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）

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \tag{323}$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \quad \hat{V} = \frac{1}{2}\varepsilon m\omega^2\hat{x}^2 \tag{324}$$

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

$$\hat{H}_0|\, n\,\rangle_0 = E_n^{(0)}|\, n\,\rangle_0 \tag{325}$$

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \cdots \tag{326}$$

$|\, n\,\rangle_0$ 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

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m(1+\varepsilon)\omega^2\hat{x}^2 \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\tilde{\omega}^2\hat{x}^2, \quad \tilde{\omega} = \sqrt{(1+\varepsilon)}\omega\end{aligned} \tag{327}$$

より、

$$\begin{aligned}E_n &= \hbar\tilde{\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right) \\ &= \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)(1+\varepsilon)^{1/2} \\ &= \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\left(1 + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\varepsilon^2}{8} + \cdots\right)\end{aligned} \tag{328}$$

基底状態（$n = 0$）のエネルギーは

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{4}\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{16}\varepsilon^2 + \cdots \tag{329}$$

摂動計算で ε、ε^2 の項が再現されるかを調べる。

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

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

$\hbar\omega > 0$ 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

$$ \begin{aligned} E_0 &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \cdots \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{4}\varepsilon - \frac{\hbar\omega}{16}\varepsilon^2 + \cdots \end{aligned} \tag{330} $$

となり、厳密解の展開 (329) 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)

$$ \hat{H}_0|\,n,\alpha\,\rangle_0 = E_n^{(0)}|\,n,\alpha\,\rangle_0, \quad \alpha = 1,2,\cdots,N \tag{331} $$

例）水素原子の場合、n が主量子数、α が磁気量子数 m（$|m| \le \ell$）と角運動量 ℓ（$0 \le \ell < n$）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

$$ {}_0\langle m, \alpha \,|\, n, \beta \rangle_0 = \delta_{n,m}\delta_{\alpha,\beta} \tag{332} $$

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：

$$ {}_0\langle n, \alpha \,|\, n, \beta \rangle_0 = \delta_{\alpha,\beta} \tag{333} $$

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

$$ |\, n \rangle_0 = \sum_{\alpha=1}^{N} c_\alpha |\, n, \alpha \rangle_0 \tag{334} $$

$$ \begin{aligned} \hat{H}_0 |\, n \rangle_0 &= \sum_{\alpha=1}^{N} c_\alpha \hat{H}_0 |\, n, \alpha \rangle_0 \\ &= E_n^{(0)} |\, n \rangle_0 \end{aligned} \tag{335} $$

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）

$$ \hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \tag{336} $$

$$ \hat{H} |\, n, \alpha \rangle = E_{n,\alpha} |\, n, \alpha \rangle \tag{337} $$

$\lambda = 0$ の解

$$ |\, n, \alpha \rangle = |\, n \rangle_0 = \sum_{\beta=1}^{N} c_\beta |\, n, \beta \rangle_0 \quad (\lambda = 0) \tag{338} $$

$$ E_{n,\alpha} = E_n^{(0)} \quad (\lambda = 0) \tag{339} $$

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 個の状態の線型結合をとるので、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）

$$ |\, n, \alpha \rangle = \sum_{\beta=1}^{N} c_\beta |\, n, \beta \rangle_0 + \lambda |\, n, \alpha \rangle_1 + \cdots \tag{340} $$

$$ E_{n,\alpha} = E_n^{(0)} + \lambda E_{n,\alpha}^{(1)} + \cdots \tag{341} $$

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 (309) に対応）

$$ \sum_{\beta=1}^{N} c_\beta \hat{V} |\, n, \beta \rangle_0 + \hat{H}_0 |\, n, \alpha \rangle_1 = E_{n,\alpha}^{(1)} \sum_{\beta=1}^{N} c_\beta |\, n, \beta \rangle_0 + E_n^{(0)} |\, n, \alpha \rangle_1 \tag{342} $$

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

$$
\begin{aligned}
{}_0\langle\, n,\gamma\,|\hat{H}_0|\, n,\alpha\,\rangle_1 &= {}_0\langle\, n,\gamma\,|E_n^{(0)}|\, n,\alpha\,\rangle_1 \\
&= E_n^{(0)}\,{}_0\langle\, n,\gamma\,|\, n,\alpha\,\rangle_1
\end{aligned}
\tag{343}
$$

より右辺第 2 項とキャンセルするので、式 (342) は

$$
\begin{aligned}
&\sum_{\beta=1}^{N} c_\beta\ {}_0\langle\, n,\gamma\,|\hat{V}|\, n,\beta\,\rangle_0 = E_{n,\alpha}^{(1)}\sum_{\beta=1}^{N} c_\beta\,\underbrace{{}_0\langle\, n,\gamma\,|\, n,\beta\,\rangle_0}_{\delta_{\gamma,\beta}} \\
&\sum_{\beta=1}^{N} {}_0\langle\, n,\gamma\,|\hat{V}|\, n,\beta\,\rangle_0\ c_\beta = E_{n,\alpha}^{(1)} c_\gamma
\end{aligned}
\tag{344}
$$

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 (344) 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 $\{c_1, c_2, \cdots c_N\}$ 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（$\boldsymbol{E} = (0,0,E)$）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 $\phi(\boldsymbol{r}) = -Ez$ なので、ハミルトニアンは

$$
\hat{H}_{\text{電場中の水素原子}} = \underbrace{\hat{H}_{\text{水素原子}}}_{\hat{H}_0}\underbrace{+eE\hat{z}}_{\hat{V}}
\tag{345}
$$

電場がないとき（$E = 0$）の固有関数と固有エネルギーは

$$
\hat{H}_{\text{水素原子}}|\, n,\ell,m\,\rangle_0 = E_n^{(0)}|\, n,\ell,m\,\rangle_0
\tag{346}
$$

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。⇒ 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（演習問題参照）

$$
{}_0\langle\, 2,0,0\,|\hat{V}|\, 2,1,0\,\rangle_0 = {}_0\langle\, 2,1,0\,|\hat{V}|\, 2,0,0\,\rangle_0 = -3eEa_B, \quad \text{それ以外} = 0
\tag{347}
$$

$a_B = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/(m_e e^2)$ 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

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

$|\,2,0,0\,\rangle$ 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 (344) は

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} {}_0\langle\,2,0,0\,|\hat{V}|\,2,0,0\,\rangle_0 & {}_0\langle\,2,0,0\,|\hat{V}|\,2,1,0\,\rangle_0 \\ {}_0\langle\,2,1,0\,|\hat{V}|\,2,0,0\,\rangle_0 & {}_0\langle\,2,1,0\,|\hat{V}|\,2,1,0\,\rangle_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} &= E^{(1)}_{2,\alpha} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} 0 & -3eEa_B \\ -3eEa_B & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} &= E^{(1)}_{2,\alpha} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
0 &= \det\left[\begin{pmatrix} 0 & -3eEa_B \\ -3eEa_B & 0 \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\right] \\
0 &= \det\begin{pmatrix} -\lambda & -3eEa_B \\ -3eEa_B & -\lambda \end{pmatrix} \\
0 &= \lambda^2 - (3eEa_B)^2
\end{aligned}$$

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

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

となり、1 次の摂動でのエネルギーは以下のようになる（図 9)。

$$E_{2,\ell,m} = \begin{cases} E_2^{(0)} + 3eEa_B & |\,2,+\,\rangle \\ E_2^{(0)} & |\,2,1,1\,\rangle, |\,2,1,-1\,\rangle \\ E_2^{(0)} - 3eEa_B & |\,2,-\,\rangle \end{cases}, \quad E_2^{(0)} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{4} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B}\frac{1}{4} \tag{348}$$

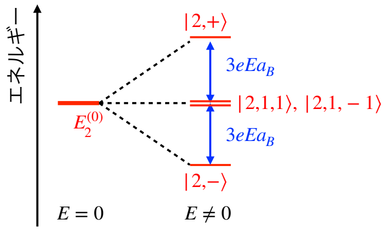

図 9: 水素原子の $n = 2$ 状態に対するシュタルク効果の模式図。