近似の数理

解けない方程式から有効理論へ

変分法・平均場・特異摂動・流体力学極限・均質化

分野横断シリーズ 第Ⅴ巻

目次

1 序章：近似を数学の言葉で見る 8

1.1 この巻が答える問い . . . 8
1.2 近似の 3 つの型 . . . 9
1.3 1 つの問題で 3 つの型を比べる . . . 10
1.3.1 A 型その 1：線型部分空間への射影（Ritz 法） . . . 10
1.3.2 A 型その 2：曲がった集合への制限（ガウス変分） . . . 11
1.3.3 B 型：小さいパラメータについての展開（摂動級数） . . . 11
1.4 各章の役割と読み方 . . . 13
1.5 例題 . . . 14
1.6 この章のまとめ . . . 15

2 解けない方程式を調べる方法（定性的理論の基礎） 18

2.1 「解けない」とはどういうことか . . . 18
2.1.1 閉じた式で書けないことと、解が存在しないこと . . . 18
2.1.2 Hadamard の適切性 . . . 18
2.2 常微分方程式の存在と一意性 . . . 20
2.2.1 縮小写像とバナッハの不動点定理 . . . 20
2.2.2 Picard–Lindelöf の定理 . . . 21
2.2.3 Lipschitz 性が破れるとき：非一意性と有限時間爆発 . . . 22
2.3 Grönwall の不等式とデータへの連続依存 . . . 23
2.3.1 Grönwall の不等式 . . . 23
2.3.2 データへの連続依存と誤差評価 . . . 23
2.4 相空間と定性的解析 . . . 24
2.4.1 平衡点・線形化・Lyapunov 関数 . . . 25
2.4.2 保存量による閉じ込めとアプリオリ評価 . . . 25
2.5 偏微分方程式へ：エネルギー法と関数空間 . . . 27
2.5.1 熱方程式のエネルギー法 . . . 27
2.5.2 関数を「ノルムで測った大きさ」で扱う理由 . . . 28
2.6 弱解とソボレフ空間 . . . 29
2.6.1 弱微分 . . . 29
2.6.2 ソボレフ空間 . . . 30
2.6.3 Poincaré 不等式 . . . 30
2.6.4 Poisson 方程式の弱形式と Riesz の表現定理 . . . 31
2.7 コンパクト性と弱収束 . . . 32
2.7.1 有界列から収束部分列は取れるか . . . 32
2.7.2 弱コンパクト性 . . . 34
2.7.3 収束の失敗の型 . . . 34
2.7.4 Rellich のコンパクト埋め込み . . . 35
2.8 変分法の直接法 . . . 35
2.8.1 Dirichlet の原理と Weierstrass の反例 . . . 35
2.8.2 直接法の一般形 . . . 36
2.8.3 Dirichlet 積分への適用 . . . 36
2.8.4 基底状態の存在：量子力学の論法 . . . 37
2.9 この章のまとめ . . . 37

3 量子力学の作用素論：自己共役性とスペクトル 42
3.1 ヒルベルト空間と非有界作用素 . . . 42
3.1.1 波動関数の住む空間 . . . 42
3.1.2 有界作用素と非有界作用素 . . . 43
3.1.3 ソボレフ空間：微分が 2 乗可積分な関数 . . . 43
3.2 対称作用素と自己共役作用素 . . . 44
3.2.1 共役作用素・対称・自己共役 . . . 44
3.2.2 区間上の運動量：境界条件が作用素を決める . . . 44
3.2.3 自己共役性の判定法と、それが要る理由 . . . 44
3.3 Hardy の不等式と Kato–Rellich の定理 . . . 46
3.3.1 Hardy の不等式 . . . 47
3.3.2 相対有界性：クーロンポテンシャルの相対限界は 0 . . . 47
3.3.3 Kato–Rellich の定理と加藤の結果 . . . 48
3.4 下に有界であること：第一種の安定性 . . . 49
3.4.1 水素型原子の正確な下界 . . . 49
3.4.2 多電子系の下界 . . . 50
3.4.3 下に有界でない例と、変分原理が意味を失う理由 . . . 50
3.5 スペクトルの分類と Weyl の判定法 . . . 51
3.5.1 離散スペクトルと真性スペクトル . . . 51
3.5.2 Weyl の判定法 . . . 51
3.5.3 真性スペクトルの安定性と水素原子 . . . 52
3.6 min-max 原理 . . . 54
3.6.1 有限次元：Courant–Fischer の定理 . . . 54
3.6.2 無限次元への拡張 . . . 54
3.7 HVZ 定理：真性スペクトルの下端はイオン化閾値 . . . 56
3.7.1 主張 . . . 56
3.7.2 証明の発想：易しい半分 . . . 56
3.7.3 証明の発想：難しい半分 . . . 57
3.7.4 Zhislin の定理：中性原子は無限個の束縛状態をもつ . . . 58
3.8 遮蔽・イオン化・最大イオン化 . . . 59
3.9 この章のまとめ . . . 61

4 射影型近似：Rayleigh – Ritz・Galerkin と収束の速さ 65
4.1 Galerkin 法：方程式を部分空間に射影する . . . 65
4.1.1 ヒルベルト空間と弱形式 . . . 65
4.1.2 Galerkin 近似と Galerkin 直交性 . . . 66
4.1.3 Céa の補題 . . . 67
4.2 固有値問題への適用：Rayleigh – Ritz 法 . . . 68
4.2.1 min-max 原理の再掲 . . . 68
4.2.2 Ritz の手続きと一般化固有値問題 . . . 69
4.2.3 交互定理（Hylleraas – Undheim – MacDonald の定理） . . . 69
4.2.4 収束 . . . 70
4.3 エネルギーの誤差は波動関数の誤差の 2 乗 . . . 71
4.4 上界しか出ない変分法で誤差の幅を知る：下界 . . . 73
4.5 収束の速さは解の正則性で決まる . . . 74
4.5.1 滑らかさと展開係数の減り方 . . . 74
4.5.2 Kato のカスプ条件 . . . 75
4.5.3 ガウス基底はカスプを表せない . . . 76
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 . . . 77
4.6 LCAO：水素分子イオンを 2 つの原子軌道で解く . . . 79
4.6.1 LCAO の永年方程式 . . . 79
4.6.2 結果：部分空間の選び方が誤差を決める . . . 81

4.7 多電子系：配置間相互作用と基底の完全性 . . . 82
4.7.1 Slater 行列式の張る部分空間 . . . 82
4.7.2 電子間カスプと部分波展開の遅い収束 . . . 82
4.7.3 部分空間を変えて解決する：explicitly correlated 法 . . . 83
4.8 この章のまとめ . . . 84

5 Hartree–Fock の変分構造 87
5.1 多電子問題の設定と変分原理 . . . 87
5.1.1 ハミルトニアンと反対称な波動関数 . . . 87
5.1.2 変分原理は任意の部分集合で成り立つ . . . 88
5.2 Slater 行列式の集合は曲がっている . . . 89
5.2.1 1 体縮約密度行列 . . . 89
5.2.2 2 つの Slater 行列式の和は Slater 行列式でない . . . 90
5.3 Hartree–Fock エネルギー汎関数 . . . 91
5.3.1 Slater 行列式の 2 体密度 . . . 91
5.3.2 エネルギー汎関数 . . . 92
5.3.3 直接項・交換項の意味と自己相互作用の相殺 . . . 92
5.4 Lieb の変分原理：曲がった集合を凸集合へ . . . 94
5.4.1 2 次の展開 . . . 95
5.5 Euler–Lagrange 方程式と自己無撞着場 . . . 96
5.5.1 Hartree–Fock 方程式の導出 . . . 97
5.5.2 自己無撞着場（SCF）は不動点 . . . 97
5.5.3 SCF 反復は振動しうる . . . 97
5.5.4 ヘリウムの SCF 計算 . . . 99
5.6 aufbau 原理：満たされない殻は無い . . . 99
5.7 最小解の存在：電子は無限遠へ逃げないか . . . 101
5.7.1 弱収束と質量の流出 . . . 101
5.7.2 Lieb–Simon の定理 . . . 101
5.8 Koopmans の定理 . . . 103
5.9 相関エネルギーと Hartree–Fock の限界 . . . 105
5.9.1 H_2 の解離：平均場が原理的に失敗する例 . . . 105
5.10 物理屋の直観との対応と、第 6 章へ . . . 106
5.11 この章のまとめ . . . 108

6 平均場極限：多体から一体へ 111
6.1 平均場スケーリングと問いの立て方 . . . 111
6.1.1 なぜ相互作用を 1/N 倍するのか . . . 111
6.1.2 問いの形 . . . 112
6.2 古典版：Vlasov 方程式と Dobrushin の安定性 . . . 113
6.2.1 経験測度：N 個の点を 1 つの分布として見る . . . 113
6.2.2 Vlasov 方程式と、経験測度がその解であること . . . 113
6.2.3 Wasserstein 距離：点の集合と滑らかな分布を比べる . . . 114
6.2.4 Dobrushin の安定性定理 . . . 114
6.2.5 数値で見る . . . 116
6.3 カオスの伝播 . . . 117
6.4 量子版：BBGKY 階層と Hartree 方程式 . . . 119
6.4.1 縮約密度行列 . . . 119
6.4.2 BBGKY 階層の導出 . . . 119
6.4.3 平均場スケーリングでの極限と、積状態による閉包 . . . 120
6.5 量子平均場極限の定理：Pickl の数え上げ法 . . . 121
6.5.1 主張 . . . 121
6.5.2 α とトレースノルムの関係 . . . 122

6.5.3 証明 . . . 122
6.5.4 数値による確認 . . . 124
6.5.5 特異な相互作用での難所 . . . 124
6.6 定常版：基底状態エネルギーと量子 de Finetti 定理 . . . 124
6.6.1 正定値な相互作用での初等的な証明 . . . 124
6.6.2 量子 de Finetti 定理 . . . 126
6.7 フェルミオンと原子：Thomas–Fermi 理論 . . . 127
6.7.1 TF 汎関数の導出 . . . 127
6.7.2 Lieb–Simon の定理と高次の補正 . . . 128
6.7.3 「重い原子ほど平均場が良い」の正確な意味と、Teller の定理 . . . 130
6.8 半古典極限との関係 . . . 130
6.9 この章のまとめ . . . 131

7 スケール分離と特異摂動：Born – Oppenheimer から境界層まで 135
7.1 正則摂動と特異摂動 . . . 135
7.1.1 方程式の型が変わるかどうか . . . 135
7.1.2 漸近展開 . . . 136
7.1.3 展開の一様性 . . . 137
7.2 境界層のモデル問題を完全に解く . . . 138
7.2.1 厳密解 . . . 138
7.2.2 外部解 . . . 138
7.2.3 内部解 . . . 138
7.2.4 接合 . . . 139
7.2.5 合成解と誤差評価 . . . 139
7.2.6 境界層はどちらの端にできるか . . . 140
7.3 多重尺度法と平均化 . . . 141
7.3.1 永年項による破綻 . . . 141
7.3.2 二つの時間尺度 . . . 142
7.3.3 振動数のずれ：Poincaré – Lindstedt . . . 142
7.3.4 平均化 . . . 143
7.4 WKB 近似 . . . 144
7.4.1 特異摂動としての WKB . . . 144
7.4.2 転回点と Airy 関数による接続 . . . 144
7.4.3 Bohr – Sommerfeld の量子化条件 . . . 145
7.5 断熱定理 . . . 146
7.5.1 主張 . . . 146
7.5.2 ギャップが小さいとき：Landau – Zener 遷移 . . . 147
7.6 Born – Oppenheimer 近似の構造 . . . 148
7.6.1 質量比によるスケーリング . . . 148
7.6.2 BO 近似と非断熱結合 . . . 149
7.6.3 円錐交差で BO は破綻する . . . 150
7.7 流体の境界層 . . . 151
7.7.1 非粘性極限は特異極限である . . . 151
7.7.2 Prandtl 方程式のスケーリング導出 . . . 151
7.7.3 Blasius の相似解 . . . 152
7.7.4 剥離と Prandtl 方程式の破綻 . . . 153
7.7.5 非粘性極限は未解決である . . . 153
7.8 Stokes 近似と潤滑近似 . . . 154
7.8.1 Stokes 近似と遠方での破綻 . . . 154
7.8.2 潤滑近似と Reynolds 方程式 . . . 154
7.9 特異摂動の共通構造 . . . 156
7.10 この章のまとめ . . . 158

8 Boltzmann 方程式から流体方程式へ 161
8.1 階層の全体像と Hilbert の第 6 問題 . . . 161
8.1.1 三つの記述と二つの極限 . . . 161
8.1.2 Hilbert の第 6 問題 . . . 162
8.2 Boltzmann 方程式 . . . 163
8.2.1 分布関数と自由流 . . . 163
8.2.2 剛体球の衝突則と衝突演算子 . . . 164
8.2.3 衝突の対称性と弱形式 . . . 164
8.2.4 衝突不変量 . . . 165
8.2.5 H 定理と Maxwell 分布 . . . 166
8.2.6 分子的混沌と平均場の閉じ方 . . . 167
8.3 Lanford の定理と不可逆性 . . . 168
8.3.1 主張 . . . 168
8.3.2 証明の骨格と難所 . . . 168
8.3.3 不可逆性の起源 . . . 169
8.4 保存則と閉じないモーメント方程式 . . . 170
8.5 Hilbert 展開と圧縮性 Euler 方程式 . . . 171
8.5.1 無次元化 . . . 171
8.5.2 Hilbert 展開の最低次 . . . 171
8.5.3 線型化衝突演算子と Fredholm の二者択一 . . . 172
8.5.4 可解条件から Euler 方程式へ . . . 173
8.5.5 厳密化と限界 . . . 173
8.6 Chapman–Enskog 展開と Navier–Stokes 方程式 . . . 174
8.6.1 Hilbert 展開との違い . . . 174
8.6.2 BGK 模型 . . . 175
8.6.3 1 次の補正 . . . 175
8.6.4 粘性率・熱伝導率・Prandtl 数 . . . 176
8.6.5 次の次数と展開の限界 . . . 177
8.7 何がどこまで証明されているか . . . 177
8.7.1 Reynolds 数・Mach 数・Knudsen 数の関係 . . . 177
8.7.2 拡散スケーリングと Golse–Saint-Raymond の定理 . . . 178
8.7.3 粒子系から流体まで . . . 178
8.8 Navier–Stokes 方程式自体の数学 . . . 179
8.8.1 エネルギー等式 . . . 179
8.8.2 Leray の弱解 . . . 180
8.9 圧縮性から非圧縮性へ：低 Mach 数極限 . . . 181
8.9.1 速い音波 . . . 181
8.9.2 弱収束 . . . 181
8.9.3 極限 . . . 181
8.10 例題：空間一様 BGK と Knudsen 数の見積もり . . . 182
8.11 この章のまとめ . . . 185

9 均質化と「閉じない」近似 188
9.1 1 次元の均質化：平均は算術平均でなく調和平均 . . . 188
9.1.1 問題設定と素朴な答え . . . 188
9.1.2 弱収束の復習と、振動する周期関数の弱極限 . . . 188
9.1.3 1 次元の均質化定理 . . . 189
9.1.4 数値で見る：2 相媒質 . . . 190
9.1.5 修正子：勾配まで近似するには . . . 191
9.2 多次元：2 スケール展開とセル問題 . . . 192
9.2.1 設定 . . . 192
9.2.2 2 スケール漸近展開 . . . 192

9.2.3 有効係数の変分特徴付けと Voigt–Reuss の上下界 . . . 194
9.3 厳密な正当化：振動試験関数の方法 . . . 195
9.3.1 準備：Sobolev 空間とコンパクト性 . . . 195
9.3.2 主定理と Tartar の証明 . . . 196
9.3.3 二スケール収束とランダム均質化 . . . 197
9.4 物理の例：有効係数と Darcy 則 . . . 198
9.4.1 複合材料の有効熱伝導率・有効誘電率 . . . 198
9.4.2 多孔質媒体の Darcy 則 . . . 198
9.5 乱流のクロージャー問題 . . . 200
9.5.1 Reynolds 平均と Reynolds 応力 . . . 200
9.5.2 第 6 章・第 8 章との違い：なぜ乱流では閉じないのか . . . 201
9.5.3 閉じ方の例：渦粘性モデル . . . 202
9.5.4 Kolmogorov の理論：次元解析と一つの厳密な結果 . . . 202
9.6 Galerkin 打ち切りの教訓：Lorenz 方程式 . . . 203
9.6.1 Rayleigh–Bénard 対流から 3 変数へ . . . 203
9.6.2 打ち切った系のカオスは元の系の縮図か . . . 204
9.7 密度汎関数理論 . . . 205
9.7.1 設定 . . . 205
9.7.2 Hohenberg–Kohn の定理 . . . 205
9.7.3 Levy–Lieb の制約付き探索と Lieb の凸解析 . . . 206
9.7.4 Kohn–Sham 方程式 . . . 207
9.7.5 交換相関汎関数の近似：C 型の閉じ方 . . . 207
9.8 三つの型の中で C 型が残る理由 . . . 209
9.9 この章のまとめ . . . 210

10 ケーススタディ：ヘリウムから多電子原子へ 213
10.1 準備：単位と講義の近似の地図 . . . 213
10.1.1 原子単位と講義の単位 . . . 213
10.1.2 講義の近似を 3 型に割り振る . . . 213
10.2 ヘリウムの摂動法：1 次のエネルギーの二つの顔 . . . 214
10.2.1 講義の計算：何をしたのか . . . 214
10.2.2 第一の顔：変分原理による上界（A 型） . . . 215
10.2.3 第二の顔：$1/Z$ 展開の最初の 2 項（B 型） . . . 215
10.3 有効核電荷の変分法 . . . 216
10.3.1 近似法の説明 . . . 216
10.3.2 数学的な意味：入れ子の集合と単調性 . . . 217
10.4 Hartree 近似：積関数への制限と自己無撞着場 . . . 217
10.4.1 近似法の説明 . . . 217
10.4.2 Hartree 方程式は制限された変分問題の Euler–Lagrange 方程式である . . . 218
10.4.3 SCF は不動点反復である . . . 219
10.4.4 ヘリウムでは Hartree と Hartree–Fock が一致する . . . 219
10.4.5 ヘリウムの近似の階層 . . . 219
10.5 中心力場と殻構造 . . . 220
10.5.1 近似法の説明 . . . 220
10.5.2 閉殻では球対称平均は近似にならない . . . 220
10.5.3 $r \to 0$ で r^l：解かずに解の性質を知る . . . 221
10.5.4 核への侵入と $\mathrm{s} < \mathrm{p} < \mathrm{d}$ の順序 . . . 223
10.5.5 4s と 3d の順序 . . . 224
10.6 Hartree–Fock：反対称性と交換積分 . . . 224
10.6.1 近似法の説明 . . . 224
10.6.2 交換積分は負にならない . . . 225
10.6.3 一重項と三重項：資料 2-26 の式の検討 . . . 225

10.7 構成原理とフントの規則 226
10.7.1 構成原理：数学が保証する部分と経験則の部分 227
10.7.2 フントの規則：通説とその再検討 227
10.8 この章のまとめ 230

11 終章：何がどこまで正当化されているか **232**
11.1 近似ごとの正当化の状況 232
11.2 繰り返し現れた 3 つの仕組み 234
11.2.1 変分原理 234
11.2.2 安定性評価（Grönwall 型の不等式） 234
11.2.3 コンパクト性と弱収束 234
11.3 物理的直観の位置 235
11.4 近似を使うときの手順 236
11.5 さらに学ぶために 237

第 1 章

序章：近似を数学の言葉で見る

★★★ 最重要 巻全体の地図。以後の全章がこの章の 3 分類のどれかを掘り下げる

1.1 この巻が答える問い

★★★ 最重要 出発点の問いと、答えの形

多電子原子の波動関数を原子軌道の線型結合で書く、各電子が他の電子の作る平均の場を感じると考える、流体を連続体と見て Navier–Stokes 方程式を立てる。物理ではこうした近似を、方程式が厳密に解けないので「物理的にもっともらしい」理由を付けて導入することが多い。この巻では、同じ近似を微分方程式と作用素の理論の側から眺め直し、それぞれの近似について次の 3 つを問う。

(i) その近似は、元の方程式の解とどういう数学的関係にあるか（部分空間への射影か、ある極限か、それとも根拠のない置き換えか）。

(ii) 近似解と真の解の差について、どこまで定理として言えるか（上界か、収束か、収束の速さか、何も言えないか）。

(iii) 物理的直観は、その定理のどの仮定に対応しているか。直観が外れる場面は、定理のどの仮定が破れる場面か。

ここで「解けない微分方程式の解の性質を調べる分野」と呼んでいるものは、一つの分野ではない。常微分方程式の定性的理論（Poincaré に始まり力学系の理論へ続く流れ）、偏微分方程式の適切性と正則性の理論、量子力学の作用素論（スペクトル理論）、漸近解析と特異摂動論、そして有効方程式を厳密に導く理論（平均場極限・流体力学極限・均質化）の集まりである。これらに共通する態度は、解を式で書くことを諦め、代わりに解が**存在すること、どれだけ滑らかか、パラメータを動かすとどう変わるか**を不等式で押さえることである。近似を正当化するとは、結局のところ「近似解と真の解の距離」を不等式で上から抑えることなので、この態度がそのまま近似の理論になる。

例題 1.1　解を書かずに不等式で押さえる ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$\varepsilon = 0.1$ として、方程式 $x = 1 + \varepsilon \sin x$ を考える。この方程式の解は初等関数で書けない。

(1) 実数解がちょうど 1 つあり、それを x_* とすると $|x_* - 1| \le \varepsilon$ が成り立つことを示せ。

(2) (1) の範囲 $0.9 \le x_* \le 1.1$ を方程式の右辺に戻して、x_* の範囲を幅 0.011 程度まで狭めよ。

(3) 近似解 $\tilde{x} = 1$ は、この章の問い (i) の意味で元の方程式の解とどういう関係にあるか。

解答. **(1)** $f(x) = x - 1 - \varepsilon \sin x$ とおくと $f'(x) = 1 - \varepsilon \cos x \ge 1 - \varepsilon > 0$ なので f は狭義単調増加で、$f(x) \to \pm\infty$（$x \to \pm\infty$）だから零点はちょうど 1 つある。その零点では $x_* - 1 = \varepsilon \sin x_*$ なので、$|\sin x_*| \le 1$ から $|x_* - 1| \le \varepsilon$ が出る。解を式で書かずに、解の存在と一意性と位置を不等式で押さえたことになる。
(2) sin は $[0.9,\ 1.1]$ で単調増加なので、$x_* = 1 + \varepsilon \sin x_*$ から

$$1 + 0.1 \sin 0.9 \le x_* \le 1 + 0.1 \sin 1.1, \qquad 1.07833 \le x_* \le 1.08912.$$

幅は 0.0108 に縮んだ。同じ操作を繰り返すと区間の幅は毎回およそ $\varepsilon \cos x_* \approx 0.046$ 倍になり、数値解 $x_* = 1.0885978\cdots$ に近づく（検算 `scripts/verify_ch01.py`）。1 回ごとに幅が一定の比で縮むのは、写像 $x \mapsto 1 + \varepsilon \sin x$ の傾きが ε 以下だからで、これは第 2 章で扱う縮小写像の

不動点定理の最も簡単な場合である。
(3) $\tilde{x}=1$ は $\varepsilon\to 0$ の極限の問題 $x=1$ の解で、(1) の不等式 $|x_*-\tilde{x}|\le\varepsilon$ がその近似の誤差評価になっている。問い (ii) に対しては「誤差は ε 以下」という上界が定理として言える。次の節の言葉では B 型（極限）の近似である。

1.2 近似の 3 つの型

★★★ 最重要 巻の骨格となる分類

元の問題の解を u とし、近似解を $\tilde{u}$ とする。物理で使われる近似の多くは、$\tilde{u}$ の作り方によって次の 3 つの型に分かれる。

定義 1.1 (近似の 3 つの型)**.** **A 型** （射影）u は関数の空間 V の元である。V の中の扱いやすい部分集合 V_n を選び、V_n の中で元の方程式（またはそれと同値な変分問題）を「できるだけ満たす」元として $\tilde{u}=u_n$ を決める。V_n を大きくしていく列 $V_1\subset V_2\subset\cdots$ を考えることができる。

B 型 （極限）元の問題がパラメータ ε を含む族 P_ε の一員であり、$\varepsilon\to 0$ で P_ε の解 u_ε がある別の問題 P_0 の解 u_0 に近づく。P_0 の解を近似 $\tilde{u}=u_0$ として使う。

C 型 （閉じる）元の問題を、ある未知の量 X が分かれば閉じる形に書き直し、X を既知の量の関数 $X\approx F(\cdots)$ で置き換える。置き換えの正しさを保証する小さいパラメータも部分空間の列も無い。

3 つの型は、正当化の形が違う。

A 型では、近似の誤差は「V_n が u をどれだけうまく近似できるか」で抑えられる。V_n が線型空間で問題が線型なら、Céa の補題（第 4 章）が

$$\|u-u_n\|\le C\inf_{v\in V_n}\|u-v\|$$

を与え、固有値問題なら min-max 原理（第 3 章）が近似固有値が真の固有値の**上界**になることを保証する。右辺の $\inf_{v\in V_n}\|u-v\|$ がどれだけ速く 0 に近づくかは、u の**滑らかさ**（正則性）で決まる。したがって A 型の近似の良し悪しは、解の正則性の理論に帰着する。

B 型では、誤差は「ε がどれだけ小さいか」で抑えられる。数学が与えるのは、極限 $u_\varepsilon\to u_0$ が存在するという定理、それがどういう意味の収束か（エネルギーだけが収束するのか、関数として各点で収束するのか、平均としてしか収束しないのか）、そして収束の速さ $\|u_\varepsilon-u_0\|=\mathcal{O}(\varepsilon^\alpha)$ である。現実の物理系では ε は 0 でなく固定された値（電子と核の質量比、Knudsen 数、微細構造の周期と系の大きさの比）なので、B 型の近似を使うことは「この系はその極限に十分近い」と判断することにあたる。

C 型には、近似の内部に誤差を抑える仕組みが無い。正しさは、厳密に解ける場合との一致、満たすべき厳密な条件、実験や数値計算との比較で外から評価するしかない。

物理的直観は何をしているか

A 型で物理的直観が担うのは、**良い部分空間を選ぶこと**である。原子軌道の線型結合という選択は「分子の中の電子も、核の近くでは孤立原子の軌道に似ているはずだ」という直観の表現で、数学はこの選択が良いかどうかを教えない。数学が教えるのは「選んだ部分空間の中で最良の近似から定数倍しか悪くならない」ことと「固有値は上から近づく」ことまでである。
B 型で物理的直観が担うのは、**小さいパラメータを見つけること**である。「核は重いので止まって見える」「分子の平均自由行程は流れの長さに比べて短い」という直観は、それぞれ質量比 m/M と Knudsen 数 Kn という無次元量を見つけ、それを 0 に送った極限を考えることにあたる。

同じ名前の近似が、見方によって別の型に入ることがある。いちばん重要な例は平均場近似である。Hartree–Fock 法は、多体波動関数を Slater 行列式という特別な形に制限した変分法（A 型）だと見

ることもできるし、粒子数 $N \to \infty$ で相互作用を $1/N$ に弱めた極限で厳密になる理論（B 型）だと見ることもできる。前者からは「エネルギーの上界」しか得られないが、後者からは「その極限では平均場が正しい」という定理が得られる。第 5 章と第 6 章はこの 2 つの顔をそれぞれ扱う。

例題 1.2　2 行 2 列の行列で A 型と B 型を比べる ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$g > 0$ として、行列 $H = \begin{pmatrix} 1 & g \\ g & 3 \end{pmatrix}$ の最小固有値 E を考える。

(1) E を厳密に求めよ。

(2) A 型の近似として、試行ベクトルを $e_1 = (1, 0)^{\mathsf{T}}$ の張る 1 次元部分空間に制限した値 $\tilde{E}_{\mathrm{A}} = \langle e_1, He_1 \rangle$ を求め、$\tilde{E}_{\mathrm{A}} \geq E$ を示せ。

(3) B 型の近似として、g についての展開の 2 次までの値 $\tilde{E}_{\mathrm{B}}$ を求めよ。$g = 0.5$ で (1)〜(3) の値を比べ、誤差の符号について何が言えるかを述べよ。

解答. **(1)** 固有方程式 $(1-E)(3-E) - g^2 = 0$ を解くと $E = 2 - \sqrt{1+g^2}$。
(2) $\tilde{E}_{\mathrm{A}} = 1$。$\sqrt{1+g^2} \geq 1$ なので $E = 2 - \sqrt{1+g^2} \leq 1 = \tilde{E}_{\mathrm{A}}$。実対称行列の最小固有値は $\langle v, Hv \rangle / \langle v, v \rangle$ の最小値なので、どの試行ベクトルでもこの不等式が成り立つ。これが第 3 章の min-max 原理の最も簡単な形である。
(3) $\sqrt{1+g^2} = 1 + \frac{1}{2}g^2 - \frac{1}{8}g^4 + \mathcal{O}(g^6)$ より $\tilde{E}_{\mathrm{B}} = 1 - \frac{1}{2}g^2$。$g = 0.5$ では

$$E = 0.881966\cdots, \qquad \tilde{E}_{\mathrm{A}} = 1, \qquad \tilde{E}_{\mathrm{B}} = 0.875.$$

$\tilde{E}_{\mathrm{A}}$ の誤差 $+0.118$ は常に正で、これは g の大きさに依らない定理である。$\tilde{E}_{\mathrm{B}}$ の誤差 -0.0070 は小さいが負で、次の 4 次の項 $+\frac{1}{8}g^4$ を足すと 0.8828125（誤差 $+0.00085$）と符号が変わる。B 型が保証するのは「誤差が $\mathcal{O}(g^4)$」という大きさの評価だけで、どちら側から近づくかは保証しない。A 型の上界と B 型の誤差の次数は、別の種類の情報である。

1.3　1 つの問題で 3 つの型を比べる

★★★ 最重要　3 つの型の振る舞いの違いを、厳密値の分かる問題で数値として見る

3 つの型の違いを、厳密値が数値的に求まる 1 次元の問題で見ておく。非調和振動子

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{x^2}{2} + \lambda x^4, \qquad p = -\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \quad (\hbar = m = \omega = 1) \tag{1.1}$$

の基底エネルギー $E(\lambda)$ を、$\lambda = 0.1$ で求める。λx^4 が入ると $H\psi = E\psi$ は閉じた形では解けない。調和振動子の固有関数を大量に（120 個）使った対角化で得た値

$$E(0.1) = 0.559146327\cdots$$

を「厳密値」として基準にする（検算 `scripts/verify_ch01.py`）。

1.3.1　A 型その 1：線型部分空間への射影（Ritz 法）

調和振動子の固有関数 $\phi_0, \phi_1, \ldots$ のうち、基底状態と同じ偶パリティの $\phi_0, \phi_2, \ldots, \phi_{2K-2}$ の K 個が張る部分空間 V_K に試行関数を制限し、H の期待値を最小化する。これは $K \times K$ 行列 $\big(\langle \phi_{2i} | H | \phi_{2j} \rangle\big)$ の最小固有値を求めることと同じである（第 4 章で示す）。$K = 1$ では $\langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle = \frac{1}{2} + \frac{3}{4}\lambda = 0.575$ となり、これは 1 次摂動の値と一致する。

1.3.2 A 型その 2：曲がった集合への制限（ガウス変分）

試行関数を幅だけが可変なガウス関数 $\psi_s(x) \propto \exp(-x^2/4s)$ に制限する。$\langle x^2\rangle = s$、$\langle p^2\rangle = 1/(4s)$、$\langle x^4\rangle = 3s^2$ なので

$$E_{\mathrm{G}}(s) = \frac{1}{8s} + \frac{s}{2} + 3\lambda s^2 .$$

これを s で最小化する。ガウス関数の全体は線型空間ではない（2 つのガウス関数の和はガウス関数でない）。この制限の仕方は、多体波動関数を Slater 行列式に制限する Hartree–Fock 法と同じ構造をもつ。変分原理により $E_{\mathrm{G}} \geq E$ は保証されるが、集合を大きくしていく列が無いので、誤差を 0 に近づける手段が無い。$\lambda = 0.1$ での最小は $s = 0.40943\cdots$、$E_{\mathrm{G}} = 0.560307\cdots$ である。

1.3.3 B 型：小さいパラメータについての展開（摂動級数）

λ を小さいパラメータとみなして $E(\lambda) = \sum_{k} c_k \lambda^k$ と展開する。Rayleigh–Schrödinger 摂動論で係数を厳密に計算すると

$$E(\lambda) = \frac{1}{2} + \frac{3}{4}\lambda - \frac{21}{8}\lambda^2 + \frac{333}{16}\lambda^3 - \frac{30885}{128}\lambda^4 + \frac{916731}{256}\lambda^5 - \frac{65518401}{1024}\lambda^6 + \cdots$$

となる（検算 `scripts/verify_ch01.py` で 6 次まで再計算）。係数の比 $|c_{k+1}/c_k|$ は k とともに増え続け、実際この級数の収束半径は 0 である（Bender と Wu が係数の増え方 $c_k \sim (-1)^{k+1}$ 定数$\cdot 3^k\,\Gamma(k+\tfrac{1}{2})$ を求めた）。

表 1.1　非調和振動子 $\lambda = 0.1$ の基底エネルギー（厳密値 0.5591463272）。誤差は近似値 − 厳密値

A 型：Ritz（偶関数基底 K 個）			B 型：摂動級数の部分和		
K	近似値	誤差	次数	部分和	誤差
1	0.5750000000	$+1.6\times10^{-2}$	0	0.500000	-5.9×10^{-2}
2	0.5595649110	$+4.2\times10^{-4}$	1	0.575000	$+1.6\times10^{-2}$
4	0.5591659502	$+2.0\times10^{-5}$	2	0.548750	-1.0×10^{-2}
6	0.5591466072	$+2.8\times10^{-7}$	3	0.569562	$+1.0\times10^{-2}$
8	0.5591463324	$+5.3\times10^{-9}$	4	0.545434	-1.4×10^{-2}
10	0.5591463274	$+2.1\times10^{-10}$	5	0.581243	$+2.2\times10^{-2}$
14	0.5591463272	$+2.2\times10^{-13}$	6	0.517261	-4.2×10^{-2}
A 型（曲がった集合）：ガウス変分 $E_{\mathrm{G}} = 0.5603073711$、誤差 $+1.2\times10^{-3}$（これ以上改善する手段が無い）					

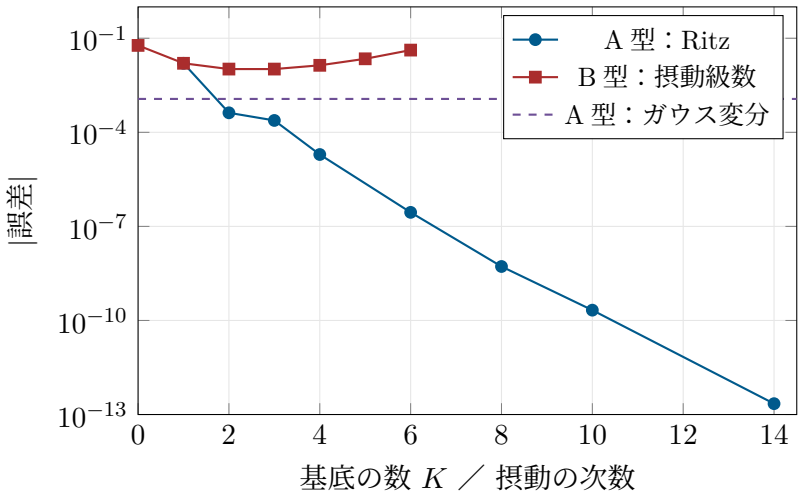


図 1.1　非調和振動子（$\lambda = 0.1$）での 3 つの近似の誤差。Ritz は基底を増やすと指数的に誤差が減る。摂動級数は 2〜3 次で誤差が最小になり、その先は悪化する。ガウス変分は 1 点で止まる

表 1.1 と図 1.1 から、3 つの近似の性格の違いが読み取れる。

線型部分空間への射影（Ritz 法）は、すべての近似値が厳密値より大きく（上界）、基底を増やすと単調に下がり、誤差はおよそ指数的に 0 へ近づく。上界性と単調性は min-max 原理（第 3 章）から、速い収束は基底状態の波動関数が非常に滑らか（実解析的）であることから来る（第 4 章）。分子の計算でガウス型基底の収束がこれよりずっと遅いのは、真の波動関数が原子核や電子どうしの衝突点で尖っていて（Kato のカスプ）、滑らかなガウス関数ではその尖りを表せないためである。

曲がった集合への制限（ガウス変分）は上界を与えるが、基底を 2 個にした Ritz（誤差 4.2×10^{-4}）よりも悪い。ガウス関数の集合をどう広げれば厳密解に近づくかという手順が、この集合自体には含まれていない。Hartree–Fock 法の誤差（相関エネルギー）が、計算をどれだけ精密にしても消えないのと同じ構造である（第 5 章）。

摂動級数は、$\lambda=0.1$ では 2〜3 次で打ち切ると誤差 10^{-2} 程度で、それ以上次数を上げると悪化する。これは級数が**漸近級数**であることの現れで、各次数 k について $\lambda\to0$ で $E(\lambda)-\sum_{j\le k}c_j\lambda^j=\mathcal{O}(\lambda^{k+1})$ は成り立つが、λ を固定して $k\to\infty$ とすると発散する。実際 $\lambda=0.01$ では 3 次までの部分和の誤差は 2.1×10^{-6} まで小さくなる（検算 `scripts/verify_ch01.py`）。B 型の近似は、パラメータが十分小さいときには極めて正確だが、パラメータを固定したまま精度を上げる手段は持たない（第 7 章）。

「近似を上げれば正確になる」とは限らない

A 型の線型版だけが「計算量を増やせば必ず厳密解に近づく」という性質をもつ。曲がった集合への制限は改善の手段を持たず、漸近級数は次数を上げると悪化しうる。物理の近似で「次の次数まで計算すれば良くなるはず」と考えるときは、それがどの型の近似かを確認する必要がある。

例題 1.3　基底 2 個の Ritz 法を手で解く　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

非調和振動子 (1.1) で、調和振動子の固有関数 ϕ_n について次の行列要素が成り立つ（$x=(a+a^\dagger)/\sqrt{2}$ から計算できる）。

$$\langle\phi_0|x^4|\phi_0\rangle=\frac{3}{4},\qquad \langle\phi_2|x^4|\phi_2\rangle=\frac{39}{4},\qquad \langle\phi_0|x^4|\phi_2\rangle=\frac{3\sqrt{2}}{2},\qquad \langle\phi_0|x^4|\phi_4\rangle=\frac{\sqrt{6}}{2}.$$

(1) $K=2$（ϕ_0,ϕ_2 の 2 個）の Ritz 法の 2×2 行列を書き、$\lambda=0.1$ での最小固有値を求めて表 1.1 の値と比べよ。

(2) その最小固有値を λ について 2 次まで展開し、厳密な 2 次の係数 $-\frac{21}{8}$ と比べよ。足りない分は ϕ_4 からの寄与であることを確かめよ。

解答. **(1)** $\langle\phi_n|H|\phi_n\rangle$ の調和振動子部分は $n+\frac12$ なので、

$$H_2=\begin{pmatrix}\frac12+\frac34\lambda & \frac{3\sqrt2}{2}\lambda\\ \frac{3\sqrt2}{2}\lambda & \frac52+\frac{39}{4}\lambda\end{pmatrix}.$$

$\lambda=0.1$ では対角成分が $a=0.575$、$d=3.475$、非対角成分が $b=0.212132$ で、最小固有値は

$$\frac{a+d}{2}-\sqrt{\left(\frac{d-a}{2}\right)^2+b^2}=2.025-\sqrt{2.1025+0.045}=0.5595649\cdots$$

となり、表の $K=2$ の値 0.5595649110 と一致する。

(2) 2×2 行列の最小固有値は、非対角成分について 2 次まで $a-b^2/(d-a)+\cdots$ である。$d-a=2+\mathcal{O}(\lambda)$、$b^2=\frac92\lambda^2$ なので、λ の 2 次までで

$$\frac12+\frac34\lambda-\frac94\lambda^2.$$

厳密な係数との差は $-\frac{21}{8}+\frac{9}{4}=-\frac{3}{8}$。2 次摂動は $-\sum_{n\geq 1}|\langle\phi_0|x^4|\phi_n\rangle|^2/n$ で、偶パリティで ϕ_0 とつながるのは ϕ_2 と ϕ_4 だけである。ϕ_4 の項は $-(\sqrt{6}/2)^2/4=-\frac{3}{8}$ で、ちょうど足りない分に一致する。部分空間 V_2 に入っていない ϕ_4 の方向の寄与が欠けた分だけ、Ritz の値は厳密値より上に残る。$-\frac{9}{4}$ は例題「ガウス変分のエネルギー」で得た係数と同じで、どちらの試行関数も x^2 の方向にしか形を変えられないことを反映している（検算 `scripts/verify_ch01.py`）。

1.4 各章の役割と読み方

★★ 重要 章の依存関係と、どこから読めるか

表 1.2　各章で扱う近似の型と、主な数学的道具

章	内容	型	主な数学的道具
2	解けない方程式を調べる方法	道具	不動点定理、Grönwall、弱解、コンパクト性
3	量子力学の作用素論	土台	自己共役性、Hardy 不等式、min-max、HVZ
4	Rayleigh–Ritz・Galerkin・LCAO	A	Céa の補題、交互定理、カスプ条件
5	Hartree–Fock の変分構造	A（曲がった集合）	縮約密度行列、Lieb の変分原理
6	平均場極限・Thomas–Fermi	B	Wasserstein 距離、BBGKY、半古典極限
7	Born–Oppenheimer・境界層・WKB	B	接合漸近展開、多重尺度、断熱定理
8	Boltzmann 方程式から流体方程式へ	B	H 定理、Hilbert・Chapman–Enskog 展開
9	均質化・乱流モデル・DFT	B と C	弱収束、セル問題、Hohenberg–Kohn
10	講義の近似を読む（ヘリウム・Hartree・HF）	A と B	$1/Z$ 展開、遮蔽、交換積分の正値性
11	何がどこまで正当化されているか	総括	

第 2 章と第 3 章は、以後の章が使う数学の道具を用意する。関数解析を学んでいない読者を想定し、ヒルベルト空間・定義域・弱収束などの語は使う前に定義する。第 4 章以降は、第 2・3 章の該当箇所を参照しながらどの章からでも読める。量子化学の近似に関心があれば第 3 → 4 → 5 → 6 章、流体の近似に関心があれば第 2 → 7 → 8 → 9 章の順が自然である。第 10 章は、講義「分子エレクトロニクス」第 2 回で使われたヘリウム・Hartree・Hartree–Fock の近似を、この巻の枠組みで一つずつ読み直すケーススタディで、第 3〜6 章の結果を具体的な原子に当てはめる。

重要度バッジは、この巻では**巻の主題（物理の近似を微分方程式・作用素の理論から意味付けること）にとっての中心性**で付けている。★★★ 最重要 は主題の骨格、★★ 重要 は骨格を支える重要な道具や例、★ 補強 は補強・発展である。例題は全問この巻のための自作で、各問題の冒頭に「オリジナル」の印を付けている。

記法

内積は数学の流儀で $\langle f,g\rangle=\int\overline{f}g$（第 1 引数について反線形）と書き、物理のブラケット $\langle f|g\rangle$ と同じものを表す。ノルムは $\|f\|=\langle f,f\rangle^{1/2}$。原子単位（$\hbar=m_e=e=4\pi\varepsilon_0=1$）を使い、エネルギーの単位は hartree（$\approx 27.211\,\mathrm{eV}$）である。$\mathcal{O}(\varepsilon)$ は「ある定数 C について $\leq C\varepsilon$」、$o(1)$ は「0 に収束する量」を表す。

例題 1.4　原子単位と $\mathcal{O}$ の記法 ★ 補強

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

(1) ヘリウム原子の基底エネルギーは原子単位で -2.903724 hartree である。これを eV で表せ。

(2) $\lambda\to 0$ で、$\mathrm{e}^{-1/\lambda}$ はすべての自然数 n について $\mathcal{O}(\lambda^n)$ であることを示せ。

(3) $\lambda\log(1/\lambda)$ は $\lambda\to 0$ で $o(1)$ だが $\mathcal{O}(\lambda)$ ではないことを示せ。

解答. **(1)** 1 hartree $=27.211386$ eV なので $-2.903724\times 27.211386=-79.014$ eV（検算 `scripts/verify_ch01.py`）。第 10 章で扱うヘリウムの近似は、この値との差で良し悪しを測る。
(2) $t=1/\lambda$ とおくと $\mathrm{e}^{-1/\lambda}/\lambda^n=t^n\mathrm{e}^{-t}$ で、これは $t\to\infty$ で 0 に収束するので有界である。よって $\mathrm{e}^{-1/\lambda}\le C_n\lambda^n$ となる定数 C_n がある。例題「漸近級数の最適な打ち切り」の誤差 $\mathrm{e}^{-1/\lambda}$ は、べき級数の言葉では「どの次数でも見えない」大きさであることがこれで分かる。
(3) $\lambda\log(1/\lambda)=(\log t)/t\to 0$ $(t=1/\lambda\to\infty)$ なので $o(1)$。一方 $\lambda\log(1/\lambda)/\lambda=\log(1/\lambda)\to\infty$ なので、$\le C\lambda$ となる定数 C は無く、$\mathcal{O}(\lambda)$ ではない。B 型の誤差評価では、収束の速さにこうした対数の因子が付くことがあり、$\mathcal{O}(\varepsilon^{\alpha})$ の α だけでは収束の速さを言い尽くせない。

1.5 例題

★★ 重要 3 つの型の区別を手で確かめる

例題 1.5　ガウス変分のエネルギー ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成
非調和振動子 (1.1) について、規格化した試行関数 $\psi_s(x)=(2\pi s)^{-1/4}\exp(-x^2/4s)$（$s>0$）を考える。

(1) $\langle x^2\rangle=s$、$\langle x^4\rangle=3s^2$、$\langle p^2\rangle=1/(4s)$ を示せ。

(2) $\lambda=0$ のとき $E_{\mathrm{G}}(s)$ を最小化し、厳密な基底エネルギー $1/2$ が得られることを確かめよ。

(3) $\lambda>0$ が小さいとき、最小値を λ の 1 次まで求め、1 次摂動の結果と一致することを示せ。

解答. **(1)** $|\psi_s|^2=(2\pi s)^{-1/2}\mathrm{e}^{-x^2/2s}$ は分散 s の正規分布の密度なので、$\langle x^2\rangle=s$、4 次モーメントは $3s^2$ である。運動エネルギーは部分積分で $\langle p^2\rangle=\int|\psi_s'|^2\mathrm{d}x$ となり、$\psi_s'=-(x/2s)\psi_s$ より $\langle p^2\rangle=\langle x^2\rangle/(4s^2)=1/(4s)$。
(2) $E_{\mathrm{G}}(s)=1/(8s)+s/2$ を s で微分して 0 とおくと $-1/(8s^2)+1/2=0$、$s=1/2$。このとき $E_{\mathrm{G}}=1/4+1/4=1/2$。$\psi_{1/2}$ は調和振動子の基底状態そのものなので、試行関数の集合が厳密解を含み、変分の結果は厳密になる。
(3) $s=\frac12+\delta$ とおくと、$\lambda=0$ での最小点が $s=1/2$ なので $\delta=\mathcal{O}(\lambda)$ である。$E_{\mathrm{G}}(s)=E_{\mathrm{G}}^{(0)}(s)+3\lambda s^2$ で、$E_{\mathrm{G}}^{(0)}$ は $s=1/2$ で停留しているから $E_{\mathrm{G}}^{(0)}(\frac12+\delta)=\frac12+\mathcal{O}(\delta^2)=\frac12+\mathcal{O}(\lambda^2)$。第 2 項は $3\lambda(\frac12)^2+\mathcal{O}(\lambda\delta)=\frac34\lambda+\mathcal{O}(\lambda^2)$。よって $\min E_{\mathrm{G}}=\frac12+\frac34\lambda+\mathcal{O}(\lambda^2)$ で、1 次摂動 $\langle\phi_0|\lambda x^4|\phi_0\rangle=3\lambda/4$ と一致する。2 次の係数は一致しない。同じ計算を 2 次まで進めると $\delta=-\frac32\lambda$、$\min E_{\mathrm{G}}=\frac12+\frac34\lambda-\frac94\lambda^2+\mathcal{O}(\lambda^3)$ となり、厳密な係数 $-\frac{21}{8}$ に届かない（検算 `scripts/verify_ch01.py`）。試行関数がガウス形に縛られているので、基底状態の形の歪み（x^4 成分の混入）を表せないためである。

例題 1.6　漸近級数の最適な打ち切り ★ 補強

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成
ある量 $F(\lambda)$ の漸近級数の係数が $c_k=(-1)^k k!$ であるとする。

(1) $\lambda>0$ を固定したとき、第 k 項 $|c_k|\lambda^k$ が最小になる k を求めよ。

(2) その最小の項の大きさが $\exp(-1/\lambda)$ 程度であることを Stirling の公式で示せ。これを「最適打ち切りの誤差」という。

解答. **(1)** 隣り合う項の比は $|c_{k+1}\lambda^{k+1}|/|c_k\lambda^k| = (k+1)\lambda$。これが 1 より小さい間は項が減り、$k+1 > 1/\lambda$ で増え始める。よって $k \approx 1/\lambda$ で最小になる。
(2) $k = 1/\lambda$ とおくと、Stirling の公式 $k! \approx \sqrt{2\pi k}\,(k/\mathrm{e})^k$ より

$$k!\,\lambda^k \approx \sqrt{2\pi k}\Big(\frac{k\lambda}{\mathrm{e}}\Big)^k = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda}}\,\mathrm{e}^{-1/\lambda}.$$

交代級数では、最小の項で打ち切ったときの誤差はその項と同程度なので、誤差は $\mathrm{e}^{-1/\lambda}$ 程度になる。$\lambda \to 0$ ではどんなべき λ^n よりも速く 0 に近づくが、λ を固定すると $\mathrm{e}^{-1/\lambda}$ より小さくはできない。非調和振動子の係数は $3^k\Gamma(k+\frac{1}{2})$ 程度で増えるので、同じ議論で $k \approx 1/(3\lambda)$ が最適な次数になり、$\lambda = 0.1$ では $k \approx 3$ となる。これは表 1.1 で誤差が最小になる次数（2〜3 次）と合う。

例題 1.7　近似の型の判定 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成
次の近似が A 型・B 型・C 型のどれにあたるかを判定し、そう判定する理由を、近似の誤差を何が抑えるか（または何も抑えないか）で述べよ。

(1) 水素分子イオン H_2^+ の電子の波動関数を、2 つの水素原子の 1s 軌道の線型結合 $c_A\phi_A + c_B\phi_B$ で表し、エネルギーを最小化する。

(2) 地球を回る人工衛星の軌道計算で、地球を質点とみなす。

(3) 乱流中の応力を、平均流の速度勾配に比例する「渦粘性」で表す。

解答. **(1)** A 型（線型部分空間への射影）。試行関数は 2 次元の線型部分空間 $\mathrm{span}\{\phi_A, \phi_B\}$ に制限され、変分原理（第 3 章の min-max 原理）により得られるエネルギーは真の基底エネルギーの上界になる。部分空間を広げれば（軌道指数を最適化する、2p 軌道を足すなど）単調に改善する。誤差は「その部分空間で真の波動関数をどこまで表せるか」で抑えられる（第 4 章）。
(2) B 型（極限）。小さいパラメータは「地球の半径と扁平率に起因する重力の非球対称成分」÷「中心の質点の重力」で、軌道半径を r、地球の半径を R とすると四重極の補正は $J_2(R/r)^2$ 程度（$J_2 \approx 10^{-3}$）である。誤差はこのパラメータの大きさで抑えられ、低軌道で長時間積分すると補正が累積して効果が現れる（極限の近似が、長時間では破れる例）。
(3) C 型（閉じる）。平均化した Navier–Stokes 方程式には Reynolds 応力という未知量が現れ、それを平均流の量で表す式を仮定することで方程式を閉じている。この仮定を正当化する小さいパラメータは無く、誤差を抑える定理も無い（第 9 章）。

1.6　この章のまとめ

★★★ 最重要

要点

- 物理の近似は、**A 型（射影）・B 型（極限）・C 型（閉じる）**の 3 つに分けられる。
- A 型の線型版は上界・単調性・収束を保証し、収束の速さは解の滑らかさで決まる。曲がった集合への制限（ガウス変分、Hartree–Fock）は上界だけを保証する。
- B 型はパラメータが十分小さければ正確だが、パラメータを固定したまま精度を上げる手段を持たない。漸近級数は発散しうる。

- C 型には内部に誤差の評価が無い。
- 物理的直観は、A 型では「良い部分空間を選ぶ」こと、B 型では「小さいパラメータを見つける」ことにあたる。

非調和振動子の例では、3 つの型の違いが数値としてはっきり現れた。線型の Ritz 法は基底 14 個で誤差 10^{-13} に達し、ガウス変分は 10^{-3} で止まり、摂動級数は 3 次付近で誤差 10^{-2} が限界だった。以後の章では、多電子系と流体という、厳密値が手に入らない問題について、同じ区別を定理の形で確かめていく。

例題 1.8　指数的な収束を外挿する　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

表 1.1 の Ritz 法の誤差は $K=6$ で 2.80×10^{-7}、$K=10$ で 2.13×10^{-10} である。

(1) 誤差が K を 1 つ増やすごとに一定の比 r で減ると仮定して、r を求めよ。

(2) その仮定で $K=14$ の誤差を予測し、表の値と比べよ。

(3) 摂動級数の誤差に同じ外挿を使えない理由を述べよ。

解答. **(1)** $K=6$ から 10 までの 4 段で誤差が $2.13\times10^{-10}/2.80\times10^{-7}=7.60\times10^{-4}$ 倍になったので、$r=(7.60\times10^{-4})^{1/4}=0.166$。基底を 1 つ足すごとに誤差がおよそ 6 分の 1 になる。
(2) $K=14$ では $2.13\times10^{-10}\times r^4=1.6\times10^{-13}$ と予測される。表の値は 2.2×10^{-13} で、桁まで合う（検算 `scripts/verify_ch01.py`）。比 r がほぼ一定に保たれることが、指数的な収束の中身である。この比がどう決まるかは解の滑らかさの問題で、第 4 章で扱う。
(3) 摂動級数の誤差は表で 1.6×10^{-2}、1.0×10^{-2}、1.0×10^{-2}、1.4×10^{-2} と変わり、隣り合う比は 1 より小さい値から 1 より大きい値へ移っていく。漸近級数では比 $|c_{k+1}|\lambda/|c_k|$ が k とともに増え続けるので、一定の比で外挿する前提そのものが成り立たない。

総合問題　厳密に解ける摂動で 3 つの型を検証する　★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

調和振動子に 2 次の摂動を加えた $H_g=\frac{p^2}{2}+\frac{x^2}{2}+gx^2$（$g>-\frac{1}{2}$）の基底エネルギー $E(g)$ を考える。この問題は厳密に解けるので、この章で見た近似の性質を誤差まで含めて確かめることができる。

(1) $E(g)$ を厳密に求めよ。（使う道具：第 1 章「1 つの問題で 3 つの型を比べる」の設定）

(2) ϕ_0 だけを使う Ritz 法（$K=1$）の値 $\tilde{E}_1(g)$ を求め、すべての $g>-\frac{1}{2}$ で $\tilde{E}_1(g)\geq E(g)$ を確かめよ。（使う道具：第 1 章「近似の 3 つの型」の A 型の上界）

(3) ガウス変分 $\psi_s\propto\exp(-x^2/4s)$ の最小値を求め、$E(g)$ と一致することを示せ。非調和振動子のガウス変分が厳密値に届かなかったこととの違いを述べよ。（使う道具：第 1 章「1 つの問題で 3 つの型を比べる」のガウス変分、例題「ガウス変分のエネルギー」）

(4) $E(g)$ を g について展開し、5 次までの係数と収束半径を求めよ。$g=0.1$ では 2 次までの部分和を、$g=1$ では 5 次までの部分和の列を、厳密値と比べよ。（使う道具：第 1 章「1 つの問題で 3 つの型を比べる」の摂動級数、例題「漸近級数の最適な打ち切り」）

(5) 収束半径を決めている点 $g=-\frac{1}{2}$ で H_g に何が起きているかを述べ、非調和振動子の級数の収束半径が 0 になることとの関係を説明せよ。（使う道具：第 1 章「近似の 3 つの型」の B 型、第 1 章「1 つの問題で 3 つの型を比べる」）

解答. (1) $\frac{x^2}{2}+gx^2=\frac{1}{2}(1+2g)x^2$ なので、角振動数 $\omega=\sqrt{1+2g}$ の調和振動子である。基底エネルギーは

$$E(g)=\frac{1}{2}\sqrt{1+2g}.$$

(2) $\tilde{E}_1(g)=\langle\phi_0|H_g|\phi_0\rangle=\frac{1}{2}+g\langle\phi_0|x^2|\phi_0\rangle=\frac{1}{2}+\frac{g}{2}$。$1+2g>0$ のとき $(1+g)^2=1+2g+g^2\geq 1+2g$ で、$1+g>0$ なので $1+g\geq\sqrt{1+2g}$、すなわち $\tilde{E}_1(g)\geq E(g)$。等号は $g=0$ のときだけである。$g=0.1$ では $\tilde{E}_1=0.55$、$E=0.5477226$ で、誤差は $+2.3\times10^{-3}$。$\tilde{E}_1$ は 1 次摂動の値と一致しており、本文の非調和振動子で $K=1$ の Ritz と 1 次摂動が一致したのと同じことが起きている。
(3) $\langle x^2\rangle=s$、$\langle p^2\rangle=1/(4s)$ より

$$E_{\mathrm{G}}(s)=\frac{1}{8s}+\frac{1+2g}{2}s.$$

s で微分して 0 とおくと $s^2=\dfrac{1}{4(1+2g)}$、$s=\dfrac{1}{2\sqrt{1+2g}}$ で、そのとき $E_{\mathrm{G}}=\dfrac{\sqrt{1+2g}}{4}+\dfrac{\sqrt{1+2g}}{4}=\dfrac{1}{2}\sqrt{1+2g}=E(g)$。$H_g$ の基底状態は幅の違うガウス関数なので、ガウス関数の集合が厳密解を含み、曲がった集合への制限でも厳密になる。非調和振動子では基底状態がガウス形からずれているので、ガウス関数の集合の中にいる限り誤差 1.2×10^{-3} が残った。曲がった集合への制限が厳密になるかどうかは、真の解がその集合に入っているかどうかだけで決まる。
(4) 二項展開 $\sqrt{1+2g}=\sum_{k}\binom{1/2}{k}(2g)^k$ から

$$E(g)=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}g-\frac{1}{4}g^2+\frac{1}{4}g^3-\frac{5}{16}g^4+\frac{7}{16}g^5+\cdots.$$

$\sqrt{1+z}$ の級数は $|z|<1$ で収束し $|z|>1$ で発散するので、$z=2g$ について収束半径は $\frac{1}{2}$ である。$g=0.1$ では 2 次までの部分和が $0.5+0.05-0.0025=0.5475$ で、厳密値 0.5477226 との差は -2.2×10^{-4}。$g=1$ では部分和が $0.5,\ 1,\ 0.75,\ 1,\ 0.6875,\ 1.125,\ldots$ と振れ幅を広げながら振動し、厳密値 0.8660254 に近づかない（検算 `scripts/verify_ch01.py`）。
(5) $g=-\frac{1}{2}$ では x^2 の係数 $\frac{1}{2}(1+2g)$ が 0 になり、$g<-\frac{1}{2}$ ではポテンシャルが下に開いて H_g に基底状態が無くなる。$E(g)$ は $g=-\frac{1}{2}$ で $\sqrt{\ }$ の分岐点をもち、複素 g 平面で原点からこの特異点までの距離 $\frac{1}{2}$ が収束半径になる。この問題では g が正でも、$|g|>\frac{1}{2}$ なら級数は使えない。B 型の近似がどこまで使えるかは、物理的に意味のある $g>0$ の側だけでなく、パラメータを複素数まで広げたときの特異点の位置で決まる。非調和振動子では $\lambda<0$ にするとどんなに小さくても λx^4 が十分大きな $|x|$ で $x^2/2$ に勝ってポテンシャルが下に開くので、特異点が原点に集まり、収束半径が 0 になる。漸近級数として小さい λ でしか使えないという本文の結果は、この見方から理解できる。

第 2 章

解けない方程式を調べる方法（定性的理論の基礎）

★★★ 最重要 巻全体の道具箱。誤差評価・適切性・コンパクト性・弱収束の 4 つを、後の全章がここから借りる

物理に現れる微分方程式のほとんどは、閉じた式では解けない。それでも「解は存在するか」「一意か」「初期値を少し変えると解はどれだけ変わるか」「時間がたつとどうなるか」には答えられることが多い。この章では、解を書き下さずに解の性質を調べるための道具を、関数解析を未習の読者に向けて原理から用意する。後の章で近似（Galerkin、平均場極限、均質化など）を正当化するとき、使われるのはほぼすべてこの章の道具である。

2.1 「解けない」とはどういうことか

★★ 重要 「閉じた式で書けない」と「解が無い」を区別し、問うべきことを Hadamard の 3 条件に整理する

2.1.1 閉じた式で書けないことと、解が存在しないこと

「この方程式は解けない」という言い方には、意味の違う二つの主張が混ざっている。一つは、解を有限個の初等関数と積分の組み合わせ（求積）で書けないという主張である。もう一つは、そもそも条件を満たす関数が存在しないという主張である。前者は表現の問題、後者は存在の問題で、両者はまったく別物である。

前者の典型は Riccati 方程式 $y' = x^2 + y^2$ で、Liouville はこれが求積では解けないことを示した。それでもこの方程式の解は存在し、実際には Bessel 関数を使って書ける。「閉じた式」の範囲をどこまで広げるかで、解けるかどうかの判定は変わる。三体問題も同じで、一般の初期条件に対して軌道を既知の関数で書く方法は無いが、衝突が起きない間は解が存在して一意であることは、次節の Picard – Lindelöf の定理から直ちに従う。

物理の近似について考えるとき、問題にすべきは後者の側である。近似解が「真の解」に近いと言うには、まず真の解が存在して意味をもっていなければならない。真の解が存在しない（あるいは一意でない）方程式を近似しても、近似解が何に近いのかが定まらない。

定性的理論という発想

Poincaré は天体力学（三体問題）の研究の中で、解を式で書くことを諦め、解の集合の幾何学的な性質（周期軌道があるか、軌道が有界か、どこへ近づくか）を直接調べる方法を始めた。これが微分方程式の**定性的理論**である。「解を書かずに性質を調べる」というこの発想は、この巻全体の基調でもある。物理の近似を数学から意味づけるとは、多くの場合、真の解を書かないまま「近似解と真の解の距離が小さい」ことを示すことだからである。

2.1.2 Hadamard の適切性

定義 2.1 (適切性)**.** 微分方程式の問題（初期値問題や境界値問題）が**適切**（well-posed）であるとは、次の 3 条件がすべて成り立つことをいう。

1. **存在**：与えられたデータ（初期値、境界値、外力など）に対して解が存在する。
2. **一意性**：解はただ一つである。
3. **データへの連続依存**：データを少し変えると、解も少ししか変わらない。

どれか一つでも破れる問題を**非適切**（ill-posed）という。

3 条件の意味は物理の側から読むとわかりやすい。存在と一意性が無ければ「この初期状態からの時間発展」という言葉が意味をもたない。第 3 の連続依存が無ければ、測定誤差や丸め誤差を含むデータから計算した解は、真の解と何の関係も無くなる。物理で使う方程式が「正しい」と言えるのは、この 3 条件を満たすときに限られる。注意すべき点として、第 3 条件の「少し」は何で測るか（どのノルムか）を指定して初めて意味をもつ。この「何で測るか」が第 2.5 節以降の主題になる。

例（Hadamard の例：連続依存の破れ） 平面の上半分 $y>0$ で Laplace 方程式 $u_{xx}+u_{yy}=0$ を考え、$y=0$ で u と u_y の両方を与える（Cauchy 問題）。データ $u(x,0)=0$、$u_y(x,0)=\sin(nx)/n$ に対する解は

$$u_n(x,y)=\frac{\sinh(ny)\sin(nx)}{n^2}$$

である。$n\to\infty$ でデータは一様に 0 へ近づく（振幅 $1/n$）のに、$y=1$ での解の振幅は $\sinh(n)/n^2$ で指数関数的に大きくなる。$n=10$ でデータの振幅は 0.1、$y=1$ での振幅は約 110 である（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。データ 0 に対する解は $u=0$ なので、データがいくら 0 に近くても解は 0 に近くない。存在も一意性も成り立つが、連続依存が破れている。

同じ型の破れは、時間を逆向きに解く熱方程式（拡散を巻き戻す問題）でも起こる。高い波数の成分ほど速く減衰する方程式を逆に解けば、高い波数の成分ほど速く増幅されるからである。物理の「逆問題」（観測から原因を推定する問題）が難しいのは、多くがこの意味で非適切だからである。

例題 2.1　時間を巻き戻す熱方程式の非適切性 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

区間 $(0,\pi)$ の熱方程式 $u_t=u_{xx}$、境界条件 $u(0,t)=u(\pi,t)=0$ を考える。

1. 初期値 $u(x,0)=\sin(nx)/n$ に対する解を求め、時刻 $T>0$ での振幅が初期値の振幅以下であることを示せ。
2. 逆に、時刻 T での値 $u(x,T)=\sin(nx)/n$ が与えられたとき、時刻 0 での値を求めよ。$T=0.1$、$n=10$ のときの時刻 0 での振幅を数値で答えよ。
3. 時刻 $T=0.1$ の観測値の各正弦係数に、大きさ 10^{-3} までの誤差が含まれているとする。時刻 0 へ巻き戻したときに第 n 成分の誤差が 1 以下に収まる最大の n を求め、この問題が Hadamard の意味で非適切であることと結びつけて説明せよ。

解答. **(1)** $u=\mathrm{e}^{-n^2t}\sin(nx)/n$ とおくと $u_t=-n^2u$、$u_{xx}=-n^2u$ で方程式を満たし、$x=0,\pi$ で 0 になる。時刻 T での振幅は $\mathrm{e}^{-n^2T}/n\le 1/n$ で、初期値の振幅以下である。一般の初期値は正弦級数 $\sum_n b_n\sin(nx)$ に展開でき、各係数が時刻 T までに $\mathrm{e}^{-n^2T}\le 1$ 倍されるだけなので、Parseval の等式から $\|u(\cdot,T)\|\le\|u(\cdot,0)\|$ である。前向きの問題では、初期値の誤差は時間とともに大きくならない（第 2.5 節のエネルギー法と同じ結論である）。
(2) 時刻 0 の値を $c\sin(nx)$ とすると、(1) により時刻 T の値は $c\,\mathrm{e}^{-n^2T}\sin(nx)$ なので、$c=\mathrm{e}^{n^2T}/n$、すなわち $u(x,0)=\mathrm{e}^{n^2T}\sin(nx)/n$ である。$T=0.1$、$n=10$ では振幅は $\mathrm{e}^{10}/10\approx 2202.6$ で、時刻 T でのデータの振幅 0.1 の約 2.2×10^4 倍になる（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。
(3) 問題は線形なので、時刻 T の第 n 係数の誤差 $\delta=10^{-3}$ は、時刻 0 では $\mathrm{e}^{n^2T}\delta$ になる。$\mathrm{e}^{0.1n^2}\times10^{-3}\le 1$ は $n^2\le 10\ln 1000\approx 69.1$ と同値なので、最大の n は 8 である。実際 $n=8$ では誤差は約 0.60、$n=9$ では約 3.3 になる。増幅率 e^{n^2T} には上限が無いので、データの誤差をどれほど小さくしても、それを何倍にも増幅する高い波数の成分が必ずある。データへの連続依存が破れているのである。さらに、時刻 T のデータの係数が e^{-n^2T} より速く減っていなければ巻き戻した級数は収束しないので、存在も一般には成り立たない。観測から復元できるのは低い波数の成分だけで、実際の逆問題では高い波数を切り捨てる（正則化する）ことで問題を適切なものに作り替えて扱う。

2.2 常微分方程式の存在と一意性

★★★ 最重要 縮小写像の不動点として解を作る論法は、近似列が収束することの最も単純な証明であり、後の章の反復法の原型

2.2.1 縮小写像とバナッハの不動点定理

微分方程式 $y' = F(t, y)$、$y(t_0) = y_0$ は、両辺を積分すると

$$y(t) = y_0 + \int_{t_0}^{t} F(s, y(s))\,\mathrm{d}s \tag{2.1}$$

という**積分方程式**に書き換えられる。右辺を関数 y から関数を作る写像 T とみると、解とは $Ty = y$ を満たす y、すなわち T の**不動点**である。そこで「写像を繰り返し当てると一点に集まる」ための条件を一般の形で用意する。

定義 2.2 (距離空間の完備性と縮小写像)**.** 集合 X に距離 d が入っているとする。点列 (x_n) が**コーシー列**であるとは、任意の $\varepsilon > 0$ に対し N があって $m, n \geq N$ なら $d(x_m, x_n) < \varepsilon$ となることをいう。すべてのコーシー列が X の中に極限をもつとき、X は**完備**であるという。写像 $T : X \to X$ が**縮小写像**であるとは、ある $0 \leq q < 1$ があって、すべての $x, y \in X$ に対し $d(Tx, Ty) \leq q\, d(x, y)$ となることをいう。

完備性は「互いに近づいていく列は、どこかへ収束する」という性質である。有理数の集合は完備でない（$\sqrt{2}$ に近づく有理数の列は有理数の中に極限をもたない）が、実数は完備である。この章では完備性が何度も決定的な役割を果たす。

定理 2.3 (バナッハの不動点定理 ★★★ 最重要)**.** X を完備な距離空間、$T : X \to X$ を縮小率 $q < 1$ の縮小写像とする。このとき T はただ一つの不動点 x^* をもつ。さらに任意の初期点 x_0 から作った列 $x_{n+1} = Tx_n$ は x^* に収束し、

$$d(x_n, x^*) \leq \frac{q^n}{1 - q}\, d(x_1, x_0) \tag{2.2}$$

が成り立つ。

証明. 縮小性を繰り返し使うと $d(x_{k+1}, x_k) \leq q^k d(x_1, x_0)$ である。$m > n$ のとき三角不等式から

$$d(x_m, x_n) \leq \sum_{k=n}^{m-1} d(x_{k+1}, x_k) \leq d(x_1, x_0) \sum_{k=n}^{\infty} q^k = \frac{q^n}{1 - q} d(x_1, x_0)$$

となり、右辺は $n \to \infty$ で 0 に近づくので (x_n) はコーシー列である。X は完備なので極限 x^* がある。縮小写像は連続（$d(Tx, Ty) \leq q\, d(x, y)$）なので、$x_{n+1} = Tx_n$ の両辺で極限をとると $x^* = Tx^*$ を得る。上の不等式で $m \to \infty$ とすれば (2.2) が出る。不動点が二つ x^*, y^* あれば $d(x^*, y^*) = d(Tx^*, Ty^*) \leq q\, d(x^*, y^*)$ で、$q < 1$ より $d(x^*, y^*) = 0$ である。 □

この定理は単なる存在定理ではない。(2.2) は「n 回反復した近似解が真の解からどれだけ離れているか」を、真の解を知らないまま計算できる量 $d(x_1, x_0)$ で上から抑えている。近似の誤差評価の最も単純な形がここにある。また、証明の中で極限 x^* の存在を保証したのは完備性だけである。完備でない空間では、近似列がコーシー列になっても行き先が空間の外にあるかもしれない。

2.2.2 Picard–Lindelöf の定理

定理 2.4 (Picard–Lindelöf ★★★ 最重要)**.** $F(t,y)$ は $R=\{(t,y):|t-t_0|\le a,\ |y-y_0|\le b\}$ ($y\in\mathbb{R}^d$) で連続で、$|F|\le M$ を満たし、さらに y について ***Lipschitz* 連続**、すなわちある L があって

$$|F(t,y)-F(t,z)|\le L|y-z| \qquad ((t,y),(t,z)\in R)$$

を満たすとする。$h=\min\{a,\ b/M,\ 1/(2L)\}$ とおくと、初期値問題 $y'=F(t,y)$、$y(t_0)=y_0$ は区間 $I=[t_0-h,t_0+h]$ でただ一つの解をもつ。

証明. X を、I 上の連続関数で値が $|y(t)-y_0|\le b$ に収まるもの全体とし、距離を $d(y,z)=\max_{t\in I}|y(t)-z(t)|$ (一様ノルムの距離) で入れる。連続関数の一様収束極限は連続で、$|y-y_0|\le b$ も極限で保たれるので、X は完備である（実数の完備性を各 t ごとに使い、一様性で連続性を受け渡す)。
T を積分方程式 (2.1) の右辺で定める。$y\in X$ なら Ty は連続で、$|(Ty)(t)-y_0|\le M|t-t_0|\le Mh\le b$ なので $Ty\in X$ である。さらに

$$|(Ty)(t)-(Tz)(t)|\le\Bigl|\int_{t_0}^{t}|F(s,y(s))-F(s,z(s))|\,\mathrm{d}s\Bigr|\le Lh\,d(y,z)\le\tfrac12 d(y,z)$$

なので T は縮小率 $1/2$ の縮小写像である。定理 2.3 により T はただ一つの不動点をもつ。不動点は連続関数の積分で表されるので微分可能で、微分すれば $y'=F(t,y)$、$y(t_0)=y_0$ を満たす。逆に I 上の解はどれも、$|y'|\le M$ から $|y(t)-y_0|\le Mh\le b$ を満たして X に属し、積分すれば T の不動点になるので、解は一つしかない。 □

条件 $h\le 1/(2L)$ は証明を短くするための便宜で、重みつきのノルム $\max_t \mathrm{e}^{-2L|t-t_0|}|y(t)-z(t)|$ を使えば外せる。外せないのは $h\le b/M$ のほうで、これは「解が F の定義された範囲 R から出ていかない時間」を表している。次の有限時間爆発の例では、この時間制限が実際に問題になる（解はある時刻で無限大へ逃げる)。

例題 2.2　Picard 反復を具体的に回す ★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

初期値問題 $y'=y$、$y(0)=1$ について、$\varphi_0(t)=1$、$\varphi_{n+1}(t)=1+\int_0^t\varphi_n(s)\,\mathrm{d}s$ で Picard 反復を作る。

1. $\varphi_n(t)=\sum_{k=0}^{n}t^k/k!$ であることを示せ。
2. $t\ge 0$ で $|\mathrm{e}^t-\varphi_n(t)|\le \mathrm{e}^t\,t^{n+1}/(n+1)!$ を示し、$t=1$ で $n=1,2,4,6,8$ の誤差と上界を比べよ。
3. 区間 $[0,h]$ での縮小率を求め、反復が $h\ge 1$ でも収束する理由を説明せよ。

解答. **(1)** n についての帰納法による。$\varphi_0=1$ は $n=0$ の式である。$\varphi_n=\sum_{k\le n}t^k/k!$ と仮定すると $\varphi_{n+1}(t)=1+\sum_{k\le n}\int_0^t s^k/k!\,\mathrm{d}s=1+\sum_{k\le n}t^{k+1}/(k+1)!=\sum_{k\le n+1}t^k/k!$ である。反復は指数関数の Taylor 級数を 1 項ずつ作っている。
(2) Taylor の定理（Lagrange の剰余）により、ある $\theta\in(0,t)$ で $\mathrm{e}^t-\varphi_n(t)=\mathrm{e}^{\theta}t^{n+1}/(n+1)!$ となり、$\mathrm{e}^{\theta}\le\mathrm{e}^t$ から評価が出る。$t=1$ では次のようになる（検算 `scripts/verify_ch02.py`)。

n	誤差 $\mathrm{e}-\varphi_n(1)$	上界 $\mathrm{e}/(n+1)!$
1	7.18×10^{-1}	1.36
2	2.18×10^{-1}	4.53×10^{-1}
4	9.95×10^{-3}	2.27×10^{-2}
6	2.26×10^{-4}	5.39×10^{-4}
8	3.06×10^{-6}	7.49×10^{-6}

上界は実際の誤差の 2 倍程度に収まっていて、評価は粗くない。
(3) $F(t,y)=y$ の Lipschitz 定数は $L=1$ で、$[0,h]$ の一様ノルムで $|(Ty)(t)-(Tz)(t)| \le \int_0^t |y-z| \le h\,d(y,z)$ だから縮小率は h である。$h<1$ なら定理 2.3 がそのまま使える。$h \ge 1$ でも収束するのは、n 回反復した差が $|T^n y - T^n z| \le (t^n/n!)\,d(y,z)$ と、$n!$ の分母のために最終的には縮小するからである（T^n が縮小写像になる）。上で述べた重みつきノルムはこの事情を 1 回の反復で捉えるための工夫である。

2.2.3 Lipschitz 性が破れるとき：非一意性と有限時間爆発

定理 2.4 の二つの仮定（Lipschitz 性と有界性）は、どちらも飾りではない。それぞれが破れる例を見る。

例（非一意性：$y'=\sqrt{|y|}$） $y(0)=0$ に対し、$y\equiv 0$ は解である。一方、任意の $c\ge 0$ に対し

$$y_c(t)=\begin{cases} 0 & (t\le c)\\ (t-c)^2/4 & (t>c)\end{cases}$$

も解である（$t>c$ で $y_c'=(t-c)/2=\sqrt{y_c}$、$t=c$ で左右の微分がともに 0）。解は無数にある。原因は $F(y)=\sqrt{|y|}$ が $y=0$ で Lipschitz でないこと（$\sqrt{|y|}/|y|\to\infty$）である。物理的には、頂上でちょうど静止した粒子が「いつ転がり始めるか」が方程式から決まらない状況に当たる。

例（有限時間爆発：$y'=y^2$） $y(0)=y_0>0$ の解は $y(t)=y_0/(1-y_0 t)$ で、$t\to 1/y_0$ で無限大に発散する。$F(y)=y^2$ は各有界集合の上では Lipschitz なので、局所的な存在と一意性は定理 2.4 で保証されるが、$|F|\le M$ を満たす範囲 R を広げるほど M が大きくなって保証される時間 b/M が縮み、解は有限時間で R の外へ出ていく。$y_0=1$ の数値解は $t=0.99$ で $y=100$ に達する（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。

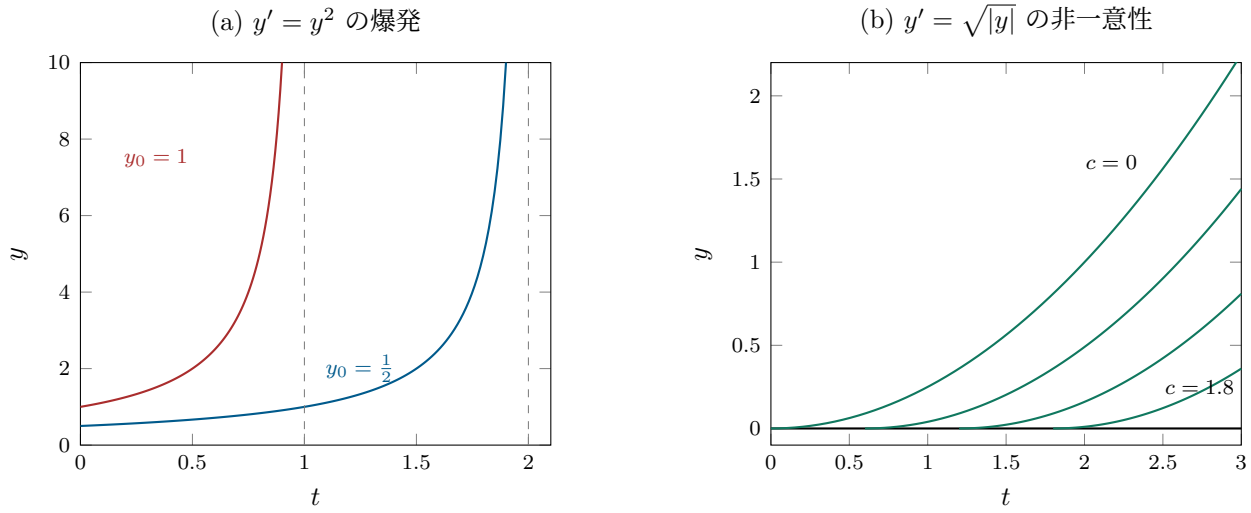


図 2.1　(a) $y'=y^2$ の解は $t=1/y_0$（破線）で発散する。(b) $y'=\sqrt{|y|}$、$y(0)=0$ の解は $y\equiv 0$ のほかに、任意の時刻 c で離陸する y_c がある。

二つの例は、物理の模型でも実際に問題になる。非一意性は、摩擦の法則や接触の模型など滑らかでない力を入れたときに起こる。爆発は、非線形の自己相互作用が強い方程式（重力崩壊、非線形 Schrödinger 方程式の自己収束、流体の渦の伸長）で起こりうる。近似の観点から重要なのは、「近似方程式が爆発するのは真の現象か、近似の副作用か」という問いが立つことで、これには次節以降の誤差評価とアプリオリ評価で答える。

2.3 Grönwall の不等式とデータへの連続依存

★★★ 最重要 近似解と真の解の距離を測るすべての評価の原型。第 6 章・第 7 章の誤差評価はこの不等式の変奏である

2.3.1 Grönwall の不等式

補題 2.5 (Grönwall の不等式 ★★★ 最重要)**.** $u(t)$ を $[0,T]$ 上の非負連続関数、$a,b\ge 0$、$L>0$ とする。

$$u(t)\le a+\int_0^t \bigl(b+L\,u(s)\bigr)\mathrm{d}s \qquad (0\le t\le T)$$

ならば

$$u(t)\le a\,\mathrm{e}^{Lt}+\frac{b}{L}\bigl(\mathrm{e}^{Lt}-1\bigr) \qquad (0\le t\le T). \tag{2.3}$$

証明. まず $b=0$ の場合を示す。$W(t)=a+L\int_0^t u(s)\,\mathrm{d}s$ とおくと W は微分可能で、仮定 $u\le W$ から $W'(t)=Lu(t)\le LW(t)$ である。したがって $\bigl(\mathrm{e}^{-Lt}W(t)\bigr)'=\mathrm{e}^{-Lt}(W'-LW)\le 0$ となり、$\mathrm{e}^{-Lt}W(t)\le W(0)=a$、つまり $u(t)\le W(t)\le a\mathrm{e}^{Lt}$ を得る。一般の b に対しては $v=u+b/L$ とおくと、仮定は $v(t)\le (a+b/L)+L\int_0^t v(s)\,\mathrm{d}s$ となる。$b=0$ の場合を v に当てはめると $v\le (a+b/L)\mathrm{e}^{Lt}$、移項して (2.3) を得る。 □

この不等式の中身は、「自分自身に比例する速さでしか増えない量は、指数関数より速くは増えない」ということである。微分の形 $u'\le b+Lu$ なら比較で当たり前に見えるが、積分の形で述べておくと、u が微分できない場合（ノルムの差など）にも使える点が重要である。

2.3.2 データへの連続依存と誤差評価

定理 2.6 (連続依存と誤差評価 ★★★ 最重要)**.** F は $\mathbb{R}^d$ 上で *Lipschitz* 定数 L をもつとする。y を $y'=F(y)$ の解、z を摂動を受けた方程式 $z'=F(z)+r(t)$（$|r(t)|\le\delta$）の解とすると、

$$|y(t)-z(t)|\le |y(0)-z(0)|\,\mathrm{e}^{Lt}+\frac{\delta}{L}\bigl(\mathrm{e}^{Lt}-1\bigr). \tag{2.4}$$

証明. $w=y-z$ は $w(t)=w(0)+\int_0^t\bigl(F(y)-F(z)-r\bigr)\mathrm{d}s$ を満たすので、$|w(t)|\le |w(0)|+\int_0^t\bigl(\delta+L|w(s)|\bigr)\mathrm{d}s$ である。補題 2.5 を $u=|w|$、$a=|w(0)|$、$b=\delta$ で使えばよい。 □

$\delta=0$ とすれば、初期値の差が e^{Lt} 倍以上には広がらないこと、すなわち Hadamard の第 3 条件（データへの連続依存）が出る。$y(0)=z(0)$ とすれば一意性も同時に出る。

誤差評価の原型：残差と安定性

定理 2.6 は近似の理論で何度も現れる型をしている。z を「近似解」、r を近似解を真の方程式に代入したときの**残差**（方程式をどれだけ満たしていないか）とみると、(2.4) は

（真の解と近似解の距離）≤（初期データの差）×（増幅率）＋（残差の大きさ）×（増幅率）

と読める。近似を正当化する仕事は、多くの場合この二つの因子に分かれる。一つは**残差が小さいこと**（近似方程式が真の方程式をほぼ満たすこと。数値解析では**整合性**と呼ぶ）、もう一つは**増幅率が制御できること**（真の方程式が小さな誤差を爆発的に増やさないこと。**安定性**と呼ぶ）である。どちらか片方だけでは近似は正当化されない。線形の差分スキームについてこの「整合性＋安定性＝収束」を定式化したものが Lax の同値定理である。第 6 章の平均場極限の古典的な証明（Lipschitz な相互作用の場合）は、この型の評価を粒子の経験分布と平均場の解の距離に対して行う。第 7 章の断熱近似の誤差評価も、残差を見積もって Grönwall 型の議論で解の差へ移す。

落とし穴

増幅率 e^{Lt} は悲観的すぎると思うかもしれないが、一般には改善できない。カオス的な系では近い初期値から出た軌道の差が実際に指数関数的に広がり（Lyapunov 指数が正）、天気予報に原理的な期限があるのはこのためである。逆に、系に構造（保存量、反対称性）があると増幅率を大幅に下げられる。次の例題がその例である。物理の近似が「長時間でも使える」と言えるのは、多くの場合この構造のおかげであり、Grönwall の一般論からは出てこない。

例題 2.3　摂動を受けた振動子：粗い評価と構造を使う評価 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$U=(x,v)$ に対する二つの系

$$\text{(P)}\quad x'=v,\ v'=-x+\varepsilon\sin x,\qquad \text{(H)}\quad x'=v,\ v'=-x$$

を同じ初期値 $(1,0)$ から解き、差 $w=U_{\mathrm{P}}-U_{\mathrm{H}}$ を評価する（$|\cdot|$ は $\mathbb{R}^2$ のユークリッドノルム）。

1. 定理 2.6 の型の議論で $|w(t)|\le\varepsilon(\mathrm{e}^t-1)$ を示せ。
2. 調和振動子の右辺 $A=\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$ が反対称であることを使い、$|w(t)|\le\varepsilon t$ を示せ。
3. $\varepsilon=0.1$ で二つの上界を実際の差と比べ、どちらの評価が物理的に意味をもつか述べよ。

解答. **(1)** $w'=Aw+\varepsilon g$、$g=(0,\sin x_{\mathrm{P}})$ で、$|Aw|=|w|$、$|g|\le 1$ である。積分して $|w(t)|\le\int_0^t(\varepsilon+|w|)\,\mathrm{d}s$ となり、補題 2.5（$a=0$、$b=\varepsilon$、$L=1$）から $|w(t)|\le\varepsilon(\mathrm{e}^t-1)$。
(2) A が反対称なので $w\cdot Aw=0$ である。したがって $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|w|^2=2w\cdot(Aw+\varepsilon g)=2\varepsilon\,w\cdot g\le 2\varepsilon|w|$。$|w|^2$ の増え方が $|w|$ に比例する上限で抑えられるので、$|w|\neq 0$ の区間で $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|w|\le\varepsilon$、$w(0)=0$ から積分して $|w(t)|\le\varepsilon t$ を得る（$|w|=0$ となる時刻をまたいでも、$\sqrt{|w|^2+\eta^2}$ を使って $\eta\to 0$ とすれば同じ結論になる）。反対称性は調和振動子の流れが回転であり、誤差の長さを変えないことの表現である。
(3) 数値解との比較は次のとおり（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。

t	実際の差 $\lvert w\rvert$	構造を使う上界 εt	粗い上界 $\varepsilon(\mathrm{e}^t-1)$
0.5	0.0406	0.05	0.065
1	0.0719	0.1	0.172
2	0.0847	0.2	0.639
5	0.2215	0.5	14.7
10	0.4512	1.0	2203

粗い上界は $t=5$ で既に相空間の大きさ（$|U|\approx 1$）を超え、何も言っていない。構造を使う上界は実際の差の 2 倍程度にとどまり、「摂動の影響は時間に比例してしか蓄積しない」という物理的に正しい描像を与える。

2.4　相空間と定性的解析

★★ 重要　エネルギーの減少・保存から安定性と大域存在を言う論法は、PDE のエネルギー法とアプリオリ評価にそのまま持ち上がる

2.4.1 平衡点・線形化・Lyapunov 関数

自励系 $y' = F(y)$（$y \in \mathbb{R}^d$）の解は、$\mathbb{R}^d$（**相空間**）の中の曲線（軌道）として描ける。$F(y^*) = 0$ となる点 y^* を**平衡点**という。$y^* = 0$ として、平衡点が**安定**であるとは、任意の $\varepsilon > 0$ に対し $\delta > 0$ があって $|y(0)| < \delta$ なら全時刻で $|y(t)| < \varepsilon$ となることをいう。さらに $y(t) \to 0$ となるとき**漸近安定**という。

解を書かずに安定性を判定する道具が、Lyapunov が導入した関数である。

定理 2.7（Lyapunov の安定性定理 ★★ 重要）. V を 0 の近傍 B で定義された C^1 関数で、$V(0) = 0$、$y \neq 0$ で $V(y) > 0$ とする。軌道に沿った微分 $\dot V(y) = \nabla V(y) \cdot F(y)$ が B で $\dot V \le 0$ なら、0 は安定である。

証明. $\varepsilon > 0$ を $\{|y| \le \varepsilon\} \subset B$ となるようにとり、$m = \min_{|y|=\varepsilon} V(y) > 0$ とおく（有界閉集合上の連続関数の最小値）。V は連続で $V(0) = 0$ なので、$\delta > 0$ を $|y| < \delta$ で $V(y) < m$ となるようにとれる。$|y(0)| < \delta$ の解は $\dot V \le 0$ により $V(y(t)) \le V(y(0)) < m$ を保つので、球面 $|y| = \varepsilon$（そこでは $V \ge m$）に到達できない。 □

物理では V としてエネルギーをとるのが自然である。減衰振動子 $x'' + \gamma x' + x = 0$（$\gamma > 0$）で $E = (x^2 + v^2)/2$ とすると $\dot E = -\gamma v^2 \le 0$ であり（検算 `scripts/verify_ch02.py`）、原点は安定である。「摩擦でエネルギーが減るから止まる」という物理の直観が、そのまま定理の仮定になっている。

平衡点の近くで $F(y) = Ay + \mathcal{O}(|y|^2)$（$A$ は F のヤコビ行列）と展開して $y' = Ay$ に置き換えるのが**線形化**で、これは物理で最もよく使う近似の一つである。線形化が非線形の安定性を正しく判定する条件は、次のように Lyapunov 関数で証明できる。

命題 2.8（線形化による漸近安定性 ★★ 重要）. A のすべての固有値の実部が負なら、0 は $y' = F(y)$ の漸近安定な平衡点で、近くから出た解は指数関数的に 0 に近づく。

証明. $P = \int_0^\infty \mathrm{e}^{A^{\mathsf T} t} \mathrm{e}^{At}\, \mathrm{d}t$ とおく。固有値の実部が負なので $\|\mathrm{e}^{At}\|$ は指数関数的に減衰し、積分は収束する。P は対称正定値で、$A^{\mathsf T}P + PA = \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\big(\mathrm{e}^{A^{\mathsf T}t}\mathrm{e}^{At}\big)\mathrm{d}t = -I$ を満たす。$V(y) = y^{\mathsf T}Py$ とすると、$F(y) = Ay + r(y)$、$|r(y)| \le C|y|^2$ として

$$\dot V = y^{\mathsf T}(A^{\mathsf T}P + PA)y + 2y^{\mathsf T}Pr(y) \le -|y|^2 + 2\|P\|C|y|^3.$$

$|y| \le 1/(4\|P\|C)$ の範囲では $\dot V \le -\tfrac12|y|^2 \le -V/(2\|P\|)$ となり、V は指数関数的に減る（範囲から出ないことは定理 2.7 の議論と同じ）。V は $|y|^2$ と同等なので $|y|$ も指数関数的に減る。 □

線形化で決まらない場合

固有値に実部 0 のものがあると、線形化は安定性を判定できない。$y' = -y^3$ と $y' = y^3$ はどちらも線形化すると $y' = 0$ だが、前者は 0 に近づき後者は有限時間で爆発する。保存系（Hamilton 系）の平衡点は固有値が虚軸上に並ぶのが典型なので、線形化だけで「安定」と結論するのは危険である。物理で「小振動の近似」を使うとき、正当化に要るのは線形化そのものでなく、エネルギー保存などの非線形の構造である。

2.4.2 保存量による閉じ込めとアプリオリ評価

保存量があると、軌道はその等位面に閉じ込められる。たとえば $x'' = -x^3$ は $E = v^2/2 + x^4/4$ を保存するので（検算 `scripts/verify_ch02.py`）、軌道は閉曲線 $E =$ 一定 の上を動き、$|x| \le (4E)^{1/4}$、$|v| \le \sqrt{2E}$ に留まる。$F(x, v) = (v, -x^3)$ は大域的に Lipschitz でない（$y' = y^2$ と同じ型の非線形性をもつ）にもかかわらず、この閉じ込めのために解は爆発しない。このことを一般の形で述べる。

定理 2.9（アプリオリ評価による大域存在 ★★★ 最重要）. F は $\mathbb{R}^d$ の各有界集合上で *Lipschitz* であるとする。初期値問題 $y' = F(y)$、$y(0) = y_0$ の解が存在する最大の区間を $[0, T^*)$ とする。

もし「解が存在する限り $|y(t)| \le K$」という評価が、解の存在を仮定した上で（解を知らずに）示せるなら、$T^* = \infty$ である。

証明. 球 $|y| \le K+1$ 上の $|F|$ の上限を M、Lipschitz 定数を L とする。定理 2.4 を、$|y_1| \le K$ を満たす任意の点 y_1 を初期値として $b = 1$ で使うと、解は少なくとも時間 $h = \min\{1/M, 1/(2L)\}$ だけ存在する。h は y_1 によらない。$T^* < \infty$ と仮定し、時刻 $T^* - h/2$ の値 $y(T^* - h/2)$（評価により $|\cdot| \le K$）から出発し直すと、解は $T^* + h/2$ まで延び、一意性により元の解とつながる。これは T^* の最大性に反する。 □

アプリオリ評価という考え方

「アプリオリ」とは「解を求める前に」という意味である。論法は二段に分かれる。(i) 局所存在：短い時間なら解はある（縮小写像）。(ii) アプリオリ評価：解があると仮定して、その大きさを保存量や減少するエネルギーで上から抑える。(ii) の評価が局所存在の時間を一様に保つので、(i) を繰り返して解を延ばせる。爆発するのは、(ii) の評価が得られないときに限られる。この論法は偏微分方程式でもそのまま使われ、問題の難しさは「どのノルムでアプリオリ評価が取れるか」に集約される。たとえば非圧縮 Navier–Stokes 方程式では、エネルギー（速度の L^2 ノルム）の評価は常に取れるが、3 次元ではそれだけで滑らかさを制御するノルムを抑えきれず、滑らかな解の大域存在は未解決である。

例題 2.4　線形化で決まらない平衡点を Lyapunov 関数で調べる ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

二つの方程式 $y' = -y^3$ と $y' = y^3$（$y \in \mathbb{R}$）を考える。

1. 両者の平衡点 0 での線形化を求め、命題 2.8 が使えない理由を述べよ。
2. $V(y) = y^2/2$ を使って、$y' = -y^3$ の原点が安定であることと、任意の初期値に対して解が全時刻で存在することを示せ。
3. 両方程式を初期値 $y(0) = y_0 > 0$ で解け。$y_0 = 0.1$ について、$y' = -y^3$ の解が $y_0/2$ になる時刻と、$y' = y^3$ の解が爆発する時刻を求め、$y' = -y$ の解が半分になる時刻と比べよ。

解答. **(1)** $F(y) = \mp y^3$ のヤコビ行列（ここでは微分）は $F'(0) = 0$ なので、どちらも線形化は $y' = 0$ で、固有値は 0 である。命題 2.8 は固有値の実部がすべて負であることを仮定しているので使えない。線形化した方程式ではすべての y が動かないので、近くの解が 0 に近づくのか遠ざかるのかについて何も言えない。
(2) $y' = -y^3$ の解に沿って $\dot V = y \cdot (-y^3) = -y^4 \le 0$ である。$V(0) = 0$、$y \neq 0$ で $V > 0$ なので、定理 2.7 により原点は安定である。さらに $\dot V \le 0$ から、解が存在する限り $|y(t)| \le |y_0|$ が、解を求めずに言える。$F(y) = -y^3$ は各有界集合上で Lipschitz なので、定理 2.9 を $K = |y_0|$ で使えば、解は全時刻で存在する。
(3) $y' = -y^3$ は $(y^{-2})' = -2y^{-3}y' = 2$ と書けるので、$y^{-2} = y_0^{-2} + 2t$、すなわち

$$y(t) = \frac{y_0}{\sqrt{1 + 2y_0^2 t}}.$$

$y = y_0/2$ となるのは $1 + 2y_0^2 t = 4$、つまり $t = 3/(2y_0^2) = 150$ のときである。$y' = y^3$ では同様に $y^{-2} = y_0^{-2} - 2t$ で、

$$y(t) = \frac{y_0}{\sqrt{1 - 2y_0^2 t}}$$

は $t = 1/(2y_0^2) = 50$ で無限大になる。$y' = -y$ の解が半分になる時刻は $\ln 2 \approx 0.69$ である（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。$y' = -y^3$ の解は 0 に近づくが、その速さは $1/\sqrt{2t}$ 程度の代数的なもので、線形化が漸近安定を保証する場合の指数関数的な減衰より桁違いに遅い。線形化が同じ $y' = 0$ になる二つの方程式が、一方は大域存在して 0 へ近づき、他方は有限時間で爆発す

る。どちらになるかを決めているのは線形化が捨てた 3 次の項の符号であり、それを拾えるのは $\dot V$ の符号を調べる Lyapunov 関数のほうである。

2.5 偏微分方程式へ：エネルギー法と関数空間

★★★ 最重要 関数を「ノルムで測った大きさ」で扱う理由と、完備性（近似列の極限が空間に残ること）の意味

2.5.1 熱方程式のエネルギー法

ODE で使った「エネルギーが減るから解は制御できる」という論法を偏微分方程式に持ち上げる。$\Omega \subset \mathbb{R}^d$ を有界領域とし、熱方程式

$$\partial_t u = \Delta u \quad (x \in \Omega,\ t > 0), \qquad u = 0 \quad (x \in \partial\Omega), \qquad u(x,0) = u_0(x) \tag{2.5}$$

を考える。「エネルギー」として $\frac{1}{2}\int_\Omega u^2\,\mathrm{d}x$ をとる。

定理 2.10 (熱方程式のエネルギー法 ★★★ 最重要)**.** (2.5) の滑らかな解は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{1}{2}\int_\Omega u^2\,\mathrm{d}x = -\int_\Omega |\nabla u|^2 \mathrm{d}x$$

を満たす。したがって解は一意であり、後で示す *Poincaré* 不等式（定理 *2.16*）の定数を C_P とすると

$$\Big(\int_\Omega u(x,t)^2 \mathrm{d}x\Big)^{1/2} \le \mathrm{e}^{-t/C_P^2}\Big(\int_\Omega u_0^2\,\mathrm{d}x\Big)^{1/2}.$$

証明. 両辺に u を掛けて積分し、Green の公式（部分積分）$\int_\Omega u\Delta u = \int_{\partial\Omega} u\,\partial_n u - \int_\Omega |\nabla u|^2$ を使う。境界で $u=0$ なので境界項は消え、第 1 式を得る。一意性：二つの解の差 w は初期値 0 の (2.5) を満たし、$\int w^2$ は増えないので恒等的に 0 である。減衰：Poincaré 不等式 $\int u^2 \le C_P^2 \int |\nabla u|^2$ を使うと $E(t) = \frac{1}{2}\int u^2$ について $E' \le -2E/C_P^2$、よって $E(t) \le \mathrm{e}^{-2t/C_P^2}E(0)$ である。 □

証明に解の具体形は一切現れない。使ったのは部分積分と一つの不等式だけである。同じ計算を時間反転した熱方程式 $\partial_t u = -\Delta u$ に行うと $E' = +\int|\nabla u|^2 \ge 0$ となり、エネルギーは増える。第 1 節で述べた逆向き熱方程式の非適切性が、ここでは符号一つの違いとして現れている。

例題 2.5　区間上の熱方程式でエネルギー減衰を確かめる ★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$\Omega = (0,\pi)$、$u_0(x) = x(\pi - x)$ とする。

1. u_0 の正弦展開 $u_0 = \sum_n b_n \sin(nx)$ を求め、解 $u(x,t)$ を書け。
2. $\|u(t)\|^2 = \int_0^\pi u^2 \mathrm{d}x$ を係数で表し、$\|u(t)\|^2 \le \mathrm{e}^{-2t}\|u_0\|^2$ を確かめよ。この区間の Poincaré 定数は $C_P = 1$ である（定理 2.16）。
3. 減衰率 e^{-2t} がほぼ等号で成り立つ理由を述べよ。

解答. **(1)** $b_n = \frac{2}{\pi}\int_0^\pi x(\pi-x)\sin(nx)\,\mathrm{d}x$ を 2 回の部分積分で計算すると、n が奇数なら $b_n = 8/(\pi n^3)$、偶数なら 0 である。各モードは $\mathrm{e}^{-n^2 t}$ で減衰するので $u(x,t) = \sum_{n\text{奇数}} \frac{8}{\pi n^3}\mathrm{e}^{-n^2 t}\sin(nx)$。 **(2)** $\int_0^\pi \sin(nx)\sin(mx)\,\mathrm{d}x = \frac{\pi}{2}\delta_{nm}$ より $\|u(t)\|^2 = \frac{\pi}{2}\sum_n b_n^2 \mathrm{e}^{-2n^2 t}$。$n^2 \ge 1$ なので各項は $\mathrm{e}^{-2t}\cdot\frac{\pi}{2}b_n^2$ 以下で、和をとれば $\|u(t)\|^2 \le \mathrm{e}^{-2t}\|u_0\|^2$。$\|u_0\|^2 = \pi^5/30$ である。比 $\|u(t)\|^2/\|u_0\|^2$ と e^{-2t} は $t = 0.5$ で 0.36735 と 0.36788、$t = 2$ で 0.018289 と 0.018316 である（検算

`scripts/verify_ch02.py`）。
(3) 第 1 モードがノルムの $960/\pi^6 \approx 0.9986$ を占めるからである。減衰率の評価は最も遅いモード（最小固有値 $\lambda_1 = 1$）で決まり、Poincaré 定数は $C_P = 1/\sqrt{\lambda_1}$ という意味をもつ。エネルギー法は固有関数展開を使わずにこの最小固有値による減衰を取り出している。

2.5.2 関数を「ノルムで測った大きさ」で扱う理由

エネルギー法では、解 $u(\cdot,t)$ を各点の値の集まりとしてではなく、$\left(\int u^2\right)^{1/2}$ という一つの数で測った大きさとして扱った。この見方にはいくつかの理由がある。

第一に、物理で保存・散逸する量はほとんどが積分量である。エネルギー、質量、量子力学の確率 $\int|\psi|^2$ はいずれもそうで、方程式から直接制御できるのは点ごとの値でなく積分量である。第二に、近似は点ごとには収束しないことが多い。段差のある関数の Fourier 級数は段差の近くで行き過ぎ（Gibbs 現象）を起こし、一様には収束しないが、2 乗積分の意味では収束する。第三に、量子力学の波動関数は点ごとの値そのものに物理的意味がなく、意味をもつのは $|\psi|^2$ の積分（ある領域に粒子を見出す確率）である。値を測度ゼロの集合（たとえば 1 点）で変えても、物理は何も変わらない。

定義 2.11 (L^2 空間と内積)**.** $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ 上の関数 u で $\int_\Omega |u|^2 \mathrm{d}x < \infty$ となるもの全体を $L^2(\Omega)$ と書く。ただし、測度ゼロの集合の上でしか違わない二つの関数は同じものとみなす。内積とノルムを

$$\langle u,\, v\rangle = \int_\Omega \overline{u}\, v \,\mathrm{d}x, \qquad \|u\| = \langle u,\, u\rangle^{1/2}$$

で定める（この巻では内積を第 1 引数について反線形とする。実数値関数なら複素共役は不要）。

ここでの積分は Lebesgue 積分である。測度論は既習でないので、この章では Lebesgue 積分について「Riemann 積分できる関数では値が一致する」「次の完備性が成り立つ」という二点だけを事実として使う。

定義 2.12 (ヒルベルト空間)**.** 内積をもつベクトル空間で、内積から作ったノルム $\|u\| = \langle u,\, u\rangle^{1/2}$ の距離 $d(u,v) = \|u - v\|$ について完備なものを**ヒルベルト空間**という。

$\mathbb{C}^d$、2 乗総和可能な数列の空間 ℓ^2、そして $L^2(\Omega)$ はヒルベルト空間である。$L^2(\Omega)$ の完備性（Riesz–Fischer の定理）の証明には Lebesgue 積分の収束定理が要り、それが Riemann 積分ではなく Lebesgue 積分を使う最大の理由である。

例（完備でない例：連続関数に 2 乗積分のノルムを入れる） $[0,1]$ 上の連続関数の空間に L^2 ノルムを入れる。u_n を、$x \le \frac{1}{2} - \frac{1}{n}$ で 0、$x \ge \frac{1}{2}$ で 1、その間を直線でつないだ連続関数とする。$m > n$ なら u_m と u_n は幅 $1/n$ の区間でしか違わず、差は 1 以下なので $\|u_m - u_n\|^2 \le 1/n$ となり、(u_n) はコーシー列である。ところがその L^2 極限は階段関数で、連続関数ではない。連続関数の空間の中には行き先が無い。

なぜ完備性が要るか

近似の理論では、近似解の列 $u_1, u_2, \ldots$ を作り、それが互いに近づいていく（コーシー列になる）ことを示すのが典型的な手順である。完備な空間ならこの時点で極限 u の存在が保証され、u を「真の解」の候補にできる。完備でない空間では、近似列が収束しているように見えても、その極限が考えている関数のクラスに入っていないかもしれない。有理数で $\sqrt{2}$ を探すのと同じ状況である。物理の近似（基底を増やす、メッシュを細かくする、粒子数を増やす）が「何かに収束する」と言えるのは、近似を完備な空間の中に置いたときである。

ヒルベルト空間で最も基本的な定理は、閉じた部分空間への「最短距離の点」の存在で、その証明で完備性がちょうど一度使われる。

定理 2.13 (射影定理 ★★★ 最重要)**.** $\mathcal{H}$ をヒルベルト空間、$V \subset \mathcal{H}$ を閉部分空間（V の中の点列の極限が V に属する部分空間）とする。任意の $x \in \mathcal{H}$ に対し、$\|x - v\|$ を最小にする $v^* \in V$ がただ一つ存在し、$x - v^*$ は V のすべての元と直交する。

証明. $m = \inf_{v \in V} \|x - v\|$ とし、$\|x - v_n\| \to m$ となる $v_n \in V$ をとる。中線定理 $\|a+b\|^2 + \|a-b\|^2 = 2\|a\|^2 + 2\|b\|^2$ を $a = x - v_n$、$b = x - v_k$ に使うと

$$\|v_n - v_k\|^2 = 2\|x - v_n\|^2 + 2\|x - v_k\|^2 - 4\left\|x - \tfrac{v_n + v_k}{2}\right\|^2 \le 2\|x - v_n\|^2 + 2\|x - v_k\|^2 - 4m^2$$

（$(v_n + v_k)/2 \in V$ だから最後の項は $4m^2$ 以上）。右辺は $n, k \to \infty$ で 0 に近づくので (v_n) はコーシー列で、**完備性**により極限 v^* をもち、V が閉なので $v^* \in V$、連続性から $\|x - v^*\| = m$ である。一意性は同じ不等式で v_n, v_k を二つの最小点に置き換えれば出る。直交性：任意の $w \in V$ と実数 s に対し $\|x - v^* - sw\|^2 \ge m^2$ なので、s の 2 次関数 $m^2 - 2s\,\mathrm{Re}\langle w, x - v^*\rangle + s^2\|w\|^2$ が $s = 0$ で最小となり、$\mathrm{Re}\langle w, x - v^*\rangle = 0$。$w$ を $\mathrm{i}w$ に替えれば虚部も 0 である。 □

この定理は第 4 章の Galerkin 法・Rayleigh–Ritz 法の核心である。有限個の基底関数が張る空間 V_N に解を「射影」すると、それが（適切なノルムで）V_N の中で最良の近似になる。A 型近似（射影）の名前はここから来ている。

2.6 弱解とソボレフ空間

★★★ 最重要 弱形式は Galerkin 近似（第 4 章）の出発点であり、ソボレフ空間は「運動エネルギー有限な状態」の空間である

2.6.1 弱微分

Poisson 方程式 $-\Delta u = f$ を、両辺に滑らかで境界の近くで 0 になる関数 φ を掛けて積分し、部分積分すると $\int \nabla u \cdot \nabla \varphi = \int f\varphi$ となる。この式には u の 1 階微分しか現れない。そこで「微分」の意味を、部分積分の公式が成り立つことによって定義し直す。

以下、$C_c^\infty(\Omega)$ で、無限回微分可能で台（$\varphi \neq 0$ となる点の集合の閉包）が Ω の内部のコンパクト集合に含まれる関数全体を表し、その元を**試験関数**と呼ぶ。

定義 2.14 (弱微分)**.** $u, g \in L^2(\Omega)$ とする。すべての試験関数 $\varphi \in C_c^\infty(\Omega)$ に対し

$$\int_\Omega u\, \partial_i \varphi \,\mathrm{d}x = -\int_\Omega g\, \varphi \,\mathrm{d}x$$

が成り立つとき、g を u の（x_i についての）**弱微分**といい、$\partial_i u = g$ と書く。

u が普通の意味で C^1 なら、部分積分（試験関数は境界の近くで 0 なので境界項は出ない）により普通の微分が弱微分になる。弱微分は存在すれば（測度ゼロの集合を除いて）一意である。「弱い」とは、各点での極限としての微分を要求せず、試験関数との積分という平均的な情報だけで微分を決めているという意味である。

例（弱微分をもつ関数ともたない関数） $(-1, 1)$ 上の $u(x) = |x|$ は $x = 0$ で微分できないが、弱微分 $\operatorname{sign} x$ をもつ（$\int_{-1}^{1} |x| \varphi' = -\int_{-1}^{1} \operatorname{sign}(x)\varphi$ は $(-1, 0)$ と $(0, 1)$ に分けて部分積分すれば確かめられる）。一方、階段関数 $H(x)$（$x > 0$ で 1、$x < 0$ で 0）は $\int H\varphi' = -\varphi(0)$ となる。これを $-\int g\varphi$ と書ける $g \in L^2$ は無い。実際、$\varphi(0) = 1$ で台が $(-\eta, \eta)$ に入り $|\varphi| \le 1$ の試験関数をとると、Cauchy–Schwarz より $|\int g\varphi| \le \|g\|_{L^2(-\eta,\eta)} \sqrt{2\eta} \to 0$（$\eta \to 0$）となって $\varphi(0) = 1$ と矛盾する。H の微分はデルタ関数で、関数ではない。折れ曲がりは許されるが、跳びは許されない。

2.6.2 ソボレフ空間

定義 2.15 (ソボレフ空間 H^1)**.** $H^1(\Omega)$ は、$u \in L^2(\Omega)$ で、すべての 1 階の弱微分 $\partial_i u$ が存在して $L^2(\Omega)$ に属するもの全体である。内積とノルムを

$$\langle u,\, v\rangle_{H^1} = \int_\Omega \bigl(\bar{u}v + \overline{\nabla u}\cdot\nabla v\bigr)\mathrm{d}x, \qquad \|u\|_{H^1}^2 = \|u\|^2 + \|\nabla u\|^2$$

で定める。$C_c^\infty(\Omega)$ の H^1 ノルムでの閉包（試験関数の列の極限として得られる関数全体）を $H_0^1(\Omega)$ と書く。

$H^1(\Omega)$ と $H_0^1(\Omega)$ はヒルベルト空間である（L^2 の完備性と、弱微分の定義式が極限で保たれることから従う）。名前は Sobolev による。H_0^1 は「境界で 0 になる H^1 の関数」を正確に述べたもので、Dirichlet 境界条件をここに組み込む。

H^1 は運動エネルギーが有限な状態の空間

量子力学では $\langle\psi, -\Delta\psi\rangle = \|\nabla\psi\|^2$（$\hbar^2/2m$ を除く）が運動エネルギーの期待値である。H^1 は「確率が規格化でき、運動エネルギーも有限な波動関数」の空間で、変分法で基底状態を探すときの自然な舞台になる。水素原子の基底状態 e^{-r} は原点で尖って（カスプ）いて 2 回微分できないが、H^1 には属する。H^1 という言葉は「2 回微分できなくても、エネルギーが有限なら物理的に許される状態」を表している。第 4 章で見るように、Gauss 関数の基底でこのカスプを表せないことが量子化学計算の収束を遅くする。

H^1 の関数がどれだけ滑らかかは次元に依存する。1 次元では H^1 の関数は連続である。実際、$u(x) - u(y) = \int_y^x u'$ に Cauchy–Schwarz を使うと

$$|u(x) - u(y)| \le |x-y|^{1/2}\|u'\|$$

となり、u は（指数 1/2 の）Hölder 連続である（正確には、測度ゼロの集合で値を修正すると連続な代表がとれる）。したがって 1 次元では境界値 $u(0)$ が意味をもつ。一方 2 次元では、原点の近くで $u(x) = \log|\log|x||$ とした関数が H^1 に属するのに有界でない（$\int|\nabla u|^2 \propto \int_0^{r_0} \frac{\mathrm{d}r}{r\log^2 r} < \infty$）。「エネルギーが有限なら滑らか」という直観は、高次元では成り立たない。

2.6.3 Poincaré 不等式

定理 2.16 (Poincaré 不等式 ★★★ 最重要)**.** Ω が幅 L の帯 $\{0 < x_1 < L\}$ に含まれる有界領域なら、すべての $u \in H_0^1(\Omega)$ に対し

$$\|u\| \le \frac{L}{\pi}\|\nabla u\|.$$

特に $\Omega = (0, L)$（*1* 次元）では定数 L/π は最良で、等号は $u = \sin(\pi x/L)$ で成り立つ。

証明. 両辺は H^1 ノルムについて連続なので、$u \in C_c^\infty(\Omega)$ について示せば極限で H_0^1 全体に及ぶ。まず 1 次元 $(0, L)$ で、u を正弦級数 $u = \sum_{k} a_k \sin(k\pi x/L)$ に展開する。$u(0) = u(L) = 0$ だから部分積分で $\int_0^L u'\cos(k\pi x/L)\mathrm{d}x = \frac{k\pi}{L}\int_0^L u\sin(k\pi x/L)\mathrm{d}x$ となり、u' の余弦展開の係数は $(k\pi/L)a_k$ である（定数項は $\int u' = 0$）。Parseval の等式から

$$\|u'\|^2 = \frac{L}{2}\sum_k \Bigl(\frac{k\pi}{L}\Bigr)^2 a_k^2 \ge \Bigl(\frac{\pi}{L}\Bigr)^2 \frac{L}{2}\sum_k a_k^2 = \Bigl(\frac{\pi}{L}\Bigr)^2\|u\|^2,$$

等号は $a_k = 0$（$k \ge 2$）のときである。多次元では、x_1 以外の座標 x' を固定するごとに $x_1 \mapsto u(x_1, x')$ に 1 次元の結果を使い（帯の幅は L なので、x_1 方向の区間の長さは L 以下で、短い区間では定数がさらに良い）、x' で積分すれば $\|u\|^2 \le (L/\pi)^2\|\partial_1 u\|^2 \le (L/\pi)^2\|\nabla u\|^2$。 □

境界条件 $u=0$ が本質的である。定数関数は $\nabla u=0$ だが $\|u\|\neq 0$ で、境界で 0 という条件がこれを排除している。物理的には「箱に閉じ込めた粒子の運動エネルギーは $(\pi\hbar/L)^2/2m$ 以上」という零点エネルギーの主張そのものである。$(0,2.7)$ で多項式の試験関数 200 個を無作為に作り、すべて Rayleigh 商 $\|u'\|^2/\|u\|^2$ が $(\pi/L)^2$ 以上であることも確かめた（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。

2.6.4 Poisson 方程式の弱形式と Riesz の表現定理

定義 2.17 (弱解)**.** $f\in L^2(\Omega)$ とする。$u\in H^1_0(\Omega)$ が Dirichlet 問題 $-\nabla\cdot(A\nabla u)=f$（$\Omega$ 内）、$u=0$（$\partial\Omega$ 上）の**弱解**であるとは、

$$a(u,v):=\int_\Omega (A\nabla u)\cdot\nabla v\,\mathrm{d}x=\int_\Omega fv\,\mathrm{d}x=:\ell(v)\qquad\text{すべての } v\in H^1_0(\Omega) \tag{2.6}$$

が成り立つことをいう。ここで $A(x)$ は実対称行列値の関数で、定数 $0<\lambda\le\Lambda$ があって $\lambda|\xi|^2\le\xi\cdot A(x)\xi\le\Lambda|\xi|^2$（**有界かつ一様楕円**）を満たすとする。$A=I$ なら $-\Delta u=f$ である。

滑らかな古典解は、部分積分により弱解である。逆に弱解が滑らかなら、部分積分を逆にたどって $\int(-\nabla\cdot(A\nabla u)-f)v=0$ がすべての v で成り立ち、古典解になる。弱解は古典解の自然な一般化で、係数 A が不連続（異なる物質の境界がある）な場合にも意味をもつ。第 9 章の均質化はまさにそのような係数を扱う。

弱解の存在を示す道具が次の定理である。ヒルベルト空間 $\mathcal{H}$ 上の線形な関数 $\ell:\mathcal{H}\to\mathbb{R}$ が**有界**（連続）であるとは、ある C で $|\ell(v)|\le C\|v\|$ となることをいう。

定理 2.18 (Riesz の表現定理 ★★★ 最重要)**.** 実ヒルベルト空間 $\mathcal{H}$ 上の有界線形汎関数 ℓ に対し、$\ell(v)=\langle z,v\rangle$（すべての $v\in\mathcal{H}$）を満たす $z\in\mathcal{H}$ がただ一つ存在する。

証明. $\ell=0$ なら $z=0$ である。$\ell\neq 0$ とし、$N=\{v:\ell(v)=0\}$ とおく。ℓ の連続性から N は閉部分空間で、$N\neq\mathcal{H}$ である。$x\notin N$ をとり、射影定理（定理 2.13）で x の N への最短点 v^* をとれば、$z_0=x-v^*\neq 0$ は N と直交する。任意の v について $v-\frac{\ell(v)}{\ell(z_0)}z_0\in N$ なので、z_0 との内積が 0 となり、$\langle z_0,v\rangle=\frac{\ell(v)}{\ell(z_0)}\|z_0\|^2$。したがって $z=\frac{\ell(z_0)}{\|z_0\|^2}z_0$ とおけば $\ell(v)=\langle z,v\rangle$ である。一意性：$\langle z-z',v\rangle=0$ が全 v で成り立てば $v=z-z'$ として $z=z'$。 □

定理 2.19 (弱解の存在・一意性・連続依存 ★★★ 最重要)**.** 定義 *2.17* の仮定の下で、任意の $f\in L^2(\Omega)$ に対し弱解 $u\in H^1_0(\Omega)$ がただ一つ存在し、*Poincaré* 定数を C_P として $\|\nabla u\|\le(C_P/\lambda)\|f\|$ を満たす。

証明. $a(u,v)$ は $H^1_0(\Omega)$ 上の対称な双線形形式で、一様楕円性から $a(u,u)\ge\lambda\|\nabla u\|^2$、有界性から $a(u,u)\le\Lambda\|\nabla u\|^2$ である。Poincaré 不等式から $\|u\|_{H^1}^2\le(1+C_P^2)\|\nabla u\|^2$ なので、$a(u,u)^{1/2}$ は H^1 ノルムと同等なノルムである。同等なノルムでコーシー列・収束の概念は変わらないので、H^1_0 は内積 a についてもヒルベルト空間である。$\ell(v)=\int fv$ は $|\ell(v)|\le\|f\|\|v\|\le C_P\|f\|\|\nabla v\|\le(C_P/\sqrt{\lambda})\|f\|\,a(v,v)^{1/2}$ を満たして有界である。Riesz の表現定理を内積 a について使えば、$a(u,v)=\ell(v)$ を満たす u がただ一つ存在する。$v=u$ とおくと $\lambda\|\nabla u\|^2\le a(u,u)=\ell(u)\le C_P\|f\|\|\nabla u\|$ から評価が出る。 □

この定理は、Hadamard の 3 条件（存在・一意性・連続依存）を、H^1_0 のノルムで測るという意味で一度に示している。A が対称でない場合も、一様楕円性に当たる条件 $a(u,u)\ge\lambda\|\nabla u\|^2$ があれば同じ結論が成り立つ（Lax–Milgram の定理。証明は Riesz の表現定理と縮小写像の組み合わせで行える）。

弱解が実際に滑らかか（f が滑らかなら u も滑らかか）は**正則性理論**の問題で、Riesz の定理からは出てこない難所である。滑らかな係数と境界に対しては正則性が成り立つことが知られている。第 4 章で見るように、Galerkin 近似の収束の速さは解の正則性で決まるので、この難所は「近似がどれだけ速く収束するか」に直結する。

弱形式は Galerkin 近似の出発点

弱形式 (2.6) の「すべての $v \in H_0^1$ について」を「有限次元の部分空間 V_N のすべての v について」に置き換え、$u_N \in V_N$ を $a(u_N, v) = \ell(v)$（$v \in V_N$）で決めるのが **Galerkin 近似**である。差をとれば $a(u - u_N, v) = 0$（$v \in V_N$）となり、u_N は内積 a に関する u の V_N への直交射影、すなわち射影定理の最短点である。したがって u_N は V_N の中で（エネルギーノルムで）最良の近似になる。量子化学の LCAO・CI はこれを固有値問題で行ったものである。詳しくは第 4 章で扱う。

例題 2.6　1 次元の弱解を Riesz の表現定理で構成する ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$\Omega = (0,1)$、$\mathcal{H} = H_0^1(0,1)$ に内積 $\langle u, v\rangle_a = \int_0^1 u'v'\,\mathrm{d}x$ を入れる。$f(x) = x$ に対し $-u'' = f$、$u(0) = u(1) = 0$ を考える。

1. 点 $x \in (0,1)$ を固定し、$G_x(y) = \min(x,y)\bigl(1 - \max(x,y)\bigr)$ とする。すべての $v \in \mathcal{H}$ に対し $\langle G_x, v\rangle_a = v(x)$ を示せ（G_x は点での値をとる汎関数の Riesz の表現である）。
2. 弱解 u について $u(x) = \int_0^1 G_x(y) f(y)\,\mathrm{d}y$ を示し、u を具体的に求めよ。
3. 求めた u が古典解であることと、試験関数 $v = x^2(1-x)$ に対して弱形式が成り立つことを確かめよ。

解答. **(1)** $G_x(y)$ は $y < x$ で $y(1-x)$、$y > x$ で $x(1-y)$ で、連続な折れ線である。$G_x'(y)$ は $y < x$ で $1-x$、$y > x$ で $-x$ なので、$v(0) = v(1) = 0$ を使って

$$\langle G_x, v\rangle_a = (1-x)\int_0^x v'\,\mathrm{d}y - x\int_x^1 v'\,\mathrm{d}y = (1-x)v(x) + x\,v(x) = v(x).$$

1 次元の H_0^1 の関数は連続なので（前小節の Hölder 評価）$v(x)$ は意味をもち、$|v(x)| \le \|v'\|$ からこの汎関数は有界である。Riesz の定理が保証する表現元が G_x である。
(2) 弱解の定義 $\langle u, v\rangle_a = \int fv$ で $v = G_x$ とおくと、(1) の対称性 $\langle u, G_x\rangle_a = u(x)$ と合わせて $u(x) = \int_0^1 G_x(y) f(y)\,\mathrm{d}y$ を得る。G_x は Green 関数にほかならない。$f(y) = y$ で計算すると

$$u(x) = (1-x)\int_0^x y^2\,\mathrm{d}y + x\int_x^1 (1-y)y\,\mathrm{d}y = \frac{(1-x)x^3}{3} + x\Bigl(\frac{1}{6} - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3}\Bigr) = \frac{x - x^3}{6}.$$

(3) $u'' = -x$ より $-u'' = x = f$、$u(0) = u(1) = 0$ で古典解である。弱形式は $\int_0^1 u'v'\,\mathrm{d}x$ と $\int_0^1 xv\,\mathrm{d}x$ がともに $1/20$ で一致する（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。この例では弱解が古典解と一致し、正則性の問題は生じない。

2.7　コンパクト性と弱収束

★★★ 最重要　近似列から極限を取り出す手段。収束の失敗の 2 つの型（逃げる・振動する）が第 5・6・9 章の主役になる

2.7.1　有界列から収束部分列は取れるか

有限次元では、有界な点列は必ず収束する部分列をもつ（Bolzano–Weierstrass の定理）。変分法や近似の理論では「近似列は有界である」まではアプリオリ評価で言えることが多いので、そこから極限を取り出せるかが分かれ目になる。ところが無限次元ではこれが成り立たない。

例（正規直交系は収束しない）　ヒルベルト空間の正規直交系 (e_n)（$\langle e_n, e_m\rangle = \delta_{nm}$）は $\|e_n\| = 1$ で有界だが、$n \neq m$ なら $\|e_n - e_m\|^2 = 2$ である。互いの距離が常に $\sqrt{2}$ なので、どの部分列もコーシー列にならず、ノルムの意味で収束する部分列は無い。$L^2(0,\pi)$ では $e_n = \sqrt{2/\pi}\sin(nx)$ がその例である。

この困難を回避するため、収束の意味を弱める。

定義 2.20 (弱収束)**.** ヒルベルト空間の列 (u_n) が u に**弱収束**するとは、すべての $v \in \mathcal{H}$ に対し $\langle v, u_n\rangle \to \langle v, u\rangle$ となることをいい、$u_n \rightharpoonup u$ と書く。これに対し $\|u_n - u\| \to 0$ を**強収束**（ノルム収束）という。

弱収束は「固定した測定器で見た収束」

$\langle v, u_n\rangle$ は、状態 u_n を固定した「測定器」v で測った値と読める。弱収束は、どの測定器で測っても値が収束することを要求するが、測定器を n に合わせて取り替えることは許さない。u_n が細かく振動したり遠くへ逃げたりすると、固定した測定器には何も映らなくなり、u_n 自体は大きさを保っていても弱極限は 0 になる。弱収束は「平均として見た収束」である。

弱収束の基本的な性質を三つ挙げる。いずれも短く示せる。

1. **強収束なら弱収束**：$|\langle v, u_n - u\rangle| \le \|v\|\|u_n - u\|$。
2. **ノルムは弱極限で下がりうるが上がらない**（弱下半連続性）：$u_n \rightharpoonup u$ なら $\|u\| \le \liminf \|u_n\|$。実際 $\|u\|^2 = \lim\langle u, u_n\rangle \le \|u\| \liminf\|u_n\|$。
3. **弱収束＋ノルムの収束なら強収束**：$\|u_n - u\|^2 = \|u_n\|^2 - 2\,\mathrm{Re}\langle u, u_n\rangle + \|u\|^2 \to \|u\|^2 - 2\|u\|^2 + \|u\|^2 = 0$。

性質 2 と 3 から、弱収束で失われるものはちょうどノルムの減少分 $\liminf\|u_n\|^2 - \|u\|^2$ であり、それが 0 なら何も失われていないことがわかる。

例題 2.7　正弦関数の弱収束と、2 乗の弱極限 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$L^2(0,\pi)$ で $e_n = \sqrt{2/\pi}\sin(nx)$ とする。

1. Bessel の不等式 $\sum_n |\langle v, e_n\rangle|^2 \le \|v\|^2$ を使い、$e_n \rightharpoonup 0$ を示せ。
2. $\varphi(x) = x(\pi - x)$ に対し $\int_0^\pi \varphi \sin(nx)\,\mathrm{d}x$ を求め、$n \to \infty$ での減り方を述べよ。
3. $\sin^2(nx) \rightharpoonup \frac{1}{2}$ を示せ。これから「弱極限をとる操作と 2 乗する操作は交換しない」ことを読み取れ。

解答. **(1)** 有限個の $e_1, \dots, e_N$ への射影を考えると $\|v\|^2 \ge \sum_{n\le N}|\langle v, e_n\rangle|^2$（射影定理）で、$N \to \infty$ として Bessel の不等式が出る。左辺の級数が収束するので一般項は 0 に近づき、$\langle v, e_n\rangle \to 0$ がすべての v で成り立つ。一方 $\|e_n\| = 1$ なので強収束はしない。ノルム 1 がまるごと弱極限で失われている（性質 2 で不等号が真に成り立つ例）。
(2) 2 回部分積分すると、n が奇数なら $4/n^3$、偶数なら 0 である（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。φ が滑らかで境界で 0 なので、内積は n^{-3} と速く減る。φ の滑らかさが低いほど減りは遅くなるが、$\varphi \in L^2$ でありさえすれば (1) により必ず 0 に近づく。図 2.2 は $\varphi(x)\sin(nx)$ の正負の部分が n を大きくすると打ち消し合う様子である。
(3) $\sin^2(nx) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos(2nx)$ で、$\sqrt{2/\pi}\cos(2nx)$ も正規直交系なので (1) と同じ理由で $\cos(2nx) \rightharpoonup 0$。よって $\sin^2(nx) \rightharpoonup \frac{1}{2}$。たとえば $\int_0^\pi \varphi\sin^2(nx)\,\mathrm{d}x$ は $n = 5, 20, 80$ で $2.615,\ 2.586,\ 2.584$ と、$\frac{1}{2}\int_0^\pi \varphi = \pi^3/12 \approx 2.5839$ に近づく（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。

$\sin(nx) \rightharpoonup 0$ だから「弱極限の 2 乗」は 0 だが、「2 乗の弱極限」は $\frac{1}{2}$ である。非線形な量の弱極限は、弱極限の非線形な量と一致しない。

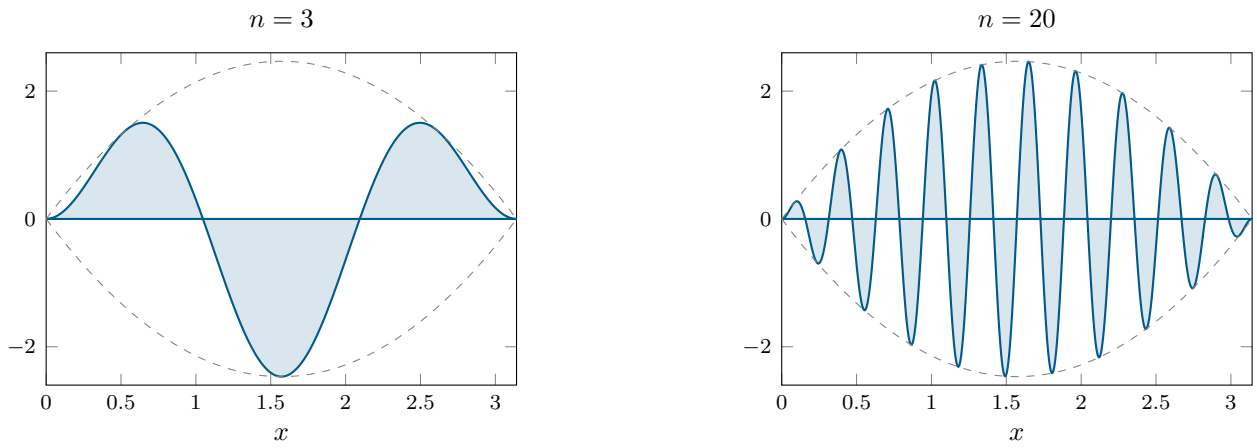


図 2.2　$\varphi(x)\sin(nx)$（$\varphi = x(\pi - x)$、破線は $\pm\varphi$）。n が大きいと正負の面積が打ち消し合い、積分 $\langle \varphi, \sin(nx)\rangle$ は 0 に近づく（$n = 3$ で $4/27$、$n = 20$ で 0）。これが $\sin(nx) \rightharpoonup 0$ の中身である。

2.7.2 弱コンパクト性

弱収束に弱めた代わりに、有限次元の Bolzano–Weierstrass の定理が復活する。

定理 2.21（有界列の弱コンパクト性 ★★★ 最重要）. $\mathcal{H}$ を可算な正規直交基底 (e_k) をもつヒルベルト空間とする（$L^2(\Omega)$、$H^1(\Omega)$ はこの条件を満たす）。$\|u_n\| \le M$ を満たす列は、弱収束する部分列をもち、その極限 u は $\|u\| \le M$ を満たす。

証明. 各 k について数列 $\langle e_k, u_n\rangle$ は M で有界である。$k = 1$ について収束する部分列をとり、その中から $k = 2$ について収束する部分列をとり、と続け、j 番目の部分列の j 番目の項を並べる（対角線論法）。こうして得た部分列（同じ記号 u_n で書く）はすべての k について $c_k = \lim_n \langle e_k, u_n\rangle$ をもつ。任意の K で $\sum_{k\le K}|c_k|^2 = \lim_n \sum_{k\le K}|\langle e_k, u_n\rangle|^2 \le M^2$ なので、$u = \sum_k c_k e_k$ は $\mathcal{H}$ の元で $\|u\| \le M$。任意の v と $\varepsilon > 0$ に対し、v の最初の K 項への射影 v_K を $\|v - v_K\| < \varepsilon$ となるようにとると

$$|\langle v, u_n - u\rangle| \le |\langle v_K, u_n - u\rangle| + \|v - v_K\|\,\|u_n - u\| \le |\langle v_K, u_n - u\rangle| + 2M\varepsilon.$$

第 1 項は有限個の係数の差なので $n \to \infty$ で 0 に近づく。ε は任意なので $\langle v, u_n\rangle \to \langle v, u\rangle$。 □

有界性さえあれば極限の候補は必ず取り出せる。問題は、取り出した弱極限が欲しい性質（ノルム、拘束条件、非線形項の値）を保っているかどうかで、これを決めるのが次の「収束の失敗の型」である。

2.7.3 収束の失敗の型

L^2 で有界なのに強収束しない列には、典型的に次の型がある。どれも弱極限は 0 でノルムは保たれ、ノルムがまるごと失われる。

- **逃げる**（質量が無限遠へ逃げる）：$\mathbb{R}$ 上で $u_n(x) = u(x - n)$。形を保ったまま遠くへ平行移動するので、固定した v との重なりは 0 に近づく。有界領域では起こらない。
- **振動する**：有界区間の上で $u_n(x) = \sin(nx)$。値の大きさは保たれるが、細かく振動して平均が 0 になる。
- **集中する**：$\mathbb{R}$ 上で $u_n(x) = \sqrt{n}\,u(nx)$。一点に鋭く集中する。ノルムは保たれるが、固定した v との内積は 0 に近づく（v が有界なら $\mathcal{O}(n^{-1/2})$ で減る）。

後の章での役割

逃げる型は第 5 章の主役である。Hartree–Fock 汎関数の最小化列は、電子の一部が無限遠へ逃げる（イオン化する）ことでエネルギーの下限に近づくかもしれず、弱極限では電子数が減ってしまう。これを排除する論法（Lions の集中コンパクト性の原理）が、原子・分子の基底状態の存在証明の核心になる。**振動する**型は第 9 章の主役である。細かく振動する係数をもつ方程式の解は、粗いスケールで見ると弱極限に収束し、非線形項（係数と勾配の積など）の弱極限は弱極限どうしの積と一致しない（例題で見た $\sin^2(nx) \rightharpoonup \frac{1}{2}$）。均質化の有効係数が単純平均にならないこと、乱流で平均流の方程式に Reynolds 応力 $(\overline{u \otimes u} - \bar{u} \otimes \bar{u})$ という未知項が現れて方程式が閉じないことは、どちらもこの交換しなさの表れである。第 6 章の平均場極限では、粒子の経験分布が確率測度として弱い意味で収束することを示すのが目標になる。

2.7.4 Rellich のコンパクト埋め込み

有界領域では「逃げる」型は起きない。さらに勾配のノルムが有界なら、「振動する」「集中する」型も起きない（$\|(\sin nx)'\| \sim n$ は有界でない）。これを正確に述べたのが次の定理である。

定理 2.22 (Rellich ★★★ 最重要)**.** Ω を有界領域とする。$H_0^1(\Omega)$ で有界な列 (u_n)（$\|u_n\|_{H^1} \le M$）は、$L^2(\Omega)$ で強収束する部分列をもつ。（Ω の境界が十分に滑らかなら、H_0^1 を H^1 に替えても成り立つ。）

証明（1 次元 $\Omega = (0,\pi)$ の場合）. 定理 2.21 により、H_0^1 で弱収束する部分列 $u_n \rightharpoonup u$ がとれる。H_0^1 の内積との関係から、正弦係数 $a_k^{(n)} = \frac{2}{\pi}\int u_n \sin(kx)$ は各 k で u の係数 a_k に収束する（$\sin(kx)$ との L^2 内積は H_0^1 上の有界線形汎関数で、Riesz の定理によりある元との H^1 内積で書けるから）。$w_n = u_n - u$ は $\|w_n'\| \le 2M$ を満たし、定理 2.16 の証明と同じ Parseval の計算から

$$\frac{\pi}{2}\sum_{k>N}\bigl(a_k^{(n)} - a_k\bigr)^2 \le \frac{1}{(N+1)^2}\cdot\frac{\pi}{2}\sum_{k} k^2\bigl(a_k^{(n)} - a_k\bigr)^2 = \frac{\|w_n'\|^2}{(N+1)^2} \le \frac{4M^2}{(N+1)^2}.$$

したがって $\|w_n\|^2 \le \frac{\pi}{2}\sum_{k\le N}(a_k^{(n)} - a_k)^2 + 4M^2/(N+1)^2$。右辺第 1 項は有限和で $n\to\infty$ で 0 になるので、$\limsup_n \|w_n\|^2 \le 4M^2/(N+1)^2$。$N$ は任意なので $\|u_n - u\| \to 0$。 □

証明の要点は、勾配の有界性が「高い波数の成分（尾部）は一様に小さい」ことを保証し、問題が有限次元（低い波数の成分）に帰着することである。尾部評価そのものも数値で確かめた（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。一般の次元・領域でも、同じ「高周波の尾部の一様な小ささ＋有限次元への帰着」が証明の骨格で、難所は有界領域で固有関数展開に代わる道具を用意するところにある。$\Omega = \mathbb{R}^d$ では「逃げる」型の例 $u(x-n)$ が H^1 で有界なまま L^2 で強収束しないので、定理は成り立たない。

2.8 変分法の直接法

★★★ 最重要「基底状態は存在するか」を問う量子力学の論法そのもの。最小化列→有界性→弱極限→下半連続性

2.8.1 Dirichlet の原理と Weierstrass の反例

Poisson 方程式の解を、汎関数 $J(u) = \frac{1}{2}\int|\nabla u|^2 - \int fu$ を最小にする関数として見つけるという考え（Dirichlet の原理）は、Riemann が複素関数論で使った。これに対し Weierstrass は、下に有界な汎関数が最小値をとるとは限らないことを指摘した。

例（Weierstrass の例） $J(u) = \int_{-1}^{1} x^2 u'(x)^2\,\mathrm{d}x$ を、$u(-1) = -1$、$u(1) = 1$ を満たす滑らかな関数の中で最小化する。$J \ge 0$ だが、$u_\varepsilon(x) = \arctan(x/\varepsilon)/\arctan(1/\varepsilon)$ とすると $J(u_\varepsilon) \approx 2\varepsilon/\pi \to 0$ となり（$\varepsilon = 0.1, 0.01, 0.001$ で $0.0634,\ 0.00637,\ 0.00064$。検算 `scripts/verify_ch02.py`）、下限は 0 である。しかし $J(u) = 0$ なら $u' = 0$、つまり u は定数で、境界条件 $u(\pm1) = \pm1$ と両立しない。下限は達成されない。最小化列 u_ε は階段関数に近づき、許された関数のクラスから出ていく。

最小化列が「許された関数のクラス」から出ていくのを止めるのがコンパクト性で、極限で汎関数の値が跳ね上がらないことを保証するのが下半連続性である。Dirichlet の原理は、Hilbert らによって後にこの二つを整えることで正当化された。

2.8.2 直接法の一般形

定理 2.23（変分法の直接法 ★★★ 最重要）. $\mathcal{H}$ を定理 2.21 の条件を満たすヒルベルト空間、$J:\mathcal{H}\to\mathbb{R}$ とし、次を仮定する。

1. **強圧性**：$\|u\|\to\infty$ なら $J(u)\to\infty$。
2. **弱下半連続性**：$u_n \rightharpoonup u$ なら $J(u)\le \liminf_{n} J(u_n)$。

このとき J は $\mathcal{H}$ 上で最小値をとる。

証明. $m=\inf J$（$-\infty$ の可能性もまだ排除しない）とし、$J(u_n)\to m$ となる**最小化列**をとる。強圧性から (u_n) は有界である（有界でなければ部分列で $J(u_n)\to\infty$ となり m に近づかない）。定理 2.21 で弱収束部分列 $u_n\rightharpoonup u^*$ をとると、弱下半連続性から $J(u^*)\le\liminf J(u_n)=m$。$J(u^*)$ は実数なので $m>-\infty$ で、$m\le J(u^*)$ と合わせて $J(u^*)=m$。 □

論法の 4 段（下に有界な汎関数の最小化列 → アプリオリ評価による有界性 → 弱コンパクト性による弱収束部分列 → 弱下半連続性による最小性）は、この巻で繰り返し現れる。弱収束を使う理由は、有界性からは弱収束しか取り出せないからである。その代償として、汎関数が弱極限で下がりはしても上がらないこと（下半連続性）を別に示す必要がある。

2.8.3 Dirichlet 積分への適用

$\mathcal{H}=H^1_0(\Omega)$ に内積 $\langle u,v\rangle_a=\int\nabla u\cdot\nabla v$ を入れ（Poincaré 不等式によりヒルベルト空間）、$J(u)=\frac12\|u\|_a^2-\ell(u)$、$\ell(u)=\int fu$ とする。

強圧性：$|\ell(u)|\le C_P\|f\|\|u\|_a$ より $J(u)\ge\frac12\|u\|_a^2-C_P\|f\|\|u\|_a\to\infty$。**弱下半連続性**：$\ell$ は有界線形汎関数なので、Riesz の定理で $\ell(u)=\langle g,u\rangle_a$ と書け、弱収束で $\ell(u_n)\to\ell(u)$。ノルムの部分は弱下半連続（前節の性質 2）。よって直接法により最小元 u^* が存在する。

一意性と弱形式：任意の v と実数 s について $J(u^*+sv)\ge J(u^*)$ で、$J(u^*+sv)=J(u^*)+s\big(\langle u^*,v\rangle_a-\ell(v)\big)+\frac{s^2}{2}\|v\|_a^2$ だから、$s=0$ で最小になるには $\langle u^*,v\rangle_a=\ell(v)$ が必要である。これは弱形式 (2.6)（$A=I$）そのもので、最小元は弱解である。さらに弱解 u と任意の v について

$$J(v)-J(u)=\frac12\|v-u\|_a^2 \tag{2.7}$$

が成り立つ（上の展開で $u^*=u$、$sv\to v-u$ とし、弱形式で 1 次の項を消す）。したがって最小元はただ一つである。

変分法と弱形式は同じものの二つの顔

係数が対称なとき、「J を最小にする」ことと「弱形式を満たす」ことは同値で、どちらも Riesz の表現定理と同じ内容を述べている。(2.7) は第 4 章で中心的な役割を果たす。近似解 v のエネルギーの誤差 $J(v)-J(u)$ は、解の誤差のエネルギーノルムの **2 乗**に等しい。変分法でエネルギーが解よりずっと精度よく求まるのはこのためである。

例題 2.8　Dirichlet 積分の最小化と 1 項の試行関数 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$\Omega=(0,1)$、$f=1$ とし、$J(u)=\frac12\int_0^1 u'^2\,\mathrm{d}x-\int_0^1 u\,\mathrm{d}x$ を $H^1_0(0,1)$ で最小化する。

1. 最小元 u と最小値 $J(u)$ を求めよ。

2. 試行関数 $v = a\sin(\pi x)$ に制限して J を最小化し、最適な a と $J(v)$ を求めよ。

3. $J(v) > J(u)$ を確かめ、その差が (2.7) の $\frac{1}{2}\|(v-u)'\|^2$ に一致することを確かめよ。

解答. **(1)** 最小元は弱解、すなわち $-u'' = 1$、$u(0) = u(1) = 0$ の解 $u = x(1-x)/2$ である。弱形式で $v = u$ とおくと $\int u'^2 = \int u$ なので $J(u) = -\frac{1}{2}\int_0^1 u\,\mathrm{d}x = -\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{12} = -\frac{1}{24}$。
(2) $\int_0^1 (a\pi\cos\pi x)^2\mathrm{d}x = a^2\pi^2/2$、$\int_0^1 a\sin\pi x\,\mathrm{d}x = 2a/\pi$ より $J = \frac{\pi^2}{4}a^2 - \frac{2}{\pi}a$。$a$ で微分して 0 とおくと $a = 4/\pi^3$、$J(v) = -4/\pi^4 \approx -0.041064$。
(3) $-1/24 \approx -0.041667$ なので $J(v) > J(u)$ で、試行関数のエネルギーは真の最小値の上界になっている。差は $1/24 - 4/\pi^4 \approx 6.0\times10^{-4}$ で、$\frac{1}{2}\int_0^1 (v'-u')^2\mathrm{d}x$ を直接計算した値と一致する（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。最小値に対する相対誤差は 1.4% だが、関数 v 自体の誤差 $\|(v-u)'\|/\|u'\|$ は約 12% で、エネルギーのほうがずっと正確である。これは (2.7) の「2 乗」の現れである。

2.8.4 基底状態の存在：量子力学の論法

有界領域 Ω に閉じ込められた粒子のハミルトニアン $-\Delta + V$（V は有界）の基底状態エネルギーは

$$E_0 = \inf\Big\{\int_\Omega \big(|\nabla u|^2 + V|u|^2\big)\mathrm{d}x \;:\; u \in H_0^1(\Omega),\ \|u\| = 1\Big\}$$

である。最小元（基底状態）が存在することを、直接法で示せる。最小化列 (u_n) をとると、$\int|\nabla u_n|^2 \le E_0 + 1 + \sup|V|$ から H_0^1 で有界で、弱収束部分列 $u_n \rightharpoonup u$ がとれる。ここで新しい問題が生じる。拘束条件 $\|u\| = 1$ は弱極限で保たれるとは限らない（弱極限ではノルムが下がりうる）。これを救うのが Rellich の定理で、有界領域では $u_n \to u$ が L^2 で強収束するので、$\|u\| = 1$ が保たれ、$\int V|u_n|^2 \to \int V|u|^2$ も成り立つ。勾配の項は弱下半連続なので、u が最小元である。

$\Omega = \mathbb{R}^3$（原子・分子）では Rellich の定理が使えず、最小化列の「逃げる」型を自分で排除しなければならない。水素原子のように $V \to 0$（無限遠）の場合、無限遠へ逃げた波動関数のエネルギーは 0 に近づくので、$E_0 < 0$（束縛状態のエネルギーが「電子を無限遠に置いた状態」より低い）であれば逃げる型は損になり、排除できる。この「逃げるとエネルギーが上がる」という比較が第 3 章の本質的スペクトルの下端との比較であり、第 5 章で Hartree–Fock 汎関数に対して行う議論の原型である。物理屋が「束縛エネルギーが負だから束縛状態がある」と考えるとき、その直観は正確にこの論法に対応している。

2.9 この章のまとめ

★★★ 最重要 4 つの道具と、それを使う章の対応表

道具	中身（この章の該当箇所）	主に使う章
誤差評価（Grönwall 型）	残差と安定性から真の解と近似解の距離を抑える（定理 2.6、エネルギー法）	第 6 章（平均場極限）、第 7 章（断熱・特異摂動）、第 8 章
適切性	存在・一意性・連続依存（定理 2.4、2.19）、アプリオリ評価による大域存在（定理 2.9）	第 3 章（自己共役性と時間発展）、第 8 章（流体方程式）
弱形式と射影	弱解・Riesz の表現定理・射影定理（定理 2.13、2.18）、エネルギー誤差の恒等式 (2.7)	第 4 章（Galerkin・Rayleigh–Ritz）
コンパクト性	有界列の弱コンパクト性、Rellich の定理（定理 2.21、2.22）、直接法（定理 2.23）	第 3 章、第 5 章（Hartree–Fock の最小元）、第 6 章
弱収束	平均としての収束、逃げる・振動する・集中する型、非線形項と弱極限の非可換性	第 5 章、第 6 章（経験分布）、第 9 章（均質化・乱流の閉じ）

表 2.1　第 2 章の道具と、それを使う章

この章の要点

1. 「解けない」には「閉じた式で書けない」と「解が無い」の二つがあり、近似の正当化に必要なのは後者の否定、すなわち Hadamard の適切性（存在・一意性・連続依存）である。
2. ODE の解は縮小写像の不動点として作られ（Picard–Lindelöf）、Lipschitz 性が破れると非一意性や有限時間爆発が起こる。
3. Grönwall の不等式は「真の解と近似解の距離 $\leq$（データの差＋残差）$\times$ 増幅率」という誤差評価の原型を与え、系の構造を使うと増幅率を大きく下げられる。
4. 保存量・減少するエネルギーによるアプリオリ評価があれば、局所解は大域解に延びる。
5. 偏微分方程式では関数をノルムで測り、完備な空間（ヒルベルト空間 L^2、H^1）に置く。完備性は近似列の極限が空間に残ることを保証する。
6. 弱形式に書き直すと、Riesz の表現定理で弱解の存在・一意性・連続依存が一度に出る。弱形式は Galerkin 近似の出発点である。
7. 無限次元では有界列から強収束部分列は取れないが、弱収束部分列は取れる。弱収束の失敗には「逃げる」「振動する」「集中する」型があり、有界領域で勾配が有界なら Rellich の定理が強収束を回復する。
8. 変分法の直接法（最小化列→有界性→弱極限→下半連続性）は、基底状態の存在を問う論法そのものである。

第 1 章の 3 型の分類に照らすと、この章で用意したものは次のように働く。A 型（射影）の近似については、射影定理と弱形式が「Galerkin 近似は有限次元部分空間への直交射影であり、その中で最良である」ことを示し、エネルギー誤差の恒等式 (2.7) と直接法が変分原理による上界と最小元の存在を正当化した。具体的な収束の速さは第 4 章で正則性と結びつける。B 型（極限）の近似については、Grönwall 型の誤差評価が「極限方程式の解と元の方程式の解の距離」を測る標準的な手段であり、コンパクト性と弱収束が「極限が存在するか、どの意味で収束するか」を論じる言葉を与えた。特に、弱極限と非線形項が交換しないことは、極限方程式に新しい項（有効係数）が現れる理由であり、それを閉じた形で書けない場合が C 型（閉じる）の近似の出発点になる。乱流の Reynolds 応力がその典型で、これを弱極限の言葉で述べられるところまでは数学が案内するが、その未知項をどう置き換えるかについては、ここで用意した道具は保証を与えない。

例題 2.9　ロジスティック方程式で適切性の 3 条件を確かめる ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

初期値問題 $y' = y(1-y)$、$y(0) = y_0 \in [0,1]$ を考える。

1. $F(y) = y(1-y)$ は $\mathbb{R}$ 全体では Lipschitz でないが、解が局所的にただ一つ存在することを示せ。
2. 解が存在する限り $0 \leq y(t) \leq 1$ であることを示し、解が全時刻で存在することを結論せよ。
3. 初期値 $y_0 = 0.5$ と $z_0 = 0.51$ の二つの解について、Grönwall 型の評価で時刻 $t = 3$ の差を上から抑え、厳密解から求めた実際の差と比べよ。評価が粗くなる理由も述べよ。

解答. **(1)** $|F(y) - F(z)| = |y - z|\,|1 - y - z|$ なので、$|y|, |z| \leq R$ の範囲では Lipschitz 定数 $1 + 2R$ がとれる。$\mathbb{R}$ 全体では $|1 - y - z|$ に上限が無いので大域的な Lipschitz 定数は無いが、定理 2.4 は初期値のまわりの有界な長方形 R での Lipschitz 性しか使わないので、局所解はただ一つ存在する。
(2) $y \equiv 0$ と $y \equiv 1$ はどちらも解である。$y_0 \in (0,1)$ の解がある時刻 t_1 で 1 に達したとすると、

時刻 t_1 を初期時刻とみれば、その解と $y \equiv 1$ は同じ初期値をもつ二つの解になり、一意性から一致する。すると $y_0 = 1$ となって矛盾する。0 についても同じなので、解は区間 $[0,1]$ から出られない（$y_0 = 0, 1$ なら解は定数）。これは解を求めずに得たアプリオリ評価 $|y(t)| \le 1$ であり、F は各有界集合上で Lipschitz なので、定理 2.9 により解は全時刻で存在する。

(3) 二つの解はどちらも $[0,1]$ に留まり、そこでは $|1 - y - z| \le 1$ なので、解の通る範囲に限れば Lipschitz 定数は $L = 1$ である。定理 2.6 の証明は解の通る範囲での Lipschitz 性しか使わないので、$\delta = 0$ として

$$|y(3) - z(3)| \le |y_0 - z_0|\,\mathrm{e}^{3} = 0.01\,\mathrm{e}^{3} \approx 0.201$$

を得る。一方、変数分離で解くと $y(t) = 1/\bigl(1 + (1/y_0 - 1)\mathrm{e}^{-t}\bigr)$ で、$y(3) \approx 0.952574$、$z(3) \approx 0.954349$、差は約 1.77×10^{-3} である（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。実際の差は初期の差 0.01 より小さくなっており、評価はおよそ 100 倍粗い。Grönwall 型の評価は $|F'| \le 1$ という大きさの情報しか使わず、F' の符号を見ない。解が近づいていく $y = 1$ では $F'(1) = -1 < 0$ で、近くの解どうしはむしろ縮まる。例題 2.3 で反対称性を使って評価を改善したのと同じく、系の構造（ここでは安定な平衡点への収縮）を使わない限り、評価は指数関数的な増幅を見込んでしまう。この方程式一つで、存在・一意性（Picard–Lindelöf）、大域存在（アプリオリ評価）、連続依存（Grönwall）という表 2.1 の「適切性」と「誤差評価」の行がすべて使われている。

総合問題　係数つき Poisson 方程式で、射影による近似と極限による近似を比べる　★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

区間 $(0,1)$ で、$\kappa \ge 0$ を定数として境界値問題

$$-u'' + \kappa u = 1, \qquad u(0) = u(1) = 0$$

を考え、その解を u_κ と書く。$\kappa = 0$ の解は $u_0 = x(1-x)/2$ である（例題 2.8）。$\|\cdot\|$ は $L^2(0,1)$ のノルムとする。

(1) $a_\kappa(u,v) = \int_0^1 (u'v' + \kappa uv)\,\mathrm{d}x$ とおく。$\|u'\|^2 \le a_\kappa(u,u) \le (1 + \kappa/\pi^2)\|u'\|^2$ を示し、弱形式 $a_\kappa(u,v) = \int_0^1 v\,\mathrm{d}x$（すべての $v \in H_0^1(0,1)$）の解がただ一つ存在することを示せ。（使う道具：第 2 章 §弱解とソボレフ空間 の Poincaré 不等式と Riesz の表現定理）

(2) $J_\kappa(v) = \frac{1}{2}a_\kappa(v,v) - \int_0^1 v\,\mathrm{d}x$ を試行関数 $v = a\sin(\pi x)$ に制限して最小化し、最適な a と最小値を κ の式で求めよ。（使う道具：第 2 章 §変分法の直接法、第 1 章 §近似の 3 つの型 の A 型）

(3) u_κ を求め、$\kappa = 1$ で $J_\kappa(u_\kappa)$ と (2) の最小値を比べよ。差が $\frac{1}{2}a_\kappa(v - u_\kappa, v - u_\kappa)$ に等しく、したがって正であることを示せ。（使う道具：第 2 章 §変分法の直接法 のエネルギー誤差の恒等式）

(4) $w = u_\kappa - u_0$ について $\|w'\| \le \kappa\|u_0\|/\pi = \kappa/(\pi\sqrt{120})$ を示し、$\kappa = 1$ で実際の $\|w'\|$ と比べよ。（使う道具：第 2 章 §Grönwall の不等式とデータへの連続依存 の「残差と安定性」の型、§偏微分方程式へ のエネルギー法）

(5) (2) と (4) の近似は、それぞれ第 1 章の 3 つの型のどれに当たるか。誤差を何が保証しているかを比べ、$\kappa = 10$ では (4) の近似が使えなくなる一方で (2) の近似は使えることを数値で確かめよ。（使う道具：第 1 章 §近似の 3 つの型）

解答. **(1)**（第 2 章 §弱解とソボレフ空間）$a_\kappa(u,u) = \|u'\|^2 + \kappa\|u\|^2$ で、$\kappa \ge 0$ から左の不等式が出る。Poincaré 不等式（定理 2.16、$L = 1$）$\|u\| \le \|u'\|/\pi$ から $\kappa\|u\|^2 \le (\kappa/\pi^2)\|u'\|^2$ で、右の不

等式が出る。a_κ は対称な双線形形式で、左の不等式から $a_\kappa(u,u)=0$ なら $u'=0$、境界条件から $u=0$ なので内積である。二つの不等式により、そのノルムは H^1_0 の内積 $\langle u,\,v\rangle_a=\int u'v'$ のノルムと同等なので、$H^1_0(0,1)$ は a_κ についても完備なヒルベルト空間である。右辺 $\ell(v)=\int_0^1 v\,\mathrm{d}x$ は $|\ell(v)|\le\|v\|\le\|v'\|/\pi\le a_\kappa(v,v)^{1/2}/\pi$ を満たす有界線形汎関数なので、Riesz の表現定理（定理 2.18）により $a_\kappa(u,v)=\ell(v)$ を満たす u がただ一つ存在する。

(2)（第 2 章 § 変分法の直接法、第 1 章 A 型）$\int_0^1(\pi\cos\pi x)^2\mathrm{d}x=\pi^2/2$、$\int_0^1\sin^2\pi x\,\mathrm{d}x=1/2$、$\int_0^1\sin\pi x\,\mathrm{d}x=2/\pi$ より

$$J_\kappa(a\sin\pi x)=\frac{\pi^2+\kappa}{4}a^2-\frac{2}{\pi}a.$$

a で微分して 0 とおくと $a=\dfrac{4}{\pi(\pi^2+\kappa)}$、最小値は $-\dfrac{4}{\pi^2(\pi^2+\kappa)}$ である。$\kappa=0$ では例題 2.8 の $a=4/\pi^3$、$-4/\pi^4$ に戻る。$\kappa=1$ では最小値は約 -0.037286 である。

(3)（第 2 章 § 変分法の直接法）$\kappa>0$ で

$$u_\kappa(x)=\frac{1}{\kappa}\left(1-\frac{\cosh\!\big(\sqrt{\kappa}\,(x-\tfrac12)\big)}{\cosh(\sqrt{\kappa}/2)}\right)$$

とおくと、$-u_\kappa''=\cosh(\sqrt{\kappa}(x-\tfrac12))/\cosh(\sqrt{\kappa}/2)$、$\kappa u_\kappa=1-\cosh(\sqrt{\kappa}(x-\tfrac12))/\cosh(\sqrt{\kappa}/2)$ で和は 1、$x=0,1$ で 0 になる。弱形式で $v=u_\kappa$ とおくと $a_\kappa(u_\kappa,u_\kappa)=\int u_\kappa$ なので $J_\kappa(u_\kappa)=-\frac12\int_0^1 u_\kappa\,\mathrm{d}x$ で、

$$\int_0^1 u_\kappa\,\mathrm{d}x=\frac{1}{\kappa}-\frac{2}{\kappa^{3/2}}\tanh\frac{\sqrt{\kappa}}{2}.$$

$\kappa=1$ では $\int u_1=1-2\tanh\frac12\approx0.075766$、$J_1(u_1)\approx-0.037883$ で、試行関数の値 -0.037286 のほうが約 5.97×10^{-4} 高い（相対誤差 1.6%）。差の式は次のように出る。任意の v について

$$J_\kappa(v)-J_\kappa(u_\kappa)=\frac12 a_\kappa(v,v)-\frac12 a_\kappa(u_\kappa,u_\kappa)-\ell(v-u_\kappa),$$

で、弱形式 $\ell(v-u_\kappa)=a_\kappa(u_\kappa,v-u_\kappa)$ を代入して整理すると $\frac12 a_\kappa(v-u_\kappa,v-u_\kappa)$ になる。これは (2.7) の内積を a_κ に替えたものそのもので、$v\neq u_\kappa$ なら正である。$\kappa=1$ で $\frac12 a_1(v-u_1,v-u_1)$ を直接積分した値も 5.97×10^{-4} に一致する（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。

(4)（第 2 章 §Grönwall の不等式とデータへの連続依存、§ 偏微分方程式へ）u_0 の弱形式は $\int u_0'v'=\ell(v)$ である。u_κ の弱形式から引くと $\int w'v'+\kappa\int u_\kappa v=0$、$u_\kappa=w+u_0$ を代入して

$$\int_0^1(w'v'+\kappa wv)\,\mathrm{d}x=-\kappa\int_0^1 u_0v\,\mathrm{d}x$$

を得る。w は「残差 $-\kappa u_0$ を外力とする同じ型の方程式」の解である。$v=w$ とおき、Cauchy–Schwarz と Poincaré 不等式を使うと

$$\|w'\|^2\le\|w'\|^2+\kappa\|w\|^2=-\kappa\int_0^1 u_0w\,\mathrm{d}x\le\kappa\|u_0\|\|w\|\le\frac{\kappa\|u_0\|}{\pi}\|w'\|$$

で、$\|w'\|\le\kappa\|u_0\|/\pi$ である。$\|u_0\|^2=\frac14\int_0^1x^2(1-x)^2\mathrm{d}x=\frac{1}{120}$ なので上界は $\kappa/(\pi\sqrt{120})$ で、$\kappa=1$ では約 0.0291 になる。実際の値は $\|w'\|\approx0.0264$ で、上界は実際の値の約 1.1 倍に収まっている（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。評価の形は定理 2.6 と同じく「残差の大きさ $\kappa\|u_0\|$」×「増幅率 $1/\pi$」で、増幅率を与えているのが Poincaré 不等式である。

(5)（第 1 章 § 近似の 3 つの型）(2) は解を 1 次元の部分空間 $\mathrm{span}\{\sin\pi x\}$ の中で探す A 型（射影）の近似である。(3) で示したとおり、試行関数は a_κ の内積で測った u_κ の最良近似になり、エネルギーは必ず上界で、誤差はエネルギーノルムの 2 乗で決まる。小さいパラメータは要らず、保証するのは部分空間が解をどれだけ表せるかである。(4) は κ を含む問題の族の $\kappa\to0$ の極

限問題の解 u_0 を使う B 型（極限）の近似で、誤差は κ に比例し、保証するのは κ が小さいことである。
$\kappa = 10$ では、(4) の上界は $10/(\pi\sqrt{120}) \approx 0.291$ で、u_0 自身の大きさ $\|u_0'\| = \sqrt{\int_0^1 (\frac{1}{2} - x)^2 \mathrm{d}x} = 1/\sqrt{12} \approx 0.289$ を超えてしまい、評価は何も言わない。実際の $\|w'\|$ も約 0.144 で、$\|u_0'\|$ の半分に達しているので、u_0 は u_{10} の近似として役に立たない。一方 (2) の近似は $\kappa = 10$ でも最小値 $-4/(\pi^2(\pi^2 + 10)) \approx -0.020397$ が厳密値 $J_{10}(u_{10}) \approx -0.020946$ に対して相対誤差 2.6% で、なお有効である（検算 `scripts/verify_ch02.py`）。A 型の近似は「解が部分空間で表せるか」という形の情報にしか依らないので κ の大きさを問わず、B 型の近似は「パラメータが小さいか」にしか依らないので部分空間の選び方を問わない。保証の出どころが違うので、同じ問題でも使える範囲が違う。どちらにも誤差の保証があるので、C 型（閉じる）に当たる近似はこの問題には現れない。

第 3 章

量子力学の作用素論：自己共役性とスペクトル

★★★ 最重要 第 4〜6 章のすべての近似が「何の近似か」を決める土台。ここが無いと上界も収束も語れない

多電子原子・分子のシュレディンガー方程式は解析的には解けない。それでも、解けない方程式について「解が存在するか」「時間発展は一意に決まるか」「基底エネルギーは有限か」「束縛状態はいくつあるか」は定理として答えられる。物理の教科書は、ハミルトニアンを「エルミートな演算子」と呼び、その固有値をエネルギー準位と呼んで先へ進む。この章では、その一歩の裏にある数学（無限次元の作用素論）を原理から組み立て、原子・分子のハミルトニアン

$$H = \sum_{i=1}^{N}\Big(-\frac{1}{2}\Delta_i\Big) - \sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{K}\frac{Z_k}{|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{R}_k|} + \sum_{1\le i<j\le N}\frac{1}{|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j|} \tag{3.1}$$

について何が保証されているかを示す。単位は原子単位（$\hbar = m_e = e = 4\pi\varepsilon_0 = 1$、エネルギーは hartree）で、原子核の位置 $\boldsymbol{R}_k$ は固定する（原子核を止めてよい理由は第 7 章の Born–Oppenheimer 近似で扱う）。

この章で得る結論を先に書いておく。(i) H は自己共役であり、時間発展 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}$ が一意に決まる（加藤の定理）。(ii) H は下に有界であり、基底エネルギーが $-\infty$ に落ちない。(iii) H のスペクトルは、孤立した固有値の集まり（離散スペクトル）と、ある閾値から上の連続的な部分（真性スペクトル）に分かれ、その閾値は「電子を 1 個無限遠へ飛ばした系の基底エネルギー」である（HVZ 定理）。(iv) 閾値より下の固有値は min-max 原理で特徴づけられ、それが第 4 章の Rayleigh–Ritz 法の上界の根拠になる。

3.1 ヒルベルト空間と非有界作用素

★★★ 最重要 「ハミルトニアンは全空間では定義できない」が以降すべての出発点

3.1.1 波動関数の住む空間

定義 3.1（ヒルベルト空間・L^2 空間）. 複素ベクトル空間 $\mathcal{H}$ に内積 $\langle\phi,\psi\rangle$（第 1 引数について反線形、第 2 引数について線形）が与えられ、ノルム $\|\psi\| = \langle\psi,\psi\rangle^{1/2}$ について**完備**（コーシー列が必ず $\mathcal{H}$ の中に極限をもつ）であるとき、$\mathcal{H}$ を**ヒルベルト空間**という。代表例は

$$L^2(\mathbb{R}^d) = \Big\{\psi:\mathbb{R}^d\to\mathbb{C}\;\Big|\;\int_{\mathbb{R}^d}|\psi(\boldsymbol{x})|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}<\infty\Big\},\qquad \langle\phi,\psi\rangle = \int\overline{\phi(\boldsymbol{x})}\,\psi(\boldsymbol{x})\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

である（ほとんど至る所で等しい関数は同一視する）。

物理での $\langle\phi|\psi\rangle$ がこの $\langle\phi,\psi\rangle$ である。名前は D. Hilbert に由来する。完備性を要求する理由は、近似列（基底を増やした試行関数の列など）がコーシー列になったとき、その極限が空間の外へ逃げないことを保証するためである。第 4 章の「基底を増やすと真の解に収束する」という主張は、極限が $\mathcal{H}$ の中にあることを前提にしている。

N 電子系（スピンを無視）の波動関数は $L^2(\mathbb{R}^{3N})$ の元である。電子はフェルミ粒子なので、物理的に許されるのは反対称な関数からなる部分空間 $\bigwedge^N L^2(\mathbb{R}^3)$ だが、以下の議論の大部分は反対称性に依らずに成り立つので、必要なところでだけ注意する。

3.1.2 有界作用素と非有界作用素

定義 3.2 (有界作用素)**.** 線形写像 $A:\mathcal{H}\to\mathcal{H}$ が、ある定数 C について全ての $\psi\in\mathcal{H}$ で $\|A\psi\|\le C\|\psi\|$ を満たすとき、A を**有界作用素**といい、そのような C の下限を作用素ノルム $\|A\|$ と書く。

有界作用素は「入力を高々 C 倍にしか引き伸ばさない」写像であり、有限次元の行列はすべて有界である。ところが量子力学の基本的な作用素は有界でない。

例（位置と運動量は有界でない） $L^2(\mathbb{R})$ で位置作用素 $(X\psi)(x)=x\psi(x)$ を考える。区間 $[n,n+1]$ の指示関数を ψ_n とすると $\|\psi_n\|=1$ であり、$\|X\psi_n\|^2=\int_n^{n+1}x^2\,\mathrm{d}x\ge n^2$ となる。n は任意なので、$\|X\psi\|\le C\|\psi\|$ を満たす C は存在しない。
運動量 $P=-\mathrm{i}\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ についても、滑らかで台がコンパクトな ϕ（$\|\phi\|=1$）を一つ固定し、$\psi_k(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\phi(x)$ とすると $\|\psi_k\|=1$、$P\psi_k=k\psi_k-\mathrm{i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\phi'$ なので $\|P\psi_k\|\ge|k|-\|\phi'\|\to\infty$（$k\to\infty$）。速く振動する波ほど運動量は大きく、その上限は無い。

さらに、X や P は L^2 の**全ての**元に作用させることすらできない。例えば $\psi(x)=1/(1+|x|)$ は $L^2(\mathbb{R})$ の元だが、$x\psi(x)$ は $|x|\to\infty$ で 1 に近づくので L^2 に入らない。滑らかでない L^2 関数（指示関数など）には L^2 の意味での微分が存在しない。したがって作用素は「どの関数に作用させるか」という集合とセットでしか定義できない。

定義 3.3 (作用素と定義域)**.** $\mathcal{H}$ 上の**作用素** A とは、部分空間 $\mathcal{D}(A)\subset\mathcal{H}$（**定義域**）と線形写像 $A:\mathcal{D}(A)\to\mathcal{H}$ の組である。$\mathcal{D}(A)$ が $\mathcal{H}$ で稠密（任意の $\psi\in\mathcal{H}$ にいくらでも近い元が $\mathcal{D}(A)$ にある）であるものだけを扱う。二つの作用素は、定義域と作用の両方が一致するときに限り等しい。$\mathcal{D}(A)\subset\mathcal{D}(B)$ かつ $\mathcal{D}(A)$ 上で $A=B$ のとき B を A の**拡大**といい $A\subset B$ と書く。

「定義域が違えば別の作用素」という約束は形式的に見えるが、次節で示すとおり定義域の違いは境界条件の違い、すなわち物理の違いそのものである。

定理 3.4 (Hellinger–Toeplitz ★補強)**.** $\mathcal{D}(A)=\mathcal{H}$ で、全ての $\phi,\psi\in\mathcal{H}$ について $\langle\phi,A\psi\rangle=\langle A\phi,\psi\rangle$ を満たす作用素 A は有界である。

証明は閉グラフ定理（関数解析の基本定理の一つ）を使うので省略するが、主張の意味ははっきりしている。物理で「エルミート」と呼ばれる性質（期待値が実数）をもち、しかも有界でない作用素（運動量・ハミルトニアン）は、**必ず**全空間より狭い定義域をもつ。定義域の問題は避けられない。

3.1.3 ソボレフ空間：微分が 2 乗可積分な関数

ハミルトニアンの定義域を書くために、微分の大きさをフーリエ変換で測る。$\hat\psi(\boldsymbol{k})=(2\pi)^{-d/2}\int\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\psi(\boldsymbol{x})\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ とすると、Plancherel の定理により $\|\hat\psi\|=\|\psi\|$ であり、微分 ∂_j は $\mathrm{i}k_j$ を掛ける操作に変わる。

定義 3.5 (ソボレフ空間 H^1, H^2)**.**

$$H^1(\mathbb{R}^d)=\{\psi\in L^2:\ |\boldsymbol{k}|\hat\psi\in L^2\},\qquad H^2(\mathbb{R}^d)=\{\psi\in L^2:\ |\boldsymbol{k}|^2\hat\psi\in L^2\}.$$

$\psi\in H^1$ なら $\|\nabla\psi\|^2=\int|\boldsymbol{k}|^2|\hat\psi|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}$、$\psi\in H^2$ なら $\|\Delta\psi\|^2=\int|\boldsymbol{k}|^4|\hat\psi|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ で、これらは「弱い意味の微分」（部分積分で定義した微分）のノルムに一致する。

名前は S. L. Sobolev に由来する。H^1 は「運動エネルギーが有限な波動関数」の空間、H^2 は「ハミルトニアンを作用させた結果がまた 2 乗可積分になる」空間と読める。よくある誤解は「H^1 の関数は連続」というもので、3 次元では H^1 の関数が原点で発散してもよい（例：$|\boldsymbol{x}|^{-1/4}\mathrm{e}^{-|\boldsymbol{x}|}$ は $H^1(\mathbb{R}^3)$ に入る）。運動エネルギーの有限性は各点の値を縛らない。

自由粒子のハミルトニアン $H_0 = -\frac{1}{2}\Delta$ を $\mathcal{D}(H_0) = H^2(\mathbb{R}^d)$ で定義すると、フーリエ変換で H_0 は「$|\boldsymbol{k}|^2/2$ を掛ける」作用素に移る。以下ではこの対応を何度も使う。

3.2 対称作用素と自己共役作用素

★★★ 最重要 「エルミートなら十分」という直観がどこで足りないかを、定義域の言葉で特定する

3.2.1 共役作用素・対称・自己共役

定義 3.6 (共役作用素)**.** 稠密な定義域をもつ作用素 A について、$\phi \in \mathcal{H}$ で「ある $\eta \in \mathcal{H}$ が存在して全ての $\psi \in \mathcal{D}(A)$ で $\langle \phi,\, A\psi\rangle = \langle \eta,\, \psi\rangle$」となるもの全体を $\mathcal{D}(A^*)$ とし、$A^*\phi = \eta$ と定める。A^* を A の**共役作用素**という。

$\mathcal{D}(A)$ が稠密なので η は一意に決まる。A^* の定義域は「A と内積をとって部分積分できる相手」の全体であり、$\mathcal{D}(A)$ を狭くするほど条件が緩くなって $\mathcal{D}(A^*)$ は広がる。この逆向きの関係が以下の議論の要である。

定義 3.7 (対称作用素・自己共役作用素)**.** A が**対称**であるとは、全ての $\phi, \psi \in \mathcal{D}(A)$ で $\langle \phi,\, A\psi\rangle = \langle A\phi,\, \psi\rangle$ が成り立つこと、すなわち $A \subset A^*$ であることをいう。$A = A^*$（定義域まで一致）のとき**自己共役**という。

物理の「エルミート」は通常「対称」の意味で使われている。対称性は期待値 $\langle \psi,\, A\psi\rangle$ が実数であることを保証するが、それだけでは足りない。対称な A では $\mathcal{D}(A^*)$ が $\mathcal{D}(A)$ より真に広いことがあり、そのとき A には「余分な境界条件の自由度」が残っている。自己共役とは、その自由度を一つに決め切った状態である。

3.2.2 区間上の運動量：境界条件が作用素を決める

$\mathcal{H} = L^2(0,1)$ で $P = -\mathrm{i}\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ を考える。部分積分で

$$\langle \phi,\, P\psi\rangle - \langle P\phi,\, \psi\rangle = -\mathrm{i}\int_0^1 \bigl(\bar\phi\psi' + \bar\phi'\psi\bigr)\,\mathrm{d}x = -\mathrm{i}\bigl[\bar\phi(1)\psi(1) - \bar\phi(0)\psi(0)\bigr] \tag{3.2}$$

となる。右辺の境界項が消えるかどうかが、定義域の選び方で決まる。

- $\mathcal{D}(P_{\min}) = \{\psi \in H^1(0,1) : \psi(0) = \psi(1) = 0\}$ とすると、$P_{\min}$ は対称である。共役 $P_{\min}^*$ は、相手の ψ が両端で消えているので境界項が ϕ に条件を課さず、$\mathcal{D}(P_{\min}^*) = H^1(0,1)$（境界条件なし）となる。$\mathcal{D}(P_{\min}) \subsetneq \mathcal{D}(P_{\min}^*)$ なので $P_{\min}$ は対称だが自己共役ではない。
- $\theta \in [0, 2\pi)$ を一つ選び、$\mathcal{D}(P_\theta) = \{\psi \in H^1(0,1) : \psi(1) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\psi(0)\}$ とする。ϕ, ψ が同じ条件を満たせば $\bar\phi(1)\psi(1) = |\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}|^2\bar\phi(0)\psi(0) = \bar\phi(0)\psi(0)$ で境界項は消える。逆に $\phi \in \mathcal{D}(P_\theta^*)$ なら、$\psi(0) \neq 0$ の $\psi \in \mathcal{D}(P_\theta)$ を入れて境界項が消えることから $\phi(1) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\phi(0)$ が従う。よって $P_\theta = P_\theta^*$ は自己共役である。

P_θ は θ ごとに別の作用素であり、固有値も違う。$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$ が $\mathcal{D}(P_\theta)$ に入る条件は $\mathrm{e}^{\mathrm{i}k} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$ なので、

$$\sigma(P_\theta) = \{\theta + 2\pi n :\ n \in \mathbb{Z}\}. \tag{3.3}$$

物理的には、θ は環状の導線を貫く磁束（Aharonov–Bohm 位相）や、周期系の Bloch 波数に当たる。同じ微分記号 $-\mathrm{i}\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ でも、境界条件という定義域の情報が違えば測定値の集合が違う。一方 $P_{\min}$ のスペクトルは複素平面全体になる（例題 3.1）。これは「対称なのに実スペクトルをもたない」作用素の具体例である。

3.2.3 自己共役性の判定法と、それが要る理由

定理 3.8 (自己共役性の基本判定法 ★★ 重要)**.** A を対称作用素とする。$\mathrm{Ran}(A+\mathrm{i}) = \mathrm{Ran}(A-\mathrm{i}) = \mathcal{H}$ ならば A は自己共役である。逆に A が自己共役なら、全ての実数 $\mu \neq 0$ について $A - \mathrm{i}\mu$ は $\mathcal{D}(A)$ から $\mathcal{H}$ への全単射で、$\|(A-\mathrm{i}\mu)^{-1}\| \leq 1/|\mu|$ を満たす。

証明. 前半を示す。$A \subset A^*$ なので $\mathcal{D}(A^*) \subset \mathcal{D}(A)$ を言えばよい。$\psi \in \mathcal{D}(A^*)$ をとる。$\mathrm{Ran}(A-\mathrm{i}) = \mathcal{H}$ より、$(A-\mathrm{i})\phi = (A^*-\mathrm{i})\psi$ を満たす $\phi \in \mathcal{D}(A)$ がある。$A \subset A^*$ だから $(A^*-\mathrm{i})(\psi-\phi) = 0$。任意の $\chi \in \mathcal{D}(A)$ について $\langle (A+\mathrm{i})\chi,\, \psi-\phi\rangle = \langle \chi,\, (A^*-\mathrm{i})(\psi-\phi)\rangle = 0$ であり、$\mathrm{Ran}(A+\mathrm{i}) = \mathcal{H}$ なので $\psi-\phi$ は $\mathcal{H}$ の全ての元と直交する。よって $\psi = \phi \in \mathcal{D}(A)$。
後半のうちノルムの評価を示す。対称な A と $\psi \in \mathcal{D}(A)$ について、$\langle \psi,\, A\psi\rangle$ が実数であることから交差項が打ち消し合い、

$$\|(A-\mathrm{i}\mu)\psi\|^2 = \|A\psi\|^2 + \mu^2\|\psi\|^2 \tag{3.4}$$

となる。よって $A-\mathrm{i}\mu$ は単射で、逆写像のノルムは $1/|\mu|$ 以下。全射であることは、$\mathrm{Ran}(A-\mathrm{i}\mu)$ が閉じていること（自己共役作用素は**閉作用素**、すなわち $\psi_n \to \psi$ かつ $A\psi_n \to \eta$ なら $\psi \in \mathcal{D}(A)$, $A\psi = \eta$ を満たし、これと (3.4) から従う）と、その直交補空間が $\mathrm{Ker}(A^*+\mathrm{i}\mu) = \mathrm{Ker}(A+\mathrm{i}\mu) = \{0\}$ であることから従う（$A\psi = -\mathrm{i}\mu\psi$ なら $\langle \psi,\, A\psi\rangle = -\mathrm{i}\mu\|\psi\|^2$ が実数なので $\psi = 0$）。 □

$P_{\min}$ で判定法が破れる様子を見ると意味がよく分かる。$\mathrm{Ran}(P_{\min}-\mathrm{i})$ の直交補空間は $\mathrm{Ker}(P_{\min}^*+\mathrm{i})$、すなわち $-\mathrm{i}\phi' = -\mathrm{i}\phi$ の解 $\phi = \mathrm{e}^{x}$ が張る 1 次元空間である。同様に $\mathrm{Ker}(P_{\min}^*-\mathrm{i})$ は e^{-x} が張る。この二つの次元 $(1,1)$ を**不足指数**といい、それが等しいことが自己共役拡大の存在条件、その間のユニタリ写像（ここでは位相 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$ 一つ）が拡大の自由度に当たる（von Neumann の拡大理論）。

自己共役性が必要な理由は、次の二つの定理に集約される。

定理 3.9 (スペクトル定理（乗算作用素形） ★★★ 最重要)**.** A を自己共役作用素とする。ある測度空間 (M,μ)、実数値関数 $a : M \to \mathbb{R}$、ユニタリ写像 $U : \mathcal{H} \to L^2(M,\mu)$ が存在して、UAU^{-1} は「a を掛ける」作用素になる（定義域は $a\cdot f \in L^2$ となる f 全体）。

$-\frac{1}{2}\Delta$ ではフーリエ変換が U、$a(\boldsymbol{k}) = |\boldsymbol{k}|^2/2$ である。一般の自己共役作用素も、適切な「座標変換」で実数値関数の掛け算に直せるというのがこの定理の内容であり、有限次元の「エルミート行列はユニタリ行列で実対角化できる」の無限次元版である。これにより関数 $f(A)$（$f(a)$ を掛ける作用素）が定義でき、特に区間 Ω の指示関数から**スペクトル射影** $P_\Omega(A) = \mathbb{1}_\Omega(A)$、指数関数から $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}tA}$ が作れる。対称だが自己共役でない作用素にはこの定理が成り立たず、$P_{\min}$ のようにスペクトルが実数に収まらないこともある。

定義 3.10 (スペクトル)**.** $A-\lambda$ が $\mathcal{D}(A)$ から $\mathcal{H}$ への全単射で逆写像が有界になる $\lambda \in \mathbb{C}$ の集合を**レゾルベント集合**、その補集合を**スペクトル** $\sigma(A)$ という。

自己共役作用素では、判定法の後半を $A - \mathrm{Re}\,\lambda$ に適用して $\sigma(A) \subset \mathbb{R}$ が従い、スペクトル定理の表示では $\sigma(A)$ は関数 a の「本質的な値域」に一致する。固有値は $\sigma(A)$ の一部にすぎず、$-\frac{1}{2}\Delta$ のスペクトル $[0,\infty)$ には固有値が一つも無い（$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}$ は L^2 に入らない）。

定理 3.11 (Stone の定理 ★★★ 最重要)**.** H を自己共役作用素とすると、$U(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}tH}$ はユニタリ作用素の族で $U(t+s) = U(t)U(s)$ を満たし、強連続（各 ψ について $t \mapsto U(t)\psi$ が連続）であり、$\psi \in \mathcal{D}(H)$ なら $\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}U(t)\psi = HU(t)\psi$ が成り立つ。逆に、強連続な *1* パラメータ・ユニタリ群 $U(t)$ は、ちょうど一つの自己共役作用素 H によって $U(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}tH}$ と書ける。

前半はスペクトル定理から直ちに従う（掛け算作用素 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ta}$ は絶対値 1 の関数を掛けるのでユニタリ）。さらに、シュレディンガー方程式の解の一意性もここから出る。$\psi(t) \in \mathcal{D}(H)$ が $\mathrm{i}\dot\psi = H\psi$ を満たすとき、$\chi(t) = U(-t)\psi(t)$ を微分すると $\dot\chi = U(-t)(\mathrm{i}H\psi - \mathrm{i}H\psi) = 0$ なので χ は一定、すなわち $\psi(t) = U(t)\psi(0)$ である。

自己共役性が物理に対応するもの

Stone の定理は「確率を保存する時間発展」と「自己共役なハミルトニアン」が一対一に対応することを言う。対称だが自己共役でない $P_{\min}$ を生成子に選ぶと、$\partial_t\psi = -\mathrm{i}P\psi = -\partial_x\psi$ は右向きの並進であり、波束が右端 $x=1$ に達した後どうなるかを方程式は決めていない。P_θ を選ぶことは「右端から出た波は位相 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta}$ をかけて左端から戻る」という規則を指定することに当たり、そこで初めて時間発展が一意になる。自己共役性とは「境界（無限遠や特異点も含む）で確率がどう振る舞うか」を決め切ることである。

「エルミートなら十分」が外れる場面

滑らかで台がコンパクトな関数の上で対称な作用素は、物理で出会うほぼ全ての作用素がそうである。足りないのは次の場面である。(1) 区間・半直線・穴のあいた領域のように境界がある系（境界条件の選び方が物理を決める）。(2) ポテンシャルが特異な系。例えば 3 次元で $-\Delta - c/|\boldsymbol{x}|^2$ は c が大きいと自己共役拡大が一意に決まらず、さらに下に有界でもなくなる（第 3.4 節）。(3) 一点に集中した相互作用（δ ポテンシャル）。これは「原点を除いた直線上の $-\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$」の自己共役拡大の一つとして定義される（例題 3.5）。「エルミート」の確認は滑らかな関数での計算に閉じているので、これらの場面で何が起きるかを判定できない。

例題 3.1　区間上の運動量の自己共役拡大　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$\mathcal{H} = L^2(0,1)$、$P_{\min} = -\mathrm{i}\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$、$\mathcal{D}(P_{\min}) = \{\psi \in H^1(0,1) : \psi(0) = \psi(1) = 0\}$ とする。

(1) 任意の $\lambda \in \mathbb{C}$ について $\lambda \in \sigma(P_{\min})$ であることを示せ。

(2) $\mathrm{Ker}(P_{\min}^* \mp \mathrm{i})$ を求め、不足指数が $(1,1)$ であることを確かめよ。

(3) 自己共役拡大 P_θ（$\psi(1) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\psi(0)$）の固有値と規格化固有関数を求め、$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}tP_\theta}$ が波動関数をどう動かすかを述べよ。

解答. **(1)** $\phi_\lambda(x) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\bar{\lambda}x}$ とおく。任意の $\psi \in \mathcal{D}(P_{\min})$ について、部分積分の境界項は ψ が両端で消えるので 0 で、$\langle \phi_\lambda, (P_{\min} - \lambda)\psi\rangle = \langle(-\mathrm{i}\phi_\lambda' - \bar{\lambda}\phi_\lambda), \psi\rangle = 0$（$-\mathrm{i}\phi_\lambda' = \bar{\lambda}\phi_\lambda$ による）。よって $\mathrm{Ran}(P_{\min} - \lambda)$ は 0 でない ϕ_λ と直交し、$P_{\min} - \lambda$ は全射でない。したがって $\lambda \in \sigma(P_{\min})$。スペクトルは $\mathbb{C}$ 全体である。
(2) $\mathcal{D}(P_{\min}^*) = H^1(0,1)$ で $P_{\min}^* = -\mathrm{i}\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$。$-\mathrm{i}\phi' = \mathrm{i}\phi$ の解は $\phi = c\,\mathrm{e}^{-x}$、$-\mathrm{i}\phi' = -\mathrm{i}\phi$ の解は $\phi = c\,\mathrm{e}^{x}$。いずれも $H^1(0,1)$ に入るので、$\mathrm{Ker}(P_{\min}^* - \mathrm{i}) = \mathrm{span}\{\mathrm{e}^{-x}\}$、$\mathrm{Ker}(P_{\min}^* + \mathrm{i}) = \mathrm{span}\{\mathrm{e}^{x}\}$ で、不足指数は $(1,1)$。等しいので自己共役拡大が存在し、拡大は二つの 1 次元空間の間のユニタリ写像（絶対値 1 の複素数一つ）でパラメータづけられる。これが θ である。
(3) $\psi = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$ が境界条件を満たす条件は $\mathrm{e}^{\mathrm{i}k} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$、すなわち $k_n = \theta + 2\pi n$（$n \in \mathbb{Z}$）。規格化固有関数は $e_n(x) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\theta+2\pi n)x}$ で、これらは $L^2(0,1)$ の正規直交基底をなす（$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta x}$ を掛けたフーリエ級数）。$\psi = \sum_n c_n e_n$ に対し $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}tP_\theta}\psi = \sum_n c_n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_n t} e_n$ で、$e_n(x-t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_n t}e_n(x)$ だから $(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}tP_\theta}\psi)(x) = \tilde{\psi}(x-t)$ である。ここで $\tilde{\psi}$ は ψ を「$\tilde{\psi}(x+1) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\tilde{\psi}(x)$」で実数全体へ延長したもの。波は右へ速さ 1 で進み、右端を出た部分は位相 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta}$ を掛けられて左端から戻る。θ ごとに時間発展が違い、θ を決めない限り時間発展は決まらない（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.3　Hardy の不等式と Kato–Rellich の定理

★★★ 最重要　原子・分子のハミルトニアンが自己共役であることの証明。クーロン特異性が「弱い」ことの定量化

ハミルトニアン (3.1) は、自己共役な $H_0 = \sum_i(-\frac{1}{2}\Delta_i)$ に、原点（原子核・電子の衝突点）で発散するクーロンポテンシャル V を足したものである。V は有界作用素でないので、和が自己共役であ

る保証は自明でない。鍵は「V の特異性は運動エネルギーで抑え込める」という定量的な不等式で、その出発点が Hardy の不等式である。

3.3.1 Hardy の不等式

定理 3.12 (Hardy の不等式（3 次元）★★★ 最重要)**.** $\psi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ について

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi(\boldsymbol{x})|^2}{|\boldsymbol{x}|^2}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} \;\le\; 4\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\psi(\boldsymbol{x})|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \tag{3.5}$$

定数 4 はこれ以上小さくできない。

証明. 滑らかで台がコンパクトな ψ について示せば、H^1 の稠密性と両辺の連続性から一般の場合が従う。ベクトル場 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{x}/|\boldsymbol{x}|^2$ を考える。$r = |\boldsymbol{x}|$ として $\nabla\cdot\boldsymbol{F} = \nabla\cdot(\boldsymbol{x}/r^2) = 3/r^2 - 2\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{x}/r^4 = 1/r^2$（3 次元で一般に $(d-2)/r^2$）。そこで

$$\int \frac{|\psi|^2}{r^2}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = \int |\psi|^2\,\nabla\cdot\boldsymbol{F}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = -\int \boldsymbol{F}\cdot\nabla|\psi|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = -2\,\mathrm{Re}\int \frac{\boldsymbol{x}}{r^2}\cdot\bar{\psi}\,\nabla\psi\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}.$$

部分積分の境界項は、原点を半径 ε の球でくり抜いて評価すると $|\psi|^2|\boldsymbol{F}| \times (\text{面積}) \sim \varepsilon^{-1}\cdot\varepsilon^2 \to 0$ である。右辺を Cauchy–Schwarz の不等式で評価すると、$|\boldsymbol{x}/r^2| = 1/r$ より

$$\int \frac{|\psi|^2}{r^2} \;\le\; 2\Big(\int \frac{|\psi|^2}{r^2}\Big)^{1/2}\Big(\int |\nabla\psi|^2\Big)^{1/2}.$$

両辺を $(\int |\psi|^2/r^2)^{1/2}$ で割って 2 乗すれば (3.5) を得る。定数が最良であることは、$r^{-1/2}$ に近い関数で比が 1 に近づくこと（例題 3.2 と表 3.1）で分かる。 □

Hardy の不等式が言っていること

$|\psi|^2/r^2$ の積分が大きいのは、ψ が原点の近くに集中しているときである。ところが原点の近くの狭い領域に閉じ込めると、不確定性によって勾配が大きくなる。Hardy の不等式は「原点への集中の度合い」が「運動エネルギー」で上から抑えられることを、定数まで込めて述べた不確定性原理である。$\Delta x\,\Delta p \ge \frac{1}{2}$ という分散の不等式とは違い、平均からのずれではなく原点からの距離そのものを測っている点が、ポテンシャルの評価に使える理由である。

3.3.2 相対有界性：クーロンポテンシャルの相対限界は 0

定義 3.13 (相対有界)**.** 自己共役作用素 A と作用素 B について、$\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{D}(B)$ で、ある $a, b \ge 0$ について

$$\|B\psi\| \le a\|A\psi\| + b\|\psi\| \qquad (\psi \in \mathcal{D}(A))$$

が成り立つとき、B は A に**相対有界**であるという。このような a の下限を**相対限界**という。

相対限界は「B の大きさのうち、A に比例する部分の係数」である。b はいくら大きくてもよく、問題は a のほうである。a が小さいことは、高エネルギー（$\|A\psi\|$ が大きい）の状態で B が A に比べて無視できることを意味する。

命題 3.14 (クーロンポテンシャルの相対限界は 0 ★★★ 最重要)**.** $L^2(\mathbb{R}^3)$ で $V(\boldsymbol{x}) = Z/|\boldsymbol{x}|$ とする。任意の $a > 0$ について、全ての $\psi \in H^2(\mathbb{R}^3)$ で

$$\|V\psi\| \le a\|\Delta\psi\| + \frac{Z^2}{a}\|\psi\|. \tag{3.6}$$

証明. Hardy の不等式より $\|V\psi\| = Z\|\psi/r\| \le 2Z\|\nabla\psi\|$。部分積分と Cauchy–Schwarz により $\|\nabla\psi\|^2 = \langle\psi, -\Delta\psi\rangle \le \|\psi\|\|\Delta\psi\|$。相加相乗平均 $\sqrt{uv} \le \eta u + v/(4\eta)$ $(\eta > 0)$ を $u = \|\Delta\psi\|$、$v = \|\psi\|$ に使うと $\|\nabla\psi\| \le \eta\|\Delta\psi\| + \|\psi\|/(4\eta)$。合わせて $\|V\psi\| \le 2Z\eta\|\Delta\psi\| + \frac{Z}{2\eta}\|\psi\|$。$a = 2Z\eta$ とおけば $Z/(2\eta) = Z^2/a$ となる（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。 □

a をいくら小さくしても成り立つ代わりに、$b = Z^2/a$ が大きくなる。物理的には、クーロンポテンシャルは「低エネルギーでは強いが、高エネルギー（短い波長）では運動エネルギーに比べて取るに足らない」ということである。$1/r$ は長さの -1 乗、運動エネルギーは -2 乗なので、短距離では運動エネルギーが必ず勝つ。次元の数え方としてはこれだけのことだが、それを定数つきの不等式にしたのが (3.6) である。

多電子系への拡張は次のとおりである。$L^2(\mathbb{R}^{3N})$ で $\boldsymbol{x}_i$ についての項 $Z/|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{R}|$ は、他の変数を止めて $\boldsymbol{x}_i$ について (3.6) を使い、残りの変数で積分すれば $\|(Z/|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{R}|)\psi\| \le a\|\Delta_i\psi\| + (Z^2/a)\|\psi\|$ を得る。フーリエ変換すると $|\boldsymbol{k}_i|^2 \le \sum_j |\boldsymbol{k}_j|^2$ なので $\|\Delta_i\psi\| \le \|\Delta\psi\|$（$\Delta = \sum_j \Delta_j$）。電子間反発 $1/|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j|$ は、相対座標 $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j$ と重心座標 $\boldsymbol{w} = (\boldsymbol{x}_i + \boldsymbol{x}_j)/2$ に変数変換すると $\boldsymbol{u}$ についての 1 体のクーロンポテンシャルになり、$\nabla_{\boldsymbol{u}} = (\nabla_i - \nabla_j)/2$ のフーリエ表示 $|(\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_j)/2|^2 \le (|\boldsymbol{k}_i|^2 + |\boldsymbol{k}_j|^2)/2$ から同じ形の評価が出る。有限個の項の和なので、(3.1) のポテンシャル部分全体 V も H_0 に対して相対限界 0 をもつ。

3.3.3 Kato–Rellich の定理と加藤の結果

定理 3.15 (Kato–Rellich ★★★ 最重要)**.** A を自己共役、B を対称作用素とし、$\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{D}(B)$ かつある $a < 1$, $b \ge 0$ で $\|B\psi\| \le a\|A\psi\| + b\|\psi\|$（$\psi \in \mathcal{D}(A)$）とする。このとき $A + B$ は $\mathcal{D}(A)$ 上で自己共役である。さらに A が下に有界なら $A + B$ も下に有界である。

証明. $A + B$ が $\mathcal{D}(A)$ 上で対称であることは明らか。判定法（定理 3.8、$\pm\mathrm{i}$ を $\pm\mathrm{i}\mu$ に置き換えても同じ証明が通る）により、$\mu > 0$ を大きくとって $\mathrm{Ran}(A + B \mp \mathrm{i}\mu) = \mathcal{H}$ を示せばよい。A は自己共役なので $A - \mathrm{i}\mu$ は全単射で、(3.4) より $\|A(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}\| \le 1$、$\|(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}\| \le 1/\mu$。よって任意の ϕ について

$$\|B(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}\phi\| \le a\|A(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}\phi\| + b\|(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}\phi\| \le \Bigl(a + \frac{b}{\mu}\Bigr)\|\phi\|.$$

$\mu > b/(1 - a)$ なら $K = B(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}$ は $\|K\| < 1$ を満たし、$1 + K$ は Neumann 級数 $\sum_n (-K)^n$ で逆をもつ。

$$A + B - \mathrm{i}\mu = (1 + K)(A - \mathrm{i}\mu)$$

の右辺は二つの全射の合成なので全射である。$+\mathrm{i}\mu$ も同様。下に有界性は第 3.4 節の後の注意で扱う。 □

定理 3.16 (加藤敏夫（1951） ★★★ 最重要)**.** 原子・分子のハミルトニアン (3.1) は $\mathcal{D}(H) = H^2(\mathbb{R}^{3N})$ 上で自己共役であり、下に有界である。反対称な関数の部分空間に制限しても同じことが成り立つ。

証明は、H_0 が H^2 上で自己共役（フーリエ変換で実数値関数 $\sum_i |\boldsymbol{k}_i|^2/2$ の掛け算になる）であることと、命題 3.14 の多電子版で $a < 1$ を選べることを、Kato–Rellich の定理に入れるだけである。反対称化は H と交換するので部分空間に制限しても自己共役性は保たれる。この結果が、量子化学の全ての計算に「計算している対象が数学的に存在する」という保証を与えている。しかも定義域は自由粒子と同じ H^2 であり、クーロン特異性は波動関数の正則性を 2 階微分の 2 乗可積分性の水準では落とさない。波動関数が原子核の位置で尖る（カスプをもつ）ことは、この H^2 の範囲に収まる現象である。カスプは第 4 章でガウス基底の収束が遅くなる理由として再び現れる。

例題 3.2　Hardy の不等式の具体的な関数での確認 ★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$\mathbb{R}^3$ の球対称な関数 $\psi(\boldsymbol{x}) = f(r)$ について、比 $Q[f] = \dfrac{\int |\psi|^2/r^2 \,\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{4\int |\nabla\psi|^2 \,\mathrm{d}\boldsymbol{x}}$ を考える（Hardy の不等式は

$Q \le 1$）。

(1) $f = \mathrm{e}^{-r}$ のとき Q を求めよ。

(2) $f = \mathrm{e}^{-r^2}$ のとき Q を求めよ。

(3) Q が 1 に近づくのは f がどのような形のときか。不等式の証明の等号条件から答えよ。

解答. 球対称なので $\int |\psi|^2/r^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 4\pi\int_0^\infty f^2\,\mathrm{d}r$、$\int |\nabla\psi|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 4\pi\int_0^\infty f'^2 r^2\,\mathrm{d}r$。
(1) $\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2r}\,\mathrm{d}r = \frac{1}{2}$、$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2r} r^2\,\mathrm{d}r = \frac{2}{2^3} = \frac{1}{4}$。よって $Q = \frac{1/2}{4\cdot 1/4} = \frac{1}{2}$。
(2) $\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2r^2}\,\mathrm{d}r = \frac{1}{2}\sqrt{\pi/2}$。$f' = -2r\mathrm{e}^{-r^2}$ より $\int_0^\infty 4r^4\mathrm{e}^{-2r^2}\,\mathrm{d}r = 4\cdot\frac{3}{8\cdot 2^2}\sqrt{\pi/2} = \frac{3}{8}\sqrt{\pi/2}$（$\int_0^\infty r^4\mathrm{e}^{-\alpha r^2}\mathrm{d}r = \frac{3}{8\alpha^2}\sqrt{\pi/\alpha}$ で $\alpha = 2$）。よって $Q = \frac{\frac{1}{2}\sqrt{\pi/2}}{4\cdot\frac{3}{8}\sqrt{\pi/2}} = \frac{1}{3}$。
(3) 証明で使った不等式は Cauchy–Schwarz だけなので、等号は $\nabla\psi$ と $(\boldsymbol{x}/r^2)\psi$ が比例するとき、すなわち $f' = -\frac{c}{r}f$ のときである。積分すると $f = r^{-c}$ で、Cauchy–Schwarz の両辺を一致させると $c = 1/2$ を得る。$f = r^{-1/2}$ は両辺の積分がどちらも対数発散して不等式の外にあるが、これを原点近傍と遠方で切り落とした関数、あるいは $f = (1+r^2)^{-s}$ で $s \downarrow \frac{1}{4}$ とした列で $Q \to 1$ になる（表 3.1。検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

表 3.1　$f = (1+r^2)^{-s}$ での Hardy の比 Q（数値積分）。$s \downarrow 1/4$ で最良定数 $Q = 1$ に近づく。

s	1	0.75	0.5	0.4	0.3	0.27	0.26
Q	0.500	0.556	0.667	0.750	0.889	0.951	0.974

3.4　下に有界であること：第一種の安定性

★★★ 最重要 「下に有界」でなければ変分原理も基底状態も意味を失う。原子が崩壊しない理由の数学的な形

3.4.1　水素型原子の正確な下界

命題 3.17 (水素型原子の下界 ★★★ 最重要)**.** $\psi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ について

$$\left\langle \psi, \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}\right)\psi \right\rangle \;\ge\; -\frac{Z^2}{2}\|\psi\|^2 \tag{3.7}$$

が成り立ち、等号は $\psi = c\mathrm{e}^{-Zr}$ のときに限る。

証明. 完全平方 $\int|\nabla\psi + Z\hat{\boldsymbol{x}}\psi|^2\mathrm{d}\boldsymbol{x} \ge 0$（$\hat{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{x}/r$）を展開する。

$$0 \le \int|\nabla\psi|^2 + Z^2\int|\psi|^2 + 2Z\,\mathrm{Re}\int \hat{\boldsymbol{x}}\cdot\bar{\psi}\nabla\psi = \int|\nabla\psi|^2 + Z^2\int|\psi|^2 + Z\int \hat{\boldsymbol{x}}\cdot\nabla|\psi|^2.$$

最後の項を部分積分すると、$\nabla\cdot\hat{\boldsymbol{x}} = 2/r$（3 次元）より $-Z\int|\psi|^2(2/r)$。したがって $\int|\nabla\psi|^2 - 2Z\int|\psi|^2/r \ge -Z^2\|\psi\|^2$ で、両辺を 2 で割れば (3.7)。等号は $\nabla\psi = -Z\hat{\boldsymbol{x}}\psi$、すなわち $\partial_r\psi = -Z\psi$ かつ角度方向の微分が 0 のときで、$\psi = c\mathrm{e}^{-Zr}$ に限る。 □

この証明は、不確定性原理による「$\Delta r \sim 1/Z$ だから $E \sim -Z^2$」という見積もりと違い、定数まで正確である。しかも等号を与える関数が L^2 に入るので、$-Z^2/2$ は実際に基底エネルギーである。(3.7) は、Hardy の不等式と同じく「完全平方が非負」という一手で出ている点に注意してほしい。変分法が試行関数から**上界**を出すのに対し、完全平方の方法は**下界**を出す。両者が一致すれば答えが確定する。

3.4.2 多電子系の下界

(3.1) の電子間反発は正なので捨てると H は小さくなる。核が K 個あるとき、運動エネルギーを $-\frac{1}{2}\Delta_i = \sum_{k=1}^{K}(-\frac{1}{2K}\Delta_i)$ と K 等分し、各片を一つの核への引力と組にする。$-\frac{1}{2K}\Delta - Z/r = \frac{1}{K}(-\frac{1}{2}\Delta - KZ/r)$ に (3.7) を使うと下界 $-\frac{1}{K}(KZ)^2/2 = -KZ^2/2$ を得るので、

$$H \;\geq\; -\frac{NK}{2}\sum_{k=1}^{K} Z_k^2 \tag{3.8}$$

(作用素の不等式 $A \geq c$ は全ての ψ で $\langle\psi, A\psi\rangle \geq c\|\psi\|^2$ の意味)。これは粗い評価だが、有限であることが重要である。このように H が有限の下界をもつことを**第一種の安定性**という。これに対し、下界が粒子数に比例すること（$E_0 \geq -CN$、物質がバルクとして安定であること）を**第二種の安定性**といい、証明には Pauli の排他原理が本質的に必要になる（Dyson と Lenard、のちに Lieb と Thirring による)。第二種の安定性は第 6 章の平均場極限で、エネルギーが粒子数に比例するというスケーリングの前提として使われる。

Kato–Rellich の定理からも下界が出る

$A \geq 0$ で $\|B\psi\| \leq a\|A\psi\| + b\|\psi\|$（$a < 1$）なら $A + B \geq -b/(1-a)$ である。実数 $\mu < 0$ について $\|A(A-\mu)^{-1}\| \leq 1$、$\|(A-\mu)^{-1}\| \leq 1/|\mu|$ なので、定理 3.15 の証明と同じ評価で $\|B(A-\mu)^{-1}\| \leq a + b/|\mu|$ となり、$\mu < -b/(1-a)$ では Neumann 級数で $A + B - \mu$ が逆をもつ。水素型原子に当てはめると、$\|(Z/r)\psi\| \leq a'\|H_0\psi\| + (2Z^2/a')\|\psi\|$（$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta$）から下界 $-2Z^2/\{a'(1-a')\}$ を得て、$a' = 1/2$ で最良の $-8Z^2$ になる。正しい値 $-Z^2/2$ の 16 倍も緩く、一般論の下界は存在を保証するだけで定量的ではない。原子・分子では (3.8) のほうが直接的である。

3.4.3 下に有界でない例と、変分原理が意味を失う理由

ポテンシャルを $1/r$ から $1/r^2$ に変えると事情が変わる。$\psi_\lambda(\boldsymbol{x}) = \lambda^{3/2}\psi(\lambda\boldsymbol{x})$ とスケールすると $\|\psi_\lambda\| = \|\psi\|$ のまま

$$\langle\psi_\lambda, -\Delta\psi_\lambda\rangle = \lambda^2\langle\psi, -\Delta\psi\rangle, \qquad \Big\langle\psi_\lambda, \frac{1}{r^2}\psi_\lambda\Big\rangle = \lambda^2\Big\langle\psi, \frac{1}{r^2}\psi\Big\rangle, \qquad \Big\langle\psi_\lambda, \frac{1}{r}\psi_\lambda\Big\rangle = \lambda\Big\langle\psi, \frac{1}{r}\psi\Big\rangle$$

となる。クーロンでは $\lambda \to \infty$（原点への収縮）で運動エネルギー $\propto \lambda^2$ がポテンシャル $\propto \lambda$ に勝つので、収縮すると損をする。これが原子が崩壊しない理由の数学的な形である。一方 $-\Delta - c/r^2$ では両者が同じ λ^2 で増えるので、一つでも $\langle\psi, (-\Delta - c/r^2)\psi\rangle < 0$ となる ψ があれば、$\lambda \to \infty$ でエネルギーは $-\infty$ に落ちる。Hardy の定数 4 が最良であることは「$c > 1/4$ ならそのような ψ がある」と同値なので、$-\Delta - c/r^2$ は $c \leq 1/4$ で下に有界、$c > 1/4$ で下に有界でない。これが古典力学の「中心への落下」に対応する量子力学の現象である。

下に有界でない H では、Rayleigh 商 $\langle\psi, H\psi\rangle/\|\psi\|^2$ の下限が $-\infty$ なので「基底状態」が存在せず、試行関数を改良するとエネルギーがいくらでも下がる。第 4 章の Rayleigh–Ritz 法は「下限に上から近づく」方法なので、下限が有限であることを前提にしている。原子・分子でこの前提が成り立つことを保証するのが (3.8) である。

例題 3.3　逆 2 乗ポテンシャルの崩壊とクーロンの安定性　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$\mathbb{R}^3$ で規格化された試行関数 $\psi_\alpha(\boldsymbol{x}) = (\alpha^3/\pi)^{1/2}\mathrm{e}^{-\alpha r}$（$\alpha > 0$）を考える。

(1) $\langle\psi_\alpha, -\frac{1}{2}\Delta\psi_\alpha\rangle$、$\langle\psi_\alpha, r^{-1}\psi_\alpha\rangle$、$\langle\psi_\alpha, r^{-2}\psi_\alpha\rangle$ を求めよ。

(2) $H_c = -\frac{1}{2}\Delta - c/r^2$ について $\langle\psi_\alpha, H_c\psi_\alpha\rangle$ を求め、$c > 1/4$ なら $\alpha \to \infty$ で $-\infty$ に発散することを示せ。（この試行関数で発散を示せる範囲と、Hardy の最良定数から決まる真の境界 $c = 1/8$ を比較せよ。H_c では運動エネルギーに $\frac{1}{2}$ がついている点に注意。）

(3) $H = -\frac{1}{2}\Delta - Z/r$ について $\langle\psi_\alpha, H\psi_\alpha\rangle$ を α について最小化せよ。

解答. **(1)** $\psi_\alpha' = -\alpha\psi_\alpha$ なので $\langle\psi_\alpha, -\tfrac12\Delta\psi_\alpha\rangle = \tfrac12\int|\nabla\psi_\alpha|^2 = \tfrac{\alpha^2}{2}$。$\langle\psi_\alpha, r^{-1}\psi_\alpha\rangle = \tfrac{\alpha^3}{\pi}4\pi\int_0^\infty r\mathrm{e}^{-2\alpha r}\mathrm{d}r = 4\alpha^3\cdot\tfrac{1}{4\alpha^2} = \alpha$。$\langle\psi_\alpha, r^{-2}\psi_\alpha\rangle = 4\alpha^3\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r}\mathrm{d}r = 2\alpha^2$。
(2) $\langle\psi_\alpha, H_c\psi_\alpha\rangle = \tfrac{\alpha^2}{2} - 2c\alpha^2 = \alpha^2\bigl(\tfrac12 - 2c\bigr)$。$c > 1/4$ で係数が負になり、$\alpha\to\infty$ で $-\infty$ に発散する。真の境界は、Hardy の不等式 $\int|\psi|^2/r^2 \le 4\int|\nabla\psi|^2$ を $\tfrac12\int|\nabla\psi|^2 \ge \tfrac18\int|\psi|^2/r^2$ と書き直して $c = 1/8$ である。この試行関数では Hardy の比 $Q = 1/2$（例題 3.2）なので、示せるのは $c > 1/4$ だけで、$1/8 < c \le 1/4$ の崩壊を見るには $r^{-1/2}$ に近い試行関数が必要になる。試行関数の選び方によって「見える」不安定性の範囲が変わる。
(3) $E(\alpha) = \tfrac{\alpha^2}{2} - Z\alpha$。$E'(\alpha) = \alpha - Z = 0$ より $\alpha = Z$、$E(Z) = -\tfrac{Z^2}{2}$。これは命題 3.17 の下界と一致するので、$-Z^2/2$ が正確な基底エネルギーである（$Z=1$ で $-1/2$。検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.5 スペクトルの分類と Weyl の判定法

★★★ 最重要 束縛状態（離散）と散乱状態（真性）を区別する言葉。近似が狙えるのは前者だけ

3.5.1 離散スペクトルと真性スペクトル

定義 3.18 (離散スペクトル・真性スペクトル)**.** 自己共役作用素 A のスペクトルのうち、孤立した点（近くに他のスペクトルが無い）であって、重複度（固有空間の次元）が有限な固有値の全体を**離散スペクトル** $\sigma_{\mathrm{disc}}(A)$ という。残り $\sigma_{\mathrm{ess}}(A) = \sigma(A)\setminus\sigma_{\mathrm{disc}}(A)$ を**真性スペクトル**（本質的スペクトル）という。

真性スペクトルには三種類のものが入る。(i) 連続スペクトル（$-\tfrac12\Delta$ の $[0,\infty)$ のように固有値でない点の連続体）、(ii) 無限重に縮退した固有値、(iii) 固有値の集積点（水素原子の 0）。名前の「真性」は、後で述べるように有限次元の摂動やコンパクトな摂動で動かない「作用素の本質的な部分」という意味である。よくある誤解は「真性スペクトル＝連続スペクトル」というもので、(ii) と (iii) のように固有値やその集積点も真性スペクトルに入る。物理の言葉では、離散スペクトルは**束縛状態**、真性スペクトルは**電離・散乱の始まる領域**である。

3.5.2 Weyl の判定法

スペクトルを固有値方程式なしで捉える道具が Weyl の判定法である。固有関数が L^2 に無くても、「ほぼ固有関数」の列があればよい。

定理 3.19 (Weyl の判定法 ★★★ 最重要)**.** A を自己共役作用素、$\lambda\in\mathbb{R}$ とする。

(a) $\lambda\in\sigma(A) \iff \|\psi_n\| = 1$、$\|(A-\lambda)\psi_n\|\to 0$ を満たす列 $\psi_n\in\mathcal{D}(A)$（Weyl 列）が存在する。

(b) $\lambda\in\sigma_{\mathrm{ess}}(A) \iff$ *Weyl* 列を正規直交系に選べる（同値な条件として、$\psi_n \rightharpoonup 0$、すなわち全ての χ で $\langle\chi,\psi_n\rangle\to 0$ となるように選べる）。

証明. (a) $\Leftarrow$：λ がレゾルベント集合にあれば $1 = \|\psi_n\| \le \|(A-\lambda)^{-1}\|\,\|(A-\lambda)\psi_n\|\to 0$ で矛盾する。$\Rightarrow$：スペクトル定理で A を実数値関数 a の掛け算とする。$\lambda\in\sigma(A)$ は、各 n で集合 $M_n = \{m : |a(m)-\lambda| < 1/n\}$ の測度が正であることと同値である（測度 0 なら $1/(a-\lambda)$ は本質的に有界で、その掛け算が逆作用素になる）。M_n に台をもつ規格化された ψ_n をとれば $\|(a-\lambda)\psi_n\| \le 1/n$。
(b) $\Leftarrow$：λ が重複度 $m<\infty$ の孤立固有値なら、固有空間への射影を P として $\|(1-P)\psi_n\|\to 0$（λ の近くに他のスペクトルが無いので $A-\lambda$ は $\mathrm{Ran}(1-P)$ 上で有界な逆をもつ）。すると ψ_n は m 次元の空間 $\mathrm{Ran}\,P$ にほぼ入るが、有限次元空間の単位ベクトルの列は正規直交になれない。$\Rightarrow$：$\lambda\in\sigma_{\mathrm{ess}}(A)$ なら、各 $\varepsilon>0$ でスペクトル射影 $P_{(\lambda-\varepsilon,\lambda+\varepsilon)}(A)$ の像は無限次元である（有限次元なら λ は孤立した有限重複の固有値になる）。$\varepsilon = 1/n$ の像から、それまでに選んだ $\psi_1,\dots,\psi_{n-1}$ と直交する単位ベクトルを選べばよい。 □

Weyl 列は、物理で言う「規格化できない固有関数（平面波や散乱状態）を、大きな箱で規格化した波束の列で近似する」操作そのものである。真性スペクトルの Weyl 列は弱収束して 0 になる。これは波束が広がるか遠方へ逃げて、どの固定した領域にも確率が残らないことを表す。離散固有値の固有関数は局在して逃げない。この「逃げるか逃げないか」が、次節以降の HVZ 定理の核心になる。

例題 3.4　自由粒子の Weyl 列 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$L^2(\mathbb{R})$ で $A = -\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$（$\mathcal{D}(A) = H^2(\mathbb{R})$）とする。$\phi(x) = \pi^{-1/4}\mathrm{e}^{-x^2/2}$ と実数 k について $\psi_n(x) = n^{-1/2}\phi(x/n)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$ とおく。

(1) $\|\psi_n\| = 1$ を確かめ、$\|(A-k^2)\psi_n\|^2$ を正確に計算せよ。

(2) $\psi_n \rightharpoonup 0$ を示し、$\sigma_{\mathrm{ess}}(A) \supset [0,\infty)$ を結論せよ。

(3) $\lambda < 0$ が $\sigma(A)$ に入らないことを示し、$\sigma(A) = \sigma_{\mathrm{ess}}(A) = [0,\infty)$ を結論せよ。

解答. **(1)** 変数変換 $x = ny$ で $\|n^{-1/2}g(x/n)\| = \|g\|$ なので $\|\psi_n\| = \|\phi\| = 1$。微分すると $\psi_n'' = n^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\bigl[\phi''(x/n)/n^2 + 2\mathrm{i}k\phi'(x/n)/n - k^2\phi(x/n)\bigr]$ なので

$$(A-k^2)\psi_n = -n^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\Bigl[\frac{\phi''(x/n)}{n^2} + \frac{2\mathrm{i}k\,\phi'(x/n)}{n}\Bigr].$$

ϕ が実数値なので交差項 $2\,\mathrm{Re}\,\langle \phi''/n^2,\, 2\mathrm{i}k\phi'/n\rangle$ は純虚数の実部で 0。$\|\phi'\|^2 = \frac{1}{2}$、$\|\phi''\|^2 = \frac{3}{4}$ を使うと

$$\|(A-k^2)\psi_n\|^2 = \frac{3}{4n^4} + \frac{2k^2}{n^2} \;\longrightarrow\; 0 \qquad (n\to\infty).$$

(2) χ が有界で台がコンパクト（台の長さ L、上限 C）なら、$|\psi_n| \le n^{-1/2}\pi^{-1/4}$ より $|\langle \chi,\,\psi_n\rangle| \le CLn^{-1/2}\pi^{-1/4} \to 0$。このような χ は L^2 で稠密で $\|\psi_n\| = 1$ なので、全ての χ で $\langle \chi,\,\psi_n\rangle \to 0$。定理 3.19(b) より $k^2 \in \sigma_{\mathrm{ess}}(A)$。$k$ は任意の実数なので $[0,\infty) \subset \sigma_{\mathrm{ess}}(A)$。
(3) フーリエ変換で A は p^2 の掛け算になる。$\lambda < 0$ なら $p^2 - \lambda \ge |\lambda| > 0$ なので $1/(p^2-\lambda)$ の掛け算が有界な逆作用素を与え、$\lambda \notin \sigma(A)$。よって $\sigma(A) = [0,\infty)$ で、孤立点が無いので全て真性スペクトルである（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.5.3 真性スペクトルの安定性と水素原子

定義 3.20 (コンパクト作用素)**.** 有界作用素 K が、任意の有界な列 ψ_n に対して $K\psi_n$ が収束する部分列をもつとき、K を**コンパクト作用素**という。同値な言い方として、$\psi_n \rightharpoonup 0$ なら $\|K\psi_n\| \to 0$ となる（弱収束を強収束に変える）。

有限次元の像をもつ作用素の極限がコンパクト作用素である。物理的には「遠方へ逃げる波束や速く振動する波束を、ノルムの小さいものへ写す」作用素であり、典型例は $W(\boldsymbol{x})(-\Delta+1)^{-1}$ で $W(\boldsymbol{x}) \to 0$（$|\boldsymbol{x}| \to \infty$）のものである。$(-\Delta+1)^{-1}$ が高い運動量を抑え、W が遠方を抑えるので、逃げ道が無くなる（Rellich のコンパクト性定理の内容）。

定理 3.21 (Weyl の定理（真性スペクトルの安定性）★★ 重要)**.** 自己共役な A と、$\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{D}(B)$ を満たす対称作用素 B について、$B(A+\mathrm{i})^{-1}$ がコンパクトで $A+B$ が自己共役なら $\sigma_{\mathrm{ess}}(A+B) = \sigma_{\mathrm{ess}}(A)$。

証明の骨格は定理 3.19(b) で直ちに見える。ψ_n が A の弱収束する Weyl 列なら $(A+\mathrm{i})\psi_n$ も弱収束して 0 になり（有界列で、稠密な集合との内積が 0 に近づく）、コンパクト性から $\|B\psi_n\| = \|B(A+\mathrm{i})^{-1}(A+\mathrm{i})\psi_n\| \to 0$。よって ψ_n は $A+B$ の Weyl 列でもある。逆向きは $A+B$ と A の役割

を入れ替えた同じ議論で、$B(A+B+\mathrm{i})^{-1}$ のコンパクト性を確かめればよい。物理的には、遠方へ逃げる波束（真性スペクトルの Weyl 列）は、遠方で消えるポテンシャルを感じないということである。

水素型原子 $H=-\frac{1}{2}\Delta - Z/r$ に当てはめると、$Z/r\to 0$ なので $(Z/r)(H_0+\mathrm{i})^{-1}$ はコンパクトで、$\sigma_{\mathrm{ess}}(H)=\sigma_{\mathrm{ess}}(H_0)=[0,\infty)$ である。$[0,\infty)$ より下にあるのは離散スペクトルだけで、それは教科書で解かれている

$$E_n=-\frac{Z^2}{2n^2}\quad (n=1,2,3,\dots),\qquad \text{重複度 } n^2 \text{ (スピンを除く)} \tag{3.9}$$

である。固有値は無限個あり、$n\to\infty$ で 0 に集積する。集積点 0 自身は固有値でないが、真性スペクトルの下端である（図 3.1）。クーロンポテンシャルが遠方で $-Z/r$ とゆっくり減衰することが、無限個の束縛状態（Rydberg 系列）を生む。r^{-2} より速く減衰するポテンシャルでは、束縛状態は有限個しかない（3 次元。束縛状態の個数を数える Birman–Schwinger の評価による）。

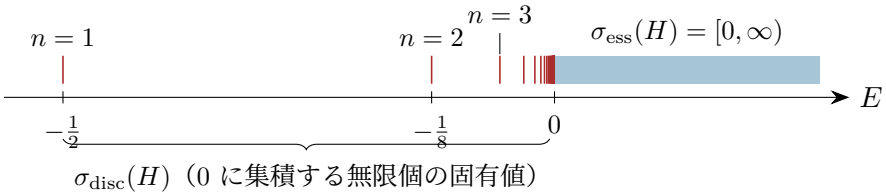


図 3.1　水素原子（$Z=1$）のスペクトル。赤の縦線が離散固有値 $-1/(2n^2)$（$n\le 40$ を描画）、青の帯が真性スペクトル $[0,\infty)$。固有値は 0 に集積し、集積点 0 が真性スペクトルの下端になる。

例題 3.5　1 次元 δ ポテンシャルのスペクトル　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$L^2(\mathbb{R})$ で $H=-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}-g\,\delta(x)$（$g>0$）を考える。これは $\mathcal{D}(H)=\{\psi\in H^1(\mathbb{R}):\ \psi \text{ は } x\neq 0 \text{ で } H^2,\ \psi'(0+)-\psi'(0-)=-2g\psi(0)\}$ 上で $-\frac{1}{2}\psi''$ を返す自己共役作用素と定義する。

(1) 接続条件 $\psi'(0+)-\psi'(0-)=-2g\psi(0)$ が、$-\frac{1}{2}\psi''-g\delta\psi=E\psi$ を $x=0$ の近傍で積分して得られることを確かめよ。

(2) 負の固有値と規格化固有関数を全て求めよ。

(3) $\sigma_{\mathrm{ess}}(H)=[0,\infty)$ を示し、スペクトル全体を図示的に述べよ。

解答. **(1)** $-\frac{1}{2}\psi''-g\delta\psi=E\psi$ を $[-\varepsilon,\varepsilon]$ で積分すると $-\frac{1}{2}\big(\psi'(\varepsilon)-\psi'(-\varepsilon)\big)-g\psi(0)=E\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\psi\to 0$。よって $\psi'(0+)-\psi'(0-)=-2g\psi(0)$。$\delta$ 関数は L^2 上の作用素ではないので、この接続条件を定義域に書き込むことで初めて自己共役作用素が定まる。これは $\mathbb{R}\setminus\{0\}$ 上の $-\frac{1}{2}\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ の自己共役拡大の一つを選ぶことに当たり、第 3.2 節の「境界条件が作用素を決める」の例である。
(2) $E=-\kappa^2/2$（$\kappa>0$）とすると、$x\neq 0$ で $\psi''=\kappa^2\psi$ の L^2 解は $x>0$ で $A\mathrm{e}^{-\kappa x}$、$x<0$ で $B\mathrm{e}^{\kappa x}$。連続性から $A=B$。接続条件は $-\kappa A-\kappa A=-2gA$ なので $\kappa=g$。よって負の固有値はただ一つ

$$E=-\frac{g^2}{2},\qquad \psi(x)=\sqrt{g}\,\mathrm{e}^{-g|x|}$$

（規格化 $\int g\,\mathrm{e}^{-2g|x|}\mathrm{d}x=1$）。$x>0$ と $x<0$ の減衰解はそれぞれ 1 次元で、連続性と接続条件で係数と κ が決まり尽くすので、束縛状態はこの 1 つだけである。
(3) 原点から遠い所に台をもつ Weyl 列（例題 3.4 の ψ_n を $\pm 2n^2$ だけ平行移動したもの）は、接続条件に触れず $-\frac{1}{2}\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ の Weyl 列として振る舞い、弱収束して 0 になる。よって $[0,\infty)\subset\sigma_{\mathrm{ess}}(H)$。また δ ポテンシャルの影響は 1 次元の空間（$\psi(0)$ という 1 つの値）にしか及ばないので、H と自由ハミルトニアンのレゾルベントの差は階数 1 の作用素で、真性スペクトルは変わらない。し

たがって

$$\sigma(H) = \{-g^2/2\} \cup [0, \infty), \qquad \sigma_{\mathrm{disc}}(H) = \{-g^2/2\}, \qquad \sigma_{\mathrm{ess}}(H) = [0, \infty).$$

真性スペクトルの下端 0 は「粒子が無限遠へ飛び去り、ポテンシャルから何も受け取らない」状態のエネルギーである。これは次節の HVZ 定理の 1 粒子版になっている（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.6 min-max 原理

★★★ 最重要 第 4 章の Rayleigh–Ritz の上界の根拠。試行関数から束縛状態の存在まで証明できる

3.6.1 有限次元：Courant–Fischer の定理

定理 3.22 (Courant–Fischer ★★★ 最重要)**.** A を $d \times d$ のエルミート行列とし、固有値を重複込みで $\lambda_1 \le \lambda_2 \le \cdots \le \lambda_d$ とする。$n = 1, \dots, d$ について

$$\lambda_n = \min_{\substack{V \subset \mathbb{C}^d \\ \dim V = n}} \; \max_{\substack{\psi \in V \\ \|\psi\| = 1}} \langle \psi, A\psi \rangle. \tag{3.10}$$

証明. 固有値 λ_j の正規直交固有ベクトルを e_j とする。
右辺 $\le \lambda_n$：$V = \mathrm{span}\{e_1, \dots, e_n\}$ とすると、$\psi = \sum_{j \le n} c_j e_j$ $(\sum |c_j|^2 = 1)$ について $\langle \psi, A\psi \rangle = \sum_{j \le n} \lambda_j |c_j|^2 \le \lambda_n$。等号は $\psi = e_n$ で達成されるので、この V での最大値はちょうど λ_n。
右辺 $\ge \lambda_n$：任意の n 次元部分空間 V と、$(d-n+1)$ 次元の $W = \mathrm{span}\{e_n, \dots, e_d\}$ を考える。$\dim V + \dim W = d + 1 > d$ なので $V \cap W \neq \{0\}$。その中の単位ベクトル $\psi = \sum_{j \ge n} c_j e_j$ について $\langle \psi, A\psi \rangle = \sum_{j \ge n} \lambda_j |c_j|^2 \ge \lambda_n$。
よって任意の V で $\max_V \ge \lambda_n$。 □

証明の核心は次元の数え上げ「n 次元の空間は、余次元 $n-1$ の空間と必ず交わる」だけである。λ_n は「n 次元の部分空間を、Rayleigh 商の最大値が最も小さくなるように選んだときの、その最大値」であり、n 番目の固有値を、それより下の固有ベクトルを知らずに特徴づけている。

3.6.2 無限次元への拡張

定理 3.23 (min-max 原理 ★★★ 最重要)**.** A を下に有界な自己共役作用素とし、$\Sigma = \inf \sigma_{\mathrm{ess}}(A)$ $(\sigma_{\mathrm{ess}}(A) = \emptyset$ なら $\Sigma = +\infty)$ とおく。$n = 1, 2, \dots$ について

$$\mu_n = \inf_{\substack{V \subset \mathcal{D}(A) \\ \dim V = n}} \; \sup_{\substack{\psi \in V \\ \|\psi\| = 1}} \langle \psi, A\psi \rangle \tag{3.11}$$

と定める。このとき各 n について次のどちらか一方が成り立つ。

(a) Σ より下に（重複込みで）少なくとも n 個の固有値があり、μ_n は下から n 番目の固有値である。

(b) $\mu_n = \Sigma$ で、Σ より下の固有値は高々 $n-1$ 個である。このとき $m \ge n$ の全てで $\mu_m = \Sigma$。

証明. Σ より下の固有値を重複込みで $E_1 \le E_2 \le \cdots$（個数 $K \le \infty$）、正規直交固有ベクトルを e_j とする。Σ より下には離散スペクトルしか無いので、スペクトル定理により $\mathrm{Ran}\, P_{(-\infty, \lambda)}(A)$ は、$\lambda \le \Sigma$ なら $E_j < \lambda$ を満たす e_j で張られる。
$n \le K$ のとき $\lambda = E_n$、$n > K$ のとき $\lambda = \Sigma$ とおく。
$\mu_n \ge \lambda$：$E_j < \lambda$ を満たす j は高々 $n-1$ 個なので、$\mathrm{Ran}\, P_{(-\infty, \lambda)}(A)$ は高々 $n-1$ 次元である。任意の n 次元の V はこれと直交する単位ベクトル ψ を含み（有限次元の線形代数）、スペクトル定理から $\psi \in \mathrm{Ran}\, P_{[\lambda, \infty)}(A)$

について $\langle\psi, A\psi\rangle \geq \lambda$。よって $\sup_V \geq \lambda$。
$\mu_n \leq \lambda$：$n \leq K$ なら $V = \mathrm{span}\{e_1, \dots, e_n\}$ で $\sup_V = E_n$。$n > K$ なら、任意の $\varepsilon > 0$ で $\mathrm{Ran}\, P_{(-\infty, \Sigma+\varepsilon)}(A)$ は無限次元（$\Sigma \in \sigma_{\mathrm{ess}}$）なので、その中から n 次元の V（$\mathcal{D}(A)$ の中にとれる）を選べば $\sup_V \leq \Sigma + \varepsilon$。
以上で $\mu_n = \lambda$。$n > K$ の場合が (b)、$n \leq K$ の場合が (a) である。 □

有限次元版との違いは二点である。一つは min が inf になること（真性スペクトルの下端は一般に固有値でなく、達成されない）。もう一つは、次元の数え上げを「スペクトル射影の像の次元」に置き換えるためにスペクトル定理が要ることで、ここが無限次元の本質的な一手である。なお、(3.11) の V は $\mathcal{D}(A) = H^2$ より広い**形式定義域**（原子・分子では H^1、運動エネルギーが有限な関数）からとってもよく、同じ結論が成り立つ。量子化学の試行関数は 2 階微分が 2 乗可積分である必要はなく、運動エネルギーが有限なら十分である。

系 3.24 (Rayleigh–Ritz の上界（Hylleraas–Undheim–MacDonald）★★★ 最重要). $V \subset \mathcal{D}(A)$（または形式定義域）を m 次元部分空間とし、A を V に制限した $m \times m$ 行列 $(\langle v_i, Av_j\rangle)$（$v_i$ は V の正規直交基底）の固有値を $\nu_1 \leq \cdots \leq \nu_m$ とする。このとき $\nu_n \geq \mu_n$（$n \leq m$）。特に $\nu_n < \Sigma$ なら、A は Σ より下に少なくとも n 個の固有値をもち、ν_n は n 番目の固有値の上界である。

証明. 有限次元の Courant–Fischer を V 上で使うと $\nu_n = \min_{W \subset V, \dim W = n} \max_{W} \langle\psi, A\psi\rangle$。$V$ の部分空間は $\mathcal{D}(A)$ の部分空間でもあるので、$\mathcal{D}(A)$ 全体での inf はこれ以下であり $\nu_n \geq \mu_n$。$\nu_n < \Sigma$ なら $\mu_n < \Sigma$ なので定理 3.23 の (b) は起きず (a) が成り立つ。 □

この系が第 4 章の主役である。基底関数を有限個選んで行列を対角化する計算（LCAO・CI・有限要素法）は、基底を選んだ時点で全ての固有値について**上界**を与える。上界であることは基底の選び方によらず保証され、基底を増やすと V が大きくなって ν_n は単調に下がる。下がった先が真の固有値に収束するかどうか、その速さはどうかが第 4 章の問題である。もう一つ大事なのは後半の主張で、**試行関数の計算だけから束縛状態の存在が証明できる**。エネルギーの上界が真性スペクトルの下端 Σ を下回れば、その下に本物の固有値がある。Σ が何であるかを教えるのが次節の HVZ 定理であり、二つを組み合わせると「原子が束縛状態をもつ」ことの証明になる。

真性スペクトルの上に出た Ritz 値

$\nu_n > \Sigma$ のとき、ν_n は「Σ の上にある何かの固有値の上界」ではない。$\mu_n = \Sigma$ なので、ν_n は単に Σ の上界である。有限基底の計算で連続スペクトルの領域にも離散的な Ritz 値が並ぶが、それは箱で規格化された散乱状態の擬似的な離散化であり、基底を増やすと Σ の上で密に詰まっていく。これを束縛状態と読み違えるのが典型的な誤りである。ヘリウムの二電子励起状態のような共鳴（真性スペクトルに埋め込まれた準安定状態）を有限基底で扱うときは、複素スケーリングなど別の道具が要る。

例題 3.6　水素原子の変分計算と min-max の上界 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$H = -\frac{1}{2}\Delta - 1/r$（水素原子）について、次の規格化された 1 パラメータの試行関数で $E(\cdot) = \langle\psi, H\psi\rangle$ を最小化せよ。

(1) $\psi_\alpha = (\alpha^3/\pi)^{1/2} \mathrm{e}^{-\alpha r}$。

(2) $\phi_\beta = (2\beta/\pi)^{3/4} \mathrm{e}^{-\beta r^2}$（ガウス関数）。

(3) 二つの結果を真の基底エネルギーと比べ、min-max 原理（系 3.24）がどこまで保証しているかを述べよ。

解答. **(1)** 例題 3.3 より $E(\alpha) = \alpha^2/2 - \alpha$、最小は $\alpha = 1$ で $E = -1/2$。
(2) ϕ_β について、$\nabla\phi_\beta = -2\beta \boldsymbol{x}\phi_\beta$ なので $\frac{1}{2}\int|\nabla\phi_\beta|^2 = 2\beta^2\langle\phi_\beta, r^2\phi_\beta\rangle = 2\beta^2 \cdot \frac{3}{4\beta} = \frac{3\beta}{2}$（$|\phi_\beta|^2$ は分散 $1/(4\beta)$ の 3 次元正規分布）。また $\langle\phi_\beta, r^{-1}\phi_\beta\rangle = (2\beta/\pi)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty r \mathrm{e}^{-2\beta r^2} \mathrm{d}r = (2\beta/\pi)^{3/2} \frac{\pi}{\beta} =$

$2\sqrt{2\beta/\pi}$。よって

$$E(\beta) = \frac{3\beta}{2} - 2\sqrt{\frac{2\beta}{\pi}}.$$

$E'(\beta) = \frac{3}{2} - \sqrt{\frac{2}{\pi\beta}} = 0$ より $\beta = \frac{8}{9\pi}$、$E = \frac{4}{3\pi} - \frac{8}{3\pi} = -\frac{4}{3\pi} \approx -0.4244$。

(3) 真の基底エネルギーは $-1/2$。(1) は試行関数の族が真の基底状態を含むので正確に一致し、(2) は $-0.4244 > -0.5$ で上界にとどまる。系 3.24（$n=1$、$m=1$）が保証するのは「どちらの値も基底エネルギー以上」ということだけで、どれだけ近いかは何も言わない。ガウス関数は原点で尖らず（カスプが無い）、遠方で速く減衰しすぎるため、真の e^{-r} を 1 つでは表せない。それでも $-0.4244 < 0 = \Sigma$ なので、ガウス関数 1 つの計算だけで「水素原子に束縛状態が存在する」ことは証明できる。ガウス関数の個数を増やしたときに誤差がどう減るか（指数関数的でなく、カスプのせいで遅い）は第 4 章で扱う（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.7 HVZ 定理：真性スペクトルの下端はイオン化閾値

★★★ 最重要 多電子系で「どこから下が束縛状態か」を決める定理。変分計算の上界と組んで束縛の証明になる

3.7.1 主張

固定した原子核（電荷 Z、原点）と N 個の電子からなる原子のハミルトニアンを

$$H_N = \sum_{i=1}^{N}\Big(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{|\boldsymbol{x}_i|}\Big) + \sum_{1\le i<j\le N}\frac{1}{|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j|} \tag{3.12}$$

とし、その基底エネルギー（スペクトルの下限）を $E_N = \inf\sigma(H_N)$、$E_0 = 0$ とおく。H_N は反対称な関数の空間（フェルミ粒子）で考える。

定理 3.25 (HVZ 定理（Hunziker–van Winter–Zhislin） ★★★ 最重要)**.** $N \ge 1$ について

$$\sigma_{\mathrm{ess}}(H_N) = [E_{N-1}, \infty). \tag{3.13}$$

特に $E_N \le E_{N-1}$ であり、E_{N-1} より下の H_N のスペクトルは有限重複の孤立固有値だけからなる。

物理的な意味ははっきりしている。$E_{N-1} + \lambda$（$\lambda \ge 0$）は「$N-1$ 電子のイオンが基底状態にあり、1 個の電子が運動エネルギー λ で無限遠へ飛び去っている」状態のエネルギーで、これが真性スペクトル（電離の連続体）の始まりである。E_{N-1} を**イオン化閾値**という。k 個の電子を同時に飛ばす閾値 E_{N-k} は E_{N-1} 以上なので（定理を $N-1, N-2, \dots$ に順に使えば $E_{N-1} \le E_{N-2} \le \cdots$）、一番低い閾値は 1 電子の電離である。分子（原子核を固定した (3.1)）でも同じで、E_{N-1} を同じ原子核配置での $N-1$ 電子系の基底エネルギーとすれば (3.13) が成り立つ。原子核も動かす完全な多体系では、重心運動を分離した上で「系を二つの塊（クラスター）に分ける全ての分け方についての、塊ごとの基底エネルギーの和の最小値」が下端になる。これが HVZ 定理の一般形である。

3.7.2 証明の発想：易しい半分

$[E_{N-1}, \infty) \subset \sigma_{\mathrm{ess}}(H_N)$ **の証明**。Weyl 列を作る。$\varepsilon > 0$ について、$N-1$ 電子系の状態 Φ で $\|(H_{N-1} - E_{N-1})\Phi\| < \varepsilon$ を満たし、台が有界な領域（全電子が原点から距離 L 以内）に収まるものをとる。N 番目の電子には、例題 3.4 の自由粒子の Weyl 列を 3 次元にしたもの χ_n（エネルギー $\lambda \ge 0$）を、原点から距離 $R_n \to \infty$ の位置へ平行移動して与える。ψ_n を $\Phi \otimes \chi_n$ の反対称化とすると、

$$(H_N - E_{N-1} - \lambda)\,(\Phi \otimes \chi_n) = \big[(H_{N-1} - E_{N-1})\Phi\big] \otimes \chi_n + \Phi \otimes \Big(-\frac{1}{2}\Delta - \lambda\Big)\chi_n + I_N\,(\Phi \otimes \chi_n),$$

$$I_N = -\frac{Z}{|\boldsymbol{x}_N|} + \sum_{i<N} \frac{1}{|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_N|}.$$

第 1 項は ε 以下、第 2 項は $n \to \infty$ で 0、第 3 項は電子 N が他の電子と原子核から $R_n - L$ 以上離れているので $\mathcal{O}(N/R_n) \to 0$。反対称化による交換項は台が重ならないので消える。ψ_n は遠方へ逃げるので弱収束して 0 になり、$E_{N-1} + \lambda \in \sigma_{\mathrm{ess}}(H_N)$（$\varepsilon \to 0$ と合わせて）。これは「イオンの基底状態＋遠方の自由電子」という物理の描像を、そのまま Weyl 列に翻訳したものである。

3.7.3 証明の発想：難しい半分

$\inf \sigma_{\mathrm{ess}}(H_N) \geq E_{N-1}$ **の証明**は、真性スペクトルの Weyl 列は「何かが遠方へ逃げる状態」しかありえず、逃げた状態のエネルギーは閾値以上である、という主張である。三つの道具を組み合わせる。どれも学部の範囲を超える一手を含むので、主張と役割を正確に述べ、細部の証明は省く。

(i) IMS 局所化公式（難所ではない）。配位空間 $\mathbb{R}^{3N}$ 上の滑らかな関数 $J_0, J_1, \dots, J_m$ で $\sum_a J_a^2 = 1$ を満たすもの（2 乗の和の分割）について

$$H = \sum_a J_a H J_a - \frac{1}{2} \sum_a |\nabla J_a|^2. \tag{3.14}$$

これは二重交換子 $[J,[J,-\Delta]] = -2|\nabla J|^2$ と、$J^2 A + A J^2 - 2JAJ = [J,[J,A]]$ を a について足すことから出る（ポテンシャルは J_a と交換する）。$J_a(X) = j_a(X/R)$ とスケールすれば誤差項は $\mathcal{O}(R^{-2})$ で、大きな R では無視できる。「エネルギーを領域ごとに分けて評価し、分割の継ぎ目のコストは運動エネルギーの $\mathcal{O}(R^{-2})$ で済む」というのがこの公式の内容である。

(ii) 配位空間の幾何学的分割（難所の一つ）。配位 $X = (\boldsymbol{x}_1, \dots, \boldsymbol{x}_N)$ が原点から遠い（$|X| \geq R$）とき、電子と原子核を原点からの距離の順に並べると、$N+1$ 個の点（原子核の距離 0 を含む）が長さ $\max_i |\boldsymbol{x}_i| \geq |X|/\sqrt{N}$ の範囲に並ぶので、隣り合う距離の間のどこかに $|X|/(N\sqrt{N})$ 以上の隙間がある（鳩の巣原理）。隙間の外側にある $k \geq 1$ 個の電子を「外の塊」、残りを「内の塊」とすると、外の電子は原子核と内の電子から $c|X|$ 以上離れている。この分け方に応じて J_a を選べる、というのが Ruelle–Simon 型の分割である。本当の難所は、この幾何的な観察を「滑らかで、継ぎ目の勾配が $\mathcal{O}(1/R)$ で、どの台の上でも隙間が保たれる」分割関数として実装することにある。

$$H = H^{(\text{内})}_{N-k} + T^{(\text{外})} + W^{(\text{外})} + I_a, \qquad |I_a| \leq \frac{kZ + k(N-k)}{c|X|} = \mathcal{O}(1/R) \quad (\operatorname{supp} J_a \text{ 上})$$

と分けると（T, W は外の電子の運動エネルギーと相互反発で非負）、$J_a H J_a \geq (E_{N-k} - C/R) J_a^2 \geq (E_{N-1} - C/R) J_a^2$ を得る。

(iii) 有界な領域のコンパクト性（難所の二つ目）。J_0 は有界な領域 $|X| \leq 2R$ に台をもつので、$J_0 (H + \mathrm{i})^{-1}$ はコンパクトである（有界な領域に閉じ込められ、運動エネルギーも有限な関数の集合は L^2 で相対コンパクト＝Rellich の定理）。したがって弱収束して 0 になる Weyl 列 ψ_n について $\|J_0 \psi_n\| \to 0$、さらに $\langle J_0\psi_n,\, H J_0 \psi_n \rangle \to 0$。

組み合わせ。$\lambda \in \sigma_{\mathrm{ess}}(H_N)$ の Weyl 列 $\psi_n \rightharpoonup 0$ について (3.14) を使うと

$$\lambda = \lim_n \langle \psi_n,\, H\psi_n \rangle \;\geq\; \Big(E_{N-1} - \frac{C}{R}\Big) \lim_n \sum_{a \neq 0} \|J_a \psi_n\|^2 - \frac{C'}{R^2} = E_{N-1} - \frac{C}{R} - \frac{C'}{R^2}.$$

$R \to \infty$ として $\lambda \geq E_{N-1}$。

HVZ の証明の構造

真性スペクトルの Weyl 列は弱収束して 0 になるので、有界な領域には確率を残せない（(iii)）。遠方の配位では系がいくつかの塊に分かれ、塊の間の相互作用は距離に反比例して小さい（(ii)）。分かれた系のエネルギーは「イオンの基底エネルギー＋飛び去る電子の非負のエネルギー」以上である。領域ごとの評価をつなぐ費用は $\mathcal{O}(R^{-2})$ で済む（(i)）。この論理は、物理屋が「イオン化閾値より上は連続状態」と言うときに暗に使っている「遠くへ行けば相互作用は切れる」とい

う直観を、作用素の不等式として正確にしたものである。

3.7.4 Zhislin の定理：中性原子は無限個の束縛状態をもつ

定理 3.26 (Zhislin ★★★ 最重要)**.** $N \le Z$（中性原子と正イオン）なら、H_N は E_{N-1} より下に無限個の固有値をもつ。特に $E_N < E_{N-1}$ で、基底状態が固有関数として存在する。

証明の発想（min-max と HVZ の組み合わせ）。N についての帰納法による。$N-1<Z$ なので、帰納法の仮定から H_{N-1} には基底状態 Φ（固有値 E_{N-1}、指数関数的に減衰する）がある。N 番目の電子の試行関数として、半径 R と $2R$ の間の球殻に台をもつ $f_R(\boldsymbol{x}) = R^{-3/2} g(|\boldsymbol{x}|/R)$ をとり、ψ_R を $\Phi \otimes f_R$ の反対称化とする。交換項は Φ の指数関数的減衰によって無視できる程度に小さく、

$$\langle \psi_R,\, (H_N - E_{N-1})\psi_R \rangle \approx \frac{1}{2}\|\nabla f_R\|^2 + \langle f_R,\, W f_R\rangle, \qquad W(\boldsymbol{x}) = -\frac{Z}{|\boldsymbol{x}|} + \int \frac{\rho_\Phi(\boldsymbol{y})}{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}|}\mathrm{d}\boldsymbol{y}.$$

ρ_Φ は $N-1$ 電子の密度で、全電荷は $N-1$、遠方で指数関数的に減衰する。したがって遠方では

$$W(\boldsymbol{x}) = -\frac{Z-N+1}{|\boldsymbol{x}|} + \mathcal{O}\Big(\frac{1}{|\boldsymbol{x}|^2}\Big) \tag{3.15}$$

で、遠方の電子は原子核の電荷 Z が $N-1$ 個の電子に遮蔽された正味の電荷 $Z-N+1$ を感じる。スケーリングにより $\frac{1}{2}\|\nabla f_R\|^2 \propto R^{-2}$、$\langle f_R, W f_R\rangle \approx -(Z-N+1)\langle g, r^{-1} g\rangle / R$ であり、$Z-N+1 \ge 1 > 0$ なら大きな R で $1/R$ の引力が $1/R^2$ の運動エネルギーに勝って期待値が負になる。$R_k = 4^k R$ として台の重ならない球殻を無限個とれば、それらが張る任意の有限次元部分空間で $H_N - E_{N-1}$ の 2 次形式が負になる（台が重ならないので交差項はほぼ 0）。min-max 原理（定理 3.23）より、全ての m で $\mu_m < E_{N-1} = \inf \sigma_{\mathrm{ess}}(H_N)$ となり、固有値は無限個ある。難所は、交換項と多重極補正 $\mathcal{O}(|\boldsymbol{x}|^{-2})$ が本当に $1/R$ の主要項に負けることを、反対称化まで込めて示すところにある。

負イオンで論法が止まる理由

$N = Z+1$（1 価の負イオン）では (3.15) の $1/|\boldsymbol{x}|$ の項の係数 $Z-N+1$ が 0 になる。遠方の電子が感じるのは $\mathcal{O}(|\boldsymbol{x}|^{-2})$ 以下の短距離の力（中性原子の分極による引力など）だけで、球殻の試行関数では運動エネルギー $\propto R^{-2}$ に勝てない。このため負イオンは、束縛状態があるとしても有限個しかないことが証明されており、束縛状態が**あるかどうか**自体が原子ごとの個別の問題になる。水素の負イオン H^- は束縛状態をちょうど 1 つもつ（存在は変分計算で、1 つだけであることは Hill による証明で知られている）。

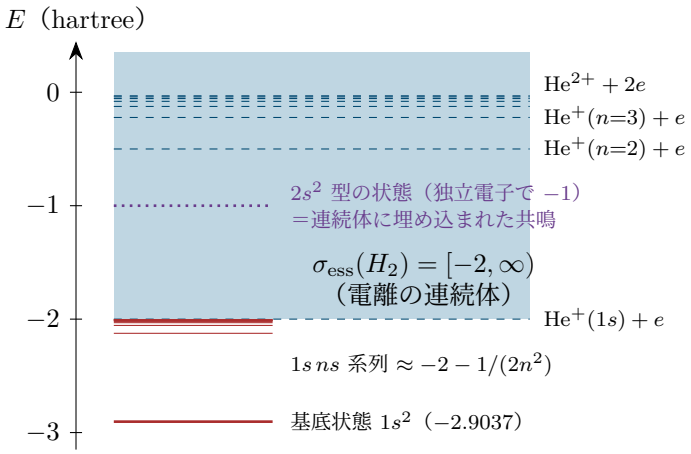


図 3.2　ヘリウム原子（$Z=2$, $N=2$、原子核固定）のスペクトルの模式図。真性スペクトルの下端は He^+ の基底エネルギー -2（HVZ 定理）。その下に基底状態と、-2 に集積する Rydberg 系列（遮蔽された電荷 $Z-N+1=1$ を感じる外側の電子の準位）が並ぶ（Zhislin の定理）。破線は He^+ の励起状態 $-2/n^2$ を残して 1 電子が飛ぶ閾値で、0 に集積する。

例題 3.7　ヘリウムと水素負イオンの束縛の証明 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$H_2 = \sum_{i=1}^{2}(-\frac{1}{2}\Delta_i - Z/|\boldsymbol{x}_i|) + 1/|\boldsymbol{x}_1 - \boldsymbol{x}_2|$ を考える。

(1) HVZ 定理を使って、ヘリウム（$Z=2$）と水素負イオン（$Z=1$）の真性スペクトルの下端を求めよ。

(2) 試行関数 $\psi_\zeta = (\zeta^3/\pi)\mathrm{e}^{-\zeta(r_1+r_2)}$ について $E(\zeta) = \langle\psi_\zeta, H_2\psi_\zeta\rangle = \zeta^2 - 2Z\zeta + \frac{5}{8}\zeta$ を用いて最小値を求めよ（$\langle\psi_\zeta, |\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}_2|^{-1}\psi_\zeta\rangle = \frac{5}{8}\zeta$ は既知としてよい）。ヘリウムが束縛状態をもつこと、そのイオン化エネルギーの下界を述べよ。

(3) 同じ計算が水素負イオンでは束縛を証明できないことを示せ。

(4) 独立電子近似で $2s^2$ 配置のエネルギーを見積もり、それが真性スペクトルのどこにあるかを述べよ。

解答. **(1)** $N=2$ なので閾値は 1 電子系 $H_1 = -\frac{1}{2}\Delta - Z/r$ の基底エネルギー $-Z^2/2$。ヘリウムは $\sigma_{\mathrm{ess}} = [-2,\infty)$、水素負イオンは $\sigma_{\mathrm{ess}} = [-\frac{1}{2},\infty)$。
(2) $E'(\zeta) = 2\zeta - 2Z + \frac{5}{8} = 0$ より $\zeta = Z - \frac{5}{16}$、$E_{\min} = -(Z-\frac{5}{16})^2$。$Z=2$ で $\zeta = \frac{27}{16}$、$E_{\min} = -\frac{729}{256} \approx -2.8477$。これは閾値 -2 より下なので、系 3.24（$m=1$）により H_2 は -2 より下に固有値をもつ。すなわちヘリウム原子が束縛状態をもつことが、この 1 行の計算と HVZ 定理だけで証明される。真の基底エネルギー E_2 は -2.8477 以下なので、イオン化エネルギー $I = E_1 - E_2 \geq -2 + 2.8477 = 0.8477$ hartree。精密な値は $E_2 \approx -2.9037$、$I \approx 0.9037$ hartree（約 24.6 eV）である。有効電荷 $\zeta = 27/16 < 2$ は、片方の電子がもう片方の電子に原子核を一部遮蔽される効果を、変分が自動的に取り込んだものである。
(3) $Z=1$ で $\zeta = \frac{11}{16}$、$E_{\min} = -\frac{121}{256} \approx -0.4727$。閾値 $-\frac{1}{2}$ より上なので、min-max は「固有値の上界」を何も与えない（$\mu_1 = \inf\sigma_{\mathrm{ess}}$ の可能性を排除できない）。二つの電子に異なる広がりを許す試行関数 $\mathrm{e}^{-ar_1-br_2} + \mathrm{e}^{-br_1-ar_2}$（Chandrasekhar の試行関数）で最適化すると $a \approx 1.039$, $b \approx 0.283$ で $E \approx -0.5133 < -0.5$ となり、水素負イオンの束縛が証明される。内側の電子が水素原子に近い状態をとり、外側の電子が大きく広がって分極した中性水素原子に弱く束縛される、という描像を試行関数に入れて初めて閾値を下回る。Zhislin の定理の遮蔽電荷 $Z-N+1=0$ の場合に、束縛が個別の問題になることの具体例である。
(4) 独立電子では各電子のエネルギーは $-Z^2/(2n^2)$ なので、$2s^2$ は $2\times(-\frac{4}{8}) = -1$。これは -2 より上で真性スペクトルの内部にある。電子間反発を入れると、この状態は「$\mathrm{He}^+(1s)$ ＋自由電子」の連続体と結合し、一方の電子が $1s$ に落ちてもう一方が飛び出す（自動電離）。真性スペクトルの中にある準安定状態（共鳴）であって、離散スペクトルの固有値ではない（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.8　遮蔽・イオン化・最大イオン化

★★ 重要　化学の「イオン化エネルギー」「遮蔽」が作用素論で何に当たるかの対応表

ここまでの結果を、化学の言葉に翻訳しておく。

イオン化エネルギー。 HVZ 定理から $E_N \leq E_{N-1}$ が常に成り立つので、イオン化エネルギー $I_N = E_{N-1} - E_N$ は非負である。$I_N > 0$ は「基底エネルギーが真性スペクトルの下端より真に下にある」ことで、そのとき基底エネルギーは離散固有値であり、L^2 の固有関数（束縛された基底状態）が存在する。$I_N = 0$ なら、基底エネルギーは閾値に一致し、一般には固有関数が存在しない（電子が 1 個、閾値ぎりぎりで束縛されずに漂う）。「イオン化エネルギーが正」と「原子が N 個の電子を束縛する」は同じ主張である。Zhislin の定理は $N \leq Z$ でこれを保証する。

遮蔽。 (3.15) の $Z-N+1$ は、化学で言う「外殻電子が感じる有効核電荷」の漸近的な極限値である。内殻の電子分布が遠方で指数関数的に減衰するので、十分遠くの電子には内殻の電子がちょうど $N-1$ 個の点電荷として見える。アルカリ原子の Rydberg 準位が水素に似た系列（量子欠損で補正

された $-1/\{2(n-\delta)^2\}$）をとるのは、この漸近形の帰結である。近い距離では遮蔽は不完全で、それが量子欠損 δ に現れる。ヘリウムの変分（例題 3.7）で得た $\zeta = 27/16$ は、二つの電子が同じ距離にいるときの「平均的な」遮蔽を表し、漸近極限の $Z - N + 1 = 1$ とは別物である。

最大イオン化。原子が束縛できる電子数の最大値を $N_c(Z)$（$E_N < E_{N-1}$ となる最大の N）とする。Zhislin の定理は $N_c \geq Z$ を言う。上からの評価として、Lieb は $N_c < 2Z + 1$ を証明した。証明の骨格は、固有方程式に $|\boldsymbol{x}_i|$ を掛けて内積をとり、電子間反発の対称化 $(|\boldsymbol{x}_i| + |\boldsymbol{x}_j|)/|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j| \geq 1$（三角不等式）を使うというものである。さらに $Z \to \infty$ で $N_c/Z \to 1$ となることも証明されている（Lieb, Sigal, Simon, Thirring）。一方「$N_c \leq Z + 1$（あるいは $Z + 2$）」という**イオン化予想**は未解決である。束縛電子数の上限という素朴な問いが、シュレディンガー方程式を「解かずに」調べる理論の未解決問題として残っている。

例題 3.8　ナトリウムの量子欠損と最大イオン化の上限 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

ナトリウム原子（$Z = 11$、$N = 11$）の $3s$ 電子のイオン化エネルギーは 5.139 eV、$3s \to 4s$ の励起エネルギーは 3.191 eV である（1 hartree = 27.211 eV）。

(1) 最外殻の電子が遠方で感じる漸近的な電荷 $Z - N + 1$ を求めよ。$3s$ の束縛エネルギーを $-1/\{2(3-\delta)^2\}$ と書いたときの量子欠損 δ を求めよ。

(2) (1) の δ を $4s$ にもそのまま使って $4s$ の束縛エネルギーを予言し、実測値と比べよ。

(3) Lieb の上界 $N_c < 2Z + 1$ と Zhislin の定理、例題 3.7 (3) の結果を合わせて、水素（$Z = 1$）の N_c を決めよ。

解答. **(1)** $Z - N + 1 = 11 - 11 + 1 = 1$。内殻の 10 個の電子が原子核の電荷 11 のうち 10 を遮蔽し、遠方の電子には水素と同じ電荷 1 が見える。イオン化エネルギーは $I = 5.139/27.211 = 0.18886$ hartree で、$I = 1/\{2(3-\delta)^2\}$ を解くと

$$3 - \delta = \frac{1}{\sqrt{2I}} = 1.6271, \qquad \delta = 1.3729.$$

有効主量子数 1.627 が 3 よりずっと小さいのは、s 電子が原点付近まで入り込み、遮蔽の不完全な内側で電荷 11 に近い引力を受けるからである。本文で述べたとおり、近い距離での不完全な遮蔽は量子欠損に現れる。

(2) $4s$ の束縛エネルギーの予言は

$$-\frac{1}{2(4-1.3729)^2} = -\frac{1}{2 \times 6.9017} = -0.07245 \text{ hartree} = -1.971 \text{ eV}.$$

実測は $5.139 - 3.191 = 1.948$ eV の束縛で、差は 0.023 eV（約 1.2%）である。δ が n によらずほぼ一定なのは、量子欠損を決めるのが内殻の近くでの波動関数の位相のずれで、そこでの運動エネルギーは束縛エネルギーよりはるかに大きく、束縛エネルギーが n とともに少し変わっても位相のずれはほとんど変わらないからである。遠方の漸近形が電荷 1 のクーロンであることが系列の形 $-1/\{2(n-\delta)^2\}$ を決め、内側の事情は δ という 1 つの数に押し込められている（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

(3) Zhislin の定理から $N_c \geq Z = 1$。例題 3.7 (3) の Chandrasekhar の試行関数は、2 電子の E_2 が閾値 $E_1 = -\frac{1}{2}$ より真に下にあることを示したので、$E_2 < E_1$ すなわち $N_c \geq 2$。一方 Lieb の上界は $N_c < 2Z + 1 = 3$ なので $N_c \leq 2$。よって $N_c(1) = 2$ で、水素負イオン H^- は束縛され、H^{2-} は束縛されない。イオン化予想（$N_c \leq Z + 1$）が証明されている数少ない場合が $Z = 1$ で、それは Lieb の上界がちょうど $Z + 1$ に一致するからである。

3.9 この章のまとめ

★★★ 最重要 第 4〜6 章の近似が立つ土台の一覧

第 4〜6 章の近似が立っている土台

1. **自己共役性**（加藤、Kato–Rellich）：原子・分子のハミルトニアンは H^2 上で自己共役。スペクトルは実数で、スペクトル分解と時間発展 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}$ が一意に定まる。根拠は Hardy の不等式によるクーロンの相対限界 0。
2. **下に有界**（第一種の安定性）：$H \geq -C$。水素型では完全平方で正確に $-Z^2/2$。下限が有限なので変分原理（Rayleigh 商の下限）が意味をもつ。
3. **スペクトルの構造**（Weyl, HVZ）：真性スペクトルは $[E_{N-1}, \infty)$。その下には有限重複の孤立固有値しか無い。
4. **束縛状態の存在**（Zhislin）：$N \leq Z$ なら閾値より下に無限個の固有値。遮蔽電荷 $Z - N + 1$ が鍵。
5. **min-max 原理**：閾値より下の n 番目の固有値は $\inf_{\dim V = n} \sup_{V}$ で与えられ、任意の有限次元部分空間での対角化は各固有値の上界を与える。上界が閾値を下回れば束縛状態の存在が証明される。

この章の結果は、それ自体は近似ではなく、近似の「標的」を定める役割をもつ。第 1 章の分類でいえば、A 型（射影）の近似、すなわち第 4 章の Rayleigh–Ritz・LCAO・CI と、変分として見た第 5 章の Hartree–Fock は、全て min-max 原理によって「上界」という保証を得ている。その保証が意味をもつのは、H が自己共役で下に有界であり、近似したい固有値が真性スペクトルの下端より下の離散固有値であるときに限られる。HVZ 定理は、その下端が物理的にはイオン化閾値であることを教え、変分で得た上界が閾値を下回るかどうかという具体的な判定基準を与えた。B 型（極限）の近似である第 6 章の平均場極限は、多電子のエネルギーが粒子数に比例するという第二種の安定性を前提にしており、この章の第一種の安定性はその最初の一段である。C 型（閉じる）の近似は、この章の枠組みでは何の保証も得ない。近似した交換相関汎関数を使う DFT でエネルギーを計算しても、それは H の固有値の上界でも下界でもないからである。

例題 3.9　5 つの土台で δ ポテンシャルの束縛を挟む ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

例題 3.5 の $H = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - g\,\delta(x)$（$g > 0$）について、固有値を解かずにこの章の土台だけで基底エネルギーを挟む。二次形式は $\langle \psi, H\psi \rangle = \frac{1}{2}\|\psi'\|^2 - g|\psi(0)|^2$ である。

(1) $\psi \in H^1(\mathbb{R})$ について $|\psi(0)|^2 \leq \|\psi\|\,\|\psi'\|$ を示し、$\langle \psi, H\psi \rangle \geq -\frac{g^2}{2}\|\psi\|^2$ を導け。

(2) ガウス関数 $\phi_\beta = (2\beta/\pi)^{1/4}\mathrm{e}^{-\beta x^2}$ で $E(\beta) = \langle \phi_\beta, H\phi_\beta \rangle$ を計算し、最小値を求めよ。

(3) (1)(2) と $\sigma_{\mathrm{ess}}(H) = [0, \infty)$ から、束縛状態の存在と基底エネルギー E_1 の範囲について何が言えるか。奇関数の試行関数 $x\mathrm{e}^{-\beta x^2}$ からは何が言えるか。

解答. **(1)** $\psi \in H^1(\mathbb{R})$ は連続で遠方で 0 に近づくので、$|\psi(0)|^2 = -\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}|\psi|^2 \mathrm{d}x \leq 2\int_0^\infty |\psi||\psi'|\mathrm{d}x$。同様に $|\psi(0)|^2 = \int_{-\infty}^0 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}|\psi|^2 \mathrm{d}x \leq 2\int_{-\infty}^0 |\psi||\psi'|\mathrm{d}x$。2 式を足して 2 で割り、Cauchy–Schwarz を使うと

$$|\psi(0)|^2 \leq \int_{\mathbb{R}} |\psi||\psi'|\mathrm{d}x \leq \|\psi\|\,\|\psi'\|.$$

$s = \|\psi'\|$ とおくと $\langle \psi, H\psi \rangle \geq \frac{1}{2}s^2 - g\|\psi\|s = \frac{1}{2}(s - g\|\psi\|)^2 - \frac{g^2}{2}\|\psi\|^2 \geq -\frac{g^2}{2}\|\psi\|^2$。$H$ は下に有

界で（土台の 2 番目）、下界 $-g^2/2$ は例題 3.5 の固有値と一致する。水素型原子の完全平方（命題 3.17）と同じく、平方完成で正確な下界が出る例である。
(2) $|\phi_\beta|^2$ は分散 $1/(4\beta)$ の正規分布の密度なので $\int x^2|\phi_\beta|^2 = 1/(4\beta)$。$\phi_\beta' = -2\beta x\phi_\beta$ より $\frac12\|\phi_\beta'\|^2 = \frac12\cdot 4\beta^2\cdot\frac{1}{4\beta} = \frac{\beta}{2}$。また $|\phi_\beta(0)|^2 = \sqrt{2\beta/\pi}$。よって

$$E(\beta) = \frac{\beta}{2} - g\sqrt{\frac{2\beta}{\pi}}, \qquad E'(\beta) = \frac12 - \frac{g}{\sqrt{2\pi\beta}} = 0 \implies \beta = \frac{2g^2}{\pi},$$

最小値は $E = \frac{g^2}{\pi} - g\cdot\frac{2g}{\pi} = -\frac{g^2}{\pi} \approx -0.3183\,g^2$。
(3) H は自己共役（土台の 1 番目。例題 3.5 で定義域ごと定めた）で、$\sigma_{\mathrm{ess}}(H) = [0,\infty)$（土台の 3 番目）。min-max 原理（土台の 5 番目）から $\mu_1 = \inf_{\|\psi\|=1}\langle\psi, H\psi\rangle \le -g^2/\pi < 0 = \inf\sigma_{\mathrm{ess}}(H)$ なので、μ_1 は離散固有値であり、束縛状態が存在する。(1) と合わせると

$$-\frac{g^2}{2} \le E_1 \le -\frac{g^2}{\pi}.$$

上界は真の値 $-g^2/2$ の $2/\pi \approx 0.64$ 倍にとどまる。原点で ψ' が跳ぶ真の固有関数 $\mathrm{e}^{-g|x|}$ を滑らかなガウス関数 1 つでは表せないからで、例題 3.6 のカスプと同じ事情である。奇関数 $x\mathrm{e}^{-\beta x^2}$ は $\psi(0)=0$ なので $\langle\psi, H\psi\rangle = \frac12\|\psi'\|^2 > 0$ となり、第 2 固有値の上界として 0 以上の値しか得られない。min-max はこのとき何も主張せず、束縛状態がただ 1 つという例題 3.5 の結論と矛盾しない（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

総合問題　有限の大きさの原子核をもつ水素型原子 ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

原子核を点電荷でなく、半径 R の一様に帯電した球とする。電荷 Z の水素型原子のポテンシャルは

$$V_R(r) = \begin{cases} -\dfrac{Z(3R^2 - r^2)}{2R^3} & (r < R) \\[2mm] -\dfrac{Z}{r} & (r \ge R) \end{cases}$$

で、$H_R = -\frac12\Delta + V_R$、点電荷の場合を $H = -\frac12\Delta - Z/r$、差を $W = V_R + Z/r$ と書く。H の基底状態を $\psi_{1s} = (Z^3/\pi)^{1/2}\mathrm{e}^{-Zr}$（固有値 $-Z^2/2$）とする。

(1) H_R が $H^2(\mathbb{R}^3)$ 上で自己共役であることを示せ。（使う道具：第 3 章 §Hardy の不等式と Kato–Rellich の定理）

(2) $W \ge 0$ を示し、H_R の基底エネルギー E_R が $E_R \ge -Z^2/2$ を満たすことを示せ。（使う道具：第 3 章 § 下に有界であること）

(3) $\langle\psi_{1s}, W\psi_{1s}\rangle \le \frac25 Z^4R^2$ を示し、$-\frac{Z^2}{2} \le E_R \le -\frac{Z^2}{2} + \frac25 Z^4R^2$ を導け。$(ZR)^2 < \frac54$ なら E_R が離散固有値であることも示せ。（使う道具：第 3 章 §min-max 原理・§ スペクトルの分類と Weyl の判定法）

(4) 水素（$Z=1$）で陽子を半径 $R = 1.086$ fm の一様な球とし（$a_0 = 52918$ fm）、(3) のずれの上限を hartree と eV で求めよ。（使う道具：(3) の結果）

(5) $\|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_Rt}\psi_{1s} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}\psi_{1s}\| \le t\,\|W\psi_{1s}\| \le t\sqrt{\frac{33}{35}}\,Z^{5/2}R^{1/2}$ を示し、第 2 章の連続依存の評価と比べよ。（使う道具：第 2 章 §Grönwall の不等式とデータへの連続依存、第 3 章 § 対称作用素と自己共役作用素の Stone の定理）

(6) 点電荷の原子核で計算することは、第 1 章の 3 つの型のどれに当たるか。(3) の上界はどの型の評価か。（使う道具：第 1 章 § 近似の 3 つの型）

解答. **(1)** $|V_R|$ は $r=0$ で最大値 $3Z/(2R)$ をとるので、V_R は有界な掛け算作用素で、$\|V_R\psi\| \le \frac{3Z}{2R}\|\psi\|$。Kato–Rellich の定理（定理 3.15）を $A=-\frac12\Delta$（H^2 上で自己共役）、$B=V_R$、$a=0$、$b=3Z/(2R)$ で使うと、H_R は $H^2(\mathbb{R}^3)$ 上で自己共役である。点電荷の H も加藤の定理（定理 3.16）で同じ H^2 上で自己共役なので、H と H_R は同じ定義域をもち、$W=H_R-H$ は H^2 の上で意味をもつ。
(2) $r\ge R$ では $W=0$。$r<R$ では $u=r/R\in(0,1)$ として

$$W=\frac{Z}{r}-\frac{Z(3R^2-r^2)}{2R^3}=\frac{Z}{2Ru}\bigl(2-3u+u^3\bigr)=\frac{Z}{2Ru}(1-u)^2(u+2)\ge 0.$$

原子核の電荷が広がると、原子核の内側に入った電子が感じる引力は点電荷より弱くなるということである。よって任意の $\psi\in H^2$ で $\langle\psi,H_R\psi\rangle=\langle\psi,H\psi\rangle+\langle\psi,W\psi\rangle\ge\langle\psi,H\psi\rangle\ge-\frac{Z^2}{2}\|\psi\|^2$（命題 3.17）。下限をとって $E_R\ge -Z^2/2$。
(3) $W\ge 0$ と $\mathrm{e}^{-2Zr}\le 1$ より

$$\begin{aligned}\langle\psi_{1s},W\psi_{1s}\rangle &= 4Z^3\int_0^R r^2W(r)\mathrm{e}^{-2Zr}\mathrm{d}r \le 4Z^3\int_0^R\Bigl(Zr-\frac{Z(3R^2r^2-r^4)}{2R^3}\Bigr)\mathrm{d}r\\ &= 4Z^4\Bigl(\frac{R^2}{2}-\frac{2R^2}{5}\Bigr)=\frac25 Z^4R^2.\end{aligned}$$

系 3.24（$n=m=1$、1 次元の部分空間 $\mathrm{span}\{\psi_{1s}\}$）から $\mu_1(H_R)\le\langle\psi_{1s},H_R\psi_{1s}\rangle=-\frac{Z^2}{2}+\langle\psi_{1s},W\psi_{1s}\rangle\le-\frac{Z^2}{2}+\frac25Z^4R^2$。(2) と合わせて求める挟み撃ちを得る。$V_R$ は有界で遠方で 0 に近づくので、本文の水素型原子と同じく $V_R(H_0+\mathrm{i})^{-1}$ はコンパクトで、Weyl の定理（定理 3.21）から $\sigma_{\mathrm{ess}}(H_R)=[0,\infty)$。上界が負になる条件は $\frac25Z^4R^2<\frac{Z^2}{2}$、すなわち $(ZR)^2<\frac54$ で、このとき $\mu_1<\inf\sigma_{\mathrm{ess}}(H_R)$ なので $E_R=\mu_1$ は離散固有値である。相対的なずれは $\frac{(2/5)Z^4R^2}{Z^2/2}=\frac45(ZR)^2$ 以下で、小さいパラメータは原子核の半径と $1s$ 軌道の半径 $1/Z$ の比 ZR である。
(4) $R=1.086/52918=2.052\times10^{-5}$。$\frac25R^2=1.685\times10^{-10}$ hartree $=4.58\times10^{-9}$ eV（周波数に直すと約 1.1 MHz）。基底エネルギー $-\frac12$ hartree に対する相対的なずれは 3.4×10^{-10} 以下である。$ZR\ll1$ なので $\mathrm{e}^{-2Zr}\approx1$ の近似は $r<R$ の範囲でほぼ正確で、この上界は 1 次の摂動のずれそのものにほぼ一致する（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。水素の精密分光ではこの大きさのずれが測られ、陽子の半径を決める手段になっている。
(5) Stone の定理（定理 3.11）から $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}$、$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_Rt}$ はユニタリで、H^2 を保ち、H^2 の元に対して t で微分できる。$\psi_{1s}\in H^2$ について

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\Bigl(\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_Rt}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}\psi_{1s}\Bigr)=\mathrm{i}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_Rt}(H_R-H)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}\psi_{1s}=\mathrm{i}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_Rt}W\mathrm{e}^{\mathrm{i}Z^2t/2}\psi_{1s}.$$

右辺のノルムは時刻によらず $\|W\psi_{1s}\|$ である。0 から t まで積分し、左からユニタリ $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_Rt}$ を掛けてもノルムは変わらないので

$$\|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}\psi_{1s}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_Rt}\psi_{1s}\|=\|\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_Rt}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}\psi_{1s}-\psi_{1s}\|\le t\,\|W\psi_{1s}\|.$$

さらに $\mathrm{e}^{-2Zr}\le1$ と $u=r/R$ で

$$\|W\psi_{1s}\|^2\le 4Z^3\int_0^R r^2W^2\mathrm{d}r=4Z^5R\int_0^1\Bigl(1-\frac{3u}{2}+\frac{u^3}{2}\Bigr)^2\mathrm{d}u=4Z^5R\cdot\frac{33}{140}=\frac{33}{35}Z^5R.$$

第 2 章の連続依存の評価は「残差 × 増幅率 e^{Lt}」の形をしていた。ここでも残差は $W\psi_{1s}$ だが、時間発展がユニタリなので増幅率は 1 で、誤差は時間に比例してしか増えない。第 2 章で述べた

「構造があると増幅率を下げられる」の例で、その構造が自己共役性（Stone の定理）である。なお状態の残差は $R^{1/2}$ の大きさで、(3) のエネルギーのずれ R^2 よりずっと大きい。W は原点で Z/r のように大きく、$W\psi_{1s}$ のノルムはその狭い領域で決まるのに対し、エネルギーのずれは W を体積 R^3 の範囲で平均した量だからである。

(6) 点電荷で計算することは、R を含む問題の族 P_R で $R \to 0$ の極限の問題 P_0 を解くことなので、B 型（極限）の近似である。小さいパラメータは ZR で、(2)(3) の挟み撃ち $0 \le E_R - (-\frac{Z^2}{2}) \le \frac{4}{5}(ZR)^2 \cdot \frac{Z^2}{2}$ がその誤差評価になっている。一方 (3) の上界そのものは、H_R の固有値を 1 次元の部分空間 $\mathrm{span}\{\psi_{1s}\}$ への射影で評価したもので、A 型（射影）の評価である。B 型の近似の誤差を、A 型の上界と下に有界性の下界で挟んで証明した、という組み立てになっている。

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	—

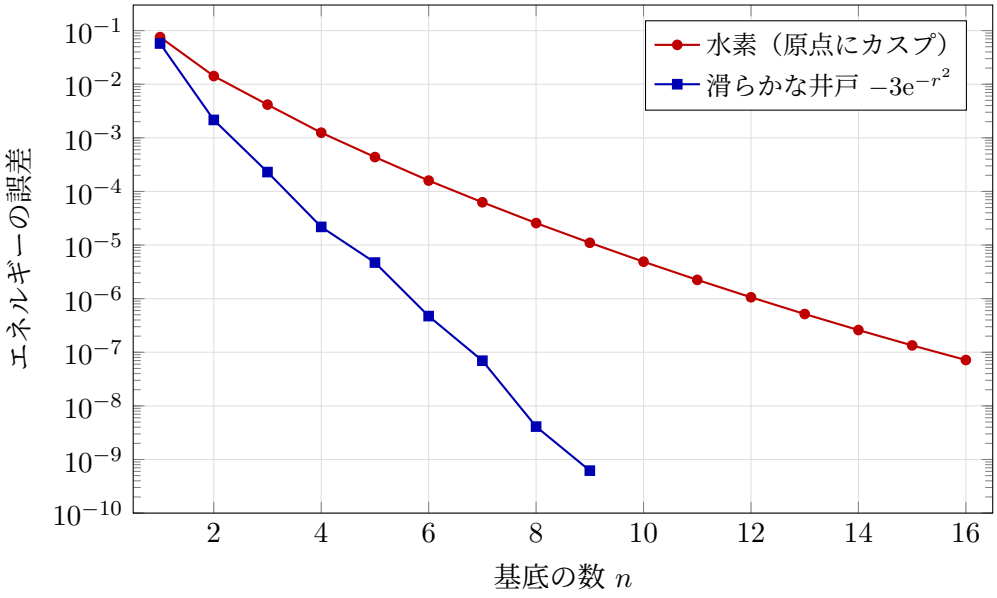


図 4.1　ガウス基底の数に対する誤差の減り方。縦軸は対数。滑らかな解ではほぼ直線（指数収束）的に速く減るのに対し、カスプのある水素では傾きがだんだん緩くなる

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。

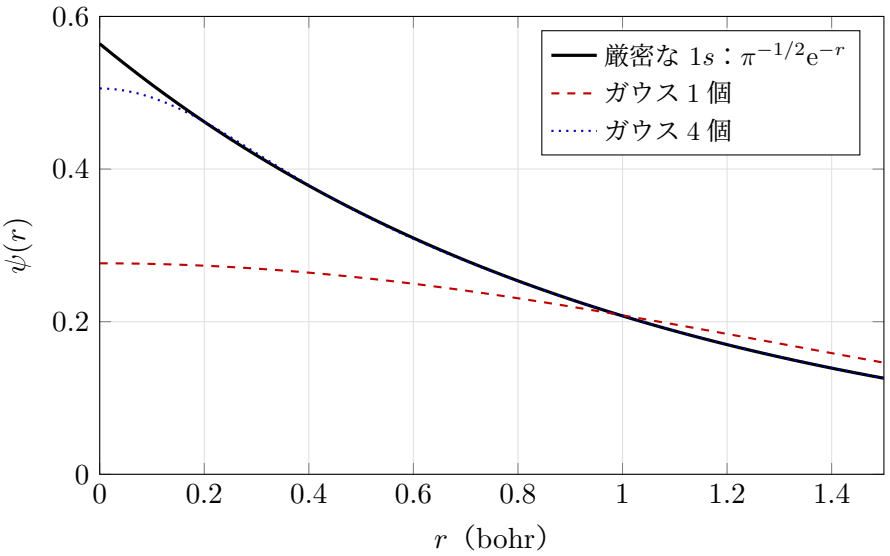


図 4.2　原点付近の波動関数（規格化済み）。厳密解は $r=0$ で傾き $-\psi(0)$ の尖りを持つが、ガウス関数の線型結合は $r=0$ で必ず傾き 0 になり、原点の値も低く出る

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。

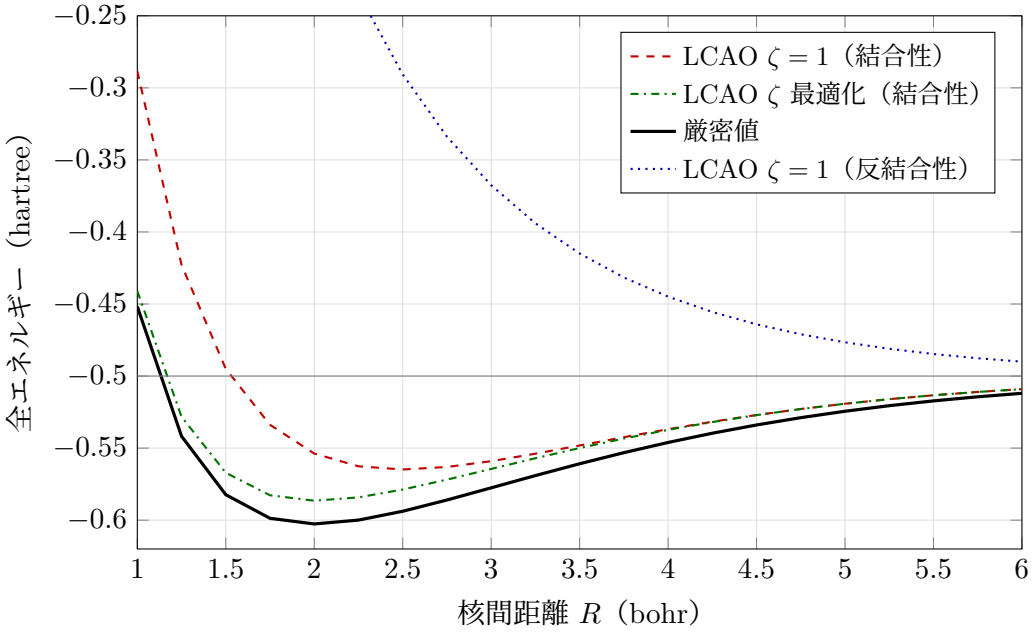


図 4.3　H_2^+ のポテンシャル曲線。灰色の水平線 -0.5 は解離極限（水素原子＋陽子）。LCAO の結合性軌道の曲線は、すべての R で厳密値の上にある。反結合性軌道は $R=2$ 付近で -0.16 まで上がるので枠外

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`）。

第 5 章

Hartree–Fock の変分構造

★★★ 最重要　平均場近似の「1 つ目の顔」。曲がった集合への制限という A 型の典型を、原理から読み解く

物理で「平均場近似」と呼ばれるものには、数学的に見ると 2 つの顔がある。1 つ目は、多体波動関数を Slater 行列式という特別な形に制限して変分をとる操作である。この見方では Hartree–Fock 法は A 型（解を探す集合を狭める近似）の一員であり、数学が保証するのはエネルギーの上界である。2 つ目は、粒子数 $N \to \infty$ で相互作用を $1/N$ に弱めた極限、あるいは原子番号 $Z \to \infty$ の極限で、多体問題の解が 1 体方程式の解に近づくという極限定理である。こちらは B 型であり、第 6 章で扱う。

この章は 1 つ目の顔だけを扱う。ただし第 4 章の Rayleigh–Ritz 法とは決定的に違う点がある。第 4 章では解を探す集合が**線型部分空間**だったので、Céa の補題（Galerkin 解の誤差は最良近似誤差の定数倍で抑えられる）や、固有値の interlacing（部分空間を広げると近似固有値が単調に下がる）が使えた。Slater 行列式の集合は線型空間ではなく、曲がった集合（多様体）である。そのため線型理論の道具は使えず、何が残り何が失われるかを 1 つずつ確かめる必要がある。結論を先に書くと、上界性は残り、Euler–Lagrange 方程式として非線型固有値問題（Hartree–Fock 方程式）が現れ、さらに交換項の符号のおかげで「曲がった集合」の問題を「凸集合」上の問題へ緩和しても答えが変わらない（Lieb の変分原理）。一方で、誤差（相関エネルギー）を小さくする仕組みはこの枠組みの中には含まれていない。

単位は原子単位（$\hbar = m_e = e = 4\pi\varepsilon_0 = 1$、エネルギーの単位は hartree $= 27.2114\,\mathrm{eV}$）を用いる。

5.1 多電子問題の設定と変分原理

★★ 重要　以後の議論の土台。変分原理が任意の部分集合で成り立つことを確認する

5.1.1 ハミルトニアンと反対称な波動関数

電子の位置 $\boldsymbol{r} \in \mathbb{R}^3$ とスピン $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ を組にして $x = (\boldsymbol{r}, \sigma)$ と書き、x についての積分 $\int \mathrm{d}x$ は「$\boldsymbol{r}$ についての積分とスピンについての和」$\sum_{\sigma} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ を意味するものとする。$|x - y|$ と書いたら空間部分の距離 $|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$ を表す。

核電荷 $Z_1, \dots, Z_K$ の原子核を位置 $\boldsymbol{R}_1, \dots, \boldsymbol{R}_K$ に固定し（Born–Oppenheimer 近似。第 7 章）、N 個の電子を考える。ハミルトニアンは

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} h_i + \sum_{1 \le i < j \le N} \frac{1}{|x_i - x_j|}, \qquad h = -\frac{1}{2}\Delta + V(\boldsymbol{r}), \quad V(\boldsymbol{r}) = -\sum_{k=1}^{K} \frac{Z_k}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_k|} \tag{5.1}$$

である（h_i は i 番目の電子に作用する 1 体演算子、核間反発は定数なので省いた）。総核電荷を $Z = \sum_k Z_k$ と書く。

電子はフェルミ粒子なので、波動関数 $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ は任意の 2 変数の入れ替えで符号を変える（反対称）。2 乗可積分な反対称関数の全体を $\mathcal{H}_N$ と書く。$\mathcal{H}_N$ は内積 $\langle \Psi, \Phi \rangle = \int \overline{\Psi}\, \Phi \, \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_N$ をもつ線型空間で、完備（Cauchy 列が必ず収束する）である。こういう空間を**ヒルベルト空間**と呼ぶ（第 3 章）。基底状態エネルギーは

$$E_N = \inf\bigl\{ \langle \Psi, H_N \Psi \rangle \ : \ \Psi \in \mathcal{H}_N,\ \|\Psi\| = 1,\ \text{運動エネルギー有限} \bigr\} \tag{5.2}$$

で定義される。inf（下限）と書くのは、最小値を実現する Ψ が存在するかどうかがこの時点では分からないからである。

5.1.2 変分原理は任意の部分集合で成り立つ

(5.2) は下限なので、$\mathcal{H}_N$ の正規化された元からなる**どんな部分集合** $\mathcal{M}$ をとっても

$$E_N \le \inf_{\Psi \in \mathcal{M}} \langle \Psi, H_N \Psi \rangle \tag{5.3}$$

が成り立つ。証明は「小さい集合の下限は大きい集合の下限以上」という一行で終わる。$\mathcal{M}$ が線型部分空間である必要はまったくない。これが Hartree–Fock 法に残る唯一の無条件の保証であり、この章の後半で何度も戻ってくる。

上界は「近い」ことを意味しない

上界 $E_N \le E_{\mathcal{M}}$ は誤差の**符号**を教えるが、**大きさ**については何も言わない。第 4 章の線型理論では、部分空間を広げる列 $V_1 \subset V_2 \subset \cdots$ が全体で稠密なら誤差が 0 に収束することまで言えた。Slater 行列式の集合には「広げていく列」が組み込まれていないので、この種の収束の主張はそもそも立てられない。

例題 5.1　ガウス関数 1 個で水素原子を測る　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$N = 1$、$Z = 1$（水素原子）で、試行関数をガウス関数 $g_\alpha(\boldsymbol{r}) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \mathrm{e}^{-\alpha r^2}$（$\alpha > 0$）の集合 $\mathcal{M} = \{ g_\alpha : \alpha > 0 \}$ に制限する（スピンは固定する）。$\langle g_\alpha, (-\tfrac{1}{2}\Delta) g_\alpha \rangle = \tfrac{3}{2}\alpha$、$\langle g_\alpha, (-1/r)\, g_\alpha \rangle = -2\sqrt{2\alpha/\pi}$ を使ってよい。厳密な基底エネルギーは $E_1 = -\tfrac{1}{2}$ である。

1. $\mathcal{M}$ に定数倍を許した集合 $\{ c\, g_\alpha \}$ も線型空間でないことを、$g_1 + g_2$ を例に確かめよ。
2. $\mathcal{M}$ 上の下限 $E_{\mathcal{M}}$ を求め、$E_1 \le E_{\mathcal{M}}$ を確かめよ。
3. 1 点だけの部分集合 $\{ g_1 \}$ での値と比べ、集合の包含とエネルギーの大小の関係を述べよ。また (2) の上界だけから誤差の大きさが分かるかを述べよ。

解答. **(1)** $f = c\, g_\alpha$ なら $\ln |f|$ は r^2 の 1 次式で、$-\mathrm{d} \ln |f| / \mathrm{d}(r^2) = \alpha$ は r によらない定数である。一方 $f = g_1 + g_2$ では、g_α の係数を $c_\alpha = (2\alpha/\pi)^{3/4}$ として

$$-\frac{\mathrm{d} \ln f}{\mathrm{d}(r^2)} = \frac{1 \cdot c_1 \mathrm{e}^{-r^2} + 2 \cdot c_2 \mathrm{e}^{-2r^2}}{c_1 \mathrm{e}^{-r^2} + c_2 \mathrm{e}^{-2r^2}}$$

となる。これは指数 1 と 2 の重みつき平均で、重みが r とともに変わるので、$r = 0$ での値 $(c_1 + 2c_2)/(c_1 + c_2)$ から $r \to \infty$ での値 1 へ動く。定数でないので $g_1 + g_2$ はどの $c\, g_\alpha$ とも一致しない。和で閉じていないので線型空間ではない。
(2) $E(\alpha) = \tfrac{3}{2}\alpha - 2\sqrt{2\alpha/\pi}$。$E'(\alpha) = \tfrac{3}{2} - \sqrt{2/(\pi\alpha)} = 0$ より $\alpha^* = \tfrac{8}{9\pi} \approx 0.2829$。このとき $\tfrac{3}{2}\alpha^* = \tfrac{4}{3\pi}$、$2\sqrt{2\alpha^*/\pi} = 2\sqrt{16/(9\pi^2)} = \tfrac{8}{3\pi}$ なので

$$E_{\mathcal{M}} = \frac{4}{3\pi} - \frac{8}{3\pi} = -\frac{4}{3\pi} \approx -0.42441 \;\ge\; -\frac{1}{2}.$$

$\mathcal{M}$ は線型部分空間でないが、変分原理の不等式はそのまま成り立っている。
(3) $\alpha = 1$ では $E(1) = \tfrac{3}{2} - 2\sqrt{2/\pi} \approx -0.09577$。$\{ g_1 \} \subset \mathcal{M} \subset \{$正規化された全関数$\}$ なので、下限は集合が小さいほど大きく、$-0.0958 \ge -0.4244 \ge -0.5$ の順に並ぶ。$E_{\mathcal{M}}$ の誤差は 0.0756（15%）だが、この値が分かるのは厳密値 $-\tfrac{1}{2}$ を別に知っているからである。上界 $E_{\mathcal{M}}$ だけからは「厳密値はこれより下にある」という向きしか分からず、どれだけ下にあるかは分からない（直前の注意）。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.2 Slater 行列式の集合は曲がっている

★★★ 最重要 Hartree–Fock が「射影」でなく「曲がった集合への制限」である理由

定義 5.1 (Slater 行列式)**.** 1 粒子空間 $L^2(\mathbb{R}^3 \times \{\uparrow,\downarrow\})$ の正規直交な N 個の関数（スピン軌道）$\varphi_1, \dots, \varphi_N$ に対し

$$\Phi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\bigl[\varphi_i(x_j)\bigr]_{i,j=1}^{N} \tag{5.4}$$

を Slater 行列式と呼ぶ。行列式は列の入れ替えで符号を変えるので Φ は自動的に反対称で、正規直交性から $\|\Phi\| = 1$ となる。

名前は J. C. Slater による。行列式の形にすることで「同じ状態に 2 個の電子は入れない」（Pauli の排他律）が自動的に満たされる。φ_i を $V = \operatorname{span}\{\varphi_1, \dots, \varphi_N\}$ の中で別の正規直交基底に取り替えると、Φ は（行列式の性質により）位相因子 $\det U$ 倍されるだけである。したがって Slater 行列式は、本質的には「1 粒子空間の中の N 次元部分空間 V」と 1 対 1 に対応する。N 次元部分空間の全体は Grassmann 多様体と呼ばれる曲がった空間であり、線型空間ではない。

5.2.1 1 体縮約密度行列

Slater 行列式かどうかを判定し、さらに Hartree–Fock のエネルギーを簡潔に書くための道具を導入する。

定義 5.2 (1 体縮約密度行列)**.** 正規化された $\Psi \in \mathcal{H}_N$ に対し、

$$\gamma_\Psi(x, y) = N \int \Psi(x, x_2, \dots, x_N)\, \overline{\Psi(y, x_2, \dots, x_N)}\, \mathrm{d}x_2 \cdots \mathrm{d}x_N \tag{5.5}$$

を積分核とする 1 粒子空間上の作用素 $(\gamma_\Psi u)(x) = \int \gamma_\Psi(x, y) u(y)\, \mathrm{d}y$ を Ψ の 1 体縮約密度行列と呼ぶ。対角部分 $\rho_\Psi(x) = \gamma_\Psi(x, x)$ は（スピンつきの）電子密度である。

γ は何を測るか

規格化された 1 粒子状態 u に対し $\langle u, \gamma_\Psi u\rangle$ は「状態 u に何個の電子がいるか」（占有数）である。実際、第二量子化の言葉では $\langle u, \gamma_\Psi u\rangle = \langle \Psi, a_u^\dagger a_u \Psi\rangle$ であり、フェルミ粒子では $0 \le a_u^\dagger a_u \le 1$ だから $0 \le \langle u, \gamma_\Psi u\rangle \le 1$ となる。これが Pauli の排他律の、作用素としての表現である。γ_Ψ は 1 粒子の観測量の期待値をすべて決める（$\langle \Psi, \sum_i A_i \Psi\rangle = \operatorname{Tr}[A\gamma_\Psi]$）。「縮約」の名は、$N-1$ 個の変数を積分して 1 体の量へ縮めることに由来する。

ここで作用素の用語を確認しておく。1 粒子空間上の作用素 A が $0 \le A \le 1$ **を満たす**とは、すべての u について $0 \le \langle u, Au\rangle \le \|u\|^2$ が成り立つことをいう。γ_Ψ は自己共役（$\gamma_\Psi(x,y) = \overline{\gamma_\Psi(y,x)}$）で、固有値 λ_k と正規直交な固有関数 u_k によって $\gamma_\Psi = \sum_k \lambda_k |u_k\rangle\langle u_k|$ と分解できる（自然軌道と占有数）。$0 \le \gamma_\Psi \le 1$ は「すべての λ_k が $[0,1]$ に入る」と同じであり、$\operatorname{Tr}\gamma_\Psi = \sum_k \lambda_k = \int \rho_\Psi = N$ が成り立つ。

命題 5.3 (Slater 行列式の特徴づけ ★★★ 最重要)**.** 正規化された $\Psi \in \mathcal{H}_N$ が *Slater* 行列式であるための必要十分条件は、γ_Ψ が射影（$\gamma_\Psi^2 = \gamma_\Psi$）であることである。このとき γ_Ψ は $V = \operatorname{span}\{\varphi_1, \dots, \varphi_N\}$ への直交射影 $\sum_{i=1}^N |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ に等しい。

証明. （必要性）Ψ が Slater 行列式なら、定義に代入して直交性を使うと $\gamma_\Psi(x,y) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(x)\overline{\varphi_i(y)}$ を得る（例題 5.3 で $N=2$ を手で確かめる）。これは V への射影である。
（十分性）γ_Ψ が射影で $\operatorname{Tr}\gamma_\Psi = N$ なら、それはある N 次元部分空間 V への射影である。V に直交する任

意の χ について $\langle \chi, \gamma_\Psi \chi \rangle = 0$ であり、定義を書き下すと

$$\langle \chi, \gamma_\Psi \chi \rangle = N \int \left| \int \overline{\chi(x_1)} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)\, \mathrm{d}x_1 \right|^2 \mathrm{d}x_2 \cdots \mathrm{d}x_N = 0$$

となる。よって Ψ は第 1 変数の関数として V に入る。反対称性から他の変数についても同じであり、Ψ は $V \otimes \cdots \otimes V$ の反対称部分に入る。$\dim V = N$ のとき、この反対称部分は 1 次元で、$\varphi_1 \wedge \cdots \wedge \varphi_N$（Slater 行列式）で張られる。 □

5.2.2 2 つの Slater 行列式の和は Slater 行列式でない

例（和が集合から出る） $N = 2$ とし、正規直交な 4 つのスピン軌道 $\varphi_1, \dots, \varphi_4$ から 2 つの Slater 行列式 Φ_{12}（φ_1, φ_2 から作る）と Φ_{34} を作る。重ね合わせ $\Psi = (\Phi_{12} + \Phi_{34})/\sqrt{2}$ の 1 体縮約密度行列を計算すると、交差項は直交性で消えて

$$\gamma_\Psi = \tfrac{1}{2}\big(|\varphi_1\rangle\langle\varphi_1| + |\varphi_2\rangle\langle\varphi_2| + |\varphi_3\rangle\langle\varphi_3| + |\varphi_4\rangle\langle\varphi_4|\big)$$

となる。固有値が 1/2 なので射影ではなく、命題 5.3 により Ψ は Slater 行列式でない。2 つの点を結ぶ線分が集合から外へ出るのだから、Slater 行列式の集合は線型空間でも凸集合でもない。

この事実の帰結を整理する。第 4 章の Rayleigh–Ritz 法では、H を部分空間 V_n に射影した行列 $P_n H P_n$ の固有値問題を解けばよかった。射影は線型写像なので、問題は行列の固有値問題という線型代数に帰着し、min-max 原理から interlacing が出た。Slater 行列式の集合には「射影」に当たる線型写像がない。代わりに出てくるのは、曲がった集合上の最小化問題と、その Euler–Lagrange 方程式としての**非線型**固有値問題である。具体的には次の違いが生じる。

- 最小点の一意性は保証されない。局所最小や、対称性を破った解が現れうる（§5.9 の H_2 の UHF 解）。
- 方程式を反復で解くとき、反復が収束する保証がない（§5.5）。
- 部分空間を広げて誤差を 0 に近づける列が無いので、誤差（相関エネルギー）は計算精度を上げても消えない。

それでも上界性は残る。これが「曲がった集合への制限」としての A 型近似の姿である。

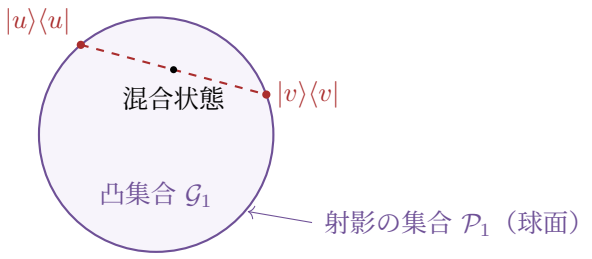


図 5.1　1 粒子空間が 2 次元、$N = 1$ のときの密度行列の全体（Bloch 球の断面）。$0 \le \gamma \le 1$, $\mathrm{Tr}\,\gamma = 1$ を満たす γ の全体 $\mathcal{G}_1$ は球体で、その端点（球面）が射影＝Slater 行列式の集合 $\mathcal{P}_1$ である。球面上の 2 点を結ぶ線分（破線）は球面から外れる。Lieb の変分原理（§5.4）は、Hartree–Fock のエネルギーの最小を球面上で探しても球体全体で探しても同じだと主張する。

例題 5.2　2 電子の Slater 行列式を判定する 2 次式 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$N = 2$ とし、正規直交なスピン軌道 $e_1, \dots, e_4$ が張る 4 次元の 1 粒子空間だけを考える。e_i, e_j から作った Slater 行列式を Φ_{ij} と書き、実係数の重ね合わせ $\Psi = \sum_{i<j} c_{ij} \Phi_{ij}$（$\sum_{i<j} c_{ij}^2 = 1$）を考える。$4 \times 4$ の反対称行列 A を $A_{ij} = c_{ij}$、$A_{ji} = -c_{ij}$（$i < j$）で定める。

1. γ_Ψ の e_i 基底での行列が $AA^{\mathsf T}$ であることを示せ。
2. γ_Ψ の固有値が $\mu_1^2, \mu_1^2, \mu_2^2, \mu_2^2$（$\mu_1^2+\mu_2^2=1$）の形であることを示せ。実の反対称行列の固有値は $\pm\mathrm{i}\mu_1, \pm\mathrm{i}\mu_2$（$\mu_k \ge 0$）の形であることを使ってよい。
3. $\det A = (c_{12}c_{34} - c_{13}c_{24} + c_{14}c_{23})^2$ を使い、Ψ が Slater 行列式であるための必要十分条件が $c_{12}c_{34} - c_{13}c_{24} + c_{14}c_{23} = 0$ であることを示せ。
4. $\Psi_\theta = \cos\theta\,\Phi_{12} + \sin\theta\,\Phi_{34}$（$\theta = \pi/6$）と $\Psi' = (\Phi_{12}+\Phi_{13})/\sqrt{2}$ はそれぞれ Slater 行列式か。

解答. **(1)** $\Phi_{ij}(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\bigl(e_i(x_1)e_j(x_2) - e_j(x_1)e_i(x_2)\bigr)$ なので、A の反対称性を使うと

$$\Psi(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{i,j=1}^{4} A_{ij}\, e_i(x_1)e_j(x_2)$$

と書ける（$i<j$ の項と $i>j$ の項が組になって Φ_{ij} を作る）。$\gamma_\Psi(x,y) = 2\int \Psi(x,x_2)\overline{\Psi(y,x_2)}\,\mathrm{d}x_2$ に代入し、x_2 の積分で $\int e_j\overline{e_l} = \delta_{jl}$ を使うと

$$\gamma_\Psi(x,y) = 2\cdot\frac{1}{2}\sum_{i,k}\Bigl(\sum_j A_{ij}A_{kj}\Bigr)e_i(x)\overline{e_k(y)} = \sum_{i,k}(AA^{\mathsf T})_{ik}\, e_i(x)\overline{e_k(y)}.$$

(2) $A^{\mathsf T} = -A$ なので $AA^{\mathsf T} = -A^2$。A の固有値が $\pm\mathrm{i}\mu_1, \pm\mathrm{i}\mu_2$ なら、$-A^2$ の固有値は $-(\pm\mathrm{i}\mu_k)^2 = \mu_k^2$ で、それぞれ 2 個ずつ現れる。跡は $\operatorname{Tr} AA^{\mathsf T} = \sum_{i,j}A_{ij}^2 = 2\sum_{i<j}c_{ij}^2 = 2$ なので $2\mu_1^2+2\mu_2^2 = 2$。これは $\operatorname{Tr}\gamma_\Psi = N = 2$ そのものである。
(3) 命題 5.3 により、Ψ が Slater 行列式であることは γ_Ψ の固有値がすべて 0 か 1 であることと同値である。$\mu_1^2+\mu_2^2=1$ のもとでは、これは $\{\mu_1^2,\mu_2^2\} = \{1,0\}$、つまり $\mu_1^2\mu_2^2 = 0$ と同値になる。一方 $\det A$ は固有値の積 $(\mathrm{i}\mu_1)(-\mathrm{i}\mu_1)(\mathrm{i}\mu_2)(-\mathrm{i}\mu_2) = \mu_1^2\mu_2^2$ だから、条件は $\det A = 0$、すなわち $c_{12}c_{34} - c_{13}c_{24} + c_{14}c_{23} = 0$ である。
この条件は係数 c_{ij} の **2 次式**が 0 になることを要求している。2 次式の零点の集合は一般に平らでなく、2 つの解の和は解にならない（和をとると交差項 $c_{12}c'_{34} + c'_{12}c_{34} - \cdots$ が残る）。Slater 行列式の集合が曲がっているという主張を、6 個の係数の空間の中の 1 本の 2 次方程式として目で見た形がこれである。
(4) Ψ_θ では $c_{12} = \cos\theta$、$c_{34} = \sin\theta$、他は 0。2 次式の値は $\cos\theta\sin\theta = \sqrt{3}/4 \neq 0$ なので Slater 行列式でない。$AA^{\mathsf T}$ は対角行列 $\operatorname{diag}(\cos^2\theta, \cos^2\theta, \sin^2\theta, \sin^2\theta)$ で、固有値は $\frac{3}{4}$ と $\frac{1}{4}$ が 2 個ずつである。Ψ' では $c_{12} = c_{13} = 1/\sqrt{2}$、他は 0 で、2 次式の各項はどれも 0 を含むので値は 0。実際 Ψ' は e_1 と $(e_2+e_3)/\sqrt{2}$ から作った Slater 行列式に等しい。2 つの Slater 行列式の和は、共通の軌道を持てば Slater 行列式のままのことがあり、直前の例のように共通の軌道を持たなければ集合から外へ出る。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.3 Hartree–Fock エネルギー汎関数

★★★ 最重要 直接項と交換項の起源。以後の定理はすべてこの式の構造から出る

5.3.1 Slater 行列式の 2 体密度

Slater 行列式の期待値を計算するには、2 電子の同時密度

$$\rho^{(2)}(x,y) = N(N-1)\int |\Psi(x,y,x_3,\dots,x_N)|^2\,\mathrm{d}x_3\cdots\mathrm{d}x_N$$

が要る。相互作用エネルギーは $\frac{1}{2}\iint \rho^{(2)}(x,y)/|x-y|\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y$ である。

補題 5.4 (Slater 行列式の多体密度は行列式 ★★ 重要)**.** Φ を *Slater* 行列式、$\gamma(x,y) = \sum_{i=1}^{N} \varphi_i(x)\overline{\varphi_i(y)}$ とすると、n 体の同時密度は

$$\rho^{(n)}(x_1,\dots,x_n) = \frac{N!}{(N-n)!}\int |\Phi|^2 \,\mathrm{d}x_{n+1}\cdots\mathrm{d}x_N = \det\bigl[\gamma(x_j,x_k)\bigr]_{j,k=1}^{n}$$

で与えられる。特に $\rho^{(2)}(x,y) = \rho(x)\rho(y) - |\gamma(x,y)|^2$ である。

証明. 行列 $A_{ij} = \varphi_i(x_j)$ に対し $\det A \overline{\det A} = \det(A^{\mathsf{T}}\overline{A})$ で、$(A^{\mathsf{T}}\overline{A})_{jk} = \sum_i \varphi_i(x_j)\overline{\varphi_i(x_k)} = \gamma(x_j,x_k)$。したがって $|\Phi|^2 = \frac{1}{N!}\det[\gamma(x_j,x_k)]_{j,k=1}^{N}$ となる。次に γ が射影であることから $\int \gamma(x,z)\gamma(z,y)\,\mathrm{d}z = \gamma(x,y)$ と $\int \gamma(z,z)\,\mathrm{d}z = N$ が成り立つ。$m\times m$ の行列式 $\det[\gamma(x_j,x_k)]$ を最後の変数 x_m で積分すると、最後の行と列を含む項は再生性 $\int \gamma(x_j,z)\gamma(z,x_k)\mathrm{d}z = \gamma(x_j,x_k)$ により $(m-1)\times(m-1)$ の行列式に戻り、対角の項は N を与える。行列式を最後の行で展開して数え上げると

$$\int \det\bigl[\gamma(x_j,x_k)\bigr]_{m\times m}\mathrm{d}x_m = (N-m+1)\det\bigl[\gamma(x_j,x_k)\bigr]_{(m-1)\times(m-1)}$$

を得る。これを $m = N, N-1, \dots, n+1$ と繰り返すと係数 $(N-n)!$ が出て、主張になる。 □

5.3.2 エネルギー汎関数

補題 5.4 を使うと、Slater 行列式のエネルギーは γ だけで書ける。1 体部分は $\mathrm{Tr}[h\gamma]$、2 体部分は $\frac{1}{2}\iint(\rho(x)\rho(y) - |\gamma(x,y)|^2)/|x-y|$ である。そこで次の定義をおく。

定義 5.5 (Hartree–Fock エネルギー汎関数)**.** $0 \le \gamma \le 1$、$\mathrm{Tr}\,\gamma = N$ を満たす（運動エネルギー $\mathrm{Tr}[-\frac{1}{2}\Delta\gamma]$ が有限な）作用素 γ に対し、$\rho_\gamma(x) = \gamma(x,x)$ として

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma) = \mathrm{Tr}\Bigl[\Bigl(-\frac{1}{2}\Delta + V\Bigr)\gamma\Bigr] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho_\gamma(x)\rho_\gamma(y)}{|x-y|}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y - \frac{1}{2}\iint \frac{|\gamma(x,y)|^2}{|x-y|}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y \tag{5.6}$$

と定める。第 2 項を**直接項**（Hartree 項）、第 3 項を**交換項**と呼ぶ。

定理 5.6 (Slater–Condon 則 ★★★ 最重要)**.** *Slater* 行列式 Φ に対し $\langle\Phi, H_N\Phi\rangle = \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma_\Phi)$。軌道で書けば

$$\langle\Phi, H_N\Phi\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle\varphi_i, h\varphi_i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}\bigl(J_{ij} - K_{ij}\bigr), \tag{5.7}$$

$$J_{ij} = \iint \frac{|\varphi_i(x)|^2|\varphi_j(y)|^2}{|x-y|}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y, \qquad K_{ij} = \iint \frac{\overline{\varphi_i(x)}\varphi_j(x)\,\varphi_i(y)\overline{\varphi_j(y)}}{|x-y|}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y.$$

証明. 1 体部分は $\langle\Phi, \sum_i h_i\Phi\rangle = \mathrm{Tr}[h\gamma_\Phi] = \sum_i\langle\varphi_i, h\varphi_i\rangle$。2 体部分は補題 5.4 の $\rho^{(2)}$ を代入し、$\rho = \sum_i|\varphi_i|^2$ と $|\gamma(x,y)|^2 = \sum_{i,j}\varphi_i(x)\overline{\varphi_j(x)}\,\overline{\varphi_i(y)}\varphi_j(y)$ を展開すれば (5.7) が出る。 □

φ_i と φ_j のスピンが異なれば、$\overline{\varphi_i}\varphi_j$ はスピン和で 0 になるので $K_{ij} = 0$ である。交換項は**同じスピンの電子どうしの間にだけ**働く。

5.3.3 直接項・交換項の意味と自己相互作用の相殺

直接項 $\frac{1}{2}\iint \rho\rho/|x-y|$ は、電子密度 ρ を古典的な電荷雲とみなしたときの静電エネルギーである。物理屋が「各電子は他の電子がつくる平均の場を感じる」と言うときの「平均の場」は、この項から出るポテンシャル $\rho * |x|^{-1}$ を指す。

ところが直接項には、$i = j$ の項 $\frac{1}{2}J_{ii}$、つまり電子が自分自身の電荷雲と反発するという非物理的な寄与が含まれている。(5.7) では $J_{ii} - K_{ii} = 0$（$i=j$ では $K_{ii} = J_{ii}$）なので、交換項がこの**自己**

相互作用を正確に打ち消す。1 電子系（水素原子）では Hartree–Fock は厳密に Schrödinger 方程式に一致する。

交換項のもう 1 つの意味は、補題 5.4 の $\rho^{(2)}$ から読める。位置 x に電子がいるという条件のもとでの他の電子の密度は

$$\frac{\rho^{(2)}(x,y)}{\rho(x)} = \rho(y) - \frac{|\gamma(x,y)|^2}{\rho(x)}$$

であり、第 2 項を y で積分すると $\int |\gamma(x,y)|^2 \mathrm{d}y/\rho(x) = (\gamma^2)(x,x)/\rho(x) = 1$ となる（$\gamma^2=\gamma$）。つまり電子のまわりには、同じスピンの電子をちょうど 1 個分押しのけた「穴」（交換孔、Fermi 孔）が空いている。交換項はこの穴の分だけ反発を減らす補正である。逆にいえば、Slater 行列式は**異なるスピンの電子どうしの避け合い**（Coulomb 孔）を一切含まない。ここが相関エネルギー（§5.9）の出どころになる。

Hartree 近似との関係

反対称化をせずに積 $\varphi_1(x_1)\cdots\varphi_N(x_N)$ を試行関数とするのが Hartree 近似である。その期待値は $\sum_i h_{ii} + \sum_{i<j} J_{ij}$ で、自己相互作用は最初から含まれないが、交換項も無い。ヘリウムの $1s^2$ のように 2 電子のスピンが逆向きで空間軌道が同じ場合は、$K_{12}=0$ なので Hartree と Hartree–Fock は一致する（例題 5.4）。

例題 5.3　2 電子の Slater 行列式の期待値　★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

正規直交なスピン軌道 φ_1, φ_2 から $\Phi(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)\big)$ を作る。h は 1 体演算子とする。

1. $\gamma_\Phi(x,y) = \varphi_1(x)\overline{\varphi_1(y)} + \varphi_2(x)\overline{\varphi_2(y)}$ を示せ。
2. $\langle \Phi, (h_1+h_2)\Phi\rangle = h_{11}+h_{22}$（$h_{ii} = \langle\varphi_i, h\varphi_i\rangle$）を示せ。
3. $\langle \Phi, |x_1-x_2|^{-1}\Phi\rangle = J_{12} - K_{12}$ を示せ。
4. $\varphi_1 = u\,\alpha$、$\varphi_2 = u\,\beta$（同じ空間軌道 u、スピン関数 α=上向き、β=下向き）のとき、エネルギーが $2h_{uu}+J_{uu}$ になることを示せ。

解答. **(1)** 定義より $\gamma_\Phi(x,y) = 2\int \Phi(x,x_2)\overline{\Phi(y,x_2)}\mathrm{d}x_2$。$\Phi(x,x_2)\overline{\Phi(y,x_2)}$ を展開すると 4 項が出る。x_2 について積分すると、$\int \varphi_2(x_2)\overline{\varphi_2(x_2)} = 1$、$\int \varphi_2\overline{\varphi_1} = 0$ などにより

$$\gamma_\Phi(x,y) = 2\cdot\tfrac{1}{2}\big(\varphi_1(x)\overline{\varphi_1(y)} + \varphi_2(x)\overline{\varphi_2(y)}\big)$$

となる（交差項は直交性で消える）。
(2) $\langle\Phi, h_1\Phi\rangle = \int \overline{\Phi} h_1 \Phi$ を展開する。x_2 の積分で直交性が働き、残るのは $\frac{1}{2}(h_{11}+h_{22})$。$h_2$ も同じ値を与えるので和は $h_{11}+h_{22}$。
(3) $|\Phi|^2 = \frac{1}{2}\big(|\varphi_1(x_1)|^2|\varphi_2(x_2)|^2 + |\varphi_2(x_1)|^2|\varphi_1(x_2)|^2\big) - \mathrm{Re}\big[\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\overline{\varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2)}\big]$。$1/|x_1-x_2|$ をかけて積分すると、第 1 の括弧の 2 項はどちらも J_{12} を与え（$x_1 \leftrightarrow x_2$ の対称性）、合わせて J_{12}。第 2 項は

$$\iint \frac{\overline{\varphi_2(x_1)}\varphi_1(x_1)\;\varphi_2(x_2)\overline{\varphi_1(x_2)}}{|x_1-x_2|}$$

の実部で、これは定義の $K_{21} = \overline{K_{12}}$ に等しい。K_{12} は $x \leftrightarrow y$ の交換で複素共役になる量なので実数であり、結果は $J_{12}-K_{12}$。
(4) (2)(3) から $E = h_{11}+h_{22}+J_{12}-K_{12}$。スピン和をとると $h_{11}=h_{22}=h_{uu}$、$J_{12}=J_{uu}$（空間部分は同じ u）。K_{12} の被積分関数は $\overline{\varphi_1}\varphi_2 = |u|^2\,\overline{\alpha}\beta$ を含み、スピン和 $\sum_\sigma \overline{\alpha(\sigma)}\beta(\sigma) = 0$ で消える。よって $E = 2h_{uu}+J_{uu}$。$\frac{1}{2}\sum_{i,j}(J_{ij}-K_{ij})$ の形で見ると、$i=j$ の 2 項は自己相互作用の相殺で消え、$i\neq j$ の 2 項 $\frac{1}{2}(J_{12}+J_{21}) = J_{uu}$ が残っている。

例題 5.4　ヘリウムを 1s 軌道 1 個で解く ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

ヘリウム（$Z=2$）の基底状態を、例題 5.3 (4) の形で空間軌道を $u_\zeta(\boldsymbol{r}) = (\zeta^3/\pi)^{1/2}\mathrm{e}^{-\zeta r}$ に制限して近似する。

1. $\langle u_\zeta, (-\tfrac12\Delta)u_\zeta\rangle = \zeta^2/2$、$\langle u_\zeta, (-Z/r)u_\zeta\rangle = -Z\zeta$ を用い、$J_{uu} = 5\zeta/8$ を示せ。ただし密度 $|u_\zeta|^2$ がつくる静電ポテンシャルが $\phi(r) = \frac{1}{r} - \big(\zeta + \frac{1}{r}\big)\mathrm{e}^{-2\zeta r}$ であることを使ってよい。
2. $E(\zeta)$ を最小化し、ζ^* と $E(\zeta^*)$ を求めよ。
3. 結果を Hartree–Fock 極限値 $E^{\mathrm{HF}} = -2.86168$ と厳密値 $E = -2.903724$ と比べ、「遮蔽」の言葉で ζ^* を解釈せよ。

解答. **(1)** $J_{uu} = \int |u_\zeta|^2\phi\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 4\zeta^3\int_0^\infty r^2\mathrm{e}^{-2\zeta r}\big[\frac1r - (\zeta+\frac1r)\mathrm{e}^{-2\zeta r}\big]\mathrm{d}r$。$\int_0^\infty r^n\mathrm{e}^{-ar}\mathrm{d}r = n!/a^{n+1}$ を使うと

$$J_{uu} = 4\zeta^3\Big[\frac{1}{4\zeta^2} - \frac{2\zeta}{(4\zeta)^3} - \frac{1}{(4\zeta)^2}\Big] = 4\zeta^3\cdot\frac{16-2-4}{64\zeta^2} = \frac58\zeta.$$

(2) 例題 5.3 (4) より $E(\zeta) = 2\big(\frac{\zeta^2}{2} - Z\zeta\big) + \frac58\zeta = \zeta^2 - \big(2Z - \frac58\big)\zeta$。$E'(\zeta) = 0$ から $\zeta^* = Z - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}$、$E(\zeta^*) = -\big(\frac{27}{16}\big)^2 = -\frac{729}{256} = -2.84766$。
(3) 変分原理どおり $E(\zeta^*) > E^{\mathrm{HF}} > E$ である。$E(\zeta^*) - E^{\mathrm{HF}} = 0.0140$ は軌道の形を指数関数 1 つに縛った誤差（基底の誤差）で、$E^{\mathrm{HF}} - E = 0.0420$ は Slater 行列式に縛った誤差（相関エネルギー）である。$\zeta^* = Z - 5/16$ は「各電子は、もう一方の電子に核電荷を 5/16 だけ遮られた有効電荷 27/16 を感じる」と読める。物理屋の「平均場」の直観が、ここでは 1 パラメータの変分の答えとして具体的な数になっている。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.4　Lieb の変分原理：曲がった集合を凸集合へ

★★★ 最重要　交換項の符号が「曲がった集合」の問題を凸集合へ緩和できる構造を生む

Slater 行列式の集合は γ の言葉では射影の集合

$$\mathcal{P}_N = \{\gamma :\ \gamma^2 = \gamma,\ \mathrm{Tr}\,\gamma = N\}$$

であり、これは曲がっている。一方、その「凸包」

$$\mathcal{G}_N = \{\gamma :\ 0 \le \gamma \le 1,\ \mathrm{Tr}\,\gamma = N\}$$

は凸集合で（$0\le\gamma\le1$ も $\mathrm{Tr}\,\gamma = N$ も、2 つの元の内分で保たれる）、その端点（線分の内点として書けない点）はちょうど $\mathcal{P}_N$ の元である（図 5.1）。$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ の式 (5.6) は $\mathcal{G}_N$ 全体で意味をもつ。

補題 5.7 (交換積分は直接積分を超えない ★★★ 最重要)**.** 任意の $\varphi,\psi\in L^2$ に対し $0 \le K_{\varphi\psi} \le J_{\varphi\psi}$。ここで $J_{\varphi\psi} = \iint |\varphi(x)|^2|\psi(y)|^2/|x-y|$、$K_{\varphi\psi} = \iint \overline{g(x)}g(y)/|x-y|$、$g = \overline{\psi}\varphi$。

証明. $K \ge 0$ は Coulomb 核の正定値性による。Fourier 変換すると $K_{\varphi\psi} = \int \frac{4\pi}{|\boldsymbol{k}|^2}|\hat g(\boldsymbol{k})|^2\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \ge 0$。上界は、$|g(x)| = |\varphi(x)||\psi(x)|$ に注意して

$$K_{\varphi\psi} \le \iint \frac{|\varphi(x)||\psi(x)|\,|\varphi(y)||\psi(y)|}{|x-y|} = \iint \underbrace{\frac{|\varphi(x)||\psi(y)|}{|x-y|^{1/2}}}_{a(x,y)}\,\underbrace{\frac{|\psi(x)||\varphi(y)|}{|x-y|^{1/2}}}_{b(x,y)}$$

と書き、Cauchy–Schwarz 不等式 $\iint ab \le (\iint a^2)^{1/2}(\iint b^2)^{1/2}$ を使う。$\iint a^2$ も $\iint b^2$ も（変数を入れ替えれば）$J_{\varphi\psi}$ に等しい。 □

この補題が、交換項の符号が「直接項と同じ向きの変化を半分以上は打ち消さない」ことを量的に保証する。以下の 3 つの定理（Lieb の変分原理、aufbau、最小解の存在）はすべてこの不等式に乗っている。

5.4.1 2 次の展開

$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ は γ の 2 次式なので、変化 δ（自己共役作用素）に対して**厳密に**

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma+\delta)=\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)+\operatorname{Tr}[F_\gamma\delta]+\mathcal{Q}(\delta),\qquad \mathcal{Q}(\delta)=\frac{1}{2}\iint\frac{\rho_\delta(x)\rho_\delta(y)}{|x-y|}-\frac{1}{2}\iint\frac{|\delta(x,y)|^2}{|x-y|} \tag{5.8}$$

と展開できる。1 次の係数 F_γ は Fock 演算子と呼ばれ、

$$F_\gamma=-\frac{1}{2}\Delta+V+\rho_\gamma*\frac{1}{|x|}-K_\gamma,\qquad (K_\gamma u)(x)=\int\frac{\gamma(x,y)}{|x-y|}u(y)\,\mathrm{d}y \tag{5.9}$$

である（$\rho_\gamma*|x|^{-1}$ は Hartree ポテンシャル、K_γ は交換演算子）。直接項の 1 次変化 $\iint\rho_\gamma\rho_\delta/|x-y|=\operatorname{Tr}[(\rho_\gamma*|x|^{-1})\delta]$ と、交換項の 1 次変化 $-\mathrm{Re}\iint\overline{\gamma(x,y)}\delta(x,y)/|x-y|=-\operatorname{Tr}[K_\gamma\delta]$ を書き出せば確かめられる。

2 つの特別な方向での $\mathcal{Q}$ を計算しておく。正規直交な φ,ψ に対し

$$\mathcal{Q}\big(|\psi\rangle\langle\psi|-|\varphi\rangle\langle\varphi|\big)=-\big(J_{\varphi\psi}-K_{\varphi\psi}\big)\le 0, \tag{5.10}$$

$$\mathcal{Q}\big(t|\psi\rangle\langle\psi|\big)=\frac{t^2}{2}\big(J_{\psi\psi}-K_{\psi\psi}\big)=0. \tag{5.11}$$

(5.10) は $\rho_\delta=|\psi|^2-|\varphi|^2$ と $|\delta(x,y)|^2$ を展開すると、$J_{\psi\psi},J_{\varphi\varphi}$ が直接項と交換項で打ち消し合い、交差項 $-J_{\varphi\psi}+K_{\varphi\psi}$ だけが残ることから出る。符号は補題 5.7 による。(5.11) は自己相互作用の相殺そのものである。

定理 5.8 (Lieb の変分原理 ★★★ 最重要)**.** 相互作用が *Coulomb* 斥力のとき、

$$\inf_{\gamma\in\mathcal{P}_N}\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)=\inf_{\gamma\in\mathcal{G}_N}\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma).$$

さらに右辺の最小が $\gamma\in\mathcal{G}_N$ で達成されるなら、最小を達成する射影 $\gamma'\in\mathcal{P}_N$ も存在する。

証明の骨格. $\mathcal{P}_N\subset\mathcal{G}_N$ だから左辺 $\ge$ 右辺は明らか。逆向きを示すには、任意の $\gamma\in\mathcal{G}_N$ からエネルギーを上げずに射影へ移れることを示せばよい。

$\gamma=\sum_k\lambda_k|u_k\rangle\langle u_k|$ と固有分解する。γ が射影でなければ $0<\lambda_k<1$ の固有値（分数占有）がある。分数占有がちょうど 1 個ということはない（$\sum_k\lambda_k=N$ は整数で、0 と 1 の固有値の和も整数だから、分数占有の和も整数でなければならない）。そこで分数占有の 2 つ λ_i,λ_j を選び、

$$\gamma(t)=\gamma+t\big(|u_i\rangle\langle u_i|-|u_j\rangle\langle u_j|\big)$$

とおく。固有値は λ_i+t と λ_j-t に変わるだけなので、t が区間 $[-\min(\lambda_i,1-\lambda_j),\ \min(1-\lambda_i,\lambda_j)]$ にある限り $\gamma(t)\in\mathcal{G}_N$ である。展開 (5.8) と (5.10) より

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma(t))=\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)+ct-\big(J_{u_iu_j}-K_{u_iu_j}\big)t^2$$

(c は定数）で、2 次の係数が ≤ 0 だから t の**凹関数**である。凹関数の区間上の最小は端点でとられるので、どちらかの端点 t_* で $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma(t_*))\le\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)$。端点では λ_i+t_* か λ_j-t_* のどちらかが 0 か 1 になり、分数占有が少なくとも 1 つ減る。分数占有が有限個ならこの操作を有限回繰り返して射影に到達する。

分数占有が無限個ある場合は、有限個への切り詰めと極限操作が要る（運動エネルギーの有限性を保ちながら近似する部分で、ここが技術的な難所である）。射影に到達すれば、命題 5.3 と定理 5.6 によりそれは Slater 行列式で、エネルギーはその期待値に等しい。 □

凹な方向があるから端点に落ちる

凸集合上で**凹関数**を最小化すると最小は端点に来る。線型計画法で最適解が頂点に来るのと同じ理屈である。$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ 自体は凹関数ではないが、「占有を一方から他方へ移す」方向に限れば交換項の寄与 $+K$ が直接項の寄与 $-J$ を上回ることはなく、凹になる。だから最小を凸集合 $\mathcal{G}_N$ で探しても、答えは端点 $\mathcal{P}_N$（Slater 行列式）に戻ってくる。
この事実の価値は、曲がった集合 $\mathcal{P}_N$ 上の問題を、凸集合上の問題として扱ってよいことにある。凸集合は内分について閉じているので、2 つの近似解の平均をとっても許容集合から出ない。この性質は、§5.5 の減衰つき反復と、§5.7 の最小解の存在証明（弱極限が許容集合に残ること）で使われる。

交換項がないと成り立たない

交換項を落とした汎関数（reduced Hartree–Fock と呼ばれる）$\mathcal{E}^{\mathrm{rHF}}(\gamma) = \mathrm{Tr}[h\gamma] + \frac{1}{2}\iint \rho_\gamma \rho_\gamma / |x-y|$ では、占有を移す方向の 2 次係数は $\frac{1}{2}\iint \rho_\delta \rho_\delta / |x-y| \geq 0$ で、凸になる。凸関数の最小は凸集合の内部に来うるので、最小解は一般に分数占有をもつ。例題 5.5 でその差を数値で見る。

例題 5.5　占有を移す方向の曲率 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

同じスピンをもつ水素様軌道 $\varphi_1 = 1s$、$\varphi_2 = 2s$（$Z = 1$）について、$J_{12} = \frac{17}{81}$、$K_{12} = \frac{16}{729}$、$J_{11} = \frac{5}{8}$、$J_{22} = \frac{77}{512}$ が知られている。$\gamma(t) = \gamma_0 + t\big(|\varphi_1\rangle\langle\varphi_1| - |\varphi_2\rangle\langle\varphi_2|\big)$ を考える。

1. Hartree–Fock 汎関数の t^2 の係数を求め、凹であることを確かめよ。
2. reduced Hartree–Fock 汎関数（交換項なし）の t^2 の係数を求め、凸であることを確かめよ。
3. 2 つの結果の違いを、最小解が分数占有をもちうるかどうかの観点から説明せよ。

解答. **(1)** (5.10) より係数は $-(J_{12} - K_{12}) = -\big(\frac{17}{81} - \frac{16}{729}\big) = -\frac{153-16}{729} = -\frac{137}{729} \approx -0.188$。負なので凹である。
(2) 直接項だけなら係数は $\frac{1}{2}\iint \rho_\delta \rho_\delta / |x-y|$、$\rho_\delta = |\varphi_1|^2 - |\varphi_2|^2$ なので

$$\tfrac{1}{2}\big(J_{11} + J_{22} - 2J_{12}\big) = \tfrac{1}{2}\Big(\tfrac{5}{8} + \tfrac{77}{512} - \tfrac{34}{81}\Big) = \tfrac{14749}{82944} \approx 0.178 > 0.$$

凸である。
(3) HF では自己相互作用 J_{11}, J_{22} が交換項で消えており、残るのは「1s と 2s に 1 個ずつ」の配置が持つ反発 $J_{12} - K_{12}$ だけである。占有を半々に分けると、この反発の分だけ得をするように見えるが、2 次係数が負であることは「分けると損」を意味する。半端に分けると、自分の電荷の分身どうしの反発が交換項で正しく差し引かれないからである。rHF では自己相互作用が残っているので、電荷を 2 つの軌道に薄く分けるほど自己反発が減り、得をする。そのため rHF の最小は内部（分数占有）に来うる。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.5　Euler–Lagrange 方程式と自己無撞着場

★★★ 最重要 「平均場の方程式」の正体は制約つき変分の停留条件であり、その解法は不動点反復である

5.5.1 Hartree–Fock 方程式の導出

Slater 行列式の範囲で $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ を最小化する。軌道 $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ に正規直交性の制約 $\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ がかかっているので、Lagrange 乗数 Λ_{ij}（$\Lambda_{ji} = \overline{\Lambda_{ij}}$）を導入して

$$\mathcal{L} = \mathcal{E}^{\mathrm{HF}} - \sum_{i,j} \Lambda_{ji} \big(\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \big)$$

の停留点を探す。$\varphi_k \to \varphi_k + \varepsilon\, \eta$ と動かしたとき、展開 (5.8) の 1 次の項から $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ の変化は $2\varepsilon\, \mathrm{Re}\langle \eta, F_\gamma \varphi_k \rangle$ である（$\delta = \varepsilon(|\eta\rangle\langle\varphi_k| + |\varphi_k\rangle\langle\eta|) + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$）。任意の η について停留する条件は

$$F_\gamma \varphi_k = \sum_j \Lambda_{jk} \varphi_j \qquad (k = 1, \dots, N) \tag{5.12}$$

である。これは「F_γ が占有空間 $V = \mathrm{Ran}\, \gamma$ を自分自身に写す」こと、同値に $[F_\gamma, \gamma] = 0$ を意味する。

$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ と F_γ は γ だけで決まり、V の中での正規直交基底の取り替え（ユニタリ変換）で不変である。そこで V の中で Λ を対角化する基底を選べば、

$$\boxed{F_\gamma \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \qquad \gamma = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|} \tag{5.13}$$

を得る。これが（正準な）Hartree–Fock 方程式で、Lagrange 乗数の固有値 ε_i が**軌道エネルギー**である。

(5.13) は見かけは固有値問題だが、演算子 F_γ が求めたい φ_i 自身を通じて決まるので、**非線型**の固有値問題である。第 4 章の線型固有値問題の理論（min-max、interlacing）はそのままは適用できない。

軌道エネルギーの和は全エネルギーではない

$\varepsilon_i = \langle \varphi_i, F_\gamma \varphi_i \rangle = h_{ii} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij})$ なので、$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i h_{ii} + \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij})$ となり、(5.7) と比べて電子間相互作用を 2 回数えている。正しくは $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij})$。

5.5.2 自己無撞着場（SCF）は不動点

(5.13) の解き方として自然なのは、「γ を仮定 → F_γ を作る → その下から N 個の固有関数を占有 → 新しい γ」という反復である。F_γ の下から N 個の固有関数への射影を $\Phi(\gamma)$ と書くと（F_γ のスペクトル射影 $\mathbf{1}_{(-\infty, \varepsilon_N]}(F_\gamma)$）、解は写像

$$\gamma \;\longmapsto\; \Phi(\gamma)$$

の不動点 $\gamma = \Phi(\gamma)$ である。これを**自己無撞着場**（self-consistent field, SCF）と呼ぶ。名前は「仮定した場（F_γ）が、その場の中で電子が作る場と一致する」ことに由来する。基底関数で展開した有限次元版は Roothaan 反復と呼ばれ、量子化学の計算で使われる標準手法である。

ここで注意すべき点が 2 つある。第一に、Φ を定義するには $\varepsilon_N < \varepsilon_{N+1}$（$N$ 番目と $N+1$ 番目の固有値の間に隙間がある）ことが要る。縮退していると「下から N 個」が決まらない。第二に、不動点は Euler–Lagrange 方程式の解、つまり**停留点**であって最小点とは限らない。Hartree–Fock 方程式には無限個の解（臨界点）があることが Lions によって示されており、方程式を解いただけでは最小解に当たったかどうかは分からない。

5.5.3 SCF 反復は振動しうる

Roothaan 反復は、毎回「現在の F_{γ_n} に関する 1 次近似 $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma_n) + \mathrm{Tr}[F_{\gamma_n}(\gamma - \gamma_n)]$ を最小にする γ」に跳ぶ操作である。2 次の項 $\mathcal{Q}$ を無視しているので、歩幅が大きすぎて最小点を飛び越え、2 つの状態の間を往復することがある。Cancès と Le Bris は、Roothaan 反復が（ある仮定のもとで）収束す

るか、2 つの状態の間を振動するかのどちらかになることを示し、エネルギーが必ず下がる**最適減衰法**（optimal damping algorithm, ODA）を提案した。ODA の考え方は次のとおりである。

$$\gamma_{n+1} = (1-\lambda_n)\gamma_n + \lambda_n \Phi(\gamma_n), \qquad \lambda_n = \operatorname*{arg\,min}_{\lambda\in[0,1]} \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}\big((1-\lambda)\gamma_n + \lambda\Phi(\gamma_n)\big).$$

内分 γ_{n+1} は一般に射影でないが、凸集合 $\mathcal{G}_N$ には入っている。Lieb の変分原理（定理 5.8）があるので、$\mathcal{G}_N$ 上で最小化を進めて構わない。しかも $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ は λ の 2 次式なので、λ_n は閉じた式で求まる。曲がった集合上の反復を凸集合上の反復に置き換えたことで、「エネルギーが単調に下がる」という性質を持った反復が作れたのである。

例題 5.6　2 準位模型での SCF の振動と減衰　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

1 粒子空間を $\mathbb{C}^2$（基底 e_1, e_2）、粒子数を 1 とし、$\gamma = \begin{pmatrix} p & c \\ \bar{c} & 1-p \end{pmatrix}$ の上のエネルギー

$$\mathcal{E}(\gamma) = \mathrm{Tr}[h\gamma] + \frac{U}{2}\big(\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2\big), \qquad h = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \delta \end{pmatrix}, \quad 0 < \delta < U$$

を考える（各サイトに Hartree 型の自己反発だけがあり、交換項がない玩具模型）。Fock 行列は $F_\gamma = h + U\,\mathrm{diag}(\gamma_{11}, \gamma_{22})$ である。

1. $\gamma_0 = |e_1\rangle\langle e_1|$（$p=1$）から Roothaan 反復（$F_{\gamma_n}$ の最低固有ベクトルを占有）を行うと、$p = 1, 0, 1, 0, \ldots$ と振動することを示せ。
2. $\mathcal{E}$ の $\mathcal{G}_1$ 上の最小を求めよ。$U=2,\ \delta = 1/2$ では p^* と最小値はいくらか。
3. ODA を $p_0 = 1$ から 1 回行うと p^* に到達することを示せ。固定の減衰率 λ を使うとどうなるか。
4. 最小点で F の 2 つの固有値はどうなっているか。Hartree–Fock では何が違うか。

解答. **(1)** $p=1$ のとき $F = \mathrm{diag}(U, \delta)$。$\delta < U$ なので最低固有ベクトルは e_2 で、$p_1 = 0$。すると $F = \mathrm{diag}(0, \delta+U)$ で最低は e_1、$p_2 = 1$。以下この繰り返しである。不動点になる純粋状態は無い。e_1 を占有したまま不動であるには $F_{11} \le F_{22}$、つまり $U \le \delta$ が要り、e_2 では $\delta + U \le 0$ が要るが、どちらも仮定に反する。
(2) h も相互作用も対角成分しか見ないので、$\mathcal{E}$ は p だけで決まる。$\mathcal{E}(p) = \delta(1-p) + \frac{U}{2}\big(p^2 + (1-p)^2\big)$、$\mathcal{E}'(p) = -\delta + U(2p-1) = 0$ より $p^* = \frac{U+\delta}{2U}$。$U=2,\ \delta=\frac{1}{2}$ では $p^* = \frac{5}{8}$、$\mathcal{E}(p^*) = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{8} + \big(\frac{25}{64} + \frac{9}{64}\big) = \frac{23}{32} = 0.71875$。端点の値 $\mathcal{E}(1) = 1$、$\mathcal{E}(0) = \frac{3}{2}$ より低い。
(3) $p_0 = 1$ で $\Phi(\gamma_0)$ は $p = 0$。線分 $p = (1-\lambda)\cdot 1 + \lambda \cdot 0$ 上で $\mathcal{E}$ を最小化すると、$p^* = 5/8$ が線分上にあるので $\lambda_0 = 3/8$ で $p_1 = p^*$ に到達する。固定の λ では $p_{n+1} = (1-\lambda)p_n + \lambda q_n$（$q_n$ は $p_n < p^*$ なら 1、$p_n > p^*$ なら 0）となり、p_n は p^* の両側を行き来しながら幅 λ 程度の範囲で揺れ続ける（$\lambda = 0.1$ で 200 回反復しても揺れが残ることを数値で確かめた）。減衰を小さくしても振幅が小さくなるだけで、収束はしない。
(4) p^* では $F_{11} = Up^* = \frac{U+\delta}{2} = \delta + U(1-p^*) = F_{22}$ で、F は単位行列の定数倍になる。占有軌道と非占有軌道のエネルギーが縮退しており、電子は 2 つの軌道に分数占有で分かれている（満たされない殻）。Roothaan 反復はこの縮退点の近くでは必ずどちらかの端に跳ぶので、たどり着けない。本物の Hartree–Fock では、次節の定理 5.9 がこの状況（最小点での縮退）を禁じる。玩具模型で縮退が起きたのは交換項（自己相互作用の相殺）を持たないからである。ただし本物の HF でも、最小点に隙間があるからといって Roothaan 反復が収束する保証にはならず、振動が実際に起こる。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.5.4 ヘリウムの SCF 計算

実際に SCF を回してみる。ヘリウムの $1s^2$ 閉殻を、空間軌道を n 個の s 型ガウス関数 $\mathrm{e}^{-\alpha_k r^2}$（$\alpha_k = \alpha_0 \beta^k$、even-tempered 基底）の線型結合に制限して解く。ガウス関数の重なり・運動・核引力・電子間反発の積分はすべて閉じた式で書ける（核引力と電子間反発には $F_0(t) = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi/t}\,\mathrm{erf}\sqrt{t}$ が現れる）。初期値は電子間相互作用を無視した h の固有関数とし、α_0, β はエネルギーが最小になるように選んだ。

表 5.1　ヘリウムの RHF エネルギー（自作 SCF、even-tempered s 型ガウス n 個）。HF 極限 $E^{\mathrm{HF}} = -2.861680$ との差も示す。

n	α_0	β	E_n [hartree]	$E_n - E^{\mathrm{HF}}$
1	0.767	–	-2.300987	5.6×10^{-1}
2	0.532	7.70	-2.747066	1.1×10^{-1}
4	0.319	4.60	-2.852538	9.1×10^{-3}
6	0.234	3.58	-2.860581	1.1×10^{-3}
8	0.189	3.07	-2.861507	1.7×10^{-4}
10	0.160	2.76	-2.861647	3.3×10^{-5}

表 5.1 の $n = 1$ の値は閉じた式 $-(33 - 8\sqrt{2})/(3\pi)$ で書ける。基底を増やすと値は単調に下がり、HF 極限に近づく（検算 `scripts/verify_ch05.py`）。この収束は第 4 章の線型理論の範囲の話である。軌道の空間（1 粒子空間の部分空間）を広げているだけで、Slater 行列式への制限は固定されているからである。ガウス関数は原点で滑らかなので、原子核の位置での波動関数の尖り（cusp）を再現できず、収束が遅くなる。これは第 4 章で述べた「収束の速さは解の正則性で決まる」の一例である。

図 5.2 は $n = 10$ での SCF 反復の収束を示す。誤差は反復ごとにほぼ一定の比（およそ 1/23）で縮む 1 次収束である。エネルギーの誤差は密度の誤差の 2 乗で決まる（停留点では 1 次の変化が消える）ので、密度の誤差は 1 回の反復でおよそ 0.21 倍になっている。ヘリウムは占有軌道と非占有軌道の軌道エネルギーの隙間が大きく、Roothaan 反復が素直に収束する例である。

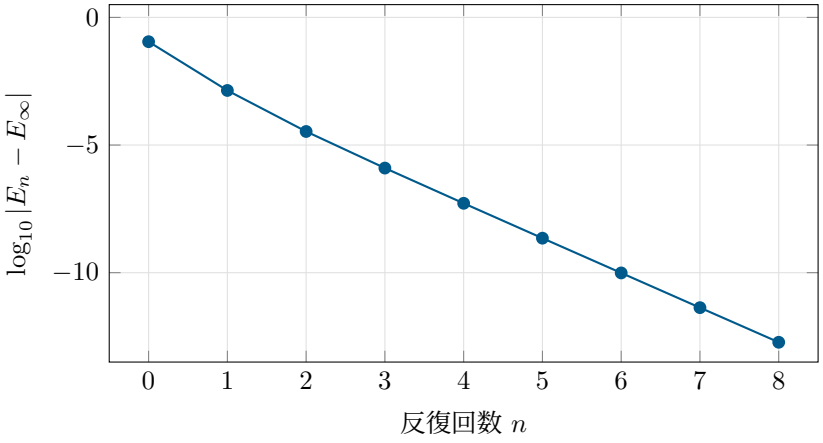


図 5.2　ヘリウム RHF（even-tempered ガウス 10 個）の SCF 反復ごとのエネルギー誤差。初期値は相互作用を無視した h の固有関数（$E_0 = -2.75002$）。直線的な減少は 1 次収束を表す（`scripts/gen_ch05.py`）。

5.6 aufbau 原理：満たされない殻は無い

★★ 重要　「下から順に詰める」が仮定でなく最小性から出ることを示す。交換項の符号の 2 つ目の帰結

化学の教科書で aufbau（構成）原理と呼ばれる「軌道を下から順に詰める」規則は、Hartree–Fock の最小解については定理として成り立つ。

定理 5.9 (満たされない殻は無い ★★ 重要). $\gamma=\sum_{i=1}^{N}|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ が $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ の（射影の中での）最小解で、$F_\gamma\varphi_i=\varepsilon_i\varphi_i$ とする。ψ が占有空間に直交する F_γ の正規化された固有関数で固有値が e なら、すべての i について

$$e-\varepsilon_i\ \geq\ J_{\varphi_i\psi}-K_{\varphi_i\psi}\ >\ 0.$$

とくに占有軌道は F_γ の下から N 個の固有関数であり、最後の占有軌道と最初の非占有軌道の間に縮退は無い。

この結果は Bach, Lieb, Loss, Solovej（1994）による（スピンの向きを制限しない Hartree–Fock について）。

証明の骨格. 占有軌道 φ_i を ψ に入れ替えた $\gamma'=\gamma-|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|+|\psi\rangle\langle\psi|$ は、ψ が占有空間に直交するので階数 N の射影であり、Slater 行列式に対応する。展開 (5.8) と (5.10) から

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma')-\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)=\mathrm{Tr}\big[F_\gamma(|\psi\rangle\langle\psi|-|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|)\big]+\mathcal{Q}=(e-\varepsilon_i)-\big(J_{\varphi_i\psi}-K_{\varphi_i\psi}\big).$$

γ が最小なのでこれは ≥ 0。$J_{\varphi_i\psi}>K_{\varphi_i\psi}$ が真に成り立つことは、補題 5.7 の不等式で等号が成り立つ条件を調べると、φ_i と ψ が直交することと両立しないことから分かる（細部は省く）。F_γ の非占有スペクトルが連続スペクトルを含む場合は、固有関数の代わりに近似固有関数の列を使って同じ議論をすると、隙間が真に正という結論は弱まり $e\geq\varepsilon_N$ が得られる。 □

物理的な意味を確認しておく。電子を 1 つ、占有軌道 φ_i から空き軌道 ψ へ移したときのエネルギー変化は、軌道エネルギーの差 $e-\varepsilon_i$ だけではない。移った電子は、元の軌道に残っていた「自分の抜け殻」との相互作用 $-(J-K)$ を失う分だけ得をする。もし $e=\varepsilon_i$（縮退）なら、この得の分だけ入れ替えた方がエネルギーが低くなり、最小性に反する。例題 5.6 の玩具模型では交換項が無く自己反発が残るので、この議論が成り立たず、縮退した分数占有が最小になった。

対称性を課すと話が変わる

この定理は、軌道にスピンや空間対称性の制限を課さない Hartree–Fock についてのものである。開殻原子（炭素など）では、HF の最小解は球対称性を破りうる。球対称性を保ったまま殻を部分的に満たす計算（化学で日常的に使う制限つきの方法）は、この定理の対象外である。

例題 5.7　交換項があると殻は満たされる ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

例題 5.6 と同じ $\mathbb{C}^2$（基底 e_1,e_2、粒子数 1、$h=\mathrm{diag}(0,\delta)$）で、交換項を入れた汎関数

$$\mathcal{E}(\gamma)=\mathrm{Tr}[h\gamma]+\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{2}W_{ij}\big(\gamma_{ii}\gamma_{jj}-|\gamma_{ij}|^2\big),\qquad W=\begin{pmatrix}U & V\\ V & U\end{pmatrix}$$

を考える。W_{ij} はサイト i とサイト j の電荷の間の反発で、$0<\delta<U$、$V\geq 0$ とする。この汎関数の Fock 行列は $(F_\gamma)_{ii}=h_{ii}+\sum_k W_{ik}\gamma_{kk}-W_{ii}\gamma_{ii}$、$(F_\gamma)_{ij}=h_{ij}-W_{ij}\gamma_{ij}$（$i\neq j$）である。数値は $U=2$, $\delta=\frac{1}{2}$, $V=1$ とする。

1. 射影 $\gamma=|u\rangle\langle u|$ の上では $\mathcal{E}(\gamma)=\langle u,hu\rangle$ となることを示し、射影の中での最小解が $\gamma_1=|e_1\rangle\langle e_1|$ であることを確かめよ。
2. F_{γ_1} を求め、占有軌道 e_1 の軌道エネルギー ε と非占有軌道 e_2 の固有値 e を求めよ。
3. e_1 と e_2 の間の J,K を求めて定理 5.9 の不等式を確かめ、e_1 を e_2 に入れ替えたときのエネルギー変化が $(e-\varepsilon)-(J-K)$ に等しいことを確かめよ。
4. 例題 5.6 の模型で縮退が起きたことと比べ、違いを F の対角成分で説明せよ。

解答. **(1)** $\gamma_{ij}=u_i\overline{u_j}$ なので $|\gamma_{ij}|^2=|u_i|^2|u_j|^2=\gamma_{ii}\gamma_{jj}$ が $i\neq j$ も含めて成り立ち、直接項と交換項が項ごとに打ち消し合う。よって $\mathcal{E}(\gamma)=\langle u,hu\rangle=\delta|u_2|^2\geq 0$ で、等号は $u=e_1$（位相を除く）のときに限る。電子が 1 個なら自分自身との反発は残らないという、水素原子で見た自己相互作用の相殺と同じことである。
(2) γ_1 では $\gamma_{11}=1$、他の成分は 0。

$$(F_{\gamma_1})_{11}=0+U\cdot 1-U\cdot 1=0,\qquad (F_{\gamma_1})_{22}=\delta+V\cdot 1-0=\tfrac{3}{2},\qquad (F_{\gamma_1})_{12}=0-V\cdot 0=0.$$

したがって $F_{\gamma_1}=\mathrm{diag}(0,\tfrac{3}{2})$、$\varepsilon=0$、$e=\tfrac{3}{2}$ で、占有軌道は F の下の固有ベクトルになっている。
(3) J はサイト 1 の単位電荷とサイト 2 の単位電荷の反発なので $J=W_{12}=V=1$。K の被積分関数にあたる重なりの密度 $e_1\overline{e_2}$ はどのサイトでも 0 なので $K=0$。不等式は $e-\varepsilon=\tfrac{3}{2}\geq J-K=1>0$ で成り立つ。入れ替えた $\gamma_2=|e_2\rangle\langle e_2|$ のエネルギーは (1) より $\delta=\tfrac{1}{2}$ で、変化は $\tfrac{1}{2}-0=\tfrac{1}{2}=(e-\varepsilon)-(J-K)$ に一致する。
(4) 例題 5.6 の模型で $p=1$ とすると $F_{11}=U=2$ で、占有軌道のエネルギーに電子が自分自身と反発する分 U が入り、空の軌道 $\delta=\tfrac{1}{2}$ より上に来た。そのため反復は空の軌道へ跳び、最小は分数占有の縮退点になった。交換項があると F_{11} の U は $-W_{11}\gamma_{11}$ で消え、占有軌道は自分を感じない。一方、空の軌道 e_2 の F_{22} には占有電子からの反発 V が入る。占有軌道と空の軌道の間の隙間のうち $J-K$ の分はこの非対称から生じており、それが定理 5.9 の下界の中身である。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.7 最小解の存在：電子は無限遠へ逃げないか

★★ 重要　無限次元の最小化に特有の難所（質量の流出）と、その乗り越え方

ここまでは「最小解 γ があるとすれば」と仮定してきた。有限次元なら、下に有界な連続関数は有界閉集合上で最小値をとる。無限次元ではこれが成り立たない。

5.7.1 弱収束と質量の流出

1 粒子空間の関数の列 u_n が u に**弱収束**する（$u_n\rightharpoonup u$）とは、すべての χ について $\langle\chi,u_n\rangle\to\langle\chi,u\rangle$ となることをいう（第 2 章）。「どの固定した観測装置で見ても u_n と u の区別がつかなくなる」という意味であり、ノルムの収束（強収束）より弱い。ノルムが有界な列は必ず弱収束する部分列をもつ（有限次元の Bolzano–Weierstrass の定理の代わりになる）。ただし極限ではノルムが落ちうる。

> **例（質量が無限遠へ逃げる）** u を正規化された関数とし、$u_n(\boldsymbol{r})=u(\boldsymbol{r}-n\boldsymbol{e})$（$\boldsymbol{e}$ は単位ベクトル）とおく。どの χ についても $\langle\chi,u_n\rangle\to 0$ なので $u_n\rightharpoonup 0$ だが、$\|u_n\|=1$ である。もう 1 つの例は $u_n(\boldsymbol{r})=n^{-3/2}u(\boldsymbol{r}/n)$ で、関数が薄く広がって弱収束の極限は 0 になる。どちらも「質量（ノルム）が極限で失われる」。

Hartree–Fock の最小化列 γ_n（$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma_n)\to\inf$）についても同じことが起こりうる。電子の一部が無限遠へ逃げれば、極限 γ の跡 $\mathrm{Tr}\,\gamma$ は N より小さくなり、γ は N 電子の許容集合に入らない。Lions は、このような最小化列で起こりうることが「コンパクト（質量が局在したまま残る）」「消失（全体が薄く広がる）」「分裂（一部が遠くへ離れる）」の 3 通りに限られることを示し、後の 2 つを排除するための一般的な処方を与えた。これが**集中コンパクト性**（concentration–compactness）の方法である。

5.7.2 Lieb–Simon の定理

定理 5.10 (Lieb–Simon（1977） ★★ 重要)**.** 原子または分子で、電子数 N が総核電荷 Z に対し $N<Z+1$（すなわち中性または正イオン）なら、$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ の $\mathcal{P}_N$ 上の最小解が存在し、それは *Hartree–Fock* 方程式 (5.13) を満たす。

証明の骨格（集中コンパクト性の考え方に沿って再構成したもの）．**第 1 段（下からの有界性と弱極限）** 2 体部分は非負である。実際 $0 \le \gamma \le 1$ なら $|\gamma(x,y)|^2 \le \gamma(x,x)\gamma(y,y)$ なので、交換項は直接項を超えない。水素型の不等式 $-\frac{1}{4}\Delta - \frac{Z_k}{|\boldsymbol{r}|} \ge -Z_k^2$ を使うと核引力は運動エネルギーの半分で抑えられ、

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma) \;\ge\; \tfrac{1}{2}\operatorname{Tr}[-\tfrac{1}{2}\Delta\gamma] - C(N,Z)$$

となる。したがって最小化列 γ_n の運動エネルギーは有界で、弱収束する部分列がとれる。その極限 γ は $0 \le \gamma \le 1$ を満たすが、$\operatorname{Tr}\gamma = \lambda \le N$ でしかない。ここで凸集合 $\mathcal{G}_N$ の利点が出る。閉じた凸集合 $\{0 \le \gamma \le 1,\ \operatorname{Tr}\gamma \le N\}$ は弱極限をとっても外へ出ないが、射影の集合 $\mathcal{P}_N$ はそうではない（遠ざかる軌道への射影の列は弱く 0 に収束する）。曲がった集合のままでは極限が許容集合から落ちてしまうので、凸集合へ緩和した問題で極限をとる。

第 2 段（下半連続性。難所） 逃げた部分のエネルギーは非負である。逃げた電子は核から遠いので核引力はほぼ 0 で、運動エネルギーと「直接項 − 交換項」はどちらも非負だからである。したがって

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma) \le \liminf_{n} \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma_n) = \inf_{\mathcal{P}_N} \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$$

となる。この不等式を厳密にするには、γ_n を核の近くと遠くに切り分ける局所化（境界の運動エネルギーの誤差が 0 に行くような切り分け方）と、核引力の項が弱収束で連続であることを示す必要がある。ここが技術的な中心で、本書では認めて進む。

第 3 段（質量は失われない） $\lambda < N$ と仮定して矛盾を導く。F_γ のポテンシャル部分 $V + \rho_\gamma * |x|^{-1}$ は遠方で $-(Z-\lambda)/|\boldsymbol{r}|$ のように振る舞う。核電荷は整数なので、$N < Z+1$ は $N \le Z$ と同じであり、$Z-\lambda > Z-N \ge 0$、つまり遠方には正味の**引力**の Coulomb の尾が残る。Coulomb の尾をもつ 1 体演算子は無限個の負の固有値をもつ（大きさ R の領域に広がった試行関数では運動エネルギーが $\sim R^{-2}$、ポテンシャルが $\sim -(Z-\lambda)/R$ で、R が大きければ負になる。水素原子の Rydberg 系列と同じ理屈で、第 3 章の min-max 原理から固有値の個数が数えられる）。交換演算子 K_γ は非負なので $-K_\gamma$ はエネルギーを下げる側にしか働かない。そこで遠方に広がった正規化関数 ψ で $\langle\psi, F_\gamma\psi\rangle < 0$ となるものをとり、$\gamma + t|\psi\rangle\langle\psi|$ を作る（γ と両立するように ψ を選べることは技術的に確かめる）。(5.11) より

$$\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma + t|\psi\rangle\langle\psi|) = \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma) + t\langle\psi, F_\gamma\psi\rangle < \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)$$

で、自己相互作用の相殺のおかげで 2 次の項がちょうど消えている。足りない電子 $N-\lambda$ 個分をこのように（互いに遠く離した関数で）付け加えると、N 電子の許容集合の元で、エネルギーが $\inf_{\mathcal{P}_N}\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ より真に低いものができる（第 2 段の不等式と合わせる）。これは下限の定義に反する。よって $\lambda = N$。

第 4 段 $\lambda = N$ なら $\gamma \in \mathcal{G}_N$ で $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma) \le \inf$、つまり γ は $\mathcal{G}_N$ 上の最小解である。Lieb の変分原理（定理 5.8）により、射影の最小解、すなわち Slater 行列式の最小解が存在する。 □

逃げると損をするから逃げない

証明の核心は第 3 段の一文、「無限遠へ逃げた電子は、核の正味の引力 $Z-(N-1) > 0$ を感じるので、戻ってきた方がエネルギーが下がる」である。物理屋にはほとんど自明に聞こえるが、無限次元の最小化問題では、この直観を「最小化列のどの部分列も質量を失わない」という主張に翻訳する作業（第 2 段の局所化）が本当の仕事になる。

負イオンでは保証が無い

$N \ge Z+1$ では第 3 段が崩れる。最後の電子が遠方で感じるのは正味電荷 $Z-(N-1) \le 0$、つまり引力がないか斥力である。この場合、最小解の存在は一般には保証されない。実際、N が Z より十分大きいと HF の最小解が存在しないことが知られている（Solovej による Hartree–Fock 理論での電離予想の解決）。

具体例として、水素の負イオン H^-（$Z=1$, $N=2$）を考える。閉殻 RHF の値は -0.48792 hartree（自作 SCF、ガウス 10 個）で、H 原子と無限遠の電子の組 -0.5 より**高い**。HF の範囲では H^- は H と自由電子に分かれた方が得になり、安定性を説明できない。一方、厳密な H^- のエネルギーは -0.52775 で H より低い（H^- は実在する）。H^- の束縛は、HF が持たない相関エネルギーだけによって生じている。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

例題 5.8　遠くへ広げた電子は得をするか ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

定理 5.10 の証明の第 3 段を、具体的な関数で確かめる。核電荷 Z の核のまわりで、上向きの電子 1 個が 1s 軌道 u_Z に入っている（$u_\zeta(\boldsymbol{r}) = (\zeta^3/\pi)^{1/2}\mathrm{e}^{-\zeta r}$。局在した電荷は $\lambda = 1$ 個分）。ここに下向きの電子を 1 個、軌道 u_s で付け加える（$s > 0$ が小さいほど遠くへ広がる）。スピンが逆なので交換項は無く、エネルギーの増分は

$$\Delta E(s) = \langle u_s,\, \bigl(-\tfrac{1}{2}\Delta - \tfrac{Z}{r}\bigr)u_s\rangle + J(Z,s) = \frac{s^2}{2} - Zs + J(Z,s), \qquad J(a,b) = \frac{ab(a^2+3ab+b^2)}{(a+b)^3}$$

である。$J(a,b)$ は $|u_a|^2$ と $|u_b|^2$ の静電相互作用で、$a = b = \zeta$ では例題 5.4 の $\frac{5}{8}\zeta$ に戻る。

1. $s \to 0$ で $\Delta E(s) = -(Z-1)s + \dfrac{s^2}{2} - \dfrac{2s^3}{Z^2} + O(s^4)$ を示せ。
2. $Z = 2$（He）で $\Delta E(\frac{1}{2})$ を求めよ。
3. $Z = 1$（H に電子を足す）では、すべての $s > 0$ で $\Delta E(s) > 0$ であることを示せ。
4. (1)〜(3) を、証明の第 3 段の言葉で解釈せよ。

解答. **(1)** $x = s/Z$ とおくと $J(Z,s) = s\,(1+3x+x^2)(1+x)^{-3}$。$(1+x)^{-3} = 1-3x+6x^2+O(x^3)$ を掛けると x の 1 次の係数は $3-3=0$、2 次の係数は $6-9+1=-2$ なので $J(Z,s) = s - \frac{2s^3}{Z^2} + O(s^4)$。これを代入して

$$\Delta E(s) = \frac{s^2}{2} - Zs + s - \frac{2s^3}{Z^2} + O(s^4) = -(Z-1)s + \frac{s^2}{2} - \frac{2s^3}{Z^2} + O(s^4).$$

(2) $J(2,\frac{1}{2}) = \dfrac{1\cdot(4+3+\frac{1}{4})}{(5/2)^3} = \dfrac{29}{4}\cdot\dfrac{8}{125} = \dfrac{58}{125}$。よって $\Delta E(\frac{1}{2}) = \frac{1}{8} - 1 + \frac{58}{125} = \dfrac{125-1000+464}{1000} = -\dfrac{411}{1000}$。電子を付け加えるとエネルギーが下がる。

(3) $Z = 1$ で通分すると

$$2(1+s)^3\Delta E(s) = s^2(1+s)^3 - 2s(1+s)^3 + 2s(1+3s+s^2) = s^2\bigl(1-s+s^2+s^3\bigr)$$

となる（括弧の中を展開すると s と s^2 の項がそれぞれ打ち消し合う）。$1-s+s^2 = (s-\frac{1}{2})^2 + \frac{3}{4} > 0$ と $s^3 > 0$ より、$\Delta E(s) = \dfrac{s^2(1-s+s^2+s^3)}{2(1+s)^3} > 0$。

(4) 軌道 u_s の広がりは $R \sim 1/s$ で、(1) の $\frac{s^2}{2}$ は運動エネルギー $\sim R^{-2}$、$-(Z-1)s$ は遠方で感じる正味の Coulomb の尾 $-(Z-\lambda)/R$ にあたる。$Z > \lambda$ なら R を大きくすると尾の項が勝って $\Delta E < 0$ となり、遠方に置いた電子は付け加えた方が得をする。第 3 段はこれを使って「質量が無限遠へ逃げた最小化列は最小でない」と結論した。$Z = 1$ では正味の電荷 $Z-\lambda$ が 0 で 1 次の項が消え、運動エネルギーの $\frac{s^2}{2}$ が残って $\Delta E > 0$ になる。この試行関数の範囲では、2 個目の電子は束縛されない。直前の注意の H^- の話と同じ向きの結果だが、ここでは芯の軌道を固定しているので、それの証明にはなっていない。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.8　Koopmans の定理

★★ 重要　Lagrange 乗数にすぎない軌道エネルギーに物理的な意味を与える近似の、正確な位置づけ

軌道エネルギー ε_i は Lagrange 乗数として導入された数学的な量である。これにイオン化エネルギーという物理的な意味を与えるのが Koopmans の定理である。

定理 5.11 (Koopmans の定理 ★★ 重要)**.** Φ を N 電子の *Hartree–Fock* 解（軌道 $\varphi_1, \dots, \varphi_N$、軌道エネルギー $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N$）とし、軌道 φ_k を取り除いて**他の軌道を変えずに**作った $N-1$ 電子の *Slater* 行列式を Φ_k^{fr} とする。このとき

$$\langle \Phi_k^{\mathrm{fr}},\, H_{N-1} \Phi_k^{\mathrm{fr}} \rangle - \langle \Phi,\, H_N \Phi \rangle = -\varepsilon_k .$$

証明. (5.7) で、k を含む項だけが差に寄与する。1 体部分から h_{kk}、2 体部分から $\frac{1}{2}\sum_j (J_{kj}-K_{kj}) + \frac{1}{2}\sum_i (J_{ik}-K_{ik}) = \sum_j (J_{kj}-K_{kj})$（$j=k$ の項は 0）が落ちるので、差は $-\big(h_{kk} + \sum_j (J_{kj}-K_{kj})\big) = -\langle \varphi_k,\, F_\gamma \varphi_k \rangle = -\varepsilon_k$。 □

この定理は等式であり、近似が入るのは「イオンの状態を、中性原子の軌道を凍結した Slater 行列式で表す」ところである。イオン化エネルギー $I = E_{N-1} - E_N$ の近似としての $-\varepsilon_k$ の誤差には、符号の逆な 2 つの源がある。

- **軌道緩和**。イオンでは電子が 1 つ減って遮蔽が弱まるので、残りの軌道は縮む。イオンの軌道を最適化し直す（ΔSCF と呼ぶ）とイオンのエネルギーは下がる。これは変分原理から**必ず**成り立つので、$I^{\Delta\mathrm{SCF}} \le -\varepsilon_k$ が定理として言える。
- **相関**。$I^{\Delta\mathrm{SCF}}$ は両方の状態の相関エネルギーを無視している。電子が多い中性原子の方が電子対が多く、相関エネルギー（負）の絶対値が大きいのがふつうなので、厳密な I は $I^{\Delta\mathrm{SCF}}$ より大きくなる傾向がある。こちらは定理ではなく経験則である。

2 つの誤差が逆向きに働くので、Koopmans の値は凍結という粗い近似のわりに実測に近いことが多い。ヘリウムの数値は次のとおりである（自作 SCF と厳密値 $E = -2.903724$ から計算）。

	I [hartree]	I [eV]
Koopmans $-\varepsilon_{1s}$	0.91794	24.98
厳密値 $E(\mathrm{He}^+) - E(\mathrm{He})$	0.90372	24.59
ΔSCF $E(\mathrm{He}^+) - E^{\mathrm{HF}}(\mathrm{He})$	0.86168	23.45

He^+ は 1 電子系なので HF は厳密で $E(\mathrm{He}^+) = -2$ である。緩和の寄与は -0.0563、相関の寄与は $+0.0420$ で、たしかに逆符号になっている（検算 `scripts/verify_ch05.py`）。

例題 5.9　1s 軌道 1 個の模型での Koopmans 値 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

例題 5.4 の模型（$\zeta^* = 27/16$）で考える。

1. 軌道エネルギー $\varepsilon = h_{uu} + J_{uu}$ を求めよ。
2. 軌道を凍結した He^+ のエネルギーを求め、Koopmans の定理を確かめよ。
3. He^+ の軌道を緩和させると（指数 ζ を最適化し直すと）イオン化エネルギーはどうなるか。

解答. **(1)** $h_{uu} = \frac{\zeta^2}{2} - 2\zeta$、$J_{uu} = \frac{5}{8}\zeta$ なので $\varepsilon = \zeta\big(\frac{\zeta}{2} - \frac{11}{8}\big)$。$\zeta = \frac{27}{16}$ を代入して $\varepsilon = \frac{27}{16}\cdot\big(\frac{27}{32} - \frac{44}{32}\big) = -\frac{459}{512} = -0.89648$。
(2) 凍結した He^+ は電子 1 個が u_{ζ^*} に入った状態で、エネルギーは $h_{uu} = \frac{27}{16}\big(\frac{27}{32} - 2\big) = -\frac{999}{512} = -1.95117$。中性原子は $-\frac{729}{256} = -\frac{1458}{512}$ なので差は $\frac{-999+1458}{512} = \frac{459}{512} = -\varepsilon$。
(3) He^+ で ζ を最適化すると $\frac{\zeta^2}{2} - 2\zeta$ の最小で $\zeta = 2$、エネルギー -2（厳密）。イオン化エネルギーは $-2 + 2.84766 = 0.84766$ に下がる。凍結値 0.89648 との差 -0.0488 が緩和の寄与で、符号は変分原理から決まる。遮蔽してくれていた相方の電子がいなくなったので、残った電子の軌道は有効電荷 27/16 から 2 へ縮む。

5.9 相関エネルギーと Hartree–Fock の限界

★★★ 最重要 曲がった集合への制限が残す誤差の大きさと、平均場では原理的に表せない状況

定義 5.12 (相関エネルギー)**.** $E_{\mathrm{corr}} = E_N - E^{\mathrm{HF}}$。ここで $E^{\mathrm{HF}} = \inf_{\mathcal{P}_N} \mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ は（基底の誤差を含まない）HF 極限値である。変分原理から $E_{\mathrm{corr}} \le 0$。

ヘリウムでは $E_{\mathrm{corr}} = -2.903724 - (-2.861680) = -0.042044$ hartree $= -1.144$ eV である。全エネルギーの 1.4% にすぎないが、化学反応のエネルギー（数 eV）と同じ桁である。表 5.1 との関係を整理すると、HF の誤差は 2 段の A 型制限の和になっている。

1. **Slater 行列式への制限**（曲がった集合）。誤差は E_{corr}。計算をどれだけ精密にしても消えない。
2. **軌道を有限個の基底関数に制限**（線型部分空間）。誤差は $E_n - E^{\mathrm{HF}}$。第 4 章の理論どおり、基底を増やすと単調に 0 へ近づく。

2 つ目は第 4 章の線型理論で制御できるが、1 つ目を減らすには集合そのものを広げる（複数の Slater 行列式の線型結合＝配置間相互作用 CI。第 4 章の線型の枠組みへ戻る）しかない。

5.9.1 H_2 の解離：平均場が原理的に失敗する例

相関には 2 つの顔がある。電子どうしが近づくと反発で避け合うことによる短距離の相関（動的相関）と、1 つの Slater 行列式では状態の性格がそもそも表せないことによる相関（静的相関）である。後者の典型が水素分子の解離である。

最小基底として、2 つの陽子 A, B のまわりの 1s 型関数 a, b（STO-3G、指数スケール $\zeta = 1.24$）だけを使う。対称性から、閉殻 RHF の空間軌道は結合性軌道 $\sigma_g \propto a + b$ に決まる。

例題 5.10　最小基底 H_2 の RHF 解離極限 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

核間距離 $R \to \infty$ で、重なり $S = \langle a, b\rangle$ や a, b にまたがる積分は 0 になる。H 原子のこの基底でのエネルギーを $E_{\mathrm{H}} = \langle a, (-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A})a\rangle$、同じ中心の反発積分を $U = \iint |a(x)|^2 |a(y)|^2 / |x - y|$ とする。

1. RHF 波動関数の空間部分 $\sigma_g(\boldsymbol{r}_1)\sigma_g(\boldsymbol{r}_2)$ を、共有結合項 $a(1)b(2) + b(1)a(2)$ とイオン項 $a(1)a(2) + b(1)b(2)$ に分解し、それぞれの重みを求めよ。
2. RHF のエネルギーが $R \to \infty$ で $2E_{\mathrm{H}} + \frac{U}{2} - \frac{1}{2R}$ に近づくことを示せ。
3. $E_{\mathrm{H}} = -0.46658$、$U = 0.77461$ のとき、RHF の解離極限と正しい極限 $2E_{\mathrm{H}}$ の差を求めよ。
4. 2 配置 σ_g^2 と σ_u^2（$\sigma_u \propto a - b$）の CI で、解離極限の波動関数がどうなるかを述べよ。

解答. **(1)** $S \to 0$ で $\sigma_g = (a+b)/\sqrt{2}$。$\sigma_g(1)\sigma_g(2) = \frac{1}{2}\big[(a_1 b_2 + b_1 a_2) + (a_1 a_2 + b_1 b_2)\big]$。2 つの括弧はそれぞれノルム $\sqrt{2}$ で互いに直交するので、重みは $\frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ ずつ。RHF は H·H（共有結合）と H^+H^-（イオン）を**必ず半々**に混ぜる。
(2) $E = 2h_{gg} + J_{gg} + \frac{1}{R}$。$h_{gg} \to h_{aa} = E_{\mathrm{H}} - \langle a, r_B^{-1} a\rangle \approx E_{\mathrm{H}} - \frac{1}{R}$。$J_{gg} = \frac{1}{4}\big[(aa|aa) + (bb|bb) + 2(aa|bb)\big]$ +（重なりを含む項）$\to \frac{1}{4}(2U + \frac{2}{R})$。合わせて $E \to 2E_{\mathrm{H}} - \frac{2}{R} + \frac{U}{2} + \frac{1}{2R} + \frac{1}{R} = 2E_{\mathrm{H}} + \frac{U}{2} - \frac{1}{2R}$。
(3) $R \to \infty$ の極限は $2E_{\mathrm{H}} + \frac{U}{2} = -0.93316 + 0.38730 = -0.54586$。正しい極限 -0.93316 より 0.3873 hartree（10.5 eV）も高く、-1 hartree（厳密な H 原子 2 個）にも遠く及ばない。原因は (1) のイオン項で、遠く離れた H^- は電子 2 個が同じ原子に乗っている分の反発 U を払う。
(4) $\sigma_u(1)\sigma_u(2) = \frac{1}{2}\big[-(a_1 b_2 + b_1 a_2) + (a_1 a_2 + b_1 b_2)\big]$。$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_g^2 - \sigma_u^2)$ とすればイオン項が打ち消し合い、共有結合項だけ（Heitler–London 型）が残る。数値でも $R = 40$ で CI 係数は $(0.7071, -0.7071)$ となり、エネルギーは $2E_{\mathrm{H}}$ に一致した。2 つの Slater 行列式の**線型結合**

が要るのだから、これは 1 つの Slater 行列式（平均場）の範囲では原理的に表せない。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

図 5.3 に、同じ最小基底での RHF・UHF・CI（2 配置）のポテンシャル曲線を示す。UHF（スピン上向きと下向きの電子に別々の空間軌道を許す HF）は、ある距離（この基底では約 2.2 bohr。Coulson–Fischer 点と呼ばれる）より遠くで対称性を破った解（上向き電子が A に、下向き電子が B に寄る解）へ移り、正しい解離極限 $2E_{\mathrm{H}}$ に到達する。その代わり、UHF の波動関数はもはやスピン一重項でなく、解離極限では三重項が半分混ざる。エネルギーを正しくする代償に対称性を失うのであり、これは「平均場は静的相関を記述できない」ことの別の表れである。平衡核間距離（RHF では 1.346 bohr）付近では RHF と UHF は一致し、CI との差 -0.0206 hartree が（この粗い基底での）相関エネルギーになる。

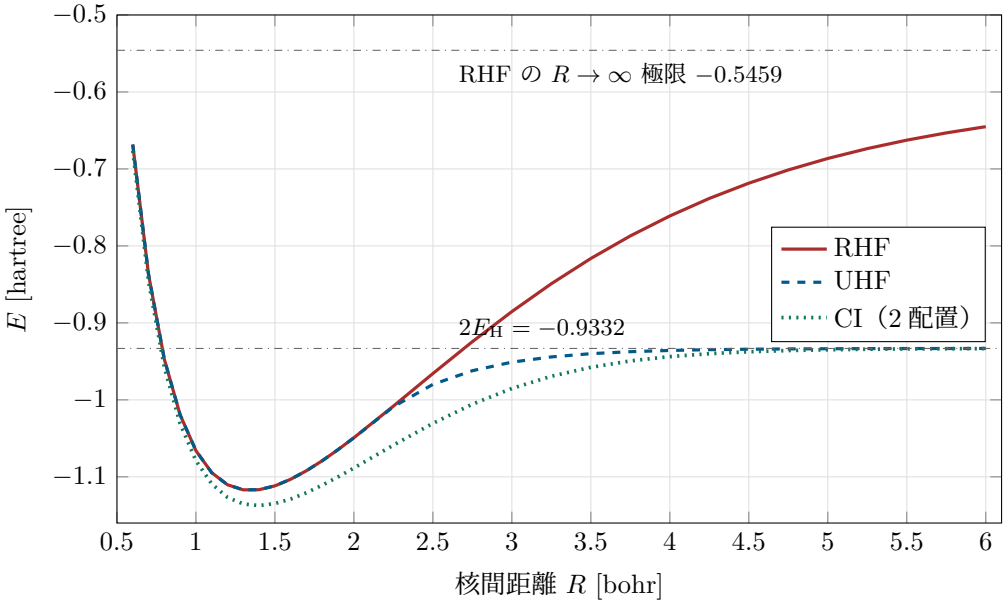


図 5.3　最小基底（STO-3G）の H_2 のポテンシャル曲線。RHF は解離で誤った極限へ向かい、UHF は約 2.2 bohr で対称性を破って正しい極限に到達する。CI は全域で最も低い。横線は基底での H 原子 2 個のエネルギー $2E_{\mathrm{H}}$ と RHF の解離極限（`scripts/gen_ch05.py`）。

UHF で解離が直ったわけではない

UHF の解離極限は正しいエネルギーを与えるが、それは対称性を破った解を許したからである。正しい波動関数（共有結合の一重項）は 2 つの Slater 行列式の和であり、1 つの Slater 行列式ではどう選んでも表せない。「エネルギーが合う」と「状態が正しい」は別の主張である。HF の最小解が対称性を破りうるのは、Slater 行列式の集合が曲がっていて最小点が一意とは限らないからであり、§5.6 の注意で触れた開殻原子での球対称性の破れも同じ現象である。

5.10　物理屋の直観との対応と、第 6 章へ

★★★ 最重要　平均場の直観のうち、何が証明され何が証明されていないかの線引き

「各電子は、他の電子がつくる平均の場の中を独立に運動する」という直観を、この章の言葉で書き直すと次の 2 つになる。

1. 多体の試行関数を、積（を反対称化した Slater 行列式）の形に制限して変分をとる。
2. その停留条件（Euler–Lagrange 方程式）が、1 体の演算子 F_γ の固有値問題という形をとる。F_γ に入っている $\rho_\gamma * |x|^{-1}$ が「平均の場」である。

「平均の場」は近似の出発点ではなく、制限された変分問題の**結果**として現れる。そして、この近似の正当化として数学が保証しているのは次のことに限られる。

- 上界 $E^{\mathrm{HF}} \geq E_N$（変分原理）。
- 中性・正イオンで最小解が存在すること（Lieb–Simon）、最小解が下から詰めた構造をもつこと（aufbau）。
- 最小化問題を凸集合上の問題に置き換えてよいこと（Lieb）。

ここには、誤差 $E^{\mathrm{HF}} - E_N$ が小さいという主張は含まれていない。He では 1.4% と小さく、H_2 の解離や H^- の束縛では定性的に誤る。どちらが起こるかは、変分の枠組みの中からは判定できない。

では「HF は良い近似だ」という主張が定理になる場面はあるか。それは何らかの**パラメータの極限**の中だけである。

- 粒子数 $N \to \infty$ で相互作用を $1/N$ に弱める平均場極限。多体の基底状態のエネルギーが 1 体（Hartree）汎関数の最小値に、1 粒子あたりで収束する。
- 原子番号 $Z \to \infty$ の極限。主要項は Thomas–Fermi 理論で決まり、HF は厳密な基底エネルギーをさらに高い次数まで正しく与える。

これらは第 6 章で扱う B 型の近似であり、「平均場が正しくなる」理由（相関が $1/N$ で弱まる、あるいは大部分の電子が半古典的に振る舞う）を極限操作として数学に組み込んだものである。この章の A 型の見方と第 6 章の B 型の見方は、同じ Hartree–Fock 方程式を別の角度から正当化する。前者は「どんな N, Z でも成り立つが上界しか言わない」、後者は「誤差が小さいことまで言えるが極限でしか成り立たない」。

例題 5.11　2 電子イオンを上下から挟む ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

核電荷 Z の 2 電子イオン（$Z = 1$ が H^-、$Z = 2$ が He）の基底エネルギーを $E(Z)$ とする。

1. 例題 5.4 と同じ計算で、上界 $E(Z) \leq -(Z - \frac{5}{16})^2$ を示せ。
2. 電子間反発が非負であることから、下界 $E(Z) \geq -Z^2$ を示せ。
3. 上界と下界の相対的な幅 $r(Z) = 1 - (Z - \frac{5}{16})^2/Z^2$ を $Z = 1, 2, 10$ で求め、$Z \to \infty$ でのふるまいを述べよ。
4. He の厳密値 -2.903724 と比べ、この章の A 型の保証と第 6 章の B 型の保証の違いを述べよ。

解答. **(1)** 例題 5.4 の (2) で Z を一般にしたままにすると $E(\zeta) = \zeta^2 - (2Z - \frac{5}{8})\zeta$ で、最小は $\zeta^* = Z - \frac{5}{16}$、値は $-(Z - \frac{5}{16})^2$。変分原理により $E(Z)$ はこれ以下である。
(2) $H_2 = h_1 + h_2 + 1/|x_1 - x_2| \geq h_1 + h_2$（作用素の意味で）。$h = -\frac{1}{2}\Delta - Z/r$ の最低固有値は $-Z^2/2$ なので、どんな正規化された Ψ でも $\langle \Psi, (h_1 + h_2)\Psi \rangle \geq -Z^2$。下限をとって $E(Z) \geq -Z^2$。
(3) $r(Z) = \dfrac{\frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}}{Z^2}$。$Z = 1$ で $\frac{135}{256} \approx 0.527$、$Z = 2$ で $\frac{295}{1024} \approx 0.288$、$Z = 10$ で ≈ 0.0615。$Z \to \infty$ では $r(Z) \approx \frac{5}{8Z} \to 0$ で、上下の評価は主要項 $-Z^2$ で一致する。幅そのもの $\frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}$ は大きくなるので、縮むのは相対的な幅だけである。
(4) He の上界 $-\frac{729}{256} = -2.84766$ は厳密値から相対的に 1.93% しか離れていない。しかし (1)(2) だけから言えるのは「誤差は 28.8% 以下」であり、1.93% という小ささは厳密値を別に知って初めて分かる。Z を固定したままでは、A 型（Slater 行列式への制限）の枠組みは上界を与えるだけで、誤差の大きさを保証しない。誤差が小さいと言えるのは $Z \to \infty$ という極限の中だけで、それも相対的な意味に限られる。このように極限の中で誤差を制御するのが第 6 章の B 型の見方である。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

5.11 この章のまとめ

★★★ 最重要 Hartree–Fock を A 型（曲がった集合への制限）として見たときに保証されること

Hartree–Fock の変分構造

- Slater 行列式の集合は線型空間でも凸集合でもない（1 体縮約密度行列が射影であることと同値）。第 4 章の線型理論（Céa、interlacing、収束）は使えないが、変分原理による上界は任意の部分集合で成り立つ。
- Slater 行列式のエネルギーは 1 体縮約密度行列 γ の汎関数 $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}(\gamma)$（直接項 − 交換項）で書ける。交換項は自己相互作用を正確に打ち消し、交換孔を表す。
- 交換積分は直接積分を超えない（$0 \le K \le J$）。この符号から、占有を移す方向で $\mathcal{E}^{\mathrm{HF}}$ が凹になり、射影の集合上の最小と凸集合 $0 \le \gamma \le 1$ 上の最小が一致する（Lieb の変分原理）。同じ不等式から、最小解では占有軌道が Fock 演算子の下から N 個で、縮退が無い（aufbau）。
- Euler–Lagrange 方程式は非線型固有値問題 $F_\gamma \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$ で、軌道エネルギーは Lagrange 乗数である。SCF はその不動点反復で、振動しうる。凸集合への緩和により、エネルギーが単調に下がる減衰反復（ODA）が作れる。
- 中性・正イオンでは最小解が存在する（Lieb–Simon）。難所は最小化列から質量が無限遠へ逃げる可能性で、逃げた電子が正味の引力を感じることで排除される。負イオンでは保証が無く、H^- は HF では束縛されない。
- Koopmans の定理は凍結軌道の下での等式で、緩和（必ず I を下げる）と相関（ふつう I を上げる）の誤差が逆符号に働く。
- 相関エネルギー（He で -0.042 hartree）は計算を精密にしても消えない。H_2 の解離では RHF がイオン項を半分混ぜて誤った極限を与え、平均場では静的相関を表せない。

近似の 3 型との関係をまとめる。この章で扱った Hartree–Fock 法は、A 型（解を探す集合を狭める近似）のうち、集合が線型空間でなく曲がった多様体である場合にあたる。変分原理は上界を正当化し、Lieb の変分原理・aufbau 定理・Lieb–Simon の存在定理は、その上界を与える最小化問題が数学的にきちんと立っていること（解が存在し、Euler–Lagrange 方程式で特徴づけられ、凸問題として扱えること）を正当化した。軌道を有限個の基底関数で展開する段階は線型の A 型で、第 4 章の理論がその収束を正当化する。しかし Slater 行列式への制限そのものが小さな誤差しか生まないことは、A 型の枠組みの中では何も正当化されておらず、それを言うには第 6 章の B 型（極限）の視点が必要になる。

総合問題　2 サイト Hubbard 模型で平均場の得失を測る ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

2 つのサイト 1, 2 に電子が 2 個（上向き 1 個、下向き 1 個）いる模型を考える。1 粒子空間はサイトの基底 $|1\rangle, |2\rangle$ に限り、1 体部分はサイト間の跳び移り $h = -t\big(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|\big)$（$t > 0$）、相互作用は同じサイトに 2 個の電子が乗ったときだけ働く反発 $U \ge 0$ とする。§5.9 の H_2 の最小基底模型から、サイトをまたぐ積分を落として残したものにあたり、サイト間の距離が大きいほど t は小さい。数値は $t = 1$, $U = 4$ とする。

(1) 合成スピン 0 の基底状態は、共有結合の状態 $|\mathrm{cov}\rangle$（各サイトに 1 個ずつ乗った一重項）とイオンの状態の対称結合 $|\mathrm{ion}\rangle$（2 個とも同じサイトに乗る 2 つの状態の和）が張る 2 次元部分空間に入り、そこでのハミルトニアンの行列は $\begin{pmatrix} 0 & -2t \\ -2t & U \end{pmatrix}$ である。基底エネルギー

E_0 を求めよ。（使う道具：第 4 章の Rayleigh–Ritz 法、第 3 章の min-max 原理）

(2) 2 個の電子を結合性軌道 $\sigma = (|1\rangle + |2\rangle)/\sqrt{2}$ に上向きと下向きで入れた Slater 行列式（RHF）のエネルギー E_{RHF} を求め、共有結合の成分とイオンの成分の重みを答えよ。（使う道具：第 5 章 §3 の Slater–Condon 則、§8 の H_2 の例題）

(3) 上向きの電子を $|a\rangle = \cos\theta|1\rangle + \sin\theta|2\rangle$、下向きの電子を $|b\rangle = \sin\theta|1\rangle + \cos\theta|2\rangle$ に入れた Slater 行列式（UHF）のエネルギーが $E(\theta) = -2t\sin 2\theta + \frac{U}{2}\sin^2 2\theta$ であることを示し、$0 \le \theta \le \pi/4$ で最小化せよ。（使う道具：第 5 章 §3、§8 の UHF）

(4) $\theta = \pi/4$（RHF）は U によらず $E(\theta)$ の停留点であることを示し、$U > 2t$ ではそれが極大であることを示せ。（使う道具：第 5 章 §5 の、SCF の不動点は停留点であって最小点とは限らないという注意）

(5) $t = 1$, $U = 4$ での E_0, E_{UHF}, E_{RHF} の大小を試行関数の集合の包含から説明し、RHF と UHF の相関エネルギーを求めよ。さらに $U \gg t$ での E_{UHF}/E_0 を求め、平均場の誤差が相対的にも消えないことを述べよ。（使う道具：第 5 章 §1 の変分原理、第 1 章の A 型の見方、例題 5.11 との対比）

解答. **(1)** 合成スピン 0 の状態のうち、イオンの状態の反対称結合はサイトの入れ替えで符号を変えるので $|\mathrm{cov}\rangle$、$|\mathrm{ion}\rangle$ と混ざらず、基底状態は与えられた 2 次元部分空間に入る。この部分空間は H で不変なので、第 4 章の Rayleigh–Ritz 法をこの部分空間で行えば近似でなく厳密な固有値が出る。行列の固有方程式 $E(E-U) - 4t^2 = 0$ の小さい方の根をとって

$$E_0 = \frac{U}{2} - \sqrt{\frac{U^2}{4} + 4t^2} = 2 - 2\sqrt{2} \approx -0.8284.$$

(2) 1 体部分は電子 1 個につき $\langle\sigma, h\sigma\rangle = -t$ で、2 個で $-2t$。2 個がサイト 1 に同時に乗る確率は $|\sigma_1|^2|\sigma_1|^2 = \frac{1}{4}$、サイト 2 も同じで、反発の期待値は $U\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{4}\right) = \frac{U}{2}$。よって $E_{\mathrm{RHF}} = -2t + \frac{U}{2} = 0$。空間部分は $\sigma(1)\sigma(2) = \frac{1}{2}\big[(|1\rangle|2\rangle + |2\rangle|1\rangle) + (|1\rangle|1\rangle + |2\rangle|2\rangle)\big]$ で、例題 5.10 と同じく共有結合とイオンが $\frac{1}{2}$ ずつの重みで混ざる。t がどれだけ小さくても（原子をどれだけ離しても）この重みは変わらない。
(3) 上向き電子の 1 体エネルギーは $\langle a, ha\rangle = -2t\cos\theta\sin\theta = -t\sin 2\theta$、下向きも同じで、合わせて $-2t\sin 2\theta$。スピンが逆なので交換項は無く、反発は 2 個が同じサイトに乗る確率に U を掛けたもので

$$U\big(|a_1|^2|b_1|^2 + |a_2|^2|b_2|^2\big) = U\big(\cos^2\theta\sin^2\theta + \sin^2\theta\cos^2\theta\big) = \frac{U}{2}\sin^2 2\theta.$$

$x = \sin 2\theta \in [0,1]$ とおくと $E = -2tx + \frac{U}{2}x^2$ は $x = 2t/U$ を頂点とする放物線である。$U \le 2t$ なら頂点は区間の外か端にあり、最小は $x = 1$（$\theta = \pi/4$、RHF）で $E = -2t + \frac{U}{2}$。$U > 2t$ なら $x = 2t/U$ で

$$E_{\mathrm{UHF}} = -\frac{2t^2}{U}.$$

$t = 1$, $U = 4$ では $\sin 2\theta = \frac{1}{2}$、$\theta = \pi/12$、$E_{\mathrm{UHF}} = -\frac{1}{2}$。上向き電子はサイト 1 に確率 $\cos^2(\pi/12) \approx 0.93$ で寄り、下向き電子はサイト 2 に寄る。左右の対称性を破った解である。
(4) $\varphi = 2\theta$ とおくと $\mathrm{d}E/\mathrm{d}\varphi = -2t\cos\varphi + U\sin\varphi\cos\varphi = \cos\varphi\,(U\sin\varphi - 2t)$ で、$\varphi = \pi/2$ では $\cos\varphi = 0$ なので U によらず 0 になる。2 階微分は $\mathrm{d}^2E/\mathrm{d}\varphi^2 = 2t\sin\varphi + U\cos 2\varphi$ で、$\varphi = \pi/2$ では $2t - U$。したがって $\mathrm{d}^2E/\mathrm{d}\theta^2 = 4(2t-U)$ で、$U > 2t$ では負（$t = 1$, $U = 4$ で -8）になり、RHF は θ 方向の極大である。RHF は Hartree–Fock 方程式の解（SCF の不動点）であり続けるが、最小解ではない。左右対称な初期値から Roothaan 反復を始めると対称性は反復で保たれるので、この極大から動けない。

(5) RHF の Slater 行列式は UHF の族の $\theta = \pi/4$ の場合で、UHF の族は合成スピンの z 成分 0 の全状態の部分集合である。小さい集合ほど下限は大きいので $E_0 \le E_{\mathrm{UHF}} \le E_{\mathrm{RHF}}$、数値では $-0.8284 \le -0.5 \le 0$。相関エネルギーは RHF に対して $E_0 - E_{\mathrm{RHF}} \approx -0.8284$、UHF に対して $E_0 - E_{\mathrm{UHF}} \approx -0.3284$ である。どちらの集合も線型空間でない曲がった集合で、A 型の制限として上界を与えるだけであり、この差の大きさについて変分原理は何も言わない。
$U \gg t$ では $E_0 = \frac{U}{2}\bigl(1 - \sqrt{1 + 16t^2/U^2}\bigr) \approx -\frac{4t^2}{U}$ なので、$E_{\mathrm{UHF}}/E_0 \to \frac{1}{2}$ となる。対称性を破った UHF でも、原子を離した極限で残る結合エネルギーの半分しか取れず、RHF は $E_{\mathrm{RHF}} = \frac{U}{2} - 2t$ と符号まで誤る。例題 5.11 では $Z \to \infty$ という極限で平均場の相対誤差が 0 に近づいたが、ここでの $U/t \to \infty$ は H_2 の解離と同じ向きの極限で、平均場の相対誤差は 0 に近づかない。極限をとれば平均場が正しくなるわけではなく、どの極限で正しくなるかを示すことが第 6 章の B 型の仕事になる。（検算 `scripts/verify_ch05.py`）

第 6 章

平均場極限：多体から一体へ

★★★ 最重要 平均場近似を「ある極限で厳密になる理論」として定理の形で述べる、B 型近似の代表例

第 5 章では、Hartree–Fock 近似を「多体の波動関数を探す空間を Slater 行列式の集合へ狭めた変分問題」として扱った。この見方（A 型＝射影）で数学が保証するものは、Hartree–Fock のエネルギーが真の基底エネルギーの**上界**であることに限られる。上界がどれほど真値に近いのかは、変分の枠組みからは出てこない。

同じ「平均場近似」には、もう一つの顔がある。粒子数 N を大きくし、それに合わせて一対の相互作用を $1/N$ 倍に弱めると、多体の解そのものが一体方程式（Vlasov 方程式、Hartree 方程式、Thomas–Fermi 方程式）の解に**近づく**。この見方では、平均場近似は「ある極限で厳密になる有効方程式」であり、第 1 章の分類では B 型（極限）に属する。B 型の近似について数学が言えることは、極限がどの意味で存在するか、どれだけの速さで近づくか、どこで破綻するか、の三つである。この章では、古典系でこれを完全に証明し（Dobrushin の定理）、量子系では有界な相互作用の場合に証明を書き切り（Pickl の方法）、原子については結果を正確に述べる（Lieb–Simon の定理と Scott・Schwinger 補正）。

6.1 平均場スケーリングと問いの立て方

★★★ 最重要「何を小さいパラメータとみなすか」を決めないと、近似が厳密になる極限そのものが定義できない

6.1.1 なぜ相互作用を 1/N 倍するのか

d 次元空間の N 個の同種粒子を考える。古典力学なら運動方程式、量子力学ならハミルトニアン

$$H_N = \sum_{j=1}^{N} h_j + \lambda_N \sum_{1 \le i < j \le N} W(x_i - x_j) \tag{6.1}$$

が出発点になる。h_j は j 番目の粒子に働く一体の作用素（運動エネルギーと外場）、W は二体の相互作用、λ_N は結合の強さである。各項の大きさを数えると、一体の部分は N 個の項の和なので $\mathcal{O}(N)$、相互作用の部分は粒子の対の数 $N(N-1)/2$ に比例するので $\mathcal{O}(\lambda_N N^2)$ になる。λ_N を N によらない定数にしておくと、$N \to \infty$ で相互作用が運動エネルギーを圧倒し、エネルギーは粒子 1 個あたりで見ても発散する（系はつぶれるか飛び散る）。逆に λ_N を $1/N$ より速く小さくすると、相互作用は極限で消えて自由粒子しか残らない。両者が同じ $\mathcal{O}(N)$ で釣り合うのは

$$\lambda_N = \frac{1}{N} \quad （または \ \tfrac{1}{N-1}）$$

のときだけである。これを**平均場スケーリング**と呼ぶ。このとき粒子 i に働く力は

$$-\frac{1}{N} \sum_{j \neq i} \nabla W(x_i - x_j)$$

となり、小さな力 N 個の**平均**の形をとる。平均は大数の法則によって揺らぎが消えるので、$N \to \infty$ では「他の粒子全体がつくる滑らかな平均の力」で置き換えてよいはずだ、というのが平均場近似の直観である。

平均場スケーリングの物理的な意味

$1/N$ 倍は人為的な操作に見えるが、物理の系には同じ構造が自然に現れる。重い原子では原子核の電荷 Z と電子数 $N=Z$ が一緒に大きくなり、長さを $Z^{-1/3}$ 倍に縮めると電子間反発の係数が $1/Z$ になる（第 6.7 節）。銀河の星の運動やプラズマでも、粒子 1 個の寄与は全体のつくる場に比べて小さい。「多数の弱い相互作用の平均」が成り立つ状況を数学の言葉で言い表したものが平均場スケーリングである。

6.1.2 問いの形

平均場スケーリングの下で、次の問いを立てる。

> N 体の解（古典なら N 個の粒子の軌道、量子なら N 体の波動関数）は、$N\to\infty$ で一体方程式の解の「積」に近づくか。近づくなら、それはどういう意味で、どれだけの速さか。

「近づく」の意味をきちんと決めることがこの章の中心的な仕事になる。N 体の波動関数 ψ_N と積 $\varphi^{\otimes N}$ の L^2 距離は、後で見るとおり一般には $N\to\infty$ で小さくならない（例題 6.6.1 の調和結合ボソンで確かめる）。近づく対象は、少数の粒子だけを見たときの統計（周辺分布・縮約密度行列）や、1 粒子あたりのエネルギーである。物理の直観「平均場近似は良い」は、この意味において数学的に正しい。

例題 6.1　平均場スケーリングの次元解析　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

1 次元の N 粒子系 $H_N=\sum_{j}\bigl(-\tfrac12\partial_{x_j}^2+\tfrac12 x_j^2\bigr)+\lambda\sum_{i<j}W(x_i-x_j)$ を考える。W は有界とする。

1. 積状態 $\varphi^{\otimes N}$（φ は規格化された 1 粒子の波動関数）でのエネルギー期待値を、N と λ を使って書け。
2. λ を N によらない定数とすると、1 粒子あたりのエネルギーが $N\to\infty$ で発散することを示せ（$\iint W|\varphi|^2|\varphi|^2\neq 0$ とする）。
3. $\lambda=1/(N-1)$ とすると、1 粒子あたりのエネルギーが N によらない汎関数になることを示し、その汎関数を書け。

解答. **(1)** 一体の項は各粒子について同じ値 $\langle\varphi,h\varphi\rangle$ を与えるので合計 $N\langle\varphi,h\varphi\rangle$。相互作用の項は対 (i,j) ごとに $\iint W(x-y)|\varphi(x)|^2|\varphi(y)|^2\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y=:D_W(\varphi)$ を与え、対は $N(N-1)/2$ 個あるので

$$\langle\varphi^{\otimes N},H_N\varphi^{\otimes N}\rangle=N\langle\varphi,h\varphi\rangle+\lambda\frac{N(N-1)}{2}D_W(\varphi).$$

(2) 1 粒子あたりでは $\langle\varphi,h\varphi\rangle+\lambda\frac{N-1}{2}D_W(\varphi)$ となり、第 2 項は N に比例して $\pm\infty$ へ発散する。$D_W>0$（反発的）なら φ を広げて D_W を小さくしようとし、$D_W<0$（引力的）なら最小値が $-\infty$ に向かって系がつぶれる。いずれにせよ $N\to\infty$ の極限は意味を持たない。
(3) $\lambda=1/(N-1)$ なら 1 粒子あたり $\langle\varphi,h\varphi\rangle+\frac12 D_W(\varphi)$ となり、N が消える。これが **Hartree 汎関数**

$$\mathcal{E}_{\mathrm{H}}[\varphi]=\langle\varphi,h\varphi\rangle+\frac12\iint W(x-y)|\varphi(x)|^2|\varphi(y)|^2\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y$$

である。$\lambda=1/N$ としても差は $\mathcal{O}(1/N)$ で、極限は同じになる。

6.2 古典版：Vlasov 方程式と Dobrushin の安定性

★★★ 最重要 平均場近似が N →∞ で厳密になることを、省略なしに証明できる最も簡単な場合

この節では、粒子の位置と速度 $z = (x, v) \in \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}^d$ を持つ古典 N 粒子系を扱う。運動方程式は

$$\dot{x}_i = v_i, \qquad \dot{v}_i = -\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} \nabla W(x_i - x_j) \qquad (i = 1, \dots, N) \tag{6.2}$$

とする。W は偶関数（$W(-x) = W(x)$）で、∇W は**リプシッツ連続**、つまりある定数 L について $|\nabla W(x) - \nabla W(y)| \le L|x - y|$ を満たすとする。W が偶関数なので $\nabla W(0) = 0$ であり、和に $j = i$ の項を含めても含めなくても同じになる。

6.2.1 経験測度：N 個の点を 1 つの分布として見る

N 体の状態 $(z_1, \dots, z_N)$ と一体の分布関数 $f(x, v)$ を比べるには、両者を同じ種類の対象にそろえる必要がある。そのための道具が測度である。

定義 6.1 (確率測度・Dirac 測度・経験測度)**.** 相空間 $\mathbb{R}^{2d}$ 上の**確率測度** μ とは、$\mathbb{R}^{2d}$ の部分集合 A に「A に入る確率」$\mu(A) \in [0, 1]$ を割り当てる対応で、確率論の確率分布と同じものである（密度関数を持つ必要はない）。連続関数 g の期待値を $\int g \, \mathrm{d}\mu$ と書く。点 z_0 に全確率を集めた測度を **Dirac 測度** δ_{z_0} と書く（$\int g \, \mathrm{d}\delta_{z_0} = g(z_0)$）。$N$ 個の点 $z_1, \dots, z_N$ に確率 $1/N$ ずつを置いた

$$\mu_N = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \delta_{z_i}, \qquad \int g \, \mathrm{d}\mu_N = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} g(z_i)$$

を**経験測度**と呼ぶ。名前は統計学の経験分布（標本から作った分布）に由来する。密度 f を持つ測度は $\int g \, \mathrm{d}\mu = \int g f \, \mathrm{d}z$ で同一視する。

経験測度にすると、粒子に番号を付けた情報が消え、「どこに何割の粒子がいるか」だけが残る。同種粒子の系ではこれで十分であり、しかも粒子数 N が違う系どうしや、連続な分布 f と同じ土俵で比べられる。相空間の測度 μ から位置の分布 ρ_μ（v について積分したもの）を作り、平均の力を

$$(\nabla W * \rho_\mu)(x) = \int \nabla W(x - y) \, \mathrm{d}\rho_\mu(y)$$

と書く（$*$ は畳み込み）。経験測度なら $(\nabla W * \rho_{\mu_N})(x_i) = \frac{1}{N}\sum_j \nabla W(x_i - x_j)$ で、まさに (6.2) の右辺の力である。

6.2.2 Vlasov 方程式と、経験測度がその解であること

一体の分布関数 $f_t(x, v)$ に対する **Vlasov 方程式**は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla_x f - (\nabla W * \rho_f) \cdot \nabla_v f = 0, \qquad \rho_f(x) = \int f(x, v) \, \mathrm{d}v \tag{6.3}$$

である。これは「各粒子は、全体がつくる平均の力 $-\nabla W * \rho_f$ の中を独立に運動する」という一体の運動方程式を、分布関数の連続の式に書き直したものである。力が f 自身に依存するので**非線形**の偏微分方程式になる。

経験測度は滑らかでないので (6.3) に直接代入できない。そこで滑らかな試験関数 $g(x, v)$ を掛けて部分積分した形

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int g \, \mathrm{d}\mu_t = \int \big[v \cdot \nabla_x g - (\nabla W * \rho_{\mu_t}) \cdot \nabla_v g \big] \mathrm{d}\mu_t \tag{6.4}$$

がすべての g で成り立つことを、測度 μ_t が Vlasov 方程式を（弱い意味で）満たすことの定義とする。μ_t が滑らかな密度 f_t を持てば、部分積分を戻して (6.3) と同値になる。

命題 6.2 (粒子系は Vlasov 方程式の厳密解 ★★★ 最重要)**.** $(z_1(t),\dots,z_N(t))$ が (6.2) の解なら、経験測度 $\mu_N(t)=\frac{1}{N}\sum_i \delta_{z_i(t)}$ は *Vlasov* 方程式 (6.4) を満たす。

証明. $\int g\,\mathrm{d}\mu_N(t)=\frac{1}{N}\sum_i g(x_i(t),v_i(t))$ を時間微分すると、連鎖律と (6.2) により

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int g\,\mathrm{d}\mu_N=\frac{1}{N}\sum_i\Big[\nabla_x g(z_i)\cdot v_i-\nabla_v g(z_i)\cdot\frac{1}{N}\sum_j\nabla W(x_i-x_j)\Big].$$

内側の和は $(\nabla W*\rho_{\mu_N})(x_i)$ に等しいので、右辺は $\int[v\cdot\nabla_x g-(\nabla W*\rho_{\mu_N})\cdot\nabla_v g]\,\mathrm{d}\mu_N$ である。 □

この命題の意味は大きい。N 体の問題と一体の問題は**同じ方程式**の異なる初期値に対する解であり、「平均場近似が正しいか」という問いは「Vlasov 方程式の解は初期値に連続に依存するか」という**安定性**の問いに置き換わる。初期値が N 個の点の経験測度 $\mu_N(0)$ か、滑らかな f_0 か、の違いだけである。

6.2.3 Wasserstein 距離：点の集合と滑らかな分布を比べる

安定性を述べるには測度どうしの距離が要る。ここで素朴な距離は役に立たない。たとえば密度の差の L^1 ノルム $\int|f-g|\,\mathrm{d}z$ を測度へ拡張した全変動距離では、経験測度 μ_N と滑らかな f の距離は、N をどれだけ大きくしても最大値の 2 のままである（μ_N は N 個の点に集中し、f はその点に確率 0 しか置かないため）。ここで要る距離は、「点の位置が少しずれたら距離も少しだけ変わる」もの、つまり**確率の質量を運ぶ距離**を測るものである。

定義 6.3 (カップリングと Wasserstein-1 距離)**.** $\mathbb{R}^{2d}$ のノルムを $|z|=|x|+|v|$ とする。確率測度 μ,ν の**カップリング**とは、$\mathbb{R}^{2d}\times\mathbb{R}^{2d}$ 上の確率測度 π で、第 1 成分の分布が μ、第 2 成分の分布が ν になるもの（同時分布）をいう。その全体を $\Pi(\mu,\nu)$ と書き、

$$W_1(\mu,\nu)=\inf_{\pi\in\Pi(\mu,\nu)}\iint|z-z'|\,\mathrm{d}\pi(z,z')$$

を **Wasserstein-1 距離**と呼ぶ（1 次モーメント $\int|z|\,\mathrm{d}\mu$ が有限な測度の間で定義する）。

カップリング π は「μ の質量のどれだけを ν のどこへ運ぶか」という輸送計画であり、W_1 はその最小の輸送コストである（最適輸送の Monge–Kantorovich 問題）。点の数が同じ経験測度どうしなら、W_1 は点の対応付け（置換 σ）の最小値 $\min_\sigma\frac{1}{N}\sum_i|z_i-z'_{\sigma(i)}|$ に一致する。点 z_0 と z_0' の Dirac 測度なら $W_1=|z_0-z_0'|$ で、点が少し動けば距離も少しだけ変わる。

双対表示と弱収束

W_1 には Kantorovich–Rubinstein の双対表示 $W_1(\mu,\nu)=\sup\{\int g\,\mathrm{d}\mu-\int g\,\mathrm{d}\nu:\ g\text{ は 1-リプシッツ}\}$ がある（証明は省く）。つまり W_1 が小さいとは、変化の緩やかな観測量の期待値がすべて近いということである。物理で測るのはまさにこの種の量（密度を滑らかな関数で平均したもの）なので、W_1 は物理の要請に合った距離になっている。また、確率測度の列 μ_n が μ に**弱収束**する（$\mu_n\rightharpoonup\mu$）とは、有界連続なすべての g で $\int g\,\mathrm{d}\mu_n\to\int g\,\mathrm{d}\mu$ となることをいう。$W_1(\mu_n,\mu)\to0$ は、弱収束に 1 次モーメントの収束を加えたものと同値である。

6.2.4 Dobrushin の安定性定理

一般の初期測度 μ_0 に対して、Vlasov 方程式の解は次の**非線形の特性曲線**で作る。μ_t が分かっているとして、

$$\dot X=V,\qquad \dot V=-(\nabla W*\rho_{\mu_t})(X),\qquad (X,V)(0)=z \tag{6.5}$$

の解を $Z_t^\mu(z)=(X_t^\mu(z),V_t^\mu(z))$ と書き、μ_t を「μ_0 の各点を Z_t^μ で運んだ測度」(**押し出し** $\mu_t=(Z_t^\mu)_{\#}\mu_0$、すなわち $\int g\,\mathrm{d}\mu_t=\int g(Z_t^\mu(z))\,\mathrm{d}\mu_0(z)$) とする。力が μ_t に依存するので自己無撞着な条件になるが、

∇W がリプシッツなら Picard の逐次近似（第 2 章の存在定理と同じ論法）で大域的に一意に解けることが知られている。μ_0 が経験測度なら、Z_t^{μ} は (6.2) の各粒子の軌道そのものである。

定理 6.4 (Dobrushin ★★★ 最重要)**.** *∇W がリプシッツ定数 L を持つとする。1 次モーメントが有限な初期測度 μ_0, ν_0 から出発した Vlasov 方程式の解 μ_t, ν_t について*

$$W_1(\mu_t, \nu_t) \le \mathrm{e}^{(1+2L)t}\, W_1(\mu_0, \nu_0) \qquad (t \ge 0).$$

証明. 証明の考え方は「二つの測度の粒子をカップリングで組にし、組ごとに軌道のずれを追う」ことである。
(i) 初期のカップリング。 $\varepsilon > 0$ を任意にとり、$\iint |z - z'| \,\mathrm{d}\pi_0 \le W_1(\mu_0, \nu_0) + \varepsilon$ となる $\pi_0 \in \Pi(\mu_0, \nu_0)$ を選ぶ。組 (z, z') を μ 側の特性曲線 $Z_t^{\mu}(z)$ と ν 側の特性曲線 $Z_t^{\nu}(z')$ で運び、

$$D(t) = \iint |Z_t^{\mu}(z) - Z_t^{\nu}(z')| \,\mathrm{d}\pi_0(z, z')$$

とおく。組を運んだ測度 π_t（$\iint G \,\mathrm{d}\pi_t = \iint G(Z_t^{\mu}(z), Z_t^{\nu}(z'))\,\mathrm{d}\pi_0$）の第 1 成分の分布は $(Z_t^{\mu})_{\#}\mu_0 = \mu_t$、第 2 成分は ν_t なので $\pi_t \in \Pi(\mu_t, \nu_t)$ であり、W_1 の定義から

$$W_1(\mu_t, \nu_t) \le \iint |z - z'| \,\mathrm{d}\pi_t = D(t), \qquad D(0) \le W_1(\mu_0, \nu_0) + \varepsilon. \tag{6.6}$$

(ii) 力の差の評価。 組 (z, z') を固定し、$X = X_t^{\mu}(z)$、$X' = X_t^{\nu}(z')$ と略記する。ρ_{μ_t} は μ_0 を運んだ測度の位置成分なので $(\nabla W * \rho_{\mu_t})(X) = \int \nabla W(X - X_t^{\mu}(w))\,\mathrm{d}\mu_0(w)$ と書け、ν 側も同様である。π_0 の周辺分布が μ_0, ν_0 であることを使って一つの積分にまとめると

$$(\nabla W * \rho_{\mu_t})(X) - (\nabla W * \rho_{\nu_t})(X') = \iint \big[\nabla W(X - X_t^{\mu}(w)) - \nabla W(X' - X_t^{\nu}(w'))\big] \mathrm{d}\pi_0(w, w').$$

リプシッツ性から被積分関数の大きさは $L|X - X'| + L|X_t^{\mu}(w) - X_t^{\nu}(w')|$ 以下なので、

$$\big|(\nabla W * \rho_{\mu_t})(X) - (\nabla W * \rho_{\nu_t})(X')\big| \le L|X - X'| + L\, D(t).$$

ここが証明の要である。平均の力のずれは「自分の位置のずれ」と「他の粒子の位置のずれの平均」で抑えられ、後者が再び D になる。
(iii) 軌道のずれ。 (6.5) を積分形に書き、$V = V_t^{\mu}(z)$、$V' = V_t^{\nu}(z')$ として

$$|X(t) - X'(t)| \le |x - x'| + \int_0^t |V - V'| \,\mathrm{d}s, \qquad |V(t) - V'(t)| \le |v - v'| + \int_0^t \big(L|X - X'| + L\, D(s)\big)\mathrm{d}s.$$

足し合わせ、$|V - V'| + L|X - X'| \le (1 + L)|Z - Z'|$ を使うと

$$|Z_t^{\mu}(z) - Z_t^{\nu}(z')| \le |z - z'| + \int_0^t \big[(1 + L)|Z_s^{\mu}(z) - Z_s^{\nu}(z')| + L\, D(s)\big]\mathrm{d}s.$$

両辺を π_0 で積分すると $D(t) \le D(0) + (1 + 2L)\int_0^t D(s)\,\mathrm{d}s$ を得る。
(iv) Grönwall の不等式で閉じる。 $G(t) = D(0) + (1+2L)\int_0^t D\,\mathrm{d}s$ とおくと $D \le G$ なので $G' = (1+2L)D \le (1 + 2L)G$、したがって $(\mathrm{e}^{-(1+2L)t}G)' \le 0$ から $D(t) \le G(t) \le \mathrm{e}^{(1+2L)t}D(0)$。(6.6) と合わせ、$\varepsilon \to 0$ とすれば主張を得る。 □

系 6.5 (古典平均場極限 ★★★ 最重要)**.** *f_0 を 1 次モーメント有限な確率密度、f_t を対応する Vlasov 方程式の解とする。N 粒子系の初期配置を f_0 から独立に抽出すると、確率 1 で $W_1(\mu_N(0), f_0) \to 0$ となり、任意の T について*

$$\sup_{0 \le t \le T} W_1(\mu_N(t), f_t) \le \mathrm{e}^{(1+2L)T}\, W_1(\mu_N(0), f_0) \xrightarrow[N \to \infty]{} 0.$$

証明. 命題 6.2 により $\mu_N(t)$ は Vlasov 方程式の解なので、定理 6.4 を $\mu_0 = \mu_N(0)$、$\nu_0 = f_0$ に使えばよい。初期の収束 $W_1(\mu_N(0), f_0) \to 0$ は経験測度の大数の法則（有界連続関数の標本平均が期待値に収束し、1 次

モーメントも収束する）による。 □

これが「平均場近似は $N \to \infty$ で厳密になる」の最初の完全な例である。物理屋の直観と照らし合わせると、直観の「力の揺らぎは平均されて消える」は初期時刻の大数の法則に対応し、直観では暗黙にされている「消えた揺らぎが時間発展で増幅されない」ことを保証するのが Dobrushin の安定性である。後者は自明でない。カオス的な力学系では初期のずれが指数関数的に増え、定理の $\mathrm{e}^{(1+2L)t}$ はまさにその最悪の増え方を表している。したがって近似の保証は有限時間 T の間に限られ、N を固定して $t \to \infty$ とすると保証は失われる（$t \sim \log N$ の時間で破綻しうる）。

収束の速さと次元

初期の誤差 $W_1(\mu_N(0), f_0)$ の典型的な大きさは相空間の次元 $D = 2d$ に依存し、$D \geq 3$ では $N^{-1/D}$ 程度でしか小さくならない。相空間が 6 次元の現実の系では $N^{-1/6}$ であり、遅い。ただしこれは「分布全体を一様に近似する」という厳しい要求の値であり、1 つの滑らかな観測量 $\int g \,\mathrm{d}\mu_N$ の誤差は中心極限定理によって $N^{-1/2}$ 程度である。次節のカオスの伝播はこの $N^{-1/2}$ の速さを与える。

6.2.5 数値で見る

1 次元（$d = 1$）で $W(x) = -\cos x$（$\nabla W = \sin x$、$L = 1$ の引力的な相互作用）をとり、初期分布 f_0 を $x \sim \mathcal{N}(0, 1)$、$v \sim \mathcal{N}(0, 0.3^2)$ の独立な正規分布とした。Vlasov 方程式は、f_0 を Gauss–Hermite 求積の重みつき点（220^2 個）で表して特性曲線 (6.5) を解いた（150^2 個との差は $0 \leq t \leq 8$ で 5×10^{-4} 未満）。図 6.1 は、凝集の度合い $m(t) = \int \cos x \,\mathrm{d}\rho_t$ を Vlasov 解と、f_0 から抽出した $N = 100$、2000 粒子の系とで比べたものである。N 粒子系の $m_N(t)$ は Vlasov 解のまわりに揺らぎ、その揺らぎは N とともに小さくなる。12 回の抽出で平均した $\sup_{0 \leq t \leq 8} |m_N(t) - m(t)|$ は $N = 10^2, 10^3, 10^4$ でそれぞれ 0.075、0.020、0.0052 であり、両対数の傾きは -0.58 で $N^{-1/2}$ に近い。同じ系で二つの $N = 150$ 粒子配置の W_1 を最適割当で直接計算すると、$W_1(\mu_t, \nu_t)/W_1(\mu_0, \nu_0)$ は $t = 3$ で 1.12 にとどまり、評価 $\mathrm{e}^{3t} \approx 8100$ よりはるかに小さい。Dobrushin の評価は最悪の場合に対するもので、典型的な配置では緩い（検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

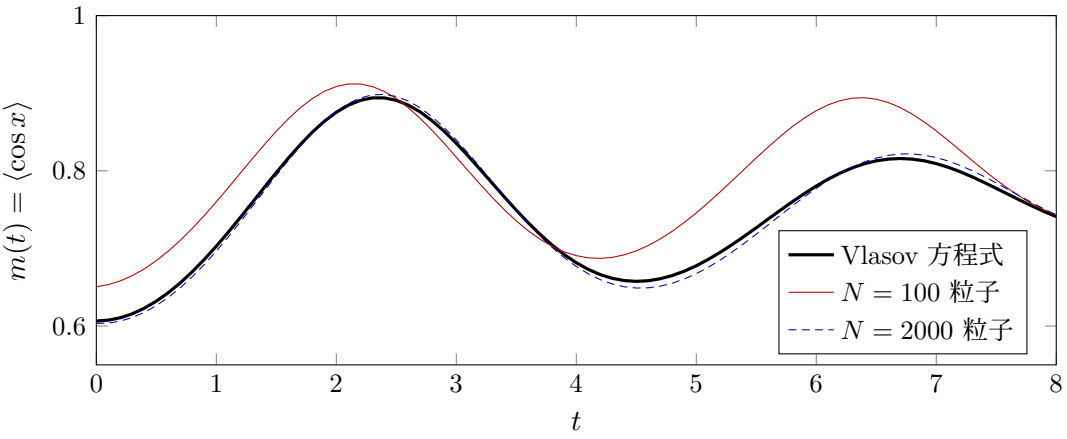


図 6.1　1 次元の平均場系（$\nabla W = \sin x$）における凝集度 $m(t)$。N 粒子系は Vlasov 解のまわりで揺らぎ、揺らぎは $N^{-1/2}$ 程度で小さくなる。

例題 6.2　自由運動での W_1 の伸び ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

1 次元（$d = 1$）で相互作用のない場合（$W = 0$、$L = 0$）を考える。2 点の経験測度

$$\mu_0 = \tfrac{1}{2}\big(\delta_{(0,0)} + \delta_{(1,0)}\big), \qquad \nu_0 = \tfrac{1}{2}\big(\delta_{(0,0.1)} + \delta_{(1,0.1)}\big)$$

をとる（点は (x, v) の順。ν_0 は μ_0 の 2 粒子に同じ速度 0.1 を与えたもの）。

(1) $W_1(\mu_0,\nu_0)$ を、2 通りの対応付けのコストを比べて求めよ。また全変動距離の意味では 2 つの測度が最大値 2 だけ離れていることを確かめよ。

(2) $0\le t\le 10$ で $W_1(\mu_t,\nu_t)=0.1(1+t)$ となることを示せ。

(3) Dobrushin の評価 $\mathrm{e}^{(1+2L)t}W_1(\mu_0,\nu_0)$ と $t=3$ で比べ、評価の指数の「1」が何に由来するかを述べよ。

解答. **(1)** 点の数が同じ経験測度どうしなので、W_1 は対応付けの最小コストである。番号どおりに組むと各組のずれは $|0-0|+|0-0.1|=0.1$ で、平均 0.1。入れ替えて組むと各組のずれは $1+0.1=1.1$ で、平均 1.1。よって $W_1(\mu_0,\nu_0)=0.1$。一方、μ_0 の 2 点と ν_0 の 2 点は 1 つも重ならないので、μ_0 が確率 1 を置く集合に ν_0 は確率 0 しか置かず、全変動距離は 2 になる。速度がわずか 0.1 違うだけの 2 つの配置を「最大限に違う」と判定する距離では、平均場極限の誤差を測れない。
(2) $W=0$ なので各点は $x(t)=x+vt$ で等速に動く。μ_t の点は $(0,0)$、$(1,0)$ のまま、ν_t の点は $(0.1t,\,0.1)$、$(1+0.1t,\,0.1)$ になる。番号どおりの対応のコストは各組 $0.1t+0.1$ で、平均 $0.1(1+t)$。入れ替えた対応のコストは $\frac12\big[(1+0.1t+0.1)+(|1-0.1t|+0.1)\big]$ で、$0\le t\le 10$ では $|1-0.1t|=1-0.1t$ だから 1.1。$0.1(1+t)\le 1.1$ は $t\le 10$ と同値なので、この範囲では最小値は $0.1(1+t)$ である。
(3) $L=0$ のとき評価は $\mathrm{e}^t\times 0.1$ で、$t=3$ では 2.01。実際の値は $0.1\times 4=0.4$ である。指数の「1」は、相互作用がなくても位置のずれが速度のずれから $|x-x'|+t|v-v'|$ と時間に比例して育つ（相空間の剪断）ことから来ている。定理の証明 (iii) はこの 1 次の増え方を Grönwall の不等式で e^t に置き換えたので、自由運動に対しても評価は緩い。相互作用の寄与 $2L$ のうち一方は自分の位置のずれ、もう一方は他の粒子の位置のずれの平均 $D(t)$ から来る（検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

6.3 カオスの伝播

★★ 重要 「粒子が独立にふるまう」という平均場の仮定が、時間発展で保たれることの正確な言い換え

経験測度の収束は「粒子全体の分布」についての主張だった。平均場の直観にはもう一つの側面がある。それは「粒子 1 と粒子 2 の運動はほとんど独立である」という主張で、これを数学にしたものが Kac による**カオス**の概念である。

定義 6.6 (Kac のカオス性)**.** 各 N について、N 粒子の相空間 $(\mathbb{R}^{2d})^N$ 上の対称な（粒子の番号の入れ替えで変わらない）確率測度 F_N が与えられているとする。固定した各 k について、F_N の k 粒子周辺分布（最初の k 粒子以外を積分したもの）$F_N^{(k)}$ が $N\to\infty$ で $f^{\otimes k}$（f の k 個の独立なコピーの同時分布）に弱収束するとき、列 F_N は **f-カオス的**であるという。

名前の「カオス」は力学系のカオスとは無関係で、Boltzmann の「分子カオス」（衝突する 2 分子の速度は独立）に由来する。$F_N=f_0^{\otimes N}$（独立同分布の初期値）はもちろん f_0-カオス的である。問題は、相互作用のある時間発展の後でもそれが保たれるかであり、保たれることを**カオスの伝播**という。これを示す最も見通しのよい方法は、Sznitman による次のカップリングである。

定理 6.7 (カオスの伝播 ★★ 重要)**.** f_0 は 2 次モーメント有限な確率密度、∇W はリプシッツ定数 L を持つとする。初期値 $Z_i(0)$ を f_0 から独立に抽出し、$Z_i(t)$ を (6.2) の解、$\bar Z_i(t)=Z_t^{f}(Z_i(0))$ を *Vlasov* 解 f_t の特性曲線で同じ初期値を運んだものとする（$\bar Z_1,\dots,\bar Z_N$ は互いに独立で、それぞれの分布は f_t）。このとき、T と f_0 で決まる定数 M_T があって、$0\le t\le T$ で

$$\mathbb{E}|Z_1(t)-\bar Z_1(t)|\le \frac{M_T}{\sqrt{N}}\cdot\frac{\mathrm{e}^{(1+2L)t}-1}{1+2L}.$$

とくに k 粒子周辺分布 $F_N^{(k)}(t)$ について $W_1(F_N^{(k)}(t),f_t^{\otimes k})\le k\,\mathbb{E}|Z_1(t)-\bar Z_1(t)|\to 0$ となる。

証明. $F=-\nabla W$ と書く。粒子 1 の加速度の差は

$$\frac{1}{N}\sum_j F(X_1-X_j)-(F*\rho_t)(\bar X_1)=\underbrace{\frac{1}{N}\sum_j\bigl[F(X_1-X_j)-F(\bar X_1-\bar X_j)\bigr]}_{\text{(a)}}+\underbrace{\frac{1}{N}\sum_j F(\bar X_1-\bar X_j)-(F*\rho_t)(\bar X_1)}_{\text{(b)}}$$

と分かれる。(a) はリプシッツ性から $L|X_1-\bar X_1|+\frac{L}{N}\sum_j|X_j-\bar X_j|$ 以下である。(b) は N 体の力学を含まない、独立な $\bar X_j$ だけの量である。$j=1$ の項は $F(0)=0$ で消え、$j\neq 1$ の項 $Y_j=F(\bar X_1-\bar X_j)-(F*\rho_t)(\bar X_1)$ は $\bar X_1$ を固定すると互いに独立で平均 0 である（$\bar X_j$ の分布が ρ_t だから）。したがって分散の加法性から $\mathbb{E}|\frac{1}{N}\sum_{j\neq1}Y_j|\le\frac{1}{N}\sqrt{(N-1)\mathbb{E}|Y_2|^2}$ となり、残りの $-\frac{1}{N}(F*\rho_t)(\bar X_1)$ と合わせて $\mathbb{E}|(\mathrm{b})|\le M_T/\sqrt{N}$ と書ける（$|F(x)|\le L|x|$ と 2 次モーメントの有限性から $M_T<\infty$）。粒子の番号の対称性から $\mathbb{E}|Z_j-\bar Z_j|$ はすべての j で等しいので、これを $\Delta(t)$ とおき、定理 6.4 の証明 (iii) と同じ計算をすると

$$\Delta(t)\le\int_0^t\Bigl[(1+2L)\Delta(s)+\frac{M_T}{\sqrt{N}}\Bigr]\mathrm{d}s$$

を得る（初期値は同じなので $\Delta(0)=0$）。Grönwall の不等式の非斉次版で主張の評価になる。周辺分布については、$(Z_1,\dots,Z_k)$ と $(\bar Z_1,\dots,\bar Z_k)$ の同時分布が $F_N^{(k)}$ と $f_t^{\otimes k}$ のカップリングになることから従う。 □

カオスの伝播が言っていること

平均場近似は「多体の分布 $\approx f\otimes f\otimes\cdots\otimes f$」と仮定する近似である。定理 6.7 は、この仮定が初期時刻に成り立てば有限時間の間は保たれ続けることを主張する。ただし N 体の分布そのものが積に近づくのではなく、**固定した少数の粒子**の分布が積に近づく。有限の N では 2 粒子の相関は $\mathcal{O}(1/N)$ の大きさで残り、それが N^2 個の対すべてに散らばっている。全体の相関を足し上げると無視できない量になりうる。

直観が外れる場面

相互作用が特異な場合（重力・クーロン力のように $\nabla W\sim|x|^{-2}$）は、リプシッツ性が成り立たず、上の証明は最初の一歩から使えない。近接遭遇（二つの粒子がたまたま近づくこと）で力が非常に大きくなり、大数の法則による平均化が働かなくなるためである。Vlasov–Poisson 方程式（プラズマ・銀河力学の基本方程式）を、カットオフなしの点粒子系から導くことは、現在でも一般には未解決の問題として扱われている。

例題 6.3　独立性が力の揺らぎを消すこと　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

定理 6.7 の証明の (b) 項を具体的に計算する。1 次元で $F(x)=-\sin x$（数値例と同じ相互作用）とし、$\bar X_1,\dots,\bar X_N$ を円周 $[0,2\pi)$ 上の一様分布から独立に抽出する。

(1) 一様分布 ρ に対して平均の力 $(F*\rho)(x)$ が恒等的に 0 であることを示せ。

(2) $(\mathrm{b})=-\frac{1}{N}\sum_{j\neq1}\sin(\bar X_1-\bar X_j)$ の 2 乗平均が $\mathbb{E}|(\mathrm{b})|^2=\frac{N-1}{2N^2}$ であることを示し、$N=100$ での 2 乗平均平方根を求めよ。

(3) 逆に、すべての $j\ge2$ で $\bar X_j=\bar X_1+c$（c は定数で $\sin c\neq0$）と完全に相関していたら (b) はどうなるか。カオス性の仮定の役割を述べよ。

解答. **(1)** $(F*\rho)(x)=-\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\sin(x-y)\,\mathrm{d}y$ で、$\sin(x-y)$ を y について 1 周積分すると 0 になる。
(2) $\bar X_1$ を固定すると、$Y_j=-\sin(\bar X_1-\bar X_j)$ $(j\ge2)$ は互いに独立で、$\bar X_j$ が一様なので平均 0、2 乗平均 $\frac{1}{2\pi}\int\sin^2=\frac12$ である。独立で平均 0 の変数の和の 2 乗平均は、交差項 $\mathbb{E}[Y_jY_k]=\mathbb{E}[Y_j]\mathbb{E}[Y_k]=0$

が消えて 2 乗平均の和になるので

$$\mathbb{E}|(\mathrm{b})|^2 = \frac{1}{N^2}\sum_{j\neq 1}\mathbb{E}Y_j^2 = \frac{N-1}{2N^2}.$$

これは $\bar{X}_1$ によらないので、そのまま全体の期待値でもある。$N=100$ では $\sqrt{99/20000}\approx 0.0704$ で、$1/\sqrt{2N}$ 程度に小さい。
(3) 完全に相関していると $Y_j = -\sin(-c) = \sin c$ がすべての j で同じ値になり、$(\mathrm{b}) = \frac{N-1}{N}\sin c$ は $N\to\infty$ でも $\sin c$ に近づくだけで消えない。平均の力からのずれが $N^{-1/2}$ で消えるのは、粒子どうしが独立で交差項が消えるからであり、それを時間発展の間も保証するのがカオス性（とその伝播）である。$N^{-1/2}$ の速さは、中心極限定理の速さそのものである（モンテカルロでの確認は `scripts/verify_ch06.py`）。

6.4 量子版：BBGKY 階層と Hartree 方程式

★★★ 最重要 多体の方程式から一体の方程式を作ろうとすると「閉じない」階層が現れ、平均場近似はその打ち切りに当たる

6.4.1 縮約密度行列

量子系では N 個のボソンの波動関数 $\psi_N(x_1,\dots,x_N)$（変数の入れ替えで対称、$\|\psi_N\|=1$）を考える。古典系の k 粒子周辺分布に当たるのが k **体縮約密度行列**

$$\gamma_N^{(k)}(x_1,\dots,x_k;y_1,\dots,y_k) = \int \psi_N(x_1,\dots,x_k,z)\,\overline{\psi_N(y_1,\dots,y_k,z)}\,\mathrm{d}z \tag{6.7}$$

である（$z=(z_{k+1},\dots,z_N)$ について積分する。これを部分トレース $\gamma_N^{(k)} = \mathrm{Tr}_{k+1,\dots,N}|\psi_N\rangle\langle\psi_N|$ と書く）。この核を持つ積分作用素 $\gamma_N^{(k)}$ は正（$\langle u,\gamma u\rangle\ge 0$）でトレースが 1 であり、$k$ 粒子までの観測量の期待値はすべて $\gamma_N^{(k)}$ で決まる。たとえば $\langle\psi_N, A_1\psi_N\rangle = \mathrm{Tr}(A\gamma_N^{(1)})$ である。積状態 $\psi_N=\varphi^{\otimes N}$ なら $\gamma_N^{(k)} = |\varphi\rangle\langle\varphi|^{\otimes k}$ になる。

縮約密度行列の差を測るには**トレースノルム**を使う。自己共役なトレースクラスの作用素 A（固有値の絶対値の和が有限なもの）について $\|A\|_1 = \mathrm{Tr}|A| = \sum|\lambda_n|$ と定める。$\|A\|_1$ が小さいことは、すべての有界な観測量 B について $|\mathrm{Tr}(BA)|\le\|B\|\|A\|_1$ が小さいことを意味する。古典の W_1 に当たる量だが、量子では状態が波動関数（重ね合わせ）なので、点の輸送のような幾何は無く、作用素のノルムで足りる。

6.4.2 BBGKY 階層の導出

ハミルトニアン (6.1) で $h=-\Delta$ とし、$\mathrm{i}\partial_t\psi_N = H_N\psi_N$ に従う時間発展を考える。

命題 6.8 (BBGKY 階層 ★★★ 最重要)**.** $k=1,\dots,N$ について

$$\mathrm{i}\partial_t\gamma_N^{(k)} = \sum_{j=1}^{k}\left[h_j,\gamma_N^{(k)}\right] + \lambda_N\sum_{1\le i<j\le k}\left[W_{ij},\gamma_N^{(k)}\right] + \lambda_N(N-k)\sum_{j=1}^{k}\mathrm{Tr}_{k+1}\left[W_{j,k+1},\gamma_N^{(k+1)}\right]. \tag{6.8}$$

ここで W_{ij} は $W(x_i-x_j)$ を掛ける作用素、Tr_{k+1} は $k+1$ 番目の変数についての部分トレースである。

証明. $k=1$ の場合を核で計算する（一般の k も同じ計算である）。(6.7) を時間微分して $\mathrm{i}\partial_t\psi = H\psi$ を使うと

$$\mathrm{i}\partial_t\gamma^{(1)}(x;y) = \int\Big[(H\psi)(x,z)\overline{\psi(y,z)} - \psi(x,z)\overline{(H\psi)(y,z)}\Big]\mathrm{d}z$$

となる。H の項を一つずつ見る。

- h_1：x と y にそれぞれ作用して $(h_x - h_y)\gamma^{(1)}(x;y)$、これは作用素として $\bigl[h,\,\gamma^{(1)}\bigr]$ の核である。
- h_j $(j \ge 2)$：z_j について積分しているので、h の自己共役性（部分積分）から $\int (h_j\psi)\bar{\psi}\,\mathrm{d}z_j = \int \psi\,\overline{h_j\psi}\,\mathrm{d}z_j$ となって打ち消し合う。
- W_{ij} $(i,j \ge 2)$：掛け算の作用素で、x 側と y 側で同じ値 $W(z_i - z_j)$ を掛けるので差は 0。
- W_{1j} $(j \ge 2)$：$\bigl[W(x-z_j) - W(y-z_j)\bigr]\psi(x,z)\overline{\psi(y,z)}$ を積分する。z_j 以外を積分すると $\gamma^{(2)}(x,z_j;y,z_j)$ が現れ、$\int [W(x-z_j) - W(y-z_j)]\gamma^{(2)}(x,z_j;y,z_j)\,\mathrm{d}z_j$ となる。これは $\mathrm{Tr}_2\bigl[W_{12},\,\gamma^{(2)}\bigr]$ の核であり、ボソンの対称性から $N-1$ 個の j で同じ値になる。

以上を合わせて $\mathrm{i}\partial_t\gamma^{(1)} = \bigl[h,\,\gamma^{(1)}\bigr] + \lambda_N(N-1)\,\mathrm{Tr}_2\bigl[W_{12},\,\gamma^{(2)}\bigr]$ を得る。 □

式 (6.8) の最後の項が要点である。$\gamma^{(1)}$ の方程式には $\gamma^{(2)}$ が、$\gamma^{(2)}$ の方程式には $\gamma^{(3)}$ が現れ、どの段も次の段を含む。有限の k で切ると方程式が**閉じない**。全体は $k = N$ で N 体の Schrödinger 方程式そのものに戻るので、階層は元の問題と同じ難しさを持つ。この構造は量子に固有のものではなく、古典の Liouville 方程式から周辺分布の方程式を作っても同じ階層が現れる（BBGKY は Bogoliubov・Born・Green・Kirkwood・Yvon の頭文字である）。第 9 章で扱う乱流のクロージャー問題、つまり平均流の方程式に 2 次相関（Reynolds 応力）が現れ、その方程式に 3 次相関が現れる、という無限の連鎖も同じ構造をしている。違いは、平均場スケーリングには小さいパラメータ $1/N$ があり、閉じ方が極限として**導かれる**のに対し、乱流にはそれが無く、閉じ方をモデルとして**置く**しかない（C 型）ことである。

6.4.3 平均場スケーリングでの極限と、積状態による閉包

$\lambda_N = 1/(N-1)$ とすると、(6.8) の第 2 項の係数は $1/(N-1) \to 0$、第 3 項の係数は $(N-k)/(N-1) \to 1$ になる。形式的に $N \to \infty$ とすると、**Hartree 階層**

$$\mathrm{i}\partial_t\gamma^{(k)} = \sum_{j=1}^{k}\Bigl[h_j,\,\gamma^{(k)}\Bigr] + \sum_{j=1}^{k}\mathrm{Tr}_{k+1}\Bigl[W_{j,k+1},\,\gamma^{(k+1)}\Bigr] \tag{6.9}$$

を得る。これも閉じていない無限の連立方程式だが、特別な解を持つ。

命題 6.9 (積状態は階層を閉じる ★★★ 最重要). φ_t が ***Hartree* 方程式**

$$\mathrm{i}\partial_t\varphi = -\Delta\varphi + (W * |\varphi|^2)\varphi \tag{6.10}$$

を満たすなら、$\gamma^{(k)} = |\varphi_t\rangle\langle\varphi_t|^{\otimes k}$ $(k = 1, 2, \dots)$ は *Hartree* 階層 (6.9) の解である。

証明. $p = |\varphi\rangle\langle\varphi|$、$V = W * |\varphi|^2$ とおく。鍵になる恒等式は

$$\mathrm{Tr}_2\bigl[W_{12}\,(p\otimes p)\bigr] = V\,p, \qquad \mathrm{Tr}_2\bigl[(p\otimes p)\,W_{12}\bigr] = p\,V \tag{6.11}$$

である。左の式の核は $\int W(x-z)\varphi(x)\varphi(z)\overline{\varphi(y)}\,\overline{\varphi(z)}\,\mathrm{d}z = (W*|\varphi|^2)(x)\varphi(x)\overline{\varphi(y)}$ で、これは Vp の核に等しい。右の式も同様である。これを $\gamma^{(k+1)} = p^{\otimes(k+1)}$ の j 番目と $k+1$ 番目に使うと $\mathrm{Tr}_{k+1}\bigl[W_{j,k+1},\,p^{\otimes(k+1)}\bigr] = \bigl[V_j,\,p^{\otimes k}\bigr]$ となり、(6.9) の右辺は $\sum_j \bigl[h_j + V_j,\,p^{\otimes k}\bigr]$ になる。一方、(6.10) から $\mathrm{i}\partial_t p = [h+V,\,p]$ であり、積の微分で $\mathrm{i}\partial_t p^{\otimes k} = \sum_j \bigl[h_j + V_j,\,p^{\otimes k}\bigr]$。両辺が一致する。 □

この命題が平均場近似の「閉じ方」の正体である。多体の相関を捨てて「2 粒子の状態は 1 粒子の状態の積」と置くと、階層は第 1 段で閉じ、1 粒子の非線形方程式（Hartree 方程式）になる。ポテンシャル $V = W * |\varphi|^2$ は「他のすべての粒子が平均としてつくる場」である。

階層による証明の難所

命題 6.9 は「積状態は極限の階層を満たす」と言っているだけで、「N 体の解の極限が積状態になる」とは言っていない。後者を階層の方法で示すには、(1) $\gamma_N^{(k)}$ の部分列が何かに収束し、(2) その極限が Hartree 階層を満たし、(3) Hartree 階層の解が初期値から**一意**に決まる、の 3 段階が要る。(3) が難所で、有界な

W なら級数展開で示せる（Spohn）が、クーロン型や接触型の相互作用では Erdős–Schlein–Yau による長大な組合せ論的評価が必要になった。次節では、この難所を迂回する別の方法を述べる。

例題 6.4　BBGKY 第 1 式と閉包の確認 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$N=2$ のボソン系 $H=h_1+h_2+W_{12}$（$\lambda=1$）を考える。

1. $\gamma^{(1)}$ の方程式が $\mathrm{i}\partial_t\gamma^{(1)}=\bigl[h,\,\gamma^{(1)}\bigr]+\mathrm{Tr}_2\bigl[W_{12},\,\gamma^{(2)}\bigr]$ になることを、$\gamma^{(2)}=|\psi\rangle\langle\psi|$ に注意して確かめよ。
2. $\psi=\varphi\otimes\varphi$ を仮に代入したとき、右辺が $\bigl[h+W*|\varphi|^2,\,\gamma^{(1)}\bigr]$ になることを示せ。
3. (2) の右辺が正しい $\gamma^{(1)}$ の時間微分と一致し続けないのはなぜか。$N=2$ と $N\to\infty$ で何が違うかを述べよ。

解答. **(1)** 命題 6.8 の証明で $N=2$、$\lambda_N=1$ とすれば、W_{1j} の項は $j=2$ の 1 つだけで、係数 $\lambda_N(N-1)=1$ である。$N=2$ では $\gamma^{(2)}$ は 2 体の状態そのもの $|\psi\rangle\langle\psi|$ であり、階層は 2 段で閉じている（第 2 段は Schrödinger 方程式）。
(2) $\gamma^{(2)}=p\otimes p$ とすれば恒等式 (6.11) から $\mathrm{Tr}_2\,[W_{12},\,p\otimes p]=Vp-pV=[V,\,p]$、$V=W*|\varphi|^2$。$\gamma^{(1)}=p$ なので右辺は $\bigl[h+V,\,\gamma^{(1)}\bigr]$ になる。
(3) 時刻 0 で積状態でも、W_{12} は 2 粒子をもつれさせるので、ψ_t は直ちに積状態でなくなる。そのずれ $\gamma^{(2)}-\gamma^{(1)}\otimes\gamma^{(1)}$ は $N=2$ では $\mathcal{O}(1)$ の大きさで育ち、Hartree 方程式からのずれも $\mathcal{O}(1)$ になる。$N\to\infty$ で $\lambda_N=1/(N-1)$ のときは、1 対あたりのもつれが $\mathcal{O}(1/N)$ に抑えられ、粒子 1 に関わる $N-1$ 対の寄与を合わせても、粒子 1 が凝縮から外れる確率は $\mathcal{O}(1/N)$ にとどまる。これを定量化するのが次節の定理である（BBGKY 第 1 式そのものは有限次元の数値微分で検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

6.5　量子平均場極限の定理：Pickl の数え上げ法

★★★ 最重要　有界な相互作用なら、Hartree 方程式が N →∞ で厳密になることを数ページで証明できる

6.5.1　主張

定理 6.10 (有界な相互作用での量子平均場極限 ★★★ 最重要)**.** $W:\mathbb{R}^3\to\mathbb{R}$ は偶関数で有界（$\|W\|_\infty<\infty$）とし、

$$H_N=\sum_{j=1}^{N}(-\Delta_j)+\frac{1}{N-1}\sum_{i<j}W(x_i-x_j)$$

とする。$\varphi_0\in L^2(\mathbb{R}^3)$、$\|\varphi_0\|=1$ に対し、$\psi_N(t)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_Nt}\varphi_0^{\otimes N}$、$\varphi_t$ を *Hartree* 方程式 (6.10) の解とする。このとき

$$\alpha_N(t):=\langle\psi_N(t),\,q_1\psi_N(t)\rangle\le\frac{\mathrm{e}^{7\|W\|_\infty t}-1}{7(N-1)},\qquad \mathrm{Tr}\bigl|\gamma_N^{(1)}(t)-|\varphi_t\rangle\langle\varphi_t|\bigr|\le 2\alpha_N(t)+2\sqrt{\alpha_N(t)}.$$

ここで $p=|\varphi_t\rangle\langle\varphi_t|$、$q=1-p$ で、添字 *1* は第 *1* 粒子に作用することを表す。とくに固定した t で $\gamma_N^{(1)}(t)\to|\varphi_t\rangle\langle\varphi_t|$（トレースノルム）。

$\alpha_N(t)$ は「第 1 粒子が凝縮状態 φ_t から外れている確率」であり、ボソンの対称性から「凝縮から外れた粒子の割合の期待値」とも読める。この量に Grönwall 型の評価をかけるのが Pickl の方法の骨子で、階層の一意性という難所を通らずに済む。Hartree 方程式は、W が有界なら非線形項 $\varphi\mapsto(W*|\varphi|^2)\varphi$

が L^2 で局所リプシッツであり、$\|\varphi_t\| = 1$ が保存されるので、大域的に一意な解を持つ（第 2 章の Picard の論法がそのまま使える）。

6.5.2 α とトレースノルムの関係

補題 6.11（★★ 重要）. γ を正でトレース *1* の作用素、$p = |\varphi\rangle\langle\varphi|$、$q = 1 - p$、$\alpha = \mathrm{Tr}(q\gamma)$ とすると $\alpha \le \|\gamma - p\|_1 \le 2\alpha + 2\sqrt{\alpha}$。

証明. $\gamma - p = (p\gamma p - p) + p\gamma q + q\gamma p + q\gamma q$ と分ける。$p\gamma p = \langle\varphi, \gamma\varphi\rangle p = (1-\alpha)p$ なので第 1 項のトレースノルムは α。$q\gamma q$ は正なのでトレースノルムはトレース α に等しい。$p\gamma q = |\varphi\rangle\langle q\gamma\varphi|$ は階数 1 で、トレースノルムは $\|q\gamma\varphi\| \le \|q\gamma^{1/2}\|\,\|\gamma^{1/2}\varphi\| \le \sqrt{\mathrm{Tr}(q\gamma q)}\cdot 1 = \sqrt{\alpha}$（$\|q\gamma^{1/2}\|^2 = \|q\gamma q\| \le \mathrm{Tr}(q\gamma q)$ を使った）。$q\gamma p$ も同じ。合計で上界を得る。下界は $\alpha = \mathrm{Tr}(q(\gamma-p)) \le \|q\|\,\|\gamma - p\|_1$ による。 □

$\alpha_N = \langle\psi_N, q_1\psi_N\rangle = \mathrm{Tr}(q\gamma_N^{(1)})$ なので、補題から $\alpha_N \to 0$ と $\gamma_N^{(1)} \to p$（トレースノルム）は同値である。

例題 6.5　補題の上界の $\sqrt{\alpha}$ は落とせない　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

2 次元の 1 粒子空間で、正規直交な φ, χ をとり、$p = |\varphi\rangle\langle\varphi|$ とする。$0 < \alpha < 1$ として次の 2 つの状態を考える。

$$\gamma_{\mathrm{mix}} = (1-\alpha)|\varphi\rangle\langle\varphi| + \alpha|\chi\rangle\langle\chi|, \qquad \gamma_{\mathrm{pure}} = |\psi\rangle\langle\psi|, \quad \psi = \sqrt{1-\alpha}\,\varphi + \sqrt{\alpha}\,\chi.$$

(1) どちらも $\mathrm{Tr}(q\gamma) = \alpha$ であることを確かめよ。

(2) $\|\gamma_{\mathrm{mix}} - p\|_1 = 2\alpha$、$\|\gamma_{\mathrm{pure}} - p\|_1 = 2\sqrt{\alpha}$ を示せ。

(3) $\alpha = 0.01$ のとき 2 つの値と補題の上界 $2\alpha + 2\sqrt{\alpha}$ を比べ、定理 6.10 のトレースノルムの速さが $N^{-1/2}$ になる理由を述べよ。

解答. **(1)** $q = |\chi\rangle\langle\chi|$ である。$\mathrm{Tr}(q\gamma_{\mathrm{mix}}) = \alpha$ は直接読める。$\mathrm{Tr}(q\gamma_{\mathrm{pure}}) = |\langle\chi, \psi\rangle|^2 = \alpha$。
(2) 基底 (φ, χ) で行列に書く。$\gamma_{\mathrm{mix}} - p = \mathrm{diag}(-\alpha, \alpha)$ なので固有値の絶対値の和は 2α。$\gamma_{\mathrm{pure}} - p = \begin{pmatrix} -\alpha & \sqrt{\alpha(1-\alpha)} \\ \sqrt{\alpha(1-\alpha)} & \alpha \end{pmatrix}$ はトレースが 0 で、行列式が $-\alpha^2 - \alpha(1-\alpha) = -\alpha$ なので固有値は $\pm\sqrt{\alpha}$、トレースノルムは $2\sqrt{\alpha}$。
(3) $\alpha = 0.01$ で混合状態は 0.02、純粋状態は 0.2、補題の上界は 0.22 である。凝縮から外れた成分が凝縮と**干渉する**（非対角要素 $p\gamma q$ を持つ）と、トレースノルムは α でなく $\sqrt{\alpha}$ の大きさになる。補題はこの最悪の場合を含むので、$\alpha_N = \mathcal{O}(1/N)$ から言えるトレースノルムの速さは $\mathcal{O}(N^{-1/2})$ にとどまる。実際の $\gamma_N^{(1)}$ では非対角要素も $1/N$ で小さいことが別の方法で示され、トレースノルムでも $1/N$ になる（検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

6.5.3 証明

定理 *6.10* の証明（前半）. $\psi = \psi_N(t)$、$V = W * |\varphi_t|^2$、$\|W\| = \|W\|_\infty$ と略記する。$\|V\|_\infty \le \|W\|$ である。以下の計算は ψ と φ_t が十分滑らかとして行う（有界な W では H_N の定義域は $-\Delta$ のものと同じなので、滑らかな初期値で示してから近似で一般の L^2 の初期値へ広げられる）。
(i) α の時間微分。 $\mathrm{i}\partial_t\varphi_t = (h+V)\varphi_t$ から $\partial_t p = -\mathrm{i}\,[h+V, p]$、よって $\partial_t q_1 = \mathrm{i}\,[h_1 + V_1, q_1]$。また $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\psi, A\psi\rangle = \langle\psi, (\partial_t A + \mathrm{i}\,[H_N, A])\psi\rangle$ なので

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\,\langle\psi, [H_N - h_1 - V_1, q_1]\,\psi\rangle.$$

H_N のうち q_1 と交換しないのは h_1 と W_{1j}（$j \ge 2$）だけで、h_1 は引き算で消える。ボソンの対称性から W_{1j}

の寄与はすべて W_{12} と同じなので、$\frac{1}{N-1}\sum_{j\ge 2} W_{1j}$ は W_{12} に置き換えてよく、$A := W_{12} - V_1$ として

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\big(\langle\psi,\, Aq_1\psi\rangle - \langle\psi,\, q_1 A\psi\rangle\big) = -2\,\mathrm{Im}\langle\psi,\, Aq_1\psi\rangle.$$

左に $1 = p_1 + q_1$ を挿むと、$\langle\psi,\, q_1 A q_1\psi\rangle$ は実数（A は自己共役）なので虚部に寄与しない。さらに左右に $1 = p_2 + q_2$ を挿むと、$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = -2\,\mathrm{Im}(\mathrm{a}+\mathrm{b}+\mathrm{c}+\mathrm{d})$ で

$$\mathrm{a} = \langle\psi,\, p_1p_2Aq_1p_2\psi\rangle,\quad \mathrm{b} = \langle\psi,\, p_1p_2Aq_1q_2\psi\rangle,\quad \mathrm{c} = \langle\psi,\, p_1q_2Aq_1p_2\psi\rangle,\quad \mathrm{d} = \langle\psi,\, p_1q_2Aq_1q_2\psi\rangle.$$

(ii) Hartree の場が打ち消すもの。恒等式 (6.11) の作用素版 $p_2W_{12}p_2 = V_1p_2$ から $p_1p_2Aq_1p_2 = p_1(p_2W_{12}p_2 - V_1p_2)q_1 = 0$、すなわち $\mathrm{a} = 0$。これが平均場 $V = W * |\varphi|^2$ を選んだ理由そのものである。平均場は「粒子 2 が凝縮にいるときに粒子 1 が感じる力」を正確に差し引くので、凝縮どうしの相互作用は α を変えない。b と d の V_1 の部分は $p_2V_1q_2 = V_1p_2q_2 = 0$ で消え、c の V_1 の部分も $q_2V_1p_2 = 0$ で消える。$\mathrm{c} = \langle\psi,\, p_1q_2W_{12}q_1p_2\psi\rangle$ は、粒子 1 と 2 の入れ替えで作用素がその共役に移り、ψ が対称なので実数になる。よって

$$\Big|\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\Big| \le 2|\mathrm{b}| + 2|\mathrm{d}|.$$

残る b と d を評価する。

定理 *6.10* の証明（後半）. **(iii) d の評価（凝縮から外れた粒子が関わる項）。**$\|q_2\psi\|^2 = \|q_1\psi\|^2 = \alpha$（対称性）、$\|q_1q_2\psi\| \le \|q_1\psi\|$ を使い

$$|\mathrm{d}| = |\langle p_1q_2\psi,\, (W_{12}-V_1)q_1q_2\psi\rangle| \le \|q_2\psi\|\cdot 2\|W\|\cdot\|q_1\psi\| = 2\|W\|\alpha.$$

(iv) b の評価（2 粒子が同時に凝縮から飛び出す項）。素朴には $|\mathrm{b}| \le \|W\|\|q_1q_2\psi\| \le \|W\|\sqrt{\alpha}$ で、これでは $\alpha' \lesssim \sqrt{\alpha}$ となって $\alpha(0) = 0$ から小ささが出ない。そこで、対称性を使って W_{12} を $N-1$ 本に広げ直す。

$$|\mathrm{b}| = \Big|\frac{1}{N-1}\sum_{j=2}^{N}\langle q_1q_j\psi,\, W_{1j}p_1p_j\psi\rangle\Big| = \frac{1}{N-1}\Big|\Big\langle q_1\psi,\, \sum_{j=2}^{N} q_jW_{1j}p_1p_j\psi\Big\rangle\Big| \le \frac{\sqrt{\alpha}}{N-1}\Big\|\sum_{j=2}^{N} q_jW_{1j}p_1p_j\psi\Big\|.$$

右辺のノルムの 2 乗を展開すると、$j = k$ の項は $N-1$ 個でそれぞれ $\|W\|^2$ 以下。$j \ne k$ の項では、q_k が粒子 $1, j$ の作用素と、q_j が粒子 $1, k$ の作用素と交換するので

$$\langle\psi,\, p_1p_jW_{1j}q_jq_kW_{1k}p_1p_k\psi\rangle = \langle q_k\psi,\, p_1p_jW_{1j}W_{1k}p_1p_k\, q_j\psi\rangle$$

と並べ替えられ、大きさは $\|W\|^2\|q_k\psi\|\|q_j\psi\| = \|W\|^2\alpha$ 以下である。こちらは $(N-1)(N-2)$ 個あるので

$$|\mathrm{b}| \le \frac{\sqrt{\alpha}}{N-1}\|W\|\sqrt{(N-1)+(N-1)^2\alpha} \le \|W\|\Big(\alpha + \sqrt{\tfrac{\alpha}{N-1}}\Big) \le \|W\|\Big(\tfrac{3}{2}\alpha + \tfrac{1}{2(N-1)}\Big).$$

最後に $\sqrt{ab} \le (a+b)/2$ を使った。ここで $1/N$ が出てくる仕組みが見える。2 粒子が同時に凝縮から飛び出す振幅は、1 対あたり $1/(N-1)$ と小さく、異なる対どうしの交差項は、どちらの側にも凝縮から外れた粒子を含むので α 程度に小さく、振幅の和の 2 乗は $(N-1)^2$ でなく $N-1$ 程度（と αN^2）にしかならない。**(v) Grönwall で閉じる。**(ii)〜(iv) から

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \le 2\|W\|\Big(\tfrac{3}{2}\alpha + \tfrac{1}{2(N-1)}\Big) + 4\|W\|\alpha = \|W\|\Big(7\alpha + \frac{1}{N-1}\Big).$$

$\alpha(0) = 0$（初期値が積状態）なので、$(\mathrm{e}^{-7\|W\|t}\alpha)' \le \|W\|\mathrm{e}^{-7\|W\|t}/(N-1)$ を積分して $\alpha(t) \le (\mathrm{e}^{7\|W\|t} - 1)/(7(N-1))$。トレースノルムの評価は補題 6.11 による。 □

この定理が保証する収束の速さは、トレースノルムで $N^{-1/2}$（α で N^{-1}）である。実際にはトレースノルムでも $1/N$ の速さが成り立つことが、揺らぎを Bogoliubov 理論で追う別の方法で知られている。いずれにしても、評価の時間依存 $\mathrm{e}^{7\|W\|t}$ は Dobrushin の定理と同じく最悪の場合のもので、近似の保証は有限時間に限られる。

6.5.4 数値による確認

定理の証明は 1 粒子のヒルベルト空間が何であっても同じように通る。そこで 1 粒子空間を 2 次元（2 つのモード a, b）にとった模型

$$H_N = -J\sum_{j}\big(|a\rangle\langle b| + |b\rangle\langle a|\big)_j + \frac{U}{N-1}\sum_{i<j} W_{ij}, \qquad W_{ij} = \sum_{c=a,b}(|cc\rangle\langle cc|)_{ij}$$

（同じモードにいる対だけが U のエネルギーを持つ。$\|W\| = 1$）で、$J = U = 1$、$\varphi_0 = (\cos 0.3, \sin 0.3)$ として $\alpha_N(t)$ を厳密に計算した（Fock 基底で $N+1$ 次元の行列になる）。表 6.1 のとおり $N\alpha_N(2)$ はほぼ一定で、$\alpha_N \propto 1/N$ が確認できる。定理の上界 $(\mathrm{e}^{14}-1)/(7(N-1))$ は $N = 10$ で約 1.9×10^{4} であり、N 依存は正しいが時間依存は大幅な過大評価である（検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

表 6.1　2 モード模型での凝縮からの外れ $\alpha_N(t=2)$。

N	10	40	80	160	320
$\alpha_N(2)$	1.14×10^{-2}	2.57×10^{-3}	1.26×10^{-3}	6.27×10^{-4}	3.12×10^{-4}
$N\alpha_N(2)$	0.114	0.103	0.101	0.100	0.100

6.5.5 特異な相互作用での難所

クーロン相互作用 $W(x) = 1/|x|$ では $\|W\|_\infty = \infty$ なので、上の証明のどこが壊れるかを見ておく。(iv) の b 項は生き残る。W_{1j} の右に p_j があり、$\|W_{12}p_2\|^2 = \sup_x \int |W(x-y)|^2|\varphi(y)|^2\mathrm{d}y$ は Hardy の不等式 $\int|u|^2/|x|^2 \le 4\int|\nabla u|^2$ によって $\varphi \in H^1$ なら有限になるからである。凝縮状態 p が特異性をならしてくれる。壊れるのは (iii) の d 項で、W_{12} が $q_1q_2\psi$、つまり凝縮から外れた二つの粒子に直接作用する。これを抑えるには外れた粒子の運動エネルギー $\|\nabla_1 q_1\psi\|$ が要るが、エネルギー保存からはこれが $\mathcal{O}(1)$ であることしか分からず、小さいことは出てこない。Knowles と Pickl はこの困難に対し、α の代わりに「外れた粒子の割合」を非線形に重み付けた量を数え、エネルギーの差も合わせて追跡することで、クーロン型を含む特異な場合の平均場極限を示した。必要な道具は、Hartree 方程式の解が H^1 に留まるという正則性（第 2 章の意味でのアプリオリ評価）と、多体のエネルギーと Hartree エネルギーの差が初期に小さいという仮定である。特異な相互作用では、有界の場合の短い証明が使えないこと自体が、物理的に「近接した二粒子の相関は平均場では表せない」ことの反映である。

6.6 定常版：基底状態エネルギーと量子 de Finetti 定理

★★ 重要　時間発展でなく基底状態でも、1 粒子あたりのエネルギーが Hartree 汎関数の最小値に収束する

6.6.1 正定値な相互作用での初等的な証明

外場 U_{ext}（無限遠で $+\infty$ に増える閉じ込めポテンシャル）の中のボソン系

$$H_N = \sum_{j=1}^{N} h_j + \frac{1}{N-1}\sum_{i<j} W(x_i - x_j), \qquad h = -\Delta + U_{\mathrm{ext}}$$

の基底エネルギーを E_N、Hartree 汎関数（例題 6.1.2）の最小値を $e_{\mathrm{H}} = \inf_{\|\varphi\|=1}\mathcal{E}_{\mathrm{H}}[\varphi]$ とする。

定理 6.12 (正定値な相互作用での基底エネルギー ★★ 重要)**.** W は連続・有界・偶関数で**正定値**（フーリエ変換 $\hat{W} \ge 0$）とし、$\mathcal{E}_{\mathrm{H}}$ の最小値を与える φ_{H} が存在するとする。このとき

$$N e_{\mathrm{H}} - \frac{N\,W(0)}{2(N-1)} \le E_N \le N e_{\mathrm{H}}, \qquad \text{とくに} \quad \Big|\frac{E_N}{N} - e_{\mathrm{H}}\Big| \le \frac{W(0)}{2(N-1)}.$$

証明. **上界**は変分原理（第 3 章の min-max 原理の最も簡単な場合）による。試行関数 $\varphi_{\mathrm{H}}^{\otimes N}$ のエネルギーは例題 6.1.2 (3) によりちょうど $N\mathcal{E}_{\mathrm{H}}[\varphi_{\mathrm{H}}] = Ne_{\mathrm{H}}$ である。
下界は、相互作用を一体の作用素で下から抑えることで得る。$D(\mu,\nu) = \iint W(x-y)\,\mathrm{d}\mu(x)\,\mathrm{d}\nu(y)$ と書く。W が正定値なので、符号つきの測度 σ について $D(\sigma,\sigma) = \int \hat{W}|\hat{\sigma}|^2 \geq 0$ である。$\sigma = \sum_i \delta_{x_i} - \rho$（$\rho$ は任意の密度）に使って展開すると

$$\sum_{i,j} W(x_i - x_j) \geq 2\sum_i (W*\rho)(x_i) - D(\rho,\rho),$$

左辺の $i=j$ の項 $NW(0)$ を除いて 2 で割ると $\sum_{i<j} W(x_i-x_j) \geq \sum_i (W*\rho)(x_i) - \frac{1}{2}D(\rho,\rho) - \frac{N}{2}W(0)$ となる。$\rho = (N-1)|\varphi_{\mathrm{H}}|^2 =: (N-1)\rho_{\mathrm{H}}$ を代入し $N-1$ で割ると、作用素の不等式

$$H_N \geq \sum_{j=1}^{N} \bigl(h + W*\rho_{\mathrm{H}}\bigr)_j - \frac{N-1}{2}D(\rho_{\mathrm{H}},\rho_{\mathrm{H}}) - \frac{N\,W(0)}{2(N-1)}$$

を得る。右辺の一体部分の最小値は、平均場の作用素 $h_{\mathrm{MF}} = h + W*\rho_{\mathrm{H}}$ の最低固有値 μ_1 の N 倍である。ここで $\mathcal{E}_{\mathrm{H}}[|\varphi|] \leq \mathcal{E}_{\mathrm{H}}[\varphi]$（$|\nabla|\varphi|| \leq |\nabla\varphi|$ による）なので最小化元は $\varphi_{\mathrm{H}} \geq 0$ にとれる。最小化の条件（Euler–Lagrange 方程式）は $h_{\mathrm{MF}}\varphi_{\mathrm{H}} = \mu\varphi_{\mathrm{H}}$ であり、Schrödinger 作用素の固有関数のうち符号を変えないものは基底状態に限られる（基底状態は正で縮退しないので、別の固有関数は基底状態と直交し、符号を変えざるをえない）。したがって $\mu_1 = \mu = \langle\varphi_{\mathrm{H}}, h_{\mathrm{MF}}\varphi_{\mathrm{H}}\rangle = e_{\mathrm{H}} + \frac{1}{2}D(\rho_{\mathrm{H}},\rho_{\mathrm{H}})$。代入して

$$E_N \geq Ne_{\mathrm{H}} + \frac{N}{2}D(\rho_{\mathrm{H}},\rho_{\mathrm{H}}) - \frac{N-1}{2}D(\rho_{\mathrm{H}},\rho_{\mathrm{H}}) - \frac{NW(0)}{2(N-1)} \geq Ne_{\mathrm{H}} - \frac{NW(0)}{2(N-1)}.$$

□

この証明では、上界は第 5 章と同じ変分原理（A 型の論理）から、下界は相互作用の正定値性から出ている。A 型の近似が単独では上界しか与えないのに対し、平均場極限では下界が別の議論で得られ、上界と下界がそろうことで「厳密になる」が言える。前節の 2 モード模型（W は同じモードの対にだけ働くので正定値）で $E_N/N - e_{\mathrm{H}}$ を計算すると、$N = 10, 40, 160, 640$ で -2.9×10^{-3}、-6.5×10^{-4}、-1.6×10^{-4}、-4.0×10^{-5} と $1/N$ で 0 に近づき、定理の範囲 $[-U/(2(N-1)), 0]$ に収まっている（検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

例題 6.6　調和結合ボソン：厳密解と平均場 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

1 次元の N 個のボソン $H_N = \sum_j \bigl(-\frac{1}{2}\partial_{x_j}^2 + \frac{1}{2}x_j^2\bigr) + \frac{g}{N}\sum_{i<j}\frac{1}{2}(x_i-x_j)^2$（$g>0$）を考える。

1. 正規モードに分解して、基底エネルギーの厳密値 E_N を求めよ。
2. 積状態 $\varphi^{\otimes N}$ に限ったときの最小エネルギー E_N^{H} を求めよ。
3. E_N/N と E_N^{H}/N が同じ極限を持ち、$E_N^{\mathrm{H}} - E_N$ が $N\to\infty$ で正の定数に近づくことを示せ。これは「1 粒子あたりのエネルギーの相対誤差が $\mathcal{O}(1/N)$」と「全エネルギーの誤差は $\mathcal{O}(1)$ で消えない」のどちらを意味するか。

解答. **(1)** $\sum_{i<j}(x_i-x_j)^2 = N\sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2$ を使うと、ポテンシャルは $\frac{1}{2}\sum_i x_i^2(1+g) - \frac{g}{2N}(\sum_i x_i)^2 = \frac{1}{2}x^{\mathsf{T}}Kx$、$K = (1+g)I - \frac{g}{N}\mathbf{1}\mathbf{1}^{\mathsf{T}}$ となる。K の固有ベクトルは重心方向 $\mathbf{1}/\sqrt{N}$（固有値 $1+g-g=1$）と、それに直交する $N-1$ 方向（固有値 $1+g$）である。質量 1 の調和振動子の零点エネルギーは $\omega/2$ なので

$$E_N = \frac{1}{2} + \frac{N-1}{2}\sqrt{1+g}.$$

重心は相互作用を感じず、相対運動だけが固くなる。
(2) 対称性から $\langle\varphi, x\varphi\rangle = 0$ の φ を考えればよい（ずらしても運動・相互作用のエネルギーは

下がらない）。対ごとの期待値は $\frac{1}{2}\langle (x_i-x_j)^2\rangle = \langle x^2\rangle$、対は $N(N-1)/2$ 個なので

$$\langle \varphi^{\otimes N},\, H_N \varphi^{\otimes N}\rangle = N\Big[\langle -\tfrac{1}{2}\partial^2\rangle + \tfrac{1}{2}\Big(1+g\tfrac{N-1}{N}\Big)\langle x^2\rangle\Big].$$

括弧の中は角振動数 $\Omega = \sqrt{1+g(N-1)/N}$ の調和振動子のエネルギーで、最小値は $\Omega/2$。よって $E_N^{\mathrm{H}} = \frac{N}{2}\sqrt{1+g(N-1)/N}$。
(3) $\sqrt{1+g-g/N} = \sqrt{1+g} - \frac{g}{2N\sqrt{1+g}} + \mathcal{O}(N^{-2})$ から

$$E_N^{\mathrm{H}} = \frac{N}{2}\sqrt{1+g} - \frac{g}{4\sqrt{1+g}} + \mathcal{O}(1/N),$$

$$E_N^{\mathrm{H}} - E_N \to \frac{\sqrt{1+g}}{2} - \frac{1}{2} - \frac{g}{4\sqrt{1+g}} = \frac{(\sqrt{1+g}-1)^2}{4\sqrt{1+g}} > 0.$$

両者とも $E/N \to \sqrt{1+g}/2$ で、1 粒子あたりの相対誤差は $\mathcal{O}(1/N)$ である。一方、全エネルギーの差は $\mathcal{O}(1)$ で消えない（$g=3$ で $1/8$）。差が正なのは変分原理（上界）と整合する。全エネルギーの $\mathcal{O}(1)$ の差は、平均場が落とした相関（Bogoliubov の零点揺らぎ）のエネルギーである。平均場極限の保証は「1 粒子あたり」の一致までにとどまる。なお厳密な基底状態の 1 体密度行列を計算すると、凝縮から外れた割合 $1-\lambda_0$（λ_0 は $\gamma^{(1)}$ の最大固有値）は $g=3$ で $N=10,100,1000$ に対し 1.10×10^{-2}、1.23×10^{-3}、1.25×10^{-4} と $1/N$ で減る。一方、波動関数そのものは積状態にならない（重心と相対運動の振動数が違う）。「波動関数は近づかないが、1 体密度行列とエネルギー密度は近づく」という平均場極限の典型が、厳密に解ける形で現れている（検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

この例の $W(x) = \frac{g}{2}x^2$ は有界でも正定値でもないので、定理 6.12 の仮定の外にある。仮定は証明の都合であって、平均場極限そのものはもっと広く成り立つ。一般の場合を扱う道具が次の de Finetti 定理である。

6.2.2 量子 de Finetti 定理

古典確率論には **de Finetti の定理**（Hewitt–Savage による一般化）がある。無限個の確率変数の列で、どの有限個の番号を入れ替えても同時分布が変わらないもの（交換可能な列）は、独立同分布の列の**重ね合わせ**（確率混合）に限る、という主張である。量子版は次のとおりである。

定理 6.13 （量子 de Finetti（Størmer, Hudson–Moody）★★ 重要）**.** *1 粒子のヒルベルト空間を $\mathcal{H}$ とする。各 k について $\mathcal{H}^{\otimes k}$ の対称部分上の密度行列 $\gamma^{(k)}$ が与えられ、$\mathrm{Tr}_{k+1}\,\gamma^{(k+1)} = \gamma^{(k)}$（両立性）を満たすとする。このとき $\mathcal{H}$ の単位球面上の確率測度 μ がただ一つ存在し、すべての k で*

$$\gamma^{(k)} = \int |u\rangle\langle u|^{\otimes k}\,\mathrm{d}\mu(u).$$

意味は次のとおりである。$N\to\infty$ の極限で得られる対称な状態の縮約密度行列は、どれも**積状態の重ね合わせ**になる。これを基底状態の問題に使うと、1 粒子あたりのエネルギーは H_N の係数を $1/(N-1)$ にしたことで

$$\frac{E_N}{N} = \mathrm{Tr}\big(h\gamma_N^{(1)}\big) + \frac{1}{2}\,\mathrm{Tr}\big(W_{12}\gamma_N^{(2)}\big)$$

と、$\gamma^{(1)},\gamma^{(2)}$ だけで厳密に書ける。極限で $\gamma^{(2)} = \int |u\rangle\langle u|^{\otimes 2}\mathrm{d}\mu$ となれば右辺は $\int \mathcal{E}_{\mathrm{H}}[u]\,\mathrm{d}\mu(u) \ge e_{\mathrm{H}}$ となり、下界が得られる。上界は積の試行関数で得られるので $E_N/N \to e_{\mathrm{H}}$ が従う。定理 6.12 のような相互作用の符号の仮定は要らない。

難所は、極限をとる段階にある。$N\to\infty$ で粒子の一部が無限遠へ逃げると（閉じ込めのない系ではありうる）、$\gamma_N^{(k)}$ の極限はトレースが 1 より小さくなり、定理 6.13 の両立性の仮定が崩れる。Lewin–Nam–Rougerie（2014）は、質量の損失を許す弱い形の de Finetti 定理を用意し、相互作用に

一般的な条件を課すだけで $E_N/N \to e_{\mathrm{H}}$ を示した。de Finetti 定理は「平均場では状態が積になる」という直観の正確な形であり、同時に「積状態の**重ね合わせ**までしか言えない」という限界も示している（μ が一点に集中するのは Hartree 汎関数の最小化元が一意なときである）。

6.7 フェルミオンと原子：Thomas–Fermi 理論

★★★ 最重要 「重い原子ほど平均場が良い」の正確な意味と、極限で正しい理論が有限 Z の化学を落とす例

6.7.1 TF 汎関数の導出

原子番号 Z の中性原子（電子 $N = Z$ 個）を原子単位で考える。電子はフェルミオンなので、ボソンのように全員が同じ 1 粒子状態に入ることはできない。Thomas と Fermi の発想は、電子密度 $\rho(x)$ がゆっくり変わるなら、各点の近傍の電子を「その点の密度を持つ一様な自由電子気体」と見なせる、というものである（**局所密度近似**、または半古典近似）。

一様な自由電子気体では、スピン 2 重度を含めて、Fermi 波数 k_F までの運動量の状態がすべて埋まる。運動量空間の体積 $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ を状態 1 個あたりの体積 $(2\pi)^3$ で割り、スピンの 2 を掛けると密度は

$$\rho = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{(2\pi)^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2},$$

運動エネルギー密度は、運動量の大きさの 2 乗の平均 $\frac{3}{5}k_F^2$ を使って

$$\tau = \rho \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{5}k_F^2 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} =: c_{\mathrm{TF}}\,\rho^{5/3}, \qquad c_{\mathrm{TF}} \approx 2.871$$

となる。これを各点で使い、原子核との引力と電子間の古典的な Coulomb 反発（Hartree 項）を加えたものが **Thomas–Fermi 汎関数**

$$\mathcal{E}^{\mathrm{TF}}[\rho] = c_{\mathrm{TF}} \int \rho^{5/3}\mathrm{d}x - Z\int \frac{\rho(x)}{|x|}\mathrm{d}x + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y \tag{6.12}$$

である。これを $\int\rho = Z$、$\rho \ge 0$ の下で最小化した値を $E^{\mathrm{TF}}(Z)$ とする。波動関数（$3Z$ 変数）の問題が、密度（3 変数）の問題に置き換わっている。交換エネルギー・相関エネルギー・密度の勾配による運動エネルギーの補正は、すべて落とされている。

TF 方程式と数値

最小化の Euler–Lagrange 方程式は $\frac{1}{2}(3\pi^2\rho)^{2/3} = \big(\phi_{\mathrm{TF}}(x)\big)_+$、$\phi_{\mathrm{TF}} = Z/|x| - \rho * |x|^{-1}$（中性原子では化学ポテンシャルが 0）で、左辺は局所的な Fermi エネルギー $k_F^2/2$ である。$\phi_{\mathrm{TF}}(r) = \frac{Z}{r}\chi(r/b)$、$b = \frac{1}{2}(3\pi/4)^{2/3}Z^{-1/3} \approx 0.8853\,Z^{-1/3}$ とおくと、Poisson 方程式から普遍的な **TF 方程式** $\chi'' = \chi^{3/2}/\sqrt{x}$、$\chi(0)=1$、$\chi(\infty)=0$ が得られる。これを境界値問題として数値で解くと $\chi'(0) = -1.588071$ で、エネルギーは $E^{\mathrm{TF}}(Z) = \frac{3}{7}\chi'(0)Z^2/b = -0.7687\,Z^{7/3}$ になる。得られた密度を (6.12) に代入して直接評価しても -0.7684（離散化の誤差内で一致）、運動エネルギーは $-E$（ビリアル定理）、電子間反発は核引力の $-1/7$ 倍になる（検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

例題 6.7　TF エネルギーのスケーリング ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

1. 密度を $\rho(x) = Z^2\rho_1(Z^{1/3}x)$ と書くと、$\int\rho = Z\int\rho_1$ で、(6.12) の 3 つの項がすべて $Z^{7/3}$ 倍になることを示せ（核電荷は Z のまま）。
2. (1) から $E^{\mathrm{TF}}(Z) = Z^{7/3}E^{\mathrm{TF}}(1)$ を導け。また原子の大きさが $Z^{-1/3}$ に比例して**縮む**ことを述べよ。
3. 量子力学のハミルトニアンで長さを $x = Z^{-1/3}y$ と変えると、$H/Z^{4/3}$ が「$\hbar_{\mathrm{eff}} = Z^{-1/3}$ の

一体部分」と「係数 $1/Z$ の電子間反発」の和になることを示せ。

解答. **(1)** 3 次元で $y = Z^{1/3}x$ と変数変換すると $\mathrm{d}x = Z^{-1}\mathrm{d}y$、$|x| = Z^{-1/3}|y|$。

- 電子数：$\int Z^2\rho_1(y)Z^{-1}\mathrm{d}y = Z\int\rho_1$。
- 運動エネルギー：$\int (Z^2\rho_1)^{5/3}Z^{-1}\mathrm{d}y = Z^{10/3-1}\int\rho_1^{5/3} = Z^{7/3}\int\rho_1^{5/3}$。
- 核引力：$Z\int Z^2\rho_1\cdot Z^{1/3}|y|^{-1}Z^{-1}\mathrm{d}y = Z^{1+2+1/3-1}\int\rho_1/|y| = Z^{7/3}\int\rho_1/|y|$。
- 電子間反発：$Z^4\cdot Z^{1/3}\cdot Z^{-2} = Z^{7/3}$ 倍。

(2) (1) より $\mathcal{E}^{\mathrm{TF}}_Z[\rho] = Z^{7/3}\mathcal{E}^{\mathrm{TF}}_1[\rho_1]$ で、制約 $\int\rho = Z$ は $\int\rho_1 = 1$ に対応する。$\rho \leftrightarrow \rho_1$ は 1 対 1 なので、最小値どうしも $E^{\mathrm{TF}}(Z) = Z^{7/3}E^{\mathrm{TF}}(1) = -0.7687\,Z^{7/3}$。最小化する密度は ρ_1 を $Z^{-1/3}$ 倍に縮めたものなので、電子の大部分は核から $Z^{-1/3}$ 程度の距離にいる。重い原子ほど小さく密になる。
(3) $x = Z^{-1/3}y$ で $-\frac{1}{2}\Delta_x = -\frac{1}{2}Z^{2/3}\Delta_y$、$Z/|x| = Z^{4/3}/|y|$、$1/|x_i - x_j| = Z^{1/3}/|y_i - y_j|$ なので

$$\frac{H}{Z^{4/3}} = \sum_{i=1}^{Z}\Big(-\frac{\hbar_{\mathrm{eff}}^2}{2}\Delta_{y_i} - \frac{1}{|y_i|}\Big) + \frac{1}{Z}\sum_{i<j}\frac{1}{|y_i - y_j|}, \qquad \hbar_{\mathrm{eff}} = Z^{-1/3}.$$

電子間反発に平均場スケーリングの係数 $1/N$（$N = Z$）が自然に現れ、同時に Planck 定数が実効的に $Z^{-1/3}$ へ小さくなる。エネルギーの大きさは $Z^{4/3}\times$(粒子数 Z) $= Z^{7/3}$ で、(2) と合う（スケーリングの指数は検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

6.7.2 Lieb–Simon の定理と高次の補正

定理 6.14 (Lieb–Simon（1973）★★★ 最重要)**.** $E^{\mathrm{Q}}(Z)$ を原子番号 Z の中性原子の（非相対論的な）*Schrödinger* 方程式の基底エネルギーとすると

$$\lim_{Z\to\infty}\frac{E^{\mathrm{Q}}(Z)}{E^{\mathrm{TF}}(Z)} = 1.$$

さらに密度もこのスケールで収束し、$Z^{-2}\rho^{\mathrm{Q}}_Z(Z^{-1/3}y) \to \rho^{\mathrm{TF}}_1(y)$（弱い意味で）となる。分子（核の配置を $Z^{-1/3}$ でスケールしたもの）についても同様である。

証明の骨格は、ボソンの定理 6.12 と同じく上界と下界を別々に示すことにある。上界は、TF 密度を持つ Slater 行列式（局所的に平面波を詰めたもの）を試行関数にして変分原理で得る。下界には二つの道具が要る。一つは電子間反発を一体の項で下から抑える不等式（正定値性の議論のクーロン版で、交換の誤差 $\mathcal{O}(Z^{5/3})$ を許す）、もう一つは一体の作用素 $-\frac{1}{2}\Delta - \phi$ の負の固有値の和を、位相空間の体積 $\iint(\frac{p^2}{2} - \phi)_-\frac{\mathrm{d}x\,\mathrm{d}p}{(2\pi)^3}$ で評価する半古典の不等式（Lieb–Thirring 型の評価）である。難所は後者で、核近傍で $\phi \sim Z/|x|$ が特異なところでも半古典の数え上げが主要項を正しく与えることを示す部分にある。

主要項 $Z^{7/3}$ の後には、次のような展開が続くことが分かっている。

$$E^{\mathrm{Q}}(Z) = -0.7687\,Z^{7/3} + \frac{1}{2}Z^2 - 0.2699\,Z^{5/3} + o(Z^{5/3}). \tag{6.13}$$

第 2 項は **Scott 補正**である。核から Z^{-1} 程度の距離にいる内殻の電子は、エネルギー $\sim Z^2$ で強く束縛され、そこでは局所的な de Broglie 波長が密度の変化の長さと同程度になって半古典近似が成り立たない。内殻の電子は事実上、他の電子を感じない水素様のエネルギー準位にあり、その離散性が Z^2 の補正を生む（例題 6.7.2 で、電子間反発を無視した模型について正確に導く）。Scott の予想は

Siedentop–Weikard と Hughes によって厳密に証明された。第 3 項は **Schwinger 項**で、Dirac の交換エネルギー $-c_{\mathrm{D}}\int \rho_{\mathrm{TF}}^{4/3}$（$c_{\mathrm{D}} = \frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3}$。TF 密度で評価すると $-0.2208\,Z^{5/3}$）と、運動エネルギーの半古典展開の次の項（交換の 2/9 倍）の和として $\frac{11}{9}\times 0.2208 = 0.2699$ になる。これは Fefferman と Seco によって厳密化された。

表 6.2 と図 6.2 は、展開 (6.13) を軽い原子の非相対論的な厳密エネルギーの文献値と比べたものである。TF 単独ではネオンでも 28% の誤差があるが、Scott 補正と Schwinger 項を加えると誤差は 1% 未満になる。展開は $Z^{-1/3}$ のべきの展開なので、$Z = 10$ でも展開パラメータは 0.46 と大きく、それでもこの精度が得られている（数値は検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

表 6.2　原子の基底エネルギー（Hartree 単位）。文献値は非相対論的な厳密値。

	TF $-0.7687Z^{7/3}$	＋ Scott $\frac{1}{2}Z^2$	＋ Schwinger $-0.2699Z^{5/3}$	文献値
H（$Z=1$）	-0.769	-0.269	-0.539	-0.5
He（$Z=2$）	-3.874	-1.874	-2.731	-2.9037
Ne（$Z=10$）	-165.62	-115.62	-128.15	-128.94

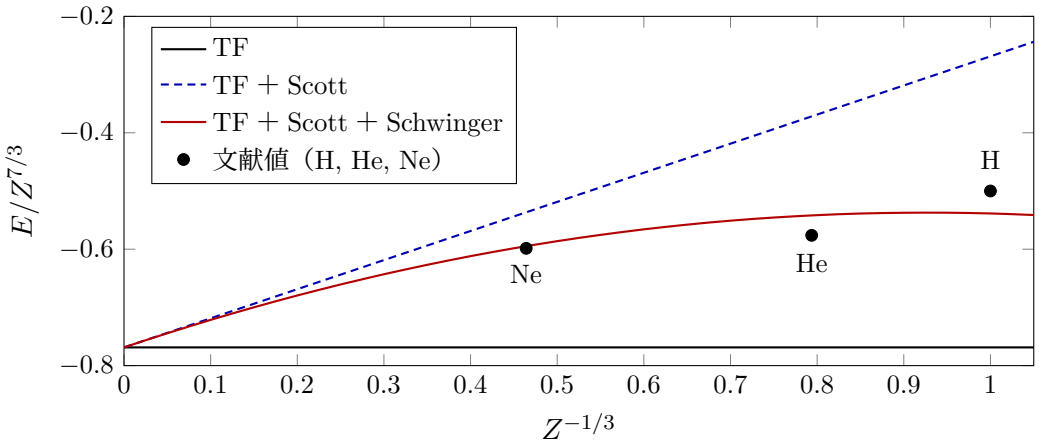


図 6.2　原子の基底エネルギーを $Z^{7/3}$ で割り、$Z^{-1/3}$ に対して描いたもの。$Z\to\infty$（左端）で TF の値 -0.7687 に近づき、Scott 補正が傾き、Schwinger 項が曲がりを与える。

例題 6.8　電子間反発のない原子での Scott 補正 ★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

電子間反発を無視した「Bohr 原子」を考える。各電子は核電荷 Z の水素様準位 $-Z^2/(2n^2)$ に入り、主量子数 n の殻にはスピンを含めて $2n^2$ 個入る。

1. 第 L 殻までちょうど満たすとき $Z = \sum_{n=1}^{L} 2n^2$ と全エネルギー $E = -Z^2 L$ を示せ。
2. $Z = \frac{2}{3}(L+\frac{1}{2})^3 - \frac{1}{6}(L+\frac{1}{2})$ を確かめ、$L+\frac{1}{2} = (3Z/2)^{1/3} + \mathcal{O}(Z^{-1/3})$ を導け。
3. $E = -(3/2)^{1/3}Z^{7/3} + \frac{1}{2}Z^2 + \mathcal{O}(Z^{5/3})$ を示し、第 1 項と第 2 項の由来を説明せよ。

解答. **(1)** n 殻の $2n^2$ 個の電子はそれぞれ $-Z^2/(2n^2)$ を持つので、殻ごとのエネルギーは n によらず $-Z^2$。L 殻で $-Z^2L$。電子数は $\sum_{n=1}^{L} 2n^2 = \frac{1}{3}L(L+1)(2L+1)$。
(2) $\frac{2}{3}(L+\frac{1}{2})^3 = \frac{1}{3}(2L^3+3L^2+\frac{3}{2}L+\frac{1}{4})$ と $\frac{1}{3}L(L+1)(2L+1) = \frac{1}{3}(2L^3+3L^2+L)$ の差は $-\frac{1}{3}(\frac{1}{2}L+\frac{1}{4}) = -\frac{1}{6}(L+\frac{1}{2})$ なので恒等式が成り立つ。$s = L+\frac{1}{2}$ とおくと $s^3 = \frac{3}{2}Z + \frac{1}{4}s$、$s\sim(3Z/2)^{1/3}$ だから $s = (3Z/2)^{1/3}\bigl(1+\mathcal{O}(Z^{-2/3})\bigr) = (3Z/2)^{1/3} + \mathcal{O}(Z^{-1/3})$。
(3) $E = -Z^2L = -Z^2(s-\frac{1}{2}) = -Z^2(3Z/2)^{1/3} + \frac{1}{2}Z^2 + \mathcal{O}(Z^{2-1/3})$。第 1 項は半古典（TF）の

値で、実際に電子間反発を落とした TF 汎関数 $c_{\mathrm{TF}}\int\rho^{5/3}-Z\int\rho/|x|$ を $\int\rho=Z$ で最小化するとちょうど $-(3/2)^{1/3}Z^{7/3}$ になる（数値で確認 `scripts/verify_ch06.py`）。第 2 項 $+\frac{1}{2}Z^2$ は、殻の数 L を連続変数 s で数えたときの「$\frac{1}{2}$ のずれ」から出ている。半古典の数え上げは準位を連続とみなすが、実際の準位は離散で、最も深い準位（$n=1$、エネルギー $-Z^2/2$）の付近でそのずれが最大になる。これが Scott 補正の正体で、相互作用のある原子でも同じ $\frac{1}{2}Z^2$ になる（内殻の電子は事実上、他の電子を感じないため）。

6.7.3 「重い原子ほど平均場が良い」の正確な意味と、Teller の定理

Lieb–Simon の定理は、**エネルギーの比**が 1 に近づくことを主張する。誤差は (6.13) のとおり絶対値では Z^2 で増え続ける。したがって「重い原子ほど TF が良い」は相対誤差の意味でのみ正しい。

化学では原子どうしの結合エネルギーが問題になり、これは数 eV、つまり $\mathcal{O}(1)$（Hartree 単位で 0.1 程度）の量である。TF の誤差はこれより何桁も大きく、展開 (6.13) の何項目までとっても化学結合の大きさには届かない。実際、TF 理論には **Teller の定理**がある。TF 汎関数で分子のエネルギーを計算すると、どの核配置でも、ばらばらの原子のエネルギーの和より**高く**なる。つまり TF 理論では分子は結合しない（Teller の指摘を Lieb と Simon が厳密に証明した）。$Z\to\infty$ の極限で正しい理論が、有限の Z の化学を完全に落とす例である。B 型の近似の保証は極限で消える誤差の大きさまでで、その誤差より小さいエネルギー差で決まる現象について何も言わない。第 9 章で扱う密度汎関数理論（Kohn–Sham 法）は、TF の運動エネルギーの局所近似を軌道の運動エネルギーで置き換え、交換相関だけを汎関数にすることで、この限界を越えようとする。ただしその交換相関汎関数は、もはや極限定理による保証を持たない（C 型）。

6.8 半古典極限との関係

★★ 重要　平均場極限は「大きい N」と「小さい ħ」が組になって現れることが多い

例題 6.7.1 (3) で見たとおり、原子では長さを TF のスケールに測り直すと、$N=Z$ 個の粒子が係数 $1/N$ の相互作用を持ち、同時に $\hbar_{\mathrm{eff}}=N^{-1/3}$ になる。これは偶然ではない。N 個のフェルミオンは Pauli の原理によって位相空間の体積 $(2\pi\hbar)^3$ ごとに（スピンを除いて）1 個ずつしか入れないので、位相空間の大きさが $\mathcal{O}(1)$ の領域に N 個を詰めるには $\hbar^3\sim 1/N$、つまり $\hbar\sim N^{-1/3}$ でなければならない。フェルミオンの平均場極限は、自動的に半古典極限を伴う。

二つの極限が組になると、得られる有効方程式も古典に近づく。ボソンの平均場極限は Hartree 方程式（量子の一体方程式）だったが、フェルミオンでは $\hbar=N^{-1/3}$ の組で Hartree–Fock 方程式が得られ（Benedikter–Porta–Schlein らの結果）、さらに $\hbar\to 0$ で第 6.2 節の Vlasov 方程式に移る。TF 理論はその定常版で、Vlasov 方程式の定常解のうち「位相空間で Fermi 面まで一様に詰まった」分布 $f(x,p)=\mathbf{1}\{p^2/2<\phi_{\mathrm{TF}}(x)\}$ の密度が TF 密度になっている。こうして本章の三つの話題（古典の Vlasov、ボソンの Hartree、フェルミオンの TF）は、$1/N$ と $\hbar$ の二つの小さいパラメータの平面上の異なる点として一つにつながる。

二つの小さいパラメータ

- $1/N\to 0$（$\hbar$ 固定）：ボソンの平均場極限。多体 Schrödinger → Hartree 方程式。
- $1/N\to 0$ と $\hbar=N^{-1/3}\to 0$ の組：フェルミオンの平均場極限。多体 Schrödinger → Hartree–Fock → Vlasov ／ Thomas–Fermi。
- 古典粒子系の $1/N\to 0$：Newton 方程式 → Vlasov 方程式（Dobrushin）。

半古典の補正（$\hbar$ のべき）は Scott・Schwinger 項として原子のエネルギーに現れ、平均場からのずれ（$1/N$ のべき）は Bogoliubov の揺らぎとして現れる。

例題 6.9　位相空間の数え上げと $\hbar \sim N^{-1/3}$ ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

3 次元の調和ポテンシャル $\frac{1}{2}x^2$ の中の、相互作用のないフェルミオン（スピン 2 重度あり、質量 1）を考える。

(1) 位相空間の分布 $f(x,p) = \mathbf{1}\{p^2/2 < \phi(x)\}$ の密度が、スピンを含めて $\rho(x) = \big(2\phi(x)\big)^{3/2}/(3\pi^2\hbar^3)$ になることを示せ（$\hbar = 1$ で TF 方程式の左辺と同じ関係）。

(2) Fermi エネルギーを μ とし、$\phi(x) = \mu - \frac{1}{2}x^2$ として、半古典の粒子数 $N_{\mathrm{sc}} = \mu^3/(3\hbar^3)$ を導け。

(3) 量子力学の準位は $\hbar(n + \frac{3}{2})$、縮退度は $(n+1)(n+2)/2$ である。$n = 0, \dots, K-1$ の殻を満たしたときの粒子数 $N = K(K+1)(K+2)/3$ を示し、$\mu = \hbar(K+1)$ とおくと $N = N_{\mathrm{sc}} - \mu/(3\hbar)$ となることを確かめよ。$\mu = 1$ に固定したときの $\hbar$ の N 依存を述べよ。

解答. **(1)** 点 x で運動量の大きさが $p_F = \sqrt{2\phi(x)}$ 以下の状態がすべて埋まる。位相空間の体積 $(2\pi\hbar)^3$ に 1 つの状態があり、スピンで 2 倍なので

$$\rho(x) = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi p_F^3}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3} = \frac{\big(2\phi(x)\big)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}.$$

$\hbar = 1$ では $\frac{1}{2}(3\pi^2\rho)^{2/3} = \phi$ となり、TF 方程式の「局所 Fermi エネルギー＝ポテンシャル」と一致する。
(2) 埋まる領域は 6 次元の球 $\{p^2/2 + x^2/2 < \mu\}$ で、半径は $\sqrt{2\mu}$。6 次元の単位球の体積 $\pi^3/6$ を使うと体積は $\frac{\pi^3}{6}(2\mu)^3 = \frac{4}{3}\pi^3\mu^3$。よって $N_{\mathrm{sc}} = 2 \cdot \frac{4}{3}\pi^3\mu^3/(2\pi\hbar)^3 = \mu^3/(3\hbar^3)$。
(3) $\sum_{n=0}^{K-1} 2 \cdot \frac{(n+1)(n+2)}{2} = \sum_{m=1}^{K} m(m+1) = \frac{K(K+1)(K+2)}{3}$。$\mu = \hbar(K+1)$ なら $\mu/\hbar = K+1$ で、$\frac{(K+1)^3 - (K+1)}{3} = \frac{(K+1)K(K+2)}{3} = N$ が成り立つ。主要項は位相空間の体積の数え上げ N_{sc} で、離散性の補正は相対的に $\mathcal{O}(N^{-2/3})$ である（例題 6.7.2 の殻の数え上げと同じ構造）。$\mu = 1$ に固定すると $N \approx 1/(3\hbar^3)$、つまり $\hbar \approx (3N)^{-1/3}$。エネルギーの尺度を $\mathcal{O}(1)$ に保ったまま粒子を増やすと、Pauli の原理によって $\hbar$ が $N^{-1/3}$ で小さくならざるを得ない。たとえば $K = 13$ では $N = 910$、$\hbar = 1/14 \approx 0.071$ で、$(3N)^{-1/3} \approx 0.072$ に近い（検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

6.9　この章のまとめ

★★★ 最重要　平均場が「どのスケーリングで、どの意味で」厳密になるかの一覧

表 6.3　平均場極限の一覧。いずれも「固定した少数の粒子」または「1 粒子あたり」の量についての主張である。

系	スケーリング	収束の意味	速さ・条件
古典粒子 → Vlasov	力 $\times\frac{1}{N}$	経験測度の W_1 距離（弱収束）	初期誤差 $\times \mathrm{e}^{(1+2L)t}$、$\nabla W$ リプシッツ
カオスの伝播	同上	k 粒子周辺分布 $\to f_t^{\otimes k}$	$k\,N^{-1/2}\mathrm{e}^{Ct}$
ボソン → Hartree（時間発展）	$\frac{1}{N-1}\sum W$	$\gamma^{(1)}$ のトレースノルム	$\alpha \le \mathcal{O}(\mathrm{e}^{7\|W\|t}/N)$、$W$ 有界（特異な場合は別の方法）
ボソンの基底状態	同上	$E_N/N \to e_{\mathrm{H}}$	$\mathcal{O}(1/N)$（W 正定値）、一般は de Finetti
原子 → TF	$N = Z$、$\hbar_{\mathrm{eff}} = Z^{-1/3}$	$E^{\mathrm{Q}}/E^{\mathrm{TF}} \to 1$、密度の弱収束	誤差 $\frac{1}{2}Z^2$（Scott）、$Z^{5/3}$（Schwinger）

この章の要点

- 平均場近似には二つの顔がある。第 5 章の変分の顔（A 型）が与えるのは上界だけだが、極限の顔（B 型）では、相互作用を $1/N$ 倍するスケーリングの下で多体の解が一体方程式の解に**収束する**ことが定理になる。
- 古典系では、粒子系の経験測度が Vlasov 方程式の厳密解であり（命題 6.2）、平均場近似の正しさは Vlasov 方程式の安定性（Dobrushin の定理、W_1 距離と Grönwall）に帰着する。
- 収束するのは波動関数や N 体の分布そのものではなく、少数粒子の周辺分布・縮約密度行列・1 粒子あたりのエネルギーである。全エネルギーには $\mathcal{O}(1)$ の相関が残る。
- 量子系の BBGKY 階層は閉じず、積状態の仮定が第 1 段で閉じて Hartree 方程式を与える。Pickl の方法は、凝縮から外れた粒子の割合 α_N に Grönwall をかけて、有界な相互作用で $\alpha_N = \mathcal{O}(1/N)$ を示す。Hartree の場は凝縮どうしの寄与を正確に打ち消すように選ばれている。
- 特異な相互作用（クーロン）では、古典・量子とも短い証明は使えず、近接した粒子の相関の制御が難所になる。
- 原子では $N = Z$ で平均場と半古典が組になり、TF 理論はエネルギーの比の意味で厳密（Lieb–Simon）。誤差は Z^2 で増え、化学結合は落ちる（Teller の定理）。

この章で正当化した近似は、すべて B 型（極限）である。Vlasov 方程式・Hartree 方程式・Thomas–Fermi 理論は、それぞれ $N \to \infty$（と $\hbar_{\mathrm{eff}} \to 0$）の極限で厳密になる有効方程式として、収束の意味（経験測度の弱収束・縮約密度行列のトレースノルム・エネルギー比）と速さ（$N^{-1/2}$、N^{-1}、$Z^{-1/3}$ の相対誤差）まで含めて定理で裏付けられた。第 5 章で A 型（射影）として見た Hartree–Fock 近似が「上界」以上のことを言えなかったのに対し、同じ平均場の考え方が B 型として見直されると下界と収束が得られる。ただし保証は「極限で消える量」の大きさまでであり、その誤差より小さい現象（化学結合、長時間の振る舞い）は極限定理の外にある。その外側を埋めようとするのが、第 9 章で扱う C 型（閉じる）の近似である。

例題 6.10　保証の続く時間は $\log N$ でしか伸びない ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

定理 6.10 の評価 $\alpha_N(t) \le (\mathrm{e}^{7\|W\|t} - 1)/(7(N-1))$ で $\|W\|_\infty = 1$ とする。

(1) $\alpha_N(t) \le 0.01$ が保証される時間の上限 $t_*(N)$ を式で書け。

(2) $N = 10^4$ と $N = 10^8$ で t_* を求めよ。

(3) 粒子数を 1 万倍にして伸びる保証時間が小さい理由を、評価の形から説明せよ。

解答. **(1)** $\mathrm{e}^{7t} - 1 \le 0.07(N-1)$ を解いて $t_*(N) = \frac{1}{7}\ln\bigl(1 + 0.07(N-1)\bigr)$。
(2) $N = 10^4$ で $\frac{1}{7}\ln(700.93) \approx 0.936$、$N = 10^8$ で $\frac{1}{7}\ln(7.0 \times 10^6) \approx 2.25$。
(3) 誤差の源は $1/N$ だが、それを時間方向に増やす係数が e^{7t} なので、許容誤差を固定すると $t_* \approx \frac{1}{7}\ln N$ となる。N を 1 万倍にしても t_* は $\frac{1}{7}\ln 10^4 \approx 1.3$ だけ伸びる。これは第 6.2 節の注意「$t \sim \log N$ の時間で破綻しうる」と同じ構造で、Grönwall の不等式で得る評価はどれも最悪の指数増大を仮定している。数値の 2 モード模型では $N\alpha_N(2) \approx 0.1$ で、実際の誤差は評価よりはるかに小さい（検算 `scripts/verify_ch06.py`）。

総合問題　2 モードのボソン模型を上下から挟む ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

第 6.5 節の 2 モード模型

$$H_N = -J\sum_{j=1}^{N}\bigl(|a\rangle\langle b| + |b\rangle\langle a|\bigr)_j + \frac{U}{N-1}\sum_{i<j} W_{ij}, \qquad W_{ij} = \sum_{c=a,b}(|cc\rangle\langle cc|)_{ij}$$

（$J, U > 0$）の基底状態を、変分（A 型）と平均場極限（B 型）の両側から調べる。

(1) 1 粒子状態 $\varphi = (\cos\theta, \sin\theta)$ について Hartree 汎関数 $e_{\mathrm{H}}(\theta) = \langle \varphi^{\otimes N}, H_N \varphi^{\otimes N}\rangle / N$ を求め、最小値 $e_{\mathrm{H}} = -J + U/4$ と最小化元を求めよ。（使う道具：第 6 章 §1 の例題、第 5 章の積状態に制限した変分問題）

(2) 占有数基底 $|n_a, n_b\rangle$（$n_a + n_b = N$）で H_N の行列要素を書き、$E_N \le N e_{\mathrm{H}}$ を説明せよ。対称部分空間が $N+1$ 次元であることの意味も述べよ。（使う道具：第 3 章の min-max 原理、第 4 章の Rayleigh–Ritz 法）

(3) $N = 2$、$J = U = 1$ で E_2 を厳密に求め、$E_2/2 - e_{\mathrm{H}}$ が定理 6.12 の範囲 $[-U/(2(N-1)), 0]$ に入ることを確かめよ。（使う道具：第 6 章 §5 の定理）

(4) (3) の基底状態の 1 体密度行列 $\gamma^{(1)}$ を求め、$p = |\varphi_{\mathrm{H}}\rangle\langle\varphi_{\mathrm{H}}|$ に対する $\alpha = \mathrm{Tr}(q\gamma^{(1)})$ と $\|\gamma^{(1)} - p\|_1$ を計算して補題 6.11 と比べよ。（使う道具：第 6 章 §4 の補題、§3 の縮約密度行列）

(5) $J = U = 1$ で数値対角化すると $E_N - N e_{\mathrm{H}}$ は $N = 10, 40, 160, 640, 2560$ で -0.0286、-0.0260、-0.0254、-0.0253、-0.0253 となる。1 粒子あたりの誤差と全エネルギーの誤差について何が言えるか。（使う道具：第 6 章 §5 の調和結合ボソンの例題、第 5 章の Hartree–Fock の上界）

解答. **(1)** 一体の項は各粒子で $-J\cdot 2\cos\theta\sin\theta = -J\sin 2\theta$。対 (i,j) が同じモードにいる確率は $\cos^4\theta + \sin^4\theta = 1 - \frac{1}{2}\sin^2 2\theta$ で、対は $N(N-1)/2$ 個、係数は $U/(N-1)$ なので、相互作用は 1 粒子あたり $\frac{U}{2}(1 - \frac{1}{2}\sin^2 2\theta)$。$s = \sin 2\theta$ とおくと

$$e_{\mathrm{H}}(\theta) = -Js + \frac{U}{2} - \frac{U}{4}s^2.$$

e_{H} は s の上に凸な 2 次関数なので、$s \in [-1, 1]$ での最小値は端点 $s = \pm 1$ のどちらかでとり、$e(1) = -J + U/4 < e(-1) = J + U/4$。よって最小化元は $\theta = \pi/4$（$\varphi_{\mathrm{H}} = (1,1)/\sqrt{2}$、2 つのモードに均等）で、$e_{\mathrm{H}} = -J + U/4$。$J = U = 1$ では -0.75。
(2) ボソンの対称な状態は各モードの粒子数で決まるので、基底 $|n_a, N - n_a\rangle$（$n_a = 0, \dots, N$）の $N+1$ 次元で足りる。$\sum_{i<j} W_{ij}$ は同じモードにいる対を数えるので対角で $\frac{n_a(n_a-1)+n_b(n_b-1)}{2}$、跳び移りの項は $\langle n_a+1, n_b-1|\sum_j (|a\rangle\langle b|)_j |n_a, n_b\rangle = \sqrt{(n_a+1)n_b}$ を与える。よって

$$\langle n_a, n_b|H_N|n_a, n_b\rangle = \frac{U}{N-1}\cdot\frac{n_a(n_a-1)+n_b(n_b-1)}{2},$$
$$\langle n_a+1, n_b-1|H_N|n_a, n_b\rangle = -J\sqrt{(n_a+1)n_b}.$$

積状態 $\varphi_{\mathrm{H}}^{\otimes N}$ は対称部分空間の 1 つのベクトルなので、min-max 原理（最低固有値は Rayleigh 商の最小値）から $E_N \le \langle \varphi_{\mathrm{H}}^{\otimes N}, H_N \varphi_{\mathrm{H}}^{\otimes N}\rangle = N e_{\mathrm{H}}$。Rayleigh–Ritz 法で見ると、部分空間を「積状態」という 1 パラメータの多様体に狭めたのが Hartree 近似であり、部分空間を $N+1$ 次元の対称部分空間全体にとれば近似は厳密になる。この模型で厳密解が計算できるのは、空間全体が N の 1 次でしか大きくならないからである。

(3) $N=2$ では $U/(N-1)=U$。対称部分空間の基底 $|2,0\rangle,|1,1\rangle,|0,2\rangle$ で

$$H_2=\begin{pmatrix} U & -\sqrt{2}J & 0 \\ -\sqrt{2}J & 0 & -\sqrt{2}J \\ 0 & -\sqrt{2}J & U \end{pmatrix}.$$

$a\leftrightarrow b$ の入れ替えで対称な組 $\frac{|2,0\rangle+|0,2\rangle}{\sqrt{2}},|1,1\rangle$ に制限すると $\begin{pmatrix} U & -2J \\ -2J & 0 \end{pmatrix}$ で、最低固有値は $E_2=\frac{U-\sqrt{U^2+16J^2}}{2}$。$J=U=1$ で $E_2=\frac{1-\sqrt{17}}{2}\approx -1.5616$、$E_2/2-e_{\mathrm{H}}\approx -0.7808+0.75=-0.0308$ で、範囲 $[-0.5,0]$ に入る（反対称な組の固有値は $U=1$ で、これより高い）。
(4) 固有ベクトルを $u\frac{|2,0\rangle+|0,2\rangle}{\sqrt{2}}+v|1,1\rangle$ とすると、固有方程式の第 1 行 $Uu-2Jv=E_2u$ から $v=\frac{U-E_2}{2J}u$。$J=U=1$ では $v/u=1.2808$、規格化して $u\approx 0.6154$、$v\approx 0.7882$。対称性から $\gamma^{(1)}=\begin{pmatrix} \frac12 & c \\ c & \frac12 \end{pmatrix}$ の形で、$c=\frac{1}{N}\langle\psi|\sum_j(|a\rangle\langle b|)_j|\psi\rangle$ を計算すると、$|1,1\rangle\to\sqrt{2}|2,0\rangle$ と $|0,2\rangle\to\sqrt{2}|1,1\rangle$ の 2 つの寄与から $c=\frac12\cdot 2uv=uv\approx 0.4851$。$p=\frac12\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ なので

$$\alpha=\mathrm{Tr}(q\gamma^{(1)})=1-\langle\varphi_{\mathrm{H}},\gamma^{(1)}\varphi_{\mathrm{H}}\rangle=\frac12-c\approx 0.0149,$$
$$\gamma^{(1)}-p=\left(c-\frac12\right)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\qquad \|\gamma^{(1)}-p\|_1=1-2c\approx 0.0299.$$

$\|\gamma^{(1)}-p\|_1=2\alpha$ で、補題の範囲 $[\alpha,\,2\alpha+2\sqrt{\alpha}]=[0.0149,\,0.274]$ の下の端に近い。$\gamma^{(1)}$ と p が同じ固有ベクトル $(1,\pm1)/\sqrt{2}$ を持ち、凝縮と外れた成分の干渉項が無いので、例題 6.5 の混合状態の場合に当たる。$N=2$ でも凝縮から外れた割合は 1.5% と小さく、相互作用が J と同程度でも積状態がよい近似になっている。
(5) 差 E_N-Ne_{H} は負で（(2) の上界と整合）、$N\to\infty$ で約 -0.0253 に収束し 0 にはならない。1 粒子あたりでは $E_N/N-e_{\mathrm{H}}\approx -0.0253/N$ で $1/N$ で消える。これは調和結合ボソンの例題と同じ構図で、平均場極限が保証するのは 1 粒子あたりのエネルギーまでであり、全エネルギーには平均場が落とした相関（Bogoliubov の揺らぎ）の $\mathcal{O}(1)$ の寄与が残る。第 5 章の見方では Hartree（ボソンの Hartree–Fock）は上界を与えるだけだったが、定理 6.12 の下界と合わせると誤差が $\mathcal{O}(1/N)$ の幅に挟まれ、「上界がどれほど真値に近いか」に答えが出る（数値は `scripts/verify_ch06.py` で検算）。

第 7 章

スケール分離と特異摂動：Born–Oppenheimer から境界層まで

★★★ 最重要 B 型近似のうち「小さいパラメータが最高階の微分に掛かる」ものを一つの数学で扱う章

物理屋が「速いものと遅いもの（あるいは薄い層と広い領域）を分けて考える」と言うとき、その背後にある数学は特異摂動論である。量子化学の Born – Oppenheimer 近似、半古典の WKB 近似、量子力学の断熱定理、流体の境界層理論は、扱う対象こそ違うが、いずれも「小さいパラメータ ε が方程式の最高階の微分に掛かっていて、$\varepsilon = 0$ と置くと方程式の型が変わる」という同じ構造をもつ。この章ではまず手で解けるモデル問題で特異摂動の論理（外部解・内部解・接合）を完全に追い、そのあと同じ論理が WKB・断熱定理・Born – Oppenheimer・Prandtl 境界層でどう現れ、どこで破綻するかを順に見る。第 1 章の分類では、ここで扱う近似はすべて B 型（極限）に属する。

7.1 正則摂動と特異摂動

★★★ 最重要 以後のすべての節が「どちらの摂動か」の判定から始まる

7.1.1 方程式の型が変わるかどうか

小さいパラメータ $\varepsilon > 0$ を含む問題 P_ε があり、$\varepsilon = 0$ と置いた問題 P_0 が解けるとする。素朴な期待は「P_ε の解は P_0 の解に ε の冪級数で小さな補正を足したもの」であり、この期待が正しい場合を正則摂動という。

定義 7.1 (正則摂動と特異摂動)**.** 問題 P_ε の解 u_ε が、考えている領域（空間変数・時間変数の範囲）全体で一様に

$$u_\varepsilon = u_0 + \varepsilon u_1 + \varepsilon^2 u_2 + \cdots$$

の形で近似でき、u_0 が P_0 の解であるとき、この摂動を**正則**（regular）という。そうでないとき、すなわち $\varepsilon \to 0$ の極限で解が P_0 の解へ一様には近づかないとき、**特異**（singular）という。

定義だけでは判定に使いにくいので、実用上の目安を先に述べておく。特異摂動になるのは、ほとんどの場合 **$\varepsilon = 0$ と置くと問題の「型」が変わる**ときである。代数方程式なら次数が下がる、微分方程式なら階数が下がって課せる境界条件の数が減る、時間発展なら考える時間幅が $1/\varepsilon$ に伸びて小さな補正が積み重なる、といった変化である。型が変わると、P_ε の解のうち P_0 では表現できない部分が必ず生じ、その部分が特異性の正体になる。

例（代数方程式で根が無限遠へ逃げる） $\varepsilon x^2 + x - 1 = 0$ を考える。$\varepsilon = 0$ では 1 次方程式 $x - 1 = 0$ になり、根は $x = 1$ の 1 つだけである。一方 $\varepsilon > 0$ では 2 次方程式なので根は 2 つあり、厳密には

$$x_\pm = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4\varepsilon}}{2\varepsilon}$$

である。$\varepsilon \to 0$ で展開すると

$$x_+ = 1 - \varepsilon + 2\varepsilon^2 - 5\varepsilon^3 + \mathcal{O}(\varepsilon^4), \qquad x_- = -\frac{1}{\varepsilon} - 1 + \varepsilon - 2\varepsilon^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3)$$

となる（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。x_+ は P_0 の根 $x = 1$ の正則な摂動である。x_- は $\varepsilon \to 0$ で無限遠へ逃げ、P_0 のどの根にも対応しない。x_- を捉えるには、x の大きさが $1/\varepsilon$ 程度であることを見抜いて $x = X/\varepsilon$ と**尺度を変える**必要がある。代入すると $X^2 + X - \varepsilon = 0$ となり、今度は $\varepsilon = 0$ と置いても 2 次方程式のままなので正則摂動で $X = -1 - \varepsilon + \cdots$ が得られる。この「尺度

を変えると問題が正則になる」という操作が、以下で何度も現れる**伸長変数**（stretched variable）の原型である。

微分方程式では同じことが次の形で起こる。

$$\varepsilon y'' + y' + y = 0, \qquad y(0) = 0, \quad y(1) = 1. \tag{7.1}$$

$\varepsilon = 0$ と置くと $y' + y = 0$ という 1 階方程式になり、解 $y = Ce^{-x}$ は定数を 1 つしか持たないので、境界条件を 2 つ同時には満たせない。2 階方程式が持っていた解の一つ（後で見るように $e^{-x/\varepsilon}$ 程度の速さで変わる解）が $\varepsilon = 0$ の問題からは消えてしまい、その解が担っていた「境界条件の一つを合わせる」役目を誰も果たせなくなる。これが微分方程式における特異摂動の典型であり、最高階の微分 y'' に小さな係数が掛かっていることが原因である。

「最高階に小さい係数」が特異性を生む理由

係数 ε が低階の項（たとえば $y'' + y' + \varepsilon y = 0$ の εy）に掛かっている場合、$\varepsilon = 0$ としても方程式の階数は変わらず、解の空間の次元も変わらない。解は ε について滑らかに変形するだけなので正則摂動になる。最高階に掛かっている場合は、$\varepsilon = 0$ で解の空間の次元が落ちる。落ちた分の解は $\varepsilon \to 0$ で微分が $1/\varepsilon$ のように大きくなる解であり、「$\varepsilon y''$ は小さい」という前提そのものが成り立たない場所（薄い層）に住んでいる。この章で扱う近似は、すべてこの「小さいはずの項が、ある場所では小さくない」という状況の扱い方である。

7.1.2 漸近展開

特異摂動で得られる展開は、多くの場合収束しない。それでも近似として使える理由を明確にするため、「漸近展開」という概念を収束級数と区別して定義しておく。

定義 7.2 (漸近列と Poincaré の意味の漸近展開)**.** $\varepsilon \to 0$ で定義された関数の列 $\delta_0(\varepsilon), \delta_1(\varepsilon), \dots$ が、各 n について $\delta_{n+1}(\varepsilon) = o(\delta_n(\varepsilon))$（すなわち $\delta_{n+1}/\delta_n \to 0$）を満たすとき、**漸近列**という。$\varepsilon^n$ や $\varepsilon^{n/2}$、$\varepsilon^n \ln \varepsilon$ を混ぜた列などがその例である。関数 $f(\varepsilon)$ が

$$f(\varepsilon) - \sum_{n=0}^{N} a_n \delta_n(\varepsilon) = o(\delta_N(\varepsilon)) \quad (\varepsilon \to 0)$$

を**すべての N について**満たすとき、$f(\varepsilon) \sim \sum_n a_n \delta_n(\varepsilon)$ と書き、これを f の（Poincaré の意味の）**漸近展開**という。

収束級数との違いは、極限をとる変数にある。収束級数は「ε を固定して項数 $N \to \infty$」で値に近づく。漸近展開は「項数 N を固定して $\varepsilon \to 0$」で誤差が最後の項より速く小さくなることだけを要求し、$N \to \infty$ で何が起こるかには何も言わない。したがって、固定した ε で項数を増やしていくと、ある項数までは誤差が減り、その先は増えていくということが普通に起こる。

例（Stirling 級数） $\ln \Gamma(z)$ の大きい z での展開

$$\ln \Gamma(z) \sim \left(z - \tfrac{1}{2}\right) \ln z - z + \tfrac{1}{2} \ln 2\pi + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_{2k}}{2k(2k-1) z^{2k-1}}$$

（B_{2k} は Bernoulli 数）は、$|B_{2k}|$ が $(2k)!$ のように増えるため、どの z についても収束しない。しかし項数 K で打ち切ったときの誤差を数値で調べると次のようになる（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。

K	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$z = 1$	8.1×10^{-2}	2.3×10^{-3}	5.1×10^{-4}	2.9×10^{-4}	3.1×10^{-4}	5.3×10^{-4}	1.4×10^{-3}	5.0×10^{-3}	2.5×10^{-2}
$z = 2$	4.1×10^{-2}	3.3×10^{-4}	2.1×10^{-5}	3.6×10^{-6}	1.1×10^{-6}	5.4×10^{-7}	3.9×10^{-7}	3.9×10^{-7}	5.1×10^{-7}

$z=1$ では $K=3$ で誤差が最小（約 3×10^{-4}）になり、その先は増える。$z=2$ では最小が $K\approx7$ まで後退し、最小誤差も 4×10^{-7} まで下がる。z が大きいほど「使える項数」も「到達できる精度」も増える。これが漸近級数の典型的な振る舞いで、最適な打ち切り位置は項の大きさが最小になるところ（この例では $K\approx\pi z$）にあり、そこでの誤差は $\mathrm{e}^{-2\pi z}$ 程度の指数的な小ささになることが知られている。

落とし穴

「収束しない級数は近似として無意味だ」という見方は誤りである。物理で使う摂動級数の多く（量子電磁力学の結合定数展開、非調和振動子のエネルギーの摂動展開など）は収束せず、漸近級数として使われている。逆に「収束する級数なら少数項で良い近似になる」とも限らない。e^{-x} の Taylor 級数は全実数で収束するが、$x=30$ で精度よく評価するには数十項を要し、途中の項は 10^{11} を超える。近似としての良さは「少ない項で誤差がどれだけ小さいか」で測るものであり、収束性とは別の性質である。

7.1.3 展開の一様性

特異摂動の判定に直接関わるのが、展開の**一様性**である。関数 $f(x,\varepsilon)$ の展開 $f\sim\sum a_n(x)\delta_n(\varepsilon)$ が領域 D で一様であるとは、上の定義の $o(\delta_N)$ が $x\in D$ について一様に成り立つこと、すなわち

$$\sup_{x\in D}\left|f(x,\varepsilon)-\sum_{n=0}^{N}a_n(x)\delta_n(\varepsilon)\right|=o(\delta_N(\varepsilon))$$

となることをいう。各点 x で漸近展開になっていても一様とは限らない。たとえば $f(x,\varepsilon)=\mathrm{e}^{-x/\varepsilon}$ は、$x>0$ を固定すれば $\varepsilon\to0$ で任意の冪 ε^N より速く 0 に近づくので、各点では漸近展開「$f\sim0$」を持つ。しかし $x=\varepsilon$ では $f=\mathrm{e}^{-1}$ であり、$\sup_{0\le x\le1}|f-0|=1$ は小さくならない。展開「$f\sim0$」は $x=\mathcal{O}(\varepsilon)$ の薄い層で破綻する。特異摂動とは、この種の非一様性が解に生じる問題のことだと言い換えてもよい。

例題 7.1　三次方程式の逃げる根 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$0<\varepsilon\ll1$ として、方程式 $\varepsilon x^3+x^2-1=0$ を考える。

(1) $\varepsilon=0$ と置いた方程式の根を求め、$\varepsilon>0$ のときの根の個数と比べて、この摂動が正則か特異かを判定せよ。

(2) $\varepsilon=0$ の根から続く 2 つの根を、ε の 1 次まで求めよ。

(3) 残る 1 つの根の大きさを、εx^3 と x^2 が釣り合う条件から見積もり、伸長変数を使って ε の次の項まで求めよ。3 つの根の和を根と係数の関係と比べて確かめよ。

解答. **(1)** $\varepsilon=0$ では $x^2-1=0$ で、根は $x=\pm1$ の 2 つである。$\varepsilon>0$ では 3 次方程式なので根は（重複と複素数を数えて）3 つある。$\varepsilon=0$ で次数が下がるので型が変わり、特異摂動である。$\varepsilon=0$ の方程式に対応する相手のない根が 1 つあり、次の (3) で見るようにそれが無限遠へ逃げる。
(2) $x=1+\varepsilon a+\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ を代入すると $x^3=1+\mathcal{O}(\varepsilon)$、$x^2=1+2\varepsilon a+\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ なので

$$\varepsilon x^3+x^2-1=\varepsilon(1+2a)+\mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

となり、$a=-\tfrac12$ である。$x=-1+\varepsilon b+\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ では $x^3=-1+\mathcal{O}(\varepsilon)$、$x^2=1-2\varepsilon b+\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ なので $\varepsilon(-1-2b)+\mathcal{O}(\varepsilon^2)=0$、$b=-\tfrac12$ である。よって

$$x_1=1-\tfrac12\varepsilon+\mathcal{O}(\varepsilon^2),\qquad x_2=-1-\tfrac12\varepsilon+\mathcal{O}(\varepsilon^2).$$

(3) 大きな根では定数項 -1 が他の 2 項に比べて小さく、εx^3 と x^2 が釣り合うので $|x| \sim 1/\varepsilon$ である。$x = X/\varepsilon$ と伸長すると $X^3/\varepsilon^2 + X^2/\varepsilon^2 - 1 = 0$、すなわち

$$X^3 + X^2 - \varepsilon^2 = 0$$

となる。$\varepsilon = 0$ と置いても 3 次のままなので、この尺度では正則摂動である。$\varepsilon = 0$ の根は $X = 0$（二重根）と $X = -1$ で、$X = 0$ の二重根は (2) の $\mathcal{O}(1)$ の 2 根を $1/\varepsilon$ の尺度で見たものに当たる。単根 $X = -1$ を $X = -1 + c\varepsilon^2$ と摂動すると $X^2(X+1) = c\varepsilon^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^4) = \varepsilon^2$ から $c = 1$、したがって

$$x_3 = -\frac{1}{\varepsilon} + \varepsilon + \mathcal{O}(\varepsilon^3).$$

3 つの根の和は $(1 - \frac{1}{2}\varepsilon) + (-1 - \frac{1}{2}\varepsilon) + (-\frac{1}{\varepsilon} + \varepsilon) = -\frac{1}{\varepsilon} + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$ であり、根と係数の関係から出る和 $-1/\varepsilon$（x^2 の係数を x^3 の係数で割って符号を変えたもの）と一致する。$\varepsilon = 0.01$ の数値解は 0.995062、-1.005064、-99.990 で、近似値 0.995、-1.005、-99.99 との差は ε^2 程度である（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。二つの尺度（$x = \mathcal{O}(1)$ と $x = \mathcal{O}(1/\varepsilon)$）のそれぞれで正則な問題を解くと、根が全部そろう。これが本節の伸長変数の考え方である。

7.2 境界層のモデル問題を完全に解く

★★★ 最重要　外部解・内部解・接合・合成解という特異摂動の手順をすべて誤差評価つきで追う

モデル問題 (7.1) を、厳密解と照らし合わせながら解く。手順は (1) 外部解、(2) 内部解、(3) 接合、(4) 合成解、(5) 誤差評価、の 5 段階である。

7.2.1 厳密解

定数係数なので特性方程式 $\varepsilon\lambda^2 + \lambda + 1 = 0$ から $\lambda_{1,2} = \left(-1 \pm \sqrt{1 - 4\varepsilon}\right)/(2\varepsilon)$（$0 < \varepsilon < 1/4$）が得られ、

$$y(x) = \frac{\mathrm{e}^{\lambda_1 x} - \mathrm{e}^{\lambda_2 x}}{\mathrm{e}^{\lambda_1} - \mathrm{e}^{\lambda_2}}, \qquad \lambda_1 = -1 - \varepsilon + \mathcal{O}(\varepsilon^2), \quad \lambda_2 = -\frac{1}{\varepsilon} + 1 + \mathcal{O}(\varepsilon) \tag{7.2}$$

である（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。λ_1 は $\varepsilon = 0$ の問題の根 -1 の摂動であり、λ_2 は代数方程式の例と同じく無限遠へ逃げる根である。$\mathrm{e}^{\lambda_2 x} \approx \mathrm{e}^{-x/\varepsilon}$ は x が ε 程度離れるとほぼ消えるので、この解の成分は $x = 0$ の近くの幅 $\mathcal{O}(\varepsilon)$ の層にしか存在しない。厳密解が書けない問題でもこの構造を取り出せるようにするのが、以下の手順の目的である。

7.2.2 外部解

x が 0 から離れた領域（外部領域）では y の変化はゆるやかで、$\varepsilon y''$ は他の項より小さいと仮定する。$y = y_0 + \varepsilon y_1 + \cdots$ を代入して ε^0 の項を集めると $y_0' + y_0 = 0$ であり、解は $y_0 = C\mathrm{e}^{-x}$ である。定数を一つしか持たないので、境界条件のどちらか一方しか課せない。どちらを課すかは次の小節で内部解が決める。ここでは $x = 1$ の条件 $y_0(1) = 1$ を課して

$$y_0(x) = \mathrm{e}^{1-x}$$

とする（この選択が正しいことは後の小節「境界層はどちらの端にできるか」で原理から説明する）。外部解は $y_0(0) = \mathrm{e} \neq 0$ となり、$x = 0$ の条件を破っている。

7.2.3 内部解

$x = 0$ の近くには、y が e から 0 へ急に変わる層（境界層）があるはずである。その厚さを $\delta(\varepsilon)$ として伸長変数 $X = x/\delta$、$Y(X) = y(\delta X)$ を導入すると、方程式は

$$\frac{\varepsilon}{\delta^2} Y'' + \frac{1}{\delta} Y' + Y = 0$$

となる。3 つの項の大きさを比べる。δ を ε より大きくとると第 2 項が最大で $Y'=0$ しか残らず、層の中で変化する解が得られない。δ を ε より小さくとると第 1 項だけが残り $Y''=0$ となるが、これでは Y' の項との釣り合いが無い。第 1 項と第 2 項が同じ大きさになる $\delta=\varepsilon$ が、二つの項が釣り合う唯一の選び方（**主要釣り合い**、distinguished limit）である。$\delta=\varepsilon$ とすると

$$Y''+Y'+\varepsilon Y=0$$

となり、今度は ε が最低階の項に掛かっているので正則摂動になる。主要項は $Y_0''+Y_0'=0$、条件 $Y_0(0)=0$ から

$$Y_0(X)=A\bigl(1-\mathrm{e}^{-X}\bigr)$$

を得る。定数 A はまだ決まらない。

7.2.4 接合

外部解は $x\to 0$ で値 e に近づき、内部解は $X\to\infty$ で値 A に近づく。両者が同じ関数の異なる領域での近似であるなら、二つの領域が重なる中間の領域で一致しなければならない。この要請を**接合条件**（matching condition）という。最も簡単な形（Prandtl の接合則）は

$$\lim_{X\to\infty} Y_0(X)=\lim_{x\to 0} y_0(x)$$

であり、$A=\mathrm{e}$ が決まる。

この条件の根拠は中間変数で確かめられる。$\varepsilon\ll\eta(\varepsilon)\ll 1$ を満たす η（たとえば $\eta=\sqrt{\varepsilon}$）をとり、$x=\eta\xi$（ξ は固定）とおく。このとき $X=x/\varepsilon=(\eta/\varepsilon)\xi\to\infty$ かつ $x=\eta\xi\to 0$ なので、中間変数で固定した点は「内部から見れば遠方、外部から見れば境界の近く」にある。外部解はそこで $\mathrm{e}^{1-\eta\xi}=\mathrm{e}+\mathcal{O}(\eta)$、内部解は $A(1-\mathrm{e}^{-\eta\xi/\varepsilon})=A+(\text{指数的に小})$ となるので、二つが同じ関数を近似するには $A=\mathrm{e}$ でなければならない。高次の項を接合するときは、外部解を内部変数で書き直して展開したものと内部解を外部変数で書き直して展開したものを、項数をそろえて比較する Van Dyke の接合則を使う。この章では主要項の接合で足りる。

7.2.5 合成解と誤差評価

外部解と内部解はそれぞれの領域でしか正しくない。全域で使える一つの式にするには、二つを足して、重なり領域で二重に数えた共通部分（e）を引けばよい。これを**合成解**（composite solution）という。

$$y_c(x)=y_0(x)+Y_0(x/\varepsilon)-\mathrm{e}=\mathrm{e}^{1-x}-\mathrm{e}^{1-x/\varepsilon}. \tag{7.3}$$

$y_c(0)=0$ は正確に成り立ち、$y_c(1)=1-\mathrm{e}^{1-1/\varepsilon}$ は指数的に小さい誤差で 1 に等しい。

定理 7.3（合成解の一様誤差 ★★★ 最重要）. $0<\varepsilon\le 1/8$ に対し、(7.2) の厳密解 y と合成解 (7.3) は

$$\sup_{0\le x\le 1}|y(x)-y_c(x)|\le C\varepsilon$$

を満たす。ここで C は ε によらない定数である。さらに $\varepsilon\to 0$ で $\sup|y-y_c|/\varepsilon\to\mathrm{e}$ となる。

証明. $D=\mathrm{e}^{\lambda_1}-\mathrm{e}^{\lambda_2}$ とおく。$\lambda_1=-1-\varepsilon+\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ と $\mathrm{e}^{\lambda_2}=\mathcal{O}(\mathrm{e}^{-1/(2\varepsilon)})$ から $\mathrm{e}^{-1}/D=1+\varepsilon+\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ である。差を二つに分ける。

$$y-y_c=\underbrace{\left[\frac{\mathrm{e}^{\lambda_1 x}}{D}-\mathrm{e}^{1-x}\right]}_{\text{(i)}}-\underbrace{\left[\frac{\mathrm{e}^{\lambda_2 x}}{D}-\mathrm{e}^{1-x/\varepsilon}\right]}_{\text{(ii)}}.$$

(i) は $\mathrm{e}^{1-x}\bigl[\mathrm{e}^{(\lambda_1+1)x}\,(\mathrm{e}^{-1}/D)-1\bigr]$ と書け、$|(\lambda_1+1)x|\le 2\varepsilon$ と $\mathrm{e}^{-1}/D=1+\mathcal{O}(\varepsilon)$ から、$x\in[0,1]$ について一様に $|\text{(i)}|\le \mathrm{e}\cdot\mathcal{O}(\varepsilon)$ である。(ii) は $\mathrm{e}^{1-x/\varepsilon}\bigl[\mathrm{e}^{(\lambda_2+1/\varepsilon)x}\,(\mathrm{e}^{-1}/D)-1\bigr]$ と書ける。$\lambda_2+1/\varepsilon=1+\mathcal{O}(\varepsilon)$ なので

角括弧は $\mathrm{e}^{x(1+\mathcal{O}(\varepsilon))}(1+\mathcal{O}(\varepsilon))-1=\mathcal{O}(x+\varepsilon)$（$x\le 1$ で一様）である。したがって

$$|\text{(ii)}| \le C'\mathrm{e}^{1-x/\varepsilon}(x+\varepsilon) \le C'\mathrm{e}\bigl(\sup_{x\ge 0} x\mathrm{e}^{-x/\varepsilon}+\varepsilon\bigr) = C'\mathrm{e}\,\varepsilon(\mathrm{e}^{-1}+1).$$

(i) と (ii) を合わせて主張の一様評価を得る。極限値については、(ii) が $x \gg \varepsilon$ で指数的に消え、(i) が $\mathrm{e}^{1-x}\bigl(\mathrm{e}^{-\varepsilon x}(1+\varepsilon)-1\bigr)+\mathcal{O}(\varepsilon^2)=\mathrm{e}^{1-x}\varepsilon(1-x)+\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ となることから、外部領域での誤差 $\varepsilon\,\mathrm{e}^{1-x}(1-x)$ が $x\to 0$ で最大値 $\mathrm{e}\,\varepsilon$ に近づくことによる。 □

数値で確かめると次の通りで、比 $\sup|y-y_c|/\varepsilon$ は単調に増えながら $\mathrm{e}\approx 2.718$ に近づく（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。収束が遅いのは、最大を与える点が層の外縁 $x\sim\varepsilon\ln(1/\varepsilon)$ にあり、そこで (ii) の残りがまだ完全には消えていないためである。

ε	0.1	0.05	0.01	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
$\sup\lvert y-y_c\rvert$	0.110	0.0862	0.0242	2.67×10^{-3}	2.71×10^{-4}	2.72×10^{-5}
$\sup\lvert y-y_c\rvert/\varepsilon$	1.10	1.72	2.42	2.67	2.71	2.72

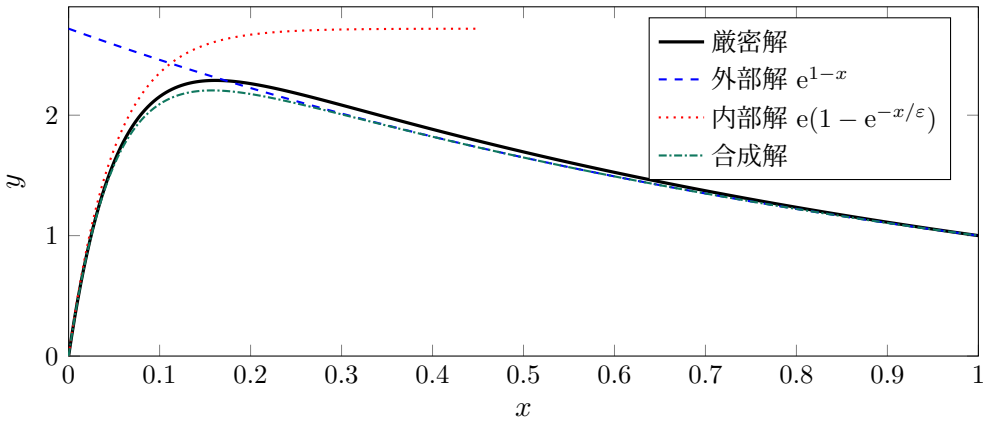


図 7.1　モデル問題 $\varepsilon y''+y'+y=0$、$y(0)=0$、$y(1)=1$ の $\varepsilon=0.05$ での厳密解・外部解・内部解・合成解。外部解は $x=0$ で境界条件を破り、内部解は層の外で一定値 e にとどまる。合成解は全域で厳密解と $\mathcal{O}(\varepsilon)$ の差に収まる。

7.2.6 境界層はどちらの端にできるか

外部解に $x=1$ の条件を課したのは、境界層が $x=0$ にあると仮定したからであった。逆に $x=1$ に層を置こうとするとどうなるか。$\xi=(1-x)/\varepsilon$ を伸長変数にとると $\mathrm{d}/\mathrm{d}x=-\varepsilon^{-1}\mathrm{d}/\mathrm{d}\xi$ なので、主要項は $Y''-Y'=0$、解は $Y=B+C\mathrm{e}^{\xi}$ となる。$\xi\to\infty$（層の外）で外部解に接合するには有界でなければならず $C=0$、すると Y は定数で境界条件の不一致を埋められない。つまり $x=1$ に境界層は作れない（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。

一般に $\varepsilon y''+a(x)y'+b(x)y=0$ で $a(x)$ が区間上で符号を変えないとき、内部方程式は $Y''\pm a\,Y'=0$ となり、層の外へ向かって減衰する解が存在するのは $a>0$ **なら左端**、$a<0$ **なら右端**だけである。この規則には物理的な意味がある。$\varepsilon y''+ay'=0$ を定常な移流拡散方程式 $\varepsilon y''=-ay'$ と読むと、$-a$ が「流れの速度」に当たり、$a>0$ なら情報は右から左へ（$x=1$ から $x=0$ へ）運ばれる。外部解は 1 階方程式すなわち純粋な移流であり、上流端（$x=1$）の境界条件を下流へ運ぶことしかできない。下流端（$x=0$）で課された条件は移流では届かないので、拡散 $\varepsilon y''$ が支配する薄い層でつじつまを合わせる。**境界層は流れの下流端にできる**というのがこの規則の内容である。$a(x)$ が区間の内部で符号を変える場合（転回点）は、層が内部に現れたり、外部解そのものが一意に決まらなくなったりする。転回点は WKB の節で別の形で再び現れる。

例題 7.2　右端にできる境界層 ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$0<\varepsilon\ll 1$ とし、境界値問題

$$\varepsilon y''-y'-y=0,\qquad y(0)=1,\quad y(1)=0$$

を考える。

(1) 境界層がどちらの端にできるかを、前小節の規則と内部方程式の解の有界性の両方から判定せよ。

(2) 外部解・内部解を主要項まで求め、接合して合成解を作れ。

(3) 厳密解の指数 $\lambda_\pm$ を ε で展開し、合成解との差が一様に $\mathcal{O}(\varepsilon)$ であることを示せ。

解答. **(1)** y' の係数は $a=-1<0$ なので、規則から境界層は右端 $x=1$ にできる。確認として、左端に層を置くと $X=x/\varepsilon$ で内部方程式 $Y''-Y'=0$、解 $B+C\mathrm{e}^{X}$ は $X\to\infty$ で増大するので接合できない。右端なら $\xi=(1-x)/\varepsilon$ で $Y''+Y'=0$、解 $B+C\mathrm{e}^{-\xi}$ は層の外で減衰して定数 B に近づくので接合できる。
(2) 外部解は $-y_0'-y_0=0$ から $y_0=C\mathrm{e}^{-x}$、左端の条件 $y_0(0)=1$ から $y_0=\mathrm{e}^{-x}$ である。内部解は $Y_0=B(1-\mathrm{e}^{-\xi})$（$Y_0(0)=0$ を満たす形）。接合 $\lim_{\xi\to\infty}Y_0=\lim_{x\to1}y_0$ から $B=\mathrm{e}^{-1}$。合成解は外部解＋内部解− 共通部分 e^{-1} で

$$y_c(x)=\mathrm{e}^{-x}-\mathrm{e}^{-1}\mathrm{e}^{-(1-x)/\varepsilon}.$$

(3) 特性方程式 $\varepsilon\lambda^2-\lambda-1=0$ の根は $\lambda_\pm=\bigl(1\pm\sqrt{1+4\varepsilon}\bigr)/(2\varepsilon)$ で、$\lambda_-=-1+\varepsilon+\mathcal{O}(\varepsilon^2)$、$\lambda_+=1/\varepsilon+1+\mathcal{O}(\varepsilon)$ である。厳密解を $y=A\mathrm{e}^{\lambda_- x}+B\mathrm{e}^{\lambda_+(x-1)}$ と書くと、境界条件から $A=1+\mathcal{O}(\mathrm{e}^{-1/\varepsilon})$、$B=-\mathrm{e}^{\lambda_-}+\mathcal{O}(\mathrm{e}^{-1/\varepsilon})=-\mathrm{e}^{-1}(1+\mathcal{O}(\varepsilon))$ である。外部の成分の差は $\mathrm{e}^{-x}\bigl(\mathrm{e}^{\varepsilon x+\mathcal{O}(\varepsilon^2)}-1\bigr)=\mathcal{O}(\varepsilon)$、内部の成分の差は本文の定理と同様に $\mathrm{e}^{-(1-x)/\varepsilon}\,\mathcal{O}\bigl((1-x)+\varepsilon\bigr)$ で、$\sup_{s\ge0}s\,\mathrm{e}^{-s/\varepsilon}=\varepsilon/\mathrm{e}$ を使うと $\mathcal{O}(\varepsilon)$ である。よって $\sup|y-y_c|=\mathcal{O}(\varepsilon)$。数値では $\varepsilon=10^{-3}$ で $\sup|y-y_c|/\varepsilon\approx0.42$ である（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。

7.3　多重尺度法と平均化

★★ 重要　時間方向の特異摂動。断熱定理・BO の「遅い変数」の数学的原型

前節の非一様性は空間の薄い層に現れた。時間発展の問題では、同じ非一様性が「長い時間」に現れる。

7.3.1　永年項による破綻

弱く減衰する振動子

$$x''+\varepsilon x'+x=0,\qquad x(0)=1,\quad x'(0)=0 \tag{7.4}$$

に素朴に $x=x_0+\varepsilon x_1+\cdots$ を代入する。ε^0 で $x_0''+x_0=0$、$x_0=\cos t$。ε^1 で

$$x_1''+x_1=-x_0'=\sin t,\qquad x_1(0)=x_1'(0)=0$$

となり、右辺が自由振動の振動数 1 と**共鳴**しているので解は

$$x_1=-\frac{t}{2}\cos t+\frac{1}{2}\sin t$$

となる（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。$t\cos t$ のように時間とともに際限なく増える項を**永年項**（secular term）という。展開 $x\approx\cos t-(\varepsilon t/2)\cos t$ は $t=\mathcal{O}(1)$ では正しいが、$t\sim1/\varepsilon$ で第 2 項が第

1 項と同じ大きさになり、近似の意味を失う。厳密解 $x = \mathrm{e}^{-\varepsilon t/2}\bigl(\cos\omega t + \frac{\varepsilon}{2\omega}\sin\omega t\bigr)$（$\omega = \sqrt{1-\varepsilon^2/4}$）と比べると、素朴展開の項 $1 - \varepsilon t/2$ は $\mathrm{e}^{-\varepsilon t/2}$ の Taylor 展開の最初の 2 項にすぎない。展開は各 t では正しいが、t について一様ではない。これは前節の $\mathrm{e}^{-x/\varepsilon}$ と同じ型の非一様性であり、「減衰」という遅い過程を「振動」という速い過程の中で冪展開しようとしたことが原因である。

7.3.2 二つの時間尺度

多重尺度法（method of multiple scales）は、遅い時間 $T = \varepsilon t$ を独立な変数として扱う。$x = x_0(t, T) + \varepsilon x_1(t, T) + \cdots$ とおき、$\mathrm{d}/\mathrm{d}t = \partial_t + \varepsilon\partial_T$ を使うと

$$\varepsilon^0:\ \partial_t^2 x_0 + x_0 = 0, \qquad \varepsilon^1:\ \partial_t^2 x_1 + x_1 = -2\partial_t\partial_T x_0 - \partial_t x_0.$$

第 1 式の一般解は $x_0 = A(T)\mathrm{e}^{\mathrm{i}t} + \overline{A(T)}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}t}$ で、振幅 A が遅い時間の関数として残る。第 2 式の右辺は

$$-2\partial_t\partial_T x_0 - \partial_t x_0 = -\bigl(2\mathrm{i}A' + \mathrm{i}A\bigr)\mathrm{e}^{\mathrm{i}t} + \text{c.c.}$$

であり、$\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}t}$ の成分は共鳴して永年項を生む。永年項が出ないためには、その係数が 0 でなければならない。

$$2\mathrm{i}A' + \mathrm{i}A = 0 \quad\Longrightarrow\quad A(T) = A(0)\,\mathrm{e}^{-T/2}. \tag{7.5}$$

これが**振幅方程式**であり、初期条件から $A(0) = 1/2$、したがって $x_0 = \mathrm{e}^{-\varepsilon t/2}\cos t$ となる。

この操作の数学的な中身は **Fredholm の択一定理**（可解条件）である。$Lu = \partial_t^2 u + u$ を周期 2π の関数の空間で考えると、L は核 $\mathrm{span}\{\mathrm{e}^{\mathrm{i}t}, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}t}\}$ を持つ。$Lu = f$ が周期解を持つための必要十分条件は f が核と直交すること、すなわち f が $\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}t}$ の成分を含まないことである。永年項を消す条件はこの可解条件そのものであり、「核への射影が 0」という条件が遅い変数 $A(T)$ の発展方程式を与える。

数値で比べると、$t \in [0, 10/\varepsilon]$ での $\sup|x - \mathrm{e}^{-\varepsilon t/2}\cos t|$ は $\varepsilon = 0.1, 0.01$ でそれぞれ 0.048、0.0050 であり誤差は $\approx \varepsilon/2$ にとどまる。素朴展開の誤差は同じ区間で 4 程度に達する（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。

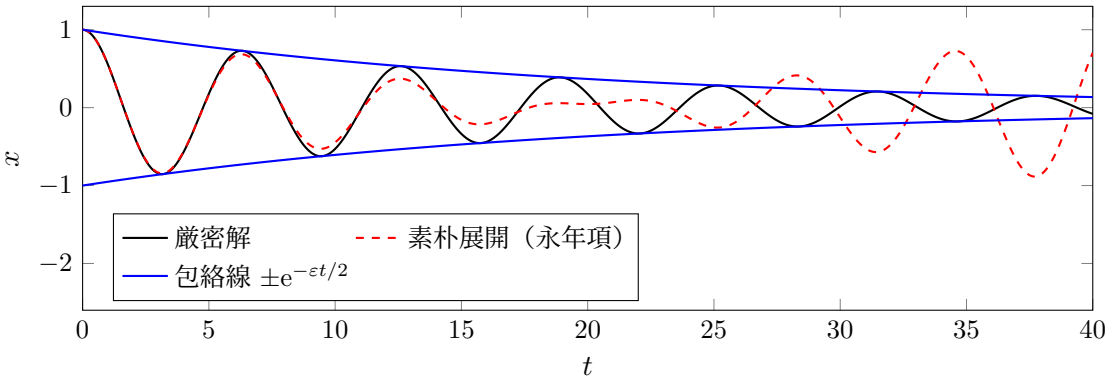


図 7.2　弱減衰振動子 (7.4)（$\varepsilon = 0.1$）。素朴展開は $t \sim 1/\varepsilon = 10$ を過ぎると永年項 $-(\varepsilon t/2)\cos t$ のために厳密解から大きく外れる。多重尺度法の振幅方程式が与える包絡線 $\mathrm{e}^{-\varepsilon t/2}$ は全区間で厳密解の振幅をなぞる。

7.3.3 振動数のずれ：Poincaré – Lindstedt

非線形の振動では、遅い時間で変わるのは振幅だけでなく位相（すなわち振動数）である。Duffing 振動子 $x'' + x + \varepsilon x^3 = 0$ では、振幅に依存して振動数がずれる。周期解を求めるだけなら、時間を $\tau = \omega t$ と伸縮して ω 自体を展開する Poincaré – Lindstedt 法が簡単である（例題で扱う）。

例題 7.3　Duffing 振動子の振動数のずれ ★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$x'' + x + \varepsilon x^3 = 0$、$x(0) = a$、$x'(0) = 0$ を考える。

(1) 素朴な展開 $x = x_0 + \varepsilon x_1$ で x_1 の方程式を書き、永年項が現れることを示せ。

(2) $\tau = \omega t$、$\omega = 1 + \varepsilon\omega_1 + \cdots$、$x = x_0(\tau) + \varepsilon x_1(\tau) + \cdots$ とおいて、永年項が消える条件から ω_1 を決めよ。

(3) 結果を物理的に解釈せよ（硬いばねか軟らかいばねか）。

解答. **(1)** $x_0 = a\cos t$、$x_1'' + x_1 = -a^3\cos^3 t = -a^3\left(\frac{3}{4}\cos t + \frac{1}{4}\cos 3t\right)$（恒等式 $\cos^3 t = \frac{3}{4}\cos t + \frac{1}{4}\cos 3t$）。右辺の $\cos t$ が共鳴して $x_1 \ni -\frac{3}{8}a^3 t\sin t$ という永年項を生む。
(2) $\mathrm{d}/\mathrm{d}t = \omega\,\mathrm{d}/\mathrm{d}\tau$ なので方程式は $\omega^2\ddot{x} + x + \varepsilon x^3 = 0$（ドットは τ 微分）。ε^0：$\ddot{x}_0 + x_0 = 0$、$x_0 = a\cos\tau$。ε^1：

$$\ddot{x}_1 + x_1 = -2\omega_1\ddot{x}_0 - x_0^3 = \left(2\omega_1 a - \tfrac{3}{4}a^3\right)\cos\tau - \tfrac{1}{4}a^3\cos 3\tau.$$

$\cos\tau$ の係数が 0 であることが永年項の出ない条件なので $\omega_1 = \frac{3}{8}a^2$、すなわち

$$\omega = 1 + \frac{3}{8}\varepsilon a^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^2).$$

数値積分で周期を測ると、$\varepsilon = 0.05$、$a = 1$ で $\omega = 1.01855$、公式は 1.01875 で、差は $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ の大きさ（$\approx -0.08\varepsilon^2$）である（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。
(3) $\varepsilon > 0$ は復元力 $x + \varepsilon x^3$ が変位とともに線形より強くなる硬いばねであり、振幅が大きいほど速く振動する。$\varepsilon < 0$ なら軟らかいばねで振動数は下がる。振動数が振幅に依存することは非線形振動の基本的な性質で、素朴展開ではこの位相のずれが $t\sin t$ という永年項に化けて現れていた。

7.3.4 平均化

多重尺度法の結果は、より一般的な**平均化原理**にまとめられる。振動子 $x'' + x = \varepsilon h(x, x')$ を $x = r\cos\theta$、$x' = -r\sin\theta$、$\theta = t + \varphi$ と極形式で書くと

$$r' = -\varepsilon\, h\sin\theta, \qquad r\varphi' = -\varepsilon\, h\cos\theta$$

となり、(r, φ) は $\mathcal{O}(\varepsilon)$ の速さでしか変わらない遅い変数、θ は速い変数になる。遅い変数の方程式の右辺を速い変数について 1 周期平均したものに置き換えるのが平均化である。減衰振動子（$h = -x' = -r\sin\theta$）では $\overline{\sin^2\theta} = 1/2$ から $r' = -\varepsilon r/2$ となり振幅方程式 (7.5) が再現される。Duffing（$h = -x^3$）では $r\varphi' = \varepsilon r^3\overline{\cos^4\theta} = \frac{3}{8}\varepsilon r^3$ となり、例題の振動数のずれが再現される。

定理 7.4（平均化定理（一次）★★ 重要）**.** $\boldsymbol{x} \in \mathbb{R}^n$ について $\dot{\boldsymbol{x}} = \varepsilon\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}, t)$ を考え、$\boldsymbol{f}$ は t について周期 2π、$\boldsymbol{x}$ について有界な 2 階までの導関数を持つとする。平均 $\bar{\boldsymbol{f}}(\boldsymbol{y}) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}, t)\,\mathrm{d}t$ による平均化方程式 $\dot{\boldsymbol{y}} = \varepsilon\bar{\boldsymbol{f}}(\boldsymbol{y})$ の解で $\boldsymbol{y}(0) = \boldsymbol{x}(0)$ のものが、時間 L/ε まで考えている有界領域にとどまるなら、

$$|\boldsymbol{x}(t) - \boldsymbol{y}(t)| \le C\varepsilon \qquad (0 \le t \le L/\varepsilon)$$

が成り立つ。C は L と $\boldsymbol{f}$ の上界にのみよる。

証明. 近恒等変換で振動部分を取り除く。$\boldsymbol{w}(\boldsymbol{y}, t) = \int_0^t\big(\boldsymbol{f}(\boldsymbol{y}, s) - \bar{\boldsymbol{f}}(\boldsymbol{y})\big)\mathrm{d}s$ とおくと、被積分関数の 1 周期平均が 0 なので $\boldsymbol{w}$ は t について周期的で有界である。$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{z} + \varepsilon\boldsymbol{w}(\boldsymbol{z}, t)$ で新しい変数 $\boldsymbol{z}$ を定義すると、

$$\dot{\boldsymbol{z}}\big(I + \varepsilon\partial_{\boldsymbol{z}}\boldsymbol{w}\big) = \varepsilon\boldsymbol{f}(\boldsymbol{z} + \varepsilon\boldsymbol{w}, t) - \varepsilon\partial_t\boldsymbol{w} = \varepsilon\bar{\boldsymbol{f}}(\boldsymbol{z}) + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

となる（$\partial_t \boldsymbol{w} = \boldsymbol{f} - \bar{\boldsymbol{f}}$ を使った）。よって $\dot{\boldsymbol{z}} = \varepsilon \bar{\boldsymbol{f}}(\boldsymbol{z}) + \varepsilon^2 \boldsymbol{R}$、$\boldsymbol{R}$ は有界である。$\boldsymbol{e} = \boldsymbol{z} - \boldsymbol{y}$ とおくと $|\dot{\boldsymbol{e}}| \le \varepsilon K |\boldsymbol{e}| + \varepsilon^2 |\boldsymbol{R}|$（$K$ は $\bar{\boldsymbol{f}}$ の Lipschitz 定数）、$|\boldsymbol{e}(0)| \le \varepsilon \sup|\boldsymbol{w}|$ である。ここで Gronwall の不等式（$u' \le \alpha u + \beta$ なら $u(t) \le (u(0) + \beta t)\mathrm{e}^{\alpha t}$ という微分不等式の比較）を使うと、$t \le L/\varepsilon$ で $|\boldsymbol{e}(t)| \le \big(\varepsilon \sup|\boldsymbol{w}| + \varepsilon^2 |\boldsymbol{R}| L/\varepsilon\big)\mathrm{e}^{KL} = \mathcal{O}(\varepsilon)$。最後に $|\boldsymbol{x} - \boldsymbol{z}| = \varepsilon |\boldsymbol{w}| = \mathcal{O}(\varepsilon)$ と合わせて主張を得る。 □

証明の要所は、指数 $\mathrm{e}^{\varepsilon K t}$ が $t \le L/\varepsilon$ で e^{KL} という定数にとどまることである。時間 $1/\varepsilon$ を超えるとこの定数が際限なく大きくなり、評価は保証を失う。平均化が保証するのは「遅い時間尺度 $T = \varepsilon t$ で $\mathcal{O}(1)$ の範囲」であり、それより長い時間（たとえば $1/\varepsilon^2$）を扱うには二次の平均化や、保存系なら KAM 理論のような別の道具が要る。この「速い変数について平均して遅い変数の方程式を得る」という手続きは、後の断熱定理と Born – Oppenheimer 近似で、速い電子・遅い原子核という形でもう一度現れる。

7.4 WKB 近似

★★★ 最重要 半古典近似は「最高階の係数 $\hbar^2$ が小さい」特異摂動であり、BO の核の運動の扱いの土台

7.4.1 特異摂動としての WKB

1 次元 Schrödinger 方程式 $-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + V\psi = E\psi$ を

$$\varepsilon\, y'' = Q(x)\, y, \qquad \varepsilon = \hbar^2, \quad Q(x) = 2m\big(V(x) - E\big) \tag{7.6}$$

と書く。最高階の微分に小さい係数 ε が掛かっており、$\varepsilon = 0$ では $Qy = 0$、すなわち $y = 0$ という無意味な方程式になる。モデル問題よりも極端な特異摂動であり、解は全域で ε に依存した速い変化（波長 $\hbar/p$ の振動、または減衰）をする。したがって冪展開ではなく、指数の肩を展開する。

$$y = \exp\!\Big(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\big(S_0(x) + \sqrt{\varepsilon}\, S_1(x) + \varepsilon S_2(x) + \cdots\big)\Big).$$

代入して ε^0、$\varepsilon^{1/2}$ の項をそろえると

$$(S_0')^2 = Q \quad \text{（アイコナール方程式）}, \qquad 2S_0'S_1' + S_0'' = 0 \quad \text{（輸送方程式）}$$

が得られる。第 1 式から $S_0 = \pm\int^x \sqrt{Q}\,\mathrm{d}x'$、第 2 式から $S_1' = -Q'/(4Q)$ すなわち $S_1 = -\frac{1}{4}\ln Q$（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。よって

$$y \sim Q(x)^{-1/4} \exp\!\Big(\pm\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\int^x \sqrt{Q(x')}\,\mathrm{d}x'\Big). \tag{7.7}$$

古典的に許された領域（$E > V$、$Q < 0$）では $p(x) = \sqrt{2m(E - V)}$ を局所運動量として $Q = -p^2$、$\sqrt{Q} = \mathrm{i}p$ であり、$\psi \sim p^{-1/2}\exp(\pm\mathrm{i}\int p\,\mathrm{d}x/\hbar)$ となる。振幅 $p^{-1/2}$ は「粒子が速く通る場所ほど見つかりにくい」という古典的な滞在時間の比 $|\psi|^2 \propto 1/p$ に対応し、輸送方程式は確率の流れの保存 $|\psi|^2 p =$ 一定 を表す。

展開が意味を持つ条件は、次の項 εS_2 が小さいことである。計算すると $\sqrt{\varepsilon}\,|Q'|/|Q|^{3/2} \ll 1$、物理の言葉では「局所的な de Broglie 波長 $\lambda = 2\pi\hbar/p$ の間にポテンシャルがほとんど変わらない」（$|\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}x| \ll 1$）という条件になる。

7.4.2 転回点と Airy 関数による接続

$Q(x) = 0$、すなわち $V = E$ となる**転回点**では (7.7) の振幅 $Q^{-1/4}$ が発散し、WKB は破綻する。これは境界層の状況と同じで、転回点のまわりの薄い層では「速い変化」の仮定が成り立たない。層の中では別の伸長変数で内部問題を解き、外側の WKB 解（外部解に当たる）と接合する。

転回点 $x = a$ で $V'(a) > 0$（右側が禁止領域）とし、$Q \approx Q_1(x - a)$、$Q_1 = 2mV'(a) > 0$ と線形化する。伸長変数を

$$z = \Big(\frac{Q_1}{\varepsilon}\Big)^{1/3}(x - a)$$

とおくと (7.6) は $\mathrm{d}^2y/\mathrm{d}z^2 = z\,y$（Airy 方程式）になる。層の幅は $\varepsilon^{1/3} = \hbar^{2/3}$ であり、モデル問題の幅 ε とは指数が違うが、主要釣り合いから層の幅が決まる論理は同じである。禁止領域 $z \to +\infty$ で減衰する解は Airy 関数 $\mathrm{Ai}(z)$ で、その両側の漸近形は

$$\mathrm{Ai}(z) \sim \frac{\mathrm{e}^{-\frac{2}{3}z^{3/2}}}{2\sqrt{\pi}\,z^{1/4}} \ (z \to +\infty), \qquad \mathrm{Ai}(z) \sim \frac{\cos\!\left(\frac{2}{3}|z|^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\pi}\,|z|^{1/4}} \ (z \to -\infty)$$

である（$z = \pm 6, \pm 10$ で数値と照合、検算 `scripts/verify_ch07.py`）。

接合は、内部変数で $|z| \gg 1$（Airy の漸近形が使える）かつ外部変数で $|x-a| \ll 1$（線形化が使える）という重なり領域 $\hbar^{2/3} \ll |x-a| \ll 1$ で行う。そこでは $\int_x^a p\,\mathrm{d}x'/\hbar = \frac{2}{3}|z|^{3/2}$、$p^{-1/2} \propto |z|^{-1/4}$ が成り立つ（線形化した $p = \sqrt{Q_1(a-x)}$ で直接積分すれば確かめられる）。したがって Airy の両側の漸近形は、外部の WKB 解の言葉で

$$\frac{2}{\sqrt{p}}\cos\!\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^a p\,\mathrm{d}x' - \frac{\pi}{4}\right) \quad\longleftrightarrow\quad \frac{1}{\sqrt{|p|}}\exp\!\left(-\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p|\,\mathrm{d}x'\right) \tag{7.8}$$

という対応（接続公式）になる。左右の係数 2 と 1 は Airy の漸近形の係数 $1/\sqrt{\pi}$ と $1/(2\sqrt{\pi})$ の比から来ており、位相 $-\pi/4$ は転回点で波が「4 分の 1 波長分だけ遅れて」反射されることを表す。

接続公式の向き

接続公式 (7.8) は、禁止領域で減衰する解から許容領域の振動解へ向かう方向に使うのが安全である。逆向きに使うと、許容領域側の位相がわずかにずれただけで禁止領域に指数的に増大する解が混ざり、その係数は WKB の精度では決まらない。数学的には、増大解に比べて指数的に小さい減衰解の係数は漸近展開では捉えられない（Stokes 現象）ためである。

7.4.3 Bohr – Sommerfeld の量子化条件

2 つの転回点 $a < b$ の間の井戸を考える。左の転回点 a から接続すると許容領域の解は $\cos\!\left(\int_a^x p/\hbar - \pi/4\right)$ に、右の転回点 b から接続すると $\cos\!\left(\int_x^b p/\hbar - \pi/4\right)$ に比例する。$\Phi = \int_a^b p\,\mathrm{d}x/\hbar$ とおくと後者は $\cos\!\left(\Phi - \pi/2 - \left(\int_a^x p/\hbar - \pi/4\right)\right)$ と書け、二つが同じ関数（の定数倍）であるためには $\Phi - \pi/2 = n\pi$ でなければならない。よって

$$\oint p\,\mathrm{d}x = 2\int_a^b p\,\mathrm{d}x = 2\pi\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad n = 0, 1, 2, \dots \tag{7.9}$$

を得る。古い量子論の量子化条件に $1/2$ が付いた形であり、この $1/2$ は二つの転回点での $\pi/4$ の位相の和から来ている。

例題 7.4　調和振動子と四次ポテンシャルの WKB 準位 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

(1) $V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ に (7.9) を適用し、$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ を導け。

(2) $\hbar = 1$、$2m = 1$ の単位で $V = x^4$ の WKB 準位を $I = \int_0^1 \sqrt{1 - u^4}\,\mathrm{d}u$ を用いて表せ。

(3) (2) を数値解と比べた結果から、WKB の精度が n とともにどう変わるかを、展開パラメータの観点から説明せよ。

解答. **(1)** 転回点は $\pm A$、$A = \sqrt{2E/(m\omega^2)}$。$\oint p\,\mathrm{d}x = 2\int_{-A}^{A}\sqrt{2m(E - \frac{1}{2}m\omega^2x^2)}\,\mathrm{d}x$ は楕円 $p^2/(2mE) + x^2/A^2 = 1$ の面積 $\pi\sqrt{2mE}\,A = 2\pi E/\omega$ に等しい（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。(7.9) から $2\pi E/\omega = 2\pi\hbar(n + \frac{1}{2})$、すなわち $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$。調和振動子では WKB が全準位で厳密値を与える。これは偶然ではなく、高次の補正 $S_2, S_3, \dots$ の量子化条件への寄与が二次ポ

テンシャルではすべて打ち消し合うためである。
(2) $p=\sqrt{E-x^4}$、転回点 $\pm E^{1/4}$。$x=E^{1/4}u$ と置換して $\oint p\,\mathrm{d}x = 4E^{3/4}I$。量子化条件 $4E^{3/4}I = 2\pi(n+\tfrac12)$ から

$$E_n^{\mathrm{WKB}} = \Bigl(\frac{\pi(n+\frac12)}{2I}\Bigr)^{4/3}, \qquad I \approx 0.87402.$$

(3) 有限差分で数値的に解いた固有値と比べると次の通り（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。

n	0	1	2	3	4	5
数値解	1.0604	3.7997	7.4557	11.6447	16.2618	21.2383
WKB	0.8671	3.7519	7.4140	11.6115	16.2336	21.2137
相対誤差	−18%	−1.3%	−0.56%	−0.29%	−0.17%	−0.12%

WKB の展開パラメータは「ポテンシャルの変化の尺度に対する de Broglie 波長の比」であり、量子数 n が大きいほど波長は井戸の幅に比べて短くなる。実効的な $\hbar$ は $1/n$ 程度と見なせるので、n が大きいほど精度が上がる。$n=0$ では波長が井戸の幅と同程度で、転回点の層（幅 $\hbar^{2/3}$）が井戸全体を覆ってしまい、誤差は 18% に達する。

7.5 断熱定理

★★★ 最重要 「速い自由度は遅い変化に追随する」という BO の直観を、ギャップ条件つきの定理にする

7.5.1 主張

ハミルトニアンが遅い時間 $s=\varepsilon t$ の関数 $H(s)$ として変わる状況を考える。時間を s で測ると Schrödinger 方程式は

$$\mathrm{i}\varepsilon\,\partial_s \psi(s) = H(s)\psi(s), \qquad 0\le s\le 1 \tag{7.10}$$

となり、時間微分という「最高階」の項に小さい係数 ε が掛かる。形式的に $\varepsilon=0$ とすると $H(s)\psi=0$ という固有値問題（の残骸）になり、これは WKB と同じ型の特異摂動である。

定理 7.5 (断熱定理 ★★★ 最重要)**.** $H(s)$ を有限次元のエルミート行列で s について 2 回連続微分可能とし、固有値 $E_n(s)$ が他の固有値から

$$g = \min_{0\le s\le 1}\ \min_{m\neq n} |E_m(s)-E_n(s)| > 0$$

だけ離れている（**ギャップ条件**）とする。対応する規格化固有ベクトル $\varphi_n(s)$ から出発した (7.10) の解 $\psi(s)$ は

$$\min_{\gamma\in\mathbb{R}} \|\psi(s) - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma}\varphi_n(s)\| \le C\varepsilon \qquad (0\le s\le 1)$$

を満たす。C は $\|H'\|/g^2$、$\|H''\|/g^2$、$\|H'\|^2/g^3$ の程度の量で上から押さえられる。

断熱定理は Born と Fock（1928）が原型を述べ、加藤敏夫（1950）がスペクトル射影を用いて無限次元の場合も含む形に整えた。加藤の議論は離散固有値を他のスペクトルから分けるギャップさえあれば、ヒルベルト空間（内積を持つ完備なベクトル空間。第 3 章参照）上の自己共役作用素についてそのまま成り立つ。

> 証明の骨格（有限次元・非縮退）．固有ベクトルの位相を $\langle\varphi_k(s)|\varphi_k'(s)\rangle = 0$ となるように選ぶ（平行移動のゲージ）。動的位相 $\theta_k(s)=\int_0^s E_k$ を用いて $\psi=\sum_k c_k(s)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta_k(s)/\varepsilon}\varphi_k(s)$ と展開し、(7.10) に代入して φ_k との内積をとると
>
> $$c_k' = -\sum_{m\neq k} c_m\, M_{km}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\theta_k-\theta_m)/\varepsilon}, \qquad M_{km} = \langle\varphi_k|\varphi_m'\rangle = \frac{\langle\varphi_k|H'|\varphi_m\rangle}{E_m-E_k}$$

を得る。最後の等式は $H\varphi_m = E_m\varphi_m$ を s で微分して φ_k との内積をとれば出る。$c_n(0)=1$、他は 0 から出発する。
要点は、右辺の位相因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\theta_k-\theta_m)/\varepsilon}$ が s について周期 $\sim \varepsilon/g$ で速く振動することである。

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\theta_k-\theta_m)/\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\mathrm{i}(E_k-E_m)}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\theta_k-\theta_m)/\varepsilon}$$

と書き直して $c_k(s) = -\int_0^s \sum_m c_m M_{km}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\theta_k-\theta_m)/\varepsilon}$ を部分積分すると、境界項は $\varepsilon|c_m M_{km}|/g \le \varepsilon\|H'\|/g^2$ の大きさで、残る積分は $\varepsilon\int|(c_m M_{km}/(E_k-E_m))'|$ になる。後者には c_m' が入るが、c_m' 自身が上の式で $|c|$ と M で押さえられるので、Gronwall の不等式で閉じた評価にでき、$k\neq n$ について $|c_k(s)| = \mathcal{O}(\varepsilon)$ を得る。c_n は規格化から $|c_n| = 1-\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ である。 □

物理の直観「ゆっくり変えれば固有状態にとどまる」は、この証明では**速い位相の振動による打ち消し**として現れる。遷移の振幅は、変化の速さ $\varepsilon\|H'\|$ と、遷移先との位相の回る速さ g の比で決まる。直観が明示しない条件は二つある。第一に、ギャップ g が全時間で正であること。第二に、「ゆっくり」は $\varepsilon\|H'\| \ll g^2$ という、ギャップの **2 乗**との比較で測られることである。$1/g^2$ の一方は M_{km} の分母、もう一方は部分積分で出る位相の周期から来る。

7.5.2 ギャップが小さいとき：Landau – Zener 遷移

ギャップ条件が破れかけた状況の典型が Landau – Zener 模型である。

$$H(t) = \begin{pmatrix} \alpha t/2 & \Delta/2 \\ \Delta/2 & -\alpha t/2 \end{pmatrix}$$

は、傾き $\pm\alpha/2$ で交差する二つの準位（非断熱準位）が結合 $\Delta/2$ で避け合う状況を表し、断熱準位のギャップは $t=0$ で最小値 Δ をとる。$t=-\infty$ で下の断熱状態にいた系が $t=+\infty$ で上の断熱状態へ移っている確率は

$$P_{\mathrm{LZ}} = \exp\!\left(-\frac{\pi\Delta^2}{2\hbar\alpha}\right)$$

で与えられる（Landau と Zener が 1932 年に独立に導いた）。Schrödinger 方程式の数値積分と比べると、$(\alpha,\Delta) = (1,0.5),(1,1),(2,0.6)$（$\hbar=1$）で数値 0.669, 0.206, 0.751、公式 0.675, 0.208, 0.754 であり、差は有限の積分区間による（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。

この式を断熱定理と比べると二つのことが分かる。一つは、断熱性の条件が $\hbar\alpha \ll \Delta^2$、すなわち「変化の速さ $\|\dot H\| \sim \alpha$ がギャップの 2 乗より小さい」という形で現れることで、定理の $\varepsilon\|H'\|/g^2$ と一致している。もう一つは、遷移確率が ε（ここでは $\hbar\alpha/\Delta^2$）の冪ではなく $\exp(-c/\varepsilon)$ という形で小さいことである。定理が保証する $\mathcal{O}(\varepsilon)$ は時間発展の途中の「一時的なずれ」の大きさであり、ハミルトニアンが両端で一定になる滑らかな変化ではこのずれは終状態ではほぼ戻る。最終的に残る遷移は ε のどの冪よりも小さく、漸近展開には現れない。Stirling 級数の最適打ち切り誤差が $\mathrm{e}^{-2\pi z}$ であったことと同じく、指数的に小さい量は冪展開の外側にある。ギャップが閉じる（$\Delta\to 0$）と $P_{\mathrm{LZ}}\to 1$ となり、系は断熱状態にとどまらず非断熱準位に沿って交差点を素通りする。

例題 7.5　回転する磁場の中のスピン　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$\hbar=1$ とし、スピン 1/2 のハミルトニアン

$$H(t) = \frac{\omega}{2}\bigl(\cos\Omega t\,\sigma_z + \sin\Omega t\,\sigma_x\bigr), \qquad 0\le t\le T, \quad \Omega = \frac{\pi}{T}$$

を考える。磁場の向きは時間 T をかけて一定の角速度で $+z$ から $-z$ へ回る。時刻 0 で瞬間の基底状態 $|\downarrow\rangle$ から出発する。

(1) 瞬間の固有値とギャップ g を求めよ。$s=t/T$ を時間にとって (7.10) の形に書き、ε と $\|H'(s)\|$ を求めよ。

(2) $R(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega t\sigma_y/2}$ として $\psi = R(t)\chi$ と置くと、χ が時間によらないハミルトニアン $K = \frac{\omega}{2}\sigma_z - \frac{\Omega}{2}\sigma_y$ で発展することを示せ。瞬間の励起状態にいる確率 $P(t)$ を求めよ。

(3) $\omega=1$、$T=10\pi$ のとき、P の最大値と、固有状態からのずれ $\min_\gamma\|\psi-\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma}\varphi_0\|$ の大きさを求め、断熱定理の目安 $\varepsilon\|H'\|/g^2$ と比べよ。

解答. **(1)** $(\cos\Omega t\,\sigma_z+\sin\Omega t\,\sigma_x)^2=1$ なので固有値は $\pm\omega/2$ で、ギャップは時刻によらず $g=\omega$ である。$s=t/T$ とおくと $\mathrm{d}/\mathrm{d}t=T^{-1}\mathrm{d}/\mathrm{d}s$ なので Schrödinger 方程式は $\mathrm{i}T^{-1}\partial_s\psi=H(s)\psi$、$H(s)=\frac{\omega}{2}(\cos\pi s\,\sigma_z+\sin\pi s\,\sigma_x)$ となる。よって $\varepsilon=1/T$、$H'(s)=\frac{\pi\omega}{2}(-\sin\pi s\,\sigma_z+\cos\pi s\,\sigma_x)$ で $\|H'(s)\|=\pi\omega/2$ である。
(2) $R(t)$ は y 軸まわりの角 Ωt の回転で、$R\sigma_zR^\dagger=\cos\Omega t\,\sigma_z+\sin\Omega t\,\sigma_x$ を満たす。したがって $H(t)=R\,\frac{\omega}{2}\sigma_z\,R^\dagger$ である。$R'=-\frac{\mathrm{i}\Omega}{2}\sigma_yR$ を使って $\mathrm{i}\psi'=H\psi$ に $\psi=R\chi$ を代入すると

$$\mathrm{i}\Big(-\frac{\mathrm{i}\Omega}{2}\sigma_yR\chi+R\chi'\Big)=R\,\frac{\omega}{2}\sigma_z\chi\quad\Longrightarrow\quad \mathrm{i}\chi'=\Big(\frac{\omega}{2}\sigma_z-\frac{\Omega}{2}\sigma_y\Big)\chi=K\chi$$

となる（σ_y と R は可換）。瞬間の励起状態は $R(t)|\uparrow\rangle$ なので、そこにいる確率は $P(t)=|\langle\uparrow|\chi(t)\rangle|^2$ である。$W=\sqrt{\omega^2+\Omega^2}$、$\boldsymbol{n}=(0,-\Omega/W,\omega/W)$ とおくと $K=\frac{W}{2}\,\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}$、$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Kt}=\cos\frac{Wt}{2}-\mathrm{i}\sin\frac{Wt}{2}\,\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}$ であり、$\langle\uparrow|\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}|\downarrow\rangle=n_x-\mathrm{i}n_y=\mathrm{i}\Omega/W$ から

$$P(t)=\frac{\Omega^2}{\omega^2+\Omega^2}\,\sin^2\frac{Wt}{2}.$$

(3) $\Omega=\pi/T=0.1$ なので $P_{\max}=0.01/1.01=9.9\times10^{-3}$ である。ずれは $\min_\gamma\|\psi-\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma}\varphi_0\|=\sqrt{2-2\sqrt{1-P}}\approx\sqrt{P}$ で、最大でも $\Omega/W\approx0.0995$ である。断熱定理の目安は $\varepsilon\|H'\|/g^2=\frac{1}{T}\cdot\frac{\pi\omega}{2}\cdot\frac{1}{\omega^2}=\frac{\Omega}{2\omega}=0.05$ で、係数 2 を除いて一致し、どちらも $1/T$ に比例する。T を 2 倍にすればずれは半分になり、定理の $\mathcal{O}(\varepsilon)$ がそのまま見える。断熱性を決めているのは、磁場が回る角速度 Ω と、ギャップで決まる位相の回る速さ ω の比である。
ずれは時間とともに減らず、周期 $2\pi/W$ で振動し続ける。終時刻 $t=T$ では位相の巡り合わせで $P=6.1\times10^{-5}$ と小さいが（検算 `scripts/verify_ch07.py`）、T を少し変えると $P_{\max}$ の程度まで戻る。これは $H'(s)$ が $s=0,1$ で不連続に立ち上がり、立ち下がるためである。回し始めと回し終わりを滑らかにすると、前小節の Landau–Zener 遷移の議論と同じく、終状態に残る遷移は ε の冪より速く小さくなる。

7.6 Born – Oppenheimer 近似の構造

★★★ 最重要　分子の量子化学の土台。質量比を小パラメータとする特異摂動として読む

7.6.1 質量比によるスケーリング

原子単位（$\hbar=m_e=e=1$）で、核の質量を簡単のため全部 M とすると、分子のハミルトニアンは

$$H=-\frac{1}{2M}\Delta_{\boldsymbol{R}}+H_e(\boldsymbol{R}),\qquad H_e(\boldsymbol{R})=-\frac{1}{2}\Delta_{\boldsymbol{r}}+V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$$

と書ける。$\boldsymbol{R}$ は核の座標、$\boldsymbol{r}$ は電子の座標、V はすべての Coulomb 相互作用である。$H_e(\boldsymbol{R})$ は核を $\boldsymbol{R}$ に固定したときの電子のハミルトニアンで、その固有値 $E_k(\boldsymbol{R})$ を**ポテンシャルエネルギー曲面**、固有関数を $\varphi_k(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ と書く。Born と Oppenheimer（1927）にならい

$$\kappa=\Big(\frac{m_e}{M}\Big)^{1/4}$$

とおくと、核の運動エネルギーは $-\frac{\kappa^4}{2}\Delta_{\boldsymbol{R}}$ となる。最高階の微分（$\boldsymbol{R}$ についての 2 階微分）に小さい係数 κ^4 が掛かっているので、これは WKB と同じ型の特異摂動であり、核の運動は実効的な $\hbar_{\mathrm{eff}}=\kappa^2$ を持つ半古典的な運動になる。

なぜ κ^4 の 4 乗根をとるのかは、エネルギーの階層を見ると分かる。電子の基底状態の曲面 $E_0(\boldsymbol{R})$ がある平衡点 $\boldsymbol{R}_0$ で最小になるとして、そのまわりで $E_0 \approx E_0(\boldsymbol{R}_0) + \frac{1}{2}k\xi^2$（$\xi = |\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}_0|$、$k = \mathcal{O}(1)$）と近似する。核の方程式 $\left[-\frac{\kappa^4}{2}\partial_\xi^2 + \frac{1}{2}k\xi^2\right]\chi = \epsilon\chi$ で $\xi = \kappa\,\eta$ と伸長すると

$$-\frac{\kappa^4}{2}\partial_\xi^2 + \frac{1}{2}k\xi^2 = \kappa^2\left[-\frac{1}{2}\partial_\eta^2 + \frac{1}{2}k\eta^2\right]$$

となる（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。括弧の中は $\mathcal{O}(1)$ の調和振動子なので、**振動の広がりは** κ、**振動エネルギーは** κ^2 である。回転は、核間距離 $R_0 = \mathcal{O}(1)$ の剛体回転子のエネルギー $\ell(\ell+1)/(2MR_0^2)$ が κ^4 に比例するので**回転エネルギーは** κ^4 である。電子の励起エネルギーは $\mathcal{O}(1)$ なので

$$E_{\text{電子}} : E_{\text{振動}} : E_{\text{回転}} \sim 1 : \kappa^2 : \kappa^4$$

という階層が質量比だけから出る。κ の 4 乗根は、この階層を整数冪で並べるための選び方である。

例題 7.6　水素分子のエネルギー階層の見積もり ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

H_2 の核の換算質量は陽子質量の半分 $\mu = M_p/2$ である（$M_p/m_e \approx 1836$）。

(1) $\kappa^4 = m_e/\mu$、κ^2、κ を求めよ。

(2) 実測の振動定数 $\omega_e \approx 4401\ \text{cm}^{-1}$、回転定数 $B_e \approx 60.85\ \text{cm}^{-1}$ を Hartree 単位（$1\,E_h = 27.211\ \text{eV}$、$1\ \text{eV} = 8065.5\ \text{cm}^{-1}$）に直し、$\kappa^2$、$\kappa^4$ と比べよ。回転の代表値は $\ell = 0 \to 1$ の間隔 $2B_e$ とする。

(3) 振動の広がり κ が核間距離（約 $1.4\,a_0$）に比べてどの程度かを述べ、調和近似の妥当性を論じよ。

解答. **(1)** $\kappa^4 = 2/1836 = 1.09 \times 10^{-3}$、$\kappa^2 = 0.033$、$\kappa = 0.18$。
(2) $\hbar\omega = 4401/8065.5\ \text{eV} = 0.546\ \text{eV} = 0.0201\,E_h$、$2B_e = 15.1\ \text{meV} = 5.55 \times 10^{-4}\,E_h$ である（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。比をとると $\hbar\omega/\kappa^2 \approx 0.61$、$2B_e/\kappa^4 \approx 0.51$ で、どちらも $\mathcal{O}(1)$ の係数で一致する。電子励起は $\mathcal{O}(1)\,E_h$（H_2 の最低励起は約 11 eV $\approx 0.4\,E_h$）なので、電子・振動・回転のエネルギーの実測の比 $0.4 : 0.02 : 0.0006$ は $1 : \kappa^2 : \kappa^4$ の階層と桁でそろっている。
(3) 振動の零点振幅は $\kappa \approx 0.18\,a_0$ 程度で、核間距離 $1.4\,a_0$ の 1 割強である。ポテンシャルを 2 次で打ち切った誤差は相対的に $\xi/R_0 \sim \kappa$ の程度なので、H_2 では調和近似は 1 割程度の精度でしか成り立たない。実際 H_2 は非調和性の大きい分子として知られ、高い振動準位ほど間隔が詰まる。κ は最も軽い分子で最大になるので、重い核の分子ほど階層の分離もよく、調和近似も良くなる。

7.6.2 BO 近似と非断熱結合

全波動関数を電子の固有関数で展開する。

$$\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = \sum_k \chi_k(\boldsymbol{R})\,\varphi_k(\boldsymbol{r}; \boldsymbol{R}).$$

$H\Psi = E\Psi$ に代入し φ_n との内積を $\boldsymbol{r}$ についてとると、$\Delta_{\boldsymbol{R}}$ が積 $\chi_k\varphi_k$ に作用することから

$$\left[-\frac{\kappa^4}{2}\Delta_{\boldsymbol{R}} + E_n(\boldsymbol{R})\right]\chi_n - \kappa^4\sum_k\left[\boldsymbol{d}_{nk}\cdot\nabla_{\boldsymbol{R}} + \frac{1}{2}D_{nk}\right]\chi_k = E\chi_n \tag{7.11}$$

を得る。ここで $\boldsymbol{d}_{nk} = \langle\varphi_n|\nabla_{\boldsymbol{R}}\varphi_k\rangle$、$D_{nk} = \langle\varphi_n|\Delta_{\boldsymbol{R}}\varphi_k\rangle$ は**非断熱結合**で、核の運動量演算子が電子の波動関数の $\boldsymbol{R}$ 依存性に作用することから生じる。展開は厳密であり、近似はまだしていない。

Born – Oppenheimer 近似は、(7.11) の $k \neq n$ の結合を捨て、核が単一の曲面 $E_n(\boldsymbol{R})$ の上を運動するとみなすものである（対角項 D_{nn} を残すものを断熱近似と呼んで区別することもある）。捨てた項の大きさをスケーリングで見積もる。

- 断熱定理と同じく、H_e を $\boldsymbol{R}$ で微分した式から $\boldsymbol{d}_{nk} = \langle \varphi_n | \nabla_{\boldsymbol{R}} V | \varphi_k \rangle / (E_k - E_n)$ であり、$|\boldsymbol{d}_{nk}| \sim 1/g$（$g$ は電子準位のギャップ）である。
- 核の波動関数は幅 κ の振動状態なので $\nabla_{\boldsymbol{R}} \chi \sim \chi/\kappa$ である。
- したがって結合項 $\kappa^4 \boldsymbol{d}_{nk} \cdot \nabla \chi_k$ は $\kappa^4 \cdot \kappa^{-1}/g = \kappa^3/g$ の大きさである。

これは振動エネルギー κ^2 より κ/g 倍小さい。エネルギーへの寄与は 2 次摂動で $(\kappa^3/g)^2/g = \kappa^6/g^3$ となり、回転エネルギー κ^4 よりも高次である。一方、対角補正 $\frac{\kappa^4}{2} D_{nn}$ は κ^4 の大きさで回転と同じ次数に入る。この見積もりから、BO 近似は**電子のギャップ g が κ より十分大きい**限りにおいて、κ についての漸近展開の最初の項として正当化されるものだと分かる。数学的な厳密化は、Combes・Duclos・Seiler による固有値の漸近展開や、Hagedorn による時間依存の問題での κ についての漸近展開（核の波束が曲面上を半古典的に運動する解の構成）などの仕事で与えられている。いずれも、ギャップ条件が考えている核の配置の範囲で一様に成り立つことを仮定している。

BO は断熱定理の空間版

核の振動の周期は $1/\kappa^2$（原子単位の時間）で、電子の運動の時間尺度 $\mathcal{O}(1)$ より κ^{-2} 倍長い。電子から見ると、核の配置 $\boldsymbol{R}(t)$ は遅い時間 $s = \kappa^2 t$ で変わるパラメータであり、電子のハミルトニアン $H_e(\boldsymbol{R}(t))$ は断熱定理の $H(s)$ の形をしている。断熱定理が「ギャップがあれば電子は瞬間ごとの固有状態 $\varphi_n(\boldsymbol{R}(t))$ にとどまる」と言い、その結果として核は曲面 E_n の上を動く。断熱定理の誤差を支配した $\|H'\|/g^2$ が、ここでは非断熱結合 $\boldsymbol{d}_{nk} \sim 1/g$ と核の速度の積として現れる。速いもの（電子）と遅いもの（核）を分けるという物理の直観は、数学的には「遅い変数を固定して速い変数の固有値問題を解き、その固有値を遅い変数のポテンシャルとして使う」という手続きであり、平均化・多重尺度法と同じ構造をもつ。

7.6.3 円錐交差で BO は破綻する

二つの電子の曲面 $E_1(\boldsymbol{R})$、$E_2(\boldsymbol{R})$ が核配置のある点 $\boldsymbol{R}_c$ で縮退すると、ギャップ条件が破れる。多原子分子では、核の自由度が 2 つ以上あれば、二つの曲面は一般に点で接して円錐形に交わる（**円錐交差**）。交差点の近くではギャップが $g \approx c|\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}_c|$ と線形に閉じ、非断熱結合は $|\boldsymbol{d}_{12}| \sim 1/|\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}_c|$ と発散する。上の見積もりで結合項 κ^3/g が振動エネルギー κ^2 と同じ大きさになるのは $g \sim \kappa$、すなわち $|\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}_c| \lesssim \kappa$ の領域である。核の波束がこの領域に入ると、Landau – Zener の議論と同様に、系は一方の曲面から他方へ $\mathcal{O}(1)$ の確率で移る。光化学反応で励起状態から基底状態への速い無放射遷移が起こるのは、この円錐交差を通る経路があるためと理解されている。

円錐交差にはもう一つ、BO 近似の内部では見えない幾何学的な性質がある。実数に選んだ電子の固有関数 $\varphi_n(\boldsymbol{R})$ は、交差点を一周する経路に沿って連続に追うと符号が反転する（Berry 位相 π）。このため、交差点を囲む核の運動を BO の単一曲面で記述する際には、核の波動関数にも符号の反転を補う境界条件を課す必要がある。Herzberg と Longuet-Higgins が指摘したこの性質は、非断熱結合 $\boldsymbol{d}_{nn}$ の虚部がベクトルポテンシャル（Berry 接続）として核の方程式に残る、という形で一般化される。

落とし穴

「BO 近似は核が重いから正しい」という説明は、条件の半分しか述べていない。質量比 κ が小さいことに加え、電子準位のギャップ g が κ に比べて大きいことが必要であり、後者は核配置ごとに成り立ったり破れたりする。平衡点のまわりの基底状態の振動・回転スペクトルではほぼ常に成り立つが、光励起後の動力学・解離・電荷移動のように核が曲面の交差点の近くを通る過程では BO 近似は出発点として使えない。

7.7 流体の境界層

★★★ 最重要 流体力学最大の特異摂動。Euler と Navier – Stokes の間の「薄い層」を数学で扱う

7.7.1 非粘性極限は特異極限である

非圧縮 Navier – Stokes 方程式を、代表速度 U、代表長さ L で無次元化すると

$$\partial_t \boldsymbol{u} + (\boldsymbol{u}\cdot\nabla)\boldsymbol{u} = -\nabla p + \frac{1}{\mathrm{Re}}\Delta \boldsymbol{u}, \qquad \nabla\cdot\boldsymbol{u} = 0, \qquad \mathrm{Re} = \frac{UL}{\nu}$$

となる（ν は動粘性係数）。固体壁では**滑りなし条件** $\boldsymbol{u} = 0$（速度の接線成分も法線成分も 0）を課す。$\mathrm{Re}\to\infty$ で粘性項を落とすと Euler 方程式になる。粘性項 $\Delta\boldsymbol{u}$ は方程式の最高階（2 階）の微分であり、Euler 方程式は 1 階である。モデル問題と同じく、階数が下がると課せる境界条件が減る。Euler 方程式に課せるのは法線成分の条件 $\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{n} = 0$（壁を通り抜けない）だけで、接線成分は壁に沿って滑ってよい。したがって Euler の解は滑りなし条件を満たせず、壁の近くに薄い層が必要になる。これが Prandtl（1904）の境界層の考え方である。

7.7.2 Prandtl 方程式のスケーリング導出

2 次元の定常流で、壁に沿って x、壁に垂直に y をとる。境界層の厚さを δ とし、層の中の速度と座標を次のように伸長する。

$$y = \delta Y, \qquad u = \mathcal{O}(1), \qquad v = \delta V.$$

v を δ 倍にとるのは連続の式 $u_x + v_y = 0$ で $u_x \sim 1$ と $v_y = V_Y$ を釣り合わせるためである。x 方向の運動方程式の各項の大きさは

$$\underbrace{uu_x}_{1} + \underbrace{vu_y}_{\delta V\cdot u_Y/\delta = 1} = -\underbrace{p_x}_{1} + \underbrace{\frac{1}{\mathrm{Re}}u_{xx}}_{\mathrm{Re}^{-1}} + \underbrace{\frac{1}{\mathrm{Re}}u_{yy}}_{(\mathrm{Re}\,\delta^2)^{-1}}$$

である。層の中で粘性が慣性と釣り合わなければ壁で速度を 0 に落とせない（落とせなければ層の意味がない）ので、主要釣り合いは $\mathrm{Re}\,\delta^2 = 1$、すなわち

$$\delta = \mathrm{Re}^{-1/2}$$

である。有次元に戻すと $\delta \sim \sqrt{\nu L/U}$ で、粘性による運動量の拡散距離 $\sqrt{\nu t}$ に、流体が長さ L を通過する時間 $t = L/U$ を入れたものになっている。y 方向の運動方程式では

$$\underbrace{uv_x + vv_y}_{\delta} = -\underbrace{p_y}_{\delta^{-1}p_Y} + \underbrace{\frac{1}{\mathrm{Re}}\Delta v}_{\delta}$$

となり、δ を掛けると $p_Y = \mathcal{O}(\delta^2)$ を得る。つまり**圧力は層を横切って変わらず**、層の外の Euler 流の壁面での値 $p_e(x)$ で決まる。Euler 流の壁面での速度を $U_e(x)$ とすると Bernoulli の定理から $-p_e' = U_e U_e'$ である。まとめると

$$uu_x + Vu_Y = U_e U_e' + u_{YY}, \qquad u_x + V_Y = 0, \qquad u = V = 0\ (Y=0), \quad u \to U_e(x)\ (Y\to\infty) \tag{7.12}$$

が **Prandtl の境界層方程式**である。最後の条件 $u \to U_e$ が、内部解（境界層）と外部解（Euler 流）の接合条件に当たる。

Prandtl 方程式は Navier – Stokes から型が変わっている。u_{xx} が落ちたため、x 方向には 2 階微分がなく、方程式は x を「時間」とする放物型（熱方程式の仲間）になる。上流の速度分布を与えれば下流へ解き進められるという利点があり、同時に、x 方向に情報が逆流する状況（後述の剥離）を表現できないという限界も、この型の変化から来ている。

7.7.3 Blasius の相似解

一様流 $U_e = U$ の中に置いた平板（前縁 $x = 0$）では $U_e' = 0$ で、長さの尺度 L が問題から消える。そのため解は x と y の特定の組み合わせだけに依存する**相似解**になる（例題で導出する）。

$$\eta = y\sqrt{\frac{U}{\nu x}}, \qquad \psi = \sqrt{\nu U x}\, f(\eta), \qquad u = \psi_y = U f'(\eta)$$

とおくと、Prandtl 方程式は Blasius 方程式

$$f''' + \frac{1}{2} f f'' = 0, \qquad f(0) = f'(0) = 0, \quad f'(\infty) = 1 \tag{7.13}$$

になる。$f''(0)$ を未知数とする射撃法で数値的に解くと

$$f''(0) = 0.33206$$

を得る（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。速度が $0.99U$ に達する高さは $\eta \approx 4.91$ なので、境界層の厚さは

$$\delta_{99}(x) \approx 4.91\,\frac{x}{\sqrt{\mathrm{Re}_x}}, \qquad \mathrm{Re}_x = \frac{Ux}{\nu}$$

であり、前縁からの距離の平方根で厚くなる。壁の摩擦応力 $\tau_w = \mu u_y(0) = \mu U f''(0)\sqrt{U/(\nu x)}$ から局所摩擦係数 $C_f = 2\tau_w/(\rho U^2) = 0.664/\sqrt{\mathrm{Re}_x}$ も得られる。これらは層流の平板境界層の実験とよく合う。

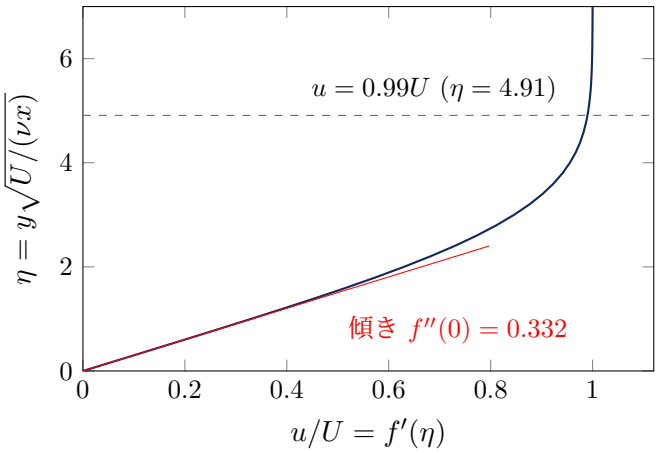


図 7.3　Blasius 速度分布（`scripts/gen_ch07.py` で数値積分）。壁での接線（赤）の傾きが壁の摩擦を決める。相似変数 η で見るとどの x でも同じ形で、有次元の厚さは $\sqrt{x}$ に比例して増える。

例題 7.7　Prandtl 方程式から Blasius 方程式へ　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

有次元の平板境界層方程式 $u u_x + v u_y = \nu u_{yy}$、$u_x + v_y = 0$ を考える。

(1) 流れ関数 ψ（$u = \psi_y$、$v = -\psi_x$）を使うと連続の式が自動的に満たされることを確かめよ。

(2) $\eta = y\sqrt{U/(\nu x)}$、$\psi = \sqrt{\nu U x}\, f(\eta)$ のとき u、v を f で表せ。

(3) 方程式に代入して (7.13) を導け。

(4) 相似解が存在する理由を、問題に含まれる長さの尺度の観点から説明せよ。

解答. **(1)** $u_x + v_y = \psi_{yx} - \psi_{xy} = 0$。
(2) $\eta_y = \sqrt{U/(\nu x)}$、$\eta_x = -\eta/(2x)$ を使う。$u = \sqrt{\nu U x}\, f' \eta_y = U f'$。$v = -\partial_x\big(\sqrt{\nu U x} f\big) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\nu U}{x}} f + \sqrt{\nu U x}\, f' \frac{\eta}{2x} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\nu U}{x}}\,(\eta f' - f)$。
(3) $u_x = U f'' \eta_x = -\frac{U\eta}{2x} f''$、$u_y = U f'' \sqrt{U/(\nu x)}$、$u_{yy} = U f''' U/(\nu x)$。代入すると

$$u u_x + v u_y = -\frac{U^2 \eta}{2x} f' f'' + \frac{U^2}{2x}(\eta f' - f) f'' = -\frac{U^2}{2x} f f'', \qquad \nu u_{yy} = \frac{U^2}{x} f'''.$$

$\eta f' f''$ の項が打ち消し合い、$f''' + \frac{1}{2} f f'' = 0$ を得る（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。境界条件は、壁で $u = v = 0$ から $f'(0) = 0$ と $f(0) = 0$、層の外で $u \to U$ から $f'(\infty) = 1$。
(4) 半無限平板と一様流の問題には、外から与えられた長さの尺度がない（板の長さが無限）。ν と U から作れる長さは ν/U だけで、これは位置 x と組み合わせて $\mathrm{Re}_x = Ux/\nu$ にしかならない。各位置 x での層の厚さの尺度は $\sqrt{\nu x/U}$ だけであり、速度分布はこの尺度で測った y、すなわち η だけの関数になるしかない。偏微分方程式が常微分方程式に落ちるのはこの理由による。

7.7.4 剥離と Prandtl 方程式の破綻

外部流が下流で減速する（$U_e' < 0$、圧力が下流で上がる**逆圧力勾配**）と、層の底の遅い流体は圧力に押し戻される。壁の摩擦 $u_Y(x, 0)$ が減少して 0 になる点の先では、壁近くの流れが逆向きになり、境界層は壁から離れる（**剥離**）。定常の Prandtl 方程式では、剥離点に近づくと解が特異性をもつことが Goldstein によって示されており（Goldstein の特異性）、壁に垂直な速度 V が発散して「層は薄い」という前提そのものが崩れる。剥離の後ろでは逆流域・渦が生じ、外部流も Euler の付着流とは別物になるので、外部解・内部解の分担が成り立たない。物理的には、翼の失速や円柱の後流がこれに当たる。

非定常の Prandtl 方程式については、数学的にさらに強い困難が知られている。

- 初期の速度分布が壁から離れるにつれて単調に増える（$u_Y > 0$）場合には、Oleinik の仕事以来、局所的な解の存在と一意性が知られている。
- 初期値が解析関数の場合には、Sammartino と Caflisch が短時間の解の存在と、Navier – Stokes の解が Euler + Prandtl 層で近似されることを示した。
- 一般の（単調でない）滑らかな初期値については、Gérard-Varet と Dormy（2010）が、線形化した Prandtl 方程式が Sobolev 空間（関数とその導関数の 2 乗積分で滑らかさを測る関数空間）で**非適切**（ill-posed）であることを示した。x 方向の波数 k の摂動が $\mathrm{e}^{c\sqrt{k}\,t}$ の速さで増大し、波数が高いほど速く増えるので、初期値をわずかに変えただけで解が任意に大きく変わりうる。

適切性（well-posedness）とは、解が存在し、一意で、初期値に連続的に依存することをいう（第 2 章参照）。Prandtl 方程式が一般の初期値で非適切であることは、「境界層方程式を解けば境界層が分かる」という物理の手順が、単調な速度分布という条件の外では数学的に意味を持たないことを示している。

7.7.5 非粘性極限は未解決である

では、Prandtl の層を経由せずに、Navier – Stokes の解 $\boldsymbol{u}^\nu$ が $\nu \to 0$ で Euler の解 $\boldsymbol{u}$ に収束するかを直接問えるか。壁のない領域（全空間や周期境界）では、Euler の解が滑らかな時間範囲で収束が知られている。壁があり滑りなし条件を課す場合、一般の滑らかな初期値についての収束は**未解決**である。この問題について加藤敏夫（1984）は次の判定条件を与えた。

定理 7.6 (加藤の判定条件 ★★ 重要)**.** 有界領域 Ω で、*Euler* 方程式の滑らかな解 $\boldsymbol{u}$ が時間区間 $[0, T]$ で存在するとし、同じ初期値から出発した *Navier – Stokes* の解（滑りなし条件）を $\boldsymbol{u}^\nu$ とする。このとき $\sup_{0 \le t \le T} \|\boldsymbol{u}^\nu(t) - \boldsymbol{u}(t)\|_{L^2(\Omega)} \to 0$（運動エネルギーの意味の収束）となるため

の必要十分条件は

$$\nu \int_0^T \int_{\Gamma_{c\nu}} |\nabla \boldsymbol{u}^\nu|^2 \,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\mathrm{d}t \;\longrightarrow\; 0 \qquad (\nu \to 0)$$

である。ここで $\Gamma_{c\nu}$ は境界から距離 $c\nu$ 以内の薄い領域（$c>0$ は定数）である。

左辺は、境界から距離 $c\nu$ という Prandtl 層（厚さ $\sqrt{\nu}$）よりはるかに薄い層での粘性によるエネルギー散逸である。加藤の定理は「非粘性極限が成り立つかどうかは、壁にごく近い層でエネルギーが散逸し続けるかどうかだけで決まる」ことを述べている。物理的には、乱流の境界層で壁近くの散逸が $\nu \to 0$ でも残る（抵抗が消えない）ことが知られており、その場合は Euler 解への収束が起こらないことと整合する。証明の要点は、Euler の解に境界の近く $c\nu$ の層だけで速度を 0 に落とす補正を加えた関数を作り、これとのエネルギー差を評価することにある（Prandtl 層を使わない点が要所である）。

7.8 Stokes 近似と潤滑近似

★★ 重要　低 Reynolds 数側の極限。正則に見えて遠方で特異になる例と、薄い領域の漸近極限

7.8.1 Stokes 近似と遠方での破綻

$\mathrm{Re} \to 0$ では慣性項が落ちて Stokes 方程式 $\nabla p = \mu\Delta \boldsymbol{u}$、$\nabla\cdot\boldsymbol{u}=0$ になる。最高階の項は残るので、物体の近くでは正則な極限に見える。半径 a の球が速さ U で動くときの抵抗 $F = 6\pi\mu a U$（Stokes の抵抗則）がこの近似の代表的な結果である。

ところが遠方では事情が変わる。Stokes 解の速度の乱れは r が大きいとき Ua/r のように減衰する（3 次元）。その位置での慣性項と粘性項の比を見積もると

$$\frac{|(\boldsymbol{u}\cdot\nabla)\boldsymbol{u}|}{|\nu\Delta\boldsymbol{u}|} \sim \frac{U\cdot Ua/r^2}{\nu\, Ua/r^3} = \frac{Ur}{\nu} = \mathrm{Re}\,\frac{r}{a}$$

（$\mathrm{Re} = Ua/\nu$、ここで一様流 U が乱れを運ぶ項 $U\partial_x$ を慣性項の代表とした）となり、$r \sim a/\mathrm{Re}$ で慣性が粘性と同じ大きさになる。Stokes 近似は物体から a/Re より遠い領域では成り立たない。小パラメータが方程式の係数でなく「領域の大きさ」の側に現れる形の特異摂動である。

2 次元（円柱）ではこの破綻がより深刻になる。2 次元の Stokes 方程式の基本解は $\ln r$ のように増大するので、物体の上で $\boldsymbol{u}=0$、無限遠で一様流という二つの条件を同時に満たす Stokes 解が存在しない（**Stokes のパラドックス**）。3 次元では主要項は存在するが、次の次数の補正を Stokes 方程式の範囲で求めようとすると、遠方で増大する項が現れて無限遠の条件を満たせない（**Whitehead のパラドックス**）。どちらも、多重尺度法の永年項と同じく、ある変数（ここでは r）の大きい領域で展開が非一様になることの現れである。

解決は接合漸近展開による。遠方では一様流による移流 $U\partial_x\boldsymbol{u}$ だけを残した Oseen 方程式 $\rho U\partial_x\boldsymbol{u} = -\nabla p + \mu\Delta\boldsymbol{u}$ を外部方程式とし、物体の近くの Stokes 解を内部解として、二つを中間領域で接合する（Kaplun、Proudman と Pearson の仕事）。この手続きで、3 次元の球の抵抗は

$$F = 6\pi\mu a U\left(1 + \frac{3}{8}\mathrm{Re} + \cdots\right)$$

となる（第 2 項は Oseen の補正）。2 次元の円柱では、単位長さあたりの抵抗の主要項が $4\pi\mu U/\ln(1/\mathrm{Re})$ の形になり、Re の冪ではなく $1/\ln(1/\mathrm{Re})$ の冪で展開される。漸近列として ε^n でなく $(\ln\varepsilon)^{-n}$ を使わざるを得ない例であり、定義 7.2 で漸近列を一般の関数列にしておいた理由がここにある。

7.8.2 潤滑近似と Reynolds 方程式

軸受のように、隙間の厚さ H が長さ L に比べて小さい薄い領域の流れを考える。アスペクト比 $\varepsilon = H/L$ を小パラメータとし、下の面 $y=0$ が速さ U で x 方向に動き、上の面 $y=h(x)$ が静止していると

する。座標と速度を

$$x = L\tilde{x}, \quad y = \varepsilon L\tilde{y}, \quad u = U\tilde{u}, \quad v = \varepsilon U\tilde{v}, \quad p = \frac{\mu U L}{H^2}\tilde{p}$$

とスケールする（v の ε 倍は連続の式から、圧力の尺度は p_x と μu_{yy} の釣り合いから決まる）。Navier – Stokes の x 成分は

$$\varepsilon^2 \mathrm{Re}\,(\tilde{u}\tilde{u}_{\tilde{x}} + \tilde{v}\tilde{u}_{\tilde{y}}) = -\tilde{p}_{\tilde{x}} + \tilde{u}_{\tilde{y}\tilde{y}} + \varepsilon^2 \tilde{u}_{\tilde{x}\tilde{x}}$$

となり、y 成分からは $\tilde{p}_{\tilde{y}} = \mathcal{O}(\varepsilon^2)$ が出る。修正 Reynolds 数 $\varepsilon^2\mathrm{Re}$ が小さければ、主要項は

$$\mu u_{yy} = p_x(x), \qquad p_y = 0$$

であり、x を固定するごとに y についての 2 階常微分方程式になる。$u(0) = U$、$u(h) = 0$ のもとで

$$u = \frac{p_x}{2\mu}(y^2 - yh) + U\Bigl(1 - \frac{y}{h}\Bigr), \qquad q = \int_0^h u\,\mathrm{d}y = -\frac{h^3}{12\mu}p_x + \frac{Uh}{2}$$

を得る（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。定常流では連続の式から流量 q が x によらないので、q の式を x で微分して

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\Bigl(h^3\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\Bigr) = 6\mu U\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}x} \tag{7.14}$$

が得られる。これが **Reynolds 方程式**で、2 次元の Navier – Stokes 方程式が、隙間の形 $h(x)$ だけを係数にもつ圧力の 1 次元の方程式に縮約される。動く面が流体を狭まる隙間へ引きずり込む（$h' < 0$ の向きに動く）と圧力が正になって荷重を支える（**くさび作用**）。たとえば隙間が 2 から 1 へ線形に狭まるパッドで両端の圧力を 0 とすると、中央の圧力は $\mu = U = L = 1$ の単位で 0.222 である（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。

潤滑近似は、薄い方向の変化を速い変数、長い方向の変化を遅い変数とみなし、速い変数については方程式を厳密に解いて（放物線の速度分布）、その平均量（流量）だけを遅い変数の方程式に渡す手続きである。これは平均化や BO と同じ「速い変数を解いて遅い変数の有効方程式を得る」構造で、第 9 章の均質化とも通じる。$\varepsilon \to 0$ で Navier – Stokes の解が Reynolds 方程式の解に収束することは数学的にも示されている。ただし隙間の端（軸受の出入口）や、隙間の形 $h(x)$ が急に変わる場所では、薄い領域の仮定が破れて別の内部層が必要になる。

例題 7.8　段付き軸受の圧力 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

隙間が段になった軸受を考える。隙間は $0 < x < a$ で h_1、$a < x < L$ で h_2（$h_1 > h_2$）であり、下の面が速さ U で $+x$ 方向に動き、両端の圧力は $p(0) = p(L) = 0$ とする。

(1) 各区間で Reynolds 方程式 (7.14) から圧力が x の 1 次関数になることを示し、段の位置 $x = a$ の圧力 p_m を流量の連続から求めよ。

(2) $\mu = U = L = 1$、$h_1 = 2$、$h_2 = 1$、$a = 1/2$ のとき、p_m と単位幅あたりの荷重 $\int_0^L p\,\mathrm{d}x$ を求め、本文の線形に狭まるパッドと比べよ。

(3) 粘性率 $\mu = 0.05$ Pa s、密度 $\rho = 900$ kg/m^3 の油で $U = 5$ m/s、$L = 5$ cm、$h_2 = H = 25\ \mu$m とする。圧力の尺度 $\mu UL/H^2$ と修正 Reynolds 数 $\varepsilon^2\mathrm{Re}$（$\mathrm{Re} = \rho UL/\mu$、$\varepsilon = H/L$）を見積もり、潤滑近似が使えることと、薄い油膜が大きな荷重を支えられる理由を述べよ。

解答. **(1)** 各区間の内部では h が定数なので (7.14) の右辺は 0、左辺は h^3p'' で、$p'' = 0$ である。両端の条件と $x = a$ での圧力の連続から

$$p = p_m\frac{x}{a} \quad (0 < x < a), \qquad p = p_m\frac{L - x}{L - a} \quad (a < x < L).$$

流量 $q = -h^3p'/(12\mu) + Uh/2$ は段の両側で等しくなければならない（流体が段で湧いたり消え

たりしない）ので

$$-\frac{h_1^3}{12\mu}\frac{p_m}{a}+\frac{Uh_1}{2}=\frac{h_2^3}{12\mu}\frac{p_m}{L-a}+\frac{Uh_2}{2}\quad\Longrightarrow\quad p_m=\frac{6\mu U(h_1-h_2)}{h_1^3/a+h_2^3/(L-a)}.$$

$p_m>0$ となるのは $h_1>h_2$、すなわち動く面が流体を厚い側から薄い側へ引きずり込む向きのときであり、本文のくさび作用と同じ条件である。
(2) $p_m=6\cdot 1/(8/0.5+1/0.5)=1/3$、荷重は三角形の面積で $p_mL/2=1/6\approx 0.167$ である。同じ隙間の範囲（2 から 1）を線形に狭めたパッドでは、中央の圧力が 0.222、最大圧力が 0.250、荷重が 0.159 である（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。段付きの方が圧力の山が高く、荷重もわずかに大きい。隙間の形 $h(x)$ だけで荷重が決まるのは、Reynolds 方程式が h だけを係数にもつことの直接の帰結である。
(3) $\mu UL/H^2=0.05\cdot 5\cdot 0.05/(25\times 10^{-6})^2=2.0\times 10^7$ Pa である。(2) の無次元の値は x を L、h を H で測ったものなので、p_m は約 6.7 MPa になる。一方 $\mathrm{Re}=900\cdot 5\cdot 0.05/0.05=4500$ と大きいが、$\varepsilon=5\times 10^{-4}$ なので $\varepsilon^2\mathrm{Re}=1.1\times 10^{-3}\ll 1$ であり、慣性は無視できる。慣性が落ちるかどうかを決めるのは Re でなく ε^2Re であることがこの数値から分かる。壁の摩擦応力の尺度 $\mu U/H=10^4$ Pa に比べて、圧力の尺度は $L/H=2000$ 倍大きい。薄い隙間を長い距離にわたって流体を押し込むには大きな圧力勾配が要り、それが荷重を支える。

7.9 特異摂動の共通構造

★★★ 最重要 境界層・WKB・断熱定理・BO を一つの表で並べ、物理の直観の位置と破綻の場所を特定する

この章で扱った近似はすべて、次の 3 段の構造をもつ。

1. 小パラメータが方程式の最高階の項（あるいは最も速い過程）に掛かっていて、$\varepsilon=0$ で方程式の型が変わる。
2. その結果、解には二つの尺度が現れる。$\varepsilon=0$ の方程式で記述できる「外部」（遅い・広い）と、伸長変数で記述する「内部」（速い・薄い）である。
3. 外部と内部はそれぞれの方程式で解き、両者が重なる中間領域で接合して一つの近似にまとめる。

問題	小パラメータ	外部（遅い・広い）	内部（速い・薄い）	破綻する場所
モデル問題	ε（y'' の係数）	1 階方程式 $y'+y=0$	幅 ε の層、$Y''+Y'=0$	y' の係数が符号を変える点
多重尺度・平均化	ε（減衰・非線形）	振幅方程式（遅い時間 εt）	速い振動 $\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}t}$	時間 $\gg 1/\varepsilon$、共鳴
WKB	$\hbar^2$（ψ'' の係数）	古典軌道と位相 $\int p\,\mathrm{d}x/\hbar$	転回点の層（幅 $\hbar^{2/3}$）、Airy	転回点・低い量子数
断熱定理	ε（∂_t の係数）	瞬間ごとの固有状態	動的位相の速い回転	ギャップ $\to 0$（Landau – Zener）
Born – Oppenheimer	$\kappa^4=m_e/M$（$\Delta_{\boldsymbol{R}}$ の係数）	核の曲面上の運動	電子の固有値問題	円錐交差（$g\lesssim\kappa$）
Prandtl 境界層	Re^{-1}（$\Delta\boldsymbol{u}$ の係数）	Euler 流	幅 $\mathrm{Re}^{-1/2}$ の層	剥離・非単調な速度分布
Stokes ／ Oseen	Re	Oseen 流（$r\gtrsim a/\mathrm{Re}$）	Stokes 流（物体近傍）	2 次元で ln 型の展開
潤滑	$\varepsilon=H/L$	圧力の Reynolds 方程式	隙間方向の放物線分布	隙間の端・急な形状変化

表の「外部」と「内部」のどちらが物理屋の言う「遅いもの」「速いもの」に当たるかは問題によって入れ替わるが、共通しているのは、**速い（薄い）方を先に解いて、その結果を遅い（広い）方の方程式の係数やポテンシャルとして使う**という手続きである。BO では電子の固有値が核のポテンシャ

ルに、潤滑では隙間方向の流量が圧力の方程式に、平均化では速い位相の平均が振幅の方程式に、断熱定理では瞬間の固有値が動的位相になる。物理の直観「速いものと遅いものを分ける」は、数学的にはこの手続きと、それが接合条件で矛盾なく閉じることに対応する。

直観が明示しないのは、分離が成り立つための**一様性の条件**である。どの例でも、外部と内部の尺度の比が全域で大きいことが必要で、それが局所的に破れる場所で近似は破綻する。断熱定理と BO ではギャップが閉じる点、WKB では運動量が 0 になる転回点、境界層では壁の摩擦が 0 になる剥離点がそれに当たる。これらはいずれも「二つの尺度が同じ大きさになる」場所であり、そこでは新たな内部問題（Airy 関数、Landau – Zener 模型、剥離の局所解析）を立てて解き直すか、もはや二尺度の分離を使えないかのどちらかになる。さらに、破綻の影響が冪でなく $\exp(-c/\varepsilon)$ の形で現れる場合（Landau – Zener 遷移、トンネル現象、Stirling 級数の最適打ち切り誤差）は、漸近展開のどの次数にも現れないので、展開を高次まで進めても検出できない。

例題 7.9　両端に層ができる反応拡散方程式 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$0<\varepsilon\ll 1$ として、境界値問題

$$\varepsilon y''-y=-1,\qquad y(0)=y(1)=0$$

を考える。

(1) 上の表の 1 行（小パラメータ・外部・内部・破綻する場所）をこの問題について埋めよ。境界層の厚さは主要釣り合いで決めよ。

(2) 外部解・内部解を求め、合成解を作れ。

(3) 厳密解と比べて合成解の誤差を求め、モデル問題の誤差 $\mathcal{O}(\varepsilon)$ と違う理由を述べよ。

解答. **(1)** $\varepsilon=0$ と置くと $y=1$ という代数方程式になり、境界条件を一つも課せない。端の近くで $X=x/\delta$ と伸長すると $(\varepsilon/\delta^2)Y''-Y=-1$ で、Y'' の項が他と釣り合うのは $\delta=\sqrt{\varepsilon}$ のときである。1 階微分の項が無いので移流の向きが無く、層は両端にできる。表の行は、小パラメータが ε（y'' の係数）、外部が $y=1$、内部が幅 $\sqrt{\varepsilon}$ の層での $Y''-Y=-1$、破綻する場所は無し、となる。y の係数が区間の内部で 0 になる場合（$\varepsilon y''=q(x)y-1$ で q が符号を変える場合）は、WKB の転回点と同じ型の内部層が現れて別扱いになる。
(2) 外部解は $y_0=1$ である。左端では $Y''-Y=-1$、$Y(0)=0$ で有界な解は $Y=1-\mathrm{e}^{-X}$（$X=x/\sqrt{\varepsilon}$）で、$X\to\infty$ で外部解の値 1 に自動的に接合する。右端も同様に $\xi=(1-x)/\sqrt{\varepsilon}$ で $1-\mathrm{e}^{-\xi}$ である。外部解と二つの内部解を足し、二重に数えた共通部分 1 を 2 回引いて

$$y_c(x)=1-\mathrm{e}^{-x/\sqrt{\varepsilon}}-\mathrm{e}^{-(1-x)/\sqrt{\varepsilon}}.$$

(3) 厳密解は $y=1-\cosh\bigl((x-\tfrac12)/\sqrt{\varepsilon}\bigr)/\cosh\bigl(1/(2\sqrt{\varepsilon})\bigr)$ である。分子と分母に $\mathrm{e}^{-1/(2\sqrt{\varepsilon})}$ を掛けると、$r=\mathrm{e}^{-1/\sqrt{\varepsilon}}$ として

$$y=1-\frac{\mathrm{e}^{-x/\sqrt{\varepsilon}}+\mathrm{e}^{-(1-x)/\sqrt{\varepsilon}}}{1+r},\qquad y-y_c=\bigl(\mathrm{e}^{-x/\sqrt{\varepsilon}}+\mathrm{e}^{-(1-x)/\sqrt{\varepsilon}}\bigr)\frac{r}{1+r}$$

となる。括弧の最大は端での $1+r$ なので $\sup|y-y_c|=r=\mathrm{e}^{-1/\sqrt{\varepsilon}}$ であり、$\varepsilon=0.01$ で 4.5×10^{-5} である（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。誤差は ε のどの冪よりも小さい。
モデル問題では外部解 e^{1-x} に ε の補正（特性根 $\lambda_1=-1-\varepsilon+\cdots$ のずれ）があり、それが $\mathcal{O}(\varepsilon)$ の誤差になった。この問題では外部解 $y=1$ が外部方程式をすべての次数で厳密に満たし、内部方程式も省いた項が無いので厳密である。残る誤差は、片方の層の裾がもう片方の端の境界条件をわずかに乱すことだけで、その大きさは層の裾の値 $\mathrm{e}^{-1/\sqrt{\varepsilon}}$ になる。表の「破綻する場所」が無い問題でも、誤差が冪で出るか指数で出るかは外部解に補正が要るかどうかで決まる。

7.10 この章のまとめ

★★★ 最重要 特異摂動の手順と、その正当化の範囲

この章の要点

- 特異摂動は、小パラメータが最高階の微分に掛かり、$\varepsilon = 0$ で方程式の型（階数・課せる境界条件の数）が変わる問題である。解は一様には $\varepsilon = 0$ の解に近づかず、薄い層や長い時間に非一様性が現れる。
- 手順は、外部解（$\varepsilon = 0$ の方程式）、伸長変数と主要釣り合いで決める内部解、中間領域での接合、合成解の 4 段である。モデル問題では合成解の誤差が一様に $\mathcal{O}(\varepsilon)$（$\sup|y - y_c|/\varepsilon \to \mathrm{e}$）であることを厳密解で確かめた。境界層は移流の下流端にできる。
- 時間方向では、素朴展開は永年項で破綻し、遅い時間を独立変数にする多重尺度法（可解条件＝振幅方程式）や平均化定理が時間 $\mathcal{O}(1/\varepsilon)$ まで $\mathcal{O}(\varepsilon)$ の精度を保証する。
- WKB は $\hbar^2$ を最高階の係数とする特異摂動で、転回点は幅 $\hbar^{2/3}$ の内部層であり、Airy 関数との接合が接続公式と Bohr – Sommerfeld 条件 $\oint p\,\mathrm{d}x = 2\pi\hbar(n + \frac{1}{2})$ を与える。
- 断熱定理はギャップ $g > 0$ のもとで $\mathcal{O}(\varepsilon)$ の追随を保証し、遅さは $\varepsilon\|H'\| \ll g^2$ で測られる。ギャップが小さいと Landau – Zener 遷移 $\exp(-\pi\Delta^2/(2\hbar\alpha))$ が起こる。
- Born – Oppenheimer 近似は $\kappa = (m_e/M)^{1/4}$ を小パラメータとする特異摂動で、電子・振動・回転のエネルギー比 $1 : \kappa^2 : \kappa^4$ の階層がスケーリングから出る。非断熱結合は κ^3/g の大きさで、円錐交差（$g \lesssim \kappa$）で BO は破綻する。
- 流体の境界層は Re^{-1} を最高階の係数とする特異摂動で、Prandtl 方程式（厚さ $\mathrm{Re}^{-1/2}$）と Blasius 解（$f''(0) = 0.332$、$\delta_{99} = 4.91x/\sqrt{\mathrm{Re}_x}$）を得る。剥離で破綻し、一般の初期値では Prandtl 方程式は非適切であり、壁のある非粘性極限は未解決である（加藤の判定条件）。

この章の近似はすべて第 1 章の分類の B 型（極限）である。数学が正当化したものを整理すると、モデル問題・多重尺度・平均化については「誤差が一様に $\mathcal{O}(\varepsilon)$」という収束の速さまで含めた完全な正当化を与えた。WKB と断熱定理は、ギャップ（あるいは転回点から離れていること）を仮定すれば同じ形の誤差評価が成り立ち、その仮定が破れる場所（転回点・ギャップの閉じる点）では内部問題の解を接合する形で近似を延長できる。Born – Oppenheimer 近似は κ についての漸近展開として、ギャップ条件が一様に成り立つ範囲で数学的に正当化されており、誤差の次数（エネルギーで κ^4 の対角補正、κ^6 の非断熱補正）もスケーリングから読み取れる。流体の境界層だけは事情が異なり、Prandtl 方程式そのものの適切性が単調な速度分布や解析的な初期値という条件の下でしか保証されず、Navier – Stokes の非粘性極限は一般には未解決である。物理で最もよく使われる近似の一つが、数学的には最も正当化の進んでいない近似でもあることは、第 10 章で全体を整理する際の重要な材料になる。

例題 7.10　身の回りの小さいパラメータ ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

この章の道具で、次の三つの場面の小さいパラメータを見積もり、近似の精度を確かめよ。

(1) 空気（動粘性率 $\nu = 1.5 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^2/s}$）が速さ $U = 10\ \mathrm{m/s}$ で平板に沿って流れる。前縁から $x = 1\ \mathrm{m}$ の位置で局所 Reynolds 数 Re_x と Blasius 解の境界層の厚さ $\delta_{99} = 4.91x/\sqrt{\mathrm{Re}_x}$ を求めよ。

(2) 振り子 $\theta'' + \sin\theta = 0$ を振幅 30° で振る。$\sin\theta \approx \theta - \theta^3/6$ として Duffing 振動子の例題の結果を使い、周期の伸びを求めよ。厳密な周期の比 $2K(\sin^2(\theta_0/2))/\pi$（$K$ は第 1 種完全楕

円積分）は 1.01741 である。

(3) 半径 $a = 1\ \mu$m の粒子が水（$\nu = 10^{-6}\ \mathrm{m}^2/\mathrm{s}$）の中を速さ $U = 1\ \mu\mathrm{m/s}$ で動く。Re と、Stokes 近似が成り立たなくなる距離 a/Re を求めよ。

解答. **(1)** $\mathrm{Re}_x = Ux/\nu = 10 \cdot 1/(1.5 \times 10^{-5}) = 6.7 \times 10^5$、$\delta_{99} = 4.91/\sqrt{6.7 \times 10^5}\ \mathrm{m} = 6.0\ \mathrm{mm}$ である（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。層の厚さと長さの比 6×10^{-3} は $\mathrm{Re}_x^{-1/2}$ の程度で、Prandtl のスケーリングの小さいパラメータである。この Reynolds 数は層流から乱流へ移る目安（5×10^5 程度）を越えているので、実際の平板ではこの位置で乱流境界層になっている可能性が高く、Blasius 解の値は層流を保った場合の見積もりである。
(2) $\theta'' + \theta - \frac{1}{6}\theta^3 = 0$ は Duffing 振動子で $\varepsilon = -\frac{1}{6}$ としたものなので、$\omega = 1 + \frac{3}{8}\varepsilon a^2 = 1 - a^2/16$ である。$a = \pi/6 = 0.5236$ で $\omega = 0.98287$、周期の比は $1/\omega = 1.01743$ で、厳密値 1.01741 との差は 2×10^{-5} である。振幅を倍にすると伸びは約 4 倍になる。軟らかいばね（$\varepsilon < 0$）なので振動数が下がり、大きく振るほど周期が長くなる。
(3) $\mathrm{Re} = Ua/\nu = 10^{-6} \cdot 10^{-6}/10^{-6} = 10^{-6}$、$a/\mathrm{Re} = 1$ m である。粒子の大きさの 10^6 倍離れた所まで Stokes 近似が成り立つので、微生物や微粒子の運動では Stokes 方程式で十分である。小さいパラメータは同じ Re でも、それが「方程式の係数」でなく「近似の成り立つ領域の広さ」として現れている点が、境界層の (1) と違う。

総合問題　遅い多様体へ緩和する系 ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$0 < \varepsilon \ll 1$ として、2 変数の線形系

$$\varepsilon\, u' = -u + v, \qquad v' = -u, \qquad u(0) = 0, \quad v(0) = 1 \qquad (t \geq 0)$$

を考える。u は v に向かって速く緩和する変数、v はゆっくり変わる変数である。

(1) $\varepsilon = 0$ と置くと何が起こるかを述べ、この近似が正則摂動か特異摂動か、また近似の 3 つの型のどれに当たるかを判定せよ。（使う道具：第 1 章 § 近似の 3 つの型、第 7 章 § 正則摂動と特異摂動）

(2) 係数行列の固有値と固有ベクトルを ε の 1 次まで求め、(u, v) 平面での解の軌道の形を述べよ。（使う道具：第 2 章 § 相空間と定性的解析）

(3) 外部解と、$\tau = t/\varepsilon$ を使った内部解（初期層）を主要項まで求め、接合して合成解 u_c、v_c を作れ。（使う道具：第 7 章 § 境界層のモデル問題を完全に解く）

(4) u を消去すると v がモデル問題 (7.1) と同じ方程式を満たすことを示し、厳密解から $\sup_{t\geq 0}|u - u_c|/\varepsilon$ と $\sup_{t\geq 0}|v - v_c|/\varepsilon$ の $\varepsilon \to 0$ での極限を求めよ。（使う道具：第 7 章 § 境界層のモデル問題を完全に解く の定理）

(5) 共通構造の表の 1 行をこの系について埋め、u の方程式の緩和の符号を逆（$\varepsilon u' = u - v$）にしたら近似がどうなるかを述べよ。（使う道具：第 7 章 § 特異摂動の共通構造、§ 境界層はどちらの端にできるか）

解答. **(1)** $\varepsilon = 0$ では第 1 式が $u = v$ という代数的な拘束になり、微分方程式は $v' = -v$ の 1 本だけになる。課せる初期条件は 1 つに減り、$u(0) = 0$ と $v(0) = 1$ を同時には満たせない。最高階（ここでは u の時間微分）に小さい係数が掛かっていて型が変わるので特異摂動であり、$\varepsilon \to 0$ の極限をとる近似なので第 1 章の分類では B 型（極限）である。
(2) 係数行列は $A = \begin{pmatrix} -1/\varepsilon & 1/\varepsilon \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ で、固有方程式は $\varepsilon\lambda^2 + \lambda + 1 = 0$ である。根は (7.2) と同

じ $\lambda_1 = -1 - \varepsilon + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$、$\lambda_2 = -1/\varepsilon + 1 + \mathcal{O}(\varepsilon)$ で、どちらも負なので原点は安定な結節点である。固有ベクトルは第 1 式から $v = (1+\varepsilon\lambda)u$ を満たし、λ_1 に対して $(1, 1-\varepsilon)$、λ_2 に対して $(1, \varepsilon)$ となる。遅い方向はほぼ対角線 $u = v$（遅い多様体）、速い方向はほぼ u 軸に平行である。初期点 $(0,1)$ から出た軌道は、まず時間 $\mathcal{O}(\varepsilon)$ でほぼ水平に動いて対角線の近く $(1,1)$ に達し、その後は対角線に沿って時間 $\mathcal{O}(1)$ で原点へ向かう。

(3) 外部では $u = v$、$v' = -v$ から $v = C\mathrm{e}^{-t}$、$u = C\mathrm{e}^{-t}$ である。内部では $U(\tau) = u(\varepsilon\tau)$、$V(\tau) = v(\varepsilon\tau)$ として $\mathrm{d}U/\mathrm{d}\tau = -U + V$、$\mathrm{d}V/\mathrm{d}\tau = -\varepsilon U$ となり、主要項は $V_0 = 1$、$U_0 = 1 - \mathrm{e}^{-\tau}$ である。接合は $\lim_{\tau\to\infty} V_0 = \lim_{t\to 0} v$ から $C = 1$ で、このとき $\lim_{\tau\to\infty} U_0 = 1 = \lim_{t\to 0} u$ も自動的に成り立つ。合成解は外部解＋内部解− 共通部分 1 で

$$u_c = \mathrm{e}^{-t} - \mathrm{e}^{-t/\varepsilon}, \qquad v_c = \mathrm{e}^{-t}.$$

(4) 第 2 式から $u = -v'$、これを第 1 式に代入すると $-\varepsilon v'' = v' + v$、すなわち $\varepsilon v'' + v' + v = 0$ で、初期条件は $v(0) = 1$、$v'(0) = -u(0) = 0$ である。方程式はモデル問題と同じで、条件が境界値でなく初期値になっている。$q = \sqrt{1 - 4\varepsilon}$ として

$$v = \frac{\lambda_2 \mathrm{e}^{\lambda_1 t} - \lambda_1 \mathrm{e}^{\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}, \qquad u = -v' = \frac{\mathrm{e}^{\lambda_1 t} - \mathrm{e}^{\lambda_2 t}}{q}$$

である（$\lambda_1\lambda_2 = 1/\varepsilon$、$\lambda_2 - \lambda_1 = -q/\varepsilon$ を使った）。$1/q = 1 + 2\varepsilon + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$、$\mathrm{e}^{\lambda_1 t} = \mathrm{e}^{-t}(1 - \varepsilon t + \cdots)$ なので、層の外では

$$u - u_c = \varepsilon\, \mathrm{e}^{-t}(2 - t) + \mathcal{O}(\varepsilon^2), \qquad v - v_c = \varepsilon\, \mathrm{e}^{-t}(1 - t) + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

となる。$\mathrm{e}^{-t}(2-t)$ と $\mathrm{e}^{-t}(1-t)$ は $t \ge 0$ で $t = 0$ に最大値 2 と 1 をとる。$t = 0$ では厳密解も合成解も初期条件を満たすので差は 0 で、差が最大になるのは層の外縁であり、定理 7.3 と同じ理由で

$$\sup_{t\ge 0} |u - u_c|/\varepsilon \to 2, \qquad \sup_{t\ge 0} |v - v_c|/\varepsilon \to 1$$

となる。数値では $\varepsilon = 0.01$ で 1.87 と 0.93、$\varepsilon = 0.001$ で 1.98 と 0.99 である（検算 `scripts/verify_ch07.py`）。

(5) 小パラメータは ε（u' の係数）、外部は遅い多様体 $u = v$ の上の運動 $v' = -v$、内部は幅 ε の初期層での緩和 $\mathrm{d}U/\mathrm{d}\tau = -U + 1$、破綻する場所は $t \ge 0$ の範囲には無い。$\varepsilon u' = u - v$ と符号を逆にすると、内部方程式は $\mathrm{d}U/\mathrm{d}\tau = U - 1$ で、初期層の解 $1 - \mathrm{e}^{\tau}$ は層の外へ向かって増大し、外部解に接合できない。遅い多様体は軌道を引き寄せずに突き放し、解は時間 $\mathcal{O}(\varepsilon)$ で $\mathrm{e}^{t/\varepsilon}$ のように大きくなる。これは境界層を下流端でなく上流端に置こうとしたときと同じ状況であり、特異摂動の手順が使えるのは、速い変数が遅い多様体へ緩和する（内部解が層の外へ減衰する）場合に限られる。

第 8 章

Boltzmann 方程式から流体方程式へ

★★★ 最重要 流体近似の根元である Navier–Stokes 方程式そのものが、分子運動論からの B 型（極限）近似であることを示す章

木下の問いに出てくる「流体力学での近似」には二つの層がある。表面の層は、Navier–Stokes 方程式を解くときの近似（境界層・乱流モデル・圧縮性の無視など）である。その下にもう一つ層があり、Navier–Stokes 方程式自体が「分子の集まりを連続体とみなす」という近似の産物である。この章は下の層を扱う。分子の運動（Newton 力学）から Boltzmann 方程式を経て流体方程式に至る道筋を、各段で何を小さいとみなし、どういう極限を取り、その極限が数学的にどこまで正当化されているかという観点で追う。

結論を先に書いておく。流体方程式は小さいパラメータ（Knudsen 数）の極限で現れる有効方程式であり、第 1 章の分類では典型的な B 型の近似である。ただしその途中には、Boltzmann 方程式を導く段（分子的混沌の仮定）と、流体方程式を閉じる段（応力と熱流束を勾配で書く段）の二か所に「閉じる」操作が入っている。前者は極限定理（Lanford の定理）によって短時間だけ正当化され、後者は Hilbert 展開・Chapman–Enskog 展開によって小さい Knudsen 数での漸近展開として正当化される。さらに、導かれた Navier–Stokes 方程式そのものについて、3 次元で滑らかな解が時間大域的に存在するかどうかが分かっていない。近似の正当化の連鎖は、最後の環で数学の未解決問題につながっている。

8.1 階層の全体像と Hilbert の第 6 問題

★★★ 最重要 章全体の地図。どの矢印がどの極限で、どれが証明済みかを最初に押さえる

8.1.1 三つの記述と二つの極限

気体を記述する方法は、細かいほうから順に三つある。

1. **粒子の記述**。N 個の分子の位置 $\boldsymbol{x}_1, \dots, \boldsymbol{x}_N$ と速度 $\boldsymbol{v}_1, \dots, \boldsymbol{v}_N$ を Newton の運動方程式で追う。初期条件に確率分布を入れると、$6N$ 次元の位相空間上の確率密度 $F_N(t, \boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{v}_1, \dots, \boldsymbol{x}_N, \boldsymbol{v}_N)$ の時間発展は Liouville 方程式で書ける。これは厳密だが、$N \sim 10^{23}$ では扱えない。
2. **運動論的記述**。1 粒子の位置と速度の分布 $f(t, \boldsymbol{x}, \boldsymbol{v})$（6 次元の位相空間上の関数）だけを追う。これが Boltzmann 方程式の未知関数である。
3. **流体の記述**。各点での密度 $\rho(t, \boldsymbol{x})$、流速 $\boldsymbol{u}(t, \boldsymbol{x})$、温度 $T(t, \boldsymbol{x})$ だけを追う。3 次元空間上の 5 個の関数であり、Euler 方程式・Navier–Stokes 方程式の未知関数である。

1 から 2 へ移る段は、Liouville 方程式から 1 粒子分布の方程式を作る段であり、第 6 章で見た BBGKY 階層（k 粒子分布の方程式に $k+1$ 粒子分布が現れる連鎖）を途中で切る操作になる。ここで使う極限は **Boltzmann–Grad 極限**と呼ばれ、粒子数 $N \to \infty$、粒子の直径 $d \to 0$ を、Nd^2 が一定になるように取る（容器の体積は固定）。Nd^2 は 1 個の粒子が単位長さ進む間に出会う衝突の回数に比例するので、この極限では平均自由行程が一定に保たれる。一方で粒子の体積の総和 $Nd^3 \sim (Nd^2)\, d$ は 0 に行くので、気体は限りなく希薄になる。

2 から 3 へ移る段で使う小パラメータは **Knudsen 数**

$$\mathrm{Kn} = \frac{\lambda}{L} \tag{8.1}$$

である。λ は平均自由行程（分子が衝突から次の衝突までに進む平均距離）、L は流れの巨視的な長さ（管の径、物体の大きさ、密度や温度が変化する距離）である。$\mathrm{Kn} \to 0$ は、巨視的な変化が起きる距離の中で分子が非常に多く衝突し、各点で局所的な熱平衡に達している状況を表す。

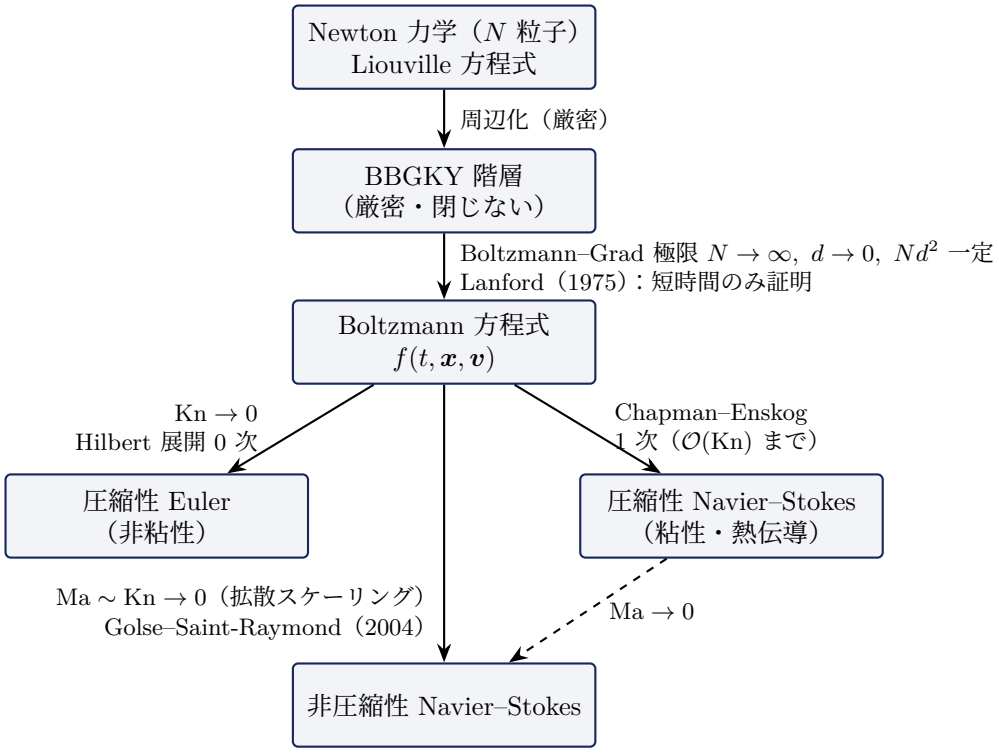


図 8.1　気体の記述の階層。実線は本章で扱う極限、破線は流体方程式の中での低 Mach 数極限。

8.1.2 Hilbert の第 6 問題

1900 年のパリの国際数学者会議で Hilbert が挙げた 23 の問題のうち、第 6 問題は「物理学の公理を数学的に扱うこと」である。その説明の中で Hilbert は、Boltzmann の気体論の仕事に触れ、原子論的な見方から連続体の運動法則へ至る極限過程を数学的に厳密に展開することを課題として挙げた。図 8.1 の上から下までの矢印を、すべて定理として結ぶことがこの課題の一つの読み方である。Hilbert 自身は 1912 年に Boltzmann 方程式を論じ、後で述べる Hilbert 展開を導入した。

矢印	小パラメータ	何を捨てるか	数学的な状況
Liouville → BBGKY	なし	何も捨てない（周辺化）	厳密な恒等式
BBGKY → Boltzmann	$d \to 0$（Nd^2 一定）	衝突前の 2 粒子相関（分子的混沌）	Lanford（1975）が平均自由時間の数分の 1 の時間まで証明。長時間は 2025 年のプレプリントが主張
Boltzmann → Euler	$\mathrm{Kn} \to 0$	局所平衡からのずれ	滑らかな Euler 解が存在する時間内で証明済み
Boltzmann → NS（圧縮性）	Kn の 1 次まで	$\mathcal{O}(\mathrm{Kn}^2)$ の項	漸近展開としての整合性。極限定理の形にはならない（後述）
Boltzmann → 非圧縮性 NS	$\mathrm{Ma} \sim \mathrm{Kn} \to 0$	圧縮性・非線形の高次	弱解の意味で証明済み（Golse–Saint-Raymond 2004）

表 8.1　階層の各矢印。詳細は本章の各節で述べる。

例題 8.1　Boltzmann–Grad 極限で何が小さくなるか ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

直径 d の剛体球が数密度 n で詰まった気体を考える。平均自由行程は $\lambda = 1/(\sqrt{2}\,n\pi d^2)$、球が占める体積の割合（体積分率）は $\phi = n \cdot \frac{\pi}{6} d^3$ である。

1. $\phi = \dfrac{d}{6\sqrt{2}\,\lambda}$ を示し、Boltzmann–Grad 極限（λ を固定して $d \to 0$）で $\phi \to 0$ となることを確かめよ。
2. 20 °C、1 気圧の空気（$n \approx 2.50 \times 10^{25}\,\mathrm{m}^{-3}$、$d = 0.37\,\mathrm{nm}$）について ϕ と λ/d を求めよ。
3. 液体の水（数密度 $n \approx 3.34 \times 10^{28}\,\mathrm{m}^{-3}$、分子の有効直径 $d \approx 0.28\,\mathrm{nm}$ とする）について同じ量を求め、Boltzmann 方程式が使えるかどうかを判断せよ。

解答. **(1)** λ の式から $n\pi d^2 = 1/(\sqrt{2}\lambda)$ なので

$$\phi = \frac{\pi}{6} n d^3 = \frac{d}{6}\, n\pi d^2 = \frac{d}{6\sqrt{2}\,\lambda}.$$

λ を固定すれば ϕ は d に比例して 0 に行く。平均自由行程（衝突の頻度）を保ったまま、粒子が占める体積を消していく極限であり、これが「希薄」の意味である。
(2) $\lambda = 1/(1.414 \times 2.50 \times 10^{25} \times \pi \times (0.37 \times 10^{-9})^2) \approx 6.6 \times 10^{-8}\,\mathrm{m}$ なので $\lambda/d \approx 1.8 \times 10^{2}$、$\phi = 0.37/(6 \times 1.414 \times 66) \approx 6.6 \times 10^{-4}$。空間の 0.07% ほどしか分子が占めておらず、分子は自分の直径の約 180 倍の距離を進んでから次の分子に当たる。2 個の分子がちょうど衝突している瞬間に第 3 の分子が近くにいる確率は ϕ 程度なので、3 体衝突は無視でき、衝突は 2 体の独立な出来事として扱える。
(3) $\lambda = 1/(1.414 \times 3.34 \times 10^{28} \times \pi \times (0.28 \times 10^{-9})^2) \approx 8.6 \times 10^{-11}\,\mathrm{m}$ で、$\lambda/d \approx 0.31$ と直径より短い。$\phi \approx 0.38$ で、空間の 4 割近くを分子が占める。分子は常に複数の隣の分子と接していて、「自由に飛んでまれに 2 体で衝突する」という Boltzmann 方程式の前提が成り立たない。表 8.1 の BBGKY から Boltzmann への矢印は液体には使えず、液体の流体方程式（粘性率など）は運動論とは別の方法で求める必要がある（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。

8.2　Boltzmann 方程式

★★★ 最重要　流体方程式の出発点。衝突不変量と H 定理が、後の Hilbert 展開の可解条件と局所平衡の正体になる

8.2.1　分布関数と自由流

$f(t, \boldsymbol{x}, \boldsymbol{v})\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ を、時刻 t に位置 $\boldsymbol{x}$ の近くの体積 $\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ にいて速度が $\boldsymbol{v}$ の近くの $\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ にある分子の個数（の期待値）とする。数密度は $n(t,\boldsymbol{x}) = \int f\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ である。

衝突がなければ、各分子は等速直線運動をするので、f は特性線 $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x}_0 + \boldsymbol{v}t$ に沿って一定であり、

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla_{\boldsymbol{x}} f = 0 \tag{8.2}$$

を満たす。これを自由流（自由輸送）の方程式という。Boltzmann 方程式は、この右辺に衝突による変化率 $Q(f,f)$ を置いたものである。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla_{\boldsymbol{x}} f = Q(f,f). \tag{8.3}$$

8.2.2 剛体球の衝突則と衝突演算子

直径 d、質量 m の剛体球（なめらかな硬い球）を考える。速度 $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_*$ の 2 球が接触したとき、中心を結ぶ方向の単位ベクトルを $\boldsymbol{\omega} \in S^2$ とすると、弾性衝突の後の速度は

$$\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v} - \big((\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega}\big)\boldsymbol{\omega}, \qquad \boldsymbol{v}_*' = \boldsymbol{v}_* + \big((\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega}\big)\boldsymbol{\omega} \tag{8.4}$$

である。接触面に垂直な速度成分だけが入れ替わり、接線成分は変わらない。この写像について次の性質が成り立つ（例題 8.2 で確かめる。検算 `scripts/verify_ch08.py`）。

- 運動量とエネルギーを保存する：$\boldsymbol{v}' + \boldsymbol{v}_*' = \boldsymbol{v} + \boldsymbol{v}_*$、$|\boldsymbol{v}'|^2 + |\boldsymbol{v}_*'|^2 = |\boldsymbol{v}|^2 + |\boldsymbol{v}_*|^2$。
- 対合である：$(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}_*')$ に同じ $\boldsymbol{\omega}$ で式 (8.4) を施すと $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_*)$ に戻る。
- $\boldsymbol{\omega}$ を固定すると $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_*) \mapsto (\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}_*')$ は $\mathbb{R}^6$ の線型写像で、行列式の絶対値は 1（体積を保つ）。
- $|(\boldsymbol{v}'-\boldsymbol{v}_*')\cdot\boldsymbol{\omega}| = |(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega}|$。

剛体球の衝突演算子は

$$Q(f,f)(\boldsymbol{v}) = \frac{d^2}{2}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S^2}\big[f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{v}_*') - f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{v}_*)\big]\,|(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega}|\,\mathrm{d}\boldsymbol{\omega}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}_* \tag{8.5}$$

である（$t, \boldsymbol{x}$ は全項共通なので省いた）。第 2 項（損失項）は「速度 $\boldsymbol{v}$ の分子が衝突して別の速度へ移る率」、第 1 項（獲得項）は「衝突によって速度 $\boldsymbol{v}$ に移ってくる率」を表す。

損失項の係数の意味を確かめておく。$\boldsymbol{g} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}_*$ とすると $\int_{S^2}|\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{\omega}|\,\mathrm{d}\boldsymbol{\omega} = 2\pi|\boldsymbol{g}|$（$\boldsymbol{g}$ を z 軸に取って極座標で積分する。検算 `scripts/verify_ch08.py`）なので、損失項は

$$f(\boldsymbol{v})\int_{\mathbb{R}^3}\pi d^2\,|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*|\,f(\boldsymbol{v}_*)\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}_* \tag{8.6}$$

になる。πd^2 は剛体球の全断面積（中心どうしが距離 d 以内に入る円板の面積）であり、$\pi d^2|\boldsymbol{g}|\,\mathrm{d}t$ は相対速度 $\boldsymbol{g}$ で動く相手を時間 $\mathrm{d}t$ の間に捕まえる円柱の体積である。したがって損失項は「その円柱に入る相手の個数」を数えている。

積の形は仮定である

式 (8.5) では、位置 $\boldsymbol{x}$ で速度 $\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{v}_*$ の 2 分子が同時に見つかる確率密度を、積 $f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{v}_*)$ で置き換えている。正しくは 2 粒子分布 $f^{(2)}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_*)$ が入るべき場所である。積で置き換える仮定を**分子的混沌**（ドイツ語で Stosszahlansatz、「衝突数の仮定」）という。これは衝突する直前の 2 分子の速度が独立であるという仮定であり、衝突した直後の 2 分子については成り立たない（衝突直後の速度は式 (8.4) で結び付いている）。この非対称性が 8.3 節で述べる不可逆性の起源になる。

8.2.3 衝突の対称性と弱形式

Q の性質はすべて、次の積分の書き換えから出てくる。以下、f は十分速く減衰する滑らかな正の関数とし、$\phi(\boldsymbol{v})$ は多項式程度の増大しかしない連続関数とする。$f' = f(\boldsymbol{v}')$、$f_* = f(\boldsymbol{v}_*)$、$f_*' = f(\boldsymbol{v}_*')$、$\phi'$ なども同様に略記する。

補題 8.1 (衝突演算子の弱形式)**.**

$$\int_{\mathbb{R}^3} Q(f,f)\,\phi\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = \frac{d^2}{8}\iiint \big(f'f_*' - ff_*\big)\big(\phi+\phi_*-\phi'-\phi_*'\big)|(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega}|\,\mathrm{d}\boldsymbol{\omega}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}_*\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}. \tag{8.7}$$

証明. 左辺を $I = \frac{d^2}{2}\iiint(f'f_*' - ff_*)\,\phi\,B\,\mathrm{d}\boldsymbol{\omega}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}_*\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ と書く（$B = |(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega}|$）。
第一に、積分変数 $\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{v}_*$ の名前を入れ替える。式 (8.4) は $\boldsymbol{v} \leftrightarrow \boldsymbol{v}_*$ で $\boldsymbol{v}' \leftrightarrow \boldsymbol{v}_*'$ と入れ替わるだけであり、B

も $f'f'_* - ff_*$ も対称なので、I は ϕ を ϕ_* に置き換えた式に等しい。両者の平均を取ると、ϕ が $\frac{1}{2}(\phi+\phi_*)$ に置き換わる。
第二に、$\boldsymbol{\omega}$ を固定して $(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}_*)\mapsto(\boldsymbol{v}',\boldsymbol{v}'_*)$ と変数変換する。この写像は対合で体積を保ち、B を保つ。新しい変数で見ると $f'f'_*$ と ff_* の役割が入れ替わり、ϕ,ϕ_* が ϕ',ϕ'_* になるので、I は $\frac{d^2}{2}\iiint(ff_*-f'f'_*)\frac{1}{2}(\phi'+\phi'_*)\,B$ にも等しい。
二つの表示の平均を取れば、$I=\frac{d^2}{2}\cdot\frac{1}{4}\iiint(f'f'_*-ff_*)(\phi+\phi_*-\phi'-\phi'_*)B$ となり、式 (8.7) を得る。 □

8.2.4 衝突不変量

定義 8.2 (衝突不変量)**.** 連続関数 $\phi:\mathbb{R}^3\to\mathbb{R}$ が、すべての $\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}_*\in\mathbb{R}^3$ と $\boldsymbol{\omega}\in S^2$ について

$$\phi(\boldsymbol{v}')+\phi(\boldsymbol{v}'_*)=\phi(\boldsymbol{v})+\phi(\boldsymbol{v}_*) \tag{8.8}$$

を満たすとき、ϕ を**衝突不変量**という。2 分子の衝突の前後で和が変わらない 1 分子量のことである。

補題 8.1 から、ϕ が衝突不変量ならば、どんな f に対しても $\int Q(f,f)\phi\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}=0$ である。運動量とエネルギーの保存から、1、v_1,v_2,v_3、$|\boldsymbol{v}|^2$ の 5 個とその線型結合は衝突不変量である。逆に、衝突不変量はこれで尽きる。

定理 8.3 (衝突不変量の決定 ★★★ 最重要)**.** $\phi\in C^1(\mathbb{R}^3)$ が衝突不変量であることと、定数 $a,c\in\mathbb{R}$、$\boldsymbol{b}\in\mathbb{R}^3$ によって

$$\phi(\boldsymbol{v})=a+\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{v}+c|\boldsymbol{v}|^2 \tag{8.9}$$

と書けることは同値である。

証明. $\Leftarrow$ は運動量とエネルギーの保存から直ちに従う。$\Rightarrow$ を示す。
(i) 球面上で一定であること。 2 分子の全運動量 $\boldsymbol{P}=\boldsymbol{v}+\boldsymbol{v}_*$ と全エネルギー $E=|\boldsymbol{v}|^2+|\boldsymbol{v}_*|^2$ を固定すると、$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{P}/2+r\boldsymbol{e}$、$\boldsymbol{v}_*=\boldsymbol{P}/2-r\boldsymbol{e}$（$r=|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*|/2$ は E と $\boldsymbol{P}$ で決まり、$\boldsymbol{e}$ は単位ベクトル）と書ける。式 (8.4) の $\boldsymbol{\omega}$ をいろいろに選ぶと、衝突後の相対速度の向き $\boldsymbol{e}'$ は単位球面全体を動く（$\boldsymbol{e}'$ は $\boldsymbol{e}$ を $\boldsymbol{\omega}$ に垂直な平面で鏡映したものであり、$\boldsymbol{e}$ と $\boldsymbol{e}'$ の 2 等分方向に垂直な $\boldsymbol{\omega}$ を取れば任意の $\boldsymbol{e}'$ に届く）。したがって衝突不変性 (8.8) は、任意の中心 $\boldsymbol{a}\in\mathbb{R}^3$ と半径 $r>0$ について

$$g(\boldsymbol{e}):=\phi(\boldsymbol{a}+r\boldsymbol{e})+\phi(\boldsymbol{a}-r\boldsymbol{e})\quad\text{が }\boldsymbol{e}\in S^2\text{ によらない} \tag{8.10}$$

ことと同じである。
(ii) 勾配の差が位置の差に平行であること。 g を球面に沿って微分すると 0 である。$\boldsymbol{e}$ に垂直な任意の $\boldsymbol{t}$ について

$$\boldsymbol{t}\cdot\big(\nabla\phi(\boldsymbol{a}+r\boldsymbol{e})-\nabla\phi(\boldsymbol{a}-r\boldsymbol{e})\big)=0. \tag{8.11}$$

任意の 2 点 $\boldsymbol{x}\neq\boldsymbol{y}$ について $\boldsymbol{a}=(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{y})/2$、$r\boldsymbol{e}=(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})/2$ と置けば、$\boldsymbol{G}:=\nabla\phi$ について「$\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{G}(\boldsymbol{y})$ は $\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}$ に垂直なすべてのベクトルと直交する」、すなわち

$$\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x})-\boldsymbol{G}(\boldsymbol{y})=\lambda(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y})\,(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}) \tag{8.12}$$

となる実数 $\lambda(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y})$ がある。
(iii) λ は定数であること。 同一直線上にない 3 点 $\boldsymbol{x},\boldsymbol{y},\boldsymbol{z}$ を取る。式 (8.12) を 3 辺について足すと左辺は 0 になり、$\boldsymbol{z}-\boldsymbol{x}=-(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})-(\boldsymbol{y}-\boldsymbol{z})$ を使うと

$$\big(\lambda(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y})-\lambda(\boldsymbol{z},\boldsymbol{x})\big)(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})+\big(\lambda(\boldsymbol{y},\boldsymbol{z})-\lambda(\boldsymbol{z},\boldsymbol{x})\big)(\boldsymbol{y}-\boldsymbol{z})=\boldsymbol{0}. \tag{8.13}$$

$\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}$ と $\boldsymbol{y}-\boldsymbol{z}$ は線型独立なので、3 辺の λ は等しい。任意の 2 組の点の対は、3 次元では同一直線上にない三角形をいくつかつないで結べるので、λ は全体で一つの定数である。これを $2c$ と書くと $\boldsymbol{G}(\boldsymbol{x})=2c\,\boldsymbol{x}+\boldsymbol{b}$（$\boldsymbol{b}=\boldsymbol{G}(\boldsymbol{0})$）。
(iv) 積分する。 $\nabla\phi=2c\boldsymbol{v}+\boldsymbol{b}$ を積分して $\phi=a+\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{v}+c|\boldsymbol{v}|^2$。 □

注意

C^1 の仮定は証明を短くするためのもので、ϕ が連続であるだけ、さらには可測であるだけでも同じ結論が成り立つことが知られている。後の H 定理で $\phi = \ln f$ に適用するので、f の正則性をどこまで仮定するかがこの定理の適用範囲を決める。

8.2.5 H 定理と Maxwell 分布

定理 8.4 (H 定理 ★★★ 最重要)**.** $f > 0$ を *Boltzmann* 方程式 (8.3) の滑らかで十分速く減衰する解とし、空間は周期的な箱（または鏡面反射の壁で囲まれた容器）とする。

$$H(t) = \iint f \ln f \,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} \tag{8.14}$$

は時間について単調非増加である。さらに、$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = 0$ となるのは、各点 $\boldsymbol{x}$ で f が速度について *Maxwell* 分布

$$M_{n,\boldsymbol{u},T}(\boldsymbol{v}) = n\Big(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}} T}\Big)^{3/2} \exp\Big(-\frac{m|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u}|^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\Big) \tag{8.15}$$

（$n, \boldsymbol{u}, T$ は $\boldsymbol{x}$ に依存してよい）であるときに限る。

証明. $\partial_t(f\ln f) = (1+\ln f)\partial_t f$ と Boltzmann 方程式から

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = -\iint (1+\ln f)\,\boldsymbol{v}\cdot\nabla_{\boldsymbol{x}} f \,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} + \iint (1+\ln f)\,Q(f,f)\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}. \tag{8.16}$$

第 1 項は $\boldsymbol{v}\cdot\nabla_{\boldsymbol{x}}(f\ln f)$ の $\boldsymbol{x}$ についての積分なので、周期境界では 0 になる（鏡面反射の壁では、壁で $\boldsymbol{v}$ と反転速度の流束が打ち消し合って 0 になる）。第 2 項では 1 が衝突不変量なので $\int Q\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = 0$ であり、補題 8.1 を $\phi = \ln f$ で使うと

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{d^2}{8}\iiiint (f'f'_* - ff_*)\ln\frac{ff_*}{f'f'_*}\,|(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega}|\,\mathrm{d}\boldsymbol{\omega}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}_*\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \tag{8.17}$$

正の数 A, B について $(A-B)\ln(B/A) \le 0$ であり、等号は $A = B$ のときに限る（ln が単調増加なので $A-B$ と $\ln(B/A)$ は逆符号）。したがって被積分関数は非正で、$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} \le 0$。
等号が成り立つのは、ほとんどすべての $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_*, \boldsymbol{\omega})$ で $f'f'_* = ff_*$、すなわち $\ln f' + \ln f'_* = \ln f + \ln f_*$ のときである（被積分関数が連続なので、すべての点で成り立つ）。これは $\ln f$ が衝突不変量であることを意味するので、定理 8.3 より $\ln f = a + \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{v} + c|\boldsymbol{v}|^2$。$f$ が $\boldsymbol{v}$ について積分可能であるためには $c < 0$ が必要で、平方完成すれば式 (8.15) の形になる。逆に Maxwell 分布なら $\ln f$ は衝突不変量なので $f'f'_* = ff_*$ となり、$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$ の被積分関数は 0 である。 □

系 8.5 (衝突演算子の零点)**.** $f > 0$ が滑らかで十分速く減衰するとき、$Q(f,f) = 0$ であることと、f が *Maxwell* 分布であることは同値である。

証明. $Q(f,f) = 0$ ならば $\int Q(f,f)\ln f\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = 0$ なので、上の証明の後半と同じ議論で f は Maxwell 分布である。逆に Maxwell 分布なら $f'f'_* = ff_*$ なので、式 (8.5) の被積分関数が恒等的に 0 になる（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。 □

H が測るもの

$-k_{\mathrm{B}}H$ は、1 粒子分布 f だけから計算したエントロピー（Boltzmann のエントロピー）である。エネルギーと運動量と粒子数を固定したとき、H を最小にする分布が Maxwell 分布である（例題 8.3）。H 定理は「衝突は H を減らし、減らせなくなった状態が局所平衡である」と言っている。後の Hilbert 展開で、最低次の解が局所 Maxwell 分布になることは、この定理を局所的に使ったものである。

例題 8.2　衝突則と衝突不変量 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

剛体球の衝突則 (8.4) について次を示せ。

1. 運動量とエネルギーが保存されること。
2. 衝突則が対合であること（同じ $\boldsymbol{\omega}$ で 2 回施すと元に戻ること）。
3. $\phi(\boldsymbol{v}) = |\boldsymbol{v}|^4$ は衝突不変量でないこと。具体的な衝突を 1 つ挙げよ。

解答. $\alpha = (\boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega}$ と置く。
(1) $\boldsymbol{v}' + \boldsymbol{v}_*' = \boldsymbol{v} - \alpha\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{v}_* + \alpha\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{v} + \boldsymbol{v}_*$。エネルギーは

$$|\boldsymbol{v}'|^2 + |\boldsymbol{v}_*'|^2 = |\boldsymbol{v}|^2 - 2\alpha\,\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\omega} + \alpha^2 + |\boldsymbol{v}_*|^2 + 2\alpha\,\boldsymbol{v}_*\cdot\boldsymbol{\omega} + \alpha^2 = |\boldsymbol{v}|^2 + |\boldsymbol{v}_*|^2 - 2\alpha^2 + 2\alpha^2.$$

ここで $-2\alpha(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega} = -2\alpha^2$ を使った。
(2) 衝突後の相対速度の $\boldsymbol{\omega}$ 成分は $(\boldsymbol{v}' - \boldsymbol{v}_*')\cdot\boldsymbol{\omega} = \alpha - 2\alpha = -\alpha$。もう一度衝突則を施すと $\boldsymbol{v}'' = \boldsymbol{v}' - (-\alpha)\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{v} - \alpha\boldsymbol{\omega} + \alpha\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{v}$、同様に $\boldsymbol{v}_*'' = \boldsymbol{v}_*$。
(3) $\boldsymbol{v} = (1,0,0)$、$\boldsymbol{v}_* = (0,1,0)$、$\boldsymbol{\omega} = (1,0,0)$ とする。$\alpha = 1$ なので $\boldsymbol{v}' = (0,0,0)$、$\boldsymbol{v}_*' = (1,1,0)$。衝突前は $|\boldsymbol{v}|^4 + |\boldsymbol{v}_*|^4 = 1 + 1 = 2$、衝突後は $0 + (\sqrt{2})^4 = 4$ で一致しない。衝突は運動エネルギーの和を保つが、エネルギーの 2 乗の和は保たない。

例題 8.3　Maxwell 分布は H の最小点 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$\boldsymbol{x}$ を 1 点に固定し、速度分布 $f(\boldsymbol{v}) > 0$ を考える。

1. Maxwell 分布 (8.15) が $f(\boldsymbol{v})f(\boldsymbol{v}_*) = f(\boldsymbol{v}')f(\boldsymbol{v}_*')$ を満たすことを示せ。
2. f と Maxwell 分布 $M = M_{n,\boldsymbol{u},T}$ が同じ $\int f$、$\int \boldsymbol{v} f$、$\int |\boldsymbol{v}|^2 f$ を持つとき、$\int f\ln f\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} \geq \int M\ln M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ であり、等号は $f = M$ に限ることを示せ。

解答. **(1)** $\ln M =$ 定数 $- \frac{m}{2k_{\mathrm{B}}T}\bigl(|\boldsymbol{v}|^2 - 2\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{v} + |\boldsymbol{u}|^2\bigr)$ は $1, \boldsymbol{v}, |\boldsymbol{v}|^2$ の線型結合なので衝突不変量であり、$\ln M + \ln M_* = \ln M' + \ln M_*'$。指数を取れば主張を得る。
(2) $\ln M = a + \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{v} + c|\boldsymbol{v}|^2$ なので、$\int f\ln M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ は f の 3 種のモーメントだけで決まり、仮定から $\int f\ln M = \int M\ln M$。したがって

$$\int f\ln f - \int M\ln M = \int f\ln\frac{f}{M}\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = \int M\left(\frac{f}{M}\ln\frac{f}{M} - \frac{f}{M} + 1\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v}.$$

最後の等号では $\int(f - M)\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = 0$ を足した。$s\ln s - s + 1 \geq 0$（$s > 0$）で等号は $s = 1$ に限る（$s = 1$ で最小値 0 を取る凸関数）ので、右辺は非負であり、0 になるのは $f = M$ のときに限る。

8.2.6　分子的混沌と平均場の閉じ方

第 6 章の平均場極限では、BBGKY 階層の 2 粒子分布を $f^{(2)} \approx f \otimes f$（1 粒子分布の積）で置き換えて、Vlasov 方程式や Hartree 方程式を得た。分子的混沌の仮定も同じく「2 粒子分布を積で置き換える」操作であり、多体の相関を捨てて 1 体の方程式を閉じるという点で同類である。

違いは相互作用の強さと頻度にある。平均場極限では、相互作用は弱く（強さ $1/N$）、1 個の粒子は常に全員から少しずつ力を受ける。Boltzmann–Grad 極限では、相互作用は強い（剛体球の衝突は速度を有限に変える）が、まれにしか起きない（衝突相手に出会う確率が d^2 に比例して小さい）。平均場では相関が $1/N$ の重みで薄まるので積の近似が自然に出てくるが、Boltzmann–Grad 極限では

衝突した 2 粒子の間に有限の相関が生じる。それでも積の近似が成り立つのは、衝突した 2 粒子が再び出会う確率（再衝突の確率）が極限で 0 になり、生じた相関がその後の衝突に影響しないからである。この「再衝突の無視」が、次節の Lanford の定理で数学的に処理すべき中心の論点になる。

8.3 Lanford の定理と不可逆性

★★ 重要 Boltzmann 方程式が B 型の極限として導けること、ただし短時間に限ることを主張として押さえる

8.3.1 主張

剛体球系の BBGKY 階層は、k 粒子周辺分布 $f_N^{(k)}$ の方程式が、第 $k+1$ 粒子との衝突を表す項 $C_{k,k+1} f_N^{(k+1)}$ を通して $f_N^{(k+1)}$ を含む連鎖である。Boltzmann–Grad 極限で衝突項の係数 $(N-k)d^2$ は一定値に収束し、形式的には極限で Boltzmann 階層と呼ばれる連鎖が残る。Boltzmann 階層は、各 k について $f^{(k)} = f^{\otimes k}$（f の k 重の積）と置くと、f が Boltzmann 方程式を満たすことと同値になる。

定理 8.6 (Lanford の定理（1975） ★★ 重要)**.** $f_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v})$ を周期的な箱（または $\mathbb{R}^3$）上の連続な確率密度で、ある $C,\beta>0$ について $f_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}) \le C\mathrm{e}^{-\beta|\boldsymbol{v}|^2}$ を満たすものとする。直径 d の剛体球 N 個の初期分布を $f_0^{\otimes N}$（球どうしが重ならない配置に制限して規格化したもの）とする。このとき C,β だけで決まる $t_*>0$ があって、$0 \le t < t_*$ では、*Boltzmann–Grad* 極限（$N\to\infty$、$d\to 0$、Nd^2 一定）で

$$f_N^{(1)}(t) \to f(t), \qquad f_N^{(k)}(t) \to f(t)^{\otimes k} \quad (k\ge 2) \tag{8.18}$$

が成り立つ（収束は相空間の測度 0 の集合を除いた各点で）。ここで f は f_0 を初期値とする *Boltzmann* 方程式の解である。

2 番目の主張を**カオスの伝播**という。初期時刻に積の形（独立）だった分布が、時刻 t でも極限では積の形にとどまる。分子的混沌の仮定は、この意味で仮定でなく定理の帰結になる。t_* の大きさは平均自由時間の数分の 1 程度であり、気体の中の分子がおおむね 1 回も衝突しない程度の時間しかカバーしない。

8.3.2 証明の骨格と難所

証明は次の 3 段からなる。

1. **級数展開**。BBGKY 階層を Duhamel の公式（線型方程式の定数変化法の公式。$\dot f = Af + g$ の解を $f(t) = \mathrm{e}^{tA}f(0) + \int_0^t \mathrm{e}^{(t-s)A} g(s)\,\mathrm{d}s$ と書く）で積分形に直し、反復代入すると、$f_N^{(1)}(t)$ は「時刻 0 から t までの間に j 回の衝突で新しい粒子が加わる」項の和 $\sum_{j\ge 0}(\cdots)$ に展開される。Boltzmann 階層についても同じ形の級数がある。

2. **級数の一様収束**。第 j 項を絶対値で評価すると、衝突演算子 $C_{k,k+1}$ が速度 $|\boldsymbol{v}|$ の重みを 1 つ増やす（失う）ため、毎回 Gauss の重み $\mathrm{e}^{-\beta|\boldsymbol{v}|^2}$ の β を少しずつ削りながら評価することになり、第 j 項はおよそ $(Ct)^j$ で抑えられる。$t < t_* = 1/C$ なら級数は N によらず一様に収束する。

3. **項ごとの収束**。各項は、新しい粒子が加わっていく「衝突の木」に沿った軌道の積分である。粒子系の軌道と Boltzmann 階層の軌道が食い違うのは、すでに衝突した粒子どうしが再び衝突する（再衝突）か、加わった粒子が初期時刻に既存の粒子と重なる場合に限られ、そのような配置の測度は $d\to 0$ で 0 になることを示す。

難所は第 2 段である。第 2 段の評価は獲得項と損失項を別々に絶対値で抑えており、両者の打ち消し合いや、保存則・H 定理のような構造をまったく使っていない。このため評価は時間とともに幾何級数的に悪化し、短時間を越えられない。Boltzmann 方程式自体の解は長時間存在する場合でも、

この方法では導出の時間を延ばせない。第 3 段の再衝突の評価は技術的に長いが、短時間に限れば測度論的な評価で処理できる。

長時間への延長

2024 年から 2025 年にかけて、Deng・Hani・Ma が arXiv に公開した一連のプレプリントは、級数の項を組合せ論的に組み替えて打ち消し合いを取り込むことで、Boltzmann 方程式の解が存在する限りの長時間にわたって剛体球系から Boltzmann 方程式を導出し、さらに既知の流体力学極限と接続して流体方程式まで到達したと主張している。本書の執筆時点で、この結果が査読を経て確定した状況を本書は確認していない。結果が確定すれば、図 8.1 の Newton 力学から流体方程式までの矢印が（適切な状況設定のもとで）一本につながることになる。

8.3.3 不可逆性の起源

Newton の運動方程式は時間反転について対称である。一方、Boltzmann 方程式は H 定理によって時間の向きを持つ。可逆な力学から不可逆な方程式が出てくることは矛盾に見え、Boltzmann の時代から議論の的になった（Loschmidt の反論）。

Lanford の定理はこの点について次のように答える。定理が保証するのは、初期分布が積の形（独立）であるときに、時刻 $t>0$ で極限が Boltzmann 方程式に従うことである。時刻 t の状態で全粒子の速度を反転したものを新たな初期状態にすると、Newton 力学に従えば時間を逆にたどって元に戻る（H が増える）。しかし速度を反転した状態は、衝突直後の粒子対の間に相関を持っており、積の形をしていない。定理の仮定を満たさないので、Boltzmann 方程式に従う必要はない。つまり Boltzmann 方程式は「典型的な」（積の形の確率分布から見てほとんどすべての）初期条件に対して成り立つ極限であり、不可逆性は方程式でなく初期条件の選び方に由来する。

極限は時間反転と可換でない

Boltzmann–Grad 極限の操作と時間反転の操作は可換でない。極限を取ってから時間を反転すると、Boltzmann 方程式の時間反転（H が増える方程式）になるが、これは粒子系の極限として現れない。物理の近似が元の方程式の対称性を壊すのは珍しくなく、壊れ方は「どの初期条件の集合で極限を取ったか」で決まる。第 6 章の平均場極限が時間反転対称性を保つ（Vlasov 方程式は可逆）のと対照的である。

例題 8.4　級数の評価は解の存在より先に壊れる　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

Lanford の証明の第 2 段の事情を、数の列の階層で見る。$a_k(t)$（$k=1,2,\dots$）が

$$\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t} = -k\,a_{k+1}, \qquad a_k(0)=1$$

を満たすとする（k 番目の量の発展に $k+1$ 番目の量が現れる点が BBGKY 階層と同じ形である）。

1. $a_k(t)=a(t)^k$ の形を仮定すると a は $\dot a=-a^2$ を満たすことを示し、$a_k(t)=(1+t)^{-k}$ がすべての $t\ge 0$ で解であることを確かめよ。
2. 積分形 $a_k(t)=1-k\int_0^t a_{k+1}(s)\,\mathrm{d}s$ を反復代入して、$a_1(t)$ を t の冪級数として求めよ。
3. 各項を絶対値で評価したときの級数が収束する範囲を求め、$t=\frac{1}{2}$ で真の値と評価の値を比べよ。

解答. **(1)** $a_k=a^k$ を代入すると左辺は $ka^{k-1}\dot a$、右辺は $-ka^{k+1}$ なので、$\dot a=-a^2$ と同値である。$a(0)=1$ の解は $a=1/(1+t)$ で、すべての $t\ge 0$ で有限である。このとき $a_k=(1+t)^{-k}$ で、直接微分しても $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(1+t)^{-k}=-k(1+t)^{-k-1}=-ka_{k+1}$ となる。積の形 $a_k=a^k$ が保たれ

ることがカオスの伝播に、$\dot a = -a^2$ が Boltzmann 方程式に当たる。
(2) j 回代入すると、a_1 に現れる第 j 項は係数 $(-1)^j \cdot 1 \cdot 2 \cdots j = (-1)^j j!$ と、時間の j 重積分 $\int_0^t \int_0^{s_1} \cdots \int_0^{s_{j-1}} \mathrm{d}s_j \cdots \mathrm{d}s_1 = t^j/j!$ の積になる。したがって

$$a_1(t) = \sum_{j \ge 0} (-1)^j \, j! \, \frac{t^j}{j!} = \sum_{j \ge 0} (-t)^j .$$

k 番目の量が $k+1$ 番目の量を呼ぶたびに係数 k が掛かり、それが $1/j!$ を打ち消している。
(3) 各項の絶対値は t^j なので、評価の級数 $\sum t^j = 1/(1-t)$ は $t<1$ でしか収束しない。$t = \tfrac12$ では真の値が $a_1 = 2/3$、絶対値の評価が 2 である。真の解 $1/(1+t)$ はすべての時刻で存在するのに、符号の打ち消し合いを捨てた評価は $t=1$ で発散する。級数そのもの $\sum (-t)^j$ も $t \ge 1$ では収束しないので、級数展開という方法自体がこの時刻を越えられない。Lanford の定理の t_* が Boltzmann 方程式の解の存在時間でなく、この種の評価の収束半径で決まっていることが、この小さな例で見える（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。

8.4 保存則と閉じないモーメント方程式

★★★ 最重要 流体方程式の骨組み（保存則）は Boltzmann 方程式から無条件に出る。近似が入るのは応力と熱流束の閉じ方だけ

Boltzmann 方程式 (8.3) に衝突不変量 $\phi \in \{m,\ m\boldsymbol{v},\ \tfrac{m}{2}|\boldsymbol{v}|^2\}$ を掛けて $\boldsymbol{v}$ で積分すると、右辺は 0 になり、

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \phi f \, \mathrm{d}\boldsymbol{v} + \nabla_{\boldsymbol{x}} \cdot \int \boldsymbol{v} \phi f \, \mathrm{d}\boldsymbol{v} = 0 \tag{8.19}$$

を得る。巨視的な量を次のように定める。

$$\rho = m\int f \, \mathrm{d}\boldsymbol{v}, \qquad \rho \boldsymbol{u} = m\int \boldsymbol{v} f \, \mathrm{d}\boldsymbol{v}, \qquad \frac{3}{2} n k_{\mathrm B} T = \frac{m}{2}\int |\boldsymbol{c}|^2 f \, \mathrm{d}\boldsymbol{v} \quad (\boldsymbol{c} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}), \tag{8.20}$$

$$P_{ij} = m\int c_i c_j f \, \mathrm{d}\boldsymbol{v}, \qquad \boldsymbol{q} = \frac{m}{2}\int |\boldsymbol{c}|^2 \boldsymbol{c} \, f \, \mathrm{d}\boldsymbol{v}. \tag{8.21}$$

$\boldsymbol{c}$ を**特異速度**（流れに乗った系から見た分子の速度）、P_{ij} を**応力テンソル**（圧力テンソル）、$\boldsymbol{q}$ を**熱流束**という。温度 T は、特異速度の運動エネルギーで定義している。$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{u} + \boldsymbol{c}$ を代入して整理すると（例題 8.5）、

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{u}) = 0, \tag{8.22}$$

$$\partial_t (\rho u_i) + \partial_j (\rho u_i u_j + P_{ij}) = 0, \tag{8.23}$$

$$\partial_t \Big(\frac12 \rho |\boldsymbol{u}|^2 + \frac32 n k_{\mathrm B} T \Big) + \partial_j \Big[\Big(\frac12 \rho |\boldsymbol{u}|^2 + \frac32 n k_{\mathrm B} T \Big) u_j + P_{ij} u_i + q_j \Big] = 0 \tag{8.24}$$

（繰り返す添字は和を取る）。これは質量・運動量・エネルギーの保存則であり、どんな f についても厳密に成り立つ。

しかし式 (8.22)–(8.24) は閉じていない。未知量 $\rho, \boldsymbol{u}, T$（5 個）に対し、方程式は 5 本だが、P_{ij}（6 成分）と $\boldsymbol{q}$（3 成分）が f のより高次のモーメントとして新たに現れる。P_{ij} や $\boldsymbol{q}$ の時間発展を求めようとして $\boldsymbol{v}$ のより高い冪を掛けて積分すると、さらに高次のモーメントが現れ、連鎖は終わらない。これは第 6 章の BBGKY 階層（k 粒子分布の方程式に $k+1$ 粒子分布が現れる）と同じ構造であり、第 9 章で扱う乱流の Reynolds 応力（平均流の方程式に揺らぎの相関が現れる）とも同じ構造である。

流体方程式のどこが近似か

保存則 (8.22)–(8.24) は近似でない。近似が入るのは、P_{ij} と $\boldsymbol{q}$ を $\rho, \boldsymbol{u}, T$ とその勾配で表す**構成則**の部分だけである。

- $P_{ij}=p\,\delta_{ij}$、$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{0}$（$p=nk_{\mathrm B}T$）と置くと圧縮性 Euler 方程式になる。
- $P_{ij}=p\,\delta_{ij}-\mu\bigl(\partial_i u_j+\partial_j u_i-\tfrac{2}{3}\delta_{ij}\nabla\cdot\boldsymbol{u}\bigr)$、$\boldsymbol{q}=-\kappa\nabla T$ と置くと圧縮性 Navier–Stokes–Fourier 方程式になる。

後の 2 節は、この二つの構成則が Boltzmann 方程式から Kn の 0 次と 1 次として出てくること、そのとき μ と κ が分子の衝突から計算できることを示す。

例題 8.5　保存則と Euler 方程式の構成則 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

1. Boltzmann 方程式に mv_i を掛けて積分し、運動量保存則 (8.23) を導け。
2. f が Maxwell 分布 $M_{n,\boldsymbol{u},T}$ のとき、$P_{ij}=nk_{\mathrm B}T\,\delta_{ij}$、$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{0}$ となることを示せ。1 次元 Gauss 積分 $\int_{\mathbb R}c^2\mathrm{e}^{-c^2/(2s)}\mathrm{d}c/\sqrt{2\pi s}=s$ は使ってよい。

解答. **(1)** mv_i は衝突不変量なので右辺は 0 で、$\partial_t\int mv_i f+\partial_j\int mv_iv_jf=0$。第 1 項は $\partial_t(\rho u_i)$。第 2 項で $v_i=u_i+c_i$ と書くと

$$\int mv_iv_jf=u_iu_j\int mf+u_i\int mc_jf+u_j\int mc_if+\int mc_ic_jf=\rho u_iu_j+P_{ij}.$$

中央の 2 項は $\int m\boldsymbol{c}f=\int m\boldsymbol{v}f-\boldsymbol{u}\int mf=\rho\boldsymbol{u}-\rho\boldsymbol{u}=\boldsymbol{0}$ により消える。
(2) Maxwell 分布は特異速度 $\boldsymbol{c}$ について 3 成分が独立な Gauss 分布（各成分の分散 $s=k_{\mathrm B}T/m$）に n を掛けたものである。$i\neq j$ なら $\int c_ic_jM=n\langle c_i\rangle\langle c_j\rangle=0$、$i=j$ なら $\int c_i^2M=ns$。よって $P_{ij}=mns\,\delta_{ij}=nk_{\mathrm B}T\delta_{ij}$。熱流束 $\int|\boldsymbol{c}|^2c_iM$ は $\boldsymbol{c}\mapsto-\boldsymbol{c}$ で符号を変える奇関数の積分なので 0。以上を式 (8.23)–(8.24) に入れると、$p=nk_{\mathrm B}T$ を圧力とする圧縮性 Euler 方程式になる。内部エネルギー密度は $\frac{3}{2}p$ なので、比熱比は $\gamma=\frac{5/2}{3/2}=\frac{5}{3}$（単原子気体の値）である（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。

8.5　Hilbert 展開と圧縮性 Euler 方程式

★★★ 最重要　局所平衡と Euler 方程式が、漸近展開の最低次とその可解条件（Fredholm の二者択一）として出てくる仕組み

8.5.1　無次元化

代表的な長さ L、代表的な分子の速さ $c_0=\sqrt{k_{\mathrm B}T_0/m}$、代表的な密度 n_0 で変数を無次元化し、時間の単位を L/c_0 に取る。衝突演算子は $n_0\pi d^2c_0$ 程度の大きさ（1 秒あたりの衝突回数）を持つので、無次元化した Boltzmann 方程式は

$$\partial_t f+\boldsymbol{v}\cdot\nabla_{\boldsymbol{x}}f=\frac{1}{\varepsilon}Q(f,f),\qquad \varepsilon=\mathrm{Kn}\sim\frac{1}{n_0\pi d^2L}\tag{8.25}$$

となる（数係数は ε に吸収した）。$\varepsilon\to0$ は、衝突の項が輸送の項より圧倒的に大きい極限であり、第 7 章で見た特異摂動の形（最高階でなく最も強い項に小さい係数の逆数が付く）をしている。

8.5.2　Hilbert 展開の最低次

Hilbert（1912）は f を ε の冪級数

$$f=f_0+\varepsilon f_1+\varepsilon^2f_2+\cdots\tag{8.26}$$

に展開して式 (8.25) に代入し、ε の各次数を比べた。Q は双線型なので、対称化した $Q(f,g)$（$\frac{1}{2}(Q(f,g)+Q(g,f))$）を使うと、

$$\mathcal{O}(\varepsilon^{-1}): \quad Q(f_0, f_0) = 0, \tag{8.27}$$

$$\mathcal{O}(\varepsilon^{0}): \quad (\partial_t + \boldsymbol{v}\cdot\nabla_{\boldsymbol{x}})f_0 = 2Q(f_0, f_1). \tag{8.28}$$

系 8.5 から、式 (8.27) の解は各点で Maxwell 分布、すなわち

$$f_0(t,\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}) = M_{n(t,\boldsymbol{x}),\,\boldsymbol{u}(t,\boldsymbol{x}),\,T(t,\boldsymbol{x})}(\boldsymbol{v}) \tag{8.29}$$

であり、これを**局所 Maxwell 分布**という。5 個の場 $n, \boldsymbol{u}, T$ はこの段階では決まらない。それを決めるのが次の次数の可解条件である。

8.5.3 線型化衝突演算子と Fredholm の二者択一

式 (8.28) は f_1 についての線型方程式である。$f_1 = Mh_1$（$M = f_0$）と書き、**線型化衝突演算子**

$$\mathcal{L}h = -\frac{2}{M}Q(M, Mh) \tag{8.30}$$

を定義すると、式 (8.28) は

$$\mathcal{L}h_1 = -\frac{1}{M}(\partial_t + \boldsymbol{v}\cdot\nabla_{\boldsymbol{x}})M \tag{8.31}$$

になる。この方程式を解けるかどうかを考えるために、関数の空間を準備する。

定義 8.7 (重み付き L^2 空間)**.** 速度の関数 g, h の内積を $\langle g,\, h\rangle_M = \int g(\boldsymbol{v})h(\boldsymbol{v})M(\boldsymbol{v})\,\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ で定め、$\|h\|_M^2 = \langle h,\, h\rangle_M < \infty$ となる関数全体を $L^2(M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v})$ と書く。これは内積を持ち、ノルムについて完備な（Cauchy 列が収束する）線型空間、すなわち**ヒルベルト空間**である。

命題 8.8 (線型化衝突演算子の構造 ★★★ 最重要)**.** $\mathcal{L}$ は $L^2(M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v})$ で対称かつ非負である。

$$\langle g,\, \mathcal{L}h\rangle_M = \langle \mathcal{L}g,\, h\rangle_M, \qquad \langle h,\, \mathcal{L}h\rangle_M = \frac{d^2}{8}\iiint MM_*\left(h+h_*-h'-h'_*\right)^2|(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega}| \geq 0. \tag{8.32}$$

特に $\operatorname{Ker}\mathcal{L} = \operatorname{span}\{1, v_1, v_2, v_3, |\boldsymbol{v}|^2\}$（5 次元）である。

証明. $MM_* = M'M'_*$（例題 8.3）を使うと、$Q(M,Mh)+Q(Mh,M)$ の被積分関数は $MM_*(h'+h'_*-h-h_*)$ になる。補題 8.1 と同じ変数の入れ替え（$\boldsymbol{v}\leftrightarrow\boldsymbol{v}_*$ と衝突写像）を $\int g\cdot(\cdots)\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ に施すと、

$$\langle g,\, \mathcal{L}h\rangle_M = \frac{d^2}{8}\iiint MM_*(g+g_*-g'-g'_*)(h+h_*-h'-h'_*)|(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_*)\cdot\boldsymbol{\omega}|$$

となり、g, h について対称である。$g = h$ とすれば非負性を得る。$\langle h,\, \mathcal{L}h\rangle_M = 0$ は $h + h_* = h' + h'_*$ と同値なので、定理 8.3 により核は衝突不変量の空間である。 □

有限次元の対称行列 A については、$A\boldsymbol{x} = \boldsymbol{b}$ が解を持つことと、$\boldsymbol{b}$ が $\operatorname{Ker}A$ に直交することが同値である（$\operatorname{Ran}A = (\operatorname{Ker}A^{\top})^{\perp}$ で、$A^{\top} = A$）。これを **Fredholm の二者択一**という。無限次元では、$\operatorname{Ran}\mathcal{L}$ が閉集合であるという追加の条件が要る。

定理 8.9 (線型化方程式の可解性 ★★★ 最重要)**.** 剛体球の $\mathcal{L}$ について、$\mathcal{L}h = S$ が $L^2(M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v})$ に解 h を持つための必要十分条件は

$$\langle S,\, \phi\rangle_M = 0 \qquad (\phi = 1, v_1, v_2, v_3, |\boldsymbol{v}|^2) \tag{8.33}$$

である。このとき解は $\operatorname{Ker}\mathcal{L}$ の元を足す自由度を除いて一意であり、$\operatorname{Ker}\mathcal{L}$ に直交する解がただ一つある。

証明の骨格．必要性は対称性から直ちに出る：$\langle S,\,\phi\rangle_M = \langle \mathcal{L}h,\,\phi\rangle_M = \langle h,\,\mathcal{L}\phi\rangle_M = 0$。十分性の要は、剛体球の $\mathcal{L}$ が

$$\mathcal{L}h = \nu(\boldsymbol{v})h - Kh, \qquad \nu(\boldsymbol{v}) \geq \nu_0 > 0 \tag{8.34}$$

と、正の関数 ν（損失項に由来する衝突頻度）を掛ける作用素と、**コンパクト作用素** K（有界な関数列を、収束する部分列を持つ列へ写す作用素）の差に分解できることである。この分解は Hilbert が剛体球について示し、Grad がより広い分子間力に拡張した。ν を掛ける作用素は逆を持ち、コンパクト作用素は「ほぼ有限次元」なので、有限次元と同じ二者択一が成り立つ（Fredholm の理論）。この分解の証明が難所であり、本書では認める。 □

例（BGK 模型での二者択一） 後で使う BGK 模型（8.6 節）では、衝突演算子を $Q_{\mathrm{BGK}}(f) = (M_f - f)/\tau$（$M_f$ は f と同じ $n, \boldsymbol{u}, T$ を持つ Maxwell 分布）で置き換える。$f = M(1+\varepsilon h)$ と置いて ε の 1 次を取ると、$M_f = M(1+\varepsilon\,\Pi h) + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$ となる。ここで Π は $L^2(M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v})$ での $\mathrm{span}\{1, \boldsymbol{v}, |\boldsymbol{v}|^2\}$ への直交射影である（M_f のパラメータは f のモーメントで決まり、Πh は h と同じモーメントを持つ核の元だから）。したがって線型化 BGK 演算子は

$$\mathcal{L}_{\mathrm{BGK}} h = \frac{1}{\tau}(h - \Pi h) \tag{8.35}$$

であり、$\mathrm{Ran}\,\mathcal{L}_{\mathrm{BGK}} = \mathrm{Ker}\,\Pi = (\mathrm{Ker}\,\mathcal{L}_{\mathrm{BGK}})^{\perp}$、核に直交する右辺 S に対する解は $h = \tau S$ である。二者択一がそのまま目に見える形になっている（速度を 1 次元に離散化した数値例で、核の次元と可解条件を確かめた。検算 `scripts/verify_ch08.py`）。

8.5.4 可解条件から Euler 方程式へ

定理 8.9 を式 (8.31) に適用すると、f_1 が存在するための条件は

$$\int (\partial_t + \boldsymbol{v}\cdot\nabla_{\boldsymbol{x}}) M\,\phi\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = 0 \qquad (\phi = 1, \boldsymbol{v}, |\boldsymbol{v}|^2) \tag{8.36}$$

である。これは 8.4 節のモーメント方程式に $f = M$ を入れたものにほかならず、例題 8.5 から圧縮性 Euler 方程式

$$\partial_t \rho + \nabla\cdot(\rho\boldsymbol{u}) = 0, \quad \partial_t(\rho\boldsymbol{u}) + \nabla\cdot(\rho\boldsymbol{u}\otimes\boldsymbol{u}) + \nabla p = \boldsymbol{0}, \quad \partial_t E + \nabla\cdot\big((E+p)\boldsymbol{u}\big) = 0 \tag{8.37}$$

（$p = nk_{\mathrm{B}}T$、$E = \frac{1}{2}\rho|\boldsymbol{u}|^2 + \frac{3}{2}p$）になる。局所 Maxwell 分布の 5 個の場が Euler 方程式に従うことが、展開を 1 段先へ進めるための条件として出てきた。

可解条件が方程式を決める

最低次 $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$ の方程式は、場 $n, \boldsymbol{u}, T$ の時間発展について何も言わない（どんな場でも局所 Maxwell 分布は $Q = 0$ を満たす）。場の発展は、次の次数の方程式が解けるという要請から決まる。第 7 章の多重尺度法で、永年項が出ないという条件から振幅の方程式が決まったのと同じ論理である。速い過程（衝突による緩和）の核に入る成分が遅い変数（流体の場）になり、可解条件が遅い変数の方程式になる。

8.5.5 厳密化と限界

Hilbert 展開の打ち切りが真の解に近いことは、圧縮性 Euler 方程式 (8.37) の滑らかな解が存在する時間区間では、Caflisch（1980）などによって証明されている。主張の形は「Euler 方程式の滑らかな解から作った Hilbert 展開の打ち切りの近くに Boltzmann 方程式の解があり、$\varepsilon \to 0$ で差が 0 に行く」である。

しかし Euler 方程式は有限時間で衝撃波を作る（滑らかな解が壊れる）。衝撃波の内部では密度や温度が平均自由行程程度の距離で変化するので、局所的に $\mathrm{Kn} = \lambda/L$ が $\mathcal{O}(1)$ になり、展開の前提が崩れる。また Hilbert 展開の 1 次の係数 f_1 には粘性による寄与が入るが、それは Euler の場の上に線型化した補正として現れるだけで、Navier–Stokes 方程式そのものは出てこない。粘性を方程式に取り込むには、展開を組み替える必要がある。

例題 8.6　3 状態の模型で見る Hilbert 展開と可解条件 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$\boldsymbol{x}(t) \in \mathbb{R}^3$ が

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\varepsilon} A\boldsymbol{x} + \boldsymbol{F}, \qquad A = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{F} = \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

に従うとする（A が衝突、$\boldsymbol{F}$ が輸送の役をする）。$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x}_0 + \varepsilon \boldsymbol{x}_1 + \cdots$ と展開する。

1. A が対称・非負で、$\operatorname{Ker} A = \operatorname{span}\{(1,1,1)\}$ であることを示せ。$\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$ の方程式から $\boldsymbol{x}_0 = m(t)(1,1,1)$ となることを導け。
2. $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ の方程式 $A\boldsymbol{x}_1 = \boldsymbol{F} - \dot{m}(1,1,1)$ の可解条件から $\dot{m}$ を決めよ。
3. $\boldsymbol{x}_1$ のうち $\operatorname{Ker} A$ に直交するものを求めよ。
4. 成分の和 $S = x_1 + x_2 + x_3$ の厳密な方程式を書き、(2) の結果が ε によらず厳密であることを確かめよ。

解答. **(1)** A は対称で、$\boldsymbol{y} \cdot A\boldsymbol{y} = (y_1 - y_2)^2 + (y_2 - y_3)^2 \geq 0$。これが 0 になるのは $y_1 = y_2 = y_3$ のときに限るので、核は $(1,1,1)$ で張られる（非負対称行列では $\boldsymbol{y} \cdot A\boldsymbol{y} = 0$ と $A\boldsymbol{y} = \boldsymbol{0}$ が同値）。$\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$ の方程式は $A\boldsymbol{x}_0 = \boldsymbol{0}$ なので $\boldsymbol{x}_0 = m(t)(1,1,1)$ で、m はこの次数では決まらない。
(2) Fredholm の二者択一から、右辺が核 $(1,1,1)$ に直交することが必要十分である：$(1,1,1) \cdot (\boldsymbol{F} - \dot{m}(1,1,1)) = 3 - 3\dot{m} = 0$。よって $\dot{m} = 1$。遅い変数 m の方程式が、次の次数の可解条件として出てくる。
(3) 右辺は $(3,0,0) - (1,1,1) = (2,-1,-1)$。$A\boldsymbol{y} = (y_1 - y_2,\ -y_1 + 2y_2 - y_3,\ y_3 - y_2)$ なので、$y_2 = 0$ と置けば $y_1 = 2$、$y_3 = -1$ で、第 2 成分も $-2 + 0 + 1 = -1$ を満たす。核の成分を引いて和を 0 にすると

$$\boldsymbol{x}_1 = (2,0,-1) - \tfrac{1}{3}(1,1,1) = \left(\tfrac{5}{3}, -\tfrac{1}{3}, -\tfrac{4}{3}\right).$$

(4) $(1,1,1)A = \boldsymbol{0}$ なので $\dot{S} = (1,1,1) \cdot \boldsymbol{F} = 3$ が ε によらず厳密に成り立つ。$m = S/3$ と置けば $\dot{m} = 1$ で、(2) と一致する。$(1,1,1)$ が衝突不変量、S が保存量、$\dot{S} = 3$ が保存則の役をしている。一方、核に直交する部分は時間 ε 程度で $\varepsilon \boldsymbol{x}_1$ に緩和する。$\varepsilon = 0.1$ と 0.01 で数値的に解くと、$t = 2$ で $(\boldsymbol{x} - m(1,1,1))/\varepsilon$ は $(1.6667, -0.3333, -1.3333)$ になる（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。Boltzmann 方程式では核が 5 次元 $(1, \boldsymbol{v}, |\boldsymbol{v}|^2)$ で、5 本の可解条件が Euler 方程式になる。

8.6　Chapman–Enskog 展開と Navier–Stokes 方程式

★★★ 最重要　粘性係数と熱伝導率が分子の衝突から計算できること、BGK 模型で計算を最後まで実行する

8.6.1　Hilbert 展開との違い

Chapman（1916–17）と Enskog（1917）は、次の二点で展開を組み替えた。

1. 場 $n, \boldsymbol{u}, T$ を**真の解 f のモーメント**で定義し、展開しない。補正 $f_1, f_2, \ldots$ は $1, \boldsymbol{v}, |\boldsymbol{v}|^2$ のモーメントを持たないように取る。
2. f が時間に依存するのは場を通してだけと考え（正規解の仮定）、場の時間微分を ε で展開する：$\partial_t = \partial_t^{(0)} + \varepsilon \partial_t^{(1)} + \cdots$。$\partial_t^{(0)}$ は Euler 方程式の流束で、$\partial_t^{(1)}$ は次の次数の流束で定める。

この組み替えによって、$\mathcal{O}(\varepsilon)$ まで取った保存則は ε に比例する粘性項・熱伝導項を含む一つの方程式系になる。それが圧縮性 Navier–Stokes–Fourier 方程式である。

8.6.2 BGK 模型

剛体球の $\mathcal{L}^{-1}$ は閉じた形で計算できない（Sonine 多項式による級数展開で数値的に求める）。計算を最後まで手で行うため、Bhatnagar・Gross・Krook（1954）が導入した BGK 模型

$$\partial_t f + \boldsymbol{v}\cdot\nabla_{\boldsymbol{x}} f = \frac{M_f - f}{\tau} \tag{8.38}$$

を使う。M_f は、f と同じ $n, \boldsymbol{u}, T$ を持つ局所 Maxwell 分布、τ は緩和時間（衝突の平均間隔に相当）である。BGK 模型は剛体球の Q と次の性質を共有する。

- M_f と f は $1, \boldsymbol{v}, |\boldsymbol{v}|^2$ のモーメントが等しいので、$\int (M_f - f)\phi \,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = 0$（衝突不変量の保存）。
- 右辺が 0 になるのは $f = M_f$、すなわち Maxwell 分布のときに限る。
- H 定理が成り立つ：$\int (M_f - f)\ln f \,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = \int (M_f - f)(\ln f - \ln M_f)\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} \le 0$（$\ln M_f$ は衝突不変量なので差し引いてよく、$(a-b)(\ln b - \ln a) \le 0$）。

BGK は C 型の近似である

BGK 模型は、Boltzmann–Grad 極限のような小さいパラメータの極限から出てくるものではない。衝突演算子という未知の複雑な項を、保存則と H 定理を満たす単純な形で置き換えたモデルであり、第 1 章の分類では C 型（閉じる）に属する。そのため保存則・平衡・H 定理のような構造的な性質は正しく再現するが、定量的な輸送係数の比（次に見る Prandtl 数）は外れる。

8.6.3 1 次の補正

以下では次元を戻し、τ を小さいパラメータとして扱う（無次元化すれば $\tau \to \varepsilon\tau$ である）。$f = M + f^{(1)} + \cdots$ と置くと、$\mathcal{O}(\tau^0)$ で

$$f^{(1)} = -\tau(\partial_t^{(0)} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla_{\boldsymbol{x}})M = -\tau M\, D\ln M, \qquad D := \partial_t^{(0)} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla_{\boldsymbol{x}} \tag{8.39}$$

である（BGK の線型化演算子は $(h - \Pi h)/\tau$ なので、核に直交する右辺に対して解は τ を掛けるだけで済む）。$D\ln M$ を計算する。$\ln M = \ln n - \frac{3}{2}\ln T - \frac{m|\boldsymbol{c}|^2}{2k_{\mathrm{B}}T} + $ 定数 を $n, \boldsymbol{u}, T$ について微分し、時間微分を Euler 方程式

$$(\partial_t + \boldsymbol{u}\cdot\nabla)n = -n\nabla\cdot\boldsymbol{u}, \qquad (\partial_t + \boldsymbol{u}\cdot\nabla)\boldsymbol{u} = -\frac{\nabla p}{mn}, \qquad (\partial_t + \boldsymbol{u}\cdot\nabla)T = -\frac{2}{3}T\nabla\cdot\boldsymbol{u} \tag{8.40}$$

で置き換え、$\boldsymbol{v}\cdot\nabla = \boldsymbol{u}\cdot\nabla + \boldsymbol{c}\cdot\nabla$ と分ける。$\nabla p/(nk_{\mathrm{B}}T) = \nabla n/n + \nabla T/T$ を使うと ∇n を含む項は打ち消し合い、$\nabla\cdot\boldsymbol{u}$ の項は $-1 + 1 - \frac{m|\boldsymbol{c}|^2}{3k_{\mathrm{B}}T}$ にまとまる。結果は

$$D\ln M = \frac{m}{k_{\mathrm{B}}T}\Big(c_i c_j - \frac{1}{3}|\boldsymbol{c}|^2\delta_{ij}\Big)\partial_j u_i + \Big(\frac{m|\boldsymbol{c}|^2}{2k_{\mathrm{B}}T} - \frac{5}{2}\Big)\frac{\boldsymbol{c}\cdot\nabla T}{T} \tag{8.41}$$

である（検算 `scripts/verify_ch08.py`。Euler 方程式で時間微分を消去した式を記号計算で照合した）。第 1 項は速度勾配のうち対称でトレースのない部分（ずれ変形）、第 2 項は温度勾配にだけ比例し、密度勾配は残らない。また式 (8.41) は $1, \boldsymbol{c}, |\boldsymbol{c}|^2$ と M の重みで直交しており、可解条件を満たしている。実際、第 1 項は $\boldsymbol{c}$ について偶でトレースがないので 1 と $|\boldsymbol{c}|^2$ との積分が 0（$\int |\boldsymbol{c}|^2 c_i c_j M = 5ns^2\delta_{ij}$ と $\int |\boldsymbol{c}|^4 M = 15ns^2$ の比がちょうど 1/3）、$\boldsymbol{c}$ との積分は奇関数で 0 になる。第 2 項は $\boldsymbol{c}$ について奇なので $1, |\boldsymbol{c}|^2$ との積分が 0、c_k との積分は $\big(\frac{5ns^2}{2s} - \frac{5}{2}ns\big)\delta_{kj} = 0$ になる。

8.6.4 粘性率・熱伝導率・Prandtl 数

Maxwell 分布についての Gauss 積分

$$\int c_i c_j M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = n s\,\delta_{ij}, \qquad \int c_i c_j c_k c_l M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = n s^2(\delta_{ij}\delta_{kl}+\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{jk}), \tag{8.42}$$

$$\int |\boldsymbol{c}|^2 c_i c_j M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = 5 n s^2 \delta_{ij}, \qquad \int |\boldsymbol{c}|^4 c_i c_j M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = 35 n s^3 \delta_{ij} \qquad (s = k_{\mathrm{B}}T/m) \tag{8.43}$$

を使うと、$f^{(1)}$ の応力と熱流束が計算できる（例題 8.7）。結果は

$$P_{ij} = p\,\delta_{ij} - \mu\Big(\partial_i u_j + \partial_j u_i - \frac{2}{3}\delta_{ij}\nabla\cdot\boldsymbol{u}\Big), \qquad \boldsymbol{q} = -\kappa\nabla T, \tag{8.44}$$

$$\mu = p\tau = n k_{\mathrm{B}} T \tau, \qquad \kappa = \frac{5}{2}\,\frac{k_{\mathrm{B}}}{m}\,p\tau \tag{8.45}$$

である（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。体積粘性（$\nabla\cdot\boldsymbol{u}$ に比例する等方的な応力）は 0 になる。これは単原子気体の内部自由度がないことの反映である。

定理 8.10 (BGK 模型の Chapman–Enskog 1 次 ★★★ 最重要)**.** *BGK* 模型 (8.38) の *Chapman–Enskog* 展開を $\mathcal{O}(\tau)$ で打ち切ると、保存則 (8.22)–(8.24) は構成則 (8.44)、輸送係数 (8.45) の圧縮性 *Navier–Stokes–Fourier* 方程式になる。*Prandtl* 数（運動量の拡散と熱の拡散の比）は

$$\mathrm{Pr} = \frac{c_p\,\mu}{\kappa} = \frac{\frac{5}{2}\frac{k_{\mathrm{B}}}{m}\cdot p\tau}{\frac{5}{2}\frac{k_{\mathrm{B}}}{m}\,p\tau} = 1 \tag{8.46}$$

である（$c_p = \frac{5}{2}k_{\mathrm{B}}/m$ は単原子気体の単位質量あたりの定圧比熱）。

実際の単原子気体（アルゴンなど）の Prandtl 数は約 2/3 である。剛体球の衝突演算子で Chapman–Enskog の計算を行うと、第 1 近似で $\kappa = \frac{15}{4}\frac{k_{\mathrm{B}}}{m}\mu$（Eucken の関係）となり、$\mathrm{Pr} = \frac{5/2}{15/4} = \frac{2}{3}$ が出る（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。BGK 模型は、運動量と熱という二つの量の緩和を同じ一つの時間 τ で起こさせているので、両者の比を正しく与えられない。緩和先の Maxwell 分布を異方的な Gauss 分布に置き換えた ES-BGK 模型（Holway による）などは、この比を合わせるための修正である。

例（剛体球の粘性率） 剛体球の Chapman–Enskog 計算の結果は

$$\mu_{\mathrm{HS}} = 1.016\ldots \times \frac{5}{16\,d^2}\sqrt{\frac{m k_{\mathrm{B}} T}{\pi}} \tag{8.47}$$

である。$\frac{5}{16d^2}\sqrt{mk_{\mathrm{B}}T/\pi}$ は Sonine 多項式展開の第 1 近似で、係数 $1.016\ldots$ は高次の近似による補正である。この式は**密度によらない**。圧力を下げて分子が少なくなっても粘性は変わらない（運ぶ分子が減る分だけ平均自由行程が伸びて、遠くまで運動量を運ぶ）。Maxwell がこの性質を予言し、実験で確かめたことは分子運動論の初期の成功として知られる。BGK でも $\tau \propto 1/n$ とすれば $\mu = p\tau$ は n によらない。空気（平均分子量 28.97、$T = 293\,\mathrm{K}$）に有効直径 $d \approx 0.37\,\mathrm{nm}$ を入れると $\mu_{\mathrm{HS}} \approx 1.83\times10^{-5}\,\mathrm{Pa\,s}$ となり、実測値 $1.81\times10^{-5}\,\mathrm{Pa\,s}$ に近い（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。ただし $d \approx 0.37\,\mathrm{nm}$ という値自体が粘性率などから逆算された有効直径なので、これは予言でなく整合性の確認である。

例題 8.7　BGK 模型から粘性率と熱伝導率を求める ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

BGK 模型の Chapman–Enskog 1 次の補正 $f^{(1)} = -\tau M\,D\ln M$（$D\ln M$ は式 (8.41)）について、次を求めよ。$s = k_{\mathrm{B}}T/m$ とし、上の Gauss 積分の表を使ってよい。

1. 温度一様な単純ずれ流れ $\boldsymbol{u} = (\gamma y, 0, 0)$（$\gamma$ は定数）での応力 $P_{xy}^{(1)} = m\int c_x c_y f^{(1)} \mathrm{d}\boldsymbol{v}$。これから $\mu = p\tau$ を読み取れ。
2. 静止した気体（$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{0}$）に温度勾配 $\nabla T = (T_x, 0, 0)$ があるときの熱流束 $q_x^{(1)} = \frac{m}{2}\int |\boldsymbol{c}|^2 c_x f^{(1)} \mathrm{d}\boldsymbol{v}$。これから κ を読み取れ。
3. Prandtl 数 $\mathrm{Pr} = c_p \mu/\kappa$ を求めよ。

解答. **(1)** $\partial_j u_i$ のうち 0 でないのは $\partial_y u_x = \gamma$ だけで、$\nabla\cdot\boldsymbol{u} = 0$。式 (8.41) は $D\ln M = \frac{m}{k_\mathrm{B}T} c_x c_y \gamma = \frac{\gamma}{s} c_x c_y$ となる。したがって

$$P_{xy}^{(1)} = -\tau m \frac{\gamma}{s}\int c_x^2 c_y^2 M \,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = -\tau m \frac{\gamma}{s}\, n s^2 = -\tau\, mns\,\gamma = -n k_\mathrm{B} T \tau\,\gamma.$$

ここで $\int c_x^2 c_y^2 M = ns^2(\delta_{xx}\delta_{yy} + 0 + 0) = ns^2$ を使った。Navier–Stokes の構成則では $P_{xy} = -\mu\,\partial_y u_x = -\mu\gamma$ なので、$\mu = n k_\mathrm{B} T\tau = p\tau$。
(2) $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{0}$ で $D\ln M = \left(\frac{|\boldsymbol{c}|^2}{2s} - \frac{5}{2}\right)\frac{c_x T_x}{T}$。

$$\begin{aligned} q_x^{(1)} &= -\tau\frac{m}{2}\frac{T_x}{T}\int |\boldsymbol{c}|^2 c_x^2 \left(\frac{|\boldsymbol{c}|^2}{2s} - \frac{5}{2}\right) M\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = -\tau\frac{m}{2}\frac{T_x}{T}\left(\frac{35 n s^3}{2s} - \frac{5}{2}\cdot 5 n s^2\right) \\ &= -\tau\frac{m}{2}\frac{T_x}{T}\cdot 5 n s^2 = -\frac{5}{2}\frac{n k_\mathrm{B}^2 T\tau}{m} T_x. \end{aligned}$$

Fourier の法則 $q_x = -\kappa T_x$ と比べて $\kappa = \frac{5}{2}\frac{k_\mathrm{B}}{m} n k_\mathrm{B} T\tau = \frac{5}{2}\frac{k_\mathrm{B}}{m} p\tau$。
(3) $\mathrm{Pr} = \frac{(5k_\mathrm{B}/2m)\,p\tau}{(5k_\mathrm{B}/2m)\,p\tau} = 1$。BGK の 1 本の緩和時間が運動量と熱の両方の拡散を決めているため、二つの拡散係数（動粘性率 μ/ρ と温度拡散率 $\kappa/(\rho c_p)$）が一致する。

8.6.5 次の次数と展開の限界

Chapman–Enskog 展開を $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ まで進めた方程式を Burnett 方程式という。Burnett 方程式は、静止平衡のまわりで線型化すると短い波長の擾乱が時間とともに増大することが Bobylev によって示されており、高次まで取れば精度が上がるという期待どおりにはならない。Chapman–Enskog 展開は収束級数でなく漸近級数であり、Kn が小さいときに 1 次まで取ることに意味がある。Kn が小さくない領域（希薄気体）では、流体方程式を高次にするのでなく Boltzmann 方程式そのもの（あるいは粒子法の数値計算）に戻る。

Navier–Stokes は極限方程式ではない

圧縮性 Navier–Stokes 方程式の粘性項は $\mathcal{O}(\mathrm{Kn})$ なので、$\mathrm{Kn}\to 0$ の極限を取ると消えて Euler 方程式に戻る。圧縮性 NS は「極限で得られる方程式」でなく、「極限からの 1 次の補正まで含めた方程式」である。極限定理の形で Navier–Stokes 方程式を得るには、粘性項が極限で残るようにスケーリングを選ぶ必要がある。それが次節の非圧縮スケーリングである。

8.7 何がどこまで証明されているか

★★ 重要　非圧縮 Navier–Stokes が極限定理として得られるスケーリングと、証明の現状を正確に押さえる

8.7.1 Reynolds 数・Mach 数・Knudsen 数の関係

流れの性格は、Reynolds 数 $\mathrm{Re} = \rho U L/\mu$（慣性と粘性の比）、Mach 数 $\mathrm{Ma} = U/c_s$（流速と音速の比）、Knudsen 数 $\mathrm{Kn} = \lambda/L$ で表される。運動論からは $\mu \sim \rho\bar{c}\lambda$（$\bar{c}$ は分子の平均の速さ）であり、$\bar{c}$

と音速 c_s は同じ桁なので、

$$\mathrm{Re} \sim \frac{\mathrm{Ma}}{\mathrm{Kn}} \tag{8.48}$$

が成り立つ（von Kármán の関係）。初等運動論の $\mu = \frac{1}{2}\rho \bar{c} \lambda$ を使うと係数まで決まり、単原子気体（$\gamma = 5/3$）で $\mathrm{Re} = \sqrt{\pi\gamma/2}\,\mathrm{Ma}/\mathrm{Kn} \approx 1.62\,\mathrm{Ma}/\mathrm{Kn}$ である（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。

この関係から、$\mathrm{Kn} \to 0$ の極限の取り方によって異なる方程式が出ることが分かる。

- Ma を固定して $\mathrm{Kn} \to 0$ とすると、$\mathrm{Re} \to \infty$ となり、粘性は消えて圧縮性 Euler 方程式が出る（Hilbert 展開）。
- $\mathrm{Ma} \sim \mathrm{Kn} = \varepsilon \to 0$ とすると、$\mathrm{Re} = \mathcal{O}(1)$ に保たれ、粘性が極限で残る。同時に $\mathrm{Ma} \to 0$ なので圧縮性は消え、非圧縮性 Navier–Stokes 方程式が出る。

8.7.2 拡散スケーリングと Golse–Saint-Raymond の定理

$\mathrm{Ma} \sim \mathrm{Kn} = \varepsilon$ に対応して、Boltzmann 方程式を

$$\varepsilon\, \partial_t f_\varepsilon + \boldsymbol{v} \cdot \nabla_{\boldsymbol{x}} f_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} Q(f_\varepsilon, f_\varepsilon), \qquad f_\varepsilon = M(1 + \varepsilon g_\varepsilon) \tag{8.49}$$

とスケールする。M は静止した一様な Maxwell 分布（$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{0}$、$n = T = 1$）、$g_\varepsilon$ はそこからのずれで、ずれの大きさ ε が Mach 数に当たる。時間は ε^{-1} 倍に引き延ばされている（流体の時間尺度まで見る）ので、拡散スケーリングと呼ばれる。

定理 8.11（非圧縮 Navier–Stokes 極限（主張）★★ 重要）**.** 空間を $\mathbb{R}^3$ または周期的な箱とし、剛体球を含む一群の衝突演算子を考える。f_ε を *Boltzmann* 方程式の再正規化解（*DiPerna–Lions* による時間大域的な弱い意味の解）で、初期値の相対エントロピーが $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ に抑えられるものとする。このとき g_ε は（部分列で）弱い意味で

$$g = \rho + \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{v} + \theta\, \frac{|\boldsymbol{v}|^2 - 5}{2} \tag{8.50}$$

の形の関数に収束し、$(\boldsymbol{u}, \theta)$ は非圧縮性 *Navier–Stokes–Fourier* 方程式

$$\nabla \cdot \boldsymbol{u} = 0, \quad \partial_t \boldsymbol{u} + (\boldsymbol{u} \cdot \nabla)\boldsymbol{u} + \nabla P = \nu \Delta \boldsymbol{u}, \quad \partial_t \theta + \boldsymbol{u} \cdot \nabla \theta = \kappa' \Delta \theta, \quad \nabla(\rho + \theta) = \boldsymbol{0} \tag{8.51}$$

の *Leray* の意味の弱解（*8.8* 節）になる。ν, κ' は線型化衝突演算子 $\mathcal{L}$ の逆から決まる定数である。

この主張は、Bardos・Golse・Levermore が 1990 年代初頭に提示したプログラム（弱解から弱解への極限として非圧縮流体方程式を導く方針）を、Golse と Saint-Raymond が 2004 年に完成させたものである。ここで「弱い意味」とは、関数そのものが各点で収束するのでなく、滑らかな試験関数 ψ との積分 $\int g_\varepsilon \psi$ が収束することを言う（8.9 節で詳しく述べる）。最後の式 $\nabla(\rho + \theta) = \boldsymbol{0}$ は Boussinesq の関係と呼ばれ、極限で圧力の揺らぎ $\rho + \theta$ が一様になること（音波が消えること）を表す。

この定理の位置

図 8.1 の「Boltzmann → 非圧縮性 NS」の矢印は、時間大域的に、大きなデータ（初期値の大きさに小ささの仮定がない）で、弱い意味で証明されている。代わりに得られる流体方程式の解も弱解であり、その一意性や滑らかさは分からない。これは次節の Navier–Stokes 方程式自体の未解決問題を引き継いでいる。

8.7.3 粒子系から流体まで

図 8.1 を上から下まで一本の定理で結ぶには、Boltzmann 方程式の導出（Lanford の定理）が流体の時間尺度まで延びている必要がある。拡散スケーリングでは平均自由時間の ε^{-2} 倍の時間を見るの

で、平均自由時間の数分の 1 しか保証しない Lanford の定理では届かない。8.3 節の注意で述べたとおり、2025 年に Deng・Hani・Ma のプレプリントが、Boltzmann 方程式の長時間導出を経て流体方程式まで到達したと主張している。これが確定すれば Hilbert の第 6 問題のこの部分に一つの解答を与えることになるが、査読の状況は本書では確定していない。

例題 8.8　空気の流れで Reynolds 数・Mach 数・Knudsen 数を見積もる ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

初等運動論の粘性率 $\mu = \frac{1}{2}\rho\bar{c}\lambda$、平均の速さ $\bar{c} = \sqrt{8k_{\mathrm{B}}T/(\pi m)}$、音速 $c_s = \sqrt{\gamma k_{\mathrm{B}}T/m}$ を使う。20 °C、1 気圧の空気では $\gamma = 1.4$、$c_s \approx 343\,\mathrm{m/s}$、動粘性率 $\nu = \mu/\rho \approx 1.50 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^2/s}$、平均自由行程（$\mu$ から逆算した値）$\lambda \approx 65\,\mathrm{nm}$ とする。

1. $\mathrm{Re} = \rho U L/\mu = \sqrt{\pi\gamma/2}\,\mathrm{Ma}/\mathrm{Kn}$ を示せ。
2. 長さ $L = 1\,\mathrm{cm}$ で $\mathrm{Re} = 100$ となる流速 U と、そのときの Ma、Kn を求めよ。
3. 長さ $L = 1\,\mathrm{m}$ で $\mathrm{Ma} = 0.3$ の流れの Re を求めよ。
4. (2)(3) はそれぞれ本節の二つの極限のどちらに近いか。

解答. **(1)** $\mathrm{Re} = \dfrac{\rho U L}{\frac{1}{2}\rho\bar{c}\lambda} = 2\,\dfrac{U}{c_s}\,\dfrac{L}{\lambda}\,\dfrac{c_s}{\bar{c}} = 2\,\dfrac{\mathrm{Ma}}{\mathrm{Kn}}\sqrt{\dfrac{\gamma k_{\mathrm{B}}T/m}{8k_{\mathrm{B}}T/(\pi m)}} = \sqrt{\dfrac{\pi\gamma}{2}}\,\dfrac{\mathrm{Ma}}{\mathrm{Kn}}$。空気では係数は $\sqrt{0.7\pi} \approx 1.48$ である。
(2) $U = \mathrm{Re}\,\nu/L = 100 \times 1.50 \times 10^{-5}/0.01 \approx 0.15\,\mathrm{m/s}$。$\mathrm{Ma} = 0.15/343 \approx 4.4 \times 10^{-4}$、$\mathrm{Kn} = 65 \times 10^{-9}/0.01 \approx 6.5 \times 10^{-6}$。比は $\mathrm{Ma}/\mathrm{Kn} \approx 67$ で、$1.48 \times 67 \approx 100$ と (1) に合う。
(3) $U = 0.3 \times 343 \approx 103\,\mathrm{m/s}$、$\mathrm{Kn} = 6.5 \times 10^{-8}$ なので $\mathrm{Re} \approx 1.48 \times 0.3/(6.5 \times 10^{-8}) \approx 6.9 \times 10^{6}$。
(4) (2) は Ma と Kn がともに小さく、比が $\mathcal{O}(10^2)$ にとどまって Re が有限な流れであり、$\mathrm{Ma} \sim \mathrm{Kn} \to 0$ の拡散スケーリング（非圧縮 Navier–Stokes）の側にある。(3) は Ma を有限に保ったまま Kn が非常に小さく、Re が 10^7 近い。これは $\mathrm{Kn} \to 0$ で粘性が消える側（Euler）であり、粘性は壁の近くの薄い境界層にだけ残る。空気の λ が短いために、日常の大きさの流れはほとんどが後者に入る。粘性が主役の流れを得るには、流れを遅く小さくして Ma を Kn と同じ程度まで下げる必要がある（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。

8.8　Navier–Stokes 方程式自体の数学

★★ 重要　近似として導いた方程式そのものの適切性が未解決であること。正当化の連鎖の弱い環

非圧縮性 Navier–Stokes 方程式

$$\partial_t \boldsymbol{u} + (\boldsymbol{u}\cdot\nabla)\boldsymbol{u} + \nabla P = \nu\Delta\boldsymbol{u}, \qquad \nabla\cdot\boldsymbol{u} = 0 \tag{8.52}$$

について、物理屋が通常期待するのは「滑らかな初期値から出発すれば、滑らかな解がいつまでも一つ存在する」ことである。3 次元でこれが成り立つかどうかは分かっていない。2000 年に Clay 数学研究所が選んだミレニアム懸賞問題の一つは、$\mathbb{R}^3$（または周期的な箱）で、滑らかで十分速く減衰する初期値に対し、滑らかな解が時間大域的に存在するか、あるいは有限時間で解が滑らかでなくなる（爆発する）例があるかを問うものである。2 次元ではこの問題は解決していて、滑らかな解が時間大域的に一意に存在する。

8.8.1　エネルギー等式

滑らかな解について成り立つ唯一の大域的な評価は、エネルギーの評価である。

例題 8.9　エネルギー等式 ★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

周期的な箱 Ω 上で、式 (8.52) の滑らかな解について

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_\Omega |\boldsymbol{u}|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{x} = -\nu \int_\Omega |\nabla \boldsymbol{u}|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

を示せ（$|\nabla \boldsymbol{u}|^2 = \sum_{i,j} (\partial_j u_i)^2$）。

1. 非線型項の寄与 $\int u_i u_j \partial_j u_i \,\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ が 0 になることを示せ。
2. 圧力項の寄与 $\int u_i \partial_i P \,\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ が 0 になることを示せ。
3. 粘性項の寄与を部分積分で計算し、等式を完成させよ。

解答. 式 (8.52) の第 i 成分に u_i を掛けて和を取り、Ω で積分する。左辺の時間微分の項は $\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int |\boldsymbol{u}|^2$ になる。周期境界なので、部分積分で境界項は出ない。
(1) $u_i u_j \partial_j u_i = u_j \partial_j \big(\frac{1}{2}|\boldsymbol{u}|^2\big)$。部分積分すると $-\int (\partial_j u_j)\frac{1}{2}|\boldsymbol{u}|^2 = 0$（$\nabla\cdot\boldsymbol{u}=0$）。
(2) $\int u_i \partial_i P = -\int (\partial_i u_i) P = 0$。
(3) $\nu \int u_i \partial_j \partial_j u_i = -\nu \int (\partial_j u_i)(\partial_j u_i) = -\nu \int |\nabla \boldsymbol{u}|^2$。
以上から等式が成り立つ。積分すれば $\frac{1}{2}\|\boldsymbol{u}(t)\|^2 + \nu\int_0^t \|\nabla\boldsymbol{u}(s)\|^2 \mathrm{d}s = \frac{1}{2}\|\boldsymbol{u}(0)\|^2$（$\|\cdot\|$ は $L^2(\Omega)$ のノルム）となり、運動エネルギーは粘性による散逸でだけ減る。非線型項はエネルギーを空間の中で（波数の間で）移し替えるだけで、総量を変えない。

8.8.2 Leray の弱解

エネルギー等式が抑えるのは $\boldsymbol{u}$ の 2 乗積分と $\nabla\boldsymbol{u}$ の 2 乗積分（の時間積分）だけである。これを関数空間の言葉で書くため、用語を定める。

定義 8.12 (L^2 空間・弱微分・H^1 空間)**.** 領域 Ω 上の関数 u で $\int_\Omega |u|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{x} < \infty$ となるもの全体を $L^2(\Omega)$ と書く。$u \in L^2(\Omega)$ の**弱微分** $\partial_j u$ とは、すべての滑らかな試験関数 ψ（周期的、または Ω の境界の近くで 0）について $\int u\,\partial_j\psi = -\int (\partial_j u)\psi$ を満たす関数のことである。部分積分の公式が成り立つことを微分の定義にしたもので、通常の意味で微分できない関数（角のある関数など）にも微分が定まる。u とその弱微分がすべて $L^2(\Omega)$ に入る関数全体を Sobolev 空間 $H^1(\Omega)$ と書く。

方程式 (8.52) に、発散が 0 の滑らかな試験関数 $\boldsymbol{\psi}(t,\boldsymbol{x})$ を掛けて部分積分し、$\boldsymbol{u}$ の微分をすべて $\boldsymbol{\psi}$ へ移した式が成り立つとき、$\boldsymbol{u}$ を**弱解**という。圧力項は $\nabla\cdot\boldsymbol{\psi}=0$ によって消える。

定理 8.13 (Leray の弱解の存在（主張）★★ 重要)**.** $\Omega = \mathbb{R}^3$ または周期的な箱とし、$\boldsymbol{u}_0 \in L^2(\Omega)$ で $\nabla\cdot\boldsymbol{u}_0 = 0$ とする。このとき、すべての $t>0$ について $\boldsymbol{u}(t) \in L^2(\Omega)$ で、$\int_0^t \|\nabla\boldsymbol{u}\|^2 < \infty$ を満たす弱解が存在し、エネルギー不等式

$$\frac{1}{2}\|\boldsymbol{u}(t)\|^2 + \nu\int_0^t \|\nabla\boldsymbol{u}(s)\|^2 \mathrm{d}s \le \frac{1}{2}\|\boldsymbol{u}_0\|^2 \tag{8.53}$$

を満たす（*Leray（1934）*）。

証明の骨格は第 4 章の Galerkin 法と同じである。有限個の Fourier モードに射影した方程式（常微分方程式）を解き、その解がエネルギー等式によってモード数によらず一様に抑えられることから、部分列の弱い意味の極限を取る。難所は非線型項 $(\boldsymbol{u}\cdot\nabla)\boldsymbol{u}$ の極限である。弱収束は積と可換でない（8.9 節）ので、空間微分の評価と時間微分の評価を組み合わせて強収束を得る議論（コンパクト性の

議論）が必要になる。極限ではエネルギー等式が不等式に弱まる。弱収束の極限ではノルムが下がりうるからである。

3 次元で分かっていないのは、Leray の弱解が一意か、滑らかかである。エネルギーが抑える量は 3 次元では方程式のスケーリングに対して弱すぎ（超臨界と呼ばれる）、細かいスケールで速度勾配が大きくなる可能性をエネルギーだけでは否定できない。さらに Leray の解より弱いクラスの弱解では、一意性が成り立たない例が構成されている（Buckmaster–Vicol）。

正当化の連鎖の弱い環

本章の流れを振り返ると、分子の力学から Boltzmann 方程式を導き、Boltzmann 方程式から Navier–Stokes 方程式を導いた。各段は極限定理として（条件付きで）正当化されている。しかし最後に得られた Navier–Stokes 方程式について、物理屋が暗黙に使っている「解が一つ存在して滑らかである」ことが 3 次元では証明されていない。Golse–Saint-Raymond の定理の極限が弱解であることも、この事情を反映している。乱流の数値計算は Navier–Stokes 方程式の解が滑らかであると仮定して行われており、もし有限時間の爆発があれば、そこでは Navier–Stokes 方程式そのもの（したがって $\mathrm{Kn} \to 0$ の前提）が崩れていることになる。

8.9 圧縮性から非圧縮性へ：低 Mach 数極限

★★ 重要　音波が速く振動して平均で消えるという、弱収束による極限の典型例

8.9.1 速い音波

等エントロピーの圧縮性 Euler 方程式を、流速 U と音速 c_s の比 $\varepsilon = \mathrm{Ma}$ で無次元化すると

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{u}) = 0, \qquad \partial_t (\rho \boldsymbol{u}) + \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{u} \otimes \boldsymbol{u}) + \frac{1}{\varepsilon^2} \nabla p(\rho) = \boldsymbol{0} \tag{8.54}$$

になる。圧力の項に ε^{-2} が付くので、密度の揺らぎは $\rho = 1 + \varepsilon\sigma$ の形で $\mathcal{O}(\varepsilon)$ に抑えられる。線型の部分を取り出すと（音速を 1 とする）

$$\partial_t \sigma + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot \boldsymbol{u} = \cdots, \qquad \partial_t \boldsymbol{u} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \sigma = \cdots \tag{8.55}$$

となり、音波が速さ $1/\varepsilon$ で伝わる。速度場を、発散が 0 の部分 $\mathbb{P}\boldsymbol{u}$ と勾配の部分 $\mathbb{Q}\boldsymbol{u}$（Fourier 空間で波数ベクトルに垂直な成分と平行な成分）に分けると、式 (8.55) の速い振動に関わるのは σ と $\mathbb{Q}\boldsymbol{u}$ だけであり、それらは $\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}|\boldsymbol{k}|t/\varepsilon}$ のように振動する。$\mathbb{P}\boldsymbol{u}$ は速い振動を持たない。

8.9.2 弱収束

定義 8.14 (弱収束)**.** 関数列 u_ε が u に**弱収束**する（$u_\varepsilon \rightharpoonup u$）とは、すべての滑らかな試験関数 ψ について $\int u_\varepsilon \psi \to \int u \psi$ となることをいう。

典型例は $u_\varepsilon(t) = \cos(t/\varepsilon)$ である。$t \in [0,1]$ で各点の値は収束しないが、$\psi(t) = 1 - t$ に対して $\int_0^1 \cos(t/\varepsilon)(1-t)\,\mathrm{d}t = \varepsilon^2(1 - \cos(1/\varepsilon)) \to 0$ となり、一般の滑らかな ψ でも部分積分によって $\mathcal{O}(\varepsilon)$ 以下になる。したがって $\cos(t/\varepsilon) \rightharpoonup 0$。一方で $\cos^2(t/\varepsilon) \rightharpoonup \frac{1}{2}$ であり、0 の 2 乗の 0 にはならない（数値は検算 `scripts/verify_ch08.py`）。**弱収束は積と可換でない**。振動のエネルギー（2 乗の平均）は弱極限に残るが、振動そのものは平均で消える。第 2 章で弱収束を導入したときの例、第 9 章の均質化で係数が速く振動する方程式の極限を考えるときの構造と同じである。

8.9.3 極限

$\varepsilon \to 0$ で、音波の部分 $\sigma, \mathbb{Q}\boldsymbol{u}$ は速く振動して 0 に弱収束し、$\mathbb{P}\boldsymbol{u}$ は非圧縮性 Euler 方程式（粘性があれば非圧縮性 Navier–Stokes 方程式）の解に収束する。圧力は $\nabla \cdot \boldsymbol{u} = 0$ を保つための未定乗数

(Lagrange 乗数）として現れ、もはや状態方程式で決まる量ではなくなる。初期値に音波の成分がない場合（よく準備された初期値）は、Klainerman と Majda（1981）によって強い意味の収束が示された。音波の成分がある場合（よく準備されていない初期値）は、音波が非線型項を通じて $\mathbb{P}\boldsymbol{u}$ に影響を残さないことを示す必要がある。全空間では音波が遠方へ散って局所的に減衰すること、周期的な箱では速い振動どうしの共鳴が平均で打ち消されることを使って、極限が示されている。

物理の直観との対応

「流速が音速よりずっと遅ければ密度は一定とみなしてよい」という物理の直観は、この極限定理の強い意味の収束（よく準備された初期値の場合）に対応する。直観が外れるのは、音波の成分が大きい初期値（衝撃的な加圧）や、音波が境界で反射して共鳴する容器の中である。そこでは収束は弱い意味にとどまり、音波のエネルギーは極限の方程式から見えないまま残る。

例題 8.10　速い音波は弱極限で消えるがエネルギーは残る ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

周期 2π の区間 $x \in [0, 2\pi)$ で、1 次元の線型音響方程式

$$\partial_t \sigma + \frac{1}{\varepsilon}\partial_x u = 0, \qquad \partial_t u + \frac{1}{\varepsilon}\partial_x \sigma = 0$$

を初期値 $\sigma(0,x) = \cos x$、$u(0,x) = 0$ で考える。

1. $\sigma = \cos x \cos(t/\varepsilon)$、$u = \sin x \sin(t/\varepsilon)$ が解であることを確かめよ。
2. 音響エネルギー $E = \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} (\sigma^2 + u^2)\,\mathrm{d}x$ が時間によらないことを示し、その値を求めよ。
3. 時間 $t \in [0,1]$ と空間の滑らかな試験関数について、$\varepsilon \to 0$ で $\sigma \rightharpoonup 0$、$u \rightharpoonup 0$ だが、$\sigma^2 \rightharpoonup \frac{1}{2}\cos^2 x$ となることを示せ。弱極限 $(0,0)$ のエネルギーと比べよ。

解答. **(1)** $\partial_t \sigma = -\frac{1}{\varepsilon}\cos x \sin(t/\varepsilon)$、$\partial_x u = \cos x \sin(t/\varepsilon)$ なので第 1 式が成り立つ。$\partial_t u = \frac{1}{\varepsilon}\sin x \cos(t/\varepsilon)$、$\partial_x \sigma = -\sin x \cos(t/\varepsilon)$ なので第 2 式も成り立つ。初期値も合う。
(2) $\partial_t \frac{1}{2}(\sigma^2 + u^2) = \sigma\partial_t\sigma + u\partial_t u = -\frac{1}{\varepsilon}(\sigma\partial_x u + u\partial_x\sigma) = -\frac{1}{\varepsilon}\partial_x(\sigma u)$ で、周期境界なので積分すると 0。値は $t=0$ で $\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\cos^2 x\,\mathrm{d}x = \frac{\pi}{2}$。具体的な解でも $\frac{1}{2}\big(\pi\cos^2(t/\varepsilon) + \pi\sin^2(t/\varepsilon)\big) = \frac{\pi}{2}$ となる。
(3) 試験関数 $\psi(t,x)$ との積分は $\int_0^1 \cos(t/\varepsilon)\Big(\int_0^{2\pi}\cos x\,\psi\,\mathrm{d}x\Big)\mathrm{d}t$ で、括弧の中は t の滑らかな関数なので、本節の $\cos(t/\varepsilon) \rightharpoonup 0$ の議論から 0 に行く。u も同様である。一方 $\sigma^2 = \cos^2 x \cdot \frac{1}{2}(1 + \cos(2t/\varepsilon))$ で、$\cos(2t/\varepsilon)$ の部分は弱極限で消えるから $\sigma^2 \rightharpoonup \frac{1}{2}\cos^2 x$、同様に $u^2 \rightharpoonup \frac{1}{2}\sin^2 x$。弱極限の $(\sigma, u) = (0,0)$ のエネルギーは 0 だが、$\sigma^2 + u^2$ の弱極限から計算したエネルギーは $\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\big(\frac{1}{2}\cos^2 x + \frac{1}{2}\sin^2 x\big)\mathrm{d}x = \frac{\pi}{2}$ のまま残る。$\varepsilon = 0.01$ で $\int_0^1\int_0^{2\pi}\sigma^2\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t \approx 1.564$（極限値 $\pi/2 \approx 1.571$）である（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。1 次元では速度場はすべて勾配の部分 $\mathbb{Q}u$ であり、発散 0 の部分 $\mathbb{P}u$ を持たないので、極限の非圧縮流は 0 になる。音波のエネルギーは極限の方程式から見えない形で残り、これが上の注意の「音波のエネルギーは極限の方程式から見えないまま残る」の具体例である。

8.10　例題：空間一様 BGK と Knudsen 数の見積もり

★★ 重要　H 定理を目で見る数値例と、流体近似が使える長さの見積もり

例題 8.11　空間一様 BGK の緩和と H の減少　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

空間的に一様な BGK 方程式 $\partial_t f = (M_f - f)/\tau$ を考える。

1. M_f は時間によらないことを示し、解を $f(t) = M + (f_0 - M)\mathrm{e}^{-t/\tau}$（$M = M_{f_0}$）と求めよ。
2. $H(t) = \int f \ln f \,\mathrm{d}\boldsymbol{v}$ が単調に減少することを、H の凸性から示せ。
3. 長時間で $H(t) - H(M)$ が $\mathrm{e}^{-2t/\tau}$ に比例して減ることを示せ。

解答. **(1)** $\int (M_f - f)\phi = 0$（$\phi = 1, \boldsymbol{v}, |\boldsymbol{v}|^2$）なので、$f$ の $n, \boldsymbol{u}, T$ は時間によらず、$M_f = M$ は定数である。すると方程式は $\partial_t (f - M) = -(f - M)/\tau$ という線型の常微分方程式になり、$f - M = (f_0 - M)\mathrm{e}^{-t/\tau}$。
(2) $\theta = \mathrm{e}^{-t/\tau} \in (0, 1]$ と置くと $f = \theta f_0 + (1-\theta)M$。$\Phi(\theta) = H(\theta f_0 + (1-\theta)M)$ は、$s \mapsto s \ln s$ が凸なので θ について凸である。f_0 と M は同じモーメントを持つので、例題 8.3 から $\Phi(\theta) \geq \Phi(0)$。凸関数が $\theta = 0$ で最小値を取るので Φ は $[0, 1]$ で非減少であり、θ は t について減少するから $H(t)$ は t について非増加である（$f_0 \neq M$ なら狭義凸性から狭義減少）。
(3) $f = M(1 + \theta h)$、$h = (f_0 - M)/M$ と書く。$\int Mh\phi = 0$（$\phi = 1, \boldsymbol{v}, |\boldsymbol{v}|^2$）であり、$\ln M$ はこれらの線型結合なので

$$H(t) - H(M) = \int M(1+\theta h)\ln(1+\theta h)\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} = \int M\Big(\theta h + \frac{\theta^2 h^2}{2} + \mathcal{O}(\theta^3)\Big)\mathrm{d}\boldsymbol{v}$$
$$= \frac{\theta^2}{2}\int Mh^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{v} + \mathcal{O}(\theta^3).$$

1 次の項は $\int Mh = 0$ で消える。$\theta^2 = \mathrm{e}^{-2t/\tau}$ なので、H は分布そのもの（$\mathrm{e}^{-t/\tau}$）の 2 倍の速さで平衡値へ近づく。
図 8.2 は、1 次元速度で、± 2 を中心とする幅 0.5 の 2 つの Gauss 分布を重ねた初期値（温度は $0.5^2 + 2^2 = 4.25$）の緩和である。数値解（Runge–Kutta 法）が厳密解と一致し、H が単調に減り、$t = \tau$ から 2τ で $H - H(M)$ がおよそ e^2 分の 1 になることを確かめた（検算 `scripts/verify_ch08.py`、データ `scripts/gen_ch08.py`）。

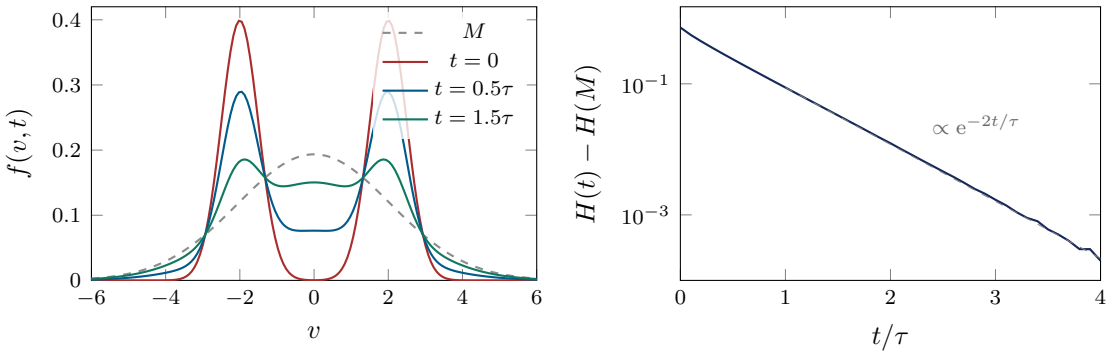


図 8.2　空間一様 BGK 方程式の緩和。左：速度分布が双峰の初期値から Maxwell 分布へ近づく。右：$H(t) - H(M)$（対数目盛）。単調に減少し、長時間では $\mathrm{e}^{-2t/\tau}$（破線）に従う。

例題 8.12　空気の Knudsen 数と流体近似の適用範囲 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

空気を、20 °C、1 気圧（101325 Pa）、有効直径 $d = 0.37\,\mathrm{nm}$、分子量 28.97 の剛体球気体とみなす。平均自由行程は $\lambda = 1/(\sqrt{2}\, n \pi d^2)$ である（$\sqrt{2}$ は Maxwell 分布での平均相対速さが平均の速さの $\sqrt{2}$ 倍であることに由来する）。

1. 数密度 n と平均自由行程 λ を求めよ。
2. 管の径 $L = 1\,\mathrm{mm}$ と $L = 1\,\mu\mathrm{m}$ での Knudsen 数を求めよ。
3. 同じ温度で圧力を $1\,\mathrm{Pa}$ に下げた真空容器では λ はいくらか。
4. 目安として、$\mathrm{Kn} < 0.01$ なら Navier–Stokes 方程式、$0.01 < \mathrm{Kn} < 0.1$ なら壁での滑りの境界条件を付けた Navier–Stokes 方程式、それより大きければ Boltzmann 方程式に基づく扱いが要るとされる。(2)(3) の状況はそれぞれどれに当たるか。

解答. **(1)** $n = p/(k_{\mathrm{B}}T) = 101325/(1.381 \times 10^{-23} \times 293.15) \approx 2.50 \times 10^{25}\,\mathrm{m}^{-3}$。$\pi d^2 = \pi \times (0.37 \times 10^{-9})^2 \approx 4.30 \times 10^{-19}\,\mathrm{m}^2$ なので

$$\lambda = \frac{1}{1.414 \times 2.50 \times 10^{25} \times 4.30 \times 10^{-19}} \approx 6.6 \times 10^{-8}\,\mathrm{m} = 66\,\mathrm{nm}.$$

粘性率の実測値 $\mu = 1.81 \times 10^{-5}\,\mathrm{Pa\,s}$ から $\lambda = (\mu/p)\sqrt{\pi k_{\mathrm{B}} T/(2m)}$ で逆算しても約 65 nm となり、同じ桁である（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。分子の平均の速さは $\bar{c} = \sqrt{8 k_{\mathrm{B}} T/(\pi m)} \approx 463\,\mathrm{m/s}$ なので、平均自由時間は $\lambda/\bar{c} \approx 0.14\,\mathrm{ns}$ である。
(2) $L = 1\,\mathrm{mm}$ で $\mathrm{Kn} \approx 6.6 \times 10^{-5}$、$L = 1\,\mu\mathrm{m}$ で $\mathrm{Kn} \approx 0.066$。
(3) $\lambda \propto 1/n \propto 1/p$ なので $\lambda \approx 66\,\mathrm{nm} \times 101325 \approx 6.7\,\mathrm{mm}$。
(4) 1 mm の管の大気圧の流れは Navier–Stokes 方程式の範囲に十分入る。1 μ m の流路（微小機械の内部など）は滑りの境界条件が要る領域に入る。1 Pa の真空容器では、径が数 cm の容器でも $\mathrm{Kn} \sim 0.1$ 以上になり、流体方程式でなく Boltzmann 方程式（あるいは粒子法）で扱う必要がある。地上の日常の流れで流体近似が非常によく成り立つのは、λ が $0.1\,\mu\mathrm{m}$ 程度と極めて短いからである。

8.11 この章のまとめ

★★★ 最重要 流体近似の階層と、各段の正当化の現状

段	小パラメータ	得る方程式	証明の状況	破綻する場面
粒子 → 運動論	$d \to 0$、Nd^2 一定	Boltzmann 方程式	短時間（Lanford）。長時間は 2025 年のプレプリントが主張	高密度気体・液体（3 体衝突・再衝突）
運動論 → 非粘性流体	$\mathrm{Kn} \to 0$	圧縮性 Euler	Euler の滑らかな解の存在時間内で証明済み	衝撃波の発生後
運動論 → 粘性流体	Kn の 1 次	圧縮性 NS–Fourier	漸近展開としての整合性（極限定理ではない）	衝撃波の内部（厚さが数 λ）、壁近傍の Knudsen 層、希薄気体
運動論 → 非圧縮流体	$\mathrm{Ma} \sim \mathrm{Kn} \to 0$	非圧縮 NS–Fourier	弱解として時間大域的に証明済み（Golse–Saint-Raymond）	極限の解の一意性・滑らかさが不明
圧縮 → 非圧縮	$\mathrm{Ma} \to 0$	非圧縮 Euler/NS	よく準備された初期値で強収束（Klainerman–Majda）、一般には弱収束	強い音波・音響共鳴
NS 自体	なし	—	2 次元は大域的に適切。3 次元の大域的な滑らかさは未解決	有限時間爆発があるかどうか不明

表 8.2　流体近似の階層。「破綻する場面」は、その段の小パラメータが小さくなくなる状況である。

第 8 章の要点

- 流体の保存則（質量・運動量・エネルギー）は、衝突不変量が $1, \boldsymbol{v}, |\boldsymbol{v}|^2$ に限ること（定理 8.3）から無条件に出る。近似が入るのは応力と熱流束の構成則だけである。
- H 定理によって、衝突の零点は Maxwell 分布に限られる。$\mathrm{Kn} \to 0$ の最低次で分布が局所 Maxwell 分布になるのはこのためで、その 5 個の場の方程式（Euler 方程式）は次の次数の可解条件（Fredholm の二者択一、$\operatorname{Ran}\mathcal{L} = (\operatorname{Ker}\mathcal{L})^{\perp}$）として出る。
- Chapman–Enskog 展開の 1 次で粘性と熱伝導が出る。BGK 模型では $\mu = p\tau$、$\kappa = \frac{5}{2}\frac{k_{\mathrm{B}}}{m}p\tau$、$\mathrm{Pr} = 1$（実際は約 2/3。BGK が C 型のモデルであることの表れ）。
- 非圧縮 Navier–Stokes 方程式を極限定理として得るには $\mathrm{Ma} \sim \mathrm{Kn} \to 0$ の拡散スケーリングを取る。これは弱解として証明されている。
- Boltzmann 方程式自体の導出（Lanford）は短時間に限られ、到達した Navier–Stokes 方程式の 3 次元の大域的な滑らかさは未解決である。正当化の連鎖は両端に弱い環を持つ。

第 1 章の分類に照らすと、この章で扱った近似はおおむね B 型（極限）である。Boltzmann–Grad 極限は分子的混沌という「閉じる」操作を、Lanford の定理によって B 型の極限定理へ格上げした（ただし短時間）。$\mathrm{Kn} \to 0$ の Hilbert 展開と非圧縮スケーリングの極限定理は、局所平衡の仮定と Navier–Stokes の構成則を、小さい Knudsen 数での極限と漸近展開として正当化した。圧縮性 Navier–Stokes 方程式は極限そのものでなく 1 次の補正を含む漸近的な方程式であり、Mach 数 $\to 0$ の極限は弱収束による B 型の極限である。一方、BGK 模型は衝突演算子の C 型の置き換えであり、保存則と H 定理という構造は保つが、Prandtl 数という定量的な比で外れた。C 型の近似が構造を保つことと定量的に正しいことは別であるという点は、第 9 章の乱流モデルと交換相関汎関数でも繰り返し現れる。

総合問題　2 速度の運動論模型から拡散方程式へ ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

1 次元の粒子が速さ c で右か左にだけ動き、時間あたり $1/(2\tau)$ の割合で向きを反転するとする。右向き・左向きの粒子の分布を $f_\pm(t,x)$ とすると

$$\partial_t f_+ + c\,\partial_x f_+ = \frac{f_- - f_+}{2\tau}, \qquad \partial_t f_- - c\,\partial_x f_- = \frac{f_+ - f_-}{2\tau}$$

である（Goldstein–Kac の模型）。密度を $\rho = f_+ + f_-$、流束を $j = c(f_+ - f_-)$ とし、x は周期的とする。右辺が衝突演算子の役をする。

(1) 衝突不変量が 1（粒子数）だけであることを確かめ、$\partial_t\rho + \partial_x j = 0$ を導け。さらに $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int (f_+^2 + f_-^2)\,\mathrm{d}x \le 0$ を示し、等号が成り立つ分布（衝突の零点）を求めよ。（使う道具：本章の Boltzmann 方程式の節の衝突不変量と H 定理）

(2) j の方程式 $\partial_t j + c^2\partial_x\rho = -j/\tau$ を導け。この模型でモーメント方程式が 2 本で閉じる理由と、本章の保存則の節でモーメント方程式が閉じなかった理由を比べよ。（使う道具：本章の保存則とモーメント方程式の節、第 6 章の BBGKY 階層）

(3) Chapman–Enskog 展開の 1 次として $j \approx -c^2\tau\,\partial_x\rho$ を導き、ρ が拡散方程式 $\partial_t\rho = D\partial_x^2\rho$ に従うことを示せ。D を求めよ。（使う道具：本章の Chapman–Enskog 展開の節、第 7 章の多重尺度法）

(4) $\rho, j \propto \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx + st}$ を代入して分散関係 $\tau s^2 + s + c^2\tau k^2 = 0$ を導け。$a = (ck\tau)^2$ と置き、遅い枝 $s\tau$ を a で展開して、1 次の項が (3) の拡散に一致することを確かめよ。$ck\tau = 0.1$ と $ck\tau = \frac{1}{2}$ で、厳密な s と 1 次の近似を比べよ。（使う道具：本章の次の次数と展開の限界、第 1 章の漸近展開）

(5) 速い枝 $s \approx -1/\tau$ は何を表すか。この模型の近似を第 1 章の A・B・C 型の分類に照らして整理せよ。（使う道具：第 1 章の分類、第 7 章の特異摂動と境界層）

解答. **(1)** 二つの式を足すと右辺は打ち消し合い、$\partial_t(f_+ + f_-) + c\,\partial_x(f_+ - f_-) = 0$、すなわち $\partial_t\rho + \partial_x j = 0$。$\phi(\pm)$ を向きの関数として $\phi(+)\frac{f_- - f_+}{2\tau} + \phi(-)\frac{f_+ - f_-}{2\tau} = \frac{(\phi(+) - \phi(-))(f_- - f_+)}{2\tau}$ がすべての $f_\pm$ で 0 になるのは $\phi(+) = \phi(-)$、すなわち定数のときに限る。衝突不変量は粒子数だけで、運動量 $c(\pm 1)$ は保存しない（向きの反転は運動量を変える）。
次に、第 1 式に f_+、第 2 式に f_- を掛けて足し、x で積分すると、輸送の項は $\frac{c}{2}\partial_x(f_+^2 - f_-^2)$ の積分で周期境界により 0 になり、

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int (f_+^2 + f_-^2)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2\tau}\int \big(f_+(f_- - f_+) + f_-(f_+ - f_-)\big)\mathrm{d}x = -\frac{1}{2\tau}\int (f_+ - f_-)^2\,\mathrm{d}x \le 0.$$

等号は $f_+ = f_-$、すなわち $j = 0$ のときに限る。衝突の零点は「右向きと左向きが同数」の分布で、Maxwell 分布の役をする。$\int(f_+^2 + f_-^2)$ は H の 2 次近似に当たる量である（数値で単調減少と質量保存を確かめた。検算 `scripts/verify_ch08.py`）。
(2) 第 1 式から第 2 式を引いて c を掛けると $\partial_t j + c^2\partial_x\rho = \frac{c}{2\tau}\cdot 2(f_- - f_+) = -j/\tau$。速度が $\pm c$ の 2 値しかないので $v^2 = c^2$ が定数であり、流束の流束 $\int v^2 f$ が $c^2\rho$ と既知の量で書ける。そのためモーメントの連鎖が 2 段で閉じる。連続な速度を持つ気体では $\int v^2 f$ が新しい未知量（応力）になり、その流束にはさらに高次のモーメントが現れて、第 6 章の BBGKY 階層と同じく連鎖が終わらない。ここでは閉じる代わりに、j が保存量でないことが新しい要素になる。
(3) j の方程式を $j = -\tau(\partial_t j + c^2\partial_x\rho)$ と書く。長さ L の変化を見ると $\partial_x \sim 1/L$ で、ρ は拡散の時間 $L^2/(c^2\tau)$ で変化する。小さいパラメータ $\mathrm{Kn} = c\tau/L$ について、最低次では $j = 0$（局所平衡）、1 次では右辺の $\partial_t j$ は j 自体が $\mathcal{O}(\mathrm{Kn})$ でさらに時間微分が遅いので 1 段高次になり、

$$j \approx -c^2\tau\,\partial_x\rho.$$

これを保存則に入れると $\partial_t \rho = c^2 \tau\, \partial_x^2 \rho$、すなわち $D = c^2\tau$。粘性率 $\mu = p\tau$ が緩和時間と速さの 2 乗の積で決まったのと同じ構造で、構成則（Fick の法則）が Kn の 1 次として出る。衝突不変量が粒子数だけなので、流体の場は ρ 1 個であり、Euler 方程式に当たる 0 次の方程式は $\partial_t \rho = 0$（流束 0）となる。拡散が見えるのは時間を Kn^{-1} 倍に引き延ばしたとき、すなわち本章の拡散スケーリングと同じ時間尺度である。

(4) $s\rho = -\mathrm{i}kj$、$(s + 1/\tau) j = -\mathrm{i}kc^2\rho$ を掛け合わせて $s(s + 1/\tau) = -c^2k^2$、両辺に τ を掛けて $\tau s^2 + s + c^2\tau k^2 = 0$。解は

$$s\tau = \frac{-1 \pm \sqrt{1 - 4a}}{2}, \qquad a = (ck\tau)^2 .$$

遅い枝（$+$ の符号）を展開すると

$$s\tau = -(a + a^2 + 2a^3 + 5a^4 + 14a^5 + \cdots)$$

で、係数は Catalan 数である。1 次の項 $s = -a/\tau = -c^2\tau k^2 = -Dk^2$ は (3) の拡散方程式の減衰率そのもので、2 次の $-a^2/\tau = -\tau D^2 k^4$ は Burnett 方程式に当たる補正である。$ck\tau = 0.1$（$a = 0.01$）では厳密値 $s\tau = -0.0101021$ に対し 1 次は -0.01 で、相対誤差は約 1.0%、2 次まで取ると約 2×10^{-4} に下がる。$ck\tau = \frac{1}{2}$（$a = \frac{1}{4}$）では厳密値 $s\tau = -\frac{1}{2}$ に対し 1 次は $-\frac{1}{4}$ で、2 倍もずれる。展開の係数の比は 4 に近づくので、級数は $|a| < \frac{1}{4}$ でしか収束せず、$ck\tau > \frac{1}{2}$ では s が複素数になって遅い枝と速い枝が合流する。波長が平均自由行程（$c\tau$）の数倍より短い擾乱には、拡散という記述そのものが当てはまらない（検算 `scripts/verify_ch08.py`）。

(5) 速い枝は $s\tau = -1 + a + a^2 + \cdots$ で、$s \approx -1/\tau$ は流束 j が局所平衡 $j = -c^2\tau \partial_x \rho$ へ時間 τ で緩和する過程を表す。初期値が局所平衡になっていなければ、最初の $\mathcal{O}(\tau)$ の時間に初期層ができ、その後は遅い枝だけが残る。第 7 章の特異摂動で、小さい係数が最も速い項に付いた方程式に境界層ができたのと同じ構造である。分類に照らすと、向きの反転を一定の割合で起こすという衝突の模型そのものは、BGK と同じく C 型（衝突を単純な形で閉じる）の置き換えである。そこから拡散方程式を得る段は $\mathrm{Kn} \to 0$ の B 型（極限）の近似で、拡散スケーリングの下では極限定理の形になる。2 次以降の補正は漸近展開の高次項として意味を持つが、収束半径 $a = \frac{1}{4}$ の外では無力であり、本章で圧縮性 Navier–Stokes 方程式を「1 次の補正まで含めた方程式」と位置づけたのと同じ事情がこの模型でも成り立っている。

第 9 章

均質化と「閉じない」近似

★★★ 最重要 B 型の最後の例と、正当化できない C 型との境目を原理から示す章

この章は二つの部分からなる。前半は B 型（極限）の最後の例として**均質化**を扱う。細かい周期構造をもつ媒質の中の拡散・伝導・流れは、構造の周期 ε を系の大きさに比べて小さくした極限で、一様な「有効媒質」の方程式に置き換わる。複合材料の有効熱伝導率や、多孔質媒体を流れる水の Darcy 則は、この極限として導くことができる。ここでは「どの量が強く収束し、どの量が弱くしか収束しないか」という区別が結論を決めることを、1 次元の厳密な計算から多次元の証明まで追う。

後半は C 型（閉じる）を扱う。乱流の Reynolds 平均と渦粘性モデル、Rayleigh–Bénard 対流の 3 モード打ち切り（Lorenz 方程式）、密度汎関数理論（DFT）の交換相関汎関数である。どれも物理で日常的に使われるが、小さいパラメータがないため、前半のような極限定理の形の正当化ができない。何が厳密に言えて、どこから先がモデルなのかを、それぞれの場合に一つずつ切り分ける。

9.1 1 次元の均質化：平均は算術平均でなく調和平均

★★★ 最重要 弱収束と強収束の区別が有効係数を決めることを、完全に計算できる場合で示す

9.1.1 問題設定と素朴な答え

区間 $(0,1)$ 上で、周期 ε で振動する係数をもつ境界値問題

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\Big(a\big(\tfrac{x}{\varepsilon}\big)\,\frac{\mathrm{d}u_\varepsilon}{\mathrm{d}x}\Big) = f(x), \qquad u_\varepsilon(0) = u_\varepsilon(1) = 0 \tag{9.1}$$

を考える。$a(y)$ は周期 1 の関数で、正の定数 λ, Λ について $0 < \lambda \le a(y) \le \Lambda$ を満たすとする。物理的には、熱伝導率 a が場所によって周期的に変わる棒の定常熱伝導（u は温度、f は熱源）、あるいは抵抗率が周期的に変わる導線の電位の問題である。周期 ε が系の長さ 1 に比べて非常に小さいとき、微細構造を一つ一つ解くのは無駄に思える。そこで問いは次のようになる。$\varepsilon \to 0$ で u_ε は何かの関数 u_0 に近づくか。近づくなら、u_0 はどんな方程式を満たすか。

素朴な答えは「係数を平均で置き換えればよい」、つまり $\langle a \rangle = \int_0^1 a(y)\,\mathrm{d}y$ を一様な係数として $-\langle a \rangle u_0'' = f$ を解けばよい、というものである。この答えは**誤り**である。正しい有効係数は

$$a^* = \Big(\int_0^1 \frac{\mathrm{d}y}{a(y)} \Big)^{-1} = \langle 1/a \rangle^{-1} \tag{9.2}$$

すなわち a の**調和平均**である。算術平均と調和平均は、a が定数でない限り $a^* < \langle a \rangle$ と厳密に異なる（Cauchy–Schwarz の不等式 $1 = \langle \sqrt{a} \cdot 1/\sqrt{a} \rangle^2 \le \langle a \rangle \langle 1/a \rangle$ による）。

直列につないだ抵抗

抵抗率 a^{-1} の細片が長さ方向に直列に並んだ導線を考えると、全体の抵抗は各細片の抵抗の和である。抵抗は抵抗率の長さ平均、すなわち $\langle 1/a \rangle$ に比例するので、全体の伝導率は $\langle 1/a \rangle^{-1}$ になる。1 次元の媒質では、電流（熱流）は細片を一つずつ順番に通るしかない。電流が細片の並びに対して直列にしか流れられないことが、調和平均を生む。物理屋の直観はここまでで正しい答えを出す。以下ではこの直観を、どの量がどの意味で収束するかという言葉で書き直し、多次元へ持ち上げられる形にする。

9.1.2 弱収束の復習と、振動する周期関数の弱極限

第 2 章で導入した弱収束を、この章で使う形で再掲する。

定義 9.1 (L^2 での強収束と弱収束)**.** 区間（または領域）Ω 上の 2 乗可積分関数の空間を $L^2(\Omega)$、そのノルムを $\|g\| = (\int_\Omega |g|^2)^{1/2}$ と書く。関数列 g_ε が g に

- **強収束**するとは、$\|g_\varepsilon - g\| \to 0$ となることをいう。
- **弱収束**するとは、すべての $\varphi \in L^2(\Omega)$ について $\int_\Omega g_\varepsilon \varphi \,\mathrm{d}x \to \int_\Omega g\varphi \,\mathrm{d}x$ となることをいい、$g_\varepsilon \rightharpoonup g$ と書く。

強収束すれば弱収束するが、逆は成り立たない。弱収束は「固定した窓関数 φ で重みをつけて平均した値」が収束することだけを要求するので、窓の幅より細かい振動は平均で消え、極限には現れない。典型例が次の補題である。

補題 9.2 (振動する周期関数の弱極限)**.** $g(y)$ を周期 1 の有界な関数、$\langle g \rangle = \int_0^1 g(y)\,\mathrm{d}y$ とする。$g_\varepsilon(x) = g(x/\varepsilon)$ とおくと、有界区間 Ω 上で $g_\varepsilon \rightharpoonup \langle g \rangle$（定数関数）である。一方、$g$ が定数でなければ g_ε は強収束しない。

証明. $|g| \le M$ とする。まず φ が区間 $[\alpha, \beta]$ の指示関数の場合を示す。変数変換 $y = x/\varepsilon$ により $\int_\alpha^\beta g(x/\varepsilon)\,\mathrm{d}x = \varepsilon \int_{\alpha/\varepsilon}^{\beta/\varepsilon} g(y)\,\mathrm{d}y$ である。区間 $[\alpha/\varepsilon, \beta/\varepsilon]$ は長さ 1 の完全な周期を $n = \lfloor (\beta-\alpha)/\varepsilon \rfloor$ 個含み、残りの長さは 2 未満なので、$\left| \varepsilon \int_{\alpha/\varepsilon}^{\beta/\varepsilon} g\,\mathrm{d}y - \varepsilon n \langle g \rangle \right| \le 2M\varepsilon$。$\varepsilon n \to \beta - \alpha$ だから $\int_\alpha^\beta g_\varepsilon \to (\beta-\alpha)\langle g \rangle$ となる。線型性から、φ が階段関数（有限個の区間の指示関数の線型結合）でも同じ結論が成り立つ。
一般の $\varphi \in L^2$ に対しては、任意の $\delta > 0$ について $\|\varphi - \psi\| < \delta$ となる階段関数 ψ がとれる。Cauchy–Schwarz により $\left| \int (g_\varepsilon - \langle g \rangle)(\varphi - \psi) \right| \le 2M|\Omega|^{1/2}\delta$ で、ε によらない。したがって $\limsup \left| \int (g_\varepsilon - \langle g \rangle)\varphi \right| \le 2M|\Omega|^{1/2}\delta$ で、δ は任意だから極限は 0 である。
強収束しないことは、$\|g_\varepsilon - \langle g \rangle\|^2 = \int |g(x/\varepsilon) - \langle g \rangle|^2 \mathrm{d}x$ に同じ議論を周期関数 $|g - \langle g \rangle|^2$ に対して使うと、これが $|\Omega|\,\langle |g - \langle g \rangle|^2 \rangle > 0$ に収束することからわかる。 □

この補題が、この章の前半全体の基礎である。振動する係数 $a(x/\varepsilon)$ はそれ自身 $\langle a \rangle$ に弱収束し、$1/a(x/\varepsilon)$ は $\langle 1/a \rangle$ に弱収束する。ところが $1/\langle a \rangle \neq \langle 1/a \rangle$ である。「弱収束する列の関数（ここでは逆数）の弱極限は、弱極限の関数ではない」。第 2 章で強調した「弱収束する二つの量の積の弱極限は弱極限の積でない」はこの一例であり、均質化の問題はまさにこの現象の上に立っている。

9.1.3 1 次元の均質化定理

定理 9.3 (1 次元の均質化 ★★★ 最重要)**.** $f \in L^2(0,1)$ とし、u_ε を (9.1) の解とする。$a^* = \langle 1/a \rangle^{-1}$ とおき、u_0 を一様係数の問題

$$-a^* u_0'' = f, \qquad u_0(0) = u_0(1) = 0 \tag{9.3}$$

の解とする。このとき $\varepsilon \to 0$ で次が成り立つ。

1. $u_\varepsilon \to u_0$ は $[0,1]$ 上で一様に（したがって L^2 でも強く）収束する。
2. 流束 $\sigma_\varepsilon := a(x/\varepsilon) u_\varepsilon'$ は $\sigma_0 := a^* u_0'$ に一様に（強く）収束する。
3. 勾配 u_ε' は u_0' に**弱くのみ**収束する。a が定数でなく $\sigma_0 \neq 0$ なら、強収束はしない。

証明. $F(x) = \int_0^x f(s)\,\mathrm{d}s$、$b(y) = 1/a(y)$、$b_\varepsilon(x) = b(x/\varepsilon)$ とおく。
(i) 流束を書き下す。 方程式は $\sigma_\varepsilon' = -f$ と書けるので、ある定数 c_ε を使って $\sigma_\varepsilon(x) = c_\varepsilon - F(x)$ である。したがって $u_\varepsilon' = b_\varepsilon\,\sigma_\varepsilon = b_\varepsilon(c_\varepsilon - F)$。境界条件 $u_\varepsilon(0) = 0$ から $u_\varepsilon(x) = \int_0^x b_\varepsilon(c_\varepsilon - F)\,\mathrm{d}s$、もう一方の境界条件 $u_\varepsilon(1) = 0$ から定数が決まる。

$$c_\varepsilon = \frac{\int_0^1 b_\varepsilon F \,\mathrm{d}x}{\int_0^1 b_\varepsilon \,\mathrm{d}x}. \tag{9.4}$$

(ii) 定数の極限。 補題 9.2 を $g = b$、試験関数 $\varphi = F$ と $\varphi = 1$ に使うと、分子は $\langle b \rangle \int_0^1 F$、分母は $\langle b \rangle$ に収束する。よって $c_\varepsilon \to c_0 := \int_0^1 F\,\mathrm{d}x$。このとき $\sigma_\varepsilon - \sigma_0 = c_\varepsilon - c_0$ は x によらない定数なので、$\sigma_\varepsilon \to \sigma_0 := c_0 - F$ は一様収束である。これが (2) の流束の強収束である（$\sigma_0 = a^* u_0'$ であることは (iv) で示す）。
(iii) 勾配の弱極限。 $u_\varepsilon' = \sigma_0 b_\varepsilon + (c_\varepsilon - c_0) b_\varepsilon$ と分ける。第 2 項は $|c_\varepsilon - c_0|/\lambda$ で一様に抑えられて 0 に行く。

第 1 項は、任意の $\varphi \in L^2$ に対し $\int \sigma_0 b_\varepsilon \varphi \to \langle b\rangle \int \sigma_0 \varphi$（補題で試験関数を $\sigma_0\varphi$ にとる）。よって $u_\varepsilon' \rightharpoonup \langle b\rangle \sigma_0$。

(iv) 関数そのものの極限。 $u_\varepsilon(x) = \int_0^1 \mathbf{1}_{[0,x]} u_\varepsilon' \,\mathrm{d}s$ に (iii) を使うと、各 x で $u_\varepsilon(x) \to \int_0^x \langle b\rangle\sigma_0 \,\mathrm{d}s =: u_0(x)$。$|u_\varepsilon'|$ は ε によらない定数で抑えられるので $\{u_\varepsilon\}$ は同程度連続であり、各点収束は一様収束に格上げされる。極限 u_0 は $u_0' = \langle b\rangle\sigma_0$、つまり $a^* u_0' = \sigma_0 = c_0 - F$ を満たすので、$-(a^* u_0')' = F' = f$。境界値は $u_0(0) = 0$ と $u_0(1) = \langle b\rangle \int_0^1 (c_0 - F) = \langle b\rangle (c_0 - c_0) = 0$。したがって u_0 は (9.3) の解である。

(v) 勾配は強収束しない。 $u_\varepsilon' - u_0' = \sigma_0(b_\varepsilon - \langle b\rangle) + (c_\varepsilon - c_0) b_\varepsilon$。第 2 項は一様に 0 に行く。$\sigma_0$ が連続なら、第 1 項の 2 乗積分は補題を周期関数 $(b - \langle b\rangle)^2$ に使って

$$\|u_\varepsilon' - u_0'\|^2 \;\longrightarrow\; \langle (b - \langle b\rangle)^2 \rangle \int_0^1 \sigma_0^2 \,\mathrm{d}x \tag{9.5}$$

となり、b が定数でなく $\sigma_0 \not\equiv 0$ なら正である。 □

証明の構造を振り返る。強収束したのは流束 $\sigma_\varepsilon = a_\varepsilon u_\varepsilon'$ であり、これは $\sigma_\varepsilon' = -f$ という**方程式そのものが微分を押さえている量**だから振動できない。弱くしか収束しないのは勾配 u_ε' と係数 a_ε で、どちらも微細構造に合わせて振動する。有効係数は「流束の極限を勾配の弱極限で割ったもの」として定義されるべき量であり、

$$a^* = \frac{\lim \sigma_\varepsilon}{\text{w-lim}\, u_\varepsilon'} = \frac{\sigma_0}{\langle 1/a\rangle \sigma_0} = \langle 1/a\rangle^{-1} \tag{9.6}$$

となる（w-lim は弱極限）。素朴な答え $\langle a\rangle$ は、$\sigma_\varepsilon = a_\varepsilon \cdot u_\varepsilon'$ の両因子の弱極限をそれぞれとって掛けた「$\langle a\rangle \cdot u_0'$」を流束の極限と取り違えたものであり、まさに弱極限の積と積の弱極限の取り違えである。

「平均場で係数を均す」の誤り

「微細構造は細かすぎて見えないから係数を平均する」という議論は、平均をとる対象を間違えている。平均してよいのは、極限で振動しなくなる量（ここでは流束）を決める式の中で、振動する因子が**一つだけ**現れる組み合わせである。$u_\varepsilon' = \sigma_\varepsilon / a_\varepsilon$ では振動する因子は $1/a_\varepsilon$ だけで、σ_ε は振動しないから $1/a$ を平均してよい。$\sigma_\varepsilon = a_\varepsilon u_\varepsilon'$ では a_ε と u_ε' の両方が振動し、しかも互いに逆位相で振動する（a が大きい所で勾配が小さい）ので、個別に平均すると相関を落とす。$\langle a\rangle\langle 1/a\rangle \geq 1$ のずれは、この負の相関の大きさである。

9.1.4 数値で見る：2 相媒質

具体例として、$a(y) = 1$ $(0 \leq y < 1/2)$、$a(y) = 4$ $(1/2 \leq y < 1)$、$f \equiv 1$ をとる。$\langle a\rangle = 2.5$、$\langle 1/a\rangle = (1 + 1/4)/2 = 0.625$ だから $a^* = 1.6$ である。均質化解は $u_0(x) = x(1-x)/(2a^*)$ で、中央の値は $u_0(1/2) = 1/(8a^*) = 0.078125$。算術平均を使った誤答では中央の値が $1/(8 \cdot 2.5) = 0.05$ となり、真の解より 36 % も小さい。

u_ε は区間ごとに 2 次式なので厳密に計算できる。図 9.1 に $\varepsilon = 0.1$ の厳密解と u_0、誤答を、表 9.1 に誤差の ε 依存を示す（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。L^2 誤差は ε を半分にするとちょうど半分になり $\mathcal{O}(\varepsilon)$ である。勾配の誤差は ε によらず (9.5) の値 $\sqrt{\langle (b - \langle b\rangle)^2\rangle}\,\|\sigma_0\| = 0.375/\sqrt{12} \approx 0.1083$ に張り付いて減らない（$\sigma_0 = 1/2 - x$、$\|\sigma_0\|^2 = 1/12$）。

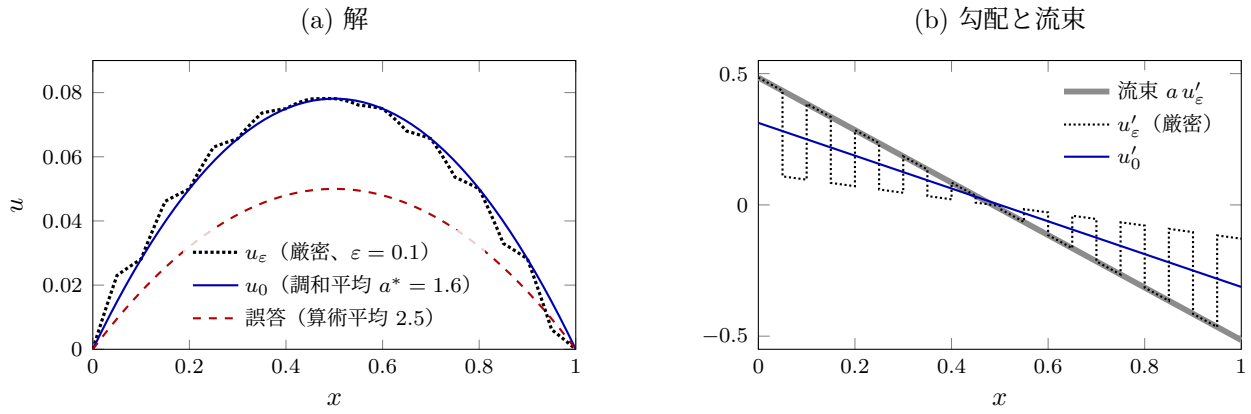


図 9.1　2 相媒質（$a = 1$ と 4 が半々）、$f \equiv 1$、$\varepsilon = 0.1$。(a) 厳密解 u_ε（点線）は均質化解 u_0（実線）に重なり、算術平均による誤答（破線）からは大きく離れる。(b) 勾配 u'_ε（点線）は a に合わせて 4 倍の比で上下に跳び、u'_0（実線）の周りを振動し続ける。流束 $a\,u'_\varepsilon$（灰）は振動せず直線 $\sigma_0 = 1/2 - x$ にほぼ一致する。

表 9.1　1 次元 2 相媒質での誤差（$f \equiv 1$）。u_1 は (9.8) の修正子。

ε	$\|u_\varepsilon - u_0\|$	$\|u'_\varepsilon - u'_0\|$	$\|(u_\varepsilon - u_0 - \varepsilon u_1)'\|$
$1/10$	3.12×10^{-3}	0.1080	7.81×10^{-3}
$1/20$	1.56×10^{-3}	0.1082	3.90×10^{-3}
$1/40$	7.81×10^{-4}	0.1082	1.95×10^{-3}
$1/80$	3.91×10^{-4}	0.1082	9.76×10^{-4}

9.1.5 修正子：勾配まで近似するには

勾配の誤差が減らないのは、u_0 が微細構造の振動を一切もたないからである。振動を足し戻せば勾配も近似できる。周期 1 の関数 $\chi(y)$ を

$$\chi'(y) = \frac{a^*}{a(y)} - 1 \tag{9.7}$$

で定める（右辺の平均は $a^*\langle 1/a\rangle - 1 = 0$ なので、χ は周期関数になる）。

$$u_\varepsilon(x) \approx u_0(x) + \varepsilon\, u_1\!\left(x, \tfrac{x}{\varepsilon}\right), \qquad u_1(x,y) = \chi(y)\, u'_0(x) \tag{9.8}$$

とおくと、その勾配は $u'_0 + \chi'(x/\varepsilon)u'_0 + \varepsilon\chi u''_0 = \frac{a^* u'_0}{a(x/\varepsilon)} + \mathcal{O}(\varepsilon) = \frac{\sigma_0}{a(x/\varepsilon)} + \mathcal{O}(\varepsilon)$ となり、厳密な勾配 $\sigma_\varepsilon/a(x/\varepsilon)$ と $\mathcal{O}(\varepsilon)$ の差しかない。表 9.1 の最右列が確かに $\mathcal{O}(\varepsilon)$ で減っている。修正子 εu_1 は関数値では $\mathcal{O}(\varepsilon)$ の小さな補正だが、微分すると ε が消えて $\mathcal{O}(1)$ の寄与になる。これが「L^2 では無視できるが H^1（勾配まで込めたノルム）では無視できない」項の正体である。

例題 9.1　1 次元均質化を手で解く　★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$a(y) = a_1$（$0 \le y < \theta$）、$a(y) = a_2$（$\theta \le y < 1$）の 2 相媒質（体積分率 θ と $1-\theta$）を考える。

1. 有効係数 a^* と算術平均 $\langle a\rangle$ を求め、$a^* \le \langle a\rangle$ を確かめよ。等号はいつ成り立つか。
2. $a_1 = 1$、$a_2 = 4$、$\theta = 1/2$、$f \equiv 1$ のとき、u_0 と誤答 $\bar{u}$（$\langle a\rangle$ を使ったもの）の最大値を比べよ。
3. 同じ設定で、修正子 χ を $\chi(0) = 0$ として具体的に求めよ。$1/\varepsilon$ が整数のとき、$u_0 + \varepsilon\chi(x/\varepsilon)u'_0$ は境界条件を満たすか。

解答. **(1)** $\langle 1/a\rangle = \theta/a_1 + (1-\theta)/a_2$ だから $a^* = \dfrac{a_1 a_2}{\theta a_2 + (1-\theta)a_1}$、$\langle a\rangle = \theta a_1 + (1-\theta)a_2$。差をとると

$$\langle a\rangle - a^* = \frac{(\theta a_1 + (1-\theta)a_2)(\theta a_2 + (1-\theta)a_1) - a_1 a_2}{\theta a_2 + (1-\theta)a_1} = \frac{\theta(1-\theta)(a_1 - a_2)^2}{\theta a_2 + (1-\theta)a_1} \geq 0.$$

分子の計算は、展開して $\theta^2 + (1-\theta)^2 = 1 - 2\theta(1-\theta)$ を使えば $\theta(1-\theta)(a_1^2 + a_2^2 - 2a_1 a_2)$ になる。等号は $a_1 = a_2$ または $\theta \in \{0, 1\}$、つまり媒質が実は一様なときに限る。
(2) (1) より $a^* = 4/(2 + 0.5) = 1.6$、$\langle a\rangle = 2.5$。$-a^* u_0'' = 1$ の解は $u_0 = x(1-x)/(2a^*)$ で、最大値は $x = 1/2$ での $1/(8a^*) = 0.078125$。誤答の最大値は $1/(8 \cdot 2.5) = 0.05$。誤答は温度上昇（あるいは電位差）を $0.05/0.078125 = 0.64 = a^*/\langle a\rangle$ 倍に過小評価する。算術平均は、伝導の悪い相（$a = 1$）が直列に入っていることの影響を薄めすぎる。
(3) (9.7) より、$0 \leq y < 1/2$ で $\chi' = 1.6/1 - 1 = 0.6$、$1/2 \leq y < 1$ で $\chi' = 1.6/4 - 1 = -0.6$。$\chi(0) = 0$ から $\chi(y) = 0.6y$（$y < 1/2$）、$\chi(y) = 0.6(1-y)$（$y \geq 1/2$）で、$\chi(1) = 0$ となり周期的につながる。$1/\varepsilon$ が整数なら $x = 1$ で x/ε は整数なので $\chi(1/\varepsilon) = 0$。$x = 0$ でも $\chi(0) = 0$。したがって修正子つきの近似は両端で 0 になり、境界条件を満たす。表 9.1 の $\mathcal{O}(\varepsilon)$ はこの場合の値である。一般の多次元領域では修正子が境界で消えないので、境界近くの薄い層で補正が要り、H^1 誤差は $\mathcal{O}(\sqrt{\varepsilon})$ に落ちる（第 9.3 節）。

9.2 多次元：2 スケール展開とセル問題

★★★ 最重要 有効係数を決める補助問題（セル問題）と、それが算術平均と調和平均の間にあることの証明

9.2.1 設定

d 次元の有界領域 Ω で

$$-\nabla \cdot \big(A(x/\varepsilon)\nabla u_\varepsilon\big) = f \quad (\Omega \text{ 内}), \qquad u_\varepsilon = 0 \quad (\partial\Omega \text{ 上}) \tag{9.9}$$

を考える。$A(y)$ は単位立方体 $Y = [0,1)^d$ を周期とする対称行列値関数で、一様楕円性

$$\lambda|\xi|^2 \leq \xi \cdot A(y)\xi \leq \Lambda|\xi|^2 \qquad (\xi \in \mathbb{R}^d) \tag{9.10}$$

を満たすとする。$\langle g\rangle = \int_Y g(y)\,\mathrm{d}y$ を周期セル上の平均とする。1 次元のように積分で解を書き下すことはもうできない。流束 $A_\varepsilon \nabla u_\varepsilon$ は発散が $-f$ に押さえられるだけで、発散のない成分（回転成分）は自由に振動できるからである。

9.2.2 2 スケール漸近展開

解が「ゆっくり変わる変数 x」と「微細構造の変数 $y = x/\varepsilon$」の両方に依存すると仮定して

$$u_\varepsilon(x) = u_0(x, y) + \varepsilon\, u_1(x, y) + \varepsilon^2 u_2(x, y) + \cdots, \qquad y = x/\varepsilon \tag{9.11}$$

と展開する。各 $u_k(x, y)$ は y について Y 周期とする。$y = x/\varepsilon$ を代入した関数を x で微分すると連鎖律により $\nabla\big[v(x, x/\varepsilon)\big] = \big(\nabla_x v + \varepsilon^{-1}\nabla_y v\big)(x, x/\varepsilon)$ となるので、方程式の作用素は

$$-\nabla \cdot (A\nabla) = \varepsilon^{-2} L_0 + \varepsilon^{-1} L_1 + L_2, \tag{9.12}$$

$$L_0 = -\nabla_y \cdot (A\nabla_y), \qquad L_1 = -\nabla_y \cdot (A\nabla_x) - \nabla_x \cdot (A\nabla_y), \qquad L_2 = -\nabla_x \cdot (A\nabla_x)$$

と ε の冪で分かれる。(9.11) を代入して ε の各冪の係数を比べる。その前に、周期関数に対する L_0 の性質を一つ用意する。

補題 9.4 (周期セル上の可解条件)**.** Y 周期の関数 g に対し、方程式 $L_0 w = g$ が Y 周期の解 w をもつための必要十分条件は $\langle g \rangle = 0$ である。解は定数の差を除いて一意で、特に $L_0 w = 0$ の周期解は定数だけである。

証明の骨格. 必要性は、$L_0 w$ が周期関数の発散なので、セル上で積分すると発散定理により境界の寄与が周期性で打ち消し合い $\langle L_0 w \rangle = 0$ となることからわかる。一意性は、$L_0 w = 0$ に w を掛けてセル上で積分し部分積分すると $\langle \nabla_y w \cdot A \nabla_y w \rangle = 0$、楕円性から $\nabla_y w = 0$。十分性（存在）は、平均 0 の周期関数の空間でエネルギー $\frac{1}{2}\langle \nabla w \cdot A \nabla w \rangle - \langle g w \rangle$ を最小化する変分問題として解ける。この最小化が解をもつことは、平均 0 の周期関数に対する Poincaré 不等式 $\|w\| \le C \|\nabla w\|$ と Lax–Milgram の定理（楕円型の変分問題の解の存在と一意性を保証する定理）による。有限次元の言葉で言えば、L_0 は対称で核が定数だけなので、像は核の直交補空間（平均 0 の関数）全体である。 □

ε^{-2} の項。 $L_0 u_0 = 0$。補題 9.4 より u_0 は y によらない。$u_0 = u_0(x)$。

ε^{-1} の項。 $L_0 u_1 + L_1 u_0 = 0$、すなわち $-\nabla_y \cdot \big(A(y)(\nabla_x u_0 + \nabla_y u_1)\big) = 0$。$u_0$ は y によらないので $\nabla_x u_0(x)$ は y についての定数ベクトルとして振る舞う。方程式は線型なので

$$u_1(x, y) = \sum_{j=1}^{d} \chi_j(y) \, \frac{\partial u_0}{\partial x_j}(x) \quad (+\ x \text{ だけの関数}) \tag{9.13}$$

と書け、χ_j は次の**セル問題**の解である。

定義 9.5 (セル問題と有効係数)**.** $j = 1, \dots, d$ について、Y 周期の関数 χ_j を

$$-\nabla_y \cdot \big(A(y)(e_j + \nabla_y \chi_j)\big) = 0 \quad (Y \text{ 上、周期境界条件}) \tag{9.14}$$

の解とする（右辺に相当する $\nabla_y \cdot (A e_j)$ は周期関数の発散なので平均 0、補題 9.4 により解が存在する）。**有効係数**（均質化係数）を

$$A^*_{ij} = \big\langle e_i \cdot A(y)\big(e_j + \nabla_y \chi_j\big) \big\rangle \tag{9.15}$$

で定める。$e_j + \nabla_y \chi_j$ は「巨視的な勾配 e_j をかけたときにセルの中に生じる微視的な勾配」、$A(e_j + \nabla \chi_j)$ はそのときの微視的な流束で、$A^* e_j$ はその平均である。

ε^{0} の項。 $L_0 u_2 + L_1 u_1 + L_2 u_0 = f$。これを u_2 についての方程式と見ると、補題 9.4 の可解条件 $\langle f - L_1 u_1 - L_2 u_0 \rangle = 0$ が必要である。$L_1 u_1$ の第 1 項 $-\nabla_y \cdot (\cdots)$ はセル平均で消えるので、

$$f = \big\langle -\nabla_x \cdot \big(A \nabla_y u_1\big) - \nabla_x \cdot \big(A \nabla_x u_0\big) \big\rangle = -\nabla_x \cdot \Big(\sum_j \big\langle A(e_j + \nabla_y \chi_j) \big\rangle \frac{\partial u_0}{\partial x_j} \Big). \tag{9.16}$$

すなわち u_0 は**均質化方程式**

$$-\nabla \cdot \big(A^* \nabla u_0\big) = f \quad (\Omega \text{ 内}), \qquad u_0 = 0 \quad (\partial\Omega \text{ 上}) \tag{9.17}$$

を満たす。

形式的な展開であること

ここまでの計算は「解が (9.11) の形に展開できる」と仮定した形式計算であり、証明ではない。特に境界 $\partial\Omega$ の近くでは u_1 が境界条件を満たさないので、展開は境界から ε 程度の層で破綻する。それでも極限 (9.17) 自体は正しく、そのことを第 9.3 節で別の方法で証明する。B 型の近似ではこの「形式展開で答えを見つけ、別の論法で正当化する」という二段構えが標準的である（第 7 章の境界層、第 8 章の Chapman–Enskog 展開も同じ構造をもつ）。

9.2.3 有効係数の変分特徴付けと Voigt–Reuss の上下界

命題 9.6 (有効係数の変分特徴付け ★★★ 最重要)**.** A^* は対称で、任意の $\xi \in \mathbb{R}^d$ について

$$\xi \cdot A^* \xi = \min_{\varphi : Y \text{ 周期}} \big\langle (\xi + \nabla\varphi) \cdot A(\xi + \nabla\varphi) \big\rangle \tag{9.18}$$

が成り立ち、最小値は $\varphi = \chi_\xi := \sum_j \xi_j \chi_j$ でとられる。

証明. セル問題 (9.14) に周期関数 χ_i を掛けてセル上で積分し、部分積分（周期性で境界項は消える）すると $\langle \nabla\chi_i \cdot A(e_j + \nabla\chi_j)\rangle = 0$。これを (9.15) に足すと

$$A^*_{ij} = \big\langle (e_i + \nabla\chi_i) \cdot A(e_j + \nabla\chi_j) \big\rangle$$

となり、A の対称性から A^* は対称である。ξ について線型結合すると $\xi \cdot A^* \xi = \langle g \cdot Ag\rangle$、$g = \xi + \nabla\chi_\xi$。任意の周期関数 φ を $\varphi = \chi_\xi + \psi$ と書くと

$$\big\langle (\xi + \nabla\varphi) \cdot A(\xi + \nabla\varphi) \big\rangle = \langle g \cdot Ag\rangle + 2\langle \nabla\psi \cdot Ag\rangle + \langle \nabla\psi \cdot A\nabla\psi\rangle.$$

中央の項はセル問題に ψ を掛けて積分したものなので 0、最後の項は ≥ 0。よって最小値は $\psi = 0$ でとられ $\langle g \cdot Ag\rangle$ に等しい。 □

右辺はセルの中の「静電エネルギー」であり、セル問題は巨視的な勾配 ξ を与えたときにエネルギーを最小にする微視的な場の配置を探す問題である。この特徴付けから、有効係数の上下界が直ちに出る。

定理 9.7 (Voigt–Reuss の上下界 ★★★ 最重要)**.** 行列の意味（$B \leq C$ は $C - B$ が半正定値であること）で

$$\langle A^{-1}\rangle^{-1} \;\leq\; A^* \;\leq\; \langle A\rangle. \tag{9.19}$$

特に $A = a(y)I$（等方的な媒質）なら、A^* の固有値はすべて調和平均 $\langle 1/a\rangle^{-1}$ と算術平均 $\langle a\rangle$ の間にある。

証明. **上界（Voigt）**。(9.18) で試行関数 $\varphi = 0$ をとると $\xi \cdot A^* \xi \leq \xi \cdot \langle A\rangle \xi$。
下界（Reuss）。A が正定値なので、任意のベクトル g, η について各点で $(g - A^{-1}\eta) \cdot A(g - A^{-1}\eta) \geq 0$、展開すると

$$g \cdot Ag \;\geq\; 2\eta \cdot g - \eta \cdot A^{-1}\eta.$$

$g = \xi + \nabla\chi_\xi$、η を定ベクトルとしてセル平均をとる。周期関数の勾配の平均は 0 なので $\langle g\rangle = \xi$ であり、

$$\xi \cdot A^* \xi = \langle g \cdot Ag\rangle \;\geq\; 2\eta \cdot \xi - \eta \cdot \langle A^{-1}\rangle \eta.$$

右辺は η の 2 次式で、$\eta = \langle A^{-1}\rangle^{-1}\xi$ で最大値 $\xi \cdot \langle A^{-1}\rangle^{-1}\xi$ をとる（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。よって $\xi \cdot A^* \xi \geq \xi \cdot \langle A^{-1}\rangle^{-1}\xi$。 □

Voigt の上界は「微視的な勾配が一様である」と仮定した値（試行関数 0）、Reuss の下界は「微視的な流束が一様である」と仮定した値である。真の微視的な場は、勾配と流束のどちらも一様にはならない妥協点にあり、その結果は両者の間に落ちる。1 次元では流束が必ず一様になる（$\sigma'_\varepsilon = -f$ が振動を許さない）ので、下界がそのまま実現した。

例題 9.2　層状媒質の有効テンソル ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

2 次元で $A(y) = a(y_1)I$（a は y_1 だけに依存し周期 1）とする。これは y_2 方向に伸びる層が y_1 方向に積み重なった層状媒質である。

1. セル問題 (9.14) を $j = 1, 2$ について解け。
2. A^* を求め、層に平行な方向と垂直な方向でそれぞれ Voigt と Reuss の界が等号で実現す

ることを示せ。
3. $a=1$ と 4 が半々のとき A^* を数値で書け。この媒質は巨視的には等方的か。

解答. **(1)** $j=2$：$\nabla_y\cdot(a(y_1)e_2)=\partial_{y_2}a(y_1)=0$ なので、$\chi_2=0$ がセル問題を満たす。$j=1$：y_1 だけの関数 $\chi_1(y_1)$ を試す。方程式は $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y_1}\big(a(y_1)(1+\chi_1')\big)=0$ なので $a(1+\chi_1')=C$（定数）。周期性から $\langle\chi_1'\rangle=0$、すなわち $\langle C/a-1\rangle=0$ で $C=\langle 1/a\rangle^{-1}$。したがって $\chi_1'=\langle 1/a\rangle^{-1}/a-1$。これは第 9.1 節の (9.7) と同じ式である。解は定数の差を除いて一意なので（補題 9.4）、これらが求める解である。
(2) (9.15) より $A^*_{11}=\langle a(1+\chi_1')\rangle=C=\langle 1/a\rangle^{-1}$、$A^*_{22}=\langle a\rangle$、$A^*_{12}=\langle e_1\cdot ae_2\rangle=0$、$A^*_{21}=\langle e_2\cdot a(1+\chi_1')e_1\rangle=0$。

$$A^*=\begin{pmatrix}\langle 1/a\rangle^{-1} & 0\\ 0 & \langle a\rangle\end{pmatrix}.$$

層に垂直な方向（e_1）では電流が各層を直列に通るので調和平均（Reuss の界）、層に平行な方向（e_2）では各層が並列に電流を流すので算術平均（Voigt の界）になる。この例は、定理 9.7 の上下界がどちらも改良できない（最良の）ことを示している。
(3) $A^*=\mathrm{diag}(1.6,\,2.5)$。巨視的には**異方的**である。成分が等方的な二つの材料を混ぜただけで、微細構造の形によって巨視的な異方性が生まれる。差分法でセル問題を数値的に解いても同じ値が得られる（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。

例（市松模様） 2 次元で $a=a_1$ と $a=a_2$ を市松模様に並べた媒質は、90° 回転の対称性から $A^*=a^*I$ と等方的になる。このとき $a^*=\sqrt{a_1a_2}$ が厳密に成り立つことが知られている（Keller、Dykhne による双対性の議論。2 次元で伝導率 a の媒質と $1/a$ の媒質の有効係数が逆数の関係になることを使う）。$a_1=1$、$a_2=4$ なら $a^*=2$ で、Reuss の 1.6 と Voigt の 2.5 の間にある。64×64 の格子でセル問題を差分法で解くと 1.989 が得られる（検算 `scripts/verify_ch09.py`。角の特異性のため格子を細かくしても収束は遅い）。同じ体積分率でも、層状なら方向によって 1.6 と 2.5、市松模様なら 2 と、有効係数は微細構造の**幾何**で決まる。体積分率だけでは決まらないことが、上下界という形の結果しか一般には言えない理由である。

9.3 厳密な正当化：振動試験関数の方法

★★ 重要　形式展開の結論を、弱収束しかしない量の積の極限を正しく取る論法で証明する

9.3.1 準備：Sobolev 空間とコンパクト性

多次元の証明には第 2 章の道具を使う。ここで必要な範囲を再掲する。

定義 9.8 (Sobolev 空間 H^1_0)**.** $H^1_0(\Omega)$ は、Ω 上で 2 乗可積分で、（弱い意味の）勾配も 2 乗可積分であり、境界で 0 となる関数の空間で、ノルムは $\|u\|_{H^1}=(\|u\|^2+\|\nabla u\|^2)^{1/2}$ である。名前は S. L. Sobolev に由来する。H^1 ノルムで近いことは、関数値だけでなく勾配（物理的には場の強さやエネルギー密度）まで近いことを意味する。

使う事実は次の四つである（(F1)(F3) の考え方は第 2 章と補題 9.2、(F2) の証明は関数解析の標準的な教科書にある）。
(F1) L^2 の有界な列は弱収束する部分列をもつ。
(F2) （Rellich のコンパクト性）$H^1_0(\Omega)$ で有界な列は、$L^2(\Omega)$ で**強**収束する部分列をもつ。
(F3) （補題 9.2 の多次元版）Y 周期の有界関数 g について $g(x/\varepsilon)\rightharpoonup\langle g\rangle$。
(F4) 弱収束と強収束の積：$p_\varepsilon\rightharpoonup p$ かつ $q_\varepsilon\to q$（強）なら、$\int p_\varepsilon q_\varepsilon\to\int pq$。
(F4) は $\int p_\varepsilon q_\varepsilon-\int pq=\int p_\varepsilon(q_\varepsilon-q)+\int(p_\varepsilon-p)q$ と分ければ、第 1 項は Cauchy–Schwarz で $\sup\|p_\varepsilon\|\|q_\varepsilon-q\|\to 0$、第 2 項は弱収束の定義から 0 に行くことでわかる。両方が弱収束しかしないと、この論法は使えない。

9.3.2 主定理と Tartar の証明

定理 9.9 (周期均質化の収束定理 ★★ 重要)**.** $f \in L^2(\Omega)$ とし、$u_\varepsilon \in H^1_0(\Omega)$ を (9.9) の（弱い意味の）解、u_0 を均質化方程式 (9.17) の解とする。$\varepsilon \to 0$ で

1. $u_\varepsilon \to u_0$（L^2 で強収束）、
2. $\nabla u_\varepsilon \rightharpoonup \nabla u_0$（$L^2$ で弱収束。一般に強収束しない）、
3. $A(x/\varepsilon)\nabla u_\varepsilon \rightharpoonup A^*\nabla u_0$（流束の弱収束）。

さらに u_0 と χ_j が十分滑らかなら、修正子をつけた近似について $\|u_\varepsilon - u_0 - \varepsilon \sum_j \chi_j(x/\varepsilon)\partial_j u_0\|_{H^1} \le C\sqrt{\varepsilon}$ が成り立つ。

証明（*Tartar* のエネルギー法）**. 第 1 段（一様な評価）**。方程式に u_ε を掛けて部分積分すると $\int \nabla u_\varepsilon \cdot A_\varepsilon \nabla u_\varepsilon = \int f u_\varepsilon$。楕円性と Poincaré 不等式 $\|u\| \le C_P\|\nabla u\|$ から $\lambda\|\nabla u_\varepsilon\|^2 \le \|f\| C_P\|\nabla u_\varepsilon\|$、すなわち $\|\nabla u_\varepsilon\| \le C_P\|f\|/\lambda$。流束 $\sigma_\varepsilon := A_\varepsilon \nabla u_\varepsilon$ も $\|\sigma_\varepsilon\| \le \Lambda C_P\|f\|/\lambda$ と有界である。
第 2 段（部分列の極限）。(F1)(F2) により部分列をとって、$u_\varepsilon \to u_0$（強）、$\nabla u_\varepsilon \rightharpoonup \nabla u_0$、$\sigma_\varepsilon \rightharpoonup \sigma_0$ とできる。弱形式 $\int \sigma_\varepsilon \cdot \nabla\varphi = \int f\varphi$ は σ_ε について線型なので極限に移せて、$-\nabla\cdot\sigma_0 = f$。残る問題は $\sigma_0 = A^*\nabla u_0$ を示すことである。$\sigma_\varepsilon = A_\varepsilon\nabla u_\varepsilon$ は弱収束する A_ε と弱収束する ∇u_ε の積なので、(F4) は使えない。
第 3 段（振動試験関数）。定ベクトル η に対し、セル問題の解を使って

$$w_\varepsilon(x) = \eta\cdot x + \varepsilon\,\chi_\eta(x/\varepsilon), \qquad \chi_\eta = \sum_j \eta_j \chi_j$$

とおく。この関数は次の性質をもつ。$w_\varepsilon \to \eta\cdot x$（一様収束、修正項は $\mathcal{O}(\varepsilon)$）。$\nabla w_\varepsilon = (\eta + \nabla_y\chi_\eta)(x/\varepsilon) \rightharpoonup \eta$（(F3)、勾配の平均は η）。$\tau_\varepsilon := A_\varepsilon\nabla w_\varepsilon = \big[A(\eta+\nabla_y\chi_\eta)\big](x/\varepsilon) \rightharpoonup A^*\eta$（(F3) と (9.15)）。そしてセル問題を x の変数で書き直すと $\nabla\cdot\tau_\varepsilon = 0$。$w_\varepsilon$ は「同じ微細構造の中で、巨視的に一様な勾配 η をかけたときの微視的な場」である。
第 4 段（同じ量を二通りに計算する）。ϕ を Ω の内部に台をもつ滑らかな関数として $I_\varepsilon = \int \phi\,\sigma_\varepsilon\cdot\nabla w_\varepsilon$ を考える。
(a) ∇w_ε を部分積分で w_ε に移す。$\nabla\cdot(\phi\sigma_\varepsilon) = \nabla\phi\cdot\sigma_\varepsilon - \phi f$ だから

$$I_\varepsilon = -\int w_\varepsilon\,\sigma_\varepsilon\cdot\nabla\phi + \int w_\varepsilon\phi f.$$

w_ε は強収束、σ_ε は弱収束なので (F4) が使えて、$I_\varepsilon \to -\int(\eta\cdot x)\sigma_0\cdot\nabla\phi + \int(\eta\cdot x)\phi f$。$-\nabla\cdot\sigma_0 = f$ を使って部分積分を戻すと、この極限は $\int\phi\,\sigma_0\cdot\eta$ に等しい。
(b) A の対称性から $\sigma_\varepsilon\cdot\nabla w_\varepsilon = \nabla u_\varepsilon\cdot\tau_\varepsilon$。今度は ∇u_ε を部分積分で u_ε に移す。$\nabla\cdot\tau_\varepsilon = 0$ だから

$$I_\varepsilon = -\int u_\varepsilon\,\tau_\varepsilon\cdot\nabla\phi.$$

u_ε は強収束、τ_ε は弱収束なので (F4) により $I_\varepsilon \to -\int u_0\,A^*\eta\cdot\nabla\phi = \int\phi\,\nabla u_0\cdot A^*\eta$。
(a)(b) を等しいとおくと、すべての ϕ と η について $\int\phi\,\sigma_0\cdot\eta = \int\phi\,(A^*\nabla u_0)\cdot\eta$（$A^*$ の対称性を使った）。よって $\sigma_0 = A^*\nabla u_0$ で、u_0 は均質化方程式を満たす。
第 5 段（列全体の収束）。均質化方程式の解は一意なので、どの部分列の極限も同じ u_0 である。したがって列全体が収束する。
修正子の評価 $\mathcal{O}(\sqrt{\varepsilon})$ は、$r_\varepsilon = u_\varepsilon - u_0 - \varepsilon u_1 - \varepsilon^2 u_2$ が満たす方程式の残差を評価し、境界での不一致を幅 ε の切断関数で補正することで得られる。$\sqrt{\varepsilon}$ は境界層の幅 ε の平方根（勾配の 2 乗積分が層の幅に比例する）から来る。この部分は計算が長いので省略する。 □

なぜ第 4 段がうまくいくのか

$\sigma_\varepsilon\cdot\nabla w_\varepsilon$ はどちらの因子も弱収束しかしない積なのに、その極限が極限の積 $\sigma_0\cdot\eta$ になった。鍵は、σ_ε の**発散**が固定され（$-f$）、∇w_ε が**勾配**（回転が 0）だという構造である。発散が押さえられたベクトル場は「流れの方向の振動」ができず、勾配場は「流れと垂直な方向の振動」ができない。二つの振動は互いに直交する方向にしか起きないので、内積をとると振動が打ち消し合わずに平均化される。この「発散と回転の補償」は Murat と Tartar の補償コンパクト性（div–curl 補題）として一般的に定式化されている。1 次元で流束が強収束したのは、1 次元では発散と微

分が同じものになり、発散を押さえることが流束そのものを押さえることになるからである。

9.3.3 二スケール収束とランダム均質化

Tartar の方法は、極限方程式の形（セル問題）を事前に知っていることを前提に、振動試験関数を作って極限を確定する。これに対し、Nguetseng（1989 年）が導入し Allaire（1992 年）が整備した**二スケール収束**は、形式展開 (9.11) そのものを正当化する枠組みである。関数列 v_ε が $v_0(x,y)$ に二スケール収束するとは、周期の試験関数 $\psi(x,y)$ すべてについて

$$\int_\Omega v_\varepsilon(x)\,\psi(x,x/\varepsilon)\,\mathrm{d}x \;\longrightarrow\; \int_\Omega\int_Y v_0(x,y)\,\psi(x,y)\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}x$$

となることをいう。弱収束が微細構造の情報を平均で捨てるのに対し、二スケール収束は「セル内の位置 y ごとの振る舞い」を極限に残す。H^1 で有界な列 u_ε について、部分列で $u_\varepsilon \to u_0(x)$ かつ ∇u_ε が $\nabla_x u_0 + \nabla_y u_1(x,y)$ に二スケール収束する、というコンパクト性定理が成り立ち、ここから $u_1 = \sum \chi_j \partial_j u_0$ とセル問題が自然に出てくる。

周期性は均質化の本質ではない。係数 $A(x/\varepsilon,\omega)$ が確率的で、空間の平行移動について統計的に一様かつエルゴード的（空間平均が集団平均に一致する）なら、同じ形の均質化定理が確率 1 で成り立つ（Kozlov、Papanicolaou–Varadhan によるランダム均質化）。このときセル問題は全空間の確率的な問題になり、有効係数は一般に数値的にしか求まらない。大事なのは、極限を閉じさせているのが**周期性かエルゴード性という構造**だという点である。微細構造が統計的に一様でなく、場所ごとに勝手に変わるなら、有効係数という概念自体が成り立たない。

例題 9.3　発散と回転の補償を具体的な列で確かめる　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

1. $\Omega=(0,1)^2$、$\varepsilon = 1/n$（n は正の整数）とし、三つのベクトル場

$$p_\varepsilon = \bigl(\cos\tfrac{2\pi x_1}{\varepsilon},\,0\bigr),\qquad q_\varepsilon = \bigl(\cos\tfrac{2\pi x_1}{\varepsilon},\,0\bigr),\qquad r_\varepsilon = \bigl(0,\,\cos\tfrac{2\pi x_1}{\varepsilon}\bigr)$$

を考える。三つとも 0 に弱収束することを示し、滑らかな ϕ について $\int \phi\, p_\varepsilon\cdot q_\varepsilon$ と $\int \phi\, r_\varepsilon\cdot q_\varepsilon$ の極限を求めよ。どちらの積で「積の極限＝極限の積」が成り立つかを、発散と回転の言葉で説明せよ。

2. 第 9.1 節の 2 相媒質（$a=1$ と 4 が半々、$f\equiv 1$）で、エネルギー $\mathcal{E}_\varepsilon = \int_0^1 a(x/\varepsilon)\,(u_\varepsilon')^2\mathrm{d}x$ の極限を求めよ。それが $a^*\int_0^1 (u_0')^2\mathrm{d}x$ に等しく、$\langle a\rangle\int_0^1(u_0')^2\mathrm{d}x$ とは異なることを示し、(F4) が使える理由を述べよ。

解答. **(1)** 三つの場の成分はどれも周期関数 $\cos 2\pi y$ に $y = x_1/\varepsilon$ を入れたもので、平均は 0 である。(F3)（補題 9.2 の多次元版）により、各成分は 0 に弱収束する。したがって $p_\varepsilon, q_\varepsilon, r_\varepsilon \rightharpoonup 0$ で、極限の積はどれも 0 である。
積の方は、$p_\varepsilon\cdot q_\varepsilon = \cos^2(2\pi x_1/\varepsilon)$ が平均 $1/2$ の周期関数なので、同じく (F3) により

$$\int \phi\, p_\varepsilon\cdot q_\varepsilon\,\mathrm{d}x \;\longrightarrow\; \frac{1}{2}\int \phi\,\mathrm{d}x$$

となり、極限の積 0 と一致しない。一方 $r_\varepsilon\cdot q_\varepsilon = 0$ は恒等的に 0 なので、極限は 0 で、極限の積と一致する。
違いは発散にある。$q_\varepsilon = \nabla\bigl(\frac{\varepsilon}{2\pi}\sin\frac{2\pi x_1}{\varepsilon}\bigr)$ は勾配なので回転が 0 で、振動は x_1 方向、すなわち q_ε 自身の向きに沿って起きる。p_ε の発散は $-\frac{2\pi}{\varepsilon}\sin\frac{2\pi x_1}{\varepsilon}$ で、$\varepsilon\to 0$ で有界にとどまらない。p_ε は自分の向きに沿って振動しており、q_ε と同じ向きに同じ位相で振動するので、内積で振動が平均化されずに $1/2$ が残る。r_ε の発散は $\partial_{x_2}\cos(2\pi x_1/\varepsilon) = 0$ で、発散が押さえられた場である。r_ε は x_1 方向に振動するが、向きは x_2 方向で、振動の方向と場の向きが直交している。勾配場は向きに沿ってしか振動できず、発散の押さえられた場は向きと垂直にしか振動できないので、二

つの振動は内積で打ち消される。これが本文の第 4 段の ideabox で述べた「発散と回転の補償」の最も簡単な例である。
(2) 方程式 $-(a_\varepsilon u_\varepsilon')' = 1$ に u_ε を掛けて $(0,1)$ で積分し、境界条件 $u_\varepsilon(0) = u_\varepsilon(1) = 0$ を使って部分積分すると

$$\mathcal{E}_\varepsilon = \int_0^1 a_\varepsilon (u_\varepsilon')^2 \mathrm{d}x = \int_0^1 u_\varepsilon \, \mathrm{d}x.$$

定理 9.3 により $u_\varepsilon \to u_0$ は一様収束なので、右辺は $\int_0^1 u_0 \, \mathrm{d}x = \int_0^1 \frac{x(1-x)}{2a^*} \mathrm{d}x = \frac{1}{12a^*}$ に収束する。$a^* = 1.6$ を入れて $\mathcal{E}_\varepsilon \to 1/19.2 \approx 0.05208$。
一方 $u_0' = (1-2x)/(2a^*)$ で $\int_0^1 (1-2x)^2 \mathrm{d}x = 1/3$ だから、

$$a^* \int_0^1 (u_0')^2 \mathrm{d}x = \frac{a^*}{3 \cdot 4a^{*2}} = \frac{1}{12a^*} \approx 0.05208, \qquad \langle a \rangle \int_0^1 (u_0')^2 \mathrm{d}x = \frac{2.5}{12 \cdot 2.56} \approx 0.08138.$$

エネルギーの極限は前者に一致し、後者より 36 % 小さい。厳密解で計算すると $\varepsilon = 1/10$ で $\mathcal{E}_\varepsilon \approx 0.05194$、$\varepsilon = 1/40$ で 0.05207 で、確かに 0.05208 へ近づく（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。
エネルギー密度 $a_\varepsilon (u_\varepsilon')^2$ を $\sigma_\varepsilon \cdot u_\varepsilon'$ と書くと、σ_ε は強収束（定理 9.3 の (2)）、u_ε' は弱収束なので、(F4) により $\int \sigma_\varepsilon u_\varepsilon' \to \int \sigma_0 u_0' = \int a^* (u_0')^2$ となる。これを $a_\varepsilon \cdot (u_\varepsilon')^2$ と分けて「係数の弱極限 $\langle a \rangle$ × 勾配の 2 乗の極限」と考えると、弱収束しかしない因子どうしの積に (F4) を使ったことになり、誤る。1 次元では流束が強収束するので第 3 段の振動試験関数は要らず、多次元ではその代わりを w_ε が務める。

9.4 物理の例：有効係数と Darcy 則

★★ 重要　巨視的な構成則が微視的方程式の極限として出る具体例

9.4.1 複合材料の有効熱伝導率・有効誘電率

熱伝導 $\nabla \cdot (\kappa \nabla T) = -q$、静電場 $\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \phi) = -\rho/\varepsilon_0$、定常電流 $\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0$ はすべて (9.9) と同じ形をしている。したがって前節までの結果は、複合材料の有効熱伝導率・有効誘電率・有効電気伝導率にそのまま当てはまる。Fourier 則 $\boldsymbol{q} = -\kappa^* \nabla T$ や Ohm の法則 $\boldsymbol{j} = \sigma^* \boldsymbol{E}$ の巨視的な係数は、微視的な構成則の係数の**平均ではなく**、セル問題の解を通して決まる量であり、一般には体積分率だけで決まらず、Voigt–Reuss の範囲に入ることだけが保証される。

体積分率に加えて「巨視的に等方的」という情報があると範囲はもっと狭まり、それを与えるのが Hashin–Shtrikman の上下界である。3 次元で、誘電率 ε_m の母相の中に誘電率 ε_i の球状粒子が体積分率 ϕ で分散している希薄な系には、Maxwell–Garnett の式

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_m}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_m} = \phi \, \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \tag{9.20}$$

がよく使われる。この式は ϕ の 1 次までは孤立した球の分極（Clausius–Mossotti の局所場の議論）から正しく、ϕ の高次は近似である。また (9.20) は、$\varepsilon_i > \varepsilon_m$ のとき Hashin–Shtrikman の下界と一致することが知られている。$\varepsilon_m = 1$、$\varepsilon_i = 4$、$\phi = 0.2$ なら $\varepsilon^* = 4/3 \approx 1.333$ で、Reuss の 1.176 と Voigt の 1.6 の間にある（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。

9.4.2 多孔質媒体の Darcy 則

多孔質媒体（砂、岩石、フィルタ）の中の遅い流れでは、巨視的な流速 $\bar{\boldsymbol{u}}$ が圧力勾配に比例するという Darcy 則

$$\bar{\boldsymbol{u}} = -\frac{K}{\mu}\bigl(\nabla p - \boldsymbol{f}\bigr), \qquad \nabla \cdot \bar{\boldsymbol{u}} = 0 \tag{9.21}$$

が経験則として知られている（μ は粘性率、K は透過率テンソル、$\boldsymbol{f}$ は体積力）。これは Stokes 方程式の均質化極限として導ける。周期 ε で固体の障害物が並び、流体の領域を Ω_ε とする。細孔の大き

さが ε なので、圧力勾配 $\mathcal{O}(1)$ に対する流速は $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ になる。この大きさを取り出すために粘性項に ε^2 をつけた Stokes 方程式

$$-\varepsilon^2\mu\Delta \boldsymbol{u}_\varepsilon + \nabla p_\varepsilon = \boldsymbol{f}, \qquad \nabla\cdot\boldsymbol{u}_\varepsilon = 0 \quad (\Omega_\varepsilon \text{ 内}), \qquad \boldsymbol{u}_\varepsilon = 0 \quad (\text{固体の表面}) \tag{9.22}$$

を考える。2 スケール展開 $\boldsymbol{u}_\varepsilon = \boldsymbol{u}_0(x,y) + \varepsilon \boldsymbol{u}_1 + \cdots$、$p_\varepsilon = p_0(x) + \varepsilon p_1(x,y) + \cdots$ を入れると、最低次で

$$-\mu\Delta_y \boldsymbol{u}_0 + \nabla_y p_1 = \boldsymbol{f} - \nabla_x p_0, \qquad \nabla_y\cdot\boldsymbol{u}_0 = 0 \quad (\text{セルの流体部分 } Y_f), \qquad \boldsymbol{u}_0 = 0 \quad (\text{固体の表面})$$

が出る。右辺は y によらないので、線型性から $\boldsymbol{u}_0 = \mu^{-1}\sum_j \boldsymbol{w}^j(y)(f - \nabla_x p_0)_j$ と書け、$\boldsymbol{w}^j$ は **Stokes のセル問題**

$$-\Delta_y \boldsymbol{w}^j + \nabla_y \pi^j = e_j, \qquad \nabla_y\cdot\boldsymbol{w}^j = 0 \quad (Y_f \text{ 内}), \qquad \boldsymbol{w}^j = 0 \quad (\text{固体の表面}), \qquad \text{周期} \tag{9.23}$$

の解である。セル平均をとると $\bar{\boldsymbol{u}} = \langle \boldsymbol{u}_0\rangle = \mu^{-1}K(\boldsymbol{f} - \nabla p_0)$、透過率は

$$K_{ij} = \langle w_i^j \rangle \qquad (\text{固体部分では } \boldsymbol{w} = 0 \text{ として } Y \text{ 全体で平均}) \tag{9.24}$$

となる。次の次数の可解条件から $\nabla_x\cdot\bar{\boldsymbol{u}} = 0$ が出て、Darcy 則 (9.21) が得られる。

K が対称正定値であることもセル問題から示せる。(9.23) に $\boldsymbol{w}^i$ を掛けて Y_f で積分し部分積分すると、圧力の項は $\nabla\cdot\boldsymbol{w}^i = 0$ と周期性・すべりなし条件で消え、

$$\int_{Y_f} \nabla \boldsymbol{w}^i : \nabla \boldsymbol{w}^j \,\mathrm{d}y = \int_{Y_f} w_j^i \,\mathrm{d}y = K_{ji}$$

($|Y| = 1$)。左辺は i,j について対称で、$\xi\cdot K\xi = \int |\nabla \boldsymbol{w}_\xi|^2 \geq 0$ である。等号が成り立たない（K が正定値になる）のは、流体の領域 Y_f がどの方向にも周期的につながっていて、ξ の向きに流れが通れるときである。平行平板のように一方向に閉じた孔では、その向きの成分が 0 になり K は半正定値にとどまる（例題で確かめる）。Darcy 則の透過率は、セルの中の粘性散逸を表す正定値の量として微視的方程式から決まる。この極限の厳密な正当化は Tartar が与え、その後 Allaire らが拡張した。

巨視的な構成則は極限として導けることがある

Ohm の法則・Fourier 則・Darcy 則は、どれも「流束は勾配に比例する」という巨視的な構成則で、比例係数は実験で測る物質定数として扱われてきた。均質化は、微視的な構造が周期的（またはエルゴード的）で、構造の大きさ ε と系の大きさ L が分離している（$\varepsilon/L \to 0$）ときに、

- 構成則の**形**（線型・局所的）が極限として正しいこと、
- 係数がセル問題の解で**計算できる**こと、
- 係数が満たす不等式（Voigt–Reuss、正定値性）

を定理として与える。どれも小さいパラメータ ε/L の極限という B 型の構造があって初めて言えることであり、次節以降の C 型と対照をなす。ε/L が小さくない（構造と系の大きさが同程度）なら、有効係数による記述そのものが不正確になる。

例題 9.4　平行平板の並んだ媒質の透過率　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

2 次元の周期セル $Y = [0,1)^2$ のうち、$0 < y_2 < h$（$0 < h < 1$）を流体、$h \leq y_2 < 1$ を固体の板とする。セルを周期的に並べると、y_1 方向に伸びる板と流路が交互に積み重なった媒質になる。

1. Stokes のセル問題 (9.23) を $j = 1$ と $j = 2$ について解き、透過率テンソル K を求めよ。
2. $\xi\cdot K\xi = \int_{Y_f}|\nabla \boldsymbol{w}_\xi|^2$ を $\xi = e_1$ で確かめよ。K は正定値か。本文の正定値性の議論はどんな前提を暗に置いているか。
3. $h = 1/2$、セルの大きさ $\ell = 0.1\,\mathrm{mm}$、水（$\mu = 1.0\times10^{-3}\,\mathrm{Pa\,s}$、$\nu = 1.0\times10^{-6}\,\mathrm{m^2/s}$）、板に平行な圧力勾配 $|\nabla p| = 1.0\times10^{4}\,\mathrm{Pa/m}$ のとき、平均流速と、細孔の大きさで測った

Reynolds 数を求めよ。Stokes 方程式から出発したことは正当か。

解答. **(1)** $j=1$：右辺 e_1 も流体領域も y_1 によらないので、$\boldsymbol{w}^1=(w(y_2),0)$、$\pi^1=$ 定数 と置いてみる。$\nabla_y\cdot\boldsymbol{w}^1=\partial_{y_1}w=0$ は自動的に満たされ、運動方程式は $-w''=1$、すべりなし条件は $w(0)=w(h)=0$ になる。解は

$$w(y_2)=\frac{y_2(h-y_2)}{2}$$

で、平板の間の Poiseuille 流である。セル全体で平均すると（固体部分は 0）$K_{11}=\int_0^h\frac{y_2(h-y_2)}{2}\mathrm{d}y_2=\frac{h^3}{12}$、$K_{21}=\langle w_2^1\rangle=0$。
$j=2$：$\boldsymbol{w}^2=0$、$\pi^2=y_2$ が $-\Delta\boldsymbol{w}^2+\nabla\pi^2=e_2$、$\nabla\cdot\boldsymbol{w}^2=0$、すべりなし条件をすべて満たす。$\pi^2=y_2$ は y_2 方向に周期的でないが、流体領域は y_2 方向に固体で区切られているので、各流路の中で別々に定義されていればよく、周期性の要請にかからない。したがって $K_{12}=K_{22}=0$ で、

$$K=\begin{pmatrix}h^3/12 & 0\\ 0 & 0\end{pmatrix}.$$

板に垂直な方向には、どれだけ圧力勾配をかけても平均流は生じない。圧力が板で支えられるだけである。
(2) $\nabla\boldsymbol{w}^1$ の成分で 0 でないのは $\partial_{y_2}w=h/2-y_2$ だけなので $\int_{Y_f}|\nabla\boldsymbol{w}^1|^2=\int_0^h(h/2-y_2)^2\mathrm{d}y_2=\frac{h^3}{12}=K_{11}$ で、本文の式と一致する。しかし $\xi=e_2$ では $\boldsymbol{w}_\xi=0$ で $\xi\cdot K\xi=0$ となり、K は半正定値にとどまり正定値ではない。本文の議論の $\int|\nabla\boldsymbol{w}_\xi|^2>0$ は $\boldsymbol{w}_\xi\neq0$ を前提にしており、これは流体領域がすべての方向に周期的につながっていることに対応する。流体がある方向につながっていなければ、その方向の透過率は 0 になる。透過率の値も符号も、体積分率（ここでは h）だけでなく流路のつながり方という幾何で決まる。
(3) 透過率は長さの 2 乗の次元をもち、セルの大きさ ℓ を戻すと $\ell^2K_{11}=\ell^2h^3/12=(1.0\times10^{-4})^2/96\approx1.04\times10^{-10}\,\mathrm{m}^2$。Darcy 則 (9.21) より平均流速は

$$\bar u=\frac{\ell^2K_{11}}{\mu}|\nabla p|=\frac{1.04\times10^{-10}}{1.0\times10^{-3}}\times1.0\times10^{4}\approx1.04\times10^{-3}\,\mathrm{m/s}.$$

細孔の大きさで測った Reynolds 数は $\bar u\ell/\nu\approx1.04\times10^{-3}\times10^{-4}/10^{-6}\approx0.10$ で 1 より十分小さく、慣性項を落とした Stokes 方程式から出発したことと整合する（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。流速を上げて細孔 Reynolds 数が 1 を超えると慣性項が無視できなくなり、流速と圧力勾配の比例（Darcy 則の線型性）が崩れる。

9.5 乱流のクロージャー問題

★★★ 最重要 平均をとった方程式が閉じない構造と、閉じ方（モデル）が極限定理でない理由

9.5.1 Reynolds 平均と Reynolds 応力

非圧縮 Navier–Stokes（NS）方程式

$$\frac{\partial u_i}{\partial t}+\frac{\partial(u_iu_j)}{\partial x_j}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x_i}+\nu\Delta u_i,\qquad \frac{\partial u_j}{\partial x_j}=0 \tag{9.25}$$

を考える（添字の繰り返しは和、$\nabla\cdot\boldsymbol{u}=0$ を使って移流項を発散形に書いた）。乱流では $\boldsymbol{u}$ が時間・空間に激しく揺らぐので、知りたいのは個々の解でなく平均流である。平均 $\langle\cdot\rangle$（集団平均、あるいは十分長い時間平均）をとり、$u_i=U_i+u_i'$、$\langle u_i'\rangle=0$ と分ける。これを **Reynolds 分解**という。

例題 9.5　Reynolds 応力の出現と階層 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

1. (9.25) の平均をとり、平均流 U_i の方程式を導け。平均は微分と交換し、線型であるとする。
2. 揺らぎ u_i' の方程式を書き、それを使って $R_{ij}=\langle u_i'u_j'\rangle$ の方程式の右辺に 3 次の相関 $\langle u_i'u_j'u_k'\rangle$ が現れることを示せ（他の項は書き下さなくてよい）。

解答. **(1)** 線型な項はそのまま平均に移る：$\langle \partial_t u_i\rangle=\partial_t U_i$、$\langle \partial_i p\rangle=\partial_i P$、$\langle \Delta u_i\rangle=\Delta U_i$。非線型項は

$$\langle u_iu_j\rangle=\langle (U_i+u_i')(U_j+u_j')\rangle=U_iU_j+U_i\langle u_j'\rangle+U_j\langle u_i'\rangle+\langle u_i'u_j'\rangle=U_iU_j+\langle u_i'u_j'\rangle.$$

$\partial_j U_j=0$ を使って移流項を戻すと

$$\frac{\partial U_i}{\partial t}+U_j\frac{\partial U_i}{\partial x_j}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial x_i}+\nu\Delta U_i-\frac{\partial R_{ij}}{\partial x_j},\qquad R_{ij}=\langle u_i'u_j'\rangle. \tag{9.26}$$

平均流の方程式に、未知の 2 次の相関 R_{ij}（$-\rho R_{ij}$ を **Reynolds 応力**という）が現れる。未知数は U_i,P の 4 個に対し、R_{ij} の 6 成分が増えて、方程式は閉じない。
(2) (9.25) から (9.26) を引くと

$$\frac{\partial u_i'}{\partial t}+U_j\frac{\partial u_i'}{\partial x_j}+u_j'\frac{\partial U_i}{\partial x_j}+\frac{\partial}{\partial x_j}\left(u_i'u_j'-R_{ij}\right)=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p'}{\partial x_i}+\nu\Delta u_i'.$$

これに u_k' を掛け、添字 i,k を入れ替えた式と足して平均すると、R_{ik} の時間発展の式になる。左辺の $\partial_j(u_i'u_j')$ の項からは $\langle u_k'\partial_j(u_i'u_j')\rangle+\langle u_i'\partial_j(u_k'u_j')\rangle=\partial_j\langle u_i'u_j'u_k'\rangle$（$\partial_j u_j'=0$ を使った）が出る。したがって R_{ik} の方程式には 3 次の相関 $\langle u_i'u_j'u_k'\rangle$ が現れ、3 次の相関の方程式には 4 次が現れる、という無限の階層になる。

この構造は、第 6 章の BBGKY 階層（k 体の縮約密度行列の方程式に $k+1$ 体が現れる）、第 8 章の Boltzmann 方程式のモーメント階層（n 次のモーメントの方程式に $n+1$ 次が現れる）と同じである。非線型（2 次）の項を平均すると、必ず一つ上の相関が現れる。階層は厳密だが、それを有限で打ち切るには「上の相関を下の相関で表す」関係、すなわち**クロージャー**（閉包）が要る。

9.5.2　第 6 章・第 8 章との違い：なぜ乱流では閉じないのか

第 6 章の平均場極限では、粒子数 $N\to\infty$ で相関が消え（カオスの伝播）、2 体密度が 1 体密度の積に分解した。第 8 章の流体力学極限では、Knudsen 数（平均自由行程 ℓ と流れの代表長 L の比）$\mathrm{Kn}\to 0$ で、衝突が分布を局所 Maxwell 分布に急速に緩和させ、高次のモーメントが密度・流速・温度の 5 つの場で決まった。Chapman–Enskog 展開の次の次数から出てくる粘性係数も、ℓ/L の冪展開の係数として計算できた。

乱流で同じことを試みると、分子の役割を「渦」が、平均自由行程の役割を渦の大きさが担うことになる。Prandtl の**混合距離**の考え方はまさにこの類推で、渦が運動量を混合する距離 ℓ_m を平均自由行程に見立て、渦粘性 $\nu_t=\ell_m^2|\partial U/\partial y|$ を分子粘性と同じ形で書く。しかし類推は次の点で破綻する。

- **スケール分離がない。**乱流のエネルギーを担う最大の渦の大きさは、平均流が変化する長さ L と同程度である。Knudsen 数に相当する比 ℓ_m/L は小さくない。
- **緩和先の分布が分からない。**気体の分子は衝突で Maxwell 分布という既知の平衡に急速に緩和するが、乱流の揺らぎが平均流の時間尺度に比べて速く緩和する先の「平衡分布」は知られていない。
- **大きい Reynolds 数は助けにならない。**$1/\mathrm{Re}$ は小さいパラメータだが、$\mathrm{Re}\to\infty$ で揺らぎは消えず、むしろあらゆるスケールに広がる。極限は特異的で、極限の対象（Euler 方程式の弱解の統計）について閉じた方程式は得られていない。

つまり乱流の平均方程式には、極限をとれば閉じるような小さいパラメータも、閉じさせる構造（周期性、局所平衡）もない。これが乱流のクロージャー問題が C 型である理由である。

9.5.3 閉じ方の例：渦粘性モデル

工学で標準的に使われる閉じ方は、Boussinesq の**渦粘性仮説**

$$-R_{ij} = \nu_t\Big(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i}\Big) - \frac{2}{3}k\,\delta_{ij}, \qquad k = \tfrac{1}{2}\langle u_i' u_i'\rangle \tag{9.27}$$

である（δ_{ij} の項は両辺のトレースを合わせるため。左辺のトレースは $-2k$、右辺第 1 項のトレースは $2\nu_t \nabla\cdot\boldsymbol{U} = 0$）。これは「Reynolds 応力は分子粘性の応力と同じ形をしている」という仮定であり、未知の 6 成分を 1 つのスカラー ν_t に押し込む。ν_t をどう決めるかでモデルが分かれる。

- 混合距離モデル：$\nu_t = \ell_m^2 |\partial U/\partial y|$ で、ℓ_m は壁からの距離に比例するなどと経験的に与える。
- k–ε モデル：$\nu_t = C_\mu k^2/\varepsilon$（$\varepsilon$ はエネルギー散逸率。次元は $[k] = \mathrm{L}^2\mathrm{T}^{-2}$、$[\varepsilon] = \mathrm{L}^2\mathrm{T}^{-3}$ で、k^2/ε は確かに動粘性の次元 $\mathrm{L}^2\mathrm{T}^{-1}$ をもつ）。k と ε には輸送方程式を立てるが、その中の未知の相関項もまたモデル化される。標準的な定数 $C_\mu = 0.09$、$C_{\varepsilon 1} = 1.44$、$C_{\varepsilon 2} = 1.92$ は、一様せん断流・減衰乱流・壁近くの対数領域などの実験に合わせて決められたものである。

どの段階にも、ある極限で正しくなることを示す定理はない。正当化の代わりにあるのは、特定の流れ（平板境界層、管内流）での実験との一致と、「R_{ij} は半正定値でなければならない」（実現可能性）のような満たすべき条件である。渦粘性モデルは、平均流の勾配が強く回転を伴う流れなどで系統的に誤ることが知られている。

9.5.4 Kolmogorov の理論：次元解析と一つの厳密な結果

閉じない中で、乱流の統計について言える数少ない普遍的な結果が Kolmogorov（1941 年）の理論である。

仮定。十分大きな Reynolds 数で、大きな渦からエネルギーが注入され、小さな渦で粘性により散逸する。単位質量あたりのエネルギー散逸率 ε は、$\nu \to 0$ でも有限の値に残る（**異常散逸**）。エネルギーを注入する尺度 L と散逸する尺度 η の間の**慣性領域** $\eta \ll r \ll L$ では、揺らぎの統計は局所的に一様・等方的で、ε と尺度 r だけで決まり、ν にも L にもよらない。

例題 9.6　Kolmogorov スペクトルの次元解析 ★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

1. エネルギースペクトル $E(k)$（$\int_0^\infty E(k)\,\mathrm{d}k = k_{\text{乱流}}$、波数あたりの運動エネルギー）が慣性領域で ε と波数 k だけで決まるとして、$E(k) = C_K \varepsilon^{\alpha} k^{\beta}$ の指数を求めよ。
2. 散逸が起きる尺度 η が ν と ε だけで決まるとして、η を求めよ。
3. 速度差の p 次の構造関数 $S_p(r) = \langle(\delta u_\parallel(r))^p\rangle$ について、同じ仮定から $S_p \propto (\varepsilon r)^{p/3}$ を導け。

解答. **(1)** 次元は $[E] = [\text{速度}^2]/[k] = \mathrm{L}^3\mathrm{T}^{-2}$、$[\varepsilon] = \mathrm{L}^2\mathrm{T}^{-3}$、$[k] = \mathrm{L}^{-1}$。$\mathrm{L}^3\mathrm{T}^{-2} = \mathrm{L}^{2\alpha-\beta}\mathrm{T}^{-3\alpha}$ から $-2 = -3\alpha$、$3 = 2\alpha - \beta$。よって $\alpha = 2/3$、$\beta = -5/3$：

$$E(k) = C_K\,\varepsilon^{2/3} k^{-5/3}.$$

（検算 `scripts/verify_ch09.py`。C_K は無次元の定数で、実験ではおよそ 1.5。）
(2) $\eta = \nu^a \varepsilon^b$ とおくと、$\mathrm{L} = \mathrm{L}^{2a+2b}\mathrm{T}^{-a-3b}$。$2a+2b=1$、$a+3b=0$ から $a = 3/4$、$b = -1/4$：$\eta = (\nu^3/\varepsilon)^{1/4}$。$\varepsilon \sim U^3/L$（大きな渦がその回転時間 L/U でエネルギー U^2 を手放す）とおくと $L/\eta \sim \mathrm{Re}^{3/4}$ となり、Reynolds 数とともに慣性領域が広がる。
(3) δu の次元は LT^{-1}、εr の次元は $\mathrm{L}^3\mathrm{T}^{-3}$ なので、ε と r から作れる速度は $(\varepsilon r)^{1/3}$ だけである。よって $S_p = C_p(\varepsilon r)^{p/3}$。$p=2$ の $S_2 \propto r^{2/3}$ を Fourier 変換すると $E(k) \propto k^{-5/3}$ となり、(1) と整合する。

この結果は NS 方程式から導かれたものではなく、**仮定と次元解析**から出ている。そして実験では、p が大きいと構造関数の指数が $p/3$ からずれる（間欠性。強い散逸が空間的に偏在するため、ε の揺らぎが統計に影響する）ことが知られている。すなわち仮定の一部（ε の平均値だけで統計が決まる）は厳密には成り立たない。

例外が $p=3$ である。一様・等方・定常な乱流で、上の異常散逸を仮定すると、NS 方程式から導かれる 2 点相関の厳密な関係（Kármán–Howarth の方程式）を使って

$$S_3(r) = \langle (\delta u_\parallel(r))^3 \rangle = -\frac{4}{5}\varepsilon\, r \qquad (\eta \ll r \ll L) \tag{9.28}$$

が導ける（Kolmogorov の **4/5 則**）。係数 $-4/5$ まで含めて決まるのは、この式が次元解析でなく方程式そのものからの帰結だからである。ただし前提の「異常散逸」（$\nu \to 0$ で ε が 0 にならないこと）自体は実験事実であって、NS 方程式から証明されたものではない。4/5 則は、C 型に満ちた乱流理論の中で「仮定を明示すれば厳密に言える」数少ない地点であり、モデルの検証の基準として使われる。

9.6 Galerkin 打ち切りの教訓：Lorenz 方程式

★★ 重要　A 型の射影を非線型・長時間に使うと、誤差を制御する定理がなくなる

9.6.1 Rayleigh–Bénard 対流から 3 変数へ

下から加熱された流体層（Rayleigh–Bénard 対流）を、2 次元・Boussinesq 近似・上下の境界で自由すべり、という最も単純な設定で考える。流れ関数 $\psi(x,z,t)$ と、線型な温度分布からのずれ $\theta(x,z,t)$ を未知数とし、層の厚さを H とする。Saltzman は ψ, θ を 2 重 Fourier 級数に展開し、有限個のモードで打ち切った常微分方程式系を数値的に調べた。Lorenz（1963 年）はそのうち最も少ない 3 つのモード

$$\psi \propto X(t)\sin\frac{\pi a x}{H}\sin\frac{\pi z}{H}, \qquad \theta \propto Y(t)\cos\frac{\pi a x}{H}\sin\frac{\pi z}{H} - Z(t)\sin\frac{2\pi z}{H} \tag{9.29}$$

だけを残し、方程式をこれらのモードの上に射影した。これは第 4 章の Galerkin 法そのもの（A 型の射影）である。

射影で何が捨てられたかを具体的に見る。非線型項は Jacobi 行列式 $J(\psi,\theta) = \psi_x\theta_z - \psi_z\theta_x$ の形で現れる。$k = \pi a/H$、$m = \pi/H$ と書くと、直接計算により（検算 `scripts/verify_ch09.py`）

$$\begin{aligned} J\big(\sin kx\sin mz,\ \cos kx\sin mz\big) &= \frac{km}{2}\sin 2mz, \\ J\big(\sin kx\sin mz,\ \sin 2mz\big) &= km\cos kx\,\big(\sin 3mz - \sin mz\big). \end{aligned}$$

1 つ目は Z のモードそのものなので残る。2 つ目のうち $\cos kx\sin mz$ は Y のモードとして残るが、$\cos kx\sin 3mz$ は 3 つのモードの外にあり、**捨てられる**。渦度の方程式の非線型項 $J(\psi,\nabla^2\psi)$ は、単一モードでは $\nabla^2\psi \propto \psi$ なので 0 になる。こうして得られるのが Lorenz 方程式

$$\dot X = \sigma(Y - X), \qquad \dot Y = X(r - Z) - Y, \qquad \dot Z = XY - bZ \tag{9.30}$$

である。時間は熱拡散の時間で無次元化してあり、$\sigma = \nu/\kappa$ は Prandtl 数、$r = \mathrm{Ra}/\mathrm{Ra}_c$ は臨界値で割った Rayleigh 数、$b = 4/(1+a^2)$ である。自由すべり境界での臨界 Rayleigh 数は $\mathrm{Ra}_c(a) = \pi^4(1+a^2)^3/a^2$ で、$a^2 = 1/2$ で最小値 $27\pi^4/4 \approx 657.5$ をとる。このとき $b = 8/3$ となる。Lorenz が使った値 $\sigma = 10$、$b = 8/3$、$r = 28$ はここから来ている（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。

例題 9.7　Lorenz 方程式の固定点と対流の発生　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

1. (9.30) の固定点をすべて求めよ。
2. 原点の線型安定性を調べ、$r = 1$ で安定性が変わることを示せ。これは物理的に何に対応するか。

3. $\sigma=10$、$b=8/3$、$r=28$ での非自明な固定点の座標を数値で書け。

解答. **(1)** $\dot X=0$ から $Y=X$。$\dot Z=0$ から $Z=X^2/b$。$\dot Y=0$ に代入して $X(r-1-X^2/b)=0$。よって原点 $(0,0,0)$ と、$r>1$ のときに限り $C_\pm=\bigl(\pm\sqrt{b(r-1)},\ \pm\sqrt{b(r-1)},\ r-1\bigr)$（複号同順）。

(2) 原点での Jacobi 行列は $\begin{pmatrix}-\sigma & \sigma & 0\\ r & -1 & 0\\ 0 & 0 & -b\end{pmatrix}$。$Z$ 方向は固有値 $-b<0$。(X,Y) のブロックはトレース $-(\sigma+1)<0$、行列式 $\sigma(1-r)$。$r<1$ なら行列式が正で、2 つの固有値はともに実部負となり原点は安定。$r>1$ なら行列式が負で、正と負の固有値をもつ鞍点となり不安定。原点は「流れがなく熱伝導だけで熱を運ぶ状態」、$C_\pm$ は「時計回り・反時計回りの定常な対流ロール」である。$r=1$、すなわち $\mathrm{Ra}=\mathrm{Ra}_c$ で熱伝導状態が不安定になり対流が始まる。これは元の PDE の線型安定性解析の結果と一致する。臨界点の近くの振る舞いは、3 モードの打ち切りが正しく再現する部分である。

(3) $b(r-1)=\frac{8}{3}\cdot 27=72$ なので $C_\pm=(\pm 6\sqrt{2},\ \pm 6\sqrt{2},\ 27)\approx(\pm 8.485,\ \pm 8.485,\ 27)$。この 2 点は $r>r_H=\sigma(\sigma+b+3)/(\sigma-b-1)\approx 24.74$ で不安定になり（Hopf 分岐）、$r=28$ では軌道はどの固定点にも落ち着かない（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。

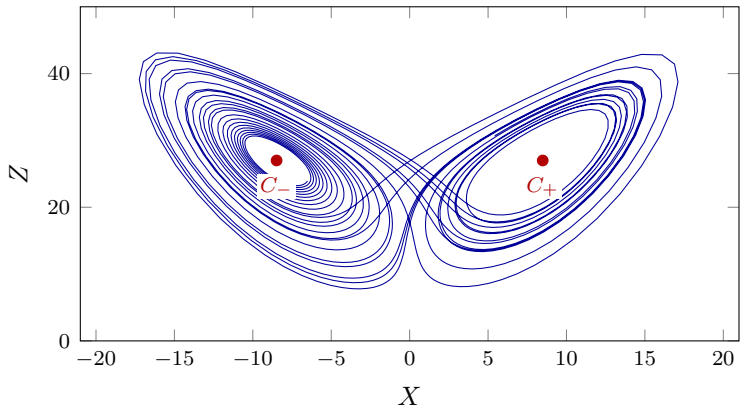


図 9.2　Lorenz 方程式（$\sigma=10$、$b=8/3$、$r=28$）の軌道の (X,Z) 面への射影（$5\le t\le 30$）。軌道は二つの不安定な固定点 $C_\pm$ の周りを不規則に行き来する。

9.6.2 打ち切った系のカオスは元の系の縮図か

$r=28$ の Lorenz 方程式は、決定論的なのに非周期的で、初期値の微小な差が指数的に拡大する（最大 Lyapunov 指数はおよそ 0.9。検算 `scripts/verify_ch09.py`）。軌道は図 9.2 のような奇妙なアトラクタに乗る。このアトラクタが本当に存在する（数値誤差の産物でない）ことは、Tucker による計算機援用証明で確かめられた。Lorenz 方程式は「決定論的な系がカオスを示しうる」ことの模範例として、数学的にも物理的にも大きな意味をもつ。

しかし、このカオスが元の対流の PDE の振る舞いを忠実に縮めたものだという保証はない。$r=28$ は Ra が臨界値の 28 倍の状態で、実際の対流はそこでは 3 次元的な構造をもち、2 次元・3 モードの記述とは対応しない。捨てたモード $\cos kx\sin 3mz$ は、臨界点の近くでは振幅が小さく無視できるが、臨界から遠い所では小さい理由がない。より多くのモードを残した打ち切り系では、同じパラメータでの振る舞いが変わりうる。

この状況を、第 4 章の線型問題の Galerkin 法と比べる。線型の楕円型問題では、部分空間 V_h 上の Galerkin 近似 u_h について

$$\|u-u_h\|_{H^1}\le \frac{\Lambda}{\lambda}\inf_{v\in V_h}\|u-v\|_{H^1} \tag{9.31}$$

（Céa の補題）が成り立った。誤差は「真の解を部分空間でどれだけよく近似できるか」で抑えられ、

解が滑らかなら少ないモードで十分である。時間発展の非線型問題では、打ち切りの誤差 $e(t)$（真の解の低次モードと打ち切り系の解の差）は、捨てたモードからの寄与を δ、ベクトル場の Lipschitz 定数を L とすると、Grönwall の不等式により

$$\|e(t)\| \le \|e(0)\| \mathrm{e}^{Lt} + \frac{\delta}{L}\bigl(\mathrm{e}^{Lt} - 1\bigr) \tag{9.32}$$

としか抑えられない（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。有限時間 t なら $\delta \to 0$ で誤差は 0 に行くが、評価は時間について指数的に悪化する。カオス系では e^{Lt} の増大は評価の甘さでなく実際に起きることで（Lyapunov 指数がその速さ）、個々の軌道を長時間追うことは原理的にできない。長時間で問えるのは統計（不変測度、時間平均）だけだが、「打ち切り系の統計が元の系の統計に近い」ことを保証する一般的な定理はない。

例外的に、散逸の強い系では正の結果がある。2 次元 NS 方程式では、有限個の Fourier モードの長時間の振る舞いが全体の長時間の振る舞いを決めること（決定モード、Foias–Prodi）が証明されている。また一部の散逸的な PDE では、有限次元の不変多様体（慣性多様体）の上に長時間の力学が乗ることが示されている。これらは「打ち切りが正当化できるための構造」が何であるかを示しているが、3 次元の対流や乱流には適用できない。

9.7 密度汎関数理論

★★★ 最重要 厳密な存在定理と、具体形が分からない汎関数を閉じる C 型の近似の境目

9.7.1 設定

N 個の電子からなる系のハミルトニアンを、原子単位で

$$H_v = T + W + V, \qquad T = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \Delta_i, \qquad W = \sum_{i<j} \frac{1}{|x_i - x_j|}, \qquad V = \sum_{i=1}^{N} v(x_i) \tag{9.33}$$

と書く（スピンは記号から省く）。T と W はどの原子・分子でも共通で、系ごとに違うのは原子核がつくる外部ポテンシャル v だけである。反対称な波動関数 ψ の 1 粒子密度を

$$\rho_\psi(x) = N \int |\psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 \, \mathrm{d}x_2 \cdots \mathrm{d}x_N \tag{9.34}$$

とすると、$\langle \psi, V\psi \rangle = \int v \rho_\psi \, \mathrm{d}x$ となる。外部ポテンシャルのエネルギーは密度だけで決まる。第 5 章の Hartree–Fock 近似は波動関数を Slater 行列式に制限する A 型の近似だった。DFT は、$3N$ 変数の波動関数の代わりに 3 変数の密度 ρ を基本変数にとる。

9.7.2 Hohenberg–Kohn の定理

定理 9.10 (Hohenberg–Kohn の第 1 定理 ★★★ 最重要)**.** 二つの外部ポテンシャル v_1, v_2 について、H_{v_1}、H_{v_2} がそれぞれ縮退のない基底状態 ψ_1, ψ_2 をもち、その密度が等しい（$\rho_{\psi_1} = \rho_{\psi_2} = \rho$）とする。このとき $v_1 - v_2$ は定数である。すなわち、縮退のない基底状態の密度は、外部ポテンシャルを定数の差を除いて決める。

証明. $v_1 - v_2$ が定数でないと仮定して矛盾を導く。基底エネルギーを E_1, E_2 とする。
第 1 段（ψ_1 と ψ_2 は異なる）。もし $\psi_1 = \psi_2 = \psi$（位相を除いて）なら、二つの固有値方程式を引いて $\bigl(\sum_i (v_1 - v_2)(x_i) - (E_1 - E_2)\bigr)\psi = 0$。$\psi$ が正の測度の集合上で 0 にならない（ほとんど至る所で 0 でない）なら、$\sum_i g(x_i) = E_1 - E_2$（$g = v_1 - v_2$）がほとんど至る所で成り立つ。$x_2, \dots, x_N$ を固定して x_1 だけ動かすと $g(x_1)$ が定数となり、仮定に反する。
第 2 段（変分原理）。ψ_2 は H_{v_1} の基底状態ではない（H_{v_1} の基底状態は縮退がなく ψ_1 だけで、第 1 段より

$\psi_2 \neq \psi_1$）。したがって変分原理（第 3 章）により厳密な不等号で

$$E_1 < \langle \psi_2,\, H_{v_1}\psi_2\rangle = \langle \psi_2,\, H_{v_2}\psi_2\rangle + \int (v_1 - v_2)\rho\,\mathrm{d}x = E_2 + \int (v_1 - v_2)\rho\,\mathrm{d}x.$$

1 と 2 の役割を入れ替えると $E_2 < E_1 + \int (v_2 - v_1)\rho\,\mathrm{d}x$。二つを足すと $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$ となり矛盾する。 □

証明の中の微妙な一手

第 1 段の「固有関数が正の測度の集合上で 0 にならない」は、Schrödinger 作用素の固有関数の**一意接続性**（ある開集合上で 0 なら至る所で 0）から従う性質で、元の議論では暗黙に使われていた。Coulomb ポテンシャルのような特異性をもつ多体の作用素についてこれを厳密に示すことは自明でなく、比較的最近になって整備された。第 2 段の証明は 3 行で終わるが、定理の主張の重さ（3 変数の関数が $3N$ 変数の問題の全情報を決める）に比べてその証明は驚くほど短い。定理は「決まる」と言うだけで、ρ から v を**どう**求めるかは何も言わない。

定理から、ρ が v を（定数を除いて）決め、v が H_v を決め、H_v が基底状態 ψ を決める。したがって基底状態のすべての性質は ρ の汎関数であり、特に

$$F_{\mathrm{HK}}[\rho] = \langle \psi_\rho,\, (T+W)\psi_\rho\rangle$$

が定義でき、$E_v = \min_\rho \{F_{\mathrm{HK}}[\rho] + \int v\rho\}$ という密度についての変分原理（Hohenberg–Kohn の第 2 定理）が成り立つ。問題は F_{HK} の定義域である。F_{HK} は、ある v の基底状態の密度として現れる ρ（v **表現可能**な密度）の上でしか定義されない。どの ρ が v 表現可能かは分かっておらず、表現可能でない密度が存在することも示されている。変分原理の探索範囲が分からないのでは、変分法として使えない。

9.7.3 Levy–Lieb の制約付き探索と Lieb の凸解析

定義 9.11 (Levy–Lieb の汎関数)**.** 密度 $\rho \geq 0$、$\int \rho = N$、$\sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3)$ を満たす ρ（このような ρ はどれも有限な運動エネルギーをもつ反対称な ψ の密度として実現できる。これを N 表現可能という）について

$$F_{\mathrm{LL}}[\rho] = \inf\bigl\{\langle \psi,\, (T+W)\psi\rangle \;:\; \psi \text{ は反対称で正規化され、} \rho_\psi = \rho\bigr\} \tag{9.35}$$

と定める。「その密度を与える波動関数のうち、運動エネルギーと電子間反発の和が最小のもの」の値である。

命題 9.12 (制約付き探索による変分原理 ★★★ 最重要)**.** 任意の v について

$$E_v := \inf_\psi \langle \psi,\, H_v\psi\rangle = \inf_\rho \Bigl\{F_{\mathrm{LL}}[\rho] + \int v\rho\,\mathrm{d}x\Bigr\} \tag{9.36}$$

（右辺の inf は N 表現可能な ρ 全体）。v 表現可能な ρ では $F_{\mathrm{LL}}[\rho] = F_{\mathrm{HK}}[\rho]$ である。

証明. 波動関数全体についての inf を、「まず密度を固定して ψ を動かし、次に密度を動かす」二段に分ける。$\langle \psi,\, H_v\psi\rangle = \langle \psi,\, (T+W)\psi\rangle + \int v\rho_\psi$ の第 2 項は密度を固定すれば定数なので

$$\inf_\psi \langle \psi,\, H_v\psi\rangle = \inf_\rho \Bigl[\inf_{\psi:\rho_\psi=\rho} \langle \psi,\, (T+W)\psi\rangle + \int v\rho\Bigr] = \inf_\rho \Bigl[F_{\mathrm{LL}}[\rho] + \int v\rho\Bigr].$$

ρ が v の基底状態 ψ_ρ の密度なら、$\rho_\psi = \rho$ を満たす任意の ψ について $\langle \psi,\, (T+W)\psi\rangle + \int v\rho = \langle \psi,\, H_v\psi\rangle \geq \langle \psi_\rho,\, H_v\psi_\rho\rangle = F_{\mathrm{HK}}[\rho] + \int v\rho$。したがって $F_{\mathrm{LL}}[\rho] \geq F_{\mathrm{HK}}[\rho]$、$\psi = \psi_\rho$ で等号がとられる。 □

この定式化は v 表現可能性の問題を**回避**する。探索範囲は N 表現可能な密度で、これは簡単な条件で特徴付けられている。Hohenberg–Kohn の定理（一意性）は、この変分原理を使うためにはもは

や必要ない。

Lieb はさらにこの構造を凸解析の言葉で整理した。主張だけを述べる。基底エネルギー E_v を v の関数と見ると、E_v は v についてのアフィン関数 $\langle \psi, H_v \psi \rangle$ の下限なので**凹関数**である。そこで Legendre–Fenchel 変換

$$F_{\mathrm{L}}[\rho] = \sup_{v} \Big\{ E_v - \int v\rho \,\mathrm{d}x \Big\} \tag{9.37}$$

を定義すると、F_{L} は凸で下半連続な汎関数になり、$E_v = \inf_\rho \{F_{\mathrm{L}}[\rho] + \int v\rho\}$ が成り立つ（$\rho \in L^1 \cap L^3$、$v \in L^{3/2} + L^\infty$ という対になる関数空間の上で）。F_{L} は F_{LL} の凸包（混合状態にまで探索を広げた汎関数）に一致する。E_v と F_{L} の関係は、熱力学で内部エネルギーと自由エネルギーが Legendre 変換で結ばれるのと同じ構造である。凸性があるので、汎関数の性質（下半連続性、最小値の存在）を一般論から議論できる。ただし F_{L} の微分可能性は自明でなく、Kohn–Sham 方程式の導出で使う「汎関数微分」の存在は数学的にはなお微妙な点として残っている。

9.7.4 Kohn–Sham 方程式

F_{LL} は存在するが、その具体形は分からない。N 電子問題を解かずに $F_{\mathrm{LL}}[\rho]$ を計算する方法がないからである。Kohn と Sham は、分からない部分をできるだけ小さくする書き換えを考えた。相互作用のない N 電子系の運動エネルギーを

$$T_s[\rho] = \inf\big\{ \langle \Phi, T\Phi \rangle \ : \ \Phi \text{ は Slater 行列式で } \rho_\Phi = \rho \big\} \tag{9.38}$$

と定義し、古典的な静電エネルギー（Hartree エネルギー）を $J[\rho] = \tfrac{1}{2}\iint \rho(x)\rho(y)/|x-y| \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y$ とする。そして

$$E_{\mathrm{xc}}[\rho] := F_{\mathrm{LL}}[\rho] - T_s[\rho] - J[\rho] \tag{9.39}$$

を**交換相関汎関数**と定義する。これは定義なので、ここまでは何も近似していない。E_{xc} には、Pauli 原理による交換エネルギー、電子が互いを避ける相関エネルギー、そして相互作用による運動エネルギーの増分 $\langle \psi, T\psi \rangle - T_s$ が押し込まれている。

エネルギー $T_s[\rho] + J[\rho] + E_{\mathrm{xc}}[\rho] + \int v\rho$ を最小にする ρ が、ある Slater 行列式 $\Phi = \det(\phi_1, \dots, \phi_N)$ の密度 $\rho = \sum_i |\phi_i|^2$ として実現され（非相互作用 v 表現可能性の仮定）、E_{xc} が汎関数微分 $v_{\mathrm{xc}} = \delta E_{\mathrm{xc}}/\delta\rho$ をもつと仮定する。軌道 ϕ_i について正規直交性の制約のもとで変分をとると（Lagrange 乗数 ε_i）

$$\Big(-\frac{1}{2}\Delta + v(x) + v_{\mathrm{H}}(x) + v_{\mathrm{xc}}(x) \Big)\phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \qquad v_{\mathrm{H}}(x) = \int \frac{\rho(y)}{|x-y|}\mathrm{d}y, \qquad \rho = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i|^2 \tag{9.40}$$

が得られる。これが **Kohn–Sham 方程式**で、相互作用のない電子が有効ポテンシャル $v_s = v + v_{\mathrm{H}} + v_{\mathrm{xc}}$ の中を運動する 1 体の問題の形をしている。v_s が ρ に依存するので、Hartree–Fock と同じく自己無撞着に解く。

構造をまとめると、Kohn–Sham の枠組みは E_{xc} が厳密なら**厳密**であり、近似はすべて E_{xc} の選び方に集約される。運動エネルギーの大部分（T_s）を軌道で厳密に扱うので、Thomas–Fermi 理論（第 6 章）のように運動エネルギーを密度の局所式で近似したときの大きな誤差（原子の殻構造が出ない、分子が結合しない）は起きない。未知の部分を、全エネルギーの中で比較的小さな E_{xc} に押し込んだことが、この書き換えの要点である。

9.7.5 交換相関汎関数の近似：C 型の閉じ方

E_{xc} の厳密な形は存在が保証されるだけで分からない。実際の計算では近似形を使う。

- **局所密度近似（LDA）**：$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int \rho(x)\, e_{\mathrm{xc}}\big(\rho(x)\big)\,\mathrm{d}x$。$e_{\mathrm{xc}}(n)$ は密度 n の一様電子気体の 1 電子あたりの交換相関エネルギーである。交換部分は解析的に求まり $e_{\mathrm{x}}(n) = -C_{\mathrm{x}} n^{1/3}$、$C_{\mathrm{x}} = \frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3} \approx 0.7386$（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。相関部分は Ceperley と Alder の量子モンテカルロ計算を補間した式が使われる。
- **一般化勾配近似（GGA）**：密度の勾配も入れて $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{GGA}} = -C_{\mathrm{x}} \int \rho^{4/3} F_{\mathrm{x}}(s)$ とする。$s \propto |\nabla\rho|/\rho^{4/3}$ は無次元の勾配、F_{x} は増大因子。

- **混成汎関数**：Hartree–Fock 型の厳密交換エネルギーを一定の割合で混ぜる。B3LYP の 3 つの混合パラメータは、分子の熱化学データに合うように決められた。

どれも小さいパラメータの極限として導かれたものではなく、C 型の閉じ方である。それでも、正当化の完全な欠如ではない部分が二つある。

第一に、LDA はある極限で厳密である。一様電子気体ではもちろん厳密で、密度がゆっくり変化する極限（密度の変化の長さが局所的な Fermi 波長に比べて長い）では、LDA が厳密な汎関数の主要項を与えることが Lewin、Lieb、Seiringer によって数学的に証明されている。LDA は、B 型の極限で正しい式を、その極限から遠い原子・分子（密度が原子核の近くで急変し、外側で指数的に減衰する）に外挿して使っている。外挿がなぜ予想以上にうまくいくかについては、LDA の交換相関の「穴」が和則（穴に含まれる電子がちょうど 1 個であること）を満たしている、という説明がなされている。

第二に、厳密条件が正当化の代わりの制約として使われる。厳密な E_{xc} が満たすべき性質のうち証明できるものがいくつかあり、近似汎関数をそれに合わせて作る。代表例は次の二つである。

- **座標の一様スケーリング**：交換エネルギーは $\rho_\gamma(x)=\gamma^3\rho(\gamma x)$ について $E_{\mathrm{x}}[\rho_\gamma]=\gamma E_{\mathrm{x}}[\rho]$ を満たす（例題 9.8）。
- **Lieb–Oxford の下界**：電子間反発の期待値と古典的な静電エネルギーの差について $\langle\psi,W\psi\rangle - J[\rho_\psi]\ge -C_{\mathrm{LO}}\int\rho_\psi^{4/3}$ がすべての ψ で成り立ち、$C_{\mathrm{LO}}\le 1.68$（Lieb と Oxford の評価）。E_{xc} に対する下界を与える。

Perdew–Burke–Ernzerhof の GGA（PBE）は、経験的なパラメータを使わずに厳密条件だけから増大因子 $F_{\mathrm{x}}(s)=1+\kappa-\kappa/(1+\mu s^2/\kappa)$ を決めている。上限 $1+\kappa$ の $\kappa=0.804$ は、完全にスピン偏極した場合に局所的に Lieb–Oxford の界を満たす最大の値として選ばれている。実際、$2^{1/3}(1+\kappa)C_{\mathrm{x}}=2^{1/3}\times 1.804\times 0.7386\approx 1.679$ となる（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。

例題 9.8　座標のスケーリングと厳密条件　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

N 電子の波動関数 ψ に対し、$\gamma>0$ として $\psi_\gamma(x_1,\dots,x_N)=\gamma^{3N/2}\psi(\gamma x_1,\dots,\gamma x_N)$ とおく（空間を $1/\gamma$ 倍に縮めた状態）。

1. ψ_γ が正規化されていること、$\langle\psi_\gamma,T\psi_\gamma\rangle=\gamma^2\langle\psi,T\psi\rangle$、$\langle\psi_\gamma,W\psi_\gamma\rangle=\gamma\langle\psi,W\psi\rangle$ を示せ。
2. $\rho_{\psi_\gamma}(x)=\gamma^3\rho_\psi(\gamma x)=:\rho_\gamma(x)$ を示せ。
3. LDA の交換エネルギー $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LDA}}[\rho]=-C_{\mathrm{x}}\int\rho^{4/3}$ が $E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LDA}}[\rho_\gamma]=\gamma E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LDA}}[\rho]$ を満たすことを示せ。Thomas–Fermi の運動エネルギー $\int\rho^{5/3}$ はどう変わるか。

解答. **(1)** 変数変換 $x_i'=\gamma x_i$（Jacobi 行列式 γ^{-3N}）で $\int|\psi_\gamma|^2=\gamma^{3N}\gamma^{-3N}\int|\psi|^2=1$。$\nabla_{x_i}\psi_\gamma=\gamma^{3N/2}\gamma(\nabla\psi)(\gamma x)$ なので、運動エネルギー $\frac12\sum\int|\nabla_i\psi_\gamma|^2$ は同じ変数変換で γ^2 倍になる。$1/|x_i-x_j|=\gamma/|x_i'-x_j'|$ なので、電子間反発は γ 倍になる。

(2) 定義より $\rho_{\psi_\gamma}(x)=N\gamma^{3N}\int|\psi(\gamma x,\gamma x_2,\dots)|^2\mathrm{d}x_2\cdots$。$x_2,\dots,x_N$ について変数変換すると $\gamma^{-3(N-1)}$ が出て、$\gamma^3\rho_\psi(\gamma x)$ になる。

(3) $\int\rho_\gamma^{4/3}\mathrm{d}x=\gamma^4\int\rho(\gamma x)^{4/3}\mathrm{d}x=\gamma^4\gamma^{-3}\int\rho^{4/3}=\gamma\int\rho^{4/3}$。同様に $\int\rho_\gamma^{5/3}=\gamma^5\gamma^{-3}\int\rho^{5/3}=\gamma^2\int\rho^{5/3}$ で、(1) の運動エネルギーの γ^2 と一致する（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。

厳密な交換エネルギーは、T_s を最小にする Slater 行列式 Φ_ρ を使って $E_{\mathrm{x}}[\rho]=\langle\Phi_\rho,W\Phi_\rho\rangle-J[\rho]$ と定義される。(1) より T は一様に γ^2 倍されるので、ρ_γ に対する最小化の解は $(\Phi_\rho)_\gamma$ であり、W と J がともに γ 倍されることから $E_{\mathrm{x}}[\rho_\gamma]=\gamma E_{\mathrm{x}}[\rho]$ が従う。LDA の交換はこの厳密条件を満たす。一方、相関エネルギーは γ の単純な冪では変わらず、満たすべきなのは不等式の形の条件である。こうした条件を満たすように汎関数を作ることは、近似の正しさを保証しないが、物理的にあり得ない振る舞いを排除する。

DFT の実際の評価は、厳密に解ける極限（一様電子気体、1 電子系、強い圧縮の極限など）での一致、厳密条件の充足、そして量子化学の高精度計算や実験値からなる**ベンチマーク**集合での誤差統計によって行われる。LDA から GGA、混成汎関数へと進む系列は、パラメータを加えるごとにベンチマークの誤差を減らしてきたが、それは「ある極限で誤差が 0 に行く」という形の保証ではない。特

定の系（強相関電子系、分散力、自己相互作用誤差が目立つ系）では、どの近似汎関数も系統的に誤ることが知られている。

9.8 三つの型の中で C 型が残る理由

★★★ 最重要 近似が閉じるための構造の有無で、正当化できるものとできないものを分ける

この章で扱った近似を、第 1 章の 3 型の地図に置き直す。

表 9.2　この章の近似の型と、それを閉じさせている構造

近似	型	閉じさせる構造	数学が保証するもの
均質化・有効係数	B	周期性またはエルゴード性と $\varepsilon/L \to 0$	極限方程式、収束の意味（強／弱）、速さ、上下界
Darcy 則	B	同上（細孔の周期構造）	透過率の公式と正定値性
Lorenz の 3 モード	A の形	臨界点の近くでのモードの分離	臨界点の近くの分岐。長時間・強非線型では保証なし
渦粘性・k–ε	C	なし（スケール分離なし）	実現可能性などの必要条件のみ
4/5 則	厳密	一様性・等方性・異常散逸の仮定	仮定の下での厳密な関係
Kohn–Sham の枠組み	厳密	定義による書き換え	E_{xc} が厳密なら厳密
LDA・GGA・混成	C	なし（LDA はゆっくり変わる密度の極限で厳密）	厳密条件の充足

B 型の近似が閉じるのは、小さいパラメータ（ε/L、$1/N$、Kn、質量比）があり、しかもその極限で消える自由度（微細構造の振動、粒子間相関、非平衡の分布）を**既知の構造**が決めているからである。均質化では周期性がセル問題を与え、平均場極限では対称性とカオスの伝播が相関を消し、流体力学極限では局所 Maxwell 分布が高次モーメントを決めた。極限で消える自由度の行き先が分かっているので、残った自由度だけで方程式が閉じる。

C 型が残るのは、(i) 小さいパラメータがない（乱流では渦の大きさと平均流の尺度が同程度、分子の電子では交換相関の穴の大きさと密度変化の尺度が同程度）か、(ii) 小さいパラメータはあっても極限で消える自由度の行き先を決める構造がない（$\mathrm{Re} \to \infty$ の乱流）、のどちらかの場合である。このとき「未知の項を既知の量で表す」関係はどこからも出てこないので、物理的直観・次元解析・実験への当てはめで作るしかない。

C 型の近似を評価する方法は、それでも空ではない。この章で見た方法をまとめると次の三つである。

1. **厳密に解ける極限での一致**：LDA の一様電子気体、渦粘性モデルの壁近くの対数領域。C 型の近似の多くは、ある B 型の極限で正しい式を外挿したものである。
2. **厳密条件**：スケーリング則、Lieb–Oxford の下界、Reynolds 応力の実現可能性、4/5 則。近似の正しさは保証しないが、満たさない近似は排除できる。
3. **ベンチマーク**：信頼できる高精度の数値解（直接数値計算、高精度の量子化学計算）や実験値の集合との系統的な比較。

物理の近似の多くが「直観に基づく」と感じられるのは、C 型の近似が少なからず含まれているからである。B 型・A 型の近似についてはその直観を定理で裏付けられ、C 型の近似についてはその直観がどの極限で正しくどこから外挿なのかを特定できる。この区別が、微分方程式の理論が物理の近似に与える意味付けである。

例題 9.9　消す自由度の大きさで小さいパラメータを測る ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

直径 $D = 0.10\,\mathrm{m}$ の円管を、空気（動粘性率 $\nu = 1.5 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^2/s}$、平均自由行程 $\lambda = 6.8 \times 10^{-8}\,\mathrm{m}$）が Reynolds 数 $\mathrm{Re} = UD/\nu = 1.0 \times 10^5$ で流れている。

1. 平均流速 U と Knudsen 数 $\mathrm{Kn} = \lambda/D$ を求めよ。分子の自由度を消して流体方程式に移る近似（第 8 章）は、どの小さいパラメータで閉じているか。

2. Kolmogorov の長さ $\eta \sim D\,\mathrm{Re}^{-3/4}$ を見積もれ。η/D も小さいのに、Reynolds 平均の方程式がこの比で閉じないのはなぜか。
3. 壁からの距離 y の所で、Reynolds 応力を運ぶ渦の大きさを混合距離 $\ell_m = \kappa y$（$\kappa \approx 0.41$）とする。平均流速は対数則 $\mathrm{d}U/\mathrm{d}y \propto 1/y$ に従い、尺度 y で変わる。消す自由度の大きさと残す自由度の変化の尺度の比を求め、$\mathrm{Re} \to \infty$ でこの比がどうなるかを述べよ。

解答. **(1)** $U = \mathrm{Re}\,\nu/D = 1.0 \times 10^5 \times 1.5 \times 10^{-5}/0.10 = 15\,\mathrm{m/s}$。$\mathrm{Kn} = 6.8 \times 10^{-8}/0.10 = 6.8 \times 10^{-7}$。流体方程式への移行で消すのは分子の速度分布の非平衡部分で、それが緩和する長さは平均自由行程 λ、残す密度・流速・温度が変わる長さは D である。比 Kn が 10^{-6} 程度と非常に小さいので、Chapman–Enskog 展開は Kn の冪で整理でき、Navier–Stokes 方程式は B 型の近似として閉じている。
(2) $\eta \sim 0.10 \times (10^5)^{-3/4} \approx 0.10 \times 1.78 \times 10^{-4} \approx 1.8 \times 10^{-5}\,\mathrm{m}$、$\eta/D \approx 1.8 \times 10^{-4}$（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。$\eta$ は粘性で散逸する最も小さい渦の大きさである。Reynolds 平均で消すのは揺らぎ u_i' の**すべて**で、その中には η 程度の小さい渦だけでなく、D に近い大きさの渦まで含まれる。Reynolds 応力 R_{ij} を主に担うのはエネルギーを多くもつ大きい渦の方なので、消す自由度の大きさは η でなく大きい渦の大きさで測らなければならない。η/D が小さいことは、散逸の起きる尺度が分離していることを意味するだけで、平均流の方程式を閉じさせる比にはならない。
(3) 比は $\ell_m/y = \kappa \approx 0.41$ である。これは y にも Re にもよらない定数で、$\mathrm{Re} \to \infty$ でも 0 にならない。均質化の ε/L や流体力学極限の Kn は、消す自由度が残す自由度に比べて限りなく細かくなる極限をとれたが、壁乱流の Reynolds 応力では、消す渦と平均流の変化がどこでも同じ尺度にある。展開のパラメータになる小さい比が無く、本節の (i) の場合に当たる。混合距離モデルや渦粘性モデルが定理でなく C 型の閉じ方にとどまるのは、このためである。

9.9 この章のまとめ

★★★ 最重要 章全体の要点

この章の要点

- 周期 ε の微細構造をもつ拡散方程式は、$\varepsilon \to 0$ で有効係数 A^* の方程式に近づく。1 次元では A^* は算術平均でなく調和平均 $\langle 1/a \rangle^{-1}$。
- 核心は収束の意味の区別：u_ε は強収束、流束は（1 次元では強く、多次元では弱く）収束、勾配は弱くのみ収束する。弱収束する量の積の極限は極限の積でない。
- 多次元の A^* はセル問題 (9.14) で決まり、変分特徴付けから $\langle A^{-1} \rangle^{-1} \le A^* \le \langle A \rangle$（Voigt–Reuss）。層状媒質で両方の界が実現する。
- 正当化は Tartar の振動試験関数（発散と回転の補償）または二スケール収束で行う。修正子 εu_1 を足すと勾配まで近似できる。
- Ohm・Fourier・Darcy の構成則は、周期性またはエルゴード性とスケール分離がある場合に、微視的方程式の極限として導ける（B 型）。
- 乱流の Reynolds 平均は BBGKY・モーメント階層と同じ構造で閉じず、スケール分離も局所平衡もないため、渦粘性・k–ε は C 型の閉じ方である。K41 は次元解析と仮定から、4/5 則は仮定の下で NS から厳密に出る。
- 非線型・長時間の Galerkin 打ち切り（Lorenz 方程式）は、線型問題の Céa の補題のような誤差評価をもたず、Grönwall の e^{Lt} でしか抑えられない。
- DFT は Hohenberg–Kohn・Levy–Lieb・Kohn–Sham までは厳密で、近似は E_{xc} に集約される。LDA・GGA・混成は C 型だが、極限での一致と厳密条件で制約される。

この章の前半では、均質化を B 型の近似として正当化した。小さいパラメータ ε/L と、周期性（あるいはエルゴード性）という構造が、セル問題を通じて有効係数を決め、Tartar の方法や二スケール収束が「どの量がどの意味で収束するか」まで含めて極限を確定した。後半で扱った乱流モデル（渦

粘性・k–ε）と DFT の交換相関汎関数（LDA・GGA・混成）は C 型であり、極限定理としての正当化はなく、厳密に解ける極限での一致・厳密条件・ベンチマークによって評価される。Lorenz 方程式は A 型の射影（Galerkin 打ち切り）の形をとるが、非線型・長時間の領域では A 型が本来もつ誤差の保証を失い、実質的に C 型と同じ立場に置かれる。Kohn–Sham の枠組みそのものと 4/5 則は、近似ではなく厳密な書き換え・厳密な帰結である。

総合問題　滑らかに振動する係数の均質化を、変分法と弱収束で読み直す ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

周期 1 の係数 $a(y)=1+\delta\cos 2\pi y$（$0<\delta<1$）をもつ 1 次元の問題 (9.1) を、$f\equiv 1$ として考える。積分 $\int_0^{2\pi}\frac{\mathrm{d}\theta}{s+\delta\cos\theta}=\frac{2\pi}{\sqrt{s^2-\delta^2}}$（$s>\delta>0$）は既知としてよい。

(1) 算術平均 $\langle a\rangle$ と有効係数 a^* を求めよ。
（使う道具：第 9 章 §1 の 1 次元均質化定理）

(2) 変分特徴付け (9.18) に、1 項の試行関数 $\varphi(y)=\frac{c}{2\pi}\sin 2\pi y$ を入れて c について最小化し、a^* の上界を求めよ。Voigt の上界と比べ、δ の冪で展開した a^* と何次まで一致するかを調べよ。
（使う道具：第 9 章 §2 の変分特徴付けと Voigt–Reuss の上下界、第 4 章の Rayleigh–Ritz 法）

(3) (2) の上界と a^* の差は、試行関数の勾配の誤差 $\varphi'-\chi'$ の「a で重みをつけた 2 乗平均」に等しいことを示せ。試行関数の誤差が $\mathcal{O}(\delta^2)$ なのに上界の誤差が $\mathcal{O}(\delta^4)$ になる理由を述べ、$\delta=0.6$ で数値を確かめよ。
（使う道具：第 9 章 §2 の命題の証明、第 4 章の「エネルギーの誤差は波動関数の誤差の 2 乗」）

(4) $\delta=0.6$ のとき、勾配の誤差 $\|u_\varepsilon'-u_0'\|$ が $\varepsilon\to 0$ で近づく値を求めよ。
（使う道具：第 9 章 §1 の定理の (v)、第 2 章の弱収束）

(5) この問題で使った近似を第 1 章の 3 つの型に分け、どの段階でどの型の近似を使ったかを述べよ。
（使う道具：第 1 章の近似の 3 つの型、第 9 章 §8）

解答. **(1)**（第 9 章 §1）$\langle\cos 2\pi y\rangle=0$ なので $\langle a\rangle=1$。$\theta=2\pi y$ と置き換えると

$$\langle 1/a\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\mathrm{d}\theta}{1+\delta\cos\theta}=\frac{1}{\sqrt{1-\delta^2}},\qquad a^*=\sqrt{1-\delta^2}.$$

$a^*<1=\langle a\rangle$ で、Cauchy–Schwarz による不等式と整合する。
(2)（第 9 章 §2、第 4 章）$\varphi'=c\cos 2\pi y$ で、1 次元では $\xi=1$ として

$$E(c)=\big\langle (1+c\cos 2\pi y)^2(1+\delta\cos 2\pi y)\big\rangle.$$

$\langle\cos\rangle=\langle\cos^3\rangle=0$、$\langle\cos^2\rangle=1/2$ を使って展開すると

$$E(c)=1+\frac{c^2}{2}+c\delta.$$

c について最小化すると $c=-\delta$ で、$E(-\delta)=1-\delta^2/2$。よって

$$a^*=\sqrt{1-\delta^2}\ \le\ 1-\frac{\delta^2}{2}\ \le\ 1=\langle a\rangle.$$

試行関数 $\varphi=0$ が Voigt の上界であり、1 項の試行関数を足すだけで上界が改良された。$a^*=1-\delta^2/2-\delta^4/8-\cdots$ なので、上界は δ^2 の項まで一致し、ずれは $\delta^4/8$ から始まる。1 次元では Reuss の下界 $\langle 1/a\rangle^{-1}$ が a^* そのものなので、上下界で挟むと $\sqrt{1-\delta^2}\le a^*\le 1-\delta^2/2$ となる。

(3)（第 9 章 §2 の命題の証明、第 4 章）命題 9.6 の証明で、試行関数を $\varphi = \chi + \psi$（χ はセル問題の解）と書くと、中央の項がセル問題により消えて

$$E(\varphi) - a^* = \big\langle a\,(\psi')^2 \big\rangle = \big\langle a\,(\varphi' - \chi')^2 \big\rangle$$

となった。上界の誤差は、試行関数の勾配の誤差の a で重みをつけた 2 乗平均そのものである。セル問題の解は (9.7) より $\chi' = a^*/a - 1 = \frac{\sqrt{1-\delta^2}}{1+\delta\cos 2\pi y} - 1 = -\delta\cos 2\pi y + \mathcal{O}(\delta^2)$ で、試行関数 $\varphi' = -\delta\cos 2\pi y$ はこの 1 次の項を正確にとらえている。勾配の誤差 $\varphi' - \chi'$ は $\mathcal{O}(\delta^2)$ で、上の式によりエネルギーの誤差はその 2 乗の $\mathcal{O}(\delta^4)$ になる。これは第 4 章で見た「エネルギーの誤差は波動関数の誤差の 2 乗」と同じ構造で、最小化の問題では停留点のまわりで 1 次の変化が消えることから来る。
$\delta = 0.6$ では $a^* = \sqrt{0.64} = 0.8$、上界は $1 - 0.18 = 0.82$、差は 0.02 である。右辺を数値積分しても $\langle a(\varphi' - \chi')^2 \rangle = 0.0200$ が得られ、$\delta^4/8 = 0.0162$ に高次の項 $\delta^6/16 + \cdots$ が足された値になっている（検算 `scripts/verify_ch09.py`）。
(4)（第 9 章 §1、第 2 章）$b = 1/a$ とおく。(9.5) により $\|u_\varepsilon' - u_0'\|^2 \to \langle (b - \langle b\rangle)^2\rangle \int_0^1 \sigma_0^2 \mathrm{d}x$ で、$f \equiv 1$ では $\sigma_0 = 1/2 - x$、$\int_0^1 \sigma_0^2 = 1/12$ である。$\langle b^2 \rangle$ は与えられた積分を s で微分して求める。

$$\int_0^{2\pi} \frac{\mathrm{d}\theta}{(s + \delta\cos\theta)^2} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\frac{2\pi}{\sqrt{s^2 - \delta^2}} = \frac{2\pi s}{(s^2 - \delta^2)^{3/2}}$$

で $s = 1$ とおき、$\langle b^2 \rangle = (1 - \delta^2)^{-3/2}$。$\delta = 0.6$ では

$$\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 = \frac{1}{0.512} - \frac{1}{0.64} = 1.953125 - 1.5625 = 0.390625,$$

$$\|u_\varepsilon' - u_0'\| \;\longrightarrow\; \sqrt{0.390625/12} \approx 0.180.$$

$u_\varepsilon \to u_0$ は一様収束でも、勾配は u_0' のまわりで振動し続け、その振れ幅は ε によらない。勾配は第 2 章の意味で弱収束しかしない。
(5)（第 1 章、第 9 章 §8）$\varepsilon \to 0$ で微細構造を有効係数 a^* に置き換える段階は B 型（極限）で、周期性とスケール分離 $\varepsilon \to 0$ が極限を閉じさせ、その結果は (1) と (4) のように「どの量がどの意味で収束するか」まで定理として確定した。(2) で有効係数を 1 項の試行関数で見積もった段階は A 型（射影）で、セル問題の解の空間を $\sin 2\pi y$ の張る部分空間に射影している。A 型であるから、(3) のように誤差が試行関数の近似の良さで評価され、項を増やせば a^* に収束する。この問題には C 型の段階が無く、どの段階の誤差も原理から評価できる。乱流モデルや交換相関汎関数との違いは、この点にある。

第 10 章は公開版では省いています。

講義の小テスト（クイズ）の解答を含むためです。
ほかの章の中の参照先（第 10 章）は、この頁の前後には載っていません。

第 11 章

終章：何がどこまで正当化されているか

★★★ 最重要 巻全体の答えを 1 枚の表と 3 つの仕組みにまとめる

11.1 近似ごとの正当化の状況

★★★ 最重要 第 1 章の問い (i)〜(iii) への答えの一覧

第 1 章では、物理の近似について (i) 元の方程式とどういう数学的関係にあるか、(ii) 誤差について何が定理として言えるか、(iii) 物理的直観は定理のどの仮定に対応するか、を問うた。第 2〜10 章の結果を、近似ごとに表 11.1 にまとめる。「証明の状況」の欄は、この巻で述べた範囲の要約であり、各章の本文で主張の正確な形と前提を確認してほしい。

表 11.1: 物理の近似と、その数学的な正当化の状況

近似	型	数学が保証すること	証明の状況	破綻する場面
LCAO・基底展開・CI（第 4 章）	A	上界、基底を増やすと単調に下がる、完全系なら収束。速さは解の正則性で決まる	証明済み（min-max 原理・交互定理・Céa の補題）	収束は保証されるが遅い（カスプ、電子間の尖り）
Hartree・Hartree–Fock（第 5・10 章）	A（曲がった集合）	上界。中性原子・正イオンで最小解が存在	存在は証明済み（Lieb–Simon）。誤差（相関エネルギー）の評価は無い	結合の解離（静的相関）、負イオン
平均場極限（第 6 章）	B	$N \to \infty$・相互作用 $1/N$ で多体の解が積状態に近づく。誤差 $\mathcal{O}(1/N)$ 型の評価	古典の滑らかな相互作用、量子の有界な相互作用では証明済み。クーロンは部分的	粒子数が少ない、相互作用が強い・特異
Thomas–Fermi（第 6 章）	B	$Z \to \infty$ でエネルギーの比が 1 に近づく。Scott・Schwinger 補正	証明済み（Lieb–Simon ほか）	有限 Z の化学結合（Teller の定理）
$1/Z$ 展開・有効核電荷（第 10 章）	B と A	摂動 1 次は上界でもある。$1/Z$ の級数は収束半径が正	収束半径が正であることは証明済み（加藤）。ヘリウム（$1/Z = 0.5$）で収束することは数値研究による	負イオン（Z が臨界値に近い）
Born–Oppenheimer（第 7 章）	B	質量比 $\kappa = (m/M)^{1/4}$ による展開、電子・振動・回転の階層	電子のエネルギーにギャップがあれば証明済み	円錐交差（ギャップが閉じる）
境界層・WKB（第 7 章）	B	内部解と外部解の接合、誤差 $\mathcal{O}(\varepsilon)$ が一様に成り立つ	モデル問題・線型問題では証明済み。Navier–Stokes の非粘性極限は未解決	剥離、転回点
Boltzmann 方程式（第 8 章）	B	Boltzmann–Grad 極限で粒子系の 1 体分布が従う	短時間は証明済み（Lanford）。長時間はプレプリント段階	稠密な気体、長時間
流体方程式（第 8 章）	B	Kn $\to$ 0 で Euler・Navier–Stokes が出る。粘性率の式	弱解の意味で証明済み（非圧縮）。Navier–Stokes 自体の滑らかな解の大域存在は未解決	希薄気体、衝撃波の内部、壁近傍の Knudsen 層

近似	型	数学が保証すること	証明の状況	破綻する場面
均質化（第 9 章）	B	微細構造の周期 $\varepsilon \to 0$ で有効係数の方程式。関数は強く、勾配は弱く収束	証明済み（周期・ランダム）	スケール分離が無い媒質
乱流モデル（第 9 章）	C	なし（Kolmogorov の 4/5 則だけが例外的に導ける）	正当化の手段が無い	想定外の流れ（剥離・旋回など）
DFT の近似汎関数（第 9 章）	C	厳密な汎関数の存在（Hohenberg–Kohn）だけ。近似汎関数は上界も下界も保証しない	存在は証明済み、近似の評価は無い	強相関、分散力、電荷移動

表から読み取れることを 3 点挙げる。

第一に、**A 型の正当化はほぼ完成している**。線型部分空間への射影は、上界・単調性・収束の 3 つが一般的な定理で保証される。残っているのは「どれだけ速く収束するか」で、それは解の正則性の問題に帰着する。量子化学で基底関数の選び方が研究され続けているのは、正当化が欠けているからではなく、カスプのせいで収束が遅いからである。

第二に、**B 型は、極限そのものは証明できても、現実の系がその極限に十分近いかは別問題である**。平均場は $N \to \infty$ で、Thomas–Fermi は $Z \to \infty$ で正しいが、炭素原子（$Z = 6$）や水素分子がその極限に近いという保証は定理からは出てこない。定理が与えるのは誤差の次数（$\mathcal{O}(1/N)$、$\mathcal{O}(\kappa^2)$ など）までで、定数まで評価できる場合は限られる。

第三に、**C 型には内部の評価が無く、その位置に「厳密に解ける極限での一致」と「満たすべき厳密条件」が入る**。LDA が一様電子気体の極限で厳密になること、汎関数が Lieb–Oxford の下界を満たすことなどは、C 型の近似にとっての正当化の代わりである。

例題 11.1　Thomas–Fermi の比が 1 に近づく速さ　★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

第 6 章の Lieb–Simon の定理は、原子の基底エネルギー $E(Z)$ について $E(Z)/E^{\mathrm{TF}}(Z) \to 1$（$Z \to \infty$）を保証する。ここで $E^{\mathrm{TF}}(Z) = -0.7687\,Z^{7/3}$、次の補正は Scott 項 $+\frac{1}{2}Z^2$、その次は Schwinger 項 $-0.2699\,Z^{5/3}$ である（Hartree 単位）。

(1) ネオン（$Z = 10$、$E = -128.94$）とヘリウム（$Z = 2$、$E = -2.9037$）で E^{TF}/E を求めよ。

(2) Scott 項と TF 項の大きさの比が $c\,Z^{-1/3}$ の形になることを示し、c を求めよ。ネオンでの値も求めよ。

(3) TF 項だけで相対誤差を 1% 程度にするには、Scott 項の比を 0.01 にする必要がある。そのための Z を見積もり、この結果から B 型の定理について何が言えるかを述べよ。

解答. **(1)** ネオンでは $E^{\mathrm{TF}} = -0.7687 \times 10^{7/3} = -165.62$ なので $E^{\mathrm{TF}}/E = 165.62/128.94 = 1.284$。ヘリウムでは $E^{\mathrm{TF}} = -3.874$ で $E^{\mathrm{TF}}/E = 1.334$。どちらも比は 1 から 30% 前後ずれている。

(2) $\dfrac{\frac{1}{2}Z^2}{0.7687\,Z^{7/3}} = \dfrac{0.5}{0.7687}Z^{-1/3} = 0.650\,Z^{-1/3}$ なので $c = 0.650$。ネオンでは $10^{-1/3} = 0.464$ を掛けて 0.302 となり、(1) のずれ 28% と同じ大きさである。比が 1 からずれる主な原因は Scott 項で、そのずれは $Z^{-1/3}$ でしか小さくならない。

(3) $0.650\,Z^{-1/3} = 0.01$ を解くと $Z = (65.0)^3 \approx 2.75 \times 10^5$。周期表の原子は $Z \le 118$ なので、TF 項だけで 1% に届く原子は存在しない。定理が言うのは「$Z \to \infty$ で比が 1 に近づく」ことと近づく速さ $Z^{-1/3}$ までで、現実の Z でどれだけ近いかは、次の補正項の係数を求めて初めて分かる。実際、Scott 項と Schwinger 項まで足すとネオンで -128.15、比 0.994 になる（検算 `scripts/verify_ch11.py`）。B 型の近似を使うときは、極限の定理に加えて補正項の大きさを

実際の値で確かめる必要がある、という表の第二の点を、この数字が示している。

11.2 繰り返し現れた 3 つの仕組み

★★★ 最重要 章をまたいで同じ数学が近似を支えている

章ごとに対象は違ったが、近似を正当化する数学の仕組みは 3 つしか出てこなかった。

11.2.1 変分原理

基底状態のエネルギーが $\inf\langle\psi, H\psi\rangle$ で与えられるという事実は、どんな試行関数の集合に制限しても上界が得られることを意味する（第 3 章の min-max 原理）。線型部分空間なら上界に単調性と収束が加わり（第 4 章）、Slater 行列式の集合のような曲がった集合なら上界だけが残る（第 5 章）。第 1 章のガウス変分、第 10 章の有効核電荷 Z' の変分も同じ仕組みである。変分原理が成り立つには H が自己共役で下に有界でなければならず、それを保証するのが Hardy の不等式と Kato–Rellich の定理だった（第 3 章）。

11.2.2 安定性評価（Grönwall 型の不等式）

近似解 $\tilde{u}$ が元の方程式を「残差 r だけ満たさない」とき、真の解との差は、残差の大きさと方程式の安定性（小さな入力の差がどれだけ増幅されるか）の積で抑えられる。第 2 章の Grönwall の不等式がこの形の原型で、第 6 章の Dobrushin の評価（経験測度と Vlasov 解の距離）、Pickl の数え上げ法（凝縮から外れた粒子の割合）、第 7 章の平均化定理・断熱定理、第 9 章の Galerkin 打ち切りの誤差は、どれもこの「残差 × 増幅率」の評価で書かれていた。増幅率は一般に e^{Lt} で時間とともに増えるので、この仕組みで得られる正当化は有限時間に限られることが多い。Lanford の定理が短時間しか言えないこと、Lorenz 方程式への打ち切りが長時間の挙動を保証しないことは、この限界の現れである。

11.2.3 コンパクト性と弱収束

解の存在を言うとき、また極限方程式を導くとき、近似列が何かに収束することを示す必要がある。無限次元では有界な列が収束するとは限らず、第 2 章で見たように「無限遠へ逃げる」「振動して弱極限で消える」「1 点に集中する」の 3 通りの失敗がある。Hartree–Fock の最小解の存在（第 5 章）は「逃げない」ことの証明であり、均質化（第 9 章）・低 Mach 数極限（第 8 章）・Reynolds 応力（第 9 章）は「振動する量の積の弱極限は弱極限の積ではない」ことから生じる現象だった。均質化で有効係数が算術平均でなく調和平均になること、乱流で平均流の方程式が閉じないことは、同じ数学的事実の 2 つの現れである。

閉じない階層と、それを閉じる 3 つの方法

この巻では「閉じない階層」が 3 回現れた。多体の Schrödinger 方程式から得た縮約密度行列の BBGKY 階層（第 6 章）、Boltzmann 方程式のモーメント方程式（第 8 章）、Navier–Stokes 方程式の Reynolds 平均（第 9 章）である。どれも、低次の量の方程式に高次の量が現れて方程式が閉じない。

平均場極限は、粒子数 $1/N$ という小さいパラメータのもとで積状態が保たれることを示して階層を閉じた（B 型）。流体力学極限は、Knudsen 数が小さいと分布が局所 Maxwell 分布に近づくことを示して閉じた（B 型）。乱流モデルには対応する小さいパラメータが無く、渦粘性という仮定で閉じた（C 型）。同じ形の問題が、小さいパラメータの有無によって B 型にも C 型にもなる。

例題 11.2　残差と増幅率で誤差を抑える ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

初期値問題 $u' = u$、$u(0) = 1$ の近似解として、2 次の Taylor 多項式 $\tilde{u}(t) = 1 + t + \frac{1}{2}t^2$ をとる。

(1) 残差 $r(t) \coloneqq \tilde{u}' - \tilde{u}$ を求め、誤差 $e = u - \tilde{u}$ が満たす方程式を書け。

(2) $e(t)$ を積分の形で表し、$|e(t)| \le \big(\max_{0\le s\le t}|r(s)|\big)(\mathrm{e}^t - 1)$ を示せ。これが「残差 × 増幅率」の評価である。

(3) $t = 1$ と $t = 10$ で、この評価の値と実際の誤差を比べ、評価が何を正しく捉え、何を粗く見積もっているかを述べよ。

解答. **(1)** $\tilde{u}' = 1 + t$ なので $r = 1 + t - (1 + t + \frac{1}{2}t^2) = -\frac{1}{2}t^2$。$u' = u$ から $\tilde{u}' = \tilde{u} + r$ を引くと $e' = e - r = e + \frac{1}{2}t^2$、$e(0) = 0$ である。誤差は、残差を外力として受ける同じ方程式に従う。
(2) 定数変化法で $e(t) = \int_0^t \mathrm{e}^{t-s}\big(-r(s)\big)\mathrm{d}s$。$\mathrm{e}^{t-s}$ は正なので

$$|e(t)| \le \max_{0\le s\le t}|r(s)| \int_0^t \mathrm{e}^{t-s}\mathrm{d}s = \max_{0\le s\le t}|r(s)|\,(\mathrm{e}^t - 1).$$

e^{t-s} は時刻 s に入った小さな誤差が時刻 t までに何倍になるかを表す増幅率で、第 2 章の Grönwall の不等式で $L = 1$ とした場合にあたる。いまの残差では $\max|r| = \frac{1}{2}t^2$ なので、評価は $\frac{1}{2}t^2(\mathrm{e}^t - 1)$ である。
(3) 実際の誤差は $e(t) = \mathrm{e}^t - 1 - t - \frac{1}{2}t^2$（(2) の積分を計算しても同じ）。$t = 1$ では評価 0.859、実際 0.218。$t = 10$ では評価 1.10×10^6、実際 2.20×10^4 である（検算 `scripts/verify_ch11.py`）。どちらの時刻でも、誤差が e^t で増えるという性質は評価と実際で一致している。$u' = u$ は不安定な方程式なので、増幅率 e^t は評価の都合で付いたものでなく、本当に誤差を増やしている。粗いのは残差を最大値で置き換えた部分だけで、そのため評価は実際の約 $t^2/2$ 倍になる。この例は、Grönwall 型の評価が有限時間でしか役に立たない理由を示している。増幅率が指数関数なので、残差をどれほど小さくしても、十分に長い時間のあとでは評価が意味を失う。

11.3　物理的直観の位置

★★ 重要　第 1 章の問い (iii) への答え

第 1 章では、物理的直観は A 型では「良い部分空間を選ぶこと」、B 型では「小さいパラメータを見つけること」にあたると述べた。各章を通して、この対応はもう少し具体的になった。

A 型で直観が選ぶ部分空間は、真の解の**特異性**をどれだけ表せるかで良し悪しが決まる。原子軌道（Slater 型）は核のカスプを正しく表すので LCAO はよい出発点になるが、電子どうしのカスプは 1 電子軌道の積では表せないので、CI の収束は遅い（第 4 章）。直観が「電子は原子のまわりにいる」ことまでは捉えても、「電子どうしがぶつかる点で波動関数が尖る」ことは捉えにくい。

B 型で直観が見つける小さいパラメータには、**それが小さいことが成り立たなくなる場所**が付随する。Born–Oppenheimer 近似は電子状態のギャップが閉じる円錐交差で、境界層理論は剥離点で、流体近似は衝撃波の内部や壁近傍で破綻する（第 7・8 章）。これらはどれも、小さいパラメータの効果が局所的に増幅される場所である。物理の直観は大域的なパラメータの大きさを見積もるのは得意だが、局所的に近似が破れる場所は、方程式の構造（ギャップ・係数の符号・特異点）を調べて初めて分かることが多い。

講義のフントの規則（第 10 章）は、直観が誤った理由付けをする例だった。「平行スピンの電子は近寄らないので反発が減る」という説明は、三重項のエネルギーが低いという結論は正しく予測するが、精密な計算ではエネルギーが下がる仕組みが違う。結論が正しいことは、理由付けが正しいことを意味しない。近似を数学の側から見る価値は、結論だけでなく理由付けを検査できる点にある。

例題 11.3　小さいパラメータが局所的に大きくなる場所 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

調和振動子 $V(x)=\frac{1}{2}x^2$（$\hbar=m=1$）の準位 $E=n+\frac{1}{2}$ を WKB 近似で扱う。WKB 近似が使える条件は、局所的な波長 $1/p(x)$ の変化が緩やかなこと、すなわち $|\mathrm{d}(1/p)/\mathrm{d}x|\ll 1$ である（第 7 章）。ここで $p(x)=\sqrt{2E-x^2}$、転回点は $x=a:=\sqrt{2E}$。

(1) $\mathrm{d}(1/p)/\mathrm{d}x$ を計算し、転回点に近づくと発散することを示せ。

(2) $|\mathrm{d}(1/p)/\mathrm{d}x|=1$ となる点 x_* と転回点の距離 $\delta=a-x_*$ が、E が大きいとき $\delta\approx\frac{1}{2}a^{-1/3}$ となることを示せ。

(3) $n=10$ で x_* と δ を数値で求め、古典的に許される領域 $[-a,a]$ のうち WKB が使えない部分の割合を求めよ。

解答. **(1)** $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(2E-x^2)^{-1/2}=x(2E-x^2)^{-3/2}=x/p^3$。$x\to a$ で $p\to 0$ なので発散する。準位がどれほど高くても（$1/E$ がどれほど小さくても）転回点の近くでは条件が破れる。
(2) $x=a-\delta$ とおくと $p^2=(a-x)(a+x)\approx 2a\delta$、分子の x は a で近似できるので、条件 $x=p^3$ は $a\approx(2a\delta)^{3/2}$。両辺を 2/3 乗して $a^{2/3}=2a\delta$、よって $\delta\approx\frac{1}{2}a^{-1/3}$。
(3) $E=10.5$、$a=\sqrt{21}=4.583$。方程式 $x=(21-x^2)^{3/2}$ を数値で解くと $x_*=4.285$、$\delta=0.298$ で、(2) の漸近形 $\frac{1}{2}a^{-1/3}=0.301$ とよく合う（検算 `scripts/verify_ch11.py`）。両端を合わせて $2\delta/(2a)=\delta/a=0.065$、つまり許される領域の約 6.5% で WKB が使えない。大域的な小さいパラメータ $1/E\approx 0.1$ を見ているだけでは、この局所的な破れは見えない。破れる場所は「$p=0$」という方程式の構造から決まり、第 7 章でこの領域を Airy 関数でつなぐ必要があったのはこのためである。

11.4　近似を使うときの手順

★★ 重要　この巻の結論を実際の計算に持ち帰る

近似を評価する手順

1. その近似が A・B・C のどの型かを判定する。同じ名前の近似が 2 つの型をもつ場合（Hartree–Fock、$1/Z$ 展開）は両方の見方を確認する。
2. **A 型なら**：部分空間を広げて収束を確かめる（基底の外挿）。上界しか得られないので、可能なら Temple や Weinstein の下界で誤差の幅を見積もる（第 4 章）。エネルギーが合っても波動関数は合っていないことがある（誤差の 2 乗則）。
3. **B 型なら**：小さいパラメータの実際の値を見積もり、次の次数の補正の大きさを評価する。パラメータが局所的に大きくなる場所（ギャップの閉じる点、境界、衝撃波）が無いかを確認する。漸近級数は次数を上げると悪化しうる（第 1・7 章）。
4. **C 型なら**：厳密に解ける極限での一致と、厳密条件を満たすかを確認する。ベンチマーク（精密計算・実験）との比較を、適用範囲の外では信用しない。

例題 11.4　エネルギーが合っても波動関数は合っていない ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

調和振動子 $H=\frac{1}{2}p^2+\frac{1}{2}x^2$ の基底状態（$E_0=\frac{1}{2}$、$\langle x^2\rangle=\frac{1}{2}$）を、幅のずれた規格化ガウス関数 $\psi_s(x)=(2\pi s)^{-1/4}\mathrm{e}^{-x^2/4s}$、$s=\frac{1}{2}(1+\delta)$ で近似する。第 1 章の例題より $\langle\psi_s,H\psi_s\rangle=\frac{1}{8s}+\frac{s}{2}$、

$\langle x^2\rangle_{\psi_s} = s$ である。

(1) エネルギーの誤差 $E(s) - E_0$ を δ で表せ。

(2) 厳密解 $\phi_0 = \psi_{1/2}$ との重なり $S = \langle \phi_0, \psi_s\rangle$ について $S^2 = 2\sqrt{1+\delta}/(2+\delta)$ を示し、$1 - S^2$ の δ についての最低次を求めよ。

(3) $\delta = 0.2$ のとき、エネルギーの相対誤差、$\|\psi_s - \phi_0\|$、$\langle x^2\rangle$ の相対誤差を比べよ。

(4) 偶関数の範囲で次の固有値が $E_2 = \frac{5}{2}$ であることを使い、$E(s) - E_0 \geq (E_2 - E_0)(1 - S^2)$ を示して、(3) の値で確かめよ。

解答. **(1)** $E(s) = \frac{1}{4}\big[(1+\delta) + (1+\delta)^{-1}\big]$ なので $E(s) - \frac{1}{2} = \dfrac{\delta^2}{4(1+\delta)}$。誤差は δ の 2 次から始まる。$\delta = 0$ が変分の停留点だからである。
(2) 2 つのガウス関数の積の積分は

$$S = (2\pi)^{-1/2}(ss_0)^{-1/4}\int \mathrm{e}^{-x^2\left(\frac{1}{4s}+\frac{1}{4s_0}\right)}\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{2\sqrt{ss_0}}{s+s_0}} \qquad (s_0 = \tfrac{1}{2})$$

で、$s = s_0(1+\delta)$ を入れると $S^2 = 2\sqrt{1+\delta}/(2+\delta)$。対数をとって展開すると $\ln S^2 = (\frac{\delta}{2} - \frac{\delta^2}{4}) - (\frac{\delta}{2} - \frac{\delta^2}{8}) + \mathcal{O}(\delta^3) = -\frac{\delta^2}{8} + \mathcal{O}(\delta^3)$、よって $1 - S^2 = \frac{\delta^2}{8} + \mathcal{O}(\delta^3)$。
(3) $\delta = 0.2$ では $E - E_0 = 0.00833$（相対誤差 1.7%）、$1 - S^2 = 0.00414$、$\|\psi_s - \phi_0\| = \sqrt{2(1-S)} = 0.064$（6.4%）、$\langle x^2\rangle = 0.6$ は厳密値 0.5 から 20% ずれている（検算 `scripts/verify_ch11.py`）。エネルギーの誤差は波動関数の誤差の 2 乗の大きさなので小さく見えるが、$\langle x^2\rangle$ のようなエネルギー以外の量の誤差は δ の 1 次で現れる。エネルギーが合っていることは、他の物理量が合っていることを保証しない。
(4) ψ_s は偶関数なので、偶の固有関数 $\phi_0, \phi_2, \phi_4, \ldots$ で $\psi_s = \sum c_k \phi_{2k}$ と展開でき、$|c_0|^2 = S^2$。$E(s) - E_0 = \sum_k (E_{2k} - E_0)|c_k|^2 \geq (E_2 - E_0)\sum_{k\geq 1}|c_k|^2 = (E_2 - E_0)(1 - S^2)$。右辺は $2 \times 0.00414 = 0.00828$ で、左辺 0.00833 より確かに小さい。最低次では両辺とも $\delta^2/4$ で一致する。幅のずれは主に ϕ_2 の混入として現れるからである。この不等式を逆に読むと、エネルギーの誤差から波動関数の誤差 $1 - S^2$ の上限が出る。これは第 4 章の Temple の不等式と同じく、次の固有値の情報を使って誤差の幅を見積もる方法である。

11.5 さらに学ぶために

★ 補強 各章の内容を本格的に学ぶための標準的な教科書

各章の内容を本格的に学ぶための標準的な教科書を挙げる。いずれも学部の線型代数・解析学を前提にしており、関数解析は本の中で導入されるか、別の入門書で補う必要がある。

- **偏微分方程式の理論**（第 2 章）：L. C. Evans『Partial Differential Equations』。弱解・ソボレフ空間・エネルギー法・変分法の標準的な教科書。
- **量子力学の作用素論**（第 3 章）：M. Reed, B. Simon『Methods of Modern Mathematical Physics』全 4 巻。自己共役性・Kato–Rellich・HVZ 定理・min-max 原理を含む。
- **原子・分子の数理と平均場**（第 3・5・6 章）：E. H. Lieb, R. Seiringer『The Stability of Matter in Quantum Mechanics』。Hardy・Lieb–Thirring 不等式、Thomas–Fermi 理論、物質の安定性。
- **量子化学の計算法**（第 4・5 章）：A. Szabo, N. S. Ostlund『Modern Quantum Chemistry』。Hartree–Fock・CI・基底関数を、計算の手順として学べる。

- **漸近解析と特異摂動**（第 7 章）：C. M. Bender, S. A. Orszag『Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers』。境界層・WKB・多重尺度法を、物理側の読者向けに書いた本。
- **気体分子運動論**（第 8 章）：C. Cercignani, R. Illner, M. Pulvirenti『The Mathematical Theory of Dilute Gases』。Boltzmann 方程式と Lanford の定理。流体力学極限は L. Saint-Raymond『Hydrodynamic Limits of the Boltzmann Equation』。
- **均質化**（第 9 章）：A. Bensoussan, J.-L. Lions, G. Papanicolaou『Asymptotic Analysis for Periodic Structures』。

例題 11.5　閉じない階層を閉じる仮定の誤差 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

$x' = -x^3$ に従う粒子の集団を考え、初期値 x_0 が標準正規分布 $\mathrm{N}(0,1)$ に従うとする。モーメント $m_k(t) = \langle x(t)^k \rangle$ を追う。

(1) m_2' を m_4 で表し、m_2 の方程式が閉じないことを確かめよ。

(2) 正規分布の関係 $m_4 = 3m_2^2$ を仮定して方程式を閉じ、$m_2(t)$ を求めよ。

(3) 個々の軌道 $x(t) = x_0/\sqrt{1+2x_0^2 t}$ から厳密な $m_2(t)$ を積分の形で書き、$t \to \infty$ での振る舞いを (2) と比べよ。$t = 1$ での値も比べよ。

(4) この閉じ方は第 1 章の A・B・C のどれにあたるか。$t = 0$ の近くでの一致の次数とあわせて述べよ。

解答. **(1)** $m_2' = \langle 2x\,x' \rangle = -2m_4$。$m_4$ の方程式を作ると $m_4' = -4m_6$ となり、低次の量の方程式に高次の量が必ず現れる。第 6・8・9 章の階層と同じ形である。
(2) $m_2' = -6m_2^2$、$m_2(0) = 1$ を解いて $m_2(t) = \dfrac{1}{1+6t}$。
(3) $x(t)$ を微分すると $x' = -x_0^3(1+2x_0^2 t)^{-3/2} = -x^3$ で、確かに解である。よって

$$m_2(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x_0^2}{1+2x_0^2 t}\, \frac{\mathrm{e}^{-x_0^2/2}}{\sqrt{2\pi}}\, \mathrm{d}x_0 .$$

$t \to \infty$ では被積分関数の分数がほぼすべての x_0 で $1/(2t)$ に近づくので $m_2 \approx 1/(2t)$。閉じた式は $1/(6t)$ で、3 倍小さい。数値では $t = 1$ で厳密 0.227 に対し閉じた式 0.143、$t = 100$ では $2t\,m_2$ が厳密 0.916（1 へゆっくり近づく）に対し閉じた式 0.333 である（検算 `scripts/verify_ch11.py`）。
(4) C 型である。$m_4 = 3m_2^2$ は分布が正規分布のままであるという仮定で、それを保証する小さいパラメータは無い。実際、$x' = -x^3$ は大きい x ほど強く引き戻すので分布はすぐ正規分布から外れる。$t = 0$ では分布が正規分布なので $m_2'(0) = -6$ は厳密と一致するが、2 階微分は厳密が $8m_6 = 8 \times 15 = 120$、閉じた式が 72 で、一致は 1 次までである。誤差は時間とともに小さくならず、長時間では比が 3 という $\mathcal{O}(1)$ のずれになる。「厳密に成り立つ点（ここでは $t = 0$）での一致」は C 型の近似にとって正当化の代わりにはなるが、そこから離れたときの誤差の大きさは何も教えない。

総合問題　1 つの振動子に 3 つの型の近似を当てる ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

第 1 章の非調和振動子 $H = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}x^2 + \lambda x^4$、$\lambda = 0.1$ の基底エネルギーを、型の違う近似で求めて比べる。厳密値は $E_0 = 0.5591463272$ である（第 1 章）。調和振動子の固有関数を ϕ_n とし、

昇降演算子から得られる行列要素

$$\langle\phi_n|x^4|\phi_n\rangle=\tfrac{1}{4}(6n^2+6n+3),\qquad \langle\phi_{n+2}|x^4|\phi_n\rangle=\tfrac{1}{4}(4n+6)\sqrt{(n+1)(n+2)},$$
$$\langle\phi_{n+4}|x^4|\phi_n\rangle=\tfrac{1}{4}\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}$$

を使ってよい（他の組は 0）。

(1) B 型：摂動級数 $E=\frac{1}{2}+\frac{3}{4}\lambda-\frac{21}{8}\lambda^2+\frac{333}{16}\lambda^3-\frac{30885}{128}\lambda^4+\cdots$ の各項の大きさと部分和を 4 次まで求め、最適な打ち切りの次数と、そのときの誤差を答えよ。部分和が上界か下界かは言えるか。（使う道具：第 1 章 漸近級数と最適な打ち切り、第 7 章 特異摂動）

(2) A 型（線型部分空間）：$\mathrm{span}\{\phi_0,\phi_2\}$ で Rayleigh–Ritz を行い、最低固有値と固有ベクトル $c_0\phi_0+c_2\phi_2$ を求めよ。（使う道具：第 3 章 min-max 原理、第 4 章 Rayleigh–Ritz）

(3) A 型（曲がった集合）：規格化ガウス関数 ψ_s（第 1 章の例題）で変分し、最適な s とエネルギーを求めよ。（使う道具：第 1 章 ガウス変分、第 5 章 曲がった集合での変分）

(4) C 型：固有状態では $\langle[H,xp]\rangle=0$ から virial 関係 $\langle p^2\rangle=\langle x^2\rangle+4\lambda\langle x^4\rangle$ が成り立つ。ここに $\langle x^4\rangle=3\langle x^2\rangle^2$ と $\langle p^2\rangle=1/(4\langle x^2\rangle)$（不確定性の等号）を仮定して閉じ、(3) と同じ答えになることを示せ。（使う道具：第 6・8・9 章 閉じない階層と閉じ方）

(5) 下界：(2) の Ritz ベクトルに Temple の不等式を当てて下界を求めよ。次のスペクトルの点 ε には何を使えばよいかも説明せよ。（使う道具：第 4 章 Temple の不等式、第 3 章 min-max 原理）

(6) (1)〜(5) の結果を厳密値と並べ、どの近似が誤差について何を保証していたかをまとめよ。（使う道具：第 1 章 3 つの型、本章 表の正当化の状況）

解答. **(1)** 各項の大きさは λ の 1 次から順に 0.075、0.02625、0.02081、0.02413 で、3 次の項が最小になり、4 次で増え始める。部分和は 1 次 0.575、2 次 0.54875、3 次 0.56956、4 次 0.54543。最小の項の手前（2 次）で切っても直後（3 次）で切っても、誤差は -0.0104、$+0.0104$ で、最小の項の半分程度にとどまる。部分和は厳密値の上下を交互に行き来し、どの次数で切っても上界か下界かは定理として言えない。B 型が与えるのは誤差の次数（いまは λ^{k+1}）までで、$\lambda=0.1$ という有限の値では誤差 10^{-2} より小さくできない。
(2) 行列要素は $\langle\phi_0|H|\phi_0\rangle=\frac{1}{2}+\frac{3}{4}\lambda=0.575$、$\langle\phi_2|H|\phi_2\rangle=\frac{5}{2}+\frac{39}{4}\lambda=3.475$、$\langle\phi_2|H|\phi_0\rangle=\frac{3}{2}\sqrt{2}\,\lambda=0.212132$（$\phi_1$ との要素は奇偶で 0 なので、偶関数だけを取った）。2×2 行列の最低固有値は

$$E_{\mathrm{R}}=\frac{0.575+3.475}{2}-\sqrt{\Big(\frac{3.475-0.575}{2}\Big)^2+0.212132^2}=2.025-1.465435=0.5595649,$$

固有ベクトルは $c_0=0.99736$、$c_2=-0.07257$。min-max 原理により E_{R} は上界で、誤差は $+4.2\times10^{-4}$（第 1 章の表の基底数 2 の行と同じ値）。
(3) $E_{\mathrm{G}}(s)=\frac{1}{8s}+\frac{s}{2}+3\lambda s^2$。$E_{\mathrm{G}}'(s)=0$ に $8s^2$ を掛けると $48\lambda s^3+4s^2-1=0$、すなわち $4.8s^3+4s^2-1=0$。正の根は $s=0.40943$ で、$E_{\mathrm{G}}=0.560307$。試行関数の集合 $\{\psi_s\}$ は線型空間でなく曲がった集合なので、得られるのは上界だけで、集合を広げたときの単調な改善や収束は保証されない。誤差は $+1.2\times10^{-3}$ で、2 次元の線型部分空間 (2) より悪い。
(4) $s=\langle x^2\rangle$ とおくと、仮定から $\langle p^2\rangle=1/(4s)$、$\langle x^4\rangle=3s^2$。virial 関係は $\frac{1}{4s}=s+12\lambda s^2$ となり、$4s$ を掛けて整理すると $48\lambda s^3+4s^2-1=0$。これは (3) の停留条件と同じ式で、エネルギー $\frac{1}{2}\langle p^2\rangle+\frac{1}{2}\langle x^2\rangle+\lambda\langle x^4\rangle=\frac{1}{8s}+\frac{s}{2}+3\lambda s^2$ も同じである。2 つの仮定はちょうどガウス関数が満たす関係なので、閉じた方程式はガウス関数の集合の上での変分の停留条件になっている。モーメントを閉じる手続きだけを見れば C 型で誤差の評価は無いが、この場合は同じ答えを A 型の変分としても読めるので上界が保証される。Hartree–Fock や $1/Z$ 展開と同じく、1 つの近

似が 2 つの型の見方をもつ例である。閉じる仮定が変分の集合に対応しない場合には、この保証は失われる。

(5) H と ϕ_0, ϕ_2 は偶奇で分かれるので、偶関数の部分空間で Temple の不等式を使う。奇関数の $E_1 = 1.77$ は $5/2$ より小さいが、偶関数の Ritz ベクトルとは混ざらないので関係しない。$\lambda x^4 \geq 0$ より $H \geq H_0$ で、min-max 原理から偶の第 2 固有値は H_0 の偶の第 2 固有値 $\frac{5}{2}$ 以上。よって $\varepsilon = \frac{5}{2}$ にとれる（実際の値は 3.139）。Ritz ベクトル $\tilde{\psi}$ では $\mathrm{span}\{\phi_0, \phi_2\}$ の中で $H\tilde{\psi}$ の成分が $E_{\mathrm{R}}\tilde{\psi}$ と一致するので、$\sigma^2 = \|(H - E_{\mathrm{R}})\tilde{\psi}\|^2$ は ϕ_4・ϕ_6 成分だけから来る。

$$(H\tilde{\psi})_4 = \lambda\Big(c_0\tfrac{\sqrt{6}}{2} + 7\sqrt{3}\,c_2\Big) = 0.034166, \qquad (H\tilde{\psi})_6 = \lambda c_2 \tfrac{3\sqrt{10}}{2} = -0.034423,$$

$\sigma^2 = 0.034166^2 + 0.034423^2 = 0.0023522$。Temple の不等式より

$$E_0 \geq 0.5595649 - \frac{0.0023522}{2.5 - 0.5595649} = 0.5595649 - 0.0012122 = 0.5583527.$$

(6) 結果を並べると、Temple 下界 $0.5583527 \leq E_0 = 0.5591463 \leq$ Ritz 上界 0.5595649 で、区間の幅は 1.2×10^{-3} である（検算 `scripts/verify_ch11.py`）。ガウス変分（C 型の閉じ方と同じ値）0.560307 は上界だが Ritz より悪く、摂動の部分和は最良でも誤差 10^{-2} で区間の外にある。

誤差について保証されていたことを型ごとにまとめる。A 型の線型部分空間 (2) は上界と、部分空間を広げたときの単調な改善と収束を保証し、Temple の不等式 (5) と組み合わせると厳密値を挟む区間が手に入る。区間が得られたのはこの組だけである。A 型の曲がった集合 (3) は上界だけを保証する。B 型 (1) は誤差の次数を保証するが、有限の λ での誤差の大きさや符号は保証せず、次数を上げても良くならない。C 型 (4) は単独では何も保証しないが、この例では閉じる仮定がガウス関数の集合に対応していたので A 型の上界を借りることができた。本章の表の三つの読み取り（A 型はほぼ完成、B 型は極限と現実の距離が別問題、C 型は内部の評価が無い）が、1 つの振動子の上でそのまま見える。