

1. 変分法

変分原理

\hat{H} の最低固有値を E_0 、それに対応する固有関数を ψ_0 とする。

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$$

規格化された一価連続な関数 φ を考える。

$$\int \varphi^* \varphi dx = 1$$

φ の \hat{H} 期待値は E_0 より必ず上方にある。

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi dx \geq E_0$$

但し、等号は $\psi_0 = \varphi$ の場合に成立する。

どのような「規格化された一価連続な関数 φ 」を考えても、そのエネルギー期待値は「真の解のエネルギー E_0 」よりも高い。即ち、関数のエネルギー期待値が低ければ低いほど、その関数は「真の解 ψ_0 」に近いことになる。変分原理は以下の様な変分法を与える。

変分法 (パラメーターを含む場合)

適当なパラメーター λ を含む規格化された一価関数 φ (これを試行関数と呼ぶ) を用意して $\varphi(\mathbf{x}; \lambda)$ とする。 λ を調節して、

$$E(\lambda) = \int \varphi(\mathbf{x}; \lambda)^* \hat{H} \varphi(\mathbf{x}; \lambda) d\mathbf{x}$$

を最小にする。このときの $\varphi(\mathbf{x}; \lambda_{\min})$ と $E(\lambda_{\min})$ が \hat{H} に対する最良の近似固有関数と近似エネルギーである。

2. 摂動法

無摂動系の方程式が、励起状態を含めて、厳密に解けている。

$$\hat{H}_0 \Phi_n = \varepsilon_n \Phi_n \quad (n=1,2,3,\dots)$$

摂動系の方程式が無摂動系と摂動項に分けられる。

$$(\hat{H}_0 + \hat{W})\Psi_n = E_n \Psi_n$$

このとき、

1次摂動法

$$\Psi_n \approx \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} = \Phi_n + \sum_{k \neq n} \frac{W_{kn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \Phi_k,$$

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \varepsilon_n + W_{nn}$$

2次摂動法

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = \varepsilon_n + W_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|W_{kn}|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k},$$

W_{km} は次式で定義される積分。

$$W_{km} \equiv \int \Phi_k^* \hat{W} \Phi_m dv$$

摂動法は、解くべき \hat{H} を、厳密に解ける部分 \hat{H}_0 と摂動部分 \hat{W} に分けて、 \hat{H}_0 の固有関数と固有エネルギーを既知の材料として使い、 $\hat{H}_0 + \hat{W}$ の近似固有関数と近似固有値を求める方法である。

He 原子への適用

水素類似原子 He^+ の波動関数は次式であった。

$$\phi_{1s}(r; Z=2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{r_B} \right)^2 e^{-2r/r_B} \quad (1)$$

$\phi_{1s}(r; Z=2)$ を使って、 r_1 と r_2 をそれぞれ変数とする2個の方程式が成立する。

$$\begin{aligned} \hat{H} \phi_{1s}(r_1; Z=2) &= E_{1s} \phi_{1s}(r_1; Z=2) & \hat{H} \phi_{1s}(r_2; Z=2) &= E_{1s} \phi_{1s}(r_2; Z=2) \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} & \text{及び} & & \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \end{aligned} \quad (2)$$

(1)式左側の両辺に $\phi_{1s}(r_2; Z=2)$ を、(2)式右側の両辺に $\phi_{1s}(r_1; Z=2)$ を掛けて足し合わせると

$$\begin{aligned} \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] \right\} \phi_{1s}(r_1; Z=2) \phi_{1s}(r_2; Z=2) \\ = (E_{1s} + E_{1s}) \phi_{1s}(r_1; Z=2) \phi_{1s}(r_2; Z=2) \end{aligned} \quad (3)$$

が成立する。

$\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2)$ や $\phi_{2s}(r_1)\phi_{2px}(r_2)$ といったエネルギーの高い状態についても(11)式類似の式が成立する。
即ち、

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] \right\} \phi_A(r_1)\phi_B(r_2) \quad (4)$$

$$= (E_A + E_B)\phi_A(r_1)\phi_B(r_2)$$

(A, B = 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, ...)

従って、以下のように無摂動系ハミルトニアンと摂動項を決めて、摂動法が適用できる。

$$\hat{H}_0 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right], \quad \hat{W} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (5)$$

$$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$$

無摂動系の固有関数と固有値に以下のように番号を付ける。

$$\begin{aligned} \varphi_0(r_1, r_2) &= \phi_{1s}(r_1)\phi_{1s}(r_1) & E_0 &= E_{1s}(Z=2) + E_{1s}(Z=2) \\ \varphi_1(r_1, r_2) &= \phi_{2s}(r_1)\phi_{1s}(r_1) & E_1 &= E_{2s}(Z=2) + E_{1s}(Z=2) \\ \varphi_2(r_1, r_2) &= \phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_1) & E_2 &= E_{1s}(Z=2) + E_{2s}(Z=2) \\ \varphi_3(r_1, r_2) &= \phi_{2s}(r_1)\phi_{2s}(r_1) & E_3 &= E_{2s}(Z=2) + E_{2s}(Z=2) \end{aligned}$$

最低エネルギー状態 $\varphi_0(r_1, r_2)$ に対する 0 次のエネルギーは

$$E^{(0)} = E_0 = E_{1s} + E_{1s}$$

1 次摂動法のエネルギーは、

$$E^{(1)} = E_0 + W_{00} = (E_{1s} + E_{1s}) + \int \varphi_0(r_1, r_2)^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi_0(r_1, r_2) dv \quad (6)$$

2 次摂動法のエネルギーは、

$$E^{(2)} = E_0 + W_{00} + \sum_{k=1}^3 \frac{|W_{0k}|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_k} \quad (15)$$

$$= (E_{1s} + E_{1s}) + W_{00} + \frac{|W_{01}|^2}{E_{1s} - E_{2s}} + \frac{|W_{02}|^2}{E_{1s} - E_{2s}} + \frac{|W_{03}|^2}{2(E_{1s} - E_{2s})}$$

(a) 0 次のエネルギーは無摂動系のエネルギーそのもの。

1 次摂動法のエネルギー $E^{(1)}$ は、無摂動の波動関数を使って摂動ハミルトニアン \hat{W} のエネルギーを計算した式になっている。

(b) 2 次摂動法のエネルギー $E^{(2)}$ は、 $E^{(2)} < E^{(1)}$ である。即ち 2 次摂動法の補正項は全て負の値を持つ。また、 W_{0N} ($N=1, 2, 3$) の値が凡そ同じであるなら、分母が小さい項の寄与が大きいと予想される：即ち、上式最終項の寄与は他の 2 項よりも小さいと予測される。

Energy of He at various levels of theory (E_h 単位: Hartree)

摂動論

0 次摂動 (He^+ エネルギーの 2 倍)	-4.00000000000
1 次摂動	-2.75000000000
2 次摂動	-2.9077
1 3 次摂動	-2.90372433

変分法

有効核電荷 Z を変分法で決定 (1 パラメーター)	-2.84770000000
ガウス型関数を使った線形変分 (6 パラメーター) (*)	-2.86600267886

Experimental -2.9033

問題 1

He 原子の波動関数を求める試行関数を新たに考えよ。厳密に規格化定数を与えたりする必要は無い。物理化学的な意図が伝わる式を書けばよい。

問題 2

上表に於いて、0 次摂動法のエネルギーは厳密なエネルギーに比べて極めて低い。また、1 次摂動法のエネルギーは厳密なエネルギーに比べて高い。この理由をそれぞれ講義の範囲で (若しくは講義の範囲を超えて) 説明せよ。