

第12章 時間依存の量子力学

この章では、時間に依存する量子力学を概観する。主目的の一つは、フェルミの黄金則を導くことにある。これは、「黄金則」の名の示す通り、多くの問題に適用可能な一般性の高いもので、中でも分子分光法と非断熱電子遷移への応用が化学では特に重要である。これらの応用については、第13章で議論する。

12.1 一般論

ハミルトニアンが、時間に依存しない非摂動部分 H_0 と時間に依存する摂動部分 $V(q, t)$ からなるような系を考える。

$$H = H_0 + V(q, t)$$

例えば、第2章で扱ったような分子ハミルトニアン (2.1) を H_0 とし、分子と光との相互作用を $V(q, t)$ とするのが典型的な状況であろう。その場合には、座標 q は分子系の電子と核の両者を表すことになる。あるいは、電子ハミルトニアン H_e を H_0 と見なし、非断熱結合または透熱表示であればハミルトニアンの非対角項を V と見なしでもよいだろう (第2章参照)。本章で議論する一般的な枠組みは、問題に応じて適切な解釈や近似を考えることで、他の状況にも広く適用可能である。

まず、 H_0 に関する時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$H_0\phi_n(q) = E_n\phi_n(q)$$

は、(形式的にであれ) 解かれていて、定常状態の解は

$$\phi_n(q)e^{-iE_n t/\hbar} \quad (12.1)$$

であるとする。我々の目的は、摂動を受けたハミルトニアン H の下で時間に依存するシュレディンガー方程式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(q, t) = H\psi(q, t) \quad (12.2)$$

の解を見出すことである。このために、目的の波動関数 $\psi(q, t)$ を、規格直交完全系である非摂動解の組 $\{\phi_n\}$ で展開する。

$$\psi(q, t) = \sum_m c_m(t)\phi_m(q)e^{-iE_m t/\hbar}$$

これを式 (12.2) に代入し、 ϕ_n^* を掛け、座標 q について積分する。その際に、規格直交条件 $\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm}$ を用いれば、

$$\frac{d}{dt} c_n(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_m e^{i\omega_{nm}t} V_{nm}(t) c_m(t) \quad (12.3)$$

を得る。ただし、

$$V_{nm}(t) = \int \phi_n(q)^* V(q, t) \phi_m(q) dq = \langle n | V(t) | m \rangle$$

および

$$\omega_{nm} = (E_n - E_m) / \hbar$$

である。

例：二準位系

簡単な例について調べるのは有益なことが多い。 H_0 の固有状態が ϕ_1 と ϕ_2 の二つだけであるような二準位系を考えるとすると、式 (12.3) は

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{bmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} V_{11}(t) & e^{-i\omega_{12}t} V_{12}(t) \\ e^{+i\omega_{12}t} V_{21}(t) & V_{22}(t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{bmatrix} \quad (12.4)$$

となる。ここで、さらに次の仮定を導入し、問題を簡単化する。

1. $V_{11} = V_{22} = 0$
すなわち、 V は状態 ϕ_n そのものには影響せず、異なる状態の間の相互作用のみを表すとする。実際、光と分子の相互作用について双極子近似を用いれば、このことは対称性から容易に示すことが出来る。
2. $V_{12}(t) = V_{21}(t)$ は定数 v とする。
3. $\omega_{12} = 0$ (あるいは $E_1 = E_2$) とする。

最後の二つの仮定により、二つの状態のエネルギーが等しく、一定の結合エネルギー v で相互作用している系、すなわち共鳴条件にある二準位系を扱っていることになる。

一方、代りに次のような仮定を置くことも出来る。

$$V_{12}(t) = v e^{+i\omega_L t} = V_{21}(t)^*, \quad \omega_{12} = \omega_L \quad (12.5)$$

この場合には、光子エネルギー $\hbar\omega_L$ がエネルギー差 $E_1 - E_2$ と一致し、光子エネルギーによるかさ上げによって共鳴条件が得られる。

いずれの場合も、結果は次のようになる。

$$\frac{d}{dt} c_1 = -\frac{iv}{\hbar} c_2, \quad \frac{d}{dt} c_2 = -\frac{iv}{\hbar} c_1 \quad (12.6)$$

この微分方程式は容易に解ける。初期条件を $c_1(0) = 1$ および $c_2(0) = 0$ とすると、解は

$$c_1(t) = \cos(vt/\hbar), \quad c_2(t) = i \sin(vt/\hbar) \quad (12.7)$$

となる。よって、 $c_1(t)$ と $c_2(t)$ は交互に入れ替わりながら振動する。これは、二状態間の共鳴を表す。振動の周期は相互作用 v の逆数に比例するので、相互作用 v が大きいほど速く振動する。

練習問題： 式 (12.6) の和と差から、

$$c_1 + c_2 = e^{-ivt/\hbar}, \quad c_1 - c_2 = e^{+ivt/\hbar}$$

を示し、式 (12.7) を導け。

12.2 摂動展開

ここで、式 (12.3) の一般形に戻ると、これは式 (12.4) と同様に行列形式で書けることが分かる。

$$\frac{d}{dt} \mathbf{c}(t) = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{W}(t) \cdot \mathbf{c}(t) \quad (12.8)$$

ただし、行列 \mathbf{W} の要素は $[\mathbf{W}(t)]_{nm} = e^{i\omega_{nm}t} V_{nm}(t)$ で与えられる。形式的に積分すると、次式を得る。

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \cdot \mathbf{c}(\tau) \quad (12.9)$$

ただし、右辺が未知変数 $\mathbf{c}(\tau)$ を含んでいるので、これでは問題を解いたことになっていない。しかしながら、右辺全体を積分中の $\mathbf{c}(\tau)$ に代入してみると、

$$\begin{aligned} \mathbf{c}(t) &= \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \cdot \left\{ \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^\tau d\tau' \mathbf{W}(\tau') \cdot \mathbf{c}(\tau') \right\} \\ &= \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \cdot \mathbf{c}(0) + \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \mathbf{W}(\tau) \cdot \mathbf{W}(\tau') \cdot \mathbf{c}(\tau') \end{aligned} \quad (12.10)$$

となる。同様な操作を繰り返すことにより、無限級数の形で解を逐次的に書き下すことが出来る。

$$\begin{aligned} \mathbf{c}(t) &= \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \mathbf{W}(\tau) \cdot \mathbf{c}(0) d\tau + \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \mathbf{W}(\tau) \cdot \mathbf{W}(\tau') \cdot \mathbf{c}(0) \\ &+ \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^3 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau'' \mathbf{W}(\tau) \cdot \mathbf{W}(\tau') \cdot \mathbf{W}(\tau'') \cdot \mathbf{c}(0) + \dots \end{aligned} \quad (12.11)$$

12.3 一次摂動

式(12.11)の1次の項のみを取り、高次の項を無視する近似が妥当となる程度に、相互作用 V が弱いと見なせる場合を考える。

$$\mathbf{c}^{(1)}(t) = \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \cdot \mathbf{c}(0) \quad (12.12)$$

ここで、左辺の上付添字の(1)は、近似の次数を表す。

時刻 $t = 0$ に、系は m 番目の状態 $|m\rangle$ にあったとしよう。すなわち、 $c_j(0) = \delta_{jm}$ とする。 $t > 0$ では、相互作用 V により、他の状態、例えば $n \neq m$ として $|n\rangle$ への遷移が引き起こされる。その遷移振幅は、式(12.12)によれば

$$c_n^{(1)}(t) = \delta_{nm} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \sum_j W_{nj}(\tau) c_j(0) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau W_{nm}(\tau) \quad (12.13)$$

となる。したがって、状態 $|m\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移確率は、

$$P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t) = |c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t d\tau V_{nm}(\tau) e^{i\omega_{nm}\tau} \right|^2 \quad (12.14)$$

となる。

さらに、相互作用 V_{nm} は時間に依存しない定数であると仮定する。すなわち、時間に依存しない摂動を時刻 $t = 0$ につけ始め、そのまま保つような状況を考える。初期には H_0 の下で非摂動定常状態に分布していた系は、相互作用 V により遷移が引き起こされ混合し始める。相互作用 V が時間に依存しない場合には、式(12.14)は容易に積分できて、

$$P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t) = |V_{nm}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{nm}t/2)}{(\hbar\omega_{nm}/2)^2} \quad (12.15)$$

となる。初期状態 $|m\rangle$ を与えれば、 $P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t)$ は E_n の関数と見なせる。これは、 $E_n = E_m$ を中心として、幅 $\sim 2\pi\hbar/t$ 、高さ $\sim (t/\hbar)^2$ の鋭いピークを持つ。 $E_n = E_m$ にピークを持つということは、エネルギー保存が成立するときに遷移確率が大きいことを意味する。ピークの幅が $1/t$ に比例するので、この関数の幅は t が小さい領域で大きい。すなわち、短時間領域ではエネルギー保存の要請が緩和される。このことは、エネルギーと時間の間の不確定性関係と見なすことができる。

12.3.1 周期的な摂動

前節では、相互作用 V は時間に依存しないと仮定した。これは、例えば分子系に静電場を加える場合に相当する。その他に、分子系の内的な原因、例えば

第2章で見たような、断熱状態の間の非断熱結合や、透熱状態の間を結ぶハミルトニアン非対角項によって遷移が引き起こされる場合がある。

本節では、決まった周波数で時間的に振動する相互作用 $V(t)$ について調べる。対応する物理的状況には、光と分子の相互作用の半古典的な取扱いが含まれる。実は、この取扱いのエッセンスは、二準位系における式 (12.5) の辺りで簡単に言及した。

ここでは、相互作用が次式で記述されるとする。

$$V(t) = Ue^{\pm i\omega t}$$

これは、分子系が周波数 ω の単色輻射に晒された状況に相当する。これを用いると、積分が容易に実行できて、

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau V_{nm}(\tau) e^{i\omega_{nm}\tau} = \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau U_{nm} e^{i(\omega_{nm} \pm \omega)\tau}$$

を得る。よって、前節の結果において V_{km} を U_{km} で、 ω_{nm} を $\omega_{nm} \pm \omega$ で置き換えれば良いことになる。後者は、エネルギー保存条件が光子エネルギー $\hbar\omega$ だけシフトすることを意味する。このような状況を、「エネルギー準位が光子エネルギーによって「装飾 (dressed)」される」と表現することもある。

12.4 二次摂動

級数展開 (12.11) の次の次数の項を考慮すると

$$\mathbf{c}^{(2)}(t) = \mathbf{c}^{(1)}(t) + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \mathbf{W}(\tau) \cdot \mathbf{W}(\tau') \cdot \mathbf{c}(0)$$

となる。再び、 $t=0$ で系は $|m\rangle$ にあった、すなわち $c_j(0) = \delta_{jm}$ とすると、

$$[\mathbf{W}(\tau) \cdot \mathbf{W}(\tau') \cdot \mathbf{c}(0)]_n = \sum_{k,j} W_{nk}(\tau) W_{kj}(\tau') c_j(0) = \sum_k W_{nk}(\tau) W_{km}(\tau')$$

より、 $|m\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移振幅は、

$$c_n^{(2)}(t) = c_n^{(1)}(t) + \sum_k \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' V_{nk}(\tau) V_{km}(\tau') e^{i\omega_{nk}\tau} e^{i\omega_{km}\tau'}$$

この場合、相互作用の行列要素として、 V_{km} と V_{nk} が関与している。よって、遷移は初期状態 $|m\rangle$ から中間状態 $|k\rangle$ を経て終状態 $|n\rangle$ へ至る。 k について総和を取るため、行列要素 V_{km} および V_{nk} が有限である限り、全ての中間状態が関与し得る。

二次摂動は、特に直接遷移が禁制である場合、すなわち、状態や相互作用の持つ対称性などにより、相互作用 V_{nm} が消えたり小さかったりする場合に重要となる。例としては、ラマン散乱や架橋媒介長距離電子遷移などが含まれる。

12.5 シュレディンガー描像と相互作用描像

前節では、波動関数を0次ハミルトニアン固有関数で展開した。しかし、実際には摂動展開をこのようなものに限る必要はない。本節では、摂動展開をより一般的かつ形式的に取り扱う。具体的には、シュレディンガー描像と相互作用描像を扱い、特に後者の利点を明らかにする。

12.5.1 シュレディンガー描像

最初に、通常的时间依存シュレディンガー方程式を見る。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_S(t)\rangle = H(t) |\psi_S(t)\rangle$$

これを、シュレディンガー描像と呼び、添字 S で表すことにする。形式的に積分すれば、

$$|\psi_S(t)\rangle = |\psi_S(0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau H(\tau) |\psi_S(\tau)\rangle$$

を得る。12.2節で行ったように逐次展開すれば、

$$\begin{aligned} |\psi_S(t)\rangle = & |\psi_S(0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau H(\tau) |\psi_S(0)\rangle \\ & + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' H(\tau) H(\tau') |\psi_S(0)\rangle + \dots \end{aligned} \quad (12.16)$$

となる。しかしながら、異なる時刻におけるハミルトニアン演算子の積 $H(\tau)H(\tau')\dots$ を扱わなくてはならないのが、難点となり得る。この意味で、次節で導入する相互作用描像の方が、少なくとも形式的理論や近似法を開発する目的には、便利である場合が多い。

12.5.2 相互作用描像

相互作用描像では、状態ベクトルを次式で定義する。

$$|\psi_I(t)\rangle \equiv e^{iH_0 t/\hbar} |\psi_S(t)\rangle$$

これは、次の運動方程式を満たす。

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} V_I(t) |\psi_I(t)\rangle \quad (12.17)$$

ここで、 $V_I(t) \equiv e^{iH_0 t/\hbar} V e^{-iH_0 t/\hbar}$ を定義した。

練習問題： 時間依存シュレディンガー方程式から、式 (12.17) を導け。

答：

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I\rangle &= \frac{i}{\hbar}H_0e^{iH_0t/\hbar}|\psi_S\rangle + e^{iH_0t/\hbar}\frac{\partial}{\partial t}|\psi_S\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar}e^{iH_0t/\hbar}V|\psi_S\rangle = -\frac{i}{\hbar}e^{iH_0t/\hbar}Ve^{-iH_0t/\hbar}|\psi_I\rangle\end{aligned}$$

後の手続きは、式 (12.16) を導いたときと同様で、逐次展開によって次式が得られる。

$$\begin{aligned}|\psi_I(t)\rangle &= |\psi_I(0)\rangle - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau V_I(\tau)|\psi_I(0)\rangle \\ &\quad + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2\int_0^t d\tau\int_0^\tau d\tau' V_I(\tau)V_I(\tau')|\psi_I(0)\rangle + \dots\end{aligned}$$

シュレディンガー描像と比較すると、ハミルトニアンではなく摂動エネルギーの積 $V_I(\tau)V_I(\tau')\dots$ を含む点が異なっている。 $V_I(t)$ の時間依存性は 0 次のハミルトニアン H_0 で決まるので、少なくとも形式的にはこちらの方が扱い易い場合が多い。

12.5.3 時間順序指数関数

前節で導いた摂動展開は、時間順序指数関数というものを定義することによって、コンパクトに表現することができる。例えば、相互作用描像での展開は、次のように書ける。

$$\begin{aligned}|\psi_I(t)\rangle &= \\ &\left(1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau V_I(\tau) + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2\int_0^t d\tau\int_0^\tau d\tau' V_I(\tau)V_I(\tau') + \dots\right)|\psi_I(0)\rangle \\ &\equiv \exp_+\left[\frac{-i}{\hbar}\int_0^t d\tau V_I(\tau)\right]|\psi_I(0)\rangle\end{aligned}\tag{12.18}$$

これが、時間順序指数関数 $\exp_+(\dots)$ の定義となる。時間順序は、積分範囲に見られる。例えば、2 次の項は $t > \tau > \tau' > 0$ であることを示しており、時間依存の摂動 $V_I(\tau)V_I(\tau')$ は、 $|\psi_I(0)\rangle$ に対し、時間の増大する順序で演算している。一方、これの代りに、2 次の積分中に $V_I(\tau')V_I(\tau)$ が現れるような、逆の時間順序を考えるならば、 $\exp_-(\dots)$ で表されるもう一つの時間順序指数関数が定義される。

次式で定義されるダイソンの時間順序演算子 T

$$T[A(t_1)B(t_2)] = \begin{cases} A(t_1)B(t_2) & (\text{when } t_1 > t_2) \\ B(t_2)A(t_1) & (\text{when } t_2 > t_1) \end{cases}$$

を用いて、時間順序指数関数を次のように表現することもできる。

$$\begin{aligned} \exp_+ \left[\frac{-i}{\hbar} \int_0^t d\tau V_I(\tau) \right] &= T \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\frac{-i}{\hbar} \int_0^t d\tau V_I(\tau) \right]^n \\ &= T \exp \left[\frac{-i}{\hbar} \int_0^t d\tau V_I(\tau) \right] \end{aligned}$$

練習問題： 2次 ($n = 2$) の項について、上の等式を確かめよ。

解答： 右辺の $n = 2$ の項は、次のように変形され、左辺と等しいことが確かめられる。

$$\frac{1}{2} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 T \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' V_I(\tau) V_I(\tau')$$

(complete the answer.)

12.6 フェルミの黄金則

12.6.1 状態和を取った形

状態 $|m\rangle$ から状態 $|n\rangle$ への遷移確率 (12.15) に戻る。これは、 V が時間に依らない場合に、1次摂動から求めたものであった。

$$P_{nm}^{(1)}(t) = |c_n^{(1)}(t)|^2 = |V_{nm}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{nm}t/2)}{(\hbar\omega_{nm}/2)^2}$$

ただし、簡単のために $P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t)$ から $P_{nm}^{(1)}(t)$ へ表記を変えてある。ここで、終状態について総和を取るにより、始状態 $|m\rangle$ からの全遷移確率、すなわち、状態 $|m\rangle$ の減衰速度が得られる。

$$\begin{aligned} P_{*m}^{(1)}(t) &\equiv \sum_{n \neq m} P_{nm}^{(1)}(t) = \sum_{n \neq m} |V_{nm}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{nm}t/2)}{(\hbar\omega_{nm}/2)^2} \\ &= \int dE \rho(E) |V_{*m}(E)|^2 \frac{\sin^2((E - E_m)t/2\hbar)}{((E - E_m)/2)^2} \end{aligned}$$

ここで、状態密度を

$$\rho(E) = \sum_{n \neq m} \delta(E - E_n)$$

で定義した。また、相互作用の行列要素を、終状態のエネルギーの関数として、 $V_{nm} \rightarrow V_{*m}(E)$ と書き直した。

式(12.15)の下で注意したように、 $P_{nm}^{(1)}(t)$ は $E_n - E_m$ に関して鋭いピークを持つ関数であり、長時間 $t \rightarrow \infty$ でデルタ関数に近づく。よって、

$$\begin{aligned} P_{*m}^{(1)}(t) &\rightarrow \int dE \rho(E) |V_{*m}(E)|^2 \frac{2\pi t}{\hbar} \delta(E - E_m) \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar} \rho(E_m) |V_{*m}(E_m)|^2 \end{aligned}$$

を得る。これは t に比例するので、遷移速度は

$$w_{*m}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_m) |V_{*m}(E_m)|^2$$

となる。これが、ある特定の量子状態 $|m\rangle$ からの遷移(または減衰)の速度を表すフェルミ(Fermi)の黄金則である。式に見られるように、始状態と同じエネルギーを持つ状態の密度と、始状態と終状態の間の相互作用行列要素の絶対値の二乗に比例する。

12.3.1 節で扱ったような、周期的な摂動の場合には、

$$w_{*m}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{*m}|^2 \rho(E_m \mp \hbar\omega)$$

を得る。始状態のエネルギー E_m から光子エネルギー $\hbar\omega$ だけシフトしたエネルギーを持つ終状態の状態密度を参照している。

12.6.2 状態・状態間遷移

前節では、終状態について総和を取り、特定の始状態からの全遷移確率を求めた。これは、単色光レーザーで励起された始状態から、任意の遷移可能な状態へ減衰する速度を観測する状況に対応する。

一方、より進んだ実験では、終状態を指定して、状態・状態間遷移を調べることもできるだろう。そのような過程を記述するには、終状態に関する総和の前に、 $t \rightarrow \infty$ の極限を取って、

$$P_{nm}^{(1)}(t) \rightarrow |V_{nm}|^2 \frac{2\pi t}{\hbar} \delta(E_n - E_m)$$

よって、遷移速度は、

$$w_{nm}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m)$$

となる。これが、状態・状態間遷移を表すフェルミの黄金則である。

当然ながら、終状態について和を取れば、全遷移確率 $w_{*m}^{(1)}$ が得られる。

$$\sum_n w_{nm}^{(1)} = \int dE \rho(E) w_{nm}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_m) |V_{*m}(E_m)|^2 = w_{*m}^{(1)}$$

周期的な摂動の場合には、次式を得る。

$$w_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

デルタ関数部分は、光子エネルギー $\hbar\omega$ を含めた上でのエネルギー保存条件を表している。