水素原子の基底状態エネルギーを、試行関数 $\phi_\alpha(r) = N\mathrm{e}^{-\alpha^2 r^2}$（$N$: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 $\ell = 0$ 状態）に対するハミルトニアン $\hat{H}$ は次のように表される。

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

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 $\phi_\alpha(r)$ と近似する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 $\hat{U}$ の期待値を計算せよ。
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。

また、次の積分公式を用いてよい。

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \exp(-ax^2)x^{2n}dx &= \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}, (n = 0, 1, \cdots), \int_0^\infty \exp(-ax^2)xdx = \frac{1}{2a}, &(2)\\
(2n)!! &\equiv 2n(2n-2)\cdots 2,\ (2n-1)!! \equiv (2n-1)(2n-3)\cdots 3\cdot 1. &(3)
\end{aligned}$$

(解答例)

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

$$\begin{aligned}
1 &= \int \psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = \int_0^\infty \phi_\alpha^2(r)r^2dr \cdot \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\
&= 4\pi\int_0^\infty \phi_\alpha^2(r)r^2dr = 4\pi N^2\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha^2 r^2}r^2dr \\
&= N^2\frac{(2-1)!!}{2^{1+1}}\sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha^2)^{2+1}}}\cdot 4\pi \\
\to N &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4}\alpha^{3/2},\ \left(N^2 = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2}\alpha^3\right). \qquad (4)
\end{aligned}$$

2. 運動エネルギー演算子 $\hat{K}$ とその試行関数への演算

$$\hat{K} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right), \tag{5}$$

$$\frac{d}{dr}\mathrm{e}^{-\alpha^2r^2} = -2\alpha^2 r\ \mathrm{e}^{-\alpha^2r^2},\ \frac{d^2}{dr^2}\mathrm{e}^{-\alpha^2r^2} = 2\alpha^2(2\alpha^2r^2-1)\mathrm{e}^{-\alpha^2r^2}, \tag{6}$$

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{d}\right)\mathrm{e}^{-\alpha^2r^2} = \left(-6\alpha^2 + 4\alpha^4r^2\right)\mathrm{e}^{-\alpha^2r^2}. \tag{7}$$

運動エネルギー演算子の期待値

$$\langle\phi_\alpha|\hat{K}|\phi_\alpha\rangle = (-\frac{\hbar^2}{2m})4\pi N^2\left(-6\alpha^2\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha^2r^2}r^2dr+4\alpha^4\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha^2r^2}r^4dr\right), \quad (8)$$

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha^2r^2}r^2dr=\frac{1}{8}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{\alpha^3},\ \int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha^2r^2}r^4dr=\frac{3}{2^{11/2}}\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^5}, \quad (9)$$

$$\rightarrow\langle\phi_\alpha|\hat{K}|\phi_\alpha\rangle = \frac{3\hbar^2}{2m}\alpha^2. \quad (10)$$

3. ポテンシャル演算子 $\hat{U}$ の期待値は

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{U}|\phi_\alpha\rangle &= \int_0^\infty \phi_\alpha(r)\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\phi_\alpha(r)4\pi r^2dr=\left(-\frac{e^2}{\varepsilon_0}\right)N^2\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha^2r^2}rdr\\ &= -\sqrt{\frac{1}{2\pi^3}}\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha. \quad (11)\end{aligned}$$

4. 以上の結果より、ハミルトニアンの期待値 は

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\alpha\rangle &= \langle\phi_\alpha|\hat{K}|\phi_\alpha\rangle+\phi_\alpha|\hat{U}|\phi_\alpha\rangle\\ &= \frac{3\hbar^2}{2m}\alpha^2-\sqrt{\frac{1}{2\pi^3}}\frac{e^2}{\varepsilon_0}\alpha \quad (12)\end{aligned}$$

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。

$$\begin{aligned}0 &= \frac{d\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\alpha\rangle}{d\alpha}=\frac{6\hbar^2}{2m}\alpha-\sqrt{\frac{1}{2\pi^3}}\frac{e^2}{\varepsilon_0}\\ \rightarrow\alpha &= \frac{1}{3\sqrt{2\pi^3}}\frac{me^2}{\hbar^2\varepsilon_0} \quad (13)\end{aligned}$$

α のこの値をハミルトニアンの期待値 $\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\alpha\rangle$ の値に代入すると

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\alpha\rangle &= \frac{3\hbar^2}{2m}(\frac{1}{3\sqrt{2\pi^3}}\frac{me^2}{\hbar^2\varepsilon_0})^2-\sqrt{\frac{1}{2\pi^3}}\frac{e^2}{\varepsilon_0}\frac{1}{3\sqrt{2\pi^3}}\frac{me^2}{\hbar^2\varepsilon_0}\\ &= -\frac{4me^4}{3\pi\hbar^2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \quad (14)\\ &= \frac{8}{3\pi}E_1(\mathrm{exact})\\ &\approx 0.85E_1(\mathrm{exact}). \quad (15)\end{aligned}$$