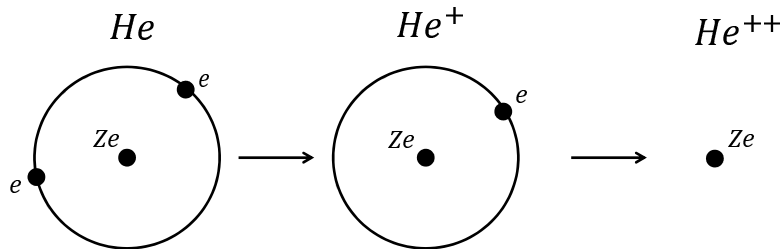


He 原子の基底状態

単純な原子模型では、2つの電子の間の相互作用(斥力)を無視する。そのときに、2つの電子が $1s$ 軌道に原子核 ($Z = 2$) を回っている。

電子を次々と抜くと次のようになる：



- He \rightarrow He⁺⁺ の場合、次のエネルギーを補給しなければならない：

$e \cdot e$ 相互作用を無視: $2 \times (4 \times 13.6 \text{ eV}) = 109 \text{ eV}$

1次摂動論: $109 - 34 = 75 \text{ eV}$ (*)

実験値: 79 eV (**)

そのエネルギーは、He 原子の束縛エネルギーである。

- He⁺ \rightarrow He⁺⁺ の場合、 $4 \times 13.6 = 54 \text{ eV}$ を補給しなければならない。そのエネルギーを、「第2イオン化エネルギー」と呼ぶ。
- 従って、He \rightarrow He⁺ の場合、次のエネルギーを補給しなければならない：

$e \cdot e$ 相互作用を無視: 54 eV

1次摂動論: $75 - 54 = 21 \text{ eV}$

実験値: 25 eV (=79 - 54)

そのエネルギーを、「第1イオン化エネルギー」と呼ぶ。

ここで、1次摂動論を使って電子・電子相互作用から生じるエネルギーのシフトを計算する：

無摂動の波動関数 $\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は次の Schrödinger 方程式を満たす：

$$(H_1 + H_2) \psi^{(0)} = 2\epsilon \psi^{(0)} \quad (1)$$

ただし、 $H_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{Ze^2}{r_i}$ ($i = 1, 2$), 無摂動のエネルギーは $\epsilon = \frac{Z^2 m e^4}{2\hbar^2} = 4 \times 13.6 \text{ eV} = 54 \text{ eV}$. 方程式 (1) の解は2つの電子の波動関数の積である：

$$\begin{aligned} \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \psi(\mathbf{r}_1) \cdot \psi(\mathbf{r}_2) \\ &= \left(\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r_1/a_0} \right) \times \left(\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r_2/a_0} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

ただし $a_0 = \frac{\hbar^2}{Zme^2}$ は Bohr 半径である。

従って、1次摂動論を使って、電子・電子相互作用 $V_{12} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ によるエネルギーのシフトを次のように計算できる：

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi^{(0)*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &= \int d^3r_1 \rho(\mathbf{r}_1) \Phi(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、「電荷密度」および「電位」は次のように定義した：

$$\rho(\mathbf{r}) = e|\psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{e}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \quad (4)$$

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5)$$

注意：「電荷密度 = 存在確率密度 × 電荷！」

式 (3) の物理的解釈：電子 2 が電位 $\Phi(\mathbf{r})$ を電子 1 の位置で作る。従って、式 (3) は電子 1 の静電エネルギーである。積分 (3) を求めると、He 原子の束縛エネルギーは

$$E_B = 2\epsilon - E^{(1)} = 109 \text{ eV} - E^{(1)} \quad (6)$$

となる。

積分 (3) をこのままでも計算できるが、ここで電場を使って評価する：電子 2 が電場

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\Phi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

を作る。この電場は次の Gauss の法則を満たしている：

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (8)$$

そのときに、エネルギーシフト (3) を次のように表すことができる：

$$E^{(1)} = \frac{1}{4\pi} \int d^3r \mathbf{E}^2(\mathbf{r}) \quad (9)$$

式 (9) を確認するため、(7) を (9) に代入して部分積分をして、 Φ が満たしている方程式 $\Delta\Phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$ を使えば $E^{(1)}$ は (3) と同じになる。

ここで先ず (8) の解を求める。球対称性から $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{r}}E(r)$ とおいて、式 (8) の両辺を、半径 r の球の体積に ($V(r)$) ついて積分する：

$$\begin{aligned} \int_{V(r)} \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= 4\pi \int_{V(r)} d^3r \rho(\mathbf{r}) \\ \oint_{S(r)} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{E} &= 4\pi \int_{V(r)} d^3r \rho(\mathbf{r}) \\ 4\pi r^2 E(r) &= 4\pi \int_{V(r)} d^3r \rho(\mathbf{r}) \\ E(r) &= \frac{1}{r^2} \int_{V(r)} d^3r \rho(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (10)$$

ここで Gauss の積分定理を使った。($S(r)$ は半径 r の球の表面である。) なお、 $\int_{V(r)} d^3r \rho(\mathbf{r})$ は半径 r の球の中に含まれている電荷であり、次のように計算できる :

$$\int_{V(r)} d^3r' \rho(\mathbf{r}') = 4\pi \int_0^r dr' r'^2 \rho(r') = \frac{4e}{a_0^3} \int_0^r dr' r'^2 e^{-2r'/a_0}$$

この積分を実行すると、

$$E(r) = \frac{e}{r^2} \left[1 - e^{-2r/a_0} \left(1 + \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2} \right) \right].$$

最後に、それを (9) に代入すると、

$$E^{(1)} = \int_0^\infty r^2 dr E^2(r) = e^2 \int_0^\infty \frac{dr}{r^2} \left[1 - e^{-2r/a_0} \left(1 + \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2} \right) \right]^2 \quad (11)$$

部分積分を利用して、この積分を実行できる。結果が次のようになる :

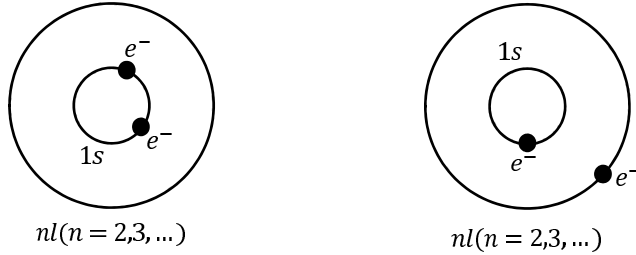
$$E^{(1)} = \frac{5}{4} Z \left(\frac{e^4 m}{2\hbar^2} \right) = \frac{5}{4} Z \times 13.6 \text{ eV} = 34 \text{ eV}. \quad (12)$$

式 (12) の確認は練習問題。ヒント : 式 (11) をばらばらにすると色々な積分は出てくる。その中に発散する積分もあるが、定義するためにそれぞれの積分の下限をゼロではなく、 ϵ に置き換える。 $\epsilon \rightarrow 0$ の極限で発散する積分をどんどん部分積分して、最後に発散する積分は全部消える。

この1次摂動論の結果 (34 eV) は上記の式 (*) に書いてあった値である。実験値 (**) を説明するため、34 eV より小さな値 (30 eV) が必要である。即ち、2次以上の摂動論からの補正は4 eV となるが、ここではそれを計算しないことにする。ただし、「1次摂動論の結果が正しい結果より大きい」ことが一般に言える。

He 原子の励起状態

単純な原子模型では、He 原子の基底状態と第 1 励起状態について次のように考える：



2つ電子のハミルトニアン:

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \equiv H_0 + V_{12} \quad (13)$$

ただし、 $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ である。

ここで束縛エネルギーの naive な結果(V_{12} を無視)と実験値 (exp) を比較する：

- 基底状態：

$$\text{naive} : 4 \times 13.6 + 4 \times 13.6 = 54.4 + 54.4 = 109 \text{ eV}$$

$$\text{exp} : 54.4 + 24.6 = 79 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow \text{repulsion between electrons} = -30 \text{ eV}$$

- 第1励起状態：

$$\text{naive} : 4 \times 13.6 + 4 \times \frac{13.6}{4} = 54.4 + 13.6 = 68 \text{ eV}$$

$$\text{exp} : 54.4 + 4.9 = 59 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow \text{repulsion between electrons} = -9 \text{ eV}$$

ここで励起状態における 電子・電子の相互作用によるエネルギー のシフトを 1 次摂動論で求める。

無摂動の波動関数 (H_0 の固有関数) として $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_{nl}(\mathbf{r}_2)$ をとるか、それとも $\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \cdot \psi_{nl}(\mathbf{r}_1)$ をとるか? 電子に番号を付けることが計算のため必要が、物理的意味ない! 実は、この2つの状態が縮退でしているので、前回勉強した「縮退があるときの摂動論」を使う。

無摂動の波動関数として

$$\begin{aligned}\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= c_1 \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_{nl}(\mathbf{r}_2) + c_2 \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \cdot \psi_{nl}(\mathbf{r}_1) \\ &\equiv c_1 \phi_{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + c_2 \phi_{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\end{aligned}\quad (14)$$

を使う。摂動ポテンシャル $\frac{e^2}{r_{12}}$ の行列要素を計算する:

$$\begin{aligned}V_{11} &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_{(1)}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_{nl}(\mathbf{r}_2)|^2 \equiv J\end{aligned}\quad (15)$$

$$\begin{aligned}V_{12} &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_{(1)}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{nl}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{nl}(\mathbf{r}_1) \equiv K\end{aligned}\quad (16)$$

$$V_{21} = V_{12} = K \quad (17)$$

$$V_{22} = V_{11} = J \quad (18)$$

係数 c_1, c_2 についての連立方程式が次のようになる (前回の講義ノートに参照):

$$\begin{pmatrix} J & K \\ K & J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}\quad (19)$$

この簡単な行列方程式の固有値 (エネルギーの補正) および規格化された固有ベクトルが次のようになる:

$$E^{(1)} = J + K; \quad J - K$$

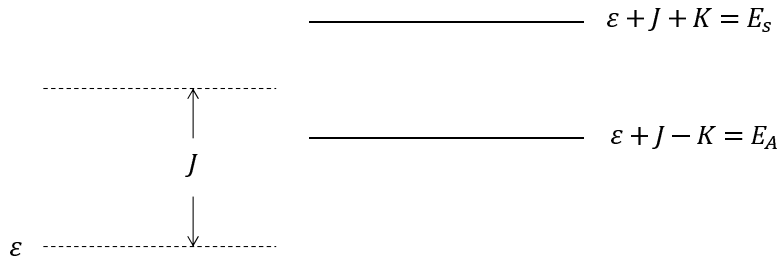
$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

結果として、無摂動の波動関数 (14) は電子位置の交換 $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$ に対して対称と反対称のものがある：

$$\phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_{nl}(\mathbf{r}_2) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \cdot \psi_{nl}(\mathbf{r}_1)) \quad (20)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_{nl}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \cdot \psi_{nl}(\mathbf{r}_1)) \quad (21)$$

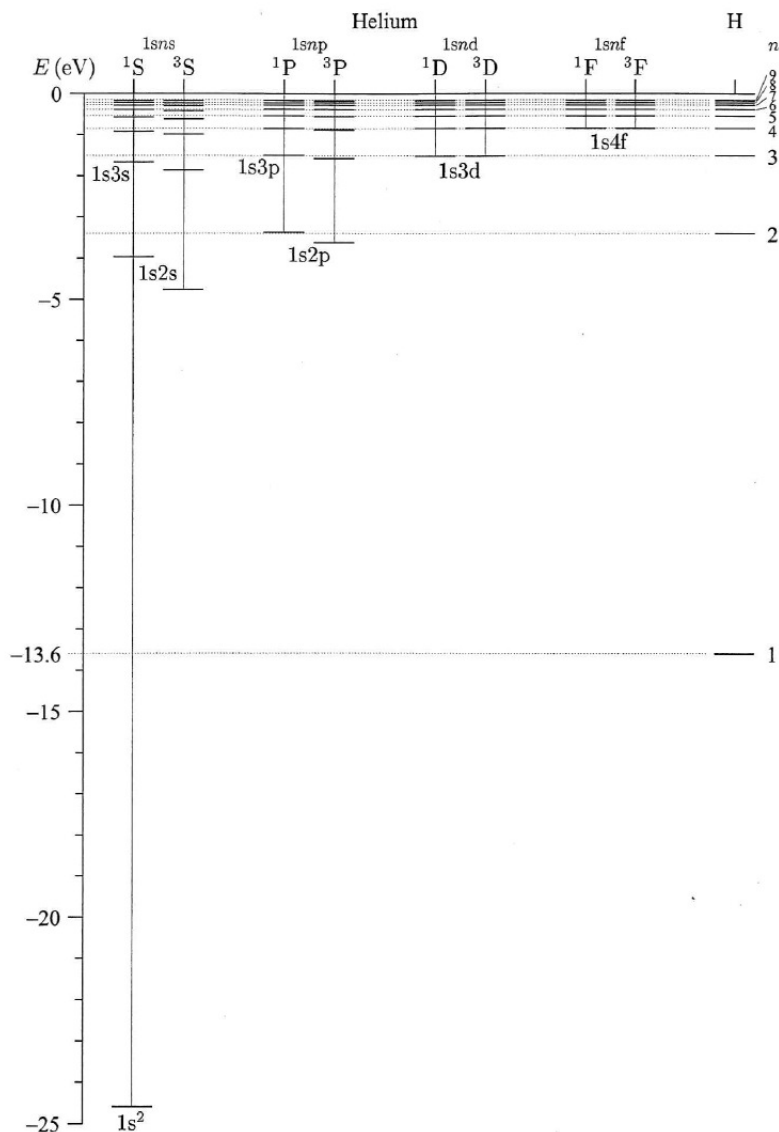
対称の波動関数 (20) はエネルギー $E_S = \epsilon + J + K$ に対応し、反対称の波動関数 (21) はエネルギー $E_A = \epsilon + J - K$ に対応する。ただし、 $\epsilon = -4 \times 54.4 - 4 \times \frac{13.6}{n^2}$ である。



即ち、全ての励起状態 $(1s, nl)$ は2つの状態にスプリットして、相互作用のために縮退が解けてしまった! 直感的に言えば、 ϕ_A の状態で電子間の平均の距離はより長いので、クーロン斥力の効果はより小さい。

積分 J, K の計算について講義ノートの最後にコメントする。計算結果が実験値をほぼ再現するので、次の図では **He** 原子の第一分類エネルギーの実験データ (つまり励起された電子を取り除くためのエネルギー) を紹介する。(以下の分類エネ

ルギーに 54.4 eV を加えると、各状態の束縛エネルギーが得られる。)



ここで ϕ_S および ϕ_A の物理的意味を考える。パウリの排他率を思い出す：2個の電子の波動関数が電子の交換 (入れ替え) に対して必ず反対称である。

ただし、これは空間の波動関数だけでなく、(空間の波動関数) \times (スピンの波動関数) $\equiv (\psi \times \chi)$ についての

原理である! 従って、2つの電子の波動関数として、次の組み合わせが存在する：

- 空間について対称、スピンについて反対称：

$$\Psi_{\text{singlet}} = \phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \chi_A(s_1, s_2) \quad (22)$$

- 空間について反対称、スピンについて対称：

$$\Psi_{\text{triplet}} = \phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \chi_S(s_1, s_2) \quad (23)$$

ここは $s_1, s_2 = \pm\frac{1}{2}$ は電子のスピン z -成分である。 χ_A を次のように表すことができる：

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (24)$$

これを spin singlet と呼ぶ。対称の χ_S は次の3種類がある：

$$\chi_S(1) = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (S_z = +1) \quad (25)$$

$$\chi_S(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (S_z = 0) \quad (26)$$

$$\chi_S(-1) = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (S_z = -1) \quad (27)$$

この3組を spin triplet と呼ぶ。

He 原子の状態 $(1s, nl)$ を ${}^1L, {}^3L$ で表すことが多い。ここは 1, 3 は spin singlet, spin triplet を表し、 $L = l$ は全軌道角運動量を表している。 1L の状態は Para-Helium, 3L の状態は Ortho-Helium と呼ぶことも多い。

ここで、もう一度上の図（レベルダイアグラム）について考える。図の右側に水素の励起エネルギーが示されているので、次のことが言える：

He ($Z=2$) で励起された電子を取り除くためのエネルギーが、水素 ($Z=1$) で励起された電子の分類エネルギーに近い！

その物理的な解釈：外に回っている(励起された)電子が感じている「有効電荷」が $Z = 1$ に近い！中の電子（原子核に近い電子）が原子核の電荷 ($Z = 2$) をスクリーンしている！この解釈が周期表を理解するための原理として極めて重要である！（N. Bohr, W. Heisenberg 達の「周期表の合成原理」）。

この **screening** 効果が勿論電子同士の間での相互作用から生じる効果であるが、その効果が無摂動のハミルトニアン (H_0) に取り入れると、摂動展開がより速く収束する。従って、Heisenberg が、ハミルトニアン (13) を次のように書き直すことを提案した：

$$H = H_0 + V \tag{28}$$

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \tag{29}$$

$$V = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \tag{30}$$

ここで H_0 を無摂動項としてとると、その固有関数が $\psi_{1s}^{Z=2}(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_{nl}^{Z=1}(\mathbf{r}_2)$ となり、その固有値は $4 \times 13.6 + \frac{13.6}{n^2}$ であり、既に実験値に近い！従って、(30) についての摂動計算をやれば、摂動の寄与は小さく、摂動展開がより速く収束する。

ただし、元々のハミルトニアン H は電子の入れ替え ($1 \leftrightarrow 2$) について対称であったが、式 (29) の H_0 は対称ではない。即ち、 H_0 の固有関数は対称性を自発的に破り、摂動項 V を考慮

すればその 対称性が回復するはず。Heisenberg がそのような摂動論を提唱し、具体的に数値計算も行った。

最後に、積分 J (direct integral) と K (exchange integral) の計算についてコメントする：

$\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)$ は以前と同じ簡単な形で、大きさ r_1 のみで表される。しかし、 $\psi_{nl}(\mathbf{r}_2)$ は r_2 だけでなく、球面関数 $Y_{lm}(\Theta_2, \Phi_2)$ にも依存する。そのときに、角度についての積分を解析的に実行するために、次の公式をよく使う：

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_{>}} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^k \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_{kq}^*(\Theta_1, \Phi_1) Y_{kq}(\Theta_2, \Phi_2) \quad (31)$$

ただし、 $r_{<}$ と $r_{>}$ は (r_1, r_2) の内の小さい方と大きい方である。それを式 (15), (16) に代入し、先ず $\Omega_1 = (\Theta_1, \Phi_1)$ について積分する。そのときに球面関数の直交性

$$\int d\Omega Y_{l'm'}^*(\Omega) Y_{lm}(\Omega) = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (32)$$

を使って次のことが分る：

- Direct integral (J) の場合は (31) で $k = 0$ の項のみが残る。
- Exchange integral (K) の場合は (31) で $k = l$ の項のみが残る。

その後、 $\Omega_2 = (\Theta_2, \Phi_2)$ について積分する。そのときに再び直交性 (32) を使う。最後に、波動関数の r のみに依存する部分 ($R_{nl}(r)$) を使って、 r_1, r_2 についての積分を実行する。

練習問題 (難問!) : $(n,l) = (2, 1)$ の場合、Para-Helium 1P および Ortho-Helium 3P の束縛エネルギーを1次の摂動論で計算し、上の図 (レベルダイアグラム) で示した実験結果と比較しなさい。