Department of Physics
Tohoku University
Sendai, Japan

8.3. 縮退がある場合の摂動論

$$C_{n\ell}^{(1)} = \frac{\langle \phi_\ell | V | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_\ell^{(0)}} \qquad (n \neq \ell)$$

$\leftarrow$ $E_n^{(0)} = E_\ell^{(0)}$ （縮退がある）のときは発散

$\rightsquigarrow$ 注意が必要.

H_0 の固有状態のうち $\phi_{n1}, \phi_{n2}, \cdots, \phi_{nN}$ がエネルギー $E_n^{(0)}$ に縮退しているとする。

$E_{n+1}^{(0)}$ ———

$E_n^{(0)}$ $\equiv$ $\phi_{n1}, \phi_{n2}, \cdots, \phi_{nN}$

$E_{n-1}^{(0)}$ ———

$H_0 \tilde{\phi}_{ni} = E_n^{(0)} \times \tilde{\phi}_{ni}$

※ 0次（非摂動）の解として, $\phi_{n1}, \cdots, \phi_{nN}$ をとる必要性はない

$\because$ $\tilde{\phi}_{ni} = \sum_{k=1}^{N} \alpha_{ki} \phi_{nk}$ も H_0 の固有関数（エネルギー $E_n^{(0)}$）
（基底の組みなおし）

$\rightarrow$ $\langle \tilde{\phi}_{ni} | V | \tilde{\phi}_{nj} \rangle = 0 \quad (i \neq j)$ という基底をとれば $C^{(1)}$ の発散を回避することができる。

$\leftrightarrow$ $\langle \tilde{\phi}_{ni} | V | \tilde{\phi}_{nj} \rangle = (\Delta E)_i \, \delta_{i,j}$ とすれば エネルギーの1次の補正は $(\Delta E)_i$

$\downarrow$ $\{ |\phi_{n1}\rangle, \cdots, |\phi_{nN}\rangle \}$ で張られる限られた空間内で, V を対角化すればよい。

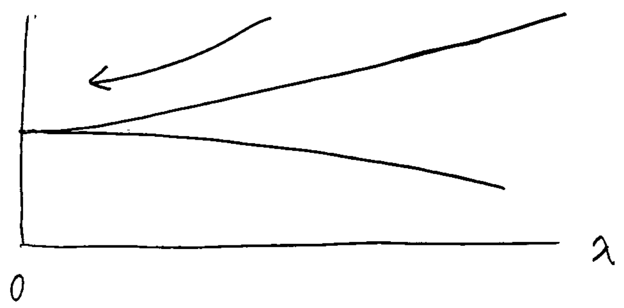
$$\tilde{\phi} \equiv \sum_k \beta_k \phi_{nk}$$

$$\downarrow \quad V\tilde{\phi} = \Delta E \cdot \tilde{\phi}$$

$$\downarrow \quad \boxed{\sum_k \langle \phi_{ni} | V | \phi_{nk} \rangle \beta_k = \Delta E \cdot \beta_i}$$

→ この行列を対角化すれば ΔE が求まる

→ 摂動により縮退がとける



（λ→0 としたときになめらかにつながる状態を0次の解にとる）

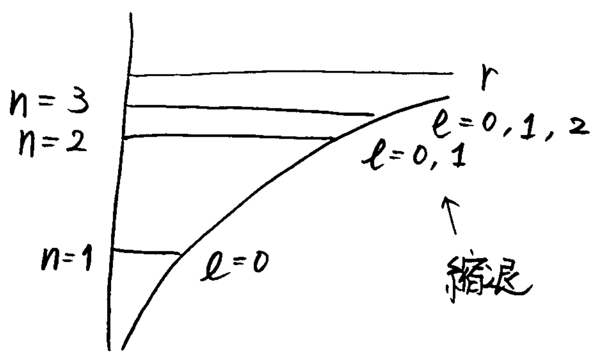
○ シュタルク効果

水素原子：$H = \dfrac{P^2}{2m} - \dfrac{Ze^2}{r}$

$$E_n = -\frac{1}{2}mc^2 \cdot \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}$$

$n = 1, 2, \cdots$

$l = 0, 1, \cdots, n-1$



この水素原子に電場をかける（$\mathbb{E} = E\,\mathbb{e}_z$）

$$H \to H' = \underbrace{\frac{P^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}}_{= H_0} + \underbrace{eEz}_{= \lambda V}$$

Department of Physics
Tohoku University
Sendai, Japan

基底状態 : $\Delta E = \langle \phi_{1s} | \lambda V | \phi_{1s} \rangle$

$$= \int d\mathbf{r} \underbrace{|\phi_{1s}(\mathbf{r})|^2}_{\mathbf{r}\to-\mathbf{r}\text{で不変}} \cdot \underbrace{eEz}_{\text{奇関数}} = 0$$

第1励起状態 : $(l, m) = \boxed{(0,0)}$

$(1,1), \boxed{(1,0)}, (1,-1)$

の4つの状態が縮退.

(note) $[eEz, L_z] = 0 \quad \rightarrow \quad L_z$ はよい量子数

$\left[\int d\mathbf{r}\, \phi^*_{nlm} \phi_{nl'm'} = 0 \ \ (m \neq m') \right]$

(note) $\int d\mathbf{r} \ |\phi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 \cdot \underbrace{eEz}_{\text{奇関数}} = 0$

$\rightarrow \ (l, m) = (1, \pm 1)$ は エネルギーは変わらない。

$\phi_{nlm} = \phi_{200} \ (l=0, m=0)$

と $\phi_{210} \ (l=1, m=0)$

の2つの状態で λV を対角化

$$\langle \phi_{200} | \lambda V | \phi_{200} \rangle = \langle \phi_{210} | \lambda V | \phi_{210} \rangle = 0$$

$$\langle \phi_{200} | \lambda V | \phi_{210} \rangle = \langle \phi_{210} | \lambda V | \phi_{200} \rangle$$

$$= -3 eE a_0 \quad \left(a_0 = \frac{\hbar}{mc\alpha} \right)$$

↑
水素原子の波動関数

Department of Physics
Tohoku University
Sendai, Japan

$$\lambda V = \begin{pmatrix} \langle \phi_{200} | \lambda V | \phi_{200} \rangle & \langle \phi_{200} | \lambda V | \phi_{210} \rangle \\ \langle \phi_{210} | \lambda V | \phi_{200} \rangle & \langle \phi_{210} | \lambda V | \phi_{210} \rangle \end{pmatrix}$$

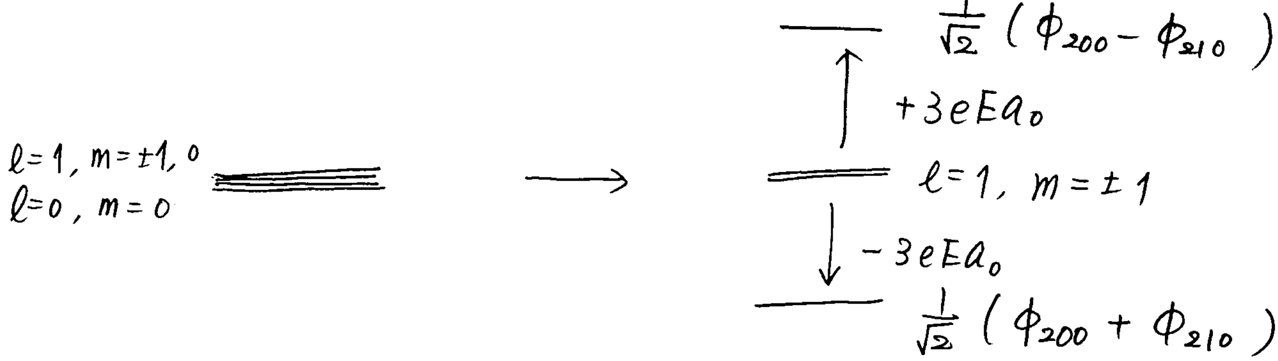
$$= \begin{pmatrix} 0 & -3eEa_0 \\ -3eEa_0 & 0 \end{pmatrix} = -3eEa_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

この 2×2 行列を対角化

(note) $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} = -1 \times \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

固有値 $\Delta E = -3eEa_0$, 固有ベクトル $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

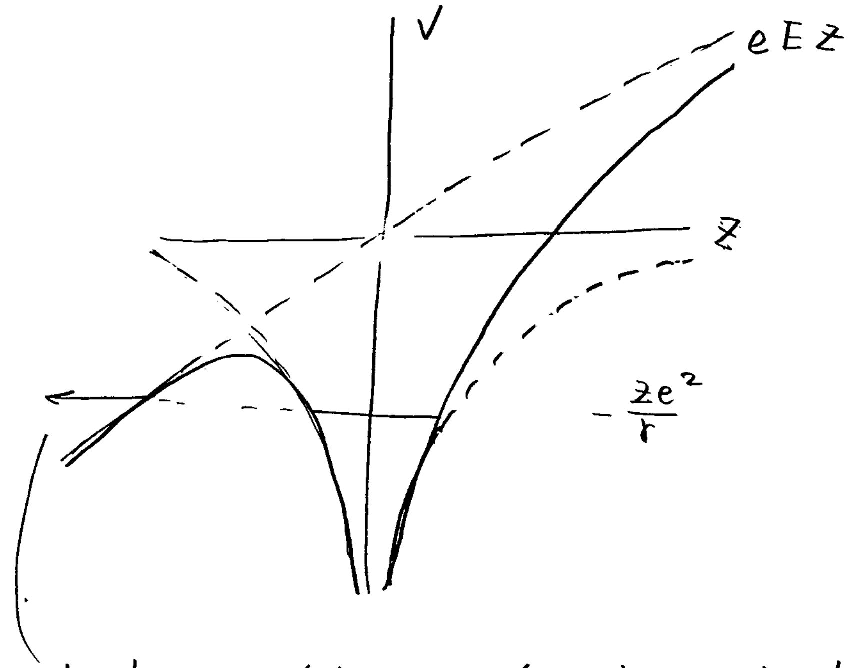
$\Delta E = +3eEa_0$, $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$



"シュタルク効果"

Department of Physics
Tohoku University
Sendai Japan

(note) 電場が強い場合



トンネルしてイオン化 (auto ionization)
自動イオン化

9. 変分法

ハミルトニアンを $H = H_0 + \lambda V$ に分けられない時に有効（← 摂動の高次項の見積りは大変）。

・変分原理

任意の規格化された波動関数に対して

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$$

E_0：Hの最小固有値（基底状態のエネルギー）

（証明）

$$| \Psi \rangle = \sum_n C_n | \phi_n \rangle \quad \text{と展開}$$

$| \phi_n \rangle$：Hの固有関数 $H | \phi_n \rangle = E_n | \phi_n \rangle$

$$\downarrow \quad \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n \geq \underbrace{\sum_n |C_n|^2}_{=1} E_0 = E_0$$

$E_n \geq E_0$

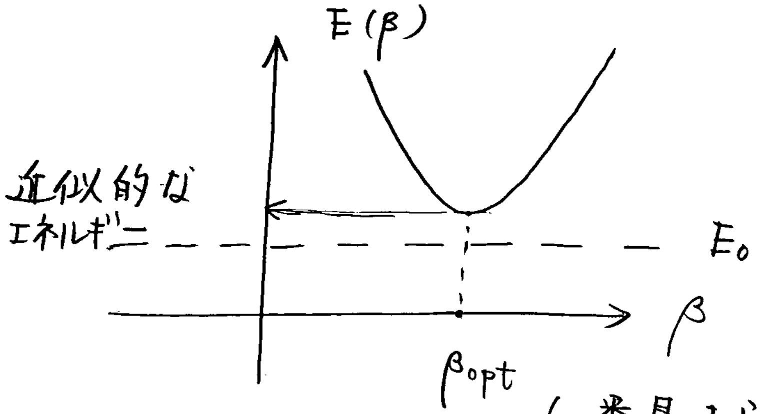
$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

試行関数 $\psi(x, \beta)$ を用意する。

↑ パラメーター

$$E(\beta) \equiv \frac{\langle \psi(\beta) | H | \psi(\beta) \rangle}{\langle \psi(\beta) | \psi(\beta) \rangle} \geq E_0$$

↓ 左辺がなるべく小さくなるように β を選べば、最も基底状態に近い解が得られる。



(一番最もらしい β の値)

$$\frac{\partial E(\beta)}{\partial \beta} = 0$$

となる点を探す。

(具体的な例)

$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \alpha x^4$ の基底状態を求める。

$\alpha \to$ 小 の時は摂動論。α が小さくない時は摂動論は困難。

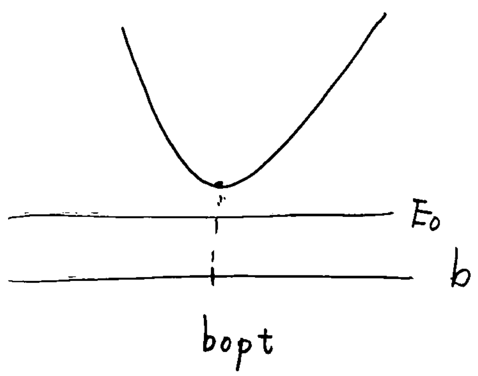
試行関数として（例えば）

$$\psi(x) = (\pi b^2)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{x^2}{2b^2}}$$

（調和振動子と同じ型の波動関数）

を仮定。

$$\rightarrow \quad E(b) = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\hbar^2}{4mb^2} + \frac{m\omega^2}{4}b^2 + \frac{3\alpha}{4}b^4$$



- 2次の微分方程式を解く代わりに（少数の）パラメーターの最適化（計算がより簡単）
- 近似の質はどのような試行関数を用意したかによる

◦レイリー・リッツ法

$$\Psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n$$ （完全系による展開 → exact）

$$\longrightarrow \quad \Psi = \sum_{n=1}^{N} c_n \phi_n$$ 有限個数で基底を打ち切り（数値計算で必要）

有限個数で完全系を切断（truncate）
→ 近似的な解

展開係数 $\{c_n\}$ を変分パラメーターとして変分原理を適用： $\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ がなるべく小さくなるように展開係数 $\{c_n\}$ を決定する（レイリー・リッツ法）。

$\{c_n\} \longrightarrow \{c_n + \delta c_n\}$ とした時に $\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$

が $\{\delta c_n\}$ の一次の範囲で不変。

$$0 = \delta \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{n,n'} (c_n^* + \delta c_n^*)(c_{n'} + \delta c_{n'}) \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_n |c_n + \delta c_n|^2}$$

$$- \frac{\sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_n |c_n|^2}$$

(note) $$\frac{1}{\sum_n |c_n + \delta c_n|^2} \sim \frac{1}{\sum_n |c_n|^2 + \delta c_n^* c_n + \delta c_n c_n^*}$$

$$\sim \frac{1}{\sum_n |c_n|^2} \left(1 - \frac{\sum_n \delta c_n^* \cdot c_n}{\sum_n |c_n|^2} - \frac{\sum_n \delta c_n \cdot c_n^*}{\sum_n |c_n|^2} \right)$$

$\Downarrow$

$$0 \sim \frac{1}{\sum_n |c_n|^2} \sum_{n,n'} \left(c_n^* \delta c_{n'} + c_{n'} \delta c_n^* \right) \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle$$

$$- \underbrace{\frac{\sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}{\sum_n |c_n|^2}}_{= E} \left(\frac{\sum_n \delta c_n^* c_n}{\sum_n |c_n|^2} + \frac{\sum_n \delta c_n c_n^*}{\sum_n |c_n|^2} \right)$$

$$= \frac{1}{\sum_n |c_n|^2} \left\{ \sum_n \delta c_n^* \left(\sum_{n'} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle c_{n'} - E c_n \right) + \text{c.c.} \right\}$$

これがどのような $\{\delta c_n\}$ に対して成り立つためには

$$\boxed{\sum_{n'=1}^{N} \underbrace{\langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle}_{H_{nn'}} c_{n'} = E c_n}$$

$N \times N$ 次元の行列の対角化

(note) $H \Psi = E \Psi$

$$\rightarrow H \sum_{n'=1}^{N} c_{n'} \phi_{n'} \sim E \sum_{n'=1}^{N} c_{n'} \phi_{n'}$$

$\langle \phi_n | \rightarrow$

$$\sum_{n'=1}^{N} \langle \phi_n | H | \phi_{n'} \rangle c_{n'} = E c_n$$