変分法　水素原子の基底状態

☆ 変分法の流れ

1. 未知数を含む試行関数をつくる
2. 試行関数とハミルトニアンより、エネルギーを求める
3. エネルギーを未知数で微分して極小値を見つける

☆ 水素原子の基底状態

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - k\frac{e^2}{r}$$ （角度依存性なし）

試行関数

$\phi(r) = Ne^{-\alpha r}$ とする

シュレディンガー方程式

$$\hat{H}\phi(r) = E\phi(r)$$

↓ 両辺に $\phi^*(r)\times$

$$\phi^*\hat{H}\phi = \phi^* E\phi$$

↓ 両辺を全空間で積分

$$\int\phi^*\hat{H}\phi dV = E\int\phi^*\phi\, dV$$

$$E = \frac{\int\phi^*\hat{H}\phi\, dV}{\int\phi^*\phi\, dV} = \frac{\langle\phi^*|H|\phi\rangle}{\underbrace{\langle\phi^*|\phi\rangle}_{\text{ブラケット}}}$$

・規格化　$\int\phi^*\phi dV = 1$

$$N^2\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}e^{-2\alpha r}\cdot\underbrace{r^2\sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi}_{\text{ヤコビアン}} = N^2\cdot 2\pi\cdot 2\cdot\frac{1}{4\alpha^3}$$

$$= \frac{N^2\pi}{\alpha^3}$$

$$= 1$$

$$N = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}$$

・エネルギー　$E = \int\phi^*\hat{H}\phi dV$

$$E = N^2\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}e^{-\alpha r}\left[\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - k\frac{e^2}{r}\right\}e^{-\alpha r}\right]r^2\sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$$

$$= 4\pi N^2\int_0^{\infty}\left[\frac{\hbar^2}{2m}(2\alpha r)e^{-2\alpha r} - \frac{\hbar^2}{2m}(\alpha^2 r^2)e^{-2\alpha r} - ke^2 r e^{-2\alpha r}\right]dr$$

$$= 4\pi\cdot\frac{\alpha^3}{\pi}\left(\frac{\hbar^2}{4\alpha m} - \frac{\hbar^2}{8\alpha m} - \frac{ke^2}{4\alpha^2}\right)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2 - ke^2\alpha$$

・エネルギーの極小

$$\frac{dE}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{m}\alpha - ke^2 = 0$$

$$\alpha = \frac{mke^2}{\hbar^2}$$

そのときのエネルギー

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2 - ke^2\alpha$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{m^2k^2e^4}{\hbar^4} - ke^2\frac{mke^2}{\hbar^2}$$

$$= \frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} - \frac{mk^2e^4}{\hbar^2}$$

$$= -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2}$$

・シュレディンガー方程式（もしくはボーアのモデル）から
得られるエネルギー

$$E = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2}$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{mke^2}{\hbar^2}\right)^2$$

$$= -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2}$$

変分法で出したものと同じ