

# 11章 He 原子 ( )

## 変分法

変分原理は、シュレーディンガー方程式を解くことと最低のエネルギーを与える波動関数を探し出すことは等価であることを述べている。変分法は、変分原理を利用して、ある関数空間の中で近似波動関数を求める方法である(補1)。

## He 原子への適用

前回の原子番号  $Z$  を含んだ近似波動関数を考える。1番目の電子も2番目の電子も  $1s$  の状態(100)であるとする。

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) \\ &= \frac{1}{\pi} \left[ \frac{Z}{r_B} \right]^3 e^{-Zr_1/r_B} e^{-Zr_2/r_B} \quad (1)\end{aligned}$$

ここで、原子番号  $Z$  を  $Z=2$  と考えないで、変化しうるパラメーターであるとする。そして、このパラメーターを変化させてエネルギーの最小値を求める。このとき  $Z$  を **変分パラメーター** と呼び、この関数を **試行関数** と呼ぶ。

前章の議論でスピン座標とスピン関数を導入し、正しい波動関数の形が

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]$$

であることを知っているのだが、スピン関数がエネルギーに影響しないので簡単のために(1)式を使う。

## 変分法の実行

### (a) 規格化:

規格化された  $\phi_{100}(\mathbf{r}; Z)$  の積  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{100}(\mathbf{r}_1; Z)\phi_{100}(\mathbf{r}_2; Z)$  は規格化されている。即ち、

$$\iint \Phi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 = \int \phi_{100}^*(\mathbf{r}_1; Z)\phi_{100}(\mathbf{r}_1; Z)d\mathbf{r}_1 \cdot \int \phi_{100}^*(\mathbf{r}_2; Z)\phi_{100}(\mathbf{r}_2; Z)d\mathbf{r}_2 = 1 \quad (2)$$

後々に  $Z$  で微分するのだから、 $Z$  が変化しても規格化が保たれる波動関数でなくてはならない。この波動関数は(1)式ゆえに常に規格化条件(2)式を満たす。

### (b) エネルギー表現

$$E(Z) = \iint \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^* \hat{H} \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \iint \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{H} \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3)$$

ここで、 $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  は積分の体積素片である。

$$E(Z) = \iint \phi_{100}(r_1)^* \phi_{100}(r_2)^* \left[ \hat{h}(r_1) + \hat{h}(r_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \phi_{100}(r_1) \phi_{100}(r_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$\begin{aligned}
&= \int \phi_{100}(r_1)^* h(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(r_1) d\mathbf{r}_1 \int \phi_{100}(r_2)^* \phi_{100}(r_2) d\mathbf{r}_2 \\
&\quad + \int \phi_{100}(r_1)^* \phi_{100}(r_1) d\mathbf{r}_1 \int \phi_{100}(r_2)^* h(\mathbf{r}_2) \phi_{100}(r_2) d\mathbf{r}_2 \\
&\quad + \iint \phi_{100}(r_1)^* \phi_{100}(r_2)^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{100}(r_1) \phi_{100}(r_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
&= \int \phi_{100}(r_1)^* h(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(r_1) d\mathbf{r}_1 + \int \phi_{100}(r_2)^* h(\mathbf{r}_2) \phi_{100}(r_2) d\mathbf{r}_2 \\
&\quad + \iint \phi_{100}(r_1)^* \phi_{100}(r_2)^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{100}(r_1) \phi_{100}(r_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{4}
\end{aligned}$$

上式の積分は(補3)に回して結果だけを示すと次式となる。

$$E(Z) = \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \left( Z^2 - \frac{27}{8}Z \right) \tag{5}$$

(c) 変分法の実施： $Z$ で微分してエネルギー $E$ の最小値を求める。

$$\begin{aligned}
\frac{dE(Z)}{dZ} &= \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \left( 2Z - \frac{27}{8} \right) = 0 \\
\therefore Z &= \frac{27}{16}, \quad E_{\min} = - \left[ \frac{27}{16} \right]^2 \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = -2.8477 \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \tag{6}
\end{aligned}$$

$Z = 27/16 = 1.6875$ で、(1)式の関数は最良の He 原子の波動関数を与え、(5)式のエネルギーが(1)式の波動関数の範囲で最良の近似エネルギーとなる。 $Z = 2$ と考えたときの波動関数を使った場合のエネルギー期待値は(即ち He<sup>+</sup>の原子軌道を He の原子軌道として使った場合)

$$E(Z = 2) = \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \left( 2^2 - \frac{27}{8} \times 2 \right) = -2.75 \times \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \tag{7}$$

であるので、確かに(6)式のエネルギーはそれよりも低い。

(d) 有効核電荷

He 原子を、He 原子核と 1 個の電子が運動する系と考え、もう 1 個の電子によって He 原子核の電荷の一部分が遮蔽されている(電子から見て He 原子核の電荷が小さくなっている)と考え、He 原子は、 $Z = 27/16 = 1.6875$  の 1 電子系原子(水素類似原子)と見做せる。つまり、一方の電子を考えているときは、他方の電子は He 原子核にへばりついて He 原子核の電荷( $Ze = 2e$ )を減らす役割をしていると考える。このとき、 $Ze = 1.6875e$  を He の有効核電荷と呼ぶ。

試行関数の改良

変分法の試行関数は様々に考えられる。He 原子の試行関数として適切だと思われる例をあげよう。

$$(A) \quad \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}} [c_1 \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) + c_2 \phi_{200}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2)]$$

この試行関数では、電子間反発の影響による軌道の形の変化を、核電荷  $Z$  が変わるのではなくて、1s 軌道と 2s 軌道が混合するのだと考える。1s と 2s を混合するための

変分パラメーター  $c_1, c_2$  を導入した。3s, 4s, ... を入れてパラメーターを増やすことにより、近似度を系統的に向上させる事ができる。関数  $\phi$  の中の原子番号  $Z$  も調節すれば更に良い波動関数が得られよう。

$$(B) \quad \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{Z}{r_B} \right]^3 e^{-Zr_1/r_B} e^{-Zr_2/r_B} f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

電子と電子はお互いに避けあはずであるから、2つの電子が完全に重なるときに、即ち  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  がゼロに近いときに波動関数の値が小さくなるような関数  $f$  を掛けることで良い波動関数を作ることができるであろう。変分パラメーターとして  $\alpha$  と  $\beta$  を増やして、

$$f(x) = 1 - \beta e^{-\alpha x^2}$$

とするのは1案である。但し上式は規格化していない。

変分法の試行関数はパラメーターを含んで規格化されていれば、どんな関数でもよい。然し、計算精度を向上させるためだけに、物理的に意味の無いパラメーターをむやみに増やすことは避けるべきである。

## 摂動法の適用

摂動法は厳密に解けている系から少しだけ追加のエネルギー演算子が存在するときに有効である。内容は補に譲る。He 原子の場合は、水素類似原子  $\text{He}^+$  が厳密に解けているので、摂動法が旨く適用できる。水素類似原子  $\text{He}^+$  の波動関数は次式であった。

$$\phi_{100}(r; Z=2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2}{r_B} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-2r/r_B} \quad (8)$$

$Z=2$  はもはや変更しないので以下の記述では省略する。2組の  $\text{He}^+$  の方程式が成立する。

$$\begin{aligned} \hat{h}(\mathbf{r}_1)\phi_{nlm}(r_1) &= \varepsilon_n \phi_{nlm}(r_1) & \hat{h}(\mathbf{r}_2)\phi_{n'l'm'}(r_2) &= \varepsilon_n \phi_{n'l'm'}(r_2) \\ \hat{h}(\mathbf{r}_1) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} & \text{及び} & & \hat{h}(\mathbf{r}_2) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \end{aligned} \quad (9) \quad (10)$$

(9)式左側の両辺に  $\phi_{l's}(r_2)$  を、(10)式右側の両辺に  $\phi_{l'00}(r_1)$  を掛けて足し合わせると

$$\left\{ \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) \right\} \phi_{nlm}(r_1)\phi_{n'l'm'}(r_2) = (\varepsilon_n + \varepsilon_{n'}) \phi_{nlm}(r_1)\phi_{n'l'm'}(r_2) \quad (11)$$

が成立する。従って、以下のように無摂動系ハミルトニアン  $\hat{H}_0$  と摂動項  $\hat{W}$  を決めてやると、 $\hat{H}_0 + \hat{W}$  は He 原子のエネルギー演算子となり、 $\hat{H}_0$  は厳密に解けている。従って、摂動法が適用できる。

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \right] + \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \right], \\ \hat{W} &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \end{aligned}$$

無摂動系  $\hat{H}_0 \Phi_n = e_n \Phi_n$  の固有関数と固有値は  $n=0,1,2$  の3個に限定し、以下のように番号を付す。スピン関数も含めた表現を採用するが、エネルギー的にはスピン関数は無視できる。

$$\Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi_{100}(r_1)\phi_{100}(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad e_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_1$$

$$\Phi_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{200}(r_1)\phi_{100}(r_2) + \phi_{100}(r_1)\phi_{200}(r_2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad e_1 = \varepsilon_2 + \varepsilon_1$$

$$\Phi_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi_{200}(r_1)\phi_{200}(r_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad e_3 = \varepsilon_2 + \varepsilon_2$$

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

$$E^{(0)} = e_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_1$$

1次摂動エネルギーは、

$$E^{(1)} = W_{00} = \int \varphi_0(r_1, r_2)^* \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \varphi_0(r_1, r_2) dv$$

2次摂動エネルギーは、

$$E^{(2)} = \sum_{k \neq 0}^2 \frac{|W_{0k}|^2}{e_0 - e_k} = \frac{|W_{01}|^2}{e_0 - e_1} + \frac{|W_{02}|^2}{e_0 - e_2} = \frac{|W_{01}|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} + \frac{|W_{02}|^2}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

- (a) 0 次の波動関数は 2 つの  $\text{He}^+$  の波動関数の積である。つまり  $\Phi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  そのもの。0 次のエネルギーは  $\text{He}^+$  の 1s エネルギーの 2 倍である。電子間反発が完全に無視されているので、波動関数は現実の  $\text{He}$  の波動関数より縮まっている。
- (b) 1 次摂動エネルギー  $E^{(1)}$  は、無摂動の波動関数(現実の  $\text{He}$  の波動関数より縮まっている)を使ってエネルギーを計算したので、電子間反発を大きく見積もり過ぎている。
- (c) 2 次の摂動エネルギー  $E^{(2)}$  は、 $E^{(1)}$  にエネルギー差を分母を持った補正項が足される。補正項は全て負の値を持つことを確かめよう( $\because \varepsilon_1 < \varepsilon_2$ )。また、 $W_{0N}$  ( $N=1,2$ ) 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。
- (d)  $W_{00}$  は(補)で計算した積分そのものである。 $W_{0N}$  ( $N=1,2$ ) も(補)の導出を利用すると求まる。

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

摂動論

0 次摂動 ( $\text{He}^+$ エネルギーの 2 倍)	-4.00000000000
1 次摂動 (簡単な電子間反発項)	-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
(A) と類似した 8 パラメータの関数	-2.87641835
Experimental	-2.9033

変分法は真のエネルギーより低くなることはない(変分原理がそれを保障している)。摂動法は摂動の次数によって真のエネルギーを上下する。どちらも次数やパラメーター数が増えれば真のエネルギーに接近する。この表の場合、理論上の真のエネルギーは実験値とほぼ同じ。

### 課題 1

(5)式は  $0 < Z < 27/8$  の範囲の波動関数であれば  $E < 0$  となる。即ち、He 周辺の 2 個の電子はバラバラな状態よりも He 原子核周辺に拘束されたほうが安定であることを示している。一方、 $Z \leq 0$  では波動関数が全空間に広がってしまうので He 原子核の電荷  $(+2e)$  と電子の電荷  $(-e)$  とのクーロン引力による安定化が得られない。では、 $Z \geq 27/8$  であるような波動関数は何故に不安定 ( $E \geq 0$ ) になるのだろうか。下線部と同程度の詳しさで定性的理由を述べよ。

### 課題 2

本章の導出を参考にして水素原子核(プロトン)周辺に電子が 2 個存在する状態、即ち  $H^-$  の状態、が安定に存在するかどうかを推測せよ。

### 課題 3

陽電子は、質量は電子と同じ、電荷は電子と逆符号  $+e$  を持つ粒子である。電子と陽電子が対となって存在する状態は、電子とプロトンが対となって存在する状態(つまり水素原子)とほとんど同等なシュレーディンガー方程式を解くことによって得られる。つまり換算質量が異なるだけである(これはホボこの問題の答えである)。電子 - 陽電子の対を、陽電子と電子がバラバラになった状態にするために必要なエネルギーを計算せよ。

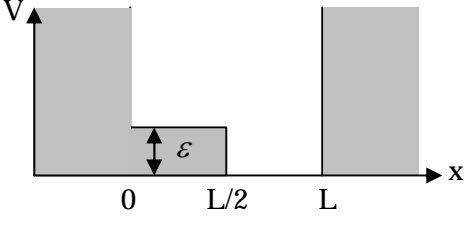
### 課題 4

長さ  $L$  の 1 次元空間を粒子(質量  $m$ ) が自由に運動する「1 次元箱型ポテンシャル」の問題を考える。波動関数とエネルギーは次式である。

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x, \quad e_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (a)$$

(注)問題を解く際には、 $e_1, e_2$  の値は最後まで代入しない方が賢明である。

次に、ポテンシャルの関数形を次式のように変形した場合を考える。

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0) \\ \varepsilon & (0 \leq x \leq \frac{L}{2}) \\ 0 & (\frac{L}{2} \leq x \leq L) \\ \infty & (x > L) \end{cases}$$


このポテンシャル  $V(x)$  でのシュレーディンガー方程式の解を  $E_n$  と  $\psi_n$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ) とする。

$\varepsilon > 0$  の絶対値は十分に小さく、 $\{E_n, \psi_n\}$  は  $\{e_n, \phi_n\}$  と  $n=1, 2, 3, \dots$  の順番で 1 対 1 対応する。但し、 $E_1 < E_2 < E_3 < \dots$  とする。以下の誘導に従って、 $E_1, \psi_1$  を変分法と摂動法で近似的に求めてみよう。

#### 変分法による解法

(1) ポテンシャル  $V(x)$  中を運動する粒子(質量  $m$ ) の Schrodinger 方程式を、 $V(x)$  を使って以下の形式で書け。

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$
$$\hat{H} \equiv \boxed{\phantom{\hspace{2cm}}}$$

(2) 試行関数を次式とする。このとき、 $\psi_1$  が規格化されていることを示せ。

$$\psi_1(x; c_1, c_2) = \frac{[c_1\phi_1(x) + c_2\phi_2(x)]}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}}$$

(3) 次式からエネルギーを求めよ (積分公式は最終項にある)。

$$E_1(c_1, c_2) = \int_0^L \psi_1^*(x; c_1, c_2) \hat{H} \psi_1(x; c_1, c_2) dx = \frac{\boxed{\phantom{c_1^2 + c_2^2}}}{c_1^2 + c_2^2}$$

上式を次のように変形しておく。

$$(c_1^2 + c_2^2)E_1(c_1, c_2) = \boxed{\phantom{c_1^2 + c_2^2}}$$

(4) 直上の式を  $c_1, c_2$  でそれぞれ偏微分して、次式の条件を代入して  $c_1, c_2, E_1$  を決める。

$$\frac{\partial E_1(c_1, c_2)}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial E_1(c_1, c_2)}{\partial c_2} = 0$$

そのときに、以下のような  $c_1, c_2$  の連立方程式を得るはずである。箱内の式と  $E_1$  の式を示せ。

$$\begin{aligned} (\boxed{\phantom{c_1^2}} - E_1)c_1 + \boxed{\phantom{c_1^2}} c_2 &= 0 \\ \boxed{\phantom{c_1^2}} c_1 + (\boxed{\phantom{c_1^2}} - E_1)c_2 &= 0 \end{aligned}$$

斉次連立方程式 (定数項が全部ゼロの連立方程式) が有意な解を持つためには係数行列の行列式がゼロでなければならない。即ち次式である。

$$\begin{vmatrix} \boxed{\phantom{c_1^2}} - E_1 & \boxed{\phantom{c_1^2}} \\ \boxed{\phantom{c_1^2}} & \boxed{\phantom{c_1^2}} - E_1 \end{vmatrix} = 0$$

(5) 上式から  $E_1$  を計算せよ。次に  $e_2 - e_1 \gg \varepsilon$  であると仮定して、 $\sqrt{1+x} \approx 1+x/2$  を使って  $E_1$  の近似式を示せ。

(6) 上の(1)~(4)の手順で、2番目のエネルギーの解  $E_2, \psi_2$  を求めることができるか。可能ならその式を、困難ならその理由を示せ。

#### 摂動法による解法

(7) 2次の摂動論により  $E_1$  を、1次の摂動論により  $\psi_1$  を求め、それぞれ式で示せ。

(8) 上問(7)式で  $\phi_1, \phi_2, e_1, e_2$  だけを使い、 $n \geq 3$  の無摂動系の解を無視した場合には、この式は上問(5)の近似式と全く同じ式であることを示せ。

$$\text{積分公式: } \int_0^{L/2} \phi_1(x)\phi_1(x)dx = \frac{1}{2}, \quad \int_0^{L/2} \phi_1(x)\phi_2(x)dx = \frac{4}{3\pi},$$