

8.4 調和振動子と摂動

1次元調和振動子の $\hat{H}_0$ と摂動項 $\hat{V}$ (これは $\hat{H}$ が解ける問題)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (317)$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \quad \hat{V} = \frac{1}{2}\varepsilon m\omega^2\hat{x}^2 \quad (318)$$

ε は摂動の次数を数えるパラメーター。 $\hat{H}_0$ の固有状態と固有エネルギー

$$\hat{H}_0 |n\rangle_0 = E_n^{(0)} |n\rangle_0 \quad (319)$$

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (320)$$

$|n\rangle_0$ は §2 で $|n\rangle$ と表記していたもの。**厳密解** (摂動でなく求める解) は

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m(1+\varepsilon)\omega^2\hat{x}^2 \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\tilde{\omega}^2\hat{x}^2, \quad \tilde{\omega} = \sqrt{1+\varepsilon}\omega \end{aligned} \quad (321)$$

より、

$$\begin{aligned} E_n &= \hbar\tilde{\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) \\ &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) (1+\varepsilon)^{1/2} \\ &= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(1 + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\varepsilon^2}{8} + \dots\right) \end{aligned} \quad (322)$$

基底状態 ($n=0$) のエネルギーは

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{4}\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{16}\varepsilon^2 + \dots \quad (323)$$

摂動計算で ε 、 ε^2 の項が再現されることを確認する。

摂動計算：生成消滅演算子 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^\dagger$ を使って摂動項を表現

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \frac{1}{2}\varepsilon m\omega^2\hat{x}^2 \\ &= \frac{1}{2}\varepsilon m\omega^2 \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a}^2 + 2\hat{n} + 1 + (\hat{a}^\dagger)^2) \\ &= \frac{1}{4}\hbar\omega\varepsilon (\hat{a}^2 + 2\hat{n} + 1 + (\hat{a}^\dagger)^2) \end{aligned}$$

また、

$$\begin{aligned} \hat{a}^2 |n\rangle_0 &= \hat{a}\sqrt{n} |n-1\rangle_0 \\ &= \sqrt{n(n-1)} |n-2\rangle_0 \\ (\hat{a}^\dagger)^2 |n\rangle_0 &= \hat{a}^\dagger\sqrt{n+1} |n+1\rangle_0 \\ &= \sqrt{(n+1)(n+2)} |n+2\rangle_0 \end{aligned}$$

より、 ${}_0\langle \ell | n \rangle_0 = \delta_{\ell n}$ に注意)

$${}_0\langle \ell | \hat{V} | n \rangle_0 = \frac{1}{4} \hbar \omega \varepsilon \left[\sqrt{n(n-1)} \delta_{\ell, n-2} + (2n+1) \delta_{\ell, n} + \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{\ell, n+2} \right]$$

である。基底状態 $n = 0$ の場合、 $n - 2 = -2$ は負なので第 1 項は消え、

$${}_0\langle \ell | \hat{V} | 0 \rangle_0 = \frac{1}{4} \hbar \omega \varepsilon \left[\delta_{\ell, 0} + \sqrt{2} \delta_{\ell, 2} \right]$$

となる。つまり $\ell = 0$ と $\ell = 2$ 以外の行列要素は 0 である。エネルギーの 1 次の摂動は

$$E_0^{(1)} = {}_0\langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle_0 = \frac{1}{4} \hbar \omega \varepsilon \left[\delta_{0,0} + \sqrt{2} \delta_{0,2} \right] = \frac{1}{4} \hbar \omega \varepsilon$$

エネルギーの 2 次の摂動は

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= \sum_{m \neq 0} \frac{{}_0\langle 0 | \hat{V} | m \rangle_0 {}_0\langle m | \hat{V} | 0 \rangle_0}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &= \frac{{}_0\langle 0 | \hat{V} | 2 \rangle_0 {}_0\langle 2 | \hat{V} | 0 \rangle_0}{E_0^{(0)} - E_2^{(0)}} \\ &= \frac{\frac{\sqrt{2}}{4} \hbar \omega \varepsilon \frac{\sqrt{2}}{4} \hbar \omega \varepsilon}{\frac{\hbar \omega}{2} - \frac{5\hbar \omega}{2}} \\ &= \varepsilon^2 \hbar \omega \frac{2}{\frac{16}{4} - \frac{2}{2}} \\ &= -\frac{1}{16} \varepsilon^2 \hbar \omega \end{aligned}$$

$\hbar \omega > 0$ より、 $E_0^{(2)} < 0$ となっている（基底状態の 2 次の摂動は 0 または負）。

摂動論で計算した基底状態のエネルギーは

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \cdots \\ &= \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{4} \varepsilon - \frac{\hbar \omega}{16} \varepsilon^2 + \cdots \end{aligned} \tag{324}$$

となり、厳密解の展開 (323) と一致する。

8.5 摂動論（縮退がある場合）

問題設定：非摂動ハミルトニアンに縮退がある（同じ $E_n^{(0)}$ を持つ固有状態が N 個存在する）

$$\hat{H}_0 |n, \alpha\rangle_0 = E_n^{(0)} |n, \alpha\rangle_0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, N \tag{325}$$

例) 水素原子の場合、 n が主量子数、 α が磁気量子数 m ($|m| \leq \ell$) と角運動量 ℓ ($0 \leq \ell < n$) の両方、 $N = n^2$ 、厳密には N に添字 n をつける (N_n : n 番目の状態の縮退度)。規格直交条件は

$${}_0\langle m, \alpha | n, \beta \rangle_0 = \delta_{n,m} \delta_{\alpha,\beta} \quad (326)$$

n, α **両方の量子数が一致した場合のみ 1** で、他は直交していることを表している。特に、同じ固有エネルギー $E_n^{(0)}$ を持つ状態も量子数 α (例えば角運動量) が異なると直交する:

$${}_0\langle n, \alpha | n, \beta \rangle_0 = \delta_{\alpha,\beta} \quad (327)$$

固有値 $E_n^{(0)}$ を持つ一般の状態 $|n\rangle_0$ は $|n, \alpha\rangle_0$ の線形結合

$$|n\rangle_0 = \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha |n, \alpha\rangle_0 \quad (328)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |n\rangle_0 &= \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha \hat{H}_0 |n, \alpha\rangle_0 \\ &= E_n^{(0)} |n\rangle_0 \end{aligned} \quad (329)$$

摂動入りのハミルトニアンでは縮退が解けうる (α ごとに異なるエネルギーになりうる)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (330)$$

$$\hat{H} |n, \alpha\rangle = E_{n,\alpha} |n, \alpha\rangle \quad (331)$$

$\lambda = 0$ の解

$$|n, \alpha\rangle = |n\rangle_0 = \sum_{\beta=1}^N c_\beta |n, \beta\rangle_0 \quad (\lambda = 0) \quad (332)$$

$$E_{n,\alpha} = E_n^{(0)} \quad (\lambda = 0) \quad (333)$$

注) $\lambda = 0$ では縮退するので右辺は α に依存しない、和をとる添字 β はなんでも良いので、左辺で既に使われている α と別の記号を用いる。もともと N 個の状態の線形結合をとるので、厳密には N 種類の $|n\rangle_0$ があり、それを指定する別の添字を $|n\rangle_0$ と c_β につける必要があるが、ここでは N 個ある $|n\rangle_0$ のうち一つに注目して話を進める。

厳密解の λ によるべき級数展開 ($E_{n,\alpha}^{(1)}$ 、 $|n, \alpha\rangle_1$ は未知)

$$|n, \alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^N c_\beta |n, \beta\rangle_0 + \lambda |n, \alpha\rangle_1 + \cdots \quad (334)$$

$$E_{n,\alpha} = E_n^{(0)} + \lambda E_{n,\alpha}^{(1)} + \cdots \quad (335)$$

シュレディンガー方程式に展開を代入して、 λ^1 の係数より (式 (303) に対応)

$$\sum_{\beta=1}^N c_\beta \hat{V} |n, \beta\rangle_0 + \hat{H}_0 |n, \alpha\rangle_1 = E_{n,\alpha}^{(1)} \sum_{\beta=1}^N c_\beta |n, \beta\rangle_0 + E_n^{(0)} |n, \alpha\rangle_1 \quad (336)$$

を得る。左から ${}_0\langle n, \gamma |$ (n は同じ、 $\gamma \neq \alpha$) をかけると、

$$\begin{aligned} {}_0\langle n, \gamma | \hat{H}_0 | n, \alpha \rangle_1 &= {}_0\langle n, \gamma | E_n^{(0)} | n, \alpha \rangle_1 \\ &= E_n^{(0)} {}_0\langle n, \gamma | n, \alpha \rangle_1 \end{aligned} \quad (337)$$

より右辺第2項とキャンセルするので、式(336)は

$$\begin{aligned} \sum_{\beta=1}^N c_\beta {}_0\langle n, \gamma | \hat{V} | n, \beta \rangle_0 &= E_{n,\alpha}^{(1)} \sum_{\beta=1}^N c_\beta \underbrace{{}_0\langle n, \gamma | n, \beta \rangle_0}_{\delta_{\gamma,\beta}} \\ \sum_{\beta=1}^N {}_0\langle n, \gamma | \hat{V} | n, \beta \rangle_0 c_\beta &= E_{n,\alpha}^{(1)} c_\gamma \end{aligned} \quad (338)$$

となる。縮退がない場合の ${}_0\langle n | \hat{V} | n \rangle_0 = E_n^{(1)}$ に対応。式(338)は行列で書くと

$$\begin{pmatrix} {}_0\langle n, 1 | \hat{V} | n, 1 \rangle_0 & {}_0\langle n, 1 | \hat{V} | n, 2 \rangle_0 & \cdots & {}_0\langle n, 1 | \hat{V} | n, N \rangle_0 \\ {}_0\langle n, 2 | \hat{V} | n, 1 \rangle_0 & {}_0\langle n, 2 | \hat{V} | n, 2 \rangle_0 & \cdots & {}_0\langle n, 2 | \hat{V} | n, N \rangle_0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ {}_0\langle n, N | \hat{V} | n, 1 \rangle_0 & {}_0\langle n, N | \hat{V} | n, 2 \rangle_0 & \cdots & {}_0\langle n, N | \hat{V} | n, N \rangle_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = E_{n,\alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

とあらわせる。行列が既知（摂動項と非摂動固有状態で計算できる）で、 $E_{n,\alpha}^{(1)}$ と $\{c_1, c_2, \dots, c_N\}$ が未知、つまり**行列の固有値問題**。行列の固有値が N 個の $E_{n,\alpha}^{(1)}$ （1次の摂動のエネルギー）を与え、固有値 α ごとに固有ベクトルの成分 c_γ が決まる。

8.6 シュタルク効果

水素原子を一様な z 方向正の向きで強さ E の電場 ($\mathbf{E} = (0, 0, E)$) の中に置く（スピンは考えない）。電荷は $Q = -e$ ($e > 0$)、スカラーポテンシャルは $\phi(\mathbf{r}) = -Ez$ なので、ハミルトニアンは

$$\hat{H}_{\text{電場中の水素原子}} = \underbrace{\hat{H}_{\text{水素原子}}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{eE\hat{z}}_{\hat{V}} \quad (339)$$

電場がないとき ($E = 0$) の固有関数と固有エネルギーは

$$\hat{H}_{\text{水素原子}} |n, \ell, m\rangle_0 = E_n^{(0)} |n, \ell, m\rangle_0 \quad (340)$$

固有エネルギーは主量子数 n にのみ依存するので、縮退した状態を指定するラベルは $\alpha = \{\ell, m\}$ 。ゼーマン効果（磁場）の場合と異なり、 $|n, \ell, m\rangle_0$ は演算子 $\hat{z}$ の固有状態ではない $\Rightarrow$ 摂動で扱う。

$n = 2$ では $2s : |2, 0, 0\rangle_0$ と $2p : |2, 1, 1\rangle_0, |2, 1, 0\rangle_0, |2, 1, -1\rangle_0$ の4つの状態が縮退。行列要素は (m が同じでパリティが異なる状態間のみ遷移可能、演習問題参照)

$${}_0\langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 1, 0 \rangle_0 = {}_0\langle 2, 1, 0 | \hat{V} | 2, 0, 0 \rangle_0 = -3eEa_B, \quad \text{それ以外} = 0 \quad (341)$$

$a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2)$ はボーア半径。関連する行列要素が全て 0 なので状態 $|2, 1, 1\rangle_0$ 、 $|2, 1, -1\rangle_0$ は 1 次の摂動でエネルギーが変化しない、つまり

$$E_{2,\{\ell,m\}}^{(1)} = 0 \quad (m = \pm 1)$$

$|2, 0, 0\rangle$ と $|2, 1, 0\rangle$ は 1 次の摂動で縮退が解ける。この 2 成分に対する公式 (338) は

$$\begin{pmatrix} {}_0\langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 0, 0 \rangle_0 & {}_0\langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 1, 0 \rangle_0 \\ {}_0\langle 2, 1, 0 | \hat{V} | 2, 0, 0 \rangle_0 & {}_0\langle 2, 1, 0 | \hat{V} | 2, 1, 0 \rangle_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = E_{2,\alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -3eEa_B \\ -3eEa_B & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} = E_{2,\alpha}^{(1)} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}$$

(c_ℓ は $|2, \ell, 0\rangle_0$ の係数) この行列の固有値は

$$0 = \det \left[\begin{pmatrix} 0 & -3eEa_B \\ -3eEa_B & 0 \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right]$$

$$0 = \det \begin{pmatrix} -\lambda & -3eEa_B \\ -3eEa_B & -\lambda \end{pmatrix}$$

$$0 = \lambda^2 - (3eEa_B)^2$$

より $\lambda = \pm 3eEa_B$ と求められる。固有値 $+3eEa_B$ を与える状態を $|2, +\rangle$ 、 $-3eEa_B$ を与える状態を $|2, -\rangle$ とすると、それぞれの固有ベクトルの成分 $\{c_0^\pm, c_1^\pm\}$ を計算して規格化することで

$$|2, +\rangle = c_0^+ |2, 0, 0\rangle_0 + c_1^+ |2, 1, 0\rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} |2, 0, 0\rangle_0 - \frac{1}{\sqrt{2}} |2, 1, 0\rangle_0$$

$$|2, -\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |2, 0, 0\rangle_0 + \frac{1}{\sqrt{2}} |2, 1, 0\rangle_0$$

となり、1 次の摂動でのエネルギーは以下ようになる (図 11)。

$$E_{2,\ell,m} = \begin{cases} E_2^{(0)} + 3eEa_B & |2, +\rangle \\ E_2^{(0)} & |2, 1, 1\rangle, |2, 1, -1\rangle \\ E_2^{(0)} - 3eEa_B & |2, -\rangle \end{cases}, \quad E_2^{(0)} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{4} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \frac{1}{4} \quad (342)$$

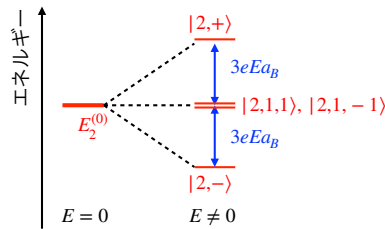


図 11: 水素原子の $n = 2$ 状態に対するシュタルク効果の模式図。