物理化学 IV（加藤将樹） 小テスト 第 2 回 解答 2006.6.19

持ち込み物件：全ての配布プリント，A4 用紙 1 枚

注意：問題用紙の余白を下書きや計算等に使用し，解答用紙には清書のみを記入すること。
また，式番号は，この解答独自のもので問題文のものとは無関係である。

摂動法を用いて波動関数 Ψ のエネルギー準位を求める．Ψ_n^0 について完全規格直交性が成り立っている場合，これを式で表すと

(a)

$$\langle \Psi_i^0 | \Psi_j^0 \rangle = \delta_{ij} \tag{1}$$

である．δ_{ij} はクロネッカーのデルタと呼ばれ，$i = j$ のとき 1, $i \neq j$ のとき 0 である．ここで，Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n \tag{2}$$

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．

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi'_n + \lambda^2 \Psi''_n + \cdots \tag{3}$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E'_n + \lambda^2 E''_n + \cdots \tag{4}$$

この式で，あるハミルトニアン $\hat{H}$ が

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \tag{5}$$

と表せるとき，(2) 式に (3),(4),(5) 式を代入すると

$$\begin{aligned} &\left(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}'\right)\left(\Psi_n^0 + \lambda \Psi'_n + \cdots\right) \\ &= \left(E_n^0 + \lambda E'_n + \lambda^2 E''_n + \cdots\right)\left(\Psi_n^0 + \lambda \Psi'_n + \cdots\right) \end{aligned} \tag{6}$$

これを λ について整理すると，

$$\begin{aligned} &\hat{H}^0\Psi_n^0 + \lambda\left(\hat{H}^0\Psi'_n + \hat{H}'\Psi_n^0\right) + \cdots \\ &= E_n^0\Psi_n^0 + \lambda\left(E_n^0\Psi'_n + E'_n\Psi_n^0\right) + \cdots \end{aligned} \tag{7}$$

これが任意の λ について成立するには λ の係数が等しくならなければならない．ここで，各 λ の次数について整理すると

λ が 0 次の項

$$\hat{H}^0\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^0 \tag{8}$$

λ が 1 次の項

(b)

$$\hat{H}^0\Psi'_n + \hat{H}'\Psi_n^0 = E_n^0\Psi'_n + E'_n\Psi_n^0 \tag{9}$$

λ が 2 次の項

(c)

$$\hat{H}^0\Psi''_n + \hat{H}'\Psi'_n = E_n^0\Psi''_n + E'_n\Psi'_n + E''_n\Psi_n^0 \tag{10}$$

ここで，(9) 式について左から Ψ_n^{0*} をかけて積分する．これをブラ・ケットで表すと

(d)

$$\begin{aligned} &\langle \Psi_n^0 | \hat{H}^0 | \Psi'_n \rangle + \langle \Psi_n^0 | \hat{H}' | \Psi_n^0 \rangle = \\ &\qquad \langle \Psi_n^0 | E_n^0 | \Psi'_n \rangle + \langle \Psi_n^0 | E'_n | \Psi_n^0 \rangle \end{aligned} \tag{11}$$

このとき，ハミルトニアンのエルミート性に注意すると

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n^0 | \hat{H}^0 | \Psi'_n \rangle &= \langle \Psi'_n | \hat{H}^0 | \Psi_n^0 \rangle^* = \langle \Psi'_n | E_n^{\circ} | \Psi_n^0 \rangle^* \\ &= \left(E_n^0 \langle \Psi'_n | \Psi_n^0 \rangle\right)^* = E_n^0 \langle \Psi_n^0 | \Psi'_n \rangle \end{aligned} \tag{12}$$

よって，(11) 式は

(e)

$$E'_n = \langle \Psi_n^0 | \hat{H}' | \Psi_n^0 \rangle \tag{13}$$

よって，一次摂動の範囲でエネルギー準位は

$$\langle \Psi_n^0 | \hat{H}' | \Psi_n^0 \rangle = H'_{nn} \tag{14}$$

とおくと

$$E_n = E_n^0 + H'_{nn} \tag{15}$$

同様に 2 次摂動までとると

$$E_n = E_n^0 + H'_{nn} + \sum_{i \neq n} \frac{|H'_{in}|^2}{E_n^0 - E_i^0} \tag{16}$$

ここで，$n = 1, 2$ の 2 種類しかない 2 準位系を考える．つぎのような関係が成り立っているとする．

$$\langle \Psi_1^0 | \hat{H}' | \Psi_1^0 \rangle = \langle \Psi_2^0 | \hat{H}' | \Psi_2^0 \rangle = \alpha \tag{17}$$

$$\langle \Psi_1^0 | \hat{H}' | \Psi_2^0 \rangle = \langle \Psi_2^0 | \hat{H}' | \Psi_1^0 \rangle = \beta \tag{18}$$

したがって，(16) 式に $n = 1$ を代入すると

$$E_1 = E_1^0 + H'_{11} + \sum_{i \neq 1}^{i=2} \frac{|H'_{i1}|^2}{E_1^0 - E_i^0} \tag{19}$$

ここで，H'_{11} は (14),(17) 式から

$$H'_{11} = \langle \Psi_1^0 | \hat{H}' | \Psi_1^0 \rangle = \alpha \tag{20}$$

2 次摂動の項は i が 2 までの和をとるが，$i \neq 1$ であるため $i = 2$ のみである．よって

$$\sum_{i \neq 1}^{i=2} \frac{|H'_{i1}|^2}{E_1^0 - E_i^0} = \frac{|H'_{21}|^2}{E_1^0 - E_2^0} \tag{21}$$

このとき，H'_{21} も同様に

$$H'_{21} = \langle\Psi_2^0|\hat{H}'|\Psi_1^0\rangle = \beta \tag{22}$$

よって，(19) 式は，(20),(22) 式から次のように表せる

$$E_1 = E_1^0 + \alpha + \frac{|\beta|^2}{E_1^0 - E_2^0} \tag{23}$$

ここから

(f)

$$\alpha \tag{24}$$

(g)

$$\frac{|\beta|^2}{E_1^0 - E_2^0} \tag{25}$$

同様にして，$n = 2$ の場合 (16) 式は

$$E_2 = E_2^0 + H'_{22} + \sum_{i\neq 2}^{i=2} \frac{|H'_{i2}|^2}{E_2^0 - E_i^0} \tag{26}$$

すると，

$$H'_{22} = \langle\Psi_2^0|\hat{H}'|\Psi_2^0\rangle = \alpha \tag{27}$$

2 次摂動は i が 2 までの和をとるが $i \neq 2$ であるから $i = 1$ のみである．よって

$$\sum_{i\neq 2}^{i=2} \frac{|H'_{i2}|^2}{E_2^0 - E_i^0} = \frac{|H'_{12}|^2}{E_2^0 - E_1^0} \tag{28}$$

このとき，H'_{12} も同様に

$$H'_{12} = \langle\Psi_1^0|\hat{H}'|\Psi_2^0\rangle = \beta \tag{29}$$

よって，(26) 式は，(27),(29) 式から次のように表せる．

$$E_2 = E_2^0 + \alpha + \frac{|\beta|^2}{E_2^0 - E_i^0} \tag{30}$$

ここから

(h)

$$\alpha \tag{31}$$

(i)

$$\frac{|\beta|^2}{E_2^0 - E_1^0} \tag{32}$$

このような簡単な系の場合，エネルギーの厳密解 $E_n(n = 1, 2)$ はつぎのようにしても求めることができる．$\hat{H}^0$ の固有関数 Ψ_n^0 の完全性より，真の固有関数 Ψ を

$$\Psi = \sum_i c_i\Psi_i^0 = c_1\Psi_1^0 + c_2\Psi_2^0 \tag{33}$$

書く．これを Schrödinger 方程式に代入する．

$$\left(\hat{H}^0 + \hat{H}'\right)\left(c_1\Psi_1^0 + c_2\Psi_2^0\right) = E_n\left(c_1\Psi_1^0 + c_2\Psi_2^0\right) \tag{34}$$

両辺に左から Ψ_1^{0*} をかけて積分する．このとき c_n は定数なので，ブラ・ケットの外に出せることと，(8),(17),(18) 式に注意する．

$$\begin{aligned}
\text{左辺} &= \langle\Psi_1^0|\hat{H}^0 + \hat{H}'|c_1\Psi_1^0 + c_2\Psi_2^0\rangle \\
&= c_1\langle\Psi_1^0|\hat{H}^0|\Psi_1^0\rangle + c_2\langle\Psi_1^0|\hat{H}^0|\Psi_2^0\rangle \\
&\quad + c_1\langle\Psi_1^0|\hat{H}'|\Psi_1^0\rangle + c_2\langle\Psi_1^0|\hat{H}'|\Psi_2^0\rangle \\
&= c_1E_1^0\langle\Psi_1^0|\Psi_1^0\rangle + c_2E_2^0\langle\Psi_1^0|\Psi_2^0\rangle + c_1\alpha + c_2\beta
\end{aligned} \tag{35}$$

ここで，完全規格直交性 (1) 式から

$$\langle\Psi_1^0|\Psi_1^0\rangle = 1,\ \langle\Psi_1^0|\Psi_2^0\rangle = 0 \tag{36}$$

であるから

(j)

$$\text{左辺} = c_1E_1^0 + c_1\alpha + c_2\beta \tag{37}$$

両辺を考慮すると

$$c_1(E_1^0 + \alpha - E_n) + c_2\beta = 0 \tag{38}$$

同様にして今度は左から Ψ_2^{0*} をかけて積分する．

$$\begin{aligned}
\text{左辺} &= \langle\Psi_2^0|\hat{H}^0 + \hat{H}'|c_1\Psi_1^0 + c_2\Psi_2^0\rangle \\
&= c_1\langle\Psi_2^0|\hat{H}^0|\Psi_1^0\rangle + c_2\langle\Psi_2^0|\hat{H}^0|\Psi_2^0\rangle \\
&\quad + c_1\langle\Psi_2^0|\hat{H}'|\Psi_1^0\rangle + c_2\langle\Psi_2^0|\hat{H}'|\Psi_2^0\rangle \\
&= c_1E_1^0\langle\Psi_2^0|\Psi_1^0\rangle + c_2E_2^0\langle\Psi_2^0|\Psi_2^0\rangle + c_1\beta + c_2\alpha
\end{aligned} \tag{39}$$

であるから

(k)

$$\text{左辺} = c_2E_2^0 + c_1\beta + c_2\alpha \tag{40}$$

両辺を考慮すると

$$c_1\beta + c_2(E_2^0 + \alpha - E_n) = 0 \tag{41}$$

(38),(41) 式から行列式を立てると

$$\begin{vmatrix} E_1^0 + \alpha - E_n & \beta \\ \beta & E_2^0 + \alpha - E_n \end{vmatrix} = 0 \tag{42}$$

(42) 式を展開し E_n についての 2 次方程式を立てると

(l)

$$E_n^2 - (E_1^0 + E_2^0 + 2\alpha)E_n + \alpha^2 + (E_1 + E_2)\alpha + E_1^0 E_2^0 - \beta^2 = 0 \quad (43)$$

この式を解の公式を用いて解くと

$$E_n = \frac{1}{2}(E_1^0 + E_2^0 + 2\alpha) \pm \frac{1}{2}\sqrt{E_1^{02} + E_2^{02} - 2E_1^0 E_2^0 + 4\beta^2} \quad (44)$$

よって

(m)

$$E_1^0 + E_2^0 + 2\alpha \quad (45)$$

(n)

$$E_1^{02} + E_2^{02} - 2E_1^0 E_2^0 + 4\beta^2 \quad \text{or} \quad (E_1^0 - E_2^0)^2 + 4\beta^2 \quad (46)$$

ここからは，変分法を用いて考察してみる．試行関数は (33) 式で与えられる．このときのエネルギーの期待値 ϵ は

$$\epsilon = \frac{\langle \Psi | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (47)$$

ここで，分母のみ計算する

$$\begin{aligned} 分母 &= \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= \langle c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0 | c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0 \rangle \\ &= c_1^2 \langle \Psi_1^0 | \Psi_1^0 \rangle + c_1 c_2 \langle \Psi_1^0 | \Psi_2^0 \rangle \\ &\quad + c_2 c_1 \langle \Psi_2^0 | \Psi_1^0 \rangle + c_2^2 \langle \Psi_2^0 | \Psi_2^0 \rangle \end{aligned} \quad (48)$$

このとき，完全規格直交性より

(o)

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = c_1^2 + c_2^2 \quad (49)$$

また，分子は

$$\begin{aligned} 分子 &= \langle \Psi | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Psi \rangle \\ &= \langle c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0 \rangle \\ &= c_1 \langle c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0 | \hat{H}^0 | \Psi_1^0 \rangle \\ &\quad + c_2 \langle c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0 | \hat{H}^0 | \Psi_2^0 \rangle \\ &\quad + c_1 \langle c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0 | \hat{H}' | \Psi_1^0 \rangle \\ &\quad + c_2 \langle c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0 | \hat{H}' | \Psi_2^0 \rangle \\ &= c_1^2 \langle \Psi_1^0 | \hat{H}^0 | \Psi_1^0 \rangle + c_1 c_2 \langle \Psi_2^0 | \hat{H}^0 | \Psi_1^0 \rangle \\ &\quad + c_1 c_2 \langle \Psi_1^0 | \hat{H}^0 | \Psi_2^0 \rangle + c_2^2 \langle \Psi_2^0 | \hat{H}^0 | \Psi_2^0 \rangle \\ &\quad + c_1^2 \langle \Psi_1^0 | \hat{H}' | \Psi_1^0 \rangle + c_1 c_2 \langle \Psi_2^0 | \hat{H}' | \Psi_1^0 \rangle \\ &\quad + c_1 c_2 \langle \Psi_1^0 | \hat{H}' | \Psi_2^0 \rangle + c_2^2 \langle \Psi_2^0 | \hat{H}' | \Psi_2^0 \rangle \end{aligned} \quad (50)$$

ここでそれぞれの項を見る．このとき，$E_1^0 = E_2^0 = E^0$ に注意する．

$$\langle \Psi_1^0 | \hat{H}^0 | \Psi_1^0 \rangle = \langle \Psi_1^0 | E_1^0 | \Psi_1^0 \rangle = E_1^0 \langle \Psi_1^0 | \Psi_1^0 \rangle = E_1^0 = E^0 \quad (51)$$

$$\langle \Psi_1^0 | \hat{H}^0 | \Psi_2^0 \rangle = \langle \Psi_1^0 | E_2^0 | \Psi_2^0 \rangle = E_2^0 \langle \Psi_1^0 | \Psi_2^0 \rangle = 0 \quad (52)$$

$$\langle \Psi_2^0 | \hat{H}^0 | \Psi_1^0 \rangle = \langle \Psi_2^0 | E_1^0 | \Psi_1^0 \rangle = E_1^0 \langle \Psi_2^0 | \Psi_1^0 \rangle = 0 \quad (53)$$

$$\langle \Psi_2^0 | \hat{H}^0 | \Psi_2^0 \rangle = \langle \Psi_2^0 | E_1^0 | \Psi_2^0 \rangle = E_2^0 \langle \Psi_2^0 | \Psi_2^0 \rangle = E_2^0 = E^0 \quad (54)$$

残りの項は，(17),(18) 式を用いて表すことができる．よって

(p)

$$分子 = c_1^2 E^0 + c_2^2 E^0 + c_1^2 \alpha + c_2^2 \alpha + 2c_1 c_2 \beta \quad (55)$$

よって (47) 式は (49),(55) 式から

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{(c_1^2 + c_2^2)E^0 + (c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2c_1 c_2 \beta}{c_1^2 + c_2^2} \\ &= E^0 + \alpha + \frac{2c_1 c_2 \beta}{c_1^2 + c_2^2} \end{aligned} \quad (56)$$

よって

(q)

$$E^0 + \alpha \quad (57)$$

ここで，(56) 式を c_1 について微分する．

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon}{dc_1} &= \frac{2c_2\beta \times (c_1^2 + c_2^2) - 2c_1 c_2 \beta \times 2c_1}{(c_1^2 + c_2^2)^2} \\ &= \frac{2c_2\beta \times (-c_1^2 + c_2^2)}{(c_1^2 + c_2^2)^2} \end{aligned} \quad (58)$$

ここで，$d\epsilon/dc_1 = 0$ とおくと

(r)

$$c_1 = \pm c_2 \quad (59)$$

である．規格化条件から (49) 式は 1 になることを考慮すると

(s)

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (60)$$

(t)

$$c_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (61)$$

よって (56) 式に (60),(61) 式を代入して導かれる ϵ は

(u)

$$\epsilon = E^0 + \alpha \pm \beta \quad (62)$$

である．これは，(44) 式において，$E_1^0 = E_2^0 = E^0$ と置いたときに導かれる厳密解と同じである．