

第14章 定常状態の摂動論 (1)

量子力学においても，厳密な解が得られる問題は少ない。しかし，そのような場合に適用できる様々な近似法が開発されており，良い精度で解を求められることが多い。ここでは，ハミルトニアンが時間に依存しない場合，ハミルトニアンを厳密に解ける非摂動ハミルトニアンと，残りの摂動ハミルトニアンに分け，後者について展開して，定常状態のエネルギー固有値や波動関数を近似的に求める 摂動論 (perturbation theory) について述べる。この章では縮退がない場合を，次の章で縮退がある場合を扱う。

14.1 摂動ハミルトニアンによる展開

14.1.1 摂動ハミルトニアン

ハミルトニアン H が時間に依存しない場合，すなわち，ポテンシャルが時間に依存しない場合，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x}), \quad (14.1)$$

シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = H \psi(\mathbf{x}, t) \quad (14.2)$$

は時間 t と座標 \mathbf{x} について変数分離ができて，波動関数 $\psi(\mathbf{x}, t)$ は時間の関数と座標の関数の積で表され

$$\psi(\mathbf{x}, t) = f(t)u(\mathbf{x}) \quad (14.3)$$

シュレディンガー方程式は

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt} f(t) = \frac{1}{u(\mathbf{x})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right] u(\mathbf{x}) \quad (14.4)$$

となる。両辺を定数 E とおいて，時間部分の解は容易に求められる：

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}. \quad (14.5)$$

ここに， E はエネルギー固有値になる。座標の関数である $u(\mathbf{x})$ については時間に依存しないシュレディンガー方程式が得られる

$$H u(\mathbf{x}) = E u(\mathbf{x}). \quad (14.6)$$

このシュレディンガー方程式は厳密には解けないとする。

ここからは、ブラケットの表記法を用いる。固有値方程式 (14.6) は

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (14.7)$$

と表される。ハミルトニアン H が2つの部分からできていると仮定する：

$$H = H_0 + H'. \quad (14.8)$$

第1項の H_0 を非摂動ハミルトニアン (unperturbed Hamiltonian) とよび、非摂動ハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式は解けているとする：

$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle. \quad (14.9)$$

ここに、 $E_n^{(0)}$ はエネルギー固有値、 $|n^{(0)}\rangle$ は固有状態である。このように、非摂動ハミルトニアンに係わる量には上付きの添え字 (0) を付けて表すことにする。非摂動ハミルトニアンの固有状態は正規直交系をなすとする：

$$\langle n^{(0)}|m^{(0)}\rangle = \delta_{nm}. \quad (14.10)$$

通常は、ポテンシャルを2つの部分に分け、一方を運動エネルギー項と合わせて H_0 とし、残りの部分を H' とする。

ハミルトニアン (14.8) の第2項 H' を摂動ハミルトニアン (perturbed Hamiltonian) と呼び、微小であると仮定する。以下、摂動ハミルトニアンについての展開を行い、全ハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式 (14.7) のエネルギー固有値 E_n と固有関数 $|n\rangle$ を、非摂動ハミルトニアンのエネルギー固有値 $E_n^{(0)}$ と固有関数 $|n^{(0)}\rangle$ を用いて近似的に表していく。

14.1.2 摂動展開

微小なパラメータ λ を導入し、次のハミルトニアンを考える：

$$H_\lambda = H_0 + \lambda H'. \quad (14.11)$$

$\lambda = 1$ のとき、元のハミルトニアン H に等しい。一方、 $\lambda \rightarrow 0$ で、ハミルトニアン H_λ は非摂動ハミルトニアン H_0 になるので、 H_λ の n 番目の状態のエネルギー固有値 $E_{n,\lambda}$ と固有状態 $|n\rangle_\lambda$ は、非摂動ハミルトニアンのエネルギー固有値と固有状態になめらかにつながるはずである。そこで、 $E_{n,\lambda}$ と $|n\rangle_\lambda$ は、 λ についてのべき級数展開ができると仮定する：

$$E_{n,\lambda} = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)}, \quad |n\rangle_\lambda = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |n^{(k)}\rangle. \quad (14.12)$$

ここで、級数は収束して、 λ について解析的な関数になると仮定する。 λ による展開 (14.12) において、 $\lambda \rightarrow 0$ とすると、 $\lambda^k \rightarrow 0$ ($k \neq 0$) であるので、

$$E_{n,\lambda} \rightarrow E_n^{(0)}, \quad |n\rangle_\lambda \rightarrow |n^{(0)}\rangle \quad (\lambda \rightarrow 0)$$

となり、確かに非摂動ハミルトニアンのエネルギー固有値と固有状態になる。

展開 (14.12) を時間に依存しないシュレディンガー方程式 (14.7) に代入すると

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H') (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (14.13)$$

となる。この式は λ の値に依らずに成り立つので、 λ の各べきごとに両辺は等しいはずである。 λ の 0 次、1 次、2 次、 \dots k 次の項は次のようになる：

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(0)}\rangle = 0, \quad (14.14)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(0)}\rangle, \quad (14.15)$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle, \quad (14.16)$$

⋮

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(k)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(k-1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(k-2)}\rangle + \dots + E_n^{(k)} |n^{(0)}\rangle. \quad (14.17)$$

第 1 式 (14.14) は λ の 0 次の項であり、非摂動ハミルトニアンについてのシュレディンガー方程式に他ならず、この方程式の解は既知であるとする。第 2 式 (14.15) は λ の 1 次の項であり、未知の量は右辺の $E_n^{(1)}$ と左辺の $|n^{(1)}\rangle$ である。この方程式を解いて、 $E_n^{(1)}$ と $|n^{(1)}\rangle$ が得られたとすると、 λ の 2 次の項である第 3 式 (14.16) において、未知の量は右辺の $E_n^{(2)}$ と左辺の $|n^{(2)}\rangle$ になる。このように、高次の項を順次求めて方法を 逐次近似 という。

これらの全ての次数の方程式が解ければ、シュレディンガー方程式 (14.7) が解けたことになる。しかし、以下に示すように、逐次近似には幾つかの問題があり、シュレディンガー方程式 (14.7) の近似的な解を求めることにする。ただし、非摂動ハミルトニアンの解に縮退がない場合とある場合では扱い方が異なるので、それぞれを分けて議論する。

14.2 縮退がない場合の摂動展開

14.2.1 第1近似

摂動展開の第0近似の方程式(14.14)は非摂動ハミルトニアン H_0 についての固有値方程式そのものである:

$$H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle. \quad (14.18)$$

以下では, n 番目の固有状態についての近似解を求めていく。ここでは, n 番目の固有状態は縮退がないとする。すなわち, エネルギー固有値 $E_n^{(0)}$ をもつ状態は1つだけであるとする。ただし, 以下の議論からも明らかであるが, n 番目以外の固有状態に縮退があってもよい。

1次の補正項 $E_n^{(1)}$ と $|n^{(1)}\rangle$ は摂動展開の第1近似の方程式(14.15)

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(0)}\rangle \quad (14.19)$$

から求められる。左側からブラケットル $\langle n^{(0)}|$ をかけて内積をとると

$$\langle n^{(0)}| (H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)} \langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle - \langle n^{(0)}| H' |n^{(0)}\rangle \quad (14.20)$$

となる。左辺は $\langle n^{(0)}| (H_0 - E_n^{(0)}) = 0$ より0になる。また, 右辺の第1項では $\langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle = 1$ である。よって, エネルギーの1次の補正項は次の式で与えられる:

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)}| H' |n^{(0)}\rangle. \quad (14.21)$$

状態ベクトルの1次の補正項 $|n^{(1)}\rangle$ は, 完全系をなす非摂動ハミルトニアンの固有状態 $|k^{(0)}\rangle$ で展開することができる:

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_k c_k^{(1)} |k^{(0)}\rangle. \quad (14.22)$$

これを1次の近似式(14.19)に代入し, 左からブラケットル $\langle m^{(0)}|$ をかけて内積をつくると

$$\sum_k c_k^{(1)} \langle m^{(0)}| (H_0 - E_n^{(0)}) |k^{(0)}\rangle = E_n^{(1)} \langle m^{(0)}|n^{(0)}\rangle - \langle m^{(0)}| H' |n^{(0)}\rangle \quad (14.23)$$

となる。左辺は, 非摂動ハミルトニアンの固有値方程式と固有関数の直交性から

$$\langle m^{(0)}| (H_0 - E_n^{(0)}) |k^{(0)}\rangle = \langle m^{(0)}| (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) |k^{(0)}\rangle = \delta_{mk} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \quad (14.24)$$

となる。 $m \neq n$ のとき, $E_m^{(0)} - E_n^{(0)} \neq 0$ であり, また, $\langle m^{(0)}|n^{(0)}\rangle = 0$ になるので, 展開係数は

$$c_m^{(1)} = \frac{\langle m^{(0)}| H' |n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad m \neq n \quad (14.25)$$

と表せる。

ここで, 問題が生じる。 $m = n$ の場合である。これは, (14.22) の1次補正項 $|n^{(1)}\rangle$ の中の $|n^{(0)}\rangle$ 成分である。この成分が含まれていたとしても, $(H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(0)}\rangle = 0$ であるの

で、 $H_0 - E_n^{(0)}$ が作用すると消えてしまうことに起因する問題である。つまり、1 次の補正項 $|n^{(1)}\rangle$ に 0 次の項 $|n^{(0)}\rangle$ が含まれていても、1 次近似の方程式の左辺に寄与しないので、この方程式によって決めることができない。そこで、1 次の補正項 $|n^{(1)}\rangle$ に 0 次の項 $|n^{(1)}\rangle$ が含まれていないと仮定する：

$$\langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle = 0. \quad (14.26)$$

従って、 n 番目の状態ベクトルの第 1 近似の補正項は、 $m \neq n$ の展開係数 (14.25) を (14.22) に代入して得られる (ただし、 $c_n^{(1)} = 0$ とする)。条件 (14.26) により、 $\langle n^{(0)} | n \rangle = 1$ が成り立つ。しかし、状態ベクトル $|n\rangle$ の全確率は 1 に規格化されていない。この規格化は $c_m^{(1)} c_m^{(1)}$ を含むので、1 次の補正ではなく、2 次の補正になる。

14.2.2 第 2 近似

2 次の補正項 $E_n^{(2)}$ と $|n^{(2)}\rangle$ は摂動展開の第 2 近似の方程式 (14.16)

$$(H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - H') |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle \quad (14.27)$$

から求められる。両辺に左から $\langle n^{(0)} |$ をかけて内積をつくると

$$\langle n^{(0)} | (H_0 - E_n^{(0)}) |n^{(2)}\rangle = E_n^{(1)} \langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle - \langle n^{(0)} | H' |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} \langle n^{(0)} | n^{(0)} \rangle \quad (14.28)$$

となる。左辺は、第 1 近似の場合と同様にして、0 になることがわかる。右辺の第 1 項の内積は仮定 (14.26) より 0 になる。第 3 項の内積は $\langle n^{(0)} | n^{(0)} \rangle = 1$ である。よって、エネルギーの 2 次の補正項

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | H' |n^{(1)}\rangle = \sum'_m \frac{|\langle m^{(0)} | H' |n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (14.29)$$

が得られる。2 番目の等号では、 $|n^{(1)}\rangle$ に (14.22)、(14.25) を代入した。和の記号につけた ' は、 m についての和の中から第 0 近似と同じエネルギーをもつ状態 n を除くことを示す。なお、 n が基底状態であるとき、 $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} < 0$ であるから、基底状態のエネルギーへの 2 次の補正項は常に負または 0 であることがわかる。

次に、状態ベクトルの 2 次の補正項を求めるために、 $|n^{(2)}\rangle$ を完全系で展開する：

$$|n^{(2)}\rangle = \sum'_k c_k^{(2)} |k^{(0)}\rangle. \quad (14.30)$$

ただし、2 次の補正項 $|n^{(2)}\rangle$ に 0 次の項 $|n^{(0)}\rangle$ が含まれていないと仮定して

$$\langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle = 0, \quad (14.31)$$

上の展開で $k = n$ の項を除いた。2 次の近似の方程式 (14.27) の両辺に $\langle m^{(0)} |$ ($m \neq n$) をかけて内積をつくり、展開 (14.30) を代入すると

$$\begin{aligned} & \sum'_k c_k^{(2)} \langle m^{(0)} | (H_0 - E_n^{(0)}) |k^{(0)}\rangle \\ & = E_n^{(1)} \langle m^{(0)} | n^{(1)} \rangle - \langle m^{(0)} | H' |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} \langle m^{(0)} | n^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (14.32)$$

となる。左辺の内積に含まれる演算子は H_0 であり、 $\langle m^{(0)} | H_0 = \langle m^{(0)} | E_m^{(0)}$ であるので、非摂動ハミルトニアン固有関数の直交性を用いて、左辺は

$$\sum_k' c_k^{(2)} \langle m^{(0)} | (H_0 - E_n^{(0)}) | k^{(0)} \rangle = \sum_k' c_k^{(2)} \delta_{mk} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = c_m^{(2)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})$$

になる。右辺の第1項は $\langle m^{(0)} | n^{(1)} \rangle = c_m^{(1)}$ であり、右辺の第3項では $\langle m^{(0)} | n^{(0)} \rangle = 0$ になる。よって、展開係数 $c_m^{(2)}$ は

$$c_m^{(2)} = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left[-E_n^{(1)} c_m^{(1)} + \langle m^{(0)} | H' | n^{(1)} \rangle \right] \quad (14.33)$$

となる。右辺の第1項の $E_n^{(1)}$ に (14.21)、 $|n^{(1)}\rangle$ に (14.22) を代入し、さらに、 $c_m^{(1)}$ に (14.25) を代入すると、全て非摂動のエネルギーと状態ベクトルで表すことができる。

以上をまとめて、第2近似までの範囲で、 n 番目の状態のエネルギーと状態ベクトルは

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle n^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle + \sum_m' \frac{|\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (14.34)$$

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \sum_m' |m^{(0)}\rangle \frac{\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &\quad + \sum_m' \sum_k' |m^{(0)}\rangle \frac{\langle m^{(0)} | H' | k^{(0)} \rangle \langle k^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \\ &\quad - \sum_m' |m^{(0)}\rangle \frac{\langle n^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle \langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \end{aligned} \quad (14.35)$$

と表される。このように、摂動論では2つの状態のエネルギー差で割ることがしばしば生じる。これをエネルギー分母 (energy denominator) と呼ぶ。

n 番目の状態自身の内積をとると、2次の近似の範囲で

$$\langle n | n \rangle = \langle n^{(0)} | n^{(0)} \rangle + \langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle + \langle n^{(1)} | n^{(0)} \rangle + \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle + \langle n^{(2)} | n^{(0)} \rangle + \langle n^{(1)} | n^{(1)} \rangle$$

であるが、(14.26) と (14.31) から、第2項から第5項までは0である。よって、

$$\langle n | n \rangle = 1 + \sum_m' \frac{|\langle m^{(0)} | H' | n^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} = \frac{1}{N_n^2} \quad (14.36)$$

となり、正しく規格化されていない。これは、摂動によって $|n\rangle$ に $|n^{(0)}\rangle$ 以外の成分が混ざったためである。2次の近似の範囲で全確率を1に規格化した状態は $N_n |n\rangle$ で与えられる。規格化因子 N_n は摂動の2次で初めて1からずれる。摂動の1次の範囲では、正しく規格化されている。

14.3 ヘリウム原子

14.3.1 第0近似

図 14.1 に示すように，原点に電荷 Ze の原子核があり，そのまわりに電荷 $-e$ の2個の電子が束縛されている系（ヘリウム型原子）を考える。ハミルトニアンは

$$H = H_a + H_b + V \quad (14.37)$$

と表すことができる。ここに，2つの電子に a と b のラベルをつけ， H_i ($i = a, b$) は1個の電子のハミルトニアンであり， V は2つの電子の相互作用である：

$$H_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Z\alpha\hbar c}{r_i}, \quad V = \frac{\alpha\hbar c}{r_{ab}}. \quad (14.38)$$

r_i は原子核と電子の距離， r_{ab} は2つの電子の距離を表す。

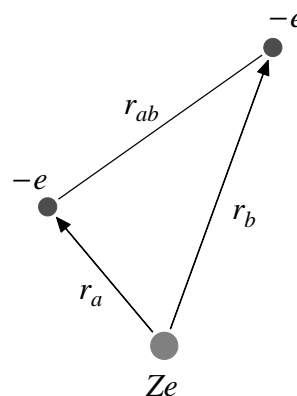


図 14.1: ヘリウム型原子

$H_a + H_b$ を非摂動ハミルトニアンとし，ポテンシャル V を摂動ハミルトニアンとして，

$$H_0 = H_a + H_b, \quad H' = V, \quad (14.39)$$

ヘリウム型原子の基底状態のエネルギーを摂動論によって求める。電子は $\frac{1}{2}$ のスピン角運動量をもつが，スピンの依存した相互作用を考えないのでスピンの自由度は無視する。

0次近似の系の波動関数を，2つの電子の波動関数の積とする：

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b) = \psi_a^{(0)}(\mathbf{x}_a) \psi_b^{(0)}(\mathbf{x}_b). \quad (14.40)$$

これを0次近似の方程式

$$H_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)} \quad (14.41)$$

に代入し， $\Psi^{(0)} = \psi_a^{(0)} \psi_b^{(0)}$ で割ると， H_0 は2つの電子の間の相互作用を含まないので，

$$\frac{1}{\psi_a^{(0)}} H_a \psi_a^{(0)} + \frac{1}{\psi_b^{(0)}} H_b \psi_b^{(0)} = E^{(0)} \quad (14.42)$$

が得られる。左辺の2つの項は独立であるので，それぞれ定数であり，それを $E_a^{(0)}$ と $E_b^{(0)}$ とおくと

$$\begin{aligned} H_a \psi_a^{(0)} &= E_a^{(0)} \psi_a^{(0)}, \\ H_b \psi_b^{(0)} &= E_b^{(0)} \psi_b^{(0)}, \end{aligned} \quad E^{(0)} = E_a^{(0)} + E_b^{(0)} \quad (14.43)$$

が得られる。これは電荷 Ze をもつ静止した原子核のまわりに1個の電子があるとき（水素型原子）の固有値方程式である。系の基底状態では2つの電子は $1s$ 軌道にあるので，個々の電子のエネルギーは

$$E_a^{(0)} = E_b^{(0)} = -\frac{m(Z\alpha c)^2}{2} = E_Z^{(0)}, \quad (14.44)$$

波動関数は、ボーア半径 a_B と κ を用いて表せる：

$$a_B = \frac{\hbar}{m\alpha c}, \quad \kappa = \frac{Z}{a_B} \quad (14.45)$$

$$\psi_a^{(0)}(\mathbf{x}_a) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 2\kappa^{3/2} e^{-\kappa r_a}, \quad \psi_b^{(0)}(\mathbf{x}_b) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 2\kappa^{3/2} e^{-\kappa r_b} \quad (14.46)$$

ここに、最初の因子は $Y_{00}(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$ である。よって、ヘリウム型原子の0次近似のエネルギーと波動関数は次のようになる：

$$E^{(0)} = E_a^{(0)} + E_b^{(0)} = 2E_Z^{(0)}, \quad \Psi^{(0)}(\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b) = \frac{\kappa^3}{\pi} e^{-\kappa(r_a+r_b)}. \quad (14.47)$$

14.3.2 第1近似

第1近似のエネルギーは、(14.21) で与えられるように、摂動ハミルトニアン $H' = V$ を0次の波動関数で積分したものである：

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int d\mathbf{x}_a \int d\mathbf{x}_b \left(\Psi^{(0)}(\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b) \right)^* \frac{\alpha\hbar c}{r_{ab}} \Psi^{(0)}(\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b) \\ &= \int d\mathbf{x}_a \frac{\kappa^3}{\pi} e^{-2\kappa r_a} v(r_a), \quad v(r_a) = \int d\mathbf{x}_b \frac{\kappa^3}{\pi} \frac{\alpha\hbar c}{r_{ab}} e^{-2\kappa r_b}. \end{aligned} \quad (14.48)$$

ここに、 $d\mathbf{x}_a$ と $d\mathbf{x}_b$ は極座標で

$$d\mathbf{x}_a = r_a^2 \sin\theta_a dr_a d\theta_a d\phi_a, \quad d\mathbf{x}_b = r_b^2 \sin\theta_b dr_b d\theta_b d\phi_b \quad (14.49)$$

である。 ϕ については0から 2π まで、 θ については0から π まで、 r については0から ∞ まで積分する。積分の詳細は下に記すが、結果は

$$E^{(1)} = -\frac{5}{4Z} E_Z^{(0)} \quad (14.50)$$

となる。 $E_Z^{(0)}$ は負であるから、 $E^{(1)} > 0$ である。摂動ハミルトニアン V は2つの電子の間のクーロン相互作用であり、斥力であるので、摂動によってエネルギーが増加するのは当然の結果である。

表 14.1 に5種類のヘリウム型原子の基底状態のエネルギーを示す (L. Pauling and E.B. Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics" (McGraw-Hill Inc.) より)。Li⁺ は $Z = 3$ であり、右肩の + は1価のイオンであることを表す。1価のイオンであるので、電子の数は2である。他のイオンも同様に2個の電子をもつ。

表 14.1 ヘリウム型原子のエネルギー (eV)

原子	$E^{(0)}$	$E^{(0)} + E^{(1)}$	実験値
He	-108.24	-74.42	-78.62
Li ⁺	-243.54	-192.80	-197.14
Be ²⁺	-432.96	-365.31	-369.96
B ³⁺	-676.50	-591.94	-596.4
C ⁴⁺	-974.16	-872.69	-876.2

非摂動のエネルギー $E^{(0)}$ と実験値との差は大きいですが，第1近似を加えるだけで理論値は実験値に大きく近づいていることがわかる。1次の補正項の大きさが 30-100 eV であるのに対して，1次近似まで含めた理論値と実験値との差は 4-6 eV である。

(14.50) の計算

エネルギーの第1近似の補正項 $E^{(1)}$ は2個の電子の座標 x_a と x_b についての積分で求められる。先に， x_b についての積分を実行する。図 14.2 に示すように，原点（原子核の位置）から x_a の向きに z 軸をとり， x_b を極座標で表す。 x_b についての積分は (14.48) の

$$v(r_a) = \frac{\kappa^3}{\pi} (\alpha \hbar c) \int \frac{1}{r_{ab}} e^{-2\kappa r_b} r_b^2 \sin \theta_b dr_b d\theta_b d\phi_b \quad (14.51)$$

である。被積分関数は ϕ_b を含まないので， ϕ_b の積分は：

$$\int_0^{2\pi} d\phi_b = 2\pi. \quad (14.52)$$

次に， θ_b についての積分を行う：

$$I_\theta(r_a, r_b) = \int_0^\pi \frac{1}{r_{ab}} \sin \theta_b d\theta_b. \quad (14.53)$$

ここで，

$$r_{ab} = |\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b| = \sqrt{(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b)^2} = \sqrt{r_a^2 + r_b^2 - 2r_a r_b \cos \theta_b} \quad (14.54)$$

である。 $t = \cos \theta_b$ と置換すれば， $\sin \theta_b d\theta_b = -dt$ より，

$$\begin{aligned} I_\theta(r_a, r_b) &= \int_{-1}^1 \frac{dt}{\sqrt{r_a^2 + r_b^2 - 2r_a r_b t}} = -\frac{1}{r_a r_b} \left[\sqrt{r_a^2 + r_b^2 - 2r_a r_b t} \right]_{-1}^{+1} \\ &= -\frac{1}{r_a r_b} (|r_a - r_b| - (r_a + r_b)), \end{aligned}$$

符合に注意して，

$$I_\theta(r_a, r_b) = \begin{cases} \frac{2}{r_b} & r_a < r_b \\ \frac{2}{r_a} & r_a > r_b \end{cases} \quad (14.55)$$

が得られる。残る r_b の積分を実行して， x_b についての積分は

$$\begin{aligned} v(r_a) &= \frac{\kappa^3}{\pi} (\alpha \hbar c) 2\pi \int_0^\infty I_\theta(r_a, r_b) e^{-2\kappa r_b} r_b^2 dr_b \\ &= (\alpha \hbar c) 4\kappa^3 \left[\frac{1}{r_a} \int_0^{r_a} e^{-2\kappa r_b} r_b^2 dr_b + \int_{r_a}^\infty e^{-2\kappa r_b} r_b dr_b \right] \\ &= \frac{\alpha \hbar c}{r_a} \left[1 - (1 + \kappa r_a) e^{-2\kappa r_a} \right] \end{aligned} \quad (14.56)$$

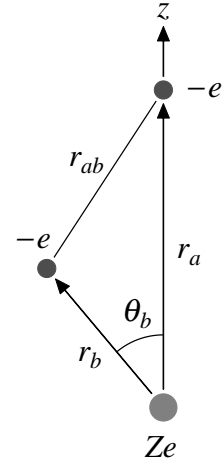


図 14.2: x_b の極座標

となる。これで x_b についての積分は全て実行したので，それを (14.48) に代入して，1 次の補正項は x_a についての積分で次のように表せる：

$$E^{(1)} = \frac{\kappa^3}{\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_a \int_0^\pi \sin\theta_a d\theta_a \int_0^\infty v(r_a) r_a^2 dr_a. \quad (14.57)$$

ϕ_a の積分は 2π ， θ_a の積分は 2 であるので，残った r_a についての積分を実行して

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{\kappa^3}{\pi} (\alpha\hbar c) 4\pi \int_0^\infty [r_a e^{-2\kappa r_a} - r_a e^{-4\kappa r_a} - \kappa r_a^2 e^{-4\kappa r_a}] dr_a \\ &= 4\alpha\hbar c \kappa^3 \left[\frac{1}{4\kappa^2} - \frac{1}{16\kappa^2} - \frac{1}{32\kappa^2} \right] = 4\alpha\hbar c \kappa^3 \frac{5}{32\kappa^2} \\ &= \frac{5\alpha\hbar c}{8} \kappa = \frac{5\alpha\hbar c}{8} \frac{Zm\alpha c}{\hbar} = -\frac{5}{4Z} \left(-\frac{m(Z\alpha c)^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (14.58)$$

となる。

なお，(14.56) に示した，一方の電子の座標 x_b について積分した結果

$$v(r_a) = \frac{\alpha\hbar c}{r_a} \left[1 - (1 + \kappa r_a) e^{-2\kappa r_a} \right] \quad (14.59)$$

は，電子の電荷分布 $-e|\psi(x_b)|^2$ が，原点からの距離が r_a の位置につくる静電ポテンシャルである。確率密度 $|\psi(x_b)|^2$ は球対称であるので，静電ポテンシャルも原点からの距離だけの関数になる。図 14.3 に静電ポテンシャル $v(r_a)$ を実線で， $1s$ 軌道の $r^2(R_{10}(r))^2$ を破線で示す。ヘリウム原子の $1s$ 軌道にある電子の波動関数は，ボーア半径程度 ($\sim 1/\kappa$) の広がりを持ち，従って，それがつくる静電ポテンシャルも同程度の範囲で大きく，遠方では r^{-1} のふるまいをする。

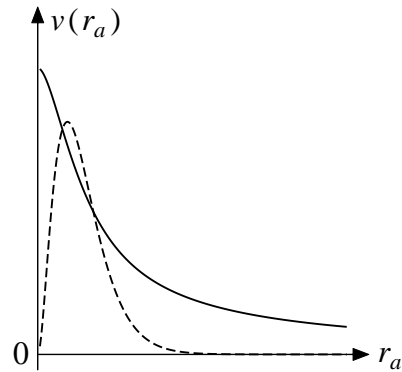


図 14.3: 静電ポテンシャル