

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：

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

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。

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

$$\varepsilon_2 \equiv \int \phi_2^*(x)\hat{H}\phi_2(x)dx (> \varepsilon_1). \quad (3)$$

2. このとき固有値 E_1, E_2 , ($E_2 > E_1$) を求め、 $E_1 + E_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ (エネルギーの重心の保存), $E_2 - \varepsilon_2 > 0$, $E_1 - \varepsilon_1 < 0$ であることを示せ。
 3. 固有値 E_1, E_2 のそれぞれに対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、

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

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

$$\varepsilon_1 c_1 + V c_2 = E c_1, \quad (5)$$

$$V c_1 + \varepsilon_2 c_2 = E c_2 \quad (6)$$

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。

$$(\varepsilon_1 - E)c_1 + V c_2 = 0, \quad (7)$$

$$V c_1 + (\varepsilon_2 - E)c_2 = 0. \quad (8)$$

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。

$$\begin{aligned} 0 &= \begin{vmatrix} \varepsilon_1 - E & V \\ V & \varepsilon_2 - E \end{vmatrix} \\ \rightarrow 0 &= E^2 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)E + (\varepsilon_1\varepsilon_2 - V^2). \end{aligned} \quad (9)$$

これより固有値

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

が得られる。これらより、次の性質が導かれる：

$$E_1 + E_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad (11)$$

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

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

また、式 (9) の根と係数の関係より

$$E_1 \cdot E_2 = \varepsilon_1 \varepsilon_2 - V^2. \quad (14)$$

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

$$c_2 = \frac{E - \varepsilon_1}{V} c_1. \quad (15)$$

この式を規格化条件

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad (16)$$

に代入すると

$$\begin{aligned} [1 + (\frac{E - \varepsilon_1}{V})^2] c_1^2 &= 1, \\ \rightarrow c_1 &= \frac{V}{\sqrt{(E - \varepsilon_1)^2 + V^2}}, \quad c_2 = \frac{E - \varepsilon_1}{\sqrt{(E - \varepsilon_1)^2 + V^2}} \end{aligned} \quad (17)$$

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 に対する固有ベクトル c_1, c_2 を導入する。

$$c_1 \equiv \begin{bmatrix} c_{11} \\ c_{21} \end{bmatrix}, \quad c_{11} = \frac{V}{\sqrt{(E_1 - \varepsilon_1)^2 + V^2}}, \quad c_{21} = \frac{E_1 - \varepsilon_1}{\sqrt{(E_1 - \varepsilon_1)^2 + V^2}}, \quad (18)$$

$$c_2 \equiv \begin{bmatrix} c_{12} \\ c_{22} \end{bmatrix}, \quad c_{12} = \frac{V}{\sqrt{(E_2 - \varepsilon_1)^2 + V^2}}, \quad c_{22} = \frac{E_2 - \varepsilon_1}{\sqrt{(E_2 - \varepsilon_1)^2 + V^2}}. \quad (19)$$

これらのふたつのベクトルの内積を計算すると

$$\begin{aligned} c_1 \cdot c_2 &= [c_{11}, c_{21}] \begin{bmatrix} c_{12} \\ c_{22} \end{bmatrix}, \\ &= \frac{V^2 + (E_1 - \varepsilon_1)(E_2 - \varepsilon_1)}{\sqrt{(E_1 - \varepsilon_1)^2 + V^2} \sqrt{(E_2 - \varepsilon_1)^2 + V^2}}. \end{aligned} \quad (20)$$

ここで、根と係数の関係を用いると、分子は

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

よって、二つの固有ベクトル c_1, 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、 $\text{H} +_2$ 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、不定値になります。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。