本節では，変分法の威力を確認するために，ヘリウム原子の基底エネルギーを考える．ヘリウム原子において，$\dfrac{m}{M} \to 0$ であり，原子核が動かない (原子核の運動エネルギーが無視できる) とする．これを Born-Oppenhiemer 近似という．ヘリウム原子は電荷 $2e$ の原子核と電荷 $-e$ の電子を 2 つもつので，Hamiltonian は，

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{0.0.1}$$

である．第 1 項から第 4 項は水素陽原子の Hamiltonian $\hat{H}^0$ であり厳密に解くことが出来ることを利用して，第 5 項を無視して考えたときと，試行関数を定めて変分法を用いたときを比較する．なお，実験によりヘリウム原子の基底エネルギーは -78.6 eV と求まっている．

例題 0.1: ヘリウム原子の基底エネルギー (荒い近似)

厳密な計算の結果 $\hat{H}^0$ の基底波動関数，

$$\psi = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}\exp\left(-Z\frac{r_1 + r_2}{a_0}\right) \tag{0.0.2}$$

$\hat{H}^0$ の基底エネルギー，

$$E = -8 \text{ Ry} \approx -108.8 \text{ eV} \tag{0.0.3}$$

が求まる[a][b][c]．

[a] $a_0 = \dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 5.29 \times 10^{-11}$ m: Bohr 半径

[b] $Z = 2$

[c] $\text{Ry} = \dfrac{\hbar^2}{2m\omega^2} \approx 13.6$ eV: Rydberg 定数

例題 0.2: ヘリウム原子の基底エネルギー (変分法)

例題 0.1 ではヘリウム原子の基底エネルギーの測定結果は -78.6 eV と大きく異なっているため，相互作用の項を取り入れた近似が必要である．そこで，**式** (0.0.2) を試行関数 $\psi(Z)$ とする．$\psi(Z)$ を用いてエネルギーを計算する．

$$\begin{aligned}
E(Z) &= \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi \,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2}{\int \psi^*\psi \,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2} && (0.0.4)\\
&= -2\left(4Z - Z^2 - \frac{5}{8}Z\right) \text{ Ry} && (0.0.5)\\
&\geq E(Z_0),\ Z_0 = \frac{27}{16} && (0.0.6)\\
&= -77.5 \text{ eV} && (0.0.7)
\end{aligned}$$

真の基底エネルギー -78.6 eV に近い値が得られた[a][b]．

[a] $Z_0 < 2$ は遮蔽効果により有効電荷が $2e$ より小さくなったことを意味する．

[b] 積分の計算は David J. Griffith, *Introduction to Quantum Mechanics*, pp. 333-334 にある．