

## 摂動論と変分法

齋藤 雅明

量子化学研究室

email: masa.saitow@chem.nagoya-u.ac.jp

問題 A. 水素原子の Schrödinger 方程式は、 $r$  のみに依存する動径方程式と、 $\theta$  及び  $\phi$  に依存する角度方程式とに分離され、エネルギーは動径方程式を解くことにより決定される。動径方程式における Hamiltonian は原子単位で

$$H_{\text{radial}} = -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \quad (1)$$

と与えられる。ポテンシャルが  $r$  のみに依存する球対称性を持つために、角度方程式は自由粒子の場合と同様となる。波動関数の角度部分は球面調和関数となる。ここで以下の問いに答えよ。

問い 1 式 (1) の固有値を変分法で近似的に求める。試行関数として  $\Theta_\alpha(r) = \exp(-\alpha r^2)$  を用いた場合、エネルギー期待値が

$$\begin{aligned} E[\alpha] &= \frac{\langle \Theta_\alpha | H_{\text{radial}} | \Theta_\alpha \rangle}{\langle \Theta_\alpha | \Theta_\alpha \rangle} \\ &= \frac{3}{2}\alpha - 2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \end{aligned} \quad (2)$$

となることを示せ。また  $\alpha$  を変分パラメータとして、式 (3) を最小化すると

$$E_{\text{min}} = -\frac{4}{3\pi} = -0.424 \dots \quad (3)$$

となることを示せ。これは真の値 -0.5 に対する上限となっている。

解答 1 エネルギー期待値の分母及び分子はそれぞれ

$$\begin{aligned} \langle \Theta_\alpha | \Theta_\alpha \rangle &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr \, r^2 \exp(-2\alpha r^2) \\ &= 4\pi \int_0^\infty dr \, r^2 \exp(-2\alpha r^2) \\ &= 4\pi \frac{1}{8\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
\langle \Theta_\alpha | H_{\text{radial}} | \Theta_\alpha \rangle &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr \, r^2 \exp(-\alpha r^2) \left[ -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \right] \exp(-\alpha r^2) \\
&= 4\pi \int_0^\infty dr \, r^2 \exp(-\alpha r^2) \left[ -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \right] \exp(-\alpha r^2) \\
&= 4\pi \int_0^\infty dr \, [3\alpha r^2 \exp(-2\alpha r^2) - 2\alpha^2 r^4 \exp(-2\alpha r^2) - r \exp(-2\alpha r^2)] \\
&= 4\pi \left[ \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \frac{3}{16} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \frac{1}{4\alpha} \right]
\end{aligned} \tag{5}$$

となる。故に

$$\begin{aligned}
E[\alpha] &= \frac{\langle \Theta_\alpha | H_{\text{radial}} | \Theta_\alpha \rangle}{\langle \Theta_\alpha | \Theta_\alpha \rangle} = \left[ \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \frac{3}{16} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \frac{1}{4\alpha} \right] 8\alpha \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \\
&= \frac{3}{2}\alpha - 2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}
\end{aligned} \tag{6}$$

となる。エネルギー期待値  $E[\alpha]$  を  $\alpha$  で微分し、 $E[\alpha]$  を極小するような  $\alpha$  を決定する。

$$\frac{\partial E[\alpha]}{\partial \alpha} = \frac{3}{2} - \sqrt{\frac{2}{\pi\alpha}} \rightarrow 0 \tag{7}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{8}{9\pi} \tag{8}$$

式 (8) を式 (6) に代入し、

$$E_{\min} \equiv E \left[ \frac{8}{9\pi} \right] = -\frac{4}{3\pi} \tag{9}$$

となる。

問い 2 問い 1 と同様の計算を試行関数  $\Theta_\alpha(r) = \exp(-\alpha r)$  を用いて行い、問い 1 の結果と比較せよ。

解答 2 問い 1 解答と同様にエネルギー期待値の分母と分子をそれぞれ計算する。

$$\begin{aligned}
\langle \Theta_\alpha | \Theta_\alpha \rangle &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr \, r \exp(-2\alpha r) \\
&= 4\pi \int_0^\infty dr \, r^2 \exp(-2\alpha r) \\
&= 4\pi \frac{1}{4\alpha^3}
\end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Theta_\alpha | H_{\text{radial}} | \Theta_\alpha \rangle &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr \, r^2 \exp(-\alpha r) \left[ -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \right] \exp(-\alpha r) \\
&= 4\pi \int_0^\infty dr \, r^2 \exp(-\alpha r) \left[ -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \right] \exp(-\alpha r) \\
&= 4\pi \int_0^\infty dr \left[ \alpha r \exp(-2\alpha r) - \frac{\alpha^2}{2} r^2 \exp(-2\alpha r) - r \exp(-2\alpha r) \right] \\
&= 4\pi \int_0^\infty dr \left[ (\alpha - 1)r \exp(-2\alpha r) - \frac{\alpha^2}{2} r^2 \exp(-2\alpha r) \right] \\
&= 4\pi \left[ \frac{\alpha - 1}{4\alpha^2} - \frac{1}{8\alpha} \right]
\end{aligned} \tag{11}$$

エネルギー期待値は

$$\begin{aligned}
\frac{\langle \Theta_\alpha | H_{\text{radial}} | \Theta_\alpha \rangle}{\langle \Theta_\alpha | \Theta_\alpha \rangle} &= \left[ \frac{\alpha - 1}{4\alpha^2} - \frac{1}{8\alpha} \right] 4\alpha^3 \\
&= \alpha(\alpha - 1) - \frac{\alpha^2}{2} \\
&= \frac{\alpha^2}{2} - \alpha
\end{aligned} \tag{12}$$

となる。また

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E[\alpha]}{\partial \alpha} &= \alpha - 1 \rightarrow 0 \\
\Rightarrow \alpha &= 1
\end{aligned} \tag{13}$$

となるから、

$$E_{\min} \equiv E[1] = -\frac{1}{2} \tag{14}$$

となる。

問い3 水素原子に対して  $z$  軸方向の垂直電場

$$V(z) = Fz \tag{15}$$

が印加された場合を考える。球座標では式 (15) は

$$V(r, \theta) = Fr \cos \theta \tag{16}$$

と変換される。式 (16) が  $1s$  状態にある水素原子に印加された場合のエネルギー変化を一次の摂動論

で求めよ。1s 波動関数は

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r) \quad (17)$$

と与えられる。

解答 3 一次摂動エネルギーは

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle \quad (18)$$

と与えられる。ここで  $\Psi^{(0)}$  は 0 次波動関数である。故に

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi_{1s} | V | \Psi_{1s} \rangle \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr \, r^2 \Psi_{1s}(r, \phi, \theta) V(r, \theta) \Psi_{1s}(r, \phi, \theta) \\ &= 2F \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos \theta \int_0^\infty dr \, r^3 \exp(-2r) \end{aligned} \quad (19)$$

となるが、ここで

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (20)$$

となる。故に

$$E^{(1)} = 0 \quad (21)$$

である。

問い 4 問い 3 と同様の計算を  $2p_z$  状態にある水素原子に対して計算せよ。 $2p_z$  波動関数は

$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} r \exp\left(-\frac{r}{2}\right) \quad (22)$$

と与えられる。

解答 4 問い 3 と同様に計算する。

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} &= \langle \Psi_{2p_z} | V | \Psi_{2p_z} \rangle \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr r^2 \Psi_{2p_z}(r, \phi, \theta) V(r, \theta) \Psi_{2p_z}(r, \phi, \theta) \\
 &= \frac{F}{16} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^3 \theta \int_0^\infty dr r^5 \exp(-r)
 \end{aligned} \tag{23}$$

ここで第二因子は

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^3 \theta = 0 \tag{24}$$

となる。故に

$$E^{(1)} = 0 \tag{25}$$

となる。

問題 B. 幅  $a$  の無限に高い箱型ポテンシャル内の自由粒子の量子状態について考える。ここで波動関数は  $0 \leq x \leq a$  の範囲でのみ 0 でない値を持つこととする。

問い 5 問題 B で与えられている境界条件の下で一次元自由粒子の Schrödinger 方程式を解き、エネルギーと波動関数を求めよ。

解答 5 解くべき Schrödinger 方程式は

$$\left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \right) \Psi(x) = 0 \tag{26}$$

であり、この二階常微分方程式の一般解は

$$\Psi(x) = A \cos \alpha x + B \sin \alpha x \tag{27}$$

と与えられる。式 (27) を Schrödinger 方程式に代入し、

$$\frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = -A\alpha^2 \cos \alpha x - B\alpha^2 \sin \alpha x \tag{28}$$

$$\alpha = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{29}$$

となる。式 (27) は既に正負両方の符号の指数を含むので、どちらか一方のみを用いれば良い。式 (27)

に以下の境界条件を適用する。

$$\Psi(0) = 0 \quad (30)$$

$$\Psi(a) = 0 \quad (31)$$

その結果、

$$\Psi(0) = A = 0 \quad (32)$$

$$\Psi(a) = A \cos \alpha a + B \sin \alpha a = 0 \quad (33)$$

を得る。故に

$$\Psi(a) = B \sin \alpha a = 0 \quad (34)$$

$$\Rightarrow \alpha a = n\pi \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (35)$$

となる。ここで  $n = 0$  の場合、空間のあらゆる点において  $\Psi(x) = 0$  となり、粒子が箱の中のどこにも見出されないという結論となってしまう。その為、 $n$  は 1 以上の整数となる。境界条件を満たす波動関数は

$$\Psi(x) = B \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (36)$$

となり、エネルギーは式 (29) と式 (35) とを比較することで、

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{n\pi}{a} \quad (37)$$

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (38)$$

を得る。式 (36) を規格化し、 $B$  を決定する。

$$\begin{aligned} B^2 \int_0^a dx \sin^2 \frac{n\pi}{a} x &= B^2 \int_0^a dx \frac{1 - \cos \frac{2n\pi}{a} x}{2} \\ &= B^2 \frac{a}{2} = 1 \end{aligned} \quad (39)$$

$$\Rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (40)$$

規格化された波動関数は

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (41)$$

となる。

問い 6 問い 5 で得られた波動関数に対して、 $V(x) = \frac{V_0}{a} x$  と与えられる摂動が印加された場合の一次のエネルギー変化を求めよ。

解答 6

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi | V | \Psi \rangle \\ &= \frac{2V_0}{a^2} \int_0^a dx \, x \sin^2 \frac{n\pi}{a} x \end{aligned} \quad (42)$$

を計算する。 $y = \frac{n\pi x}{a}$  と置けば、

$$E^{(1)} = \frac{2V_0}{n^2\pi^2} \int_0^{n\pi} dy \, y \sin^2 y \quad (43)$$

となる。解答 5 より

$$\int dx \, \sin^2 x = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2x}{4} \quad (44)$$

であるから、部分積分を行うと

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{2V_0}{n^2\pi^2} \left( \left[ y \left( \frac{1}{2}y - \frac{1}{4} \sin 2y \right) \right]_0^{n\pi} - \int_0^{n\pi} dy \, \left( \frac{1}{2}y - \frac{1}{4} \sin 2y \right) \right) \\ &= V_0 - \frac{V_0}{2} + \frac{V_0}{2n^2\pi^2} \left( -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \\ &= \frac{V_0}{2} \end{aligned} \quad (45)$$

を得る。

問い 7 問題 B の箱型ポテンシャルを 3 次元に拡張する。半径  $a$  の球形の箱に閉じ込められた粒子の動径波動関数を考える。水素原子の場合と同様に、ポテンシャルは角度にのみ依存するために、エネルギーは動径方程式のみから決定され、波動関数の角度部分は球面調和関数となる。基底状態波動関数に対する動径方程式の Hamiltonian は

$$H_{\text{radial}} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (46)$$

と与えられる。ここで動径波動関数を

$$\Psi_{\text{radial}}(r) = \frac{\Phi(r)}{r} \quad (47)$$

と置き、 $\Phi$  に関する方程式を求めよ。またこれが一次元箱型ポテンシャルの Schrödinger 方程式と一致することを示せ。

解答 7

$$\frac{d\Psi_{\text{radial}}}{dr} = -\frac{\Phi}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} \quad (48)$$

$$\frac{d^2\Psi_{\text{radial}}}{dr^2} = \frac{2}{r^3}\Phi - \frac{2}{r^2} \frac{d\Phi}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d^2\Phi}{dr^2} \quad (49)$$

上式を Schrödinger 方程式に代入する。左辺は

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \Psi_{\text{radial}} = -\frac{\hbar^2}{m} \left[ \frac{1}{r} \frac{d\Psi_{\text{radial}}}{dr} + \frac{1}{2} \frac{d^2\Psi_{\text{radial}}}{dr^2} \right] \quad (50)$$

上式第一項は

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{m} \left[ \frac{1}{r} \frac{d\Psi_{\text{radial}}}{dr} \right] &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{2}{r} \frac{d\Psi_{\text{radial}}}{dr} \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{r} \left( -\frac{\Phi}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( -\frac{2\Phi}{r^3} + \frac{2}{r^2} \frac{d\Phi}{dr} \right) \end{aligned} \quad (51)$$

となり、第二項は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{d^2\Psi_{\text{radial}}}{dr^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2}{r^3}\Phi - \frac{2}{r^2} \frac{d\Phi}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d^2\Phi}{dr^2} \right) \quad (52)$$

となる。故に式 (50) は

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \Psi_{\text{radial}} = -\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2\Phi}{dr^2} \quad (53)$$

となる。Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2\Phi}{dr^2} = \frac{E}{r} \Phi \quad (54)$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dr^2} = E\Phi \quad (55)$$



となり、1次元箱型ポテンシャルの場合と同型となる。

問い8 式 (46) で与えられる Hamiltonian の固有関数の一般解は

$$\Psi_{\text{radial}}(r) = A \frac{\cos \alpha r}{r} + B \frac{\sin \alpha r}{r} \quad (56)$$

と与えられる。式 (56) を用いて、 $\Psi(a) = 0$  及び  $\Psi(0) \neq \infty$  という境界条件を満たす球形箱型ポテンシャル内の粒子の基底状態波動関数及び基底状態エネルギーを求めよ。

解答8  $\Phi$  が1次元箱型ポテンシャルの場合と同様となるので、 $\Psi_{\text{radial}}$  の一般解は式 (56) となる。これに対して境界条件を適用する。式 (56) の第一項のために、 $\lim_{r \rightarrow 0} \Psi_{\text{radial}}(r) \rightarrow \infty$  となるから、 $A = 0$  となる。また

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \left[ B \frac{\sin \alpha r}{r} \right] &= \frac{B}{\alpha} \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\sin R}{R} \\ &= \frac{B}{\alpha} \lim_{R \rightarrow 0} \cos R \\ &= \frac{B}{\alpha} \end{aligned} \quad (57)$$

となる。ここで  $R = \alpha r$  とおき、ロピタルの定理を用いた。故に  $\Psi_{\text{radial}}(0) \neq \infty$  を満たす。また

$$\lim_{r \rightarrow a} \Psi_{\text{radial}}(r) = \frac{B}{\alpha} \sin \alpha a \quad (58)$$

$$\Rightarrow \alpha a = \pi \quad (59)$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{\pi}{a} \quad (60)$$

$$(61)$$

となるから、境界条件を満たす基底状態波動関数は

$$\Psi_{\text{radial}}(r) = \frac{B}{r} \sin \frac{\pi r}{a} \quad (62)$$

となる。続いて規格化を行い、 $B$  を決定する。

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} dV^3 |\Psi_{\text{GS}}|^2 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{\infty} dr r^2 \Psi_{\text{radial}}(r)^2 \\ &= 4\pi B^2 \int_0^a \sin^2 \frac{\pi}{a} r \\ &= 2\pi a B^2 \rightarrow 1 \end{aligned} \quad (63)$$

故に規格化された波動関数は

$$\Psi_{\text{radial}}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a r}} \sin \frac{\pi r}{a} \quad (64)$$

となる。また式 (55) が 1 次元の問題と同型であるから

$$E_{\text{GS}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad (65)$$

となる。

問い 9 問い 8 で得られた球形箱型ポテンシャルの基底状態エネルギーに対して、 $\Theta(r) = (a-r)^2$  という試行関数を用いた場合のエネルギーを求めよ。これは変分パラメータを含まないが、真の基底状態エネルギーの上限を与えるはずである。

解答 9

$$\begin{aligned} \langle \Theta | \Theta \rangle &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr r^2 (a-r)^4 \\ &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 (a-r)^4 \\ &= \frac{4\pi a^7}{105} \end{aligned} \quad (66)$$

$$\begin{aligned} \langle \Theta | H_{\text{radial}} | \Theta \rangle &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dr r^2 (a-r)^2 \left[ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] (a-r)^2 \\ &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 (a-r)^2 \left[ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] (a-r)^2 \end{aligned} \quad (67)$$

ここで

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] (a-r)^2 = \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{2a}{r} - 3 \right) \quad (68)$$

となるので、式 (67) は、

$$\begin{aligned} \langle \Theta | H_{\text{radial}} | \Theta \rangle &= \frac{4\pi \hbar^2}{m} \int_0^\infty dr r^2 (a-r)^2 \left( \frac{2a}{r} - 3 \right) \\ &= \frac{4\pi \hbar^2 a^5}{15m} \end{aligned} \quad (69)$$

と得られる。故に

$$E_{\text{GS}}^{\text{approx.}} \equiv \frac{\langle \Theta | H_{\text{radial}} | \Theta \rangle}{\langle \Theta | \Theta \rangle} = \frac{4\pi\hbar^2 a^5}{15m} \cdot \frac{105}{4\pi a^7} = \frac{7\hbar^2}{ma^2} \quad (70)$$

となり、 $E_{\text{GS}}^{\text{exact}} = \pi^2\hbar^2/2ma^2$  だから

$$\frac{E_{\text{GS}}^{\text{approx.}}}{E_{\text{GS}}^{\text{exact}}} = \frac{14}{\pi^2} > 1 \quad (71)$$

であり、かつ  $E_{\text{GS}}^{\text{approx.}}$  及び  $E_{\text{GS}}^{\text{exact}}$  はどちらも正であるから、 $E_{\text{GS}}^{\text{approx.}}$  は真の値の上限となっている。

問題 C. 3次元調和振動子の基底状態エネルギー及び基底状態波動関数を考える。球座標系では、この問題の動径 Hamiltonian は

$$H_{\text{radial}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2}kr^2 \quad (72)$$

と与えられる。

問い 10 式 (72) の Hamiltonian で記述される系の基底状態エネルギーを、以下の試行関数を用いて計算せよ。

$$\Theta_\alpha(r) = \exp(-\alpha r^2) \quad (73)$$

式 (73) において  $\alpha$  は変分パラメータである。得られたエネルギーが真の値  $\frac{3}{2}\hbar\omega$  の上限値であることを示せ。

解答 10

$$\begin{aligned} \langle \Theta_\alpha | \Theta_\alpha \rangle &= 4\pi \int_0^\infty dr \, r^2 \exp(-2\alpha r) \\ &= \frac{\pi}{\alpha^3} \end{aligned} \quad (74)$$

また

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) \exp(-\alpha r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} [\alpha^2 r^2 \exp(-\alpha r) - 2\alpha r \exp(-\alpha r)] \quad (75)$$

となるから

$$\begin{aligned}\langle \Theta_\alpha | H_{\text{radial}} | \Theta_\alpha \rangle &= 4\pi \int_0^\infty dr \, r^2 \exp(-\alpha r) \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \{ \alpha^2 r^2 \exp(-\alpha r) - 2\alpha r \exp(-\alpha r) \} + \frac{1}{2} k r^2 \exp(-\alpha r) \right] \\ &= \frac{\pi \hbar^2}{2\mu \alpha} + \frac{3\pi k}{2\alpha^5}\end{aligned}\quad (76)$$

更にエネルギー期待値は

$$\begin{aligned}\frac{\langle \Theta_\alpha | H_{\text{radial}} | \Theta_\alpha \rangle}{\langle \Theta_\alpha | \Theta_\alpha \rangle} &= \left( \frac{\pi \hbar^2}{2\mu \alpha} + \frac{3\pi k}{2\alpha^5} \right) \frac{\alpha^3}{\pi} \\ &= \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} + \frac{3k}{2\alpha^2}\end{aligned}\quad (77)$$

となる。故に

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = -\frac{3k}{\alpha^3} + \frac{\hbar^2 \alpha}{m} \rightarrow 0 \quad (78)$$

$$\Rightarrow \alpha_{\min} = \left( \frac{3mk}{\hbar^2} \right)^{1/4} \quad (79)$$

となる。最小エネルギーは

$$E_{\min} \equiv E[\alpha_{\min}] = \sqrt{3} \hbar \omega \quad (80)$$

となる。

問い 11 式 (72) の Hamiltonian で記述される系の基底状態エネルギーを、以下の試行関数を用いて計算せよ。

$$\Theta_\alpha(r) = \exp(-\alpha r) \quad (81)$$

式 (81) において  $\alpha$  は変分パラメータである。得られたエネルギーが真の値  $\frac{3}{2} \hbar \omega$  の上限値であることを示せ。

解答 11 問い 10 と同様に計算を行う。

$$\begin{aligned}\langle \Theta_\alpha | \Theta_\alpha \rangle &= 4\pi \int_0^\infty dr \, r^2 \exp(-2\alpha r^2) \\ &= \frac{\pi}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}\end{aligned}\quad (82)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) \exp(-\alpha r^2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} [-6\alpha r^2 \exp(-\alpha r^2) + 4\alpha^2 r^4 \exp(-\alpha r^2)] \quad (83)$$

$$\begin{aligned} \langle \Theta_\alpha | H_{\text{radial}} | \Theta_\alpha \rangle &= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \exp(-\alpha r) \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \{ \alpha^2 r^2 \exp(-\alpha r) - 2\alpha r \exp(-\alpha r) \} + \frac{1}{2} k r^2 \exp(-\alpha r) \right] \\ &= \left( \frac{3\pi k}{16\alpha} + \frac{3\pi \hbar^2}{4\mu} \right) \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \end{aligned} \quad (84)$$

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Theta_\alpha | H_{\text{radial}} | \Theta_\alpha \rangle}{\langle \Theta_\alpha | \Theta_\alpha \rangle} &= \left( \frac{3\pi k}{16\alpha} + \frac{3\pi \hbar^2}{4\mu} \right) \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \cdot \frac{2\alpha}{\pi} \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \\ &= \frac{8k}{6\alpha} + \frac{3\hbar^2\alpha}{2\mu} \end{aligned} \quad (85)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = -\frac{3k}{8\alpha^2} + \frac{3\hbar^2}{2\mu} \quad (86)$$

$$\Rightarrow \alpha_{\min} = \left( \frac{\mu k}{4\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (87)$$

$$E_{\min} \equiv E[\alpha_{\min}] = \frac{3}{2} \hbar \omega \quad (88)$$

## I. 補助問題

問い12 問い3 及び問い4の結果を用いて、垂直電場下での水素原子の基底状態エネルギーを計算する。この系の Hamiltonian は

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} + Fr \cos \theta = H_{\text{hydrogen}} + Fr \cos \theta \quad (89)$$

である。試行関数として

$$\Theta_{\alpha_1 \alpha_2}(r, \phi, \theta) = \alpha_1 \Psi_{1s}(r, \phi, \theta) + \alpha_2 \Psi_{2p_z}(r, \phi, \theta) \quad (90)$$

を用い、 $\alpha_1$  及び  $\alpha_2$  を最適化し、基底状態エネルギーを電場強度  $F$  の関数として計算せよ。また以下の関係を用いて良い。

$$H_{\text{hydrogen}} \Psi_{1s}(r, \phi, \theta) = -\frac{1}{2} \Psi_{1s}(r, \phi, \theta) \quad (91)$$

$$H_{\text{hydrogen}} \Psi_{2p_z}(r, \phi, \theta) = -\frac{1}{8} \Psi_{1s}(r, \phi, \theta) \quad (92)$$

問い 13 式 (72) で与えられる 3 次元調和振動子動径 Hamiltonian の基底状態波動関数を計算せよ。

## II. 積分公式

$$\int_0^\infty x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (93)$$

$$\int_0^\infty x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (94)$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (95)$$