課題：

z 方向に、大きさ F の電界を加えたとき、水素原子の電子分極率を変分法によって求める。但し、試行関数として $\varphi' = \varphi(1+\mu z)$ を用いる。ここで、$\varphi = \exp(-r/a_0);\quad a_0;\mathrm{Bohr's\ radius}$ である。

電場があるとき、ハミルトニアンは、電場のない時のハミルトニアン H を使って、$H + eFz$ と書き表せる。以下では、参考資料として、「「技術者工学者のための量子論　野村昭一郎　実教出版 1993 年第 17 刷」の 11 章　波動方程式の近似的解法、11-2 節　変分法」を用いる。

まず、次の計算をする。

$$(\varphi', H\varphi') = \int \varphi(1+\mu z)(H+eFz)\varphi(1+\mu z)d\upsilon = \int \varphi H\varphi d\upsilon + \mu^2 \int \varphi z H\varphi z d\upsilon + 2eF\mu \int \varphi^2 d\upsilon$$

この等号は以下のようにして確かめられる。

$$(1+\mu z)(H+eFz)(1+\mu z) = (1+\mu z)(H + \mu Hz + eFz + eF\mu z^2)$$
$$= H + \mu Hz + eFz + eF\mu z^2 + \mu zH + \mu^2 zHz + \mu eFz^2 + \mu^2 eFz^3$$

ここで、z について奇数冪の項は、奇関数であるから $-\infty$ から $+\infty$ 迄の積分によって消える。
同じようにして、$(1+\mu z)^2 = (1+2\mu z + \mu^2 z^2)$ についても、z の項が消える。*1

ここで更に、$H\varphi = E_0\varphi,\quad H = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ であるから、

$$\int \varphi H\varphi d\upsilon = E_0 \int \varphi^2 d\upsilon$$
$$\int \varphi z H\varphi z d\upsilon = \int \varphi z^2 H\varphi d\upsilon - \frac{\hbar^2}{m}\int \varphi z \frac{\partial\varphi}{\partial z} d\upsilon = E_0 \int \varphi^2 z^2 d\upsilon + \frac{\hbar^2}{2m}\int \varphi^2 d\upsilon$$

上の式の等号は $[H, z]$ の交換関係から示される次の関係式を使っている。

$$Hz\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial}{\partial z}(z\varphi) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial z}\left(\varphi + z\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z} + z\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m} z\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial\varphi}{\partial z}$$
$$zH\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m} z\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}$$

また、

$(\varphi', \varphi') = \int \varphi^2(1+\mu z)^2 d\upsilon = \int \varphi^2 d\upsilon + \mu^2 \int \varphi^2 z^2 d\upsilon$ であるので、*1

$$E(\mu) = \frac{\int \varphi^* H' \varphi d\upsilon}{\int \varphi^* \varphi d\upsilon} = E_0 + \frac{\frac{\hbar^2}{2m}\mu^2 \int \varphi^2 d\upsilon + 2eF\mu \int \varphi^2 z^2 d\upsilon}{\int \varphi^2 d\upsilon + \mu^2 \int \varphi^2 z^2 d\upsilon} = E_0 + \frac{\frac{\hbar^2}{2m}\mu^2 + 2eFa_0{}^2\mu}{1 + a_0{}^2\mu^2}$$

となる。上式の二番目の等号は、$d\upsilon = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi,\quad z = r\cos\theta$ である事から、次の様にして導くことが出来る。

$$\mathrm{Denom1} = \int \varphi^2 d\upsilon = \int_0^\infty \exp(-2r/a_0) r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{a_0{}^3}{4} \cdot 2 \cdot 2\pi = \pi a_0{}^3$$

$$\mathrm{Denom2} = \int \varphi^2 z^2 d\upsilon = \int_0^\infty \exp(-2r/a_0) r^4 dr \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{3a_0{}^5}{4} \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi = \pi a_0{}^5$$

$$\therefore \quad \mathrm{Denominator} = \pi a_0{}^3 (1 + a_0{}^2 \mu^2)$$

なお、ここで定積分の計算については以下の公式を用いている。

$$\int_0^\infty \exp(-2r/a_0) r^2 dr = \left(\frac{a_0}{2}\right)^3 \Gamma(3) = \left(\frac{a_0}{2}\right)^3 2 = \frac{1}{4} a_0{}^3$$

$$\int_0^\infty \exp(-2r/a_0) r^4 dr = \left(\frac{a_0}{2}\right)^5 \Gamma(5) = \left(\frac{a_0}{2}\right)^5 4 \cdot 3 \cdot 2 = \frac{3}{4} a_0{}^5$$

$$\because \quad \int_0^\infty \exp(-\lambda r) r^\alpha dr = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\lambda^{\alpha+1}}; \quad \Gamma(n) = (n-1)!, \quad \Gamma(x+1) = x\Gamma(x), \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

ここで電場が小さく変化分が小さいと考え、エネルギー$E(\mu)$の最小値を求める。微分してそれがゼロとなるμを決めればよい。

$$E(\mu) = E_0 + \frac{\frac{\hbar^2}{2m}\mu^2 + 2eFa_0{}^2\mu}{1 + a_0{}^2\mu^2}$$

$$\frac{\partial E(\mu)}{\partial \mu} = 0 = (1 + a_0{}^2\mu^2)\left(\frac{\hbar^2}{m}\mu + 2eFa_0{}^2\right) - 2a_0{}^2\mu\left(\frac{\hbar^2}{2m}\mu^2 + 2eFa_0{}^2\mu\right)$$

$$= \frac{\hbar^2}{m}\mu + 2eFa_0{}^2 + \frac{\hbar^2}{m}a_0{}^2\mu^3 + 2eFa_0{}^4\mu^2 - \frac{\hbar^2}{m}a_0{}^2\mu^3 - 4eFa_0{}^4\mu^2 = \frac{\hbar^2}{m}\mu + 2eFa_0{}^2 - 2eFa_0{}^4\mu^2 = 0$$

$$\frac{\hbar^2}{m}\mu + 2eFa_0{}^2 - 2eFa_0{}^4\mu^2 = 0; \quad \mu^2 - \frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{2eFa_0{}^4}\mu - \frac{1}{a_0{}^2} = 0$$

$$\mu = \frac{1}{2}\left[\frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{2eFa_0{}^4} \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{2eFa_0{}^4}\right)2 + \frac{4}{a_0{}^2}}\right] = \frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{2eFa_0{}^4}\left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{4}{a_0{}^2}\left(\frac{2meFa_0{}^4}{\hbar^2}\right)^2}\right]$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{2eFa_0{}^4}\frac{1}{2}\frac{4}{a_0{}^2}\left(\frac{2meFa_0{}^4}{\hbar^2}\right)^2 = -\frac{2meFa_0{}^2}{\hbar^2} = \mu^-$$

上の式は$\mu^- = -2meFa_0{}^2/\hbar^2$で最小値を取り、その時のエネルギーは以下のようになる。

$$E(\mu) = E_0 + \frac{\frac{\hbar^2}{2m}\mu^2 + 2eFa_0{}^2\mu}{1 + a_0{}^2\mu^2} = E_0 + \frac{\frac{\hbar^2}{2m}\frac{4m^2e^2F^2a_0{}^4}{\hbar^4} - 2eFa_0{}^2\frac{2meFa_0{}^2}{\hbar^2}}{1 + a_0{}^2\mu^2}$$

$$= E_0 + \frac{-\frac{2meF^2a_0{}^4}{\hbar^2}}{1 + a_0{}^2\mu^2} \approx E_0 - \frac{2meF^2a_0{}^4}{\hbar^2} = E_0 - 8\pi\varepsilon_0 a_0{}^3 F^2$$

$$\because \quad \text{Bohr's Radius}; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{8\pi\varepsilon_0}{e^2}\right) = \frac{\varepsilon_0 h^2}{me^2\pi}$$

尚、参考教科書の(11-80)式を導出するときに必要な知識は以下の様なものである。:

エルミート演算子（実際の物理量はエルミート演算子）

任意の二つの関数に対して$(\varphi, H\phi) = (H\varphi, \phi)$が成立する。

(証明)

$$(\varphi, H\phi) = (H\varphi, \phi)$$

$$\int \varphi^* H\phi \, d\tau = \int H^* \varphi^* \phi \, d\tau = \left(\int \phi^* H\varphi \, d\tau\right)^*$$

$$(\varphi, H\phi) = (\phi, H\varphi)^*$$

$$\because \quad (\varphi, \phi) = \int \varphi^* \phi \, d\tau = \left(\int \varphi\phi^* \, d\tau\right)^* = \left(\int \phi^* \varphi \, d\tau\right)^* = (\phi, \varphi)^*$$