

量子力学III (物質設計学I) 講義プリント

加藤雄介

2004年度冬学期

講義内容（教養学部基礎科学科 量子力学 III との合併講義；学部講義概要より転載）

量子力学 I では量子力学の基本的な考え方を学び、II では一粒子の量子系を扱う具体的な手法について学んだ。具体的な量子系：原子、分子や固体、原子核、素粒子に興味を持ったとき、それらを理解するために必要なのは多粒子系の量子力学である。III では多粒子系の量子力学の形式について、第一量子化（スレーター行列式）と第二量子化（生成消滅演算子、場の演算子）を扱う。内容を絞り込む分だけ丁寧な解説をめざし、講義のレベルは、その内容からくる印象に較べて易しく感じられる程度にするつもりである。よって他の講義の内容の理解に役立ち、このさきの大学院講義の理解に必要な知識を与えられるであろうと思う。キーワードは、同種粒子の統計性、スレーター行列式、交換相互作用、ハートリーフォック近似、生成消滅演算子、場の演算子など

注：例年扱っていた電磁場の量子化と経路積分を 2004 年度は省略した。

目次

第 1 章	多粒子系の量子力学	1
1.1	復習	1
1.2	2 電子系の完全規格直交基底 スレーター行列式	6
1.3	N 電子系の完全規格直交基底、スレーター行列式	9
1.4	ボソンとフェルミオン、統計性	11
1.5	N 粒子ボーズ系の完全規格直交基底 (波動関数)	12
1.6	フォック空間で定義される物理量	15
1.7	相互作用のない多粒子系	17
1.8	全スピン角運動量の固有状態、一重項、三重項	19
1.9	2 粒子系におけるスピンの偶奇性とスピン関数の対称性	23
1.10	スピン軌道相互作用と合成角運動量 J	29
1.11	ウイグナーエッカートの定理と等価演算子	30
1.12	ゼーマン効果と g 因子	32
1.13	相互作用のある多粒子系	33
1.14	ヘリウム原子	37
1.15	数学の準備; 変分法	39
1.15.1	変分とオイラー方程式	40
1.15.2	オイラー方程式の一般化	41
1.16	変分原理から Schrödinger 方程式を導く	44
1.17	Hartree-Fock 方程式の導出	46
第 2 章	第二量子化	49
2.1	準備; フェルミオン系の状態ベクトルのフォック空間	49
2.2	フェルミオンの生成・消滅演算子の定義	51
2.3	フェルミオンの生成・消滅演算子の代数的性質	55
2.4	フェルミオンの生成・消滅演算子による物理量の表現 I; 一粒子演算子	57
2.5	フェルミオンの生成・消滅演算子による物理量の表現 II; 二粒子演算子	61
2.6	フェルミオンの場の演算子	67
2.7	準備; N 粒子ボソン系の状態ベクトルのフォック空間	71
2.8	ボソンの生成・消滅演算子の定義	72
2.9	ボソンの生成・消滅演算子の代数的性質	74
2.10	ボソンの生成・消滅演算子による物理量の表現	76
2.11	ボソンの場の演算子	76

第1章 多粒子系の量子力学

1.1 復習

複素ヒルベルト空間、状態ベクトル 複素ヒルベルト空間：複素数をスカラーとする完備な内積空間。平たく言えば内積が定義されている線形空間で、ノルムが有限なものの集まり。ある基底ベクトルを持ってくればそれによって展開可能、と置いていけばよい。

物理量 物理量は、状態ベクトル空間 \mathcal{H} 上のエルミート演算子として表される。つまり

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H} \rightarrow \hat{A}|\psi\rangle \in \mathcal{H}$$

かつ

$$\langle \psi' | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi' \rangle^*$$

交換する物理量の完全集合 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C} \dots$

$\hat{A}, \hat{B}, \hat{C} \dots$ の同時固有ベクトル (これを基礎ベクトルという) が量子状態の基底をなす。

$$\hat{A}|a, b, c\rangle = a|a, b, c\rangle, \quad \hat{B}|a, b, c\rangle = b|a, b, c\rangle, \quad \hat{C}|a, b, c\rangle = c|a, b, c\rangle \dots$$

のとき、与えられた状態ベクトル $|\psi\rangle$ に対して

$$|\psi\rangle = \sum_{a,b,c,\dots} \psi(a, b, c, \dots) |a, b, c\rangle \quad (1.1)$$

を満たす展開係数 $\psi(a, b, c, \dots)$ が一意に決まる。つまり基礎ベクトルは完全系をなす。

なお以下では基礎ベクトルは規格化 (正規化) されているものとする。

Ex.1 内部自由度のない一粒子一次元系 ; 交換する物理量の完全集合 \hat{x}

このとき基礎ベクトル

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$$

を用いてこの量子系の任意の状態ベクトルは

$$|\psi\rangle = \int dx \psi(x) |x\rangle \quad (1.2)$$

と展開できる。但しここでの基礎ベクトルは以下のように規格化されているものとする。

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x') \quad (1.3)$$

Ex.2 一電子一次元系；交換する物理量の完全集合 $\{\hat{x}, \hat{s}_z\}$

このとき基礎ベクトル

$$\hat{x}|x, \sigma\rangle = x|x, \sigma\rangle, \quad \hat{s}_z|x, \sigma\rangle = \hbar\sigma|x, \sigma\rangle, \quad \left(\sigma = \pm\frac{1}{2}\right)$$

を用いて、この量子系の任意の状態ベクトルは

$$|\psi\rangle = \int dx \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} \psi(x, \sigma)|x, \sigma\rangle \quad (1.4)$$

と展開できる。

但しここでの基礎ベクトルは以下のように規格化されているものとする。

$$\langle x, \sigma|x', \sigma'\rangle = \delta(x - x')\delta_{\sigma, \sigma'} \quad (1.5)$$

上の二つの例からもわかるように、与えられた量子系に対して、交換する物理量の完全集合を見つけることは難しくない。

状態ベクトルと波動関数

状態ベクトルを基礎ベクトルで展開したときの展開係数を波動関数という。上の例では Ex.1 における $\psi(x)$, Ex. 2 における $\psi(x, \sigma)$ が波動関数である。波動関数は二乗可積分である。

Ex. 1 では

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int dx |\psi(x)|^2 < \infty$$

Ex.2

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} dx |\psi(x, \sigma)|^2 < \infty$$

量子力学における角運動量 量子力学においては角運動量は次の交換関係を満たすエルミート演算子として定義される。

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y. \quad (1.6)$$

角運動量の固有値が \hbar の整数または半奇整数に量子化されることも導くことができる。

$[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$ より \hat{J}^2 と \hat{J}_z は同時対角化可能。よって

$$\hat{J}^2|\beta, M\rangle = \hbar^2\beta|\beta, M\rangle, \quad \hat{J}_z|\beta, M\rangle = \hbar M|\beta, M\rangle \quad (1.7)$$

と書くことができる。このとき交換関係と状態ベクトルのノルムは非負の量であることから

$$\beta = J(J+1), \quad J = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$$

そして、ある J 値の下で

$$M = \overbrace{-J, -J+1, \dots, J-1, J}^{2J+1 \text{ 個}}$$

が導かれる。証明は例えばディラック p.192-p.195 参照。

角運動量でも軌道角運動量 $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$ については半奇整数の角運動量はでてこない。(1.6) のよう

に定義を抽象化してはじめて半奇整数の角運動量が許されることになる。軌道角運動量以外の角運動量としてスピがある。

角運動量の昇降演算子 $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ と定義し、(1.8) における状態ベクトルの表記を $|\beta, M\rangle \rightarrow |J, M\rangle$ を書き直す。このとき以下の関係が成立する。

$$\hat{J}^2|J, M\rangle = \hbar^2 J(J+1)|J, M\rangle, \quad \hat{J}_z|J, M\rangle = \hbar M|J, M\rangle \quad (1.8)$$

$$\hat{J}_+|J, M\rangle = \hbar\sqrt{(J-M)(J+M+1)}|J, M+1\rangle, \quad \hat{J}_-|J, M\rangle = \hbar\sqrt{(J+M)(J-M+1)}|J, M-1\rangle. \quad (1.9)$$

スピン 1/2 の状態ベクトルとスピン波動関数 この場合の「交換する物理量の完全集合」は $\{\hat{s}^2, \hat{s}_z\}$ だから基礎ベクトルは

$$\hat{s}^2|1/2, \sigma\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) |1/2, \sigma\rangle, \quad \hat{s}_z|1/2, \sigma\rangle = \hbar\sigma|1/2, \sigma\rangle \quad (1.10)$$

ただし σ は $\pm\frac{1}{2}$ の値をとる。スピン 1/2 の粒子の状態ベクトル $|\chi\rangle$ はこの基礎ベクトルを用いて

$$|\chi\rangle = \sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} \chi(\sigma)|1/2, \sigma\rangle \quad (1.11)$$

のように展開できる。このときの展開係数 $\chi(\sigma)$ をスピン波動関数といい σ をスピン座標という。直交基底

Ex.1 内部自由度のない一粒子一次元系

波動関数の $\psi(x)$ は完全規格直交基底

$$\int dx \phi_n^*(x) \phi_m(x) = \delta_{m,n} \quad (1.12)$$

を用いて

$$\psi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x), \quad \int dx \phi_n^*(x) \phi_m(x) = \delta_{n,m} \quad (1.13)$$

のように展開できる。このとき係数 c_n は一意に決まる。

Ex. 2 スピン 1/2 の粒子 (空間座標は無視できる場合)。次のようなスピン関数を定義する。

$$\alpha(\sigma) = \begin{cases} 1, & \sigma = 1/2 \\ 0, & \sigma = -1/2 \end{cases} \quad \beta(\sigma) = \begin{cases} 0, & \sigma = 1/2 \\ 1, & \sigma = -1/2 \end{cases}$$

これは規格直交系をなす、すなわち

$$\sum_{\sigma=\pm 1/2} \alpha(\sigma)\alpha(\sigma) = 1, \quad \sum_{\sigma=\pm 1/2} \beta(\sigma)\beta(\sigma) = 1, \quad \sum_{\sigma=\pm 1/2} \alpha(\sigma)\beta(\sigma) = 0$$

かつ任意のスピン波動関数に対して

$$\chi(\sigma) = c_\uparrow \alpha(\sigma) + c_\downarrow \beta(\sigma)$$

と展開できる。

Ex.3 一次元空間にある一電子系

この場合は $\{\hat{x}, \hat{s}^2, \hat{s}_z\}$ が交換する物理量の完全集合となるので、基礎ベクトル

$$\hat{x}|x, 1/2, \sigma\rangle = x|x, 1/2, \sigma\rangle, \quad \hat{s}^2|x, 1/2, \sigma\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right)|x, 1/2, \sigma\rangle, \quad \hat{s}_z|x, 1/2, \sigma\rangle = \hbar\sigma|x, 1/2, \sigma\rangle, \quad (1.14)$$

を用いて任意の状態ベクトルは

$$|\psi\rangle = \int dx \sum_{\sigma=\pm 1/2} \psi(x, \sigma)|x, 1/2, \sigma\rangle \quad (1.15)$$

のように表すことができる。一電子波動関数 $\psi(x, \sigma)$ は空間座標とスピン座標の関数である。さてこの波動関数は次のように書き直すことができる。

$$\psi(x, \sigma) = \psi(x, 1/2)\alpha(\sigma) + \psi(x, -1/2)\beta(\sigma) \quad (1.16)$$

両辺の表式はいつも等しい値を持つので等式が成り立つことは明らか。さて右辺の $\psi(x, \pm 1/2)$ は x の関数だから (1.12) を用いて次のように展開することができる。

$$\psi(x, 1/2) = \sum_n c_{n\uparrow} \phi_n(x), \quad \psi(x, -1/2) = \sum_n c_{n\downarrow} \phi_n(x) \quad (1.17)$$

(1.16) と (1.17) より

$$\psi(x, \sigma) = \sum_n (c_{n\uparrow} \phi_n(x) \alpha(\sigma) + c_{n\downarrow} \phi_n(x) \beta(\sigma))$$

この結果は $\{\phi_n(x)\alpha(\sigma), \phi_n(x)\beta(\sigma)\}$ が一電子系波動関数の規格直交系をなすことを示している。

ここで以下の部分の便宜のために記号を導入しよう。電子の空間座標とスピン座標をまとめて $\xi = (x, \sigma)$ とかくことにする。それに伴い、

$$\int d\xi = \int dx \sum_{\sigma=\pm 1/2}$$

また $n = 0, 1, 2, \dots$ に対して

$$\Phi_{2n}(\xi) = \phi_n(x)\alpha(\sigma) \quad \Phi_{2n+1}(\xi) = \phi_n(x)\beta(\sigma)$$

と表す。こうすると一電子波動関数の基底が

$$\{\phi_n(x)\alpha(\sigma), \phi_n(x)\beta(\sigma)\}_{n=0,1,2,\dots}$$

で与えられるとき

$$\{\Phi_n(\xi)\}_{n=0,1,2,\dots}$$

とまとめて書くことができる。

スピン演算子のスピン波動関数に対する作用 状態ベクトルに作用する演算子を波動関数に作用する演算子として読み替える。

(1.10) で基礎ベクトルは与えられるとし以下 $|1/2, \sigma\rangle \rightarrow |\sigma\rangle$ と略記する。スピンの状態ベクトルに作用する演算子 \hat{f} が基礎ベクトルに作用した場合の行列要素

$$\hat{f}|\sigma\rangle = \sum_{\sigma'=\pm 1/2} f_{\sigma'\sigma}|\sigma'\rangle$$

がわかっているものとする。このとき一般の状態ベクトル (1.11) に対して \hat{f} を作用させると次のようになる。

$$\hat{f}|\chi\rangle = \sum_{\sigma=\pm 1/2} \chi(\sigma) \sum_{\sigma'=\pm 1/2} f_{\sigma'\sigma}|\sigma'\rangle = \sum_{\sigma=\pm 1/2} \{f_{\sigma\sigma'}\chi(\sigma')\} |\sigma\rangle \quad (1.18)$$

上の結果はもともと基礎ベクトルに作用する演算子は波動関数にかかる演算子

$$[\hat{f}\chi](\sigma) = \sum_{\sigma'=\pm 1/2} f_{\sigma'\sigma}\chi(\sigma')$$

とみなすことができることを意味する (基底を変換するとみても係数を変換すると見ても同等)。上の式における左辺は状態 χ に \hat{f} が作用した結果得られた状態の波動関数を意味するものとする。

例 $\hat{f} = \hat{s}_z$

$$\hat{s}_z|\chi\rangle = \sum_{\sigma} \chi(\sigma) \underbrace{\hat{s}_z|\sigma\rangle}_{\hbar\sigma|\sigma\rangle} = \sum_{\sigma} \hbar\sigma\chi(\sigma)|\sigma\rangle$$

より

$$[\hat{s}_z\chi](\sigma) = \hbar\sigma\chi(\sigma)$$

例えば $[\hat{s}_z\alpha](\sigma) = (\hbar/2)\alpha(\sigma)$ $[\hat{s}_z\beta](\sigma) = -(\hbar/2)\beta(\sigma)$

問題

$\hat{f} = \hat{s}_{\pm} = \hat{s}_x \pm \hat{s}_y$ (1.9) において $(J, M) \rightarrow (1/2, \sigma)$ とおけば、

$$\hat{s}_+|\sigma = 1/2\rangle = 0, \quad \hat{s}_+|\sigma = -1/2\rangle = \hbar|\sigma = 1/2\rangle$$

$$\hat{s}_-|\sigma = 1/2\rangle = \hbar|\sigma = -1/2\rangle, \quad \hat{s}_-|\sigma = -1/2\rangle = 0$$

を得る。これから

$$[\hat{s}_+\chi](\sigma) = \hbar\chi(-1/2)\alpha(\sigma), \quad [\hat{s}_-\chi](\sigma) = \hbar\chi(1/2)\alpha(\sigma)$$

を導け。

ここまでが復習

1.2 2電子系の完全規格直交基底 スレーター行列式

2電子系において

$$\{\hat{x}_1, \hat{s}_1^2, \hat{s}_{1z}, \hat{x}_2, \hat{s}_2^2, \hat{s}_{2z}\}$$

が交換する物理量の完全集合であるとする。このとき基礎ベクトルはこれらの同時固有関数である

$$\begin{aligned}\hat{x}_i|x_1, 1/2, \sigma_1, x_2, 1/2, \sigma_2\rangle &= x_i|x_1, 1/2, \sigma_1, x_2, 1/2, \sigma_2\rangle, \\ \hat{s}_i^2|x_1, 1/2, \sigma_1, x_2, 1/2, \sigma_2\rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) |x_1, 1/2, \sigma_1, x_2, 1/2, \sigma_2\rangle, \\ \hat{s}_{iz}|x_1, 1/2, \sigma_1, x_2, 1/2, \sigma_2\rangle &= \hbar\sigma_i|x_1, 1/2, \sigma_1, x_2, 1/2, \sigma_2\rangle,\end{aligned}\quad (1.19)$$

この基礎ベクトルを用いると状態ベクトル $|\Psi\rangle$ は

$$|\Psi\rangle = \int dx_1 \sum_{\sigma_1=\pm 1/2} \int dx_2 \sum_{\sigma_2=\pm 1/2} \Psi(x_1, \sigma_1, x_2, \sigma_2) |x_1, 1/2, \sigma_1, x_2, 1/2, \sigma_2\rangle \quad (1.20)$$

のように展開できる。ここでの展開係数 $\Psi(x_1, \sigma_1, x_2, \sigma_2)$ 、つまり波動関数について以下考える。まずは統計性は考慮せず区別できる2つのフェルミオンだとして話を進めよう。一電子系のとときと同様に

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, \sigma_1, x_2, \sigma_2) &= \Psi(x_1, 1/2, x_2, 1/2)\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) + \Psi(x_1, 1/2, x_2, -1/2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \\ &+ \Psi(x_1, -1/2, x_2, 1/2)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) + \Psi(x_1, -1/2, x_2, -1/2)\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\end{aligned}$$

と分解できる。両辺とも $x_1, \sigma_1, x_2, \sigma_2$ の関数であり、かつ常に値が等しいからである。さらに $\Psi(x_1, 1/2, x_2, 1/2)$ の x_2 を止めて x_1 の関数としてみるとこれは(1.12)の規格直交基底を用いて

$$\Psi(x_1, 1/2, x_2, 1/2) = \sum_{n_1} C_{n_1}(x_2)\phi_{n_1}(x_1) \quad (1.21)$$

と展開できるが展開係数は x_2 の関数である。したがってこれも次のように展開できる

$$C_{n_1}(x_2) = \sum_{n_2} C_{n_1 \uparrow n_2 \uparrow} \phi_{n_2}(x_2). \quad (1.22)$$

結局

$$\Psi(x_1, 1/2, x_2, 1/2) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} C_{n_1 \uparrow n_2 \uparrow} \phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2) \quad (1.23)$$

と書くことができる。同様にして

$$\Psi(x_1, 1/2, x_2, -1/2) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} C_{n_1 \uparrow n_2 \downarrow} \phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2) \quad (1.24)$$

$$\Psi(x_1, -1/2, x_2, 1/2) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} C_{n_1 \downarrow n_2 \uparrow} \phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2) \quad (1.25)$$

$$\Psi(x_1, -1/2, x_2, -1/2) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} C_{n_1 \downarrow n_2 \downarrow} \phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2) \quad (1.26)$$

とかくことができる。これらの結果からもともとの波動関数は以下のように展開できる。

$$\Psi(x_1, \sigma_1, x_2, \sigma_2) = \sum_{n_1, n_2} \phi_{n_1}(x_1) \phi_{n_2}(x_2) [C_{n_1 \uparrow n_2 \uparrow} \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) + C_{n_1 \uparrow n_2 \downarrow} \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) + C_{n_1 \downarrow n_2 \uparrow} \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) + C_{n_1 \downarrow n_2 \downarrow} \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2)] .$$

この結果は次のようにもまとめられる。

$$\Psi(\overbrace{x_1, \sigma_1}^{\xi_1}, \overbrace{x_2, \sigma_2}^{\xi_2}) = \sum_{n_1, n_2} \tilde{C}_{n_1 n_2} \Phi_{n_1}(\xi_1) \Phi_{n_2}(\xi_2) \quad (1.27)$$

以下係数における \sim を省略する。さてこのフェルミオンの一粒子波動関数の集合を \mathcal{H} としよう。(1.27)のように展開できる波動関数は \mathcal{H} の直積集合 ${}^1\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$ の元と一対一対応があることは直ぐわかる。よって(統計性を考慮しない)2粒子系の波動関数の集合は $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$ といってもよい(同一視できる)。

さてここで統計性を考慮しよう。同種フェルミオンの波動関数は粒子の座標(空間、スピン両方)の入れ替えに対して反対称でなければならない。

$$\Psi(\xi_2, \xi_1) = -\Psi(\xi_1, \xi_2) \quad (1.28)$$

の元のうち(1.27)を満たすものの集合を以下2粒子(フェルミオン)フォック空間 \mathcal{F}_2 と呼ぶ。(1.27)と(1.28)から $C_{n_2 n_1} = -C_{n_1 n_2}$ を得る。これからすぐに $\Psi(\xi_1, \xi_2) \in \mathcal{F}_2$ は

$$\begin{aligned} \Psi(\xi_1, \xi_2) &= \sum_{n_1 > n_2} C_{n_1 n_2} (\Phi_{n_1}(\xi_1) \Phi_{n_2}(\xi_2) - \Phi_{n_2}(\xi_1) \Phi_{n_1}(\xi_2)) \\ &= \sum_{n_1 > n_2} C_{n_1 n_2} \begin{vmatrix} \Phi_{n_1}(\xi_1) & \Phi_{n_1}(\xi_2) \\ \Phi_{n_2}(\xi_1) & \Phi_{n_2}(\xi_2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.29)$$

と展開できることがわかる。上の式における $C_{n_1 n_2}$ は互いに独立なので最右辺に現れた行列式は \mathcal{F}_2 の基底を与える。この行列式をスレーター行列式という。ここで

$$\Phi_{n_1 n_2}(\xi_1 \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_{n_1}(\xi_1) & \Phi_{n_1}(\xi_2) \\ \Phi_{n_2}(\xi_1) & \Phi_{n_2}(\xi_2) \end{vmatrix} \quad (1.30)$$

と定義しよう。右辺の $1/\sqrt{2}$ は規格化因子である。

問題

$$\int d\xi \Phi_m^*(\xi) \Phi_n(\xi) = \delta_{m,n}$$

が成立するとき

$$\{\Phi_{n_1 n_2}(\xi_1, \xi_2)\}_{n_1 > n_2}$$

は規格直交性をもつこと、つまり

$$m_1 > m_2, \quad n_1 > n_2 \text{ に対して } \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Phi_{m_1 m_2}^*(\xi_1, \xi_2) \Phi_{n_1 n_2}(\xi_1, \xi_2) = \delta_{m_1, n_1} \delta_{m_2, n_2}$$

が成立することを示せ。

この節のまとめ

¹集合 V_1 と V_2 の直積 $V_1 \otimes V_2$ とは $v_1 \in V_1, v_2 \in V_2$ の組 (v_1, v_2) を元とする集合のこと

- 統計性を考慮しない場合、

$$\{\Phi_{n_1}(\xi_1)\Phi_{n_2}(\xi_2)\}_{n_1, n_2}$$

が2電子系の波動関数空間 ($\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$) の規格直交基底を与える。ここで $\Phi_n(\xi)$ は一電子系の規格直交基底。

- 統計性を考慮した場合、2電子波動関数 $\Psi(\xi_1, \xi_2)$ は

$$\Psi(\xi_2, \xi_1) = -\Psi(\xi_1, \xi_2)$$

を満たさなくてはならない。

- 統計性を考慮した場合 $n_1 > n_2$ に対する

$$\Phi_{n_1 n_2}(\xi_1 \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_{n_1}(\xi_1) & \Phi_{n_1}(\xi_2) \\ \Phi_{n_2}(\xi_1) & \Phi_{n_2}(\xi_2) \end{vmatrix}$$

が2電子系の波動関数空間 \mathcal{F}_2 の規格直交基底を与える。この行列式をスレーター行列式という。

1.3 N 電子系の完全規格直交基底、スレーター行列式

前節の2電子系の結果を一般化しよう。まずこの節のまとめをかく。

まとめ

- 統計性を考慮しない場合、

$$\{\Phi_{n_1}(\xi_1)\Phi_{n_2}(\xi_2)\cdots\Phi_{n_N}(\xi_N)\}_{n_1, n_2, \dots, n_N} \quad (1.31)$$

が N 電子系の波動関数空間 $\overbrace{(\mathcal{H} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H})}^N$ の規格直交基底を与える。ここで $\Phi_n(\xi)$ は一電子系の規格直交基底。

- 統計性を考慮した場合、 N 電子波動関数 $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ は $1 \leq i < j \leq N$ に対して

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = -\Psi(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N) \quad (1.32)$$

を満たさなくてはならない。

- $n_1 > n_2 > \cdots > n_N$ を満たす (n_1, n_2, \dots, n_N) をまとめて n と表すことにする
統計性を考慮した場合、

$$\Phi_n(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_{n_1}(\xi_1) & \Phi_{n_1}(\xi_2) & \cdots & \Phi_{n_1}(\xi_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \Phi_{n_N}(\xi_1) & \Phi_{n_N}(\xi_2) & \cdots & \Phi_{n_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (1.33)$$

が N 電子系の波動関数空間 \mathcal{F}_N の規格直交基底を与える。この行列式をスレーター行列式という

$N = 2$ の場合との対応は明らかであろう。以下これを示す

N 電子系の波動関数 $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ が

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} C_{n_1, n_2, \dots, n_N} \Phi_{n_1}(\xi_1) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_N) \quad (1.34)$$

と展開できるとする。このとき

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N+1}) \quad (1.35)$$

において $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N$ を固定すれば (1.35) の左辺は ξ_{N+1} だけの関数とみなせるからこれは $\{\Phi_m(\xi_{N+1})\}_{m=0,1,\dots}$ で展開できる。

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N+1}) = \sum_m C_m(\xi_1, \dots, \xi_N) \Phi_m(\xi_{N+1}) \quad (1.36)$$

さて (1.36) の右辺における展開係数は ξ_1, \dots, ξ_N の関数であるから仮定 (1.34) により

$$C_m(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} C_{n_1, n_2, \dots, n_N} \Phi_{n_1}(\xi_1) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_N) \quad (1.37)$$

とこれも展開できる (1.36) と (1.37) から

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N+1}) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N, m} C_{n_1, n_2, \dots, n_N, m} \Phi_{n_1}(\xi_1) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_N) \Phi_m(\xi_m) \quad (1.38)$$

を得る (1.34) を仮定すると (1.38) が成立すること、 $N = 2$ のとき (1.34) が成立すること (前節参照) から (1.34) は $N \geq 2$ のすべての整数について成立する。統計性を仮定しないとき N 電子系の波動関数は一電子ヒルベルト空間 \mathcal{H} の基底 $\Phi_n(\xi)$ の積によって張られるので N 電子系の波動関数の空間は

$$\mathcal{H}^N = \overbrace{\mathcal{H} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}}^N$$

と同一視できる。

次に統計性を考慮しよう。 \mathcal{H}^N の元の中で (1.32) を満たすものの集合を \mathcal{F}_N とする。これを N 電子フォック空間という。(1.32) より次のことが得られる

$$i \neq j, \quad n_i = n_j, \quad \rightarrow C_{n_1, \dots, n_N} = 0 \quad (1.39)$$

$$C_{n_{p(1)}, \dots, n_{p(N)}} = (-1)^P C_{n_1, \dots, n_N} \quad (1.40)$$

$$P = \begin{pmatrix} 1, & \cdots, & N \\ p(1), & \cdots, & p(N) \end{pmatrix}$$

は $(1, 2, \dots, N)$ の置換。 $(-1)^P$ は置換 P の符号。奇置換なら -1 偶置換なら $+1$ となる。奇置換 (偶置換) は奇数 (偶数) の互換から構成される置換を意味する

1.40 の例 $N = 3$

$$\begin{aligned} C_{n_2, n_1, n_3} &= -C_{n_1, n_2, n_3}, & C_{n_1, n_3, n_2} &= -C_{n_1, n_2, n_3} \\ C_{n_2, n_3, n_1} &= -C_{n_2, n_1, n_3} = (-1)^2 C_{n_1, n_2, n_3} \end{aligned}$$

(1.39)(1.40) より $\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$ の展開係数として独立なものは $n_1 > n_2 > \cdots > n_N$ を満たすもののみ。よって

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{n_1, \dots, n_N, (n_i \neq n_j)} C_{n_1, \dots, n_N} \Phi_{n_1}(\xi_1) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_N) \quad (1.41)$$

$$= \sum_{n_1 > n_2 > \cdots > n_N} \sum_{P \in S_N} \underbrace{C_{n_{p(1)}, \dots, n_{p(N)}}}_{(-1)^P C_{n_1, \dots, n_N}} \Phi_{n_{p(1)}}(\xi_1) \cdots \Phi_{n_{p(N)}}(\xi_N) \quad (1.42)$$

$$= \sum_{n_1 > n_2 > \cdots > n_N} C_{n_1, \dots, n_N} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \Phi_{n_{p(1)}}(\xi_1) \cdots \Phi_{n_{p(N)}}(\xi_N) \quad (1.43)$$

$$= \sum_{n_1 > n_2 > \cdots > n_N} C_{n_1, \dots, n_N} \begin{vmatrix} \Phi_{n_1}(\xi_1) & \Phi_{n_1}(\xi_2) & \cdots & \Phi_{n_1}(\xi_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \Phi_{n_N}(\xi_1) & \Phi_{n_N}(\xi_2) & \cdots & \Phi_{n_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (1.44)$$

この結果より、上の式の右辺の行列式は \mathcal{F}_N の基底を張ることがわかる

問題

$\{\Phi_n(\xi)\}_{n=0,1,2,\dots}$ が一電子波動関数の規格直交基底をなるとき、スレーター行列式 (1.33) は \mathcal{F}_N の規格直交基底をなすことを示せ。

$m_1 > m_2 > \dots > m_N \geq 0$ を満たす整数の組を $\mathbf{m} = (m_1, m_2, \dots, m_N)$ とすると、

$$\int d\xi_1 \int d\xi_2 \dots \int d\xi_N \Phi_{\mathbf{m}}^*(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \delta_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} \quad (1.45)$$

- スレーター行列式は \mathcal{H} の基底から具体的に得られる \mathcal{F}_N の基底の一つ。
- スレーター行列式は \mathcal{F}_N の基底の中でも有用なものの一つだが、これらの線形結合を基底に採ったほうが便利な場合がある（後述の全スピン角運動量の固有状態の節を参照）。

1.4 ボソンとフェルミオン、統計性

同種粒子 (identical particles)

すべての電子が等しい質量と電荷、スピンの大きさをもつ（だから区別できない）。
 すべての陽子が等しい質量と電荷、スピンの大きさをもつ（だから区別できない）。
 すべての中性子が等しい質量とスピンの大きさをもつ（だから区別できない）。

以下、 ξ_i を i 番目の同種粒子の座標（空間座標、スピン座標）とする。

半奇整数スピンを持つ粒子をフェルミオンという

例： 電子、陽子、中性子、奇数個のフェルミオンを含む複合粒子、 ${}^3\text{He}$

フェルミオンの波動関数は 2 つの同種粒子の座標の入れ替えに対して反対称的である。

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = -\Psi(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N) \quad (1.46)$$

(1.46) を満たす波動関数の空間を \mathcal{F}_N とする。

整数スピンを持つ粒子をボソンという

例： 光子、中間子、偶数個のフェルミオンを含む複合粒子、 ${}^4\text{He}$

ボソンの波動関数は 2 つの同種粒子の座標の入れ替えに対して対称的である。

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = \Psi(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N) \quad (1.47)$$

(1.47) を満たす波動関数の空間を \mathcal{B}_N とする。

§1.3, §1.4 の内容は上の一般法則のうちフェルミオンが電子である場合についてだが、一般のフェルミオンに対しても当てはまる。次節では N 粒子ボーズ系の波動関数の基底について調べる。

1.5 N 粒子ボーズ系の完全規格直交基底 (波動関数)

統計性を考慮しない場合、 N 粒子系の波動関数は

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_N} C_{n_1, n_2, \dots, n_N} \Phi_{n_1}(\xi_1) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_N), \quad (1.34) \text{ 再掲}$$

と展開できる。対称性 (1.46) より

$$C_{n_{p(1)}, n_{p(2)}, \dots, n_{p(N)}} = C_{n_1, n_2, \dots, n_N} \quad (1.48)$$

が成立。よって C_{n_1, n_2, \dots, n_N} のうち独立なものは

$$n_1 \geq n_2 \geq \cdots \geq n_N \geq 0 \quad (1.49)$$

を満たすもののみ。以下では (1.49) を満たす整数の集合を Λ_B と呼ぶことにする。(1.34) に現れる (n_1, n_2, \dots, n_N) のうち、 $\mathbf{n}' \in \Lambda_B$ と、置換 P (N 次対称群の元) を用いて

$$(n_1, n_2, \dots, n_N) = (n'_{p(1)}, n'_{p(2)}, \dots, n'_{p(N)})$$

と書くことができるとき

$$\mathbf{n} \in \Lambda_B(\mathbf{n}')$$

と書くことにする。この表記法と (1.48) を用いると、(1.34) の N 粒子波動関数は

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{\mathbf{n} \in \Lambda_B} C_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{n}' \in \Lambda_B(\mathbf{n})} \Phi_{n'_1}(\xi_1) \cdots \Phi_{n'_N}(\xi_N) \quad (1.50)$$

と表すことができ、かつ、ここで現れる $C_{\mathbf{n}}$ は互いに独立なので、

$$\sum_{\mathbf{n}' \in \Lambda_B(\mathbf{n})} \Phi_{n'_1}(\xi_1) \cdots \Phi_{n'_N}(\xi_N) \quad (1.51)$$

を N 粒子ボーズ系の基底波動関数とみなすことができる。但し (1.51) は規格化されていない。そこで (1.51) を、

$$A_{\mathbf{n}} \Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N)$$

とおき、規格化定数 $A_{\mathbf{n}}$ を求め、規格化された基底波動関数 $\Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N)$ を以下求める。一粒子状態の波動関数の基底が規格直交系をなすとすると (1.51) のノルムは、その表式おける和に寄与する $\mathbf{n}' \in \Lambda_B(\mathbf{n})$ の数

$$\#(\mathbf{n}'; \mathbf{n}' \in \Lambda_B(\mathbf{n})) \quad (1.52)$$

に等しい、すなわち

$$A_{\mathbf{n}} = [\#(\mathbf{n}'; \mathbf{n}' \in \Lambda_B(\mathbf{n}))]^{1/2} \quad (1.53)$$

(フェルミオンの場合に、1つの行列式が $N!$ 項の単項式からなっていたことから、スレーター行列式の規格化定数が $\sqrt{N!}$ であったことを思い出してほしい。)。さて $(n_1, n_2, \dots, n_N) \in \Lambda_B$ は

$$m_1 > m_2 > m_3 \cdots$$

を満たす整数を用いて

$$(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) = (\overbrace{m_1, m_1, \dots, m_1}^{l_1}, \overbrace{m_2, \dots, m_2}^{l_2}, \overbrace{m_3, \dots, m_3}^{l_3}, m_4, \dots) = (m_1^{l_1}, m_2^{l_2}, m_3^{l_3}, \dots)$$

とかくことができる。このとき

$$\#(\mathbf{n}'; \mathbf{n}' \in \Lambda_B(\mathbf{n})) = \frac{N!}{l_1! l_2! \dots} \quad (1.54)$$

である。この証明は略 (要望があれば配布します)。以下に挙げる例を通して理解すればそれで十分である。

例1 $N = 3$, $(n_1, n_2, n_3) = (m_1, m_2, m_3)$ のとき (1.54) に代入すると

$$\#(\mathbf{n}'; \mathbf{n}' \in \Lambda_B(m_1, m_2, m_3)) = 3!$$

ボソンの場合はフェルミオンの場合にくらべて少々面倒であるが、 $l_1 = l_2 = \dots = 1$ である場合は $\#(\mathbf{n}'; \dots) = N!$ となるので、フェルミオンのときと同じように理解できる。

例2 $N = 3$, $(n_1, n_2, n_3) = (m_1, m_1, m_2)$ のとき (1.54) に代入すると

$$\#(\mathbf{n}'; \mathbf{n}' \in \Lambda_B(m_1, m_1, m_2)) = 3! / (2! 1!) = 3$$

一方 (m_1, m_1, m_2) の置換で得られる並びをすべて書き出すと

$$(m_1, m_1, m_2), (m_1, m_2, m_1), (m_2, m_1, m_1)$$

の3通りであることはすぐに確かめられる。

以上より (1.54) を認めるとするとボソンの規格直交基底は

$$\Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sqrt{\frac{l_1! l_2! \dots}{N!}} \sum_{\mathbf{n}' \in \Lambda_B(\mathbf{n})} \Phi_{n'_1}(\xi_1) \dots \Phi_{n'_N}(\xi_N) \quad (1.55)$$

で与えられることがわかる。

(1.55) がフェルミオンの場合のスレーター行列式 (1.33) に相当する。しかしボソンの場合一つの一粒子状態に多数の粒子が存在することが可能なために、ボソンの場合の基底波動関数 (1.55) の扱いは、フェルミオンにおけるスレーター行列式より少々厄介である。このような事情により、多粒子ボーズ系に対して、より扱いやすい形式が望まれるのである。次の章で扱うであろう第二量子化は、多粒子ボーズ系に対して、この節の形式より、自然なそれを与える。そこで、この章の残りの節では主にフェルミオンに基づいて (第二量子化をしない形式 = 第一量子化ともいう) 多粒子系について議論を進めていく。

1.6 フォック空間で定義される物理量

前節まで同種粒子の多粒子系の波動関数空間 $(\mathcal{F}_N, \mathcal{B}_N)$ をみてきた。この節では、 \mathcal{F}_N や \mathcal{B}_N 上で定義される物理量について議論する。

波動関数 $\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$ に作用する演算子

$$\hat{A}(\hat{p}_1, \hat{r}_1, \hat{s}_1; \hat{p}_2, \hat{r}_2, \hat{s}_2; \dots) \quad (1.56)$$

は

$$\hat{O}_i = \{\hat{p}_i, \hat{r}_i, \hat{s}_i\}$$

から構成される演算子である。同種粒子系の場合各粒子は区別できないのでフェルミオンの場合でもボソンの場合でも \hat{A} は \hat{O}_i と \hat{O}_j の交換について対称である。

$$\hat{A}(\hat{O}_1, \dots, \hat{O}_i, \dots, \hat{O}_j, \dots, \hat{O}_N) = \hat{A}(\hat{O}_1, \dots, \hat{O}_j, \dots, \hat{O}_i, \dots, \hat{O}_N)$$

例1 同種粒子系の全運動エネルギー

$$\hat{K} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \hat{\nabla}_i^2}{2m}$$

これは明らかに $\hat{p}_i \leftrightarrow \hat{p}_j$ の交換について対称である。 $\Psi \in \mathcal{F}_N$ or \mathcal{B}_N なら $\hat{K}\Psi \in \mathcal{F}_N$ or \mathcal{B}_N は明らか。

例2 同種粒子系の相互作用エネルギー

$$\hat{V} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

$v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ が $\hat{r}_i \leftrightarrow \hat{r}_j$ の入れ替えについて対称ならば \hat{V} も対称である。

例3: 同種粒子系の全スピン角運動量

$$\hat{S}_\mu = \sum_{i=1}^N \hat{s}_{i\mu}, \quad \mu = x, y, z$$

や

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (1.57)$$

は $\hat{S}_i \leftrightarrow \hat{S}_j$ の入れ替えについて対称である。

ここまでは「当たり前」に思えるかもしれないので、 \mathcal{F}_N 上、または \mathcal{B}_N 上の物理量ではないものの例を挙げる。

例1: $N \geq 2$ のとき、粒子1の運動エネルギー $\hat{K}_1 \equiv \frac{\hat{p}_1^2}{2m}$ は物理量ではない。

$N = 2$ のボソン (スピンゼロ)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2)} + e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_1)}, \quad \mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2$$

これは $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ を満足するが

$$\hat{K}_1 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m} e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2)} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_2^2}{2m} e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_1)} \equiv \tilde{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

は $\tilde{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq \tilde{\Psi}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ より \mathcal{B}_2 の元ではない。

例2: $N \geq 2$ のとき 粒子1のスピン成分 \hat{s}_{1z} は物理量ではない。 $N = 2$ の電子

$$\begin{aligned} \Phi_{0\uparrow,0\downarrow}(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_0(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_0(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ \phi_0(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_0(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix} \\ &= \phi_0(\mathbf{r}_1)\phi_0(\mathbf{r}_2) \left(\frac{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned}$$

に \hat{s}_{1z} を作用させると

$$\hat{s}_{1z} \Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{\hbar}{2\sqrt{2}} \phi_0(\mathbf{r}_1)\phi_0(\mathbf{r}_2) \left(\frac{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)}{\sqrt{2}} \right) \equiv \Psi(\xi_1, \xi_2)$$

となる。 $\Psi(\xi_1, \xi_2) \neq -\Psi(\xi_2, \xi_1)$ であるから \hat{s}_{1z} は \mathcal{F}_2 上の物理量ではないことがわかる。

この二つの例から、統計性を導入したことの帰結として、多粒子系におけるある特定の粒子の運動エネルギーやスピンの z 成分というものを議論することに物理的に意味がないことがわかる。もちろん、ストイックな立場を少し緩めて、多粒子系の物理的性質を理解する上での補助概念として「ある粒子1の運動エネルギーや運動量、スピン」などの非物理量を、説明の便宜上導入することにも意味があろう。しかし多体量子系において、エネルギースペクトル（準位と縮退度）の分類や、遷移確率（選択則）などに現れるのは、常に、物理量である全エネルギーであり、全運動量であり、全軌道角運動量や全スピン角運動量である。そのためにこの節で、まず「何がフォック空間における物理量か」という点について確認をしたわけである。

さて多粒子系における、全運動量や、全軌道角運動量や全スピン角運動量の固有状態をどのように構成できるのだろうか。ここでは前々節や前節のように、一粒子状態の波動関数から多粒子系の波動関数を構成してみよう。たとえば電子の場合、 N 粒子系全運動量

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i$$

は一粒子状態として、運動量の固有関数すなわち、平面波 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \alpha(\sigma)$, $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \beta(\sigma)$ を用いたスレーター行列式として得られる。相互作用のない系のエネルギー固有関数は、一粒子エネルギー固有関数のスレーター行列式で与えられる（次節参照）。全スピン角運動量の z 成分 \hat{S}_z の固有状態も同様に与えられる。一方で「スピンの大きさ」 \hat{S}^2 の固有関数を構成することは上の例ほど単純ではなく、もう1ステップの作業を要する。この手続きが「角運動量の合成」に他ならない。次の節では相互作用のない系の例として、一次元の井戸型ポテンシャルに閉じ込められた多電子系の例題について考える。次々節では、2電子系の例にとって角運動量の合成を説明しよう。

1.7 相互作用のない多粒子系

相互作用がないとき、多粒子系のハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}$ は

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\hat{p}_i, \hat{r}_i, \hat{s}_i) \quad (1.58)$$

の形で与えられる。まず理解してほしいのは次の事実

一粒子波動関数の規格直交基底 $\{\Phi_n(\xi)\}_{n=0,1,2,\dots}$ が一粒子ハミルトニアンの固有関数

$$\hat{h}\Phi_n(\xi) = \varepsilon_n \Phi_n(\xi) \quad (1.59)$$

の固有関数であるとき、フェルミオンにおけるスレーター行列式 $\Phi_{\mathbf{n}}$ やボソンの (1.55) は $\hat{\mathcal{H}}$ の固有関数

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi_{\mathbf{n}} = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i} \right) \Phi_{\mathbf{n}} \quad (1.60)$$

である。これが成立することを見るには、以下のほとんど自明な事実を確認していけばよい。

事実 1

$$\begin{aligned} & \hat{\mathcal{H}}\Phi_{n_1}(\xi_1)\Phi_{n_2}(\xi_2)\cdots\Phi_{n_N}(\xi_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \Phi_{n_1}(\xi_1)\cdots\Phi_{n_{i-1}}(\xi_{i-1}) \left[\hat{h}\Phi_{n_i}(\xi_i) \right] \Phi_{n_{i+1}}(\xi_{i+1})\cdots\Phi_{n_N}(\xi_N) \\ &= \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i} \right) \Phi_{n_1}(\xi_1)\cdots\Phi_{n_N}(\xi_N) \end{aligned}$$

事実 2

$(p(1), p(2), \dots, p(N))$ を $(1, 2, \dots, N)$ の並べ替えであるとする

$$\hat{\mathcal{H}}\Phi_{n_{p(1)}}(\xi_1)\cdots\Phi_{n_{p(N)}}(\xi_N) = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_{p(i)}} \right) \Phi_{n_{p(1)}}(\xi_1)\cdots\Phi_{n_{p(N)}}(\xi_N) \quad (1.61)$$

すなわち、固有値は $(p(1), p(2), \dots, p(N))$ によらない。これは

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_{p(i)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (1.62)$$

より自明である。

「事実 2」よりスレーター行列式に対して

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}\Phi_{\mathbf{n}} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \hat{\mathcal{H}}\Phi_{n_{p(1)}}(\xi_1)\cdots\Phi_{n_{p(N)}}(\xi_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{p(i)} \right) \Phi_{n_{p(1)}}(\xi_1)\cdots\Phi_{n_{p(N)}}(\xi_N) \\ &= \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i} \right) \Phi_{\mathbf{n}} \end{aligned}$$

ボソンの場合も同様に示すことができる。

例題; 一次元井戸型ポテンシャル中の電子 (相互作用は無視)

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & |x| > a \\ 0, & |x| < a \end{cases}$$

$N = 1$ のとき、スピンを無視したときのエネルギー固有関数

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n+1)^2}{8ma^2}, \quad n = 0, 1, \dots \quad (1.63)$$

$$\phi_{2l}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos[(l+1/2)\pi x/a], \quad \text{for } n = 2l$$

$$\phi_{2l-1}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin[l\pi x/a], \quad \text{for } n = 2l-1$$

$N = 1$ のとき、スピンまで考慮したときの下から 2 番目までのエネルギー準位とその縮退度、固有関数を求めよ。

最低エネルギー状態 $\varepsilon_0 = \pi^2 \hbar^2 / (8ma^2)$ は縮退度は 2、固有関数は

$$\phi_0(x)\alpha(\sigma), \quad \phi_0(x)\beta(\sigma) \quad (1.64)$$

で与えられる。

第一励起状態 $\varepsilon_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2ma^2)$ は縮退度は 2、固有関数は

$$\phi_1(x)\alpha(\sigma), \quad \phi_1(x)\beta(\sigma) \quad (1.65)$$

で与えられる。

$N = 2$ のとき、スピンまで考慮したときの下から 2 番目までのエネルギー準位とその縮退度、固有関数を求めよ。

異なる 2 個の 1 粒子波動関数からスレーター行列式を作る。

$$\Phi_{0\uparrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_0(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_0(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ \phi_0(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_0(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

はエネルギー固有値 $2\varepsilon_0$ のエネルギー固有関数

$$\Phi_{1\uparrow,0\uparrow}(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ \phi_0(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_0(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

はエネルギー固有値 $\varepsilon_0 + \varepsilon_1$ のエネルギー固有関数

$$\Phi_{1\downarrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \\ \phi_0(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_0(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

はエネルギー固有値 $\varepsilon_0 + \varepsilon_1$ のエネルギー固有関数

$$\Phi_{1\uparrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ \phi_0(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_0(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

はエネルギー固有値 $\varepsilon_0 + \varepsilon_1$ のエネルギー固有関数

$$\Phi_{1\downarrow,0\uparrow}(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \\ \phi_0(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_0(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

はエネルギー固有値 $\varepsilon_0 + \varepsilon_1$ のエネルギー固有関数

以上をまとめると2電子系の最低エネルギー状態は、エネルギー固有値は $2\varepsilon_0$ 、縮退度1、固有関数は $\Phi_{0\uparrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2)$ で与えられる。2電子系の第一励起状態は、エネルギー固有値は $\varepsilon_0 + \varepsilon_1$ 、縮退度4、固有関数は

$$\Phi_{1\uparrow,0\uparrow}(\xi_1, \xi_2), \quad \Phi_{1\downarrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2), \quad \Phi_{1\uparrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2), \quad \Phi_{1\downarrow,0\uparrow}(\xi_1, \xi_2)$$

で与えられる。

問題

$N = 3$ の場合のエネルギー準位を下から3番目まで求め、その縮退度と固有関数を書け。

1.8 全スピン角運動量の固有状態、一重項、三重項

エネルギースペクトルに縮退がある場合には、 \hat{H} と可換な物理量の固有状態で分類するのが量子力学の常套手段*である。

例 中心力場 $\hat{V}(|\mathbf{r}|)$ 中の一体問題

$$\{\hat{h}, \hat{l}^2, \hat{l}_z\} \quad (1.66)$$

が交換する物理量の完全集合をなし、以下の式、

$$\hat{h}|\varepsilon, l, l_z\rangle = \varepsilon|\varepsilon, l, l_z\rangle, \quad \hat{l}^2|\varepsilon, l, l_z\rangle = \hbar^2 l(l+1)|\varepsilon, l, l_z\rangle, \quad \hat{l}_z|\varepsilon, l, l_z\rangle = \hbar l_z|\varepsilon, l, l_z\rangle \quad (1.67)$$

を満たす同時固有関数 $|\varepsilon, l, l_z\rangle$ で状態を指定する。

前節の2電子系の例において、エネルギー的に縮退した状態を分類するために

$$\{\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2, \hat{S}_z\} \quad (1.68)$$

の同時固有関数で状態を分類できる。ハミルトニアンがスピン演算子が含まないのでこれらが互いに交換するのは明らかである。

さて最低エネルギー状態は縮退がないので、その固有関数 $\Phi_{0\uparrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2)$ は、そのまま \hat{S}^2 , \hat{S}_z の固有関数でもある。一般にスピンの大きさ S の固有関数は、 $2S + 1$ 重に縮退する。そして縮退

がないことから、これが $S = 0$, $S_z = 0$ の固有値をもつこともわかる。一方で第一励起状態は 4 重縮退しているので、これらの線形結合をとると \hat{S}^2 , \hat{S}_z の同時固有関数を 4 つ得ることになる。まず肩慣らしとして次の例題を考えることにする。

例題

$$\Phi_{0\uparrow 0\downarrow}(\xi_1, \xi_2) = \phi_0(x_1)\phi_0(x_2) \frac{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)}{\sqrt{2}} \quad (1.69)$$

が $S = 0$, $S_z = 0$ の固有値をもつ固有関数であることを示せ。後の便宜のために下線部を $\chi_s(\sigma_1, \sigma_2)$ と定義しておく。

使う関係式

この問題と後の計算で用いる公式をまとめておく；

$$\hat{s}_z\alpha(\sigma) = \frac{\hbar}{2}\alpha(\sigma), \quad \hat{s}_z\beta(\sigma) = -\frac{\hbar}{2}\beta(\sigma),$$

$$\hat{s}_+\alpha(\sigma) = 0, \quad \hat{s}_+\beta(\sigma) = \hbar\alpha(\sigma),$$

$$\hat{s}_-\alpha(\sigma) = \hbar\beta(\sigma), \quad \hat{s}_-\beta(\sigma) = 0,$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_-\hat{S}_+, \quad |J, M-1\rangle = \frac{\hat{J}_-|J, M\rangle}{\hbar\sqrt{(J+M)(J-M+1)}}$$

解

以下では波動関数のスピン部分 $\chi_s(\sigma_1, \sigma_2)$ だけに注目する。

$$\begin{aligned} \hat{S}_z\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) &= \{s_{1z}\alpha(\sigma_1)\}\beta(\sigma_2) + \alpha(\sigma_1)\{s_{2z}\beta(\sigma_2)\} \\ &= \left\{\frac{\hbar}{2}\alpha(\sigma_1)\right\}\beta(\sigma_2) + \alpha(\sigma_1)\left\{-\frac{\hbar}{2}\beta(\sigma_2)\right\} \\ &= 0 \end{aligned}$$

同様にして

$$\hat{S}_z\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = 0$$

これらより

$$\hat{S}_z\chi_s(\sigma_1, \sigma_2) = 0 \quad (1.70)$$

を得る。つぎに \hat{S}_+ の作用を考える。まず

$$\begin{aligned} \hat{S}_+\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) &= \{s_{1+}\alpha(\sigma_1)\}\beta(\sigma_2) + \alpha(\sigma_1)\{s_{2+}\beta(\sigma_2)\} \\ &= 0 \cdot \beta(\sigma_2) + \alpha(\sigma_1)\{\hbar\alpha(\sigma_2)\} \end{aligned}$$

同様にして

$$\hat{S}_+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = \hbar\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$$

これより

$$\begin{aligned} \hat{S}_+\chi_s(\sigma_1, \sigma_2) &= 0 \\ \hat{S}^2 &= \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z + \hat{S}_-\hat{S}_+ \end{aligned} \quad (1.71)$$

より

$$\hat{S}^2 \chi_s(\sigma_1, \sigma_2) = 0 (= \hbar^2 0(0+1))$$

を得る。よって $\chi_s(\sigma_1, \sigma_2)$ は $S = 0, S_z = 0$ の固有関数である。(例題の解 終わり)

さて次に 4 重縮退の波動関数

$$\Phi_{1\uparrow,0\uparrow}(\xi_1, \xi_2), \quad \Phi_{1\downarrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2), \quad \Phi_{1\uparrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2), \quad \Phi_{1\downarrow,0\uparrow}(\xi_1, \xi_2)$$

からスピンの固有関数を構成しよう。とはいうもののそのうちふたつ、 $\Phi_{1\uparrow,0\uparrow}(\xi_1, \xi_2)$, $\Phi_{1\downarrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2)$ はそのままスピンの固有関数である。

例題

$$\Phi_{1\uparrow,0\uparrow}(\xi_1, \xi_2) = \frac{\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_0(x_1)}{\sqrt{2}} \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \quad (1.72)$$

が $S = 1, S_z = 1$ の固有値をもつ固有関数であることを示せ。

解

前の例題と同じように計算して

$$\hat{S}_z \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = \hbar \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$$

$$\hat{S}_+ \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = 0$$

を得る。

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 + \hbar \hat{S}_z + \hat{S}_- \hat{S}_+$$

より

$$\hat{S}^2 \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = \hbar^2 1(1+1) \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$$

を得る。よって $\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$ は $S = 1, S_z = 1$ の固有関数である。(例題の解 終わり)

$$\Phi_{1\downarrow,0\downarrow}(\xi_1, \xi_2) = \frac{\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_0(x_1)}{\sqrt{2}} \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \quad (1.73)$$

が $S = 1, S_z = -1$ の固有値をもつ固有関数であることを示すことができる。

さてここまでで、 $S = 1, S_z = \pm 1$ の固有関数が得られた。では $S = 1, S_z = 0$ の固有関数はどのようにして得られるのだろうか？

公式

$$|J, M-1\rangle = \frac{\hat{J}_- |J, M\rangle}{\hbar \sqrt{(J+M)(J-M+1)}}$$

が、同じ S を持ち、 S_z の異なる状態を生成する関係式である。ここで $J \rightarrow S = 1, M \rightarrow S_z = 1$ とすると

$$|S = 1, S_z = 0\rangle = \frac{\hat{S}_- |S = 1, S_z = 1\rangle}{\sqrt{2}\hbar}$$

を得る。さらに

$$|S = 1, S_z = 1\rangle = \Phi_{1\uparrow 0\uparrow}$$

であることと、すぐに確かめることができるように

$$\hat{S}_- \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) = \hbar(\beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) + \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2))$$

となることから

$$|S = 1, S_z = 0\rangle = \frac{\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_0(x_1)}{\sqrt{2}} \frac{(\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) + \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2))}{\sqrt{2}}$$

を得る。これはもとのスレーター行列式を用いると

$$|S = 1, S_z = 0\rangle = \frac{\Phi_{1\uparrow 0\downarrow} + \Phi_{1\downarrow 0\uparrow}}{\sqrt{2}}$$

と書き表せることをたしかめることも簡単である。

さて4重縮退したスレーター行列式からスピンの固有関数を構成する作業は、4つの規格直交関数から別の規格直交関数を作り出す変換でもある。ここまで、

$$\{\Phi_{1\uparrow 0\uparrow}, \Phi_{1\downarrow 0\downarrow}, \Phi_{1\uparrow 0\downarrow}, \Phi_{1\downarrow 0\uparrow}\} \rightarrow \left\{ \Phi_{1\uparrow 0\uparrow}, \Phi_{1\downarrow 0\downarrow}, \frac{\Phi_{1\uparrow 0\downarrow} + \Phi_{1\downarrow 0\uparrow}}{\sqrt{2}}, ? \right\}$$

という結果を得てきており、最後の固有関数を求める段階に来ている。既に求めた3つのスピン固有関数と直交する関数を作るとすれば、

$$\frac{\Phi_{1\uparrow 0\downarrow} - \Phi_{1\downarrow 0\uparrow}}{\sqrt{2}}$$

となることは目の子でわかる。これを書き直すと

$$\frac{\phi_1(x_1)\phi_0(x_2) + \phi_1(x_2)\phi_0(x_1)}{\sqrt{2}} \chi_s(\sigma_1, \sigma_2)$$

となるので、これが $S = 0, S_z = 0$ の固有関数であることも直ちに理解することができる。

問題

以下の主張のどこに誤りがあるかを指摘せよ。

4重縮退した第一励起状態は、 \hat{S}^2, \hat{S}_z の代わりに、 $\hat{s}_{1z}, \hat{s}_{2z}$ の同時固有関数として分類することもできる。なぜなら、

$$\{\hat{\mathcal{H}}, \hat{s}_{1z}, \hat{s}_{2z}\}$$

は明らかに互いに可換で同時対角化可能であるからである。

問題

この2電子系に弱い相互作用

$$\hat{\mathcal{H}}' = U\delta(x_1 - x_2)$$

があるとき、これを一次摂動で扱う。最低エネルギー状態、第1励起状態、第2励起状態のエネルギー準位と、縮退度を求めよ。

1.9 2粒子系におけるスピンの偶奇性とスピン関数の対称性

ハミルトニアンがスピン演算子と可換な場合

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_\mu] = 0, \quad \mu = x, y, z$$

2電子系のエネルギー固有状態は、 \hat{S}^2, \hat{S}_z の同時固有関数であるように取ることができる。さらにそれらのスピン固有関数は一重項 ($S = 0$) か三重項 $S = 1$ のいずれかである。このことは先の井戸型ポテンシャル中の2電子系に限らない。このことは角運動量の合成則

角運動量の大きさ J_1, J_2 の関数を合成して得られる合成角運動量の大きさは $|J_1 - J_2|, |J_1 - J_2| + 1, \dots, J_1 + J_2$ である。

において $J_1 = J_2 = 1/2$ のときに合成角運動量の大きさが0または1になることに対応している。さてそこで現れたスピン関数

$$\chi_t(\sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \\ \frac{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)}{\sqrt{2}} \\ \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \end{cases} \quad (1.74)$$

$$\chi_s(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)}{\sqrt{2}} \quad (1.75)$$

の表式から明らかなように

$$\chi_t(\sigma_2, \sigma_1) = \chi_t(\sigma_1, \sigma_2), \quad \chi_s(\sigma_2, \sigma_1) = -\chi_s(\sigma_1, \sigma_2) \quad (1.76)$$

が成り立つ。一般に、

同種フェルミオンの2粒子状態において、全スピンの大きさが偶数のときスピン関数は、スピン座標の入れ替えに対して反対称であり、全スピンの大きさが奇数のときスピン関数は対称である。上の結果 (1.76) はその具体例の一つである。もう一つ例をみておこう。

問題

スピンの大きさが $3/2$ である同種フェルミオンの2粒子状態のスピン関数のうち $S = 0, S = 1$ であるものを求め、スピン座標の入れ替えに対する対称性を調べよ。ただし、一粒子スピン関数の基底として

$$\chi_s(\sigma) = \delta[s, \sigma], \quad s, \sigma = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

を用いよ。但し $\delta[\dots]$ はクロネッカーのデルタ記号である。

ちなみにこの問題で、 $S = 3, S_z = 3$ の状態を得るのはたやすい。スピン関数

$$\chi_{3,3}(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_{3/2}(\sigma_1)\chi_{3/2}(\sigma_2)$$

が

$$\hat{S}_z \chi_{3,3}(\sigma_1, \sigma_2) = 3\hbar \chi_{3,3}(\sigma_1, \sigma_2), \quad \hat{S}_+ \chi_{3,3}(\sigma_1, \sigma_2) = 0$$

を満たすことから

$$\hat{S}^2 \chi_{3,3}(\sigma_1, \sigma_2) = 3(3+1)\hbar^2 \chi_{3,3}(\sigma_1, \sigma_2)$$

を導くことができる。 $\chi_{3,3}$ がスピン座標の入れ替えに対して対称であることは明らかであり、スピンの大きさの偶奇性とスピン関数の対称性の関係が成り立つことがわかる。

さて同種ボソンの2粒子状態についても一般的結果とその具体例を挙げておこう。

同種ボソンの2粒子状態において、全スピンの大きさが偶数のときスピン関数は、スピン座標の入れ替えに対して対称であり、全スピンの大きさが奇数のときスピン関数は反対称である。

この結果は、全スピン偶奇性とスピン関数の対称性の関係がボソンとフェルミオンの場合で異なることを示している。本当にそうなのかどうかみるために最も単純な場合、すなわちスピン1をもつボソンについて考察しよう。

例題

スピンの大きさが1である同種ボソンの2粒子状態のスピン関数を全スピン角運動量 \hat{S}^2 と \hat{S}_z の同時固有関数として分類せよ。またスピン座標の入れ替えに対する対称性を調べよ。ただし、一粒子スピン関数の基底として

$$\chi_s(\sigma) = \delta[s, \sigma], \quad s, \sigma = -1, 0, 1$$

を用いよ。但し $\delta[\dots]$ はクロネッカーのデルタ記号である。

解一粒子につき3状態あるので、2粒子のスピン状態は $3 \times 3 = 9$ 状態である。これらを書き下せば

$$\begin{array}{lll} \chi_1(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2), & \chi_1(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2), & \chi_1(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2) \\ \chi_0(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2), & \chi_0(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2), & \chi_0(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2) \\ \chi_{-1}(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2), & \chi_{-1}(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2), & \chi_{-1}(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2) \end{array} \quad (1.77)$$

となる。これらは規格直交系をなす。これらの線形結合をとることで、全スピンの固有関数を導く。ここでのポイントは

- (1.77) は \hat{S}_z について既に対角的である。よって (1.77) のうち S_z が共通である関数の線形結合で求めるべきスピン関数が得られるはず。
- 角運動量の合成則から全スピンの大きさは、0, 1, 2 のいずれかである。
- 同じ S を持ち、 S_z の異なる状態を生成する関係式

$$|S, S_z - 1\rangle = \frac{\hat{S}_- |S, S_z\rangle}{\sqrt{(S + S_z)(S - S_z + 1)\hbar}} \quad (1.78)$$

を用いる。

- 全スピンの固有関数を求める作業は規格直交基底 (1.77) から別の規格直交基底を作り出す変換でもある。

の4点である。まず (1.77) を S_z の値で分類すると

$$\begin{aligned}
 S_z = 2 & \quad \chi_1(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2) \\
 S_z = 1 & \quad \chi_1(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2), \quad \chi_0(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2) \\
 S_z = 0 & \quad \chi_1(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2), \quad \chi_0(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2), \quad \chi_{-1}(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2) \\
 S_z = -1 & \quad \chi_{-1}(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2), \quad \chi_0(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2) \\
 S_z = -2 & \quad \chi_{-1}(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2)
 \end{aligned} \tag{1.79}$$

となる。この結果から $\chi_1(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)$ と $\chi_{-1}(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2)$ はただちに、求めるべきスピン固有関数であることがわかる。さらに角運動量の合成則から全スピンの大きさは0, 1, 2のいずれかであることもわかるので $\chi_1(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)$ が $S = S_z = 2$ の固有関数であり、 $\chi_{-1}(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2)$ が $S = -S_z = 2$ の固有関数であることもわかる。さらに (1.78) を用いて、 $S = 2$ の状態

$$\begin{aligned}
 S = 2, \quad S_z = 2 & \quad \chi_1(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2) \\
 S = 2, \quad S_z = 1 & \quad (\chi_1(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2) + \chi_0(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)) / \sqrt{2} \\
 S = 2, \quad S_z = 0 & \quad (\chi_1(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2) + 2\chi_0(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2) + \chi_{-1}(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)) / \sqrt{6} \\
 S = 2, \quad S_z = -1 & \quad (\chi_{-1}(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2) + \chi_0(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2)) / \sqrt{2} \\
 S = 2, \quad S_z = -2 & \quad \chi_{-1}(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2)
 \end{aligned} \tag{1.80}$$

をすべて生成することができる。この関数形をみれば、 $\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$ の交換に対してスピン関数が対称であることがわかる。次に $S=1$ の状態を求める。 $S_z = 1$ の状態に注目し、規格直交系の変換

$$\{\chi_1(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2), \chi_0(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)\} \rightarrow \left\{ \frac{\chi_1(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2) + \chi_0(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)}{\sqrt{2}}, \quad ? \right\}$$

として眺めると、求めるべきスピン関数が

$$\frac{\chi_1(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2) - \chi_0(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)}{\sqrt{2}}$$

であることがわかる。これが $S_z = 1$ の状態であることと

$$\hat{S}_+ \left(\frac{\chi_1(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2) - \chi_0(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)}{\sqrt{2}} \right) = 0$$

であることから、 $S = S_z = 1$ のスピン固有関数であることがわかる。さらに (1.78) を用いて、 $S = 1$ の状態

$$\begin{aligned}
 S = 1, \quad S_z = 1 & \quad \frac{\chi_1(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2) - \chi_0(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)}{\sqrt{2}} \\
 S = 1, \quad S_z = 0 & \quad \frac{\chi_1(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2) - \chi_{-1}(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)}{\sqrt{2}} \\
 S = 1, \quad S_z = -1 & \quad \frac{\chi_{-1}(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2) - \chi_0(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2)}{\sqrt{2}}
 \end{aligned} \tag{1.81}$$

をすべて生成することができる。この関数形をみれば、 $S = 1$ のとき $\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$ の交換に対してスピン関数が反対称であることがわかる。さてここまでで、9状態のうち、5状態は (1.80) によって、3状態は (1.81) によって与えられることがわかった。残りの一状態は、これらに直交する関数

$$(\chi_1(\sigma_1)\chi_{-1}(\sigma_2) - \chi_0(\sigma_1)\chi_0(\sigma_2) + \chi_{-1}(\sigma_1)\chi_1(\sigma_2)) / \sqrt{3}$$

で与えられる。これが $S = S_z = 0$ の状態を表すことは確かめることができる。この表式から $S = 0$ のとき $\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$ の交換に対してスピン関数が対称であることがわかる。

ここまでの例題を通して、ボソン、フェルミオンそれぞれの場合に、表題にあるスピンの偶奇性とスピン波動関数の対称性の関係が理解できたことと思う。ここまで、スピン部分だけを取り出して議論してきたが、以下では空間部分（軌道部分）も復活させて、今まで得た結果について議論をすすめる。この節の冒頭に戻って、ハミルトニアンがスピン演算子と可換な2電子系を考える。このとき2電子系のエネルギー固有関数を $S = 1$, $S = 0$ それぞれの場合に、空間部分とスピン部分の積で書くことができる。

$$\Phi_{S=1}(\xi_1, \xi_2) = \phi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_t(\sigma_1, \sigma_2), \quad \Phi_{S=0}(\xi_1, \xi_2) = \phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_s(\sigma_1, \sigma_2)$$

これまでの議論とフェルミ統計性 (1.28) から空間部分の対称性

$$\phi_t(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\phi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad \phi_s(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.82)$$

とスピンの偶奇性の関係が得られる。前節の一次元井戸型ポテンシャル中の2電子問題でもこの関係が成立していることを確認することができる。

問題

スピン1を持つ同種ボソンの2粒子系において、スピンの偶奇性と空間部分の対称性の関係 (1.82) はどのように変更を受けるか？

さてここで得た関係式はどのような一般性や意義を持つのであろうか？まず $N \geq 3$ の場合、ハミルトニアンがスピンと可換であっても、波動関数を空間部分とスピン部分の積として書くことができるとは限らないので今の議論は当てはまらない。しかし、多粒子系でも実効的に2粒子波動関数が重要になる場合がいくつかある。一つは多電子原子において、閉殻部分が2電子である場合。閉殻の部分は軌道角運動量もスピン角運動量もゼロなので無視することができ、閉殻の2電子状態がどのように準位分裂を起こすかが重要である（以下の問題参照）。もう一つは、超伝導体におけるクーパ対の束縛状態の波動関数についてである。この場合も多粒子系でありながら、実効的に二つの粒子（の相対座標の）の波動関数の軌道部分やスピン部分の対称性が、超伝導体の物理的性質（比熱、帯磁率、核磁気緩和率の温度依存性）を決めている。

問題

p-軌道

$$\phi_{1,\pm 1}(\mathbf{r}) = \left(\frac{x \pm iy}{r} \right) f(r), \quad \phi_{1,0}(\mathbf{r}) = \left(\frac{z}{r} \right) f(r) \quad (1.83)$$

に電子が2個入っている状態（これを p^2 と書く）がすべてエネルギー的に縮退しているとする。電子の1粒子波動関数を

$$\Phi_{l_z, \uparrow}(\xi) = \phi_{1, l_z}(\mathbf{r})\alpha(\sigma), \quad \Phi_{l_z, \downarrow}(\xi) = \phi_{1, l_z}(\mathbf{r})\beta(\sigma) \quad (1.84)$$

と表し、スレーター行列式を

$$\Phi_{l_{1z}, s_{1z}, l_{2z}, s_{2z}}(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_{l_{1z}, s_{1z}}(\xi_1) & \Phi_{l_{1z}, s_{1z}}(\xi_2) \\ \Phi_{l_{2z}, s_{2z}}(\xi_1) & \Phi_{l_{2z}, s_{2z}}(\xi_2) \end{vmatrix}, \quad s_{1z}, s_{2z} = \uparrow, \downarrow \quad l_{1z}, l_{2z} = -1, 0, 1 \quad (1.85)$$

と表す。

1. p^2 において、独立な2電子状態はいくつあるか？

2. p^2 において縮退した 2 電子波動関数を、全スピン角運動量 \hat{S}^2 , その z 成分、 \hat{S}_z , 全軌道角運動量

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \quad \hat{L}_\mu = \hat{l}_{1\mu} + \hat{l}_{2\mu} \quad (\mu = x, y, z),$$

その z 成分、 \hat{L}_z の同時固有関数として分類し、それらをスレーター行列式 $\Phi_{l_{1z}, s_{1z}, l_{2z}, s_{2z}}$ の線形結合で表せ。

以下では 2 電子間に相互作用

$$\hat{v}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \tag{1.86}$$

が働き、これを摂動として、 p^2 における縮退が部分的に解ける状況を考える。

3. $\hat{v}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ が \hat{L}_μ ($\mu = x, y, z$) と同時対角化可能であることを示せ。
4. $\hat{v}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ が \hat{L}^2 と同時対角化可能であることを示せ。
5. $\hat{v}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ を一次の精度で扱い、エネルギー準位とその縮退度を求めよ。

この例題では縮退した状態を全軌道角運動量と全スピン角運動量など「合成した」角運動量の固有状態で分類している。縮退した状態を角運動量の固有関数として分類し直すのは、一粒子系の量子力学でも用いる定石手段だが積極的な意味を見出しにくい人も多かったのではないだろうか？

また角運動量の合成という概念になじめなかった人もいたのではなかろうか？この例題では、先の一次元井戸型ポテンシャルの例とともに、縮退した状態をハミルトニアンと可換な物理量の固有関数として分類することが、摂動によってどのように縮退が解けるかまたは残るかということに対する情報を与えることを示している。その際に一粒子の角運動量の固有状態から2粒子系の角運動量の固有状態としてどんな状態が生じるかは、(おそらく一粒子系の量子力学で学んだことであろう)角運動量の合成則に従う。但し多粒子系での角運動量の合成則には「統計性」という付加的な条件がつく。スピンの偶奇性と波動関数の空間部分の対称性には関連があり、一方、全軌道角運動量も波動関数の空間部分の対称性に関連がある。今の例の場合に L が奇数なら S も奇数であり、 L が偶数なら S も偶数である。合成された角運動量の固有状態のうち、その条件を満たすものだけがフェルミ統計性を満たす状態として許されるわけである。

1.10 スピン軌道相互作用と合成角運動量 J

前々ページの例題では、開殻の二電子系のエネルギー準位の縮退が部分的に解けたがまだ L, S で指定されるエネルギー準位は $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮退している。この系におけるスピン軌道相互作用を考えて縮退準位がどのように分裂するかをみる。この節における目的は、そもそも一体のポテンシャルであるスピン軌道相互作用が多電子系における全軌道角運動量と全スピン角運動量によってどのように表されるかを学ぶことと、合成角運動量 $J = L + S$ によってどのように記述されるかを知ることにある。

さて中心力によるポテンシャル $u(r)$ を感じる 1 電子におけるスピン軌道相互作用

$$\mathcal{H}_{\text{so}} = \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad \xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{du(r)}{dr} \quad (1.87)$$

の効果を、前の例題の 2 電子系において考える。今の場合、ある電子に対するポテンシャルあるいは電位は例えば原子核が作るものと、他の電子が作るものとの和である。電子から来るものは扱いが難しいので、ここでは 2 電子とも共通の中心力ポテンシャルを感じるものとして

$$\mathcal{H}_{\text{so}} = \sum_{i=1,2} \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (1.88)$$

と近似することにしよう。さて相互作用 $\hat{v}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ の方が (1.88) に比べて非常に大きい場合には、相互作用によって分裂した準位 (LS 多重項と呼ぶ) における縮退した摂動論を考えることになる。多重項の固有状態は L, L_z, S, S_z で特徴づけられている一方で、摂動ハミルトニアン (1.88) は各粒子の位置座標、軌道角運動量、スピン角運動量で表されている。もちろん、各固有状態はスレーター行列式の線形結合で書かれているので、摂動ハミルトニアンの行列要素を計算することは原理的には可能である。しかしここでは次のような便利な定理があって計算を簡略化することができる。

$$\langle L, S, L'_z, S'_z | \mathcal{H}_{\text{so}} | L, S, L_z, S_z \rangle = \lambda \langle L, S, L'_z, S'_z | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | L, S, L_z, S_z \rangle \quad (1.89)$$

今縮退した摂動論を考えるので、異なる LS 多重項間の行列要素

$$\langle L, S, L_z, S_z | \mathcal{H}_{\text{so}} | L', S', L'_z, S'_z \rangle, \quad (L, S) \neq (L', S') \quad (1.90)$$

は無視することが出来る。同じ多重項内の行列要素 (1.89) に限れば、もとの摂動ハミルトニアン (1.88) は $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と等価である。 λ は多重項ごとに決まる定数であるので本来 λ_{LS} などと表記すべきであるが誤解のない範囲で添え字は省略する。(1.89) の成立を保証する定理についてはあとで説明することにして、ここでは $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ による縮退の分裂をまず考える。分裂を考えるとはいってもいきなり永年方程式を立てて解くのは得策ではない。まずは摂動ハミルトニアンと可換な物理量を探し、その物理量の固有状態として縮退準位を分類する。そうすれば永年方程式は対角的になりただちに摂動ハミルトニアンに対する固有状態が得られる。まず、 \hat{L}_z, \hat{S}_z と $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ との交換子を取ると

$$[\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \hat{L}_z] = -i\hat{L}_y \hat{S}_x + i\hat{L}_x \hat{S}_y, \quad [\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \hat{S}_z] = -i\hat{S}_y \hat{L}_x + i\hat{S}_x \hat{L}_y \quad (1.91)$$

となる。これより \hat{L}_z, \hat{S}_z は摂動ハミルトニアンとは同時対角化可能ではないことがわかる。しかしこの結果の右辺を見ていると、 $\hat{J}_\mu = \hat{L}_\mu + \hat{S}_\mu$ ($\mu = x, y, z$) は

$$[\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \hat{J}_z] = 0 \quad (1.92)$$

に気づく。同様にして

$$[\hat{L} \cdot \hat{S}, \hat{J}_x] = 0, \quad [\hat{L} \cdot \hat{S}, \hat{J}_y] = 0 \quad (1.93)$$

であることもわかる。ここで容易に確かめられるように

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y$$

が成り立つので、 \hat{J}_μ は角運動量とみなすことができる。これを合成角運動量という。上の結果からさらに

$$[\hat{L} \cdot \hat{S}, \hat{J}_z] = 0 \quad (1.94)$$

が成り立つことがわかる。そこで LS 多重項を \hat{J}^2, \hat{J}_z の同時固有関数として分類すれば、摂動がかかったあとでもそのまま固有状態になっているはずである。

LS 多重項内の状態から \hat{J}^2, \hat{J}_z の同時固有関数を求める作業は角運動量の合成そのものである。まず $(L, S) = (1, 1)$ 多重項内の 9 状態について考える。角運動量の合成則によれば、 J は $|L-S| = 0$ と 1 と $L+S = 2$ の値をとる。各 J の状態は $2J+1$ 重に縮退しているので $1+3+5 = 9$ 個の状態が得られる。それらの状態 $|J, J_z\rangle$ は摂動ハミルトニアン固有関数である。 $(L, S) = (2, 0)$ はスピンがゼロなので、合成するまでもなく固有値 $L = 2, L_z = -2, -1, 0, 1, 2$ を持つ状態が $J = 2, J_z = -2, -1, 0, 1, 2$ の固有値を持つ状態である。 $(L, S) = (0, 0)$ の状態は $J = J_z = 0$ の状態を与える。つぎにその固有値について考える。まず関係式

$$L \cdot S = \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2}$$

は容易に導くことが出来る。これより LS 多重項内の (J, J_z) の状態の (摂動ハミルトニアンに対する) エネルギー固有値が

$$\lambda_{LS} \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}$$

で与えられることがわかる。 (L, S, J) に具体的な値を代入すれば以下のような結果

$$\begin{aligned} E_{\text{so}} &= \lambda_{11}, & (L, S, J) &= (1, 1, 2), & J_z &= -2, -1, 0, 1, 2 \\ E_{\text{so}} &= -\lambda_{11}, & (L, S, J) &= (1, 1, 1), & J_z &= -1, 0, 1 \\ E_{\text{so}} &= -2\lambda_{11}, & (L, S, J) &= (1, 1, 0), & J_z &= 0 \\ E_{\text{so}} &= 0, & (L, S) &= (2, 0), (0, 0) \end{aligned} \quad (1.95)$$

を得る。これを見ると、 L または S がゼロのときはスピン軌道相互作用による準位分裂は起こらないことがわかる。まだ残る縮退準位は、たとえば弱い磁場をかけることで最終的に解くことが出来る (ゼーマン効果)。ゼーマン効果を見る前に宿題としてあった (1.89) を保証する定理について紹介しよう。

1.11 ウィグナーエッカートの定理と等価演算子

ベクトル演算子
角運動量 J に対して

$$[\hat{J}_\lambda, \hat{T}_\mu] = i\hbar \epsilon_{\lambda\mu\eta} \hat{T}_\eta, \quad (\epsilon; \text{antisymmetric tensor with } \epsilon_{xyz} = 1) \quad (1.96)$$

すなわち

$$[\hat{J}_\mu, \hat{T}_\mu] = 0, \quad \mu = x, y, z, \quad [\hat{J}_x, \hat{T}_y] = i\hbar\hat{T}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{T}_z] = i\hbar\hat{T}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{T}_x] = i\hbar\hat{T}_y$$

が成り立つとき \hat{T} をベクトル演算子という。さて系の状態ベクトルの基底が J, J_z で指定される
とき、 J が一定の状態の間では、ベクトル演算子 \hat{T} は \hat{J} の定数倍で置き換えることができる。状態が J, J_z とそれ以外の量子数 α で指定されるとき

$$\langle \alpha, J, J_z | \hat{T}_\mu | \alpha', J, J'_z \rangle = \lambda \langle J, J_z | \hat{J}_\mu | J, J'_z \rangle \quad (1.97)$$

が成り立つ。 λ は α, α', J に依存するが $J_z, J'_z, \mu (= x, y, z)$ には依存しない定数である。このとき $\lambda \hat{J}$ を \hat{T} に対する等価演算子であるという。定数 λ は、行列要素を計算しやすい J_z, J'_z を選んで求めればよい。その求め方とともに証明の概要 (outline) を以下説明する。出発点は次の二つの公式である。

$$[\hat{J}, \hat{J} \cdot \hat{T}] = 0 \quad (1.98)$$

は $\hat{J} \cdot \hat{T}$ が座標回転について不変であることを示している。いわば $\hat{J} \cdot \hat{T}$ が \hat{J} に対して「スカラー演算子」であることを示している。

$$[\hat{J}^2, [\hat{J}^2, \hat{T}]] = 2(\hat{T}\hat{J}^2 + \hat{J}^2\hat{T} - (\hat{J} \cdot \hat{T})\hat{J} - \hat{J}(\hat{J} \cdot \hat{T})) \quad (1.99)$$

はその内容を直感的に説明しにくい関係式であるが、証明は単純である (両辺とも \hat{J} が \hat{T} の左側にくるように交換関係を使って変形すれば両辺の表式が一致することがわかる)。

まず、 $\langle \alpha, J, J_z |, | \alpha', J, J'_z \rangle$ に対して (1.99) の両辺の行列要素を求める。左辺は

$$\langle \alpha, J, J_z | [\hat{J}^2, [\hat{J}^2, \hat{T}]] | \alpha', J, J'_z \rangle = \langle \alpha, J, J_z | \hat{J}^2 [\hat{J}^2, \hat{T}] | \alpha', J, J'_z \rangle - \langle \alpha, J, J_z | [\hat{J}^2, \hat{T}] \hat{J}^2 | \alpha', J, J'_z \rangle = 0$$

を与え、右辺は

$$4\hbar^2 J(J+1) \left(\langle \alpha, J, J_z | \hat{T} | \alpha', J, J'_z \rangle \right) - 4 \langle \alpha, J, J_z | (\hat{J} \cdot \hat{T}) \hat{J} | \alpha', J, J'_z \rangle$$

を与える。これらより

$$\langle \alpha, J, J_z | \hat{T}_\mu | \alpha', J, J'_z \rangle = \frac{\langle \alpha, J, J_z | (\hat{J} \cdot \hat{T}) \hat{J}_\mu | \alpha', J, J'_z \rangle}{\hbar^2 J(J+1)} \quad (1.100)$$

が得られる。 \hat{J}_μ は量子数 α を変えることはなく、一方 $\hat{J} \cdot \hat{T}$ は J, J_z について対角的であるから、

$$\langle \alpha, J, J_z | \hat{T}_\mu | \alpha', J, J'_z \rangle = \lambda \langle J, J_z | \hat{J}_\mu | J, J'_z \rangle, \quad \lambda = \frac{\langle \alpha, J, J_z | \hat{J} \cdot \hat{T} | \alpha', J, J_z \rangle}{\hbar^2 J(J+1)} \quad (1.101)$$

を得る。 λ_J は α, α', J だけに依存し J_z, J'_z に依らないからウィグナーエッカートの定理が示されたことになる。

例題としてスピン軌道相互作用の等価演算子を求めるが、定理の具体例としては次節のゼーマン効果の方が単純で理解しやすいと思う。

例題

LS 多重項において、スピン軌道相互作用 (1.88) の等価演算子が $\lambda L \cdot S$ で与えられることを示せ。

ただし λ は LS 多重項ごとに決まる定数である。

解

$$\hat{T}_{\mu\nu} = \sum_i \xi(r_i) \hat{l}_{i\mu} \hat{s}_{i\nu}$$

とする。 $\hat{H}_{\text{so}} = \sum_{\mu=x,y,z} \hat{T}_{\mu\mu}$ が成立するのは明らかである。さて

$$[\hat{L}_\lambda, \hat{T}_{\mu\nu}] = i\hbar \epsilon_{\lambda\mu\eta} \hat{T}_\eta,$$

より $\hat{T}_{\mu\nu}$ は \hat{L} に対するベクトル演算子である。(1.101) で $J \rightarrow L, \alpha \rightarrow S, S_z$ と置き換えて

$$\langle L, L_z, S, S_z | \hat{T}_{\mu\nu} | L, L'_z, S, S'_z \rangle = \frac{\langle L, L_z, S, S_z | \hat{L}_\eta \hat{T}_{\eta\nu} | L, L_z, S, S'_z \rangle}{\hbar^2 L(L+1)} \langle L, L_z | \hat{L}_\mu | L, L'_z \rangle \quad (1.102)$$

さて右辺の $\hat{L}_\eta \hat{T}_{\eta\nu}$ は

$$[\hat{S}_\lambda, \hat{L}_\eta \hat{T}_{\eta\nu}] = i\hbar \epsilon_{\lambda\nu\omega} \hbar \hat{L}_\eta \hat{T}_{\eta\omega} \quad (1.103)$$

が成り立つので \hat{S} に対するベクトル演算子である。すると (1.102) と同様な式

$$\langle L, L_z, S, S_z | \hat{L}_\eta \hat{T}_{\eta\nu} | L, L'_z, S, S'_z \rangle = \frac{\langle L, L_z, S, S_z | \hat{L}_\eta \hat{T}_{\eta\omega} \hat{S}_\omega | L, L_z, S, S_z \rangle}{\hbar^2 S(S+1)} \langle S, S_z | \hat{S}_\nu | S, S'_z \rangle \quad (1.104)$$

を得る。(1.102) (1.104) をまとめると

$$\langle L, L_z, S, S_z | \hat{T}_{\mu\nu} | L, L'_z, S, S'_z \rangle = \lambda \langle L, L_z | \hat{L}_\mu | L, L'_z \rangle \langle S, S_z | \hat{S}_\nu | S, S'_z \rangle \quad (1.105)$$

$$\lambda = \frac{\langle L, L_z, S, S_z | \hat{L}_\eta \hat{T}_{\eta\omega} \hat{S}_\omega | L, L_z, S, S_z \rangle}{(\hbar^2 L(L+1))(\hbar^2 S(S+1))}$$

ここで $\hat{L}_\eta \hat{T}_{\eta\omega} \hat{S}_\omega$ は \hat{L} と可換であり \hat{S} と可換であることから、その期待値が L_z, S_z に依らないことがわかる。これより λ は L, S だけで決まる定数である。以上より LS 多重項内の $\hat{T}_{\mu\nu}$ に対する等価演算子は $\lambda \hat{L}_\mu \hat{S}_\nu$ であること、そして \hat{H}_{so} に対する等価演算子は $\lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$ であることがわかる。(例題の解おわり)

1.12 ゼーマン効果と g 因子

LS 多重項が、スピン軌道相互作用で準位が分裂し、残った縮退準位が合成角運動量 \hat{J}^2, \hat{J}_z の同時固有関数として分類される状況を考える。その一つの縮退準位におけるスピン演算子の等価演算子を求める。 $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ としたとき、

$$[\hat{J}_\lambda, \hat{S}_\mu] = i\epsilon_{\lambda\mu\eta} \hat{S}_\eta \quad (1.106)$$

が成り立つので、合成角運動量に対してスピン角運動量はベクトル演算子である。すると (1.100) より

$$\langle J, J_z | \hat{S}_\mu | J, J'_z \rangle = \frac{\langle J, J_z | (\hat{J} \cdot \hat{S}) \hat{J}_\mu | J, J'_z \rangle}{\hbar^2 J(J+1)} \quad (1.107)$$

が成り立つ。ここで

$$\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2}{2}$$

であることから、 LS 多重項の分裂から得られる $\langle J, J_z, |J, J'_z\rangle$ に対しては $\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ は対角的であり、

$$\langle J, J_z | \hat{S}_\mu | J, J'_z \rangle = \lambda_J \langle J, J_z | \hat{J}_\mu | J, J'_z \rangle, \quad \lambda_J = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.108)$$

を得る。つまり、 LS 多重項からスピン軌道相互作用で得られる縮退準位においては \hat{S} は等価演算子 $\lambda_J \hat{\mathbf{J}}$ で置き換えてよい。さて磁気モーメントは

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2mc}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) = -\frac{e}{2mc}(\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{S}}) \quad (1.109)$$

で与えられる。 LS 多重項からスピン軌道相互作用で得られる縮退準位においては、 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ は

$$-\frac{egJ}{2mc} \hat{\mathbf{J}}, \quad g_J = 1 + \lambda_J \quad (1.110)$$

と等価である。ゼーマンエネルギー $\hat{\boldsymbol{\mu}}_z H$ はあきらかに \hat{J}_z と可換であるから、磁場によるエネルギー準位の分裂後も J_z はよい量子数であり続ける。結果としてエネルギー準位は

$$-\mu_z H = \frac{egJ}{2mc} J_z H \quad (1.111)$$

で与えられる。これですべてエネルギー準位の縮退が解ける。(1.110) で現れた g_J はランダウの g -因子 (g -factor) と呼ばれる。

1.13 相互作用のある多粒子系

前節までは、相互作用のない多電子系、正確には相互作用を摂動として扱うことのできる多電子系系を扱ってきた。そこでの基本戦略は以下の通りである。

- 一粒子ハミルトニアンエネルギー固有関数からスレーター行列式をつくる。それが相互作用のない多粒子系 (フェルミオン) のエネルギー固有関数になる。
- 上で求めたエネルギー準位に縮退がある場合には、ハミルトニアンと可換な物理量の固有関数として縮退した状態を分類する。
- 摂動項によってどのようにエネルギー準位が分裂するかを、縮退した摂動論で考察する。その際に縮退準位をハミルトニアンと可換な物理量の固有関数として分類しておけば、準位の分裂の仕方について見通しをもつことができる。

このようなやり方で多電子原子や錯体、分子のエネルギー準位の振る舞いが理解されてきた。一方で現実の電子間に働くクーロン相互作用は、摂動とみなせるほど小さいわけではない。そのような状況でスレーター行列式をエネルギー固有状態の出発点とすることが可能かどうかは自明ではない。相互作用が必ずしも弱くない系において一電子描像の有効性を理論的に示したものが Hartree 近似と以下に述べる Hartree-Fock 近似である。

相互作用が存在する多粒子系は多くの場合、厳密な固有関数を解析的にもとめることはできない。そこで近似的手法を用いることになる。ここでは Hartree-Fock 近似を二電子系を例に説明する。まともな導出は結構面倒なのだが、結果として得られる Hartree-Fock 方程式の形とその意義を理解しておくことは重要である。

ハミルトニアンが

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{U}_{12}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (1.112)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \hat{V}(\mathbf{r}_i), \quad \hat{U}_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (1.113)$$

で与えられる二電子系を考える。この系の基底状態を Slater 行列式

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\xi_1) & \Phi_1(\xi_2) \\ \Phi_2(\xi_1) & \Phi_2(\xi_2) \end{vmatrix} \quad (1.114)$$

で近似することを考える。どの程度の近似かどうかはエネルギー期待値

$$E = \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Psi^*(\xi_1, \xi_2) \hat{H} \Psi(\xi_1, \xi_2) \quad (1.115)$$

がハミルトニアン (1.112) の正確な最低エネルギー固有値 E_g にどれだけ近いかどうかで決まる。そこで「ベストを尽くす」ために (1.114) に現れる近似的な一粒子波動関数 $\Phi_1(\xi)$, $\Phi_2(\xi)$ は次の変分原理から決定する。

$$\int \Phi_i(\xi)^* \Phi_j(\xi) d\xi = \delta_{ij} \quad (1.116)$$

の束縛条件の下で、エネルギー期待値

$$E = \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Psi^*(\xi_1, \xi_2) \hat{H} \Psi(\xi_1, \xi_2) \quad (1.117)$$

が最小値をとるように $\Phi_i(\xi)$ ($i = 1, 2$) を決める (束縛条件つきの変分問題)。

エネルギー期待値 E を $\Phi_i(\xi)$ ($i = 1, 2$) を用いて表すと

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1,2} \int d\xi \Phi_i^*(\xi) \hat{h} \Phi_i(\xi) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \frac{|\Phi_1(\xi_1)|^2 |\Phi_2(\xi_2)|^2}{r_{12}} \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \frac{\Phi_1^*(\xi_1) \Phi_2^*(\xi_2) \Phi_2(\xi_1) \Phi_1(\xi_2)}{r_{12}} \end{aligned}$$

となる。右辺第一項は、それぞれの軌道 Φ_1 , Φ_2 にいる電子の運動エネルギーと一体ポテンシャルエネルギーの期待値の和を表す。第2項は、二つの電子が作る電子雲間のクーロン相互作用のエネルギーを表す。第3項は物理的に解釈しにくいのが、この項が第2項のクーロンエネルギーの表式の一部の Φ_1 と Φ_2 を入れ替えたものであることと項の前に負符号があることから、2電子波動関数の反対称性に由来する電子間相互作用と解釈できることがわかる。この項を交換エネルギーと呼ぶ。

さて束縛条件つきの変分問題の処方箋に従うと (ここではその導出は省略するが) Φ_1 , Φ_2 は以下の固有値方程式から決定されることがわかる。

$$\left[\hat{h} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi' \frac{\Phi_2^*(\xi') \Phi_2(\xi')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \Phi_1(\xi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi' \frac{\Phi_2^*(\xi') \Phi_2(\xi)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_1(\xi') = \epsilon_1 \Phi_1(\xi) \quad (1.118)$$

$$\left[\hat{h} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi' \frac{\Phi_1^*(\xi') \Phi_1(\xi')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \Phi_2(\xi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi' \frac{\Phi_1^*(\xi') \Phi_1(\xi)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_2(\xi') = \epsilon_2 \Phi_2(\xi) \quad (1.119)$$

この方程式には以下のような特徴がある。

- 第一の特徴は、時間に依存しない Schrödinger 方程式のようなものとみなすことができることである。ハミルトニアンに相当するのは、一体ハミルトニアンと、他の軌道にいる電子が作るクーロンポテンシャルと、交換エネルギーに相当する項の3つの項である。
- 第二の特徴は、 Φ_1 と Φ_2 は互いに相手に対するポテンシャルを作っているため、両者を同時に決める必要がある点にある。実際に Hartree-Fock 方程式を解くためには、以下に述べるように自己無撞着場の方法 (self-consistent field method) と呼ばれる処方箋に従う。

自己無撞着場の方法 (self-consistent field method)

1. はじめに適当な初期条件 $\Phi_1^{(0)}(\xi), \Phi_2^{(0)}(\xi)$ を用意する。

2. それをもとに、クーロンポテンシャルと交換ポテンシャル

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\Phi_j^{(0)*}(\xi')\Phi_j^{(0)}(\xi)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\Phi_j^{(0)*}(\xi')\Phi_j^{(0)}(\xi)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad j=1,2 \quad (1.120)$$

を作る。

3. 与えられたクーロンポテンシャルと交換ポテンシャル (1.120) のもとで、Hartree-Fock 方程式の固有値問題を解き、固有値 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ と固有関数 $\Phi_1^{(1)}(\xi), \Phi_2^{(1)}(\xi)$ を求める。

4. $\Phi_1^{(1)}(\xi), \Phi_2^{(1)}(\xi)$ をもとに、クーロンポテンシャルと交換ポテンシャル

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\Phi_j^{(1)*}(\xi')\Phi_j^{(1)}(\xi)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\Phi_j^{(1)*}(\xi')\Phi_j^{(1)}(\xi)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad j=1,2 \quad (1.121)$$

を作る。Hartree-Fock の固有値問題を解き、固有関数 $\Phi_1^{(2)}(\xi), \Phi_2^{(2)}(\xi)$ を求める。

5. 以下このくりかえしで、 $\Phi_1^{(k)}(\xi), \Phi_2^{(k)}(\xi)$ ($k=3, \dots$) を次々と作り出し、 $\Phi_i^{(k)}(\xi) \sim \Phi_i^{(k+1)}(\xi)$ ($i=1,2$) と、収束した時点で、 $\Phi_i^{(k)}(\xi)$ を Hartree-Fock 方程式の解とする。

このような方法を自己無撞着場の方法 (self-consistent field method) という。

- 第3の特徴は、このようにして求めた解として規格直交条件 (1.116) を満たすようにすることが可能である点である。そのことはもとの HF 方程式からは見えにくいので以下のように書き直す。まず関数から関数への線形写像

$$\hat{L}[\Phi](\xi) = \left\{ \hat{h} + \int d\xi' V_c(\xi, \xi') \right\} \Phi(\xi) - \int d\xi' V_{\text{ex}}(\xi, \xi') \Phi(\xi') \quad (1.122)$$

$$V_c(\xi, \xi') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sum_{j=1,2} |\Phi_j(\xi')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad V_{\text{ex}}(\xi, \xi') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sum_{j=1,2} \Phi_j^*(\xi')\Phi_j(\xi)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (1.123)$$

を定義して HF 方程式を

$$\hat{L}[\Phi_i](\xi) = \varepsilon_i \Phi_i(\xi), \quad i=1,2 \quad (1.124)$$

とかき直す。やったことは、線形演算子 \hat{L} を導入して表式を整理したことと、自分自身が作るクーロンポテンシャルと交換ポテンシャルを入れて書き直しただけである。両者は打ち消しあうので形式的な意味しかない。しかしこのようにすると $\Phi_1(\xi), \Phi_2(\xi)$ が同じ線形演算子 \hat{L} に対する固有関数であることと、線形演算子 \hat{L} がエルミート性

$$\left(\int d\xi \Phi'(\xi) \hat{L}[\Phi](\xi) \right)^* = \int d\xi \Phi(\xi) \hat{L}[\Phi'](\xi) \quad (1.125)$$

満たすことから、

$$\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2 \rightarrow \int \Phi_i^*(\xi) \Phi_j(\xi) d\xi = \delta_{ij}$$

が成り立つことがただちにわかる。

では N 粒子系の Hartree-Fock 近似を定式化しよう。これは二電子系の直接的な一般化である。 \hat{L} を波動関数に対する線形演算子

$$\hat{L}[\Phi(\xi)] = \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \hat{V}(\mathbf{r}) \right\} + \int d\xi' V_c(\xi, \xi') \Phi(\xi) - \int d\xi' V_{\text{ex}}(\xi, \xi') \Phi(\xi') \quad (1.126)$$

と定義する。但し

$$V_c(\xi, \xi') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sum_{j=1}^N |\Phi_j(\xi')|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.127)$$

(電子雲によるクーロンポテンシャル)

$$V_{\text{ex}}(\xi, \xi') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sum_{j=1}^N \Phi_j^*(\xi') \Phi_j(\xi)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.128)$$

(フェルミ統計性に由来する交換ポテンシャル) であるとする。これを用いて

$$\hat{L}[\Phi_i(\xi)] = \varepsilon_i \Phi_i(\xi), \quad i = 1 \sim N \quad (1.129)$$

と表される方程式を Hartree-Fock 方程式という。

線形演算子 \hat{L} はハミルトニアンのようなものだと思えば、HF 方程式は (時間に依存しない) Schrödinger 方程式のようなものとみなすことが出来る。

変分原理: Hartree-Fock 方程式は次の変分原理から導かれる方程式である。(前述の二電子系問題の場合の一般化に過ぎない)

$$\int \Phi_i^*(\xi) \Phi_j(\xi) d\xi = \delta_{ij}, \quad i = 1 \sim N, j = 1 \sim N$$

の束縛条件の下で、エネルギー期待値

$$E = \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Psi^*(\xi_1, \dots, \xi_N) \hat{H} \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (1.130)$$

が最小値をとるように $\Phi_i(\xi)$ ($i = 1 \dots N$) を決める (束縛条件付きの変分問題)。ここで Ψ は

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\xi_1) & \dots & \Phi_1(\xi_N) \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \Phi_N(\xi_1) & \dots & \Phi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (1.131)$$

で定義されるスレーター行列式である。

1.14 ヘリウム原子

相互作用のある系の単純なものとしてヘリウム原子を題材に取り上げよう。前節の例で言えば、(1.113)における一体ポテンシャル項が

$$\hat{V}(r_i) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}, \quad (i = 1, 2) \quad (1.132)$$

で与えられることに相当する。ここで Z は原子核の価数を表すので $Z = 2$ とおくべきところ、後の便宜のために Z としておく。この系の基底状態のエネルギーに対する

- 摂動論 (-74.83eV)
- 変分パラメータを用いた計算 (-77.49eV)
- Hartree-Fock 近似 (-77.879eV)
- 相関効果を入れた変分計算 (Hylleraas)(-79.006eV+0.035eV)

の結果と実験結果 (-79.006eV) とを比較する。

摂動論

一体ハミルトニアン

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

に対する最低エネルギー状態は 2 重縮退しており、波動関数の軌道部分は

$$\phi_1(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

であり、エネルギー固有値は

$$E_1 = Z^2 E_{1s}$$

である。ただし

$$E_{1s} = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = -13.606\text{eV}$$

は水素原子の 1s 状態のエネルギーである。相互作用を無視したとき、2 電子系の基底状態は

$$\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)\chi_s(\sigma_1, \sigma_2) \quad (1.133)$$

で与えられる。非摂動状態におけるエネルギー固有値は $2E_1 = 2Z^2 E_{1s}$ 、相互作用についての一次摂動のエネルギーは

$$\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{e^2 |\phi_1(r_1)|^2 |\phi_1(r_2)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (1.134)$$

これは計算の結果

$$-\frac{5}{4} Z E_{1s}$$

となる。これより

$$E = 2Z^2 E_{1s} - \frac{5}{4} Z E_{1s} = -74.83\text{eV}$$

となる。これと実験結果 (-79.006eV) との一致はよくないと見るべきである。そもそも非摂動エネルギーと摂動エネルギーの比 (5/16~0.3) が1より十分小さいとはいえ摂動論の適用範囲外である。(しかしだからといって摂動論の計算が無意味だと言うわけではない。その結果から改善のヒントなどの新たな知見が得られればよい。他に手段がなければ、摂動計算するべきである。)

変分パラメターを用いた計算

さて摂動論では、互いに相手の電子からの効果が波動関数に全く入っていなかった。その効果を入れれば、実験結果との一致はよくなるはずである。相手の電子は1s状態に近い状態にいれば、球対称の電子雲をなし、原子核からのポテンシャルを部分的に遮蔽するであろう。そのことから、摂動論における非摂動波動関数を実効価数 Z' の原子核の元での1s状態

$$\tilde{\phi}_1(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z'r/a_0}$$

として

$$\tilde{\phi}_1(r_1)\tilde{\phi}_1(r_2)\chi_s(\sigma_1, \sigma_2) \quad (1.135)$$

を近似的波動関数としよう。これについてのエネルギー期待値をとると

$$E = \left(4ZZ' - 2(Z')^2 - \frac{5}{4}Z' \right) E_{1s} \quad (1.136)$$

となる。この式で、 $Z' \rightarrow Z$ とすると摂動論の結果を再現することはすぐわかる。さてここで Z' は E の最小値を与えると言う条件から決める。

$$\frac{\partial E}{\partial Z'} = (4A - 4Z' - \frac{5}{4})E_{1s} = 0$$

より

$$Z' = Z - \frac{5}{16} = 1.6875$$

を得る。この値に対してエネルギー期待値 E は

$$E = 2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 E_{1s} = -77.49\text{eV}$$

となる。さてこの結果について考察しよう。この結果は、摂動論の結果よりも実験の測定値に近い。よって大いに改善されたと見てよく、また相手の電子の効果を遮蔽として取り込む描像が物理的に正しかったことを示している。

Hartree-Fock 近似

今までの二つとも、直交する一粒子波動関数からスレーター行列式をつくり、それを近似的な基底状態波動関数としていた。スレーター行列式のうちで、もっともエネルギー値の小さい(実測値に近い)ものは、Hartree-Fock 方程式の解である。その結果は-77.879eV である。改善された程度 0.38eV は交換エネルギーの寄与と見ることが出来る。しかしその改善の幅は小さく、一電子近似(基底状態がスレーター行列式で与えられると近似すること)における相互作用の効果は直接クーロン相互作用による核価数の遮蔽が主なものであるといえる。

相関効果を入れた変分パラメターを用いた計算 (Hylleraas)

真の状態と一電子近似の状態に差に基づく効果を電子の相関効果という。さて Hartree-Fock 近似で取り入れられていない効果は何か？それは互いに避けあって運動することでエネルギーを下げている効果であろうとして、電子間距離 r_{12} をあらわに取り入れた基底状態波動関数

$$e^{-c_1(r_1+r_2)} \left(1 + c_2 r_{12} + c_3 (r_1 - r_2)^2\right) \chi_s(\sigma_1, \sigma_2) \quad (1.137)$$

を仮定し、パラメーター c_1, c_2, c_3 を最適化すると $(-79.006\text{eV} + 0.035\text{eV})$ という値を得る。この結果は、相関効果として、電子の避けあい効果を考慮するとほぼ実測値に一致する結果が得られることを示している。

さて今までの結果からいえることは摂動論と変分パラメーターを用いた計算の違いである。変分パラメーターを用いる計算には、計算に先立ち物理的洞察が要求される。遮蔽効果が重要だと考えて $Z \rightarrow Z'$ として Z' を変分パラメーターすることで、近似がおおいに改善され、避けあい効果が重要だと考えて r_{12} の係数を変分パラメーターにすることで実測値をほぼ再現した。何の考えもなしに、変分パラメーターを与えても、近似はほとんど改善しない。言い換えれば、よき変分パラメーターを見つけたとき、正しく物理をとらえたと考えてもいいともいえる。一方摂動論には、そういった泥臭い考察は不要である。前々節までの縮退のある摂動論の議論はすこぶる数学的で、粛々と手順を踏んでゆけばよく、なにか物理的イメージを要求される場面はなかった。変分パラメーターを用いた計算と摂動論は、だいぶ趣が異なる手法であることを憶えておくとよい。

1.15 数学の準備 ; 変分法

ハートリーフォック近似に関連して変分法について説明する。この節で変分法とは何か？、汎関数とは何か？、変分法の利点は何なのかと言う点を説明し、変分法の数学について基本的な事項についてまとめる。次節では Schrödinger 方程式を変分原理から導出し、次々節ではハートリーフォック方程式の導出の概略を述べる。

以下の問題を考えてみよう。

- 2点 $A = (x_0, y_0)$, $B = (x_1, y_1)$ を通る曲線 $y = y(x)$ のうち、A から B まで曲線に沿った弧の長さ $AB = L$ を最小にする曲線を求めよ。

$$L[y] = \int_{x_0}^{x_1} dx \sqrt{1 + (y'(x))^2} \quad (1.138)$$

- x, y 平面内の領域 G の上にある曲面 $z = z(x, y)$ の内 (スカラー) 面積 S

$$S[z(x, y)] = \int \int_{(x,y) \in G} dx dy \sqrt{1 + \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial y}\right)^2} \quad (1.139)$$

を最小にする $z = z(x, y)$ を求めよ。

- 2次元平面内の点 (x, y) における屈折率を $n(x, y)$ とする。この時、2点 (x_0, y_0) と (x_1, y_1) を通る光線の通り道 $y = y(x)$ は2点の通過時間 T が最小になるように決められる。

$$T[y(x)] = \frac{1}{c} \int_{x_0}^{x_1} dx n(x, y(x)) \sqrt{1 + (y'(x))^2} \quad (1.140)$$

ここで $y(x_0) = y_0$, $y(x_1) = y_1$, c は真空中の光速である。

- 一様な線密度 ρ をもつ長さ L の紐がある。両端 (x_0, y_0) (x_1, y_1) が固定されたとき、紐の取る形を決めよ。但し重力は y の負の方向を向いているものとする。

$L[y(x)] = \int_{x_0}^{x_1} dx \sqrt{1 + (y'(x))^2}$ の条件の下で位置エネルギー

$$U[y(x)] = \rho g \int_{x_0}^{x_1} dx \ y \sqrt{1 + (y'(x))^2} \quad (1.141)$$

を最小にする $y = y(x)$ を求めればよい。但し $y(x_0) = y_0, y(x_1) = y_1$ 。 g は重力加速度である。

はじめの二問の答えは自明であろう。それぞれ直線、平面が答えである。一方で後の2問は答えを導くのは難しいかもしれないが、問題の定式化については理解できるであろう。定式化については4問とも似た形になっている。以下に学ぶ変分法とは、これらの問題を扱う手法のことである。

上の4問に現れる $L[y(x)], S[z(x, y)], T[y(x)], U[y(x)]$ は与えられた関数に対して数値を与える「関数の関数」である。これらを汎関数とよぶ。

関数 $y(x)$ に対して数値を与えるものを汎関数という。

上が一般的な定義であるが、多くの場合は汎関数 $F[y(x)]$ が $y(x), y'(x), y''(x)$ の合成関数の積分で与えられる。上の4問はすべてその場合に含まれている。

1.15.1 変分とオイラー方程式

変分法の基本を学ぶために次の問題を考える。

$x \in [x_0, x_1]$ の関数 $y = f(x)$ に対する汎関数 $I[y]$ が、 $x, y, y' = f'(x)$ の関数 $F(x, y, y')$ によって

$$I[y] = \int_{x_0}^{x_1} dx F(x, y, y') \quad (1.142)$$

で与えられているものとする。この時、定義域の両端 $x = x_0, x_1$ で与えられた値

$$f(x_0) = y_0, \quad f(x_1) = y_1$$

をとるものとする(固定端の境界条件)。この時 $I[y]$ が極値(極大あるいは極小)をとる関数形 $y = f(x)$ を求めよ。

先にあげた問題では「 $I[y]$ が最大値あるいは最小値をとる関数形を求めよ。」であったがそれを直接求めるのではなく、(1) まず極値をとる関数を求めて(2) その後でそれが最大値あるいは最小値を与えるかどうかを調べるとい手順をふむ。たいていの場合は(2)については具体的な問題では自明な場合が多い一方で一般論を展開することはややこしいので(1)についてだけ一般論を考えることにする。

さてある関数 $y = f_0(x)$ が $I[y]$ の最小値を与えたとしよう。このとき境界条件をみたま他の関数 $y = f_1(x)$ に対して

$$I[f_1] \geq I[f_0] \quad (1.143)$$

が成立する。ここで $y = f_1(x)$ として $y = f_0(x)$ から少しだけずれた関数を考える。すなわち微小量 $h(> 0), \epsilon$ に対して $\epsilon \eta(x) = f_1(x) - f_0(x)$ が $\epsilon |\eta(x)| < h, x \in [x_0, x_1]$ を満たすものを考える。 $I[f_1] - I[f_0]$ を ϵ について展開すると

$$\Delta I[y]|_{y=f_0(x)} = I[f_1] - I[f_0]$$

$$= \int_{x_0}^{x_1} dx \{F(x, f_0(x) + \epsilon\eta(x), f'_0(x) + \epsilon\eta'(x)) - F(x, f_0(x), f'_0(x))\} \quad (1.144)$$

$$= \delta I + \epsilon^2 J[\eta(x), f_0(x)] + \mathcal{O}(\epsilon^3) \quad (1.145)$$

$$\delta I = \epsilon \int_{x_0}^{x_1} dx \left\{ \eta(x) \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y} \Big|_{y=f_0(x)} + \eta'(x) \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y'} \Big|_{y=f_0(x)} \right\} \quad (1.146)$$

となる。ここで $J = J[\eta(x), f_0(x)]$ は $\eta(x), f_0(x)$ の汎関数である。今 $\eta(x)$ を固定して ΔI の ϵ 依存性をみる。 $J[\eta(x), f_0(x)]$. 極小値の条件から $J > 0, \delta I/\epsilon = 0$ となる。後者の条件は停留条件という。停留条件は極値をもつための必要条件である。停留条件は部分積分を用いて以下のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{x_0}^{x_1} dx \left\{ \eta(x) \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y} \Big|_{y=f_0(x)} + \eta'(x) \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y'} \Big|_{y=f_0(x)} \right\} \\ &= \int_{x_0}^{x_1} dx \left\{ \eta(x) \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y} \Big|_{y=f_0(x)} + \left(\eta(x) \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y'} \Big|_{y=f_0(x)} \right)' - \eta(x) \left(\frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y'} \Big|_{y=f_0(x)} \right)' \right\} \\ &= \int_{x_0}^{x_1} dx \eta(x) \left\{ \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y} \Big|_{y=f_0(x)} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y'} \Big|_{y=f_0(x)} \right) \right\} \end{aligned} \quad (1.147)$$

$$+ \left[\eta(x) \frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y'} \Big|_{y=f_0(x)} \right]_{x_0}^{x_1} \quad (1.148)$$

最後の境界項 (1.148) は $\eta(x_0) = \eta(x_1) = 0$ よりゼロになる。さて (1.147) は任意の $\eta(x)$ についてゼロになるのだから $\{ \}$ で括られた部分がゼロになるはず。すなわち $y = f_x(0)$ に対して

$$\frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y} \Big|_{y=f_0(x)} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F(x, y, y')}{\partial y'} \Big|_{y=f_0(x)} \right) = 0 \quad (1.149)$$

が成立する。1.149 をオイラー方程式という。よって停留条件を満たす $y = f(x)$ を求める問題はオイラー方程式を境界条件の下で解くことに帰着された。

1.15.2 オイラー方程式の一般化

前節の例は変分法の基本型である。本節では、

- 複数の関数形を決める変分法
- 独立変数が2つ以上の場合
- 束縛条件がある場合の変分法

をみていくことにする。

複数の関数形を決める変分法

$x \in [x_0, x_1]$ に対する2つの関数 $y = f(x), z = g(x)$ の汎関数が固定端の境界条件 $f(x_0) = y_0, f(x_1) = y_1, g(x_0) = z_0, g(x_1) = z_1$ を満たすとす。 x, y, y', z, z' に対する関数 $F(x, y, y', z, z')$ によって y, z に対する汎関数 $I[y, z]$ が

$$I[y(x), z(x)] = \int_{x_0}^{x_1} dx F(x, y, y', z, z') \quad (1.150)$$

によって定義する。2つの関数 $y = f(x)$, $z = g(x)$ が $I[y, z]$ に対する停留条件を満たすためのオイラー方程式を導く。 $y = f_0(x)$, $z = g_0(x)$ 周りで $y = f_1(x) = f_0(x) + \epsilon_1 \eta(x)$, $z = g(x) = g_0(x) + \epsilon_2 \chi(x)$ とずらしたとき、

$$\Delta I[y = f_0(x), z = g_0(x)] = I[y = f_1(x), z = g_1(x)] - I[y = f_0(x), z = g_0(x)]$$

のうち ϵ_1 , ϵ_2 に比例する項はそれぞれ

$$\delta I_1 = \epsilon_1 \int_{x_0}^{x_1} dx \left\{ \eta(x) \frac{\partial F}{\partial y} \Big| + \eta'(x) \frac{\partial F}{\partial y'} \Big| \right\} \quad (1.151)$$

$$\delta I_2 = \epsilon_2 \int_{x_0}^{x_1} dx \left\{ \chi(x) \frac{\partial F}{\partial z} \Big| + \chi'(x) \frac{\partial F}{\partial z'} \Big| \right\} \quad (1.152)$$

となる。前節と同様にして部分積分を用いて2つのオイラー方程式

$$\frac{\partial F(x, y, y', z, z')}{\partial y} \Big|_{y=f_0(x), z=g_0(x)} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F(x, y, y', z, z')}{\partial y'} \Big|_{y=f_0(x), z=g_0(x)} \right) = 0 \quad (1.153)$$

$$\frac{\partial F(x, y, y', z, z')}{\partial z} \Big|_{y=f_0(x), z=g_0(x)} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F(x, y, y', z, z')}{\partial z'} \Big|_{y=f_0(x), z=g_0(x)} \right) = 0 \quad (1.154)$$

を得る。

独立変数が2つ以上ある時のオイラー方程式

$$J[z(x, y)] = \int_{(x, y) \in S} F(x, y, z(x, y), \frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}) \quad (1.155)$$

z は2変数 x, y の関数であり、領域 S の境界 $(x, y) \in C$ で $z(x, y) = \phi(x, y)$ であるとする。汎関数 $J[z(x, y)]$ について停留条件を満たす関数が従う方程式は

$$\frac{\partial F}{\partial z} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial z_x} - \frac{d}{dy} \frac{\partial F}{\partial z_y} = 0. \quad (1.156)$$

で与えられる。

導出のポイントはグリーンンの定理

$$\int_S dx dy \left(\frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} \right) = \int_C (A dy - B dx) \quad (1.157)$$

である。

束縛条件が汎関数で与えられている場合

$$J[y] = \int_{x_0}^{x_1} dx G(x, y, y') = a(\text{定数}) \quad (1.158)$$

の条件の下で、

$$I[y] = \int_{x_0}^{x_1} dx F(x, y, y') \quad (1.159)$$

に対して停留条件を満たす $y = y(x)$ を探す。関数 $y(x)$ は境界条件を満たすものとする。

結果

新たな汎関数

$$K[y] = I[y] + \lambda J[y] \quad (1.160)$$

をつくり、 $K[y]$ に対する停留条件から得られるオイラー方程式

$$\frac{\partial H}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial H}{\partial y'} \right) = 0, \quad (1.161)$$

ただし $H(x, y, y') = F(x, y, y') + \lambda G(x, y, y')$ である。この式をラグランジュの未定乗数 λ を含む形で解く。得られた関数形 $y = y(x, \lambda)$ 中の λ の値は

$$J[y = y(x, \lambda)] = a \quad (1.162)$$

から求める。

導出

$\eta_1(x)$, $\eta_2(x)$ を境界でゼロになるある関数であるとする。解 $y = f_0(x)$ から

$$y(x) = f_0(x) + \epsilon_1 \eta_1(x) + \epsilon_2 \eta_2(x) \quad (1.163)$$

のように関数形をずらした場合の汎関数の変分を考える。

$$\delta I = \int_{x_0}^{x_1} dx \left[\epsilon_1 \eta_1 \left\{ \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \right\} + \epsilon_2 \left\{ \eta_2 \left\{ \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \right\} \right\} \right] = 0 \quad (1.164)$$

さて 束縛条件 (1.162) が存在するのでパラメータ ϵ_1 , ϵ_2 は独立ではない。一次の範囲で (1.162) が成立するとすると

$$\delta J = \int_{x_0}^{x_1} dx \left[\epsilon_1 \eta_1 \left\{ \frac{\partial G}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial G}{\partial y'} \right) \right\} + \epsilon_2 \left\{ \eta_2 \left\{ \frac{\partial G}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial G}{\partial y'} \right) \right\} \right\} \right] = 0 \quad (1.165)$$

から ϵ_1 と ϵ_2 の間に関係式が得られる。ここで

$$\frac{\partial G}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial G}{\partial y'} \right) = 0 \quad (1.166)$$

が成立しないとすると、もし成立するなら一次の範囲では束縛条件を考える必要がなくなる。この時上の2式を ϵ_1 と ϵ_2 に対する2元連立方程式とすると、自明ではない解が存在するために

$$\frac{\int \eta_1(x) \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \right)}{\int \eta_1(x) \left(\frac{\partial G}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial G}{\partial y'} \right) \right)} = \frac{\int \eta_2(x) \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \right)}{\int \eta_2(x) \left(\frac{\partial G}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial G}{\partial y'} \right) \right)} \quad (1.167)$$

が必要条件となる。(1.167) を λ とおくとこれは (1.161) となる。

1.16 変分原理から Schrödinger 方程式を導く

一粒子系の Schrödinger 方程式が、ある変分原理の帰結として導かれることを示そう。話を単純にするためにスピン自由度は無視することにする。

例題

束縛条件

$$\int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = 1 \quad (1.168)$$

の下でエネルギー期待値

$$E = \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r})\hat{H}\psi(\mathbf{r}) \quad (1.169)$$

の停留値を与える複素関数 $\psi(\mathbf{r})$ が満たす方程式を求めよ。ただしここで \hat{H} はハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (1.170)$$

であるとする。ただし積分領域を V , その境界を ∂V とする。 ∂V 上で $\psi = 0$ という境界条件を課す。

方針

束縛条件付きの変分問題であるので、 λ をラグランジュの未定乗数として汎関数

$$F = E - \lambda \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

に対して停留条件を求める。本来は波動関数を実部と虚部

$$\psi(\mathbf{r}) = R(\mathbf{r}) + iI(\mathbf{r})$$

にわけて $\delta R(\mathbf{r})$, $\delta I(\mathbf{r})$ を独立な変分関数とするべきである。しかし、形式的に、 $\delta\psi(\mathbf{r})$ と $\delta\psi^*(\mathbf{r})$ が独立な変分関数として F の変分を考えても結果は同じで計算は単純になる。

解答

F の変分のうち $\delta\psi(\mathbf{r})$ と $\delta\psi^*(\mathbf{r})$ に比例する部分を δF としてこれを F の第一変分という。これは

$$\begin{aligned} \delta F &= \delta E - \lambda \int d\mathbf{r} (\delta\psi^*(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r}) - \lambda \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r})\delta\psi(\mathbf{r}) \\ &= \int d\mathbf{r} (\delta\psi^*(\mathbf{r}))\hat{H}\psi(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r})\hat{H}\delta\psi(\mathbf{r}) - \lambda \int d\mathbf{r} (\delta\psi^*(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r}) - \lambda \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r})\delta\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.171)$$

である。この最右辺第二項に存在する

$$\int_V d\mathbf{r} \psi^* \nabla^2 \delta\psi \quad (1.172)$$

については部分積分を用いて

$$\int_V d\mathbf{r} \psi^* \nabla^2 \delta\psi = \int_V d\mathbf{r} (\nabla^2 \psi^*) \delta\psi \quad (1.173)$$

となる。ただし境界条件として $r \in \partial V$ のとき $\psi(r) = 0$ を用いた。

1.173 の証明

$$\begin{aligned} \int_V d\mathbf{r} \psi^* \nabla^2 \delta\psi &= \int_V d\mathbf{r} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \delta\psi) - \int_V d\mathbf{r} (\nabla \psi^*) \cdot (\nabla \delta\psi) \\ &= \int_{\partial V} d\mathbf{r} \mathbf{n} \cdot (\psi^* \nabla \delta\psi) - \int_V d\mathbf{r} (\nabla \psi^*) \cdot (\nabla \delta\psi) \end{aligned} \quad (1.174)$$

最右辺第一項はベクトル場の面積分である。境界で $\psi^* = 0$ であるからこの項はゼロである。最初の等号では、スカラー場 f とベクトル場 A に対して成立する公式

$$\nabla \cdot (f \nabla A) = (\nabla f) \cdot (\nabla A) + f \nabla^2 A$$

を用いた。(1.174) の最右辺第二項を部分積分を用いて

$$\int_V d\mathbf{r} (\nabla \psi^*) \cdot (\nabla \delta\psi) = \int_{\partial V} d\mathbf{r} \mathbf{n} \cdot (\nabla \psi^*) \delta\psi - \int_V d\mathbf{r} (\nabla^2 \psi^*) \delta\psi \quad (1.175)$$

を得る。境界で $\delta\psi = 0$ より、面積分の項はゼロになる。以上より (1.173) が導かれる (証明終わり)。

さて 1.171 に戻る。(1.173) を用いると

$$\begin{aligned} \delta F &= \int d\mathbf{r} \delta\psi^*(\mathbf{r}) \{ \hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}) - \lambda\psi(\mathbf{r}) \} + \int d\mathbf{r} \{ \hat{\mathcal{H}}\psi^*(\mathbf{r}) - \lambda\psi^*(\mathbf{r}) \} \delta\psi(\mathbf{r}) \\ &= \int d\mathbf{r} \delta\psi^*(\mathbf{r}) \Delta(\psi) + \Delta(\psi^*) \delta\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.176)$$

を得る。ここで便宜のため、記号

$$\Delta(\psi) = \hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}) - \lambda\psi(\mathbf{r}), \quad \Delta(\psi^*) = \hat{\mathcal{H}}\psi^*(\mathbf{r}) - \lambda\psi^*(\mathbf{r})$$

を導入した。さて、

$$\psi(\mathbf{r}) = R(\mathbf{r}) + iI(\mathbf{r})$$

と波動関数を実部と虚部にわけたとき $\delta R(\mathbf{r}), \delta I(\mathbf{r})$ が独立な変分関数である。

$$\delta F = \int d\mathbf{r} \delta R(\mathbf{r}) \{ \Delta(\psi) + \Delta(\psi^*) \} + i \delta I(\mathbf{r}) \{ \Delta(\psi) - \Delta(\psi^*) \}$$

$R(\mathbf{r}) \rightarrow R(\mathbf{r}) + \delta R(\mathbf{r})$ に対する停留条件から

$$\Delta(\psi) + \Delta(\psi^*) = 0$$

$I(\mathbf{r}) \rightarrow I(\mathbf{r}) + \delta I(\mathbf{r})$ に対する停留条件から

$$\Delta(\psi) - \Delta(\psi^*) = 0$$

を得る。この二つの式から、

$$\Delta(\psi) = \hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}) - \lambda\psi(\mathbf{r}) = 0$$

が得られる。これは Schrödinger 方程式である (例題解答終わり)。

(1.176) の段階で答えが見えているように感じるかもしれないが、論理的にはそれ以降の議論を踏まえて、最終結果にたどり着くのが筋道である。しかし (1.176) の段階で形式的に、 $\delta\psi(\mathbf{r})$ と $\delta\psi^*(\mathbf{r})$ が独立な変分関数として F の変分を考えても結果は変わらない。これを次節の証明でも用いることにする。

1.17 Hartree-Fock 方程式の導出

問題 2 電子系における Hartree-Fock 方程式を導出せよ。束縛条件 (1.116) の下での変分法であるから、4つのラグランジュの未定乗数 ϵ_{ij} ($i, j = 1, 2$) を導入して汎関数

$$F = E - \sum_{i=1,2} \sum_{j=1,2} \epsilon_{ij} \int d\xi \Phi_i^*(\xi) \Phi_j(\xi) \quad (1.177)$$

の停留条件を求めよ。(形式的に) 独立な関数を $\Phi_i(\xi)$, $\Phi_i^*(\xi)$ ($i = 1, 2$) として F の変分をとる。 $\Phi_1 \rightarrow \Phi_1 + \delta\Phi_1$ に対する F の停留条件から

$$L[\Phi_1](\xi) = \epsilon_{11}\Phi_1(\xi) + \epsilon_{12}\Phi_2(\xi) \quad (1.178)$$

$\Phi_1^* \rightarrow \Phi_1^* + \delta\Phi_1^*$ に対する F の停留条件から

$$(L[\Phi_1](\xi))^* = \epsilon_{11}\Phi_1^*(\xi) + \epsilon_{21}\Phi_2^*(\xi) \quad (1.179)$$

を得る。 $L[\Phi](\xi)$ は (1.122) (1.123) で与えられている。上の二つの式から

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{11}^*, \quad \epsilon_{12} = \epsilon_{21}^*$$

が導かれる。同様にして $\Phi_2 \rightarrow \Phi_2 + \delta\Phi_2$ に対する F の停留条件から

$$L[\Phi_2](\xi) = \epsilon_{21}\Phi_1(\xi) + \epsilon_{22}\Phi_2(\xi) \quad (1.180)$$

$\Phi_2^* \rightarrow \Phi_2^* + \delta\Phi_2^*$ に対する F の停留条件から

$$(L[\Phi_2](\xi))^* = \epsilon_{12}\Phi_1^*(\xi) + \epsilon_{22}\Phi_2^*(\xi) \quad (1.181)$$

が得られ、上の二つの式から

$$\epsilon_{22} = \epsilon_{22}^*$$

が導かれる。

$$\begin{pmatrix} L[\Phi_1](\xi) \\ L[\Phi_2](\xi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1(\xi) \\ \Phi_2(\xi) \end{pmatrix} \quad (1.182)$$

の右辺に現れる行列はエルミート行列であるから、あるユニタリー行列 U をもって

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} \end{pmatrix} = U^{-1} \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} U \quad (1.183)$$

と対角化することができる。 ϵ_1, ϵ_2 は固有値を表す。ここで

$$U \begin{pmatrix} \Phi_1(\xi) \\ \Phi_2(\xi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\Phi}_1(\xi) \\ \tilde{\Phi}_2(\xi) \end{pmatrix} \quad (1.184)$$

とすると、 $\tilde{\Phi}_1, \tilde{\Phi}_2$ は Φ_1, Φ_2 が与えるスレーター行列式と同じスレーター行列式を与える。よって $\tilde{\Phi}_1, \tilde{\Phi}_2$ に対する方程式を求める。さて L は線形写像なので

$$U \begin{pmatrix} L[\Phi_1](\xi) \\ L[\Phi_2](\xi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L[\tilde{\Phi}_1](\xi) \\ L[\tilde{\Phi}_2](\xi) \end{pmatrix} \quad (1.185)$$

が成り立つ。これより

$$L[\tilde{\Phi}_i](\xi) = \epsilon_i \tilde{\Phi}_i(\xi) \quad (1.186)$$

を得る。さて U がユニタリ行列であることから

$$\sum_{i=1,2} \Phi_i^*(\xi') \Phi_i(\xi) = \sum_{i=1,2} \tilde{\Phi}_i^*(\xi') \tilde{\Phi}_i(\xi)$$

が成り立つ。これより

$$\begin{aligned} L[\tilde{\Phi}_1](\xi) &= \hat{h}\tilde{\Phi}_1(\xi) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi' \sum_{i=1,2} \frac{\Phi_i^*(\xi') \Phi_i(\xi') \tilde{\Phi}_1(\xi)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi' \sum_{i=1,2} \frac{\Phi_i^*(\xi') \Phi_i(\xi) \tilde{\Phi}_1(\xi')}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &= \hat{h}\tilde{\Phi}_1(\xi) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi' \sum_{i=1,2} \frac{\tilde{\Phi}_i^*(\xi') \tilde{\Phi}_i(\xi') \tilde{\Phi}_1(\xi)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi' \sum_{i=1,2} \frac{\tilde{\Phi}_i^*(\xi') \tilde{\Phi}_i(\xi) \tilde{\Phi}_1(\xi')}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &= \hat{h}\tilde{\Phi}_1(\xi) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi' \frac{\tilde{\Phi}_2^*(\xi') \tilde{\Phi}_2(\xi') \tilde{\Phi}_1(\xi)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\xi' \frac{\tilde{\Phi}_2^*(\xi') \tilde{\Phi}_2(\xi) \tilde{\Phi}_1(\xi')}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \epsilon_1 \tilde{\Phi}_1(\xi) \end{aligned} \quad (1.187)$$

を得る。これは Hartree-Fock 方程式の一つ (1.118) である。もう一つの式 (1.119) も同様にして得られる (証明の概略終わり)。

第2章 第二量子化

はじめフェルミオン、あとでボソンについて説明する。

- §2.1
今まで N 粒子フェルミオン系の波動関数を議論してきたが第二量子化では状態ベクトルを考えると便利である。そのための準備
- §2.2
第二量子化では「粒子を作る演算子」と「粒子を消す演算子」で全ての物理量が表現される。これらの演算子を定義する。
- §2.3
全ての物理量を生成・消滅演算子で表すためにはこれらの性質を知る必要がある。ここでは反交換関係や粒子数演算子について論じる。

そのあとは、生成・消滅演算子での物理量の表現について説明した後、場の演算子を導入する。そして場の演算子による「シュレディンガー場の量子化」について説明する。

そのあとはボソンについて上記と対応する事柄に述べる。

2.1 準備；フェルミオン系の状態ベクトルのフォック空間

$\{\Phi_n(\xi)\}_{n=0,1,2,\dots}$ を一粒子状態波動関数の規格直交完全基底であるとする。すなわち

$$\int d\xi \Phi_n^*(\xi) \Phi_m(\xi) = \delta_{n,m}$$

かつ

$$\Psi(\xi) \in \mathcal{H} \rightarrow \Psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(\xi) |\xi\rangle$$

が成り立つとする。このとき、この基底を用いて作られる状態ベクトル

$$|\Phi_n\rangle = \int d\xi \Phi_n(\xi) |\xi\rangle \quad (2.1)$$

は一粒子系の状態ベクトルの集合（これも \mathcal{H} と呼ぶ）における規格直交完全系をなす。

$$\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle = \delta_{n,m}$$

$$|\Psi\rangle \in \mathcal{H} \rightarrow |\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n |\Phi_n\rangle$$

ここでスレーター行列式 $\{\Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N)\}$ に対応する状態ベクトル

$$|\Phi_{\mathbf{n}}\rangle = \int d\xi_1 \cdots \int d\xi_N \Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) |\xi_1, \dots, \xi_N\rangle$$

を導入するとこれは N 粒子フェルミオン系の状態ベクトルの集合 (これも \mathcal{F}_N と呼ぶ) における規格直交完全系をなす。すなわち

$$|\Psi\rangle \in \mathcal{F}_N \rightarrow |\Psi\rangle = \sum_{\mathbf{n}} C_{\mathbf{n}} |\Phi_{\mathbf{n}}\rangle$$

が成り立つ。この節では N 粒子フェルミオン系の状態ベクトルのフォック空間における規格直交基底を導入することが目的であった。

以下の節では $|\Psi\rangle \in \mathcal{F}_N$ であるとき $|\Psi^N\rangle$ と書く場合もある。波動関数についても、 $\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \in \mathcal{F}_N$ であるとき $|\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N)^N\rangle$ と書く場合もある。以下の節でさまざまな粒子数の状態ベクトルや波動関数が現れる際の理解の混乱を防ぐためである。粒子数が明らかな場合で記号が冗長になる場合には省略する場合もある。

粒子数 $N = 1, 2, 3, \dots$ に対してのフォック空間 $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \mathcal{F}_3, \dots$ と同様に粒子数 0 のフォック空間 \mathcal{F}_0 も考える。真空は状態としては一つしかないので一次元線形空間である。規格化された真空状態を $|\text{vac}\rangle$ ($\langle \text{vac} | \text{vac} \rangle = 1$) とすると、 \mathcal{F}_0 は

$$\text{定数} \times |\text{vac}\rangle$$

という形をもつ状態ベクトルからなる線形空間である。一次元線形空間であるから基礎ベクトルも不要だし、したがって波動関数も不要である。

さらにあとの便宜のために、粒子数に制限のないフォック空間 \mathcal{F} を

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 \oplus \mathcal{F}_1 \oplus \mathcal{F}_2 \oplus \dots$$

として \mathcal{F}_N たちの直和として定義しておく。 \mathcal{F} における線形結合とノルムは以下のように定義される。

$|\Psi\rangle \in \mathcal{F}$, $|\tilde{\Psi}\rangle \in \mathcal{F}$ が、 $|\Psi^N\rangle \in \mathcal{F}_N$, $|\tilde{\Psi}^N\rangle \in \mathcal{F}_N$ $N = 0, 1, 2, \dots$ を用いて

$$|\Psi\rangle = |\Psi^0\rangle \oplus |\Psi^1\rangle \oplus |\Psi^2\rangle \oplus \dots$$

$$|\tilde{\Psi}\rangle = |\tilde{\Psi}^0\rangle \oplus |\tilde{\Psi}^1\rangle \oplus |\tilde{\Psi}^2\rangle \oplus \dots$$

のとき、両者の線形結合は

$$|\Psi\rangle + |\tilde{\Psi}\rangle \equiv (|\Psi^0\rangle + |\tilde{\Psi}^0\rangle) \oplus (|\Psi^1\rangle + |\tilde{\Psi}^1\rangle) \oplus (|\Psi^2\rangle + |\tilde{\Psi}^2\rangle) \oplus \dots$$

で与えられ、内積は

$$\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle = \langle \tilde{\Psi}^0 | \Psi^0 \rangle + \langle \tilde{\Psi}^1 | \Psi^1 \rangle + \langle \tilde{\Psi}^2 | \Psi^2 \rangle + \dots$$

で与えられる。これらの定義により、誤解のない範囲内で

$$|\Psi\rangle = |\Psi^0\rangle + |\Psi^1\rangle + |\Psi^2\rangle + \dots$$

のように異なる粒子数に対する状態ベクトルの重ね合わせで与えられると考えてもよい。基底で展開すると $|\Psi\rangle \in \mathcal{F}$ は一般に

$$|\Psi\rangle = c |\text{vac}\rangle + \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} |\Phi_{\mathbf{n}}^1\rangle + \sum_{n_1 > n_2} c_{n_1, n_2} |\Phi_{n_1, n_2}^2\rangle + \dots$$

と書くことができる。

2.2 フェルミオンの生成・消滅演算子の定義

$\mathcal{F}_N \rightarrow \mathcal{F}_{N-1}$ の演算子として \hat{a}_k を以下に定義する。ただしここで k は一粒子状態のインデックスである。

消滅演算子 (annihilation operator)

$\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_N)$ におけるある i に対して $n_i = k$ なら

$$\hat{a}_k |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = (-1)^{i-1} |\Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N}^{N-1}\rangle \quad (2.2)$$

となり k がどの n_i とも等しくないとき

$$\hat{a}_k |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = 0 \quad (2.3)$$

である。

一粒子状態 k にいる粒子を消すから”消滅演算子”という。(2.3) の定義は、「そもそも粒子が一粒子状態 k にいなければ消すことができないのでゼロになる」と憶えておく。

例 1 $N = 1$

l をある一粒子状態のインデックスとして $|\Phi_l^1\rangle \in \mathcal{F}_1$ に対して

$$\hat{a}_k |\Phi_l\rangle = \delta_{k,l} |\text{vac}\rangle$$

例 2 $N = 0$

$$\hat{a}_k |\text{vac}\rangle = 0$$

真空はそもそも粒子が一つもないので粒子を消すことができない。

例 3 $N = 2$

$$\hat{a}_{n_1} |\Phi_{n_1, n_2}\rangle = |\Phi_{n_2}\rangle$$

$$\hat{a}_{n_2} |\Phi_{n_1, n_2}\rangle = -|\Phi_{n_1}\rangle$$

どちらの粒子の消すかによって符号が異なる。

さてここでこの消滅演算子を $\hat{a}_k : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$ とみなして、粒子数制限のないフォック空間上の線形演算子とみなすことにしよう。この拡張はほとんど自明である。

$$|\Psi\rangle = |\Psi^0\rangle + |\Psi^1\rangle + |\Psi^2\rangle + \dots \in \mathcal{F}$$

に対して

$$\hat{a}_k |\Psi\rangle \equiv \hat{a}_k |\Psi^1\rangle + \hat{a}_k |\Psi^2\rangle + \hat{a}_k |\Psi^3\rangle + \dots$$

で与えられるとすればいい。

例

$$\begin{aligned}\hat{a}_{n_1}(|\text{vac}\rangle + |\Phi_{n_1, n_2}\rangle + |\Phi_{n_1, n_2, n_3}\rangle) &= |\Phi_{n_2}\rangle + |\Phi_{n_2, n_3}\rangle \\ \hat{a}_{n_2}(|\text{vac}\rangle + |\Phi_{n_1, n_2}\rangle + |\Phi_{n_1, n_2, n_3}\rangle) &=?\end{aligned}$$

生成演算子 (creation operator)

 \hat{a}_k を \mathcal{F} 上で定義された演算子であるとみなしたとき、 \hat{a}_k の随伴演算子 \hat{a}_k^\dagger は次の関係式

$$|\Psi\rangle, |\tilde{\Psi}\rangle \in \mathcal{F}, \quad \langle \tilde{\Psi} | \hat{a}_k | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{a}_k^\dagger | \tilde{\Psi} \rangle^*$$

により定義される。

例題

(1)

$$\hat{a}_k^\dagger |\text{vac}\rangle = |\Phi_k^1\rangle \quad (2.4)$$

を示せ (真空に \hat{a}_k^\dagger を作用すると一粒子状態 k に粒子が一つ存在する状態が作り出される)。

(2)

$$|\Phi_{n_1, n_2}\rangle = \hat{a}_{n_1}^\dagger \hat{a}_{n_2}^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (2.5)$$

を示せ。状態ベクトル $|\Phi_{n_1, n_2}\rangle$ の波動関数はスレーター行列式 $\Phi_{n_1, n_2}(\xi_1, \xi_2)$ である。上の式 (2.5) は真空に $\hat{a}_{n_1}^\dagger \hat{a}_{n_2}^\dagger$ をかけると、スレーター行列式を波動関数にもつ2粒子状態ができることを表している。

(3)

$$|\Phi_{n_1, n_2, n_3}\rangle = \hat{a}_{n_1}^\dagger \hat{a}_{n_2}^\dagger \hat{a}_{n_3}^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (2.6)$$

を示せ。

(4)

$$\hat{a}_k^\dagger |\Phi_{n_1, n_2, \dots, n_N}^N\rangle = |\Phi_{k, n_1, n_2, \dots, n_N}^{N+1}\rangle \quad (2.7)$$

を示せ。この式は、 \hat{a}_k^\dagger が N 粒子系のスレーター行列式から $N+1$ 粒子系のスレーター行列式を作り出すことを示している。

(5)

$$|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = \hat{a}_{n_1}^\dagger \hat{a}_{n_2}^\dagger \cdots \hat{a}_{n_N}^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (2.8)$$

を示せ。この結果は、スレーター行列式が真空に $\hat{a}_{n_1}^\dagger \hat{a}_{n_2}^\dagger \hat{a}_{n_3}^\dagger \cdots$ を作用させることで得られることを示している。以上の結果から \hat{a}_k^\dagger が粒子を一つ作り出す「生成演算子」と解釈できることがわかる。

例題の解答

(1)

$$\langle \text{vac} | \hat{a}_k | \Phi_n^1 \rangle^* = \delta_{k,n}$$

これが

$$\langle \Phi_n^1 | \hat{a}_k^\dagger | \text{vac} \rangle$$

に等しいためには

$$\hat{a}_k^\dagger | \text{vac} \rangle = | \Phi_k^1 \rangle$$

でなければならない。

(2) 消滅演算子の定義より

$$\hat{a}_k | \Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle = \sum_{i=1}^N (-1)^{i-1} \delta_{k,n_i} | \Phi_{\mathbf{n}-k}^{N-1} \rangle$$

である。 $N = 2$ とすると

$$\hat{a}_k | \Phi_{n_1, n_2} \rangle = \delta_{k, n_1} | \Phi_{n_2} \rangle - \delta_{k, n_2} | \Phi_{n_1} \rangle$$

この両辺に $\langle \Phi_m |$ をかけると

$$\langle \Phi_m | \hat{a}_k | \Phi_{n_1, n_2} \rangle = \delta_{k, n_1} \delta_{m, n_2} - \delta_{k, n_2} \delta_{m, n_1}$$

を得る。これと随伴演算子の定義から

$$\langle \Phi_{n_1, n_2}^2 | \hat{a}_k^\dagger | \Phi_n^1 \rangle (= \langle \Phi_n^1 | \hat{a}_k | \Phi_{n_1, n_2}^2 \rangle^*) = \delta_{k, n_1} \delta_{m, n_2} - \delta_{k, n_2} \delta_{m, n_1}$$

を得る。この式が成立することを要請すると

$$\hat{a}_k^\dagger | \Phi \rangle = | \Phi_{k, m} \rangle$$

を得る。前問より $| \Phi_m \rangle = \hat{a}_m^\dagger | \text{vac} \rangle$ であるから

$$\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_m^\dagger | \text{vac} \rangle = | \Phi_{k, m} \rangle$$

となる。 k, m とともに一粒子状態のインデックスだから題意が示されたことになる。

(3) 省略

(4)

$$\mathbf{m} = (m_1, m_2, \dots, m_{N-1}), \quad \mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$$

はそれぞれ、

$$m_1 > m_2 > \dots > m_{N-1}, \quad n_1 > n_2 > \dots > n_N$$

を満たす（いわゆる decreasing order に従う）並びであるとする。消滅演算子の定義式より $N \geq 1$ に対して

$$\langle \Phi_{\mathbf{m}}^{N-1} | \hat{a}_k | \Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle = \sum_{i=1}^N (-1)^{i-1} \delta_{k, n_i} \langle \Phi_{\mathbf{m}}^{N-1} | \hat{a}_k | \Phi_{\mathbf{n}-n_i}^{N-1} \rangle, \quad \mathbf{n}-n_i = (n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N)$$

右辺の $\langle \Phi_{\mathbf{m}}^{N-1} | \hat{a}_k | \Phi_{\mathbf{n}-n_i}^{N-1} \rangle$ は \mathbf{m} と $\mathbf{n} - n_i$ が等しいときのみ 1 それ以外はゼロとなる。この結果と随伴演算子の定義より

$$\langle \Phi_{\mathbf{n}}^N | \hat{a}_k^\dagger | \Phi_{\mathbf{m}}^{N-1} \rangle = \langle \Phi_{\mathbf{m}}^{N-1} | \hat{a}_k | \Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle^* = \sum_{i=1}^N (-1)^{i-1} \delta_{k, n_i} \delta_{\mathbf{m}, \mathbf{n}-n_i} \quad (2.9)$$

(2.9) の右辺は $(k, m_1, m_2, \dots, m_{N-1})$ を並べ替えたものが \mathbf{n} に等しいときのみゼロでない。 \mathbf{m} は decreasing order であるが $(k, m_1, m_2, \dots, m_{N-1})$ はそうでないことに注意。また (2.9) の右辺は

$$(k, m_1, m_2, \dots, m_{N-1}) = \mathbf{n}$$

のとき 1,

$$(m_1, k, m_2, \dots, m_{N-1}) = \mathbf{n}$$

のとき -1,

$$(m_1, m_2, k, \dots, m_{N-1}) = \mathbf{n}$$

のとき 1 となる。 $i = [1, N]$ に対して (2.9) の右辺は

$$(m_1, m_2, \dots, m_{i-1}, k, m_i, \dots, m_{N-1}) = \mathbf{n}$$

のとき $(-1)^{i-1}$ となる。この結果は

$$\langle \Phi_{\mathbf{n}}^N | \hat{a}_k^\dagger | \Phi_{\mathbf{m}}^{N-1} \rangle = \sum_{P \in S_N} (-1)^P \delta_{(k, \mathbf{m}), P(\mathbf{n})} \quad (2.10)$$

と書き直すことができる。ここで P は N 次対称群 S_N の元であり

$$P(\mathbf{n}) = (n_{p(1)}, n_{p(2)}, \dots, n_{p(N)})$$

である。一方、2つのスレーター行列式間において

$$\langle \Phi_{\mathbf{n}}^N | \Phi_{k, \mathbf{m}}^N \rangle = \sum_{P \in S_N} (-1)^P \delta_{(k, \mathbf{m}), P(\mathbf{n})} \quad (2.11)$$

である。この結果と (2.10) により

$$\hat{a}_k^\dagger | \Phi_{\mathbf{m}}^{N-1} \rangle = | \Phi_{k, m_1, \dots, m_{N-1}}^N \rangle$$

であることが導かれる。

(5) 省略

2.3 フェルミオンの生成・消滅演算子の代数的性質

この節ではフェルミオンの生成・消滅演算子の代数的性質を見ていく。

例題

\mathcal{F} の任意の状態ベクトル $|\Psi\rangle$ に対して

$$(\hat{a}_k)^2 |\Psi\rangle = \hat{a}_k \hat{a}_k |\Psi\rangle = 0 \quad (2.12)$$

$$(\hat{a}_k^\dagger)^2 |\Psi\rangle = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k^\dagger |\Psi\rangle = 0 \quad (2.13)$$

が成立することを示せ。

注

上のように、どの状態ベクトルに作用させてもゼロを与える演算子を (その演算子を作用させるとゼロをかけることが同等という意味で)

$$(\hat{a}_k)^2 = 0, \quad (\hat{a}_k^\dagger)^2 = 0$$

と書く。恒等演算子を 1 と書くのと同じ精神である。

例題の解答

(2.13) を示す。 \mathcal{F} の元は $\mathcal{F}_0, \mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2 \dots$ の重ね合わせと見ることができるから、 $|\Psi^N\rangle (\in \mathcal{F}_N)$ に対して

$$(\hat{a}_k^\dagger)^2 |\Psi^N\rangle = 0 \quad (2.14)$$

を示せばよい。状態ベクトル $|\Psi^N\rangle$ を基底ベクトル $|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle$ の線形結合で表し $(\hat{a}_k^\dagger)^2$ を作用させれば、

$$\begin{aligned} (\hat{a}_k^\dagger)^2 |\Psi^N\rangle &= (\hat{a}_k^\dagger)^2 \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} |\Phi_{k,k,\mathbf{n}}^N\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} \int d\xi_1 \cdots \int d\xi_{N+2} \Phi_{k,k,\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_{N+2}) |\xi_1, \dots, \xi_{N+2}\rangle \end{aligned}$$

を得る。最右辺の式において現れるスレーター行列式の波動関数

$$\Phi_{k,k,\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_{N+2})$$

は添字が同じもの (k, k, \dots) があるのでゼロである。これで (2.14) が示された。これにより (2.13) が示される。(2.13) と随伴演算子の定義を用いると \mathcal{F} における任意の状態ベクトル $|\Psi\rangle, |\tilde{\Psi}\rangle$ に対して

$$\langle \tilde{\Psi} | (\hat{a}_k)^2 | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{a}_k^\dagger)^2 | \tilde{\Psi} \rangle^* = 0$$

を得る。これより $(\hat{a}_k)^2 = 0$ であることがわかる (例題の解答終わり)。

問題 反交換関係

\mathcal{F} の任意の状態ベクトル $|\Psi\rangle$ に対して

$$(\hat{a}_k \hat{a}_l + \hat{a}_l \hat{a}_k) |\Psi\rangle = 0 \quad (2.15)$$

$$(\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger + \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k^\dagger) |\Psi\rangle = 0 \quad (2.16)$$

$$(\hat{a}_k \hat{a}_l^\dagger + \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k) |\Psi\rangle = \delta_{k,l} |\Psi\rangle \quad (2.17)$$

が成立することを示せ。

注

ここで示すべき命題は前問と同様に、

$$\hat{a}_k \hat{a}_l + \hat{a}_l \hat{a}_k = 0, \quad \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger + \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k^\dagger = 0, \quad \hat{a}_k \hat{a}_l^\dagger + \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k = \delta_{k,l} \quad (2.18)$$

と書かれることが多い。これらの関係式をフェルミオンの生成・消滅演算子の反交換関係と呼ぶ。

ヒント

前問の例題と同じように示せばよい。(2.16)を例にとれば処方箋は以下の通りである。

- 任意の N について $(\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger + \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k^\dagger) |\Psi^N\rangle = 0$ を示すことを目指す。
- $|\Psi^N\rangle = \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle$ と表すことができるので $(\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger + \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k^\dagger) |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = 0$ を示すことを目指す。
- 状態ベクトルを波動関数と基礎ベクトルを用いて書く；

$$|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = \int d\xi_1 \cdots \int d\xi_N \Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) |\xi_1, \dots, \xi_N\rangle$$

- 行列式の性質から得られる関係式 $\Phi_{k,l,\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = -\Phi_{l,k,\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N)$ を用いる。

粒子数演算子

演算子

$$\hat{N} = \sum_l \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l \quad (2.19)$$

を導入する。ここで l の和は全ての一粒子状態についてとるものとする。この演算子は次の性質を持つ；

$$\hat{N} |\Psi^M\rangle = M |\Psi^M\rangle, \quad M = 0, 1, \dots \quad (2.20)$$

すなわち粒子数を測る演算子である。次の二つの関係式が(2.20)を示す出発点になる。

$$\hat{N} |\text{vac}\rangle = 0 \quad (2.21)$$

(2.21) の証明

$$\hat{N} |\text{vac}\rangle = \sum_l \hat{a}_l^\dagger \underbrace{\hat{a}_l |\text{vac}\rangle}_0 = 0$$

(証明終わり)

$$[\hat{N}, \hat{a}_k^\dagger] = \hat{a}_k^\dagger \quad (2.22)$$

(2.22) の証明

$$[\hat{N}, \hat{a}_k^\dagger] = \sum_l (\hat{a}_l^\dagger \underbrace{\hat{a}_l \hat{a}_k^\dagger}_{\delta_{lk} - \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l} - \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l) = \hat{a}_k^\dagger - \sum_l \underbrace{(\hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k^\dagger + \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger)}_0 \hat{a}_l$$

(証明終わり)

(2.20) の証明

数学的帰納法を用いる。ある非負整数 M' において、 $\Psi^{M'} \in \mathcal{F}_{M'}$ ならば

$$\hat{N}|\Psi^{M'}\rangle = M'|\Psi^{M'}\rangle \quad (2.23)$$

が成り立つとする。 $\mathcal{F}_{M'+1}$ の基底ベクトル $|\Phi_{\mathbf{n}}^{M'+1}\rangle$ は (2.8) より

$$|\Phi_{\mathbf{n}}^{M'+1}\rangle = \hat{a}_{n_1}^\dagger \hat{a}_{n_2}^\dagger \cdots \hat{a}_{n_{M'+1}}^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (2.24)$$

と書くことができる。この基底に \hat{N} を作用させると

$$\begin{aligned} \hat{N}|\Phi_{\mathbf{n}}^{M'+1}\rangle &= \underbrace{\left[\hat{N}, \hat{a}_{n_1}^\dagger \right]}_{(2.22) \text{ より } \hat{a}_{n_1}^\dagger} \hat{a}_{n_2}^\dagger \cdots \hat{a}_{n_{M'+1}}^\dagger |\text{vac}\rangle + \hat{a}_{n_1}^\dagger \underbrace{\hat{N} \hat{a}_{n_2}^\dagger \cdots \hat{a}_{n_{M'+1}}^\dagger |\text{vac}\rangle}_{(2.23) \text{ より } M' \hat{a}_{n_2}^\dagger \cdots \hat{a}_{n_{M'+1}}^\dagger |\text{vac}\rangle} \\ &= (M' + 1) |\Phi_{\mathbf{n}}^{M'+1}\rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

を得る。 $\mathcal{F}_{M'+1}$ の任意のベクトル $|\Psi^{M'+1}\rangle$ に \hat{N} を作用させると

$$\hat{N}|\Psi^{M'+1}\rangle = \hat{N} \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} |\Phi_{\mathbf{n}}^{M'+1}\rangle = (M' + 1) |\Psi^{M'+1}\rangle$$

を得る。 $M' = 0$ のとき、(2.23) は示されているので、以上の議論により、 $M' = 1$ のときも (2.23) が成り立つことがわかる。同じ論法を繰り返し用いることで $M' = 2, 3, \dots$ の場合に (2.23) が成り立つことが示される。こうして (2.20) が証明されたことになる。

(証明終わり)

2.4 フェルミオンの生成・消滅演算子による物理量の表現 I; 一粒子演算子

量子力学における物理量は「状態ベクトルに作用する演算子」または「波動関数に作用する演算子」となる。どちらの表現を用いても同等である (1.5; 「スピン演算子のスピン波動関数に対する作用」を参照)。

以上の事情は多粒子系でも同様に成立する。この節では波動関数に作用する演算子として物理量が与えられたとき、生成・消滅演算子を用いて状態ベクトルに作用する演算子として書き直す。

一粒子演算子

 N 粒子系の演算子 \hat{O} が

$$\hat{O}[\Psi](\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{i=1}^N o^{(1)}(\mathbf{r}_i, \nabla_i, \hat{\mathbf{s}}_i) \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$$

のように各粒子に対する演算子の和で与えられるものを一粒子演算子という。このとき $\hat{O} \rightarrow \hat{O}^{(1)}$ と書くことにしよう。(右肩の (1) は「一粒子」演算子であることを強調する添字である。) 例えば

$$-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \quad \text{運動エネルギー}$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{-Ze^2}{4\pi|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \quad R \text{ にある電荷 } -Ze \text{ の原子核によるクーロンポテンシャル}$$

$$\frac{g\mu_B}{\hbar} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{B} \quad \text{外部磁場の下でのゼーマンエネルギー, } \mu_B; \text{ ボーア磁子, } g(\sim 2); g\text{-因子}$$

$$\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad \text{地点 } \mathbf{r} \text{ における粒子数密度}$$

ここで導出すべき表式と具体例をまず示し、次に導出を行うことにする。

$$\hat{O}^{(1)}[\Psi](\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{i=1}^N o^{(1)}(\mathbf{r}_i, \nabla_i, \hat{\mathbf{s}}_i) \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (2.26)$$

与えられる物理量の状態ベクトルの作用は

$$\hat{O}^{(1)} = \sum_{k,l \in \text{一粒子状態}} o_{kl}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \quad (2.27)$$

与えられる。 $o_{kl}^{(1)}$ は一粒子系における行列要素

$$o_{kl}^{(1)} = \int d\xi \Phi_k^*(\xi) o^{(1)}(\mathbf{r}, \nabla, \hat{\mathbf{s}}) \Phi_l(\xi) \quad (2.28)$$

である。(2.27) を $\hat{O}^{(1)}$ の第二量子化表示(表現)という。従来の演算子を第二量子化表示する具体的な手順は

- 一粒子系の完全規格直交系 $\{\Phi_k(\xi)\}_{k \in \text{一粒子状態}}$ を定め
- 行列要素 $o_{kl}^{(1)}$ を求め
- $\hat{O}^{(1)} = \sum_{k,l \in \text{一粒子状態}} o_{kl}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l$ と書く

だけである。

では具体例

例題

周期的境界条件の下で自由粒子の全運動エネルギー

$$[\hat{K}\Psi](\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$$

の第二量子化表示を求めよ。

解答

step 1 一粒子波動関数の規格直交系を次のように定める。

まずはスピンを無視して空間部分に注目し、一辺 L 立方体における周期的境界条件

$$\begin{aligned}
\phi(x+L, y, z) &= \phi(x, y, z), & \nabla\phi(x+L, y, z) &= \nabla\phi(x, y, z) \\
\phi(x, y+L, z) &= \phi(x, y, z), & \nabla\phi(x, y+L, z) &= \nabla\phi(x, y, z) \\
\phi(x, y, z+L) &= \phi(x, y, z), & \nabla\phi(x, y, z+L) &= \nabla\phi(x, y, z)
\end{aligned}
\tag{2.29}$$

を満たす、平面波

$$\frac{\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}{\sqrt{L^3}} = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad n_x, n_y, n_z; \text{ 整数}$$

は規格直交条件

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$$

を満たす。スピンも考慮すると $\xi = (\mathbf{r}, \sigma)$ として

$$\Phi_{\mathbf{k}, s}(\xi) \equiv \begin{cases} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\alpha(\sigma), & s = \uparrow \\ \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\beta(\sigma), & s = \downarrow \end{cases} \tag{2.30}$$

が電子系の一粒子状態の基底を与える。

step 2 今の場合、一粒子状態のインデックスは (\mathbf{k}, s) となる。行列要素は

$$o_{kl}^{(1)} \rightarrow o_{(\mathbf{k}, s), (\mathbf{k}', s')}^{(1)} = \int d\xi \Phi_{\mathbf{k}, s}(\xi) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \Phi_{\mathbf{k}', s'}(\xi) = \delta_{s, s'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

となる。

step 3 一粒子状態のインデックスは $k \rightarrow (\mathbf{k}, s)$, $l \rightarrow (\mathbf{k}', s')$ と読み替えることに注意すると

$$\sum_{k, l \in \text{一粒子状態}} o_{kl}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \rightarrow \sum_{\mathbf{k}, s} \sum_{\mathbf{k}', s'} o_{(\mathbf{k}, s), (\mathbf{k}', s')}^{(1)} \hat{a}_{\mathbf{k}, s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}', s'} \tag{2.31}$$

$$= \sum_{\mathbf{k}, s} \sum_{\mathbf{k}', s'} \delta_{s, s'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{k}, s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}', s'} = \sum_{\mathbf{k}, s} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{k}, s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, s} \tag{2.32}$$

となる。すなわち

$$\hat{K} = \sum_{\mathbf{k}, s} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{k}, s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, s}$$

が全運動エネルギー演算子の第二量子化表示である。(例題解答おわり)

問題

例題と同じ基底を用いて粒子数密度の第二量子化表示を求めよ。

ここで p.58 で述べた主張 (2.27) を証明する。

(2.27) の証明

$N = 1$ のとき、

$$[\hat{O}\Psi](\xi) = o^{(1)}(\mathbf{r}, \nabla, \hat{\mathbf{s}}) \Psi(\xi)$$

は一粒子波動関数の基底 $\{\Phi_n(\xi)\}_{n \in \text{一粒子状態}}$ の線形結合で表される。特に $\Psi(\xi) = \Phi_m(\xi)$ であるとき

$$o^{(1)}(\mathbf{r}, \nabla, \hat{\mathbf{s}}) \Phi_m(\xi) = \sum_{n \in \text{一粒子状態}} o_{nm}^{(1)} \Phi_n(\xi)$$

と書くことができる。ここでの展開係数は

$$o_{nm}^{(1)} = \int d\xi \Phi_k^*(\xi) o^{(1)}(\mathbf{r}, \nabla, \hat{\mathbf{s}}) \Phi_l(\xi)$$

で与えられる。次に N 粒子系を考える。

$$\begin{aligned} & [\hat{O}^{(1)}\Phi_{\mathbf{n}}](\xi_1, \dots, \xi_N) \\ &= \sum_{i=1}^N o^{(1)}(\mathbf{r}_i, \nabla_i, \hat{\mathbf{s}}_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \Phi_{n_{p(1)}}(\xi_1) \Phi_{n_{p(2)}}(\xi_2) \cdots \Phi_{n_{p(N)}}(\xi_N) \\ &= \sum_{i=1}^N o^{(1)}(\mathbf{r}_i, \nabla_i, \hat{\mathbf{s}}_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \Phi_{n_1}(\xi_{p(1)}) \Phi_{n_2}(\xi_{p(2)}) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_{p(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \sum_{i=1}^N o^{(1)}(\mathbf{r}_i, \nabla_i, \hat{\mathbf{s}}_i) \Phi_{n_1}(\xi_{p(1)}) \Phi_{n_2}(\xi_{p(2)}) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_{p(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \sum_{i=1}^N o^{(1)}(\mathbf{r}_{p(i)}, \nabla_{p(i)}, \hat{\mathbf{s}}_{p(i)}) \Phi_{n_1}(\xi_{p(1)}) \Phi_{n_2}(\xi_{p(2)}) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_{p(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \sum_{i=1}^N \Phi_{n_1}(\xi_{p(1)}) \cdots \underbrace{\left\{ o^{(1)}(\mathbf{r}_{p(i)}, \nabla_{p(i)}, \hat{\mathbf{s}}_{p(i)}) \Phi_{n_i}(\xi_{p(i)}) \right\}}_{\sum_{k \in \text{一粒子状態}} o_{kn_i}^{(1)} \Phi_k(\xi_{p(i)})} \cdots \Phi_{n_N}(\xi_{p(N)}) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{k \in \text{一粒子状態}} o_{kn_i}^{(1)} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \Phi_{n_1}(\xi_{p(1)}) \cdots \Phi_k(\xi_{p(i)}) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_{p(N)}) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{k \in \text{一粒子状態}} o_{kn_i}^{(1)} \Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, k, n_{i+1}, \dots, n_N}(\xi_1, \dots, \xi_N) \end{aligned} \quad (2.33)$$

これは波動関数 $\Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N)$ に対して、一粒子演算子 $\hat{O}^{(1)}$ がどのように作用するかを表す。これより状態ベクトル $|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle$ に対して、 $\hat{O}^{(1)}$ が

$$\hat{O}^{(1)}|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{k \in \text{一粒子状態}} o_{kn_i}^{(1)} |\Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, k, n_{i+1}, \dots, n_N}^N\rangle \quad (2.34)$$

と作用することが直ちにわかる。この右辺において

$$\begin{aligned} |\Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, k, n_{i+1}, \dots, n_N}^N\rangle &= (-1)^{i-1} |\Phi_{k, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N}^N\rangle \\ &= (-1)^{i-1} \hat{a}_k^\dagger |\Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N}^{N-1}\rangle \\ &= \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{n_i} |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle \end{aligned} \quad (2.35)$$

が成り立つので、

$$\hat{O}^{(1)}|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{k \in \text{一粒子状態}} o_{kn_i}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{n_i} |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle \quad (2.36)$$

が成り立つことがわかる。この右辺が

$$\sum_{k,l \in \text{一粒子状態}} o_{kl}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle \quad (2.37)$$

と等しいことを以下示す。消滅演算子の定義より、(2.37)において、 l が n_1, n_2, \dots, n_N のいずれかと等しい場合にのみゼロではない。さて

$$\sum_{i=1}^N \delta_{n_i, l}$$

は l が n_1, n_2, \dots, n_N のいずれかと等しい場合にのみ 1, それ以外では 0 となるからこれを用いて

$$(2.37) = \sum_{k,l \in \text{一粒子状態}} o_{kl}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle \sum_{i=1}^N \delta_{l, n_i}$$

と書き直すことができる。この右辺において l についての和を実行すると (2.36) の右辺が得られる。(2.36)において、その右辺を (2.37) で置き換えると

$$\hat{O}^{(1)}|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = \sum_{k,l \in \text{一粒子状態}} o_{kl}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle \quad (2.38)$$

を得る。

基底をなす状態ベクトル $|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle$ に対して、 $\hat{O}^{(1)}$ の作用が分かったので、 N 粒子系の任意の状態ベクトル $|\Psi^N\rangle$ に対する作用も直ちに分かる。

$$|\Psi^N\rangle = \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle$$

と表されるとき、

$$\begin{aligned} \hat{O}^{(1)}|\Psi^N\rangle &= \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} \hat{O}^{(1)}|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} \sum_{k,l \in \text{一粒子状態}} o_{kl}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle \\ &= \sum_{k,l \in \text{一粒子状態}} o_{kl}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l |\Psi^N\rangle \end{aligned}$$

を得る。これで (2.27) が示された。

((2.27) の証明おわり)

2.5 フェルミオンの生成・消滅演算子による物理量の表現 II; 二粒子演算子

$$\hat{O}^{(2)} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \underbrace{\hat{o}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \nabla_i, \mathbf{s}_i; \mathbf{r}_j, \nabla_j, \mathbf{s}_j)}_{\hat{o}_{ij}^{(2)} \text{ とする}} \quad (2.39)$$

と表される演算子を二粒子演算子という。

例

例えば電子間相互作用

$$\sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

は二粒子演算子である。

今、同種粒子を考えているので

$$\hat{o}_{ij}^{(2)} = \hat{o}_{ji}^{(2)} \quad (2.40)$$

$\hat{o}_{ij}^{(2)}$ は \mathcal{F}_2 上の演算子だから \mathcal{H}_2 上の演算子でもある。つまり

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) \in \mathcal{H}_2 \rightarrow \hat{o}_{ij}^{(2)}\Psi(\xi_1, \xi_2) \in \mathcal{H}_2$$

である。 \mathcal{H}_2 の基底は \mathcal{H}_1 の基底 $\{\Phi_n(\xi)\}$ を用いて

$$\{\Phi_k(\xi_1)\Phi_l(\xi_2)\}_{k,l}$$

と書くことができる。これを用いて

$$\hat{o}_{12}^{(2)}\Phi_k(\xi_1)\Phi_l(\xi_2) = \sum_{a,b \in \text{一粒子状態}} o_{ab;kl}^{(2)}\Phi_a(\xi_1)\Phi_b(\xi_2)$$

と書くことができる。但し展開係数 $o_{ab;kl}^{(2)}$ は

$$o_{ab;kl}^{(2)} = \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Phi_a^*(\xi_1)\Phi_b^*(\xi_2)\hat{o}_{ij}^{(2)}\Phi_k(\xi_1)\Phi_l(\xi_2) \quad (2.41)$$

で与えられる。

二粒子演算子の第二量子化表示は次のように与えられる

$$\hat{O}^{(2)} = \sum_{a,b,k,l \in \text{一粒子状態}} \frac{1}{2} o_{ab;kl}^{(2)} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k \quad (2.42)$$

a, b, k, l の並びかたに注意してほしい。まず、二粒子演算子の第二量子化表示の例を見てから (2.91) を導出することにする。

例

一粒子波動関数の基底として p.58 の例題のそれと同じもの (周期的境界条件を満たす平面波) を採用したとき、

$$\sum_{1 \leq i < j \leq N} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

の第二量子化表現を求めよ。

解答

p.59 の 一粒子基底波動関数 (2.30)

$$\Phi_{\mathbf{k},s}(\xi) \equiv \begin{cases} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\alpha(\sigma), & s = \uparrow \\ \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\beta(\sigma), & s = \downarrow \end{cases} \quad \text{再掲 (2.30)}$$

に対して、クロネッカーのデルタの定義域を拡張した記号

$$\delta(\uparrow, \uparrow) = 1, \quad \delta(\downarrow, \downarrow) = 1, \quad \delta(\uparrow, \downarrow) = 0, \quad \delta(\downarrow, \uparrow) = 0,$$

を導入すると、

$$\alpha(\sigma) = \delta(\uparrow, \sigma), \quad \beta(\sigma) = \delta(\downarrow, \sigma)$$

より

$$\Phi_{\mathbf{k},s}(\xi) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{L^{3/2}} \delta(s, \sigma)$$

と書き表すことができる。この表式を以下の計算で用いる。一粒子状態のインデックスを

$$a \rightarrow (\mathbf{k}'_1, s'_1), \quad b \rightarrow (\mathbf{k}'_2, s'_2), \quad k \rightarrow (\mathbf{k}_1, s_1), \quad l \rightarrow (\mathbf{k}_2, s_2)$$

を読み替えることに対応して、行列要素も

$$\begin{aligned} & O_{ab;kl}^{(2)} \rightarrow \\ & O_{(\mathbf{k}'_1, s'_1), (\mathbf{k}'_2, s'_2); (\mathbf{k}_1, s_1), (\mathbf{k}_2, s_2)}^{(2)} \quad (2.43) \\ & = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{e^{-i\mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{r}_1}}{L^{3/2}} \delta(s'_1, \sigma_1) \frac{e^{-i\mathbf{k}'_2 \cdot \mathbf{r}_2}}{L^{3/2}} \delta(s'_2, \sigma_2) v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \frac{e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1}}{L^{3/2}} \delta(s_1, \sigma_1) \frac{e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2}}{L^{3/2}} \delta(s_2, \sigma_2) \\ & = \delta_{s_1, s'_1} \delta_{s_2, s'_2} \int \frac{d\mathbf{r}_1}{L^3} \int \frac{d\mathbf{r}_2}{L^3} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1) \cdot \mathbf{r}_1} e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2) \cdot \mathbf{r}_2} v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \\ & = \delta_{s_1, s'_1} \delta_{s_2, s'_2} \int \frac{d(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{L^3} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \int \frac{d\mathbf{r}_2}{L^3} e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2) \cdot \mathbf{r}_2} \\ & = L^{-3} \delta_{s_1, s'_1} \delta_{s_2, s'_2} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2} \tilde{v}(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1) \quad (2.44) \end{aligned}$$

最後の等号では $v(\mathbf{r})$ のフーリエ変換

$$\tilde{v}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} v(\mathbf{r})$$

に対する記号を導入した。この行列要素を用いると、

$$\begin{aligned} \hat{O}^{(2)} & = \frac{1}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}_1, s_1} \sum_{\mathbf{k}_2, s_2} \sum_{\mathbf{k}'_1, s'_1} \sum_{\mathbf{k}'_2, s'_2} L^{-3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2} \tilde{v}(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1) \hat{a}_{\mathbf{k}_1, s_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2, s_2}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'_2, s'_2} \hat{a}_{\mathbf{k}'_1, s'_1} \\ & = \frac{1}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}_1, s_1} \sum_{\mathbf{k}_2, s_2} \sum_{\mathbf{k}'_1} \sum_{\mathbf{k}'_2} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2} \tilde{v}(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1) \hat{a}_{\mathbf{k}'_1, s_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'_2, s_2}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2, s_2} \hat{a}_{\mathbf{k}_1, s_1} \\ & = \frac{1}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}_1, s_1} \sum_{\mathbf{k}_2, s_2} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{v}(\mathbf{q}) \hat{a}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, s_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, s_2}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2, s_2} \hat{a}_{\mathbf{k}_1, s_1} \quad (2.45) \end{aligned}$$

を得る。例えば、電子間のクーロン相互作用の場合は

$$v(|\mathbf{r}|) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \tilde{v}(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2}$$

で与えられるので、

$$\hat{V} = \frac{1}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}_1, s_1} \sum_{\mathbf{k}_2, s_2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \hat{a}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, s_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, s_2}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2, s_2} \hat{a}_{\mathbf{k}_1, s_1}$$

が第二量子化表示となる。

問題

$$\hat{V} = \frac{U}{2L^3} \sum_{\mathbf{k}_1, s_1} \sum_{\mathbf{k}_2, s_2} \sum_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, s_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, s_2}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}_2, s_2} \hat{a}_{\mathbf{k}_1, s_1}$$

はどんな相互作用を表すか。

(2.91) を導くためにまず、

$$\hat{O}^{(2)} |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = \sum_{a, b, k, l \in \text{一粒子状態}} \frac{1}{2} o_{ab;kl}^{(2)} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle. \quad (2.46)$$

を示す。

(2.46) の導出

まずは、波動関数 $\Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N)$ に対する $\hat{O}^{(2)}$ の作用を求める。

$$\begin{aligned} & [\hat{O}^{(2)} \Phi_{\mathbf{n}}] (\xi_1, \dots, \xi_N) \\ &= \sum_{i < j}^N \hat{o}_{ij}^{(2)} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \Phi_{n_{p(1)}}(\xi_1) \Phi_{n_{p(2)}}(\xi_2) \cdots \Phi_{n_{p(N)}}(\xi_N) \\ &= \sum_{i < j}^N \hat{o}_{ij}^{(2)} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \Phi_{n_1}(\xi_{p(1)}) \Phi_{n_2}(\xi_{p(2)}) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_{p(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \sum_{i < j}^N \hat{o}_{ij}^{(2)} \Phi_{n_1}(\xi_{p(1)}) \Phi_{n_2}(\xi_{p(2)}) \cdots \Phi_{n_N}(\xi_{p(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^P \sum_{i < j}^N \hat{o}_{p(i)p(j)}^{(2)} \Phi_{n_1}(\xi_{p(1)}) \cdots \underline{\Phi_{n_i}(\xi_{p(i)})} \cdots \underline{\Phi_{n_j}(\xi_{p(j)})} \cdots \Phi_{n_N}(\xi_{p(N)}) \end{aligned} \quad (2.47)$$

下線部を

$$\sum_{a, b \in \text{一粒子状態}} \sum_{i < j} o_{ab; n_i n_j}^{(2)} \Phi_a(\xi_{p(i)}) \Phi_b(\xi_{p(j)})$$

を書き表すと

$$[\hat{O}^{(2)} \Phi_{\mathbf{n}}] (\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{a, b \in \text{一粒子状態}} \sum_{1 \leq i < j \leq N} o_{ab; n_i n_j}^{(2)} \Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, a, n_{i+1}, \dots, n_{j-1}, b, n_{j+1}, \dots, n_N} (\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (2.48)$$

を得る。これから状態ベクトル $|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle$ に対する $\hat{O}^{(2)}$ の作用

$$\hat{O}^{(2)} |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = \sum_{a, b \in \text{一粒子状態}} \sum_{1 \leq i < j \leq N} o_{ab; n_i n_j}^{(2)} |\Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, a, n_{i+1}, \dots, n_{j-1}, b, n_{j+1}, \dots, n_N}^N\rangle \quad (2.49)$$

も直ちに得られる。以下、右辺の下線部を生成消滅演算子を用いて表す。

$$\begin{aligned}
& |\Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, a, n_{i+1}, \dots, n_{j-1}, b, n_{j+1}, \dots, n_N}^N \rangle \\
&= (-1)^{i-1} |\Phi_{a, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_{j-1}, b, n_{j+1}, \dots, n_N}^N \rangle \\
&= (-1)^{i-1} \hat{a}_a^\dagger |\Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_{j-1}, b, n_{j+1}, \dots, n_N}^{N-1} \rangle \\
&= (-1)^{i-1} (-1)^j \hat{a}_a^\dagger |\Phi_{b, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_{j-1}, n_{j+1}, \dots, n_N}^{N-1} \rangle \\
&= (-1)^{i+j-1} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger |\Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_{j-1}, n_{j+1}, \dots, n_N}^{N-2} \rangle \\
&= (-1)^{i+j-1} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger (-1)^j \hat{a}_j |\Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_{j-1}, n_j, n_{j+1}, \dots, n_N}^{N-1} \rangle \\
&= \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i |\Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle
\end{aligned} \tag{2.50}$$

これを用いると (2.49) は

$$\hat{O}^{(2)} |\Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle = \sum_{a, b \in \text{一粒子状態}} \sum_{1 \leq i < j \leq N} o_{ab; n_i n_j}^{(2)} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_{n_j} \hat{a}_{n_i} |\Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle \tag{2.51}$$

と書き直すことができる。ではこれが、

$$\hat{O}^{(2)} |\Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a, b, k, l \in \text{一粒子状態}} o_{ab; kl}^{(2)} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k |\Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle \tag{2.52}$$

と書き直すことができることを示そう。消滅演算子の定義を思い出すと (2.52) の右辺は、

$$1 \leq i < j \leq N \quad \text{に対して} \quad k = n_i, \quad l = n_j, \quad \text{または} \quad k = n_j, \quad l = n_i$$

のときのみゼロではない。よって

$$\left(\sum_{1 \leq i < j \leq N} \delta_{k, n_i} \delta_{l, n_j} + \delta_{k, n_j} \delta_{l, n_i} \right)$$

を、(2.52) の右辺に挿入しても結果は変わらない。よって

$$\begin{aligned}
(2.52) \text{ の右辺} &= \frac{1}{2} \sum_{a, b, k, l \in \text{一粒子状態}} o_{ab; kl}^{(2)} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k |\Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle \left(\sum_{1 \leq i < j \leq N} \delta_{k, n_i} \delta_{l, n_j} + \delta_{k, n_j} \delta_{l, n_i} \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{a, b \in \text{一粒子状態}} \sum_{1 \leq i < j \leq N} o_{ab; n_i n_j}^{(2)} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_{n_j} \hat{a}_{n_i} |\Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle
\end{aligned} \tag{2.53}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{a', b' \in \text{一粒子状態}} \sum_{1 \leq i < j \leq N} o_{a'b'; n_j n_i}^{(2)} \hat{a}_{a'}^\dagger \hat{a}_{b'}^\dagger \hat{a}_{n_i} \hat{a}_{n_j} |\Phi_{\mathbf{n}}^N \rangle \tag{2.54}$$

となる。最右辺の第二項 (2.54) において、

$$\begin{aligned}
\hat{a}_{a'}^\dagger \hat{a}_{b'}^\dagger \hat{a}_{n_i} \hat{a}_{n_j} &= -\hat{a}_{a'}^\dagger \hat{a}_{b'}^\dagger \hat{a}_{n_j} \hat{a}_{n_i} = \hat{a}_{b'}^\dagger \hat{a}_{a'}^\dagger \hat{a}_{n_j} \hat{a}_{n_i} \\
o_{a'b'; n_j n_i}^{(2)} &= o_{b'a'; n_i n_j}^{(2)}
\end{aligned}$$

であることに注意し、かつダミー変数の名前を $b' \rightarrow a$, $a' \rightarrow b$ と変更すると、第一項 (2.53) に等しくなる。これより

$$(2.52) \text{ の右辺} = (2.51) \text{ の右辺}$$

を得る。(2.51) は既に証明してあるので、これで、(2.52) が示されたことになる。

(2.91) の導出

基底をなす状態ベクトル $|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle$ に対して、 $\hat{O}^{(2)}$ の作用が分かったので、 N 粒子系の任意の状態ベクトル $|\Psi^N\rangle$ に対する作用も直ちに分かる。

$$|\Psi^N\rangle = \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle$$

と表されるとき、

$$\begin{aligned} \hat{O}^{(2)}|\Psi^N\rangle &= \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} \hat{O}^{(2)}|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} \sum_{a,b,k,l \in \text{一粒子状態}} \frac{1}{2} o_{a,b;kl}^{(2)} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle \\ &= \sum_{a,b,k,l \in \text{一粒子状態}} \frac{1}{2} o_{a,b;kl}^{(2)} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k |\Psi^N\rangle \end{aligned}$$

を得る。これで (2.91) が示された。

((2.91) の証明おわり)

問題

図のように並んだ一次元格子がある。 n はサイトのインデックスであり、 $\phi_n(x)$ はサイト n に局在した一粒子波動関数であるとする。一電子波動関数、 $\phi_n(x)\alpha(\sigma)$ 、 $\phi_n(x)\beta(\sigma)$ に対する生成演算子をそれぞれ $\hat{a}_{n\uparrow}$ 、 $\hat{a}_{n\downarrow}$ としたとき、この系のハミルトニアンが

$$\mathcal{H} = -t \sum_n \sum_{s=\uparrow,\downarrow} \left(\hat{a}_{n+1,s}^\dagger \hat{a}_{n,s} + \hat{a}_{n-1,s}^\dagger \hat{a}_{n,s} \right) + \varepsilon \sum_n \sum_{s=\uparrow,\downarrow} \hat{a}_{n,s}^\dagger \hat{a}_{n,s} + U \sum_n \hat{a}_{n,\uparrow}^\dagger \hat{a}_{n,\downarrow}^\dagger \hat{a}_{n,\downarrow} \hat{a}_{n,\uparrow} \quad (2.55)$$

で与えられたとする。

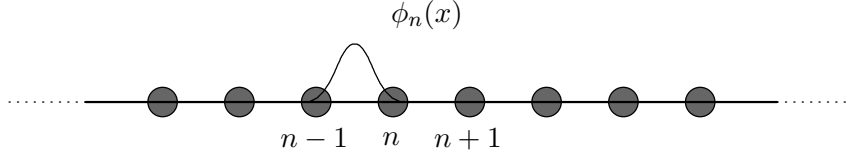
1. 状態ベクトル $\hat{a}_{n\uparrow}^\dagger \hat{a}_{m\uparrow}^\dagger |0\rangle$ の波動関数を求めよ。ただし、 $|0\rangle$ は真空の状態ベクトル、また $m \neq n$ であるとする。
2. (2.55) の右辺の各項の物理的意味を述べよ。

以下では $U = 0$ とし、さらに周期的境界条件 $\hat{a}_{n+N,s} = \hat{a}_{n,s}$ を課すことにする。さらに

$$\hat{b}_{k,s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} \exp[-i2\pi kn/N] \hat{a}_{n,s}, \quad k = (0, 1, \dots, N-1) \quad (2.56)$$

を定義しておくことにする。

3. $[\mathcal{H}, \hat{a}_{n,s}^\dagger]$ を求めよ。
4. $[\mathcal{H}, \hat{b}_{k,s}^\dagger] = E_{k,s} \hat{b}_{k,s}^\dagger$ とかけることを示し、 $E_{k,s}$ を求めよ。
5. $\hat{b}_{k,s}^\dagger |0\rangle$ は \mathcal{H} の固有ベクトルであることを示し、固有エネルギーを求めよ。



2.6 フェルミオンの場の演算子

$\mathcal{F}_N \rightarrow \mathcal{F}_{N-1}$ の演算子として場の演算子というものを次のように定義する。

$$\hat{\Psi}(\xi) = \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_n \Phi_n(\xi) \quad (2.57)$$

消滅演算子と同様に、これを $\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$ の演算子として拡張することができる。 $\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$ の演算子としてみたとき、(2.57) の随伴演算子 $\hat{\Psi}^\dagger(\xi)$ は

$$\hat{\Psi}^\dagger(\xi) = \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_n^\dagger \Phi_n^*(\xi) \quad (2.58)$$

で与えられる。

フェルミオン場の演算子の代数的性質は、反交換関係

$$\{\hat{A}, \hat{B}\}_+ \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$$

を用いて以下のように表される。

$$\begin{aligned} \{\hat{\Psi}(\xi), \hat{\Psi}^\dagger(\xi')\}_+ &= \hat{\Psi}(\xi)\hat{\Psi}^\dagger(\xi') + \hat{\Psi}^\dagger(\xi')\hat{\Psi}(\xi) \\ &= \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \sum_{n' \in \text{一粒子状態}} \underbrace{\{\hat{a}_n, \hat{a}_{n'}^\dagger\}_+}_{\delta_{nn'}} \Phi_n(\xi)\Phi_{n'}^*(\xi') \\ &= \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \Phi_n(\xi)\Phi_n^*(\xi') = \delta(\xi - \xi') \end{aligned} \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} \{\hat{\Psi}(\xi), \hat{\Psi}(\xi')\}_+ &= \left\{ \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_n \Phi_n(\xi), \sum_{n' \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_{n'} \Phi_{n'}(\xi') \right\}_+ \\ &= \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \sum_{n' \in \text{一粒子状態}} \underbrace{\{\hat{a}_n, \hat{a}_{n'}\}_+}_{=0} \Phi_n(\xi)\Phi_{n'}(\xi') = 0 \end{aligned} \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned}
\left\{ \hat{\Psi}^\dagger(\xi), \hat{\Psi}^\dagger(\xi') \right\}_+ &= \left\{ \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_n^\dagger \Phi_n^*(\xi), \sum_{n' \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_{n'}^\dagger \Phi_{n'}^*(\xi') \right\}_+ \\
&= \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \sum_{n' \in \text{一粒子状態}} \underbrace{[\hat{a}_n^\dagger, \hat{a}_{n'}^\dagger]}_{=0} \Phi_n^*(\xi) \Phi_{n'}^*(\xi') = 0.
\end{aligned} \tag{2.61}$$

では次に、物理量を場の演算子を用いて書き表す。

一粒子演算子

$$\begin{aligned}
\hat{O}^{(1)} &= \sum_{i=1}^N o^{(1)}(\mathbf{r}_i, \nabla_i, \mathbf{s}_i) \\
&= \sum_{k \in \text{一粒子状態}} \sum_{l \in \text{一粒子状態}} o_{kl}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \\
&= \sum_{k \in \text{一粒子状態}} \sum_{l \in \text{一粒子状態}} \int d\xi \Phi_k^*(\xi) o^{(1)}(\mathbf{r}, \nabla, \mathbf{s}) \Phi_l(\xi) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \\
&= \int d\xi \sum_{k \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_k^\dagger \Phi_k^*(\xi) o^{(1)}(\mathbf{r}, \nabla, \mathbf{s}) \sum_{l \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_l \Phi_l(\xi) \\
&= \int d\xi \hat{\Psi}^\dagger(\xi) o^{(1)}(\mathbf{r}, \nabla, \mathbf{s}) \hat{\Psi}(\xi)
\end{aligned} \tag{2.62}$$

例 1

$$\hat{K} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} = \int d\xi \hat{\Psi}^\dagger(\xi) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \hat{\Psi}(\xi)$$

例 2

$$\hat{N} = \sum_{k \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_k \hat{a}_k = \int d\xi \hat{\Psi}^\dagger(\xi) \hat{\Psi}(\xi)$$

二粒子演算子

$$\hat{O}^{(2)} = \sum_{i < j} o^{(2)}(\mathbf{r}_i, \nabla_i, \hat{\mathbf{s}}_i; \mathbf{r}_j, \nabla_j, \hat{\mathbf{s}}_j)$$

は場の演算子を用いて次のように表される。

$$\begin{aligned}
\hat{O}^{(2)} &= \sum_{a,b,k,l \in \text{一粒子状態}} \frac{1}{2} o_{ab;kl}^{(2)} \hat{a}_a \hat{a}_b \hat{a}_l \hat{a}_k \\
&= \sum_{a,b,k,l \in \text{一粒子状態}} \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Phi_a^*(\xi_1) \Phi_b^*(\xi_2) o(\mathbf{r}_1, \nabla_1, \hat{\mathbf{s}}_1; \mathbf{r}_2, \nabla_2, \hat{\mathbf{s}}_2)^{(2)} \Phi_k(\xi_1) \Phi_l(\xi_2) \hat{a}_a \hat{a}_b \hat{a}_l \hat{a}_k \\
&= \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \sum_{a \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_a \Phi_a^*(\xi_1) \sum_{b \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_b \Phi_b^*(\xi_2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \nabla_1, \hat{\mathbf{s}}_1; \mathbf{r}_2, \nabla_2, \hat{\mathbf{s}}_2) \sum_{l \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_l \Phi_l(\xi_2) \sum_{k \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_k \Phi_k(\xi_1) \\
&= \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \hat{\Psi}^\dagger(\xi_1) \hat{\Psi}^\dagger(\xi_2) o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \nabla_1, \hat{\mathbf{s}}_1; \mathbf{r}_2, \nabla_2, \hat{\mathbf{s}}_2) \hat{\Psi}(\xi_2) \hat{\Psi}(\xi_1)
\end{aligned}$$

最右辺の式において場の演算子の順序 ($\hat{\Psi}^\dagger(\xi_1)$, $\hat{\Psi}^\dagger(\xi_2)$, $\hat{\Psi}(\xi_2)$, $\hat{\Psi}(\xi_1)$) に注意すること。

一粒子演算子、二粒子演算子を場の演算子で表すことができたので、ハミルトニアンも場の演算子を用いて書くことができる。場の演算子を用いると、物理量の表式において、「各粒子の空間座標、スピン座標」といった量がでてこない。むしろ、場の演算子を用いた定式化では、空間の各点 $\xi = (r, \sigma)$ における場の量だけが現れるので、場の演算子を用いた形式は多粒子系を場の理論として扱うことに相当する。

第一章で用いた形式（第一量子化という）とこの節で得た形式を、時間に依存しないシュレディンガー方程式について比較すると以下ようになる。

第一量子化

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar \nabla_i^2}{2m} + v^{(1)}(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} v^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

とハミルトニアンが与えられたとき

$$\hat{H}\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = E\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$$

を

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = -\Psi(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N)$$

の条件の下で解く。

場の演算子を用いた形式

$$\hat{H} = \int d\xi \hat{\Psi}^\dagger(\xi) \left[-\frac{\hbar \nabla^2}{2m} + v^{(1)}(\mathbf{r}) \right] \hat{\Psi}^\dagger(\xi) + \frac{1}{2} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \hat{\Psi}^\dagger(\xi_1) \hat{\Psi}^\dagger(\xi_2) v^{(2)}(\mathbf{r}_1, \nabla_1, \hat{\mathbf{s}}_1; \mathbf{r}_2, \nabla_2, \hat{\mathbf{s}}_2) \hat{\Psi}(\xi_2) \hat{\Psi}(\xi_1)$$

を

$$\hat{N} = \int d\xi \hat{\Psi}^\dagger(\xi) \hat{\Psi}(\xi)$$

の固有空間 (固有値 N)

$$\hat{N}|\Psi\rangle = N|\Psi\rangle$$

の中で解く。

二つの形式を比較すると第二量子化表示の簡潔さがよくわかる。多粒子フェルミオン系であるという情報は、粒子数 \hat{N} の固有値と、場の演算子の代数的性質（反交換関係）に押し込められている。量子力学 I で習ったように、物理量が状態ベクトルへ作用する演算子として表されているの

で、観測値の確率分布を求めることができる。またハミルトニアンも物理量が状態ベクトルへ作用する演算子として表されているので、状態ベクトルの時間発展についても計算することができる。すなわち、第二量子化の形式で、量子系の物理を記述するための形式は全て揃えることができたことになる。

ここまでで物理量を場の演算子で表す手続きは理解できたと思う。そこで次に場の演算子自体の物理的意味について考えてみる。

問題；場の演算子の波動関数に対する作用

1. 場の演算子 $\hat{\Psi}(\xi)$ を N 粒子フェルミオン系の状態ベクトル $|\Psi^N\rangle (\in \mathcal{F}_N)$ に作用させる。状態ベクトル $|\Psi^N\rangle$ の波動関数が

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$$

で与えられるとき、状態ベクトル $\hat{\Psi}(\xi)|\Psi^N\rangle$ の波動関数は

$$(-1)^{N-1} \sqrt{N} \Psi(\xi_1, \dots, \xi_{N-1}, \xi) \quad (2.63)$$

で与えられることを示せ。

2. 場の演算子 $\hat{\Psi}^\dagger(\xi)$ を N 粒子フェルミオン系の状態ベクトル $|\Psi^N\rangle (\in \mathcal{F}_N)$ に作用させる。このとき、状態ベクトル $\hat{\Psi}^\dagger(\xi)|\Psi^N\rangle$ の波動関数は

$$\frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{i=1}^{N+1} (-1)^{i-1} \delta(\xi - \xi_i) \Psi(\xi_1, \dots, \xi_{i-1}, \xi_{i+1}, \dots, \xi_{N+1}) \quad (2.64)$$

で与えられることを示せ。

ヒント

いずれの場合にも、まず $|\Psi^N\rangle = |\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle$ の場合を示せばよい。そこから一般の状態ベクトルの場合に証明することは難しくない。

ヒント2

スレーター行列式の N 列に沿った余因子分解

$$\sqrt{N!} \Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \begin{vmatrix} \Phi_{n_1}(\xi_1) & \cdots & \Phi_{n_1}(\xi_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_{n_N}(\xi_1) & \cdots & \Phi_{n_N}(\xi_N) \end{vmatrix} = \sum_{i=1}^N (-1)^{N+i} \Phi_{n_i}(\xi_N) \begin{vmatrix} \Phi_{n_1}(\xi_1) & \cdots & \Phi_{n_1}(\xi_{N-1}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_{n_{i-1}}(\xi_1) & \cdots & \Phi_{n_{i-1}}(\xi_{N-1}) \\ \Phi_{n_{i+1}}(\xi_1) & \cdots & \Phi_{n_{i+1}}(\xi_{N-1}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_{n_N}(\xi_1) & \cdots & \Phi_{n_N}(\xi_{N-1}) \end{vmatrix}$$

を用いて

$$(-1)^{N-1} \sqrt{N} \Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{i=1}^N (-1)^{i-1} \Phi_{n_i}(\xi_N) \Phi_{n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, n_N}(\xi_1, \dots, \xi_{N-1}) \quad (2.65)$$

を導け。

ヒント 3

$\{\Phi_n(\xi)\}_{n=0,1,2,\dots}$ が 1 粒子状態の完全系をなすこと

$$\sum_{n \in \text{一粒子状態}} \Phi_n^*(\xi) \Phi_n(\xi') = \delta(\xi - \xi')$$

を用いよ

コメント

第二量子化はそもそも（波動関数ではなく）状態ベクトルを用いた定式化であるが、其れを敢えて波動関数で眺めてその物理的意味を議論することがこの問題の主旨である。波動関数に対する、場の消滅演算子の作用 (2.63) は比較的単純な形をしている。場の消滅演算子の作用は波動関数の座標の一つを固定し、 $N - 1$ 粒子系の波動関数を作り出すことである。また、

$$\lim_{\xi_i \rightarrow \xi} \Psi(\xi_1, \dots, \xi_{N-1}, \xi) = 0, \quad i = 1, \dots, N - 1$$

より ξ の地点は粒子のいない場所、すなわち空孔になっていることがわかる。一方、波動関数に対する、場の生成演算子の作用 (2.64) はやや複雑な形をしている。「地点 ξ に粒子を作る」作用を波動関数で表すと (2.64) のように表現されるのである。

2.7 準備 ; N 粒子ボソン系の状態ベクトルのフォック空間

1.5 節でボソン系のフォック空間を波動関数の空間として議論した。ボソンの第二量子化を説明する準備としてボソン系のフォック空間を状態ベクトルの空間として議論しよう。

(§1.5 の復習)

まずは 1.5 節の復習からはじめる。 $\{\Phi_n(\xi)\}_{n=0,1,\dots}$ を一粒子波動関数の完全規格直交系であるとする。一粒子状態のインデックスの並び $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ のうち

$$n_1 \geq n_2 \geq \dots \geq n_N \geq 0 \quad (1.49)$$

を満たすものの集合を Λ_B と呼ぶ。さて $(n_1, n_2, \dots, n_N) \in \Lambda_B$ は

$$m_1 > m_2 > m_3 \dots$$

を満たす整数を用いて

$$(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) = (\overbrace{m_1, m_1, \dots, m_1}^{l_1}, \overbrace{m_2, \dots, m_2}^{l_2}, \overbrace{m_3, \dots, m_3}^{l_3}, m_4 \dots) = (m_1^{l_1}, m_2^{l_2}, m_3^{l_3} \dots)$$

とすることが出来る。 (n_1, n_2, \dots, n_N) のうち、 $\mathbf{n}' \in \Lambda_B$ と、置換 P (N 次対称群 S_N の元) を用いて

$$(n_1, n_2, \dots, n_N) = (n'_{p(1)}, n'_{p(2)}, \dots, n'_{p(N)})$$

と表すことができるとき

$$\mathbf{n} \in \Lambda_B(\mathbf{n}')$$

と書く.

Λ_B の元 \mathbf{n} と一対一対応する波動関数

$$\Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sqrt{\frac{l_1! l_2! \dots}{N!}} \sum_{\mathbf{n}' \in \Lambda_B(\mathbf{n})} \Phi_{n'_1}(\xi_1) \dots \Phi_{n'_N}(\xi_N) \quad (1.55)$$

は N 粒子ボソン系の完全規格直交系の基底を与える (§1.5 の復習はここまで).

規格化されていない次のような直交関数系

$$\mathbf{n} \in \Lambda_B, \quad \tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} \Phi_{n_{p(1)}}(\xi_1) \dots \Phi_{n_{p(N)}}(\xi_N) \quad (2.66)$$

を導入するとボソンの生成・消滅演算子を導入するときに都合がよい。フェルミオンのとき生成・消滅演算子を導入するときにスレーター行列式を用いて定義した。フェルミオンの第二量子化においてスレーター行列式が果たした役割を、ボーズ系における第二量子化において担うのが (2.66) である。ただし統計性の違いを反映して $\{n_1, n_2, \dots\}$ の中に重複がある。その結果として規格化されていない (2.66) の右辺に $(-1)^P$ の因子がない、などの違いがある。(1.55) と (2.66) は、単に定数倍の違いしかない

$$\Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N)}{\sqrt{l_1! l_2! \dots}}. \quad (2.67)$$

(2.67) の比例係数の導出は省略する。

以上を用いて、ボソンの状態ベクトルの直交基底を次のように構成する。

$$|\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}\rangle = \int d\xi_1 \dots \int d\xi_N \tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) |\xi_1, \dots, \xi_N\rangle \quad (2.68)$$

$$|\Phi_{\mathbf{n}}\rangle = \int d\xi_1 \dots \int d\xi_N \Phi_{\mathbf{n}}(\xi_1, \dots, \xi_N) |\xi_1, \dots, \xi_N\rangle \quad (2.69)$$

これで第二量子化の準備が完了した。以下では N 粒子ボーズ系の状態ベクトルの空間もフォック空間と呼び \mathcal{B}_N と書く。また粒子数に制限のないフォック空間 \mathcal{B} を

$$\mathcal{B} = \mathcal{B}_0 \oplus \mathcal{B}_1 \oplus \mathcal{B}_2 \oplus \dots$$

として \mathcal{B}_N たちの直和として定義しておく。 \mathcal{B} における線形結合とノルムもフェルミオンのときと同様に定義する。

2.8 ボソンの生成・消滅演算子の定義

$\mathcal{B}_N \rightarrow \mathcal{B}_{N-1}$ の演算子として \hat{a}_k を以下に定義する。ただしここで k は一粒子状態のインデックスである。

消滅演算子 (annihilation operator)

$\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_N) \in \Lambda_B$ において

$$\hat{a}_k |\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}\rangle = \sum_{i=1}^N \delta_{n_i, k} |\tilde{\Phi}_{n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N}\rangle \quad (2.70)$$

で与えられる。この定義の自然な拡張として $B \rightarrow B$ の演算子としての消滅演算子も定義することができる。

生成演算子 (creation operator)

B 上の演算子として消滅演算子をみたとき、その随伴演算子 \hat{a}_k は状態ベクトルに次のように作用する。

$$\hat{a}_k^\dagger |\tilde{\Phi}_{n_1, n_2, \dots, n_N}^N\rangle = |\tilde{\Phi}_{k, n_1, n_2, \dots, n_N}^{N+1}\rangle \quad (2.71)$$

(2.70), (2.71) をフェルミオンの場合 (2.2), (2.3) と比較すると、両者の違いは

- 規格化された基底 Φ ではなくて、規格化されていない基底 $\tilde{\Phi}$ を用いて消滅演算子、生成演算子が与えられている。
- 消滅演算子の定義の右辺に、 $(-1)^P$ の因子がない。

ボソンとフェルミオンの消滅生成演算子の定義は見かけ上は上の2点だけである。

例 (消滅演算子)

例 1 $N = 0$

$$\hat{a}_k |\text{vac}\rangle = 0$$

フェルミオンの場合と同じ。

例 2 $N = 1$

$$\hat{a}_k |\Phi_n\rangle = \delta_{k,n} |\text{vac}\rangle$$

フェルミオンの場合と同じ。

例 3 $N = 2, m_1 > m_2$

$$\hat{a}_{m_1} |\tilde{\Phi}_{m_1, m_2}\rangle = |\Phi_{m_2}\rangle, \quad \hat{a}_{m_2} |\tilde{\Phi}_{m_1, m_2}\rangle = |\Phi_{m_1}\rangle$$

第二式に負符号は現れない。

例 4 $N = 2,$

$$\hat{a}_{m_1} |\tilde{\Phi}_{m_1, m_1}\rangle = 2|\Phi_{m_1}\rangle,$$

重複がありうるのがボソンの特徴。

例 5

$$\hat{a}_{m_1} |\underbrace{\tilde{\Phi}_{m_1, \dots, m_1}}_{l_1}\rangle = l_1 |\underbrace{\tilde{\Phi}_{m_1, \dots, m_1}}_{l_1-1}\rangle$$

例 4 を一般化したもの。

例 6 $m_1 > m_2 > \dots$

$$\hat{a}_{m_1} |\tilde{\Phi}_{m_1^{l_1} m_2^{l_2}, \dots}\rangle = l_1 |\tilde{\Phi}_{m_1^{l_1-1} m_2^{l_2}, \dots}\rangle, \quad \hat{a}_{m_2} |\tilde{\Phi}_{m_1^{l_1} m_2^{l_2}, \dots}\rangle = l_2 |\tilde{\Phi}_{m_1^{l_1} m_2^{l_2-1}, \dots}\rangle$$

例 (生成演算子)

$$(1) \quad \hat{a}_k^\dagger |\text{vac}\rangle = |\Phi_k^1\rangle \quad (2.72)$$

$$(2) \quad |\tilde{\Phi}_{n_1, n_2}\rangle = \hat{a}_{n_1}^\dagger \hat{a}_{n_2}^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (2.73)$$

$$(3) \quad |\tilde{\Phi}_{n_1, n_2, n_3}\rangle = \hat{a}_{n_1}^\dagger \hat{a}_{n_2}^\dagger \hat{a}_{n_3}^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (2.74)$$

$$(4) \quad |\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}^N\rangle = \hat{a}_{n_1}^\dagger \hat{a}_{n_2}^\dagger \cdots \hat{a}_{n_N}^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (2.75)$$

これらの結果は、 N 粒子ボーズ系の直交基底をなす状態ベクトルが真空中に $\hat{a}_{n_1}^\dagger \hat{a}_{n_2}^\dagger \hat{a}_{n_3}^\dagger \cdots$ を作用させることで得られることを示している。

以上の結果から \hat{a}_k^\dagger が粒子を一つ作り出す「生成演算子」と解釈できる。さらに

$$(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) = (\overbrace{m_1, m_1, \dots, m_1}^{l_1}, \overbrace{m_2, \dots, m_2}^{l_2}, \overbrace{m_3, \dots, m_3}^{l_3}, m_4, \dots) = (m_1^{l_1}, m_2^{l_2}, m_3^{l_3}, \dots)$$

を用いると、(2.75) は、

$$|\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}^N\rangle = (\hat{a}_{m_1}^\dagger)^{l_1} (\hat{a}_{m_2}^\dagger)^{l_2} \cdots |\text{vac}\rangle \quad (2.76)$$

と表すことができる。さらに (2.67) を用いると、規格直交系 $|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle$ を

$$|\Phi_{\mathbf{n}}^N\rangle = \frac{(\hat{a}_{m_1}^\dagger)^{l_1}}{\sqrt{l_1!}} \frac{(\hat{a}_{m_2}^\dagger)^{l_2}}{\sqrt{l_2!}} \cdots |\text{vac}\rangle \quad (2.77)$$

と表すことができる。(2.77) において、 $l_1 \neq 0, l_2 = l_3 = \cdots = 0$ という状況を考えると、これは調和振動子の規格化された固有関数と同じ形をしていることがわかる。次節の代数的性質をみると、一般の場合、各一粒子状態 m_1, m_2, \dots それぞれが、調和振動子に対応していることがわかる。つまり、多粒子ボーズ系は調和振動子の集まりと見るのできるのである。

2.9 ボソンの生成・消滅演算子の代数的性質

ボソンの場合、生成消滅演算子の代数的性質は交換関係によって記述される。

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_l^\dagger] = \hat{a}_k \hat{a}_l^\dagger - \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k = \delta_{k,l} \quad (2.78)$$

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_l] = \hat{a}_k \hat{a}_l - \hat{a}_l \hat{a}_k = 0 \quad (2.79)$$

$$[\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_l^\dagger] = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger - \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k^\dagger = 0 \quad (2.80)$$

これらの結果は、異なる一粒子状態に関する生成消滅演算子は互いに可換であり、一つの一粒子状態に関する生成消滅演算子の交換関係は調和振動子の昇降演算子と同じ代数的性質を持っていることを示している。

(2.78) を示す。残りの二つの交換関係は各自示してみること。

(2.78) の証明

(2.78) は、 $|\Psi\rangle \in \mathcal{B}$ に対して

$$(\hat{a}_k \hat{a}_l^\dagger - \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k) |\Psi\rangle = \delta_{k,l} |\Psi\rangle \quad (2.81)$$

を意味する。これを $|\Psi\rangle = |\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}^N\rangle$ の場合に示せばよい。

$$\begin{aligned} \hat{a}_k \hat{a}_l^\dagger |\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}^N\rangle &= \hat{a}_k |\tilde{\Phi}_{l, \mathbf{n}}^{N+1}\rangle \\ &= \delta_{k,l} |\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}^N\rangle + \sum_{i=1}^N \delta_{k, n_i} |\tilde{\Phi}_{l, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N}\rangle \\ &= \delta_{k,l} |\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}^N\rangle + \sum_{i=1}^N \delta_{k, n_i} \hat{a}_l^\dagger |\tilde{\Phi}_{n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N}^{N-1}\rangle \\ &= \delta_{k,l} |\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}^N\rangle + \hat{a}_l^\dagger \left(\sum_{i=1}^N \delta_{k, n_i} |\tilde{\Phi}_{n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N}^{N-1}\rangle \right) \\ &= \delta_{k,l} |\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}^N\rangle + \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k |\tilde{\Phi}_{\mathbf{n}}^N\rangle \end{aligned} \quad (2.82)$$

((2.78)) の証明おわり

粒子数演算子

$$\hat{N} = \sum_{l \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l \quad (2.83)$$

についてもフェルミオンの場合と同じように議論することができる。次の性質

$$\hat{N} |\Psi^M\rangle = M |\Psi^M\rangle, \quad M = 0, 1, \dots \quad (2.84)$$

は次の二つの関係式によって証明される。

$$\hat{N} |\text{vac}\rangle = 0 \quad (2.85)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}_k^\dagger] = \hat{a}_k^\dagger \quad (2.86)$$

これら二つの式は、フェルミオンの場合と同じように示すことができる。

2.10 ボソンの生成・消滅演算子による物理量の表現

物理量を生成消滅演算子で表現する場合、表式としてはフェルミオンでもボゾンでも同じものになる。証明は省略するが、結果は以下の通りである。

一粒子演算子

$$\hat{O}^{(1)}[\Psi](\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{i=1}^N o^{(1)}(\mathbf{r}_i, \nabla_i, \hat{\mathbf{s}}_i) \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) \quad (2.87)$$

で与えられる物理量の状態ベクトルの作用は

$$\hat{O}^{(1)} = \sum_{k,l \in \text{一粒子状態}} o_{kl}^{(1)} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \quad (2.88)$$

で与えられる。 $o_{kl}^{(1)}$ は一粒子系における行列要素

$$o_{kl}^{(1)} = \int d\xi \Phi_k^*(\xi) o^{(1)}(\mathbf{r}, \nabla, \hat{\mathbf{s}}) \Phi_l(\xi) \quad (2.89)$$

を表す。

$$\hat{O}^{(2)} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} o^{(2)}(\mathbf{r}_i, \nabla_i, \mathbf{s}_i; \mathbf{r}_j, \nabla_j, \mathbf{s}_j) \quad (2.90)$$

で表される二粒子演算子の第二量子化表示は

$$\hat{O}^{(2)} = \sum_{a,b,k,l \in \text{一粒子状態}} \frac{1}{2} o_{ab;kl}^{(2)} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k. \quad (2.91)$$

で与えられる。 a, b, k, l の並びかたはフェルミオンの場合と同じである。展開係数 $o_{ab;kl}^{(2)}$ は

$$o_{ab;kl}^{(2)} = \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Phi_a^*(\xi_1) \Phi_b^*(\xi_2) o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \nabla_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \nabla_2, \mathbf{s}_2) \Phi_k(\xi_1) \Phi_l(\xi_2) \quad (2.92)$$

で与えられる。

2.11 ボソンの場の演算子

$B_N \rightarrow B_{N-1}$ の演算子として場の演算子を定義する。

$$\hat{\Psi}(\xi) = \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_n \Phi_n(\xi) \quad (2.93)$$

これは $\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$ の演算子としてみなすこともできる。 $B \rightarrow B$ の演算子としてみたとき、(2.93) の随伴演算子 $\hat{\Psi}^\dagger(\xi)$ は

$$\hat{\Psi}^\dagger(\xi) = \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_n^\dagger \Phi_n^*(\xi) \quad (2.94)$$

で与えられる。

ボソン場の演算子の代数的性質は、以下のように表される。

$$\begin{aligned}
 [\hat{\Psi}(\xi), \hat{\Psi}^\dagger(\xi')] &= \hat{\Psi}(\xi)\hat{\Psi}^\dagger(\xi') - \hat{\Psi}^\dagger(\xi')\hat{\Psi}(\xi) \\
 &= \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \sum_{n' \in \text{一粒子状態}} \underbrace{[\hat{a}_n, \hat{a}_{n'}^\dagger]}_{\delta_{nn'}} \Phi_n(\xi)\Phi_{n'}^*(\xi') \\
 &= \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \Phi_n(\xi)\Phi_n^*(\xi') = \delta(\xi - \xi')
 \end{aligned} \tag{2.95}$$

$$\begin{aligned}
 [\hat{\Psi}(\xi), \hat{\Psi}(\xi')] &= \left[\sum_{n \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_n \Phi_n(\xi), \sum_{n' \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_{n'} \Phi_{n'}(\xi') \right] \\
 &= \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \sum_{n' \in \text{一粒子状態}} \underbrace{[\hat{a}_n, \hat{a}_{n'}]}_{=0} \Phi_n(\xi)\Phi_{n'}(\xi') = 0
 \end{aligned} \tag{2.96}$$

$$\begin{aligned}
 [\hat{\Psi}^\dagger(\xi), \hat{\Psi}^\dagger(\xi')] &= \left[\sum_{n \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_n^\dagger \Phi_n^*(\xi), \sum_{n' \in \text{一粒子状態}} \hat{a}_{n'}^\dagger \Phi_{n'}^*(\xi') \right] \\
 &= \sum_{n \in \text{一粒子状態}} \sum_{n' \in \text{一粒子状態}} \underbrace{[\hat{a}_n^\dagger, \hat{a}_{n'}^\dagger]}_{=0} \Phi_n^*(\xi)\Phi_{n'}^*(\xi') = 0.
 \end{aligned} \tag{2.97}$$

これを用いた物理量の表現も、フェルミオンの場合と同じである。結局、生成消滅演算子や、場の演算子を用いて定式化すると統計性の違いは生成消滅演算子や、場の演算子だけに現れる。