(水素原子の基底状態エネルギーの指数関数型の変分計算)
filename=variation-hydrogen-exp-QA20180710.tex

水素原子の基底状態の波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ に対する試行関数 $\phi_\alpha(r) \equiv N\mathrm{e}^{-\alpha r}$（$N$:規格化定数, α：未定のパラメタ）を用いて、基底状態のエネルギーを次の手順に従って変分法により計算せよ。水素原子の基底状態（軌道角運動量ゼロ状態）に対するハミルトニアン $\hat{H}$ は次のように与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right) - \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{1}{r}, (\hbar: \text{ディラック定数}, m: \text{電子質量}, \varepsilon_0: \text{電気定数}). \tag{1}$$

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 と N^2 を計算せよ。(今の場合、3次元の波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ を $\phi_\alpha(r)$ とおくことに注意すること。ただし，$dxdydz = r^2\sin\theta drd\theta d\phi,\ \ 0 \le r < \infty,\ 0 \le \theta \le \pi,\ 0 \le \phi \le 2\pi$.)
2. 運動エネルギー $\hat{K}$(式 (1) の右辺第一項) の期待値を計算せよ。
3. ポテンシャル $\hat{U}$(式 (1) の右辺第二項) 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 について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 $E_1(\mathrm{exact}) = -\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right)$ と比較せよ。

ただし、次の積分公式を使ってよい。

$$I_n(a) \equiv \int_0^\infty x^n \mathrm{e}^{-ax}dx,\ (n: \text{整数}, a > 0, \mathrm{constant});\ I_0(a) = \frac{1}{a},\ I_1(a) = \frac{1}{a^2},\ I_2(a) = \frac{2}{a^3} \tag{2}$$

（ヒント）

水素原子の電子の基底状態は軌道角運動量 ℓ はゼロであるから，その波動関数の角度依存性はないので、試行関数は動径 r のみの関数と考えてよい．しかし，規格化や期待値の計算の際の積分は極座標表示における動径 r についてだけではなく，2 つの角度 θ, φ についても積分しなければならない．

(解答例)

1. 3 次元の波動関数（$\psi(\boldsymbol{r}) = \phi_\alpha(r) \equiv N\mathrm{e}^{-\alpha r}$）の規格化条件より

$$\begin{aligned}
1 &= \int \psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = \int_0^\infty \phi_\alpha^2(r)r^2dr \cdot \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\
&= 4\pi\int_0^\infty \phi_\alpha^2(r)r^2dr = 4\pi N^2 I_2(2\alpha) = 4\pi N^2 \times \frac{1}{4\alpha^3} \\
\to N &= \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}},\ N^2 = \frac{\alpha^3}{\pi}.
\end{aligned} \tag{3}$$

2. 運動エネルギー演算子 $\hat{K}$ とその試行関数への演算

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right), \tag{4}$$

$$\frac{d}{dr}\mathrm{e}^{-\alpha r} = -\alpha \mathrm{e}^{-\alpha r},\ \frac{d^2}{dr^2}\mathrm{e}^{-\alpha r} = \alpha^2 \mathrm{e}^{-\alpha r}, \tag{5}$$

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

運動エネルギー演算子の期待値

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{K}|\phi_\alpha\rangle &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)(4\pi N^2)\left[\alpha^2 I_2(2\alpha) - 2\alpha I_1(2\alpha)\right] \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)(4\pi N^2)\left[\frac{1}{4\alpha} - \frac{1}{2\alpha}\right] = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\alpha^2\end{aligned} \tag{7}$$

3. ポテンシャル演算子の期待値：

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{U}|\phi_\alpha\rangle &= \int_0^\infty \phi_\alpha(r)\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\phi_\alpha(r)4\pi r^2 dr = \left(-\frac{e^2}{\varepsilon_0}\right)N^2 I_1(2\alpha) \\ &= \left(-\frac{e^2}{\varepsilon_0}\right)\times\left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)\times\left(\frac{1}{4\alpha^2}\right) = -\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\alpha.\end{aligned} \tag{8}$$

4. 以上の結果より、ハミルトニアンの期待値 は

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\alpha\rangle &= \langle\phi_\alpha|\hat{K}|\phi_\alpha\rangle + \langle\phi_\alpha|\hat{U}|\phi_\alpha\rangle \\ &= \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\alpha^2 - \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\alpha\end{aligned} \tag{9}$$

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。

$$\begin{aligned}0 &= \frac{d\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\alpha\rangle}{d\alpha} = \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)\alpha - \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) \\ \to \alpha &= \frac{me^2}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\end{aligned} \tag{10}$$

α のこの値をハミルトニアンの期待値の値に代入すると

$$\begin{aligned}\langle\phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\alpha\rangle &= -\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right) \\ &= E_1(\mathrm{exact}).\end{aligned} \tag{11}$$