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。

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

解を次のように仮定しよう。

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

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。

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

(2) を (1) に代入して整理すると

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

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

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。

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

(4) で右辺の $H'_{mk}(t)$ を無視すると

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

となる。この $U^{(0)}$を (4) の右辺に代入して積分すると

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

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。

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

■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。

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

この時 (8) より、

$$U^{(1)}_{mn}(t) = \delta_{m,n} + \frac{H'_{mn}}{\hbar}\frac{1 - e^{iw^{(0)}_{mn}(t)}}{w^{(0)}_{mn}} \tag{11}$$

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

$$|U^{(1)}_{mn}(t)|^2 = |H'_{mn}|^2 \frac{4\sin^2 w^{(0)}_{mn} t/2}{(\hbar w^{(0)}_{mn})^2} \tag{12}$$

である。ところで

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

を用いると

$$\frac{4\sin^2(wt/2)}{(\hbar w)^2} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{4\sin^2(wt/2)}{4(w/2)^2} = \frac{1}{\hbar^2} t\pi\delta(\frac{w}{2}) = t\frac{2\pi}{\hbar^2}\delta(w) \qquad (t\to\infty) \tag{14}$$

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-）

$$\begin{aligned} w_{m\leftarrow n} &= \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\frac{|H'_{mn}|^2}{\hbar^2}\int_{E}^{E+\Delta E} dE^{(0)}_m \rho(E^{(0)}_m)\ \frac{4\sin^2(w^{(0)}_{mn}t/2)}{(w^{(0)}_{mn})^2} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}|H'_{mn}|^2\rho(E^{(0)}_m) \quad , \quad (E^{(0)}_n = E^{(0)}_m) \end{aligned} \tag{15}$$

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。

$$H' = \begin{cases} 0 & : t < 0 \\ Fe^{iwt} + F^* e^{-iwt} & : t > 0 \end{cases} \tag{16}$$

この場合も上と同様に $U^{(1)}(t)$ が計算される。

$$U^{(1)}_{mn}(t) = \delta_{mn} + F^*_{nm}\frac{1 - e^{i(w^{(0)}_{mn}-w)t}}{\hbar(w^{(0)}_{mn} - w)} + F_{mn}\frac{1 - e^{i(w^{(0)}_{mn}+w)t}}{\hbar(w^{(0)}_{mn} + w)} \tag{17}$$

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。

$$w_{m\leftarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar}|F_{mn}|^2\rho(E^{(0)}_m) \quad , \quad E^{(0)}_m - E^{(0)}_n = \pm\hbar w \tag{18}$$

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（変分パラメーターを含む）
状態 $|\psi\rangle$ を次のように展開する。

$$|\psi\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\psi\rangle \tag{19}$$

ただし $|k\rangle$ は H の固有状態で

$$H|k\rangle = E_k|k\rangle \tag{20}$$

である。よって

$$H|\psi\rangle = \sum_k E_k|k\rangle\langle k|\psi\rangle \tag{21}$$

となる。これを評価すると

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

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。

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