

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 $\hat{V} \rightarrow$ 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。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (287)$$

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

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

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

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)

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

$E_n^{(0)}$ 、 $|n\rangle_0$ は既知とする。縮退がないという仮定から、 $E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$ ($n \neq m$) 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

$${}_0\langle m|n\rangle_0 = \delta_{mn} \quad (291)$$

となる。固有状態の完全性

$$\sum_m |m\rangle_0 {}_0\langle m| = \hat{1} \quad (292)$$

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

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

$\lambda = 0$ のとき、式 (288) の解は

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

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

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

$$|n\rangle = |n\rangle_0 + \lambda |n\rangle_1 + \lambda^2 |n\rangle_2 + \cdots \quad (296)$$

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

となる。以下、

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

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

を非摂動ハミルトニアン $\hat{H}_0$ 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 ($i = 1, \dots, \infty$) 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

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

右辺は

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

なので、 λ の各べきの係数を比較すると

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

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

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

などが得られる。式 (300) は非摂動ハミルトニアン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

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0) |n\rangle_1 = (\hat{V} - E_n^{(1)}) |n\rangle_0 \quad (303)$$

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

式 (303) に左から ${}_0\langle m|$ をかける

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

ここで非摂動ハミルトニアン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

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

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

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

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、

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

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

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) {}_0\langle m|n\rangle_1 = {}_0\langle m|\hat{V}|n\rangle_0 \quad (m \neq n)$$

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

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

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

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

$$|n\rangle \approx |n\rangle_0 + |n\rangle_1$$

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

$$= (1 + c_{nn}) |n\rangle_0 + \sum_{m \neq n} \frac{{}_0\langle m|\hat{V}|n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m\rangle_0$$

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

$${}_0\langle m|(E_n^{(0)} - \hat{H}_0)|n\rangle_2 = {}_0\langle m|(\hat{V} - E_n^{(1)})|n\rangle_1 - E_n^{(2)} {}_0\langle m|n\rangle_0$$

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) {}_0\langle m|n\rangle_2 = {}_0\langle m|(\hat{V} - E_n^{(1)})|n\rangle_1 - E_n^{(2)} \delta_{mn} \quad (310)$$

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

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

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、

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

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

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

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

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

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

エネルギーの 2 次の摂動：基底状態に対して必ず 0 か負

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