4　摂動理論とその応用

量子力学を具体的な問題に適用しようとするとき、摂動論は大変有用である。また、その場合に対称性に関する知識は大変役に立つ。

エネルギー準位に縮退が発生するのは、一般に高い対称性がある場合である。ハミルトニアンと交換する対称操作が多いほどエネルギー準位の縮重度は高い。すでに説明したように、何らかの理由でエネルギー準位の縮重が分裂する場合がある。多くの場合、対称性を破るような相互作用などが現れるためである。そのような場合によく摂動理論が用いられる。

4.1　固有値問題に対する摂動論

ここでは、とくに縮退したエネルギー準位が存在する場合に焦点を当て、摂動理論のついての説明を行う。このような場合にも、対称性をうまく利用することによって取扱いが容易になる。次のような固有値問題を考えよう。

$$(H_0 + \lambda H_1)\left|\psi\right\rangle = E\left|\psi\right\rangle \tag{33}$$

摂動理論が適用できるのは、上のハミルトニアンの第２項が存在しない場合の解がすでにわかっている場合である。そのときの固有状態を $\left|\psi_n^0\right\rangle$、固有値を E_{n0} とおくことにする。第２項が存在してもその寄与が第１項に比べ十分小さいと考えられる場合には、第２項の大きさを表すパラメータ λ について展開した形で解を求めようとするのが摂動論である。摂動論では固有状態と固有値のそれぞれがパラメータ λ について次のように展開できると考える。

$$\begin{aligned}\left|\psi_n\right\rangle &= \left|\psi_n^0\right\rangle + \lambda\left|\psi_n^1\right\rangle + \cdots \\ E_n &= E_{n0} + \lambda E_{n1} + \lambda^2 E_{n2} + \cdots\end{aligned}$$

これを (33) に代入すると次の式が得られる。

$$\begin{aligned}&(H_0 + \lambda H_1)(\left|\psi^0\right\rangle + \lambda\left|\psi^1\right\rangle + \cdots) \\ &\qquad = (E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \cdots)(\left|\psi^0\right\rangle + \lambda\left|\psi^1\right\rangle + \cdots)\end{aligned}$$

この両辺の λ^n の係数が等しくなるための条件から、固有状態と固有値の補正を次々に求めていくことができる。例えば、１次と２次の係数の比較から次の条件が得られる。

$$H_0\left|\psi^1\right\rangle + H_1\left|\psi^0\right\rangle = E_0\left|\psi^1\right\rangle + E_1\left|\psi^0\right\rangle \tag{34}$$

$$H_0\left|\psi^2\right\rangle + H_1\left|\psi^1\right\rangle = E_0\left|\psi^2\right\rangle + E_1\left|\psi^1\right\rangle + E_2\left|\psi^0\right\rangle \tag{35}$$

最初の式 (34) と状態 $\left|\psi\right\rangle_0$ との内積から次の結果が得られる。

$$\left\langle\psi^0\right| H_0\left|\psi^1\right\rangle + \left\langle\psi^0\right| H_1\left|\psi^0\right\rangle = E_0\left\langle\psi^0\right.\left|\psi^1\right\rangle + E_1$$

ただし、両辺の第１項の値が互いに等しいことから（$\left\langle\psi^0\right| H_0 = E_0\left\langle\psi^0\right|$ が成り立つので）固有エネルギーの λ に関する１次の補正を次のように求めることができる。

$$E_{n1} = \left\langle\psi_n^0\right| H_1\left|\psi_n^0\right\rangle \tag{36}$$

ただし、これが成り立つのは状態 $\left|\psi_n^0\right\rangle$ に縮重がない場合である。

状態についての１次の補正を求めるために、$\left|\psi_n^1\right\rangle$ が非摂動状態の線形結合として次のように表されると考えてみよう。

$$\left|\psi_n^1\right\rangle = \sum_{k\neq n} c_{nk}\left|\psi_k^0\right\rangle \tag{37}$$

これを (34) に代入して整理すれば、その係数を次のように求めることができる。

$$\sum_k (E_{k0} - E_{n0}) c_{nk}\left|\psi_k^0\right\rangle + H_1\left|\psi_n^0\right\rangle = E_{n1}\left|\psi_n^0\right\rangle,$$

$$c_{nk} = \frac{\left\langle\psi_k^0\right| H_1 \left|\psi_n^0\right\rangle}{E_{0n} - E_{0k}} \tag{38}$$

ここで $k = n$ の係数 c_n は、(36) が成り立つことからこの式を使っては決めることができないことに注意しよう。(37) の和には $k = n$ の項は含まれないと仮定する。この結果を (35) 式に代入すれば、エネルギーについての２次の補正を次のように求めることができる。

$$E_{n2} = \left\langle\psi_{n0}\right| H_1 \left|\psi_{n1}\right\rangle = \sum_{k\neq n} \frac{\left|\left\langle\psi_{k0}\right| H_1 \left|\psi_{n0}\right\rangle\right|^2}{E_{n0} - E_{nk}}$$

上の (38) 式で、$E_{n0} = E_{k0}$ が成り立つ場合に分母が発散するので困ることはすぐにわかる。この場合、つまり状態に縮退がある場合には少し違った取扱いが必要である。ただ、このような場合には分子の行列要素もゼロになればよい。そこで、エネルギーの縮退がある場合を考えるために、k 個の状態、$\left|\psi_1^0\right\rangle, \left|\psi_2^0\right\rangle, \cdots, \left|\psi_k^0\right\rangle$ が同じエネルギー E_{n0} で縮退しているとしてみよう。これらの状態から次のような線形結合で新たな状態を定義する。

$$\left|\bar{\psi}_j^0\right\rangle = \sum_i u_{ij}\left|\psi_i^0\right\rangle \tag{39}$$

これが固有値方程式 $H_1\left|\bar{\psi}^0\right\rangle = \Delta E\left|\bar{\psi}^0\right\rangle$ を満足するためには、係数ベクトル $\{u_{ij}\}$ を決めるものとする。そのためには係数ベクトルは次の固有値方程式を満たす固有ベクトルでなければならない。

$$\sum_j \left\langle\psi_i^0\right| H_1 \left|\psi_j^0\right\rangle u_{jk} = \Delta E u_{ik}$$

このようにして定義した状態 $\left|\bar{\psi}_i^0\right\rangle$ を $\left|\psi_i^0\right\rangle$ の代りに用いれば、(38) 式の係数はエネルギー準位が縮重した状態間の行列要素がゼロととなり困難は生じない。新たに定義した状態について次の関係が成り立つからである。

$$\left\langle\bar{\psi}_i^0\right| H_1 \left|\bar{\psi}_j^0\right\rangle = \delta_{ij}\Delta E_i$$

結局、縮退したエネルギー準位の場合には、縮退した状態だけを用いて H_1 を対角化することによって固有エネルギーの 1 次の補正項を求めることができる。つまり、次の行列式についての解を求めることによって得られる。

$$\begin{vmatrix} \left\langle\psi_1^0\right| H_1 \left|\psi_1^0\right\rangle - \Delta E & \left\langle\psi_1^0\right| H_1 \left|\psi_2^0\right\rangle & & \\ \left\langle\psi_1^0\right| H_2 \left|\psi_1^0\right\rangle & \left\langle\psi_2^0\right| H_1 \left|\psi_2^0\right\rangle - \Delta E & & \\ & & \cdots & \\ & & & \left\langle\psi_k^0\right| H_1 \left|\psi_k^0\right\rangle - \Delta E \end{vmatrix} = 0$$

4.2 摂動論の応用

エネルギー準位に縮退がある場合の摂動論の例として、ことではゼーマン効果とスピン軌道相互作用について説明する。まずそのための準備として、摂動エネルギーとしての電子と電磁場との相互作用がどのように表されるかについて説明しよう。これは、原子などによる光の吸収や放出を考える場合の出発点となる重要な相互作用である。

4.2.1 摂動項の例 – 磁場中のゼーマンエネルギー

電子と電磁場との相互作用は次のハミルトニアンで記述されることが知られている（導出については**参考**に示す）。

$$\frac{1}{2m}\left(\mathbf{p}-\frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2+q\phi \tag{40}$$

$\mathbf{A}$ と ϕ は、電磁場のベクトルポテンシャルとスカラーポテンシャルを表す。z 軸方向に一様な磁場 $\mathbf{B}=(0,0,B)$ が存在し、そのベクトルポテンシャルが次のように与えられる場合を考えよう。

$$\mathbf{A}=\frac{1}{2}(-By,Bx,0)$$

(40) を用いると、磁場中の電子の運動は次のハミルトニアンによって記述される。

$$\begin{aligned}H &= \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p}+\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2=\frac{p^2}{2m}+\frac{e}{2mc}(p_xA_x+p_yA_y)+\frac{e^2}{2mc^2}(A_x^2+A_y^2)\\ &= \frac{p^2}{2m}+\frac{eB}{2mc}(-p_xy+p_yx)+\frac{e^2B^2}{8mc^2}(x^2+y^2)\end{aligned}$$

ここで、軌道運動による磁気モーメントを次のように定義する。

$$\mu=-\mu_B\ell,\quad \mu_B=\frac{e\hbar}{2mc}$$

これを用いて、磁場中の電子のエネルギーは次のように与えられる。

$$H=\frac{p^2}{2m}-\mu_zB+\frac{e^2B^2}{8mc^2}(x^2+y^2)$$

電子の軌道運動により、角運動量に比例する磁気双極子モーメントが発生し、このモーメントと磁場との間に上の第 2 項のような磁場に比例する相互作用が生ずることがわかる。この相互作用をゼーマンエネルギーと呼ぶ。実際には電子の内部自由度に関係するスピン角運動量も磁気双極子モーメントに寄与するので、上の磁気モーメントは次のように置き換える必要がある。

$$\mu=-\mu_B(\ell+2\mathbf{s}) \tag{41}$$

磁気モーメントと軌道角運動量、スピン角運動量との比例係数に 2 倍の違いがあるが、これは相対論的な量子力学によって説明がついている。

参考 電場と磁場が存在する場合の粒子の運動に対するラグランジュアンとハミルトニアン

電場や磁場（電磁波）と電子の相互作用を量子力学的に取り扱うため必要な相互作用がどのように与えられるかについて説明する。まず、Maxwell 方程式より電場と磁場の間に次の関係が成り立つことに注意する。

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\frac{1}{c}\nabla \times \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

$\mathbf{A}$ はベクトルポテンシャルである。スカラーポテンシャルの寄与と合わせ、電場は次のようにベクトルポテンシャルとスカラーポテンシャルの和とし与えられる。

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla\phi$$

よく知られているように、粒子に働く力は電場による寄与と磁場によるローレンツ力の和として次のように表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= q\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B}\right) = q\left(-\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla\phi + \frac{1}{c}\mathbf{v} \times \nabla \times \mathbf{A}\right) \\ &= q\left\{-\frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla\right)\mathbf{A} - \nabla\left(\phi - \frac{1}{c}\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}\right)\right\} \\ &= q\left\{-\frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}\mathbf{A}}{\mathrm{d}t} - \nabla\left(\phi - \frac{1}{c}\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}\right)\right\} \end{aligned} \tag{42}$$

ただし、次の関係が成り立つことを利用した。

$$\mathbf{v} \times \nabla \times \mathbf{A} = \nabla(\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}) - (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A}, \quad \frac{\mathrm{d}\mathbf{A}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A}$$

次に、(42) 式として得られた力をラグランジュアンを用いて表してみよう。ラグランジュの運動方程式は次のように表される。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial v_\alpha}\right) - \frac{\partial L}{\partial x_\alpha} = 0 \tag{43}$$

通常はこの第 2 項が力を表すが、一般的にはポテンシャルと力との間に次の関係があればラグランジュの運動方程式が満たされる.

$$F_\alpha = -\frac{\partial V}{\partial x_\alpha} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial V}{\partial v_\alpha}\right)$$

(42) と (43) とを比較すると、次のポテンシャルを仮定すれば、(42) の力が導かれることがわかる。

$$V = q\left(\phi - \frac{1}{c}\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}\right)$$

つまり、次のラグランジュアンを用いて電磁場中の粒子の運動が記述できる。

$$L = \frac{1}{2}mv^2 - q\left(\phi - \frac{1}{c}\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}\right)$$

このラグランジュアンを用いることによって、磁場中の粒子の運動量を次のように求めることができる。

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}$$

ハミルトニアンは、この運動量を用いて次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} H &= \mathbf{p}\cdot\mathbf{v} - L = \frac{1}{m}\mathbf{p}\cdot\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right) - \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 + q\phi - \frac{q}{mc}\mathbf{A}\cdot\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right) \\ &= \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 + q\phi \end{aligned} \tag{44}$$

4.2.2 正常ゼーマン効果と異常ゼーマン効果

気相中の原子に外部から x 軸の正の方向に大きさ B の磁場をかけた場合を考えてみよう。その場合、すでに説明したように系には次のゼーマンエネルギーが余分に付け加わる。

$$H' = \mu_B \ell_x B \tag{45}$$

まず、電子のスピンの自由度を無視し、$\ell = 1$ の場合を考える。ℓ_z を対角化する行列表示では、上の摂動項は次の行列に比例する。

$$\ell_x = \frac{1}{2}(\ell_+ + \ell_-) = \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

磁場 $B = 0$ のとき気相中の原子は球対称性をもつので、$\ell = 1$ の状態は 3 重に縮退している。磁場をかけたことによる準位の分裂を１次摂動の範囲で求めるには、次の式を解けばよい。

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -\varepsilon & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -\varepsilon \end{vmatrix} = -\varepsilon^3 + \varepsilon = 0$$

つまり、$\varepsilon = 0, \pm 1$ が得られるので $\Delta E = 0, \pm\mu_B B$ が求まる。

今考えた問題は、磁場をかけることによって対称性が低下しても x 軸の周りの回転についての１軸性の対称性は依然として残っている。つまり、角運動量成分 ℓ_x は保存量である。対称性を考えて問題を解くとするならば、ℓ_z の成分ではなく、ℓ_x の成分に関する固有状態を用いて問題を解くべきである。このように考え、ℓ_x の固有状態を用いて (45) のハミルトニアンを行列表示すると、ℓ_x は、$1, 0, -1$ の値をもつ対角行列となり容易に固有値問題の解を求めることができる。

角運動量が $\ell = 0$ の s 電子は、スピンの自由度を無視するとエネルギー準位に縮退は存在せず、B の１次の範囲では磁場の影響は受けない。

原子に含まれる電子と光との相互作用により、電子のエネルギー差に等しいエネルギーの光の吸収、発光が分光測定によりスペクトル線として観測される。外部から原子に磁場をかけることにより、エネルギー準位に分裂が生じ、吸スペクトル線の分裂する様子が観測される。吸収、または発光の前後の電子の状態間の遷移については、次の選択則が成り立つことが知られている。

$$\Delta m = 0, \quad \pm 1$$

Δm は遷移の前後の角運動量の成分の変化を表す。吸収スペクトルの場合を考えると、s 状態に変化がなく、３本に分裂した終状態のいずれにも遷移可能であるためスペクトル線

も３本に分裂すると予想される。この予想通りのスペクトル線の分裂が観測される場合を、正常ゼーマン効果と呼ぶ。ただし、いつもこの予想通りの結果が観測されるわけではない。

電子のスピンを考慮すると今の問題は３本ではなく、むしろ６本にスペクトル線が分裂することを示すことができる。実際にはこのようなスペクトル線の**異常な**分裂の様子を説明しようとすることが、電子の内部自由度としてのスピン角運動量を導入するきっかけのひとつとなった。この理由から異常ゼーマン効果は、スピン角運動量の存在を明らかにする上で量子力学において極めて重要な役割を果たした。