

量子力学C

石原担当分

I. 多粒子系の記述

同種粒子

Bose粒子、Fermi粒子

独立粒子近似

ヘリウム原子

Hartree-Fockの近似

II. 第2量子化法

調和振動子の記号的解法(復習)

Bose粒子

Fermi粒子

場の演算子

縮退した電子気体

III. 電磁場の量子化

原子による電磁波の吸収と放出

電気双極子近似

輻射場の量子化

IV. 量子力学における表示

Schrödinger表示

Heisenberg表示

相互作用表示

V. 線形応答理論

密度行列の摂動展開

VI. Green関数と場の理論

Green関数

多粒子系のGreen関数

Green関数と物理量の関係の例

<http://www.ishi-lab.mp.es.osaka-u.ac.jp/>

ID: quantum2019

Password: nonlocal

I. 多粒子系の記述

§ 0. 多体系

水素 一体問題... 重心運動、相対運動の分離
電子と陽子の異種粒子... 同種粒子の統計性は現れない

現実の系はほとんどが多体問題として扱われるべき系

相互作用する多体系 同種粒子により構成される多体系

単に数が増えるだけではない... 全く新しい物理的問題

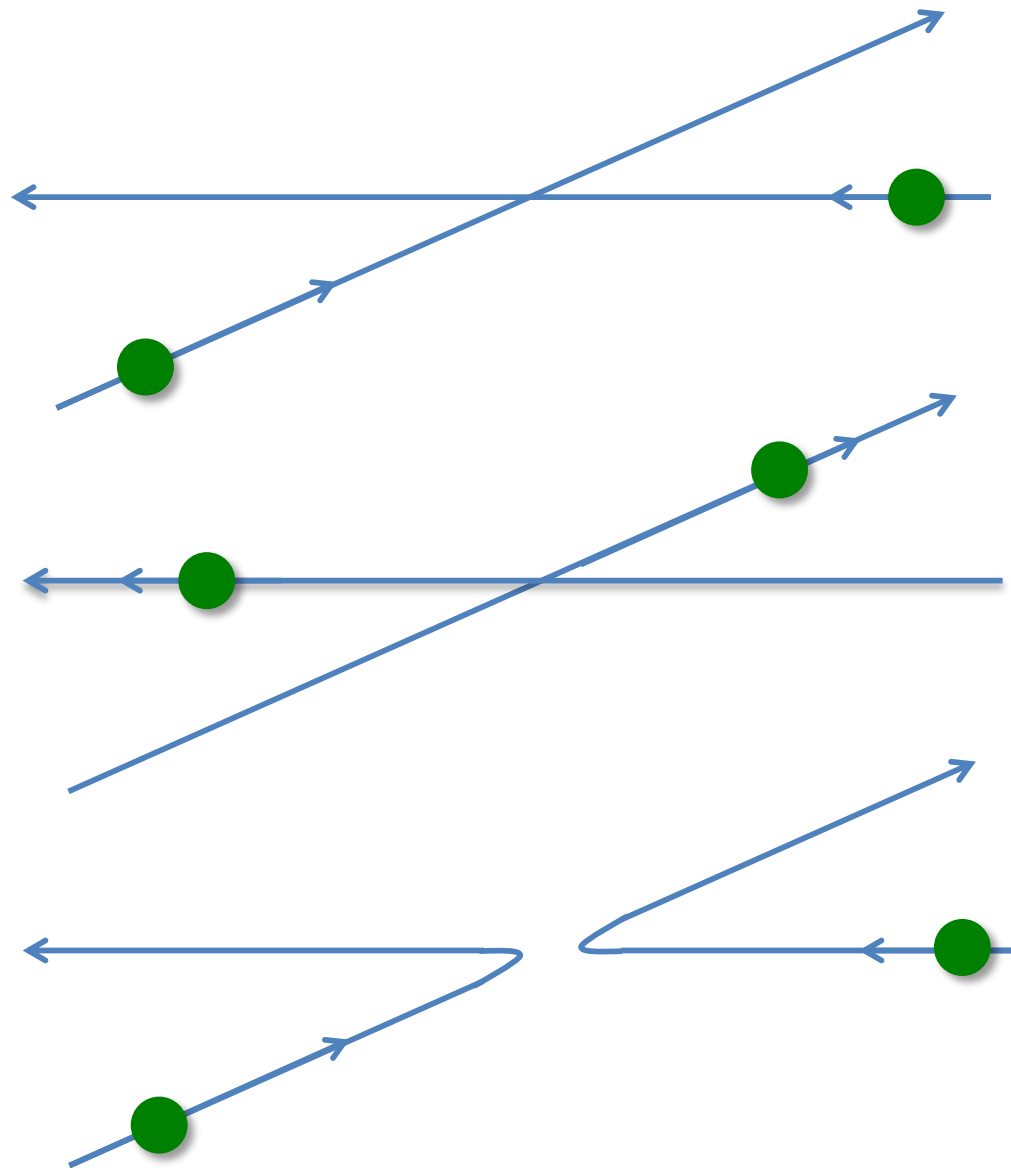
引力、斥力などの相互作用が無くても、多粒子系には古典力学では
現れなかった量子力学特有の法則が現れる

→ 同種粒子の識別不可能性。

粒子を互いに識別することが「原理的に」不可能

原理的な識別不可能性をどの様に量子力学の体系に組み入れるか

§ 1. 同種粒子



相互作用しない2粒子系の波動関数

波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ は2つの粒子のそれぞれの座標) が $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$ と因数分解できると仮定する。($\varphi(\mathbf{r}_1)$ 、 $\varphi(\mathbf{r}_2)$ は規格化されているとする。) このとき、これら粒子の一つ一つに対して行われる測定の間に関係はなし。

粒子1に対して行われる測定値に関する計算は、いつでももう一つの粒子とは関係なく波動関数 $\varphi(\mathbf{r}_1)$ を持つ1粒子として扱うことが出来る。
相互作用のないとき(あるいは無視して良いとき) 因数分解の性質は時間が経過しても変化しない。

粒子1, 粒子2に対するHamiltonian、 $H = H_1 + H_2$ において H_1 は $\mathbf{r}_1$ の関数にのみ作用、 H_2 は $\mathbf{r}_2$ の関数にのみ作用。

初期時刻において $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t_0) = \varphi(\mathbf{r}_1; t_0)\varphi(\mathbf{r}_2; t_0)$ 、と仮定。 $\varphi(\mathbf{r}_1; t)$ と $\varphi(\mathbf{r}_2; t)$ を Schrödinger方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}_1; t) = H_1 \varphi(\mathbf{r}_1; t) \qquad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}_2; t) = H_2 \varphi(\mathbf{r}_2; t)$$

の解で、初期条件を $\varphi(\mathbf{r}_1; t_0)$ 、 $\varphi(\mathbf{r}_2; t_0)$ とする。 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) = \varphi(\mathbf{r}_1; t)\varphi(\mathbf{r}_2; t)$ はこの系の Schrödinger方程式を満たす。なぜなら、

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= i\hbar \left(\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_1; t)}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}_2; t) + \varphi(\mathbf{r}_1; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_2; t)}{\partial t} \right) \\
&= \{H_1 \varphi(\mathbf{r}_1; t)\} \varphi(\mathbf{r}_2; t) + \varphi(\mathbf{r}_1; t) \{H_2 \varphi(\mathbf{r}_2; t)\} \\
&= H_1 \varphi(\mathbf{r}_1; t) \varphi(\mathbf{r}_2; t) + H_2 \varphi(\mathbf{r}_1; t) \varphi(\mathbf{r}_2; t) = (H_1 + H_2) \varphi(\mathbf{r}_1; t) \varphi(\mathbf{r}_2; t) = H \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)
\end{aligned}$$

すなわち、どの瞬間においても、各粒子に対して得られる測定値の統計の間には何の関係もない。

相互作用する場合

一般には(相互作用がある場合には) $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は $\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$ の形には書けない。しかし $\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$ の形の波動関数の線形結合で表すことができる。例えば、 $\mathbf{r}_1$ の座標の完全直交規格化系に属する関数の級数として $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ を展開すれば、展開の係数は $\mathbf{r}_2$ の関数だから、そのような形となる。

すなわち、系全体の波動関数の空間は、各部分系に関する波動関数 $\varphi(\mathbf{r}_1)$ と $\varphi(\mathbf{r}_2)$ の積の線形結合によって作られる。

ベクトルの言葉で言えば、関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ の空間は関数 $\varphi(\mathbf{r}_1)$ の空間と、関数 $\varphi(\mathbf{r}_2)$ の空間とのテンソル積である。

同種2粒子系に見る多粒子系特有の法則（見分けがつかないことを表す）

2粒子系の波動関数を1粒子系の部分空間の完全系で展開。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} C(\lambda_1, \lambda_2, t) \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_2)$$

1番目の粒子が v_1 に、2番目の粒子が v_2 にある確率振幅は、

$$\begin{aligned} \iint \phi_{v_1}^*(\mathbf{r}) \phi_{v_2}^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' &= \iint \phi_{v_1}^*(\mathbf{r}) \phi_{v_2}^*(\mathbf{r}') \sum_{\lambda_1, \lambda_2} C(\lambda_1, \lambda_2, t) \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}) \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{\lambda_1, \lambda_2} C(\lambda_1, \lambda_2, t) \delta_{v_1, \lambda_1} \delta_{v_2, \lambda_2} = C(v_1, v_2, t) \end{aligned}$$

1番目と2番目を入れ替えた状態とは原理的に区別できない。すなわち

$C(v_1, v_2, t) = \varepsilon C(v_2, v_1, t)$ 、 $C(v_2, v_1, t) = \varepsilon C(v_1, v_2, t)$ 、2回入れ替えると元に戻る。

よって $\varepsilon^2 = 1$ 、 $\varepsilon = \pm 1$

すなわち、 $C(v_1, v_2, t) = \pm C(v_2, v_1, t)$ が成立すべき。

これより、 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) = \pm \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; t)$ も成り立つ。

座標を入れ替えて係数を計算、

$$\begin{aligned} \iint \phi_{v_1}^*(\mathbf{r}) \phi_{v_2}^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' &= \iint \phi_{v_1}^*(\mathbf{r}) \phi_{v_2}^*(\mathbf{r}') \sum_{\lambda_1, \lambda_2} C(\lambda_1, \lambda_2, t) \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}') \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{\lambda_1, \lambda_2} C(\lambda_1, \lambda_2, t) \delta_{v_1, \lambda_2} \delta_{v_2, \lambda_1} = C(v_2, v_1, t) \end{aligned}$$

$C(v_1, v_2, t) = \pm C(v_2, v_1, t)$ であるから、ただちに $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) = \pm \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; t)$ が分かる。

同種粒子系に対して新しく学んだ法則

「同種粒子の波動関数(または複素振幅)は粒子座標(または各粒子の状態指定量子数)について対称か、反対称である。」

対称性、反対称性は粒子固有の性質 時間的に不変

互換演算子を導入。

$P_{12}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; t)$ 、 $P_{12}\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$ であるから $P_{12}^2 = 1$

P_{12} は Hermite 演算子、固有値は ± 1

対称関数は+1に属する P_{12} の固有関数。反対称関数は-1に属する P_{12} の固有関数。

逆演算子 $P_{12}^{-1} = P_{21}$ あり。

$P_{12}H\Psi$ は状態 $H\Psi$ の1番目と2番目の粒子変数を取り替えたもの。一方、

$P_{12}H\Psi = P_{12}HP_{12}^{-1}(P_{12}\Psi)$ 、 $P_{12}\Psi$ は Ψ の1と2を取り替えたものだから、 $H' = P_{12}HP_{12}^{-1}$

は H において1と2を取り替えたもの。ところで $H' = H$ のはず。従って $HP_{12} = P_{12}H$

が成り立つ。つまり H と P_{12} は交換可能。従って P_{12} は運動の定数。

時間発展 $\Psi(t) = e^{-iHt/\hbar}\Psi(t_0)$ に対して $P_{12}\Psi(t) = e^{-iHt/\hbar}P_{12}\Psi(t_0)$ が成り立つ。

§ 2. Bose粒子、Fermi粒子

2粒子系の場合

反対称の場合、 $C(v_1, v_2, t)$ において $v_1 = v_2$ とおけば直ちに $C(v_1, v_2, t) = 0$ 、つまり粒子2個が一つの状態 v_1 にある確率がゼロとなる。同様に $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1; t) = 0$ 、2個の粒子が同じ位置を占有できない。

対称な場合は2個の粒子が同時に同じ状態、または同じ位置を占めることができる。

粒子状態が2個のみの場合、反対称の場合は、 $C(a, b, t) = -C(b, a, t)$ 、 $C(a, a, t) = C(b, b, t) = 0$ だから、一方が a 、一方が b のひとつの状態しか存在しない。

対称な場合は、一方が a 、一方が b 、両方 a 、両方 b の3通りの状態が存在。
対称性により集団状況が異なる。古典粒子の場合は4通りの状態がある。

識別不可能性は波動関数の対称性、反対称性に反映し、古典論にはない特異な集団状況を生み出す。

多数個の同種粒子系の場合

波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) = 0$ の任意の2個の粒子座標 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$ の入れ替えに対して、
 $\Psi(\dots \mathbf{r}_i, \dots \mathbf{r}_j \dots) = -\Psi(\dots \mathbf{r}_j, \dots \mathbf{r}_i \dots)$ となる反対称と、
 $\Psi(\dots \mathbf{r}_i, \dots \mathbf{r}_j \dots) = \Psi(\dots \mathbf{r}_j, \dots \mathbf{r}_i \dots)$ となる対称な場合がある。

前者の性質を持つもの Fermi粒子、fermion

後者の性質を持つもの Bose粒子、boson

fermionは一つの状態に1個の粒子しか入れない。

Pauliの排他律。Fermi-Dirac統計。

bosonは一つの状態に何個でも入ることが出来る。

Bose-Einstein統計。

fermion....電子、陽子、中性子、 μ 中間子

. . . 質量数が奇数の原子核。スピン角運動量が半整数。

boson.....光子、 π 中間子

. . . 質量数が偶数の原子核。スピン角運動量が(0も含めて)整数。

これらの理由の合理的説明については、相対論的場の量子論で展開される。

非相対論的量子力学の枠内では、この原理は経験的要請として受け入れる。

N個の粒子からなる系の対称関数、反対称関数

N個の粒子からなる系の状態関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)$ は一般に対称関数でも反対称関数でもない。

[対称関数の作り方]

$$\Psi^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) = \frac{C}{N!} \sum_P P \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)$$

Cは規格化定数、Pに関する和はN個の変数のN!個の可能な全ての置換についての和。

[反対称関数の作り方]

$$\Psi^{(A)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) = \frac{C}{N!} \sum_P (-1)^P P \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)$$

$(-1)^P$ の因子は、変数の組を入れ替えるとき2個の変数の偶数回の入れ替えから成っていたら正、奇数回なら負となるように付けている。粒子2個の場合には

$$\Psi^{(S)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) = \frac{C}{2!} \{ \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) + \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t) \}$$

$$\Psi^{(A)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) = \frac{C}{2!} \{ \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) - \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t) \}$$

スピンを考慮した場合(電子)数

もしHamiltonianが2電子の空間座標 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ に関係した部分とスピン座標 (σ_1, σ_2) に関係した部分の和で書けるなら $\Psi(q_1, q_2; t)$ (q はスピン座標も含めた座標)は $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ の積で表される。

$$\Psi(q_1, q_2; t) = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) \chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ のそれぞれについての座標の入れ替えに対して対称と反対称があるが、 $\Psi(q_1, q_2; t)$ が反対称であるためには、
 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ が対称なら $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ は反対称、
 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ が反対称なら $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ は対称、でなければならない。

§ 3. 独立粒子近似

粒子間の相互作用が無視できる特別な場合を考える。

N 個の同種粒子が、ある共通の外的ポテンシャル V の作用の下に独立に運動しているとする。

$$H = H_1 + H_2 + \cdots + H_N \qquad H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(q_i)$$

ただし m は粒子の質量。 m 、 $V(q_i)$ はどの粒子に対しても同じ。

それぞれの粒子に対して $H_i \varphi_v(q_i) = E_v \varphi_v(q_i)$ が成立するとし、

$$\Psi_{m,n,\dots,r}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \cdots \varphi_r(q_N) \qquad (1)$$

全系のエネルギーは $E = E_m + E_n + \cdots + E_r$

いまのところ(1)は対称にも反対称にもなっていない。

[Bose粒子の場合]

量子数の組 $(m, n, \dots, r)$ を固定して、粒子を指定する変数 $(q_1, q_2, \dots, q_N)$ に対して可能な全ての置換をほどこして $N!$ 個の関数の和を取ればよい。

$$\Psi_{m,n,\dots,r}^{(S)}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{C}{N!} \sum_P \{ \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \cdots \varphi_r(q_N) \}$$

例えば3粒子系の場合だと

$$\begin{aligned} \Psi_{m,n,\dots,r}^{(S)}(q_1, q_2, q_3) = \frac{C}{3!} [& \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \varphi_r(q_3) + \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_3) \varphi_r(q_2) \\ & + \varphi_m(q_2) \varphi_n(q_1) \varphi_r(q_3) + \varphi_m(q_2) \varphi_n(q_3) \varphi_r(q_1) \\ & + \varphi_m(q_3) \varphi_n(q_1) \varphi_r(q_2) + \varphi_m(q_3) \varphi_n(q_2) \varphi_r(q_1)] \end{aligned}$$

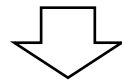
固有関数 $\varphi_v(q_i)$ の積で多粒子系が表される。量子数については各粒子に対して皆同じ Hamiltonian なので、下から $k_1, k_2, \dots, k_\infty$ とする。

1番目、2番目の粒子の量子数 k_2 が、3番目の粒子の量子数が k_4 の場合。

$$\begin{aligned} \Psi_{k_2, k_2, k_4}^{(S)}(q_1, q_2, q_3) = \frac{C}{3!} [& \{ \varphi_{k_2}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) + \varphi_{k_2}(q_2) \varphi_{k_2}(q_1) \} \varphi_{k_4}(q_3) \\ & + \{ \varphi_{k_2}(q_1) \varphi_{k_2}(q_3) + \varphi_{k_2}(q_3) \varphi_{k_2}(q_1) \} \varphi_{k_4}(q_2) \\ & + \{ \varphi_{k_2}(q_2) \varphi_{k_2}(q_3) + \varphi_{k_2}(q_3) \varphi_{k_2}(q_2) \} \varphi_{k_4}(q_1)] \end{aligned}$$

この状態を作るには量子数が k_2 の値を取る粒子数 ($n_2=2$) に等しい固有関数と、量子数が k_4 の値を取る粒子数 ($n_4=1$) に等しい固有関数の積 $\varphi_{k_2}() \varphi_{k_2}() \varphi_{k_4}()$ をとり、空欄に3個の変数を可能な順序で書き込み加えればよい。

どの粒子が、どの状態にあるかは関係なく、量子数の値の組のそれぞれの値を取る粒子の個数、 $n_1, n_2, \dots, n_\infty$ を指定するだけで決まる！



数表示 (number representation)

規格化定数Cは

$$\int \Psi_{m,n,\dots,r}^{(S)}(q_1, q_2, \dots, q_N)^* \Psi_{m,n,\dots,r}^{(S)}(q_1, q_2, \dots, q_N) dq_1 dq_2 \dots dq_N = 1 \text{ より決定。}$$

$$\Psi_{m,n,\dots,r}^{(S)}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N! n_1! n_2! \dots n_\infty!}} \sum_P P \{ \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \dots \varphi_r(q_N) \}$$

教科書によっては $\Psi_{m,n,\dots,r}^{(S)}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{n_1! n_2! \dots n_\infty!}} \sum_P P \{ \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \dots \varphi_r(q_N) \}$

となっているが、これらの違いは、例えば1つの状態に2個の粒子がはいっている場合、

後者は $\frac{\sqrt{2!}}{\sqrt{2! \cdot 0! \cdot 0! \dots}} \varphi_1(q_1) \varphi_1(q_2)$ 前者は $\frac{1}{\sqrt{2! \cdot 2! \cdot 0! \cdot 0! \dots}} \{ \varphi_1(q_1) \varphi_1(q_2) + \varphi_1(q_2) \varphi_1(q_1) \}$

という書き方をしている。

$$\text{例、 } \Psi_{m,n}^{(S)}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) + \varphi_m(q_2) \varphi_n(q_1) \}$$

$$m = n \text{ のとき、 } \Psi_{k,k}^{(S)}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{\dots 2! \cdot 0! \dots 2! \dots 0!}} \{ \varphi_k(q_1) \varphi_k(q_2) + \varphi_k(q_2) \varphi_k(q_1) \} = \varphi_k(q_1) \varphi_k(q_2)$$

Bose粒子は同一の状態に何個でも入ることができる。

巨視的な数が入るとBose-Einstein凝縮。

[Fermi粒子の場合]

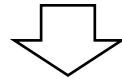
$$\Psi_{m,n,\dots,r}^{(A)}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{n_1! n_2! \dots n_\infty!}} \sum_P (-1)^P \{ \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \dots \varphi_r(q_N) \} \quad (2)$$

3粒子系のとき、

$$\begin{aligned} \Psi_{m,n,\dots,r}^{(A)}(q_1, q_2, q_3) = \frac{C}{3!} [& \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \varphi_r(q_3) - \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_3) \varphi_r(q_2) \\ & - \varphi_m(q_2) \varphi_n(q_1) \varphi_r(q_3) + \varphi_m(q_2) \varphi_n(q_3) \varphi_r(q_1) \\ & + \varphi_m(q_3) \varphi_n(q_1) \varphi_r(q_2) - \varphi_m(q_3) \varphi_n(q_2) \varphi_r(q_1)] \end{aligned}$$

3個の量子数のうちどれか2個が等しいと0になる。

一般に式(2)で $m, n, \dots, r$ のうちどれか2個の取る値が等しいとき(2)は0。
Fermi粒子は同一の状態にたかだか1個しか存在し得ない。



Pauliの排他律

同ースピン状態にある電子は同一軌道上にただ一つ。
(このため物質には特定の大きさがある。)

規格化定数 C を決めると、(2)は

$$\Psi_{m,n,\dots,r}^{(A)}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_m(q_1) & \varphi_m(q_2) & \cdots & \varphi_m(q_N) \\ \varphi_n(q_1) & \varphi_n(q_2) & \cdots & \varphi_n(q_N) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \varphi_r(q_1) & \varphi_r(q_2) & \cdots & \varphi_r(q_N) \end{vmatrix} \quad \text{Slater行列式}$$

2個の量子状態が等しいと0になる。

一般に粒子の波動関数に重なり合いのない時は対称化、反対称化の必要はない。

§ 4. ヘリウム原子

電子の2倍の大きさの正電荷の原子核と二つの電子からなる。

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{2e^2}{|\mathbf{r}_1|} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{|\mathbf{r}_2|} \right) + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ は各電子の原点からの位置ベクトル。 $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$

$H\Psi = E\Psi$ の解は (スピン変数による部分 χ は分離して)

$$\Psi = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi$$

e^2 / r_{12} を摂動としてエネルギー固有値を求める。

(相互作用を摂動にするのは良い近似ではないが、物理的描像が得やすい。)

非摂動系の固有関数 $\varphi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 、エネルギー固有値 $E^{(0)}$ は水素型の方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{2e^2}{r} \right) \varphi_n(\mathbf{r}) = E_n \varphi_n(\mathbf{r})$$

の解より $\varphi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2)$ 、 $E^{(0)} = E_n + E_{n'}$ で与えられる。

n は (n, l, m) をまとめたもの。

$n \neq n'$ のとき、 $\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ を交換したのも固有関数 (交換縮退)

第0近似では、

$$\varphi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) + b \varphi_n(\mathbf{r}_2) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1)$$

縮退のある場合の摂動論により、展開の1次まで取って

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} \quad \varphi = \varphi^{(0)} + \lambda \varphi^{(1)}$$

$$(H_0 + \lambda V)(\varphi^{(0)} + \lambda \varphi^{(1)}) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)})(\varphi^{(0)} + \lambda \varphi^{(1)})$$

λ の一次の項のみ残すと

$$H_0 \varphi^{(1)} + V \varphi^{(0)} = E^{(0)} \varphi^{(1)} + E^{(1)} \varphi^{(0)}$$

$$(H_0 - E^{(0)}) \varphi^{(1)} = (E^{(1)} - V) \varphi^{(0)}$$

左から $\varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}^*(\mathbf{r}_2)$ をかけて積分すると $\langle \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) | H_0 = E^{(0)} \langle \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) |$ より

$$\begin{aligned} & (E^{(0)} - E^{(0)}) \langle \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) | \varphi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \\ &= E^{(1)} \langle \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) | a \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) + b \varphi_n(\mathbf{r}_2) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1) \rangle \\ & - \langle \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) | V | a \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) + b \varphi_n(\mathbf{r}_2) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1) \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore E^{(1)} a - \langle \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) | V | \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) \rangle a \\ - \langle \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) | V | \varphi_n(\mathbf{r}_2) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1) \rangle b = 0 \end{aligned}$$

同様に $\varphi_n^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{n'}^*(\mathbf{r}_1)$ をかけて積分し

$$\begin{aligned} E^{(1)} b - \langle \varphi_n(\mathbf{r}_2) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1) | V | \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) \rangle a \\ - \langle \varphi_n(\mathbf{r}_2) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1) | V | \varphi_n(\mathbf{r}_2) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1) \rangle b = 0 \end{aligned}$$

$$J_{n,n'} = \int |\varphi_n(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_{n'}(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$K_{n,n'} = \int \varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{n'}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

とおけば

$$\begin{pmatrix} E^{(1)} - J_{n,n'} & -K_{n,n'} \\ -K_{n',n} & E^{(1)} - J_{n',n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

明らかに $J_{n,n'} = J_{n',n}$ $K_{n,n'} = K_{n',n}$

$J_{n,n'}$ はクーロンエネルギー、 $K_{n,n'}$ は交換エネルギー

$\rho(\mathbf{r}_1) = e \int \varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \varphi_n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$ とおく。また $\Phi(\mathbf{r}_2) = e \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) / r^{12}$ と書くと、 $\Delta\Phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$

$$K_{n,n'} = \int \Phi(\mathbf{r}) \rho^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{1}{4\pi} \int \Phi(\mathbf{r}) \Delta\Phi^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{4\pi} \int |\text{grad}\Phi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \geq 0$$

部分積分より

すなわち、 $K_{n,n'}$ は正。

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \text{ が自明でない解を持つ条件は、 } \begin{vmatrix} E^{(1)} - J_{n,n'} & -K_{n,n'} \\ -K_{n',n} & E^{(1)} - J_{n',n} \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore E^{(1)} = J_{n,n'} \pm K_{n,n'}$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ \pm a \end{pmatrix}$$

規格化条件を考慮すると結局第0近似の固有関数は

$$\varphi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1) \varphi_n(\mathbf{r}_2) \}$$

それぞれのエネルギー固有値は

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = E_n + E_{n'} + J_{n,n'} \pm K_{n,n'}$$

次にスピン関数 χ を考える。

2電子系の合成スピン $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ の S^2 と S_z の同時固有関数。

$j = 0, m = 0$ のとき、

$$\chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \leftarrow \text{電子のスピン変数の入れ替えに対し反対称 (1重状態)}$$

$j = 1, m = 0, \pm 1$ のとき、

$$\chi_{1,1} = \alpha_1 \alpha_2, \quad \chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2), \quad \chi_{1,-1} = \beta_1 \beta_2$$

対称

電子の状態関数は電子の入れ替えに対して反対称であることより

$n = n'$ のとき反対称な固有関数は

$$\Psi^{(A)} = \varphi_n(\mathbf{r}_1)\varphi_n(\mathbf{r}_2)\chi_{0,0}$$

$n \neq n'$ のときは

$$\Psi_P^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_n(\mathbf{r}_1)\varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1)\varphi_n(\mathbf{r}_2) \} \chi_{0,0} \quad \leftarrow \text{パラ状態}$$

$$E = E_n + E_{n'} + J_{n,n'} + K_{n,n'}$$

$$\Psi_O^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_n(\mathbf{r}_1)\varphi_{n'}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{n'}(\mathbf{r}_1)\varphi_n(\mathbf{r}_2) \} \times \begin{Bmatrix} \chi_{1,1} \\ \chi_{1,0} \\ \chi_{1,-1} \end{Bmatrix} \quad \leftarrow \text{オルト状態}$$

$$E = E_n + E_{n'} + J_{n,n'} - K_{n,n'}$$

オルト状態 $\rightarrow$ 空間部分反対称 $\rightarrow$ 2個の電子が近づいている確率が小さく
Coulomb斥力が効かない。

§ 5. Hartree – Fockの近似

多電子原子の問題。 ← 変分法で解く。

N 個の電子を含む原子のHamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

この系の固有関数が直交した N 個の規格化された状態関数から作られるSlater行列式から与えられると仮定する。(独立電子近似)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \cdots & \varphi_1(q_N) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \cdots & \varphi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \varphi_N(q_1) & \varphi_N(q_2) & \cdots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (4)$$

q_i は i 番目の空間座標とスピン座標の両方を表す。 φ_i はスピン関数と軌道関数の積。

(4)の状態における(3)の期待値を計算すると、

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(q_1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} \right) \varphi_i(q_1) dq_1 + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \iint |\varphi_i(q_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_j(q_2)|^2 dq_1 dq_2 \\ & - \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \iint \varphi_i^*(q_1) \varphi_j^*(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(q_2) \varphi_j(q_1) dq_1 dq_2 \end{aligned}$$

$\sum'$ は $i = j$ は除くという意味

右辺第2項目 → 電子間のCoulomb積分

第3項目 → 交換積分 → 平行スピンを持つ電子間でのみ存在。

反平行スピンの場合は直交性から消える。

φ_i に対する規格直交条件

$\int \varphi_i^*(q_1) \varphi_j(q_1) dq_1 = \delta_{ij}$ を副条件に、 $\langle H \rangle$ を極値にするように各々の φ_i について独立に変分を取る。

$I = \langle H \rangle - \sum_{i=1}^N \lambda_i \left\{ \int \varphi_i^*(q_1) \varphi_i(q_1) dq_1 - 1 \right\}$ の変分を取る。基底関数は直交しているもの

として λ は対角成分のみ取り入れる。 φ_i について独立に変分を取ると、

$$H^{(1)} \varphi_i(q_1) + \sum_j \left\{ \int |\varphi_j(q_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right\} \varphi_i(q_1) - \sum_j \left\{ \int \varphi_j^*(q_2) \varphi_i(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right\} \varphi_j(q_1) - \lambda_i \varphi_i(q_1) = 0$$

平行スピン

Hartree-Fockの方程式

λ_i はLagrangeの未定定数

$\int |\varphi_j(q_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dq_2$ は第2の電子の電荷密度が第1の電子の位置に作る

Coulombポテンシャル。

第3項. 交換積分。この項はそのままでは扱いにくい、これを扱いやすいように次のような近似的取り扱いを行う。

$\varphi_i^*(q_1)\varphi_i(q_1)$ をかけて同じもので割ると、

$$\left[-e^2 \sum_j \frac{\int \varphi_j^*(q_2) \varphi_i^*(q_1) \varphi_i(q_2) \varphi_j(q_1) \frac{1}{r_{12}} dq_2}{\varphi_i^*(q_1) \varphi_i(q_1)} \right] \varphi_i(q_1)$$

$\varphi_i(q_1)$ の係数は第2の電子の位置 $\mathbf{r}_2$ に局在した電荷密度

$$-e \sum_j \frac{\varphi_j^*(q_2) \varphi_i^*(q_1) \varphi_i(q_2) \varphi_j(q_1)}{\varphi_i^*(q_1) \varphi_i(q_1)} \quad \leftarrow \text{交換電荷密度}$$

が第1の電子の位置 $\mathbf{r}_1$ に作るポテンシャル(交換ポテンシャル)。

これは今から解こうとしている状態 i に依存しているが、 i によってあまり変わらないとして平均を取る。

$\varphi_i^*(q_1)\varphi_i(q_1) / \sum_k \varphi_k^*(q_1)\varphi_k(q_1)$ を重みとして全ての i について平均。

$$\Rightarrow -e \frac{\sum_i \sum_j \varphi_j^*(q_2) \varphi_i^*(q_1) \varphi_i(q_2) \varphi_j(q_1)}{\sum_k \varphi_k^*(q_1) \varphi_k(q_1)}$$

Fermi分布している自由電子ガスの場合、1電子関数 φ_i は $\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ とできて、

$\sum_i, \sum_j, \sum_k$ は実際に計算可能。 $\frac{e^2}{r_{12}}$ をかけて q_2 について積分すると、 $-3e^2 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}$ 、

ρ は注目する状態 i のスピンと同じ向きのスピンを持つ電子の密度。

交換ポテンシャルを $-3e^2 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}$ とする扱いをSlater近似と呼ぶ。

これによりHartree - Fockの方程式を

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i(\mathbf{r}_i) \right) \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (5)$$

の形に書ける。 **自己無撞着**

$V_i(\mathbf{r}_i)$ は $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ に依存することに注意。

V_i として適当なポテンシャル $V_i^{(0)}$ を仮定し、式(5)を解く。得られた φ_i で $V_i^{(1)}$ を作り、また(5)を解く。これを繰り返し、仮定した V_i と得られた V_i が一致するまで続ける。



self-consistent fieldの方法

II. 第二量子化法

§ 1. 調和振動子の記号的解法

一次元調和振動子の固有値、固有関数を記号演算により求める方法。(自由度1)

$$H = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2 \quad (\hat{p} \dots \text{運動量演算子}, \hat{x} \dots \text{位置演算子})$$

$$\hat{x} = \frac{\hbar}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{Q}, \quad \hat{p} = \sqrt{m\hbar\omega} \hat{P} \quad \text{なる変換により}$$

$$H = \frac{1}{2} \hbar \omega (\hat{P}^2 + \hat{Q}^2)$$

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \hat{x}} \quad \text{より} \quad \{\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p}\} = \frac{\hbar}{i} \quad \text{なる交換関係が成り立っている。}$$

$$\text{これより} \quad [\hat{Q}, \hat{P}] = i$$

$$\text{ここで演算子} \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{Q} + i\hat{P}), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{Q} - i\hat{P}) \quad \text{を導入する。}$$

$a, a^\dagger$ の交換関係は $[a, a^\dagger] = 1$

逆に解いて $\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(a - a^\dagger), \quad \hat{Q} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger)$

これより $\hat{P}^2 + \hat{Q}^2 = 2a^\dagger a + 1$ 、従って

$$H = \frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega a^\dagger a$$

基底状態の固有値、固有関数

$a, a^\dagger$ の交換関係のみから次のことを示すことが出来る。

規格化された基底状態の波動関数を φ_0 、固有値を E_0 とする。

$$H\varphi_0 = E_0\varphi_0$$

$\varphi' = a\varphi_0$ とすると、 $a^\dagger a = aa^\dagger - 1$ であることを利用して

$$H\varphi' = \left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega a^\dagger a \right) a\varphi_0 = \left(\frac{1}{2}\hbar\omega a + \hbar\omega aa^\dagger a - \hbar\omega a \right) \varphi_0$$

$$= (aH - \hbar\omega a)\varphi_0 = E_0 a\varphi_0 - \hbar\omega a\varphi_0 = (E_0 - \hbar\omega)\varphi'$$

つまり $H\varphi' = (E_0 - \hbar\omega)\varphi'$

$$\text{さらに } a\varphi' = \varphi'' \text{ とすれば全く同様に } H\varphi'' = (E_0 - 2\hbar\omega)\varphi''$$

$$a\varphi'' = \varphi''' \text{ とすれば全く同様に } H\varphi''' = (E_0 - 3\hbar\omega)\varphi'''$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

このように、いくらも低いエネルギー固有値が得られるが、 E_0 は最低の固有値だから $E_0 - \hbar\omega$ があり得ない。ゆえに $a\varphi_0 = \varphi' \equiv 0$ でなければならない。

次に E_0 を決める。

$$\left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega a^\dagger a \right) \varphi_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \varphi_0 \quad \therefore E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

次に φ_0 に $a^\dagger$ を作用させる。 $\rightarrow a^\dagger \varphi_0 = \varphi_1$

φ_1 に H を作用させると

$$H\varphi_1 = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + a^\dagger a \right) a^\dagger \varphi_0 = a^\dagger \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + aa^\dagger \right) \varphi_0$$

$$= a^\dagger \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + a^\dagger a + 1 \right) \varphi_0 = a^\dagger (H + \hbar\omega) \varphi_0$$

$$= a^\dagger (E_0 + \hbar\omega) \varphi_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega \varphi_1$$

$$\therefore \varphi_1 \text{ は固有関数で固有値は } \frac{3}{2}\hbar\omega$$

$$\text{同様にして } a^\dagger \varphi_1 = (a^\dagger)^2 \varphi_0 \text{ も固有関数で固有値は } \frac{5}{2}\hbar\omega$$

同様な作業を進めていけば $(a^\dagger)^n \varphi_0$ は固有関数で固有値が $\left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega$ であることが分かる。

$$\text{また、 } a^\dagger a \varphi_n = \frac{1}{\hbar\omega} \left(H - \frac{1}{2}\hbar\omega \right) \varphi_n = \frac{1}{\hbar\omega} \left\{ \left(\frac{1}{2} + n \right) \hbar\omega - \frac{1}{2}\hbar\omega \right\} \varphi_n = n \varphi_n$$

従って、演算子 $a^\dagger a$ の、状態 φ_n の固有値は n

($a^\dagger a$. . . number operator)

そこで φ_n をエネルギー量子 $\hbar\omega$ が n 個存在する状態として、
 $\varphi_n = |n\rangle$ と表現する。なお $|n\rangle$ は規格化されているとする。

さて、ある状態に a をかけるとエネルギー量子のひとつ少ない状態に、

$a^\dagger$ ひとつ多い になる。

$a|n\rangle = c_n|n-1\rangle$ とすると、

$$|c_n|^2 \langle n-1|n-1\rangle = \langle n|a^\dagger a|n\rangle = n \langle n|n\rangle = n$$

$$\therefore |c_n|^2 = n \quad c_n = \sqrt{n} \quad \therefore a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

同様に $a^\dagger|n\rangle = c_{n+1}|n+1\rangle$ とすると

$$|c_{n+1}|^2 \langle n+1|n+1\rangle = \langle n|aa^\dagger|n\rangle = \langle n|(a^\dagger a + 1)|n\rangle = n+1$$

$$\therefore |c_{n+1}|^2 = n+1 \quad c_{n+1} = \sqrt{n+1} \quad \therefore a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

$$\begin{aligned}\therefore |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt{n-1}} (a^\dagger)^2 |n-2\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt{n-1}} \frac{1}{\sqrt{n-2}} (a^\dagger)^3 |n-3\rangle \\ &= \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle\end{aligned}$$

整理すると、

$$H = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + a^\dagger a \right), \quad \underline{[a, a^\dagger] = 1}$$

この関係より全ての性質が導けて...

$$H|n\rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right) |n\rangle$$

$$H|0\rangle = \frac{1}{2} \hbar\omega |0\rangle \quad a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$$

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle$$

$$\text{また} \quad \begin{cases} \langle n-1 | a | n \rangle = \sqrt{n} \\ \langle n+1 | a^\dagger | n \rangle = \sqrt{n+1} \end{cases}$$

多自由度の調和振動子

3次元調和振動子が N 個の場合は $3N$ 自由度

$$H = \sum_i \left\{ \frac{1}{2m_i} \hat{p}_i^2 + \frac{\omega_i^2}{2m_i} \hat{x}_i^2 \right\}$$

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{Q}_i + i\hat{P}_i), \quad a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{Q}_i - i\hat{P}_i) \quad \text{と変換すると}$$

$$(\text{ただし、} \hat{x}_i = \frac{\hbar}{\sqrt{m_i \hbar \omega_i}} \hat{Q}_i, \quad \hat{p}_i = \sqrt{m_i \hbar \omega_i} \hat{P}_i \text{ であるとする。})$$

$$H = \sum_i \hbar \omega_i \left(\frac{1}{2} + a_i^\dagger a_i \right)$$

H が各自由度の部分の和で書けていて、相互作用がないとすると各自由度(モード)について

$$H_i |n_i\rangle = \hbar \omega_i \left(\frac{1}{2} + n_i \right) |n_i\rangle$$

と書け、固有値 $\hbar \omega_i (1/2 + n_i)$ 、固有状態 $|n_i\rangle$ となる。

一番目のモードの状態が n_1 、2番目が n_2 、3番目が n_3 、... とすると、一般の

固有状態は $|n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle \cdots$ 、或いは $|n_1, n_2, n_3, \cdots\rangle$ と書ける。

例えば、 $a_s |n_1, n_2 \cdots, n_s, \cdots\rangle = \sqrt{n_s} |n_1, n_2 \cdots, n_s - 1, \cdots\rangle$



相互作用のないBose粒子系を数表示で表したものの。

Fermi粒子系の場合は波動関数が反対称であることを満たすため同様の消滅、生成演算子は反対称関係を満たしているとする。すなわち、

$$c_i c_k^\dagger + c_k^\dagger c_i = \delta_{ik} \left(\{c_i, c_k^\dagger\} = \delta_{ik} \right), \quad \{c_i, c_k\} = \{c_i^\dagger, c_k^\dagger\} = 0$$

また、

$$c_k |n_k\rangle = \sqrt{n_k} |n_k - 1\rangle (= \underline{n_k |n_k - 1\rangle}), \quad c_k^\dagger |n_k\rangle = \sqrt{1 - n_k} |n_k + 1\rangle (= \underline{(1 - n_k) |n_k + 1\rangle})$$

n_k は1か0に限られているのでこう書いても良い。

例えば

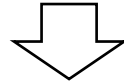
$$\begin{aligned} & c_k |n_1, n_2 \cdots, n_k, \cdots\rangle \\ &= c_k (c_1^\dagger)^{n_1} (c_2^\dagger)^{n_2} \cdots (c_{k-1}^\dagger)^{n_{k-1}} |0, 0, \cdots n_k, n_{k+1} \cdots\rangle \\ &= (-1)^{n_1 + n_2 + \cdots + n_{k-1}} (c_1^\dagger)^{n_1} (c_2^\dagger)^{n_2} \cdots (c_{k-1}^\dagger)^{n_{k-1}} c_k |0, 0, \cdots n_k, n_{k+1} \cdots\rangle \\ &= (-1)^{n_1 + n_2 + \cdots + n_{k-1}} n_k (c_1^\dagger)^{n_1} (c_2^\dagger)^{n_2} \cdots (c_{k-1}^\dagger)^{n_{k-1}} |0, 0, \cdots n_k - 1, n_{k+1} \cdots\rangle \\ &= (-1)^{n_1 + n_2 + \cdots + n_{k-1}} n_k |n_1, n_2 \cdots, n_k - 1, \cdots\rangle \\ & n_k = 0 \text{ のときは } c_k |n_1, n_2 \cdots, 0_{(k)}, \cdots\rangle = 0 \end{aligned}$$

同様にして

$$\begin{aligned} & c_k^\dagger |n_1, n_2 \cdots, n_k, \cdots\rangle = (-1)^{n_1 + n_2 + \cdots + n_{k-1}} (1 - n_k) |n_1, n_2 \cdots, n_k + 1, \cdots\rangle \\ & n_k = 1 \text{ のときは、 } c_k^\dagger |n_1, n_2 \cdots, 1_{(k)}, \cdots\rangle = 0 \end{aligned}$$

§ 1. Bose粒子

量子力学では、どの粒子がどの状態にあるかは意味がなく、それぞれの量子状態を幾つの粒子が占めるか、すなわち、 $n_1, n_2, \dots, n_\infty$ を指定するだけで決まる！



数表示(number representation)

全粒子数が N で、一粒子状態 $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ を占める粒子数が $n_1, n_2, \dots$ であるような状態の波動関数を $\Phi_{n_1, n_2, \dots}$ で表すと、粒子の入れ換えに対して対称化してして

$$\begin{aligned}\Phi_{n_1, n_2, \dots} &= \frac{1}{\sqrt{N! n_1! n_2! \dots}} \sum_{\mathbf{p}} P[\varphi_{p_1}(q_1) \varphi_{p_2}(q_2) \dots \varphi_{p_N}(q_N)] \\ &= |n_1, n_2, \dots\rangle\end{aligned}$$

のように与えられる。ただし、 $n_1 + n_2 + \dots = N$

このような対称化した波動関数を用いて、演算子の行列要素を計算するのは一般に非常に労力がある。(Hartree-Fockの計算で経験した。)

状態は一粒子状態に何個の粒子が入るかで指定できるのであれば、対称化した波動関数など使わずに数表示の考え方だけで行列要素を計算できないか。

次のような一体の演算子の和の場合で考えてみる。

$$F^{(1)} = \sum_{a=1}^N f^{(1)}(q_a)$$

..... 例えば $H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ の第1項目。

$\Phi_{n_1, n_2, \dots}$ を基底としたときの $F^{(1)}$ の行列要素を計算しよう。

対角要素は

$$\langle n_1, n_2, \dots | F^{(1)} | n_1, n_2, \dots \rangle = \sum_i n_i \int \varphi_i^*(q) f^{(1)} \varphi_i(q) d\tau_q$$

非対角要素は

$$\langle n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots, n_k - 1, \dots | F^{(1)} | n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_k, \dots \rangle = \sqrt{(n_i + 1)n_k} \int \varphi_i^*(q) f^{(1)} \varphi_k(q) d\tau_q$$

以下 $\int \varphi_i^*(q) f^{(1)} \varphi_k(q) d\tau_q = f_{ik}^{(1)}$ と略記する。

3粒子系の場合で具体的に $\langle 300 | \sum_{a=1}^3 f^{(1)}(q_a) | 300 \rangle$ 、 $\langle 210 | \sum_{a=1}^3 f^{(1)}(q_a) | 210 \rangle$ 、

$\langle 300 | \sum_{a=1}^3 f^{(1)}(q_a) | 210 \rangle$ を計算してみよう。

解答は、順に $f_{11}^{(1)} \times 3$ 、 $(2!/3!) \{ f_{11}^{(1)} \times 2 + f_{22}^{(1)} \times 1 \} \times 3 = f_{11}^{(1)} \times 2 + f_{22}^{(1)} \times 1$ 、

$$\sqrt{2!/3!} \{ f_{12}^{(1)} + f_{12}^{(1)} + f_{12}^{(1)} \} = \sqrt{3} f_{12}^{(1)}$$

i 番目の状態 ϕ_i を占めている粒子の数を一つ減らしたり、増やしたりする演算子を導入する。消滅演算子(annihilation operator) a_i 、生成演算子(creation operator) $a_i^\dagger$

$$a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \quad (6)$$

$$a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \quad (7)$$

ここで定義された演算子 $a_i, a_i^\dagger$ を用いると、演算子 $F^{(1)}$ は次のように書くことが出来る

$$F^{(1)} = \sum_{i,k} f_{ik}^{(1)} a_i^\dagger a_k$$

実際に行列要素を計算してみると確認できる。

(行列要素の計算が格段に楽になることが分かる。)

(6), (7)から

$$a_i a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = (n_i + 1) |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$$

$$a_i^\dagger a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$$

$$\text{上式から下式を引いて} \quad (a_i a_i^\dagger - a_i^\dagger a_i) |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = 1 \times |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$$

このことから、 $a_i^\dagger, a_i$ は

$$a_i a_i^\dagger - a_i^\dagger a_i = 1$$

を満たす演算子であることが分かる。

同様にして次のような交換関係が分かる。

$$\begin{cases} [a_i, a_k^\dagger] = a_i a_k^\dagger - a_k^\dagger a_i = \delta_{ik} \\ [a_i, a_k] = [a_i^\dagger, a_k^\dagger] = 0 \end{cases} \quad \leftarrow \text{bosonに対する交換関係}$$

$[a_i, a_k^\dagger]$ を交換子と呼ぶ。

$\Phi_{n_1, n_2, \dots} = |n_1, n_2, \dots\rangle$ は演算子 $a_i a_i^\dagger, a_i^\dagger a_i$ の固有関数。固有値はそれぞれ $n_i + 1, n_i$ 。
 $a_i a_i^\dagger, a_i^\dagger a_i$ はbose粒子に対する数演算子(number operator)

2つの粒子の座標に関係した演算子の行列要素はどのように計算できるか。

$$F^{(2)} = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N f^{(2)}(q_a, q_b)$$

..... 例えば $H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ の第2項目。

bosonの演算子を用いて次のように表すことができる。

$$F^{(2)} = \sum_{i,k,l,m} f_{iklm}^{(2)} a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_m \quad \text{ただし、} \quad f_{iklm}^{(2)} = \int \varphi_i^*(q_a) \varphi_k^*(q_b) f^{(2)}(q_a, q_b) \varphi_l(q_b) \varphi_m(q_a) d\tau_{q_a} d\tau_{q_b}$$

q_a, q_b は空間座標とスピン座標の両方を表し、積分はスピン座標についての和も含んでいるものとする。

系のHamiltonianが一体部分と二体部分の和に書けているとする。

$$H = \sum_a H^{(1)}(q_a) + \sum_{a,b} V^{(2)}(q_a, q_b)$$

第2量子化の表示では

$$H = \sum_{i,k} H_{ik}^{(1)} a_i^\dagger a_k + \sum_{i,k,l,m} V_{iklm}^{(2)} a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_m$$

ただし、
$$H_{ik}^{(1)} = \int \varphi_i^*(q) H^{(1)}(q) \varphi_k(q) d\tau_q$$

$$V_{iklm}^{(2)} = \int \varphi_i^*(q_a) \varphi_k^*(q_b) V^{(2)}(q_a, q_b) \varphi_l(q_b) \varphi_m(q_a) d\tau_{q_a} d\tau_{q_b}$$

§ 2. Fermi粒子

Fermi粒子からなる系では、全系の波動関数は粒子の入れ換えに対して反対称でなければならない。

$$\Phi_{n_1, n_2, \dots} = |n_1, n_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P[\varphi_{n_1}(q_1) \varphi_{n_2}(q_2) \cdots \varphi_{n_N}(q_N)] \quad \leftarrow \text{Slater行列式}$$

Fermi粒子であるから占有数(occupation number) $n_1, n_2, \dots$ は1か0の値しかない。

$|0,0,0,\dots\rangle \leftarrow$ 真空状態 $|1,0,0,\dots\rangle \leftarrow \phi_1$ に1個粒子が存在し、他の状態には粒子がない。

一体演算子の行列要素は次のようになる。

対角要素は
$$\langle n_1, n_2, \dots | F^{(1)} | n_1, n_2, \dots \rangle = \sum_i f_{ii}^{(1)} n_i$$

非対角要素は
$$\langle n_1, n_2, \dots, n_i = 1, \dots, n_k = 0, \dots | F^{(1)} | n_1, n_2, \dots, n_i = 0, \dots, n_k = 1, \dots \rangle = \pm f_{ik}^{(1)}$$

複号は*i*番目の状態と*k*番目の状態の間の状態を占める粒子の総数が偶数の時は+、奇数の時は-を取るようになる。

Bose粒子のときと同様、次のような演算子を導入する。

$$c_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i} (-1)^{\sum_{j<i} n_j} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle$$

$$c_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{1 - n_i} (-1)^{\sum_{j<i} n_j} |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle$$

ここで定義された演算子 $c_i, c_i^\dagger$ を用いると、演算子 $F^{(1)}$ はbosonの場合と同様に書くことができる。すなわち、
$$F^{(1)} = \sum_{i,k} f_{ik}^{(1)} c_i^\dagger c_k$$

また2体の演算子に関しては
$$F^{(2)} = \sum_{i,k,l,m} f_{iklm}^{(2)} c_i^\dagger c_k^\dagger c_l c_m$$
 と書ける。

演算子 $c_i^\dagger, c_k$ の交換関係を調べてみよう。

$$c_i c_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \begin{cases} 1 \times |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \dots \text{when } n_i = 0 \\ 0 \times |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \dots \text{when } n_i = 1 \end{cases}$$

$$c_i^\dagger c_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \begin{cases} 0 \times |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \dots \text{when } n_i = 0 \\ 1 \times |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \dots \text{when } n_i = 1 \end{cases}$$

であるから、 n_i が0でも1でも常に

$$\{c_i c_i^\dagger + c_i^\dagger c_i\} |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = 1 \times |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$$

である。すなわち、 $c_i c_i^\dagger + c_i^\dagger c_i = 1$ の関係が常に満たされている。この式の左辺を $\{c_i, c_i^\dagger\}$ と書き、交換子と呼ぶ。fermionの反交換関係をまとめると、

$$\begin{cases} \{c_i, c_k^\dagger\} = c_i c_k^\dagger + c_k^\dagger c_i = \delta_{ik} \\ \{c_i, c_k\} = \{c_i^\dagger, c_k^\dagger\} = 0 \end{cases}$$

第2式で $i = k$ とおくと $c_i^\dagger c_i^\dagger = (c_i^\dagger)^2 = 0$ 。これは一つの状態に対して2つの粒子を生成できないことを表している。

§ 3. 場の演算子 (field operator)

Bose粒子、Fermi粒子それぞれに対して座標に依存する次のような演算子を定義する。

$$\Psi_B(\mathbf{x}) = \sum_i a_i \varphi_i(\mathbf{x}), \quad \Psi_B^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i a_i^\dagger \varphi_i^*(\mathbf{x})$$

$$\Psi_F(\mathbf{x}) = \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{x}), \quad \Psi_F^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i c_i^\dagger \varphi_i^*(\mathbf{x})$$

$\Psi(\mathbf{x}), \Psi^\dagger(\mathbf{x})$ を場の演算子という。波動関数の展開係数をc-numberとしないで、fermion, bosonの演算子とする扱いを第2量子化と呼ぶ。和は1粒子量子数の完全な一組にわたる。

1粒子関数の完備性 $\sum_i \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ とfermion, bosonの演算子の交換関係を用いれば場の演算子に対する次のような交換関係が導かれる。

$$[\Psi_B(\mathbf{x}), \Psi_B^\dagger(\mathbf{x}')] = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$$

$$[\Psi_B(\mathbf{x}), \Psi_B(\mathbf{x}')] = [\Psi_B^\dagger(\mathbf{x}), \Psi_B^\dagger(\mathbf{x}')] = 0$$

$$\{\Psi_F(\mathbf{x}), \Psi_F^\dagger(\mathbf{x}')\} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$$

$$\{\Psi_F(\mathbf{x}), \Psi_F(\mathbf{x}')\} = \{\Psi_F^\dagger(\mathbf{x}), \Psi_F^\dagger(\mathbf{x}')\} = 0$$

点 $\mathbf{x}$ における粒子の密度は一般に $\rho(\mathbf{x}) = \sum_a \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)$ と書ける。これを演算子で表す。
前節の演算子の作り方に従うとBose粒子の場合は

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{i,k} \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_a) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) \varphi_k(\mathbf{x}_a) d\mathbf{x}_a a_i^\dagger a_k = \sum_{i,k} \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_k(\mathbf{x}) a_i^\dagger a_k = \Psi_B^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_B(\mathbf{x})$$

となり、通常の波動関数と似た形式で書けることが分かる。

Fermi粒子の場合も同様に

$$\rho(\mathbf{x}) = \Psi_F^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_F(\mathbf{x})$$

と書ける。

同様にして一粒子演算子の和も場の演算子を用いて書ける。

Bose粒子系では、

$$\begin{aligned} F^{(1)} &= \sum_{i,k} f_{ik}^{(1)} a_i^\dagger a_k = \sum_{i,k} \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) f^{(1)}(\mathbf{x}) \varphi_k(\mathbf{x}) d\mathbf{x} a_i^\dagger a_k = \int \left(\sum_i \varphi_i^*(\mathbf{x}) a_i^\dagger \right) f^{(1)}(\mathbf{x}) \left(\sum_k \varphi_k(\mathbf{x}) a_k \right) d\mathbf{x} \\ &= \int \Psi_B^\dagger(\mathbf{x}) f^{(1)}(\mathbf{x}) \Psi_B(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned}$$

と書かれる。Fermi粒子系でも同様。

一般に1粒子演算子の和、及び2粒子演算子の和は場の演算子を用いて次のように書ける。

$$F^{(1)} = \int \Psi^\dagger(\mathbf{x}) f^{(1)}(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad F^{(2)} = \int \Psi^\dagger(\mathbf{x}_1) \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2) f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Psi(\mathbf{x}_2) \Psi(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad 43$$

§ 4. 縮退した電子気体への応用

体積 V の中に閉じ込められた N 個の電子からなる系のHamiltonianを第二量子化で表してみよう。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

を第二量子化で表す。

1電子状態の軌道波動関数を自由電子に対する平面波

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

にとる。スピンを含めると

$$\varphi_{\mathbf{k}s}(q) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_s(\sigma) \quad \chi_s(\sigma) \text{ はスピン変数を}\sigma\text{としたスピン関数}$$

場の演算子をこの基底を用いて展開する。

$$\begin{cases} \Psi(q) = \sum_{\mathbf{k},s} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_s(\sigma) c_{\mathbf{k}s} \\ \Psi^\dagger(q) = \sum_{\mathbf{k},s} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \chi_s^*(\sigma) c_{\mathbf{k}s}^\dagger \end{cases}$$

Hamiltonianの第一項は、

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi^\dagger(q) \Delta \Psi(q) dq \\
 & = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k},s} \sum_{\mathbf{k}',s'} c_{\mathbf{k}'s'}^\dagger c_{\mathbf{k}s} \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \Delta e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \sum_{\sigma} \chi_{s'}^*(\sigma) \chi_s(\sigma)
 \end{aligned}$$

スピン関数の直交性 $\sum_{\sigma} \chi_{s'}^*(\sigma) \chi_s(\sigma) = \delta_{s's}$ から $s'=s$ の項だけ残る。

また、 $\Delta e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = -k^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 、 $\int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = V \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ より上式はさらに

$$= \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k}s}^\dagger c_{\mathbf{k}s} \equiv \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}s}^\dagger c_{\mathbf{k}s}$$

Hamiltonianの第二項目は、

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \int \Psi^\dagger(q_i) \Psi^\dagger(q_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi(q_j) \Psi(q_i) dq_i dq_j \\
 & = \frac{1}{2V^2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} \sum_{s_1 s_2 s_3 s_4} c_{\mathbf{k}_1 s_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 s_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_3 s_3} c_{\mathbf{k}_4 s_4} \int e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{r}_i} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \\
 & \quad \times \sum_{\sigma_i \sigma_j} \chi_{s_1}^*(\sigma_i) \chi_{s_2}^*(\sigma_j) \chi_{s_3}(\sigma_j) \chi_{s_4}(\sigma_i)
 \end{aligned}$$

スピン関数の直交性から $s_4=s_1$, $s_3=s_2$ の項だけが残る。

$\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_j$ に関する積分を、 $\mathbf{r}_j$ に付いての積分と $\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j$ に付いての積分にする。

$$\int e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_4)\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i \int e^{-i(\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_4)\cdot\mathbf{r}_j} d\mathbf{r}_j$$

$\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j=\mathbf{r}$ とおくと、

$$\int e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_4)\cdot\mathbf{r}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} \int e^{-i(\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_4)\cdot\mathbf{r}_j} d\mathbf{r}_j$$

第一因子 (I_1 とおく) は $V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}|}$ をFourier分解して

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \text{で表す。}$$

$$\text{逆変換により } V(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int \underline{V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}} d\mathbf{r} = \frac{4\pi e^2}{V} \frac{1}{k^2}$$

これより

↖ 極座標にして積分する

$$I_1 = \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}) \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_4)\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_4} V$$

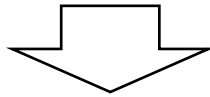
第2の因子は $I_2 = \delta(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4)V$

従って $\sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4}$ の和の中では $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}$, $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}$ の項のみ残る。

ゆえに第二項目は $\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \sum_{s_1 s_2} \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}_1 s_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 s_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{k} s_2} c_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k} s_1}$ となる。

以上より、第二量子化で表したHamiltonianは

$$H = \sum_{\mathbf{k}, s} \varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k} s}^\dagger c_{\mathbf{k} s} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \sum_{s_1 s_2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\pi e^2}{k^2} c_{\mathbf{k}_1 s_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 s_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{k} s_2} c_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k} s_1}$$



クーロン力による各 $\mathbf{k}$ フーリエ成分により $\mathbf{k}_1 s_1$, $\mathbf{k}_2 s_2$ の2粒子が、

$\mathbf{k}_2 + \mathbf{k} s_2$, $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k} s_1$ に散乱されると見ることができる。

元々 $\mathbf{k}$ で指定された状態がクーロン項によってどのように散乱されるか見通しよく教えてくれる。

III. 電磁場の量子化

§ 1. 原子による電磁波の吸収と放出

電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, 磁場 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$, スカラーポテンシャル ϕ , ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\text{grad}\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \text{rot}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$$

真空中で $\phi=0$, $\text{div}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$ のゲージ

Maxwell方程式より

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad \text{div}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} (e^{-i\omega t} \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \text{c. c.}) \quad \text{とおくと}$$

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{r}) + k^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0 \quad \omega = ck$$



$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \mathbf{A}_0 \text{は波の振幅を与える複素ベクトル}$$

空洞の形を一边 L の立方体とし、境界条件を課すと、

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad n_x, n_y, n_z \text{ は } 0, \pm 1, \pm 2$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{を} \quad \text{div}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \text{に代入し} \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 0$$

従って $\mathbf{A}_0$ は $\mathbf{k}$ に垂直な平面内のベクトル



$$\mathbf{A}_0 = \sum_{\lambda=1,2} A_{0\lambda} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda} \quad \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}1}, \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}2} \text{は} \mathbf{k} \text{に垂直なベクトル} \quad A_{0\lambda} \text{は一般には複素量。}$$

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = A_{0\lambda} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \text{rot} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$$

$$\text{の関係から} \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} (e^{-i\omega t} \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \text{c. c.}) \quad \mathbf{A}_0 = \sum_{\lambda=1,2} A_{0\lambda} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda} \quad \text{を用いて}$$

$$\mathbf{E} = -\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda} k |A_{0\lambda}| \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha) \quad \mathbf{H} = -\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda} |A_{0\lambda}| \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha)$$

ただし、複素量 $A_{0\lambda}$ を $A_{0\lambda} = |A_{0\lambda}| e^{i\alpha}$ と書いた

これらの式からわかるように、 $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ は共に波動ベクトル $\mathbf{k}$ （進行方向をあらわすベクトル）に垂直で、かつ $\mathbf{E}$ と $\mathbf{H}$ はお互いに直角の関係。

電磁場エネルギーの流れの密度(単位時間に単位面積を通過するエネルギーの流れ)は Poynting ベクトル $(c/4\pi)\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ であらわされる。

$$\mathbf{E} = -\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} k |A_{0\lambda}| \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha) \quad \mathbf{H} = -\mathbf{k} \times \epsilon_{\mathbf{k}\lambda} |A_{0\lambda}| \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \alpha) \quad \text{から}$$

Poynting ベクトルは $\mathbf{k}$ に平行なベクトル。大きさは振動の一周期について平均して

$$\frac{\omega^2}{8\pi c} |A_{0\lambda}|^2 \quad \text{電磁場のエネルギーの流れの強度}$$

電磁場によってひきおこされる原子内電子の定常状態の間の遷移

Schrödinger 方程式 $\phi=0, \text{div}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$ において

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\mathcal{H}_0 - \frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \text{grad} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \right] \psi \quad \mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

$\mathbf{A}^2$ の項は小さいとして無視すると摂動項は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'(t) &= -\frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \text{grad} \\ &= \frac{ie\hbar}{mc} \frac{1}{2} (\mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} + \mathbf{A}_0^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega t}) \cdot \text{grad} \end{aligned}$$

$\mathcal{H}_0 u_n = \varepsilon_n u_n$ として解けているとして、 $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \psi$ を解く

$\varphi = \sum_n a_n(t) u_n e^{-i\varepsilon_n t/\hbar}$ と展開し、時間に依存する摂動の一般論に従って、

$t=0$ で系が $\mathcal{H}_0$ の特定の固有状態 u_n を占めていたとして、摂動を受け、時間 t の後に他の状態 u_m に系を見出す確率を計算、

$$a_m^{(1)}(t) = -\frac{\mathcal{H}'_{mn}(+)}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} - \frac{\mathcal{H}'_{mn}(-)}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega}$$

$$\mathcal{H}'_{mn}(+) = -\frac{ie\hbar}{2mc} \int u_m^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{A}_0 \cdot \text{grad} u_n d\tau$$

$$\mathcal{H}'_{mn}(-) = -\frac{ie\hbar}{2mc} \int u_m^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{A}_0^* \cdot \text{grad} u_n d\tau$$

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$$

$\mathcal{H}_0$ の固有状態 n よりも $\hbar\omega$ だけ高いエネルギーをもつ固有状態 m に系を見出す確率は $|\mathcal{H}'_{mn}(+)|^2$ に比例。

$\mathcal{H}_0$ の固有状態 n よりも $\hbar\omega$ だけ低いエネルギーをもつ固有状態 m' に系を見出す確率は $|\mathcal{H}'_{m'n}(-)|^2$ に比例。

状態 m に系を見出す確率 $|a_m^{(1)}(t)|^2$ は $\omega_{mn} \cong \omega$ の場合、

$$|a_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{\sum_{\omega} 4|\mathcal{H}'_{mn}(+)|^2 \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t}{\hbar^2(\omega_{mn} - \omega)^2}$$

角振動数が ω と $\omega + d\omega$ の間の値をもつ電磁波の電磁エネルギーの強度を $I(\omega)d\omega$ で表すと、これを

$$\frac{\omega^2}{8\pi c} |A_{0\lambda}|^2 \text{ に等しいとおいて } |A_0|^2 = \frac{8\pi c}{\omega^2} I(\omega)d\omega$$

$$|\mathcal{H}'_{mn}(+)|^2 \text{ を上式と } \mathcal{H}'_{mn}(+) = -\frac{ie\hbar}{2mc} \int u_m^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{A}_0 \cdot \text{grad}_n u_n d\tau \text{ を用いて}$$

$$|a_m^{(1)}(t)|^2 = \int \frac{8\pi e^2}{m^2 c \omega^2} I(\omega) d\omega \left| \int u_m^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \text{grad}_\tau u_n d\tau \right| \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t}{(\omega_{mn} - \omega)^2}$$

grad_τ は polarization ベクトル ε の方向についての微分をあらわす。

上式、最後の因子は t が十分大きいときは ω が ω_{mn} にごく近いときのみ大きな値を持つので ω についての積分を $-\infty$ から $+\infty$ までの積分で近似

$\left(\frac{1}{\omega^2}\right) I(\omega)$ を $\left(\frac{1}{\omega_{mn}^2}\right) I(\omega_{mn})$ に置き換え積分の外へ、また最後の因子の積分は $\pi t/2$ になることに注意して
状態 n から状態 m への単位時間あたりの遷移確率は

$$W_{n \rightarrow m}(+) = \frac{1}{t} |a_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{4\pi e^2}{m^2 c \omega_{mn}} I(\omega_{mn}) \left| \int u_m^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \text{grad}_\tau u_n d\tau \right|^2, \quad |\mathbf{k}| = \frac{\omega_{mn}}{c}$$

$W_{n \rightarrow m}(+)$ は電磁波を吸収して状態 n から、それより高いエネルギーの状態 m へ移る単位時間あたりの遷移確率

電磁波を放出して状態 n から、それより低いエネルギーの状態 m へ移る単位時間あたりの遷移確率

$$W_{n \rightarrow m}(-) = \frac{4\pi e^2}{m^2 c \omega_{mn}} I(\omega_{mn}) \left| \int u_m^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \text{grad}_{\tau} u_n d\tau \right|^2, \quad |\mathbf{k}| = \frac{\omega_{mn}}{c}$$

$W_{n \rightarrow m}(-)$ は輻射場の強度 $I(\omega_{mn})$ に比例しているので、誘導放出 (stimulated emission) と呼ぶ

§ 2. 電気双極子遷移

輻射場によって状態 n, m 間にひきおこされる遷移の確率は $\left| \int u_m^* e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \text{grad}_{\tau} u_n d\tau \right|^2$ に比例

もし輻射場の波長($2\pi/k$)が状態 n, m の波動関数 u_m, u_n の空間的ひろがりに比べて十分に長ければ

$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \simeq 1$ と近似。この時、 $\int u_m^* e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \text{grad}_{\tau} u_n d\tau$ は $\int u_m^* \text{grad}_{\tau} u_n d\tau$ となる。

grad_{τ} は電子の運動量 $\mathbf{p}$ の ε 方向の成分 p_{ε} と $p_{\varepsilon} = (\hbar/i) \text{grad}_{\tau}$ の関係にあるので $\int u_m^* \text{grad}_{\tau} u_n d\tau$ は

$\frac{i}{\hbar} \int u_m^* p_{\varepsilon} u_n d\tau$ すなわち、運動量演算子 p_{ε} の行列表現の m, n 成分 $(p_{\varepsilon})_{mn}$ にあたる。

電子の変位を $\mathbf{r}$, 質量を m で表すと $p = m(d\mathbf{r}/dt)$ であるから、 $(\mathbf{p})_{mn} = m \left(\frac{d}{dt} \mathbf{r} \right)_{mn}$

Heisenberg の運動方程式より

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r} = \frac{1}{i\hbar}[\mathbf{r}, \mathcal{H}_0]$$

両辺の m, n 要素を取ると

$$\begin{aligned}\left(\frac{d}{dt}\mathbf{r}\right)_{mn} &= \frac{1}{i\hbar}\{(\mathbf{r}\mathcal{H}_0)_{mn} - (\mathcal{H}_0\mathbf{r})_{mn}\} \\ &= \frac{1}{i\hbar}\{\mathbf{r}_{mn}E_n - E_m\mathbf{r}_{mn}\} \\ &= \frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)\mathbf{r}_{nm} \\ &= i\omega_{mn} \int u_m^* \mathbf{r} u_n d\tau\end{aligned}$$

結局、
$$\int u_m^* \text{grad}_\tau u_n d\tau = -\frac{m}{\hbar}\omega_{mn}(r_\epsilon)_{mn}$$

r_ϵ は変位ベクトル $\mathbf{r}$ の電場のpolarizationベクトル ϵ の方向の成分

$$\begin{aligned}W_{n \rightarrow m}(+) &= \frac{4\pi e^2}{m^2 c \omega_{mn}} I(\omega_{mn}) \left| \int u_m^* e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \text{grad}_\tau u_n d\tau \right|^2 \\ W_{n \rightarrow m}(-) &= \frac{4\pi e^2}{m^2 c \omega_{mn}} I(\omega_{mn}) \left| \int u_m^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \text{grad}_\tau u_n d\tau \right|^2\end{aligned}$$

に上式を当てはめると

電磁波の吸収、及び誘導放出の遷移確率は
$$\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 c} I(\omega_{mn}) |(r_\epsilon)_{mn}|^2$$

— $e\mathbf{r}$ は電子の電気双極子モーメントであるから、遷移確率は電気双極子モーメントの、電場のpolarizationの方向の成分 $e r_\epsilon$ の m, n 行列要素の二乗に比例. 電気双極子遷移

電気双極子能率 er が m, n の間に行列要素を持たないとき . . . 電気双極子遷移は起こらない。



電気双極子遷移が禁制 (forbidden)

状態 m, n の波動関数の parity が共に odd か、または共に even であると r の行列要素は 0 . . . 電気双極子遷移禁制

電気双極子遷移が起こるためには2つの状態の波動関数の parity が異なっていなければならない。

電気双極子遷移が禁制の場合、 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ の展開式、

$$1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2!} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots$$

の第二項から電気四重極遷移、第三項から磁気双極子遷移が起こる。

§ 3. 輻射場の量子化

$\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = A_{0\lambda} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ における $\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})$ は輻射場の状態関数。

ベクトル $\mathbf{k}$ で指定される状態には $\lambda=1, 2$ に対応して二つの独立な状態関数が属する。

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad n_x, n_y, n_z \text{ は } 0, \pm 1, \pm 2$$

より、

$$\omega = c(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2} = \frac{2\pi c}{L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$$

$\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})$ は次の直交性を満たす。

$$\int \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})^* \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{r}) d\tau = 0, \quad \mathbf{k}' \neq \mathbf{k}, \lambda' \neq \lambda \quad \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} d\tau = 0 \text{ に注意。}$$

$\lambda' \neq \lambda$ に対して直交性が成り立つのは $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}, \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda'}$ が互いに垂直だから。

$\mathbf{k}' = \mathbf{k}, \lambda' = \lambda$ のとき

$$\int \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) d\tau = |A_0|^2 \int d\tau = |A_0|^2 V \quad \text{ただし空洞の体積を } V (= L^3) \text{ とした。}$$

$\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})$ の規格化の条件

$$\int \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) d\tau = 4\pi c^2 \quad \longrightarrow \quad |A_0| = \sqrt{4\pi c^2 / V} \quad \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{4\pi c}{V}} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$\{\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})\}$ は完全規格直交系

輻射場を表す任意のベクトルポテンシャルを $\{\mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})\}$ で展開。

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} (q_{\mathbf{k}\lambda}(t) \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) + q_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}))$$

$$\omega_k = ck \text{ より}$$

$$\frac{d^2 q_{\mathbf{k}\lambda}(t)}{dt^2} = -\omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}\lambda}(t), \quad \frac{d^2 q_{\mathbf{k}\lambda}^*(t)}{dt^2} = -\omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}\lambda}^*(t)$$

$$q_{\mathbf{k}\lambda}(t) = q_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \text{ と書く}$$

$$\text{輻射場の全エネルギー} \quad W = \frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) d\tau$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \text{rot} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad \text{rot} \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda} = i\mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda} \quad \text{の関係を利用して}$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{c} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_k [q_{\mathbf{k}\lambda}(t) \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) - q_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r})]$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}, \lambda} [q_{\mathbf{k}\lambda}(t) \mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) - q_{\mathbf{k}\lambda}^*(t) \mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r})]$$

これらを全エネルギーの式に代入して規格直交関係と、

$$\int (\mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r})) (\mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})) d\tau = \frac{4\pi c^2}{V} \int (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) \cdot (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\tau = \frac{4\pi c^2}{V} k^2 V = 4\pi \omega_k^2$$

の関係を利用すると、

$$W = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_k^2 (q_{\mathbf{k}\lambda}^* q_{\mathbf{k}\lambda} + q_{\mathbf{k}\lambda} q_{\mathbf{k}\lambda}^*)$$

$q_{\mathbf{k}\lambda}, q_{\mathbf{k}\lambda}^*$ の代わりに新しい実変数

$$Q_{\mathbf{k}\lambda} = \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}(q_{\mathbf{k}\lambda} + q_{\mathbf{k}\lambda}^*), \quad P_{\mathbf{k}\lambda} = \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \frac{1}{i}(q_{\mathbf{k}\lambda} - q_{\mathbf{k}\lambda}^*)$$

を導入して、

$$\dot{Q}_{\mathbf{k}\lambda} = \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}(-i\omega_{\mathbf{k}}q_{\mathbf{k}\lambda} + i\omega_{\mathbf{k}}q_{\mathbf{k}\lambda}^*) = \omega_{\mathbf{k}}P_{\mathbf{k}\lambda}$$

$$\dot{P}_{\mathbf{k}\lambda} = \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}(-\omega_{\mathbf{k}}q_{\mathbf{k}\lambda} - \omega_{\mathbf{k}}q_{\mathbf{k}\lambda}^*) = -\omega_{\mathbf{k}}Q_{\mathbf{k}\lambda}$$

これらの変数でさらに W を書き直すと、

$$W = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \mathcal{H}_{\mathbf{k}\lambda} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{k}}(P_{\mathbf{k}\lambda}^2 + Q_{\mathbf{k}\lambda}^2)$$

従って、上記運動方程式は $Q_{\mathbf{k}\lambda}$ 、 $P_{\mathbf{k}\lambda}$ をそれぞれ正準座標、正準運動量と考えたときのHamiltonの正準方程式

$$\dot{Q}_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k}\lambda}}{\partial P_{\mathbf{k}\lambda}}, \quad \dot{P}_{\mathbf{k}\lambda} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k}\lambda}}{\partial Q_{\mathbf{k}\lambda}}$$

輻射場の量子化を行う。 $Q_{\mathbf{k}\lambda}$ 、 $P_{\mathbf{k}\lambda}$ は古典的に正準共役な量であるから、量子力学に移るには $Q_{\mathbf{k}\lambda}$ 、 $P_{\mathbf{k}\lambda}$ が交換関係 $[P_{\mathbf{k}\lambda}, Q_{\mathbf{k}\lambda}] = \hbar/i$ を満たす演算子であるとする。

輻射場は $\sum_{\mathbf{k},\lambda} \mathcal{H}_{\mathbf{k}\lambda}$ をHamiltonianとしてもつ量子系。

$$\mathcal{H}_R = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \mathcal{H}_{\mathbf{k}\lambda} = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{1}{2} \omega_{\mathbf{k}} (P_{\mathbf{k}\lambda}^2 + Q_{\mathbf{k}\lambda}^2)$$

輻射場のエネルギーは $\mathcal{H}_R$ の固有値で与えられ、 $\mathcal{H}_{\mathbf{k}\lambda}$ のエネルギー固有値 $E_{\mathbf{k}\lambda}$ の和に等しい。

$\mathcal{H}_{\mathbf{k}\lambda}$ は角振動数 $\omega_{\mathbf{k}}$ の一次元調和振動子に対するHamiltonianで、

$$E_{\mathbf{k}\lambda} = \left(n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{k}}, \quad n_{\mathbf{k}\lambda} = 0, 1, 2, \dots$$

輻射場のエネルギー固有値は、

$$E = \sum_{\mathbf{k},\lambda} E_{\mathbf{k}\lambda} = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \left(n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{k}}$$

定常状態は無限個の 0 または正の整数の組み $(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ によって指定される。

上式右辺第二項は零点エネルギーの総和。 輻射場のエネルギー固有値は $E = \sum_{\mathbf{k},\lambda} n_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}}$

$a_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger - a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} = 1$ を満たすボゾン演算子を導入して、

$$Q_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{\sqrt{\hbar}}{\sqrt{2}}(a_{\mathbf{k}\lambda} + a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger), \quad P_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{\sqrt{\hbar}}{\sqrt{2}i}(a_{\mathbf{k}\lambda} - a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger)$$

ただし、 $[Q_{\mathbf{k}\lambda}, P_{\mathbf{k}\lambda}] = i\hbar$

輻射場のHamiltonian $\mathcal{H}_R$ は

$$\mathcal{H}_R = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \mathcal{H}_{\mathbf{k}\lambda} = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}$$

$a_{\mathbf{k}\lambda}^* a_{\mathbf{k}\lambda}$ は状態 $\mathbf{k}, \lambda$ での数演算子で、この演算子の固有値 $n_{\mathbf{k}\lambda}$ は $0, 1, 2, \dots$ の整数値を取る。

輻射場のもつ運動量は $\mathbf{G} = \frac{1}{4\pi c} \int \mathbf{E} \times \mathbf{H} \, dv$

これをボゾン演算子で表現する。

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{c} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \omega_{\mathbf{k}} [q_{\mathbf{k}\lambda}(t) \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) - q_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r})], \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k},\lambda} [q_{\mathbf{k}\lambda}(t) \mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) - q_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger(t) \mathbf{k} \times \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r})]$$

から変形して、

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= i \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}\lambda} k \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} (a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} - a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}) \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= i \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} (a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} - a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}) \end{aligned}$$

従ってGは

$$\mathbf{G} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{G}_{\mathbf{k}\lambda} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \mathbf{k} a_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\lambda}$$

ただし、 $\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} \times \mathbf{k} \times \epsilon_{\mathbf{k}\lambda'} = \mathbf{k} \delta_{\lambda, \lambda'}$ を考慮した。

$\mathbf{G}_{\mathbf{k}\lambda}$ は輻射場の状態 $\mathbf{k}, \lambda$ の運動量を表す演算子で、その固有値は $\hbar \mathbf{k} n_{\mathbf{k}\lambda}$

輻射場の $(\mathbf{k}, \lambda)$ で指定される状態は、 $\hbar \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\lambda}$ のエネルギーと $\hbar \mathbf{k} n_{\mathbf{k}\lambda}$ なる運動量を持つ状態。

$\hbar \omega_{\mathbf{k}}$ のエネルギーと $\hbar \mathbf{k}$ なる運動量を持つ光子が $n_{\mathbf{k}\lambda}$ 個存在する状態。

輻射場との相互作用のHamiltonianはボゾン演算子を用いると

$$\mathcal{H}' = \frac{ie\hbar}{mc} \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \epsilon_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} (a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + a_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}) \cdot \text{grad}$$

ただし、

$$q_{\mathbf{k}\lambda}(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} a_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \quad q_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger}(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} a_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \quad \text{の関係を用いた。}$$

Hamiltonianの中の $a_{\mathbf{k}\lambda}$ に比例した項は原子内電子による光子の吸収過程に、 $a_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger}$ に比例した項は光子の放出過程に相当。

吸収、放出の遷移確率はそれぞれ $n_{\mathbf{k}\lambda}$, $n_{\mathbf{k}\lambda}+1$ に比例。 $n_{\mathbf{k}\lambda}+1$ に比例する光子の放出過程のなかで、 $n_{\mathbf{k}\lambda}$ に比例する項は

誘導放出に対応し、1に比例する項は自然放出に対応。

$$a_{\mathbf{k}\lambda} \Psi(\cdots, n_{\mathbf{k}\lambda}, \cdots) = \sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda}} \Psi(\cdots, n_{\mathbf{k}\lambda} - 1, \cdots)$$

$$a_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} \Psi(\cdots, n_{\mathbf{k}\lambda}, \cdots) = \sqrt{n_{\mathbf{k}\lambda} + 1} \Psi(\cdots, n_{\mathbf{k}\lambda} + 1, \cdots) \quad 61$$

量子化の方法を用いて光の吸収、放出の問題をもう一度議論する。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

$\mathcal{H}_0$ は原子内電子のHamiltonian $\mathcal{H}_a$ と輻射場のHamiltonian $\mathcal{H}_R$ の和を表すとする。

$\mathcal{H}'$ は原子内電子と輻射場の相互作用のHamiltonian。 $\mathcal{H}_0$ の定常状態における固有状態は解けているとし、

そのエネルギー固有値は電子のエネルギー固有値 $E_a, E_b, \dots$ の一つと輻射場のエネルギー固有値 $\sum_{\mathbf{k}, \lambda} n_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}}$ の和。

時間に依存した摂動項 $\mathcal{H}'$ のために $\mathcal{H}_0$ の固有状態の間に引き起こされる遷移を考える。

遷移確率は
$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}' | i \rangle|^2 \rho(E_f)$$

ただし、 i, f は遷移前後の固有状態、 $\rho(E_f)$ は最終状態の状態密度で、 $\rho(E_f) dE$ は考える遷移において E_f と $E_f + dE$ の間にエネルギーを持つ最終状態 f の数。

初期状態での電子のエネルギー固有値は E_a 、輻射場は波動ベクトル $\mathbf{k}$ 、かつ ϵ_λ を持つ光子が $n_{\mathbf{k}\lambda}$ 個存在。

最終状態 f では電子は E_b の状態に、輻射場は $(\mathbf{k}, \lambda)$ の光子が $n_{\mathbf{k}\lambda} - 1$ 個に、または $n_{\mathbf{k}\lambda} + 1$ 個になる過程を考える。

全系のエネルギーは保存されるので
$$E_b - E_a = \pm \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}$$

電子のエネルギー固有値は離散的であるが、輻射場のエネルギー固有値は連続的、或いは密につまった離散値を取るので

$\rho(E_f)$ としては輻射場の状態密度を取れば良い。

輻射場の状態密度

状態は $\mathbf{k}, \lambda$ で指定され、 $k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$ $k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$ $k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$ n_x, n_y, n_z は $0, \pm 1, \pm 2$

であるので、波動ベクトルの大きさが k と $k + dk$ の間にあり、方向は $\mathbf{k}$ のまわりの立体角 $d\Omega$ の中にあってかたよりが一定の光子の数は

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 k^2 dk d\Omega$$

$ck = \omega$ より

$$\frac{V}{(2\pi)^3} k^2 dk d\Omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^2} d\omega d\Omega$$

$d\Omega$ を積分して 4π で置き換え、かたよりの自由度を考慮して2倍し、 $\frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$

$\omega = 2\pi\nu$ より

$$\frac{8\pi V}{c^3} \nu d\nu$$

ここで、双極子遷移を扱うことにすると $\rho(E_f) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{\hbar} d\Omega$

より、光子の吸収、放出の遷移確率は

$$W_{n \rightarrow m}(+) = \frac{n_{\mathbf{k}\lambda} e^2 \omega_{\mathbf{k}}}{2\pi \hbar c^3 m^2} d\Omega |\langle m | p_z | n \rangle|^2 = \frac{n_{\mathbf{k}\lambda} e^2 \omega_{\mathbf{k}}^3}{2\pi \hbar c^3} d\Omega |\langle m | r_z | n \rangle|^2$$

$$W_{n \rightarrow m}(-) = \frac{(n_{\mathbf{k}\lambda} + 1) e^2 \omega_{\mathbf{k}}}{2\pi \hbar c^3 m^2} d\Omega |\langle m | p_z | n \rangle|^2 = (n_{\mathbf{k}\lambda} + 1) \frac{e^2 \omega_{\mathbf{k}}^3}{2\pi \hbar c^3} d\Omega |\langle m | r_z | n \rangle|^2$$

ただし、 $(\mathbf{p})_{mn} = m i \omega_{mn} (\mathbf{r})_{mn}$, $\omega_{mn} = \omega_k$ を用いた。

古典的に求めた電磁波の吸収、及び誘導放出の遷移確率 $\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 c} I(\omega_{mn}) |(r_{\epsilon})_{mn}|^2$ と比較。

上式、 $I(\omega_{mn})$ は $\omega_{mn} = \omega_k$ なので、 $I(\omega_k)$ に等しく、これは $I(\omega_k) = \frac{n_k \hbar \omega_k^2}{(2\pi)^3 c^3} d\Omega$ で与えられる。なぜなら、

$I(\omega_k) d\omega_k$ は角振動数が ω_k と $\omega_k + d\omega_k$ の間の値をもち、進行方向が $d\Omega$ の中にあり、かたよりが一定の電磁波の電磁エネルギーの強度（単位時間に進行方向に垂直な単位面積を通過するエネルギー）であるから

体積 $1 \times 1 \times c (= c)$ の中に含まれる光子のエネルギーを求めれば良い。体積 V の中に含まれる光子のエネルギーは

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^2} d\omega d\Omega \text{ より、 } n_k \hbar \omega_k \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega_k^2}{c^3} d\Omega d\omega_k$$

で与えられるから、ここで $V = c$ とおき、これを $I(\omega_k) d\omega_k$ に等しいとおくと、

$$I(\omega_k) = \frac{n_k \hbar \omega_k^2}{(2\pi)^3 c^3} d\Omega \quad \text{の関係を得る。}$$

$\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 c} I(\omega_{mn}) |(r_{\epsilon})_{mn}|^2$ は、上式を用いると $W_{n \rightarrow m}(+)$ 、または $W_{n \rightarrow m}(-)$ の $n_{k\lambda}$ に比例した項と一致。

$n_{k\lambda}$ を含まない項は自然放出の確率を表し、量子化することで初めて導かれ、古典的な扱いでは出てこない。

量子力学

砂川重信 著



岩波書店

課題

ヘリウム原子のHamiltonianを

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{2e^2}{|\mathbf{r}_1|} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{|\mathbf{r}_2|} \right) + \frac{e^2}{r_{12}}$$

とする。 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ は各電子の原点からの位置ベクトル。 $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$

1) 水素型の方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{2e^2}{r} \right) \varphi_n(\mathbf{r}) = E_n \varphi_n(\mathbf{r})$$

の解を基底にした場の演算子

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}), \quad \Psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_n c_n^\dagger \varphi_n^*(\mathbf{r})$$

を用いて上のHamiltonianの第二量子化の表式を求めよ。

2) 1電子の最低状態 $\varphi_1(\mathbf{r})$ 、2番目の状態 $\varphi_2(\mathbf{r})$ に一つずつ電子が入った状態を数表示で書き表し、その状態でのエネルギーの期待値を第二量子化の手法で計算せよ。

IV. 量子力学における表示

§ 1. Schrödinger表示

時間に依存するSchrödinger方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_s(t)\rangle = H |\Psi_s(t)\rangle \quad (1)$$

$\Psi_s(t)$ が時刻 t_0 から t まで外部の検証を全く受けず（観測を受けたりせず）、因果的に運動したとする。

その場合の時間変化の演算子を $U(t, t_0)$ とし、

$$|\Psi_s(t)\rangle = U(t, t_0) |\Psi_s(t_0)\rangle$$

両辺を時間で微分すれば

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi_s(t)\rangle = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) \right\} |\Psi_s(t_0)\rangle$$

(1)を代入すると

$$\frac{1}{i\hbar} H U(t, t_0) |\Psi_s(t_0)\rangle = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) \right\} |\Psi_s(t_0)\rangle$$

従って U を決める方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}U(t, t_0) = \frac{1}{i\hbar}HU(t, t_0) \quad (2)$$

t_0 から t まで積分すると

$$U(t, t_0) - U(t_0, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t HU(t', t_0) dt'$$

初期条件 $U(t_0, t_0)=1$ を与えると $U(t, t_0)$ は

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t HU(t', t_0) dt' \quad (3)$$

なる積分方程式で与えられることになる。 H があらわに時間によっていなければ (2) は解けて $U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}$

従って (H が時間にあらわによらない時) Schrödinger 表示での状態は

$$|\Psi_s(t)\rangle = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} |\Psi_s(t_0)\rangle$$

のように時間発展する。

H がエルミートなら $U(t, t_0)$ はユニタリ演算子、すなわち $UU^\dagger = 1$

Schrödinger 表示では (あらわに時間を含まなければ) 演算子は運動せず状態が運動する。

§ 2. Heisenberg表示

Schrödinger表示の任意の行列要素は次のように書くことが出来る。

$$\langle \Psi_s(t) | A_s | \Psi_s(t) \rangle = \langle \Psi_s(t) | U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) A_s U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) | \Psi_s(t) \rangle$$

そこで、Schrödinger表示の状態、及び演算子に対して次のようなユニタリ変換を施す。

$$\left\{ \begin{aligned} A_H &= U^\dagger(t, t_0) A_s U(t, t_0) \\ | \Psi_H(t) \rangle &= U^\dagger(t, t_0) | \Psi_s(t) \rangle \left\{ = U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) | \Psi_s(t_0) \rangle = | \Psi_s(t_0) \rangle \right\} \end{aligned} \right.$$

このような表示をHeisenberg表示といい、変換された量に元の量と同じ物理的意味を与えれば、Schrödinger表示と厳密に同等な現象を記述する。

(t_0 は任意だから $t_0=0$ とした表示を考えても、もちろん良い。)

H が時間に依存せず $U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}$ の場合は、

$$A_H = e^{iH(t-t_0)/\hbar} A_s e^{-iH(t-t_0)/\hbar}$$

一般に H と A_s は交換しないことに注意。

$A_H(t)$ の時間微分は

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dA_H}{dt} &= i\hbar \left\{ \frac{dU^\dagger}{dt} A_s U + U^\dagger \frac{\partial A_s}{\partial t} U + U^\dagger A_s \frac{dU}{dt} \right\} = -U^\dagger H A_s U + U^\dagger A_s H U + i\hbar U^\dagger \frac{\partial A_s}{\partial t} U \\ &= U^\dagger [A_s, H] U + i\hbar U^\dagger \frac{\partial A_s}{\partial t} U \end{aligned}$$

と書いて

$$i\hbar \frac{dA_H}{dt} = [A_H, H_H] + i\hbar U^\dagger \frac{\partial A_s}{\partial t} U$$

これをHeisenberg方程式と呼ぶ。

Schrödinger表示での演算子があらわに t を含まないなら

$$i\hbar \frac{dA_H}{dt} = [A_H, H_H] \quad \text{また、} H_H = e^{iH(t-t_0)/\hbar} H e^{-iH(t-t_0)/\hbar} = H$$

この表示では時間発展するのは演算子で、状態は動かない。

§ 3. 相互作用表示

Hamiltonianが時間によらない2項の和で表されるとする。

$$H = H_0 + H'$$

H_0 だけなら解けているとし、 H' が摂動的である場合に便利な表示が相互作用表示。
(S表示とH表示の中間的表示)

相互作用表示の状態ベクトルを

$$|\Psi_I(t)\rangle \equiv e^{iH_0 t/\hbar} |\Psi_s(t)\rangle$$

と定義する。(ユニタリ変換)

この状態の運動方程式は

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_I(t)\rangle &= -H_0 e^{iH_0 t/\hbar} |\Psi_s(t)\rangle + e^{iH_0 t/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_s(t)\rangle \\ &= e^{iH_0 t/\hbar} (-H_0 + H_0 + H') |\Psi_s(t)\rangle = e^{iH_0 t/\hbar} H' e^{-iH_0 t/\hbar} |\Psi_I(t)\rangle \end{aligned}$$

$e^{iH_0 t/\hbar} H' e^{-iH_0 t/\hbar} = H'_I(t)$ と書くと

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_I(t)\rangle = \underline{H'_I(t)} |\Psi_I(t)\rangle \quad H' \text{ と } H_0 \text{ は交換しないことに注意。}$$

 相互作用表示の摂動項のみが現れる。

$|\Psi_I(t)\rangle$ は摂動項の影響だけでゆっくり運動する。

一方、

$$\langle \Psi_s(t) | A_s | \Psi_s(t) \rangle = \langle \Psi_I(t) | e^{iH_0 t/\hbar} A_s e^{-iH_0 t/\hbar} | \Psi_I(t) \rangle$$

すなわち、相互作用表示による演算子は

$$A_I(t) = \underline{e^{iH_0 t/\hbar} A_s e^{-iH_0 t/\hbar}} \text{ と定義すればよい。}$$

H ではなく H_0 であることに注意。

$A_I(t)$ を微分すると

$$i\hbar \frac{\partial A_I}{\partial t} = e^{iH_0 t/\hbar} \{ A_s H_0 - A_s H_0 \} e^{-iH_0 t/\hbar} = [A_I(t), H_0]$$

つまり物理量は運動する演算子によって表され、この方程式は非摂動の H_0 によって支配されている。

H_0 が対角的に解けている場合、すなわち $H_0 = \sum_k E_k c_k^\dagger c_k$ と書ける場合、相互作用表示された演算子の運動方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{kI}(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \left[c_k, \sum_{k'} E_{k'} c_{k'}^\dagger c_{k'} \right] e^{-iH_0 t/\hbar} = e^{iH_0 t/\hbar} E_k c_k e^{-iH_0 t/\hbar} = E_k c_{kI}(t)$$

$$\text{すなわち、 } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{kI}(t) = E_k c_{kI}(t) \quad \therefore c_{kI}(t) = c_k e^{-iE_k t/\hbar}$$

$$\left(c_k c_{k'}^\dagger c_{k'} - c_{k'}^\dagger c_{k'} c_k = (\delta_{kk'} - c_{k'}^\dagger c_{k'}) c_{k'} - c_{k'}^\dagger c_{k'} c_k = \delta_{kk'} c_{k'} + c_{k'}^\dagger c_{k'} c_k - c_{k'}^\dagger c_{k'} c_k = \delta_{kk'} c_{k'} \right)$$

時間の依存性は複素数の位相因子の中だけに表れる。

V. 線形応答理論

§ 1. 密度行列の摂動展開

固体のような多粒子系に対しては状態ベクトルを知ることができず、統計的な性質だけを知ることができる。

今、系が状態 $|\Phi_\lambda\rangle$ にある確率が w_λ であるとする、ある物理量 B の期待値は

$$\langle B \rangle = \sum_{\lambda} w_{\lambda} \langle \Phi_{\lambda} | B | \Phi_{\lambda} \rangle$$

この期待値を計算するには演算子

$$\rho = \sum_{\lambda} |\Phi_{\lambda}\rangle w_{\lambda} \langle \Phi_{\lambda}|$$

を用いると都合がよい。 ρ は密度演算子と呼ばれ、ベクトル $|\Phi_{\lambda}\rangle$ は1に規格化されている。
(ただし直交している必要はない。)

ある完全系 $\{\varphi_n\}$ を用いて、

$$\begin{aligned} \langle B \rangle &= \sum_{\lambda} w_{\lambda} \langle \Phi_{\lambda} | B | \Phi_{\lambda} \rangle = \sum_{\lambda} \sum_n w_{\lambda} \langle \Phi_{\lambda} | B | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \Phi_{\lambda} \rangle \\ &= \sum_{\lambda} \sum_n \langle \varphi_n | \Phi_{\lambda} \rangle w_{\lambda} \langle \Phi_{\lambda} | B | \varphi_n \rangle = \text{Tr} \left\{ \sum_{\lambda} |\Phi_{\lambda}\rangle w_{\lambda} \langle \Phi_{\lambda}| B \right\} = \text{Tr} \{ \rho B \} \end{aligned}$$

つまり

$$\langle B \rangle = \text{Tr} \{ \rho B \}$$

ρ はどのような運動をするか. 時刻 t_0 に系が $\{|\Phi_\lambda\rangle_0\}$ の混合によって表されているとする. 混合の各成分は時間的変化のユニタリ演算子 $U(t,t_0)$ によって

$$|\Phi_\lambda\rangle_t = U(t,t_0)|\Phi_\lambda\rangle_0$$

の様に变化する. 系が保存系の場合

$$U(t,t_0) = e^{-i\mathcal{H}(t-t_0)/\hbar}$$

従って, 密度演算子の变化は

$$\begin{aligned}\rho_t &= \sum_{\lambda} |\Phi_\lambda\rangle_t w_{\lambda} \langle\Phi_\lambda| = \sum_{\lambda} U(t,t_0) |\Phi_\lambda\rangle_0 w_{\lambda} \langle\Phi_\lambda| U^\dagger(t,t_0) \\ &= U(t,t_0) \left(\sum_{\lambda} |\Phi_\lambda\rangle_0 w_{\lambda} \langle\Phi_\lambda| \right) U^\dagger(t,t_0) = U(t,t_0) \rho_0 U^\dagger(t,t_0)\end{aligned}$$

ρ_t の变化の方程式は

$$\frac{d}{dt}\rho_t = \left\{ \frac{d}{dt}U(t,t_0) \right\} \rho_0 U^\dagger(t,t_0) + U(t,t_0) \rho_0 \frac{d}{dt}U^\dagger(t,t_0)$$

$U(t, t_0)$ の変化の方程式

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = \mathcal{H} U(t, t_0)$$

と H のエルミート性を用いれば,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_t = \mathcal{H} U(t, t_0) \rho_0 U^\dagger(t, t_0) - U(t, t_0) \rho_0 U^\dagger(t, t_0) \mathcal{H} = [\mathcal{H}, \rho_t]$$

$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_t = [\mathcal{H}, \rho_t]$ は密度演算子のSchrodinger方程式である.

今, 全系のHamiltonianを

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

とする. 密度行列を摂動項のべきで展開する.

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 \dots$$

ρ_j はj-th order in $O(\mathcal{H}')$. 熱平衡では $\dot{\rho}_0 = 0$; $[\mathcal{H}_0, \rho_0] = 0$. 密度演算子のSchrodinger方程式に代入して,

$$\begin{aligned} i\hbar(\dot{\rho}_0 + \dot{\rho}_1 + \dot{\rho}_2 + \dot{\rho}_3 \dots) &= [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}', \rho_0 + \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 \dots] \\ &= [\mathcal{H}_0, \rho_1] + [\mathcal{H}', \rho_0] \\ &\quad + [\mathcal{H}_0, \rho_2] + [\mathcal{H}', \rho_1] \\ &\quad + [\mathcal{H}_0, \rho_3] + [\mathcal{H}', \rho_2] + \dots \end{aligned}$$

第1近似では

$$i\hbar\dot{\rho}_1 = [\mathcal{H}_0, \rho_1] + [\mathcal{H}', \rho_0]$$

第1近似を用いた第2近似では

$$i\hbar\dot{\rho}_2 = [\mathcal{H}_0, \rho_2] + [\mathcal{H}', \rho_1]$$

同様なことを繰り返して

$$i\hbar\dot{\rho}_j = [\mathcal{H}_0, \rho_j] + [\mathcal{H}', \rho_{j-1}] \quad (1)$$

次に相互作用表示の密度演算子を考える. すなわち,

$$\rho_j = e^{-i\mathcal{H}_0 t / \hbar} g_j(t) e^{i\mathcal{H}_0 t / \hbar}$$

これを微分を計算すると

$$i\hbar \dot{\rho}_j = [\mathcal{H}_0, \rho_j] + i\hbar e^{-i\mathcal{H}_0 t / \hbar} \dot{g}_j(t) e^{i\mathcal{H}_0 t / \hbar}$$

これを (1) と比較すると、

$$i\hbar \dot{g}_j = e^{i\mathcal{H}_0 t / \hbar} [\mathcal{H}', \rho_{j-1}] e^{-i\mathcal{H}_0 t / \hbar}$$

従って

$$i\hbar \dot{g}_j = [\mathcal{H}'(t), g_{j-1}], \quad \mathcal{H}'(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t / \hbar} \mathcal{H}' e^{-i\mathcal{H}_0 t / \hbar}$$

これを積分して、一次の成分は

$$i\hbar g_1(t) = \int_{-\infty}^t [\mathcal{H}'(\tau), \rho_0] d\tau, \quad \{ \text{境界条件} \quad g(-\infty) = 0 \}$$

同様に、近似を上げていくと

$$g_3(t) = \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{\tau_1} \int_{-\infty}^{\tau_2} [\mathcal{H}'(\tau_1), [\mathcal{H}'(\tau_2), [\mathcal{H}'(\tau_3), \rho_0]]] d\tau_3 d\tau_2 d\tau_1$$

例えば 3 次の物理量を計算する場合には

$$\begin{aligned}\Delta B^{(3)}(t) &= \text{Tr}(\rho_3(t)B) = \text{Tr}(e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} g_3(t) e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} B) \\ &= \text{Tr}(g_3(t) e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} B e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar}) = \text{Tr}(g_3(t) B(t))\end{aligned}$$

従って、

$$\Delta B^{(3)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^3} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 \text{Tr}\{[\mathcal{H}'(\tau_1), [\mathcal{H}'(\tau_2), [\mathcal{H}'(\tau_3), \rho_0]]] B(t)\}$$

一次の場合は

$$\Delta B^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t d\tau \text{Tr}\{[\mathcal{H}'(\tau), \rho_0] B(t)\}$$

例えば一次の応答係数の場合は次のようになる。

ρ_0 としてはカノニカル分布（温度 T の熱浴と相互作用する系 $\frac{1}{Z}e^{-\mathcal{H}/kT}$ ）が実情に合う。半導体なら絶対0度の分布でよい。Gapがあるから常温で上のバンドに励起することはない。（数eVは数万度）従って、

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\left\{\left[\mathcal{H}'(\tau), \rho_0\right]B(t)\right\} &= \sum_m \langle m|\mathcal{H}'(\tau)|0\rangle\langle 0|B(t)|m\rangle - \sum_m \langle m|0\rangle\langle 0|\mathcal{H}'(\tau)\sum_n |n\rangle\langle n|B(t)|m\rangle \\ &= \sum_m \left(\langle 0|B(t)|m\rangle\langle m|\mathcal{H}'(\tau)|0\rangle - \langle 0|\mathcal{H}'(\tau)|m\rangle\langle m|B(t)|0\rangle\right) \\ &= \sum_m \left(\langle 0|e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar}Be^{-i\mathcal{H}_0 \tau/\hbar}|m\rangle\langle m|e^{i\mathcal{H}_0 \tau/\hbar}\mathcal{H}'e^{-i\mathcal{H}_0 \tau/\hbar}|0\rangle\right. \\ &\quad \left.- \langle 0|e^{i\mathcal{H}_0 \tau/\hbar}\mathcal{H}'e^{-i\mathcal{H}_0 \tau/\hbar}|m\rangle\langle m|e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar}Be^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar}|0\rangle\right) \\ &= \sum_m \left(e^{-i\omega_{m0}(t-\tau)}\langle 0|B|m\rangle\langle m|\mathcal{H}'|0\rangle - e^{i\omega_{m0}(t-\tau)}\langle 0|\mathcal{H}'|m\rangle\langle m|B|0\rangle\right)\end{aligned}$$

上式を $\Delta B^{(1)}(t)$ に代入する。 $\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_0 e^{-i\omega\tau + i\gamma\tau}$ とすると、時間積分を実行して

$$\begin{aligned}\Delta B^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t d\tau \sum_m \left(e^{-i\omega_{m0}t} e^{i(\omega_{m0} - \omega - i\gamma)\tau} \langle 0|B|m\rangle\langle m|\mathcal{H}'_0|0\rangle \right. \\ &\quad \left. - e^{i\omega_{m0}t} e^{-i(\omega_{m0} + \omega + i\gamma)\tau} \langle 0|\mathcal{H}'_0|m\rangle\langle m|B|0\rangle \right) \\ &= -\frac{1}{\hbar} \sum_m \left(\frac{\langle 0|B|m\rangle\langle m|\mathcal{H}'_0|0\rangle}{(\omega_{m0} - \omega - i\gamma)} + \frac{\langle 0|\mathcal{H}'_0|m\rangle\langle m|B|0\rangle}{(\omega_{m0} + \omega + i\gamma)} \right)\end{aligned}$$

VI. Green関数と場の理論

§ 1. Green関数

応用数学に現れるGreen関数

例 誘電率 ε の一様な誘電体中に電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられているとする。

ポテンシャルを決める方程式は $\Delta\phi(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})/\varepsilon$

もし $\Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を満たす関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が見つければ、ポテンシャルは

$\phi(\mathbf{r}) = -\int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\varepsilon} d\mathbf{r}'$ を計算すれば求められる。

なぜなら $\Delta\phi(\mathbf{r}) = -\int \Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\varepsilon} d\mathbf{r}' = -\int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\varepsilon} d\mathbf{r}' = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon}$

実際 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ であり、

$$\phi(\mathbf{r}) = -\int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\varepsilon} d\mathbf{r}' = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

電荷密度によるポテンシャルの式

一般に時間変数 t 、空間変数 x について線形の偏微分演算子 L に対して、

$$LG(x, t; x', t') = \delta(x - x')\delta(t - t') \quad (1)$$

の解を G をGreen関数と呼ぶ。

$$Lf(x, t) = g(x, t) \quad \leftarrow \begin{cases} \text{入力(源泉... source)に対し、どのような出力(応答) } f \text{ が} \\ \text{現れるかを記述する方程式} \end{cases}$$

に対し、応答 f は

$$f(x, t) = \iint dx' dt' G(x, t; x', t') g(x', t') \text{ で与えられる。}$$

G は微分方程式(1)を満たすと同次に、 $f(x, t)$ と同じ初期条件や境界条件をも満たしているものとする。

Hamiltonian H をもつ1粒子径のGreen関数

Schrödinger方程式に対する粒子の位置 $\mathbf{r}$ と時間 t に関する微分演算子

$$L = i\frac{\partial}{\partial t} - \frac{H}{\hbar} \text{ に対して、}$$

$$LG(x, t; x', t') = \delta(x - x')\delta(t - t') \text{ を考える。}$$

時間に関してはフーリエ変換しておくと、

$$\frac{1}{2\pi} \int \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{H}{\hbar} \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (2)$$

$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ を H の固有関数形で展開する。

$$\rightarrow G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_n c_n(\mathbf{r}') \phi_n(\mathbf{r})$$

ただし $H\phi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \phi_n(\mathbf{r})$ また、 $\sum_n \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

展開した G を(2)に代入して

$$\sum_n \left(\omega - \frac{\varepsilon_n}{\hbar} \right) c_n(\mathbf{r}') \phi_n^*(\mathbf{r}) = \sum_n \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')$$

従って $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \varepsilon_n / \hbar}$ ($G(z)$ が求められれば H のスペクトルが分かる。)

実軸上以外では正則。実軸上では H の離散的エネルギー固有値は極として、連続固有値の範囲はリーマン面の切断として現れる。

実軸上の上下から z を実軸に近づけた $G(z)$ の極限值は重要な情報を持つ。

$$G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0} G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + i\delta) \quad \text{遅延Green関数}$$

$$G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0} G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega - i\delta) \quad \text{先進Green関数}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2\pi i} \left\{ G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + i\delta) - G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega - i\delta) \right\} = -\frac{1}{2\pi i} \sum_n \left\{ \frac{\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}')}{\omega + i\delta - \varepsilon_n / \hbar} - \frac{\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}')}{\omega - i\delta - \varepsilon_n / \hbar} \right\} \\
& = -\frac{1}{2\pi i} \sum_n \phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}') \frac{-2i\delta}{(\omega - \varepsilon_n / \hbar)^2 + \delta^2} = \sum_n \phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}') \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{(\omega - \varepsilon_n / \hbar)^2 + \delta^2}
\end{aligned}$$

$$\text{(ところで } \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{(x - x_0)^2 + \delta^2} = \delta(x - x_0) \text{)}$$

$$= \sum_n \phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}') \delta(\omega - \varepsilon_n / \hbar) \equiv \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$$

$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) / \hbar$ において $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$ とすれば位置 $\mathbf{r}$ における局所状態密度。

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \omega) = \sum_n |\phi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(\hbar\omega - \varepsilon_n)$$

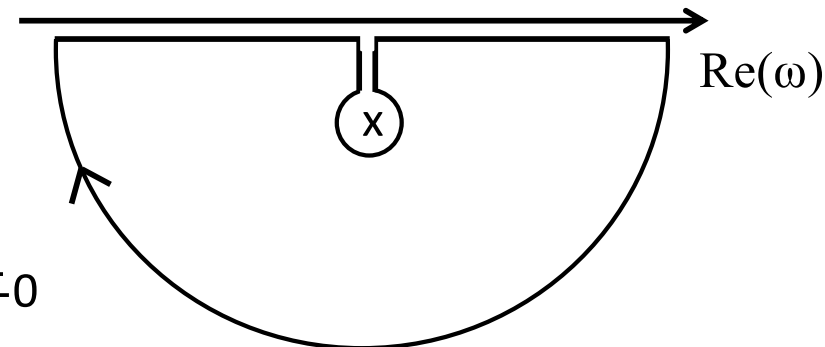
$\mathbf{r}$ で積分すれば系全体の状態密度。

ω で積分すれば粒子密度。

なぜ遅延Green関数か？

$G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + i\delta)$ のフーリエ変換は？

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta(t-t') = -\int \frac{d\omega}{2\pi i} \frac{e^{-i\omega(t-t')}}{\omega + i\delta} \\ t > t' \text{ なら下半面でとじる。} \\ \omega = -i\delta \text{ のところ留数1。} \\ t < t' \text{ なら上半面でとじる。寄与0} \end{array} \right.$$



$$\begin{aligned} G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{\omega + i\delta - \varepsilon_n / \hbar} e^{-i\omega(t-t')} d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{\omega' + i\delta} e^{-i(\omega' + \varepsilon_n / \hbar)(t-t')} d\omega' \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') e^{-i\left(\frac{\varepsilon_n}{\hbar}\right)(t-t')} \frac{e^{-i\omega(t-t')}}{\omega + i\delta} d\omega \\ &= \sum_n \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') e^{-i\left(\frac{\varepsilon_n}{\hbar}\right)(t-t')} \theta(t-t') \end{aligned}$$

$t > t'$ の時のみ0でない。 t が t' より遅れたときのみ値を持つ。

因果律を満たしている。物理的な過程の記述に使われるのは G^R

Hamiltonianが $H=H_0+H'$ と書けて H_0 に対するGreen関数が分かっている場合、

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t}-\frac{H_0}{\hbar}-\frac{H'}{\hbar}\right)G(\mathbf{r},\mathbf{r}',t,t')=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t')$$

を満たす G はどう書けるか？

G をフーリエ変換して

$$\left(\omega-\frac{H_0}{\hbar}-\frac{H'}{\hbar}\right)G(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

これを満たす $G(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)$ は($H'=V(\mathbf{r})$ として)

$$G(\mathbf{r},\mathbf{r}')=G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')+\int G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_1)\frac{V(\mathbf{r}_1)}{\hbar}G(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}')d\mathbf{r}_1 \quad (1)$$

を満たす。ただし、 $\left(\omega-\frac{H_0}{\hbar}\right)G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ とする。

なぜなら

$$\left(\omega-\frac{H_0}{\hbar}\right)G(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\left(\omega-\frac{H_0}{\hbar}\right)G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}')+\int\left(\omega-\frac{H_0}{\hbar}\right)G_0(\mathbf{r},\mathbf{r}_1)\frac{V(\mathbf{r}_1)}{\hbar}G(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}')d\mathbf{r}_1$$

$$=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')+\int\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\frac{V(\mathbf{r}_1)}{\hbar}G(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}')d\mathbf{r}_1$$

$$=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')+\frac{V(\mathbf{r})}{\hbar}G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$$

$$\therefore\left(\omega-\frac{H_0}{\hbar}-\frac{V(\mathbf{r})}{\hbar}\right)G(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad 82$$

(1)に対して逐次近似を行う。

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_1 \\
 &= G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) \left\{ G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}') + \int G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_2) G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_2 \right\} d\mathbf{r}_1 \\
 &= G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_1 \\
 &\quad + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_2) G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \\
 &\quad + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_2) G_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) V(\mathbf{r}_3) G(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \\
 &\quad + \dots
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= V(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \\
 &\quad + V(\mathbf{r}_1) G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_2) \\
 &\quad + V(\mathbf{r}_1) \int G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_2) G_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_3) \\
 &\quad + \dots
 \end{aligned}$$

なるT行列を定義すれば ($\mathbf{r}_2 \leftrightarrow \mathbf{r}_3$ などの書き換えをして)

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) T(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) G_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}') d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

と書けることが分かる。 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の計算は $T(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の計算に帰着する。

金属における合金の電子状態や、 H' が周期ポテンシャルの場合の電子状態がT行列を用いて議論される。

§ 2. 多粒子系のGreen関数

$$G(x, x') = -i \langle \Phi_0 | T \{ \Psi_H(x) \Psi_H^\dagger(x') \} | \Phi_0 \rangle$$

で定義。 $T\{\dots\}$ は括弧内のいくつかの演算子を時間の大きい順に並び替える演算子。

$\Psi_H(x), \Psi_H^\dagger(x') (x = (\mathbf{r}, t))$ は H により定義されるHeisenbergの演算子。

$$T \{ \Psi_H(x) \Psi_H^\dagger(x') \} = \begin{cases} \Psi_H(x) \Psi_H^\dagger(x') & t > t' \\ \pm \Psi_H^\dagger(x') \Psi_H(x) & t' > t \end{cases}$$

+, -はboson, fermionに対応。(簡単のためスピン自由度は考えていない。)

$|\Phi_0\rangle$ は多粒子系 H のHeisenberg表示の基底状態。 $t > t'$ のときは二つの状態 $\Psi_H^\dagger(x')|\Phi_0\rangle$ と $\Psi_H^\dagger(x)|\Phi_0\rangle$ の重なり積分で、多粒子系の基底状態において時間、空間の点 x に粒子1個を付け加えたとき、その後の時空点 x' に粒子を見いだす確率振幅(の $-i$ 倍)。 時空間内の発展の記述 $G \leftarrow$ プロパゲーター

この量がなぜGreen関数と呼ばれるか？

Gの運動方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -[H, \Psi] \quad [\Psi(\mathbf{r}), \Psi^\dagger(\mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \text{の関係を利用。}$$

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') &= \hbar \langle \Phi_0 | \frac{\partial}{\partial t} T \{ \Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \} | \Phi_0 \rangle \\ &= \hbar \langle \Phi_0 | \frac{\partial}{\partial t} \{ \theta(t - t') \Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \pm \theta(t' - t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}, t) \} | \Phi_0 \rangle \\ &= \hbar \langle \Phi_0 | \frac{\partial}{\partial t} \theta(t - t') \Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') + \theta(t - t') \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \\ &\quad \pm \frac{\partial}{\partial t} \theta(t' - t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}, t) \pm \theta(t' - t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) | \Phi_0 \rangle \\ &= \hbar \langle \Phi_0 | \delta(t - t') \Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') + \theta(t - t') i [H, \Psi(\mathbf{r}, t)] \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \\ &\quad \pm \delta(t' - t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}, t) \pm \theta(t' - t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') i [H, \Psi(\mathbf{r}, t)] | \Phi_0 \rangle \\ &= \hbar \delta(t - t') \langle \Phi_0 | [\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')]_\pm | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | T i [H, \Psi(\mathbf{r}, t)] \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') | \Phi_0 \rangle \\ &= \hbar \delta(x - x') - i \langle \Phi_0 | T \{ [\Psi(\mathbf{r}, t), H] \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \} | \Phi_0 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{ところで、} [\Psi(\mathbf{r}, t), H] = [\Psi(\mathbf{r}, t), H_0 + H'] \\
& = \Psi(\mathbf{r}, t) \int \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') h_0(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' \mp \int \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') h_0(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' \Psi(\mathbf{r}, t) + [\Psi(\mathbf{r}, t), H'] \\
& = \int [\Psi(\mathbf{r}, t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t')]_{\pm} h_0(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' + [\Psi(\mathbf{r}, t), H'] \\
& = \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') h_0(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' + [\Psi(\mathbf{r}, t), H'] \\
& = h_0(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) + [\Psi(\mathbf{r}, t), H']
\end{aligned}$$

以上より、

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') &= \hbar \delta(x - x') - i h_0(\mathbf{r}) \langle \Phi_0 | T \{ \Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \} \\
&\quad + T \{ [\Psi(\mathbf{r}, t), H'] \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \} | \Phi_0 \rangle \\
&= \hbar \delta(x - x') + h_0(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') + \langle \Phi_0 | T \{ [\Psi(\mathbf{r}, t), H'] \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \} | \Phi_0 \rangle
\end{aligned}$$

よって

$$\left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - h_0(\mathbf{r}) \right\} G(x, x') = \hbar \delta(x - x') - \langle \Phi_0 | T \{ [\Psi(\mathbf{r}, t), H'] \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t') \} | \Phi_0 \rangle$$

もし H' (相互作用部分) がなければ1粒子のGreen関数と同じ方程式を満たす。

一方、 $-i\langle\Phi_0|T\{[\Psi(\mathbf{r},t),H']\Psi^\dagger(\mathbf{r}',t')}\rangle|\Phi_0\rangle$ はどのような量か？

$H' = \int \Psi^\dagger(\mathbf{r}_1)\Psi^\dagger(\mathbf{r}_2)V(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ とすると、

$$\begin{aligned} & -i\langle\Phi_0|T\left\{\int\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\Psi^\dagger(\mathbf{r}_2)V(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\Psi^\dagger(\mathbf{r}')\right\}|\Phi_0\rangle \\ & = -i\int V(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)\langle\Phi_0|T\{\Psi^\dagger(\mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r})\Psi^\dagger(\mathbf{r}')\}|\Phi_0\rangle d\mathbf{r}_2 \\ & = \int V(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)G^{(2)}(x_2, x_2, x, x') \end{aligned}$$

ここより2体のGreen関数、

$$G^{(2)}(x_1, x_2, x_3, x_4) = (-i)^2 \langle\Phi_0|T\{\Psi(x_1)\Psi(x_2)\Psi^\dagger(x_3)\Psi^\dagger(x_4)\}|\Phi_0\rangle$$

が現れる。2体のGreen関数を記述する方程式には3体のGreen関数が現れ．．．．
 というように多体のGreen関数の連鎖が閉じない。相互作用のある多体問題は
 一般には厳密に解けない。

§ 3. Green関数と物理量の関係の例

1 粒子Green関数が含む情報

1. 系の基底状態での任意の1粒子演算子の期待値

1体の演算子 $F = \int \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) f^{(1)}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$ を考える。

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) f^{(1)}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) | \Phi_0 \rangle &= \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} f^{(1)}(\mathbf{r}) \langle \Phi_0 | \Psi^\dagger(\mathbf{r}', t) \Psi(\mathbf{r}, t) | \Phi_0 \rangle \\ &= \pm i \lim_{t' \rightarrow t^+} \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} f^{(1)}(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t) \end{aligned}$$

$f^{(1)}(\mathbf{r})$ は $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$ を取る前に操作を済ます。 t^+ は t より無限小だけ遅れている。
演算子が本来の順序で現れていることを保証。

$$\text{同様に、} \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle = \pm i G(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}, t^+)、\langle \hat{T} \rangle = \pm i \int d^3x \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} G(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t^+) \right]$$

2. $\langle V \rangle$ を与えることにより系の基底状態のエネルギーを与える。

3. 系の励起エネルギー