

# 摂動論

filename=perturbation20170718A.tex

量子力学においては、系のハミルトニアン  $\hat{H}$  が与えられたとき、この  $\hat{H}$  の下でシュレーディンガー方程式を厳密に解くことは、量子井戸、調和振動子、水素原子など限られた場合を除いて、一般には不可能である。したがって、多くの場合、何らかの近似法が必要である。摂動論と呼ばれる近似法においては、考える系を支配するハミルトニアン  $\hat{H}$  を、その固有値問題が正確に解ける部分  $\hat{H}_0$  とその残り（摂動） $\hat{V}$  とに分ける。摂動の効果が、 $\hat{H}_0$  の隣り合う固有値の差に比べて相対的に小さい場合、 $\hat{H}_0$  を無摂動ハミルトニアン、 $\hat{V}$  を摂動という。摂動論では逐次近似と呼ばれる処方を用いて、近似の度合いを向上させていく。この近似をうまく活用すれば、考察している系の量子力学的性質の理解を深めることができる。したがって、摂動論は、系統的の近似の度合いを上げることができる計算法であるだけでなく、考える系の量子力学的性質の理解を深める道でもあり、重要である。

## 1 定常状態の摂動論 1（縮退がない場合）

無摂動系の固有エネルギーと（規格直交化され、完全系をなす）固有関数はあらかじめ知られているとする。完全系をなす関数の個数は原理的には無限であるが、実用上は有限個（ $d$ 個とする）で十分である。簡単のために、1次元の場合を考える。これらの前提条件は数式で以下のように書ける。

$$\hat{H}_0 \psi_k^{(0)}(x) = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}(x), \quad (k = 1, 2, \dots, d), \quad (1.1)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^{(0)*}(x) \psi_\ell^{(0)}(x) dx = \delta_{k\ell}, \quad (1.2)$$

$$\sum_{k=1,2,\dots,d} \psi_k^{(0)*}(x) \psi_k^{(0)}(x') = \delta(x - x'). \quad (1.3)$$

ここでは、固有エネルギーには縮退がない、すなわち、異なる状態に対応する固有エネルギーの値は異なる場合を考える。

$$E_k^{(0)} \neq E_\ell^{(0)}, \quad (k \neq \ell). \quad (1.4)$$

摂動項（相互作用） $\hat{V}$  が働いた場合（摂動系）の固有エネルギーと固有関数が次のように与えられるとする。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1.5)$$

$$\hat{H} \psi_k(x) = E_k \psi_k(x), \quad (k = 1, 2, \dots, d). \quad (1.6)$$

摂動項（相互作用） $\hat{V}$  が働いた場合、無摂動系の固有関数は完全系をなすと仮定しているので、摂動系の固有関数  $\{\psi_k(x), k = 1, 2, \dots, d\}$  も定数の組  $\{C_{\ell k}, \ell = 1, 2, \dots, d\}$  を用いて、それらの一次結合で表される。

$$\psi_k(x) = \sum_{\ell=1}^d C_{\ell k} \cdot \psi_\ell^{(0)}(x) \quad (k = 1, 2, \dots, d). \quad (1.7)$$

式 (1.7) を式 (1.6) に代入し，両辺に左から，無摂動系の波動関数の複素共役をかけて，積分する．その際，無摂動系の波動関数の直交規格性を用いて整理すると，次のような 近似を含まない関係式 が得られる．

$$(E_k - E_\ell^{(0)})C_{\ell k} = \sum_{m=1}^d V_{\ell m} C_{mk}. \quad (1.8)$$

$$V_{\ell m} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\ell^{(0)*}(x) \hat{V} \psi_m^{(0)}(x) dx, \quad V_{m\ell} = V_{\ell m}^*. \quad (1.9)$$

この関係式は直接解くことが困難であるために，摂動  $\hat{V}$  の次数で展開し，それぞれの次数ごとに逐次的に解を求める．

1 次の摂動：

エネルギーと展開係数を次のように表現する．

$$E_k \approx E_k^{(0)} + E_k^{(1)}, \quad (1.10)$$

$$C_{\ell k} \approx \delta_{\ell k} + C_{\ell k}^{(1)}. \quad (1.11)$$

式 (1.11) の右辺の第一項は，ある無摂動状態から摂動が働いて状態が徐々に変化していくと考えると与えられる．

これらの式 (1.10),(1.11) を  $k = \ell$  の場合の式 (1.8) に代入し，1 次の項までを考慮すると

$$E_k^{(1)} \approx \sum_m^d V_{km} \delta_{mk} = V_{kk}. \quad (1.12)$$

これらの式 (1.10,1.11) を，今度は  $k \neq \ell$  の場合の式 (1.8) に代入し，1 次の項までを考慮すると，

$$\begin{aligned} (E_k^{(0)} - E_\ell^{(0)})C_{\ell k}^{(1)} &\approx \sum_m^d V_{\ell m} C_{mk}^{(0)} = V_{\ell k}, \\ \rightarrow C_{\ell k}^{(1)} &= \frac{V_{\ell k}}{E_k^{(0)} - E_\ell^{(0)}}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

展開係数  $C_{kk}^{(1)}$  は摂動系の波動関数の規格性を1次まで考慮して求める．

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi_k^{(0)*}(x) \psi_k(x) dx \\ &\approx 1 + C_{kk}^{(1)} + C_{kk}^{(1)*} \\ &\rightarrow C_{kk}^{(1)} + C_{kk}^{(1)*} = 0 \\ &\rightarrow 1 + C_{kk}^{(1)} = 1 + i|C_{kk}^{(1)}| \approx \exp(i|C_{kk}^{(1)}|) \end{aligned} \quad (1.14)$$

ここで

$$\begin{aligned} \psi_k^{(0)'}(x) &\equiv \exp(i|C_{kk}^{(1)}|) \psi_k^{(0)}(x) \\ \rightarrow |\psi_k^{(0)'}(x)| &= |\psi_k^{(0)}(x)|. \end{aligned} \quad (1.15)$$

波動関数の全体的な位相因子は適当に選んでもよいので、 $C_{kk}^{(1)}$  をゼロとおいても問題の一般性を失わない。

$$C_{kk}^{(1)} = 0. \quad (1.16)$$

展開係数の結果を用いて、波動関数への1次の摂動は次のように得られる。

$$\psi_k^{(1)}(x) = \sum_{\ell=1}^d C_{\ell k}^{(1)} \cdot \psi_\ell^{(0)}(x), \quad (k = 1, 2, \dots, d). \quad (1.17)$$

## 2次の摂動

1次近似では十分な精度のよい結果が得られない場合には、2次近似まで考慮すべきである。2次の摂動においては求めたいエネルギーと展開係数を次のように近似的に表現する。

$$E_k \approx E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)}, \quad (1.18)$$

$$C_{\ell k} \approx \delta_{\ell k} + C_{\ell k}^{(1)} + C_{\ell k}^{(2)}. \quad (1.19)$$

これらの式(1.18),(1.19)を $k = \ell$ の場合の式(1.8)に代入し、2次の項までを考慮すると

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} &\approx \sum_{m \neq k}^d V_{km} C_{mk}^{(1)} \\ \rightarrow E_k^{(2)} &= \sum_{m \neq k}^d \frac{|V_{km}|^2}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

これらの式(1.18),(1.19)を、今度は $k \neq \ell$ の場合の式(1.8)に代入し、2次の項までを考慮すると、

$$\begin{aligned} (E_k^{(0)} - E_\ell^{(0)})C_{\ell k}^{(2)} + E_k^{(1)}C_{\ell k}^{(1)} &\approx \sum_{m \neq k} V_{\ell m} C_{mk}^{(1)}, \\ \rightarrow C_{\ell k}^{(2)} &= \frac{1}{(E_k^{(0)} - E_\ell^{(0)})} \left[ \sum_{m \neq k} \frac{V_{\ell m} V_{mk}}{(E_\ell^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{V_{k\ell} V_{\ell k}}{(E_k^{(0)} - E_\ell^{(0)})} \right]. \end{aligned} \quad (1.21)$$

展開係数 $C_{kk}^{(2)}$ は摂動系の波動関数の規格性を2次まで考慮して求める。まず、波動関数を2次までの近似で表わす。

$$\psi_k(x) \approx (1 + C_{kk}^{(2)})\psi_k^{(0)}(x) + \sum_{\ell \neq k}^d (C_{\ell k}^{(1)} + C_{\ell k}^{(2)})\psi_\ell^{(0)}(x). \quad (1.22)$$

波動関数の規格性を2次までの近似で計算する。

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi_k^*(x)\psi_k(x)dx \\ &\approx 1 + C_{kk}^{(2)*} + C_{kk}^{(2)} + \sum_{\ell \neq k}^d C_{\ell k}^{(1)*} C_{\ell k}^{(1)}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

ここで、展開係数  $C_{kk}^{(1)}$  の議論と同様に、 $C_{kk}^{(2)}$  の純虚数部分はゼロと置くことができるので、 $C_{kk}^{(2)}$  は実数であると考えて

$$C_{kk}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{\ell \neq k}^d \frac{|V_{\ell k}|^2}{(E_k^{(0)} - E_\ell^{(0)})^2} \quad (1.24)$$

が得られる。展開係数の結果を用いて、波動関数への2次の摂動は次のように得られる。

$$\psi_k^{(2)}(x) = \sum_{\ell=1}^d C_{\ell k}^{(2)} \cdot \psi_\ell^{(0)}(x), \quad (k = 1, 2, \dots, d). \quad (1.25)$$

## 2 定常状態の摂動論 2 (縮退がある, 一般の場合)

前節で, 無摂動系の固有エネルギーに縮退のある最も簡単な場合を議論したように, 縮退のない一般の場合に対する摂動論は無摂動系の固有エネルギーに縮退がある場合にはそのままでは適用できない. その理由はエネルギー分母がゼロとなり, そのときの摂動ハミルトニアン, 無摂動系の波動関数についての非対角行列要素がゼロでない限り, 摂動項は発散するからである. そのために, 縮退した状態の組の一次結合を考え, 摂動項の非対角行列要素がゼロになるように, すなわち, 摂動項の対角化を通じて, 一次結合の係数を, 決めることにより, 新しく無摂動系の状態の組を作り直すことを考える.

無摂動系のシュレディンガー方程式

$$\hat{H}_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}, (k = 1, 2, \dots, d) \quad (2.1)$$

の  $n$  番目から固有状態が  $s$  重に縮退しているとする. ここで, 状態のラベル (量子数または複数の量子数の組)  $k$  と, それらの状態のエネルギーを以下のように識別する.

$$k = 1, 2, \dots, n-1, \overbrace{n_1, n_2, \dots, n_s}^s, n+1, \dots, d \quad (2.2)$$

$$E_k^{(0)} = E_1^{(0)}, E_2^{(0)}, \dots, E_{n-1}^{(0)}, \underbrace{E_{n_1}^{(0)}, \dots, E_{n_s}^{(0)}}_s, E_{n+1}^{(0)}, \dots, E_d^{(0)}. \quad (2.3)$$

状態の番号をあらわす記号について, 縮退していない状態については  $m$  を用い,

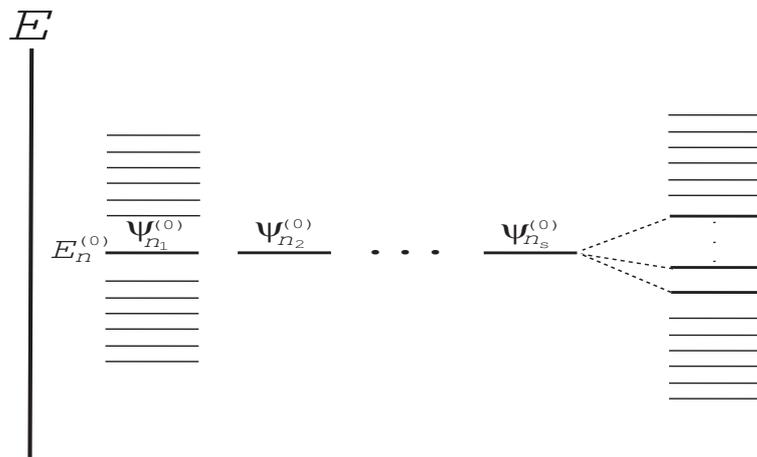


図 1: 縮退系の無摂動, 摂動

縮退していない状態も含めて表現する場合には  $k$  を使用する.

縮退している  $s$  個の無摂動状態  $\{\psi_{n_\lambda}^{(0)}, \lambda = 1, 2, \dots, s\}$  から一次結合により新しい  $s$  個の無摂動状態  $\{\varphi_{n_\lambda}^{(0)}, \lambda = 1, 2, \dots, s\}$  を作る事ができる。

$$\varphi_{n_\lambda}^{(0)} \equiv \sum_{\lambda'=1}^s C_{n_{\lambda'} n_\lambda}^{(0)} \cdot \psi_{n_{\lambda'}}^{(0)}, (n_\lambda = n_1, n_2, \dots, n_s). \quad (2.4)$$

この段階では  $C_{n_{\lambda'} n_\lambda}^{(0)}$  は任意であり、それらの値は確定していないが、以下に示すように、摂動項を対角化することにより、縮退が解けるとともに、これらの展開係数も同時に決めることができる！すなわち、作り直される  $s$  個の状態を含めて、状態の組  $\{\psi_1^{(0)}, \dots, \psi_{n-1}^{(0)}, \varphi_{n_1}^{(0)}, \dots, \varphi_{n_s}^{(0)}, \psi_{n+1}^{(0)}, \dots, \psi_d^{(0)}\}$  を改めて、縮退のない無摂動系の状態の組と見なすのである。

ここで、状態の組  $\{\psi_1^{(0)}, \dots, \psi_{n-1}^{(0)}, \varphi_{n_1}^{(0)}, \dots, \varphi_{n_s}^{(0)}, \psi_{n+1}^{(0)}, \dots, \psi_d^{(0)}\}$  を、記号の煩雑さを避けるために、以前と同じ記号  $\{\psi_1^{(0)}, \dots, \psi_d^{(0)}\}$  を使うことにすると無摂動系の固有状態は直交規格化されていると考える。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^{(0)*} \psi_{k'}^{(0)} dx = \delta_{kk'}, (k, k' = 1, 2, \dots, d) \quad (2.5)$$

次に、摂動系におけるシュレディンガー方程式

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (2.6)$$

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad (2.7)$$

の波動関数を無摂動系の波動関数による展開式であらわす。

$$\psi_k = \sum_{k'=1}^s C_{k'k} \psi_{k'}^{(0)}, (k = 1, 2, \dots, s). \quad (2.8)$$

(展開係数の添え字の順番に注意する。) 式(2.8)を式(2.7)に代入し、固有関数の直交規格性を用いて整理すると次の近似を含まない関係式が得られる。

$$(E_k - E_{k'}^{(0)})C_{k'k} = \sum_{k''=1}^s V_{k'k''} C_{k''k}. \quad (2.9)$$

$$V_{k'k''} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{k'}^{(0)*} \hat{V} \psi_{k''}^{(0)} dx. \quad (2.10)$$

これらの関係式は直接解くことが困難であるために、摂動  $\hat{V}$  の次数で展開して、それぞれの次数ごとに逐次的に解を求める：

1 次摂動 (縮退の除去):

まず、1 次摂動の効果を計算するために、エネルギーと波動関数の展開係数を摂動  $\hat{V}$  の 1 次まで考慮する。

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)}, \quad (2.11)$$

$$C_{k'k} = C_{k'k}^{(0)} + C_{k'k}^{(1)}. \quad (2.12)$$

縮退のある状態を区別して、これらを次のように明示的に表示することもできる。

$$E_{n_\lambda} = E_n^{(0)} + E_{n_\lambda}^{(1)}, \quad (2.13)$$

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)}, \quad (2.14)$$

$$C_{n'_\lambda n_\lambda} = C_{n'_\lambda n_\lambda}^{(0)}, \quad (2.15)$$

$$C_{m'm} = \delta_{m'm} + C_{m'm}^{(1)}(1 - \delta_{m'm}), \quad (2.16)$$

$$C_{n'_\lambda m} = C_{n'_\lambda m}^{(1)}, \quad (2.17)$$

$$C_{m'n_\lambda} = C_{m'n_\lambda}^{(1)}. \quad (2.18)$$

ここで、一次の展開係数  $C_{n'_\lambda n_\lambda}^{(1)}, C_{mm}^{(1)}$  は、縮退のない場合の摂動論と同様に、波動関数の規格性の議論から、ゼロとみなしてよいことを用いた。

一般式 (2.9) において、 $k = n_\lambda, k' = n_\lambda$  とおいて、摂動  $\hat{V}$  の一次まで考慮すると

$$\sum_{n_\lambda''}^s V_{n_\lambda' n_\lambda''} C_{n_\lambda'' n_\lambda}^{(0)} = E_{n_\lambda}^{(1)} C_{n_\lambda' n_\lambda}^{(0)}. \quad (2.19)$$

この関係式は  $(C_{n_1 n_\lambda}^{(0)}, C_{n_2 n_\lambda}^{(0)}, \dots, C_{n_s n_\lambda}^{(0)})$  についての  $s$  元連立方程式である。ベクトルと行列で表示すると

$$\begin{bmatrix} V_{n_1 n_1} & V_{n_1 n_2} & \cdots & V_{n_1 n_s} \\ V_{n_2 n_1} & V_{n_2 n_2} & \cdots & V_{n_2 n_s} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ V_{n_s n_1} & V_{n_s n_2} & \cdots & V_{n_s n_s} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{n_1 n_\lambda}^{(0)} \\ C_{n_2 n_\lambda}^{(0)} \\ \cdots \\ C_{n_s n_\lambda}^{(0)} \end{bmatrix} = E_{n_\lambda}^{(1)} \begin{bmatrix} C_{n_1 n_\lambda}^{(0)} \\ C_{n_2 n_\lambda}^{(0)} \\ \cdots \\ C_{n_s n_\lambda}^{(0)} \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

この方程式の係数がすべてゼロである自明な解以外の解をもつためには係数行列式がゼロでなければならない。

$$0 = \begin{vmatrix} V_{n_1 n_1} - E_{n_\lambda}^{(1)} & V_{n_1 n_2} & \cdots & V_{n_1 n_s} \\ V_{n_2 n_1} & V_{n_2 n_2} - E_{n_\lambda}^{(1)} & \cdots & V_{n_2 n_s} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ V_{n_s n_1} & V_{n_s n_2} & \cdots & V_{n_s n_s} - E_{n_\lambda}^{(1)} \end{vmatrix} \quad (2.21)$$

固有値  $E_{n_\lambda}^{(1)}$  はこの方程式の根として求まる。これらの根がお互いに異なれば、当初  $E_n^{(0)}$  に縮退していたエネルギーは1次の摂動により分離することになる。これを縮退が解けるという。式 (2.21) の根  $E_{n_\lambda}^{(1)}$  を式 (2.20) に代入して、係数の規格化条件 ( $\sum_{\nu=1}^s |C_{n_\nu n_\lambda}^{(0)}|^2 = 1$ ) と連立させて解けば、固有値  $E_{n_\lambda}^{(1)}$  に対応する固有関数 (を決める展開係数の組  $(C_{n_\nu n_\lambda}^{(0)})$ ) が決まる。

さて、こうして  $C_{n_\nu n_\lambda}^{(0)}$  が決まれば、縮退がない場合と同様になるので、以前求めた結果が同様に使用でき、 $C_{mn_\lambda}^{(1)} (m \neq n)$  が決まる。すなわち、一般式 (2.9) において、 $k' = m, k = n_\lambda$  と置けば、

$$(E_{n_\lambda} - E_m^{(0)}) C_{mn_\lambda} = \sum_{k''} V_{mk''} C_{k'' n_\lambda}. \quad (2.22)$$

ここで摂動の1次の項を考慮すると

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})C_{mn\lambda}^{(1)} = \sum_{n\lambda''} V_{mn\lambda''} C_{n\lambda''n\lambda}^{(0)}, \quad (2.23)$$

$$C_{mn\lambda}^{(1)} = \sum_{n\lambda''} \frac{V_{mn\lambda''}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} C_{n\lambda''n\lambda}^{(0)}. \quad (2.24)$$

### 2次の摂動

もし、 $E_{n\lambda}^{(1)} = 0$ 、すなわち、1次の摂動では縮退が解けない場合、さらに2次の摂動を考慮する必要がある。

一般式(2.9)において、 $k = n_\lambda, k' = n_\lambda$ と置き、摂動 $\hat{V}$ の2次を考慮し、式(2.23)を用いて、添え字を変更すれば

$$\begin{aligned} E_{n\lambda}^{(2)} C_{n\lambda'n\lambda}^{(0)} &= \sum_{k''} V_{n\lambda'k''} C_{k''n\lambda}^{(1)} \\ &= \sum_{n\lambda''} \left[ \sum_m \frac{V_{n\lambda'm} V_{mn\lambda''}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right] C_{n\lambda''n\lambda}^{(0)} \end{aligned} \quad (2.25)$$

が得られる。これは、再び $E_{n\lambda}^{(2)}, C_{n\lambda'n\lambda}^{(0)}$ を決める固有値方程式であり、同様にして摂動の効果を計算できる。

### 3 時間に依存する摂動論

#### 3.1 一般論

時間的に変化する外部電場中に原子が置かれる場合のように、量子系が時間にあらわに依存する摂動を受ける場合を考える。この場合には、固有値に対する補正を考えることは一般に不可能である。なぜならば、時間に依存するハミルトニアン(の部分)があれば、その系ではエネルギーは一般に保存せず、したがって、定常状態は存在しないからである。そこで、時間にあらわに依存するハミルトニアンに支配される系の波動関数の時間的変化を、無摂動系の定常状態に対する波動関数を用いて、逐次近似的に計算することを考える。

まず、時間に依存しない無摂動ハミルトニアン  $\hat{H}_0$  の下でのシュレディンガー方程式とその定常解(定在波に相当する解)を  $\Psi_k^{(0)}(x, t)$ , ( $k = 1, 2, \dots$ ) とする。

$$\hat{H}_0 \Psi_k^{(0)}(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_k^{(0)}(x, t), \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (3.1)$$

$$\Psi_k^{(0)}(x, t) = \psi_k^{(0)}(x) e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar} = \psi_k^{(0)}(x) e^{-i\omega_k t} \quad (3.2)$$

$$E_k^{(0)} \equiv \hbar\omega_k. \quad (3.3)$$

時間に依存しないシュレディンガー方程式は

$$\hat{H}_0 \Psi_k^{(0)}(x, t) = E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)}(x, t) \quad (3.4)$$

$$\hat{H}_0 \psi_k^{(0)}(x) = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}(x) \quad (3.5)$$

と書かれる。また、固有関数は直交規格化され、かつ完全性を持っているとする。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k^{(0)*}(x) \psi_{k'}^{(0)}(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_k^{(0)*}(x, t) \Psi_{k'}^{(0)}(x, t) dx = \delta_{kk'}, \quad (3.6)$$

$$\sum_k \psi_k^{(0)*}(x) \psi_k^{(0)}(x') = \delta(x - x'). \quad (3.7)$$

時間に依存する摂動  $\hat{V}(t)$  が働いた場合、全系のハミルトニアンとシュレディンガー方程式は

$$\hat{H} \equiv \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (3.8)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_k(x, t) = \hat{H} \Psi_k(x, t) \quad (3.9)$$

となる。摂動を受けた波動関数  $\Psi_k(x, t)$  を無摂動のハミルトニアンの定常解で展開すると

$$\Psi_k(x, t) = \sum_n C_{nk}(t) \Psi_n^{(0)}(x, t) = \sum_n C_{nk}(t) \psi_n^{(0)}(x) e^{-i\omega_n t} \quad (3.10)$$

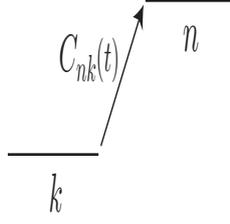


図 2: k 状態から n 状態への遷移

となる. 時間的に変動する解 (3.10) において,  $e^{-i\omega_n t}$  で表される以外の時間依存性を展開係数の時間依存性として求めることに注意する. 式 (3.10) を (3.9) に代入して, 固有関数の直交規格性を用いれば

$$i\hbar \sum_n \frac{dC_{nk}(t)}{dt} \psi_n^{(0)}(x) e^{-i\omega_n t} = \sum_\ell \hat{V}(t) \psi_\ell^{(0)}(x) e^{-i\omega_\ell t} C_{\ell k}(t) \quad (3.11)$$

が得られる. この両辺に, 左から  $\Psi_n^{(0)*}(x, t)$  をかけて,  $x$  について積分すれば,

$$i\hbar \frac{dC_{nk}(t)}{dt} = \sum_\ell \bar{V}_{n\ell}(t) C_{\ell k}(t), \quad (3.12)$$

$$\bar{V}_{n\ell}(t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^{(0)*}(x) \hat{V}(t) \psi_\ell^{(0)}(x) dx \cdot e^{i\omega_{n\ell} t} \quad (3.13)$$

$$= V_{n\ell}(t) e^{i\omega_{n\ell} t}, \quad (3.14)$$

$$V_{n\ell}(t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^{(0)*}(x) \hat{V}(t) \psi_\ell^{(0)}(x) dx, \quad (3.15)$$

$$\omega_{n\ell} \equiv \omega_n - \omega_\ell = (E_n^{(0)} - E_\ell^{(0)})/\hbar \quad (3.16)$$

が得られる. ここで,  $\bar{V}_{n\ell}(t)$  と  $V_{n\ell}(t)$  との関係 (3.14) に注意する. 初期条件

$$\Psi_k(x, 0) = \Psi_k^{(0)}(x, 0) = \psi_k^{(0)}(x), \quad (3.17)$$

$$C_{nk}(0) = \delta_{nk} \quad (3.18)$$

の下で, 展開係数を摂動の次数によって展開し, 逐次近似的解法でもとめる.

$$C_{nk}(t) = C_{nk}^{(0)}(t) + C_{nk}^{(1)}(t) + C_{nk}^{(2)}(t) + \dots \quad (3.19)$$

摂動のない第ゼロ近似: 展開係数が次のように表されることは自明である.

$$C_{nk}^{(0)}(0) = \delta_{nk}. \quad (3.20)$$

第 1 近似 (1 次の摂動): 展開係数を

$$C_{nk}(t) \approx C_{nk}^{(0)}(t) + C_{nk}^{(1)}(t) = \delta_{nk} + C_{nk}^{(1)}(t) \quad (3.21)$$

と置いて、式 (3.12) に代入すると

$$i\hbar \frac{d[\delta_{nk} + C_{nk}^{(1)}(t)]}{dt} = \sum_{\ell} \bar{V}_{n\ell}(t)[\delta_{\ell k} + C_{\ell k}^{(1)}(t)] \quad (3.22)$$

が得られる。ここで、右辺の第2項は摂動の2次となっているが、今1次の摂動を逐次近似で計算しているので、無視すると

$$i\hbar \frac{dC_{nk}^{(1)}(t)}{dt} \approx \sum_{\ell} \bar{V}_{n\ell}(t)\delta_{\ell k} = \bar{V}_{nk}(t) \quad (3.23)$$

が得られる。この式を時間について、積分すると次の結果が得られる。

$$C_{nk}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \bar{V}_{nk}(t_1) dt_1. \quad (3.24)$$

第2近似 (2次の摂動): 展開係数を

$$C_{nk}(t) \approx C_{nk}^{(0)}(t) + C_{nk}^{(1)}(t) + C_{nk}^{(2)}(t) \quad (3.25)$$

とにおいて、1次の場合と同様にして

$$\begin{aligned} C_{nk}^{(2)}(t) &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{\ell} \int_0^t \bar{V}_{n\ell}(t_2) dt_2 \int_0^{t_2} \bar{V}_{\ell k}(t_1) dt_1 \\ &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t_2} dt_2 dt_1 [\bar{V}(t_2)\bar{V}(t_1)]_{nk} \end{aligned} \quad (3.26)$$

が得られる。ここで、摂動の行列要素の積についての性質を用いた。

第r近似 (r次の摂動): 同様にして、一般に展開係数は

$$C_{nk}(t) \approx C_{nk}^{(0)}(t) + C_{nk}^{(1)}(t) + C_{nk}^{(2)}(t) + \cdots + C_{nk}^{(r)}(t), \quad (3.27)$$

$$C_{nk}^{(r)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^r \overbrace{\int_0^t \cdots \int_0^{t_r}}^r \overbrace{dt_r \cdots dt_2 dt_1}^r \overbrace{[\bar{V}(t_r) \cdots \bar{V}(t_2)\bar{V}(t_1)]_{nk}}^r \quad (3.28)$$

と求まる。

摂動が終了した後 (十分時間が経過した後)、展開係数  $C_{nk}$  は定数となるので、 $C_{nk}(\infty)$  とおく。このとき、系の波動関数は

$$\Psi_k(x, t) = \sum_n C_{nk}(\infty) \Psi_n^{(0)}(x, t) \quad (3.29)$$

と表される。ここで、 $|C_{nk}(\infty)|^2$  は、系が状態  $n$  にある相対的な確率を意味する。ここまでは一般論であり、以下では具体的な場合について議論する。

### 3.2 摂動が時間に依存しない場合

まず、摂動ハミルトニアン  $\hat{V}$  が時間に依存しない場合を考える。この場合、式 (3.15) で定義される行列要素  $V_{nl}(t)$  が時間に依存しないので、その値を  $V_{nl}(0)$  と記す。しかし、式 (3.13) のように、摂動ハミルトニアン  $\hat{V}$  が時間に依存しない場合でも、無摂動の固有状態 (3.2) の時間依存性を通じて摂動を受ける波動関数が変化することに注意する。

#### 1 次の摂動

式 (3.13) と (3.24) より、

$$C_{nk}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{nk}(0) e^{i\omega_{nk}t_1} dt_1 = V_{nk}(0) \frac{(1 - e^{i\omega_{nk}t})}{\hbar\omega_{nk}} \quad (3.30)$$

$$\rightarrow |C_{nk}^{(1)}(t)|^2 = |V_{nk}(0)|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{nk}t}{2}\right)}{\left(\frac{\hbar\omega_{nk}}{2}\right)^2} t^2. \quad (3.31)$$

振動数  $\omega_{nk}$  に依存する分数は、 $\omega_{nk}$  の関数とみなせば、 $\omega_{nk}$  の値がゼロを中心として  $|\omega_{nk}| \leq 2\pi/t$  以外の領域を除いて十分減衰する。エネルギー幅  $dE \approx \hbar/t$  の間に

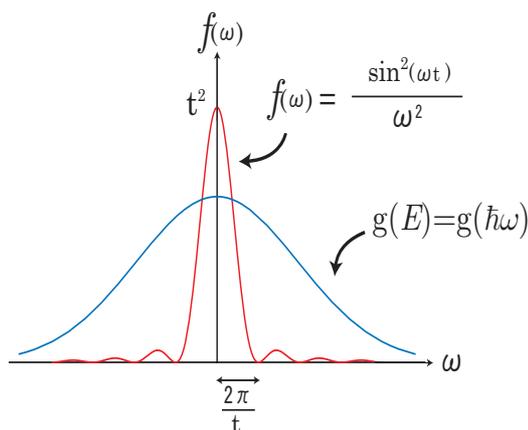


図 3: sin 型デルタ関数

多数の固有エネルギー  $\{E_n^{(0)}\}$  が含まれるとする。その中の状態のどれかに系が見出される確率を考える。また、その中のエネルギー幅  $(E, E + dE)$  の中にエネルギーがある状態数を  $g(E)dE$  とする。これらの状態群からの寄与の和 ( $\sum_{(n)}$  と記す) を考えると

$$\sum_{(n)} |C_{nk}^{(1)}(t)|^2 \approx \int_{dE} |V_{nk}(0)|^2 \frac{4\sin^2\left(\frac{\omega_{nk}t}{2}\right)}{(\hbar\omega_{nk})^2} g(E_n) dE_n, [dE_n = \hbar d\omega_{nk}] \quad (3.32)$$

$$\approx \frac{4}{\hbar} |V_{nk}(0)|^2 g(E_n) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right)}{\omega^2}\right) d\omega \quad (3.33)$$

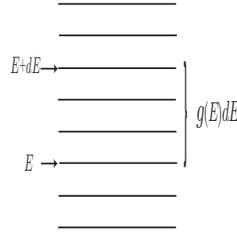


図 4: 状態群と状態密度

ここで、図 3.2 に示されているように、 $dE$  の範囲では、 $g(E)$  はあまり変化せず、被積分関数も狭い領域以外ではゼロに近くなるので、積分領域を  $(-\infty, +\infty)$  に拡張する近似を行った。

さらに積分公式

$$\int_0^{+\infty} \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 dx = \frac{\pi}{2}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 dx = \pi \quad (3.34)$$

を用いると

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\sin^2(\frac{\omega t}{2})}{\omega^2}\right) d\omega = \frac{t}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\sin(\frac{\omega t}{2})}{(\frac{\omega t}{2})}\right)^2 d(\frac{\omega t}{2}) = \frac{t}{2}\pi \quad (3.35)$$

が得られる。したがって、式 (3.33) は

$$\sum_{(n)} |C_{nk}^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nk}(0)|^2 \cdot g(E_n^{(0)}) \cdot t \quad (3.36)$$

となる。単位時間あたりの遷移の確率を次式で定義し、通常、(状態  $k$  から状態  $n$  への) 遷移確率 (transition probability) という。ここでは  $W_{k \rightarrow n}$  と記すと

$$W_{k \rightarrow n} \equiv \frac{d}{dt} \sum_{(n)} |C_{nk}^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nk}(0)|^2 \cdot g(E_n^{(0)}) \quad (3.37)$$

が得られる。ここで、次のことに注意する。

1. 遷移確率の次元は時間のマイナス 1 乗であって、無次元ではないこと。
2. 遷移確率の値は時間に依存しないこと。

### 2 次の摂動

ここで、 $V_{nk}(0) \neq 0$  で、かつエネルギー差が小さい、すなわち、 $\omega_{nk} \approx 0$  であるような、状態  $n$  が存在しない場合には、1 次の摂動では状態  $k$  から  $n$  への遷移は起こらない。したがって、このような場合には、次のように 2 次の摂動を調べる必

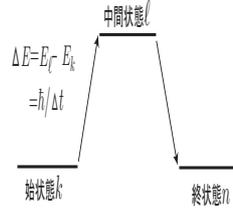


図 5: 中間状態経由の 2 次摂動遷移

要がある。

$$C_{nk}^{(2)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{\ell} \int_0^t V_{n\ell}(0) e^{i\omega_{n\ell}t_2} dt_2 \times \int_0^{t_2} V_{\ell k}(0) e^{i\omega_{\ell k}t_1} dt_1 \quad (3.38)$$

$$= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{\ell} \int_0^t V_{n\ell}(0) e^{i\omega_{n\ell}t_2} dt_2 \times V_{\ell k}(0) \frac{(1 - e^{i\omega_{\ell k}t_2})}{-i\omega_{\ell k}} \quad (3.39)$$

$$= \sum_{\ell} \frac{V_{n\ell}(0)V_{\ell k}(0)}{\hbar\omega_{\ell k}} \left( \frac{e^{i\omega_{nk}t} - 1}{\hbar\omega_{nk}} - \frac{e^{i\omega_{n\ell}t} - 1}{\hbar\omega_{n\ell}} \right). \quad (3.40)$$

### 3.3 エネルギーと時間の (近似的な) 不確定性関係

2 次の摂動の結果より,  $V_{n\ell}(0), V_{\ell k}(0)$  がともにゼロとならない中間状態  $\ell$  があれば, 2 次の摂動の効果として遷移できる. 中間状態  $\ell$  は系が一時的におかれた仮の状態であり, そこに滞在する時間  $\Delta t$  も確定していないと考えられる. すなわち, 短い時間であれば, エネルギーは保存されなくてもよい. しかし, 時間幅  $\Delta t$  とエネルギー幅  $\Delta E$  の積は (近似的な) 不確定性関係

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar \quad (3.41)$$

を満たす範囲内である.

この式 (3.41) は次のような議論から導ける. まず, 式 (3.33) における議論と同様に, 有限の寄与を与えるのは, 時間幅  $\Delta t$  と角振動数幅  $\Delta\omega$  の間に  $\Delta t\Delta\omega \approx 1$  を満たす領域である. ここで, 角振動数幅  $\Delta\omega$  より, エネルギー幅  $\Delta E \equiv \hbar\Delta\omega$  を定義すると, 式 (3.41) が得られる.

この近似的な不確定性関係は位置と運動量の間の不確定性関係とは同じではないことに注意する. 対照的に, 位置演算子と運動量演算子は正準交換関係を満たし, その結果, 位置と運動量の間不確定性関係は厳密に成立する関係として導出される. この式 (3.41) は近似的関係式であるが, 種々の場合に有用である. 次に適用例を示す.

#### 1. 不安定な状態のエネルギー幅と寿命の関係

不安定な状態のエネルギー幅  $\Delta E$  と寿命  $\Delta t$  について, 式 (3.41) を適用す

ると, 寿命は

$$\Delta t \approx \frac{\hbar}{\Delta E} \quad (3.42)$$

となる. エネルギーが確定する極限  $\Delta E \rightarrow 0$  において, 寿命は無窮大となり, 安定な状態となる. すなわち定常状態はエネルギーが確定した安定な状態であることを意味する.

2. 粒子間相互作用をその交換により媒介する, 未知の粒子の質量の推測  
 1930年代, 湯川秀樹は原子核を結びつけている相互作用(核力)の理論的な解明を目指した際, 相互作用を媒介する未知の粒子の質量  $m$  を次のようにして推測した. まず, 電氣的相互作用は, 質量ゼロの光子の交換により生成されるために, 相互作用の到達範囲が無窮であることが当時知られていた. 特殊相対論の結果を用いて, エネルギー幅  $\Delta E = mc^2$  とする. ( $c$ : 光速). 次に, 時間幅としては, 核力の到達範囲が原子核程度であることを考慮して, 光が原子核(半径  $R$ ) を通過する時間とする. すると,

$$mc^2 \times \frac{R}{c} \approx \hbar \quad (3.43)$$

$$\rightarrow mc^2 = \frac{c\hbar}{R} \quad (3.44)$$

となる. ここで,  $c\hbar \approx 1973 \text{eV} \cdot \text{\AA}$ ,  $R \approx 10^{-5} \text{\AA}$  とすると,  $mc^2 \approx 200 \times 10^6 \text{eV}$  となる. これは電子に対する値  $m_e c^2 \approx 0.51 \times 10^6 \text{eV}$ , 陽子に対する値  $m_p c^2 \approx 940 \times 10^6 \text{eV}$  の中間的な値になる. その後, 1949年, 宇宙線の観測データの分析から,  $\pi$  中間子が確認された.

### 3.4 周期的に変化する摂動(調和摂動)の場合

次に, 調和振動子型で時間依存する摂動ハミルトニアンの場合を考える.

$$\hat{V}(t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{G} e^{i\omega t}, \quad (3.45)$$

$$= (\hat{F} + \hat{G}) \cos \omega t - i(\hat{F} - \hat{G}) \sin \omega t \quad (3.46)$$

ここで,  $\hat{F}, \hat{G}$  は時間に依存しない演算子であり,  $\omega$  は実数定数であるとする. 摂動ハミルトニアンのエルミート性,  $\hat{V}^\dagger(t) = \hat{V}(t)$  より,  $\hat{F}, \hat{G}$  の行列要素は  $G_{kn} = F_{nk}^*$  でなければならない. 従って, この場合の摂動ハミルトニアン

$$\hat{V}(t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}, \quad (3.47)$$

の行列要素は

$$\bar{V}_{nk}(t) = V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk} t} \quad (3.48)$$

$$V_{nk}(t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^{(0)*}(x) \hat{V}(t) \psi_k^{(0)}(x) dx \quad (3.49)$$

$$= F_{nk} e^{-i\omega t} + F_{kn}^* e^{i\omega t}, \quad (3.50)$$

$$F_{nk} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^{(0)*}(x) \hat{F} \psi_k^{(0)}(x) dx \quad (3.51)$$

と書ける。

実例：単色電磁波の吸収と放出。

可視光の波長  $\lambda$  は数  $1000\text{\AA}$  であるが，原子，分子の大きさ (=相互作用の到達範囲または存在密度の大きい領域を特徴づける大きさ) は高々，数  $\text{\AA}$  である. ( $1\text{\AA} \equiv 10^{-10}\text{m}$ ). 可視光の領域の，単色電磁波 (定まった波長をもつ電磁波) の電場  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \cos(kx - \omega t)$  は  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \approx E_0 \cos(\omega t)$  と近似できる. この電場の下で電子の持つ電気双極子モーメント  $\mathbf{p} \equiv -e\mathbf{r}$  はポテンシャル  $U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = eE_0 x \cos(\omega t)$  を生じる. (ここでは，簡単のため  $x$  軸成分のみを考えた.) したがって，この場合， $\hat{F} = eE_0 x \cos(\omega t)/2$  である.

この式 (3.50) を一般公式 (3.24) に代入し，時間について積分すると

$$\begin{aligned} C_{nk}^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [F_{nk} \exp(-i\omega t') + F_{kn}^* \exp(i\omega t')] \exp(i\omega_{nk} t') dt' \\ &= \frac{F_{nk} \{1 - \exp[i(\omega_{nk} - \omega)t]\}}{\hbar(\omega_{nk} - \omega)} + \frac{F_{kn}^* \{1 - \exp[i(\omega_{nk} + \omega)t]\}}{\hbar(\omega_{nk} + \omega)} \end{aligned} \quad (3.52)$$

ここで，右辺の各項の分数は，式 (3.30) と同じように，時間  $t$  についての大きく振動するので，主要な寄与をもたらすのは共鳴条件， $\omega_{nk} \pm \omega \approx 0$ ，すなわち，

$$E_k^{(0)} \approx E_n^{(0)} \pm \hbar\omega \quad (3.53)$$

を満たす場合である. この近似を 回転波近似 という. その理由は，原子系 (電子

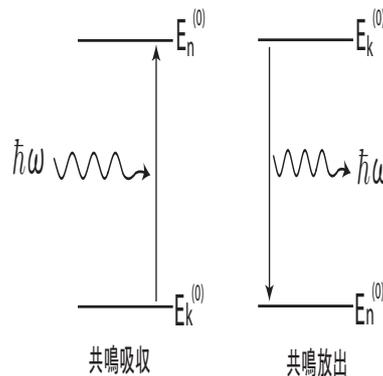


図 6: 共鳴吸収と共鳴放出

系) の位相因子  $\exp(i\omega_{nk}t)$  と電磁波の位相因子  $\exp(i\omega t)$  が同じ方向に回転する成分のみを残すことに相当するからである.

以下，一般性を失わずに， $\omega_{nk} > 0$  であるとすると，式 (3.52) の第 1 項だけが共鳴条件を満たす。

次に，遷移確率を計算する。

1. 無摂動ハミルトニアンの固有値が離散的な場合の遷移

十分な過去において，系が状態  $n$  にあり，摂動  $\hat{V}(t)$  が有限の時間作用したとする。1 次摂動の展開係数は

$$C_{nk}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t V_{nk}(t') \exp(i\omega_{nk}t') dt', (k \neq n), \quad (3.54)$$

$$C_{nn}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t V_{nn}(t') dt', (k = n) \quad (3.55)$$

となる。この結果を用いると，状態  $k$  から  $n$  への遷移確率  $W_{k \rightarrow n}$  は

$$W_{k \rightarrow n} \equiv |C_{nk}^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^t V_{nk}(t') \exp(i\omega_{nk}t') dt' \right|^2 \quad (3.56)$$

となる。(ここで，展開係数  $C$  と遷移確率  $W$  の添え字の順番が異なることに注意する。)

2. 無摂動ハミルトニアンの固有値が連続的な場合の遷移

時刻  $t = 0$  において，離散的な状態  $k$  にあり，摂動により，エネルギー  $E_f$  をもつ連続的な状態に遷移したとする。ここで，摂動  $\hat{V}$  の  $\omega$  は  $\hbar\omega > E_c - E_k^{(0)}$  を満たすとする。共鳴条件より， $E_f \approx E_k^{(0)} + \hbar\omega$  という関係を満たす終状態

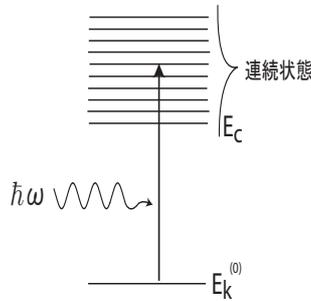


図 7: 連続状態への遷移

$f$  が重要である。したがって

$$C_{fk}^{(1)}(t) \approx \frac{F_{fk} \{1 - [\exp(i(\omega_{fk} - \omega)t)]\}}{\hbar(\omega_{fk} - \omega)}, \quad (3.57)$$

$$|C_{fk}^{(1)}(t)|^2 \approx \frac{4 |F_{fk}|^2 \left[ \frac{\sin\left[\frac{(\omega_{fk} - \omega)t}{2}\right]}{(\omega_{fk} - \omega)} \right]^2}{\hbar^2} \quad (3.58)$$

が得られる。ここで、積分公式

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\alpha t)}{\pi t \alpha^2} = \delta(\alpha) \quad (3.59)$$

を用いれば、十分大きな時間  $t$  に対しては

$$\begin{aligned} |C_{fk}^{(1)}(\infty)|^2 &\approx \frac{|F_{fk}|^2}{\hbar^2} \pi \cdot \delta\left(\frac{\omega_{fk} - \hbar\omega}{2}\right) \cdot t = \frac{|F_{fk}|^2}{\hbar^2} \pi \cdot \delta\left(\frac{E_f - E_k^{(0)} - \hbar\omega}{2\hbar}\right) \cdot t \\ &\approx \frac{2\pi}{\hbar} |F_{fk}|^2 \cdot \delta(E_f - E_k^{(0)} - \hbar\omega) \cdot t \end{aligned} \quad (3.60)$$

となる。ここで、定数  $a$  に対して、デルタ関数の性質  $\delta(ax) = \delta(x)/|a|$  を用いた。 $(a = 1/2\hbar)$  また、 $|F_{fk}|^2 dE$  は  $E$  から  $E + dE$  のエネルギーを持つ状態への遷移確率である。従って、単位時間あたりの遷移確率  $dW_{k \rightarrow f}$  は

$$dW_{k \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{fk}|^2 \cdot \delta(E_f - E_k^{(0)} - \hbar\omega) \cdot dE \quad (3.61)$$

となる。右辺のデルタ関数は遷移の際のエネルギー保存則を意味する。 エネルギー間隔  $(E, E + dE)$  内にある状態数を  $dN \equiv g(E)dE$  と表すと、 $g(E)$  はエネルギー  $E$  における状態密度（または状態数密度）とすれば、始状態  $k$  から終状態  $f$  への全遷移確率  $W_{k \rightarrow f}$  は

$$W_{k \rightarrow f} \equiv \int \frac{2\pi}{\hbar} |F_{fk}|^2 \cdot \delta(E_f - E_k^{(0)} - \hbar\omega) \cdot g(E_f) dE_f \quad (3.62)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |F_{fk}|^2 \cdot g(E_k^{(0)} + \hbar\omega) \quad (3.63)$$

となる。全遷移確率が摂動の行列要素の 2 乗と状態密度の積に比例するという、この公式は フェルミの黄金律 (Fermi's golden rule) と呼ばれる。