物理化学IV 小テスト 第2回　問題用紙　**2006.6.19**

まず摂動法について確認しておこう．今，あるハミルトニアン $\hat{H}$ が

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \tag{1}$$

で表せ，$\hat{H}^0$ の固有関数 Ψ_n^0 および固有値 E_n^0 が求められているとしよう．ここで，Ψ_n^0 の完全規格直交性が成り立っているとする．すなわち，

$$\boxed{\textbf{(a)}\quad \text{ブラ・ケットで表すこと}} = \delta_{ij}(i, j \text{ は量子数 } n \text{ を表す添字}) \tag{2}$$

が成立し (δ_{ij} はクロネッカーのデルタ)，また任意の関数 Φ について

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i^0 \tag{3}$$

が成り立つ．

さて，Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n \tag{4}$$

を満たす真の固有関数 Ψ_n および固有値 E_n について，パラメータ λ を使って次のように書けるとする．

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n' + \lambda^2 \Psi_n'' + \dots \tag{5}$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots \tag{6}$$

式 (5)(6)，および式 (1) を Schrödinger 方程式 (4) に代入し，各 λ の次数について整理すると，

$$\hat{H}^0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0 (\lambda \text{の 0 次の項}) \tag{7}$$

$$\boxed{\textbf{(b)}\quad \lambda \text{ の 1 次の項 (等式)}} \tag{8}$$

$$\boxed{\textbf{(c)}\quad \lambda \text{ の 2 次の項 (等式)}} \tag{9}$$

などとなる．

ここで 1 次の項 (8) 式に着目し，左から Ψ_n^{0*} をかけて積分すると，

$$\boxed{\textbf{(d)}\quad \text{ブラ・ケットで表すこと}} \tag{10}$$

となる．ブラケットの性質およびハミルトニアンのエルミート性に注意すると，

$$\langle \Psi_n^0 | \hat{H}^0 | \Psi_n' \rangle = E_n^0 \langle \Psi_n^0 | \Psi_n' \rangle \tag{11}$$

となるので，結局

$$E_n' = \boxed{\textbf{(e)}\quad \Psi_n^0, \hat{H}' \text{ のブラ・ケット}} \tag{12}$$

となる．この式の右辺を H_{nn}' と書く．したがって，1 次までの範囲で，パラメータ λ を 1 とおくと

$$E_n = E_n^0 + H_{nn}' \tag{13}$$

と書ける．

同様に 2 次摂動までとると

$$E_n = E_n^0 + H_{nn}' + \sum_{i \neq n} \frac{|H_{in}'|^2}{E_n^0 - E_i^0} \tag{14}$$

となる．

次に，もう少し具体的な例として，$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$ で与えられる 2 準位系を考えよう．2 準位系とは量子数 n が $n = 1, 2$ の 2 種類しかない系である．図 1 に示すように，摂動項がないときのエネルギーが E_1^0, E_2^0 ($E_1^0 < E_2^0$) であり，摂動項があるとエネルギーが E_1 および E_2 になると考える．ここで，先程と同様，E_1^0, E_2^0 に対応する $\hat{H}^0$ の固有関数を Ψ_1^0, Ψ_2^0 とする．

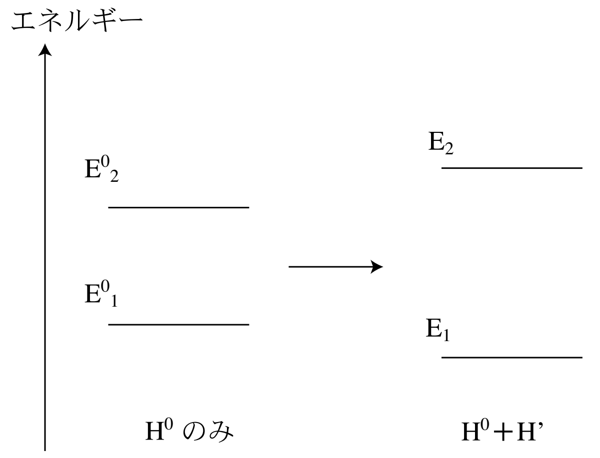

図 1: 摂動項がない時とある時の 2 準位系の模式図

ここで，これらの関数と $\hat{H}'$ について，次のような関係が成り立っているとする．

$$\langle \Psi_1^0 | \hat{H}' | \Psi_1^0 \rangle = \langle \Psi_2^0 | \hat{H}' | \Psi_2^0 \rangle = \alpha \tag{15}$$

$$\langle \Psi_1^0 | \hat{H}' | \Psi_2^0 \rangle = \langle \Psi_2^0 | \hat{H}' | \Psi_1^0 \rangle = \beta \tag{16}$$

したがって摂動論を用いると，(12) 式，(14) 式および，上の 2 式から，2 次摂動までのエネルギーは，E_1^0, E_2^0, α, β などで表すと

$$E_1 = E_1^0 + \boxed{\textbf{(f)}\quad 1\text{次}} + \boxed{\textbf{(g)}\quad 2\text{次}}$$

$$E_2 = E_2^0 + \boxed{\textbf{(h)}\quad 1\text{次}} + \boxed{\textbf{(i)}\quad 2\text{次}} \tag{17}$$

となる．したがって，α, β を計算すれば，摂動項があるときのエネルギー E_1, E_2 が求められることになる．

ところで，このような簡単な系のエネルギーは，実は次のようにしてエネルギー固有値の厳密解 $E_n (n = 1, 2)$ を求めることができる．

まず $\hat{H}^0$ の固有関数 Ψ_n^0 の完全性より，真の固有関数 Ψ を

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i^0 = c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0 \tag{18}$$

と書くことができるはずである．これを Schrödinger 方程式 $\hat{H}\Psi = E_n\Psi$ に代入し，両辺に左から Ψ_1^{0*} を掛けて積分すると

$$\begin{aligned} \text{左辺} &= \langle\Psi_1^0|\hat{H}^0 + \hat{H}'|c_1\Psi_1^0 + c_2\Psi_2^0\rangle \\ &= \boxed{\textbf{(j)} \quad E_1^0,\, c_1,\, c_2,\, \alpha,\, \beta\ \text{の式}} \end{aligned} \tag{19}$$

$$\text{右辺} = E_n\langle\Psi_1^0|c_1\Psi_1^0 + c_2\Psi_2^0\rangle = E_n c_1 \tag{20}$$

となる．同様に両辺に左から Ψ_2^{0*} を掛けて積分すると，

$$\begin{aligned} \text{左辺} &= \langle\Psi_2^0|\hat{H}^0 + \hat{H}'|c_1\Psi_1^0 + c_2\Psi_2^0\rangle \\ &= \boxed{\textbf{(k)} \quad E_2^0,\, c_1,\, c_2,\, \alpha,\, \beta\ \text{の式}} \end{aligned} \tag{21}$$

$$\text{右辺} = E_n c_2 \tag{22}$$

となる．(19) 式=(20) 式および (21) 式=(22) 式は，c_1 および c_2 の連立方程式である．一般に，p, q, r, s を定数として，連立方程式

$$pc_1 + qc_2 = 0$$
$$rc_1 + sc_2 = 0$$

が，$c_1 = c_2 = 0$ 以外の解を持つためには次の行列式が 0 にならなければならない．

$$\begin{vmatrix} p & q \\ r & s \end{vmatrix} = ps - qr = 0 \tag{23}$$

この (23) 式を永年方程式とよぶ．今の例 (19)-(22) で永年方程式をたてると E_n の 2 次方程式となり，

$$\boxed{\textbf{(l)} \quad E_n\ \text{の 2 次式}} = 0 \tag{24}$$
$$(E_n, E_1^0, E_2^0, c_1, c_2, \alpha, \beta\text{の式})$$

となる．これを解くと，

$$E_n = \frac{1}{2}\boxed{\textbf{(m)} \quad E_1^0,\, E_2^0,\, \alpha\ \text{の式}} + \pm\frac{1}{2}\sqrt{\boxed{\textbf{(n)} \quad E_1^0,\, E_2^0,\, \beta\ \text{の式}}} \tag{25}$$

となる．これが，このような摂動項がある場合の 2 準位系の厳密解である．$E_1^0 < E_2^0$ に注意し，x が小さいときの平方根の近似式 $\sqrt{1+x} = 1 + x/2$ を使うと，(25) 式は，2 次摂動の解 (17) と同一になる．ただし平方根の前の符号が $-$ の方の解が $n = 1$，$+$ の方が $n = 2$ に対応する．

さて，$E_1^0 = E_2^0$ の場合，上で述べた縮退していないときの摂動論は，2 次の摂動項が発散するため使えない（厳密解ではもちろん問題ない）．

そこで，今度は変分法で考えてみよう．試行関数は (18) 式で与えられ，c_1 および c_2 がパラメータである．このとき，エネルギー期待値 ϵ は

$$\epsilon = \frac{\langle\Psi|\hat{H}^0 + \hat{H}'|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \tag{26}$$

となるので，$\partial\epsilon/\partial c_1 = \partial\epsilon/\partial c_2 = 0$ となる c_1 および c_2 を求めることになる．まず，(18) 式を (26) 式に代入して，

$$(26)\ \text{の分母} = \boxed{\textbf{(o)} \quad c_1,\, c_2\ \text{の式}} \tag{27}$$

となる．また，$E_1^0 = E_2^0 = E^0$ とすると，

$$(26)\ \text{の分子} = \boxed{\textbf{(p)}\ E^0,\, c_1,\, c_2,\, \alpha,\, \beta\ \text{の式}} \tag{28}$$

となる．よって

$$\epsilon = \boxed{\textbf{(q)} \quad E^0,\, \alpha,\, \beta\ \text{の式}} + \frac{2\beta c_1 c_2}{c_1^2 + c_2^2} \tag{29}$$

さて，この (29) 式を c_1 で偏微分して 0 とおくと，パラメータ c_1 と c_2 について次の関係式が得られる．

$$\boxed{\textbf{(r)} \quad c_1,\, c_2\ \text{の関係式}} \tag{30}$$

これは (29) 式を c_2 で偏微分しても同様である．この (30) 式が変分法によって求められたパラメータであり，具体的な値は (18) 式を規格化すればよい．すなわち，

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = (26)\ \text{の分母} = 1 \tag{31}$$

より，c_1 を正にとると

$$c_1 = \boxed{\quad \textbf{(s)} \quad} \tag{32}$$
$$c_2 = \pm\boxed{\quad \textbf{(t)} \quad} \tag{33}$$

と求められる．したがって，これを (29) 式に代入すると

$$\epsilon = \boxed{\textbf{(u)} \quad E^0,\, \alpha,\, \beta\ \text{の式}} \tag{34}$$

となる．これは，$E_1^0 = E_2^0 = E^0$ としたときの厳密解 (25) に等しいことが分かる．試行関数が厳密解と同じなので，変分原理から求めた値は厳密解と一致する．