量子力学 3 演習 (田中担当クラス) 問題 No.4 (2002/10/24)

1. 遠く離れた 2 つの基底状態にある水素原子間に作用する力 (van der Waals 力) について考える。2 つの陽子の相対座標を $\mathbf{r}$、2 つの電子のそれぞれの陽子に対する相対座標を $\mathbf{r}_1$、$\mathbf{r}_2$ とする。ハミルトニアンは $H = H_0 + V$、

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}, \quad V = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{r_2} - \mathbf{r_1}|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{r_2}|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r_1}|}$$

である。

   (a) V を $\mathbf{r}_i/r$ で展開すると $V = (e^2/r^3)\{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - (3/r^2)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_1)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_2)\} + O(1/r^4)$ となることを示せ。

   (b) V を摂動とみなして、$1/r^3$ の項によるエネルギーのずれが 1 次摂動でゼロになることを示せ。

   (c) 実は $1/r^4$ 以上の高次の項の寄与も 1 次摂動ではゼロになり、$1/r^3$ の項の 2 次摂動が支配的となる。このことから van der Waals ポテンシャルは $1/r^6$ のように振舞うことがわかる。2 次摂動でエネルギーのずれを評価して、$\Delta E(r) \geq -8e^2a_0^5/r^6$ となることを示せ。(行列要素の計算に必要な積分は $\mathbf{r}$ を z 軸方向にとって行うとよい。)

   (d) 実数パラメーター A をもつ試行関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_{100}(\mathbf{r}_1)u_{100}(\mathbf{r}_2)(1 + AV)$ (u_{100} は水素原子の基底状態の波動関数) を用いて変分法により $\Delta E(r) \leq -6e^2a_0^5/r^6$ となることを示せ。

2. He 原子や Li^+、Be^{++} といった $Z - 2$ 価にイオン化した原子について考えよう。ハミルトニアンは $H = H_1 + H_2 + V_{12}$ と書ける。ただし、

$$H_i = \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}, \quad V_{12} = \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}$$

で、$\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{p}_i$ $(i = 1, 2)$ は電子の座標と運動量演算子を表す。

   (a) V_{12} を無視して、基底状態の波動関数とエネルギーを求めよ。エネルギーは水素原子の基底状態のエネルギー $E_H = -e^2/(2a_0)$ $(a_0 = \hbar^2/(me^2))$ で表すこと。また、電子の全スピンはいくらか。

   (b) V_{12} を摂動として、摂動の 1 次までで基底状態のエネルギーを求めよ。

   (c) Z_{eff} を変分パラメーターとする試行関数

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{Z_{\mathrm{eff}}^3}{\pi a_0^3} \exp(-Z_{\mathrm{eff}}(r_1 + r_2)/a_0)$$

   を用いて、変分法により基底状態のエネルギーを求めよ。Z_{eff} の物理的意味は何か。

   (d) 上の結果を実験値 $E_0(\mathrm{He}) = -78.6\,\mathrm{eV}$、$E_0(\mathrm{Li}^+) = -197.1\,\mathrm{eV}$、$E_0(\mathrm{Be}^{++}) = -370.0\,\mathrm{eV}$ と比較せよ。

3. 同種の N 個のフェルミ粒子からなる系を考える。この系の波動関数を N 個の 1 体波動関数 $\varphi_i(\xi_j)$ $(i,j=1,\cdots,N)$ の積で書けるとする。ただし、ξ_j は座標とスピンなどの量子数をまとめて書いたものである。このとき、完全反対称化した波動関数が、

$$\varphi(\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(\xi_1) & \varphi_1(\xi_2) & \cdots & \varphi_1(\xi_N)\\ \varphi_2(\xi_1) & \varphi_2(\xi_2) & \cdots & \varphi_2(\xi_N)\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \varphi_N(\xi_1) & \varphi_N(\xi_2) & \cdots & \varphi_N(\xi_N)\end{vmatrix}$$

と書けることを示せ。ただし、$\varphi_i(\xi)$ は正規直交化されているものとする。

4. 2 つの同種粒子からなる系を考える。2 粒子の合成スピンと軌道角運動量の関係を粒子のスピンが 0、$1/2$ の場合について示せ。