■12 群（電子情報通信基礎）- 5 編（量子力学・電子物理・相対論）

6 章 近似法

（執筆者：清水清孝）[2009 年 1 月 受領]

■概要■

調和振動子や水素原子の問題では，シュレーディンガー方程式は解析的に解け，固有値や波動関数は比較的簡単な関数で求めることができた．しかし，例え 1 粒子の問題であってもシュレーディンガー方程式は常に解析的に解けるとは限らない．むしろ例題で扱った解ける場合の方が例外であると思ってよい．そこでこの章では，解析的に解けない場合，近似的にエネルギーや波動関数を求める変分法と摂動論について議論しよう．摂動論の応用としては，解析的に解けない場合にどのように解くかというよりは，ある系があるハミルトニアンの固有状態として存在しているときに，そこに弱い摂動を加えたときに系がどのように変化するかを問題にする場合が多い．

【本章の構成】

■12 群 - 5 編 - 6 章

6-1 変分法

（執筆者：清水清孝）［2009 年 1 月 受領］

シュレーディンガー方程式はハミルトニアンを H として以下で与えられる．

$$H\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{6・1}$$

上記のシュレーディンガー方程式が仮に解けたとして，その固有値と固有関数を E_n と ψ_n とする．

$$H\psi_n(\boldsymbol{r}) = E_n\psi_n(\boldsymbol{r}),\ \text{ただし}\ \ <\psi_n \mid \psi_m>= \delta_{nm}\ \ \text{とする．} \tag{6・2}$$

いまある関数 $\chi(\boldsymbol{r})$ でハミルトニアンの期待値を求めてみる．

$$E(\chi) =<\chi \mid H \mid \chi>= \int \chi^*(\boldsymbol{r})H(\boldsymbol{r})\chi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\ \ \text{ただし}\ \ \int \chi^*(\boldsymbol{r})\chi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1 \tag{6・3}$$

さて，ここで χ を H の固有関数で展開してみよう．

$$\chi(\boldsymbol{r}) = \sum_{n=0} a_n\psi_n(\boldsymbol{r})\ \ \text{ただし}\ \ \sum_{n=0} \mid a_n \mid^2 = 1 \tag{6・4}$$

これをハミルトニアンの期待値の式に代入すると以下の式を得る．

$$E(\chi) = \sum_{n,m=0} a_n^* a_m \psi_n^*(\boldsymbol{r})H(\boldsymbol{r})\psi_m(\boldsymbol{r})\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = \sum_{n=0} \mid a_n \mid^2 E_n \geq \sum_{n=0} \mid a_n \mid^2 E_0 = E_0 \tag{6・5}$$

ここで基底状態のエネルギー E_0 は $E_0 \leq E_n$ であることを使った．以上より任意の関数でハミルトニアンの期待値を求めると，それは必ず基底状態のエネルギーより大きくなることが分かった．つまり基底状態のエネルギーを求めたい場合は試行関数 χ を変化させてハミルトニアンの期待値を最小にするようにすればよい．これを変分法という．実際には試行関数をいくつかのパラメータに依存する関数として，パラメータを変化させて最小値を求める．したがって良い近似値を得るためには問題に応じて波動関数としてどのような関数形が適当かを物理的な考察で推測する必要がある．

以上基底状態のエネルギーを求める変分法について議論したが，もし基底状態の波動関数が分かっている場合は第一励起状態のエネルギーを変分法で求めることができる．一般的には，下から n 番目までの波動関数が分かっている場合は $(n+1)$ 番目の状態のエネルギーを変分法で求めることができることを証明できる．ここでは基底状態の波動関数が分かっている場合について説明しよう．まず試行関数 χ に対して基底状態の波動関数 ψ_0 との内積を使って，次のような基底状態と直交する関数を求める．

$$\tilde{\chi}(\boldsymbol{r}) = \chi(\boldsymbol{r}) - <\psi_0 \mid \chi> \psi_0(\boldsymbol{r}) \qquad ただし \qquad <\psi_0 \mid \chi> = \int \psi_0^*(\boldsymbol{r})\chi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{dz} \tag{6・6}$$

この関数はハミルトニアンの固有関数を使って以下のように展開できる.

$$\tilde{\chi}(\boldsymbol{r}) = \sum_{n=1} a_n\psi_n(\boldsymbol{r}) \qquad ただし \qquad \sum_{n=1} \mid a_n \mid^2 = 1 \tag{6・7}$$

これをハミルトニアンの期待値の式に代入すると以下の式を得る.

$$E(\tilde{\chi}) = \sum_{n=1} \mid a_n \mid^2 E_n \geq \sum_{n=1} \mid a_n \mid^2 E_1 = E_1 \tag{6・8}$$

以上より試行関数を適当に選んでハミルトニアンの期待値を最小にすることで第 1 励起状態のエネルギーが求められることが証明できた.

■12 群－5 編－6 章

6-2 定常状態の摂動論

（執筆者：清水清孝）［2009 年 1 月 受領］

解くべきシュレーディンガー方程式のハミルトニアン H を 2 項の和として次のように書こう．

$$H\psi(\boldsymbol{r}) = (H_0 + V)\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{6・9}$$

ただし H_0 の固有値及び固有関数は分かっており，そして摂動項であるポテンシャル V は十分 “弱い” とする．ここで使った “弱い” という意味はこれからの議論で明らかにしていく．H_0 のエネルギー及び固有関数は次の式で与えられるとする．

$$H_0\phi_k(\boldsymbol{r}) = E_k^{(0)}\phi_k(\boldsymbol{r}) \tag{6・10}$$

ここでエネルギーに対しては，V を含んでいない場合の解であることをはっきりさせるために上付添え字 (0) をつけておく．またこの波動関数は規格直交化されており，完全系を成すとする．

6-2-1 知られている固有関数による展開

さて，式 (6・9) の固有関数 ψ を既に分かっている式 (6・10) の固有関数 $\phi_k(\boldsymbol{r})$ で展開してみる．

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_k C_k\phi_k(\boldsymbol{r}) \tag{6・11}$$

これを式 (6・9) へ代入すると次のようになる．

$$\sum_k (E_k^{(0)} + V)C_k\phi_k(\boldsymbol{r}) = E\sum_k C_k\phi_k(\boldsymbol{r}) \tag{6・12}$$

左より $\phi_m^*(\boldsymbol{r})$ をかけて積分してやると次のかたちになる．

$$E_m^{(0)}C_m + \sum_k V_{mk}C_k = EC_m \tag{6・13}$$

ただしここで固有関数 $\phi_k(\boldsymbol{r})$ の直交性を使い，またポテンシャル V の行列要素 V_{mk} は次のように定義した．

$$V_{mk} = \int \phi_m^*(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})\phi_k(\boldsymbol{r})\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{6・14}$$

式 (6・13) はかたちより明らかなように，行列 $H_{mk} = E_k^{(0)}\delta_{mk} + V_{mk}$ の固有値方程式のかたちになっている．問題は式 (6・11) の展開で和を何個必要とするかという点である．近似的に求めるには展開の項数を有限 (= N) でよいとすると，N 行 N 列の行列 H_{mk} の固有値問題となり，行列を対角化すれば N 個の固有値及びそれぞれの固有値に対応する固有ベクトルが求め

られる．この方法では H_0 の固有関数は完全系を成すことから，N を十分大きくとると正確な解に近づくことは明らかであろう．また特に問題になるのは次節で述べるポテンシャルが十分に弱い場合に使われる摂動論において，H_0 の固有値が縮退している場合である．次節での議論から分かるように縮退がある場合は“摂動が弱い”という意味が少し変わってくる．実はそのような場合でもここで議論した行列の固有値問題として摂動を扱う方法は波動関数の展開に使う基底をうまく選べばよい近似法である．

6-2-2 ポテンシャル V による展開

実際問題としては，式 (6･13) の固有値方程式を解けばよい．

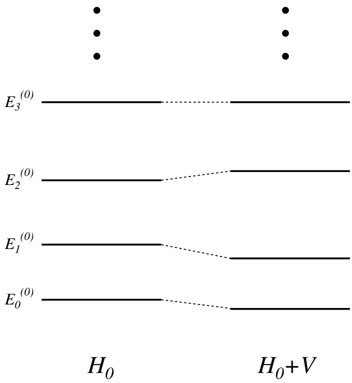

図 6･1　H_0 と $H_0 + V$ でのエネルギー固有値

しかし，ポテンシャルが十分に弱ければ，図 6･1 に示すように n 番目の固有値 E_n は H_0 の固有値 $E_n^{(0)}$ に比べてそれほど大きな差はないだろうと考えられ，また展開係数 C_k も C_n がほぼ 1 に近くて，それ以外の C_k は 1 に比べて十分小さくなると予想される．このような場合は固有値や展開係数をポテンシャルで展開するのが状況を把握するのに大変有効である．ここでは V の影響をみるために，V が十分弱いという仮定のもとで V の次数による展開式について考察してみよう．

いま $k = n$ の状態に注目しよう．その状態のエネルギー E は $E_n^{(0)}$ から少しずれているだろうし，固有関数も ϕ_n とは多少異なるはずである．それを次のように V の次数で展開しよう．

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + E_n^{(3)} + \cdots \tag{6･15}$$

$$C_n = C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + C_n^{(3)} + \cdots , \qquad (C_n^{(0)} = 1) \tag{6･16}$$

$$C_k = C_k^{(1)} + C_k^{(2)} + C_k^{(3)} + \cdots , \qquad (k \neq n) \tag{6･17}$$

ただし上付きの添え字は V の次数を表す．また固有関数については式 (6･11) の係数 C に対して展開した．これを式 (6･13) へ代入する．まず式 (6･13) で $m = n$ としてやると次のようになる．

$$
\begin{aligned}
& V_{nn}(C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + \cdots) + \sum_{k \neq n} V_{nk}(C_k^{(1)} + C_k^{(2)} + \cdots) \\
= \quad & (E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots)(C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + \cdots)
\end{aligned} \tag{6・18}
$$

最初に 1 次の摂動について考えてみよう．式 (6･18) で，積で V の次数が 1 次であるもの，つまり各項で V の次数と肩の添字の和が 1 となるものだけを取り出して見ると次の結果を得る．

$$
V_{nn}C_n^{(0)} = E_n^{(1)}C_n^{(0)} \qquad \rightarrow \qquad E_n^{(1)} = V_{nn} \tag{6・19}
$$

また式 (6･13) で $m \neq n$ とすると

$$
\begin{aligned}
& V_{mn}(C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + \cdots) + \sum_{k \neq n} V_{mk}(C_k^{(1)} + C_k^{(2)} + \cdots) \\
= \quad & (E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots - E_m^{(0)})(C_m^{(1)} + C_m^{(2)} + \cdots)
\end{aligned} \tag{6・20}
$$

ここで，前と同様に各項のなかで V の次数と肩の添字の和が 1 のものだけを取り出して見ると，固有関数の展開係数に対して次の結果を得る．

$$
V_{mn}C_n^{(0)} = (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})C_m^{(1)} \rightarrow \qquad C_m^{(1)} = \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{6・21}
$$

また固有関数が V の 1 次までで規格化されているとすると，$C_n^{(1)}$ は次のようにしてゼロとしてよい．

$$
| C_n^{(0)} + C_n^{(1)} | = 1 \quad \rightarrow \quad C_n^{(1)} = 0 \tag{6・22}
$$

以上をまとめると 1 次の摂動の公式は以下のようになる．

$$
E_n^{(1)} = V_{nn} \tag{6・23}
$$

$$
\psi_n(\boldsymbol{r}) = \phi_n(\boldsymbol{r}) + \sum_{k \neq n} C_k^{(1)}\phi_k(\boldsymbol{r}), \qquad C_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{6・24}
$$

ここでポテンシャル V が弱いという意味をはっきりさせておこう．1 次の摂動公式がよい近似であるためには展開係数 $| C_k^{(1)} | \ll 1$ であればよい．したがってポテンシャル V が “弱い” ということは，ポテンシャルの行列要素 V_{nk} が，ポテンシャルがない場合の固有エネルギーの差 $(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})$ より十分小さいという条件であることが分かる．

次に式 (6･18) で 2 次の項を比較する事で，2 次の摂動の公式を求めよう．V の次数と添字の和が 2 となる項だけを取り出すと次のようになる．

$$
\sum_{k \neq n} V_{nk}C_k^{(1)} = E_n^{(2)}C_n^{(0)} \tag{6・25}
$$

ただしここで $C_n^{(1)} = 0$ を使った．$C_n^{(0)} = 1$ であるから結局 $E_n^{(2)}$ は次のようになる．

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} V_{nk} C_k^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk} V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{6・26}$$

いま n として基底状態 $n = 0$ を考えると，式 (6･26) の分母は $(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})$ で常に負であり，分子は $|V_{nk}|^2$ だから正である．したがって $E_n^{(2)}$ は常に負となり，2 次の摂動によって基底状態のエネルギーは常に低くなる．

次に展開係数の 2 次の項を求めよう．式 (6･20) で V の次数と添字の和が 2 のものを取り出すと以下のようになる．

$$\sum_{k \neq n} V_{mk} C_k^{(1)} = (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) C_m^{(2)} + E_n^{(1)} C_m^{(1)} \tag{6・27}$$

ここへすでに求めた 1 次の結果を代入すると展開係数として次の結果を得る．

$$C_m^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{V_{mk} V_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - \frac{V_{nn} V_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}, \qquad m \neq n \tag{6・28}$$

また $n = m$ の場合は次の波動関数の規格化から決めることができる．

$$\psi_n(\boldsymbol{r}) = \phi_n(\boldsymbol{r}) + \sum_{k \neq n} C_k^{(1)} \phi_(\boldsymbol{r}) + C_n^{(2)} \phi_n(\boldsymbol{r}) + \sum_{k \neq n} C_k^{(2)} \phi_k(\boldsymbol{r}) \tag{6・29}$$

ここで $< \psi | \psi >= 1$ で，積の次数が 2 次までを残すと次の結果を得る．

$$C_n^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{k \neq n} |C_k^{(1)}|^2 \tag{6・30}$$

以上 1 次と 2 次の摂動の公式について議論したがこの方法を適用していけば，順次高い次数の摂動の公式を求めることができる．

■12 群 - 5 編 - 6 章

6-3 摂動展開の一般論

（執筆者：清水清孝）［2009 年 1 月 受領］

前節では 1 体問題での摂動の基本的な考え方を具体的なかたちで議論した．この節では演算子とブラ・ケットを使って多少形式的な議論になるが，多体系への応用及び高次の摂動計算まで拡張できるかたちで議論していこう．ハミルトニアンは非摂動項と摂動項の和で書け，非摂動項 H_0 の固有状態は分かっているとする．

$$H = H_0 + V \qquad H_0 \mid \phi_n >= E_n \mid \phi_n > \tag{6・31}$$

基底状態のエネルギーを E として，基底状態を $\mid \psi >$ とする．

$$H \mid \psi >= (H_0 + V) \mid \psi >= E \mid \psi > \tag{6・32}$$

ここで $E - E_0$ を求めてみよう．上記の式に左から $< \phi_0 \mid$ をかけると次のようになる．

$$< \phi_0 \mid (H_0 + V) \mid \psi >= E_0 < \phi_0 \mid \psi > + < \phi_0 \mid V \mid \psi >= E < \phi_0 \mid \psi > \tag{6・33}$$

したがって $E - E_0$ は次のようになる．

$$E - E_0 = \frac{< \phi_0 \mid V \mid \psi >}{< \phi_0 \mid \psi >} \tag{6・34}$$

この式は基底状態 $\mid \psi >$ を含んでいることに注意しよう．ここで次に $\mid \psi >$ を求める式について考えていこう．シュレーディンガー方程式より次の関係が成り立つ．

$$(E_0 - H_0) \mid \psi >= (E_0 - E + V) \mid \psi > \tag{6・35}$$

ここで次のような非摂動状態 $\mid \phi_0 >$ への射影演算子 P 及びそれと直交する射影演算子 Q を導入しよう．

$$P =\mid \phi_0 >< \phi_0 \mid, \qquad Q = 1 - P \tag{6・36}$$

これらの演算子は以下の関係を満たす．

$$P^2 = P \qquad Q^2 = Q \qquad PQ = QP = 0 \tag{6・37}$$

式 (6・35) に Q をかけると次のようになる．

$$Q(E_0 - H_0) \mid \psi >= (E_0 - H_0)Q \mid \psi >= Q(E_0 - E + V) \mid \psi > \tag{6・38}$$

ここで空間 $Q \mid \psi >$ は $\mid \phi_0 >$ を除いてあるから $(E_0 - H_0)$ を演算してもゼロになることはない．したがって演算子 $(E_0 - H_0)$ の逆演算子をかけて次式を得る．

$$Q \mid \psi >= \frac{1}{(E_0 - H_0)} Q(E_0 - E + V) \mid \psi > \tag{6・39}$$

これより $|\psi>$ は以下の式を満たす．

$$|\psi>=(P+Q)|\psi>=|\phi_0>+\frac{1}{(E_0-H_0)}Q(E_0-E+V)|\psi> \tag{6・40}$$

ただし，ここで $<\phi_0|\psi>=1$ となるようにとった．この式の右辺に左辺を順次代入していくことで $|\psi>$ は次のようになる．

$$\begin{aligned}|\psi> &= \sum_{n=0}\left\{\frac{1}{(E_0-H_0)}Q(E_0-E+V)\right\}^n|\phi_0> \\ &= |\phi_0>+\frac{Q}{(E_0-H_0)}V|\phi_0>+\cdots\end{aligned} \tag{6・41}$$

また，エネルギーは式 (6・34) に代入すると以下のようになる．

$$\begin{aligned}E &= E_0+\sum_{n=0}<\phi_0|V\left\{\frac{1}{(E_0-H_0)}Q(E_0-E+V)\right\}^n|\phi_0> \\ &= E_0+<\phi_0|V|\phi_0>+<\phi_0|V\frac{Q}{(E_0-H_0)}V|\phi_0>+\cdots\end{aligned} \tag{6・42}$$

これはレイリーシュレーディンガー（Rayleigh-Schrödinger）の摂動公式と呼ばれる．

■12 群 - 5 編 - 6 章

6-4 時間に依存する摂動論

（執筆者：清水清孝）[2009 年 1 月 受領]

6-4-1 相互作用表示

時間に依存するシュレーディンガー方程式は，ハミルトニアンを H として以下のかたちをしている．

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = H\Psi(t) \tag{6・43}$$

ハミルトニアンが時間にあらわに依存しなければ，上記の式を時間で積分して状態の時間依存性は次のように書ける．

$$\Psi(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H}{\hbar}t}\Psi(0) \tag{6・44}$$

この式は演算子ハミルトニアンが exp の肩にあるため，exp を級数で展開すると H の無限級数となる．したがって H の固有値が分かっている場合は有効だが，あまりに一般的すぎる．そこで前節と同様に H_0 と摂動項 V に分けて考えよう．そして H_0 については固有値は求めることができると想定して，$\Psi(t)$ を以下のように書こう．

$$\Psi(t) = e^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}U(t)\Psi(0) \tag{6・45}$$

このようにして導入した時間に依存する演算子 $U(t)$ はどのような方程式を満たすだろうか．上記の $\Psi(t)$ をシュレーディンガー方程式に代入すると以下のようになる．

$$(H_0 + V)\Psi(t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = \left(H_0\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}U(t) + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}i\hbar\frac{\partial U(t)}{\partial t}\right)\Psi(0) \tag{6・46}$$

したがって $U(t)$ の満たす方程式は以下のようになる．

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial U(t)}{\partial t} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}V\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}U(t) \tag{6・47}$$

一般に演算子 A に対して，次のような変換をした書き方を相互作用表示の演算子といい，演算子の添え字に，I をつけ，時間に依存することをはっきりさせたいときは変数として t も明示することにしよう．

$$A_I(t) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t} \tag{6・48}$$

H_0 の代わりに全ハミルトニアン H を使った場合が第 1 章で出てきた，演算子が時間に依存し状態は時間に依存しないと捉えるハイゼンベルグ表示である．この相互作用表示を使えば，演算子 $U(t)$ の満たす方程式は次のように書ける．

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial U(t)}{\partial t} = V_I(t)U(t) \tag{6・49}$$

6-4-2 摂動項 V による展開

ハミルトニアン H_0 の固有状態は分かっているとしよう．固有状態を $|\,k>$ と書き，固有値を E_k とすると，

$$H_0\,|\,k>=E_k\,|\,k> \tag{6・50}$$

となる．さていま時刻 $t=0$ で系は状態 $|\,m>$ にあったとしよう．すると時刻 $t>0$ においては，摂動項 V のために別の状態に移っていくだろう．式 (6・45) を使えば，時刻 t での状態は $|\,k>$ で以下のように展開できる．

$$\Psi(t)=\sum_k \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}\,|\,k><k\,|\,U(t)\,|\,m>=\sum_k \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t}\,|\,k>U_{km}(t) \tag{6・51}$$

ただし，演算子 $U(t)$ は式 (6・49) に従うとする．また，式を見やすくするために U の行列要素を U_{km} と書くことにする．

さて，今から $U(t)$ を逐次近似で解く方法について議論しよう．そのために $U(t)$ を以下のように摂動項 V の次数で展開する．

$$U(t)=U^{(0)}(t)+U^{(1)}(t)+U^{(2)}(t)+\cdots \tag{6・52}$$

いま摂動がなければ $U=1$ だから，$U^{(0)}(t)$ について次の式を得る．

$$U^{(0)}_{mm}=1, \qquad U^{(0)}_{km}=0 \qquad (k\neq m) \tag{6・53}$$

次に U の 1 次の項を方程式 (6・49) から求めよう．方程式 (6・49) で右辺は V を含むから，右辺に $U^{(0)}$ を代入することで $U^{(1)}$ に対する方程式を得る．

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}U^{(1)}_{km}=\sum_n V_{kn}(t)U^{(0)}_{nm}(t)=V_{km}(t) \tag{6・54}$$

ただし，ここでは相互作用表示の摂動項 V_I の行列要素を

$$V_{km}(t)=<k\,|\,V_I(t)\,|\,m> \tag{6・55}$$

と書いた．この式を積分して次の結果を得る．

$$U^{(1)}_{km}(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t V_{km}(t_1)\mathrm{d}t_1 \tag{6・56}$$

この結果を式 (6・49) の右辺に代入することで，U の 2 次の項が求められる．結果は以下のようになる．

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}U^{(2)}_{km}=\sum_n V_{kn}(t)U^{(1)}_{nm}(t) \tag{6・57}$$

この式を積分して U の 2 次の項に対して次の結果を得る．

$$U_{km}^{(2)}(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\sum_n \int_0^t V_{kn}(t_2)U_{nm}^{(1)}(t_2)\mathrm{d}t_2 \tag{6・58}$$

$$= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_n \int_0^t \mathrm{d}t_2 \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1 V_{kn}(t_2)V_{nm}(t_1) \tag{6・59}$$

この方法を順次繰り返すことで，U の p 次の項は以下のようになることが分かる．

$$U^{(p)}(t) = \left(\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\right)^p \int_0^t \mathrm{d}t_p \int_0^{t_p} \mathrm{d}t_{p-1} \cdots \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1 V_I(t_p)V_I(t_{p-1})\cdots V_I(t_1) \tag{6・60}$$

6-4-3 遷移確率の計算

時刻 $t = 0$ で系が m の状態であったのが，摂動 V が加わったために別の状態 n に遷移していく確率を求める問題について考えてみよう．ここでの確率とは単位時間当りの確率で，時刻 T で系が状態 n にある確率を T で割って $T \to \infty$ の極限をとったものとする．摂動 V の時間依存性は $\exp(\pm i\omega t)$ とし，また強さは十分弱いとして 1 次の摂動でよいとする．摂動 V の時間依存性を除いた部分を v とすると，相互作用表示での $V_I(t)$ は以下のようになる．

$$V_I(t) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t} v \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t} \tag{6・61}$$

ただし，ここでは時間依存性が $\exp(-i\omega t)$ の場合について考えるとする．時刻 T で，系が状態 n にある確率は，状態 n の時刻 T での振幅の 2 乗だから次のようになる．

$$|< n \mid U(T) \mid m >|^2 = | U_{nm}(T) |^2 \tag{6・62}$$

ここで $U(t)$ を 1 次の摂動で求めると次のようになる．

$$U_{nm}^{(1)}(T) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^T V_{nm}(t)\mathrm{d}t = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^T < n \mid \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t} v \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{H_0}{\hbar}t} \mid m > \mathrm{d}t \tag{6・63}$$

$$= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} < n \mid v \mid m > \int_0^T \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_n - \omega - \omega_m)t}\mathrm{d}t \tag{6・64}$$

ただし，状態 m と n のエネルギーを以下のように角振動数 ω で表した．

$$E_m = \hbar\omega_m, \qquad E_n = \hbar\omega_n \tag{6・65}$$

積分を実行して次の結果を得る．

$$U_{nm}^{(1)}(T) = \frac{1}{\hbar} < n \mid v \mid m > \frac{1 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_n - \omega - \omega_m)T}}{\omega_n - \omega - \omega_m} \tag{6・66}$$

したがって遷移する単位時間当りの確率は以下のようになる．

$$W_{nm} = \frac{1}{T} \mid U_{nm}^{(1)}(T) \mid^2 = \frac{1}{\hbar^2} |< n \mid v \mid m >|^2 \frac{4\sin^2\frac{(\omega_n - \omega - \omega_m)T}{2}}{T(\omega_n - \omega - \omega_m)^2} \tag{6・67}$$

$T \to \infty$ の極限をとると，付録で説明するようにデルタ関数となり遷移確率は以下のようになる．

$$W_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |< n \mid v \mid m >|^2 \, \delta(\omega_n - \omega - \omega_m) \tag{6・68}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |< n \mid v \mid m >|^2 \, \delta(E_n - \hbar\omega - E_m) \tag{6・69}$$

これをフェルミ（Fermi）の黄金律と呼ぶ．デルタ関数は $E_n = \hbar\omega + E_m$ であることを示しており，摂動によってエネルギー $\hbar\omega$ が系に持ち込まれたことを表している．摂動項の時間依存性が $\exp(i\omega t)$ ならば $E_n + \hbar\omega = E_m$ となり，エネルギー $\hbar\omega$ が系から持ち去られたことになる．