Department of Physics
Tohoku University
Sendai, Japan

1次の摂動論

$$H = H_0 + \Delta V$$

$$H_0 \phi_n = E_n^{(0)} \phi_n$$

$$\rightarrow \quad E_n \sim E_n^{(0)} + \langle \phi_n | \Delta V | \phi_n \rangle$$

$$\psi_n \sim \underbrace{\phi_n}_{0\text{次}} + \underbrace{\sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m | \Delta V | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \phi_m}_{1\text{次}}$$

8.3 縮退がある場合の摂動論

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

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

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

$E_{n+1}^{(0)}$ ——— φ_{n+1}

$E_n^{(0)}$ ═══ $\varphi_{n1}, \varphi_{n2}, \cdots, \varphi_{nN}$ $\quad \left(H_0 \varphi_{ni} = E_n^{(0)} \varphi_{ni} \right)$ $\quad (i = 1 \sim N)$

$E_{n-1}^{(0)}$ ——— φ_{n-1}

○ (note) 0次（非摂動）の解として $\varphi_{n1}, \cdots, \varphi_{nN}$
をとる必要はない

$\because$ $\tilde{\varphi}_{ni} = \sum_{k=1}^{N} \alpha_{ki} \varphi_{nk}$ も H_0 の固有関数

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

（基底の組み直し）

↳ $\langle \tilde{\varphi}_{ni} | V | \tilde{\varphi}_{nj} \rangle = (\Delta E)_i \, \delta_{i,j}$ となるような

$\{ \tilde{\varphi}_{ni} \}$ をとれば $C^{(1)}$ の発散を回避することができる。

Department of Physics
Tohoku University
Sendai Japan

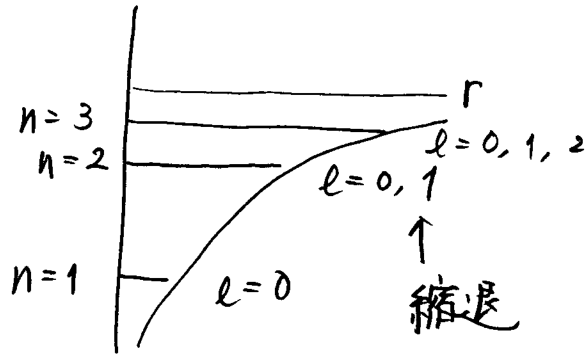
○ シュタルク効果

水素原子 : $H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$

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

$n = 1, 2, \cdots$

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



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

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

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) $[eEz, L_z] = 0$ → L_z はよい量子数
$\left[\int d\mathbf{r}\, \phi_{nlm}^* \phi_{nl'm'} = 0 \quad (m \neq m') \right]$

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

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

$\phi_{nlm} = \phi_{200}$ $(l=0, m=0)$
と ϕ_{210} $(l=1, m=0)$

の2つの状態で λV を対角化

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

$\langle \phi_{200} | \lambda V | \phi_{210} \rangle = \langle \phi_{210} | \lambda V | \phi_{200} \rangle$
$= -3 e E a_0$ $\left(a_0 = \frac{\hbar}{mc\alpha} \right)$

↑
水素原子の波動関数

Department of Physics
Tohoku University
Sendai, Japan

$\Downarrow$

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

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

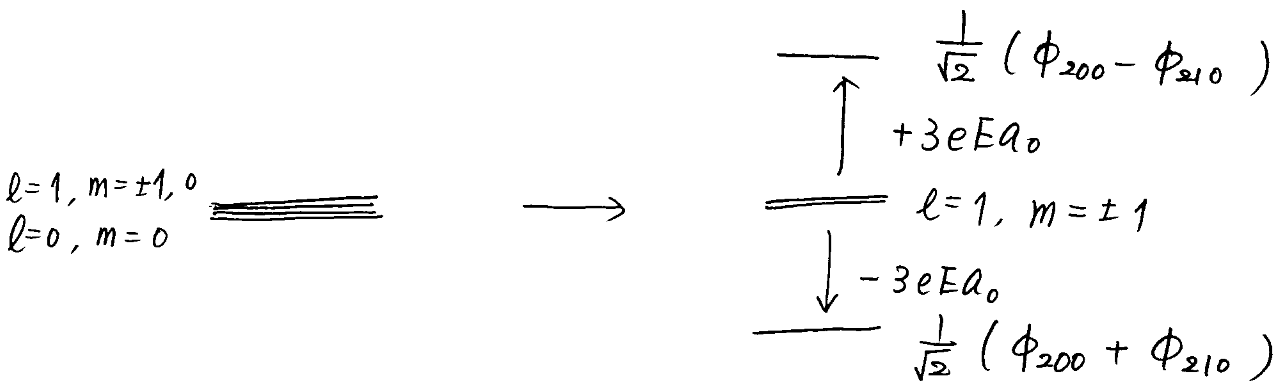
この 2×2 行列を対角化

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

$\Downarrow$

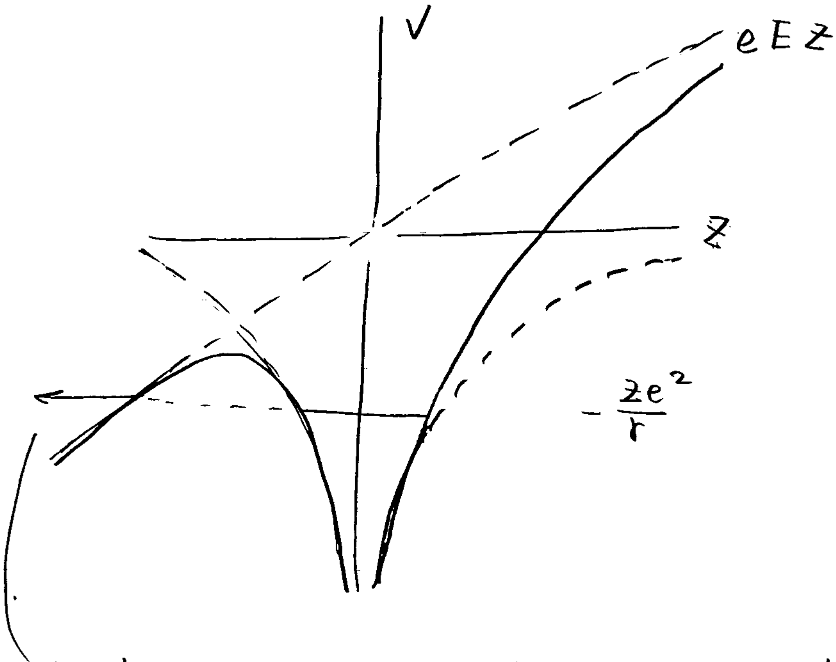
固有値 $\Delta E = -3eEa_0$, 固有ベクトル $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$
$\Delta E = +3eEa_0$, $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

$\Downarrow$



"シュタルク効果"

(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）
$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$ と展開

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

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

$\geq$ ← $E_n \geq E_0$

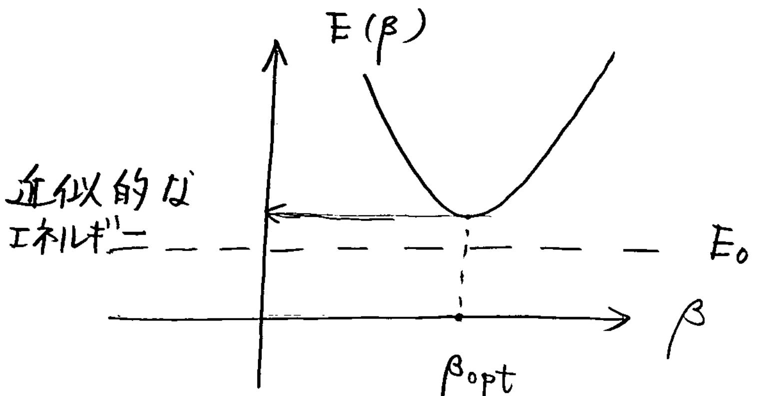
1 ← $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

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。

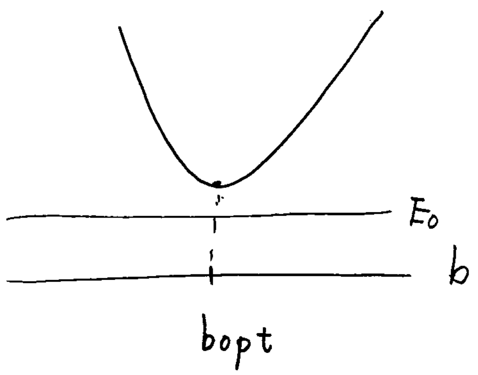
$\alpha \to$ 小 の時は摂動論。α が小さくない時は摂動論は困難。

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。

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



- 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