摂動論～時間依存する場合～

ハミルトニアン演算子が時間依存する寄与を含む場合の摂動論を見ていきます。
最後にフェルミの黄金律を求めています。

時間依存する状態による確率を摂動論によって近似的にを求めます。時間依存しないハミルトニアン H_0 で記述される対象があり、このときの時間独立なシュレーディンガー方程式は解けているとします。この対象に、何かの寄与（相互作用）が加わるとして、そのときのハミルトニアンは

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

と書けるとします。寄与は時間依存するとします。これによるシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi;t\rangle=(\hat{H}_0+\lambda\hat{H}'(t))|\psi;t\rangle \tag{1}$$

これが厳密に解けないとして、近似的に求めます。$\hat{H}_0$ での時間独立なシュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle=E_n|\psi_n^{(0)}\rangle$$

として、$E_n, |\psi_n^{(0)}\rangle$ は分かっているとします。$E_n^{(0)}$ と書くと後で見づらくなるので E_n と書いています。
$|\psi;t\rangle$ を $|\psi_n^{(0)}\rangle$ で展開して

$$|\psi;t\rangle=\sum_n\langle\psi_n^{(0)}|\psi;t\rangle|\psi_n^{(0)}\rangle=\sum_n\langle\psi_n^{(0)}|\psi;t\rangle|\psi_n^{(0)}\rangle=\sum_n A_n(t)|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{2}$$

展開係数 $A_n(t)$ は $|\psi;t\rangle$ が $|\psi_n^{(0)}\rangle$ になる確率振幅です。なので、$A_n(t)$ が求まれば、時間 t まで寄与を受けた状態 $|\psi;t\rangle$ から寄与を受けていない状態 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ になる確率が分かります。これが知りたいものです。
時間依存している現象で主に扱うのは、最初と最後の状態は $\hat{H}_0$ の固有状態になっていて、その間では何かしらの時間依存する寄与を受けている状態になっているという状況です。例えば、原子内の電子のエネルギーが E_i だったのが何かの現象が起きた後にエネルギー E_f になる確率を求めようとします。そのためには、何も起きていないときの電子の状態をエネルギーが分かる $\hat{H}_0$ の固有状態とし、現象が起きている間の電子の状態は $\hat{H}$ で与えるということをします。そうすれば、現象後の時間 t において $\hat{H}$ での状態 $|\psi;t\rangle$ とエネルギー E_f の状態 $|E_f\rangle$ による $\langle E_f|\psi;t\rangle$ がその確率振幅になります (現象前の時間 t_0 では $|\psi;t_0\rangle=|E_i\rangle$ となっていて、それが時間経過で $|\psi;t\rangle$ になる)。これが今の場合での $A_n(t)$ で、このような始状態（最初の状態）$|\phi_i\rangle$ から終状態 (最後の状態)$|\phi_f\rangle$ への確率は、遷移確率 (transition probability) と呼ばれます。
(2) を (1) に入れれば

$$i\hbar\sum_n\frac{d}{dt}A_n(t)|\psi_n^{(0)}\rangle=\sum_n(\hat{H}_0+\lambda\hat{H}'(t))A_n(t)|\psi_n^{(0)}\rangle$$

直交関係から

$$
\begin{aligned}
i\hbar\sum_n \frac{d}{dt}A_n(t)\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle &= \langle\psi_m^{(0)}|\sum_n(\hat{H}_0+\lambda\hat{H}'(t))A_n(t)|\psi_n^{(0)}\rangle \\
i\hbar\sum_n \frac{d}{dt}A_n(t)\delta_{mn} &= \sum_n(E_nA_n(t)\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle+\lambda\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'(t)|\psi_n^{(0)}\rangle A_n(t)) \\
i\hbar\frac{d}{dt}A_m(t) &= \sum_n E_nA_n(t)\delta_{mn}+\lambda\sum_n H'_{mn}(t)A_n(t) \qquad (H'_{mn}(t)=\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'(t)|\psi_n^{(0)}\rangle) \\
\frac{d}{dt}A_m(t) &= -\frac{i}{\hbar}E_mA_m(t)-\frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n H'_{mn}(t)A_n(t) \qquad (3)
\end{aligned}
$$

として、$A_n(t)$ を求める式になります。これが厳密に解けないとして、近似計算をします。

$A_n(t)$ を

$$
A_n(t)=A_n^{(0)}(t)+\lambda A_n^{(1)}(t)+\lambda^2A_n^{(2)}(t)+\cdots \qquad (4)
$$

と展開し、(3) に入れて

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{dt}A_m^{(0)}(t)+\lambda\frac{d}{dt}A_m^{(1)}(t)+\lambda^2\frac{d}{dt}A_m^{(2)}(t)+\cdots &= -\frac{i}{\hbar}E_mA_m^{(0)}(t)+\lambda(-\frac{i}{\hbar}E_mA_m^{(1)}(t))-\frac{i}{\hbar}\sum_n H'_{mn}(t)A_n^{(0)}(t)) \\
&\quad +\lambda^2(-\frac{i}{\hbar}E_mA_m^{(2)}(t)-\frac{i}{\hbar}\lambda^2\sum_n H'_{mn}(t)A_n^{(1)}(t))+\cdots
\end{aligned}
$$

λ のオーダーで取り出せば

$$
\begin{aligned}
&\lambda^0:\frac{d}{dt}A_m^{(0)}(t)=\frac{1}{i\hbar}E_mA_m^{(0)}(t) \\
&\lambda^1:\frac{d}{dt}A_m^{(1)}(t)=-\frac{i}{\hbar}E_mA_m^{(1)}(t)-\frac{i}{\hbar}\sum_n H'_{mn}(t)A_n^{(0)}(t) \\
&\lambda^2:\frac{d}{dt}A_m^{(2)}(t)=-\frac{i}{\hbar}E_mA_m^{(2)}(t)-\frac{i}{\hbar}\sum_n H'_{mn}(t)A_n^{(1)}(t)
\end{aligned}
$$

このため、λ^{k+1} $(k=0,1,2,\ldots)$ では

$$
\frac{d}{dt}A_m^{(k+1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}E_mA_m^{(k+1)}(t)+\frac{1}{i\hbar}\sum_n H'_{mn}(t)A_n^{(k)}(t)
$$

となっています。

微分方程式を解くために初期条件を設定します。初期条件は t_0 において

$$
|\psi;t=t_0\rangle=|\psi_i^{(0)}\rangle
$$

として、t_0 では H_0 の状態 $|\psi_i^{(0)}\rangle$ と一致しているとします。$|\psi_i^{(0)}\rangle$ は $|\psi_n^{(0)}\rangle$ の内の i 番目の状態です。$t\leq t_0$ でもこの関係になっているとすれば、t_0 から $\lambda H'(t)$ が作用しだすという条件になります。この条件によって (2) は

$$|\psi;t_0\rangle = \sum_n A_n(t_0)|\psi_n^{(0)}\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle$$

となるので、$A_n(t_0)$ はクロネッカーデルタを使って

$$A_n(t_0) = \delta_{ni}$$

と書けます。そうすると、$A_n(t)$ の展開は

$$A_n(t_0) = A_n^{(0)}(t_0) + \lambda A_n^{(1)}(t_0) + \lambda^2 A_n^{(2)}(t_0) + \cdots = \delta_{ni}$$

となる必要があるので

$$\begin{aligned} &A_n^{(0)}(t_0) = \delta_{ni} \\ &A_n^{(k+1)}(t_0) = 0 \quad\quad (k = 0, 1, 2, \ldots) \end{aligned}$$

となります。
　$A_m^{(0)}(t)$ では

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}A_m^{(0)}(t) =& -\frac{i}{\hbar}E_m A_m^{(0)}(t) \\ A_m^{(0)}(t) =& \; e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}A_m^{(0)}(t_0) \end{aligned}$$

$A_m^{(k+1)}(t)$ では

$$\frac{d}{dt}(e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}A_m^{(k+1)}) = e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}(\frac{d}{dt}A_m^{(k+1)} + \frac{i}{\hbar}E_m A_m^{(k+1)})$$

となることを使えば

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}A_m^{(k+1)}(t) + \frac{i}{\hbar}E_m A_m^{(k+1)}(t) =& -\frac{i}{\hbar}\sum_n H'_{mn}(t)A_n^{(k)}(t) \\ \frac{d}{dt}(e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}A_m^{(k+1)}(t)) =& -\frac{i}{\hbar}\sum_n e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t)A_n^{(k)}(t) \end{aligned}$$

$t - t_0$ にしているのは後の式を見やすくするためです。これは $k = 0$ なら

$$\frac{d}{dt}(e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}A_m^{(1)}(t)) = \frac{1}{i\hbar}\sum_n e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t)A_n^{(0)}(t)$$

となっていて、右辺の $A_n^{(0)}(t)$ は分かっているので t_0 から t で積分して

$$
\begin{aligned}
e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}A_m^{(1)}(t)-A_m^{(1)}(t_0)=&-\frac{i}{\hbar}\sum_n\int_{t_0}^t dt'e^{iE_m(t'-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t')A_n^{(0)}(t')\\
A_m^{(1)}(t)=&-\frac{i}{\hbar}e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}\sum_n\int_{t_0}^t dt'e^{iE_m(t'-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t')A_n^{(0)}(t')\quad (A_m^{(1)}(t_0)=0)\\
=&-\frac{i}{\hbar}e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}\sum_n\int_{t_0}^t dt'e^{iE_m(t'-t_0)/\hbar}e^{-iE_n(t'-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t')A_n^{(0)}(t_0)\\
=&-\frac{i}{\hbar}e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}\int_{t_0}^t dt'e^{i\omega_{mi}(t'-t_0)}H'_{mi}(t')\quad (A_n^{(0)}(t_0)=\delta_{ni}\ ,\ \omega_{mi}=\frac{E_m-E_i}{\hbar})
\end{aligned}
$$

として、$A_m^{(1)}(t)$ が求まります。このため、$A_m^{(k+1)}$ は $A_m^{(k)}$ が求まっているとして

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}A_m^{(k+1)}(t))=&-\frac{i}{\hbar}\sum_n e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t)A_n^{(k)}(t)\\
e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}A_m^{(k+1)}(t)-A_m^{(k+1)}(t_0)=&-\frac{i}{\hbar}\sum_n\int_{t_0}^t dt'e^{iE_m(t'-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t')A_n^{(k)}(t')\\
A_m^{(k+1)}(t)=&-\frac{i}{\hbar}e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}\sum_n\int_{t_0}^t dt'e^{iE_m(t'-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t')A_n^{(k)}(t') \qquad (5)
\end{aligned}
$$

と書けます。$A_m^{(2)}$ では

$$
A_n^{(1)}(t')=-\frac{i}{\hbar}e^{-iE_n(t'-t_0)/\hbar}\int_{t_0}^{t'}dt''e^{i\omega_{ni}(t''-t_0)}H'_{ni}(t'')
$$

を入れて

$$
\begin{aligned}
A_m^{(2)}(t)=&-\frac{i}{\hbar}e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}\sum_n\int_{t_0}^t dt'e^{iE_m(t'-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t')A_n^{(1)}(t')\\
&=(-\frac{i}{\hbar})^2e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}\sum_n\int_{t_0}^t dt'e^{iE_m(t'-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t')e^{-iE_n(t'-t_0)/\hbar}\int_{t_0}^{t'}dt''e^{i\omega_{ni}(t''-t_0)}H'_{ni}(t'')\\
&=(-\frac{i}{\hbar})^2e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}\sum_n\int_{t_0}^t dt'e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)}H'_{mn}(t')\int_{t_0}^{t'}dt''e^{i\omega_{ni}(t''-t_0)}H'_{ni}(t'')
\end{aligned}
$$

となります。

近似は λ で展開されているので、λ が十分小さければ近似は有効になると言えます (展開が収束するかどうかは数学の問題として残っている)。なので、見てきた方法は時間依存する寄与が弱く、基本的な振る舞いは H_0 によって記述されているときに使われます。このため、今の話も摂動論となります。

今の結果を見れば分かるように、積分に引っかからず、確率の計算に影響しない $e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}$ が常に出てくるので

$$
A_m(t)=a_m(t)e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}\quad (A_m(t_0)=a_m(t_0)=\delta_{mi})
$$

として $a_m(t)$ にすれば、この部分を消せます。確率は $|A_m(t)|^2$ なので

$$|A_m(t)|^2 = |a_m(t)e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}|^2 = |a_m(t)|^2$$

となり、$A_m(t), a_m(t)$ のどちらで計算しても同じです。(3) の時点で置き換えると

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}A_m(t) + \frac{i}{\hbar}E_m A_m(t) =& -\frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n H'_{mn}(t)A_n(t) \\
\frac{d}{dt}(e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}A_m(t)) =& -\frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t)A_n(t) \\
\frac{d}{dt}a_m(t) =& -\frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t)e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}a_n(t) \\
=& -\frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n e^{i(E_m-E_n)(t-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t)a_n(t) \qquad (6)
\end{aligned}$$

となるので、式が簡単になります。また、λ での展開は

$$A_m^{(0)}(t) + \lambda A_m^{(1)}(t) + \lambda^2 A_m^{(2)}(t) + \cdots = e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}(a_m^{(0)}(t) + \lambda a_m^{(1)}(t) + \lambda^2 a_m^{(2)}(t) + \cdots)$$

なので、各オーダーの対応は

$$\begin{aligned}
&A_m^{(0)}(t) = a_m^{(0)}(t)e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}\ ,\ A_m^{(0)}(t_0) = a_m^{(0)}(t_0) = \delta_{mi} \\
&A_m^{(k+1)}(t) = a_m^{(k+1)}(t)e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}\ ,\ A_m^{(k+1)}(t_0) = a_m^{(k+1)}(t_0) = 0 \quad (k = 0, 1, 2, \ldots)
\end{aligned}$$

となっています。

λ^0 では

$$\frac{d}{dt}a_m^{(0)}(t) = 0$$

なので、$a_m^{(0)}$ は時間依存していなく、$A_m^{(0)}(t)$ から

$$a_m^{(0)} = A_m^{(0)}(t)e^{iE_m(t-t_0)/\hbar} = A_m^{(0)}(t_0)e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar}e^{iE_m(t-t_0)/\hbar} = A_m^{(0)}(t_0) = a_m^{(0)}(t_0)$$

となっています。$a_m^{(k+1)}(t)$ は (5) から (もしくは (6) で $a_m^{(k+1)}$ の式を取り出して積分)

$$\begin{aligned}
a_m^{(k+1)}(t)e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} =& -\frac{i}{\hbar}e^{-iE_m t/\hbar}\sum_n\int_{t_0}^t dt' e^{iE_m t'/\hbar}H'_{mn}(t')a_n^{(k)}(t')e^{-iE_n(t'-t_0)/\hbar} \\
a_m^{(k+1)}(t) =& -\frac{i}{\hbar}\sum_n\int_{t_0}^t dt' e^{i(E_m-E_n)(t'-t_0)/\hbar}H'_{mn}(t')a_n^{(k)}(t')
\end{aligned}$$

$a_m^{(1)}$ では

$$a_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_n \int_{t_0}^{t} dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)} H'_{mn}(t') a_n^{(0)}(t_0) = -\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' e^{i\omega_{mi}(t'-t_0)} H'_{mi}(t')$$

$a_m^{(2)}$ では

$$\begin{aligned} a_m^{(2)}(t) = & -\frac{i}{\hbar}\sum_n \int_{t_0}^{t} dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)} H'_{mn}(t') a_n^{(1)}(t') \\ & = (-\frac{i}{\hbar})^2 \sum_n \int_{t_0}^{t} dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)} H'_{mn}(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{ni}(t''-t_0)} H'_{ni}(t'') \end{aligned}$$

となります。

ここではシュレーディンガー方程式の解を直接的に近似して求めるという方法を取りました。しかし、より近似計算に適した方法が作られていて、今の $a_m^{(1)}, a_m^{(2)}$ から予想される法則性をより系統的にし、近似計算に適した形で定式化されています。それは「相互作用描像」で触れますが、簡単にどういう方向性なのか言っておきます。

$a_m(t)$ は

$$\begin{aligned} a_m(t) = A_m(t) e^{iE_m(t-t_0)/\hbar} = \langle \psi_m^{(0)} | \psi; t\rangle e^{iE_m(t-t_0)/\hbar} &= \langle \psi_m^{(0)} | e^{iE_m(t-t_0)/\hbar} | \psi; t\rangle \\ &= \langle \psi_m^{(0)} | e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} | \psi; t\rangle \end{aligned}$$

このとき、$\hat{H}_0$ のシュレーディンガー方程式

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d}{dt}|\psi_m^{(0)}; t\rangle &= \hat{H}_0 |\psi_m^{(0)}; t\rangle \\ |\psi_m^{(0)}; t\rangle &= e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)} |\psi_m^{(0)}; t_0\rangle \end{aligned}$$

において、$|\psi_m^{(0)}\rangle = |\psi_m^{(0)}; t_0\rangle$ となっているとすれば (表記が紛らわしいですが、一般的には $|\psi_m^{(0)}; t_0\rangle$ はエネルギーの固有状態ではない)

$$a_m(t) = \langle \psi_m^{(0)}; t_0 | e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} | \psi; t\rangle = \langle \psi_m^{(0)}; t | \psi; t\rangle$$

このように、時間発展の形で確率 $|a_m(t)|^2$ を与えられます。そして、この $\hat{H}_0$ による時間発展演算子を $|\psi_m^{(0)}; t_0\rangle$ でなく $|\psi; t\rangle$ に作用させた状態を作ることで近似計算に適した形式にでき、それを相互作用描像 (interaction picture) と呼んでいます。

λ の各オーダーを取り出して計算しましたが、同じことは逐次法から導出できます。(6) を積分して

$$a_m(t) = a_m(t_0) - \frac{i}{\hbar}\lambda \sum_n \int_{t_0}^{t} dt' e^{i(E_m - E_n)(t'-t_0)/\hbar} H'_{mn}(t') a_n(t') \tag{7}$$

右辺の $a_n(t')$ は分からないので、この積分はできません。これは微分方程式を積分方程式に変えただけで、解けない微分方程式を積分方程式に変えたからといって解けるようになるわけではないです。なので、近似的な解を逐次代入していきます。最初の近似を第 1 項だけとして

$$a_m(t;\lambda^0) \simeq a_m(t_0) = a_m^{(0)} = \delta_{mi}$$

これを (7) の右辺に入れれば

$$\begin{aligned}
a_m(t;\lambda^1) &\simeq a_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n\int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)}H'_{mn}(t')a_n(t';\lambda^0) \\
&= a_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n\int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)}H'_{mn}(t')a_n^{(0)} \\
&= a_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n\int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)}H'_{mn}(t')\delta_{ni} \\
&= a_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\lambda\int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mi}(t'-t_0)}H'_{mi}(t') \\
&= a_m^{(0)} + \lambda a_m^{(1)}(t)
\end{aligned}$$

となり、同じ近似が出てきます。これを (7) に入れれば

$$\begin{aligned}
a_m(t;\lambda^2) &\simeq a_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n\int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)}H'_{mn}(t')a_n(t;\lambda^1) \\
&= a_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n\int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)}H'_{mn}(t')(a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)}(t')) \\
&= a_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\lambda\sum_n\int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)}H'_{mn}(t')a_n^{(0)} + (-\frac{i}{\hbar}\lambda^2)\sum_n\int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)}H'_{mn}(t')a_n^{(1)}(t') \\
&= a_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\lambda\int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mi}(t'-t_0)}H'_{mi}(t') \\
&\qquad + (-\frac{i}{\hbar}\lambda)^2\sum_n\int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)}H'_{mn}(t')\int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{ni}(t''-t_0)}H'_{ni}(t'') \\
&= a_m^{(0)} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)}
\end{aligned}$$

このように、1 つの方程式内で近似を逐次計算していき、それによって厳密な解に近づけていく (近づくことを期待する) のが逐次法です。$a_m(t)$ を λ で展開して求める手順は逐次法での各オーダーを個別に取り出して計算していたと言えます。逐次法はより形式的には、(7) だけで繰り返すようにして

$$
\begin{aligned}
a_m(t) &= a_m(t_0) - \frac{i}{\hbar}\lambda \sum_n \int_{t_0}^{t} dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)} H'_{mn}(t') a_n(t') \\
&= a_m(t_0) - \frac{i}{\hbar}\lambda \sum_n \int_{t_0}^{t} dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)} H'_{mn}(t') \\
&\qquad\qquad\qquad \times \big(a_n(t_0) + \sum_{n'} \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{nn'}(t''-t_0)} H'_{nn'}(t'') a_n(t'')\big) \\
&= a_m(t_0) - \frac{i}{\hbar}\lambda \sum_n \int_{t_0}^{t} dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)} H'_{mn}(t') a_n(t_0) \\
&\qquad + (-\frac{i}{\hbar}\lambda)^2 \sum_{n,n'} \int_{t_0}^{t} dt' e^{i\omega_{mn}(t'-t_0)} H'_{mn}(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{nn'}(t''-t_0)} H'_{nn'}(t'') a_{n'}(t'')
\end{aligned}
$$

これがどこまでも続くので、どこかで切ることで近似計算となります。また、このようにすると法則性が分かりやすいです。

近似の使用例として、フェルミの黄金律 (golden rule) を求めます。簡単のために $t_0 = 0$ とします。λ^1 までの近似形は

$$
a_m(t) = \delta_{mi} - \frac{i}{\hbar}\lambda \int_0^t dt' e^{i(E_m - E_i)t'/\hbar} H'_{mi}(t')
$$

$a_m(t)$ による確率は $A_m(t)$ での確率と同じなので、$|\psi; t\rangle$ が $|\psi_m^{(0)}\rangle$ になる確率の近似が求まります。今は初期条件として $|\psi; 0\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle$ となっているので、$m = i$ は最初の状態と同じ状態のままになる確率です。知りたいのは最初の状態とは異なった状態になる場合なので、$m \neq i$ として

$$
a_m(t) = -\frac{i}{\hbar}\lambda \int_0^t dt' e^{i(E_m - E_i)t'/\hbar} H'_{mi}(t') \tag{8}
$$

とします。

$\lambda H'(t)$ が時間依存していないとし、$\lambda H' = V,\ \lambda H'_{mi} = V_{mi}$ と書きます (寄与が時間依存していなくても対象は $\hat{H}_0 + \hat{V}$ で時間発展するので、$\hat{H}_0$ だけの場合とは異なった時間変化をする)。i を n に付け替えて、E_n, V_{mn} と書くことにします (n が最初の状態、m が最後の状態)。(8) の積分を実行すると

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

確率である $|a_m(t)|^2$ は

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

$|V_{mn}|^2$ は

$$
|V_{mn}|^2 = |\langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_m^{(0)}\rangle|^2
$$

分子部分は

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

と書けるので

$$
|a_m(t)|^2 = 4\frac{|V_{mn}|^2}{(E_m-E_n)^2}\sin^2\frac{(E_m-E_n)t}{2\hbar} \tag{9}
$$

これが $\lambda H'$ が定数のときの 1 次近似での遷移確率となります。$(E_m-E_n)^2$ が分母にいるので、$E_m \simeq E_n$ に近づくと急激に確率が増加し、離れれば急激に減少します。このため、$E_m \simeq E_n$ を持つ状態 $|\psi_m^{(0)}\rangle$ になる確率が最も高くなります。また、時間依存性が三角関数にいるので、確率の値は時間経過に対して振動します。

t が十分大きい場合 (時間が十分に経過した後) を求めてみます。ここからの t は十分大きい場合とします。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

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

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。

(9) で $|V_{mn}|^2/\hbar^2$ を抜いた部分は

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

ここで、積分 (下の補足参照)

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

を使うと

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

なので

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

右辺にデルタ関数の積分をくっつけて

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

と書き換えることでデルタ関数の 2 乗は

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

よって

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

となるので、t の無限大において

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

これを t で割れば (もしくは t で微分)$|\psi_n^{(0)}\rangle$ から $|\psi_m; t\rangle$ への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。

デルタ関数のために $|\psi_n^{(0)}\rangle$ と $|\psi_m^{(0)}\rangle$ のエネルギーが等しいときに値を持ちます。このため、十分大きな t ではエネルギー変化のない状態間における確率のみが残ります。言い換えれば、エネルギー保存が要求されており、エネルギーの増加や減少が起きなくなっています。また、$E_m = E_n$ のとき確率の中に無限大がいるという奇妙なことになっていますが、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。

時間に依存してない場合を求めましたが、時間依存している形としては

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

というのがよく出てきます。この場合での 1 次近似は

$$\begin{aligned}
a_m(t) \simeq & -\frac{i}{\hbar}V\int_0^t dt' e^{i(E_m-E_n)t'/\hbar}\cos\omega t' \\
= & -\frac{i}{\hbar}V\int_0^t dt' e^{i\omega_{mn}t'}\frac{e^{i\omega t'}+e^{-i\omega t'}}{2} \\
= & -\frac{i}{2\hbar}V\int_0^t dt'(e^{i(\omega_{mn}+\omega)t'}+e^{i(\omega_{mn}-\omega)t'}) \\
= & -\frac{1}{2\hbar}V(\frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}-1}{\omega_{mn}+\omega}+\frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}-1}{\omega_{mn}-\omega})
\end{aligned}$$

見て分かるように、$\omega_{mn} = \pm\omega$ の 2 つの地点付近で急激に値が増加します。

・補足

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\frac{\sin^2(xt)}{x^2} = t\int_{-\infty}^{\infty} dx'\frac{\sin^2 x'}{x'^2} = \pi t \tag{10}$$

この積分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、$\sin^2(xt)/x^2$ 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、$x=\pi/t$ 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、(10) 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。