

再びヘリウム原子のエネルギーを考えてみよう．今度は，変分法ではなく，1次の摂動を用いる．

例題 0.1: ヘリウム原子の基底エネルギー (1 次摂動)

水素陽原子の Hamiltonian を \hat{H}_0 とし，電子-電子相互作用を水素陽原子に対する摂動 \hat{V} と解釈してヘリウム原子の基底エネルギーを計算せよ．ただし，

$$\hat{H} := \hat{H}^{(0)} + \hat{V} \quad (0.0.1)$$

$$\hat{H}^{(0)} := -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad (0.0.2)$$

$$\hat{V} := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (0.0.3)$$

$$(0.0.4)$$

である．

$\hat{H}^{(0)}$ の基底状態の固有関数は，

$$\psi^{(0)} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left[-\frac{Z(r_1 + r_2)}{a_0}\right] \quad (0.0.5)$$

である．よって， \hat{V} による 1 次のエネルギー補正は以下のように計算できる．

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle \quad (0.0.6)$$

$$= \int \psi^{(0)*} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi^{(0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (0.0.7)$$

$$= \frac{5}{4} Z \text{ Ry} \quad (0.0.8)$$

よって，基底エネルギー

$$E_0 = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (0.0.9)$$

$$= -8 \text{ Ry} + \frac{5}{4} \times 2 \text{ Ry} \quad (0.0.10)$$

$$= -74.8 \text{ eV} \quad (0.0.11)$$

を得る^a．

^a測定値は -78.6 eV