1　基礎

- $\phi_i = |i>$(ケット)、$\phi_i^* = <i|$(ブラ)
- 内積　$<i|j> = \int \phi_i^*(x)\phi_j(x)dx$
- 相互直交性（ユニタリー）$<i|i> = 1$
- 直交基底$<i|j> = \delta_{ij}$
- $|i>, <j|$ の演算の定義 $|i><j|x>$
- (ユニタリ基底で作られた) 空間の完全性
  $\sum_i |i><i| = \boldsymbol{I}$
- 演算子 (operator)[1] $L|A> = |B>$
  - 線形演算子
    $L(|A> + |B>) = L|A> + L|B>$
  - 共役演算子
    $< A|L|C > = < L^\dagger A|C > = < (L|A>)^\dagger|C>$
  - エルミート演算子 $L = L^\dagger$
    $<A|L|C> = <LA|C>$,$<A|L|C> = <C|L|A>^*$
  - ユニタリ演算子
    $UU^\dagger = U^\dagger U = I$[2]
- 固有値問題
  $L|i> = E_i i>$(エルミート演算子の固有値は物理的に観測可能な量)
- 演算子の可換性
  $[L_1, L_2] = L_1L_2 - L_2L_1 = 0$(ポアソンの括弧)、$\neq 0$ で非可換性[3]
- 演算子のべき (power:$L^n\phi$)、
  $[F, L] = I$ なら $[L^n, F] = nL^{n-1}$
- 関数集合の展開形式
  $\sum_i L|i><i| = \sum_i E_i|i><i|$
- L のスペクトル表示
  $L = \sum_i |i> E_i <i|$（たくさんの固有値の和）
- ハミルトン演算子 系全体のエネルギ状態を表す演算子

[1]線形空間の間の写像、関数記号$\phi = f(\psi)$ を、$\phi = T\psi$で表す (理 p173)
[2]ユニタリ変換：$L' = U^{-1}LU$
[3]$[L_1, L_2] = I$ となることがある

2　量子力学の形式表示

2.1　シュレーディンガー表示

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(r,t) = H\psi(r,t), (\psi(r,t) = U(t)\psi(r))$$

H が時間依存しない場合（エネルギー一定なら H→E）は、

$$\psi(r,t) = \exp\left(\frac{-iHt}{\hbar}\right)\psi(r)$$

2.2　ハイゼンベルグ表示

$\frac{d\phi}{dt} = 0$ とする形式

$$\psi_H(r) = U^{-1}(t)\psi_s(r,t) \quad (1)$$
$$= e^{\frac{iH}{\hbar}t}\psi_s(r)e^{-\frac{iH}{\hbar}t} \quad (2)$$

ψ_sはシュレーディンガー表示。時間に依存する演算子 $L_H(T)$ のハイゼンベルグの運動方程式

$$\frac{\partial L_H(t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar}[H, L_H(t)]$$

$$L_H(t) = e^{\frac{iH}{\hbar}t}L_s e^{-\frac{iH}{\hbar}t}$$

2.3　相互作用表示

ハミルトニアンを相互作用系 H_{int}と孤立系（自由原子）H_0に分離

$$H = H_0 + H_{int}$$

相互作用系における状態関数の定義

$$\psi_{int}(r,t) = U_0^{-1}\psi_s(r,t) = e^{\frac{iH_0}{\hbar}t}\psi_s(r,t) = e^{-\frac{iH_{int}}{\hbar}t}\psi_H(r)$$

相互作用系における状態関数の関係式

$$\imath\hbar\frac{\partial\psi_{int}(r,t)}{\partial t}=H_{int}(t)\psi_{int}(r,t)$$

相互作用演算子

$$H_{int}(t)=e^{\frac{iH_0}{\hbar}t}H_{int}e^{-\frac{iH_0}{\hbar}t}$$

2.4 運動量表示

古典的な運動量の量子化　$p=mv\rightarrow P=-i\hbar\nabla$

$$P|p>=p|p>,R|r>=r|r>,[R,P]=i\hbar$$

(R は位置の演算子 x)

- r-表示、p-表示　$<r|i>=\psi_i(r),<p|i>=\psi_i(p)$
- $|r>$表示における演算子 P の行列要素 (形式的表示) $<r'|p|r>=-i\hbar\delta'(r'-r)$, δ'は微分形
- 運動量 p を固有値とする演算子 P の固有関数 $|p>$の r-表示

$$\begin{aligned}<r|p>\equiv\psi(r,p) &= c\exp(ipr/\hbar)\\ &= c\exp(ikr)(c=1/\sqrt{2\pi})\end{aligned}$$

これは、運動量に関する運動方程式

$$P<r|p>=\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dr}<r|p>$$

の解である。

3 時間に依存しないグリーン関数

固有値問題における境界条件・初期条件を満足する主要解もしくはスペクトル

3.1 グリーン関数の定義

$L|a>=|b>$の L の逆演算子 L^{-1}をグリーン演算子 (グリーニアン)G で表す。

$|a>=G|b>$に左から任意の表示の基底 $|l>$をかける。

$$\begin{aligned}<l|a>=<l|G|b> &= \int<l|G|l'><l'|b>dl'\\ &= \int G(l,l')\psi(l',b)dl'\end{aligned}$$

$G(l',l)=<l|G|l'>$を、演算子 G の行列要素、つまり演算子 L に対するグリーン関数という。ここで、任意の関数 $|x>$について、$<x''|l'><l'|x'>=\delta(x''-x')$ が成り立つことを使う。

3.2 固有値問題のグリーン関数形式

3.2.1 微分方程式

$$H\psi(r)=E\psi(r),H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+H_I$$

$(E-H)\psi(r)=L\psi(r)$ としてグリーン演算子 $G=L^{-1}=(E-H)^{-1}$を考える[4]。よって、グリーン関数は連続基底[5]で与えられる行列要素で定義できる。ただし、$|r>$は状態関数で、$\phi^*(r)=<r|$,$\phi(r)=|r>$, $<r'|r>=\delta(r-r')$ が成り立つ。

$$G(r'',r')=<r''|G|r'>=\int\psi^*(r'')G\psi(r')dr''$$

グリーン関数が満足する微分方程式は

$$(E-H)G(r,r')=\delta(r-r')$$

ただし、$<r|L|r''>=(L)\delta(r-r'')$ を使っている。

3.2.2 スペクトル表示

$$G=(E-H)^{-1}=\sum_n|n>\frac{1}{E-E_n}<n|$$

[6]

$$G(l,l')=<l|G|l'>=\sum_n\frac{<l|n><n|l'>}{E-E_n}$$

[4] $LG=(E-H)G=I$
[5] $<x''|l'><l'|x'>=\delta(x''-x')$
[6] $G=\sum_i G|i><i|=\sum_i|i>\frac{1}{E_i}<i|$ より

3.3 グリーン関数の逐次展開形式

ハミルトニアンは非摂動項 (運動エネルギ) と摂動項 (相互作用) に分けられる（$H = H_0 + H_I$）。

$$(E - H_0) = L_0, G_0 = L_0^{-1} = (E - H_0)^{-1}$$

$$(E - H) = L, G = L^{-1} = (E - H)^{-1}$$

$(E - H_0)|n >= H_I|n >$より、$|n >= \frac{H_I}{E-H_0}|n >= G_0 H_I|n >$

逐次展開形式 (Dyson の式)

$$G = \frac{1}{L_0 - H_I} = G_0 + GH_IG_0 = G_0 + G_0H_IG$$

$H\psi(r) = E\psi(r)$ の完全解を状態 $|n >$についての r-表示 (1 次元 x) で示す。

摂動による状態関数は、

$$< x|n >=< x|n >_0 + \int G_0(x, x')H_I(x')\psi_n(x')dx'$$

ただし、この式は右辺にψ_nを含むので、グリーン関数の定義式以外の意味はない。

4 時間に依存するグリーン関数

ハミルトニアンを非摂動・摂動部分にわけ、非摂動部分のグリーン演算子 G_0・関数を定義する。

$$H = H_0 + H_I$$

$$L_0\psi(r, t) + H_I\psi(r, t) = 0,\ (L_0 = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H_0)$$

$$G_0 = L_0^{-1}(r, t)$$

$$G_0(r, r'; t, t') =< \psi_0(r, t)|G_0(r, t)|\psi_0(r', t') >$$

微分方程式は、

$$(i\hbar - H_0)\,G_0(r, r'; t, t') = \delta(r - r')\delta(t - t')$$

これの解は

$$\psi(r, t) = \psi_0(r, t) + \int\int G_0(r, r'; t, t')H_I(r'; t')\psi(r'; t')dr'dt' \tag{3}$$

ここで、$\psi_0(r, t) = e^{i(kr-Et)}$、$G_0(r, r'; t, t')$ は$G_0(r-r'; t-t')$ とも書ける。

遅れのグリーン関数は、G_0をフーリエ変換して、

$$G_0(k; \tau) = -i\Theta(\tau)e^{-iE_k\tau}\ \ (\tau = t - t')$$

ただし、$G_0(k; \tau) = \int G_0(q; \tau)e^{-ikq}dq\ \ (q = r-r')$

5 課題

- 第二量子化演算子　粒子の数を表す演算子、生成・消滅演算子がある。
- 密度行列の対角成分が統計的な演算子になる?リウビルの方程式（量子論的）$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{j\hbar}[H, \rho(t)]$
  摂動ハミルトニアンの影響が小さいときは、$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{j\hbar}[H^t_{ex}, \rho(t)]$, $(H^t_{ex} = \sum_\nu e^{-j\nu}H_\nu)$

6 Recursion 法

$$\hat{H}\phi(\boldsymbol{r}) = E^n\phi^n(\boldsymbol{r}) \ \ (Hn >= \varepsilon^n|n>)$$

より、

$$(\hat{H} - E^n)|n >= L|n > 0$$

グリーン関数は $LG = \delta(\boldsymbol{r})$ で定義される。非摂動グリーン関数 G_0(ここで $G_0L_0 = \delta(\boldsymbol{r})$) を求めれば固有関数は次のような非摂動固有関数と非摂動グリーン関数を使った摂動固有関数の和で表すことができる。

$$\phi^n(x) = \phi_0^n(x) + \int G_0(x;x')H_I(x')\phi(x')dx'$$

Recursion 法では、δ 関数が下式のような形式で書け、

$$\delta(x) = -\frac{1}{\pi}\lim_{\eta\to 0}\mathrm{Im}\{[x+i\eta]^{-1}\}$$

局所状態密度が次のようになり、グリーン関数を使って表すことができることを使っている。

$$\begin{aligned} n_{i\alpha}(E) &= -\frac{1}{\pi}\lim_{\eta\to 0}\mathrm{Im}\{< i\alpha|[E+i\eta-\hat{H}]^{-1}|i\alpha >\} \\ &= -\frac{1}{\pi}\lim_{\eta\to 0}\mathrm{Im}\{< i\alpha|G(E)|i\alpha >\} \qquad (4) \end{aligned}$$

グリーン関数の対角要素で局所状態密度がかけると、三重対角ハミルトニアンの要素の連分数で表現できる。

原子軌道 $|i\alpha >= |0 >$についての LDOS を求める. $\hat{G}(E) = (E-\hat{H})^{-1}$の 00 マトリックス要素, つまり,$G_{00}(E) = (EI-\hat{H})^{-1}_{00}$を求めれば良い. $(EI-\hat{H})$ は, 疎な行列のため,Lanczos リカージョン法が有効である.

$\hat{H}$を新しい Lanczos 直交基底 $|u_n >$により, 三重対角行列に変換する.

$$\begin{aligned} &a_n =< u_n|\hat{H}|u_n >, b_{n+1} =< u_n|\hat{H}|u_{n+1} >, \\ &\qquad b_n =< u_n|\hat{H}|u_{n-1} >, otherwise \ \ 0 \\ &\qquad\qquad < u_n|u_n >= 1 \qquad (5) \end{aligned}$$

$$b_{n+1}|u_{n+1} >= \hat{H}|u_n > -a_n|u_n > -b_n|u_{n-1} > \qquad (6)$$

a_n, b_nをリカージョン係数という. 原子軌道 $|0 >$ の LDOS を求めたいので, 最初の Lanczos 基底を $|u_0 >= |0 >$とおく.

$|u_1 >$は以下のように,0 軌道周りの Hopping によって求まる.

$$\begin{aligned} b_1|u_1 > &= \hat{H}|u_0 > -a_0|u_0 > \ \ (a_0 =< 0|\hat{H}|0 >\equiv 0) \\ &= \sum_i |i >< i|\hat{H}|0 > (0\ \text{軌道まわりの}\ Hopping) \qquad (7) \end{aligned}$$

さらに, 式 (5) により,u_1は規格化される. 式 (7) より,Hopping は 0 の近接原子にのみ限られるため, 第一次 Lanczos 基底は, 第一近接殻の情報を含む. 同様に, 第二次 Lanczos 基底は第二近接殻の情報を含む. このように,Lanczos 基底は原子軌道 0 を原点にした近接原子の情報を含む.

一方, ハミルトニアンは Lanczos 基底により, 三重対角化され,$G_{00}(E)$ は式 (8) のように変換される.

$$(EI-H)_{Lan} = \left(\begin{array}{cccccc} E-a_0 & -b_1 & 0 & 0 & \ldots & (D_0) \\ -b_1 & E-a_1 & -b_2 & 0 & \ldots & (D_1) \\ 0 & -b_2 & E-a_2 & -b_3 & \ldots & (D_2) \\ 0 & 0 & -b_3 & E-a_3 & \ldots & (D_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{array}\right)$$

$$G_{00}(E) = (EI-H)^{-1}_{00} = \frac{\det|D_1|}{\det|D_0||} \qquad (8)$$

Cauchy 展開 $(\det(D_0) = (E-a_0)\det D_1 - b_1^2\det D_2)$ を用いると, グリーン関数の対角要素は連分数で表現できることがわかる.

$$G_{00}(E) = \cfrac{1}{E-a_0-\cfrac{b_1^2}{E-a_1-\cfrac{b_2^2}{E-a_2-\cfrac{b_3^2}{E-a_3\ldots}}}} \qquad (9)$$