

摂動論 2 (量子力学第2 ノート)

1 時間に依存した摂動

1.1 一般論

摂動ハミルトニアン H' が時間 t に依存する場合には、全く異った取り扱いが必要となる。これは時間に依存して、状態間の遷移が生じるからである。この時、時間に依存したシュレディンガー方程式を取り扱う。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 + H'(t))\psi \quad (1)$$

解を次のように仮定しよう。

$$\psi_n(t) = \sum_m \phi_m e^{-iw_m^{(0)}t} U_{mn}(t) \quad (2)$$

ϕ_m は無摂動ハミルトニアンの固有状態であり、 $\phi_m e^{-iw_m^{(0)}t}$ は $H'(t) \equiv 0$ の時の時間に依存した固有状態である。

$$H_0 \phi_m = \hbar w_m^{(0)} \phi_m \quad (3)$$

(2) を (1) に代入して整理すると

$$\frac{d}{dt} U_{mn}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k H'_{mk}(t) U_{kn}(t) \quad (4)$$

$$H'_{mk}(t) = \int \phi_m^* e^{iw_m^{(0)}t} H'(t) \phi_k e^{-iw_k^{(0)}t} d^3r \quad (5)$$

を得る。(5) は原理的には計算できるから、 $H'_{mk}(t)$ を既知関数として (4) を解くことを考える。

1.2 逐次近似

(4) 式を初期条件 (6) のもとに逐次的に解く。次のようにすればよい。

$$t = -\infty \quad U_{mn}(-\infty) = \delta_{m,n} \quad (6)$$

(4) で右辺の $H'_{mk}(t)$ を無視すると

$$U_{mn}^{(0)}(t) = \delta_{m,n} \quad (7)$$

となる。この $U^{(0)}$ を (4) の右辺に代入して積分すると

$$U_{mn}^{(1)}(t) = \delta_{m,n} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t H'_{mn}(t') dt' \quad (8)$$

を得る。さらに $U^{(1)}$ を (4) の右辺に代入して解くと次式を得る。

$$U_{mn}^{(2)}(t) = \delta_{m,n} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t H'_{mn}(t') dt' + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_{-\infty}^t H'_{mk}(t') dt' \int_{-\infty}^{t'} H'_{kn}(t'') dt'' \quad (9)$$

時間的に一定な摂動

摂動ハミルトニアンが時間的に振動せず、たとえば $t = 0$ で外場を switch-on することを考えよう。

$$H' = \begin{cases} 0 & : t < 0 \\ H(\text{一定}) & : t > 0 \end{cases} \quad (10)$$

この時 (8) より、

$$U_{mn}^{(1)}(t) = \delta_{m,n} + \frac{H'_{mn}}{\hbar} \frac{1 - e^{iw_{mn}^{(0)}t}}{w_{mn}^{(0)}} \quad (11)$$

を得る。ただし、 $H'_{mn} = \langle \phi_m | H' | \phi_n \rangle$ である。これから

$$|U_{mn}^{(1)}(t)|^2 = |H'_{mn}|^2 \frac{4 \sin^2 w_{mn}^{(0)} t / 2}{(\hbar w_{mn}^{(0)})^2} \quad (12)$$

である。ところで

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin(xt)}{x} = \pi \delta(x) \quad (13)$$

を用いると

$$\frac{4 \sin^2(wt/2)}{(\hbar w)^2} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{4 \sin^2(wt/2)}{4(w/2)^2} = \frac{1}{\hbar^2} t \pi \delta\left(\frac{w}{2}\right) = t \frac{2\pi}{\hbar^2} \delta(w) \quad (t \rightarrow \infty) \quad (14)$$

である。遷移先の状態が連続的に分布していて、 $E \sim E + \Delta E$ の間にある状態数は $\rho(E)\Delta E$ で与えられるとしよう。ここで $\rho(E)$ を状態密度という。この場合には単位時間当たりの遷移確率は (遷移先の状態の和-積分-)

$$\begin{aligned} w_{m \leftarrow n} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \frac{|H'_{mn}|^2}{\hbar^2} \int_E^{E+\Delta E} dE_m^{(0)} \rho(E_m^{(0)}) \frac{4 \sin^2(w_{mn}^{(0)} t / 2)}{(w_{mn}^{(0)})^2} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mn}|^2 \rho(E_m^{(0)}) \quad , \quad (E_n^{(0)} = E_m^{(0)}) \end{aligned} \quad (15)$$

と計算される。ここでは、一定外場により同じエネルギーを持った状態間での遷移がおきたことを意味する。

振動する外場による摂動 以下のように振動する外場考えよう。

$$H' = \begin{cases} 0 & : t < 0 \\ F e^{i\omega t} + F^* e^{-i\omega t} & : t > 0 \end{cases} \quad (16)$$

この場合も上と同様に $U^{(1)}(t)$ が計算される。

$$U_{mn}^{(1)}(t) = \delta_{mn} + F_{nm}^* \frac{1 - e^{i(w_{mn}^{(0)} - \omega)t}}{\hbar(w_{mn}^{(0)} - \omega)} + F_{mn} \frac{1 - e^{i(w_{mn}^{(0)} + \omega)t}}{\hbar(w_{mn}^{(0)} + \omega)} \quad (17)$$

これから (15) を導いたのと同様にして、次の遷移確率が求められる。

$$w_{m \leftarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mn}|^2 \rho(E_m^{(0)}) \quad , \quad E_m^{(0)} - E_n^{(0)} = \pm \hbar \omega \quad (18)$$

これは交流外場から有限のエネルギーが吸収 (又は放出) されて異なるエネルギーの状態間で遷移がおこったことを意味する。

2 変分法

$|0\rangle$: 正確な基底状態

$|\psi\rangle$: 近似的な基底状態 (変分パラメータを含む)

状態 $|\psi\rangle$ を次のように展開する。

$$|\psi\rangle = \sum_k |k\rangle \langle k|\psi\rangle \quad (19)$$

ただし $|k\rangle$ は H の固有状態で

$$H|k\rangle = E_k|k\rangle \quad (20)$$

である。よって

$$H|\psi\rangle = \sum_k E_k |k\rangle \langle k|\psi\rangle \quad (21)$$

となる。これを評価すると

$$\frac{\langle \psi|H|\psi\rangle}{\langle \psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2} = E_0 + \frac{\sum_k (E_k - E_0) |\langle k|\psi\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2} \geq E_0 \quad (22)$$

である。よって変分波動関数 $|\psi\rangle$ によって基底状態のエネルギー E_0 が評価される。

$$E_0 = \frac{\langle 0|H|0\rangle}{\langle 0|0\rangle} \leq \frac{\langle \psi|H|\psi\rangle}{\langle \psi|\psi\rangle}$$