8　摂動論

8.1　目標

これまでに扱った量子力学の問題：解析的に**解ける問題**

　ポテンシャル$\hat{V} \to$ 固有状態 $|n\rangle$、固有エネルギー E_n の**式**が得られる

調和振動子、井戸型ポテンシャル、水素原子、など。解ける問題はごく一部で、一般の問題は

- 数値計算で固有状態、固有エネルギーを求める
- 近似法を使う（摂動論、変分法、WKB 近似など）

のどちらかで解く。ここでは近似法のうち、**時間に依存しない摂動論**を扱う。

- 縮退がない場合：形式論（§8.2, §8.3)、例（調和振動子 §8.4）
- 縮退がある場合：形式論（§8.5)、例（シュタルク効果 §8.6）

8.2　摂動論（縮退がない場合）

非摂動ハミルトニアン $\hat{H}_0$ と**摂動項** $\lambda\hat{V}$ の和の $\hat{H}$ を考える。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \tag{287}$$

λ は $\hat{V}$ のべきを数えるための実定数、計算の最後に $\lambda = 1$ とおく。シュレディンガー方程式は

$$\hat{H}|n\rangle = \left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right)|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{288}$$

$$|n\rangle : \text{厳密な固有状態} \quad E_n : \text{厳密な固有エネルギー（直接計算できない）} \tag{289}$$

n は 1 次元調和振動子の数演算子の固有値のような、固有状態を指定するラベル。
λ の値を変えるとハミルトニアンが変わるので **E_n と $|n\rangle$ は λ に依存**する。
非摂動ハミルトニアン $\hat{H}_0$：解けるもの（$|n\rangle_0 = |\phi_n^{(0)}\rangle$ と書くことが多い）

$$\hat{H}_0|n\rangle_0 = E_n^{(0)}|n\rangle_0 \tag{290}$$

$E_n^{(0)}$、$|n\rangle_0$ は**既知**とする。縮退がないという仮定から、$E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)} \quad (n \neq m)$ である。異なる固有エネルギーを持つ固有状態は直交するので、状態を規格化すると

$${}_0\langle m|n\rangle_0 = \delta_{mn} \tag{291}$$

となる。固有状態の完全性

$$\sum_m |m\rangle_0\,{}_0\langle m| = \hat{1} \tag{292}$$

より、任意の状態 $|\phi\rangle$ は $|m\rangle_0$ の線形結合で書ける：

$$|\phi\rangle = \sum_m |m\rangle_0 \, {}_0\langle m|\phi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle_0, \quad c_m \equiv {}_0\langle m|\phi\rangle \tag{293}$$

$\lambda = 0$ のとき、式 (288) の解は

$$|n\rangle = |n\rangle_0 \quad (\lambda = 0) \tag{294}$$

$$E_n = E_n^{(0)} \quad (\lambda = 0) \tag{295}$$

である。$\lambda \neq 0$ のときの解を λ でべき級数展開すれば

$$|n\rangle = |n\rangle_0 + \lambda |n\rangle_1 + \lambda^2 |n\rangle_2 + \cdots \tag{296}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{297}$$

となる。以下、

$$|n\rangle_i : i \text{ 次の摂動での固有関数のずれ} \tag{298}$$

$$E_n^{(i)} : i \text{ 次の摂動での固有エネルギーのずれ} \tag{299}$$

を非摂動ハミルトニアンの解を用いて計算する。コメント：

- 厳密解 $|n\rangle$、E_n を知るには無限個（$i = 1, \cdots, \infty$）の $|n\rangle_i$、$E_n^{(i)}$ が必要（つまり不可能）
- 現実には最初の何項かで計算を打ち切る（つまり近似）
- 近似が有効なのは $\hat{H}_0$ に対して**摂動部分 $\hat{V}$ が小さい**場合。

8.3　摂動による固有エネルギーと固有状態の変化

シュレディンガー方程式 (288) にべき展開を代入する。左辺は

$$\begin{aligned}\hat{H}|n\rangle &= \left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right)\left(|n\rangle_0 + \lambda|n\rangle_1 + \lambda^2|n\rangle_2 + \cdots\right) \\ &= \hat{H}_0|n\rangle_0 + \lambda\left(\hat{V}|n\rangle_0 + \hat{H}_0|n\rangle_1\right) + \lambda^2\left(\hat{V}|n\rangle_1 + \hat{H}_0|n\rangle_2\right) + \cdots\end{aligned}$$

右辺は

$$\begin{aligned}E_n|n\rangle &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)\left(|n\rangle_0 + \lambda|n\rangle_1 + \lambda^2|n\rangle_2 + \cdots\right) \\ &= E_n^{(0)}|n\rangle_0 + \lambda\left(E_n^{(1)}|n\rangle_0 + E_n^{(0)}|n\rangle_1\right) + \lambda^2\left(E_n^{(2)}|n\rangle_0 + E_n^{(1)}|n\rangle_1 + E_n^{(0)}|n\rangle_2\right) + \cdots\end{aligned}$$

なので、λ の各べきの係数を比較すると

$$\hat{H}_0|n\rangle_0 = E_n^{(0)}|n\rangle_0 \tag{300}$$

$$\hat{V}|n\rangle_0 + \hat{H}_0|n\rangle_1 = E_n^{(1)}|n\rangle_0 + E_n^{(0)}|n\rangle_1 \tag{301}$$

$$\hat{V}|n\rangle_1 + \hat{H}_0|n\rangle_2 = E_n^{(2)}|n\rangle_0 + E_n^{(1)}|n\rangle_1 + E_n^{(0)}|n\rangle_2 \tag{302}$$

などが得られる。式 (300) は非摂動ハミルトニアンのシュレディンガー方程式 (290) で自動的に満たされている。式 (301)、式 (302) でそれぞれ $|n\rangle_1$、$|n\rangle_2$ を左辺にまとめると

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)\,|n\rangle_1 = (\hat{V} - E_n^{(1)})\,|n\rangle_0 \tag{303}$$
$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)\,|n\rangle_2 = (\hat{V} - E_n^{(1)})\,|n\rangle_1 - E_n^{(2)}\,|n\rangle_0 \tag{304}$$

式 (303) に左から ${}_0\langle m|$ をかける

$$\begin{aligned}
{}_0\langle m|\,(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)\,|n\rangle_1 &= {}_0\langle m|\,(\hat{V} - E_n^{(1)})\,|n\rangle_0 \\
E_n^{(0)}{}_0\langle m|n\rangle_1 - {}_0\langle m|\,\hat{H}_0\,|n\rangle_1 &= {}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0 - E_n^{(1)}{}_0\langle m|n\rangle_0 \\
E_n^{(0)}{}_0\langle m|n\rangle_1 - {}_0\langle m|\,E_m^{(0)}\,|n\rangle_1 &= {}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0 - E_n^{(1)}\delta_{mn} \\
(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}){}_0\langle m|n\rangle_1 &= {}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0 - E_n^{(1)}\delta_{mn}
\end{aligned} \tag{305}$$

ここで非摂動ハミルトニアンのシュレディンガー方程式 $\hat{H}_0\,|m\rangle_0 = E_m^{(0)}\,|m\rangle_0$ と、$\hat{H}_0$ がエルミートであることとエネルギー固有値が実であることより

$$\begin{aligned}
{}_0\langle m|\,\hat{H}_0 &= \left(\hat{H}_0^\dagger\,|m\rangle_0\right)^\dagger \\
&= \left(\hat{H}_0\,|m\rangle_0\right)^\dagger \\
&= \left(E_m^{(0)}\,|m\rangle_0\right)^\dagger \\
&= (E_m^{(0)})^*{}_0\langle m| \\
&= E_m^{(0)}{}_0\langle m|
\end{aligned}$$

を用いた。

$E_n^{(1)}$ の決定：$m = n$ のとき、$E_n^{(0)} - E_m^{(0)} = 0$ で $\delta_{mn} = 1$ なので、式 (305) は

$$\begin{aligned}
0 &= {}_0\langle n|\,\hat{V}\,|n\rangle_0 - E_n^{(1)} \\
E_n^{(1)} &= {}_0\langle n|\,\hat{V}\,|n\rangle_0
\end{aligned} \tag{306}$$

となる。これが 1 次の摂動の公式である。摂動を 1 次で打ち切ったとすると、固有エネルギーは、$\lambda = 1$ として

$$\begin{aligned}
E_n &\approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \\
&= {}_0\langle n|\,\hat{H}_0\,|n\rangle_0 + {}_0\langle n|\,\hat{V}\,|n\rangle_0 \\
&= {}_0\langle n|\,\hat{H}\,|n\rangle_0
\end{aligned} \tag{307}$$

と**非摂動固有状態によるハミルトニアンの行列要素**で近似される。$|n\rangle_0$ は $\hat{H}$ の固有状態でないことに注意。

$|n\rangle_1$ の決定：1 次の摂動による固有状態のずれ $|n\rangle_1$ は、式 (293) のように展開できるので、

$$|n\rangle_1 = \sum_m c_{mn}\,|m\rangle_0, \quad c_{mn} \equiv {}_0\langle m|n\rangle_1 \tag{308}$$

となる（c_{mn} を c_m と表記する場合もあるが、$|n\rangle_1$ を展開したときの $|m\rangle_0$ の係数なので厳密には m, n 両方必要)。ここで $m \neq n$ の場合の係数は式 (305) より

$$\begin{aligned}(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})_0\langle m|n\rangle_1 &= {}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0 \quad (m \neq n)\\ c_{mn} &= \frac{{}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq n)\end{aligned}$$

と計算できる。縮退がないという仮定で $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \neq 0$ となっていることに注意。$m = n$ の場合の係数 $c_{nn} = {}_0\langle n|n\rangle_1$ は式 (305) では決定できないのでそのまま残すと、式 (308) より

$$|n\rangle_1 = \sum_{m\neq n} \frac{{}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\,|m\rangle_0 + c_{nn}\,|n\rangle_0 \tag{309}$$

となる（${}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0$ は行列ではなく数であることに注意)。ここで m は n 以外の全ての可能な値について和をとる。c_{nn} は状態の規格化で決定できるが、以下の計算には影響しないのでこのままにする。m の和は一般には無限和になるが、実際には行列要素 ${}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0$ が有限個の m を除いて 0 になり有限で済む場合もある。
摂動を 1 次で打ち切ったとすると、固有状態は、$\lambda = 1$ として

$$\begin{aligned}|n\rangle &\approx |n\rangle_0 + |n\rangle_1\\ &= |n\rangle_0 + \sum_{m\neq n} \frac{{}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\,|m\rangle_0 + c_{nn}\,|n\rangle_0\\ &= (1 + c_{nn})\,|n\rangle_0 + \sum_{m\neq n} \frac{{}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\,|m\rangle_0\end{aligned}$$

摂動項 $\hat{V}$ の効果で 0 次の状態 $|n\rangle_0$ に他の状態 $|m\rangle_0$ $(m \neq n)$ が混ざる。行列要素 ${}_0\langle m|\,\hat{V}\,|n\rangle_0$ が大きく、エネルギー差 $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ が小さい状態ほど混ざり具合が大きい。

$E_n^{(2)}$ の決定：式 (304) に左から ${}_0\langle m|$ をかける

$$\begin{aligned}{}_0\langle m|\,(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)\,|n\rangle_2 &= {}_0\langle m|\,(\hat{V} - E_n^{(1)})\,|n\rangle_1 - E_n^{(2)}{}_0\langle m|n\rangle_0\\ (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})_0\langle m|n\rangle_2 &= {}_0\langle m|\,(\hat{V} - E_n^{(1)})\,|n\rangle_1 - E_n^{(2)}\delta_{mn}\end{aligned} \tag{310}$$

$m=n$ のとき、左辺は 0 となり、残りは $|n\rangle_1$ で表現できるので

$$
\begin{aligned}
E_n^{(2)} &= {}_0\langle n| (\hat{V} - E_n^{(1)}) |n\rangle_1 \\
&= {}_0\langle n| \hat{V} |n\rangle_1 - E_n^{(1)} \underbrace{{}_0\langle n|n\rangle_1}_{=c_{nn}} \\
&= {}_0\langle n| \hat{V} \left(\sum_{m\neq n} \frac{{}_0\langle m| \hat{V} |n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m\rangle_0 + c_{nn} |n\rangle_0 \right) - E_n^{(1)} c_{nn} \\
&= \sum_{m\neq n} \frac{{}_0\langle n| \hat{V} |m\rangle_0 \, {}_0\langle m| \hat{V} |n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + c_{nn} \underbrace{{}_0\langle n| \hat{V} |n\rangle_0}_{=E_n^{(1)}} - c_{nn} E_n^{(1)} \\
&= \sum_{m\neq n} \frac{|{}_0\langle n| \hat{V} |m\rangle_0|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \qquad (311)
\end{aligned}
$$

を得る。最後の変形では $\hat{V}$ がエルミートであることを使った（演習問題参照）。これが 2 次の摂動の公式である。$E_n^{(1)} \propto \hat{V}$、$E_n^{(2)} \propto \hat{V}^2$ となっていることに注意。
式 (311) 分子は「状態 $|n\rangle_0$ が $\hat{V}$ で $|m\rangle_0$ に遷移して、また戻ってくる」と解釈できる。行列要素が大きくエネルギー差 $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ が小さい状態 $|m\rangle_0$ ほど 2 次のエネルギーの摂動に寄与する。場の量子論のループ積分に対応する。
n が基底状態の場合、$E_n^{(0)} < E_m^{(0)}$ が成り立つので $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} < 0$。分子は非負であるので、

$$
E_n^{(2)} \leq 0 \quad (\text{基底状態の場合}) \qquad (312)
$$

つまり**基底状態のエネルギーの 2 次の摂動は必ず 0 か負**であると言える。

摂動公式まとめ

エネルギーの 1 次の摂動：非摂動固有状態 $|n\rangle_0$ での摂動項 $\hat{V}$ の固有値

$$
E_n^{(1)} = {}_0\langle n| \hat{V} |n\rangle_0 \qquad (313)
$$

$$
E_n \approx {}_0\langle n| \hat{H}_0 |n\rangle_0 + {}_0\langle n| \hat{V} |n\rangle_0 = {}_0\langle n| \hat{H} |n\rangle_0 \qquad (314)
$$

状態（波動関数）の 1 次の摂動：摂動項 $\hat{V}$ により $|n\rangle_0$ 以外の状態が混ざる

$$
|n\rangle_1 = \sum_{m\neq n} \frac{{}_0\langle m| \hat{V} |n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m\rangle_0 + c_{nn} |n\rangle_0 \qquad (315)
$$

エネルギーの 2 次の摂動：基底状態に対して必ず 0 か負

$$
E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{|{}_0\langle n| \hat{V} |m\rangle_0|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \qquad (316)
$$