摂動論 1 (量子力学第 2 ノート)

1 完全系による展開

関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ を既知の完全系 $\{\phi_n(\boldsymbol{r})\}$ で展開することを考えよう.

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(\boldsymbol{r}) c_n \tag{1}$$

一般に $\{\phi_n\}$ が完全系をなしていれば, いつでもこの展開は可能である. しばしばこのような必要性に我々は直面する.

2 定常的な問題 (時間に依存しない摂動)

2.1 一般論

系のハミルトニアンを H とする. 何時でもシュレディンガー方程式の解が解析的に求まるとは限らない. このとき, 求めるべき波動関数$\psi(\boldsymbol{r})$ を既知の規格直交化された波動関数 $\{\phi_n(\boldsymbol{r})\}$ の線形結合 (1) と書き, 係数 c_nを求めよう.

$$H\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \Rightarrow H\sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(\boldsymbol{r}) c_n = E\sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(\boldsymbol{r}) c_n \tag{2}$$

左右両辺に左から$\phi_m^*(\boldsymbol{r})$ を掛けて積分すると

$$\sum_{n=1}^{\infty} \langle \phi_m | H | \phi_n \rangle c_n = E\sum_{n=1}^{\infty} \langle \phi_m | \phi_n \rangle c_n = E c_m \tag{3}$$

を得る. ここで波動関数の規格直交関係を用いた.

式 (3) は連立 1 次方程式であり, 行列 Hの各成分を

$$H_{mn} = \langle \phi_m | H | \phi_n \rangle \tag{4}$$

と定義すれば

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdots \\ c_n \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdots \\ c_n \end{pmatrix} \tag{5}$$

と書きなおすことができる.

(5) の固有値 (固有エネルギー)$E^{(j)}$ $(j = 1, 2, \cdots, n)$ とそれに対応する固有ベクトルを

$$\begin{pmatrix} c_1^{(j)} \\ c_2^{(j)} \\ \cdots \\ c_n^{(j)} \end{pmatrix} \tag{6}$$

とすると, ハミルトニアン Hの固有状態 (固有エネルギー $E^{(j)}$) は

$$\psi^{(j)}(\boldsymbol{r}) = \sum_{k=1}^{\infty} \phi_k(\boldsymbol{r}) c_k^{(j)} \tag{7}$$

となる.

2.2 摂動の考え方

簡単なポテンシャルに加えて外場がかかっているような場合を考えよう. 簡単なポテンシャルを含めたハミルトニアンを H_0とし, さらに外部から加えられた外場 (電磁場) と電子との相互作用を表すハミルトニアンを H'とする. 全ハミルトニアン Hは

$$H = H_0 + H' \tag{8}$$

である.

ハミルトニアン H_0については固有状態 $\{\phi_j(\boldsymbol{r})\}$ と対応する固有エネルギー $E_j^{(0)}$は完全に分かっているとする. このとき H_0を無摂動ハミルトニアン, H'を摂動ハミルトニアンと呼ぶ.

$$H_0|\phi_j\rangle = E_j^{(0)}|\phi_j\rangle \tag{9}$$

求めるべき固有状態をϕ_jの線形結合で

$$|\psi_n\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle c_{jn} \tag{10}$$

と表す. 解くべき式

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \tag{11}$$

に左から $\langle\phi_k|$ をかけると

$$(E_k^{(0)} - E_n)c_{kn} + \sum_j {H'}_{kj} c_{jn} = 0 \tag{12}$$

を得る. ここで ${H'}_{kj} = \langle\phi_k|H'|\phi_j\rangle$ と定義する。

ここで求めるべき係数 c_{jn} およびエネルギー E_nを摂動ハミルトニアンの次数で以下のように展開する.

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots \tag{13}$$

$$c_{kn} = c_{kn}^{(0)} + c_{kn}^{(1)} + c_{kn}^{(2)} + \cdots \tag{14}$$

各次数で逐次的に解を求めていく方法を摂動法という. 摂動ハミルトニアンの次数が陽にわかるようにハミルトニアンを

$$H = H_0 + \lambda H' \tag{15}$$

と書き, また式 (13〜14) を

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{16}$$

$$c_{kn} = c_{kn}^{(0)} + \lambda c_{kn}^{(1)} + \lambda^2 c_{kn}^{(2)} + \cdots \tag{17}$$

と書き直しておこう. 最後には$\lambda = 1$ とすることにする.

式 (16 〜 17) を (12) に代入してλの次数で整理すると次の式を得る.

$$\begin{aligned}
& \{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})c_{kn}^{(0)}\} \\
+ \quad & \lambda\{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})c_{kn}^{(1)} - E_n^{(1)}c_{kn}^{(0)} + \sum_j \ H'_{kj}c_{jn}^{(0)}\} \\
+ \quad & \lambda^2\{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})c_{kn}^{(2)} - E_n^{(1)}c_{kn}^{(1)} - E_n^{(2)}c_{kn}^{(0)} + \sum_j \ H'_{kj}c_{jn}^{(1)}\} \\
+ \quad & \cdots\cdots = 0 \qquad (18)
\end{aligned}$$

上式 (18), λのそれぞれの次数が 0 になるようにして解くことにする.

$$(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})c_{kn}^{(0)} = 0 \qquad (19)$$

$$(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})c_{kn}^{(1)} - E_n^{(1)}c_{kn}^{(0)} + \sum_j H'_{kj}c_{jn}^{(0)} = 0 \qquad (20)$$

$$(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})c_{kn}^{(2)} - E_n^{(1)}c_{kn}^{(1)} - E_n^{(2)}c_{kn}^{(0)} + \sum_j H'_{kj}c_{jn}^{(1)} = 0 \qquad (21)$$

2.3 縮退がない場合の摂動

■ 0 **次摂動**：H' の 0 次の項は、ちょうど摂動のない場合に対応する．(19) 式より

$$c_{nn}^{(0)} = 1 \ , \quad c_{kn}^{(0)} = 0 \ (k \neq n) \qquad (22)$$

${c_{nn}}^{(0)} = 1$ とおいたが、このままでは λ の 1 次以上の項を考えた時、規格化されなくなる。したがって計算の最後には再規格化の必要がある。

■ 1 **次摂動**:(20) 式を考えると $k = n$ の項については

$$-E_n^{(1)}c_{nn}^{(0)} + \sum_j H'_{nj}c_{jn}^{(0)} = 0 \quad (c_{jn}^{(0)} = \delta_{jn}) \qquad (23)$$

であるから

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} \qquad (24)$$

を得る。さらに式 (20) で $k \neq n$ の項を考えると $c_{nn}^{(1)}$を決めることができる。実際 $k \neq n$ の項について (20) 式は

$$(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})c_{kn}^{(1)} + H'_{kn}c_{nn}^{(0)} = 0 \qquad (25)$$

となり

$$c_{kn}^{(1)} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \qquad (k \neq n) \qquad (26)$$

を得る。(25) では $c_{nn}^{(1)}$は決められない。$c_{nn}^{(1)}$は規格化条件 $\langle\psi_n|\psi\rangle = 1$ より決める。具体的には

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle \ = \sum_{j,k}\langle\psi_j|\psi_k\rangle c_{jn}^* c_{kn} = \sum_k c_{kn}^* c_{kn} = \sum_k \{|c_{kn}^{(0)}|^2 + \lambda(c_{kn}^{(0)*}c_{kn}^{(1)} + c_{kn}^{(1)*}c_{kn}^{(0)}) + \cdots\} = 1 \qquad (27)$$

が規格化条件である。ここで (22) を用いると

$$c_{nn}^{(1)} + c_{nn}^{(1)*} = 0 \tag{28}$$

となる。いいかえると $c_{nn}^{(1)}$の実部は 0, 虚部は任意である。ここでは

$$c_{nn}^{(1)} = 0 \tag{29}$$

とすることにする。

■ 2 **次摂動**:(21) 式を解く。(21) 式で $k = n$ とすると

$$E_n^{(2)} = \sum_{k(\neq n)} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{30}$$

を得る。また (21) 式で $k \neq n$ とすると (24)(26) 式を用いて

$$c_{kn}^{(2)} = \sum_{p(\neq n)} \frac{H'_{kp}H'_{pn}}{(E_n^{(0)} - E_p^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - \frac{H'_{nn}H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \quad (k \neq n) \tag{31}$$

となる。さらに規格化条件 $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$ より

$$c_{nn}^{(2)} + c_{nn}^{(2)*} + \sum_{p(\neq n)} \frac{|H'_{pn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_p^{(0)})^2} = 0$$

が得られる。これにより $c_{nn}^{(2)}$の実部は決まるが、虚部は決まらない。いいかえると $c_{nn}^{(2)}$の虚部は任意である。ここでは $c_{nn}^{(2)}$の虚部を 0 としよう。以上により

$$c_{nn}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{p(\neq n)} \frac{|H'_{pn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_p^{(0)})^2} \tag{32}$$

となる。

2.4 縮退のある場合の摂動

$n_\alpha,\ n_\beta, \cdots$ 状態のエネルギーが縮退しているとする。このときには (26) 式は使えない。分母がゼロとなるからである。(20) にもどれば、

$$\sum_\beta [-E_j^{(1)} \delta_{\alpha\beta} + H'_{n_\alpha n_\beta}] c_{n_\beta j}^{(0)} = 0 \tag{33}$$

と書き直される。jは新しい $H = H_0 + H'$の固有状態を示す添字である。以上により、縮退のある場合には、連立 1 次方程式 (33) を解けばよい。

■ 1 **次ではまざらないが** 2 **次摂動でまざる場合**

$n_\alpha,\ n_\beta, \cdots$状態はエネルギーが縮退しているが、$H'_{n_\alpha n_\beta} = 0$ である場合である。以下で jは縮退した $n_\alpha,\ n_\beta \cdots$が組換ってできた準位の番号とする。

$$E_j = E_n^{(10)} + \lambda^2 E_j^{(2)} \quad (E_j^{(1)} = 0) \tag{34}$$

$$c_{n_\alpha j} = c_{n_\alpha j}^{(0)} + \lambda c_{n_\alpha j}^{(1)} \tag{35}$$

$$c_{mj} = \lambda c_{mj}^{(1)} \quad (m \neq n_\alpha) \tag{36}$$

(21) 式 で $k = n_\alpha$の場合には

$$E_j^{(2)} c_{naj}^{(0)} = \sum_m H'{}_{n_\alpha m} c_{mj}^{(1)} \tag{37}$$

$m \neq n_\alpha$の場合には (20) 式より

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) c_{mj}^{(1)} + \sum_{n_\alpha} H'{}_{m n_\alpha} c_{n_\alpha j}^{(0)} = 0 \tag{38}$$

以上 (37)(38) 式から $c_{mj}^{(1)}$を消去して次式を得る。

$$-E_j^{(2)} c_{n_\alpha j}^{(0)} + \sum_{n_\beta} \sum_{m(\neq n_1 \cdots n_s)} \frac{H'_{n_\alpha m} H'_{m n_\beta}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} c_{n_\beta j}^{(0)} = 0 \tag{39}$$

(39) の連立 1 次方程式を解けばよい。