4.3 時間に依存した摂動論

一般に量子力学の状態の時間依存性は次の方程式で記述されることが知られている。

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \tag{49}$$

ハミルトニアンが時間に依存しない場合には、この方程式の一般解は変数分離型の微分方程式の解として、ハミルトニアンの固有状態の解の線形結合として次のように表される。

$$\Psi(t) = \sum_i c_i \Psi_i \mathrm{e}^{-iE_i t/\hbar}, \quad H\Psi_i = E_i\Psi_i$$

時間に依存する摂動論が取扱うのは、このハミルトニアンに、次のように時間依存性を含む項が含まれる場合である。

$$H = H_0 + H_1(t)$$

例えば、時間に依存する電場や磁場が存在するような状況がこのような場合に対応する。(49) の解は次の方程式を満たす H_0 に関する固有関数を用いて表すことができる。

$$H_0 u_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i u_i(\mathbf{r})$$

この線形結合として解が次のように表されると考えよう。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i c_i(t) u_i(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-i\omega_i t}, \quad (\varepsilon_i = \hbar\omega_i)$$

このような解を仮定すると、H_1 が存在しない場合には係数 $c_i(t)$ は時間によらない定数となる。この展開形を代入することにより (49) は次のように表される。

$$i\hbar\sum_i\left(\frac{\mathrm{d}c_i(t)}{\mathrm{d}t} - i\omega_i c_i(t)\right)u_i\mathrm{e}^{-i\omega_i t} = \sum_j[\hbar\omega_j + H_1(t)]c_j(t)u_j\mathrm{e}^{-i\omega_j t}$$

つまり、係数 $c_n(t)$ の時間依存性を求めるための次の微分方程式が得られる。ただし、これを一般的に解くのは難しい。

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\mathrm{d}c_i(t)}{\mathrm{d}t} &= \sum_j c_j(t)\int \mathrm{d}\mathbf{r} u_i^*(\mathbf{r})H_1(t)u_j(\mathbf{r})\mathrm{e}^{i(\omega_i-\omega_j)t} \\ &= \sum_j c_j(t)H_1^{ij}(t)\mathrm{e}^{i(\omega_i-\omega_j)t} \end{aligned} \tag{50}$$

摂動理論では (50) の解を、次のように摂動項の大きさに関して展開した形で求めようとする。

$$c_i(t) = c_i^0 + c_i^1(t) + \cdots$$

この展開を (50) に代入して得られる 0 次の解は時間に依存しない定数である。1 次の解は次のように求められる。

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\mathrm{d}c_i^1(t)}{\mathrm{d}t} &= \sum_j c_j^0 H_1^{ij}(t)\mathrm{e}^{i(\omega_i-\omega_j)t} \\ c_i^1(t) &= \frac{1}{i\hbar}\sum_j c_j^0\int_0^t \mathrm{d}t' H_1^{ij}(t')\mathrm{e}^{i(\omega_i-\omega_j)t'} \end{aligned} \tag{51}$$

ここで、ある特定の周波数 ω で振動する次のような摂動を考えてみよう。

$$H_1(\mathbf{r},t) = 2V(\mathbf{r})\cos\omega t = V(\mathbf{r})(\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t})$$

これを (51) に代入し、初期条件として $t=0$ のとき $c_j^0 = \delta_{ji}$ が成り立つと仮定して t' についての積分を実行すると、c_j $(j \neq i)$ に対して次の結果が得られる。

$$\begin{aligned} c_j^1(t) &= \frac{1}{i\hbar}V_{ji}\int_0^t \mathrm{d}t'(\mathrm{e}^{i\omega t'} + \mathrm{e}^{-i\omega t'})\mathrm{e}^{i(\omega_j-\omega_i)t'} \\ &= -\frac{1}{\hbar}V_{ji}\left[\frac{\mathrm{e}^{i(\omega+\omega_j-\omega_i)t}-1}{\omega-\omega_j+\omega_i} + \frac{\mathrm{e}^{i(-\omega+\omega_j-\omega_i)t}-1}{-\omega-\omega_j+\omega_i}\right] \end{aligned}$$

したがって、$\omega \simeq \omega_{ji}$ が成り立つとき $|c_j^1(t)|^2$ の時間変化は次のように与えられる。

$$|c_j^1(t)|^2 \simeq \frac{|V_{ji}|^2}{\hbar^2}\frac{2[1-\cos(\omega-\omega_{ji})t]}{(\omega-\omega_{ji})^2}, \quad (\omega_{ji} = \omega_j - \omega_i)$$

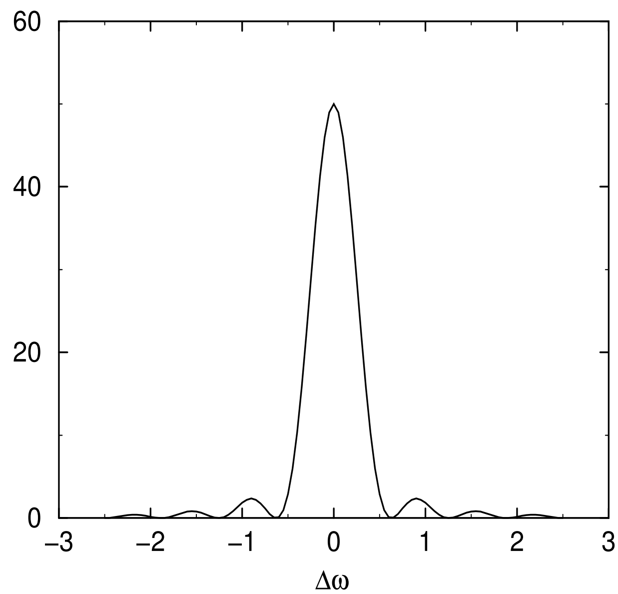

図 5: 関数 $(1-\cos\Delta\omega t)/\Delta\omega^2$, $(t=10)$

ところで図 5 に示すように、$\Delta\omega$ に関する偶関数 $(1-\cos\Delta\omega t)/\Delta\omega^2$ は、原点 $\Delta\omega = 0$ のとき $t^2/2$ の値をもち、$\Delta\omega$ の値の増大とともに、$2\pi/t$ の周期で振動しながらその値は $1/\Delta\omega^2$ に比例して急速な減衰を示す。原点近傍では高さが $t^2/2$、幅 $\sim 2\pi/t$ 程度の鋭いピークがあり、すべての $\Delta\omega$ の値について積分した値は πt である。つまり、$\Delta\omega \ll 2\pi/t \to 0$ の極限では、次のようにデルタ関数で近似できると見なすことができる。

$$|c_j^1(t)|^2 \simeq \frac{|V_{ji}|^2}{\hbar^2}2\pi t\delta(\omega-\omega_{ji})$$

したがって、状態 i から j への単位時間当たりの遷移確率は次のように表される。

$$P_{i\to j} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{ji}|^2\delta(\hbar\omega - \varepsilon_{ji}), \qquad (\varepsilon_{ji} = \varepsilon_j - \varepsilon_i) \tag{52}$$

$\Delta\omega \ll 2\pi/t \to 0$ の極限は、周波数の不確定性 $2\pi/\Delta\omega$ に比べ十分長い時間での観測することを意味する。遷移確率の計算に大変便利であることから (52) はフェルミの黄金則 (Fermi's Golden rule) として知られている。

参考: 定積分について次の式が成り立つ。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \frac{1-\cos x}{x^2} = \left[-\frac{1-\cos x}{x}\right]_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \frac{\sin x}{x} = \pi$$

4.4 原子による光の吸収、発光

4.4.1 原子と電磁波（光）との相互作用

原子と電磁波、または電子と電磁波との相互作用が原子による光の吸収、発光に関係する。すでに説明したようにこの相互作用は次のハミルトニアンを用いて記述される。

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + \frac{e}{mc}\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 - \frac{i\hbar e}{2mc}\nabla\cdot\mathbf{A} \tag{53}$$

弱い電磁場の場合を考え、ベクトルポテンシャルの高次項は無視できると考えよう。ここではさらに、ベクトルポテンシャルが次の条件を満たすものとする。

$$\nabla\cdot\mathbf{A} = 0$$

また、電磁波を記述するベクトルポテンシャルの空間、時間依存性が次のように与えられるものと仮定する（一般にはこのような波の重ね合わせとなる)。

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \mathbf{A}_0 \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} + \mathbf{A}_0^* \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\omega t}$$

このとき、時間に依存した摂動項は次のように表されることがわかる。

$$H_1(\mathbf{r},t) = \frac{e}{mc}\mathbf{p}\cdot\left(\mathbf{A}_0 \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} + \mathbf{A}_0^* \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\omega t}\right) \tag{54}$$

電磁気学によれば、体積 V の空間に含まれる電磁波によるエネルギー E_{em} は、そのエネルギー密度を用いて次のように与えられる。

$$E_{em} = \frac{1}{T}\int_0^T \mathrm{d}t \int \mathrm{d}\mathbf{r} \frac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) \tag{55}$$

ただし、時間について平均した値を考えた。次の関係が成り立つことを用い、これをベクトルポテンシャルの振幅を用いて表すことができる。

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c}\left(\mathbf{A}_0 \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} - \mathbf{A}_0^* \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\omega t}\right) \\ \mathbf{B} &= \nabla\times\mathbf{A} = i\mathbf{k}\times\left(\mathbf{A}_0 \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} - \mathbf{A}_0^* \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\omega t}\right) \end{aligned}$$

電場と磁場の振幅の２乗は次のように表される。

$$
\begin{aligned}
|\mathbf{E}|^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2\left[2|\mathbf{A}_0|^2 - (\mathbf{A}_0^2 \mathrm{e}^{2i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega t)} + \mathrm{c.c.})\right] \\
|\mathbf{B}|^2 &= 2(\mathbf{k}\times\mathbf{A}_0)\cdot(\mathbf{k}\times\mathbf{A}_0^*) + \cdots = 2\mathbf{k}\cdot[\mathbf{A}_0^*\times(\mathbf{k}\times\mathbf{A}_0)] + \cdots \\
&= 2(k^2|\mathbf{A}_0|^2 - |\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}_0|^2) + \cdots
\end{aligned}
$$

これを (55) に代入して空間と時間に変数について積分を行うと、上の式に現れる空間、時間的に変動する項は平均してゼロになることがわかる。また、電磁波の分散関係 $\omega = ck$ と、ベクトルポテンシャルの条件から $\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}_0 = 0$ が成り立つことから電場と磁場は同じ寄与を与えることがわかり、(55) の積分は次のように求まる。

$$E_{em} = \frac{V\omega^2}{2\pi c^2}|\mathbf{A}_0|^2 = n\hbar\omega$$

ただし、体積 V の中に n 個の光子が含まれそのエネルギーが $n\hbar\omega$ で与えられると考えた。

$$\mathbf{A}_0 = \sqrt{\frac{2\pi c^2 n}{V\omega}}\mathbf{u}, \quad (\mathbf{k}\cdot\mathbf{u} = 0)$$

単位ベクトル $\mathbf{u}$ は波の進行方向に垂直な面上にあり、電磁波の偏光に関係がある。これを (54) に代入すると、結局相互作用が次のように得られる。

$$H_1(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{mc}\sqrt{\frac{2\pi c^2 n}{V\omega}}\mathbf{p}\cdot\left(\mathbf{u}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega t} + \mathbf{u}^*\mathrm{e}^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+i\omega t}\right) \tag{56}$$

これを (52) に代入すれば、遷移確率が次のように表される。

$$P_{i\to j} = \frac{4\pi^2 e^2 n}{m^2 V\hbar\omega}|\langle\phi_f|\,\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{u}\cdot\mathbf{p}\,|\phi_i\rangle|^2\delta(\hbar\omega - \varepsilon_{ji}), \tag{57}$$

4.4.2 光の吸収、発光の選択則

原子のエネルギー準位間の遷移については、$\mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \simeq 1$ の近似が成り立つことも知られている。したがって、原子による光の吸収、発光は、次の行列要素の値に関係がある。

$$M_{fi} = \langle\phi_f|\,\mathbf{u}\cdot\mathbf{p}\,|\phi_i\rangle$$

原子のハミルトニアンについて次の交換関係が成り立つ。

$$[\mathbf{r}, H] = [\mathbf{r}, p^2/2m] = i\hbar\mathbf{p}/m$$

この結果を用いて、行列要素を次のように表すこともできる。

$$M_{fi} = \frac{m}{i\hbar}\langle\phi_f|\,[\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}, H]\,|\phi_i\rangle = \frac{m}{i\hbar}(E_i - E_f)\langle\phi_f|\,\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}\,|\phi_i\rangle \tag{58}$$