時間に依存しない摂動論 —雨垂れ石を穿つ—

　量子力学の計算で厳密に実行できるものは数少ない．自由粒子の場合，調和振動子の場合，箱形ポテンシャルの場合，クーロン型ポテンシャル (水素原子) の場合など，数える程である．扱う粒子の数が増えると，計算はさらに困難になる．現実の問題には様々な要素がからみあって影響するので，厳密な計算を行うことは実質上不可能である．そこで何らかの近似を用いて，状況をより簡単にしたモデルを考察するなり，計算を簡略化する工夫が必要となる．ここでは最もよく使われる近似法として摂動論を紹介する．そのなかでも，時間に依らないシュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

を逐次近似で解く方法を説明する．

摂動法の原理

　ハミルトニアン演算子 $\hat{H}$ が

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$$

と分割できる場合を考える．ここで $\hat{H}_0$ が主要部分で，$\hat{H}_1$ の影響による影響は小さく，それを無視した場合の解に少しの変更を与えるだけのものとする．この少しの影響を**摂動**という．λ は摂動の影響を $\hat{H}_1$ の 1 次，2 次，... と逐次的に求めるのに便宜的に導入した定数であり，後で $\lambda = 1$ としてよい．$\hat{H}_0$ の固有値と固有関数は正確に分かっているとする．

$$\hat{H}_0|n\rangle = \epsilon_n|n\rangle$$

ここでエネルギー固有値 ϵ_n には縮退が無い (一つの固有値に属する固有関数は一つしかない) とする．(縮退がある場合は演習問題)．摂動 $\lambda\hat{H}_1$ を含んだ実際の場合のエネルギー固有値を E_n，固有関数を $|\psi_n\rangle$ と記し，それぞれを

$$\begin{aligned}
|\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\psi_n^{(k)}\rangle \\
E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)}
\end{aligned}$$

と λ で展開した場合の係数，$|\psi_n^{(k)}\rangle$ と $E_n^{(k)}$ を求めていく．上の展開を元のシュレーディンガー方程式に代入すると

$$\begin{aligned}
(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1)|\psi_n\rangle &= E_n|\psi_n\rangle \\
(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1)\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\psi_n^{(k)}\rangle &= \left(\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)}\right) \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\psi_n^{(k)}\rangle
\end{aligned}$$

この両辺で λ のべきが同じ項を比較していく．

λ の 0 次

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$$

　　これは摂動が無い場合に相当するので

$$E_n^{(0)} = \epsilon_n\ , \quad |\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle$$

λ の 1 次

$$\lambda\left[\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle+\hat{H}_1|\psi_n^{(0)}\rangle\right]=\lambda\left[E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle+E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle\right]$$

0 次の結果を代入すると

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle+\hat{H}_1|n\rangle=\epsilon_n|\psi_n^{(1)}\rangle+E_n^{(1)}|n\rangle$$

$|n\rangle$ の集合は完全規格直交系にとれるので，$|\psi_n^{(1)}\rangle$ をそれで展開する．

$$|\psi_n^{(1)}\rangle=\sum_j a_{nj}^{(1)}|j\rangle$$

これを代入して

$$\begin{aligned}\hat{H}_0\sum_j a_{nj}^{(1)}|j\rangle+\hat{H}_1|n\rangle &= \epsilon_n\sum_j a_{nj}^{(1)}|j\rangle+E_n^{(1)}|n\rangle\\ \sum_j \epsilon_j a_{nj}^{(1)}|j\rangle+\hat{H}_1|n\rangle &= \epsilon_n\sum_j a_{nj}^{(1)}|j\rangle+E_n^{(1)}|n\rangle\end{aligned}$$

左から $\langle n|$ をかけ，$\langle n|j\rangle=\delta_{nj}$ を用いて

$$\begin{aligned}\epsilon_n a_{nn}^{(1)}+\langle n|\hat{H}_1|n\rangle &= \epsilon_n a_{nn}^{(1)}+E_n^{(1)}\\ E_n^{(1)} &= \langle n|\hat{H}_1|n\rangle\end{aligned}$$

前の式に，左から $\langle k|$ $(k\neq n)$ をかけて

$$\begin{aligned}\epsilon_k a_{nk}^{(1)}+\langle k|\hat{H}_1|n\rangle &= \epsilon_n a_{nk}^{(1)}\\ a_{nk}^{(1)} &= \frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n-\epsilon_k}\end{aligned}$$

$a_{nn}^{(1)}$ は $|\psi_n\rangle=|n\rangle+\lambda\sum_k a_{nk}^{(1)}|k\rangle+\cdots$ の規格化条件によって決まるが，$|\psi_n\rangle$ の位相を適当にとることで 0 にできる．よってまとめると，λ の 1 次までで

$$\begin{aligned}E_n &= E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}=\epsilon_n+\langle n|\hat{H}_1|n\rangle\\ |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle+\lambda|\psi_n^{(1)}\rangle=|n\rangle+\lambda\sum_{k\neq n}\frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n-\epsilon_k}|k\rangle\end{aligned}$$

λ の 2 次

$$\begin{aligned}\lambda^2\left[\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle+\hat{H}_1|\psi_n^{(1)}\rangle\right] &= \lambda^2\left[E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle+E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle+E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle\right]\\ \hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle+\hat{H}_1\sum_{k\neq n}\frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n-\epsilon_k}|k\rangle &= \epsilon_n|\psi_n^{(2)}\rangle+\langle n|\hat{H}_1|n\rangle\sum_{k\neq n}\frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n-\epsilon_k}|k\rangle+E_n^{(2)}|n\rangle\end{aligned}$$

左から $\langle n|$ をかけて

$$\langle n|\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle+\sum_{k\neq n}\frac{\langle n|\hat{H}_1|k\rangle\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n-\epsilon_k} = \epsilon_n\langle n|\psi_n^{(2)}\rangle+E_n^{(2)}$$

$\langle n|\hat{H}_0 = \epsilon_n \langle n|$ より，両辺の第一項が等しいので

$$E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{\langle n|\hat{H}_1|k\rangle\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k}$$

$|\psi_n^{(2)}\rangle$ を $|n\rangle$ で展開し，$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_j a_{nj}^{(2)}|j\rangle$，前の式に代入

$$\hat{H}_0 \sum_j a_{nj}^{(2)}|j\rangle + \hat{H}_1 \sum_{k\neq n} \frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k}|k\rangle = \epsilon_n \sum_j a_{nj}^{(2)}|j\rangle + \langle n|\hat{H}_1|n\rangle \sum_{k\neq n} \frac{\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k}|k\rangle + E_n^{(2)}|n\rangle$$

左から $\langle i|$ $(i \neq n)$ をかける

$$\epsilon_i a_{ni}^{(2)} + \sum_{k\neq n} \frac{\langle i|\hat{H}_1|k\rangle\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_k} = \epsilon_n a_{ni}^{(2)} + \frac{\langle n|\hat{H}_1|n\rangle\langle i|\hat{H}_1|n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_i}$$

$$a_{ni}^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{\langle i|\hat{H}_1|k\rangle\langle k|\hat{H}_1|n\rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_k)(\epsilon_n - \epsilon_i)} - \frac{\langle n|\hat{H}_1|n\rangle\langle i|\hat{H}_1|n\rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_i)^2}$$

以下，必要に応じて λ の 3 次，4 次．. . . と逐次的に計算できる．

応用例

1 次元の調和振動子 $\hat{H}_0 = \dfrac{\hat{p}^2}{2m} + \dfrac{1}{2}m\omega^2 x^2$ に摂動として $\hat{H}_1 = bx^2$ (b は正の定数) が加わった場合を考える．摂動が加わる前のエネルギー固有値と固有関数は以下で与えられていた．

$$\begin{aligned}\epsilon_n &= \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \ \ (n \text{ は 0 以上の整数}) \\ |n\rangle &= \left(\frac{1}{2^n n!}\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}}\right)^{1/2} e^{-m\omega x^2/(2\hbar)} H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x)\end{aligned}$$

1 次の摂動を考える

$$E_n^{(1)} = \langle n|bx|n\rangle = b\left(\frac{1}{2^n n!}\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}}\right)\int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega x^2/\hbar} x^2 \left\{H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x)\right\}^2 dx$$

これをまともに計算してもよいが，ここでは簡単のため，基底状態 $|0\rangle$ のエネルギーがどれだけずれるかを求めてみる．

$$|0\rangle = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/(2\hbar)}$$

$$E_0^{(1)} = b\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega x^2/\hbar} x^2 dx = b\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}}\left(-\frac{\hbar}{\omega}\right)\frac{\partial}{\partial m}\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega x^2/\hbar} dx\right)$$

$$= -b\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}}\frac{\hbar}{\omega}\frac{\partial}{\partial m}\sqrt{\frac{\hbar\pi}{m\omega}} = -b\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}}\frac{\hbar}{\omega}\sqrt{\frac{\hbar\pi}{\omega}}\left(-\frac{1}{2m^{3/2}}\right) = \frac{b\hbar}{2m\omega}$$

よって

$$E = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{b\hbar}{2m\omega} = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(1 + \frac{b}{m\omega^2}\right)$$

となるが，この系は摂動によらなくても

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + bx^2 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m(\omega^2 + \frac{2b}{m})x^2$$

であるので $\omega^2 \to \omega^2 + \dfrac{2b}{m}$ と置き換えれば厳密に解ける．このとき基底状態のエネルギーは

$$\frac{1}{2}\hbar\sqrt{\omega^2 + \frac{2b}{m}} = \frac{1}{2}\hbar\omega\sqrt{1 + \frac{2b}{m\omega^2}} = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(1 + \frac{b}{m\omega^2} + O(b^2)\right)$$

であり，b の 1 次で摂動計算の結果と，当然ながら一致する．