第 4 章

射影型近似：Rayleigh–Ritz・Galerkin と収束の速さ

★★★ 最重要 LCAO・基底展開・CI を「解を探す空間を狭める」A 型近似として原理から意味付ける、巻の中心章

多電子原子や分子の波動関数を、原子軌道やガウス関数の線型結合で書く。配置間相互作用（CI）では、Slater 行列式の線型結合で書く。どちらも「真の解はどこか無限次元の空間にあるが、その中の有限次元の部分空間に話を限って、そこで一番良いものを探す」という同じ操作である。第 1 章ではこれを A 型（射影）と呼んだ。この章では、この操作に対して数学が何を保証し、何を保証しないかを、定理と証明の形で確かめる。

結論を先に書いておく。保証されるのは次の 4 つである。第一に、部分空間で得た解の誤差は、その部分空間が真の解をどれだけ近似できるかだけで決まる（Céa の補題）。第二に、固有値問題では近似固有値はすべて真の固有値の上界になり、基底を足すたびに単調に下がる（Rayleigh – Ritz の上界性と Cauchy の交互定理）。第三に、エネルギーの誤差は波動関数の誤差の 2 乗の大きさしかないので、エネルギーは波動関数よりはるかに良く合う。第四に、基底を増やしたときの収束の速さは、真の解がどれだけ滑らかか（正則性）で決まる。原子核の位置や電子どうしの衝突点で波動関数が尖ること（Kato のカスプ）が、量子化学の計算がなかなか収束しない根本の理由である。逆に、どの部分空間を選べば良いかは数学は教えない。そこが物理の直観の出番になる。

4.1 Galerkin 法：方程式を部分空間に射影する

★★★ 最重要 射影型近似すべての骨格。ここで示す「誤差は部分空間の近似能力だけで決まる」が章全体の出発点

4.1.1 ヒルベルト空間と弱形式

まず道具を最小限そろえる。**ヒルベルト空間**とは、内積 $\langle u, v\rangle$ が定義されたベクトル空間で、しかも**完備**（Cauchy 列が必ず空間の中に極限を持つ）なものをいう。名前は D. Hilbert に由来する。量子力学の状態空間 $L^2(\mathbb{R}^3)$（$\int |\psi|^2 \,\mathrm{d}^3x < \infty$ を満たす関数全体、内積 $\langle \phi, \psi\rangle = \int \overline{\phi}\,\psi \,\mathrm{d}^3x$）が典型例である。完備性は、近似列 $u_1, u_2, \dots$ がどんどん互いに近づいていくとき、その行き先が空間の外へ逃げないことを保証する。収束を議論するこの章では、この性質が欠かせない。

微分方程式を扱うには、関数そのものだけでなく導関数も 2 乗可積分であることを要求した空間が便利である。

定義 4.1 (ソボレフ空間)**.** 領域 $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ 上で、u とその 1 階導関数 ∇u がともに 2 乗可積分である関数全体を $H^1(\Omega)$ と書き、内積を $\langle u, v\rangle_{H^1} = \int_\Omega (\overline{u}v + \overline{\nabla u}\cdot\nabla v)\,\mathrm{d}x$ で入れる。境界で 0 になるものの全体を $H^1_0(\Omega)$ と書く。ここで「導関数」は、部分積分の公式が成り立つように定めた**弱導関数**の意味である（尖りのある e^{-r} や折れ線のように、普通の意味では微分できない点を持つ関数でも、部分積分が成り立つなら導関数を持つとみなす）。

H^1 ノルムは何を測るか

$\|u\|_{H^1}^2 = \int (|u|^2 + |\nabla u|^2)$ の第 2 項は量子力学の運動エネルギー $\frac{1}{2}\int |\nabla\psi|^2$ そのものである。つまり H^1 は「運動エネルギーが有限な波動関数の空間」で、変分法が自然に住む場所になっている。尖り（カスプ）を持つ水素の $1s$ 軌道 e^{-r} も、傾きが有限なので H^1 に入る。H^1 という記号は S. L. Sobolev の名に由来する空間族 H^k の $k=1$ の場合で、k は「何階の導関数まで 2 乗可積分か」を表す。よくある誤解は「H^1 の関数は 1 回微分可能」というもので、実際には 3 次元の H^1 関数は連続ですらなくてよい（$|x|^{-1/4}$ の類も入る）。

例として、区間 $(0,1)$ 上の Poisson 方程式 $-u''=f$、$u(0)=u(1)=0$ を考える。両辺に境界で 0 になる任意の試験関数 v を掛けて積分し、部分積分すると

$$a(u,v) \coloneqq \int_0^1 u'v'\,\mathrm{d}x \;=\; \int_0^1 fv\,\mathrm{d}x =: \ell(v) \qquad (\text{すべての } v \in H_0^1(0,1)) \tag{4.1}$$

を得る。これを**弱形式**と呼ぶ。もとの方程式は u'' を要求したが、弱形式は u' しか要求しないので、解の候補を H_0^1 という広い空間で探せる。この「要求を弱めた」ことが名前の由来である。量子力学の固有値問題 $H\psi=E\psi$ も同じ操作で、$\langle v,\,H\psi\rangle = E\langle v,\,\psi\rangle$ の左辺を部分積分して $\frac{1}{2}\int \overline{\nabla v}\cdot\nabla\psi + \int V\overline{v}\psi$ と書いたものが弱形式に当たる（第 3 章の二次形式の言葉では、作用素 H の代わりに二次形式 $q(\phi,\psi)$ で問題を述べることに相当する）。

一般に、ヒルベルト空間 V 上の双線型形式 $a(\cdot,\cdot)$ と線型汎関数 ℓ が与えられたとき、「$a(u,v)=\ell(v)$ がすべての $v\in V$ で成り立つ $u\in V$ を求めよ」という問題を考える。次の 2 条件を課す。

定義 4.2 (連続性と強圧性)**.** 定数 $M,\alpha>0$ があって、すべての $u,v\in V$ について

$$|a(u,v)| \le M\|u\|\|v\| \quad (\text{連続性}), \qquad a(v,v) \ge \alpha\|v\|^2 \quad (\text{強圧性})$$

が成り立つとき、a は連続かつ強圧的であるという。

強圧性（coercivity）は「エネルギーが正で、ノルムの 2 乗を下から押さえる」という条件である。(4.1) の $a(u,u)=\int|u'|^2$ は、境界条件 $u(0)=0$ のもとで Poincaré の不等式 $\int_0^1|u|^2 \le \frac{1}{\pi^2}\int_0^1|u'|^2$ により H^1 ノルムの 2 乗を下から押さえるので強圧的である。量子力学のハミルトニアンは下に有界なので、十分大きな定数 c を足した $H+c$ の二次形式が強圧的になる。この 2 条件のもとで解がただ 1 つ存在することが **Lax – Milgram の定理**で保証される（a が対称なら、a 自身を新しい内積とみなして Riesz の表現定理を使えば直ちに従う）。存在の議論はここでは使わず、近似の話に進む。

4.1.2 Galerkin 近似と Galerkin 直交性

V の n 次元部分空間 $V_n=\operatorname{span}\{\phi_1,\dots,\phi_n\}$ を選び、弱形式を V_n の中だけで要求する。

定義 4.3 (Galerkin 近似)**.** $a(u_n,v)=\ell(v)$ がすべての $v\in V_n$ で成り立つ $u_n\in V_n$ を、V_n における **Galerkin 近似解**と呼ぶ。$u_n=\sum_j c_j\phi_j$ と書き、$v=\phi_i$ ととれば

$$\sum_{j=1}^{n} A_{ij}c_j = b_i, \qquad A_{ij}=a(\phi_j,\phi_i), \quad b_i=\ell(\phi_i) \tag{4.2}$$

という n 元連立一次方程式になる。

無限次元の微分方程式が、有限個の数 c_j についての代数方程式に置き換わった。強圧性から $\sum \overline{c_i}A_{ij}c_j = a(u_n,u_n) \ge \alpha\|u_n\|^2 > 0$（$u_n\neq 0$）なので行列 A は正則で、解は必ずただ 1 つある。名前は B. G. Galerkin に由来し、工学では有限要素法、量子化学では基底展開として同じ構造が現れる。

もとの方程式と近似の方程式を引き算すると、すべての $v\in V_n$ について

$$a(u-u_n,v)=0 \tag{4.3}$$

が成り立つ。これを **Galerkin 直交性**と呼ぶ。誤差 $u-u_n$ が、a を内積とみなしたとき部分空間 V_n と直交している、という意味である。a が対称なら、a は本当に内積になり（エネルギー内積と呼ぶ）、Galerkin 解は真の解のエネルギー内積に関する**直交射影**になる。「射影型近似」という名前はここから来ている。

4.1.3 Céa の補題

定理 4.4 (Céa の補題 ★★★ 最重要)**.** a が連続（定数 M）かつ強圧的（定数 α）なら、真の解 u と *Galerkin* 解 u_n について

$$\|u-u_n\| \le \frac{M}{\alpha}\inf_{v\in V_n}\|u-v\|. \tag{4.4}$$

さらに a が対称なら、エネルギーノルム $\|w\|_a := \sqrt{a(w,w)}$ について $\|u-u_n\|_a = \min_{v\in V_n}\|u-v\|_a$（*Galerkin* 解は部分空間内の最良近似そのもの）が成り立ち、元のノルムでは定数を $\sqrt{M/\alpha}$ に改良できる。

証明. 任意の $v\in V_n$ をとる。$u_n - v \in V_n$ なので Galerkin 直交性 (4.3) から $a(u-u_n, u_n-v)=0$ である。強圧性、この直交性、連続性を順に使うと

$$\alpha\|u-u_n\|^2 \le a(u-u_n,u-u_n) = a(u-u_n,u-v)+a(u-u_n,v-u_n) = a(u-u_n,u-v) \le M\|u-u_n\|\|u-v\|.$$

両辺を $\|u-u_n\|$ で割り、v について下限をとれば (4.4) を得る。
対称な場合は、エネルギー内積で $u-v=(u-u_n)+(u_n-v)$ と分け、直交性から交差項が消えるので $\|u-v\|_a^2 = \|u-u_n\|_a^2 + \|u_n-v\|_a^2 \ge \|u-u_n\|_a^2$（Pythagoras の定理）。等号は $v=u_n$ のときに限る。元のノルムへは $\alpha\|w\|^2 \le \|w\|_a^2 \le M\|w\|^2$ で戻せば $\|u-u_n\| \le \alpha^{-1/2}\|u-u_n\|_a \le \alpha^{-1/2}\|u-v\|_a \le \sqrt{M/\alpha}\,\|u-v\|$ となる。 □

Céa の補題が言っていること

誤差の評価 (4.4) の右辺は 2 つの因子の積になっている。M/α は方程式（a）だけで決まり、部分空間の選び方によらない。$\inf_{v\in V_n}\|u-v\|$ は「真の解 u を V_n の元でどこまで近似できるか」という純粋な近似論の量で、方程式を解く手続きとは無関係である。したがって Galerkin 法の誤差を見積もる問題は、「真の解を、選んだ関数の線型結合でどこまで近似できるか」という問題に完全に帰着する。量子化学の言葉では、「基底関数を選んだ時点で、到達できる精度の上限はほぼ決まっている。連立方程式（永年方程式）を解く操作そのものは誤差を増やさない」ということになる。

この分解から、物理の基底選びの直観がどこに対応するかが読み取れる。「原子の近くでは原子軌道に似ているはずだ」「結合の領域には分極関数が要る」といった直観は、すべて右辺の inf を小さくするための推測である。数学は「inf が小さければ Galerkin 解は良い」までは保証するが、どういう関数を入れれば inf が小さくなるかは真の解の形を知らない限り言えない。ここが射影型近似で物理が担う部分である。

例題 4.1　1 次元 Poisson 方程式の区分線型要素 ★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$-u''=1$（$0<x<1$）、$u(0)=u(1)=0$ を考える。区間を幅 $h=1/N$ の N 個の小区間に等分し、節点 $x_i=ih$（$i=1,\dots,N-1$）で値 1、他の節点で 0 をとる折れ線（帽子関数）ϕ_i を基底に選ぶ。

1. 真の解 u を求めよ。
2. 行列 $A_{ij}=\int_0^1 \phi_j'\phi_i'\,\mathrm{d}x$ と右辺 $b_i=\int_0^1\phi_i\,\mathrm{d}x$ を求め、Galerkin 解 u_h が節点で真の解に一致すること（$u_h(x_i)=u(x_i)$）を示せ。
3. 誤差の導関数のノルム $\|(u-u_h)'\|_{L^2}$ を求め、$\mathcal{O}(h)$ で減ることを確かめよ。

解答. **(1)** $u''=-1$ を 2 回積分して境界条件を課すと $u(x)=x(1-x)/2$ である。
(2) ϕ_i' は (x_{i-1},x_i) で $1/h$、(x_i,x_{i+1}) で $-1/h$、それ以外で 0 である。重なる区間を数えて $A_{ii}=2/h$、$A_{i,i\pm1}=-1/h$、それ以外は 0。また b_i は高さ 1・底辺 $2h$ の三角形の面積で h である。したがって連立方程式は $(-c_{i-1}+2c_i-c_{i+1})/h=h$、すなわち $-(c_{i+1}-2c_i+c_{i-1})/h^2=1$ $(c_0=c_N=0)$。$c_i=u(x_i)=x_i(1-x_i)/2$ を代入すると、2 次式の 2 階差分は 2 階導関数に厳密に等しいので $-(c_{i+1}-2c_i+c_{i-1})/h^2=-u''=1$ が成り立つ。解はただ 1 つなので $u_h(x_i)=u(x_i)$。
(3) u_h は節点の値を結ぶ折れ線なので、各小区間 (x_{i-1},x_i) 上で u_h' は u' の区間平均に等しい。$u'=1/2-x$ は 1 次式なので、区間の中点 m からのずれを $s=x-m\in(-h/2,h/2)$ として $(u-u_h)'=-s$ となる。よって $\int_{-h/2}^{h/2}s^2\,\mathrm{d}s=h^3/12$ を $N=1/h$ 個足して

$$\|(u-u_h)'\|_{L^2}^2=\frac{h^2}{12},\qquad \|(u-u_h)'\|_{L^2}=\frac{h}{\sqrt{12}}.$$

誤差は h に比例して減る。この例では $a(w,w)=\int|w'|^2$ なので左辺はエネルギーノルムそのもので、Céa の補題の対称版から u_h は折れ線の中での最良近似である。実際、2 次関数を折れ線で近似するときの傾きの誤差は $\mathcal{O}(h)$ より良くできない（傾きは各区間で一定値しかとれない）ので、評価は最良である（$N=4,8,16,32$ で数値的にも $h/\sqrt{12}$ に一致。検算 `scripts/verify_ch04.py`）。

節点で厳密に一致するのはこの 1 次元問題の特殊事情であり、一般には成り立たない。一方で「誤差の導関数が $\mathcal{O}(h)$」は、解が 2 回微分可能（$u''\in L^2$）でありさえすれば、どんな f でも同じ速さになる。これは後の 4.5 節で述べる「収束の速さは解の滑らかさで決まる」の最初の例である。

4.2 固有値問題への適用：Rayleigh – Ritz 法

★★★ 最重要 LCAO・基底展開・CI がすべて上界を与え、基底を足すと必ず下がることの証明

4.2.1 min-max 原理の再掲

量子力学で欲しいのは連立方程式の解ではなく、ハミルトニアン H の固有値である。第 3 章で扱った道具のうち、ここで使うものを再掲する。H は自己共役で下に有界とし、その二次形式を $q(\psi)=\langle\psi,H\psi\rangle$ と書く（ψ が H の定義域に入らなくても、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーが有限なら $q(\psi)$ は部分積分した形で意味を持つ。そういう ψ の集合を**形式定義域** $Q(H)$ と呼ぶ）。

定理 4.5 (min-max 原理（第 3 章）★★★ 最重要)**.** $k=1,2,\dots$ について

$$\mu_k\coloneqq\inf_{\substack{L\subset Q(H)\\ \dim L=k}}\ \max_{\psi\in L,\ \psi\neq0}\frac{q(\psi)}{\|\psi\|^2} \tag{4.5}$$

と置く。μ_k が本質的スペクトルの下端 $\inf\sigma_{\mathrm{ess}}(H)$ より小さければ、μ_k は H の下から k 番目の固有値（多重度を込めて数える）である。そうでなければ $\mu_k=\inf\sigma_{\mathrm{ess}}(H)$ で、以後の $\mu_{k+1},\dots$ もすべてこの値になる。

水素原子なら $\mu_1=-1/2$、$\mu_2=\cdots=\mu_5=-1/8$、……と固有値が並び、それらは $\inf\sigma_{\mathrm{ess}}=0$ に集積する。「k 次元の部分空間をうまく選んで、その中の最悪の Rayleigh 商をできるだけ下げる」と、その下限が k 番目の固有値になる、というのがこの定理の中身で、固有ベクトルを知らなくても固有値を特徴づけられる点が要である。

4.2.2 Ritz の手続きと一般化固有値問題

部分空間 $V_n = \mathrm{span}\{\phi_1, \dots, \phi_n\} \subset Q(H)$ を選び、Rayleigh 商を V_n の上だけで考える。$\psi = \sum_j c_j \phi_j$ を代入すると

$$\frac{q(\psi)}{\|\psi\|^2} = \frac{\sum_{ij} \overline{c_i} H_{ij} c_j}{\sum_{ij} \overline{c_i} S_{ij} c_j}, \qquad H_{ij} = \langle \phi_i, H\phi_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle \phi_i, \phi_j \rangle$$

となる（H_{ij} は $H\phi_j$ が定義できないときも二次形式の意味で定める）。この比を c について停留させる条件は、分子と分母の $\overline{c_i}$ による微分を比べて

$$\sum_j H_{ij} c_j = E \sum_j S_{ij} c_j \qquad \text{すなわち} \qquad Hc = ESc \tag{4.6}$$

である。これを**一般化固有値問題**と呼び、その固有値を小さい順に $E_1^{(n)} \le E_2^{(n)} \le \cdots \le E_n^{(n)}$ と書く（**Ritz 値**）。

重なり行列 S が出る理由は、基底が正規直交でないことに尽きる。原子軌道やガウス関数は互いに重なっているので S は単位行列でない。S は Gram 行列 $S_{ij} = \langle \phi_i, \phi_j \rangle$ で、$\overline{c}^{\mathsf{T}} S c = \|\sum c_j \phi_j\|^2$ だから、基底が一次独立である限り正定値である。正定値なので Cholesky 分解 $S = LL^\dagger$ ができ、$y = L^\dagger c$ と変数を取り替えれば $L^{-1} H L^{-\dagger} y = Ey$ という普通のエルミート行列の固有値問題になる。これは基底を Gram – Schmidt 法で正規直交化してから H を行列表示することと同じである。逆に、基底がほとんど一次従属になると S の最小固有値が 0 に近づき、この変換が数値的に不安定になる。ガウス基底を増やしすぎたときに計算が壊れるのはこのためである。

定理 4.6 (Ritz 値は上界 ★★★ 最重要)**.** $V_n \subset Q(H)$ のとき、すべての $k \le n$ について $E_k^{(n)} \ge \mu_k$。とくに基底状態エネルギーの近似値は真の値より下にならない。

証明. 有限次元の空間 V_n 上のエルミート形式についても min-max 原理が成り立つ（線型代数の Courant – Fischer の定理。次の定理の証明の中で示す）。それによれば

$$E_k^{(n)} = \min_{\substack{L \subset V_n \\ \dim L = k}} \max_{\psi \in L} \frac{q(\psi)}{\|\psi\|^2}.$$

右辺の L は V_n の部分空間に限られているが、(4.5) の L は $Q(H)$ の任意の部分空間を動く。同じ量の下限を広い集合でとれば小さくなるか等しいので、$E_k^{(n)} \ge \mu_k$ である。 □

系 4.7 (単調性 ★★★ 最重要)**.** $V_n \subset V_{n+1}$（基底を *1* つ足す）なら $E_k^{(n+1)} \le E_k^{(n)}$ $(k \le n)$。

証明. 上の証明と同じく、V_{n+1} の中で min をとる方が V_n の中でとるより小さいか等しい。 □

上界性は基底状態だけでなく**すべての励起状態**について成り立つ。これは自明でない。素朴に「第 1 励起状態は基底状態と直交する関数の中で Rayleigh 商を最小化したもの」と考えると、近似の基底状態との直交しか課せないので、真の基底状態の成分が混ざって上界性が崩れそうに見える。min-max の形にすると、この心配が要らないことがはっきりする。

4.2.3 交互定理（Hylleraas – Undheim – MacDonald の定理）

基底を 1 つ足したとき、Ritz 値は単に下がるだけでなく、古い Ritz 値の間に 1 つずつ入るように並び直す。

定理 4.8 (Cauchy の交互定理 ★★★ 最重要)**.** $V_n \subset V_{n+1}$ なら

$$E_1^{(n+1)} \le E_1^{(n)} \le E_2^{(n+1)} \le E_2^{(n)} \le \cdots \le E_n^{(n)} \le E_{n+1}^{(n+1)}.$$

量子化学ではこれを *Hylleraas – Undheim* の定理、あるいは *Hylleraas – Undheim – MacDonald* の定理と呼ぶ。

証明. V_{n+1} に内積 $\langle\cdot,\cdot\rangle$ を入れたまま、二次形式 q を表すエルミート行列を考える（S に関して正規直交化した基底で書けば普通のエルミート行列 A になり、Ritz 値はその固有値である）。
段階 1：有限次元の *min-max*。 A の固有値を $\lambda_1 \le \cdots \le \lambda_m$、正規直交固有ベクトルを $u_1,\dots,u_m$ とする。任意の k 次元部分空間 L は、$m-k+1$ 次元の空間 $W=\operatorname{span}\{u_k,\dots,u_m\}$ と 0 でないベクトルを共有する（次元の和が $m+1>m$ だから）。その共通のベクトル $\psi=\sum_{j\ge k} a_j u_j$ では $q(\psi)/\|\psi\|^2=\sum_{j\ge k}\lambda_j|a_j|^2/\sum|a_j|^2\ge\lambda_k$ なので、$\max_L \ge \lambda_k$。一方 $L=\operatorname{span}\{u_1,\dots,u_k\}$ では $\max=\lambda_k$。よって $\lambda_k=\min_{\dim L=k}\max_{\psi\in L} q(\psi)/\|\psi\|^2$。
段階 2：左の不等式 $E_k^{(n+1)}\le E_k^{(n)}$。 min-max 形で、V_n の k 次元部分空間は V_{n+1} の k 次元部分空間でもあるので、V_{n+1} での min の方が小さいか等しい（系 4.7 と同じ）。
段階 3：右の不等式 $E_k^{(n)}\le E_{k+1}^{(n+1)}$。 V_{n+1} の任意の $(k+1)$ 次元部分空間 L をとる。L と V_n はともに V_{n+1}（次元 $n+1$）の部分空間なので、$\dim(L\cap V_n)\ge (k+1)+n-(n+1)=k$ である。そこで $L\cap V_n$ の中に k 次元部分空間 L' をとると、$L'\subset L$ なので $\max_{\psi\in L} R(\psi)\ge\max_{\psi\in L'}R(\psi)$（$R$ は Rayleigh 商）、そして L' は V_n の k 次元部分空間なので段階 1 の min-max から $\max_{\psi\in L'}R(\psi)\ge E_k^{(n)}$ である。L について min をとれば、左辺は V_{n+1} での min-max、すなわち $E_{k+1}^{(n+1)}$ になり、$E_{k+1}^{(n+1)}\ge E_k^{(n)}$ を得る。 □

交互定理の物理的な意味

基底を 1 つ足すと、新しい Ritz 値は古い Ritz 値の隙間にちょうど 1 つずつ入り、一番上に 1 つ新しい値が加わる。したがって「基底を足したら、ある準位だけが急に下がって下の準位を追い越す」ことは起こらない。k 番目の Ritz 値は、基底をどれだけ増やしても、k 番目の真の固有値より下には行かず、$(k-1)$ 番目の古い Ritz 値より下にも行かない。量子化学で励起状態のエネルギーを変分的に求めるとき、k 番目の根をそのまま k 番目の状態の上界として扱ってよい根拠がこの定理である。

4.2.4 収束

上界と単調性だけでは、Ritz 値が真の値に近づくかどうかは分からない。基底をいくら増やしても、真の固有関数を表すのに必要な方向が永久に欠けていれば、上界のまま止まってしまう。収束を保証するのは「部分空間の列が、形式定義域を埋め尽くす」という条件である。

定理 4.9 (Ritz 値の収束 ★★★ 最重要). $V_1\subset V_2\subset\cdots\subset Q(H)$ とし、二次形式のノルム $\|\psi\|_q^2:=q(\psi)+(c+1)\|\psi\|^2$（$c$ は $H\ge -c$ となる定数）について $\bigcup_n V_n$ が $Q(H)$ で稠密であるとする。$\mu_k<\inf\sigma_{\mathrm{ess}}(H)$ ならば $E_k^{(n)}\to\mu_k$（$n\to\infty$）。

証明. $\mu_1,\dots,\mu_k$ に属する正規直交固有関数 $\psi_1,\dots,\psi_k$ をとる。稠密性から、各 ψ_j に $\|\cdot\|_q$ で収束する $v_j^{(n)}\in V_n$ がとれる。n が十分大きければ $v_1^{(n)},\dots,v_k^{(n)}$ は一次独立で、その張る k 次元空間 $L_n\subset V_n$ を min-max に入れると $E_k^{(n)}\le\max_{\psi\in L_n}R(\psi)$ である。$\psi=\sum a_j v_j^{(n)}$ の Rayleigh 商は、分子 $\sum \overline{a_i}a_j q(v_i^{(n)},v_j^{(n)})$ も分母も q ノルムでの収束により $\sum|a_j|^2\mu_j$ と $\sum|a_j|^2$ に一様に（a の単位球上で）近づくので、$\max_{L_n}R\to\mu_k$。上界性 $E_k^{(n)}\ge\mu_k$ と合わせて $E_k^{(n)}\to\mu_k$ を得る。 □

稠密性の条件は、物理の言葉では「基底が完備である」ことに当たる。ただし完備性を測るノルムが L^2 ではなく運動エネルギーを含む $\|\cdot\|_q$ であることに注意する。L^2 の意味で完備でも、運動エネルギーまで含めて近似できなければエネルギーは収束しない。

本質的スペクトルの上に出る Ritz 値

定理 4.6 と定理 4.9 は、本質的スペクトルの下にある固有値（束縛状態）についてだけ意味を持つ。水素原子を n 個の基底で解くと n 個の Ritz 値が出るが、そのうち 0 より上にあるものは束縛状態ではなく、連続スペクトル（散乱状態）を有限の基底で「箱に閉じ込めて」離散化した値にすぎない。基底を変えるとその値はいくらでも動く。また 0 より下の Ritz 値でも、高い番号のものは μ_k がまだ $\inf\sigma_{\mathrm{ess}}$ に集積する途中なので、収束は遅い。「Ritz 値が出たから束縛状態がある」とは言えない。

例題 4.2　箱の中の粒子で上界と交互定理を確かめる ★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$H=-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ を $(0,1)$ 上で $\psi(0)=\psi(1)=0$ のもとで考える。固有値は $(m\pi)^2$（$m=1,2,\dots$）で、$x=1/2$ について対称な固有関数の固有値は $\pi^2\approx 9.8696$、$9\pi^2\approx 88.83$、……である。

1. $\phi_1=x(1-x)$ 1 個で Ritz 法を行え。
2. $\phi_2=x^2(1-x)^2$ を加えた 2 個で一般化固有値問題を解け。
3. (1)(2) の結果が上界性と交互定理を満たすことを確かめよ。

解答. **(1)** $\int_0^1\phi_1^2\,\mathrm{d}x=1/30$、$\int_0^1(\phi_1')^2\,\mathrm{d}x=\int_0^1(1-2x)^2\,\mathrm{d}x=1/3$ より $E_1^{(1)}=(1/3)/(1/30)=10$。真の値 $\pi^2=9.8696$ より 1.3% 大きい。
(2) 同様に積分して

$$S=\begin{pmatrix}1/30 & 1/140\\ 1/140 & 1/630\end{pmatrix},\qquad H=\begin{pmatrix}1/3 & 1/15\\ 1/15 & 2/105\end{pmatrix}.$$

$\det(H-ES)=0$ を整理すると $(E^2-112E+1008)/529200=0$ となり、$E_{1,2}^{(2)}=56\mp 4\sqrt{133}$、すなわち $E_1^{(2)}=9.869750$、$E_2^{(2)}=102.13$ である（検算 `scripts/verify_ch04.py`）。
(3) 上界性：$E_1^{(2)}=9.869750\ge\pi^2=9.869604$、$E_2^{(2)}=102.13\ge 9\pi^2=88.83$。基底が対称な関数だけなので、比較する真の固有値は対称な状態の $\pi^2,9\pi^2$ である（反対称な $4\pi^2$ の状態とは H も S も行列要素が 0 で結合しないので、対称な部分空間の中で min-max を使えばよい）。交互定理：$E_1^{(2)}=9.870\le E_1^{(1)}=10\le E_2^{(2)}=102.1$。
基底を 1 つ足しただけで基底状態の誤差は 1.3×10^{-2} から 1.5×10^{-5}（相対誤差）へ約 3 桁縮んだ。一方で $E_2^{(2)}$ は真の値から 15% も離れている。2 個の基底は基底状態を表すのに使われ、第 2 の対称状態を表す自由度はほとんど残っていない。上界性はすべての準位に成り立つが、精度は準位ごとにまったく違う。

4.3　エネルギーの誤差は波動関数の誤差の 2 乗

★★★ 最重要 「エネルギーは合うのに他の物理量が合わない」という量子化学の経験則の数学的な理由

前の例題で、エネルギーの相対誤差 1.5×10^{-5} に対して、波動関数の誤差はどのくらいだろうか。次の恒等式が答えを与える。

命題 4.10 (エネルギー誤差の恒等式 ★★★ 最重要)**.** $H\psi_0=E_0\psi_0$、$\|\psi_0\|=1$ とし、近似 $\tilde\psi$ を $\langle\psi_0,\tilde\psi\rangle=1$ となるように位相と大きさをそろえて $\tilde\psi=\psi_0+e$（$e\perp\psi_0$）と書く。このとき

$$\frac{\langle\tilde\psi,H\tilde\psi\rangle}{\|\tilde\psi\|^2}-E_0=\frac{\langle e,(H-E_0)e\rangle}{1+\|e\|^2}. \tag{4.7}$$

さらに E_0 が基底状態でその上の固有値（またはスペクトル）が E_1 以上なら

$$\frac{(E_1-E_0)\|e\|^2}{1+\|e\|^2}\le\frac{\langle\tilde\psi,H\tilde\psi\rangle}{\|\tilde\psi\|^2}-E_0\le\frac{\langle e,(H-E_0)e\rangle}{1+\|e\|^2}. \tag{4.8}$$

証明. $(H-E_0)\psi_0=0$ と H の自己共役性から $\langle\psi_0,(H-E_0)e\rangle=\langle(H-E_0)\psi_0,e\rangle=0$。したがって $\langle\tilde\psi,(H-E_0)\tilde\psi\rangle=\langle e,(H-E_0)e\rangle$。これを $\|\tilde\psi\|^2=1+\|e\|^2$ で割れば (4.7)。下からの評価は、$e\perp\psi_0$ なのでスペクトル分解で e は E_1 以上の成分しか持たず、$\langle e,(H-E_0)e\rangle\ge(E_1-E_0)\|e\|^2$ となることから従う。 □

右辺 $\langle e,(H-E_0)e\rangle$ は誤差 e の**エネルギーノルム**の 2 乗（運動エネルギーを含む重み付きの 2 乗

ノルム）である。すなわち

$$E[\tilde\psi]-E_0 \;\approx\; \|\tilde\psi-\psi_0\|^2_{\text{エネルギー}},$$

エネルギーの誤差は波動関数の誤差の **2 乗**になる。理由は、E_0 が Rayleigh 商の停留点（最小点）であることに尽きる。関数の最小点の近くでは、変数を δ ずらしても関数値は δ^2 しか変わらない。

これに対して、エネルギー以外の物理量 A の期待値は

$$\langle\tilde\psi,\,A\tilde\psi\rangle/\|\tilde\psi\|^2-\langle\psi_0,\,A\psi_0\rangle = 2\,\mathrm{Re}\langle e,\,A\psi_0\rangle+\mathcal{O}(\|e\|^2)$$

と、誤差の **1 乗**で変わる。ψ_0 は A の期待値の停留点ではないからである。エネルギーで 10^{-4} の精度が出ていても、波動関数の誤差は 10^{-2} 程度ありえ、他の物理量の誤差も 10^{-2} 程度になる。量子化学で「全エネルギーは良いのに双極子モーメントや超微細結合定数が合わない」と言われるのはこのためである。とくに超微細結合定数（Fermi 接触項）は原子核の位置での電子密度 $|\psi(0)|^2$ に比例し、変分法の最適化がほとんど気にしない一点の値なので、外れ方が大きい（4.5 節の数値例を参照）。

励起状態と縮退

(4.8) の下からの評価は、ギャップ E_1-E_0 が小さいと弱くなる。ほぼ縮退した状態がある系では、エネルギーが良く合っていても、波動関数は縮退した状態どうしの混合が決まらず、大きく外れていることがある。

例題 4.3　箱の中の粒子で誤差の 2 乗則を確かめる ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$H=-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ を $(0,1)$ 上で $\psi(0)=\psi(1)=0$ のもとで考える。基底状態は $\psi_0=\sqrt{2}\sin\pi x$、$E_0=\pi^2$ で、$x=1/2$ について対称な次の固有状態の固有値は $9\pi^2$ である。試行関数 $\phi=x(1-x)$ の Rayleigh 商は 10 であった（例題 4.2）。

1. $\langle\psi_0,\phi\rangle$ を求め、$\tilde\psi=\phi/\langle\psi_0,\phi\rangle$ と大きさをそろえたときの $\|e\|^2=\|\tilde\psi\|^2-1$ を求めよ。
2. 命題 4.10 の (4.8) の左側の不等式が成り立つことを数値で確かめよ。
3. エネルギー以外の量として $A=(x-\frac12)^2$ をとり、期待値の相対誤差をエネルギーの相対誤差と比べよ。

解答. **(1)** 部分積分を 3 回行うと $\int_0^1 x(1-x)\sin\pi x\,\mathrm{d}x=4/\pi^3$ なので $\langle\psi_0,\phi\rangle=4\sqrt{2}/\pi^3$ である。$\|\phi\|^2=\int_0^1 x^2(1-x)^2\,\mathrm{d}x=1/30$ と合わせて

$$\|e\|^2=\frac{\|\phi\|^2}{\langle\psi_0,\,\phi\rangle^2}-1=\frac{\pi^6}{960}-1=1.4471\times10^{-3},\qquad \|e\|=0.0380.$$

$\tilde\psi-\psi_0$ が ψ_0 に直交することは、$\langle\psi_0,\tilde\psi\rangle=1=\|\psi_0\|^2$ から従う。波動関数の誤差は約 3.8% である。
(2) ϕ も ψ_0 も $x=1/2$ について対称なので e も対称で、e は対称な励起状態の成分しか持たない。したがって (4.8) の E_1 には $9\pi^2$ を使ってよい。左辺は

$$\frac{8\pi^2\|e\|^2}{1+\|e\|^2}=0.1141,$$

右辺に当たるエネルギーの誤差は $10-\pi^2=0.1304$ で、確かに $0.1141\le0.1304$ である。対称性を使わずに $E_1=4\pi^2$ とすると左辺は 0.0428 になり、不等式は成り立つが弱くなる。どちらの場合も、エネルギーの誤差は「ギャップ $\times\|e\|^2$」の大きさであって、$\|e\|$ の 1 乗の大きさではない。
(3) 近似のほうは $\int_0^1(x-\frac12)^2x^2(1-x)^2\,\mathrm{d}x/\|\phi\|^2=(1/840)/(1/30)=1/28=0.03571$。厳密なほうは $2\int_0^1(x-\frac12)^2\sin^2\pi x\,\mathrm{d}x=\frac{1}{12}-\frac{1}{2\pi^2}=0.03267$。相対誤差は 0.093、すなわち 9.3% で、エネルギーの相対誤差 $(10-\pi^2)/\pi^2=1.3\%$ の約 7 倍である。A の期待値は ψ_0 で停留しないので

誤差は $\|e\|$ の 1 乗で入り、しかも A は壁の近くに重みを置くので、ϕ と ψ_0 の形の違いが大きく出る場所を拾っている（検算 `scripts/verify_ch04.py`）。

4.4 上界しか出ない変分法で誤差の幅を知る：下界

★★ 重要 上界だけでは誤差が分からない。分散を使うと真の固有値を両側から挟める

Rayleigh – Ritz 法は上界しか出さない。上界が -0.4950 と出ても、真の値が -0.4951 なのか -0.6 なのかは上界だけからは分からない。誤差の幅を知るには、何らかの**下界**が要る。そのための最も基本的な量はエネルギーの**分散**

$$\sigma^2 \coloneqq \langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2 = \|(H-\langle H\rangle)\tilde{\psi}\|^2 \qquad (\|\tilde{\psi}\|=1,\ \langle H\rangle = \langle\tilde{\psi}, H\tilde{\psi}\rangle)$$

である。$\tilde{\psi}$ が固有関数なら $H\tilde{\psi} = E\tilde{\psi}$ なので $\sigma = 0$。σ は「$\tilde{\psi}$ が固有関数からどれだけ外れているか」をエネルギーの単位で測る。

定理 4.11 (Weinstein の評価 ★★ 重要)**.** $\tilde{\psi} \in \mathcal{D}(H)$、$\|\tilde{\psi}\| = 1$ のとき、区間 $[\langle H\rangle - \sigma,\ \langle H\rangle + \sigma]$ は H のスペクトルの点を少なくとも *1* つ含む。

証明. スペクトル分解で $\tilde{\psi}$ をスペクトル測度 $\mathrm{d}\nu(\lambda)$（$\int \mathrm{d}\nu = 1$）に分解すると $\sigma^2 = \int(\lambda - \langle H\rangle)^2 \mathrm{d}\nu(\lambda) \geq \mathrm{dist}(\langle H\rangle, \sigma(H))^2 \int \mathrm{d}\nu$。よって $\mathrm{dist}(\langle H\rangle, \sigma(H)) \leq \sigma$。 □

Weinstein の評価は誤差を σ の 1 乗で押さえる。これに対して、エネルギーの誤差は波動関数の誤差の 2 乗であり、σ は波動関数の誤差の 1 乗程度なので、σ の 1 乗の評価は粗すぎる。次の Temple の不等式は、第 2 の固有値についての情報を少し使う代わりに、σ^2 の評価を与える。

定理 4.12 (Temple の不等式 ★★ 重要)**.** E_0 を H の最低固有値とし、E_0 の次のスペクトルの点が ε 以上であるような数 ε を知っているとする。$\tilde{\psi} \in \mathcal{D}(H)$、$\|\tilde{\psi}\| = 1$ で $\langle H\rangle < \varepsilon$ ならば

$$\langle H\rangle - \frac{\sigma^2}{\varepsilon - \langle H\rangle} \ \leq\ E_0 \ \leq\ \langle H\rangle. \tag{4.9}$$

証明. 右の不等式は変分原理である。左を示す。スペクトルの点 λ は $\lambda = E_0$ か $\lambda \geq \varepsilon$ のどちらかなので、いずれの場合も $(\lambda - E_0)(\lambda - \varepsilon) \geq 0$ である。スペクトル分解で期待値をとると

$$\langle\tilde{\psi}, (H-E_0)(H-\varepsilon)\tilde{\psi}\rangle = \langle H^2\rangle - (E_0+\varepsilon)\langle H\rangle + E_0\varepsilon \geq 0.$$

E_0 について整理すると $E_0(\varepsilon - \langle H\rangle) \geq \varepsilon\langle H\rangle - \langle H^2\rangle$。仮定 $\varepsilon - \langle H\rangle > 0$ で割り、$\langle H^2\rangle = \sigma^2 + \langle H\rangle^2$ を代入すると $E_0 \geq \big(\varepsilon\langle H\rangle - \langle H\rangle^2 - \sigma^2\big)/(\varepsilon - \langle H\rangle) = \langle H\rangle - \sigma^2/(\varepsilon - \langle H\rangle)$。 □

Temple の不等式の使い方と弱点

ε には第 2 固有値 E_1 の**下界**が要る。E_1 の上界なら Rayleigh – Ritz で簡単に得られるが、下界は一般に難しい。対称性で E_1 を遠ざける（例えば s 状態だけの部分空間で考えれば、比べる相手は次の s 状態になる）、別の簡単な比較問題から下界を借りる、といった工夫が必要になる。またこの評価には $\langle H^2\rangle$、すなわち $\|H\tilde{\psi}\|^2$ が要る。$\tilde{\psi}$ が H の定義域に入っていない（例えばカスプ条件を破っていて $H\tilde{\psi}$ が $1/r$ の特異性を持つ）と、$\langle H^2\rangle$ が大きくなり、評価は急に弱くなる。この点は次節で数値で確かめる。

例題 4.4　スレーター型試行関数の Temple 下界 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

水素原子（原子単位、$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}$）の基底状態を、試行関数 $\tilde{\psi}_\zeta = \sqrt{\zeta^3/\pi}\,\mathrm{e}^{-\zeta r}$ で近似する。

1. $H\tilde\psi_\zeta = \big(-\frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta-1}{r}\big)\tilde\psi_\zeta$ を示し、$\langle H\rangle$ と σ^2 を求めよ。ただし $\langle 1/r\rangle = \zeta$、$\langle 1/r^2\rangle = 2\zeta^2$ を使ってよい。
2. $\zeta = 0.9$ のとき、s 状態の第 2 固有値 $-1/8$ を ε にとって、Temple 下界と Weinstein の区間を求めよ。

解答. **(1)** 動径関数 $f(r) = \mathrm{e}^{-\zeta r}$ について $\Delta f = f'' + \frac{2}{r}f' = \big(\zeta^2 - \frac{2\zeta}{r}\big)f$。よって $H\tilde\psi_\zeta = \big(-\frac{\zeta^2}{2} + \frac{\zeta}{r} - \frac{1}{r}\big)\tilde\psi_\zeta$。期待値をとって $\langle H\rangle = -\frac{\zeta^2}{2} + (\zeta-1)\zeta = \frac{\zeta^2}{2} - \zeta$。また

$$\langle H^2\rangle = \|H\tilde\psi_\zeta\|^2 = \frac{\zeta^4}{4} - \zeta^2(\zeta-1)\big\langle\tfrac{1}{r}\big\rangle + (\zeta-1)^2\big\langle\tfrac{1}{r^2}\big\rangle = \frac{\zeta^4}{4} - \zeta^3(\zeta-1) + 2\zeta^2(\zeta-1)^2.$$

$\langle H\rangle^2 = \frac{\zeta^4}{4} - \zeta^3 + \zeta^2$ を引くと、$\sigma^2 = \zeta^4 - 2\zeta^3 + \zeta^2 = \zeta^2(\zeta-1)^2$、すなわち $\sigma = \zeta|\zeta-1|$。$\zeta = 1$ で $\sigma = 0$ となり、厳密な固有関数であることと整合する。
(2) $\zeta = 0.9$ で $\langle H\rangle = 0.405 - 0.9 = -0.495$、$\sigma^2 = 0.81 \times 0.01 = 0.0081$。$\varepsilon = -1/8$ とすると $\varepsilon - \langle H\rangle = 0.37 > 0$ なので Temple の不等式が使えて

$$-0.495 - \frac{0.0081}{0.37} = -0.51689 \;\le\; E_0 \;\le\; -0.495.$$

真の値 -0.5 はこの区間に入っている。Weinstein の区間は $[-0.495-0.09, -0.495+0.09] = [-0.585, -0.405]$ で、幅は Temple の約 4 倍ある。上界の誤差 0.005 に対して Temple 下界の誤差は 0.017 で、同じ桁に収まっている（検算 `scripts/verify_ch04.py`）。

4.5 収束の速さは解の正則性で決まる

★★★ 最重要 量子化学の計算がなかなか収束しない根本の理由＝波動関数の尖り（カスプ）

Céa の補題で、Galerkin 法の誤差は $\inf_{v\in V_n}\|u-v\|$、つまり「真の解を n 個の関数の線型結合でどこまで近似できるか」に帰着した。この量が n とともにどう減るかは、真の解の**正則性**（何回微分できるか、どこで尖るか）で決まる。**正則性**という語は「規則正しさ」の意で、ここでは関数の滑らかさの度合いを指す。

4.5.1 滑らかさと展開係数の減り方

最も単純な場合として、周期 2π の関数 f の Fourier 展開 $f(x) = \sum_{m} \hat f_m \mathrm{e}^{\mathrm{i}mx}$ を考える。$\hat f_m = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}mx}\mathrm{d}x$ を k 回部分積分すると（周期性で境界項は消える）

$$\hat f_m = \frac{1}{(\mathrm{i}m)^k}\cdot\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f^{(k)}(x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}mx}\mathrm{d}x, \qquad |\hat f_m| \le \frac{1}{|m|^k}\cdot\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}|f^{(k)}|\mathrm{d}x. \tag{4.10}$$

命題 4.13 (滑らかさと係数の減り方 ★★★ 最重要)**.** *(i)* f が k 回微分可能で $f^{(k)}$ が可積分なら $\hat f_m = \mathcal{O}(|m|^{-k})$ で、最良近似誤差（$|m|\le n$ で打ち切った誤差の L^2 ノルム）は $\mathcal{O}(n^{-k+1/2})$ で減る（代数収束）。*(ii)* f が実軸を含む帯 $|\mathrm{Im}\, z| < a$ で正則（解析的）なら $\hat f_m = \mathcal{O}(\mathrm{e}^{-a'|m|})$（任意の $a' < a$）で、誤差は指数的に減る。*(iii)* f が *1* 点で折れていれば（f は連続だが f' が跳ぶ）、$\hat f_m$ はちょうど $|m|^{-2}$ 程度でしか減らない。

証明. (i) は (4.10) から直ちに従い、誤差は $\sum_{|m|>n}|\hat f_m|^2 \lesssim \sum_{m>n} m^{-2k} \sim n^{-2k+1}$ の平方根である。(ii) は $\hat f_m$ の積分路を $x \mapsto x - \mathrm{i}a'\,\mathrm{sgn}(m)$ に平行移動すると（周期性で両端の寄与が打ち消し合う）、被積分関数に $\mathrm{e}^{-a'|m|}$ が掛かることから従う。(iii) は折れ点を x_0、傾きの跳びを J とすると、1 回部分積分した後の f' が x_0 で跳ぶので、もう 1 回部分積分すると境界項 $J\mathrm{e}^{-\mathrm{i}mx_0}/(2\pi(\mathrm{i}m)^2)$ が残り、これが $|m|^{-2}$ の項を与える。 □

同じことは Fourier 展開に限らず、Legendre 多項式や球面調和関数による展開、ガウス関数や原子軌道による展開でも起こる。要点は「展開に使う関数がすべて滑らかなのに、展開したい関数がどこかで尖っていると、その尖りを再現するのに非常に多くの項が要る」ということである。一例として、$x \in [-1,1]$ 上の $\sqrt{2-2x}$（$x=\cos\theta$ とすると $2\sin(\theta/2)$、つまり単位球面上の 2 点間の距離で、$\theta=0$ で尖る）を Legendre 多項式で展開すると、係数は厳密に

$$\sqrt{2-2x} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(x), \qquad a_l = -\frac{4}{(2l-1)(2l+3)} \tag{4.11}$$

となり（$l=0$ も含めて成り立つ。検算 `scripts/verify_ch04.py`）、$a_l \sim -l^{-2}$ と代数的にしか減らない。これは 4.7 節で電子間の尖りを部分波展開するときにそのまま現れる。

4.5.2 Kato のカスプ条件

量子力学の多粒子系の波動関数は、どこで尖るのか。ハミルトニアンの係数は、粒子どうしが衝突する点（$r_{ij}=0$）のクーロンポテンシャル q_iq_j/r_{ij} でだけ特異になる。それ以外の点では、ポテンシャルが解析的なので波動関数も解析的になる（楕円型方程式の解は係数と同じだけ滑らかになる、という楕円型正則性の一般論による）。衝突点では $1/r$ の発散を打ち消すために、波動関数が特定の傾きで尖らなければならない。

まず 1 電子が電荷 Z の固定された原子核の近くにいる場合を考える。原子核を原点にとり、ψ を原点を中心とする半径 r の球面上で平均したもの（球平均）を

$$\bar{\psi}(r) = \frac{1}{4\pi}\int_{|\hat{n}|=1} \psi(r\hat{n})\,\mathrm{d}\Omega$$

と書く。他の電子や原子核からのポテンシャルは原点の近くで滑らかなので、原点の近くでは $\bigl(-\tfrac12\Delta - \tfrac{Z}{r} + W(\boldsymbol{x}) - E\bigr)\psi = 0$（$W$ は原点で有界）と書ける。これを球平均する。Laplacian の球平均は、球対称な部分 $\bar\psi$ に対する動径部分 $\bar\psi'' + \frac{2}{r}\bar\psi'$ になる（角度部分の Δ_{S^2} は球面上で積分すると 0）。$-Z/r$ は球対称なので平均の外に出る。よって

$$-\frac12\Bigl(\bar\psi'' + \frac{2}{r}\bar\psi'\Bigr) - \frac{Z}{r}\bar\psi + \overline{(W-E)\psi} = 0. \tag{4.12}$$

$\bar\psi(r) = \bar\psi(0) + \bar\psi'(0)r + \mathcal{O}(r^2)$ と展開できるとして、両辺に r を掛けて $r\to 0$ とすると、$r\bar\psi''$ と $r\,\overline{(W-E)\psi}$ は 0 に行き、

$$-\bar\psi'(0) - Z\bar\psi(0) = 0, \qquad \text{すなわち} \qquad \left.\frac{\partial\bar\psi}{\partial r}\right|_{r=0} = -Z\,\psi(0)$$

を得る。これが電子と原子核の**カスプ条件**である。水素の $1s$ 軌道 e^{-Zr} は $\psi'(0) = -Z\psi(0)$ を満たし、これは偶然ではなく、$1/r$ の発散を打ち消すための必然である。

次に 2 電子が衝突する場合を考える。2 電子の位置 $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$ を重心 $\boldsymbol{R} = (\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_2)/2$ と相対座標 $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$ に取り替えると、運動エネルギーは $-\frac12(\Delta_1+\Delta_2) = -\frac14\Delta_{\boldsymbol{R}} - \Delta_{\boldsymbol{r}}$ になる（相対運動の換算質量は $1/2$）。相互作用は $+1/r$（斥力）。同じ手順で相対座標について球平均すると

$$-\Bigl(\bar\psi'' + \frac{2}{r}\bar\psi'\Bigr) + \frac{1}{r}\bar\psi + (\text{有界}) = 0 \quad\Longrightarrow\quad -2\bar\psi'(0) + \bar\psi(0) = 0, \qquad \left.\frac{\partial\bar\psi}{\partial r_{12}}\right|_{r_{12}=0} = +\frac12\,\psi(r_{12}=0).$$

一般に、換算質量 μ、電荷 q_i, q_j の 2 粒子では $\partial\bar\psi/\partial r_{ij}|_0 = \mu q_iq_j\psi|_{r_{ij}=0}$ となる（電子と無限に重い核では $\mu=1$、$q_iq_j=-Z$。電子どうしでは $\mu=1/2$、$q_iq_j=+1$）。（検算 `scripts/verify_ch04.py`：$\bar\psi = 1 + br + cr^2$ を代入して $1/r$ の係数が消える条件を sympy で解く。）

数学的に厳密にするときの難所

上の導出は「$\bar\psi$ が $r=0$ で $a+br+\mathcal{O}(r^2)$ と展開できる」ことを仮定している。この仮定、すなわち多電子のシュレディンガー方程式の解が衝突点で有界かつ Lipschitz 連続で、球平均が 1 次まで展開できることを示すのが T. Kato の 1957 年の論文の中身で、ここが本当の難所である。それを認めれば、残りは上の通り $1/r$ の係数を比べるだけである。カスプ条件は球平均についての条件であって、ψ 自身の方向微分が全方向で $-Z\psi(0)$ になるとは限らない（p 成分などの角度依存部分は原点で r^l の形で消えるので傾きに寄与しない）。

例題 4.5　ヘリウム型の試行関数のカスプ ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

ヘリウム型原子（核電荷 Z、電子 2 個）の試行関数 $\Psi = \mathrm{e}^{-Z(r_1+r_2)}\bigl(1+\tfrac{1}{2}r_{12}\bigr)$ を考える。

1. 電子 1 と原子核のカスプ条件を満たすことを示せ。
2. 2 電子のカスプ条件を満たすことを示せ。
3. 因子 $(1+\tfrac{1}{2}r_{12})$ を除いた $\mathrm{e}^{-Z(r_1+r_2)}$ は (1)(2) のどちらを満たし、どちらを破るか。

解答. **(1)** $\boldsymbol{r}_2$ を固定し（$r_2>0$）、$r_1\to 0$ を考える。$r_{12}=|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$ は $\boldsymbol{r}_1=0$ の近くで滑らかで、その $\boldsymbol{r}_1$ についての勾配は $\boldsymbol{r}_1$ の向きに依らない一定ベクトル $-\hat{\boldsymbol{r}}_2$ に近づく。したがって $1+\tfrac{1}{2}r_{12}$ を $\boldsymbol{r}_1$ の方向について球平均すると、1 次の項 $\tfrac{1}{2}(-\hat{\boldsymbol{r}}_2\cdot\boldsymbol{r}_1)$ は平均で消え、球平均は $\bigl(1+\tfrac{1}{2}r_2\bigr)+\mathcal{O}(r_1^2)$ となる。よって $\bar\Psi(r_1)=\mathrm{e}^{-Zr_1}\mathrm{e}^{-Zr_2}(1+\tfrac{1}{2}r_2)+\mathcal{O}(r_1^2)$ で、$\partial\bar\Psi/\partial r_1|_0=-Z\,\Psi|_{r_1=0}$。
(2) 重心 $\boldsymbol{R}$ を固定し、相対座標 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$ について $r\to 0$ を考える。$\boldsymbol{r}_{1,2}=\boldsymbol{R}\pm\boldsymbol{r}/2$ なので $r_1+r_2=2R+\mathcal{O}(r^2)$（1 次の項 $\pm\tfrac{1}{2}\hat{\boldsymbol{R}}\cdot\boldsymbol{r}$ は打ち消し合う）。したがって $\bar\Psi(r)=\mathrm{e}^{-2ZR}\bigl(1+\tfrac{1}{2}r\bigr)+\mathcal{O}(r^2)$ で、$\partial\bar\Psi/\partial r|_0=\tfrac{1}{2}\Psi|_{r=0}$。
(3) $\mathrm{e}^{-Z(r_1+r_2)}$ は (1) の議論で $(1+\tfrac{1}{2}r_{12})$ が無いだけなので、原子核のカスプは満たす。しかし (2) の議論で $\bar\Psi(r)=\mathrm{e}^{-2ZR}+\mathcal{O}(r^2)$ となり、r_{12} についての傾きが 0 で、2 電子のカスプ条件を破る。軌道の積（およびその線型結合である Slater 行列式）は r_{12} を陽に含まないので、どれも電子間の傾きが 0 になる。これが 4.7 節の問題の出発点である。

4.5.3 ガウス基底はカスプを表せない

量子化学の計算では、原子軌道の代わりに**ガウス型関数** $\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$（に多項式を掛けたもの）を基底に使うことが多い。多中心の積分が閉形式で計算できるからである（2 つのガウス関数の積は、間の点を中心とする 1 つのガウス関数になる）。しかし $\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$ は $r=0$ での傾きが 0 なので、有限個の線型結合も原点での傾きが 0 になり、カスプ条件を決して満たせない。エネルギーの意味（H^1 ノルム）では、ガウス関数の線型結合で e^{-r} をいくらでも近似できる（基底は完備）。したがって定理 4.9 から Ritz 値は収束する。問題は速さである。

s 型ガウス関数 $g_a=\mathrm{e}^{-ar^2}$（規格化しない）について、水素原子の行列要素は閉形式で書ける。$p=a+b$ として

$$S_{ab}=\Bigl(\frac{\pi}{p}\Bigr)^{3/2},\qquad T_{ab}=\langle g_a,-\tfrac{1}{2}\Delta g_b\rangle=\frac{3ab}{p}\Bigl(\frac{\pi}{p}\Bigr)^{3/2},\qquad V_{ab}=\langle g_a,-\tfrac{Z}{r}g_b\rangle=-\frac{2\pi Z}{p}. \tag{4.13}$$

導出はいずれも動径積分 $\int_0^\infty r^m\mathrm{e}^{-pr^2}\mathrm{d}r$ に帰着する。重なりは $S_{ab}=\int\mathrm{e}^{-pr^2}\mathrm{d}^3x$ そのもの、核引力は $V_{ab}=-4\pi Z\int_0^\infty r\mathrm{e}^{-pr^2}\mathrm{d}r$、運動エネルギーは部分積分した形 $T_{ab}=\tfrac{1}{2}\int\nabla g_a\cdot\nabla g_b\,\mathrm{d}^3x=\tfrac{1}{2}\int 4ab\,r^2\mathrm{e}^{-pr^2}\mathrm{d}^3x$ から得られる。

例題 4.6　ガウス関数 1 個による水素原子 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

試行関数 $\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$ 1 個で水素原子（$Z=1$）の基底状態エネルギーを変分的に求めよ。最適な α と、そのときのエネルギー、原点での電子密度 $|\psi(0)|^2$ を真の値と比べよ。

解答. (4.13) で $a=b=\alpha$（$p=2\alpha$）とすると

$$E(\alpha)=\frac{T_{\alpha\alpha}+V_{\alpha\alpha}}{S_{\alpha\alpha}}=\frac{3}{2}\alpha-\frac{2\pi/(2\alpha)}{(\pi/2\alpha)^{3/2}}=\frac{3}{2}\alpha-2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}.$$

$E'(\alpha)=\frac{3}{2}-\sqrt{\frac{2}{\pi\alpha}}=0$ より $\sqrt{\alpha}=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}$、すなわち $\alpha=\dfrac{8}{9\pi}\approx 0.2829$。このとき

$$E=\frac{3}{2}\cdot\frac{8}{9\pi}-2\cdot\frac{4}{3\pi}=-\frac{4}{3\pi}\approx -0.42441.$$

真の値 -0.5 に対して誤差は 0.0756（15%）で、確かに上界になっている。原点の密度は規格化したガウス関数で $(2\alpha/\pi)^{3/2}=64/(27\pi^3)\approx 0.0765$、真の値は $1/\pi\approx 0.3183$ で、比は 0.24 にすぎない。エネルギーの誤差 15% に対して、原点の密度は 76% 外れている。エネルギーは誤差の 2 乗、一点の値は 1 乗という 4.3 節の議論の典型例で、しかもガウス関数は原点の尖りを再現できないので、原点付近こそ最も外れる（検算 `scripts/verify_ch04.py`）。

4.5.4 数値実験：尖りのある解と滑らかな解で収束の速さを比べる

ガウス関数を何個使うと水素の基底状態がどこまで再現できるかを、実際に Rayleigh–Ritz で調べる。指数を等比数列 $\alpha_k=\alpha_0\beta^k$（$k=0,\dots,n-1$）にとる **even-tempered 基底**を使い、各 n ごとに α_0,β の 2 つを最適化した。比較のために、同じ基底で、尖りを持たない滑らかなポテンシャル $V=-3\mathrm{e}^{-r^2}$ の基底状態も解いた。このポテンシャルの行列要素も閉形式 $V_{ab}=-3\big(\pi/(p+1)\big)^{3/2}$ で、基底状態は原点で解析的、遠方では水素と同じく指数関数的に減衰する（束縛エネルギー -0.3698902。動径方程式の数値積分で求めた）。したがって 2 つの問題の違いは「原点に尖りがあるかどうか」だけである。結果が表 4.1 と図 4.1 である（数値は `scripts/gen_ch04.py` で計算し、`scripts/verify_ch04.py` で再評価した）。

表 4.1　even-tempered ガウス基底 n 個による基底状態エネルギーの誤差（α_0,β は水素の場合の最適値）

n	水素：$E_n-(-\frac{1}{2})$	α_0	β	滑らかな井戸：E_n-E_{exact}
1	7.56×10^{-2}	0.2829	—	5.75×10^{-2}
2	1.42×10^{-2}	0.2015	6.61	2.16×10^{-3}
4	1.25×10^{-3}	0.1348	4.07	2.18×10^{-5}
6	1.59×10^{-4}	0.1042	3.26	4.73×10^{-7}
8	2.57×10^{-5}	0.0865	2.84	4.11×10^{-9}
12	1.06×10^{-6}	0.0663	2.41	—
16	7.17×10^{-8}	0.0544	2.18	—

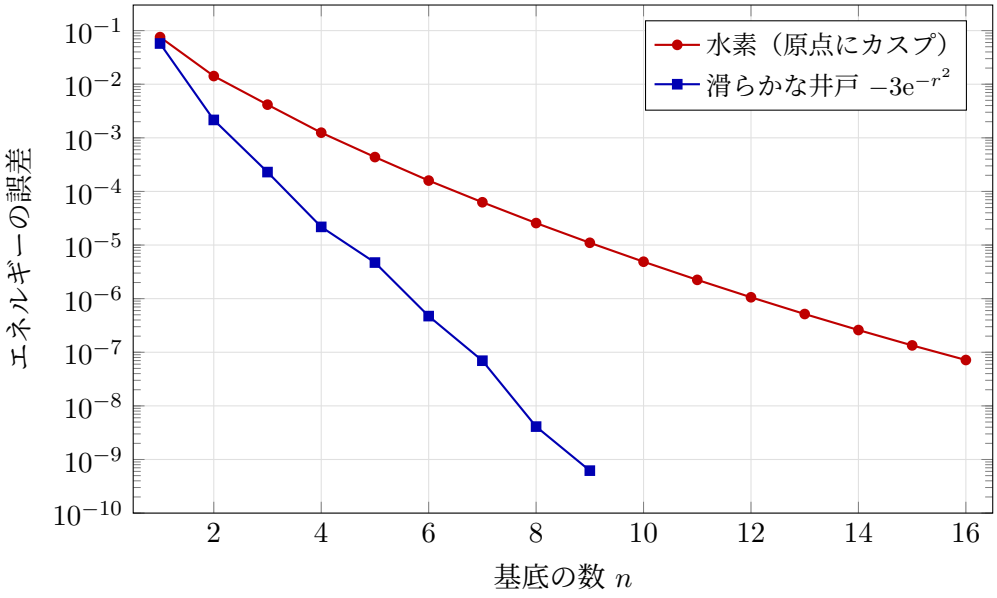


図 4.1　ガウス基底の数に対する誤差の減り方。縦軸は対数。滑らかな解ではほぼ直線（指数収束）的に速く減るのに対し、カスプのある水素では傾きがだんだん緩くなる

違いは歴然としている。滑らかな井戸では $n=8$ で誤差が 4×10^{-9} に達するが、水素では 2.6×10^{-5} にとどまり、同じ精度に達するには基底を倍以上に増やさなければならない。しかも水素の場合、隣り合う n の誤差の比 $\mathrm{err}(n+1)/\mathrm{err}(n)$ は $n=2$ で 0.19、$n=8$ で 0.43、$n=15$ で 0.53 と 1 に向かって増え続け、一定の比で減る指数収束ではない。片対数グラフで傾きが緩くなっていくのはこのためである。$n=4$ から 16 のデータに $\ln(\text{誤差}) = A - c\sqrt{n}$ をあてはめると $c\approx4.9$ となり、誤差はおおむね $\exp(-4.9\sqrt{n})$ の形で減っている（あてはめの残差は ln で 0.13 以内。これは実測の形であり、この c の値を理論から導いたものではない。検算 `scripts/verify_ch04.py`）。$\exp(-c\sqrt{n})$ は n のどんな負べきよりも速く減るが、$\exp(-cn)$ よりは遅い。最適化した指数の列は、n を増やすほど α_0 が小さく（遠方の裾を担当）、β が 1 に近く（間隔を詰めて）なり、同時に最大の指数 $\alpha_0\beta^{n-1}$ は大きくなっていく（$n=16$ で約 6.5×10^{3}）。極端に細いガウス関数を原点に積み上げて、少しずつ尖りに近づけようとしているわけである。

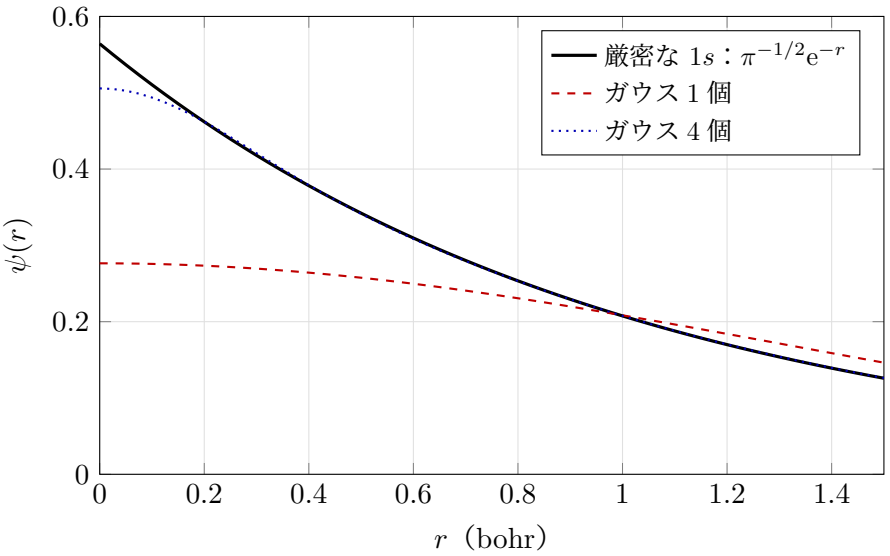


図 4.2　原点付近の波動関数（規格化済み）。厳密解は $r=0$ で傾き $-\psi(0)$ の尖りを持つが、ガウス関数の線型結合は $r=0$ で必ず傾き 0 になり、原点の値も低く出る

エネルギー以外の量も見ておく。表 4.2 は、同じ近似波動関数について、厳密解との重なりの不足 $1-|\langle\tilde{\psi},\psi_0\rangle|^2$（$=\|e\|^2/(1+\|e\|^2)$）、原点の電子密度の比 $|\tilde{\psi}(0)|^2/|\psi_0(0)|^2$、平均距離 $\langle r\rangle$（厳密値 1.5）を並べたものである。

表 4.2　ガウス基底による近似波動関数の各種の量（水素の基底状態）

n	$E_n+\frac12$	$1-\lvert\langle\tilde{\psi},\psi_0\rangle\rvert^2$	$\lvert\tilde{\psi}(0)\rvert^2/\lvert\psi_0(0)\rvert^2$	$\langle r\rangle$
1	7.6×10^{-2}	4.3×10^{-2}	0.240	1.5000
2	1.4×10^{-2}	6.7×10^{-3}	0.550	1.4787
4	1.2×10^{-3}	5.7×10^{-4}	0.803	1.4990
8	2.6×10^{-5}	1.1×10^{-5}	0.947	1.5002
12	1.1×10^{-6}	4.2×10^{-7}	0.982	1.5000
16	7.2×10^{-8}	2.4×10^{-8}	0.993	1.5000

2 列目と 3 列目はどの n でも同じ桁で、エネルギーの誤差が波動関数の誤差の 2 乗（$\|e\|^2$）程度であることが確かめられる（命題 4.10 の下からの評価 $\|e\|^2/(1+\|e\|^2)\le(E_n-E_0)/(E_1-E_0)$、$E_1-E_0=3/8$ もすべての行で成り立つ）。一方、原点の密度は $n=8$ でエネルギーの相対誤差が 5×10^{-5} なのに 5% も外れ、$n=16$ でもまだ 0.7% 外れている。$\|e\|$ 自体は $n=12$ で 6×10^{-4} 程度なのに原点の値が 2% 外れるのは、一点での値が L^2 ノルムでも H^1 ノルムでも制御されない量だからである（3 次元の H^1 関数は連続とは限らないことを思い出す）。それに対して $\langle r\rangle$ は遠方の裾で決まる量で、ガウス関数 1 個でも偶然 1.5 に一致し、$n\ge4$ では 10^{-3} 以内で合う。「どの物理量が合うか」は、その量が波動関数のどの部分を見ているかで決まる。

最後に、Temple 下界をガウス基底の近似に適用してみる。s 状態の第 2 固有値 $-1/8$ を ε にとると、$n=1$ で $\sigma=0.540$、下界 -1.40、$n=4$ で $\sigma=0.394$、下界 -0.915、$n=10$ で $\sigma=0.168$、下界 -0.575 となり（検算 `scripts/verify_ch04.py`）、エネルギーの上界が 10^{-6} の精度に達しても下界は 0.075 も離れている。スレーター型の例題（$\zeta=0.9$ で $\sigma=0.09$）と比べて σ が極端に大きいのは、ガウス関数がカスプ条件を破るために $H\tilde{\psi}$ が原点付近で $-\tilde{\psi}(0)/r$ のように発散し、それが $\langle H^2\rangle$ に大きな寄与をするからである。エネルギーは原点付近の失敗にあまり敏感でないが、分散は敏感である。カスプを満たさない基底では、Temple 型の下界で誤差の幅を知ることが難しい。

4.6　LCAO：水素分子イオンを 2 つの原子軌道で解く

★★★ 最重要「原子軌道の線型結合」が 2 次元部分空間への Rayleigh – Ritz そのものであり、部分空間の選び方が誤差を決める実例

最も簡単な分子である水素分子イオン H_2^+（陽子 2 個と電子 1 個）を考える。陽子を z 軸上に距離 R 離して固定し（核の運動を止める Born – Oppenheimer 近似。第 7 章）、電子のハミルトニアンを原子単位で

$$H=-\frac12\Delta-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}+\frac{1}{R}$$

とする（r_a,r_b は電子と各陽子の距離、$1/R$ は陽子間の反発）。この問題は楕円座標で変数分離でき、1 次元の常微分方程式の数値解として「厳密解」が得られる。ここでは比較の基準として、楕円座標の多項式基底 $\mathrm{e}^{-\beta\xi}\xi^j\eta^{2k}$（$j<7$、$k<5$、$\beta$ を最適化）による 35 次元の Rayleigh – Ritz を用い、基底を $(j,k)<(8,5)$ に増やしても $R=2$ のエネルギーが 10^{-10} 以下しか変わらないことを確かめた値を「厳密値」と呼ぶ（検算 `scripts/verify_ch04.py`。$R=2$ で $E=-0.6026342$ hartree）。

4.6.1　LCAO の永年方程式

陽子 a,b を中心とする水素の $1s$ 軌道 $\phi_a=\pi^{-1/2}\mathrm{e}^{-r_a}$、$\phi_b=\pi^{-1/2}\mathrm{e}^{-r_b}$ の張る 2 次元部分空間 V_2 で Rayleigh – Ritz を行うのが LCAO（Linear Combination of Atomic Orbitals）である。必要な積分は

3 種類で、

$$S = \langle \phi_a,\, \phi_b \rangle = \mathrm{e}^{-R}\Big(1 + R + \frac{R^2}{3}\Big) \qquad \text{（重なり積分）} \tag{4.14}$$

$$J = \langle \phi_a,\, \tfrac{1}{r_b}\phi_a \rangle = \frac{1}{R} - \mathrm{e}^{-2R}\Big(1 + \frac{1}{R}\Big) \qquad \text{（クーロン積分）} \tag{4.15}$$

$$K = \langle \phi_a,\, \tfrac{1}{r_a}\phi_b \rangle = \mathrm{e}^{-R}(1 + R) \qquad \text{（交換積分）} \tag{4.16}$$

である（J は「陽子 b が ϕ_a の電子雲から受けるクーロン引力」、K は 2 つの軌道の重なった部分が生む項で、古典的な対応物を持たない。「交換積分」という名前は慣用で、多電子の交換相互作用とは別物である）。ϕ_a は $\big(-\tfrac{1}{2}\Delta - \tfrac{1}{r_a}\big)\phi_a = -\tfrac{1}{2}\phi_a$ を満たすので、

$$H_{aa} = -\frac{1}{2} - J + \frac{1}{R}, \qquad H_{ab} = -\frac{1}{2}S - K + \frac{S}{R}.$$

系は 2 つの陽子の入れ替えについて対称なので $H_{aa} = H_{bb}$、$S_{aa} = S_{bb} = 1$ で、2×2 の一般化固有値問題 $\det \begin{pmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES \\ H_{ab} - ES & H_{aa} - E \end{pmatrix} = 0$ の解は $H_{aa} - E = \mp(H_{ab} - ES)$、すなわち

$$E_\pm = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} - \frac{J \pm K}{1 \pm S}, \qquad \psi_\pm = \frac{\phi_a \pm \phi_b}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \tag{4.17}$$

となる。E_+ が結合性軌道、E_- が反結合性軌道である。$R \to \infty$ では $S, J, K \to 0$ で $E_\pm \to -\tfrac{1}{2}$（水素原子＋陽子）に戻る。

軌道の指数も変分パラメータにして $\phi_a = (\zeta^3/\pi)^{1/2}\mathrm{e}^{-\zeta r_a}$ とする場合は、$w = \zeta R$ として $S = \mathrm{e}^{-w}(1 + w + w^2/3)$、$J = \zeta[1/w - \mathrm{e}^{-2w}(1 + 1/w)]$、$K = \zeta \mathrm{e}^{-w}(1 + w)$、運動エネルギーの行列要素は $\langle \phi_a, -\tfrac{1}{2}\Delta\phi_a \rangle = \zeta^2/2$、$\langle \phi_a, -\tfrac{1}{2}\Delta\phi_b \rangle = -\tfrac{\zeta^2}{2}S + \zeta K$（$\phi_b$ が $\big(-\tfrac{1}{2}\Delta - \tfrac{\zeta}{r_b}\big)\phi_b = -\tfrac{\zeta^2}{2}\phi_b$ を満たすことから）となる。これらの閉形式は楕円座標での数値積分と 10^{-13} 以下で一致することを確かめた（検算 `scripts/verify_ch04.py`）。

例題 4.7　重なり積分と交換積分を楕円座標で計算する　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

楕円座標 $\xi = (r_a + r_b)/R \in [1, \infty)$、$\eta = (r_a - r_b)/R \in [-1, 1]$、$\varphi \in [0, 2\pi)$ では体積要素が $\mathrm{d}^3x = \frac{R^3}{8}(\xi^2 - \eta^2)\,\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\varphi$ である。これを使って

1. 重なり積分 (4.14) を導け。
2. 交換積分 (4.16) を導け。

解答. **(1)** $\phi_a\phi_b = \pi^{-1}\mathrm{e}^{-(r_a + r_b)} = \pi^{-1}\mathrm{e}^{-R\xi}$ は η, φ に依らない。$\int_{-1}^{1}(\xi^2 - \eta^2)\mathrm{d}\eta = 2\xi^2 - \frac{2}{3}$ なので

$$S = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{R^3}{8} \cdot 2\pi \int_1^\infty \mathrm{e}^{-R\xi}\Big(2\xi^2 - \frac{2}{3}\Big)\mathrm{d}\xi.$$

$\int_1^\infty \mathrm{e}^{-R\xi}\mathrm{d}\xi = \mathrm{e}^{-R}/R$、$\int_1^\infty \xi^2\mathrm{e}^{-R\xi}\mathrm{d}\xi = \mathrm{e}^{-R}\big(\frac{1}{R} + \frac{2}{R^2} + \frac{2}{R^3}\big)$ を代入して

$$S = \frac{R^3}{4}\mathrm{e}^{-R}\Big(\frac{2}{R} + \frac{4}{R^2} + \frac{4}{R^3} - \frac{2}{3R}\Big) = \mathrm{e}^{-R}\Big(1 + R + \frac{R^2}{3}\Big).$$

(2) $1/r_a = 2/(R(\xi + \eta))$ と $(\xi^2 - \eta^2)/(\xi + \eta) = \xi - \eta$ を使うと

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{\pi} \cdot \frac{R^3}{8} \cdot 2\pi \cdot \frac{2}{R} \int_1^\infty \int_{-1}^{1} \mathrm{e}^{-R\xi}(\xi - \eta)\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\xi \\ &= \frac{R^2}{2}\int_1^\infty 2\xi\mathrm{e}^{-R\xi}\mathrm{d}\xi = R^2\mathrm{e}^{-R}\Big(\frac{1}{R} + \frac{1}{R^2}\Big) = \mathrm{e}^{-R}(1 + R). \end{aligned}$$

4.6.2 結果：部分空間の選び方が誤差を決める

(4.17) を R の関数として描いたのが図 4.3、極小点の値をまとめたのが表 4.3 である。

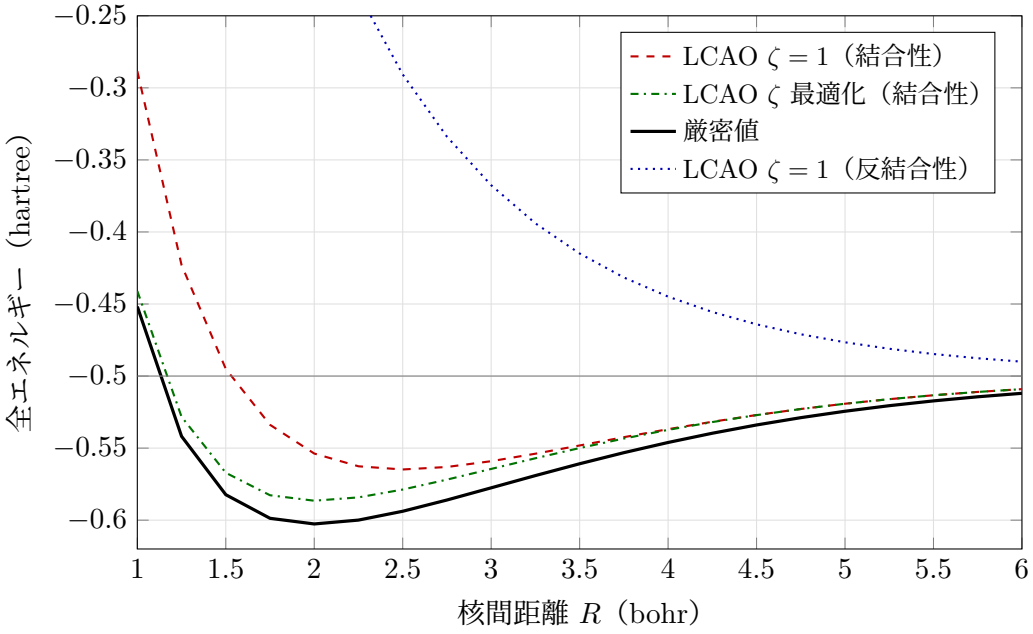


図 4.3　H_2^+ のポテンシャル曲線。灰色の水平線 -0.5 は解離極限（水素原子＋陽子）。LCAO の結合性軌道の曲線は、すべての R で厳密値の上にある。反結合性軌道は $R=2$ 付近で -0.16 まで上がるので枠外

表 4.3　H_2^+ の平衡核間距離 R_e と結合エネルギー $D_e=-\tfrac{1}{2}-E(R_e)$（1 hartree = 27.211 eV で換算）。次元の「＋ 1」は非線型の変分パラメータ（軌道の指数）の数

方法	次元	R_e（bohr）	D_e（hartree）	D_e（eV）
LCAO（$\zeta=1$ 固定）	2	2.493	0.0648	1.76
LCAO（ζ 最適化、$\zeta=1.238$）	2 ＋ 1	2.003	0.0865	2.35
厳密値（楕円座標の多項式基底）	35 ＋ 1	1.997	0.1026	2.79

$\zeta=1$ の LCAO は結合エネルギーを厳密値の 63% しか再現せず、平衡距離は 25% 長い。軌道の指数 ζ を 1 つ最適化するだけで、R_e はほぼ厳密値に一致し、D_e は 84% まで回復する（検算 `scripts/verify_ch04.py`）。

この結果を射影型近似の言葉で読む。第一に、LCAO の結合性軌道のエネルギーは各 R で 2 次元部分空間への Rayleigh – Ritz なので、定理 4.6 により**すべての R で厳密値の上界**になっている（図 4.3）。ζ を最適化した場合も、各 ζ が 1 つの部分空間を定め、その中の最良の上界をさらに ζ について最小化しているだけなので、上界性は保たれる。第二に、上界性はエネルギー $E(R)$ という *1 つの R での値*についての保証であって、R_e や D_e のような「曲線の形」から読む量についての保証ではない。この例では解離極限 $E(\infty)=-\tfrac{1}{2}$ が 3 つとも厳密なので D_e は過小評価になるが、R_e が長く出るか短く出るかを定理は何も言わない。実際 $\zeta=1$ では長すぎ、ζ 最適化では厳密値よりわずかに長い。第三に、ζ の最適値は R_e 付近で 1.24 と、水素原子の 1 からかなり大きい。$R\to 0$ では 2 つの陽子が重なって He^+（核電荷 2）になるので $\zeta\to 2$、$R\to\infty$ では $\zeta\to 1$ となる（$R=0.01$ で $\zeta=1.9997$。検算 `scripts/verify_ch04.py`）。「分子の中の原子軌道は孤立原子の軌道より縮む」という物理的な描像が、ζ を変えて部分空間を取り替えたときの Céa の補題の inf の改善として現れている。どの部分空間を選ぶかで誤差がほぼ決まり、それは数学ではなく物理的な推測（分子中では電子が核に引き寄せられる）で決まる、という本章の主張の最小の実例である。

4.7 多電子系：配置間相互作用と基底の完全性

★★ 重要　完全 CI が「基底を固定した下での厳密解」であることと、電子間カスプが相関エネルギーの収束を遅くする理由

4.7.1 Slater 行列式の張る部分空間

N 電子系の状態空間は、N 個の電子の座標（位置とスピン）の関数のうち、2 電子の入れ替えで符号を変える（反対称な）もの全体 $\mathcal{H}_N$ である。1 電子の正規直交なスピン軌道 $\chi_1, \dots, \chi_M$ を選ぶと、そのうち N 個 $\chi_{i_1}, \dots, \chi_{i_N}$（$i_1 < \cdots < i_N$）から **Slater 行列式**

$$\Phi_{i_1 \cdots i_N}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\bigl[\chi_{i_a}(x_b)\bigr]_{a,b=1}^{N}$$

が作れる。これらは互いに正規直交で、その個数は $\binom{M}{N}$ である。

完全 CI（full configuration interaction）とは、この $\binom{M}{N}$ 次元部分空間で Rayleigh – Ritz を行うことである。したがって 4.2 節の結果がそのまま当てはまる。完全 CI のエネルギーは真の基底状態エネルギーの上界で、軌道を足せば単調に下がり、励起状態の根も交互定理に従う。しかも、選んだ M 個の軌道で作れるあらゆる反対称関数の中で最良なので、「軌道の基底を固定した下での厳密解」と呼ばれる。誤差はすべて 1 電子基底の不完全さに由来する。

1 電子基底を増やしていって $\{\chi_i\}$ が 1 電子の空間で完備になれば、Slater 行列式全体は $\mathcal{H}_N$ で完備になる。理由は、$\{\chi_i\}$ が正規直交基底なら積 $\chi_{i_1}(x_1)\cdots\chi_{i_N}(x_N)$ の全体が N 電子の（反対称とは限らない）関数空間の正規直交基底になり（テンソル積の基底）、それを反対称化したものが Slater 行列式だからである。したがって定理 4.9 により、完全 CI のエネルギーは真の値に収束する。これに対して、Hartree–Fock 法は Slater 行列式 1 個の中で最良のものを探す方法で、部分空間ではなく「行列式 1 個」という非線型な集合の上の変分である（第 5 章）。また CI 展開を 1 電子・2 電子励起までで打ち切る方法（CISD）も、より小さな部分空間での Rayleigh – Ritz なので上界性は保たれる。

4.7.2 電子間カスプと部分波展開の遅い収束

完全 CI は収束するが、その速さは遅い。原因は 4.5 節の例題で見た電子間カスプである。Slater 行列式は軌道の積の和なので、2 電子の座標が一致する点 $r_{12} = 0$ のまわりで滑らかで、r_{12} についての傾きは 0 になる。真の波動関数は $\bar{\psi} \approx \psi|_{r_{12}=0}\bigl(1 + \tfrac{1}{2}r_{12}\bigr)$ と尖っているので、有限個の行列式ではこの尖りを再現できない。

ヘリウム原子でこれを定量的に見る。2 電子の波動関数を、2 電子の位置ベクトルのなす角 θ_{12} について Legendre 多項式で展開する（部分波展開）。角運動量 l までの軌道を使った CI は、この展開を l で打ち切ったものに当たる。2 電子が同じ距離 $r_1 = r_2 = r$ にいるとき $r_{12} = r\sqrt{2 - 2\cos\theta_{12}}$ なので、カスプの因子 $1 + \tfrac{1}{2}r_{12}$ を $\cos\theta_{12}$ の Legendre 展開にすると、(4.11) により係数は l^{-2} でしか減らない。これを受けて、エネルギーへの部分波 l の寄与がおよそ $(l + \tfrac{1}{2})^{-4}$ で減ること、したがって $l \le L$ で打ち切った誤差が L^{-3} 程度でしか減らないことが C. Schwartz（1962 年）によって示された。指数収束からは程遠い。

量子化学の実務でもこの代数収束がそのまま現れる。相関を取り込む計算で基底関数の大きさ（含める角運動量の上限など）を上げていったとき、相関エネルギーの誤差がおおよそ X^{-3}（X は基底の大きさの指標）で減るという経験則が知られ、これを使って無限大の基底への外挿が行われる。基底の大きさの -3 乗という遅さは、Schwartz の L^{-3} と同じ起源を持つ。

> **例（ヘリウムの基底状態エネルギーの階層）**　核電荷 $Z = 2$ のヘリウムで、$\mathrm{e}^{-\zeta(r_1+r_2)}$ 1 個の試行関数を使うと、$E(\zeta) = \zeta^2 - 2Z\zeta + \tfrac{5}{8}\zeta$ を最小化して $\zeta = Z - \tfrac{5}{16} = \tfrac{27}{16}$、$E = -\bigl(\tfrac{27}{16}\bigr)^2 \approx -2.8477$ hartree になる（検算 `scripts/verify_ch04.py`）。軌道の形を自由にした Hartree–Fock の極限は約 -2.8617、真の値は約 -2.9037 である（いずれも文献値）。Hartree–Fock と真の値の差 ≈ -0.042 hartree が**相関エネルギー**で、これを CI で取り込もうとすると、上で述べた電子間カスプのために部分波が L^{-3} でしか収束しない。

4.7.3 部分空間を変えて解決する：explicitly correlated 法

収束の遅さの原因が「部分空間の関数がすべて r_{12} について滑らか」であることなら、対処は明らかで、r_{12} を陽に含む関数を部分空間に入れればよい。E. A. Hylleraas は 1929 年に、r_1+r_2、r_1-r_2、r_{12} の多項式と指数関数の積でヘリウムの波動関数を展開し、少数の項で精度の高いエネルギーを得た。現代の量子化学の R12 法・F12 法も同じ考えで、通常の行列式展開に r_{12} の関数（r_{12} そのものや $(1-\mathrm{e}^{-\gamma r_{12}})/\gamma$）を掛けた項を加えて電子間カスプを満たさせ、基底の大きさに対する収束を大きく速める。

これは Céa の補題の右辺 $\inf_{v\in V_n}\|u-v\|$ を小さくするために、真の解の**特異性の形**を部分空間に組み込む、という戦略である。数学の言葉では「解の正則性を事前に知っていれば、それに合わせた近似空間で代数収束を指数収束に近づけられる」。カスプ条件は方程式から導かれる解の正則性の情報であり、ここで微分方程式の定性的理論が直接計算の役に立っている。

例題 4.8　2 サイト模型の完全 CI と行列式 1 個　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

2 つの原子の位置に置いた正規直交な空間軌道 ϕ_a,ϕ_b だけを使う、2 電子の模型を考える。1 電子のハミルトニアン h の行列要素は $\langle\phi_a,h\phi_a\rangle=\langle\phi_b,h\phi_b\rangle=0$、$\langle\phi_a,h\phi_b\rangle=-t$（$t>0$）とし、電子間の反発は 2 電子が同じ軌道 ϕ_a または ϕ_b にいるときだけ $U>0$ のエネルギーを与えるとする（Hubbard の 2 サイト模型）。結合性軌道 $g=(\phi_a+\phi_b)/\sqrt{2}$ と反結合性軌道 $u=(\phi_a-\phi_b)/\sqrt{2}$ は h の固有関数で、固有値はそれぞれ $-t$、$+t$ である。

1. スピン軌道は $g\alpha,g\beta,u\alpha,u\beta$ の 4 個である。作れる Slater 行列式の個数を求めよ。また g に 2 電子を入れた行列式 Φ_g のエネルギー $\langle\Phi_g,H\Phi_g\rangle$ を求めよ。

2. Φ_g と行列要素を持ちうる行列式は u に 2 電子を入れた Φ_u だけであることを示し、2 行 2 列の CI 行列を作って最低固有値を求めよ。

3. $t=1$、$U=4$ のとき、Φ_g のエネルギーと (2) の値、および相関エネルギーを求めよ。また $U/t\to\infty$ でそれぞれがどうなるかを述べよ。

解答. **(1)** 4 個のスピン軌道から 2 個を選ぶので $\binom{4}{2}=6$ 個である。Φ_g の空間部分は $g(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_2)=\frac{1}{2}\big[\phi_a\phi_a+\phi_a\phi_b+\phi_b\phi_a+\phi_b\phi_b\big]$ で、スピン部分は 1 重項である。1 電子部分は $2\times(-t)$。2 電子が同じ軌道にいる成分 $\phi_a\phi_a$、$\phi_b\phi_b$ の重みは $\frac{1}{4}+\frac{1}{4}=\frac{1}{2}$ なので反発は $U/2$。よって $\langle\Phi_g,H\Phi_g\rangle=-2t+U/2$ である。
(2) $\phi_a\leftrightarrow\phi_b$ の入れ替えで H は変わらず、g は符号を変えず u は符号を変える。g と u を 1 個ずつ含む行列式は入れ替えで符号を変え、Φ_g は変えないので、両者の間の H の行列要素は 0 である。また 2 電子のスピンがそろった 2 個の行列式はスピンの z 成分が ±1 で、z 成分 0 の Φ_g とは結合しない。残るのは Φ_u だけである。Φ_u の空間部分は $\frac{1}{2}\big[\phi_a\phi_a-\phi_a\phi_b-\phi_b\phi_a+\phi_b\phi_b\big]$ なので、(1) と同じ数え方で $\langle\Phi_u,H\Phi_u\rangle=2t+U/2$。非対角要素は、$h$ が g,u について対角なので 1 電子部分は 0 で、反発の部分は $\phi_a\phi_a$、$\phi_b\phi_b$ の成分の係数の積から $U(\frac{1}{4}+\frac{1}{4})=U/2$ となる。CI 行列と最低固有値は

$$\begin{pmatrix}-2t+U/2 & U/2\\ U/2 & 2t+U/2\end{pmatrix},\qquad E_{\mathrm{CI}}=\frac{U}{2}-\sqrt{4t^2+\frac{U^2}{4}}.$$

Φ_g と同じ対称性を持つ行列式はこの 2 個で尽きるので、これは 6 個の行列式全部を使った完全 CI と同じ答えであり、この軌道の基底を固定した下での厳密な基底状態エネルギーである。
(3) $t=1$、$U=4$ では $\langle\Phi_g,H\Phi_g\rangle=0$、$E_{\mathrm{CI}}=2-2\sqrt{2}=-0.8284$ で、相関エネルギーは -0.8284 である。Rayleigh–Ritz の上界性どおり、1 次元の部分空間 $\{\Phi_g\}$ の値は 2 次元の部分空間の値より上にある。$U/t\to\infty$ では $\langle\Phi_g,H\Phi_g\rangle=-2t+U/2$ は U に比例して増えるのに対し、$E_{\mathrm{CI}}\approx-4t^2/U\to0$ である。行列式 1 個は U の大きさに関係なく 2 電子を確率 $\frac{1}{2}$ で同じ原子に置いてしまい、反発を避けるように 2 電子の位置をずらすことができない。Φ_u を混ぜる

とこの成分を打ち消せる。行列式 1 個という集合の外へ出ることで初めて電子相関が取り込まれる、という事情の最小の例である（検算 `scripts/verify_ch04.py`）。

4.8 この章のまとめ

★★★ 最重要 射影型近似について数学が保証することと保証しないことの一覧

射影型近似（A 型）について数学が言えること

1. **誤差の分解**（Céa の補題）：Galerkin 解の誤差 $\leq$（方程式だけで決まる定数）$\times$（部分空間が真の解をどこまで近似できるか）。対称な問題では Galerkin 解はエネルギーノルムでの最良近似そのもの。
2. **上界と単調性**（Rayleigh – Ritz）：すべての Ritz 値は対応する真の固有値の上界で、基底を足すと単調に下がり、古い値の間に 1 つずつ入る（交互定理）。LCAO・基底展開・完全 CI・打ち切り CI のすべてに当てはまる。
3. **収束**：部分空間の列が運動エネルギーを含むノルムで稠密（基底が完備）なら、本質的スペクトルの下の固有値に収束する。
4. **誤差の次数**：エネルギーの誤差は波動関数の誤差の 2 乗、他の物理量の誤差は 1 乗。
5. **下界**：分散 σ^2 と第 2 固有値の下界から、Temple の不等式で真の値を下からも押さえられる。
6. **収束の速さ**：真の解の正則性で決まる。滑らかなら速く（指数的）、尖りがあれば遅い（代数的）。クーロン系の尖りは Kato のカスプ条件 $\partial\bar{\psi}/\partial r = \mu q_i q_j \psi$ で決まり、ガウス基底や Slater 行列式はこれを満たせない。
7. **保証しないこと**：どの部分空間を選べばよいか。原子軌道を使う、指数を最適化する、分極関数を足す、r_{12} を入れる、といった選択は真の解の形についての物理的推測であり、その良し悪しは数学の外で決まる。

この章で扱った近似はすべて第 1 章の分類の A 型（射影）である。LCAO・ガウス基底展開・CI は、いずれも「真の解を有限次元の部分空間へ射影する」操作として、Céa の補題と min-max 原理という 2 つの定理で統一的に正当化される。正当化の中身は、上界・単調性・収束という**定性的**な保証と、収束の速さが解の正則性で決まるという**定量的**な保証の 2 段からなる。前者は自己共役性と下に有界であること（第 3 章）だけから従い、後者は方程式の特異点（クーロンの $1/r$）から解の尖りを読み取る微分方程式の定性的理論（第 2 章）を必要とする。物理の直観は、部分空間の選択という数学が何も言わない部分を受け持っていて、その選択が良かったかどうかは、Temple の下界や基底を増やしたときの収束の様子という形で、数学の側から事後に検証できる。第 5 章の Hartree–Fock 法は、部分空間でなく「Slater 行列式 1 個」という曲がった集合の上の変分なので、上界性は残るが線型代数の議論（交互定理など）は使えなくなる。その違いが次の章の主題である。

総合問題　V 字型ポテンシャルの変分計算を両側から押さえる ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

1 次元の粒子を $H = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + |x|$ で考える（$\hbar = m = 1$）。$x > 0$ で $x = 2^{-1/3}\xi$ とおくと方程式は Airy 方程式になり、固有値は Airy 関数 Ai とその導関数の零点で書ける。偶の状態は $E = 2^{-1/3}|a'_k|$、奇の状態は $E = 2^{-1/3}|a_k|$ で、$a'_1 = -1.01879$、$a_1 = -2.33811$、$a'_2 = -3.24820$ を使うと $E_0 = 0.80862$（偶）、$E_1 = 1.85576$（奇）、$E_2 = 2.57810$（偶）である。試行関数には規格化したガウス関数 $\psi_\alpha = (2\alpha/\pi)^{1/4}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}$（$\alpha > 0$）を使う。

(1) $E(\alpha) = \langle \psi_\alpha, H\psi_\alpha \rangle$ がどの α でも E_0 の上界になる理由を述べ、$E(\alpha)$ を最小にする α^* と

最小値を求めよ。（使う道具：第 3 章 § 下に有界であること・§min-max 原理、第 4 章 § 固有値問題への適用）

(2) $\alpha=\alpha^*$ での分散 $\sigma^2=\langle H^2\rangle-\langle H\rangle^2$ を求め、Temple の不等式で E_0 の下界を出せ。ε として E_1 を使う場合と、対称性を使って E_2 を使う場合の両方を比べよ。（使う道具：第 4 章 § 下界）

(3) 厳密な E_0 を使わずに、(2) の下界だけから、重なりの欠損 $1-|\langle\psi_0,\,\psi_{\alpha^*}\rangle|^2$ の上界を出せ（ψ_0 は規格化した基底状態）。（使う道具：第 4 章 § エネルギーの誤差は波動関数の誤差の 2 乗）

(4) 真の基底状態 ψ_0 は $x=0$ で 3 階導関数が跳ぶことを示し、ガウス関数や調和振動子の固有関数のような滑らかな関数の線型結合で ψ_0 を近似したときの収束がなぜ指数的にならないかを説明せよ。（使う道具：第 2 章 § 常微分方程式の存在と一意性、第 4 章 § 収束の速さは解の正則性で決まる）

解答. **(1)** 第 *3* 章・第 *4* 章 *§*固有値問題への適用。$|x|\ge 0$ なので $H\ge 0$ で、H は下に有界な自己共役作用素である。さらに $|x|\to\infty$ でポテンシャルが際限なく大きくなるので、スペクトルは離散固有値だけからなり、最低固有値 E_0 がある。ψ_α は H の定義域に入るので、1 次元の部分空間 $\{c\,\psi_\alpha\}$ で Rayleigh – Ritz を行ったことになり、定理 4.6（第 3 章の min-max 原理）から $E(\alpha)\ge E_0$ がすべての α で成り立つ。
$|\psi_\alpha|^2$ は分散 $1/(4\alpha)$ の正規分布なので $\langle x^2\rangle=1/(4\alpha)$、$\langle|x|\rangle=2\sqrt{2\alpha/\pi}\int_0^\infty x\mathrm{e}^{-2\alpha x^2}\mathrm{d}x=1/\sqrt{2\pi\alpha}$ である。運動エネルギーは $\frac12\int|\psi'_\alpha|^2\mathrm{d}x=\frac12\cdot 4\alpha^2\langle x^2\rangle=\alpha/2$ なので

$$E(\alpha)=\frac{\alpha}{2}+\frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}},\qquad E'(\alpha)=\frac12-\frac12\,(2\pi)^{-1/2}\alpha^{-3/2}=0.$$

よって $\alpha^{*3/2}=(2\pi)^{-1/2}$、すなわち $\alpha^*=(2\pi)^{-1/3}=0.54193$。このとき $1/\sqrt{2\pi\alpha^*}=\alpha^*$ なので $E(\alpha^*)=\frac32\alpha^*=0.81289$ である。厳密値 $E_0=0.80862$ との差は 4.27×10^{-3}（相対誤差 0.53%）で、確かに上にある。
(2) 第 *4* 章 *§*下界。$\psi''_\alpha=(4\alpha^2x^2-2\alpha)\psi_\alpha$ なので $H\psi_\alpha=(\alpha-2\alpha^2x^2+|x|)\psi_\alpha$ である。2 乗の期待値を展開し、$\langle x^4\rangle=3/(16\alpha^2)$、$\langle|x|^3\rangle=1/(2\alpha\sqrt{2\pi\alpha})$ を使うと

$$\langle H^2\rangle=\alpha^2-4\alpha^3\langle x^2\rangle+4\alpha^4\langle x^4\rangle+\langle x^2\rangle+2\alpha\langle|x|\rangle-4\alpha^2\langle|x|^3\rangle=\frac{3\alpha^2}{4}+\frac{1}{4\alpha}.$$

$|x|$ を含む 2 項 $2\alpha/\sqrt{2\pi\alpha}$ と $-2\alpha/\sqrt{2\pi\alpha}$ はちょうど打ち消し合う。$\alpha=\alpha^*$ では $\alpha^{*3}=1/(2\pi)$ なので

$$\sigma^2=\frac{3\alpha^{*2}}{4}+\frac{1}{4\alpha^*}-\frac{9\alpha^{*2}}{4}=\frac{1-6\alpha^{*3}}{4\alpha^*}=\frac{1-3/\pi}{4\alpha^*}=0.020792,\qquad \sigma=0.1442.$$

$\varepsilon=E_1=1.85576$ とすると (4.9) から $E_0\ge 0.81289-0.020792/(1.85576-0.81289)=0.79295$。$H$ は $x\mapsto -x$ と可換で ψ_{α^*} は偶関数なので、偶関数の部分空間だけで考えれば比べる相手は次の偶の状態 E_2 になり、$\varepsilon=E_2=2.57810$ として $E_0\ge 0.81289-0.020792/1.76521=0.80111$。結局

$$0.80111\le E_0\le 0.81289$$

と幅 0.012 で挟める。対称性で ε を遠ざけると下界が厳密値に近づく、という Temple の不等式の使い方そのものである。参考までに、Weinstein の評価だけでは幅は $\pm\sigma=\pm0.144$ で、10 倍以上粗い。
(3) 第 *4* 章 *§*エネルギーの誤差は波動関数の誤差の *2* 乗。$\tilde\psi=\psi_{\alpha^*}/\langle\psi_0,\,\psi_{\alpha^*}\rangle=\psi_0+e$ とすると、$1-|\langle\psi_0,\,\psi_{\alpha^*}\rangle|^2=\|e\|^2/(1+\|e\|^2)$ である。e は偶関数なので (4.8) の E_1 に E_2 を使ってよく、

$$1-|\langle\psi_0,\,\psi_{\alpha^*}\rangle|^2\le\frac{E(\alpha^*)-E_0}{E_2-E_0}.$$

E_0 は分からないことにするので、分子は (2) の下界で $E(\alpha^*) - E_0 \le 0.81289 - 0.80111 = 0.01178$ と上から押さえ、分母は $E_0 \le E(\alpha^*)$ から $E_2 - E_0 \ge 2.57810 - 0.81289 = 1.76521$ と下から押さえる。よって

$$1 - |\langle \psi_0, \psi_{\alpha^*} \rangle|^2 \le \frac{0.01178}{1.76521} = 6.7 \times 10^{-3}.$$

厳密な E_0 を使えば上界は 2.4×10^{-3}、数値積分で求めた実際の値は 1.1×10^{-3} である。数学の側だけで「波動関数の重なりは 99.3% 以上」と保証できたことになる。エネルギーの相対誤差 0.5% に対して $\|e\|$ は 3% 程度で、ここでも誤差の 2 乗則が見えている。

(4) 第 *2* 章 §常微分方程式の存在と一意性、第 *4* 章 §収束の速さは解の正則性で決まる。固有値方程式を $\psi_0'' = 2(|x| - E_0)\psi_0$ と書くと、右辺は連続なので ψ_0'' は連続である。もう一度微分すると、$x \neq 0$ で

$$\psi_0''' = 2\,\mathrm{sgn}(x)\,\psi_0 + 2(|x| - E_0)\psi_0'$$

となる。基底状態は偶関数なので $\psi_0'(0) = 0$ で、$x \to 0^{\pm}$ の極限は $\psi_0'''(0^{\pm}) = \pm 2\psi_0(0)$、跳びは $4\psi_0(0)$ である。ここで $\psi_0(0) \neq 0$ である。もし $\psi_0(0) = 0$ なら $\psi_0(0) = \psi_0'(0) = 0$ となり、初期値問題の解の一意性（第 2 章）から $\psi_0 \equiv 0$ となって固有関数であることに反する。したがって ψ_0 は C^2 だが C^3 ではなく、とくに解析的でない。

一方、ガウス関数や調和振動子の固有関数（ガウス関数と多項式の積）は実軸全体で解析的である。命題 4.13 の (iii) と同じく、部分積分を繰り返したときに $x = 0$ の跳びが境界項として残るので、展開係数はある冪でしか減らず、Céa の補題の右辺 $\inf_{v \in V_n} \|\psi_0 - v\|$ は代数的にしか小さくならない。実際、振動数を $2\alpha^*$ に選んだ偶の調和振動子固有関数 n 個で Rayleigh – Ritz を行うと、誤差は $n = 4, 8, 16, 32$ で 4.13×10^{-4}、5.62×10^{-5}、8.85×10^{-6}、1.47×10^{-6} となり、n を倍にするごとに約 $1/6$ にしかならない（指数収束なら倍にするごとに減り方の比そのものが 2 乗で縮む）。ポテンシャルが $x^2/2$ なら真の解はガウス関数そのもので 1 個で厳密になることと比べると、ポテンシャルの折れ目 1 つが解の正則性を通して収束の速さを決めていることが分かる（検算 `scripts/verify_ch04.py`）。