

第二量子化の速習のためのノート

東京大学物性研究所 加藤岳生

https://kato.issp.u-tokyo.ac.jp/kato/lecture_ISSP/second_quantization_note_v6.pdf

1 本ノートの概要

固体物理学の内容を理解する際に、第二量子化の手法を用いると記述が簡便になる*1。本ノートでは、通常の量子力学のブラケット表記に慣れた読者を対象とし、第二量子化を最速で学ぶための最低限の知識をまとめることにする。理論の厳密性・一貫性は多少犠牲にされているが、ざっと一通り手法を見てみるには十分なはずである。

2 第二量子化の概要

まず、第二量子化の手続きを概観してみよう。固体物理の分野では、固体中の電子状態に興味あるので、ここでは主に電子(フェルミ粒子)だけを取り扱う。通常の量子力学(第一量子化の手法という)では、電子の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ を考えてきた。しかし、第二量子化の手法では波動関数を直接扱うのではなく、場の演算子と呼ばれる線形演算子 $\Psi(\mathbf{r})$ を取り扱う。場の演算子 $\Psi(\mathbf{r})$ はみかけこそ波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ に似ているものの、その中身はまったく異なることに注意。実際、 $\Psi(\mathbf{r})$ は「位置 \mathbf{r} にある電子を1つ消し去る」という操作を行う演算子(消滅演算子)であり、そのエルミート共役である $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$ は「位置 \mathbf{r} に電子を1つ付け加える」という操作を行う演算子(生成演算子)である。従来の波動関数もっていた「位置 \mathbf{r} での確率振幅」という意味は全くもたないことに十分注意せよ。

従来の教科書 [1, 2] では、第一量子化の多粒子系の記法をまず学び、それを第二量子化で書き直すことが多いようである。ここでは逆の経路をたどることにしよう。まず、フェルミ粒子の場の演算子を特徴づける反交換関係を導入する:

$$\{\Psi(\mathbf{r}), \Psi^\dagger(\mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1)$$

$$\{\Psi(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{r}')\} = \{\Psi^\dagger(\mathbf{r}), \Psi^\dagger(\mathbf{r}')\} = 0. \quad (2)$$

ここで $\{A, B\} = AB + BA$ である (A, B は線形演算子)。この反交換関係*2に加えていくつかの要請を行うだけで、フェルミ粒子が持つべきすべての性質を導くことができる。本章ではこの戦略のもと、第一量子化との関係や多粒子系の記述法を述べ、最後に多粒子系のハミルトニアン の記述方法を述べる。

*1 固体物理の多くの教科書は第二量子化を用いないことが多い。しかし、量子化学や強束縛模型 (tight-binding model) のなどの内容は第二量子化が必須であり、現代の固体物理学においても重要なツールである。実験家も学ぶべき記述法である。

*2 実数 a, b に対しては $ab = ba$ 、つまり、 $ab - ba = 0$ が成り立つため、実数の積は交換可能である。しかし、場の演算子 $\Psi(\mathbf{r}), \Psi^\dagger(\mathbf{r})$ は演算子(行列)であるので、積の順番は必ずしも交換できない。実際、反交換関係の第二式は $\Psi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}') = -\Psi(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r})$ 、 $\Psi^\dagger(\mathbf{r})\Psi^\dagger(\mathbf{r}') = -\Psi^\dagger(\mathbf{r}')\Psi^\dagger(\mathbf{r})$ のように積の順序を交換するとマイナスがでることを意味している。

3 第一量子化の記法のまとめ

簡単に第一量子化の手法で用いられるブラケット記法を整理しておく*3。系のハミルトニアン \hat{h} に対して、固有値 ϵ_α と固有ベクトル $|\alpha\rangle$ がすべてわかっているとすると (\hat{h} はケット空間に作用する線形演算子):

$$\hat{h}|\alpha\rangle = \epsilon_\alpha|\alpha\rangle \quad (\alpha = 1, 2, 3, \dots). \quad (3)$$

この固有ベクトルのセットは規格直交基底系をなし、 $\alpha, \beta = 1, 2, 3, \dots$ として、

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \hat{1}, \quad (4)$$

が成り立つ。ここで $\hat{1}$ は恒等演算子である。

ここで位置演算子 \hat{r} の固有状態 (= 位置が確定した状態) $|\mathbf{r}\rangle$ を導入する:

$$\hat{r}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle. \quad (5)$$

$|\mathbf{r}\rangle$ も完全系をなす正規直交基底である:

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \int d^3\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| = \hat{1}. \quad (6)$$

ハミルトニアンの固有状態 $|\alpha\rangle$ は、(6) の第 2 式より、

$$|\alpha\rangle = \left(\int d^3\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| \right) |\alpha\rangle = \int d^3\mathbf{r} \psi_\alpha(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle \quad (7)$$

となる。ここで

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\alpha\rangle \quad (8)$$

は固有状態 α の波動関数にほかならない。

自由電子のシュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (9)$$

で与えられる。簡単のため、一辺が L の立方体を考え、周期境界条件を課す:

$$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z). \quad (10)$$

自由電子のハミルトニアンの固有波動関数は*4

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (11)$$

*3 ブラケット記法による量子力学の記述法については、文献 [3] を参照。

*4 規格化条件 $\int d^3\mathbf{x} |\psi(\mathbf{x})|^2 = 1$ から、規格化因子は $1/\sqrt{V}$ となる。

とかける ($V = L^3$: 体積)。また、固有エネルギーは $E = \epsilon_{\mathbf{k}} = (\hbar\mathbf{k})^2/2m$ である。波数 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ は境界条件 (10) により以下のようなとびとびの値を持つ:

$$(k_x, k_y, k_z) = \left(\frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L} \right), \quad (n_x, n_y, n_z : \text{整数}). \quad (12)$$

波数 \mathbf{k} はエネルギー固有状態をラベル付けをする量であり、波数 \mathbf{k} の電子状態はケット $|\mathbf{k}\rangle$ でかくことができる。このラベルをエネルギー準位の番号 α と同等のものと読み替えると、式 (8) と同様の式

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (13)$$

が得られる。 $|\mathbf{k}\rangle$ は正規直交基底をなす:

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \quad \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = \hat{1}. \quad (14)$$

ここで \mathbf{k} についての和は、式 (12) で表される整数の組 (n_x, n_y, n_z) についての和を意味する:

$$\sum_{\mathbf{k}} (\dots) = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} (\dots) \quad (15)$$

$L \rightarrow \infty$ の極限では、波数の和を

$$\sum_{\mathbf{k}} (\dots) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} (\dots) \quad (16)$$

のように積分に置き換えてもよい*5。

ケット $|\mathbf{k}\rangle$ は波数が確定した状態であるとともに、運動量が確定した状態にもなっている。運動量演算子を $\hat{\mathbf{p}}$ とすると、 $|\mathbf{k}\rangle$ は演算子 $\hat{\mathbf{p}}$ の固有状態になっている。*6

$$\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{k}\rangle = \hbar\mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle. \quad (17)$$

この式に左から $\langle \mathbf{r} |$ をかけて内積をとると、

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle = \hbar\mathbf{k} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \hbar\mathbf{k} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = -i\hbar \nabla \left(\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right) = -i\hbar \nabla (\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle). \quad (18)$$

がいえる。一般の状態ケット $|\varphi\rangle$ に対しても (14) を利用して、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \varphi \rangle &= \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \varphi \rangle = \sum_{\mathbf{k}} (-i\hbar \nabla) (\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle) \langle \mathbf{k} | \varphi \rangle \\ &= -i\hbar \nabla \left(\langle \mathbf{r} | \sum_{\mathbf{k}} (|\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|) \varphi \right) = -i\hbar \nabla (\langle \mathbf{r} | \varphi \rangle), \end{aligned} \quad (19)$$

が示せる。これが任意の $|\varphi\rangle$ で成り立つので、

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \langle \mathbf{r} | \quad (20)$$

*5 $\sum_{\mathbf{k}} (\dots) = (\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z)^{-1} \sum_{\mathbf{k}} (\dots) \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} (\dots) (L \rightarrow \infty)$. ここで $\Delta k_x = \Delta k_y = \Delta k_z = 2\pi/L$.

*6 波数の大きさが $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ (λ は電子波の波長) であたえられることと、ド・ブロイの原理 $|\mathbf{p}| = h/\lambda$ を組み合わせることで、 $|\mathbf{p}| = \hbar|\mathbf{k}|$ となり、 $\mathbf{k} // \mathbf{p}$ より $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ が結論される。

がいえる。

ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ があるときの電子のハミルトニアン \hat{h} は

$$\hat{h} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + v(\hat{\mathbf{r}}), \quad (21)$$

である。式 (20) および

$$\langle \mathbf{r} | v(\hat{\mathbf{r}}) = \langle \mathbf{r} | v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | \quad (22)$$

を用いると、

$$\langle \mathbf{r} | \hat{h} = \langle \mathbf{r} | \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + v(\hat{\mathbf{r}}) \right) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \langle \mathbf{r} |, \quad (23)$$

である。ハミルトニアン \hat{h} の固有値方程式 (3) に左から $\langle \mathbf{r} |$ を作用させ、式 (23) を用いると、シュレーディンガー方程式が導かれることがわかる:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + v(\hat{\mathbf{r}}) \right) | \alpha \rangle &= \epsilon_\alpha \langle \mathbf{r} | \alpha \rangle, \\ \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \langle \mathbf{r} | \alpha \rangle &= \epsilon_\alpha \langle \mathbf{r} | \alpha \rangle, \\ \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \psi_\alpha(\mathbf{r}) &= \epsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (24)$$

4 1 粒子状態

ここから第二量子化の手法を少しずつ導入しよう。まず、空間中に電子がたった1つしか存在しない場合をまず考える。第一量子化の手法で取り扱う問題のほとんどは、まさにこのような場合であり、第二量子化の場の演算子との対応関係がみやすい。

すでに述べたように場の演算子 $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$ は、位置 \mathbf{r} に電子を1つ付け加える演算子である。電子がまったくいない状態を $|\text{vac}\rangle$ とかき、真空状態と呼ぶことにする。真空状態に $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$ を作用させると、

$$\Psi^\dagger(\mathbf{r}) |\text{vac}\rangle = |\mathbf{r}\rangle \quad (25)$$

となる。これが第一量子化の方法における位置基底との対応関係を与える。また、真空には電子がないため、消滅演算子は

$$\Psi(\mathbf{r}) |\text{vac}\rangle = 0, \quad (26)$$

となることを要請する*7。

位置が確定した状態だけでなく、様々な状態の電子を付け加えることも可能である。例えば、 α 番目のエネルギー固有状態にある電子を1つ付け加える生成演算子 c_α^\dagger を構成してみよう*8。第一

*7 式 (25), (26) は要請であり、証明できない。これらの要請と反交換関係 (1), (2) を使って多電子状態空間を構築していくのである。

*8 本書では、位置 \mathbf{r} における場の演算子のみ Ψ の文字を用い、ほかの状態に対しては c の文字を用いることにする。

量子化の記法では、

$$|\alpha\rangle = \int d^3\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|\alpha\rangle = \int d^3\mathbf{r} (\langle \mathbf{r}|\alpha\rangle) |\mathbf{r}\rangle \quad (27)$$

であるから、 c_α^\dagger は

$$c_\alpha^\dagger |\text{vac}\rangle = |\alpha\rangle = \int d^3\mathbf{r} (\langle \mathbf{r}|\alpha\rangle) |\mathbf{r}\rangle = \left[\int d^3\mathbf{r} \langle \mathbf{r}|\alpha\rangle \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \right] |\text{vac}\rangle \quad (28)$$

を満たす。よって、場の生成演算子 c_α^\dagger はこの式との辻褄があうように、

$$c_\alpha^\dagger = \int d^3\mathbf{r} \langle \mathbf{r}|\alpha\rangle \Psi^\dagger(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r} \psi_\alpha(\mathbf{r}) \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \quad (29)$$

ととるとよさそうである*⁹。この式は c_α^\dagger を $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$ によって書き表す変換式であるが、逆に $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$ を c_α^\dagger で書き表す逆変換の式も

$$\begin{aligned} |\mathbf{r}\rangle &= \sum_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha|\mathbf{r}\rangle = \sum_\alpha (\langle \alpha|\mathbf{r}\rangle) |\alpha\rangle, \\ \rightarrow \Psi^\dagger(\mathbf{r}) |\text{vac}\rangle &= |\mathbf{r}\rangle = \sum_\alpha (\langle \alpha|\mathbf{r}\rangle) |\alpha\rangle = \left[\sum_\alpha \langle \alpha|\mathbf{r}\rangle c_\alpha^\dagger \right] |\text{vac}\rangle, \\ \rightarrow \Psi^\dagger(\mathbf{r}) &= \sum_\alpha \langle \alpha|\mathbf{r}\rangle c_\alpha^\dagger = \sum_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r})^* c_\alpha^\dagger. \end{aligned} \quad (30)$$

とすればよさそうである。両辺をエルミート共役をとると、

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \langle \mathbf{r}|\alpha\rangle c_\alpha = \sum_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) c_\alpha. \quad (31)$$

である。これが基底変換を記述する基本的な関係式である。特に自由電子のハミルトニアンに対しては、波数 \mathbf{k} によって固有状態を指定することができるので、 $\alpha \rightarrow \mathbf{k}$ と読み替えることで、

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle c_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}} \quad (32)$$

となる (最後の式で (13) を用いた)。この式はあたかも $\Psi(\mathbf{r})$ をフーリエ変換してフーリエ係数 $c_{\mathbf{k}}$ を求めているようにも見える関係式であるが、その本質は $|\mathbf{r}\rangle$ から $|\mathbf{k}\rangle$ への基底変換である*¹⁰。

反交換関係の式 (1), (2) を基底変換して $c_\alpha, c_\alpha^\dagger$ などで書き直すのは簡単である:

$$\begin{aligned} \{c_\alpha, c_\beta^\dagger\} &= \left\{ \int d^3\mathbf{r} \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}), \int d^3\mathbf{r}' \psi_\beta(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') \right\} \\ &= \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi_\beta(\mathbf{r}') \{ \Psi(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{r}') \} \\ &= \int d^3\mathbf{r} \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi_\beta(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r} \langle \alpha|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|\beta\rangle \\ &= \langle \alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (33)$$

*⁹ ここで、式 (28) はあくまで真空状態に作用するときの関係式であるので、式 (28) が成り立っていても式 (29) が成り立つとは限らないことに注意せよ。ここでは式 (29) は要請の一つとして認めてもらい話をすすめる。あとの議論で多電子系の状態がこの式をベースに場の演算子でうまく構築できることを確かめる。

*¹⁰ 波動関数の情報がどこにあるのかといえば、 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ からわかるようにフーリエ変換の指数関数部分である。

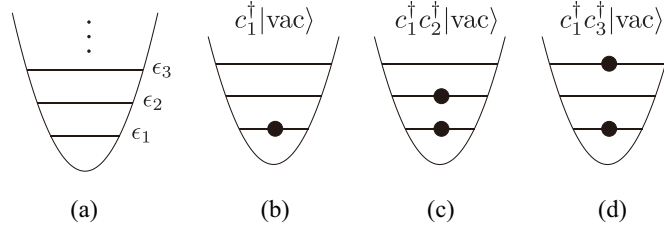


図1 (a) エネルギー準位の模式図. (b), (c), (d) 2 電子状態の模式図.

同様にして、

$$\{c_\alpha, c_\beta\} = \{c_\alpha^\dagger, c_\beta^\dagger\} = 0, \quad (34)$$

もいえる。

5 相互作用のないフェルミ粒子系

相互作用のない複数のフェルミ粒子からなる系を考えよう。例として、エネルギー準位が ϵ_α で与えられる系に電子を複数個入れることを考える。エネルギーの低いものか順に番号 α を割り振ることにする (図 1(a))。電子は互いに区別できないので、電子に番号をつけて、「番号 1 の電子はエネルギー準位 α_1 に入り、番号 2 の電子はエネルギー準位 α_2 に入り、 \dots 」などのように状態指定するのは筋が悪い。自然な状態の指定方法は、「各エネルギー準位に何個の電子がいるか」を考えることである。 α 番目のエネルギー準位に $n_\alpha (= 0, 1)$ 個の電子がいるとし、その組 $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3, \dots)$ を状態を指定するラベルとする。この状態の指定の仕方は、生成消滅演算子 $c_\alpha^\dagger, c_\alpha$ による記法と相性がよい。例えば、 $c_1^\dagger|\text{vac}\rangle$, $c_1^\dagger c_2^\dagger|\text{vac}\rangle$, $c_1^\dagger c_3^\dagger|\text{vac}\rangle$ などの状態は図 1(b), (c), (d) で表される。さらに、反交換関係 (34) において $\alpha = \beta$ とおいた式

$$\{c_\alpha^\dagger, c_\alpha^\dagger\} = c_\alpha^\dagger c_\alpha^\dagger + c_\alpha^\dagger c_\alpha^\dagger = 0, \quad (35)$$

から $c_\alpha^\dagger c_\alpha^\dagger = 0$ が結論されるので、同じ量子状態 α に 2 つ電子を付け加えようとしてもそのような状態は生成できないことがわかる。これはフェルミ粒子に対するパウリの排他律を表す。一般に $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3, \dots)$ で表される電子状態は

$$|\mathbf{n}\rangle = (c_1^\dagger)^{n_1} (c_2^\dagger)^{n_2} (c_3^\dagger)^{n_3} \dots |\text{vac}\rangle \quad (36)$$

とかける^{*11}。ここで演算子 $\hat{n}_\alpha = c_\alpha^\dagger c_\alpha$ を定義する。この演算子を状態 $|\mathbf{n}\rangle$ に作用させると、

$$\hat{n}_\alpha |\mathbf{n}\rangle = n_\alpha |\mathbf{n}\rangle, \quad (37)$$

となる。つまり $|\mathbf{n}\rangle$ は \hat{n}_α の固有ベクトルになっており、その固有値は α 番目のエネルギー準位の粒子数 n_α になっている。この式を証明するには、交換関係

$$[\hat{n}_\alpha, c_\beta^\dagger] = [c_\alpha^\dagger c_\alpha, c_\beta^\dagger] = c_\alpha^\dagger \{c_\alpha, c_\beta^\dagger\} - \{c_\alpha^\dagger, c_\beta^\dagger\} c_\alpha = c_\alpha^\dagger \delta_{\alpha\beta} \quad (38)$$

^{*11} $|\mathbf{n}\rangle = \dots (c_3^\dagger)^{n_3} (c_2^\dagger)^{n_2} (c_1^\dagger)^{n_1} |\text{vac}\rangle$ と定義する場合もある。この場合、途中計算の一部で符号の付き方がかわるが、最終結果は変わらない。

を用いる。ここで $[A, B] = AB - BA$ は交換子であり、恒等式 $[AB, C] = A\{B, C\} - \{A, C\}B$ および反交換関係 (33), (34) を用いた。 $\beta \neq \alpha$ に対して \hat{n}_α と c_β^\dagger が交換することに注意すれば、 $n_\alpha = 1$ のとき以下のようになる:

$$\begin{aligned}\hat{n}_\alpha|\mathbf{n}\rangle &= \hat{n}_\alpha(c_1^\dagger)^{n_1} \cdots c_\alpha^\dagger \cdots |\text{vac}\rangle = (c_1^\dagger)^{n_1} \cdots \hat{n}_\alpha c_\alpha^\dagger \cdots |\text{vac}\rangle \\ &= (c_1^\dagger)^{n_1} \cdots (c_\alpha^\dagger + c_\alpha^\dagger \hat{n}_\alpha) \cdots |\text{vac}\rangle \\ &= |\mathbf{n}\rangle + (c_1^\dagger)^{n_1} \cdots (c_\alpha^\dagger) \cdots \hat{n}_\alpha |\text{vac}\rangle\end{aligned}\quad (39)$$

$\hat{n}_\alpha|\text{vac}\rangle = c_\alpha^\dagger c_\alpha |\text{vac}\rangle = 0$ (真空中に消滅演算子を作用させると 0) より

$$\hat{n}_\alpha|\mathbf{n}\rangle = |\mathbf{n}\rangle. \quad (40)$$

が結論される。一方、 $n_\alpha = 0$ のときは \hat{n}_α は最後まで c_β^\dagger ($\beta \neq \alpha$) と交換し、

$$\hat{n}_\alpha|\mathbf{n}\rangle = \hat{n}_\alpha(c_1^\dagger)^{n_1} \cdots |\text{vac}\rangle = (c_1^\dagger)^{n_1} \cdots \hat{n}_\alpha |\text{vac}\rangle = 0 \quad (41)$$

となる。これで式 (37) が証明できた。

相互作用がないフェルミ粒子系のハミルトニアン H_0 は

$$\hat{H}_0 = \sum_\alpha \epsilon_\alpha \hat{n}_\alpha = \sum_\alpha \epsilon_\alpha c_\alpha^\dagger c_\alpha, \quad (42)$$

で書き表される。実際、状態 $|\mathbf{n}\rangle$ はハミルトニアン \hat{H}_0 の固有状態になっており、その固有値は式 (37) より、

$$\hat{H}_0|\mathbf{n}\rangle = \sum_\alpha \epsilon_\alpha n_\alpha |\mathbf{n}\rangle \quad (43)$$

となる。よって確かに全エネルギーに対応することがわかる。

電子系の基底状態 $|\text{GS}\rangle$ を考えてみよう。相互作用がない系には、エネルギーの低い準位から電子をつめていけばよく

$$|\text{GS}\rangle = \prod_{\alpha=1}^N c_\alpha^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (44)$$

である。特に電子ガス系のハミルトニアンと基底状態は、

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}}, \quad (\epsilon_{\mathbf{k}} = (\hbar\mathbf{k})^2/2m), \quad (45)$$

$$|\text{GS}\rangle = \prod_{\epsilon_{\mathbf{k}} \leq \epsilon_F} c_{\mathbf{k}}^\dagger |\text{vac}\rangle, \quad (46)$$

となる。ここで ϵ_F はフェルミエネルギーである。

最後に自由電子系のハミルトニアンを位置基底で書き直すことにしよう。式 (29) において α を \mathbf{k} に置き換えた式

$$c_{\mathbf{k}} = \int d^3\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* \Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3\mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (47)$$

$$c_{\mathbf{k}}^\dagger = \int d^3\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Psi^\dagger(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (48)$$

を用いて、自由電子系のハミルトニアン (42) を変形しておく、

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0 &= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m} \times \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3 \mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \times \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3 \mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \Psi(\mathbf{r}') \\
&= \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \left[\sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \right] \Psi(\mathbf{r}') \\
&= \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \right) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \right] \Psi(\mathbf{r}') \\
&= \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \left[\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \right] \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \right) \Psi(\mathbf{r}'), \tag{49}
\end{aligned}$$

となる ($\nabla_{\mathbf{r}}$ は位置 \mathbf{r} に作用するナブラ記号)。最後の等式では、 $|\mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ のとき十分早く 0 になる関数 $f(\mathbf{r}')$ と場の演算子 $\Psi(\mathbf{r}')$ の間に成り立つ関係式

$$\int d\mathbf{r}' \nabla_{\mathbf{r}'}^2 (f(\mathbf{r}')) \Psi(\mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \Psi(\mathbf{r}'), \tag{50}$$

を用いた^{*12}。ここで $L \rightarrow \infty$ として、

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = V \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \tag{51}$$

を用いると、 \mathbf{r}' の積分が実行できて、

$$\hat{H}_0 = \int d^3 \mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \Psi(\mathbf{r}), \tag{52}$$

となる ($\nabla_{\mathbf{r}}$ は ∇ に置き換えた)。 $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$ と $\Psi(\mathbf{r})$ では含まれた部分に自由電子のシュレーディンガー方程式に現れるは微分作用素 $-\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ が現れていることに注意。

6 1 体相互作用の記述法

電子系に $v(\mathbf{x})$ のポテンシャルが加わった場合を考えよう。さきほど導出した自由電子系のハミルトニアンから、この場合は $\Psi^\dagger(\mathbf{r})$, $\Psi(\mathbf{r})$ の間にシュレーディンガー方程式の微分作用素をはさみこんで、

$$\hat{H}_0 = \int d^3 \mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}), \tag{53}$$

となるのではないかと予測される。これが正しいハミルトニアンであることを確認しよう。第一量子化のハミルトニアンの固有値と固有ケットが

$$\hat{h}|\alpha\rangle = \epsilon_\alpha |\alpha\rangle, \quad (\alpha = 1, 2, 3, \dots), \tag{54}$$

^{*12} 電磁気などで用いられているお決まりの公式を演算子に拡張したものである。 \mathbf{r} , \mathbf{r}' を含む十分大きな曲面 S に対して、ガウスの定理を 2 回用いて証明する。 S における表面積分は、 S を十分大きくとると $f(\mathbf{r})$ が 0 に近づくため、無視できる。

で与えられるとする。このとき、変換式

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \langle \mathbf{r} | \alpha \rangle c_{\alpha}, \quad \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \langle \alpha | \mathbf{r} \rangle c_{\alpha}^{\dagger}, \quad (55)$$

を用いて、式 (52) は、

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \int d^3\mathbf{r} \sum_{\alpha} \langle \alpha | \mathbf{r} \rangle c_{\alpha}^{\dagger} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \sum_{\beta} \langle \mathbf{r} | \beta \rangle c_{\beta} \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[\int d^3\mathbf{r} \langle \alpha | \mathbf{r} \rangle \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \langle \mathbf{r} | \beta \rangle \right] c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \end{aligned} \quad (56)$$

ここで公式 (23) より、

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[\int d^3\mathbf{r} \langle \alpha | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{h} | \beta \rangle \right] c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \epsilon_{\beta} \left[\int d^3\mathbf{r} \langle \alpha | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \beta \rangle \right] c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \epsilon_{\beta} \langle \alpha | \beta \rangle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \epsilon_{\beta} \delta_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha}, \end{aligned} \quad (57)$$

となり、たしかに相互作用のない電子系のハミルトニアン (式 (42)) と同じ形になる^{*13}。

7 2 電子状態

次に空間中に 2 つの電子が存在するときの電子状態を記述してみよう。位置 \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 に電子がいるときの状態を、生成演算子 $\Psi^{\dagger}(\mathbf{r})$ を用いて

$$|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle = \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}_2) |\text{vac}\rangle \quad (58)$$

とかくことにする^{*14}。この 2 電子状態に消滅演算子 $\Psi(\mathbf{r})$ を作用させると 1 電子状態になるはずだが、実際にやってみると

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle &= \Psi(\mathbf{r}) \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}_2) |\text{vac}\rangle \\ &= (\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) - \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}_1) \Psi(\mathbf{r})) \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}_2) |\text{vac}\rangle \\ &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) |\mathbf{r}_2\rangle - \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}_1) (\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) - \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r})) |\text{vac}\rangle \\ &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) |\mathbf{r}_2\rangle - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) |\mathbf{r}_1\rangle. \end{aligned} \quad (59)$$

となる (最後の等式では $\Psi(\mathbf{r}) |\text{vac}\rangle = 0$ を用いた)。 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ もしくは $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2$ のときのみ電子が取り去られて、1 電子状態にもどることがわかる。

^{*13} 一般に相互作用がないときのハミルトニアンは $H = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} h_{\alpha\beta} c_{\beta}$ とかける ($h_{\alpha\beta}$ は正方行列)。 $c_{\alpha} = \sum_j U_{\alpha j} c_j$ と基底をユニタリー変換すると、 $H = \sum_{jj'} \sum_{\alpha\beta} c_j^{\dagger} U_{j\alpha}^{\dagger} h_{\alpha\beta} U_{\beta j'} c_{j'}$ となる ($U_{j\alpha}^{\dagger} = U_{\alpha j}^*$)。ここで行列 $\Lambda_{jj'} = \sum_{\alpha\beta} U_{j\alpha}^{\dagger} h_{\alpha\beta} U_{\beta j'}$ が対角行列になるように $U_{\alpha j}$ を選ぶことが可能 (行列の対角化) で、そのときは $H = \sum_j \Lambda_{jj} c_j^{\dagger} c_j$ と対角表現することが可能である。この対角化の手続きが第一量子化の手法におけるエネルギー固有値の取り扱いと対応している。

^{*14} このケットに対応するブラベクトルは $\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | = \langle \text{vac} | \Psi(\mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}_1)$ である。

2 電子状態 $|\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2\rangle$ に対して、位置 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ で電子を観測したときの確率振幅密度を評価してみよう:

$$\langle \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2|\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2\rangle = \langle \text{vac}|\Psi(\mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1)|\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2\rangle. \quad (60)$$

公式 (59) を用いると、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2|\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2\rangle &= \langle \text{vac}|\Psi(\mathbf{r}_2)\left[\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)|\mathbf{r}'_2\rangle - \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2)|\mathbf{r}'_1\rangle\right] \\ &= \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)\langle \mathbf{r}_2|\mathbf{r}'_2\rangle - \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2)\langle \mathbf{r}_2|\mathbf{r}'_1\rangle \\ &= \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2) - \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2)\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1), \end{aligned} \quad (61)$$

となる。これをみると、 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}'_2$ となるときだけでなく、 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}'_1$ とひっくり返した場所にも確率振幅が存在することがわかる。場の演算子の反交換関係を通して、粒子の非個別性が取り入れられているのである。

同様に、2つのエネルギー固有状態 $\alpha, \beta (> \alpha)$ に電子を1つずつ入れた状態 $|\alpha\beta\rangle$ を

$$|\alpha\beta\rangle = c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (62)$$

とかく。2電子状態が $|\alpha\beta\rangle$ で記述される状態に対して、位置 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ で電子を観測したときの確率振幅密度 (2電子波動関数) は、式 (31) を用いて、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2|\alpha\beta\rangle &= \langle \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2|c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger |\text{vac}\rangle \\ &= \int d^3\mathbf{r}'_1 d^3\mathbf{r}'_2 \psi_\alpha(\mathbf{r}'_1)\psi_\beta(\mathbf{r}'_2)\langle \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2|\Psi^\dagger(\mathbf{r}'_1)\Psi^\dagger(\mathbf{r}'_2)|\text{vac}\rangle \\ &= \int d^3\mathbf{r}'_1 d^3\mathbf{r}'_2 \psi_\alpha(\mathbf{r}'_1)\psi_\beta(\mathbf{r}'_2)\langle \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2|\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2\rangle \\ &= \psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2) - \psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (63)$$

と計算できる (最後の等式では式 (61) を用いた)。これは行列式として、

$$\langle \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2|\alpha\beta\rangle = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(\mathbf{r}_1) & \psi_\beta(\mathbf{r}_1) \\ \psi_\alpha(\mathbf{r}_2) & \psi_\beta(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}, \quad (64)$$

と書き直すこともできる。これをスレーター行列式と呼ぶ。式 (63) で2つの電子の位置 (もしくは固有状態) をひっくりかえしたときに確率振幅密度 (2電子波動関数) に負号がつくことがフェルミ粒子の特徴であるが、この性質は場の演算子の反交換関係から自然に現れることに注目してほしい。

上記の議論を N 電子状態に拡張することは難しくない。電子の位置が確定している N 電子状態は、

$$|\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N\rangle = \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1)\Psi^\dagger(\mathbf{r}_2) \cdots \Psi^\dagger(\mathbf{r}_N)|\text{vac}\rangle \quad (65)$$

と定義される。この N 電子状態に $\Psi(\mathbf{r})$ を作用させたときには、

$$\Psi(\mathbf{r})|\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N\rangle = \sum_{\alpha=1}^N (-1)^{\alpha-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) |\mathbf{r}_1 \cdots (\mathbf{r}_\alpha \text{ 抜け}) \cdots \mathbf{r}_N\rangle, \quad (66)$$

となる (証明は2電子のときとほぼ同じ)。この公式は公式 (59) を N 電子へと拡張したものであり、消滅演算子 $\Psi(\mathbf{r})$ は確かに一つの電子を消滅させ、残った $N-1$ 個の電子状態はそのままにしていることがわかる。また $\langle \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N|\alpha_1\alpha_2 \cdots \alpha_N\rangle$ の計算をすると、 $N \times N$ 行列の行列式 (スレーター行列式) が現れる。これは読者の演習問題に残しておく。

8 2体相互作用の記述法

最後に、電子間クーロン相互作用のように粒子間に働くポテンシャルがある場合のハミルトニアンを第二量子化の方法を用いて記述してみよう。位置 \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 に電子があったときの粒子間の相互作用ポテンシャルを $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と表すことにする。粒子は区別できないので、 $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は以下の条件を満たしていないといけない:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (67)$$

例えば、電子間クーロン相互作用のポテンシャルは $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ とかける (簡単のためクーロン定数を 1 とした) が、上記の条件は満たされている。

まず 2 電子状態だけを考えてみよう。電子間クーロン相互作用を表すハミルトニアン \hat{V} は位置確定している 2 電子状態 $|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle$ に作用したときに以下の形になっているべきである:

$$\hat{V}|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle \quad (68)$$

やや天下りだが結論からいうと、 V は以下の形をとる:^{*15}

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{y} \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi^\dagger(\mathbf{y}) V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}). \quad (69)$$

はじめについている $1/2$ の因子は、粒子の入れ替えについてクーロン相互作用を 2 重にカウントしないようにつけてある。早速 $|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle$ に作用させてみよう:

$$\hat{V}|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{y} \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi^\dagger(\mathbf{y}) V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) |\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle. \quad (70)$$

ここで公式 (59) を 2 回使えば、

$$\begin{aligned} & \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) |\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle \\ &= \Psi(\mathbf{y}) [\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_1) |\mathbf{r}_2\rangle - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_2) |\mathbf{r}_1\rangle] \\ &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{y} - \mathbf{r}_2) |\text{vac}\rangle - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{y} - \mathbf{r}_1) |\text{vac}\rangle \end{aligned} \quad (71)$$

となるので、

$$\begin{aligned} \hat{V}|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle &= \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{y} \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi^\dagger(\mathbf{y}) V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\ &\quad \times \left[\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{y} - \mathbf{r}_2) |\text{vac}\rangle - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{y} - \mathbf{r}_1) |\text{vac}\rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1) \Psi^\dagger(\mathbf{r}_2) |\text{vac}\rangle - \frac{1}{2} V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \Psi^\dagger(\mathbf{r}_2) \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1) |\text{vac}\rangle \\ &= \frac{1}{2} V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1) \Psi^\dagger(\mathbf{r}_2) |\text{vac}\rangle + \frac{1}{2} V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1) \Psi^\dagger(\mathbf{r}_2) |\text{vac}\rangle \\ &= \frac{1}{2} V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle + \frac{1}{2} V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) |\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle. \end{aligned} \quad (72)$$

^{*15} 場の演算子は $\Psi^\dagger(\mathbf{x})$, $\Psi^\dagger(\mathbf{y})$, $\Psi(\mathbf{y})$, $\Psi(\mathbf{x})$ の順とならべるのが最も自然で簡単である。直感的には $\Psi^\dagger(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x})$ が位置 \mathbf{r} の密度を与える演算子に相当するので、 $\Psi^\dagger(\mathbf{x})$, $\Psi(\mathbf{x})$, $\Psi^\dagger(\mathbf{y})$, $\Psi(\mathbf{y})$ と並べたくなるかもしれない。しかしこの並べ方をしたときは、ポテンシャル \hat{V} に定数分のゲタがつくことになる [2]。特に $L \rightarrow \infty$ の極限ではこの定数は無限大になり、それを取り除く作業が必要となる。ここではそれを示さないが、この順番で並べることを「おまじない」として受け入れておいてほしい。

となり、たしかにうまくいっている (最後の等式では条件 (67) を用いた)。

最後に一般の N 電子系の状態に作用させたときにうまくいくかどうかを確かめる。公式 (66) を 2 回用いると、

$$\begin{aligned}
& \Psi(\mathbf{y})\Psi(\mathbf{x})|\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&= \sum_{\alpha=1}^N \Psi(\mathbf{y})(-1)^{\alpha-1}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha)|\mathbf{r}_1\cdots(\mathbf{r}_\alpha\text{抜け})\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&= \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta<\alpha}^N (-1)^{\alpha-1}(-1)^{\beta-1}\delta(\mathbf{y}-\mathbf{r}_\beta)\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha) \\
&\quad \times |\mathbf{r}_1\cdots(\mathbf{r}_\beta\text{抜け})\cdots(\mathbf{r}_\alpha\text{抜け})\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&+ \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N (-1)^{\alpha-1}(-1)^{\beta-2}\delta(\mathbf{y}-\mathbf{r}_\beta)\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha) \\
&\quad \times |\mathbf{r}_1\cdots(\mathbf{r}_\alpha\text{抜け})\cdots(\mathbf{r}_\beta\text{抜け})\cdots\mathbf{r}_N\rangle
\end{aligned} \tag{73}$$

となる。これにさらに左から $\Psi^\dagger(\mathbf{x})\Psi^\dagger(\mathbf{y})$ を作用させ、

$$\begin{aligned}
& |\mathbf{r}_1\cdots(\mathbf{r}_\beta\text{抜け})\cdots(\mathbf{r}_\alpha\text{抜け})\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&= \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1)\cdots(\Psi^\dagger(\mathbf{r}_\beta)\text{抜け})\cdots(\Psi^\dagger(\mathbf{r}_\alpha)\text{抜け})\cdots\Psi^\dagger(\mathbf{r}_N)|\text{vac}\rangle,
\end{aligned} \tag{74}$$

$$\begin{aligned}
& |\mathbf{r}_1\cdots(\mathbf{r}_\alpha\text{抜け})\cdots(\mathbf{r}_\beta\text{抜け})\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&= \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1)\cdots(\Psi^\dagger(\mathbf{r}_\alpha)\text{抜け})\cdots(\Psi^\dagger(\mathbf{r}_\beta)\text{抜け})\cdots\Psi^\dagger(\mathbf{r}_N)|\text{vac}\rangle,
\end{aligned} \tag{75}$$

と反交換関係および $\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha)\Psi^\dagger(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha)\Psi^\dagger(\mathbf{r}_\alpha)$ などに気をつけながら計算をすすめると、

$$\begin{aligned}
& \Psi^\dagger(\mathbf{x})\Psi^\dagger(\mathbf{y})\Psi(\mathbf{y})\Psi(\mathbf{x})|\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&= \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta<\alpha}^N (-1)^{\alpha-1}(-1)^{\beta-1}\delta(\mathbf{y}-\mathbf{r}_\beta)\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha)\Psi^\dagger(\mathbf{r}_\alpha)\Psi^\dagger(\mathbf{r}_\beta) \\
&\quad \times |\mathbf{r}_1\cdots(\mathbf{r}_\beta\text{抜け})\cdots(\mathbf{r}_\alpha\text{抜け})\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&+ \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N (-1)^{\alpha-1}(-1)^{\beta-2}\delta(\mathbf{y}-\mathbf{r}_\beta)\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha)\Psi^\dagger(\mathbf{r}_\alpha)\Psi^\dagger(\mathbf{r}_\beta) \\
&\quad \times |\mathbf{r}_1\cdots(\mathbf{r}_\beta\text{抜け})\cdots(\mathbf{r}_\alpha\text{抜け})\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&= \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta<\alpha}^N \delta(\mathbf{y}-\mathbf{r}_\beta)\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha)|\mathbf{r}_1\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&+ \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \delta(\mathbf{y}-\mathbf{r}_\beta)\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha)|\mathbf{r}_1\cdots\mathbf{r}_N\rangle
\end{aligned} \tag{76}$$

となる。ゆえに、

$$\begin{aligned}
& \hat{V}|\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{y}V(\mathbf{x},\mathbf{y})\Psi^\dagger(\mathbf{x})\Psi^\dagger(\mathbf{y})\Psi(\mathbf{y})\Psi(\mathbf{x})|\mathbf{r}_1\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{y}V(\mathbf{x},\mathbf{y}) \left[\sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta<\alpha}^N \delta(\mathbf{y}-\mathbf{r}_\beta)\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha)|\mathbf{r}_1\cdots\mathbf{r}_N\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \delta(\mathbf{y}-\mathbf{r}_\beta)\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}_\alpha)|\mathbf{r}_1\cdots\mathbf{r}_N\rangle \right] \\
&= \left(\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta<\alpha}^N V(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N V(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_\beta) \right) |\mathbf{r}_1\cdots\mathbf{r}_N\rangle \\
&= \sum_{\beta<\alpha} V(\mathbf{r}_\alpha,\mathbf{r}_\beta)|\mathbf{r}_1\cdots\mathbf{r}_N\rangle, \tag{77}
\end{aligned}$$

となる。最後の等式では和をとる変数 α, β を入れ替えたあとに対称性の条件 (67) を用いた。最後の式は、電子間ポテンシャルを表す演算子 \hat{V} が位置確定の N 電子状態に作用すると、すべての粒子の組み合わせ $(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta)$ についてポテンシャル $V(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\beta)$ の和を固有値に持つことがわかる。つまり、 N 電子状態に対しても、式 (69) で定義された演算子 V は電子間相互作用の総和を適切に記述していることがわかる。

以上をまとめると、相互作用する電子系のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{78}$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0 &= \int d^3\mathbf{r}\Psi^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) \\
\hat{V} &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\Psi^\dagger(\mathbf{r})\Psi^\dagger(\mathbf{r}')V(\mathbf{r},\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}) \tag{79}
\end{aligned}$$

とかける (\mathbf{x}, \mathbf{y} は \mathbf{r}, \mathbf{r}' に置き換えた)。

9 応用: クーロン相互作用の波数表示

第二量子化の記述法のメリットとして、電子間相互作用を電子間の散乱プロセスとして記述できることが挙げられる。 $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ とし、さらにそのフーリエ変換

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}, \tag{80}$$

によってフーリエ係数 $v_{\mathbf{q}}$ を導入する*16。式 (32), (80) で書き直してみよう:

$$\begin{aligned}
\hat{V} &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \Psi^\dagger(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}) \\
&= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} c_{\mathbf{k}_1}^\dagger \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}'}}{\sqrt{V}} c_{\mathbf{k}_2}^\dagger \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{V} v_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_3} \frac{e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}'}}{\sqrt{V}} c_{\mathbf{k}_3} \sum_{\mathbf{k}_4} \frac{e^{i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} c_{\mathbf{k}_4}, \\
&= \frac{1}{2V^3} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4, \mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_3} c_{\mathbf{k}_4} \int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} \int d^3\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}'}. \tag{81}
\end{aligned}$$

ここで公式

$$\int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = V \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{0}} \tag{82}$$

を用いると、和のうち $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_4 + \mathbf{q}$, $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 - \mathbf{q}$ の部分のみが残り、 $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}'$, $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}$ と改めて書き直すと、

$$\hat{V} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}' - \mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}}, \tag{83}$$

となる。この式をみると、クーロン相互作用は波数空間では図 2 で表されるような運動量を交換するプロセスとして捉えることができる。

実際の計算では、電子スピンの自由度まで考慮に入れる必要がある。このときは、場の演算子を $\Psi_\sigma(\mathbf{r})$ と書く。これは位置 \mathbf{r} にあるスピン $\sigma (= \uparrow, \downarrow)$ の電子を消す消滅演算子である。同様に $\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} にスピン σ の電子を付け加える生成演算子である。位置表示のハミルトニアンは下記のようになる:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{84}$$

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0 &= \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \Psi_\sigma(\mathbf{r}) \\
\hat{V} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \Psi_\sigma(\mathbf{r}) \tag{85}
\end{aligned}$$

場の演算子を波数表示で書き直すと

$$\Psi_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} c_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{86}$$

$$\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \tag{87}$$

である ($c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}\sigma}$ は波数確定状態の生成消滅演算子)。このとき、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{88}$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \tag{89}$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} v_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}' - \mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{90}$$

*16 今、 $v_{\mathbf{q}}$ の具体的な形は書かないで計算をすすめるが、 $L \rightarrow \infty$ 極限では $v_{\mathbf{q}} = 4\pi/q^2$ である。これは実際に $\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} (4\pi/q^2) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \rightarrow (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{q} (4\pi/q^2) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}$ を極座標を用いて計算していくと確かめられる。最後に $\int_0^\infty dx \sin x/x = \pi/2$ を使う。

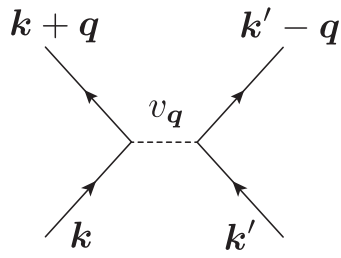


図2 電子間相互作用による電子の散乱プロセス

と書き換えられる。

参考文献

- [1] R. P. ファインマン著、西川恭治監訳、ファインマン統計力学、丸善出版、2012.
- [2] 小形正男、物性物理のための場の理論・グリーン関数-量子多体系をどう解くか?、サイエンス社、2018.
- [3] J.J. サクライ、J. ナポリターノ、現代の量子力学(上) 第2版、吉岡書店、2014.