(2 準位系の固有値問題)hamil2x2-qa20180503.tex

固有状態が2つ（$\phi_1(x), \phi_2(x)$）しかない系（2準位系）のシュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ において、

1. 波動関数を $\psi(x) = c_1\phi_1(x) + c_2\phi_2(x)$ と表すと、次のように書き直せることを示せ：

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 & V \\ V & \varepsilon_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}. \tag{1}$$

   ただし、規格直交化されている固有状態（$\int \phi_i^*(x)\phi_j(x)dx = \delta_{ij}$）を用いて次のように定義される。

$$\varepsilon_1 \equiv \int \phi_1^*(x)\hat{H}\phi_1(x)dx, \ ,V \equiv \int \phi_1^*(x)\hat{H}\phi_2(x)dx = \int \phi_2^*(x)\hat{H}\phi_1(x)dx, \tag{2}$$

$$\varepsilon_2 \equiv \int \phi_2^*(x)\hat{H}\phi_2(x)dx. \tag{3}$$

   ここで，得られる結果の物理的意味を理解するために，$\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ であると仮定する．

2. このとき固有値 $E_1, E_2, (E_1 < E_2)$ を求め、$E_1 + E_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,\ E_2 - \varepsilon_2 > 0,\ E_1 - \varepsilon_1 < 0$ であることを示し，それらの物理的意味を述べよ。

3. 固有値 E_1, E_2 のそれぞれに属する規格化された固有ベクトルを計算し、それらが直交することを示せ。

(解答例)

1. 式 (1) をシュレディンガー方程式に代入すると、

$$\hat{H}[c_1\phi_1(x) + c_2\phi_2(x)] = E[c_1\phi_1(x) + c_2\phi_2(x)] \tag{4}$$

   が得られる。ここで、それぞれ $\phi_1^*(x), \phi_2^*(x)$ をかけて積分すると

$$\varepsilon_1 c_1 + \quad V c_2 = E c_1, \tag{5}$$

$$V c_1 + \quad \varepsilon_2 c_2 = E c_2 \tag{6}$$

   となり、この連立一次方程式を行列と列ベクトルで表現すると、式 (1) のように表される。

2. ここで式（5),（6）を次のように書き直す。

$$(\varepsilon_1 - E)c_1 + V c_2 = 0, \tag{7}$$

$$V c_1 + (\varepsilon_2 - E)c_2 = 0. \tag{8}$$

   この連立一次方程式が $(c_1 = c_2 = 0)$ という自明な解以外の解をもつためには、係数から作られる行列の行列式がゼロでなければならない。

$$0 \quad = \quad \begin{vmatrix} \varepsilon_1 - E & V \\ V & \varepsilon_2 - E \end{vmatrix}$$

$$\to 0 \;\; = \;\; E^2 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)E + (\varepsilon_1\varepsilon_2 - V^2). \tag{9}$$

これより固有値

$$E_1 \equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4V^2}}{2},\ E_2 \equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4V^2}}{2} \tag{10}$$

が得られる。これらより, 次の性質が導かれる：

$$E_1 + E_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \tag{11}$$

$$E_2 - \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4V^2}}{2} > 0, \tag{12}$$

$$E_1 - \varepsilon_1 = -\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4V^2}}{2} < 0. \tag{13}$$

この結果の意味：

(a) 結果の前半，2 つの準位のエネルギーの「重心」は相互作用が働いても不変であること．

(b) 結果の後半は直観的に理解しにくいが， 2 つの準位のエネルギーは，相互作用 V が働くと，V の符号の違い ($V > 0$ の場合は引力，$V < 0$ の場合は斥力）にも関係なく，低いエネルギーをもつ準位はより低くなり，高いエネルギーをもつ準位はより高くなる．言い換えれば，相互作用が働けば，それが引力か斥力かに拘わらず，相互に反発することになる．

(参考）

式 (9) の根と係数の関係より

$$E_1 \cdot E_2 = \varepsilon_1\varepsilon_2 - V^2 \tag{14}$$

という式も得られる．

3. 固有値 E_1, E_2 に対する固有ベクトルを求める。式 (5) より

$$c_2 = \frac{E - \varepsilon_1}{V} c_1. \tag{15}$$

この式を規格化条件

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \tag{16}$$

に代入すると

$$\left[1 + \left(\frac{E - \varepsilon_1}{V}\right)^2\right] c_1^2 = 1,$$

$$\to \;\; c_1 = \frac{V}{\sqrt{(E - \varepsilon_1)^2 + V^2}},\ c_2 = \frac{E - \varepsilon_1}{\sqrt{(E - \varepsilon_1)^2 + V^2}} \tag{17}$$

が得られる．（この段階ではどちらの固有値に属する固有ベクトルの係数であるかの区別はないことに注意せよ！）

ここで，固有値 E_1, E_2 のそれぞれに属する固有ベクトル $\boldsymbol{c}_1, \boldsymbol{c}_2$ を導入する，すなわち，式 (17) の E に E_1 を代入した式を成分とする列ベクトル $\boldsymbol{c}_1$ を導入する．同様に，式 (17) の E に E_2 を代入した式を成分とする列ベクトル $\boldsymbol{c}_2$ を導入する．

$$\boldsymbol{c}_1 \equiv \begin{bmatrix} c_{11} \\ c_{21} \end{bmatrix}, \; c_{11} = \frac{V}{\sqrt{(E_1-\varepsilon_1)^2+V^2}}, \; c_{21} = \frac{E_1-\varepsilon_1}{\sqrt{(E_1-\varepsilon_1)^2+V^2}}, \tag{18}$$

$$\boldsymbol{c}_2 \equiv \begin{bmatrix} c_{12} \\ c_{22} \end{bmatrix}, \; c_{12} = \frac{V}{\sqrt{(E_2-\varepsilon_1)^2+V^2}}, \; c_{22} = \frac{E_2-\varepsilon_1}{\sqrt{(E_2-\varepsilon_1)^2+V^2}}. \tag{19}$$

これらのふたつのベクトルの内積を計算すると

$$\begin{aligned} \boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_2 &= [c_{11}, c_{21}] \begin{bmatrix} c_{12} \\ c_{22} \end{bmatrix}, \\ &= \frac{V^2 + (E_1-\varepsilon_1)(E_2-\varepsilon_1)}{\sqrt{(E_1-\varepsilon_1)^2+V^2}\sqrt{(E_2-\varepsilon_1)^2+V^2}}. \end{aligned} \tag{20}$$

ここで，根と係数の関係を用いると、分子は

$$\begin{aligned} &V^2 + E_1E_2 - \varepsilon_1(E_1+E_2) + \varepsilon_1^2 \\ &= V^2 + (\varepsilon_1\varepsilon_2 - V^2) - \varepsilon_1(\varepsilon_1+\varepsilon_2) + \varepsilon_1^2 \\ &= 0. \end{aligned} \tag{21}$$

よって，二つの固有ベクトル $\boldsymbol{c}_1, \boldsymbol{c}_2$ は直交する．

(参考 1)

ここで考えた系に近い現実の系としては，アンモニア分子の二つの同等な幾何学的な配置や，H $+_2$ 分子イオンの二つの定常状態などが知られている．

(参考 2：係数を元の行列要素だけで表すこと）

式（18）と（19）は次の理由で実用的には適切な表現ではない．すなわち，相互作用を表す行列要素の値 V がゼロになる極限において，式（18）の係数 c_{11} はゼロ割るゼロとなり，不定値になる，そこで，固有値 $E_{1,2}$ の値 (10) の値を代入すると

$$c_{11} = \sqrt{\frac{\sqrt{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)^2+4V^2} + (\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{2\sqrt{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)^2+4V^2}}}, \tag{22}$$

$$c_{21} = -\sqrt{\frac{\sqrt{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)^2+4V^2} - (\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{2\sqrt{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)^2+4V^2}}}, \tag{23}$$

$$c_{12} = -c_{21}, \tag{24}$$

$$c_{22} = c_{11} \tag{25}$$

が得られる．これらの表現であれば，相互作用を表す行列要素の値 V がゼロになる極限において，式（22）の係数 c_{11} は 1 に，式（23）の係数 c_{21} は 0 になり，明らかに合理的である．