応用量子物性講義ノート

Yuto Masuda

更新日 October 29, 2024

Abstract

「応用量子物性」の講義ノート (勝手に) である. Griffith と書いてある例題は David J. Griffith, *Introduction to Quantum Mechanics 3rd Edition* から拾ってきた.

Contents

Contents

Draft

Chapter 1

近似法

1.1　変分法

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

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].

1.1.1　基本原理

命題 1.1: 変分法の基本原理

任意の状態ベクトル $\left|\psi\right\rangle$ に対して以下の不等式が成り立つ.

$$E(\psi) = \frac{\left\langle\psi\right|\hat{H}\left|\psi\right\rangle}{\left\langle\psi|\psi\right\rangle} \geq E_0 \tag{1.1.1}$$

Proof. 任意の状態ベクトル $\left|\psi\right\rangle$ を

$$\left|\psi\right\rangle = \sum_k c_k \left|k\right\rangle \tag{1.1.2}$$

と展開する．左から $\left\langle k'\right|$ を作用させると

$$\left\langle k'|\psi\right\rangle = \sum_k c_k \left\langle k'|k\right\rangle = \sum_k c_k \delta_{k',k} = c_{k'} \tag{1.1.3}$$

を得る．これは任意の k に対して成り立つので**式** (1.1.2) は以下のように変形できる.

$$\begin{aligned} \left|\psi\right\rangle &= \sum_k \left\langle k|\psi\right\rangle \left|k\right\rangle && (1.1.4) \\ &= \sum_k \left|k\right\rangle \left\langle k|\psi\right\rangle && (1.1.5) \end{aligned}$$

これを用いて**式** (1.1.1) の分母を以下のように変形する.

$$\begin{aligned} \left\langle\psi\right|\hat{H}\left|\psi\right\rangle &= \left\langle\psi\right|\hat{H}\sum_k \left|k\right\rangle \left\langle k|\psi\right\rangle && (1.1.6) \\ &= \sum_k \left\langle\psi\right|\hat{H}\left|k\right\rangle \left\langle k|\psi\right\rangle && (1.1.7) \end{aligned}$$

[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.

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

$$= \sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2 \tag{1.1.9}$$

また，

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

であるので，

$$E(\psi) = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{1.1.11}$$

$$= \frac{\sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2} \tag{1.1.12}$$

$$\geq \frac{\sum_k E_0 |\langle k|\psi\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2} = E_0 \tag{1.1.13}$$

が示される． □

式 (1.1.1) 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．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．

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \lambda x^4 \tag{1.1.14}$$

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 $\psi(x,\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$，$\alpha > 0$ を考える．**式** (1.1.1) の右辺を計算すると，

$$E(\alpha) = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, \mathrm{d}x}{\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}x} \tag{1.1.15}$$

$$= \frac{\hbar^2\alpha}{4m} + \frac{3\lambda}{4\alpha^2} \tag{1.1.16}$$

を得る．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** (1.1.15) 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** (1.1.15) に代入することで近似解,

$$E(\alpha_0) = \frac{3}{8}\left(\frac{6\hbar^4\lambda}{m^2}\right)^{1/3} \tag{1.1.17}$$

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　ヘリウム原子

例題 1.2: 変分法の例 (ヘリウム原子核)

ヘリウム原子において，$\frac{m}{M} \to 0$ であり，原子核が動かないとする．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，

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{1.1.1}$$

である．第 1 項から第 4 項は水素様原子の Hamiltonian $\hat{H}^0$ であり厳密に解くことができる．厳密な計算の結果 $\hat{H}^0$ の基底波動関数,

$$\psi = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-Z\frac{r_1 + r_2}{a_0}\right) \tag{1.1.2}$$

$\hat{H}^0$ の基底エネルギー,

$$E = -8 \text{ Ry} \approx -108.8 \text{ eV} \tag{1.1.3}$$

が求まる[a b c]．しかし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が必要である．そこで，**式** (1.1.2) を試行関数 $\psi(Z)$ とする．$\psi(Z)$ を用いて**式** (1.1.1) の左辺を計算する．

$$\begin{aligned} E(Z) &= \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2}{\int \psi^*\psi \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2} && (1.1.4)\\ &= -2(4Z - Z^2 - \frac{5}{8}Z) \text{ Ry} && (1.1.5)\\ &\geq E\left(Z_0 = \frac{27}{16}\right) && (1.1.6)\\ &= -77.5 \text{ eV} && (1.1.7) \end{aligned}$$

真の基底エネルギー -78.6 eV に近い値が得られた[d e].

[a] $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$: Bohr 半径
[b] $Z = 2$
[c] $\text{Ry} = \frac{\hbar^2}{2m\omega^2} \approx 13.6$ eV: Rydberg 定数
[d] $Z_0 < 2$ は遮蔽効果により有効電荷が 2 より小さくなったことを意味する．
[e] 積分の計算は David J. Griffith, *Introduction to Quantum Mechanics*, p.333,334 にある．

1.1.3 変分法の誤差

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．

$$\begin{aligned} E(\psi) &= \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} && (1.1.1)\\ &= \frac{\langle E_0|\hat{H}|E_0\rangle + 1/100\langle E_1|\hat{H}|E_1\rangle}{1 + 1/100} && (1.1.2)\\ &= \frac{E_0 + 1/100E_1}{1.01} && (1.1.3)\\ &\approx 0.99E_0 + 0.01E_1 && (1.1.4) \end{aligned}$$

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 1.3

無限井戸型ポテンシャル $[-a, a]$ 厳密に解くことができるが，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

- $\psi(x=\pm a)=0$
- 節がない

である．よって今回は

$$\psi(x)=a^2-x^2 \tag{1.1.5}$$

を採用する．

$$\begin{aligned}
E(\psi) &= \frac{\int_{-a}^{a}\left(a^2-x^2\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\left(a^2-x^2\right)dx}{\int_{-a}^{a}\left(a^2-x^2\right)^2 dx} && (1.1.6)\\
&= \frac{10}{\pi^2}E_0 && (1.1.7)\\
&\approx 1.01E_0 && (1.1.8)
\end{aligned}$$

真の基底エネルギー E_0 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 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ 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．

$$\begin{aligned}
E(b)=\langle\psi|\,\hat{H}\,|\psi\rangle &= \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-bx^2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\mathrm{e}^{-bx^2}\,\mathrm{d}x && (1.1.1)\\
&= \frac{\hbar^2 b}{2m}+\frac{m\omega^2}{8b} && (1.1.2)
\end{aligned}$$

次に $E(b)$ の最小値を求める．

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}b}E(b_0)=\frac{\hbar^2}{2m}-\frac{m\omega^2}{8b_0^2}=0\Rightarrow b_0=\frac{m\omega}{2\hbar} \tag{1.1.3}$$

$$E(b_0)=\frac{1}{2}\hbar\omega \tag{1.1.4}$$

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．

$$\langle V\rangle = -\alpha\left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-2bx^2}\delta(x)\,\mathrm{d}x = -\alpha\left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \tag{1.1.5}$$

$$\langle T\rangle = \frac{\hbar^2 b}{2m} \tag{1.1.6}$$

$$E(b) = \frac{\hbar^2 b}{2m} - \alpha\left(\frac{2b}{\pi}\right)^{1/2} \tag{1.1.7}$$

$E(b)$ の最小値を求める．

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}b}E(b_0) = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi b_0}} = 0 \Rightarrow b_0 = \frac{2m^2\alpha^2}{\pi\hbar^4} \tag{1.1.8}$$

よって，基底エネルギーの近似解として

$$E(b_0) = -\frac{m\alpha^2}{\pi\hbar^2} \tag{1.1.9}$$

を得る[a]．

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

$$\psi(x) = \begin{cases} Ax & \text{if } 0 \le x \le a/2 \\ A(a-x) & \text{if } a/2 \le x \le a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{1.1.10}$$

とせよ．

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

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = \begin{cases} Ax & \text{if } 0 \le x \le a/2 \\ A(a-x) & \text{if } a/2 \le x \le a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{1.1.11}$$

である．よって，2 次の微係数として

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = A\delta(x) - 2A\delta\left(x - \frac{a}{2}\right) + A\delta(x-a) \tag{1.1.12}$$

を得る．したがって近似解は

$$E = \int_0^a \psi(x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right)\psi(x)\,\mathrm{d}x \tag{1.1.13}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a A\left[\delta(x) - \delta\left(x - \frac{a}{2}\right) + \delta(x-a)\right]\psi(x)\,\mathrm{d}x \tag{1.1.14}$$

$$= \frac{12\hbar^2}{2ma^2} \tag{1.1.15}$$

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，

$$E(\psi) \geq E_1 \tag{1.1.16}$$

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.

$$E(\psi) = \sum_{k=0} E_k |\langle\psi|k\rangle|^2 \tag{1.1.17}$$

$$= E_0 |\langle\psi|0\rangle|^2 + \sum_{k=1} |\langle\psi|k\rangle|^2 \tag{1.1.18}$$

$$= 0 + \sum_{k=1} |\langle\psi|k\rangle|^2 \tag{1.1.19}$$

$$\geq E_1 \sum_{k=1} |\langle\psi|k\rangle|^2 = E_1 \tag{1.1.20}$$

□

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

次の式は厳密に解くことができるとする．

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

ここに摂動 $\hat{V}$ を加える[2].

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

$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}$ とする．$\lambda \to 0$ ならば，

$$\begin{cases} |n\rangle \to \left|n^{(0)}\right\rangle \\ E_n \to E_n^{(0)} \end{cases} \tag{1.2.3}$$

である．ここで，$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}$ の解を次のようにおく．[3]

$$\begin{cases} |n\rangle = \left|n^0\right\rangle + \lambda \left|n^1\right\rangle + \lambda^2 \left|n^2\right\rangle + \cdots \\ E_n = E_n^0 + \lambda + E_n^1 + \lambda^2 + E_n^2 + \cdots \end{cases} \tag{1.2.4}$$

[2]摂動の例: 光，電場
[3]$\hat{H}, n, E$ の肩の () を今後は省略する．

$\left|n^1\right\rangle$, $\left|n^2\right\rangle$, E_n^1, E_n^2 を求める．ここで，規格化条件として

$$\left\langle n^0 \middle| n\right\rangle = 1 \tag{1.2.5}$$

を定める．以上の $\hat{H}$, $\left|n\right\rangle$, E_n を用いて，Schrödinger 方程式を立て，整理すると，λ^0，λ^1，λ^2 の係数としてそれぞれ

$$\begin{align}
(E_n^0 - \hat{H}^0)\left|n^0\right\rangle &= 0 \tag{1.2.6}\\
(E_n^0 - \hat{H}^0)\left|n^1\right\rangle + E_n^1\left|n^0\right\rangle &= \hat{V}\left|n^0\right\rangle \tag{1.2.7}\\
(E_n^0 - \hat{H}^0)\left|n^2\right\rangle + E_n^1\left|n^1\right\rangle + E_n^2\left|n^0\right\rangle &= \hat{V}\left|n^1\right\rangle \tag{1.2.8}\\
& \tag{1.2.9}
\end{align}$$

を得る．

1.2.2 1 次摂動

式 (1.2.7) の両辺に $\left\langle n^1\right|$ を作用すると

$$\left\langle n^0\right| E_n^1 \left|n^0\right\rangle = \left\langle n^0\right| \hat{V} \left|n^0\right\rangle \tag{1.2.1}$$

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

$$E_n^1 = \left\langle n^0\right| \hat{V} \left|n^0\right\rangle \tag{1.2.2}$$

である．

例題 1.4

ヘリウム原子の基底エネルギー

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \equiv \hat{H}^0 + \hat{V} \tag{1.2.3}$$

$\hat{H}^0$ の基底エネルギーは

$$\psi^0 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}\mathrm{e}^{-Z(r_1+r_2)/a_0} \tag{1.2.4}$$

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．

$$\begin{align}
E^1 &= \left\langle \psi^0\right| \hat{V} \left|\psi^0\right\rangle \tag{1.2.5}\\
&= \int \psi^{0*}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\psi^0 d\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2 \tag{1.2.6}\\
&= \frac{5}{4}Z\ \mathrm{Ry} \tag{1.2.7}
\end{align}$$

よって，基底エネルギー

$$\begin{align}
E_0 &= E^0 + E^1 \tag{1.2.8}\\
&= -8\ \mathrm{Ry} + \frac{5}{4}\times 2\ \mathrm{Ry} \tag{1.2.9}\\
&= -74.8\ \mathrm{eV} \tag{1.2.10}
\end{align}$$

を得る[a]．

[a] 測定値は -78.6 eV

次に固有ベクトルの補正を求める．式 (1.2.7) の両辺に $\left\langle m^0\right|$ $(m \neq n)$ を作用する．

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

$$\left\langle m^0 \middle| n^1 \right\rangle = \frac{\left\langle m^0 \right| \hat{V} \left| n^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \tag{1.2.12}$$

$$\tag{1.2.13}$$

ただし，エネルギー縮退は無く，$E_n^0 - E_m^0$ とする．以上より，

$$\left| n^1 \right\rangle = \sum_m \left| m^0 \right\rangle \left\langle m^0 \middle| n^1 \right\rangle \tag{1.2.14}$$

$$\left| n^1 \right\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\left\langle m^0 \right| \hat{V} \left| n^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \left| m^0 \right\rangle \tag{1.2.15}$$

を得る．

1.2.3　2 次摂動

式 (1.2.8) の両辺に $\left\langle n^0 \right|$ を作用することで，2 次摂動によるエネルギー補正を得る．

$$0 + 0 + \left\langle n^0 \right| E_n^2 \left| n^0 \right\rangle = \left\langle n^0 \right| \hat{V} \left| n^1 \right\rangle \tag{1.2.1}$$

$$E_n^2 = \left\langle n^0 \right| \hat{V} \left| n^1 \right\rangle \tag{1.2.2}$$

2 次摂動によるエネルギー補正

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\left\langle m^0 \right| \hat{V} \left| n^0 \right\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \tag{1.2.3}$$

また，基底状態においては $E_{n=0}^0 < E_m^0$ である．常に $\dfrac{|\left\langle m^0 \right| \hat{V} \left| n^0 \right\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}$ 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．**

例題 1.5: Mott insulator$^{a\,b\,c}$

Coulomb 力が強い 4 つのサイトに電子を 4 つ入れる．↑↑↑↑と↑↓↑↓のどちらが基底状態としてふさわしいだろうか．サイト間の電子の飛び移りを摂動として扱う．ここで重要なのは，基底状態のエネルギーは 2 次摂動により必ず下がるということである．↑↑↑↑に摂動を加えたとしても Pauli の排他律により電子の飛び移りは起こらない．摂動によってエネルギーは変化しない．しかし，↑↓↑↓は電子が反平行であるため電子のサイト間での飛び移りが許される．これは，2 次摂動によるエネルギーの低下を引き起こす．よって，↑↓↑↓の方が基底状態としてふさわしい[a]．

[a] Mott insulator は反強磁絶縁体である．

1.2.4　量子閉じ込め Stark 効果

長さ L の無限井戸型ポテンシャル U に電場による摂動 V を加える[4][5]．

$$U(x) = \begin{cases} 0, & |x| \leq L/2 \\ \infty, & |x| \geq L/2 \end{cases} \tag{1.2.1}$$

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

$$V(x) = -e\varphi(x) = eEx\ (e > 0) \tag{1.2.2}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \hat{U}(x) + \hat{V}(x) \tag{1.2.3}$$

$\hat{H}^0$ の厳密解は以下のようになっている．

$$E_n^0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2,\ (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{1.2.4}$$

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}}\cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right),\ (n = 1, 3, 5, \dots) \\ \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right),\ (n = 2, 4, 6, \dots) \end{cases} \tag{1.2.5}$$

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[6]．
2 次摂動によるエネルギー補正は

$$E_{n=1}^2 = \sum_{m \neq 1} \frac{|V_{m1}|^2}{E_{n=1}^0 - E_m^0} \tag{1.2.6}$$

$$V_{m1} = eE\int \varphi_m^* x \varphi_{n=1} dx \tag{1.2.7}$$

$$= \begin{cases} 0\ (m = \mathrm{odd}) \\ \neq 0\ (m = \mathrm{even}) \end{cases} \tag{1.2.8}$$

$$E_{n=1}^2 = \frac{|V_{21}|^2}{E_1^0 - E_2^0} + \frac{|V_{41}|^2}{E_1^0 - E_4^0} + \cdots \tag{1.2.9}$$

$$\approx \frac{|V_{21}|^2}{E_1^0 - E_2^0} \tag{1.2.10}$$

$$= -\frac{256}{234\pi^4}\frac{(eEL)^2}{E_1^0} \tag{1.2.11}$$

となり，確かにエネルギーは低下する．

例題 1.6

Griffith Example7.1 [0,a] 無限井戸型ポテンシャルに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．

$$V_1(x) = \begin{cases} V_0,\ 0 \leq x \leq a \\ 0,\ \mathrm{otherwise} \end{cases} \tag{1.2.12}$$

$$V_2(x) = \begin{cases} V_0,\ 0 \leq x \leq a/2 \\ 0,\ \mathrm{otherwise} \end{cases} \tag{1.2.13}$$

【解答】
$V_1(x)$ の場合

$$E_n^1(x) = \langle \psi_n^0 | V_0 | \psi_n^0 \rangle = V_0 \tag{1.2.14}$$

$V_2(x)$ の場合

$$E_n^1 = \frac{2V_0}{a}\int_0^{a/2} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = V_0/2 \tag{1.2.15}$$

1.2.5 縮退がある場合の摂動論

1 次摂動の式

$$(E_n^0 - \hat{H}^0)\,|n^1\rangle + E_n^1\,|n^0\rangle = \hat{V}\,|n^0\rangle \tag{1.2.1}$$

[6] もし 0 でないならば，これは電場をかける向きにより E が変わることを意味する．対称性よりそれはあり得ない．

$$\left|n^1\right\rangle = \sum_{m\neq n}\left|m^0\right\rangle \frac{\left\langle m^0\right|\hat{V}\left|n^0\right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \tag{1.2.2}$$

これは $E_n^0 = E_m^0$ となる $m \neq n$ が存在すると発散してしまう．そのため，発散する項は別で扱う必要がある．以下のような 2 重縮退がある場合を考える．

$$\hat{H}^0\left|n_a^0\right\rangle = E_n^0\left|n_a^0\right\rangle \tag{1.2.3}$$

$$\hat{H}^0\left|n_b^0\right\rangle = E_n^0\left|n_b^0\right\rangle \tag{1.2.4}$$

ただし，$\left\langle n_i^0\middle|n_j^0\right\rangle = \delta_{ij}$ 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 $\left|n_0\right\rangle = \alpha\left|n_a^0\right\rangle + \beta\left|n_b^0\right\rangle$ も解となる．
まず，式 (1.2.1) の両辺に左から $\left\langle n_a^0\right|$ を作用する．

$$\left\langle n_a^0\right|(E_n^0 - \hat{H}^0)\left|n^1\right\rangle + \left\langle n_a^0\right|E_n^1\left|n^0\right\rangle = \left\langle n_a\right|\hat{V}\left|n^0\right\rangle \tag{1.2.5}$$

第 1 項は $E_n^0 - E_n^0$ より 0．ここで，$\left\langle n_i^0\right|\hat{V}\left|n_j^0\right\rangle = \omega_{ij}$ とおけば

$$\alpha E_n^1 = \alpha\omega_{aa} + \beta\omega_{ab} \tag{1.2.6}$$

を得る．式 (1.2.1) の両辺に左から $\left\langle n_b^0\right|$ を作用することも考えることにより，合わせて

$$\begin{cases}\alpha\omega_{aa} + \beta\omega_{ab} = \alpha E_n^1 \\ \alpha\omega_{ba} + \beta\omega_{bb} = \beta E_n^1\end{cases} \tag{1.2.7}$$

を得る．これは行列を用いて以下のように書き直される．

$$\begin{pmatrix}\omega_{aa} - E_n^1 & \omega_{ab} \\ \omega_{ba} & \omega_{bb} - E_n^1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha \\ \beta\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 \\ 0\end{pmatrix} \tag{1.2.8}$$

$(\alpha, \beta) = (0, 0)$ 以外の解を持つには行列式が 0 となればいいので，

$$\begin{vmatrix}\omega_{aa} - E_n^1 & \omega_{ab} \\ \omega_{ba} & \omega_{bb} - E_n^1\end{vmatrix} = 0 \tag{1.2.9}$$

である．よって，1 次の摂動エネルギーとして

$$\boxed{E_n^1 = \frac{1}{2}\left[(\omega_{aa} + \omega_{bb} \pm \sqrt{(\omega_{aa} - \omega_{bb})^2 + 4|\omega_{ab}|^2})\right]} \tag{1.2.10}$$

を得る．縮退が解けてエネルギーが 2 つに分かれている．

例題 1.7

$\omega_{aa} = \omega_{bb} = 0, \omega_{ab} = \omega_{ba} = \omega$ の場合式 (1.2.8) は

$$\begin{pmatrix}-E_n^1 & \omega \\ \omega & -E_n^1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha \\ \beta\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 \\ 0\end{pmatrix} \tag{1.2.11}$$

となる．よって，

$$E_n^1 = \begin{cases}+\omega\ (\alpha = 1, \beta = 1) \\ -\omega\ (\alpha = 1, \beta = -1)\end{cases} \tag{1.2.12}$$

である．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 $E_n^0 + \omega$ をもつ状態 $\left|n_a^0\right\rangle + \left|n_b^0\right\rangle$ とエネルギー $E_n^0 - \omega$ 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．

1.2.6 物質中の電子

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確認する．
長さ L の周期ポテンシャル中の 1 次元自由電子の運動を考える．
波動関数は

$$\varphi_k(x) = \langle x|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}}\mathrm{e}^{ikx} \tag{1.2.1}$$

エネルギー固有値は

$$\varepsilon_0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \ (k = \frac{2\pi}{L}N,\ N = 0, \pm 1, \pm 2, ...) \tag{1.2.2}$$

である．
ここで $V(x+a) = V(x)$ を満たす結晶の周期ポテンシャルを摂動として加える．

$$\begin{aligned} V(x) &= 2V\cos\frac{2\pi}{a}x && (1.2.3)\\ &= V(\mathrm{e}^{i\frac{2\pi}{a}x} + \mathrm{e}^{-i\frac{2\pi}{a}x}) && (1.2.4)\\ &= V(\mathrm{e}^{igx} + \mathrm{e}^{-igx}) && (1.2.5)\\ g &\equiv \frac{2\pi}{a} && (1.2.6) \end{aligned}$$

2 次摂動まで含めるとエネルギーは次のようになる．

$$E_n = E_n^0 + \left\langle n^0\right|\hat{V}\left|n^0\right\rangle + \sum_{m\neq n}\frac{\left|\left\langle m^0\right|\hat{V}\left|n^0\right\rangle\right|^2}{E_n^0 - E_m^0} \tag{1.2.7}$$

ここで，状態及びエネルギーのラベリングを n から k に変更する．$V_{k'k} = \langle k'|\hat{V}|k\rangle$ として式 (??) を書き換える．

$$E(k) = \varepsilon^0(k) + V_{kk} + \sum_{k'\neq k}\frac{|V_{k'k}|^2}{\varepsilon^0(k) - \varepsilon^0(k')} \tag{1.2.8}$$

摂動によるエネルギーは

$$\begin{aligned} V_{k'k} &= \frac{V}{L}\int_{-L/2}^{L/2}\varphi_{k'}^*(x)\hat{V}(x)\varphi_k(x)dx && (1.2.9)\\ &= V\left[\frac{\sin\frac{qL}{2}}{\frac{qL}{2}} + \frac{\sin\frac{q'L}{2}}{\frac{q'L}{2}}\right] && (1.2.10)\\ & && (1.2.11) \end{aligned}$$

と計算される．($q \equiv -k' + g + k,\ q' \equiv -k' - g + k$) 摂動によるエネルギーは sinc 関数の形になっているので $L \to \infty$ ではデルタ関数に近似できる．よって，

$$V_{k'k} = V(\delta_{q,0} + \delta_{q',0}) = \begin{cases} V \ \text{ if } k' = k + g \text{ or } k' = k - g \\ 0 \text{ otherwise} \end{cases} \tag{1.2.12}$$

である．したがってエネルギーは

$$E(k) = \varepsilon^0(k) + \frac{V^2}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k+g)} + \frac{V^2}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k-g)} \tag{1.2.13}$$

となる．この振る舞いをを 1st Brillouin Zone の内外で確認する (対称性から右側のみ).

1st Brillouin Zone 内側 ($k = k_1 < \dfrac{\pi}{a}$)
$\varepsilon(k)$ は放物線なので

$$\begin{cases} \varepsilon(k_1) \ll \varepsilon^0(k_1 + g) \\ \varepsilon(k_1) < \varepsilon^0(k_1 - g) \end{cases} \tag{1.2.14}$$

が成りたつ．よって，$E(k) < \varepsilon^0(k)$．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．
1st Brillouin Zone 外側 $(k = k_2 > \frac{\pi}{a})$
同様に考え，

$$\begin{cases} \varepsilon(k_2) \ll \varepsilon^0(k_2 + g) \\ \varepsilon(k_2) > \varepsilon^0(k_2 - g) \end{cases} \tag{1.2.15}$$

である．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．しかし，式 (**??**) に $k = \pm\frac{\pi}{a}$ 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 ΔE を求める．
式 (1.2.10) で $a = \frac{\pi}{a}$，$b = -\frac{\pi}{a}$ とする．$V_{kk} = 0, V_{ab} = V$ なので，2 次摂動によるエネルギーは

$$E = \pm\frac{1}{2}\sqrt{4|V|^2} \tag{1.2.16}$$
$$= \pm V \tag{1.2.17}$$

である．よって，

$$\Delta E = 2V \tag{1.2.18}$$

を得る．また，$E = \pm V$ に対応する波動関数はそれぞれ

$$\psi_+ = \varphi_{k=\pi/a} + \varphi_{k=-\pi/a} \sim \cos\frac{\pi}{a}x \tag{1.2.19}$$
$$\psi_- = \varphi_{k=\pi/a} - \varphi_{k=-\pi/a} \sim \sin\frac{\pi}{a}x \tag{1.2.20}$$

であり，定在波が生じる．
バンドギャップの起源は Bragg 反射である．Bragg 反射は以下の式を満たす．

$$2a\sin\theta = \lambda \tag{1.2.21}$$

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

$$k = \frac{\pi}{a} \tag{1.2.22}$$

と書き換えられる．上の条件を満たす波数のみが反射し，定在波をつくる．sin 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．cos 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，sin の方はエネルギーが低くなり，cos の方は高くなる．これによりバンドギャップが生じる．

1.2.7　練習問題

練習問題 1.5: 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．

$$\psi_a^0 = \psi_0(x)\psi_1(y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{m\omega}{\hbar}y\exp\left(\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2 + y^2)\right) \tag{1.2.1}$$
$$\psi_a^0 = \psi_1(x)\psi_0(y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{m\omega}{\hbar}x\exp\left(\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2 + y^2)\right) \tag{1.2.2}$$

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

$$\begin{pmatrix} \omega_{aa} - E_n^1 & \omega_{ab} \\ \omega_{ba} & \omega_{bb} - E_n^1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1.2.3}$$

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．

$$W_{aa} = \int\int \psi_a^0 \hat{H}' \psi_a^0 dxdy \tag{1.2.4}$$
$$= \varepsilon m\omega^2 \int |\psi_0(x)|^2 x dx \int |\psi_1(x)|^2 y dy \tag{1.2.5}$$
$$= 0 = W_{bb} \tag{1.2.6}$$

$$W_{ab} = \left[\int \psi_0(x)\varepsilon m\omega^2 x \psi_1(x) dx\right]^2 \tag{1.2.7}$$
$$= \varepsilon\frac{\hbar\omega}{2}\left[\int \psi_0(x)(\hat{a}_+ + \hat{a}_-)\psi_1(x)dx\right]^2 \tag{1.2.8}$$
$$= \varepsilon\frac{\hbar\omega}{2}\left[\int \psi_0(x)\psi_0(x)dx\right]^2 \tag{1.2.9}$$
$$= \varepsilon\frac{\hbar\omega}{2} \tag{1.2.10}$$

よって，摂動による補正エネルギーは $E_1 = \pm\varepsilon\frac{\hbar\omega}{2}$，固有関数は

$$\psi_\pm^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_b^0 \pm \psi_a^0) \tag{1.2.11}$$

である．

1.3 摂動 II(非定常摂動)

摂動項が時間に依存する場合の摂動 (time-dependent perturbation)[7]を扱う．
時間に依存する Schrödinger 方程式

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle \tag{1.3.1}$$

(i)$\hat{H} = \hat{H}^0$ の場合[8]
量子状態の時間発展は時間発展演算子 $\mathrm{e}^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}$ を用いて次のように表すことができる[9][10]．

$$|\psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{-i\hat{H}^0 t/\hbar}|\psi(0)\rangle \tag{1.3.2}$$
$$= \sum_n c_n(0)\mathrm{e}^{-i\hat{H}^0 t/\hbar}|n\rangle \tag{1.3.3}$$
$$= \sum_n c_n(0)\mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar}|n\rangle \tag{1.3.4}$$

(ii)$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V}(t)$ の場合
$\hat{V}$ の効果を $c_n(t)$ に押し付け．

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)\mathrm{e}^{-iE_n t/\hbar}|n\rangle \tag{1.3.5}$$

とする．$c_n(t)$ が求まれば量子系の時間発展がわかる．

[7]電磁波による摂動など
[8]$\hat{H}^0$ は厳密に解ける Hamiltonian.
[9]$|\psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}|\psi(0)\rangle \approx \left(\hat{I} - i\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right)|\psi(0)\rangle = \left(\hat{I} + t\frac{d}{dt}\right)|\psi(0)\rangle$ より確かに時間発展する，と私は解釈する．
[10]演算子が交換するときは数字と同じ扱いをしても良いと考える．一般に，演算子は次の BCH 公式を満たす．$\mathrm{e}^{\hat{A}}\mathrm{B}^{\hat{B}} = \exp\left\{\hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}] + \cdots\right\} \neq \mathrm{e}^{\hat{A}+\hat{B}}$

1.3.1　相互作用表示

非定常摂動の運動は Schrödinger 表示で

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{d}{dt}\left|\psi(t)\right\rangle = \left(\hat{H}^0 + \hat{V}(t)\right)\left|\psi(t)\right\rangle \\ \left|\psi(t)\right\rangle = \displaystyle\sum_n c_n(t)\mathrm{e}^{-iE_nt/\hbar}\left|n\right\rangle \end{cases} \tag{1.3.1}$$

と書ける．これを次の**相互作用表示** (interaction picture) を用いて書き直す．

相互作用表示

$$\left|\psi(t)\right\rangle_I = \mathrm{e}^{i\hat{H}^0t/\hbar}\left|\psi(t)\right\rangle \tag{1.3.2}$$

実際，相互作用表示を用いると，

$$\left|\psi(t)\right\rangle_I = \mathrm{e}^{i\hat{H}^0t/\hbar}\sum_n c_n(t)\mathrm{e}^{-iE_nt/\hbar}\left|n\right\rangle \tag{1.3.3}$$

$$= \sum_n c_n(t)\left|n\right\rangle \tag{1.3.4}$$

であり．式 (??) の 2 式目と同じものが得られる．
相互作用表示の時間微分を計算してみる．

$$i\hbar\frac{d}{dt}\left|\psi(t)\right\rangle_I = i\hbar\left(i\frac{\hat{H}^0}{\hbar}\right)\mathrm{e}^{i\hat{H}^0t/\hbar}\left|\psi(t)\right\rangle + i\hbar\mathrm{e}^{i\hat{H}^0t/\hbar}\frac{d}{dt}\left|\psi(t)\right\rangle \tag{1.3.5}$$

$$= \mathrm{e}^{i\hat{H}^0t/\hbar}\hat{V}(t)\left|\psi(t)\right\rangle \tag{1.3.6}$$

$$= \mathrm{e}^{i\hat{H}^0t/\hbar}\hat{V}(t)\mathrm{e}^{-i\hat{H}^0t/\hbar}\mathrm{e}^{i\hat{H}^0t/\hbar}\left|\psi(t)\right\rangle \tag{1.3.7}$$

$$= \mathrm{e}^{i\hat{H}^0t/\hbar}\hat{V}(t)\mathrm{e}^{-i\hat{H}^0t/\hbar}\left|\psi(t)\right\rangle_I \tag{1.3.8}$$

$$\equiv \hat{V}_I(t)\left|\psi(t)\right\rangle_I \tag{1.3.9}$$

Schrödinger 方程式に似た式が得られた．これを**朝永・Schwinger 方程式**という[11][12] [13] [14]．

朝永・Schwinger 方程式

$$i\hbar\frac{d}{dt}\left|\psi(t)\right\rangle_I = \hat{V}_I(t)\left|\psi(t)\right\rangle_I \tag{1.3.10}$$

$$\hat{V}_I(t) = \mathrm{e}^{i\hat{H}^0t/\hbar}\hat{V}(t)\mathrm{e}^{-i\hat{H}^0t/\hbar} \tag{1.3.11}$$

1.3.2　$c_n(t)$ に関する連立方程式

式 (??) に左から $\left\langle m\right|$ を演算する ($\hat{H}^0\left|m\right\rangle = E_m\left|m\right\rangle$)．
左辺は

$$\left\langle m\right| i\hbar\frac{d}{dt}\sum_n c_n(t)\left|n\right\rangle \tag{1.3.1}$$

$$= i\hbar\frac{d}{dt}c_m(t) \tag{1.3.2}$$

[11] Schrödinger 描像は量子状態が時間発展するとみなす．Heisenberg 描像は物理量が時間発展するとみなす．相互作用表示はその中間であるといえる．
[12] 朝永振一郎 (1906-1979)
[13] Julian Schwinger(1918-1994)
[14] 朝永と Schwinger は 1964 年に Richard Feynmann とともにノーベル賞を受賞．

右辺は

$$\langle m|\,\hat{V}_I(t)\sum_n c_n(t)\,|n\rangle \tag{1.3.3}$$

$$=\sum_n c_n(t)\mathrm{e}^{-i\frac{(E_n-E_m)t}{\hbar}}\,\langle m|\,\hat{V}(t)\,|n\rangle \tag{1.3.4}$$

となる．よって，非定常摂動の時間発展は以下の式を満たす．

$\hat{H}(t)=\hat{H}^0+\hat{V}(t)$

$$|\psi(t)\rangle_I=\sum_n c_n(t)\,|n\rangle \tag{1.3.5}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_m(t)=\sum_n c_n(t)V_{mn}\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t} \tag{1.3.6}$$

$$V_{mn}=\langle m|\,\hat{V}(t)\,|n\rangle \tag{1.3.7}$$

$$\omega_{mn}=\frac{E_m-E_n}{\hbar}=-\omega_{nm} \tag{1.3.8}$$

これは c_n の連立方程式になっており解くことは困難である．よって近似を加える．

1.3.3　2 準位系

厳密に解くことのできる 2 準位系

$$|1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\ |2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},\ \hat{H}^0=\begin{pmatrix}E_1&0\\0&E_2\end{pmatrix} \tag{1.3.1}$$

に摂動を加える (E_1，E_2 はそれぞれ $|1\rangle$，$|2\rangle$ のエネルギー固有値)．摂動は次のようにする[15]．

$$\hat{V}(t)=\begin{pmatrix}0&\gamma\mathrm{e}^{i\omega t}\\\gamma\mathrm{e}^{-i\omega t}&0\end{pmatrix} \tag{1.3.2}$$

よって，Hamiltonian は，

$$\hat{H}=\hat{H}^0+\hat{V}(t)=\begin{pmatrix}E_1&\gamma\mathrm{e}^{i\omega t}\\\gamma\mathrm{e}^{-i\omega t}&E_2\end{pmatrix} \tag{1.3.3}$$

である．t に依存する非対角項が存在するため $|1\rangle$ と $|2\rangle$ が t に依存して混ざってしまう．
この系の量子状態は相互作用表示を使って，

$$|\psi(t)\rangle_I=c_1(t)\,|1\rangle+c_2(t)\,|2\rangle \tag{1.3.4}$$

と表される．$V_{11}=V_{22}=0$, $V_{12}=V_{21}=\gamma\mathrm{e}^{-i\omega t}$ であるから，

$$\begin{cases}i\hbar\dfrac{d}{dt}c_1=c_2\gamma\mathrm{e}^{i(\omega-\omega_{21})t}\\ i\hbar\dfrac{d}{dt}c_2=c_1\gamma\mathrm{e}^{-i(\omega-\omega_{21})t}\end{cases} \tag{1.3.5}$$

が成り立つ．次に，$\Delta\omega\equiv\omega-\omega_{21}$ とし，上の連立微分方程式を解く．
2 式目を 1 式目に代入して c_1 を消去すると

$$\ddot{c_2}+i\Delta\omega\dot{c_2}+\left(\frac{\gamma}{\hbar}\right)^2c_2=0 \tag{1.3.6}$$

$c_2(t)=\mathrm{e}^{i\lambda t}$ を代入すると

$$\lambda^2+\Delta\omega\lambda-\left(\frac{\gamma}{\hbar}\right)=0 \tag{1.3.7}$$

[15] γ は摂動の強さを表す．

$$\lambda = -\frac{\Delta\omega}{2} \pm \sqrt{(\Delta\omega/2)^2 + (\gamma/\hbar)^2} \tag{1.3.8}$$

を得る．ここで

$$\Omega = \sqrt{(\Delta\omega/2)^2 + (\gamma/\hbar)^2} \tag{1.3.9}$$

を **Rabi 周波数** (Rabi frequency) という[16][17].

Rabi 周波数

$$\Omega = \sqrt{(\Delta\omega/2)^2 + (\gamma/\hbar)^2} \tag{1.3.10}$$

よって，c_2 の一般解は

$$c_2(t) = \mathrm{e}^{-i\Delta\omega t/2}\left(a\mathrm{e}^{i\Omega t} + b\mathrm{e}^{-i\Omega t}\right) \tag{1.3.11}$$

となる．初期条件を $c_1(0) = 1$，$c_2(0) = 0$ とすると，

$$c_2(t) = -i\frac{\gamma}{\hbar\Omega}\mathrm{e}^{-i\Delta\omega t/2}\sin\Omega t \tag{1.3.12}$$

である．この系の量子状態は

$$|\psi(t)\rangle_I = c_1(t)\,|1\rangle + c_2(t)\,|2\rangle \tag{1.3.13}$$

だから，時刻 t で $|2\rangle$ に状態を見出す確率は

$$|c_2(t)|^2 = \frac{(\gamma/\hbar)^2}{\Omega^2}\sin^2\Omega t \tag{1.3.14}$$

である．確率が周期的に変化することがわかる．
振幅の大きさは

$$\frac{(\gamma/\hbar)^2}{(\gamma/\hbar)^2 + (\Delta\omega/2)^2} \tag{1.3.15}$$

と表されるので，$\Delta\omega = \omega - \omega_{12} = 0$ のときに最大となる．つまり，摂動の周波数 ω と 2 準位のエネルギー差に由来する ω_{12} が一致したときに遷移が起こりやすい．

共鳴条件

$$\omega = \omega_{12} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \tag{1.3.16}$$

1.3.4 近似解

時間に依存する摂動がある量子系の時間発展は次の式で表されることを確認した．

$$\begin{cases} |\psi(t)\rangle_I = \displaystyle\sum_n c_n(t)\,|n\rangle \\ i\hbar\dfrac{d}{dt}c_m(t) = \displaystyle\sum_n V_{mn}(t)\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}c_n(t) \end{cases} \tag{1.3.1}$$

一般に式 (**??**) を解くことはできない．そこで近似を加える．
$\hat{V}(t) \to \lambda\hat{V}(t)$ として $c_n(t)$ をべき級数展開する．

$$c_n(t) = c_n^0(t) + \lambda c_n^1(t) + \lambda^2 c_n^2(t) + \cdots \tag{1.3.2}$$

これを式 (**??**) の第 2 式に代入して整理すると λ^0 の係数比較から

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_m^0(t) = 0 \tag{1.3.3}$$

[16] I.I.Rabi(1898-1988)
[17] 量子状態の振動を **Rabi 振動** (Rabi oscillation) という．

λ^1 の係数比較から

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_m^1(t)=\sum_n V_{mn}(t)\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}c_n^0(t) \tag{1.3.4}$$

を得る．式 (**??**) より，

$$c_m^0(t)=\mathrm{const.} \tag{1.3.5}$$

である．以下では，$t=t_0$ から摂動 $\hat{V}(t)$ を加え始めたとする．また，$t=t_0$ で系の量子状態が $|i\rangle$ であったとする．このとき

$$\begin{cases} c_i^0(t_0)=1 \\ c_m^0(t_0)=0\ (m\neq i) \end{cases} \tag{1.3.6}$$

である．式 (**??**) から 0 次の係数は定数なので

$$\begin{cases} c_i^0(t)=1 \\ c_m^0(t)=0\ (m\neq i) \end{cases} \tag{1.3.7}$$

が得られる．この系の状態は初期状態 $|i\rangle$ に依ることがわかったのでこれからは $c_m(t)$ を $c_{m,i}(t)$ と表記する．式 (**??**) から

$$i\hbar\frac{d}{dt}c_{m,i}^1(t)=\sum_n V_{mn}(t)\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}c_{n,i}^0(t) \tag{1.3.8}$$

$$=V_{m,i}(t)\mathrm{e}^{o\omega_{mi}t} \tag{1.3.9}$$

$$c_{m,i}^1(t)=-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t V_{m,i}(t)\mathrm{e}^{i\omega_{mi}t}dt \tag{1.3.10}$$

である．また，系の量子状態は

$$|\psi(t)\rangle_I=\sum_n c_{n,i}(t)\,|n\rangle \tag{1.3.11}$$

$$\simeq\sum_n[c_{n,i}^0(t)+c_{n,i}^1(t)]\,|n\rangle \tag{1.3.12}$$

$$=|i\rangle+c_{i,i}^1(t)\,|i\rangle+\sum_{n\neq i}c_{n,i}^1(t)\,|n\rangle \tag{1.3.13}$$

と表される．よって

$|\psi(t_0)\rangle_I=|i\rangle$ の時間発展

$$|\psi(t)\rangle_I=(1+c_{i,i}^1(t))\,|i\rangle+\sum_{n\neq i}c_{n,i}^1(t)\,|n\rangle \tag{1.3.14}$$

$$c_{n,i}^1(t)=-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t V_{n,i}\mathrm{e}^{i\omega_{ni}t}dt \tag{1.3.15}$$

が得られる．このとき，始状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ $(f\neq i)$ への遷移確率は

$$|\langle f|\psi(t)\rangle_I|^2=|(1+c_{i,i}^1(t))\,\langle f|i\rangle+\sum_{n\neq i}c_{n,i}^1(t)\,\langle f|n\rangle|^2=|c_{f,i}^1(t)|^2 \tag{1.3.16}$$

である．

1.3.5 一定の摂動

時刻 $t=0$ から摂動 $\hat{V}$ を加え始めたとする．

$$\hat{V}(t)=\begin{cases} 0\ (t\leq 0) \\ \hat{V}\ \ (t>0) \end{cases} \tag{1.3.1}$$

このとき

$$V_{fi}(t) = \langle f|\hat{V}(t)|i\rangle = \begin{cases} 0 \ (t \le 0) \\ \langle f|\hat{V}|i\rangle \ \ (t > 0) \end{cases} \tag{1.3.2}$$

である．ここで $\langle f|\hat{V}|i\rangle = V_{fi}$ とする．$t=0$ で量子状態は $|i\rangle$ であったとする．

$$\begin{aligned} c^1_{f,i}(t) &= -\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{fi}\mathrm{e}^{i\omega_{fi}t}dt && (1.3.3) \\ &= 2i\exp\left(-i\frac{\omega_{fi}t}{2}\right)\sin\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right) && (1.3.4) \end{aligned}$$

よって $|i\rangle$ から $|f\rangle$ への遷移確率は

$$|c^1_{f,i}(t)|^2 = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2}\left(\frac{\sin\left(\omega_{fi}t/2\right)}{(\omega_{fi}/2)}\right)^2 \tag{1.3.5}$$

であり，$\sin\left(\omega_{fi}t/2\right)$ が 0 でないときのみ $|i\rangle$ から $|f\rangle$ への遷移が起きることがわかる．また，$\left(\frac{\sin\left(\omega_{fi}t/2\right)}{(\omega_{fi}/2)}\right)^2$ は $|\omega_{fi}| < 2\pi/t$ で有効な値をもつ．従って，t が小さいときはこの範囲が十分広く，$\omega_{fi} \neq 0$ の状態への遷移が起こりうる．しかし，t が大きいときは $\omega_{fi} \simeq 0$ の状態への遷移しか起きない．通常は $t \to \infty$ と考えてよい．

$$\lim_{t\to\infty}\left(\frac{\sin\left(\omega t/2\right)}{\omega t/2}\right)^2 = 2\pi t\delta(\omega) \tag{1.3.6}$$

を使うと[18]，

$$\begin{aligned} \lim_{t\to\infty}|c^1_{f,i}(t)|^2 &= \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2}2\pi t\delta(\omega_{f,i}) && (1.3.7) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2\delta(E_f - E_i)t && (1.3.8) \end{aligned}$$

が得られる．よって，単位時間当たりの $|i\rangle$ から $|f\rangle$ への遷移確率は

$$\begin{aligned} \omega_{i\to f} &= |c^1_{f,i}(t)|^2/t && (1.3.9) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\hat{V}|i\rangle\right|^2\delta(E_f - E_i) && (1.3.10) \end{aligned}$$

である．これを **Fermi の黄金律**という[19]．

Fermi の黄金律

$$\omega_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\hat{V}|i\rangle\right|^2\delta(E_f - E_i) \tag{1.3.11}$$

例題 1.8

電子の弾性散乱弾性散乱では散乱前後で粒子のエネルギーが保存される．電子のエネルギーは

$$E_{\boldsymbol{k'}} = \frac{\hbar^2|\boldsymbol{k'}|^2}{2m} \tag{1.3.12}$$

と表される．よって，終状態は多く存在する．始状態 i から終状態グループ $\{f\}$ への遷移確率を求める．

$$\omega_{i\to\{f\}} = \sum_f \omega_{i\to f} \tag{1.3.13}$$

[18] $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$

[19] Enrico Fermi(1901-1954)

$$= \sum_f \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\,\hat{V}\,|i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i) \tag{1.3.14}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar}\overline{\left|\langle f|\,\hat{V}\,|i\rangle\right|^2}\sum_f \delta(E_f - E_i) \tag{1.3.15}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar}\overline{\left|\langle f|\,\hat{V}\,|i\rangle\right|^2}\rho(E_f) \tag{1.3.16}$$

$\overline{\left|\langle f|\,\hat{V}\,|i\rangle\right|^2}$ は散乱体の性質を，状態密度 $\rho(E_f)$ は物質の性質を反映している．この関係も Fermi の黄金律という．

1.3.6 調和摂動

時間に依存する摂動を調和摂動という．以下の摂動を考える[20]．

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} 0\ (t \le 0) \\ 2V\cos\omega t\ (t > 0) \end{cases} \tag{1.3.1}$$

$2V\cos\omega t = V(\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t})$ であるので，

$$c^1_{f,i}(t) = \frac{i}{\hbar}\int_0^t \langle f|\,\hat{V}\,|i\rangle\,(\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t})\mathrm{e}^{i\omega_{fi}t}dt \tag{1.3.2}$$

$$= -\frac{V_{fi}}{\hbar}\left(\frac{\mathrm{e}^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi}+\omega} + \frac{\mathrm{e}^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi}-\omega}\right) \tag{1.3.3}$$

を得る．ここで $V_{fi} = \langle f|\,\hat{V}\,|i\rangle$ とした．
(i)$\omega_{fi} - \omega \approx 0$ のとき
式 (**??**) の第 2 項は第 1 項より十分大きい．よって，

$$c^1_{f,i}(t) \approx -\frac{V_{fi}}{\hbar}\frac{\mathrm{e}^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi}-\omega} = -\frac{V_{fi}}{\hbar}\mathrm{e}^{i\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}\frac{\sin\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \tag{1.3.4}$$

と近似できる．このとき $|i\rangle \to |f\rangle$ の遷移確率は

$$|c^1_{f,i}(t)|^2 = \frac{V_{fi}^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2} \tag{1.3.5}$$

$\dfrac{\sin^2\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}\right)^2}$ は $t \to \infty$ で $2\pi t\delta(\omega_{fi} - \omega) = 2\pi t\hbar\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ と近似できるので単位時間当たりの遷移確率は

$$\omega_{f\to i} = \frac{|c^1_{f,i}(t)|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{1.3.6}$$

である．これも Fermi の黄金律という．$E_f = E_i + \hbar\omega$ へと遷移することがわかる．
(ii)$\omega_{fi} + \omega \approx 0$ のとき式 (**??**) の第 1 項が支配的となる．上記の議論を $\omega \to \omega$ と置き換えて繰り返すと単位時間当たりの遷移確率として

$$\omega_{i\to f} = \frac{|c^1_{f,i}(t)|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{fi}|^2\delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \tag{1.3.7}$$

を得る．$E_f = E_i - \hbar\omega$ へと遷移することがわかる．

[20] 光のイメージ

1.3.7 電磁場中の電子

電磁場中の電子の運動方程式は

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = -e(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) \tag{1.3.1}$$

である．電磁場中の電子の Hamiltonian は

電磁場中の電子の Hamiltonian

$$H = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} + e\boldsymbol{A})^2 - e\varphi \tag{1.3.2}$$

である．ここで $\boldsymbol{A}$ はベクトルポテンシャルで

$$\boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} - \nabla\varphi,\ \boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A} \tag{1.3.3}$$

を満たす．
本節では $U(1)$[21]Gauge 対称性を扱い説明し電磁場の起源を探る．

1.3.7.1 大域的 Gauge 変換

波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ を次のように変換する．

$$\psi(\boldsymbol{r}) \to \psi'(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{i\alpha}\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1.3.4}$$

これを Schrödinger 方程式に代入する．

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi' = \mathrm{e}^{i\alpha}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi \tag{1.3.5}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi \to -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi' = -\mathrm{e}^{i\alpha}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi \tag{1.3.6}$$

よって，

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi' = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi' \tag{1.3.7}$$

が成り立つことがわかる．また期待値も

$$\langle\psi|\,\hat{A}\,|\psi\rangle = \langle\psi'|\,\hat{A}\,|\psi'\rangle \tag{1.3.8}$$

である．つまり，物理は大域的 Gauge 変換に対して不変である．

1.3.7.2 局所的 Gauge 変換

波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ を次のように変換する．

$$\psi(\boldsymbol{r}) \to \psi'(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{i\alpha(\boldsymbol{r})}\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1.3.9}$$

この場合，運動量が Gauge 不変でなくなってしまう．例えば波動関数の微分を計算すると

$$\nabla\psi'(\boldsymbol{r}) = i(\nabla\alpha(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{i\alpha(\boldsymbol{r})})\psi(\boldsymbol{r}) + \mathrm{e}^{i\alpha(\boldsymbol{r})}\nabla\psi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{i\alpha((\boldsymbol{r}))}(\nabla + i\nabla\alpha(\boldsymbol{r}))\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1.3.10}$$

余分な項が加わってしまう．よって，

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\psi' \neq -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi' \\ \langle\psi|\,\hat{A}\,|\psi\rangle \neq \langle\psi'|\,\hat{A}\,|\psi'\rangle \end{cases} \tag{1.3.11}$$

である．したがって，局所 Gauge 変換に対して物理は不変ではない．
局所 Gauge 不変性を基本原理とする物理を再構築する．

[21]Unitary

Chapter 2

散乱理論

Chapter 3

相対論的量子論