物性論

【問】近似法に関する以下の文章を読んで，設問１）～５）に答えよ。

縮退のない系において，エルミート（Hermite）演算子であるハミルトニアン$\hat{H}_0$の固有値$E_i^{(0)}$と固有関数$\psi_i^{(0)}$がすでに得られていて

$$\hat{H}_0\psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\psi_i^{(0)} \qquad (i = 1, 2, \cdots) \tag{1}$$

が成り立つ。この無摂動項$\hat{H}_0$に摂動項$\lambda\hat{H}'$を加えた新たなハミルトニアン

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}' \qquad (\lambda \neq 0) \tag{2}$$

の固有値をE_n，固有関数をψ_nと表記すると

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \qquad (n = 1, 2, \cdots) \tag{3}$$

が成り立つ。

E_nとψ_nをλ（実数）の冪級数で展開して

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{4}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots \tag{5}$$

と表し，(2),(4),(5)を(3)に代入して，λの２次以上の高次項を無視すると

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} - E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + \lambda\left(\boxed{\text{ア}} - E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} - E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}\right) = 0 \tag{6}$$

が得られる。これより

$$\boxed{\text{ア}} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \tag{7}$$

が要請される。

ここで$\psi_n^{(1)}$を$\hat{H}_0$の固有関数系$\left\{\psi_i^{(0)}\right\}$によって展開して

$$\psi_n^{(1)} = \sum_i a_i\psi_i^{(0)} \tag{8}$$

と表し，(8)を(7)に代入して

$$\boxed{\text{イ}} = E_n^{(0)}\sum_i a_i\psi_i^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \tag{9}$$

とし，(9)の両辺に$\psi_n^{(0)*}$（$*$は複素共役を表す）を掛けて積分して整理すると

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} \tag{10}$$

$$H'_{nn} = \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}\mathrm{d}\tau = \langle n|\hat{H}'|n\rangle \quad (\mathrm{d}\tau\text{は体積素片}) \tag{11}$$

を得る。これを用いれば，１次摂動の範囲でのエネルギーを

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda H'_{nn} \tag{12}$$

と表すことができる。

また，(9)の両辺に$\psi_j^{(0)*}$を掛けて積分して整理すると

$$a_j = \frac{H'_{jn}}{\boxed{\text{ウ}}} \qquad (j \neq n) \tag{13}$$

$$H'_{jn} = \int \psi_j^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau = \langle j|\hat{H}'|n\rangle \qquad (j \neq n) \tag{14}$$

を得る。

さらに，(5)に規格化条件を適用し，λの 1 次の項についての要請を考慮して

$$\boxed{\text{エ}} + \int \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau = 0 \tag{15}$$

を得る。(15)に(8)を代入して$\psi_i^{(0)}$の規格直交性を考慮すると

$$a_n + \boxed{\text{オ}} = 0 \tag{16}$$

を得る。これはa_nが純虚数であることを示すので

$$a_n = i\theta \tag{17}$$

とおくことができる（θは実数)。これを用いてψ_nをλの 1 次までの近似で表すと

$$\psi_n = \mathrm{e}^{\lambda i\theta} \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{i \neq n} a_i \psi_i^{(0)} \tag{18}$$

を得る。これは

$$a_n = 0 \tag{19}$$

としてよいことを示す。このようにして，1 次摂動の範囲での波動関数として

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{i \neq n} \frac{H'_{in}}{\boxed{\text{カ}}} \psi_i^{(0)} \tag{20}$$

を得る。$\lambda\hat{H}'$をあらためて$\hat{V}'$と書くことにすると，1 次摂動までの固有エネルギーと固有関数を

$$E_n = E_n^{(0)} + V'_{nn} \tag{21}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{i \neq n} \frac{V'_{in}}{\boxed{\text{カ}}} \psi_i^{(0)} \tag{22}$$

$$V'_{in} = \int \psi_i^{(0)*} \hat{V}' \psi_n^{(0)} \mathrm{d}\tau = \langle i|\hat{V}'|n\rangle \tag{23}$$

と表すことができる。

ここで$n = 1$の状態について考察する。簡単のため

$$V'_{11} = 0 \tag{24}$$

とする。$E_1^{(0)} - E_i^{(0)}$を，iに依存しないk^{-1}で置き換えれば，

$$\psi_1 = \left(1 + k\hat{V}'\right)\psi_1^{(0)} \tag{25}$$

を得る。

次に，変分法を使ってkの値を最適化する。

(25)のψ_1を用いたエネルギー期待値εは

$$\mathcal{E}=\frac{\int\psi_1^*(\hat{H}_0+\hat{V}')\psi_1\mathrm{d}\tau}{\int\psi_1^*\psi_1\mathrm{d}\tau}\cong\frac{E_1^{(0)}+(k+k^*)\boxed{\text{キ}}+\boxed{\text{ク}}\langle 1|\hat{V}'\hat{H}_0\hat{V}'|1\rangle}{1+|k|^2\boxed{\text{キ}}}$$

$$\cong E_1^{(0)}+(k+k^*)\boxed{\text{キ}}+\boxed{\text{ク}}\left\langle 1\middle|\hat{V}'\left(\boxed{\text{ケ}}\right)\hat{V}'\middle|1\right\rangle \tag{26}$$

と表される。

$$k=a\mathrm{e}^{i\delta}\qquad(a\neq 0) \tag{27}$$

とおいて

$$\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\delta}=-\boxed{\text{コ}}\boxed{\text{キ}}\sin\delta=0 \tag{28}$$

より

$$\delta=0 \tag{29}$$

とすればよいことが分かる。つまりkは実数である。さらに

$$\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial a}=2\boxed{\text{キ}}+\boxed{\text{サ}}\left\langle 1\middle|\hat{V}'\left(\boxed{\text{ケ}}\right)\hat{V}'\middle|1\right\rangle=0 \tag{30}$$

より

$$k=a=-\frac{\boxed{\text{キ}}}{\left\langle 1\middle|\hat{V}'\left(\boxed{\text{ケ}}\right)\hat{V}'\middle|1\right\rangle} \tag{31}$$

を得る。これが最適化したkである。これにより，次式を得る。

$$E_1\leq E_1^{(0)}-\frac{\boxed{\text{シ}}}{\left\langle 1\middle|\hat{V}'\left(\boxed{\text{ケ}}\right)\hat{V}'\middle|1\right\rangle} \tag{32}$$

1）　$\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{シ}}$に入る適切な文字式を書け。

2）　(8)のように$\psi_n^{(1)}$を$\hat{H}_0$の固有関数系$\left\{\psi_i^{(0)}\right\}$によって展開してよいのはなぜか。その理由を答えよ。

3）　(18)を，如何なる近似を用いるかを説明しつつ導出せよ。

4）　なぜ(19)のように決めてよいのかを説明せよ。

5）　(25)を導出せよ。なお，

$$\sum_i|i\rangle\langle i|=1 \tag{33}$$

を用いてよい。