

多くの粒子からなる量子統計力学を議論するための多粒子系の量子力学について必要な部分をまとめる。

粒子が N 個ある自由な (相互作用のない) 多粒子問題を考えよう。

0.1 自由粒子の古典的運動方程式

まず古典的な自由空間でのニュートンの運動方程式 $(m\ddot{x}, m\ddot{y}, m\ddot{z}) = \vec{0}$ は次の古典的ハミルトニアン (エネルギー) $H_{cl} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$, $\vec{p} = m\vec{v}$ からハミルトン方程式 $\frac{\partial H_{cl}}{\partial p_x} = \dot{x}$, $\frac{\partial H_{cl}}{\partial x} = -\dot{p}_x$, ($x \rightarrow y \rightarrow z$) として得られる。(古典論) ([Q1] これを示せ。) 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。

0.2 自由粒子の (第一) 量子化

H_{cl} において $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}$ とすることにより量子力学のハミルトニアン $H^{1,Q}$ は次のような微分演算子、そして系の状態はその λ 番目の固有関数 $\phi_\lambda(\vec{r})$, $\lambda = 1, 2, \dots$ の線形結合で表される。(固有関数はその固有エネルギー ϵ_λ が小さいものから $1, 2, \dots$ と名前づける。) この対応 $H_{cl} \rightarrow H^{1,Q}$ を (第一) 量子化という。

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

$$H^{1,Q}\phi_\lambda(\vec{r}) = \epsilon_\lambda\phi_\lambda(\vec{r}) \quad (2)$$

なお波動関数は $\int d\vec{r}\phi_\lambda^*(\vec{r})\phi_{\lambda'}(\vec{r}) = \delta_{\lambda\lambda'}$ と規格直交化しておく。ここで系が一辺 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 λ として $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ をとることができ

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

となる。([Q2] これを示せ。)

0.3 多粒子系のハミルトニアン

粒子が N 個ある多粒子問題の場合 j 番目の粒子の座標を $\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ として N 粒子系のハミルトニアンは次のように与えられる。

$$H_N^{1,Q} = \sum_{j=1}^N h_j, \quad (4)$$

$$h_j = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_j^2, \quad \vec{\nabla}_j = \left(\frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial y_j}, \frac{\partial}{\partial z_j}\right). \quad (5)$$

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。このとき 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_Λ 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。(多粒子系の量子力学) (Λ 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。

$$\Phi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1) \phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2) \dots \phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) = \prod_{j=1}^N \phi_{\vec{k}_j}(\vec{r}_j) \quad (6)$$

$$E_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N} = \epsilon_{\vec{k}_1} + \epsilon_{\vec{k}_2} + \dots + \epsilon_{\vec{k}_N} = \sum_{j=1}^N \epsilon_{\vec{k}_j} \quad (7)$$

ただし固有関数の名前付けとしては Λ 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 $\phi_{\vec{k}_j}(\vec{r}_j)$ 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 $\epsilon_{\vec{k}_j}$ 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([2]に注意)。つまり $h_j \phi_{\vec{k}_j}(\vec{r}_j) = \epsilon_{\vec{k}_j} \phi_{\vec{k}_j}(\vec{r}_j)$ 。[Q3] 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 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。

0.4 多粒子系の量子力学と粒子の入れ替えに関する対称性

次に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

$$H_N^{1,Q} \Phi_\Lambda = E_\Lambda \Phi \quad (8)$$

$$\begin{aligned} P_{ij} \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) &= \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \\ &= p_{ij} \Phi_\Lambda(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) \end{aligned} \quad (9)$$

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。

$$\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = +\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_j, \cdots, \vec{r}_i, \cdots) \quad (\text{Boson}) \quad (10)$$

$$\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_i, \cdots, \vec{r}_j, \cdots) = -\Phi_{\Lambda}(\cdots, \vec{r}_j, \cdots, \vec{r}_i, \cdots) \quad (\text{Fermion}) \quad (11)$$

[3] で求めた多粒子系の波動関数 (6) はこの対称性を満たさないので [3] の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

$$\Phi_{\{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\}}^{\text{B}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \quad (12)$$

$$\text{[Boson]} \quad +\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) + \cdots \quad (13)$$

$$= \sum \phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \quad (14)$$

All possible exchange of

$$\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N$$

$$\Phi_{\{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\}}^{\text{F}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \quad (15)$$

$$\text{[Fermion]} \quad -\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) + \cdots \quad (16)$$

$$= \sum (-1)^P \phi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1)\phi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2)\cdots\phi_{\vec{k}_N}(\vec{r}_N) \quad (17)$$

All possible exchange

$$P \text{ of } \vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N$$

$$= \det D(\phi_{\vec{k}_1}\phi_{\vec{k}_2}\cdots\phi_{\vec{k}_N}) \quad \text{Slater 行列式} \quad (18)$$

$$\{D(\phi_{\vec{k}_1}\phi_{\vec{k}_2}\cdots\phi_{\vec{k}_N})\}_{i,j} = \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_j) \quad (19)$$

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。

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

「波数ベクトル \vec{k} で指定される全ての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 \vec{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 \vec{k} の占有数を $n_{\vec{k}}$ として $\{n_{\vec{k}}\}$ 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 $n_{\vec{k}} = 0, 1, 2, 3, \dots$ フェルミ粒子系なら $n_{\vec{k}} = 0, 1$ (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

$$H^{1,Q} \Phi_{\{n_{\vec{k}}\}}^{\text{B,F}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_{\{n_{\vec{k}}\}} \Phi_{\{n_{\vec{k}}\}}^{\text{B,F}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (20)$$

$$E_{\{n_{\vec{k}}\}} = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}} \quad (21)$$

となる。

0.5 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

$$H^{1,Q} \rightarrow H^{2,Q} = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}}, \quad \hat{n}_{\vec{k}} = a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \quad (22)$$

$$\Phi_{\{n_{\vec{k}}\}}^{\text{B,F}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow |\{n_{\vec{k}}\}\rangle = \prod_{\vec{k}} |n_{\vec{k}}\rangle \equiv \prod_{\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{n_{\vec{k}}!}} (a_{\vec{k}}^\dagger)^{n_{\vec{k}}} |0\rangle \quad (23)$$

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 $a_{\vec{k}}^\dagger, a_{\vec{k}}$ は

$$[a_{\vec{k}}^\dagger, a_{\vec{k}}^\dagger]_{\mp} = 0, \quad [a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}]_{\mp} = 0, \quad [a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}'}^\dagger]_{\mp} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (24)$$

をみたす生成消滅演算子である。

これから示せる $\hat{n}_{\vec{k}} |n_{\vec{k}}\rangle = n_{\vec{k}} |n_{\vec{k}}\rangle$ 、 $|n_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\vec{k}}!}} (a_{\vec{k}}^\dagger)^{n_{\vec{k}}} |0\rangle$ ([Q4] これをフェルミ粒子系の場合に示せ。ボーズ粒子系の場合はレポート1ですすでにやってある。) に注意すると $H^{2,Q}$ に対するシュレディンガー方程式は

$$H^{2,Q} |\{n_{\vec{k}}\}\rangle = E_{\{n_{\vec{k}}\}} |\{n_{\vec{k}}\}\rangle \quad (25)$$

$$E_{\{n_{\vec{k}}\}} = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}} \quad (26)$$

とかげエネルギーは [3](7) と同じ形となる。この対応 $H^{1,Q} \rightarrow H^{2,Q}$ を第二量子化という。

なお $\hat{\psi}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) a_{\vec{k}}$ で定義される演算子を用いると、

$$\Phi_{\{n_{\vec{k}}\}}^{\text{B,F}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \{n_{\vec{k}}\} \rangle \quad (27)$$

$$|\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \equiv \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_N) |0\rangle = \prod_{j=1}^N \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_j) |0\rangle \quad (28)$$

さらに

$$H^{2,Q} = \int d\vec{r} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \right) \hat{\psi}(\vec{r}) \quad (29)$$

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：第二量子化の名前の由来。

この第二量子化されたハミルトニアンは粒子数 N を含まない、すなわち任意の粒子数の系を含むことになる。そのため粒子数の変化しうるグランドカノニカル集団を議論する量子統計において特に重要となる。