4　摂動論

水素原子についての Schrödinger 方程式は解析的に解いたが、ヘリウム原子（及びそれより重い原子）では近似方法を使う必要性がある。ここで「摂動論」という近似方法について勉強する。
Schrödinger 方程式を次のように書く：

$$H\,\psi_n = E_n\,\psi_n \tag{1}$$

但し、$n = 0, 1, 2, \ldots$ は状態を区別するための番号である。ハミルトニアンは $H = H_0 + \lambda V$ と書く。(λ が無時限の定数で、ポテンシャルの強さを表している。) H_0 についての Schrödinger 方程式

$$H_0\,\phi_n = \epsilon_n\,\phi_n \tag{2}$$

の解は分かっているとする。式 (1) の項 λV のため、Schrödinger 方程式は解けなくなるが、パラメーター λ は十分小さいとすると λ についてのベキ級数の形で解を近似的にもとめることができる。

　先ず、波動関数およびエネルギー固有値についてのベキ級数を仮定する：

$$\begin{aligned}
\psi_n &= \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2 \ldots \\
E_n &= \epsilon_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 \ldots
\end{aligned}$$

($\psi_n^{(0)}$ と式 (2) の ϕ_n との関係は後で説明する。) それらの式を (1) に代入し、λ^0, λ^1 のベキをもつ項を比較すると次のようになる：

$$H_0\,\psi_n^{(0)} = \epsilon_n\,\psi_n^{(0)} \tag{3}$$

$$H_0\psi_n^{(1)} + V\psi_n^{(0)} = \epsilon_n\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \tag{4}$$

ここで関数 $\psi_n^{(1)}$ を ϕ_k について展開する[1]:

$$\psi_n^{(1)}(x) = \sum_k a_{kn}\,\phi_k(x) \tag{5}$$

ただし、a_{kn} は展開係数である。その式を (4) に代入すると、

$$\sum_k a_{kn}\,(\epsilon_n - \epsilon_k)\,\phi_k(x) = \left(V(x) - E_n^{(1)}\right)\psi_n^{(0)}(x) \tag{6}$$

この式の両面に $\phi_l^*(x)$ をかけて、x について積分する。そのときに、直交性および規格化より、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\,\phi_l^*(x)\phi_k(x) = \delta_{kl} \tag{7}$$

が成り立つ。(記号 δ_{kl} が Kronecker delta と呼ばれ、$k = l$ のときは 1 で、$k \neq l$ のときは 0 である。）それを使って式 (6) から

$$\begin{aligned} a_{ln}\,(\epsilon_n - \epsilon_l) \;&=\; \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\,\phi_l^*(x)V(x)\psi_n^{(0)}(x) \\ &-\; E_n^{(1)}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\,\phi_l^*(x)\psi_n^{(0)}(x)\,. \end{aligned} \tag{8}$$

その式からエネルギーの補正 $E_n^{(1)}$ を求めるために、$l = n$ とおく:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\,\phi_n^*(x)V(x)\psi_n^{(0)}(x) = E_n^{(1)}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\,\phi_n^*(x)\psi_n^{(0)}(x)\,. \tag{9}$$

以下の式を簡単にするために、ここで n を省略して、式 (9) を次のように書くことにする:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\,\phi^*(x)V(x)\psi^{(0)}(x) = E^{(1)}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\,\phi^*(x)\psi^{(0)}(x)\,. \tag{10}$$

ここで次の場合分けをする:

1) H_0 の固有関数 ϕ は縮退していない場合:

[1]関数系 $\{\phi_k\}$ はエミート演算子 H_0 の固有関数なので、数学的な定理より「完全系」を成す。従って、式 (5) のように、任意の関数をその完全系について展開できる。またその関数系の中、異っている関数は式 (7), $k \neq l$ の場合, のように「直交」する。更に $\phi_k(x)$ に係数を掛けて、規格化（式 (7) で $k = l$ の場合)できる。

そのときに、エネルギー固有値 ϵ に対する Schrödinger 方程式 $H_0\phi(x) = \epsilon\phi(x)$ を満たす波動関数 $\phi(x)$ は 1 つだけ存在する。従って、(3) と比較すると $\psi^{(0)}(x) = \phi(x)$ が分かる。それを (10) に代入して、$\phi(x)$ の規格化を使うと

$$E^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \phi^*(x)V(x)\phi(x) \tag{11}$$

が得られる。即ち、一次摂動論ではエネルギーの補正（シフト）がポテンシャル $V(x)$ の期待値である。**それは極めて重要な結果！**（n 番目の励起状態のときに、$\phi(x)$ として $\phi_n(x)$ を使えばよい。）

2) <u>H_0 の固有関数 ϕ は縮退している場合：</u>
そのときに、同じエネルギー固有値 ϵ をもつ波動関数が多数存在する。即ち、$H_0\phi(x) = \epsilon\phi(x)$ の解が 1 つだけでなく、$\phi_{(1)}$, $\phi_{(2)}, \ldots \phi_{(N)}$ が存在する。式 (10) をその内の一つ ($\phi_{(\alpha)}$) について書くと

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \phi^*_{(\alpha)}(x)V(x)\psi^{(0)}(x) = E^{(1)} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \phi^*_{(\alpha)}(x)\psi^{(0)}(x) \tag{12}$$

となる。そのときに、関数 $\psi^{(0)}$ も $H_0\psi^{(0)}(x) = \epsilon\psi^{(0)}(x)$ の解であるから、$\psi^{(0)}$ を次ぎのように表す：

$$\psi^{(0)}(x) = \sum_{\beta} c_\beta\, \phi_{(\beta)}(x)\,. \tag{13}$$

ここで c_β は展開係数で、後で決定する。その展開を式 (12) に代入し、規格化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \phi^*_{(\alpha)}(x)\phi_{(\beta)}(x) = \delta_{\alpha\beta}$$

を使うと、次のようになる：

$$\sum_{\beta} V_{\alpha\beta}\, c_\beta = E^{(1)}\, c_\alpha\,. \tag{14}$$

ただし、ポテンシャルの「行列要素」を次のように定義した：

$$V_{\alpha\beta} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \phi_\alpha^*(x) V(x) \phi_\beta(x)\,. \tag{15}$$

式 (14) が係数 $c_1, c_2, \ldots c_N$ についての連立方程式であり、具体的に書き出すと次のようになる：

$$\begin{aligned}
V_{11}c_1 + V_{12}c_2 + \ldots + V_{1N}c_N &= E^{(1)}c_1 \\
V_{21}c_1 + V_{22}c_2 + \ldots + V_{2N}c_N &= E^{(1)}c_2 \\
&\cdot \\
V_{N1}c_1 + V_{N2}c_2 + \ldots + V_{NN}c_N &= E^{(1)}c_N
\end{aligned}$$

それを行列の形として表すことができる：

$$\boldsymbol{V}\,\boldsymbol{c} = E^{(1)}\,\boldsymbol{c}\,. \tag{16}$$

ただし $N \times N$ 行列 $\boldsymbol{V}$ が

$$\boldsymbol{V} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \cdot & \cdot \\ V_{21} & V_{22} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \\ \cdot & \cdot & & \end{pmatrix} \tag{17}$$

で与えられ、ベクトル $\boldsymbol{c}$ が

$$\boldsymbol{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix} \tag{18}$$

である。従って、式 (16) が行列 $\boldsymbol{V}$ の固有方程式であり、 $\boldsymbol{c}$ がその固有ベクトル、$E^{(1)}$ がその固有値である！

物理数学で勉強したことを思い出すと、固有値 $E^{(1)}$ を次の行列式で求めることができる [2]：

$$|\boldsymbol{V} - E^{(1)}\boldsymbol{I}| = 0\,. \tag{19}$$

[2] 式 (19) は「永年方程式 (secular equation) と呼ばれることもある。

ただし、$|\boldsymbol{A}|$ が行列 $\boldsymbol{A}$ の行列式 (determinant)、$\boldsymbol{I}$ が $N \times N$ の単位行列 (unit matrix) を表している。行列式 (19) を解くとエネルギーの補正 $E^{(1)}$ が決まる。また、「無摂動の波動関数」$\psi^{(0)}$ を式(13)から計算するために、固有ベクトル $\boldsymbol{c}$ を (16) から求めることができる。

まとめ：
ポテンシャル $V(x)$ から生じるエネルギーのずれ $E^{(1)}$ を一次摂動論で次のように計算できる：

- 縮退がない場合： $E^{(1)}$ がポテンシャル $V(x)$ の期待値である。ただし、期待値を計算するときに H_0 の固有関数を使う。(式 (11)).
- 縮退がある場合： $E^{(1)}$ がポテンシャル行列 $\boldsymbol{V}$ の固有値である。ただし、ポテンシャル行列の行列要素を計算するときに、ある共通のエネルギー ϵ をもつ H_0 の固有関数を使う。(式 (15), (19)).

摂動論計算の具体例：
1) 縮退がない場合: １次元の調和振動子のハミルトニアン

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \tag{20}$$

に「摂動項」λx^2 を加える。そのときに、基底状態のエネルギーのシフトを１次の摂動論で計算する：
１次の摂動論で、基底状態のエネルギーは

$$E = \epsilon + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \phi^*(x)\, x^2\, \phi(x) \tag{21}$$

ただし、$\epsilon = \dfrac{\hbar\omega}{2}$ は１次元調和振動子の基底エネルギーで、

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{1/2}}}\, e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \qquad (\alpha^2 = \frac{m\omega}{\hbar})$$

は基底状態の波動関数である。式 (21) に代入すると、エネルギーシフトが次のようになる：

$$
\begin{aligned}
E^{(1)} &= \lambda \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \phi^*(x)\, x^2\, \phi(x) \\
&= \frac{\lambda\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, x^2\, e^{-\alpha^2 x^2} = \frac{\lambda\alpha}{\sqrt{\pi}} \left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha^2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, e^{-\alpha^2 x^2} \\
&= \frac{\lambda\alpha}{\sqrt{\pi}} \left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha^2}\right) \left(\frac{\pi}{\alpha^2}\right)^{1/2} = \frac{\lambda}{2}\frac{1}{\alpha^2} = \frac{\lambda\hbar}{2m\omega}\,. \qquad (22)
\end{aligned}
$$

この問題を厳密(摂動論を使わず)に解くこともできる: ハミルト二アン $H = H_0 + \lambda x^2$ は (20) を使って次のように表される：

$$
H = H_0 + \lambda x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\left(1 + \frac{2\lambda}{m\omega^2}\right) x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\tilde{\omega}^2}{2} x^2 \qquad (23)
$$

ただし $\tilde{\omega} \equiv \omega\sqrt{1 + \frac{2\lambda}{m\omega^2}}$ を定義して。 H の基底状態のエネルぎーは

$$
\begin{aligned}
E_{\mathrm{exact}} &= \frac{1}{2}\hbar\tilde{\omega} = \frac{1}{2}\hbar\omega\sqrt{1 + \frac{2\lambda}{m\omega^2}} = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(1 + \frac{\lambda}{m\omega} + \ldots\right) \\
&= \epsilon + \frac{\hbar\lambda}{2m\omega} + \ldots \qquad (24)
\end{aligned}
$$

上式で λ について Taylor 展開して、1 次の項まで取り入れた。(24) のエネルギーシフトは (22) と一致している。

2) 縮退がある場合：水素原子の Zeeman 効果[3]。
z 方向の磁場におけるの電子のポテンシャルエネルギーが

$$
V = -\frac{e}{2mc}\vec{B}\cdot\vec{L} = -\frac{e}{2mc}B\,L_z \qquad (25)
$$

で与えられる。L_z は軌道角運動量演算子の z 成分である。水素原子の第1励起状態 ($n = 2$) のエネルギ補正を計算する。

磁場がない場合のエネルギーは $\epsilon = -\dfrac{me^4}{2\hbar^2 2^2}$ で、波動関数は

$$
\phi_{n=2,l,m}(r,\theta,\Phi) = R_{n=2}(r)\, Y_{lm}(\Theta,\Phi)\,. \qquad (26)
$$

[3]Zeeman 効果について後で詳しく勉強するが、ここでただ摂動計算の具体例として考える。

ただし、$l=0$ or $l=1$. 地場がゼロの場合、その４つの状態 $(lm)=(00,1-1,10,11)$ が縮退している。従って、行列 $\boldsymbol{V}$ が 4×4 行列であるが、$\phi_{n,l,m}$ が L_z の固有状態であるから行列要素は非常に簡単に計算できる：

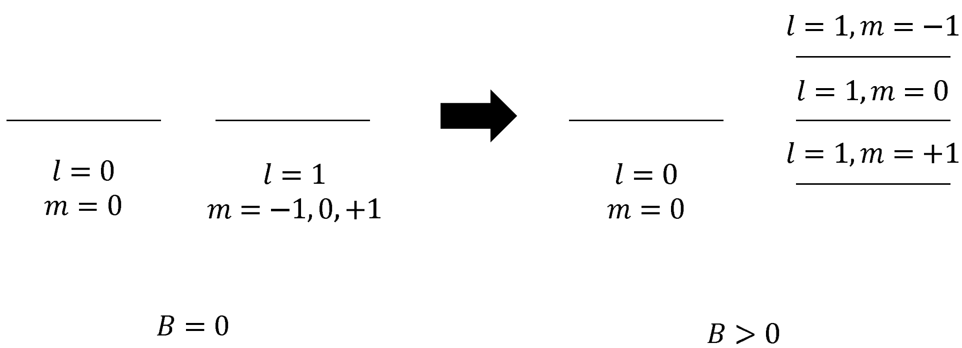
$$L_z\,\phi_{n,l,m}=m\,\phi_{n,l,m}\qquad(m=-l,-l+1,\ldots+l)$$

と波動関数の規格化から $V=-\frac{e}{2mc}B\,L_z$ の行列要素は次のようになる：

$$\begin{aligned}
\int \mathrm{d}^3r\,\phi^*_{n=2,0,0}\,V\,\phi_{n=2,0,0} &= 0\\
\int \mathrm{d}^3r\,\phi^*_{n=2,1,m'}\,V\,\phi_{n=2,1,m} &= -\frac{e}{2mc}B\,m\,\delta_{m,m'}\\
\int \mathrm{d}^3r\,\phi^*_{n=2,0,0}\,V\,\phi_{n=2,1,m} &= 0\\
\int \mathrm{d}^3r\,\phi^*_{n=2,1,m}\,V\,\phi_{n=2,0,0} &= 0\,.
\end{aligned}$$

従って、行列 $\boldsymbol{V}$ は対角行列で、その対角成分は $(0,\frac{e}{2mc}B,0,-\frac{e}{2mc}B)$ であり、その４つの数が行列 $\boldsymbol{V}$ の固有値である。従って、磁場におけるエネルギーのシフト $E^{(1)}$ は次のようになる：

- $l=0$ 状態 (s wave) がシフトしない。
- $l=1$ 状態 (p wave) が３つの状態に別れ、それぞれのエネルギーのシフトが $\frac{e}{2mc}B,0,-\frac{e}{2mc}B$ となる。専門用語で表すと、地場があるから「縮退が溶けた」ことになる。


$l = 0$
$m = 0$
$l = 1$
$m = -1, 0, +1$
$l = 0$
$m = 0$
$l = 1, m = -1$
$l = 1, m = 0$
$l = 1, m = +1$
$B = 0$
$B > 0$