

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、 $\frac{m}{M} \rightarrow 0$ 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-Oppenheimer 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、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (0.0.1)$$

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、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)

計算を行うと、ヘリウムの原子番号を Z として \hat{H}^0 の基底波動関数、

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

と \hat{H}^0 の基底エネルギー、

$$E = -8 \text{ Ry} \approx -108.8 \text{ eV} \quad (0.0.3)$$

が求まる^{a b c}。

$$^a a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \approx 5.29 \times 10^{-11} \text{ m: Bohr 半径}$$

$$^b Z = 2$$

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

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 の結果と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を考える。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。

$$E(Z) = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2}{\int \psi^* \psi \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2} \quad (0.0.4)$$

$$= -2 \left(4Z - Z^2 - \frac{5}{8}Z \right) \text{ Ry} \quad (0.0.5)$$

となる。式 (??) が最小となるような Z を Z_0 とすると $Z_0 = 27/16$ であったので、

$$E(Z) \geq E(Z_0) = -77.5 \text{ eV} \quad (0.0.6)$$

となった。式 (??) と式 (??) を比べると、荒い近似の方が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。