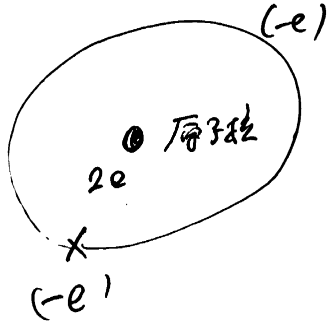
5-3 He-原子

変分法によりHe-原子の基底状態のエネルギーを求める



2個の電子 : $1S_{1/2}$ 軌道

- 2粒子系（フェルミオン）の波動関数 :

全波動関数は反対称である

(Pauli原理)

$$\Psi_{He}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \phi_{1s}(r_1)\,\phi_{1s}(r_2) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_\uparrow^{(1)}\chi_\downarrow^{(2)} - \chi_\downarrow^{(1)}\chi_\uparrow^{(2)}\right]$$

- Hamiltonianのスピン依存性は無視する

$\Rightarrow$ スピン自由度は考えない

- He-原子の Hamiltonian (1s-状態)

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}$$

$$\begin{cases} H_1 = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{r_1^2}\dfrac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2\dfrac{\partial}{\partial r_1}\right) - \dfrac{Ze^2}{r_1} \\ H_2 = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{r_2^2}\dfrac{\partial}{\partial r_2}\left(r_2^2\dfrac{\partial}{\partial r_2}\right) - \dfrac{Ze^2}{r_2} \\ H_{12} = \dfrac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad \text{(電子間相互作用)} \end{cases}$$

$(Z = 2)$

- 試行関数として

$$\boxed{\begin{aligned} \Psi_{He}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \phi(r_1)\,\phi(r_2) \\ \phi(r) &= N e^{-\alpha r} \end{aligned}}$$

とする. α が変分パラメータ

(N は規格化定数)

【エネルギー E の計算】

He のエネルギー E は

$$E = \frac{\langle \Psi_{He} | H | \Psi_{He} \rangle}{\langle \Psi_{He} | \Psi_{He} \rangle}$$

$$\begin{cases} H = H_1 + H_2 + \dfrac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ H_i = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{r_i^2}\dfrac{\partial}{\partial r_i}\left(r_i^2 \dfrac{\partial}{\partial r_i}\right) - \dfrac{Ze^2}{r_i} \end{cases}$$

- $\langle \Psi_{He} | \Psi_{He} \rangle$ の計算.

$$\Psi_{He}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N^2 e^{-\alpha r_1 - \alpha r_2} \quad \text{より}$$

$$\langle \Psi_{He} | \Psi_{He} \rangle = N^4 \int e^{-2\alpha(r_1+r_2)} d^3r_1\, d^3r_2$$

$$= N^4 (4\pi)^2 \left[\frac{2}{(2\alpha)^3}\right]^2$$

- $\langle \Psi_{He} | H_1 + H_2 | \Psi_{He} \rangle$ の計算

$$\langle \Psi_{He} | H_1 | \Psi_{He} \rangle = N^2\, 4\pi \int_0^\infty e^{-2\alpha r_2} r_2^2 dr$$

$$\times\ 4\pi N^2 \int_0^\infty e^{-\alpha r_1} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r_1^2}\frac{\partial}{\partial r_1}\left(r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1}\right) - \frac{Ze^2}{r_1}\right] e^{-\alpha r_1} r_1^2 dr_1$$

$$= N^2 (4\pi) \cdot \frac{2}{(2\alpha)^3} \cdot (4\pi N^2) \cdot \left[\frac{\hbar^2}{8m\alpha} - \frac{Ze^2}{4\alpha}\right]$$

よって

$$\frac{\langle \Psi_{He} | H_1 + H_2 | \Psi_{He} \rangle}{\langle \Psi_{He} | \Psi_{He} \rangle}$$

$$= \frac{N^4 (4\pi)^2 \times \dfrac{2}{(2\alpha)^3}}{N^4 (4\pi)^2 \left[\dfrac{2}{(2\alpha)^3} \right]^2} \left[\frac{\hbar^2}{8m\alpha} - \frac{Ze^2}{4\alpha} \right] \times 2$$

$$= 2 \left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} - Ze^2 \alpha \right)$$

↑ 水素型原子のエネルギーの2倍

- $\langle \Psi_{He} | H_{12} | \Psi_{12} \rangle$ の計算

$$\langle \Psi_{He} | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \Psi_{He} \rangle$$

$$= e^2 N^4 \int e^{-2\alpha r_1 - 2\alpha r_2} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$$

ここで $d^3 r_1 d^3 r_2 = (2\pi)(4\pi) \sin\theta_1 d\theta_1 \, r_1^2 dr_1 \, r_2^2 dr_2$

また

$$\int \frac{\sin\theta_1 d\theta_1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \int_{-1}^{1} \frac{dt}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 t}}$$

$$= \frac{1}{r_1 r_2} \left[r_1 + r_2 - |r_1 - r_2| \right]$$

よって

$$\langle \Psi_{He} | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \Psi_{He} \rangle$$

$$= N^4 e^2 (8\pi^2) \int_0^\infty e^{-2\alpha r_1} r_1 dr_1 \Big[\int_0^{r_1} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) r_2 e^{-2\alpha r_2} dr_2$$

$$+ \int_{r_1}^\infty \left(r_1 + r_2 - |r_1 - r_2| \right) r_2 e^{-2\alpha r_2} dr_2 \Big]$$

$$= N^4 e^2 (8\pi^2) \cdot \frac{5}{2^6} \frac{1}{\alpha^5} \Longleftarrow$$ (計算はかなり大変)

よって

$$\frac{\langle \Psi_{He} | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \Psi_{He} \rangle}{\langle \Psi_{He} | \Psi_{He} \rangle} = \frac{N^4 e^2 (8\pi^2) \frac{5}{2^6} \frac{1}{\alpha^5}}{N^4 (4\pi)^2 \left[\frac{2}{(2\alpha)^3} \right]^2}$$

$$= \frac{5}{8} \alpha e^2 \quad //$$

これらより He のエネルギー E は

$\underset{\sim\sim\sim}{Z = 2}$ を代入すると

$$\boxed{E = 2\left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} - 2 e^2 \alpha \right) + \frac{5}{8} \alpha e^2}$$ となる

Eの最小値

$$E = \frac{\hbar^2}{m}\left(\alpha - \frac{27}{16}\frac{me^2}{\hbar^2}\right)^2 - \left(\frac{27}{16}\right)^2 \frac{me^4}{\hbar^2}$$

よって最小値は

$$E_0 = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 \frac{me^4}{\hbar^2} = -2.848 \frac{me^4}{\hbar^2}$$

$$= -77.5 \ [eV]$$

[比較]

摂動論 : $E^{(1)} = -74.8$ [eV]

実験値 : $E_{exp} = -78.9$ [eV]

変分計算 : $E^{(v)} = -77.5$ [eV]

変分法は実験値にかなり近い値を与えている