2008/May/09

演習１

水素原子の分極率α_{zz}を計算する。分極率α_{tu} $(t,u=x,y,z)$の定義は次式である。

$$\alpha_{tu} = \left.\frac{\partial^2 E}{\partial F_t \partial F_u}\right|_{F_t=F_u=0} \qquad (t,u=x,y,z)$$

ここでF_t $(t=x,y,z)$はt方向の電場強度である。z方向の電場F_zの下にある水素原子のシュレーディンガー方程式は次式とする。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - eF_z \cdot z \text{、} \qquad r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\hat{H}\ \Phi(\mathbf{r};F_z) \ = \ E(F_z)\ \Phi(\mathbf{r};F_z) \text{、} \qquad \mathbf{r}=(x,y,z)=(r,\theta,\phi)$$

電場の存在しない場合の水素原子の規格化された２種類の解を示す。

$$\Phi_{100}(\mathbf{r};0) \ = \ \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \exp\left[\frac{-r}{a_0}\right] \text{、} \qquad E_1 = -\frac{1}{2}\frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}$$

$$\Phi_{210}(\mathbf{r};0) \ = \ \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-5/2} r \exp\left[\frac{-r}{2a_0}\right]\cos\theta \text{、} \qquad E_2 = -\frac{1}{8}\frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}$$

（i）　１個の$\Phi_{210}(\mathbf{r};0)$のみを無摂動系の励起状態として、摂動論を使って分極率を計算せよ。

（ii）　次の関数を試行関数として変分法を使って分極率を計算せよ。

$$\Phi(\mathbf{r};F_z) \ = \ c_1\Phi_{100}(\mathbf{r};0) \ + \ c_2\Phi_{210}(\mathbf{r};0)$$

但し、次式が成立している。

$$c_1^2 \ + \ c_2^2 \ = 1$$

積分

$$\int \Phi_{100}(\mathbf{r};0)(eF_z\cdot z)\Phi_{210}(\mathbf{r};0)d\mathbf{r} \;=\; \frac{1}{4\pi\sqrt{2}}a_0^{-4}eF_z\int zr\exp\left[\frac{-3r}{2a_0}\right]\cos\theta d\mathbf{r}$$

$$=\frac{1}{4\pi\sqrt{2}}a_0^{-4}eF_z\int r^2\exp\left[\frac{-3r}{2a_0}\right]\cos^2\theta(r^2\sin\theta drd\theta d\phi)$$

$$=\frac{1}{4\pi\sqrt{2}}a_0^{-4}eF_z\int_0^\infty r^4\exp\left[\frac{-3r}{2a_0}\right]dr\cdot\int_0^\pi\cos^2\theta\sin\theta d\theta\cdot\int_0^{2\pi}d\phi$$

$$=\frac{a_0^{-4}eF_z}{2\sqrt{2}}\int_0^\infty r^4\exp\left[\frac{-3r}{2a_0}\right]dr\cdot\int_0^\pi\cos^2\theta\sin\theta d\theta=\frac{a_0^{-4}eF_z}{2\sqrt{2}}\cdot\frac{4!\times 2^5a_0^5}{3^5}\cdot\frac{2}{3}$$

$$=\frac{256}{243\sqrt{2}}a_0eF_z\approx 0.7449\times a_0eF_z$$

公式

$$\int_0^\infty x^n\exp(-ax)dx=\frac{n!}{a^{n+1}}$$

計算値

$\alpha_{zz}\approx 4.5$　atomic unit　（$\hbar=e=m_e=(4\pi\varepsilon_0)=1$）

３番目の解：計算精度を高めるために使う。

$$\Phi_{310}(\mathbf{r};0) \;=\; \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}a_0^{-3/2}\left[\frac{6r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2}\right]\exp\left[\frac{-r}{3a_0}\right]\cos\theta\text{、}\qquad E_3=-\frac{1}{18}\frac{m_ee^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}$$

$$\int_0^\pi\cos^2\theta\sin\theta d\theta=\frac{2}{3}\text{、}\qquad\int_0^\pi\cos^3\theta\sin\theta d\theta=0$$

演習２

２個の水素原子が共通の電場下 F_z に独立に存在する場合のエネルギー

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;F_z)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-eF_z\cdot z_1\right]+\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}-eF_z\cdot z_2\right]$$

$$=\hat{h}_0(\mathbf{r}_1)+\hat{h}_0(\mathbf{r}_2)-eF_z\cdot z_1-eF_z\cdot z_2$$

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;F_z)\Phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;F_z)=E(F_z)\Phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;F_z)$$

$$\mathbf{r}_\mu=(x_\mu,y_\mu,z_\mu)=(r_\mu,\theta_\mu,\phi_\mu)\qquad \mu=1\text{ or }2$$

２つの水素原子は独立であるので波動関数は次式となる。

$$\Phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;F_z)=\Phi_{\mathrm{R}}(\mathbf{r}_1;F_z)\Phi_{\mathrm{L}}(\mathbf{r}_2;F_z)$$

電場の存在しない場合の解 $\Phi_{\mathrm{R}}(\mathbf{r};0)$ と $\Phi_{\mathrm{L}}(\mathbf{r};0)$ は前項で定義した通りである。

＜摂動法＞

以下の３つの波動関数は無摂動系の解である。

$$\left[\hat{h}_0(\mathbf{r}_1)+\hat{h}_0(\mathbf{r}_2)\right]\Phi_{\mathrm{R100}}(\mathbf{r}_1;0)\Phi_{\mathrm{L100}}(\mathbf{r}_2;0)=\left[E_1+E_1\right]\Phi_{\mathrm{R100}}(\mathbf{r}_1;0)\Phi_{\mathrm{L100}}(\mathbf{r}_2;0)$$

$$\left[\hat{h}_0(\mathbf{r}_1)+\hat{h}_0(\mathbf{r}_2)\right]\Phi_{\mathrm{R210}}(\mathbf{r}_1;0)\Phi_{\mathrm{L100}}(\mathbf{r}_2;0)=\left[E_2+E_1\right]\Phi_{\mathrm{R200}}(\mathbf{r}_1;0)\Phi_{\mathrm{L100}}(\mathbf{r}_2;0)$$

$$\left[\hat{h}_0(\mathbf{r}_1)+\hat{h}_0(\mathbf{r}_2)\right]\Phi_{\mathrm{R100}}(\mathbf{r}_1;0)\Phi_{\mathrm{L210}}(\mathbf{r}_2;0)=\left[E_1+E_2\right]\Phi_{\mathrm{R100}}(\mathbf{r}_1;0)\Phi_{\mathrm{L200}}(\mathbf{r}_2;0)$$

これら３個の波動関数で２次までの摂動エネルギーを計算せよ。

＜変分法＞

試行関数を以下のように決める。

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;F_z)\quad=\quad & c_1\Phi_{\mathrm{R100}}(\mathbf{r}_1;0)\Phi_{\mathrm{L100}}(\mathbf{r}_2;0)\\ &+c_2\Phi_{\mathrm{R210}}(\mathbf{r}_1;0)\Phi_{\mathrm{L100}}(\mathbf{r}_2;0)\\ &+c_3\Phi_{\mathrm{R100}}(\mathbf{r}_1;0)\Phi_{\mathrm{L210}}(\mathbf{r}_2;0)\end{aligned}$$

係数は波動関数が規格化されるように決める。

$$c_1^2+c_2^2+c_3^2=1$$

エネルギーを計算せよ。