

§10 多粒子系の量子力学

前回は一粒子系の量子力学を簡単に紹介し、一粒子エネルギーが量子化されることを見た。その考察を発展させ、ここでは統計力学と関連の深い同種多粒子系の量子力学を扱う。同種多粒子系では、質量や電荷などの粒子の属性が同じことに由来する「置換対称性」が存在し、粒子を仮想的に入れ替えても状態は区別できない。この事実が多粒子系の量子力学に深遠な影響を及ぼすことになる。置換対称性とスピンとの関連についても説明する。

[1] 置換の基礎的事項

量子多粒子系に存在する「置換対称性」を議論する前提として、まず「置換」についての数学的背景をまとめておく。以下に現われる定理の証明は、例えば浅野啓三・永尾汎著「群論」(岩波全書、1965年)の§4を参照されたい。

置換(permutation)は、 N 個の席に座っている N 人の人が互いに席を入れ替える操作を意味し、その演算子 \hat{P} は以下のように表すことができる。

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & N \\ p_1 & p_2 & p_3 & \cdots & p_N \end{pmatrix}. \quad (1)$$

ここで第二行の p_i は、 i に座っていた人が p_i に席を移したことを表す。従って、各 p_i は1から N までの中の一つの値をとり、それらの間に重複はない。相異なる \hat{P} の数は $N!$ である。置換の中で、特に、円状に配置された席に座った人が次々と隣の席に移動するような置換を巡回置換(cyclic permutation)と呼ぶ。それは以下の演算子で表すことができる。

$$\hat{C} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & k-1 & k \\ 2 & 3 & 4 & \cdots & k & 1 \end{pmatrix} \equiv (123 \cdots k). \quad (2)$$

さらに、置換の中で特別なものとして、二人の人が互いに席を入れ替える「互換」があり、

$$\hat{P}_{12} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \equiv (12), \quad (3)$$

と表すことができる。

任意の置換は巡回置換の積として表せる。例を一つ挙げよう。

$$\hat{P}_a \equiv \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 2 & 5 & 6 & 4 & 1 & 3 \end{pmatrix} = (4)(36)(125) \equiv (36)(125). \quad (4)$$

このように恒等置換(4)は書くのを省くことにする。さらに巡回置換は互換の積に書くことができる。この事実は具体的に以下のように確かめることができる。

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots & k-1 & k \\ 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots & k-1 & k \end{pmatrix} \xrightarrow{(12)} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots & k-1 & k \\ 2 & 1 & 3 & 4 & \cdots & k-1 & k \end{pmatrix} \\ & \xrightarrow{(13)} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots & k-1 & k \\ 2 & 3 & 1 & 4 & \cdots & k-1 & k \end{pmatrix} \xrightarrow{(14)} \cdots \xrightarrow{(1k)} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots & k-1 & k \\ 2 & 3 & 4 & 5 & \cdots & k & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

つまり次式が成立することになる。

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & k-2 & k-1 & k \\ 2 & 3 & \cdots & k-1 & k & 1 \end{pmatrix} = (1k)(1k-1) \cdots (13)(12).$$

ここで、右辺における演算は、右から左へと順に作用させるものとする。

以上の二つの事実から、「任意の置換は互換の積に書くことができる」ことが結論される。例えば、(4)式の置換 \hat{P}_a は、

$$\hat{P}_a = (36)(15)(12)$$

と表すことができる。例をもう一つ挙げる。

$$\hat{P}_b \equiv \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 2 & 5 & 6 & 3 & 1 & 4 \end{pmatrix} = (364)(125) = (34)(36)(15)(12)$$

最後に、各々の置換を互換の積で表したとき、互換の数が偶数であるか奇数であるかは、互換の仕方によらない。例えば、上の \hat{P}_a は奇数個の互換の積として、また、 \hat{P}_b は偶数個の互換の積として表されている。そこで、ある置換を互換の積で表したとき、その数が奇数個の置換を「奇置換」、偶数個の置換を「偶置換」と呼ぶことにする。特に「互換」は「奇置換」であることに注意しておく。

[2] 同種多粒子系の置換対称性

同種粒子からなる多粒子系においては、質量などの粒子の属性が同じであるために、置換に関連した特別の対称性が備わっている。典型例として、 N 粒子系に対する次のハミルトニアンを考えよう。

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + U(\mathbf{r}_j) \right] + \sum_{i<j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \equiv \sum_{j=1}^N \hat{h}_j^{(1)} + \sum_{i<j} \hat{h}_{ij}^{(2)}. \quad (5)$$

ここで、 U と V は、それぞれ1体ポテンシャルと相互作用ポテンシャルである。このハミルトニアンは任意の置換 \hat{P} と可換であり、

$$\hat{P}\hat{H}\hat{P}^{-1} = \hat{H} \quad (6)$$

を満たす。例えば $N=2$ の2粒子系を考えると、上式は次のように証明できる。

$$\hat{P}_{12}\hat{H}\hat{P}_{12}^{-1} = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + U(\mathbf{r}_2) + U(\mathbf{r}_1) + V(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \right] \hat{P}_{12}\hat{P}_{12}^{-1} = \hat{H}.$$

このように、置換は、ハミルトニアンにおける和の順序を変えるのみであり、ハミルトニアンそのものを不変に保つ。(6)式より、 \hat{P} と \hat{H} は同時対角化可能であり、また、 \hat{H} に時間依存性がない場合には、 \hat{P} の期待値も時間変化しないことがわかる。

そこで、まず、互換 \hat{P}_{12} の固有値を求める。 \hat{P}_{12}^2 は明らかに恒等演算子である。従って、 \hat{P}_{12} の固有値を σ とすると、それは $\sigma^2 = 1$ を満たすことがわかる。これより $\sigma = \pm 1$ が結論される。すなわち、同種粒子系の波動関数は、互換により不変であるか符号を変えるかのいずれかである。固有値 σ と粒子の持つスピンの大きさとの関連が Pauli により明らかにされた (Pauli, 1940年)。それによると、以下の対応関係がある。

$$\sigma = \begin{cases} +1 & \text{(Bose 粒子)} \\ -1 & \text{(Fermi 粒子)} \end{cases} \longleftrightarrow \text{スピンは} \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{(整数)} \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots & \text{(半整数)} \end{cases}.$$

例えば、電子、陽子、中性子などはいずれもスピン 1/2 を持つ Fermi 粒子であり、光子はスピン 1 を持つ Bose 粒子である。また、複合粒子である水素原子は、陽子 1 個と電子 1 個からなっており、その全スピンは 0 あるいは 1 の整数値をとるため、全体として Bose 粒子の振舞いをする以上は互換についての考察であるが、任意の置換 \hat{P} への一般化も容易である。それには、「任意の置換が互換の積として表すことができ、その互換の数の偶奇はその置換に固有である」という上記の定理を思い起こせばよい。従って、 \hat{P} の固有値として

$$\sigma^P \equiv \begin{cases} 1 & : \text{偶置換} \\ \sigma & : \text{奇置換} \end{cases} \quad (7)$$

を得る。

最後に、 \hat{P} の波動関数への作用をあらわに書き下しておく。 N 粒子系の波動関数を

$$\Psi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (8)$$

と書くことにする。ここで、 ν は N 粒子系の波動関数を指定する量子数であり、また、 $x_j \equiv \mathbf{r}_j \alpha_j$ は空間座標 \mathbf{r}_j とスピン座標 α_j を一まとめに表すものとする。(1) 式の置換 \hat{P} を Ψ_ν に作用させるということは、定義として次の操作を意味する。

$$\hat{P}\Psi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_N) \equiv \Psi_\nu(x_{p_1}, x_{p_2}, \dots, x_{p_N}). \quad (9a)$$

一方、 Ψ_ν は \hat{P} の固有関数であり、その固有値は σ^P である。このことを具体的に表現すると、以下のようなになる。

$$\hat{P}\Psi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sigma^P \Psi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (9b)$$

[3] 相互作用のない場合

以下では相互作用のない系に対してその固有関数をあらわに書き下しておく。考察するハミルトニアンとして、具体的に次のものを考える。

$$\hat{H}_0 \equiv \sum_{j=1}^N \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + U(\mathbf{r}_j) \right]. \quad (10)$$

ここで、一粒子ハミルトニアンの固有値問題

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1) \right] \varphi_k(x_1) = \epsilon_k \varphi_k(x_1) \quad (11)$$

が解けたとし、その固有関数 $\varphi_k(x) = \langle x|k \rangle$ が以下の完全規格直交関係を満たすものと仮定する。

$$\langle k|k' \rangle \equiv \int \varphi_k^*(x_1) \varphi_{k'}(x_1) dx_1 = \delta_{kk'}, \quad (12a)$$

$$\sum_k \varphi_k(x_1) \varphi_k^*(x_2) = \delta(x_1, x_2). \quad (12b)$$

次に、 \hat{H}_0 の固有関数、すなわち相互作用のない N 粒子系の波動関数を得るため、1 粒子波動関数の N 個の積

$$\tilde{\Psi}_\nu(x_1, x_2, \dots, x_N) \equiv \prod_{j=1}^N \langle x_j|k_j \rangle$$

から出発する。ここで N 粒子系を指定する量子数 ν は、一粒子量子数 k_j の組として、

$$\nu = (k_1, k_2, \dots, k_N) \quad (13)$$

と表せる。そして、 \hat{P} の固有空間への埋め込み作業

$$\sum_{\hat{P}} \sigma^P \Psi_\nu(x_{p_1}, x_{p_2}, \dots, x_{p_N})$$

を行うと、正しい置換対称性を持った波動関数が以下のように得られる。

$$\Psi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{A_N}{N!} \sum_{\hat{P}} \sigma^P \langle x_1 | k_{p_1} \rangle \langle x_2 | k_{p_2} \rangle \cdots \langle x_N | k_{p_N} \rangle. \quad (14)$$

ここで A_N は規格化定数である。この波動関数はハミルトニアン (10) の固有関数である。このことは以下のようにして証明できる。

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \Psi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_N) &= \frac{A_N}{N!} \sum_{\hat{P}} \sigma^P (\epsilon_{k_{p_1}} + \cdots + \epsilon_{k_{p_N}}) \langle x_1 | k_{p_1} \rangle \langle x_2 | k_{p_2} \rangle \cdots \langle x_N | k_{p_N} \rangle \\ &= \frac{A_N}{N!} \sum_{\hat{P}} \sigma^P (\epsilon_{k_1} + \cdots + \epsilon_{k_N}) \langle x_1 | k_{p_1} \rangle \langle x_2 | k_{p_2} \rangle \cdots \langle x_N | k_{p_N} \rangle \\ &= (\epsilon_{k_1} + \cdots + \epsilon_{k_N}) \Psi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_N). \end{aligned}$$

つまり Ψ_ν の固有値 E_ν は、一粒子問題の固有値 ϵ_k を用いて、

$$E_\nu = \sum_{j=1}^N \epsilon_{k_j} \quad (15)$$

と表せる。

Fermi 粒子系 ($\sigma = -1$) の場合、(14) 式は行列式の定義に外ならず、

$$\Psi_\nu^{(F)}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{A_N^{(F)}}{N!} \det \begin{bmatrix} \langle x_1 | k_1 \rangle & \cdots & \langle x_1 | k_N \rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle x_N | k_1 \rangle & \cdots & \langle x_N | k_N \rangle \end{bmatrix}, \quad (16)$$

と Slater 行列式として表すことができる。そして、行列式の性質から、 (k_1, \dots, k_N) もしくは (x_1, \dots, x_N) のなかに同一のものがあると $\Psi_\nu^{(F)} = 0$ となることが結論される。これは、「二つの同種粒子が同時に同じ 1 粒子状態もしくは (スピンも含めた) 同じ 1 粒子座標を占めることはできない」という Pauli 原理に他ならない。このように、「Pauli 原理」は実際は「原理」ではなく、同種粒子系の置換対称性から自然に導かれる法則である。Fermi 粒子系の規格化定数 $A_N^{(F)}$ は、 k_j がすべて異なることに注意すると、以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} 1 &= \int dx_1 \cdots \int dx_N |\Psi_\nu^{(F)}(x_1, \dots, x_N)|^2 = \frac{(A_N^{(F)})^2}{(N!)^2} \sum_{\hat{P}} \sum_{\hat{P}'} (-1)^{P'+P} \prod_{j=1}^N \langle k_{p'_j} | k_{p_j} \rangle \\ &= \frac{(A_N^{(F)})^2}{(N!)^2} \sum_{\hat{P}} \sum_{\hat{P}'} (-1)^{P'+P} \prod_{j=1}^N \delta_{p'_j p_j} = \frac{(A_N^{(F)})^2}{(N!)^2} \sum_{\hat{P}} \sum_{\hat{P}'} (-1)^{P'+P} \delta_{\hat{P}' \hat{P}} = \frac{(A_N^{(F)})^2}{N!}. \end{aligned}$$

これから Fermi 粒子系の規格化定数が

$$A_N^{(F)} = \sqrt{N!} \quad (17)$$

と求まる。

一方、Bose 粒子系 ($\sigma = 1$) の場合には、同一の k_j に複数個の粒子が入ることが可能になる。ここでは ν として、 k_1 に n_1 個、 k_2 に n_2 個、 \dots 、 k_ℓ に n_ℓ 個の粒子が存在する場合

$$\nu = (k_1, \dots, k_1, k_2, \dots, k_2, \dots, k_\ell, \dots, k_\ell), \quad \sum_{j=1}^{\ell} n_j = N, \quad (18)$$

を考える。波動関数は再び $\sigma = 1$ の (14) 式で与えられ、 k_{p_j} は (18) 式の ν の置換である。対応する規格化定数は以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} 1 &= \int dx_1 \cdots \int dx_N |\Psi_\nu^{(B)}(x_1, \dots, x_N)|^2 = \frac{(A_N^{(B)})^2}{(N!)^2} \sum_{\hat{p}'} \sum_{\hat{p}} \prod_{j=1}^N \langle k_{p'_j} | k_{p_j} \rangle \\ &= \frac{(A_N^{(B)})^2}{(N!)^2} N! \sum_{\hat{p}} \prod_{j=1}^N \langle k_j | k_{p_j} \rangle = \frac{(A_N^{(B)})^2}{N!} n_1! n_2! \cdots n_\ell!. \end{aligned}$$

第三の等式では、 \hat{p}' が恒等置換の場合を考えて結果を $N!$ 倍した。このようにして、Bose 粒子系の規格化定数が

$$A_N^{(B)} = \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{n_1! n_2! \cdots n_\ell!}} \quad (19)$$

と求まった。

以上の結果をまとめると、次のようになる。相互作用のないボーズ粒子系/フェルミ粒子系のエネルギー E_ν と粒子数 N は、統一的に

$$E_\nu = \sum_k \epsilon_k n_k, \quad (20)$$

$$N = \sum_k n_k, \quad (21)$$

と表すことができる。ここで ϵ_k は一粒子状態 k のエネルギーを表し、また n_k はその占有数である。多粒子系を指定する量子数 ν は、各一粒子状態 k の占有数 n_k の組に一対一対応し、以下のように書ける。

$$\nu = (n_{k_1}, n_{k_2}, n_{k_3}, n_{k_4}, \dots) \equiv \{n_k\}. \quad (22)$$

従ってこの ν には粒子数の情報も含まれていることになる。

可能な n_k の値はボーズ粒子系とフェルミ粒子系によって異なり、

$$n_k = \begin{cases} 0, 1, 2, 3, \dots & : \text{ボーズ粒子 } (s = 0, 1, 2, \dots) \\ 0, 1 & : \text{フェルミ粒子 } (s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots) \end{cases}, \quad (23)$$

と表せる。ここで s は考察している粒子のスピン大きさである。フェルミ粒子系で n_k の上限値が 1 に制限される事実は「パウリ原理」と呼ばれる。 N 粒子系の量子状態 ν は、占有数の組 $\{n_k\}$ と一対一対応し、粒子数 N に関する情報も含んでいる。