

§9 摂動論

- 摂動論の概要

(a) $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$: 全ハミルトニアン

(b) $\hat{H}_0\varphi_m(\mathbf{r}) = \varepsilon_m\varphi_m(\mathbf{r})$: 固有値と固有ベクトルが解っている。

$$\langle \varphi_{m'} | \varphi_m \rangle \equiv \int \varphi_m^*(\mathbf{r})\varphi_{m'}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{mm'} : \text{規格直交系} \quad (1)$$

$$\sum_m \varphi_m(\mathbf{r})\varphi_m^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') : \text{完全系} \quad (2)$$

(c) \hat{V} は \hat{H}_0 に対する小さい補正と考えることができる。

↓

\hat{H} を \hat{H}_0 のまわりで \hat{V} について展開し、固有値と固有ベクトルを近似的に求める。

- 行列形式

\hat{V} が時間に依存しない場合、この問題は、量子力学の行列形式で次のように書くことができる。

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad : \hat{H} \text{ に対する固有値問題} \quad (3)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{m'} \varphi_{m'}(\mathbf{r})c_{m'} \quad : \text{完全系での展開} \quad (4)$$

(4) 式を (3) 式に代入して、 $\hat{H}_0\varphi_{m'}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{m'}\varphi_{m'}(\mathbf{r})$ を用いる。

$$\sum_{m'} \varepsilon_{m'}\varphi_{m'}(\mathbf{r})c_{m'} + \sum_{m'} \hat{V}\varphi_{m'}(\mathbf{r})c_{m'} = E \sum_{m'} \varphi_{m'}(\mathbf{r})c_{m'} \quad (5)$$

左から $\varphi_m^*(\mathbf{r})$ をかけて \mathbf{r} について積分し、規格直交性 (1) を用いると、次式が得られる。

$$\varepsilon_m c_m + \sum_{m'} V_{mm'}^{(1)} c_{m'} = E c_m \quad V_{mm'}^{(1)} = \int \varphi_m^*(\mathbf{r})\hat{V}\varphi_{m'}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (6)$$

すなわち、行列 $(\varepsilon_m\delta_{mm'} + V_{mm'}^{(1)})$ の固有値問題。

(6) 式は、次のようにも書ける。

$$(E - \varepsilon_m)c_m = \sum_{m'} V_{mm'}^{(1)} c_{m'} \quad (7)$$

9.1 時間に拠らない摂動論 — I. 縮退のない場合

- 条件

- (a) \hat{V} : 時間依存せず; \hat{H}_0 に較べて一次の微小量
- (b) ε_m に縮退なし

- 摂動展開

(7) 式で、 n 番目の固有値 E_n を求めることを考え、この固有値と固有ベクトル c_m を、以下のように $\hat{V}^{(1)}$ の次数について形式的に展開

$$E_n = \varepsilon_n + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (8)$$

$$c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots \quad (9)$$

(8) 式と (9) 式を (7) 式に代入し、次数の等しい項を集める。

0 次

$$(\varepsilon_n - \varepsilon_m)c_m^{(0)} = 0 \quad (10)$$

1 次

$$(\varepsilon_n - \varepsilon_m)c_m^{(1)} + E_n^{(1)}c_m^{(0)} = \sum_{m'} V_{mm'}^{(1)}c_{m'}^{(0)} \quad (11)$$

2 次

$$(\varepsilon_n - \varepsilon_m)c_m^{(2)} + E_n^{(1)}c_m^{(1)} + E_n^{(2)}c_m^{(0)} = \sum_{m'} V_{mm'}^{(1)}c_{m'}^{(1)} \quad (12)$$

- 0 次の解 :

(10) 式より、 $c_m^{(0)} \propto \delta_{mn}$ が解る。

以下、この比例係数を 1 と置く (←0 次の波動関数の規格化)

$$c_m^{(0)} = \delta_{mn} \quad (13)$$

固有関数

$$\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_m \varphi_m(\mathbf{r})c_m^{(0)} = \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (14)$$

- 1 次の解 :

(13) 式を (11) 式に代入。

$$(\varepsilon_n - \varepsilon_m)c_m^{(1)} + E_n^{(1)}\delta_{mn} = V_{mn}^{(1)} \quad (15)$$

$m = n$ の場合。

$$E_n^{(1)} = V_{nn}^{(1)} \quad (16)$$

$m \neq n$ の場合。

$$c_m^{(1)} = \frac{V_{mn}^{(1)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \quad (17)$$

固有関数

$$\psi_n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_m c_m^{(1)} \varphi_m(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}^{(1)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \varphi_m(\mathbf{r}) + c_n^{(1)} \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (18)$$

補) 未定の係数 $c_n^{(1)}$ について

(a) 一次近似の範囲での波動関数 ← (14) 式と (18) 式より

$$\psi_n(\mathbf{r}) \approx \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) + \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}) = \varphi_n(\mathbf{r}) + \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (19)$$

(b) 波動関数の規格化を要請 — (1) 式と (18) 式を用いて

$$1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle \approx \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \varphi_n \rangle = 1 + c_n^{(1)} + c_n^{(1)*}$$

すなわち $c_n^{(1)} + c_n^{(1)*} = 0 \iff c_n^{(1)} = i\chi_n$: 純虚数
(χ_n は実数で一次のオーダーの微小量)

(c) 波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ の位相を取り替え

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) &\equiv \psi_n(\mathbf{r}) e^{-i\chi_n} \approx (1 - i\chi_n) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) + \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}) \\ &= \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) + \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}^{(1)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \varphi_m(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (20)$$

↓

$c_n^{(1)}$ を位相の取り替えにより消すことができた! → 最初からゼロと置いて OK

• 2次の解:

(13)、(16)、(17) 式を、(12) 式に代入。

$$(\varepsilon_n - \varepsilon_m) c_m^{(2)} + E_n^{(1)} c_m^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{mn} = \sum_{m' (\neq n)} V_{mm'}^{(1)} \frac{V_{m'n}^{(1)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_{m'}} + V_{mn}^{(1)} c_n^{(1)} \quad (21)$$

(21) 式で $m = n$ と置き、 $E_n^{(1)} = V_{nn}^{(1)}$ と $V_{m'n}^{(1)} = V_{nm'}^{(1)*}$ を考慮すると、次式が得られる。

$$E_n^{(2)} = \sum_{m' (\neq n)} \frac{|V_{nm'}^{(1)}|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{m'}} \quad (22)$$

(21) 式で $m \neq n$ の場合

$$c_m^{(2)} = \sum_{m' (\neq n)} \frac{V_{mm'}^{(1)} V_{m'n}^{(1)}}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)(\varepsilon_n - \varepsilon_{m'})} - \frac{V_{mn}^{(1)} V_{nn}^{(1)}}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2} + \frac{V_{mn}^{(1)} c_n^{(1)}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \quad (23)$$

右辺最後の項は0と置いて構わない ($c_n^{(1)} \rightarrow 0$)

• 2次摂動 — 何を行ったのか？

(a) 2×2 Hermite 行列の固有値問題

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_0 & V_{01} \\ V_{01}^* & \varepsilon_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_0 \\ c_1 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_0 \\ c_1 \end{bmatrix} \quad (\varepsilon_0 < \varepsilon_1) \quad (24)$$

(b) 固有値

$$0 = (\varepsilon_0 - E)(\varepsilon_1 - E) - |V_{01}|^2 = E^2 - (\varepsilon_0 + \varepsilon_1)E + \varepsilon_0\varepsilon_1 - |V_{01}|^2$$

従って、 E は次のように求まる。

$$\begin{aligned} E &= \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0 \mp [(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2 + 4|V_{01}|^2]^{1/2}}{2} \\ &= \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_0) \mp \frac{1}{2}(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \left[1 + 4 \frac{|V_{01}|^2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2} \right]^{1/2} \\ &\approx \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_0) \mp \frac{1}{2} \left(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 + \frac{2|V_{01}|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \dots \right) \\ &= \begin{cases} \varepsilon_0 + \frac{|V_{01}|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} \\ \varepsilon_1 + \frac{|V_{01}|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \end{cases} \end{aligned} \quad (25)$$

$|V_{01}|^2/(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2$ についての展開 \rightarrow エネルギーの2次摂動公式

$$\text{摂動展開が良い近似} \longleftrightarrow \frac{|V_{nm}|^2}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2} \ll 1 \text{が必要} \quad (26)$$

9.2 時間に拠らない摂動論 — II. 縮退のある場合

• 条件

(a) \hat{V} : 時間依存せず; \hat{H}_0 に較べて一次の微小量

(b) 固有値 ε_n が d 重に縮退 — 対応する固有関数: $\varphi_{n1}(\mathbf{r}), \dots, \varphi_{nd}(\mathbf{r})$

9.1 の摂動論は使えず — (26) 式が成立せず; \hat{V} により、縮退が解ける可能性

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_n + V_{n1;n1}^{(1)} & V_{n1;n2}^{(1)} & \cdots & V_{n1;nd}^{(1)} \\ V_{n2;n1}^{(1)} & \varepsilon_n + V_{n2;n2}^{(1)} & \cdots & V_{n2;nd}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ V_{nd;n1}^{(1)} & V_{nd;n2}^{(1)} & \cdots & \varepsilon_n + V_{nd;nd}^{(1)} \end{bmatrix}$$

- 0次摂動

第0近似の波動関数

$$\psi_{n\alpha}^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^d \varphi_{na}(\mathbf{r}) c_{na;n\alpha}^{(0)} \quad (27)$$

行列形式 — (7) 式で $m = na, m' = nb, E = \varepsilon_n + E_{n\alpha}^{(1)}$ と置いて

$$\sum_b V_{na;nb}^{(1)} c_{nb;n\alpha}^{(0)} = E_{n\alpha}^{(1)} c_{na;n\alpha}^{(0)} \quad (28)$$

この固有値問題を解いて、固有値 $E_{n\alpha}^{(1)}$ と固有ベクトル $c_{na;n\alpha}^{(0)}$ を求める。

- 高次の補正

ε_n に属する基底関数を $\{\varphi_{na}(\mathbf{r})\}_{a=1}^d$ から $\{\psi_{n\alpha}^{(0)}(\mathbf{r})\}_{\alpha=1}^d$ に取り替えて摂動展開を行う。

9.3 相互作用表示

- 時間に依存した Schrödinger 方程式 — \mathbf{r} 依存性を省略

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hat{V}(t)] \psi(t), \quad \hat{V}(t) : \text{摂動とみなせる.} \quad (29)$$

- 相互作用表示 — $\psi(t) = \exp(-i\hat{H}_0 t/\hbar) \phi(t)$

- 相互作用表示の Schrödinger 方程式

$\psi(t) = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \phi(t)$ を (29) 式に代入

$$\hat{H}_0 e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \phi(t) + e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} i\hbar \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hat{V}(t)] e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \phi(t)$$

(\hat{H}_0 は演算子 = 行列であることに注意—異なる演算子は一般に非可換)

共通因子 $\hat{H}_0 e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \phi(t)$ を落とした後、左から $e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}$ を作用させる。

$$e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} i\hbar \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{V}(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \phi(t)$$

$$\text{すなわち、} \quad i\hbar \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{V}(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \phi(t)$$

まとめ

$$i\hbar \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = \hat{V}_I(t) \phi(t), \quad (30)$$

$$\hat{V}_I(t) \equiv e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{V}(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}. \quad (31)$$

- $\phi(t)$ に対する積分方程式

(30) 式を t_0 から t まで積分

$$i\hbar [\phi(t) - \phi(t_0)] = \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') \phi(t') dt'$$

$t < t_0$ で $\hat{V}(t) = 0$ かつ $\phi(t) = \varphi_n$ (ただし φ_n は \hat{H}_0 の固有関数) であったとすると

$$\phi(t) = \varphi_n - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') \phi(t') dt' \quad : \phi(t) \text{ に対する積分方程式} \quad (32)$$

- $\phi(t)$ に対する摂動展開の式

(32) 式の右辺の $\phi(t)$ に左辺の表式を繰り返し代入

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \varphi_n - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \left[\varphi_n - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_2) \phi(t_2) \right] \\ &= \varphi_n - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \varphi_n + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \varphi_n + \cdots \\ &= \varphi_n + \sum_{\ell=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^\ell \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{\ell-1}} dt_\ell \hat{V}_I(t_1) \hat{V}_I(t_2) \cdots \hat{V}_I(t_\ell) \varphi_n. \end{aligned} \quad (33)$$

9.4 時間に依存した摂動論 — 一次摂動

- 一次摂動による波動関数の変化

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \varphi_n(\mathbf{r}) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \varphi_n(\mathbf{r}), \quad \hat{V}_I(t_1) \equiv e^{i\hat{H}_0 t_1/\hbar} \hat{V}(t_1) e^{-i\hat{H}_0 t_1/\hbar}. \quad (34)$$

$\phi(t)$ を \hat{H}_0 の固有関数で展開 — $t < t_0$ では φ_n 状態であったことを考慮

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \varphi_n(\mathbf{r}) + \sum_{m'} c_{m'}^{(1)}(t) \varphi_{m'}(\mathbf{r}). \quad (35)$$

(35) 式を (34) に代入し、左から $\varphi_m^*(\mathbf{r})$ をかけて \mathbf{r} 積分を実行

$$\sum_{m'} \langle \varphi_m | \varphi_{m'} \rangle c_{m'}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \langle \varphi_m | e^{i\hat{H}_0 t_1/\hbar} \hat{V}(t_1) e^{-i\hat{H}_0 t_1/\hbar} | \varphi_n \rangle$$

ここで、 $\langle \varphi_m | \varphi_{m'} \rangle = \delta_{mm'}$, $\langle \varphi_m | e^{i\hat{H}_0 t_1/\hbar} = e^{i\varepsilon_m t_1/\hbar} \langle \varphi_m |$, $e^{-i\hat{H}_0 t_1/\hbar} | \varphi_n \rangle = | \varphi_n \rangle e^{-i\varepsilon_n t_1/\hbar}$ を考慮すると、以下ようになる。

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)t_1/\hbar} \langle \varphi_m | \hat{V}(t_1) | \varphi_n \rangle dt_1.$$

まとめ

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{mn}t_1} V_{mn}^{(1)}(t_1) dt_1, \quad (36)$$

$$\omega_{mn} \equiv \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{\hbar}, \quad V_{mn}^{(1)}(t_1) \equiv \langle \varphi_m | \hat{V}(t_1) | \varphi_n \rangle. \quad (37)$$

● 周期的摂動

摂動の演算子 (Hermite 演算子)

$$\hat{V}(t) = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}. \quad (38)$$

考えている状況の例 — 弱い X 線を物質に当てて、光電効果を観測する。

- (a) 物質には弱い X 線が定常的に照射されている。
- (b) 物質の応答も定常的 (電子が定常的に飛び出して来ている)。

(36) 式と (37) 式に (38) 式を代入し、 $t_0 = 0$ において積分を実行。

$$\begin{aligned} c_m^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i(\omega_{mn}-\omega)t_1} dt_1 \langle \varphi_m | F | \varphi_n \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i(\omega_{mn}+\omega)t_1} dt_1 \langle \varphi_m | F^\dagger | \varphi_n \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}}{i(\omega_{mn}-\omega)} \Big|_0^t F_{mn}^{(1)} - \frac{i}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}}{i(\omega_{mn}+\omega)} \Big|_0^t F_{nm}^{(1)*} \\ &= \frac{1 - e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{mn}-\omega)} F_{mn}^{(1)} + \frac{1 - e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{mn}+\omega)} F_{nm}^{(1)*} \end{aligned}$$

まとめ

$$c_m^{(1)} = \frac{1 - e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{mn}-\omega)} F_{mn}^{(1)} + \frac{1 - e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{mn}+\omega)} F_{nm}^{(1)*} \quad (39)$$

$$F_{mn}^{(1)} = \langle \varphi_m | F | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | F^\dagger | \varphi_m \rangle^* \quad (40)$$

$\hbar\omega \approx \pm(\varepsilon_m - \varepsilon_n)$ を満たす角振動数 ω に対して大きな応答

9.5 周期的摂動による離散状態 ε_n から連続状態 ε_m への遷移

$\hbar\omega = \varepsilon_m - \varepsilon_n$ を満たす m が連続的に分布 \rightarrow (39) の第二項は第一項に比べて無視できる

例：金属 Al の $2p$ 軌道からの光電子 ($n = 2p$) — ε_m は連続スペクトルの平面波 ($m = \mathbf{k}$)

状態 n から $m (\neq n)$ への遷移確率 $P(n \rightarrow m) = |c_m^{(1)}|^2$

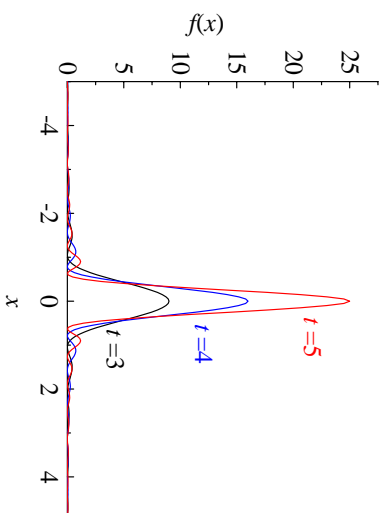
$$P(n \rightarrow m) = |F_{mn}|^2 \frac{2[1 - \cos(\omega_{mn} - \omega)t]}{\hbar^2(\omega_{mn} - \omega)^2} = \frac{|F_{mn}|^2}{\hbar^2} \left[\frac{\sin \frac{(\omega_{mn} - \omega)t}{2}}{\frac{\omega_{mn} - \omega}{2}} \right]^2 \quad (41)$$

ここで、 $f(x) \equiv \left(\frac{\sin xt}{x} \right)^2$ は次のような性質を持つ。

$$f(x \rightarrow 0) = t^2 \quad (42)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin xt}{x} \right)^2 dx = t \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin y}{y} \right)^2 dy = t\pi \quad (43)$$

ゆえに、 $f(x) \equiv \left(\frac{\sin xt}{x} \right)^2 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \pi t \delta(x)$.



この性質を用いると、定常状態での遷移確率は次のようになる。

$$P(n \rightarrow m) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{|F_{mn}|^2}{\hbar^2} \pi t \delta\left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2}\right) = t |F_{mn}|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega) \quad (44)$$

- 単位時間当たりの遷移確率 w_{mn} (単位時間当たりに飛び出してくる光電子の数)

$$w_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mn}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega) \quad : \text{Fermi の黄金律} \quad (45)$$