note_ver4

Toroid153846

2025 年 5 月 4 日

1　第二量子化

$$
\begin{aligned}
|\boldsymbol{r}_1\sigma_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N\sigma_N\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}}\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\,|\mathrm{vac}\rangle \\
\hat{\psi}_\sigma(\boldsymbol{r})\,|\mathrm{vac}\rangle &= 0 \\
\left[\hat{\psi}_\sigma(\boldsymbol{r}),\hat{\psi}_{\sigma'}(\boldsymbol{r}')\right]_s &= 0 \\
\left[\hat{\psi}^\dagger_\sigma(\boldsymbol{r}),\hat{\psi}^\dagger_{\sigma'}(\boldsymbol{r}')\right]_s &= 0 \\
\left[\hat{\psi}_\sigma(\boldsymbol{r}),\hat{\psi}^\dagger_{\sigma'}(\boldsymbol{r}')\right]_s &= \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta_{\sigma,\sigma'}
\end{aligned}
$$

を前提として。

$$
\langle\boldsymbol{r}_1\sigma_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N\sigma_N|\boldsymbol{r}'_1\sigma'_1,\ldots,\boldsymbol{r}'_{N'}\sigma'_{N'}\rangle = \frac{\delta_{N,N'}}{N!}\sum_P s^P\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}
$$

を示そう。

まずは $N=N'$ の場合について考える。

$P(i_1,\ldots,i_K)$ は $1,\ldots,N$ が $i_1,\ldots,i_K,1,\ldots,\underbrace{}_{i_1,\ldots,i_K},\ldots,N$ になるように並べ替えたときに偶置換で入れ替

える場合は 0, 奇置換で入れ替わる場合は 1 とした値とする。

$$
\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{r}_1\sigma_1,\dots,\boldsymbol{r}_N\sigma_N|\boldsymbol{r}'_1\sigma'_1,\dots,\boldsymbol{r}'_N\sigma'_N\rangle =&\frac{1}{N!}\langle\mathrm{vac}|\,\hat\psi_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat\psi_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat\psi^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\hat\psi^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\langle\mathrm{vac}|\,\hat\psi_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat\psi_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_1)\delta_{\sigma_1,\sigma'_1}\hat\psi^\dagger_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}'_2)\cdots\hat\psi^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
&+\frac{1}{N!}s\langle\mathrm{vac}|\,\hat\psi_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat\psi_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat\psi^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\hat\psi_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat\psi^\dagger_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}'_2)\cdots\hat\psi^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\langle\mathrm{vac}|\,\hat\psi_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat\psi_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_1)\delta_{\sigma_1,\sigma'_1}\hat\psi^\dagger_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}'_2)\cdots\hat\psi^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
&+\frac{1}{N!}s\langle\mathrm{vac}|\,\hat\psi_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat\psi_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat\psi^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_2)\delta_{\sigma_1,\sigma'_2}\hat\psi^\dagger_{\sigma_3}(\boldsymbol{r}'_3)\cdots\hat\psi^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
&+\frac{1}{N!}s^2\langle\mathrm{vac}|\,\hat\psi_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat\psi_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat\psi^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\hat\psi^\dagger_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}'_2)\hat\psi_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat\psi^\dagger_{\sigma_3}(\boldsymbol{r}_3)\cdots\hat\psi^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{i_1}s^{P(i_1)}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{i_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{i_1}}\\
&\times\langle\mathrm{vac}|\,\hat\psi_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat\psi_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat\psi^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\underbrace{}_{i_1}\cdots\hat\psi^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{i_1\neq i_2}s^{P(i_1,i_2)}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{i_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{i_1}}\delta(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}'_{i_2})\delta_{\sigma_2,\sigma'_{i_2}}\\
&\times\langle\mathrm{vac}|\,\hat\psi_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat\psi_{\sigma_3}(\boldsymbol{r}_3)\hat\psi^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\underbrace{}_{i_1,i_2}\cdots\hat\psi^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{P}s^{P}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}\langle\mathrm{vac}|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{P}s^{P}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}
\end{aligned}
$$

てか、交換子の法則を用いればもっと分かりやすく求まりそう。

$$
\left[\hat A,\hat B_1\cdots\hat B_n\right]_{s^n}=\sum_{i=1}^{n}s^{i-1}\hat B_1\cdots\hat B_{i-1}\left[\hat A,\hat B_i\right]_s\hat B_{i+1}\cdots\hat B_n
$$

が成り立つので示す。

$$
\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{n}s^{i-1}\hat B_1\cdots\hat B_{i-1}\left[\hat A,\hat B_i\right]_s\hat B_{i+1}\cdots\hat B_n=&\sum_{i=1}^{n}s^{i-1}\hat B_1\cdots\hat B_{i-1}\hat A\hat B_i\cdots\hat B_n-\sum_{i=1}^{n}s^{i}\hat B_1\cdots\hat B_i\hat A\hat B_{i+1}\cdots\hat B_n\\
=&\sum_{i=1}^{n}s^{i-1}\hat B_1\cdots\hat B_{i-1}\hat A\hat B_i\cdots\hat B_n-\sum_{i=2}^{n+1}s^{i-1}\hat B_1\cdots\hat B_{i-1}\hat A\hat B_i\cdots\hat B_n\\
=&\hat A\hat B_1\cdots\hat B_n-s^n\hat B_1\cdots\hat B_n\hat A\\
=&\left[\hat A,\hat B_1\cdots\hat B_n\right]_{s^n}
\end{aligned}
$$

これを用いて

$$
\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{r}_1\sigma_1,\dots,\boldsymbol{r}_N\sigma_N|\boldsymbol{r}'_1\sigma'_1,\dots,\boldsymbol{r}'_N\sigma'_N\rangle =&\frac{1}{N!}\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
&-\frac{1}{N!}s^n\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}'_2)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\Big[\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1),\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\Big]_{s^n}|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{i_1}s^{i_1-1}\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\\
&\times\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_{i_1-1}}(\boldsymbol{r}_{i_1-1})\Big[\hat{\psi}_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}_1),\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_{i_1}}(\boldsymbol{r}_{i_1})\Big]_s\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_{i_1+1}}(\boldsymbol{r}_{i_1+1})\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{i_1}s^{P(i_1)}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{i_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{i_1}}\\
&\times\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_2}(\boldsymbol{r}_2)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\underbrace{}_{i_1}\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{i_1\neq i_2}s^{P(i_1,i_2)}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{i_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{i_1}}\delta(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}'_{i_2})\delta_{\sigma_2,\sigma'_{i_2}}\\
&\times\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}_N)\cdots\hat{\psi}_{\sigma_3}(\boldsymbol{r}_3)\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\underbrace{}_{i_1,i_2}\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_N}(\boldsymbol{r}'_N)\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{P}s^{P(i_1,\dots,i_N)}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}\langle\mathrm{vac}|\mathrm{vac}\rangle\\
=&\frac{1}{N!}\sum_{P}s^{P}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}
\end{aligned}
$$

交換子を用いると、計算自体は追いやすいが、なぜ s^P になるかを追いにくくなる。
$N<N'$ については

$$
\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{r}_1\sigma_1,\dots,\boldsymbol{r}_N\sigma_N|\boldsymbol{r}'_1\sigma'_1,\dots,\boldsymbol{r}'_{N'}\sigma'_{N'}\rangle =&\frac{1}{N!}\sum_{P}s^{P}\delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}'_{p_1})\delta_{\sigma_1,\sigma'_{p_1}}\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}'_{p_N})\delta_{\sigma_N,\sigma'_{p_N}}\\
&\times\langle\mathrm{vac}|\,\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_1}(\boldsymbol{r}'_1)\cdots\underbrace{}_{i_1,\dots,i_N}\cdots\hat{\psi}^\dagger_{\sigma_{N'}}(\boldsymbol{r}'_{N'})\,|\mathrm{vac}\rangle\\
=&0
\end{aligned}
$$

$N>N'$ も同様にできる。

2　摂動論

2.1　縮退のある摂動論

2.1.1　前提条件

非摂動状態のハミルトニアン $\hat{H}_0$ とその直交規格化された固有状態 $\left|\phi^{(0)}_{n,\alpha}\right\rangle$ と固有値 $E^{(0)}_n$ が与えられているとする。つまり、

$$\hat{H}_0\left|\phi^{(0)}_{n,\alpha}\right\rangle = E^{(0)}_n\left|\phi^{(0)}_{n,\alpha}\right\rangle$$
$$\left\langle\phi^{(0)}_{n,\alpha}\middle|\phi^{(0)}_{n,\alpha}\right\rangle = \delta_{\alpha,\alpha'}$$

を満たす。

摂動状態のハミルトニアン $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$ とその固有状態 $\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle$ と固有値 $E_{n,\alpha}$ とする。つまり、

$$\hat{H}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle = E_{n,\alpha}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle \tag{1}$$

を満たす。

2.1.2　摂動論の級数展開

$$E_{n,\alpha} = E^{(0)}_n + \sum_{k=1}^{\infty}\lambda^k E^{(k)}_{n,\alpha}$$
$$\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle = \sum_{k=0}^{\infty}\lambda^k\left|\varphi^{(k)}_{n,\alpha}\right\rangle$$

2.1.3　射影演算子の定義と性質

エネルギー固有状態 $E^{(0)}_n$ の縮退した固有状態が張る部分空間に射影する射影演算子 $\hat{P} := \sum_{\beta}^{N_n}\left|\phi^{(0)}_{n,\beta}\right\rangle\!\left\langle\phi^{(0)}_{n,\beta}\right|$ とそれ以外に射影する射影演算子 $\hat{Q} := \sum_{m(\neq n)}\sum_{\beta}^{N_m}\left|\phi^{(0)}_{m,\beta}\right\rangle\!\left\langle\phi^{(0)}_{m,\beta}\right| = 1 - \hat{P}$ を定義しておく。

ここで、$\hat{P}\hat{H}_0\hat{Q} = \hat{Q}\hat{H}_0\hat{P} = 0$ と $\hat{P}\hat{P} = \hat{P}, \hat{Q}\hat{Q} = \hat{Q}$ を示す。

任意の $\left\langle\psi\right|, \left|\psi'\right\rangle$ について、$\left\langle\psi\right|\hat{P}$ はエネルギー固有状態 $E^{(0)}_n$ の縮退した固有状態が張る部分空間における状態であり、$\hat{H}_0\hat{Q}\left|\psi'\right\rangle$ はエネルギー固有状態 $E^{(0)}_m$ の縮退した固有状態が張る部分空間以外における状態である。

したがって、

$$\left\langle\psi\right|\hat{P}\hat{H}_0\hat{Q}\left|\psi'\right\rangle = 0$$

また、同様に

$$\left\langle\psi\right|\hat{Q}\hat{H}_0\hat{P}\left|\psi'\right\rangle = 0$$

が成り立つ。

また、

$$\begin{aligned}\hat{P}\hat{P} &= \sum_{\beta'=1}^{N_n} |\phi_{n,\beta'}^{(0)}\rangle\langle\phi_{n,\beta'}^{(0)}| \sum_{\beta=1}^{N_n} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle\langle\phi_{n,\beta}^{(0)}| \\ &= \sum_{\beta=1}^{N_n}\sum_{\beta'=1}^{N_n} \delta_{\beta,\beta'} |\phi_{n,\beta'}^{(0)}\rangle\langle\phi_{n,\beta}^{(0)}| \\ &= \sum_{\beta=1}^{N_n} |\phi_{n,\beta}^{(0)}\rangle\langle\phi_{n,\beta}^{(0)}| \\ &= \hat{P}\end{aligned}$$

さらに、

$$\begin{aligned}\hat{Q}\hat{Q} &= (\hat{1}-\hat{P})(\hat{1}-\hat{P}) \\ &= 1 - 2\hat{P} + \hat{P}\hat{P} \\ &= 1 - 2\hat{P} + \hat{P} \\ &= 1 - \hat{P} \\ &= \hat{Q}\end{aligned}$$

よって、示された。

2.1.4 射影演算子の摂動論への適用

これらを用いて (1) 式に左から $\hat{P}$ をかけると、

$$\begin{aligned}\hat{P}\hat{H}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= \hat{P}E_{n,\alpha}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\ \hat{P}\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right)\left(\hat{P}+\hat{Q}\right)|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= E_{n,\alpha}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\ \hat{P}\hat{H}_0\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \hat{P}\hat{H}_0\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= E_{n,\alpha}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\ \hat{P}\hat{H}_0\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= E_{n,\alpha}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\ \hat{P}\hat{H}_0\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= E_{n,\alpha}\hat{P}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\ \hat{P}\hat{H}_0\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \lambda\hat{P}\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle - E_{n,\alpha}\hat{P}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= -\lambda\hat{P}\hat{V}\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle \\ \hat{P}\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V} - E_{n,\alpha}\right)\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle &= -\hat{P}\lambda\hat{V}\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle\end{aligned} \tag{2}$$

同様に (1) 式に左から $\hat{Q}$ をかけると、

$$\hat{Q}\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V} - E_{n,\alpha}\right)\hat{Q}|\varphi_{n,\alpha}\rangle = -\hat{Q}\lambda\hat{V}\hat{P}|\varphi_{n,\alpha}\rangle$$

が求まる。
この式の両辺に左から Q の部分空間における逆演算子 $\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)^{-1}$ ($\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}$ の Q の部分空間の成分による演算子のみを取り出した演算子のインバース) をかけると

$$\hat{Q}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle = -\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)^{-1}\hat{Q}\lambda\hat{V}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle$$

よって、この結果を (2) 式に代入すると

$$\begin{aligned}\hat{P}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle &= -\hat{P}\lambda\hat{V}\hat{Q}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle \\ \hat{P}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle &= \hat{P}\lambda\hat{V}\hat{Q}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}-E_{n,\alpha}\right)^{-1}\hat{Q}\lambda\hat{V}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle\end{aligned}$$

$$\hat{P}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}+\lambda^2\hat{V}\hat{Q}\left(E_{n,\alpha}-\hat{H}_0-\lambda\hat{V}\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\right)\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle = E_{n,\alpha}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}\right\rangle \tag{3}$$

2.1.5 摂動論の計算

(3) 式に級数展開を代入すると

$$\begin{aligned}&\hat{P}\left(\hat{H}_0+\lambda\hat{V}+\lambda^2\hat{V}\hat{Q}\left(E_n^{(0)}+\sum_{k=1}^{\infty}\lambda^k E_{n,\alpha}^{(k)}-\hat{H}_0-\lambda\hat{V}\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\right)\hat{P}\left(\sum_{k=0}^{\infty}\lambda^k\left|\varphi_{n,\alpha}^{(k)}\right\rangle\right) \\ &= \left(E_n^{(0)}+\sum_{k=1}^{\infty}\lambda^k E_{n,\alpha}^{(k)}\right)\hat{P}\left(\sum_{k=0}^{\infty}\lambda^k\left|\varphi_{n,\alpha}^{(k)}\right\rangle\right)\end{aligned}$$

これを用いて n 次摂動を考える。
λ^0 については

$$\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle \tag{4}$$

と求まる。
λ^1 については

$$\begin{aligned}\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\right\rangle+\hat{P}\hat{V}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle &= E_n^{(0)}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\right\rangle+E_{n,\alpha}^{(1)}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle \\ \hat{P}\hat{V}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle &= E_{n,\alpha}^{(1)}\hat{P}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle\end{aligned} \tag{5}$$

1 行目から 2 行目の変形は任意の $\left|\psi\right\rangle$ について、$\hat{P}\left|\psi\right\rangle$ はエネルギー固有値 $E_n^{(0)}$ の部分空間への射影であり、$\hat{H}_0\hat{P}\left|\psi\right\rangle = E_n^{(0)}\hat{P}\left|\psi\right\rangle$ を満たし、左から $\hat{P}$ をかけて $\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}\left|\psi\right\rangle = E_n^{(0)}\hat{P}\left|\psi\right\rangle$ が成り立つためである。
ここで、(4) 式より $\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle$ はエネルギー固有値 $E_n^{(0)}$ の部分空間における状態である。したがって、その部分空間において正規直交完全系である $\left|\phi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle$ を用いて、

$$\begin{aligned}\left|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle &= \sum_{\beta=1}^{N_n}\left|\phi_{n,\beta}^{(0)}\right\rangle\left\langle\phi_{n,\beta}^{(0)}\middle|\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\right\rangle \\ &= \sum_{\beta=1}^{N_n}c_{n,\beta;\alpha}\left|\phi_{n,\beta}^{(0)}\right\rangle\end{aligned}$$

と表せる。これを (2.1.5) 式に代入して

$$
\begin{aligned}
\hat{P}\hat{V}\hat{P}\left(\sum_{\beta=1}^{N_n} c_{n,\beta;\alpha}\,|\phi^{(0)}_{n,\beta}\rangle\right) =& E^{(1)}_{n,\alpha}\hat{P}\left(\sum_{\beta=1}^{N_n} c_{n,\beta;\alpha}\,|\phi^{(0)}_{n,\beta}\rangle\right) \\
\sum_{\beta=1}^{N_n} c_{n,\beta;\alpha}\hat{V}\,|\phi^{(0)}_{n,\beta}\rangle =& \sum_{\beta=1}^{N_n} E^{(1)}_{n,\alpha}c_{n,\beta;\alpha}\,|\phi^{(0)}_{n,\beta}\rangle \\
\sum_{\beta=1}^{N_n} c_{n,\beta;\alpha}\,\langle\phi^{(0)}_{n,\gamma}|\,\hat{V}\,|\phi^{(0)}_{n,\beta}\rangle =& \sum_{\beta=1}^{N_n} E^{(1)}_{n,\alpha}c_{n,\beta;\alpha}\,\langle\phi^{(0)}_{n,\gamma}|\phi^{(0)}_{n,\beta}\rangle \\
\sum_{\beta=1}^{N_n} \langle\phi^{(0)}_{n,\gamma}|\,\hat{V}\,|\phi^{(0)}_{n,\beta}\rangle\, c_{n,\beta;\alpha} =& E^{(1)}_{n,\alpha}c_{n,\gamma;\alpha}
\end{aligned}
$$

これらの式により、1 次の摂動エネルギーと 0 次の固有状態が計算できる。
λ^2 については

$$
\begin{aligned}
\hat{P}\hat{H}_0\hat{P}\,|\varphi^{(2)}_{n,\alpha}\rangle + \hat{P}\hat{V}\hat{P}\,|\varphi^{(1)}_{n,\alpha}\rangle + \hat{P}\hat{V}\hat{Q}\left(E^{(0)}_n - \hat{H}_0\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\hat{P}\,|\varphi^{(0)}_{n,\alpha}\rangle =& E^{(0)}_n\hat{P}\,|\varphi^{(2)}_{n,\alpha}\rangle + E^{(1)}_{n,\alpha}\hat{P}\,|\varphi^{(1)}_{n,\alpha}\rangle + E^{(2)}_{n,\alpha}\hat{P}\,|\varphi^{(0)}_{n,\alpha}\rangle \\
\hat{P}\hat{V}\hat{P}\,|\varphi^{(1)}_{n,\alpha}\rangle + \hat{P}\hat{V}\hat{Q}\left(E^{(0)}_n - \hat{H}_0\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\hat{P}\,|\varphi^{(0)}_{n,\alpha}\rangle =& E^{(1)}_{n,\alpha}\hat{P}\,|\varphi^{(1)}_{n,\alpha}\rangle + E^{(2)}_{n,\alpha}\hat{P}\,|\varphi^{(0)}_{n,\alpha}\rangle
\end{aligned} \tag{6}
$$

1 行目から 2 行目の変形は式と同様である。

2.1.6 一次摂動で縮退がとけなかった場合

ここからは、一次摂動において固有値がすべて縮退している場合について考える。つまり、任意の $\gamma = 1, \ldots, N_n$ について $E^{(1)}_n := E^{(1)}_{n,\gamma}$ が成り立つとする。
この場合に射影演算子は

$$
\begin{aligned}
\hat{P} =& \sum_{\beta=1}^{N_n} |\phi^{(0)}_{n,\beta}\rangle\langle\phi^{(0)}_{n,\beta}| \\
=& \sum_{\beta=1}^{N_n} |\varphi^{(0)}_{n,\beta}\rangle\langle\varphi^{(0)}_{n,\beta}|
\end{aligned}
$$

が成り立つため

$$
\hat{P}\hat{V}\hat{P} = E^{(1)}_n\hat{P}
$$

が成り立つ。
これらを用いると (6) 式より

$$
\hat{P}\hat{V}\hat{Q}\left(E^{(0)}_n - \hat{H}_0\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\hat{P}\,|\varphi^{(0)}_{n,\alpha}\rangle = E^{(2)}_{n,\alpha}\hat{P}\,|\varphi^{(0)}_{n,\alpha}\rangle
$$

が成り立ち、有効ハミルトニアンが

$$\hat{H}_{\mathrm{eff}} := \hat{P}\hat{V}\hat{Q}\left(E_n^{(0)} - \hat{H}_0\right)^{-1}\hat{Q}\hat{V}\hat{P}$$

として定義される。

3 線形応答理論

3.1 久保公式の主張

$t=0$ において非摂動ハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}_0$ による熱平衡状態にあり、$t>0$ における摂動

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{ext}}(t) := -\hat{A}X(t)$$

が加えられた時の線形応答の範囲における物理量 $\hat{B}$ の期待値の変化

$$\begin{aligned}\Delta B(t) &:= \langle\hat{B}(t)\rangle - \langle\hat{B}\rangle_{eq} \\ &= \int_0^\infty \mathrm{d}t'\,\phi_{BA}(t')X(t-t')\end{aligned}$$

ここで、$\phi_{BA}(t) = \mathrm{Tr}\left[i\left[\hat{A}, e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_0}/\,\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_0}\right]\right]e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\hat{B}e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\right]$ である。

3.2 久保公式の導出

無摂動ハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}_0$ のときのエネルギー固有値 E_i の固有状態 $|\varphi_i(0)\rangle$ であり、ハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}(t)$ を用いて時間発展させた状態を $|\varphi_i(t)\rangle$ として、$t=0$ においてカノニカル分布の密度行列演算子

$$\hat{\rho}(t) := \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\right]}|\varphi_i(t)\rangle\langle\varphi_i(t)|$$

密度行列演算子を用いて、$t=0$ の物理量 B の期待値

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}(0)\hat{B}\right] &= \sum_i \langle\varphi_i(0)|\hat{\rho}(0)\hat{B}|\varphi_i(0)\rangle \\ &= \sum_i \langle\varphi_i(0)|\sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_0}\right]}|\varphi_j(0)\rangle\langle\varphi_j(0)|\,\hat{B}|\varphi_i(0)\rangle \\ &= \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_0}\right]}\langle\varphi_i(0)|\hat{B}|\varphi_i(0)\rangle \\ &= \langle\hat{B}\rangle_{eq}\end{aligned}$$

密度行列演算子の時間発展

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial\hat{\rho}(t)}{\partial t} =& \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\right]} \left(\frac{\partial}{\partial t}\left(\left|\varphi_i(t)\right\rangle\right)\left\langle\varphi_i(t)\right| + \left|\varphi_i(t)\right\rangle \frac{\partial}{\partial t}\left(\left\langle\varphi_i(t)\right|\right)\right) \\
=& \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\right]} \left(\frac{\hat{\mathcal{H}}}{i}\left|\varphi_i(t)\right\rangle\left\langle\varphi_i(t)\right| - \left|\varphi_i(t)\right\rangle\left\langle\varphi_i(t)\right|\frac{\hat{\mathcal{H}}}{i}\right) \\
=& \frac{1}{i}[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}(t)]
\end{aligned}
$$

相互作用表示の状態 $\left|\psi_I(t)\right\rangle := e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\left|\psi(t)\right\rangle$ より相互作用表示の密度行列演算子

$$
\hat{\rho}_I(t) = e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\hat{\rho}(t)e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t}
$$

相互作用表示の密度行列演算子の時間発展

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial\hat{\rho}_I(t)}{\partial t} =& \frac{\partial}{\partial t}\left(e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\right)\hat{\rho}(t)e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t} + e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}(t))e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t} + e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\hat{\rho}(t)\frac{\partial}{\partial t}\left(e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\right) \\
=& e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t} i\hat{\mathcal{H}}_0\hat{\rho}(t)e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t} + e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}(t))e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t} + e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\hat{\rho}(t)(-i\hat{\mathcal{H}}_0)e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t} \\
=& e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\frac{1}{i}[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}(t)]e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t} - e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\frac{1}{i}[\hat{\mathcal{H}}_0, \hat{\rho}(t)]e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t} \\
=& e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\frac{1}{i}[\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{ext}}(t), \hat{\rho}(t)]e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t}
\end{aligned}
$$

これを積分して

$$
\begin{aligned}
\hat{\rho}_I(t) =& \hat{\rho}_I(0) + \int_0^t \mathrm{d}t' \, \frac{\partial\hat{\rho}_I(t')}{\partial t} \\
=& \hat{\rho}_I(0) + \int_0^t \mathrm{d}t' \, e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t'}\frac{1}{i}[\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{ext}}(t'), \hat{\rho}(t')]e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t'}
\end{aligned}
$$

Schrodinger 表示に直して

$$
\begin{aligned}
\hat{\rho}(t) =& e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\hat{\rho}_I(t)e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t} \\
=& e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0 t}\hat{\rho}(0)e^{i\hat{\mathcal{H}}_0 t} + \int_0^t \mathrm{d}t' \, e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')}\frac{1}{i}[\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{ext}}(t'), \hat{\rho}(t')]e^{i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')} \\
=& \hat{\rho}(0) + \int_0^t \mathrm{d}t' \, e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')}\frac{1}{i}[\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{ext}}(t'), \hat{\rho}(t')]e^{i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')} \\
=& \hat{\rho}(0) + \int_0^t \mathrm{d}t' \, e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')}\frac{1}{i}[\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{ext}}(t'), \hat{\rho}(0)]e^{i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')} + \mathcal{O}\left(X^2\right)
\end{aligned}
$$

この期待値を計算して

$$
\begin{aligned}
\langle \hat{B}(t) \rangle &= \mathrm{Tr}\Big[\hat{\rho}(t)\hat{B}\Big] \\
&= \mathrm{Tr}\Big[\hat{\rho}(0)\hat{B}\Big] + \int_0^t \mathrm{d}t'\, \mathrm{Tr}\left[e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')}\frac{1}{i}[\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{ext}}(t'), \hat{\rho}(0)]e^{i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')}\hat{B}\right] \\
&= \langle \hat{B} \rangle_{eq} + \int_0^t \mathrm{d}t'\, X(t')\, \mathrm{Tr}\left[e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')}i[\hat{A}, \hat{\rho}(0)]e^{i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')}\hat{B}\right] \\
&= \langle \hat{B} \rangle_{eq} + \int_0^t \mathrm{d}t'\, X(t')\, \mathrm{Tr}\left[i[\hat{A}, \hat{\rho}(0)]e^{i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')}\hat{B}e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0(t-t')}\right] \\
&= \langle \hat{B} \rangle_{eq} + \int_0^t \mathrm{d}t'\, \phi_{BA}(t-t')X(t')
\end{aligned}
$$

よって、

$$
\Delta B(t) = \int_0^\infty \mathrm{d}t'\, \phi_{BA}(t')X(t-t')
$$

が示された。