

## 第III部

# 多粒子系の量子力学

## 6 相互作用と第二量子化

多くのフェルミ粒子からなる系における相互作用の効果を第二量子化の方法でどのように扱うかを考えよう。

まず1粒子の問題、次に粒子が  $N$  個ある自由な(相互作用のない)多粒子問題、そして相互作用の順に考えていこう。

### 6.1 1つの粒子の古典的運動方程式

まず1次元のポテンシャル  $V(x)$  中の質量  $m$  の古典的な粒子のニュートンの運動方程式は次のように与えられることを思い出そう。

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial}{\partial x}V(x)$$

これは解析力学のハミルトニアン形式によれば次の正準方程式と同等である。

$$\begin{aligned} H_{cl}(x, p) &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + V, \quad \vec{p} = m\vec{v} = m\dot{x} \\ \frac{\partial H_{cl}}{\partial x} &= -\dot{p} \\ \frac{\partial H_{cl}}{\partial p} &= \dot{x} \end{aligned}$$

ここでハミルトニアン  $H_{cl}(x, p)$  は正準変数の組  $(x, p)$  であらわされていることに注意しよう。<sup>138</sup> このとき系の状態は位相空間の一点  $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$  で指定される。

同様に3次元では

$$m\ddot{\vec{r}} = -\vec{\nabla}V(\vec{r})$$

ハミルトニアン形式では

$$\begin{aligned} H_{cl}(\vec{r}, \vec{p}) &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + V, \quad \vec{p} = m\dot{\vec{r}} \\ \frac{\partial H_{cl}}{\partial r_i} &= -\dot{p}_i \\ \frac{\partial H_{cl}}{\partial p_i} &= \dot{r}_i, \quad i = x, y, z \end{aligned}$$

<sup>138</sup> これを示せ。

## 6.2 1つの自由粒子の(第一)量子化

(第一)量子化とは解析力学のハミルトニアン形式において互いに共役な正準変数  $(x, p)$  を演算子に置き換え対応するハミルトニアンに対してシュレディンガー方程式と呼ばれる方程式にしたがう波動関数を議論の基礎とすることである。具体的に上述の1次元の例ではまず、 $\hat{x}, \hat{p}$  を演算子としその間に交換子

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$$

なる交換関係を要求する。つぎにこの置き換えのもとで量子的な演算子としてのハミルトニアン  $H$  を構成し、波動関数  $\Psi(t)$  に対する次のシュレディンガー方程式を課する。

$$H^{1,Q} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H^{1,Q} \psi$$

ただし波動関数  $\psi$  は内積空間  $(\cdot, \cdot)$  をつくり物理的な状態に関しては完全系を張り、ハミルトニアンはこの内積に関してエルミートであるとする  $H = H^\dagger$ 。<sup>139</sup> これらの設定のもとで物理量はあるエルミート演算子  $\mathcal{O}$  に対応し時刻  $t$  でその物理量を観測する際の期待値は物理系の状態が波動関数  $\psi(t)$  であれば

$$\text{期待値} = (\psi(t), \mathcal{O}\psi(t))$$

となる。この状態ベクトルの時間発展を規定するものがシュレディンガー方程式である。

具体的な表示としてよくとられるものが基底を(2乗可積分)な関数空間とし内積として

$$(f, g) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f^*(x)g(x), \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx |f(x)|^2 < +\infty, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx |g(x)|^2 < +\infty$$

をとり

$$\hat{x} = x \cdot$$

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

とするものである。この表示のもとでは

$$H^{1,Q} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

<sup>139</sup>任意の状態ベクトル  $\Psi, \Phi$  に関して演算子  $\mathcal{O}$  のエルミート共役  $\mathcal{O}^\dagger$  とはつぎの関係式をみたすものとする。

$$(\Psi, \mathcal{O}\Phi) = (\mathcal{O}^\dagger\Psi, \Phi)$$

となる。

一般にこの  $H_{cl} \rightarrow H^{1,Q}$  の対応を (第一) 量子化と呼ぶ。

同様に3次元では

$$H^{1,Q} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}),$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t, \vec{r}) = H^{1,Q}\psi(t, \vec{r})$$

となる。特にいまの場合ハミルトニアンが時間に依存しないので ( $\partial_t H^{1,Q} = 0$ ) 定常状態として変数分離形の解として

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-iEt/\hbar}\phi(\vec{r})$$

を仮定すればシュレディンガー方程式は次の固有値問題となる。

$$H^{1,Q}\phi_k(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right]\phi_k(\vec{r}) = \epsilon_\lambda\phi_k(\vec{r})$$

ここで一般には固有関数に対して或る種の境界条件が課せられることに注意しよう。なお波動関数は

$$\int d^3r \phi_k^*(\vec{r})\phi_{k'}(\vec{r}) = \delta_{kk'}$$

と規格直交しておき、さらに完全系を作るとする。

$$\int d^3r \phi_k(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

#### 自由空間の例

具体的な例としてさらに  $V = 0$  であり、系が一辺  $L$  の箱に入っているとして周期的境界条件  $\phi_\lambda(x+L, y, z) = \phi_\lambda(x, y+L, z) = \phi_\lambda(x, y, z+L) = \phi_\lambda(x, y, z)$  を要求するとラベル  $k$  として  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  をとることができ

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad \epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}, \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

となる。<sup>140</sup>

### 6.3 多粒子系の第一量子化

$N$  粒子系の場合  $j$  番目の粒子の座標を  $\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$  として  $N$  粒子系の古典的運動方程式はポテンシャル  $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  が存在するばあい次のようになり

$$m\ddot{\vec{r}}_j = -\vec{\nabla}_j V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

<sup>140</sup>規格直交性と完全性を示せ。

対応するハミルトン方程式は以下のとおりである。

$$H_{cl} = \sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

$$\frac{\partial H_{cl}}{\partial r_j^\alpha} = -\dot{p}_j^\alpha, \quad \alpha = x, y, z$$

$$\frac{\partial H_{cl}}{\partial p_j^\alpha} = \dot{r}_j^\alpha$$

ここで粒子間に相互作用がない場合

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_j v(\vec{r}_j)$$

とかけると、以下しばらくこの相互作用のない場合を議論し相互作用はあとで議論しよう。<sup>141</sup>

この相互作用のない場合、(第一)量子化すると

$$H_N^{1,Q} = \sum_{j=1}^N h_j$$

$$h_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_j^2 + v(\vec{r}_j), \quad \vec{\nabla}_j = \left( \frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial y_j}, \frac{\partial}{\partial z_j} \right)$$

$$i\hbar \dot{\Phi}(t, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = H_N^{1,Q} \Phi(t, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

となる。ここで  $h_j$  は  $j$  番目の粒子の座標にのみ作用する演算子で一粒子ハミルトニアンと呼ばれる。以下定常状態を考え、 $N$  粒子系の固有関数  $\Phi_\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  とその固有値  $E_\Lambda$  を次の  $N$  粒子系のシュレディンガー方程式を解いて求めたい。 $(\Lambda$  は  $N$  粒子系の固有関数の名前付けのラベル)

$$H_N^{1,Q} \Phi_\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_\Lambda \Phi_\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

これは偏微分方程式だからその解を(変数分離法により)次のように書き下せる。

$$\Phi_{k_1, k_2, \dots, k_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) = \prod_{j=1}^N \phi_{k_j}(\vec{r}_j)$$

$$E_{k_1, k_2, \dots, k_N} = \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \cdots + \epsilon_{k_N} = \sum_{j=1}^N \epsilon_{k_j}$$

<sup>141</sup>一般に2体力まで考えたときのポテンシャルは

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_j v(\vec{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

となる。

ただし固有関数の名前付けとしては  $\Lambda$  として  $k_1$  から  $k_N$  までの組  $k_1, k_2, \dots, k_N$  をとり (順序が重要)、各  $\phi_{k_j}(\vec{r}_j)$  は一粒子ハミルトニアン  $h_j$  の ( $k_j$  でラベルされる) 一粒子エネルギーと呼ばれる固有値  $\epsilon_{k_j}$  をもつ固有関数であり一粒子状態  $k_j$  の波動関数と呼ばれる。つまり  $h_j \phi_{k_j}(\vec{r}_j) = \epsilon_{k_j} \phi_{k_j}(\vec{r}_j)$ 。<sup>142</sup>

ここで  $k_1, k_2, \dots, k_N$  の順序を入れ替えた状態は一般には異なる状態になるがエネルギーは等しいことに注意する。

## 6.4 多粒子系の量子力学と粒子の入れ替えに関する対称性

まずより一般に対称操作  $R$  により一般化された座標  $x$  である点が座標  $Rx$  である点に移動するとしよう。このとき関数  $\phi(x)$  に対する対称操作  $O_R$  を

$$\begin{aligned} O_R \phi(Rx) &= \phi(x) \\ O_R \phi(x) &= \phi(R^{-1}x) \end{aligned}$$

と定義しよう。ここで  $\psi(x) = H(x)\phi(x)$  とすれば

$$\begin{aligned} O_R \{H(x)\phi(x)\} &= O_R \psi(x) = \psi(R^{-1}x) = H(R^{-1}x)\phi(R^{-1}x) \\ O_R \{H(x)\phi(x)\} &= O_R \{H(x)O_R^{-1}O_R \phi(x)\} = O_R H(x)O_R^{-1}\phi(R^{-1}x) \end{aligned}$$

よって関数に作用する演算子としての  $H(x)$  の変換は次のように与えられる。

$$H(R^{-1}x) = O_R H(x) O_R^{-1}$$

つまり  $H(x)$  が対称操作  $R$  で不変なら

$$\begin{aligned} H(R^{-1}x) &= H(x) \\ H &= O_R H O_R^{-1} \\ [H, O_R] &= H O_R - O_R H = 0 \end{aligned}$$

この事実を用いて多粒子系の量子力学において粒子の入れ替えに関する対称性を議論しよう。まず  $N$  粒子系のハミルトニアン  $H_N^{1,Q}$  は明らかに粒子の入れ替えについて不変である。これは  $i$  番目と  $j$  番目との粒子を入れ替える演算子を  $P_{ij}$  ( $i, j = 1, \dots, N$ ) として

$$[H, P_{ij}] = 0, \quad P_{ij} H P_{ij}^{-1} = H$$

と書ける。よって多粒子系の波動関数はエネルギーと粒子入れ替えの同時固有状態ととれる、すなわち

$$\begin{aligned} H_N^{1,Q} \Phi_\Lambda &= E_\Lambda \Phi_\Lambda \\ P_{ij} \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) &= \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \\ &= p_{ij} \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) \end{aligned}$$

<sup>142</sup>多粒子系のエネルギーが確かに上式で与えられることを確認せよ。

ここで粒子の入れ替えは2度おこなえば元に戻るので  $P_{ij}^2 = 1$  であることに対応して  $P_{ij}$  の固有値  $p_{ij}$  は  $p_{ij}^2 = 1$  をみたす。すなわち  $p_{ij} = \pm 1$  となる。

このうち  $p_{ij} = +1$  の場合に粒子系はボーズ粒子系 (B)、 $p_{ij} = -1$  の場合をフェルミ粒子系 (F) であると呼び、この入れ替えに関する性質は構成粒子の基本的性質のひとつと考えられている。

つまりボーズ (B)、フェルミ (F) 粒子系の波動関数は次の性質を持つ。

$$\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = +\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_j, \cdots, \vec{r}_i, \cdots) \quad (\text{Boson})$$

$$\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = -\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_j, \cdots, \vec{r}_i, \cdots) \quad (\text{Fermion})$$

今求めた多粒子系の波動関数はこの対称性を満たさないので最後に注意した縮退を用いて縮退した状態の線形結合からこの対称性を満たす波動関数を対称化及び反対称化の操作で作ろう。その結果を書くと

$$\begin{aligned} \Phi_{\{k_1, k_2, \dots, k_N\}}^{\text{B}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \phi_{k_1}(\vec{r}_1)\phi_{k_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{k_N}(\vec{r}_N) \\ &\quad [\text{Boson}] \quad + \phi_{\underline{k_2}}(\vec{r}_1)\phi_{\underline{k_1}}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{k_N}(\vec{r}_N) + \cdots \\ &= \sum_{\text{All possible exchange of}} \phi_{k_1}(\vec{r}_1)\phi_{k_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{k_N}(\vec{r}_N) \\ &\quad k_1, \dots, k_N \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\{k_1, k_2, \dots, k_N\}}^{\text{F}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \phi_{k_1}(\vec{r}_1)\phi_{k_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{k_N}(\vec{r}_N) \\ &\quad [\text{Fermion}] \quad - \phi_{\underline{k_2}}(\vec{r}_1)\phi_{\underline{k_1}}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{k_N}(\vec{r}_N) + \cdots \\ &= \sum_{\text{All possible exchange}} (-1)^P \phi_{k_1}(\vec{r}_1)\phi_{k_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{k_N}(\vec{r}_N) \\ &\quad P \text{ of } k_1, \dots, k_N \end{aligned}$$

のようになる。この形では  $k_1, k_2, \dots, k_N$  の順序には波動関数は依存しないこと (定数倍をのぞいて) に注意。またフェルミ粒子系の場合その行列式の性質より同じ一粒子状態があると波動関数は0となる。すなわち0でない意味のある波動関数はだぶった一粒子状態をもたない。これをパウリの排他原理という。

## 6.5 第一量子化による $N$ 個の自由粒子系

ここまでの議論を  $H_N^{1,Q}$  を  $H_N$  と書いてまとめよう。1 個の自由粒子のハミルトニアンを  $h(\vec{r})$  に対して規格直交化された固有関数の完全系を次のように書く。<sup>143</sup>

$$\begin{aligned} h(\vec{r})\phi_k(\vec{r}) &= \epsilon_k\phi_k(\vec{r}) \\ \sum_k \phi_k(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}') &= \delta(\vec{r}-\vec{r}') \quad \text{完全性} \\ \int d^3r \phi_k^*(\vec{r})\phi_{k'}(\vec{r}) &= \delta_{kk'} \quad \text{規格直交性} \end{aligned}$$

このとき  $N$  個の自由粒子の (第一量子化した) ハミルトニアン  $H_N$  に関するフェルミ粒子系, ボーズ粒子系それぞれのシュレディンガー方程式

$$\begin{aligned} H_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) \\ H_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\Phi_\Lambda^{F,B}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= E_\Lambda\Phi_\Lambda^{F,B}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \end{aligned}$$

の固有関数はつぎの入れ換えに対する対称性をみたし

$$\begin{aligned} \Phi_\Lambda^B(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) &= +\Phi_\Lambda^B(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (\text{Boson}) \\ \Phi_\Lambda^F(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) &= -\Phi_\Lambda^F(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (\text{Fermion}) \end{aligned}$$

---

<sup>143</sup>完全性に関しては

$$\phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{ik\cdot\vec{r}}$$

より

$$\begin{aligned} \sum_k \phi_k(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}') &= \frac{1}{\delta k^3} (\delta k)^3 \sum_k \frac{1}{L^3} e^{ik\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_V dV e^{ik\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} = \delta^3(\vec{r}-\vec{r}') \end{aligned}$$

後で決める規格化定数を導入してそれぞれについて次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 \Phi_{\Lambda=\{k_1, k_2, \dots, k_N\}}^B(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= C_B \left\{ \phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) \right. \\
 &\quad \left. + \phi_{\underline{k}_2}(\vec{r}_1) \phi_{\underline{k}_1}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) + \cdots \right\} \\
 &= C_B \sum_P \phi_{k_{P1}}(\vec{r}_1) \phi_{k_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_{PN}}(\vec{r}_N) \\
 &\equiv C_B \text{per } \mathbf{D}(\phi_{k_1} \phi_{k_2} \cdots \phi_{k_N}) \\
 \Phi_{\Lambda=\{k_1, k_2, \dots, k_N\}}^F(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= C_F \left\{ \phi_{k_1}(\vec{r}_1) \phi_{k_2}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) \right. \\
 &\quad \left. - \phi_{\underline{k}_2}(\vec{r}_1) \phi_{\underline{k}_1}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_N}(\vec{r}_N) + \cdots \right\} \\
 &= C_F \sum_P (-1)^P \phi_{k_{P1}}(\vec{r}_1) \phi_{k_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots \phi_{k_{PN}}(\vec{r}_N) \\
 &= C_F \det \mathbf{D}(\phi_{k_1} \phi_{k_2} \cdots \phi_{k_N}) \quad \text{Slater 行列式} \\
 \{\mathbf{D}(\phi_{k_1} \phi_{k_2} \cdots \phi_{k_N})\}_{i,j} &= \phi_{k_i}(\vec{r}_j) \\
 E_{\Lambda} &= \sum_{i=1}^N \epsilon_{k_i}
 \end{aligned}$$

ここで  $C_B, C_F$  はあとで定める規格化定数である。

$\Lambda$  は  $N$  粒子系の固有関数の名前付けのラベルだがこの形では  $k_1, k_2, \dots, k_N$  の順序には波動関数は依存しないこと(定数倍をのぞいて)に注意しよう。そこで  $N$  粒子系の状態の指定の方法を  $k_1, k_2, \dots, k_N$  の内重なっているものはまとめることにして今までの

「粒子により占められている一粒子状態を指定する方法」

から

「一粒子状態のラベル  $k$  で指定される一粒子状態に対してそれぞれが何個ずつ重複して占有されているかを指定する方法」

へ変更する。なおこの重複度は一粒子状態  $k$  の占有数と呼ばれる。すなわち  $N$  粒子系の状態はすべての可能な一粒子状態  $k$  の占有数を指定することで定まる、つまり一粒子状態  $k$  の占有数を  $n_k$  として  $\{n_k\}$  を与えることで指定されることになる。

なおこの占有数は、ボーズ粒子系なら  $n_k = 0, 1, 2, 3, \dots$  フェルミ粒子系なら  $n_k = 0, 1$  (パウリの原理)となる。

この表示を用いて  $N$  粒子系のシュレディンガー方程式と  $N$  粒子系のエネルギーは

$$\begin{aligned}
 H \Phi_{\{n_k\}}^{B,F}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= E_{\{n_k\}} \Phi_{\{n_k\}}^{B,F}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\
 E_{\{n_k\}} &= \sum_k \epsilon_k n_k
 \end{aligned}$$

となる。



## 6.6 第二量子化

さらに以下の対応により新しいシュレディンガー方程式を考えよう

$$H_N \rightarrow \mathcal{H} = \sum_k \epsilon_k \hat{n}_k, \quad \hat{n}_k = d_k^\dagger d_k$$

$$\Phi_{\{n_k\}}^{B,F}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow |\{n_k\}\rangle = \prod_k |n_k\rangle \equiv \prod_k \frac{1}{\sqrt{n_k!}} (d_k^\dagger)^{n_k} |0\rangle$$

ここで  $[A, B]_{\mp} = AB \mp BA$ 、 $-$  は Boson (交換関係)  $+$  は Fermion (反交換関係) として  $d_k^\dagger, d_k$  は

$$[d_k^\dagger, d_{k'}^\dagger]_{\mp} = 0, \quad [d_k, d_{k'}]_{\mp} = 0, \quad [d_k, d_{k'}^\dagger]_{\mp} = \delta_{kk'}$$

をみたく生成消滅演算子である。

これから示せる  $\hat{n}_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle$ 、 $|n_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_k!}} (d_k^\dagger)^{n_k} |0\rangle$  に注意すると  $\mathcal{H}$  に対するシュレディンガー方程式は

$$\mathcal{H} |\{n_k\}\rangle = E_{\{n_k\}} |\{n_k\}\rangle$$

$$E_{\{n_k\}} = \sum_k \epsilon_k n_k$$

とかけエネルギーは前に与えた形と同じ形となる。ただし、真空  $|0\rangle$  は

$$\forall k, d_k |0\rangle = 0$$

$$\langle 0|0\rangle = 1$$

により定義される。この対応  $H \rightarrow \mathcal{H}$  を第二量子化という。

ここに  $|\{n_k\}\rangle$  は  $k$  のラベルを1次元的に順序付けしてその順序を  $\prec$  で示して  $k_1 \prec k_2 \prec k_3 \dots$  とし

$$|\{n_k\}\rangle = |n_{k_1}, n_{k_2}, n_{k_3}, \dots\rangle$$

$$= \prod_{k_1 \prec k_2 \prec k_3 \dots} \frac{1}{\sqrt{n_{k_i}!}} (d_{k_1}^\dagger)^{n_{k_1}} (d_{k_2}^\dagger)^{n_{k_2}} (d_{k_3}^\dagger)^{n_{k_3}} \dots |0\rangle$$

を意味する。この状態の規格化は

$$\langle \{n_k\} | \{n'_k\} \rangle = \delta_{\{n_k\} \{n'_k\}}$$

$$= \prod \delta_{n_{k_1}, n'_{k_1}} \delta_{n_{k_2}, n'_{k_2}} \dots$$

以下  $|\{n_k\}\rangle$  中の  $n_k$  についてはゼロでないもののみを表示することとしよう。

## 場の演算子

ここで場の演算子とよばれる

$$\hat{\psi}(r) = \sum_k \phi_k(r) d_k$$

で定義される演算子を導入すると

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}')]_{\pm} &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ [\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\psi}(\vec{r}')]_{\pm} &= 0 \\ [\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}')]_{\pm} &= 0 \end{aligned}$$

であり、自由粒子系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \hat{\psi}(\vec{r})$$

とかける。この式は第一量子化でのエネルギーの表式で波動関数を演算子へ対応させた形をしている。これが第二量子化の名前の由来である。また一般の一粒子ハミルトニアンについても同様に議論できることはほぼ自明であろう。さらには後で演算子の一般的な対応を議論するが、当然そうしてもエネルギーの対応物として導出できることにも注意しよう。

つぎに状態ベクトルの対応を考えると第二量子化による状態ベクトル  $|\{n_k\}\rangle$  と第一量子化での多粒子系の波動関数は次のように関係することとなる。<sup>144</sup>

$$\begin{aligned} \Phi_{\{n_k\}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \{n_k\} \rangle \\ |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_N) |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \prod_{j=1}^N \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_j) |0\rangle \end{aligned}$$

このとき規格化定数  $C_F$ 、 $C_B$  は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} C_F &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \\ C_B &= \frac{1}{\sqrt{N! \prod_k n_k!}} \end{aligned}$$

<sup>144</sup>まずフェルミオンの時は

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \{n_k\} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \psi(\vec{r}_N) \cdots \psi(\vec{r}_1) | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_N} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N} \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \langle 0 | d_{i_N} \cdots d_{i_1} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_N} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm)^P \phi_{k_{PN}}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{k_{P1}}(\vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \phi_{k_i}(\vec{r}_j) \end{aligned}$$

なお規格化は<sup>145</sup>

$$\int d^3r_1 \cdots d^3r_N |\Phi_\Lambda(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N)|^2 = 1$$

となっている。

さらに規格直交化条件

$$\langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N \rangle = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^P \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}'_{P1}) \cdots \delta(\vec{r}_N - \vec{r}'_{PN})$$

が成り立つことも示せる。

---

ボゾンの時は

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \{n_k\} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \psi(\vec{r}_N) \cdots \psi(\vec{r}_1) | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N} \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \langle 0 | d_{i_N} \cdots d_{i_1} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N} \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \langle 0 | \cdots (d_{k_2})^{n_{k_2}} (d_{k_1})^{n_{k_1}} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle \\ & \quad \{i_1, \dots, i_N\} = \{ \overbrace{k_1, k_1 \cdots k_1}^{n_{k_1}}, \overbrace{k_2, k_2 \cdots k_2}^{n_{k_2}}, \dots \}, \text{ as a set} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N} \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \sqrt{n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots} \sum_P \phi_{i_{PN}}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_{P1}}(\vec{r}_1) \sqrt{n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots} \\ & \quad \text{置換でだぶってでるものまでは自然なフリー sum ではでてこない} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N! n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots}} \sum_P \phi_{i_{PN}}(\vec{r}_N) \cdots \phi_{i_{P1}}(\vec{r}_1), \quad \{i_1, i_2, \dots, i_N\} = \{ \overbrace{k_1, k_1 \cdots k_1}^{n_{k_1}}, \overbrace{k_2, k_2 \cdots k_2}^{n_{k_2}}, \dots \} \end{aligned}$$

<sup>145</sup>規格化について議論しよう。まず、フェルミオンの場合

$$\begin{aligned} \int d^3r_1 \cdots d^3r_N |\Phi_{\{n_{k_i}\}}(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N)|^2 &= \frac{1}{N!} \sum_{PQ} (-)^P (-)^Q \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{k_{Q1}}^*(\vec{r}_1) \phi_{k_{P1}}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{k_{Q2}}^*(\vec{r}_2) \phi_{k_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{k_{P1}}^*(\vec{r}_1) \phi_{k_{P1}}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{k_{P2}}^*(\vec{r}_2) \phi_{k_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots = 1 \end{aligned}$$

つぎに、ボゾンの場合

$$\begin{aligned} \int d^3r_1 \cdots d^3r_N |\Phi_{\{n_{k_i}\}}(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N)|^2 &= \frac{1}{N! n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots} \sum_{PQ} \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{i_{Q1}}^*(\vec{r}_1) \phi_{i_{P1}}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{i_{Q2}}^*(\vec{r}_2) \phi_{i_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots \\ & \quad \{i_1, \dots, i_N\} = \{ \overbrace{k_1, k_1 \cdots k_1}^{n_{k_1}}, \overbrace{k_2, k_2 \cdots k_2}^{n_{k_2}}, \dots \}, \\ &= \frac{1}{n_{k_1}! n_{k_2}! \cdots} \sum_P \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{i_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{i_{P1}}(\vec{r}_1) \cdot \phi_{i_2}^*(\vec{r}_2) \phi_{i_{P2}}(\vec{r}_2) \cdots = 1 \end{aligned}$$

## 6.7 第二量子化における演算子と相互作用

この節で次のように定義された第一量子化での1粒子演算子  $F$  と2粒子演算子  $G$

$$F = \sum_{i=1}^N f(\vec{r}_i)$$

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

に対して第二量子化を行った場合どんな演算子を対応させればいいのかを考えよう。

<sup>146</sup>

まず  $N$  粒子系の完全系  $I_N$  として以下のものがとれることを確認する。<sup>147</sup>

<sup>146</sup>第一量子化での1粒子演算子  $F$  の例としては運動エネルギー

$$F = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m}$$

また2粒子演算子  $G$  の典型的例としてはクーロン相互作用

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

等がある。

<sup>147</sup>まずフェルミオンの場合

$$\begin{aligned} \hat{I}_N &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N |\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N| \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i'_1, \cdots, i'_N} \sum_{i_1, \cdots, i_N} d_{i'_1}^\dagger \cdots d_{i'_N}^\dagger |0\rangle \langle 0| d_{i_1} \cdots d_{i_N} \\ &\quad \times \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{i'_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \cdots \phi_{i'_N}^*(\vec{r}_N) \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i_1, \cdots, i_N} |n_{i_1} \cdots n_{i_N}\rangle \langle n_{i_1} \cdots n_{i_N}| \\ &= \sum_{i_1 < \cdots < i_N} |n_{i_1} \cdots n_{i_N}\rangle \langle n_{i_1} \cdots n_{i_N}| \quad \text{ゼロ以外のみ表示していることに注意} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_N) |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \prod_{j=1}^N \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_j) |0\rangle \\
\hat{I}_N &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N| \\
&= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \frac{\prod_{\alpha_i} n_{\alpha_i}!}{N!} |n_{\alpha_1} \cdots n_{\alpha_N}\rangle \langle n_{\alpha_1} \cdots n_{\alpha_N}| \\
&= \sum_{\alpha_1 \prec \alpha_2 \prec \cdots} |n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \cdots\rangle \langle n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \cdots|
\end{aligned}$$

任意の  $N$  粒子状態  $\alpha = \{n_{\alpha_1} \cdots, n_{\alpha_N}\}$  および  $\beta = \{n_{\beta_1} \cdots, n_{\beta_N}\}$  に対してつぎの演算子の行列要素を計算してみる。

$$\mathcal{F} = \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) f(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r})$$

$$\begin{aligned}
\langle \alpha | \mathcal{F} | \beta \rangle &= \int d^3r \int d^3r_1 \cdots d^3r_{N-1} \langle \alpha | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1} \rangle f(\vec{r}) \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1} | \hat{\psi}(\vec{r}) | \beta \rangle \\
&= N \int d^3r_1 \cdots d^3r_{N-1} d^3r \langle \alpha | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r} \rangle f(\vec{r}) \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r} | \beta \rangle \\
&= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \sum_{i=1}^N \Phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) f(\vec{r}_i) \Phi_\beta(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\
&= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \Phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) F \Phi_\beta(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)
\end{aligned}$$

---

<sup>148</sup>次にボソンの場合

$$\begin{aligned}
\hat{I}_N &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N| \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{i'_1, \dots, i'_N} \sum_{i_1, \dots, i_N} d_{i'_1}^\dagger \cdots d_{i'_N}^\dagger |0\rangle \langle 0| d_{i_1} \cdots d_{i_N} \\
&\quad \times \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \phi_{i'_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \cdots \phi_{i'_N}^*(\vec{r}_N) \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \\
&= \sum_{k_1, k_2, \dots} \frac{\prod_k n_k!}{N!} |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots\rangle \langle n_{k_1}, n_{k_2}, \dots| \\
&\quad \{i_1, \dots, i_N\} = \{ \overbrace{k_1, k_1 \cdots k_1}^{n_{k_1}}, \overbrace{k_2, k_2 \cdots k_2}^{n_{k_2}}, \dots \} \\
&= \sum_{k_1 \prec k_2 \prec \dots} |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots\rangle \langle n_{k_1}, n_{k_2}, \dots|, \quad \sum n_{k_i} = N
\end{aligned}$$

これにより1粒子演算子  $F$  には  $\mathcal{F}$  を対応させれば良いことがわかる。<sup>149</sup>

同様に2粒子演算子に対しては

$$\mathcal{G} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}), \quad g(r_i, r_j) = g(r_j, r_i), \quad (i \neq j)$$

の行列要素を計算してみると次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \mathcal{G} | \beta \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \int d^3r_1 \cdots d^3r_{N-2} \\ &\quad \times \langle \alpha | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') | \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-2} \rangle g(\vec{r}, \vec{r}') \langle \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-2} | \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) | \beta \rangle \\ &= \frac{1}{2} N(N-1) \int d^3r_1 \cdots d^3r_{N-2} d^3r d^3r' \\ &\quad \times \langle \alpha | \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-2}, \vec{r}, \vec{r}' \rangle g(\vec{r}, \vec{r}') \langle \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-2}, \vec{r}, \vec{r}' | \beta \rangle \\ &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \\ &\quad \times \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \Phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) g(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \Phi_\beta(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \\ &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \Phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \mathcal{G} \Phi_\beta(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \end{aligned}$$

これにより2粒子演算子  $G$  には  $\mathcal{G}$  を対応させればよい。<sup>150</sup> まとめると

$$\begin{aligned} F &\Leftrightarrow \mathcal{F} \\ G &\Leftrightarrow \mathcal{G} \end{aligned}$$

### 第二量子化した演算子の例

- 粒子密度演算子

$$\sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \longrightarrow \hat{n}(\vec{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r})$$

- 全運動量エネルギー演算子<sup>151</sup>

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 \longrightarrow -\int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \hat{\psi}(\vec{r}) = \int d^3r \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \hat{\psi}(\vec{r}) \right)^\dagger \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \hat{\psi}(\vec{r}) \right)$$

<sup>149</sup>途中で  $N-1$  粒子系の完全系  $I_{N-1}$  を挿入した

$$\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) | \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-1} \rangle = (-1)^{N-1} \sqrt{N} | \vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{N-1}, \vec{r} \rangle$$

および

$$\Phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \Phi_\beta(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)$$

は任意の  $r_i, r_j$  の入れ換えについて対称であることに注意する。

<sup>150</sup> $g(r_1, r_2) = g(r_2, r_1)$  としたが、一般には  $G = \frac{1}{2} \sum_{i,j} g(r_i, r_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} g^S(r_i, r_j)$  としたとき  $\mathcal{G} = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') g^S(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r})$  となる。

<sup>151</sup>一度部分積分する

- 密度-密度相関演算子<sup>152</sup>

$$\hat{n}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \longrightarrow = \hat{n}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}') - \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{n}(\vec{r})$$

---

 152

$$\begin{aligned} \hat{n}(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \\ &\longrightarrow \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) = \pm \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}') \\ &= \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) (\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) - \delta(\vec{r} - \vec{r}')) \hat{\psi}(\vec{r}') = \hat{n}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}') - \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{n}(\vec{r}) \end{aligned}$$

## 7 フェルミ粒子系の一粒子状態と平均場近似

一般に相互作用をもつ多粒子系の固有状態をもとめることは非常に困難である。そこで種々の近似的手法が用いられるここでは最も基本的で重要な平均場近似、一粒子近似について議論したい。

まず最初に簡単化したスピンのないフェルミ粒子系を考えよう。この場合前節の議論に従い一体のポテンシャルとして  $v(\vec{r})$ , 電子間相互作用として  $g(\vec{r} - \vec{r}')$  が働いている場合のハミルトニアンとしては

$$H = \int d^3r \psi^\dagger(\vec{r}) \left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \psi^\dagger(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r})$$

をとろう。クーロン力の場合は

$$g(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

とすれば良い。

この系で粒子数  $N$  を固定したときの基底状態  $|G\rangle$  を求める問題を考えよう。

$$N = \langle G | \hat{N} | G \rangle \\ \hat{N} = \int d^3r \hat{n}(\vec{r}), \quad \hat{n}(\vec{r}) = \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r})$$

これは  $N > 2$  の場合解けない問題として有名である。(多体問題) そこで何らかの近似解を得ることを次の節以降で考えよう。

### 7.1 フェルミ演算子のユニタリ変換と一粒子軌道

この系の基底状態に対して次のかたちの試行関数を考えよう。<sup>153</sup>

$$|G\rangle = c_1^\dagger c_2^\dagger \cdots c_N^\dagger |0\rangle$$

ここで  $c_j$  は第二量子化した際に用いたフェルミ粒子の消滅演算子の  $d_j$  からユニタリ変換  $U_{ij}$  で次のように移るものとする。(真空  $|0\rangle$  は不変)

$$d_i = \sum_j U_{ij} c_j, \quad c_j = \sum_k U_{kj}^* d_k \\ U_{ij} = \{U\}_{ij}, \quad U^\dagger U = U U^\dagger = I \\ \sum_k U_{ik} U_{jk}^* = \sum_k U_{ki} U_{kj}^* = \delta_{ij}$$

<sup>153</sup> この形の波動関数を一粒子波動関数と呼ぶ。



対応して場の演算子は

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(\vec{r}) &= \sum_j \phi_j(\vec{r})d_j = \sum_k \varphi_k(\vec{r})c_k \\ \varphi_k(\vec{r}) &= \sum_j \phi_j(\vec{r})U_{jk}\end{aligned}$$

である。ここで  $\varphi_j(\vec{r})$ ,  $j = 1, 2, \dots$  は次のような規格直交化された完全系を作ることが示せる。<sup>154</sup>

$$\begin{aligned}\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) &= \delta_{ij} \\ \sum_j \varphi_j^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}') &= \delta(\vec{r} - \vec{r}')\end{aligned}$$

また逆に任意の規格直交化された完全系  $\{\varphi_k(\vec{r})\}$  の各関数は完全系  $\{\phi_j(\vec{r})\}$  で

$$\varphi_k(\vec{r}) = \sum_j \phi_j(\vec{r})U_{jk}$$

と展開できるがこのときの展開係数から作る  $U_{ij}$  はユニタリ行列を作る。<sup>155</sup> よってこのユニタリ行列を使って定義される新しい演算子  $\{c_j\}$  もフェルミ粒子の反交換関係をみたす。<sup>156</sup> 以上より

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | G \rangle = C_F \det\{\varphi_i(\vec{r}_j)\}$$

154

$$\begin{aligned}\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) &= \int d^3r \phi_k^*(\vec{r})U_{ki}^*\phi_l(\vec{r})U_{lj} = U_{ki}^*U_{kj} = \delta_{ij} \\ \varphi_j(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r}') &= \phi_k(\vec{r})U_{kj}\phi_l^*(\vec{r}')U_{lj}^* = \phi_k(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')\end{aligned}$$

155

$$\begin{aligned}\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) &= \int d^3r \phi_k^*(\vec{r})U_{ki}^*\phi_l(\vec{r})U_{lj} = U_{ki}^*U_{kj} = \delta_{ij} \\ U_{jk} &= \int d^3r \phi_j^*(\vec{r})\varphi_k(\vec{r}) \\ U_{ik}U_{jk}^* &= \int d^3r' \phi_i^*(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r}') \int d^3r \phi_j(\vec{r})\varphi_k^*(\vec{r}) = \int d^3r \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}\end{aligned}$$

156

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = \{d_k U_{ki}^*, d_l^\dagger U_{lj}\} = U_{ki}^* U_{kj} = \delta_{ij}$$

となり、 $|G\rangle$  を考えることは基底状態をつくる1粒子軌道として  $\varphi_k(\vec{r})$  をとることに対応する。この  $\varphi_k(\vec{r})$  を変分原理より

$$\langle G|H|G\rangle$$

を極小とするようにするのが次節以降で述べる平均場近似である。

この目的の為に順に  $\langle G|H|G\rangle$  をなす各項を計算しよう。

## 7.2 一粒子状態の全エネルギー

まず  $\{\hat{\psi}(\vec{r}), c_j^\dagger\} = \varphi_j(\vec{r})$  より  $\hat{\psi}(\vec{r})c_j^\dagger = -c_j^\dagger\hat{\psi}(\vec{r}) + \varphi_j(\vec{r})$  よって

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(\vec{r})|G\rangle &= \{-c_1^\dagger\hat{\psi}(\vec{r}) + \varphi_1(\vec{r})\}c_2^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle \\ &= -\sum_{j=1}^N (-1)^j \varphi_j(\vec{r})c_1^\dagger\cdots c_{j-1}^\dagger c_{j+1}^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle\end{aligned}$$

これよりエネルギーの一体の項は以下のようになる。

$$\begin{aligned}\langle G|\int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\vec{r})\left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + v(\vec{r})\right)\hat{\psi}(\vec{r})|G\rangle &= \sum_{j=1}^N I(j) \\ I(j) &= \int d^3r \varphi_j^*(\vec{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\vec{r})\right)\varphi_j(\vec{r})\end{aligned}$$

同様に

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(\vec{r}')\hat{\psi}(\vec{r})|G\rangle &= \hat{\psi}(\vec{r}')\{-c_1^\dagger\hat{\psi}(\vec{r}) + \varphi_1(\vec{r})\}c_2^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle \\ &= -\sum_{j=1}^N (-1)^j \varphi_j(\vec{r})\hat{\psi}(\vec{r}')c_1^\dagger\cdots c_{j-1}^\dagger c_{j+1}^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle \\ &= \sum_{k<j} (-1)^{j+k} \varphi_k(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r})c_1^\dagger\cdots c_{k-1}^\dagger c_{k+1}^\dagger\cdots c_{j-1}^\dagger c_{j+1}^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle \\ &\quad + \sum_{j<k} (-1)^{j+k+1} \varphi_k(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r})c_1^\dagger\cdots c_{j-1}^\dagger c_{j+1}^\dagger\cdots c_{k-1}^\dagger c_{k+1}^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle \\ &= \sum_{k<j} (-1)^{j+k} \{\varphi_k(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r}) - \varphi_j(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r})\} \\ &\quad \times c_1^\dagger\cdots c_{k-1}^\dagger c_{k+1}^\dagger\cdots c_{j-1}^\dagger c_{j+1}^\dagger\cdots c_N^\dagger|0\rangle\end{aligned}$$

これより

$$\begin{aligned}
 & \langle G | \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) | G \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' g(\vec{r} - \vec{r}') \sum_{k < j} |\varphi_k(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}) - \varphi_j(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r})|^2 \\
 &= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' g(\vec{r} - \vec{r}') \sum_{k \neq j} \{ |\varphi_k(\vec{r}')|^2 |\varphi_j(\vec{r})|^2 - \varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) \} \\
 &= \sum_{k < j} (J(k, j) - K(k, j))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J(k, j) &= \int d^3r \int d^3r' |\varphi_k(\vec{r}')|^2 g(\vec{r} - \vec{r}') |\varphi_j(\vec{r})|^2 \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{|\varphi_k(\vec{r}')|^2 |\varphi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
 K(k, j) &= \int d^3r \int d^3r' \varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}
 \end{aligned}$$

よって全エネルギー  $E_T$  は<sup>157</sup>

$$E_T = \sum_i I(i) + \sum_{i < j} (J(i, j) - K(i, j))$$

となる。この  $J$  をクーロン積分,  $K$  を交換積分といい、これらは正の量であり以下の

<sup>157</sup> $i = j$  の項はクーロン積分と交換積分でキャンセルしている。

関係を満たす。<sup>158 159 160</sup>

$$J(i, j) \geq K(i, j) \geq 0$$

さらに<sup>161</sup>

$$J(i, i) + J(j, j) \geq 2J(i, j)$$

158

$$\begin{aligned} J(1, 2) - K(1, 2) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{1}{2} \left( |\varphi_1(\vec{r}')|^2 |\varphi_2(\vec{r})|^2 + |\varphi_1(\vec{r})|^2 |\varphi_2(\vec{r}')|^2 \right. \\ &\quad \left. - \varphi_1^*(\vec{r}') \varphi_2(\vec{r}') \varphi_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) - \varphi_1^*(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) \varphi_2^*(\vec{r}') \varphi_1(\vec{r}') \right) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{1}{2} (|Z|^2 |Y|^2 + |X|^2 |U|^2 - X^* Y Z U - Z^* U X Y^*) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{1}{2} |XU - YZ|^2 \geq 0 \\ X &= \varphi_1(\vec{r}'), \quad Y = \varphi_2(\vec{r}'), \quad Z = \varphi_2(\vec{r}), \quad U = \varphi_1(\vec{r}) \end{aligned}$$

<sup>159</sup>まず、

$$\frac{e^{-\mu r}}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{1}{k^2 + \mu^2} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{4\pi}{k^2 + \mu^2}$$

で  $\mu \rightarrow 0$  と解釈して

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{1}{k^2} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{4\pi}{k^2}$$

160

$$\begin{aligned} K(1, 2) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k \frac{1}{k^2} \int d^3r \int d^3r' e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \varphi_1^*(\vec{r}') \varphi_2(\vec{r}') \varphi_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k \frac{1}{k^2} \int d^3r e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \varphi_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) \int d^3r' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \varphi_1^*(\vec{r}') \varphi_2(\vec{r}') \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi^2} \int d^3k \frac{1}{k^2} \left| \int d^3r e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \varphi_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) \right|^2 \geq 0 \end{aligned}$$

161

$$\begin{aligned} J(i, i) + J(j, j) - J(i, j) - J(j, i) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \\ &\quad \times \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (|\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_i(\vec{r}')|^2 + |\varphi_j(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2 - |\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2 - |\varphi_j(\vec{r})|^2 |\varphi_i(\vec{r}')|^2) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{4\pi}{k^2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \times \left( |\varphi_i(\vec{r})|^2 - |\varphi_j(\vec{r})|^2 \right) \left( |\varphi_i(\vec{r}')|^2 - |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \right) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{4\pi}{k^2} \left| \int d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left( |\varphi_i(\vec{r})|^2 - |\varphi_j(\vec{r})|^2 \right) \right|^2 \geq 0 \end{aligned}$$

## 自由フェルミ粒子系での期待値

フェルミ粒子系に対して、フェルミエネルギー  $E_F$  まで一粒子状態をつめた多粒子状態が最も簡単な多粒子状態であり Fermi Sea と呼ばれる。これは第二量子化した表示で、

$$\begin{aligned} |F\rangle &= \prod_{\epsilon_{\vec{k}} \leq E_F} d_{\vec{k}}^\dagger |0\rangle \\ \epsilon_{\vec{k}} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \end{aligned}$$

と書ける。この Fermi Sea において第二量子化した演算子の期待値をいくつか計算してみよう。

- 粒子密度<sup>162</sup>

$$\langle F | \hat{n}(\vec{r}) | F \rangle = \frac{N}{V} = \frac{1}{6\pi} k_F^3$$

- 粒子粒子相関関数<sup>163</sup>

$$\begin{aligned} \langle F | \hat{n}(\vec{r}, \vec{r}') | F \rangle &= \left( \frac{N}{V} \right)^2 (1 - (f(k_F |\vec{r} - \vec{r}'|))^2) \\ f(k_F R) &= 3 \frac{\sin k_F R - k_F R \cos k_F R}{k_F^3 R^3} \end{aligned}$$

これはパウリの原理により粒子同士が実空間で避けあうことを示しており Exchange hole と呼ばれる。

---

162

$$\begin{aligned} \langle F | \hat{n}(\vec{r}) | F \rangle &= \langle F | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) | F \rangle \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} \langle F | d_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}'} | F \rangle \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \epsilon_{\vec{k}} \leq E_F} \langle F | d_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} | F \rangle = \frac{N}{V} \end{aligned}$$

一方

$$N = \sum_{\vec{k}, \epsilon_{\vec{k}} \leq E_F} 1 = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{\epsilon_{\vec{k}} \leq E_F} d\vec{k} = V \frac{1}{8\pi^3} \frac{4\pi^2}{3} k_F^3 = V \frac{1}{6\pi} k_F^3$$

<sup>163</sup>相互作用項の計算で  $g(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{R}_A) \delta(\vec{r}' - \vec{R}_B)$  とすれば  $J - K$  の計算からそのまま

### 7.3 平均場の方程式：ハートリーフック方程式

前節で計算した変分エネルギーを最低とする基底関数  $\varphi_i(\vec{r})$  を求めよう。基底関数が複素量であることより  $\varphi_i^*(\vec{r})$  と  $\varphi_i(\vec{r})$  とは独立に変分をとれることに注意して  $\varphi_i^*(\vec{r})$  に関する変分をとる。ただし束縛条件として規格化の条件  $\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) = 1$  を  $N$  個のラグランジュの未定乗数  $\epsilon_i$ ,  $i = 1, \dots, N$  をもちいて導入しておく。(直交条件は後で考える。)

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \varphi_i^*(\vec{r})} \left( E_T - \sum_i \epsilon_i \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) \right) &= 0 \\ &= \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \epsilon_i \right) \varphi_i(\vec{r}) \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \left( \int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_j(\vec{r}) \end{aligned}$$

書き直すと

$$H_F \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

得られ

$$\begin{aligned} \langle F | \hat{n}(\vec{r}, \vec{r}') | F \rangle &= \sum_{k \leq k_F, k' \leq k_F} \int d^3r \int d^3r' \delta(\vec{r} - \vec{R}_A) \delta(\vec{r}' - \vec{R}_B) \\ &\quad \left( |\psi_{\vec{k}}(\vec{r}')|^2 |\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})|^2 - \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}') \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) \right) \\ &= \sum_{k \leq k_F, k' \leq k_F} \left( \frac{1}{V^2} - \frac{1}{V^2} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_B} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_A} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \right) \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{k \leq k_F, k' \leq k_F} \left( 1 - e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \right) \\ &= \frac{1}{V^2} \left( \sum_{k \leq k_F} 1 \right)^2 - \frac{1}{V^2} \left| \sum_{k \leq k_F} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \right|^2 = \left( \frac{N}{V} \right)^2 (1 - f(k_F |\vec{R}_A - \vec{R}_B|)) \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} f(k_F |\vec{R}_A - \vec{R}_B|) &= \frac{1}{V} \sum_{k \leq k_F} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)} = \frac{1}{V} \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} d\vec{k} e^{ik|\vec{R}_A - \vec{R}_B| \cos \theta} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} (2\pi) \int_0^{k_F} dk k^2 \frac{e^{ikR_{AB}} - e^{-ikR_{AB}}}{ikR_{AB}} = \frac{1}{2\pi^2 R_{AB}} \int_0^{k_F} \int_0^{k_F} dk k \sin kR_{AB} \\ &= k_F^3 \frac{1}{2\pi^2} \frac{\sin k_F R_{AB} - R_{AB} \cos k_F R_{AB}}{k_F^3 R_{AB}^3} \\ &= \frac{N}{V} 3 \frac{\sin k_F R_{AB} - R_{AB} \cos k_F R_{AB}}{k_F^3 R_{AB}^3} \end{aligned}$$

$\int_0^K dk \cos kR = \frac{1}{R} \sin KR$  より  $\int_0^K dk k \sin kR = \frac{1}{R^2} (\sin KR - KR \cos KR)$  に注意。

ここで演算子  $H_F$  は次のように定義される。

$$H_F \mathcal{O} = \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \mathcal{O}(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \left( \int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \cdot \mathcal{O}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_j(\vec{r})$$

ここでこの非線形演算子  $H_F$  は全ての  $i$  に共通であるからその解として直交系が自然にとれることとなる。<sup>164</sup> これをハートリーフック方程式と呼ぶ。この方程式は方程式自体が解の  $\varphi_i$  によるためセルフコンシステントにその解を求める必要があることに注意しよう。一般に  $N$  粒子系に対してこの方程式は複数の解

$$\{\varphi_i(\vec{r})\}, \quad i = 1, \dots, N$$

を持つが変分原理に基づき最低の全エネルギーを与えるものをその基底状態とする。この  $N$  粒子系の基底状態を与える  $N$  個の関数を順にならべて

$$\varphi_1^N(\vec{r}), \dots, \varphi_N^N(\vec{r})$$

としよう。

ここでハートリーフック方程式の固有値  $\epsilon_i^N$  および全エネルギーは次のようにあたえられる。(粒子数  $N$  依存性をあらわに書いた。)<sup>165</sup>

$$\begin{aligned} \epsilon_i^N &= I^N(i) + \sum_{j=1}^N (J^N(i, j) - K^N(i, j)) \\ E_T^N &= \sum_{i=1}^N I^N(i) + \sum_{i < j}^N (J^N(i, j) - K^N(i, j)) \end{aligned}$$

<sup>166</sup>

ここで  $\varphi_\alpha(\vec{r})$  にある 1 電子を取り去る (無限遠まで移動する) ことを考えよう。つまり  $\varphi_\alpha(\vec{r})$  軌道をイオン化することを考える。このときハートリーフック方

<sup>164</sup>  $H_F$  のエルミート性をしめせば縮退がなければ異なる固有値の固有関数は直交するがそのエルミート性も運動エネルギーを除けば自明であり、運動エネルギーのエルミート性もよく知られている。

<sup>165</sup> ハートリーフック方程式に  $\varphi_i^*(\vec{r})$  を掛けて全空間で積分して

$$\epsilon_i^N = I^N(i) + \sum_j (J^N(i, j) - K^N(i, j))$$

<sup>166</sup> ここでクーロン積分と交換積分の  $i = j$  の項は打ち消しあっていることに注意する。(自己相互作用のキャンセル)

程も変化するのでその解も全てが変化することとなるがその変化を無視する範囲では  $N$  粒子系での基底状態を与える  $\varphi_1^N(\vec{r}), \dots, \varphi_N^N(\vec{r})$  から  $\varphi_\alpha$  を除いた電子配置からなる系  $|G, \alpha\rangle$

$$|G, \alpha\rangle = c_1^\dagger \cdots c_{\alpha-1}^\dagger c_{\alpha+1}^\dagger \cdots |0\rangle$$

が  $N-1$  粒子系として実現することとなる。この近似の範囲でイオン化した系の全エネルギーは

$$\begin{aligned} E_T^{N-1}(\alpha) &= \langle G, \alpha | H | G, \alpha \rangle \\ &= \sum_{i \neq \alpha} I^N(i) + \sum_{i < j; i \neq \alpha, j \neq \alpha} (J^N(i, j) - K^N(i, j)) \end{aligned}$$

となり、(電子系を緩和させないときの) イオン化エネルギー  $\mathcal{I}(\alpha)$  を次のように定義すれば

$$\mathcal{I}(\alpha) = E_T^{N-1}(\alpha) - E_T^N$$

$-\epsilon_\alpha$  はその軌道のイオン化エネルギーを与える。<sup>167 168</sup>

$$\mathcal{I}(\alpha) = -\epsilon_\alpha^N \quad (\text{Koopman の定理})$$

### Fermi Sea とハートリーフック方程式

Fermi Sea がハートリーフック方程式の解となっていることを確認しよう。ただし電気的中性の条件を満たすために系は一様な正電荷の background のなかにあるものとする。すなわち 1 体のポテンシャルとして

$$v(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \rho_+ \int d^3r' \frac{e^{-\mu|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = -4\pi\rho_+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\mu^2}, \quad \mu = +0$$

をとる。ここでは一様な正電荷の密度であるが電気的中性の条件より、

$$\rho_+ = \frac{N}{V}$$

---

167

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(\alpha) &= E_T^{N-1}(\alpha) - E_T^N \\ &= -I^N(\alpha) - \sum_{i=1}^N (J^N(\alpha, i) - K(\alpha, i)) \\ &= -\epsilon_\alpha^N \end{aligned}$$

<sup>168</sup>一般に安定な粒子系では  $\epsilon_i < 0$  である。



である。以下軌道関数  $\varphi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  に対するハートリーフォック方程式を考える。  
 まずクーロン項の演算子の部分は ( $|\varphi_k|^2 = \frac{1}{V}$  より)

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k' \leq k_F} \int d^3r' \frac{1}{V} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{N}{V} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = -v(\vec{r})$$

となりポテンシャル項と打ち消す。一方, 交換項は

$$\begin{aligned} & -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V^{3/2}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \\ &= \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \right) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ &= \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}}}{R} \right) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \end{aligned}$$

と書ける。これはここでの軌道関数  $\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  がハートリーフォック方程式の固有関数であることを意味しており、その固有値  $\epsilon_{\vec{k}}$  は<sup>169 170</sup>

$$\begin{aligned}\epsilon_{\vec{k}} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon_{\vec{k}}^{ex} \\ \epsilon_{\vec{k}}^{ex} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}}}{R} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi} \left( k_F + \frac{k_F^2 - k^2}{2k} \log \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right)\end{aligned}$$

となる。

---

169

$$\begin{aligned}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}}}{R} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi^2} \int d^3r' \int d\vec{K} \frac{e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}}{K^2} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} \frac{1}{2\pi^2} \int d\vec{K} (2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K}) \frac{1}{K^2} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k' \leq k_F} \frac{1}{V} (4\pi) \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \int_{k' \leq k_F} d\vec{k}' \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} 2\pi \int_0^{k_F} dk' k'^2 \int_1^{-1} d(\cos\theta) \frac{1}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos\theta} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} 2\pi \int_0^{k_F} dk' k'^2 \frac{1}{-2kk'} \log |k^2 + k'^2 - 2kk't| \Big|_{t=-1}^{t=1} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \pi k \int_0^{k_F} dk' k' \log \left| \frac{k' + k}{k' - k} \right| \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi} \left( k_F + \frac{k_F^2 - k^2}{2k} \log \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right)\end{aligned}$$

170

## 8 スピンを持つ電子系での一粒子状態と平均場近似

### 8.1 多電子系のハミルトニアン

全節での議論を踏まえ、スピンをもつフェルミ粒子系の典型である多電子系を考察しよう。ハミルトニアンとしてはクーロン力がスピンによらないことに注意して通常次のものをとる。

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_{int} \\
 H_0 &= \sum_{\sigma=1,2} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) \right) \psi_{\sigma}(\vec{r}) \\
 H_{int} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'=1,2} \int d^3r \int d^3r' \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\vec{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\sigma'}(\vec{r}') \psi_{\sigma}(\vec{r})
 \end{aligned}$$

### 8.2 スピン軌道関数

ハミルトニアンの中で相互作用以外の項  $H_0$  はスピン変数について単純な和となっているので変数分離型の一粒子固有状態  $|j\mu\rangle$  をもち、それは以下のように書ける。

$$\begin{aligned}
 H_0 |j\mu\rangle &= \epsilon_{j\mu} |j\mu\rangle \quad (\epsilon_{j\mu} = \epsilon_j) \\
 |j\mu\rangle &= \varphi_j(\vec{r}) \chi_{\mu}(\sigma) c_{j\mu}^{\dagger} |0\rangle \\
 \left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) &= \epsilon_j \varphi_j(\vec{r})
 \end{aligned}$$

ここで  $c_{j\mu}$  は反交換関係

$$\{c_{j\mu}, c_{j'\mu'}^{\dagger}\} = \delta_{jj'} \delta_{\mu\mu'}, \quad \{c_{j\mu}, c_{j'\mu'}\} = 0, \quad \{c_{j\mu}^{\dagger}, c_{j'\mu'}^{\dagger}\} = 0$$

に従うフェルミ粒子の消滅演算子であり、 $\chi_{\mu}(\sigma)$  は規格直交化されたスピン関数であり、例えば  $s_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$  の固有状態として  $\mu = \uparrow \downarrow$  が次のようにとれる。<sup>171</sup>

$$s_z |\chi_{\uparrow}\rangle = \frac{\hbar}{2} |\chi_{\uparrow}\rangle \quad s_z |\chi_{\downarrow}\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\chi_{\downarrow}\rangle$$

$$\chi_{\uparrow}(\sigma) = |\chi_{\uparrow}\rangle_{\sigma}, \quad \chi_{\downarrow}(\sigma) = |\chi_{\downarrow}\rangle_{\sigma}, \quad \sigma = 1, 2$$

---

171

$$s_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad |\chi_{\uparrow}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\chi_{\downarrow}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

この場合  $\chi_{\uparrow}(1) = 1, \chi_{\uparrow}(2) = 0, \chi_{\downarrow}(1) = 0, \chi_{\downarrow}(2) = 1$  である。

これらのスピン関数は規格直交性

$$\langle \chi_\mu | \chi_{\mu'} \rangle = \sum_{\sigma} \chi_\mu^*(\sigma) \chi_{\mu'}(\sigma) = \delta_{\mu\mu'}$$

および完全性の条件

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} |\chi_\mu\rangle \langle \chi_\mu| &= \mathbf{I}_2 \\ \sum_{\mu} \chi_\mu(\sigma) \chi_\mu^*(\sigma') &= \delta_{\sigma\sigma'} \end{aligned}$$

を満たす。

空間座標  $\vec{r}$  とスピン座標  $\sigma = 1, 2$  を  $\tau = (\vec{r}, \sigma)$  として一緒に考えスピン軌道関数  $\phi_{j\mu}(\tau)$  を次のように定義する。

$$\phi_{j\mu}(\tau) = \varphi_j(\vec{r}) \chi_\mu(\sigma), \quad \tau = (\vec{r}, \sigma)$$

このスピン軌道関数を考えると前節の議論がスピンのある場合にもそのまま適用できることに注意しよう。

### 8.3 一粒子状態の全エネルギー

$N$  粒子系の一粒子波動関数として次のものをとろう。

$$|G\rangle = |j_1\mu_1, \dots, j_N\mu_N\rangle = c_{j_1\mu_1}^\dagger \cdots c_{j_N\mu_N}^\dagger |0\rangle$$

この状態での  $H_0$  の期待値は前節にならい以下ようになる。<sup>172</sup>

$$\begin{aligned} \langle G | H_0 | G \rangle &= \sum_{n=1}^N I(j_n) \\ I(j_n) &= \sum_{n=1}^N \int d^3r \varphi_{j_n}^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right) \varphi_{j_n}(\vec{r}) \end{aligned}$$

<sup>172</sup> ここでスピン関数の規格化を用いている。 ( $\langle \mu | \mu \rangle = 1$ )

相互作用の期待値についてはこれも前節にならない

$$\begin{aligned} \langle G|H_{int}|G\rangle &= \sum_{n<n'} (J(k_n\mu_n, j_{n'}\tau_{n'}) - K(k_n\mu_n, j_{n'}\tau_{n'})) \\ J(k\mu, j\nu) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{|\varphi_k(\vec{r}')|^2 |\varphi_j(\vec{r})|^2 \langle \nu|\nu\rangle}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{|\varphi_k(\vec{r}')|^2 |\varphi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = J(k, j) \\ K(k\mu, j\nu) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \langle \mu|\nu\rangle \varphi_j^*(\vec{r}) \langle \nu|\mu\rangle \varphi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{\mu\nu} = \begin{cases} K(k, j) & \mu = \nu \\ 0 & \mu \neq \nu \end{cases} \end{aligned}$$

となる。ここで交換積分はスピン関数が等しいものの中でのみ寄与することに注意する。よって全エネルギー  $E_T$  は

$$E_T = \sum_n I(j_n) + \sum_{n<n'} J(j_n, j_{n'}) - \sum_{\substack{n<n' \\ \mu_n = \mu_{n'}}} K(j_n, j_{n'})$$

となる。

## 8.4 電子系のハートリーフック方程式

前節で考えた一体波動関数

$$|G\rangle = |j_1\mu_1, \dots, j_N\mu_N\rangle = c_{j_1\mu_1}^\dagger \cdots c_{j_N\mu_N}^\dagger |0\rangle$$

に対して全エネルギーを変分の意味で停留とする軌道関数  $\varphi_i(\vec{r})$  を求めることを考えよう。ただしスピン関数は与えられているとする。対応してスピン  $\uparrow$  をもつ電子の軌道関数を  $\varphi_i^\uparrow$ 、スピン  $\downarrow$  をもつ電子の軌道関数を  $\varphi_i^\downarrow$  と書き、規格化の条件を合わせて  $N$  個の未定乗数  $\epsilon_i^\uparrow, \epsilon_i^\downarrow$  をもちいて導入しておく。その結果はスピinlessの場合を参考にすると容易にハートリーフック方程式系として次のようになる。

$$\begin{aligned} H_F^\uparrow \varphi_i^\uparrow(\vec{r}) &= \epsilon_i^\uparrow \varphi_i^\uparrow(\vec{r}) \\ H_F^\downarrow \varphi_i^\downarrow(\vec{r}) &= \epsilon_i^\downarrow \varphi_i^\downarrow(\vec{r}) \end{aligned}$$

ここで演算子  $H_F^\uparrow$  および  $H_F^\downarrow$  は次のように定義される。

$$\begin{aligned}
 H_F^\uparrow \mathcal{O} &= \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_{j_n}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \mathcal{O}(\vec{r}) \\
 &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n, \mu_n = \uparrow} \left( \int d^3r' \frac{\varphi_{j_n}^*(\vec{r}') \cdot \mathcal{O}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_{j_n}(\vec{r}) \\
 H_F^\downarrow \mathcal{O} &= \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_{j_n}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \mathcal{O}(\vec{r}) \\
 &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n, \mu_n = \downarrow} \left( \int d^3r' \frac{\varphi_{j_n}^*(\vec{r}') \cdot \mathcal{O}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_{j_n}(\vec{r})
 \end{aligned}$$

ここでこの非線形演算子  $H_F^\uparrow$  および  $H_F^\downarrow$  はそれぞれのスピンの軌道関数の方程式に共通であるからその解として直交系が自然にとれることとなる。またスピンの異なるものの間ではスピン関数を考えれば直交することがわかる。