フェルミの黄金律

時間依存するハミルトニアン演算子によるシュレーディンガー方程式を扱う例として、フェルミの黄金律を導きます。2 通りの手順で導きますが、基本的にやっていることは同じです。
途中からハミルトニアン演算子にハットをつけていませんが、多分混乱はしないと思います。

「シュレーディンガー方程式の解」ではハミルトニアンは時間依存していませんでしたが、時間依存しているとします。ハミルトニアン H を相互作用のない項 H_0 と相互作用項 (ポテンシャル項)H' に分けます。このときの H_0 は時間依存してなく、H' は時間依存しているとします（$H'(t)$）。このときのシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{x},t)=(\hat{H}_0+\hat{H}'(t))\psi(\boldsymbol{x},t)$$

となります。
相互作用のない H_0 は時間依存していないので、$\hat{H}_0$ のみのシュレーディンガー方程式では、時間独立なシュレーディンガー方程式が出てきます。なので、$\hat{H}_0$ を固有状態 $|n\rangle$ に作用させれば

$$\hat{H}_0|n\rangle=E_n|n\rangle$$

このように相互作用がないときの固有値 E_n になるとします ($\langle m|n\rangle=\delta_{mn}$)。
ハミルトニアン演算子のハットを外して書いていきます。波動関数でなくブラケット $|\psi(t)\rangle$ の形

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle=(H_0+H'(t))|\psi(t)\rangle$$

を使います (シュレーディンガー描像)。$|\psi(t)\rangle$ はハミルトニアン H で時間発展させられるので

$$|\psi(t)\rangle=e^{-iH(t)/\hbar}|\psi(0)\rangle \tag{1}$$

とし、$|\psi(0)\rangle$ を H_0 の固有状態 $|n\rangle$ によって展開して

$$|\psi(t)\rangle=\sum_n A_n(t)|n\rangle$$

$A_n(t)$ は n 番目の状態に対する振幅になります。これを入れれば

$$i\hbar\sum_n\frac{\partial}{\partial t}A_n(t)|n\rangle=\sum_n(H_0+H'(t))A_n(t)|n\rangle$$

となり、$A_n(t)$ を求める式になります。$\langle m|n\rangle=\delta_{mn}$ から

$$\begin{aligned}
i\hbar\sum_n\frac{\partial}{\partial t}A_n(t)\langle m|n\rangle&=\langle m|\sum_n(H_0+H'(t))A_n(t)|n\rangle\\
i\hbar\sum_n\frac{\partial}{\partial t}A_n(t)\delta_{mn}&=\sum_n E_nA_n(t)\langle m|n\rangle+\langle m|H'(t))|n\rangle A_n(t)\\
\frac{\partial}{\partial t}A_m(t)&=-\frac{i}{\hbar}E_mA_m(t)-\frac{i}{\hbar}\sum_n H'_{mn}(t)A_n(t)
\end{aligned} \tag{2}$$

$H'_{mn}(t)$ は演算子ではないです。これを解くために初期条件を

$$\psi(t=0) = |i\rangle$$

とします。$|i\rangle$ は $|n\rangle$ の内の i 番目の状態で、$t=0$ の始状態では状態 $|i\rangle$ になっていることを表します。この条件によって展開が

$$\psi(0) = \sum_n A_n(0)|n\rangle = |i\rangle$$

となるので、$A_n(0)$ は

$$A_n(0) = \delta_{ni}$$

となります。
　解の形として、$H' = 0$ の解 (H_0 だけの解)

$$A_m(t) = e^{-iE_mt/\hbar}A_m(0)$$

を利用した

$$A_m(t) = e^{-iE_mt/\hbar}a_m(t)\ ,\ A_m(0) = a_m(0)$$

こんな形を仮定して、これを (2) に入れると

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}(e^{-iE_mt/\hbar}a_m(t)) = & -\frac{i}{\hbar}E_me^{-iE_mt/\hbar}a_m(t) - \frac{i}{\hbar}\sum_n H'_{mn}(t)e^{-iE_nt/\hbar}a_n(t) \\
-\frac{i}{\hbar}E_me^{-iE_mt/\hbar}a_m(t) + e^{-iE_mt/\hbar}\frac{\partial}{\partial t}a_m(t) = & -\frac{i}{\hbar}E_me^{-iE_mt/\hbar}a_m(t) - \frac{i}{\hbar}\sum_n e^{-iE_nt/\hbar}H'_{mn}(t)a_n(t) \\
\frac{\partial}{\partial t}a_m(t) = & -\frac{i}{\hbar}\sum_n e^{iE_mt/\hbar}H'_{mn}(t)e^{-iE_nt/\hbar}a_n(t)
\end{aligned}$$

これを 0 から t の範囲で t 積分すると

$$\begin{aligned}
\int_0^t dt'\frac{\partial}{\partial t}a_m(t') = & -\frac{i}{\hbar}\sum_n\int_0^t dt'e^{iE_mt'/\hbar}H'_{mn}(t')e^{-iE_nt'/\hbar}a_n(t') \\
a_m(t) - a_m(0) = & -\frac{i}{\hbar}\sum_n\int_0^t dt'e^{iE_mt'/\hbar}H'_{mn}(t')e^{-iE_nt'/\hbar}a_n(t') \\
a_m(t) = a_m(0) - & \frac{i}{\hbar}\sum_n\int_0^t dt'e^{iE_mt'/\hbar}H'_{mn}(t')e^{-iE_nt'/\hbar}a_n(t') \\
e^{-iE_mt/\hbar}a_m(t) = e^{-iE_mt/\hbar}a_m(0) - & \frac{i}{\hbar}\sum_n\int_0^t dt'e^{-iE_mt/\hbar}e^{iE_mt'/\hbar}H'_{mn}(t')e^{-iE_nt'/\hbar}a_n(t') \\
A_m(t) = e^{-iE_mt/\hbar}A_m(0) - & \frac{i}{\hbar}\sum_n\int_0^t dt'e^{-iE_m(t-t')/\hbar}H'_{mn}(t')A_n(t') \qquad (3)
\end{aligned}$$

となって、左辺と右辺に $A_m(t)$ がいる積分方程式になります。右辺第一項は $H'=0$ のときの解になっています。こんな方程式は厳密に解けないので、近似的な解を作ります。

右辺に $A_n(t')$ がいるので、そこに $A_m(t)$ の式を入れてしまって

$$\begin{aligned}A_m(t)=&\ e^{-iE_mt/\hbar}A_m(0)\\&-\frac{i}{\hbar}\sum_n\int_0^t dt'e^{-iE_m(t-t')/\hbar}H'_{mn}(t')e^{-iE_nt'/\hbar}A_n(0)\\&-\frac{i}{\hbar}\sum_n\int_0^t dt'e^{-iE_m(t-t')/\hbar}H'_{mn}(t')(-\frac{i}{\hbar}\sum_{n'}\int_0^{t'}dt''e^{-iE_m(t'-t'')/\hbar}H'_{mn'}(t'')A_{n'}(t''))\end{aligned}\tag{4}$$

このように同じ方程式内で最初の形を逐次代入していく方法を逐次法と言います。これはどこまでも続くので、第二項までで切ってしまうことにして

$$\begin{aligned}A_m(t)&\simeq e^{-iE_mt/\hbar}A_m(0)-\frac{i}{\hbar}\sum_n\int_0^t dt'e^{-iE_m(t-t')/\hbar}H'_{mn}(t')e^{-iE_nt'/\hbar}A_n(0)\\&=e^{-iE_mt/\hbar}\delta_{mi}-\frac{i}{\hbar}\sum_n e^{-iE_mt/\hbar}\int_0^t dt'e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}H'_{mn}(t')\delta_{ni}\end{aligned}$$

さらに、$m\neq i$ とすれば

$$A_m(t)=-\frac{i}{\hbar}e^{-iE_mt/\hbar}\int_0^t dt'e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}H'_{mi}(t')$$

$m\neq i$ は始状態 $|i\rangle$ と状態 $|m\rangle$ は異なっているという制限です。なので、状態 $|i\rangle$ から状態 $|m\rangle$ になる近似的な振幅になります。このままだと第二項までで切ったことの正当性が全く分からないので、H' に制限を加えます。H' が十分小さい (相互作用が弱い) として、十分小さなパラメータ λ によって $\lambda H'$ と書き直したとき、(4) の第一項は λ^0 のオーダ (次数)、第二項は λ^1 のオーダとなっています。第三項はまた $A_{n'}(t'')$ に (3) を入れれば、新しい第三項として λ^2 のオーダの項が出てきます。このように永遠と λ のオーダが 1 つ増えた項が出てきます。で、λ は十分小さいとしているので、λ^0 の項 ((4) の第一項、つまり H_0 の解) が主要な寄与であって、λ のオーダが増えるにしたがって寄与は小さくなると期待できます。このため、最も大きな寄与であろう λ^1 のオーダまでを拾ったのがここでの話です。これは、相互作用項が十分小さいために、基本的な振る舞いは H_0 によって記述され、そこに小さな補正として相互作用項が寄与しているという状況を設定したことに対応します。

次に相互作用項の形を具体的に与えてみます。まず、時間依存していない $H'(t)=V$ だとしてみます。そうすると (i を n に書き換えます)

$$\begin{aligned}A_m(t)=&\ -\frac{i}{\hbar}V_{mn}e^{-iE_mt/\hbar}\int_0^t dt'e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}\\=&\ -\frac{i}{\hbar}V_{ni}e^{-iE_mt/\hbar}\hbar\frac{e^{i(E_m-E_n)t/\hbar}-1}{i(E_m-E_n)}\\=&\ -V_{mn}e^{-iE_mt/\hbar}\frac{e^{i(E_m-E_n)t/\hbar}-1}{E_m-E_n}\end{aligned}$$

存在確率である $|A_m|^2$ は

$$
\begin{aligned}
|A_m|^2 &= (V_{mn}e^{-iE_mt/\hbar}\frac{e^{i(E_m-E_n)t/\hbar}-1}{E_m-E_n})(V_{nm}^*e^{iE_mt/\hbar}\frac{e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}-1}{E_m-E_n}) \\
&= |V_{mn}|^2\frac{1-e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}-e^{i(E_m-E_n)t/\hbar}+1}{(E_m-E_n)^2} \\
&= |V_{mn}|^2\frac{2-e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}-e^{i(E_m-E_n)t/\hbar}}{(E_m-E_n)^2}
\end{aligned}
$$

分子部分は

$$
2-e^{-i\theta}-e^{i\theta}=2(1-\frac{e^{i\theta}+e^{-i\theta}}{2})=2(1-\cos\theta)=2(1-(1-2\sin^2\frac{\theta}{2}))=4\sin^2\frac{\theta}{2}
$$

となっているので

$$
|A_m|^2=4\frac{|V_{mn}|^2}{(E_m-E_n)^2}\sin^2\frac{(E_m-E_n)t/\hbar}{2}
$$

となります。これは $(E_m-E_n)^2$ が分母にいるので、$E_m\simeq E_n$ に近づくと急激に増加します。ここで求められた $|A_m|^2$ は、始状態 $|n\rangle$ から状態 $|m\rangle$ への確率、いわゆる遷移確率 (transition probability) です。これの t が十分大きい場合 (時間が十分に経過した後) を考えてみます。

まず、デルタ関数が

$$
\delta(x)=\lim_{a\to\infty}\frac{\sin ax}{\pi x}
$$

と書けることから、sin 部分は t の無限大でデルタ関数になることが分かります。しかし、今は $\sin^2$ になっているために

$$
\frac{1}{\pi^2E_{mn}^2}\sin^2\frac{E_{mn}t}{2}=(\delta(E_{mn}))^2 \qquad (E_{mn}=\frac{E_m-E_n}{\hbar})
$$

このようにデルタ関数の 2 乗が現れますが、数学的にデルタ関数の 2 乗は定義されていません。なので、小細工をします。

$|V_{mn}|^2/\hbar^2$ を抜いた部分は

$$
\alpha(t)=\frac{4}{E_{mn}^2}\sin^2\frac{E_{mn}t/\hbar}{2}=4\pi^2(\delta(E_{mn}))^2
$$

ここで、積分 (下の補足に簡易的な導出を載せています)

$$
\int_{-\infty}^{\infty}dx\frac{\sin^2x}{x^2}=\pi
$$

を使うと

$$
\int_{-\infty}^{\infty}dE_{mn}\frac{1}{E_{mn}^2}\sin^2\frac{E_{mn}t}{2}=\int_{-\infty}^{\infty}dx\frac{2}{t}\frac{t^2}{4x^2}\sin^2x=\frac{t}{2}\int_{-\infty}^{\infty}du\frac{1}{x^2}\sin^2x=\frac{1}{2}\pi t
$$

つまり

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE_{mn}(\delta(E_{mn}))^2 = \frac{1}{2\pi}t$$

右辺にデルタ関数をくっつけて

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE_{mn}(\delta(E_{mn}))^2 = \frac{t}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dE_{mn}\delta(E_{mn})$$

と書き換えることでデルタ関数の 2 乗は

$$(\delta(E_{mn}))^2 = \frac{t}{2\pi}\delta(E_{mn})$$

よって

$$\alpha(t) = 4\pi^2(\delta(E_{mn}))^2 = 4\pi^2\frac{t}{2\pi}\delta(E_{mn}) = 2\pi t\delta(E_{mn})$$

となるので、t 無限大において

$$\begin{aligned}|A_m|^2 &= \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2}2\pi t\delta(E_{mn})\\ &= \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2}2\pi t\delta(\frac{E_m - E_n}{\hbar})\\ &= \frac{2\pi}{\hbar}|V_{mn}|^2 t\delta(E_m - E_n) \quad\quad (\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x))\end{aligned}$$

これを t で割れば (もしくは t で微分)$|n\rangle$ から $|m\rangle$ へ行く確率の割合、つまり遷移確率の割合が分かり

$$w_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{mn}|^2\delta(E_m - E_n)$$

これをフェルミの黄金律 (golden rule) と言います。これは逐次法で 1 次のオーダまでを計算した結果なので、フェルミの黄金律は 1 次近似における遷移振幅の関係を示しています。ここで奇妙なのは、デルタ関数がいるために、状態 n と状態 m のエネルギー (相互作用がないときの) が等しいときだけに値を持ち、しかもそれは無限大になっている点です。しかし、この点については、デルタ関数自体は t を無限大に取った極限として出てきているということと、量子力学の具体的な計算 (散乱問題とか) において遷移確率は単体で出てこないことを踏まえておく必要があります。

よく出てくる時間依存している H' の形として

$$H'(t) = V\cos(\omega t)$$

というのもあります。この場合では

$$
\begin{aligned}
A_m(t) =& -\frac{i}{\hbar}e^{-iE_mt/\hbar}V\int_0^t dt' e^{iE_{mn}t'}\cos\omega t' \\
=& -\frac{i}{\hbar}e^{-iE_mt/\hbar}V\int_0^t dt' e^{iE_{mn}t'}\frac{e^{i\omega t'}+e^{-i\omega t'}}{2} \\
=& -\frac{i}{2\hbar}e^{-iE_mt/\hbar}V\int_0^t dt'(e^{i(E_{mn}+\omega)t'}+e^{i(E_{mn}-\omega)t'}) \\
=& -\frac{1}{2\hbar}e^{-iE_mt/\hbar}V(\frac{e^{i(E_{mn}+\omega)t}-1}{E_{mn}+\omega}+\frac{e^{i(E_{mn}-\omega)t}-1}{E_{mn}-\omega})
\end{aligned}
$$

見て分かるように、この場合ではピークが $E_{mn}=\pm\omega$ の 2 つの地点に出てきます。

今度は違う手順でフェルミの黄金律を導きます。そのために、量子力学でよく出てくる摂動論の話をします。ハミルトニアンを

$$
H = H_0 + \lambda H'
$$

と書きます。H' に係数 λ をつけて、λ は小さいとします。つまり、相互作用が弱いとします。これに対応して、H の固有値と波動関数も

$$
\psi_n(x) = \psi_n^{(0)}(x) + \lambda\psi_n^{(1)}(x) + \lambda^2\psi_n^{(2)}(x) + \cdots
$$

$$
E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots
$$

このように λ によって展開します。波動関数は時間依存していないとします。n は状態を区別する添え字です。これらを時間依存していないシュレーディンガー方程式 (H は演算子)

$$
H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)
$$

に入れると

$$
\begin{aligned}
&(H_0+\lambda H')(\psi_n^{(0)}(x) + \lambda\psi_n^{(1)}(x) + \lambda^2\psi_n^{(2)}(x) + \cdots) \\
&\quad = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(\psi_n^{(0)}(x) + \lambda\psi_n^{(1)}(x) + \lambda^2\psi_n^{(2)}(x) + \cdots)
\end{aligned}
$$

この式から λ のオーダによって各項を別々に取り出せるので、$\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2$ の項の式は

$$
\lambda^0 \ : \ H_0\psi_n^{(0)}(x) = E^{(0)}\psi_n^{(0)}(x) \tag{5a}
$$

$$
\lambda^1 \ : \ H_0\psi_n^{(1)}(x) + H'\psi_n^{(0)}(x) = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}(x) + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}(x) \tag{5b}
$$

$$
\lambda^2 \ : \ H_0\psi_n^{(2)}(x) + H'\psi_n^{(1)}(x) = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)}(x) + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)}(x) + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}(x) \tag{5c}
$$

となり、λ^3 以降も同様に続いていきます。λ^0 の式は、相互作用がないときのシュレーディンガー方程式で、λ^1 では新しく $\psi_n^{(1)}$ と $E_n^{(1)}$ が、λ^2 ではそれに加えて $\psi_n^{(2)}, E_n^{(2)}$ が現れるように続いていきます。これらの式を解くことで $\psi_n^{(i)}, E_n^{(i)}$ を求め、$\psi_n(x)$ と E_n にするという方針です。

このような方法を摂動論と言い、それにおける展開を摂動展開と言います。ようは、主要な寄与は分かっている (解けている) が、それ以外の他の寄与を含めたものはよく分からない (解けない) という場合に、他の寄与は小さいとして主要な寄与に加えるというのが摂動論です。ちなみに、摂動論は天体の分野で使われていたものです。人によって捉え方が違いますが、摂動論は主要な寄与に微小な寄与を加えた場合を何かしらの近似を使って計算するというもので、摂動展開は何かしらの展開方法 (基本的にベキ級数展開) を使って近似することです。最初に見た逐次法によるものも手順は違いますが、考え方は摂動展開と同じです (摂動論において逐次法を使ったとも言えます)。

ここでは相互作用が弱いとして、その寄与を相互作用のないハミルトニアンに加えて考えています。相互作用が弱いなら、相互作用のない波動関数 $\psi^{(0)}$ にも小さな寄与しか加えないだろうとして、ψ も同じように展開しています (エネルギー固有値も)。このような展開において、λ の 1 次までを考えた時を 1 次近似、2 次までの時を 2 次近似、…、と呼びます。

λ^1 の式で未知の $\psi_n^{(1)}, E_n^{(1)}$ がいきなり出てくるために、解けないように思えますが、波動関数は正規直交系の関数で展開できるので、$\psi^{(1)}$ は $\psi^{(0)}$ で展開できて ($\psi^{(0)}$ と $\psi^{(1)}$ も波動関数)

$$\psi_n^{(1)}(x) = \sum_m C_{nm}\psi_m^{(0)}(x)$$

$\psi_n^{(0)}(x)$ は相互作用のないシュレーディンガー方程式に従うので、解けているとします ($\psi_n^{(0)}$ が解けていないのに摂動展開しても何も解けない)。これを (5b) に入れれば C_{nm} は求まるので、$\psi_n^{(1)}$ が分かります (ついでに、$E^{(1)}$ も求まる)。$\psi^{(2)}$ も同じように $\psi^{(0)}$ で展開して、$\psi^{(1)}$ には求まったものを入れれば λ^2 の場合も求められます。

この方法で黄金律を求めます。基本的に逐次法と同じことをしますが、少し手順を変えて同じ結果を導いてみます。考えるのは時間依存しているシュレーディンガー方程式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = H\psi(x,t)$$

そして、ハミルトニアンは

$$H(t) = H_0 + H'(t)$$

λ を出しておくと煩わしいので、H' の中に入っているとします。$\psi(x,t)$ は、ハミルトニアン H_0 の固有状態 $\phi_m(x,t)$ で展開して

$$\psi(x,t) = \sum_m C_m(t)\phi_m(x,t) = \sum_m C_m(t)\phi_m(x)e^{-iE_m t/\hbar} \tag{6}$$

(1) を使って時間依存部分を分離し、$\phi_m(x)$ は時間依存しないシュレーディンガー方程式

$$H_0\phi_n(x) = E_m\phi_n(x)$$

に従っています。今の場合は $C_m(t)$ が分かればいいので、$C_m(t)$ を展開します。

(6) をシュレーディンガー方程式に入れて、最初と同じような計算をしてけば

$$i\hbar\sum_m \frac{\partial}{\partial t}(C_m(t)e^{-iE_mt/\hbar})\phi_m(x) = \sum_m (H_0+H')C_m(t)\phi_m(x)e^{-iE_mt/\hbar}$$

$$i\hbar\sum_m \big(\frac{\partial C_m(t)}{\partial t} - \frac{i}{\hbar}C_m(t)E_m\big)\phi_m(x)e^{-iE_mt/\hbar} = \sum_m \big(H_0C_m(t)\phi_m(x) + H'C_m(t)\phi_m(x)\big)e^{-iE_mt/\hbar}$$

$$\sum_m (i\hbar\frac{\partial C_m(t)}{\partial t} + C_m(t)E_m)\phi_m(x)e^{-iE_mt/\hbar} = \sum_m (C_m(t)E_m(x)\phi_m(x) + H'C_m(t)\phi_m(x))e^{-iE_mt/\hbar}$$

$$i\hbar\sum_m \frac{\partial C_m(t)}{\partial t}\phi_m(x)e^{-iE_mt/\hbar} = \sum_m C_m(t)H'\phi_m(x)e^{-iE_mt/\hbar}$$

$$i\hbar\sum_m \phi_n^*(x)e^{iE_nt/\hbar}\frac{\partial C_m(t)}{\partial t}\phi_m(x)e^{-iE_mt/\hbar} = \sum_m C_m(t)\phi_n^*(x)e^{iE_nt/\hbar}H'\phi_m(x)e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar}$$

$$i\hbar\sum_m \frac{\partial C_m(t)}{\partial t}e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}\int dx\phi_n^*(x)\phi_m(x) = \sum_m C_m(t)e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}\int dx\phi_n^*(x)H'\phi_m(x)$$

$$i\hbar\sum_m \frac{\partial C_m(t)}{\partial t}e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}\delta_{nm} = \sum_m C_m(t)e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}\int dx\phi_n^*(x)H'\phi_m(x)$$

$$i\hbar\frac{\partial C_n(t)}{\partial t} = \sum_m C_m(t)e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}\int dx\phi_n^*(x)H'\phi_m(x)$$

$$i\hbar\frac{\partial C_n(t)}{\partial t} = \sum_m C_m(t)e^{i(E_n-E_m)t/\hbar}V_{nm}(t)$$

途中で

$$\int dx\phi_n^*(x)\phi_m(x) = \delta_{nm}$$

を使っています。$C_n(t)$ を

$$C_n(t) = C_n^{(0)}(t) + \lambda C_n^{(1)}(t) + \lambda^2 C_n^{(2)}(t) + \cdots$$

と展開して $V_{nm}(t)$ を $\lambda V_{nm}(t)$ に置き換えれば

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\big(C_n^{(0)}(t) + \lambda C_n^{(1)}(t)\big) = \lambda\sum_m \big(C_m^{(0)}(t) + \lambda C_m^{(1)}(t)\big)e^{i(E_n-E_m)t/\hbar}V_{nm}(t)$$

1 次まで入れています。そうすると、λ^0 と λ^1 のオーダに対応する式は

$$\lambda^0 \ : \ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}C_n^{(0)}(t) = 0 \tag{7a}$$

$$\lambda^1 \ : \ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}C_n^{(1)}(t) = \sum_m C_m^{(0)}(t)e^{i(E_n-E_m)t/\hbar}V_{nm}(t) \tag{7b}$$

これから $C_n^{(0)}(t)$ は時間依存していないことがわかります。初期条件を

$$\psi(x,t=0)=\phi_k(x)$$

と設定して、波動関数 $\psi(x,t)$ は時間 0 で始状態 k の波動関数 $\phi_k(x)$ になっているとします。そうすると

$$\psi(x,0)=\sum_m(C_m^{(0)}(0)+\lambda C_m^{(1)}(0))\phi_m(x)$$

から

$$\sum_m C_m^{(0)}(0)\phi_m(x)=\phi_k(x)$$

$$\lambda\sum_m C_m^{(1)}(0)\phi_m(x)=0$$

となるので

$$C_m^{(0)}(0)=\delta_{mk}\ ,\ C_m^{(1)}(0)=0$$

そして、$C_n^{(0)}(t)$ は時間依存していないので、$C_n^{(0)}(t)=1$ となります。これによって (7b) は

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}C_n^{(1)}(t)=&\ \sum_m\delta_{mk}e^{i(E_n-E_m)t/\hbar}V_{nm}(t)\\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}C_n^{(1)}(t)=&\ e^{i(E_n-E_k)t/\hbar}V_{nk}(t)\end{aligned}$$

これを $0\sim t$ の範囲で積分することで

$$\begin{aligned}i\hbar C_n^{(1)}(t)-i\hbar C_n^{(1)}(0)=&\ \int_0^t dt'e^{i(E_n-E_k)t'/\hbar}V_{nk}(t')\\ i\hbar C_n^{(1)}(t)=&\ \int_0^t dt'e^{iE_{nm}t'}V_{nm}(t')\end{aligned}$$

最後に添え字の k を m にして、$E_{nm}=E_n-E_m/\hbar$ としています。

$H'(t')$ が時間依存していないとすれば

$$\begin{aligned}i\hbar C_n^{(1)}(t)=&\ -i\frac{e^{iE_{nm}t}-1}{E_{nm}}V_{nm}\\ C_n^{(1)}(t)=&\ -\frac{1}{\hbar}\frac{e^{iE_{nm}t}-1}{E_{nm}}V_{nm}\end{aligned}$$

これによって 1 次のオーダまでによる $|C_n(t)|^2$ は

$$|C_n(t)|^2=\big(\delta_{mn}+\lambda C_n^{(1)}(t)\big)^*\big(\delta_{mn}+\lambda C_n^{(1)}(t)\big)=\delta_{mn}+\lambda\delta_{mn}C_n^{(1)*}(t)+\lambda\delta_{mn}C_n^{(1)}(t)+\lambda^2|C_n^{(1)}(t)|^2$$

$m \neq n$ としているので

$$|C_n(t)|^2 = \lambda^2 |C_n^{(1)}(t)|^2 = \lambda^2 \frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{E_{nm}^2}|V_{nm}|^2 (e^{-iE_{nm}t} - 1)(e^{iE_{nm}t} - 1)$$
$$= \lambda^2 \frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{E_{nm}^2}|V_{nm}|^2 (2 - e^{-iE_{nm}t} - e^{iE_{nm}t})$$

これは上での $A_m(t)$ と一致しています。

摂動論を使うときの注意点として、摂動論の有効性は実験結果との比較で決まるというのがあります。摂動論は近似計算なので実験結果と合わなければ近似の有効性を言うことができません。そして、摂動展開の 2,3 次ぐらいまでで実験結果と合っていれば有効だと考えます。これは、摂動展開 (ベキ級数) が収束する保証がないからです。特に、展開の係数 λ が小さくても収束せず、λ のオーダが高くなると発散しだす場合があります。このため、低いオーダで実験と合っていればそれで良いとします (理論的な取り扱いの問題は別として)。例えば、実験と異常な精度で一致している g 因子の計算に使われる摂動展開は収束しないと考えられています。

・補足

途中で出てきた積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2(xt)}{x^2} = t\int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\sin^2 x'}{x'^2} = \pi t \tag{8}$$

の簡易的な導出をします。重要なのは被積分関数が

$$\delta(x) = \lim_{a\to\infty}\frac{\sin ax}{\pi x}$$

このようにデルタ関数と対応していることです。つまり、被積分関数は $x=0$ で急激に立ち上がる関数になっています。なので、$x=0$ 周りを考えます。

$\sin\theta$ の展開

$$\sin\theta = \theta - \frac{1}{6}\theta^3 + \frac{1}{120}\theta^5 - \cdots$$

を使えば、$x \to 0$ の極限で

$$\lim_{x\to 0}\frac{1}{x}\sin(xt) = \lim_{x\to 0}\frac{1}{x}(xt - \frac{1}{6}(xt)^3 + \frac{1}{120}(xt)^5 - \cdots) = t$$

よって

$$\lim_{x\to\infty}\frac{1}{x^2}\sin^2(xt) = t^2$$

そして

$$\frac{1}{x^2}\sin^2(xt)$$

は $x=0$ で最大になり、x が大きくなるにつれて一気に減少していき

$$x = \frac{\pi}{t}$$

で 0 になり、後は周期的に 0 になっているので、ピークの値から最初に 0 にいくまでの幅は原点 ($x = 0$) を挟んで $2\pi/t$ になります。そうすると、(8) の積分は、ピーク周辺で作られる底辺を $2\pi/t$、高さを t^2 とする三角形の面積を求めることに対応します。なので、三角形の面積

$$\frac{1}{2}\frac{2\pi}{t}t^2 = \pi t$$

が積分の結果になります。