科　目　名	学年	番号	学 籍 番 号	氏　　　名
量子化学　第１回	3	まだ決まっていません		

全問解答し，答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。

授業時間外の学習時間：_______時間_______分

[1] 「詳解　量子化学の基礎」の 11 章の 11.2 節（153 頁〜155 頁）と 11.4 節（156 頁〜157 頁）を読みなさい。

[2] $\hat{H}$ の基底状態の波動関数を ψ_0 とする。これに対応するエネルギーを E_0 とする。つまり，

$$\hat{H}\psi_0 \quad = \quad E_0\psi_0 \tag{1}$$

が成り立つとする。これとは全く関係なくてよいので，任意の連続な関数を φ とする。この関数からはエネルギー［ (a) ］E_φ が，

$$E_\varphi \quad = \quad \int \varphi^* \hat{H}\varphi \mathrm{d}\tau \Big/ \int \varphi^* \varphi \mathrm{d}\tau \tag{2}$$

と計算される。この E_0 と E_φ の大きさを比べると，常に E_φ［ (b) $\leq$ もしくは $\geq$ ］E_0 の関係がある。この等号が成立するのは $\varphi = \psi_0$ の時に限る。これを，［ (c) ］という。つまり，固有関数でない関数でエネルギー［ (a) 再出 ］を計算すれば，その値は真のエネルギー値より必ず大きくなる。という事は，調節用に適当なパラメータを入れた適当な関数（これを［ (d) ］とよぶ）で E_φ を求め，これが最小になるようにパラメータを調節すれば，真の固有関数に近い関数が得られる。

［ (c) 再出 ］の証明

任意の関数 φ をハミルトニアン $\hat{H}$ の固有関数系 $\{\psi_n\}$ で展開する。

$$\varphi \quad = \quad \sum_n c_n \psi_n \tag{3}$$

これができるのは，ハミルトニアンの固有関数系が［ (e) ］系をなすからである。

すると，エネルギー期待値は，

$$\begin{aligned} E_\varphi &= \frac{\int \left(\sum_n c_n\psi_n\right)^* \hat{H} \sum_n c_n\psi_n \mathrm{d}\tau}{\int \left(\sum_n c_n\psi_n\right)^* \sum_n c_n\psi_n \mathrm{d}\tau} \\ &= \frac{\sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_n^* \hat{H}\psi_m \mathrm{d}\tau}{\sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_n^* \psi_m \mathrm{d}\tau} \\ &= \frac{\sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_n^* E_m \psi_m \mathrm{d}\tau}{\sum_n |c_n|^2} \\ &= \frac{\sum_n \boxed{\text{(f) 文字式}}}{\sum_n |c_n|^2} \end{aligned} \tag{4}$$

と計算される。ここで，E_n は $\hat{H}$ の固有関数 ψ_n のエネルギー［ (g) ］であり，E_0 はこの［ (g) 再出 ］の中で最小のものであるから $E_n \geq E_0$ が成り立つ。これに $|c_n|^2$ をかけて，n について和をとれば，

$$\begin{aligned} |c_n|^2 E_n &\geq |c_n|^2 E_0 \\ \sum_n |c_n|^2 E_n &\geq \sum_n |c_n|^2 E_0 = E_0 \sum_n |c_n|^2 \\ \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} &\geq E_0 \end{aligned} \tag{5}$$

を得る。最後の不等式の左辺は E_φ に他ならないので，［ (c) 再出 ］が示されたことになる。

[3] $\boxed{\text{演習問題 17}}$ 無限に深い 1 次元井戸型ポテンシャルにトラップされた粒子の波動方程式は,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = E\psi(x) \tag{6}$$

であり，これの解である波動関数とエネルギー固有値は,

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \qquad E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{7}$$

であった。ここで，波動方程式の解き方がわからない状況を想定する。波動方程式の解き方が分からないから，正確な解を得られるわけがないのだが，そこであきらめず，なんとか近似解を探り当てる。全くの当て推量では良い結果は期待できないから，次の 2 点をとっかかりとする。

- $x = 0$ と $x = a$ で 0 となる関数であること。
- $0 < x < a$ で 0 でない値をもつ関数であること。

中学校で勉強する範囲でも，この 2 つを満足する関数がある。つまり,

$$\varphi = Ax(a - x) \qquad (A\ \text{は任意の定数}) \tag{8}$$

である。これを真の波動関数と比較する意味でプロットしてみると，関数のプロファイルはかなり似ていることが確認できる（下図参照）。見た目で判断するに，この試行関数はかなり有望そうである。$\varphi = Ax(a - x)$ を試行関数として，エネルギー期待値を求め，真のエネルギー $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ と比較せよ。

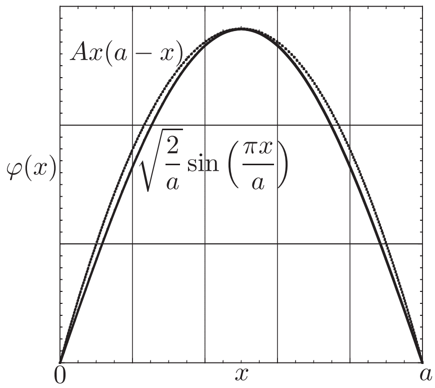

図 1: 真の波動関数 $\varphi = \sqrt{2/a}\sin(\pi x/a)$ と試行関数 $\varphi = Ax(a - x)$ の比較

[4] $\boxed{\text{演習問題 18}}$ $\boxed{\text{面倒}}$[1]　$\varphi = Ne^{-\lambda r}$（$N$ と λ は任意の定数）を試行関数として，変分法により水素原子の波動関数とエネルギーを求めよ。ただし，水素原子のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\frac{1}{r^2\sin\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{9}$$

ここで，$\displaystyle\int_0^\infty x^n e^{-ax}\mathrm{d}x = \frac{n!}{a^{n+1}}$ を公式として用いて良い（これは，数学の問題だけをまとめた宿題別冊の [3] で確認する）。また，極座標における体積素片が $\mathrm{d}v = r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$ であること，Bohr 半径は $a_0 = \epsilon_0 h^2/(\pi m_\mathrm{e} e^2)$ で定義されることを用いよ。

[1] 難しいという意味ではない。ただ単に，計算が面倒なだけ。

[5] $\boxed{\text{演習問題 18}}$の発展問題 $\boxed{\text{もっと面倒}}$ 前問と同様に，$\varphi = Ne^{-\lambda r^2}$（$N$ と λ は任意の定数）を試行関数として，変分法により水素原子の波動関数とエネルギーを求めよ。ただし，次式を公式として用いて良い（これは，数学の問題だけをまとめた宿題別冊の [5] で確認する）。

$$\int_0^\infty x^{2n}e^{-ax^2}\,\mathrm{d}x = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2n-1)}{2^{n+1}a^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{10}$$

$$\int_0^\infty xe^{-ax^2}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2a} \tag{11}$$

[6] 2電子系において，ハミルトニアンが $\hat{H}(1,2)=\hat{H}(1)+\hat{H}(2)$ のように，それぞれの電子だけに作用するハミルトニアンに分離できる場合を考える。ただし，2つのハミルトニアンはそれぞれ $\hat{H}(1)\Phi(1)=E_1\Phi(1)$, $\hat{H}(2)\Phi(2)=E_2\Phi(2)$ という固有方程式が成り立つとする。この場合，$\hat{H}(1,2)$ の固有関数 $\psi(1,2)$ を $\psi(1,2)=\Phi(1)\Phi(2)$ と表すと，エネルギー固有値は $E(1,2)$ は E_1 と E_2 を用いてどのように表されるか。

解答

[1]　なし

[2]　(a)：期待値　(b)：$\geq$　(c)：変分原理　(d)：試行関数　(e)：完全　(f)：$|c_n|^2 E_n$　(g)：固有値

[3]　波動関数が実関数であること，変数が x であることを考慮すれば，エネルギー期待値は $E_\varphi = \int \varphi \hat{H} \varphi \mathrm{d}x \Big/ \int \varphi^2 \mathrm{d}x$ と表される（波動関数は規格化されていないから分母が必要）。分子と分母を別々に計算する。

$$\begin{aligned} \text{分子} &= \int_0^a Ax(a-x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right)Ax(a-x)\mathrm{d}x = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot A^2\int_0^a x(a-x)\underbrace{\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\left(ax-x^2\right)}_{=-2}\mathrm{d}x \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot A^2\cdot(-2)\int_0^a \left(ax-x^2\right)\mathrm{d}x = \frac{A^2\hbar^2}{m}\left[\frac{a}{2}x^2-\frac{1}{3}x^3\right]_0^a = \frac{A^2\hbar^2}{m}\left(\frac{a^3}{2}-\frac{a^3}{3}\right) = \frac{A^2\hbar^2}{m}\left(\frac{a^3}{6}\right) \end{aligned}$$

$$\text{分母} = \int_0^a A^2x^2(a-x)^2\mathrm{d}x = A^2\int_0^a\left(x^4-2ax^3+a^2x^2\right)\mathrm{d}x = A^2\left[\frac{1}{5}x^5-2a\frac{1}{4}x^4+a^2\frac{1}{3}x^3\right]_0^a = A^2\left(\frac{a^5}{30}\right)$$

よって，エネルギー期待値 E_φ は，

$$E_\varphi = \frac{A^2\hbar^2a^3/6m}{A^2a^5/30} = \left(\frac{10}{\pi^2}\right)\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = 1.013\cdot\underbrace{\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}}_{=E_1}$$

と計算され，真の波動関数（基底状態）に対応するエネルギー固有値 E_1 の 1.013 倍であることがわかる。すなわち，試行関数として採用した関数 $\varphi = Ax(x-a)$ は，かなり近似の程度がよいことが定量的に示されたことになる。しかも，変分原理の主張するように，試行関数によるエネルギー固有値は真のエネルギー固有値よりも大きい値を示している。

[4]　試行関数には変数が r しか含まれていない。すなわち θ や ϕ に関する演算は 0 になるため，ハミルトニアンは次のように少し簡単になる。

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\frac{1}{r^2\sin\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\underbrace{\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)}_{=0}+\underbrace{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}}_{=0}\right]-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \end{aligned}$$

試行関数は規格化されていないから，エネルギー期待値は $E_\varphi = \int \varphi^*\hat{H}\varphi\mathrm{d}v \Big/ \int \varphi^*\varphi\mathrm{d}v$ で計算される。分母と分子を別々に計算する。まずは分母から計算する。

$$\begin{aligned} \int \varphi^*\varphi\mathrm{d}v &= \iiint N^2e^{-2\lambda r}r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\ &= N^2\int_0^\infty e^{-2\lambda r}r^2\mathrm{d}r\underbrace{\int_0^\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta}_{=2}\underbrace{\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi}_{=2\pi} && \text{角度の積分をした} \\ &= 4\pi N^2\int_0^\infty r^2e^{-2\lambda r}\mathrm{d}r = 4\pi N^2\cdot\frac{2!}{(2\lambda)^3} = \frac{\pi N^2}{\lambda^3} && \text{公式より，整理した} \end{aligned}$$

次に，分子を計算する。

$$
\begin{aligned}
\int \varphi^* \hat{H} \varphi \mathrm{dv} &= \int_0^\infty N e^{-\lambda r} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \frac{1}{r^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] N e^{-\lambda r} r^2 \mathrm{d}r \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta}_{=2} \underbrace{\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi}_{=2\pi} \\
&= 4\pi N^2 \int_0^\infty e^{-\lambda r} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \frac{1}{r^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] e^{-\lambda r} r^2 \mathrm{d}r \quad \text{角度の積分をした} \\
&= -4\pi N^2 \Bigg[\underbrace{\int_0^\infty r^2 \mathrm{d}r e^{-\lambda r} \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \frac{1}{r^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \right) e^{-\lambda r}}_{=A} + \underbrace{\int_0^\infty e^{-\lambda r} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-\lambda r} r^2 \mathrm{d}r}_{=B} \Bigg] \\
&\qquad \text{分配した}
\end{aligned}
$$

積分 A に含まれる 1 個目の r^2 の項は，積分素片の一部であり，微分演算の対象ではない。このことを強調するために，積分 A では $r^2 \mathrm{d}r$ を微分演算子の前に書いた。積分 B でも r^2 の項は積分素片であることに変わりはないが，こちらは微分演算子が含まれないので，順番にこだわらなくてよい。まずは積分 A から計算する。

$$
\begin{aligned}
A &= \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \int_0^\infty r^2 \mathrm{d}r e^{-\lambda r} \frac{1}{r^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \right) e^{-\lambda r} \\
&= -\frac{\lambda\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \int_0^\infty \mathrm{d}r e^{-\lambda r} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r^2 e^{-\lambda r} \right) && e^{-\lambda r} \text{を } r \text{ で微分した} \\
&= -\frac{\lambda\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \int_0^\infty \mathrm{d}r e^{-\lambda r} \left(2r e^{-\lambda r} - \lambda r^2 e^{-\lambda r} \right) && \text{積の微分をした} \\
&= -\frac{\lambda\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \left[2 \int_0^\infty r e^{-2\lambda r} \mathrm{d}r - \lambda \int_0^\infty r^2 e^{-2\lambda r} \mathrm{d}r \right] && \text{分配した} \\
&= -\frac{\lambda\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \left[2 \frac{1!}{(2\lambda)^2} - \lambda \frac{2!}{(2\lambda)^3} \right] = -\frac{\lambda\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \frac{1}{4\lambda^2} = -\frac{\hbar^2}{8m_\mathrm{e}\lambda} && \text{公式より，整理した}
\end{aligned}
$$

次に B を計算する。

$$
\begin{aligned}
B &= \int_0^\infty e^{-\lambda r} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-\lambda r} r^2 \mathrm{d}r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty r e^{-2\lambda r} \mathrm{d}r && \text{整理した} \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1!}{(2\lambda)^2} = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\lambda^2} && \text{公式より}
\end{aligned}
$$

これらより，エネルギー期待値は次のように計算される。

$$
\begin{aligned}
E_\varphi &= \frac{-4\pi N^2 \left(-\dfrac{\hbar^2}{8m_\mathrm{e}\lambda} + \dfrac{e^2}{16\pi\epsilon_0\lambda^2} \right)}{\dfrac{\pi N^2}{\lambda^3}} = \frac{\hbar^2\lambda^2}{2m_\mathrm{e}} - \frac{e^2\lambda}{4\pi\epsilon_0} \\
&= \frac{h^2\lambda^2}{8\pi^2 m_\mathrm{e}} - \frac{e^2\lambda}{4\pi\epsilon_0} && \hbar = \frac{h}{2\pi} \text{を代入した}
\end{aligned}
$$

これが最小値をとるためには，λ で微分したものが 0 になればよい。

$$
\frac{\partial E_\varphi}{\partial \lambda} = \frac{h^2\lambda}{4\pi^2 m_\mathrm{e}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 0 \quad \xrightarrow{\lambda\text{について整理すると}} \quad \lambda = \frac{e^2\pi m_\mathrm{e}}{\epsilon_0 h^2}
$$

このようにして λ が得られたが Bohr 半径の定義式：$a_0 = \epsilon_0 h^2/\pi m_\mathrm{e} e^2$ と λ を比較して見ると，λ が $1/a_0$ に等しいことがわかる。そこで，$\lambda = 1/a_0$ を E_φ の式に代入すればエネルギーとして次式を得る[2]。

$$
E_\varphi = \frac{h^2(1/a_0)}{8\pi^2 m_\mathrm{e}} \frac{e^2\pi m_\mathrm{e}}{\epsilon_0 h^2} - \frac{e^2(1/a_0)}{4\pi\epsilon_0} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}
$$

[2] 右辺第 1 項に代入するときは，$\lambda^2 = \left(\dfrac{1}{a_0}\right)^2$ と代入せずに，$\lambda^2 = \dfrac{1}{a_0} \dfrac{e^2\pi m_\mathrm{e}}{\epsilon_0 h^2}$ とするのがこつ。

これは，水素原子の基底状態のエネルギーに他ならない。次に規格化条件から $\varphi = Ne^{-r/a_0}$ の N を決める。

$$\begin{aligned}
\iiint N^2 e^{-2r/a_0} r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi &= 4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-(2/a_0)r}\mathrm{d}r \\
&= 4\pi N^2 \cdot \frac{2!}{(2/a_0)^3} && \text{公式より} \\
&= \pi N^2 a_0^3 = 1 \quad \xrightarrow{\text{これより}} \quad N = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}
\end{aligned}$$

すなわち，波動関数は次のように求まった。

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

これは，水素原子の基底状態（1s）の波動関数そのものである。この問題では，試行関数の選定がよかったために，変分法により真の波動関数，真のエネルギー値が得られた。

[5]　前問同様に，試行関数には変数が r しか含まれていないから，ハミルトニアンは次のように書ける。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

やはり，試行関数は規格化されていないから，エネルギー期待値は $E_\varphi = \int \varphi^* \hat{H}\varphi \mathrm{d}v \Big/ \int \varphi^*\varphi \mathrm{d}v$ で計算される。まずは分母から計算する。

$$\begin{aligned}
\int \varphi^*\varphi \mathrm{d}v &= \iiint N^2 e^{-2\lambda r^2} r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\
&= N^2 \int_0^\infty e^{-2\lambda r^2} r^2 \mathrm{d}r \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta}_{=2} \underbrace{\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi}_{=2\pi} && \text{角度の積分をした} \\
&= 4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\lambda r^2}\mathrm{d}r && \text{整理した} \\
&= 4\pi N^2 \cdot \frac{1}{2^2(2\lambda)}\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} && \text{(10) 式で, } n=1, a=2\lambda \text{とした} \\
&= \frac{N^2}{2}\sqrt{\frac{\pi^3}{2\lambda^3}} && \text{整理した}
\end{aligned}$$

次に，分子を計算する。

$$\begin{aligned}
\int \varphi^* \hat{H}\varphi \mathrm{d}v &= \int_0^\infty N e^{-\lambda r^2}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right] N e^{-\lambda r^2} r^2 \mathrm{d}r \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta\mathrm{d}\theta}_{=2}\underbrace{\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi}_{=2\pi} \\
&= 4\pi N^2 \int_0^\infty e^{-\lambda r^2}\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right] e^{-\lambda r^2} r^2\mathrm{d}r \qquad \text{角度の積分をした} \\
&= -4\pi N^2\left[\int_0^\infty r^2\mathrm{d}r e^{-\lambda r^2}\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)e^{-\lambda r^2} + \int_0^\infty e^{-\lambda r^2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}e^{-\lambda r^2}r^2\mathrm{d}r\right] \\
& \qquad \text{分配した} \\
&= -4\pi N^2\left[\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\underbrace{\int_0^\infty r^2\mathrm{d}r e^{-\lambda r^2}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)e^{-\lambda r^2}}_{=A} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\underbrace{\int_0^\infty e^{-\lambda r^2}\frac{1}{r}e^{-\lambda r^2}r^2\mathrm{d}r}_{=B}\right]
\end{aligned}$$

注意すべき点は [4] と全く同じである（積分 A に含まれる 1 個目の r^2 の項は，積分素片の一部であり，微分演算の対象ではない。このことを強調するために，積分 A では $r^2\mathrm{d}r$ を微分演算子の前に書いた。積分 B でも r^2 の項は積分素片であ

ることに変わりはないが，こちらは微分演算子が含まれないので，順番にこだわらなくてよい)。まずは B を計算する。

$$\begin{aligned}
B &= \int_0^\infty re^{-2\lambda r^2}\mathrm{d}r && \text{整理した} \\
&= \frac{1}{4\lambda} && \text{(11) 式より}
\end{aligned}$$

次に積分 A を計算する。

$$\begin{aligned}
A &= \int_0^\infty r^2\mathrm{d}re^{-\lambda r^2}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)e^{-\lambda r^2} \\
&= \int_0^\infty \mathrm{d}re^{-\lambda r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)e^{-\lambda r^2} && r^2\text{と}\frac{1}{r^2}\text{がキャンセルした} \\
&= -2\lambda\int_0^\infty \mathrm{d}re^{-\lambda r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^3e^{-\lambda r^2}\right) && e^{-\lambda r^2}\text{を } r \text{ で微分した} \\
&= -2\lambda\int_0^\infty \mathrm{d}re^{-\lambda r^2}\left(3r^2e^{-\lambda r^2}-2\lambda r^4e^{-\lambda r^2}\right) && \text{積の微分をした} \\
&= -2\lambda\left[3\underbrace{\int_0^\infty r^2e^{-2\lambda r^2}\mathrm{d}r}_{=C}-2\lambda\underbrace{\int_0^\infty r^4e^{-2\lambda r^2}\mathrm{d}r}_{=D}\right] && \text{分配した}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C &= \frac{1}{2^2(2\lambda)}\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda^3}} && \text{(10) 式で } n=1, a=2\lambda\text{とした} \\
D &= \frac{1\cdot 3}{2^3(2\lambda)^2}\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} = \frac{3}{32}\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda^5}} && \text{(10) 式で } n=2, a=2\lambda\text{とした}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A &= -2\lambda\left[3\times\frac{1}{8}\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda^3}}-2\lambda\times\frac{3}{32}\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda^5}}\right] && \text{上の結果を代入した} \\
&= -\frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} && \text{整理した}
\end{aligned}$$

よって，分子は，

$$\begin{aligned}
\text{分子} &= -4\pi N^2\left[\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\times\left(-\frac{3}{8}\right)\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}}+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{4\lambda}\right] \\
&= \frac{3\pi\hbar^2N^2}{4m_\mathrm{e}}\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}}-\frac{N^2e^2}{4\epsilon_0\lambda}
\end{aligned}$$

となる。これらより，エネルギー期待値は次のように計算される。

$$\begin{aligned}
E_\varphi &= \frac{\dfrac{3\pi\hbar^2N^2}{4m_\mathrm{e}}\sqrt{\dfrac{\pi}{2\lambda}}-\dfrac{N^2e^2}{4\epsilon_0\lambda}}{\dfrac{N^2}{2}\sqrt{\dfrac{\pi^3}{2\lambda^3}}} \\
&= \frac{3\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\lambda-\frac{e^2}{\sqrt{2\pi^3}\epsilon_0}\sqrt{\lambda}
\end{aligned}$$

これが最小値をとるためには，λ で微分したものが 0 になればよい。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_\varphi}{\partial\lambda} &= \frac{3\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}-\frac{e^2}{2\sqrt{2\pi^3}\epsilon_0}\lambda^{-1/2}=0 \\
\lambda^{-1/2} &= \frac{3\hbar^2\epsilon_0\sqrt{2\pi^3}}{e^2m_\mathrm{e}} \\
\lambda &= \frac{e^4m_\mathrm{e}^2}{18\hbar^4\epsilon_0^2\pi^3} \qquad (12)
\end{aligned}$$

このようにして λ が得られた。そこで，λ を E_φ の式に代入すればエネルギーとして次式を得る。

$$
\begin{aligned}
E_\varphi &= \frac{3\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \times \frac{e^4 m_\mathrm{e}^2}{18\hbar^4\epsilon_0^2\pi^3} - \frac{e^2}{\sqrt{2\pi^3}\epsilon_0} \times \frac{e^2 m_\mathrm{e}}{3\hbar^2\epsilon_0\sqrt{2\pi^3}} \\
&= -\frac{m_\mathrm{e}e^4}{12\hbar^2\epsilon_0^2\pi^3} = \underbrace{\frac{m_\mathrm{e}e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}}_{=1/a_0} \cdot \frac{-e^2}{3\pi^2\epsilon_0} = \frac{-e^2}{3\pi^2\epsilon_0 a_0} \\
&= \underbrace{-\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}}_{=E_\mathrm{1s}} \left(\frac{8}{3\pi}\right) = 0.849E_\mathrm{1s}
\end{aligned}
$$

ここで，E_1s は負の値であるから，$E_\varphi > E_\mathrm{1s}$ であり試行関数によるエネルギー期待値は真のエネルギー値よりも大きい。

[6]　$\hat{H}(1,2)$ の固有関数は $\psi(1,2)$，固有値は $E(1,2)$ であるから，$\hat{H}(1,2)\psi(1,2) = E(1,2)\psi(1,2)$ が成り立つ。ここで，$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$，$\psi(1,2) = \Phi(1)\Phi(2)$ とおくと，固有方程式は $\left[\hat{H}(1) + \hat{H}(2)\right]\Phi(1)\Phi(2) = E(1,2)\Phi(1)\Phi(2)$ と書ける。この左辺は,

$$
\begin{aligned}
\left[\hat{H}(1) + \hat{H}(2)\right]\Phi(1)\Phi(2) &= \hat{H}(1)\Phi(1)\Phi(2) + \hat{H}(2)\Phi(1)\Phi(2) && \text{展開した} \\
&= \Phi(2)\Big[\underbrace{\hat{H}(1)\Phi(1)}_{=E_1\Phi(1)}\Big] + \Phi(1)\Big[\underbrace{\hat{H}(2)\Phi(2)}_{=E_2\Phi(2)}\Big] && \text{演算に関係ない関数を前に出した} \\
&= \Phi(2)E_1\Phi(1) + \Phi(1)E_2\Phi(2) \\
&= (E_1 + E_2)\,\Phi(1)\Phi(2) && \Phi(1)\Phi(2)\ \text{で括った} \\
&= (E_1 + E_2)\,\psi(1,2) && \psi(1,2) = \Phi(1)\Phi(2)\ \text{を代入した}
\end{aligned}
$$

すなわち，$\hat{H}(1,2)$ の固有関数を $\psi(1,2) = \Phi(1)\Phi(2)$ と「積」の形で表すと，エネルギー固有値は $E_1 + E_2$ と「和」の形で表される。

今日の講義やこの宿題でわからないことがあれば，お伝えください。また，講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん，成績等には一切関係ありません。

✎ **記述欄**