行列表示

$\hat{H}|n\rangle = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega|n\rangle$ は、行列表示になおすと、

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar\omega & & & \\ & \frac{3}{2}\hbar\omega & & 0 \\ & & \frac{5}{2}\hbar\omega & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix}$$

となっている。$\boxed{\text{対角行列}}$

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(\hat{p} + im\omega\hat{x})$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(\hat{p} - im\omega\hat{x})$$

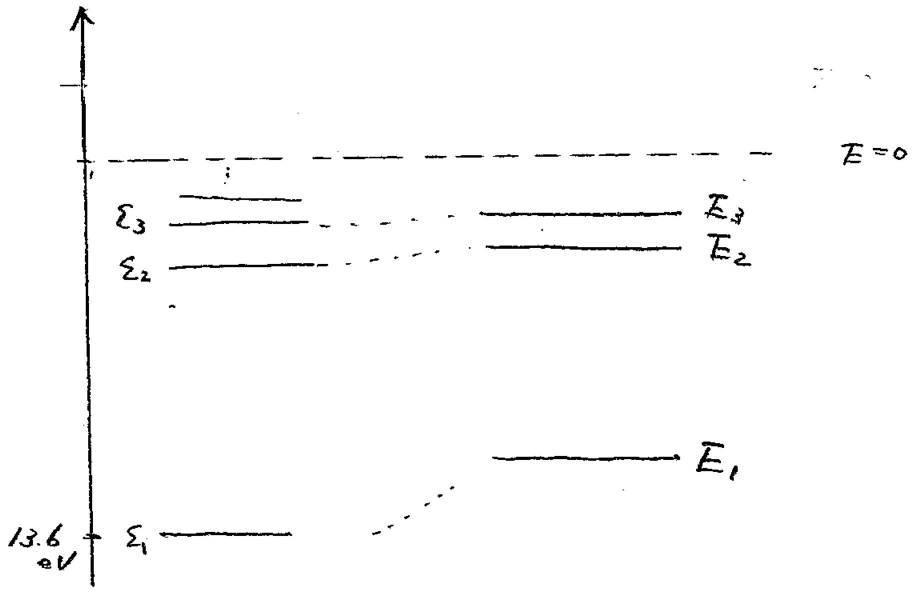
$$H_{mn} = \langle m|H|n\rangle = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\,\delta_{mn}$$

摂動論 ～ 縮退がない場合

例. 水素原子に z軸方向の電場 E_z を印加する

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}_{H_0} \underbrace{- eE_z\hat{z}}_{\hat{H}'}$$

$$\hat{H}_0 u_n = \varepsilon_n u_n \qquad \hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$



$H = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ について、$\hat{H}_0 u_n = \varepsilon_n u_n$ の解 ε_n, u_n は既知であるとする.
H' が小さな付加項ならば、$\hat{H}\psi_n = E\psi_n$ の解は ε_n, u_n から
わずかにずれる.

$\longrightarrow$ このずれを求める.

求めるもの．

$\varepsilon_n \neq \varepsilon_m \quad (m \neq n)$ の場合には．$\hat{H}'$で展開すると．

$$E_n = \varepsilon_n + H'_{nn} + \sum_{m(\neq n)} \frac{H'_{nm} H'_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} + \cdots\cdots$$

$$\psi_n(\vec{r}) = u_n(\vec{r}) + \sum_{m(\neq n)} \frac{H'_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} u_m(\vec{r}) + \cdots\cdots$$

但し，
$$H'_{mn} = \langle u_m | \hat{H}' | u_n \rangle = \int d^3r\, u_m^*(\vec{r})\, \hat{H}'\, u_n(\vec{r})$$

（証）．

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$ として．λで展開．

$$E_n = \varepsilon_n + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots\cdots$$
$$\psi_n = u_n + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \cdots\cdots$$

未知数

とする．

$\hat{H}\psi_n = E\psi_n$ に代入すると

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')(u_n + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \cdots\cdots)$$
$$= E\psi_n = (\varepsilon_n + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots)(u_n + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \cdots)$$

λの変動について恒等とすると．

両辺 λ の 0 次の項　　$\hat{H}_0 u_0 = \varepsilon_n u_n$　　← 自明．

〃　1　〃　　$\hat{H}_0 \psi^{(1)} + \hat{H}' u_n = \varepsilon_n \psi^{(1)} + E^{(1)} u_n$　—— (1)

〃　2　〃　　$\hat{H}_0 \psi^{(2)} + \hat{H}'\psi^{(1)} = \varepsilon_n \psi^{(2)} + E^{(1)}\psi^{(1)} + E^{(2)} u_n$　—— (2)

(1)式で $\psi^{(1)} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k u_k$ とおくと、

$$\underbrace{\hat{H}_0 \sum_k a_k u_k}_{\downarrow} + \hat{H}' u_n = \varepsilon_n \sum_k a_k u_k + E^{(1)} u_n \qquad \text{—(1)}'$$

$$\sum a_k \varepsilon_k u_k$$

(1)′の左から $u_m^*(r)$ をかけて積分、

$$\int u_m^*(r) u_n(r) dr = \langle u_m | u_n \rangle = \delta_{mn}$$ に注意すれば

$$a_m \varepsilon_m + H'_{mn} = \varepsilon_n a_m + E^{(1)} \delta_{mn}$$

$m = n$ のとき、

$$E^{(1)} = H'_{mn}$$

$m \neq n$ のとき、

$$a_m = \frac{H'_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}$$

よって、

$$\psi^{(1)} = \sum_{m(\neq n)} \frac{H'_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} u_m \qquad (\text{但し、} a_n = 0)$$

(2)式 に　　　　　　$\leftarrow \cdots \sum_k b_k \varepsilon_k u_k$

$\psi^{(2)} = \sum_k b_k u_k$ を代入すると

$$\hat{H}_0 \sum_k b_k u_k + H' \sum_k a_k u_k = \varepsilon_n \sum_k b_k u_k + E^{(1)} \sum_k a_k u_k + E^{(2)} u_n$$

左から u_m^* をかけて積分

$$\varepsilon_m b_m + \sum_k H'_{mk} a_k = \varepsilon_n b_m + E^{(1)} a_m + E^{(2)} \delta_{mn}$$

$m=n$ のとき

$$E^{(2)} = \sum_k H'_{nk} a_k - E^{(1)} a_n \quad \to 0 \quad (後述)$$

$$= \sum_{k(\neq n)} H'_{nk} \frac{H'_{kn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k}$$

$$\therefore \quad E^{(2)} = \sum_{m(\neq n)} \frac{H'_{nm} H'_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}$$

以上より、$\lambda = 1$ として、3次以上を無視すると、

$$E_n = \varepsilon_n + E^{(1)} + E^{(2)}$$

$$= \varepsilon_n + H'_{nn} + \sum_{m(\neq n)} \frac{H'_{nm} H'_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}$$

$$\psi_n(\vec{r}) = u_n + \phi^{(1)} + \phi^{(2)}$$

$$= u_n(\vec{r}) + \sum_{m(\neq n)} \frac{H'_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} u_m(r) + \cdots$$

(*) $a_n = 0$ の証明

$$\psi_n = u_n + \lambda \sum_m a_m u_m + \cdots$$

$\int u_m^* u_n \, dr = \delta_{mn}$ に注意し

ψ_n が規格化される条件を考える

$$1 = \int \psi_n^* \psi_n \, dr = \int \left(u_n^* + \lambda \sum_m a_m^* u_m^* + \cdots \right) \left(u_n + \lambda \sum_m a_m u_m + \cdots \right) dr$$

$$= \underbrace{\int u_n^* u_n \, dr}_{=1} + \lambda \underbrace{(a_n^* + a_n)}_{=0} + \cdots$$

$$\therefore \ a_n^* + a_n = 0$$

ψ_n と u_n の位相は任意にとることができるので a_n を実数としてよい

$$\therefore \ a_n = 0$$

▷ 一次元調和振動子 ＋ 電場

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2$$ に

$$H' = -eE_x\hat{x}$$ が加わるとき

エネルギースペクトルは

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{(eE_x)^2}{2k} \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

となる.

(証). $\hat{H}_0 u_n = \varepsilon_n u_n$ の解 $\varepsilon_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ と $u_n(x)$ は既知.

$$a = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(p - im\omega x)$$

より

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(p + im\omega x)$$

$$\hat{x} = \underbrace{\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}}_{\beta}(-i)(a^\dagger - a)$$ なので

$$\hat{H}' = -eE_x\hat{x} = eE_x\, i\beta(a^\dagger - a)$$

$$|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{m!}}(a^\dagger)^m|0\rangle$$ であるから

$$\langle m|(a^\dagger - a)|n\rangle = \sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1} - \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}$$

$$\langle m|H'|n\rangle = iE_x e\beta\left(\sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1} - \sqrt{n}\,\delta_{m,n-1}\right)$$

$$E_n = \varepsilon_n + \frac{H'_{n\,n+1} H'_{n+1\,n}}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n+1}} + \frac{H'_{n\,n-1} H'_{n-1\,n}}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}} + \cdots\cdots$$

$$= \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{(n+1)\,(eE_x\beta)^2}{-\hbar\omega} + \frac{n\,(eE_x\beta)^2}{\hbar\omega} + \cdots\cdots$$

$$= \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{e^2E_x^2}{\cancel{\hbar}\omega}\cdot\frac{\cancel{\hbar}}{2m\omega}\left(\cancel{n} - (\cancel{n}+1)\right) + \cdots$$

$$= \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{e^2E_x^2}{2m\omega^2}$$

また 波動関数は.

$$\psi_n = u_n + \sum_{\substack{m=0\\(m\neq n)}}^{\infty} \frac{H'_{mn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} u_m$$

$$= u_n + ieE_x\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\sum_{\substack{m=0\\(m\neq n)}}^{\infty} \frac{\sqrt{n+1}\,\delta_{m\,n+1} - \sqrt{n}\,\delta_{m\,n-1}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} u_m$$

$$\frac{\sqrt{n+1}}{-\hbar\omega}u_{n+1} - \frac{\sqrt{n}}{\hbar\omega}u_n$$

$$= u_n - i\frac{eE_x}{\sqrt{2m\hbar\omega^3}}\left(\sqrt{n+1}\,u_n + \sqrt{n}\,u_n\right)$$