

ヘリウム原子（基礎物理化学 A、補助資料）

摂動法

ヘリウム原子の電子状態を、水素類似 1s 原子軌道の積で近似する。

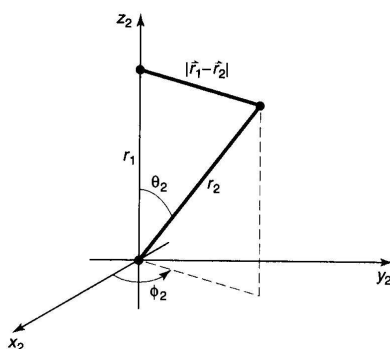
$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) \quad (1)$$

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0} \quad (2)$$

このとき、1 次の摂動エネルギーは

$$\langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \int \int \frac{e^2}{r_{12}} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3)$$

で与えられる。まず、 r_2 積分を行う。



図のように座標をとると、

$$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}$$

よって、 r_2 積分の部分は

$$I_2 \equiv \int \frac{e^{-2Zr_2/a_0}}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 = \int \frac{e^{-2Zr_2/a_0}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2$$

ϕ_2 積分は、単に 2π を与える。 θ_2 積分は、

$$\int_0^\pi \frac{\sin \theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} d\theta_2 = \left. \frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}}{r_1r_2} \right|_0^\pi$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{r_1 r_2} \left(\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2} - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2} \right) \\
&= \frac{1}{r_1 r_2} [(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|] = \begin{cases} 2/r_1 & \text{if } r_2 < r_1, \\ 2/r_2 & \text{if } r_2 > r_1, \end{cases}
\end{aligned}$$

よって、

$$\begin{aligned}
I_2 &= 4\pi \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0} r_2 dr_2 \right) \\
&= \frac{\pi a_0^3}{Z^3 r_1} \left[1 - \left(1 + \frac{Zr_1}{a_0} \right) e^{-2Zr_1/a_0} \right]
\end{aligned}$$

これより、 $\langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle$ は、

$$\frac{e^2}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int \int \int \left[1 - \left(1 + \frac{Zr_1}{a_0} \right) e^{-2Zr_1/a_0} \right] e^{-2Zr_1/a_0} r_1 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1$$

被積分関数は θ_1, ϕ_1 に依らないので、これらに関する積分は 4π を与える。 r_1 積分は、

$$\int_0^{\infty} \left[r e^{-2Zr/a_0} - \left(r + \frac{Zr^2}{a_0} \right) e^{-4Zr/a_0} \right] dr = \frac{5}{32} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2$$

以上より、

$$\langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle = \frac{e^2}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 4\pi \frac{5}{32} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 = \frac{5e^2 Z}{8a_0} = -\frac{5}{4} Z E_H \quad (4)$$

最後の等号で、水素原子の 1s エネルギー $E_H = -e^2/2a_0$ を用いた。

0 次のエネルギーは、水素類似原子の 1s エネルギー ($Z^2 E_H$) の 2 倍であったから、これと合わせて、

$$E \simeq \langle \psi_0 | H_0 + H' | \psi_0 \rangle = \left(2Z^2 - \frac{5Z}{4} \right) E_H = -74.80 \text{ eV}$$

最後の数値計算では、 $Z = 2$ と $E_H = -13.60 \text{ eV}$ を用いた。実験値は、 -78.98 eV である。0 次の項だけだと、 $2Z^2 E_H = -108.8 \text{ eV}$ である。1 次の補正は電子間の反発を適切に考慮し、エネルギーを実験値に近づけている。

変分法

変分法では、式 (2) の核電荷 Z を変分パラメータ α で置き換える。すなわち、

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}; \alpha) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r/a_0}$$

とし、変分試行関数を

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1; \alpha) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2; \alpha)$$

とする。これによるエネルギーの期待値

$$E(\alpha) = \frac{\langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle}$$

を α に関して最小にする。1s 関数は規格化されているので、上式の分母は α によらず常に 1 である。

φ_{1s} が水素類似原子ハミルトニアン固有関数であることを利用するために、ヘリウム原子のハミルトニアンを次のように書き直しておく。

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{\alpha e^2}{r_1} - \frac{\alpha e^2}{r_2} \\ & - \frac{(Z - \alpha)e^2}{r_1} - \frac{(Z - \alpha)e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned} \quad (5)$$

これを ψ_α で挟んで積分すると、右辺の 1 行目からは、水素類似原子の 1s エネルギーの Z を α で置き換えたもの二つ分、すなわち $2\alpha^2 E_H$ が得られる。右辺 2 行目の第 1 項と第 2 項については、次の積分が必要となる：

$$\begin{aligned} & \int \int \psi_\alpha^* \frac{1}{r_1} \psi_\alpha d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & = \left\{ \int \varphi_{1s}^*(\mathbf{r}_1; \alpha) \frac{1}{r_1} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1; \alpha) d\mathbf{r}_1 \right\} \left\{ \int |\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2; \alpha)|^2 d\mathbf{r}_2 \right\} \end{aligned}$$

$\varphi_{1s}(\mathbf{r}; \alpha)$ は規格化されているので、右辺右側の中括弧内の r_2 積分は 1 である。左側の中括弧内の r_1 積分は、極座標で表すと角座標の積分は 4π を与え（角座標に依存しないので）、動径座標に関する積分を実行して、

$$\frac{1}{\pi} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^3 \times 4\pi \int_0^\infty r_1^2 e^{-\alpha r_1/a_0} \frac{1}{r_1} e^{-\alpha r_1/a_0} dr_1 = \frac{\alpha}{a_0}$$

となる。よって、式 (5) 2 行目第 1 項と第 2 項からは、 $-2(Z-\alpha)e^2\alpha/a_0 = 4(Z-\alpha)\alpha E_H$ が得られる。

式 (5) の最終項 e^2/r_{12} については、式 (3) の Z を α で置き換えた計算なので、式 (4) より直ちに $-(5/4)\alpha E_H$ となる。

以上より、変分試行関数によるエネルギー期待値は、

$$E(\alpha) = \left(2\alpha^2 + 4(Z-\alpha)\alpha - \frac{5}{4}\alpha \right) E_H$$

となる。 $E_H < 0$ なので、これは下に凸の放物線であり、最小値を求めるのは容易である。

自習問題： $Z = 2$, $E_H = -13.6$ eV より、 $E(\alpha)$ の最小値が -77.46 eV であることを確かめよ。最小を与える α の値と $Z = 2$ とを比較し、それが何を意味するかを述べよ。