

多体系の量子力学的記述

目次

1. 量子力学的多粒子系の種類
2. 2粒子系の量子力学
3. 異種の粒子から構成される有限多粒子系
4. 同種粒子の不可識別性
5. スピン自由度をもつ同種の多粒子系の波動関数の
(位置、スピン)交換に対する対称性
6. フェルミ粒子に対するパウリの排他原理
 - 6.1 電子の量子状態の占有の仕方
 - 6.2 スレーター行列式
 - 6.3 どのような場合に、反対称化が重要になるか?
7. ボーズ粒子の量子状態の占有の仕方
8. 複合粒子の量子統計性
9. 金属中の電子集団とバンド理論

Made by R. Okamoto (Kyushu Inst. of Tech.)
Filename=Many-particle-quantum-summary090611c

1. 量子力学的多粒子系の種類

(A) 有限個の粒子から構成される多粒子系

(A1) 異種の粒子から構成される有限多粒子系

(A1-1) 孤立した異種多粒子系

水素原子、電子陽電子対
異種2原子系(COなど)
重陽子

(A1-2) 外場の中の異種多粒子系 外部磁場(または電場)の中の水素原子

(A2) 同種の粒子から構成される有限多粒子系

(A2-1) 孤立した同種多粒子系

核子の多体系としての原子核 (核子=陽子、中性子の総称)
金属原子クラスター

(A2-2) 外場の中の同種多粒子系

He原子中の2電子系
人工原子中の有限多電子系(量子ドット)

半導体界面における有限電子系

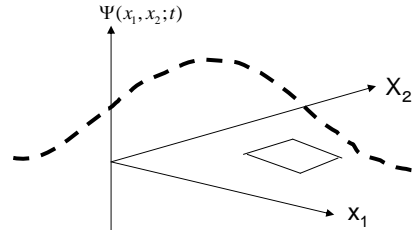
(B) 無限個の粒子から構成される多粒子系

金属中の電子集団

2. 2粒子系の量子力学

簡単のために、1次元(x軸上)の2粒子の運動を考える。3次元に拡張することは容易。

2.1 2粒子系の波動関数とその確率解釈



$$|\Psi(x_1, x_2; t)|^2 \Delta x_1 \Delta x_2$$

領域 $(x_1 \sim x_1 + \Delta x_1), (x_2 \sim x_2 + \Delta x_2)$ に2粒子が存在する確率に比例

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x_1, x_2; t)|^2 dx_1 dx_2 = 1 \quad \text{波動関数の規格化}$$

2. 2 孤立した(外場なし)の相互作用しない2粒子系

$$\text{2粒子系のハミルトニアン} \quad \hat{H}_0 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}$$

$$\text{重心座標と全質量} \quad X \equiv \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{M}, \quad M \equiv m_1 + m_2$$

$$\text{相対座標と換算質量} \quad x \equiv x_1 - x_2, \quad \mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \left(\frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$$

$$\rightarrow x_1 = X + \frac{m_2}{M} x, \quad x_2 = X - \frac{m_1}{M} x$$

$$\text{2粒子系の運動量演算子} \quad \hat{p}_{1x} \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_1}, \quad \hat{p}_{2x} \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_2}$$

$$\rightarrow \hat{p}_{1x} + \hat{p}_{2x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X} \equiv \hat{P}_x$$

ハミルトニアンの重心相対運動分離

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2}$$

$$\widehat{H}_0 \Psi(x_1, x_2; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x_1, x_2; t)$$

$$\Psi(x_1, x_2; t) = \psi(x_1, x_2) \cdot \exp(-iEt/\hbar)$$

$$\psi(x_1, x_2) \equiv \varphi(x)\Phi(X),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} \cdot \Phi(X) - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \Phi(X)}{\partial X^2} \cdot \varphi(x) = E\varphi(x) \cdot \Phi(X)$$

$$\rightarrow \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\varphi''(x)}{\varphi(x)} \right)}_{E_{\text{rel}}} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\Phi''(X)}{\Phi(X)} \right)}_{E_{\text{CM}}} = E$$

$$\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \varphi''(x) = E_{\text{rel}} \varphi(x), \quad -\frac{\hbar^2}{2M} \Phi''(X) = E_{\text{CM}} \Phi''(X)$$

$$E_{\text{rel}} + E_{\text{CM}} = E$$

$$\rightarrow \varphi(x) = \exp(ikx), k \equiv \sqrt{2\mu E_{\text{rel}}/\hbar^2}, \quad \text{相対運動の平面波}$$

$$\Phi(X) = \exp(iKX), K \equiv \sqrt{2ME_{\text{CM}}/\hbar^2}, \quad \text{重心運動の平面波}$$

2.3 孤立した(外場なし)の相互作用する2粒子系

$$\widehat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(|x_1 - x_2|)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \varphi''(x) + V(|x|)\varphi(x) = E_{\text{rel}} \varphi(x), \quad -\frac{\hbar^2}{2M} \Phi''(X) = E_{\text{CM}} \Phi''(X)$$

$$E_{\text{rel}} + E_{\text{CM}} = E$$

→ $\varphi(x)$: 相対運動ポテンシャル内の閉じ込め問題の解,

$$\Phi(X) = \exp(iKX), K \equiv \sqrt{2ME_{\text{CM}}/\hbar^2} \quad \text{重心運動の平面波}$$

異種2粒子系としての水素原子

陽子を静止させた近似計算の結果(電子のエネルギー)

$$E_n = -\frac{R_\infty ch}{n^2}, R_\infty \equiv \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_e e^4}{4\pi c \hbar^2} \quad \begin{array}{l} \text{(陽子質量を無限大にした場合の)} \\ \text{リュドベリ定数} \end{array}$$

$$= 1.09737318 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

陽子と電子の相対運動を考慮した計算の結果(電子のエネルギー)

$$\frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e}$$

$$\rightarrow \mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_p}} \approx \frac{m_e}{1 + \frac{1}{1840}} = m_e (1 - 0.0005434)$$

$$E_n = -\frac{R_{\text{eff}} ch}{n^2}, R_{\text{eff}} \equiv \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\mu e^4}{4\pi c \hbar^2}$$

$$= 1.096775965 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$R_{\text{exp}} = 1.0968 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

3桁から5桁まで
2桁だけより精確になった！！

孤立系の場合

孤立した2粒子系は重心運動と相対運動は厳密に分離される

**例: 水素原子の重心運動は自由粒子的(古典的)であるが、
電子と陽子の間の相対運動は量子力学的である！！**

孤立した3粒子以上の多粒子系:

重心運動をいかに厳密に、または効率的に分離するかがポイント！！

重心運動の混入による架空の効果が内部運動に影響する！！

厳密に分離するにはヤコビ座標(Jacobi coordinates)の導入が不可欠。

多粒子系の重心運動は自由粒子の運動(=古典的運動！)

多粒子系においては内部運動こそが量子力学的運動

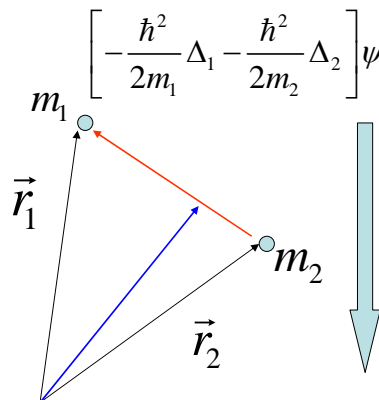
気体の古典統計力学では、水素原子の重心運動だけを考え、
相対運動(電子の励起)を無視した。

熱的揺らぎは $k_B T$ 程度で、常温では約0.025 eV程度。電子の励起エネルギーは
数eV程度であるから、常温では内部運動(電子の励起)の効果は無視できる。

3. 異種の粒子から構成される有限多粒子系

(1) 孤立した異種多粒子系

異種原子からなる2原子分子(COなど)



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\vec{R} \equiv \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M}, \quad \vec{r} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$$M \equiv m_1 + m_2, \quad \mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f(\vec{r}) F(\vec{R}), \quad E = E_{\text{rel}} + E_{\text{CM}}$$

ボルン・オッペンハイマー近似

(Born-Oppenheimer approximation)

分子の運動を考える際、原子核の質量は電子の質量の数千倍であるから、
(陽子の質量) = 1840 × (電子の質量)

原子核の運動は比較的ゆっくりで、電子が原子核に相対的に運動している間は「静止」していると扱ってもよいとみなす。

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{electron}} + \hat{H}_{\text{electron-nucleus}} + \hat{H}_{\text{nucleus}}$$

$$\approx \hat{H}_{\text{electron}} + \hat{H}_{\text{electron-nucleus}}$$

重心運動

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} F(\vec{R}) = E_{\text{CM}} F(\vec{R})$$
$$\rightarrow F(\vec{R}) = C \exp(-i\vec{P} \cdot \vec{R} / \hbar)$$

平面波 自由粒子的運動

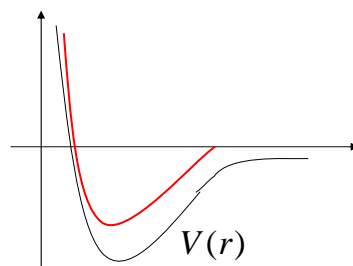
古典的運動

相對運動

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r f(\vec{r}) + V(r) f(\vec{r}) = E_{\text{rel}} f(\vec{r})$$

$$\downarrow f(\vec{r}) = f(r, \theta, \phi) = \frac{R(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 R_{n\ell}(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_{n\ell}(r) = E_{\text{rel}} R_{n\ell}(r)$$



遠心カポテンシャル

微小振幅近似

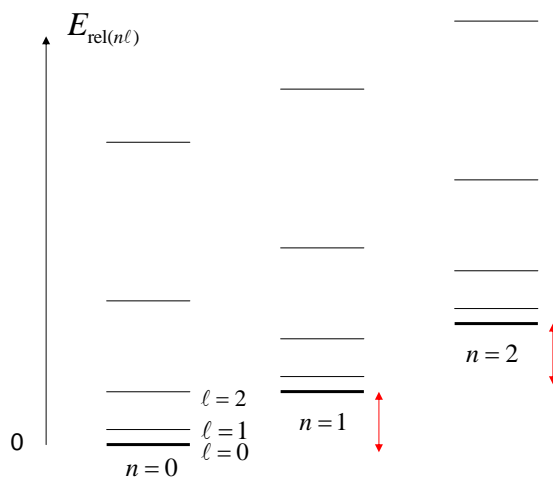
$$\begin{aligned}
 W(r) &\equiv V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \\
 &\cong W_\ell(r_\ell) + \left. \frac{dW_\ell(r_\ell)}{dr} \right|_{r=r_\ell} (r-r_\ell) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2W_\ell(r_\ell)}{dr^2} \right|_{r=r_\ell} (r-r_\ell)^2 + \dots \\
 &\cong W_\ell(r_\ell) + \frac{1}{2} \mu (\omega_\ell)^2 x^2 \quad x \equiv r - r_\ell
 \end{aligned}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 R_{n\ell}}{dx^2} + \left[V(r_\ell) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\Theta_\ell} + \frac{1}{2} \mu \omega_\ell^2 x^2 \right] R_{n\ell} \cong E_{\text{rel}} R_{n\ell}$$

$$\Theta_\ell \equiv \mu r_\ell^2 \quad : \text{慣性モーメント}$$

回転-振動スペクトル

$$E_{\text{rel}(n\ell)} = V(r_\ell) + \hbar \omega_\ell \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\Theta_\ell}; \quad n = 0, 1, 2, \dots, \ell = 0, 1, 2, \dots$$



4. 同種粒子は互いに区別できない (同種粒子の不可識別性)

原子以下の階層では、同じ種類の[量子的]粒子のそれぞれを区別できない。

「同じ種類の[量子的]粒子」とは、質量、電荷、スピンなどが同じ、物理的な条件が同じであれば、全く同様に振舞う[量子的]粒子のことをいう。

$$m_e = 0.91093897 \times 10^{-30} \text{ kg}$$

$$e = 1.6021773 \times 10^{-19} \text{ coul}$$

$$\mu = -1.00115962 \mu_B$$

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

運動の軌跡から区別することもできない。

ある時刻で2つの[量子的]粒子が空間的に異なる場所にいたとしても、時間の経過とともに波動関数が広がってゆき、2つの粒子の存在確率密度は重なっていく！

力学的な性質からも区別することもできない。

運動量が交換するなどの相互作用がある。

個々の電子や個々のクォークはなぜ互いに瓜二つなのか？

- 粒子はそれ自体独立した存在ではなく、ある量子場の特殊な表れ(「よじれ」)
- 全体的に見れば、量子場はいつでも皆同じ
- 固体のように見える物質も、ぜんぜん場所をとることのない量子場の表れにすぎない。
- 物質粒子とは単に量子場がたまたま集中しているところ、風呂場の蒸気が凝縮して水滴になるように、物質粒子は場から凝縮してくるのだ。

5. スピン自由度をもつ同種の多粒子系の波動関数の (位置、スピン)交換に対する対称性

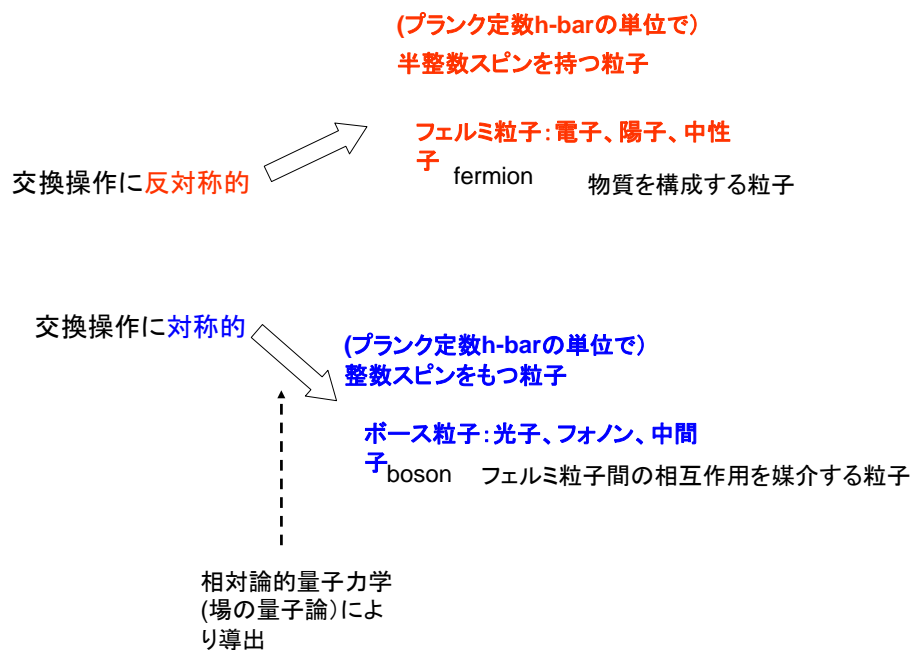
$$\psi = \psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2)$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &\equiv \psi(\vec{r}_2, s_2, \vec{r}_1, s_1) \\ &= \lambda \psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \end{aligned}$$

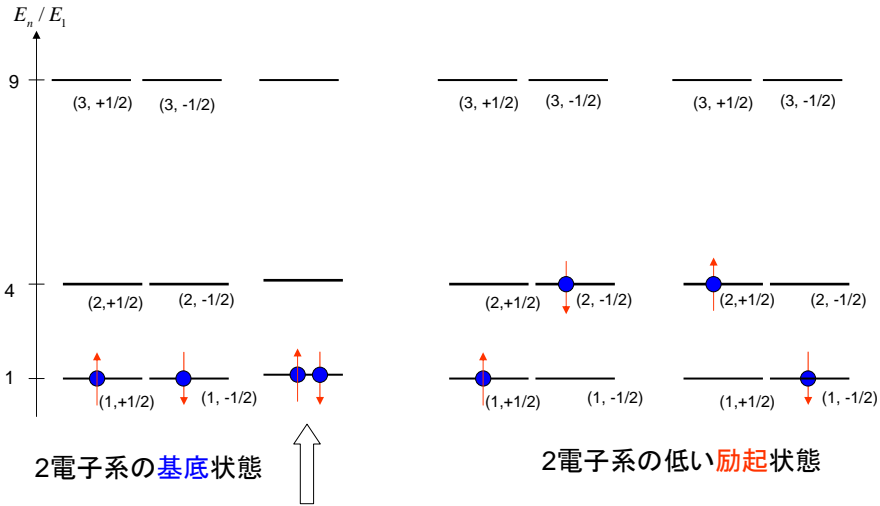
$$\begin{aligned} (\hat{P}_{12})^2\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= \lambda^2\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \\ \longrightarrow \lambda &= \pm 1 \end{aligned}$$

$$\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = \psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2): \text{対称}$$

$$\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = -\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2): \text{反対称}$$



(スピン自由度ありの場合) 量子状態; (n, m_s)



↑
スピンについて縮退がある場合、
(スピン上下を持つ電子2個占有などと)
まとめて表現することが多いので注意

6.2 スレーター行列式

フェルミ粒子系に対する反対称規格化状態

$$\int \varphi_a^*(\vec{r}_k, s_k) \varphi_b(\vec{r}_k, s_k) d\vec{r}_k = \delta_{ab} \quad (k=1,2)$$

$$\begin{aligned} \psi_{a_1, a_2}(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{a_1}(\vec{r}_1, s_1) \varphi_{a_2}(\vec{r}_2, s_2) - \varphi_{a_2}(\vec{r}_1, s_1) \varphi_{a_1}(\vec{r}_2, s_2) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{a_1}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_{a_1}(\vec{r}_2, s_2) \\ \varphi_{a_2}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_{a_2}(\vec{r}_2, s_2) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

$$\psi_{a_1, a_2}(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = -\psi_{a_1, a_2}(\vec{r}_2, s_2, \vec{r}_1, s_1)$$

$$\iint \psi_{a_1, a_2}^*(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \psi_{a_1, a_2}(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = 1$$

どのような場合に、反対称化が重要になるか？

地球上にある1個の水素原子と月の上のもう1個の水素原子を考えたとき、2つの水素原子の2つの電子間に反対称化を考慮する必要があるか？

→ 十分遠方にある電子間の反対称化は考慮する必要はない！

説明: 相関のない2電子系の波動関数 $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2)$

反対称化された2電子系の波動関数

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \frac{1}{N} [\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_b(\vec{r}_1)\varphi_a(\vec{r}_2)]$$

$$1 = \iint \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2$$

$$\rightarrow N^2 = 2 \left(1 + \left| \int \varphi_a^*(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 \right|^2 \right) \equiv 2(1 + |S_{ab}|^2),$$

$$S_{ab} \equiv \int \varphi_a^*(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$$

ラベルaの電子がある空間領域 V_a に存在する確率

相関のない波動関数の場合

$$P(V_a) \equiv \iint_{V_a} \Phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 = \int_{V_a} |\varphi_a(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1$$

ラベルbの電子の座標についての積分は全領域について実行

反対称化された波動関数の場合

$$\begin{aligned} P_{antisym}(V_a) &\equiv \iint_{V_a} \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \\ &= \frac{2}{N^2} \int_{V_a} |\varphi_a(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 - \frac{2}{N^2} \int_{V_a} \varphi_a^*(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 \int_{V_a} \varphi_b^*(\vec{r}_2)\varphi_a(\vec{r}_2)d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

ラベルaは、そのラベルをもつ両方の波動関数に現れているために、干渉項は領域 V_a にわたる両方の積分をもつ。

領域 V_a に存在する確率が、相関のない場合と反対称化された場合で相違が顕著になるのは、重なり積分が変数の領域 V_a において重要であるときのみである。



(基底状態の)波動関数は束縛状態に対しては指数関数的に減少するので、この重なり積分が重要になるのは、原子がお互いに非常に接近している場合のみである。

$$\varphi_a(x) = e^{-\beta x^2}, \varphi_b(x) = e^{-\beta(x-L)^2}$$

$$\rightarrow \int_{V_a} \exp[-\beta x^2 - \beta(x-L)^2] dx \propto \exp(-\beta L^2 / 2)$$

$$\rightarrow 0 \quad (\text{as } L \rightarrow \infty)$$

パウリ原理は原子や分子において考慮されるべきものであるが、原子が十分に離れている場合に状況では考慮する必要はない。

原子間隔が数オングストロームである結晶格子においてさえ、重なり積分はしばしば小さくて、反対称化は不要である。

水素原子の平均半径としてのボーア半径 $a_B \approx 0.53\text{\AA}$

Nフェルミ粒子系

$$\hat{P}_{k\ell} \psi(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_\ell, \dots, \xi_N)$$

$$\equiv \psi(\xi_1, \dots, \xi_\ell, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N)$$

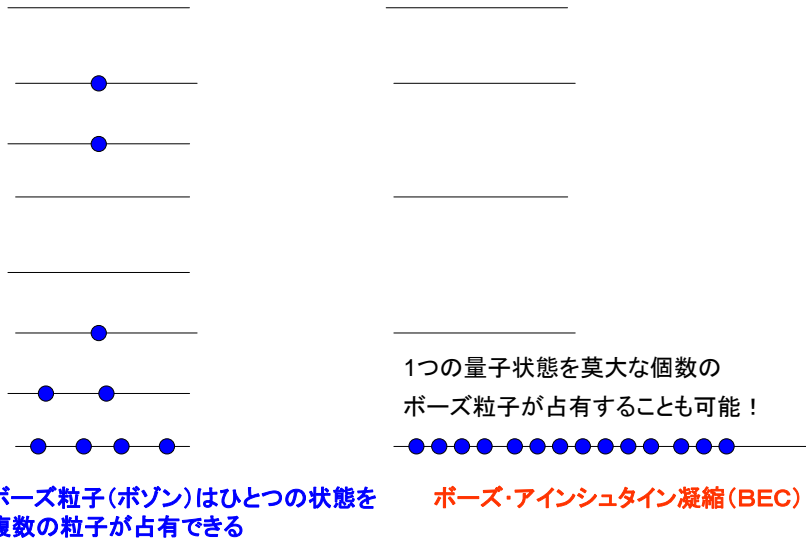
$$= -\psi(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_\ell, \dots, \xi_N)$$

$$(\vec{r}_k, s_k) \equiv \xi_k$$

$$\int \varphi_a^*(\vec{r}_k, s_k) \varphi_b(\vec{r}_k, s_k) d\vec{r}_k = \delta_{ab} \quad (k=1, 2, \dots, n)$$

$$\psi_{a_1 \dots a_N}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{a_1}(\xi_1) & \varphi_{a_1}(\xi_2) & \dots & \varphi_{a_1}(\xi_N) \\ \varphi_{a_2}(\xi_1) & \varphi_{a_2}(\xi_2) & \dots & \varphi_{a_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{a_N}(\xi_1) & \varphi_{a_N}(\xi_2) & \dots & \varphi_{a_N}(\xi_N) \end{vmatrix}$$

7. ボーズ粒子の量子状態の占有の仕方



8. 複合粒子の量子統計性

フェルミ粒子の**奇数個**から構成される複合粒子：**フェルミ粒子**

フェルミ粒子の**偶数個**から構成される複合粒子：**ボーズ粒子**

9. 無限個の粒子から構成される多粒子系 金属中の電子集団とバンド理論

固体が金属か絶縁体であるかは、固体内の電子の運動状態により決まる。

(1) 固体内で電子が感ずるポテンシャルが一定値 V_0 の場合：

自由電子ガス模型(フェルミガス模型)

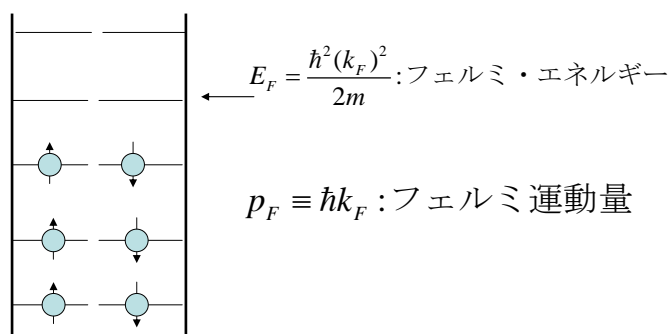
自由電子に対して長さ L の周期的境界条件を設定すると、
電子の固有関数は平面波となる。(簡単のため、1次元の場合を考える)

$$\phi_k(x) = \frac{\exp(ikx)}{\sqrt{L}}, (k = \frac{2\pi}{L}n, n = 0, 1, 2, \dots)$$

固有エネルギー

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 + V_0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

固有エネルギーは一般には離散的であるが、
長さ L が十分に大きければ、連続的な値をとる。



(2) 固体内で電子が感ずるポテンシャルが原子近傍に限定される場合： 電子状態のバンド理論

1次元(長さL)で、同じ原子が等間隔a(=格子定数)で並び、
周期的ポテンシャルが作用すると仮定。 $V(x+a)=V(x)$

$$\phi_k(L) = \phi_k(0); (L = Na)$$

$$\phi_k(x+a) = c\phi_k(x); (|c|=1)$$

$$\rightarrow \phi_k(x+a) = e^{ikx}\phi_k(x): \text{Blochの定理}$$

$$\phi_k(x): \text{Bloch関数}$$

N個の原子からなる系で、原子間の重なりが無視できると、
n番目の原子の電子の波動関数 $\phi^n(x)[\phi^n(x+a) = \phi^{n-1}(x)]$

$$\phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikna} \phi^n(x)$$