量子力学II　演習問題 8

2018 年 6 月 3 日

1　時間に依存しない摂動論 (縮退の無い場合)

ハミルトニアンが $\hat{H}(g) = \hat{H}_0 + g\hat{V}$ で与えられるとき、$g\hat{V}$ を $\hat{H}_0$ に対する摂動とみなしたときの摂動論を考える。いずれの項も時間に依存せず、更に非摂動ハミルトニアン $\hat{H}_0$ には縮退が無いとする。$\hat{H}_0$ の固有値および対応する固有状態をそれぞれ $E_n, |\psi_n\rangle$ $(n = 1, 2, \cdots)$ とする。$\hat{H}(g)$ の固有値および対応する固有状態を g について展開して次のように表す。

$$E_n(g) = E_n + gE_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + \cdots$$
$$|\psi_n(g)\rangle = |\psi_n\rangle + g\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + g^2\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \cdots$$

但し、計算の簡単化のために規格化条件を $\langle\psi_n|\psi_n(g)\rangle = 1$ とした。この後、講義ノートにおいては Schrödinger 方程式の両辺を g の次数ごとに比較して $E_n^{(i)}, \left|\psi_n^{(i)}\right\rangle$ を順に求めていった。この方法を Rayleigh-Schrödinger 摂動展開という。ここでは、高次の項まで系統的に効率よく計算しやすい、Brillouin-Wigner 摂動展開という方法を導出しよう。

(1) 次の等式が近似なしに成立することを示せ。

$$E_n(g) - E_n = \langle\psi_n|g\hat{V}|\psi_n(g)\rangle$$

(2) 次の等式が近似なしに成立することを示せ。

$$|\psi_n(g)\rangle = |\psi_n\rangle + g\hat{R}_n(g)\hat{V}\,|\psi_n(g)\rangle$$

ここで、$\hat{R}_n(g)$ は次のように定義される。

$$\hat{R}_n(g) := \sum_{m\neq n} |\psi_m\rangle \frac{1}{E_n(g) - E_m} \langle\psi_m|$$

(2) で示した等式については、右辺における $|\psi_n(g)\rangle$ に右辺全体を反復代入することによって $|\psi_n(g)\rangle$ の展開を構成できることに注意せよ。

(3) 次の等式を示せ。

$$E_n^{(3)} = \langle\psi_n|\hat{V}\hat{R}_n(0)\hat{V}\hat{R}_n(0)\hat{V}|\psi_n\rangle - \langle\psi_n|\hat{V}\hat{R}_n(0)\hat{R}_n(0)\hat{V}|\psi_n\rangle\,\langle\psi_n|\hat{V}|\psi_n\rangle$$

2 時間に依存しない摂動論 (縮退のある場合)

ハミルトニアンが $\hat{H}(g) = \hat{H}_0 + g\hat{V}$ で与えられるとき、$g\hat{V}$ を $\hat{H}_0$ に対する摂動とみなしたときの摂動論を考える。いずれの項も時間に依存せず、更に一般には非摂動ハミルトニアン $\hat{H}_0$ に縮退があるとする。$\hat{H}_0$ の固有値および対応する固有状態をそれぞれ $E_n, |\psi_{n,i}\rangle$ $(n = 1, 2, \cdots,\ \ i = 1, 2, \cdots, d_n)$ とする。$\hat{H}(g)$ の固有値および対応する固有状態を g について展開する。計算の見通しを良くするために、次のように定義される射影演算子 $\hat{P}_n$ を導入する。

$$\hat{P}_n := \sum_{i=1}^{d_n} |\psi_{n,i}\rangle\langle\psi_{n,i}|$$

この射影演算子を用いて $|\psi_n(g)\rangle = \hat{P}_n|\psi_n(g)\rangle + \left(\hat{I} - \hat{P}_n\right)|\psi_n(g)\rangle$ のように分解する。但し、$\hat{I}$ は恒等演算子である。

(1) 次の等式が近似なしに成立することを示せ。

$$(E_n(g) - E_n)\hat{P}_n|\psi_n(g)\rangle = g\hat{P}_n\hat{V}|\psi_n(g)\rangle$$

(2) 次の等式が近似なしに成立することを示せ。

$$\left(\hat{I} - \hat{P}_n\right)|\psi_n(g)\rangle = g\hat{R}_n(g)\hat{V}|\psi_n(g)\rangle$$

ここで、$\hat{R}_n(g)$ は次のように定義される。

$$\hat{R}_n(g) := \sum_{m\neq n}\sum_{j=1}^{d_m} |\psi_{m,j}\rangle\,\frac{1}{E_n(g) - E_m}\,\langle\psi_{m,j}|$$

(3) 次の命題を示せ。

- $E_n(g) - E_n$ は $\mathcal{O}(g^1)$ までは $g\hat{P}_n\hat{V}\hat{P}_n$ の固有値である。
- $\hat{P}_n|\psi_n(g)\rangle$ は $\mathcal{O}(g^0)$ までは $\hat{P}_n\hat{V}\hat{P}_n$ の固有ベクトルである。

(4) 次の命題を示せ。

- $E_n(g) - E_n$ は $\mathcal{O}(g^2)$ までは $g\hat{P}_n\left(\hat{V} + g\hat{V}\hat{R}_n(g)\hat{V}\right)\hat{P}_n$ の固有値である。
- $\hat{P}_n|\psi_n(g)\rangle$ は $\mathcal{O}(g^1)$ までは $\hat{P}_n\left(\hat{V} + g\hat{V}\hat{R}_n(g)\hat{V}\right)\hat{P}_n$ の固有ベクトルである。

3　Stark 効果

一様な電場中に置かれた水素原子を考える。但し、電子のスピン自由度は考えない。このとき、ハミルトニアンは次のように与えられる。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$
$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\alpha\hbar c}{r},$$
$$\hat{V} = eEz = eEr\cos\theta$$

ここで、$\alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ は微細構造定数、m は電子の質量、$-e$ は電子の電荷、r は電子の原子中心からの距離、z は電子の z 座標である。但し、電場は大きさ E で z 軸の正の向きに印加されている。$\hat{H}_0$ を非摂動ハミルトニアン、$\hat{V}$ を摂動とみなして摂動論を適用する。

はじめに、1s 軌道について考える。非摂動ハミルトニアンの基底状態 $|1s\rangle$ に対応する極座標表示の波動関数は $\psi_{1s}(r,\theta,\phi) := R_{1s}(r)Y_{00}(\theta,\phi)$ である。

(1) 1s 軌道について、エネルギーの 1 次の補正を求めよ。

次に、2s, 2p 軌道について考える。非摂動ハミルトニアンの固有状態のうち、4 重縮退した第 1 励起状態を $|2s\rangle, |2p,m\rangle$ $(m=-1,0,1)$ とすると、それぞれに対応した極座標の波動関数は次のように与えられる。

$$\psi_{2s}(r,\theta,\phi) := \langle\mathbf{r}|2s\rangle = R_{2s}(r)Y_{00}(\theta,\phi)$$
$$\psi_{2p,m}(r,\theta,\phi) := \langle\mathbf{r}|2p,m\rangle = R_{2p}(r)Y_{1m}(\theta,\phi)\,(m=-1,0,1)$$
$$R_{2s}(r) = \kappa^{3/2}(2-2\kappa r)\mathrm{e}^{-\kappa r}, \qquad R_{2p}(r) = \kappa^{3/2}\frac{2\kappa r}{\sqrt{3}}\mathrm{e}^{-\kappa r}$$
$$Y_{00}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \qquad Y_{10}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,$$
$$Y_{1\pm1}(\theta,\phi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi}$$

但し、$\kappa := \frac{1}{2a_B}$ であり、$a_B := \frac{\hbar}{mc\alpha}$ は Bohr 半径である。

(2) 2s, 2p 軌道について、1 次のエネルギー補正、および対応する 0 次のエネルギー固有状態を求めよ。