ここでは，2 次摂動を用いた例題として Stark 効果[1][2]を考えよう．

例題 0.1: 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,

$$U(x) \coloneqq \begin{cases} 0 & |x| \leq L/2 \\ \infty & \text{otherwise} \end{cases} \tag{0.0.1}$$

$$V(x) \coloneqq -e\varphi(x) = eEx \ (e > 0) \tag{0.0.2}$$

$$\hat{H}^{(0)} \coloneqq -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \hat{U}(x) \tag{0.0.3}$$

$$\hat{H} \coloneqq \hat{H}^{(0)} + \hat{V}(x) \tag{0.0.4}$$

$$\tag{0.0.5}$$

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,

$$E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2,\ (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{0.0.6}$$

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{2}{L}}\cos\left(\dfrac{n\pi}{L}x\right) & n : \text{odd} \\ \sqrt{\dfrac{2}{L}}\sin\left(\dfrac{n\pi}{L}x\right) & n : \text{even} \end{cases} \tag{0.0.7}$$

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

$$E_1^{(2)} = \sum_{m\neq 1}\frac{|V_{m1}|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{0.0.8}$$

$$V_{m1} = eE\int \varphi_m^* x \varphi_1 \,\mathrm{d}x \tag{0.0.9}$$

$$\begin{cases} = 0 & n : \text{odd} \\ \neq 0 & n : \text{even} \end{cases} \tag{0.0.10}$$

$$E_1^{(2)} = \frac{|V_{21}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \frac{|V_{41}|^2}{E_1^{(0)} - E_4^{(0)}} + \cdots \tag{0.0.11}$$

$$\approx \frac{|V_{21}|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \tag{0.0.12}$$

$$= -\frac{256}{234\pi^4}\frac{(eEL)^2}{E_1^{(0)}} \tag{0.0.13}$$

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．対称性より不合理である．

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