第 I 部
ファンデル・ワールス-ロンドン相互作用の計算 補足

1　初めに

原子半径に比べて大きな距離 R だけ離れた 2 つの同じ希ガス原子を考えたとき、その 2 つの原子間にかかる相互作用を考える。詳しいことはキッテルの教科書 p.57 から p.61 に書いてあるが、ここでは p.60 の式 (4) と式 (6) の導出を行う。

2　問題設定

一つのモデルとして、距離 R だけ離れた 2 つの同等な一次元調和振動子 1 と 2 を考える。各振動子はそれぞれに x_1 と x_2 だけ離れた電荷 $\pm e$ をもつ。運動量を p_1,p_2 とする。以下に図を示す。

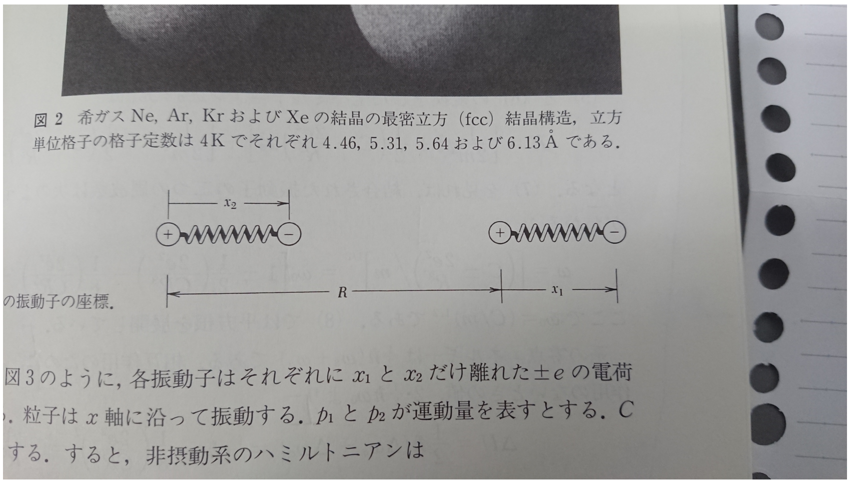

図 1

このとき非摂動系のハミルトニアンは、力の定数 C として、

$$H_0 = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}Cx_2^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}Cx_2^2 \tag{1}$$

次に、2 つの振動子のクーロン相互作用エネルギーを考える。このときのハミルトニアンを CGS 系で考えると、

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 - x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2} \tag{2}$$

R は十分大きいので、

$$H_1 \simeq -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \tag{3}$$

よって、全ハミルトニアンは、

$$H = H_1 + H_2 \tag{4}$$

とおける。
このとき、規準座標変換することで式 (4) は完結な形に置き換えることができる。以降、変換後の座標 x_a,x_s を求める。

3 計算過程

式 (4) を行列を用いて表すと、

$$H = \frac{1}{2m}\begin{bmatrix} p_1 & p_2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} x_1 & x_2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \frac{C}{2} & -\frac{e^2}{R} \\ -\frac{e^2}{R} & \frac{C}{2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} \tag{5}$$

ここで、

$$\begin{bmatrix} \frac{C}{2} & -\frac{e^2}{R} \\ -\frac{e^2}{R} & \frac{C}{2} \end{bmatrix} \tag{6}$$

の固有値計算を行う。
プログラムを用いて計算を行うと、

$$\text{固有値}\lambda_1 = \frac{C}{2} + \frac{e^2}{R}, \text{固有ベクトル } v_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \tag{7}$$

$$\text{固有値}\lambda_2 = \frac{C}{2} - \frac{e^2}{R}, \text{固有ベクトル } v_2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \tag{8}$$

がわかる。
ここから、

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_s \\ x_a \end{bmatrix} \tag{9}$$

$$\begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} p_s \\ p_a \end{bmatrix} \tag{10}$$

とおくと、式 (4) は、

$$H = \frac{1}{2m}p_s^2 + \frac{1}{2}\left(C - \frac{2e^2}{R^3}\right)x_s^2 + \frac{1}{2m}p_a^2 + \frac{1}{2}\left(C + \frac{2e^2}{R^3}\right)x_s^2 \tag{11}$$

と置き換えることができる。
Q.E.D