(水素原子の基底状態エネルギーの指数関数型の変分計算) variation-hydrogen-exp-qa100728.tex

水素原子の基底状態エネルギーを、試行関数 $\phi_\alpha(r) = N\mathrm{e}^{-\alpha r}$（$N$:規格化定数）を用いて、次の手順で変分法で計算せよ。ただし、水素原子の基底状態（軌道角運動量ゼロ状態）に対するハミルトニアン $\hat{H}$ は次のように与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right) - \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{1}{r} \ \ (m: \text{電子質量、}\varepsilon_0: \text{真空の誘電率}). \tag{1}$$

1. 試行的な波動関数としての $\phi_\alpha(r)$ の規格化条件から規格化定数 N を計算せよ。(今の場合,3 次元の波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ を $\phi_\alpha(r)$ とおくことに注意すること。)
2. 運動エネルギー $\hat{K}$ の期待値を計算せよ。
3. ポテンシャルの期待値 $\hat{U}$ を計算せよ。
4. ハミルトニアン $\hat{H}$ の期待値を α で微分してゼロとおき、そのときの α とハミルトニアン $\hat{H}$ の期待値を計算せよ。また、この変分計算によるハミルトニアン $\hat{H}$ の期待値を厳密計算の結果 $E_1(\mathrm{exact}) = -(me^4/2\hbar^2)(1/4\pi\varepsilon_0)^2$ と比較せよ。

(解答例)

1. 3 次元の波動関数（$\psi(\boldsymbol{r})$）の規格化条件より

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = \int_0^\infty \phi_\alpha^2(r)r^2dr \cdot \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= 4\pi\int_0^\infty \phi_\alpha^2(r)r^2dr = 4\pi N^2\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r}r^2dr. \end{aligned} \tag{2}$$

積分は部分積分の公式を用いて

$$\begin{aligned} I_2 &\equiv \int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r}r^2dr = \int_0^\infty \frac{d}{dr}\left(-\frac{\mathrm{e}^{-2\alpha r}}{2\alpha}\right)r^2dr \\ &= \left[\left(-\frac{\mathrm{e}^{-2\alpha r}}{2\alpha}\right)r^2\right]_0^\infty + \frac{1}{2\alpha}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r}\times 2rdr = \frac{1}{\alpha}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r}rdr, \end{aligned} \tag{3}$$

$$I_1 \equiv \int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r}rdr = \left[\left[\left(-\frac{\mathrm{e}^{-2\alpha r}}{2\alpha}\right)r\right]_0^\infty + \frac{1}{2\alpha}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r}dr\right] = \frac{1}{4\alpha^2}, \tag{4}$$

$$\rightarrow I_2 = \frac{1}{4\alpha^3} \tag{5}$$

となるので, 規格化定数は次のように得られる。

$$N = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}},\ N^2 = \frac{\alpha^3}{\pi} \tag{6}$$

2. 運動エネルギー演算子 $\hat{K}$ とその試行関数への演算

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right), \tag{7}$$

$$\frac{d}{dr}\mathrm{e}^{-\alpha r} = -\alpha \mathrm{e}^{-\alpha r},\ \frac{d^2}{dr^2}\mathrm{e}^{-\alpha r} = \alpha^2 \mathrm{e}^{-\alpha r}, \tag{8}$$

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{d}\right)\mathrm{e}^{-\alpha r} = \left(\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r}\right)\mathrm{e}^{-\alpha r}. \tag{9}$$

運動エネルギー演算子の期待値

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{K}|\phi_\alpha\rangle &= (-\frac{\hbar^2}{2m})(4\pi N^2)\left[\alpha^2\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r} r^2 dr - 2\alpha\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r} r dr\right] \\ &= (-\frac{\hbar^2}{2m})(4\pi N^2)[\frac{1}{4\alpha} - \frac{1}{2\alpha}] = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\alpha^2 \end{aligned} \tag{10}$$

となる。ここで、式 (6) を用いた。

3. ポテンシャル演算子の期待値：

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{U}|\phi_\alpha\rangle &= \int_0^\infty \phi_\alpha(r)\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\phi_\alpha(r)4\pi r^2 dr = \left(-\frac{e^2}{\varepsilon_0}\right)N^2\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r} r dr \\ &= -\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\alpha. \end{aligned} \tag{11}$$

ここで、式 (4),(6) を用いた。

4. 以上の結果より、ハミルトニアンの期待値 は

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\alpha\rangle &= \langle\phi_\alpha|\hat{K}|\phi_\alpha\rangle + \langle\phi_\alpha|\hat{U}|\phi_\alpha\rangle \\ &= \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\alpha^2 - \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\alpha \end{aligned} \tag{12}$$

のように、変分パラメタ α の関数として表され、確かに有限の α の値に対して最小値をもつことがわかる。その極値を与える α の値を決める。

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\alpha\rangle}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha - \frac{me^2}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \\ \to \alpha &= \frac{me^2}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \end{aligned} \tag{13}$$

α のこの値をハミルトニアンの期待値の値に代入すると

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\alpha\rangle &= -\left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right)\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \\ &= E_1(\text{exact}). \end{aligned} \tag{14}$$