物理学演習 III（量子力学）　　No. 8　　2016. 6. 21

1.【２電子原子系の基底状態】

正電荷 Ze をもつ原子核周りに２個の電子 (電荷 $-e$) が存在する２電子原子系を考える。このような系の具体例としては、ヘリウム He ($Z=2$)、リチウムイオン Li^{+} ($Z=3$)、ベリリウムイオン Be^{2+} ($Z=4$) などがある。原子核中心を原点にとり、電子の位置を $\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2$、運動量を $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2$ とすると、ハミルトニアンは、

$$H=\frac{\boldsymbol{p}_1^2}{2m}+\frac{\boldsymbol{p}_2^2}{2m}-\frac{Zq^2}{|\boldsymbol{x}_1|}-\frac{Zq^2}{|\boldsymbol{x}_2|}+\frac{q^2}{|\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}_2|} \tag{1}$$

と表せる。ただし $q^2\equiv e^2/(4\pi\varepsilon_0)$ とした。

この系の基底状態の波動関数 $\Psi(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2)$ を

$$\Psi(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2)\simeq\widetilde{\Psi}^{\mathrm{H}}_{100}(\boldsymbol{x}_1)\widetilde{\Psi}^{\mathrm{H}}_{100}(\boldsymbol{x}_2) \tag{2}$$

と近似することにする。ここで、$\widetilde{\Psi}^{\mathrm{H}}_{100}$ は水素原子の波動関数 $\Psi^{\mathrm{H}}_{100}(\boldsymbol{x})$ に現れる電荷を $e^2\to Ze^2$ とスケールさせたものであり、水素原子の基底状態の波動関数とエネルギー固有状態は、それぞれ

$$\Psi^{\mathrm{H}}_{100}(\boldsymbol{x})=\frac{1}{\pi^{1/2}}a_{\mathrm{B}}^{-3/2}e^{-|\boldsymbol{x}|/a_{\mathrm{B}}},\qquad E^{\mathrm{H}}_0=-\frac{q^2}{2a_{\mathrm{B}}} \tag{3}$$

と表される。ただし、a_{B} はボーア半径 $a_{\mathrm{B}}=\hbar^2/(mq^2)$ である。

(1) ２電子間の相互作用を無視した場合に、基底状態のエネルギーを求めなさい。

(2) ２電子間の相互作用を一次の摂動として扱い、基底状態のエネルギーを求めなさい。
なお、必要なら以下の公式を用いてよい。

$$\frac{1}{|\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}_2|}=\frac{1}{\sqrt{|\boldsymbol{x}_1|^2+|\boldsymbol{x}_2|^2-2|\boldsymbol{x}_1||\boldsymbol{x}_2|\cos\gamma}}=\sum_{\ell=0}^{\infty}\frac{|\boldsymbol{x}_<|^{\ell}}{|\boldsymbol{x}_>|^{\ell+1}}P_\ell(\cos\gamma) \tag{4}$$

$$P_\ell(\cos\gamma)=\frac{4\pi}{2\ell+1}\sum_{m=-\ell}^{\ell}Y^*_{\ell m}(\theta_1,\phi_1)\,Y_{\ell m}(\theta_2,\phi_2). \tag{5}$$

ただし、$|\boldsymbol{x}_>|(|\boldsymbol{x}_<|)$ は $|\boldsymbol{x}_1|,\ |\boldsymbol{x}_2|$ のうち大きい方 (小さい方) を表し、γ はベクトル $\boldsymbol{x}_1$ と $\boldsymbol{x}_2$ のなす角度のことである。

(3) 水素の基底状態エネルギー $E^{\mathrm{H}}_0=-13.6$ eV を用いて、$Z=2,3,4,5$ を持つ原子の基底状態のエネルギーを具体的に見積もりなさい。

2.【非等方的摂動】

価電子として１個の p 電子 (スピンは考えない) を持つ陽イオンを原点に置き、4 個の陰イオンを x,y 軸上の $(a,0,0),\ (-a,0,0),\ (0,a,0),\ (0,-a,0)$ に置く。陰イオンを $-e$ の電荷を持つ点電荷とみなすと、これらは原点付近に、

$$V(x,y,z)=-\frac{4e}{a}+\frac{e}{a^3}(2z^2-x^2-y^2)+\cdots$$

のような静電ポテンシャルをつくる。

(1) 無摂動系 H_0 における原点の p 電子の波動関数は $R(r){Y_1}^m(\theta,\phi)$ と表される。静電ポテンシャルを摂動として取り扱うと、摂動ハミルトニアンは

$$H' = -\frac{e^2}{a^3}(2z^2 - x^2 - y^2)$$

と与えられる。3 重縮退した p 電子のエネルギー準位がどのように分裂するか、摂動論を用いて H' の 1 次まで具体的に求めなさい。ただし、$R(r)$ についての具体的な計算はせずに

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty R^2(r) r^4 dr$$

という記号を用いてよい。（ヒント：H' を極座標で表してみよ。）

(2) H' に加えて、さらに x 方向に一様な外部磁場を与えたとする。この外部磁場によるハミルトニアン

$$H'' = -\alpha B L_x = -\frac{1}{2}\alpha B(L_+ + L_-)$$

が H' よりも十分に小さいとして、$H_0 + H'$ を無摂動系と見なし、H'' による摂動を考える。p 電子のエネルギー準位がどのように変化するか、H'' の 2 次まで具体的に求めなさい。

(3) 全ハミルトニアン $H = H_0 + H' + H''$ の行列要素 $\langle m'|H|m\rangle$ $(m, m' = 1, 0, -1)$ を 3×3 行列として書き下しなさい。無摂動ハミルトニアン H_0 の行列要素は定数なので、$\langle m'|H_0|m\rangle = 0$ としてよい。書き下した行列の固有値を計算することで、p 電子の厳密なエネルギー準位を求め、摂動論で得られた結果と比較せよ。