6. 多体論入門

6.0. 粒子の統計性

同種粒子の集合体 : $\Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N)$

$x = (\vec{r}, \sigma)$

ボーズ粒子から成る物質（ボーズ原子の集合）

$$P_{ij}\,\Psi(\cdots, x_i, \cdots, x_j, \cdots) = \Psi(\cdots, x_j, \cdots, x_i, \cdots)$$
$$= +\,\Psi(\cdots, x_i, \cdots, x_j \cdots)$$

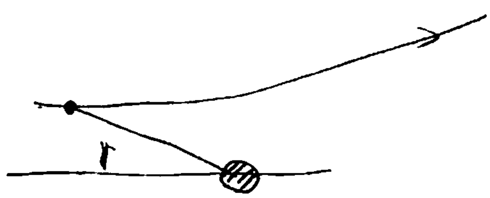
フェルミ粒子から成る物質（原子や原子核）

$$P_{ij}\,\Psi = -\Psi$$ （← パウリ原理）

同じ状態を２つの粒子占有しない

6.1. 同種粒子による散乱

(note) 異種粒子の散乱



$$\psi(r) \to e^{i k\cdot r} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r} \quad (r\to\infty)$$

$\downarrow$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2$$

同種粒子の散乱 → 統計性を考慮する必要あり

$\downarrow$

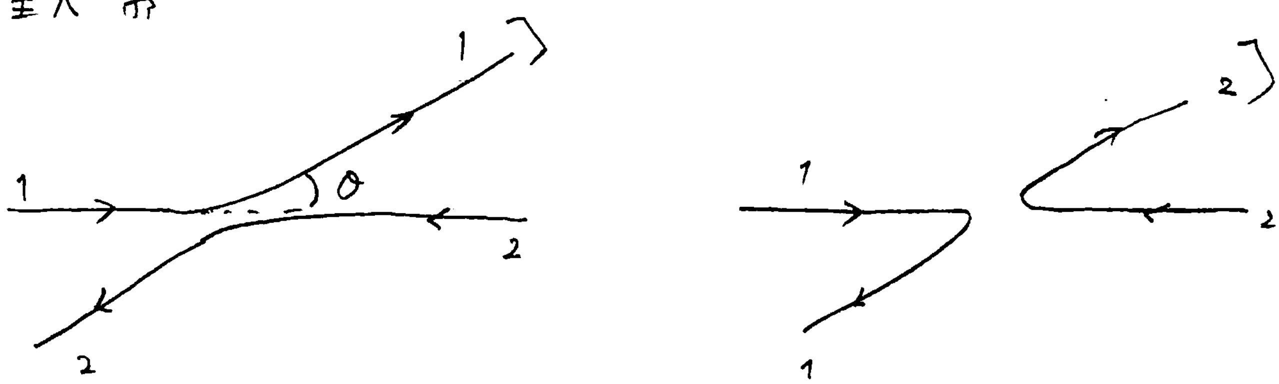
$$\psi_\pm(r) = \psi(r) \pm \psi(-r)$$
$$\to (e^{ik\cdot r} \pm e^{-ik\cdot r}) + \underbrace{[f(\theta) \pm f(\pi-\theta)]}_{\equiv f_\pm(\theta)}\frac{e^{ikr}}{r} \quad (r\to\infty)$$

2つの粒子の入れかえ:
相対波動関数で $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_\pm(\theta)|^2$$

$$= \underbrace{|f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2}_{\text{古典項}} \underbrace{\pm 2\,\mathrm{Re}[f^*(\theta) f(\pi-\theta)]}_{\text{干渉項}}$$

重心系



同種粒子 → 1と2は必らず逆向きに散乱される
⇓

$$d\sigma_1(\theta) = d\sigma_2(\pi-\theta)$$
$$d\sigma_2(\theta) = d\sigma_1(\pi-\theta)$$

detector は 粒子 1と2を区別できない
↓

$$d\sigma(\theta) = d\sigma_1(\theta) + d\sigma_2(\theta)$$
$$= d\sigma_1(\theta) + d\sigma_1(\pi-\theta).$$

・スピン 0 粒子（ボゾン）

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_+(\theta)|^2$$

・スピン $\frac{1}{2}$ 粒子（フェルミオン）

全スピン $S=0$: $|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$

⇃ 空間部分は対称

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = |f_+(\theta)|^2$$

$S=1$: $|S_z=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$

⇃ 空間部分は反対称

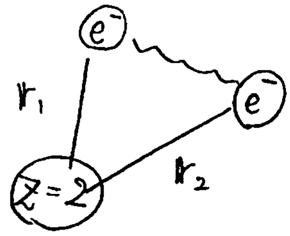
$$\frac{d\sigma_t}{d\Omega} = |f_-(\theta)|^2$$

スピン偏極のない時

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{3}{4}\frac{d\sigma_t}{d\Omega} + \frac{1}{4}\frac{d\sigma_s}{d\Omega}$$

$$= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 - \mathrm{Re}[f^*(\theta)f(\pi-\theta)]$$

6.2. He 原子の構造

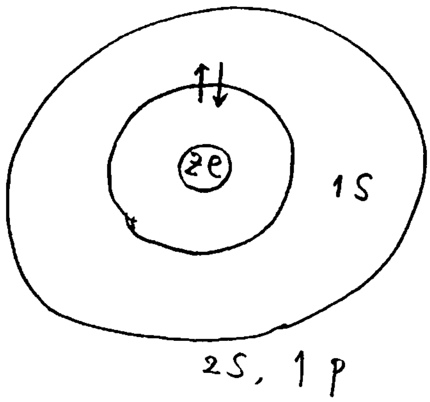


$$H = \frac{\mathbb{P}_1^2}{2m} + \frac{\mathbb{P}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbb{r}_1 - \mathbb{r}_2|}$$

6.2.1. 電子間相互作用を無視する近似

$$H_0 = \underbrace{\frac{\mathbb{P}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1}}_{h_1} + \underbrace{\frac{\mathbb{P}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2}}_{h_2}$$

$$\Psi(r_1, \mathbb{r}_2) = \mathcal{A}\left[\psi_{n_1}(\mathbb{r}_1) \cdot \psi_{n_2}(\mathbb{r}_2)\right]$$



← 基底状態：

$$\Psi_{gs}^{(0)}(\mathbb{r}_1, \mathbb{r}_2) = \mathcal{A}\left[\psi_{1s}(\mathbb{r}_1)|\uparrow\rangle \cdot \psi_{1s}(\mathbb{r}_2)|\downarrow\rangle\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\psi_{1s}(\mathbb{r}_1)|\uparrow\rangle\,\psi_{1s}(\mathbb{r}_2)|\downarrow\rangle - \psi_{1s}(\mathbb{r}_2)|\downarrow\rangle\,\psi_{1s}(\mathbb{r}_1)|\uparrow\rangle\right\}$$

$$\psi_{1s}(\mathbb{r}) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$= \psi_{1s}(\mathbb{r}_1)\,\psi_{1s}(\mathbb{r}_2)$$

$$\boxed{\times \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)}$$

$$a_0 = \hbar / mc\alpha$$

$$\| \\ |S=0\rangle$$

$$E_{gs}^{(0)} = -2E_1 = -mc^2(2\alpha)^2 = -108.8 \quad \mathrm{MeV}$$

(note) 正確な3体ハミルトニアンの解

$$\Psi_{n_1 n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{A}[\varphi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n_2}(\mathbf{r}_2)] \leftarrow \text{完全系}$$

$\downarrow$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\underbrace{n_1 n_2}_{n}} C_{n_1 n_2} \Psi_{n_1 n_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

固有値問題:

$$H\Psi = E\Psi$$

$$\rightarrow \quad \sum_{n'} \langle \Psi_n | H | \Psi_{n'} \rangle C_{n'} = E C_n$$

$\rightarrow$ 行列 $H_{nn'}$ の対角化

(note)

$$E_{gs}^{(0)} = H_{11}$$

$[1 = (1s, 1s)]$

$$\rightarrow \quad E_{gs} = -78.975 \text{ eV}$$

6.2.2 電子間相互作用の効果

$$E_{gs}^{(0)} = -108.8 \text{ eV} \quad \longleftrightarrow \quad E_{gs} = -78.975 \text{ eV}$$

電子間相互作用の効果？

→ 摂動論で見積もる

$$E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \Delta E_n$$

$$\Delta E_n = \langle \Psi_n | V | \Psi_n \rangle$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\Psi_{gs}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right]^* \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \left[\Psi_{gs}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right]$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ |\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \ |\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 \ \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$$= \cdots$$

$$= +\frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_0}$$

↓

$$E_{gs}^{(1)} = -108.8 + 34 \text{ eV}$$

$$= -74.8 \text{ eV}.$$

・2次のオーダーの見積り

→ 少したいへん ⇄ 別な方法（変分法）で E_{gs} を近似的に求める

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | V | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

6.2.3. 変分法による基底状態エネルギー

別の電子がいることにより原子核の電荷が
「遮蔽」されるかもしれない

$$Z \longrightarrow \tilde{Z} \qquad \left[-\frac{Ze^2}{r} \rightarrow -\frac{\tilde{Z}e^2}{r} \right]$$

↓

$$\tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{r}) = 2\left(\frac{\tilde{Z}}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\tilde{Z}r/a_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$\tilde{Z}$ は変分法で決める。

変分法： $E_0 \leq \dfrac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$

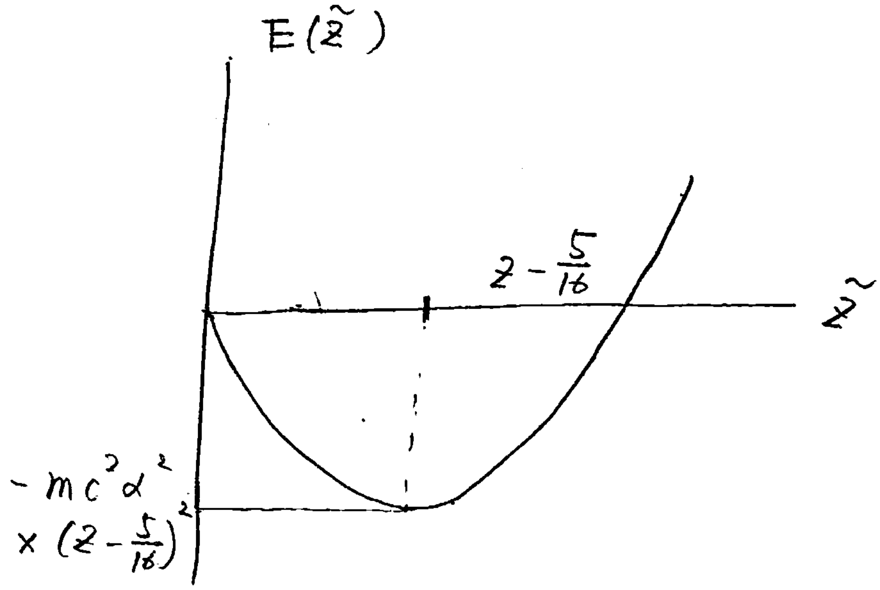
最も確からしい $\tilde{Z}$ は $E(\tilde{Z}) = \dfrac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$

が最小となるもの。

$$E(\tilde{Z}) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{r}_1)\tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{r}_2)\right]^* H \left[\tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{r}_1)\tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{r}_2)\right]$$

$$= \cdots\cdots$$

$$= mc^2\alpha^2 \big(\underbrace{\tilde{Z}^2 - 2Z\tilde{Z} + \tfrac{5}{8}\tilde{Z}}_{=\left(\tilde{Z} - Z + \frac{5}{16}\right)^2 - \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2}\big)$$



$$\parallel$$

$$-77.38\ eV \quad \leftrightarrow \quad E_{g.s.} = -78.975$$

$$E_{g.s.}^{(0)} = -108.8\ eV$$
$$E_{gs}^{(1)} = -74.8\ eV$$
$$E_{g.s.}^{(V)} = -77.38\ eV$$
$$E_{g.s.}^{(exact)} = -78.975\ eV.$$

6.2.4. Hartree-Fock 近似

よりよい近似 : $-\frac{\tilde{z}(r)}{r}e^2$

$\tilde{z}$: rの関数

$$\Psi_{gs}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

を仮定し, $\psi(\mathbf{r})$の関数形を変分法で求める。

↓

$$E = \langle \Psi_{gs} | H | \Psi_{gs} \rangle$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int d\mathbf{r}\ \psi^*(\mathbf{r})\nabla^2\psi(\mathbf{r}) \quad \times 2$$
$$+ \int d\mathbf{r}\left[-\frac{ze^2}{r} + \frac{1}{4}\Phi(\mathbf{r})\right]\rho(\mathbf{r})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\,|\psi(\mathbf{r})|^2$$
$$\Phi(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\rho(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'$$

E は $\psi(\mathbf{r})$ の汎関数

E が $\psi^* \rightarrow \psi^* + \delta\psi^*$ で変化しないことを要求 (変分原理)。

ただし, 規格化条件 $\int d\mathbf{r}\ \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = 1$ を課す。

← Lagrange 未定係数法

$$\downarrow \quad \delta\big(\underbrace{E - \lambda\varepsilon \int d\mathbf{r}\, \psi^* \psi}_{\text{III} \atop E'}\big) = 0$$

$\psi^* \to \psi^* + \delta\psi^*$ とすると

$$E' \to -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r}\, (\psi^* + \delta\psi^*) \nabla^2 \psi \times 2$$

$$+ \int d\mathbf{r}\, \frac{-2e^2}{r} \cdot 2 \left\{ \psi^* \psi + \delta\psi^* \psi \right\}$$

$$+ \int d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' \underbrace{\left\{ [\psi^*(\mathbf{r}_1) + \delta\psi^*(\mathbf{r}_1)]\, \psi(\mathbf{r}_1) \right\} \times \left\{ [\psi^*(\mathbf{r}_2) + \delta\psi^*(\mathbf{r}_2)]\, \psi(\mathbf{r}_2) \right\}}_{\substack{\| \\ |\psi(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi(\mathbf{r}_2)|^2 + \delta\psi^*(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1)|\psi(\mathbf{r}_2)|^2 \\ + \delta\psi^*(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_2)|\psi(\mathbf{r}_1)|^2}} \cdot \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$$-\lambda\varepsilon \int d\mathbf{r}\, (\psi^* + \delta\psi^*) \psi$$

⇓

$$\delta E' = -2\cdot\frac{\hbar^2}{2m}\int d\mathbf{r}\ \delta\psi^*\ \nabla^2\psi$$
$$-2\int d\mathbf{r}\cdot\frac{Ze^2}{r}\ \delta\psi^*\cdot\psi$$
$$+\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\ \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\cdot\left[\delta\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\cdot\frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}') + \delta\psi^*(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\cdot\frac{1}{2}\rho(\mathbf{r})\right]$$
$$-2\varepsilon\int d\mathbf{r}\ \delta\psi^*\psi$$

$$= 2\int d\mathbf{r}\ \delta\psi^*\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{r}\psi + \frac{1}{2}\Phi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) - \varepsilon\psi(\mathbf{r})\right].$$

⇓

$\delta E'=0$ が任意の $\delta\psi^*$ で成り立つためには

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2}\Phi(\mathbf{r}) - \varepsilon\right]\psi(\mathbf{r}) = 0$$

↑

Hartree-Fock 方程式

(note) $\Phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\ \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\cdot 2\,|\psi(\mathbf{r}')|^2$

⇓ ポテンシャルが解に依存

← 非線形方程式

数値解： iteration

$E_{gs}^{(0)} = -108.8\ \mathrm{eV}$
$E_{gs}^{(1)} = -74.8\ \mathrm{eV}$
$E_{gs}^{(V)} = -77.38\ \mathrm{eV}$

$E_{gs}^{(HF)} = -77.85\ \mathrm{eV}$

$E_{gs}^{(exact)} = -78.975\ \mathrm{eV}$

(note)

HF eq.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2}\Phi(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\,\psi(\mathbf{r})$$

g.s. wf

$$\Psi_{gs}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}')\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

$$\Updownarrow$$

有効ポテンシャル $V_{eff}(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2}\Phi(\mathbf{r})$
中の独立粒子

$\left\{\begin{array}{l}\text{平均場近似}\\ \text{独立粒子近似}\end{array}\right.$

1.3. 多電子系に対する Hartree-Fock 近似

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbb{P}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^{N} \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

HF 近似 : 有効ポテンシャル中の独立粒子

$$\Psi_{gs}(x_1, x_2, \cdots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_\alpha(x_j)]$$

(r_1, σ_1)

スレーター行列式

(note) $N=2$:

$$\Psi_{gs} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \det[\varphi_i(x_j)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_2(x_1)\varphi_1(x_2) \right)$$

一粒子波動関数 φ_α は変分原理で決める。

$\psi_\alpha(x) = \phi_\alpha(\mathbf{r})\,|\sigma_\alpha\rangle$ と書くと

$$\int d\mathbf{r}\, \phi_\alpha^*(\mathbf{r})\, \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \cdot \delta_{\sigma_\alpha \sigma_{\alpha'}} = \delta_{\alpha\alpha'}$$

$$E = \sum_{\alpha=1}^{N} \langle \alpha | \frac{\mathbf{p}^2}{2m} | \alpha \rangle + \int \left[-\frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2}\Phi(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\alpha'} \delta_{\sigma_\alpha \sigma_{\alpha'}} \underbrace{\langle \alpha\alpha' | \frac{e^2}{r_{ij}} | \alpha'\alpha \rangle}_{\parallel}$$

$$\int d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_\alpha^*(\mathbf{r})\, \phi_{\alpha'}^*(\mathbf{r}') \times \phi_{\alpha'}(\mathbf{r})\, \phi_\alpha(\mathbf{r}')$$

$\downarrow$

変分：

直接項（Hartree 項）

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \Phi(\mathbf{r}) \right] \phi_\alpha(\mathbf{r})$$

$$\underbrace{- \sum_{\alpha'} \delta_{\sigma_\alpha \sigma_{\alpha'}} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_{\alpha'}^*(\mathbf{r}')\, \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}) \cdot \phi_\alpha(\mathbf{r}')}$$

$$= \varepsilon_\alpha \phi_\alpha(\mathbf{r})$$

非局所ポテンシャル（Fock 項／交換項）

$$\int d\mathbf{r}'\, V_{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \phi_\alpha(\mathbf{r}')$$

反対称化