応用量子物性講義ノート

Yuto Masuda and Haruki Aoki

更新日 November 12, 2024

Abstract

「応用量子物性」の自主的な講義ノートである．Griffith と書いてある例題は David J. Griffith, *Introduction to Quantum Mechanics 3rd Edition* からの引用である．

Contents

Contents

Chapter 1

近似法

1.1 変分法

$$\hat{H}\,|k\rangle = E_k\,|k\rangle \tag{1.1.1}$$

変分法 (variational principle) とは Hamiltonian の基底エネルギー E_0 の近似法である[1]．変分法は**式** (1.1.1) において $\hat{H}$ の一般の固有値を求めることが困難であるとき．基底エネルギーのみを求めるにときに用いられる．量子系において，基底エネルギーは系の特徴の 1 つであるため，それが分かることだけでも，十分な議論となる場合があるのだ．

1.1.1 基本原理

変分法は，

1. **試行関数** $|\psi\rangle$ をたくさん用意し，
2. それぞれのエネルギー $E(\psi)$ を計算し，
3. その中で最小の $E(\psi)$ を E_0 の近似解とする

近似法である．ここでは，変分法の基本原理を説明する．

命題 1.1: 変分法の基本原理

任意の状態ベクトル $|\psi\rangle$ に対して $|\psi\rangle$ でのエネルギー関数 $E(\psi)$ について，**式** (1.1.2) なる不等式が成り立つ．

$$E(\psi) = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0 \tag{1.1.2}$$

ただし E_0 は $\hat{H}$ の固有エネルギーの中で最低のものである．

Proof. 任意の状態ベクトル $|\psi\rangle$ を Hilbert 空間の基底 $|k\rangle$ を用いて，

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k\,|k\rangle \tag{1.1.3}$$

と展開する．左から $\langle k'|$ を作用させると

$$\langle k'|\psi\rangle = \sum_k c_k\,\langle k'|k\rangle = \sum_k c_k \delta_{k',k} = c_{k'} \tag{1.1.4}$$

[1] 近似法には摂動法と変分法がある．摂動法は Hamiltonian が厳密に解ける項 $\hat{H}^0$ と摂動項 $\hat{\delta}$ を用いて，$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{\delta}$ と表され，摂動項が小さいときのみ有効である．これに対し，変分法はどんなときでも有効である．

を得る．**式** (1.1.4) は任意の k に対して成り立つので**式** (1.1.3) は以下のように変形できる．

$$|\psi\rangle = \sum_k \langle k|\psi\rangle |k\rangle \tag{1.1.5}$$

$$= \sum_k |k\rangle \langle k|\psi\rangle \tag{1.1.6}$$

式 (1.1.6) を用いて**式** (1.1.2) の分子を以下のように変形する．

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \langle\psi| \hat{H} \sum_k |k\rangle \langle k|\psi\rangle \tag{1.1.7}$$

$$= \sum_k \langle\psi| \hat{H} |k\rangle \langle k|\psi\rangle \tag{1.1.8}$$

$$= \sum_k E_k \langle\psi|k\rangle \langle k|\psi\rangle \tag{1.1.9}$$

$$= \sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2 \tag{1.1.10}$$

また，

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2 \tag{1.1.11}$$

であるから，

$$E(\psi) = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{1.1.12}$$

$$= \frac{\sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2} \tag{1.1.13}$$

$$\geq \frac{\sum_k E_0 |\langle k|\psi\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2} = E_0 \tag{1.1.14}$$

を得る． □

命題 1.1 より．あらゆる状態ベクトル $|\psi\rangle$ のエネルギーは基底エネルギー E_0 以上である．

例題 1.1

ポテンシャル $V(x) = \lambda x^4$ 中に粒子がある系を考える．この系の Hamiltonian は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \lambda x^4 \tag{1.1.15}$$

である．予想される基底状態が満たすべき条件は

- $x = 0$ で存在確率が最大
- $|x| \to \infty$ で存在確率が 0
- 節がない[a]

である．この条件と変分法を用いて，エネルギーの近似値を求めよ．

[a] 節があると微係数が大きい点が存在し，これは運動エネルギーを大きくしてしまう．

試行関数として $\psi(x,\alpha) = \mathrm{e}^{-\alpha x^2/2}$，$\alpha > 0$ として，エネルギー関数を計算する．見通しをよくするために，

$$I_0 \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{1.1.16}$$

$$I_1 \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} x^2\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{1.1.17}$$

$$I_2 \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} x^4\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{1.1.18}$$

とすると，

$$E(\alpha) = \frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*\hat{H}\psi\,\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*\psi\,\mathrm{d}x} \tag{1.1.19}$$

$$= \frac{\displaystyle -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} x^2\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x + \lambda\int_{-\infty}^{\infty} x^4\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x} \tag{1.1.20}$$

$$= \frac{\displaystyle -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}I_1 + \lambda I_2}{I_0} \tag{1.1.21}$$

である．I_1 は，

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(-\frac{\mathrm{e}^{-\alpha x^2}}{2\alpha}\right)\mathrm{d}x \tag{1.1.22}$$

$$= -\frac{1}{2\alpha}\left(\left[x\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x\right) \tag{1.1.23}$$

$$= \frac{1}{2\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{1.1.24}$$

$$= \frac{1}{2\alpha}I_0 \tag{1.1.25}$$

と計算できる．I_2 は，

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^4\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} x^3\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(-\frac{\mathrm{e}^{-\alpha x^2}}{2\alpha}\right)\mathrm{d}x \tag{1.1.26}$$

$$= -\frac{1}{2\alpha}\left(\left[x^3\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\right]_{-\infty}^{\infty} - 3\int_{-\infty}^{\infty} x^2\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x\right) \tag{1.1.27}$$

$$= \frac{3}{2\alpha}I_1 \tag{1.1.28}$$

$$= \frac{3}{4\alpha^2}I_0 \tag{1.1.29}$$

であるから，**式** (1.1.21) は，

$$E(\alpha) = \frac{\displaystyle -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\frac{1}{2\alpha}I_0 + \lambda\frac{3}{4\alpha}I_0}{I_0} \tag{1.1.30}$$

$$= -\frac{\hbar^2\alpha}{4m} + \frac{3\lambda}{4\alpha^2} \tag{1.1.31}$$

となる．第 1 項は運動エネルギーを，第 2 項はポテンシャルエネルギーを，それぞれ表している[a]．**式** (1.1.21) の最小値が基底エネルギー E_0 の近似解である．よって，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}E(\alpha_0) = 0$ となる α_0 を**式** (1.1.21) に代入することで近似解,

$$E(\alpha_0) = \frac{3}{8}\left(\frac{6\hbar^4\lambda}{m^2}\right)^{1/3} \tag{1.1.32}$$

を得る．

[a] ポテンシャルエネルギーの項は α が大きくなるほど小さくなる．これは，波動関数が狭まり $x = 0$ での存在確率が大きくなるためである．一方，運動エネルギーの項は α が大きくなるほど大きくなる．これは，不確定性関係 $\Delta x\Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ より，運動量のばらつきが大きくなるためである．

1.1.2 (変分法の例題) ヘリウム原子

本節では，変分法の威力を確認するために，ヘリウム原子の基底エネルギーを考える．ヘリウム原子において，$\frac{m}{M} \to 0$ であり，原子核が動かない (原子核の運動エネルギーが無視できる) とする．これを Born-Oppenheimer 近似という．ヘリウム原子は電荷 $2e$ の原子核と電荷 $-e$ の電子を 2 つもつので，Hamiltonian は,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{1.1.33}$$

である．第 1 項から第 4 項は水素陽原子の Hamiltonian $\hat{H}^0$ であり厳密に解くことが出来ることを利用して，第 5 項を無視して考えたときと，試行関数を定めて変分法を用いたときを比較する．なお，実験によりヘリウム原子の基底エネルギーは -78.6 eV と求まっている．

例題 1.2: ヘリウム原子の基底エネルギー (荒い近似)

計算を行うと，ヘリウムの原子番号を Z として $\hat{H}^0$ の基底波動関数,

$$\psi = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}\exp\left(-Z\frac{r_1 + r_2}{a_0}\right) \tag{1.1.34}$$

と $\hat{H}^0$ の基底エネルギー,

$$E = -8 \text{ Ry} \approx -108.8 \text{ eV} \tag{1.1.35}$$

が求まる[a][b][c]．

[a] $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 5.29 \times 10^{-11}$ m: Bohr 半径

[b] $Z = 2$

[c] $\text{Ry} = \frac{\hbar^2}{2m\omega^2} \approx 13.6$ eV: Rydberg 定数

例題 1.3: ヘリウム原子の基底エネルギー (変分法)

例題 1.2 の結果とヘリウム原子の基底エネルギーの測定結果は -78.6 eV と大きく異なっているため，相互作用の項を取り入れた近似を考える．**式** (1.1.34) を試行関数 $\psi(Z)$ とする．$\psi(Z)$ を用いてエネルギーを計算する．

$$E(Z) = \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi \,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2}{\int \psi^*\psi \,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2} \tag{1.1.36}$$

$$= -2\left(4Z - Z^2 - \frac{5}{8}Z\right) \text{ Ry} \tag{1.1.37}$$

となる．式 (1.1.37) が最小となるような Z を Z_0 とすると $Z_0 = 27/16$ であったので，

$$E(Z) \geq E(Z_0) = -77.5 \text{ eV} \tag{1.1.38}$$

となった．式 (1.1.38) と式 (1.1.35) を比べると，荒い近似の方が真の基底エネルギ -78.6 eV に近い値が得られた[a][b]．

[a] $Z_0 < 2$ は遮蔽効果により有効電荷が $2e$ より小さくなったことを意味する．
[b] 積分の計算は David J. Griffith, *Introduction to Quantum Mechanics*, pp. 333-334 にある．

1.1.3　変分法の誤差の評価

真の基底状態 $|E_0\rangle$ に第 1 励起状態 $|E_1\rangle$ を 10%含んだ試行関数 $|\psi\rangle = |E_0\rangle + \frac{1}{10}|E_1\rangle$ を使ってエネルギーを計算する．

$$\begin{aligned}
E(\psi) &= \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} && (1.1.39)\\
&= \frac{\langle E_0|\,\hat{H}\,|E_0\rangle + \frac{1}{100}\langle E_1|\hat{H}|E_1\rangle}{1+\frac{1}{100}} && (1.1.40)\\
&= \frac{E_0 + 0.01E_1}{1.01} && (1.1.41)\\
&\approx 0.99E_0 + 0.01E_1 && (1.1.42)
\end{aligned}$$

試行関数で 10%含まれていた誤差がエネルギーでは 1%に収まっている．

例題 1.4

無限井戸型ポテンシャル $[-a, a]$ を考える．この問題を厳密に解けば n 番目のエネルギー準位は，

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2 \tag{1.1.43}$$

と計算できるが，ここでは変分法を用いて近似解を求める．予想される試行関数の条件は

- $\psi(a) = \psi(-a) = 0$
- 節がない

である．よって今回は

$$\psi(x) = a^2 - x^2 \tag{1.1.44}$$

を採用する．この試行関数を用いたときの基底エネルギーを見積もれ．

$$\begin{aligned}
E(\psi) &= \frac{\displaystyle\int_{-a}^{a}\left(a^2-x^2\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right)\left(a^2-x^2\right)\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{-a}^{a}\left(a^2-x^2\right)^2\mathrm{d}x} && (1.1.45)\\
&= \frac{10}{\pi^2}E_1 && (1.1.46)\\
&\approx 1.01E_1 && (1.1.47)
\end{aligned}$$

真の基底エネルギー E_1 に近い値が得られた[a]．

[a] このくらいの計算が期末試験に出たことがある．

1.1.4 練習問題

練習問題 1.1: Griffith Example 8.1

1 次元調和振動子 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ の基底エネルギーを見積もれ．ただし，試行関数を $\psi(x) = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{-bx^2}$ とせよ．試行関数は規格化されている．

$$E(b) = \langle\psi|\,\hat{H}\,|\psi\rangle = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-bx^2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\mathrm{e}^{-bx^2}\,\mathrm{d}x \tag{1.1.48}$$

$$= \frac{\hbar^2 b}{2m} + \frac{m\omega^2}{8b} \tag{1.1.49}$$

次に $E(b)$ の最小値を求める．

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}b}E(b_0) = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8b_0^2} = 0 \Rightarrow b_0 = \frac{m\omega}{2\hbar} \tag{1.1.50}$$

$$E(b_0) = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{1.1.51}$$

偶然にも試行関数は基底エネルギーの固有関数となっていたため，$E(b_0)$ は基底エネルギーと一致した．

練習問題 1.2: Griffith Example 8.2

デルタ関数型ポテンシャル $\hat{H} - \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - \alpha\delta(x)$ の基底エネルギーを見積もれ．ただし，試行関数を $\psi(x) = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{-bx^2}$ とせよ．試行関数は規格化されている．

$$\langle V\rangle = -\alpha\left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-2bx^2}\delta(x)\,\mathrm{d}x = -\alpha\left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \tag{1.1.52}$$

$$\langle T\rangle = \frac{\hbar^2 b}{2m} \tag{1.1.53}$$

$$E(b) = \frac{\hbar^2 b}{2m} - \alpha\left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \tag{1.1.54}$$

$E(b)$ の最小値を求める．

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}b}E(b_0) = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi b_0}} = 0 \Rightarrow b_0 = \frac{2m^2\alpha^2}{\pi\hbar^4} \tag{1.1.55}$$

よって，基底エネルギーの近似解として

$$E(b_0) = -\frac{m\alpha^2}{\pi\hbar^2} \tag{1.1.56}$$

を得る[a]．

[a]厳密解を求めることができ，$\psi(x) = \dfrac{\sqrt{m\alpha}}{\hbar} \mathrm{e}^{-m\alpha|x|/\hbar^2}$，$E_0 = -\dfrac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$ である．

練習問題 1.3: Griffith Example 8.3

$[0, a]$ の無限井戸型ポテンシャルの基底エネルギーを見積もれ．ただし，試行関数を

$$\psi(x) = \begin{cases} Ax & \text{if } 0 \le x \le a/2 \\ A(a-x) & \text{if } a/2 \le x \le a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{1.1.57}$$

とせよ．

規格化条件より，$A = \dfrac{2}{a}\sqrt{\dfrac{3}{a}}$ を得る．波動関数の導関数は

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = \begin{cases} Ax & \text{if } 0 \le x \le a/2 \\ A(a-x) & \text{if } a/2 \le x \le a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{1.1.58}$$

である．よって，2 次の微係数として

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = A\delta(x) - 2A\delta\left(x - \frac{a}{2}\right) + A\delta(x-a) \tag{1.1.59}$$

を得る．したがって近似解は

$$E = \int_0^a \psi(x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right)\psi(x)\,\mathrm{d}x \tag{1.1.60}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a A\left[\delta(x) - \delta\left(x - \frac{a}{2}\right) + \delta(x-a)\right]\psi(x)\,\mathrm{d}x \tag{1.1.61}$$

$$= \frac{12\hbar^2}{2ma^2} \tag{1.1.62}$$

である[a]．

[a]厳密解は $E_0 = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$

練習問題 1.4: Griffith Problem8.4 (a)

試行関数 $|\psi\rangle$ が基底状態と直交するとき，つまり $\langle\psi|0\rangle$ のとき，

$$E(\psi) \ge E_1 \tag{1.1.63}$$

であることを示せ[a]．ただし E_1 は第 1 励起状態のエネルギーである．$|\psi\rangle$ は規格化されている．

[a]例えば偶関数のポテンシャルに対し奇関数の試行関数で計算すれば第 1 励起状態のエネルギーの近似解が得られる．

Proof.

$$E(\psi) = \sum_{k=0} E_k |\langle\psi|k\rangle|^2 \tag{1.1.64}$$

$$= E_0|\langle\psi|0\rangle|^2 + \sum_{k=1}|\langle\psi|k\rangle|^2 \tag{1.1.65}$$

$$= 0 + \sum_{k=1}|\langle\psi|k\rangle|^2 \tag{1.1.66}$$

$$\geq E_1 \sum_{k=1}|\langle\psi|k\rangle|^2 = E_1 \tag{1.1.67}$$

□

1.2　摂動 I(定常摂動)

Hamiltonian が時間に依存しない定常摂動 (time-independent perturbation) を扱う．

1.2.1　準備

摂動が無い状態の Schödinger 方程式,

$$\hat{H}^{(0)}\left|n^{(0)}\right\rangle = E_0^{(0)}\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.1}$$

が厳密に解くことができるとする．ここに摂動 $\hat{V}$ を加わったこと[2]を考えると，摂動 Hamiltonian を $\hat{V}$ として,

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \hat{V}\right)|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{1.2.2}$$

とかける．摂動の大きさを表すパラメータを λ として**式** (1.2.2) を

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V} \tag{1.2.3}$$

とする．$\lambda \to 0$ ならば明らかに,

$$\begin{cases} |n\rangle \to \left|n^{(0)}\right\rangle \\ E_n \to E_n^{(0)} \end{cases} \tag{1.2.4}$$

である．ここで，**式** (1.2.3) の解が,

$$\begin{cases} |n\rangle &= \left|n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|n^{(2)}\right\rangle + \cdots \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \end{cases} \tag{1.2.5}$$

と書けたとする．$\left|n^{(1)}\right\rangle$，$\left|n^{(2)}\right\rangle$，$E_n^{(1)}$，$E_n^{(2)}$ を考える．規格化条件として

$$\left\langle n^{(0)}\middle|n\right\rangle = 1 \tag{1.2.6}$$

を定める．**式** (1.2.5) を**式** (1.2.3) に代入して，λ の次数ごとにまとめると,

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)})\left|n^{(0)}\right\rangle = 0 \tag{1.2.7}$$

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)})\left|n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|n^{(0)}\right\rangle = \hat{V}\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.8}$$

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)})\left|n^{(2)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|n^{(0)}\right\rangle = \hat{V}\left|n^{(1)}\right\rangle \tag{1.2.9}$$

$$\tag{1.2.10}$$

を得る．

[2] 摂動の例: 光，電場

1.2.2　1 次摂動

まずエネルギー補正 $E_n^{(1)}$ について考える．**式** (1.2.8) の両辺に $\left\langle n^{(1)}\right|$ を作用すると，

$$\left\langle n^{(1)}\middle|(E_n^{(0)}-\hat{H}^{(0)})\middle|n^{(1)}\right\rangle+\left\langle n^{(1)}\middle|E_n^{(1)}\middle|n^{(0)}\right\rangle=\left\langle n^{(1)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.11}$$

$$\Leftrightarrow E_n^{(0)}\left\langle n^{(1)}\middle|n^{(1)}\right\rangle-\left\langle n^{(1)}\middle|\hat{H}^{(0)}\middle|n^{(1)}\right\rangle+E_n^{(1)}\left\langle n^{(1)}\middle|n^{(0)}\right\rangle=\left\langle n^{(1)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.12}$$

$$\Leftrightarrow 0+E_n^{(1)}\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(0)}\right\rangle=\left\langle n^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.13}$$

$$\Leftrightarrow E_n^{(1)}=\left\langle n^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.14}$$

を得る．よって，1 次摂動によるエネルギー補正は

1 次摂動によるエネルギー補正

$$E_n^{(1)}=\left\langle n^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.15}$$

である．

次に固有ベクトル $\left|n^{(1)}\right\rangle$ の補正を求める．**式** (1.2.8) の両辺に $\left\langle m^{(0)}\right|$，ただし $m\neq n$ を作用すると，

$$\left\langle m^{(0)}\middle|(E_n^{(0)}-\hat{H}^{(0)})\middle|n^{(1)}\right\rangle+\left\langle m^{(0)}\middle|E_n^{(1)}\middle|n^{(0)}\right\rangle=\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.16}$$

$$E_n^{(0)}\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(1)}\right\rangle-E_m^{(0)}\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(1)}\right\rangle+0=\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.17}$$

$$\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(1)}\right\rangle=\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle\left(E_n^{(0)}-E_m^{(0)}\right) \tag{1.2.18}$$

$$\tag{1.2.19}$$

ただし，エネルギー縮退は無く，

$$E_n^{(0)}-E_m^{(0)}\neq 0 \tag{1.2.20}$$

とする．ところで，Hermite 演算子である $\hat{H}^{(0)}$ の固有ベクトルに関する完全性より，

$$I=\sum_m\left|m^{(0)}\right\rangle\!\left\langle m^{(0)}\right| \tag{1.2.21}$$

であるから，**式** (1.2.21) の両辺に右から $\left|n^{(1)}\right\rangle$ をかけて，

$$\left|n^{(1)}\right\rangle=\sum_m\left|m^{(0)}\right\rangle\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(1)}\right\rangle \tag{1.2.22}$$

を得る．**式** (1.2.22) を**式** (1.2.18) に代入すると，

1 次摂動による固有ベクトル補正

$$\left|n^{(1)}\right\rangle=\sum_{m\neq n}\frac{\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\left|m^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.23}$$

を得る．

1.2.3　(1 次摂動の例題) ヘリウム原子

再びヘリウム原子のエネルギーを考えてみよう．今度は，変分法ではなく，1 次の摂動を用いる．

例題 1.5: ヘリウム原子の基底エネルギー (1 次摂動)

水素陽原子の Hamiltonian を $\hat{H}_0$ とし，電子-電子相互作用を水素陽原子に対する摂動 $\hat{V}$ と解釈してヘリウム原子の基底エネルギーを計算せよ．ただし，

$$\hat{H} := \hat{H}^{(0)} + \hat{V} \tag{1.2.24}$$

$$\hat{H}^{(0)} := -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \tag{1.2.25}$$

$$\hat{V} := \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{1.2.26}$$

$$\tag{1.2.27}$$

である．

$\hat{H}^{(0)}$ の基底状態の固有関数は,

$$\psi^{(0)} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}\exp\left[-\frac{Z(r_1+r_2)}{a_0}\right] \tag{1.2.28}$$

である．よって，$\hat{V}$ による 1 次のエネルギー補正は以下のように計算できる．

$$E^{(1)} = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \tag{1.2.29}$$

$$= \int \psi^{(0)*}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\psi^{(0)}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \tag{1.2.30}$$

$$= \frac{5}{4}Z\ \mathrm{Ry} \tag{1.2.31}$$

よって，基底エネルギー

$$E_0 = E^{(0)} + E^{(1)} \tag{1.2.32}$$

$$= -8\ \mathrm{Ry} + \frac{5}{4}\times 2\ \mathrm{Ry} \tag{1.2.33}$$

$$= -74.8\ \mathrm{eV} \tag{1.2.34}$$

を得る[a]．

[a] 測定値は -78.6 eV

1.2.4　2 次摂動

式 (1.2.9) の両辺に $\left\langle n^{(0)} \right|$ を作用すると,

$$\left\langle n^{(0)} \middle| \left(E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)}\right) \middle| n^{(2)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| E_n^{(1)} \middle| n^{(1)} \right\rangle + \left\langle n^{(0)} \middle| E_n^{(2)} \middle| n^{(0)} \right\rangle = \left\langle n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(1)} \right\rangle \tag{1.2.35}$$

$$E_n^{(0)}\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle - E_n^{(0)}\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(2)} \right\rangle + E_n^{(1)}\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(2)}\left\langle n^{(0)} \middle| n^{(0)} \right\rangle = \left\langle n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(1)} \right\rangle \tag{1.2.36}$$

$$E_n^{(2)} = \left\langle n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(1)} \right\rangle \tag{1.2.37}$$

となる．**式** (1.2.23) を**式** (1.2.37) に代入すると,

$$E_n^{(2)} = \left\langle n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(1)} \right\rangle \tag{1.2.38}$$

$$= \sum_{m\neq n}\frac{\left\langle m^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\left\langle n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| m^{(0)} \right\rangle \tag{1.2.39}$$

$$= \sum_{m \neq n} \frac{\left| \left\langle m^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{1.2.40}$$

と計算できて，2 次摂動によるエネルギー補正を得る．

2 次摂動によるエネルギー補正

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \left\langle m^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{1.2.41}$$

また，基底状態においては $E_0^{(0)} < E_m^{(0)}$ である．常に式 (1.2.41) の和の部分の分母は負であるため，**基底状態のエネルギーは 2 次摂動により必ず下がる**．

1.2.5 (2 次摂動の例題) 量子閉じ込め Stark 効果

ここでは，2 次摂動を用いた例題として Stark 効果[3][4]を考えよう．

例題 1.6: 量子閉じ込め Stark 効果

定常状態のの Hamiltonian$\hat{H}^{(0)}$ に，電場による摂動 $\hat{V}$ を加えた Hamiltonian$\hat{H}$ を考える．ただし，定常状態のポテンシャルは，長さ L の無限井戸型ポテンシャル $\hat{U}$ である．$\hat{U}$，$\hat{V}$，$\hat{H}^{(0)}$，$\hat{H}$ は,

$$U(x) := \begin{cases} 0 & |x| \leq L/2 \\ \infty & \text{otherwise} \end{cases} \tag{1.2.42}$$

$$V(x) := -e\phi(x) = eEx \ (e > 0) \tag{1.2.43}$$

$$\hat{H}^{(0)} := -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \hat{U}(x) \tag{1.2.44}$$

$$\hat{H} := \hat{H}^{(0)} + \hat{V}(x) \tag{1.2.45}$$

$$\tag{1.2.46}$$

と定義される．また，$\hat{H}^{(0)}$ の固有エネルギーとそれに属する固有関数は,

$$E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2, \ (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{1.2.47}$$

$$\phi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{2}{L}} \cos\left(\dfrac{n\pi}{L}x\right) & n : \text{odd} \\ \sqrt{\dfrac{2}{L}} \sin\left(\dfrac{n\pi}{L}x\right) & n : \text{even} \end{cases} \tag{1.2.48}$$

のようになっている．このとき，2 次の摂動まで用いて $\hat{V}$ の影響によるエネルギー補正を計算せよ．

---

1 次摂動によるエネルギー補正は奇関数の積分になるため 0 である．[a]．
2 次摂動によるエネルギー補正は,

$$E_1^{(2)} = \sum_{m \neq 1} \frac{|V_{m1}|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{1.2.49}$$

$$V_{m1} = eE \int \phi_m^* x \phi_1 \, \mathrm{d}x \tag{1.2.50}$$

---

[3] Johanes Stark(1874-1957)
[4] 電場によるエネルギー準位の変化を Stark 効果という．

$$\begin{cases} = 0 & n : \mathrm{odd} \\ \neq 0 & n : \mathrm{even} \end{cases} \tag{1.2.51}$$

$$E_1^{(2)} = \frac{|V_{21}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \frac{|V_{41}|^2}{E_1^{(0)} - E_4^{(0)}} + \cdots \tag{1.2.52}$$

$$\approx \frac{|V_{21}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \tag{1.2.53}$$

$$= -\frac{256}{234\pi^4}\frac{(eEL)^2}{E_1^{(0)}} \tag{1.2.54}$$

と計算できて，2 次の摂動を考えるとエネルギーは低下することがわかる．

[a] もし 0 でないならば，電場をかける向きによりエネルギーが変わることを意味するが，これは対称性より不合理である．

1.2.6 縮退がある場合の摂動論

1 次摂動のエネルギー補正を求めるときに縮退が無いという条件である**式** (1.2.20) を用いて，

$$\left(E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)}\right)\left|n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left|n^{(0)}\right\rangle = \hat{V}\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.55}$$

$$\left|n^{(1)}\right\rangle = \sum_{m\neq n}\left|m^{(0)}\right\rangle\frac{\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{1.2.56}$$

と計算していた．では，エネルギー縮退が存在するとき，どのように計算すればよいだろうか．$\hat{H}^{(0)}$ の固有値 $E_n^{(0)}$ に，異なる 2 つの固有ベクトル $\left|n_a^{(0)}\right\rangle$，$\left|n_b^{(0)}\right\rangle$ が属すると状況を考える．すなわち，

$$\hat{H}^{(0)}\left|n_a^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n_a^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.57}$$

$$\hat{H}^{(0)}\left|n_b^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n_b^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.58}$$

が成立するときである．ただし，Hermite 演算子の固有ベクトルは規格直交化できるので，$\left\langle n_i^{(0)}\middle|n_j^{(0)}\right\rangle = \delta_{ij}$ とする．$\left|n_a^{(0)}\right\rangle$ と $\left|n_b^{(0)}\right\rangle$ は同じ固有値をもつため，これらの線形結合，

$$\left|n^{(0)}\right\rangle = \alpha\left|n_a^{(0)}\right\rangle + \beta\left|n_b^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.59}$$

も，固有値 $E_n^{(0)}$ に属する固有ベクトルである．
まず，**式** (1.2.55) の両辺に左から $\left\langle n_a^{(0)}\right|$ を作用すると，

$$\left\langle n_a^{(0)}\middle|\left(E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)}\right)\middle|n^{(1)}\right\rangle + \left\langle n_a^{(0)}\middle|E_n^{(1)}\middle|n^{(0)}\right\rangle = \left\langle n_a^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.60}$$

$$\Leftrightarrow E_n^{(0)}\left\langle n_a^{(0)}\middle|n^{(1)}\right\rangle - E_n^{(0)}\left\langle n_a^{(0)}\middle|n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(1)}\left\langle n_a^{(0)}\middle|n^{(0)}\right\rangle = \left\langle n_a^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.61}$$

$$\Leftrightarrow \alpha E_n^{(1)} = \left\langle n_a^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{1.2.62}$$

となる．$V_{ij} \coloneqq \left\langle n_i^{(0)}\middle|\hat{V}\middle|n_j^{(0)}\right\rangle$ とすれば**式** (1.2.62) は，

$$\alpha E_n^{(1)} = \alpha V_{aa} + \beta V_{ab} \tag{1.2.63}$$

と書ける．同様に**式** (1.2.55) の両辺に左から $\left\langle n_b^{(0)}\right|$ を作用させたときも考えれば，

$$\begin{cases} \alpha V_{aa} + \beta V_{ab} = \alpha E_n^{(1)} \\ \alpha V_{ba} + \beta V_{bb} = \beta E_n^{(1)} \end{cases} \tag{1.2.64}$$

を得る．これは行列を用いて，

$$\begin{pmatrix} V_{aa}-E_n^{(1)} & V_{ab} \\ V_{ba} & V_{bb}-E_n^{(1)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix} \tag{1.2.65}$$

のように書き直される．行列の部分が Hermite 行列になっているので，**式** (1.2.65) は永年方程式である．永年方程式が非自明な解を持つ条件は，

$$\begin{vmatrix} V_{aa}-E_n^{(1)} & V_{ab} \\ V_{ba} & V_{bb}-E_n^{(1)} \end{vmatrix}=0 \tag{1.2.66}$$

である．よって 1 次の摂動エネルギーとして，

縮退がある場合の摂動論による 1 次エネルギー補正

$$E_n^{(1)}=\frac{1}{2}\left[(V_{aa}+V_{bb}\pm\sqrt{(V_{aa}-V_{bb})^2+4|V_{ab}|^2})\right] \tag{1.2.67}$$

を得る．**式** (1.2.67) をみると，定常状態では 1 種類であったエネルギーが，縮退が解けて 2 つに分かれている．

例題 1.7

$V_{aa}=V_{bb}=0$，$V_{ab}=V_{ba}=V$ の場合**式** (1.2.65) は，

$$\begin{pmatrix} -E_n^{(1)} & V \\ V & -E_n^{(1)} \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix} \tag{1.2.68}$$

となる．よって 1 次エネルギー補正は，

$$E_n^{(1)}=\begin{cases} +V & \alpha=1,\beta=1 \\ -V & \alpha=1,\beta=-1 \end{cases} \tag{1.2.69}$$

と求まる．これは摂動を加える前に縮退していた 2 つの状態 $\left|n^{(0)}\right\rangle=\left|n_a^{(0)}\right\rangle\pm\left|n_b^{(0)}\right\rangle$ の縮退が解け，エネルギー $E_n^{(0)}+V$ をもつ状態 $\left|n_a^{(0)}\right\rangle+\left|n_b^{(0)}\right\rangle$ とエネルギー $E_n^{(0)}-V$ をもつ状態 $\left|n_a^{(0)}\right\rangle-\left|n_b^{(0)}\right\rangle$ に分かれたことを意味している．

1.2.7 (定常摂動の例題) 物質中の電子

例題 1.8: バンドギャップ

長さ L の無限井戸型ポテンシャル中の 1 次元自由電子の波動関数 $\phi_k(x)$ とエネルギー固有値 $\varepsilon_0(k)$ は，

$$\phi_k(x)=\langle x|k\rangle=\frac{1}{\sqrt{L}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \tag{1.2.70}$$

$$\varepsilon_0(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}\quad\left(k=\frac{2\pi}{L}N,\ N\in\mathbb{N}\right) \tag{1.2.71}$$

である．無限井戸型ポテンシャルに $V(x+a)=V(x)$ を満たすポテンシャル $V(x)$ が加わったときを考える．$V(x)$ は，

$$\begin{aligned} V(x)&=2V\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) && (1.2.72)\\ &=V(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x}) && (1.2.73)\\ &=V(\mathrm{e}^{\mathrm{i}gx}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}gx}) && (1.2.74)\end{aligned}$$

と書けるとする．ただし g は,

$$g \coloneqq \frac{2\pi}{a} \tag{1.2.75}$$

である．
以下の問いに答えよ．

1. 結晶中の周期ポテンシャルによりバンドギャップができることを 2 次までの摂動論を用いて説明せよ．
2. 縮退のある場合の摂動論を用いてバンドギャップエネルギーを見積もれ．また，Brillouin ゾーン端近傍で近似した波動関数を表せ．
3. バンドギャップと Bragg の回折条件との関係について議論せよ．

---

1. バンドギャップの成り立ち
2 次の摂動によるエネルギー補正は,

$$E_n = E_n^{(0)} + \left\langle n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(0)} \right\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\left| \left\langle m^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{1.2.76}$$

と書ける．**式** (1.2.76) に対して離散 Fourier 変換を行うことで，**式** (1.2.76) の状態とエネルギーのラベリングを n から k に変更する．$V_{k'k} \coloneqq \left\langle k' \middle| \hat{V} \middle| k \right\rangle$ とすると,

$$E(k) = \varepsilon^{(0)}(k) + V_{kk} + \sum_{k' \neq k} \frac{\left| V_{k'k} \right|^2}{\varepsilon^{(0)}(k) - \varepsilon^{(0)}(k')} \tag{1.2.77}$$

と書ける．摂動によるエネルギーは.

$$V_{k'k} = \frac{V}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \phi_{k'}^*(x) \hat{V}(x) \phi_k(x) \, \mathrm{d}x \tag{1.2.78}$$

$$= V \left[\frac{\sin\left(\frac{q_+ L}{2}\right)}{\frac{q_+ L}{2}} + \frac{\sin\left(\frac{q_- L}{2}\right)}{\frac{q_- L}{2}} \right] \tag{1.2.79}$$

と計算される．ただし q_+ と q_- を,

$$q_+ \coloneqq -k' + g + k \tag{1.2.80}$$

$$q_- \coloneqq -k' - g + k \tag{1.2.81}$$

と定義した．摂動によるエネルギーは sinc 関数の形になっているので，$L \to \infty$ では規格化されたデルタ関数 $\tilde{\delta}(x_1, x_2)$ と解釈できる．よって,

$$V_{k'k} = V\left(\tilde{\delta}(q_+, 0) + \tilde{\delta}(q_-, 0)\right) = \begin{cases} V & q_+ = 0 \text{ or } q_- = 0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{1.2.82}$$

である．なお，$q_+ = q_- = 0$ となるのは $g = 0$ であるが，g の定義である**式** (1.2.75) よりありえない．エネルギーは,

$$E(k) = \varepsilon^{(0)}(k) + \frac{V^2}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k+g)} + \frac{V^2}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k-g)} \tag{1.2.83}$$

となる．**式** (1.2.83) の振る舞いを第 1 Brillouin ゾーンの内側と外側で確認する．ポテンシャルの対称性から右側のみを計算すればよい．

(a) 第 1 Brillouin ゾーン内側 $\left(k = k_1 < \dfrac{\pi}{a}\right)$ の振る舞い

$\varepsilon(k)$ は放物線なので，

$$\begin{cases} \varepsilon(k_1) \ll \varepsilon^{(0)}(k_1 + g) \\ \varepsilon(k_1) < \varepsilon^{(0)}(k_1 - g) \end{cases} \tag{1.2.84}$$

が成りたつ．よって，$E(k) < \varepsilon^{(0)}(k)$ が成り立ち，摂動が加わった後のエネルギーは加わる前のエネルギーより小さくなる．

(b) 第 1 Brillouin ゾーン外側 $\left(k = k_2 > \dfrac{\pi}{a}\right)$ の振る舞い

第 1 Brillouin ゾーン内側のときと同様に考えると，

$$\begin{cases} \varepsilon(k_2) \ll \varepsilon^{(0)}(k_2 + g) \\ \varepsilon(k_2) > \varepsilon^{(0)}(k_2 - g) \end{cases} \tag{1.2.85}$$

を得る．よって，$E(k) > \varepsilon^{(0)}(k)$ が成り立ち，摂動が加わった後のエネルギーは加わる前のエネルギーより大きくなる．

以上の議論により，結晶中の周期ポテンシャルによりバンドギャップが形成されることがわかった．

2. バンドギャップエネルギーの見積もりと波動関数

式 (1.2.83) に $k = \pm\dfrac{\pi}{a}$ を代入すると発散してしまう．以下では 2 重縮退があるときの摂動を考えバンドギャップエネルギー ΔE を求める．k_+ と k_- を，

$$k_+ := \frac{\pi}{a} \tag{1.2.86}$$

$$k_- := -\frac{\pi}{a} \tag{1.2.87}$$

と定義する．$V_{k_+k_+} = V_{k_-k_-} = 0$，$V_{k_+k_-} = V_{k_-k_+} = V$ なので，**式** (1.2.67) より，1 次摂動によるエネルギーは，

$$E_n^{(1)} = \frac{1}{2}\left[(V_{k_+k_+} + V_{k_-k_-} \pm \sqrt{(V_{k_+k_+} - V_{k_-k_-})^2 + 4\left|V_{k_+k_-}\right|^2})\right] \tag{1.2.88}$$

$$= \pm V \tag{1.2.89}$$

である．2 つのエネルギー補正の差がバンドギャップエネルギー ΔE と解釈できるので，

$$\Delta E = 2V \tag{1.2.90}$$

を得る．

式 (1.2.59) の α と β は**式** (1.2.65) の解であるから，$\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} = 1$ なる規格化条件を課すと，

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} & E_n^{(1)} = V \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} & E_n^{(1)} = -V \end{cases} \tag{1.2.91}$$

となる．よって，$\Delta E = \pm V$ に対応する波動関数は Brillouin ゾーン端で，

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{\pi/a} + \phi_{-\pi/a}\right) \propto \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \tag{1.2.92}$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{\pi/a} - \phi_{-\pi/a}\right) \propto \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \tag{1.2.93}$$

であり，定在波が生じる．

3. バンドギャップと Bragg 反射

バンドギャップの起源は Bragg 反射である．Bragg 反射は,

$$2a\sin\theta = \lambda \tag{1.2.94}$$

を満たす．今回の場合は 1 次元なので $\theta = \pi/2$ であり，波数は $k = 2\pi/\lambda$ である．よって，Bragg 条件は

$$k = \frac{\pi}{a} \tag{1.2.95}$$

と書き換えられる．つまり, **式** (1.2.95) を満たす波数のみが反射し定在波をつくる．$V(x) = 2V\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$ であったから，**式** (1.2.92) で表される波動関数はポテンシャルが最小となる波数で確率振幅が最大となる．**式** (1.2.93) で表される波動関数はポテンシャルが最大となる波数で確率振幅が最大となる．よって，エネルギーは ψ_+ が ψ_- より低くなる．これによりバンドギャップが生じる．

1.2.8 練習問題

練習問題 1.5: Griffith Example7.1

[0,a] 無限井戸型ポテンシャルに次の摂動が加わったときの 1 次摂動によるエネルギーを求めよ．

$$V_1(x) = \begin{cases} V_0, \ 0 \le x \le a \\ 0, \ \text{otherwise} \end{cases} \tag{1.2.96}$$

$$V_2(x) = \begin{cases} V_0, \ 0 \le x \le a/2 \\ 0, \ \text{otherwise} \end{cases} \tag{1.2.97}$$

$V_1(x)$ の場合

$$E_n^1(x) = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| V_0 \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = V_0 \tag{1.2.98}$$

$V_2(x)$ の場合

$$E_n^1 = \frac{2V_0}{a}\int_0^{a/2} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = V_0/2 \tag{1.2.99}$$

練習問題 1.6: Griffith Example 7.3

2 次元調和振動子 $\hat{H}^0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2)$ の第 1 励起状態は縮退している．

$$\psi_a^0 = \psi_0(x)\psi_1(y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{m\omega}{\hbar}y\exp\left(\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2)\right) \tag{1.2.100}$$

$$\psi_a^0 = \psi_1(x)\psi_0(y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{m\omega}{\hbar}x\exp\left(\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2)\right) \tag{1.2.101}$$

ここに摂動 $\hat{H}' = \varepsilon m\omega^2 xy$ を加える．

$$\begin{pmatrix} \omega_{aa} - E_n^1 & \omega_{ab} \\ \omega_{ba} & \omega_{bb} - E_n^1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1.2.102}$$

を用いて摂動を加えた後の固有関数及び摂動による補正エネルギーを求めよ．