

電子状態計算理解のための 理論六文銭

第一分冊/基礎數理篇

迷惑研

渡三途・著、后孔子・監修

緒言

六文銭は三途の川の渡り貢である。理論を扱うグループならば、グループ内で最低限必要な基礎をランダウ学派の理論ミニマムになぞらえ「研究室ミニマム」としてまとめる向きも多いのではないかと思う。後述するように、本書を編んだのは苦肉の策という側面が大きく「必要最低限」とはいえランダウ子（し）の高尚な其れとは趣向が大きく異なり「ミニマム」とは恥ずかしい。本書での「必要最低限」とは、まさに「三途の川を渡るだけの最小限」の意味であり、「ミニマム」に換えて「六文銭」と稱している。不肖筆者・渡三途は、師・后孔子の主催する研究グループに入門し、グループが専門とする電子状態計算分野の実務に、まさに「三途の川を渡って」何とか辿り着いたものである。量子物理はおろか、学部レベルの数学・力学に関する素養も覚束ない状況から、数年内に此の分野の研究最前線に列する事を決意し、毎夜、后孔子の教員室を訪ね、なんとか六文銭のみを確保し渡河を試みたものである。本書は、師・后孔子がアレンジしてくれた「六文銭講義」の記録を留めた講義録であり、現在、不肖筆者が此を研究グループ内で新入門者に講じる際の教科書としているものである。

六文銭たるの線引きとしては、「ここだけ注意深く導入しておけば、あとは自分自身で書籍を紐解いて読み進めることができる」という事を最低限の線引きとした。初学者が戸惑うのは大方、数多ある教科書での「天下りの導入」であるので、これを可能な限り避けた。概念導入への軟着陸さえこなせば、あとは適宜、既成の専門書を必要に応じて読み解していくことができるものであろう。子曰く、講義や教科書執筆とは削ぎ落としの作業である。「これは教養でやっているハズの事」、「理工系ならば共通科目でやるハズの事」とぼやいてみてもはじまらない。かといって今から解析、線形代数、力学、電磁気学、ベクトル解析、フーリエ解析…といった事をイチから勉強する時間は取り得ない。議論しようとするトピックスに対して、必要最小限の数学や基礎素養を、どこまで簡潔に述べられるかという事に勝負が掛かる。

大学での重要ミッションの一つは学際領域の開拓であろう。学際を開拓したフロンティア人材も、当然、かつては何処かの既成領域に入門し、一通りの教育を受けて独り立ちしている。これら人材が新しい研究題材や方法論に巡り会い取り組む事で新たな学際が生まれ、その題材に人材育成の需要があれば学際領域の教育整備という話に発展する。教育を担当する子の側は 10 年以上に亘って、特に将来的に此に役立てようと思って学んだわけではない数多くの素養に基づいて研究の前線についている。次いで前線に立つべき後進を有限時間のカリキュラムで育成するために、子が学んだ全ての事を同じプロセスで学ぶのは非現実的に過ぎると言わざるを得ない。

子が専門とするミクロな物質科学の数値シミュレーションはハイパフォーマンス・コンピューティングにおける大口の適用対象分野をなしている。計算機科学と物質科学という需要の大きな二つの分野の学際に相当しており、両者のセンスを兼ね備えた人材育成の必要性が永く議論され続けてきた。しかしながら、なにぶんミクロ物質科学の基礎素養たる量子物理は直観性に乏しく、専門外の人間には敷居の高いものである。子の研究グループは情報科学研究科に属しており、筆者をはじめ、配属される情報科学専攻の学生は量子物理の素養は勿論、連続系の数学についても馴染みのない場合が多い。シミュレーションといったとき想起されるのは、せいぜい津波や天候といった流体や構造のシミュレーション、人口増加や経済予測といった社会現象のシミュレーションである。通常こうしたシミュレーションは経験的パラメタを含むモデルに対して行われる。したがって第一原理シミュレーションや基礎方程式・支配方程式という言葉遣いにすら文化的ギャップを感じるようである^{*1}。

電子系のシミュレーションにおいては「対象となる分子なりを記述するポテンシャルを支配方程式たるシュレーディンガ方程式に代入すれば」、その固有値問題の解としてエネルギーを求めることが出来る。ところが、解法だとか得られた解に関する物理的議論以前に、不肖筆者のような素養のない学生にとっては、そもそも「何をやっているか」という舞台設定」、すなわち「問題の入出力関係」自体がよく理解できていないという事態に遭遇する。遡っていくと「対象を記述するポテンシャル」だとか、そもそも多変数関数 $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ の意味するところ、固有値問題の意味するところに関して素養習得の機会がなかったという事が明らかになる。

こうした背景から師・后孔子は数年に亘り「当該分野の理解に必要最低限の数学（という程でもない数理記述法）は何か？」という「削ぎ落とし」に腐心された。子の方針に沿って、本著作の記述においては論述の筋を見失う事がないようセルフコンテイントである事は寧ろ避けた。個別の内容は既によく確立された基礎数学であり、どの他書にも載っているような証明・導出については繰り返しの組版は避け、適宜、他書への参照を指示した。例題や演習問題も敢えて記載はしていない。これらについても適宜、他書への参照を加えていく予定である。子も度々述べられていたように、演習をやらない限り本当に分かった事には絶対ならないが、そんな事を言っている暇もないでの、わかったつもりになる最低限の事項を以て書を編んでいる。

子曰く、認めたくない事実ではあるが現代の大衆化した大学院教育において、学部レベ

*1 明確な線引きは出来ないし異論反論も可能ではあろうが、物理学の基礎方程式であるマックスウェル方程式やディラック方程式の意味合いは、現象を記述する（現象論的）モデル方程式とは少し異なる格にあるという意識は、物理を少し学んでいくと或る程度、共有され得る感覚だろう。ただ、こうした意識は、これを学ばぬ者にとって必ずしもピンとくるものではない。

ルはおろか高校教程の内容も消化不良のまま大学院に進学する学生層が、数年の年限内に「修士」の学位取得を目指すという現実がある。本来なら「高校や学部レベルからやり直してください」やら「これは大学院で教授する内容ではありません」と直言したいところかもしれないが、大衆化した理系修士大学院が「必ずしも研究者育成に囚われない一般教育」として認知され、其の運用を社会から大学院教員に任せられている以上、匙を投げるわけにはいかない。「あれも知らんのか、これも勉強せい。演習もキチンとやれ」といつても時間は足らない上に学生を萎縮させ士気を削ぎグループにとっても不幸となるばかりである。まずは如何に直近で大学院での成功体験に導くかであり、その意味では、基礎数理に関する学生の学力と、こうした人物知識には明確な相関がある。基礎学力の低い学生は、学ぶべき対象分野での系譜に関する関心が低く、自身が了えた学部分野の代表的研究者の名前が1人も挙げられない事が多い。大衆化した大学院教育に於いて、湯川秀樹の名を知らぬ理系大学院生も珍しくはなくなっている悲しい現実がある。

文中に現れる人物については、可能な限り脚注に人物名を表記した。子曰く、基礎数理に関する学生の学力と、こうした人物知識には明確な相関がある。基礎学力の低い学生は、学ぶべき対象分野での系譜に関する関心が低く、自身が了えた学部分野の代表的研究者の名前が1人も挙げられない事が多い。大衆化した大学院教育に於いて、湯川秀樹の名を知らぬ理系大学院生も珍しくはなくなっている悲しい現実がある。

色々な局面で必要となる数学を、気がついた都度、重訂しているため内容は徐々に大部となっているが、本書を編む上で大切とした事は「網羅的である事」ではなく「最小限な事」である。

渡三途

教程編纂の全体的構想

迷惑研の研究主務である「拡散モンテカルロ法を用いた数値的な多体電子論研究」に関する基礎素養習得を目的とした速習コースとして編纂している。「...」で括った書名を冠した冊子で分冊を編み、

- 甲：(「基礎数学篇」) → (「基礎物理篇」)

を基礎として、以下の3種の発展が可能なように組んでいる：

- 乙：甲→(「多体系交換相関」の第4章まで)
- 丙：甲→(「応用篇」の熱力学部分)→(「固体物理篇」)
- 丁：甲→(「応用篇」の第二量子化部分)

→ (「多体系交換相関」の多体摂動法の章)

最優先させるべき速習コースは乙であるため、其れに先駆ける甲の「基礎数学篇」、「基礎物理篇」の内容については、乙のために必要な部分を最大限削いだ。熱・統計力学に関する内容を「応用篇」に回して紙数を減じたのは此の意図によるものである。

「ダイナミクスのモデリング」の講義での利用

六文銭・基礎数理篇を終えて、六文銭・基礎物理篇の第 II 部「力学/量子力学の六文銭」につなげる。基礎数理篇で目次の ♣ を附した箇所は省略すれば、2 単位分 ($14 \times 100\text{min.}$) の講義時間内に、基礎物理篇の量子力学パートまでは終えることが出来る。講義時間がタイトに見える場合には、基礎数理篇の「§ 3.1/境界値問題」を省略して進めて、まずは解析力学までを講じ終えるとよい。但し、「基礎物理篇・8 章・量子力学要諦」を講じる際に、「固有値問題での離散固有値が...」と講じても、意味が理解できない学生層がいるため、時間の余裕をはかりながら、当面は、「基礎数理篇・§ 3.1・微分方程式と固有値問題」を省いて進め、波動力学の直前で、基礎数理篇 § 3.1 を挿入するのがよい。プラケット記法に軟着陸させるため、「基礎数理篇」 § 3.1.3 「基底関数展開と固有値問題」に続けて「応用数学六文銭・§ 4.4・展開基底の完備性」を講じ、その上で、波動力学を講じる。

目次

第Ⅰ部 初等数学の六文銭	1
第1章 数式アレルギー脱却のための2つの抑えどころ	3
1.1 線形化概念	3
1.1.1 線形近似からティラー展開へ	3
1.1.2 オイラーの公式 ♣	6
1.1.3 多変数のティラー展開と全微分 ♣	7
1.2 添え字の取扱いに慣れる	10
1.2.1 ベクトルや行列の添え字	10
1.2.2 内積と添え字の縮約	11
1.2.3 外積とエディントンのエプシロン	12
1.2.4 対角行列とデルタ記号	14
1.2.5 エディントン記号の積の処理	15
1.2.6 交代代数の高次元への拡張	18
第2章 線形写像の表現論	20
2.1 ベクトル空間における線形演算子の行列表現	20
2.1.1 ベクトルの成分表示と基底完備性	20
2.1.2 基底と射影	21
2.1.3 ベクトルと行列の積に関する演算規則	22
2.1.4 行列積の演算規則	25
2.1.5 演算規則のまとめ	26
2.2 行列式の導入	26
2.2.1 線型写像の絶対値的なもの	26
2.2.2 超平行四面体の体積関数と外積代数	27
2.2.3 行列式の表式	28

2.2.4	行列式の性質	29
2.2.5	ラプラス展開	30
2.2.6	余因子行列・逆行列	33
2.3	行列の対角化	35
2.3.1	対角化の着想	35
2.3.2	特性方程式	37
2.3.3	対角化基底系でのベクトル成分表示	38
2.3.4	対角化基底系での「線形変換の行列表示」	40
2.3.5	行列の対角化	41
第3章	微分方程式と波動	43
3.1	微分方程式と固有値問題 ♣	43
3.1.1	微分方程式/解にアタリをつけるという事	44
3.1.2	境界値と固有値問題	45
3.1.3	基底関数展開と固有値問題	47
3.1.4	偏微分方程式の変数分離	49
3.2	波面の記述・波動方程式	50
3.2.1	微分方程式で現象を記述すると言う事	50
3.2.2	変化量の記述/偏微分と鎖則	51
3.2.3	波動方程式	52
3.3	周期的波動の記述	56
3.3.1	位相角と波数	56
3.3.2	波動の位相角表現	57
第II部	連続場の六文銭	59
第4章	場の積分と微分	61
4.1	場の積分	62
4.1.1	軌跡の記述と線積分	62
4.1.2	曲面の記述と面積分	64
4.2	スカラ場の微分	65
4.2.1	スカラ場の法線ベクトル	65
4.2.2	スカラ場の方向微分	67
4.3	ベクトル場の微分	68
4.3.1	微積分基本定理の読み方	68

4.3.2	ストークスの定理	69
4.3.3	デルタ関数のラプラシアン表示	71
4.4	渦なし性と無湧出性	72
4.4.1	勾配流とポテンシャル	72
4.4.2	ポテンシャル流れの渦なし性	73
4.4.3	渦流れの無湧出性	74
4.4.4	保存力場とポテンシャル	75
4.4.5	状態量と全微分	76
4.4.6	積分分母	77
4.5	渦なしポテンシャル場における力場	78
4.5.1	粒子間相互作用	79
4.5.2	場を用いた多粒子系の記述	79
4.5.3	多体ポテンシャル	80
4.6	一般化直交座標系におけるベクトル解析演算	81
4.6.1	座標変換と計量	81
4.6.2	勾配「grad」	82
4.6.3	発散「div」	83
4.6.4	回転「rot」	84
4.6.5	ラプラシアン	85

第Ⅰ部

初等数学の六文銭

子曰く、大衆化した大学院教育においては、学部までの理工系の数理解析事例について、一度も成功体験のない学生が教育対象の大半を占める。これらの学生層は、微分方程式や行列演算といった数式に苦手意識を持ち、比較的長い数理展開に対して、一度でも自身の手で数式を変形し「わかった」という点に到達した経験をもった事がないという。残念ながらこの様な学生層に対し、学部レベルの数理力を前提として話を展開しても、同じく消化不良を起こすのは明らかである。

本パートでは、電子状態計算に取り組む上で必要最低限の基礎数理をさらう。子曰く、成功体験に到達する鍵は、線形化概念と添え字の扱いに慣れることにある。以下、オーソドックスで平板な基礎解析、線形代数の解説ではなく、一定程度のストーリー性をもった解説を展開する。

一念発起して、学部時代の消化不良を学び直そうと思っても、学部時代に習ったシラバス項目を、並立平板に眺めてしまうと、膨大な量に意氣消沈するのが関の山である。「此処をまず抑えれば、テトリスやドミノ倒しのように一気に片付く」という秘孔を捉えるべく階層的に眺め直す事が寛容である。本書の解き起こしとして、1章～4章を第Ⅰ部としてまとめたが、特に1章と2章は確実にこなすべきである。数年に亘り、物理/工学分野で、「数式が苦手」、「学部時代の数学が消化不良」として漠然と把握される学生の状況を分析してみると、最根源においては、「甲/平衡点からの展開による線形化アプローチのコンセプトが把握されていない事」、及び、「乙/数式に出て来る添字の扱いが全く習得されていない事」が、躊躇の根源と同定される。この2点をなおざりに進めば、何時迄経っても、甲ゆえに、ティラー展開などは「暗記する数式」のまま感覚として定着せず、また、乙ゆえに、線型空間の数理も定着しないままとなる。物理/工学分野の如何なる応用展開においても、基礎理論で用いる数理というのは実は其の殆どが「線形化概念」と「ベクトル空間の数理」のワンパターンな繰り返しであるから、逆に言えば、1章と3章を抑えてしまえば、かなりの消化不良が改善されるものである。3章のキチンとした理解のために必要なのが2章ということになる。続いて4章では、微分方程式と波動を述べたが、これらも物理/工学分野で繰り返し多用される「ワンパターンな記述作法」である。特に波動については、消化不良のまま進学してしまっている学生が多い。『繰り返し現象を「円の一周」にマップする』という基本コンセプトが体得出来ていないために、「なんとなく暗記して使っている」という状況を脱し得ないのである。

第1章

数式アレルギー脱却のための2つの 抑えどころ

1.1 線形化概念

テーラー展開に代表される線形化の数理や概念は、物理数学や工学数理における根本といえる。しかしながら、テーラー展開を諳んじて書き下せない、何度教えられ、書かせられても覚えられない者が多い、と師が嘆いていた。恐らく、そういった学生はその数式の意味するところを理解しておらず、何時までも「お経」にしか見えないため、覚える事が困難なのだと想像される。しかし、泰イラー展開とは、つまるところ「幕乗多項式での展開」であることさえ押さえておけば十分である。高校で始めに微分に出くわす際、指數関数や三角関数の微分などではなく、単純な幕関数の微分公式から入ったことを参考に、泰イラー展開を見直してみる。

1.1.1 線形近似から泰イラー展開へ

如何に曲がりくねった関数であっても、滑らかな関数であれば、ある点 $x = a$ の周りにおいて、十分短い区間では、そこでの傾き $f'(a)$ を持った直線だと思えるだろう。これが「微分」という考え方であって、今の着想は、

$$f(x) \approx f(a) + f'(a) \cdot (x - a) \quad (1.1)$$

と数式で表現できる^{*1}。直線で表現できない曲線的な曲がりは、まずは2次式で表現して、

$$f(x) \approx f(a) + f'(a) \cdot (x - a) + d_2 \cdot (x - a)^2 \quad (1.2)$$

^{*1} この式と微分の定義式の意味するところは同じ。

となる。図(1.1)によると、傾き $f'(a)$ を持った直線では $f(x)$ の近似は不十分であった

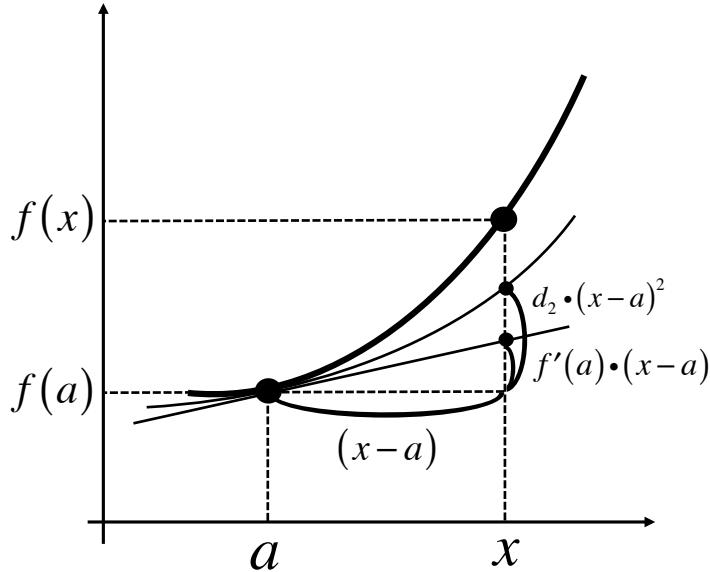


図 1.1 $f(x)$ を近似するのに、先ずは線形近似を用いる。次に 2 次式で補正する。次は 3 次、次の次は 4 次、次は……と繰り返していくともっと正確に近似できると期待できる。これがテイラー展開の精神である。

が、2 次式の項を導入することでもう少し正確に近似できていることがわかる。更なる誤差を更に高次式で、

$$f(x) \approx f(a) + f'(a) \cdot (x - a) + d_2 \cdot (x - a)^2 + d_3 \cdot (x - a)^3 + \dots \quad (1.3)$$

と表現するというのが、実用上のテイラー展開の肝といえる。それで、任意の関数をテイラー展開の精神に基づいて幕展開で

$$f(x) = c_0 + c_1(x - a) + c_2(x - a)^2 + c_3(x - a)^3 + \dots \quad (1.4)$$

と表現すれば、「 k 階微分をとって、 $x = a$ を代入し両辺を比較する」という定石によつて、各係数 $\{c_j\}$ は以下のように抽出出来るだろう：

$$c_0 = f(a) \quad (1.5)$$

$$c_1 = f'(a) \quad (1.6)$$

$$c_2 = \frac{1}{2}f''(a) \quad (1.7)$$

$$c_3 = \frac{1}{2 \cdot 3}f^{(3)}(a) \quad (1.8)$$

これら係数を込めて書き直すと、

$$\begin{aligned} f(x) &= f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2}f''(a)(x-a)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2 \cdot 3}f^{(3)}(a)(x-a)^3 + \dots \\ &\quad \dots + \frac{1}{k!}f^{(k)}(a)(x-a)^k + \dots \end{aligned} \tag{1.9}$$

と書けるが、これをテイラー展開^{*2}という（この数式は諳んじて書けるように覚えること（要暗記））。特に、 $a = 0$ の場合を

$$\begin{aligned} f(x) &= f(0) + f'(0)(x) + \frac{1}{2}f''(0)(x)^2 + \frac{1}{2 \cdot 3}f'''(0)(x)^3 + \dots \\ &\quad \dots + \frac{1}{k!}f^{(k)}(0)(x)^k + \dots \end{aligned} \tag{1.10}$$

マクローリン級数^{*3}という。

尚、この「着目した点周りで線形近似する」というやり方は、物理や工学で繰り返し現れる定石である。着目した点の周りでの微小変動に対する応答であれば、系が「微分不可能な不連続点的な応答」をしない限り、テイラー展開で線形化して扱ってよく、その場合には、応答を記述する理論は、記述対象に関係なく、同じ数理形式となる。このような「線形理論」は、如何なる分野でも、その分野の数理理論の出発点となっている。線形であれば、「重ねあわせ入力」に対する応答は、個別応答の重ねあわせとして書けるので、様々な一般論が、対象系によらず成立する。こうした線形理論の素養は、理科系/工科系の高等教育を受けた人材には習得が前提とされるものである。

テイラー展開のラフな「説明」は上記のように簡素であるが、学部教育において、その「導出」に何故、難解な話を絡めて時間がかかったのかを再確認しておくのは有益である。キチンとした議論をするには、べき展開を打ち切った際の剩余項の評価を丁寧に行って、剩余項の極限値がゼロになることを示す必要がある。この剩余項の評価には、中間値の定理や平均値の定理が要をなす。これら定理をキチンと示すためには極限や近傍をきちんと定義して進める必要があり、これらをフルセットで教授する必要があり難解な話が絡んでくるのである。

^{*2} ブルック・テイラー/Sir Brook Taylor/1685年8月18日-1731年12月29日/イングランド王国; ケンブリッジ大学で学ぶ。音楽家バッハと同年生まれ。

^{*3} コリン・マクローリン/Colin Maclaurin/1698年2月-1746年6月14日/スコットランド王国; 19歳の若さでアバディーン大学マーシャル・カレッジ教授に就任。

1.1.2 オイラーの公式 ♣

マクローリン級数を適用すると、

$$\sin x = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 - \dots \quad (1.11)$$

$$\cos x = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 - \dots \quad (1.12)$$

$$\exp [x] = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \dots \quad (1.13)$$

となるから、

$$\begin{aligned} \exp [ix] &= 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - i\frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{4!}x^4 + i\frac{1}{5!}x^5 \dots \\ &= \left(1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 + \dots \right) + i \left(x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 + \dots \right) \\ &= \cos x + i \cdot \sin x \end{aligned} \quad (1.14)$$

という有名なオイラー^{*4}の公式が得られる。

尚、ここで導出はあくまでも「形式的」であるという感覚を身につけておく事は肝要である。テイラー展開の「導出」は、図版を利用した上で、「図版上の距離という直感」に対応づいた実数に関するなされたものである。そうやって「導出」した数式を、「いつから虚数にも適用していいと、誰が許したのか」という立ち止まって考える感覚を、何処かで磨いておく必要がある。六文銭の趣旨は、「既に確立している理論を手っ取り早くトレースする」ためなので、こうした感覚がなくても痛い目に合わずに済むが、「自身の手で新しい数理体系を組もうとした時」には、一つ一つの数式の運びは、公式集などから採ってきて「正しく見える」のに、結果がパラドクスとなるような状況に遭遇する事がある。大方、上記の「形式的」適用が原因で、おかしな事が生じている場合が多い。テイラー展開にしても、オイラーの公式にしても、形式的ではなくキチンと導出しようとすれば、「そもそも実数とは何か」、「複素数における『近傍』をどう定義するのか」をキチンと問い合わせかからねばならず、そうすると、大学初年度に「数学」の講義で習ったような大部な話が必要となる。大部な話ゆえに道を見失い、落伍者が毎年輩出されるわけであるが、こうした「大部な話」を安易に恨んではいけない。こうした素養こそが、「単なる技術教育」と「大学で行うべき高等教育」との差異だというメッセージなのである。

^{*4} レオンハルト・オイラー/Leonhard Euler/1707年4月15日-1783年9月18日/スイスのバーゼルに生まれ、現在のロシアのサンクトペテルブルクにて死去

1.1.3 多変数のテイラー展開と全微分 ♣

(この章の内容は行列の知識を必要とするので、§1.2、§2 を読了した後に戻ってくると良い)。1変数の場合のテイラー展開は、多変数の場合にも拡張できて、各方向への変化分を多重に考慮することで、

$$\begin{aligned} f(x, y) &= f(a, b) + \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \Big|_{(a, b)} (x - a) \\ &\quad + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \Big|_{(a, b)} (y - b) + \dots \end{aligned} \quad (1.15)$$

という展開となる。2次以降の項を書けば、

$$\begin{aligned} f(x, y) &= f(a, b) + \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \Big|_{(a, b)} (x - a) \\ &\quad + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \Big|_{(a, b)} (y - b) + \dots \\ &\quad + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2} \Big|_{(a, b)} (x - a)^2 \right. \\ &\quad + 2 \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \Big|_{(a, b)} (x - a)(y - b) \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y^2} \Big|_{(a, b)} (y - b)^2 \right] + \dots \end{aligned} \quad (1.16)$$

となる。尚、もっとキチンと書くと、

$$\begin{aligned} f(x, y) &= f(a, b) + \left[(x - a) \frac{\partial}{\partial x} + (y - b) \frac{\partial}{\partial y} \right] f(a, b) \\ &\quad + \frac{1}{2!} \left[(x - a) \frac{\partial}{\partial x} + (y - b) \frac{\partial}{\partial y} \right]^2 f(a, b) + \dots \\ &\quad + \frac{1}{k!} \left[(x - a) \frac{\partial}{\partial x} + (y - b) \frac{\partial}{\partial y} \right]^k f(a, b) + \dots \end{aligned} \quad (1.17)$$

である。

(1.17) は象徴的に

$$df(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy + \dots \quad (1.18)$$

と書かれ、これを「 f の全微分」と呼ぶ。 dx などが十分小さい極限で二乗以上の項は消える。「 $f(x, y)$ を変化させるチャネル」には x と y があり、トータルでの変化の最低次での

見積もりを、各チャネルでの変化の1次で打ち切った評価となっている事、夫々の1次項の係数が、「傾きたる微分係数」となっている事に注意せよ。この事を理解し感覚を身につければ、 $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ に対しても、

$$df(x_1, \dots, x_N) = \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_j} dx_j \quad (1.19)$$

となることがわかるだろう。一般に、二次以上を無視する「線形近似」といった述語や、二次まで展開を打ち切る「調和近似」といった術語に使い慣れておく事が重要である。

一般に、 N 変数関数を考えて、更に

$$\frac{\partial f(\vec{r})}{\partial r_1} = \partial_1 f(\vec{r}) \dots, \dots \frac{\partial^2 f(\vec{r})}{\partial r_1 \partial r_2} = \partial_1 \partial_2 f(\vec{r}) \dots \quad (1.20)$$

などと略記する事とすれば（このような略記法に慣れておく事）、(1.20)の展開は、

$$\begin{aligned} f(\vec{r}) &= f(\vec{a}) + \left(\begin{array}{c} \partial_1 f(\vec{r}) \\ \partial_2 f(\vec{r}) \\ \vdots \\ \partial_N f(\vec{r}) \end{array} \right) \Big|_{\vec{a}} \cdot \left(\begin{array}{c} r_1 - a_1 \\ r_2 - a_2 \\ \vdots \\ r_N - a_N \end{array} \right) + \dots \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\begin{array}{c} r_1 - a_1 \\ r_2 - a_2 \\ \vdots \\ r_N - a_N \end{array} \right)^T \left(\begin{array}{cccc} \partial_1 \partial_1 f(\vec{r}) & \partial_1 \partial_2 f(\vec{r}) & \dots & \partial_1 \partial_N f(\vec{r}) \\ \partial_2 \partial_1 f(\vec{r}) & \partial_2 \partial_2 f(\vec{r}) & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \partial_N \partial_1 f(\vec{r}) & \dots & & \partial_N \partial_N f(\vec{r}) \end{array} \right) \Big|_{\vec{a}} \\ &\times \left(\begin{array}{c} r_1 - a_1 \\ r_2 - a_2 \\ \vdots \\ r_N - a_N \end{array} \right) + \dots \end{aligned} \quad (1.21)$$

と行列形式で書ける。

$$\left(\begin{array}{c} \partial_1 f(\vec{r}) \\ \partial_2 f(\vec{r}) \\ \vdots \\ \partial_N f(\vec{r}) \end{array} \right) = \vec{\nabla} f \quad (1.22)$$

$$\left(\begin{array}{cccc} \partial_1 \partial_1 f(\vec{r}) & \partial_1 \partial_2 f(\vec{r}) & \dots & \partial_1 \partial_N f(\vec{r}) \\ \partial_2 \partial_1 f(\vec{r}) & \partial_2 \partial_2 f(\vec{r}) & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \partial_N \partial_1 f(\vec{r}) & \dots & & \partial_N \partial_N f(\vec{r}) \end{array} \right) = \underline{\underline{H}} f \quad (1.23)$$

の記法を用いれば、

$$f(\vec{r}) = f(\vec{a}) + \vec{\nabla}f\Big|_{\vec{a}} \cdot (\vec{r} - \vec{a}) + \frac{1}{2!} (\vec{r} - \vec{a})^T \underline{\underline{H}}f\Big|_{\vec{a}} (\vec{r} - \vec{a}) + \dots \quad (1.24)$$

と書ける。此処に現れた一回微分ベクトル $\vec{\nabla}f$ をナブラ、二階微分行列 $\underline{\underline{H}}f$ をヘシアン(ヘッセ行列)^{*5}と呼ぶ。

次にベクトル関数

$$\vec{g}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} g_1(r_1, \dots, r_N) \\ g_2(r_1, \dots, r_N) \\ \vdots \\ g_M(r_1, \dots, r_N) \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

を考えると、その全微分につき、

$$\begin{aligned} dg_1 &= \frac{\partial g_1}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial g_1}{\partial r_2} dr_2 + \dots + \frac{\partial g_1}{\partial r_N} dr_N \\ &\left(= \sum_{l=1}^N \frac{\partial g_1}{\partial r_l} dr_l \left(= \frac{\partial g_1}{\partial r_l} dr_l \right) \right) \end{aligned} \quad (1.26)$$

$$dg_2 = \frac{\partial g_2}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial g_2}{\partial r_2} dr_2 + \dots + \frac{\partial g_2}{\partial r_N} dr_N \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} &\vdots \\ dg_M &= \frac{\partial g_M}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial g_M}{\partial r_2} dr_2 + \dots + \frac{\partial g_M}{\partial r_N} dr_N \end{aligned} \quad (1.28)$$

となる((1.26)ではΣ記号やAINシュタインの規約で表記したが、各々の記法を見たときに、その意味がイメージできるようにしておくこと)。(1.28)は

$$\begin{pmatrix} dg_1 \\ \vdots \\ dg_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial g_1}{\partial r_1} & \frac{\partial g_1}{\partial r_2} & \dots & \frac{\partial g_1}{\partial r_N} \\ \frac{\partial g_2}{\partial r_1} & \frac{\partial g_2}{\partial r_2} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \frac{\partial g_M}{\partial r_1} & \dots & & \frac{\partial g_M}{\partial r_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dr_1 \\ \vdots \\ dr_N \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

とまとめが、ここに現れた行列をヤコビ行列と呼ぶ。尚、(1.26)を、

$$dg_j = \frac{\partial g_j}{\partial r_l} dr_l \quad (1.30)$$

^{*5} ルードヴィヒ・オットー・ヘッセ/Ludwig Otto Hesse/1811年4月22日-1874年8月4日/ドイツ。

と書いて、直ぐに、

$$d\vec{g} = \left[\frac{\partial g_j}{\partial r_l} \right] d\vec{r} \quad (1.31)$$

という行列形式が想起できるようにしておくと良い。各々の表記方になれることと同時に、表記方間の行き来が自在に出来ることが重要である。

1.2 添え字の取扱いに慣れる

ベクトルの内積がベクトルになってしまったり、ベクトルと行列の積が行列になってしまったりという、「戦前だったら斬られかねない」ミスを犯す大学院生が非常に多い。この先、ベクトル解析を論じるにあたって「ベクトル成分の処理」を正しくこなす事が肝要である。ベクトル解析を愉しんで使いこなすには、本章で述べる添え字の扱いを自由にこなすことが重要である。

1.2.1 ベクトルや行列の添え字

ベクトルを

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = \sum_k a_k \cdot \vec{e}_k$$

と成分表示するとき、

$$\vec{a} \sim \{a_j\}$$

として、「添え字 j をもつ量 a_j 」をみてベクトルを想起する。

行列

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ a_{N1} & \cdots & & a_{NN} \end{pmatrix}$$

についても、

$$A \sim \{a_{ij}\}$$

として、「添え字 ij をもつ量 a_{ij} 」をみて行列を想起する。

ベクトルや行列を扱う場合、それを添え字量に翻訳して書き下して演算や推論を行う（その方法を学んでいく）。ベクトルや行列そのものは奇妙な演算規則（e.g., $(\vec{A} \times \vec{B}) \neq (\vec{B} \times \vec{A})$ ）に従い、公式集のようなものを参照しながら演算を進める必要がある。一方、添え字量に落とし込んでしまえば、これは単純な数なので、通常の実数の演算規則で処理することができる。ベクトルや行列の演算規則に基づく公式は、全て添え字量に落とし込んだ計算から導出されるものである。

1.2.2 内積と添え字の縮約

以下、成分添え字 (x, y, z) を $(1, 2, 3)$ と書く規約にする。内積の演算

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = A_1 B_1 + A_2 B_2 + A_3 B_3 = \sum_{l=1}^3 A_l B_l \quad (1.32)$$

においては「揃った添え字 l に関する和を 1 から 3 まで走らせる」という操作が現れる。これを $\vec{A} \cdot \vec{B} = A_l B_l$ と書き、「揃った添え字が現れたときには、和を 1 から 3 まで走らせる」という規約^{*6}に従うこととする^{*7}。尚、この「走る変数」の事を**ダミー変数**という。此处で述べた事は一見簡単そうであるが、例えば、不慣れから起こる「よくある事故」は、 $\partial_l (r_l) = 1$ をしてしまう事である。 l 添字が総和記号を省略している事に注意すれば、正しくは $\partial_l (r_l) = 3$ である。

なお、

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = A_l B_l = A_m B_m \quad (1.33)$$

と「ダミー変数にどの文字を使うか」については任意であることに注意する。また

$$I = \sum_{l=1}^3 A_l B_l = A_l B_l \quad , \quad J = \sum_{l=1}^3 C_l D_l = C_l D_l \quad (1.34)$$

とあったとき

$$I \cdot J = A_l B_l \cdot C_l D_l$$

といったミスを犯さないように注意する。

$$I \cdot J = (A_1 B_1 + \cdots + A_3 B_3) \cdot (C_1 D_1 + \cdots + C_3 D_3)$$

であり、

$$A_l B_l \cdot C_l D_l = A_1 B_1 C_1 D_1 + A_2 B_2 C_2 D_2 + A_3 B_3 C_3 D_3$$

^{*6} アインシュタインの規約という

^{*7} アルベルト・アインシュタイン/Albert Einstein/ 1879 年 3 月 14 日-1955 年 4 月 18 日/ドイツ。

とは別物である。「どれとどれがペアを組むダミー変数か」を意識し「ダミー変数同士には関連は存在しない」ことに注意して別の文字を用いて

$$I \cdot J = A_l B_l \cdot C_s D_s \quad (1.35)$$

とするのが正しいオペレーションである。

1.2.3 外積とエディントンのエプシロン

ベクトルの外積は、

$$\begin{aligned} \vec{A} \times \vec{B} &= \begin{vmatrix} \vec{e}_1 & \vec{e}_2 & \vec{e}_3 \\ A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \end{vmatrix} \\ &= \vec{e}_1 (A_2 B_3 - A_3 B_2) + \vec{e}_2 (A_3 B_1 - A_1 B_3) + \vec{e}_3 (A_1 B_2 - A_2 B_1) \\ &= \begin{pmatrix} A_2 B_3 - A_3 B_2 \\ A_3 B_1 - A_1 B_3 \\ A_1 B_2 - A_2 B_1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.36)$$

であったが（一行目は要暗記）、

$$\begin{aligned} \vec{A} \times \vec{B} &= \vec{e}_1 (A_2 B_3 - A_3 B_2) + \vec{e}_2 (A_3 B_1 - A_1 B_3) + \vec{e}_3 (A_1 B_2 - A_2 B_1) \\ &= \sum_{l=1}^3 \vec{e}_l (A_s B_t - A_t B_s) \end{aligned} \quad (1.37)$$

の形において、添え字の組 (l, s, t) が

$$(l, s, t) = (1, 2, 3), (2, 3, 1), (3, 1, 2)$$

である様なサイクリック (cyclic) な置換になっているとき、項の符号は正で、サイクリックな置換からさらに二つを互換した

$$(l, s, t) = (1, 3, 2), (2, 1, 3), (3, 2, 1)$$

の様な場合を反サイクリック (anti-cyclic) な置換といい、符号が負になっている事に気づく。そこで、

$$\varepsilon_{lst} = \begin{cases} +1 &; (lst) \text{ is cyclic} \\ -1 &; (lst) \text{ is anti-cyclic} \\ 0 &; \text{otherwise} \end{cases} \quad (1.38)$$

なる記号（エディントンの記号^{*8}）を導入すれば、

$$\vec{A} \times \vec{B} = \sum_{l=1}^3 \vec{e}_l \cdot \sum_{s=1}^3 \sum_{t=1}^3 \varepsilon_{lst} A_s B_t \quad (1.39)$$

^{*8} アーサー・スタンレー・エディントン/Arthur Stanley Eddington/1882年12月28日-1944年11月22日/イギリス。

と書ける。実際、確かめてみると、

$$\begin{aligned}
 \vec{A} \times \vec{B} &= \sum_{l=1}^3 \vec{e}_l \cdot \sum_{s=1}^3 \sum_{t=1}^3 \varepsilon_{lst} A_s B_t \\
 &= \vec{e}_1 \cdot \sum_{s=1}^3 \sum_{t=1}^3 \varepsilon_{1.st} A_s B_t + \vec{e}_2 \cdot \sum_{s=1}^3 \sum_{t=1}^3 \varepsilon_{2.st} A_s B_t \\
 &\quad + \vec{e}_3 \cdot \sum_{s=1}^3 \sum_{t=1}^3 \varepsilon_{3.st} A_s B_t \\
 &= \vec{e}_1 \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{1.11} A_1 B_1 + \varepsilon_{1.12} A_1 B_2 + \varepsilon_{1.13} A_1 B_3 \\ + \varepsilon_{1.21} A_2 B_1 + \varepsilon_{1.22} A_2 B_2 + \varepsilon_{1.23} A_2 B_3 \\ + \varepsilon_{1.31} A_3 B_1 + \varepsilon_{1.32} A_3 B_2 + \varepsilon_{1.33} A_3 B_3 \end{pmatrix} \\
 &\quad + \vec{e}_2 \cdot \varepsilon_{2.st} A_s B_t + \vec{e}_3 \cdot \varepsilon_{3.st} A_s B_t \tag{1.40}
 \end{aligned}$$

となるが（最終行では s, t についての規約を使った）、ここで、エディントンの記号の法則を適用すると（サイクリックの時 ε_{lst} が $+1\dots$ ）

$$\begin{aligned}
 &= \vec{e}_1 \cdot \begin{pmatrix} 0 \cdot A_1 B_1 + 0 \cdot A_1 B_2 + 0 \cdot A_1 B_3 \\ + 0 \cdot A_2 B_1 + 0 \cdot A_2 B_2 + (+1) \cdot A_2 B_3 \\ + 0 \cdot A_3 B_1 + (-1) \cdot A_3 B_2 + 0 \cdot A_3 B_3 \end{pmatrix} \\
 &\quad + \vec{e}_2 \cdot \varepsilon_{2.st} A_s B_t + \vec{e}_3 \cdot \varepsilon_{3.st} A_s B_t \\
 &= \vec{e}_1 \cdot (A_2 B_3 - A_3 B_2) + \vec{e}_2 \cdot \varepsilon_{2.st} A_s B_t + \vec{e}_3 \cdot \varepsilon_{3.st} A_s B_t \tag{1.41}
 \end{aligned}$$

となり確かに(1.37)を再現することがわかる。

上式の j 成分に注目すれば、したがって、「外積の j 成分」は、

$$[\vec{A} \times \vec{B}]_j = \varepsilon_{jst} A_s B_t \tag{1.42}$$

と書ける（要暗記）。所与の j に対して、 s, t がAINシュタインの規約で和をとっていて、その総和において、エディントンの記号規約に従って、サイクリック、または、反サイクリックなもののみが正負で寄与する形となる。

一般に多次元の行列式については §2 にて述べるが、 3×3 行列の行列式については、

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \varepsilon_{ijk} \cdot a_{1i} a_{2j} a_{3k} \tag{1.43}$$

と書けることを確認せよ。AINシュタインの内積規約を捌けば、右辺には (ijk) の全ての組合せとして、 $3 \times 3 \times 3 = 27$ 項が出て来るが、エディントンの ϵ 記号で非ゼロなのは (ijk) 全ての index が異なる場合のみなので、結局、サイクリックな 3 つと反サイクリックな 3 つの合計 6 項しか現れない。これらについて、 a_{1i} などの (ijk) に具体的な値を分配していくれば、我々がよく知る 3×3 行列式の公式に帰着する。

1.2.4 対角行列とデルタ記号

デルタ記号

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & ; \quad (i = j) \\ 0 & ; \quad (i \neq j) \end{cases} \quad (1.44)$$

は

$$\begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.45)$$

なので、単位行列に相当する。これをクロネッカーのデルタ記号^{*9}という。

基底ベクトルについて、

$$\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad , \quad \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_1 = 1$$

などから、

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$$

と書ける。 δ_{ij} は、したがって、直交関係の表現にも使われる。

次の関係式について操作法的に習熟しておくことが肝要である：

$$\sum_j \delta_{ij} \cdot D_{stjm} = D_{stim} \quad (1.46)$$

これは、

$$\begin{aligned} \sum_j \delta_{ij} \cdot D_{stjm} &= \delta_{i1} \cdot D_{st1m} + \delta_{i2} \cdot D_{st2m} + \delta_{i3} \cdot D_{st3m} \\ &= \begin{cases} D_{st1m} & \cdots \quad (i = 1) \\ D_{st2m} & \cdots \quad (i = 2) \\ D_{st3m} & \cdots \quad (i = 3) \end{cases} \\ &= D_{stim} \end{aligned} \quad (1.47)$$

と導ける。改めて結果の(1.46)式を眺めると、「 i が固定で、 j がダミー変数として『走り』、 δ_{ij} により j が i (fixed) の箇所のみを『ピン留めで引っ掛ける』」というイメージで、左辺が右辺になることが理解出来る。AIN シュタインの規約を使って、

$$\delta_{ij} \cdot D_{stjm} = D_{stim} \quad (1.48)$$

^{*9} レオポルト・クロネッカー/Leopold Kronecker/ 1823年12月7日-1891年12月29日/ドイツ。

と書き (要暗記)、左辺=右辺となることに習熟しておくことが重要である。まず、 j がダミー変数であることに気付いた上で、「 δ_{ij} とは、浮動的な足 j を固定側の足 i にピン留める操作である」と認識して、右辺が得られるという事を体で覚えておくこと。この際も、「どれがダミー変数で、どれが所与・固定の添え字か」という事を意識して使わないと操作を誤る。

1.2.5 エディントン記号の積の処理

応用上最も有用といえるのは次の公式 (要暗記) で、習熟が肝要である：

$$\varepsilon_{jst}\varepsilon_{jmn} = \delta_{sm}\delta_{tn} - \delta_{sn}\delta_{tm} \quad (1.49)$$

この公式自体をストレートフォワードに示すには、添字 j に関するAINシュタインの規約をとって、

$$\varepsilon_{jst}\varepsilon_{jmn} = \varepsilon_{1st}\varepsilon_{1mn} + \varepsilon_{2st}\varepsilon_{2mn} + \varepsilon_{3st}\varepsilon_{3mn} \quad (1.50)$$

としておいて、 (s, t, m, n) について 3^4 個分の組合せを表に書き下して、値を同定すれば良い。ただ、(1.50) 式の右辺の 3 つの項について、例えば、第 1 項を非零となるような (s, t) の組は $(2,3)$ のみで、これは第 2 項、第 3 項を零にするから、(1.50) 式右辺の 3 つの項は互いに排他的であることに気づく。どれか 1 つの項のみが値を与える、それは「 ± 1 の値しか取らない ε_{ijk} の積」になるから、左辺は零か ± 1 の値しか取らないことが分かる。例えば、第 1 項を非零となるような場合「 $(s, t)=(2,3)$ 」を考えたとき、 $\varepsilon_{123}\varepsilon_{123}$ や $\varepsilon_{132}\varepsilon_{132}$ 、 $\varepsilon_{123}\varepsilon_{132}$ などを想起すると、正号を取るのは「正号 × 正号」、もしくは「負号 × 負号」の場合であり、此の時には、2 つのエディントン記号は「共にサイクリック」、もしくは、「共に反サイクリック」である。これは「 $s = m, t = n$ 」の場合のみで、この「場合」が $\delta_{sm}\delta_{tn}$ の項で表現され正号をとる。同様に考えれば、左辺が負号を取る場合というのは、 $\delta_{sn}\delta_{sn}$ で表現されこれが負号をとる。この「2 つの場合」は排他的であることに気づけば、(1.50) 式右辺で実現される値が (1.49) 式右辺のデルタ記号で等価に表現できていることに気づく。

上記に最初に述べたように、ストレートフォワードに表に書き下せば、(1.49) 式がたしかに正しい事は確認できるが、大切なのは此の結果をきちんと覚えることである。公式というのは「読み方」が分かれば暗記の苦労も軽減する^{*10}。改めて、この公式の読み方/覚え方であるが、まず左辺において添字 j が先頭に揃っている事を確認し「 $st = mn$ なら 2 つの ε は同符号」、「 $st = nm$ なら 2 つの ε は異符号」ということから右辺のデルタ関数を書き下す。

^{*10} お経を暗記するのは至難であるが、意味が分かれば暗記もぐっと楽になる。

j の位置が揃っていない場合には、例えば、

$$\varepsilon_{jst}\varepsilon_{mnj} = \varepsilon_{jst}\varepsilon_{jmn} \quad (1.51)$$

などと、二番目の ε の添え字をサイクリックに移動して同じ位置に揃えるなりすればよい。

例1；二つの外積の内積

$(\vec{A} \times \vec{B})(\vec{C} \times \vec{D})$ を処理してみる。まず、これはスカラ量である事に気づく。内積の表記規約を用いて、

$$(\vec{A} \times \vec{B})(\vec{C} \times \vec{D}) = (\vec{A} \times \vec{B})_l (\vec{C} \times \vec{D})_l \quad (1.52)$$

となるが、各 l 成分は

$$(\vec{A} \times \vec{B})_l = \varepsilon_{lst} A_s B_t, \quad (\vec{C} \times \vec{D})_l = \varepsilon_{lmn} C_m D_n \quad (1.53)$$

とエディントンの記号で書ける。この際、「 l が固定されたもとで、 (s, t) が Σ 記号の下で走る」という事をキチンと意識してインデックスを割り振る事が肝要で、これをしないと操作を誤る。異なる Σ 記号下で走るダミー変数に同じ記号を割り振ると、本来、関係ないはずの総和間に、本来あり得ない関連がついてしまうことになるので、異なる Σ 記号下のダミー変数には違う記号を割り振る事が重要である。なので、 A, B には (s, t) 、 C, D には (m, n) を割り振っている。そうすると、

$$\begin{aligned} (\vec{A} \times \vec{B})(\vec{C} \times \vec{D}) &= (\vec{A} \times \vec{B})_l (\vec{C} \times \vec{D})_l \\ &= \varepsilon_{lst} A_s B_t \cdot \varepsilon_{lmn} C_m D_n \end{aligned} \quad (1.54)$$

と書け、ここに公式 (1.49) を適用する：

$$\begin{aligned} (\vec{A} \times \vec{B})(\vec{C} \times \vec{D}) &= \varepsilon_{lst} A_s B_t \cdot \varepsilon_{lmn} C_m D_n \\ &= \varepsilon_{lst} \varepsilon_{lmn} \cdot A_s B_t C_m D_n \\ &= (\delta_{sm} \delta_{tn} - \delta_{sn} \delta_{tm}) \cdot A_s B_t C_m D_n \\ &= \delta_{sm} \delta_{tn} \cdot A_s B_t C_m D_n \\ &\quad - \delta_{sn} \delta_{tm} \cdot A_s B_t C_m D_n \end{aligned} \quad (1.55)$$

となる。デルタ記号のついた各項は (1.48) 式の記号操作法的な習熟で、いきなり以下の (1.57) 式に到達することも可能だが、念のため教育的に、キチンと意味を渋っておく^{*11}：

^{*11} 記号操作法に習熟したての場合、たまに本来の意味を見失う事がある。その場合にはキチンと意味を書き下して記号操作と呼応することを確認するクセをつける事も肝要である。

第1項は元来

$$\begin{aligned}
 \delta_{sm}\delta_{tn} \cdot A_s B_t C_m D_n &= \sum_s \sum_t \sum_m \sum_n \delta_{sm}\delta_{tn} \cdot A_s B_t C_m D_n \\
 &= \sum_s \sum_t \left(A_s B_t \sum_m \sum_n \delta_{sm}\delta_{tn} \cdot C_m D_n \right) \\
 &= \sum_s \sum_t (A_s B_t C_s D_t)
 \end{aligned} \tag{1.56}$$

という意味だった（今の場合、ダミー変数 (s, t) に関する和を残し、ダミー変数 (m, n) に関する和を先にとった）。この状況を「ダミー変数 (m, n) を先に「デルタで潰す」という。今の場合、 (m, n) を先に「潰して」 (s, t) に揃えたが、どちらを先にとってもよい。という事で、

$$\begin{aligned}
 (\vec{A} \times \vec{B}) (\vec{C} \times \vec{D}) &= \delta_{sm}\delta_{tn} \cdot A_s B_t C_m D_n - \delta_{sn}\delta_{tm} \cdot A_s B_t C_m D_n \\
 &= A_s B_t C_s D_t - A_s B_t C_t D_s
 \end{aligned} \tag{1.57}$$

に至るが、AINSHUTAINの規約での「揃った添え字」を内積に戻すと、

$$\begin{aligned}
 (\vec{A} \times \vec{B}) (\vec{C} \times \vec{D}) &= A_s B_t C_s D_t - A_s B_t C_t D_s \\
 &= A_s C_s \cdot B_t D_t - A_s D_s \cdot B_t C_t \\
 &= (\vec{A} \cdot \vec{C}) \cdot (\vec{B} \cdot \vec{D}) \\
 &\quad - (\vec{A} \cdot \vec{D}) \cdot (\vec{B} \cdot \vec{C})
 \end{aligned} \tag{1.58}$$

という結果が得られる。この公式の初等的な導出では、左辺、右辺を夫々、 (A_x, A_y, A_z) などの成分で具体的に書き下して一致を見ることで納得するという考え方をするが、**発見的でない導出**は以上のような運びになる。

例2；外積における直交

$(\vec{A} \times \vec{B})$ は、 \vec{A} や \vec{B} に直交することを示したい。これには

$$\vec{A} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) = 0$$

などを示せばよい： $\vec{A} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})$ をテンソル記法^{*12}で書けば、

$$\begin{aligned}\vec{A} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) &= A_l \cdot \varepsilon_{lst} A_s B_t = \frac{1}{2} (\varepsilon_{lst} A_l A_s B_t + \varepsilon_{lst} A_l A_s B_t) \\ &= \frac{1}{2} (\varepsilon_{lst} A_l A_s B_t - \varepsilon_{slt} A_l A_s B_t) \\ &= \frac{1}{2} (\varepsilon_{lst} A_l A_s B_t - \varepsilon_{s'l't} A_{l'} A_{s'} B_t)\end{aligned}\quad (1.59)$$

となる^{*13}。このように因子 $(1/2)$ を使って 2 つに分けるやり方は定石である： 最右辺中の第 1 項と第 2 項は、 (lst) が総和記号の中のダミー変数である事に注意すれば、同じものが互いに相殺している事に以下のようにして気づく： つまり第 2 項の s' を l に、 l' を s に置き換えることが可能で、

$$\begin{aligned}\varepsilon_{s'l't} A_{l'} A_{s'} B_t &= \varepsilon_{s'l't} A_{\textcolor{red}{s'}} A_{\textcolor{blue}{l'}} B_t \\ &= \varepsilon_{l'st} A_{\textcolor{red}{l}} A_{\textcolor{blue}{s}} B_t\end{aligned}$$

となり、これは式 (1.59) の第 1 項に他ならない。結局、

$$\varepsilon_{lst} A_l A_s B_t - \varepsilon_{slt} A_l A_s B_t = 0$$

となり題意が示されたことになる。尚、ここで用いたような「半分に分けておいて、第 2 項を変形して第 1 項と相殺させる」というやり方は頻出する定石であるので習熟すると良い。

1.2.6 交代代数の高次元への拡張

エディントンの ε_{ijk} のサイクリックな添字と符号は、以下の様な表から構成する事が出来る。 (i, j, k) の添字は「1,2,3」を適宜入れ替えたものになるので、その一般項を P_1, P_2, P_3 と書き (P は permutation/置換の意味)、「 $P_1 P_2 P_3 = 123$ 」から出発して、第 2 第 3 の添字を互換した「132」では負号が生じ、次いで其の第 1 第 2 添字を置換した「312」では、負号が 2 回重畳して正に転じ… といった具合である。この様子を

$$\varepsilon_{123} = (-)^P \varepsilon_{P_1 P_2 P_3}$$

と書くことが出来る。負号の「 P 乗」は互換回数に応じた符号反転を表現したもので「置換の符号」と稱する。この式から例えば、 $\varepsilon_{123} = (-)^P \varepsilon_{P_1 P_2 P_3}$ である。サイクリック添字での定義から、一旦、この互換による定義に持ち込めば、例えば、4 次元についても、

$$\varepsilon_{1234} = (-)^P \varepsilon_{P_1 P_2 P_3 P_4}$$

^{*12} 本章で扱っている添え字の扱いの事をテンソル記法と呼ぶ。

^{*13} 第 2 項の添字 (s, t) については、あとでダミー変数の付替えを行うため、第 1 項の (s, t) との関連が生じないように、異なるダミー変数としてプライムを付けた。

1 P ₁	2 P ₂	3 P ₃		1 P ₁	2 P ₂	3 P ₃	4 P ₄	
1	2	3	(+)	1	2	3	4	(+)
1	3	2	(-)	1	2	4	3	(-)
3	1	2	(+)=(-) ²	1	4	2	3	(+)=(-) ²
3	2	1	(-)=(-) ³	4	1	2	3	(-)=(-) ³
2	3	1	(+)=(-) ⁴	4	1	3	2	(+)=(-) ⁴
2	1	3	(-)=(-) ⁵	4	3	1	2	(-)=(-) ⁵
				3	4	1	2	(+)=(-) ⁶
				3	4	2	1	(-)=(-) ⁷
				...				

図 1.2 3 要素の置換(左)と、4 要素の置換(右)。夫々、赤字の 2 要素が次段で互換される。

と定義を拡張出来て、更に多次元に

$$\varepsilon_{1234\cdots N} = (-)^P \varepsilon_{P_1 P_2 P_3 \cdots P_N}$$

といった具合に拡張する事が出来る。

あとで行列式を導入する際に用いる楔積についても、例えば「 $\varepsilon_{123} = (-) \varepsilon_{132}$ 」での符号交代に呼応して

$$\vec{e}_1 \wedge \vec{e}_2 \wedge \vec{e}_3 = (-) [\vec{e}_1 \wedge \vec{e}_3 \wedge \vec{e}_2]$$

など、

$$\vec{e}_1 \wedge \vec{e}_2 \wedge \vec{e}_3 = (-)^P [\vec{e}_{P_1} \wedge \vec{e}_{P_2} \wedge \vec{e}_{P_3}]$$

として導入する事が出来る ($\{\vec{e}_j\}$ はベクトル空間の基底ベクトル)。多次元についても、

$$\vec{e}_1 \wedge \vec{e}_2 \wedge \vec{e}_3 \wedge \cdots \wedge \vec{e}_N = (-)^P [\vec{e}_{P_1} \wedge \vec{e}_{P_2} \wedge \cdots \wedge \vec{e}_{P_N}]$$

である。尚、こうした交代積の代数では、

$$\vec{e}_1 \wedge \vec{e}_1 = - (\vec{e}_1 \wedge \vec{e}_1) \quad \therefore \quad 2 (\vec{e}_1 \wedge \vec{e}_1) = 0$$

といった具合に、添字に同じメンバーや生じると恒等的に零となるので、

$$\vec{e}_{P_1} \wedge \vec{e}_{P_1} \wedge \cdots \wedge \vec{e}_{P_N} = 0 \tag{1.60}$$

である。

第2章

線形写像の表現論

行列に関する演算規則は、学部時代の試験対策故に「体で覚えている」読者層を想定している。それでは、以下について「甥っ子・姪っ子」に問われたときに、キチンと答えることが出来るだろうか？

1. 行列の積は何故、あのような奇妙な形で定義されるのか？
2. 行列式は何故、あのような奇妙な形で定義されるのか？
3. 逆行列は何故、あのような演算規則で得ることができるのか？
4. そもそも行列式は、どんな必然性を以て導入されるのか？

ここでは上記を意識しながら、線形写像の表現という文脈で、なるべく自然な形で行列や行列積、対角化といったものを導入し復習する。

2.1 ベクトル空間における線形演算子の行列表現

抽象的な線形演算 $\vec{y} = \hat{A} \cdot \vec{x}$ を所与の規格直交系 $\{\vec{e}_j\}$ で具体的な成分表示を行ったものが、「行列・行列式」の単元で学習する代数となる事を復習する。

2.1.1 ベクトルの成分表示と基底完備性

ベクトルを

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix} = \sum_k x_k \cdot \vec{e}_k \quad (2.1)$$

と成分表示する際、両辺、 \vec{e}_j との内積をとれば、各成分について

$$x_k := (\vec{x}, \vec{e}_k) \quad (2.2)$$

が得られる（各成分への射影）。これを代入すれば、

$$\vec{x} = \sum_k (\vec{x}, \vec{e}_k) \cdot \vec{e}_k \quad (2.3)$$

と書ける。尚、この式は、「ベクトルを一旦成分に落とし込んで、その成分から再構成したベクトルは、元のベクトルと一致する」事を述べている。初等的なベクトルの議論であれば、これは自明・暗黙の了解だが、空間の一般論を展開した際には、この「成分からの再構成による完全な復活」が必ずしも保証されないような空間も扱う場合がある。バナッハ空間と呼ばれるレベルで、こうした射影による成分分解が一定の範囲で可能となり、ヒルベルト空間と呼ばれるレベルでは、再構成による完全な復活（完全性）が担保される。成分分解の完全性は以下のように書ける：(2.3) を更に成分で書くと、

$$x_j = (\vec{x} \cdot \vec{e}_k) \cdot [\vec{e}_k]_j = (x_m \cdot [\vec{e}_k]_m) \cdot [\vec{e}_k]_j = x_m \cdot [\vec{e}_k]_m [\vec{e}_k]_j$$

となる ($[\vec{e}_k]_j$ とは「 k 番目の基底ベクトル \vec{e}_k の j 成分」という意味である)。この最右辺が左辺 x_j と一致するためには、

$$[\vec{e}_k]_m [\vec{e}_k]_j = \delta_{mj}$$

である事が要請されるが、これが「空間基底の完備性」、すなわち、成分分解してから再構成しても、何ら情報落ちなしに基に戻るための条件を表現している。

2.1.2 基底と射影

「行列」と呼ばれる

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ a_{N1} & \cdots & & a_{NN} \end{pmatrix}$$

という方陣が天下りに与えられて、これに関する積則などのオペレーションを覚えさせられた」という事を学部で経験したと思うが、そのココロは何なのであろうかという問い合わせに答える事が §2 の目的である。

ベクトル \vec{x} を考え、これが「ある変換 \hat{A} を受けて、 \vec{y} に跳ばされる（写像で射影される）」という状況を考える^{*1}。跳ばされた先の射影を $\vec{y} = \hat{A} \cdot \vec{x}$ と書くことにする（この時点では \hat{A} が行列だと方陣だとか、そういう事は一切言っていないことに注意）。此の時、「跳んだ先の $\vec{y} = \hat{A} \vec{x}$ は、 \vec{x} と同じ里に居る」という事の数理表現が、「 \hat{A} は、方陣で表現される」というものである^{*2}。初学者であれば、このパラグラフに語っている事は「??？」と思われるかもしれないが、この言明が「ああ確かに」と思えるようになれば、それが理解のゴールであるので、今一度、ここに戻ってきて再度読み返してみるとよい。

「射影 \vec{y} が、射影元の \vec{x} と同じ里に居る」という事を「如何に数理表現するか」が次の作業となるが、「 \vec{x} を構成する基底系 $\{\vec{e}_j\}$ に対して、 \vec{y} も同じ基底系 $\{\vec{e}_j\}$ で表現される」という形で「同じ里」という事を表現する。 $\vec{y} = \hat{A} \cdot \vec{x}$ に

$$\vec{x} = \sum_k x_k \cdot \vec{e}_k$$

を代入すると、

$$\vec{y} = \sum_k x_k \cdot \hat{A} \vec{e}_k$$

となるので、 \vec{y} を構成しているのは「各基底ベクトルに対する変換 $\hat{A} \cdot \vec{e}_k$ 」の重ね合わせである。そうすると「同じ里」というのは、各「 $\hat{A} \cdot \vec{e}_k$ 」が再度 $\{\vec{e}_j\}$ で展開表現されうる」というのが、その数理表現となる。

2.1.3 ベクトルと行列の積に関する演算規則

次にベクトル間の線形写像 $\vec{y} = \hat{A} \cdot \vec{x}$ を考える。一般のベクトルは基底ベクトルの線形結合で表現されるから、 \hat{A} の素性は「基底ベクトルへの変換則」

$$\hat{A} \cdot \vec{e}_j = \sum_k c_k \cdot \vec{e}_k \tag{2.4}$$

を以て押さえる事が出来るだろう。各 j 番目の基底毎に展開係数が違うから、そのラベル付けて

$$\hat{A} \cdot \vec{e}_j = \sum_k a_k^{(j)} \cdot \vec{e}_k =: \sum_k a_{kj} \cdot \vec{e}_k \tag{2.5}$$

^{*1} 跳んだ先が「同じ里にいない」という典型例が有理数と無理数の話で、実数論が直観だけですまない精緻な体系を必要とする本質的な要因である。

^{*2} 「作用 \hat{A} の表現行列」という言い方をする。群論などが、最終的には「行列のオペレーション」の話になるのも、この「跳んだ先も同じ里」という事が本質的に効いているのである。

と添字規則を設定することにする。この式に \vec{e}_k との内積を取ると

$$\begin{aligned} (\vec{e}_k, \hat{A} \cdot \vec{e}_j) &= \left(\vec{e}_k, \sum_m a_{mj} \cdot \vec{e}_m \right) = \sum_m a_{mj} (\vec{e}_k \cdot \vec{e}_m) \\ &= \sum_m a_{mj} \delta_{km} = a_{kj} \end{aligned} \quad (2.6)$$

となるから、

$$a_{kj} = (\vec{e}_k, \hat{A} \cdot \vec{e}_j) \quad (2.7)$$

を得る (行列要素の抽出)。

線形演算子のベクトルへの作用は、したがって、(2.6) より、

$$\hat{A} \cdot \vec{x} = \sum_k x_k \cdot \hat{A} \cdot \vec{e}_k = \sum_k x_k \cdot \left(\sum_m a_{mk} \cdot \vec{e}_m \right) = \sum_{m,k} a_{mk} x_k \cdot \vec{e}_m \quad (2.8)$$

と書ける。 $\vec{y} = \hat{A} \cdot \vec{x}$ とおいて、

$$\vec{y} = \sum_m y_m \cdot \vec{e}_m \quad (2.9)$$

と成分表示すると、したがって、

$$y_m = \sum_k a_{m\textcolor{red}{k}} x_{\textcolor{red}{k}} \quad (2.10)$$

となり、我々のよく知っているベクトルと行列の演算規則が得られる。実際、上記を書き下すと、

$$y_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \cdots$$

$$y_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \cdots$$

...

となり、これは学部で習った

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & & \\ a_{N1} & \cdots & & a_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix}$$

の演算規則に一致している。

上記のベクトル行列積の演算規則は、抽象的な線形演算子 \hat{A} を「ベクトルに作用する行列 \hat{A} 」として具体的に表現する枠組みを与えていた。この際、行列要素は「演算子が各基底に作用する時に、互いにどう変換されるか」によって決定されていることに注意しよう。

以上まとめれば、抽象的な線形演算 $\vec{y} = \hat{A} \cdot \vec{x}$ を、規格直交系 $\{\vec{e}_j\}$ の上での具体的な成分表示で表示したり計算したりする際には、まず、ベクトル $\vec{x} = \sum_k x_k \cdot \vec{e}_k$ を、

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix} \leftrightarrow \vec{x}, \quad \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{pmatrix} \leftrightarrow \vec{y}$$

などと同一視した上で、 $a_{kj} = (\vec{e}_k, \hat{A} \cdot \vec{e}_j)$ なる方陣

$$\{a_{kj}\} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ a_{N1} & \cdots & & a_{NN} \end{pmatrix} \leftrightarrow \hat{A}$$

を線形演算子 \hat{A} と同一視すれば、

$$y_j = \sum_m a_{jm} x_m$$

として変換規則が得られる事になる。演算規則という観点からは、(2.10) 式の赤字の添字ペアに関する総和 (Einstein の規則を受けるペア) と、残った添字 m の現れ方を体で覚えておく事が肝要である。

尚、此処で述べた事は、「読み流す事」は出来るだろうが、出来れば自分自身で、もう一度、添字の運びを書き下して、自身が他人に講義するということを試みて、添字のハンドリングを体得するのが良い。特に、(2.5) 式でのダミー添字 k の現れ方 (a の第 1 添字側に置かれる)

$$\hat{A} \cdot \vec{e}_j = \sum_k a_{mj} \cdot \vec{e}_m$$

と、(2.10) 式での現れ方 (a の第 2 添字側に置かれる)

$$y_m = \sum_k a_{mk} x_k$$

との違いに注意する事。このあたりの数式の運びは、最終的に諳んじられる事を目標に体得するべきである。何故かと言うと、ここでの「ベクトル空間という枠組み」が、今後もあらゆる側面で、繰り返し形を換えて出て来るからである^{*3}。例えば、群論の表現論応用

^{*3} 学部で「数学」を勉強する際、ベクトル空間の定義やら、单射、单射、同型といった集合・位相の事項など、「退屈な事項」に数学者が何故、そんなに力点を置くのか理解に苦しみ混乱した事があるかもしれないが、異なる対象や歴史的経緯から発展してきた各種の数学的方法論は、大方は、集合・位相やベクトル空間の言葉を使って、背後にある公理構造など共通性が明確になり、包括的に統合されていく。其の際の「共通言語基礎」の導入に相当するため、これら事項に力点が置かれるのであろう。

などに進んだ際、ほぼ、行列の対角化と同じような枠組み(簡約操作)が現れるが、これは、群の表現論にある根底思想が、ここで述べるベクトル空間の表現論のアナロジとなっているからである^{*4}。

2.1.4 行列積の演算規則

射影の重畠

$$\vec{z} = \hat{B} \cdot \vec{y} = \hat{B} \cdot (\hat{A} \cdot \vec{x}) =: \hat{C} \cdot \vec{x}$$

を考える(図2.1)。

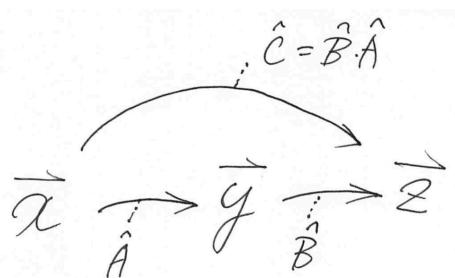


図2.1 合成写像

これを成分で書けば、

$$z_j = b_{jk} y_k = b_{jk} (a_{kl} x_l) = c_{jl} x_l$$

となるから、これは射影の積 $\hat{C} = \hat{B} \cdot \hat{A}$ に対する成分表示が

$$c_{jl} = b_{jk} a_{kl} \quad (2.11)$$

となる事を意味する。これは**行列積の演算子規則**に相当している。此処でも、添字 k は総和ペアのダミー変数として「潰れる」事、及び、残った添字 m, l が左辺に反映されることを体で覚えることが肝要である。

^{*4} 群の表現論の本質は「ベクトル空間へのアナロジ」と言える。対象操作なり何なり、「ある写像」に対して、要素が互いに移り合うという問題を考えると、これは、「射影されても、同じ空間にとどまり続ける」というベクトル空間の話と似ている。なので、群の要素についても、これらの「基底ベクトル」という基本要素の線形結合的に書けるはずだと考える。「基底ベクトル」チックなものがキチンと定義されれば、「射影の行列表現」が可能となる。それが群の表現となる。基底ベクトル間の混線を対角化して見通しよくしようという自然な着想が、対角化に相当する操作としての簡約ということになる。其の際に得られる見通し良い対角化基底が、群の既約表現に相当する。

(2.11) 式を書き下してみると、実際、上記を書き下すと、

$$\begin{aligned} c_{11} &= b_{11}a_{11} + b_{12}a_{21} + \cdots \\ c_{12} &= b_{11}a_{12} + b_{12}a_{22} + \cdots \\ &\quad \cdots \\ c_{21} &= b_{21}a_{11} + b_{22}a_{21} + \cdots \\ &\quad \cdots \end{aligned}$$

となり、これは学部で習った

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1N} \\ c_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & & \\ c_{N1} & \cdots & & c_{NN} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1N} \\ b_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & & \\ b_{N1} & \cdots & & b_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & & \\ a_{N1} & \cdots & & a_{NN} \end{pmatrix}$$

の演算規則に一致している。

2.1.5 演算規則のまとめ

ベクトル行列積、行列行列積は成分表示で夫々、

$$y_j = a_{j\mathbf{m}} x_{\mathbf{m}}, \quad c_{ij} = b_{im} a_{mj} \quad (2.12)$$

となる。但し、行列成分は

$$a_{kj} = (\vec{e}_k, \hat{A} \cdot \vec{e}_j) \quad (2.13)$$

で定義され、基底系は

$$\hat{A} \cdot \vec{e}_j = \sum_k a_{mj} \cdot \vec{e}_m \quad (2.14)$$

と変換する。

2.2 行列式の導入

2.2.1 線型写像の絶対値的なもの

線型写像が数値の方陣 $\{a_{ij} = (\vec{e}_i, \hat{A} \vec{e}_j)\}$ で表現される以上、その絶対値的な計量を考えたいのが自然である。線型写像 \hat{A} の「大きさ」 $|A|$ としては「射影の拡大率」をとるというのが自然な気持ちとなる。そこで N 次元中の「単位体積」を \hat{A} で射影した時にできる構造物が「何倍に膨らむか」をもって計量 $|A|$ とするという着想に至る。

「 N 次元中の単位体積」とは「座標系の基底ベクトル達 $\{\vec{e}_j\}$ がなす超平行四面体」の体積 $(\Omega^{(N)}(\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_N))$ と書くことにする)といえる。基底ベクトルが貼る枠を \hat{A} で射影して出来る「新たな枠」は、 $\{\vec{e}'_j = \hat{A}\vec{e}_j\}$ がなす枠で、その超平行四面体の体積は $\Omega^{(N)}(\vec{e}'_1, \dots, \vec{e}'_N)$ である。そうすると、 $|A|$ は、

$$\Omega^{(N)}(\vec{e}'_1, \dots, \vec{e}'_N) = |A| \cdot \Omega^{(N)}(\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_N) \quad (2.15)$$

と定式化できそうである。

この着想をさらに具体的に定式化するために、まず、 N 次元空間中の超平行四面体を与える関数 $\Omega^{(N)}(\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$ がどのようなものであるかを次節以降で考察する。

図 2.2 線型写像 \hat{A} の拡大率の計量 $|A|$

2.2.2 超平行四面体の体積関数と外積代数

体積 Ω の表現を高次元に一般化したい。「2 次元の体積」(面積/area)を、「2 つの辺ベクトルを与えると返値される実数値関数」 $\Omega^{(2)}(\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ として表現する。このとき、「素朴な面積コンセプト」が満たすべき性質として、

$$\begin{aligned} \Omega^{(2)}(\vec{v}_1 + \vec{v}'_1, \vec{v}_2) &= \Omega^{(2)}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) + \Omega^{(2)}(\vec{v}'_1, \vec{v}_2) \\ \Omega^{(2)}(\vec{v}_1, \vec{v}_2 + \vec{v}'_2) &= \Omega^{(2)}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) + \Omega^{(2)}(\vec{v}_1, \vec{v}'_2) \\ \Omega^{(2)}(\vec{v}_1, \lambda \vec{v}_2) &= \lambda \cdot \Omega^{(2)}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.16)$$

といった双線形性と

$$\Omega^{(2)}(\vec{v}, \vec{v}) = 0 \quad (2.17)$$

が要請される(同一ベクトルがなす面積はゼロ)。

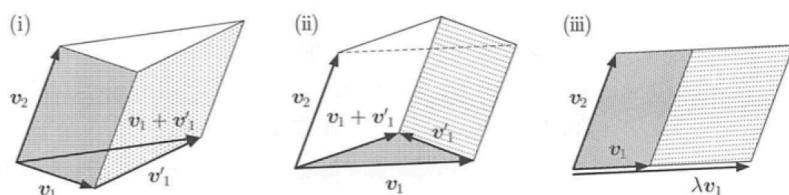


図 2.3 谷村著「幾何学から物理学へ」図 7.1 から転載。

この要請条件から、

$$\begin{aligned} 0 &= \Omega^{(2)}(\vec{v} + \vec{w}, \vec{v} + \vec{w}) = \Omega^{(2)}(\vec{v}, \vec{w}) + \Omega^{(2)}(\vec{w}, \vec{v}) \\ \therefore \quad \Omega^{(2)}(\vec{v}, \vec{w}) &= -\Omega^{(2)}(\vec{w}, \vec{v}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

という反対称性が導かれる。

3次元体積に対しても同様に $\Omega^{(3)}(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3)$ を考えると、

$$\Omega^{(3)}(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3) = -\Omega^{(3)}(\vec{v}_2, \vec{v}_1, \vec{v}_3) = \Omega^{(3)}(\vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}_1) = \dots \quad (2.19)$$

といった互換反対称性が得られる。そこで、高次元での「体積関数」を $\Omega^{(N)}(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N)$ として、同様に双線形、零性などの要請条件を満たす関数と定義すると、これは、

$$\begin{aligned} \Omega^{(N)}(\dots, \vec{v}_i, \dots, \vec{v}_j, \dots) &= -\Omega^{(N)}(\dots, \vec{v}_j, \dots, \vec{v}_i, \dots) \\ \rightarrow \quad \Omega^{(N)}(\vec{v}_{P_1}, \vec{v}_{P_2}, \dots, \vec{v}_{P_N}) &= (-)^P \cdot \Omega^{(N)}(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) \end{aligned} \quad (2.20)$$

といった反交換性を持つことが導かれる。

ある1辺だけを λ 倍したとき、その体積は λ 倍されるという性質

$$\Omega^{(N)}(\dots, \lambda \vec{e}_i, \dots) = \lambda \cdot \Omega^{(N)}(\dots, \vec{e}_i, \dots) \quad (2.21)$$

を考えれば、一般化された体積（体積関数の絶対値）とは、

$$\begin{aligned} \Omega^{(2)}(\vec{u}, \vec{v}) &= S \cdot \Omega^{(2)}(\vec{e}_1, \vec{e}_2) \\ \Omega^{(3)}(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w}) &= V \cdot \Omega^{(3)}(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) \\ &\dots \\ \Omega^{(N)}(\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N) &= V_N \cdot \Omega^{(N)}(\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_N) \end{aligned} \quad (2.22)$$

として括りだされる V_N だということになる。

2.2.3 行列式の表式

改めて (2.15) 式に戻って行列式の着想を定式化する。今、 N 次元空間の基底ベクトル達 $\{\vec{e}_j\}_{j=1}^N$ が線形変換 \hat{A} で $\{\vec{e}'_j\}_{j=1}^N$ に

$$\{\vec{e}'_j = A \cdot \vec{e}_j\}_{j=1}^N \quad (2.23)$$

と射影されるとき、基の体積要素 $\Omega^{(N)}(\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_N)$ と射影先で基底系が張る体積要素 $\Omega^{(N)}(\vec{e}'_1, \dots, \vec{e}'_N)$ との間の体積比を「線形変換 \hat{A} の行列式」と定義する。すなわち、

$$\Omega^{(N)}(\vec{e}'_1, \dots, \vec{e}'_N) = (\det A) \cdot \Omega^{(N)}(\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_N) \quad (2.24)$$

とする。この時、(2.23) 式は

$$\vec{e}'_j = \hat{A} \cdot \vec{e}_j = a_{mj} \cdot \vec{e}_m \quad (2.25)$$

となるので、

$$\Omega^{(N)}(\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \dots, \vec{e}'_N) = \Omega^{(N)}(a_{m_1,1} \cdot \vec{e}_{m_1}; a_{m_2,2} \cdot \vec{e}_{m_2}; \dots; a_{m_N,N} \cdot \vec{e}_{m_N}) \quad (2.26)$$

となる。但し (2.25) 式のダミー変数 m を m_k と書き、右辺の変数区切りは視認性のためにカンマからセミコロンと表記した。各基底 \vec{e}_j に対するダミー変数は相互に関連がないので、同じ m であってはならず、したがって m_k と区別している。

総和記号を付して書けば、

$$\Omega^{(N)}(\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \dots, \vec{e}'_N) = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_N} a_{m_1,1} a_{m_2,2} \cdots a_{m_N,N} \cdot \Omega^{(N)}(\vec{e}_{m_1}, \vec{e}_{m_2}, \dots, \vec{e}_{m_N})$$

となる。ここで $\Omega^{(N)}(\vec{e}_{m_1}, \vec{e}_{m_2}, \dots, \vec{e}_{m_N})$ について $\{m_1, m_2, \dots, m_N\}$ に同一の重複があるものはゼロとなるので、 $\{m_1, m_2, \dots, m_N\}$ が順列となっているもののみが寄与として残る。これを $\{p_1, p_2, \dots, p_N\}$ と書いて

$$\Omega^{(N)}(\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \dots, \vec{e}'_N) = \sum_{p_1, p_2, \dots, p_N} a_{p_1,1} a_{p_2,2} \cdots a_{p_N,N} \cdot \Omega^{(N)}(\vec{e}_{p_1}, \vec{e}_{p_2}, \dots, \vec{e}_{p_N})$$

となる。ここで

$$\Omega^{(N)}(\vec{e}_{p_1}, \vec{e}_{p_2}, \dots, \vec{e}_{p_N}) = (-)^P \cdot \Omega^{(N)}(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \dots, \vec{e}_N)$$

なので

$$\Omega^{(N)}(\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \dots, \vec{e}'_N) = \sum_{p_1, p_2, \dots, p_N} (-)^P a_{p_1,1} a_{p_2,2} \cdots a_{p_N,N} \cdot \Omega^{(N)}(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \dots, \vec{e}_N)$$

となる。ここに比例係数は

$$\det A = \sum_P (-1)^P a_{P_1,1} a_{P_2,2} \cdots a_{P_N,N} \quad (2.27)$$

が得られていることがわかる。これは線形変換 \hat{A} の行列表現から明示的に行列式値を算定する手続きを与えていた。3 次元の場合には (1.43) 式に一致する事を確認せよ。

2.2.4 行列式の性質

行列式は「 N 次元平行多面体が、射影演算 A で移されるときに体積が何倍になるか」に相当する。そうすると、固有ベクトルを基底にとった表記では、変換によって各軸が λ_j

倍に伸び縮みするから、

$$(\det A) = \prod_{j=1}^N \lambda_j \quad (2.28)$$

となる事が期待される（後でキチンと導出する）。行列の積に対する行列式の公式

$$\det [AB] = \det [A] \cdot \det [B] \quad (2.29)$$

も、「演算に関する拡大率」という定義の意味からは明らかである。

(2.27) から、余因子展開をはじめ、(2.29) など数々の行列式の公式が得られる。例えば、

- 1) 元の行列 A に対して、或る行が、二つの行の和になっているときには、その行を夫々に分割した行列 B 、 C につき、

$$|A| = |B| + |C| \quad (2.30)$$

列に対しても同様⁵。

- 2) 元の行列 A に対して、或る 2 つの行を互換して作った行列 B に対して、

$$|B| = (-)^{\sigma} |A| \quad (2.31)$$

列に対しても同様⁶。

といったものが導かれる。

(2.15) 式の原義に基けば、 $|A| = 0$ が表現する状況というのは、「射影された基底ベクトル達」がなす構造物が潰れてしまっていることに相当する。射影先で何本かの基底ベクトルが同一に縮退してしまえば、こうした状況が生じる。射影によって「互いに独立な基底ベクトルの本数」が変化してしまう状況に相当し、この状況をランク落ちと呼ぶ。

2.2.5 ラプラス展開

行列式の定義式

$$(\det A) = \sum_P (-)^P a_{1,P_1} a_{2,P_2} \cdots a_{m,P_m} \cdots a_{N,P_N} \quad (2.32)$$

⁵ 導出は、例えば、佐武一郎「線型代数学」p.49。

⁶ 導出は、例えば、佐武著 p.50。

から^{*7}、例えば特定の $a_{m,P(m)}$ に注目すれば、 $(\det A)$ は a_{m1}, a_{m2}, \dots に対して線形なので、

$$(\det A) = c_1^{(m)} \cdot a_{m1} + c_2^{(m)} \cdot a_{m2} + \cdots + c_N^{(m)} \cdot a_{mN} \quad (2.33)$$

と書けるはずである。そうすると j 番目の展開係数 $c_j^{(m)}$ は、右辺において $c_j^{(m)}$ に掛かっている a_{mj} 以外の $\{a_{kj}\}_{k \neq m}$ を 0 として抽出されるはずなので、両辺で

$$a_{m,P_m} = \delta_{[P_m=j]} \quad (2.34)$$

と置くことで、

$$c_j^{(m)} = (\det A)_{[a_{m,j}=1; a_{m,k \neq j}=0]} \quad (2.35)$$

となる。

$$\begin{aligned} (\det A) &= \sum_P (-)^P a_{1,P_1} a_{2,P_2} \cdots a_{m,P_m} \cdots a_{N,P_N} \\ &= \sum_{P'} [a_{1,p_1} a_{2,p_2} \cdots a_{N,p_N}]_{\#} \sum_{p_m} (-)^P a_{m,p_m} \end{aligned}$$

と「 p_m 以外の P' 」を取り分けて

$$\begin{aligned} (-)^P a_{m,p_m} &\rightarrow (-)^{P'} (-)^{(m+1)} \cdot a_{m,1} \\ &\rightarrow (-)^{P'} (-)^{(m+2)} \cdot a_{m,2} \\ &\quad \dots \end{aligned}$$

となるので^{*8}、

$$\begin{aligned} (\det A) &= \sum_P (-)^P a_{1,p_1} a_{2,p_2} \cdots a_{m,p_m} \cdots a_{N,p_N} \\ &= \sum_{P'} [a_{1,p_1} a_{2,p_2} \cdots a_{N,p_N}]_{\#} \sum_{p_m} (-)^P a_{m,p_m} \\ &= \sum_{P'} [a_{1,p_1} a_{2,p_2} \cdots a_{N,p_N}]_{\#} \cdot (-)^{P'} \times \\ &\quad \left\{ (-)^{(m+1)} a_{m,1} + (-)^{(m+2)} a_{m,2} + \cdots + (-)^{(m+j)} a_{m,j} + \cdots \right\} \quad (2.36) \end{aligned}$$

^{*7} (2.27) 式での添字の現れ方 $[P(j), j]$ と、ここでの現れ方 $[j, P(j)]$ とで逆転しているが、両者が等しい事を確認せよ。例えば、佐武著 p.49。

^{*8} p_1 を k に置換する場合には因子 $(-)^{(k+1)}$ だが、 p_m を k に置換する場合には p_m を p_1 に戻してから k に置換する分を含めて因子 $(-)^{(m+1)}$ となる。

となる。したがって、 $\{\dots\}$ 内の赤字の項のみ $a_{m,j} = 1$ で残して

$$\begin{aligned} c_j^{(m)} &= (\det A)_{[a_{m,j}=1; a_{m,k \neq j}=0]} \\ &= (-)^{(m+j)} a_{m,j} \sum_{P'} (-)^{P'} [a_{1,p_1} a_{2,p_2} \cdots a_{N,p_N}]_\# \\ &= (-)^{(m+j)} \sum_{P'} (-)^{P'} [a_{1,p_1} a_{2,p_2} \cdots a_{N,p_N}]_\# \end{aligned} \quad (2.37)$$

となる。この際、 $[a_{1,p_1} a_{2,p_2} \cdots a_{N,p_N}]_\#$ には $\{a_{m*}\}$ は含まれないことを確認しておく。

順列 P を

$$P = p_m \cdot [\{p_k\}_{k \neq m}]$$

と取り分けて書いて、(2.37) 式には $p_m = j$ の寄与だけが残っていて

$$\begin{aligned} P &= p_m \cdot [\{p_k\}_{k \neq m}] = (j) \cdot [\{p_k\}_{k \neq m} \neq j] \\ &= (j) \cdot P' \end{aligned} \quad (2.38)$$

であり P' に j は含まれない。改めて

$$c_j^{(m)} = (-)^{(m+j)} \sum_{P'} (-)^{P'} [a_{1,p_1} a_{2,p_2} \cdots a_{N,p_N}]_\# \quad (2.39)$$

において $[a_{1,p_1} a_{2,p_2} \cdots a_{N,p_N}]_\#$ には $\{a_{m*}\}$ は含まれず $\{a_{*j}\}$ も含まない。すなわち、上式の青字部分は「行列 A の m 行と j 列を除いてできる行列」の行列式となっている。そこで、これを $|A_{mj}|$ と書いて、

$$\begin{aligned} c_j^{(m)} &= (-)^{(m+j)} \sum_{P'} (-)^{P'} [a_{1,p_1} a_{2,p_2} \cdots a_{N,p_N}]_\# \\ &= (-)^{(m+j)} |A_{mj}| \end{aligned} \quad (2.40)$$

を得る。

(2.33) 式に代入して

$$\begin{aligned} \det A &= (-)^{1+m} a_{m1} |A_{m1}| + (-)^{2+m} a_{m2} |A_{m2}| + \cdots + (-)^{N+m} a_{mN} |A_{mN}| \\ &= \sum_l (-)^{l+m} a_{ml} |A_{ml}| \end{aligned} \quad (2.41)$$

となる。これを余因子展開、もしくはラプラス^{*9}展開という。改めて A_{mj} とは、「行列 A の m 行と j 列を除いてできる行列」である。なお、上式左辺はスカラ量であるが、右辺の添え字については、たとえば $a_{ml} |A_{ml}|$ という項について、 (m, l) という添え字ペアを一塊として、「 a_{ml} の添え字」と「 A_{ml} の添え字」とで縮約を組んでいる点に注意。

^{*9} ピエール＝シモン・ラプラス/Pierre-Simon Laplace/ 1749年3月23日 - 1827年3月5日/フランス。

2.2.6 余因子行列・逆行列

(2.41) 式で $a_{ml} |A_{ml}|$ の添字の現れ方から、

$$|A| = \sum_l (-1)^{l+m} a_{ml} |A_{ml}| = \sum_l a_{ml} B_{lm} \quad (m ; \text{fixed}) \quad (2.42)$$

として^{*10} B での添字を反転させて「内側の l の縮約形を探りたい」という欲求から、

$$B_{lm} = (-1)^{l+m} |A_{ml}|$$

としたくなつて、

$$B_{ij} = [\text{Cof}(A)]_{ij} = (-1)^{i+j} |A_{ji}|$$

と転置したものを定義・導入する。これを「 A の余因子行列」という。改めて、 A_{ij} とは「行列 A の i 行 j 列を除いてできる行列」である。

(2.42) 式より、

$$|A| = a_{ml} B_{lm} \quad (2.43)$$

だが、 $a_{jl} B_{lm}$ という「 jm 成分の足を持つ行列」を考えると、

$$\begin{aligned} (A \cdot B)_{jm} &= \begin{pmatrix} a_{1l} B_{l1} & * & \cdots & * \\ * & a_{2l} B_{l2} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ * & \cdots & & a_{Nl} B_{lN} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} |A| & * & \cdots & * \\ * & |A| & & \\ \vdots & & \ddots & \\ * & \cdots & & |A| \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.44)$$

となる。非対角要素はゼロになることを示すことができて、

$$(A \cdot B)_{jm} = |A| \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \\ 0 & \cdots & & 1 \end{pmatrix} = |A| \cdot I \quad (2.45)$$

^{*10} m -fixed とわざわざ注釈した点に注意。これを Einstein の規約に基づく和と読み間違えると誤った議論を導く。

となる。

$$A \cdot B = I \cdot |A| \quad , \quad \therefore A \cdot \frac{B}{|A|} = I$$

すなわち、

$$A \cdot \frac{\text{Cof}(A)}{|A|} = I$$

と変形できるから、 A の逆行列が

$$A^{-1} = \frac{\text{Cof}(A)}{|A|} \quad (2.46)$$

と得られる事を意味している。

非対角成分がゼロとなること

$$|A| = a_{ml} B_{lm} = a_{ml} \cdot B_l^{(m;A)} \quad (2.47)$$

は a_{ml} (m 行) に対するラプラス展開 (l が running-index) であったことを思い出す。「 l が running-index」、「 m 行目に関する余因子達 $\{B_l^{(m)}\}_l$ 」ということを改めてリマインドする表記としている。また「行列 A から作った余因子行列」ということもリマインドする上添え字としている。

$$(A \cdot B)_{jm} \sim a_{jl} B_l^{(m;A)} \quad (2.48)$$

の非対角要素は a_{jl} (j 行) に関する何らかの展開の形となっている。

図 2.4 A の m 行目を j 行目で上書きした行列 A' 。

元の行列 A の m 行目と j 行目を想起し、「 A の m 行目を j 行目で上書きした行列 A' 」を考える(図 2.4)。この行列は m 行目と j 行目が一致する行列なので、その行列式は $|A'| = 0$ である。 A' の「 j 行目に関する余因子展開」を書き下せば、

$$0 = |A'| = a_{jl} \cdot B_l^{(j;A')} \quad (2.49)$$

となる。 $B_l^{(j;A')}$ は j 行目を除いて作る余因子行列で、そこには m 行目の要素が算入されるが、 m 行目の内容は j 行目で上書きされているため、結局「 m 行目の要素は算入されず j 行目の要素が算入された余因子行列」であり、

$$B_l^{(j;A')} = B_l^{(m;A)} \quad (2.50)$$

である。したがって、

$$0 = |A'| = a_{jl} \cdot B_l^{(m;A)} \quad (2.51)$$

となり (2.48) 式の非対角成分はゼロとなる。

2.3 行列の対角化

2.3.1 対角化の着想

一般に、線形演算子に対して、基底も

$$\hat{A} \cdot \vec{e}_j = \sum_k c_k \cdot \vec{e}_k \quad (2.52)$$

と変換され、変換先では「別の成分に混じる」。それ故、

$$\vec{x} = \sum_k x_k \cdot \vec{e}_k \quad (2.53)$$

と基底で展開するとき、

$$\begin{aligned} \hat{A} \cdot \vec{x} &= \sum_k x_k \cdot \hat{A} \cdot \vec{e}_k = \sum_k x_k \cdot \left(\sum_m a_{mk} \cdot \vec{e}_m \right) \\ &= \sum_{m,k} a_{mk} x_k \cdot \vec{e}_m \end{aligned} \quad (2.54)$$

$$i.e. \left(\hat{A} \cdot \vec{x} \right)_{\{\vec{e}_l\}} = \left[\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & & \\ a_{N1} & \cdots & & a_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix} \right]_{\{\vec{e}_l\}} \quad (2.55)$$

と複雑な「ベクトル・行列積」演算が生じる。

今、同じベクトル \vec{x} が別の基底で、

$$\vec{x} = \sum_k x_k \cdot \vec{e}_k = \sum_k x'_k \cdot \vec{e}'_k \quad (2.56)$$

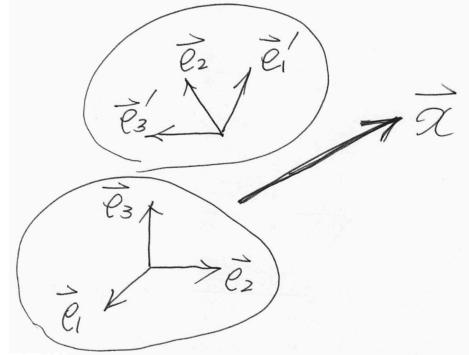


図 2.5 同一のベクトルを異なる座標系で表現する。

と展開されるとする(図 2.5)。

その別の基底 $\{\vec{e}'_k\}$ が

$$\hat{A} \cdot \vec{e}'_j = \lambda^{(j)} \vec{e}'_j \quad (2.57)$$

と^{*11}「他と混ざらない」性質を持っていれば、写像の先でも

$$\hat{A} \cdot \vec{x} = \sum_k x'_k \cdot \hat{A} \cdot \vec{e}'_k = \sum_k x_k \cdot \lambda^{(k)} \vec{e}'_k \quad (2.58)$$

$$i.e. (\hat{A}, \vec{x})_{\{\vec{e}'_l\}} = \left[\begin{pmatrix} \lambda^{(1)} x'_1 \\ \lambda^{(2)} x'_2 \\ \vdots \\ \lambda^{(N)} x'_N \end{pmatrix} \right]_{\{\vec{e}'_l\}} \quad (2.59)$$

と演算はシンプルになる。尚、この演算は、

$$(\hat{A}, \vec{x})_{\{\vec{e}'_l\}} = \left[\begin{pmatrix} \lambda^{(1)} x'_1 \\ \lambda^{(2)} x'_2 \\ \vdots \\ \lambda^{(N)} x'_N \end{pmatrix} \right]_{\{\vec{e}'_l\}} = \left[\begin{pmatrix} \lambda^{(1)} & 0 & & \\ 0 & \lambda^{(2)} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda^{(N)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_N \end{pmatrix} \right]_{\{\vec{e}'_l\}} \quad (2.60)$$

^{*11} 右辺にペアで現れる j はアインシュタインの規約による内積ではないので、混同を避けるため上付きの (j) を用いた。

となり、(2.55) と比較したとき、

$$\begin{aligned} \{\vec{e}_l\} \text{ の基底系では } & \left(\begin{array}{cccc} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & & \\ a_{N1} & \cdots & & a_{NN} \end{array} \right) \text{ であるのが、} \\ \{\vec{e}'_l\} \text{ の基底系では } & \left(\begin{array}{ccccc} \lambda^{(1)} & 0 & & & \\ 0 & \lambda^{(2)} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & & \lambda^{(N)} \end{array} \right) \text{ と対角表示になる、} \end{aligned}$$

という事を示唆する。これについては、後の節できちんと示す。

そういうわけで、

$$\hat{A} \cdot \vec{e}'_j = \lambda^{(j)} \vec{e}'_j \quad (2.61)$$

となるような基底系を探して、これで一般のベクトルを展開するという事が自然な方策となる。これは行列演算に限らず、一般的な線形演算子の議論でも同様である。(2.61) を満たす $\{\lambda^{(j)}\}$ を固有値、 $\{\vec{e}'_j\}$ を固有ベクトルと呼び、固有値・固有ベクトルを求める問題を**固有値問題**と云う。その解法手続きについては後述する。

2.3.2 特性方程式

(2.61) 式に現れた固有値方程式は、

$$A \cdot \vec{v}_j = \lambda_j \vec{v}_j , \quad \therefore (A - \lambda I) \cdot \vec{v} = \vec{0} \quad (2.62)$$

を求める問題となる。上式は、射影演算 $(A - \lambda I)$ が、任意のベクトルをゼロベクトルに移すという事であり、もし $(A - \lambda I)$ に逆行列が存在すれば、両辺に逆行列を乗じることで、

$$(A - \lambda I)^{-1} (A - \lambda I) \cdot \vec{v} = (A - \lambda I)^{-1} \cdot \vec{0} , \quad \therefore \vec{v} = \vec{0} \quad (2.63)$$

となり自明な解しか得られない。非自明な解の存在に対しては、したがって、 $(A - \lambda I)$ に逆行列が存在しないことが条件であり、これは、逆行列の表式 (2.46) から分かるように、行列式が 0 となることであるから、

$$\det(A - \lambda I) = 0 \quad (2.64)$$

が条件となる。これを特性方程式という。 A の次元が n 次元の場合には、これは λ に対する n 次方程式となるから、代数学の基本定理の帰結として、一般に n 個の解を持つ。基

底系 $\{\vec{e}_l\}$ から $\{\vec{v}_l\}$ への基底変換という話の導入から、「 N 本の $\{\vec{e}_l\}$ に対して、 $\{\vec{v}_l\}$ が N 本となる」というのは自然に期待される帰結であろう。

特性方程式 (2.64) は、

$$\varphi(\lambda) = (\lambda \hat{I} - \hat{A})^{-1} \quad (2.65)$$

という逆演算子を λ の関数として考えると、その正則でない部分空間が「固有値」を規定している事に相当する。これは行列演算とかいう具体的な手続きを排して写像という言葉で固有値概念を一般化したもので、スペクトル空間という。一方、その補空間に対しては、上記の逆演算子が正則となる。これをリゾルベント空間という。リゾルベントというのは、固有値概念の一般化で、藤田著^{*12}、朝井著^{*13}あたりの記述が、その勘所を伝えている。(固有値～スペクトル) の補空間がリゾルベントであるが、より一般的な関数空間論を展開する場合、非正則な空間たるスペクトル空間ではなく、正則な像空間であるリゾルベント空間を扱う方が扱いやすいので、こちらが重要な概念となる(→応用編)。

2.3.3 対角化基底系でのベクトル成分表示

元の基底系 $\{\vec{e}_l\}$ から、 \hat{A} の固有ベクトル $\{\vec{v}_l\}$ を基底に取直すと「見通しの良い表示」になるというのが対角化の着想であった。

同じベクトルを

$$\vec{x} = \sum_j x_j \cdot \vec{e}_j = \sum_j x'_j \cdot \vec{v}_j , \quad \vec{y} = \sum_j y_j \cdot \vec{e}_j = \sum_j y'_j \cdot \vec{v}_j \quad (2.66)$$

と異なる座標系で成分表示する時、線型写像 $\vec{y} = \hat{A} \cdot \vec{x}$ の表現

$$y_j = A_{jl} x_l , \quad y'_j = A'_{jl} x'_l \quad (2.67)$$

につき、

$\{\vec{e}_l\}$ の基底系では $A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & & \\ a_{N1} & \cdots & & a_{NN} \end{pmatrix}$ であるのが、

$\{\vec{v}_l\}$ の基底系では $A' = \begin{pmatrix} \lambda^{(1)} & 0 & & \\ 0 & \lambda^{(2)} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda^{(N)} \end{pmatrix}$ と対角表示になる、

*12 藤田宏著「理解から応用への関数解析」

*13 新井朝雄・江沢洋著「量子力学の数学的構造」

となることが期待されるが、以下、確かにそうなることを示していく。最初に表示 $\{x_j\}$ と $\{x'_j\}$ との関係を導き、ついで、それを用いて A と A' との関係を導き、 A' が確かに対角行列となることを示す。

まず、同じベクトルが、この 2 つの基底系で、

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix}_{\{\vec{e}_j\}} = \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_N \end{pmatrix}_{\{\vec{v}_j\}} \quad (2.68)$$

$$i.e., \quad \vec{x} = \sum_j x_j \cdot \vec{e}_j = \sum_j x'_j \cdot \vec{v}_j \quad (2.69)$$

と表示されているとして、 $\{\vec{e}_l\}$ 系での表示 $\{x_j\}$ と、 $\{\vec{v}_l\}$ 系での表示 $\{x'_j\}$ との関係は、どのように与えられるかを考える。

今、固有ベクトル $\{\vec{v}_l\}$ が $\{\vec{e}_l\}$ 系において、

$$i.e., \quad \vec{v}_j = \sum_l p_{lj} \cdot \vec{e}_l \quad (2.70)$$

すなわち¹⁴、

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} p_{11} \\ p_{21} \\ \vdots \\ p_{N1} \end{pmatrix}_{\{\vec{e}_j\}}, \quad \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} p_{12} \\ p_{22} \\ \vdots \\ p_{N2} \end{pmatrix}_{\{\vec{e}_j\}}, \quad \cdots, \quad \vec{v}_N = \begin{pmatrix} p_{1N} \\ p_{2N} \\ \vdots \\ p_{NN} \end{pmatrix}_{\{\vec{e}_j\}}$$

であるとして、(2.70) を (2.69) に代入すると、

$$\begin{aligned} \vec{x} &= \sum_j x_j \cdot \vec{e}_j = \sum_j x'_j \cdot \vec{v}_j = \sum_j x'_j \cdot \sum_k p_{kj} \cdot \vec{e}_k \\ &= \sum_{j,k} p_{kj} x'_j \cdot \vec{e}_k \end{aligned} \quad (2.71)$$

となるから、(2.69) 式の「ベクトルの二つの表示」について、その成分表示間に

$$x_k = \sum_j p_{kj} x'_j \quad (2.72)$$

¹⁴ p_{lj} の添字の振り方に注意。基底ベクトルに対する添字の振り方なので、§2.1.3 の末尾で述べた点に留意すること。

$$i.e., \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1N} \\ p_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & & \\ p_{N1} & \cdots & & p_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \vdots \\ x'_N \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

という関係式が成り立つことになる^{*15}。改めて、本節冒頭の問い合わせに対する答を書けば、「 N 本の固有ベクトルを

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} p_{11} \\ p_{21} \\ \vdots \\ p_{N1} \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} p_{12} \\ p_{22} \\ \vdots \\ p_{N2} \end{pmatrix}, \quad \cdots, \quad \vec{v}_N = \begin{pmatrix} p_{1N} \\ p_{2N} \\ \vdots \\ p_{NN} \end{pmatrix}$$

と求めたとき、これを縦短冊として並べた

$$P = (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1N} \\ p_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & & \\ p_{N1} & \cdots & & p_{NN} \end{pmatrix}$$

なる正方行列を以て、新旧基底系での表示間の変換は、

$$\vec{x} = P \cdot \vec{x}' \quad , \quad \therefore \vec{x}' = P^{-1} \vec{x} \quad (2.74)$$

と書ける」という事である^{*16}。

2.3.4 対角化基底系での「線形変換の行列表示」

次に、ベクトルの線形写像

$$\vec{y} = \hat{A} \cdot \vec{x} \quad (2.75)$$

の行列表現が、 $\{\vec{e}_j\}$ 系、 $\{\vec{v}_j\}$ 系のそれぞれで、

$$\vec{y} = A \cdot \vec{x} \quad (\{\vec{e}_j\}-\text{frame}) \quad (2.76)$$

$$\vec{y}' = A' \cdot \vec{x}' \quad (\{\vec{v}_j\}-\text{frame}) \quad (2.77)$$

^{*15} 実体としてのベクトル量の変換則を述べているのではなく、成分表記の変換規則を述べている点に注意。此の点が混同しやすいので、(2.73) 式のような「ベクトル様表記」よりも、(2.72) 式のような成分表記が好ましい。

^{*16} ここも実体としてのベクトル量の変換則を述べているのではなく、成分表記の変換規則を述べている点に注意。

と書かれるとする^{*17}。(2.74) を (2.77) に代入すると、

$$\vec{y}' = A' \cdot P^{-1} \vec{x}$$

で左辺にも (2.74) の規則を適用すれば、

$$P^{-1} \vec{y} = A' \cdot P^{-1} \vec{x} \quad (2.78)$$

となる。両辺に P を作用さす事で、

$$P \cdot P^{-1} \vec{y} = P \cdot A' P^{-1} \vec{x} , \quad \therefore \vec{y} = (P \cdot A' P^{-1}) \vec{x} \quad (2.79)$$

を得る。これと (2.75) とを比較すると、

$$A = P \cdot A' P^{-1} \quad (2.80)$$

を得る。したがって、

旧基底系において A で行列表現される線形変換は、新座標系では $A' = P^{-1}AP$ と行列表現される。

ということになる。

2.3.5 行列の対角化

次に §2.3.1 に述べたことから、「固有ベクトルで展開した表示系での行列表現」

$$A' = P^{-1}AP \quad (2.81)$$

は対角になる事が期待されるが、これを実際に確かめてみよう：(2.70) を思い出して、行列 P が固有ベクトルで

$$P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1N} \\ p_{21} & \ddots & & \\ \vdots & & & \\ p_{N1} & \cdots & & p_{NN} \end{pmatrix} = (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) \quad (2.82)$$

と書ける事を思い出して (2.81) を評価する。

$$\begin{aligned} AP &= (A\vec{v}_1, A\vec{v}_2, \dots, A\vec{v}_N) = (\lambda_1 \vec{v}_1, \lambda_2 \vec{v}_2, \dots, \lambda_N \vec{v}_N) \\ &= (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & & \\ 0 & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_N \end{pmatrix} = PD \end{aligned} \quad (2.83)$$

^{*17} (2.75) 式の \hat{A} は抽象的な演算子、(2.76) 式や (2.77) 式の A, A' は同じ \hat{A} に対する異なる座標系での表現行列である。同じものに対して表現が異なるので違う記号を使っている。

したがって両辺に p^{-1} を乗じて

$$P^{-1} \cdot AP = P^{-1} \cdot PD = D \quad (2.84)$$

となり、「固有ベクトルで展開した表示系での行列表現 $A' = P^{-1}AP$ 」が対角となる事が示された。

尚、行列式の「拡大率としての原義」から、

$$(\det A) = \prod_{j=1}^N \lambda_j \quad (2.85)$$

が期待される事を述べたが、これは、対角化に関する表式

$$P^{-1} \cdot AP = D \quad (2.86)$$

に、

$$\det [AB] = \det [A] \cdot \det [B] \quad (2.87)$$

を適用すれば、(2.85) が得られる。

第3章

微分方程式と波動

本節では、微分方程式が関連する基礎的概念の導入を行う。一つ目の事項は、微分方程式の固有値問題、もう一つの事項は、波動方程式の導入である。いずれも、情報系に進学してくる学生には馴染みの薄い事項である。固有値問題の項目では、解の形に「アタリ」をつけるという概念、境界条件が解の形と連動することに注意を喚起した。また、後半の波動方程式への前置きとして、「微分量間の関係式として支配法則を記述する」事の意味について注意を喚起した。後半の周期系の取扱いについては、情報系でも時間領域のフーリエ展開は馴染みのある事項であるが、時空を絡めた一般化や、係数の慣例については、物質科学で多用され、また記法も一貫しない場合が多いので、あらためて並立させて取り纏めたものである。

3.1 微分方程式と固有値問題 ♣

微分方程式とは「イコールを成立させるような未知関数を求める方程式」であり、普通の「イコールを成立させるような未知数を求める方程式」とは異なる。微分方程式に境界値の制限を与えると固有値問題になる。つまり、「境界値を満たすような固有値は何か?」という問題設定となる。微分方程式の段階では、未知関数の形に制限はなかったが、境界値問題の場合、未知関数に仮定する関数形を制限する。その結果、イコールを成立させる固有値にも制限が付く（離散固有値など）。我々の問題の場合、反対称性という「境界値」があって、かつ束縛状態を記述するような関数系に設定するという制限があり、それ故に固有値が制限される。

3.1.1 微分方程式/解にアタリをつけるという事

方程式と聞いて想起するのは中学以来、数学でお馴染みの「値に関する方程式」である。例えば、

$$3x = 6 \quad (3.1)$$

という方程式を解くと、「イコールを成立させる値」として $x = 2$ が得られる。一方、「イコールを成立させる関数を求めよ」という「関数に関する方程式」が以下のような微分方程式である：

$$\frac{d\Psi(x)}{dx} = 3\Psi(x) \quad (3.2)$$

この方程式は「微分したら自分自身に比例するような関数を求めよ」と読む。

x^3 を微分すると x^2 、 x^2 を微分すると x という風に、通常は元の関数とその導関数とは「棲む世界が異なる」。 x を長さだと考えれば、 x^3 は体積の世界に棲み、 x^2 は広さの世界に棲む。 (3.2) 式が要求しているのは、「微分しても同じ世界に棲み続けるような特別な関数を求めよ」という事である。指数関数の微分則

$$\frac{d}{dx} [e^{ax}] = a \cdot e^{ax} \quad (3.3)$$

を思い出せば、指数関数が「微分しても同じ世界に棲み続ける」という性質を有している事に気付く。そこで、 (3.2) 式の解として指数関数型の

$$\Psi(x) = A \cdot e^{ax} \quad (3.4)$$

とアタリをつけて代入すれば、

$$\frac{d\Psi(x)}{dx} = a \cdot A \cdot e^{ax} = a \cdot \Psi(x) \stackrel{!}{=} 3 \cdot \Psi(x) \quad (3.5)$$

$$\therefore a = 3 \quad (3.6)$$

となり、解は

$$\Psi(x) = A \cdot e^{3x} \quad (3.7)$$

と求められる事になる。

同様の考え方で、

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + 3\frac{d\Psi(x)}{dx} + 2\Psi(x) = 0 \quad (3.8)$$

といったものを解く事が出来る。「二階導関数、一階導関数と自分自身で適当に足し合わせると 0 になる」という事から、導関数と自分自身が同じ世界に棲むだろうというアタリを付けて (3.4) のように仮定して代入すれば、

$$a^2 + 3a + 2 = 0 \quad , \quad (a+2)(a+1) = 0$$

が得られるから、 $a = -1$ と $a = -2$ が可能な解となる。それぞれの解を $\Psi_1(x)$ 、 $\Psi_2(x)$ としたとき、

$$\Psi(x) = \Psi_1(x) + \Psi_2(x)$$

も解くべき微分方程式を満たすから（線形性）、これを一般解におくことで、

$$\Psi(x) = A \cdot e^{-x} + B \cdot e^{-2x}$$

と解く事ができる。

以上のような説明をすると、微分方程式は簡単なものに思えるが、例えば、

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + 3\frac{d\Psi(x)}{dx} + 2\Psi^2(x) = 0$$

などとなると途端に立ちゆかなくなる。この方程式の場合、「求めたい関数の自乗と導関数達が同じ世界に棲む」という話になるので、(3.4) のようなアタリの付け方は不適合で使い物にならない。簡単に答の関数系のアタリが付けられる場合はよいが、一般には、そのアタリの付け方が難しく、解析的に解ける微分方程式は極く限られたものになる^{*1}。

3.1.2 境界値と固有値問題

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \lambda^{(\text{given})} \cdot \Psi = 0 \tag{3.9}$$

という微分方程式を考えよう。後の議論のため、 $\lambda^{(\text{given})}$ として「 λ は所与の定数」という点を強調している。(3.4) のようなアタリが付くから、これを代入すれば、 $a^2 + \lambda = 0$ より

$$\Psi(x) = A \cdot e^{i\sqrt{\lambda} \cdot x} + B \cdot e^{-i\sqrt{\lambda} \cdot x} \tag{3.10}$$

と解ける。

^{*1} 定数係数の線形微分方程式については指数関数を推定関数形に据える処方で進められるが、係数が x の幕函数となる場合には、解の推定として級数解を据えて解く方策が取られる。この方法は特殊関数への自然な導入となる。

似たような問題設定で、「次の方程式

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \lambda^{(\text{unknown})} \cdot \Psi = 0 \quad (3.11)$$

の等式を満たし、境界条件

$$\Psi(\pi) = \Psi(0) = 0 \quad (3.12)$$

を満たすような関数 Ψ と λ を求めよ」という問題を考えよう。ここでは λ は「条件を満たすようなものを求めよ」という未知数である事に注意せよ。方程式はさっきと同じなので、(3.10) 式の解が (3.11) を満たす。更に $\Psi(0) = 0$ の境界条件より $A + B = 0$ がいえ、したがって、

$$\Psi(x) = A \cdot [e^{i\sqrt{\lambda} \cdot x} - e^{-i\sqrt{\lambda} \cdot x}] = C \cdot \sin[\sqrt{\lambda} \cdot x] \quad (3.13)$$

と解が限定される (係数 C は複素数)。ここで境界条件 $\Psi(\pi) = 0$ の方を考慮すると

$$\begin{aligned} C \cdot \sin[\sqrt{\lambda} \cdot \pi] &\stackrel{!}{=} 0 \\ \therefore \sqrt{\lambda} \cdot \pi &\stackrel{!}{=} k \cdot \pi, \quad k = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.14)$$

を得る。(3.11) 式では λ は未知数であるが、条件を満たすような λ は

$$\lambda = k^2 = 0, 1, 4, 9, \dots \quad (3.15)$$

という整数の自乗しか取り得ないという事である。したがって、この問題の答は、

$$\lambda = k^2, \quad \Psi(x) = C \cdot \sin(kx) =: \Psi_k(x) \quad (3.16)$$

という事になる。 Ψ_k の添え字 k の意味合いであるが、

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \lambda^{(\text{unknown})} \cdot \Psi = 0 \quad (3.17)$$

を満たす解は

$$\begin{aligned} k = 1 &; \quad \lambda = 1; \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \Psi = 0; \quad \Psi_{k=1}(x) = C \cdot \sin(x) \\ k = 2 &; \quad \lambda = 4; \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + 4 \cdot \Psi = 0; \quad \Psi_{k=2}(x) = C \cdot \sin(2x) \\ k = 3 &; \quad \lambda = 9; \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + 9 \cdot \Psi = 0; \quad \Psi_{k=3}(x) = C \cdot \sin(3x) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (3.18)$$

というように「 k でインデックス付けされるペア $\{\lambda(k), \Psi_k(x)\}_{k=1,2,\dots}$ 」が幾つかの可能なモードとして並立するという形となる。

再度、整理すると、「ある境界条件の下、

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\lambda \cdot \Psi \quad (3.19)$$

を成立させるような関数 Ψ と λ を求めよ」という問題では、この等式を成立させようのな λ は「とびとびの離散値」しか取り得ず、各々の離散値に対して $\{\lambda(k), \Psi_k(x)\}_{k=1,2,\dots}$ がペアになって等式を成立させるという事になった。

(3.19) 式を見ると「ある関数に微分演算を作用させたものが、自分自身に比例する」という事を意味しており、これを成立させる関数 Ψ を固有関数、 λ を固有値と呼ぶ^{*2}。境界値条件の設定が、固有値の取り得る範囲に関する制限を規定している事に注意したい。

3.1.3 基底関数展開と固有値問題

(3.19) 式は $\mu = -\lambda$ と書いて、

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = \mu \cdot \Psi(x) \quad (3.20)$$

となるが、 $(d^2/dx^2) = \hat{A}$ は線形演算子であり、その行列表現という話を §2 に展開した。今の場合、具体的にそれがどうなるかを見ておこう。今、ターゲットの関数を

$$\Psi(x) = \sum_l c_l \cdot \chi_l(x) \quad (3.21)$$

と「素性のいい関数達」 $\{\chi_l(x)\}$ で展開するのが定石である。これら関数達を**基底関数**と呼ぶ。

ベクトルの基底展開

$$\vec{x} = x_1 \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_2 + x_3 \vec{e}_3$$

を考えると、基底の直交性 $\langle \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j \rangle = \delta_{ij}$ があれば、展開係数達 $\{x_j\}$ が情報重複なく効率的な表現となった。このとき

$$x_k = \langle \vec{e}_k \cdot \vec{x} \rangle \quad (= x_l \langle \vec{e}_k \cdot \vec{e}_l \rangle = x_l \cdot \delta_{lk})$$

として展開係数を抽出できた。関数の基底関数展開についても同様に、

$$c_k = \langle \vec{\chi}_k \cdot \Psi \rangle$$

^{*2} 行列演算の固有値、固有ベクトルと同じ状況設定である。ここで、固有関数展開を経由して行列の固有値問題との対応を論じても良い。

として係数を抽出する形式にしたい。フーリエ展開の場合に

$$c_k = \frac{1}{L} \int_L dx \cdot e^{-i \cdot k \cdot x} \left(\sum_m c_m \cdot e^{i \cdot m \cdot x} \right) = \sum_m c_m \cdot \frac{1}{L} \int_L dx \cdot e^{i \cdot (m-k) \cdot x}$$

で

$$\frac{1}{L} \int_L dx \cdot e^{i \cdot (m-k) \cdot x} = \delta_{mk}$$

という直交性が効いていたことを思い出すと^{*3}、これは考えている問題の定義域で適宜される積分に対して、

$$\langle \chi_l | \chi_m \rangle := \frac{1}{L} \int_L dx \cdot \chi_l^*(x) \chi_m(x) = \delta_{lm} \quad (3.22)$$

といった基底関数系に対する規格直交性だと把握できる。

式 (3.21) を (3.20) に代入して

$$\sum_l c_l \cdot \frac{d^2}{dx^2} \chi_l(x) = \mu \sum_l c_l \cdot \chi_l(x) \quad (3.23)$$

となるが、次に「両辺に $\chi_k^*(x)$ を掛けて区間で積分」する：

$$\frac{1}{L} \int_L dx \cdot \left[\sum_l c_l \cdot \chi_k^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \chi_l(x) \right] = \frac{1}{L} \int_L dx \cdot \left[\mu \sum_l c_l \cdot \chi_k^*(x) \chi_l(x) \right] \quad (3.24)$$

この操作も定石で「両辺に $\chi_k^*(x)$ を掛けて区間で積分」とは、

$$\frac{1}{L} \int_L dx \cdot \chi_k^*(x) \times f(x) = \langle \chi_k | f \rangle \quad (3.25)$$

と書けるので、「 $\langle \chi_k |$ を左から掛ける」という言い方をする。この記法を使って、

$$\sum_l c_l \cdot \left\langle \chi_k \left| \frac{d^2}{dx^2} \chi_l \right. \right\rangle = \mu \sum_l c_l \langle \chi_k | \chi_l \rangle \quad (3.26)$$

となるが、 $\frac{d^2}{dx^2} = \hat{A}$ 、 $\langle \chi_k | \chi_l \rangle = \delta_{kl}$ を使って、

$$\sum_l c_l \cdot \left\langle \chi_k \left| \hat{A} \chi_l \right. \right\rangle = \mu \sum_l c_l \delta_{kl} \quad (3.27)$$

^{*3} $m \neq l$ では「周期関数を周期に亘って積分」する事になり、積分値は 0 となる。

と書ける。 $\left| \hat{A}\chi_l \right\rangle = \left| \frac{d^2}{dx^2}\chi_l \right\rangle$ とは、「 l 番目の基底関数を 2 階微分した関数」であり、これも同じ空間に棲む関数であれば、再度、基底関数達により、

$$\left| \hat{A}\chi_l \right\rangle = \left| \frac{d^2}{dx^2}\chi_l \right\rangle = \sum_k a_{kl} |\chi_k\rangle$$

と展開出来る^{*4}。基底の直交性を用いれば、この係数は

$$\langle \chi_i | \hat{A}\chi_l \rangle = a_{il}$$

と抽出できるので、(3.27) 式は、

$$\sum_l a_{kl} \cdot c_l = \mu \cdot c_k$$

となり、「 $A = \{a_{kl}\}$ を行列要素とした行列表現、 $\vec{c} = \{c_j\}$ のベクトル表現」を用いれば、

$$A \cdot \vec{c} = \mu \cdot \vec{c}$$

という「行列における固有値問題」に帰着する。

改めて、微分方程式における固有値問題と、行列代数での固有値問題とが基底関数展開を介して同一視されることに注意を喚起したい。

3.1.4 偏微分方程式の変数分離

偏微分方程式

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = 2 \frac{\partial u(x, t)}{\partial x}, \quad u(x, 0) = e^{3x} \quad (3.28)$$

を考える。解 $u(x, t)$ は時間にも空間にも依存する関数で、一般には両者の影響が複雑に絡み合っている可能性がある。ただ、その関数形が

$$u(x, t) = F(x)G(t) \quad (3.29)$$

と書けると仮定してしまえば、これを代入することで以下のように簡単に解ける：

$$\begin{aligned} F(x) \frac{\partial G(t)}{\partial t} &= 2 \frac{\partial F(x)}{\partial x} G(t) \\ \therefore \frac{dG(t)}{dt} \frac{1}{G(t)} &= 2 \frac{dF(x)}{dx} \frac{1}{F(x)} \end{aligned} \quad (3.30)$$

^{*4} 添字の振り方について、§2.1.3 の末尾でのコメントに注意。

と出来て、「左辺は t のみ、右辺は x のみの関数」だから、これらは定数でしか可能性はとれず、

$$\frac{dG(t)}{dt} \frac{1}{G(t)} = 2 \frac{dF(x)}{dx} \frac{1}{F(x)} = \lambda \quad (3.31)$$

と定数 λ に置くことで、

$$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{\lambda}{2} \cdot F(x) \quad , \quad \frac{dG(t)}{dt} = \lambda \cdot G(t) \quad (3.32)$$

より、

$$F(x) = A \cdot \exp \left[\frac{\lambda}{2} \cdot x \right] \quad , \quad G(t) = B \cdot \exp [\lambda \cdot t] \quad (3.33)$$

を経て、

$$u(x, t) = F(x) G(t) = AB \cdot \exp \left[\lambda \left(\frac{x}{2} + t \right) \right] \quad (3.34)$$

となり、初期条件

$$u(x, 0) = AB \cdot \exp \left[\lambda \left(\frac{x}{2} \right) \right] = e^{3x} \quad (3.35)$$

から積分定数が

$$AB = 1 \quad , \quad \lambda = 6 \quad (3.36)$$

と定まり、最終的に

$$u(x, t) = \exp \left[6 \left(\frac{x}{2} + t \right) \right] \quad (3.37)$$

を得る。

変数分離 (separation of variables) 出来る場合には、多変数偏微分方程式も一変数微分方程式の連立に分離出来るという処方を覚えておくこと。。

3.2 波面の記述・波動方程式

3.2.1 微分方程式で現象を記述すると言う事

例えば上田君と林君が、夫々ボールを投げたとすると、その軌跡は投げた人ごとに異なるだろう。現代科学を知っている我々からすれば、個別の軌跡は違うが、それらは全て同じ支配法則に従っていることを知っているが、現代科学の素養がない人にとっては、「軌跡が違うんだから、違う現象だろう」と思う向きもあるだろうし、そうではないと薄々

思っていても、それにキチンと反論することは出来ないだろう。「夫々異なる個別の事象」と「それらを支配する同一原理」というのを、どう把握すればよいのだろうか。

力学の問題についていえば、支配法則はニュートンの方程式であって、上田君とか林君といった個別事象とは、方程式に与える初期条件（もっと一般的には境界条件）の差異である。支配方程式は二階の微分方程式で書かれていて、したがって「方程式を個別事象に即して解く」ときに二階分の積分が必要なため、積分定数として、関数値と一階導関数値の境界値が現れる。これが「個別事象毎の初期位置と初速度」に相当し、その差異故に、個別の軌跡が異なるというわけである。ここに、

個別事例毎の差異 → 積分定数の違い、
共通の支配法則 → 微分量間に成立する関係のみで記述。

という形式が採られることにより、「微分という操作によって個別事象の特徴たる積分定数が洗い流されて、本質的な共通法則のみが記述される」という事がわかる。ダイナミクスという述語の本義の一端といえる。

3.2.2 変化量の記述/偏微分と鎖則

ある変量が時間に依存する事を $x(t)$ と書き、その変化量が $dx(t)/dt$ と表現されるのであった。今、例えば、2つのホースから水が流入出する水槽があり、各々のホースからの流量を f_1, f_2 として、水槽の水位を h とすれば、水位は $h(f_1, f_2)$ と書けるだろう。各ホースの流量が時間変動するとして、 $h(f_1(t), f_2(t))$ という時間依存性から、

$$h(f_1(t), f_2(t)) = h(t)$$

として「水槽の水位のトータルの時間依存性」が記述される。此の時に、 $\frac{dh(t)}{dt}$ を評価する事を考える。そうすると、

$$\text{トータルの変動分} ; \frac{dh(t)}{dt} = (f_1(t) \text{を通じた変動分}) + (f_2(t) \text{を通じた変動分})$$

となるが、

$$\begin{aligned} & (f_1(t) \text{を通じた変動分}) \\ &= [h(f_1, f_2) \text{において } f_1 \text{の変動が } h \text{にどれくらい響くか}] \\ &\quad \times [f_1 \text{自体の変動分は如何程か}] \end{aligned}$$

$$= \frac{\partial h}{\partial f_1} \times \frac{\partial f_1}{\partial t}$$

となり、 f_2 についても同様で結局、

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{\partial h}{\partial f_1} \frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial f_2} \frac{\partial f_2}{\partial t}$$

となる。これは丁度、「 ∂f_1 が分子と分母で打ち消す」という素朴な形式的感覚^{*5}で眺めると「記号的に自然」な記法となっている(鎖則といふ)。

より一般に、多変数を通じた依存性 $h(t) = h(f_1(t), \dots, f_N(t))$ に対しても、

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{\partial h}{\partial f_1} \frac{\partial f_1}{\partial t} + \dots + \frac{\partial h}{\partial f_j} \frac{\partial f_j}{\partial t} + \dots + \frac{\partial h}{\partial f_N} \frac{\partial f_N}{\partial t}$$

が成り立つ。

次に、「 f_1, f_2 の2つのホースと繋がる水槽」がゴム風船のようなものでできていて、水槽自体も時間とともに膨らんだり縮んだりして水位に影響を与える場合を考える。この場合、水位の時間変動は $h(t) = h(t, f_1(t), f_2(t))$ となる。引数 $(t, f_1(t), f_2(t))$ の最初の t は水槽「自体」の時間変動という「陽な時間依存性」、後の2つ $(f_1(t), f_2(t))$ は、ホースを介した間接的な「陰な依存性」を表す。この場合の時間変動は、

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial f_1} \frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial f_2} \frac{\partial f_2}{\partial t}$$

と書ける。左辺の全微分記号 $dh(t)/dt$ と、右辺の偏微分記号 $\partial h/\partial t$ との違いに注意すること。偏微分記号の方は「陽な依存性のみを通じた寄与」をカウントし、全微分記号は「陽、陰とりませた全てのチャネルからの変動分」を意味する。

3.2.3 波動方程式

波動とは「ある波形 $f_1(x)$ が形を保ったまま進むこと」である。これをどう数理表現するかを考える。

時刻 $t = 0$ において $y = f_1(x)$ で記述する波形が、 x 軸に沿って速度 v で右向きに此の波形が進むとする。改めて $y = f(x)$ という形式は「ある点 x に着目した時に、そこでの

^{*5} dy/dx といった微分記号は、元来が「変化量をこう表す」として導入したものだったので、これを単純な割り算だと思って、「分子分母で打つ消す」といった記号的感覚が正しいと期待してはならないものである。ただ、分子分母を使った此の記法(ライプニッツ記法)は、記号論的感覚がよく成立する絶妙な記法である(例えば、 $dz/dt = (dz/dy)/(dt/dy)$ など)。「意味論的に」、「記号論的に」といった感覚を対置できる事が重要である。数学では、しばしば「意味論的にキチンと証明できる関係」が「記号論的に自然に期待される」ように巧妙に記号体系を構築される事が「美しい事」の一つとされる。尚、ライプニッツの記号については、その証明の元を辿って行くと、微分の定義が「割り算の極限値」となっていて、大概、極限記号を分けて良いとか、外に出して良いという状況が成り立つので、それで割り算の場合の性質を受け継ぐ事から来ている。

値 y は...」という「定点観測」での記載となっていることを思い出す。そうすると、 t の経過時間の後、波形が右方向に向かって動いているというのは、「同じ定点で観測される y 値」は、「 $t = 0$ のとき x よりも vt だけ左側にあった y 値が、時刻 t で x の位置に来た」ということである。したがって「波形 $f_1(x)$ の引数が x 方向に

$$x \rightarrow (x - v \cdot t) \quad (3.38)$$

とシフトして $f_1(x - v \cdot t)$ する事が「波形が t にしたがって右向きに進むこと」の数理表現となる。

一般に左向きに進む波動も含めて、波動とは、

$$\xi(x, t) = f_1(x - v \cdot t) + f_2(x + v \cdot t) \quad (3.39)$$

と表現される関数の時間変化ということになる。

§3.2.1 に述べたように、関数のレベルで波動を記述するのではなく、微分方程式として「個別事象たる積分定数」を洗い流した形で記述したい。 (3.39) を解に持つ微分方程式を波動方程式と呼ぶ。この方程式は、 (x, t) を引数とする関数を記述するものなので、時間微分と空間微分とが混ざったものであり、答を先にいえば、

$$\frac{\partial^2 \xi(x, t)}{\partial t^2} = v^2 \cdot \frac{\partial^2 \xi(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.40)$$

が「波動のダイナミクスを記述する方程式」(波動方程式) となる。発見的には、 (3.39) が (3.40) を満たすので、これが「 (3.39) を解にもつ波動方程式」だという説明になる。

もう少し発見的でない議論を進めると以下のようになる⁶。波動の数理記述で特徴的なのは、2 変数関数

$$\xi(x, t) = f_1(x - v \cdot t) + f_2(x + v \cdot t) \quad (3.41)$$

が本質的には「1 変数関数 $f_j(x)$ の引数の中に 2 変数が収まっている」という形をもつ点にある。この「特徴」を微分量関係で記述すれば良く、これを目的にする。その特徴抽出

⁶ 本書旧版での波動方程式の導出、すなわち、「波動関数の要請とは、

$$\frac{\partial^2 \xi(\chi, \tau)}{\partial \chi \partial \tau} = 0$$

を要請する事と等価である」という話から切り出すやり方は、今ひとつハギレの悪いものであるが、出典は有山著「振動・波動」、さらに辿ると、カンパニエーツの教科書まで遡ることが出来る。これに替わる導出や説明というのはなかなか見当たらず、殆どの教科書は弦の振動を物理にしたがって方程式を書き下し、それが連続極限で波動方程式になることを以て、波動方程式を導入するスタイルである。此処での導入は筆者オリジナルである。

に向けた方針として「 ξ の時間に関する偏微分も、空間に関する偏微分も、どこかまで高次に掘り進めていけば、必ず

$$\xi(x, t) = \xi(x \pm vt) = \xi(\eta) \quad (3.42)$$

の 1 変数 η の所で『出会いははず』で、何らかの係数を以て等号で結ばれるはず』という見通しを立てる。

時間微分、空間微分をとると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} &= \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = \pm v \frac{\partial \xi}{\partial \eta}, \\ \frac{\partial \xi}{\partial x} &= \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \end{aligned} \quad (3.43)$$

となるから、 $\frac{\partial \xi}{\partial \eta}$ を介して

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta} = \right) \quad \frac{\partial \xi}{\partial x} = \pm \frac{1}{v} \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (3.44)$$

が所望の関係式に見える。ただ、これだと \pm の複号が「個別事情」を残しているので、この複号がなくなるような記載にしたい。

そこで更に微分を進めて複号が現れないようにする⁷。時間 2 階微分、空間 2 階微分をとると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\pm v \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \right) \\ &= \pm v \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \xi}{\partial t} = \pm v \frac{\partial}{\partial \eta} (\pm v \frac{\partial \xi}{\partial \eta}) = v^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial \eta^2}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta} \right) = \frac{\partial^2 \xi}{\partial \eta^2}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

となるから「実質的な 1 変数 η に関する導関数」 $\frac{\partial^2 \xi}{\partial \eta^2}$ を共通点として、

$$\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial \eta^2} = \right) \quad \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad (3.47)$$

⁷ 複号を除く方策として両辺を二乗してしまうという方策も思いつくが、自乗量は線形性を失うので、重ね合わせが成立する現象の記述には向かない。したがって、微分を高次にすすめることで複号を除く方策をとる。

とまとまる事で波動方程式が得られる事がわかる。2階微分の段階で繋ぐのは「1階微分だと複号が残るため」で、この個別事情を洗い流すために2階微分までとったという事である。

3 次元波動の場合には、一般の位置ベクトル表記 \vec{r} から「波の進む方向軸を抽出」し、それをさきの「1次元波動の定式化に現れた x に部分に代入する」ということをすればよい。

今、波の進む方向が3次元空間中の方向余弦 $\hat{\vec{u}}$ で規定される場合、「位置ベクトル \vec{r} から波の進む方向軸を抽出」というのは、 $\vec{r} \cdot \hat{\vec{u}}$ として行えるから、「1次元波動での x 」を

$$x \rightarrow \vec{r} \cdot \hat{\vec{u}} \quad (3.48)$$

として置き換えれば良く、

$$\xi(x, t) = \xi(x \pm v \cdot t) \quad (3.49)$$

を

$$\xi(\vec{r}, t) = \xi(\vec{r} \cdot \hat{\vec{u}} \pm vt) = \xi(u_x x + u_y y + u_z z \pm vt) = \xi(\eta) \quad (3.50)$$

と変更すれば良い。この場合、1次元波動方程式を導いた場合と同じ思想で「 x に関する偏微分、 y に関する偏微分、 z に関する偏微分、時間偏微分が何処かの η に関する高階微分として出会うはず」と考えて、それらを結びつけることすれば良い。

時間微分の評価部分は1次元波動の場合と変わらないとして、空間微分の評価に少し修正を施せば良い。例えば x に関する微分は「方向余弦の係数 u_x が微分を1回行う毎に現れる」という変更を受けて、

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = u_x^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial \eta^2} \quad (3.51)$$

となり、他の方向についても同様故、

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} = u_y^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial \eta^2}, \quad \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} = u_z^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial \eta^2} \quad (3.52)$$

となる。方向余弦の大きさが $(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) = 1$ である事から、

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} = (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) \frac{\partial^2 \xi}{\partial \eta^2} = \frac{\partial^2 \xi}{\partial \eta^2} \quad (3.53)$$

とまとめ、あとは(3.45)の時間微分の結果と等置して、

$$\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial \eta^2} = \right) \quad \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \quad (3.54)$$

を経て、最終的に

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \nabla^2 \xi \quad (3.55)$$

を得る。これが3次元版の波動方程式である。

改めてまとめると、波動 $\xi(x, t) = f_1(x - v \cdot t) + f_2(x + v \cdot t)$ は、方程式

$$\frac{\partial^2 \xi(x, t)}{\partial t^2} = v^2 \cdot \frac{\partial^2 \xi(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.56)$$

の解になっていて、したがって、波動のダイナミクス表現（事例の個別性を洗い落とした変化量間の量的関係）が、上記の波動方程式という事になる。改めて、波動の特質として「2変数 (x, t) が、実質的には1変数 $\eta = (x \pm v \cdot t)$ で変量を支配する」という事情がダイナミクスとして数理表現されたものである点を意識しておくこと。

3.3 周期的波動の記述

3.3.1 位相角と波数

周期関数 $f(x)$ とは、

$$f(x + L) = f(x) \quad (3.57)$$

を満たす関数として表現される。この事情を、三角関数の位相角 θ を用いて、「 x が L だけ進む事」を「位相角 $\theta(x)$ が 0 から 2π まで一回りして戻る事」として

$$f(x) \sim \exp[i\theta(x)] \quad (3.58)$$

と把握出来るよう表現するのがフーリエ^{*8}解析の基本的着想である。位相角 $\theta(x)$ を x に比例するよう

$$\theta(x) = \frac{2\pi}{L}x \quad (3.59)$$

とすれば、

$$\begin{aligned} f(x + L) &\sim \exp[i\theta(x + L)] = \exp\left[i\frac{2\pi}{L}(x + L)\right] \\ &= \exp\left[i\frac{2\pi}{L}x\right] \exp[i \cdot 2\pi] = \exp\left[i\frac{2\pi}{L}x\right] \end{aligned} \quad (3.60)$$

^{*8} ジャン・バティスト・ジョゼフ・フーリエ / Jean Baptiste Joseph Fourier/1768年3月21日 - 1830年5月16日 / フランス。

となり、「 x が L だけ進む事」が「位相角 θ が 0 から 2π まで一回りして戻る事」として、
「 x の周期性を、位相角の回転に関する周期性として数理表現」出来る。ここで、

$$\theta(x) = \frac{2\pi}{L}x =: k \cdot x \quad (3.61)$$

の k を**波数**という。これは空間周波数である。波数とは、「周期 L を持つ x に対して波数 k を乗ずることで、呼応する位相角に変換してくれるもの」である。同様に時間周波数について確認しておくと、これは、「周期 T を持つ t について、周波数 ω を乗ずることで、呼応する位相角に変換してくれる」というのが時間周波数であった。

3.3.2 波動の位相角表現

波面の伝搬は、

$$x \rightarrow (x \pm v \cdot t) \quad (3.62)$$

という数式置換で表現されたが、これと周期性の表現

$$f(x) \sim \exp[i\theta(x)] \quad , \quad \theta(x) = \frac{2\pi}{L}x \quad (3.63)$$

とを統合すれば**周期的波動の数理表現**を得ることが出来る。これは、

$$\theta(x) \rightarrow \theta(x \pm v \cdot t) = \theta(x, t) \quad (3.64)$$

という拡張であり、位相角は、この場合

$$\theta(x, t) = \theta(x \pm v \cdot t) = \frac{2\pi}{L}(x \pm v \cdot t) = k \cdot (x \pm v \cdot t) \quad (3.65)$$

となる。

ある地点 $x = \bar{x}$ を固定して、周期的波動 $f(\bar{x}, t)$ の値を観測していれば、これは周期 T の時間変動となり、

$$f(\bar{x}, t + T) = f(\bar{x}, t) \quad (3.66)$$

となるハズで、このとき、

$$\theta(\bar{x}, t + T) = k \cdot (\bar{x} \pm v \cdot (t + T)) = \theta(\bar{x}, t) \pm k \cdot v \cdot T \quad (3.67)$$

で、(3.66) 式が成立するには、剰余が $k \cdot v \cdot T = 2\pi$ となって欲しいから、これは時間振動で用いている時間周波数 $\omega T = 2\pi$ と一致すべきで、したがって、

$$\omega = k \cdot v \quad (3.68)$$

となる。結局、

$$\begin{aligned}\theta(x, t) &= \theta(x \pm v \cdot t) = \frac{2\pi}{L} (x \pm v \cdot t) \\ &= k(x \pm v \cdot t) = k \cdot x \pm \omega \cdot t\end{aligned}\quad (3.69)$$

で、 x 方向に進む周期的波動は、

$$f(x, t) \sim \exp[i \cdot \theta(x, t)] = \exp[i(k \cdot x \pm \omega \cdot t)] \quad (3.70)$$

となる。

3次元の場合には、 $x = \hat{\vec{u}} \cdot \vec{r}$ を代入して、

$$f(\vec{r}, t) \sim \exp\left[i\left(k \cdot \hat{\vec{u}} \cdot \vec{r} \pm \omega \cdot t\right)\right] \quad (3.71)$$

となるが、

$$\vec{k} := k \cdot \hat{\vec{u}} \quad (3.72)$$

として**波数ベクトル**を定義して、

$$f(\vec{r}, t) \sim \exp\left[i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} \pm \omega \cdot t\right)\right] \quad (3.73)$$

となる。複号のうちマイナスの方が「正方向に進む波」であったから、正方向に進む波動は、したがって、

$$f(\vec{r}, t) \sim \exp\left[i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega \cdot t\right)\right] \quad (3.74)$$

となる。

第Ⅱ部

連續場の六文銭

本章での到達目標は二つある。一つはポテンシャル場という考え方の導入、二つ目は極座標でのラプラシアンの表現である。子曰く、情報系学生に電子状態計算を講じようと思っても「逆自乗の力に対するポテンシャルは $1/r$ であるから...」といったところで「ポテンシャルって何ですか？」というところで躊躇してしまうため先に進めない^{*9}。

量子力学に限らず、物理学の各項目は「大きな山」のようなものであり、色々な異なる登山ルートを何度も色々経験する事によって、はじめて全体像が見えてくるといったものである^{*10}。子曰く、基礎学力習得の段階で成功体験を積んだ事のない学生層には、この事があまり理解されてないように感じる。「何を何処までやったら量子力学が理解出来た」という事になるのか？そのためのステージクリア的な課題を具体的に提示して欲しい」という相談を受けると、気持ちは分からなくもないが、少し啞然とするものである^{*11}。とはいえ、「ステージクリア的な課題」として、「水素原子のシュレーディンガ方程式の解法」は、多くの教科書で懇切丁寧に解説されているから、その数式導出を丁寧に辿って、 $1s, 2p, 3d, \dots$ といった準位構造を理解するという事を提示した。なかなか好適な課題であると思ったし、当の学生も「わかりました頑張ります。ゼミでまとめを発表します」と奮闘して退室したのである。しかし、何週間待っても事は進まず、聞いてみると極座標系でのラプラシアン表式のところでチンパンカンパンとのことであった。このような背景から、一般化座標での扱いを本章の二つ目のゴールとして据えた次第である。

^{*9} もっといえば「万有引力って逆自乗だよね？」といつても「????」となる学生がいることも事実である。

^{*10} 特に量子力学に関しては、その性格が強い。

^{*11} さらに子曰く「恐らく、或る知識体系を習得するという事に関して、ゲームの1面クリア、2面クリアという世界観が強く根付いてしまっているのかもしれない。」

第4章

場の積分と微分

場という概念を殆ど意識したことが無い学生層に、「場の数理をベースとした諸学問」について自習を促しても此れは殆ど機能しない。通常なら数行の説明で済むような「場」という考え方」についても、「それが定着していない状況は想像以上である」事に覚悟すべきである。スカラ場やベクトル場の解説をして「うんうん、なるほど」と頷く学生に、「温度はスカラ場かベクトル場か?」と質問すると、暫く悩んで「ベクトル場」と答える絵面は毎年のごとく繰り返される。「等高線の混んでいる処、すいている処では、何方が勾配がきついか?」という問にも、悩んだ末に「すいているところ」と答える学生も毎年存在するのである。

ベクトル場やスカラー場、多粒子系における場やポテンシャルといった諸概念は、「記述対象をどう数理モデリングするか」という意味付けにおいて、教育的にも重要な地位を占めるものと考えられる：温度や高度、気圧などの空間分布は、空間の一点 $\vec{r} = (x, y, z)$ を指定したとき、その各一点上でスカラ値を持つ関数 $\phi(\vec{r}) = \phi(x, y, z)$ として抽象化出来る。これを**スカラ場**と云う。風向や力場などの空間分布は、同様に、空間の一点 $\vec{r} = (x, y, z)$ を指定したとき、その各一点上で定まるベクトルとして、ベクトル関数 $\vec{A}(\vec{r}) = \vec{A}(x, y, z)$ として抽象化出来る。これを**ベクトル場**と云う^{*1}。

ミクロ電子シミュレーションの入力指定を理解するに際し、ベクトル解析の $\nabla\phi(\vec{r})$ 、 $\nabla\vec{A}(\vec{r})$ 、あるいは $\nabla \times \vec{A}(\vec{r})$ といった量が頻出する。これらの持つ意味について自然な導入を行い、数理操作に慣れておく必要がある。「経路に亘る積分」、「表面積に亘る積分」と

^{*1} こうした初等的・直感的な導入で、まずは本章で述べるような在る程度の枠組みに習熟した後、改めて「座標空間上に敷かれる場」という概念を再整理しアップデートさせる。そこでは「記述座標変換に対して、当該の場は、どのような変換を受けるか」という性質に基づいて場を整理し、その性質に基づいた解析により、更に新しい知見を得ることが出来る。このステージにおいて「座標変換に対して不变な場」をスカラ場、「座標変換と同じ変換法則で変換される場をベクトル場」と再定義される。こうした定義付けに沿って、テンソル場やスピノル場といったものが導入される。

といった抽象的な記法に対して、これを多重積分で具体的に評価する記法の定義についても学ぶ。

4.1 場の積分

空間中の各点にベクトル場やスカラー場が付随するので、「ある軌跡に沿って、これら場の量を積分する」、「ある領域に亘って、これら場の量を積分する」といったコンセプトが発生する。これらをオペレーションとして、どう定式化するかというのが本章の主題となる。

4.1.1 軌跡の記述と線積分

「場の量を軌跡 C に沿って積分する」というコンセプト

$$\int_C \phi(\vec{r}) \cdot \textcolor{red}{ds} , \quad \int_C \vec{A}(\vec{r}) \cdot \textcolor{red}{d\vec{r}} \quad (4.1)$$

を定式化したい。まず、3次元空間中の軌跡 C は、

$$\vec{r}(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \\ z(t) \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

と「1パラメタによる記述」として数理表現できる。軌跡が1次元である事に呼応して1パラメタとなる。

軌跡上の各時刻における各点 $\vec{r}(t)$ に対して、スカラ場 $\phi(\vec{r})$ やベクトル場 $\vec{A}(\vec{r})$ が付随し、これら量が軌跡に沿って変化する。したがって、通常の1次元積分の拡張として、軌跡に沿ったスカラ場の積分を考えることが出来る：軌跡 C に沿った微小線素は、三平方の定理から、

$$\begin{aligned} ds &= \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2} = \sqrt{\left(\frac{dx}{dt} \cdot dt\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \cdot dt\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \cdot dt\right)^2} \\ &= dt \sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2} \\ &= dt \left| \frac{d\vec{r}}{dt} \right| \end{aligned} \quad (4.3)$$

と書けるから、微小線素 ds は、微小時間変化 dt 、および、その間のベクトルの微小変化 $d\vec{r}$ とで、

$$ds = dt \left| \frac{d\vec{r}}{dt} \right| \quad (4.4)$$

と書ける。そこで「スカラ場の、軌跡に沿った線積分」は、

$$\int_C \phi(\vec{r}) \cdot \textcolor{red}{ds} := \int_{t_1}^{t_2} \phi(x(t), y(t), z(t)) \cdot \textcolor{red}{dt} \left| \frac{d\vec{r}}{dt} \right| \quad (4.5)$$

という「通常の積分による具体的算法」として定義できる。

次に軌跡に沿ったベクトル場の線積分を考える。(4.4) 式に現れた

$$ds \sim (d\vec{r}/dt)dt \sim d\vec{r}$$

という量に対して、 $\frac{d\vec{r}}{dt} \cdot dt$ の「ベクトルとしての方向」が軌跡の接線方向となる事が以下のようにして示せる： $\vec{r}(t + dt)$ をテーラー展開する：

$$\vec{r}(t + dt) \approx \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}}{dt} dt$$

したがって、

$$[\vec{r}(t + dt) - \vec{r}(t)] = \frac{d\vec{r}}{dt} dt \quad (4.6)$$

である。上式左辺は、図的には「 $\vec{r}(t)$ の矢先」と「 $\vec{r}(t + dt)$ の矢先」とを結ぶベクトルで、軌跡に沿った接線となるから、

$$\frac{d\vec{r}}{dt} dt \text{ は、軌跡 } \vec{r}(t) \text{ に沿った接線方向を持つ。} \quad (4.7)$$

となる。

そうすると、

$$\vec{A}(\vec{r}) \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} dt$$

は「ベクトル場 $\vec{A}(\vec{r})$ の、微小線素 $d\vec{r}$ に沿った射影成分」と解釈される量である。上式の dt を形式的に通分した記法を使って、この「軌跡に沿ったベクトル場の射影成分の積分」を

$$\begin{aligned} \int_C \vec{A}(\vec{r}) \cdot \textcolor{red}{d\vec{r}} &:= \int_{t_1}^{t_2} \begin{pmatrix} A_x(t) \\ A_y(t) \\ A_z(t) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dx(t) \\ dy(t) \\ dz(t) \end{pmatrix} \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \{A_x(t)dx(t) + A_y(t)dy(t) + A_z(t)dz(t)\} \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ A_x(t) \frac{dx}{dt} dt + A_y(t) \frac{dy}{dt} dt + A_z(t) \frac{dz}{dt} dt \right\} \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ A_x(t) \frac{dx}{dt} + A_y(t) \frac{dy}{dt} + A_z(t) \frac{dz}{dt} \right\} dt \end{aligned} \quad (4.8)$$

という算法として定義できる。

4.1.2 曲面の記述と面積分

次にスカラ場やベクトル場の、面 S に亘る積分（面積分）

$$\int_S \phi(\vec{r}) \, dS \quad , \quad \int_S \vec{A}(\vec{r}) \cdot d\vec{S} \quad (4.9)$$

の算法を定式化したい。「1 パラメタでの 1 次元軌跡の記述」を拡張すれば、曲面は $\vec{r}(u, v)$ という 2 パラメタで規定出来る。1 つのパラメタを固定して、もう片方だけを変化させたとき、1 次元軌跡と同じ議論により、夫々の変化分 $(\partial \vec{r}/\partial u)du$ 、 $(\partial \vec{r}/\partial v)dv$ は、夫々の方向の沿った曲面上の接線ベクトル（2 本の接平面上のベクトル）となる。したがって、これらの外積は、

$$\frac{\partial \vec{r}}{\partial u} du \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial v} dv = \left(\frac{\partial \vec{r}}{\partial u} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial v} \right) dudv \quad (4.10)$$

は、接平面の 2 本のベクトルに直交した「曲面上の法線ベクトル」となる。此れを

$$d\vec{S} = \left(\frac{\partial \vec{r}}{\partial u} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial v} \right) dudv, \\ dS = \left| d\vec{S} \right| = \left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial u} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial v} \right| dudv \quad (4.11)$$

と書き、 $d\vec{S}$ を面素ベクトルと云う。 $d\vec{S}$ の絶対値は微小面積要素で、その方向は面の法線方向を向く。

2 パラメタの変化に応じて、面 $\vec{r}(u, v)$ 上の各点にスカラ場 $\phi(\vec{r})$ やベクトル場 $\vec{A}(\vec{r})$ が付随し、面上で面に沿って変化する。曲面上の全ての点は、 (u, v) を用いて規定されるので、面上に亘る積分は、 $dudv$ に亘る 2 重積分で書けるが、「面上での積分」に即して、 du や dv だけの変化分に呼応する「面上での微小変化分」に換算する必要があり、それが上式の微小面素に相当するから、所望の「面積分」は、通常の二重積分の拡張として、(4.11) を用いて、

$$\int_S \phi(\vec{r}) \, dS := \int_{u_1}^{u_2} \int_{v_1}^{v_2} \phi(x(u, v), y(u, v), z(u, v)) \left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial u} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial v} \right| dudv \quad (4.12)$$

と書ける。これを面に沿ったスカラ場の面積分として「その算法を定義する記法」とする。また、ベクトル場の面積分は

$$\int_S \vec{A}(\vec{r}) \cdot d\vec{S} := \int_{u_1}^{u_2} \int_{v_1}^{v_2} \vec{A}(\vec{r}(u, v)) \cdot \left(\frac{\partial \vec{r}}{\partial u} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial v} \right) dudv \quad (4.13)$$

と算法が定義され、内積の位置に注意すれば、ベクトル場 $\vec{A}(\vec{r})$ の、微小面の法線方向成分が面に亘って積算されたものに相当する事が理解される。

4.2 スカラ場の微分

以上、ベクトル場の積分について述べた。次に**場の微分**について述べる。まず、スカラ場の微分について述べ、次いでベクトル場の微分について述べる。

空間3次元 $\vec{r} = (x, y, z)$ 中に定義される関数 $\phi(\vec{r}) = \phi(x, y, z)$ を考えると、1変数の微積の場合と較べて、

$$\frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x}, \quad \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial y}, \quad \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial z} \quad (4.14)$$

とバリエーションが増える。

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial y} \\ \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \cdot \phi(\vec{r}) = \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) \quad (4.15)$$

と書き、演算子 $\vec{\nabla}$ をナブラと呼ぶ。 $\vec{\nabla} \phi(\vec{r})$ は $\phi(\vec{r})$ が与えるポテンシャル面の、位置 \vec{r} における最大勾配方向を向いた勾配ベクトルとなる (\rightarrow §4.2.1 に示す)。より抽象化したベクトルの定義では、ベクトルやスカラ、あるいはテンソルとは、空間の座標変換に対しての変換則で分類・定義される。この定義に沿うと $\vec{\nabla}$ はベクトルとなり、通常のベクトルと同一視した扱いが正当化される^{*2}。

4.2.1 スカラ場の法線ベクトル

$\varphi(x, y, z) = C$ の等ポテンシャル面を

$$\vec{r} = (x, y, z(x, y)) \quad (4.16)$$

と書くとき其の法線ベクトルを求めたい。これは曲面 $z = z(x, y)$ を与える位置ベクトル (4.16) に対して、曲面 $z = z(x, y)$ 上の法線ベクトルが

$$\vec{n} \propto \left(\frac{\partial \vec{r}}{\partial x} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial y} \right) \quad (4.17)$$

^{*2} 抽象化したベクトルの定義については、「量子コンピューティング六文錢」§ 7.3.2 にまとめてある。他著では例えば、レリー・ホブソン・ベンス §26 や山本著「解析力学」§1.5 を参照。初等的で分かりやすい説明は応用群論 §2.3 にある。またナブラなどの変換則に関して、一番的をついた解説は小松著 §2.9 に見いだせる。

と与えられる事^{*3}を用いればよい。(4.16) より、

$$\frac{\partial \vec{r}}{\partial x} = \left(1, 0, \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial \vec{r}}{\partial y} = \left(0, 1, \frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \right) \quad (4.18)$$

であるから、

$$\left(\frac{\partial \vec{r}}{\partial x} \times \frac{\partial \vec{r}}{\partial y} \right) = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ 1 & 0 & \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \\ 0 & 1 & \frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \\ -\frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

を経て、

$$\vec{n} \propto \left(-\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}, -\frac{\partial z(x, y)}{\partial y}, 1 \right) \quad (4.20)$$

となる。

以上は一般的な曲面について成立する事項であるが、次に、この曲面が等ポテンシャル面であるという事実を取り入れて、(4.20) 式に代入する $(\partial z/\partial x)$, $(\partial z/\partial y)$ を具体的に評価して更に話を進める。これらは、等ポテンシャル面

$$\phi(x, y, z(x, y)) = C \quad (4.21)$$

の両辺を x, y で夫々微分すると、

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{\partial \phi}{\partial x} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^{-1} \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial y} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{\partial \phi}{\partial y} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^{-1} \quad (4.23)$$

として得ることができて、したがって、

$$\begin{aligned} \vec{n} &\propto \left(-\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}, -\frac{\partial z(x, y)}{\partial y}, 1 \right) \\ &= \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^{-1}, \frac{\partial \phi}{\partial y} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^{-1}, 1 \right) \\ &\propto \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}, \frac{\partial \phi}{\partial y}, \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = \vec{\nabla} \phi \end{aligned} \quad (4.24)$$

となり、 $\vec{\nabla} \phi$ が等ポテンシャル面 $\phi(\vec{r}) = C$ の法線ベクトルを与えるという事が分かる。

^{*3} 「 $A \propto B$ 」という記法は「 A は B に比例する」という意味である。

4.2.2 スカラ場の方向微分

前節では、或る値一定の等ポテンシャル面を想起して、 $\vec{\nabla}\phi$ が等ポテンシャル面の法線を与える事を見た。次に、こうした数々の等ポテンシャル面を突き抜ける曲線経路を考え、その経路に沿ったポテンシャル値の変化を想起してみよう。二次元の例で言えば、地図の等高線に相当するが、等高線の混んだ所は勾配がきついという事を思い出したい。3 次元空間中の等ポテンシャル面についても、面が混んでいるところは変化が激しく、面がすいているところは変化が少ない。経路が「混んでいる領域」を通過する場合には、ポテンシャル変化は大きく「傾斜がきつい」状況に相当する。これから導きたい結論は「所与の点 \vec{r} において $\vec{\nabla}\phi(\vec{r})$ の方向に進めば、一番ポテンシャル変化の激しい方向に進む」という事である。

パラメタ t の変化で記述される経路 $\vec{r}(t) = (x(t), y(t), z(t))$ を考える。此の経路に沿ったスカラ場 $\phi(x, y, z)$ の変化は

$$\begin{aligned} \frac{d\phi(x(t), y(t), z(t))}{dt} &= \frac{\partial\phi(x, y, z)}{\partial x} \frac{dx(t)}{dt} + \frac{\partial\phi(x, y, z)}{\partial y} \frac{dy(t)}{dt} \\ &\quad + \frac{\partial\phi(x, y, z)}{\partial z} \frac{dz(t)}{dt} \\ &= (\vec{\nabla}\phi) \cdot \frac{d\vec{r}(t)}{dt} \end{aligned} \quad (4.25)$$

と評価される。今、 $d\vec{r}(t)/dt$ は、空間中の経路に沿った接線方向である。この方向を「選ぶべき量」と考え、「ポテンシャル変化 $\partial\phi(\vec{r}(t))/\partial t$ を最大にするように其の方向を選べ」という問題を考えると、(4.25) 式の内積に注意すれば、「 $(\vec{\nabla}\phi)$ と同じ方向になるように選べ」というのが答となる。

次に、その最大勾配の方向に沿った勾配の大きさを評価してみたい。勾配とは、其の方向に沿っての単位ベクトル分だけ登るときのポテンシャル変化高で定義される^{*4}。最大勾配は $d\vec{r}(t)/dt \propto \vec{\nabla}\phi$ で得られたので、此の方向に沿った単位ベクトル分

$$\left. \frac{d\vec{r}(t)}{dt} \right|_{\max/\text{unit}} = \frac{\vec{\nabla}\phi}{|\vec{\nabla}\phi|} \quad (4.26)$$

を採用して (4.25) に代入した評価

$$\left(\frac{\partial\phi(x(t), y(t), z(t))}{\partial t} \right)_{\max/\text{unit}} = (\vec{\nabla}\phi) \cdot \frac{\vec{\nabla}\phi}{|\vec{\nabla}\phi|} = |\vec{\nabla}\phi| \quad (4.27)$$

^{*4} 通常、傾きとは「1だけ進んだときの増分」として定義された。

が、所望の「勾配」という事になる。ここに「 $\vec{\nabla}\phi(\vec{r})$ の方向は、点 \vec{r} においてポテンシャル変化が最もきつくなる方向を与える、其の絶対値は、その方向に沿った勾配（単位ベクトル進んだ際のポテンシャル値の変化高）の大きさを与える」となる。此の意味を以て、 $\vec{\nabla}\phi(\vec{r})$ を「スカラ場 $\phi(\vec{r})$ の勾配」と稱する。

4.3 ベクトル場の微分

3次元空間中には、各位置毎に規定されるベクトル関数

$$\vec{A}(\vec{r}) = \vec{A}(x, y, z) = \begin{pmatrix} A_x(x, y, z) \\ A_y(x, y, z) \\ A_z(x, y, z) \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

を考える事が出来る。此の場合、導関数のバリエーションは、実直には

$$\{\partial_\alpha A_\beta\} = \begin{pmatrix} \partial_x A_x & \partial_y A_x & \partial_z A_x \\ \partial_x A_y & \partial_y A_y & \partial_z A_y \\ \partial_x A_z & \partial_y A_z & \partial_z A_z \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

と 9 種類に増える。

この 9 種類は、

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = [\partial_x A_x + \partial_y A_y + \partial_z A_z] \quad (4.30)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \partial_y A_z - \partial_z A_y \\ \partial_x A_z - \partial_z A_x \\ \partial_x A_y - \partial_y A_x \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

の 2 つの量^{*5}に構成し直されて意味をもつ事を以下に述べていく。これら 2 つの量を構成するには、9 成分必要なので、(4.29) に対して情報が少なくなったわけではないが、9 つの要素が個別ではなく、 $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r})$ 、 $\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$ の組で夫々意味を持つということである。

4.3.1 微積分基本定理の読み方

まず、微積分の基本定理

$$\int_a^b \frac{df(x)}{dx} dx = [f(x)]_a^b \quad (4.32)$$

から説き起こす。この式を眺め直してみる。右辺に現れる $[f(x)]_a^b$ は、左辺の積分区間 $[a, b]$ の両端であり、領域のキワといえるものである。領域を Ω と書くとき、「領域 Ω のキワ」を $\partial\Omega$ と書く。

^{*5} 「 \times 」、「 \cdot 」はベクトルの外積、内積に相当する記号である。

- $\partial(V) = S$; 3 次元体積領域のキワは、その表面 (2 次元)
- $\partial(S) = C$; 2 次元面積領域のキワは、その辺縁を走る曲線 (1 次元)
- $\partial(L) = P$; 1 次元線区間のキワは、その両端の点 (0 次元)

と例示すれば何を言いたいか伝わるであろう。此の意味で、

$$[f(x)]_a^b = \int_a^b f(x) d(\partial x) \quad (4.33)$$

と書く。つまり、 $[f(x)]_a^b$ は「線区間のキワ ∂x 」に関しての総和（符号付きで、キワの全メンバーたる点 a 、点 b について足し上げたもの）だから積分記号を使っている。改めて、

$$\int_a^b \frac{df(x)}{dx} dx = \int_a^b f(x) d(\partial x) \quad (4.34)$$

と書いて其の内容を読み下すと、「局所的な変化分 $\frac{df(x)}{dx}$ を領域に亘って積算していくば、結局、その領域全体での変化総量となるが、それはキワを通じた出入りの差となる」と読める。

4.3.2 ストークスの定理

「積分領域 ω とそのキワ $\partial\omega$ 」に対し、

$$\int_{\partial\omega} f(\omega) d(\partial\omega) = \int_{\omega} \frac{df(\omega)}{d\omega} d\omega \quad (4.35)$$

と書き、これを、積分領域の変換 $\partial\omega \rightarrow \omega$ のツールと読む事ができる。

ベクトル場 $\vec{A}(\vec{r})$ の線積分と面積分

$$\oint_c d\vec{l} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \quad , \quad \int_S d\vec{S} \cdot \vec{A}(\vec{r})$$

に対して、 $c = \partial S$ 、 $S = \partial V$ と考えて適用すると、それらは、

$$\oint_{c=\partial S} d\vec{l} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = \int_S d\vec{S} \cdot \vec{F}(\{\partial_\alpha A_\beta\}) \quad (4.36)$$

$$\int_{S=\partial V} d\vec{S} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = \int_V dV \cdot G(\{\partial_\alpha A_\beta\}) \quad (4.37)$$

という形を取るであろう⁶。このとき、

$$\begin{aligned} \vec{F}(\{\partial_\alpha A_\beta\}) &= \begin{pmatrix} \partial_y A_z - \partial_z A_y \\ \partial_x A_z - \partial_z A_x \\ \partial_x A_y - \partial_y A_x \end{pmatrix} = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) \\ G(\{\partial_\alpha A_\beta\}) &= [\partial_x A_x + \partial_y A_y + \partial_z A_z] = \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.38)$$

⁶ 「 \oint_c 」という記号は閉路に亘る線積分という意味である。

となることが示される。改めて書けば、

$$\begin{aligned}\oint_c d\vec{l} \cdot \vec{A}(\vec{r}) &= \int_S d\vec{S} \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})] \\ \int_S d\vec{S} \cdot \vec{A}(\vec{r}) &= \int_V dV [\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r})]\end{aligned}\quad (4.39)$$

であり、夫々をストークスの定理、ガウスの定理と呼ぶ。

これら定理の証明は、どのような成書にも記載されているので、他書に記載されている細かい証明を再録する事は避けるが、証明のスジというのは、線積分や面積分の記号の意味するところを具体的に成分で書き下し、微積分の基本定理を適用する事で定理が導出される。例えば、ガウスの定理の証明では、

$$\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \cdot dV = \int_V \left[\frac{\partial A_x(x, y, z)}{\partial x} + \frac{\partial A_y(x, y, z)}{\partial y} + \frac{\partial A_z(x, y, z)}{\partial z} \right] dx dy dz \quad (4.40)$$

の例え第一項につき、

$$\begin{aligned}&\int_V \left[\frac{\partial A_x(x, y, z)}{\partial x} \right] \cdot dx dy dz \\ &= \int dy dz \int \frac{\partial A_x(x, y, z)}{\partial x} \cdot dx\end{aligned}\quad (4.41)$$

と、赤字の部分に微積分の基本定理を適用して処理を進める等して (4.39) の公式が導かれる。

これら定理の意味するところを読み取りながら諳んじて書き下せるようになる事が肝要である。まず、

$$\int_S d\vec{S} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = \int_V dV [\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r})] \quad (4.42)$$

について、その左辺の意味するところは、「ベクトル場が閉曲面の境界を通じて流れ出す総量」である。この総量は $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r})$ を領域内で足し上げることで等置されるということから、 $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r})$ は各点での湧き出しの局所量に相当することがわかり、ベクトルの発散 (divergence) と称される。

次に、

$$\oint_c d\vec{l} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = \int_S d\vec{S} \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})] \quad (4.43)$$

の左辺は、ベクトル場を閉曲線に沿って方向余弦をとりながら一周に亘って足し上げる量である。この量が有限に残るのは、ベクトル場が渦を巻いている場合である。 $\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$

を領域内で足し上げると、キワに亘る渦を与えるということが表現されているから、 $\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$ は各点での局所的な渦度に相当し、その意味合いから、これを**ベクトル場の回転**(rotation)と呼ぶ^{*7}。

「領域内で起こっていることは、オーバーオールでは、そのキワで抑えられる」という語感を意識して、これを諳んじて、「体積分を面積分に変換する」といったような「使い方」を体得することが習熟への入口といえる。

4.3.3 デルタ関数のラプラシアン表示

ストークスの定理を用いて、以下の重要な等式を導出しておく：クーロン力、万有引力など逆自乗の相互作用について、

$$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{r} \right) = -\frac{\vec{r}}{r^3} = -\frac{\vec{e}_r}{r^2} \quad (4.44)$$

を用いて $1/r$ 型のポテンシャルが導入されるのであったが、これを更にもう一度微分して馬鹿正直に計算すれば、 $\partial_l(r_l) = 3$ に注意して（→「AINSHUTAIN の規約」の節参照）、

$$\begin{aligned} -\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\vec{r}}{r^3} \right) = \partial_l \left(\frac{r_l}{r^3} \right) \\ &= -3r^{-4} (\partial_l r) \cdot r_l + \frac{1}{r^3} (\partial_l r_l) \\ &= -\frac{3 \cdot r_l}{r^4} \cdot \partial_l \left[(r_m r_m)^{1/2} \right] + \frac{3}{r^3} \\ &= -\frac{3 \cdot r_l}{r^4} \cdot \frac{1}{2} (r_m r_m)^{-1/2} \partial_l [r_m r_m] + \frac{3}{r^3} \\ &= -\frac{3 \cdot r_l}{r^4} \cdot \frac{1}{2r} \cdot 2r_l + \frac{3}{r^3} \\ &= -\frac{3 \cdot r_l r_l}{r^5} + \frac{3}{r^3} \\ &= -3r^{-3} + 3r^{-3} = 0 \end{aligned} \quad (4.45)$$

となる。但し、 $r = 0$ は $1/r$ を発散させるので上記の導出は正当化されず、この等式の適用対象からは除外される。一方、この量を体積分すると、これはガウスの定理を用いて、

$$\int_V \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) dV = \int_S \vec{\nabla} \left(\frac{1}{r} \right) \cdot d\vec{S} = - \int_S \frac{\vec{e}_r}{r^2} \cdot d\vec{S} \quad (4.46)$$

^{*7} 従来の殆どの教科書は、 $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r})$ や $\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$ の与える量の変化を図示的に論じて、これが湧き出しや渦に相当する説明をしている。先に積分定理類を述べてから本書のような説明の仕方をしている書籍としては、例えば、寺寛の教科書などが相当する。

と出来るが、この時 (4.45) より原点近傍以外では被積分関数は 0 であるから、閉曲面 S を任意に絞り込む事が出来る。それで閉曲面を単位球にとれば、積分の面素との内積について、 $\vec{e}_r \cdot d\vec{S} = r^2 d\Omega$ と評価出来るので^{*8}、

$$\int_V \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) dV = - \int_S \frac{\vec{e}_r}{r^2} \cdot d\vec{S} = - \int_S \frac{1}{r^2} \cdot r^2 d\Omega = -4\pi \quad (4.47)$$

と評価出来るから^{*9}、

$$\int_V \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) dV = -4\pi \quad (4.48)$$

となる。この事から、

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi \delta(x) \delta(y) \delta(z) = -4\pi \delta^3(\vec{r}) \quad (4.49)$$

となる。

4.4 渦なし性と無湧出性

ベクトル場の微分量として、 $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r})$ 、 $\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$ という量が導入された。結果のみの引用になるが、ヘルムホルツ^{*10}の定理によれば、 $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r})$ 、 $\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$ の 2 つが指定されれば、ベクトル場は一意に規定できる事が示される^{*11}。一般的なベクトル場が「渦と湧き出しの程度によって規定される」というのは直感とそぐうものである。典型として解析対象となるのは、「渦がない場」と「湧き出しがない場」となる。

「渦なし」とか「湧き出しなし」といったことが初学者にとっては唐突に現れて戸惑うところがあるが、ポテンシャルという概念を導入する際に、特に渦なし性というのが論理の根幹にくることがあるため、重要な事項になっている。

4.4.1 勾配流とポテンシャル

密度に濃淡があれば、密度は濃い領域から薄い領域に流れを作る。この状況は

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t) \quad (4.50)$$

^{*8} $d\Omega = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi$ で、 $\theta = [0, \pi]$ 、 $\phi = [0, 2\pi]$ が積分範囲である。

^{*9} 4π は単位球の表面積である。

^{*10} Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, 1821-1894/独

^{*11} ヘルムホルツの定理を導くにはガウスの定理が必要になる。なのでヘルムホルツの定理は結論を先に述べておいて、後回しにせざるえない。

と書けるだろう^{*12}。比例係数 D は、AINシュタインの係数と呼ばれることがある。負符号は濃度の高いところから低い方向へ流れが生じるという事を意味している。密度勾配流という流れの背後には、密度という「流れを引き起こす高低差」が存在し、これらが勾配演算子を通じて結びつくというわけであるが、流れはベクトル場である。一方、濃度や高低差はスカラ場になっていて、そのスカラ値の高低差にしたがってベクトル場が流れを作る。このような状況は、気圧と風、水圧と水流、温度と熱流など多くの例が挙げられよう。スカラ場 $\phi(\vec{r}, t)$ が与えられれば、その勾配からベクトル場 $\vec{v}(\vec{r}, t)$ を構成できるので、スカラ場はベクトル場の情報を縮約したものに相当している。このようなスカラ場をポテンシャル^{*13}と呼ぶ：

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = -\nabla\phi(\vec{r}, t) \quad (4.51)$$

改めて、負符号は「ポテンシャルの高い方から低い方に流れる」という事を意味している。

4.4.2 ポテンシャル流れの渦なし性

勾配流のように $\vec{A} = -\vec{\nabla}\varphi$ と表現できるベクトル場に対しては

$$[\vec{A} = -\vec{\nabla}\varphi] \rightarrow [\vec{\nabla} \times \vec{A} = 0] \quad (4.52)$$

となり、渦がないという事を示すことが出来る：

$$A_j = -\partial_j\varphi \quad (4.53)$$

より、

$$[\vec{\nabla} \times \vec{A}]_j = \varepsilon_{jlm} \cdot \partial_l A_m = -\varepsilon_{jlm} \cdot \partial_l \partial_m \varphi \quad (4.54)$$

である。慣れてくると $\partial_l \partial_m$ が $\partial_m \partial_l$ と順序交換可能であることと ε_{jlm} の反交換性から直ちに此の量がゼロであることがわかるが、きちんと導出すれば、

$$\partial_l \partial_m = \frac{1}{2} (\partial_l \partial_m + \partial_m \partial_l)$$

と書いておいて (4.54) に代入し、

$$[\vec{\nabla} \times \vec{A}]_j = -\frac{1}{2} (\varepsilon_{jlm} \cdot \partial_l \partial_m + \varepsilon_{jlm} \cdot \partial_l \partial_m) \varphi \quad (4.55)$$

^{*12} これにはフィックの法則という名前がついている。アドルフ・オイゲン・フィック/Adolf Eugen Fick/1829年9月3日- 1901年8月21日/ドイツ; 物理をはじめ、生理学者としても知られる。

^{*13} 章頭にも触れたように、正確には渦無しポテンシャルである。あとで詳しい話をするが、差しあたりは此の様な説明で導入して先に進む。

とし、ダミー変数 (l, m) について

$$\varepsilon_{jlm} \cdot \partial_l \partial_m \stackrel{(1)}{=} \varepsilon_{jml} \cdot \partial_m \partial_l \stackrel{(2)}{=} -\varepsilon_{jlm} \cdot \partial_m \partial_l \stackrel{(3)}{=} -\varepsilon_{jlm} \cdot \partial_l \partial_m \quad (4.56)$$

とラベルを付け替える。上式 (1) は「ラベルを付け替えた」事により、(2) は「パーミュテーション・シンボルの (l, m) に関する反対称則」により、(3) は「 $\partial_l \partial_m = \partial_m \partial_l$ である事」による。 (4.56) を (4.55) に代入すれば、

$$\begin{aligned} [\vec{\nabla} \times \vec{A}]_j &= -\frac{1}{2} (\varepsilon_{jlm} \cdot \partial_l \partial_m + \varepsilon_{jlm} \cdot \partial_l \partial_m) \varphi \\ &= -\frac{1}{2} (\varepsilon_{jlm} \cdot \partial_l \partial_m - \varepsilon_{jlm} \cdot \partial_l \partial_m) \varphi \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4.57)$$

となり題意が示される。

4.4.3 涡流れの無湧出性

勾配流については、

$$[\vec{A} = -\vec{\nabla} \varphi] \rightarrow [\vec{\nabla} \times \vec{A} = 0] \quad (4.58)$$

であったが、一方、渦で表現される場に対しては、

$$[\vec{F} = \vec{\nabla} \times \vec{A}] \rightarrow [\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = 0] \quad (4.59)$$

となり、湧き出しがないことが示される^{*14}。導出の方針は「ポテンシャル流れの渦なし性」を示したときと同様である：

$$\partial_l F_l = \partial_l \cdot \varepsilon_{lst} \partial_s A_t = \varepsilon_{lst} \partial_l \partial_s A_t \quad (4.60)$$

として、微分 $\partial_l \partial_s$ の添え字に対する対称性に目をつけて、

$$\partial_l F_l = \frac{1}{2} (\varepsilon_{lst} \partial_l \partial_s + \varepsilon_{lst} \partial_l \partial_s) A_t \quad (4.61)$$

と対称化に向けた書き方をしておいて、第二項を巧妙に「第一項の負符号」に持ち込む： (l, s, t) がすべてダミー変数であることに注意して、

$$\varepsilon_{lst} \partial_l \partial_s \stackrel{(1)}{=} \varepsilon_{slt} \partial_s \partial_l \stackrel{(2)}{=} \varepsilon_{lts} \partial_s \partial_l \stackrel{(3)}{=} -\varepsilon_{lst} \partial_s \partial_l \stackrel{(4)}{=} -\varepsilon_{lst} \partial_l \partial_s \quad (4.62)$$

^{*14} この論理の逆方向を主張する定理があり、ポアンカレ (Poincare) の補題と呼ばれる。

とできる。上式(1)は「 (l, s) のラベルを付け替え」、(2)は「パーミュテーション・シンボルの添え字に関する巡回則」、(3)は「パーミュテーション・シンボルの (t, s) に関する反対称則」、(4)は「 $\partial_s \partial_l = \partial_l \partial_s$ である事」による。 (4.62) を (4.61) に代入すれば、

$$\partial_l F_l = \frac{1}{2} (\varepsilon_{lst} \partial_l \partial_s + \textcolor{red}{\varepsilon_{lst} \partial_l \partial_s}) F_t = \frac{1}{2} (\varepsilon_{lst} \partial_l \partial_s - \textcolor{blue}{\varepsilon_{lst} \partial_l \partial_s}) F_t = 0 \quad (4.63)$$

となり題意が示される。

4.4.4 保存力場とポテンシャル

力場 $\vec{F}(\vec{r})$ は空間の各点毎に書かれた風向ベクトルのようなものである。力場というベクトル場 $\vec{F}(\vec{r})$ (風向に相当)の背後に、気圧相当のポテンシャル場 $U(\vec{r})$

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} U(\vec{r}) \quad (4.64)$$

を想起するのは自然な考え方であろう。このように表現される「勾配流たる力場」に対しては、 (4.52) 式より渦なしで、

$$\vec{\nabla} \times \vec{F} = 0$$

である。これを閉曲面に亘って積分すると、

$$0 = \int_S d\vec{S} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{F}) = \oint_C d\vec{r} \cdot \vec{F} \quad (4.65)$$

としてストークスの定理を適用して閉路積分の形に表現することが出来る。

この積分量の意味であるが、

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{F} &= -\frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{\nabla} U(\vec{r}) = -\frac{dr^\alpha}{dt} \cdot \frac{d}{dr^\alpha} U(\vec{r}) = -\frac{dU(\vec{r})}{dt} \\ \therefore d\vec{r} \cdot \vec{F} &= -dU \end{aligned}$$

なので、線路に沿った力場の積分は、

$$\int^{\vec{r}(t)} d\vec{r} \cdot \vec{F}(\vec{r}) = - \int^{\vec{r}(t)} dU = -U(\vec{r}) \quad (4.66)$$

となる。この線路積分は「力×距離=仕事」であり仕事量に相当し、エネルギーの次元を持つ。 $U(\vec{r})$ はしたがってエネルギーの次元をもつ。

閉路積分の (4.65) 式より

$$0 = \oint_C d\vec{r} \cdot \vec{F} = \int_{C_1} d\vec{r} \cdot \vec{F} - \int_{C_2} d\vec{r} \cdot \vec{F} \quad (4.67)$$

として、閉路を「 $C_1 : 0 \rightarrow \vec{r}$ (via A)」、「 $C_2 : 0 \rightarrow \vec{r}$ (via B)」に分割できる。そうすると、

$$\int_{C_1}^{\vec{r}} d\vec{r} \cdot \vec{F} = \int_{C_2}^{\vec{r}} d\vec{r} \cdot \vec{F} = -U(\vec{r}) \quad (4.68)$$

となる。仕事量は一般に線積分の経路に依存するが、勾配力の場合には、経路には依存せず(保存力場)、経路の終点値だけを以て決まり、そこでの $U(\vec{r})$ の値で規定される。この時、 $U(\vec{r})$ をポテンシャルと呼ぶ。ここに、「線積分が経路に依らない/ポテンシャル定義可能/渦無し/勾配流」といった諸概念が結びつくようにしておくことが肝要である。

4.4.5 状態量と全微分 ♣

保存力のポテンシャルに対して、

$$0 = \oint d\vec{r} \cdot \vec{F}(\vec{r}) = \oint d\vec{r} \cdot (-\vec{\nabla}U(\vec{r})) = -\oint dU(\vec{r}) = 0$$

という周回積分零を導いた(→「連続場の六文銭」)。

ある微小変化量が

$$\oint (d\Phi) = \Phi - \Phi = 0 \quad (4.69)$$

と積分出来る場合には、周回積分は零となり、「状態空間中の任意の2点を結ぶ経路積分が、途中経路の取り方に依らない事」を帰結するから、この微分量の積分 $\Phi(x, y, \dots)$ は、状態空間の一点を規定すれば一意に決まるという「状態量」となる。この事をもう少し掘り下げて考えてみよう。状態を規定する独立変量が (x, y) だったとして、各々を微小量変化させたときの全体の微小変化 $\delta\Phi$ を

$$\delta\Phi(x, y) = f_1 \cdot dx + f_2 \cdot dy$$

と書くことがある(微小量 dx, dy の一次での線形結合量を一次微分形式と呼ぶ)。線形結合定数 $\{f_j\}$ は、一般に互いに次元の異なる x や y の次元を揃えて、和としての $\delta\Phi$ が意味をなすような量である^{*15}。この微小量が、関数 Φ の全微分として積分できる量であれば、(4.69) 式のように周回積分が零となって状態量が定義できるが、例えば、勝手に作った $\delta\Phi = y^2 dx + x^2 dy$ は、そのように積分は出来ない量である:(4.69) 式のように積分出来るというのは、一次微分形式が、

$$d\Phi(x, y) = \frac{\partial\Phi}{\partial x} dx + \frac{\partial\Phi}{\partial y} dy = f_1 \cdot dx + f_2 \cdot dy$$

^{*15} 熱力学の基本方程式などを思い出すと具体例にイメージが湧くであろう。

と完全微分になっている事に呼応するが、

$$\frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial f_2}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

なので、微分順序の交換可能性から、

$$\frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\partial f_2}{\partial x} \tag{4.70}$$

が成立する必要がある。上記の $\delta\Phi$ は、そのような性質を満たしていないから、積分可能ではない。逆に (4.70) 式が成立するならば、「微分形式の周回積分零性」が成立し、状態量が定義出来る。例えば、熱 δQ や仕事 δW は、一般には変化の経路に依存するから、これらは状態量とはならないが、その数理表現とは、 $\delta Q, \delta W$ をもたらす各変化量 $\{dx_j\}$ に対して、

$$\delta W = f_j \cdot dx_j$$

と展開したとき、この微分形式は完全微分とはならないという事になる。

4.4.6 積分分母 ♣

任意・所与の一次微分形式が完全微分か否かの見極めについて、それがどのような意味を持つのかについて、「状態量を構成出来るかどうか」という観点で話を導入したが、完全微分と微分方程式との関係について述べておく。今、ある微分方程式 $dy/dx = g(x, y)$ が

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{f_1}{f_2} \tag{4.71}$$

と有理関数形で書けるとき、これは

$$I = f_1 \cdot dx + f_2 \cdot dy = 0$$

と等価である。此の 1 次微分形式が、

$$I = f_1 \cdot dx + f_2 \cdot dy = d\Phi(x, y)$$

なる完全微分 $d\Phi(x, y)$ で書ける場合には、微分方程式 (4.71) は、

$$d\Phi(x, y) = 0, \quad \therefore \Phi(x, y) = C$$

と陰関数の形で解けたことになる。したがって、一次微分形式を 0 に等置した方程式において、それが完全微分であるかどうかを見極めるというのは、「微分方程式を解くこと」に相当する事がわかる。

0 に等置された一次微分形式が完全微分であれば、呼応する微分方程式が解けたことになるが、一般には、一次微分形式は完全微分である事は保証されないのであった。今、

$$\delta\Phi = f_1 \cdot dx + f_2 \cdot dy$$

が完全微分にならない場合でも、

$$\lambda(x, y) \cdot \delta\Phi = \lambda(x, y) \cdot f_1 \cdot dx + \lambda(x, y) \cdot f_2 \cdot dy$$

として、 $\lambda(x, y) \cdot \delta\Phi$ を全微分に持ち込む事が出来る。このとき $\lambda(x, y)$ を積分因子と呼ぶ。あるいは等価な言い方だが、

$$\delta\Phi = f_1 \cdot dx + f_2 \cdot dy = g(x, y) \cdot \tilde{f}_1 \cdot dx + g(x, y) \cdot \tilde{f}_2 \cdot dy$$

として、

$$d\tilde{\Phi} = \frac{\delta\Phi}{g(x, y)} = \tilde{f}_1 \cdot dx + \tilde{f}_2 \cdot dy$$

を完全微分に持ち込める事があって、この場合 $g(x, y)$ を積分分母と稱する。例えば、

$$\lambda(x, y) = \frac{1}{x^2 y^2}$$

と選ぶと、先の不完全微分 $\delta\Phi = y^2 dx + x^2 dy$ も、

$$d\tilde{\Phi} = \lambda(x, y) \cdot \delta\Phi = \frac{1}{x^2} \cdot dx + \frac{1}{y^2} \cdot dy$$

は (4.70) 式を満たし、完全微分となる。 $\delta\Phi = 0$ と $\lambda \cdot \delta\Phi = 0$ は等価だから、後者に変形し完全微分を介して、元の $\delta\Phi = 0$ が解けた事になる。したがって「積分因子を見つける事」は「微分方程式を解くこと」に相当するが、一般に、それを見つけることは難しい事である。

後に熱力学を行うときに「微分量で表されない熱 δQ や仕事 δW 」に対し、「エントロピー

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

は、因子 $1/T$ が積分分母となって状態量を構成する」といった話になっている。

4.5 涡なしポテンシャル場における力場 ♣

基底状態の電子状態計算など、大方の入り口においては、実際の所、ベクトルポテンシャル $\vec{\nabla} \times \vec{A}$ が登場することは少ない。初等の展開は、したがって、渦なしの勾配流ポテンシャルを用いて、先ずはポテンシャル概念に慣れてしまう方がよい。

4.5.1 粒子間相互作用

生まれたときから経験的に感じている重力は、実際には地球の質量 M と物体の質量 m との間に作用する二体の万有引力

$$\vec{F}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = G \frac{mM}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^2} \cdot \vec{e}_r \quad (4.72)$$

であった（地球の位置を大文字で表記した）。 \vec{e}_r は二つの質点を結ぶ方向に沿う単位ベクトルで、上式両辺がベクトル量として等置されることに注意したい。同様の二体力としてクーロンの電気力

$$\vec{F}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = A \frac{q \cdot Q}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^2} \cdot \vec{e}_r \quad (4.73)$$

がある。

4.5.2 場を用いた多粒子系の記述

多体相互作用系を把握するのに、「全ての二体ペアを数え上げる」という把握の仕方を行っていると埒があかない事は想像に難くない。以下のような状況記述の方策が採られるが、此れが**場の考え方**である： $\{m_j, \vec{r}_j\}_{j=1}^N$ が構成する多粒子系がなす状況に対して、試験粒子 m を位置 \vec{r} に置いたとき、この試験粒子がどの様な力を受けるかを任意の位置に対して知ることが出来れば、 N 粒子系 $\{m_j, \vec{r}_j\}_{j=1}^N$ の為す状況が把握出来た事となるであろう。試験粒子の感じる力は、位置 \vec{r} の関数として、

$$\vec{F}(\vec{r}) = G \sum_j \frac{m \cdot m_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j|^2} = m \cdot \vec{E}(\vec{r}) \quad (4.74)$$

と書けるから、この関数形 $\vec{E}(\vec{r})$ が多粒子系のなす「場」の状況を記述する。 m を括りだしたのは、より基本的な情報として「単位質量辺りが感じる場」としたためである。

「多粒子が環境場 $\vec{E}(\vec{r})$ を構成し、質量 m が位置 \vec{r} に置かれたときに受ける力場を提供している」という把握の仕方を行う。これは経験的な重力の感覚に近い^{*16}：我々は、相互作用する相手である地球の質量 M などは意識せず、「質量があると引力を発生させる場」

^{*16} 近接作用と遠隔作用という見方の違いである。力は最も素朴には近接作用的立場で捉えられるが、重力は、ニュートンの発見によって遠隔作用の立場で捉えられ、近代的な場の描像で再度、近接作用の立場となつた。現代の電磁気学は、ファラデーの近接作用的な着想に基づいてマックスウェルが発展させたものだとされる。藤原著「力学」§11.3。

の中で生活していると状況を把握する。質量 m を「重力場との結合定数」と読む。質量の大きい重い物体とは「重力との結合定数が大きい質点」である^{*17}。クーロン相互作用系も同様に

$$\vec{F}(\vec{r}) = A \sum_j \frac{\vec{q} \cdot \vec{q}_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j|^2} = \vec{q} \cdot \vec{E}(\vec{r}) \quad (4.75)$$

として、着目粒子以外の電荷が作る環境場 $\vec{E}(\vec{r})$ （此の場合は電場と云う）があり、着目粒子が其の場に置かれる事で力が発生していると考える。電荷 q は「電場との結合定数」と読む。

4.5.3 多体ポテンシャル

N 粒子の系 $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ に対して、 j 番目の粒子が受ける力を

$$\vec{F}_j = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (4.76)$$

と与えるよう、多変数化された $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ という多体ポテンシャルを考える事が出来る。例えば、2 粒子のクーロン相互作用系については、

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{q_1 q_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (4.77)$$

とすると、公式

$$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{r} \right) = -\frac{\vec{r}}{r^3} \quad (4.78)$$

を用いて

$$\vec{\nabla}_1 U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{q_1 q_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (4.79)$$

及び

$$\vec{\nabla}_2 U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{q_1 q_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) (-) \quad (4.80)$$

を得るから、夫々正しくクーロン相互作用を与え、作用反作用の法則が成立している事が分かる。(4.77) 式をクーロンポテンシャルという。

*17 慣性質量と重力質量について調べてみよ。結合定数として質量を把握する観点というのは「重力質量」に相当する。質量については、慣性質量の観点から「質量」という語感がしつくり來るので、結合定数という観点は副次的とも言えるが、電荷に関しては、「電荷量」其れ自体が直感的に訴求力がないことから、実感できる電気力を介して結合定数という観点で定義する「重力質量」的立場がより、しつくり來るものである。尚、「電荷が直感的でない」という事については、「電磁気学の単位系」についても参照せよ。

3体の場合については、

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.81)$$

とすると^{*18}、 $-\vec{\nabla}_k U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ に寄与するのは、上式の総和のうち、 k を含むペアの項に限られて

$$-\vec{\nabla}_k U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \sum_{\langle k,j \rangle} \frac{q_k q_j}{|\vec{r}_k - \vec{r}_j|^3} (\vec{r}_k - \vec{r}_j) \quad (4.82)$$

となり、正しいクーロン力を得る事が分かる。同様の論理により、3体以上の N 体に対しても (4.81) 式が多体ポテンシャルを与える事が分かる。

多体のポテンシャルについても、一体のポテンシャルと整合するよう全系のエネルギーを多体ポテンシャルと据える。此の場合、相互作用する全ての粒子ペアに関するポテンシャルを足し上げればよい。着目した粒子にとって相互作用のない部分は定数として寄与するため、力場を構成する際の微分操作の下では寄与が落ちる。

4.6 一般化直交座標系におけるベクトル解析演算 ♣

4.6.1 座標変換と計量

直交座標系からの座標変換

$$(x_1, x_2, x_3) \rightarrow (q_1, q_2, q_3) \quad (4.83)$$

を考察の対象とする。極座標や円筒座標を思い浮かべると良い。このとき、

$$dx_j = \frac{\partial x_j}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial x_j}{\partial q_2} dq_2 + \frac{\partial x_j}{\partial q_3} dq_3 \left(= \frac{\partial x_j}{\partial q_m} dq_m \right) \quad (4.84)$$

となる（今後、徐々に Einstein の縮約規約記法を用いて慣れていくのがよい）。微小線素は

$$\begin{aligned} ds^2 &= dx_l dx_l = \frac{\partial x_l}{\partial q_m} \frac{\partial x_l}{\partial q_n} dq_m dq_n \\ &= \frac{\partial x_l}{\partial q_m} \frac{\partial x_l}{\partial q_n} \cdot dq_m dq_n =: h_{mn} \cdot dq_m dq_n \end{aligned} \quad (4.85)$$

となるので、

$$h_{mn} := \frac{\partial x_l}{\partial q_m} \frac{\partial x_l}{\partial q_n} \propto \delta_{mn} \quad (4.86)$$

^{*18} 総和記号の下の $\langle i, j \rangle$ はペアに関する総和という意味。

という条件が満たされていれば、

$$ds^2 = dx_l dx_l = h_{mm} \cdot dq_m dq_m \quad (4.87)$$

すなわち、

$$ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 = h_{11} \cdot dq_1^2 + h_{22} \cdot dq_2^2 + h_{33} \cdot dq_3^2 \quad (4.88)$$

となる。極座標系で実際に、(4.86) が満たされている事を確認の事。

$$\begin{aligned} h_m &:= \sqrt{h_{mm}} = \sqrt{\frac{\partial x_l}{\partial q_m} \frac{\partial x_l}{\partial q_m}} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial q_m}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial q_m}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_3}{\partial q_m}\right)^2} \end{aligned} \quad (4.89)$$

を計量 (metric) と呼ぶ。一般化座標においては、計量は $[h_j = h_j(\vec{q})]$ で、その場その場で変化する事に注意したい (極座標系などで確かめてみよ)。(4.89) の記法を用いて、

$$ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 = (h_1 \cdot dq_1)^2 + (h_2 \cdot dq_2)^2 + (h_3 \cdot dq_3)^2 \quad (4.90)$$

となり、これは微小変化に対して (q_1, q_2, q_3) も各方向への微小変化分が直交する事を意味している (実際に極座標系で、そうなっている事を視覚的に確認せよ)。

以下の節では、勾配/発散/回転/ラプラシアンといった微分演算子の一般化座標での表式を、いずれも、座標系に依らない微小領域での量的等式から関係式を導く。

4.6.2 勾配「grad」

カーテシアンでは、スカラ場の「微小線素に沿った微小変化」は

$$d\varphi = (\vec{\nabla} \varphi) \cdot d\vec{s} \quad (4.91)$$

と書く事が出来る (単に偏微分に関する鎖則が上記のように書けるという事)。一般化座標系に於いても「此の等式が成立するように」という方針で $\nabla \varphi$ の表式を導出する。微小線素ベクトルは、

$$\begin{aligned} ds^2 &= (h_1 \cdot dq_1)^2 + (h_2 \cdot dq_2)^2 + (h_3 \cdot dq_3)^2 \\ &= \begin{pmatrix} h_1 \cdot dq_1 \\ h_2 \cdot dq_2 \\ h_3 \cdot dq_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} h_1 \cdot dq_1 \\ h_2 \cdot dq_2 \\ h_3 \cdot dq_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.92)$$

なので、

$$d\vec{s} = \begin{pmatrix} h_1 \cdot dq_1 \\ h_2 \cdot dq_2 \\ h_3 \cdot dq_3 \end{pmatrix} \quad (4.93)$$

とする。そうするとスカラ場の微小変化は、

$$\begin{aligned} d\varphi &= \frac{\partial \varphi}{\partial q_m} dq_m = \frac{\partial \varphi}{h_m \partial q_m} \cdot h_m dq_m \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial \varphi}{h_1 \partial q_1} \\ \frac{\partial \varphi}{h_2 \partial q_2} \\ \frac{\partial \varphi}{h_3 \partial q_3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_1 \cdot dq_1 \\ h_2 \cdot dq_2 \\ h_3 \cdot dq_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.94)$$

と整理できて、(4.91) と比較して、

$$\vec{\nabla} \varphi = \begin{pmatrix} \frac{\partial \varphi}{h_1 \partial q_1} \\ \frac{\partial \varphi}{h_2 \partial q_2} \\ \frac{\partial \varphi}{h_3 \partial q_3} \end{pmatrix} \quad (4.95)$$

を得る。

4.6.3 発散「div」

微小体積要素に関して、発散の体積分 $(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \delta V$ は其の各方向への法線表面を通じて測られる変化分と等置され、

$$(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \delta V = \delta(A_1 S_1) + \delta(A_2 S_2) + \delta(A_3 S_3) \quad (4.96)$$

という関係にあった。一般化座標でも此の等置関係を成立させるように発散 $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}$ の表式を導出する。まず、微小体積要素は、

$$\delta V = h_1 h_2 h_3 \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \quad (4.97)$$

面積要素は、

$$\delta S_1 = h_2 h_3 \cdot dq_2 dq_3 \quad (4.98)$$

である。 $h_j = h_j(\vec{q})$ である事に注意して、 h_j が微分演算下で定数として括り出せない事に留意の上、面を通じたベクトル場の変化を評価すると、例えば、1-成分の上下表面に関しては、

$$\begin{aligned} \delta(A_1 S_1) &= (A_1 \cdot h_2 h_3)_{1+\varepsilon} \cdot dq_2 dq_3 - (A_1 \cdot h_2 h_3)_1 \cdot dq_2 dq_3 \\ &= \frac{\partial(A_1 \cdot h_2 h_3)}{\partial q_1} dq_1 \cdot dq_2 dq_3 \end{aligned} \quad (4.99)$$

が湧出の変化分となる。同様に 2-成分、3-成分についての全ての和を取ると、

$$\begin{aligned}
 (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \delta V &= \left(\frac{\partial(A_1 \cdot h_2 h_3)}{\partial q_1} + \frac{\partial(A_2 \cdot h_3 h_1)}{\partial q_2} + \frac{\partial(A_3 \cdot h_1 h_2)}{\partial q_3} \right) \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \\
 &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left(\frac{\partial(A_1 \cdot h_2 h_3)}{\partial q_1} + \frac{\partial(A_2 \cdot h_3 h_1)}{\partial q_2} + \frac{\partial(A_3 \cdot h_1 h_2)}{\partial q_3} \right) \\
 &\quad \cdot h_1 h_2 h_3 \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \\
 &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left(\frac{\partial(A_1 \cdot h_2 h_3)}{\partial q_1} + \frac{\partial(A_2 \cdot h_3 h_1)}{\partial q_2} + \frac{\partial(A_3 \cdot h_1 h_2)}{\partial q_3} \right) \cdot \delta V \\
 &=: (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \delta V
 \end{aligned} \tag{4.100}$$

となり、この等置から、

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left(\frac{\partial(A_1 \cdot h_2 h_3)}{\partial q_1} + \frac{\partial(A_2 \cdot h_3 h_1)}{\partial q_2} + \frac{\partial(A_3 \cdot h_1 h_2)}{\partial q_3} \right) \tag{4.101}$$

を得る。

4.6.4 回転「rot」

微小面積要素に亘る「rotA」の面積分が、その辺縁に沿った「ベクトル場の辺縁への射影成分」の線積分と等値され、

$$(\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot d\vec{S} = \delta(\vec{A} \cdot d\vec{l}) \tag{4.102}$$

となる。この関係が成立するよう一般化座標での表式を導出する。3-成分の法線面素については「辺縁に沿う射影成分の変化」は、「ベクトル場の第2成分の、空間第1成分に関する差分」と「ベクトル場の第1成分の、空間第2成分に関する差分」との和であって（描画して確認せよ）、再度「 $h_j = h_j(\vec{q})$ であって微分演算下で括り出せない」事に注意

して評価すると、 $(\nabla \times \vec{A})$ の 3-成分に関わる寄与は、

$$\begin{aligned}
 (\nabla \times \vec{A})_3 &= \delta \left(\vec{A} \cdot d(\partial \vec{S}) \right)_{12} \\
 &= [(A_2 \delta l_2)_{1+\varepsilon} - (A_2 \delta l_2)_1] \\
 &\quad + [(-A_1 \delta l_1)_{2+\varepsilon} - (-A_1 \delta l_1)_2] \\
 &= [(A_2 h_2 dq_2)_{1+\varepsilon} - (A_2 h_2 dq_2)_1] \\
 &\quad + [-(A_1 h_1 dq_1)_{2+\varepsilon} + (A_1 h_1 dq_1)_2] \\
 &= [(A_2 h_2)_{1+\varepsilon} - (A_2 h_2)_1] \cdot dq_2 \\
 &\quad + [-(A_1 h_1)_{2+\varepsilon} + (A_1 h_1)_2] \cdot dq_1 \\
 &= \frac{\partial (A_2 h_2)}{\partial q_1} dq_1 \cdot dq_2 - \frac{\partial (A_1 h_1)}{\partial q_2} dq_2 \cdot dq_1 \\
 &= \left[\frac{\partial (A_2 h_2)}{\partial q_1} - \frac{\partial (A_1 h_1)}{\partial q_2} \right] dq_1 dq_2 \\
 &=: (\vec{\nabla} \times \vec{A})_3 \cdot d(\partial \vec{S})_3 \\
 &= (\vec{\nabla} \times \vec{A})_3 \cdot h_1 h_2 dq_1 dq_2
 \end{aligned} \tag{4.103}$$

と等置する事で¹⁹、

$$(\vec{\nabla} \times \vec{A})_3 = \frac{1}{h_1 h_2} \left[\frac{\partial (A_2 h_2)}{\partial q_1} - \frac{\partial (A_1 h_1)}{\partial q_2} \right] \tag{4.104}$$

を得る。他成分も同様にして、

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{h_2 h_3} \left[\frac{\partial (A_3 h_3)}{\partial q_2} - \frac{\partial (A_2 h_2)}{\partial q_3} \right] \\ \frac{1}{h_3 h_1} \left[\frac{\partial (A_1 h_1)}{\partial q_3} - \frac{\partial (A_3 h_3)}{\partial q_1} \right] \\ \frac{1}{h_1 h_2} \left[\frac{\partial (A_2 h_2)}{\partial q_1} - \frac{\partial (A_1 h_1)}{\partial q_2} \right] \end{pmatrix} \tag{4.105}$$

を得る。

4.6.5 ラプラシアン

$$\nabla^2 \varphi = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \varphi) \tag{4.106}$$

¹⁹ 此処での添字「3」や「12」とは、「3 方向 (z 方向)」、「12 面」 = 「1-2 面」(xy 面) という意味である。「12」は「十二」ではなく、「いち・に」である点に注意。

に対して、

$$\vec{A} = \vec{\nabla}\varphi = \begin{pmatrix} \frac{\partial\varphi}{h_1\partial q_1} \\ \frac{\partial\varphi}{h_2\partial q_2} \\ \frac{\partial\varphi}{h_3\partial q_3} \end{pmatrix} \quad (4.107)$$

と

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left(\frac{\partial(A_1 \cdot h_2 h_3)}{\partial q_1} + \frac{\partial(A_2 \cdot h_3 h_1)}{\partial q_2} + \frac{\partial(A_3 \cdot h_1 h_2)}{\partial q_3} \right) \quad (4.108)$$

とを組み合わせて表式を導出する：

$$\begin{aligned} \nabla^2\varphi &= \vec{\nabla}\vec{A} \\ &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \\ &\quad \left(\frac{\partial(A_1 \cdot h_2 h_3)}{\partial q_1} + \frac{\partial(A_2 \cdot h_3 h_1)}{\partial q_2} + \frac{\partial(A_3 \cdot h_1 h_2)}{\partial q_3} \right) \end{aligned} \quad (4.109)$$

に (4.107) 式の各成分を代入すれば、

$$\begin{aligned} \nabla^2\varphi &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial\varphi}{h_1\partial q_1} \cdot h_2 h_3 \right)}{\partial q_1} + \frac{\partial \left(\frac{\partial\varphi}{h_2\partial q_2} \cdot h_3 h_1 \right)}{\partial q_2} + \frac{\partial \left(\frac{\partial\varphi}{h_3\partial q_3} \cdot h_1 h_2 \right)}{\partial q_3} \right) \\ &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(h_2 h_3 \frac{\partial\varphi}{h_1\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(h_3 h_1 \frac{\partial\varphi}{h_2\partial q_2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(h_1 h_2 \frac{\partial\varphi}{h_3\partial q_3} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.110)$$

を得る。

電子状態計算理解のための 理論六文銭

第二分冊/基礎物理篇

迷惑研

渡三途・著、后孔子・監修

緒言

六文銭は三途の川の渡り貢である。理論を扱うグループならば、グループ内で最低限必要な基礎をランダウ学派の理論ミニマムになぞらえ「研究室ミニマム」としてまとめる向きも多いのではないかと思う。後述するように、本書を編んだのは苦肉の策という側面が大きく「必要最低限」とはいえランダウ子（し）の高尚な其れとは趣向が大きく異なり「ミニマム」とは恥ずかしい。本書での「必要最低限」とは、まさに「三途の川を渡るだけの最小限」の意味であり、「ミニマム」に換えて「六文銭」と稱している。不肖筆者・渡三途は、師・后孔子の主催する研究グループに入門し、グループが専門とする電子状態計算分野の実務に、まさに「三途の川を渡って」何とか辿り着いたものである。量子物理はおろか、学部レベルの数学・力学に関する素養も覚束ない状況から、数年内に此の分野の研究最前線に立てる事を決意し、毎夜、后孔子の教員室を訪ね、なんとか六文銭のみを確保し渡河を試みたものである。本書は、師・后孔子がアレンジしてくれた「六文銭講義」の記録を留めた講義録であり、現在、不肖筆者が此を研究グループ内で新入門者に講じる際の教科書としているものである。

六文銭たるの線引きとしては、「ここだけ注意深く導入しておけば、あとは自分自身で書籍を紐解いて読み進めることができる」という事を最低限の線引きとした。初学者が戸惑うのは大方、数多ある教科書での「天下りの導入」であるので、これを可能な限り避けた。概念導入への軟着陸さえこなせば、あとは適宜、既成の専門書を必要に応じて読み解していくことができるものであろう。子曰く、講義や教科書執筆とは削ぎ落としの作業である。「これは教養でやっているハズの事」、「理工系ならば共通科目でやるハズの事」とぼやいてみてもはじまらない。かといって今から解析、線形代数、力学、電磁気学、ベクトル解析、フーリエ解析…といった事をイチから勉強する時間は取り得ない。議論しようとするトピックスに対して、必要最小限の数学や基礎素養を、どこまで簡潔に述べられるかという事に勝負が掛かる。大学での重要ミッションの一つは学際領域の開拓であろう。学際を開拓したフロンティア人材も、当然、かつては何処かの既成領域に入門し、一通りの教育を受けて独り立ちしている。これら人材が新しい研究題材や方法論に巡り会い取り組む事で新たな学際が生まれ、その題材に人材育成の需要があれば学際領域の教育整備という話に発展する。教育を担当する子の側は 10 年以上に亘って、特に将来的に此に役立てようと思って学んだわけではない数多くの素養に基づいて研究の前線についている。次いで前線に立つべき後進を有限時間のカリキュラムで育成するために、子が学んだ全ての事を同じプロセスで学ぶのは非現実的に過ぎると言わざるを得ない。

子が専門とするミクロな物質科学の数値シミュレーションはハイパフォーマンス・コン

ピューティングにおける大口の適用対象分野をなしている。計算機科学と物質科学という需要の大きな二つの分野の学際に相当しており、両者のセンスを兼ね備えた人材育成の必要性が永く議論され続けてきた。しかしながら、なにぶんミクロ物質科学の基礎素養たる量子物理は直観性に乏しく、専門外の人間には敷居の高いものである。子の研究グループは情報科学研究科に属しており、筆者をはじめ、配属される情報科学専攻の学生は量子物理の素養は勿論、連続系の数学についても馴染みのない場合が多い。シミュレーションといったとき想起されるのは、せいぜい津波や天候といった流体や構造のシミュレーション、人口増加や経済予測といった社会現象のシミュレーションである。通常こうしたシミュレーションは経験的パラメタを含むモデルに対して行われる。したがって第一原理シミュレーションや基礎方程式・支配方程式という言葉遣いにすら文化的ギャップを感じるようである^{*1}。

電子系のシミュレーションにおいては「対象となる分子なりを記述するポテンシャルを支配方程式たるシュレーディンガ方程式に代入すれば」、その固有値問題の解としてエネルギーを求めることが出来る。ところが、解法だとか得られた解に関する物理的議論以前に、不肖筆者のような素養のない学生にとっては、そもそも「何をやっているか」という舞台設定、すなわち「問題の入出力関係」自体がよく理解できていないという事態に遭遇する。遡っていくと「対象を記述するポテンシャル」だとか、そもそも多変数関数 $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ の意味するところ、固有値問題の意味するところに関して素養習得の機会がなかったという事が明らかになる。

こうした背景から師・后孔子は数年に亘り「当該分野の理解に必要最低限の数学（という程でもない数理記述法）は何か？」という「削ぎ落とし」に腐心された。子の方針に沿って、本著作の記述においては論述の筋を見失う事がないようセルフコンテンドである事は寧ろ避けた。個別の内容は既によく確立された基礎数学であり、どの他書にも載っているような証明・導出については繰り返しの組版は避け、適宜、他書への参照を指示した。例題や演習問題も敢えて記載はしていない。これらについても適宜、他書への参照を加えていく予定である。子も度々述べられていたように、演習をやらない限り本当に分かった事には絶対ならないが、そんな事を言っている暇もないでの、わかったつもりになる最低限の事項を以て書を編んでいる。

子曰く、認めたくない事実ではあるが現代の大衆化した大学院教育において、学部レベルはおろか高校教程の内容も消化不良のまま大学院に進学する学生層が、数年の年限内に

^{*1} 明確な線引きは出来ないし異論反論も可能ではあろうが、物理学の基礎方程式であるマックスウェル方程式やディラック方程式の意味合いは、現象を記述する（現象論的）モデル方程式とは少し異なる格にあるという意識は、物理を少し学んでいくと或る程度、共有され得る感覚だろう。ただ、こうした意識は、これを学ばぬ者にとって必ずしもピンとくるものではない。

「修士」の学位取得を目指すという現実がある。本来なら「高校や学部レベルからやり直してください」やら「これは大学院で教授する内容ではありません」と直言したいところかもしれないが、大衆化した理系修士大学院が「必ずしも研究者育成に囚われない一般教育」として認知され、其の運用を社会から大学院教員に任せられている以上、匙を投げるわけにはいかない。「あれも知らんのか、これも勉強せい。演習もキチンとやれ」といつても時間は足らない上に学生を萎縮させ士気を削ぎグループにとっても不幸となるばかりである。まずは如何に直近で大学院での成功体験に導くかであり、その意味では、基礎数理に関する学力と、こうした人物知識には明確な相関がある。基礎学力の低い学生は、学ぶべき対象分野での系譜に関する関心が低く、自身が了えた学部分野の代表的研究者の名前が1人も挙げられない事が多い。大衆化した大学院教育に於いて、湯川秀樹の名を知らぬ理系大学院生も珍しくはなくなっている悲しい現実である。

文中に現れる人物については、可能な限り脚注に人物名を表記した。子曰く、基礎数理に関する学生の学力と、こうした人物知識には明確な相関がある。基礎学力の低い学生は、学ぶべき対象分野での系譜に関する関心が低く、自身が了えた学部分野の代表的研究者の名前が1人も挙げられない事が多い。大衆化した大学院教育に於いて、湯川秀樹の名を知らぬ理系大学院生も珍しくはなくなっている悲しい現実である。

色々な局面で必要となる数学を、気がついた都度、重訂しているため内容は徐々に大部となっているが、本書を編む上で大切とした事は「網羅的である事」ではなく「最小限な事」である。

渡三途

教程編纂の全体的構想

迷惑研の研究主務である「拡散モンテカルロ法を用いた数値的な多体電子論研究」に関する基礎素養習得を目的とした速習コースとして編纂している。「...」で括った書名を冠した冊子で分冊を編み、

- 甲：(「基礎数学篇」) → (「基礎物理篇」)

を基礎として、以下の3種の発展が可能なように組んでいる：

- 乙：甲→(「多体系交換相関」の第4章まで)
- 丙：甲→(「応用篇」の熱力学部分) → (「固体物理篇」)
- 丁：甲→(「応用篇」の第二量子化部分)
→ (「多体系交換相関」の多体摂動法の章)

最優先させるべき速習コースは乙であるため、其れに先駆ける甲の「基礎数学篇」、「基礎物理篇」の内容については、乙のために必要な部分を最大限削いだ。熱・統計力学に関する内容を「応用篇」に回して紙数を減じたのは此の意図によるものである。

「ダイナミクスのモデリング」の講義での利用

六文銭・基礎数理篇の前書きに従って基礎数理篇を終えたのち、本篇の第 II 部「力学/量子力学の六文銭」につなげて利用する。相対論的力学、および、量子力学については、量子コンピュティングにおけるスピン自由度の解説につなげるために新たに加筆した(2021 年)。

§3「力学の要諦」、§4「量子力学要諦」までを共通とし、以降、時間の制約があれば、展開する話題の方向性によって、

- 量子コンピュティングの方向に持ち込むには、§5「相対論的理論とスピン」に進み §6 は省略、
- 第二量子化の方向に持ち込むには、§5 を省略し、§6「正準量子化と第二量子化」に進む

という形をとれば良い。

目次

第Ⅰ部 電磁場とド・ブロイの理論 ♣	1
第1章 電磁気学要諦	3
1.1 静電場	3
1.1.1 粒子の保存則の微分表現	3
1.1.2 スカラポテンシャル	4
1.1.3 静電場の微分則	5
1.2 静磁場	6
1.2.1 ビオ・サバールの法則	6
1.2.2 ベクトルポテンシャル	7
1.2.3 ベクトルポテンシャルの微分則	8
1.2.4 静磁場の微分則	10
1.3 動的な電磁場に対する法則	11
1.3.1 電束密度と磁化	11
1.3.2 変位電流	12
1.3.3 電磁誘導	13
1.3.4 マックスウェルの方程式	14
1.3.5 電磁波	15
第2章 電磁力学とド・ブロイの理論	17
2.1 電磁場のエネルギーと運動量	17
2.1.1 電磁場のエネルギー	17
2.1.2 電磁場の運動量	20
2.2 ドブロイの理論	22
2.2.1 真空中の電磁場に関する量的関係	22
2.2.2 量子力学への移行	23

第Ⅱ部 力学/量子力学の六文銭	26
第3章 力学の要諦	28
3.1 保存則	28
3.1.1 運動量保存則	29
3.1.2 角運動量保存	29
3.1.3 エネルギー保存	30
3.2 変分法の概略	31
3.2.1 汎関数の停留値問題	31
3.2.2 オイラー・ラグランジエ方程式	34
3.3 ラグランジエ力学と作用積分	35
3.3.1 一般化座標での運動方程式	35
3.3.2 ラグランジエの運動方程式と作用積分	38
3.4 ハミルトン形式の力学	38
3.4.1 ルジャンドル変換	38
3.4.2 時間シフトに対する不变性とハミルトニアン	39
3.4.3 ハミルトンの運動方程式とポアソン括弧	41
3.5 作用積分の時間発展方程式、ハミルトニアン・ヤコビの理論	42
第4章 量子力学要諦	46
4.1 光学力学アナロジと波動力学	46
4.2 量子力学における物理量と観測	49
4.2.1 演算子と観測	49
4.2.2 観測の期待値	50
4.2.3 量子力学的重ね合わせ状態	52
4.3 経路積分形式 ♣	53
4.3.1 ディラックの導出	54
4.3.2 古典力学との対応	57
第5章 相対論的理論とスピン	59
5.1 場の正準形式	59
5.1.1 場のラグランジアン	59
5.1.2 電磁場の正準形式	61
5.1.3 共変性とゲージ変換	62
5.2 相対論的力学の要諦	62
5.2.1 ベクトルとスカラ	62

5.2.2	相対論的力学	64
5.3	相対論的量子力学	66
5.3.1	ディラック方程式	66
5.3.2	磁場との結合	68
5.4	場の変換とスピン	70
5.4.1	場の微小回転に対する演算子	70
5.4.2	表現行列としての場のスピン	71
5.4.3	スピノル場とスピン	73
5.4.4	外部磁場による状態制御	75
5.5	導出の補足	75
5.5.1	相対論的電子論にかかる導出補足	75
5.5.2	スピン代数	76
5.5.3	スピノルの方位角	80
第 6 章	正準量子化と第二量子化	82
6.1	正準量子化	82
6.1.1	ポアソン括弧	82
6.1.2	不確定性原理	83
6.1.3	変換理論と行列力学	84
6.1.4	対応原理と正準量子化	86
6.2	第 2 量子化	88
6.2.1	多体波動関数を用いた量子力学	88
6.2.2	場の正準量子化	88
6.2.3	フォック空間の構成	91
6.2.4	多体波動関数との対応	93
6.2.5	第 2 量子化されたハミルトニアンの構成	95
6.2.6	場の量子論	99
6.2.7	第 2 量子化に関するコメント	101
6.3	その他の覚書	102
6.3.1	第二量子化について	107

第Ⅰ部

電磁場とド・ブロイの理論 ♣

初等的な量子力学入門を行う際、前提として必要な電磁場理論について学ぶ。まず粒子の保存則に微分表現、静電場の微分則、静磁場の微分則、次いで電磁誘導の話の後、ダイナミクスがある場合には静電場、静磁場の微分則が修正を受けるだろうという話を展開する。

第1章

電磁気学要諦

1.1 静電場

1.1.1 粒子の保存則の微分表現

任意の閉曲面 S で囲まれる閉領域 V から、 S を通じて流出する電流の総和

$$\int_S d\vec{S} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

は、 V 内部の総電荷の減少

$$-\frac{\partial}{\partial t} \left[\int_V dV \cdot \rho(\vec{r}, t) \right] \quad (1.2)$$

に等しいから、

$$-\frac{\partial}{\partial t} \left[\int_V dV \cdot \rho(\vec{r}, t) \right] = \int_S d\vec{S} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (1.3)$$

となり、これが「電荷保存に関する積分記述」となる。右辺は、積分定理により

$$\int_S d\vec{S} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = \int_V dV \cdot [\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)] \quad (1.4)$$

と書けるから、

$$\begin{aligned} \int_V dV \cdot [\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)] + \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_V dV \cdot \rho(\vec{r}, t) \right] &= 0 \\ \therefore \int_V dV \cdot \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} \right] &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

となる。この等式が任意の V に対して成立するから、任意の位置 \vec{r} において、

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (1.6)$$

という局所法則が成り立っている必要がある。これが「電荷保存に関する局所記述」となる。特に

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (1.7)$$

が成立する定常状態の場合、呼応して、

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.8)$$

が成立する。これは「電流に湧き出しがない」事を記述しており、定常電流の数理的記述となる。これは後に §1.2 の静磁場の定式化において使用する。

1.1.2 スカラポテンシャル

電場に関するクーロンの法則

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \vec{e}_{\vec{r}-\vec{r}'} \cdot d^3 r' \quad (1.9)$$

に対して、

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \vec{e}_{\vec{r}-\vec{r}'} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.10)$$

より、

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho(\vec{r}') \vec{\nabla}_{\vec{r}} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \cdot d^3 r' \quad (1.11)$$

であり、 $\vec{\nabla}_{\vec{r}}$ は \vec{r} に関する微分演算子なので、 \vec{r}' に関する積分の外に出して、

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d^3 r' \right] =: -\vec{\nabla}_{\vec{r}} \phi(\vec{r}) \quad (1.12)$$

として、

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d^3 r' \quad (1.13)$$

なる量を導入する。これをスカラポテンシャル、または静電ポテンシャルと云う。静電場は従って、

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} \phi(\vec{r}) \quad (1.14)$$

として、スカラ場の勾配流として与えられることになる。

1.1.3 静電場の微分則

微分則として $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r})$ 、 $\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r})$ を評価したい（これらを評価する事でベクトル場が規定されるのであった）。まず、回転に関しては、

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \vec{\nabla}_r \times \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \vec{e}_{\vec{r}-\vec{r}'} \cdot d^3 r' \quad (1.15)$$

となり、

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \vec{e}_{\vec{r}-\vec{r}'} = -\vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.16)$$

より、

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \vec{\nabla}_r \times \vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \rho(\vec{r}') \cdot d^3 r' \quad (1.17)$$

となるが、「スカラポテンシャルの勾配の回転」については、

$$\vec{\nabla}_r \times \vec{\nabla}_r \phi(r) = 0 \quad (1.18)$$

であったので（→基礎数理篇「渦なしポテンシャル場」の章）、したがって、

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \vec{\nabla}_r \times \vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \rho(\vec{r}') \cdot d^3 r' = 0 \quad (1.19)$$

となり結局、

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (1.20)$$

を得る。次に、勾配 $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r})$ の評価であるが、(1.16) を用いれば、

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \vec{\nabla}_r \cdot \vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \rho(\vec{r}') \cdot d^3 r' \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \nabla_r^2 \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \rho(\vec{r}') \cdot d^3 r' \end{aligned} \quad (1.21)$$

となるが、ここで公式

$$\nabla_r^2 \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) = -4\pi\delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.22)$$

を適用する（この公式は基礎数理篇参照）。そうすれば、

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \nabla_r^2 \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \rho(\vec{r}') \cdot d^3 r' \\ &= \frac{1}{\epsilon_0} \int \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') \cdot d^3 r' \\ &= \frac{1}{\epsilon_0} \rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.23)$$

を得て、結局、「ガウスの法則」

$$\vec{E} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad (1.24)$$

を得る。

尚、通常、ガウスの法則と此れの磁場版であるアンペールの法則は、一旦、積分形に持って行ってから、積分定理を使って導出するのが教科書的によく使われるアプローチとなる。我々のアプローチでは、デルタ関数の公式 (1.22) に積分定理が埋め込まれている。

1.2 静磁場

1.2.1 ビオ・サバールの法則

静磁場に関しては、ビオ・サバールの法則

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \times \vec{e}_{\vec{r}-\vec{r}'} \quad (1.25)$$

に対して、原則、静電場でやったのと同じ事を行えばよい。ビオ・サバールの上式について馴染みが薄い場合には、鉛直方向に流れる電流に対する磁場を思い浮かべ（→図 1.1）電流、磁場（磁気力）、電流からの位置ベクトルの 3 者の方向を確認し、次いでこれを電流素片に置き換えて、その微小寄与の積分である事を確認すると良い。静電場の場合にやっ

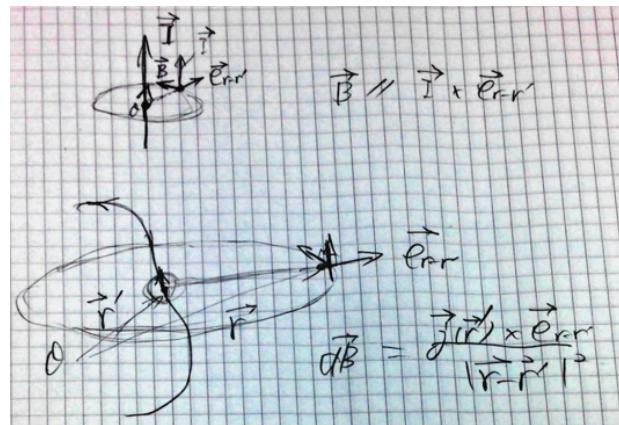


図 1.1 ビオ・サバール則のジオメトリ

たように、

$$\frac{\vec{e}_{\vec{r}-\vec{r}'}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} = -\vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.26)$$

を使えば、

$$\vec{B}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \vec{j}(\vec{r}') \times \vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.27)$$

と書き直される。

1.2.2 ベクトルポテンシャル

(1.27) 式赤字の被積分関数部分を書き直すべく、

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_r \times \left(\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) &= \frac{\vec{\nabla}_r \times \vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \vec{j}(\vec{r}') \times \vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \\ &= -\vec{j}(\vec{r}') \times \vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \end{aligned} \quad (1.28)$$

として、全体の微分から (1.27) 式赤字の被積分関数部分をひねり出す事を考える (右辺第一項は、 \vec{r}' の関数の \vec{r} に関する微分なので定数の微分として消滅した)。尚、上式黒字部分の公式は、以下のようなテンソル解析から評価した：

$$\begin{aligned} \left[\vec{\nabla} \times \left(\frac{\vec{j}(\vec{r})}{\phi(\vec{r})} \right) \right]_i &= \varepsilon_{ilm} \partial_l \frac{j_m(\vec{r})}{\phi(\vec{r})} = \varepsilon_{ilm} \left[\frac{\phi \cdot \partial_l j_m - j_m \cdot \partial_l \phi}{\phi^2} \right] \\ &= \varepsilon_{ilm} \left[\frac{\partial_l j_m}{\phi} \right] - \varepsilon_{ilm} \left[j_m \cdot \frac{\partial_l \phi}{\phi^2} \right] \\ &= \frac{[\vec{\nabla} \times \vec{j}(\vec{r})]}{\phi}_i - \varepsilon_{ilm} \left[-j_m \cdot \partial_l \left(\frac{1}{\phi} \right) \right] \\ &= \frac{[\vec{\nabla} \times \vec{j}(\vec{r})]}{\phi}_i + \varepsilon_{ilm} \left[\partial_l \left(\frac{1}{\phi} \right) j_m \right] \\ &= \frac{[\vec{\nabla} \times \vec{j}(\vec{r})]}{\phi}_i + \left[\vec{\nabla} \left(\frac{1}{\phi} \right) \times \vec{j}(\vec{r}) \right]_i \\ &= \frac{[\vec{\nabla} \times \vec{j}(\vec{r})]}{\phi}_i - \left[\vec{j}(\vec{r}) \times \vec{\nabla} \left(\frac{1}{\phi} \right) \right]_i \end{aligned} \quad (1.29)$$

である。(1.28) を (1.27) に代入すると、

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \vec{\nabla}_r \times \left(\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.30)$$

とかける。ここで $\vec{\nabla}_r$ は \vec{r} に関する微分演算子なので、 \vec{r}' に関する積分の外に出して、

$$\begin{aligned}\vec{B}(\vec{r}) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \vec{\nabla}_r \times \left(\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \\ &= \vec{\nabla}_r \times \left[\frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \left(\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \right] \\ &= \vec{\nabla}_r \times \vec{A}(\vec{r})\end{aligned}\quad (1.31)$$

として、 $\vec{A}(\vec{r})$ なる量

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \left(\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.32)$$

を導入する。これをベクトルポテンシャルと云う。磁場 $\vec{B}(\vec{r})$ はベクトルポテンシャル $\vec{A}(\vec{r})$ の回転で

$$\vec{\nabla}_r \times \vec{A}(\vec{r}) = \vec{B}(\vec{r}) \quad (1.33)$$

と与えられることになる。尚、電場の場合と併記しておくと、

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}_r \phi(\vec{r}) \quad , \quad \phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3 r' \cdot \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.34)$$

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla}_r \times \vec{A}(\vec{r}) \quad , \quad \vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.35)$$

となっていて、「電場はスカラ場の勾配」、「磁場はベクトル場の回転」として与えられていることがわかる。尚、スカラ場の勾配に負号が付いているのは「高い方から低い方に流れ」という事に由来する。また、各々のスカラポテンシャル、ベクトルポテンシャルは、電場、磁場、各々のソースとなる電荷密度、電流密度の寄与を $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$ の重みを付けて積算した形としてコンパラな形で与えられていることがわかる。

1.2.3 ベクトルポテンシャルの微分則

ベクトルポテンシャル $\vec{A}(\vec{r})$ の微分則として、 $\vec{\nabla}_r \times \vec{A}(\vec{r})$ 、 $\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(\vec{r})$ を評価したい。前者の回転の方は、定義により

$$\vec{\nabla}_r \times \vec{A}(\vec{r}) = \vec{B}(\vec{r}) \quad (1.36)$$

である。発散 $\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(\vec{r})$ を評価すると、

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(\vec{r}) = \vec{\nabla}_r \cdot \left[\frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \vec{\nabla}_r \left[\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \quad (1.37)$$

となるが、以降の方針として、被積分関数の $\vec{\nabla}_r$ を $\vec{\nabla}_{r'}$ に変更してガウスの積分定理を持ち込みたい。このままだと捌けないので、一旦、微分を実行して、

$$\begin{aligned}\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(\vec{r}) &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \left[\frac{\vec{\nabla}_{r'} \vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \vec{j}(\vec{r}') \vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \right] \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \vec{j}(\vec{r}') \vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right)\end{aligned}\quad (1.38)$$

とする。この上で、

$$\vec{\nabla}_r \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) = -\vec{\nabla}_{r'} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.39)$$

より、

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \vec{j}(\vec{r}') \vec{\nabla}_{r'} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.40)$$

として、この微分記号を再び全体にかかるように変形する：

$$\vec{\nabla}_{r'} \left(\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) = \frac{\vec{\nabla}_{r'} \vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \vec{j}(\vec{r}') \cdot \vec{\nabla}_{r'} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.41)$$

より、

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \left[\vec{\nabla}_{r'} \left(\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) - \frac{\vec{\nabla}_{r'} \vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \quad (1.42)$$

と出来る。ここで静磁場を議論しているので、電流密度は定常電流としてよく、どこかで湧き出しによる増分はないとして、

$$\vec{\nabla}_{r'} \vec{j}(\vec{r}') = 0 \quad (1.43)$$

なので、

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \vec{\nabla}_{r'} \left(\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.44)$$

ここからガウスの定理を使って、

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \vec{\nabla}_{r'} \left(\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int_S d\vec{S} \cdot \frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.45)$$

となるが、電流 \vec{j} は閉回路をなして還流しているから、閉曲面を十分遠方に採れば、曲面を貫く電流をないように採る事が出来て、

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int_S d\vec{S} \cdot \frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 0 \quad (1.46)$$

となる。まとめると、ベクトルポテンシャルの微分則は

$$\vec{\nabla}_r \times \vec{A}(\vec{r}) = \vec{B}(\vec{r}) \quad , \quad \vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(\vec{r}) = 0 \quad (1.47)$$

である。

1.2.4 静磁場の微分則

次に磁場 $\vec{B}(\vec{r})$ の微分則として、 $\vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r})$ 、 $\vec{\nabla}_r \cdot \vec{B}(\vec{r})$ を評価したい。発散については、「回転の発散は恒等的に零」より、

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla}_r \cdot [\vec{\nabla}_r \times \vec{A}(\vec{r})] = 0 \quad (1.48)$$

となる。回転の方は、

$$\vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla}_r \times [\vec{\nabla}_r \times \vec{A}(\vec{r})] \quad (1.49)$$

を評価すればよいが、ベクトル解析の公式を用いて、

$$\vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla}_r \times [\vec{\nabla}_r \times \vec{A}(\vec{r})] = \vec{\nabla}_r [\vec{\nabla}_r \vec{A}(\vec{r})] - \nabla_r^2 (\vec{A}(\vec{r})) \quad (1.50)$$

となり、(1.47)式より、

$$\vec{\nabla}_r \vec{A}(\vec{r}) = 0 \quad (1.51)$$

だから、

$$\vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r}) = -\nabla_r^2 (\vec{A}(\vec{r})) \quad (1.52)$$

で、 $\vec{A}(\vec{r})$ の表式を代入して、

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r}) &= -\nabla_r^2 (\vec{A}(\vec{r})) \\ &= -\frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \nabla_r^2 \left(\frac{\vec{j}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \\ &= -\frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \vec{j}(\vec{r}') \nabla_r^2 \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \end{aligned} \quad (1.53)$$

となる。ここで、公式

$$\nabla_r^2 \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) = -4\pi\delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.54)$$

を適用すれば、

$$\vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3 r' \cdot \vec{j}(\vec{r}') [-4\pi\delta^3(\vec{r} - \vec{r}')] = \mu_0 \vec{j}(\vec{r}) \quad (1.55)$$

を得る。まとめると、

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{B}(\vec{r}) = 0 \quad , \quad \vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r}) = \mu_0 \vec{j}(\vec{r}) \quad (1.56)$$

となる。電場の場合も併記すれば、

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon_0} \quad (1.57)$$

となる。

1.3 動的な電磁場に対する法則

時間変化の無い定常な「静電磁場」に対する支配方程式群は

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{B}(\vec{r}) = 0 \quad , \quad \vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r}) = \mu_0 \vec{j}(\vec{r}) \quad (1.58)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon_0} \quad (1.59)$$

であった。本節では、場に時間変動が生じる場合に $\vec{B}(\vec{r}, t)$ や $\vec{E}(\vec{r}, t)$ の回転や発散がどうなるかを考察する。結論から言えば、 $\vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r}, t)$ と $\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t)$ に変更が生じる。前者は変位電流、後者は電磁誘導の話題から夫々導かれる。

1.3.1 電束密度と磁化

静電磁場の方程式のうち、ソースの絡む方程式をソースに着目して書き下すと、

$$\rho(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) \quad , \quad \vec{j}(\vec{r}) = \vec{\nabla}_r \times \frac{\vec{B}(\vec{r})}{\mu_0} \quad (1.60)$$

となるので、

$$\varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) =: \vec{D}(\vec{r}) \quad , \quad \frac{\vec{B}(\vec{r})}{\mu_0} =: \vec{H}(\vec{r}) \quad (1.61)$$

と定義すると便利であり、夫々、電束密度と磁化と云う。此等の量を使って、

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{B}(\vec{r}) = 0 \quad , \quad \vec{\nabla}_r \times \vec{H}(\vec{r}) = \vec{j}(\vec{r}) \quad (1.62)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (1.63)$$

と書かれるのが一般的な表記となる。真空中の理論の場合は単に上式のように定義されるコンベンションの域を出ないが、媒質中の電磁気学になると、 \vec{D}, \vec{H} は本質的に電場 \vec{E} 、磁場 \vec{B} とは区別され、議論が大変難しくなるので注意が必要である。言い換えれば、真空中の理論を行う場合には、 \vec{E} と \vec{B} だけが基本的な場であるが、媒質中の場合には、 $\vec{D}, \vec{H}, \vec{E}, \vec{B}$ の 4 つの場が独立した場として扱われる。

1.3.2 変位電流

電流密度に関する表式

$$\vec{j}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \quad (1.64)$$

の発散をとて、電荷の保存則

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.65)$$

と比較してみたい。ここで、電荷保存則は最初から動的な状況を仮定して導かれているのに対し、静磁場方程式の方は静的な場合の考察から得られていることに注意。したがって、両者が両立しない場合には、静磁場の方程式の方が変更を受けるべきである。(1.64) の発散をとると、

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r})] = 0 \quad (1.66)$$

となる（回転の発散は恒等的に零であった）。(1.65) と (1.66) とが両立するためには、

$$\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial t} = 0 \quad (1.67)$$

が必要で、したがって、定常的な静電磁場の場合には自動的に成立するが、動的な電磁場の場合には、電荷密度にも時間変化が生じ得るので、(1.65) と (1.66) は両立しない。両立が成立するためには、

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) + \vec{X}(\vec{r}, t) \quad (1.68)$$

として $\vec{X}(\vec{r}, t)$ なる付加項を附して、此の付加項が何になるかを求める。

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) + X(\vec{r}, t)] = \vec{\nabla} \cdot X(\vec{r}, t) \quad (1.69)$$

となるから、(1.65) と比較すると、

$$\vec{\nabla} \cdot X(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.70)$$

となっている必要がある。ここで、(1.63) より

$$\rho(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}) \quad (1.71)$$

であったが、これが時間変動も含めて、

$$\rho(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) \quad (1.72)$$

であるとする^{*1}。そうすると、

$$\vec{\nabla} \cdot X(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} [\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t)] \quad (1.73)$$

となり、ナブラと時間の偏微分は交換可能なので、

$$X(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t) \quad (1.74)$$

を得る。したがって、

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t) \quad (1.75)$$

を得て、結局、動磁場に対する微分則は、

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.76)$$

と変更を受けた事になる。 $\frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t}$ は電流に対する付加項なので「変位電流」と呼ぶ。コンデンサは直流電流は流さないが、変動のある電圧を印加すると電流を流す事が出来る。これは此の変位電流に由来する。また、ダイナミクスが生じたことで、電場と磁場に結合を生じた点に注意すること。

1.3.3 電磁誘導

変位電流の話では、磁場の回転 $\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t)$ に対して、電場の時間変化が結合するという話だったが、本節で述べる電磁誘導では此れとコンパラに「電場の回転に磁場の時間変化が結合する」という話を導く：

$$\Phi = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S} \quad (1.77)$$

は或る閉曲面にある磁場の束、すなわち、磁束であるが、経験則である電磁誘導とは「磁束の時間変化が激しいほど大きな電圧を生じる」というもので、

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial t} \propto V \quad (1.78)$$

^{*1} この式は静電場の場合に成立する式なので、時間変数を含んでも付加項修正などなく成立するかどうかをキチンと考察する必要がある。結論から言えば大丈夫だが、こうした点に注意を払うことが肝要である。尚、この事については標準的なテキストにはあまり記載されていない。石川著、ジャクソン著、本郷著など、かなり多くの教科書で関数引数 (\vec{r}, t) を明示的に書かずに議論するため、本件について気にならないという落とし穴がある。牟田著には少しだけ記載がある。小谷著には「これは動的な場合にも成り立つ」という記述があるが説明はない。

と書ける。負号は「妨げるよう電圧が生じる」事を表現している。閉路に生じる電圧とは、閉路に沿った電場を積分したもので

$$V = \int_C \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{l} \quad (1.79)$$

と書けるから、電磁誘導の経験則は

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = \int_C \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{l} \quad (1.80)$$

と書ける。此処でストークスの定理

$$\int_S [\vec{\nabla} \times \vec{A}] \cdot d\vec{S} = \int_C \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (1.81)$$

を適用すると、

$$\int_C \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{l} = \int_S [\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t)] \cdot d\vec{S} \quad (1.82)$$

と書けるから、

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = \int_S [\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t)] \cdot d\vec{S} \quad (1.83)$$

となり、したがって電磁誘導の経験則は

$$\int_S \left[\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \right] \cdot d\vec{S} = 0 \quad (1.84)$$

と数理表現される。これが如何なる場合にも成り立つことから、

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (1.85)$$

となり、上式が電磁誘導の微分表現となる。改めて微分表現とは何かといふと「ある現象を記述するのに、任意の位置、任意の時刻で成立すべき量的関係」という事である。

1.3.4 マックスウェルの方程式

改めて、電場・磁場に動的変動をある場合に拡張された微分則を書き下すと、

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad , \quad \vec{\nabla}_r \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.86)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \quad (1.87)$$

となる。時間変動を許すと、電場と磁場に結合が生じた事に改めて注意せよ。

1.3.5 電磁波

マックスウェルの方程式から帰結される電場、磁場の時間発展は、

$$\frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla}_r \times \vec{H}(\vec{r}, t) - \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (1.88)$$

$$\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.89)$$

となるが、今、真空中を考察の対象として、 $\vec{j}(\vec{r}, t) = 0$ として、更に電場 E と磁場 B のみで書けば、

$$\varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r}, t) \quad , \quad \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.90)$$

となる。この式を睨んでいると、もう一回、時間微分をとれば、 E, B のどちらかを消去できそうだという予想が付くので、例えば、後ろの式の時間微分をとって、

$$\frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.91)$$

として、青字の所に、第一の式を代入すれば、

$$\frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\vec{\nabla} \times \left[\frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} \vec{\nabla}_r \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right] \quad (1.92)$$

として電場を消去できて、

$$-\varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \vec{\nabla} \times \left[\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right] \quad (1.93)$$

となる。ベクトル解析の公式を使うと、

$$\vec{\nabla} \times \left[\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right] = -\nabla^2 \vec{B} + \vec{\nabla} \cdot \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) \right] \quad (1.94)$$

となるが、マックスウェルの方程式より

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.95)$$

だったので、結局、

$$\frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} \nabla^2 \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (1.96)$$

これは波動方程式で、その伝搬速度 v は、

$$\varepsilon_0 \mu_0 = v^{-2} \quad (1.97)$$

であった。電磁場の伝搬速度は慣用的に c と書き、したがって、

$$c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \quad (1.98)$$

となる。電磁場の伝搬が、光と特定されるに至り、 c は光速ということになるので、上式はクーロン則、ビオ・サバール則に夫々登場した真空の誘電率、透磁率の積が光速と関係づく事を示している。磁場の場合と同様に、今度は \vec{B} を消去して、 \vec{E} に関して同じように波動方程式を導出すると、

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} \nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.99)$$

となり、電場についても同様に波動が構成される事を意味している。

第2章

電磁力学とド・ブロイの理論

2.1 電磁場のエネルギーと運動量

量子力学の初等的な導入を行う際、

$$\varepsilon = \hbar\omega , \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.1)$$

が必要である^{*1}。 $\varepsilon = \hbar\omega$ は光電効果で納得される実験事実として導入可能であるが、 $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ はどうであろうか？何となく「コンプトン効果」と思ってきた事があるが、コンプトン効果の話を思い出してみると、実験事実から $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ が導かれるといった性質のものではなく、どちらかというと「 $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ なので、此を使うと」として実験事実を説明する手のものである。 $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ を説明するには電磁場の運動量という話が必要になる。

電磁場のエネルギーと運動量は高尚な形式論で何度もスマートな導出を行ったが、根本の物理が見えにくい。物理の本質は何かというとローレンツ力である。初等的には、粒子力学上の概念として導入された運動量が、「電磁場の運動量」ともなると、初等的感覚では違和感を覚える話ではあるが、電磁場からローレンツ力を受けながら運動する粒子を定式化した際、「粒子の運動量に、電磁場部分がどう寄与するか？」という事から、「此の部分が電磁場の運動量とみなされる」という事で導かれる。

2.1.1 電磁場のエネルギー

ローレンツ力というのは、

$$\begin{aligned} m_i \ddot{\vec{x}}_i &= e_i \vec{E}(\vec{x}_i) + e_i \cdot \dot{\vec{x}}_i \times \vec{B}(\vec{x}_i) \\ &= e_i \int d^3 \vec{x} \cdot [\vec{E}(\vec{x}) + \dot{\vec{x}}_i \times \vec{B}(\vec{x})] \cdot \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \end{aligned} \quad (2.2)$$

^{*1} \hbar はプランク定数である。

である^{*2}。ここから電磁場のエネルギーを導くには、両辺に $\sum_i \dot{\vec{x}}_i \rightarrow$ を作用させ、いわゆるエネルギー積分を行う：

$$\begin{aligned} & \sum_i \dot{\vec{x}}_i m_i \ddot{\vec{x}}_i \\ &= \int d^3 \vec{x} \cdot \sum_i e_i \dot{\vec{x}}_i \cdot [\vec{E}(\vec{x}) + e \cdot \dot{\vec{x}}_i \times \vec{B}(\vec{x})] \cdot \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \end{aligned} \quad (2.3)$$

となるが、左辺はいつものエネルギー積分で、

$$(LHS) = \sum_i \dot{\vec{x}}_i \cdot m_i \ddot{\vec{x}}_i = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \sum_i m_i (\dot{\vec{x}}_i)^2 \quad (2.4)$$

と変形される。一方、右辺の B の項は $\dot{\vec{x}}_i \cdot (\dot{\vec{x}}_i \times \vec{B}(\vec{x})) = 0$ で消え、

$$\begin{aligned} (RHS) &= \int d^3 \vec{x} \cdot \sum_i e_i \dot{\vec{x}}_i \cdot [\vec{E}(\vec{x}) + e \cdot \dot{\vec{x}}_i \times \vec{B}(\vec{x})] \cdot \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \\ &= \int d^3 \vec{x} \cdot \sum_i e_i \dot{\vec{x}}_i \cdot \vec{E}(\vec{x}) \cdot \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \end{aligned} \quad (2.5)$$

となる。ここで青字で示した部分

$$\vec{j}(\vec{x}) = \sum_i e_i \dot{\vec{x}}_i \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \quad (2.6)$$

が電流密度であることから、

$$(RHS) = \int d^3 \vec{x} \cdot \vec{E}(\vec{x}) \cdot \vec{j}(\vec{x}) \quad (2.7)$$

となるが、電流密度はマックスウェルの方程式により、

$$\vec{j}(\vec{x}) = \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{x}) - \frac{\partial \vec{D}(\vec{x})}{\partial t} \quad (2.8)$$

であるから、結局、

$$(RHS) = \int d^3 \vec{x} \cdot \left\{ \vec{E}(\vec{x}) \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{x})) - \vec{E}(\vec{x}) \cdot \frac{\partial \vec{D}(\vec{x})}{\partial t} \right\} \quad (2.9)$$

を得る。ここで電束密度 \vec{D} と電場 \vec{E} につき、

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.10)$$

^{*2} $\ddot{\vec{x}}$ は \vec{x} の 2 階時間微分を意味する記法である。

と、ベクトルとして線形になる系を前提とすれば、

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \cdot \vec{E}) &= \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\vec{E} \cdot \vec{E}) = \varepsilon \cdot 2\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 2\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ &\rightarrow \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \cdot \vec{E})\end{aligned}\quad (2.11)$$

となる。同様に \vec{B} と \vec{H} についても、

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} (\vec{B} \cdot \vec{H}) &= 2\vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ &\rightarrow \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{B} \cdot \vec{H}) \\ &\rightarrow 0 = \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{B} \cdot \vec{H})\end{aligned}\quad (2.12)$$

となるので、(2.9) の右辺に現れる場の項は、

$$\begin{aligned}(\text{RHS}) &\sim \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) - \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}(\vec{x})}{\partial t} \\ &= \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \cdot \vec{E}) \\ &= \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \cdot \vec{E}) + 0\end{aligned}\quad (2.13)$$

と出来る。最右辺で $+0$ を強引に設置して、ここに (2.12) の「 $0=\cdots$ 」を加えて、

$$\begin{aligned}(\text{RHS}) &\sim \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) - \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}(\vec{x})}{\partial t} \\ &= \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \cdot \vec{E}) + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{B} \cdot \vec{H}) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \cdot \vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{H}) + \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\end{aligned}\quad (2.14)$$

とまとめた。

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \times \vec{E} \quad (2.15)$$

を代入して、

$$(RHS) \sim \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \cdot \vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{H}) + \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) - \vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) \quad (2.16)$$

とまとめた事が出来て、(2.9) 式は、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \sum_i m_i (\dot{x}_i)^2 &= \int d^3 \vec{x} \cdot \left(\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{x}) - \frac{\partial \vec{D}(\vec{x})}{\partial t} \right) \cdot \vec{E}(\vec{x}) \\ &= \int d^3 \vec{x} \cdot \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \cdot \vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{H}) \right. \\ &\quad \left. + \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) - \vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) \right) \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる。ここでベクトル解析の公式

$$\vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H}) - \vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) \quad (2.18)$$

を用いて、ストークスの定理を用いると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \sum_i m_i (\dot{x}_i)^2 + \frac{1}{2} \int d^3 \vec{x} \cdot (\vec{D} \cdot \vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{H}) \right) = - \int d\vec{S} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) \quad (2.19)$$

とまとめた事が出来る。右辺の表面項は表面から流入・流出するカレントと見なす事が出来る。左辺の体積項を見ると、粒子のエネルギー $\frac{1}{2} \sum_i m_i (\dot{x}_i)^2$ に加えて、場の項が寄与しているので、此の部分が電磁場のエネルギーと見なす事が出来る。上記の議論でのスジを再確認すると、

- 1) ローレンツ力で電磁場と粒子力学が結合した系を考えたとき、粒子力学でのエネルギーや運動量が、どのような変更を受けるか？
- 2) 場の項は元々は、全て体積分の中に現れるが、ベクトル解析の公式を駆使して、 $\int d^3 \vec{x} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{x})$ の形でひねり出せるものはひねり出す。
- 3) そうやって体積分に残ったものが電磁場の寄与となる。

という事である。

2.1.2 電磁場の運動量

次に電磁場の運動量であるが、運動方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} m_i \dot{x}_i = e_i \int d^3 \vec{x} \cdot [\vec{E}(\vec{x}) + \dot{x}_i \times \vec{B}(\vec{x})] \cdot \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \quad (2.20)$$

に $\sum_i \rightarrow$ を作用させ処理すると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_i (m_i \dot{x}_i) = \sum_i \left(e_i \int d^3 \vec{x} \cdot [\vec{E}(\vec{x}) + \dot{x}_i \times \vec{B}(\vec{x})] \cdot \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \right) \quad (2.21)$$

となり、右辺

$$(RHS) = \int d^3\vec{x} \cdot \left[\vec{E}(\vec{x}) \sum_i e_i \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \right] + \int d^3\vec{x} \left[\sum_i e_i \dot{\vec{x}}_i \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \times \vec{B}(\vec{x}) \right] \quad (2.22)$$

つき、青字、赤字はそれぞれ電荷密度、電流密度である。これらは、マックスウェルの方程式より

$$\sum_i e_i \dot{\vec{x}}_i \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) = \vec{j}(\vec{x}) = \left[\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{x}) - \frac{\partial \vec{D}(\vec{x})}{\partial t} \right],$$

$$\sum_i e_i \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) = \rho(\vec{x}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{x}) \quad (2.23)$$

と場の変量に置き換わるので、

$$(RHS) = \int d^3\vec{x} \cdot \left[\vec{E}(\vec{x}) \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{x}) \right] + \int d^3\vec{x} \left[\left(\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{x}) - \frac{\partial \vec{D}(\vec{x})}{\partial t} \right) \times \vec{B}(\vec{x}) \right] \quad (2.24)$$

となり、したがって (2.21) 式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_i \left(m_i \dot{\vec{x}}_i \right) \int d^3\vec{x} \left[\vec{E}(\vec{x}) \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{x}) + \left(\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{x}) \right) \times \vec{B}(\vec{x}) - \frac{\partial \vec{D}(\vec{x})}{\partial t} \times \vec{B}(\vec{x}) \right] \quad (2.25)$$

となる。右辺の時間微分量を左辺に移項して、

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_i \left(m_i \dot{\vec{x}}_i \right) + \int d^3\vec{x} \cdot \vec{D}(\vec{x}) \times \vec{B}(\vec{x}) \right) = \int d^3\vec{x} \left[\vec{E}(\vec{x}) \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{x}) + \left(\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{x}) \right) \times \vec{B}(\vec{x}) \right] \quad (2.26)$$

とまとめ、右辺の量は、体積分の中に ∇ が入っているので、ストークスの定理を用いて適当に処理する事で面積分に持ち込む事が出来て、結局、

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_i m_i \dot{\vec{x}}_i + \frac{1}{c^2} \int d^3\vec{x} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) \right) = - \int d\vec{S} \cdot (\dots) \quad (2.27)$$

とまとめられる。赤字の部分が電磁場の応力テンソルとしてまとめられ面力という解釈になる。

2.2 ドブロイの理論

2.2.1 真空中の電磁場に関する量的関係

真空中では、

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} , \quad \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} , \quad \varepsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2} \quad (2.28)$$

であった。マックスウェルの方程式の電磁誘導の式で $\vec{j}(\vec{r}, t) = 0$ とおいて、

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.29)$$

となるが、真空中の基本量である (\vec{E}, \vec{B}) に揃えれば、

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.30)$$

となる。一般に、

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \int d\omega \cdot \vec{X}(\vec{k}, \omega) \exp[j(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (2.31)$$

とフーリエ表示して、ある単一モード (\vec{k}, ω) に着目すれば、

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.32)$$

において、

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \vec{k} \times \vec{B} , \quad \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \omega \vec{E} \quad (2.33)$$

となるから、

$$\vec{k} \times \vec{B} = \frac{1}{c^2} \omega \vec{E} \quad (2.34)$$

となる。大きさに着目すれば、

$$kB = \frac{1}{c^2} \omega E , \quad \therefore E = c^2 \frac{k}{\omega} B \quad (2.35)$$

となる。ここで、波動方程式のセクションで述べたように $kv = \omega$ であったから (v は波の伝搬速度で今の場合の c)、 $k/\omega = c$ で、

$$E = c^2 \frac{1}{c} B = cB \quad (2.36)$$

を得る。次に、電磁場のエネルギーと運動量は夫々、

$$E_{EM} = \frac{1}{2} \int d^3\vec{x} \cdot (\vec{D} \cdot \vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{H}) \quad (2.37)$$

$$\vec{P}_{EM} = \frac{1}{c^2} \int d^3\vec{x} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) \quad (2.38)$$

であった。体積あたりのエネルギー密度、運動量密度としていえば、

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (\vec{D} \cdot \vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{H}) , \quad p_{EM} = \frac{1}{c^2} (\vec{E} \times \vec{H}) \quad (2.39)$$

となる。真空中の基本量である (\vec{E}, \vec{B}) に揃え、(2.29) から導いた (2.36) を用いて絶対値を評価すれば、

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{2} (\vec{D} \cdot \vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{H}) = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2 \right) = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 c^2 + \frac{1}{\mu_0} \right) B^2 \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2} \left(c^2 + \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} \right) B^2 = \frac{\varepsilon_0}{2} (c^2 + c^2) B^2 = \varepsilon_0 c^2 B^2 \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} p_{EM} &= \frac{1}{c^2} |\vec{E} \times \vec{H}| = \frac{EB}{\mu_0 c^2} = \frac{cB^2}{\mu_0 c^2} = \frac{B^2}{\mu_0 c} \\ &= \varepsilon_0 \frac{B^2}{\varepsilon_0 \mu_0 c} = \varepsilon_0 \frac{c^2}{c} B^2 = \varepsilon_0 c B^2 \end{aligned} \quad (2.41)$$

であり、結局、

$$\varepsilon_{EM} = \varepsilon_0 c^2 B^2 , \quad p_{EM} = \varepsilon_0 c B^2 \quad (2.42)$$

を経て、運動量とエネルギーとの大きさは、

$$\varepsilon_{EM} = c \cdot p_{EM} , \quad \therefore p_{EM} = \frac{\varepsilon_{EM}}{c} \quad (2.43)$$

と結ばれることがわかる。

2.2.2 量子力学への移行

光電効果の実験事実 $\varepsilon_{EM} = \hbar\omega$ を (2.43) に代入すれば、

$$c \cdot p_{EM} = \hbar\omega \quad (2.44)$$

で、再度、 $\omega/c = k$ を用いれば、

$$p_{EM} = \hbar k \quad (2.45)$$

を得る。再び、方向の事を考えると、(2.39) 式の

$$\vec{p}_{EM} = \frac{1}{c^2} (\vec{E} \times \vec{H}) \quad (2.46)$$

は電磁波の進む方向であり（というか $(\vec{E} \times \vec{H})$ に進むものを「電磁波」と呼ぶことにしたのであった）、波の伝搬方向が \vec{k} であったから、

$$\vec{p}_{EM} = \hbar \vec{k} \quad (2.47)$$

である。改めて、

$$\varepsilon_{EM} = \hbar \omega , \quad \vec{p}_{EM} = \hbar \vec{k} \quad (2.48)$$

を眺めると、

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{EM} \\ \vec{p}_{EM} \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \omega \\ \vec{k} \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

となっており、左辺が粒子の属性、右辺が波の属性であり、両者がプランク定数を通じて結びついていることに気付く。さらに、单一モード (\vec{k}, ω) に着目すれば、その基底

$$\phi(\vec{r}, t) = \exp \left[j \left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \right) \right] \quad (2.50)$$

に対して、

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(\vec{r}, t) = -j\omega \cdot \phi(\vec{r}, t) , \quad \therefore \frac{\partial}{\partial t} := -j\omega , \quad \therefore \omega := \frac{1}{(-j)} \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.51)$$

$$\vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t) = j \vec{k} \cdot \phi(\vec{r}, t) , \quad \therefore \vec{\nabla} := j \vec{k} , \quad \therefore \vec{k} := \frac{1}{j} \vec{\nabla} \quad (2.52)$$

と見なせるので、(2.53) は更に

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{EM} \\ \vec{p}_{EM} \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \omega \\ \vec{k} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{j} \begin{pmatrix} -\partial_t \\ \vec{\nabla} \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

と出来るだろう。これを改めて書けば、

$$\varepsilon = -\frac{\hbar}{j} \partial_t , \quad \vec{p} = \frac{\hbar}{j} \vec{\nabla} \quad (2.54)$$

と出来る。ここで、真空中の自由粒子におけるエネルギーと運動量の関係

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \quad (2.55)$$

に(2.54)を適用すると、

$$-\frac{\hbar}{j}\partial_t = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{j}\right)^2\nabla^2 \quad (2.56)$$

となる。両辺とも演算子なので、関数に作用させる形で、

$$-\frac{\hbar}{j}\partial_t\Psi(\vec{r},t) = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{j}\right)^2\nabla^2\Psi(\vec{r},t) \quad (2.57)$$

$$\therefore i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) \quad (2.58)$$

としてシュレディンガ方程式を得る。

ただ、(2.56)まではいいとして、そこから(2.57)に至るのに、唐突に $\Psi(\vec{r},t)$ が現れる点が気持ち悪い。もちろん、演算子だから何か関数 $\Psi(\vec{r},t)$ に作用させるというのはいいとしても、そこからいつの間にか「この $\Psi(\vec{r},t)$ を波動関数と呼び、 $|\Psi(\vec{r},t)|^2$ が粒子の存在確率を与える」とするのは如何にも飛躍している。また、話の説き起こしは「電磁場に対するエネルギーと運動量の関係式」であったから、これがいつの間にか電子に適用されている点にも注意が必要である。シュレーディンガ方程式を説明する際、「実験事実を解釈するには、そう解釈するしか他はない。これはニュートンの方程式と同じ、実験事実だから導出も証明もない」というのは少し乱暴に過ぎる。実際には、シュレーディンガが、こういう道筋で進めたわけではなく、後述する「光学力学アナロジ」による説明が、よりキチンとした理解の道筋になるのであるが、それをやるには学部教育上、時間が足らないので、乱暴な説明で済ませたという点もあるのであろう³。

³ 昨今では、こうした教育への反省から、キチンと解析力学から光学力学アナロジ/ハミルトン・ヤコビ方程式を経てシュレーディンガ方程式に至る事を著述する和書も増えてきたが、大方、2000年以降に出版された教科書である。おそらく、その著者らが教壇に立つ年代になった際に、上記のような「自分たちの受けてきた乱暴な説明」がイヤで、キチンとしたのであろう。こうした事情は熱力学の和書に関しても同様である。

第Ⅱ部

力学/量子力学の六文銭

前パートでは、ド・ブロイの理論まで触れたが、本パートでは、シュレーディンガの理論や正準量子化までを到達目標に必要最低限の内容を揃えていく。変分法やシュレーディンガ方程式は、電子状態計算を論じる上で出発点となるものである。また、後にフォノンや多体電子論を扱う上で第二量子化を講じる予定であるので、正準量子化による量子力学についても取り扱っている。

第3章

力学の要諦

後述する「量子力学のための解析力学」に先立ち、エネルギーとか保存則といった概念を導入する目的で、初等力学の最低限を講じるのは勿論であるが、理工系教養課程が不十分な学生を相手にしていると、「力学」というモデル化作法自体について認識を共有出来ていないと感じることがある。現象を記述・解明するという科学においては、色々なモデル化作法が存在するが、時間発展、または空間発展を興味の対象として、それを微小区間での発展則として記述し解析するという力学的な作法は、重要なアプローチの一つであろう。ところが、例えば「情報」を、狭い技術的観点だけからしか学んで来なかつた学生と話していると、「問題解決のための現象記述」といった場合、プログラミングとか、入出力関係という概念しか浮かんでこないというのは、例えば高位 SE を目指すといった場合には大きな問題であろう。例えば、情報科学に限っても、科学という側面で学んで來た学生であれば、「背理法で証明する」、「帰納的、再帰的に記述する」、「記号法を well-defined に構成する」といった「問題記述の各種アプローチ」を心得ているはずであるが、そうした「問題解決への理系アプローチ」に関する代表法を一通り修めてきたというのが、技術学校ではなく、高等教育機関たる大学を修了した意義では無かろうか。こうした教養教育という意味でも、力学を講じることは大きな意味がある。

3.1 保存則

エネルギーや運動量といった諸量は、当該分野の議論を展開する上で重要な役割を持つが、初等物理の素養を持たない学生には、今一度、各種保存則を通じて此等諸量を導入しておく必要がある。

ニュートンの運動方程式

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \vec{F} \quad (3.1)$$

から帰結される運動量保存、角運動量保存、エネルギー保存について述べる。これら保存則は、初等的には、

- 方程式を変形 → 運動量保存
- \vec{r} との外積を取って総和を取る → 角運動量保存
- $(d\vec{r}/dt)$ との内積を取る → エネルギー保存

として導かれる。更にアドバンストには、夫々、空間並進対称性、空間回転対称性、時間並進対称性の帰結である事が知られている（ネーターの定理など）。経験的な基礎方程式が、こうした対称性の帰結から得られるという見通しを得た上で、現代物理学においては、逆に対称性などの要請から、未発見の基礎方程式を見つけ出し、それが帰結する実験事実を予言して、観測にかけるという方策がなされている。

3.1.1 運動量保存則

運動方程式を

$$\frac{d}{dt} \left(m \frac{d\vec{r}}{dt} \right) = \vec{F} \quad (3.2)$$

を変形して、

$$m \frac{d\vec{r}}{dt} =: \vec{p} \quad (3.3)$$

を運動量と称すれば、運動方程式とは、運動量の時間変化を記述する

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \quad (3.4)$$

という風に読める。外力が作用しない場合には、

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = 0 \quad , \quad \therefore \quad \vec{p} = const. \quad (3.5)$$

となり、運動量保存が導かれる。

3.1.2 角運動量保存

運動方程式の両辺に動径ベクトルとの外積を取り、

$$\vec{r} \times m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \vec{r} \times \vec{F} \quad (3.6)$$

とすると、

$$\begin{aligned}
 (\text{左辺}) &= \vec{r} \times m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \\
 &= \left(\frac{d}{dt} \left(\vec{r} \times m \frac{d\vec{r}}{dt} \right) - \cancel{\frac{d\vec{r}}{dt} \times m \frac{d\vec{r}}{dt}} \right) \\
 &= \frac{d}{dt} \left(\vec{r} \times m \frac{d\vec{r}}{dt} \right) \\
 &= \frac{d}{dt} (\vec{r} \times \vec{p}) \\
 &= \frac{d\vec{L}}{dt}
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

となる。

$$\vec{L} := \vec{r} \times \vec{p}$$

を角運動量と稱する。したがって、角運動量のドライブに関する方程式

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{r} \times \vec{F}$$

を得る。右辺はトルク、もしくは、力のモーメントと呼ばれるもので、上式の連續版が剛体運動に関する基礎方程式となる。中心力場の場合には、

$$\vec{F} = F \cdot \vec{e}_r$$

と書けて、

$$\vec{r} \times \vec{F} = F (\vec{r} \times \vec{e}_r) = 0$$

となるので、

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \mathbf{0} \quad , \quad \therefore \quad \vec{L} = \text{const}$$

を得て、角運動量保存則が導かれる。

3.1.3 エネルギー保存

運動方程式の両辺に速度ベクトルを内積として掛けて、

$$\frac{d\vec{r}}{dt} \cdot m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{F} \tag{3.8}$$

を得るが、ここで

$$\frac{d\vec{r}}{dt} \cdot m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \cdot m \frac{d\vec{r}}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{m}{2} \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 \right) =: \frac{d}{dt} T \tag{3.9}$$

とする。 T は運動エネルギーである。そうすると (3.7) は

$$\frac{d}{dt}T = \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{F} \quad (3.10)$$

と書き換わる。右辺の方は、力が勾配力

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U(\vec{r}) \quad (3.11)$$

で与えられる場合には、

$$\frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{F} = -\frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{\nabla}U(\vec{r}) = -\frac{dr^\alpha}{dt} \cdot \frac{d}{dr^\alpha}U(\vec{r}) = -\frac{dU(\vec{r})}{dt}$$

となるから、

$$\frac{d}{dt}T = -\frac{dU(\vec{r})}{dt}, \quad \frac{d}{dt}(T + U) = 0$$

よりエネルギー保存則が導かれる。

3.2 変分法の概略

3.2.1 汎関数の停留値問題

どのような教科書にも載っている典型的な例題「最速降下線」について述べる。下図のような状況を考える。ある点 P から別の点 Q に向かって曲線 $f(x)$ を設定し、球を P

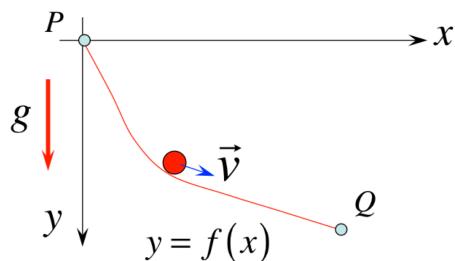


図 3.1 最速降下線の問題。

から Q に向けて $f(x)$ 上を転がす時、到達に要する時間 T を考える。形状 $f(x)$ が変化すれば時間 T も変化する。此の意味で $T = T[f(x)]$ と書いて「 T は $f(x)$ の汎関数である」という云い方をする。 $f(x)$ をどのように選べば、 $T[f(x)]$ を最小に、即ち、最速で球は P から Q に到達出来るのか? というのが「最速降下線の問題」として有名な問題設定である。高校の時の知識を思い出して $T = T[f(x)]$ の具体的な式を得てみよう。今の場合、曲線 $f(x)$ に沿った長さ s で測った時、速さは

$$v(s) = \frac{ds}{dt} \rightarrow dt = \frac{ds}{v(s)} \quad (3.12)$$

だから、到達時間は

$$T = \int dt = \int \frac{ds}{v(s)} \quad (3.13)$$

となる。ここで図3.3のようにP点から下向きにy座標を測る事で、エネルギー保存則、すなわち、「(運動エネルギー) + (位置エネルギー) =一定」より、

$$\frac{1}{2}mv^2(s) = m \cdot g \cdot y \rightarrow v(s) \propto \sqrt{y} = \sqrt{f(x)} \quad (3.14)$$

として $v(s)$ と $f(x)$ の関係を得る。また高校で習った通り、曲線 $f(x)$ に沿った線素（微小長さ） ds について、

$$ds = \sqrt{1 + f'(x)^2} \cdot dx \quad (3.15)$$

だったから、(3.14)式を(3.13)式の分母、(3.15)式を(3.13)式の分子に代入すれば、

$$T = \int_0^{Q_x} \frac{\sqrt{1 + f'(x)^2}}{\sqrt{f(x)}} \cdot dx = T[f] \quad (3.16)$$

となる。

汎関数を表す [...] は、 $f(x)$ そのものにだけではなく、その導関数 $f'(x)$ などを通じても依存するという可能性を含んでいる点に注意せよ。ここに我々の問題設定は、(3.16)式で与えられる評価関数 $T[f(x)]$ を最小にするような $f(x)$ を求めるという形で定式化された。これを解く一般的な公式の導出などについては、学部時代の物理数学やら応用数学やらの教科書に必ずといっていい程、載っているので、此処では述べないが、その**公式を導く際に用いた指針**については、後で使うので少しおさらいしておく。

この手の「何かを最小化する」という話は、はるか高校時代に勉強した事があるはずで、「関数 $g(x)$ の極大・極小を求めるには、 $g'(x) = 0$ を解けばよい」という事を知っているであろう。これはどうやって導かれたか？を思い出してみる。 $g(x)$ のグラフを書いてみて「極値のところで傾きが0である」という幾何学的イメージが直感的に覚えやすかっただろうが、我々が取り扱おうとしている汎関数の最小化問題に対して一般性が薄いので、もう少し原義に戻った導出を行う：今、 $x = x^*$ で $g(x)$ が極小になっていたとしよう。その近く $x = (x^* + \delta x)$ での振舞いは

$$g(x) = g(x^*) + g'(x^*) \cdot \delta x + O(\delta x^2) \quad (3.17)$$

と展開出来るだろう。今、「極小になっている」という日本語を数式に表現したい、これは先ず言い換えてみると、「 x^* からのズレについて、右にずれても ($\delta x > 0$)、左にずれても ($\delta x < 0$)、 $g(x)$ は必ず増える」という事である。(3.17)式の $g'(x^*)$ は定数だから、 $g'(x^*) \cdot \delta x$ の項は δx の正負に応じて $g(x)$ の変化の符号を変えるはずだが、これは上記

の「必ず増える」に反する、したがって此の項は 0 でなければならず、よって「 $g'(x^*) = 0$ を満たす x^* が極小点である」というわけである。

さて話を戻して「評価関数 $T[f]$ を最小にするような $f(x)$ を求める」という問題であるが、此も同じ方略で攻める事が出来る。すなわち、最適解 $f^*(x)$ に対してズレ $\delta f(x)$ を加えて

$$T[f^* + \delta f] = T[f^*] + \delta T \quad (3.18)$$

とお釣り δT を評価したときに、「 $f^*(x)$ が $T[f]$ の極小値を与える」というのは、「 δf の符号に依らず δT は必ず増える」という事だから、

$$T[f^* + \delta f] = T[f^*] + \{\dots\} \cdot \delta f + O(\delta f^2) \quad (3.19)$$

と展開したときに、 δf の 1 次の係数 $\{\dots\}$ があつてはならないという条件が、「極小」という状況を数式で表現し、したがって、 $\{\dots\} = 0$ という方程式を解く事で $f^*(x)$ を求め事が出来る。

$\{\dots\}$ の部分をキチンと評価すると、(3.16) 式のように T が f と f' にのみ依存して、

$$T[f] = \int_a^b dx \cdot \Phi(f(x), f'(x)) \quad (3.20)$$

の形で与えられる場合には

$$\{\dots\} = \frac{\partial \Phi}{\partial f} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial f'} \right) \quad (3.21)$$

となり (後述)、此を零に等置した

$$\frac{\partial \Phi}{\partial f} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial f'} \right) = 0 \quad (3.22)$$

という方程式 (**Euler-Lagrange 方程式** という) にさっきの (3.16) 式に対応する Φ を代入すれば、 $f(x)$ が満たすべき具体的な微分方程式を得て、これを解くと最速降下線 $f^*(x)$ が具体的に求まるという話のスジとなる。

細かい事は省略するが、このコースで後の理解に必要な事は、

- 1) $\{\dots\} = 0$ という条件式を立てるに至る考え方、つまり $T[f^*(x) + \delta f(x)]$ を展開して、 $T[f^*(x)]$ と、其れ以外のお釣りに分けて云々するというやり方。
- 2) 関数 $f(x)$ で変化する評価関数 $T[f(x)]$ の極小値問題の解は、「 $f(x)$ が満たすべき方程式」という形で与えられる。

という二點である。

<p>関数 $f(x) = x^2 + 2x - 5$</p> <p>関数を最小化する値 x は? $\frac{df(x)}{dx} = 0$</p> <p>答; 値 $x = -1$</p>	<p>汎関数 $I[f(x)] = \int_{x_1}^{x_2} f(x) \sqrt{1 + \left(\frac{df(x)}{dx}\right)^2} dx$ $=: \int_{x_1}^{x_2} F[f(x)] dx$</p> <p>汎関数を最小化する関数 $f(x)$ は? $\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial f'} \right) - \frac{\partial F}{\partial f} = 0$</p> <p>答; 関数 $f(x) = \frac{a}{2} \left[e^{\frac{x-b}{a}} + e^{-\frac{x-b}{a}} \right]$</p>
---	---

図 3.2 停留値問題と極値問題との対比。例は寺寛 §9.4 から採用。定数 a, b は $x_{1,2}$ から定まる積分定数である。

3.2.2 オイラー・ラグランジエ方程式

(3.20) 式の形の汎関数に対して変分をかけたとき、

$$\int_a^b dx \cdot \Phi(f + \delta f, f' + \delta f) = \int_a^b dx \cdot \left[\Phi(f, f') + \frac{\partial \Phi}{\partial f} \delta f + \frac{\partial \Phi}{\partial f'} \delta f' \right] + O(\delta^2 f)$$

となるから、1次の範囲での変分は、

$$\delta T = \int_a^b dx \cdot \left[\frac{\partial \Phi}{\partial f} \delta f + \frac{\partial \Phi}{\partial f'} \delta f' \right] = \int_a^b dx \frac{\partial \Phi}{\partial f} \delta f + \delta T_{f'} \quad (3.23)$$

となる。ここで第2項

$$\delta T_{f'} = \int_a^b dx \cdot \left[\frac{\partial \Phi}{\partial f'} \delta f' \right] \quad (3.24)$$

の評価につき、

$$\delta f' = f' - f'^* = \frac{df}{dx} - \frac{df^*}{dx} = \frac{d}{dx} (f - f^*) = \frac{d\delta f}{dx}$$

となる。そうすると (3.24) は、

$$\delta T_{f'} = \int_a^b dx \cdot \left[\frac{\partial \Phi}{\partial f'} \delta f' \right] = \int_a^b dx \cdot \left[\frac{\partial \Phi}{\partial f'} \frac{d\delta f}{dx} \right]$$

となるが、これは部分積分に掛けることができて、

$$\delta T_{f'} = \int_a^b dx \cdot \left[\frac{\partial \Phi}{\partial f'} \frac{d\delta f}{dx} \right] = \left[\frac{\partial \Phi}{\partial f'} \delta f \right]_a^b - \int_a^b dx \cdot \frac{d}{dx} \frac{\partial \Phi}{\partial f'} \delta f$$

となる。表面項は変分 δf が積分区間両端で 0 である事より消えて、

$$\delta T_{f'} = \left[\frac{\partial \Phi}{\partial f'} \delta f \right]_a^b - \int_a^b dx \cdot \frac{d}{dx} \frac{\partial \Phi}{\partial f'} \delta f = - \int_a^b dx \cdot \frac{d}{dx} \frac{\partial \Phi}{\partial f'} \delta f$$

となり、結局 (3.23) は、

$$\begin{aligned} \delta T &= \int_a^b dx \frac{\partial \Phi}{\partial f} \delta f + \delta T_{f'} \\ &= \int_a^b dx \frac{\partial \Phi}{\partial f} \delta f - \int_a^b dx \cdot \frac{d}{dx} \frac{\partial \Phi}{\partial f'} \delta f \\ &= \int_a^b dx \left[\frac{\partial \Phi}{\partial f} - \frac{d}{dx} \frac{\partial \Phi}{\partial f'} \right] \delta f \end{aligned}$$

となる。任意の δf について $\delta T = 0$ となるためには、

$$\frac{\partial \Phi}{\partial f} - \frac{d}{dx} \frac{\partial \Phi}{\partial f'} = 0$$

が要請されることとなる。

3.3 ラグランジエ力学と作用積分

3.3.1 一般化座標での運動方程式

運動方程式のニュートン形式では「カーテシアン座標での粒子位置の時間発展は...」という形で問題が記述されている。実問題は、しばしば「紐に繋がれた質点」や「凹面上を転がる質点」といった拘束条件下での問題を扱う。そのような問題では (r, θ) といった曲座標系や束縛面に沿った変位など「問題に適切な座標系(一般化座標)」での記述が必要となる。「カーテシアン座標系での運動法則」を「一般化座標での運動法則」に読み替える必要がある。この形式への読み替えを一般的な手続きとして考察したい。

カーテシアンでの運動方程式

$$\frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x_j} \quad (3.25)$$

では、運動量の時間微分を与えて運動を規定する形になっている。今、一般化座標 $\{q_j\}$ による記述

$$x_i = x_i(q_1, \dots, q_M), \quad p_i = p_i(q_1, \dots, q_M) \quad (3.26)$$

を考えて、

1. 運動量を一般化した定義を導入し、
2. その「一般化運動量」の時間微分を与える形で運動を記述したい、

という線に沿って考える。まず、運動量の一般化であるが、まず、カーテシアンにおいては、運動エネルギー

$$T = \sum_j \frac{m}{2} \dot{x}_j^2 \quad (3.27)$$

に対して、その \dot{x}_i に関する微分

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_j} = m \dot{x}_j = p_j \quad (3.28)$$

から、

$$p_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_j} \quad (3.29)$$

として運動量が導かれる事が分かる。そこで、

$$\tilde{p}_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \quad (3.30)$$

を一般化運動量とする。その上で、上記の方針（2）にしたがって、

$$\frac{d\tilde{p}_j}{dt} = \dots \quad (3.31)$$

の形で運動を記述したい。この時間部分を評価すると「 T はカーテシアン表記では $\{\dot{x}_i\}$ にしか依存しない事」を用いて、

$$\tilde{p}_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial T(\{\dot{x}_i\})}{\partial \dot{q}_j} = \sum_l \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_l} \frac{\partial \dot{x}_l}{\partial \dot{q}_j} = \sum_l p_l \frac{\partial \dot{x}_l}{\partial \dot{q}_j} \quad (3.32)$$

となる。ここで $\partial \dot{x}_l / \partial \dot{q}_j$ の評価が必要となるが、これは、(3.26) の第1式を時間微分して、

$$\dot{x}_i = \frac{dx_i(\{q_l\})}{dt} = \sum_l \frac{\partial x_i}{\partial q_l} \frac{dq_l}{dt} = \sum_l \frac{\partial x_i}{\partial q_l} \dot{q}_l \quad (3.33)$$

を得ておいてから、 \dot{q}_j に関する微分を実行すれば、

$$\frac{\partial \dot{x}_l}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial x_l}{\partial q_j} \quad (3.34)$$

を得る。したがって、これを (3.32) に代入すれば、

$$\tilde{p}_j = \sum_l p_l \frac{\partial \dot{x}_l}{\partial \dot{q}_j} = \sum_l p_l \frac{\partial x_l}{\partial q_j} \quad (3.35)$$

となり、したがって、(3.31) の形のドライブ方程式は、

$$\frac{d\tilde{p}_j}{dt} = \sum_l \frac{d}{dt} \left(p_l \frac{\partial x_l}{\partial q_j} \right) = \sum_l \left(\dot{p}_l \frac{\partial x_l}{\partial q_j} + p_l \frac{\partial \dot{x}_l}{\partial q_j} \right) \quad (3.36)$$

と得られる。さらに、

$$p_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_j} \quad , \quad \frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x_j} \quad (3.37)$$

を用いると、

$$\frac{d\tilde{p}_j}{dt} = \sum_l \left(\dot{p}_l \frac{\partial x_l}{\partial q_j} + p_l \frac{\partial \dot{x}_l}{\partial q_j} \right) = \sum_l \left(\left(-\frac{\partial U}{\partial x_l} \right) \frac{\partial x_l}{\partial q_j} + \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_l} \frac{\partial \dot{x}_l}{\partial q_j} \right) \quad (3.38)$$

となるが、鎖則の添え字を縮約すれば、

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{p}_j}{dt} &= \sum_l \left(\frac{\partial \dot{x}_l}{\partial q_j} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_l} + \frac{\partial x_l}{\partial q_j} \left(-\frac{\partial U}{\partial x_l} \right) \right) \\ &= \frac{\partial T}{\partial q_j} - \frac{\partial U}{\partial q_j} \\ &= \frac{\partial}{\partial q_j} (T - U) \end{aligned} \quad (3.39)$$

となる。ここで、

$$L = T - U \quad (3.40)$$

なる量「ラグランジアン」を定義・導入すれば、

$$\frac{d\tilde{p}_j}{dt} = \frac{\partial L}{\partial q_j} \quad (3.41)$$

が目的となるドライブ方程式として得られた。改めて書けば、カーテシアンでの運動方程式

$$\frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x_j} \quad (3.42)$$

に対して、一般化座標での運動方程式は

$$\frac{d\tilde{p}_j}{dt} = \frac{\partial L}{\partial q_j} \quad (3.43)$$

である。

ラグランジエ形式の運動方程式において特筆すべきは、座標変換に関する**共変性**である。(3.43) の導出において、一般化座標 (3.26) には何ら具体的な設定を仮定していないため、運動方程式 (3.43) はいかなる一般化座標に対しても成立する(ニュートンの方程式はカーテシアンでのみ成立)。また、支配方程式がスカラ量で構成されている点は、実用上、大きな利便性があり、これらの利点から機械力学・工業力学への応用に繋がっていく。

3.3.2 ラグランジエの運動方程式と作用積分

ラグランジアンの引数を、

$$L = T(\{\dot{q}_j\}, \{q_j\}) - U(\{q_j\}) = L(\{q_j, \dot{q}_j\}) \quad (3.44)$$

と確認しておく（ポテンシャルは、その定義や成立経緯から座標のみの関数となる。運動エネルギーは、カーテシアンの場合に座標の時間微分のみの関数だが、一般化座標では一般に座標への依存性も混在するだろう）。一般化運動量は、したがって、

$$\tilde{p}_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \quad (3.45)$$

と書けるので、運動方程式 (3.43) は、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) &= \frac{\partial L}{\partial q_j} , \\ \therefore \frac{\partial L}{\partial q_j} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (3.46)$$

と書ける。§3.2 の内容を思い出すと、これは、

$$S = \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot L(\{q_j, \dot{q}_j\})$$

という積分汎関数の最小化として導かれる事に気づく。この積分を作用積分と呼ぶ。したがって、ニュートン力学の体系は、作用積分の最小化として定式化されることになり、このことを「最小作用の原理」と呼ぶ。フェルマーの原理との類推が可能となり、その光学力学アナロジを経て、波動力学が導かれる事となる。

3.4 ハミルトン形式の力学

3.4.1 ルジャンドル変換

凸関数 $y = y(x)$ を考える。 $y = y(x)$ として関数を規定するのは、各点 x に対して、呼応する点 $y(x)$ を与えるという形で、点の集合として曲線を規定する「点幾何学」に対応する。同じ属性を、接線情報 $\{p(x) = dy/dx\}$ で規定できるか？すなわち、導関数情報だけで等価に再現できるかという事を考える。これは接線の包絡線として曲線を規定する「線幾何学」に相当し、凸関数であれば、一つの傾きに相当する点は唯一となるから、これは可能と思われる。ただ、接線の情報だけでは不完全で、接線だけでなく、切片の情報

が必要である。完全なセットは切片 ψ と傾き p のセットを対で与えることであり、此は所与の傾き p に対して切片 ψ の値を指定することだから $\psi(p)$ となる。

$$y(x) \Leftrightarrow \psi(p) , \quad p = \frac{dy}{dx} \quad (3.47)$$

で、情報落ちする事なく 1:1 に對應させるには、

$$p = \frac{y - \psi}{x - 0} \quad (3.48)$$

より、

$$\psi(p) = y(x) - p \cdot x , \quad p = \frac{dy(x)}{dx} \quad (3.49)$$

として完全な情報移行が出来る。したがって、 $y(x)$ の指定を x ではなく、微分量 $p = dy/dx$ での状態規定に乗り換えたいた場合には、(3.49) 式によって系の状態が情報落ちする事なく引き継がれる。この変換関係式をルジャンドル変換 [Legendre] と呼ぶ。

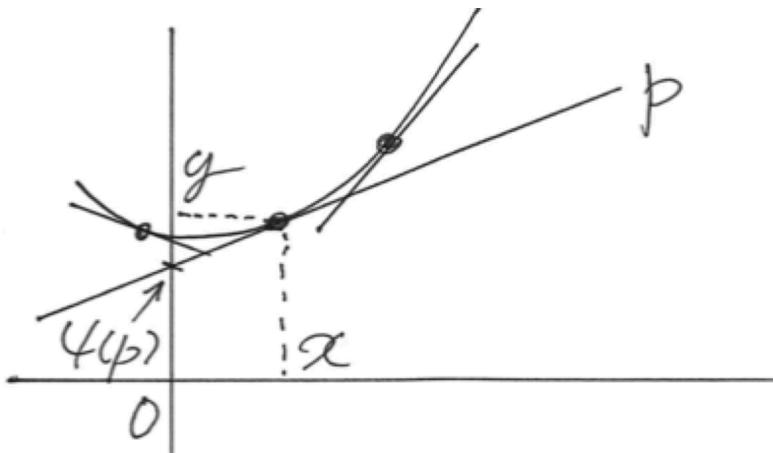


図 3.3 ルジャンドル変換の説明図

3.4.2 時間シフトに対する不变性とハミルトニアン

ラグランジアンは運動法則を支配する基本量となっているので、並進や回転に対する不变性を要請することで数々の帰結を導くことが出来る。ランダウの教科書に記載されている有名な下りや、ネーターの定理として知られる一連のものがあり、不变性の要請が各種保存則を導くことが知られている。ここでは、時間シフトに関する不变性がエネルギーの保存を導くスジを追うことでハミルトニアンを導入する。尚、同じスジは、ランダウの教科書にも与えられているが、そこではハミルトニアンとはいわずエネルギーと呼んでいる（同書 §6）。

ラグランジアンの時間変化を

$$\frac{dL(q, \dot{q})}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{dq}{dt} \frac{\partial L}{\partial q} + \frac{d\dot{q}}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$$

と書き下し、時間に依存しないラグランジアン

$$\frac{\partial L}{\partial t} = 0$$

を考えると、

$$\frac{dL(q, \dot{q})}{dt} = \frac{dq}{dt} \frac{\partial L}{\partial q} + \frac{d\dot{q}}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$$

を得る。ここで運動法則はラグランジエ方程式として、

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = \frac{\partial L}{\partial q}$$

だったので、これを赤字部分に代入すると、

$$\frac{dL(q, \dot{q})}{dt} = \dot{q} \frac{\partial L}{\partial q} + \frac{d\dot{q}}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \dot{q} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) + \frac{d\dot{q}}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{d}{dt} \left(\dot{q} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \quad (3.50)$$

と時間微分でまとめることが出来る。さらに、

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = p$$

は一般化運動量だったので、(3.50) は

$$\begin{aligned} \frac{dL(q, \dot{q})}{dt} &= \frac{d}{dt} (\dot{q} \cdot p) \\ \therefore \quad \frac{d}{dt} (L - \dot{q} \cdot p) &= 0 \end{aligned}$$

となる。ここに現れた

$$-H := L(q, \dot{q}) - \dot{q} \cdot p$$

をハミルトニアンと定義・導入する。この式を改めて眺めてみると、

$$-H = L(q, \dot{q}) - \dot{q} \cdot p \quad , \quad p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$$

という関係で、

$$\dot{q} \leftrightarrow p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$$

に関するルジャンドル変換であることに気付く。したがってハミルトニアンの独立変数は、

$$-H(p, q) := L(q, \dot{q}) - \dot{q} \cdot p \quad (3.51)$$

である。尚、ハミルトニアンは、カーテシアンで評価すると、

$$L - \dot{q} \cdot p = T - U - \dot{q} \cdot p = \frac{p^2}{2m} - U - \frac{p}{m} \cdot p = -U - \frac{p^2}{2m}$$

より、

$$H(p, q) = U + \frac{p^2}{2m} = U + T = E$$

となるからエネルギーという意味を持つ。

エネルギーとハミルトニアンの区別というのは初等的段階ではあやふやにされるので、何故、ハミルトニアンなどという呼称を持ち込む必然性があるのかどうかと戸惑うところであるが、時間の平行移動に対する系の対称性から、保存する量としてハミルトニアンが出て来る。もし此が通常のカーテシアンなら此の量はエネルギーとなるが、一般化座標では初等的なエネルギーと必ずしも一致せず、「時間の平行移動に対する系の対称性から導かれる保存量」としてエネルギーをより一般化したものとなる。これがハミルトニアンである^{*1}。

3.4.3 ハミルトンの運動方程式とポアソン括弧

ラグランジェ形式では、その基本変数は (q, \dot{q}) であり、これらの時間発展を支配する方程式がラグランジェの運動方程式となった。ハミルトニアン形式は、 $p = \dot{q}$ として、導関数を「 q とは別の独立変数」に見立てたルジャンドル変換形式であった。この場合、ラグランジェの運動方程式と等価な支配方程式が、 p, q 夫々の時間発展を支配する方程式という形式で得られる事になる。以下、それを導出する。

ハミルトニアン

$$H = \dot{q} \cdot p - L(q, \dot{q})$$

^{*1} 山本著「解析力学」- § 2.2.4。

の全微分を取ると、

$$\begin{aligned} dH &= p \cdot d\dot{q} + \dot{q} \cdot dp - \left(\frac{\partial L}{\partial q} dq + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} d\dot{q} \right) \\ &= p \cdot d\dot{q} + \dot{q} \cdot dp - \left(\frac{\partial L}{\partial q} dq + p \cdot d\dot{q} \right) \\ &= \dot{q} \cdot dp - \frac{\partial L}{\partial q} dq \end{aligned}$$

となるが、第二項についてはラグランジェの運動方程式と一般化運動量の定義より、

$$\frac{\partial L}{\partial q} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = \dot{p}$$

なので、結局、

$$dH = \dot{q} \cdot dp - \frac{\partial L}{\partial q} dq = \dot{q} \cdot dp - \dot{p} dq$$

となる。一方、

$$dH(p, q) = \frac{\partial H}{\partial q} dq + \frac{\partial H}{\partial p} dp$$

なので、両者を比較すれば、

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad , \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (3.52)$$

が得られる。これは、所与のハミルトニアンに対して、ハミルトニアン形式での独立変数である (q, p) をドライブする支配方程式であってハミルトンの運動方程式と呼ぶ。

「 (q, \dot{q}) を基本変数とするラグランジェ形式に対して、 (q, p) を基本変数とするハミルトニアン形式」という対置に注意したい。ラグランジェ形式と比べて、 p, q に対して対称性の良い形になっている事に注意したい。量子力学を学ぶとき「古典力学での基本変数 (p, q) が云々」 と説き起こされ、「いつの間に何故 $m\dot{q}$ でなくて p を基本変数に使うようになったのだろう」と戸惑うものであるが、方程式の対称性から、ハミルトニアン形式が採用され、基本変数には \dot{q} でなくて p が使われるという事になっているのである。

3.5 作用積分の時間発展方程式、ハミルトニアン・ヤコビの理論

ラグランジェの形式においては、作用積分

$$S = \int_{t_0}^{t_1} dt' \cdot L(q(t'), \dot{q}(t')) = S[q(t_1); q(t_0)] \quad (3.53)$$

の始点・終点の端点は固定と見なして、これを変分最小化するように古典的運動法則が記述されるというものであった。これは「運動が行われたとして、その始点・終点を固定すると」という設定であったが、終点は運動によって「これから時間発展していく」ものであるから、作用積分の終点を時間発展する自由端と見なして、

$$S[q(t); q(t_0)] = \int_{t_0}^t dt' \cdot L(q(t'), \dot{q}(t')) \quad (3.54)$$

の t に関する時間発展を記述する方程式を考えたい。最小作用の原理の復習もかねて、改めて作用積分の変分をとると、

$$\begin{aligned} S[q + \delta q] &= \int_{t_0}^t dt' \cdot L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}) \\ &= \int_{t_0}^t dt' \cdot \left\{ L(q, \dot{q}) + \frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right\} \\ &= S[q] + \delta S \end{aligned} \quad (3.55)$$

として、

$$\begin{aligned} \delta S &= \int_{t_0}^t dt' \cdot \left\{ \frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right\} \\ &= \int_{t_0}^t dt' \cdot \left\{ \frac{\partial L}{\partial q} \delta q \right\} + \int_{t_0}^t dt' \cdot \left\{ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \frac{d\delta q}{dt} \right\} \\ &= \int_{t_0}^t dt' \cdot \left\{ \frac{\partial L}{\partial q} \delta q \right\} + \int_{t_0}^t dt' \cdot \left[\frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \right\} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \delta q \right] \end{aligned}$$

より、赤字の項は積分できて、

$$\delta S = \int_{t_0}^t dt' \cdot \left\{ \frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \right\} \delta q + \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \right]_{t_0}^t \quad (3.56)$$

とするのであった。端点固定の此迄の取扱いでは、最終項は端点で $\delta q(t_{0,1}) = 0$ として落とすのであったが、今の場合、自由端として、この項は落とさないで、かつ、第一項の被積分関数が

$$\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) = 0 \quad (3.57)$$

を満たすような古典的力学に従う運動を考える。そうすると、

$$\delta S = \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \right]_{t_0}^t \quad (3.58)$$

となるから、 $\delta q \rightarrow 0$ の極限で、 $S = S[q(t)]$ について、

$$\frac{\partial S}{\partial q} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = p \quad (3.59)$$

という事が言える。

上記の結果を先ず得ておいてから、次に $S = S[q(t)]$ の時間変化を考えて、その時間発展方程式を得たい。終端点 $q(t)$ に対する変化であるから、

$$\frac{dS[q(t)]}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial q} \frac{dq}{dt} \quad (3.60)$$

であって、(3.59) を用いて、

$$\frac{dS[q(t)]}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial q} \frac{dq}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + p \cdot \dot{q} \quad (3.61)$$

となる。一方、作用積分の定義 (3.53) から、

$$\frac{dS[q(t)]}{dt} = L \quad (3.62)$$

なので、(3.61) は、

$$L = \frac{\partial S}{\partial t} + p \cdot \dot{q} \quad (3.63)$$

なり、

$$\begin{aligned} \frac{\partial S[q(t)]}{\partial t} &= L - p \cdot \dot{q} = -H \\ \therefore \frac{\partial S[q(t)]}{\partial t} + H &= 0 \end{aligned}$$

を得る。ハミルトニアンは (q, p) を変数としたので、形式的に書けば、

$$\frac{\partial S[q(t)]}{\partial t} + H(q, p) = 0$$

となる。ただ、この式は其の儘受け入れることは出来ない。なぜなら、 $q(t)$ のみを独立変数とする「 S のラグランジエ形式」と、 $(q(t), p(t))$ を独立変数とみなす「 H のハミルトン形式」が混在して、これでは何をやっているのかが意味を成さないからである。今の議論は「 S の終点ダイナミクス記述」というラグランジエ形式なので、 $H(p, q)$ の引数から、 p を何らか q に関連付けて消去する必要があり、其処に、終点ダイナミクスが従う

$$p = \frac{\partial S}{\partial q}$$

の関係式を用いる。これを代入して、

$$\frac{\partial S[q(t)]}{\partial t} + H\left(q(t), \frac{\partial S}{\partial q}\right) = 0$$

が、作用関数の時間発展を支配する方程式として得られる。これを**ハミルトニアン・ヤコビ方程式**という^{*2}。粒子の軌跡を得るには、ハミルトン・ヤコビ方程式を解いて S を求めれば、その勾配から、運動量 \vec{p} が軌跡として得られるという形式になっている^{*3}。

^{*2} ハミルトン・ヤコビ方程式は「作用積分 S の最小化」を記述しているが、損失関数の最小化、もしくは価値関数の最大化という問題を同じ変分原理で扱った離散化形式が強化学習に現れるベルマン方程式である。

^{*3} ハミルトニアン・ヤコビ方程式の導出に関しては、久保著や須藤著など伝統的な解析力学の教科書では、正準変換の主関数としての議論からハミルトニアン・ヤコビ方程式の方程式を導いている。この形式だとハミルトニアン・ヤコビ方程式が、どのような視点に立って、何を記述する方程式かという点で歯切れの悪い記述となってしまう。本書での記述は、石川著や牟田著に沿った記述である（ただし牟田著は著作内だけの記載では式のフォローが出来ない）。

第4章

量子力学要諦

4.1 光学力学アナロジと波動力学

古典力学での軌跡とは、運動量ベクトル \vec{p} が与える軌跡であるが、図??のように、 \vec{p} を波面法線として $\vec{p} = \vec{\nabla}S$ と与える「力学波面 S 」の支配方程式が、ハミルトン・ヤコビの方程式（力学の光学形式）

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\vec{q}, \vec{\nabla}S) = 0 \quad (4.1)$$

なのであった。

19世紀末から20世紀初頭にかけて、電子など物質のミクロレベルの問題が古典物理学の予見と悉く矛盾する事が指摘され、これが量子力学の誕生につながった。色々な「登山

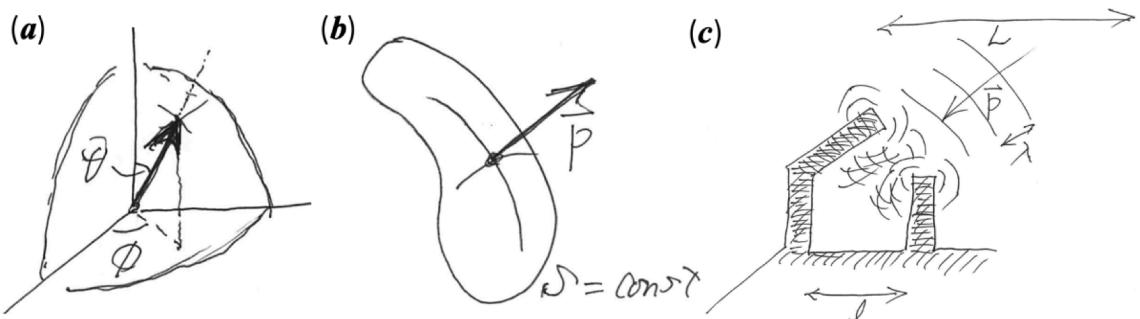


図 4.1 (a) 量子ビットの係数状態 (4.27) 式を表現するブロックホ球。球面上の一点を指した3次元ベクトルはスピン変数 $\vec{\sigma}$ と呼ばれる。(b) ハミルトン・ヤコビの定式化に現れる関係式 $\vec{p} = \vec{\nabla}S$ は、 S を等位相面とした波面法線が粒子軌跡 \vec{p} を与えているものと解釈されるものである。(c) 波長 λ の波動は、 $L \gg \lambda$ のスケールで伝播する場合には、その波面や「波面法線としての軌跡」がはっきりと定義される（沖での様子）。一方、構造スケールが波長程度となると ($l \sim \lambda$)、回折が際立ち波面法線という描像が成立せず、波として扱う必要が生じる（港湾内での様子）。

ルート」を辿って同時に多くの研究者が量子力学に到達したわけであるが、一つの着想ルートは上記の「力学波動」の枠組みを発展させたという事で行われた。「幾何光学的な記述は、考察の対象となる空間構造の大きさと波長が同程度になると適切ではなくなり波動光学に移行すべきである。一方、古典物理では電子を粒子軌跡として記述するが、この軌跡を $\vec{p} = \vec{\nabla}S$ と与える力学波面を考えたとき、マクロレベルで粒子軌跡描像が成り立つのは、力学波動の波長がミクロのオーダで回折性が無視出来るからであろう。しかるに、原子構造などミクロな空間構造では波面法線の軌跡といった描像が崩れるので、ミクロの電子論現象を扱うには力学波動を扱う「波動力学」なる支配法則に移行しなければならないのではないか」と、こう考える訳である(→図4.2)。

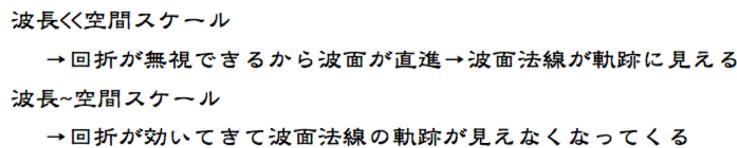


図4.2 量子現象を「力学的な回折現象」と捉える

そこで、数学的な形式論と思っていた(4.1)式に、もう少し真面目に取り合ってみる。 S は波面、つまり位相面なので、 $\psi \sim \exp[i \cdot S]$ という「力学波動」 ψ を考えれば、

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp[i\alpha \cdot S(\vec{r}, t)] \quad (4.2)$$

と書けるから(A, α は定数)、

$$i\alpha \cdot S = \ln \psi - \ln A$$

となり、ハミルトニアン・ヤコビ方程式に供する S の時間微分は

$$i\alpha \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (4.3)$$

となるから、ハミルトニアン・ヤコビ方程式は、

$$\frac{1}{i\alpha} \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} + H = 0 \quad , \quad \frac{i}{\alpha} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (4.4)$$

と書ける。

ここで、

$$\psi(\vec{r}, t) = \chi(t) \phi(\vec{r}) \quad (4.5)$$

と変数分離し、ハミルトニアンには陽に時間依存性がないとすると、

$$\begin{aligned} \frac{i}{\alpha} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} \phi(\vec{r}) &= \chi(t) H \cdot \phi(\vec{r}) \\ \therefore \frac{i}{\alpha \chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} &= \frac{H \cdot \phi(\vec{r})}{\phi(\vec{r})} = E \end{aligned} \quad (4.6)$$

となる。但しハミルトニアンがエネルギーであることから、定数 E はエネルギーの次元を持つ。

ここに変数分離された連立方程式は、

$$H \cdot \phi(\vec{r}) = E \cdot \phi(\vec{r}) \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = -iE\alpha\chi(t) \quad (4.8)$$

となるが、時間に関する後者は、

$$\chi(t) = \exp[-iE\alpha \cdot t] \quad (4.9)$$

と解ける。

残された空間部分に関する (4.8) が問題となる。此処迄の議論では、 H は「ただの関数」なので、

$$H \cdot \phi(\vec{r}) = E \cdot \phi(\vec{r}) \quad (4.10)$$

をどう取り扱うかが不明である。ここで以下のようないきなり飛躍を行う。ハミルトニアン・ヤコビの枠組みから $\vec{p} = \vec{\nabla}S$ だったので、(4.2) より

$$\vec{p} = \vec{\nabla}S = \frac{1}{i\alpha} \frac{1}{\psi} \vec{\nabla}\psi$$

となるから、

$$\vec{p}\psi = \frac{\vec{\nabla}}{i\alpha}\psi \quad , \quad \therefore \quad \vec{p} = \frac{\vec{\nabla}}{i\alpha} \quad (4.11)$$

である。尚、(4.8) から

$$E = -\frac{1}{i\alpha} \frac{\partial}{\partial t}$$

と形式的に書けるので、これらが量子化規則

$$\begin{pmatrix} \vec{p} \\ E \end{pmatrix} \rightarrow \frac{1}{i\alpha} \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \\ -\partial_t \end{pmatrix} \quad , \quad [\alpha = 1/\hbar \text{ と後に同定される (後述)}] \quad (4.12)$$

を与えていると考える(対応原理)。そうするとハミルトニアン

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})$$

は、(4.11) で置き換えれば、

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2m\alpha^2} + U(\vec{r})$$

という演算子に化けるので、空間部分に関する (4.10) は

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2m\alpha^2} + U(\vec{r}) \right) \cdot \phi(\vec{r}) = E \cdot \phi(\vec{r}) \quad (4.13)$$

という固有値方程式を与えていいるという形式になる。

この方程式で、例えば水素原子などで原子核からのクーロンポテンシャル $U(\vec{r}) = 1/|\vec{r}|$ を設定して解くと（以降、位置は \vec{q} ではなく馴染みの \vec{r} を使う事にする）、離散固有値 $E = E_0, E_1, E_2, \dots$ の系列が得られるが、これがバルマー系列やらの分光実験などで得られていた実測のエネルギー準位を佳く再現し、その対応付けから $\alpha = 1/\hbar$ と同定される。

4.2 量子力学における物理量と観測

4.2.1 演算子と観測

力学的波動の波長程度スケールで干渉が問題となる領域においては量子現象が顕著となり、そこでは、

$$\psi(\vec{r}, t) \sim \exp\left[i \frac{S(\vec{r}, t)}{\hbar}\right] , \quad \vec{p}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} S(\vec{r}, t) \quad (4.14)$$

であった。この時、

$$\vec{p} = \vec{\nabla} S = \frac{1}{\psi} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi , \quad \therefore \vec{p} \cdot \psi = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi \quad (4.15)$$

となるから、あたかも

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad (4.16)$$

と運動量が演算子に対応しているように見做せる。また、 $\psi \sim \exp[i\vec{k}\vec{r}]$ ならば、

$$\vec{p} \cdot \psi = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi = \hbar \vec{k} \cdot \psi \quad (4.17)$$

となるから、 $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ が得られ、コンプトン散乱の実験等からの知見とも整合する。これは「波動場に $\hat{\vec{p}}$ は？」と問い合わせて $(\hat{\vec{p}} \cdot \psi = \vec{p} \cdot \psi)$ 、答が『固有値 $p = \hbar \vec{k}$ 』として返ってくる」といった眺め方をすることが出来る（下図）。

一般の物理量について、

$$F(\vec{q}, \vec{p}) \rightarrow \hat{F}\left(\vec{q}, \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}\right) \quad (4.18)$$

と運動量部分が演算子に変わることになる。シュレーディンガー方程式の空間部分

$$\hat{H}\left(\vec{q}, \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}\right) \cdot \phi(\vec{r}) = E \cdot \phi(\vec{r}) \quad (4.19)$$

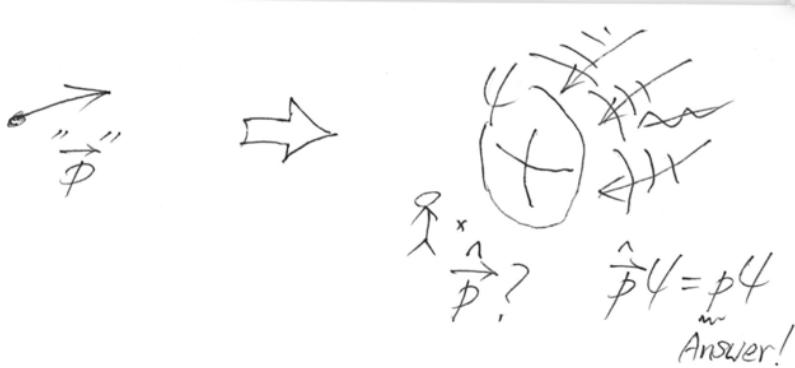


図 4.3 波動場に「 \hat{p} は？」と問いかけて ($\hat{p}\psi = \vec{p} \cdot \psi$)、答が『固有値 $p = \hbar\vec{k}$ 』として返ってくる」といった眺め方。

は、その典型とみなせる。

$$\hat{F} \cdot \psi = F \cdot \psi \quad (4.20)$$

として、物理量が「演算子を作用させる問い合わせ（観測）」と「固有値たる返答」によって決まるという描像を採ることが出来る。古典論では「物理量」として漠然と理解していたものが、量子論では「観測量・演算子・状態」の3者に分離されたという事である。これらは「状態に演算子が作用することで観測量が得られる」という関係である。

4.2.2 観測の期待値

力学的波動の空間部分が $\psi \sim \exp(i\vec{k}\vec{r})$ と単純な平面波となる場合には (4.11) 式は

$$\hat{p} \cdot \psi = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi = \hbar \vec{k} \cdot \psi \quad (4.21)$$

となりコンプトン散乱実験などから歴史的に示唆された $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ という関係が得られる。左辺の \hat{p} は「演算子に化けた運動量」で、「状態 ψ に演算子を作用させて観測した結果 $\hbar\vec{k}$ が返値された」と読めるものである。空間部分 ψ の一般的な関数形は

$$\psi = c_{\vec{k}_1} \cdot \exp[i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}] + c_{\vec{k}_2} \cdot \exp[i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}] + \dots$$

と色々な成分を含んだフーリエ展開で表現される。以降、これを

$$|\psi\rangle = c_{\vec{k}_1} \cdot |\vec{k}_1\rangle + c_{\vec{k}_2} \cdot |\vec{k}_2\rangle + \dots \quad (4.22)$$

と書き、 $|\psi\rangle \leftrightarrow (c_{\vec{k}_1}, c_{\vec{k}_2}, \dots)$ としてベクトルと同一視する^{*1}。各展開基底は、

$$\hat{p} \cdot |\vec{k}_j\rangle = \hbar \vec{k}_j \cdot |\vec{k}_j\rangle$$

^{*1} 本稿では雑に導入しているが、ブラケット記法の導入には、より深い注意が必要である [?].

で固有ベクトルに相当し、 $|\psi\rangle$ は「固有ベクトルで展開した一般ベクトル」である。(4.21) 式のような「単色」の場合は、 $c_{\vec{k}_j} = \delta_{jm}$ (どれか单一の \vec{k}_m 以外は成分ゼロ) で、「冲合の波」のような「古典的軌跡と進行波が明確に対応付く(古典描像に帰着しても良い)」場合に相当する。一方、「港湾内の波」のように「回折して色々な方向に散乱される」ような量子力学的な状況は、(4.22) 式のような多成分が混じった状態といえる。この場合、

$$\hat{\vec{p}} \cdot |\psi\rangle = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \cdot \hbar \vec{k} \cdot |\vec{k}\rangle \neq \lambda \cdot |\psi\rangle$$

となり、 $\hat{\vec{p}} \cdot |\psi\rangle$ は $|\psi\rangle$ には比例せず異なる状態に変化する。このときに(4.21)式のように「状態 $|\psi\rangle$ に観測をかけたら何が返値されるのか」という枠組みで(4.22)式をどう考えたらよいのかという問題が生じる。

話の形式を一般化して、物理量 \hat{F} について、

$$\hat{F} \cdot |\chi_m\rangle = F_m \cdot |\chi_m\rangle$$

を満たす固有状態を使って、力学的波動を

$$|\psi\rangle = c_1 |\chi_1\rangle + c_2 |\chi_2\rangle + \dots \quad (4.23)$$

と展開したときに^{*2}、この状態が何を意味するかを考える。

$$\hat{F} |\psi\rangle = F_1 \cdot c_1 \cdot |\chi_1\rangle + F_2 \cdot c_2 \cdot |\chi_2\rangle + \dots$$

において、各項は「観測すれば排他的に状態 $|\chi_j\rangle$ を実現して観測値 F_j を与える」ものである。 $\langle \psi |$ と内積をとり、直交性 $\langle \chi_i | \chi_j \rangle \sim \delta_{ij}$ を使うと^{*3}、

$$\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = |c_1|^2 \cdot F_1 + |c_2|^2 \cdot F_2 + \dots = \langle F \rangle$$

となるが、これは $|c_j|^2$ を重みとした期待値 $\langle F \rangle$ と読める。各状態の出現は排他的なので、(4.23)式が記述する状態は、したがって「観測すると確率 $|c_j|^2$ で各状態が出現するような状態(量子力学的重ね合わせ状態)」と読むことができる。

^{*2} この式以降に展開される「観測解釈に関する不可解」というステージに至る以前に、この式自体で脱落してしまう受講者層が多いのが実際のところである。物質科学系の学科では「電子論に関連した他の展開科目」を学ぶ必要から学部1年の段階で早回りして量子力学を学ぶ。受講者はしたがって、線形代数に習熟する以前に「一般ベクトルは固有ベクトル系で展開できる」という論理を押し売りされ、何を言っているのかよくわからないまま講義が進んでしまう。学生がこのあたりのモヤモヤを「よくわからない」といったとき、教師は「観測解釈に関する不可解が理解できずに困っているのだろう」と想像し「それは第一級物理学者でさえ不可能だから仕方がないだろう」と捉えてしまうのだが、そのようなレベルで頭を悩ませている優秀な学生は少数で、大多数はむしろ「固有関数系で展開するって初めて聞いたのですが...」というレベルで悩んでいる。

^{*3} これはエルミート演算子の実数固有値に対して証明できる(例えばランダウ「量子力学」)。

$|c_j|^2$ は出現確率と解釈されるので、

$$\langle \psi | \psi \rangle = |c_1|^2 + |c_2|^2 + \dots \quad (4.24)$$

は 1 に規格化される量となる。そこで、この規格化因子を明示的に表記して、

$$F = \frac{\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = |c_1|^2 \cdot F_1 + |c_2|^2 \cdot F_2 + \dots \quad (4.25)$$

と書かれる場合がある。

固有関数展開を用いた上記の論理展開において、**支配方程式の線形性**が必須前提となっている事に注意したい。別の文脈で述べれば、「排他的に実現する各々の可能性」は、個別に支配方程式の解であるが(固有状態)、その重ね合わせ(混合状態)も解になるということである。

4.2.3 量子力学的重ね合わせ状態

力学的波動が $\psi(\vec{r}, t) \sim \exp[i \cdot S/\hbar]$ で等位相面 S が \hbar 程度変化するのが波長といえる。 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ J s という微小な量である。考察対象の特徴的スケールがこの波長程度になって力学的波動の回折が問題になる「量子力学的な記述領域」になると、「演算子/観測」という話になってきて、そこでは (4.23) 式のような重ね合わせ状態が量子力学的状態を表現する。この表現形式が、古典力学的描像と相容れない帰結をもたらす。

(4.23) 式が記述する重ね合わせ状態とは、「複数の排他的状態 $|\chi_1\rangle, |\chi_2\rangle, \dots$ を同時に並行実現しながら時間発展し、観測をかけると、どれか 1 つの状態が確率 $|c_m|^2$ で出現する状態」と解釈される(ボルン解釈)^{*4}。そして、この解釈に基づいて構築された量子力学による予測は、確かに実験事実と合致する結果を与えてきた。ただ、この解釈の部分が「考え始めるとよくわからない/わかる人などいない」といわれる核心の部分となっている。「この解釈が正しいなら、このような奇妙な結論が起こるはずだ」という思考実験が導き出され、有名な「シュレーディンガーの猫」や「光子(みつこ)の裁判」で喻えられる二重スリット実験といったものがある。1 つの粒子が「スリット A を通過する場合」と「スリット B を通過する場合」の 2 つの可能性を同時に実現させ、2 つの可能性に干渉効果を起こして、その結果を感じながら自身の着地点を決めるという奇妙な帰結が 2 重スリット思考実験の結果となるのだが現代ではこの帰結が直接、実験によって確認されるに至っている。そこで、これを「自然はそうなっているのだ」ということで (4.23) 式に関する「解釈」を「公理」として認め、ここから話を始めるというのが、[現代的な量子力学教程スタイル](#)となっている。

^{*4} 数理表現の自体の問題ではなく、数理表現が何を記述するかという解釈の問題である。

(4.23) 式の重ね合わせ状態の典型が

$$|\psi\rangle = c_0 \cdot |0\rangle + c_1 \cdot |1\rangle \quad (4.26)$$

の 2 状態系 Qubit である。そこでは排他状態 $|0\rangle$, $|1\rangle$ を排他的に実現 (デジタルコンピュータにおけるビット) するのではなく、「観測されるまでは排他的状態が同時並列して状態が発展する」とう舞台が提供される。

この舞台を用いて「**排他的な並立可能性**」を逐次処理する古典コンピューティング」ではなく、「**排他的な並立可能性を並立させながら同時処理する**」というのが量子コンピューティングである。

(4.26) 式の量子ビット状態の係数は一般的に

$$|\psi_{(\theta,\phi)}^{(2)}\rangle = \cos \frac{\theta}{2} \cdot |0\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \cdot |1\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

とパラメetrizeされ、図 4.1(a) のようなブロックホ球面上の一点に向いた方位角 (θ, ϕ) を向いた 3 次元ベクトル $\vec{\sigma}$ (スピン変数) で図示される。方位角 (θ, ϕ) を向いた外部磁場 \vec{B} でスピン変数を \vec{B} と同じ方向に偏極させ制御することができる。この場合、量子ビット状態は (4.27) 式の係数をもった状態になる。

ただし、上記パラグラフに説明で初学者が釈然としないのは、

- (a) なぜ (4.27) 式のようなパラメetrizeなのか。何故 θ ではなく $\theta/2$ なのか。
- (b) (4.27) 式の「 $\theta/2$ の状態」はなぜ θ 方向の外部磁場で偏極するのか。

といった点である。(a) に関しては「 $SU(2)$ と $O(3)$ との対応付けですよ」と群論の用語 [?] を使って受け流されてしまうことが多いが、もう少し血の通った解説を §5 にて試みる。(b) に関しては、物質系学科であれば「スピンは磁気モーメントのようなものだから」と何度か聞いて何となく慣れてしまっているものだが、情報系初学者対象に講じるには無理がある。「なぜスピンは磁気モーメントなのか」と聞えば、そもそもスピンとは何かという話になり、**最低限どこまで遡って話を説き起こすか** という工夫が必要である。これらに関して論理の筋道が辿れるような整理を §5 に試みた。

4.3 経路積分形式 ♣

光学力学アナロジにおいて、作用積分を等位相面とする力学的波動

$$\psi \sim \exp \left[\frac{i}{\hbar} S \right] \quad (4.28)$$

を考えた。量子現象とは、この位相因子による干渉効果と考える事が出来た(→図4.2)。

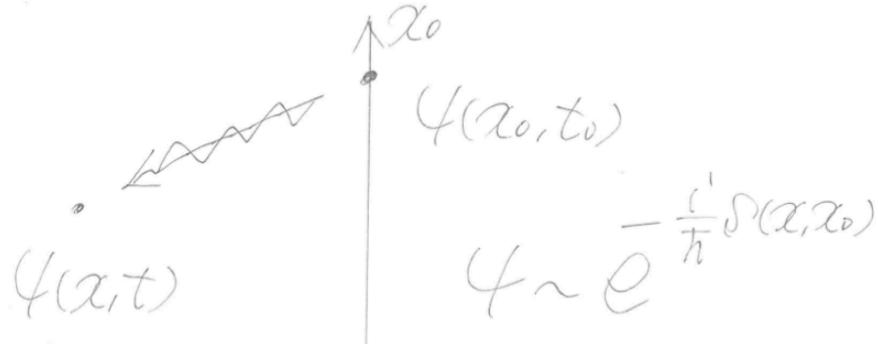


図4.4 伝搬形式

量子力学的なダイナミクスというのは、状態 $\psi(x_0, t_0)$ が状態 $\psi(x, t)$ へと発展していく様子であって、これが(4.28)式の波動に従うならば、

$$\psi(x, t) \sim \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(x, x_0) \right] \cdot \psi(x_0, t_0) \quad (4.29)$$

と書け、接続点 x_0 の全ての可能性を重ね合わせて、

$$\psi(x, t) \sim \int_{x_0} dx_0 \cdot \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(x, x_0) \right] \cdot \psi(x_0, t_0) \quad (4.30)$$

と書けるだろう。実際、こう書けることを導く。

4.3.1 ディラックの導出

ブラケット記法 $\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle$ を使えば、時間発展は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H \cdot |\psi(t)\rangle \quad (4.31)$$

なので、

$$|\psi(t)\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H \cdot t \right] |\psi(0)\rangle \quad (4.32)$$

すなわち、

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) \cdot |\psi(t_0)\rangle \quad , \quad U(t - t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H \cdot (t - t_0) \right] \quad (4.33)$$

と書ける。

$\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle$ に

$$\begin{aligned}\langle x | \psi(t) \rangle &= \langle x | U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle x | U(t, t_0) \int dx_0 |x_0\rangle \langle x_0| \cdot |\psi(t_0)\rangle \\ &= \int dx_0 \langle x | U(t, t_0) | x_0 \rangle \langle x_0 | \psi(t_0) \rangle\end{aligned}\quad (4.34)$$

と恒等関係を挿入すれば、

$$\psi(x, t) = \int dx_0 \langle x | U(t, t_0) | x_0 \rangle \psi(x_0, t_0) =: \int dx_0 \cdot K(x, x_0) \psi(x_0, t_0) \quad (4.35)$$

となり、(4.30) 式のような伝搬形式に書ける。

$$K(x, x_0) = \langle x | U(t, t_0) | x_0 \rangle \quad (4.36)$$

をファインマン核と呼ぶ。このファインマン核を評価すると、(4.30) 式のように書けることを導く。

以降、煩雑なので $\hbar = 1$ とする⁵。

$$K(x, x_0) = \langle x | e^{-iH\cdot\Delta t} | x_0 \rangle = \langle x | e^{-iH\cdot\varepsilon} \cdot e^{-iH\cdot\varepsilon} \cdots e^{-iH\cdot\varepsilon} | x_0 \rangle \quad (4.37)$$

と $\Delta t = N \cdot \varepsilon$ と区分して扱い、間に

$$1 = \int dx_j \cdot |x_j\rangle \langle x_j| \quad (4.38)$$

を挿入して、

$$\begin{aligned}K(x, x_0) &= \int dx_N dx_{N-1} \cdots dx_1 \cdot \langle x | e^{-iH\cdot\varepsilon} | x_N \rangle \langle x_N | e^{-iH\cdot\varepsilon} | x_{N-1} \rangle \times \\ &\cdots \times \langle x_1 | e^{-iH\cdot\varepsilon} | x_0 \rangle\end{aligned}\quad (4.39)$$

とする。指標部分

$$e^{-i\hat{H}\cdot\varepsilon} = e^{-i(\hat{T}+V)\cdot\varepsilon} \quad (4.40)$$

について、 \hat{T} と V は非可換なので、

$$e^{-i(\hat{T}+V)\cdot\varepsilon} = e^{-i\hat{T}\cdot\varepsilon} \cdot e^{-iV\cdot\varepsilon} \cdot e^{i[\hat{T}, V]\cdot\varepsilon^2/2} \quad (4.41)$$

となるが、 ε が十分小さければ、指標関数の展開低次で済むので、

$$e^{-i(\hat{T}+V)\cdot\varepsilon} \sim e^{-i\hat{T}\cdot\varepsilon} \cdot e^{-iV\cdot\varepsilon} \quad (4.42)$$

⁵ これは $H/\hbar \rightarrow H$ とすること、すなわち、エネルギーを「 \hbar の何倍か」という単位系でカウントするということである。しばしば「 $c = 1$ とする」、「 $m_e = 1$ とする」という規約に初学者は戸惑うが、「『1 とした量』の何倍か」でカウントするのだと考えれば、今度は戸惑うこともない。

としてよい(鈴木・トロッターフィルム)。そうすると、

$$\begin{aligned}\langle x_k | e^{-iH \cdot \varepsilon} | x_{k-1} \rangle &= \langle x_k | e^{-i\hat{T} \cdot \varepsilon} \cdot e^{-iV \cdot \varepsilon} | x_{k-1} \rangle \\ &= \int dp_k \langle x_k | e^{-i\hat{T} \cdot \varepsilon} | p_k \rangle \langle p_k | e^{-iV \cdot \varepsilon} | x_{k-1} \rangle \\ &= \int dp_k \cdot \exp \left[-i \frac{p_k^2}{2m} \cdot \varepsilon \right] \exp [-iV(x_{k-1}) \cdot \varepsilon] \langle x_k | p_k \rangle \langle p_k | x_{k-1} \rangle\end{aligned}$$

となるが、ブラケット表示では、

$$\langle x_k | p_k \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{ip_k x_k}, \quad \langle p_k | x_{k-1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-ip_k x_{k-1}} \quad (4.43)$$

だったので(「応用数学六文錢」§ ブラケット表示)、

$$\begin{aligned}\langle x_k | e^{-iH \cdot \varepsilon} | x_{k-1} \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int dp_k \cdot \exp \left[-i \left\{ \frac{p_k^2}{2m} + V(x_{k-1}) \right\} \cdot \varepsilon \right] \cdot e^{ip_k x_k} \cdot e^{-ip_k x_{k-1}} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dp_k \cdot \exp \left[i \left\{ p_k \frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon} - H(x_{k-1}) \right\} \cdot \varepsilon \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dp_k \cdot \exp [i \{ p_k \dot{x}_k - H(x_{k-1}) \} \cdot \varepsilon]\end{aligned} \quad (4.44)$$

と出来る。

(4.39) 式に代入して

$$K(x, x_0) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^N \int \mathcal{D}x \mathcal{D}p \cdot \exp \left[i \sum_{k=1}^{N+1} \{ p_k \dot{x}_k - H(x_{k-1}) \} \cdot \varepsilon \right] \quad (4.45)$$

但し、

$$\mathcal{D}x = dx_1 \cdots dx_N, \quad \mathcal{D}p = dp_1 \cdots dp_N$$

と書ける。 $k = 1 \sim (N+1)$ は x に相当するものだったので、

$$K(x, x_0) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^N \int \mathcal{D}x \mathcal{D}p \cdot \exp \left[i \int_{t_0}^t \{ p(t) \dot{x}(t) - H(x(t)) \} \cdot dt \right] \quad (4.46)$$

と連続移行し、

$$p(t) \dot{x}(t) - H = L \quad (4.47)$$

なので、

$$\begin{aligned}K(x, x_0) &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^N \int \mathcal{D}x \mathcal{D}p \cdot \exp \left[i \int_{t_0}^t L \cdot dt \right] \\ &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^N \int \mathcal{D}x \mathcal{D}p \cdot \exp [iS(t, t_0)]\end{aligned} \quad (4.48)$$

となる。

まとめると、

$$\psi(x, t) = \int dx_0 \cdot K(x, x_0) \psi(x_0, t_0) \quad (4.49)$$

$$K(x, x_0) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^N \int \mathcal{D}x \mathcal{D}p \cdot \exp[iS(t, t_0)] \quad (4.50)$$

となり、本章冒頭に述べたように「相空間 (x, p) の全ての中間経路可能性に亘って位相 $\exp[iS(t, t_0)]$ を拾い上げて状態が伝搬する」という形式に書ける。

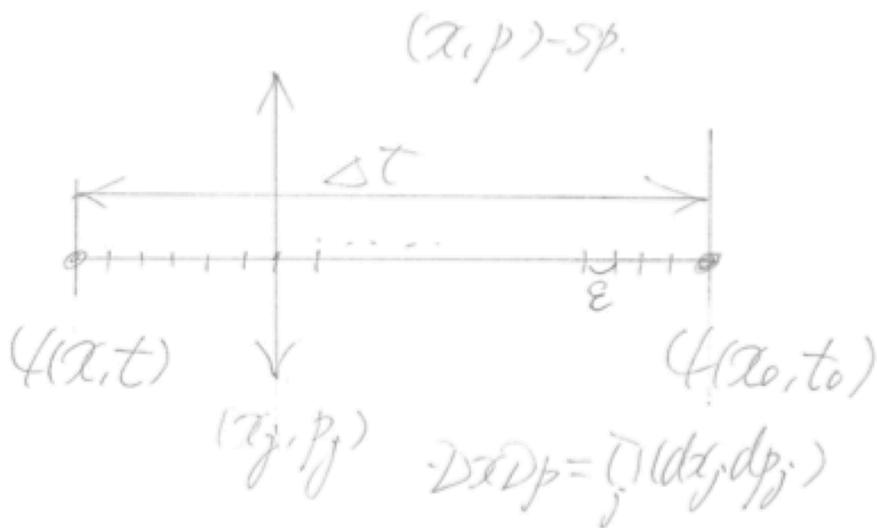


図 4.5 経路積分

4.3.2 古典力学との対応

量子力学的ダイナミクスとは、相空間上 (x, p) で $(x_0, t_0) \rightarrow (x, t)$ に至る全ての可能な経路について、位相の寄与を拾い上げて状態が伝搬するという形式に相当することを見たが、 \hbar を顕に書くと位相は $\exp[iS(t, t_0)/\hbar]$ である。

古典力学とは、エネルギーの離散幅 $\hbar \rightarrow 0$ の極限に相当するが、そこでは $S(t, t_0)$ の僅かな変化でも、位相角としては大きくゆらぎ、「全ての経路からの寄与」は互いに打ち消して零になる。かろうじて残る寄与は

$$S(t, t_0) = \int_{t_0}^t L \cdot dt \quad (4.51)$$

の停留点周りの寄与であるが、その寄与を与える経路は、作用積分を最小化する古典力学の経路となることがわかる。

量子力学的現象とは、すなわち、作用積分の停留値経路以外からの経路寄与が見えてくるような状況に相当しており、そこでは「古典論では取り得ない状態遷移」を経由した状態発展の寄与が含まれているということになる。

第5章

相対論的理論とスピン

5.1 場の正準形式

5.1.1 場のラグランジアン

§3.3で導入したラグランジアンは「オイラー・ラグランジェ方程式としてニュートンの方程式を与えるもの」であった。この枠組みを一般化して、所与の支配方程式に対し「支配方程式をオイラー・ラグランジェの方程式から導くもの」をラグランジアンとして定義する。例えば、ローレンツ力を受ける電磁力学系の支配方程式

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = e \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right)$$

は、

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla\phi(\vec{r}) - \frac{\partial \vec{A}(\vec{r})}{\partial t}, \quad \vec{B}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}) \quad (5.1)$$

なるポテンシャル記述にて、

$$L(\vec{r}, \dot{\vec{r}}) = \frac{1}{2} m \cdot \dot{\vec{r}}^2 - e\phi(\vec{r}) + e\vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \quad (5.2)$$

に対するオイラー・ラグランジェ方程式から導出されるので、これが電磁力学系のラグランジアンとなる。

粒子力学で導入されたラグランジアン $L(q_l(t), \dot{q}_l(t))$ は l でラベルされる成分の自由度 $q_l(t)$ に関するダイナミクスを記述した。

$$q_l(t) \rightarrow \phi_l(\vec{r}, t)$$

として、場 $\phi_l(\vec{r}, t)$ のダイナミクス記述に拡張したい。この時、ラグランジアンは

$$L(q_l(t), \dot{q}_l(t)) \rightarrow \mathcal{L}(\phi_l(\vec{r}, t), \partial_t \phi_l(\vec{r}, t), \vec{\nabla} \phi_l(\vec{r}, t))$$

と空間微分や空間依存性を持つものに一般化されるであろう。空間依存性から

$$L = \int d^3x \cdot \mathcal{L} \left(\phi_l(\vec{r}, t), \partial_t \phi_l(\vec{r}, t), \vec{\nabla} \phi_l(\vec{r}, t) \right)$$

となり、 \mathcal{L} はラグランジアン密度である。この時、作用積分は

$$\begin{aligned} S &= \int dt \cdot L \\ &= \int dt \int d^3r \cdot \mathcal{L} \left(\phi_l(\vec{r}, t), \partial_t \phi_l(\vec{r}, t), \vec{\nabla} \phi_l(\vec{r}, t) \right) \\ &= \int d^4x \cdot \mathcal{L} (\phi_l(x_\mu), \partial_\mu \phi_l(x_\mu)) \end{aligned}$$

と書ける。オイラー・ラグランジェの方程式は作用積分の変分

$$\delta S = \int d^4x \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_l} \cdot \delta \phi_l + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_\mu \phi_l} \cdot \delta \partial_\mu \phi_l \right\}$$

から得られるから、粒子力学の際に行った「部分積分による導出」と同じロジックを辿ると、

$$\partial_\mu \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial_\mu \phi_l)} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_l} = 0$$

が「作用を最小化する支配方程式」となる。この形式によって**場のラグランジエ形式**なるものが、「場の支配方程式を上記のオイラー・ラグランジエ方程式で与えるもの」として一般化される。

例えば、波動場

$$\partial_t^2 \phi(t, x) = c^2 \cdot \partial_x^2 \phi(t, x)$$

を与えるラグランジアンは、

$$\mathcal{L} = \frac{\rho}{2} \cdot [\partial_t \phi(t, x)]^2 - \frac{\lambda}{2} \cdot [\partial_x \phi(t, x)]^2$$

となる ($c = \lambda/\rho$)。

場のハミルトン形式 (正準形式) は、

$$\pi_l = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial_4 \phi_l)}$$

として場の運動量を導入し、

$$\mathcal{H} = \sum_l \pi_l (\partial_4 \phi_l) - \mathcal{L}$$

とルジャンドル変換して得られる。

粒子力学では、支配方程式からラグランジアンを帰納する形で導入したが、未知の支配法則・支配方程式を模索するような現代物理においては逆の道筋を使う。つまり対称性とか繰り込み可能性から、ラグランジアンとしてとれる関数形が絞り込まれていくので、その関数形を仮説として立てて、そこから導かれるオイラー・ラグランジェ方程式を、未知の支配法則の仮説として議論を展開していく。尚、高橋著「場の解析力学」§ III には、弾性体の場や電磁場など多くの例に対してのラグランジェ形式が述べてある。

ニュートン力学の、等価だが異なる記述形式として、ラグランジェ形式、ハミルトニアント形式、ハミルトニアント・ヤコビ形式について述べた。素粒子論などではハミルトニアント形式ではなく、ラグランジェ形式から始まることが多いが、なぜ、ラグランジェ形式かといったとき、場の解析力学まで進んだ際、こちらの方が時間と空間を等価に扱っており、相対論的な対称性が良いため、相対論的記述が比重を占める分野では、ラグランジェ形式が採られることが多い^{*1}。

5.1.2 電磁場の正準形式

(5.2) 式を基にした正準形式の展開は、物質系の電磁応答を議論する際に利用されるので、もう少しだけ先に進めておく。

$$L(\vec{r}, \dot{\vec{r}}) = \frac{1}{2}m \cdot \dot{\vec{r}}^2 - e\phi(\vec{r}) + e\dot{\vec{r}} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \quad (5.3)$$

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{r}}} = m \cdot \dot{\vec{r}} + e\vec{A}(\vec{r})$$

として場の運動量を導入し、

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{p}) &= \vec{p} \cdot \dot{\vec{r}} - L(\vec{r}, \dot{\vec{r}}) \\ &= (m \cdot \dot{\vec{r}} + e\vec{A}(\vec{r})) \cdot \dot{\vec{r}} - \left(\frac{1}{2}m \cdot \dot{\vec{r}}^2 - e\phi(\vec{r}) + e\dot{\vec{r}} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \right) \\ &= \frac{1}{2}m \cdot \dot{\vec{r}}^2 + e\phi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.4)$$

とルジャンドル変換して得られる。

上記から従って、電磁場 $(\phi(\vec{r}), \vec{A}(\vec{r}))$ 中の荷電粒子 ($q = -e$) の運動は

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}) \quad , \quad E \rightarrow E - q\phi(\vec{r}) \quad (5.5)$$

^{*1} 清水著「量子論の基礎」。

として記述される。

尚、相対論的領域では、(5.2)式の第一項が

$$\frac{1}{2}m \cdot \dot{\vec{r}}^2 \rightarrow -mc^2 \sqrt{1 - \frac{\dot{\vec{r}}^2}{c^2}}$$

に修正され、(5.4)式最右辺の第1項も修正されるが、(5.5)式の結論は変わらない。

5.1.3 共変性とゲージ変換

§3.3.1の末尾にて、共変性という概念を述べた。支配方程式を「所与のラグランジアンに対するオイラー・ラグランジェ方程式が与える」ようにラグランジアンを決定する場合、そのラグランジアンは必ずしも一意的には決まらないことが示される^{*2}。ラグランジアンに関数差異を与えた $L' = L + \Omega$ が L と同じオイラー・ラグランジェ方程式を与えるとすると、

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \dot{q}^i} \right) - \frac{\partial \Omega}{\partial q^i} = 0$$

が要請される。この条件から議論を展開すると「同一の支配方程式を保つラグランジアンの変換」を導くことができて、これをゲージ変換と呼ぶ。

この一般論を、電磁相互作用 (5.2) 式に適用すると、電磁相互作用のゲージ変換

$$\phi(\vec{r}, t) \rightarrow \phi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad \vec{A}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t)$$

が導かれる。

5.2 相対論的力学の要諦

5.2.1 ベクトルとスカラ

相対論を講じる上で基礎となるのは「記述座標系を変換したとき場がどのような変換を受けるのか」という視点である。改めて、この視点でベクトルやスカラといった概念を確認しておく。

3次元空間中の各点にスカラ場(1成分)やベクトル場(3成分)が棲むという状況を考えると、記述座標軸を回転させたときスカラ量は変換を受けないが、ベクトル量は其の成分表示が変換を受ける。この変換の仕方を以てベクトルやスカラが再定義された。記述座

^{*2} 山本著「解析力学」- § 2.1.3～§ 2.1.5。

標系の基底ベクトル変換

$$\vec{e}_j' := \hat{R} \cdot \vec{e}_j = R_{kj} \cdot \vec{e}_k \quad \left(= \sum_k R_{kj} \cdot \vec{e}_k \right) \quad (5.6)$$

に対して位置座標ベクトルの成分表示は

$$x_j' = R_{jk} \cdot x_k \quad (5.7)$$

と変換された^{*3}。そこで座標変換 (5.6) 式に対し、 $v_j' = R_{jk} \cdot v_k$ と変換される成分量 $\{v_j\}$ が改めてベクトルと定義された。この枠組みで考えると、ベクトルの外積やスカラ三重積は通常のベクトルやスカラとは異なる変換規則をとり（上記の成分変換に加えて符号が反転する）、それぞれ擬ベクトル、擬スカラと呼ばれることが理解される。

線形写像 $\vec{y} = A \cdot \vec{x}$ の表現行列 $A = \{a_{ij}\}$ も変換を受ける。この写像を元の座標系（プライムなし）と変換先の座標系（プライム付き）で書くと、

$$\vec{y} = A \cdot \vec{x} , \quad \vec{y}' = A' \cdot \vec{x}'$$

であるが、 $\vec{y}' = R \cdot \vec{y}$ などを代入して、

$$R \cdot \vec{y} = A' \cdot R \cdot \vec{x} , \quad \therefore \quad \vec{y} = (R^{-1} \cdot A' \cdot R) \cdot \vec{x} = A \cdot \vec{x}$$

から $A' = R \cdot A \cdot R^{-1}$ を得る。したがって射影の表現行列の変換則は

$$a'_{ij} = R_{il} \cdot a_{lm} \cdot R_{mj}^{-1} = R_{il} \cdot a_{lm} \cdot R_{mj}^T = R_{il} R_{jm} \cdot a_{lm}$$

となる。これは座標変換 (5.6) 式に対し

$$a''^{(2)}_{ij} = R_{il} R_{jm} \cdot a_{lm}^{(2)} , \quad a''^{(3)}_{ijk} = R_{il} R_{jm} R_{kn} \cdot a_{lmn}^{(3)}$$

と変換するテンソル場の定義を与える。

N 次元空間において、勝手な N 成分を並べればベクトルなのではなく、基底ベクトルの変換性に呼応した変換性をもつ「成分の組」がベクトルとしての資格を持つ。このようなベクトルが組む内積は

$$\begin{aligned} (\vec{a}' \cdot \vec{b}') &= a'_l b'_l = R_{lm} a_m \cdot R_{ln} b_n = R_{lm} R_{ln} \cdot a_m b_n = R_{ml}^T R_{ln} \cdot a_m b_n \\ &= (R^{-1} \cdot R)_{mn} \cdot a_m b_n = \delta_{mn} \cdot a_m b_n = a_m b_m \end{aligned}$$

となるから、ベクトルの内積は「座標変換によらず不变」なスカラ量を構成する。

以上から、

^{*3} (5.6) 式と (5.7) 式とでダミー変数 k が、 R_{jk} 、 R_{kj} と「前に来るか、後に来るか」が異なっている点に注意。この差異を正しく認識することが重要である。この違いは斜交座標の場合に顕著となり、「前に来る変換性」を共変、「後ろに来る変換性」を反変と呼ぶ。

- 座標変換を施した時「どのような量がベクトルを構成するのか」、すなわち、基底ベクトルの変換性に呼応した変換性をもつ「成分の組」は何かを特定する、
- そうやって特定されたベクトルから内積を構成して不变量を見出す、
といった相対論的力学の根底にある手順を見出すことができる。

5.2.2 相対論的力学

「 dt 間隔での光の進み」をある基準座標系 (x, y, z) で観測したとき、

$$dx^2 + dy^2 + dz^2 = c^2 \cdot dt^2$$

となる。別の座標系 (x', y', z') があって、基準座標系に対して有限の相対速度で等速運動しているとする。通常は、相対速度分だけ光速の見え方が異なり $c \rightarrow c'$ となり、

$$\begin{aligned} dx^2 + dy^2 + dz^2 &= c^2 \cdot dt^2 \\ dx'^2 + dy'^2 + dz'^2 &= c'^2 \cdot dt^2 \end{aligned}$$

になるとを考えた。この際、時間 t は不变だということが暗黙の前提とされた。ところが、速度の合成則で光速を超えると因果律に抵触するので、特殊相対論では光速不变の原理を第一義に要請し

$$\begin{aligned} dx^2 + dy^2 + dz^2 &= c^2 \cdot dt^2 \\ dx'^2 + dy'^2 + dz'^2 &= c^2 \cdot dt'^2 \end{aligned}$$

とする。この場合、 t の不变性はもはや保たれず

$$0 = c^2 \cdot dt^2 - (dx^2 + dy^2 + dz^2) = c^2 \cdot dt'^2 - (dx'^2 + dy'^2 + dz'^2)$$

にしたがって時空の変換則 $(x, y, z, t) \rightarrow (x', y', z', t')$ が支配されると考える。この変換則は、

$$\begin{aligned} dl^2 &= c^2 \cdot dt^2 - (dx^2 + dy^2 + dz^2) \\ &= (dx, dy, dz, c \cdot dt) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \\ c \cdot dt \end{pmatrix} \\ &= dx^\mu \cdot g_{\mu,\nu} \cdot dx^\nu \end{aligned}$$

を不变にする等長変換で、4次元空間中の座標系回転(計量^{*4}付き)と理解できる。

^{*4} $g_{\mu,\nu}$ を計量と呼ぶ。

等長変換の不变量を

$$dl^2 = c^2 \cdot dt^2 \left(1 - \frac{1}{c^2 \cdot dt^2} (dx^2 + dy^2 + dz^2) \right)$$

$$dl = c \cdot dt \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} =: c \cdot ds$$

と書くと

$$ds = dt \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

は非相対論的極限 $v \ll c$ で $ds \rightarrow dt$ となる。 ds は時空変換に対する不变量なので、「 dt 不変と考えてきた非相対論」は修正されて、「 ds が不变で、非相対論的極限で $ds \rightarrow dt$ となり dt 不変に見えていた」のだということになる。

ds は dt に変わる微小時間となる。非相対論の場合、 dt が座標変換に対しての不变量だったので、 $d\vec{r}/dt$ という量は \vec{r} と同じ変換則に基づくベクトルとして扱うことができた。相対論になると dt は不变量ではないので、 dt に変えて ds を採用した

$$\frac{dx^\mu}{ds} = \frac{1}{dt \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \\ c \cdot dt \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \\ c \end{pmatrix}$$

がベクトル量となる。四元運動量ベクトルを

$$p^\mu := m \frac{dx^\mu}{ds} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \begin{pmatrix} m\vec{v} \\ mc \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

とし、その空間部分

$$\vec{p} = \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

は、非相対論極限で通常の運動量に帰着する。これを

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{v}}$$

と与えるラグランジアンは、

$$L = -mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

となる。呼応してハミルトニアンは、

$$H = -L + \vec{p} \cdot \vec{v} = mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} + \frac{mv^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

となる。したがって、(5.8) の四元運動量の第4成分 $p^{(\mu=4)}$ は

$$p^{(\mu=4)} = \frac{mc}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{E}{c} \quad (5.9)$$

となる。したがって、四元運動量ベクトルは

$$p^\mu = m \frac{dx^\mu}{ds} = \begin{pmatrix} \vec{p} \\ E/c \end{pmatrix}$$

とかける。

四元運動量ベクトルは異なる時空の間をベクトル量として長さを保って変換(等長変換)し、そのノルム

$$C = |p^\mu|^2 = p^\mu g_{\mu\nu} p^\nu = (E/c)^2 - p^2 = (E'/c)^2 - p'^2$$

は時空変換に対する不变量となる。プライムのついた系を $\vec{p} = 0$ の系にとると、

$$(E/c)^2 - p^2 = (E_{(\vec{p}=0)}/c)^2 \quad , \quad \therefore \quad E^2 - c^2 p^2 = E_{(\vec{p}=0)}^2$$

となる。(5.9)式より

$$E_{(\vec{p}=0)} = m_0 c^2$$

となるから(m_0 は静止質量)、

$$E^2 - c^2 p^2 = m_0^2 c^4 \quad , \quad \therefore \quad E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4 \quad (5.10)$$

を得る。

5.3 相対論的量子力学

5.3.1 ディラック方程式

電子線に磁場を印加したとき、曲がる方向の異なる2種類の成分があることが実験的に知れて、外部磁場と結合する上向き/下向きスピンという電子の内部自由度という描像

が確立していったが、この「2成分の内部自由度」というのは相対論的量子力学から導かれる。

古典粒子力学における基本的な量 E, \vec{p} は相対論的な要請

$$E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (5.11)$$

を満たさねばならない。これを満たしながら (4.12) 式の対応原理で量子力学に移行するには数理的な制約が生じ、支配方程式のとりうる形式は絞り込まれていく。(5.11) 式を「 $E = \dots$ 」の形に変形すれば、対応原理によって

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \dots \quad (5.12)$$

という時間発展記述が得られる。

(5.11) 式の自乗を普通に根号で開いてしまうと、この式の右辺は「根号の内部に p^2 が入る形」になるが、相対論では時空が対等に混じり合うから、「(5.12) 式の右辺には $\vec{\nabla}$ が 1 次で現れるべき」という見立てが成立する。根号で開いた表式は、この見立てに沿わないので根号で開くことを避けた変形を模索する。(5.11) 式の次元関係から

$$E \sim c \cdot p + mc^2$$

なので、これを自乗して (5.11) 式の関係を満たせるかを考える。通常の「一元数」ではクロスターが出てくるので無理だが、二元数、四元数など多元数の着想でクロスターが発生しないような代数関係を使ってこれを満足させる形を取ることができる。

$$E = [+c \cdot \underline{\alpha} \cdot \vec{p} + \underline{\beta} \cdot mc^2] \quad (5.13)$$

として各項に多元数の係数 $\underline{\alpha}, \underline{\beta}$ を附して、これらが

$$\underline{\beta} \cdot \underline{\beta} = 1 \quad , \quad (\underline{\alpha}_l \cdot \underline{\beta} + \underline{\beta} \cdot \underline{\alpha}_l) = 0 \quad , \quad (\underline{\alpha}_k \cdot \underline{\alpha}_l + \underline{\alpha}_l \cdot \underline{\alpha}_k) = 2\delta_{kl} \quad (5.14)$$

の条件を満たす代数だとすれば、(5.13) 式は相対論的要請 (5.11) を満たすことができる。

(5.14) 式の条件は 4 行 4 列の複素行列で満たすことができて、

$$\underline{\beta} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad , \quad \underline{\alpha}_j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{pmatrix}$$

で実現できる。但し I は単位行列、

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

はパウリ行列で §5.4 に後述するような意味を持つが、この段階ではあくまでも数理的便宜で導入されたものである。

以上の結果、

$$\underline{E} = [+c \cdot \underline{\vec{\alpha}} \cdot \vec{p} + \underline{\beta} \cdot mc^2] = \begin{bmatrix} mc^2 \underline{1} & c\underline{\vec{\sigma}} \cdot \vec{p} \\ c\underline{\vec{\sigma}} \cdot \vec{p} & -mc^2 \underline{1} \end{bmatrix}$$

は 4×4 の複素行列となり^{*5}、(4.12) 式の対応原理で運動量が $\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{p}}$ と演算子に移行し

$$\begin{bmatrix} mc^2 \underline{1} & c\underline{\vec{\sigma}} \cdot \hat{\vec{p}} \\ c\underline{\vec{\sigma}} \cdot \hat{\vec{p}} & -mc^2 \underline{1} \end{bmatrix} |\psi^{(4)}\rangle = E \cdot |\psi^{(4)}\rangle \quad (5.16)$$

と波動関数に作用する形で支配方程式になる（ディラックの方程式）。 $|\psi^{(4)}\rangle$ は

$$|\psi^{(4)}\rangle = \begin{pmatrix} |\psi_L^{(2)}\rangle \\ |\psi_S^{(2)}\rangle \end{pmatrix}$$

なる 4 成分ベクトルである（ $|\psi_{L,S}^{(2)}\rangle$ はそれぞれ 2 成分ベクトル）。

5.3.2 磁場との結合

電磁場の正準形式（ハミルトニアンを用いた記述形式）では、

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}) \quad , \quad E \rightarrow E - q\phi(\vec{r}) \quad (5.17)$$

の置き換えで電磁場の効果が記述できる。この置換を (5.16) 式に行って書き下すと、 $|\psi_{L,S}^{(2)}\rangle$ に関する 2 本の連立方程式

$$\begin{aligned} c\underline{\vec{\sigma}} \cdot (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) |\psi_S^{(2)}\rangle &= (E - q\phi - mc^2) |\psi_L^{(2)}\rangle \\ c\underline{\vec{\sigma}} \cdot (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) |\psi_L^{(2)}\rangle &= (E - q\phi + mc^2) |\psi_S^{(2)}\rangle \end{aligned} \quad (5.18)$$

を得る。この相対論的電子論^{*6}の支配方程式は非相対論的極限

$$E = mc^2 + E_{\text{NR}} \approx mc^2 \quad (5.19)$$

での漸近評価^{*7}でシュレーディンガ方程式（そこでは相対論は考慮されていなかった）に何らかの形で帰着するはずである。実際、以下に示すようにシュレーディンガ方程式の形

^{*5} 2×2 のように表記されているが、その各行列要素が 2×2 の行列なので 4×4 の行列である。

^{*6} 相対論的要請 (5.11) を満たすような形式の取り方は唯一ではなく他にも可能である。ここで述べた「4 次元代数で組んだ形式」は電子を記述する理論で、他の形式は他の粒子を記述する。

^{*7} mc^2 が他のエネルギー・スケールに対して圧倒的に大きいとして処理する。

が得られるが、その際に余分な付加項が現れる。この付加項が「スピンと磁場の結合項」である。

(5.18) 式では右辺の係数 $(E - q\phi \pm mc^2)$ が左辺 $|\psi_{L,S}^{(2)}\rangle$ の大きさの指標になる。復号士のうちプラスをとる (5.18) の第 2 式の方が大きな量となるので、 $|\psi_S^{(2)}\rangle$ に比べ $|\psi_L^{(2)}\rangle$ が優勢となる^{*8}。この場合、(5.18) 式の第 2 式右辺で $(E - q\phi + mc^2) \approx 2mc^2$ として、

$$|\psi_S^{(2)}\rangle = \frac{1}{2mc} \vec{\sigma} \cdot (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) |\psi_L^{(2)}\rangle$$

と変形しておき、これを (5.18) 式の第 1 式に代入して劣勢な $|\psi_S^{(2)}\rangle$ を消去できる。このようにして優勢な $|\psi_L^{(2)}\rangle$ に関する実効的方程式を得ることができて、

$$\left[\frac{1}{2m} \vec{\sigma} \cdot (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) \vec{\sigma} \cdot (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) \right] |\psi_L^{(2)}\rangle = E_{\text{NR}} \cdot |\psi_L^{(2)}\rangle \quad (5.20)$$

という 2 成分の方程式が得られる。パウリ行列について

$$\sigma_j \sigma_k = \delta_{jk} + i \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \sigma_l \quad (5.21)$$

という性質 [§5.5.1 の (5.38) 式] を適用すると、

$$\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} - q\vec{A}) \vec{\sigma} \cdot (\vec{p} - q\vec{A}) = (\vec{p} - q\vec{A})^2 \cdot \underline{1} - q\hbar \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \quad (5.22)$$

を得て [§5.5.1 の (5.43) 式]、 $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ より結局、(5.20) 式は

$$\left[\frac{1}{2m} \cdot (\vec{p} - q\vec{A})^2 \cdot \underline{1} - \frac{q\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + q\phi \cdot \underline{1} \right] |\psi_L^{(2)}\rangle = E_{\text{NR}} \cdot |\psi_L^{(2)}\rangle \quad (5.23)$$

という形に帰着する。

(5.23) 式はシュレーディンガ方程式 (4.13) に (5.17) 式の置き換えで電磁場を考慮した形を基本としているが、それが更に 2 成分化し^{*9}、かつ $\vec{\sigma} \cdot \vec{B}$ に比例した付加項が現れている。 $\vec{B}=0$ なら 2×2 行列のハミルトニアンは対角行列となり波動関数 $|\psi_L^{(2)}\rangle$ の 2 成分は混じらず、成分毎の非相対論的シュレーディンガ方程式に帰着する。磁場 \vec{B} が z 方向なら、(5.15) 式の対角行列 σ_z が $|B|$ と結合する。この場合も 2×2 行列のハミルトニアンは対角行列なので 2 成分は混じらないが各々の成分に対するハミルトニアンには $|B|$ に比例した項が逆符号で寄与する。この結果、それぞれの成分に対するエネルギー値は逆方向にシフトして、実験的に知られていたゼーマン分裂を説明する。

^{*8} 添字 S, L はそれぞれ Small/Large という意味。

^{*9} $|\psi_L^{(2)}\rangle$ は 2 成分である。

\vec{B} が x 方向や y 方向を向く場合には非対角成分を持った $\sigma_{x,y}$ が結合し、 $\underline{\sigma} \cdot \vec{B}$ の項は 2×2 行列のハミルトニアンに非対角要素を与える結果、波動関数 $|\psi_L^{(2)}\rangle$ の 2 成分を混ぜるように働く。例えば \vec{B} が x 方向の場合、「 $\underline{\sigma}$ は x 方向に偏極させられ、図 4.1(a) と (4.27) 式の説明により、重ね合わせ状態 $|\psi_{\pi/2,0}^{(2)}\rangle \sim (|0\rangle + |1\rangle)$ の状態を実現する」と説明される。量子物理に経験ある受講者なら $\underline{\sigma}$ に対して「ああ、そんなものだったな」として長年の慣れで話を先に進めることができる。しかし、よくよく考えると、ここまで文脈では、「3つ組の行列 $\underline{\sigma}$ 」は (5.15) 式の箇所で数理的便宜で導入されているだけで、図 4.1(a) の「方位ベクトル $\underline{\sigma}$ 」や $|\psi_{\theta,\phi}^{(2)}\rangle$ との関連などはどこにも述べられていない。他系の初学者が上記のような説明でロジックとして納得し先に進むには少し無理がある点といえる^{*10}。次節では、この点について少し掘り下げる解説を行う。

5.4 場の変換とスピン

5.4.1 場の微小回転に対する演算子

3 次元空間上に定義された多成分場 $\psi(\vec{x})$ ^{*11} を考える。記述座標の変換 $x' = \hat{R}x$ に対して、場の変換則 $\psi' = \hat{R}\psi$ が呼応して意味を保つためには、

$$\psi'(\vec{x}') = \psi(\vec{x}) \quad , \quad i.e., \quad [\hat{R}\psi](\vec{x}) = \psi\left(\hat{R}^{-1}\vec{x}\right)$$

と「変換先の座標値周りに同じ場のランドスケープが構成される」ように変換則が定義されている必要がある。これを「 z 軸周りの微小角 ε 回転」に当てはめると、

$$\begin{aligned} \hat{R}_z(\varepsilon) \cdot \psi(x, y, z) &= \psi\left(\hat{R}_z^{-1}(x, y, z)\right) \\ &= \psi(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x, z) \\ &= \psi(x, y, z) + \varepsilon y \cdot \frac{\partial}{\partial x} \psi - \varepsilon x \cdot \frac{\partial}{\partial y} \psi \\ &= \left[1 + \varepsilon \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y}\right)\right] \psi(x, y, z) \end{aligned}$$

と書ける^{*12}。

^{*10} (相応の思考力ある) 分野外初学者が量子計算の習熟に難儀するのは件の「ファインマンの理解不能な重ね合わせの状態」にあるものと考えられるがちだが、そこは「そういうものと受け入れる」ことにさほど習熟上の難はないように思える。どちらかというと、この辺りの論理の運びの説明が殆どの成書で省略されている点にあるというのが講義経験を通じての所感である。その「省略せず丁寧に説明すべき内容」は、次節で述べるように「量子物理の問題」ではなく「古典数理の問題」であって、論理に強い情報系受講者なら難なく理解可能な話題である。

^{*11} 3 成分場として p 軌道、5 成分場として d 軌道などを想起するとよい。本節の議論は、着地点として (5.23) 式の 2 成分場 $|\psi_L^{(2)}\rangle$ の変換則がどうなるかという方向に向かう。

^{*12} 第 1 行右辺の引数は「回転して $\vec{r} = (x, y, z)$ に至るような $\hat{R}^{-1}\vec{r} = (x + \varepsilon y, y - \varepsilon x, z)$ である。なお回転行列に現れる $\cos(\varepsilon)$ や $\sin(\varepsilon)$ を微小角 ε に関して 1 次まで展開して評価している。

古典力学で扱う角運動量 $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ に対して、(4.12) 式の対応原理を施した角運動量演算子

$$\hat{\vec{l}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \hat{\vec{r}} \times (-i\hbar \vec{\nabla}) = -i\hbar (\vec{r} \times \vec{\nabla}) \sim -i (\vec{r} \times \vec{\nabla}) \quad (5.24)$$

を使うと、上式の $\hat{R}_z(\varepsilon)$ の変換は

$$\hat{R}_z(\varepsilon) \cdot \psi(x, y, z) = [1 - i\varepsilon \hat{l}_z] \psi(x, y, z)$$

と書ける。一般方位周りの微小回転に対する演算子も同様の考え方で導出され、その方向余弦を \vec{n} として

$$\hat{R}_{\vec{n}}(\varepsilon) = [\hat{1} - i\varepsilon \cdot \vec{n} \cdot \hat{\vec{l}}] \quad (5.25)$$

となることが導かれる。(5.24) 式の角運動量演算子は

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot \hat{l}_\gamma \quad (5.26)$$

なる交換関係を満たす^{*13}。

5.4.2 表現行列としての場のスピン

一般に場が

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{l=1}^N c_l \cdot \chi_l(\vec{x}) \quad (5.27)$$

と N 次元の基底系に展開されていて^{*14}、これら展開基底 $\{\chi_j(\vec{x})\}_{j=1}^N$ が、記述座標の変換 (5.6) に対して

$$\hat{R} \cdot \chi_j(\vec{x}) = D_{kj}(\hat{R}) \cdot \chi_k(\vec{x}) \quad (5.28)$$

と互いに変換しあうとする^{*15}。 $D_{ij}(\hat{R})$ を変換 \hat{R} の表現行列と呼ぶ。直交した展開基底系 $\langle \chi_k | \chi_l \rangle = \delta_{kl}$ に対しては、上式から表現行列は

$$D_{ij}(\hat{R}) = \langle \chi_i | \hat{R} | \chi_j \rangle$$

^{*13} 等号の両辺は「 $\psi(\vec{r})$ に作用する演算子として等価である」という意味に注意。この代数関係はリーダーと呼ばれる。なお $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ はエディントンのイプシロン記号である。

^{*14} 表現の次元 N につき、 $N = 1$ がスカラ場、 $N = 3$ がベクトル場である。

^{*15} ダミー添字の現れ方は (5.6) 式の通常のベクトル空間の基底変換論と同じになっている。群の表現論は、最終的には行列のブロック対角化のオペレーションに帰着するが、操作論的な本質は「変換された先も元の基底系で展開表現できる」とした此の箇所にある。

となる。(5.25)式の「場に対する回転演算子」についての表現行列は、したがって

$$\begin{aligned}\langle \chi_i(\vec{x}) | \hat{R}_{\vec{n}}(\varepsilon) | \chi_j(\vec{x}) \rangle &= \langle \chi_i(\vec{x}) | \hat{1} - i\varepsilon \cdot \vec{n} \cdot \hat{\vec{l}} | \chi_j(\vec{x}) \rangle \\ &= \hat{1}_{ij} - i\varepsilon \cdot \vec{n} \cdot \hat{\vec{J}}_{ij}\end{aligned}\quad (5.29)$$

となり、角運動量 $\hat{\vec{l}}$ の表現行列 ($N \times N$ 行列)

$$\hat{\vec{J}}_{ij} = \langle \chi_i | \hat{\vec{l}} | \chi_j \rangle \quad , \quad (i, j) = 1, \dots, N$$

が定義される。この回転の表現行列 $\hat{\vec{J}}$ を場のスピンと呼ぶ。 $\{\hat{l}_\alpha\}$ について明示的に(5.26)式の交換関係が成り立つから、両側から $|\chi_j\rangle$ で挟んだ上記の量についても、

$$[J_\alpha]_{ij}, [J_\beta]_{ij} = i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot [J_\gamma]_{ij} \quad (5.30)$$

なる交換関係が成立する。

(5.27)式の展開基底として \hat{J}_z の固有状態 $J_z|j\rangle = j \cdot |j\rangle$ を採用し、その最大固有値を J とすると、「 J は整数、もしくは半奇数であること」であることが得られる [§5.5.2 の (5.68) 式]。また、固有状態は $| -J \rangle, | -J + 1 \rangle, \dots, | J - 1 \rangle, | J \rangle$ と $(2J + 1)$ 個となる事も導かれる [§5.5.2 の (5.68) 式]。これらは (5.30) 式の交換関係を満たす代数に対し、

$$J_\pm := \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x \pm i \cdot J_y)$$

なる量^{*16}を導入して数式展開することで導かれる一般的な帰結である。固有状態の個数 $N = (2J + 1)$ が「場のとりうる次元」となり、「1成分の場(スカラ場)は $J = 0$ (スピン0の場)」、「3成分の場(普通のベクトル)は $J = 1$ (スピン1)」、「5成分の場が d 軌道」、「7成分の場が f 軌道」、…といったものに相当する。

そうすると相対論的電子論に現れた (5.23) 式の 2 成分場 $|\psi_L^{(2)}\rangle$ ($N = 2$) に対しては $J = 1/2$ となる。この場合に 2 次元空間を張る $J_z|j\rangle = j \cdot |j\rangle$ の 2 つの固有状態を $|j\rangle = \{|J\rangle, |J-1\rangle\} = \{|+1/2\rangle, |-1/2\rangle\} = \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ と書く。 $N = (2J + 1)$ という帰結を導く際に

$$J_-|J\rangle = \sqrt{J}|J-1\rangle \quad , \quad J_+|j-1\rangle = \sqrt{j}|j\rangle$$

という関係式が導かれるが、このルールを用いて行列要素

$$\hat{J}_\alpha = \begin{pmatrix} \langle \uparrow | J_\alpha | \uparrow \rangle & \langle \uparrow | J_\alpha | \downarrow \rangle \\ \langle \downarrow | J_\alpha | \uparrow \rangle & \langle \downarrow | J_\alpha | \downarrow \rangle \end{pmatrix}$$

^{*16} 昇降演算子と呼ばれる。

を構成してみると、

$$\hat{J}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \langle \uparrow | \uparrow \rangle & 0 \\ 0 & -\langle \downarrow | \downarrow \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{J}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2^{-1}} \langle \uparrow | \uparrow \rangle \\ 0 & \sqrt{2^{-1}} \langle \downarrow | \uparrow \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{J}_- = \begin{pmatrix} \sqrt{2^{-1}} \langle \uparrow | \downarrow \rangle & 0 \\ \sqrt{2^{-1}} \langle \downarrow | \downarrow \rangle & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

となる。 J_{\pm} の定義から

$$2J_x = \sqrt{2}(J_+ + J_-) \quad , \quad 2i \cdot J_y = \sqrt{2}(J_+ - J_-)$$

として $J_{x,y}$ を再構成すると、

$$\hat{J}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad , \quad J_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad J_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

を得る。これらは相対論的電子論で (5.15) 式に数理的便宜として導入されたパウリ行列 σ_{α} と

$$J_{\alpha} = \frac{1}{2} \sigma_{\alpha} \quad (5.31)$$

と結びつく。すなわち、パウリ行列というのは、(5.23) 式の 2 成分場 $|\psi_L^{(2)}\rangle$ が「回転に対して成分をどう変換させるか」を規定する (5.28) の表現行列という意味を持つことがわかる。

5.4.3 スピノル場とスピン

2 成分シュレーディンガ方程式 (5.23) に現れた 2 成分量 $|\psi_L^{(2)}\rangle$ は「3 次元空間上に定義される 2 成分場 (スピノル場)」である。例えば (4.27) 式は「2 成分量が 3 次元空間上で x 方向を向いている」という事を述べているのだが、これは一体、どういう意味をもって定義されているのだろうか^{*17}。(5.29) 式に述べた事から、回転に対する場の変換 $|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle$ は相対論的電子論の 2 成分量の場合

$$|\psi'\rangle_{\alpha} = \left(\hat{1}_{\alpha\beta} - i\varepsilon \cdot \vec{n} \cdot \hat{\vec{J}}_{\alpha\beta} \right) |\psi\rangle_{\beta} =: \hat{1}_{\alpha\beta} |\psi\rangle_{\beta} - \frac{i\varepsilon}{2} \cdot \hat{U}(\vec{n})_{\alpha\beta} |\psi\rangle_{\beta} \quad (5.32)$$

^{*17} 「 $SU(2)$ と $O(3)$ の対応です」と軽く流すのではなく、もう少し血の通った説明を行おうという意図である。

となる。ここに

$$\begin{aligned}\hat{U}(\vec{n})_{\alpha\beta} &= \vec{n} \cdot \vec{\sigma} = [n_x \cdot \sigma_x + n_y \cdot \sigma_y + n_z \cdot \sigma_z] \\ &= \begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (5.33)$$

である。

(5.32) 式の第2項 $\hat{U}(\vec{n}) \cdot |\psi\rangle$ は一般には $|\psi\rangle$ とは異なるベクトルとなるので、 $|\psi'\rangle$ は $|\psi\rangle$ から「方向を変えたもの」となる。但し、固有状態

$$\hat{U}(\vec{n}) \cdot |\psi_{\vec{n}}\rangle = |\psi_{\vec{n}}\rangle \quad (5.34)$$

は自分自身に比例し「方向」をえない。すなわち固有状態 $|\psi_{\vec{n}}\rangle$ は「 \vec{n} 方向軸回りの回転に対して方向を変えない状態」ということになる。ここで \vec{n} 方向を向いたベクトルは \vec{n} 方向軸回りの回転に対して方向を換えない。したがって $|\psi_{\vec{n}}\rangle$ は「 \vec{n} 方向を向いた状態」と解釈される量である。今、

$$\hat{U}(\vec{n}) \cdot |\psi_{\vec{n}}^{(2)}\rangle = \begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix} |\psi_{\vec{n}}^{(2)}\rangle = |\psi_{\vec{n}}^{(2)}\rangle \quad !$$

なる要請に対して、

$$n_x = \langle \psi_{\vec{n}}^{(2)} | \sigma_x | \psi_{\vec{n}}^{(2)} \rangle, \quad n_y = \langle \psi_{\vec{n}}^{(2)} | \sigma_y | \psi_{\vec{n}}^{(2)} \rangle, \quad n_z = \langle \psi_{\vec{n}}^{(2)} | \sigma_z | \psi_{\vec{n}}^{(2)} \rangle \quad (5.35)$$

となることを示すことが出来る [§5.5.3 の (5.85) 式]。

(4.27) 式の $|\psi_{(\theta,\phi)}^{(2)}\rangle$ に対して (5.35) 式を評価すると、例えば、

$$\begin{aligned}n_x &= \langle \psi_{(\theta,\phi)}^{(2)} | \sigma_x | \psi_{(\theta,\phi)}^{(2)} \rangle \\ &= (\cos(\theta/2) \quad e^{-i\phi} \sin(\theta/2)) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \\ e^{i\phi} \sin(\theta/2) \end{pmatrix} \\ &= \sin \theta \cos \phi\end{aligned}$$

などとして、結局、

$$\begin{aligned}n_x &= \langle \psi_{(\theta,\phi)}^{(2)} | \sigma_x | \psi_{(\theta,\phi)}^{(2)} \rangle = \sin \theta \cos \phi \\ n_y &= \langle \psi_{(\theta,\phi)}^{(2)} | \sigma_y | \psi_{(\theta,\phi)}^{(2)} \rangle = \sin \theta \sin \phi \\ n_z &= \langle \psi_{(\theta,\phi)}^{(2)} | \sigma_z | \psi_{(\theta,\phi)}^{(2)} \rangle = \cos \theta\end{aligned}$$

となる事を示す事が出来る。したがって (4.27) 式の $|\psi_{(\theta,\phi)}^{(2)}\rangle$ は

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

の方向軸周りの回転に対し方向を換えない状態、すなわち「方位角 (θ, ϕ) の \vec{n} 方向を向いた状態」と解釈される量である。(4.27) 式の $|\psi_{(\theta,\phi)}^{(2)}\rangle$ (2 成分量) を図 4.1(a) のような「ブロッホ球で示されたスピン変数 $\vec{\sigma}$ (3 次元ベクトル)」と同一視するのは、このような事情による。

5.4.4 外部磁場による状態制御

以上を踏まえて 2 成分シュレーディンガ方程式 (5.23) を振り返ると、

$$\hat{H} = \left[C_1 \cdot \underline{1} - C_2 \cdot \underline{\sigma} \cdot \vec{B} \right], \quad \hat{H} |\psi_L^{(2)}\rangle = E_{\text{NR}} \cdot |\psi_L^{(2)}\rangle \quad (5.36)$$

という 2×2 行列の固有値方程式で決定される 2 成分固有ベクトルが「系に実現される状態」を決定している。今、 \vec{B} が x 方向を持つとして、かつ C_2 が大きく $\underline{\sigma} \cdot \vec{B}$ の項が支配的な状況ならば、ハミルトニアン行列 \hat{H} は σ_x に近いものになるだろう。 $H \sim \sigma_x$ に対する固有ベクトルとは「 $\hat{U}_{\vec{e}_x}$ の固有ベクトル $|\psi_{\vec{e}_x}\rangle$ 」、すなわち「 x 軸周りの回転に対して向きを変えないベクトル」なので、「 x 軸を向いた状態」と解釈できる状態である。同様に考えると、ハミルトニアン中の $\underline{\sigma} \cdot \vec{B}$ は、2 成分スピノル状態を「 \vec{B} の方向に向ける」効果を与えているものと解釈できる。「電子のスピン状態を \vec{B} の方向に向ける」と呼び習わしているのは、このような事情を意味している。

5.5 導出の補足

5.5.1 相対論的電子論にかかる導出補足

パウリ行列について

$$\{\tilde{\sigma}_j, \tilde{\sigma}_k\} = 2\delta_{jk}, \quad [\tilde{\sigma}_j, \tilde{\sigma}_k] = 2i \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \tilde{\sigma}_l \quad (5.37)$$

という性質があるので、

$$\begin{aligned} 2\tilde{\sigma}_j \tilde{\sigma}_k &= \{\tilde{\sigma}_j, \tilde{\sigma}_k\} + [\tilde{\sigma}_j, \tilde{\sigma}_k] = 2\delta_{jk} + 2i \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \tilde{\sigma}_l \\ \therefore \tilde{\sigma}_j \tilde{\sigma}_k &= \delta_{jk} + i \cdot \varepsilon_{jkl} \cdot \tilde{\sigma}_l \end{aligned} \quad (5.38)$$

となり (5.21) 式が得られる。

(5.20) 式のパウリ行列が絡む部分を成分で書いて上式を適用すると

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_l \tilde{\sigma}_m &\cdot (p_l - q A_l) (p_m - q A_m) \\ &= (\delta_{lm} + i \cdot \varepsilon_{lms} \cdot \tilde{\sigma}_s) (p_l - q A_l) (p_m - q A_m) \\ &= (p_l - q A_l) (p_l - q A_l) \\ &\quad + i \cdot \varepsilon_{lms} \cdot \tilde{\sigma}_s (p_l p_m + q^2 A_l A_m - q p_l A_m - q p_m A_l) \end{aligned} \quad (5.39)$$

となるが、第二項の $p_l p_m$ や $A_l A_m$ の箇所は ε_{lms} と組むと $\vec{a} \times \vec{a} = 0$ なので寄与せず、したがって、

$$\begin{aligned}\tilde{\sigma}_l \tilde{\sigma}_m &\cdot (p_l - q A_l) (p_m - q A_m) \\ &= (\vec{p} - q \vec{A})^2 - i \cdot \varepsilon_{lms} \cdot \tilde{\sigma}_s (q p_l A_m + q p_m A_l) \\ &= (\vec{p} - q \vec{A})^2 - iq \cdot (\tilde{\sigma}_s \varepsilon_{slm} p_l A_m + \tilde{\sigma}_s \varepsilon_{slm} A_l p_m)\end{aligned}\quad (5.40)$$

となるから、

$$\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} - q \vec{A}) \vec{\sigma} \cdot (\vec{p} - q \vec{A}) = (\vec{p} - q \vec{A})^2 - iq \vec{\sigma} \cdot (\vec{p} \times \vec{A} + \vec{A} \times \vec{p}) \quad (5.41)$$

となる。ここで $\vec{p} = (\hbar/i) \vec{\nabla}$ を代入すると、上式第二項は、

$$-q\hbar \tilde{\sigma}_l \varepsilon_{lmn} \partial_m (A_n \cdot \psi) \sim \tilde{\sigma}_l \varepsilon_{lmn} \psi (\partial_m A_n) + \tilde{\sigma}_l \varepsilon_{lmn} A_n (\partial_m \psi) \quad (5.42)$$

と寄与するが（微分演算子になるため其れが作用する ψ を考慮に入れておくことが肝要）、上式の右辺第二項は、(5.41) の第三項と外積順序を交換して打ち消す。したがって、

$$\vec{\sigma} \cdot (\vec{p} - q \vec{A}) \vec{\sigma} \cdot (\vec{p} - q \vec{A}) = (\vec{p} - q \vec{A})^2 - q\hbar \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \quad (5.43)$$

となり (5.22) 式が得られる。

5.5.2 スピン代数

一般に、

$$[J_\alpha, J_\beta] = i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot J_\gamma \quad (5.44)$$

を満たす代数に対し、

$$J_\pm := \frac{1}{\sqrt{2}} (J_x \pm i \cdot J_y) \quad (5.45)$$

とすると、

$$[J_z, J_\pm] = \pm J_\pm \quad , \quad [J_+, J_-] = J_z \quad (5.46)$$

が言える。

J_z の固有値・固有状態

$$J_z |m\rangle = m |m\rangle \quad (5.47)$$

に対して、

$$\begin{aligned} J_z J_{\pm} |m\rangle &= (J_{\pm} J_z \pm J_z) |m\rangle = J_{\pm} J_z |m\rangle \pm J_z |m\rangle \\ &= J_{\pm} m |m\rangle \pm J_z |m\rangle = (m \pm 1) J_{\pm} |m\rangle \end{aligned} \quad (5.48)$$

となるから、 J_{\pm} とは

$$J_{\pm} |m\rangle \sim |m \pm 1\rangle \quad (5.49)$$

という昇降関係をもたらす**昇降演算子** [ladder operator] である。

今、

$$J_+ |M\rangle = 0 \quad (5.50)$$

として最大固有値 M を定義する (M は整数とも実数とも言っていないが、後に「整数、もしくは半奇数」であることが導かれる)。この状態に降下演算を掛けたとき

$$J_- |M\rangle = N_M \cdot |M - 1\rangle \quad (5.51)$$

として係数 N_M を導入する。共役をとって

$$\langle M| J_+ = N_M^* \cdot \langle M - 1| \quad (5.52)$$

として、辺々を乗じて

$$\langle M| J_+ J_- |M\rangle = |N_M|^2 \langle M - 1| M - 1\rangle = |N_M|^2 \quad (5.53)$$

より

$$\begin{aligned} |N_M|^2 &= \langle M| J_+ J_- |M\rangle = \langle M| (J_- J_+ + J_z) |M\rangle = \langle M| J_z |M\rangle = M \\ \therefore N_M &= \sqrt{M} \end{aligned} \quad (5.54)$$

を得る。

次に $J_+ |M - 1\rangle$ を評価すると、

$$\begin{aligned} J_+ |M - 1\rangle &= J_+ \left(\frac{1}{N_M} J_- |M\rangle \right) = \frac{1}{N_M} J_+ J_- |M\rangle = \frac{1}{N_M} (J_- J_+ + J_z) |M\rangle \\ &= \frac{1}{N_M} J_z |M\rangle = \frac{M}{N_M} |M\rangle = \frac{M}{\sqrt{M}} |M\rangle = \sqrt{M} |M\rangle = N_M |M\rangle \end{aligned} \quad (5.55)$$

以上、まとめると、

$$J_- |M\rangle = N_M |M - 1\rangle \quad , \quad J_+ |M - 1\rangle = N_M |M\rangle \quad (5.56)$$

となる。同様にして、

$$\begin{aligned} J_- |M-1\rangle &= N_{M-1} |M-2\rangle \quad , \quad J_+ |M-2\rangle = N_{M-1} |M-1\rangle \\ J_- |M-2\rangle &= N_{M-2} |M-3\rangle \quad , \quad J_+ |M-3\rangle = N_{M-2} |M-2\rangle \\ &\dots \\ J_- |M-k\rangle &= N_{M-k} |M-k-1\rangle \quad , \quad J_+ |M-k-1\rangle = N_{M-k} |M-k\rangle \end{aligned} \quad (5.57)$$

を得る。

この最後の結果の

$$J_- |M-k\rangle = N_{M-k} |M-k-1\rangle \quad (5.58)$$

と其の共役の

$$\langle M-k | J_+ = N_{M-k}^* \langle M-k-1 | \quad (5.59)$$

で辺々積をとって、

$$|N_{M-k}|^2 = \langle M-k | J_+ J_- | M-k \rangle = \langle M-k | (J_- J_+ + J_z) | M-k \rangle \quad (5.60)$$

となるが、

$$J_+ |M-k\rangle = N_{M-k+1} |M-k+1\rangle \quad (5.61)$$

なので、

$$\begin{aligned} |N_{M-k}|^2 &= \langle M-k | J_- J_+ | M-k \rangle + \langle M-k | J_z | M-k \rangle \\ &= |N_{M-k+1}|^2 + (M-k) \\ \therefore |N_{M-k}|^2 - |N_{M-k+1}|^2 &= (M-k) \end{aligned} \quad (5.62)$$

を得る。

$|N_M|^2 = M$ と並べて、

$$\begin{aligned} |N_M|^2 &= M \\ |N_{M-1}|^2 - |N_M|^2 &= (M-1) \\ |N_{M-2}|^2 - |N_{M-1}|^2 &= (M-2) \\ &\dots \\ |N_{M-k}|^2 - |N_{M-k+1}|^2 &= (M-k) \end{aligned} \quad (5.63)$$

これを辺々足せば、

$$\begin{aligned} |N_{M-k}|^2 &= M \times (k+1) - (1+2+\dots+k) \\ &= M \times (k+1) - \frac{1}{2} \cdot k(k+1) \\ &= (k+1) \left(M - \frac{k}{2} \right) \end{aligned} \quad (5.64)$$

したがって、

$$|N_{M-k}|^2 = \frac{(2M-k)(k+1)}{2} \quad (5.65)$$

改めて、 $J_z |m\rangle = m|m\rangle$ での最大固有値を M として、

$$J_- |M\rangle = N_M |M-1\rangle \quad (5.66)$$

にて固有値を 1 づつ減じていくとき、

$$|N_{M-k}|^2 = \frac{(2M-k)(k+1)}{2} \quad (5.67)$$

なので、 $k = 2M$ で係数 N_{M-k} がゼロとなって、それ以上の状態が構成できない。すなわち、 J_z の固有状態で独立な状態を整理すると、

$$\{|M\rangle, |M-1\rangle, \dots, |M-2M\rangle\} = \{|M\rangle, |M-1\rangle, \dots, |-M\rangle\} \quad (5.68)$$

と $(2M+1)$ 次元となる。 $2M$ は「オペレーションの回数」なので整数でなければならず、したがって、最初に仮定した最大固有値 M は整数もしくは半奇数でなければならない。

次元として $(2M+1) = 2$ の場合を考えると、 $M = 1/2$ である。このときの状態を $|m\rangle = \{|+1/2\rangle, |-1/2\rangle\} = \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ と書くとき、

$$\begin{aligned} J_z |m\rangle &= m|m\rangle \\ J_- |M\rangle &= \sqrt{M} |M-1\rangle \\ J_+ |m-1\rangle &= \sqrt{m} |m\rangle \end{aligned} \quad (5.69)$$

のルールを用いて行列要素

$$\hat{J}_\alpha = \begin{pmatrix} \langle \uparrow | J_\alpha | \uparrow \rangle & \langle \uparrow | J_\alpha | \downarrow \rangle \\ \langle \downarrow | J_\alpha | \uparrow \rangle & \langle \downarrow | J_\alpha | \downarrow \rangle \end{pmatrix} \quad (5.70)$$

を構成してみると、

$$\hat{J}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \langle \uparrow | \uparrow \rangle & 0 \\ 0 & -\langle \downarrow | \downarrow \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.71)$$

$$\hat{J}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2^{-1}} \langle \uparrow | \uparrow \rangle \\ 0 & \sqrt{2^{-1}} \langle \downarrow | \uparrow \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.72)$$

$$\hat{J}_- = \begin{pmatrix} \sqrt{2^{-1}} \langle \uparrow | \downarrow \rangle & 0 \\ \sqrt{2^{-1}} \langle \downarrow | \downarrow \rangle & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.73)$$

となる。 J_{\pm} の定義から、

$$2J_x = \sqrt{2}(J_+ + J_-) , \quad 2i \cdot J_y = \sqrt{2}(J_+ - J_-) \quad (5.74)$$

なので、

$$\begin{aligned} 2J_x &= \sqrt{2}(J_+ + J_-) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ 2i \cdot J_y &= \sqrt{2}(J_+ - J_-) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.75)$$

となり、したがって、

$$\hat{J}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} , \quad J_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad J_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (5.76)$$

を得る。

5.5.3 スピノルの方位角

(5.34) 式から

$$\begin{aligned} |\psi_{\vec{n}}\rangle &= (n_x\sigma_x + n_y\sigma_y + n_z\sigma_z)|\psi_{\vec{n}}\rangle \\ \therefore \sigma_x|\psi_{\vec{n}}\rangle &= (n_x\sigma_x^2 + n_y\sigma_x\sigma_y + n_z\sigma_x\sigma_z)|\psi_{\vec{n}}\rangle \\ &= (n_x \cdot I + i \cdot n_y\sigma_z - i \cdot n_z\sigma_y)|\psi_{\vec{n}}\rangle \\ \therefore \langle\psi_{\vec{n}}|\sigma_x|\psi_{\vec{n}}\rangle &= n_x + i \cdot n_y \langle\psi_{\vec{n}}|\sigma_z|\psi_{\vec{n}}\rangle - i \cdot n_z \langle\psi_{\vec{n}}|\sigma_y|\psi_{\vec{n}}\rangle \end{aligned} \quad (5.77)$$

となる。但し、

$$\sigma_x^2 = I , \quad \sigma_i\sigma_j = i \cdot \varepsilon_{ijk} \cdot \sigma_k \quad (i \neq j) , \quad \langle\psi_{\vec{n}}|\psi_{\vec{n}}\rangle = 1 \quad (5.78)$$

を使った。 $u_{\alpha} := \langle\psi_{\vec{n}}|\sigma_{\alpha}|\psi_{\vec{n}}\rangle$ と書くことにして、同様にして、

$$\begin{aligned} u_x &= n_x + i \cdot n_y u_z - i \cdot n_z u_y \\ u_y &= -i \cdot n_x u_z + n_y + i \cdot n_z u_x \\ u_z &= +i \cdot n_x u_y - i \cdot n_y u_x + n_z \end{aligned} \quad (5.79)$$

$$i.e., \quad \begin{pmatrix} 1 & iu_z & -iu_y \\ -iu_z & 1 & iu_x \\ iu_y & -iu_x & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} \quad (5.80)$$

したがって、

$$\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & iu_z & -iu_y \\ -iu_z & 1 & iu_x \\ iu_y & -iu_x & 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} \quad (5.81)$$

逆行列にかかる行列式は

$$\begin{aligned} D &= 1 - u_x^2 - iu_z(-iu_z + u_x u_y) - iu_y(-iu_y - u_x u_z) \\ &= 1 - (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) \end{aligned} \quad (5.82)$$

で、

$$\begin{aligned} &\left(\begin{array}{ccc} 1 & iu_z & -iu_y \\ -iu_z & 1 & iu_x \\ iu_y & -iu_x & 1 \end{array} \right)^{-1} \\ &= D^{-1} \cdot \left(\begin{array}{ccc} 1 - u_x^2 & -iu_z + u_x u_y & -u_x u_z + iu_y \\ * & * & * \\ * & * & * \end{array} \right) \end{aligned} \quad (5.83)$$

なので、例えば、 n_x については、

$$\begin{aligned} n_x &= D^{-1} \{ (1 - u_x^2) \cdot u_x + (-iu_z + u_x u_y) \cdot u_y + (-u_x u_z + iu_y) \cdot u_z \} \\ &= D^{-1} u_x \{ 1 - u_x^2 - u_y^2 - u_z^2 \} \\ &= u_x \end{aligned} \quad (5.84)$$

などとして、

$$\begin{aligned} n_x &= \langle \psi_{\vec{n}} | \sigma_x | \psi_{\vec{n}} \rangle \\ n_y &= \langle \psi_{\vec{n}} | \sigma_y | \psi_{\vec{n}} \rangle \\ n_z &= \langle \psi_{\vec{n}} | \sigma_z | \psi_{\vec{n}} \rangle \end{aligned} \quad (5.85)$$

を得る。

第6章

正準量子化と第二量子化

6.1 正準量子化

6.1.1 ポアソン括弧

ハミルトン形式での基本変数 (q, p) で記述される任意の物理量 $f(q, p)$ について、その時間発展は、ハミルトンの運動方程式 (3.52) 式を用いると

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial f}{\partial p} \dot{p} = \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} = \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial f}{\partial p}$$

と書ける。そこで、

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial f}{\partial p} =: \{f, H\}_{\text{PB}}$$

としてポアソン括弧を定義する。「物理量の運動方程式がポアソン括弧で与えられる」という形式が、後にハイゼンベルクの行列力学との対応関係に結びつく。基本量である (q, p) 自体のポアソン括弧は、

$$\{q, p\}_{\text{PB}} = \frac{\partial q}{\partial q} \frac{\partial p}{\partial p} - \frac{\partial p}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial p} = 1$$

となるが、此も量子力学との対応関係において重要な役割を果たす。

基本変数が $f(\{q_j, p_j\})$ と多変数になった場合、全ての変数に関する鎖則で変化量を考えれば、

$$\frac{df}{dt} = \sum_k \left[\frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial f}{\partial p_k} \right] =: \{f, H\}_{\text{PB}}$$

がポアソン括弧となる。このとき、 (q_i, p_j) のポアソン括弧は、

$$\{q_i, p_j\}_{\text{PB}} = \sum_k \left[\frac{\partial q_i}{\partial q_k} \frac{\partial p_j}{\partial p_k} - \frac{\partial p_j}{\partial q_k} \frac{\partial q_i}{\partial p_k} \right] = \sum_k \delta_{ik} \delta_{jk} = \delta_{ij}$$

となる。

6.1.2 不確定性原理

ある演算子 \hat{F} の固有状態

$$\hat{F} \cdot |\chi_m\rangle = F_m \cdot |\chi_m\rangle$$

は、物理量 F に対しての確定状態である。別の演算子 \hat{G} に対する固有状態が

$$\hat{G} \cdot |\gamma_l\rangle = G_l \cdot |\gamma_l\rangle$$

だとする。 \hat{F} の固有状態 $|\chi_m\rangle$ は、 \hat{G} の固有状態 $|\gamma_l\rangle$ で

$$|\chi_m\rangle = a_1 \cdot |\gamma_1\rangle + a_2 \cdot |\gamma_2\rangle + \dots$$

と展開することができる。このとき、

$$\begin{aligned} \hat{G} \cdot \hat{F} \cdot |\chi_m\rangle &= F_m \cdot \hat{G} \cdot |\chi_m\rangle = F_m \cdot \hat{G} \cdot (a_1 \cdot |\gamma_1\rangle + a_2 \cdot |\gamma_2\rangle + \dots) \\ &= F_m \cdot (a_1 \cdot G_1 \cdot |\gamma_1\rangle + a_2 \cdot G_2 \cdot |\gamma_2\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (6.1)$$

となり G については混合状態となる。すなわち、ある物理量が確定しても、一般には他の物理量は不確定になる**不確定性原理**。

いずれの固有状態も使わず、一般的に

$$|\psi\rangle = a_1 \cdot |\beta_1\rangle + a_2 \cdot |\beta_2\rangle + \dots = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

と任意の基底関数系で展開する場合、 \hat{F}, \hat{G} のいずれに対しても固有状態とはならず、

$$\hat{F} \cdot |\beta_m\rangle = \sum_l F_{lm} |\beta_l\rangle \quad , \quad \hat{G} \cdot |\beta_m\rangle = \sum_l G_{lm} |\beta_l\rangle \quad (6.3)$$

となる。この場合には、「 \hat{G} を観測したのち \hat{F} を観測」に呼応する操作は、

$$\begin{aligned} \hat{F} \cdot \hat{G} \cdot |\psi\rangle &= \hat{F} \cdot a_l \cdot \hat{G} \cdot |\beta_l\rangle = \hat{F} \cdot a_l \cdot G_{kl} |\beta_k\rangle \\ &= a_l \cdot G_{kl} \hat{F} |\beta_k\rangle = a_l \cdot G_{kl} F_{mk} |\beta_m\rangle = F_{mk} G_{kl} a_l |\beta_m\rangle \end{aligned} \quad (6.4)$$

となるが、これは

$$\hat{F} \cdot \hat{G} \cdot |\psi\rangle = \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

として

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & \cdots & \\ \vdots & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & \cdots \\ G_{21} & \cdots & \\ \vdots & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

という行列ベクトル積に呼応する。そうすると、これは行列数理により

$$\hat{G} \cdot \hat{F} \neq \hat{F} \cdot \hat{G} \quad (6.7)$$

となるが、これは、 \hat{F} 、 \hat{G} のいずれを先に観測したかが非可換であることを意味している。

$$|\psi\rangle = \sum_x c_x |X\rangle \quad , \quad \hat{X}|X\rangle = X \cdot |X\rangle \quad , \quad \hat{P}|X\rangle = -i\hbar \partial_X |X\rangle \quad (6.8)$$

で $[\hat{X}, \hat{P}]$ の作用を調べると、

$$\begin{aligned} [\hat{X}, \hat{P}] |\psi\rangle &= (\hat{X}\hat{P} - \hat{P}\hat{X}) |\psi\rangle \\ &= \sum_x c_x \left\{ \hat{X}\hat{P}|X\rangle - \hat{P}\hat{X}|X\rangle \right\} \end{aligned} \quad (6.9)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \hat{P}\hat{X}|X\rangle &= \hat{P}(X|X\rangle) = -i\hbar \partial_X (X|X\rangle) = -i\hbar (|X\rangle + X \partial_X |X\rangle) \\ &= -i\hbar |X\rangle + X\hat{P}|X\rangle \end{aligned} \quad (6.10)$$

そうすると、

$$[\hat{X}, \hat{P}] |\psi\rangle = \sum_x c_x \{i\hbar |X\rangle\} = i\hbar |\psi\rangle \quad (6.11)$$

となるから、演算子として、

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar \cdot \hat{I} \quad (6.12)$$

が得られる。

6.1.3 変換理論と行列力学

シュレーディンガ方程式

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_S = \hat{H} \cdot |\psi(t)\rangle_S \quad (6.13)$$

の舞台設定というのは、「状態が時間発展しており、その状態への観測に対して、

$$O(t) = \langle \psi(t)_S | \hat{O}_S | \psi(t)_S \rangle \quad (6.14)$$

と観測量が時間変化する」(シュレディンガ描像) というものであった。ところで、(6.13) は、

$$|\psi(t)\rangle_S = \exp\left[-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t\right] \cdot |\psi(0)\rangle_S = \hat{U}(t) \cdot |\psi(0)\rangle_S$$

と解けるので、

$$\hat{O}(t) = \langle \psi(0)_S | \hat{U}^\dagger(t) \hat{O}_S \hat{U}(t) \cdot |\psi(0)\rangle_S = \langle \psi(0)_S | \hat{O}_H(t) |\psi(0)\rangle_S$$

と書く事が出来る。ここに

$$\hat{O}_H(t) := \hat{U}^\dagger(t) \hat{O}_S \hat{U}(t) \quad (6.15)$$

と時間依存性を定義して、「観測オペレータ $\hat{O}_H(t)$ が時間変化を背負う」と考えた方が、古典物理学の描像とよくそぐう (ハイゼンベルク描像)^{*1}。

シュレディンガ描像では、時間発展するものは状態であり、これは個別物理量全てに共通となるものが唯一時間発展すると考えるのに対し、古典物理的描像では、個別の物理量が別個に時間発展するのであり、ハイゼンベルク描像では、こうした描像になっている。このとき、 $\hat{O}_H(t)$ の時間発展は

$$\frac{d}{dt} \hat{O}_H(t) = \frac{d}{dt} [\hat{U}^\dagger(t) \hat{O}_S \hat{U}(t)] = \frac{d\hat{U}^\dagger(t)}{dt} \hat{O}_S \hat{U}(t) + \hat{U}^\dagger(t) \hat{O}_S \frac{d\hat{U}(t)}{dt}$$

となるが、

$$\hat{U}(t) = \exp\left[-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t\right]$$

より、

$$\frac{d\hat{U}(t)}{dt} = -i\frac{\hat{H}}{\hbar} \hat{U}(t)$$

^{*1} 清水著「量子論の基礎」では、「状態ベクトルが時間変化するというのよりは、物理量が時間変化するという形式は古典論と同じで、古典論との整合が取りやすい。故に、古典論の知識から量子化する際のヒントになりやすい」という旨が述べられている。

もしくは、その共軸となるので、

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{O}_H(t) &= \frac{d\hat{U}^\dagger(t)}{dt}\hat{O}_S\hat{U}(t) + \hat{U}^\dagger(t)\hat{O}_S\frac{d\hat{U}(t)}{dt} \\ &= \left(+i\frac{\hat{H}}{\hbar}\hat{U}^\dagger(t)\right)\hat{O}_S\hat{U}(t) + \hat{U}^\dagger(t)\hat{O}_S\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\hat{U}(t)\right) \\ &= \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}\cdot\hat{U}^\dagger(t)\hat{O}_S\hat{U}(t) - \hat{U}^\dagger(t)\hat{O}_S\hat{H}\hat{U}(t)\right]\end{aligned}$$

となる。更に $\hat{U}(t)$ はハミルトニアンのべきで構成されているので、

$$\hat{H}\hat{U}(t) = \hat{U}(t)\hat{H}$$

となどと交換するので、

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{O}_H(t) &= \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}\cdot\hat{U}^\dagger(t)\hat{O}_S\hat{U}(t) - \hat{U}^\dagger(t)\hat{O}_S\hat{H}\hat{U}(t)\right] \\ &= \frac{i}{\hbar}\left[\hat{U}^\dagger(t)\hat{H}\hat{O}_S\hat{U}(t) - \hat{U}^\dagger(t)\hat{O}_S\hat{H}\hat{U}(t)\right] \\ &= \frac{i}{\hbar}\left[\hat{U}^\dagger(t)\hat{H}\color{red}{\hat{U}(t)\hat{U}^\dagger(t)}\hat{O}_S\hat{U}(t) - \hat{U}^\dagger(t)\hat{O}_S\color{red}{\hat{U}(t)\hat{U}^\dagger(t)}\hat{H}\hat{U}(t)\right] \\ &= \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}(t)\cdot\hat{O}_H(t) - \hat{O}_H(t)\hat{H}(t)\right] \\ &= \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}(t),\hat{O}_H(t)\right]\end{aligned}$$

となる。但し、 $\hat{H}(t)$ の時間依存性は、(6.15) 式の定義である。結局、

$$\frac{d}{dt}\hat{O}_H(t) = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}(t),\hat{O}_H(t)\right]$$

が、ハイゼンベルク描像における物理量の運動方程式となる。

6.1.4 対応原理と正準量子化

ハイゼンベルクの運動方程式

$$\frac{d}{dt}\hat{f}_H(t) = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{f}_H(t),\hat{H}(t)\right] = \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{f}_H(t),\hat{H}(t)\right]$$

に対し、古典力学の運動方程式は、

$$\frac{d}{dt}f(t) = \{f,H\}$$

であったから、

$$\{f,g\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar}[f,g]$$

で対応していることが分かる。そこで、古典力学での運動法則をポアソン括弧で書いておき、上記の置き換えをすれば量子論に移行すると期待する（対応原理）。古典力学では、

$$\{q, p\} = 1$$

であったが、これは、

$$\frac{1}{i\hbar} [q, p] = 1 \quad , \quad \therefore [q, p] = i\hbar \quad (6.16)$$

と量子論に移行される事になる。この表式は (6.12) 式に得た「位置と運動量との交換関係」に合致している*2。

ポアソン括弧を演算子の交換関係に移行させることで、シュレーディンガの波動力学と等価な理論が得られることが分かったので、この手続きを量子化手続きとして量子論を模索するのは代表的な量子化手順であり、これを正準量子化という。手順は、まず、系のラグランジアン $L(q, \dot{q})$ を立てて（対応する古典論から採る、もしくは対称性や繰り込み可能性など各種物理的要請から関数形を絞り込んで立てるなど）、

$$p = \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}}$$

として正準運動量を構成し、

$$[q, p] = i\hbar$$

という交換関係を設定し、また、

$$H(q, p) = p \cdot \dot{q} - L$$

としてハミルトニアンを構成し、更に

$$H(q, p, t) = \exp \left[i \frac{\hat{H}}{\hbar} t \right] \cdot H(p, q) \cdot \exp \left[-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t \right]$$

とした上で、運動方程式

$$\frac{d}{dt} \hat{f}_H(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{f}_H(t), \hat{H}(t)] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{f}_H(t), \hat{H}(t)]$$

を支配法則に据えるというものである。より一般的には、場の変量で $\mathcal{L}(\varphi(\vec{r}, t), \dot{\varphi}(\vec{r}, t))$ に対して同様の枠組みを構築できて、それを**場の量子論**といっている。

*2 この表式は、ハイゼンベルクがリツの結合則を見据えて行列力学を構築して、その基本原理として得たものである。ハイゼンベルクの行列力学は、現代では余り教程で真面目に取り上げられることはないが、例えば、岩波 72 年の「量子力学 I」に詳しく、一度読んでみると面白い。分光スペクトルにおけるリツの結合則に対して、物理量の積を作ったときに、これに整合する数理記述の模索から「物理量を单一スカラ量ではなく、行列の総体と考える」という行列力学ができあがり、行列の非可換性として、(6.16) を帰結する結果を得たものである。尚、行列力学の理解、特に (6.16) の導出には、ボアの前期量子論、特にボア・ゾンマーフェルトの量子化条件が必要となるが、これは解析力学を一通り終えた此の時点においてはキチンとフォローできるはずである。

6.2 第2量子化

6.2.1 多体波動関数を用いた量子力学

1電子系の量子力学を述べてきたが、2粒子系、3粒子系となったとき、その記述はどうなるかが問題となる。1粒子系のシュレーディンガー方程式記述

$$i \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \cdot \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \cdot \psi(\vec{r}, t) \quad (6.17)$$

に対して、これを素朴に多次元化した

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} &= \left(-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right) \cdot \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \\ &= \hat{H} \cdot \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \end{aligned} \quad (6.18)$$

が系を記述するとして^{*3}、 $|\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)|^2$ が時刻 t に、 N 個の電子を $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ に同時に見出す確率と解釈して理論を記述するのが素朴な方策である [多体波動関数による記述]。

電子などフェルミ粒子系に対しては、添え字の互換に対して、

$$\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) = (-) \cdot \Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) \quad (6.19)$$

なる拘束条件（反対称性の条件）を満たす必要がある。

N 粒子系で というような $3N$ 次元中の配位の実現確率というようなものを考えたくない。形式的には $3N$ 次元であっても、目の前にある実体は「 $3N$ 次元中的一点という事象がどう起こるか？」といったものではなく、「 N 粒子を含む 3 次元空間中の空間一点で観測している」といったものであって、それにそぐうような記述の術が欲しい。相転移の問題など。 N の変わるグランドカノニカルな問題。

この問題に沿った記述形態を与えるのが第二量子化の方法で、3 次元空間中の場に粒子を生み出すという形式で多粒子系が記述される。

6.2.2 場の正準量子化

「ラグランジアンとは何か？」と問われたとき、これは「オイラー・ラグランジェ方程式に掛けると支配方程式が得られるようなもの」という事であった。支配方程式として「場

^{*3} ∇_j^2 というのは \vec{r}_j に関する微分演算子である。

の方程式たるシュレーディンガ方程式」

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{x}) = H^{(1)} \cdot \psi(t, \vec{x}) \quad (6.20)$$

を考えて(上添え字の(1)は第一量子化でのハミルトニアンという意味)、

$$L = \int d^3x \left[\psi^*(t, \vec{x}) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{x}) - \psi^*(t, \vec{x}) H^{(1)} \cdot \psi(t, \vec{x}) \right] \quad (6.21)$$

とすると「 ψ に関するオイラー・ラグランジェ方程式」から(6.20)が得られる。

場の変数を何か任意の直交基底系で

$$\psi(t, x) = \sum_l c_l(t) \cdot \varphi_l(x) \quad (6.22)$$

と展開し、 $\psi(x)$ を展開係数 $\{c_l\}$ と同一視して、 $\{c_l\}$ の言葉で正準量子化(第2量子化)を行う。(6.22)式を(6.21)式に代入すると、

$$L = \sum_n i\hbar \cdot c_n^* \dot{c}_n - \sum_{m,n} \omega_{mn} \cdot c_m^* c_n \quad (6.23)$$

$$\omega_{mn} := \langle \varphi_m | H^{(1)} | \varphi_n \rangle \quad (6.24)$$

となる。 c_n に対する関する正準運動量

$$\pi_n := \frac{\partial L}{\partial \dot{c}_n} = i\hbar \cdot c_n^* \quad (6.25)$$

を用いてハミルトニアンにルジャンドル変換すると、

$$H = \sum_n \pi_n \dot{c}_n - L = \sum_{m,n} \omega_{mn} \cdot c_m^* c_n \quad (6.26)$$

を得る。

古典解析力学の一般的枠組みとして、上記の手続きで構成した場と其の一般化運動量につきポアソン括弧

$$\{c_n, \pi_m\}_{PB} = \delta_{nm}$$

が成立するが、これを

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{c}_n, \hat{\pi}_m] = \delta_{nm}$$

として演算子に量子化するというのが正準量子化であった^{*4}。(6.25)式の $\pi_n = i\hbar c_n^*$ は演算子に昇格して $\hat{\pi}_n = i\hbar \hat{c}_n^\dagger$ となるので、これを代入すると

$$[\hat{c}_n, \hat{c}_m^\dagger] = \delta_{nm}$$

となる。

元の場の変数についても、

$$\hat{\psi}(t, x) := \sum_l \hat{c}_l(t) \cdot \varphi_l(x)$$

と形式的に演算子に昇格し、

$$[\psi(t, \vec{x}), \psi^\dagger(t, \vec{y})] = \delta^3(\vec{x} - \vec{y})$$

となることが示される。尚、名称の由来は後述するが、ダガー付きの演算子を生成演算子、ダガーなしの演算子を消滅演算子と稱する。

今、展開基底系として、

$$\hat{H}^{(1)} \cdot \varphi_m(\vec{x}) = E_m \cdot \varphi_m(\vec{x})$$

の固有関数系を選べば、(6.24)式の ω_{nm} は

$$\omega_{mn} = \langle \varphi_m | H^{(1)} | \varphi_n \rangle = E_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = E_n \delta_{mn}$$

と対角になる。この場合、(6.26)式の正準形式は

$$\mathcal{H} = \sum_{m,n} \omega_{mn} \cdot \hat{c}_m^* \hat{c}_n = \sum_n E_n \cdot \hat{c}_n^* \hat{c}_n$$

となるが、これがハミルトニアン演算子に昇格して、

$$\hat{H}^{(2)} = \sum_{m,n} \omega_{mn} \cdot \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_n = \sum_n E_n \cdot \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n \quad (6.27)$$

となる。

このハミルトニアン演算子によって、演算子 \hat{c}_n の時間発展

$$\hat{c}_n(t) = \exp(i\hat{H}t) \cdot \hat{c}_n \cdot \exp(-i\hat{H}t)$$

^{*4} 尚、演算子への量子化にあたっては、それが観測物理量であるという前提が必要である。ここでは六文錢としてさらっと流しているが、展開係数を演算子にするという事については、キチンとした考察が必要である。これについては永長「物性論における場の量子論」§ 1.2 などに書かれている朝永著の電光掲示板の喻えを参照せよ。

は、ハイゼンベルグの運動方程式で

$$i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \hat{c}_n(t) = [\hat{c}_n, \hat{H}^{(2)}] = \sum_m E_m \cdot [\hat{c}_n, \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_m]$$

となるのであった。ここで、

$$[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$$

という「分配則」*5を用いると、

$$\begin{aligned} [\hat{c}_n, \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_m] &= \hat{c}_m^\dagger [\hat{c}_n, \hat{c}_m] + [\hat{c}_n, \hat{c}_m^\dagger] \hat{c}_m = \hat{c}_m^\dagger \cdot 0 + \delta_{mn} \hat{c}_m \\ \therefore i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \hat{c}_n(t) &= \sum_m E_m \cdot \delta_{mn} \hat{c}_m = E_n \cdot \hat{c}_n \end{aligned}$$

より、

$$\hat{c}_n(t) = \hat{c}_n(0) \cdot \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E_n t \right]$$

と解けることになる。

尚、同様に $\psi(x)$ の交換関係を利用して $i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(t, \vec{x})$ を評価すれば、

$$i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(t, \vec{x}) = [\hat{\psi}(t, \vec{x}), \hat{H}^{(2)}]$$

にて $[\hat{\psi}(t, \vec{x}), \hat{H}^{(2)}]$ を計算すれば、

$$i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(t, \vec{x}) = H^{(1)} \cdot \hat{\psi}(t, \vec{x})$$

を得る事が確認できる。すなわち、「第2量子化でのハイゼンベルク方程式」から「第一量子化でのシュレーディンガー方程式」と記号的に整合したものが導かれる。

6.2.3 フォック空間の構成

「ゼロ状態」（真空状態という）を

$$\langle 0 | 0 \rangle = 1, \quad \hat{c}_n | 0 \rangle = 0 = \langle 0 | \hat{c}_n^\dagger$$

と定義する。

*5 右辺から左辺を導いてみよ。

前節では「正準量子化での交換関係」を $[c_n, c_n^\dagger] = 1$ としたが、後の都合上、これを包含する形で

$$[c_n, c_n^\dagger]_{\pm} = 1 \quad , \quad [c_n, c_n^\dagger]_{\pm} =: c_n c_n^\dagger \pm c_n^\dagger c_n$$

としておく。下添え字「-」の時に得られる帰結が「+」としても或る範囲まで同じになるという事を確認するためである。さて、この「交換関係」^{*6}の両辺にゼロ状態を作用させると、

$$\begin{aligned} [c_n, c_n^\dagger]_{\pm} |0\rangle &= 1 \cdot |0\rangle \\ \therefore c_n c_n^\dagger |0\rangle \pm \color{red}{c_n^\dagger c_n} |0\rangle &= |0\rangle \end{aligned}$$

となるが、赤字部分はゼロ状態の定義により 0 となるので、

$$c_n (c_n^\dagger |0\rangle) = |0\rangle$$

を得る。これは $\hat{c}_n |0\rangle = 0$ と比較したとき、

$$c_n^\dagger |0\rangle \neq |0\rangle$$

である事を意味している。このとき、 $|0\rangle, c_n^\dagger |0\rangle$ の夫々の状態に対応するエネルギー固有値がどうなるかを評価すると、まず、

$$\hat{H}^{(2)} |0\rangle = \sum_n E_n \cdot \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n |0\rangle = 0$$

となるから「ゼロ状態 $|0\rangle$ のエネルギー固有値は 0」である。同様に $c_n^\dagger |0\rangle$ に対して計算すると、

$$\hat{H}^{(2)} (c_n^\dagger |0\rangle) = \sum_l E_l \cdot \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_l (c_n^\dagger |0\rangle)$$

となるが、「交換関係」を利用して

$$E_l \cdot \hat{c}_l^\dagger \hat{c}_l \cdot c_n^\dagger |0\rangle = E_l \cdot \hat{c}_l^\dagger (\delta_{nl} \mp \color{red}{c_n^\dagger \hat{c}_l}) |0\rangle = E_l \cdot \hat{c}_l^\dagger \delta_{nl} |0\rangle$$

として赤字の項を殺す^{*7}。そうすると、

$$\hat{H}^{(2)} (c_n^\dagger |0\rangle) = \sum_l E_l \cdot \hat{c}_l^\dagger \delta_{nl} |0\rangle = E_n \cdot \hat{c}_n^\dagger |0\rangle$$

^{*6} 下添え字「+」の場合には反交換関係と呼ぶためカギ括弧を附した。

^{*7} この「消滅演算子を右側に追いやる手続き」は定石で、後に「演算子の正規順序積」などの概念にも繋がっていくので習熟しておくことが肝要である。

となる。したがって「 $c_n^\dagger |0\rangle$ とは固有値 E_n を持った状態」すなわち、 $c_n^\dagger |0\rangle$ は「真空中にエネルギー状態 n の粒子が 1 つ生成された』状態」と呼応することが分かる。そういう事で c_n^\dagger は生成演算子と呼ばれる。

同様の数理で演算子 c_n は逆に「状態 n の粒子を消滅させる」という意味を持つ事が示され、したがって、消滅演算子と呼ばれる。尚、

$$\hat{H}^{(2)} (\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger |0\rangle) = (E_n + E_m) \cdot (\hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger |0\rangle)$$

といったものや

$$\hat{H}^{(2)} \left((\hat{c}_n^\dagger)^{N_n} (\hat{c}_m^\dagger)^{N_m} |0\rangle \right) = (N_n E_n + N_m E_m) \cdot \left((\hat{c}_n^\dagger)^{N_n} (\hat{c}_m^\dagger)^{N_m} |0\rangle \right)$$

といったものも示す事が出来る。これらを示すには若干準備が必要だが、

$$[a, (a^\dagger)^n] = n \cdot (a^\dagger)^{n-1}$$

を帰納法で示したのち、此を使って示す事が出来る。

これらからゼロ状態 $|0\rangle$ に生成演算子を乗じた N 粒子状態が構成され、これらが形成する多粒子状態の事をフォック空間と稱する。

6.2.4 多体波動関数との対応

先ほどの

$$\hat{H}^{(2)} (\hat{c}_n^\dagger |0\rangle) = E_n \cdot (\hat{c}_n^\dagger |0\rangle)$$

という状態 $|n=1\rangle = \hat{c}_n^\dagger |0\rangle$ に対して、

$$\hat{\psi}(t, x) = \sum_l \hat{c}_l(t) \cdot \varphi_l(x)$$

を作用させてみる：

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(t, x) |n=1\rangle &= \sum_l \hat{c}_l(t) \cdot \varphi_l(x) \cdot \hat{c}_n^\dagger |0\rangle \\ &= \sum_l \varphi_l(x) \cdot \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E_l t \right] \cdot \hat{c}_l \cdot \hat{c}_n^\dagger |0\rangle \\ &= \sum_l \varphi_l(x) \cdot \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E_l t \right] \cdot (\delta_{nl} \mp \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_l) |0\rangle \\ &= \varphi_n(x) \cdot \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E_n t \right] |0\rangle \\ &= \varphi_n(t, x) |0\rangle \end{aligned}$$

を得る。但し $\varphi_n(t, x)$ は「第1量子化での量子状態 n の波動関数」であった。この結果を受けて、

$$\langle 0 | \hat{\psi}(t, x) \hat{\psi}(t, y) \cdot \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger | 0 \rangle \sim \varphi_n(t, x) \varphi_m(t, y)$$

となる事が期待される。そこで実際評価してみると、

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(t, x) \hat{\psi}(t, y) \cdot \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger | 0 \rangle &= \sum_{p,q} \hat{c}_p(t) \cdot \varphi_p(x) \cdot \hat{c}_q(t) \cdot \varphi_q(y) \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger | 0 \rangle \\ &= \sum_{p,q} \varphi_p(t, x) \varphi_q(t, y) \hat{c}_p \hat{c}_q \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger | 0 \rangle \\ &= \sum_{p,q} \varphi_p(t, x) \varphi_q(t, y) \hat{c}_p (\delta_{qn} \mp \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_q) \hat{c}_m^\dagger | 0 \rangle \\ &= \sum_{p,q} \varphi_p(t, x) \varphi_q(t, y) (\delta_{qn} \hat{c}_p \hat{c}_m^\dagger \mp \hat{c}_p \hat{c}_n^\dagger (\delta_{qm} \mp \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_q)) | 0 \rangle \\ &= \sum_{p,q} \varphi_p(t, x) \varphi_q(t, y) (\delta_{qn} \hat{c}_p \hat{c}_m^\dagger \mp \delta_{qm} \hat{c}_p \hat{c}_n^\dagger) | 0 \rangle \end{aligned}$$

となる(複号は「交換関係」における複号に呼応する)が、最後の赤字の部分も反交換関係を適用すると、どうせか夫々 δ_{pm} 、 δ_{pn} しか残らないから(交換したものは消滅演算子が右側に來るので真空に作用してゼロの寄与となるから)、結局

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(t, x) \hat{\psi}(t, y) \cdot \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger | 0 \rangle &= \sum_{p,q} \varphi_p(t, x) \varphi_q(t, y) (\delta_{qn} \hat{c}_p \hat{c}_m^\dagger \mp \delta_{qm} \hat{c}_p \hat{c}_n^\dagger) | 0 \rangle \\ &= \sum_{p,q} \varphi_p(t, x) \varphi_q(t, y) (\delta_{qn} \hat{c}_p \hat{c}_m^\dagger \mp \delta_{qm} \hat{c}_p \hat{c}_n^\dagger) | 0 \rangle \\ &= [\varphi_m(t, x) \varphi_n(t, y) \mp \varphi_n(t, x) \varphi_m(t, y)] | 0 \rangle \end{aligned}$$

となる。改めて書けば、

$$\langle 0 | \hat{\psi}(t, x) \hat{\psi}(t, y) \cdot \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger | 0 \rangle = \varphi_m(t, x) \varphi_n(t, y) \mp \varphi_n(t, x) \varphi_m(t, y)$$

となるが、量子化規則

$$[c_m, c_n^\dagger]_\pm = \delta_{nm}$$

の複号に呼応して、対称化・反対称化された多体波動関数

$$\Psi_\pm(x, y; t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_m(t, x) \varphi_n(t, y) \mp \varphi_n(t, x) \varphi_m(t, y)] \quad (6.28)$$

が得られている事が分かる。改めて書けば、

$$\Psi_\pm(x, y; t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle 0 | \hat{\psi}(t, x) \hat{\psi}(t, y) \cdot \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger | 0 \rangle \quad (6.29)$$

である。同様に一般化することで、多体波動関数

$$\Psi_{\pm}(x_1, \dots, x_N; t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm)^P \varphi_1(t, x_{P_1}) \cdots \varphi_N(t, x_{P_N})$$

は、第2量子化した演算子から

$$\Psi_{\pm}(x_1, \dots, x_N; t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \hat{\psi}(t, x_1) \cdots \hat{\psi}(t, x_N) \cdot \hat{c}_1^\dagger \cdots \hat{c}_N^\dagger | 0 \rangle$$

と得られる事が導かれる。

複号の正号

$$[a, b]_+ = ab + ba$$

の関係は

$$\{c_n^\dagger, c_m^\dagger\} := ab + ba$$

と書かれる事が多く反交換関係と稱する。

$$[c_n^\dagger, c_n^\dagger]_+ = 0$$

から

$$c_n^\dagger c_n^\dagger = 0$$

が導かれるが、(6.28)、(6.29)式から得られる

$$[\varphi_m(t, x) \varphi_n(t, y) \mp \varphi_n(t, x) \varphi_m(t, y)] = \langle 0 | \hat{\psi}(t, x) \hat{\psi}(t, y) \cdot \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m^\dagger | 0 \rangle$$

で反対称化波動関数(フェルミオン)の場合で $n = m$ とすれば、

$$0 = \langle 0 | \hat{\psi}(t, x) \hat{\psi}(t, y) \cdot \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n^\dagger | 0 \rangle$$

となるから、 $c_n^\dagger c_n^\dagger = 0$ とは「反対称化による2重占有の禁止」を表現している事が分かる。

6.2.5 第2量子化されたハミルトニアンの構成

多体波動関数による支配方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{\pm}(x_1, \dots, x_N; t) = H^{(1)} \cdot \Psi_{\pm}(x_1, \dots, x_N; t) \quad (6.30)$$

$$H^{(1)} = \sum_j h(x_j) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(x_i - x_j) \quad (6.31)$$

であるが、多体波動関数は、場の演算子で

$$\Psi_{\pm}(x_1, \dots, x_N; t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \hat{\psi}(t, x_1) \cdots \hat{\psi}(t, x_N) c_1^\dagger \cdots c_N^\dagger | 0 \rangle \quad (6.32)$$

と構成され、場の演算子の支配方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(t, x) = [\hat{\psi}(t, x), \hat{H}^{(2)}(t)] \quad (6.33)$$

であった。

(6.32) の時間微分をとると、

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{\pm}(x_1, x_2; t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(t, x_1) \right) \cdot \hat{\psi}(t, x_2) + \hat{\psi}(t, x_1) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(t, x_2) \right) \right] c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \left[\left([\hat{\psi}(t, x_1), \hat{H}^{(2)}(t)] \right) \cdot \hat{\psi}(t, x_2) + \hat{\psi}(t, x_1) \left([\hat{\psi}(t, x_2), \hat{H}^{(2)}(t)] \right) \right] c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \end{aligned} \quad (6.34)$$

となるが、この結果 (6.30) が出てくるように $\hat{H}^{(2)}$ が設定されているべきである。結論を先に述べると、

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(2)} &= \int d^3x \cdot \hat{\psi}^\dagger(x) h(x) \hat{\psi}(x) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \cdot \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(y) V(x-y) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x) \end{aligned} \quad (6.35)$$

であれば確かにそうなる事が導かれる。但し、上式で、引数は $(x) = (\vec{x}, t)$ と書いている。

2電子系の場合に此れを示す（一般の多電子の場合も本質的には同じ数理オペレーションである）。(6.34) に出てくる交換関係部分は

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{H}^{(2)}] &= \int d^3x \cdot [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(x) h(x) \hat{\psi}(x)] \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \cdot [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(y) V(x-y) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x)] \\ &= K + \frac{1}{2} U \end{aligned} \quad (6.36)$$

となるが、この評価を行うのに演算子に対する恒等式

$$\begin{aligned} [A, BC] &= B[A, C] + [A, B]C = [A, B]C + B[A, C] \\ [A, BC] &= \{A, B\}C - B\{A, C\} \end{aligned}$$

を用いる。これらは、

$$[A, BC]_{\pm} = [A, B]_{\pm} C \mp B[A, C]_{\pm} \quad (6.37)$$

とまとめて書くことが出来る (+がフェルミオン、-がボソンに対応)。すると、まず運動エネルギー項は、

$$\begin{aligned} K &= \int d^3x \cdot h(x) [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x)] \\ &= \int d^3x \cdot h(x) \left\{ [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(x)]_{\pm} \hat{\psi}(x) \mp \hat{\psi}^\dagger(x) [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}(x)]_{\pm} \right\} \\ &= \int d^3x \cdot h(x) [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(x)]_{\pm} \hat{\psi}(x) \\ &= \int d^3x \cdot h(x) \delta(x_j - x) \hat{\psi}(x) = h(x_j) \hat{\psi}(x_j) \end{aligned} \quad (6.38)$$

と評価できる。また、相互作用項

$$U = \int d^3x d^3y \cdot V(x - y) [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x)]$$

も、

$$\hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x) = [\hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(y)] [\hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x)]$$

と2体積を1つと見なして捌いていくと、

$$\begin{aligned} U &= \int d^3x d^3y \cdot V(x - y) [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x)] \\ &= \int d^3x d^3y \cdot V(x - y) \left\{ [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(y)] \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x) \right. \\ &\quad \left. + \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(y) [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x)] \right\} \end{aligned}$$

となるが、第2項の「(反)交換関係」はいずれかで捌いても0となるから、

$$\begin{aligned} U &= \int d^3x d^3y \cdot V(x - y) [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(y)] \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x) \\ &= \int d^3x d^3y \cdot V(x - y) \left\{ [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(x)]_{\pm} \hat{\psi}^\dagger(y) \mp \hat{\psi}^\dagger(x) [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{\psi}^\dagger(y)]_{\pm} \right\} \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x) \\ &= \int d^3x d^3y \cdot V(x - y) \left\{ \delta(x_j - x) \hat{\psi}^\dagger(y) \mp \hat{\psi}^\dagger(x) \delta(x_j - y) \right\} \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x) \\ &= \int d^3y \cdot V(x_j - y) \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x_j) \mp \int d^3x \cdot V(x - x_j) \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x_j) \hat{\psi}(x) \\ &= \int d^3y \cdot V(x_j - y) \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x_j) \mp \int d^3y \cdot V(x_j - y) \hat{\psi}^\dagger(y) (\mp \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x_j)) \\ &= 2 \int d^3y \cdot V(x_j - y) \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x_j) \end{aligned}$$

となる。したがって、結局 (6.36) は、

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(t, x_j), \hat{H}] &= K + \frac{1}{2}U \\ &= h(x_j)\hat{\psi}(x_j) \\ &\quad + \int d^3y \cdot V(x_j - y)\hat{\psi}^\dagger(y)\hat{\psi}(y)\hat{\psi}(x_j) \end{aligned} \quad (6.39)$$

となる。(6.34) に戻り (6.39) に代入すると、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_\pm(x_1, x_2; t) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \left[\begin{array}{l} ([\hat{\psi}(t, x_1), \hat{H}]) \cdot \hat{\psi}(t, x_2) \\ + \hat{\psi}(t, x_1) ([\hat{\psi}(t, x_2), \hat{H}]) \end{array} \right] c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \left(\begin{array}{l} h(x_1)\hat{\psi}(x_1) \\ + \int d^3y \cdot V(x_1 - y)\hat{\psi}^\dagger(y)\hat{\psi}(y)\hat{\psi}(x_1) \end{array} \right) \cdot \hat{\psi}(t, x_2) \\ &\quad + \hat{\psi}(t, x_1) \left(\begin{array}{l} h(x_2)\hat{\psi}(x_2) \\ + \int d^3y \cdot V(x_2 - y)\hat{\psi}^\dagger(y)\hat{\psi}(y)\hat{\psi}(x_2) \end{array} \right) \right] c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \left(\begin{array}{l} h(x_1)\hat{\psi}(x_1) \cdot \hat{\psi}(t, x_2) \\ + \hat{\psi}(t, x_1)h(x_2)\hat{\psi}(x_2) \end{array} \right) \\ &\quad + \left(\begin{array}{l} \int d^3y \cdot V(x_1 - y)\hat{\psi}^\dagger(y)\hat{\psi}(y)\hat{\psi}(x_1) \cdot \hat{\psi}(t, x_2) \\ \int d^3y \cdot V(x_2 - y)\hat{\psi}(t, x_1)\hat{\psi}^\dagger(y)\hat{\psi}(y)\hat{\psi}(x_2) \end{array} \right) \right] c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \\ &= K + V \end{aligned}$$

となる。ハミルトニアン由来の $\hat{\psi}(x_j)$ には、元来 t が含まれていて此れを略記しているから [\rightarrow (6.34) 式]、同時刻交換関係を適用出来る。そうすると、まず運動エネルギー項は、

$$\begin{aligned} K &= \{h(x_1) + h(x_2)\} \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \hat{\psi}(t, x_1) \cdot \hat{\psi}(t, x_2) c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \\ &= \{h(x_1) + h(x_2)\} \Psi_\pm(x_1, x_2; t) \end{aligned} \quad (6.40)$$

となる。一方、ポテンシャル項は、

$$V = \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \left(\begin{array}{l} \int d^3y \cdot V(x_1 - y)\hat{\psi}^\dagger(y)\hat{\psi}(y)\hat{\psi}(x_1) \cdot \hat{\psi}(t, x_2) \\ \int d^3y \cdot V(x_2 - y)\hat{\psi}(t, x_1)\hat{\psi}^\dagger(y)\hat{\psi}(y)\hat{\psi}(x_2) \end{array} \right) c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \quad (6.41)$$

となるが、

$$\psi(y) \sim \sum_l c_l$$

であった事を思い出すと、まず第1項は

$$V(x_1 - y)\hat{\psi}^\dagger(y)\hat{\psi}(y)\psi(x_1)\psi(x_2)c_1^\dagger c_2^\dagger$$

の青字で生成した2粒子に対して消滅が3粒子分あるので、添字 l が如何なる可能性を取
ろうとも真空状態に一つの消滅を掛ける形でゼロになる。そうすると第2項だけ残して、

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \int d^3y \cdot V(x_2 - y) \hat{\psi}(t, x_1) \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x_2) c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \int d^3y \cdot V(x_2 - y) [\delta(y - x_1) - \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}(t, x_1)] \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x_2) c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \end{aligned}$$

となる。赤字角括弧内の第2項は先程と同じ理屈で0となり、したがって、

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \int d^3y \cdot V(x_2 - y) \delta(y - x_1) \hat{\psi}(y) \hat{\psi}(x_2) c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | V(x_2 - x_1) \hat{\psi}(x_1) \hat{\psi}(x_2) c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle \\ &= V(x_2 - x_1) \Psi_\pm(x_1, x_2; t) \end{aligned} \quad (6.42)$$

となる。以上をまとめれば、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_\pm(x_1, x_2; t) &= K + V \\ &= \{h(x_1) + h(x_2)\} \Psi_\pm(x_1, x_2; t) + V(x_2 - x_1) \Psi_\pm(x_1, x_2; t) \end{aligned}$$

となり、確かに多体波動関数形式を再現することが分かる。

6.2.6 場の量子論

場を

$$\psi(t, x) = \sum_l c_l(t) \varphi_l(x) \quad (6.43)$$

と展開して

$$\psi(t, x) \leftrightarrow \{c_l\} \quad (6.44)$$

と同一視することで、展開係数を場の変数と見なし、場のラグランジアンから

$$\pi_l = \frac{\partial L(t, x)}{\partial \dot{c}_l} \quad (6.45)$$

として共軸運動量を構成する。ルジャンドル変換して構成されるハミルトニアンに対して定義されたポアソン括弧に対して、そうすると、

$$\{\pi_n, c_m\}_{PB} = \delta_{nm} \quad (6.46)$$

という関係が成立するが(そうなるようにハミルトニアン形式が構築されるレシピが上記だった)、此れを

$$[\pi_n, c_m] = \frac{\hbar}{i} \delta_{nm} \quad (6.47)$$

と演算子の交換関係に置換する事で場の正準量子化が出来る。

具体的な場の方程式が無いとアレだが、構築したハミルトニアンが

$$H \sim \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m}{2} \omega^2 q^2 \quad (6.48)$$

という形をとる場合にはフォック空間の構成以降の話は全て共通になる*8。

(6.48)となる場合の本質というのは、調和振動子の量子論を思い出してみると、

$$H \sim \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m}{2} \omega^2 q^2 \quad (6.49)$$

となる事であって、呼応するラグランジアンは

$$L \sim \frac{m}{2} \dot{q}^2 - \frac{m}{2} \omega^2 q^2 \quad (6.50)$$

となり、ここから導かれる場の方程式は

$$\partial_t (\partial_{\dot{q}} L) = \partial_q L \quad (6.51)$$

から

$$m \partial_t (\partial_t q) = -k \cdot q \quad (6.52)$$

となるのであった。このようになる場のラグランジアンというのは形がある程度規定されてくるが、その典型がスカラー場

$$L \sim \frac{1}{2} (\partial_\mu \varphi)^2 - \frac{1}{2} m^2 \varphi^2 \quad (6.53)$$

で、石川著§3には、これに対する場の量子化が述べられている。これは理論の本質的数理構造を捉えるためのトレーニングとなっている*9。尚、高橋著などには、弹性体の場、フォノンの場、フォトンの場、スカラー場など多くの例が述べられている。あと具体例と

*8 したがって(6.48)となる事が話の根幹となるが、じゃあ調和振動子型に作れない場合の場の量子化はどうなるのか?という疑問に至るのだが、この事は高橋著「量子場を学ぶための場の解析力学入門/初版」の「あとがき」の部分に明確に記載されている。ただ不思議な事に、第2版からは此の記述が消えてしまっている。

*9 この点は高橋著「古典場から量子場への道」§IV.4に述べられており、スカラー場が「正準形式の理論が真正直に当てはまる数少ない例である」と述べられている。

して重要なのは、電磁場に対する場の量子論の構成であるが、石川著「場の量子力学」にはキチンと書いて有りそうである^{*10}。

「ハミルトニアンが調和振動子で書ける」という場合には、共通の数理構造に乗った「場の正準量子化」において「量子化された場の演算子」で理論が構築されるが、「その場の演算子の意味は何か?」という事を考えると、これは「場に『ハミルトニアンの固有値1つ分を持った量子』を生成させる」という演算子となっていて「場から粒子を取り出す」操作に相当することがわかる。

6.2.7 第2量子化に関するコメント

「シュレーディンガー方程式における1粒子波動関数」について、初等的には此れを3次元空間中の確率場とみなすのであった。これに対して引数を拡張していくのが多次元空間記述の多体波動関数理論だとするならば、それとは別アプローチとして「1粒子の確率場(3次元空間中)」→「こうした確率場がN枚重畳した場(3次元空間中)」→「1~N粒子の個数が確率的に変動する粒子場(3次元空間中)」と考えて多体系を捉えるという思想が第2量子化に相当する。

第2量子化で重要なステップとして成書で強調されているのは、「展開係数をオブザーバブルに格上げして正準量子化に掛ける」という概念拡張であるが、これは上記で言う「N枚重畳した場に概念拡張する」という事と等価である。

多体波動関数形式での「3N-dim.での対称/反対称拘束条件下で解析操作(シュレーディンガー方程式)」が、「3-dim.での交換/反交換関係による代数操作(ハイゼンベルク方程式)」に置き換わったとみなすことが出来る。「力学を量子化して量子力学を作る」(第1量子化)という操作で発見され、いろいろな紆余曲折で概念拡張されたシュレーディンガー場に対して「場から粒子を取り出す」という場の量子化(第2量子化)を施したという2段構造になっている。

モデルハミルトニアンの「モデル化」の本質は、第2量子化じゃなくて、行列要素のモデル化にある。場の演算子に移行して、何か特定の展開基底で展開し、それに関する行列要素で記述しているが、その際、展開と行列要素が完璧なら、厳密となるはずである。第2量子化は、多体波動関数の反対称性を代数操作上に反映させる事にありそこでは特に近似操作などは行われていない。

第2量子化への「もっと納得のいく自然な導入が欲しい」と考えた時、「解析操作を代

^{*10} 花村著では端折ってある(ラグランジェ形式を経由せず、エネルギーの表式からハミルトニアンを作ってしまっている)。

数操作に持ち込む」という背景思想だと一見そう思われるが、このスジに沿って、特に量子論に拘る必要なく「直交多項式展開的な観点で導入できないか」とも思ってしまうが、これは、ちょっと違う。あくまでも量子論の枠組みで「解析操作が支配方程式となるシュレーディンガー描像」から「代数操作が支配方程式となるハイゼンベルク形式」に移るという話だった。非摂動項は2体項なので、これは初等的な「行列要素の抽出」という話で古典論的な枠組みでも理解できるとして、「相互作用項が何故4体になり、それをどう扱うか」というのは、古典論からの類推で議論することは難しい。

6.3 その他の覚書

付録/ファインマン核からシュレーディンガ方程式を導く

重畠

$$\psi(x_1, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \cdot K(x_1, t_1; x_0, t_0) \cdot \psi(x_0, t_0) \quad (6.54)$$

を考える。但し A は定数である。以下、この「積分系の時間発展」の微分形がシュレーディンガ方程式となる事を導く。

いつもの定石で微小区間での発展

$$\psi(x, t + \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot K(x, t + \varepsilon; x + \eta, t) \cdot \psi(x + \eta, t) \quad (6.55)$$

を評価する形で微分形を求めてみる。位置について後ろ向きに η の幅をもたせたのは、前履歴に亘る積分の取っ掛かりを持たせたためである。左辺を

$$(左辺) = \psi(x, t) + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} + \dots \quad (6.56)$$

として展開し、右辺を

$$K(x, t + \varepsilon; x + \eta, t) = \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\varepsilon} dt' \cdot L \right] \quad (6.57)$$

$$= \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \cdot L \left(x + \frac{\eta}{2} \right) \right] \quad (6.58)$$

として

$$L \left(x + \frac{\eta}{2} \right) = \frac{m}{2} v^2 + U \left(x + \frac{\eta}{2} \right) = \frac{m}{2} \left(\frac{\eta}{\varepsilon} \right)^2 + U \left(x + \frac{\eta}{2} \right) \quad (6.59)$$

を用い、指數関数について、

$$\begin{aligned} K(x, t + \varepsilon; x + \eta, t) &= \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \cdot U \left(x + \frac{\eta}{2} \right) \right] \\ &= \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \cdot \left[1 - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \cdot U \left(x + \frac{\eta}{2} \right) + \dots \right] \end{aligned} \quad (6.60)$$

と評価すれば、

$$\begin{aligned} \psi(x, t) + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} + \dots &= \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot K(x, t + \varepsilon; x + \eta, t) \cdot \psi(x + \eta, t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \left[1 - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \cdot U \left(x + \frac{\eta}{2} \right) + \dots \right] \\ &\quad \times \left[\psi(x, t) + \eta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \\ &\quad \times \left[\psi(x, t) + \eta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \cdot U \left(x + \frac{\eta}{2} \right) \psi(x, t) + O(\varepsilon\eta) \right] \end{aligned} \quad (6.61)$$

と ε や η についての摂動展開を得る。この両辺を次数で比較して評価する。

赤字の振動因子に注意すると、 η 積分において指數関数の引数が大きくなるような η の領域からの寄与は、振動による打ち消しで零となる。せいぜい、その引数が

$$\exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \sim \exp[-i \cdot 1] \quad (6.62)$$

程度の範囲からの寄与しかないから、これは所与の ε に対して $\eta^2 \sim \varepsilon$ 程度からの寄与のみしか拾わない。これに注意して展開項を拾うと、まず ε の 0 次では（下式）、下記の赤字展開項のうち η の 1 次は奇関数ゆえに寄与せず、 η の 2 次は ε の 1 次と等価という事で夫々寄与が落ち、

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \cdot \left[\psi(x, t) + \eta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \cdot \left[\psi(x, t) + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right] \\ &\approx \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \cdot \psi(x, t) \end{aligned} \quad (6.63)$$

が同次数比較となる。したがって、

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] = 1 \quad (6.64)$$

が要請されるが、ガウス積分公式

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \exp [-ian\eta^2] \cdot \eta^2 &= \frac{1}{2ia} \sqrt{\frac{\pi}{ia}}, \\ \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \exp [-ian\eta^2] &= \sqrt{\frac{\pi}{ia}} \end{aligned} \quad (6.65)$$

より上記の要請条件は

$$1 = \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m}} \quad (6.66)$$

$$\therefore A = \sqrt{\frac{2\pi i \hbar \varepsilon}{m}} \quad (6.67)$$

となる。

次に ε の1次では、同じく η の1次は奇関数ゆえに寄与しない事と、(6.67) の積分公式に注意すれば、

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \\ &\quad \times \left[\eta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \cdot U \left(x + \frac{\eta}{2} \right) \psi(x, t) + O(\varepsilon\eta) \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \\ &\quad \times \left[\frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \cdot U \left(x + \frac{\eta}{2} \right) \psi(x, t) \right] \\ &\approx \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \cdot \left[\frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right] \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \varepsilon U(x) \psi(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \cdot \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{2\hbar\varepsilon} m\eta^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{1}{2 \frac{m}{2\hbar\varepsilon}} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon U(x) \psi(x, t) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\hbar\varepsilon}{im} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon U(x) \psi(x, t) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \varepsilon \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\hbar^2}{m} + U(x) \psi(x, t) \right] \end{aligned} \quad (6.68)$$

となり、したがって、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U(x) \psi(x, t) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] \psi(x, t) \end{aligned} \quad (6.69)$$

としてシュレーディンガー方程式を得る。

以上から「シュレーディンガ方程式は(6.54)式の微分形として得られる」という事になり、したがって、シュレーディンガ方程式でドライブされる状態は

$$\begin{aligned}\psi(x_1, t_1) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \cdot K(x_1, t_1; x_0, t_0) \cdot \psi(x_0, t_0) \\ K(x_1, t_1; x_0, t_0) &= \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} S(x_1, t_1; x_0, t_0) \right]\end{aligned}\quad (6.70)$$

にて発展していく事がわかる(「経路積分形式での表現」という)。量子力学のダイナミクス支配法則は、微分形ならシュレーディンガ方程式で書け、積分系による伝搬核形式で書けば、上記の経路積分表現となる。経路積分表現は、より光学力学形式を直感的に表現した形式となっていて、古典力学との対応関係が取りやすい。

付録/枠組みの概観

本書では、「ハミルトニアン・ヤコビの力学形式からシュレーディンガの波動力学」に、「ポアソン括弧の形式からハイゼンベルク形式の量子力学」に話を接続する。電子状態計算の枠組みだけであれば、シュレーディンガ形式の範囲内で済むには済むが、例えば、フォノンを行おうと思ったり、第2量子化に進むには、ハイゼンベルク形式を経由しないといけない。いずれも、正準量子化手続きを経由するからである。ハイゼンベルクの行列力学は、六文錢の解析力学の知識だけあれば、リツツの結合則(実験事実)とボーア・ゾンマーフェルトの量子化規則を元に簡潔に、その成り立ちを理解することは可能であるが、これは差しあたり省略する^{*11}。六文錢では差しあたり、現代の殆どの教科書が採用するように、シュレーディンガ形式をディラックの変換理論に乗せてハイゼンベルク形式を導出し、その上で、正準量子化などの議論を展開する^{*12}。

電子の波動力学ベースの量子論に対比して、フォノンやフォトンの量子化では、通常、正準量子化経由で行われる。両者がパラレルでない事に初学者は最初戸惑うが、これは電子の方が寧ろ特殊で、フォトン、フォノンの場合には古典論があるので、正準量子化の枠組みに乗るのである。電子の場合、対応する古典論がないので、シュレーディンガ方程式が「発見」されて第一量子化に進んだ。ただ、正準量子化を論じるには、まず電子論の量子力学があって、そこからハイゼンベルク描像を述べて正準量子化という話の筋になるの

^{*11} ただ、行列力学の成り立ちは、当時不可解な実験事実から、どう理論を構築していったかという点で学ぶに値する。1972年版の岩波講座・現代物理学の基礎「量子力学I」(第1版/井上著。但し、此の本はスキャンドラスな著書として有名である)、あるいは、朝永先生の量子力学の著書などを参照せよ。

^{*12} 尚、こうした展開に仕方の源流は、パウリの著書「波動力学の一般原理」(1933)に辿る事が出来るとの由(高林武彦著「量子論の発展史」)。

で、どうしても電子論から始めないといけない。学部の量子力学の教程は、イントロにおいて電子論が大半を占めていて、正準量子化あたりからフェルミオン、ボソンを包含する形の量子力学に展開するので、中々、このあたり筋が掴みにくい構成になる。尚、電子論についての正準量子化はどうなっているかというと、これが第二量子化に相当する（但し、交換関係は反交換関係に置き換える必要がある）。この手の話は、石川健三著「場の量子力学」§ 5 や、藤川和男先生の講義ノートがこれに相当する。林著や猪木著では、ディラック方程式の方に繋げていて、そこでは、スピノル場の「場の方程式」を、各種対称性などから絞っていって、それに対して正準量子化して第二量子化に辿るという道筋をとっている。

各形式間の接続

波動力学、行列力学、経路積分形式の3形式は、「どれを公理として、どこを定理にとるかの違い」で、どれか一つを認めると、そこから導出出来るが、一つの形式で公理と置かれるものが、別の形式で「導出」されるように見えているだけの話である。§6.1.3では、波動力学から行列力学を導出したが、歴史的にはスペクトルの理論から行列力学が建設された（例えば、朝永著）。また、同様に波動力学から経路積分形式が導出出来るが（経路積分基礎のノート）、ファインマンの教科書などで展開される話では、最小作用原理の拡張（あまり納得のいかない形が天下りに述べられる）から、波動力学の方程式が「導出」される（例えば、スティーブンス「理論物理学」）。恐らく、いちばんスッキリした導入は、波動力学から行列力学、経路積分を導出し、行列力学は場の量子論への導入に繋げる形で展開し、経路積分形式からは、量子力学が古典力学の拡張になっているという議論に繋げるやり方がいいのだろう。尚、波動力学と行列力学については、両者は等価であり、初等的な問題や第一原理計算などはシュレーディング形式だけで済む話であって、つまり「電子に関する量子論」を展開する場合には、これで十分だが、一方、場の量子論に移行するには、ハイゼンベルク形式の素養（正準交換関係、ポアソン括弧などを通じた場の古典論との対応）が必要となるので、この形式が教育過程に必要となる。もっとも簡単な応用が輻射場の量子化、光と物質の相互作用となる^{*13}。

まとめと教科書への案内

六文銭では、あくまでも電子状態計算への速習コースとして、量子力学の問題構造の数理的形式だけについて述べ、「量子力学の不思議」たる、「重ね合わせ状態の意味や呼応する観測問題など」について殆ど触れずに進めた。近年では観測問題を見据えた上で量子コ

^{*13} 光物性の理論が、理論家の大きなまり場になっていたのは、こうした経緯があるのだろう。

ンピューティングなどの新しい展開が発展しており、「量子力学の不思議」に初学者がどう向き合うべきかという教育課程設計にも大きな変革が進んでいると言える。

時代背景もあって、伝統的名著を含む約半数の教科書は、あまり観測の話を強調した書き方をしていない。大概の教科書は、シュレーディンガ形式を導入した後、「基礎方程式が波動方程式様であると言うことは、これは解の重ね合わせもまた解となり得るという事である...」という所から重ね合わせの原理を導入し、各状態の展開係数が「各状態を観測する確率に相当する」という事をさらっと述べ、観測が演算子に対応する云々と行った「量子力学の理論体系」という話に繋がる(小川著や猪木著、シップなど)。此の意味で、90年代に我々が受けた講義で、ベルの不等式などを含んだ宮野先生の講義の先見の明は特筆すべきだろう。別の教科書では、ランダウの教科書などは最初に不確定性原理を述べ、量子力学の理論体系を展開するので、あまり初学者向きではなく、一度履修した者が頭の整理をするのに都合良く書かれた記述といえる。ファインマン著やサクライ著は、むしろ観測にまつわる不思議を思考実験を展開して前面に出して述べてから量子力学の理論展開を述べる形をとっている。ただ、どれも、あまり自然な導入ではない。一番自然な導入は、朝永著の量子力学 II- § 54、§ 55 に見ることが出来る。そこでは、時間依存のシュレーディンガ方程式を導入し「時間依存になると、単色の方程式ではなく、多くの波長の重ね合わせの解を扱う事になるが、重ね合わせた状態をどう解釈するか?」という話で導入が始まる。因みに朝永著の導入の仕方は、先に定常状態のシュレーディンガ方程式を、ドブロイの波動方程式として導入して、その議論から始めて、時間依存のシュレーディンガ形式を導いているので、筆者が此処に展開した「解析力学・ハミルトン・ヤコビ方程式からの導入で最初に時間依存方程式に到達し、そこから変数分離して定常状態の方程式を導く」のとは違うアプローチになる。朝永著の導入で気づかされる点としては、量子化学分野のように束縛状態の方程式を扱う限りにおいては、単色モードの扱いであり、重ね合わせの原理に遭遇する事はないということである。これは筆者が情報科学科で「束縛状態だけなら量子力学など簡単に導入出来る」と述べてきた1つの理由になっている。

6.3.1 第二量子化について

第2量子化の導入には何通りかの流儀があるが、よくあるものはスレータ行列式を基調とするもので、例えばザボの教科書などの導入である。他に高田著、ファインマン統計力学、ザイマン「現代量子論の基礎」といったものが思いつく。ザイマン著にはスレータ行列式だけでなく一般化された場合についても少し注釈がある。ザボの教科書のスタイルは極めて効率的ではあるが、スレータ行列式やシュレーディンガ方程式から説き起こされた際に感じた疑問は、「この枠組みは、しかし、ディラックの枠組みでも、スレータ行列式を超えたところでも使われているけど、導入に非相対論やスレータ行列式の近似波動関

数を使うのはどうなんだろう」と迷ってしまってスッキリしないという経験をするものである。

別のスタイルとしては「全ては調和振動子だから」と高踏的に述べて調和振動子の生成消滅演算子から話を始めるものもある。例えば、高橋康著などがそうであるが、これは基準振動などの取扱いを済ましていれば納得出来る話ではあるものの、そうではない初学者には少し乱暴な導入となろう。またフェルミオンの場合には「全ては調和振動子」といつても、初学者には話はそう簡単ではないであろう。

本章では、もう1つのスタイルである正準量子化による導入を採用する。これは筆者が最も自然な導入に感じたものである。六文銭として力点を置いたのは「何故、反交換関係か?」という導入である。ここさえ突破すれば、あの事項は読者が自身で読み進められるものであろうとして六文銭では省略可能と考えたものである。

章末補足/本コース設計の指針としたもの

ねらいは何か

本コースで解析力学を論じる一番の目的は、正準量子化に話を繋げるだけの準備を行うことである。このことはフォノン解析に関する実務の背景を理解するために必要である。電子状態計算で多体シュレディンガ方程式を解くミッションだけに限れば、特に正準量子化などといった物理に立ち入る事なくとも、「支配方程式たる此の多変数偏微分固有値問題を解く事に関してシミュレーション科学上の需要がある」とだけ述べ、あとは理工系の共通数理素養で、多変数偏微分固有値問題という言葉を通じてしまうから、その数値解法という事で話を済ましてしまうことが出来る。ところが、電子状態計算の生値を補正する段において、フォノンや零点振動に関わらないといけない。もし、フォノンや零点振動についても「この支配方程式をとけば、その固有値として補正高が与えられる」というコンパクトな形にまとまっていれば、これと理工系共通数理素養の述語で、「これを解く事に需要がある」と流してしまいたいところである。ただ、此方はそうもいかず、格子振動のモデル建て、その量子化、有限温度の統計力学と色々と複雑に絡み合っていて、物理理論の学習からは逃げ切ることは出来ないように見える。

本格的に物性の世界に踏み込んで、更にフォトンとか第二量子化と関わる場合には、正準量子化は本質的に重要である。それを理解するには、ハミルトン形式の解析力学に関する最低限の素養が必要となる。本章ではハミルトン形式で止めることなく、ハミルトン・ヤコビの力学形式まで進める。ハミルトン形式からは正準量子化に接続し、ハミルトン・ヤコビ形式まで進めると波動力学に接続する。上述の通り波動力学自体は、その結論は

「シュレーディンガ方程式」というコンパクトな形にまとまる故、思い切って其の背景を省略することも可能である。それ故に「量子力学のための解析力学」の学部コースでは、一部のフルボディな講義コースを除けば、ハミルトニアン・ヤコビの枠組みを省略して、「波動一般の類推から、それとなくシュレーディンガ方程式を導いて終わりにする」というようなコース設計が多いのではないかと推察される。

六文銭コースの設計

解析力学の入り口であるラグランジェ力学を導入する道筋としては、標準的には**仮想仕事の原理**から始める。その導出あるいは説明は、山本著が述べているように^{*14}、確かに「慣性力との釣り合い」で説明がされる。しかし、この説明は初学の際に感じた違和感であるが「言われてみればそんな氣もしてくる」といった程度のアヤフヤな理解であって、どちらかというと、結果のラグランジェ方程式を導出するように辿っていくと、根本を仮想仕事にとればよいという程度のものである。この本質は、確かに山本著が述べているように「拘束力は仕事をしない」という事を使って方程式系から拘束条件を消去するという操作によってキチンと理解できる(脚注山本著)。このあたりの「メジャーな登山コース」^{*15}は、読者は余力があれば是非、歩いてみるとよい。

仮想仕事のような話を使わなくても、極めて形式的に、ニュートン力学の基礎方程式を出発点にして、多様体理論における埋込みのような状況(一般化座標)

$$\begin{aligned}x_i &= x_i(q_1, \dots, q_M), \\p_i &= p_i(q_1, \dots, q_M)\end{aligned}$$

を考えて、ニュートンの方程式を書き換えるという方針で、ダランベールの原理など廃してもラグランジェ力学の導出は可能である^{*16}。変分法やオイラー・ラグランジェの方程式を先に導出しておき、その上で、ラグランジェの方程式を眺めることで、自然と最小作用の原理に導かれる。また、ルジャンドル変換を先に講じておくことで、自然にハミルトン力学(独立変数を p で書く形式)が導入できる。

ハミルトニアンは、系が時間に対する並進対称性を持つとして、その場合の運動の積分として得られ導入される。そのハミルトニアンについて、全微分をとって比較するとハミルトンの正準方程式が得られる。此の式を得るにあたっては、ラグランジェの運動方程式を用いているから、ハミルトンの正準方程式は、ラグランジェの運動方程式の言い換えになっている。

^{*14} 山本義隆著「解析力学」 - § 2.1.2。

^{*15} 物理における理論の習熟とは、大きな山を登り尽くすようなものであり、登山コースは唯一ではない。

^{*16} 森藤著「量子波のダイナミクス」 § 附録 A に非常に要領のよいまとめがなされている。

ハミルトン・ヤコビ方程式についても、本来はハミルトン力学の形式から正準変換云々の議論を経て登場するのがスタンダードであるが、作用関数 S の時間発展を追う形式の支配方程式という文脈で、ハミルトン・ヤコビ方程式が導出される。ハミルトン・ヤコビ方程式まで辿りつけば、 $\vec{p} = \vec{\nabla}S$ の意味する所を考えて、 S の等ポテンシャル面という大局的記述という把握を経て光学・力学アナロジに移行できる。

解析力学の展開については、工業力学的見地では「スカラ量で掛けるので間違いなく演算が進められる」という程度の認識で終わるが、寧ろ、その本質は保存量と対称性の関係が明確につかめること(ネーターの定理周り)、そして「力学の問題を解くとは数理形式上は如何なる事になっているのか?」という事がわかる事(第一積分とか循環座標)といった論理整理であると思われる。

電子状態計算理解のための 理論六文銭

第三分冊/固体物理篇

迷惑研

渡三途・著、后孔子・監修

緒言

六文銭は三途の川の渡り賃である。理論を扱うグループならば、グループ内で最低限必要な基礎をランダウ学派の理論ミニマムになぞらえ「研究室ミニマム」としてまとめる向きも多いのではないかと思う。後述するように、本書を編んだのは苦肉の策という側面が大きく「必要最低限」とはいえランダウ子（し）の高尚な其れとは趣向が大きく異なり「ミニマム」とは恥ずかしい。本書での「必要最低限」とは、まさに「三途の川を渡るだけの最小限」の意味であり、「ミニマム」に換えて「六文銭」と稱している。不肖筆者・渡三途は、師・后孔子の主催する研究グループに入門し、グループが専門とする電子状態計算分野の実務に、まさに「三途の川を渡って」何とか辿り着いたものである。量子物理はおろか、学部レベルの数学・力学に関する素養も覚束ない状況から、数年内に此の分野の研究最前線に立てる事を決意し、毎夜、后孔子の教員室を訪ね、なんとか六文銭のみを確保し渡河を試みたものである。本書は、師・后孔子がアレンジしてくれた「六文銭講義」の記録を留めた講義録であり、現在、不肖筆者が此を研究グループ内で新入門者に講じる際の教科書としているものである。

六文銭たるの線引きとしては、「ここだけ注意深く導入しておけば、あとは自分自身で書籍を紐解いて読み進めることができる」という事を最低限の線引きとした。初学者が戸惑うのは大方、数多ある教科書での「天下りの導入」であるので、これを可能な限り避けた。概念導入への軟着陸さえこなせば、あとは適宜、既成の専門書を必要に応じて読み解していくことができるものであろう。子曰く、講義や教科書執筆とは削ぎ落としの作業である。「これは教養でやっているハズの事」、「理工系ならば共通科目でやるハズの事」とぼやいてみてもはじまらない。かといって今から解析、線形代数、力学、電磁気学、ベクトル解析、フーリエ解析…といった事をイチから勉強する時間は取り得ない。議論しようとするトピックスに対して、必要最小限の数学や基礎素養を、どこまで簡潔に述べられるかという事に勝負が掛かる。大学での重要ミッションの一つは学際領域の開拓であろう。学際を開拓したフロンティア人材も、当然、かつては何処かの既成領域に入門し、一通りの教育を受けて独り立ちしている。これら人材が新しい研究題材や方法論に巡り会い取り組む事で新たな学際が生まれ、その題材に人材育成の需要があれば学際領域の教育整備という話に発展する。教育を担当する子の側は 10 年以上に亘って、特に将来的に此に役立てようと思って学んだわけではない数多くの素養に基づいて研究の前線についている。次いで前線に立つべき後進を有限時間のカリキュラムで育成するために、子が学んだ全ての事を同じプロセスで学ぶのは非現実的に過ぎると言わざるを得ない。

子が専門とするミクロな物質科学の数値シミュレーションはハイパフォーマンス・コン

ピューティングにおける大口の適用対象分野をなしている。計算機科学と物質科学という需要の大きな二つの分野の学際に相当しており、両者のセンスを兼ね備えた人材育成の必要性が永く議論され続けてきた。しかしながら、なにぶんミクロ物質科学の基礎素養たる量子物理は直観性に乏しく、専門外の人間には敷居の高いものである。子の研究グループは情報科学研究科に属しており、筆者をはじめ、配属される情報科学専攻の学生は量子物理の素養は勿論、連続系の数学についても馴染みのない場合が多い。シミュレーションといったとき想起されるのは、せいぜい津波や天候といった流体や構造のシミュレーション、人口増加や経済予測といった社会現象のシミュレーションである。通常こうしたシミュレーションは経験的パラメタを含むモデルに対して行われる。したがって第一原理シミュレーションや基礎方程式・支配方程式という言葉遣いにすら文化的ギャップを感じるようである^{*1}。

電子系のシミュレーションにおいては「対象となる分子なりを記述するポテンシャルを支配方程式たるシュレーディンガ方程式に代入すれば」、その固有値問題の解としてエネルギーを求めることが出来る。ところが、解法だとか得られた解に関する物理的議論以前に、不肖筆者のような素養のない学生にとっては、そもそも「何をやっているか」という舞台設定、すなわち「問題の入出力関係」自体がよく理解できていないという事態に遭遇する。遡っていくと「対象を記述するポテンシャル」だとか、そもそも多変数関数 $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ の意味するところ、固有値問題の意味するところに関して素養習得の機会がなかったという事が明らかになる。

こうした背景から師・后孔子は数年に亘り「当該分野の理解に必要最低限の数学（という程でもない数理記述法）は何か？」という「削ぎ落とし」に腐心された。子の方針に沿って、本著作の記述においては論述の筋を見失う事がないようセルフコンテイントである事は寧ろ避けた。個別の内容は既によく確立された基礎数学であり、どの他書にも載っているような証明・導出については繰り返しの組版は避け、適宜、他書への参照を指示した。例題や演習問題も敢えて記載はしていない。これらについても適宜、他書への参照を加えていく予定である。子も度々述べられていたように、演習をやらない限り本当に分かった事には絶対ならないが、そんな事を言っている暇もないでの、わかったつもりになる最低限の事項を以て書を編んでいる。

子曰く、認めたくない事実ではあるが現代の大衆化した大学院教育において、学部レベルはおろか高校教程の内容も消化不良のまま大学院に進学する学生層が、数年の年限内に

^{*1} 明確な線引きは出来ないし異論反論も可能ではあろうが、物理学の基礎方程式であるマックスウェル方程式やディラック方程式の意味合いは、現象を記述する（現象論的）モデル方程式とは少し異なる格にあるという意識は、物理を少し学んでいくと或る程度、共有され得る感覚だろう。ただ、こうした意識は、これを学ばぬ者にとって必ずしもピンとくるものではない。

「修士」の学位取得を目指すという現実がある。本来なら「高校や学部レベルからやり直してきて下さい」やら「これは大学院で教授する内容ではありません」と直言したいところかもしれないが、大衆化した理系修士大学院が「必ずしも研究者育成に囚われない一般教育」として認知され、其の運用を社会から大学院教員に任せられている以上、匙を投げるわけにはいかない。「あれも知らんのか、これも勉強せい。演習もキチンとやれ」といつても時間は足らない上に学生を萎縮させ士気を削ぎグループにとっても不幸となるばかりである。まずは如何に直近で大学院での成功体験に導くかであり、その意味では、基礎数理に関する学力と、こうした人物知識には明確な相関がある。基礎学力の低い学生は、学ぶべき対象分野での系譜に関する関心が低く、自身が了えた学部分野の代表的研究者の名前が1人も挙げられない事が多い。大衆化した大学院教育に於いて、湯川秀樹の名を知らぬ理系大学院生も珍しくはなくなっている悲しい現実である。

文中に現れる人物については、可能な限り脚注に人物名を表記した。子曰く、基礎数理に関する学生の学力と、こうした人物知識には明確な相関がある。基礎学力の低い学生は、学ぶべき対象分野での系譜に関する関心が低く、自身が了えた学部分野の代表的研究者の名前が1人も挙げられない事が多い。大衆化した大学院教育に於いて、湯川秀樹の名を知らぬ理系大学院生も珍しくはなくなっている悲しい現実である。

色々な局面で必要となる数学を、気がついた都度、重訂しているため内容は徐々に大部となっているが、本書を編む上で大切とした事は「網羅的である事」ではなく「最小限な事」である。

渡三途

教程編纂の全体的構想

迷惑研の研究主務である「拡散モンテカルロ法を用いた数値的な多体電子論研究」に関する基礎素養習得を目的とした速習コースとして編纂している。「...」で括った書名を冠した冊子で分冊を編み、

- 甲：(「基礎数学篇」) → (「基礎物理篇」)

を基礎として、以下の3種の発展が可能なように組んでいる：

- 乙：甲→(「多体系交換相関」の第4章まで)
- 丙：甲→(「応用篇」の熱力学部分) → (「固体物理篇」)
- 丁：甲→(「応用篇」の第二量子化部分)
→ (「多体系交換相関」の多体摂動法の章)

最優先させるべき速習コースは乙であるため、其れに先駆ける甲の「基礎数学篇」、「基礎物理篇」の内容については、乙のために必要な部分を最大限削いだ。熱・統計力学に関する内容を「応用篇」に回して紙数を減じたのは此の意図によるものである。

目次

第Ⅰ部 固体物理に関する六文銭	1
第1章 結晶構造の記述	5
1.1 ブラベー格子	5
1.2 逆格子	9
第2章 固有値問題の構造	17
2.1 固有値問題の縮退構造	17
2.2 対称性による固有状態の分類	24
2.3 群論へのつなぎ*	27
第3章 摂動	29
3.1 無縮退摂動論	29
3.2 相互作用による縮退のリフト	33
第4章 並進対称系の取扱い	37
4.1 ブロッホの定理とブロッホ関数	37
4.2 ブリアンゾーン	38
4.3 ブロッホ関数とモード	40
4.4 ブリアンゾーンの離散化と有限サイズシミュレーション	41
第5章 物質中多体電子系の取扱い	43
5.1 多体波動関数形式	43
5.2 可弁別波動関数からの不可弁別波動関数の構成	44
5.3 無相互作用解	47
5.4 不可弁別化とスレータ行列式	48

第 6 章	バンドギャップとバンド分散	50
6.1	自由電子を出発点とした近似	50
6.2	エネルギーギャップ	53
6.3	ウィルソンのバンド理論	56
6.4	ギャップの成因	57
6.5	バンド分散の起源	61
第 7 章	格子振動とフォノン	67
7.1	調和振動子のエネルギー構造	67
7.2	格子振動と規準座標	73
7.3	音響モードと光学モード	79
7.4	固体の比熱	84

第Ⅰ部

固体物理に関する六文銭

このパートでは固体物理基礎として、バンドギャップと分散(§2～§6)、フォノン(§7.1～)の2事項のみを取り扱う。前半部分のバンド理論については、§2、§3、§5の内容は準備事項であり、純粹に本編となるのは、§1、§4～§6のみである。フォノンの取扱いについても同様に、§7.1～§7.2は準備事項である。

固体物理の教程は、一般に言って羅列的で筋書きが見えづらい。本稿で扱う「第一」相当の内容に関しては、固体の電子論をどう捉えるかというモデル観に沿って学習意欲を説き起こすとよいのであろう。すなわち、金属電子論あたりを想定して、まずは物性を担う物質中価電子を自由電子ガスと考える。まずは相互作用を考慮しない単純な模型でも、単純金属の比熱などが佳く説明されるなど、交換統計性という量子性の役割が浮き彫りにされる。次いで取り入れるべきは、電子間相互作用とイオンコアの影響(非一様性)である。非一様性は、まずは空芯ポテンシャルとして系の周期性としてのみ取り入れる事で初等的なバンド理論が成立し、物質の絶縁性・導電性を説明する。次にイオンコアを静的ポテンシャルから一段進めて、その廻りの調和振動として考慮する。此の結果、フォノンや格子比熱といった物性が議論される。フォノンの知識は、第一原理計算との関連で言えば、固体物性の計算を行った際の格子振動の零点振動補正や、有限温度でのエントロピー補正に関連する。ここまでが「第一」の内容となるのであろう。

「第一」でのオーソドックスなやり方は、キッテルやアシュクロフトなど標準的なテキストを指定して、その順番に沿って講じるやり方であるが、本教程では此の方法には沿わないことを予め断っておく。「結晶構造の記述」の章は、その内容故に、既存テキストを引用しながらのオーソドックスな内容となっているが、固体物理学の初等コースとして次に来るべき章「バンドギャップとバンド分散」に先立てて、「固有値問題の構造」、「摂動」、「並進対称性の取扱い」、「物質中多体電子系の取扱い」と、実に4章分もの内容が事前に講じられる。この構成は標準的ではないので、若干コメントしておく必要があるだろう。前3者は、線形代数や量子力学での教程内容に関する復習となるが、これらをおさらいした直後にバンド理論を一気に講じる方が、理解が速く深いであろうと考えている。よく知られる通り、固体物理学は、物理数学や物理学の標準教程(力学、電磁気、量子力学、熱統計力学)の上に構築されている。研究実務者レベルであれば、こうした基礎事項は暗黙の仮定となるため、固体物理として本質的な内容は数頁の分量で足りるとしても、初学の学生に対しては、基礎事項も同時に講じる必要が存在し、倍以上の分量が必要となる。米国のテキストは一般に「基礎事項」を「固体物理としての事項」に佳く織り交ぜて構成しているため、セルフコンテインドである長所の一方、逆に言えば、両者の区別がつきづらい。整理しながら学んで行きたい向きとしては、基礎教程で習った基礎事項と、固体物理教程で習った基礎事項が二重に存在し、ノーテーションやコンテキストも異なるため、少し痒く感じる点もある。本教程では「基礎事項」と「固体物理としての事項」とを敢え

て分離したため、バンドギャップに先駆けて4章分が並ぶ構成となった。院試を先々に構える学部3年生への授講に際しては、基礎事項のおさらいを抽出した此の構成は、却って適したものと考えている。また、数理能力には長けている情報系の学生を対象とした場合にも、「固体物理としての事項」は、基礎数理事項の先に被さる少量の事項である印象を感じさせる、心理的負担の軽い構成となっている。多体電子系の問題を、バンド理論の前に持ち込む構成も奇異な印象を与えるかもしれない。固体を想像して取扱いをはじめる際に「周期的ポテンシャルを受ける一電子を考えてみよう」という切り出しで説き起こすのが通常のスタイルであるが、「固体中には多数の電子が存在する。その量子力学が固体の物性を支配する」という切り出し方の方が、少なくとも講者には説き起こしやすく、此処から説き起こすと、逆に、この問題の中で、如何にして一体問題が現れてくるかという疑問が先に来るため、このような構成となっている。多体電子系の話題といつても、内容は高度なものでは決して無く、「偏微分方程式の変数分離」や「行列式と添え字置換」に関する復習程度の内容である。これも院試を先々に控えた学部生には適した構成であると考えている。

本稿では取り扱わないが、「第一」にて導入された「周期ポテンシャル中の電子場」、「周期ポテンシャルの振動による素励起」に対して、相互作用の影響を考えるというのが、次なるアドバンストな内容となる。電子とフォノンとの相互作用、すなわち、電子格子相互作用は、これから説き起こして超伝導機構に話が展開されるコースが可能である。ヤーンテラー効果なども基礎的に重要で、群論の応用に関する自然な導入課題となる。光学フォノンを話の糸口として、光と物質の相互作用を主題に、誘電体全般の理論を展開するコースも可能である。

電子間相互作用の問題は、もう一つの大きな主題である（こちらは当グループの専門である）：電子間相互作用は、まずはハートリー・フォック近似の取扱いが出発点となるが、有効質量が0と帰結されるため、更に進んで乱雑位相近似にて長距離遮蔽が取り入れられ、有効質量は有限値に戻る。カスプなどの短距離相関は、さらに高次の梯子近似で考慮される。電子間相互作用の扱いではスピンを陽に考慮する。この話題は磁性にも繋がっていく。

電子間相互作用や電子格子相互作用の取扱いについては、場の演算子による摂動理論が佳く発展したが、現代的には密度汎関数法が非常に洗練されたやり方で、これをカバーする。そこでは、「1) 非一様系における電子系の相互作用の様相は、交換相関汎関数の知識に集約され」、「2) その基本量である電荷密度は、この汎関数の下での一体形式を解く事で得られる」という事が基礎づけられる。交換相関汎関数の存在は高度に基づけられるが、これを具体的に構築する処方箋はなく、電子ガスやモデル分子の知識を用い

て近似的に構築されたものが供される。交換相関汎関数は、密度汎関数法の定式化に現れる普遍汎関数と呼ばれる汎関数の一部をなすが、この汎関数は系の非一様性の状況に依らず（すなわち、どのようなイオンコアで構成されているかに依らず）、粒子間相互作用のみによる普遍的なものである。交換相関汎関数自体がそうであるというわけではないが、この普遍性は、電子ガスの知識で汎関数を構築する一つの支持材料である。

第 1 章

結晶構造の記述

1.1 ブラベー格子

1.1.1 単位胞と基本構造

キッテルの教科書の岩塩の図版は、固体周期系を印象づけるよい図版である：固体物理

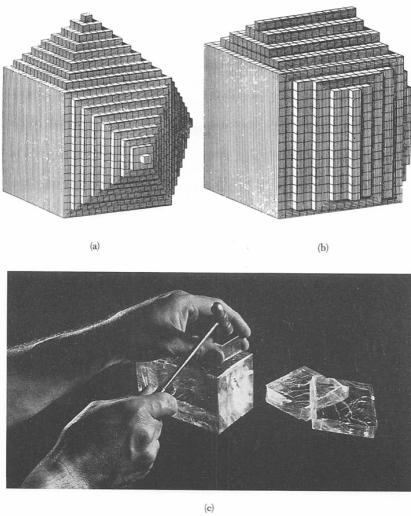


図 1.1 キッテル「固体物理学」§ 1-図 1 より

の初等教程では、**単位胞/ユニットセル**と呼ばれる最小単位が 3 次元的に繰り返された無限系を記述の対象とする。このような繰り返し構造は、単位胞を代表する格子点の格子構造として記述されるだろう（→図 1.2。この図もまた印象的である）。単位胞中の何処を代表点にとっても、その格子構造は同一となるだろう。今野著の図版にあるように、結晶構造は「格子」と「単位胞内の基本構造」として捕捉出来る。

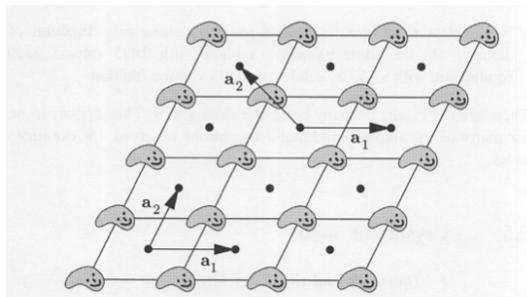


Fig. 2.5.1. A two-dimensional crystal consisting of identical unit cells periodically repeated to fill space. Two sets of primitive translation vectors are shown.

図 1.2 チェイキン著「Principles of Condensed Matter Physics」より

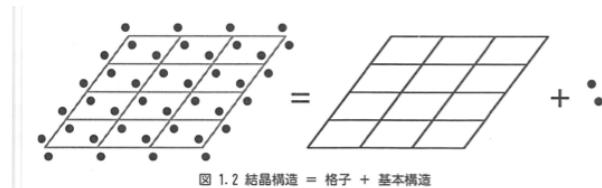


図 1.2 結晶構造 = 格子 + 基本構造

図 1.3 今野「物質の対称性と群論」の図 1.2

1.1.2 14種のブラベー格子

ざっと言って「単位胞の代表点たる格子点」で構成される格子をブラベー (Bravais) 格子という。キチンと定義すると、アシュクロフト・マーミン・第4章より「ブラベー格子は、次の条件を満たす無限に広がる離散点の配列である。つまり、どんな点から配列を眺めても、その配置と配向が全く同一でなければならない」となる。ブラベー格子を理解するには、例えば「ダイアモンド構造の格子点はブラベー格子ではない」事を確認すればよい：図 1.4 の 3 次元格子の方で、描かれた全ての点を以て「ダイアモンド格子」と呼ぶと、そのうち黒丸の格子点は「互いに等価な格子点」で、白抜きの格子点も互いに等価であるが、黒丸と白抜きは互いに非等価である。というのは、白抜きの格子点と黒丸の格子点とでは、その点から眺めたときのボンドの配向が異なるからである。この場合、黒丸/白抜きのいずれかの格子点だけを眺めたものがブラベー格子となる。

結論から言うと、ブラベー格子の可能な配列は 14 種しかない事が知られている。まず、構造を分類するのに、「1. 点対称性/ある格子点を選び、その格子点に関して回転させたとき、自分自身に重なる重ね方のパターン分類」と、「2. 並進対称性/格子点分だけ格子全体をズラした際に自分自身に重なる重ね方のパターン分類」との 2 つがある。点対称性からは、ブラベー格子には 7 種のバリエーションしかなく、これを「7 つの晶系」と呼ぶ。

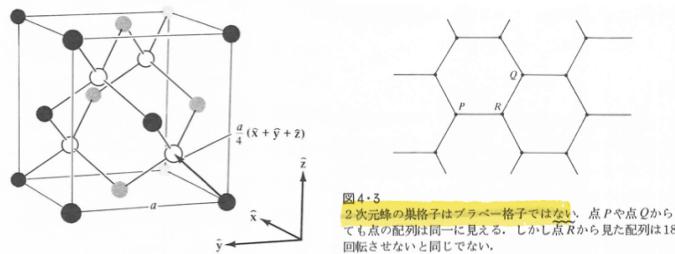


図 1.4 ダイヤモンド格子。アシュクロフト・マーミン図 4.18 より

7つの晶系夫々に、今度は並進対称性での分類を掛けると、たとえば、立方晶は単純立方、体心立方、面心立方と3つの異なるパターンに分かれる：点対称性からは単純立方としてだけ特徴付けられる立方晶について、単純立方は確かに並進で自分自身に重なるが、それ以外にも体心立方や面心立方も確かに並進で自分自身に重なり、かつ、単純立方とは異なるものである。このような考察の結果として、7つの晶系は14種のバリーションに増えた^{*1}。下図には、7つの晶系と14種のブラベー格子が記載されている。英語名を覚えておく事は実務上重要である。立方晶を縦に引き延ばすと正方晶に対称性が落ちる。正方晶

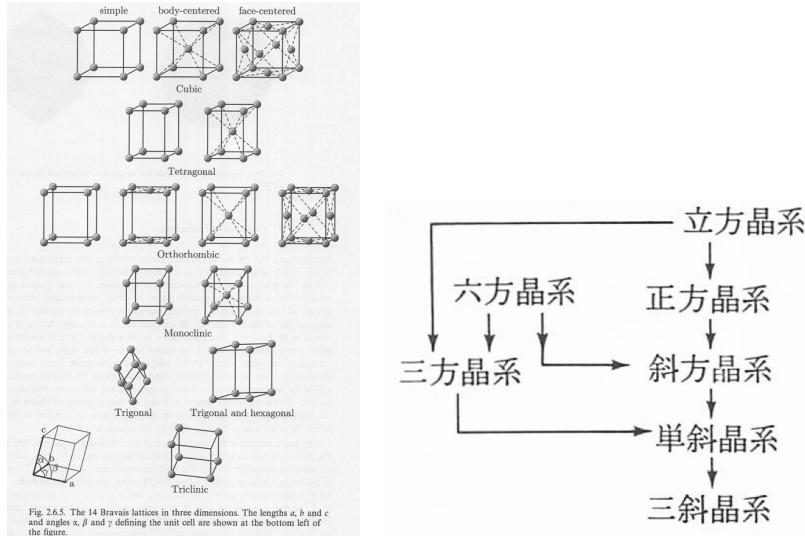


図 1.5 チェイキン著「Principles of Condensed Matter Physics」より。右図はアシュクロフト・マーミンより。

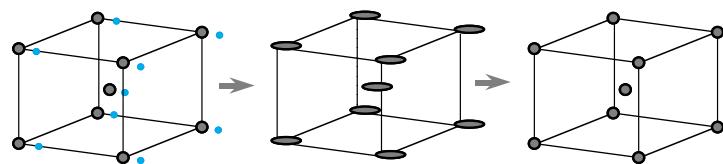
を水平面での切り口を正方形から長方形に落とせば斜方晶に落ちる。こうした系統図が図1.5に与えられている。

*1 尚、14はブラベーが最初に正しく数え上げたとされる。

ブラベー格子に関してキチンと考えると内容は深いが、例えば、岩波数学辞典が詳しい。また、今野「物質の対称性と群論」も比較的詳しいが、そこでは例えれば、以下のようないくつかの演習問題が提起されている：「なぜ、体心単斜格子が存在しないのか？(問題1.5参照)」、「なぜ、面心正方格子が存在しないのか？(問題1.7参照)」。

1.1.3 空間群による結晶構造の分類

ブラベー格子の格子点は「点」であって、大きさを持たない球対称なものである。この点に任意の対称性を持った基本構造を付随させたとき、同じように並進や回転で自分自身に重なりうるかというバリエーションは更に増えるだろう。具体的なイメージとしては、ブラベー格子の格子点が楕円体になったような場合、色々とバリエーションが出て来るだろうというわけである。下表に示したように、点対称性での分類/点群では7晶系が32に



増え、「14 ブラベー格子」は「**230 の空間群**」に増える。もう少し具体的に述べると、32

表 7・1
ブラベー格子と結晶構造の点群と空間群

	ブラベー格子 (単位構造が球対称である。)	結晶構造 (単位構造が任意の対称性をもつ。)
点群の数	7 (“ 7 個の結晶系 ”)	32 (“ 32 個の結晶点群 ”)
空間群の数	14 (“ 14 個のブラベー格子 ”)	230 (“ 230 個の空間群 ”)

図 1.6 アシュクロフト・マーミン・7章より

種の点群操作というのは以下のように分類されている：例えば、図1.7に赤字で示されている立方晶については、「ブラベー格子が球対称性を失ったときには更に分かれて区別されるもの」として T、Th、O、Td、Oh の 5 種に分岐する。fig fig

1.1.4 基本格子と慣用格子

理論的にはブラベー格子や空間群で結晶構造が分類されるから、この枠組みに整合する結晶格子の規定法が採用されるべきだが、歴史的な慣用もあって「慣用格子」の使用が混

Triclinic	C1, Ci
Monoclinic	C2, C1h, C2h
Orthorhombic	D2, C2v, D2h
Tetrahedra	C4, S2, C4h, D4, C4v, D2d, D4h
Cubic	T, Th, O, Td, Oh
Rhombohedral	C3, S6, D3, C3v, D3d
Hexagona	C6, C3h, C6h, D6, C6v, D3h, D6h

表 7・2
対称性として 5 個の立方結晶点群をもつ各立体^a

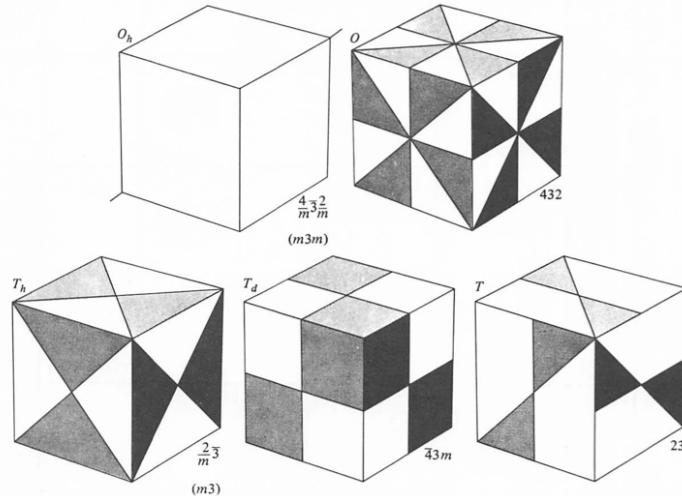


図 1.7 アシュクロフト・マーミン・7 章より

在する。例えば、立方晶の体心立方や面心立方に対しては下図のように、慣用格子の方が「立方晶」としてしつくり来るが、基本格子の取り方は必ずしも素人に馴染みのあるものではない。面心立方格子の場合、3 つの基本ベクトルは下図のように採られる：

1.2 逆格子

固体周期系の記述では、ブラベー格子の基本格子ベクトル $\{\vec{a}_j\}_{j=1}^3$ に対して、

$$\vec{R}(n_1, n_2, n_3) = \sum_j n_j \cdot \vec{a}_j \quad (1.1)$$

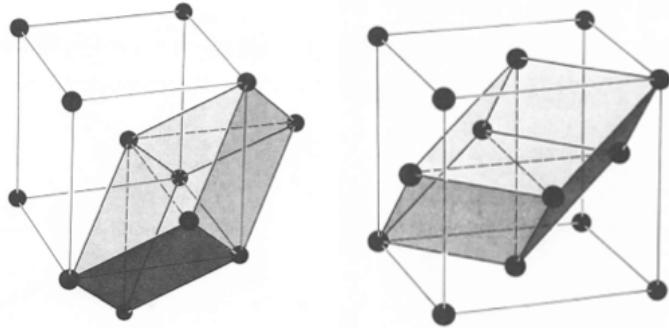


図 1.8 アシュクロフト・マーミン 4 章より

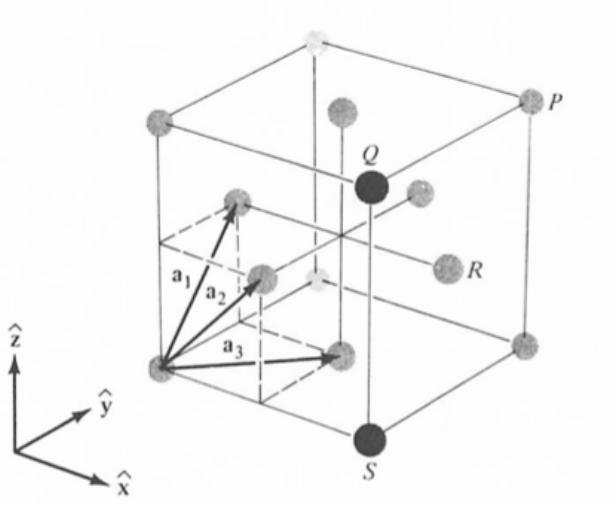


図 1.9 アシュクロフト・マーミン 4 章より

なる格子点で並進を記述出来ることとなった。固体周期系での電荷密度などを考えれば、これらは単位胞の基本周期を持った周期関数だから、

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r}) \quad (1.2)$$

であって、何らかのフーリエ展開で

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} F_{\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (1.3)$$

と書けそうである。ところで、フーリエ展開では「元の空間での周期性」は「波数の分布」に反映された：時間領域のフーリエ展開なら $\exp[j\omega t]$ において $\omega = 2\pi n/T$ として元の周期 T が反映され、空間領域でのフーリエ変換ならば $\exp[ikx]$ において $k = 2\pi n/L$ として元の周期 L が反映された。したがって (1.3) においても、位相因子に入り込む \vec{G} が

何らかの形で、元の周期構造である $\{\vec{a}_j\}_{j=1}^3$ の情報を反映するはずであろう。結論を先に述べれば \vec{G} は、所与の基本格子ベクトル $\{\vec{a}_j\}$ に対して、

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (1.4)$$

として構成される $\{\vec{b}_j\}_{j=1}^3$ を使った格子点

$$\vec{G} \in \left\{ \sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{b}_{\alpha} \right\}_{\{m_{\alpha}\}}$$

に限定されることになる。 $\{\vec{b}_j\}_{j=1}^3$ を「 $\{\vec{a}_j\}$ に対する逆格子」と呼ぶ。以下、此の事について順を追って述べていく。

1.2.1 空間領域でのフーリエ展開/復習

$$\psi(x + L) = \psi(x)$$

なる周期関数に対してフーリエ展開の胆は、空間の周期インターバル $x = [0, L]$ を位相角の一廻り $\theta = [0, 2\pi]$ と捉えて表現する事である。

$$\theta(x) = \frac{2\pi}{L}x$$

は確かに $x = [0, L]$ を $\theta = [0, 2\pi]$ に射影し「 L だけ進むと一廻りして同じ事の繰り返し」となる。すなわち、

$$\psi(x) \sim \begin{pmatrix} \sin \theta(x) \\ \cos \theta(x) \end{pmatrix} \sim \exp[i\theta(x)]$$

をイメージし、 $x = [0, L]$ で一廻りするのは、 n を整数として $\theta = [0, 2\pi n]$ もそうであるから、

$$\theta_n(x) = \frac{2\pi n}{L}x$$

を使って、

$$\psi(x) \sim \{\exp[i\theta_n(x)]\}_n$$

と考えて、一般に重ね合わせを探って、

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \sum_n \psi_n \exp[i\theta_n(x)] \\ &= \sum_n \psi_n \exp\left[i\frac{2\pi n}{L}x\right] \\ &= \sum_n \psi_n \exp[n \times ik_0 x],\end{aligned}$$

但し、

$$k_0 = \frac{2\pi}{L}$$

とするのであった。

$$\psi_n = \frac{\tilde{\psi}_n}{L} = \frac{\bar{\psi}_n}{\sqrt{L}}$$

といった色々なコンベンションや $\psi(x) \rightarrow \psi_n$ の逆変換については措く。 k_0 を波数と呼ぶが、

$$\theta_n(x) = nk_0 \cdot x = n \frac{2\pi}{L} x$$

において、

$$\begin{aligned}\theta_n(x+L) &= nk_0 \cdot (x+L) = nk_0 \cdot x + nk_0 \cdot L \\ &= nk_0 \cdot x + n \frac{2\pi}{L} \cdot L = nk_0 \cdot x + 2\pi n\end{aligned}$$

となり「周期分の並進 L 」に呼応する余剰因子が位相角にして $2\pi n$ を与えるように作り込まれている構造が胆である。

1.2.2 3次元空間へのフーリエ展開の拡張/復習

3次元空間中で、 x, y, z の各方向に周期を持つ

$$\psi(\vec{r} + n_x L_x \vec{e}_x + n_y L_y \vec{e}_y + n_z L_z \vec{e}_z) = \psi(\vec{r}) \quad (1.5)$$

という関数に対しては、各方向への周期に対するフーリエ展開を重ねて、

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}) &= \frac{1}{L_x} \sum_{k_x} \exp[i k_x x] \frac{1}{L_y} \sum_{k_y} \exp[i k_y y] \frac{1}{L_z} \sum_{k_z} \exp[i k_z z] \cdot \tilde{\psi}_{k_x, k_y, k_z} \\ &= \frac{1}{L_x L_y L_z} \sum_{k_x, k_y, k_z} \tilde{\psi}_{k_x, k_y, k_z} \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \tilde{\psi}_{\vec{k}} \exp[i \vec{k} \cdot \vec{r}]\end{aligned}$$

として一般化できる。波数は、

$$\vec{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z = \sum_{\alpha} k_{\alpha} \vec{e}_{\alpha} ,$$

$$k_{\alpha} = m_{\alpha} \times k_{\alpha}^0 = m_{\alpha} \times \frac{2\pi}{L_{\alpha}} \quad (1.6)$$

という波数ベクトルとなる。この事を、「並進分から来る位相因子の余剰」という観点で眺め直すと、 $\psi(\vec{r}) \sim \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}]$ に対して、

$$\begin{aligned} & \psi(\vec{r} + n_x L_x \vec{e}_x + n_y L_y \vec{e}_y + n_z L_z \vec{e}_z) \\ & \sim \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r} + n_x L_x \vec{e}_x + n_y L_y \vec{e}_y + n_z L_z \vec{e}_z)] \\ & = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \exp[i\vec{k} \cdot (n_x L_x \vec{e}_x + n_y L_y \vec{e}_y + n_z L_z \vec{e}_z)] \end{aligned} \quad (1.7)$$

の青字部分が余剰因子となるが、(1.6) のように作り込まれた波数ベクトル

$$\vec{k} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \frac{2\pi}{L_{\alpha}} \vec{e}_{\alpha}$$

は、この余剰因子に対して、

$$\begin{aligned} & \exp[i\vec{k} \cdot (n_x L_x \vec{e}_x + n_y L_y \vec{e}_y + n_z L_z \vec{e}_z)] \\ & = \exp\left[i \sum_{\alpha} m_{\alpha} \frac{2\pi}{L_{\alpha}} \vec{e}_{\alpha} \cdot \sum_{\beta} n_{\beta} L_{\beta} \vec{e}_{\beta}\right] = \exp\left[i \sum_{\alpha, \beta} \frac{2\pi}{L_{\alpha}} m_{\alpha} n_{\beta} L_{\beta} \vec{e}_{\beta} \vec{e}_{\alpha}\right] \\ & = \exp\left[i \sum_{\alpha, \beta} \frac{2\pi}{L_{\alpha}} m_{\alpha} n_{\beta} L_{\beta} \delta_{\alpha \beta}\right] = \exp\left[i \sum_{\alpha} \frac{2\pi}{L_{\alpha}} m_{\alpha} n_{\alpha} L_{\alpha}\right] \\ & = \exp\left[i 2\pi \sum_{\alpha} m_{\alpha} n_{\alpha}\right] \end{aligned}$$

と効くので、上記青字部分は整数となり、

$$\begin{aligned} & \psi(\vec{r} + n_x L_x \vec{e}_x + n_y L_y \vec{e}_y + n_z L_z \vec{e}_z) \\ & \sim \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \exp[i\vec{k} \cdot (n_x L_x \vec{e}_x + n_y L_y \vec{e}_y + n_z L_z \vec{e}_z)] \\ & = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \exp\left[i 2\pi \sum_{\alpha} n_{\alpha} m_{\alpha}\right] = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \sim \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

として結局、周期分の不定性となって効かず、此を以て (1.5) の周期性が担保される事が分かる。

1.2.3 斜行格子に対する周期関数と逆格子

(1.5) の並進性は直交格子に関するものであった事に再度、注意しておく。一般的な固体周期系では、その周期性はブラベー格子で規定され、図 1.10 のような基本格子ベクトル $\{\vec{a}_j\}$ で規定される斜行格子

$$\vec{R}(n_1, n_2, n_3) = \sum_j n_j \cdot \vec{a}_j \quad (1.8)$$

に関する並進対称性

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r}) \quad (1.9)$$

を数理表現したいという問題になる。直交格子と同じ議論に沿って話を展開すれば、

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} F_{\vec{G}} \cdot \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$$

とフーリエ展開されて表現されるとき、展開に関わる $\{\vec{G}\}$ は、並進に伴う余剰因子

$$\exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] = \exp[i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})] \sim \exp[i\vec{G} \cdot \vec{R}]$$

が $\exp[i\vec{G} \cdot \vec{R}] = \exp[i \cdot 2\pi M]$ となるように離散点を取る事が要請される。そこで、今、

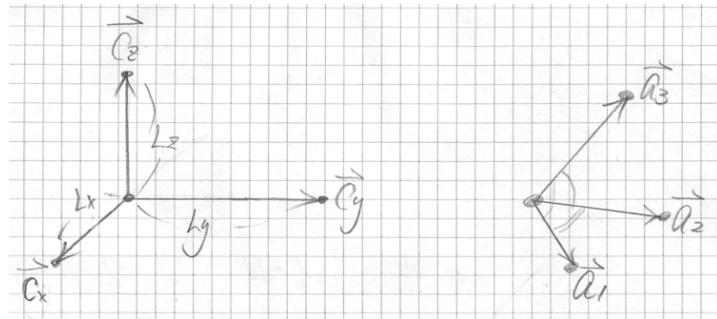


図 1.10 斜行格子の基本格子ベクトル

\vec{G} が

$$\vec{G} \in \left\{ \sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{b}_{\alpha} \right\}_{\{m_{\alpha}\} \in \mathcal{N}}$$

という格子構造をとっていると仮定して、この逆空間での基本ベクトルで、位相角での余剰因子 $\vec{G} \cdot \vec{R} = \sum_{\alpha, \beta} m_{\alpha} \vec{b}_{\alpha} n_{\beta} \vec{a}_{\beta} = \sum_{\alpha, \beta} m_{\alpha} n_{\beta} (\vec{b}_{\alpha} \cdot \vec{a}_{\beta})$ がどのような条件を満たすべきか

を考えてみる。 $\vec{G} \cdot \vec{R}$ を評価すると、

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = \sum_{\alpha, \beta} m_\alpha \vec{b}_\alpha n_\beta \vec{a}_\beta = \sum_{\alpha, \beta} m_\alpha n_\beta (\vec{b}_\alpha \cdot \vec{a}_\beta)$$

となるが、

$$\vec{b}_l \cdot \vec{a}_j = 2\pi \cdot \delta_{lj} \quad (1.10)$$

となるような $\{\vec{b}_l\}$ を選べば、

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = \sum_{\alpha, \beta} m_\alpha n_\beta (\vec{b}_\alpha \cdot \vec{a}_\beta) = \sum_{\alpha, \beta} m_\alpha n_\beta (2\pi \delta_{\alpha\beta}) = 2\pi \sum_\alpha m_\alpha n_\alpha$$

となり、確かに $\exp [i\vec{G} \cdot \vec{R}] = \exp [i \cdot 2\pi M]$ とする事が出来る。(1.10) を満たすような $\{\vec{b}_l\}$ は、外積の性質を思い出せば、以下のように構成出来る：「 \vec{b}_1 は \vec{a}_2, \vec{a}_3 に直交するように作りたいので、 $\vec{b}_1 = A(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ と置く事が出来て、これと \vec{a}_1 との内積をとったときに 2π となるように定数 A を選べばよいのだから、

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 &= A \cdot \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \stackrel{!}{=} 2\pi \\ \therefore A &= \frac{2\pi}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \end{aligned}$$

となって、

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (1.11)$$

となる。他も全てまとめて、

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{\Omega} \varepsilon_{ijk} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)$$

と書ける^{*2}。これで冒頭の結論を引き出すことが出来た。

幾つかの典型的なブラベー格子に対して、その逆格子を実際に導いておくことは教育的である。例えば、一辺が a の慣用立方単位格子の面心立方ブラベー格子の逆格子は、一辺が $\frac{4\pi}{a}$ の慣用立方単位格子の体心立方格子である。

^{*2} Ω は単位胞の体積。

1.2.4 ユニットセルとシミュレーションセル*

例えば、固体周期系での電荷密度は結晶単位胞の周期性を持つので、その逆格子ベクトルで

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$$

とフーリエ展開される。尚、波動関数は、1波長が結晶周期複数に亘る事があるので、これには該当しない。波動関数について単位胞の N 倍に亘る長波長モードを考えよう。現実の固体周期系は、単位胞が無限個に連なっているから、 $N \rightarrow \infty$ までのモードが存在して良いが、シミュレーションでは、無限の連なりは記述出来ないから、 N を或る程度大きく採って、有限の N で一廻りするものと仮定して計算する（ボルン・フォン・カルマンの周期境界条件）。これは、単位胞 $N \times N \times N$ 個分のシミュレーションセルを考え、波動関数には、その波長までのモードのみを考慮する近似を設定する事に相当する（この際、系はシミュレーションセルが無限に連なっていることに注意）。この場合、波動関数はシミュレーションセルに関する周期性を持つ事になるから、その逆格子を \vec{G}_S として、

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}_S} \psi_{\vec{G}_S} \exp[i\vec{G}_S \cdot \vec{r}]$$

となる。ここで(1.11)より、逆格子の格子定数は原格子の逆数オーダーになる事に注意すると、シミュレーションセルの逆格子は、ユニットセルの逆格子よりも「細かい目」を持つ事に気付く。この事については後に、また触れる。尚、金属の場合には、波動関数の位相の記憶が長距離に及ぶので、長波長モードのトリミングが比較的問題となる。これについても後述する。

第 2 章

固有値問題の構造

この章では「線形演算子の固有値問題」と「行列の固有値問題」とが基底関数展開を通じて関連付くことを確認し、次いで対角化という手続きが何に動機づけられているものなのかを復習する。多次元空間の基底について、射影操作による相互の混成を分離すべく、対角化基底で展開し直すという動機付けに沿って、「縮退が生じた場合、その部分空間を更に分離するにはどうするか?」という観点から、今後、電子状態計算が扱う固有値問題の背後にある動機付けについて解説を行う。

2.1 固有値問題の縮退構造

2.1.1 線形演算子の固有値問題

今、微分方程式など線形演算子に対する固有値問題

$$\hat{H} \cdot \psi(\vec{r}) = E \cdot \psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

に対して、

$$\psi(\vec{r}) = \sum_l c_l \cdot \chi_l(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \vdots \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

と規格直交系

$$\langle \chi_l(\vec{r}) | \chi_m(\vec{r}) \rangle = \delta_{lm} \quad (2.3)$$

で固有関数展開する。

$$(LHS) = \sum_l c_l \cdot \hat{H} \cdot \chi_l(\vec{r}) , \quad (RHS) = \sum_l c_l \cdot E \cdot \chi_l(\vec{r}) \quad (2.4)$$

より、

$$\sum_l c_l \cdot \hat{H} \cdot \chi_l (\vec{r}) = \sum_l c_l \cdot E \cdot \chi_l (\vec{r}) \quad (2.5)$$

で、左から $\langle \chi_m (\vec{r}) |$ を作用させ、

$$\begin{aligned} \langle \chi_m (\vec{r}) | \sum_l c_l \cdot \hat{H} \cdot \chi_l (\vec{r}) \rangle &= \langle \chi_m (\vec{r}) | \sum_l c_l \cdot E \cdot \chi_l (\vec{r}) \rangle , \\ \therefore \sum_l c_l \cdot \langle \chi_m (\vec{r}) | \hat{H} | \chi_l (\vec{r}) \rangle &= c_m E \end{aligned} \quad (2.6)$$

となるが、これは、

$$\begin{pmatrix} & \{H_{ij}\} & \\ \vdots & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_i \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_i \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix} ,$$

$$H_{ij} = \langle \chi_i (\vec{r}) | \hat{H} | \chi_j (\vec{r}) \rangle \quad (2.7)$$

なる線形代数での固有値方程式の形で書ける。すなわち、線形演算子に対する固有値問題を解く事と、線形代数の固有値問題を解くことは等価である。(2.7) の解として、非零の有意な解に対しては、

$$\det \{H_{ij} - E \cdot \delta_{ij}\} = 0$$

が立つので、固有値 E に関しての N 次方程式を解いて、 N 個の（固有値、固有ベクトル）のセットを得るというのが問題構造のイメージになる（実際には N は ∞ なので、あくまでもイメージ）。この方程式を永年方程式と呼ぶ。解となるセットが

$$\{E_0, \psi_0 (\vec{r})\}, \{E_1, \psi_1 (\vec{r})\}, \dots, \{E_n, \psi_n (\vec{r})\}, \dots \quad (2.8)$$

と解けたとして、これが固有値構造を与える。

2.1.2 非対角要素と状態間の遷移

直交条件

$$\langle \chi_l (\vec{r}) | \chi_m (\vec{r}) \rangle = \delta_{lm} \quad (2.9)$$

は「状態 m と l との間に重なりがない」と訓ずる。このとき非対角要素

$$H_{lm} = \langle \chi_l (\vec{r}) | \hat{H} | \chi_m (\vec{r}) \rangle \quad (2.10)$$

が非零である事は、どのように訓ぜられるか考えてみると、「状態 m の \hat{H} による射影先」 $\hat{H} | \chi_m \rangle$ が「状態 l の成分を含む」と訓ぜられる。したがって、 (l, m) の非対角要素 H_{lm} は「演算子 \hat{H} を介しての状態 l , m 間の遷移要素」と訓ぜられる。

2.1.3 対角化・スペクトル分解

状態を

$$\psi(\vec{r}) = \sum_l c_l \cdot \chi_l(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \vdots \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

と展開表記する気持ちというのは、各固有関数に対する重みのセットとして把握する事に相当する。ところが、これで $\hat{H} \cdot \psi(\vec{r}) = E \cdot \psi(\vec{r})$ の固有値問題を考えようすると、

$$(LHS) = \hat{H} \cdot \psi(\vec{r}) = \sum_l c_l \cdot \hat{H} \cdot \chi_l(\vec{r})$$

となり、

$$\hat{H} \cdot \chi_l(\vec{r}) = \sum_m b_m \cdot \chi_m(\vec{r})$$

と改めて展開して…という風に、演算子 \hat{H} の作用で各スロットへの重み付けに積み替えという混線が生じて見通しが悪い(→図 2.1)。一度、固有ベクトルが求まった暁には、

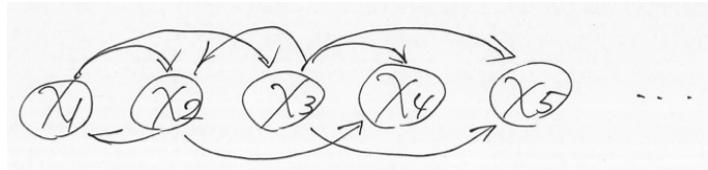


図 2.1 線形演算子により基底間で混線が生じる。

(2.11) の代わりに、

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n d_n \cdot \psi_n(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \vdots \\ d_j \\ \vdots \end{pmatrix}$$

という固有関数での展開を採用すれば、

$$(LHS) = \hat{H} \cdot \psi(\vec{r}) = \sum_n d_n \cdot \hat{H} \cdot \psi_n(\vec{r}) = \sum_n d_n \cdot E_n \cdot \psi_n(\vec{r})$$

となり、 $\hat{H} \cdot \psi_n(\vec{r}) \propto \psi_n(\vec{r})$ 故に、重み付けの積み替えがなく混線が生じない(→図 2.2)。そこで「線形演算子に対しては、固有状態を求めておいて、以降は、一般の状態を固有状

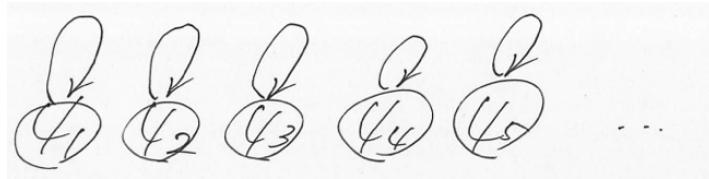


図 2.2 対角化基底間は線形演算で自分自身に移されるため、混線は生じない。

態で展開することで、各スロット間の混線を避け、分離して議論する」というのが、線形代数において学んだ対角化手続きの根本思想である。実際、

$$\begin{aligned}\hat{H} \cdot P &= \hat{H} \cdot (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \\ &= (E_1\psi_1, E_2\psi_2, \dots, E_N\psi_N) \\ &= (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \cdots \\ 0 & E_2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ & & & E_N \end{pmatrix} \\ &= P \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \cdots \\ 0 & E_2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ & & & E_N \end{pmatrix}\end{aligned}$$

として、

$$P^{-1}\hat{H} \cdot P = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \cdots \\ 0 & E_2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ & & & E_N \end{pmatrix} = \text{diag } \{E_j\}$$

と対角化される。対角化された行列というのは、「各スロット間が分離されていて、混じりがない事」を意味し、非対角要素とは、各スロット間の交わりを意味する事に留意せよ。その上で「対角化」という言葉の意味、すなわち、展開基底の取り替えによって、スロット間の混じりをなくして分離するという意味を再確認しておくこと。

※追記；関数空間論への意識導入

微分方程式の固有値問題を N 次元行列の構造に落とし込んで、線形代数の手続きとの類推で議論を進めている。実際には N は無限大なので、数学的には熟慮は必要である。結論から言えば、固体物理や分子科学が扱う、束縛状態に対する量子力学の固有値問題については、線形代数の手続きとの類推で話を進めてほぼ問題が無い。そこでは、線形空間の元に対して、距離や内積を適宜、導入していく事で、無限次元であっても基底への射影

や内積、角度といった幾何的概念が well defined となる事が保証されている（「ヒルベルト空間として扱える」という）。フォンノイマンや加藤敏夫といった仕事が、こうした問題を扱っていて、例えば「量子力学の数理」とか、そういう題材を扱う著書が、その基礎付けを議論する分野に相当する。最も一般的な線形空間という枠組みに対して、ノルム空間、内積空間、バナッハ空間などと限定していき、ヒルベルト空間に至っては幾何構造の類推が効く空間とされる。

2.1.4 ジョルダン標準形

ところで固有値の対角化問題では、固有値が縮退した場合、その縮退度分だけの独立な固有ベクトルをどう準備するかという問題に見舞われる。今、二本の固有ベクトル

$$\hat{A} \cdot \vec{v}_\mu = \mu \cdot \vec{v}_\mu , \quad \hat{A} \cdot \vec{v}_\lambda = \lambda \cdot \vec{v}_\lambda \quad (2.12)$$

が $\lambda \rightarrow \mu$ で縮退するとして、 \vec{v}_μ を本家として此の状況を取り扱ってみよう。 $(\vec{v}_\mu, \vec{v}_\lambda)$ で元々、2次元分の空間を張ることが出来ていた。その2本の基底を得るための情報が(2.12)式である。ところが $\lambda \rightarrow \mu$ の縮退によって、(2.12)式は一本の方程式になってしまい、1本分の情報しかとれなくなってしまうから、もう一本をどう決めるか？という問題に遭遇する。今、

$$\vec{v}' = \lim_{\lambda \rightarrow \mu} \left(\frac{\vec{v}_\lambda - \vec{v}_\mu}{\lambda - \mu} \right) \quad (2.13)$$

は本家 \vec{v}_μ に直交し（差ベクトルの方向を考えよ）、また元々、 $(\vec{v}_\mu, \vec{v}_\lambda)$ で張られる2次元空間中に存在するという事に気づくと、これをもう一本目に取るのが自然な選択であろう。対角化を議論するには、固有ベクトルを並べた

$$P = (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N)$$

に対し、

$$\begin{aligned} \hat{A} \cdot P &= \hat{A} \cdot (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) \\ &= (\lambda_1 \vec{v}_1, \lambda_2 \vec{v}_2, \dots, \lambda_N \vec{v}_N) \\ &= (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & & \\ 0 & \lambda_2 & & & \\ \vdots & & \ddots & & \\ & & & & \lambda_N \end{pmatrix} \\ &= P \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & & \\ 0 & \lambda_2 & & & \\ \vdots & & \ddots & & \\ & & & & \lambda_N \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.14)$$

として対角化を考えた事を思い出し、今回の場合には、(2.13) 式の \vec{v}' で

$$\hat{A} \cdot (\dots, \vec{v}_j, \vec{v}'_j, \dots) \quad (2.15)$$

の評価をしたいので、まず、 $\hat{A} \cdot \vec{v}'$ がどうなるかを考える：

$$\begin{aligned} \hat{A} \cdot \vec{v}' &\sim \hat{A} \cdot \left(\frac{\vec{v}_\lambda - \vec{v}_\mu}{\lambda - \mu} \right) = \left(\frac{\lambda \vec{v}_\lambda - \mu \vec{v}_\mu}{\lambda - \mu} \right) \\ &= \left(\frac{\lambda \vec{v}_\lambda - \mu \vec{v}_\lambda - \mu \vec{v}_\mu + \mu \vec{v}_\lambda}{\lambda - \mu} \right) \\ &= \left(\frac{(\lambda - \mu) \vec{v}_\lambda + \mu (\vec{v}_\lambda - \vec{v}_\mu)}{\lambda - \mu} \right) \\ &= \left(\vec{v}_\lambda + \mu \frac{\vec{v}_\lambda - \vec{v}_\mu}{\lambda - \mu} \right) \end{aligned} \quad (2.16)$$

となるので、結局、

$$\hat{A} \cdot \vec{v}' = \vec{v} + \mu \vec{v}' \quad (2.17)$$

となる。一般的な記法では、

$$\hat{A} \cdot \vec{v}'_j = \vec{v}_j + \lambda_j \vec{v}'_j \quad (2.18)$$

となるから、

$$\begin{aligned} \hat{A} \cdot (\dots, \vec{v}_j, \vec{v}'_j, \dots) &= (\dots, \lambda_j \vec{v}_j, (\vec{v}_j + \lambda_j \vec{v}'_j), \dots) \\ &= (\dots, \vec{v}_j, \vec{v}'_j, \dots) \begin{pmatrix} \ddots & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda_j & 1 \\ \vdots & & \lambda_j \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \\ &= P \begin{pmatrix} \ddots & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda_j & 1 \\ \vdots & & \lambda_j \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.19)$$

として、固有値が縮退した場合の、(2.14) に対応する表式が得られる。

以上まとめると、縮退した固有値 λ_j に対しては、1 本目の固有ベクトルを

$$\hat{A} \cdot \vec{v}_j = \lambda_j \cdot \vec{v}_j \quad (2.20)$$

から $\vec{v}_j^{(1)} = \vec{v}_j$ と定め、これを元手に、もう 1 本目のベクトル $\vec{v}_j^{(2)} = \vec{v}'_j$ を

$$\hat{A} \cdot \vec{v}'_j = \lambda_j \vec{v}'_j + \vec{v}_j \quad (2.21)$$

から定めれば、(2.19) の形の上帯行列の形で対角化される。縮退部分に関する上帯行列をジョルダン細胞と呼ぶ。3重縮退以上についても、今度は \vec{v}'_j に対して、それに直交する \vec{v}''_j を考えれば良く、

$$\begin{aligned}\hat{A} \cdot \vec{v}_j^{(1)} &= \lambda_j \cdot \vec{v}_j^{(1)} \\ \hat{A} \cdot \vec{v}_j^{(2)} &= \lambda_j \cdot \vec{v}_j^{(2)} + \vec{v}_j^{(1)} \\ \hat{A} \cdot \vec{v}_j^{(3)} &= \lambda_j \cdot \vec{v}_j^{(3)} + \vec{v}_j^{(2)} \\ &\dots\end{aligned}\tag{2.22}$$

と順次決めていけばよい。これは、元々、 $(\vec{v}_j^{(1)}, \vec{v}_j^{(2)}, \vec{v}_j^{(3)})$ の3本で張られる3次元空間に対して、

$$\hat{A} \begin{pmatrix} v_j^{(1)} \\ v_j^{(2)} \\ v_j^{(3)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_j & 0 & 0 \\ 1 & \lambda_j & 0 \\ 0 & 1 & \lambda_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_j^{(1)} \\ v_j^{(2)} \\ v_j^{(3)} \end{pmatrix} = D^T \begin{pmatrix} v_j^{(1)} \\ v_j^{(2)} \\ v_j^{(3)} \end{pmatrix}$$

と「互いに混じり合う」事に相当し、ジョルダン細胞は上記の転置から

$$D = \begin{pmatrix} \lambda_j & 1 & 0 \\ 0 & \lambda_j & 1 \\ 0 & 0 & \lambda_j \end{pmatrix}$$

決まる。

対角化における非対角要素の議論を思い出すと、 r 重に縮退している場合には、 r 個のスロット間にジョルダン細胞の非対角要素を介した混じりが残ることが分かる。「物質の電子状態計算～束縛状態の固有値問題」においては一般に、図2.3のように、状態は幾つかの、互いに混じりのないブロックにブロック対角化される。この構造を把握し、各状態間の移り変わりといった言葉で物質の応答を議論するのが電子状態計算と呼ばれるものになる。



図 2.3 縮退状態は縮重度だけの次元を持ったブロックとなる。

2.2 対称性による固有状態の分類

2.2.1 問題の設定

そもそも、なぜエネルギー準位に関する固有値問題

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n \quad (2.23)$$

を考えたいのであろうか？この固有値問題を解いて系の取り得るエネルギー準位を求めるという事もあるが、それだけの世界観だと、ここから先、延々と固有状態の方に着目して議論を展開していく際、動機付けを見失って話が億劫になってしまふ。量子ダイナミクスの問題では $\exp[i\hat{H}t]$ 、統計力学の問題では $\exp[-\beta\hat{H}]$ といった演算子に対して、 $\exp[i\hat{H}t]|\psi\rangle$ の射影演算を議論する場合が多く、その際には自然と、

$$|\psi\rangle = \sum_n d_n |\phi_n\rangle$$

という固有状態展開を用いるのが見通しがよいからである。「見通しがよい」というのは、 $\exp[i\hat{H}t]$ を乗じていく量子ダイナミクスに対して、図 2.2 のように基底間で混線が生じないという意味である。

ところでもし (2.23) の固有値構造に縮退があり、図 2.3 のように 2 次元以上で混線を残した部分空間が残っていた場合にはどうすればいいだろうか？素朴に思いつくのは「各部分空間内で更に何かの射影演算に対する対角化を行って分離すればいい」といった所だろう。今、ある準位 n が r 重に縮重していたとして、その r 次元の基底を仮に $\{\left| \phi_n^{(j)} \right\rangle\}_{j=1}^r$ と書こう。この基底に対してハミルトン演算子は

$$\hat{H} \left| \phi_n^{(j)} \right\rangle = \sum_{j'=1}^r h_{j'} \left| \phi_n^{(j')} \right\rangle$$

と作用して相互に混成をもたらすのであるが、これとは別の演算子 \hat{L} があって、

$$\hat{L} \left| \phi_n^{(j)} \right\rangle = l_j \left| \phi_n^{(j)} \right\rangle \quad (2.24)$$

と対角化するようなものがあるとすれば見通しがよい。つまり「 r 重に縮退した互いに絡み合った状態」というのは気持ち悪いので、その絡み合いを「この視点 \hat{L} で見ればキチンと分離・分類できますよ」という素性を掴みたい訳である。この際、そのような見通しを与える演算子 \hat{L} は (2.24) のように、準位 n の部分空間の元を、同じ部分空間に移す「準位 n を飛び出さない」演算子である必要がある。次節に述べるのは、この事を保証する条件が $[\hat{H}, \hat{L}] = 0$ という交換関係を満たす演算子であるという事である。

2.2.2 対称性と交換関係

n 準位に確定した状態、すなわち、

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n \quad (2.25)$$

を満たす n 準位目の固有関数 ϕ_n を考察の対象としよう。この固有関数に対する操作 $\hat{L}\phi_n \neq \phi_n$ を考える。操作としては、具体的には「 x と y を入れ替える」とか「並進を掛ける」といった操作を念頭に置くとよい。このとき、(2.23) 式に左から \hat{L} を作用させ、

$$\hat{L} \cdot \hat{H} \cdot \phi_n = \hat{L} \cdot E_n \phi_n \quad (2.26)$$

とし、

$$\begin{aligned} (RHS) &= E_n (\hat{L}\phi_n) \\ (LHS) &= \hat{L} \cdot \hat{H} \cdot \phi_n = \hat{L} \cdot \hat{H} \cdot \hat{L}^{-1} \hat{L}\phi_n = \hat{L}\hat{H}\hat{L}^{-1} (\hat{L}\phi_n) \end{aligned} \quad (2.27)$$

より、

$$\hat{L}\hat{H}\hat{L}^{-1} (\hat{L}\phi_n) = E_n (\hat{L}\phi_n) \quad (2.28)$$

を得るが、ここでもし、

$$\hat{L}\hat{H}\hat{L}^{-1} = \hat{H} \quad (2.29)$$

であれば、

$$\hat{H} (\hat{L}\phi_n) = E_n (\hat{L}\phi_n)$$

となるから、これは、 $\hat{L}\phi_n \neq \phi_n$ が ϕ_n と同じエネルギー準位 n に属する事を意味する。これは「対称操作 \hat{L} によって、ハミルトニアン \hat{H} の固有値エネルギーが変化しない」ということだから、 \hat{H} は \hat{L} とは無関係といえる。このことは「ハミルトニアンは操作 \hat{L} に対して不变」→「ハミルトニアンは \hat{L} で規定される操作に対して対称性を持つ」と表現される。したがって「ハミルトニアンが操作 \hat{L} に関する対称性」を持つ場合には、(2.29) より

$$\hat{L}\hat{H} = \hat{H}\hat{L} \quad , \quad \therefore \hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L} = 0 \quad (2.30)$$

であり、交換子を

$$[\hat{H}, \hat{L}] := \hat{H}\hat{L} - \hat{L}\hat{H} \quad (2.31)$$

で定義すると、演算子間の交換関係

$$[\hat{H}, \hat{L}] = 0 \quad (2.32)$$

で「操作 \hat{L} に対するハミルトニアン \hat{H} の対称性」が記述出来る。ハミルトニアンと可換な操作は「対称操作」と呼べるものなので、以後、こう呼ぶ事にする。

2.2.3 対称操作による縮退の分類

$[\hat{H}, \hat{L}] = 0$ なる対称操作 \hat{L} に対して「 $\hat{L}\phi_n \neq \phi_n$ が ϕ_n と同じエネルギー準位 n に属する」というのは、準位 n が縮重していることを意味するが、この縮重を操作 \hat{L} の固有関数で仕分けする事が出来るだろう。

$$\hat{L}\phi_n = l \cdot \phi_n \quad (2.33)$$

に対して、その固有関数が

$$(l_1, \phi_{n,1}), (l_2, \phi_{n,2}), \dots, (l_K, \phi_{n,K}) \quad (2.34)$$

と求まったとする。操作 \hat{L} の固有値構造についても一般に縮退を許して、準位 n の縮重重度 r_n に対して $K \leq r_n$ とする。この固有関数系 $\{\phi_{n,l}\}$ を用いて、準位 n の確定した状態を

$$\phi_n = \sum_l c_{n,l} \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) \quad (2.35)$$

と展開して扱えば、対角化という意味で見通しがよい。一般の「エネルギー準位が確定していない状態」は、したがって、

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \sum_n d_n \cdot \phi_n(\vec{r}) = \sum_n d_n \cdot \sum_l c_{n,l} \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) \\ &= \sum_{n,l} \tilde{c}_{n,l} \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

と展開して扱うのが、状態の分類上、見通しがよい。この場合、解くべき問題は、

$$\hat{H} \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) = E_n \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) , \quad \hat{L} \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) = l \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) \quad (2.37)$$

である。 $\phi_{n,l}(\vec{r})$ を「 \hat{H} 、 \hat{L} を同時に対角化する固有関数」と呼ぶ。

2.3 群論へのつなぎ*

2.3.1 更に縮退を分類する

更に $K < r_n$ として、 $\hat{L} \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) = l \cdot \phi_{n,l}(\vec{r})$ にも縮退が残っているとする。この場合、ある (n, l) の確定した状態が $\left\{ \left| \phi_{n,l}^{(m)} \right\rangle \right\}_{m=1}^p$ で張られる p 次元空間として、

$$\hat{L} \left| \phi_{n,l}^{(m)} \right\rangle = \sum_{m'=1}^p \lambda_{m'} \left| \phi_{n,l}^{(m')} \right\rangle$$

と基底間で混成してしまうわけであるが、

$$\hat{M} \left| \phi_{n,l}^{(m)} \right\rangle = m \left| \phi_{n,l}^{(m)} \right\rangle \quad (2.38)$$

と \hat{M} に対して対角化されれば、 p 次元空間の素性を \hat{M} に対する分類で安心して把握することが出来る。

$$\langle \vec{r} | \phi_{n,l}^{(m)} \rangle = \phi_{n,l,m}(\vec{r})$$

と書く事にして、(2.38) 式の固有値・固有状態の解を

$$(m_1, \phi_{n,l,1}(\vec{r})), (m_2, \phi_{n,l,2}(\vec{r})), \dots \quad (2.39)$$

と得たとすれば、

$$\phi_{n,l}(\vec{r}) = \sum_l c_{n,l,m} \cdot \phi_{n,l,m}(\vec{r}) \quad (2.40)$$

と展開するのが分類上見通しの良い表示となる。解くべき問題は、

$$\begin{aligned} \hat{H} \cdot \phi_{n,l,m}(\vec{r}) &= E_n \cdot \phi_{n,l,m}(\vec{r}), \quad \hat{L} \cdot \phi_{n,l,m}(\vec{r}) = l \cdot \phi_{n,l,m}(\vec{r}), \\ \hat{M} \phi_{n,l,m}(\vec{r}) &= m \cdot \phi_{n,l,m}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.41)$$

となる。

勘の良い読者は気づくと思うが、 \hat{L} や \hat{M} と書いてているのは角運動量演算子に相当している。

2.3.2 表現基底

ある対称操作 \hat{L} についての固有値問題 $\hat{L}\phi_n = l \cdot \phi_n$ につき、 l の確定した状態 $\phi_{n,l}(\vec{r})$ が更に縮退を持っていて、 $\hat{L} \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) \neq \phi_{n,l}(\vec{r})$ だとする。このとき、この「 \hat{L} での縮退」が、 \hat{M} で完全に解かれるとして、その固有値解 (2.39) を使って、

$$\phi_{n,l}(\vec{r}) = \sum_l c_{n,l,m} \cdot \phi_{n,l,m}(\vec{r})$$

と展開したとき、

$$\hat{L} \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) = \sum_l c_{n,l,m} \cdot (\hat{L} \cdot \phi_{n,l,m}(\vec{r}))$$

となり、 $\hat{L} \cdot \phi_{n,l}(\vec{r}) \neq \phi_{n,l}(\vec{r})$ の変換性は、基底 $\{\phi_{n,l,m}(\vec{r})\}$ に対する変換性で規定される。そこで、

$$\hat{L} \cdot \phi_{n,l,m}(\vec{r}) = \sum_{m'} D_{mm'}^{(n,l)} \cdot \phi_{n,l,m'}(\vec{r})$$

と書くとき、 $D_{mm'}^{(n,l)}$ を「対称操作 \hat{L} に対する表現行列」と呼ぶ。そのサイズを「表現の次元」と呼ぶ（※線形代数の場合の議論と全く同じである事に注意）。状態 (n, l) に縮退がなければ、 $D_{mm'}^{(n,l)}$ の次元は 1×1 である。状態 (n, l) に縮退がある状況というのは、準位 (n, l) が確定した状態に操作 \hat{L} を施すと、準位 (n, l) を保ったまま、互いに移り変わる m と m' という独立な状態が存在する事を意味する。その縮重重度は状態 (n, l) 毎に異なる。例えば、対称操作として回転操作を考え、この操作に対しての対称性を持つ水素原子の系の固有状態として得られる s/p/d/f/... 軌道を考えると、3重縮退した p 軌道は回転操作に対して、 p_x , p_y , p_z の「3名のグループ」間で互いに入れ替わる。こういう状況を「回転の表現基底が3次元」という言い方をする。s 軌道は1次元の表現基底、d 軌道は5次元の表現基底である。

1次元表現の基底 → 非縮退波動関数

M 次元表現の基底 → M 重縮退の波動関数

という事がわかる。群論の言葉では、例えば孤立原子の場合、これは対称群として連續回転群を考えることが出来るが、良く知られた l 波の部分波 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は、連續回転群の $(2l + 1)$ 次元表現既約表現基底になっている。これについては後に詳述する。

2.3.3 スピン概説

To be written.

第3章

摂動

摂動法は変分法と並立する近似法で、相互作用による「非摂動状態からの擾乱」として其の影響を論じる枠組みであるが、単に近似テクニックという枠を超えて、非対角要素を介した仮想遷移や、縮退した状態のリフトといった、量子力学独特の物理描像を与える教育的に重要な事項となっている。「量子力学独特的」といったのは、よく見据えると、その本質は「現象が線形演算子モデルで記述されていること」にあり、量子であろうが古典であろうが、このようなモデリングを探る全ての現象について共通の数理である。

3.1 無縮退摂動論

ここでは「縮退のない場合の摂動相互作用を介した仮想遷移とエネルギー・シフト」という事を再度確認したい。固有値問題

$$\hat{H} \cdot \varphi_m = E_m \cdot \varphi_m$$

において、

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$

という摂動問題を考える。無摂動状態において、

$$\hat{H}_0 \varphi_m^{(0)} = E_m^{(0)} \cdot \varphi_m^{(0)}$$

であったとして、 $\lambda \rightarrow 0$ で無摂動状態に帰着するように、

$$\begin{aligned}\varphi_m &= \varphi_m^{(0)} + \lambda \varphi_m^{(1)} + \lambda^2 \varphi_m^{(2)} + \dots \\ E_m &= E_m^{(0)} + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots\end{aligned}$$

とおく。これらを元の固有値問題に代入すると、

$$\begin{aligned} & [\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'] \cdot [\varphi_m^{(0)} + \lambda \varphi_m^{(1)} + \lambda^2 \varphi_m^{(2)} + \dots] \\ &= [E_m^{(0)} + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots] \cdot [\varphi_m^{(0)} + \lambda \varphi_m^{(1)} + \lambda^2 \varphi_m^{(2)} + \dots] \end{aligned}$$

となり、 λ の1次、2次の等置から夫々、

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \lambda \varphi_m^{(1)} + \lambda \hat{H}' \varphi_m^{(0)} &= E_m^{(0)} \lambda \varphi_m^{(1)} + \lambda E_m^{(1)} \varphi_m^{(0)} \\ \hat{H}_0 \lambda^2 \varphi_m^{(2)} + \lambda \hat{H}' \lambda \varphi_m^{(1)} &= E_m^{(0)} \lambda^2 \varphi_m^{(2)} + \lambda E_m^{(1)} \lambda \varphi_m^{(1)} \\ &\quad + \lambda^2 E_m^{(2)} \varphi_m^{(0)} \end{aligned} \quad (3.1)$$

が得られる。ここで、 j 次摂動分について、

$$\varphi_m^{(j)} = \sum_l a_l^{(j)} \varphi_l^{(0)} \quad (3.2)$$

と「無摂動状態での固有関数系」で展開して議論を進める。1次摂動の等式からは、

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \sum_l a_l^{(1)} \varphi_l^{(0)} + \hat{H}' \varphi_m^{(0)} &= E_m^{(0)} \sum_l a_l^{(1)} \varphi_l^{(0)} + E_m^{(1)} \varphi_m^{(0)} \\ \therefore \sum_l (\hat{H}_0 \varphi_l^{(0)} - E_m^{(0)} \varphi_l^{(0)}) a_l^{(1)} &= (E_m^{(1)} - \hat{H}') \varphi_m^{(0)} \\ \therefore \sum_l (E_l^{(0)} - E_m^{(0)}) \varphi_l^{(0)} a_l^{(1)} &= (E_m^{(1)} - \hat{H}') \varphi_m^{(0)} \end{aligned} \quad (3.3)$$

となり、 $\langle k |$ を作用させると、

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}) a_k^{(1)} = E_m^{(1)} \delta_{km} - \langle k | \hat{H}' | m \rangle \quad (3.4)$$

を得る。ここで $k = m$ とすれば、左辺は消えて、

$$0 = E_k^{(1)} - \langle k | \hat{H}' | k \rangle \quad , \quad \therefore E_k^{(1)} = \langle k | \hat{H}' | k \rangle$$

を得る。この式は、1次摂動でのエネルギーシフトが \hat{H}' の対角要素で決まることを意味している。

次に (3.4) で、 $k \neq m$ とすると、クロネッカ・デルタの項が消えて、

$$(E_{k \neq m}^{(0)} - E_m^{(0)}) a_k^{(1)} = \langle k \neq m | \hat{H}' | m \rangle$$

を得るから、(3.2) の展開係数について、

$$a_k^{(1)} = \frac{\langle k \neq m | \hat{H}' | m \rangle}{E_{k \neq m}^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

を得る事が出来る。 $k \neq m$ として此を得たので $a_{k=m}^{(1)}$ だけ未定で残っているが、

$$\begin{aligned}\varphi_m &= \varphi_m^{(0)} + \varphi_m^{(1)} = \varphi_m^{(0)} + \sum_l a_l^{(1)} \varphi_l^{(0)} \\ &= \varphi_m^{(0)} + a_m^{(1)} \varphi_m^{(0)} + \sum_{l \neq m} a_{l \neq m}^{(1)} \varphi_{l \neq m}^{(0)} \\ &= \left(1 + a_m^{(1)}\right) \varphi_m^{(0)} + \sum_{l \neq m} a_{l \neq m}^{(1)} \varphi_{l \neq m}^{(0)}\end{aligned}\quad (3.5)$$

なので、因子 $\left(1 + a_m^{(1)}\right)$ において、 $1 \gg a_m^{(1)}$ だから、以降、

$$a_m^{(1)} = 0 \quad (3.6)$$

として良い（後の附記を参照せよ）。

次に 2 次の摂動に進めると、(3.1) から、

$$\left(\hat{H}_0 - E_m^{(0)}\right) \varphi_m^{(2)} = \left(E_m^{(1)} - \hat{H}'\right) \varphi_m^{(1)} + E_m^{(2)} \varphi_m^{(0)}$$

として、(3.2) を代入すると、

$$\begin{aligned}\sum_l \left(\hat{H}_0 - E_m^{(0)}\right) \varphi_l^{(0)} a_l^{(2)} &= \sum_l a_l^{(1)} \left(E_m^{(1)} - \hat{H}'\right) \varphi_l^{(0)} + E_m^{(2)} \varphi_m^{(0)} \\ \therefore \sum_l \left(E_l^{(0)} - E_m^{(0)}\right) \varphi_l^{(0)} a_l^{(2)} &= \sum_l a_l^{(1)} \left(E_m^{(1)} - \hat{H}'\right) \varphi_l^{(0)} + E_m^{(2)} \varphi_m^{(0)}\end{aligned}$$

となり、 $\langle k |$ を作用させると、

$$\begin{aligned}\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right) a_k^{(2)} &= \sum_l a_l^{(1)} \langle k | E_m^{(1)} - \hat{H}' | l \rangle + E_m^{(2)} \delta_{km} \\ &= \sum_l a_l^{(1)} E_m^{(1)} \delta_{kl} - \sum_l a_l^{(1)} \langle k | \hat{H}' | l \rangle + E_m^{(2)} \delta_{km} \\ &= a_k^{(1)} E_m^{(1)} - \sum_l a_l^{(1)} \langle k | \hat{H}' | l \rangle + E_m^{(2)} \delta_{km}\end{aligned}$$

として、

$$\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right) a_k^{(2)} = a_k^{(1)} E_m^{(1)} - \sum_l a_l^{(1)} \langle k | \hat{H}' | l \rangle + E_m^{(2)} \delta_{km}$$

を得る。この式から、 $k = m$ とすれば左辺は消えて、

$$0 = a_m^{(1)} E_m^{(1)} - \sum_l a_l^{(1)} \langle m | \hat{H}' | l \rangle + E_m^{(2)}$$

となり、 $a_m^{(1)} = 0$ だったので、

$$E_m^{(2)} = \sum_l \frac{\langle m | \hat{H}' | l \rangle \langle l_{\neq m} | \hat{H}' | m \rangle}{E_{l \neq m}^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

を得る。 $k \neq m$ とすると…として以降、同様の議論を繰り返して高次に進めるが、後は細かい技術論の話になるので、ここで話を打ち切るのが普通である。

今一度、摂動論の結論をまとめると、 $\hat{H}' = V$ とノーテーションを改めれば、

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \cdot V$$

に対し、

$$E_m^{(1)} = \langle m | V | m \rangle , \quad E_m^{(2)} = \sum_l \frac{\langle m | V | l \rangle \langle l_{\neq m} | V | m \rangle}{E_{l \neq m}^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

となる。すなわち、非摂動系に導入された相互作用によってエネルギー準位のシフトが起るが、対角要素があれば1次でシフトが生じ、無い場合にも非対角要素を通じて、行列の二体積 $\langle m | V | l \rangle \langle l_{\neq m} | V | m \rangle$ で対角に戻る形でシフトを生じる。この2次摂動寄与は、状態 m から l に仮想遷移して戻ってくるというイメージで捉えられ、その寄与は仮想遷移の関わるエネルギー差 $(E_{l \neq m}^{(0)} - E_m^{(0)})$ の逆数の重みを持つ。すなわち、仮想遷移に多大なエネルギーを要するような寄与は薄まるという事を意味する。尚、数理しか述べなかったが、仮想遷移は不確定性原理によるものと解釈できる^{*1}。

附記;(3.6) 式について

殆どの教科書では、 $a_m^{(1)} = 0$ とする事について歯切れの悪い議論が展開されている。
(3.5) の

$$\begin{aligned} \varphi_m &= \varphi_m^{(0)} + \varphi_m^{(1)} = \varphi_m^{(0)} + \sum_l a_l^{(1)} \varphi_l^{(0)} \\ &= \varphi_m^{(0)} + a_m^{(1)} \varphi_m^{(0)} + \sum_{l \neq m} a_{l \neq m}^{(1)} \varphi_{l \neq m}^{(0)} \\ &= \left(1 + a_m^{(1)}\right) \varphi_m^{(0)} + \sum_{l \neq m} a_{l \neq m}^{(1)} \varphi_{l \neq m}^{(0)} \end{aligned}$$

^{*1} 基本原理たる基本方程式が演算子代数、もしくは、その等価表現である非可換代数で表現されていることから、コーシー・シュワルツの不等式を経由して不確定性原理が導出された。

から、

$$\begin{aligned} |\varphi_m|^2 &= \left[\left(1 + a_m^{(1)} \right) \varphi_m^{(0)} + \sum_{l \neq m} a_{l \neq m}^{(1)} \varphi_{l \neq m}^{(0)} \right]^* \left[\left(1 + a_m^{(1)} \right) \varphi_m^{(0)} + \sum_{l \neq m} a_{l \neq m}^{(1)} \varphi_{l \neq m}^{(0)} \right] \\ &= \left| 1 + a_m^{(1)} \right|^2 + O(a^2) = 1 + a_m^{(1)} + a_m^{(1)*} + O(a^2) \end{aligned}$$

と出来るので、1次の範囲で評価すれば、

$$|\varphi_m|^2 = 1 + a_m^{(1)} + a_m^{(1)*} \stackrel{!}{=} 1$$

より、

$$a_m^{(1)} + a_m^{(1)*} = 0$$

となり、 $a_m^{(1)}$ は純虚数でなければならぬ、すなわち、

$$a_m^{(1)} = i \cdot \alpha$$

を得る。そうすると、

$$\begin{aligned} \varphi_m &= \left(1 + a_m^{(1)} \right) \varphi_m^{(0)} + \sum_{l \neq m} a_{l \neq m}^{(1)} \varphi_{l \neq m}^{(0)} \\ &= (1 + i\alpha) \varphi_m^{(0)} + \sum_{l \neq m} a_{l \neq m}^{(1)} \varphi_{l \neq m}^{(0)} \end{aligned}$$

で、 α を微小角と扱っていることから、 $1 + i\alpha \approx \exp(i\alpha)$ として、

$$\varphi_m = \varphi_m^{(0)} \cdot \exp(i\alpha) + \sum_{l \neq m} a_{l \neq m}^{(1)} \varphi_{l \neq m}^{(0)}$$

となる。ここから例えば、岡崎・藤原「演習量子力学」などでは「これは位相因子の取り方だけなので、0とする」とある。また「共立量子力学演習」にも同様の一文だけだが、こちらには上記の導出は省略されて結論だけ述べてある。「湯川・井上・量子力学」にはキチンと書いていない。「岩波量子力学 I」には、上記の m に対するのと同様「同様に全ての状態について位相因子が出てきて、それらが直交しなければならないから、それを満たすのは、全ての位相因子が 0 のときのみ」という議論がある。いずれも、キチンと説明せよと言われると、よくわからない。

3.2 相互作用による縮退のリフト

縮退のある場合の摂動論は、標記の機構についての洞察を与える意義がある。固有値問題

$$\hat{H} \cdot \varphi_m = E_m \cdot \varphi_m$$

に対して、

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$

と、摂動的な扱いを考える。 m 番目のエネルギー準位について、これが f 重縮退しているとする。すなわち、

$$\hat{H}_0 u_{m,j} = E_m^{(0)} \cdot u_{m,j} \quad (j = 1, \dots, f)$$

を満たす f 個の独立な $\{u_{m,j}\}$ が存在し、 m 番目の非摂動状態を、したがって、

$$\varphi_{m,i}^{(0)} = \sum_{j=1}^f c_{ij} \cdot u_{m,j} \quad (3.7)$$

と線形結合で書くことにする。摂動下において、

$$\varphi_{m,i} = \varphi_{m,i}^{(0)} + \lambda \varphi_{m,i}^{(1)} + \lambda^2 \varphi_{m,i}^{(2)} + \dots$$

と採り、一方、エネルギー準位の方は、 \hat{H}' によって、 f 重の縮退をもたらしている対称性が破られて縮退は解けると期待して、一般に、

$$E_{m,i} = E_m^{(0)} + \lambda E_{m,i}^{(1)} + \lambda^2 E_{m,i}^{(2)} + \dots$$

と i で区別するようにとる。これらを代入すると、

$$\begin{aligned} & [\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'] \cdot [\varphi_{m,i}^{(0)} + \lambda \varphi_{m,i}^{(1)} + \lambda^2 \varphi_{m,i}^{(2)} + \dots] \\ &= [E_m^{(0)} + \lambda E_{m,i}^{(1)} + \lambda^2 E_{m,i}^{(2)} + \dots] \cdot [\varphi_{m,i}^{(0)} + \lambda \varphi_{m,i}^{(1)} + \lambda^2 \varphi_{m,i}^{(2)} + \dots] \end{aligned}$$

となり、 λ の 1 次から、

$$\hat{H}_0 \lambda \varphi_{m,i}^{(1)} + \lambda \hat{H}' \varphi_{m,i}^{(0)} = E_m^{(0)} \lambda \varphi_{m,i}^{(1)} + \lambda E_{m,i}^{(1)} \varphi_{m,i}^{(0)}$$

を得る。

$$\hat{H}_0 \varphi_{m,i}^{(1)} - E_m^{(0)} \varphi_{m,i}^{(1)} = E_{m,i}^{(1)} \varphi_{m,i}^{(0)} - \hat{H}' \varphi_{m,i}^{(0)}$$

と整理して (3.8) を代入すると、

$$\hat{H}_0 \varphi_{m,i}^{(1)} - E_m^{(0)} \varphi_{m,i}^{(1)} = E_{m,i}^{(1)} \sum_{j=1}^f c_{ij} \cdot u_{m,j} - \hat{H}' \sum_{j=1}^f c_{ij} \cdot u_{m,j}$$

を得る。 $\langle u_{m,k} |$ を作用させると、

$$\begin{aligned} (LHS) &= \langle u_{m,k} | \hat{H}_0 | \varphi_{m,i}^{(1)} \rangle - \langle u_{m,k} | E_m^{(0)} | \varphi_{m,i}^{(1)} \rangle \\ &= (\langle u_{m,k} | \hat{H}_0 - \langle u_{m,k} | E_m^{(0)} \rangle | \varphi_{m,i}^{(1)} \rangle) \end{aligned}$$

となるが、 \hat{H}_0 を左側に作用させると赤字の部分が零になって、結局、 $(\text{LHS})=0$ とできて、

$$0 = E_{m,i}^{(1)} c_{ik} - \sum_{j=1}^f c_{ij} \cdot \langle u_{m,k} | \hat{H}' | u_{m,j} \rangle ,$$

$$\sum_{j=1}^f c_{ij} \cdot \langle u_{m,k} | \hat{H}' | u_{m,j} \rangle = E_{m,i}^{(1)} c_{ik}$$

となるが、これは、

$$\sum_{j=1}^f \langle u_{m,\textcolor{red}{k}} | \hat{H}' | u_{m,\textcolor{red}{j}} \rangle \cdot c_{ij} = E_{m,i}^{(1)} c_{i\textcolor{red}{k}}$$

の赤字の添え字に注目すれば、ベクトル・行列の方程式

$$\begin{pmatrix} \langle u_{m,1} | \hat{H}' | u_{m,1} \rangle & \langle u_{m,1} | \hat{H}' | u_{m,2} \rangle & \cdots & \langle u_{m,1} | \hat{H}' | u_{m,f} \rangle \\ \langle u_{m,2} | \hat{H}' | u_{m,1} \rangle & \langle u_{m,2} | \hat{H}' | u_{m,2} \rangle & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \langle u_{m,f} | \hat{H}' | u_{m,1} \rangle & \cdots & & \langle u_{m,f} | \hat{H}' | u_{m,f} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \vdots \\ c_{if} \end{pmatrix}$$

$$= E_{m,i}^{(1)} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \vdots \\ c_{if} \end{pmatrix}$$

に相当する事が分かる。この固有値方程式を満たす $E_{m,i}^{(1)}$ が 1 次摂動でのエネルギー固有値になるが、非自明な解に対しては、

$$\det \begin{pmatrix} \langle u_{m,1} | \hat{H}' | u_{m,1} \rangle - E_{m,i}^{(1)} & \langle u_{m,1} | \hat{H}' | u_{m,2} \rangle & \cdots & \langle u_{m,1} | \hat{H}' | u_{m,f} \rangle \\ \langle u_{m,2} | \hat{H}' | u_{m,1} \rangle & \langle u_{m,2} | \hat{H}' | u_{m,2} \rangle - E_{m,i}^{(1)} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \langle u_{m,f} | \hat{H}' | u_{m,1} \rangle & \cdots & & \langle u_{m,f} | \hat{H}' | u_{m,f} \rangle - E_{m,i}^{(1)} \end{pmatrix} = 0$$

の永年方程式が立ち、 $E_{m,i}^{(1)}$ に関する f 次方程式から、 f 個の解 $\{E_{m,1}^{(1)}, E_{m,2}^{(1)}, \dots, E_{m,f}^{(1)}\}$ が得られる。これで縮退が解かれ、解けなければ 2 次に進むという枠組みになる。

話を総括すると、 f 重縮退した m 準位非摂動状態

$$\varphi_{m,i}^{(0)} = \sum_{j=1}^f c_{ij} \cdot u_{m,j} \quad (3.8)$$

につき、相互作用の導入

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V$$

で、非対角要素 $\langle u_{m,i} | V | u_{m,f} \rangle$ が非零の場合には、

$$\det \begin{pmatrix} \langle u_{m,1} | V | u_{m,1} \rangle - E_{m,i}^{(1)} & \langle u_{m,1} | V | u_{m,2} \rangle & \cdots & \langle u_{m,1} | V | u_{m,f} \rangle \\ \langle u_{m,2} | V | u_{m,1} \rangle & \langle u_{m,2} | V | u_{m,2} \rangle - E_{m,i}^{(1)} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \langle u_{m,f} | V | u_{m,1} \rangle & \cdots & & \langle u_{m,f} | V | u_{m,f} \rangle - E_{m,i}^{(1)} \end{pmatrix} = 0$$

の解として、 f 個の縮退準位が一般には縮退が解かれる。 $\langle u_{m,i} | V | u_{m,j} \rangle = 0$ なら、 $E_{m,i}^{(1)} = 0$ で縮退は解かれない。大切な事は、導入された相互作用が、非摂動状態での f 個の縮退状態間に有限の遷移要素を持つと縮退が解けると言う事である。

第4章

並進対称系の取扱い

基本格子ベクトル \vec{R} だけの並進操作を $\hat{T}_{\vec{R}}$ としたとき、並進対称性を持つ系については、

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{R}}] = 0 \quad (4.1)$$

であって、

$$\hat{H} \cdot \psi_n(\vec{r}) = E_n \cdot \psi_n(\vec{r}) \quad (4.2)$$

に対して、

$$\hat{H} \cdot [\hat{T}_{\vec{R}} \psi_n(\vec{r})] = E_n \cdot [\hat{T}_{\vec{R}} \psi_n(\vec{r})] \quad (4.3)$$

となり、 $\psi_n(\vec{r})$ と $\hat{T}_{\vec{R}} \psi_n(\vec{r})$ とが縮退する。このような時は、§2.2 に見たように、 $\hat{T}_{\vec{R}}$ の固有状態で更に状態を分類するのが佳いやり方であった。そこで先ず §4.1 では、 $\hat{T}_{\vec{R}}$ の固有状態がどのようなものであるかを議論する。次いで §4.2 では、 $\hat{T}_{\vec{R}}$ の固有状態のラベル付けに不定性が生じる事を示し、最終的に「 $\hat{T}_{\vec{R}}$ の固有状態として独立なもの」が「いくつ」あるかについて議論を進める（「いくつ」と書いたのは実際には連続無限個であるが、連続パラメタたるラベルがとる範囲を議論するという意味である）。§4.3 では、「 $\hat{T}_{\vec{R}}$ の固有状態」がどのような物理的意味を持つかについて論じる。

4.1 ブロッホの定理とブロッホ関数

並進対称操作

$$\hat{T}_{\vec{R}} \cdot \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R})$$

の演算に対して、 $\hat{T}_{\vec{R}} \cdot \psi(\vec{r}) \propto \psi(\vec{r})$ となるような固有関数を知りたい。このとき、

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp[i\vec{k}\vec{r}] \cdot u(\vec{r}) \quad , \quad u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r}) \quad (4.4)$$

を持つ関数は $\hat{T}_{\vec{R}}$ の固有関数となる（ブロッホの定理/Bloch's theorem）。以下此を示す：実際、(4.4) に $\hat{T}_{\vec{R}}$ を作用させてみると、 $u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r})$ の性質があれば、

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\vec{R}} \cdot \left[\exp[j\vec{k}\vec{r}] \cdot u(\vec{r}) \right] &= \exp[j\vec{k}(\vec{r} + \vec{R})] \cdot u(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= \exp[j\vec{k}\vec{R}] \cdot \exp[j\vec{k}\vec{r}] \cdot u(\vec{r})\end{aligned}$$

となり、 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp[i\vec{k}\vec{r}] \cdot u(\vec{r})$ が、 $\hat{T}_{\vec{R}} \cdot \psi(\vec{r}) \propto \psi(\vec{r})$ を満たしていることが分かる。改めて (4.4) の形の関数（ブロッホ関数）に対して、

$$T_{\vec{R}} \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp[j \cdot \vec{k} \cdot \vec{R}] \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.5)$$

となる。

4.2 ブリアンゾーン

並進対称性を持つ系については、

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{R}}] = 0 \quad (4.6)$$

であって、

$$\hat{H} \cdot \psi_n(\vec{r}) = E_n \cdot \psi_n(\vec{r}) \quad (4.7)$$

に対して、

$$\hat{H} \cdot [\hat{T}_{\vec{R}} \psi_n(\vec{r})] = E_n \cdot [\hat{T}_{\vec{R}} \psi_n(\vec{r})] \quad (4.8)$$

となり、 $\psi_n(\vec{r})$ と $\hat{T}_{\vec{R}} \psi_n(\vec{r})$ とが縮退するのであった（→ §2.2.2）。このような時は、 $\hat{T}_{\vec{R}} \psi_n(\vec{r})$ の固有状態

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \lambda_{\vec{k}} \cdot \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.9)$$

で、

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}}^{N_k} c_{\vec{k}} \cdot \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.10)$$

とするのが「対角表示的」に見通しがよいのであった（→ §2.2.3）。 \vec{k} は連続値だからアレだが展開項数を N_k と象徴的に書いた。 N_k とは (4.9) の固有値問題における「異なる固

有値の個数（無限個ではあるが）」分という事である。プロッホの定理より、(4.9) の固有値・固有関数は、

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \exp[j \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}] \cdot u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) , \quad \lambda_{\vec{k}} = \exp[j \cdot \vec{k} \cdot \vec{R}] \quad (4.11)$$

であった。固有状態 $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ は、固有値 $\lambda_{\vec{k}}$ を区別するインデックスで区別されることを再確認しておく。このとき、 $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ に対して逆格子分だけズレた $\psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$ に関する $T_{\vec{R}}$ の固有値問題

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \lambda_{\vec{k}+\vec{G}} \cdot \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) \quad (4.12)$$

を考える。今、

$$\lambda_{\vec{k}+\vec{G}} = \exp[j \cdot (\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{R}] = \exp[j \cdot \vec{k} \cdot \vec{R}] = \lambda_{\vec{k}} \quad (4.13)$$

なので結局、

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \lambda_{\vec{k}} \cdot \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) \quad (4.14)$$

であって、

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \lambda_{\vec{k}} \cdot \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.15)$$

と比べると、 $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ も $\psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$ も同じ固有値構造をしていることが分かる。したがって、準位 n にある状態 $\psi_n(\vec{r})$ を

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}}^{N_k} c_{\vec{k}} \cdot \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.16)$$

と展開しようが、

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}}^{\tilde{N}_k} \tilde{c}_{\vec{k}} \cdot \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) \quad (4.17)$$

と展開しようが、固有値スペクトル構造は同じなので、 $N_k = \tilde{N}_k$ 、 $c_{\vec{k}} = \tilde{c}_{\vec{k}}$ で、これら展開は本質的に同じ構造を持つ。したがって、

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}}^{N_k} c_{\vec{k}} \cdot \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

として見通しよく対角表示で扱う上においては、 $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ があれば、 $\psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$ は冗長である。そこで、

$$-\frac{\vec{G}}{2} \leq \vec{k} \leq \frac{\vec{G}}{2} \quad (4.18)$$

の区間内の連続点のみが独立という事になる。これを第 1 ブリアンゾーン (First Brillouin zone) という。

4.3 ブロッホ関数とモード

第1ブリアンゾーン内で連続的に変化する \vec{k} （結晶運動量という）に対して、その無限個だけの $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ が独立に存在する訳だが、これらは、

$$T_{\vec{R}} \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp[j \cdot \vec{k} \cdot \vec{R}] \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.19)$$

なので、結晶格子分の並進 \vec{R} だけ進んだとき位相がどれだけ変化するかを以て区別されている。ブロッホ関数 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ の意味するところとは、「結晶格子の並進分 \vec{R} だけ進んだとき、位相が $\exp[j \cdot \vec{k} \cdot \vec{R}]$ だけ変化するような関数」という事である。

逆空間における逆格子 \vec{G} というのは、実空間中のベクトル \vec{R} と双対を組んだ $\vec{G} \cdot \vec{R}$ が位相角一廻り分 2π を与えるものであったから、第1ブリアンゾーン (4.18) は、位相角 $\exp[j \cdot \vec{k} \cdot \vec{R}] = \exp[j \cdot \varphi_{\vec{k}}]$ の言葉では、

$$-\pi < \varphi_{\vec{k}} < \pi$$

という事である。業界ではしばしば、 \vec{k} と位相角 $\varphi_{\vec{k}}$ とを同一視した言葉遣いをするが、

$$\begin{aligned} \text{「}\varphi_{\vec{k}} = \pi\text{のモード」} &= \text{「1格子定数分進むと位相が}\pi\text{進む」} \\ &= \text{「}2\pi\text{進んで元に戻るには2格子定数分必要」} \\ &= \text{「2格子定数分に1波長が入るモード」} \end{aligned}$$

という事になる。同様にして、

$$\begin{aligned} \text{「}\varphi_{\vec{k}} = \pi\text{のモード」} &= \text{「2格子定数分に1波長が入るモード」} \\ \text{「}\varphi_{\vec{k}} = \pi/2\text{のモード」} &= \text{「4格子定数分に1波長が入るモード」} \\ \text{「}\varphi_{\vec{k}} = \pi/4\text{のモード」} &= \text{「8格子定数分に1波長が入るモード」} \\ &\dots \\ \text{「}\varphi_{\vec{k}} = \frac{2\pi}{M}\text{のモード」} & \\ = \text{「}M\text{格子定数分に1波長が入るモード」} & \end{aligned} \quad (4.20)$$

であり、 \vec{k} が「第1ブリアンゾーン内をゾーンバウンダリ π から 0 に向かう」について、「その \vec{k} を持つブロッホ関数」、そして、「それで記述される電子状態」というのは、より長波長を持ったモードであるという事がわかる。「 $\vec{k} \rightarrow 0$ の長波長極限で」という言葉遣いは固体物性論で頻出する表現なので、よく習熟しておくのがよい。

4.4 ブリアンゾーンの離散化と有限サイズシミュレーション

並進対象の系では、第一ブリアンゾーン内の結晶運動量を用いて、

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k} \in (1stBZ)}^{N_k} c_{\vec{k}} \cdot \psi_{\vec{k}} \quad (4.21)$$

と波動関数を展開することになったが、 \vec{k} は連続であるため、第一ブリアンゾーン内に限定されるとはいえるが、このままでは無限個の項をとることになり、計算としては現実的ではない。そこで、図 4.1 の左図のように、第一ブリアンゾーン内を M 分割した離散点

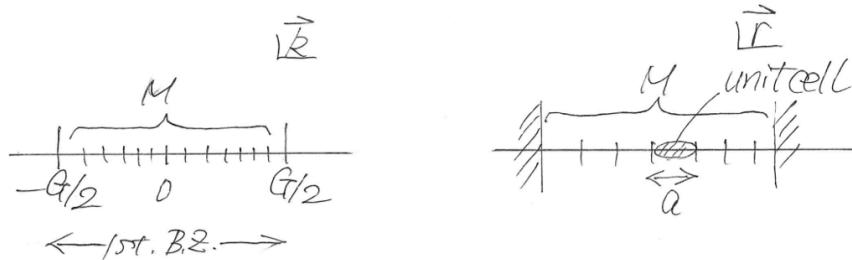


図 4.1 逆空間での M 分割と、実空間での M 倍周期箱

$$\left\{ \vec{G}_s \right\} \in \left[-\frac{\vec{G}}{2} < \vec{k} < \frac{\vec{G}}{2} \right] , \quad G_s \in \left\{ m \times \frac{\vec{G}}{M} \right\}_m \quad (4.22)$$

で、(4.21) 式を離散近似した

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_s}^M c_{\vec{G}_s} \cdot \psi_{\vec{G}_s}(\vec{r}) \quad (4.23)$$

で代用する事となる。「逆格子空間での $1/M$ 」は「実空間での M 倍」と等価であるから(図 4.1 の右図)、この離散近似は「単位胞の M 倍までの周期までを考慮、それ以上の周期は取り落とす」近似に相当する($M \rightarrow \infty$ とすれば、元の (4.21) の連続評価に戻り、そこでは無限の長周期まで取り込まれている)。これは、 M 個分よりも長波長に亘るモードを無視する事に相当する。

尚、(4.23) 式は、§1.2.3 で述べた事を思い出すと、 $\psi_{\vec{G}_s}(\vec{r}) \sim \exp[j \cdot \vec{G}_s \cdot \vec{r}]$ となった際には^{*1}、 \vec{G}_s に関する逆格子展開であって、この場合、確かに \vec{G}_s に呼応する「単位胞 M 個分の周期箱」を繰り返しとした「関数のフーリエ展開」という事になっている。

^{*1} この平面波もブロッホ関数としての条件を満たすことに注意。

ブリアンゾーンの M 点離散近似、すなわち「単位胞の M 個分の周期箱」の繰り返しとして系を記述する場合には、 M 個分進んだところで物理量が繰り返されるから、

$$\left| \psi(\vec{r} + M \cdot \vec{R}) \right|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (4.24)$$

である。したがって、位相因子の不定性を残して、

$$\psi(\vec{r} + M \cdot \vec{R}) = \psi(\vec{r}) \cdot \exp[j \cdot \vec{k}_s \cdot \vec{r}] \quad (4.25)$$

が周期境界条件となるが^{*2}、特に位相を 0 にとった

$$\psi(\vec{r} + M \cdot \vec{R}) = \psi(\vec{r}) \quad (4.26)$$

という条件を「ボルン・フォンカルマンの周期境界条件」という。

図 4.1 の「単位胞の M 倍」の「有限サイズシミュレーション」という語感に注意したい。しばしば誤解される事であるが、これは、このサイズのシミュレーション・セルが孤立した有限サイズという意味ではなく、このサイズのシミュレーション・セルが周期的に繰り返す系を取り扱っているのである。サイズとしては無限大である点に注意したい。あらためて、 $1/M$ 離散化に呼応する M 倍周期以上の長波長モードが無視されるという意味について確認しておきたい。DFT などでは、その定式化から実空間をあまり意識しないので、上記について認識していない初学者も居り注意が必要である。尚、量子モンテカルロ法における有限サイズ誤差補正スキームであるキエザ・スキームというのも此の線で理解可能である： $M \times M \times M$ 倍の有限サイズ・シミュレーションでは、 $\delta\varphi = M/2\pi$ に対して、第 1 ブリアンゾーンでの $0 < \varphi < \delta\varphi$ の区間は、シミュレーションセルを越えた長波長モードに対応し、これを無視している事に相当する。そこで、この区間についての連続積分をリストアしてやることで有限サイズ誤差を補正しようというのが、キエザ・スキームである。

^{*2} 位相因子の波数を \vec{k}_s としたのは、この量に k メッシュの原点シフトという意味があるからである。

第 5 章

物質中多体電子系の取扱い

多体の話は通常は、初等教程では明示的には取り扱わないが、NFE 近似でのバンドギャップの話をする際、あたかも最初は一体問題で話が始まり、その解を下から詰めていくというところで N 粒子系に移るため唐突感が否めない。現代的に最初から多体の話を扱っている事を明示的に意識させる構成を取る。

5.1 多体波動関数形式

一体のシュレーディンガ形式は多体波動関数形式^{*1}に拡張される。まず二体の形式から見てみると、

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V_{12}$$

に対して、

$$\hat{H} \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

の解となる二体波動関数に対して、 $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$ は「電子を (\vec{r}_1, \vec{r}_2) に同時に見出す確率」と解釈される。電荷密度は「確率密度の和法則」より、

$$n(\vec{r}) = P(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2)|^2 \cdot d\vec{r}_2 + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r})|^2 \cdot d\vec{r}_1 \quad (5.1)$$

となる。多体への拡張は、

$$\hat{H} = \sum_j \hat{h}_j + \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij}$$

^{*1} 多体を扱う形式には、多体波動関数形式の他、密度汎関数の形式、場の演算子の形式がある。

に対しての固有値問題の解から、電荷密度が、

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \cdot d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N)|^2 \cdot d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \\ &\quad + \cdots + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r})|^2 \cdot d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_{N-1} \end{aligned} \quad (5.2)$$

と与えられるという事になる。此処で此を

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \cdot d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \\ &\quad + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_2) \cdot d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \\ &\quad + \cdots + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_N) \cdot d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \\ &= \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \cdot \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \cdot d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (5.3)$$

とまとめれば、規格化因子もつけて、電荷密度は

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \frac{\int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \cdot \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \cdot d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N}{\int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \cdot d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N} \\ &= \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \right\rangle \end{aligned} \quad (5.4)$$

となり、意味的にも整合性のよい形となる。

5.2 可弁別波動関数からの不可弁別波動関数の構成

簡単のため、まず2粒子系の波動関数を考え、

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) =: \Phi_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

は「粒子1が軌道1を占め、粒子2が軌道2を占めた状態」であるとする。このとき、

$$\Phi_{21}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_2(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_2)$$

は「粒子の1と2とを交換した状態」に相当し、これを、

$$\Phi_{21}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) =: \hat{P} \cdot \Phi_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

として粒子置換の演算子 \hat{P} で表現する。このように Φ_{12} の下添え字を、粒子に関するインデックスとして、その付け替えに関する置換演算を考える。下添え字に粒子のインデッ

クス付けをされているので、このような波動関数は粒子可弁別の取扱いになっている（以降、此の節では Ψ ではなく Φ で書く波動関数は、粒子可弁別での波動関数とする）。

多体の場合、

$$\hat{H} \cdot \Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \cdot \Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

の下添え字に対し、

$$\begin{aligned}\hat{P}_1 \cdot \Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) &= \Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N); \text{恒等置換} \\ \hat{P}_2 \cdot \Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) &= \Phi_{2,1,\dots,N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N); 1 \text{ と } 2 \text{ の置換} \\ &\dots\end{aligned}$$

と色々な置換を考えることが出来て（関数の引数は固定、粒子のラベル付けだけが置換される事に注意）、これらを一般に

$$\hat{P}_P \cdot \Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_{P_1, P_2, \dots, P_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

と書く事にする。右辺の下添え字に現れている P 記号は、

$$(1, 2, \dots, N) \rightarrow (3, 7, N, \dots, 5) =: (P_1, P_2, \dots, P_N)$$

といったように「 j に対して置換された値」を P_j と変数化している記号である。こうした置換演算子は N 個の添え字に対して $N!$ 個あり、 $\{\hat{P}_P\}_{P=1}^{N!}$ である。

同種粒子系では、ハミルトニアンは粒子置換に対して不変であるから、

$$[\hat{P}_P, \hat{H}] = 0$$

であり、したがって、

$$\hat{H} \cdot \Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \cdot \Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

に対して、

$$\hat{H} \cdot [\hat{P}_P \Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] = E \cdot [\hat{P}_P \Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)]$$

となる。辺々足せば、

$$\hat{H} \cdot [\Phi_{1,2,\dots,N} + \hat{P}_P \Phi_{1,2,\dots,N}] = E \cdot [\Phi_{1,2,\dots,N} + \hat{P}_P \Phi_{1,2,\dots,N}]$$

となるから、同様の議論により、一般に全ての粒子置換に関する線形結合について、

$$\hat{H} \cdot \left[\sum_{P=1}^{N!} \lambda_P \cdot \hat{P}_P \Phi_{1,2,\dots,N} \right] = E \cdot \left[\sum_{P=1}^{N!} \lambda_P \cdot \hat{P}_P \Phi_{1,2,\dots,N} \right]$$

が成立する。そこで、

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{P=1}^{N!} \lambda_P \cdot \hat{P}_P \Phi_{1,2,\dots,N} \quad (5.5)$$

と置き、結合定数 $\{\lambda_P\}$ を決定することを考える。 $N!$ 個ある置換演算 $\{\hat{P}_j\}$ に対して系は対称故、 $[\hat{H}, \hat{P}_j] = 0$ であるが、置換の操作は互いに非可換なので（確認せよ）、 $[\hat{P}_i, \hat{P}_j] \neq 0$ である。したがって、ある \hat{P}_i に対する固有関数は一般には $\hat{P}_{j(\neq i)}$ の同時対角化固有関数ではない。唯2つ、対称化総和

$$\Psi^{(S)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{P=1}^{N!} \hat{P}_P \Phi_{1,2,\dots,N} \quad (5.6)$$

と反対称化総和

$$\Psi^{(A)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{P=1}^{N!} (-)^P \cdot \hat{P}_P \Phi_{1,2,\dots,N} \quad (5.7)$$

のみは「全ての \hat{P}_i に共通の固有関数」で、

$$\hat{P}_j \cdot \Psi^{(S,A)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = (-)^P \cdot \Psi^{(S,A)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (5.8)$$

となる（複号は正号が S 、負号が A に呼応）。自然是、何か特定の \hat{P}_i を選定しないから、全ての粒子置換に平等な $\Psi^{(A,S)}$ のみが自然界を記述する不可弁別多体波動関数であろうという議論になり*2、対称化、反対称化波動関数の夫々が、ボソン系、フェルミオン系に相当する。

具体的にフェルミオン2粒子系の場合を例示すれば、(5.7) が

$$\Psi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_{1,2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \Phi_{2,1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

であり、これは確かに (5.8) 式の

$$\Psi^{(A)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\Psi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (5.9)$$

を満たす。尚、規格化因子をつけて (5.7) 式を書き直せば、

$$\Psi^{(A)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-)^P \Phi_{P_1, P_2, \dots, P_N}$$

となる。この式は、可弁別波動関数 $\Phi_{1,2,\dots,N}$ から上記のようにして不可弁別波動関数を構成出来る事を述べている。

*2 ランダウ「量子力学」、岩波 77 「量子力学 II」などの議論を元にしている。

5.3 無相互作用解

相互作用のある場合に向けて、まずは相互作用無の $V_{ij} = 0$ の解を考えて、これを元に相互作用の影響を考察していくアプローチは、一つの見通しを与えるやり方である。まず簡単のため 2 電子問題を考えて、 $V_{12}=0$ とする場合、解くべき方程式は

$$[\hat{h}_1 + \hat{h}_2] \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \cdot \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

となるが、ここで、

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) =: \Phi_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

という変数分離解を仮定する。すると、

$$\begin{aligned} [\hat{h}_1 + \hat{h}_2] \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) &= E \cdot \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \\ \therefore [\hat{h}_1 \phi_1(\vec{r}_1)] \phi_2(\vec{r}_2) + \phi_1(\vec{r}_1) [\hat{h}_2 \phi_2(\vec{r}_2)] &= E \cdot \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \\ \therefore E = \frac{[\hat{h}_1 \phi_1(\vec{r}_1)] \phi_2(\vec{r}_2)}{\phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2)} + \frac{\phi_1(\vec{r}_1) [\hat{h}_2 \phi_2(\vec{r}_2)]}{\phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2)} &= \frac{\hat{h}_1 \phi_1(\vec{r}_1)}{\phi_1(\vec{r}_1)} + \frac{\hat{h}_2 \phi_2(\vec{r}_2)}{\phi_2(\vec{r}_2)} \end{aligned}$$

となるが、左辺は定数なので、右辺の和がいかなる任意の $\phi_j(\vec{r})$ に対しても定数となるためには、

$$\frac{\hat{h}_1 \phi_1(\vec{r}_1)}{\phi_1(\vec{r}_1)} = \varepsilon_1, \quad \frac{\hat{h}_2 \phi_2(\vec{r}_2)}{\phi_2(\vec{r}_2)} = \varepsilon_2$$

が成り立たねばならぬ。 ε_j は定数で E と同じエネルギーの次元を持つ。ここに、

$$\hat{h}_1 \phi_1(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \phi_1(\vec{r}_1) \quad \hat{h}_2 \phi_2(\vec{r}_2) = \varepsilon_2 \phi_2(\vec{r}_2)$$

として変数分離された方程式の連立を扱う事となる。この固有値が得られると、元の 2 体問題のエネルギー値は

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

と求まる。

以上を多体に拡張すれば、

$$[\hat{h}_1 + \cdots + \hat{h}_N] \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \cdot \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

に対して、

$$\Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdots \phi_N(\vec{r}_N) = \prod_{j=1}^N \phi_j(\vec{r}_j) \quad (5.10)$$

と変数分離して、

$$\begin{aligned} E &= \frac{\left[\hat{h}_1 \phi_1(\vec{r}_1) \right] \phi_2(\vec{r}_2) \cdots \phi_N(\vec{r}_N)}{\phi_1(\vec{r}_1) \cdots \phi_N(\vec{r}_N)} + \frac{\phi_1(\vec{r}_1) \left[\hat{h}_2 \phi_2(\vec{r}_2) \right] \phi_3(\vec{r}_3) \cdots \phi_N(\vec{r}_N)}{\phi_1(\vec{r}_1) \cdots \phi_N(\vec{r}_N)} + \cdots \\ &= \sum_{j=1}^N \frac{\phi_1(\vec{r}_1) \cdots \left[\hat{h}_j \phi_j(\vec{r}_j) \right] \cdots \phi_N(\vec{r}_N)}{\phi_1(\vec{r}_1) \cdots \phi_N(\vec{r}_N)} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{h}_j \phi_j(\vec{r}_j)}{\phi_j(\vec{r}_j)} \end{aligned}$$

故に、

$$\frac{\hat{h}_j \phi_j(\vec{r}_j)}{\phi_j(\vec{r}_j)} = \varepsilon_j$$

が要請され、したがって元の固有値方程式は、各 j に対しての一体固有値方程式

$$\hat{h}_j \phi_j(\vec{r}_j) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}_j)$$

の連立に変数分離される。これを解いて得られる一体の固有値、固有関数を用いて、元の多体の解は、

$$\Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{j=1}^N \phi_j(\vec{r}_j), \quad E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j$$

となる。

5.4 不可弁別化とスレータ行列式

二体の場合から見てみると、無相互作用解 (5.10)

$$\Phi_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2)$$

に対して、その不可弁別化は、

$$\Psi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \Phi_{21}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

となり、これは、

$$\Psi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_2) \phi_2(\vec{r}_1) = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix}$$

と行列式の形に書ける。次いで多体の場合には、

$$\Phi_{1,2,\dots,N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdots \phi_N(\vec{r}_N)$$

に対し、

$$\Psi^{(A)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-)^P \Phi_{P_1, P_2, \dots, P_N}$$

となるが、この置換に関する和は行列式の定義であったことを思い出せば、

$$\begin{aligned} \Psi^{(A)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-)^P \phi_{P_1}(\vec{r}_1) \cdots \phi_{P_N}(\vec{r}_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \cdots & & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{\phi_i(\vec{r}_j)\} \end{aligned}$$

を得る。これをスレータ行列式 (Slater determinant) という。

改めてまとめると、相互作用がない場合には、各粒子に関する一体形式

$$\hat{h}_j \phi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}_1)$$

を解き、

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j , \quad \Psi^{(A)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{\phi_i(\vec{r}_j)\}$$

が不可弁別多体粒子系の解となる。

リマーク

ハートリー・フォック理論は、無相互作用の解（スレータ行列式）を試行関数として相互作用の影響を評価する「摂動法」に相当する。括弧付きとしたのは、「無摂動解を使って相互作用を評価」している形式が摂動チックだという意味であって、相互作用は決して微弱ではないので「ハートリー・フォック理論は摂動法である」といってしまうと違和感があるので注意。

第 6 章

バンドギャップとバンド分散

6.1 自由電子を出発点とした近似

体積 Ω の箱が周期的に連なっているとして、その中の N 電子問題（自由電子ガス）を考える。この系は、金属中の自由電子の単純なモデル化であり、アシュクロフト・マーミンの教科書§ 2 に述べているように金属の比熱などを割と良く記述することができる。まず相互作用がないとして、これは此の周期的自由空間中の 1 電子に対する問題

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \cdot \psi(\vec{r}) \quad (6.1)$$

に帰着した。自由粒子 $V(\vec{r}) = 0$ の場合には、

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = \varepsilon \cdot \psi(\vec{r}) \quad (6.2)$$

が固有値方程式となるが、並進対称性を持ちうる固有関数は

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= A \cdot \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \\ k_\alpha &\in \left\{ n_\alpha k_0^{(\alpha)} \right\}, \quad k_0^{(\alpha)} = \frac{2\pi}{L_\alpha} \end{aligned} \quad (6.3)$$

という進行波となる^{*1}。尚、 \vec{k} の離散化を規定している L_α は、§4.4 に述べた周期箱のサイズに呼応する。単位胞のサイズでない事に留意せよ。固有値方程式の固有値は、

$$\varepsilon = \frac{k^2}{2} = \varepsilon(\vec{k})$$

となる。すなわち周期的自由空間における一粒子解として、

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \cdot \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] = |\vec{k}\rangle, \quad \varepsilon(\vec{k}) = \frac{|\vec{k}|^2}{2} \quad (6.4)$$

^{*1} 一般に指数関数 $\psi(\vec{r}) \sim \exp[\vec{\lambda} \cdot \vec{r}]$ でも固有関数だが、これは並進対称性を持ちえない。

なる解が、条件を満たす解となる。尚、

$$\langle \vec{p} | \vec{k} \rangle = \int_{\Omega} d^3 r \frac{1}{\Omega} \exp \left[i (\vec{k} - \vec{p}) \cdot \vec{r} \right] = \frac{1}{\Omega} \delta_{\vec{k}, \vec{p}} \int_{\Omega} d^3 r 1 = \delta_{\vec{k}, \vec{p}}$$

の直交性が成立する。

今一度、元の多体問題

$$\hat{H} \cdot \Psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_n \cdot \Psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

に戻って考えると、この固有値方程式の解は、

$$\{E_0, \Psi_0(\vec{r})\}, \{E_1, \Psi_1(\vec{r})\}, \dots, \{E_K, \Psi_K(\vec{r})\}, \dots \quad (6.5)$$

と上に向かって無限の励起状態を持っている事を再度確認しよう。多体問題を一体問題に変数分離したとき、その一体問題

$$\hat{h} \cdot \psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \cdot \psi_j(\vec{r})$$

自体も、

$$\{\varepsilon_0, \psi_0(\vec{r})\}, \{\varepsilon_1, \psi_1(\vec{r})\}, \dots, \{\varepsilon_N, \psi_N(\vec{r})\}, \dots$$

と「固有値方程式を満たす固有状態・固有値のペア」を上に向かって延々と持つ。今の場合、(6.3) 式の離散値 $\{\vec{k}_j\}$ で

$$\psi_j(\vec{r}) \sim \exp \left[i \cdot \vec{k}_j \cdot \vec{r} \right], \quad \varepsilon(\vec{k}_j) = \frac{1}{2} |\vec{k}_j|^2 \quad (6.6)$$

とペアが規定される。無限にある離散値 $\{\vec{k}_j\}$ につき、どの \vec{k}_j を採っても、これは一体固有値方程式の解である事を再度確認しておく。

多体の固有値・固有関数は、一体の解から

$$E_n = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j, \quad \Psi_n = \hat{A} [\psi_1(\vec{r}) \cdots \psi_N(\vec{r})] \quad (6.7)$$

と構成される。系の電子数 N に対して、離散値 $\{\vec{k}_j\}_0^\infty$ の中から N 個の $\{\vec{k}_j\}_0^N$ を選定すれば、それらは何れも一体固有値方程式の解であるから、何れの選定セットから構成した (6.7) に対しても、これは多体の固有値・固有関数を与える。すなわち、(6.5) 式の状態インデックス K は「無限にある離散値 $\{\vec{k}_j\}_0^\infty$ から何れの $\{\vec{k}_j\}_0^N$ を採るか」という選定セットのバリエーションに対応する事を再度確認したい。 E_K としての最低固有値は、明らかに $\varepsilon(\vec{k}) = |\vec{k}|^2/2$ の分散関係にエネルギーの低い状態から順次 N 個詰めていった

状態である。3次元系では、半径 $|\vec{k}|$ の球面上に、同じエネルギー値 $\varepsilon(\vec{k})$ をもった一電子状態が分布し此等は縮退している。此等を「フェルミ縮退した状態」と呼ぶ。 N 電子系としては、ある球面より内側の $|\vec{k}|$ が満たされた状態が多体系を表現するが、これをフェルミ球と呼び、その半径 K をフェルミ波数と呼ぶ。フェルミ波数は電子密度の関数となる：今、問題としている周期構造については、

$$\Delta k_j = \left(\frac{2\pi}{L_j} \right)$$

で離散化されるので、 $(\Delta k)^3 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ の体積の中に 1つの量子状態が存在し、スピンがあるから、 k 空間内のこの体積中に粒子が 2つ収容される。したがって、粒子一つあたりが占める k 空間中の体積は、

$$\frac{1}{2}(\Delta k)^3 = \frac{1}{2} \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

であり、中心から球状に N 粒子詰まったとき、その球の半径が K とすると、

$$\frac{1}{2} \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \times N = \frac{4\pi K^3}{3}$$

となるから、

$$K^3 = 3\pi^2 \frac{N}{\Omega} = 3\pi^2 n$$

フェルミ波数 K は、 k_F と記され、

$$k_F^3 = 3\pi^2 n$$

となる。

冒頭に述べたように金属中の価電子は原子核ポテンシャルの束縛を外れて結晶中を自由に行き来する電子としてモデル化でき、ここでの自由電子ガス模型は、そのモデル化に相当する^{*2}。このモデルでは電子間相互作用は無視しているが、統計性による排他律は考慮している事に注意せよ。このモデルにより、金属の電子比熱などを論じることが出来る。また、アシュクロフト・マーミンの教科書§ 2 の内容に沿って、状態密度や全エネルギーの表式などを演習として取り扱うことが可能である。

^{*2} 価電子が原子核ポテンシャルをどう感じるかについて更に考察を深めるには OPW を参照。

6.2 エネルギーギャップ

ブロッホの定理とブリアンゾーンの議論から、第一ブリアンゾーン中の一点 \vec{k} と、其れ以外のゾーンの $\vec{k} - m\vec{G}$ とは全て等価であった。エネルギー分散

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{|\vec{k}|^2}{2} \quad (6.8)$$

は、したがって、図 6.1 のように展開している事になる。そうすると、外側のゾーンから

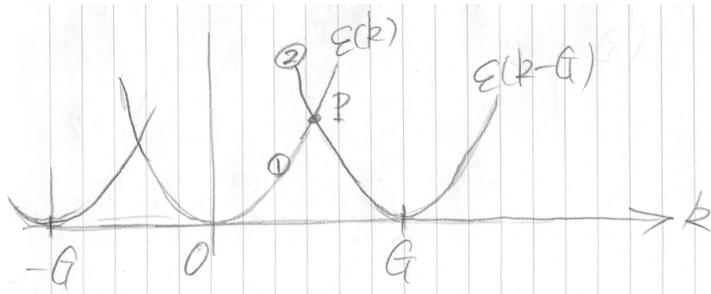


図 6.1 高次ブリアンゾーンからの分岐の張り出し。

入ってきた分散関係との交点が生じ、そこではエネルギー縮退が生じていることになる。尚、前節との関連で図 6.2 に注意しておく。すなわち、単位胞サイズ a と呼応する G によるスパンの内側が、周期境界条件サイズ L と呼応する $G_s \sim G/M$ で刻まれるという絵面を再度確認しておくこと。また、このバンドエッジでの縮退は、並進操作に関する $[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{R}}] = 0$ に起因していて、 $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ に対して、 $\hat{H}[\hat{T}_{\vec{R}}|\psi\rangle] = E[\hat{T}_{\vec{R}}|\psi\rangle]$ となる事に相当していることに注意しておく。

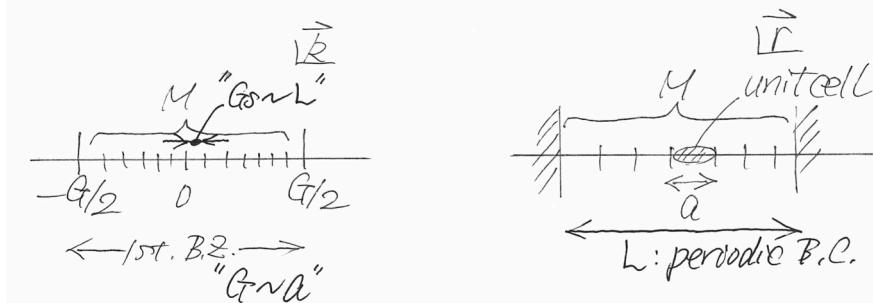


図 6.2 バンドエッジと k メッシュ刻みとの違い。

上図点 P での縮退の「相互作用によるリフト」を取り扱う。二つの縮退した状態 $|A\rangle$

と $|B\rangle$ が、相互作用 V に対して $\langle A|V|B\rangle \neq 0$ の有限の遷移振幅を持つば、縮退は一般に解かれるという事を予め思い出しておくこと。以下、これを取り扱う。この縮退点 P では二つの分岐が縮退するので、その線形結合で

$$\psi(\vec{r}) = \tilde{\psi}_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle + \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} |\vec{k}-\vec{G}\rangle \quad (6.9)$$

を据えて、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \cdot \psi(\vec{r})$$

を解く事になる。これは、

$$\tilde{\psi}_{\vec{k}} \hat{H} |\vec{k}\rangle + \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} \hat{H} |\vec{k}-\vec{G}\rangle = \varepsilon \cdot [\tilde{\psi}_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle + \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} |\vec{k}-\vec{G}\rangle]$$

となるから、 $\langle \vec{k}|$ 、 $\langle \vec{k}-\vec{G}|$ を夫々作用させ、

$$\langle \vec{k}-\vec{G} | \vec{k} \rangle = \int_{\Omega} d^3 r \frac{1}{\Omega} \exp[i\vec{G}\vec{r}] = 0$$

の直交性を利用すると、

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_{\vec{k}} \langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{k} \rangle + \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} \langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{k}-\vec{G} \rangle &= \varepsilon \cdot \tilde{\psi}_{\vec{k}} \\ \tilde{\psi}_{\vec{k}} \langle \vec{k}-\vec{G} | \hat{H} | \vec{k} \rangle + \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} \langle \vec{k}-\vec{G} | \hat{H} | \vec{k}-\vec{G} \rangle &= \varepsilon \cdot \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} \end{aligned}$$

を得る。これは、

$$\begin{pmatrix} \langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{k} \rangle - \varepsilon & \langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{k}-\vec{G} \rangle \\ \langle \vec{k}-\vec{G} | \hat{H} | \vec{k} \rangle & \langle \vec{k}-\vec{G} | \hat{H} | \vec{k}-\vec{G} \rangle - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_{\vec{k}} \\ \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} \end{pmatrix} = 0 \quad (6.10)$$

と書けるから、有意な解に対して永年方程式、

$$\begin{vmatrix} \langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{k} \rangle - \varepsilon & \langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{k}-\vec{G} \rangle \\ \langle \vec{k}-\vec{G} | \hat{H} | \vec{k} \rangle & \langle \vec{k}-\vec{G} | \hat{H} | \vec{k}-\vec{G} \rangle - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

が成立し、これを解いて得られる二つのエネルギー ε 解が「縮退が解けて二つに分裂した準位」を与える事になる。行列要素は、

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{p} \rangle &= \langle \vec{k} | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) | \vec{p} \rangle = \langle \vec{k} | \frac{p^2}{2} | \vec{p} \rangle + \langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{p} \rangle \\ &= \frac{p^2}{2} \delta_{kp} + V_{kp} \end{aligned}$$

であるが、ポテンシャル項は結晶格子の周期ポテンシャルなので、その逆格子 \vec{G} を以て

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \cdot \exp \left[i \vec{G} \cdot \vec{r} \right]$$

とフーリエ展開されるから、此を代入して、

$$\begin{aligned} V_{kp} &= \langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{p} \rangle = \int d^3 r \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \cdot \exp \left[i \vec{G} \cdot \vec{r} \right] \frac{1}{\Omega} \exp \left[i (\vec{p} - \vec{k}) \cdot \vec{r} \right] \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \cdot \int d^3 r \exp \left[i (\vec{G} + \vec{p} - \vec{k}) \cdot \vec{r} \right] = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \cdot \Omega \delta_{\vec{G} + \vec{p} - \vec{k}} \\ &= V_{\vec{k} - \vec{p}} \end{aligned}$$

となる。ポテンシャル原点 ($q=0$ の定数部分) は任意なので

$$V_0 = 0 \quad , \quad V_{\vec{k}, \vec{k}} = V_{\vec{k} - \vec{G}, \vec{k} - \vec{G}} = 0$$

であり、また、

$$V_{\vec{k}, \vec{k} - \vec{G}} = V_{\vec{k} - (\vec{k} - \vec{G})} = V_{\vec{G}}$$

だから、永年方程式は、

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon & V_{\vec{G}} \\ V_{-\vec{G}} & \varepsilon_{\vec{k} - \vec{G}} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (6.11)$$

となる。これは、

$$\begin{aligned} &(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon)(\varepsilon_{\vec{k} - \vec{G}} - \varepsilon) - |V_{\vec{G}}|^2 = 0 \\ &\therefore \varepsilon^2 - (\varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{\vec{k} - \vec{G}})\varepsilon + \varepsilon_{\vec{k}}\varepsilon_{\vec{k} - \vec{G}} - |V_{\vec{G}}|^2 = 0 \\ &\therefore \varepsilon = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{\vec{k} - \vec{G}} \pm \sqrt{\left(\varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{\vec{k} - \vec{G}} \right)^2 - 4 \left(\varepsilon_{\vec{k}}\varepsilon_{\vec{k} - \vec{G}} - |V_{\vec{G}}|^2 \right)} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\varepsilon_{\vec{k}} + \varepsilon_{\vec{k} - \vec{G}} \pm \sqrt{\left(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k} - \vec{G}} \right)^2 + 4|V_{\vec{G}}|^2} \right] \end{aligned}$$

と解ける。これが「縮退がリフトされた際のエネルギー解」で、相互作用が有限となるとリフトされることが分かる。点 P でのリフト高は、

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k} - \vec{G}} = \varepsilon_P$$

として、

$$\varepsilon_{\pm}^{(P)} = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_P + \varepsilon_P \pm \sqrt{4|V_{\vec{G}}|^2} \right] = \varepsilon_P \pm |V_{\vec{G}}|$$

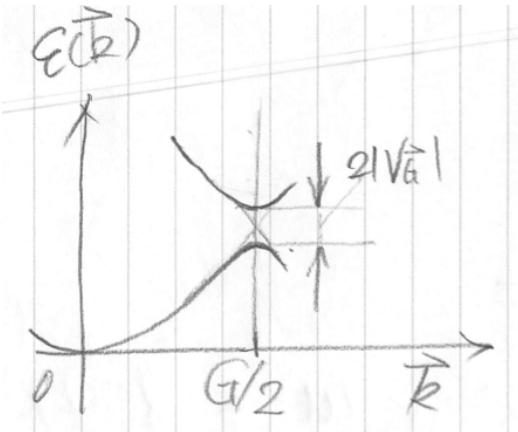


図 6.3 バンドエッジにおけるギャップの発生

となるから、図 6.3 のように縮退が解けることが分かる。此処に、周期箱中の自由電子ガスに相互作用が導入されると、ブリアンゾーン端にエネルギーギャップが生じることがわかる。

固体中で電子の取り得る状態は、§6.1 から論じてきた範囲では、波数 \vec{k}_j で特徴付けられ^{*3}、一体近似の範囲では、その各々の状態にある電子がエネルギー値 $\epsilon_j(\vec{k}_j)$ を持つ事になる。バンドギャップの存在は、ギャップ内に相当するエネルギー値を持つ電子が状態として存在できない事を意味する。尚、バンドギャップが発生する数理的な理由は上記の通りであるが、その物理について理解しておく事が重要である。これについては後述する。

6.3 ウィルソンのバンド理論

多体状態というのは、分散関係 $\varepsilon(\vec{k}_j)$ 上の離散点に、 N 個の電子を詰めていった状態一つのスナップショットに相当するのであった (\rightarrow §6.1)。また多体の基底状態とは、分散関係に「下から詰めていった状態」に相当するのであった。バンドギャップの存在を勘案して、このような状態を書いてみると、図 6.4(a)-(d) のような幾つかの場合が可能となる。図 6.4(b) のように「あるバンドまでがキッチリ占有された状態」が基底状態の場合、外部からギャップエネルギー相当以上のエネルギー変化がもたらされない限り、励起状態への変化は不可能となる。一方、図 6.4(a) のように「バンドの途中まで占有された状態」が基底状態の場合には、占有状態にある波数状態を非占有波数に移動させる事で、微小なエネルギー変化での励起が可能である。波数の離散値幅は周期箱体積を ∞ にした熱力学極限で 0 になるので、無限小エネルギーでの系の励起が可能という事になる。電子の波

^{*3} 今の近似を離れても一般にはブロッホ関数の波数が此に相当する。

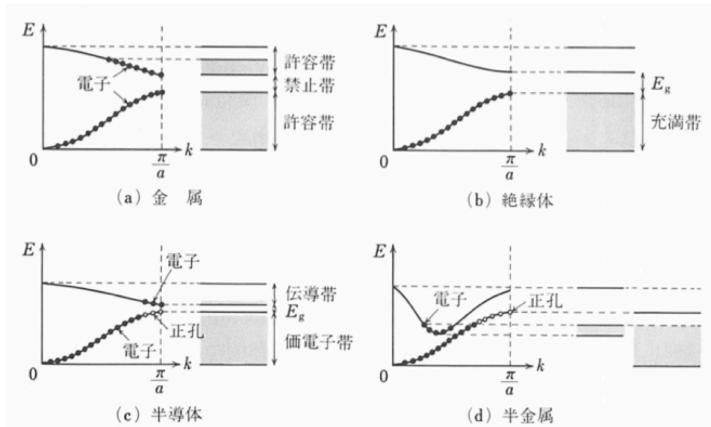


図 6.4 御子柴著「半導体の物理」、図 3.17 より。

数変化は、電流の発生に呼応するであろうから、この事は「系に電場を掛けると直ちに電子が動き出す」というイメージに相当し、此が金属系に呼応する。一方、ギャップエネルギーは数 eV 程度であり、この程度のエネルギーを与えると系が変化するというのは絶縁破壊のイメージに相当し、系が絶縁体である事に呼応するとされる。

尚、このような機構で説明される絶縁体概念を「バンド絶縁体」と呼ぶ。一つのバンドには、スピン多重度を込めて偶数個電子占有でバンドが埋め尽くされることになるから、逆に系が奇数個電子を持つ場合には、バンドは途中まで占有された状態となるから、金属であると予測される。実際には、遷移金属酸化物の系列で、奇数電子数でも絶縁体となる場合が存在し、バンド絶縁体概念の範囲では説明する事が出来ない。

6.4 ギャップの成因

6.4.1 ブラッグ条件との関連

ギャップが生じる事の物理的意味を抑えておく事は極めて重要である^{*4}。異なるブリアンゾーンからの分散分岐 $\varepsilon(\vec{k}) = |\vec{k}|^2 / 2$ が交わる点では、

$$|\vec{k}|^2 = |\vec{k} - m\vec{G}|^2 \quad (6.12)$$

なので、此の条件を実現する \vec{k} でギャップが生じることになる。これは、

$$0 = m^2 |\vec{G}|^2 - 2m\vec{k} \cdot \vec{G} \quad , \quad \therefore m |\vec{G}| = 2 |\vec{k}| \cdot \cos \theta \quad (6.13)$$

^{*4} その考察を以て、不純物や表面での取扱いに繋げる事が出来る。

となるが、ここで図 6.5(a) のようなジオメトリを考えると（水平に引かれた線は、結晶格子が並んでいる点を結んだもの）、この構造に対する逆格子ベクトルは、

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{d} \cdot \hat{\vec{n}}$$

となるから、波数ベクトルの

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

と併せて、(6.13) は

$$m \frac{2\pi}{d} = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos \theta$$

と書け、

$$2d \cdot \cos \theta = m\lambda \quad (6.14)$$

を得る。これは図 6.5(a) の $d \cdot \cos \theta$ の幾何学的意味から分かるように、二つの面から反射してくる \vec{k} の位相が丁度波長の整数倍となって強め合う条件に相当しブラック条件を与えている事が分かる。

さらに (6.13) 式で $m = 1$ の場合を基に、図 6.1 の点 P で交差する二つの分岐のもう一本、

$$\vec{k}' := \vec{k} - \vec{G}$$

が何を意味するか考えてみよう。図 6.5(a) の水平方向を x 、垂直方向を y とすれば、 \vec{G}/\hat{e}_y ゆえ、

$$k'_x = k_x \quad , \quad k'_y = k_y - G_y = |\vec{k}| \cos \theta - |\vec{G}|$$

となるが、今、(6.13) より \vec{G} に条件

$$|\vec{G}| = 2 |\vec{k}| \cdot \cos \theta$$

が成立しているので、

$$\begin{aligned} k'_y &= k_y - G_y = |\vec{k}| \cos \theta - |\vec{G}| = |\vec{k}| \cos \theta - 2 |\vec{k}| \cdot \cos \theta = - |\vec{k}| \cos \theta \\ &= -k_y \end{aligned}$$

となり、

$$k'_x = k_x \quad k'_y = -k_y$$

となる事が分かる。つまり、もう一本の分岐 $\vec{k}' := \vec{k} - \vec{G}$ は、図 6.5(b) に描いたように「 \vec{k} を反射波とする入射波」に相当する事が分かる。



図 6.5 左図 (a) と右図 (b)。水平に引かれた線は、結晶格子が並んでいる点を結んだもの。

6.4.2 定在波の発生とエネルギー一分岐

(6.10) の永年方程式を固有値について解く事でエネルギーギャップの発生を記述したが、次に固有状態について解く事で、ギャップが開いた状況での電子状態がどのような物理に相当しているかを知ることが出来る。結論を先に言えば「バンドダイアグラム中にギャップが開く」というのは反射波 $|\vec{k}\rangle$ と入射波 $|\vec{k}' := \vec{k} - \vec{G}\rangle$ とにブラック反射による干渉が生じて、進行波が定在波に化けてしまう事に拠っているのだという事を以下に示す事が出来る：まず、図 6.1 の縮退点 P での波動解 (6.9) がどうなっているのかを調べると、(6.10) は (6.11) の記法で、

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon & V_{\vec{G}} \\ V_{-\vec{G}} & \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_{\vec{k}} \\ \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} \end{pmatrix} = 0$$

であるから、図 6.1 の縮退点 P で

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_P - \varepsilon & V_{\vec{G}} \\ V_{-\vec{G}} & \varepsilon_P - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_{\vec{k}} \\ \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} \end{pmatrix} = 0$$

であり、

$$\varepsilon_{\pm}^{(P)} = \varepsilon_P \pm |V_{\vec{G}}|$$

を ε に代入して、

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} \varepsilon_P - (\varepsilon_P \pm |V_{\vec{G}}|) & V_{\vec{G}} \\ V_{-\vec{G}} & \varepsilon_P - (\varepsilon_P \pm |V_{\vec{G}}|) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_{\vec{k}} \\ \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} \end{pmatrix} = 0 \\ & \therefore \begin{pmatrix} \mp |V_{\vec{G}}| & V_{\vec{G}} \\ V_{-\vec{G}} & \mp |V_{\vec{G}}| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_{\vec{k}} \\ \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} \end{pmatrix} = 0 \\ & \therefore \mp \tilde{\psi}_{\vec{k}} + \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 , \quad \therefore \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} = \pm \tilde{\psi}_{\vec{k}} \end{aligned}$$

となる。したがって点 P での波動解は、

$$\begin{aligned}\psi_P(\vec{r}) &= \tilde{\psi}_{\vec{k}} \left| \vec{k} \right\rangle + \tilde{\psi}_{\vec{k}-\vec{G}} \left| \vec{k} - \vec{G} \right\rangle \\ &\propto \left[\left| \vec{k} \right\rangle \pm \left| \vec{k} - \vec{G} \right\rangle \right]\end{aligned}$$

すなわち、

$$\psi_P(\vec{r}) \propto \left[\exp \left[i \vec{k} \cdot \vec{r} \right] \pm \exp \left[i (\vec{k} - \vec{G}) \cdot \vec{r} \right] \right]$$

であり、これを評価すると、

$$\begin{aligned}\psi_P(\vec{r}) &\propto \left[\exp \left[i \vec{k} \cdot \vec{r} \right] \pm \exp \left[i \vec{k}' \cdot \vec{r} \right] \right] \\ &= [\exp [ik_x x + ik_y y] \pm \exp [ik'_x x + ik'_y y]] \\ &= [\exp [ik_x x + ik_y y] \pm \exp [ik_x x - ik_y y]] \\ &= \exp [ik_x x] [\exp [ik_y y] \pm \exp [-ik_y y]]\end{aligned}$$

となるから、 y 方向には、

$$\psi_{\pm}(\vec{r}) \propto [\exp [ik_y y] \pm \exp [-ik_y y]]$$

となり、

$$\psi_+(\vec{r}) \propto \cos(k_y y) , \quad \psi_-(\vec{r}) \propto \sin(k_y y)$$

として「 y 方向に定在波」になってしまって進行波として進めない事が分かる。改めて言えば、入射波と反射波との干渉の効果である。エネルギーが高い方と低い方に分岐するのは、定在波として、イオン位置に近い方に電荷密度のピークを持つものと、遠い方のものとで静電的に安定、不安定ということで分かれるものである（進行波の場合には、電荷密度は一様である）。

6.4.3 まとめ

バンドギャップの発生について、その数理の説明に長丁場が続いたが、「なぜギャップが発生するか」について、長々とした数理を眺め直して、その本質を感覚として捉えておくことは実務に携わる上で非常に重要である。周期的ポテンシャルの存在によって、波動する電子波が回折を生じ、ブラック反射といった回折条件が一致するモードでは波の干渉によって進行波が存在できないという事に胆がある。量子力学ではエネルギーと周波数が同一視されるので、あるモードの周波数が存在できない事が、すなわち、あるエネルギー帯域が禁止帯になるという事に呼応する。

6.5 バンド分散の起源

「殆ど自由な電子の近似」では、自由電子の放物線型の分散がバンドエッジでギャップを開くことを見た。また其の物理的意味としてブラック反射による定在波の発生という事を見た。この近似は自由電子に微弱な周期ポテンシャルを導入した扱いであって、金属系によい近似の出発点となる。ここでは逆の極限として、各サイトに周期的に置かれた原子に対して、隣との往来を波動関数の重なりとして導入してやり何が起こるかという記述を行う。これは絶縁体を意識したモデル設定でタイトバインディング近似と呼ばれる。この扱いにおいては、バンドの分散が物理的に何に起因するかという事がよく理解出来るので、教育課程として「殆ど自由な近似」だけでなく此方にも触れておくことが必要となる。

サイトのインデックスを l として、各サイトにおいて、

$$\hat{H}_l \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) = \varepsilon_0 \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) , \quad \hat{H}_l = -\frac{1}{2} \nabla^2 + U(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

が成立しているとする。 \hat{H}_l と $\phi(\vec{r})$ は夫々、サイト l に置かれた原子のハミルトニアンと波動関数である。このとき各サイトでの原子の引力ポテンシャル $U(\vec{r})$ が並ぶと、全体として、

$$V(\vec{r}) = \sum_l U(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

というポテンシャル場が形成される（→図 6.6）。そこでの一電子問題

$$\hat{H} \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}} \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) , \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (6.15)$$

を考えよう。タイトバインディング近似とは、この波動関数に対して各サイトの原子波動

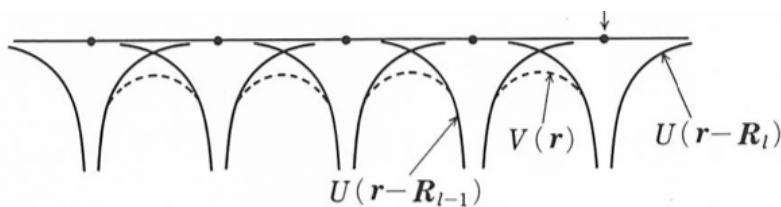


図 6.6 御子柴著§ 3 より転載

関数の線形結合、

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_l a_l \cdot \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) = \sum_l a(\vec{R}_l) \cdot \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (6.16)$$

を据えるものである。この場合の固有関数は、ブロッホの定理の適用をうけ、結晶格子分の変位を \vec{a} として、

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{a}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

を満たさねばならない。この条件から (6.16) 式の展開係数 $a(\vec{R}_l)$ を決定する : (6.16) から $\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a})$ を評価すると、

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) = \sum_l a(\vec{R}_l) \cdot \phi(\vec{r} + \vec{a} - \vec{R}_l) = \sum_l a(\vec{R}_l) \cdot \phi(\vec{r} - (\vec{R}_l - \vec{a}))$$

となるが、 $\vec{R}_{l'} = \vec{R}_l - \vec{a}$ とラベルを付け直せば、

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) = \sum_l a(\vec{R}_l) \cdot \phi(\vec{r} - (\vec{R}_l - \vec{a})) = \sum_{l'} a(\vec{R}_{l'} + \vec{a}) \cdot \phi(\vec{r} - \vec{R}_{l'})$$

となる。ブロッホの定理は、

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) = \sum_{l'} a(\vec{R}_{l'} + \vec{a}) \cdot \phi(\vec{r} - \vec{R}_{l'}) \stackrel{!}{=} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{a}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

を要請するので、

$$\sum_{l'} a(\vec{R}_{l'} + \vec{a}) \cdot \phi(\vec{r} - \vec{R}_{l'}) \stackrel{!}{=} \sum_{l'} a(\vec{R}_{l'}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{a}) \cdot \phi(\vec{r} - \vec{R}_{l'})$$

となり、展開係数は

$$a(\vec{R}_{l'} + \vec{a}) = a(\vec{R}_{l'}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{a})$$

を満たさなければならない。ノルムが保存するなどを勘案すれば、

$$a(\vec{R}_l) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{R}_l]$$

がブロッホの定理を満たす係数選定となり、結局、(6.16) 式は、

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_l \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_l) \cdot \phi(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

となり、これがタイトバインディング近似における固有関数となる。

これを用いて (6.15) の固有値を、

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\langle \psi_{\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle}{\langle \psi_{\vec{k}} | \psi_{\vec{k}} \rangle} \quad (6.17)$$

にしたがって求めてみる。まず分母は、

$$\langle \psi_{\vec{k}} | \psi_{\vec{k}} \rangle = \sum_{l,m} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_l) \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle$$

で、 $\langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle$ は隣り合うサイト間の重なり積分となるので、隣のサイトとの重なりは十分小さいとして（→図 6.7）、

$$\langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle = \delta_{lm}$$

と近似すれば、

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\vec{k}} | \psi_{\vec{k}} \rangle &= \sum_{l,m} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)] \cdot \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle \\ &= \sum_{l,m} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)] \cdot \delta_{lm} \\ &= \sum_l 1 = N \end{aligned}$$

と評価される。(6.17) 式の分子

$$\langle \psi_{\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle = \sum_{l,m} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)] \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) | \hat{H} | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle$$

については、

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\vec{r} - \vec{R}_l) + [V(\vec{r}) - U(\vec{r} - \vec{R}_l)] \\ &= \hat{H}_0^{(l)} + \Delta\hat{H}_l \end{aligned}$$

と分かち、

$$\begin{aligned} \hat{H} | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle &= (\hat{H}_0^{(l)} + \Delta\hat{H}_l) | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle = (E_0 + \Delta\hat{H}_l) | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle \\ \therefore \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) | \hat{H} | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle &= E_0 \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle + \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) | \Delta\hat{H}_l | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle \\ &= E_0 \delta_{lm} + \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) | \Delta\hat{H}_l | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle \end{aligned}$$

となるから、

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle &= \sum_{l,m} E_0 \delta_{lm} + \sum_{l,m} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)] \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) | \Delta\hat{H}_l | \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \rangle \\ &= \sum_l E_0 + \sum_{l,m} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)] \cdot \langle m | \Delta\hat{H}_l | l \rangle \end{aligned}$$

で、 $\langle m | \Delta \hat{H}_l | l \rangle$ の評価に持ち越される。 $\Delta \hat{H}_l$ については、

$$\Delta \hat{H}_l = V(\vec{r}) - U(\vec{r} - \vec{R}_l) = \sum_n U(\vec{r} - \vec{R}_n) - U(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

で、これは図 6.7 のように振る舞う事を勘案すると、

$$\sum_{l,m} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)] \cdot \langle m | \Delta \hat{H}_l | l \rangle$$

の総和は、まず l を固定して m を走らせる段階で、 $\langle m | \Delta \hat{H}_l | l \rangle$ は固定された l の、せいぜい次近接までのみ値をとるとして、

$$\begin{aligned} & \sum_m \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)] \cdot \langle m | \Delta \hat{H}_l | l \rangle \\ &= \exp[i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}] \langle l-1 | \Delta \hat{H}_l | l \rangle + \langle l | \Delta \hat{H}_l | l \rangle + \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}] \langle l+1 | \Delta \hat{H}_l | l \rangle \end{aligned}$$

と評価される。 $\langle l | \Delta \hat{H}_l | l \rangle = \alpha$ として、対称性から、

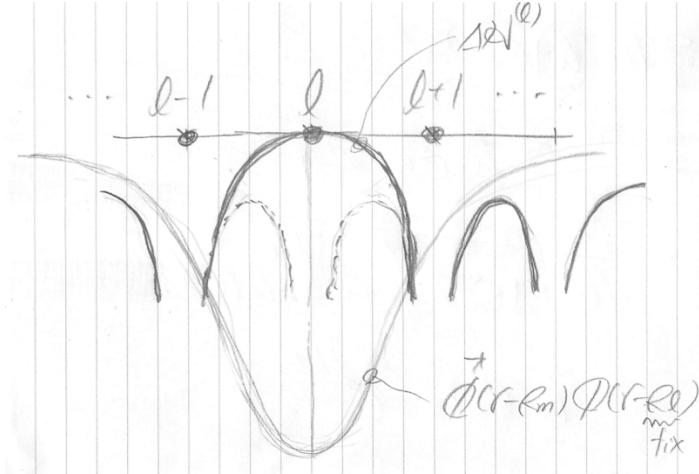


図 6.7 波動関数の重なり

$$\langle l-1 | \Delta \hat{H}_l | l \rangle = \langle l+1 | \Delta \hat{H}_l | l \rangle = \gamma$$

となるから、

$$\sum_m \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)] \cdot \langle m | \Delta \hat{H}_l | l \rangle = \alpha + \gamma [\exp(i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}) + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{\Delta})]$$

となり、結局、(6.17) 式の分子について、

$$\begin{aligned}\langle \psi_{\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle &= \sum_l E_0 + \sum_l [\alpha + \gamma [\exp(i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}) + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{\Delta})]] \\ &= N \cdot [E_0 + \alpha + \gamma [\exp(i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}) + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{\Delta})]] \\ &= N \cdot [E_0 + \alpha + 2\gamma \cos(i\vec{k} \cdot \vec{\Delta})]\end{aligned}$$

を得る。したがって、

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\vec{k}} &= \frac{\langle \psi_{\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle}{\langle \psi_{\vec{k}} | \psi_{\vec{k}} \rangle} \\ &= \frac{N \cdot [E_0 + \alpha + 2\gamma \cos(i\vec{k} \cdot \vec{\Delta})]}{N} \\ &= E_0 + \alpha + 2\gamma \cos(i\vec{k} \cdot \vec{\Delta})\end{aligned}$$

を得る。これは図 6.8 のように元の原子準位 E_0 が α だけシフトした上で、振幅 2γ での分散を持つという事を表現している。改めて、

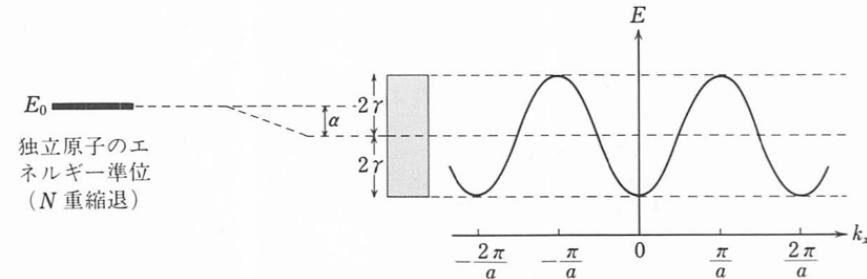


図 6.8 御子柴著§ 3 より転載

$$\varepsilon_{\vec{k}} = E_0 + \alpha + 2\beta \cos(i\vec{k} \cdot \vec{\Delta})$$

で、シフトと振幅は夫々、

$$\alpha = \langle l | \Delta \hat{H}_l | l \rangle, \quad \gamma = \langle l | \Delta \hat{H}_l | l+1 \rangle$$

となる。図 6.7 をみれば α は小さいことが期待されるし、振幅 γ は隣合うサイト間の重なりが大きいと大きくなる事に注意せよ。「サイト間の行き来が生じると原子準位は幅をもち、その振幅は行き来の重なりにスケールして大きくなる」という事である。

ここまでに「殆ど自由な電子の近似」、「タイトバインディング近似」の二つの極限を述べたが、現実の物質は両者の中庸といったものになる。現代では電子状態計算法を用いて

現実物質の分散やギャップを非経験的に算定することができるが、ギャップや分散の起源を意識しておくことは肝要で、ギャップの起源はブラック反射、分散の起源は重なり積分を介した電子の往き来である。

第7章

格子振動とフォノン

格子振動の量子論的取扱いは、物性理論での主要コンセプトを学ぶ上で一番最初のプロトタイプとなる。物性理論では、大方、「系に対する刺激への応答」に関する理論体系を扱っているといえるが、応答とは「物質内で、互いに相互作用し合う自由度が、外部刺激によって状態を変える」という事である。刺激に対する応答については、信号処理論などで学ぶような古典線形応答の一般論にしたがって、「微弱な刺激に対する応答は線形化でき、その場合、各要素応答の重畳による記述が可能である」として扱える。微弱な刺激に対する相互作用は、引数に対する2次までの切断によって調和近似できる。調和近似された二次形式の相互作用は、線形変換により、「互いに独立な2次ポテンシャル」にモード分離できるから、結局、調和近似の範囲内の系の応答とは、系を「独立な調和振動子集団」と考えて、この調和振動子が、系に与えられたエネルギーを、「どう分配して微視的状態を変化させるか」と捉える事が出来る。したがって、話の出発点は、もっとも基本となる調和振動子の量子論と統計力学の数理となる。

7.1 調和振動子のエネルギー構造

1次元調和振動子のハミルトニアンは、

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2$$

で、

$$[p, q] = -i\hbar$$

を満たすシュレーディンガ表記で、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 \right] \psi(q) = E \cdot \psi(q)$$

の固有値問題を解く事で、そのエネルギー固有値の代数構造が得られる。普通の特殊関数を使って解くやり方は、例えば、林著§ 4.4 などに記載されている。ここでは、後に多用される演算子構成によって解くやり方を述べる。まず、 $q = \lambda \cdot \xi$ として無次元化する。これは左辺の第一項、第二項が同じスケールになるように、

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{2} m \omega^2 \lambda^2$$

と λ を定めればよく、

$$\lambda^4 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{m \omega^2} = \left(\frac{\hbar}{m \omega} \right)^2, \quad \therefore \lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m \omega}}$$

を得て、このとき、左辺の第一項、第二項とも、

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{2} m \omega^2 \lambda^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{m \omega}{\hbar} = \frac{\hbar \omega}{2}$$

となるから、固有値方程式は、

$$\frac{\hbar \omega}{2} \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right] \psi(\xi) = E \cdot \psi(\xi) \quad (7.1)$$

に変換される。元の p, q に関する交換関係は、

$$\begin{aligned} [p, q] &= p \cdot q - q \cdot p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} \cdot q - q \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[\frac{d}{d\xi} \cdot \xi - \xi \cdot \frac{d}{d\xi} \right] \stackrel{!}{=} -i\hbar \end{aligned}$$

となるから、

$$\left(\frac{d}{d\xi} \cdot \xi - \xi \cdot \frac{d}{d\xi} \right) = 1 \quad (7.2)$$

が ξ での交換関係となる。(7.1) の演算子部分は、

$$\left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right] \sim \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right)$$

とまとめられる予測が付くので、実際やってみると、

$$\begin{aligned} &\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) \\ &= \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 + \left(\xi \frac{d}{d\xi} - \frac{d}{d\xi} \xi \right) \right] \psi(\xi) \end{aligned} \quad (7.3)$$

となるが、赤字の部分は (7.2) の交換関係で処理できて、

$$\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) = \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 - 1 \right] \psi(\xi) \quad (7.4)$$

となる。したがって、

$$\left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right] \psi(\xi) = \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) + \psi(\xi)$$

となり、(7.1) の固有値方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{\hbar\omega}{2} \left[\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) + \psi(\xi) \right] &= E \cdot \psi(\xi) \\ \therefore \frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) &= \left[E - \frac{\hbar\omega}{2} \right] \psi(\xi) \end{aligned} \quad (7.5)$$

となる。

$$\tilde{E} := E - \frac{\hbar\omega}{2}$$

として、

$$\hbar\omega \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) = \tilde{E} \cdot \psi(\xi)$$

ここで、

$$\hat{b}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right), \hat{b} := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right)$$

と演算子を定めると、

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) = \tilde{E} \cdot \psi(\xi) \quad (7.6)$$

と書き直すことが出来るが、この演算子での交換関係は、

$$\begin{aligned} [\hat{b}, \hat{b}^\dagger] &= \frac{1}{2} \left[\left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right), \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\left[\left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right), -\frac{d}{d\xi} \right] + \left[\left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right), \xi \right] \right] \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[+\frac{d}{d\xi}, -\frac{d}{d\xi} \right] + \left[\xi, -\frac{d}{d\xi} \right] + \left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] + [\xi, \xi] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[\xi, -\frac{d}{d\xi} \right] + \left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] \right\} = \frac{1}{2} \left\{ - \left[\xi, \frac{d}{d\xi} \right] + \left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] \right\} \end{aligned}$$

を経て、(7.2) の ξ に関する交換関係を用いると

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = \frac{1}{2} \left\{ - \left[\xi, \frac{d}{d\xi} \right] + \left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] \right\} = \frac{1}{2} \{-[-1] + 1\} = 1$$

となる。この交換関係から、(7.6) の固有値の代数構造を得る事が出来る。

尚、 \hat{b}^\dagger 、 \hat{b} と、あたかも共軛演算子のように記号を定義したが、この \hat{b}^\dagger 、 \hat{b} と、元の p 、 q との関係を付けておくと、

$$\hat{b}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp \frac{d}{d\xi} + \xi \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp \frac{1}{\lambda^{-1}} \frac{d}{dq} + \lambda^{-1} q \right)$$

において、

$$q = \lambda \cdot \xi , \quad \lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} , \quad p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}$$

を代入して、

$$\begin{aligned} \hat{b}^\pm &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp \frac{1}{\lambda^{-1}} \frac{d}{dq} + \lambda^{-1} q \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp \lambda \frac{i}{\hbar} p + \lambda^{-1} q \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{i}{\hbar} p + \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp i \sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} p + \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \left(\sqrt{m\omega} \cdot q \mp i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} p \right) \end{aligned}$$

となり、確かに共軛演算子の関係にある事がわかる。

さて、固有値の代数構造であるが、固有値方程式 (7.6) の両辺に \hat{b}^\dagger, \hat{b} を乗じて、

$$\hbar\omega \cdot \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) = \tilde{E} \cdot \hat{b} \psi(\xi) \quad (7.7)$$

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) = \tilde{E} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \quad (7.8)$$

として、まず右辺に注目し「状態 $\hat{b}^\dagger \psi(\xi)$ 」や「状態 $\hat{b} \cdot \psi(\xi)$ 」に関して式をまとめていくという方針を立て、各方程式の左辺を、 $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1$ の交換関係で捌いていって、上記方針で式をまとめると洞察を得る事が出来る：例えば、(7.8) の「状態 $\hat{b}^\dagger \psi(\xi)$ 」に関する取扱いについては、

$$\begin{aligned} (LHS) &= \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) \\ &= \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \cdot [\hat{b} \hat{b}^\dagger - 1] \cdot \psi(\xi) \\ &= \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) - \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \end{aligned}$$

と捌けるから、

$$\begin{aligned}\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) - \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) &= \tilde{E} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \\ \therefore \tilde{E} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) + \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) &= \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \\ \therefore [\tilde{E} + \hbar\omega] \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) &= \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \\ \therefore \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) &= [\tilde{E} + \hbar\omega] \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi)\end{aligned}$$

となり、これと元の固有値方程式

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) = \tilde{E} \cdot \psi(\xi) \quad (7.9)$$

とを比較すると、「状態 $\hat{b}^\dagger \psi(\xi)$ は、状態 $\psi(\xi)$ よりもエネルギー固有値が $\hbar\omega$ だけ上がった状態」という事が分かる。同様にして、

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\pm \psi(\xi) = [\tilde{E} \pm \hbar\omega] \cdot \hat{b}^\pm \psi(\xi)$$

という事が分かる。すなわち、 \hat{b}^\pm は $\psi(\xi)$ に作用して、エネルギー準位を 1 つ昇降させる演算子に対応する。

ハミルトニアンは 2 次形式なので、エネルギーは正值である（キチンと示す事も出来る）。そうすると降下演算子で、エネルギー状態をどんどん下げていったとき、どこかに下限が存在するだろう。この状態を

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi_0(\xi) = \tilde{E}_0 \cdot \psi_0(\xi) \quad (7.10)$$

とする。この状態に形式的に更に降下演算子を作用させて、

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b} \cdot \psi_0(\xi) = [\tilde{E}_0 - \hbar\omega] \cdot \hat{b} \cdot \psi_0(\xi)$$

となるが、エネルギー下限の状態に更に降下を作用させたという事で、上式が数理として成り立つには、

$$\hat{b} \cdot \psi_0(\xi) = 0$$

となっていなければならぬ。この両辺に $\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger$ を乗じると、

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi_0(\xi) = 0$$

を得るが、これと (7.10) を比較すると、最低エネルギー値について $\tilde{E}_0 = 0$ である事が導かれる。したがって、

$$\tilde{E} = n \cdot \hbar\omega$$

である。

$$\tilde{E} := E - \frac{\hbar\omega}{2}$$

に戻れば、

$$n \cdot \hbar\omega = E - \frac{\hbar\omega}{2}, \quad \therefore E = n \cdot \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{2}$$

となる。付加項の $\hbar\omega/2$ は、 $n = 0$ の基底状態でも存在する寄与で、零點振動に相当する。その起源を探ると、(7.5) から (7.3) に辿る事ができて、それは結局、

$$\left(\xi \frac{d}{d\xi} - \frac{d}{d\xi} \xi \right) = -1$$

から来ており、これは元を辿れば、不確定性原理 $[p, q] = -i\hbar$ であるから、零點振動は不確定性原理の帰結と言える。

固有値方程式を書き換えておくと、

$$\begin{aligned} \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) &= \left(E - \frac{\hbar\omega}{2} \right) \cdot \psi(\xi) \\ \therefore \hbar\omega \cdot \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right] \cdot \psi(\xi) &= E \cdot \psi(\xi) \end{aligned}$$

であり、

$$\hat{H} = \hbar\omega \cdot \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right]$$

に相当する。また、

$$\hat{H} = \hbar\omega \cdot \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right] \sim E = \hbar\omega \cdot \left[n + \frac{1}{2} \right]$$

より $\hat{n} = \hat{b}^\dagger \hat{b}$ に相当し、これを数演算子と呼ぶ。実際、交換関係 $[b, b^\dagger] = 1$ からの「 $bb^\dagger = 1 + b^\dagger b$ 」を使って消滅演算子を右に持ち込む方策を用いることで、

$$b^\dagger b \cdot (b^\dagger)^N \psi_0 = N \cdot (b^\dagger)^N \psi_0$$

を示す事が出来る。これは「 $(b^\dagger)^N \psi_0$ は振動子が N 個励起されたもの」と解釈されることに相当する。尚、今の場合のボソンの交換関係 $[b^\dagger, b^\dagger] = 0$ からは、

$$b^\dagger b^\dagger - b^\dagger b^\dagger = 0$$

が恒等式となるため、非零の $b^\dagger b^\dagger \cdot \psi_0$ の存在は否定されないが、替わりにフェルミオンの反交換関係 $\{b^\dagger, b^\dagger\} = 0$ に対しては、

$$b^\dagger b^\dagger + b^\dagger b^\dagger = 0$$

となるから $b^\dagger b^\dagger \cdot \psi_0 = 0$ を導く。これはフェルミオンの占有数に関する $N_n^F = 0, 1$ を導く。一方、キチンと示す事はしていないが、ボソンについては、件の交換関係から、

$$N_n^B = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

を導くことが出来る^{*1}。尚、この占有数の違いで、フェルミ分布、ボーズ分布が導かれる（→ §??）。

7.2 格子振動と規準座標

複雑な聯成振動となる分子振動や格子振動は、結局は「対角化」によって独立な単振動の和にディカップルされる事を学ぶ^{*2}。

7.2.1 ハミルトニアンと運動方程式

錯体を考えて、 M 個のイオンサイトのラベルを a, b, \dots として、そのイオン芯位置の運動についてのハミルトニアン

$$H = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \sum_{\alpha=x,y,z} m_a (\dot{R}_a^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{a,b} U (\vec{R}_a - \vec{R}_b) \quad (7.11)$$

を考える。平衡位置からの変動分

$$\vec{R}_a = \vec{R}_a^0 + \vec{u}_a \quad (7.12)$$

について、ポテンシャルを調和近似して、

$$\vec{R}_a = \vec{R}_a^0 + \vec{u}_a \quad (7.13)$$

とする（1次の項は \vec{R}_a^0 が平衡位置という前提から存在しない）。

$$\begin{aligned} \sum_{a,b} U (\vec{R}_a - \vec{R}_b) &:= \sum_{a,b,\alpha,\beta} \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U (\vec{R}_a^0 - \vec{R}_b^0)}{2} u_a^\alpha u_b^\beta \\ &=: \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot u_a^\alpha u_b^\beta \end{aligned} \quad (7.14)$$

と書いて（ポテンシャルの定数部分は落とす）、

$$H = \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} m_a (\dot{u}_a^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot u_a^\alpha u_b^\beta \quad (7.15)$$

^{*1} シッフの§ 55-6 やフェッターワレッカ (1.28) 式など適宜参照せよ。

^{*2} 応用群論§ 9 参照。

となる。ラベルの付け替えを考えれば $A_{ab}^{\alpha\beta}$ は対称行列となる。このハミルトニアンから導かれる運動方程式は、

$$m_a \frac{d^2}{dt^2} u_a^\alpha = - \sum_{b,\beta} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot u_b^\beta \quad (7.16)$$

となる。

7.2.2 規準モード

全てのイオン座標が同一の周波数で運動する解を規準モードという。規準モードは、行列対角化の固有ベクトルに相当し、規準モード周波数は固有値に対応する。したがって、異なる幾つかの周波数を持つ複数の独立な規準モードが解として得られる。一般の運動は、これら規準モードの重ね合わせとして表現する事が出来、その方が見通しのよい記述となる。

規準モードを求めるには、

$$u_a^\alpha(t) = U_a^\alpha \cdot \exp[-j\omega t] \quad (7.17)$$

として (7.16) に代入し、全てのサイトが同一の周波数で振動する状況で処理する：

$$m_a \omega^2 U_a^\alpha = \sum_{b,\beta} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot U_b^\beta \quad (7.18)$$

において、質量を

$$\begin{aligned} \sum_{b,\beta} \frac{A_{ab}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \cdot \sqrt{m_a} \sqrt{m_b} U_b^\beta &= \omega^2 \cdot m_a U_a^\alpha \\ \therefore \sum_{b,\beta} \frac{A_{ab}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \cdot \sqrt{m_b} U_b^\beta &= \omega^2 \cdot \sqrt{m_a} U_a^\alpha \end{aligned} \quad (7.19)$$

と処理し、

$$D_{a,\alpha;b,\beta} = \frac{A_{ab}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \quad (7.20)$$

とすれば、 $A_{ab}^{\alpha\beta}$ の対称性を保つよう新しい行列 D を導入できて、

$$\tilde{U}_{a,\alpha} := \sqrt{m_a} U_a^\alpha \quad (7.21)$$

を

$$(a, \alpha) = (1, 1), \dots, (1, 3); (2, 1), \dots, (2, 3); \dots, (M, 3)$$

の $3M$ 個の成分をもつベクトルと考えれば、

$$\sum_{b,\beta} D_{a,\alpha;b,\beta} \cdot \tilde{U}_{b,\beta} = \omega^2 \cdot \tilde{U}_{a,\alpha} \quad (7.22)$$

と書け、 $3M$ 次元の固有値問題の形に変形できる。したがって重複も含め、 $3M$ 個の固有値

$$\{\omega_s^2\}_{s=1}^{3M}$$

が得られ、呼応して $\tilde{U}_{a,\alpha}$ の棲む空間における $3M$ 本の固有ベクトル $\{e_{a,\alpha}^{(s)}\}_{s=1}^{3M}$ が得られる事になる。対角化の精神に基づいて、

$$\tilde{U}_{a,\alpha} = \sum_{s=1}^{3M} Q_s \cdot e_{a,\alpha}^{(s)} \quad (7.23)$$

と固有ベクトルで展開すると見通しがよくなり、このときの展開係数 $\{Q_s\}_{s=1}^{3M}$ を規準座標という。

7.2.3 モード分離

此処まで導入した変数変換を用いて、元のハミルトニアンを以下のように書き換える：

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} m_a (\dot{u}_a^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} A_{ab}^{\alpha\beta} \cdot u_a^\alpha u_b^\beta \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} (\sqrt{m_a} \cdot \dot{u}_a^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} D_{a,\alpha;b,\beta} \sqrt{m_a} u_a^\alpha \sqrt{m_b} u_b^\beta \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} (\tilde{U}_{a,\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} \tilde{U}_{a,\alpha} D_{a,\alpha;b,\beta} \tilde{U}_{b,\beta} \end{aligned} \quad (7.24)$$

ここで、運動エネルギー項については、

$$\begin{aligned} \sum_{a,\alpha} (\tilde{U}_{a,\alpha})^2 &= \sum_{a,\alpha} \sum_{s=1}^{3M} \dot{Q}_s \cdot e_{a,\alpha}^{(s)} \sum_{s'=1}^{3M} \dot{Q}_{s'} \cdot e_{a,\alpha}^{(s')} \\ &= \sum_{s,s'} \dot{Q}_s \dot{Q}_{s'} \sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} \cdot e_{a,\alpha}^{(s')} \end{aligned} \quad (7.25)$$

となるが、実対称行列の固有ベクトルの直交性より、

$$\sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} e_{a,\alpha}^{(s')} = \delta_{s,s'} \quad (7.26)$$

が言えて、

$$\sum_{a,\alpha} (\tilde{U}_{a,\alpha})^2 = \sum_{s,s'} \dot{Q}_s \dot{Q}_{s'} \delta_{s,s'} = \sum_s \dot{Q}_s^2 \quad (7.27)$$

とできる。一方、ポテンシャル項は、

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} \tilde{U}_{a,\alpha} D_{a,\alpha;b,\beta} \tilde{U}_{b,\beta} &= \sum_{s,s'} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} Q_s \cdot e_{a,\alpha}^{(s)} D_{a,\alpha;b,\beta} Q_{s'} \cdot e_{b,\beta}^{(s')} \\ &= \sum_{s,s'} Q_s Q_{s'} \sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} \sum_{b,\beta} D_{a,\alpha;b,\beta} \cdot e_{b,\beta}^{(s')} \\ &= \sum_{s,s'} Q_s Q_{s'} \sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} \omega_{s'}^2 e_{a,\alpha}^{(s')} \\ &= \sum_{s,s'} Q_s Q_{s'} \omega_{s'}^2 \sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} e_{a,\alpha}^{(s')} \\ &= \sum_{s,s'} Q_s Q_{s'} \omega_{s'}^2 \cdot \delta_{s,s'} \\ &= \sum_s \omega_s^2 \cdot Q_s^2 \end{aligned} \quad (7.28)$$

となるから、結局、ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} (\tilde{U}_{a,\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} \tilde{U}_{a,\alpha} D_{a,\alpha;b,\beta} \tilde{U}_{b,\beta} \\ &= \frac{1}{2} \sum_s \dot{Q}_s^2 + \frac{1}{2} \sum_s \omega_s^2 \cdot Q_s^2 \\ &= \sum_s \left(\frac{1}{2} \dot{Q}_s^2 + \omega_s^2 \cdot Q_s^2 \right) \end{aligned} \quad (7.29)$$

となる。規準座標の言葉ではモード毎に独立な単振動に分離出来た。

7.2.4 格子振動

固体周期系の場合、前節で述べた単位胞内の事情の他、単位胞の周期配列に亘る振動が存在する。これも以下に見るように、モード分離できる。サイト i のイオン種 a に関する位置を $\{\vec{R}_{i,a}\}$ と書き、サイト間の相互作用

$$U = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{i,j} U(\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b}) = \frac{1}{2} \sum_{a,b} I$$

を考える。相互作用部分を

$$\begin{aligned} U(\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b}) &= U(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0 + \vec{u}_{i,a} - \vec{u}_{j,b}) \\ &= U(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0) + \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U(\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b})}{2} \cdot u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \end{aligned}$$

と調和展開する。定数項は除いて、

$$\begin{aligned} I &= \sum_i \sum_j U(\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b}) \\ &:= \sum_i \sum_j \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U(\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b})}{2} u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \\ &= \sum_i \sum_j A_{ij,ab}^{\alpha\beta} \cdot u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \\ A_{ij,ab}^{\alpha\beta} &= \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U(\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b})}{2} \end{aligned}$$

として、ここで、

$$\vec{u}_{i,a} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} \vec{u}_{\vec{q},a} \exp[j \cdot \vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0]$$

とフーリエ級数展開する。この際、変位 \vec{u}_i は実数なので、

$$\vec{u}_{\vec{q},a}^* = \vec{u}_{-\vec{q},a}$$

である。フーリエ表示を用いると、

$$\begin{aligned} I &= \sum_i \sum_j A_{ij,ab}^{\alpha\beta} \cdot u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} \sum_{q,q'} \cdot u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \exp[j \cdot (\vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0 + \vec{q}' \cdot \vec{R}_{j,b}^0)] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A^{\alpha\beta}(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0) \sum_{q,q'} \cdot u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \exp[j \cdot (\vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0 + \vec{q}' \cdot \vec{R}_{j,b}^0)] \end{aligned}$$

となる。ここで $A^{\alpha\beta}(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0)$ は $(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0)$ の関数なので、

$$A^{\alpha\beta}(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} \exp[j \cdot \vec{p} \cdot (\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0)]$$

とフーリエ展開する。規格化因子が $1/N$ なのは、 i, j ペアは総数が N^2 なので、そのルートをとって N が規格化因子となる。さて、そうすると、

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A^{\alpha\beta} (\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0) \sum_{q,q'} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \exp [j \cdot (\vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0 + \vec{q}' \cdot \vec{R}_{j,b}^0)] \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{p}} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} \exp [j \cdot \vec{p} \cdot (\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0)] \sum_{q,q'} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \exp [j \cdot (\vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0 + \vec{q}' \cdot \vec{R}_{j,b}^0)] \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{p,q,q'} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \exp [j \cdot (\vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0 + \vec{q}' \cdot \vec{R}_{j,b}^0 + \vec{p} \cdot (\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0))] \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{p,q,q'} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \sum_{i=1}^N \exp [j(\vec{q} - \vec{p}) \cdot \vec{R}_{i,a}^0] \sum_{j=1}^N \exp [j(\vec{q}' + \vec{p}) \cdot \vec{R}_{j,b}^0] \end{aligned}$$

となるが、

$$\sum_{j=1}^N \exp [j(\vec{q}' + \vec{p}) \cdot \vec{R}_{j,b}^0] = N \delta_{\vec{q}'+\vec{p}}$$

なので、

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{N^2} \sum_{p,q,q'} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \sum_{i=1}^N \exp [j(\vec{q} - \vec{p}) \cdot \vec{R}_{i,a}^0] \sum_{j=1}^N \exp [j(\vec{q}' + \vec{p}) \cdot \vec{R}_{j,b}^0] \\ &= \sum_{p,q,q'} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \delta_{\vec{q}'+\vec{p}} \delta_{\vec{q}-\vec{p}} \\ &= \sum_{\vec{p}} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{\vec{p},a}^\alpha u_{-\vec{p},b}^\beta \end{aligned}$$

となる。以上から、ポテンシャル項は、

$$U = \frac{1}{2} \sum_{a,b} I = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{\vec{p}} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{a,\vec{p}}^\alpha u_{b,\vec{p}}^{\beta*}$$

となった。一方、運動エネルギーは、 \vec{R}_i, \vec{u}_i に呼応する運動量を大文字、小文字の p で表して、

$$T = \sum_{j,a} \frac{P_{j,a}^2}{2M_a} = \sum_{j,a} \frac{p_{j,a}^2}{2M_a} = \sum_a \frac{1}{2M_a} \sum_j p_{j,a}^2$$

も、

$$\vec{p}_{j,a} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} \vec{p}_{\vec{q},a} \exp [j \cdot \vec{q} \cdot \vec{R}_{j,a}^0]$$

のフーリエ変換で、

$$\begin{aligned}\sum_j p_{j,a}^2 &= \frac{1}{N} \sum_j \sum_{\vec{p}} \sum_{\vec{q}} \vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{\vec{q},a} \exp \left[j \cdot (\vec{p} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_{j,a}^0 \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}} \sum_{\vec{q}} \vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{\vec{q},a} \cdot N \delta_{\vec{p}+\vec{q}} \\ &= \sum_{\vec{p}} \vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{-\vec{p},a}\end{aligned}$$

となるから、

$$T = \sum_a \frac{1}{2M_a} \sum_{\vec{p}} \vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{-\vec{p},a}$$

を得る。したがって、ハミルトニアンは、

$$H = T + U = \sum_a \frac{1}{2M_a} \sum_{\vec{p}} \vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{-\vec{p},a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{\vec{p}} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{a,\vec{p}}^\alpha u_{b,\vec{p}}^{\beta*} = \sum_{\vec{p}} H_{\vec{p}}$$

と p に関してモード分離できる。 p はサイト i に関する波数だったことを思い出せば、サイト間結合は、フーリエ表示に移ることで、各フーリエ成分に関する運動

$$H_{\vec{p}} = \sum_a \frac{\vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{-\vec{p},a}}{2M_a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{a,\vec{p}}^\alpha u_{b,\vec{p}}^{\beta*}$$

が独立に起こっていると見なすことが出来る。このハミルトニアンは、(7.15) と同じ形なので、あとは前節で展開した処方にしたがって、群論的にモード分離していくべきよ。

7.3 音響モードと光学モード

单一の調和振動子に対しては、その量子論は、

$$E = \left(\frac{1}{2} + N \right) \hbar\omega \quad (7.30)$$

を与えるのであった。物質系格子系での複雑な聯成振動も結局は独立な調和振動子の和に解きほぐすことが出来て、

$$E = \sum_l \left(\frac{1}{2} + N_l \right) \hbar\omega_l \quad (7.31)$$

となった。この際、添え字 l は、基準モードを規定する添え字で、周期系の場合には、 $l = (\lambda, \vec{q})$ となった。ここで λ は単位胞内の基準モードに関する添え字になるが、どのようなモードが存在するのかについて、まず考えてみる。

7.3.1 音響モード

単一原子種の場合を考えると、 $\omega(q) \propto v \cdot q$ とリニアに立ち上がる分散が得られる。これを音響モードと呼ぶ：図 7.1 より、 n 番目サイトの変位に関する運動方程式は、

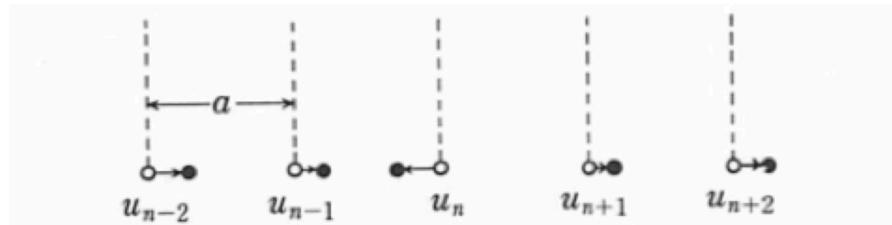


図 2.4 無限に長い同種原子の 1 次元格子

図 7.1 御子柴著「半導体の物理」より引用。

$$\begin{aligned} M \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= -g(u_n - u_{n-1}) - g(u_n - u_{n+1}) \\ &= -g(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \end{aligned} \quad (7.32)$$

となるが、基準モードの方法論にしたがって、

$$u_n = A \exp[i(qna - \omega t)] \quad (7.33)$$

とおいて、その分散関係を求める。(7.33) を (7.32) に代入して、

$$\begin{aligned} -M\omega^2 &= -g(2 - e^{-iqn} - e^{+iqn}) = -g[2 - 2\cos(qa)] \\ &= -2g[1 - \cos(qa)] = -2g\left[2\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right] \\ &= -4g\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \end{aligned} \quad (7.34)$$

を得るから、

$$\omega = 2\sqrt{\frac{g}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (7.35)$$

が求める分散関係となる。これは下図のようになり、 $q \rightarrow 0$ の長波長極限でリニアに立ち上がる。

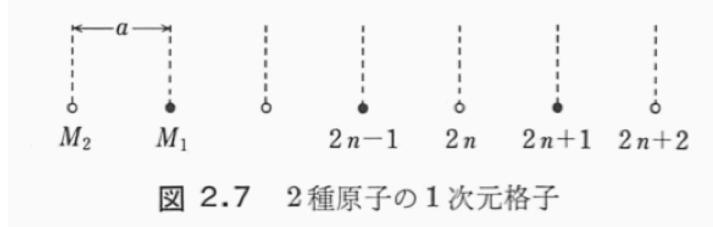


図 7.2 御子柴著「半導体の物理」より引用。

7.3.2 光学モード

次に図 7.2 のような二種原子の系を考える。これは「単位胞内の内部自由度の存在」を最も単純に捉えた設定である。運動方程式は、

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} &= -g(u_{2n+1} - u_{2n+2}) - g(u_{2n+1} - u_{2n}) , \\ M_2 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} &= -g(u_{2n} - u_{2n+1}) - g(u_{2n} - u_{2n-1}) \end{aligned}$$

となり、

$$u_{2n+1} = A_1 \cdot e^{i[q(2n+1)a - \omega t]}, \quad u_{2n} = A_2 \cdot e^{i[q(2n)a - \omega t]}$$

と基準モードを構えて分散関係を求める

$$\begin{aligned} -M_1 \omega^2 A_1 &= -g(2A_1 - A_2 e^{+iqa} - A_2 e^{-iqa}) , \\ -M_2 \omega^2 A_2 &= -g(2A_2 - A_1 e^{+iqa} - A_1 e^{-iqa}) \end{aligned}$$

となる。 M_1 に関する方程式は、

$$\begin{aligned} M_1 \omega^2 A_1 &= g(2A_1 - 2A_2 \cos(qa)) = 2g[A_1 - A_2 \cos(qa)] , \\ \therefore (M_1 \omega^2 - 2g) A_1 + 2g A_2 \cos(qa) &= 0 \end{aligned}$$

となるから、 M_2 に関しても同様に、

$$(M_2 \omega^2 - 2g) A_2 + 2g A_1 \cos(qa) = 0$$

を得るので、

$$\begin{pmatrix} M_1 \omega^2 - 2g & 2g \cos(qa) \\ 2g \cos(qa) & M_2 \omega^2 - 2g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \vec{0} \quad (7.36)$$

と併せて書ける。 $A_1 = A_2 = 0$ のような自明な解ではないものに対しては、

$$\det \begin{pmatrix} M_1 \omega^2 - 2g & 2g \cos(qa) \\ 2g \cos(qa) & M_2 \omega^2 - 2g \end{pmatrix} = 0$$

で、これを擲けば、

$$(M_1\omega^2 - 2g)(M_2\omega^2 - 2g) - 4g^2 \cos^2(qa) = 0$$

$$\therefore M_1 M_2 \omega^4 + 4g^2 - 2g(M_1 + M_2)\omega^2 - 4g^2 \cos^2(qa) = 0$$

より、

$$\begin{aligned}\omega^2 &= \frac{1}{2M_1 M_2} \left[2g(M_1 + M_2) \pm \sqrt{4g^2(M_1 + M_2)^2 - 4M_1 M_2 4g^2(1 - \cos^2(qa))} \right] \\ &= \frac{2g}{2M_1 M_2} \left[(M_1 + M_2) \pm \sqrt{(M_1 + M_2)^2 - 4M_1 M_2(1 - \cos^2(qa))} \right] \\ &= \frac{g}{M_1 M_2} \left[(M_1 + M_2) \pm \sqrt{(M_1 + M_2)^2 - 4M_1 M_2 \sin^2(qa)} \right] \\ &=: \omega_{\pm}^2(q)\end{aligned}$$

を得る。±の二つの分岐について長波長極限 $q \rightarrow 0$ での評価をすれば、

$$\begin{aligned}\omega_{\pm}^2(q) &\approx \frac{g}{M_1 M_2} \left[(M_1 + M_2) \pm \sqrt{(M_1 + M_2)^2 - 4M_1 M_2(qa)^2} \right] \\ &= \frac{g}{M_1 M_2} \left[(M_1 + M_2) \pm (M_1 + M_2) \sqrt{1 - 4 \frac{M_1 M_2(qa)^2}{(M_1 + M_2)^2}} \right] \\ &\approx \frac{g}{M_1 M_2} \left[(M_1 + M_2) \pm (M_1 + M_2) \left(1 - \frac{1}{2} 4 \frac{M_1 M_2(qa)^2}{(M_1 + M_2)^2} \right) \right] \\ &= \frac{g}{M_1 M_2} \left[(M_1 + M_2) \pm (M_1 + M_2) \mp 2(M_1 + M_2) \frac{M_1 M_2(qa)^2}{(M_1 + M_2)^2} \right] \\ &= \frac{g}{M_1 M_2} \left[(M_1 + M_2) \pm (M_1 + M_2) \mp 2 \frac{M_1 M_2(qa)^2}{M_1 + M_2} \right]\end{aligned}\tag{7.37}$$

となり、

$$\omega_+(q) \approx \sqrt{A - B \cdot q^2} \approx \tilde{A} - \tilde{B} \cdot q^2, \quad \omega_-(q) \approx \sqrt{B \cdot q^2} \approx C |q|$$

より図 7.3 のようになる。 $\omega(q) \propto v \cdot q$ の音響型分岐 $\omega_-(q)$ の他に、 $q \rightarrow 0$ で有限値をとる $\omega_+(q)$ の分岐が現れた。これは後述する理由により光学モードと呼ばれる。尚、 $M_1 = M_2$ では $\omega_-(q)$ は、前節の結果に帰着する事を確認せよ。光学モードの物理的意味を考えるために、 $q \rightarrow 0$ での振幅の様子を (7.36) に基づいて考えてみる。(7.37) より、

$$\omega_{\pm}^2(0) = \frac{g}{M_1 M_2} \left[(M_1 + M_2) \pm \sqrt{(M_1 + M_2)^2} \right]$$

で、

$$\omega_+^2(0) = \frac{2g(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}, \quad \omega_-^2(0) = 0\tag{7.38}$$

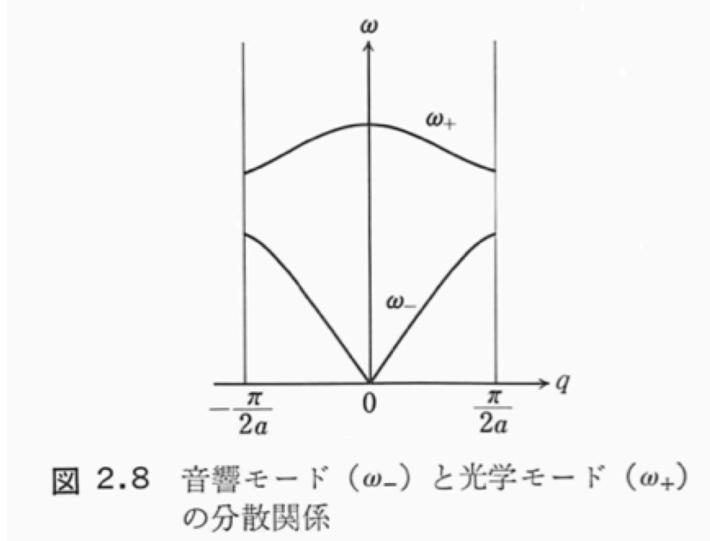


図 2.8 音響モード (ω_-) と光学モード (ω_+) の分散関係

図 7.3 御子柴著「半導体の物理」より引用。

を得る。これらを (7.36) に代入して固有モード、すなわち、 A_1 と A_2 との関係を求める：

$$\begin{pmatrix} M_1\omega_{\pm}^2(0) - 2g & 2g \\ 2g & M_2\omega_{\pm}^2(0) - 2g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1^{\pm} \\ A_2^{\pm} \end{pmatrix} = \vec{0}$$

より、(7.38) を代入して、音響モードに対しては、

$$\therefore \begin{pmatrix} -2g & 2g \\ 2g & -2g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1^- \\ A_2^- \end{pmatrix} = \vec{0}$$

から、

$$A_1^- = A_2^-$$

が得られ、光学モードに対しては、

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} M_1 \frac{2g(M_1+M_2)}{M_1 M_2} - 2g & 2g \\ 2g & M_2 \frac{2g(M_1+M_2)}{M_1 M_2} - 2g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1^{\pm} \\ A_2^{\pm} \end{pmatrix} = \vec{0} \\ & \therefore \begin{pmatrix} \frac{M_1+M_2}{M_2} - 1 & 1 \\ 1 & \frac{M_1+M_2}{M_1} - 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1^+ \\ A_2^+ \end{pmatrix} = \vec{0} , \\ & \therefore \begin{pmatrix} \frac{M_1}{M_2} & 1 \\ 1 & \frac{M_2}{M_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1^+ \\ A_2^+ \end{pmatrix} = \vec{0} \\ & \therefore M_1 A_1^+ = -M_2 A_2^+ , \quad \therefore \frac{A_2^+}{A_1^+} = -\frac{M_1}{M_2} \end{aligned}$$

が得られる。これらは「音響モードでは奇数サイトと偶数サイトが同じ包絡線上に乗り、光学モードでは奇数サイトと偶数サイトは、質量比に応じたアウトオブフェーズになる」

事を意味する（→図7.4）。一般に2種の原子は価電子が異なるので、それらが位相を反転

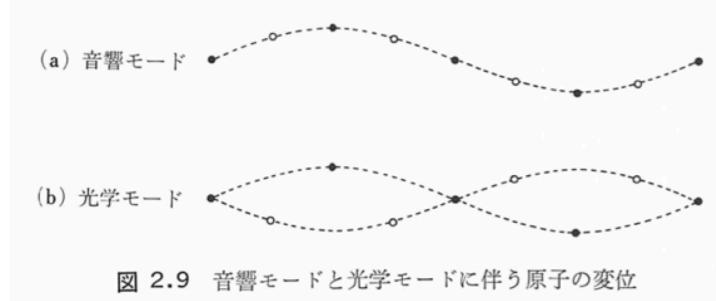


図 2.9 音響モードと光学モードに伴う原子の変位

図7.4 御子柴著「半導体の物理」より引用。

させて振動すれば、振動的に分極が発生する。分極は電磁波、すなわち、光と結合するので、光学モードと呼ぶ。

7.4 固体の比熱

7.4.1 エネルギー等分配則

統計力学におけるエネルギー期待値

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{1}{\sum \exp[-\beta E]} \sum E \cdot \exp[-\beta E] \\ &= \frac{1}{Z} \frac{-\partial}{\partial \beta} \sum \exp[-\beta E] = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\end{aligned}\quad (7.39)$$

につき、調和型ハミルトニアンに対する分配関数は、古典統計では、

$$\begin{aligned}Z &= \sum \exp[-\beta E] \sim \int dq dp \cdot \exp[-\beta(a \cdot q^2 + b \cdot p^2)] \\ &\sim \sqrt{\frac{\pi}{a\beta}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{b\beta}} \sim \frac{1}{\beta}\end{aligned}\quad (7.40)$$

とガウス積分の評価になるから、分配関数の β 依存性が上記のように決まり、

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\beta} \right) = -\beta (-\beta^{-2}) = \frac{1}{\beta} = kT = 2 \times \frac{kT}{2}$$

となり、ハミルトニアンの自乗項あたり $kT/2$ が等しく分配されることが導かれる^{*3}。

^{*3} 田崎著「統計力学」§ 5.6。

7.4.2 比熱の定式化

比熱とは、定義においては、

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle \quad (7.41)$$

として与えられるものであるが、これは系の内部自由度を測る量であるという感覚を身につけておくことが肝要である。系の自由度が平衡点廻りに調和展開されて複数存在すれば、各自由度が全て $k_B T / 2$ を持つから、自由度数を M として、

$$U = M \times \left(\frac{1}{2} k_B T \right)$$

となって、 $C \propto M$ となり系の内部自由度を反映した量となる。したがって、物性実験に於いての比熱測定というのは、内部自由度を推し量るという意図のあるものである。なお、このような古典論に基づいて、比熱が内部自由度にスケールした定数となる事は、デュロン・プティの法則として知られる。固体の比熱を測定すると、高温域ではデュロン・プティの法則に従うが、低温域では比熱が消失してしまう事が古典理論で説明できない謎となり、量子力学の発展の一つのキッカケになった^{*4}。量子論では、低温で内部自由度が死んでいくという事を意味している。 $\S 7.1$ に展開した格子振動の量子論で、この事実を説明できる事を示す。実験事実は、低温で比熱が 0 から T^3 で立ち上がるという事である。 $\S 7.2$ に述べたとおり、固体中の複雑な振動自由度も最終的には decouple されて、各独立調和振動の和になって、

$$E = \sum_{\vec{q}, \lambda} \left(\frac{1}{2} + N_{\vec{q}, \lambda} \right) \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda}$$

となるのであった。統計力学的な平均をとって、

$$\langle E \rangle = \sum_{\vec{q}, \lambda} \left\langle \left(\frac{1}{2} + N_{\vec{q}, \lambda} \right) \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda} \right\rangle = \sum_{\vec{q}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda} \left(\frac{1}{2} + \langle N_{\vec{q}, \lambda} \rangle \right)$$

であり、各モード (\vec{q}, λ) 每の数分布は、ボーズ分布

$$\langle N_{\vec{q}, \lambda} \rangle = \frac{1}{\exp [\beta \cdot \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda}] - 1}$$

である。零点振動項は温度依存性を持たないから、比熱の評価では除外して、

$$\langle E \rangle = \sum_{\vec{q}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp [\beta \cdot \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda}] - 1} \right) := \sum_{\vec{q}, \lambda} \frac{\hbar \omega_{\vec{q}, \lambda}}{\exp [\beta \cdot \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda}] - 1}$$

^{*4} 朝永「量子力学」§2。

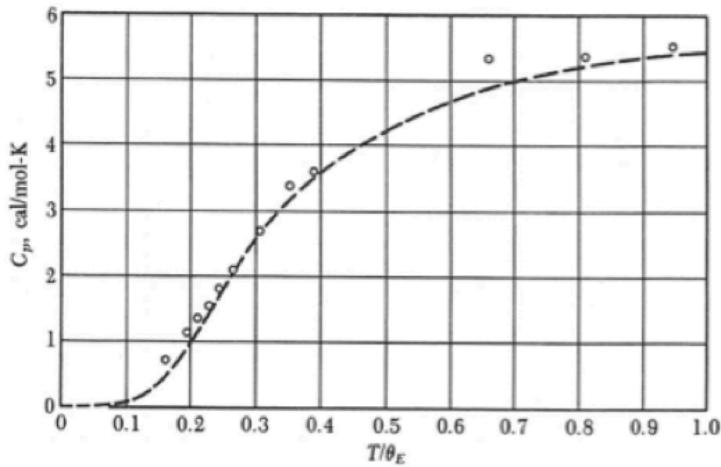


図 11 ダイヤモンドの比熱の実験値と、特性温度 $\theta_E = \hbar\omega/k_B = 1320\text{ K}$ を用いた場合の初期量子論（AINシュタイン）モデルから計算される値との比較。J/mol K に変換するのには 4.186 倍せよ。

図 7.5 キッテル§ 5-11 図より

を評価すればよい。

$$\langle E \rangle := \sum_{\lambda} \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar\omega_{\vec{q},\lambda}}{\exp[\beta \cdot \hbar\omega_{\vec{q},\lambda}] - 1}$$

で、波数の和は連続移行して、

$$\sum_{\vec{q}} (\dots) = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int d^3 q$$

と出来るので、

$$\langle E \rangle := \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3 q \frac{\hbar\omega_{\vec{q},\lambda}}{\exp[\beta \hbar\omega_{\vec{q},\lambda}] - 1} \quad (7.42)$$

の積分を評価すればよい事になる。これが比熱評価の際の出発点となる。

7.4.3 デバイ近似と温度依存性

(7.42) 式を評価するのに、 $\omega_{\vec{q},\gamma}$ を波数 \vec{q} の関数として定数にするか線形近似にするかで、前者をAINシュタインモデル、後者をデバイモデルと呼ぶ。それぞれ、光学型、音

響型に即した近似になる。以下、デバイモデルを扱う⁵。

$$I = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3q \frac{\hbar\omega_{\vec{q},\lambda}}{\exp[\beta\hbar\omega_{\vec{q},\lambda}] - 1}$$

は、单一元素種のみの音響モードのみ、等方的と仮定すれば、

$$\omega_{\vec{q},\lambda} = \omega_q = v_s \cdot q$$

であり、 λ の和は「3 方向」に呼応した因子 3 となり、

$$\begin{aligned} I &= \frac{3 \times V}{(2\pi)^2} \int d^3q \frac{\hbar\omega_q}{\exp[\beta\hbar\omega_q] - 1} = \frac{3 \times V}{(2\pi)^2} \int_0^{q_m} 4\pi \cdot q^2 \cdot dq \frac{\hbar\omega_q}{\exp[\beta\hbar\omega_q] - 1} \\ &= \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{q_m} q^2 \cdot dq \frac{\hbar\omega_q}{\exp[\beta\hbar\omega_q] - 1} = \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{q_m} q^2 \cdot dq \frac{\hbar v_s \cdot q}{\exp[\beta\hbar v_s \cdot q] - 1} \end{aligned}$$

と評価される。 q_m は積分上限値であり「後から決める量」である。積分は $x = \beta\hbar v_s \cdot q$ と変数変換して、

$$I = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\hbar v_s}{(\beta\hbar v_s)^4} \int_0^{x_m} \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1} = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \int_0^{x_m(T)} \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1}$$

として評価する。上限値 $x_m = \beta\hbar v_s \cdot q_m = x_m(T)$ は温度に依存する事に注意せよ。

まず、高温極限では、 $x \ll 1$ として、

$$e^x - 1 \approx [1 + x + \dots] - 1 \approx x$$

と漸近評価する事で、

$$\begin{aligned} I &= \frac{3V}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \int_0^{x_m(T)} x^2 \cdot dx = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \frac{1}{3} x_m^3(T) \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} (\beta\hbar v_s \cdot q_m)^3 = \frac{V}{2\pi^2} k_B T \cdot q_m^3 \end{aligned}$$

となり、

$$C = \frac{\partial I}{\partial T} = \frac{V}{2\pi^2} k_B q_m^3 = \text{const.} \quad (7.43)$$

と「比熱が温度に拠らず一定」となる結論を得る(後にファクターがキチンとデュロン・プティに一致することを示す)。一方、低温極限では、積分上限を

$$x_m(T) = \beta\hbar v_s \cdot q_m \rightarrow \infty$$

⁵ デバイモデルは御子柴著。AINSHUTAINモデルはキッテルの§ 5。デバイモデルでないと T^3 則は出てこない。

として、

$$\begin{aligned} I &= \frac{3V}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \int_0^{x_m(T)} \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1} \\ &\rightarrow \frac{3V}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1} \propto (k_B T)^4 \end{aligned} \quad (7.44)$$

となるから、比熱は T^3 に比例する事が導出される。

波数空間での積分上限値 q_m は以下のようにして決定される：考える調和振動子モードの数

$$\sum_{modes} 1 = 3 \times \sum_{\vec{q}} 1 \quad (7.45)$$

は考える物質に含まれるイオンサイト数 N によって決まり、それは3次元の場合には $3N$ に一致するべきである。この事から、モードの波数和の上限 q_m が

$$\begin{aligned} \sum_{modes} 1 &= 3 \times \sum_{\vec{q}} 1 = 3 \times \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 q = \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_m} q^2 dq \stackrel{!}{=} 3N \\ &\rightarrow q_m^3 = 6\pi^2 n \end{aligned} \quad (7.46)$$

と求まる。そうすると (7.43) は

$$C = \frac{V}{2\pi^2} k_B \times 6\pi^2 n = 3V \cdot n \cdot k_B = 3N \cdot k_B = 3R$$

となるので、デュロン・プティの法則に帰着している事が分かる。というのは、モード3本分で等分配則 (\vec{q}, \vec{p}) が3つ分で、6自由度なので、

$$E(T) = 6N \times \frac{1}{2} K_B T = 3N \cdot K_B T$$

となるからである。

一方、低温極限での T^3 乗則は、(7.44) に戻って、

$$I = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1} \quad (7.47)$$

となるが、定積分部分を評価すると、

$$\frac{1}{e^x - 1} = e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots$$

という形式的級数展開が、今の場合には $e^{-x} \ll 1$ でキチンと収束級数となり、

$$\int_0^\infty \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\infty x^3 \cdot e^{-nx} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3!}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

となる。但し、

$$\int_0^\infty x^\alpha \cdot e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{a^{\alpha+1}} , \quad \Gamma(n+1) = n!$$

を利用した。(7.47) はしたがって、

$$I = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \frac{\pi^4}{15} \quad (7.48)$$

となる。

7.4.4 デバイ温度と物性

デバイモデル $\omega_{\vec{q},\lambda} = v_s \cdot q$ における上限値に相当するエネルギー

$$E_D = \hbar v_s \cdot q_m =: k_B \Theta_D$$

をデバイエネルギー、その温度換算値 Θ_D をデバイ温度という。(7.46) を代入すると、

$$k_B \Theta_D = \hbar v_s \cdot (6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

となるので、 Θ_D は「 $v_s \leftrightarrow \Theta_D$ 」と分散関係を代表する値とも言える。

$$\hbar v_s = \frac{k_B \Theta_D}{(6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}}$$

を (7.48) に代入すれば、

$$\begin{aligned} I &= \frac{3V}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_s)^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{3V}{2} \frac{(k_B T)^4}{\left(\frac{k_B \Theta_D}{(6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}}\right)^3} \frac{\pi^2}{15} \\ &= \frac{3V}{2} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 6\pi^2 n \frac{\pi^2}{15} k_B T = \frac{3}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 N k_B T \\ &= \frac{3}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 R \cdot T \end{aligned}$$

を得るから、 $C(T) = a \cdot T^3$ の係数を実験からフィッティングすれば Θ_D を知ることが出来る^{*6}。これは「物質中の格子振動の分散関係を線形にモデル化して考えるならば、その上限値を実験から見積もると Θ_D を=394 K (Alの場合) になりますよ」という意味である。デバイ温度の元々の定義では「積分の上限値」といった特定のモデル設定に付随した

^{*6} Si で 570K、GaAs で 344K 程度となる。

量として導入されるが、物質中の格子振動の大体の上限としての目安であり、「固体中のすべてのフォノンモードを励起するのに必要なエネルギー」と考えれば、物性の重要なパラメタとなる。高いデバイ温度を持つ固体は、より硬い、より締まっているという事になる。また「零点振動エネルギーは大体デバイエネルギー」というようにも利用される。これは、零点振動エネルギー $E_0 = \omega(\vec{q})/2$ を評価してみると、

$$E_{ZPE} = \sum_{modes} \frac{\omega(\vec{q})}{2} = 3 \times \frac{\omega(\vec{q})}{2} = 3 \times \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 q \cdot \frac{v_s \cdot q}{2} \quad (7.49)$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{E_{ZPE}}{N} &= \frac{3v_s}{2 \cdot (2\pi)^3 n} \int d^3 q \cdot q = \frac{3v_s}{2 \cdot (2\pi)^3 n} \cdot 4\pi \int_0^{q_m} q^2 dq \cdot q \\ &= \frac{3v_s}{2 \cdot (2\pi)^3 n} \cdot 4\pi \cdot \frac{q_m^4}{4} = \frac{3 \cdot v_s q_m}{2 \cdot (2\pi)^3 n} \cdot \pi \cdot q_m^3 \\ &= \frac{3 \cdot E_D}{2 \cdot (2\pi)^3 n} \cdot \pi \cdot 6\pi^2 n = \frac{18\pi^3 \cdot E_D}{16\pi^3} = \frac{9}{8} \cdot E_D \end{aligned} \quad (7.50)$$

となり、結局、

$$\frac{E_{ZPE}}{N} = \frac{9}{8} \cdot E_D \quad (7.51)$$

となる事からも理解出来る。

7.4.5 まとめと更なる展望

以上、デバイ近似によるフォノンの扱いについて述べた。格子振動については、以下の近似段階について注意せよ：

- 甲、調和近似

格子振動について、エネルギー上昇は変位の自乗とする近似。大変位で問題となる非調和性とトリムアウト。微小変位の範囲内で正当化される。

- 乙、音響モードだけの考慮

一元系であれば、音響モードの3モードのみとなるので、この階層に問題を簡単化する。二元系以降をトリムアウト。この階層で、更に音響モード分岐の波数依存性 $\omega(q)$ について、 $\omega(q) \propto q$ を仮定するのがデバイ近似。超波長領域で正当化される。

- 丙、単一モードのみ仮定

$\omega(q)$ の波数依存性もなくす。事の本質を最も簡単化する。单一で定数周波数を

持ったモードの存在で何が起こるか（AINシュタイン近似）。光学モードの記述に正当化出来る。

本講では、フォノン自体のみを扱ったが、更にアドバンストな内容として、電子とフォノンとの相互作用が幾つかの重要な物性に繋がっていく。冒頭の議論を参照せよ。

多体電子系の交換・相関 と拡散モンテカルロ法

第五分冊/六文銭シリーズ

迷惑研

渡三途・著、后孔子・監修

教程編纂の全体的構想

迷惑研の研究主務である「拡散モンテカルロ法を用いた数値的な多体電子論研究」に関する基礎素養習得を目的とした速習コースとして編纂している。「...」で括った書名を冠した冊子で分冊を編み、

- 甲：(「基礎数学篇」) → (「基礎物理篇」)

を基礎として、以下の3種の発展が可能なように組んでいる：

- 乙：甲 → (「多体系交換相関」の第4章まで)
- 丙：甲 → (「応用篇」の熱力学部分) → (「固体物理篇」)
- 丁：甲 → (「応用篇」の第二量子化部分)
→ (「多体系交換相関」の多体摂動法の章)

最優先させるべき速習コースは乙であるため、其れに先駆ける甲の「基礎数学篇」、「基礎物理篇」の内容については、乙のために必要な部分を最大限削いた。熱・統計力学に関する内容を「応用篇」に回して紙数を減じたのは此の意図によるものである。

「多体電子系の交換・相関と拡散モンテカルロ法」序文

本書は、2011年/大阪大学理学部、及び、2016-2017年/横浜国立大工学府で行った集中講義での内容を基に加筆編纂したものである。拡散モンテカルロ法の基礎を中核に置くが（第2章～第3章）、その話の説き起こしとして多体系量子力学における交換と相関を導入し（第1章）、その位置づけを明確に理解する目的で多体摂動法の要諦を述べた（第4章）。また、第1章の捕捉として、密度汎関数法の要諦を述べた（第5章）。「教程編纂の全体的構想」に述べたように、六文錢基礎数学篇、および、基礎物理篇の内容がこなされていれば第4章までを読み進める事が出来る。第4章を読み進めるために必要な第2量子化からダイアグラム法初步に関わる部分は附録に供与した。

目次

第1章 多体電子論の基礎方程式とその取扱い	1
1.1 多体波動関数理論の定式化	1
1.2 交換と相関	3
1.3 相関効果を取り込む代表的手法の概観	10
第2章 量子モンテカルロ法に向けての基礎事項	19
2.1 变分法の数値評価	19
2.2 拡散シミュレーションの基礎	28
第3章 拡散モンテカルロ法	38
3.1 着想の概略	38
3.2 伝搬核形式での定式化	39
3.3 試行関数の設定	45
3.4 第一原理計算物質科学への応用と計算の手順	51
第4章 電子相関の切り分け	56
4.1 ダイアグラム法の導入	56
4.2 ダイアグラムの自己無撞着的な取扱い	62
4.3 ダイアグラムと電磁応答	66
4.4 ダイアグラムと電子相関	69
第5章 拡散モンテカルロ法による電子相関記述	74
5.1 電子相関の切り分け	74
5.2 拡散モンテカルロ法の記述性	77
5.3 電子ガスを基に構築した相関汎関数	79
5.4 単純金属のバンド幅と電子相関	81
参考文献	87

第 6 章	密度汎関数法の要諦	88
6.1	密度汎関数法の要諦	88
参考文献		95
付録 A	多体摂動論	96
A.1	線形応答理論	96
A.2	松原形式	104
A.3	ダイアグラム法での要素技法	107
付録 B	ダイアグラムの手法	111
B.1	ファインマンダイアグラム	111
B.2	ハートリー・フォック理論	114

第 1 章

多体電子論の基礎方程式とその取扱い

多体電子系を記述する固有値問題から話を起こし、最初にハートリー・フォック理論を述べる。これを土台にして、多体電子論における相互作用の重要な腑分けである交換と相関について論じる。これらに対する代表的手法として、配置間相互作用法、多体摂動論、密度汎関数法の各方略を概説し、最後に数値的射影法を述べる。

1.1 多体波動関数理論の定式化

1.1.1 多体波動関数の固有値問題

多電子系のシュレーディンガ方程式は、

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} &= \left(-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right) \cdot \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \\ &= \hat{H} \cdot \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \end{aligned} \quad (1.1)$$

と与えられる（但し ∇_j^2 というのは \vec{r}_j に関する微分演算子）。多体波動関数 $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$ は、その自乗 $|\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)|^2$ が時刻 t に、 N 個の電子を $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ に同時に見出す確率と解釈される量である。以下、煩雑なので $\vec{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ などと書くことがある。 \vec{R} はある時点における N 電子の位置セットを相空間中の一点と考える事に相当し、此を配位と称する。

方程式(1.1)を $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\chi(t)$ と時間・空間に変数分離して

$$\frac{i\partial_t \chi(t)}{\chi(t)} = \frac{\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} = E \quad (1.2)$$

を得る。但し、分離定数は \hat{H} と同じ次元を有し、これはエネルギーの次元となるため E とした。これらは、

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \cdot \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.3)$$

$$\chi(t) = C \cdot \exp[-iEt] \quad (1.4)$$

と解かれる。すなわち、空間部分に関する偏微分固有値問題(1.3)を解いて、固有値・固有関数のセット

$$(E_0, \Psi_0), (E_1, \Psi_1), \dots, (E_k, \Psi_k), \dots \quad (1.5)$$

が求まったとすると、ある固有値準位 (E_k, Ψ_k) に対して、

$$\Psi_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-iE_k t] \quad (1.6)$$

は方程式(1.1)の解となる。方程式の線形性より、重ね合わせ

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) &= \lambda_0 \cdot \Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-iE_0 t] \\ &\quad + \lambda_1 \cdot \Psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-iE_1 t] + \dots \end{aligned} \quad (1.7)$$

が一般解となる。尚、空間部分の方程式を解くにあたっては、電子などフェルミ粒子系に對しては、添え字の互換に對して、

$$\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) = (-) \cdot \Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) \quad (1.8)$$

なる拘束条件（反対称性の条件）を満たす必要がある。すなわち、この拘束条件を持つの下で扱った場合にはじめて、その固有値が系の正しいエネルギー準位 $E = E_0, E_1, E_2, \dots$ を与える。交換に対する反対称性を課すと、粒子会合 $\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_j$ に対して多体波動関数の振幅が零となる（会合節と称する）。フェルミオンの多体波動関数は、ボソンの多体波動関数に会合節を切った第一励起状態に對応する。

1.1.2 変分汎関数形式

固有関数系(1.5)から多体波動関数の完備系を構成出来る。任意の多電子状態 $\Psi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ は、

$$\begin{aligned} \Psi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \lambda_0 \cdot \Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &\quad + \lambda_1 \cdot \Psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \dots \end{aligned} \quad (1.9)$$

と展開出来る^{*1}。完備性があれば、自己共軸演算子の固有状態は直交するから、直交完備性

$$1 = \sum_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \quad (1.10)$$

$$\langle\Psi_k|\Psi_l\rangle = \delta_{kl} \quad (1.11)$$

を用いて、試行関数 Ψ_T に対する変分原理

$$E_0 \leq E_T = \frac{\int d\vec{R} \cdot \Psi_T^*(\vec{R}) \cdot \hat{H} \Psi_T(\vec{R})}{\int d\vec{R} \cdot \Psi_T^*(\vec{R}) \cdot \Psi_T(\vec{R})} = \frac{\langle\Psi_T|\hat{H}|\Psi_T\rangle}{\langle\Psi_T|\Psi_T\rangle} \quad (1.12)$$

が導かれる（分子の \hat{H} の両側に完備性関係を挿入して捌いていけばよい）。

変分原理を用いれば、調整可能な自由度 $\vec{\alpha}$ を含む試行関数 $\Psi_T(\vec{R}; \vec{\alpha})$ を用いて、

$$E_T(\vec{\alpha}) = \frac{\langle\Psi_T(\vec{\alpha})|\hat{H}|\Psi_T(\vec{\alpha})\rangle}{\langle\Psi_T(\vec{\alpha})|\Psi_T(\vec{\alpha})\rangle} \quad (1.13)$$

の多重積分値を最小化するよう、変分パラメタ $\vec{\alpha}$ を数値的に調整して最小化する方法で、固有値を見積もる方法が可能である。こうした数値的変分法の着想は §2.1 にて後述する。

1.2 交換と相関

1.2.1 ハートリー・フォック法

多体関数 $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ に関する固有値問題を扱う際、最も素朴な方策は $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_N)$ と変数分離する事である^{*2}。但し、この仮定系は反対称条件 (1.8) 式を満たさないので、これを満たすように「軌道関数の添字」と「位置引数の添字」とを反対称化したスレータ行列式を仮定系として採用するのが「ハートリー・フォック理論」と呼ばれる。

ハートリー・フォック理論は、変分法の定式化を出発点に以下のように導かれる：粒子間相互作用にクーロン相互作用

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_j^N v_{\text{ext}}(\vec{r}_j) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.14)$$

^{*1} 展開定理。マジメに此を示そうとするならば、自己共軸演算子に関するヒルベルト空間論の完備性に関する議論となりそれ自体が大きな話となる。

^{*2} これをハートリーの理論と呼ぶ。

$(v_{\text{ext}}(\vec{r})$ は全ての粒子が共通に受けるポテンシャル場、例えば原子核からのポテンシャルなど)を設定する。 $1, \dots, M, \dots, N$ の粒子のうち、 $1 \sim M$ までを↑スピン、 $(M+1) \sim N$ までを↓スピンとする。↑スピン同士のみ、↓スピン同士のみで同種粒子として反対称性(1.8)を満たす試行関数設定として、スレータ行列式

$$\Psi_{\text{SD}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_M) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_M(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_M(\vec{r}_M) \\ \times & & \\ \psi_{M+1}(\vec{r}_{M+1}) & \cdots & \psi_{M+1}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_{M+1}) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.15)$$

$$= \Psi_{\text{SD}}[\{\psi_j(\vec{r})\}] \quad (1.16)$$

と仮定する(軌道関数 $\psi_j(\vec{r})$ による一体関数の積和として変数分離する近似設定)。変分自由度 α は今の場合、個々の軌道関数の関数変形が此に相当し、これを変分的に決定するオイラー・ラグランジエ方程式として、ハートリー・フォック方程式

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \cdot \psi_i(\vec{r}) \quad (1.17)$$

$$- \sum_{j \neq i} \left[\int d\vec{r}' \psi_j^*(\vec{r}') \frac{\delta_{\sigma_i \sigma_j}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') \right] \cdot \psi_j(\vec{r})$$

$$= \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r})$$

が得られる。赤字の項をハートリー項、青字の項をフォック項と呼び、夫々、古典静電場、交換効果を表現している。

1.2.2 交換孔と相関孔

フォック項は量子力学特有の効果であり、試行関数に反対称性、すなわち、同種のスピン同士は近くに来られない事を予め織り込んだ事より帰結されている。これは実際、対分布関数を理論的に計算する事でより明確に見て取る事が出来る：対分布関数とは、ある粒子を位置 \vec{r}' に固定したとき別の粒子が其の周りにどのように分布するかを 1 に規格化して示したもので、所与の多体波動関数 $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ に対して、

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{N(N-1)}{n(\vec{r}) n(\vec{r}')} \times \frac{\int |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_2) \cdot d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N}{\int |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N} \quad (1.18)$$

と定義される [($n(\vec{r})$ は電荷密度)] *3。3 次元電子ガスのハートリー・フォック多体波動関数では、その概形は図 1.1 のようになる。原点に↑スピンを固定し ((1.18) 式での

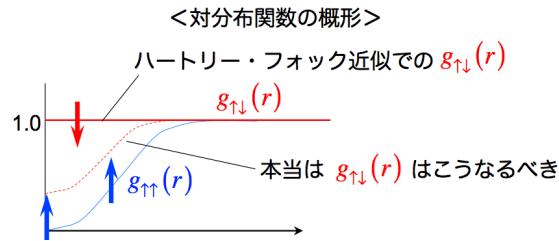


図 1.1 ハートリー・フォック近似での対分布関数。関数形の立ち上がりは適当に書いてあるが、カスプ条件式(キンボール条件)から、 $g_{\uparrow\uparrow}[g_{\uparrow\downarrow}]$ について2次[1次]で立ち上がる事が導かれる。

$\vec{r}' = 0$)、球対称系で動径 $r = |\vec{r}|$ (\vec{r} は (1.18) 式での \vec{r}) に関する依存性を表示している。 $g_{\uparrow\uparrow}(r)$ は「原点に↑スピンを固定したとき、別の↑スピンを持つ電子が原点の↑スピンをどの程度避けるか?」を意味する。 r が大きくなつて遠く離れれば原点の↑スピンからの影響は無くなるので、「何も影響されない」という事で 1.0 に収束する。 r が小さくなつて原点に近づくと、原点の↑スピンを避けて、そこにあまり来ない結果、分布が 1.0 から掘れて、原点では完全に 0 となっている(パウリの排他律)。一方、 $g_{\uparrow\downarrow}(r)$ では、その値は原点の近くでも遠くでも常に 1.0 で、↓スピンは、原点に↑スピンがあろうとなかろうと、それを全く関知せず避けあう事をしないという事を意味している。真実がそうなっているのではなく、多体波動関数にスレータ行列式を設定したという仮定(ハートリー・フォック近似)が、このような帰結を導いてしまっている。尚、同種スピン同士については避け合いの結果、孔が掘れているが、クーロン斥力で避け合いが生じているのではなく、量子統計性の帰結である事に注意したい。この意味で、此の孔を交換孔と呼ぶ(相互作用が無くても量子統計性で最初から生じる避け合い)。

1.2.3 相関効果

クーロン斥力があれば本来期待される事として、異種スピン間でも避け合いが生じるはずである。図 1.1 で言えば、原点に↑スピンが固定されていれば、↓スピンもクーロン斥力を感じて原点の廻りに孔を空けるはずで、この理由で空くはずの孔を相関孔と呼ぶ。ハートリー・フォック理論では何故、相関孔が表現出来ないのであろうか? この理論では、

*3 分子の因子 $N(N - 1)$ や分母の電荷密度の意味に注意せよ。分子の $N(N - 1)$ は (\vec{r}, \vec{r}') として (\vec{r}_1, \vec{r}_2) を代表選定している他に、 \vec{r}_3 以降のインデックス選定も考慮しているが、いずれも不可弁別性で同じ値になる」という事を反映している。分母に現れた電荷密度は、系個別に異なる電荷密度形状を反映させないよう、比をとつて「規格化」させるべく生じている。

「平行対のみが統計的効果で避け合い、反平行対が互いを意識しない」ということから、異種スピン間にはクーロン斥力が全く働いていないように見えるが、ハートリー・フォック理論でクーロン斥力が無視されているわけではない。「クーロン斥力が入った多体量子系」を評価するのに、「クーロン斥力のない場合の多体波動関数」を用いて見積もったということである。したがって、この取りこぼしに留意すれば、独立粒子系に相互作用が導入された場合、「甲、スレータ行列式を構成する軌道関数の形が相互作用の影響で変形する」といった効果の他に、「乙、『スレータ行列式で表現出来る範囲内』という関数形の設定自体が変形を受けて崩れる」という影響がある。ハートリー・フォック理論は、多体波動関数の棲み得るヒルベルト空間のうち、甲の変形自由度のみで行き着ける部分空間のみで変分最適化された最適解である。実際には乙の自由度を含めると、より最適な厳密解が存在し、そこでは相関効果が取り込まれているという事になる。ハートリー・フォック理論では上記甲の「軌道関数が個別に歪む」という効果は取り入れられるが、その支配方程式(1.18)式に現れるポテンシャルの取り込まれ方を見ると、自分以外の電子から受ける古典静電場という形でしか反映されていない（それに排他律の補正（フォック項）が加わってはいるが）。「個別の軌道の歪み」のみを許して変分最適化すると、こうした「1対全」という平均的な受け止め方しか反映されないという事になる。其の結果、「相互作用によって全体としてエネルギーがどれ程変化するか？」といった事には或る程度対応した記述になるが、「ある場所の置かれた電子を意識して、それを避ける」といった1対1の避け合い事情は描き出せないという欠陥が生じている。ハートリー・フォック理論では描き出せない効果を元来、電子相関と呼び、これは平均場描像を超えた高次揺らぎの効果と解釈されるが、多体波動関数理論における数理的機構でいえば、多体波動関数自身のスレータ行列式からの歪みに起因する効果であるといえる。

1.2.4 交換相関ポテンシャル

今までの話を整理すると、

- 静電場の古典的効果：ハートリー項で表現される。クーロン斥力のうち量子力学特有ではない、古典物理でも生じる効果。
- 相互作用の交換効果：フォック項で表現される。相互作用の有無に拘わらず統計的に避けあう効果（から来る補正分）。
- 相互作用の相関効果（電子相関）：ハートリー・フォック方程式では取り込めない。相互作用の影響で波動関数がスレータ行列式の設定から更に歪む事で生じる効果。

となる。

ハートリー・フォック方程式 (1.18) におけるフォック項を

$$-\sum_{j>i} \left[\int d\vec{r}' \psi_j^*(\vec{r}') \frac{\delta_{\sigma_i \sigma_j}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') \right] \cdot \psi_j(\vec{r}) =: \hat{V}_X \cdot \psi_i(\vec{r}) \quad (1.19)$$

と書く事にする (添え字の「 X 」は、交換効果 (eXchange) のエックスを意味する)。左辺の赤字と右辺の赤字で j と i の添え字が異なるが、誤植ではなく、形式的に $\hat{V}_X \cdot \psi_i(\vec{r})$ という作用を (1.19) 式のように定義した (そのため \hat{V}_X には演算子を意味するキャレット「 $\hat{}$ 」を付した)。添え字を付替える事で形式上、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \hat{V}_X \right] \cdot \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}) \quad (1.20)$$

と見通し佳くまとめる事が出来、此処に、何か \hat{V}_X という交換効果を現わす「交換ポテンシャル」が表現される (但し演算子として定義されており、素朴なポテンシャルのイメージとは異なる事に留意せよ)。

ハートリー・フォック理論の限界とは、象徴的に言えば「スレータ行列式がカバーする ヒルベルト空間内の部分空間で最大限の最適化を行っても相関孔は掘れない」という事である。したがって、ハートリー・フォック方程式 (1.20) 式には交換効果を現わす \hat{V}_X しか顕れていないが、ハートリー・フォック近似を超えて相関効果まで取り入れられたとき、その状況を象徴的に、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \hat{V}_X + \hat{V}_C \right] \cdot \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}) \quad (1.21)$$

と書く事にする。 \hat{V}_C が相関効果 (*correlation* の C を添え字にした) を表現する。あるいは、 \hat{V}_X と \hat{V}_C をまとめて、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \hat{V}_{XC} \right] \cdot \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}) \quad (1.22)$$

と書き、 \hat{V}_{XC} を交換相関ポテンシャルと稱する。その具体系がどうなるかは未知であり、これは単に「ハートリー・フォック近似を超えた扱いが、ハートリー・フォック方程式のような軌道関数に関する方程式形（一体問題の形式）で書けるとしたら、交換効果と相関効果を表現する \hat{V}_{XC} なる項が此処に加わった形になるだろう」という気持ちを象徴的に表現したものである。その前提には、「一体形式で書けるとしたら」という希望的観測がある。ハートリー・フォック理論で描けない効果とは、スレータ行列式という関数形を超えた歪みの効果である。その効果が、「スレータ行列式という関数形の範囲内でのみ変形

を許して得られた「一体方程式」の枠組みに補正ポテンシャルを加えて描けるのかというのは、どうにも疑わしい議論の設定である。但し、後に概説するように、密度汎関数理論が、このような \hat{V}_{XC} を用いた一体形式で、少なくとも基底状態の多体相関は、厳密に記述可能である事が基礎づけられている。勿論、この事は、上記の自己矛盾的な考察からも分かるように、スレータ行列式を多体波動関数とした変分形式から導きうる帰結ではなく、全く別の巧妙な考察を経由して導かれる^{*4}。結論となる支配方程式が、単に形式的に、ハートリー・フォック方程式を拡張した形をしているだけであり、軌道関数の由来や意味づけは全く別物となる事に特に注意する必要がある。交換相関ポテンシャルについての、本稿での導入の仕方は、紙数や時間（あるいは読者の忍耐力）の制限を巧妙に突破する粗い方便である事を再度強調しておく。

1.2.5 交換、相関、古典効果のバランス

ハートリー・フォック法は電子間相互作用を扱う上での第1近似といえる位置付けになるので、「極めていい加減な近似」（なので計算は速い？）という印象を持つ向きもあるかもしれない。一方、現場専門家の言葉遣いとして「ハートリー・フォックは交換をマジメに評価する」とか「ハートリー・フォックでは自己相互作用相殺が完全に考慮される」、あるいは「ハートリー・フォックを majime ni やろうとすると非局所な評価をしなければならないので計算が重い」といった事を耳にする事もあるだろう。非局所というのは、フォック項(1.18)で或る位置 \vec{r} での事情を決めるのに、 \vec{r}' に関する積分を空間全域で行わなければならない、すなわち、周りの空間での全ての事情を勘案して或る一点が決まるという意味である^{*5}。ハートリー・フォック法というのは、相関部分は全く考慮しないが、交換部分は非局所積分をキチンとするという意味で「マジメ」な評価である。一方、多体電子系の実用法として普及している密度汎関数法の諸実装では、相関部分を何とか考慮する ($V_C \neq 0$) 代わり、交換部分の非局所積分は適当にサボり、局所化した近似を行う。分子科学計算と違い、固体系の第一原理計算でハートリー・フォック計算というのは希にしか聞かないが、これは、交換部分をキチンと評価しようとすると全空間に亘る非局所積分を行わなければならないため、対象空間が制限される孤立分子系の場合とは違い、延々と空間が続く周期系の場合、大変な計算量になってしまうという事に起因する。

ハートリー・フォック方程式(1.18)における相互作用項、すなわち、ハートリー項と

^{*4} 密度汎関数法理論においても、もちろん、 \hat{V}_{XC} の具体形は未知である。

^{*5} 「交換効果の算定には非局所評価が必要である」というのは、この事を指す。

フォック項との和

$$\begin{aligned} V_{\text{int}}^{\text{HF}} &= \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \psi_i(\vec{r}) \\ &\quad - \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{\delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \psi_j(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.23)$$

において、総和から除外される条件 $j \neq i$ とは、電子 i が自分自身とは相互作用しない事を意味している。ただ、 $j = i$ の項を加えても、ハートリー項とフォック項とで打ち消すから、便宜的に

$$\begin{aligned} V_{\text{int}}^{\text{HF}} &= \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \psi_i(\vec{r}) \\ &\quad - \sum_j \int d\vec{r}' \frac{\delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \psi_j(\vec{r}) \\ &= \sum_j \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \psi_i(\vec{r}) \\ &\quad - \sum_j \int d\vec{r}' \frac{\delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \psi_j(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.24)$$

としてもよい。但し、フォック項が非局所ポテンシャルとして完璧に評価されるという事が前提である。ハートリー項が電荷密度 $\rho(\vec{r})$ の汎関数として表現され、使い勝手が佳くなる。密度汎関数理論の実用実装である局所密度近似では、しかしながら、フォック項の寄与は電荷密度 $\rho(\vec{r})$ の関数として近似的に局所化される。此の場合、 $j = i$ の項における相殺が不完全で、結果、電子 i が自分自身と相互作用するというアーティファクトが寄与する事になる。これを自己相互作用の不完全な相殺と稱する。密度汎関数法による固体のエネルギー・ギャップの過小評価は、自己相互作用の不完全相殺に起因するとされている^{*6}。相関効果ではなく交換効果の問題である事に留意したい。

自己相互作用の問題はハートリー項とフォック項とのバランスに起因したが、他にも、交換部分と相関部分のバランスもコンシスティントに評価されないと色々と不都合やアーティファクトが生じるという事も知られている^{*7}。此の意味で、ハートリー・フォック理論では相関を全くサボる代わりに交換はマジメに評価したからといって、その交換が、其の儘、眞の交換とはならない事にも注意が必要である。厳密解においては相関が考慮されれば、それに応じてコンシスティントな形で相関も修正を受けるはずだからである^{*8}。

^{*6} 津田・那須・藤森・白鳥、共著「電気伝導性酸化物」§4（藤森淳著）（裳華房）

^{*7} 後でカスプの部分で議論する。

^{*8} G. D. Mahan, in *Many-Particle Physics*, 2nd ed. (Plenum Press, New York, 1990) Chap. 5.

1.3 相関効果を取り込む代表的手法の概観

多体固有値問題

$$\hat{H} \cdot \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \cdot \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.25)$$

に対するハートリー・フォック近似では、「相互作用がないと仮定した変数分離」での多体波動関数解を仮定した。相互作用のないハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_j \hat{h}(\vec{r}_j) \quad (1.26)$$

に対して、 $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ の関数形として「軌道関数 $\{\psi_k(\vec{r})\}$ から作った N 体の直積」を仮定して代入すると、

$$\hat{h} \cdot \psi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \cdot \psi_k(\vec{r}) \quad (1.27)$$

という一体の方程式が得られるだろう。この時、(1.26)式の $j = 1 \sim N$ は、電子のインデックスだが、(1.27)式の k は、其れとは無関係の、固有状態に関するインデックスで、 $k = 1 \sim \infty$ である事に注意せよ。この変数分離形式では、(1.27)の固有値から、多体系の固有値が

$$E = \sum_k \varepsilon_k$$

と得られるので、多体の最低固有値状態は、一体の固有値 $\{\varepsilon_k\}$ を「低い方から順に N 個拾った」状態

$$E_0 = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k, \quad \Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{k=1}^N \psi_k(\vec{r}) \quad (1.28)$$

に相当する。

我々の主題は、ハートリー・フォック近似での多体波動関数設定を超えた理論の構築であるが、その際に、「(1.28)の解仮定自体を補正した設定で、相互作用系ハミルトニアンを扱う」という考えに沿った形式が配置間相互作用に相当する。また、「(1.28)の解仮定を使って、次々とそれに対する補正を構築していくスキーム」が存在し、それが摂動法である。

1.3.1 配置間相互作用法

ハートリー・フォック法は、(1.27)式の k について、「低い方から N 個」とって構成したスレータ行列式

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \det \{\psi_1, \dots, \psi_N\} \quad (1.29)$$

を試行関数に採った変分法として導かれ、「スレータ行列式で記述出来る範囲」という前提が手法の記述性限界を決めていた。したがって此を超える一つの方策は、スレータ行列式を超えて拡張された試行関数を用いた変分法である。 N 電子系の試行関数 $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ に対して、スレータ行列式では、(1.29) 式のように N 個の軌道だけで此を表現したが、これを N 個以上の軌道

$$\{\psi_1, \dots, \psi_N, \psi_{N+1}, \dots, \psi_M\}$$

で表現する。相互作用に対する摂動論の議論と同じく、相互作用の導入で占有軌道と非占有軌道との間にチャネルが生じれば、不確定性原理により、仮想遷移が可能であり、こうした仮想軌道の変形自由度も厳密解が元来持つ変形自由度に寄与するはずだからである。ハートリー・フォック法では

$$\Psi^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \det(\text{黒字の軌道だけで } N \text{ 個の軌道を準備}) \quad (1.30)$$

と採るのに対し、

$$\begin{aligned} \Psi^{\text{CI}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \det(\text{黒字の軌道だけで } N \text{ 個の軌道を準備}) \\ &\quad + \det(\text{黒軌道を一つ赤軌道に置換え } N \text{ 軌道を準備}) \\ &\quad + \det(\text{黒軌道を二つ赤軌道に置換え } N \text{ 軌道を準備}) \\ &\quad + \det(\text{黒軌道を三つ赤軌道に置換え } N \text{ 軌道を準備}) \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (1.31)$$

と拡張する。第二項以下、例えば「黒字の軌道を一つだけ赤字の軌道に置き換えて N 個の軌道を準備」というのにも色々な組み合わせが可能で、一般的には全ての可能な組み合わせの和となる^{*9}。こうした行列式の和を多重行列式と稱する。これは粒子置換に関する反対称性を保ちながらスレータ行列式（單一行列式）を拡張したものである。このように「波動関数を描き出すキャンバス（ヒルベルト空間）」を拡げ、これを多体波動関数の試行関数として、変分汎関数

$$E_{\text{est}} = \frac{\int d\vec{R} \cdot \Psi_T^*(\vec{R}) \cdot \hat{H} \Psi_T(\vec{R})}{\int d\vec{R} \cdot |\Psi_T(\vec{R})|^2} \quad (1.32)$$

を最小化する枠組みが配置間相互作用法 (CI 法 ; Configuration Interaction) と稱される方法の着想である^{*10}。数理的見地からは、関数により多くの自由度を持たせる事で、より低いエネルギーを達成出来るようにした事に相当する。また此の様な多重行列式を用い

^{*9} 小さな分子の場合、全ての可能な組み合わせを取る事も可能となり、此を Full CI と稱する。

^{*10} 配置間相互作用法自体はサイズ無矛盾性に抵触するという重大な欠点がある。これを改良する方法として CC 法があるが、CC 法では今度は変分原理が崩れるという欠点がある。

て、ハートリー・フォック理論と同様に軌道自体を決める方程式を導いて此を実行する方法 (MCSCF 法; Multi Configuration SCF; SCF は Self Consistent Field (自己無撞着場)) も可能である^{*11}。

1.3.2 多体摂動法

相互作用の無い状況 $H^{(0)}$ を基準に、ハミルトニアンを

$$H = H^{(0)} + V$$

と書き、答 (固有値、固有関数) の方も

$$E = E^{(0)} + \delta E \quad , \quad \Psi = \Psi^{(0)} + \delta \Psi$$

と書く事にする。このとき、まずは相互作用のない場合の答 $(\Psi^{(0)}, E^{(0)})$ を使って補正分の1次近似を

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= E^{(0)} + \delta E^{(1)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}) \\ \Psi^{(1)} &= \Psi^{(0)} + \delta \Psi^{(1)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}) \end{aligned}$$

と見積もり、次に此の $(\Psi^{(1)}, E^{(1)})$ を使って補正分の第二近似

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= E^{(0)} + \delta E^{(1)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}) + \delta E^{(2)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}, \delta \Psi^{(1)}, \delta E^{(1)}) \\ \Psi^{(2)} &= \Psi^{(0)} + \delta \Psi^{(1)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}) + \delta \Psi^{(2)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}, \delta \Psi^{(1)}, \delta E^{(1)}) \end{aligned}$$

まで進め、更に、

$$\begin{aligned} E^{(3)} &= E^{(0)} + \delta E^{(1)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}) + \delta E^{(2)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}, \delta \Psi^{(1)}, \delta E^{(1)}) \\ &\quad + \delta E^{(3)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}, \delta \Psi^{(1)}, \delta E^{(1)}, \delta \Psi^{(2)}, \delta E^{(2)}) \\ \Psi^{(3)} &= \Psi^{(0)} + \delta \Psi^{(1)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}) + \delta \Psi^{(2)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}, \delta \Psi^{(1)}, \delta E^{(1)}) \\ &\quad + \delta \Psi^{(3)} (\Psi^{(0)}, E^{(0)}, \delta \Psi^{(1)}, \delta E^{(1)}, \delta \Psi^{(2)}, \delta E^{(2)}) \end{aligned}$$

とドンドン高次に進めていく方策が多体摂動法である^{*12}。物理での模型計算では馴染みのやり方であるが、分子軌道法による第一原理計算でも、同様の着想が MP2 や MP4 と稱される形で実装されている。

^{*11} A. ザボ、N. S. オストランド著、大野他訳、「新しい量子化学 電子構造の理論入門」(東京大学出版会)

^{*12} A. ザボ、N. S. オストランド著、大野他訳、「新しい量子化学 電子構造の理論入門」(東京大学出版会)

§1.2.1では、ハートリー・フォック理論を「單一行列式の試行関数に対する変分法」として導入したが、電子間相互作用に関する摂動最低次の切断近似としても同じ帰結が得られる^{*13}。前者の視点から改良を行おうと考えれば、單一行列式を超えた試行関数設定という着想からCI法に向かうが、後者の視点からは、これを改良する方策として、更に高次に逐次的に多体摂動の補正を加えていくという方策になる。

変分法と摂動法は同じ階層で対置されるスペック分岐である（大概の手法は変分法か摂動法かに大別される）。また注記すべき事として、変分法では「佳い記述ほどエネルギーが低い」（変分原理）という事が成り立つが、摂動法の場合には此は必ずしも成り立たない。例えば、分子科学分野ではMP2法は電子相関を過大評価し、MP3は過小評価する故、両者の平均を採った「MP2.5」の推定値が尤もらしいとされる。

1.3.3 密度汎関数法

密度汎関数法では、「相互作用のある多体系を記述する基本変数は電荷密度分布 $n(\vec{r})$ である」という描像に基づく。この $n(\vec{r})$ は、§1.2.4 の (1.21) 式として表示した一体問題様の軌道方程式

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \hat{V}_{XC} \right] \cdot \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}) \quad (1.33)$$

を自己無撞着に解いた上で、 $n(\vec{r}) = \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2$ と与えられ、基底エネルギー値は $E_G[n(\vec{r})] = \sum_j \varepsilon_j$ と与えられる。この形式は、平均場による一体近似形式と酷似しているが、上記の結論に至る道筋は全く異なっており、軌道関数や一体固有値は数理的便宜で導入されるものである。理論の詳細は附録に譲り、ここでは、此等結論に至る出発点についてのみ言及しておく。

電荷密度 $n(\vec{r})$ を持つ系に外部からの静電ポテンシャル $v_{ext}(\vec{r})$ が印加されるとして、系の基底状態エネルギー E_{GS} は、

$$E_{GS} = (\text{相互作用する電子系固有のエネルギー}) \\ + \int d\vec{r} \cdot v_{ext}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \quad (1.34)$$

となる。「(相互作用する電子系固有のエネルギー)」の部分を F と書くと、これは多体電

^{*13} 第二量子化を経て展開される磁性理論の教科書では、ハートリー・フォック近似は此方の形式で導入される事が多いだろう。

子系の基本量たる多体波動関数 $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ により、

$$\begin{aligned} E_{\text{GS}}[\Psi_{\text{interacting}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] \\ = F[\Psi_{\text{interacting}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.35)$$

となるだろう。後の便宜のため、多体波動関数には「相互作用系の」という意味を込めて「interacting」という添え字を付した。此処で以下のような基礎付けが確立している：

- 1) (6.2) 式の F は電荷密度 $n(\vec{r})$ の汎関数 $F[n(\vec{r})]$ と表現する事が出来る（そういう表現が存在する）。
- 2) $F[n(\vec{r})]$ の $n(\vec{r})$ への依存性は特定の系に依らず普遍的。
- 3) 系の厳密な基底状態エネルギーは、

$$E_{\text{GS}}[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \quad (1.36)$$

を $n(\vec{r})$ に関して最小化する事で与えられる。

まず上記から (6.2) 式は

$$\begin{aligned} E_{\text{GS}}[\Psi_{\text{interacting}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] &= F[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \\ &= E_{\text{GS}}[n(\vec{r})] \end{aligned} \quad (1.37)$$

となり結局、密度 $n(\vec{r})$ だけで記述出来る事になる。つまり基底状態のエネルギーについては $3N$ 次元の複素関数 $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ではなく、3次元空間中の実関数 $n(\vec{r})$ を基本量として把握可能と主張している事に注意したい。量子力学の記述において、複素関数による記述、すなわち位相自由度の存在は極めて根本的であるが、相互作用する電子系の基底エネルギーに限っては一般的に実関数を基本量に書けるという事を主張している。上記基礎付けが提示された 1960 年代までは予期し難かった主張であろう。こうした基礎付けは極めて数学的に証明される（背理法などが駆使される）。

尚、(1.33) 式に現れる交換相関ポテンシャルは、普遍汎関数 F を

$$F[n(\vec{r})] = T_S + E_H + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (1.38)$$

としたとき、

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (1.39)$$

と与えられる。 E_H はハートリー項、 T_S は (1.33) 式の軌道関数に対して定義される形式的な運動エネルギー（運動エネルギーの形をしているが物理的にその様な意味になるわけ

ではないもの)で、交換相関汎関数 E_{XC} とは、 F から、これら素性の分かっているものを引き去った残余として導入される。

1.3.4 虚時間発展による射影法

形式解を書き下し、経路積分の形に書き直す事で、これを数値的に実装して形式解たる厳密解に近づくという方策がある。(1.9) 式より、任意の多電子状態は (λ_0 で規格化した)、

$$\begin{aligned}\Phi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) &= \Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-iE_0t] \\ &\quad + \lambda_1 \cdot \Psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-iE_1t] + \dots\end{aligned}\quad (1.7)$$

と実時間発展し、これは支配方程式

$$i \frac{\partial \Phi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} = \hat{H} \cdot \Phi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (1.40)$$

にしたがう。上式で $it \rightarrow \tau$ と変数変換すれば、この虚時間領域では、任意の多電子状態は

$$\begin{aligned}\Phi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \tau) &= \Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-E_0\tau] \\ &\quad + \lambda_1 \cdot \Psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-E_1\tau] \\ &\quad + \lambda_2 \cdot \Psi_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-E_2\tau] \\ &\quad + \dots\end{aligned}\quad (1.41)$$

と虚時間発展する事となる。 $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$ であるから、 Ψ_0 の項が最も減衰が遅く、 Ψ_1 以降の項が先に消えていく^{*14}。(1.41) 式は、 $it \rightarrow \tau$ と変数変換されたものだから、その虚時間発展方程式は、(1.40) 式で $it \rightarrow \tau$ と変数変換された

$$-\frac{\partial \Phi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \tau)}{\partial \tau} = \hat{H} \cdot \Phi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \tau) \quad (1.42)$$

となる。さらに此を、

$$-\frac{\partial \Phi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \tau)}{\partial \tau} = (\hat{H} - \textcolor{red}{E}_T) \cdot \Phi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \tau) \quad (1.43)$$

とすれば、これに呼応する時間発展は、

$$\begin{aligned}\Phi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \tau) &= \Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-(E_0 - \textcolor{red}{E}_T)\tau] \\ &\quad + \lambda_1 \cdot \Psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-(E_1 - \textcolor{red}{E}_T)\tau] \\ &\quad + \lambda_2 \cdot \Psi_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp[-(E_2 - \textcolor{red}{E}_T)\tau] \\ &\quad + \dots\end{aligned}\quad (1.44)$$

^{*14} 実時間振動が虚時間減衰に変わるのは劇的変化だが、数理上は単なる変数変換となっている。これが解析接続の本質で、多体摂動論における温度グリーン関数で扱いが劇的に変わるもの、これが本質である

となる。此の場合、 E_T を調整して E_0 に一致させる事が出来れば、 Ψ_0 の項は虚時間発展に関して定数項となり、其れ以外の励起状態項は $(E_j - E_T) \geq 0$ ($j \geq 1$) より虚時間減衰するため、

$$\Phi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \tau \rightarrow \infty) = \Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.45)$$

となり厳密な基底状態に収束する。勿論、このためには E_T を E_0 に設定する、すなわち、厳密な基底エネルギー値を知るという前提があるので、これをどう実現するかが問題となるが、これには巧妙な方策が可能で、量子拡散モンテカルロ法という手法を後述する。これを使って

$$\frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \hat{O} \rangle$$

を評価する。

拡散モンテカルロ法の着想概略を理解するだけならば、上記の虚時間発展方程式の形式を述べるに留めればよいが、定量的な実装原理を理解する上で、もう一段、経路積分の形式に書き換えておく。(1.43) 式を

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \Phi_T(\vec{R}, \tau) = \hat{L}_R \cdot \Phi_T(\vec{R}, \tau) \quad (1.46)$$

と書いて(但し、 $\hat{L} := (\hat{H} - E_T)$) *¹⁵、

$$\Phi_T(\vec{R}, \tau) = \left\langle \vec{R} \mid \Phi_T(\tau) \right\rangle \quad (1.47)$$

$$\hat{L}_R \cdot \Phi_T(\vec{R}, \tau) = \left\langle \vec{R} \mid \hat{L} \mid \Phi_T(\tau) \right\rangle \quad (1.48)$$

として*¹⁶、ブラケット記法を用いると、状態ベクトルの時間発展方程式

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} |\Phi_T(\tau)\rangle = \hat{L} \cdot |\Phi_T(\tau)\rangle \quad (1.49)$$

を得る。その形式解は、

$$|\Phi_T(\tau)\rangle = e^{-\tau \hat{L}} |\Phi_T(0)\rangle \quad (1.50)$$

*¹⁵ \hat{L}_R の添字 R は、この演算子が座標表示の演算子(運動エネルギー項を座標のラプラスアンで与える演算子)である事を意味させた。

*¹⁶ \hat{L} は特定の表示に依拠しない概念的な演算子として、 \hat{L}_R は、その座標表示(座標を関数基底としたとき)

$$\left\langle \vec{R} \mid \hat{L} \mid \vec{R}' \right\rangle = \hat{L}'_{R,R'} \delta_{\vec{R},\vec{R}'}$$

と対角になるもの)である。

と書け、更に完全系を挿入することで、

$$|\Phi_T(\tau)\rangle = \int d\vec{X} \cdot e^{-\tau\hat{L}} |\vec{X}\rangle \langle \vec{X}| \Phi_T(0) \quad (1.51)$$

$$\therefore \Phi_T(\vec{Y}, \tau) = \int d\vec{X} \cdot \langle \vec{Y} | e^{-\tau\hat{L}} |\vec{X}\rangle \Phi_T(\vec{X}, 0) \quad (1.52)$$

と書ける。これは、任意の表示空間 $\langle \vec{X} |$ について、時刻 $\tau = 0$ で \vec{X} にあった状態が、グリーン関数 $G(\vec{Y}, \vec{X}) = \langle \vec{Y} | e^{-\tau\hat{L}} |\vec{X}\rangle$ の重みで伝搬し、時刻 τ の後に \vec{Y} に至る過程を表現しており、時刻 0において可能な全ての初期状態 \vec{X} からの重ね合わせとして終状態 \vec{Y} が構成される事を意味する。

指数演算子を

$$e^{-\tau\hat{L}} = e^{-(N \times \delta\tau)\hat{L}} = e^{-\delta\tau\hat{L}} \times e^{-\delta\tau\hat{L}} \times \cdots \times e^{-\delta\tau\hat{L}} \quad (1.53)$$

と短時間発展にスライスし、して（但し、 $\delta\tau := \tau/N$ ）、恒等演算子

$$\hat{1} = \int d\vec{X} \cdot |\vec{X}\rangle \langle \vec{X}| \quad (1.54)$$

を次々と挿入する事で、

$$\begin{aligned} |\Phi_T(\tau)\rangle &= \int d\vec{X}_N \cdots d\vec{X}_1 \cdot e^{-\delta\tau\hat{L}} |\vec{X}_N\rangle \\ &\quad \times \langle \vec{X}_N | e^{-\delta\tau\hat{L}} |\vec{X}_{N-1}\rangle \cdots \langle \vec{X}_2 | e^{-\delta\tau\hat{L}} |\vec{X}_1\rangle \\ &\quad \times \langle \vec{X}_1 | e^{-\delta\tau\hat{L}} |\vec{X}_0\rangle \langle \vec{X}_0 | \Phi_T(0) \rangle \end{aligned} \quad (1.55)$$

となり、特に $|\vec{X}\rangle$ として実の配位空間表示

$$|\vec{X}\rangle = |\vec{R}\rangle = |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \quad (1.56)$$

を採用すれば、

$$\begin{aligned} \Phi_T(\vec{R}, \tau) &= \int d\vec{R}_N \cdots d\vec{R}_1 \cdot \langle \vec{R} | e^{-\delta\tau\hat{L}} |\vec{R}_N\rangle \\ &\quad \times \langle \vec{R}_N | e^{-\delta\tau\hat{L}} |\vec{R}_{N-1}\rangle \cdots \langle \vec{R}_2 | e^{-\delta\tau\hat{L}} |\vec{R}_1\rangle \\ &\quad \times \langle \vec{R}_1 | e^{-\delta\tau\hat{L}} |\vec{R}_0\rangle \Phi_T(\vec{R}_0, 0) \end{aligned} \quad (1.57)$$

となる。これは、時刻 $\tau = 0$ で配位 $\vec{R}_0 = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ をとっていた多粒子系が、

$$G(\vec{R}_k \leftarrow \vec{R}_{k-1}; \delta\tau) = \langle \vec{R}_k | e^{-\delta\tau\hat{L}} |\vec{R}_{k-1}\rangle \quad (1.58)$$

なるグリーン関数（遷移振幅）で配位を更新し時刻 τ に至るまで時間発展するという描像を与えており、可能な全ての更新配位の場合について、上記のグリーン関数の重みで足し上げて時刻 τ の状態が構成される事を意味している。後に、この結果を用いて、拡散モンテカルロ法の定量的実装（ \rightarrow §2.2）に話を繋げる。

第2章

量子モンテカルロ法に向けての基礎 事項

§1.1.2で述べた変分汎関数の最小化という方策は、変分モンテカルロ法として実装可能である（→§2.1）。また、§1.3.4で述べた虚時間発展による射影法も、拡散モンテカルロ法として実装され実用化されている（→§2.2）。

2.1 変分法の数値評価

§1.1.2で述べた変分汎関数形式の手法では、多体相関の問題は「試行関数の変分最適化問題」に書き換えられた。現代では計算機能が十分に進歩して、この最適化問題に関する「甲/数値的多重積分」、「乙/数値的最適化」が精度、効率共に佳く実行可能となっている。数値最適化については記載を省略するが、本節では多重積分を実行するためのモンテカルロ積分法について概説する。

2.1.1 モンテカルロ積分法

頻度 $p(x)$ で発生する事象 x に対し、値 $f(x)$ が対応する状況を考える（e.g., 頻度として当籤本数、事象 x として籤の等級、値としては各等の賞金）。値 $f(x)$ の期待値は、

$$\mu = \int f(x) p(x) dx \quad (2.1)$$

と表現されるが、一方、実際に頻度 $p(x)$ に従って事象列 $\{x_j\}$ を発生させ、値 $\{f(x_j)\}$ について算術平均

$$\tilde{\mu} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(x_j) \quad (2.2)$$

を採れば、十分大きな N に対して $\tilde{\mu}$ は μ に近づいていく^{*1}。この事を利用して、積分値たる μ を、統計平均量 $\tilde{\mu}$ として数値算定する方策が可能となる^{*2}。

我々の興味ある多重積分値は

$$\begin{aligned}\langle \hat{O} \rangle &= \frac{\int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \cdot \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \hat{O} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \cdot |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2} \\ &= \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \frac{|\Psi|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \Psi^{-1} \hat{O} \Psi = \langle \Psi^{-1} \hat{O} \Psi \rangle_{|\Psi|^2}\end{aligned}\quad (2.3)$$

として、

$$0 \leq \left[P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{|\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right] \leq 1 \quad (2.4)$$

を確率分布関数とした期待値の形に書けるから、この分布関数にしたがって配位列 $\{\vec{R}_k = (\vec{r}_1^{(k)}, \dots, \vec{r}_N^{(k)})\}$ を発生させ、統計平均

$$\langle O \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \Psi_T^{-1}(\vec{R}_k) \hat{O} \Psi_T(\vec{R}_k) \quad (2.5)$$

を評価すれば、十分大きな M に対して信頼性の高い数値積分が可能となる。残された技術的課題は「所与の確率分布関数 $P(\vec{R})$ に対して、此に従う頻度で配位列 $\{\vec{R}_k\}$ を発生させるための道具立て」の準備となる。これについて以降の節で述べる。

本節ではモンテカルロ法による求積の方法を述べているが、一方、数値的求積法として初等的に導入されるのは台形公式などである。台形公式などの求積法は次元が高くなると誤差が大きくなる。モンテカルロでは誤差は次元に依存しないという特長があり^{*3}、多次元積分に対しては圧倒的な優位性がある。

2.1.2 詳細釣合い条件

以下、添え字が若干が混雑するので最初に整理しておくと、まず配位 $\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ を \vec{R} 軸上的一点と考える。この一点 \vec{R} は「 N 電子の位置セットのスナップショットの 1 枚」に対応し、これを「一つの配位」と稱することにする。 M 個の配位 $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ (M と粒子数 N とは無関係) が \vec{R} 軸上に分布し、そのヒストグラムが分布関数 $P(\vec{R})$ を構成するとする^{*4}。ある時刻 τ_k における配位セット

^{*1} 大数の法則。更に、その誤差は正規分布に法則収束するというのが中心極限定理である。

^{*2} (2.1) 式の母平均を、標本平均 (2.2) で推定するという事である。

^{*3} ティッセン著「計算物理学」§10.2 (シュプリンガー・フェアラーク東京)

^{*4} 「分布関数 $P(\vec{R})$ に従う確率変数 R_j がある」と述べればスマートに一言で済むが、ここでは分布関数とヒストグラムの関係をよく想起できるよう M 個の配位を持ち出して説明している。したがって、此以

$(\vec{R}_1(\tau_k), \vec{R}_2(\tau_k), \dots, \vec{R}_M(\tau_k))$ が構成するヒストグラム分布関数 $P(\vec{R}, \tau_k)$ を考える。十分大きな時間の後、 $P(\vec{R}, \tau_{k \rightarrow large}) \rightarrow \bar{P}(\vec{R})$ と所望の分布関数に収束するようしたい。

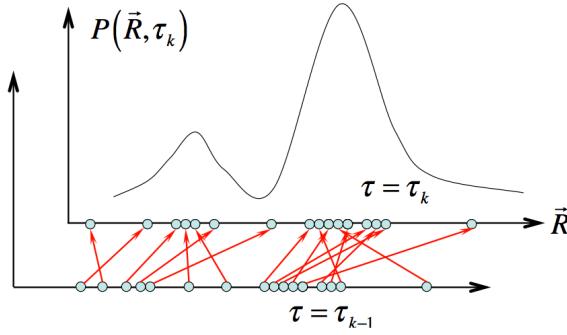


図 2.1 配位を更新して所望の分布に持ち込む

\vec{R} 軸上の或る配位 $\vec{R}_j(\tau_k)$ が時々刻々、その位置を更新していく状況

$$\left\{ \vec{R}_j(\tau_0) \rightarrow \vec{R}_j(\tau_1) \rightarrow \dots \rightarrow \vec{R}_j(\tau_{k-1}) \rightarrow \vec{R}_j(\tau_k) \right\} \quad (2.6)$$

を考える。この時、次段の配位位置 $\vec{R}_j(\tau_{k+1})$ を現段の位置 $\vec{R}_j(\tau_k)$ から確率過程 $T(\vec{R}_j(\tau_k) \rightarrow \vec{R}_j(\tau_{k+1}))$ に従って更新させていく事で、 $P(\vec{R}, \tau_{k \rightarrow large}) \rightarrow \bar{P}(\vec{R})$ と所望の分布関数に収束するように枠組みを構築出来る。これを用いたモンテカルロ法をマルコフ連鎖モンテカルロ法と呼ぶ。この時、各々の配位 $\vec{R}_j(\tau_k)$ は履歴をもち歩き回るように見えるのでウォーカーと呼ばれる。

尚、マルコフ連鎖について少し述べておくと、一般に事象列

$$\{X_0 \rightarrow X_1 \rightarrow \dots \rightarrow X_{k-1} \rightarrow X_k\} \quad (2.7)$$

が生じる確率 $P_k(X_0, X_1, \dots, X_k)$ を

$$P_k(X_0, \dots, X_k) = P_s(X_0) P_s(X_1) \cdots P_s(X_k) \quad (2.8)$$

と与えるとき、この過程はランダムで連鎖に相関はない。真乱数はこのような性質を持つ。マルコフ連鎖とは、これよりも条件の緩い連鎖生成過程で

$$P_k(X_0, \dots, X_k) = P_s(X_0) T(X_0 \rightarrow X_1) T(X_1 \rightarrow X_2) \cdots T(X_{k-1} \rightarrow X_k) \quad (2.9)$$

下の解説も、 M 個の配位が構成する分布関数の更新時系列として構成しているが、計算コードの実装上では、唯一つの配位のみが配位を更新する形式もある。

とする事である。 $T(X \rightarrow Y)$ は行き先 Y に関して、

$$\int dY \cdot T(X \rightarrow Y) = 1 \quad (2.10)$$

と規格化された確率である。マルコフ連鎖では、連鎖に相関が生じる事に注意したい。

さて、十分大きな時間の後、 $P(\vec{R}, \tau_{k \rightarrow large}) \rightarrow \bar{P}(\vec{R})$ と所望の分布関数に収束するようにならうとしていた。この際、 $T(\vec{R}_j(\tau_k) \rightarrow \vec{R}_j(\tau_{k+1}))$ として

$$\begin{aligned} P(\vec{R}_j(\tau_k)) \cdot T(\vec{R}_j(\tau_k) \rightarrow \vec{R}_j(\tau_{k+1})) \\ = P(\vec{R}_j(\tau_{k+1})) \cdot T(\vec{R}_j(\tau_{k+1}) \rightarrow \vec{R}_j(\tau_k)) \end{aligned} \quad (2.11)$$

なる条件（詳細釣合い条件と稱する）を満たすものを採用すると、これが実現出来る。此を示すには、以下の二点、

1. 一旦、所望の分布 $P(\vec{R})$ に到達したら、其の分布を外れない、
2. 必ず所望の分布 $P(\vec{R})$ に近づく、

を示せばよい。まず1番目は次のようにして示される：現段で実現している分布（ヒストグラム概形）を $M(\vec{R})$ とするとき次段での分布 $\tilde{M}(\vec{S})$ は、

$$\tilde{M}(\vec{S}) = \int d\vec{R} \cdot M(\vec{R}) T(\vec{R} \rightarrow \vec{S}) \quad (2.12)$$

となる ($\tilde{M}(\vec{S})$ をヒストグラムとして構成する各配位は \vec{S} 軸上にあるが、ある \vec{S} の位置にある配位を考えよう。この配位は $T(\vec{R} \rightarrow \vec{S})$ に従って直前段に居た \vec{R} 軸上の位置から \vec{S} 上の位置に流れ着いてきた。 \vec{S} に流れ着く全ての可能な前段位置 \vec{R} について、其の位置に配位を見出す重み $M(\vec{R})$ を乗じて足し上げて最終的に位置 \vec{S} におけるヒストグラムの高さ $\tilde{M}(\vec{S})$ が得られる)。証明すべきは、 $M(\vec{R}) = P(\vec{R})$ となった時に $\tilde{M}(\vec{S}) = P(\vec{S})$ となる事を示せばよい。

(1) の証明

$M(\vec{R}) = P(\vec{R})$ の時の次段は

$$\tilde{M}(\vec{S}) = \int d\vec{R} \cdot P(\vec{R}) T(\vec{R} \rightarrow \vec{S}) \quad (2.13)$$

$$= \int d\vec{R} \cdot P(\vec{S}) T(\vec{S} \rightarrow \vec{R}) \quad (2.14)$$

$$= P(\vec{S}) \int d\vec{R} \cdot T(\vec{S} \rightarrow \vec{R}) \quad (2.15)$$

$$= P(\vec{S}) \quad (2.16)$$

となり、確かに次段で更新されても $P(\vec{R})$ に留まる。但し、(2.13)→(2.14) では詳細釣合條件 (2.11) を用い、(2.15)→(2.16) では T が確率密度関数として規格化されている事を用いた（証明終わり）。

次に、必ず所望の分布 $P(\vec{R})$ に近づく事を示すには、この分布にどれくらい近づいているかという距離を

$$D(\tau_k) = \int d\vec{R} \cdot |M(\vec{R}, \tau_k) - P(\vec{R})| \quad (2.17)$$

と導入して、この距離が縮まっていく事、すなわち、 $D(\tau_{k+1}) \leq D(\tau_k)$ を示せばよい。

(2) の証明

同じくノーテーションを現段で \vec{R} 、次段で \vec{S} として、次段での距離

$$D(\tau_{k+1}) = \int d\vec{S} \cdot |\tilde{M}(\vec{S}, \tau_{k+1}) - P(\vec{S})| \quad (2.18)$$

を評価する。次段での分布は前段の分布から

$$\tilde{M}(\vec{S}, \tau_{k+1}) = \int d\vec{R} \cdot M(\vec{R}, \tau_k) T(\vec{R} \rightarrow \vec{S}) \quad (2.19)$$

と更新されていて、また、命題 (1) より、一旦 $P(\vec{R})$ に至った分布は、更新を受けても $P(\vec{R})$ に留まるから、

$$P(\vec{S}) = \int d\vec{R} \cdot P(\vec{R}) T(\vec{R} \rightarrow \vec{S}) \quad (2.20)$$

となる。 (2.19) と (2.20) とを (2.18) に代入して、

$$D(\tau_{k+1}) = \int d\vec{S} \left| \int d\vec{R} [M(\vec{R}, \tau_k) - P(\vec{R})] T(\vec{R} \rightarrow \vec{S}) \right| \quad (2.21)$$

$$= \int d\vec{S} \cdot T(\vec{R} \rightarrow \vec{S}) \left| \int d\vec{R} [M(\vec{R}, \tau_k) - P(\vec{R})] \right| \quad (2.22)$$

$$= \left| \int d\vec{R} [M(\vec{R}, \tau_k) - P(\vec{R})] \right| \quad (2.23)$$

$$\leq \int d\vec{R} |M(\vec{R}, \tau_k) - P(\vec{R})| = D(\tau_k) \quad (2.24)$$

となり確かに距離が縮まる。但し、 (2.22) では、赤字部分が規格化により 1 となる事を用い、 $(2.23) \rightarrow (2.24)$ では積分最終値の絶対値よりも、被積分関数に絶対値を付した積分値の方が大きい事を利用した（証明終わり）。

2.1.3 メトロポリス法

前章では、詳細釣合い条件

$$P(\vec{X}) \cdot T(\vec{X} \rightarrow \vec{Y}) = P(\vec{Y}) \cdot T(\vec{Y} \rightarrow \vec{X}) \quad (2.25)$$

を満たす T を用いて、一つ一つの配位を $T(\vec{R}_j(\tau_k) \rightarrow \vec{R}_j(\tau_{k+1}))$ と位置更新させていけば、十分な時間の後、全ての配位位置が構成するヒストグラムは所望の分布 $P(\vec{R})$ を達成する事を見た。 (2.25) 式を満たすような T の具体的実装としては、

1. メトロポリス法
2. フォッカー・プランク方程式による方法
3. 熱浴法

があるが、此処ではメトロポリス法について述べる。尚、現代的な拡散モンテカルロ法の実装ではメトロポリス法とフォッカー・プランク方程式による方法が組み合わせて用いられている^{*5}。メトロポリス法では、 $F(\vec{X} \rightarrow \vec{Y}) = F(\vec{Y} \rightarrow \vec{X})$ を満たすような確率過程を用いて、

$$T(\vec{X} \rightarrow \vec{Y}) = \begin{cases} F(\vec{X} \rightarrow \vec{Y}) \cdot \frac{P(\vec{Y})}{P(\vec{X})} & (P(\vec{Y}) < P(\vec{X})) \\ F(\vec{X} \rightarrow \vec{Y}) & (P(\vec{Y}) > P(\vec{X})) \end{cases} \quad (2.26)$$

^{*5} R.J. Needs *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 22, 023201 (2010).

と実装する。つまり、 $F(\vec{X} \rightarrow \vec{Y})$ で更新を試行的に提起し、更新先が、より分布関数の濃い部分に動くときには ($P(\vec{Y}) > P(\vec{X})$)、無条件に採択し、分布関数の薄い部分に動いてしまう場合には、 $[P(\vec{Y}) / P(\vec{X})] \leq 1$ の確率で、その試行更新を採択するという事である。(2.26) 式が詳細釣合条件を満たす事は容易に分かる：例えば、 $P(\vec{Y}) > P(\vec{X})$ の場合には、

$$\frac{T(\vec{X} \rightarrow \vec{Y})}{T(\vec{Y} \rightarrow \vec{X})} = \frac{F(\vec{X} \rightarrow \vec{Y})}{F(\vec{Y} \rightarrow \vec{X}) \cdot \frac{P(\vec{X})}{P(\vec{Y})}} = \frac{P(\vec{Y})}{P(\vec{X})} \quad (2.27)$$

となり確かに詳細釣合条件を満たす。 $P(\vec{Y}) < P(\vec{X})$ の場合にも同様に示す事が出来る。メトロポリス法では、採択確率は最大となり、したがって最速で平衡化に達する実装である事が知られている。

具体的な実装としては、 $F(\vec{X} \rightarrow \vec{Y})$ として、一様分布 $U(0, 1)$ から生成した試行醉歩

$$Y^{(\alpha)} = X^{(\alpha)} + \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \times \Delta \quad (2.28)$$

を探るものがある（上添え字 α は多成分ベクトル \vec{Y} などの各成分を意味する）。つまり、 $[0,1]$ 区間の一様乱数^{*6} を振って、その値に系依存のストライド Δ を乗じて次の一步を決める（ Δ はユーザ指定となる）^{*7}。一様乱数なので $\vec{X} \rightleftharpoons \vec{Y}$ の不均衡はなく、 $F(\vec{X} \rightarrow \vec{Y}) = F(\vec{Y} \rightarrow \vec{X})$ である。次いで、 $P(\vec{X})$ と $P(\vec{Y})$ の大小関係による棄却・採択を行うが、これは確率 $\min \left[1, \frac{P(\vec{Y})}{P(\vec{X})} \right]$ にて、この試行醉歩を採択すればよい。「確率 p での棄却・採択」を実装するには、 $[0,1]$ 区間を準備し、 $[0,p]$ 区間を黒色、 $[p,1]$ 区間を白色に塗り、そこに $[0,1]$ 区間の一様乱数で「ピンを投げて」、このピンが黒色領域に入れば採択、白色領域に入れば棄却とすればいい。今、丁度 ξ で「サイコロを振った」後なので、この値を使い廻して、

$$\xi < \frac{P(\vec{Y})}{P(\vec{X})} \quad (2.29)$$

^{*6} 用いる擬似乱数についても興味深い話題が存在する。ここでの目的としては、自己相関の除去が興味の中心となる (K. Hongo and R. Maezono, Nucl. Sci. Tech. **2**, 51-55 (2011))。

^{*7} ストライドを定数に選定すると都合が悪い事もある。非一様電子系シミュレーションでは価電子領域と芯電子領域で違うストライドを取りたいので、単純なメトロポリス法実装を超えた工夫が必要であり、その一つがフォッカー・プランク方程式による試行醉歩生成である。

なら採択となるように実装すればよい^{*8}。

2.1.4 変分モンテカルロ法の概略

以上に述べた枠組みを用いれば、所望の確率分布 $P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ に関する多重積分で与えられる期待値を数値評価する事が出来る：§1.1.2 の (1.12) 式に戻って、変分汎関数を

$$\begin{aligned} E_T &= \frac{\int d\vec{R} \cdot \Psi_T^*(\vec{R}) \cdot \hat{H}\Psi_T(\vec{R})}{\int d\vec{R} \cdot \Psi_T^*(\vec{R}) \cdot \Psi_T(\vec{R})} \\ &= \int d\vec{R} \frac{\Psi_T^* \Psi_T \cdot \Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle} \\ &= \int d\vec{R} \cdot P(\vec{R}) \cdot [\Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T] \end{aligned} \quad (2.30)$$

と書き換える。但し、

$$P(\vec{R}) = \frac{\Psi_T^*(\vec{R}) \Psi_T(\vec{R})}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle} \quad (2.31)$$

と書けるから、(2.31) 式の確率分布関数（ $3N$ 次元空間中の）による

$$E_L(\vec{R}) = \Psi_T^{-1}(\vec{R}) \hat{H} \Psi_T(\vec{R}) \quad (2.32)$$

の期待値の形で表現される。尚、 $E_L(\vec{R})$ は局所エネルギーと稱される。この枠組みを用いて、変分汎関数

$$E_T = \frac{\int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \cdot \Psi_T^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{\alpha}) \hat{H} \Psi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{\alpha})}{\int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \cdot |\Psi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{\alpha})|^2} \geq E_0 \quad (2.33)$$

の多変数積分を以下のようにして評価出来る：

1. 所与の試行関数 $\Psi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{\alpha})$ から (2.31) 式の確率分布関数が定まる、
2. 多数の配位 $\left\{ \vec{R}_j = (\vec{r}_1^{(j)}, \dots, \vec{r}_N^{(j)}) \right\}_{j=1}^M$ (M は粒子数 N とは無関係) を準備し、各配位 $\vec{R}_j(\tau_k)$ ($k = 0, 1, \dots$) をメトロポリス法で位置更新していく。
3. 十分なステップ数の後には、毎ステップで得られる $\left\{ \vec{R}_j(\tau_k) \right\}$ は、(2.31) 式の確率分布に従う頻度で発生するようになる、
4. 十分なステップ数を経た後、サンプリング点列 $\left\{ \vec{R}_j(\tau_k) \right\}$ で、局所エネルギー (2.33) をサンプリングし統計平均をとれば、(2.30) 式の多重積分が数値評価出来た事になる。

^{*8} この話の前提としては、逐次更新になっている。

この数値を $\vec{\alpha}$ に関して数値最適化する事で、固有値、固有関数に関する試行算定 (E_T, Ψ_T) をより厳密解に近づけていく事が可能である。これが変分モンテカルロ法の概略である。

(2.32) 式に現れた局所エネルギー $E_L(\vec{R}) = \Psi_T^{-1}(\vec{R}) \hat{H} \Psi_T(\vec{R})$ は、試行関数 Ψ_T が厳密な固有関数であれば $\Psi_T^{-1} \Psi_T$ とが打ち消しあう事で \vec{R} 依存性をなくし、 E_0 という定数で空間一様となる（零分散性と云う）。局所エネルギー $E_L(\vec{R})$ の \vec{R} 依存性（サンプリング点毎のバラツキ）とは逆に、試行関数の厳密解からのズレの指標となる。これを最小化するように変分パラメタを決定し、厳密解に近づく方策が分散値最小化である。

尚、詳述は避けるが、実際にパラメタ $\vec{\alpha}$ （実際には、数十個ほどのパラメタ群）を、どのように更新し最適化していくかが、変分モンテカルロ法の実務となる。数値的最適化の算法は、線形計算と同じく、数値計算法汎用の重要課題の一つとして、専門的に実装が研究されているので、そこでのライブラリ（例えば、非線形最小二乗法のカーネルである「NL2SOL」など）を利用する。この際、「何を最適化するか/何を調整するか」を指定して利用するが、「何を最適化するかに応じて、エネルギー最小化、分散値最小化、線形パラメタの分散値最小化、メジアン最小化といった選択が用いられる。変分最適化に素朴に従えば、エネルギー最小化での実装に思い至るのが筋であるが、エラーバー付きの統計推定量の最適化では、十分に統計誤差が絞られてない場合、素朴なエネルギー最小化は数値的安定性が悪い。エネルギー最小化では、「厳密解では局所エネルギー値が最小になる」という性質を利用するが、文中に現れた局所エネルギーの統計推定に対しては、上記の零分散性を利用した分散値最小化実装がよく機能し、当該手法の普及加速に繋がった。後に、エネルギー最小化の数値安定性改善にも実装が進み、エネルギー最小化もよく使われるようになっている^{*9}。メジアン最小化は、算法のロバスト性の観点から選択される手法である。

本書の主題である拡散モンテカルロ法は、原理的には、変分モンテカルロの事とは独立しているが、後述するカスプの問題があり、実務上は変分モンテカルロ法で十分に試行関数を絞り込んでからでないと、拡散モンテカルロ法の安定計算に持ち込めない。実務上、殆どが変分最適化の職人技（研究グループで継承される無形知）で決まるといってよい側面があり、変分モンテカルロ法の安定実装は、当該分野実務者の重要な関心事項の一つである。

変分試行関数には、系が保つべき対称性や、厳密解が満たすと考えられている性質などを束縛条件として予め含ませておく事が必要である。本書の主たる興味である電子系の場合には、多体波動関数は粒子交換に対して反対称性を満たす必要がある。このような設定

^{*9} R. Maezono, J. Comput. Theor. Nanosci. 6, 2474-2482 (2009)

として初等的なのは、一電子軌道からなるスレータ行列式である。当該法を第一原理の物質系（実在の原子・分子や固体）に適用する場合、密度汎関数法や分子軌道法で決定された軌道関数 $\{\phi_j(\vec{r})\}$ を「入力ファイル」として、スレータ行列式

$$\Psi_T^{\text{HF}} = D_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.34)$$

を構成し、これを基にした多体波動関数を初期推定に採用するのがオーソドックスな方法である。スレータ行列式を多体波動関数とする理論は、ハートリー・フォック理論であり、電子の交換は考慮されるが、術語の定義により、電子相関は考慮されない。対分布関数で電子の避け合いを見る場合、ハートリー・フォック理論では異種スピニ間が全く避けあわず（相関孔が空かない）、この点を修正すべく理論を洗練するのが電子相関の取り込みに対応する。そこで、

$$\Psi_T^{\text{SJ}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \exp[J(\{| \vec{r}_i - \vec{r}_j | \}; \vec{\alpha}_J)] \times D_0 \quad (2.35)$$

として電子相関を部分的に取り入れる事が出来る。 $\exp[J]$ はジャストロ因子と呼ばれ、粒子間相互作用による多体波動関数の振幅歪を表現する。ジャストロ因子については電子相関のうち短距離相関を記述する重要な意味合いがあるが、これについては拡散モンテカルロ法の項で詳述する。 D_0 の部分をマルチ・データミナントにするなどの拡張が可能で、これらを一般に、

$$\begin{aligned} \Psi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{\alpha}) = & \exp[J(\{| \vec{r}_i - \vec{r}_j | \}; \vec{\alpha}_J)] \times \\ & \Psi_{\text{AS}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{\alpha}_{\text{AS}}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

と書くと^{*10}、 Ψ_{AS} の部分が反対称化を担う。

2.2 拡散シミュレーションの基礎

変分モンテカルロ法の場合、設定する試行関数が走掃するヒルベルト空間でしか最適化探索が及ばない故、その記述の信頼性は試行関数の設定に全面的に依存する。この制限を超えたシミュレーションは、§1.3.4 に述べた虚時間発展の枠組みを巧みに数値実装する事で行う（量子拡散モンテカルロ法）。以下は、そのための基礎となる事項を述べている。

^{*10} 変分試行関数には勿論、これ以外にジェミナル関数、パフィアン関数、バックフロー型関数など、多彩な様式が可能であり、これがモンテカルロ法電子状態計算の「中間領域への強さ」の根源である。

2.2.1 酔歩と拡散方程式との関係

各粒子の位置が、ランダム力 $\vec{f}_{\text{random}}(t)$ で

$$\vec{x}_j(t + \delta t) = \vec{x}_j(t) + \vec{f}_{\text{random}}(t) \quad (2.37)$$

と駆動される多粒子系を考える。此の手の運動方程式をランジュバン方程式と稱する。これら多粒子の粒子位置をヒストグラムに表現すると、その時間発展は、空間中の密度分布関数の時間変化 $\rho(\vec{x}, t)$ として数理表現される。 $\rho(\vec{x}, t)$ の時間発展方程式が (2.37) 式に呼応してどのように与えられるか知りたいが、それは拡散方程式

$$\frac{\partial \rho(\vec{x}, t)}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 \rho(\vec{x}, t) \quad (2.38)$$

となる事は、直観的には理解出来るだろう^{*11}。以下、これについての基礎付けを行い、そこから、係数 D （AINシュタインの係数）とランダム力の特性量（分布関数のモーメント）との関係を明らかにする。

実際に、醉歩から拡散方程式が導出される道筋を示すため、話を見失わないように、シンプルな例で道筋を例示し、次の節で、一般論について述べる。1次元醉歩する粒子を考え、時刻 t において位置 x に醉歩粒子を見出す確率を $P(x, t)$ とする。この時、

$$P(x, t + \Delta t) = p \cdot P(x - \Delta x, t) + q \cdot P(x + \Delta x, t) \quad (2.39)$$

$$p + q = 1 \quad (2.40)$$

$$p = \frac{1}{2} + r \quad (2.41)$$

$$q = \frac{1}{2} - r \quad (2.42)$$

なる時間発展は、確率 p で右から、確率 q で左から醉歩粒子が到達する事を記述しており、不均衡分の r が全体的な流れを作っている。差分を取ると、

$$\begin{aligned} \frac{P(x, t + \Delta t) - P(x, t)}{\Delta t} &= \frac{P(x - \Delta x, t) + P(x + \Delta x, t) - 2P(x, t)}{2\Delta t} \\ &\quad - r \frac{1}{\Delta t} [P(x + \Delta x, t) - P(x - \Delta x, t)] \\ &= \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \frac{P(x - \Delta x, t) + P(x + \Delta x, t) - 2P(x, t)}{\Delta x^2} \\ &\quad - r \frac{2\Delta x}{\Delta t} \frac{P(x + \Delta x, t) - P(x - \Delta x, t)}{2\Delta x} \end{aligned} \quad (2.43)$$

^{*11} 尚、個別の粒子に着目して、その運動 (2.37) 式で記述する見方は、所謂、ラグランジェ的描像に対応し、一方、密度分布 $\rho(\vec{x}, t)$ という場の量で記述するやり方は、オイラー的場の描像に対応する。

となり、

$$D = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} , \quad c = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-2r\Delta x}{\Delta t} \quad (2.44)$$

の極限値が存在する場合には、

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) + c \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) \quad (2.45)$$

と連続移行する。粒子の密度は、そこに粒子を見出す確率に比例し

$$\rho(x, t) \propto P(x, t) \quad (2.46)$$

であるから、 $\rho(x, t)$ についての支配方程式も(2.45)式と同じ

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) + c \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) \quad (2.47)$$

という形をとる。ここに、「醉歩による位置更新」が「密度分布の拡散方程式」に結びつく事が理解される。

2.2.2 フォッカー・プランク方程式と醉歩

前節で述べた話の流れの一般論展開では、粒子位置の醉歩表現として、マルコフ過程の積分表現を取り、これを微分表現に書き換えることで、粒子密度のドライブ方程式として、チャップマン・コルモゴロフ方程式(微分形)を得る。粒子位置に関する「各次数での相関関数」を与えると、この微分方程式が、具体的に定まるが、「ホワイトノイズのランダム力で駆動された粒子」という具体的なケースについてのチャップマン・コルモゴロフ方程式(微分形)が、フォッカー・プランク方程式となる。

この節で導き出したい結論を、改めて事前に書いておけば、ガウス雑音によるランダム力を受けて

$$\vec{x}_j(t + \delta t) = \vec{x}_j(t) + D \cdot \vec{F}_j(\vec{x}) \cdot \delta t + \vec{\chi}_{\text{Gauss}}^{(3)} [0, 2D\delta t] \quad (2.48)$$

と粒子位置が時間発展する多粒子系(但し、 $\vec{\chi}_{\text{Gauss}}^{(N)} [\mu, \sigma^2]$ は、その要素が平均値 μ 、分散値 σ^2 のガウス分布に従う確率変数となるような N 次元ベクトル)に対し、(2.48)式のランジュバン方程式に呼応した粒子密度の時間変化は、フォッカー・プランク方程式

$$\frac{\partial \rho(\vec{x}, t)}{\partial t} = \sum_j D \cdot \vec{\nabla}_j \cdot [\vec{\nabla}_j - \vec{F}_j(\vec{x})] \cdot \rho(\vec{x}, t) \quad (2.49)$$

に従うという事である。ここに、ランジュバン方程式に与えたランダムノイズの特性 D が、呼応するフォッカー・プランク方程式の係数 D に一致する事で、定量的に二つの形式が繋がる。

さて、上記の概要を詳しく辿っていこう。ある時刻に位置 x_0 にあった粒子が、時間 t の後に $x + dx$ に到達する確率を $P(x, t; x_0) \cdot dx$ と書く。終位置 x の手前で中間位置 x' を経由するとして、この過程がマルコフ過程であれば、中間位置に関する全ての可能性を足し上げる事で、

$$P(x, t + \Delta t; x_0) = \int dx' \cdot P(x, \Delta t; x') \cdot P(x', t; x_0) \quad (2.50)$$

となる。これがマルコフ過程の従うべき積分形の方程式で、チャップマン・コルモゴロフ方程式(積分形)という。 $x' = x - \Delta x$ として、 Δx と Δt について展開し整理する事により、上式の微分表現として、

$$\frac{\partial P(x, t; x_0)}{\partial t} = \sum_{n=1} (-)^n \cdot \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{(\partial x)^n} \cdot [P(x, t; x_0) \cdot \alpha_n(x)] \quad (2.51)$$

を得る(モヤル展開という)。但し α_n は

$$\langle \Phi \rangle = \int d(\Delta x) \cdot \Phi \cdot P(x, \Delta t; x - \Delta x) \quad (2.52)$$

と定義された平均値を用いて、

$$\alpha_n(x) := \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle (\Delta x)^n \rangle}{\Delta t} \quad (2.53)$$

と与えられる。粒子密度は、粒子を見出す確率の推移に伴って、同じく

$$\rho(x, t) = \int dx_0 \cdot P(x, t; x_0) \cdot \rho(x_0, 0) \quad (2.54)$$

と推移するので、(2.51) と同様の方程式

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \sum_{n=1} (-)^n \cdot \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{(\partial x)^n} \cdot [\rho(x, t) \cdot \alpha_n(x)] \quad (2.55)$$

に従う(密度に関するチャップマン・コルモゴロフ方程式の一般形)。式(2.55)はマルコフ過程にしたがって確率的に位置変動する粒子の密度が従う一般的な方程式だが、マルコフ過程を具体的に設定すると、粒子位置に関する各次数での相関関数から、 $\{\alpha_n(x)\}$ が規定され、対応する密度分布関数の発展方程式が具体的に決まる。

今、粒子位置 x が、具体的にランジュバン方程式

$$\frac{dx}{dt} = F(x, t) + f'(t) \quad (2.56)$$

によって駆動されるとして、呼応する(2.55)式を得てみよう。但し、 $F(x, t)$ は外力項(ランダム力に対して十分ゆっくりとした時間変動を持つ)、 $f'(t)$ はランダム力で、これについてはガウス型ホワイトノイズ

$$f'(t) = \chi_{\text{Gauss}}^{(1)} [0, \sigma^2] \quad , \quad \langle f'(t_1) f'(t_2) \rangle = \sigma^2 \cdot \delta(t_1 - t_2) \quad (2.57)$$

を設定する。 $\langle f'(t_1) f'(t_2) \rangle$ の項は、ランダム力の時間相関がデルタ関数的に無限小であるという意味である^{*12}。この時、

$$\Delta x = \{F(x, t) + f'(t)\} \Delta t$$

を用いて相關関数を評価すると、

$$\alpha_1(x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta x \rangle}{\Delta t} = F(x, t) \quad (2.58)$$

$$\alpha_2(x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{\Delta t} = \sigma^2 \quad (2.59)$$

となり、ガウス過程の特質で3次以上のモーメントはゼロとなる。この時、(2.55)式は具体的に

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} - \frac{2}{\sigma^2} F(x, t) \right] \rho(x, t) \quad (2.60)$$

となり、これがフォッカー・プランク方程式、またはウィーナー過程と稱されるものである。

以上の結論から、

$$D = \frac{\sigma^2}{2}, \quad \tilde{F} = \frac{F}{D} \quad (2.61)$$

とすると、ランジュバン方程式

$$\frac{dx}{dt} = D \cdot \tilde{F}(x, t) + \chi_{\text{Gauss}} [0, 2D] \quad (2.62)$$

に対して、フォッカー・プランク方程式

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} - \tilde{F}(x, t) \right] \rho(x, t) \quad (2.63)$$

が対応付いている事が分かる。(2.62)式を更に離散化して、

$$\Delta x = D \cdot \tilde{F}(x, t) \cdot \Delta t + \chi_{\text{Gauss}}^{(\text{position})} [0, \sigma_{\text{pos}}^2] \quad (2.64)$$

と書くとき、このランダムノイズの分散 σ_{pos}^2 は Δx に関わるものだから、 $\sigma_{\text{pos}}^2 = \langle \Delta x^2 \rangle$ であるが、一方、(2.59)、(2.61)より、 $\langle \Delta x^2 \rangle = 2D\Delta t$ なので、 $\sigma_{\text{pos}}^2 = 2D\Delta t$ となる。したがってフォッカー・プランク方程式(2.60)と対応付く粒子拡散の離散化歩は

$$\Delta x = D \cdot \tilde{F}(x, t) \cdot \Delta t + \chi_{\text{Gauss}} [0, 2D\Delta t] \quad (2.65)$$

となる。ここに、冒頭に述べた結論が得られたことになる。

^{*12} ウィーナー・ヒンチンの定理により、 $f'(t)$ のパワースペクトルは δ 関数のフーリエ変換となり定数、すなわち白色となる。これ故、ホワイトノイズと稱される。

2.2.3 フォッカー・プランク方程式の伝搬関数

時間/空間発展を記述する微分方程式を、形式的に積分して伝搬形式に書き換える事が可能である(伝搬核、もしくは、グリーン関数の形式)。微分方程式であるフォッカー・プランク方程式を伝搬核の形式に書き換える事で、先に述べた醉歩との対応を直接に導き出す事が出来る。その対応を本節で見ておく事で、次章で多体波動関数の虚時間発展を同様に処理して、呼応する醉歩がどうなるかを理解する事ができる。以下、伝搬核形式への書き換えを見てみよう。

フォッカー・プランク方程式

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} - \tilde{F}(x, t) \right] \rho(x, t) = \hat{L}_x \rho(x, t) \quad (2.66)$$

は形式的には

$$\rho(x, t) = \exp \left[t \hat{L}_x \right] \cdot \rho(x, 0) \quad (2.67)$$

と解ける。此を、

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= \exp \left[t \hat{L}_x \right] \cdot \int dx_0 \cdot \delta(x - x_0) \rho(x_0, 0) \\ &= \int dx_0 \cdot \exp \left[t \hat{L}_x \right] \cdot \delta(x - x_0) \rho(x_0, 0) \end{aligned} \quad (2.68)$$

として、 $\rho(x_0, 0)$ から $\rho(x, t)$ への伝搬という形式に書く。 $\delta(x - x_0) = \langle x_0 | x \rangle$ を用いて、

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= \int dx_0 \cdot \exp \left[t \hat{L}_x \right] \cdot \langle x_0 | x \rangle \rho(x_0, 0) \\ &= \int dx_0 \cdot \langle x_0 | \exp \left[t \hat{L} \right] | x \rangle \rho(x_0, 0) \\ &=: \int dx_0 \cdot G(x, t; x_0) \rho(x_0, 0) \end{aligned} \quad (2.69)$$

とすると^{*13}、伝搬関数は

$$G(x, t; x_0) = \langle x_0 | \exp \left[t \hat{L} \right] | x \rangle \quad (2.70)$$

となる。

$$\begin{aligned} G(x, t; x_0) &= \langle x_0 | \exp \left[t \hat{L} \right] | x \rangle \\ &= \int dp dp' \cdot \langle x_0 | | p \rangle \langle p | \exp \left[t \hat{L} \right] | p' \rangle \langle p' | \cdot | x \rangle \end{aligned} \quad (2.71)$$

^{*13} 第二行で消えてしまった \hat{L} の下添え字 x については付録参照。

と運動量表示への恒等演算子を挿入し、

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp [ipx] \quad (2.72)$$

$$\exp [t\hat{L}] |p'\rangle = |p'\rangle \exp \left[t\hat{L}_x \left(\frac{\partial}{\partial x} = ip' \right) \right] \quad (2.73)$$

を用いれば^{*14}、

$$G(x, t; x_0) = \frac{1}{2\pi} \int dp \cdot \exp \left[ip(x_0 - x) + tD \cdot ip \left[ip - \tilde{F}(x, t) \right] \right] \quad (2.74)$$

となる。指數関数の引数を平方完成してガウス積分の公式を用いると、

$$G(x, t; x_0) = \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot 2tD}} \exp \left[-\frac{\left[tD\tilde{F}(x, t) - (x_0 - x) \right]^2}{4tD} \right] \quad (2.75)$$

とまとめた事が出来て、これとガウス分布の標準形

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{x^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.76)$$

とを比べると、これは中心位置「 $x = x_0 - D\tilde{F}(x, t) \cdot t$ 」、分散 $\sigma = \sqrt{2Dt}$ のガウス分布に相当する。

再度書き下せば、

$$\rho(x, t) = \int dx_0 \cdot \langle x_0 | \exp [t\hat{L}] |x\rangle \rho(x_0, 0) \quad (2.77)$$

$$\langle x_0 | \exp [t\hat{L}] |x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{\left[tD\tilde{F}(x, t) - (x_0 - x) \right]^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.78)$$

$$\sigma = \sqrt{2Dt} \quad (2.79)$$

となる。これは、初期分布 $\rho(x_0, 0)$ から時間発展して、 $\rho(x, t)$ へと伝搬するのに、(2.77) 式での遷移振幅 $\langle x_0 | \exp [t\hat{L}] |x\rangle$ を「確率分布による重み付け」とみなせば、

1. 外力 \tilde{F} によって粒子位置を $(x_0 - D\tilde{F}(x, t) \cdot t)$ へとシフトさせ、
2. 其の位置を中心に $\sigma = \sqrt{2Dt}$ の分散を持ったガウスノイズでランダムに位置を拡散させて、

位置を更新するという、ランジュバン方程式による醉歩 (2.65) 式を表現している。次章、多体波動関数の虚時間発展に対しても、同様の処理を行って、伝搬核を読み下す事で、呼応する醉歩を導出する。

^{*14} ここでの \hat{L} の下添字 x の有無などについても付録参照。

確認問題

- 1) モヤル展開 (2.51) 式を導いてみよ。
- 2) ガウス型白色雑音に対して (2.58) 式、(2.59) 式を導いてみよ。
- 3) 伝搬関数の表式 (2.74)、(2.75) を導け。

附録/関数空間のブラケット表記

ブラケット記法は量子力学の教程で習得するのが普通であるため、量子系特有のものと考えられがちであるが、そうではなく、関数空間論の簡便な表記法であり、基底関数展開を用いる手法であれば古典系、量子系問わず同様に用いる事が可能である。量子系に特徴的なのは、「物理的な状態」が、関数展開になって重ね合わさっているなどという点である。

フーリエ級数や、各種直交多項式展開など

$$f(x) = \sum_j f_j \cdot b_j(x) \quad (2.80)$$

の形をとるものや、あるいはフーリエ変換、ラプラス変換などの各種積分変換

$$f(x) = \int_{\Omega} d\omega \cdot f(\omega) \cdot b(\omega) \quad (2.81)$$

は、幾何的なベクトルの基底展開

$$\vec{v} = a_1 \vec{e}_1 + a_2 \vec{e}_2 + \cdots + a_N \vec{e}_N = \sum_j a_j \cdot \vec{e}_j \quad (2.82)$$

と形式が似ているので、一般に関数 $f(x)$ を基底関数系 $\{b_j(x)\}$ 、あるいは $b(\omega)$ に展開したものと見なせる。幾何的ベクトル展開の空間論と同様に直交性や完備性といった概念が拡張される。今、二つの基底系での展開

$$f(x) = \sum_p p(x) \cdot f(p) = \sum_l l(x) \cdot f(l) \quad (2.83)$$

を考える（総和記号は積分記号も含めた一般化とし、したがって、 f_p を $f(p)$ と書く事にした）。ここで更に $f(x)$ を「関数 f の実空間座標 x による表示」と考え、 $f(x) = \langle x | f \rangle$ などと書く事にする。そうすると、(2.83) は、

$$\langle x | f \rangle = \sum_p \langle x | p \rangle \langle p | f \rangle = \sum_l \langle x | l \rangle \langle l | f \rangle \quad (2.84)$$

などとなり、形式的に恒等演算子

$$\hat{1} = \sum_q |q\rangle\langle q| \quad (2.85)$$

が挟まっていると考えて、このような恒等演算子の挿入で、任意の表示 $|q\rangle$ に移る形式手順を与えていた。例えば、運動量表示

$$f(x) = \int \frac{e^{ipx}}{\sqrt{2\pi}} f(p) = \int \frac{e^{ipx}}{\sqrt{2\pi}} \langle p | f \rangle \quad (2.86)$$

は、

$$f(x) = \int \langle x | p \rangle \langle p | f \rangle \quad (2.87)$$

と見比べる事で、

$$\langle x | p \rangle = \frac{e^{ipx}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.88)$$

となる。また、

$$\langle x | f \rangle = \int \langle x | x' \rangle \langle x' | f \rangle \quad (2.89)$$

と

$$f(x) = \int \delta(x - x') f(x') \quad (2.90)$$

と見比べる事で、

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x') \quad (2.91)$$

が得られる。

文中にしばしば出て来るが、「ブラ・ケット空間への(特定表示によらない)一般化演算子 \hat{L} 」と「空間表示した $f(x) = \langle x | f \rangle$ に作用する演算子 \hat{L}_x 」との関係

$$\hat{L}|x\rangle = |x\rangle \hat{L}_x$$

は、以下の通りである (\hat{L}_x はブラに作用するものではないという意味で、上式右辺ではブラをすり抜けて一番右側に置いた)。一般に、空間表示での行列表現を

$$\hat{L} = |x'\rangle\langle x''| \times \hat{L}_{x'x''}$$

と書くと、「空間表示での演算子」とは、空間を基底とした行列表現で対角となる表現行列という定義なので、

$$\hat{L} = |x'\rangle\langle x''| \times \hat{L}_{x'} \delta_{x'x''}$$

である^{*15}。したがって、

$$\hat{L} |x\rangle = |x'\rangle \langle x'' | x\rangle \times \hat{L}_{x'} \delta_{x'x''} = |x'\rangle \times \hat{L}_{x'} \delta_{x'x} = |x\rangle \times \hat{L}_x$$

となる。

^{*15} ここで $\hat{L}_{x'x'}$ を簡便に $\hat{L}_{x'}$ と書いた。

第3章

拡散モンテカルロ法

3.1 着想の概略

フォッカー・プランク方程式

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} - \tilde{F}(x, t) \right] \rho(x, t) \quad (3.1)$$

と虚時間多体シュレーディンガ方程式

$$\frac{\partial \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \tau)}{\partial \tau} = \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \vec{\nabla}_j^2 - U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \textcolor{red}{E_T} \right) \Phi \quad (3.2)$$

との間には形式的な類似がある^{*1}。フォッカー・プランク方程式がドライブする密度 $\rho(x, t)$ をヒストグラムで与える所の粒子位置^{*2}は、ランジュバン方程式

$$x(t + \Delta t) = x(t) + D \cdot \tilde{F}(x, t) \cdot \Delta t + \chi_{\text{Gauss}} [0, 2D\Delta t] \quad (3.3)$$

でランダムに更新されるので、ガウスノイズを用いた (3.3) 式の醉歩シミュレーションを行って、その粒子位置がなすヒストグラムの時間変化を追えば、(3.1) 式の微分方程式のダイナミクスを追った事になる。虚時間多体シュレーディンガ方程式 (3.2) 式における波動関数 $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \tau)$ を「 $3N$ 次元空間中の密度の時間変化」であると見なせば、フォッカー・プランク方程式の場合と同じく、この「密度 Φ 」をヒストグラムとして与えるような、仮想的な $3N$ 次元空間中の粒子の醉歩を形式的に考える事が出来る。そのような醉歩は、結論を先に言えば、 $\vec{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ と書く事にして、

$$\vec{R}^{(j)}(\tau + \delta\tau) = \vec{R}^{(j)}(\tau) + \vec{\chi}_{\text{Gauss}}^{(3N)} [0, \delta\tau] \quad (3.4)$$

^{*1} 拡散モンテカルロ法の解説では、時間発展する多体波動関数を Φ 、時間発展しない試行関数的なものを Ψ と使い分けるノーテーションがよく用いられる。

^{*2} この文章を注意深く飲み込むこと。ここがエッセンスといえる。

なる醉歩でドライブされる $j = 1 \sim M$ の仮想粒子のヒストグラムを「基として」得られる（記法 $\chi_{\text{Gauss}}^{(K)}$ は (2.48) 式に既出）。 M は粒子数 N とは無関係で、多体波動関数 $\Phi(\vec{R}, \tau)$ をヒストグラムとして表現する際の分解能に相当する事に注意したい。「基として」と断ったのは、(3.1) 式と (3.2) 式とが完全には呼応しない事による：(3.2) 式の右辺が、第 1 項の $(1/2) \sum_j \nabla_j^2 \Phi$ だけであれば、これは (3.1) 式のフォッカー・プランク方程式のクラスに収まるが、第二項の $(E_T - U(\vec{R})) \cdot \Phi(\vec{R})$ に相当する項は (3.1) 式には含まれていないので、完全に対応するわけではない。尚、第一項は粒子の拡散を表現するが、第二項は化学反応現象論の 1 次反応方程式の右辺に対応するので、それぞれ拡散項、反応項（あるいは反応のレートに相当するのでレート項）と稱される事がある。

「多体の虚時間シュレーディンガ方程式が、何故、粒子拡散のシミュレーションで実装出来るのか」という問い合わせる基本的着想は以上であるが、以降では、伝搬関数としての定式化を基に、上記の反応項をどう巧妙に処理するかについて述べていく。

3.2 伝搬核形式での定式化

3.2.1 伝搬の重み

§1.3.4 では、多体波動関数の虚時間発展は

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{R}, \tau) &= \int d\vec{R}_N \cdots d\vec{R}_1 \cdot \langle \vec{R} | e^{-\delta\tau \hat{L}} | \vec{R}_N \rangle \\ &\quad \times \langle \vec{R}_N | e^{-\delta\tau \hat{L}} | \vec{R}_{N-1} \rangle \cdots \langle \vec{R}_2 | e^{-\delta\tau \hat{L}} | \vec{R}_1 \rangle \\ &\quad \times \langle \vec{R}_1 | e^{-\delta\tau \hat{L}} | \vec{R}_0 \rangle \Phi(\vec{R}_0, 0) \end{aligned} \quad (3.5)$$

という伝搬関数の形式に書けた^{*3}。その構成要素は、時間刻み $\delta\tau$ だけ進んだときの多体波動関数の伝搬

$$\Phi(\vec{R}_k, \delta\tau) = \int d\vec{R}_{k-1} \cdot \langle \vec{R}_k | e^{-\delta\tau \hat{L}} | \vec{R}_{k-1} \rangle \Phi(\vec{R}_{k-1}, 0) \quad (3.6)$$

となる。演算子 \hat{L} は、

$$\begin{aligned} \hat{L} &= \hat{H} - E_T \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + (U(\vec{R}) - E_T) \end{aligned} \quad (3.7)$$

^{*3} あとで混乱するので注意しておくと、 \vec{R} の下添え字は虚時間発展方向に付けたインデックスである。

であるから、我々の伝搬核関数は、したがって、

$$\begin{aligned} G &= \left\langle \vec{R}_k \middle| \exp \left[-\delta\tau \cdot \left(-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \left(U(\vec{R}) - E_T \right) \right) \right] \middle| \vec{R}_{k-1} \right\rangle \\ &= \left\langle \vec{R}_k \middle| e^{-\delta\tau(\hat{T}+V)} \middle| \vec{R}_{k-1} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

となる。拡散項を \hat{T} 、反応項を V と書いた。さて一方、前章を見返すと、§2.2.3 の (2.75) 式より、 $\tilde{F} = 0$ として、

$$\langle x_0 | \exp \left[tD \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] |x\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x_0 - x)^2}{4Dt} \right] \quad (3.9)$$

で、これは (2.65) 式より、

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \chi_{\text{Gauss}} [0, 2D\Delta t] \quad (3.10)$$

なる粒子拡散に対応した事を思い出しておく。そうすると、(3.8) 式の多体波動関数に戻って、反応項 V が無い場合には、§2.2.3 の議論を多次元に拡張する事で、

$$\left\langle \vec{R}_k \middle| \exp \left[\frac{\delta\tau}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 \right] \middle| \vec{R}_{k-1} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta\tau}} \exp \left[-\frac{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k-1}|^2}{2\delta\tau} \right] \quad (3.11)$$

となり、これは

$$\vec{R}_k(\tau + \delta\tau) = \vec{R}_{k-1}(\tau) + \chi_{\text{Gauss}}^{(3N)} [0, \delta\tau] \quad (3.12)$$

なる粒子拡散に対応し、(3.4) が得られる。

次に今、無視した反応項 V をどう処理するかについて述べる。(3.8) 式において、 \hat{T} と V とは交換しないので、 $e^{-\delta\tau(\hat{T}+V)} \neq e^{-\delta\tau\hat{T}} \cdot e^{-\delta\tau V}$ だが、刻み時間 $\delta\tau$ が十分短ければ、指數関数のべき展開から考察するに、

$$e^{-\delta\tau(\hat{T}+V)} \approx e^{-\delta\tau\hat{T}} \cdot e^{-\delta\tau V} \quad (3.13)$$

と出来る^{*4}。そうすると十分短いスパンでの伝搬は、

$$\begin{aligned} G &\approx \left\langle \vec{R}_k \middle| e^{-\delta\tau\hat{T}} \cdot e^{-\delta\tau V} \middle| \vec{R}_{k-1} \right\rangle \\ &= e^{-\delta\tau V(\vec{R}_{k-1})} \left\langle \vec{R}_k \middle| e^{-\delta\tau\hat{T}} \middle| \vec{R}_{k-1} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.14)$$

^{*4} 鈴木・トロッター公式に基づくが、この公式故に、量子モンテカルロ法が実装できたとも言えるため、当該法に於ける要石的な業績とされている。

と評価出来る。直前のパラグラフの内容と併せると、これは配位 \vec{R}_{k-1} の、時間幅 $\delta\tau$ に亘る位置更新が、

$$\vec{R}_k = \vec{R}_{k-1} + \chi_{\text{Gauss}}^{(3N)} [0, \delta\tau] \quad (3.15)$$

と駆動され、その位置更新に重み $e^{-\delta\tau V(\vec{R}_{k-1})}$ を乗じる。という形で為されるという事を意味している。

さて、我々のブラ状態、ケット状態 $|\vec{R}\rangle$ は、

$$\int d\vec{R} \int d\vec{R}' \cdots |\vec{R}\rangle \langle \vec{R}| e^X |\vec{R}'\rangle \langle \vec{R}'| \cdots \quad (3.16)$$

と恒等関係を挿入していった事に由來した。中間状態の積分は、可能な多粒子配位 $\vec{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ の場合に関して全て足し上げよという意味である。我々は此の「多粒子配位として取り得る可能な状態」を M 個の N 電子配位 $\{\vec{R}^{(j=1 \sim M)}\}$ で表現している。(3.16) 式の多重積分は、夫々の粒子 $\vec{R}^{(j)}(\tau)$ を (3.14) 式にしたがって伝搬させていくと読める。そうすると、時間発展の全体 (3.5) 式は

1. $\Phi(\vec{R}, \tau)$ を $3N$ 次元空間中の M 個の粒子位置 $\{\vec{R}^{(j)}(\tau)\}_{j=1}^M$ が為すヒストグラムと見なす。
2. $\tau = 0$ から $\tau = \tau$ に至るまでの全体時間 τ を L 個の十分短い時間刻み $\delta\tau$ に分割する ($\delta\tau = \tau/L$)。
3. 時刻 0 における $\Phi(\vec{R}_{\tau=0}, 0)$ は $\{\vec{R}^{(j)}(\tau=0)\}_{j=1}^M$ が為すヒストグラムであると見なす。
4. 各ステップでの刻み時間 $\delta\tau$ に対して、夫々の仮想粒子位置を

$$\vec{R}^{(j)}(\tau + \delta\tau) = \vec{R}^{(j)}(\tau) + \chi_{\text{Gauss}}^{(3N)} [0, \delta\tau] \quad (3.17)$$

と駆動し、その粒子に重み $e^{-\delta\tau V(\vec{R}_{k-1}^{(j)})}$ を乗じる。この粒子を次段ステップでの位置更新に供する事を繰り返す。

5. 時間 τ の後の仮想粒子 $\{\vec{R}^{(j)}\}$ につき、夫々を 1 個とは数えず、蓄積された重み

$$w^{(j)} = \prod_{k=1}^L \exp \left[-\delta\tau \cdot V(\vec{R}_{k-1}^{(j)}) \right] \quad (3.18)$$

を乗じてヒストグラムを再構成すれば、それが $\Phi(\vec{R}, \tau)$ となる。

として実装出来る。ここに、シミュレーション・スペックとして、したがって、 L, M, N と 3 つの整数が現れる。これらの違いに今一度、注意すること。

3.2.2 ブランチングとオフセット

重み関数の蓄積 (3.18) は、全てのウォーカーに関する記憶をとっておく必要があり計算効率が悪い。重みとは結局、ウォーカーの「1個」を実効的に何個と数えるかである。例えば、重みが 0.3 ならば、0.3 人前とカウントする。これは、そのウォーカーが 3割の確率で存在し、7割の確率で消滅すると考えても同じである。同様に、もし重みが 2.7 であれば、ウォーカーは 7 割の確率で 3 個と勘定し、3 割の確率で 2 個と勘定すればよい。そこで、シミュレーション全体に亘って重みを蓄積するのではなく、ステップ毎でウォーカー数を確率的に生成消滅させる：ステップ k で算定された j 番目のウォーカーの重み

$$w_k^{(j)} = \exp \left[-\delta\tau \cdot V \left(\vec{R}_{k-1}^{(j)} \right) \right] \quad (3.19)$$

に対して、ガウスの記号 $[x]$ を用いると、 $w_k^{(j)}$ の端数 (< 1 、上記の 2.7 の例では、0.7) は $p = w_k^{(j)} - [w_k^{(j)}]$ と書けるが、この端数を確率として粒子の生き死を決めるには、区間 $[0, 1]$ の一様乱数 χ_u をふって、「出た目」が p 以下ならば採択（生き残る）、以上なら棄却（死滅）とすればよい。以上の手順は、ウォーカー j のステップ $(k+1)$ における個数を $[w_k^{(j)} + \chi_u]$ とする事と等価である（→確認問題）。

ブランチングを行うと、ウォーカーの総数はシミュレーション中に変動する。ウォーカーの実効個数 $[w_k^{(j)} + \chi_u]$ は、 $V \left(\vec{R}^{(j)} \right) = \left(U \left(\vec{R}^{(j)} \right) - E_T \right)$ の値が高い場所ほど小さくなる。これはウォーカー $\vec{R}^{(j)}$ が、醉歩の過程でポテンシャルの高い領域を踏むと死滅する可能性が高い事を表現している⁵。逆にポテンシャルの低い領域を踏んだウォーカーは分裂して個数を殖やす。

エネルギーオフセット E_T はポテンシャルの高低に拘わらず共通に寄与し、その値の大小で、ウォーカーが全体として殖え気味となるか死滅気味となるかを制御している。ウォーカーの為すヒストグラムを多体波動関数と見なしているから、ウォーカーの総数は多体波動関数の総積分値、すなわち、ノルムに呼応する。一方、 E_T は多体波動関数の虚時間発展に (1.44) 式のように寄与するから、 E_T が真の最低エネルギー値 E_0 に近づいたとき、 $\tau \rightarrow \infty$ で Φ は定数に収束し、ノルムも定数不变となるはずである。 E_T が E_0 からずれる場合には、ノルムは減衰するか増大するかである。したがって、総ウォーカー数が一定に保たれるように E_T を制御パラメタとして調整していくけば⁶、 E_T は E_0 に収束するはずで、その収束値が多体シュレーディンガ方程式の厳密な最低固有値となる。これ

⁵ 「ウォーカーの 1 点 \vec{R} がポテンシャルの高い領域を踏む」とは、その $\vec{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ が表現するスナップショットが、「多体ポテンシャルの高い電子配置となっている」という意味である。

⁶ E_T の更新にも妙があり、色々な算法が研究/開発された（[例えば、FOU01 を引用](#)）。

については、後でまとめて述べる。

3.2.3 インポータンス・サンプリング

此までに述べた実装は多体波動関数 Φ 自身の時間発展を追う形式である。シミュレーション中のウォーカー数は (3.19) 式の重み

$$w_k^{(j)} = \exp \left[-\delta\tau \cdot \left[U \left(\vec{R}_{k-1}^{(j)} \right) - E_T \right] \right] \quad (3.20)$$

に従って変動する。生の多体ポテンシャル $U(\vec{R})$ は空間中で激しく変動するため、このような実直な実装では、重みが大きく変動して、シミュレーションの数値的な不安定性が大きく使い物にならない⁷。重みに現れるエネルギーとして、空間変動のより穏やかなものを採用したいが、変分モンテカルロ法で現れた (2.32) 式の局所エネルギー $E_L(\vec{R}) = \Psi_T^{-1}(\vec{R}) \hat{H} \Psi_T(\vec{R})$ は、試行関数 Ψ_T が厳密なものであれば空間一様となる性質(零分散性)をもつため、この用途に好都合である。此までの定式化では、(3.5) 式で多体波動関数 Φ 自体の時間発展を考えたが、その代わりに射影 $f(\vec{R}, \tau) = Y(\vec{R}) \cdot \Phi(\vec{R}, \tau)$ の時間発展を考え、これに対する重みが

$$\tilde{w}_k^{(j)} = \exp \left[-\delta\tau \cdot \left[E_L \left(\vec{R}_{k-1}^{(j)} \right) - E_T \right] \right] \quad (3.21)$$

となるように $Y(\vec{R})$ を選定すればよい。このような選定は $Y(\vec{R}) = \Psi_T(\vec{R})$ となる(→確認問題)。此の場合、

$$f(\vec{R}, \tau) = \Psi_T(\vec{R}) \cdot \Phi(\vec{R}, \tau) \quad (3.22)$$

に対する時間発展は、(3.2) の両辺に Ψ_T を乗じて変形する事により、

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial\tau} f(\vec{R}, \tau) &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \vec{\nabla}_j \left[\vec{\nabla}_j - 2 \left(\Psi_T^{-1} \vec{\nabla}_j \Psi_T \right) \right] \cdot f \\ &\quad + \left[E_L(\vec{R}) - E_T \right] f + \delta_{NL} \end{aligned} \quad (3.23)$$

となる(→確認問題)。これは (3.2) 式と同様、フォッカー・プランク方程式に反応項が付加した形であり、§3.2.1 と同じく、粒子拡散の形式で実装出来る。この実装では、ウォーカーの生成消滅に関わる重みには、生のポテンシャル値ではなく、局所エネルギー値が寄与し、したがって空間変動の抑えられた数値的に安定な振る舞いが得られる。(3.23) 式に更に現れた付加項

$$\delta_{NL} = \left(\frac{\hat{V}_{NL}\Phi}{\Phi} - \frac{\hat{V}_{NL}\Psi_T}{\Psi_T} \right) \cdot f \quad (3.24)$$

⁷ ウォーカー数が大きく変動してしまい、メモリがあっという間にパンクして計算停止に陥る。

はポテンシャルの非局所部分（典型的には擬ポテンシャル）から来る寄与で、通常は試行関数 Ψ_T が十分正確であるとして此を無視する（非局所ポテンシャルの局所近似と呼ぶ）。

このように「生の Φ に対する時間発展」を追う代わりに、「射影した f に対する時間発展」を追う形式をインポータンスサンプリングと称する。インポータンスサンプリングという名称は、元々は、§2.1.1 に述べたモンテカルロ積分に付随して現れる概念で、サンプリング効率の観点から、モンテカルロ積分に供するサンプリング分布に「特定の関数で表現される重み」を持たせる手法概念を指す^{*8}。上記のコンテキストで導入される「 f に対する時間発展形式」をインポータンスサンプリングと称するのは、「(3.23) 式における反応項を除いた場合に、此の時間発展が終着する平衡分布^{*9}が $\Psi_T(\vec{R})$ となる」事に由来する（→確認問題）。 f をヒストグラムに表現しサンプリングする枠組みは、したがって、試行関数 $\Psi_T(\vec{R})$ に重みを持たせたインポータンスサンプリングに向けての平衡化を実現しており、此の意味で Ψ_T の事をガイド関数と稱する。

3.2.4 エネルギー推定量

f のノルムの時間発展は Φ の其れに比例するから、 f をヒストグラムで表現する仮想粒子の総ウォーカーを一定に保つ事は、 Φ のノルムを一定に保つ事に相当し、したがって、そのように調整された E_T は同じく、厳密な最低固有値 E_0 に収束する。このように E_T の収束値として得られる E_0 の推定値の事を隨進推定量 (growth estimator) と呼ぶ。一方、 f のヒストグラム分布に亘る局所エネルギー値の平均値 $\langle E_L(\vec{R}) \rangle_f$ も厳密な最低固有値 E_0 の推定値となる事が以下のように示される：

$$\begin{aligned} \langle E_L(\vec{R}) \rangle_f &= \langle \Psi_T^{-1}(\vec{R}) \hat{H} \Psi_T(\vec{R}) \rangle_f \\ &= \frac{\int d\vec{R} \cdot f(\vec{R}, \tau) \cdot \Psi_T^{-1}(\vec{R}) \hat{H} \Psi_T(\vec{R})}{\int d\vec{R} \cdot f(\vec{R}, \tau)} \end{aligned} \quad (3.25)$$

であるが、 $f = \Phi \Psi_T$ を代入すれば、

$$\langle E_L(\vec{R}) \rangle_f = \frac{\int d\vec{R} \cdot \Phi(\vec{R}, \tau) \cdot \hat{H} \Psi_T(\vec{R})}{\int d\vec{R} \cdot \Phi(\vec{R}, \tau) \Psi_T(\vec{R})} \quad (3.26)$$

となる。 \hat{H} はエルミートであるから、 Ψ_T に作用するのではなく、左側の Φ に作用すると見なし、 $\Phi(\vec{R}, \tau)$ が十分収束に至り厳密解に近いとして、 $\Phi(\vec{R}, \tau) \hat{H} \approx \Phi(\vec{R}, \tau) E_0$

^{*8} Negele and Orland 参照。

^{*9} 左辺をゼロに等値した際に解として得られる分布。

と処理すれば、 $\langle E_L(\vec{R}) \rangle_f \approx E_0$ が得られる。この量は、醉歩による分布関数の時間発展において、分布が或る程度、収束に到達したら、以降、醉歩で振り出された \vec{R} に対して $E_L(\vec{R})$ のサンプリング蓄積を行い、統計平均を算定する事で得られる (\vec{R} が、どの場所を踏むかという頻度は、 f のヒストグラムの平衡分布に従うから)。同様の論理で、エルミートでハミルトニアンと交換可能な演算子 \hat{O} に対して、

$$\begin{aligned}\langle \hat{O} \rangle_{\text{mixed}} &= \langle \Psi_T^{-1}(\vec{R}) \hat{O} \Psi_T(\vec{R}) \rangle_f \\ &= \frac{\int d\vec{R} \cdot \Phi(\vec{R}, \tau) \cdot \hat{O} \Psi_T(\vec{R})}{\int d\vec{R} \cdot \Phi(\vec{R}) \Psi(\vec{R}, \tau)}\end{aligned}\quad (3.27)$$

は、厳密な固有関数についての量子力学的期待値の推定量となる。添え字が「mixed」となっているが、演算子の両側を Φ と Ψ とで挟んでいる事から、この統計推定量を、混合推定量 (mixed estimator) と云う^{*10}。

3.3 試行関数の設定

3.3.1 節固定近似

本章の基本的な着想は §3.1 に述べた通り、波動関数をヒストグラム表現して、古典粒子拡散へのアナロジーを用いた点にある。古典粒子拡散では、ドライブ対象の密度分布関数は正定値であるが、波動関数には符号反転があり、一般には実部虚部を持つから、単純にはアナロジーは成り立たない。まず、波動関数が実数化出来る事が前提となるが、これは時間反転対称性がある場合に限られ、ベクトルポテンシャルが導入される電磁応答の一般系に対しては素朴な着想は使えない事に注意したい^{*11}。

また、ドライブ対象が非正定値であるという問題については、一粒子軌道関数の場合には、最低エネルギー状態は節を持たず正定値となるから適用可能である。多粒子系の場合、ボソンであれば、その最低エネルギー状態の多体波動関数には同じく節がないので適用可能となるが、我々が想定している電子系の場合、フェルミオン多粒子系であり、粒子交換により符号を変える事もわかるように、その最低エネルギー状態は節を持つ。節で互いに分かたれる定符号の領域をノーダルポケットと呼ぶ。フェルミオン基底状態の場合は、全てのノーダルポケットが粒子交換に対して、互いに行き来が可能である事が証明さ

^{*10} エルミートでない演算子に対しては、外挿推定量 (extrapolated estimator) を用いる。これは演習。

^{*11} スパイラル磁性やスピン・キャンティングなど、スピン配向に平行・反平行以外を許す事をノン・コリニアな扱いと呼ぶが、この場合、スピン成分に σ_z 以外の寄与が入るため、此の場合にも波動関数は実数化出来なくなる。

れる(タイリング定理と云う)。すなわち、全域に亘る多体波動関数の振幅は、一つのノーダルポケット内の其れから構成可能である。それ故、一つの正定値領域のみに対して、上記の素朴な対応(波動関数を正定値密度と見做す対応)を用いて実装が可能である。この実装では、ウォーカーの位置更新に対し、ガイド関数 Ψ_T の符号を調べ、符号反転がある場合には、その試行更新を棄却する。すなわち Ψ_T で与えられる試行節を跨ぐ遷移を棄却している。

拡散モンテカルロ法におけるヒストグラムの時間発展とは、多体波動関数の形状を厳密解に近づけるべく緩和させていく事に相当する。この緩和を、節形状緩和とノーダルポケット内の振幅緩和とに分けて考えると、上記の実装手続きでは、節形状は試行節 Ψ_T の其れで固定して更新せず、振幅のみを緩和させる事に相当する。これを**節固定近似**と呼ぶ。(3.6) 式に述べた虚時間発展の要素伝搬

$$\Phi(\vec{R}', \delta\tau) = \int dR' \cdot \left\langle \vec{R}' \left| \exp \left[-\delta\tau \hat{H} \right] \right| \vec{R} \right\rangle \Phi(\vec{R}, 0) \quad (3.28)$$

に対して、行列要素 $\left\langle \vec{R}' \left| \exp \left[-\delta\tau \hat{H} \right] \right| \vec{R} \right\rangle$ の負符号要素は、符号を反転させる粒子遷移に対応する。節固定近似とは、この負符号要素の寄与をバッサリと無視してしまう事に相当する。負符号要素の取扱いという意味で**負符号問題**と呼ばれる。

節固定近似を改善する方策としては、多体波動関数の正領域と負領域とを別々のウォーカーで扱うという拡張で実装する方策がある(フェルミオン・モンテカルロ法)。夫々の領域は正定値だから、素朴な対応が成立する。但し、素朴な実装では、各々の振幅は徐々に減少し、ノイズに埋もれてしまう。これを避けるには、正領域のウォーカーと負領域のウォーカーとを互いに関連づける時間発展が必要で、計算コストを要し、大規模系への实用性は低い^{*12}。他の方策としては、(3.28) 式で近似的に落とした負符号要素を、何らかの形で復活させる方策がある。復活分を厳密に見積もるのは当然不可能であるが、試行関数を用いて此を近似的に見積もって、寄与を復活させる方法がある^{*13}。

節固定近似の拡散モンテカルロ法は、したがって、試行関数の節を仮定するが、その振幅自由度に関しては、試行関数の振幅を初期値として、自動的に、より厳密解に近いものに緩和するという事になる(図 3.1)。また、仮定する事になる固定節に関しては、変分原理が成立するので、節構造自体を変分的に改善するという方策が可能である。

^{*12} B. L. Hammond, W. A. Lester, Jr., P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific (1994).

^{*13} H. J. M. van Bemmelen, et.al., Phys. Rev. Lett., 72:2442 (1994).

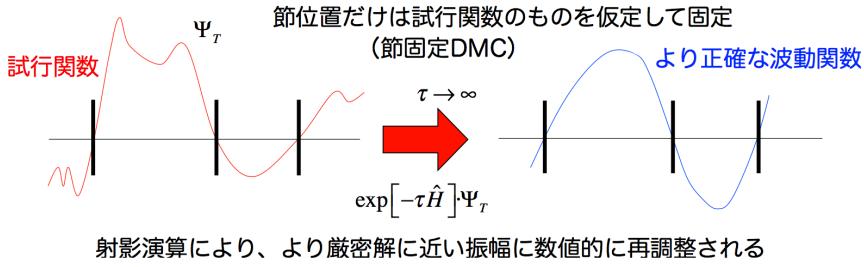


図 3.1 節固定近似の拡散モンテカルロ法 (DMC 法) では、振幅自由度が、所与の固定節の制限化で、もっとも厳密解に近いように調整されていく。

3.3.2 力スプ条件

§2.1.4 で述べたように、局所エネルギー $E_L(\vec{R}) = \Psi_T^{-1}(\vec{R}) \hat{H} \Psi_T(\vec{R})$ は、試行関数 Ψ_T が厳密な固有関数であれば $\Psi_T^{-1} \Psi_T$ とが打ち消しあう事で \vec{R} 依存性をなくし、 E_0 という定数で空間一様となる。一方、局所エネルギーを

$$E_L(\vec{R}) = \frac{1}{\Psi_T(\vec{R})} [\hat{T} + U(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_\alpha\})] \cdot \Psi_T(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \quad (3.29)$$

と書き、 $\{\vec{r}_j\}$ 、 $\{\vec{R}_\alpha\}$ を夫々、電子位置、原子核位置とする。 \hat{T} は運動エネルギー、 U はポテンシャルエネルギーである。この時、 U は

$$U(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \sim U_{ee}(\{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|\}) + U_{eN}(\{|\vec{r}_j - \vec{R}_\alpha|\}) \quad (3.30)$$

と電子間 (ee)、および電子・核間 (eN) のポテンシャルを含み、夫々は、

$$U_{ee}(\{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|\}) \sim \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|} \quad (3.31)$$

という「粒子会合 $\vec{r}_j \rightarrow \vec{r}_l$ などに伴う発散」を含む。これは試行関数の善し悪しに拘わらず生じる。したがって、冒頭に述べた、局所エネルギーの零分散性とは、厳密な固有関数に対しては、この発散が、運動エネルギー項によって厳密に打ち消される事を意味する。例えば、粒子会合 $\vec{r}_j \rightarrow \vec{r}_l$ に対して、運動エネルギー項は

$$\begin{aligned} \hat{T}\Psi_T(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_\alpha\}) &\sim \nabla^2 \Psi_T(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \\ &\sim \frac{-1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|} \quad \text{as } \vec{r}_j \rightarrow \vec{r}_l \end{aligned} \quad (3.32)$$

と、ポテンシャルの発散を逆符号で厳密に打ち消し、局所エネルギー E_L を有限の定数 E_0 に保つ^{*14}。電子・核間の会合 $\vec{r}_j \rightarrow \vec{R}_\alpha$ についても同様である。波動関数の厳密解のラプラシアンが、したがって、粒子会合に伴って逆幕で発散するという事から、波動関数自体は会合点で尖点（カスプ）を持つ事が導かれる。これらは、電子間、あるいは電子・核間個別に、着目する会合二粒子の発散的主要寄与のみを考え漸近評価する事で容易に得られる。方針だけ示しておくと、多体のシュレディンガ方程式

$$\left(\hat{K} + U - E \right) \cdot \Phi = 0 \quad (3.33)$$

について、着目する会合2粒子の位置を \vec{r}_1, \vec{r}_2 （此の場合、 $\vec{r}_{1,2}$ のいずれかに原子核の座標値 \vec{R}_α が入る事も有りうるとする）として、二粒子間距離 $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ に依存する主要な寄与や関数依存性

$$\hat{K} \sim \hat{K} \left(\vec{\nabla}_{12} \right) \quad , \Phi \sim \Phi(r_{12}) \quad (3.34)$$

のみを拾い出し、その発散を打ち消すように条件を決めればよい。電子・核間会合の場合、 $\vec{r}_1 = \vec{r}_e$ （会合する電子の座標）、 $\vec{r}_2 = \vec{R}_\alpha$ として、 $\Phi(r_{12}) \sim \psi(\vec{r}_e)$ （核に会合しようとする電子の軌道関数が主要な寄与）となる。軌道関数 ψ に軌道角運動量 l の

$$\psi_l(r) = r^l \cdot \chi_l(r) \quad (3.35)$$

を考えるとき、中心電荷の価数を Z として、件の発散相殺条件は、

$$\frac{1}{\chi_l} \frac{d\chi_l(r)}{dr} \Big|_{r=0} = -\frac{Z}{l+1} \quad (3.36)$$

となる。

電子間カスプの場合には、会合する二電子の距離が r_{12} となるが、夫々のスピンが平行か反平行かで条件が異なる。これは、平行スピン対に対してはパウリ原理より、 $\Phi(r_{12} = 0) = 0$ となるから、

$$\Phi^{\uparrow\uparrow}(r_{12}) \sim r_{12} \cdot \partial_{12} \Phi^{\uparrow\uparrow}(r_{12}) + \dots \quad (3.37)$$

と r_{12} の1次から展開される ($l = 1$ に相当) のに比べ、反平行対では、 $r_{12} = 0$ でも Φ は値を持つから0次からの展開 ($l = 0$ に相当) となる事に起因する。電子・核の場合と違

^{*14} 例えば、厳密解での基底エネルギー値が-13.6[eV]だとすれば、厳密解を用いてサンプルされる局所エネルギー値も-13.6[eV]とならねばならぬが、あるサンプル点のスナップショットでは、2つの粒子が非常に近づいて、 $1/|r_{ij}|$ の項が+16,423,221.988[eV]を叩き出したとすれば、運動エネルギー項は、ぴったり、-16,423,221.988-13.6[eV]となっていなければならないことを意味する。

い、運動エネルギー項には、2電子分の寄与があるから（電子・核の場合には1電子分だけ）、(3.36)式右辺に因子 $1/2$ を乗じて、

$$\left[\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi}{dr_{ij}} \right]_{r_{ij}=0} = \frac{1}{4} \quad \text{for } \uparrow\uparrow \quad (3.38)$$

$$\left[\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi}{dr_{ij}} \right]_{r_{ij}=0} = \frac{1}{2} \quad \text{for } \uparrow\downarrow \quad (3.39)$$

が、多体波動関数 Φ が満たすべき発散相殺条件、すなわち、「電子間カスプ条件」となる。

カスプ条件は局所エネルギー値の発散を打ち消すものであるから、この条件を試行関数に仕込む事は極めて重要である。さもないと局所エネルギー値の発散的変動が(3.21)式を通じて、ウォーカー数の発散的変動に反映し、計算は停まってしまうからである。電子間カスプについては、多体試行波動関数を

$$\Psi_T(\vec{R}) = \Psi_{AS}(\vec{R}) \cdot \exp[J(\{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|\})] \quad (3.40)$$

として、カスプ条件を満たすような $\{r_{jl} = |\vec{r}_j - \vec{r}_l|\}$ への陽な依存性を持たせ、此の部分が、カスプ条件(3.38)、及び、(3.39)式から要請される

$$\left[\frac{dJ}{dr_{ij}} \right]_{r_{ij}=0} = \frac{1}{4} (1 + \delta_{\sigma\sigma}) \quad (3.41)$$

を満たすように $J(\{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|\})$ の関数形を設定する。 Ψ_{AS} は粒子位置交換に対する反対称性を背負う部分で、典型的にはスレータ行列式である。 J は、**ジャストロ関数**と呼ばれ、指数関数の肩に乗せているのは、此の部分は正定値で波動関数の振幅にしか寄与しないという事で符号反転を伴う反対称部分との役割分担を明確に採るという意味合いである。

以上、カスプ条件を、拡散モンテカルロ法計算の安定化という観点から述べたが、電子相關を考える上で、カスプ条件は、乱雑位相近似と対置される重要な意味合いを持つ。これについては別章で後述する。またカスプ条件と密度汎関数理論の基礎には、直観的な関連が存在する：波動関数が原子核位置においてカスプを持つ事から、電荷密度もカスプを持ち、その対数微分と Z とを関連づける表式が得られる。したがって、電荷密度の尖点は、そこに原子核が存在する事を示し、また、その対数微分値が、そこで原子核価数を一意に決めている。これは、電荷密度を基本量として非一様多体電子系の記述が可能であるという密度汎関数理論の基礎付けに関連する^{*15}。

^{*15} 高田康民（著）「多体問題特論」、§1.1.8、朝倉書店。

3.3.3 スレータ・ジャストロ型試行関数

ガイド関数 Ψ_T に、§2.1.4 の (2.36) 式に現れた

$$\begin{aligned} \Psi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{\alpha}) &= \exp [J(\{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|\}; \vec{\alpha}_J)] \times \\ &\quad \Psi_{\text{AS}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{\alpha}_{\text{AS}}) \end{aligned} \quad (3.42)$$

の形を用いると、 Ψ_{AS} の部分が反対称化を担う。ジャストロ関数部分は、以下のように各項に役割を分担した形が採られる：

$$J(\vec{X}) = \sum_{i>j} u(r_{ij}) + \sum_{i,I} \chi_I(r_{iI}) + \sum_{I,j>j} f_I(r_{iI}, r_{jI}, r_{ij}), \quad (3.43)$$

ただし、添え字 i, I は夫々、電子、核のインデックスである^{*16}。 $u(r_{ij})$ 項は二体項と呼ばれ、電子間のカスプをインポーズする。色々な実装があるが、例えば、多項式でフォック展開された形式

$$u(r_{ij}) \sim (r_{ij} - L_u)^2 \left\{ \alpha_0 + \alpha_1 \cdot r_{ij} + \sum_{l=2}^{N_u} \alpha_l \cdot r_{ij}^l \right\}. \quad (3.44)$$

などが用いられる。この形式では電子間カスプ条件は、 α_0 と α_1 を関連づける。展開係数達は、分散値最小化、エネルギー値最小化、メジアン値最小化などの各種数値最適化法で変分的に最適して決定する。 $\chi_I(r_{iI})$ は一体項と呼ばれる。これは電子・核のカスプ条件をインポーズするものではなく（電子・核のカスプ条件は軌道関数の側で為される事が多い）、非一様系での電荷密度を正しく表現するように導入されている^{*17 *18}。非均一系において、相関効果以外の何か別の理由（原子核ポテンシャルなど）で、ある領域での電子密度が濃くなっていたとすると、その領域には二体項の所為で、別の電子が不当に近づきづらくなる。標語的に言えば、ジャストロ因子は電子分布そのものには影響を与える、対分布関数のみに影響すべきものにしたいわけであるが、二体項のみでは、どうしても電荷分布に影響を与えてしまうので、一体部分を導入して、電荷分布に対する不当な影響を元に戻すという方策である。三体項 $f_I(r_{iI}, r_{jI}, r_{ij})$ は、「電子核に 2 電子が会合する 3 体会合」に際しての、局所エネルギーの不当な特異性を回避するよう導入されている。

ジャストロ関数の使用に当たっては、対称性との兼ね合いに注意が必要である。固体周期系の場合、多体波動関数として、格子の並進対称性を満たさなければならないという要請を受ける。実際の計算では、ジャストロ関数の作用域を、シミュレーションセルの

^{*16} N. D. Drummond, M. D. Towler and R. J. Needs, Phys. Rev. B **70**, 235119 (2004).

^{*17} S. Fahy, X. W. Wang and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **61**, 1631.(1988).

^{*18} W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs and G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).

Wigner-Seitz セル内にとどまるよう、人為的に裾を切ってしまうやり方が行われる。一方、分子計算においては、スピン混濁の問題にも留意が必要である。これは、孤立系分子系のシングレット状態やトリプレット状態を記述するのに、「厳密な多体波動関数は、スピン演算子の固有関数となるべき」であるが、ジャストロ因子を付加すると、必然的に固有関数でなくなってしまうために、「スピン状態を混濁させている」というものである。しかし、ジャストロ関数を使用しなければカスプが表現出来ない。したがって、「スピン混濁を犠牲とするか、カスプを犠牲にするか」という選択の問題となる^{*19}。尚、スピン混濁の誤差は無視出来るほどと見積もられるので、無視される事が多いとされている^{*20 *21}。

尚、スレータ・ジャストロ型とは異なる変分試行関数も可能で、むしろ、こうした多様な試行関数をフレキシブルに採用できる事が量子モンテカルロ法の利点である。ジェミナル型、パフィアン型、バックフロー型といった試行関数の適用が前線での話題の一つである。これらは従来理論では記述の難しい電子相関系（クロム2量体^{*22}など）や、あるいは中間領域記述に対する挑戦^{*23}に援用されている。スレータ・ジャストロ型とは異なる取り方に関する、具体的なイメージを想起するために、歴史的に有名な、Hylleraas型の試行関数について述べておく。ヘリウム原子などについては、 $\Psi_{\text{He}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ を一電子軌道の積和の形で構成するのではなく、電子間距離

$$s = r_1 + r_2, \quad t = r_1 - r_2, \quad u = r_{12} \quad (3.45)$$

の陽な関数として、

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = & \exp\left(-\frac{1}{2}ks\right) (1 + \beta u + \gamma t^2 + \delta s + \varepsilon s^2 + \zeta u^2 \\ & + \chi_6 s \cdot u + \cdots + \chi_{(lmn)} \cdot s^l \cdot t^m \cdot u^n + \cdots) \end{aligned} \quad (3.46)$$

といった形に構成して、変分法に持ち込むという着想で、Hylleraasによる、6パラメタの変分法が、1929年になされた^{*24}。

3.4 第一原理計算物質科学への応用と計算の手順

節固定近似の拡散モンテカルロ法では、試行節を与えるガイド関数が必要であり、これは通常、分子軌道法や密度汎関数法といった従来法で生成する。§3.3.1に述べたように、

^{*19} C. Filippi and C. J. Umrigar, J. Chem. Phys. **105**, 213 (1996).

^{*20} C.-J. Huang, C. Filippi and C. J. Umrigar, J. Chem. Phys. **108**, 8838 (1998).

^{*21} W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs and G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).

^{*22} K. Hongo, R. Maezono, Int. J. Quantum. Chem. **112**, 1243 (2012).

^{*23} R. Maezono, P. L. Rios, T. Ogawa and R. J. Needs, Phys. Rev. Lett. **110**, 216407 (2013).

^{*24} 後に、Pekerisは、1078次元の永年方程式に持ち込んで、更に正確な値を得ている。

この手法では試行関数の多体節面は更新されないものの、振幅自由度は、より厳密解に近いものに数値的に緩和する。此の意味では本手法は、独立した計算手法というよりは、図

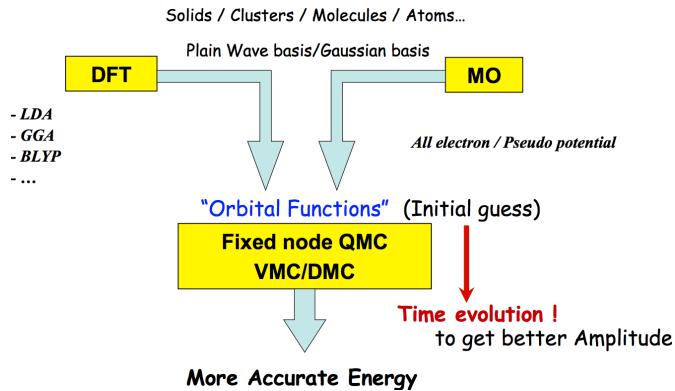


図 3.2 軌道関数生成の各種法の、後段フィルタとしての拡散モンテカルロ法

3.2 のように、従来法の後段に接続して振幅自由度に磨きを掛ける「後段フィルタ」と捉えられる。従来法、特に、局所密度近似などの密度汎関数法計算の従来運用が予見に難儀するような問題に対して、この「後段フィルタ」によって予見が大幅に改善する場合があり^{*25}、そのような用途に実用化が大きく進んでいる。

図 3.3 には、シリコンクラスタを対象とした計算^{*26}を例に、典型的な計算手順が示されている。此の例では、分子軌道法ソフトを用いて、GGA の密度汎関数法計算 (PBE 交

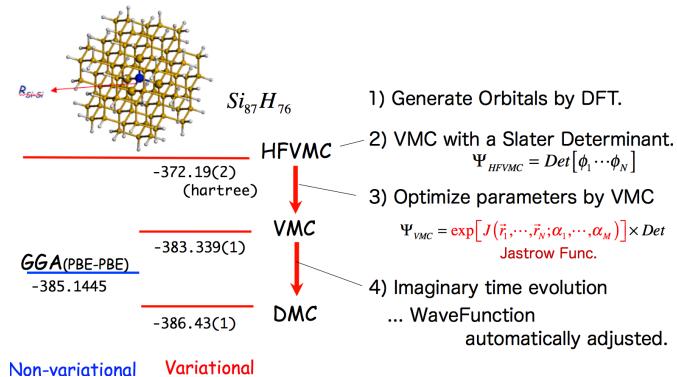


図 3.3 シリコンクラスタに対する研究手順の例 (前園の論文引用。)

^{*25} この場合には、従来法が与える節構造は、そこそこ良く、記述不全の原因は、カスプなど振幅記述の拙さにあるという事になる。電子相関記述の要が、特にカスプ由来の要因にある場合、これを動的相関と稱する。

^{*26} R. Cherian, C. Gerard, P. Mahadevan, N. T. Cuong, and R. Maezono, Phys. Rev. B, 82, 235321 (2010).

換/相関汎関数を用いたもの)が最初に行われる。その出力としてコーン・シャム軌道関数が得られるので、これをスレータ行列式に組み上げた多体波動関数を、後段の量子モンテカルロ法での試行関数に供する。このスレータ行列式のみを試行関数とした変分モンテカルロ法が、先ず実行可能である。図中では便宜上「HFVMC」と記されているが、これは、「ハートリー・フォック軌道を用いたスレータ行列式による変分モンテカルロ計算は、ハートリー・フォック自己無撞着計算法(HFSCF法)と等価である」という事に由來した便宜的名称である。今の場合のように、「コーン・シャム軌道が与えるスレータ行列式」には、このような等価性は成立せず、「反対称性を満たす設定」という数理的便宜以上の意味はない事に注意したい。また、ハートリー・フォック計算では、定義により電子相関が考慮されないが、同じく定義により、スレータ行列式型の試行関数のうち、変分的に最良の、すなわち、最低の試行エネルギー値を与えるから、コーン・シャム軌道を用いたHFVMC値は、HFSCF値よりは高いエネルギーを与える^{*27}。

原理的には、電子相関が考慮されない試行関数を用いても、後段の拡散モンテカルロ法計算で、全ての電子相関を取り込む事が可能である。此の意味では、「電子相関を取り入れた良質の試行関数を用いる事」は、単に計算の収束が速めるだけという二義的な意義に捉えられがちである。ところが、§3.3.2で述べたように、試行関数にカスプ条件をインポーズしておく事は、本質的に非常に重要である。カスプ条件によって、はじめて、「サンプリングされる局所エネルギー値の有限性」が保証される。カスプ条件が確保されない場合、局所エネルギーは大きくふらついて、統計誤差が悪くなるばかりか、後段の拡散モンテカルロ法では、不当に大きなポピュレーション^{*28}ゆらぎをもたらし、これがメモリ容量をオーバさせ、計算を停止させる。

図3.3の(3)では、電子間カスプ条件をインポーズしたジャストロ因子を更に試行関数に含め、そこに含まれる変分パラメタ群が変分モンテカルロ法(VMC)で変分最適化されている。こうして、十分に変分最適化で絞り込んだ上で、拡散モンテカルロ法(DMC)の初期推定関数が準備され、虚時間発展に供される。尚、図3.3のHFVMC→VMC→DMCの赤矢印は、同じ変分原理の土俵に乗るために、厳密解に近づく程エネルギー値は低くなる。一方、軌道生成に用いる密度汎関数法計算(DFT)は、多体変分法のトラックとは異なるため、DFT値がVMC値よりも低い事に意味はない(直観的に云えば、用いる V_{XC} の値で、エネルギー値も下がりうる)。

^{*27} これは、「コーン・シャム軌道のスレータ行列式が与える節構造」が、ハートリー・フォック軌道のそれよりも劣るという事を意味しない事に注意。「コーン・シャム軌道スレータ行列式の節構造」の方が佳い多くの例が知られている。此の場合、HFVMCのレベルで変分エネルギー値が高いのは、その振幅記述の拙さに由来するという事になる。

^{*28} ウォーカーの総数をポピュレーションと云う。

図には、拡散モンテカルロ法による「後段フィルタ」で記述が改善される典型例が示されている。この例で扱われている分子間力は、電子間相互作用の高次揺らぎに起因する記述性の悪さゆえ、平均場記述ベースの近似理論とは折り合いが悪い問題として知られている。密度汎関数法は、巧妙な電子相関記述法であるが、局所密度近似ベースで構築した交

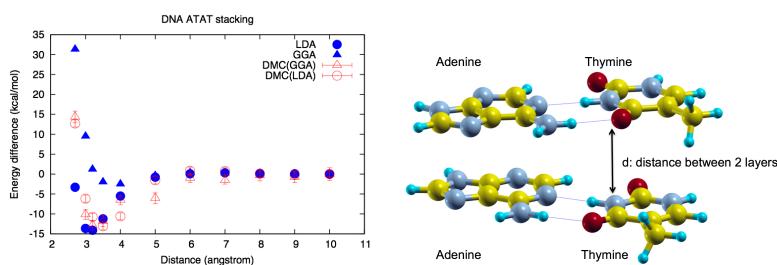


図 3.4 DNA の ATAT スタッキングの分子間引力

換相関汎関数は、原理的に分散力記述に貧弱である。図には、LDA と GGA の結合曲線が、塗りつぶしのシンボル (\blacktriangle と \bullet) で示してあるが、GGA の場合には結合が浅く、この系の分子間引力を記述出来ていない。LDA は対象的に結合を一見よく記述しているように見えるが、LDA で、自己相互作用相殺が完全でない故のアーティファクトと考えられている^{*29}: LDA では、相殺の不全により、交換斥力が実際よりも弱まる事によるスプリアスな結合状態となっていて、元来、長距離である分散力起因の結合は表現されていない。同様のアーティファクトは、様々な系^{*30 *31} で知られている。一方、オープンシンボル (\triangle と \circ) で示されている「DMC(GGA)」などといった結合曲線は、拡散モンテカルロ法による後段フィルタにより更新された結合曲線で、「GGA のコーン・シャム軌道で作ったスレータ行列式が与える固定節で、多体波動関数振幅は、厳密解に一番近くなるよう緩和させた」結果に相当する。DMC(GGA) と DMC(LDA) の結合曲線は、殆ど同じリーズナブルな形状に収束していることから、いずれのコーン・シャム軌道も、殆ど同じ多体波動関数節を与えることを示唆する結果となっている。

確認問題

- 1) (3.19) 式以下に述べてある事を確かめてみよ。すなわち、 $[w_k^{(j)}]$ に対して、 $p = w_k^{(j)} - [w_k^{(j)}]$ で与えられる確率で粒子を生成消滅させ、その個数を $[w_k^{(j)}]$ に加えた

^{*29} K. Hongo, M. Watson, T. Iitaka, A. Aspuru-Guzik, and R. Maezono, J. Chem. Theory Comput. 11, 907 (2015).

^{*30} K. Hongo, N. T. Cuong, and R. Maezono, J. Chem. Theory Comput. 9, 1081 (2013).

^{*31} K. Hongo, M. Watson, T. Iitaka, A. Aspuru-Guzik, and R. Maezono, J. Chem. Theory Comput. 11, 907 (2015).

個数が、 $[w_k^{(j)} + \chi_u]$ が与える整数と一致する事を確かめよ。

2) 第一励起状態を計算する方法を考えよ：

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{R}, t) &= \Phi_0(\vec{R}) \cdot \langle \Phi_0 | \Psi_{\text{init}} \rangle \cdot e^{-E_0 \cdot (it)} \\ &\quad + \sum_{j=1} \Phi_j(\vec{R}) \cdot e^{-E_j \cdot (it)} \cdot \langle \Phi_j | \Psi_{\text{init}} \rangle\end{aligned}\quad (3.47)$$

3) (3.20) 式の $U(\vec{R}_{k-1}^{(j)})$ 項の代わりに、これを局所エネルギー $E_L(\vec{R}_{k-1}^{(j)})$ とするよう、 Φ 自体の時間発展の代わりに射影 $f(\vec{R}, \tau) = Y(\vec{R}) \cdot \Phi(\vec{R}, \tau)$ の時間発展を考え、 $Y(\vec{R})$ を選定したい。このような選定は $Y(\vec{R}) = \Psi_T(\vec{R})$ となる事を導いてみよ。

- 4) (3.23) 式を導け。
- 5) エルミートでない演算子に対しては、混合推定値による算定は成立しない。此の場合、外挿推定値を用いる。
- 6) (3.23) 式の反応項以下を除いたフォッカー・プランク方程式で、左辺をゼロに等値した平衡分布は $\Psi_T(\vec{R})$ に対応する。この事を導け。
- 7) タイリング定理を証明せよ。
- 8) 電子・核に関するカスプ条件 (3.36) を導け。
- 9) 外挿推定量 (extrapolated estimator) について調べよ。

第4章

電子相関の切り分け

電子相関の切り分けを論じる上で、伝統的な多体摂動法によるコンセプトを抑えておく必要がある。多体摂動論におけるファインマン・ダイアグラムの手法は、物性論に限っても、広く色々なコンテキストで使われている。各論個別書物の記載内容間の「相互の関係」が、初学者にとって把握が難しい点となる。そこで、これらの対置関係を明確にすべく、§4.1では、幾つかの代表的なコンテキストでの導入を述べる。本章での最終的な着地点は「ダイアグラムの言葉で多体電子相互作用の過程を切り分ける」という§4.4の内容となるが、そこで論じられる各種コンセプトを導入するにあたって、一通りの標準要諦を抑えておく必要があり、§4.2がそれに充てられている。

「各種成書で述べられている事項の相互関係ガイド」といった内容趣旨の本筋を見失わないよう、各種数式の導出や、成書で述べられている詳しい定義などを繰り返す事は敢えて避けた。適宜、引用を述べているので、本書で述べた大筋を理解する事を目標に、個別技術事項を、成書で学ぶとよい。

4.1 ダイアグラム法の導入

4.1.1 熱力学ポテンシャルとダイアグラム法

状態和 Z と熱力学ポテンシャル Ω との関係式

$$Z = \text{Tr} [e^{-\beta H}] = \exp [-\beta \Omega] \quad (4.1)$$

につき、摂動

$$H = H_0 + H' \quad (4.2)$$

による展開を考える。具体的には $1 = \exp[-\beta H_0] \exp[\beta H_0]$ を挿入して非摂動状態での平均値の言葉に変換する：

$$\begin{aligned} Z &= Tr [e^{-\beta H}] = Tr [e^{-\beta H_0} e^{\beta H_0} e^{-\beta H}] \\ &= Z_0 \cdot Tr \left[\frac{e^{-\beta H_0}}{Z_0} e^{\beta H_0} e^{-\beta H} \right] =: Z_0 \cdot \langle e^{\beta H_0} e^{-\beta H} \rangle_0 \\ &=: Z_0 \cdot \langle U(\beta) \rangle_0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

但し、

$$Z_0 = e^{-\beta \Omega_0} \quad , \quad U(\beta) = e^{\beta H_0} e^{-\beta H} \quad (4.4)$$

とした。 $U(\beta)$ は摂動状態を非摂動状態に切り替えるために現れる演算子で、一般に S 行列と呼ばれるものの類縁である。これは、

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} &= e^{\beta H_0} (H_0 - H) e^{-\beta H} = e^{\beta H_0} H' e^{-\beta H} \\ &= e^{\beta H_0} e^{-\beta H} \cdot e^{\beta H} H' e^{-\beta H} = U(\beta) H'(\beta) \end{aligned} \quad (4.5)$$

と時間発展（今、時間の代わりに逆温度が入っているが）する。但し、相互作用表示

$$H'(\beta) = e^{\beta H} H' e^{-\beta H} \quad (4.6)$$

を用いた。

$$\frac{\partial U(\beta)}{\partial \beta} = U(\beta) H'(\beta) \quad (4.7)$$

の形式解は、

$$U(\beta) = U(0) + \int_0^\beta H'(\tau) U(\tau) d\tau = 1 + \int_0^\beta H'(\tau) U(\tau) d\tau \quad (4.8)$$

で、これを逐次的に代入していく事で、

$$U(\beta) = 1 + \int_0^\beta H'(\tau) \left[1 + \int_0^\beta d\tau' \cdot H'(\tau') U(\tau') \right] d\tau = \dots \quad (4.9)$$

として、 $\tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_N$ に揃えなおすと、

$$\begin{aligned} U(\beta) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-)^n}{n!} \int_0^\beta \cdots \int_0^\beta d\tau_1 \cdots d\tau_n \cdot T_\tau [H'(\tau_1) \cdots H'(\tau_n)] \\ &=: T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta d\tau_1 \cdot H'(\tau_1) \right] \end{aligned} \quad (4.10)$$

という T 積の表示が得られる^{*1}。そうすると、

$$Z = Z_0 \langle U(\beta) \rangle_0 = \exp[-\beta\Omega_0] \langle U(\beta) \rangle_0 \quad (4.11)$$

に代入して、

$$\exp[-\beta\Omega] = \exp[-\beta\Omega_0] \left\langle T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta d\tau_1 \cdot H'(\tau_1) \right] \right\rangle_0 \quad (4.12)$$

を得る。したがって、

$$\Omega = \Omega_0 - T \cdot \log \left\langle T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta d\tau_1 \cdot H'(\tau_1) \right] \right\rangle_0 \quad (4.13)$$

となる。この式は、一般に有限温度まで含めての「摂動によるエネルギー補正分」を評価する評価式となっている。

$H'(\tau_1)$ を生成消滅演算子 $\{a_j^\dagger\}, \{a_j\}$ で与えると^{*2}、上記の評価は、 $\langle a_j^\dagger \cdots a_k \cdots \rangle_0$ といった個別の項の寄与の数え上げに帰着する。各項は図形で表現され、その図形の取扱いにブロッホ・ド・ドミニシスの定理や連結クラスタ定理^{*3}といったものが現れる。此等から、結局、寄与は図 4.1 のような繋がって閉じた図形のみの和となる事が示される。

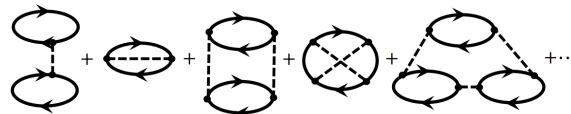


図 4.1 热力学ポテンシャルに寄与する図形群

4.1.2 線形応答とダイアグラム法

線形応答を計算するには、2 時間相関関数

$$K_{BA}(t) := \left\langle [\hat{A}, \hat{B}(t)] \right\rangle \quad (4.14)$$

を計算すればよかった(久保理論)。これを理論的に計算するのに松原形式が用いられた^{*4}：温度グリーン関数

$$L_{BA}(\tau) := \left\langle T \hat{B}(\tau) \hat{A} \right\rangle \quad (4.15)$$

^{*1} T 積の定義などの定義については、例えば、阿部著や高田著、森著、Negele 著を参照。

^{*2} 第二量子化については、拙著「応用編」の他、例えば、高田著。

^{*3} 詳細は、例えば、高田著。

^{*4} 久保理論や松原形式については、高田著を参照。

は、 $i\omega_l \rightarrow \omega + i\delta$ と解析接続する事で、二時間グリーン関数 $K_{BA}(t)$ に一致する事を示す事が出来るので、温度グリーン関数の方を、後述するようなダイアグラムの摂動展開で評価する。なお、温度グリーンは、汎関数積分表示では、

$$\begin{aligned} L_{BA}(\tau) &= \left\langle T \hat{B}(\tau) \hat{A} \right\rangle \\ &= \int D\{\xi\} \cdot B(\tau) A \cdot \exp \left[- \int_0^\beta d\tau \{ \bar{\xi} (\partial_\tau - \mu) \xi + H(\tau) \} \right] \\ &=: \left\langle \hat{B}(\tau) \hat{A} \right\rangle_{\text{PathIntegral}} \end{aligned} \quad (4.16)$$

と書ける⁵。最右辺の $\langle \dots \rangle_{\text{PathIntegral}}$ は、「汎関数積分に関する平均値」という意味である。

(4.15) 式の温度グリーン関数も、同じく (4.5) 式の $U(\beta) = e^{\beta H_0} e^{-\beta H}$ を用いて摂動計算される：

$$\begin{aligned} \left\langle T_\tau \hat{B}(\tau) \hat{A} \right\rangle &= \frac{\text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \cdot T_\tau \left[\hat{B}(\tau) \hat{A} \right] \right]}{\text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \right]} \\ &= \frac{\text{Tr} \left[e^{-\beta H_0} \cdot e^{\beta H_0} e^{-\beta \hat{H}} \cdot T_\tau \left[\hat{B}(\tau) \hat{A} \right] \right]}{\text{Tr} \left[e^{-\beta H_0} \cdot e^{\beta H_0} e^{-\beta \hat{H}} \right]} \\ &= \frac{\text{Tr} \left[e^{-\beta H_0} U(\beta) \cdot T_\tau \left[\hat{B}(\tau) \hat{A} \right] \right]}{\text{Tr} [e^{-\beta H_0} U(\beta)]} \\ &= \frac{\left\langle U(\beta) T_\tau \left[\hat{B}(\tau) \hat{A} \right] \right\rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0} \end{aligned} \quad (4.17)$$

ここに

$$U(\beta) = T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta d\tau_1 \cdot H'(\tau_1) \right] \quad (4.18)$$

を代入して、

$$\left\langle T_\tau \hat{B}(\tau) \hat{A} \right\rangle = \frac{T_\tau \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta d\tau_1 \cdot H'(\tau_1) \right] \hat{B}(\tau) \hat{A} \right\rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0} \quad (4.19)$$

となる。上記の $\langle \dots \rangle_0$ は、熱力学ポテンシャルを評価する場合と同様に、ブロッホ・ド・ドミニシスの定理や結合クラスタ定理を適用して、ダイアグラムの数え上げとして評価される。

⁵ グラスマン数による経路積分での表現については、永長著「物性論..」を参照。

4.1.3 素励起スペクトルとダイアグラム法

「連成結合するモードを対角化して、互いに独立なモードに分離する」という処方は、物性理論全般を横断する基礎的な定石の一つである。エネルギー停留点まわりで系が取りうるエネルギー励起は調和近似出来るので、連成結合を対角化すれば、互いに独立な調和振動子に帰着し、これはボソン励起として量子化される^{*6}。元々に結合している異種の自由度の組合せに応じて、こうした素励起は、ポーラロンとかポラリトンといった様々な呼称を持つ。フェルミオンについても、電子格子相互作用などを通じて他自由度と結合する場合、「線形結合を上手に取り直し、スペクトルを対角化する」という、同様のモード分離思想による手続きが常套で、例えば、ボゴリウボフ変換(福山著)などが、その典型的導入となる。

系の素励起に対して、対角化されて得られるエネルギースペクトルが $\{E_k\}$ とするならば、温度グリーン関数の汎関数表示(4.16)を用いると、

$$\langle a_k^\dagger a_k \rangle \sim \int D\{a\bar{a}\} \cdot \bar{a}_k a_k \cdot e^{-\sum (i\omega - E_k) \bar{a}_k a_k} \sim \frac{1}{i\omega - E_k} \quad (4.20)$$

と「結果側からは」書けるわけだから^{*7}、 $\langle a_k^\dagger a_k \rangle$ をダイアグラム評価などで算定した上で、 $i\omega \rightarrow \varepsilon$ と解析接続して極を求めれば、これがエネルギースペクトル $\{E_k\}$ を与える事が大雑把には理解出来る。^{*8} よりキチンとやれば、プロパゲータ $G_{kq}(\tau) = \langle a_k^\dagger(\tau) a_q \rangle$ に対するレーマン表示などを経由して「プロパゲータの極がエネルギースペクトルを与える」という事がより直接的に導かれる^{*9}。

プロパゲータ $G_{kq}(\tau) = \langle a_k^\dagger(\tau) a_q \rangle$ のオーソドックスなダイアグラム評価では、摂動展開(4.19)を適用して、

$$G_{kq}(\tau) = \langle a_k^\dagger(\tau) a_q \rangle = \frac{T_\tau \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta d\tau_1 \cdot H'(\tau_1) \right] a_k^\dagger(\tau) a_q \right\rangle_0}{\langle U(\beta) \rangle_0} \quad (4.21)$$

の右辺を捌いていった際の図形和をとっていく。この際、相互作用を絡めて図4.2のような図形和を足し上げる事になる：二重線のプロパゲータが、「相互作用を繰り込んだ実効的な電子線」である。この図形和に対して、図4.3のように、「足し上げた暁には、こう

^{*6} 固体物理学で講じられる「格子振動の量子化(フォノン)」は、この「素励起の一般的手続き」の導入を行う重要な教程となっている。

^{*7} グラスマン数を用いた汎関数積分の処方については永長著など。

^{*8} したがって、汎関数積分形式であれば、着目する自由度以外を積分してしまって極を求めれば、それが「注目する自由度以外の相互作用を繰り込んだ準粒子」のエネルギースペクトルになる。

^{*9} 例えば、高田著 §3.3。

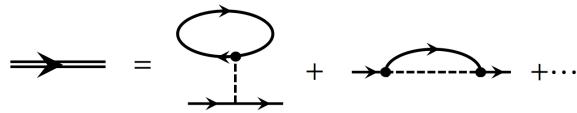


図 4.2 プロパゲータに算入するダイアグラム群

なるだろう」という形で、図形に関する幾何級数の形に持ち込むという「ダイソン方程式の処方」が出て来て、自己エネルギーが導入される：この図形和 $\Sigma_p^{(n \rightarrow \infty)} =: \Sigma_p^*$ につき（ n は摂動展開の次数）、その既約部分 Σ_p というのを、図 4.3 でダイアグラム的に定義する。そうすると、 $G_p = G_p^{(0)} \cdot \Sigma_p \cdot G_p$ となるので、

$$\overset{G_p}{\Rightarrow} = \overset{p}{\Rightarrow} \text{ (shaded loop)} = \overset{G_p^0}{\Rightarrow} \text{ (shaded loop)} \overset{G_p}{\Rightarrow}$$

図 4.3 ダイソン方程式と自己エネルギー

$$G_p = \frac{G_p^{(0)}}{1 - G_p^{(0)} \cdot \Sigma_p} = \frac{1}{\left(G_p^{(0)}\right)^{-1} - \Sigma_p} \quad (4.22)$$

と形式的に解くことが出来る^{*10}。（4.20）より、非摂動のグリーン関数は、非摂動のエネルギースペクトル $\{\varepsilon_p\}$ を用いて

$$\left(G_p^{(0)}\right)^{-1} = i\omega - \varepsilon_p \quad (4.23)$$

となるから、

$$G_p = \frac{1}{i\omega - \varepsilon_p - \Sigma_p} \quad (4.24)$$

となり、その極たる準粒子スペクトルは、 Σ_p だけのシフトを受ける事になる。これが、「 Σ_p が自己エネルギーと呼ばれる所以」である。自己エネルギーは一般に複素数で、その実部はエネルギー・シフト、虚部はダンピングを与える。

したがって、数え上げの可能な適当な低次で、既約部分の図形を数え上げて、自己エネルギーを評価し、準粒子のスペクトルを評価するという事が、初等的には試みられた^{*11}。

^{*10} プロパゲータ G_{kq} は並進対称なら対角で、 $G_{pq} = G_p \cdot \delta_{pq}$ となる。

^{*11} 数え上げた各図形は、積分や総和を取った式に対応するので、それらを評価すればよく、その実例は、例えば、阿部著などに記載されている。

4.2 ダイアグラムの自己無撞着的な取扱い

多体摂動論は、元来は低次からのダイアグラムの級数展開として導入されたため、一時期の理論家の腕は、「如何に優秀な切断近似を施すか」という点にあったといわれる。しかし、本節で述べるような方法が更に進歩して、現代的には、自己無撞着形式で扱う形で、意義付けが変化している。

4.2.1 ラッティンジャー・ワードのポテンシャル

熱力学ポテンシャル、自己エネルギー双方に適用される結合クラスタ定理を勘案すれば、自己エネルギーの端点をグリーン関数で繋いだ物が熱力学ポテンシャルに相当する事がわかる。図形を「繋ぐ」とは添え字を揃えて総和

$$\Omega \sim \sum_{\alpha} G_{\alpha} \cdot \Sigma_{\alpha} \quad (4.25)$$

をとる事と定義されているので、汎関数微分を用いれば、

$$\Sigma_p^{(n)} = \frac{\delta \Omega^{(n)}}{\delta G_p^{(0)}} \quad (4.26)$$

と書ける。但し、上添え字 n は摂動次数を意味する。この汎関数微分表式は「摂動 n 次で評価した熱力学ポテンシャルの電子線一本に鉄を入れたもの^{*12}が摂動 n 次の自己エネルギーである」と読める。

図 4.2 の実効電子線を用いて、図 4.4 の左辺のようなリングを構成すると、これは裸の電子線について右辺のような図形和になる。この事にも表現されているように、「裸の電子線 G_p^0 に関する多くの結合ダイアグラムの足し上げ」は、「繰り込んだ電子線 G_p による、より少数の基本な結合ダイアグラム」で包含する。後者の図形は、「既約」という語感の当てはまる」、より「骨格的」なものであり、スケルトン図形と呼ばれる。

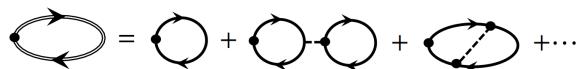


図 4.4 スケルトン図形の説明

熱力学ポテンシャルに関する図 4.1 の図形和のうち、スケルトン・ダイアグラムのみを残し、その電子線を裸のものから実効線に置き換えた（「太くしてやった」）ものを大雑把

^{*12} 鉄をいれて切られた電子線は、根本の端点まで切り取って捨てる事。

に $\Phi[G_p]$ と呼ぶ事にすれば、(4.26) と同じく、

$$\Sigma_p[G_p] = \frac{\delta\Phi[G_p]}{\delta G_p} \quad (4.27)$$

となるだろう。つまり、予め太い電子線で、閉じた基本的な図形のみを書き下し、電子線に鉢を入れれば、自己エネルギーが得られるという意味になる。

上記が大雑把な概略であるが、キチンと話をする場合には、「自己エネルギーを与える図形群のうち、スケルトン・ダイアグラムに属する図形だけを集めて、実効電子線で総和をとれば、『裸線で生の図形を全て足し上げた自己エネルギー』が得られるもの」として、スケルトン・ダイアグラムを「定義」し、そのスケルトン・ダイアグラム群の総和で書いた自己エネルギーの端点間を実効線 G_p で繋げたものをラッティンジャー・ワードのポテンシャル $\Phi[G_p]$ と「定義」する。この定義から (4.27) が導かれる。

4.2.2 ベイム・カダノフの方法

スケルトン図形を使った話では、「求めるべき実効プロパゲータ」を使って、自己エネルギーを求めているということに気づく。元来なら、裸線での図形を数え上げて、実効プロパゲータを求めた上で、自己エネルギーが決定される」という話のスジであったが、スケルトン図形の概念から、自然と、「枠組みの遂行は自己無撞着形式で」という観点に推移する。

多体摂動論に基づく物性論の主要な目的は、準粒子の自己エネルギーを計算する事である。ラッティンジャー・ワードの形式を用いれば、自己エネルギーに寄与する図形は、 $\Phi[G_p]$ の図形、すなわち、実効電子線で書いた図 4.1 のような「熱力学ポテンシャルに寄与する図形群」のうち、スケルトン・ダイアグラムのみを拾い上げたものに対し、電子線に一本鉢を入れる事で得られる ((4.27) 式)。したがって、図 4.1 の図形和にのみ傾注し、

- 最初から、繰り込まれた電子線 G_p で引いた、考えるだけのスケルトン図形和 $\Phi[G_p]$ を求める。
- しかるのちに、

$$\Sigma_p[G_p] = \frac{\delta\Phi[G_p]}{\delta G_p} \quad (4.28)$$

にしたがって、電子線一本に鉢を入れ、自己エネルギーを求める。

- しかるのちに、

$$E_k = \xi_p + \Sigma_p[G_p] (i\omega = E_k) \quad (4.29)$$

の自己無撞着解として準粒子エネルギーを求める。

という手順で準粒子エネルギーを求める事が出来る。これを「ベイム・カダノフの保存近似法」と呼ぶ。「保存」というのは、このフォーマリズムでは、取り上げる図形が有限で打ち切られても、自己無撞着に物事を決める故に、各種保存則が自動的に満たされるという事に由来する。

4.2.3 バーテックスと実効相互作用

熱力学ポテンシャルに寄与する図形が、図 4.1 に示されているが、最初の 2 つの図形だけでの切断近似は、ハートリー・フォック近似に対応する^{*13}。これら図形の電子線を一本鉄で切れば自己エネルギー Σ であるから、ハートリー・フォック近似に対応した自己エネルギーは図 4.5 のようになる。ハートリー・フォック近似よりも近似を進め電子相関

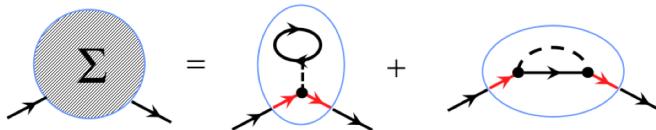


図 4.5 ハートリー・フォック近似に対応した自己エネルギー（赤字の電子線は Σ への寄与には含めない。見やすさのための補助である）。

を取り入れるには、図 4.1 に含まれるスケルトン図形群に対して、同様の操作で自己エネルギーを求める必要があるが、これは図 4.6 のようなタイプの図形和に集約される。総和

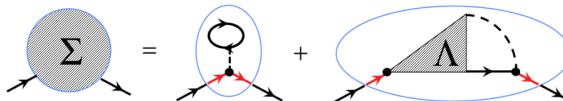


図 4.6 バーテックス部分 Λ の導入。（赤字の電子線は Σ への寄与には含めない。見やすさのための補助である）。

記号を省略して象徴的に書けば、

$$\Sigma = V \cdot G + \Lambda \cdot V \cdot G \quad (4.30)$$

^{*13} 変分法としてのハートリー・フォック法を、第 2 量子化で表現するには、ハミルトニアンを場の演算子として書いておいて、そこでの 4 体積を、平均値で 2 体化する手続きで得られ、それを模式的に書くと、この 2 つのダイアグラムになる。尚、熱力学ポテンシャルの図形形式から、自己エネルギーを経て、キチンとハートリー・フォック方程式が、導かれる過程は例えば、高野著「多体問題」の与えられている。

と書ける。 Λ をバーテックス部分と呼び^{*14}、図 4.7 のような寄与を集約したものを表現している。

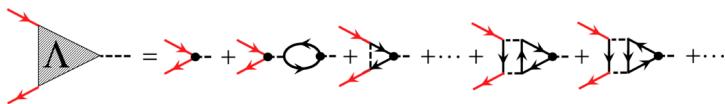


図 4.7 バーテックス部分への寄与（赤字の電子線は寄与には含めない。見やすさのための補助である）。

図 4.7 の図形群は、図 4.8 のような図形の逐次和として表現出来る。象徴的に書けば、

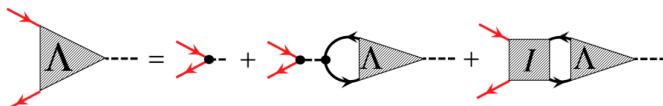


図 4.8 バーテックス部分の逐次和表現（赤字の電子線は寄与には含めない。見やすさのための補助である）。

$$\Lambda = \delta + VGG\Lambda + IGG\Lambda \quad (4.31)$$

となる。図 4.8 の第 2 項まで考え、逐次代入を繰り返せば、RPA で知られるリング図形が得られる。 I の部分は既約実効相互作用とよばれるもので、例えば、図 4.9 に示したような ラダー (梯子型図形) の寄与が此処に属する。バーテックス関数 Λ や実効相互作用 I

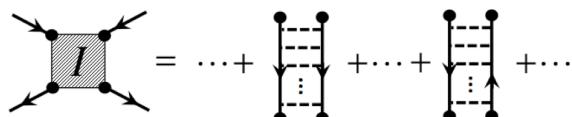


図 4.9 実効相互作用に含まれるラダー部分。

に対する図形和の方程式をベーテ・サルピータ方程式と呼ぶ。

^{*14} 図形群を適当な所まで足し上げて実効電子線を作ったり、バーテックス関数を作ったりするが、そうやって構成した実効電子線とバーテックス関数の間には、満たされなければならない関係式がある（高橋-Ward 恒等式）。通常のスキームでは、これを気にしながら摂動展開と切断近似を進める必要があるが、保存近似法の場合には此は自動的に満たされる。

4.3 ダイアグラムと電磁応答

4.3.1 誘電分極とダイアグラム

熱力学ポテンシャルに寄与する図形を、今度は電子線ではなく相互作用線で切り開く事を考える。これを Π と書く (→図 4.10 のような図形群となる)。一方、電磁応答の線形応

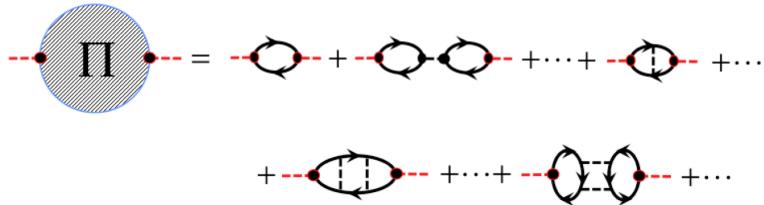


図 4.10 分極に対応するダイアグラム

答係数は、一般的には 4 元ベクトルでいう $j-j$ correlation $\langle [A, B] \rangle = \langle [j_u(r), j_\nu(r')] \rangle \sim K_{\mu\nu}$ で与えられ、特に誘電分極については、

$$K_{00} \sim \langle [\rho(r), \rho(r')] \rangle \sim T \langle \rho_q, \rho_{-q} \rangle \sim T \left\langle a_q^\dagger a_q a_{-q}^\dagger a_{-q} \right\rangle \quad (4.32)$$

となった (二時間グリーン関数を温度グリーン関数で評価する)。この温度グリーン関数のダイアグラムは、§4.1.1 で述べた「非摂動状態からの摂動形式」で $U(\beta)$ を用いて評価され、 $U(\beta)$ から来る相互作用の生成消滅演算子を絡めてリンクト・クラスタを閉じるという事で、図 4.11 のダイアグラムを足し上げる事に相当する。これは丁度、図 4.10 の図

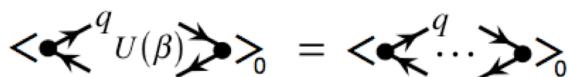


図 4.11 電流電流相関関数のダイアグラム

形和 Π に相当し、

$$K_{00} \sim \Pi \quad (4.33)$$

である。

図 4.10 の図形和 Π には、いつもと同じ手口で、図 4.12 のように既約部分 Π^{proper} の繰り返しを考えて、ダイソン方程式のような図形和方程式を考える事で、

$$\Pi = \Pi^{\text{proper}} + \Pi^{\text{proper}} V_0 \cdot \Pi \quad , \quad \therefore \Pi = \frac{\Pi^{\text{proper}}}{1 - V_0 \Pi^{\text{proper}}} \quad (4.34)$$

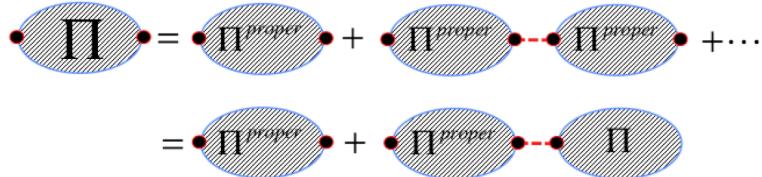


図 4.12 分極図形における既約部分

となる。また、相互作用を繰り込んだ、実効的な相互作用 W についても、図 4.13 より、

$$\underline{W} = \underline{V_0} + \underline{V_0} \cdot \underline{\Pi^*} \cdot \underline{V_0} = \underline{V_0} + \underline{V_0} \cdot \underline{\Pi} \cdot \underline{W}$$

図 4.13 実効相互作用に対するダイアグラム

$$\begin{aligned} W(k, \omega_n) &= V_0(k) + V_0(k) \cdot \Pi(k, \omega_n) \cdot W(k, \omega_n) , \\ \therefore W(k, \omega_n) &= \frac{V_0(k)}{1 - V_0(k) \cdot \Pi(k, \omega_n)} \end{aligned} \quad (4.35)$$

を得る。

一方、巨視的電磁気学では、

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi \cdot (\rho_{\text{test}} + \rho_{\text{ind}}) , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi \cdot \rho_{\text{test}} , \quad \vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (4.36)$$

で、

$$\rho_{\text{ind}} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (4.37)$$

であった：電気変位 \vec{D} は、

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi \cdot (\rho_{\text{test}} + \rho_{\text{ind}}) = 4\pi \cdot \left(\rho_{\text{test}} - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \right) \quad (4.38)$$

を書き換え

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{E} + 4\pi \vec{P} \right) = 4\pi \cdot \rho_{\text{test}} \quad (4.39)$$

として、

$$\vec{D} := \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (4.40)$$

として導入された。したがって、

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\vec{P}}{\vec{E}} \quad (4.41)$$

であった。

微視的な応答理論では、

$$\begin{aligned} \rho_{\text{ind}} &= K_{00} \cdot V_0 \cdot \rho_{\text{test}} \\ \therefore \frac{\rho_{\text{ind}}}{\rho_{\text{test}}} &= V_0 \cdot K_{00} \sim V_0 \cdot \Pi \end{aligned} \quad (4.42)$$

である ((4.33) 式を用いた)。一方、巨視的な理論から、

$$\varepsilon = \frac{D}{E} = \frac{\rho_{\text{test}}}{\rho_{\text{ind}} + \rho_{\text{test}}} = \frac{1}{(\rho_{\text{ind}}/\rho_{\text{test}}) + 1} \quad (4.43)$$

となるから、(4.42) 式を代入して、(4.34) 式を用いると、

$$\varepsilon = \frac{1}{V_0 \cdot \Pi + 1} = \frac{1}{\frac{V_0 \Pi^{\text{proper}}}{1 - V_0 \Pi^{\text{proper}}} + 1} = 1 - V_0 \Pi^{\text{proper}} \quad (4.44)$$

となる。これを再度、(4.41) と見比べると

$$1 + \frac{4\pi\vec{P}}{\vec{E}} = 1 - V_0 \Pi^{\text{proper}} \quad (4.45)$$

となり、 Π^{proper} はダイアグラムにおける既約分極が、物理的な誘電分極に対応する事が分かる。

4.3.2 遮蔽とリング図形

Fig. 4.10 のリング型図形の総和寄与は (4.35) に代入されると、 $|\omega| \ll v_F |\vec{q}|$ の静的極限で遮蔽相互作用

$$V(r) = \frac{1}{r} \exp[-\kappa r] \quad (4.46)$$

を与えた^{*15}。一方、このリング型の寄与は ω の大きい領域ではプラズマ振動を与えた。プラズマ振動は初等的には $\rho_{\vec{q}}$ の運動方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \rho_{\vec{q}}}{\partial t^2} &= - \sum_j (\vec{q} \cdot \vec{v}_j)^2 \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j] \\ &- \sum_{j,k} \sum_{\vec{q}'} \frac{4\pi e^2}{mq'^2 V} (\vec{q} \cdot \vec{q}') \exp[i\vec{q}' \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k) - i\vec{q} \cdot \vec{r}_j] \end{aligned} \quad (4.47)$$

^{*15} 永長著引用

において第2項を無視するという乱雑位相近似 (RPA) から得られたので^{*16}、リング図形の寄与を取り込む近似を同様に RPA と呼ぶ。そもそも摂動展開では各項が無限大の寄与を与えるという問題があり、リング図形においては各次数の符号が交番するので、この寄与をとれば級数が条件収束するという見込みで RPA が得られた。

RPA 理論（ボーム・パインズ理論）というのは電子ガスを相互作用についてリング図形までの摂動で扱うと、電子間の $1/r$ の相互作用のうち、その長距離性は、多体効果で高エネルギー側の集団励起たるプラズマ振動に押しやられて、低エネルギーの個別励起は短距離化して湯川型で相互作用する素励起に化けるという事であった^{*17}。

4.4 ダイアグラムと電子相関

4.4.1 構造因子と対分布関数

構造解析でひっかけるのは物質中の電荷分布であるが、久保公式から考えれば、それは $\rho \cdot \rho$ コリレーションで、

$$S^{\sigma\sigma'}(\vec{q}) := \frac{1}{N} \langle \rho_{-q\sigma} \cdot \rho_{q\sigma'} \rangle \quad (4.48)$$

を見ている事に相当し、これを構造因子と呼んだ^{*18}。電子相関の問題というのは、結局は「電子の避け合いの結果として、どのように電荷分布がもじられるか？」というのが最も直接的な帰結であって、これは構造因子に最も直接的に反映する。一方、対分布関数もそのような量であったから、両者は本質的に同じで、フーリエ変換の関係で

$$g^{\sigma\sigma'}(\vec{r}) = \frac{2}{n} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \cdot [S^{\sigma\sigma'}(\vec{q}) - \delta_{\sigma\sigma'}] \quad (4.49)$$

と結ばれている^{*19}。一方、相互作用エネルギーは、

$$E_{\text{pot}}^\lambda = \langle H_1 \rangle_\lambda = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_q v(q) \cdot [\langle \rho_{-q\sigma} \cdot \rho_{q\sigma'} \rangle_\lambda - \delta_{\sigma\sigma'} \cdot n^\sigma] \quad (4.50)$$

^{*16} 岩波物理 II 引用

^{*17} 長距離力たる生のクーロン力が遮蔽されて短距離化したというのは、力を媒介するボソンが質量を獲得したという事である（元々の、ゲージ場たるクーロン相互作用には質量はない）。これと、プラズマ振動（質量をもったモード）の存在は連動していて、より一般にはヒッグス機構として理解される。永長著など引用

^{*18} 高田著引用。

^{*19} これは、WienerKhinchin の定理（パワースペクトル密度が、対応する自己相関関数のフーリエ変換であることを示した定理）の一つの形である。

と $\rho \cdot \rho$ コリレーションで書けるから^{*20}、相互作用の導入によるエネルギーシフトは、

$$\begin{aligned}\Delta E &= \int_0^1 d\lambda \cdot E_{pot}^\lambda \\ &= \int_0^1 d\lambda \cdot \left[\frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_q v(q) \cdot \left[n \cdot S_\lambda^{\sigma\sigma'}(\vec{q}) - \delta_{\sigma\sigma'} \cdot n^\sigma \right] \right]\end{aligned}\quad (4.51)$$

となり、

$$\frac{\delta \Delta E}{\delta v^{\sigma\sigma'}(q)} = \frac{1}{2} \left[n \cdot S^{\sigma\sigma'}(\vec{q}) - \delta_{\sigma\sigma'} \cdot n^\sigma \right] \quad (4.52)$$

が得られる。これは多体摂動論でダイアグラムを足し上げて得たエネルギー補正分と構造因子とを結びつける表式になる。そうやって得た構造因子をフーリエ変換すれば対分布関数が得られるから、ダイアグラムの補正分が、構造因子にどのような補正を与えるかを、上式から見積もる事ができる、かつ、その構造因子の補正分が、対分布関数にどのような補正高を与えるかを計算する事が出来る。

例えば、ハートリー・フォック近似の範囲では、対分布関数は、

$$\begin{aligned}g_{HF}^{\uparrow\uparrow}(r) &= \left(\frac{2}{n}\right)^2 \cdot \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 p'}{(2\pi)^3} f(\vec{p}) \cdot f(\vec{p}') \cdot \frac{1}{2} \cdot \left| 1 - e^{i(\vec{p}-\vec{p}') \cdot \vec{r}} \right|^2 \\ &= 1 - \left\{ \frac{3 \cdot j_1(p_f r)}{p_f r} \right\}^2\end{aligned}\quad (4.53)$$

と得られる (反平行間は $g=1$)。上記の球ベッセル関数を展開すれば、

$$g_{HF}^{\uparrow\uparrow}(r) \sim r^2 \quad (4.54)$$

と自乗の立ち上がりが得られる。一方、厳密な対分布関数の原点近傍での振る舞いは電子間カスプの条件で規定される。これは、

$$g^{\uparrow\downarrow}(r) = g^{\uparrow\downarrow}(0) \cdot \left(1 + \frac{r}{a_0} + \dots \right) \quad (4.55)$$

$$g^{\uparrow\uparrow}(r) = \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{d^2 g^{\uparrow\uparrow}(r)}{dr^2} \right|_{r=0} \cdot r^2 \cdot \left(1 + \frac{r}{2a_0} + \dots \right) \quad (4.56)$$

と与えられる。 (\dots) の展開の r 一次の項がハートリー・フォックを超えた電子相関の寄与で、反平行対が r の 1 次、平行対は r の 3 次となる。 a_0 の係数が 2 倍異なる事はカスプ条件における同様の違い (§3.3.2 の (3.38)、(3.39) 式) に起因している。

^{*20}添字 λ は断熱パラメタと呼ばれるもので、相互作用結合定数に因子 λ を更に乗じ、 λ を 0 から 1 に除増させて、相互作用を断熱的に導入するという処方において現れる。

4.4.2 長距離相関と短距離相関、リング図形とラダー図形

ダイアグラムにおいてハートリー・フォックを超えて、リング図形の寄与まで取り入れると遮蔽が記述されるが(RPA理論)、(4.52)式の後に述べた「ダイアグラム補正分→構造因子→対分布関数」の道筋を追うことで「リング図形の寄与が対分布関数にどう反映するか」を知る事が出来る。それによると、ハートリー・フォックでは記述出来なかった $g_{\uparrow\downarrow}(r)$ の相関孔がRPAの寄与で掘れるが、 r_s の大きい領域では負になってしまう^{*21}。RPAではリング図形を取り入れるため、やりとりされる相互作用は定まった q のみとなり、「異種の q を広い範囲に亘って重ね合わせることが必要」な局所・局在的な空間変動を記述する事が出来ない^{*22}。したがって、カスプ条件を典型例として、散乱中心の原点近傍での様相記述には根本的に不十分となり、これが上記の「対分布関数の負値」というアーティファクトの根底にある事情となる。RPAでは「 $g(r)$ が原点近傍で密度を低下させる様相」は、或る程度記述されるのであるが、そうすると「原点近傍では近くに電子が居なくなる」から、RPA理論が依拠した「濃い領域での分極」という前提は修正を受けるべきである。そのフィードバックが利いていないために、このような負値が出て来る。

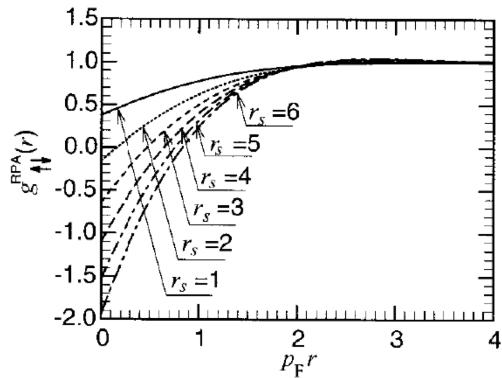


図 4.14 RPA で評価される反平行スピン間の対分布関数。高田著 [12] の図 4.8 より転載。

この病理を改善するのは、ラダー図形の寄与である事が知られている。ラダー図形が記述する過程では、「(a) 散乱に寄与する 2 粒子が固定されている」、「(b) 異なる q が混ざりうる」といった観点から、これがカスプ条件など短距離の電子相関の様相を記述すると期待される。実際 (4.52) 式の後に述べたスキームから、ラダー図形の寄与は構造因子に以下のように寄与する事が知れる：

^{*21} 高田著を引用

^{*22} 空間に於ける δ 関数のフーリエスペクトルは波数空間において一定であった事を思い出す事。

1. 波数空間での $q \rightarrow \infty$ での漸近形が

$$\bar{S}_{\text{ladd}}^{\uparrow\downarrow}(\vec{q}) \sim \tilde{q}^{-4}, \quad \bar{S}_{\text{HF+ladd}}^{\uparrow\uparrow}(\vec{q}) - 1 \sim \tilde{q}^{-6} \quad (4.57)$$

と寄与する。フーリエ変換の一般論から、

$$f(\tilde{r}) = \int d^3\tilde{q} \cdot e^{i\tilde{q}\cdot\tilde{r}} \cdot F(\tilde{q}) \quad (4.58)$$

において $f(\tilde{r})$ が d 次元空間中の動径のみの関数であるとき、

$$F(\tilde{q}) \sim \tilde{q}^{-\beta} \quad (\text{as } q \rightarrow \infty/0) \quad (4.59)$$

という漸近形があるならば、その逆空間では $\tilde{r} \rightarrow 0$ で

$$f(\tilde{r}) \sim C_d(\beta) \cdot \tilde{r}^{\beta-d} + \dots \quad (\text{as } q \rightarrow \infty/0) \quad (4.60)$$

$$C_d(\beta) = \frac{(4\pi)^{d/2} \cdot \Gamma\left(\frac{d}{2} - \frac{\beta}{2}\right)}{2^\beta \cdot \Gamma\left(\frac{\beta}{2}\right)} \quad (4.61)$$

という漸近形になるという定理がある^{*23}。

2. $\bar{S}_{\text{HF+ladd}}^{\uparrow\uparrow}(\vec{q})$ の逆 6 乗は、ラダーが与える逆 4 乗のリーディング・タームと、HF の交換部分に含まれる逆 4 乗が丁度相殺して、逆 6 乗の次数がリーディング・タームとなったものである。

上記項目(1)より、(4.55)でカスプ条件を表現する r の 1 次（反平行スピニ間 $g_{\text{ladd}}^{\uparrow\downarrow}(\vec{q}) \sim \tilde{r}^{4-3} \propto r$ ）、及び、3 次（平行スピニ間 $g_{\text{HF+ladd}}^{\uparrow\uparrow}(\vec{q}) \sim \tilde{r}^{6-3} \propto r^3$ ）の展開項は、ラダー図形を取り込んで初めて説明出来るものである事が分かる（「カスプはラダーで描ける」）。つまり、粒子会合に起因する電子相関は、RPA を超えた梯子型の図形ではじめて記述される。

もう一つ着目したいのは項目(2)で、対分布関数の原点近傍での形状、すなわち、電子の避け合いの状況を正しく表現するのには、**交換を表現する図形と相関を表現する図形を等バランスで取り込む事の重要性**が読み取れる。さもなくば、平行スピニ間の対分布関数に r の 1 次の寄与が生じる事になり、交換項が正しく記述出来ないことになる。

4.4.3 GW 近似

準粒子のエネルギー準位はグリーン関数の極として求められ、したがってダイアグラムによって自己エネルギーを評価する事に帰着した。図 4.6 及び (4.30) 式において、第 1 項

^{*23} これは (4.58) 式に含まれる指数関数をベッセル関数で展開・代入して（代入の結果、ハンケル変換と呼ばれる形に整えられる）、ベッセル関数の漸近形を使って評価すれば得られる。

はハートリー・ポテンシャルに対応するので、

$$\Sigma = \Sigma_H + G \cdot V \cdot \Lambda \quad (4.62)$$

と書く。生の相互作用 V ではなく、図 4.13 で導入した実効相互作用 $W = V + V\Pi^*V$ を用いて

$$\Sigma = \Sigma_H + G \cdot W \cdot \Gamma \quad (4.63)$$

と書く時、 $V\Lambda = W\Gamma$ に上記の W を代入して、

$$W\Gamma = (V + V\Pi^*V)\Gamma =: V\Lambda$$

となればいいから、

$$\Lambda = (1 + \Pi^*V)\Gamma$$

と書け、積分を略記しない形で

$$\Lambda = \Gamma + \int V \cdot \Pi^* \cdot \Gamma \quad (4.64)$$

となる。(4.63) 式において Γ を 1 と置く最低次相当の近似で自己エネルギーを経由して準粒子準位を扱う手法を GW 近似と呼ぶ。

GW 近似の枠組みにおいても「 Γ を 1 と置く最低次切断」といった切断近似の枠組みを「図形的に自己無撞着な扱い」にアップグレードすることが出来て、自己無撞着 GW 法として実装が進んでいる。

第 5 章

拡散モンテカルロ法による電子相関記述

5.1 電子相関の切り分け

5.1.1 短距離相関と長距離相関

電子相関とは「ハートリー・フォック理論では記述出来ない電子間相互作用の高次効果」として定義された。多体波動関数の言葉で言えば、電子相関とは波動関数の歪みによる効果の事であった。そこでは「電子間相互作用の効果」は交換効果と相関効果という風に切り分けられた。

多体摂動論は、「ハートリー・フォック理論を超えた高次効果」をダイアグラムの足し上げという形で系統的に取り入れる手法であった。近似の次の段階として RPA があり、遮蔽とプラズモンの本質を成功裡に記述した。これは対分布関数に相関孔を空けるが、孔近傍の「避け合いが利いて希薄になる領域」は、そもそも r_s 展開が破綻するため^{*1}、この事情が対分布関数に負値をもたらした。こうした「短距離相関記述」は、梯子図形の足し上げで修正された。これは、孔近傍の気迫領域では、相互作用する粒子対が確定し、この対が何度も多重に散乱する過程が重要になるという描像を与えていた。

また逆空間の言葉で言えば、 q を混ぜる事で空間非一様な相関の有り様（着目した電子に対して、十分長距離からは、相互作用が遮蔽されて見えないが、着目電子の近傍は孔が空いていて希薄であり遮蔽が利かないという「距離依存性」）が初めて記述されるという事に呼応していた。

図 5.1 には、拡散モンテカルロ法で評価された対分布関数が示されているが、交換孔、

^{*1} r_s 展開とは濃い領域で正当化される展開であった。

相関孔ともがリーズナブルに記述されている。此のことは、当該手法が、上記のような「ダイアグラム法での漸次修正にかかる機構」を最初から変分的に全て取り込まれている事を意味している。

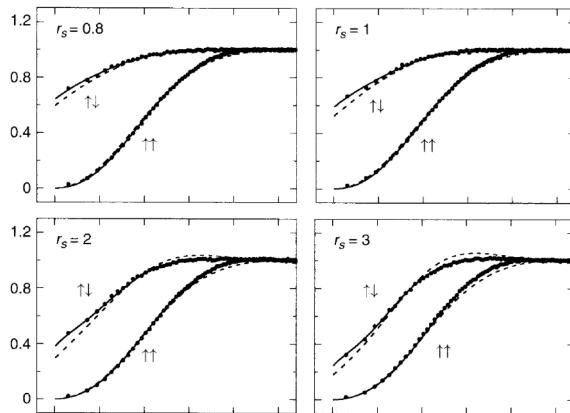


図 5.1 DMC 法で評価される対分布関数。マーチン著・図 5.5 より転載。ドットが DMC の結果。実線や破線は別理論などによるものである。§4.4.2 の (4.55) 式にある原点近傍での立ち上がりのべきに注意せよ。

電子相関とは...

... 数理的にはCI展開の第二項以下であるが...

- ・多体波動関数の節 / 振幅

その物理は色々な様相を持つ

- ・交換項/相関項

統計性/相互作用による変形

- ・長距離相関 (遮蔽) / 短距離相関 (カスプ)

リング图形 $\sim q^{-4}$ はしご图形 $\sim q^{-6}$

対分布関数で言えば...

相関孔を空ける

相関孔を正定値に戻す

- ・幾何相関 (縮退の記述) / 動的相関 (会合の記述)

©前園涼2009

図 5.2 各種電子相関の切り分け

5.1.2 静的相関と動的相関

上記の長距離相関/短距離相関とは別の観点で、幾何相関(静的相関)と動的相関という切り分けも存在する(→図 5.2)。再度、多体波動関数の言葉に戻り、单一のスレータ行列式を試行関数とする多体波動関数理論がハートリー・フォック理論である事を思い出すと、電子相関とは「マルチデターミナントで初めて描き出される効果」である。そのようなものとして真っ先に思いつくのは縮退した多参照の基底状態であろう。孤立原子であつ

ても、例えば、ボロンの5つ目の電子を p_x に詰めるか、 p_y に詰めるかというのは等価であり、完全な記述のためには、 p_x に詰めた配位の行列式、 p_y, p_z に詰めたものと、3つの行列式の線形結合をとって初めて変分的に満足のいく記述がなされる。また、ベリリウム原子については、励起準位が比較的低い所にあるが、これも励起の先が p_x, p_y, p_z と縮退するため、単一の配位では、その電子相関の記述は難しい問題である。このような縮退・擬縮退に起因する電子相関の効果を幾何相関、あるいは静的相関と呼ぶ。

一方、動的相関とは、電子間の会合・散乱過程に付随した相関効果という由来である。本書のコンテキストでは会合に関するカスプ記述がこれに相当する。カスプとは、多体波動関数が粒子間距離 r_{ij} に関してもつ尖点である。スレータ行列式とは一体関数 $\psi(\vec{r}_j)$ の積の線形結合であるから、このような関数形で尖点のような非特異性を記述するのは難しいと想像出来る^{*2}。ハートリー・フォックを超えた「マルチデーターミナントの第2項以下」が記述するのは、このようなカスプ記述のための振幅修正も含まれている事に注意したい。変分モンテカルロ法では、電子間カスプは單一行列式にジャストロ因子を付す事で記述が可能であった。また拡散モンテカルロ法まで進めば、振幅の修正は虚時間発展により自動的に修復されたのであった（→図5.3）。

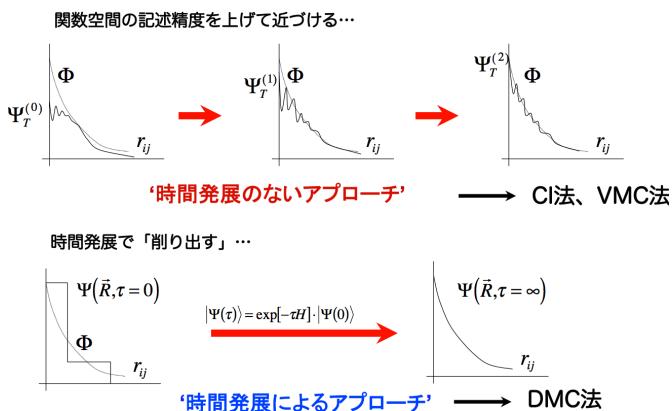


図 5.3 振幅修復によるカスプの記述

拡散モンテカルロ法を実装する観点からは、多体波動関数の（振幅自由度で描ける電子相関）/（節変調でないと描けない電子相関）という切り分けが欲しい所である。前者はスレータ・ジャストロ型試行関数による節固定近似の実装で比較的容易に対処できる一方、後者は節を変調するために、試行関数に更に工夫を凝らすなどの必要がある。たとえば、1次元系の場合には、節固定近似の問題がないから^{*3}、1次元系の電子相関は原理的には

^{*2} 但し、スレータ行列式は陽な r_{ij} 依存性を全く書けないわけではない。(3.37) 式参照。

^{*3} Foulkes の論文を参照。

振幅自由度で書ける電子相関という事になる。一般に低次元での多体電子系は、運動が制約される事で、相互作用の効果がより顕著となり強相関電子系を実現する舞台とされており、その電子相関は「難しい」とされるが、1次元系には節固定近似がないので拡散モンテカルロ法的には楽だというのは対照的である^{*4}。動的相関は振幅記述の問題ともとれるが、カスプ自体は節位置で生じるので、節/振幅の切り分けが明確というわけではない。ただ、節固定近似の拡散モンテカルロ法は、大方の場合、佳く成功し、これが破綻する問題を探す方が難しい。そのような問題は、大方、擬縮退を持つ静的相関の問題である。電子ガスや量子化学など、伝統的に電子相関を扱ってきたコミュニティでは、「開殻系は電子相関の難問だ」という意識があり、こうした感覚を身につけておく事は重要である。<§5.4.2では、単純金属を扱う上でハートリー・フォック理論が比熱などの記述で破綻を来している事を述べるが、絶縁体の場合には有限のギャップが、この破綻を和らげてハートリー・フォックを佳い出発点とする事を許している。電子相関の顕著な系としてモット絶縁体が余りにも有名であるが、巨大開殻たる単純金属系は、伝統的に電子相関の取扱いが難しい系だと認識されている事も覚えておきたい事実である。

5.2 拡散モンテカルロ法の記述性

水素分子の基底状態を扱った拡散モンテカルロ法の結果を図 5.4 に示す。水素分子基底

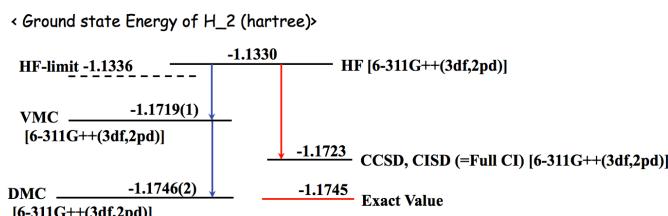


図 5.4 水素分子の基底エネルギー値（本郷研太氏の計算による）

状態の多体波動関数には節がない。拡散モンテカルロ法では、したがって、振幅の自己修復が効いて、その基底エネルギーは厳密値に到達する。ハートリーフォック法 (HF) とハートリー・フォック限界 (HF-limit) とのエネルギー差は基底関数系 (6-311G++(3df,2pd)) の分解能精度の指標となる。変分モンテカルロ法 (VMC) においてジャストロ因子で描き出せる相関エネルギーが全体の 93.5%、配置間相互作用法に基づいた量子化学的手法 (CCSD,CISD) で描き出せるのが 94.5% である。特に此の事例では、配置間相互作用法が関数空間を完全に展開するので (Full CI と云う)、残りの 5.5% は基底関数系の分解能

^{*4} 1次元系では朝永・ラッティンジャー液体といったエキゾチックな状態が実現するが、これはベーテ仮設で解析的に解けるという事も思い出せる。

で描ききれない振幅の誤差（カスプなど。図5.3を参照）に起因する。ところが、同じ基底関数系で生成した試行関数に、拡散モンテカルロ法（DMC）の時間発展を施してやれば、振幅は自己修復して全相関エネルギーを描き出す。量子化学的手法だけで高精度を達成するには、基底関数系のみならず、一般には活性空間の選択や収束計算の手順など相当の熟練を要する。また基底関数系に対する補正スキームは複雑な手順を要し、信頼ある論文報告に持ち込むには、かなりの手数を必要とする。変分モンテカルロ法の場合にも、変分モンテカルロ法自体で話を閉じる場合には、周期系、孤立系各々の特質に応じたジャストロ関数の設定に熟練が必要で、かつ、そこに含まれる多くのパラメタを数値最適化するという煩雑さがある。これに対して拡散モンテカルロ法ではジャストロ因子は計算の安定化と収束の加速という補助的役割のみとなるため、ユニバーサルな関数形を用いて適度に最適化しておけばよく、計算に要する熟練度はずっと少なくて済む（対象系にもあまり依存しない）。図5.5には、この計算で電荷密度のカスプが修復していく様子を示した。図

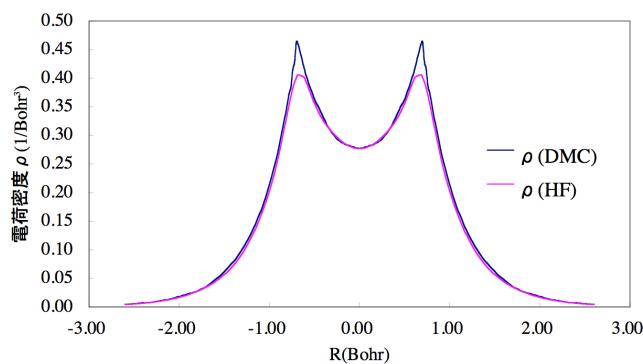


図5.5 水素分子の電荷密度（本郷研太氏の計算による）

中のハートリー・フォック計算では、基底関数系の限界から電子・核カスプが記述され尽くされていない様子が分かる。此の「poorな」ハートリー・フォック試行関数にジャストロ関数を付与したものを、拡散モンテカルロ法の試行関数に供して計算を行った。用いたジャストロ関数は電子間カスプは記述するが電子・核カスプは補強しない事に注意したい。拡散モンテカルロ法による射影演算が、図5.3の概念図の通り、振幅を修復しカスプを描き出した様子が見て取れる。

図5.6には擬縮退系としてのベリリウム原子を扱った計算結果を示す。單一行列式の試行関数で拡散モンテカルロ法を行うと、89.4%の相関エネルギーを再現するが、孤立原子系では99%近い値が同手法の通常であり、此の値は、静的相関故の記述の難しさを物語っている。マルチデーターミナントによるSCF計算では、4項展開で45.2%、20万項もの展開を以てしても63%程度である。（現行での量子化学計算が扱うマルチデーターミナ

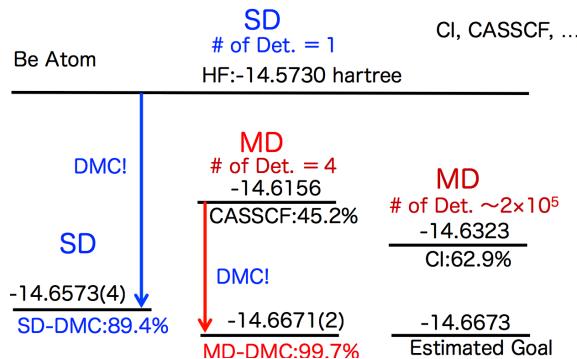


図 5.6 ベリリウム原子に対する基底状態計算。本郷研太氏の計算による。

ント数は、小規模分子対象なら数万程度は余裕で可能である事は感覚として覚えておくとよい)。4 項展開のマルチデターミナントを試行関数とした拡散モンテカルロ法計算は 99.7% の電子相関を記述する。節固定拡散モンテカルロ法が、振幅自由度についての修復は自動的に行う事を思い出すと、これは 4 項程度のマルチデターミナント展開で、節自由度は佳く修復される事を暗示している。MD-SCF では、展開項の全てで節と振幅を両方補強しなければならず、それでも 63% しか記述出来ない事と対照的である。此の結果は、MD-SCF での膨大な展開項の殆どが振幅補強に廻っている事を示唆している。

5.3 電子ガスを基に構築した相関汎関数

§1.3.3 に概説した密度汎関数理論には、交換相関ポテンシャルが現れた (\rightarrow §1.2.4)。系の多体相関は、系の詳細を反映するものと素朴には期待されるが、基本変数を波動関数ではなく電荷密度 $n(\vec{r})$ にとると系の詳細に依らず、相互作用の種類 (今の場合、電子間のクーロン相互作用) のみで決まる普遍的汎関数で支配されるという非自明な事実が基礎づけられていた。交換相関ポテンシャル

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$$

の汎関数形は未知であるが、多体電子系における、少なくとも基底状態での電子相関の諸様相は、全て此の汎関数とこれを用いた一体形式の自己無撞着方程式に集約されるというのが密度汎関数理論が与える重要な帰結である。密度汎関数理論が現れる以前には想像し難い事であるが、改めて言い直せば、多体相関の諸問題は大方、交換相関汎関数の模索に傾注する事に集約されるという事をいっている。

$n(\vec{r})$ 依存の汎関数普遍性を背景に考えると、交換相関汎関数を見積もるのに、電子ガ

ス模型を用いるのは、そう外れてはいないと期待される⁵。交換相関のうち、交換部分は電子ガスのハートリー・フォック理論を元に見積もる事が出来るだろう。これは §1.2.4 の (1.19) 式に導入された \hat{V}_X を平面波軌道関数

$$\psi_j(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \cdot e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}} \quad (5.1)$$

で評価する事で得られる。但し、これをマジメに遂行するには、§1.2.5 に述べたように、軌道のインデックス j 毎に非局所積分を処理する必要があり実用上難儀する。そこで軌道依存性を適当に均らす近似を施すと

$$\bar{V}_X(\vec{r}) = -3 \left(\frac{3}{8\pi} n \right)^{1/3} \quad (5.2)$$

が得られる [8]。この n 依存性が非一様系でも実現されると期待して、

$$\bar{V}_X(\vec{r}) = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} n(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (5.3)$$

を非一様現実系の交換ポテンシャルに採用する処方をスレータの X α 法という（調整パラメタ α は 1~2/3 の間で調整して使われる）。元々、非局所で評価に難儀する交換ポテンシャルが (5.3) 式のように \vec{r} における情報だけで決まり「局所化」されたという事に注意したい。

一方、相関ポテンシャルを電子ガス模型に対する精密な数値計算から見積もる事を考える。この数値計算に拡散モンテカルロ法が用いられた。密度 n の電子ガスに対してはハートリー・フォック近似での基底エネルギー値が

$$\varepsilon_{\text{HF}}(r_s(n)) = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \text{ (Ry.)} \quad , \quad n = \left(\frac{4\pi}{3} r_s^3 a_B^3 \right)^{-1} \quad (5.4)$$

と解析的に得られる。一方、拡散モンテカルロ法による正確な基底エネルギー値を得て、そこからハートリー・フォック値を減じれば、相関エネルギー値 $E_C(n)$ が得られる。これを適当な解析関数で

$$E_C(n) = \sum_l c_l \cdot B_l(n) \quad (5.5)$$

とパラメetrizeしておけば、

$$\frac{\delta E_C[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \sim \frac{\partial E_C(n)}{\partial n} = \sum_l c_l \cdot \frac{\partial B_l(n)}{\partial n} \quad (5.6)$$

⁵ もちろん、 $n(\vec{r})$ の汎関数として普遍な汎関数系を持つのは §1.3.3- (1.36) 式の $F[n(\vec{r})]$ の部分であり、交換相関汎関数が普遍形を持つという事は主張されてない。

として相関汎関数が得られる。此の手の仕事は最初には 1980 年代に Ceperley と Alder が行った。後に Vosko, Wilk, Nusair (ナセア) らにより、より精密な計算でパラメetrize したもの^{*6}が知られており、此は 3 名の頭文字をとって VWN 相関汎関数と呼ばれる。

VWN 相関汎関数にスレータの交換汎関数 ($\alpha = 1$ としたもの) を組み合わせた

$$V_{\text{XC}}^{\text{S-VWN}}[n(\vec{r})] = V_{\text{X}}^{\text{Slater}}[n(\vec{r})] + V_{\text{C}}^{\text{VWN}}[n(\vec{r})]$$

を S-VWN 交換相関汎関数という。「S-VWN 交換相関汎関数を用いた DFT 計算」は、典型的な LDA 計算^{*7}である。

5.4 単純金属のバンド幅と電子相関

5.4.1 固体電子論における多体電子論の位置付け

物性物理学の教程は、固体物理学や固体電子論に範囲を限ってもトピックスが多様であり、どこに経糸を見出せばよいかが分かりづらい。以降、電子ガス系を基調としたトピックスを展開するが、その位置付け把握を兼ねて、最初に総論的視点から眺めておく。

物質の電子物性とは多体電子系の応答であり、まずは電子ガス模型で、その本質を描き出そうというのが自然な試みになろう。相互作用を考慮しない単純な電子ガス模型は、単純金属の比熱などを佳く説明し、交換効果という量子統計性の役割を浮き彫りにした [2]。次いで取り入れるべきは、電子間相互作用とイオンコアの影響（非一様性）である。非一様性を、まずは空芯ポテンシャルとして系の周期性としてのみ考慮すると、初等的なバンド理論が帰結され、物質の絶縁性・導電性が説明される [2]。これにより、金属電子、半導体電子といった物質中電子の描像が明確となる（電子構造という概念）。イオンコアと電子との動的な相互作用からは格子比熱などの各種フォノン物性が説明される [3, 2]。電子間相互作用については、まずはハートリー・フォック近似が出発点となるが、金属電子の場合、フェルミ面での有効質量が 0 と帰結されるため、更に進んで乱雑位相近似にて長距離遮蔽が取り入れられ、件の有効質量は有限値に戻る [3]。カスプ異常などの短距離相関は、さらに高次の梯子近似で考慮される [4]。

電子間相互作用や電子格子相互作用の取扱いについては、場の演算子による摂動理論が佳く発展したが [5]、現代的には密度汎関数法が非常に洗練されたやり方で此をカバーする [13]。そこでは、「1/非一様系における電子系の相互作用の様相は、交換相関汎関数の知識に集約され」、「2/その基本量である電荷密度は、この汎関数の下での一体形式を解く

^{*6} これは (5.5) 式とは違って、パデ近似で有理関数によってパラメetrize されている。

^{*7} Local Density Approximation/局所密度近似。

事で得られる」という事が基礎づけられる。但し、交換相関汎関数を具体的に構築する処方箋はなく、電子ガスやモデル分子の知識を用いて近似的に構築されたものが供される。交換相関汎関数は、密度汎関数法の定式化に現れる普遍汎関数の一部をなすが、普遍汎関数は、その名の通り、系の非一様性の状況に依らず（すなわち、どのようなイオンコアが、どのような構造を組んでいるかといった状況に依らず）、粒子間相互作用のみによる普遍的なものである。

一様電子ガスにおける電子間相互作用、特に、その平均場を超えた高次効果である電子相関の様相は、多体摂動法の適用で相当の知見が蓄積されているが、筆者が主務とする拡散モンテカルロ法 [9, 2] は、数値的厳密解法として成功を収めており、80年代には、その高精度数値計算の結果を基に交換相関汎関数が提供されている [7]。現在、LDA として知られているものが、これに当たるが、LDA が開発者の予想を超えて、広範な物質系の基礎物性を高い定量性で記述する事は、上記の「電子ガスで見積もる」という出発点を支持するものである。

5.4.2 ナトリウム固体のバンド幅

ナトリウム固体のバンド幅の問題は、電子相関を扱う関する各種理論手法の比較を論じる上で非常に佳い題材となっている。

単純金属の価電子は電子ガスでよく記述出来ると期待される。価電子の分散関係は、したがって、自由電子近似 (NFE 近似) での $\varepsilon(\vec{p}) = |\vec{p}|^2/2$ で模型化され、実際、実験でも、ほぼ放物線型の分散関係が得られている。フェルミエネルギー値

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2} p_F^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\alpha r_s} \right)^2 \quad (5.7)$$

は、価電子が属するエネルギー-band のバンド幅に対応する。単純金属の典型例としてナトリウム固体を探ると、その r_s は 3.94 となり、NFE 近似でのバンド幅は 3.23 eV 程度となる。一方、ナトリウム固体の光電子分光実験 ([10, 11]) では 2.5~2.65 eV 程度の値を与える。これは NFE で取り込まれていない電子間相互作用がバンド幅を縮小させると解釈されて一連の研究が進展した。

電子間相互作用によるバンド幅の変化を調べるには、準粒子スペクトルを自己エネルギーから評価して、分散関係がどう変化するかを知ればよい。ハートリー・フォック近似の範囲では、自己エネルギーは

$$\Sigma^{\text{HF}}(p) = -\frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{\alpha \cdot r_s} \left[1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right] , \quad x := \frac{p}{p_F} \quad (5.8)$$

と得られ、したがって分散関係は

$$\varepsilon(p) = \frac{1}{2}p^2 - \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{\alpha r_s} \left[1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right] \quad (5.9)$$

となる。この帰結はアシュクロフト・マーミンの17章にも初等的に導出されていて、分散関係のプロットが同書の図17.1に与えられている。バンド幅は2.33倍拡がり、これは交換効果がバンド幅を拡げたと解釈出来る。但し、(5.9)の傾き

$$\frac{m}{m^*(k)} \propto \frac{\partial E_k}{\partial k} \quad (5.10)$$

は有効質量 m^* を与え、右辺はフェルミ面で発散するので、伝導に与するフェルミ面近傍の価電子は有効質量が0であるという事を帰結する。これは更に電子比熱

$$C_v^{\text{HF}}(T) \propto -\frac{T}{\ln T} \quad (5.11)$$

を与えるので、実測される T -linearな電子比熱と齟齬を来たし、ハートリー・フォック近似が不十分である事を示唆する。

RPAによって電子相関を取り込んでいくと、有効質量は

$$\frac{m^*}{m} = 1 + 0.083 \cdot r_s \ln r_s + O(r_s) \quad (5.12)$$

となる[12]。交換効果のみの評価(HF)が m^* を0にするのに対し、RPAの範囲では「相関効果が、これを有限値に戻す」という結果になる。 m^* が有限値となる事で、準粒子は重くなりバンド幅はハートリー・フォックよりは縮む。また、ナトリウムの $r_s=3.94$ では、 $m^*/m > 1$ でありNFE近似よりもバンド幅が縮まっていると解釈される。尚、RPAを超えた多体電子摂動論の扱いを行うと、「RPAでの m^* は重めに見積もりすぎ」である事が知られている。したがって、RPAを超えた多体電子論の運用では、バンド幅がRPAより拡がるだろうが、それがNFE近似よりも狭い範囲に留まるかどうかに興味がある。

尚、ゲルマン・ブリュックナーの理論が出て来たので、電子ガス系の基底エネルギーに関する表式を表記しておく：

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{HF}} + \varepsilon_c \quad (5.13)$$

として、エネルギーをリドベルグ単位で書くと、

$$\varepsilon_{\text{HF}} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \quad (5.14)$$

で r_s 逆自乗の項が運動エネルギー、逆べき乗が交換エネルギーに対応する。電子相関による寄与 ε_c は、ゲルマン・ブリュックナーのRPAの範囲では

$$\varepsilon_c^{\text{RPA}} = 0.0622 \ln r_s - 0.142 + O(r_s) \quad (5.15)$$

で、更に二次の交換項が $\delta\varepsilon=+0.046$ を与え（ハートリー・フォックによる交換寄与を逆符号で押し戻してある事に注意。相関を取り込めば、交換も呼応して修正を受ける）、有名な表式

$$\varepsilon^{\text{GB}} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + 0.0622 \ln r_s - 0.096 + O(r_s) \quad (5.16)$$

を得る。更に正確に評価した最新の結果は、初期の数値計算上の過失などが修正され、

$$\begin{aligned} \varepsilon_c = & 0.0622 \ln r_s - 0.0938 - 0.0184 \cdot r_s \ln r_s - 0.020 \cdot r_s \\ & + O(r_s^2 \ln r_s, r_s^2) \end{aligned} \quad (5.17)$$

となっている。

ハートリー・フォックの交換効果はバンド幅を拡がりすぎに評価し、相関効果は、これを狭める方向に戻す働きがある事が分かったが、此の結果、全体として NFE 近似よりも狭いバンド幅が帰結されるかは多体電子論コミュニティでの大きな問題とされてきた。まず非一様効果を考慮する LDA 計算では、報告にもよるが大方、NFE 近似の程度であり、光電子分光の 20% もの縮小は再現しない。LDA によるコーン・シャム軌道を用いた G (グリーン関数) による GW 近似を行って電子相関の効果を或る程度まで取り入れる事が出来るが、初期の GW 近似による計算 [NOR87] は、バンド幅縮小をよく再現し、RPA の段階で 5~10%、RPA を超えた高次の効果により 20% の縮小が得られると報告された。「電子相関は裸のバンド幅を狭める」という事で、冒頭の光電子分光実験は此を見事に捉えた実験という話に収まりかけたが、多体電子論で確立されている知見として、RPA での m^* は重めに見積もりすぎという事が知られているので、RPA を超えて、更に RPA よりもバンド幅が狭まるという報告を疑問視する指摘が為された。多体電子論の立場から非自己無撞着 GW の欠陥が指摘され (MAH89[13], YAS99[14])、GW 近似を G_0W_0 から更に自己無撞着に運用したり、あるいは GWT のバーテックス補正を加えていくと、バンド幅は拡がっていき、生のバンド幅よりも拡大するという報告がカリウム固体 [15] やナトリウム固体 [16] についてなされている。

現実物質系の r_s は、そもそも RPA を正当化しない領域にあるという問題がある。これについては DMC 計算が説得力のある解答を与えるツールであるが、今のところ、バンド幅が拡がる事を支持する結果しか得られていない (Diamond-DMC[17], HEG-VMC[18])。また、ダイアグラム法の運用では、交換と相関とのバランスを保持しながら次数を上げていく事が肝要で、バンド幅に対しては交換と相関が逆方向に利くため、特に此が重要である。RPA では、直接項のみを無限次まで取り込んだ結果、相関効果を過剰評価した。より精密な評価では、したがって、直接項と交換項の相殺を注意深く取り扱うことが肝要となる。これについては日本の研究者が精細な運用をおこなっているが、

(YAS99[14], TAK01[19])、同じく、電子相関はバンド幅を拡げるという結論を得ている。光電子分光で観測される 20% ものバンド幅縮小は、それでは一体何が原因なのかという議論については省略する [21]。

5.4.3 中間領域記述

電子相関の様相は、平均電子間距離 r_s で大きく変化する。運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーは夫々、 r_s の 2 次および 1 次にスケールするので、 r_s の大きい範囲で電子間相互作用の効果が大きくなる。 r_s の小さい濃度の高い領域では、電子間相互作用はよく遮蔽され、一体描像が佳く成り立つと期待される。そこではハートリー・フォック → RPA → … という摂動法が正当化され、これにより評価された分極関数からはスクリーニングとプラズマ振動が導かれた（ボーム・パインズの理論）。相互作用の長距離性はプラズマ振動として高エネルギーの集団励起に集約され、低エネルギー励起からは長距離性が抜かれて遮蔽で短距離化された湯川型の相互作用をするという準粒子描像となる（ヒッグス機構との関係）。RPA で評価される対分布関数は、 r_s が大きくなると原点近傍の短距離領域で負値を与え、理論の正当性が拙くなってくる事を示唆する。遮蔽により局所性がよくなるので、DFT における局所密度近似も r_s の小さい範囲で正当化される。

逆に r_s が十分大きいとウィグナー結晶化が予言されたりするが ($r_s \sim 6$ 以上)、一般論として強結合極限では、理想化された模型化がまた正当化され、逆に扱いやすいものである。往々にして我々の置かれる現実は、中間領域であり、電子相関の問題の場合では r_s の範囲は 2~6 である。モンテカルロ法が基礎を置く変分法は、こうした中間領域記述に適した手法である。それは、記述したい多体相関の有り様を多体波動関数の試行型としてフレキシブルに設定し変分的に最適化するというシンプルな形式を探るからである。

尚、摂動アプローチが困難な中間領域への戦略としては、物性 II などに論じられているポーラロン問題の記述が興味深い。「非摂動的領域を攻める」という文言は強相関系などでもよく現れるが、大概は強結合極限領域へのアプローチであり、そこでは別の展開パラメタによる摂動が成り立つ。一番厄介なのは中間領域である。ポーラロン問題では、摂動法の他に、中間結合法と呼ばれた正準変換による変数消去の方法、それからファインマンによる変分法が並立して述べられている。

尚、摂動展開ベースの理論との相補性についてコメントしておく。ダイアグラム法などの手法では、どこかで適当に妥協して切断した近似を採用せざるえない。そうすると、弱結合領域と強結合領域は、元来連続に繋がる場合においても、不連続に繋がってしまい相転移が帰結される事となる。（大概、2 次転移）。摂動展開ベースで帰結された相転移

は、したがって、あまり説得力がないという事は、多体摂動論の研究者業界ではよく知られた感覚である^{*8}。例えば、ポーラロンの局在・非局在に関する理論では、摂動理論などでは、弱結合と強結合がつながらず、局在・非局在「転移」が帰結されるが、転移なのかクロスオーバなのかというのは、フレーリッヒ・ポーラロン、フレンケル・ポーラロンといったモデル建てにもよってしまう。ところが、ファインマンの経路積分など中間結合の適切な扱いをすると、強結合/弱結合の両領域は連続につながり転移はないという帰結になる。尚、このクロスオーバーが与える描像は「束縛電子は動いている」というものである： $M/m \sim 1$ で互いに互いの廻りをグルグル回っている粒子は、連続的に $M/m \rightarrow \infty$ に移行すると、重くなつて静止したイオン周りを電子がグルグル回るという状況に移行する。電子はイオン芯近傍から離脱は出来ず束縛されているが電子自身は運動を継続しているというのは教訓的である。弱結合/強結合の両極限からモデルを立てて議論するという通常のやり方で、束縛極限で電子は止まるという頭でモデル設定すると、このような連続移行は記述されず、相転移という帰結になってしまう。

^{*8} これをバックアップするべく DMC 計算をして欲しいという依頼もある。

参考文献

- [1] 金森・川村・米沢・寺倉共著, 「固体 - 構造と物性 (現代物理学叢書)」, 岩波書店 (2001/03), ISBN-10: 4000067559. § 5.1 (寺倉清之著)
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Thomson leaning (1976).
- [3] D. Pines: "Elementary Excitations in Solids" (Westview Press, 1999).
- [4] A. Isihara: "Electron Liquids" (Springer, 1993).
- [5] A.A. Abrikosov, L.P. Gor'kov, and I.E. Dzyaloshinski : "Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics" (Pergamon, 1965).
- [6] R.M. Martin : "Electronic Structure" (Cambridge University Press, 2004).
- [7] D.M. Ceperley and B.J. Alder : Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [8] 前園涼 : 固体物理 **39**, 779 (2004).
- [9] W.M.C. Foulkes, R.Q. Hood, and R.J. Needs : Phys. Rev. B **60** (1999) 4558.
- [10] E. Jensen and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **55**, 1912 (1985).
- [11] I. Lyo and E.W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **60**, 1558 (1988).
- [12] M. Gell-Mann, Physical Review **106**, 369 (1957)
- [13] G. D. Mahan and B. E. Sernelius, Phys. Rev. Lett. **62**, 2718 (1989).
- [14] H. Yasuhara, S. Yoshinaga, and M. Higuchi, Phys. Rev. Lett. **83**, 3250 (1999);
M. Higuchi, S. Yoshinaga, and H. Yasuhara, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3473 (1999);
T. Ishihara, H. Yamagami, and H. Yasuhara, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3613 (2001).
- [15] A. Schindlmayr, T. J. Pollehn and R. W. Godby, Phys. Rev. B **58**, 12684 (1998).
- [16] W. Ku, A. G. Eguiluz, and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **85**, 2410 (2000).
- [17] M. D. Towler, R. Q. Hood, R. J. Needs, Phys. Rev. B **62** 2336 (2000).
- [18] M. Vogt, private communication.
- [19] Y. Takada, Phys. Rev. Lett. 87, 226402 (2001).
- [20] 高田康民 (著) 「多体問題」、朝倉書店。
- [21] 高田康民 (著) 「多体問題特論」、朝倉書店。

第6章

密度汎関数法の要諦

6.1 密度汎関数法の要諦

6.1.1 密度汎関数法の原理

電荷密度 $n(\vec{r})$ を持つ系に外部からの静電ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ が印加されるとして、系の基底状態エネルギー E_{GS} は、

$$\begin{aligned} E_{\text{GS}} = & (\text{相互作用する電子系固有のエネルギー}) \\ & + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (6.1)$$

となる。「(相互作用する電子系固有のエネルギー)」の部分を F と書くと、これは多体電子系の基本量たる多体波動関数 $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ により、

$$\begin{aligned} E_{\text{GS}}[\Psi_{\text{interacting}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] \\ = F[\Psi_{\text{interacting}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (6.2)$$

となるだろう。後の便宜のため、多体波動関数には「相互作用系の」という意味を込めて「interacting」という添え字を付した。此処で以下のような基礎付けが確立している：

- 1) (6.2) 式の F は電荷密度 $n(\vec{r})$ の汎関数 $F[n(\vec{r})]$ と表現する事が出来る（そういう表現が存在する）。
- 2) $F[n(\vec{r})]$ の $n(\vec{r})$ への依存性は特定の系に依らず普遍的。
- 3) 系の厳密な基底状態エネルギーは、

$$E_{\text{GS}}[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \quad (6.3)$$

を $n(\vec{r})$ に関して最小化する事で与えられる。

まず上記から (6.2) 式は

$$\begin{aligned} E_{\text{GS}} [\Psi_{\text{interacting}} (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] &= F [n (\vec{r})] + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}} (\vec{r}) \cdot n (\vec{r}) \\ &= E_{\text{GS}} [n (\vec{r})] \end{aligned} \quad (6.4)$$

となり結局、密度 $n (\vec{r})$ だけで記述出来る事になる。つまり基底状態のエネルギーについては $3N$ 次元の複素関数 $\Psi (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ではなく、3 次元空間中の実関数 $n (\vec{r})$ を基本量として把握可能と主張している事に注意したい。量子力学の記述において、複素関数による記述、すなわち位相自由度の存在は極めて根本的であるが、相互作用する電子系の基底エネルギーに限っては一般的に実関数を基本量に書けるという事を主張している。上記基礎付けが提示された 1960 年代までは予期し難かった主張であろう。こうした基礎付けは極めて数学的に証明される（背理法などが駆使される）。

$F [n (\vec{r})]$ がユニバーサルであるという事も驚きに値する。普通に考えれば電子の相互作用の有り様というのは金属結合、絶縁体の共有結合、分子間力 etc. と多種多様で、それぞれ系個別の多体シュレーディンガ方程式を解いて $\Psi_{\text{interacting}} (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ を得、 $F [\Psi_{\text{interacting}} (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)]$ には $\Psi_{\text{interacting}}$ を通じて多様性が反映されると考えるのが自然な考え方である。ところが上記が主張するのは、「 $F [\Psi_{\text{interacting}} (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)]$ で見れば、そういう多様性は見られようが ($F [\Psi]$ の汎関数形は多様だろうが)、 $F [n (\vec{r})]$ の依存性で見ると多様性は消え、相互作用する粒子が電子であれば、どのような系でも普遍的な形をとる」と言っているわけである。最後の 3 つ目の主張は、後で大変使い勝手のある定理として活躍する。

上記 (1)~(3) の主張に名前がついていれば便利であるが、歴史的に込み入っているので、まとめて「密度汎関数理論」と呼ぶ事にする。ホーエンベルクとコーン（いずれも人名；P. Hohenberg, W. Kohn）による「ホーエンベルク・コーンの定理」というのが 1964 年に発表され、それが大方、密度汎関数理論 (DFT/Density Functional Theory) の基礎となるが、その後、レビ (M. Levy) やシャム (L. Sham) などの貢献や寄与もあわさり、現代的には上記のような主張に集約され得る。

6.1.2 コーン・シャムの着想

前節の話を踏まえると、「 $n (\vec{r})$ が決まる上で背後に $\Psi (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ があったかどうか知らんが、 $n (\vec{r})$ さえあれば基底状態計算は決まるのだから、多体波動関数を考察から排除しても宜しかろう」という事になる。この考察を更に一步進めて、「今、自然の現実としては難しい相互作用の支配方程式で物事が決まり、それを記述する $\Psi_{\text{interacting}} (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ から $n (\vec{r})$ が決まっているのかも知らんが、 $E_{\text{GS}} [n (\vec{r})]$ が $n (\vec{r})$ のみからユニバーサルに

決まっているのであれば、(考察対象の) 相互作用系の $n(\vec{r})$ と全く同一の $n(\vec{r})$ を与える、より簡単な問題を解く事で $n(\vec{r})$ を得、そこから $E_{\text{GS}}[n(\vec{r})]$ を求めても結果は同じである」となる。ならば相互作用系の $n(\vec{r})$ と同一の密度分布を

$$n(\vec{r}) = \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (6.5)$$

と与えるような、相互作用のない仮想的な一体問題（実効的なポテンシャル $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ を受けて個別独立に運動する電子の問題）

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \cdot \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}) \quad (6.6)$$

を考えて（これなら簡単に解ける）、それを解く話に問題を置き換えてしまえば宜しかろうという着想に至る。とはいえた「 $\Psi_{\text{interacting}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ が解けないと $n(\vec{r})$ は解らないわけで、 $n(\vec{r})$ が解らないうちから、此と同一の密度分布を与える一体問題など、どうやって準備するのか？」という疑問に陥るが、此処に前節の(3)の話が威力を発揮する。曰く「 $\Psi_{\text{interacting}}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ を解かずとも、 $E_{\text{GS}}[n(\vec{r})]$ の汎関数形を与える事が出来るのであれば、それを最小にする $n(\vec{r})$ を模索する事で $n(\vec{r})$ を得る事が出来る」。今、(6.5)のように $n(\vec{r})$ を表現する事にしたのだから（この設定で特に一般性は失っていない）、 $E_{\text{GS}}[n(\vec{r})] = E_{\text{GS}}[\{\psi_j(\vec{r})\}]$ を最小化するように物事を決定してやれば、それで問題が解けた事になるというのがコーン・シャムの枠組みである。 $E_{\text{GS}}[n(\vec{r})]$ の汎関数形や、(6.6)に導入した実効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ も未定要素であるが、上記の指針によって、その形が限定されていく。尚、ここで一体軌道関数（コーン・シャム軌道）が登場しているが、此は $n(\vec{r})$ を(6.5)のように表現するためだけに導入された（極めて数理便宜的）という事に再度注意しておく。

6.1.3 コーン・シャム方程式

§6.1.1 の(6.4)式に記した密度汎関数

$$E_{\text{GS}}[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \quad (6.7)$$

において、普遍汎関数 $F[n(\vec{r})]$ を具体的に

$$F[n(\vec{r})] = E_{\text{H}} + (\text{其れ以外の部分}) \quad (6.8)$$

と置く。つまり $F[n(\vec{r})]$ に含まれる寄与のうち、素性の知れているハートリーポテンシャルによるエネルギー寄与

$$E_{\text{H}} = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = E_{\text{H}}[n(\vec{r})] \quad (6.9)$$

を取り分けた。更に「其れ以外の部分」を

$$(\text{其れ以外の部分}) = \sum_{n=1}^N \int d\vec{r} \cdot \psi_j^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_j(\vec{r}) \right] + (\text{更に其れ以外の素性の知れぬ部分}) \quad (6.10)$$

と取り分ける。但し、ここに取り分けた形式的「運動エネルギー」

$$T_S = \sum_{j=1}^N \int d\vec{r} \cdot \psi_j^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_j(\vec{r}) \right] \quad (6.11)$$

は、運動エネルギー項と同じ形をしているが、 $\{\psi_j\}$ が (6.5) 式のように形式的に導入されるので、原則、物理的に運動エネルギーの意味を持つわけではない形式的な定義量である（此の部分が電子相関を一部含むという事に注意）。「更に素性の知れない部分」に E_{XC} と名前を付け、

$$F[n(\vec{r})] = T_S + E_H + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (6.12)$$

と書く。添え字 XC は「素性の知れない部分」に、量子多体効果たる交換効果・相関効果 (eXchange & Correlation) を押し込めたという事を意味する。

このような採り方（コーン・シャムの採り方）で、密度汎関数 $E_{GS}[n(\vec{r})]$ を最小化するように $n(\vec{r})$ を決めるという変分法を実行してやると、§6.1.2 で未定要素として導入した $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ が

$$v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (6.13)$$

の形に限定される [8]。そうすると、これを代入して参照系問題 (6.6) は

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right] \cdot \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}) \quad (6.14)$$

となる。形式としては、

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (6.15)$$

の関数形が与えられれば（※此処が重要。まだ与えていない事に注意）、此を解いて $n(\vec{r}) = \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2$ として系の電荷密度が決まる。この電荷密度を用いて $V_{XC}[n(\vec{r})]$ を構成し、再度、これを解くという手順を自己無撞着に繰り返して、この方程式の収束解

$$n(\vec{r}) = \sum_j \left| \psi_j^{(\infty)}(\vec{r}) \right|^2 \quad E_S = \sum_i \varepsilon_i^{(\infty)} \quad (6.16)$$

を得る事が出来る。この段階で E_S は参照系問題のエネルギーで元の問題のエネルギーとは言っていないことに注意せよ。

6.1.4 コーンシャム方程式を解いて得られる系のエネルギー

上記の収束解から元の問題のエネルギー値は以下のように構成される：まず T_S は参照系問題 (6.6) 式の運動エネルギー部分なので、参照系問題のエネルギー $E_S = \sum_i \varepsilon_i$ から、ポテンシャルの寄与を減じて

$$T_S = E_S - \int d\vec{r} \cdot v_{\text{eff}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r})$$

と求まる。 $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ に (6.13) を代入して

$$\begin{aligned} T_S &= \sum_i \varepsilon_i - \int d\vec{r} \cdot \left[v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right] \cdot n(\vec{r}) \\ &= \sum_i \varepsilon_i - \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) - \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &\quad - E_{\text{XC}}[n(\vec{r})] \end{aligned} \quad (6.17)$$

となるので、系の基底エネルギーは

$$\begin{aligned} E_{\text{GS}}[n(\vec{r})] &= T_S + \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{XC}}[n(\vec{r})] \\ &\quad + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \\ &= \left(\sum_i \varepsilon_i - \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \right. \\ &\quad \left. - \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - E_{\text{XC}}[n(\vec{r})] \right) \\ &\quad + \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{XC}}[n(\vec{r})] \\ &\quad + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \\ &= \sum_i \varepsilon_i \end{aligned} \quad (6.18)$$

となり、結局、(6.16) の E_S と一致する。

話が色々と溜まってきたので、ここで一旦まとめておく：

此処までのまとめ

- 甲、** 基底状態のエネルギーは密度の汎関数で $E_{\text{GS}}[n(\vec{r})]$ と書ける事が基礎づけられている（どう書けるかは言っていないが）。

- 乙、 多体波動関数を解く問題を扱わなくても、密度汎関数 $E_{\text{GS}}[n(\vec{r})]$ の $n(\vec{r})$ に関する変分法を実行すれば答に到達する事が出来る。
- 丙、 相互作用系で実現される密度を、等価に $n(\vec{r}) = \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2$ と与えるような相互作用なしの一体問題

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \cdot \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}) \quad (6.19)$$

が存在するとして、此を「 $E_{\text{GS}}[n(\vec{r})]$ の $n(\vec{r})$ に関する変分法」に乗せれば、相互作用系の問題を等価に解いた事に相当する。

- 丁、 密度汎関数を

$$\begin{aligned} E_{\text{GS}}[n(\vec{r})] &= T_{\text{S}} + \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{XC}}[n(\vec{r})] \\ &\quad + \int d\vec{r} \cdot v_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (6.20)$$

と形式的に切り分けたとき（単に素性のいい部分を取り分けて其れ以外を E_{XC} としただけなので一般性は失わない）、 $E_{\text{GS}}[n(\vec{r})]$ についての変分法の答から、(6.19) 式は

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right] \cdot \psi_i(\vec{r}) \\ = \varepsilon_i \cdot \psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (6.21)$$

となるので (v_{eff} の部分が定まり代入された)、上式を解けば相互作用系の問題が等価に解けた事になる（但し E_{XC} をどうやって与えるかは未だ言っていない）。

尚、丙で「... が存在するとして...」と述べているが、これがキチンと基礎づけられるのか？という点については、詳しく考えていくと注意が必要である [9]。詳しい議論は省略するが、「 v -表示可能性」、「 n -表示可能性」といった術語が関連する。

密度汎関数法の構成としては、まず §6.1.1 に述べた原理パートがあり（ホーエンベルク・コーンの話）、この原理をどう実装するかという事で §6.1.2 以降に述べた話した続いている。実用的にはコーン・シャムの枠組みが一番普及しているが、原理パートから派生する実装法についてはコーン・シャムだけではなく、他に色々な実装法が分派している。密度汎函數法の原理を知ったときに一番素朴な方策としては、「 $E_{\text{GS}}[n(\vec{r})]$ を $n(\vec{r})$ の汎関数として陽に得る事が出来れば」と考えるのが自然で、こうした方策にも試みがある [9]。

余談；形式的議論に関して

コーン・シャム方程式を導く過程を改めて眺め直してみると、極めて形式的に軌道やら一体固有値が導入される。導出過程を追うのに戸惑いを感じる向きもあるが、これは各々の設定に物理的意味やイメージを捉えにくいかからである。実際、そこに物理的な意味はなく、解く手順を第一義に考えて、数理的な便宜で、各種の量が導入されている。思い返せば、初等力学や初等電磁気学などには、数式にある種の「暖かみ」、即ち、物理的イメージを付随させやすいという側面があり、まだまだ取つきやすかったが、量子力学に至ると「位置 \vec{r} に電子を見出す確率が $|\psi(\vec{r})|^2$ と解釈される量」などとして波動関数 $\psi(\vec{r})$ が現れたりして、暖かみのある数式のみに慣れきった頭には若干、冷たさが身に沁みるようになる。理論も先に進めば進むほど、冷たいものが多くなるものである。ドロップアウトを避けるには、何処かの時点で「形式的議論」に慣れる頭に脱皮しておく事が必要である。物理的意味やイメージは重要であるが、それが付随しない推論過程というのも現代科学では頻出する。例えば代数学の入り口でやるような「慣れ親しんだ和や積の演算法則を、公理だけから形式論的に導く」といった話を一度フォローしておくのなどは佳い入り口である（そもそも中学で習った「負×負は正」というのは何故？）。例えば3次元ベクトルの外積は同じく3次元ベクトルなので、イメージとして掴みやすいが、4次元ベクトルの「外積」は、イメージではなく形式に基づいて拡張され、最早、同じ4次元ベクトルとは限らないから素朴なイメージは通用しない。どこかで形式論に移行しなければならない。イメージを想起しながら数式をフォローするのが有視界飛行であれば、形式論のフォローは計器飛行のようなものである（だから純粋数学者は厳密性を重要にする）。形式論に一旦慣れてしまえば、「一般性を失わないから此の様に置く。そして残りの部分を $\bigcirc \times$ と定義する」といった議論がこの先何度も戸惑いも怖さも感じなくなるはずであろう。「理論の冷たさ・暖かさ」とはいっても絶対的なものではなく、所詮は慣れである。理科系の素養を持った大人であれば共振回路はすっかりイメージとして定着しているだろうが、それは生まれ持った感覚では決して無く、何度も出て来る微分方程式への慣れによって定着した感覚であろう（中学生に共振回路を説明するのは難しい。読者自身も中学生の時にそのようなイメージは可能だっただろうか？）。無味乾燥なルールブックに見える現代数学書も、その「設計」には、泥臭いシナリオ建ての試行錯誤があり、シナリオ建てが想像出来るだけのイメージが其処にあるものだと聞く。

参考文献

- [1] A. ザボ、N. S. オストランド著、大野他訳、「新しい量子化学 電子構造の理論入門」(東京大学出版会)
- [2] 「量子モンテカルロ法による第一原理計算法」, 前園涼, 固体物理 **39**, 779-790 (2004)、アグネ技術センター.
- [3] ゴールド・トボチニク共著「計算物理学入門」(ピアソンエデュケーション)
- [4] 高柳和夫著、「原子分子物理学」(朝倉物理学大系 11、朝倉書店)
- [5] サウレス著「多体系の量子力学」(吉岡書店)
- [6] 科学朝日編、物理学の 20 世紀 (朝日選書 : 朝日新聞社)、§4 「量子力学による化学結合の解明」(藤永茂著)。
- [7] 牟田泰三著「電磁力学 (現代物理学叢書)」(岩波書店)。
- [8] 金森・川村・米沢・寺倉共著、「固体 - 構造と物性 (現代物理学叢書)」(岩波書店)
- [9] R.G. パール、W. ヤング共著「原子・分子の密度汎関数法」(シュプリンガーフェアラーク)。§7 は密度汎関数法の基礎について、特に詳しく議論されている。
- [10] アシュクロフト、マーミン著「固体物理の基礎」(物理学叢書、吉岡書店)
- [11] 津田・那須・藤森・白鳥、共著「電気伝導性酸化物」§4 (藤森淳著) (裳華房)。
- [12] 高田康民 (著)「多体問題」、§4、朝倉書店。
- [13] R. M. Martin, “Electronic Structure: Basis Theory and Practical Methods”, (Cambridge University Press (2004))。

付録 A

多体摂動論

A.1 線形応答理論

A.1.1 統計演算子とその運動

密度行列演算子

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z}$$

を用いて $\text{Tr} [\hat{\rho} \cdot \hat{B}]$ を評価する。ハミルトニアンの固有状態 $|m\rangle$ を用いた「演算子の行列表現」と採る事で、

$$\begin{aligned} \text{Tr} [\hat{\rho} \cdot \hat{B}] &= \sum_m \langle m | \left[\frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \cdot \hat{B} \right] |m\rangle \\ &= \sum_m \langle m | \left[\sum_l \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \sum_l |l\rangle \langle l| \hat{B} \right] |m\rangle \end{aligned}$$

などと赤字部分を挿入すると、

$$\begin{aligned} \text{Tr} [\hat{\rho} \cdot \hat{B}] &= \sum_m \langle m | \left[\sum_l \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \sum_l |l\rangle \langle l| \hat{B} \right] |m\rangle \\ &= \sum_{m,l} \frac{\langle m | l \rangle e^{-\beta E_l}}{Z} \langle l | \hat{B} |m\rangle \\ &= \sum_{m,l} \frac{\delta_{ml} e^{-\beta E_l}}{Z} \langle l | \hat{B} |m\rangle \\ &= \sum_m \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle m | \hat{B} |m\rangle \end{aligned}$$

となるから、ボルツマン因子 $P_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z}$ を重みとした量子統計力学的平均を与える事がわかる。

$$\hat{\rho} = \sum_{m,l} |l\rangle \langle l| \hat{\rho} |m\rangle \langle m|$$

において、 $|m\rangle$ はハミルトンの固有状態なので

$$\begin{aligned} \langle l | \hat{\rho} | m \rangle &= \langle l | \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} | m \rangle = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \delta_{lm} \\ \therefore \quad \hat{\rho} &= \sum_{m,l} |l\rangle \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \delta_{lm} \langle m| = \sum_m \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} |m\rangle \langle m| \end{aligned}$$

と書ける。

状態 $|m\rangle$ の時間発展は、

$$i\hbar \frac{d}{dt} |m(t)\rangle = \hat{H} |m(t)\rangle$$

となるから、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} \left[|m\rangle \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle m| \right] \\ &= \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \left[i\hbar \frac{d|m\rangle}{dt} \langle m| + |m\rangle i\hbar \frac{d\langle m|}{dt} \right] \\ &= \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \left[\hat{H} |m\rangle \langle m| - |m\rangle \hat{H} \langle m| \right] \end{aligned}$$

ここで赤字部分については、ハミルトニアンの固有値なので $\hat{H} \langle m| = \langle m| \hat{H}$ とできて、そうすると、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) &= \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \left[\hat{H} |m\rangle \langle m| - |m\rangle \langle m| \hat{H} \right] \\ &= \left[\hat{H} |m\rangle \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle m| - |m\rangle \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle m| \hat{H} \right] \\ &= \left[\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} \right] = \left[\hat{H}, \hat{\rho} \right] \end{aligned}$$

となる。密度行列演算子に関する時間発展方程式

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \tag{A.1}$$

をノイマン方程式と呼ぶ。

A.1.2 久保公式

外場の摂動を加えた場合のハミルトニアンを、

$$H = H_0 + H' (t)$$

と書き、これに対しての応答を

$$\rho = \rho_0 + \rho' (t)$$

とおく。(A.1) に代入すると、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} (\rho_0 + \rho') &= [(H_0 + H'), (\rho_0 + \rho')] \\ &= [H_0, (\rho_0 + \rho')] + [H', (\rho_0 + \rho')] \\ &= [H_0, \rho_0] + [H_0, \rho'] + [H', (\rho_0 + \rho')] \end{aligned}$$

となるが、青字部分は非摂動状態に関する等式で辺々うち消して、赤字は線形近似を超えた高次になるので落として、

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho' = [H_0, \rho'] + [H', \rho_0] \quad (\text{A.2})$$

が線形応答部分の支配方程式となる。

此処で右辺第 1 項 $[H_0, \rho']$ については、ハイゼンベルクの運動方程式の下りを思い出せば、

$$\bar{\rho}' (t) = \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \rho' (0) \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t \right]$$

が

$$i\hbar \frac{d}{dt} \bar{\rho}' = [H_0, \rho']$$

を満たす事が目の子でわかる。そこで、(A.2) の解を

$$\rho' (t) = \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t \right] F(t) \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \quad (\text{A.3})$$

の形に採ってみると、 $i\hbar \frac{d}{dt} \rho'$ の時間微分を部分的に適用させた時、

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho' = \cdots + \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \left\{ i\hbar \frac{dF(t)}{dt} \right\} \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t \right] + \cdots$$

以外の項については $[H_0, \rho']$ となるから、

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho' = [H_0, \rho'(t)] + \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \left\{ i\hbar \frac{dF(t)}{dt} \right\} \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t \right]$$

となる。これを (A.2) の右辺と等置して、

$$[H_0, \rho'(t)] + \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \left\{ i\hbar \frac{dF(t)}{dt} \right\} \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \stackrel{!}{=} [H_0, \rho'] + [H', \rho_0]$$

$$\therefore \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \left\{ i\hbar \frac{dF(t)}{dt} \right\} \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \stackrel{!}{=} [H', \rho_0]$$

$$\therefore i\hbar \frac{dF(t)}{dt} \stackrel{!}{=} \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t \right] [H', \rho_0] \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t \right]$$

となり、

$$F(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t' \right] [H', \rho_0] \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t' \right]$$

を得る。

今、摂動の形として

$$H'(t) = -\hat{A}h(t)$$

をとると、

$$F(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t' \right] [-\hat{A}h(t), \rho_0] \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t' \right]$$

となるが、これを (A.3) に代入して、

$$\begin{aligned} \rho'(t) &= \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \times \\ &\quad \frac{-1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t' \right] [\hat{A}h(t'), \rho_0] \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t' \right] \\ &\quad \times \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \\ &= \frac{-1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} (t-t') \right] [\hat{A}h(t'), \rho_0] \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} (t-t') \right] \end{aligned}$$

となる。上式の交換関係において $\rho_0 H_0$ の幕関数なので、 $\exp [\pm i \frac{H_0}{\hbar} s]$ ($s = t, t'$) は ρ_0 をすり抜けて \hat{A} にのみ掛かるので、ハイゼンベルグ表示を使って $\hat{A}_H(t)$ を

$$\hat{A}_H(t) =: \exp \left[-i \frac{H_0}{\hbar} t \right] \hat{A} \exp \left[+i \frac{H_0}{\hbar} t \right]$$

と定義すれば、結局 (A.2) の解として、

$$\rho' (t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left[\hat{A}_H (t' - t) h(t') , \rho_0 \right]$$

を得る。

A.1.3 久保公式と 2 時間 Green 関数

先程の結果を利用すれば、物理量 B の平均値は

$$\begin{aligned} \langle B \rangle_{(t)} &= Tr[\hat{B}\hat{\rho}(t)] \\ &= Tr[\hat{B}\hat{\rho}_0] + Tr[\hat{B}\hat{\rho}'] \\ &= Tr[\hat{B}\hat{\rho}_0] + \frac{i}{\hbar} Tr \left[\hat{B} \int_{-\infty}^t dt' \left[\hat{A}_H (t' - t) h(t') , \rho_0 \right] \right] \\ &= \langle B \rangle_0 + \int_{-\infty}^t dt' \frac{i}{\hbar} Tr \left\{ \hat{B} \left[\hat{A}_H (t' - t) , \rho_0 \right] \right\} h(t') \\ &= \langle B \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \cdot \frac{i}{\hbar} Tr \left\{ \hat{B} \left[\hat{A}_H (t' - t) , \rho_0 \right] \right\} h(t') \theta(t - t') \\ &= \langle B \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} dt' K_{BA}(t - t') h(t') \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

と書ける。ただし、

$$K_{BA}(t - t') =: \frac{i}{\hbar} \color{red} Tr \left\{ \hat{B} \left[\hat{A}_H (t' - t) , \rho_0 \right] \right\} \theta(t - t')$$

とした。 $Tr[\hat{A}\hat{B}\hat{C}] = Tr[\hat{B}\hat{C}\hat{A}]$ などを利用すれば、

$$Tr \left\{ \hat{B} \left[\hat{A}_H (t' - t) , \rho_0 \right] \right\} = Tr \left\{ \hat{B} \hat{A}_H (t' - t) \rho_0 - \hat{B} \color{red} \hat{\rho}_0 \hat{A}_H (t' - t) \right\}$$

として赤字部分を末尾に揃えることで、

$$\begin{aligned} Tr \left\{ \hat{B} \left[\hat{A}_H (t' - t) , \rho_0 \right] \right\} &= Tr \left\{ \hat{B} \hat{A}_H (t' - t) \rho_0 - \hat{A}_H (t' - t) \color{red} \hat{B} \color{red} \hat{\rho}_0 \right\} \\ &= Tr \left\{ \left(\hat{B} \hat{A}_H (t' - t) - \hat{A}_H (t' - t) \color{red} \hat{B} \right) \color{red} \hat{\rho}_0 \right\} \end{aligned}$$

とでき、更に

$$\begin{aligned} BA_H(t' - t) &= \hat{B} \cdot e^{+iH_0(t' - t)} \hat{A} e^{-iH_0(t' - t)} \\ &= \hat{B} \cdot \color{blue} e^{+iH_0 t'} e^{-iH_0 t} \hat{A} e^{-iH_0 t'} \color{red} e^{+iH_0 t} \\ &=: \color{red} e^{+iH_0 t} \hat{B} \cdot \color{blue} e^{-iH_0 t} e^{+iH_0 t'} \hat{A} e^{-iH_0 t'} \\ &= \hat{B}_H(t) \hat{A}_H(t') \end{aligned}$$

と出来る事などから（赤字部分はトレース内でサイクリックに前に持ってきて、青字部分は交換可能なので順序を入れ替えた）、

$$\begin{aligned} Tr \left\{ \hat{B} \left[\hat{A}_H(t' - t), \rho_0 \right] \right\} &= Tr \left\{ \left(\hat{B} \hat{A}_H(t' - t) - \hat{A}_H(t' - t) \hat{B} \right) \rho_0 \right\} \\ &= Tr \left\{ \left(\hat{B}_H(t) \hat{A}_H(t') - \hat{A}_H(t') \hat{B}_H(t) \right) \rho_0 \right\} \\ &= Tr \left\{ \left[\hat{B}_H(t), \hat{A}_H(t') \right] \rho_0 \right\} \end{aligned}$$

と出来る。したがって、

$$\begin{aligned} K_{BA}(t - t') &= \frac{i}{\hbar} Tr \left\{ \hat{B} \left[\hat{A}_H(t' - t), \rho_0 \right] \right\} \theta(t - t') \\ &= \frac{i}{\hbar} Tr \left\{ \left[\hat{B}_H(t), \hat{A}_H(t') \right] \rho_0 \right\} \theta(t - t') \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{B}_H(t), \hat{A}_H(t') \right] \right\rangle_0 \end{aligned}$$

となる。

再度まとめると、外場による $\langle B \rangle(t)$ の変動部分 $\langle \tilde{B} \rangle(t)$ は、線形応答の範囲内で

$$\begin{aligned} \langle \tilde{B} \rangle(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt' K_{BA}(t - t') h(t') \\ K_{BA}(t - t') &= \frac{i}{\hbar} \langle [B_H(t), A_H(t')] \rangle_0 \theta(t - t') \end{aligned}$$

となる。 $K_{BA}(t - t')$ を2時間グリーン関数と云う。

A.1.4 Lehmann 展開

久保公式より

$$\langle \tilde{B} \rangle(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' K_{BA}(t - t') h(t')$$

であったが、コンボレーションの形であるから、Fourier 変換では

$$B(\omega) = K_{BA}(\omega) h(\omega)$$

積の形となる。 $K_{BA}(t)$ のフーリエ変換

$$K_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot \exp[i\omega t] \cdot K_{BA}(t)$$

を具体的に評価する。このコンベンションでは

$$K_{BA}(t) \sim \exp[-i\omega t]$$

となるが、因果律を「時刻 $t = -\infty$ (十分過去)において $K_{BA}(t)$ が収束する」としてインポーズする ($t = +\infty$ 側はステップ関数を導入した経緯を思い出せば、実際には積分範囲は「 t まで」で形式的で収束を心配する必要がない)。

$$\begin{aligned} K_{BA}(t) &\sim \exp[-i\omega t] \exp[\delta t] \\ &= \exp[-i(\omega + i\delta)t] \end{aligned}$$

となっていればよく、 $\omega \rightarrow \omega + i\delta$ として因果律を表現する。そうするとステップ関数を外すことで、

$$\begin{aligned} K_{BA}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i(\omega + i\delta)t] K_{BA}(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt \exp[i(\omega + i\delta)t] \langle [B_H(t), A_H(0)] \rangle_0 \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt \exp[i(\omega + i\delta)t] \frac{1}{Z_0} \sum_n \langle n | \exp[-\beta \hat{H}_0] (B(t)A - AB(t)) | n \rangle \end{aligned}$$

ここで総和について、

$$\begin{aligned} \sum_n \langle n | \exp[-\beta \hat{H}_0] (B(t)A - AB(t)) | n \rangle &= \sum_n \exp[-\beta E_n] \langle n | (B(t)A - AB(t)) | n \rangle \\ &= \sum_{n,m} \exp[-\beta E_n] \langle n | B(t) | m \rangle \langle m | A | n \rangle \\ &\quad - \sum_{n,m} \exp[-\beta E_n] \langle n | A | m \rangle \langle m | B(t) | n \rangle \\ &= \sum_{n,m} \exp[-\beta E_n] \langle n | \exp\left[i \frac{H_0}{\hbar} t\right] B \exp\left[-i \frac{H_0}{\hbar} t\right] | m \rangle \langle m | A | n \rangle \\ &\quad - \sum_{n,m} \exp[-\beta E_n] \langle n | A | m \rangle \langle m | \exp\left[i \frac{H_0}{\hbar} t\right] B \exp\left[-i \frac{H_0}{\hbar} t\right] | n \rangle \\ &= \sum_{n,m} \exp[-\beta E_n] \exp\left[i \frac{E_n - E_m}{\hbar} t\right] \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle \\ &\quad - \sum_{n,m} \exp[-\beta E_n] \exp\left[i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t\right] \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle \end{aligned}$$

第2項について、 n と m を入れ替えると

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{n,m} \exp[-\beta E_n] \exp \left[i \frac{E_n - E_m}{\hbar} t \right] \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle \\
 &\quad - \sum_{n,m} \exp[-\beta E_m] \exp \left[i \frac{E_n - E_m}{\hbar} t \right] \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle \\
 &= \sum_{n,m} \exp \left[i \frac{E_n - E_m}{\hbar} t \right] \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle (\exp[-\beta E_n] - \exp[-\beta E_m])
 \end{aligned}$$

これを積分に戻せば、

$$\begin{aligned}
 &\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \exp[i(\omega + i\delta)t] \frac{1}{Z_0} \sum_{n,m} \exp \left[i \frac{E_n - E_m}{\hbar} t \right] \\
 &\quad \times \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle (\exp[-\beta E_n] - \exp[-\beta E_m]) \\
 &= \frac{1}{Z_0} \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \sum_{n,m} \exp \left[i \left\{ \omega + i\delta + \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right\} t \right] \\
 &\quad \times \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle (\exp[-\beta E_n] - \exp[-\beta E_m]) \\
 &= \frac{1}{Z_0} \frac{i}{\hbar} \left[\sum_{n,m} \frac{1}{i \left\{ \omega + i\delta + \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right\}} \exp \left[i \left\{ \omega + i\delta + \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right\} t \right] \right. \\
 &\quad \times \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle (\exp[-\beta E_n] - \exp[-\beta E_m]) \left. \right]_0^\infty \\
 &= \frac{1}{Z_0} \left[\sum_{n,m} \frac{1}{(\hbar\omega + i\delta) + E_n - E_m} \exp \left[i \left\{ \omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right\} t - \delta t \right] \right. \\
 &\quad \times \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle (\exp[-\beta E_n] - \exp[-\beta E_m]) \left. \right]_0^\infty
 \end{aligned}$$

このとき $\hbar\delta$ を改めて δ とおきなおした。これを計算すると結局、

$$K_{BA}(\omega) = \frac{1}{Z_0} \sum_{n,m} \frac{\exp[-\beta E_n] - \exp[-\beta E_m]}{(\hbar\omega + i\delta) + E_n - E_m} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle \quad (\text{A.5})$$

を得る。教科書によってはフーリエ変換のコンベンションが逆符号のものがある。その場合には、 $\hbar\omega + i\delta$ の符号が逆となることに注意したい。

A.2 松原形式

A.2.1 温度グリーン関数とその周期性

量子力学・統計力学の虚時間アナロジー

$$\tau := \frac{i}{\hbar} t$$

を念頭に置いて、

$$B(\tau) := \exp[\tau H] \cdot B \cdot \exp[-\tau H] \quad (0 < \tau < \beta)$$

を考え、温度グリーン関数

$$L_{BA}(\tau, \tau') := -\langle T_\tau [B(\tau) A(\tau')] \rangle$$

$$T_\tau [B(\tau) A(\tau')] := \begin{cases} B(\tau) A(\tau') & \cdots \quad (\tau > \tau') \\ \zeta \cdot A(\tau') B(\tau) & \cdots \quad (\tau < \tau') \end{cases}$$

を定義する ($\zeta = \pm 1$ は演算子 A と B とが交換/反交換の場合に応じる)。

以下 $\tau < \tau'$ と仮定する (大小関係を逆にしても以下の議論は同様)。この場合、

$$L_{BA}(\tau, \tau') = -\langle T_\tau [B(\tau) A(\tau')] \rangle = -\zeta \cdot \langle A(\tau') B(\tau) \rangle$$

となるが、

$$\begin{aligned} \langle A(\tau') B(\tau) \rangle &\sim \text{Tr} \left[e^{-\beta H} e^{\tau' H} A e^{-\tau' H} \cdot e^{\tau H} B e^{-\tau H} \right] \\ &= \text{Tr} \left[e^{-\tau H} e^{-\beta H} e^{\tau' H} \color{red}{A} e^{-\tau' H} \cdot e^{\tau H} B \right] \\ &= \text{Tr} \left[e^{-\beta H} e^{-\tau H} e^{\tau' H} \color{red}{A} e^{-\tau' H} \cdot e^{\tau H} B \right] \\ &= \text{Tr} \left[e^{-\beta H} e^{(\tau' - \tau)H} A e^{-(\tau' - \tau)H} B \right] \\ &\sim \langle A(\tau' - \tau) B(0) \rangle \end{aligned}$$

となり実質 1 变数関数となる事に留意する。次に

$$L_{BA}(\tau + \beta - \tau') = \zeta L_{BA}(\tau - \tau')$$

を示したいのだが、そこでは T 積の時間順序が重要になるので、先に時間順序に関する大小関係を評価しておく。 τ の取る得る区間について $\tau, \tau' = [0, \beta]$ なので、まず

$|\tau - \tau'| < \beta$ がいえる。 $\tau < \tau'$ を仮定しているから絶対値の中は負値であり、

$$\begin{aligned} -\beta &< \tau - \tau' < 0 \\ \therefore 0 &< \tau - \tau' + \beta \\ \therefore \tau' &< \tau + \beta \end{aligned}$$

を得る。この準備の後、

$$L_{BA}(\tau - \tau' + \beta) = L_{BA}(\tau + \beta - \tau') = L_{BA}(\tau + \beta, \tau')$$

を評価してみよう。 $\tau' < \tau + \beta$ なので、

$$\begin{aligned} L_{BA}(\tau - \tau' + \beta) &= L_{BA}(\tau + \beta, \tau') \\ &= -\langle T_\tau [B(\tau + \beta) A(\tau')] \rangle = -\langle B(\tau + \beta) A(\tau') \rangle \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \langle B(\tau + \beta) A(\tau') \rangle &\sim Tr \left[e^{-\beta H} \cdot e^{(\tau+\beta)H} B e^{-(\tau+\beta)H} A(\tau') \right] \\ &= Tr \left[e^{\tau H} B e^{-\tau H} e^{-\beta H} A(\tau') \right] \\ &= Tr \left[B(\tau) e^{-\beta H} A(\tau') \right] \\ &= Tr \left[e^{-\beta H} A(\tau') B(\tau) \right] = \langle A(\tau') B(\tau) \rangle \end{aligned}$$

以上より、

$$L_{BA}(\tau - \tau' + \beta) = -\langle B(\tau + \beta) A(\tau') \rangle = -\langle A(\tau') B(\tau) \rangle$$

一方、 $\tau < \tau'$ を仮定に注意すれば、

$$L_{BA}(\tau, \tau') = -\langle T_\tau [B(\tau) A(\tau')] \rangle = -\zeta \cdot \langle A(\tau') B(\tau) \rangle$$

なので、

$$-\langle A(\tau') B(\tau) \rangle = L_{BA}(\tau - \tau' + \beta)$$

を代入して、

$$L_{BA}(\tau, \tau') = -\zeta \cdot \langle A(\tau') B(\tau) \rangle = \zeta \cdot L_{BA}(\tau - \tau' + \beta)$$

となる。両辺とも 1 変数表示に直せば、

$$L_{BA}(\tau + \beta - \tau') = \zeta L_{BA}(\tau - \tau')$$

の関係を得る。すなわち $L_{BA}(\tau)$ は β を周期とする τ の周期関数」である事を示す事が出来た。

A.2.2 温度グリーン関数の Lehmann 展開

周期 β の周期関数であるから $L_{BA}(\tau)$ は

$$\begin{cases} L_{BA}(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_l} \exp[-i\omega_l \tau] L_{BA}(i\omega_l) \\ L_{BA}(i\omega_l) = \int_0^\beta d\tau \exp[i\omega_l \tau] L_{BA}(\tau) \end{cases}$$

と

$$\omega_l = \frac{2\pi l}{\beta}$$

を基本周波数としてフーリエ展開出来る(これを松原周波数と云う)。フーリエ係数 $L_{BA}(i\omega_l)$ を評価すると、

$$\begin{aligned} & L_{BA}(i\omega_l) \\ &= \int_0^\beta d\tau \exp[i\omega_l \tau] L_{BA}(\tau) \\ &= \int_0^\beta d\tau \exp[i\omega_l \tau] \langle B(\tau) A(0) \rangle \\ &= \int_0^\beta d\tau \exp[i\omega_l \tau] \frac{1}{Z} \sum_{nm} \exp[-\beta E_n] \langle n | B(\tau) | m \rangle \langle m | A(\tau) | n \rangle \\ &= \int_0^\beta d\tau \exp[i\omega_l \tau] \frac{1}{Z} \sum_{nm} \exp[-\beta E_n] \exp[\tau(E_n - E_m)] \langle n | B(\tau) | m \rangle \langle m | A(\tau) | n \rangle \\ &= \int_0^\beta d\tau \frac{1}{Z} \sum_{nm} \exp[-\beta E_n] \exp[\tau(i\omega_l + E_n - E_m)] \langle n | B(\tau) | m \rangle \langle m | A(\tau) | n \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{nm} \exp[-\beta E_n] \langle n | B(\tau) | m \rangle \langle m | A(\tau) | n \rangle \left[\frac{\exp[\tau(i\omega_l + E_n - E_m)]}{i\omega_l + E_n - E_m} \right]_0^\beta \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{nm} \exp[-\beta E_n] \langle n | B(\tau) | m \rangle \langle m | A(\tau) | n \rangle \frac{\exp[(i\omega_l + E_n - E_m)\beta] - 1}{i\omega_l + E_n - E_m} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{nm} \langle n | B(\tau) | m \rangle \langle m | A(\tau) | n \rangle \frac{\exp[i\omega_l \beta] \exp[-\beta E_m] - \exp[-\beta E_n]}{i\omega_l + E_n - E_m} \end{aligned}$$

となるが、 $\omega_l = \frac{2\pi l}{\beta}$ であるため、 $\exp[i\omega_l \beta] = \exp[2\pi l i] = 1$ となって結局、

$$L_{BA}(i\omega_l) = \frac{1}{Z} \sum_{nm} \frac{\exp[-\beta E_m] - \exp[-\beta E_n]}{i\omega_l + E_n - E_m} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle \quad (\text{A.6})$$

を得る。

A.2.3 松原形式

(A.5) と (A.6) を比べると

$$L_{BA}(i\omega_l \rightarrow (\hbar\omega + i\delta)) = K_{BA}(\omega) \quad (\text{A.7})$$

と「2時間グリーン関数と温度グリーン関数とはフーリエ成分において解析接続で繋がっている」という事がわかる。応答を評価する際に必要となるのは2時間グリーン関数であるが、これは評価が面倒な量である(交換関係ゆえに2項出て来るなど)。一方、温度グリーン関数の評価は、熱力学ポテンシャルを対象としたダイアグラム法がよく確立しており評価が現実的である。(A.7) の関係は「ダイアグラム法で評価した温度グリーン関数を用いて応答を計算できる」という枠組みを与えており、これを松原形式と呼ぶ。

A.3 ダイアグラム法での要素技法

A.3.1 ブロッホ・ド・ドミニシスの定理

熱力学ポテンシャルの摂動展開の各項に現れる

$$\langle a_1 a_2 \cdots a_{2N} \rangle_0$$

の形の演算子積について、これは

$$\langle a_1 a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} \rangle_0 = \sum_P \zeta^P \langle a_{P_1} a_{P_2} \rangle_0 \langle a_{P_3} a_{P_4} \rangle_0 \cdots \langle a_{P_{2N-1}} a_{P_{2N}} \rangle_0 \quad (\text{A.8})$$

と2体の積に分解出来る。これをブロッホ・ド・ドミニシスの定理と呼ぶ。演算子 a は $\langle \cdots \rangle_0$ を規定する統計平均に用いるハミルトニアンを対角化する表示になっていて

$$H_0 = \sum_l \varepsilon_l a_l^\dagger a_l \quad (\text{A.9})$$

という状況を想定し、また

$$[a_i, a_j^\dagger]_\pm = \eta_{ij} \quad (\text{A.10})$$

の形に交換/反交換関係が成立しているとする。以下、(A.8) を示す。2N体の積につき

$$\begin{aligned} \langle \color{red} a_1 a_2 \cdots a_{2N} \rangle_0 &= \langle (\eta_{12} \mp a_2 a_1) \cdots a_{2N} \rangle_0 \\ &= \eta_{12} \langle w/o(12) \rangle_0 \mp \langle \color{red} a_2 a_1 a_3 \cdots a_{2N} \rangle_0 \end{aligned}$$

として赤字の部分に (A.10) の交換関係を適用すると、 $\langle w/o(12) \rangle_0$ という「1 と 2 が抜けた $(2N - 2)$ 体の積」を作り込める。次に

$$\langle \textcolor{red}{a_1} a_2 \cdots a_{2N} \rangle_0 = \eta_{12} \langle w/o(12) \rangle_0 \mp \langle a_2 \textcolor{blue}{a_1} a_3 \cdots a_{2N} \rangle_0$$

の青字の部分に同様の操作を行えば、

$$\langle a_1 a_2 \cdots a_{2N} \rangle_0 = \eta_{12} \langle w/o(12) \rangle_0 \mp \eta_{13} \langle w/o(13) \rangle_0 + (\mp)^2 \langle a_2 a_3 \textcolor{red}{a_1} a_4 \cdots a_{2N} \rangle_0$$

となり、次に赤字の部分に... という事を繰り返すと

$$\begin{aligned} \langle a_1 a_2 \cdots a_{2N} \rangle_0 &= \eta_{12} \langle w/o(12) \rangle_0 + \zeta \cdot \eta_{13} \langle w/o(13) \rangle_0 + \zeta^2 \cdot \eta_{14} \langle w/o(14) \rangle_0 + \cdots \\ &\quad \cdots + \zeta^{2N-2} \cdot \eta_{1,2N} \langle w/o(1, 2N) \rangle_0 + \zeta^{2N-1} \cdot \langle a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} a_1 \rangle_0 \end{aligned}$$

となる。最後の項は

$$\begin{aligned} \langle a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} a_1 \rangle_0 &= \text{Tr} [e^{-\beta H_0} \cdot a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} a_1] \\ &= \text{Tr} [\textcolor{red}{a_1} e^{-\beta H_0} \cdot a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N}] \end{aligned}$$

と出来るが、

$$\textcolor{red}{a_1} e^{-\beta H_0} = e^{\mp \beta \varepsilon_1} e^{-\beta H_0} a_1 \quad (\text{A.11})$$

が言えるので(後述)、

$$\begin{aligned} \langle a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} a_1 \rangle_0 &= \text{Tr} [\textcolor{red}{a_1} e^{-\beta H_0} \cdot a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N}] \\ &= \text{Tr} [e^{\mp \beta \varepsilon_1} e^{-\beta H_0} \textcolor{red}{a_1} \cdot a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N}] \\ &= e^{\mp \beta \varepsilon_1} \langle a_1 a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} \rangle_0 \end{aligned}$$

とする事が出来る。そうすると、

$$\begin{aligned} \langle a_1 a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} \rangle_0 &= \eta_{12} \langle w/o(12) \rangle_0 + \zeta \cdot \eta_{13} \langle w/o(13) \rangle_0 + \zeta^2 \cdot \eta_{14} \langle w/o(14) \rangle_0 + \cdots \\ &\quad \cdots + \zeta^{2N-2} \cdot \eta_{14} \langle w/o(1, 2N) \rangle_0 + \zeta^{2N-1} \cdot e^{\mp \beta \varepsilon_1} \langle \textcolor{blue}{a_1} a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} \rangle_0 \end{aligned}$$

として青字でまとめて、

$$\begin{aligned} \langle a_1 a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} \rangle_0 &- \zeta^{2N-1} \cdot e^{\mp \beta \varepsilon_1} \langle \textcolor{blue}{a_1} a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} \rangle_0 \\ &= \eta_{12} \langle w/o(12) \rangle_0 + \zeta \cdot \eta_{13} \langle w/o(13) \rangle_0 + \zeta^2 \cdot \eta_{14} \langle w/o(14) \rangle_0 + \cdots \\ &\quad \cdots + \zeta^{2N-2} \cdot \eta_{14} \langle w/o(1, 2N) \rangle_0 \\ &= \sum_{j=2}^{2N} \zeta^j \eta_{1j} \langle w/o(1, j) \rangle_0 \end{aligned}$$

となり結局、

$$\left[1 + e^{\mp\beta\varepsilon_1}\right] \langle a_1 a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} \rangle_0 = \sum_{j=2}^{2N} \zeta^j \eta_{1j} \langle w/o(1, j) \rangle_0 \quad (\text{A.12})$$

となる。

$N = 1$ の場合について、

$$\left[1 + e^{\mp\beta\varepsilon_1}\right] \langle a_1 a_2 \rangle_0 = \sum_{j=2}^2 \zeta^j \eta_{1j} \langle w/o(1, j) \rangle_0 = \eta_{12} \langle w/o(1, 2) \rangle_0 = \eta_{12}$$

となるから、

$$\langle a_1 a_2 \rangle_0 = \frac{\eta_{12}}{1 + e^{\mp\beta\varepsilon_1}} \quad (\text{A.13})$$

が得られるので、(A.12) は

$$\langle a_1 a_2 a_3 a_4 \cdots \rangle_0 = \sum_{j=2}^{2N} \zeta^j \frac{\eta_{1j}}{1 + e^{\mp\beta\varepsilon_1}} \langle w/o(1, j) \rangle_0 = \sum_{j=2}^{2N} \zeta^j \langle a_1 a_j \rangle_0 \langle w/o(1, j) \rangle_0$$

と書ける。改めて、

$$\langle a_1 a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} \rangle_0 = \sum_{j=2}^{2N} \zeta^j \langle a_1 a_j \rangle_0 \langle w/o(1, j) \rangle_0$$

であるが、これは左辺で $2N$ 体の演算子積となっているのを、右辺では 2 体と $(2N - 2)$ 体の夫々の積に分離した形となる。赤字の $(2N - 2)$ 体の部分に再帰的に同様の手順を繰り返すと、

$$\langle a_1 a_2 a_3 a_4 \cdots a_{2N} \rangle_0 = \sum_P \zeta^P \langle a_{P_1} a_{P_2} \rangle_0 \langle a_{P_3} a_{P_4} \rangle_0 \cdots \langle a_{P_{2N-1}} a_{P_{2N}} \rangle_0 \quad (\text{A.14})$$

と分解できる。これをブロッホ・ド・ドミニシスの定理と呼ぶ。

後回しにした (A.11) の証明

(A.11) 式は

$$e^{\beta H_0} a_1 e^{-\beta H_0} = e^{\mp\beta\varepsilon_1} a_1$$

と書き直せるが、これは

$$a_1(\beta) = e^{\mp\beta\varepsilon_1} a_1(0)$$

であり、したがって、

$$\frac{d}{d\beta}a_1(\beta) = \mp\varepsilon_1 \cdot a_1(\beta)$$

という事を示せばよい。

β 依存性の定義を β で微分すると

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\beta}a_1(\beta) &= \frac{d}{d\beta}[e^{\beta H_0}a_1 e^{-\beta H_0}] \\ &= e^{\beta H_0}H_0a_1 e^{-\beta H_0} + e^{\beta H_0}a_1(-H_0)e^{-\beta H_0} \\ &= e^{\beta H_0}[H_0a_1 - a_1H_0]e^{-\beta H_0}\end{aligned}$$

となるが、

$$[H_0a_1 - a_1H_0] = [H_0, a_1] = \left[\sum_l \varepsilon_l \cdot a_l^\dagger a_l, a_1 \right] = - \sum_l \varepsilon_l \cdot [a_1, a_l^\dagger a_l]$$

にて、

$$[A, BC] = [A, B]_\pm C \mp B[A, C]_\pm$$

を適用すると、

$$\begin{aligned}[a_1, a_l^\dagger a_l] &= [\color{red}{a_1}, \color{red}{a_l^\dagger}]_\pm a_l \mp a_l^\dagger [\color{blue}{a_1}, a_l]_\pm \\ &= \begin{cases} \delta_{1l} \cdot a_l & \cdots \quad (a_1 \in \{a_l\}) \\ -(\mp) \delta_{1l} \cdot a_l^\dagger & \cdots \quad (a_1 \in \{a_l^\dagger\}) \end{cases}\end{aligned}$$

となるから、

$$\begin{aligned}[H_0a_1 - a_1H_0] &= - \sum_l \varepsilon_l \cdot [a_1, a_l^\dagger a_l] \\ &= \begin{cases} - \sum_l \varepsilon_l \cdot \delta_{1l} \cdot a_l & \cdots \quad (a_1 \in \{a_l\}) \\ - \sum_l \varepsilon_l \cdot [\pm \delta_{1l} \cdot a_l^\dagger] & \cdots \quad (a_1 \in \{a_l^\dagger\}) \end{cases} \\ &= \begin{cases} -\varepsilon_1 \cdot a_1 & \cdots \quad (a_1 \in \{a_l\}) \\ \mp \varepsilon_1 \cdot a_1^\dagger & \cdots \quad (a_1 \in \{a_l^\dagger\}) \end{cases} \\ &= \mp \varepsilon_1 \cdot a_1\end{aligned}$$

となる（最後は「 a_1 を生成/消滅何れの可能性も持つもの」として記法を戻した。複号は「負 B,F の消滅演算子の場合」、「正 F の生成演算子の場合」）。したがって、

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\beta}a_1(\beta) &= e^{\beta H_0}[H_0a_1 - a_1H_0]e^{-\beta H_0} \\ &= e^{\beta H_0}[\mp \varepsilon_1 \cdot a_1]e^{-\beta H_0} = \mp \varepsilon_1 \cdot e^{\beta H_0}a_1e^{-\beta H_0} = \mp \varepsilon_1 \cdot a_1(\beta)\end{aligned}$$

が示された事になる。

付録 B

ダイアグラムの手法

B.1 ファインマンダイアグラム

B.1.1 保存則の表現

典型的な「相互作用による摂動項」

$$H' \approx \int d\vec{r} d\vec{r}' \cdot V(\vec{r} - \vec{r}') \psi^\dagger(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \quad (\text{B.1})$$

に対して、運動量表示

$$\psi(\vec{r}) \approx \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \quad V(\vec{r} - \vec{r}') \approx \sum_{\vec{q}} v_{\vec{q}} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] \quad (\text{B.2})$$

を用いれば、

$$\begin{aligned} H' &\approx \int d\vec{r} d\vec{r}' a_{\vec{k}_1}^\dagger a_{\vec{k}_2}^\dagger a_{\vec{k}_3} a_{\vec{k}_4} \cdot v_{\vec{q}} \cdot \exp[i(\vec{k}_1 + \vec{q} - \vec{k}_4) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{k}_2 - \vec{q} - \vec{k}_3) \cdot \vec{r}'] \\ &= a_{\vec{k}_1}^\dagger a_{\vec{k}_2}^\dagger a_{\vec{k}_3} a_{\vec{k}_4} \cdot v_{\vec{q}} \cdot \delta(\vec{k}_1 + \vec{q} - \vec{k}_4) \delta(\vec{k}_2 - \vec{q} - \vec{k}_3) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

となるから、これは図 B.1 のような「相互作用線による電子線の散乱」という絵面で直感的に表記できる。

虚時間 u に関する

$$\Omega \approx \left\langle \int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} du_2 \cdots H'(u_1) H'(u_2) \cdots H'(u_n) \right\rangle_0$$

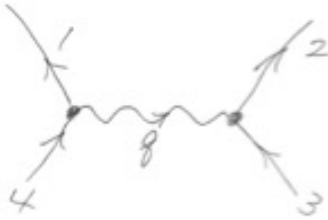


図 B.1 電子間相互作用のダイアグラム表現。空間積分が運動量保存を織り込む。

の多重積分において、運動量表示での評価は、したがって、

$$\begin{aligned}\Omega &\sim \left\langle \int_0^\beta du_1 \cdots \prod_{j=1}^n \left[a_{\vec{k}_1}^\dagger(u_j) a_{\vec{k}_2}^\dagger(u_j) a_{\vec{k}_3}(u_j) a_{\vec{k}_4}(u_j) \right. \right. \\ &\quad \times v_{\vec{q}} \cdot \delta(\vec{k}_1 + \vec{q} - \vec{k}_4) \delta(\vec{k}_2 - \vec{q} - \vec{k}_3) \left. \left. \right] \right\rangle_0 \\ &\sim \left\langle \prod_{j=1}^n \left[a_{\vec{k}_1}^\dagger(u_j) a_{\vec{k}_2}^\dagger(u_j) a_{\vec{k}_3}(u_j) a_{\vec{k}_4}(u_j) \right] \right\rangle_0\end{aligned}$$

となり、演算子に関する平均値評価としては、生成消滅演算子の多体積に関する評価に帰着する。ブロッホ・ド・ドミニシスの定理 (\rightarrow § 附録 B.3.1) により此の多体積は 2 体積の累乗に帰着することが示され、

$$\Omega \approx \prod \left\langle a_{\vec{k}}^\pm(u) a_{\vec{k}}^\mp(u') \right\rangle_0$$

となる。そこで

$$g_{\vec{k}}[u, u'] = \left\langle a_{\vec{k}}^\pm(u) a_{\vec{k}}^\mp(u') \right\rangle_0$$

なる量を定義して(グリーン関数と呼ばれる)。

$$\Omega \approx \prod_{\vec{k}} g_{\vec{k}}[u, u']$$

となる。附録 B.3.1 より、各演算子の虚時間依存性に対して、

$$a_{\vec{k}}^\pm(u) = a_{\vec{k}}^\pm \cdot \exp[\mp u \cdot \varepsilon_{\vec{k}}] \quad (\text{複号順はリンクしない})$$

が示されるので、

$$g_{\vec{k}}[u, u'] = \left\langle a_{\vec{k}}^\pm(u) a_{\vec{k}}^\mp(u') \right\rangle_0 = \left\langle a_{\vec{k}}^\pm a_{\vec{k}}^\mp \right\rangle_0 \exp[\mp(u - u') \cdot \varepsilon_{\vec{k}}] = g_{\vec{k}}(u - u')$$

となり、

$$\Omega \approx \int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} du_2 \cdots du_n \prod_{\vec{k}} g_{\vec{k}}(u_i - u_j)$$

となる。 $g_{\vec{k}}(u - u')$ は温度グリーン関数なので、附録 B.2 より周期性があって、

$$g_{\vec{k}}(u) = \frac{1}{\beta} \sum_n g_{\vec{k}}(i\omega_n) \exp[-i\omega_n u]$$

と松原周波数によるフーリエ展開が出来る。

虚時間依存性の出処を遡ると、

$$\Omega \approx \left\langle \int_0^\beta du_1 \int_0^{u_1} du_2 \cdots H'(u_1) H'(u_2) \cdots H'(u_n) \right\rangle_0$$

より「各相互作用線 $v(q)$ に虚時間変数 u_j が付随する事」を思い出す。そうすると、図 B.2 の相互作用のバーテックス (黒い大きな丸) から「両側に生える電子線」に一つの u_j が付随する。そうすると、或る u に着目したとき、その u を背負った電子の演算子は 4 つ

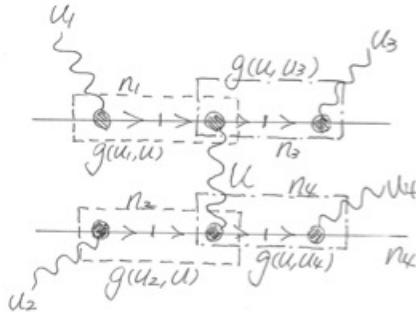


図 B.2 虚時間積分がエネルギー保存則を織り込む。

生じ、それぞれが一般には異なった u_j と「繋がって」 $g(u, u_j) \sim \langle a^\dagger(u)a(u_j) \rangle$ といったものを構成するから、或る u に関する虚時間積分に加担する要素は

$$\begin{aligned} \Omega &\sim \int_0^\beta du \cdot g(u_1, u) g(u, u_3) g(u_2, u) g(u, u_4) \\ &\sim \int_0^\beta du \cdot \exp[i\omega_{n_1}(u_1 - u)] \\ &\quad \times \exp[i\omega_{n_3}(u - u_3)] \exp[i\omega_{n_2}(u_2 - u)] \exp[i\omega_{n_4}(u - u_4)] \\ &\sim \int_0^\beta du \cdot \exp[i[(\omega_{n_3} + \omega_{n_4}) - (\omega_{n_1} + \omega_{n_2})] \cdot u] \\ &\sim \delta[(\omega_{n_3} + \omega_{n_4}) - (\omega_{n_1} + \omega_{n_2})] \end{aligned}$$

となり、松原周波数に関する「ダイアグラム上の保存則」を導く。すなわち、虚時間積分は「ダイアグラム上のエネルギー保存則」として反映される。つまり、「エネルギー保存則を勘案してダイアグラムを数え上げる」という事が「虚時間積分を実行する」という解

析操作と等価になっている。尚、(B.3) 式での空間積分の実行は「運動量保存則を勘案してダイアグラムをカウントする」という事と等価だった事との対比に注意しておく。

B.1.2 連結クラスター定理

熱力学ポテンシャル Ω に対し Ω^n を考えて、 $F \sim J \sim \ln \Omega$ に対する Ω^n からの寄与を考える。

$$\Omega^n = \exp[n \ln \Omega] = 1 + n \cdot \ln \Omega + \dots$$

Ω^n を評価したうち、 n に比例するもののみがエネルギーに寄与する「物理的な実体」となり、其れ以外は寄与をしないはずである。

N 体の演算子積において、繋がった図形が数種類あったとして互いに異なる図形を α でラベル付けすると、こうした図形は 1 つの Ω において「各 α につき 1 つずつ」しか現れない。だから Ω^n においては「各 α につき n 個」現れる。一方、繋がっていない図形は、典型的には「繋がった $N/2$ 体が 2 つ互いに分離したもの」、「繋がった $N/3$ 体が 3 つ互いに分離したもの」、… となり、「 N 体の演算子積から、同種の図形 α が m 個出て来る」といった事になる。つまり、 Ω^n においては「各 α につき $n \times m$ 個」現れるという事になる。

そうすると、「 Ω^n のうち n に比例するもの」は繋がった図形のみという事になる。これを連結クラスター定理と云う^{*1}。

B.2 ハートリー・フォック理論

「グリーン関数」と呼ばれる「粒子の生成消滅演算子の 2 体積平均値」

$$g_{\vec{k}}[u, u'] = \left\langle a_{\vec{k}}^{\pm}(u) a_{\vec{k}}^{\mp}(u') \right\rangle_0 = \left\langle a_{\vec{k}}^{\pm} a_{\vec{k}}^{\mp} \right\rangle_0 \exp[\mp(u - u') \cdot \varepsilon_{\vec{k}}] = g_{\vec{k}}(u - u')$$

のフーリエ展開

$$g_{\vec{k}}(u) = \frac{1}{\beta} \sum_n g_{\vec{k}}(i\omega_n) \exp[-i\omega_n u]$$

における展開係数

$$g_{\vec{k}}(i\omega_n) \approx \int_0^\beta du \cdot g_{\vec{k}}(u) \exp[+i\omega_n u]$$

^{*1} この説明は正直、書いていてスッキリしない。もう少しキチンとした説明が欲しい。明示的な導出をした成書がいくつかあるが、ここでも、「熱力学ポテンシャルを論じる場合の連結クラスター定理」と「電子プロパゲータ（2 体積）評価での連結クラスター定理」で使う数理は違う。後者だと「分母と分子の打ち消し合い」という話になっている。

を評価する。附録 B.3.1 より、各演算子の虚時間依存性に対して、

$$g_{\vec{k}}(u) = \left\langle a_{\vec{k}}^{\pm} a_{\vec{k}}^{\mp} \right\rangle_0 \exp [\mp u \cdot \varepsilon_{\vec{k}}] = f_{\vec{k}} \exp [\mp u \cdot \varepsilon_{\vec{k}}]$$

だったので、

$$g_{\vec{k}}(i\omega_n) \approx f_{\vec{k}} \cdot \int_0^\beta du \cdot \exp [+(i\omega_n \mp \varepsilon_{\vec{k}}) u] = f_{\vec{k}} \cdot \frac{\exp [\mp \varepsilon_{\vec{k}} \beta] - 1}{i\omega_n \mp \varepsilon_{\vec{k}}}$$

となるが、附録 B.3.1 より $f_{\vec{k}} = \left\langle a_{\vec{k}}^{\pm} a_{\vec{k}}^{\mp} \right\rangle_0$ が

$$f_{\vec{k}} = \frac{1}{1 - \exp [\mp \varepsilon_{\vec{k}} \beta]}$$

であった事から、

$$g_{\vec{k}}(i\omega_n) \approx f_{\vec{k}} \cdot \frac{f_{\vec{k}}^{-1}}{i\omega_n \mp \varepsilon_{\vec{k}}} = \frac{1}{i\omega_n \mp \varepsilon_{\vec{k}}}$$

となる。

一般に相互作用を含む場合、 $\left\langle a_j^\dagger a_j \right\rangle$ を計算して

$$\left\langle a_j^\dagger a_j \right\rangle_0 = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_j}$$

のように持ち込めるのならば、それが「相互作用をまとった準粒子のエネルギースペクトルを与える」と解釈できる量となる。そのため、プロパゲータと呼ばれる

$$\left\langle a_j^\dagger a_j \right\rangle = \frac{1}{i\omega_n - E_j} \tag{B.4}$$

の量を計算評価する事がなされる。 H' に関する摂動展開ダイアグラムを勘案すると、(B.4) 式というのは、 Ω のダイアグラムに更に 2 本の電子線の出入りを付け足して繋げたダイアグラムとなるから、図 B.3 のようなダイアグラムを書き出して評価することに相当する。ところで、 Ω のダイアグラムと準粒子グリーン関数のダイアグラムは、丁度、「ハサミを入れた関係」に相当するから、図 B.3 の $n = 1$ の場合の 2 つの図形は、 Ω のダイアグラムで言えば、図 B.4 に示した 2 つの図形に相当する。これら図形は $v(q)$ を 1 つだけ使った摂動展開の最低次に相当するが、この図形まで摂動を切断した近似理論をハートリー・フォック理論と呼ぶ。電子状態計算的なコンテキストでは、ハートリー・フォック理論とは「試行関数にスレーター行列式を探った変分法」であった。スレーター行列式は無相互作用の解に相当するから、これは摂動論の言葉で言えば、1 次の摂動論（非摂動波動関数を用いたハミルトニアン演算子期待値の評価）に相当している。すなわち、多体摂動論でのダイアグラム評価としては、摂動ハミルトニアンの 1 次、つまり、生成消滅演算子の 4 体項までしか出てこない図形での評価に相当するので、ウィックの定理の適用で図 B.4 のダイアグラムが「ハートリー・フォック理論」に相当するという事になっている。



図 B.3 準粒子グリーン関数のダイアグラム評価は Ω のダイアグラムに更に 2 本の電子線の出入りを付け足して繋げたダイアグラムの評価に相当する。 $n = 1$ の場合には右側の 2 つの図形が此れに相当する。

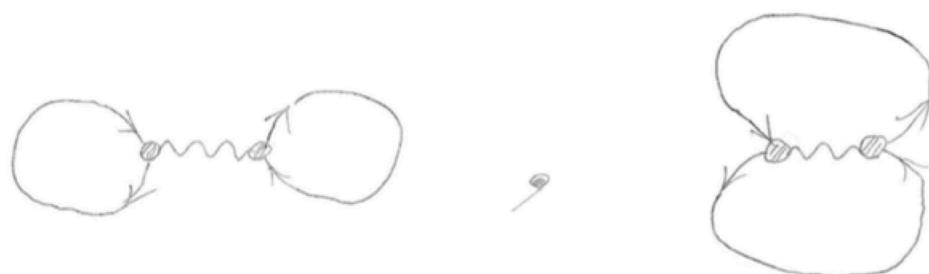


図 B.4 Ω のダイアグラムにおける最低次の図形。ハートリー・フォック理論に相当する。

量子コンピューティング

六文銭

第六分冊/量子コンピューティング篇

前園グループ

緒言

本書は量子コンピューティングのアルゴリズムを講じる目的で、北陸先端大・情報科学系の講義(2013年より隔年)に供した内容をまとめたものである。

量子コンピューティングに関する類書は数多いが、コンパクトな和書は「量子コンピュータの意外さ/面白さ」、「先進的課題や実験的実現を含めた最前線の興奮」を伝える事をゴールに据えたものが多い。あるいは計算量解析など情報論基礎に特化した内容の和書も存在する。本書では半期のコンパクトな講義で、もう少しドライに「干渉する位相関係を如何に設計して有用なアルゴリズムを設計しているか」という量子アルゴリズムに焦点を絞った内容を構成した。量子ゲートの特性を利用した代表的なアルゴリズムを俯瞰する内容として構成した。

ゲート型量子コンピュータについては、2000年前後、筆者が英国で博士研究員だった頃から、周辺で耳にすることが多かったものである。「量子コンピュータの研究に着手している/興味をもっている」という人達との会話では、「量子力学的重ね合わせ状態を利用した並列性」というのは筆者も理解できるのであるが、「どうやって正解を抽出するのか?」という筆者の問い合わせに対する回答を得たことがなかった。この問い合わせが本書の執筆のきっかけとなっている。

初学の際の抑えどころとしては、記法への習熟、§1.5.1で導入されるテンソル記号 \otimes を使った記法に習熟するところが要に思われる。そこさえクリアできれば、さほど難しい内容が論じられるわけではなく、着実に議論が進むものである。

最終章「量子アニーリング概説」は、2021年度に加筆したが、スピン代数やスピン模型に馴染みの薄い受講層を対象に、「量子アニーリングの舞台設定」を天下りをなるべく避けて講じる題材としたものである。量子アニーリング理解につなげる目的の他、1章で簡潔に天下りで導入した「量子重ね合わせ状態」に関する物理や、この2成分状態を「3次元空間中の方位で表現」する事の背後にある数理について、その論理の流れを解説し、理解の基礎固めに相当する内容を提供した。§7.1の内容は別コース「第二分冊/基礎物理篇・第II部」(講義コース「ダイナミクスのモデリング」で提供)のダイジェスト版で、詳述は別コースに委ねている。

講義分量としては、「フル板書/丁寧な解説」のペースで、「量子ゲートアルゴリズム・パート(1~6章)」が100分講義8回で終了し、「量子アニーリング理解に向けた概説(7章)」は付録部の導出までを板書で行って6回を要した。

目次

第1章 量子ゲート	1
1.1 本書で学ぶこと	1
1.2 干渉の数理	2
1.3 量子力学的粒子	4
1.4 量子コンピューティングを実現する舞台	7
1.4.1 量子力学的粒子が提供する並列性	7
1.4.2 重ね合わせ状態と其の数理的記述	8
1.4.3 古典ビットと量子ビット	9
1.5 典型的な量子ゲート	10
1.5.1 アダマールゲート	11
1.5.2 ゲートの各種表記法	12
1.5.3 位相ゲート	14
1.5.4 制御 NOT と普遍性定理	15
1.5.5 制御 U ゲート	15
第2章 ドイチエ・ジョザの問題	18
2.1 量子アルゴリズム	18
2.2 ドイチエ・ジョザのアルゴリズム/概論	19
2.3 ドイチエの問題	23
2.3.1 制御オラクル動作の定式化	24
2.3.2 制御オラクルの働きの数理表現	25
2.3.3 ドイチエのアルゴリズム	27
2.3.4 ドイチエ・ジョザのアルゴリズム再論	29
第3章 グローバーのアルゴリズム	31
3.1 概略	31
3.1.1 問題設定	31

3.1.2	オラクルゲートの定式化	32
3.1.3	グローバルアルゴリズムのゲート構成	34
3.2	グローバーのアルゴリズム	35
3.2.1	ゲート適用の定式化	35
3.2.2	グローバーのアルゴリズムにおける位相制御	37
第4章	量子フーリエ変換	41
4.1	量子フーリエ変換の定義	41
4.1.1	離散フーリエ変換	41
4.1.2	量子フーリエ変換	43
4.2	量子フーリエ変換の実装	47
4.3	量子フーリエ変換に関するリマーク	51
4.3.1	量子フーリエ変換と観測	51
4.3.2	量子フーリエ変換の計算量	51
第5章	位相推定アルゴリズム	53
5.1	概略	53
5.2	実装	55
5.2.1	制御 U を用いた位相情報の抽出と加工	55
5.2.2	位相推定のゲート構成	56
5.3	位相推定の精度評価	57
5.3.1	位相推定の解析的表現	57
5.3.2	推定する位相が正確に t ビットで表現出来る場合	59
5.3.3	正確に t ビットで打ちきれない場合	60
5.3.4	ビット数省略化の検討	65
5.4	付録 C/ θ の範囲	68
第6章	ショアのアルゴリズム	70
6.1	位数決定と周期	70
6.1.1	因数分解における位数決定	70
6.1.2	位数決定アルゴリズムの着想	71
6.1.3	余り生成演算子の性質	72
6.2	ショアのアルゴリズム	73
6.2.1	アルゴリズム構成	73
6.2.2	グリッド上にある場合	75
6.2.3	グリッド上にない場合	76

第7章	量子アニーリングの理解に向けた概説	81
7.1	量子現象の概説	82
7.1.1	古典力学概説	82
7.1.2	波動力学概説	85
7.1.3	経路積分形式	87
7.2	アニーリング	89
7.2.1	最適化問題と局所ミニマム問題	89
7.2.2	量子アニーリングの着想	89
7.3	スピノル場のパラメetrizeーション	90
7.3.1	量子ビット状態のパラメetrizeーション	90
7.3.2	座標系の変換で定義するテンソル量	91
7.3.3	3次元空間へのパラメetrizeーション	93
7.4	場のスピン	93
7.4.1	場の変換	93
7.4.2	場の微小回転	94
7.4.3	表現行列と既約表現基底	97
7.4.4	既約表現基底による表現行列	97
7.4.5	スピノル場とスピン	99
7.5	量子アニーリング	100
7.5.1	組合せ探索問題をスピンモデルにマッピングさせる方策	100
7.5.2	スピンモデル	101
7.5.3	組合せ最適化問題への適用	103

第1章

量子ゲート

1.1 本書で学ぶこと

本書では、量子ゲートを利用した量子コンピューティングのアルゴリズムを学ぶ。

計算機による計算とは、「(1) 表現素材」[representing entity] と「(2) 素材に対するオペレーション」[operation] による「(3) アルゴリズム具現」[algorithm] といえる。

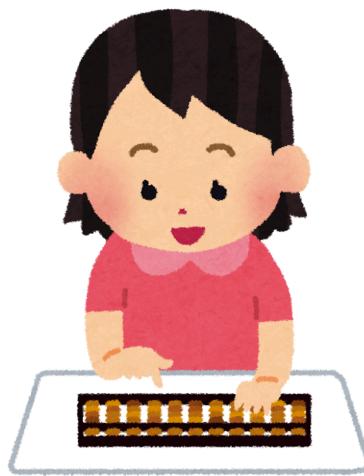


図 1.1 算盤 [abacus] では、算盤珠の位置状態を運指によって動かすオペレーションで四則演算を具現化している。

古典コンピュータ [classical computing] は「(1)(0V/+5V) の 2 つの排他的な電位状態 [exclusive states]」を素材として、「(2) ブール代数 [Boolean algebra] による 2 値論理 [two-valued logic] でオペレーション」を行い、計算を実現する。

此れに対し、「(1) 量子力学的な波動重ね合わせ状態」[quantum-mechanical superpo-

sition] を素材として、「(2) 波の位相干渉操作」をオペレーションとした計算機が量子コンピューティング [quantum computing] である。

「量子力学的な波動重ね合わせ状態」は身近に実現するものではなくわかりづらいものであるが、これは後の節で解説するが、結論となる事実だけを述べれば、

- * 甲/量子力学的粒子 [quantum particle] は「観測確率の波動 ψ 」として伝搬し、「その振幅（の自乗）に比例した確率」で粒子が観測される。
- * 乙/確率波 ψ [probability wave] は「観測しない限り」、伝搬できる全ての可能な経路を波動として伝搬する。
- * 丙/波動は互いに干渉 [interference] し、打ち消し合ったり増強したり出来る。

という事実や具材を利用する事で、「乙を用いて全ての可能性を経路並列的に取扱い」、「丙を用いて、『正解に相当する経路』のみが振幅が大きくなるよう干渉系を組めば」、甲により、「観測を掛けた時、正解のみが高い確率で観測される」という計算系を構築することが出来るというものである（図1.2）。

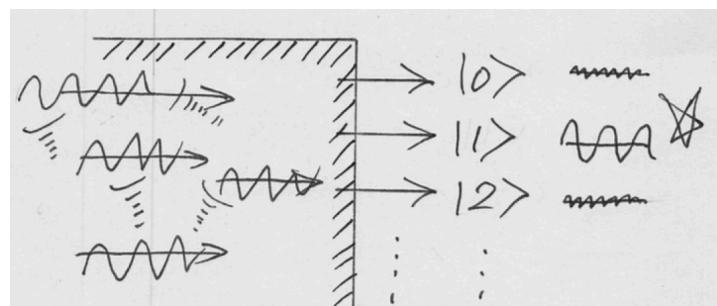


図1.2 確率波を幾つかの並列経路を互いに干渉しながら伝搬し、「正解相当の経路端（☆印のもの）でのみ振幅が増強し、その他の振幅は干渉相殺で小さくなる」ような「アルゴリズム函（ハッチングした領域内）」を如何に設計するかが量子コンピューティングアルゴリズムとなる。

本章では、したがって、まず干渉を記述する数理について復習する。次に「上記の甲、乙とはどういう事なのか」を説明する。

1.2 干渉の数理

オイラーの公式 [Euler's formula] から、単振動について

$$\cos \omega t = \frac{1}{2}e^{i\omega t} + \frac{1}{2}e^{-i\omega t} \quad (1.1)$$

である。位相角 ϕ を含む場合には、

$$\begin{aligned}\cos(\omega t + \phi) &= \frac{1}{2}e^{i(\omega t + \phi)} + \frac{1}{2}e^{-i(\omega t + \phi)} \\ &= \frac{1}{2}e^{i\phi} \cdot e^{i\omega t} + \frac{1}{2}e^{-i\phi} \cdot e^{-i\omega t}\end{aligned}\quad (1.2)$$

と書ける。初等的な振動の取り扱いでは正弦関数、余弦関数を用いるが、正弦関数は

$$\sin \theta = \cos \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) = \cos \left(\theta - \frac{\pi}{2} \right) \quad (1.3)$$

と余弦関数で書けるから、(1.2) 式を用いれば、

$$\sin \omega t = -\frac{i}{2}e^{i\omega t} + \frac{i}{2}e^{-i\omega t} \quad (1.4)$$

となる。これはオイラーの公式から直接導かれる帰結とキチンと整合する。

(1.1)、(1.4) 式より、振動を表現する**基底関数** [basis function] としては、 $\sin(\omega t)$ 、 $\cos(\omega t)$ よりも $\exp[i\omega t]$ の方がより根源的で、一般に、振動する関数は

$$f(t) = \sum_{\omega} A_{\omega} \cdot e^{i\omega t} \quad (1.5)$$

と基底関数の重ね合わせで書ける。 A_{ω} は複素数で、

$$A_{\omega} = |A_{\omega}| \cdot e^{i\phi_{\omega}} \quad (1.6)$$

と書くとき、その位相因子 $e^{i\phi_{\omega}}$ は

$$A_{\omega} \cdot e^{i\omega t} = |A_{\omega}| \cdot e^{i\phi_{\omega}} \cdot e^{i\omega t} = |A_{\omega}| \cdot e^{i(\omega t + \phi_{\omega})} \quad (1.7)$$

と寄与するから、振動に対する**位相角シフト** [phase shift] として寄与する。また、複素振幅の絶対値は振動の**実振幅** [amplitude] となる。

同じ周波数で振動する 2 つの振動

$$F_1(t) = |A_1| e^{i\phi_1} \cdot e^{i\omega t}, \quad F_2(t) = |A_2| e^{i\phi_2} \cdot e^{i\omega t} \quad (1.8)$$

の合成を考える。合成波は

$$\begin{aligned}F_1(t) + F_2(t) &= |A_1| e^{i\phi_1} \cdot e^{i\omega t} + |A_2| e^{i\phi_2} \cdot e^{i\omega t} \\ &= (|A_1| e^{i\phi_1} + |A_2| e^{i\phi_2}) \cdot e^{i\omega t}\end{aligned}\quad (1.9)$$

と書けるので、

$$B = |A_1| e^{i\phi_1} + |A_2| e^{i\phi_2} \quad (1.10)$$

が合成波の複素振幅となるが、これを

$$F_1(t) + F_2(t) = (|A_1| e^{i\phi_1} + |A_2| e^{i\phi_2}) \cdot e^{i\omega t} = |B| e^{i\phi_B} \cdot e^{i\omega t} \quad (1.11)$$

と実振幅 $|B|$ と位相角 ϕ で書くと、実振幅は

$$\begin{aligned} |B|^2 &= (|A_1| e^{i\phi_1} + |A_2| e^{i\phi_2})^* (|A_1| e^{i\phi_1} + |A_2| e^{i\phi_2}) \\ &= |A_1|^2 + |A_2|^2 + |A_1| |A_2| (e^{-i\phi_1} e^{+i\phi_2} + e^{-i\phi_2} e^{+i\phi_1}) \\ &= |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2 |A_1| |A_2| \cos(\phi_1 - \phi_2) \end{aligned} \quad (1.12)$$

と評価される。注目したいのは、二つの波の振幅の和に相当する ($A_1^2 + A_2^2$) の他に $\cos(\phi_1 - \phi_2)$ の項を含んでいる事である。二つの波の位相が反転している場合には、 $(\phi_1 - \phi_2) = \pi$ となるから、

$$B_{\text{OutofPhase}}^2 = (A_1^2 + A_2^2) - 2A_1A_2 = (A_1 - A_2)^2 \quad (1.13)$$

と振幅が打ち消し合い、特に二つの波の振幅が等しい場合 ($A_1 = A_2$) には、完全に打ち消しあって波は消失する (波の干渉 [interference])。

(1.12) 式は改めて書けば、

$$|B|^2 = |A_1 + A_2|^2, \quad A_j \in \mathbb{C} \quad (1.14)$$

である。合成波の干渉を扱う際には、各入射波の位相角情報は複素振幅に繰り込まれ、複素振幅の和の絶対値が合成波の実振幅となった。合成波の実振幅には、各入射波の複素振幅の位相角が反映され干渉効果が現れる。

\sin や \cos を用いた場合には、波のもつ位相の情報は三角関数の引数に含まれて扱われたが、オイラーの公式を用いた取扱いでは、振幅を複素数に拡張する事で $e^{i\phi}$ として複素振幅に含ませている。「複素振幅で重ね合わせてから絶対値をとれば干渉 [interference] による振幅の変化が表現される」という数理に注意を払いたい。

1.3 量子力学的粒子

量子力学的粒子の奇妙さを解説する舞台として、二重スリット [double slit] の実験 (図 1.3) による解説がよく用いられる^{*1}。二重スリットに光などの波動が入ると、図 1.3(a) のように波動が干渉してパネル (b) のような干渉縞が観測される。

^{*1} 図の挙げ先であるファインマンの教科書の時代には「量子力学の原理をたどると、実験はこうなっていかなければならない」という思考実験であったが、後に日立の外村彰 (1942年4月25日-2012年5月2日) により実験的に本当にそうなっていることが示された。

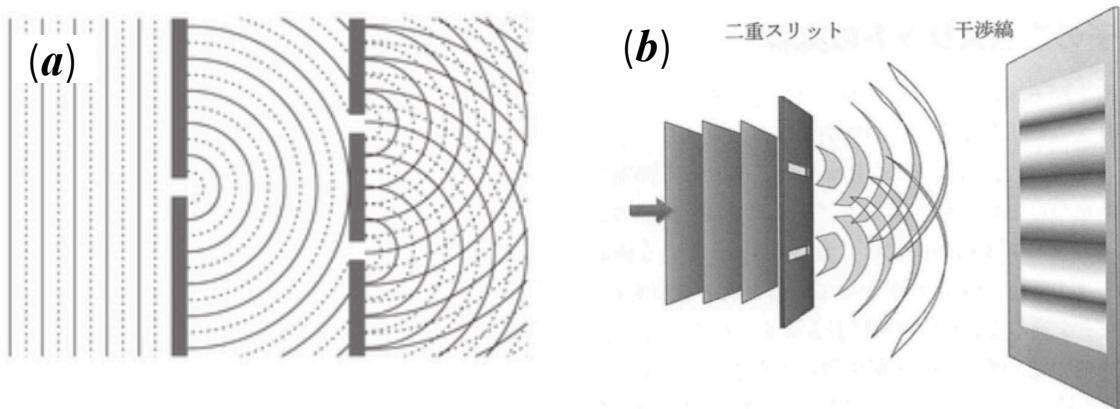


図 1.3 回折現象。名古屋市科学館の web 頁から引用 [左図]。「外村」目で見る美しい量子力学、図 6.2[右図]。右図は静止画では驚きがあまり伝わらないが是非動画で見ることを薦める (科学史上最も美しい実験 [the most beautiful experiment] に選ばれた実験)。

光の代わりに電子のビームを入射すると、同じく「干渉縞」が観測される。これは「存在確率が波動として伝搬する」ということで、この段階ではさほど違和感は感じない。存在確率が干渉をおこし、干渉の結果で生じた干渉縞の存在確率にしたがって、電子が観測されるということである。

2つあるスリットを片方ずつ塞いで電子の存在確率を観測すると、この場合、干渉は存在しないので、図 1.4(a) の P_1 、 P_2 で示されたような分布で観測されるだろう。

ここからが奇妙な話になってくるが、今度は、電子を 1 つずつ二重スリットに入射し、スクリーン上での観測点をヒストグラム [histogram] で記録する事を考える。そうすると、奇妙な事に、そのヒストグラムは干渉縞を示す。何が奇妙かというと「何と何が干渉しているのか?」ということである。電子ビームの場合には「同時に別の孔を通過する事象同士が干渉する」という事で違和感なく受け入れることは出来た。今度はしかし「1つの電子が飛ぶ」という事象の積み重ねである。電子は「観測されるときは 1 つ 1 つ粒子として観測される」という物体なので、1 つの電子がスリットを通り抜けるとき、普通に想起されるのは「どちらか一方の孔を抜けてくる」ということである。そこには干渉が生じる余地はない。しかし実際には干渉したパターンに沿って自らをスクリーン上に着地させる。これが「存在確率で波として伝搬し、その存在確率にしたがって粒子が観測される」という真意である。対象が 1 粒子であっても「伝搬しているのは粒子ではなく波動」なので、スリット孔が 2 つあれば伝搬波はどちらにも到達し、干渉を起こしてスクリーン上に到達する。そして、その干渉パターンに沿って 1 粒子が観測される。

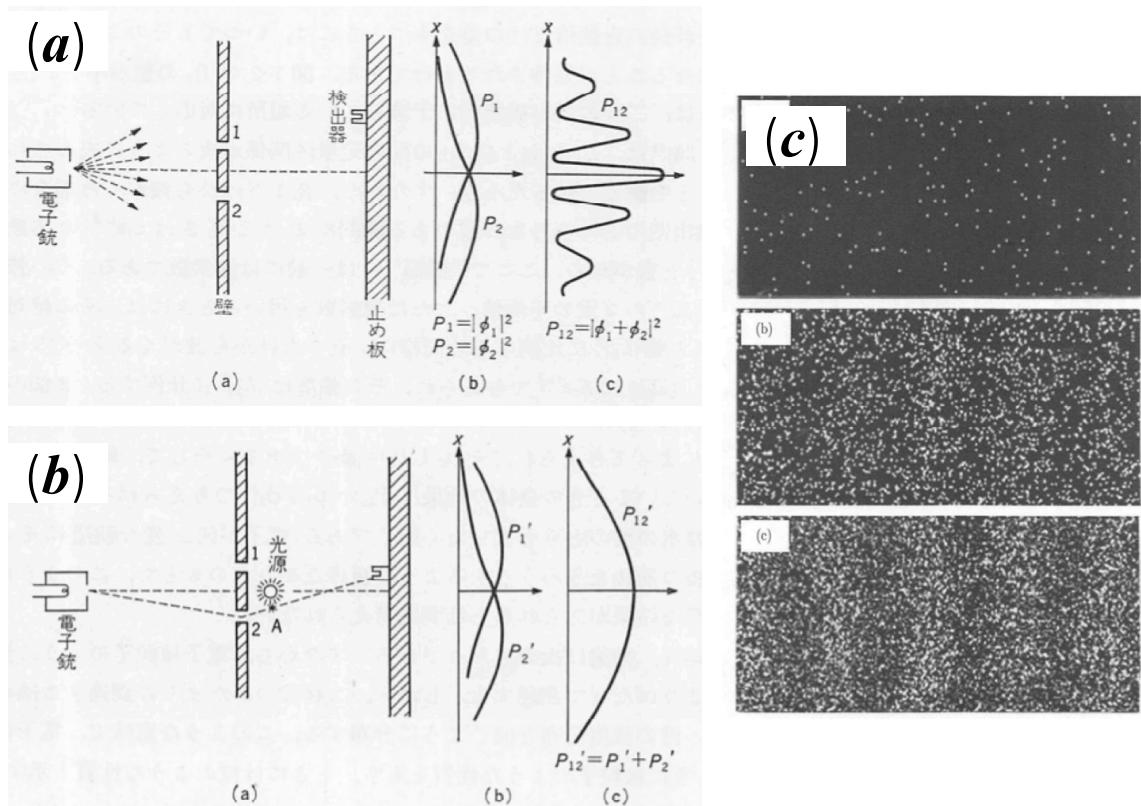


図 1.4 ファインマン物理学/量子力学、図 1-3、1-4[panel(a,b)]、「外村」目で見る美しい量子力学、図 6.5[panel(c)]

さらに「存在確率で波として伝搬し、その存在確率にしたがって粒子が観測される」という文言が如何に奇妙かを再確認させるのが、図 1.4(b) である。各スリット位置に検出器 [detector] を置いておき、「電子がどちらのスリットを通ったか (常識的な捉え方)」を観測する。そうすると、まあ、等確率に電子はどちらかのスリットを「通って」、スクリーン上に到達する。この場合、スクリーン上でのヒストグラムからは干渉縞は消えてしまい、図 1.4(b) の右端に示されるような「常識的に想定されるような分布」が得られる。

「電子がどちらのスリットを通ったか (常識的な捉え方)」と書いたが、「確率波として伝わり、観測すると粒子」が原理であるので、正しくは「どちらのスリット孔にも確率波は到達し、2 つのスリット位置での存在確率は等しいが、そこで検出をかけると、等しい確率で粒子がそこに見いだされる」ということである。奇妙なのは「粒子の観測」を行うと干渉が消えてしまうということである^{*2}。なので、敢えて言えば『観測するまでは』確率

^{*2} どちらかの孔で観測された後にはスクリーンに到達するまで「干渉が生じる箇所」がないため。

波として伝搬する」、「観測すると波としての性質が途端に消える」という事になる^{*3}。

改めて以上が、「存在確率で波として伝搬し、その存在確率にしたがって粒子が観測される」という量子力学的粒子 [quantum particle] の解説で、非常に奇妙であるが、「実験事實を、そう把握・記述せざる得ない」、「何故そうなっているかは誰もわからない/自然がそうなっている」というしかないので量子力学の原理に関する状況である。ミクロ世界では、確率波が伝搬・干渉し、この観測確率に従って電子が分布する。その伝搬を支配する規則はどうなっているかを記述する分野が量子力学という事になる^{*4}。

観測問題については、確率波を量子力学の原理に据えた形式が暫定的・不完全なものだと強く主張する物理学者も居た (アインシュタイン [Einstein])。量子力学の奇妙な解釈というのは、そもそも我々の理解が不完全で、未知の隠れた変数があり、これによって話が完全に閉じるのではないかと考えるのが普通である。「観測した瞬間、波が消失するというのなら、光速を超えてしまい因果律に矛盾しないのか?」という線で、量子力学の解釈の不完全さを露呈させるような思考実験もいくつか提案された。有名なものにアスペ [Aspect] の実験とベル [Bell] の不等式に関するものがある。これらの実験結果は、驚くべき事に、いずれも我々の常識と、その論理的帰結を否定するものであった。確率波による解釈というのは、納得のいかない奇妙なものが、自然は確かに、そうしたルールに従っているとしかいいようがないというのがオーソドックスな立場である。

1.4 量子コンピューティングを実現する舞台

1.4.1 量子力学的粒子が提供する並列性

観測するまでは継続する「2つのスリットで並立する可能性」が、本章冒頭に述べた「重ね合わせ状態を用いた並列性」を提供する。これが「量子論理を実装/実現する素材」となる。

此れについて以下のような注釈をしておく：「甲/干渉する能力が本質だというなら、古典的な波でもいいのか?」これについては、「最終的に大きな振幅が実現された可能性が観測にかかる」という「量子力学的観測」が鍵になるので、古典的波動を使っても実現で

^{*3} 「ならば観測する主体とは何か? 人間が観測する事と昆虫が観測する事、生物/無生物の線引きは何か?」という論争が巻き起こり物理学者の頭を悩ましてきた。この事について思索を推し進めると、シュレーディンガの猫だとか、並行宇宙といった、素朴には理解不能な奇妙な帰結に至ってしまう。これは「量子力学の観測問題」と呼ばれる問題で、量子力学の確立以来、100年近く高名な物理学者達が議論をした課題ではあるが、現在のところ満足な理解は得られていない。

^{*4} 力学という術語は、高校生には「力に関する学問」という語感を与えるが、一般化・抽象化されて「状態の変化を支配する規則を解析する体系」といった意味合いで使われる。

きることにはならない。次に、「乙/観測するまでわからない状態」が本質だと言うなら、「観測するまでわからないサイコロの目」は使えないのか?」という重要な問があるが、古典的な未観測状態というのは、「確定してるけど見てないだけ」というもので「見る前に想定できる可能性間での干渉能力はない」というのが本質的な違いになる。

1.4.2 重ね合わせ状態とその数理的記述

確率波が二つの経路を辿る中間では、「1つの量子力学的粒子が同時に2つの可能性を実現している」(重ね合わせ状態 [superposed state]) という事になる。各々を $|0\rangle$ 、 $|1\rangle$ と名付けるとき、この重ね合わせ状態を

$$|\varphi\rangle = \varphi_0 |0\rangle + \varphi_1 |1\rangle = \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_1 \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

と書き、夫々の経路が「重み」 φ_1 、 φ_2 で実現されている事を表現する。この「重み」が、どういう数理的な扱いに従うべきかを考えていく。

2つの可能性に亘る重ね合わせ状態が帰結する事象の生起確率を P と書くとき、これは「2つの可能性の重畠」になる。ただ、「2つの可能性は互いに干渉する」ということが表現されねばならない。

$$P = \varphi_0 + \varphi_1, \quad \varphi_j \in \mathbb{R} \quad (1.16)$$

と書いてしまうと、「2つの状態が排他的 [exclusive] に確率の和法則を構成する」となってしまうのが、2つの状態は排他的ではなく、「同時に生じ、互いに干渉」するものなので、我々の意図にそぐわない。

両者が互いに干渉し得るような数理は

$$\begin{aligned} \mathbb{C} \ni \varphi_j &= A \cdot \exp[i\theta_j] \\ P &= |\varphi_0 + \varphi_1|^2 \end{aligned} \quad (1.17)$$

として複素数で表現する事が出来た。したがって、各状態の「重み」 φ_j は複素数にとののが妥当な記述方法になる。こうすれば、2つの重みは位相角を含めて重畠し、絶対値を採る前に干渉を起こした上で、その絶対値に応じた割合で観測されるということになる。

片方の経路にのみ粒子が進むという極端な場合、

$$P = |\varphi_0|^2 = 1 \quad or \quad P = |\varphi_1|^2 = 1 \quad (1.18)$$

と規格化されていないといけないから、これを特別な場合として包含するように

$$|\varphi_0|^2 + |\varphi_1|^2 = 1 \quad (1.19)$$

が φ_j の取り得る拘束条件となる。この時、 $|\varphi_{j=0,1}|^2$ は夫々、経路 $|0\rangle$ 、 $|1\rangle$ に粒子を見出す確率という解釈になる。

1.4.3 古典ビットと量子ビット

古典コンピューティングでは、 $|0\rangle/|1\rangle$ に $0V/5V$ の状態を対応させ、互いに排他的な状態として 2 値論理に用いた。2 値論理演算は AND/OR/NOT のゲートで構成する事が出来た*5。

一方、量子力学的粒子が実現する「 $|0\rangle$ と $|1\rangle$ 夫々に重み $\varphi_{j=0,1}$ を持った状態

$$|\varphi\rangle = \varphi_0 |0\rangle + \varphi_1 |1\rangle = \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_1 \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

は「**排他的ではないが観測すれば排他的となる奇妙な状態**」[not exclusive unless observed, but exclusive when observed] で、この状態を「**重ね合わせ状態**」[superposed state] と呼ぶ。量子コンピューティングでは、古典ビットの代わりに此の重ね合わせ状態を用いる。これを**量子ビット** [quantum bit/Qubit] と呼ぶ。「古典コンピュータでの AND/OR/NOT」に対応する**量子ゲート** [quantum gate] は、状態を

$$\begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varphi'_0 \\ \varphi'_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} * & * \\ * & * \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_1 \end{pmatrix} =: \hat{U} \cdot \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_1 \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

と変化させる素子という事になる。この際、

$$|\varphi_0|^2 + |\varphi_1|^2 = |\varphi'_0|^2 + |\varphi'_1|^2 = 1 \quad (1.22)$$

という拘束条件が満たされる必要がある。 $|\varphi_{j=0,1}|^2$ は複素成分を持つ 2 次元ベクトルで、量子ゲートとは「ベクトルの長さを保ったまま別の 2 次元ベクトルに変化させる行列」と見なす事が出来る。そのような行列は、したがって、2 行 2 列の**複素ユニタリ行列** [complex unitary matrix] で、**ユニタリ変換** [unitary transform] の一般論を適用できる。そこでの標準的な**パラメトライゼーション** [parameterization] は、

$$\varphi_0 = \cos \frac{\theta}{2} \cdot \exp[i\gamma] \quad , \quad \varphi_1 = \sin \frac{\theta}{2} \cdot \exp[i(\gamma + \phi)] \quad (1.23)$$

で、したがって、量子ビットは

$$\varphi = \exp[i\gamma] \left[\cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + \exp[i\phi] \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle \right] \quad (1.24)$$

*5 表現の完全性という。NAND ゲートを使っても完全性を実現できる。

と表現される^{*6}。この状態は図 1.5 のように図示され、これをブロッホ球 [Bloch sphere] という。

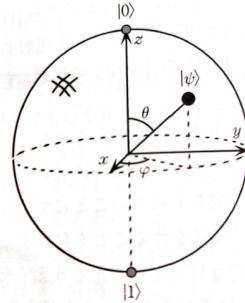


図 1.5 Bloch 球。ニールセン・チャンの図 1.3 から転記。

1.5 典型的な量子ゲート

古典ビットも量子ビットも $|0\rangle/|1\rangle$ と書いてしまうと、概念上別物であるという感覚がとりづらく混乱するという点がある。古典ビットを（適切かどうかはわからないが）、便宜上

$$|X\rangle = \begin{cases} |1\rangle \\ |0\rangle \end{cases} \quad (1.25)$$

と書けば（どちらかが排他的に選ばれる）、ここでは「我々が観測し制御する量」は $|X\rangle$ の状態そのものである。だから 1 入力の古典ゲートとしては反転 (NOT) くらいしか考える事が出来ない。一方、量子ビットでは「我々が観測する量」は

$$|X\rangle = \varphi_0 |0\rangle + \varphi_1 |1\rangle \quad (1.26)$$

自体で、「我々が制御する量」は其の係数である。 (1.26) 式が意味するのは、ふたを開けたとき状態 $|0\rangle$ ($|1\rangle$) を観測する確率が $|\varphi_0|^2$ ($|\varphi_1|^2$) であるところの「ふたを開ける前の状態」である。計算の過程は「ふたを開ける前」の重ね合わせ状態で行われ、その中途での「演算」という行為は「係数の制御」として行われる。したがって、1 ビット演算は 2×2 の行列で表現され、NOT の他にも多くの可能性が存在するのである。

^{*6} この帰結を得るには梁著「行列と変換群」のポイント 8 を経てから上田正仁著「現代量子物理学」§ 7.1 を通ればよい。

1.5.1 アダマールゲート

頻繁に現れるゲート操作として、

$$|0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \quad , \quad |1\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) \quad (1.27)$$

といじるゲートはアダマール・ゲート [Hadamard gate] と呼ばれる。状態の係数 ($|0\rangle$ と $|1\rangle$ のどちらを観測するかという可能性) をいじっている点を今一度確認する事。尚、行列記法を以下のように導入する：

$$|X\rangle = \varphi_0 |0\rangle + \varphi_1 |1\rangle = \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_1 \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

と書くとき、アダマール・ゲートは

$$\hat{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

となる。この意味であるが

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ i.e., } |0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \text{ i.e., } |1\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle)$$

という意味である。

$|0,1\rangle$ 夫々の係数の絶対値自乗が観測確率である事を今一度思い出せば、アダマールゲートは「 $|0\rangle$ 、もしくは $|1\rangle$ が 100% 観測される状態」を「どちらも 50:50 で観測される状態」に変換している。 $|1\rangle$ の状態に $(|0\rangle - |1\rangle)$ とマイナス記号が出てくるのは、変換行列がユニタリでないといけないからという要請から出て来ている。この事さえ理解できれば、アダマール・ゲートは並列状態の頒布 [preparing parallel possibilities] という役目を担い、実際、多くのアルゴリズムで初期状態を準備するために利用される。量子コンピューティングの幅広い可能性の要諦をなすのは、重ね合わせた状態の同時並列演算があるので、アダマール・ゲートの導入はごく自然である。

量子ゲートの実装でよく現れる処方として、 $j = (j_1 j_2 \cdots j_t)_2$ という 2 進数 t ビット表

記を t 本の信号線で表現し、 t 個の直積状態 $|0\rangle \otimes \cdots \otimes |0\rangle$ を初期値として、

$$\begin{aligned} & |0\rangle \otimes \cdots \otimes |0\rangle \\ \rightarrow & \left(\hat{H}|0\rangle \right) \otimes \left(\hat{H}|0\rangle \right) \otimes \cdots \otimes \left(\hat{H}|0\rangle \right) \\ = & \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle) \right] \otimes \cdots \otimes \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle) \right] \\ = & : \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle) \right]^t \end{aligned} \quad (1.30)$$

と t 個のアダマールゲートに通過させるという事を行う。この出力は全ての「桁」が 0/1 をとっているので、 t ビットで表される全ての組み合わせの和となっており、

$$\left[\frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle) \right]^t = \frac{1}{2^{t/2}} \sum_j |j\rangle \quad (1.31)$$

$$|j\rangle := |j_t\rangle \otimes \cdots \otimes |j_2\rangle \otimes |j_1\rangle \quad (1.32)$$

という事になる（この記法にいち早く慣れる事が肝要である）。

1.5.2 ゲートの各種表記法

ゲートを 2×2 で行列表記する他に、以下のようなブラケット表記も文献によく現れる。アダマールゲートは

$$\hat{H}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|0\rangle + |1\rangle] \quad , \quad \hat{H}|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|0\rangle - |1\rangle] \quad (1.33)$$

なので、これは

$$\hat{H}|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|0\rangle + (-)^x |1\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{y=0,1} (-)^{xy} |y\rangle \quad (1.34)$$

と 1 本で書ける。このような記法に慣れておく必要がある。

次に行列表現、及び、オペレータ表現であるが、まずは慣れるための準備として、線形代数で慣れている表記で、

$$A \cdot e_1 = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & \ddots \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1.35)$$

だから

$$\begin{aligned} e_1^* A \cdot e_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ \vdots \end{pmatrix} = a_{11} \\ e_2^* A \cdot e_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ \vdots \end{pmatrix} = a_{21} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (1.36)$$

が言える。したがって行列要素は内積を使って、

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & \ddots \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle e_1 | \hat{A} | e_1 \rangle & \langle e_1 | \hat{A} | e_2 \rangle & \cdots \\ \langle e_2 | \hat{A} | e_1 \rangle & \langle e_2 | \hat{A} | e_2 \rangle & \ddots \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \quad (1.37)$$

と書け、これを「線形演算子 \hat{A} の行列表現」と考える。このとき、正規直交基底

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.38)$$

の性質から、

$$\hat{A} = \sum_{i,j} a_{ij} \cdot |i\rangle \langle j| \quad (1.39)$$

と書くと、式 (1.37) と辻褄の合う算法で行列表記とオペレータ表現が互いに変換される。

アダマールゲート

$$\hat{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.40)$$

の行列要素は、

$$a_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-)^{ij} \quad (1.41)$$

と書けるので、(1.39) 式より、その演算子表現は、

$$\hat{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{x',y'=0,1} (-)^{x'y'} |x'\rangle \langle y'| \quad (1.42)$$

となる。この結果からも (1.34) 式を導ける。

1.5.3 位相ゲート

(1.29) の記法に即して、

$$\hat{\Phi}(\phi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\phi) \end{pmatrix} \quad (1.43)$$

なるゲートを**位相ゲート** [phase gate] と呼ぶ。

$$\hat{\Phi}(\phi)|X\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{j\phi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ e^{j\phi}\varphi_1 \end{pmatrix} \quad (1.44)$$

より、 $|0\rangle$ と $|1\rangle$ の確率振幅に位相差 ϕ を与える事に相当する（位相差と干渉の関係を思い出すこと）。

位相ゲート $\hat{\Phi}(\phi)$ とアダマールゲート \hat{H} を組み合わせて任意のブロッホ球上の状態を作ることが出来る：

$$\begin{aligned} U(\theta, \phi) &:= \hat{\Phi}\left(\phi + \frac{\pi}{2}\right) \cdot \hat{H} \cdot \hat{\Phi}(\theta) \cdot \hat{H} \\ &= e^{i\frac{\theta}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -i \sin \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} & ie^{i\phi} \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.45)$$

となるから⁷、

$$\begin{aligned} U(\theta, \phi)|0\rangle &= U(\theta, \phi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = e^{i\frac{\theta}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -i \sin \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} & ie^{i\phi} \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= e^{i\frac{\theta}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} = e^{i\frac{\theta}{2}} \left[\cos \frac{\theta}{2}|0\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2}|1\rangle \right] \end{aligned} \quad (1.46)$$

となり、アダマールゲートと位相ゲートとの組み合わせでブロッホ球の任意の状態を作ることが出来る事がわかる。言い直せば「アダマールゲートと位相ゲートとの組み合わせで任意の1ビット状態を作る事が出来る（全体の位相因子は絶対値の自乗が観測確率となるので関係ない）」。

⁷ →演習問題とする。上田正仁著「現代量子物理学」(7.33) 式を参照。

1.5.4 制御 NOT と普遍性定理

後述する量子アルゴリズムの構成では、下図のような「制御ビット [control bit] と標的ビット [target bit] を持つゲート構成」を用いる。

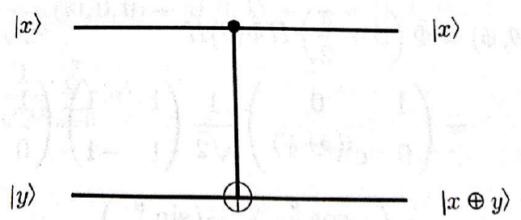


図 1.6 制御 NOT ゲート、上田正仁著「現代量子物理学」から転記。 $|x\rangle$ が制御ビット、 $|y\rangle$ が標的ビットである。

制御 NOT ゲート [controlled-NOT gate] は、この構成での最も単純なゲートで、制御ビット $|x\rangle$ の 0/1 に応じて $|y\rangle \rightarrow |y'\rangle$ が

$$|y'\rangle = \begin{cases} |y\rangle & \cdots (|x\rangle = 0) \\ |\bar{y}\rangle & \cdots (|x\rangle = 1) \end{cases} \quad (1.47)$$

と標的ビット $|y\rangle$ の 0/1 が反転するというものである ($|\bar{y}\rangle$ は $|y\rangle$ の反転という意味)。これは、基底 2 の和算 \oplus で

$$|y'\rangle = |x \oplus y\rangle \quad (1.48)$$

のように表現される (この \oplus にも慣れておく事が肝要である)。

アダマールゲート、位相ゲート、制御 NOT ゲートの組み合わせで任意の n キュービットのユニタリ変換が実現出来る事が知られており、これを**普遍性定理** [universality theorem] と呼ぶ*8。

1.5.5 制御 U ゲート

後述する量子フーリエ変換では図 1.7 のような制御 U ゲートが登場する。これは制御 NOT ゲートの拡張で、上側の制御ビットが $|0\rangle$ か $|1\rangle$ かに応じて、下側の標的ビットが

*8 A. Barenco *et al.*, Phys. Rev. A 52, 3457 (1995).

\hat{U} の作用を受けて素通りするか、 \hat{U} の作用を受けて変化するかが

$$|u'\rangle = \begin{cases} |u\rangle & \cdots (|x\rangle = |0\rangle) \\ \hat{U}|u\rangle & \cdots (|x\rangle = |1\rangle) \end{cases} \quad (1.49)$$

と決定される。

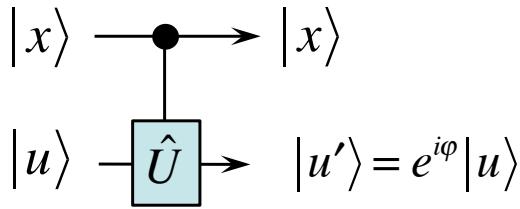


図 1.7 制御 U ゲート。状態 $|x\rangle$ の状態如何で $|u\rangle$ が変換を受けるか否かが決まる。

このような制御 U ゲートを具体的に如何に構成するかについてはニールセン著 §4.3 に述べられている（ここでは省略する）。注釈しておけば「制御ビットが $|0\rangle$ か $|1\rangle$ かに応じて」と言っているが、実際には此の信号線は「観測するまでは $|0\rangle$ か $|1\rangle$ かは確定しない」のであって、其の意味で制御 U とは「甚だ象徴的な名称」である事に注意を払っておくこと。

尚、制御 NOT を含め制御 U ゲート [controlled U-gate] では、注意深く読み進めていると混乱に落ち込む点がある。例えば、 \hat{U} の作用で $|u\rangle$ が「 $|x\rangle$ の状態如何による位相角 $\varphi(x)$ 」を拾う場合、入出力において直積として、

$$[|x\rangle|u\rangle] \rightarrow [|x\rangle|u'\rangle = |x\rangle e^{i\varphi(x)} \cdot |u\rangle = e^{i\varphi(x)} |x\rangle|u\rangle \quad (1.50)$$

と変化するが、これを両辺 $|u\rangle$ を共通に括り出して、あたかも

$$|x\rangle \rightarrow e^{i\varphi(x)} |x\rangle \quad (1.51)$$

と変化したようにして扱う議論がよく現れる。元々変化を受けたのは $|u\rangle$ であるのに、いつの間にか $|x\rangle$ に位相が乗り移っているのである。数式上の解釈としてはいいのだろうが、実装上はどうなるのだろうかと頭を悩ませてしまう。

量子アルゴリズムにおける位相の操作というのは、互いに干渉して打ち消しを生じさせるためのもので、これは元来、 $e^{i\varphi_1}|x\rangle|u\rangle$ と $e^{i\varphi_2}|x\rangle|u\rangle$ との間の干渉になる。したがって、物理実装としては常に $|x\rangle|u\rangle$ の組で干渉を生じさせるという事を忘れない事が重要で、その合意の下で、数式上のオペレーションとしては、位相因子を $|x\rangle$ の方に押し付けて便宜上の議論をすすめるという事である。この事については、また、 $|u\rangle$ が「観測前な

ので何れの可能性も取りうる dummy index になっている」という事情も本質的に効いている(その辺りの事情を §2.3.2 で知る事になる)。改めて、制御ゲートで繋がった複数の信号線については夫々を切り離して扱うのではなく「セットとした直積状態」が取る幾つかの状態間での位相差が考察の対象となる。

第2章

ドイチュ・ジョザの問題

2.1 量子アルゴリズム

ミクロ世界を支配する量子力学的な波動性には、「取り得る可能性を並列に遂行する」という並列性が内在していた。量子コンピューティングの計算能力が高い本質は此の点になる。しかしながら、これだけでは取り得る可能性が全て並列に試行されるだけであり「どうやって正解を取り出すのか?」という点が落ちている。

本節以下で述べる「量子計算から如何に答を抽出するか」という事が量子アルゴリズムの中心的興味となる。抽出したい答のみ、位相が他と異なるように並列計算中に操作しておいて、読み出し過程において、それ以外の答が干渉して消える一方、欲しい答のみが残るようにする(→ ドイチュ・ジョザ [Deutsch and Jozsa] のアルゴリズム)、あるいは読み出し時の干渉の結果、欲しい結果のみがエンハンスされるように仕組む(→ グローバー [Grover] のアルゴリズム)といったものがある。ショア [Shor] のアルゴリズムでは、読み出される答えが、ある周期性に従うように設計され、その周期性から答えがわかるようになっている。

以下、量子コンピューティングの特徴を、

1. 古典計算より速い事(ドイチュ・ジョザのアルゴリズム)
2. 量子アルゴリズムとは、各場合の位相を操作して干渉させる事で、正解の確率振幅を増幅するという事(ドイチュ・ジョザのアルゴリズム)
3. 確率的に答を得るものだという事(グローバーのアルゴリズム)

に沿って述べていく。

2.2 ドイチエ・ジョザのアルゴリズム/概論

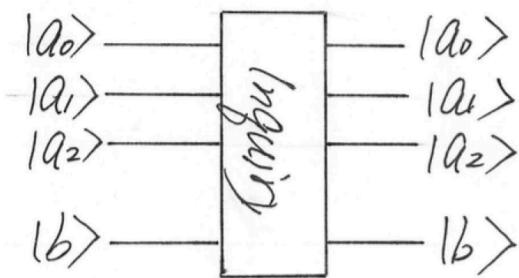


図 2.1 問い合わせゲート。3 ビットの信号線で「8 通りの 2 進数」を入力し照会する。各々の 2 進数には「アタリ/ハズレ = 1/0」の 2 値が割り振られており、アタリの場合には標的ビット b が $|0\rangle / |1\rangle$ を反転させる。

今、ブラックボックスに、例えば 8 桁の 2 進数が蓄えられているとして、各桁の 0/1 を読み出したいとする。この照会操作を具現するには、図 2.1 のようなブラックボックスを考えればよい。「何桁目を照会するか (8 通り)」に対しては「3 ビットで 2 進数」で表現出来るから、 $|a_0\rangle |a_1\rangle |a_2\rangle$ の 3 本の信号線でこれを指定し、「その桁が 0 の場合」には $|b\rangle$ ビット (標的ビット) が反転せず、「その桁が 1 の場合」には $|b\rangle$ ビットが反転するという機能を持ったゲートがあればよい。

通常 (古典アルゴリズム) では、「入力 3 ビット」に与える 2 進数を「000」から「111」に至るまで順に繰り上げていき、 $|b\rangle$ ビットの反転有無を確かめて中を確認すればよい。このようなゲートをオラクルゲート [oracle gate] と呼ぶ。オラクルゲートとは、即ち「照会ビットに対して 0/1 を返値するゲート」ということである。

不自然な問題設定ではあるが、今、このオラクルゲートに蓄えられている 8 桁の 2 進数が「均一型か等分型か」のどちらかだとする。均一型 [uniform case] というのは「全てのビットが全て 0 もしくは 1 で統一される場合」で、等分型 [balanced case] というのは「全てのビットに 0 と 1 が同数含まれる場合」である。この時「オラクルに蓄えられているビット列が均一型か等分型か?」を見分ける問題を考える (ドイチエ・ジョザの問題 [Deutsch-Jozsa problem])。

各ビットへの照会を最初の 2 回行って「0,1,...」となれば、これは即座に「均一型ではなく、したがって等分型である」と判別を下せる。「0,0,...」となれば未だ勝負は付かない。0、及び、1 が並んだ場合というのが一番、判別に時間が掛かるが、この場合でもビット数

の半分まで読み出した上、その次のビットの判定で勝負がつくことになる。したがって、古典的な判別では、 2^N ビットを対象とした場合には、必要な最大操作回数はビット数の半分 $((1/2) \cdot 2^N)$ に 1 を足して、 $(2^{(N-1)} + 1)$ 回となる。

一方、「量子での判別は？」について結論を先に述べると、此方では 1 回の測定で此の判定が行えるこれを実現するゲート構成を図 2.2 に示す。以下、竹内著にしたがって、まずは量子アルゴリズムの構成に慣れるため、結論を先に示して動作の様子を順次追ってみるが^{*1}、結論を先に言えば「入力ビット $|a_0a_1a_2\rangle$ に $|000\rangle$ を入力したとき、出力側で $|000\rangle$ が観測されれば均一型、そうでなければ等分型」と一発で判定が済む^{*2}。

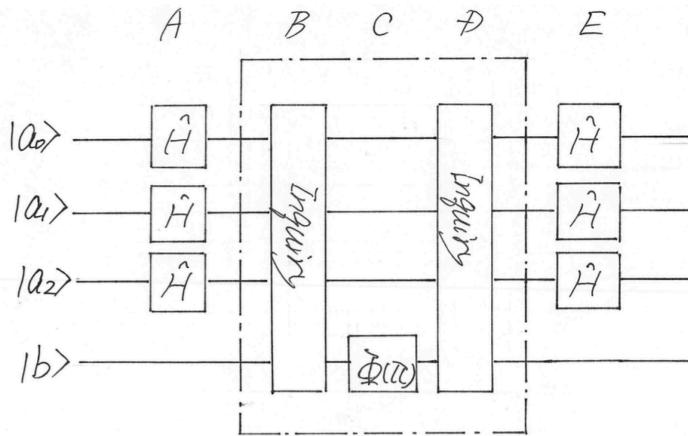


図 2.2 一点鎖線で囲まれた塊が「後述するオラクルゲート $f(x)$ 」に相当する。オラクルゲートでは、 $|x\rangle|y\rangle$ のセットに対して「 $|y\rangle$ に生じた位相角を字面上 $|x\rangle$ に押し付ける」事をするが、これは「 b ビットの原点を揃えて括りだす」事に相当する。この事を明示的に記述しているのが一点鎖線内のゲート構成である。

^{*1} 竹内著の著述では「実際やってみるとそうなる」という風にしか述べられていないが、キチンと定式化した専門書と相補的で特色がある。次節以降、上田著にしたがって、ドイチエのアルゴリズムをキチンと定式化して、更にドイチエ・ジョザのアルゴリズムと進むが、これを最初から展開すると、数式に精一杯になり「位相を操作している」という本質を見えにくくする可能性がある。竹内著は、この点で教育的に優れている。この理由からオラクルをキチンと導入した本格的な式の導出は次節に廻している。

^{*2} この判定に必要な「演算回数」は図中で「照会ゲート」をくぐる数で勘定され、今の場合 9 ステップという事になる。一般に 2^N ビットの場合には、アドレスビットが $|a_0 \cdots a_{N-1}\rangle$ になり、したがって、ゲートの総数は $2N + 3$ となる。竹内著には「 $(2N + 3)$ 回のステップで此の判定が行える」とあり、「8 ビットの例の場合には、 $N = 3$ なので、古典的には 5 回、量子アルゴリズムでも 9 回で古典的な方が速いが、 $N = 50$ の場合、古典アルゴリズムでは $2^{50} \sim 560$ 兆回 ($560,000,000,000,000$ 。米語では 560 trillion) に対し、量子アルゴリズムでは 103 ステップで済む」とある。1 回なのか、 $(2N + 3)$ 回なのかがよくわからぬが、恐らく「1 回の観測」で「 $(2N + 3)$ 回の演算」という事なのだろう。佐川・吉田著には同じく演算回数が述べられている。一方、ニールセンや上田の著作には「1 回の観測」と述べている。宮野・古澤著には計算コストに関する記載はない。西野哲郎著にはそもそもトイチエやトイチエ・ジョザについて記載がない。

今、オラクルに隠されているビット列が 10110100(等分ビット) だとして、動作を順次見ていく。まず、入力 $|a_0a_1a_2\rangle = |000\rangle$ は、図中のステップ Aにおいて、アダマールゲートによって $|a_0a_1a_2\rangle$ の 3 ビットが取り得る全ての可能性の重ね合わせ

$$|a_0a_1a_2\rangle_{B_{in}} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\begin{array}{l} |000\rangle + |001\rangle + |010\rangle + |011\rangle \\ + |100\rangle + |101\rangle + |110\rangle + |111\rangle \end{array} \right) \quad (2.1)$$

に変化する。系全体の状態としては、

$$|a_0a_1a_2b\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\begin{array}{l} |0000\rangle + |0010\rangle + |0100\rangle + |0110\rangle \\ + |1000\rangle + |1010\rangle + |1100\rangle + |1110\rangle \end{array} \right) \quad (2.2)$$

となる(この記法に慣れておく事)。これが図中のステップ Bに入るが、その出力では「隠されているビット列 10110100」の、1 のビットに相当する $|a_0a_1a_2\rangle$ に対して b ビットが反転する。したがって、その出力は、

$$|a_0a_1a_2b\rangle_{B_{out}} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\begin{array}{l} |0001\rangle + |0010\rangle + |0101\rangle + |0111\rangle \\ + |1000\rangle + |1011\rangle + |1100\rangle + |1110\rangle \end{array} \right) \quad (2.3)$$

となる。ステップ C での位相シフトゲートでは、位相シフトの節で述べたように $|b\rangle = |1\rangle$ の状態にのみ位相 (-1) が掛かるから、

$$|a_0a_1a_2b\rangle_{C_{out}} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\begin{array}{l} -|0001\rangle + |0010\rangle - |0101\rangle - |0111\rangle \\ + |1000\rangle - |1011\rangle + |1100\rangle + |1110\rangle \end{array} \right) \quad (2.4)$$

となる。ステップ D ではアドレスビットには変化はないが、b-bit が変化を受ける：ステップ B で反転されていた b-bit が再度反転を受けて

$$|a_0a_1a_2b\rangle_{D_{out}} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\begin{array}{l} -|0000\rangle + |0010\rangle - |0100\rangle - |0110\rangle \\ + |1000\rangle - |1010\rangle + |1100\rangle + |1110\rangle \end{array} \right) \quad (2.5)$$

となって再度「全ての b-bit が 0」に戻る。

何故「全ての b-bit を 0」に戻す必要があるのかは、この後、何度も現れる事だが「位相差を測る際の原点を揃えるため」である。以降、観測に掛かるアドレスビットのみに注目するが、アドレスビットのみに注目して議論すると、一見、このステップ D は不要にも思えてしまうが、§2.3.2 で注釈するように、このステップの存在は本質的である。

次にアドレスビットのみに注目すれば、ステップ Eへの入力は

$$|a_0a_1a_2\rangle_{E_{in}} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\begin{array}{l} -|000\rangle + |001\rangle - |010\rangle - |011\rangle \\ + |100\rangle - |101\rangle + |110\rangle + |111\rangle \end{array} \right) \quad (2.6)$$

となる。(2.6) 式の各項がアダマール変換に掛かって、更に多項式に分裂する。第 1 項の $|000\rangle$ は

$$|000\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\begin{array}{l} |000\rangle + |001\rangle + |010\rangle + |011\rangle \\ + |100\rangle + |101\rangle + |110\rangle + |111\rangle \end{array} \right) \quad (2.7)$$

となるが、第2項の $|001\rangle$ は

$$\begin{aligned} |001\rangle &= |0\rangle_{a_0} \otimes |0\rangle_{a_1} \otimes |1\rangle_{a_2} \\ &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_{a_0} + |1\rangle_{a_0}) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_{a_1} + |1\rangle_{a_1}) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_{a_2} - |1\rangle_{a_2}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\begin{array}{c} |000\rangle - |001\rangle + |010\rangle - |011\rangle \\ + |100\rangle - |101\rangle + |110\rangle - |111\rangle \end{array} \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

と寄与を算定できる。

最終的に (2.6) 式の各項からの寄与を全て足し上げると、ステップ E の出力は

$$|a_0a_1a_2\rangle_{E_{out}} = \frac{1}{2} (|001\rangle + |011\rangle - |100\rangle + |110\rangle) \quad (2.9)$$

となる。この意味であるが、ステップ E を経た出力側で $|a_0a_1a_2\rangle_{@E_{out}}$ の 3 ビットの信号線を観測すると、 $|001\rangle$ 、 $|011\rangle$ 、 $|100\rangle$ 、 $|110\rangle$ のいずれかが観測され、どれが観測されるかは等確率であるという意味である。ここに「等分ビット 10110100 に対しては、出力として $|000\rangle$ は **100% の確率で観測されない**」という結論を(極めて限定的な例示ではあるが) 得ている事になる。

一方、「隠されている 8 ビットの二進数」が均一ビット $|00000000\rangle$ の場合を考えてみよう。此の場合、ステップ B の出力で 8 つの項全てに対して、 $|b\rangle = |0\rangle$ となるから、ステップ C の位相シフトは効かず、アドレスビットについては、アダマールの出力が再度アダマールに入るという事になる。ここで、

$$\begin{aligned} \hat{H}^2 &= \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} = \hat{1} \end{aligned} \quad (2.10)$$

であるから、 $|a_0a_1a_2\rangle_{A_{in}} = |000\rangle$ は、 $\hat{H}^2 = \hat{1}$ の演算を受けて結局、 $|a_0a_1a_2\rangle_{E_{out}} = |000\rangle$ となる。これは「均一型ビットに対しては $|000\rangle$ が **100% の確率で観測される**」という事の例示となっている。

以上により「特別な場合の例示」ではあるが、確かに「入力ビット $|a_0a_1a_2\rangle$ に $|000\rangle$ を入れて、出力側に $|000\rangle$ が出るか否かで均一型/等分型の区別がつく」という事が正しそうだということを示した。この事の「キチンと定式化した導出」は次節に後回しにするが、今一度、その仕組みの大略を読み取っておこう^{*3}：均一ビットの場合、最初のアダマールゲートを経た出力 (2.1) 式の各項全てに等しい位相因子 +1 or -1 を受けるため、結局、

^{*3} 以降もそうであるが、着想の粗筋を立てる事が肝要であり、その精緻な定式化は後に随くものである。

アドレスビットは $\hat{H}^2 = \hat{1}$ の演算を受けるだけになり $|a_0a_1a_2\rangle_{@Eout} = |000\rangle$ となった。これに対して、等分ビットの場合には、ビットの 0/1 に応じて (2.1) 式の各項が夫々バラバラに位相因子 +1 or -1 を拾うため、2 段のアダマールゲートが $\hat{H}^2 = \hat{1}$ の演算とはならないという点に肝がある。

この差異が「出力側に $|000\rangle$ を絶対に含まない」という形で影響する事を次節以下でキチンと示していくが、いずれにしても、量子コンピューティング・アルゴリズムの肝が、

1. 取り得る可能性を $|a_0a_1\cdots a_N\rangle$ でラベルする、
2. 量子ゲートを通過させる事で、その各々の位相因子を巧みに操作する、
3. 最終段で夫々の寄与が足し上げられ、項の打ち消し合いが起こる（位相因子による干渉効果に相当）、
4. 結果、正解ラベルの係数は位相は強め合いで大きくなり、不正解ラベルの係数は位相の打ち消し合いで小さくなる。
5. 正解ラベル、不正解ラベルの係数は、それぞれのラベルを出力側で観測する確率に相当するから、観測したとき正解を引き当てる可能性が高くなる、

という点にある事が読み取れる。「正解ラベルには位相因子による増強、不正解ラベルには相殺が起こるように、巧みに位相因子操作がなされるようにゲートを設計する」という事が「量子アルゴリズムの開発」という事に相当する。

2.3 ドイチエの問題

前節では「入力に $|00\cdots 0\rangle$ を入れた時、出力に $|00\cdots 0\rangle$ が出るか出ないかで均一型/等分型を峻別できる」という事を例示で示したが、これをキチンと導けるような定式化を行いたい。そこで最も簡単な「隠された 2 進数が 2 ビットの場合」を考える。これを **ドイチエの問題** [Deutche's problem] という。

隠された数が 2 ビットであるから、ビットを指定するためのアドレスビットは 1 ビットでよく、したがって図 2.3 のようなオラクルゲートが考察の対象となる。オラクルに隠されている 2 ビットの二進数 $|\alpha\beta\rangle = |00\rangle \text{ or } |01\rangle \text{ or } |10\rangle \text{ or } |11\rangle$ について、図 2.3 の黒矢印のアドレスビットに「0 ビット目 ($|0\rangle$)? or 1 ビット目 ($|1\rangle$)?」を入力して赤矢印の標的ビットの反転有無を見る事で、各ビットが 0 か 1 かを判定して読み出す。制御ビットは入力がそのまま出力に素通りする。

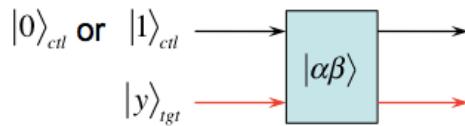


図 2.3 ドイチエのアルゴリズムにおけるオラクル。1 ビットの制御ビット (黒矢印) に「0 ビット目 ($|0\rangle$)? or 1 ビット目 ($|1\rangle$)?」の照会を入力して赤矢印の標的ビットの反転有無を見る事で、 $|\alpha\beta\rangle$ の各ビットが 0 か 1 かを判定して読み出す。制御ビットは入力がそのまま出力に素通りする。

2.3.1 制御オラクル動作の定式化

反転する/しないというのは「位数 2 の演算 (finite group with order=2)」で

- $|y\rangle \rightarrow |y\rangle$; 反転しない
- $|y\rangle \rightarrow |y \oplus 1\rangle$; 反転する

と表現できる。照会行為 (検索行為の本質) とは、ビット位置「0 or 1 を照会 (入力)」して、返値 (出力) は「そのビットが 0 or 1」ということだから、「2 値入力、2 値出力の関数 $f(x)$ 」として表現できる。今、制御ビットで問い合わせた際の返値 $f(x)$ の「そのビットは 0 or 1 ですよ」という事に応じて、標的ビットは、0 なら反転しない、1 なら反転するという事であるから、

- $f(x) = 0$ なら反転しない、
- $f(x) = 1$ なら反転する

という事だから、これは、

$$|y\rangle \rightarrow |y \oplus f(x)\rangle \quad (2.11)$$

というゲート操作として表現できる。したがって、Fig. 2.3 をよりキチンと書けば下図のようになる。これを**制御オラクルゲート** [controlled-oracle gate] と呼び、探索の本質的なモデル化要素として重要なゲートである。尚、このオラクルはユニタリ変換なので、量子ゲートを用いて構成可能だが、具体的には「隠す 2 進数 $|\alpha\beta\rangle$ 」に応じて図 2.5 のように制御 NOT を用いて構成する事が出来る。

ドイチエ・ジョザの問題の 2 ビット版というのは、そうすると、

- $|\alpha\beta\rangle$ が均一ビット ; 「 $f(0) = 0, f(1) = 0$ 」または「 $f(0) = 1, f(1) = 1$ 」
- $|\alpha\beta\rangle$ が等分ビット ; 「 $f(0) = 0, f(1) = 1$ 」または「 $f(0) = 1, f(1) = 0$ 」

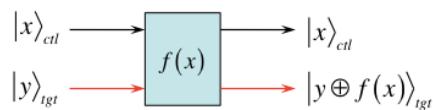


図 2.4 制御オラクルゲート

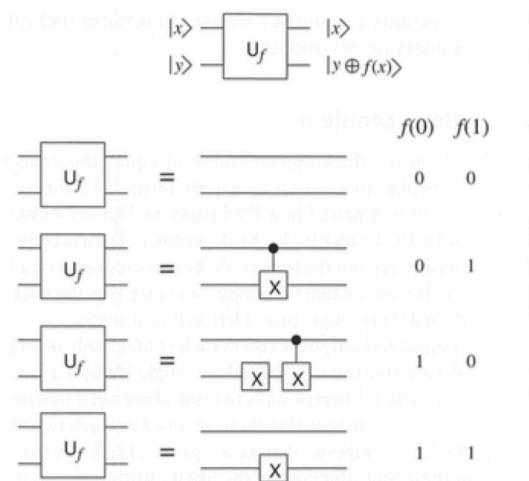


図 2.5 制御オラクルの実装。マーミン著から転記。

の 2 つの場合を見分ける問題と言い換える事が出来る。古典的には $f(x)$ の引数に 0/1 の 2 通り試す必要から 2 回の観測を必要とする。

2.3.2 制御オラクルの働きの数理表現

標的ビット $|y\rangle$ の入力に

$$|y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |1\rangle) \quad (2.12)$$

を考える。これは、

$$|y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{z=0,1} e^{-i\pi z} |z\rangle \quad (2.13)$$

と書けるので、制御ビット $|x\rangle$ と併せて、

$$|x\rangle |y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{z=0,1} e^{-i\pi z} |x\rangle |z\rangle \quad (2.14)$$

と書ける。

そうすると制御オラクルのゲート動作によって、

$$\begin{aligned} |x\rangle|y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{z=0,1} e^{-i\pi z} |x\rangle|z\rangle \\ &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{z=0,1} e^{-i\pi z} |x\rangle|z \oplus f(x)\rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

と変換を受ける事になる。この変換後の状態は

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{z=0,1} e^{-i\pi z} |x\rangle|z \oplus f(x)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{z=0,1} e^{-i\pi(z+f(x))} \cdot e^{i\pi f(x)} |x\rangle|z \oplus f(x)\rangle \\ &= \frac{e^{i\pi f(x)}}{\sqrt{2}} \sum_{\zeta=0,1} e^{-i\pi\zeta} |x\rangle|\zeta\rangle \\ &= \frac{e^{i\pi f(x)}}{\sqrt{2}} \sum_{z=0,1} e^{-i\pi z} |x\rangle|z\rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

と書ける。但し、此の式変形では、途中、ダミー変数 z に関する和を ζ に代え、再度 z に戻した^{*4}。

そうすると結局、制御オラクルにより

$$\begin{aligned} |x\rangle|y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{z=0,1} e^{-i\pi z} |x\rangle|z\rangle \\ &\rightarrow \frac{e^{i\pi f(x)}}{\sqrt{2}} \sum_{z=0,1} e^{-i\pi z} |x\rangle|z\rangle = e^{i\pi f(x)} |x\rangle|y\rangle \end{aligned} \quad (2.17)$$

と変換される事になり、制御オラクルゲートは全系の状態 $|x\rangle|y\rangle$ に位相因子

$$e^{i\pi f(x)} = (e^{i\pi})^{f(x)} = (-1)^{f(x)} \quad (2.18)$$

を付与する働きがあるという事が分かる。

再度書けば、並列する各項 $|x\rangle|y\rangle$ が

$$|x\rangle|y\rangle \rightarrow (-)^{f(x)} |x\rangle|y\rangle \quad (2.19)$$

と個別に変換を受けるという事である。入力 $|x\rangle$ に依存する位相因子が付加されるという点に注意したい。あるいは、入力 $|x\rangle$ の 0/1 に呼応して標的ビット $|y\rangle$ の符号が反転するという動作が数理表現されている事に注意したい^{*5}。

^{*4} 「 $\zeta = z + f(x)$ 」と「 $\zeta = z \oplus f(x)$ 」とを同一視しているが、これは「 z や ζ が 0/1 しか取り得ぬ事」、及び、より本質的なのは、「位相角において $2\pi := 0\pi$ である事」ゆえである。

^{*5} 符号反転は π の位相反転であるという感覚に慣れておく必要がある。

ここで幾つか注意深く再確認しておくべき点がある：まず図 2.4 を見て再確認できるように元々は「 $|y\rangle$ の信号線の方に $|x\rangle$ の状態如何が反映されて変化する」という話であったはずである。それが (2.19) 式では「 $|y\rangle$ が変化していない」という点に気をつけて欲しい。何故、そうなっているのかを一つ一つ注意深く検証すると、まず、式 (3.16) の所でダミー変数 $z = 0, 1$ を $\zeta = 1, 0$ に入れ替え、入れ替えた ζ を、そのまま再度 z と読み替えて $|y\rangle$ に戻している。段階で「式変形する前の $|y\rangle$ に付与する位相角」と「式変形の後の $|y\rangle$ に付与する位相角」にずれが生じてしまっている。これは、しかしながら、「位相差を問題とする場合」に「 $\exp(i \cdot 0)|y=0\rangle \leftrightarrow \exp(i\pi)|y=1\rangle$ 」の位相角関係と「 $\exp(-i\pi/2)|y=0\rangle \leftrightarrow \exp(+i\pi/2)|y=1\rangle$ 」の位相角関係は「等価」であるという事から問題とならない。こうした「位相角原点のシフト」を適宜調整し、 $|y\rangle$ が変換の前後で変化を受けないようなシフトを施した下で「実効的に $|x\rangle$ が変化を受けた ($|y\rangle$ は不变)」として数式上で扱う事が可能となるわけである。

このような「位相角原点をシフトして $|y\rangle$ を共通因子として括り出す事」というのは数式上の字面では可能であるが、これを実際に実装するには、具体的にゲート構成が必要である。§2.2 では「括り出し」が行えるように $\hat{\Phi}(\pi)$ が挿入されていた事を思い出す事。

次に注意したいのは、「(2.19) 式の変換表現は

$$|y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |1\rangle) \quad (2.20)$$

を前提として得られている」という点である。したがって、次節で此の変換表現による定式化で解析を行う際には、 $|y\rangle$ の入力に上記を用いるというのが前提となる。

2.3.3 ドイチェのアルゴリズム

図 2.6 のアルゴリズム（ゲート構成）に

$$|x\rangle_c |y\rangle_t^{(in)} = \frac{1}{\sqrt{2}} |0\rangle_c (|0\rangle_t - |1\rangle_t) \quad (2.21)$$

を入力する事を考える。前節末尾に述べた前提に従って、 $|y\rangle_t = (1/\sqrt{2})(|0\rangle - |1\rangle)$ が用いられている。また、ドイチェ・ジョザのときと同じように、「 $|x\rangle_c = |0\rangle_c$ を入力して、出力に $|0\rangle_c$ が現れるか否か」という問題を扱う。最初のアダマールゲートを通過後、

$$[|x\rangle_c |y\rangle_t]^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_c + |1\rangle_c) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_t - |1\rangle_t) \quad (2.22)$$

となる。次いで、制御オラクルを通過後には、前にやった (2.19) 式に注意すれば、

$$[|x\rangle_c |y\rangle_t]^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left((-1)^{f(0)} |0\rangle_c + (-1)^{f(1)} |1\rangle_c \right) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_t - |1\rangle_t) \quad (2.23)$$

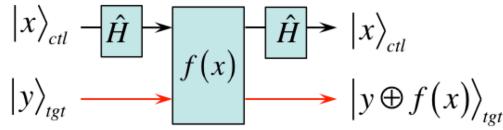


図 2.6 ドイチエのアルゴリズム

となる。更に制御ビットがアダマールゲートを通過する事で、

$$\begin{aligned}
 [|x\rangle_c |y\rangle_t]^{(3)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{c} (-1)^{f(0)} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_c + |1\rangle_c) \\ + (-1)^{f(1)} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_c - |1\rangle_c) \end{array} \right] \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_t - |1\rangle_t) \\
 &= \frac{1}{2} \left[\begin{array}{c} \left((-1)^{f(0)} + (-1)^{f(1)}\right) |0\rangle_c \\ + \left((-1)^{f(0)} - (-1)^{f(1)}\right) |1\rangle_c \end{array} \right] \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_t - |1\rangle_t) \quad (2.24)
 \end{aligned}$$

と書けるから、制御ビットは

$$\begin{aligned}
 |\text{final}\rangle_c &= \frac{1}{2} \left[\left((-1)^{f(0)} + (-1)^{f(1)}\right) |0\rangle_c + \left((-1)^{f(0)} - (-1)^{f(1)}\right) |1\rangle_c \right] \\
 &= [A_0 |0\rangle_c + A_1 |1\rangle_c] \quad (2.25)
 \end{aligned}$$

と変化した事になる。ここで、

$$A_0 = \frac{1}{2} \left[(-1)^{f(0)} + (-1)^{f(1)} \right] = \begin{cases} \pm 1 &; \text{uniform} \\ 0 &; \text{balanced} \end{cases} \quad (2.26)$$

$$A_1 = \frac{1}{2} \left[(-1)^{f(0)} - (-1)^{f(1)} \right] = \begin{cases} 0 &; \text{uniform} \\ \pm 1 &; \text{balanced} \end{cases} \quad (2.27)$$

となるから、

- 均一型の場合、確率 1 で $|0\rangle$ が観測され、
- 等分型の場合、確率 1 で $|0\rangle$ は観測されない、

という結論が導かれる。古典的には 2 回の観測（2 通りの入力を準備して、2 回観測動作をする）が必要なのが、このゲートを通した場合、1 回の観測（1 回の入力と 1 回の出力観測）で十分だという事がわかる^{*6}。

^{*6} ドイチエ・ジョザの場合の計算量のカウントは竹内著では、通すゲート数でカウントしていた。これと齟齬がないのか？

2.3.4 ドイチエ・ジョザのアルゴリズム再論

ドイチエ・ジョザの問題は、この 2 ビット問題（トイチエの問題）の拡張版になっていて、制御ビットが n ビットになったものになる。制御ビットは

$$|\vec{a}\rangle_{ctl} = |a_0 \cdots a_{n-1}\rangle \quad (2.28)$$

と n ビット量で、

$$f(\vec{a}) = f(a_0, \dots, a_{n-1}) = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \quad (2.29)$$

は「 n 入力 $\rightarrow 1$ 出力」の多変数 2 値関数である。

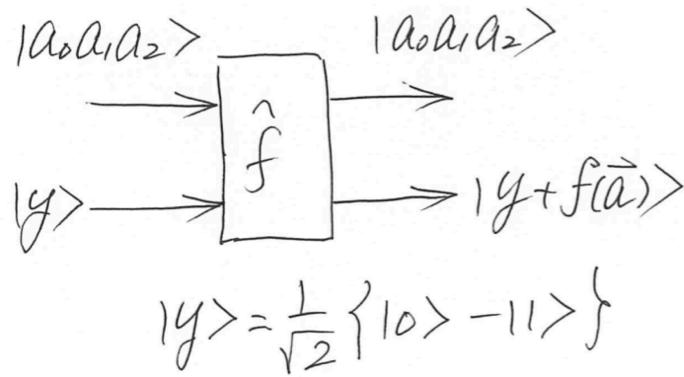


図 2.7 多ビット入力のオラクル

この $f(\vec{a})$ を用いて多変数オラクルゲートは図 2.7 のように表現される。このオラクルゲートを使って、図 2.8 のようにゲート構成する。このとき、アドレスビットの出力側が

$$|\vec{a}\rangle_{out} = A_0 \cdot |000\rangle + \cdots \quad (2.30)$$

となるとして、

$$|A_0|^2 = \begin{cases} 0 & \cdots \quad (\text{均一}) \\ 1 & \cdots \quad (\text{等分}) \end{cases} \quad (2.31)$$

となる事が導かれば、トイチエ・ジョザのアルゴリズムが示されたことになる。

尚、本節で $|y\rangle$ に用いた

$$|y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |1\rangle) \quad (2.32)$$

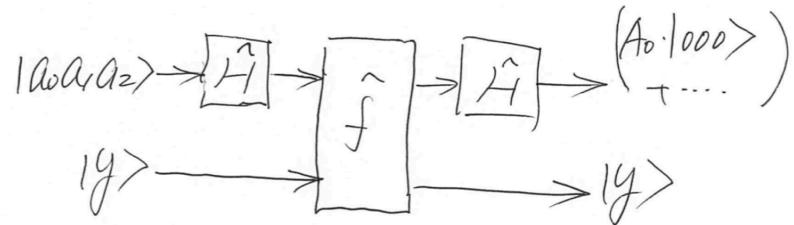


図 2.8 ドイチエ・ジョザのアルゴリズムのゲート構成。図 2.2 とは位相原点について異なるコンベンションをとっている。

は §2.2 で述べた $|b\rangle$ に相当するが、こちらは $|b\rangle = |0\rangle$ であった。両者の違いは、 $|\vec{a}\rangle|b\rangle$ の位相原点を $\theta = \pi/2$ に取るか(図 2.8)、 $\theta = 0$ (図 2.2) に取るかの違いである。

図 2.2 の流儀の場合、 $\Phi(\pi)$ の位相ゲートで $|\vec{a}\rangle|b\rangle$ に位相を乗せたが、その際に $|b\rangle$ が反転してしまうため、これを戻すのに 2 度めのオラクルゲートをかけました。一方、 $|y\rangle$ を用いる場合には、オラクルゲートの適用は 1 回のみである。 $|y\rangle$ を (2.32) 式のようにとることで (2.17) 式に見たように「位相を付与したときに、見かけ上、同じ $|y\rangle$ を括りだせる」という形式に作り込むことができる。

第3章

グローバーのアルゴリズム

3.1 概略

此処迄に述べた量子アルゴリズムは、観測を行うと 100% 正解が見分けられるというものであった。量子現象の並列性から並立される答のうち、正解以外を干渉（これまでの場合には $\pm\pi = \pm 1$ のみしか出てこなかったが）によって打ち消すというのが量子ゲート構成の機能であった。量子アルゴリズムは、より一般には、観測に際して確率的に正解を掴むものであり、その確率を干渉効果によって、なるべく 1 に近づけるというものである。この事を典型的に示す目的で、グローバー [Grover] のアルゴリズムを述べる。

3.1.1 問題設定

n ビット・アドレス $|x_1 \cdots x_n\rangle$ を考え、このアドレス上のどこか一つだけに「アタリ (win)」が隠されているとして、これを探索したいとする。アタリのアドレスを $p = |p_1 \cdots p_n\rangle$ とする。あるアドレスを指定したときに、そこがアタリか否かを返値してくれる二値関数

$$f(x) = f(x_1, \dots, x_n) = \begin{cases} 0 & x \neq p \\ 1 & x = p \end{cases} \quad (3.1)$$

で問題を定式化する^{*1}。

ドイチェ・ジョザの問題に現れたオラクルに似たものとして、 $|x_1 \cdots x_n\rangle$ を制御ビットに

$$|x\rangle_{ctl} = |x_1 \cdots x_n\rangle \quad (3.2)$$

^{*1} 竹内著でいうところの量子データベース回路である。

と与えたとき、「アタリ (win)/ハズレ (lose)」を答える様式として、1 ビットの標的ビットが反転するか否かで返値するような「オラクル」を考える。これまでと同じくアドレスビット $|x\rangle$ 、標的ビット $|y\rangle$ の 2 系統入力に対して、出力も 2 系統の箱の形式である。標的ビットの反転という動作は、§2.3.2 での (2.19) 式と同じように、「オラクルゲート」(今の場合、量子データベースゲート) の通過に伴い、

$$|x\rangle_{ctl}|y\rangle_{tgt} = |x_1 \cdots x_n\rangle|y\rangle_{tgt} \rightarrow (-1)^{f(x)}|x\rangle_{ctl}|y\rangle_{tgt} \quad (3.3)$$

と状態遷移する事として記述できる。

3.1.2 オラクルゲートの定式化

次に「一般に全ての x の可能性が重ね合わされた状態」

$$|\Phi\rangle_{ctl} = \sum_x a_x \cdot |x\rangle_{ctl}$$

に対して、(3.3) 式の「 p に対してだけ位相反転させるオラクル」が

$$\hat{U}_p = [\hat{1} - 2|p\rangle\langle p|] \quad (3.4)$$

と表される事を示す^{*2}:

展開係数は $a_x = \langle x | \Phi \rangle$ だから、

$$\begin{aligned} |\Phi\rangle_{ctl} &= \sum_x \langle x | \Phi \rangle \cdot |x\rangle_{ctl} = \sum_x |x\rangle_{ctl} \langle x | \Phi \rangle \\ &= \sum_{x \neq p} |x\rangle_{ctl} \langle x | \Phi \rangle + |p\rangle_{ctl} \langle p | \Phi \rangle \end{aligned} \quad (3.5)$$

と書ける。ここで (3.3) 式に戻って、

$$|\Phi\rangle_{ctl}|y\rangle_{tgt} = \sum_{x \neq p} \langle x | \Phi \rangle \left(|x\rangle_{ctl}|y\rangle_{tgt} \right) + \langle p | \Phi \rangle \left(|p\rangle_{ctl}|y\rangle_{tgt} \right) \quad (3.6)$$

^{*2} 演算子に見慣れておれば、一見、説明不要のように思えるが、制御ビット・標的ビットで実現するゲート系で標的ビットに生じた位相反転の実効的表現であることをリマインドさせる目的である。

に対する量子データベースゲートの作用は、これを、

$$\begin{aligned}
 & \rightarrow \sum_{x \neq p} \langle x | \Phi \rangle \left(|x\rangle_{ctl} |y\rangle_{tgt} \right) - \langle p | \Phi \rangle \left(|p\rangle_{ctl} |y\rangle_{tgt} \right) \\
 & = \left(\sum_{x \neq p} \langle x | \Phi \rangle |x\rangle - \langle p | \Phi \rangle |p\rangle \right) |y\rangle_{tgt} \\
 & = \left(\sum_{x \neq p} \langle x | \Phi \rangle |x\rangle + \langle p | \Phi \rangle |p\rangle - \langle p | \Phi \rangle |p\rangle - \langle p | \Phi \rangle |p\rangle \right) |y\rangle_{tgt} \\
 & = \left(\sum_x \langle x | \Phi \rangle |x\rangle - 2 \langle p | \Phi \rangle |p\rangle \right) |y\rangle_{tgt}
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

と変換することだから、制御ビットに対して実効的に

$$\begin{aligned}
 |\Phi\rangle_{ctl} & \rightarrow \sum_x \langle x | \Phi \rangle |x\rangle - 2 \langle p | \Phi \rangle |p\rangle \\
 & = \sum_x |x\rangle \langle x | \Phi \rangle - 2 |p\rangle \langle p | \Phi \rangle \\
 & = (1 - 2 |p\rangle \langle p|) |\Phi\rangle
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

と作用することになる。そこで、この「量子データベースゲートによる制御ビットへの実効的なオペレータ」を

$$\hat{U}_p = [\hat{1} - 2 |p\rangle \langle p|] \tag{3.9}$$

と書く。 $|p\rangle$ に作用させてみると、

$$\hat{U}_p |p\rangle = (-) \cdot |p\rangle \tag{3.10}$$

と位相を反転させ、 $|p\rangle$ が \hat{U}_p の固有状態（固有値 -1 ）である。

以降、このような記法を用いて議論を進めるが、ここでも §2.3.2 で注意したように、「元来、標的ビットで行っている位相反転」を、あたかも、アドレスビットへの変換則として表現している点に注意したい（ \hat{U}_p はアドレスビット側への演算子である）。実際には、 $|p\rangle = |p\rangle_{ctl} |y\rangle_{tgt}$ という風に、標的ビットと制御ビットの直積たる項の間での位相相殺であるというイメージを忘れないようにしたい。

以降の準備のため、同様の記法を、もう一つ導入しておく。アダマールゲートで生成された重ね合わせ状態

$$|\Psi\rangle_{ctl} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N |n\rangle \tag{3.11}$$

に対して、これを固有ベクトルとする演算子（ゲート）

$$\hat{U}_\Psi = [2|\Psi\rangle\langle\Psi| - \hat{1}] \quad (3.12)$$

を考える事が出来る。 \hat{U}_Ψ はユニタリ変換だから、どうせか量子ゲートで構成出来る^{*3}。

3.1.3 グローバルアルゴリズムのゲート構成

本節では、図 3.1 に示したような \hat{U}_p と \hat{U}_Ψ の繰り返し演算のゲート構成で、オラクルに隠された「探索対象のアドレス $|p\rangle_{ctl} = |p_1 \cdots p_n\rangle$ 」を言い当てる回路を構成する事が出来る事を示す。オラクルが与えられたとき、古典的に此れを行うには、 $N = 2^n$ 個分の入力を次々に生成して、位相が反転するかどうかをチェックする事になるから、これは N 回の試行が必要になる。

一方、此から述べる量子ゲート構成（量子アルゴリズム。今の場合、グローバーのアルゴリズムという）を用いると、 \sqrt{N} 回の計算量で $|p\rangle_{ctl}$ を言い当てる。この際「100% で言い当てるのではなく、高い確率で言い当てる」という点がドイチェ・ジョザの問題とは対照的であるが、量子アルゴリズムでは、このような解法形式が一般的であり、その典型的な例になっている。

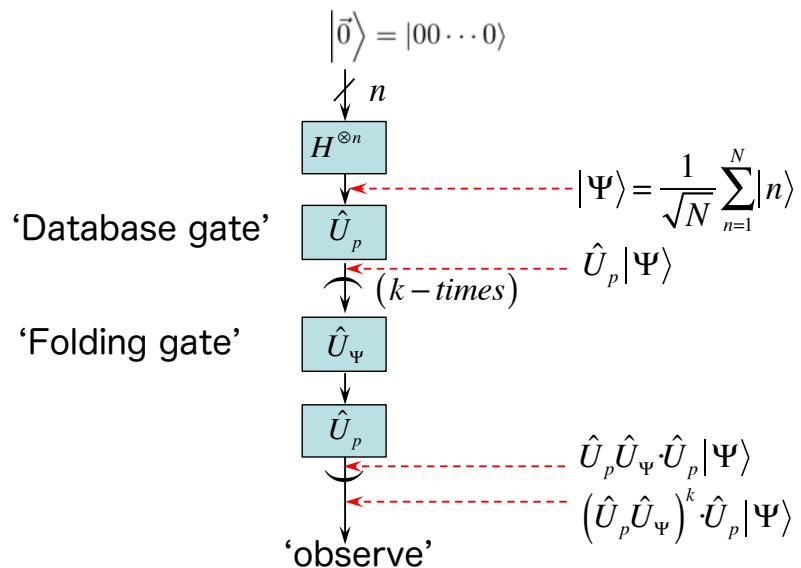


図 3.1 グローバーのアルゴリズム。

次節では先ず、 \hat{U}_p と \hat{U}_Ψ の繰り返し演算により確かに問題が解ける事を示し、次いで

^{*3} その構成法はマーミン著 §4.3 に述べられている（ここでは省略）。

先の節で、この演算がどのような位相操作を行っているかについて仕組みを述べる。

3.2 グローバーのアルゴリズム

3.2.1 ゲート適用の定式化

アダマールゲートで生成された重ね合わせ状態

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N |n\rangle \quad (3.13)$$

を、着目した $|p\rangle$ と、其れ以外の状態 $|\Psi'\rangle$ とで

$$|\Psi\rangle = \sqrt{\frac{1}{N}} |p\rangle + A |\Psi'\rangle =: \sin \theta |p\rangle + \cos \theta |\Psi'\rangle \quad (3.14)$$

と分け θ でパラメトライズする (プリファクタが \cos となるように Ψ' の方を適宜ノーマライズした)。 $\sin \theta = \sqrt{1/N}$ とパラメトライズするならば、

$$\cos \theta = \sqrt{1 - \sin^2 \theta} = \sqrt{1 - \frac{1}{N}} = \sqrt{\frac{N-1}{N}} \quad (3.15)$$

となるから

$$|\Psi\rangle = \sqrt{\frac{1}{N}} |p\rangle + \sqrt{\frac{N-1}{N}} |\Psi'\rangle = \sin \theta |p\rangle + \cos \theta |\Psi'\rangle \quad (3.16)$$

である。

$|\Psi'\rangle$ は $|\Psi\rangle$ から $|p\rangle$ を除いた状態で、そこに含まれている状態は全て $|p\rangle$ と直交するから $\langle p|\Psi'\rangle = 0$ である。したがって、(3.9) 式を用いれば、

$$\hat{U}_p |p\rangle = -|p\rangle \quad (3.17)$$

$$\hat{U}_p |\Psi'\rangle = |\Psi'\rangle \quad (3.18)$$

である。次に $\hat{U}_\Psi |p\rangle$ を考えると、

$$\hat{U}_\Psi |p\rangle = [2|\Psi\rangle\langle\Psi| - \hat{1}] \cdot |p\rangle = 2\langle\Psi|p\rangle|\Psi\rangle - |p\rangle \quad (3.19)$$

となるが、

$$\langle\Psi|p\rangle = \sqrt{\frac{1}{N}} = \sin \theta \quad (3.20)$$

であるから、

$$\begin{aligned}\hat{U}_\Psi |p\rangle &= 2 \sin \theta |\Psi\rangle - |p\rangle = 2 \sin \theta (\sin \theta |p\rangle + \cos \theta |\Psi'\rangle) - |p\rangle \\ &= (2 \sin^2 \theta - 1) |p\rangle + 2 \sin \theta \cos \theta |\Psi'\rangle \\ &= -\cos 2\theta |p\rangle + \sin 2\theta |\Psi'\rangle\end{aligned}\quad (3.21)$$

となる。同様にして $\hat{U}_\Psi |\Psi'\rangle$ を評価する事も出来て、結局、

$$\begin{aligned}\hat{U}_\Psi |p\rangle &= -\cos 2\theta |p\rangle + \sin 2\theta |\Psi'\rangle \\ \hat{U}_\Psi |\Psi'\rangle &= \sin 2\theta |p\rangle + \cos 2\theta |\Psi'\rangle\end{aligned}\quad (3.22)$$

を得る。

さて以上の準備を経て、

$$\begin{aligned}\hat{U}_p |\Psi\rangle &= \sin \theta \cdot \hat{U}_p |p\rangle + \cos \theta \cdot \hat{U}_p |\Psi'\rangle \\ &= -\sin \theta \cdot |p\rangle + \cos \theta \cdot |\Psi'\rangle\end{aligned}\quad (3.23)$$

に更に \hat{U}_Ψ を作用させ、

$$\begin{aligned}\hat{U}_\Psi \hat{U}_p |\Psi\rangle &= -\sin \theta \cdot \hat{U}_\Psi |p\rangle + \cos \theta \cdot \hat{U}_\Psi |\Psi'\rangle \\ &= -\sin \theta \cdot \{-\cos 2\theta |p\rangle + \sin 2\theta |\Psi'\rangle\} \\ &\quad + \cos \theta \cdot \{\sin 2\theta |p\rangle + \cos 2\theta |\Psi'\rangle\} \\ &= \left\{ \begin{array}{c} \sin \theta \cos 2\theta \\ + \cos \theta \cdot \sin 2\theta \end{array} \right\} |p\rangle + \left\{ \begin{array}{c} \cos \theta \cdot \cos 2\theta \\ - \sin \theta \sin 2\theta \end{array} \right\} |\Psi'\rangle \\ &= \sin(\theta + 2\theta) |p\rangle + \cos(\theta + 2\theta) |\Psi'\rangle \\ &= \sin 3\theta |p\rangle + \cos 3\theta |\Psi'\rangle\end{aligned}\quad (3.24)$$

更に \hat{U}_p を作用させて

$$\begin{aligned}\hat{U}_p \hat{U}_\Psi \hat{U}_p |\Psi\rangle &= \hat{U}_p (\sin 3\theta |p\rangle + \cos 3\theta |\Psi'\rangle) \\ &= \sin 3\theta \cdot \hat{U}_p |p\rangle + \cos 3\theta \cdot \hat{U}_p |\Psi'\rangle \\ &= -\sin 3\theta |p\rangle + \cos 3\theta \cdot |\Psi'\rangle\end{aligned}\quad (3.25)$$

を得る。以下は帰納的に [recursively/induction]、

$$\left(\hat{U}_p \hat{U}_\Psi \right)^k \hat{U}_p |\Psi\rangle = -\sin [(2k+1)\theta] |p\rangle + \cos [(2k+1)\theta] \cdot |\Psi'\rangle\quad (3.26)$$

を示す事が出来る。

此の式の意味を考えてみる。これは図 3.1 のように \hat{U}_p と \hat{U}_Ψ の繰り返し演算を k 段重ねた出力を見たときに、其処に $|p\rangle$ が出現する確率振幅が $\sin [(2k+1)\theta]$ 、 $|p\rangle$ が出現し

ない（代わりに $|\Psi'\rangle$ が出現する）確率振幅が $\cos[(2k+1)\theta]$ であるという事を言っている。段数 k を調整して

$$(2k+1)\theta = \frac{\pi}{2} \quad (3.27)$$

となるようにすれば、これは殆ど 1 に近い確率で出力に $|p\rangle$ を見出すという状況に持ち込める。このような条件を実現する段数 k を算定してみると、先ず、

$$\sin \theta = \sqrt{\frac{1}{N}} \quad (3.28)$$

とパラメetrizeしていた事を思い出し、更に $N \gg 1$ より

$$1 \gg \left(\sin \theta = \sqrt{\frac{1}{N}} \right) \quad (3.29)$$

から

$$\theta \approx \sqrt{\frac{1}{N}} \quad (3.30)$$

と出来て、

$$(2k+1) \sqrt{\frac{1}{N}} = \frac{\pi}{2} \quad (3.31)$$

を得て、

$$k \approx \frac{\pi}{4} \sqrt{N} \quad (3.32)$$

となる。

すなわち探索対象の数 N に対して、 \sqrt{N} 回程度のゲート操作によって答が取り出せると言ふ事をいっている。冒頭に述べたように、古典的には N 回の計算量 [computational complexity] が必要なのに対して、 \sqrt{N} 倍の改善になっている。

3.2.2 グローバーのアルゴリズムにおける位相制御

本節では図 3.1 のゲート構成が物理的に何を行っているのかを解析し、なぜ正解を引き当てる振幅が増強されるのかを考えてみる。まず \hat{U}_Ψ という演算の作用を考えてみよう。今、探索対象の各状態 $|k\rangle$ が夫々、確率振幅 $\{\alpha_k\}$ で重ね合わせ状態になっているという一般的な状態を考え、これに \hat{U}_Ψ を作用させると、

$$\begin{aligned} \hat{U}_\Psi \cdot \left[\sum_{k=1}^N \alpha_k |k\rangle \right] &= [2|\Psi\rangle\langle\Psi| - \hat{1}] \cdot \left[\sum_{k=1}^N \alpha_k |k\rangle \right] \\ &= 2|\Psi\rangle \sum_{k=1}^N \alpha_k \langle\Psi|k\rangle - \sum_{k=1}^N \alpha_k |k\rangle \end{aligned} \quad (3.33)$$

となるが、ここで

$$\langle \Psi | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \langle n | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \langle k | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.34)$$

なので、

$$\begin{aligned} \hat{U}_\Psi \cdot \left[\sum_{k=1}^N \alpha_k |k\rangle \right] &= 2 |\Psi\rangle \sum_{k=1}^N \alpha_k \langle \Psi | k \rangle - \sum_{k=1}^N \alpha_k |k\rangle \\ &= 2 |\Psi\rangle \sum_{k=1}^N \alpha_k \frac{1}{\sqrt{N}} - \sum_{k=1}^N \alpha_k |k\rangle \\ &= 2 \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N |n\rangle \sum_{k=1}^N \alpha_k \frac{1}{\sqrt{N}} - \sum_{k=1}^N \alpha_k |k\rangle \\ &= 2 \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \alpha_k \right) \sum_{n=1}^N |n\rangle - \sum_{k=1}^N \alpha_k |k\rangle \\ &= 2 \langle \alpha \rangle \sum_{n=1}^N |n\rangle - \sum_{k=1}^N \alpha_k |k\rangle \\ &= \sum_{k=1}^N [2 \langle \alpha \rangle - \alpha_k] |k\rangle \end{aligned} \quad (3.35)$$

と評価される。ここに各状態の確率振幅 $\{\alpha_k\}$ に関する平均値 $\langle \alpha \rangle$ が現れた事に注意する。

演算 \hat{U}_Ψ を作用させると、したがって、各状態の確率振幅は

$$\alpha_k \rightarrow [2 \langle \alpha \rangle - \alpha_k] \quad (3.36)$$

と変換される。

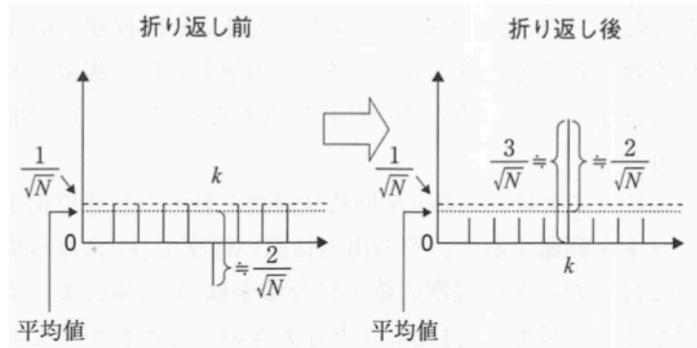
この意味を以下のように考えることが出来る：今、ある k での α_k が

$$\alpha_k = \langle \alpha \rangle + \delta \quad (3.37)$$

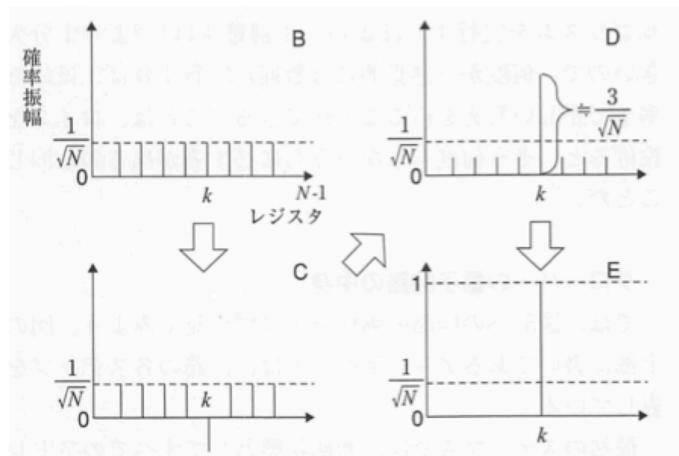
と、平均値 $\langle \alpha \rangle$ から δ だけずれていたとする。この時、平均値に関して折り返した値 [folding] は

$$\langle \alpha \rangle - \delta = [\langle \alpha \rangle - (\alpha_k - \langle \alpha \rangle)] = 2 \langle \alpha \rangle - \alpha_k \quad (3.38)$$

と書けるので、(3.36) 式の変換は「各状態の確率振幅を、平均値に関して折り返す」という図 3.2 のような位相ゲート操作に対応する。図 3.1 で’Folding gate’ と記した由来である。

図 3.2 'Folding gate' \hat{U}_Ψ の作用。竹内著から転記。

\hat{U}_p は $|p\rangle$ の確率振幅にのみ位相反転を与え、 \hat{U}_Ψ は各状態の確率振幅を平均値に関して折り返す演算である。これは各状態の位相を図 3.3 のように変化させ、抽出したい $|p\rangle$ の確率振幅のみを増幅するように作用している事が分かる。

図 3.3 \hat{U}_p と \hat{U}_Ψ の繰り返しによる位相の変化。竹内著から転記。

改めて図 3.1 を眺めると、グローバーのアルゴリズムは以下のように機能していることが見て取れる：アダマールゲートで生成された「全ての可能な状態群」のうち、データベースゲート \hat{U}_p は、目標ビット $|p\rangle$ に対してのみ位相反転を与える。アダマールゲートの出力は、全ての可能な状態に同じ振幅を与えていたが、 \hat{U}_p を通過することで $|p\rangle$ に対してのみ振幅が異なるった値となり「仲間はずれ」となる。あとは、 $\hat{U}_\Psi \hat{U}_p$ が図 3.3 に示したように、この仲間はずれのズレを助長・増幅する事で、 \hat{U}_p が与えた「最初の検知」たる位相反転を十分な確率で検知出来るように育て上げているというわけである。

$(\hat{U}_\Psi \hat{U}_p)$ を繰り返し適用することで、「正解ビット $|p\rangle$ 」の振幅のみを育て上げて 1 に近づけるという仕組みになっている。

第4章

量子フーリエ変換

量子コンピュータが一挙にメジャーになったのは、94年にShorの因数分解アルゴリズムが提案されRSA暗号との関連で米国国防省が此れに目をつけたからである^{*1}。Shorのアルゴリズムは2001年にIBMのグループが実現したとされる。本章からはShorのアルゴリズムに関連する位相推定問題を扱う。

位相推定問題とは、

$$\hat{U} \cdot |u\rangle = \exp[i2\pi\phi] \cdot |u\rangle$$

なる固有値・固有状態を持つ量子ゲートを準備した時、固有値を規定している位相 ϕ を推定するアルゴリズムの事である。何故此のような問題設定が因数分解と結びつくかについては同じく竹内著が詳しいが、ざつといつて「剰余には周期がある→その周期を知りたい。それが分かれば因数分解に結びつく→周期を知るには周波数が分かればいいから周波数を知りたい」という流れであり、周波数を知るのが位相推定問題ということになる。尚、この問題の実際は、宮野著 § 5.4 に議論がある。

4.1 量子フーリエ変換の定義

4.1.1 離散フーリエ変換

周期 T を持つ時間・周波数領域での**フーリエ変換** [Fourier transform] は

$$\psi(\omega_k) = \frac{1}{T} \int_T dt \cdot x(t) \cdot \exp[i\omega_k \cdot t] \quad (4.1)$$

^{*1} この辺りは古田彩の著作に詳しい（例えば「多数の世界で計算する」）。RSA暗号と因数分解の関係は、例えば竹内著 § 1 に詳しい。

であった。但し、基本周波数 $\omega_0 = 2\pi/T$ に対して、

$$\omega_k = \omega_0 \cdot k = \frac{2\pi}{T} \cdot k \quad (4.2)$$

である。

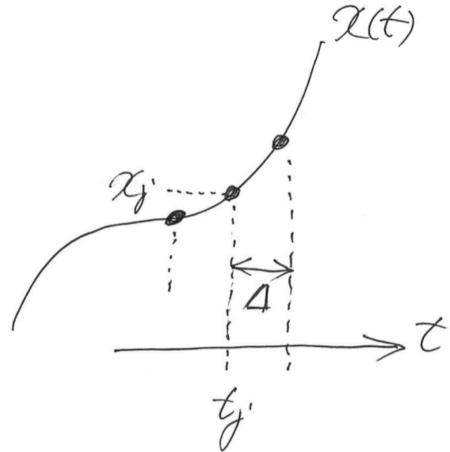


図 4.1 フーリエ変換の離散化

積分区間 T を N 個の小区間 $T_j = [\Delta \cdot j : \Delta \cdot (j + 1)]$ に分割し、各々の区間での始まりの値 $[t, x(t)] = [\Delta \cdot j, x_j] =: [t_j, x_j]$ で代表させると(図 4.1)、周期 N 個の離散セット $\{x_j\}$ が得られる。上のフーリエ変換における時間に関する積分は、各小区間 T_j に関する積分の和となり、

$$\psi(\omega_k) = \frac{1}{T} \int_T dt \cdot x(t) \cdot \exp[i\omega_k \cdot t] = \frac{1}{T} \sum_{j=0}^{N-1} \int_{T_j} dt \cdot x(t) \cdot \exp[i\omega_k \cdot t] \quad (4.3)$$

となる。小区間 T_j 中での被積分関数は、区間での始まりの値 $[t_j, x_j]$ で代表させて、

$$\begin{aligned} \psi(\omega_k) &= \frac{1}{T} \sum_{j=0}^{N-1} \int_{T_j} dt \cdot x(t) \cdot \exp[i\omega_k \cdot t] \approx \frac{1}{T} \sum_{j=0}^{N-1} \int_{T_j} dt \cdot x_j \cdot \exp[i\omega_k \cdot t_j] \\ &= \frac{1}{T} \sum_{j=0}^{N-1} \Delta \cdot x_j \cdot \exp[i\omega_k \cdot t_j] \end{aligned} \quad (4.4)$$

と出来て、あとは

$$\begin{aligned}\psi(\omega_k) &= \frac{1}{T} \sum_{j=0}^{N-1} \Delta \cdot x_j \cdot \exp[i\omega_k \cdot t_j] = \frac{\Delta}{T} \sum_{j=0}^{N-1} x_j \cdot \exp[i\omega_k \cdot \Delta \cdot j] \\ &= \frac{\Delta}{T} \sum_{j=0}^{N-1} x_j \cdot \exp\left[i\frac{2\pi}{T}k \cdot \Delta \cdot j\right] \\ &= \frac{\Delta}{T} \sum_{j=0}^{N-1} x_j \cdot \exp\left[i\frac{2\pi}{T/\Delta}k \cdot j\right]\end{aligned}\quad (4.5)$$

と出来て、 $T/\Delta = N$ だから、

$$\psi(\omega_k) = \frac{\Delta}{T} \sum_{j=0}^{N-1} x_j \cdot \exp\left[i\frac{2\pi}{T/\Delta}k \cdot j\right] = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} x_j \cdot \exp\left[i\frac{2\pi}{N}k \cdot j\right]\quad (4.6)$$

となる。

プリファクタ $1/N$ を対称に取るコンベンションで、

$$y_k := \sqrt{N} \cdot \psi(\omega_k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} x_j \cdot \exp\left[i\frac{2\pi}{N}k \cdot j\right]\quad (4.7)$$

としてフーリエ変換対の表式

$$y_k = \text{DFT}(x_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} x_j \cdot \exp\left[\frac{2\pi i}{N}k \cdot j\right]\quad (4.8)$$

$$x_j = \text{DFT}^{-1}(y_k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} y_k \cdot \exp\left[-\frac{2\pi i}{N}k \cdot j\right]\quad (4.9)$$

を得る。

結局、周期 N 個の離散セット $\{x_j\}$ は、「区間 N 」でフーリエ変換出来て、

$$y_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} x_j \cdot \exp\left[\frac{2\pi i}{N}k \cdot j\right]\quad (4.10)$$

と表され、 $\{x_j\} \rightarrow \{y_k\}$ がデータセットのフーリエ変換 (離散フーリエ変換) [discrete Fourier transform/DFT] となる。

4.1.2 量子フーリエ変換

今、データ $\{x_j\}$ と N 個の量子ビット $\{|j\rangle\}$ を使った

$$\{x_j\} = \sum_{j=0}^{N-1} x_j |j\rangle\quad (4.11)$$

なる量を考える。量子計算とは「量子ビットに関する状態操作」であるので、今、

$$|j\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} \exp \left[\frac{2\pi i}{N} k \cdot j \right] \cdot |k\rangle \quad (4.12)$$

という操作が実現出来たとすると、

$$\sum_{j=0}^{N-1} x_j |j\rangle \rightarrow \sum_{j=0}^{N-1} x_j \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} \exp \left[\frac{2\pi i}{N} k \cdot j \right] \cdot |k\rangle = \sum_{k=0}^{N-1} y_k \cdot |k\rangle \quad (4.13)$$

となるから、これはフーリエ変換 $\{y_k\} \rightarrow \{x_j\}$ を行った事に対応する。したがって、式 (4.12) の量子ビット操作を**量子フーリエ変換** [quantum Fourier transform/QFT] と呼ぶ。

あらためて、量子フーリエ変換の変換対は

$$\begin{aligned} \text{QFT}(|j\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} \exp \left[\frac{2\pi i}{N} k \cdot j \right] \cdot |k\rangle \\ \text{QFT}^{-1}(|k\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} \exp \left[\frac{2\pi i}{N} k \cdot j \right] \cdot |j\rangle \end{aligned} \quad (4.14)$$

となる。上式の意味だが、アダマール変換が

$$\hat{H}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle$$

と「1つの状態が2つ以上の状態の重ね合わせに変換」されたように、各 $|j\rangle$ が「 $|0\rangle \sim |N-1\rangle$ の重ね合わせ」状態に変換されるという意味である。

以下、この量子フーリエ変換の実装を考えよう。今、ビットラベル j を

$$j = j_1 \cdot 2^{n-1} + j_2 \cdot 2^{n-2} + \cdots + j_n \cdot 2^0 = j_1 j_2 \cdots j_n)_2 \quad (4.15)$$

と2進表示する事を考える。そうすると、 $N = 2^n$ なので (4.12) 式の変換は

$$\begin{aligned} |j_1 j_2 \cdots j_n)_2\rangle &= |j\rangle \\ &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{k=0}^{2^n-1} \exp \left[\frac{2\pi i}{2^n} k \cdot (j_1 \cdot 2^{n-1} + j_2 \cdot 2^{n-2} + \cdots + j_n \cdot 2^0) \right] \cdot |k\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{k=0}^{2^n-1} \exp \left[2\pi i \cdot k \cdot \left(j_1 \cdot \frac{2^{n-1}}{2^n} + j_2 \cdot \frac{2^{n-2}}{2^n} + \cdots + j_n \cdot \frac{2^0}{2^n} \right) \right] \cdot |k\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{k=0}^{2^n-1} \exp \left[2\pi i \cdot k \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \right] \cdot |k\rangle \end{aligned} \quad (4.16)$$

となる。

ここで 2 進数の小数表示

$$j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} = 0 \cdot j_1 j_2 \cdots j_n)_2 \quad (4.17)$$

を思い出しておこう。 k も

$$k = k_1 k_2 \cdots k_n)_2 = k_1 \cdot 2^{n-1} + k_2 \cdot 2^{n-2} + \cdots + k_n \cdot 2^0 \quad (4.18)$$

と 2 進表示すれば、式 (4.16) の k に関する和は、

$$\sum_{k=0}^{2^n-1} (\cdots) = \sum_{k_1=0}^1 \sum_{k_2=0}^1 \cdots \sum_{k_n=0}^1 (\cdots) \quad (4.19)$$

と各桁の 0/1 に関する和になり、式 (4.16) は、

$$\begin{aligned} & |j_1 j_2 \cdots j_n)_2\rangle \\ & \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{k_1=0}^1 \sum_{k_2=0}^1 \cdots \sum_{k_n=0}^1 \exp [2\pi i \cdot (k_1 \cdot 2^{n-1} + k_2 \cdot 2^{n-2} + \cdots + k_n \cdot 2^0)] \times \\ & \quad \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \quad] \cdot |k\rangle \end{aligned} \quad (4.20)$$

となる。また、

$$|k\rangle = \bigotimes_{l=1}^n |k_l\rangle \quad (4.21)$$

と書けるので、

$$\begin{aligned} & |j_1 j_2 \cdots j_n)_2\rangle \\ & \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{k_1=0}^1 \sum_{k_2=0}^1 \cdots \sum_{k_n=0}^1 \exp [2\pi i \cdot (k_1 \cdot 2^{n-1} + k_2 \cdot 2^{n-2} + \cdots + k_n \cdot 2^0)] \\ & \times \exp \left[\begin{array}{l} 2\pi i \cdot k_1 \cdot 2^{n-1} \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \\ + 2\pi i \cdot k_2 \cdot 2^{n-2} \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \\ + \cdots \end{array} \right] \cdot \bigotimes_{l=1}^n |k_l\rangle \\ & = \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{k_1=0}^1 \exp \left[2\pi i \cdot k_1 \cdot 2^{n-1} \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \right] \cdot |k_1\rangle \\ & \times \sum_{k_2=0}^1 \exp \left[2\pi i \cdot k_2 \cdot 2^{n-2} \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \right] \cdot |k_2\rangle \\ & \times \cdots \\ & = : I_{k_1} \otimes I_{k_2} \otimes \cdots \otimes I_{k_n} \end{aligned} \quad (4.22)$$

となる。例えば k_1 に関する和は

$$\begin{aligned}
 I_{k_1} &:= \sum_{k_1=0}^1 \exp \left[2\pi i \cdot k_1 \cdot 2^{n-1} \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \right] \cdot |k_1\rangle \\
 &= \exp[0] \cdot |0\rangle + \exp \left[2\pi i \cdot 2^{n-1} \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \right] \cdot |1\rangle \\
 &= |0\rangle + \exp \left[2\pi i \cdot (j_1 \cdot 2^{n-2} + j_2 \cdot 2^{n-3} + \cdots + j_{n-2} \cdot 2^1 + j_{n-1} \cdot 2^0 + j_n \cdot 2^{-1}) \right] \cdot |1\rangle
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

となるが、赤字の部分は整数なので寄与せず、また、

$$j_n \cdot 2^{-1} = 0.j_n)_2 \tag{4.24}$$

となるので、結局、

$$\begin{aligned}
 I_{k_1} &= |0\rangle + \exp [2\pi i \cdot (j_n \cdot 2^{-1})] \cdot |1\rangle \\
 &= |0\rangle + \exp [2\pi i \cdot (0.j_n)_2] \cdot |1\rangle
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

となり、 $|0\rangle$ と $|1\rangle$ の線形結合になる。

同様にして、

$$\begin{aligned}
 \sum_{k_m=0}^1 \exp \left[2\pi i \cdot k_m \cdot 2^{n-m} \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \right] \cdot |k_m\rangle \\
 &= |0\rangle + \exp \left[2\pi i \cdot \left(\cdots + j_{n-m} \cdot 2^{-m+m} + j_{n-(m-1)} \cdot 2^{-m+(m-1)} + \cdots + j_{n-1} \cdot 2^{-m+1} + j_n \cdot 2^{-m} \right) \right] \cdot |1\rangle \\
 &= |0\rangle + \exp [2\pi i \cdot (0.j_{n-(m-1)} \cdots j_n)_2] \cdot |1\rangle
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

とも $|0\rangle$ と $|1\rangle$ の線形結合になる。

結局、式 (4.22) は

$$\begin{aligned}
 & |j_1 j_2 \cdots j_n)_2\rangle \\
 & \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{k_1=0}^1 \sum_{k_2=0}^1 \cdots \sum_{k_n=0}^1 \times \\
 & \quad \exp \left[\begin{array}{l} 2\pi i \cdot k_1 \cdot 2^{n-1} \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \\ + 2\pi i \cdot k_2 \cdot 2^{n-2} \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \\ \vdots \end{array} \right] \cdot |k\rangle \\
 & = \frac{1}{\sqrt{2^n}} \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_n)_2} |1\rangle \right) \times \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_{n-1}j_n)_2} |1\rangle \right) \times \cdots \\
 & \quad \times \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_1 \cdots j_{n-1}j_n)_2} |1\rangle \right) \tag{4.27}
 \end{aligned}$$

となる。これを量子フーリエ変換の**積表現** [product representation] という。

後にも何度か引用するので、ここまでに導出した幾つかの表現を改めてまとめておくと、 $|j\rangle = |j_1 j_2 \cdots j_n)_2\rangle$ に対し、その量子フーリエ変換 $|\text{QFT}(j)\rangle$ は、

$$\begin{aligned}
 |\text{QFT}(j)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} \exp \left[\frac{2\pi i}{N} k \cdot j \right] \cdot |k\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{k=0}^{2^n-1} \exp \left[2\pi i \cdot k \cdot \left(j_1 \cdot \frac{1}{2^1} + j_2 \cdot \frac{1}{2^2} + \cdots + j_n \cdot \frac{1}{2^n} \right) \right] \cdot |k\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{k=0}^{2^n-1} \exp [2\pi i \cdot k \cdot (0.j_1 j_2 \cdots j_n)_2] \cdot |k\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2^n}} \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_n)_2} |1\rangle \right) \otimes \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_{n-1}j_n)_2} |1\rangle \right) \otimes \cdots \\
 & \quad \otimes \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_1 \cdots j_{n-1}j_n)_2} |1\rangle \right) \tag{4.28}
 \end{aligned}$$

となる。

4.2 量子フーリエ変換の実装

今、

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_1 j_2 \cdots j_k)_2} |1\rangle \right) =: [0.j_1 \cdots j_k] \tag{4.29}$$

というノーテーションを使えば、量子フーリエ変換とは、

$$\begin{aligned} |j_1\rangle &\otimes |j_2\rangle \otimes \cdots \otimes |j_n\rangle \\ &\rightarrow [0.j_n] \otimes [0.j_{n-1}j_n] \otimes \cdots \otimes [0.j_1 \cdots j_{n-1}j_n] \end{aligned} \quad (4.30)$$

であるから、図 4.2 のような出力を「如何に構成するか」が QFT のゲート実装の目指すところとなる。

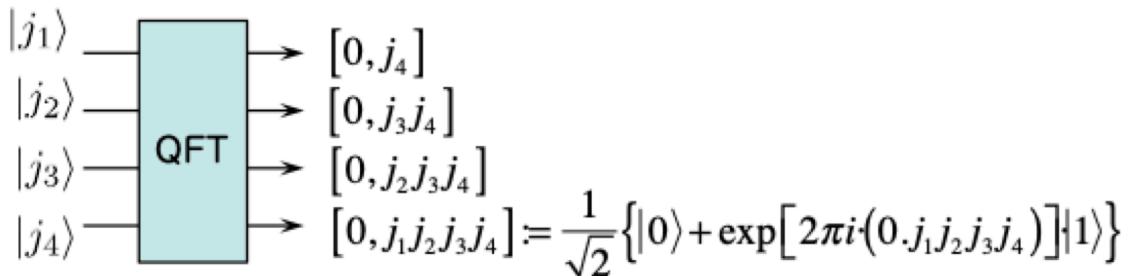


図 4.2 量子フーリエ変換での入出力関係。これを如何に構成するかについて述べる。

アダマール・ゲートは、

$$H \cdot |j_k\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) &; (j_k = 0) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) &; (j_k = 1) \end{cases} \quad (4.31)$$

と作用し、また、

$$e^{2\pi i \cdot (0.j_k)_2} = \begin{cases} e^{2\pi i \cdot (0.0)_2} = 1 &; (j_k = 0) \\ e^{2\pi i \cdot (0.1)_2} = e^{2\pi i \cdot \frac{1}{2^1}} = -1 &; (j_k = 1) \end{cases} \quad (4.32)$$

であるので、

$$H \cdot |j_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_k)_2} |1\rangle \right) \quad (4.33)$$

と書ける事に注意する。

図 4.3 のようなゲート構成を考えると、

$$|u\rangle' = \begin{cases} \hat{I}|u\rangle & \cdots (|j\rangle = |0\rangle) \\ \hat{U}_\phi|u\rangle & \cdots (|j\rangle = |1\rangle) \end{cases} \quad (4.34)$$

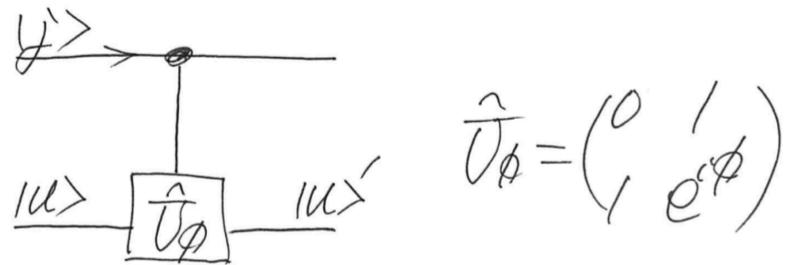


図 4.3 制御ゲートとしての位相ゲート

であるが、

$$\hat{U}_\phi (|j\rangle) := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{\phi \cdot j} \end{pmatrix} = \begin{cases} \hat{I} & \cdots (|j\rangle = |0\rangle) \\ \hat{U}_\phi & \cdots (|j\rangle = |1\rangle) \end{cases} \quad (4.35)$$

と定義すると、

$$|u\rangle' = \hat{U}_\phi (|j\rangle) \cdot |u\rangle \quad (4.36)$$

と書ける。

此處で、 $\phi = (2\pi/2^k)$ とした位相シフタで

$$R_2 (|j_2\rangle) := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp [i \cdot (2\pi/2^2) \cdot j_2] \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

を考えて、図 4.2 のようなゲート構成を考える。

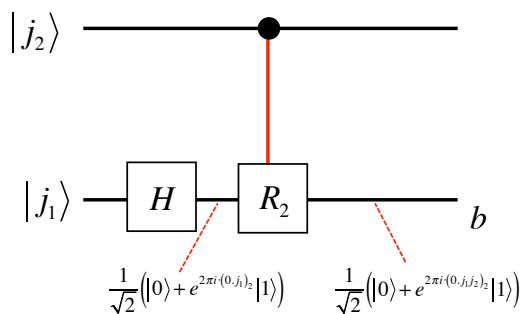


図 4.4 量子フーリエ変換のための基本ゲート構成

下段線の末端は $\hat{R}_2(|j_2\rangle) \left(\hat{H} |j_1\rangle \right)$ なので、(4.33) 式を使って

$$\begin{aligned}
 |b\rangle &= \hat{R}_2(|j_2\rangle) \left(\hat{H} |j_1\rangle \right) = \hat{R}_2(|j_2\rangle) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp \left[2\pi i \cdot \frac{j_1}{2} \right] \end{pmatrix} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp [i \cdot (2\pi/2^2) j_2] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp \left[2\pi i \cdot \frac{j_1}{2} \right] \end{pmatrix} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp \left[2\pi i \cdot \left(\frac{j_1}{2} + \frac{j_2}{2^2} \right) \right] \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp [2\pi i \cdot (0.j_1j_2)_2] \end{pmatrix} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + \exp [2\pi i \cdot (0.j_1j_2)_2] |1\rangle) = [0.j_1j_2]
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

となり、図 4.2 に所望される信号出力が構成される。

同様に

$$R_k := R_{\phi=(2\pi/2^k)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp (i \cdot 2\pi/2^k) \end{pmatrix} \tag{4.39}$$

を用いて、図 4.5 のような構成を考えると、式 (4.30) の量子フーリエ変換が実現できる事が分かる。

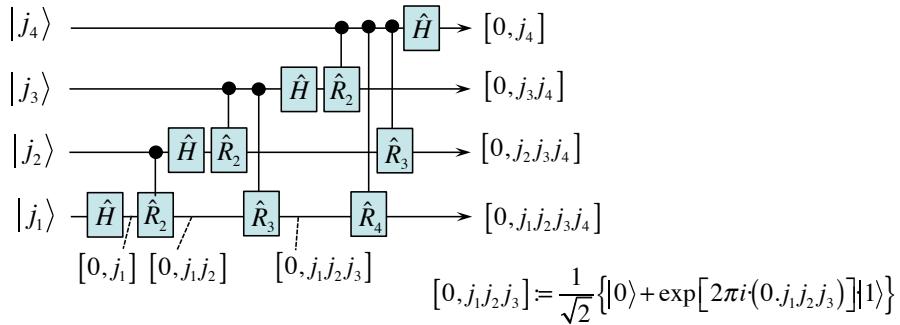


図 4.5 4 ビット構成の量子フーリエ変換ゲート。図 4.2 と比べると入力側のラベリング順序が逆になっている (j_1 が一番下) が、人間側の読み替え (どのビットを j_1 と読むか) だけの問題なので、特に問題はない。

4.3 量子フーリエ変換に関するリマーク

4.3.1 量子フーリエ変換と観測

定式化を追うことは出来たが、ここで改めて「ゲートで何を観測するのか？」という作業論的に見直してみよう。図 4.2 の入出力関係を改めて見直すと、出力側はいずれのビットも

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0\rangle + e^{2\pi i(0.j_1j_2\dots)} |1\rangle \right] \quad (4.40)$$

なので出力側のビットを観測すると、

- 確率 $\frac{1}{2}$ で $|0\rangle$ を観測し、
- 確率 $\left| \frac{e^{2\pi i \cdot (0.j_1j_2\dots)_2}}{\sqrt{2}} \right|^2 = \frac{1}{2}$ で $|1\rangle$ を観測する

という事を云っている。したがって、QFT 一発で観測に掛けてしまうと結局、出力端での位相の情報が活かされず、 $|0\rangle$ と $|1\rangle$ を等確率で観測する事になってしまう。実際には、ここで観測に取り出さず次段に繋げるなりして位相情報を殺さず活かすようにするのである。途中で観測してしまうと、絶対値自乗をとるがために位相差の情報が死んでしまう。

4.3.2 量子フーリエ変換の計算量

古典コンピューティングでは、フーリエ変換の計算量について**高速フーリエ変換** [fast Fourier transform/FFT] というアルゴリズム (Cooley-Tukey 型 FFT *²) が存在し、単に技術よりも計算量という観点でのデータ処理科学における金字塔的な業績として知られている*³。

離散フーリエ変換を定義どおり実直に計算した場合には、(4.10) 式にて 1 つの y_k に対する総和が N 項で、これを $\{y_k\}_{k=0}^{N-1}$ と N 個計算する事から計算量は $\sim N^2$ となる。高速フーリエ変換については解説を省略するが、これを $N \log N$ まで減じることが出来る。一方、量子フーリエ変換の場合、 $N = 2^n$ の n ビット線に対して、ゲート操作は $\sim n^2$ 程度になる：というのは j_1 線で「 \hat{H} 通過 1 回と、 \hat{R} を $(n - 1)$ 回で合計 n 回」、 j_2 線で \hat{H} 通過 1 回と、 \hat{R} を $(n - 2)$ 回で合計 $(n - 1)$ 回」、… という勘定となり、全部で

*² IBM の J. Cooley とプリンストン大学の J. Tukey により 1965 年に論文として発表された。

*³ 1805 年ごろにガウスが同様のアルゴリズムを独自に発見していたという話も知られている。

$n + (n - 1) + \dots + 1 = n(n + 1)/2$ 回となるからリーディングオーダで $\sim n^2$ 程度である。これを N に治せば $\sim (\log N)^2$ となるから、古典での高速フーリエ変換 $\sim N^2$ よりも高速となっている事がわかる。

第 5 章

位相推定アルゴリズム

前章までの内容を理解していれば、位相推定アルゴリズムの実装理解自体は容易である。教育的には、本章後半の誤差評価 [error estimation] の部分が典型的で意識して学ぶべき箇所となる。

5.1 概略

あるユニタリ演算子 U が

$$\hat{U} \cdot |u\rangle = \exp[i2\pi\varphi] \cdot |u\rangle \quad (5.1)$$

と固有状態と固有値を持つとして、この固有値を規定する位相 φ を推定したいという問題を考える [phase estimation]。オラクル風に言えば、下図のような制御 U で実装されている「信号線に載っている位相角 φ 」を「情報」として読み出したいという問題である。

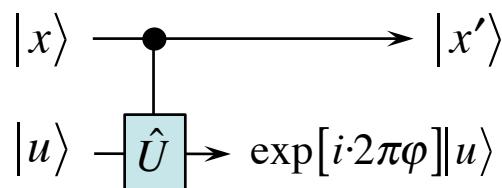


図 5.1 位相角オラクル。象徴的にかいてあるが、実際には $|x\rangle$ に依存して位相因子がかかるか否かという動作になる。

このような問題は、実際、ショアの因数分解アルゴリズムの中核部分に現れる。尚、位

相因子 $\exp[2\pi i \cdot \varphi]$ につき、 2π の整数倍は位相として意味を持たないので、 φ は一般に

$$\varphi = (0.\varphi_1\varphi_2\cdots)_2 \quad (5.2)$$

と小数で表現されている

$$\varphi = (0.\varphi_1\varphi_2\cdots)_2 \quad (5.3)$$

と小数で表現されているとする。

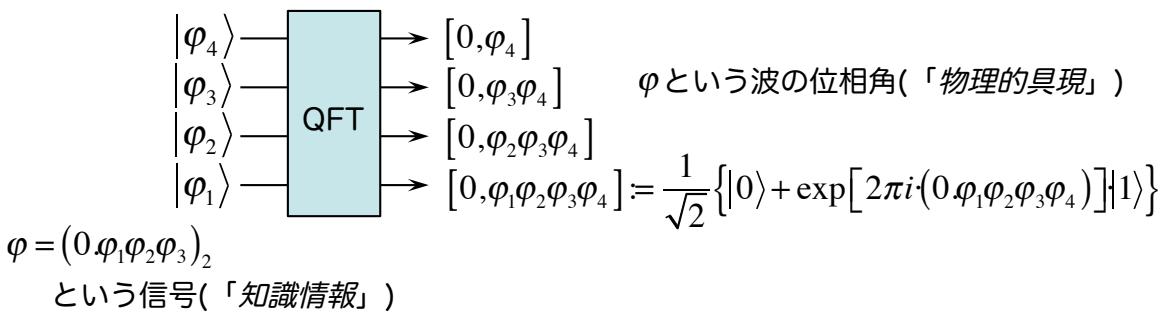


図 5.2 量子フーリエ変換では位相角 φ の「情報」を与えて、それを信号線の位相角に載せる。

位相推定問題を解く鍵は、QFT での入出力関係(図 5.2)にある。この入出力関係を反転させた逆 QFT は、単に QFT のゲート構成を逆に辿れば実現できる^{*1}。

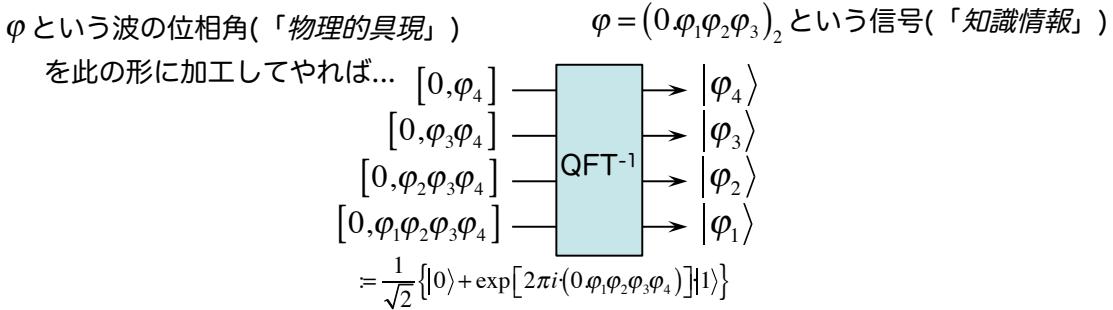


図 5.3 逆 QFT では「信号線に載った位相情報」を信号として取り出すことが出来る。

逆 QFT の入出力に着目すれば、制御 U から読み出した「信号線上の位相角として具現している φ 」を、

$$\left\{ [0.\varphi_1\varphi_2\varphi_3\cdots] := \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |0\rangle + \exp[2\pi i \cdot (0.\varphi_1\varphi_2\varphi_3\cdots)_2] |1\rangle \} \right\} \quad (5.4)$$

^{*1} 例えば古澤著/図 5.6。実際にゲートが反転されているだけである。

というセットに作り込んでやれば、それを逆 QFT に呑ませることで、その情報自体を取り出す事が出来る^{*2}。

したがって、今一度まとめれば、

- 甲、ゲート U から固有値情報 $\exp[i2\pi\varphi]$ をどうゲート構成に乗せるか、
- 乙、固有値情報 $\exp[i2\pi\varphi]$ を、逆 QFT の入力書式に、どう加工するか、

が肝となる。以下、これらを順に述べる。

5.2 実装

5.2.1 制御 U を用いた位相情報の抽出と加工

図 6.3 のように実装された位相角情報は、制御 U ゲートとして

$$\begin{aligned} |x\rangle|u\rangle &= \begin{pmatrix} |0\rangle|u\rangle \\ |1\rangle|u\rangle \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} |0\rangle|u\rangle \\ |1\rangle\exp[i2\pi\varphi]\cdot|u\rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp[i2\pi\varphi] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \end{pmatrix} |u\rangle \end{aligned} \quad (5.5)$$

の入出力関係を与える。これは例によって「 $|x\rangle$ に対する実効的作用」

$$|x'\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp[2\pi i \cdot \varphi] \end{pmatrix} |x\rangle = \hat{U} |x\rangle \quad (5.6)$$

として定式化され、形式的に「信号線 $|x\rangle$ に載った位相角」として抽出される。

次に、この位相角を逆 QFT の入力書式

$$\left\{ [0.\varphi_1\varphi_2\varphi_3\dots] := \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |0\rangle + \exp[2\pi i \cdot (0.\varphi_1\varphi_2\varphi_3\dots)_2] |1\rangle \} \right\} \quad (5.7)$$

に加工したい。この入力書式では、元の位相因子 $\varphi = (0.\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_N)_2$ から、まず順次ビットを左送りした $(0.\varphi_2\dots\varphi_N)_2$ 、 $(0.\varphi_3\dots\varphi_N)_2$ 、...、 $(0.\varphi_{N-1}\varphi_N)_2$ 、 $(0.\varphi_N)_2$ を準備する必要がある。「ビットの左送り」とは、

$$\begin{aligned} 2\varphi &= (0.\varphi_2\dots\varphi_{N-1})_2 , \quad 2^2\varphi = (0.\varphi_3\dots\varphi_{N-2})_2 , \dots \\ 2^m\varphi &= (0.\varphi_{m+1}\varphi_{m+2}\dots)_2 \end{aligned} \quad (5.8)$$

^{*2} 「信号線上の位相角として… 情報として取り出す」というクドい言い方をしているのは、「最初から φ が其処にあるのならそれを直接読めばいいじゃないか、なぜ、一旦 $\{[0.\varphi_1\varphi_2\varphi_3\dots]\}$ のセットに直して、また喰わせ直すような回りくどい事をするのか？」と一瞬戸惑うかも知れないからである。

と「2の幂を乗じる事」に相当するが、これは、

$$\begin{aligned}\hat{U}^2 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp[2\pi i \cdot \varphi] \end{pmatrix}^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (\exp[2\pi i \cdot \varphi])^2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp[2\pi i \cdot 2\varphi] \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (5.9)$$

として「位相読み出し対象のゲート U 」の行列表現を累積する事で実現する事ができる。

逆 QFT の入力書式に加工するには、更に「 $(1/\sqrt{2}) [|0\rangle + (\dots)]$ の枠」が必要であるが、これはアダマールゲートを使う事で構成出来そうである。

$$\hat{U} \cdot \hat{H} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp[2\pi i \cdot \varphi] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |0\rangle + \exp[2\pi i \cdot \varphi] |1\rangle \} \quad (5.10)$$

なので同様にして、

$$\hat{U}^{2^m} \cdot \hat{H} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |0\rangle + \exp[2\pi i \cdot 2^m \varphi] |1\rangle \} = [0.\varphi_{m+1}\varphi_{m+2}\dots] \quad (5.11)$$

として逆 QFT の入力を構成できる(図 5.4)。

5.2.2 位相推定のゲート構成

図 5.4 のようなゲート構成で「オラクル U から抽出された位相情報を逆 QFT の入力書式」に加工する事が出来る。

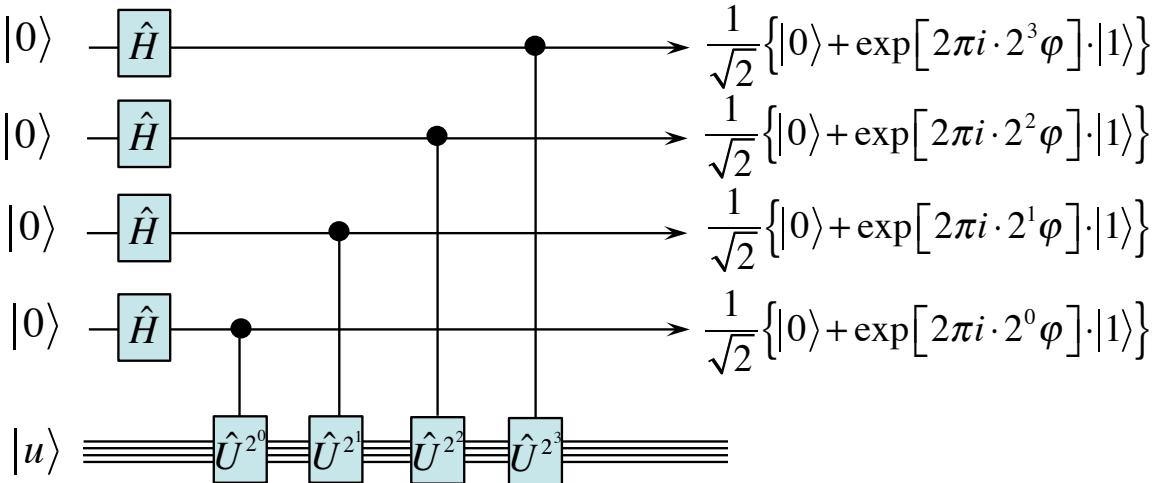


図 5.4 逆 QFT の入力への加工

アダマールゲートで

$$|0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|0\rangle + |1\rangle] \quad (5.12)$$

と加工された信号が、 \hat{U}^{2^m} の作用によって、

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|0\rangle + |1\rangle] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|0\rangle + \exp[2\pi i \cdot 2^m \varphi] \cdot |1\rangle] \quad (5.13)$$

と変化するから、上図の出力は

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + \exp[2\pi i \cdot (0.\varphi_1\varphi_2 \cdots \varphi_t)_2] \cdot |1\rangle) \\ & \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + \exp[2\pi i \cdot (0.\varphi_2 \cdots \varphi_t)_2] \cdot |1\rangle) \\ & \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + \exp[2\pi i \cdot (0.\varphi_3 \cdots \varphi_t)_2] \cdot |1\rangle) \\ & \otimes \cdots \\ & = |\text{QFT}(\varphi)\rangle \end{aligned} \quad (5.14)$$

という「 $|\text{QFT}(\varphi)\rangle$ の直積表現」となる事が分かる。そうすると、これを逆 QFT に入力することで、下図のように位相 $|\varphi\rangle$ を抽出することが出来る。

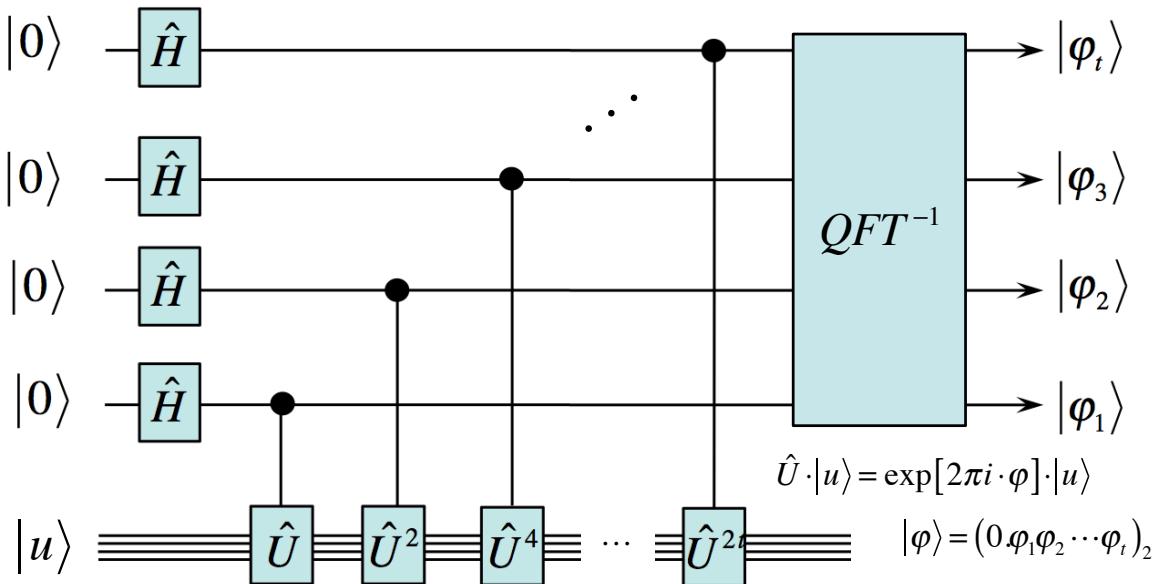


図 5.5 位相を信号として抽出するゲート構成。

5.3 位相推定の精度評価

5.3.1 位相推定の解析的表現

位相推定のブロックダイアグラム図 5.5において、逆 QFT のブロックに入る迄の処理というのは、単に逆 QFT の入力に必要な直積表現を構成しているだけで、量子アルゴリ

ズムの中核は逆 QFT の部分にある。この部分について、推定対象の位相 φ を何ビットで表現するか（すなわち「信号線として何本準備するか」。図 5.5 では t 本）によって推定の精度が左右される。

$|\text{Out}\rangle = |\text{QFT}^{-1}(\text{QFT}(\varphi))\rangle = |\varphi\rangle$ と φ を再現すればいいのであるが、 $\text{QFT}(\varphi)$ が t -bit 表現されていると「離散化に伴う桁落ち」による誤差が生じる。

考察に先がけて、「連続量 φ がビット離散値のグリッド上にあるか否か」の数理表現について確認しておく：

$$\begin{aligned}\varphi &= (0.\varphi_0\varphi_1 \cdots \varphi_{t-1}\varphi_t\varphi_{t+1} \cdots)_2 \\ &= \left(\frac{\varphi_0}{2} + \frac{\varphi_1}{2^2} + \cdots + \frac{\varphi_{t-1}}{2^t} + \frac{\varphi_t}{2^{t+1}} + \cdots \right) \\ &= \frac{1}{2^t} \left(\varphi_0 \cdot 2^{t-1} + \varphi_1 \cdot 2^{t-2} + \cdots + \varphi_{t-1} \cdot 2^0 + \frac{\varphi_t}{2} + \cdots \right) \\ &= \frac{1}{2^t} \left(\Phi + \frac{\varphi_t}{2} + \cdots \right)\end{aligned}\tag{5.15}$$

と書けるので (Φ は整数)、「 t ビット表現でのグリッド上の値」というのは「 $\Phi/2^t$ (Φ は整数)」として表現される。

次に $|\text{QFT}^{-1}(\text{QFT}(\varphi))\rangle$ を評価したい。(4.28) 式を思い出すと、

$$\begin{aligned}|\text{QFT}(j)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{k=0}^{2^n-1} \exp[2\pi i \cdot k \cdot (0.j_1j_2 \cdots j_n)_2] \cdot |k\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n}} \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_n)_2} |1\rangle \right) \otimes \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_{n-1}j_n)_2} |1\rangle \right) \otimes \cdots \\ &\quad \otimes \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.j_1 \cdots j_{n-1}j_n)_2} |1\rangle \right)\end{aligned}\tag{5.16}$$

だったので、今、 $\varphi = (0.\varphi_1\varphi_2 \cdots \varphi_t)_2$ に対しては、(5.14) 式の直積表現は、

$$\begin{aligned}|\text{QFT}(\varphi)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2^t}} \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.\varphi_t)_2} |1\rangle \right) \otimes \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.\varphi_{t-1}\varphi_t)_2} |1\rangle \right) \otimes \cdots \\ &\quad \otimes \left(|0\rangle + e^{2\pi i \cdot (0.\varphi_1 \cdots \varphi_{t-1}\varphi_t)_2} |1\rangle \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^t}} \sum_{k=0}^{2^t-1} \exp[2\pi i \cdot k \cdot (0.\varphi_1\varphi_2 \cdots \varphi_t)_2] \cdot |k\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^t}} \sum_{k=0}^{2^t-1} \exp[2\pi i \cdot k \cdot \varphi] \cdot |k\rangle\end{aligned}\tag{5.17}$$

と「直積表現でない通常表現」で書ける。(4.14) 式を参照して、逆 QFT は、

$$|k\rangle \rightarrow \frac{1}{2^{t/2}} \sum_{l=0}^{2^t-1} \exp \left[-\frac{2\pi i}{2^t} l \cdot k \right] \cdot |l\rangle \quad (5.18)$$

であった。したがって、位相推定アルゴリズムの最終出力は、(5.18) を (5.17) に代入して、

$$\begin{aligned} |\text{QFT}^{-1}(\text{QFT}(\varphi))\rangle &= \frac{1}{2^{t/2}} \sum_k^{2^t-1} \exp [2\pi i \cdot k \cdot \varphi] \cdot \frac{1}{2^{t/2}} \sum_{l=1}^{2^t-1} \exp \left[-\frac{2\pi i}{2^t} l \cdot k \right] \cdot |l\rangle \\ &= \frac{1}{2^t} \sum_{k,l}^{2^t-1} \exp [2\pi i \cdot k \cdot \varphi] \cdot \exp \left[-\frac{2\pi i}{2^t} l \cdot k \right] \cdot |l\rangle \\ &= \frac{1}{2^t} \sum_{k,l}^{2^t-1} \exp \left[2\pi i \cdot k \left(\varphi - \frac{l}{2^t} \right) \right] \cdot |l\rangle =: \sum_l^{2^t-1} \alpha_l \cdot |l\rangle \end{aligned} \quad (5.19)$$

と書ける。 α_l が「出力側に $|l\rangle$ を観測」する確率振幅である。 $\text{QFT}^{-1}(\text{QFT}(\varphi)) = \varphi$ と自明な関係にならないのは、 t ビット表現で精度が落ちるからである。以下、この式を用いて推定の誤差を議論する。そこでは、「連続量 φ が t ビットで表現できる離散値グリッド上にあるか否か」が問題となり、**グリッド上にある場合 [on grid]** であれば、 φ の値に呼応した 2 進数状態が $|\varphi_0\rangle|\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle|\varphi_3\rangle\dots = |0\rangle|1\rangle|1\rangle|0\rangle\dots$ などとして観測されるのであろうが、**グリッド上にない場合 [off-grid]** には、 φ 値の直近グリッド値が高い確率で観測されるとして、その誤差が問題となる。

5.3.2 推定する位相が正確に t ビットで表現出来る場合

今、推定すべき位相が

$$\varphi = 0.\varphi_0\varphi_1\dots\varphi_{t-1} = \frac{\Phi}{2^t}, \quad \Phi = (\varphi_0\varphi_1\dots\varphi_{t-1})_2 \quad (5.20)$$

と正確に t ビットで表現される特別な場合を考える。この場合、 Φ が整数である事に注意すると、

$$\begin{aligned} |\text{QFT}^{-1}(\text{QFT}(\varphi))\rangle &= \frac{1}{2^t} \sum_{k,l}^{2^t-1} \exp \left[2\pi i \cdot k \left(\frac{\Phi - l}{2^t} \right) \right] \cdot |l\rangle \\ &= \frac{1}{2^t} \left(\sum_{k=0}^{2^t-1} 1 \cdot |l=\Phi\rangle + \sum_{l \neq \Phi} \left(\sum_{k=0}^{2^t-1} \exp \left[2\pi i \cdot k \left(\frac{\Phi - l}{2^t} \right) \right] \cdot |l\rangle \right) \right) \end{aligned} \quad (5.21)$$

となり、 $l = \Phi$ の項が振幅 1 で現れる。「状態の規格化」により各項振幅の自乗和が 1 にならねばならないので、赤字部分の「 $l = \Phi$ 以外の総和寄与は乱雑位相で打ち消して 0 になる」事を要請する。したがって、

$$\begin{aligned} |\text{QFT}^{-1}(\text{QFT}(\varphi))\rangle &= \frac{1}{2^t} \sum_{k=1}^{2^t-1} 1 \cdot |\Phi\rangle = \frac{1}{2^t} \times 2^t \cdot |\Phi\rangle \\ &= |\Phi\rangle = |(\varphi_0 \varphi_1 \cdots \varphi_{t-1})_2\rangle \end{aligned} \quad (5.22)$$

となり、位相推定の出力は正確に「推定すべき位相 $\varphi = 0.\varphi_0 \varphi_1 \cdots \varphi_{t-1}$ 」を答として返してくれる。例えば $\varphi = (0.0101)_2$ だったとすれば、 $|\text{Out}\rangle$ の出力端では、 $|0\rangle|1\rangle|0\rangle|1\rangle$ の振幅のみが 1 となる。すなわち、 $|\text{Out}\rangle = |o_0\rangle|o_1\rangle|o_2\rangle|o_3\rangle$ を観測すると 100 % の確率で $|0\rangle|1\rangle|0\rangle|1\rangle$ を観測する。

5.3.3 正確に t ビットで打ちきれない場合

φ が正確に t ビット表現の場合には、出力は正確に位相を返値するが、そうでない場合には、(5.19) の

$$|\text{Out}\rangle = \frac{1}{2^t} \sum_{k,l}^{2^t-1} \exp \left[2\pi i \cdot k \left(\varphi - \frac{l}{2^t} \right) \right] \cdot |l\rangle =: \sum_l \alpha_l \cdot |l\rangle \quad (5.23)$$

において、 l の総和中に $\varphi - (l/2^t) = 0$ を与える項は存在しなくなるので、 $|l\rangle$ の可能性としては複数の状態が有限の振幅を持って残る事になる。つまり $|\text{Out}\rangle = |m_0\rangle|m_1\rangle \cdots |m_{t-1}\rangle$ を観測しても「どれかの状態が 100 % 観測される」という事はなくなり「確率的に正解が得られる」という状況になる。

「 $\Phi := 2^t \varphi$ に最も近い整数值」を b として、 $|l\rangle = |b\rangle$ に対する振幅 α_b が最も大きな振幅を持つだろう(図 5.6)。 $|b\rangle$ が観測されれば、それでいいのだが、ただ、前節の場合のように「正解ビットの振幅が 1」とならないがために、一定の確率で「 $|b\rangle$ から整数にして e 以上ズレた状態」を観測してしまう。その確率は

$$p(|m - b| > e) \leq \frac{1}{2(e-1)} \quad (5.24)$$

と誤差の上限評価を得ることが出来ることを以下に述べる。

φ より小さく φ に最も近い最良の離散表現値を $|b\rangle$ と書こう。即ち、

$$\begin{aligned} \varphi &\approx 0.b_0 b_1 \cdots b_{t-1} =: \frac{b}{2^t}, \quad \varphi > 0.b_0 b_1 \cdots b_{t-1} \\ \delta &= |\varphi - 0.b_0 b_1 \cdots b_{t-1}| = \varphi - \frac{b}{2^t} \end{aligned} \quad (5.25)$$

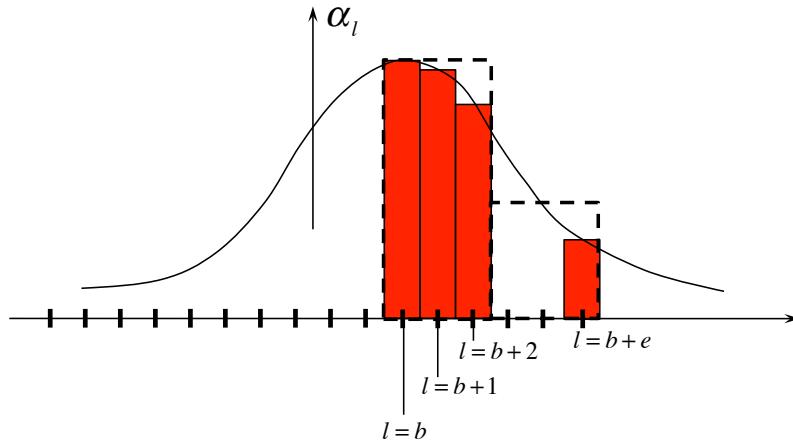


図 5.6 誤差評価での概念図。 φ がグリッド上に来ない場合には、 $l = b$ 以外のグリッドにも有限の振幅が生じ、誤って $l = b$ 以外の答を引き当てる確率が生じる。オリジナルのグリッド（赤/ t -ビット表現）に対して、そのグリッド幅は $1/2^t$ である。その 3 倍のグリッド（黒点線）を用いれば必要な Q-bit の数を減じる事が出来る。拡大グリッドにおいて「正解に隣接するグリッド」とは、元のグリッドで「正解から e だけ離れたグリッド ($l = b + 3$)」に相当する。

とする。 l の総和中で $l = b = (b_0 b_1 \cdots b_{t-1})_2$ の項が最大振幅を持つ事が予想されるが、そこから n だけズレた状態 $|b+n\rangle$ の確率振幅は (5.23) より

$$\begin{aligned} \alpha_{b+n} &= \frac{1}{2^t} \sum_{k=0}^{2^t-1} \exp \left[2\pi i \cdot k \left(\varphi - \frac{b+n}{2^t} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2^t} \sum_{k=0}^{2^t-1} \left[\exp \left[2\pi i \cdot \left(\varphi - \frac{b+n}{2^t} \right) \right] \right]^k \end{aligned} \quad (5.26)$$

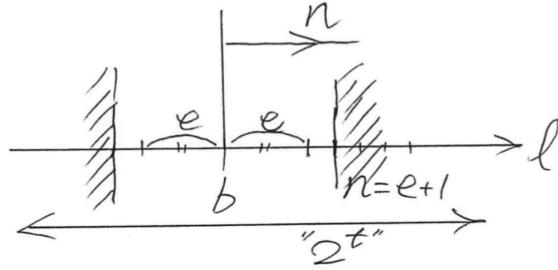
となる。これは幾何級数の形をとっているので、更に

$$\alpha_{b+n} = \frac{1}{2^t} \cdot \frac{1 - \exp [2\pi i \cdot (2^t \cdot \delta - n)]}{1 - \exp \left[2\pi i \left(\delta - \frac{n}{2^t} \right) \right]} \quad (5.27)$$

と評価できる（付録 A）。

「 b から整数にして e 以上ズレた状態を観測してしまう確率」は、 α_{b+n} の自乗を「 n の範囲にして $e < |n| \leq 2^{t-1}$ の範囲」で積算すれば得られるから、そのような「間違った答を掴まされる確率」を

$$p(|m - b| > e) = \sum_{|n|>e} |\alpha_{b+n}|^2 = \sum_{n=-2^{t-1}}^{-(e+1)} |\alpha_{b+n}|^2 + \sum_{n=e+1}^{2^{t-1}} |\alpha_{b+n}|^2 \quad (5.28)$$

図 5.7 e を超えたズレを観測する可能性。

と評価出来る。尚、 n の走る範囲は、元々の k や l が走る軸上を正象限/負象限のみに亘って走るから、その上端値は $\sim 2^t$ の半分で $(1/2) \times 2^t = 2^{t-1}$ となっている(図 5.7)。

まず、(5.27) の分子について

$$|1 - \exp[i\phi]| \leq 2 \quad (5.29)$$

が言えるので、

$$\begin{aligned} |\alpha_{b+n}| &= \frac{1}{2^t} \cdot \frac{|1 - \exp[2\pi i \cdot (2^t \cdot \delta - n)]|}{\left|1 - \exp\left[2\pi i \left(\delta - \frac{n}{2^t}\right)\right]\right|} \\ &\leq \frac{1}{2^t} \cdot \frac{2}{\left|1 - \exp\left[2\pi i \left(\delta - \frac{n}{2^t}\right)\right]\right|} \end{aligned} \quad (5.30)$$

とする。更に分子分母に現れる関数形について、

$$\theta = 2\pi \left(\delta - \frac{n}{2^t}\right) \quad (5.31)$$

として「Jordan の不等式」から導かれる

$$|1 - e^{i\theta}| \geq 2 \frac{|\theta|}{\pi} \quad \text{for } (-\pi \leq \theta \leq \pi) \quad (5.32)$$

を適用する(導出は付録 B)。(5.31) の θ が $-\pi \leq \theta \leq \pi$ の範囲にあることを示すことが出来る(付録 C)。そうすると(5.32) を適用し、

$$\left|1 - \exp\left[2\pi i \left(\delta - \frac{n}{2^t}\right)\right]\right| \geq 2 \frac{\left|2\pi \left(\delta - \frac{n}{2^t}\right)\right|}{\pi} = \left|4 \left(\delta - \frac{n}{2^t}\right)\right| \quad (5.33)$$

と出来る。したがって (5.30) は

$$\begin{aligned}
 |\alpha_{b+n}| &\leq \frac{2}{2^t \left| 1 - \exp \left[2\pi i \left(\delta - \frac{n}{2^t} \right) \right] \right|} \\
 &\leq \frac{2}{2^t \left| 4 \left(\delta - \frac{n}{2^t} \right) \right|} = \frac{1}{2^{t+1} \left| \delta - \frac{n}{2^t} \right|} \\
 &= \frac{1}{2 |2^t \delta - n|} \tag{5.34}
 \end{aligned}$$

となる。(5.28) に戻ると、

$$\begin{aligned}
 p(|m - b| > e) &= \sum_{n=-2^{t-1}}^{-(e+1)} |\alpha_{b+n}|^2 + \sum_{n=e+1}^{2^{t-1}} |\alpha_{b+n}|^2 \\
 &\leq \frac{1}{4} \left(\sum_{-2^{t-1} \leq n \leq -(e+1)} \frac{1}{(n - 2^t \delta)^2} + \sum_{e+1 \leq n \leq 2^{t-1}} \frac{1}{(n - 2^t \delta)^2} \right) \tag{5.35}
 \end{aligned}$$

となる。ここで分母に現れた $(n - 2^t \delta)$ という量であるが、 δ の定義が、

$$\begin{aligned}
 \delta &= |\varphi - 0.b_0 b_1 \cdots b_{t-1}| = \varphi - \frac{b}{2^t} = \frac{\Phi - b}{2^t} \\
 \therefore \delta \cdot 2^t &= \Phi - b \tag{5.36}
 \end{aligned}$$

で「 b は Φ に最も近い整数値」という定義なので、 $\delta \cdot 2^t$ は 1 よりも小さい「グリッド内に収まる長さ」となる(図 5.8)。

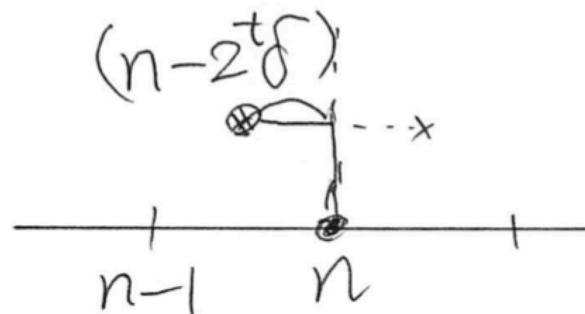


図 5.8 $\delta \cdot 2^t$ は 1 よりも小さい「グリッド内に収まる長さ」となる。

(5.35) 式の第 1 項は n が負、第 2 項は n が正であるので、 $0 \leq 2^t \delta \leq 1$ (δ はグリッド

の範囲内) を考慮すれば、

$$(n - 2^t \delta)^2 \geq \begin{cases} n^2 & \cdots \quad n < 0 \\ (n-1)^2 & \cdots \quad n > 0 \end{cases},$$

$$\therefore \frac{1}{(n - 2^t \delta)^2} \leq \begin{cases} \frac{1}{n^2} & \cdots \quad n < 0 \\ \frac{1}{(n-1)^2} & \cdots \quad n > 0 \end{cases} \quad (5.37)$$

より、

$$\begin{aligned} p(|m - b| > e) &\leq \frac{1}{4} \left(\sum_{-2^{t-1} \leq n \leq -(e+1)} \frac{1}{(n - 2^t \delta)^2} + \sum_{e+1 \leq n \leq 2^{t-1}} \frac{1}{(n - 2^t \delta)^2} \right) \\ &\leq \frac{1}{4} \left(\sum_{-2^{t-1} \leq n \leq -(e+1)} \frac{1}{n^2} + \sum_{e+1 \leq n \leq 2^{t-1}} \frac{1}{(n-1)^2} \right) \end{aligned} \quad (5.38)$$

となる。これは更に、添字の付け替えなどによって、

$$\begin{aligned} p(|m - b| > e) &\leq \frac{1}{4} \left(\sum_{-2^{t-1} \leq n \leq -(e+1)} \frac{1}{n^2} + \sum_{e+1 \leq n \leq 2^{t-1}} \frac{1}{(n-1)^2} \right) \\ &= \frac{1}{4} \left(\sum_{m=e+1}^{2^{t-1}} \frac{1}{m^2} + \sum_{m=e}^{2^{t-1}-1} \frac{1}{m^2} \right) \end{aligned} \quad (5.39)$$

と評価できる。第1項、第2項は夫々、

$$\begin{aligned} \sum_{m=e+1}^{2^{t-1}} \frac{1}{m^2} &\leq \sum_{m=e}^{2^{t-1}} \frac{1}{m^2} \\ \sum_{m=e+1}^{2^{t-1}-1} \frac{1}{m^2} &\leq \sum_{m=e}^{2^{t-1}} \frac{1}{m^2} \end{aligned} \quad (5.40)$$

と評価すれば

$$p(|m - b| > e) \leq \frac{1}{4} \left(\sum_{m=e+1}^{2^{t-1}} \frac{1}{m^2} + \sum_{m=e}^{2^{t-1}-1} \frac{1}{m^2} \right) \leq \frac{1}{2} \sum_{m=e}^{2^{t-1}} \frac{1}{m^2} \quad (5.41)$$

と出来る。更に、

$$\begin{aligned} \sum_{m=e}^{2^{t-1}} \frac{1}{m^2} &\leq \int_{e-1}^{2^{t-1}} dm \cdot \frac{1}{m^2} = \left[\frac{-1}{m} \right]_{e-1}^{2^{t-1}} \\ &= \frac{-1}{2^{t-1}} - \frac{-1}{e-1} = \frac{-1}{2^{t-1}} + \frac{1}{e-1} \end{aligned} \quad (5.42)$$

なので(図5.9)、

$$\begin{aligned} p(|m - b| > e) &\leq \frac{1}{2} \sum_{l=e}^{2^t-1} \frac{1}{l^2} \\ &\leq \frac{1}{2} \left[\frac{1}{e-1} - \frac{1}{2^{t-1}} \right] \leq \frac{1}{2(e-1)} \end{aligned} \quad (5.43)$$

となる。

改めて書けば「 $\Phi := 2^t \varphi$ に最も近い整数値 b から、整数にして e 以上ズレた状態を観測してしまう確率」について、

$$p(|m - b| > e) \leq \frac{1}{2(e-1)} \quad (5.44)$$

として、誤差の上限を数値 e だけで記述する事が出来た。

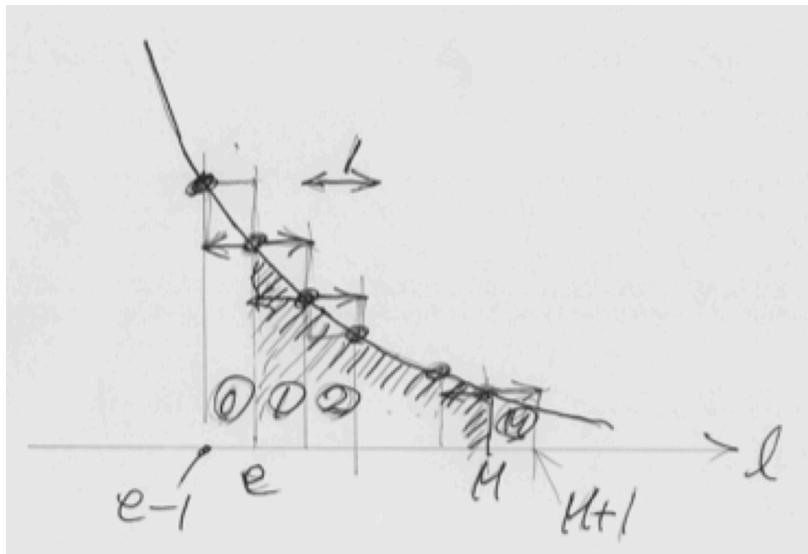


図 5.9 評価すべき総和は、各閾数値から矢印方向に出た「幅 1 の短冊」の面積総和に相当する。これと「関数の下側面積たる積分値」とを比較する。素朴に右矢印方向の短冊を区間 $[e, M + 1]$ で足し上げる形で考えると、短冊は積分領域を覆いすぎるので、「総和 \geq 積分値」となり上限評価にそぐわない。「総和 \leq 積分値」となるためには、短冊が曲線を下側から埋める形にしなければならず、これは閾数値から矢印を左方向に出して短冊を作る事に相当する。呼応して積分範囲は $[e - 1, M]$ となる。

5.3.4 ビット数省略化の検討

量子コンピューティングの研究実務では「幾つの Q-bit で表現出来るか?」という資源検討がなされる。位相推定アルゴリズムでは、表現対象の真数を「 t ビット打ち切りで小

数部を表現」という離散化を行っていて、そこに t 個の Q-bit が用いられている。これを「ある誤答確率を保証したうえ、 t よりもより少ない n ビット表現にケチる」[reduction of Q-bits] という事を検討したい。

「 n ビッチにケチった離散化幅」 $\Delta_n > \Delta_t$ について、

$$\Delta_n = e \cdot \Delta_t \quad (5.45)$$

と置く。このボクセル幅 Δ_n で「真値が属するボクセルの答えを引き当たが、そうではなく、隣接するボクセルを誤って引き当ててしまう確率」は、元々のビット刻み Δ_t で e だけずれる確率に相当するので、(5.44) で導出したものを使うことが出来る。

「誤答確率を ε 以下に抑える事を保障した状況で、どこまで n を減らして表現ビットを減らせるだろうか?」という問題である。

$$e = \frac{\Delta_n}{\Delta_t} = 2^{t-n} \quad (5.46)$$

となるので、

$$p(|m - b| > e) \leq \frac{1}{2(e-1)} = \varepsilon \quad (5.47)$$

と等置して解けば、

$$\varepsilon = \frac{1}{2(e-1)} = \frac{1}{2(2^{t-n}-1)}, \quad \therefore 2^{t-n} = \frac{1}{2\varepsilon} + 1 \quad (5.48)$$

$$\therefore n = t - \log_2 \left(\frac{1}{2\varepsilon} + 1 \right) \quad (5.49)$$

と解ける。すなわち、誤答確率を ε 以下に保証した際には、ビット数は $\log_2 \left(\frac{1}{2\varepsilon} + 1 \right)$ だけ減じられる。

付録 A/幾何級数の評価

(5.26) より

$$\begin{aligned} \alpha_{b+n} &= \frac{1}{2^t} \sum_{k=0}^{2^t-1} \exp \left[2\pi i \cdot \left(\varphi - \frac{b+n}{2^t} \right) \cdot k \right] \\ &= \frac{1}{2^t} \sum_{k=0}^{2^t-1} \left[\exp \left[2\pi i \cdot \left(\varphi - \frac{b+n}{2^t} \right) \right] \right]^k \\ &= \frac{1}{2^t} \sum_{k=0}^{2^t-1} [A]^k = \frac{1}{2^t} \frac{1 - A^{(2^t-1)+1}}{1 - A} \end{aligned} \quad (5.50)$$

と幾何級数の算定を行って、

$$\begin{aligned}\alpha_{b+n} &= \frac{1}{2^t} \frac{1 - \exp \left[2\pi i \cdot \left(\varphi - \frac{b+n}{2^t} \right) \right]^{2^t}}{1 - \exp \left[2\pi i \cdot \left(\varphi - \frac{b+n}{2^t} \right) \right]} \\ &= \frac{1}{2^t} \frac{1 - \exp [2\pi i \cdot (2^t \varphi - (b+n))]^{2^t}}{1 - \exp \left[2\pi i \cdot \left(\varphi - \frac{b+n}{2^t} \right) \right]} \quad (5.51)\end{aligned}$$

となる。 (5.25) より

$$2^t \varphi - b = 2^t \cdot \delta \quad (5.52)$$

であるから、

$$\alpha_{b+n} = \frac{1}{2^t} \cdot \frac{1 - \exp [2\pi i \cdot (2^t \cdot \delta - n)]}{1 - \exp \left[2\pi i \left(\delta - \frac{n}{2^t} \right) \right]} \quad (5.53)$$

と書けて、

$$|\alpha_{b+n}| = \frac{1}{2^t} \cdot \frac{|1 - \exp [2\pi i \cdot (2^t \cdot \delta - n)]|}{\left| 1 - \exp \left[2\pi i \left(\delta - \frac{n}{2^t} \right) \right] \right|} \quad (5.54)$$

となる。

付録 B/Jordan の不等式

まず、

$$\begin{aligned}|1 - e^{i\theta}|^2 &= |1 - \cos \theta - i \sin \theta|^2 \\ &= (1 - \cos \theta)^2 + \sin^2 \theta \\ &= 2 - 2 \cos \theta = 2(1 - \cos \theta) \\ &= 2 \left[\left(\cos^2 \frac{\theta}{2} + \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) - \left(\cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \right] \\ &= 2 \left[2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] \quad (5.55)\end{aligned}$$

なので、

$$|1 - e^{i\theta}|^2 = 4 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (5.56)$$

である。ここで Jordan の不等式を使う。Jordan の不等式とは、 $0 \leq \theta \leq (\pi/2)$ で

$$\sin \theta \geq \frac{\theta}{\pi/2} \quad (5.57)$$

となる事で、これは此の区間での 2 階微分が負であり、上に凸である事から下図 5.10 のような幾何として理解される（証明としては、2 階微分が当該区間において常に正である事さえ示せばよいので極めて初等的である）。

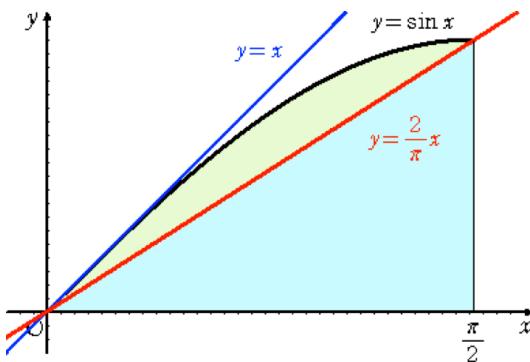


図 5.10 Jordan の不等式を説明する図版

同じように $\sin \frac{\theta}{2}$ を考えれば、 $0 \leq \theta \leq \pi$ で

$$\sin \frac{\theta}{2} \geq \frac{\theta}{\pi} \quad (5.58)$$

となるから、 $-\pi \leq \theta \leq \pi$ で

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} \geq \left(\frac{\theta}{\pi} \right)^2 \quad (5.59)$$

となる。したがって、

$$\begin{aligned} |1 - e^{i\theta}|^2 &= 4 \sin^2 \frac{\theta}{2} \geq 4 \frac{\theta^2}{\pi^2} \quad \text{for } (-\pi \leq \theta \leq \pi) \\ \therefore |1 - e^{i\theta}| &\geq 2 \frac{|\theta|}{\pi} \quad \text{for } (-\pi \leq \theta \leq \pi) \end{aligned} \quad (5.60)$$

が導かれる。

5.4 付録 C/θ の範囲

$$\theta = 2\pi \left(\delta - \frac{n}{2^t} \right) \quad (5.61)$$

に現れる n の範囲としては、本文に述べた通り 2^{t-1} を上限とするから、

$$-2^{t-1} \leq n \leq 2^{t-1} \quad (5.62)$$

である。したがって、

$$-2\pi \cdot 2^{-1} \leq 2\pi \frac{n}{2^t} \leq 2\pi \cdot 2^{-1}$$

となり、辺々に負号乗じて不等式が反転したものを再度並び替えれば、

$$\therefore -2\pi \cdot 2^{-1} \leq -2\pi \frac{n}{2^t} \leq 2\pi \cdot 2^{-1}$$

を得て、

$$\therefore -2\pi \cdot 2^{-1} + 2\pi\delta \leq -2\pi \frac{n}{2^t} + 2\pi\delta \leq 2\pi \cdot 2^{-1} + 2\pi\delta \quad (5.63)$$

となる。 δ が小さいとすれば、まあ、

$$-\pi \leq -\pi + 2\pi\delta \leq 2\pi \left(\delta - \frac{n}{2^t} \right) \leq (\pi + 2\pi\delta \approx \pi) \quad (5.64)$$

となるから、

$$-\pi \leq 2\pi \left(\delta - \frac{n}{2^t} \right) \leq \pi \quad (5.65)$$

となり (5.60) の適用範囲に合致する。

第 6 章

ショアのアルゴリズム

6.1 位数決定と周期

6.1.1 因数分解における位数決定

「 A を N で割った時の余り [reminder]」を $(A \bmod N) = \alpha$ と書く。これは「 $A = kN + \alpha$ 」という事だから (k は適当な整数)、

$$(A \bmod N) = \alpha = (A - kN) \quad (6.1)$$

と書ける。

今、所与の x に対して

$$(x^r \bmod N) = 1 \quad (6.2)$$

を満たす r の事を位数 [order] と呼ぶ。この時、

$$x^r = kN + 1 \quad , \quad \therefore (x^r - 1) = kN \quad (6.3)$$

となるので、偶数の位数を探す事が出来れば、更に

$$(x^{r/2} - 1)(x^{r/2} + 1) = kN \quad (6.4)$$

となり「 kN の因数分解を与える手掛けり」を得る事が出来る。

位数 r は所与の (N, x) に対して決定されるものであるが、その手続きは下記のように「 N に対して x を決めて、位数 r を同定する」というものになる：所与の N (e.g., 35) に對して、

- 甲/ N より小さく、 N と約数 [divisor] を持たない x (e.g., 4) を決め、
- 乙/ $(x^r \bmod N) = 1$ を満たす r (e.g., 6) を見つける

となる^{*1}。

甲の部分はユークリッドの互除法 [mutual division method] で高速に x を選定することが出来るが、乙のアルゴリズムがなく因数分解は難しいとされていた。乙を位数決定の問題 [order-finding] という。

6.1.2 位数決定アルゴリズムの着想

「 (x, N) を与えた時、 $(x^r \bmod N) = 1$ を満たす r を見つける」という問題に対して、「『 x の p 乗の余り』 $(x^a \bmod N)$ には a に関する周期 [period] がある (周期 $\Delta a = r$)」という点に目をつけ、その周期を逆 QFT[inverse QFT] で同定すればよいというのがショアのアルゴリズム [Shor's algorithm] における基本的な着想である。

「 $(x^a \bmod N)$ には周期がある。周期は $\Delta a = r$ で、 r は、 $(x^r \bmod N) = 1$ を満たす r である」という事は以下のように示される：

$$(x^r \bmod N) = 1, \text{ i.e., } x^r = kN + 1 \quad (6.5)$$

より

$$\begin{aligned} (x^{r+a} \bmod N) &= x^{r+a} - kN = x^r x^a - kN = (kN + 1)x^a - kN \\ &= x^a - k''N = (x^a \bmod N) \end{aligned} \quad (6.6)$$

となるから、所与の x の位数 r に対して、「 r だけのベキシフトで余りは同じになる」という周期性がある事がわかる。

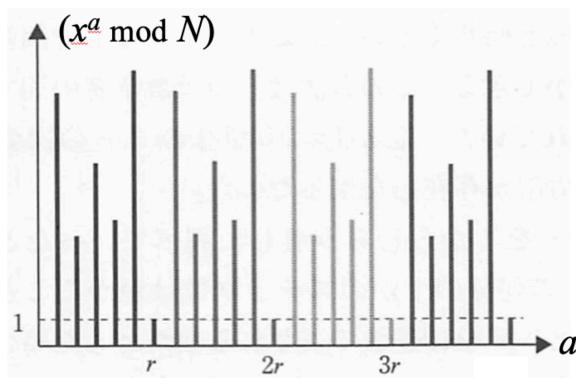


図 6.1 位数は剩余に周期として乗ってくる。図版は竹内著、図 5-15 より拝借したものを加工した。

^{*1} この例であれば、 $x^r = 4^6 = 4096 = 35 \times 117 + 1$ となり、 $x^{r/2} = 4^3 = 64$ なので、 $(x^{r/2} + 1)(x^{r/2} - 1) = 65 \cdot 63$ 。したがって、 $65 \cdot 63 = 35 \cdot 117$ が得られ、これが因数分解の鍵となる事になる。

そうすると、所与の (x, N) に対して $\{|x^a \bmod N\rangle\}_{a=0}^{N-1}$ の状態を作つて、そこに内在する周期を調べれば r が知れるという事になる。このような状態は、

$$|x\rangle_c |y\rangle_t , \quad |x\rangle_c = |x_0\rangle \otimes |x_1\rangle \otimes \cdots \otimes |x_{n-1}\rangle \quad (6.7)$$

のレジスタ構成で $|x\rangle_c = |0\rangle_c$ 、 $|y\rangle_t = |1\rangle_t$ として

$$\hat{H}_c^{\otimes n} |0\rangle_c |1\rangle_t = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{a=0}^{n-1} |a\rangle_c |1\rangle_t \quad (6.8)$$

という状態を作り、各 $|a\rangle_c$ に呼応して

$$\hat{U}_{a,x} |a\rangle_c |1\rangle_t = |a\rangle_c |x^a \bmod N\rangle_t \quad (6.9)$$

となるような演算子を用いれば、

$$\begin{aligned} \hat{U}_{a,x} [\hat{H}^{\otimes n} |0\rangle_c |1\rangle_t] &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{a=0}^{n-1} \hat{U}_{a,x} |a\rangle_c |1\rangle_t \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{a=0}^{n-1} |a\rangle_c |x^a \bmod N\rangle_t \end{aligned} \quad (6.10)$$

として構成する事が出来る。

このような演算子 $\hat{U}_{a,x}$ をどう作るかについては次節に述べる。 $\hat{U}_{a,x}$ が実現できれば、 $|x^a \bmod N\rangle$ を生成できて、これは $a = r$ を基本周期に持つから

$$|x^a \bmod N\rangle = \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{s=0}^{r-1} \exp \left[+\frac{2\pi i s a}{r} \right] |\Phi_s\rangle \quad (6.11)$$

とフーリエ展開出来るはずである（位相因子に着目し $a = r$ を代入した時に、それが $2\pi i$ の整数倍になるから）*2。

ここには位相因子に r が逆数として含まれているから、逆 QFT による位相推定を掛けたやれば、 r を抽出して位数を決定することが出来る。

6.1.3 余り生成演算子の性質

$\hat{U}_{a,x} |a\rangle_c |1\rangle_t = |a\rangle_c |x^a \bmod N\rangle_t$ となるような演算子を考えるために、まず

$$\hat{U}_x |y\rangle_t = |xy \bmod N\rangle_t \quad (6.12)$$

*2 $|\Phi_s\rangle$ は (6.11) 式より、 $|x^a \bmod N\rangle$ の逆 QFT であるが、 \hat{U}_x の固有状態になることを示すことが出来る（本章付録）。

なる演算子を考える。この時、演算子の累乗は

$$\hat{U}_x^2|y\rangle_t = \hat{U}_x|xy \bmod N\rangle_t = |x(xy \bmod N) \bmod N\rangle_t \quad (6.13)$$

という再帰関係になるが、

$$\begin{aligned} x(xy \bmod N) \bmod N &= x(xy \bmod N) - kN = x(xy - k'N) - kN \\ &= x^2y - k''N = x^2y \bmod N \end{aligned} \quad (6.14)$$

なので、

$$\hat{U}_x^2|y\rangle_t = |x^2y \bmod N\rangle_t \quad (6.15)$$

となる事が知れる。更に帰納的に

$$\hat{U}_x^a|y\rangle_t = |x^ay \bmod N\rangle_t \quad (6.16)$$

を導く事が出来る。そうすると、 $\hat{U}_{a,x}$ は \hat{U}_x の累乗として

$$\hat{U}_{a,x}|a\rangle_c|1\rangle_t = |a\rangle_c\hat{U}_x^a|1\rangle_t = |a\rangle_c|x^a \bmod N\rangle_t \quad (6.17)$$

と実現される事がわかる。

6.2 ショアのアルゴリズム

6.2.1 アルゴリズム構成

$$\begin{aligned} \hat{U}_{a,x} \left[\hat{H}^{\otimes n} |0\rangle_c |1\rangle_t \right] &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{a=0}^{n-1} \hat{U}_{a,x} |a\rangle_c |1\rangle_t \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{a=0}^{n-1} |a\rangle_c \hat{U}_x^a |1\rangle_t \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{a=0}^{n-1} |a\rangle_c |x^a \bmod N\rangle_t \end{aligned} \quad (6.18)$$

として生成した重ね合わせ状態につき、(6.11) を代入すると、

$$\begin{aligned} \hat{U}_{a,x} \left[\hat{H}^{\otimes n} |0\rangle_c |1\rangle_t \right] &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{a=0}^{n-1} |a\rangle_c |x^a \bmod N\rangle_t \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{a=0}^{n-1} |a\rangle_c \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{s=0}^{r-1} \exp \left[+\frac{2\pi i s a}{r} \right] |\Phi_s\rangle_t \end{aligned}$$

となり、位相因子に r が情報として乗ってくる。そこで、

$$|a\rangle_c \rightarrow (QFT)^{-1}|a\rangle_c = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=0}^{n-1} \exp\left[-\frac{2\pi im a}{n}\right] |m\rangle_c \quad (6.19)$$

なる逆 QFT を施すと^{*3}

$$\begin{aligned} (QFT)^{-1} \cdot \hat{U}_{a,x} \left[\hat{H}^{\otimes n} |0\rangle_c |1\rangle_t \right] &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{a=0}^{n-1} (QFT)^{-1} \cdot |a\rangle_c \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{s=0}^{r-1} \exp\left[+\frac{2\pi i s a}{r}\right] |\Phi_s\rangle_t \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{a=0}^{n-1} \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=0}^{n-1} \exp\left[-\frac{2\pi im a}{n}\right] |m\rangle_c \\ &\quad \cdot \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{s=0}^{r-1} \exp\left[+\frac{2\pi i s a}{r}\right] |\Phi_s\rangle_t \\ &= \frac{1}{n} \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{s=0}^{r-1} \sum_{m,a=0}^{n-1} \exp\left[+2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{m}{n}\right)\right] |m\rangle_c |\Phi_s\rangle_t \\ &= \sum_s \left(\sum_m A_m^{(s)} |m\rangle_c \right) |\Phi_s\rangle_t \end{aligned} \quad (6.20)$$

となる。最右辺の変形では「各 s 下で『走る m のうち、どの確率振幅 A_m が大きいか』」という観点でみる。

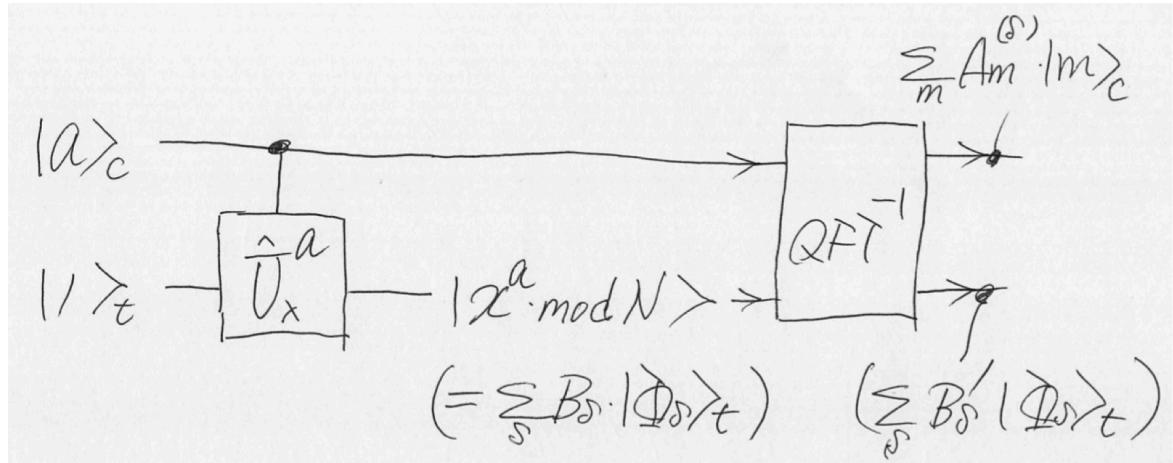


図 6.2 Shor のアルゴリズム。 $|x^a \bmod N\rangle$ に乗る $\Delta a = r$ の周期性を逆 QFT による位相推定で抽出するという着想である。

^{*3} 「 t レジスタに生じている周期」を「 a レジスタへの振幅」として押し付けて、 a レジスタに関する逆 QFT を施しているという事に注意。

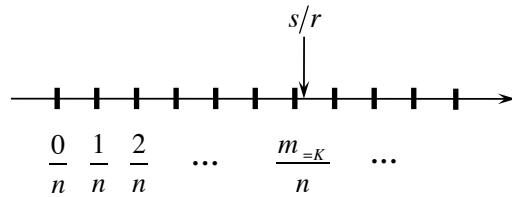


図 6.3 Shor アルゴリズムにおけるグリッド

改めて、ショア・アルゴリズムの出力は

$$|\text{out}\rangle = \sum_s \left(\sum_m^{n-1} A_m^{(s)} |m\rangle_c \right) |\Phi_s\rangle_t \quad (6.21)$$

で、

$$A_m^{(s)} \propto \exp \left[+2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{m}{n} \right) \right] \quad (6.22)$$

となった。指数因子の引数において

$$\frac{s}{r} = \frac{m}{n} \quad (6.23)$$

の成立条件を考察する。

s はフーリエ展開の高調波インデックスで整数 ($s = 1, 2, \dots$) である。 n (信号線を何ビットで準備するか)、 r (位数) は所与である。特定の s を固定し、「 m が走る」と考える。running- m に呼応して

$$\left\{ \frac{m}{n} \right\} = \left\{ \frac{0}{n}, \frac{1}{n}, \frac{2}{n}, \dots, \frac{n-1}{n} \right\} \quad (\text{スパンは } \Delta = 1/n) \quad (6.24)$$

のグリッド点を跳ぶとして、ある s に対して $\forall s/r$ が $\{m/n\}$ の「グリッド上にある場合」と「ない場合」とに分けて考える事が出来る。

6.2.2 グリッド上にある場合

この場合には総和の m が走る時、「 $m/n = s/r$ となるような整数 m が存在する」という事になる。したがって、 $m = (s/r) \cdot n$ は整数であるということになる。この場合には (6.22) の位相因子において、

$$\frac{\forall s}{r} - \left\{ \frac{m}{n} \right\}$$

はゼロを取り得るから

$$A_m^{(s)} = \sum_{a=0}^{n-1} \exp \left[+2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{m}{n} \right) \right] = n \cdot \delta (m = (s/r) \cdot n) \quad (6.25)$$

として⁴

$$\begin{aligned} (QFT)^{-1} \cdot \hat{U}_{a,x} \left[\hat{H}^{\otimes n} |0\rangle_c |1\rangle_t \right] &= \frac{1}{n} \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{s=0}^{r-1} \sum_{m,a=0}^{n-1} \exp \left[+2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{m}{n} \right) \right] |m\rangle_c |\Phi_s\rangle_t \\ &= \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{s=0}^{r-1} \sum_{m=0}^{n-1} \delta(m = (s/r) \cdot n) |m\rangle_c |\Phi_s\rangle_t \\ &= \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{s=0}^{r-1} \left| m = \frac{n}{r}s \right\rangle_c |\Phi_s\rangle_t \end{aligned} \quad (6.26)$$

となる。 $m = (n/r) \cdot s$ が整数であるという事から、 $n = L \times r$ (L は整数) となるから、 $|x\rangle_c$ を観測すると、

$$\left\{ \left| \frac{n}{r}s \right\rangle_c = |L \times s\rangle_c \right\}_{s=0}^{r-1} = \{|0\rangle_c, |L\rangle_c, |2L\rangle_c, \dots\} \quad (6.27)$$

のみが観測される事になる。観測を繰り返して L を読み取る事が出来るので、既定値 n (信号線の本数) から $r = n/L$ として位数 r を知る事が出来る。

6.2.3 グリッド上にない場合

グリッド点

$$\left\{ \frac{m}{n} \right\} = \left\{ \frac{0}{n}, \frac{1}{n}, \frac{2}{n}, \dots, \frac{n-1}{n} \right\} \quad (\text{スパンは} \Delta = \frac{1}{n}) \quad (6.28)$$

のうち、 $(\forall s/r)$ に最も近いグリッドを (K/n) ($m = K$) とする。

$$A_m^{(s)} = \sum_{a=0}^{n-1} \exp \left[+2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{m}{n} \right) \right] \quad (6.29)$$

において $A_{m=K}^{(s)}$ と $A_{m \neq K}^{(s)}$ がどうなるかを考える。

$$\frac{\forall s}{r} = \frac{K}{n} + \delta \quad (6.30)$$

⁴ $m \neq (s/r) \cdot n$ に対しては寄与ゼロということを表現しているが、何故、ゼロとしてよいかについては次の小節で述べる。 $m \neq (s/r) \cdot n$ に対しては $\exp \left[+2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{m}{n} \right) \right]$ の位相因子が激しく変動して相殺してゼロになるということである。

としたとき、ズレ δ はスパン $(\Delta/2) = (1/2n)$ より小さいはずだから、

$$\left| \frac{\forall s}{r} - \frac{K}{n} \right| \leq \frac{1}{2n} \quad (6.31)$$

となる。 $\left(\frac{\forall s}{r} - \frac{K}{n} \right)$ が正ならば、

$$0 \leq \frac{\forall s}{r} - \frac{K}{n} \leq \frac{1}{2n} \quad (6.32)$$

となるから、

$$A_{m=K}^{(s)} \propto \sum_a^{n-1} \exp \left[+2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{K}{n} \right) \right] \quad (6.33)$$

の位相因子は (6.32) より

$$0 \leq 2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{K}{n} \right) \leq \frac{2\pi i a}{2n} = i\pi \frac{a}{n} \quad (6.34)$$

の範囲をとると評価できる。 $a = \{0, 1, \dots, (n-1)\}$ を走るから、 $i\pi \frac{a}{n} < i\pi$ となり、したがって、(6.34) は

$$0 \leq 2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{K}{n} \right) \leq i\pi \quad (6.35)$$

と言え、

$$A_{m=K}^{(s)} \propto \sum_a^{n-1} \exp \left[+2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{K}{n} \right) \right] \quad (6.36)$$

の a に亘る総和の各項は、位相因子にして $[0, \pi]$ の範囲で変化する ($\left| \frac{\forall s}{r} - \frac{K}{n} \right|$ が負の場合にも同じ結論)。

そうすると逆に

$$A_{m \neq K}^{(s)} = \sum_{a=0}^{n-1} \exp \left[+2\pi i a \left(\frac{s}{r} - \frac{m}{n} \right) \right] \quad (6.37)$$

では、 a に亘る総和の各項は、 a が 1 つ増えるごとに、位相因子にして θ で一周 2π の単位で目まぐるしく変化することになる。位相因子 $\exp [2\pi i a (\dots)]$ は「各 a の寄与に対する

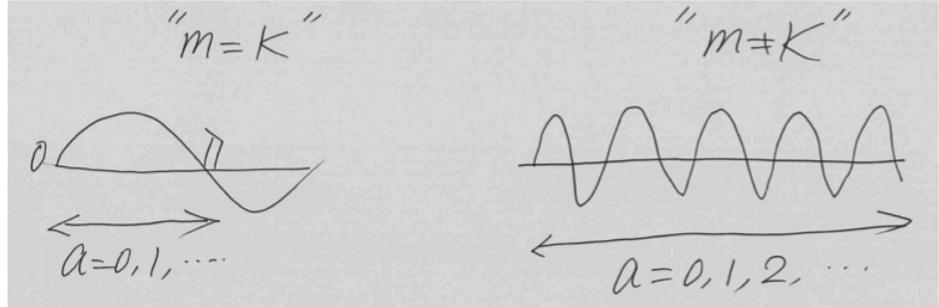


図 6.4 位相因子が符号の打ち消し合いを生じるか否か。

る符号」を与える因子とみなすことができるが、その符号は、 a に亘る総和において相互に符号の打ち消し合いが生じて $A_{m \neq K}^{(s)} \approx 0$ となる^{*5}。

以上から、 $(\forall s/r)$ がグリッド上に乗らない場合には、その値に最も近いグリッドを $(m = K)$ として、

$$\frac{\forall s}{r} = \frac{K}{n} + \delta \quad , \quad |\delta| \leq \frac{1}{2n} \quad (6.38)$$

なる K に対し、

$$m = K(\forall s) = n \left(\frac{\forall s}{r} - \delta \right) = \left\{ \frac{n}{r} \times s - n \cdot \delta \right\}_{s=0}^{r-1} \quad (6.39)$$

となる $m = K(s) = K(0), K(1), \dots$ に大きな確率振幅を生じるという事になる。 s は改めて高調波のインデックスとなる整数である。

大きな確率振幅を得た K から数値 K/n を構成すると、それが s/r に近い値になると いう事になる。但し、得られた小数値 K/n を表現する分数 s/r を同定し、そこから r を得るということになるが、「与えた小数に最も近い分数」を得るためにアルゴリズムには連分数展開 [continued fraction expansion] を利用する：「 K/n に収束する有理数近似列」を作っていく、その中で

$$\left| \frac{\forall s}{r} - \frac{K}{n} \right| \leq \frac{1}{2n} \quad (6.40)$$

の範囲に入る値を探していくばよく、そのようなアルゴリズムの中で、連分数アルゴリズムが高速である事が知られている。

^{*5} こうした議論の進め方は数学物理分野での定石である。

付録

$|\Phi_s\rangle$ の詳細には触れなくても本筋を展開できるので本文中に触れなかったが、

$$|\Phi_s\rangle = \text{QFT}^{-1} |x^k \bmod N\rangle = \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{k=0}^{r-1} \exp\left[-\frac{2\pi i s k}{r}\right] |x^k \bmod N\rangle \quad (6.41)$$

が、

$$\hat{U}_x |\Phi_s\rangle = \exp\left[\frac{2\pi i s}{r}\right] |\Phi_s\rangle \quad (6.42)$$

と \hat{U}_x の固有状態となることを以下のように示す事ができる：

$$\begin{aligned} \hat{U}_x |\Phi_s\rangle &= \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{k=0}^{r-1} \exp\left[-\frac{2\pi i s k}{r}\right] \hat{U}_x |x^k \bmod N\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{k=0}^{r-1} \exp\left[-\frac{2\pi i s k}{r}\right] |x^{k+1} \bmod N\rangle \end{aligned} \quad (6.43)$$

となるが、 $(k+1) = k'$ として、

$$\begin{aligned} \hat{U}_x |\Phi_s\rangle &= \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{k'=1}^r \exp\left[-\frac{2\pi i s (k'-1)}{r}\right] |x^{k'} \bmod N\rangle \\ &= \frac{\exp\left[\frac{2\pi i s}{r}\right]}{\sqrt{r}} \sum_{k'=1}^r \exp\left[-\frac{2\pi i s k'}{r}\right] |x^{k'} \bmod N\rangle \end{aligned} \quad (6.44)$$

となる。ここで $k' = r$ の項を評価すると、

$$\exp[-2\pi i s] = 1 \quad , \quad (x^r \bmod N) = 1 \quad (6.45)$$

なので、

$$\begin{aligned} (k' = r \text{ の寄与}) &= \exp\left[-\frac{2\pi i s r}{r}\right] |x^r \bmod N\rangle = \exp[-2\pi i s] |x^r \bmod N\rangle \\ &= \exp[-2\pi i s] |1\rangle \end{aligned} \quad (6.46)$$

となるが、 $N > 1$ に対して $(1 \bmod N) = 1$ なので、これは形式的に

$$\begin{aligned} (k' = r \text{ の寄与}) &= \exp\left[-\frac{2\pi i s r}{r}\right] |x^r \bmod N\rangle = 1 \cdot |1\rangle \\ &= \exp\left[-\frac{2\pi i s \cdot 0}{r}\right] |x^0 \bmod N\rangle \\ &= (k' = 0 \text{ の寄与}) \end{aligned} \quad (6.47)$$

となるので、 $k' = r$ の項を $k' = 0$ に付け替えて、

$$\begin{aligned}
 \hat{U}_x |\Phi_s\rangle &= \frac{\exp\left[\frac{2\pi is}{r}\right]}{\sqrt{r}} \sum_{k'=1}^r \exp\left[-\frac{2\pi is k'}{r}\right] |x^{k'} \bmod N\rangle \\
 &= \frac{\exp\left[\frac{2\pi is}{r}\right]}{\sqrt{r}} \sum_{k'=0}^{r-1} \exp\left[-\frac{2\pi is k'}{r}\right] |x^{k'} \bmod N\rangle \\
 &= \exp\left[\frac{2\pi is}{r}\right] |\Phi_s\rangle
 \end{aligned} \tag{6.48}$$

となり固有状態/固有値の表現が導けた(証明終わり)。

第7章

量子アニーリングの理解に向けた概説

元来、「物性物理の問題から導入されるスピン模型」に関連の薄い聴衆層に、量子アニーリングの舞台設定を「自然な流れで切り出す」のは難しく、あまりそうした記載を見たことがない。本章では、こうした導入を試みる。

特に物理分野外の初学者に対する要衝は2つあって、

- ローカルミニマムを持つ多谷ポテンシャルを「トンネル効果で抜けていく」という量子効果を、なるべく天下りなく理解すること、
- 状態をスピン配列で表現する際、スピンが従う支配法則の背後にある理論に習熟すること、

といったところになる。

本章前半ではトンネル効果の本質である仮想遷移が、どのようなロジックで出てくる話なのかについて、「急がば廻れ」の觀もあるが、なるべく天下りの話は避け、波動力学の解説から説き起こしている。本書の前半に現れていた「全てのスリットを同時に通過する」という事項も、「全ての仮想遷移が問題になる」という文脈で再度、消化する機会として与えている。

量子アニーリングにおける多谷構造の横軸は「最適解探索にかかる系の状態」であるが、当該手法では、この状態を量子ビットの直積で表現し、スピン配置と同一視する。量子ビットのパラメトリゼーションについて、§1.4.3でブロックホ球によるスピン方位角を導入したが、その背後にある理論について、こちらも天下りをなるべく避けた形で、考え方の流れを概説する。

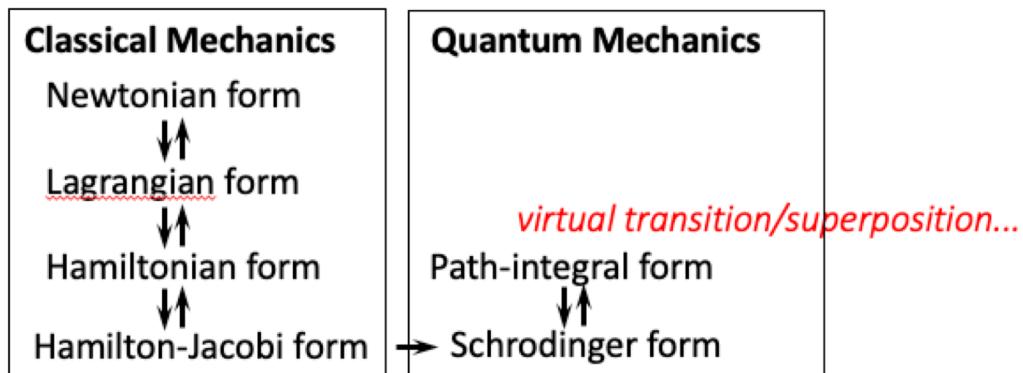


図 7.1 力学の記述形式。これらをたどるのが本節の目的である。

本章で述べる事項は、物理学の初等レベルを超える範囲にも亘るため、本腰で習得するには時間のかかる話題であるが、「どのような話から出てきている帰結」なのかの大筋を提示することで、「何をゴールとして理解するために、その背景として何を学ぶのか」という道標を知る目的で流れを追うとよい。

7.1 量子現象の概説

7.1.1 古典力学概説

古典力学では、粒子位置の時間発展(軌跡)[trajectory]を記述する。最も初等的な定式化は、直交座標系[Cartesian coordinate]によるニュートン形式[Newtonian form]^{*1}で、粒子の運動量[momentum] $p = mv$ の時間発展^{*2}が以下のように記述される：

$$\frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial U(\{x_l\})}{\partial x_j} \quad (7.1)$$

$U(\{q_l\})$ はポテンシャルエネルギー[potential energy]である。

実際に議論の対象となる運動は、しばしば、空間中に設定された拘束条件下の座標系で記述される。そのような一般化座標[generalized coordinate] $\{q_j\}$ に対する運動方程式が欲しいが、ニュートンの運動方程式(7.1)は、自由空間・直交座標系での記述であり、一般化座標系では、都度、異なる形になってしまう。そこで、どのような一般化座標でも同じ運動方程式としてかける形式が欲しい。これが次に述べるラグランジュ形式[Lagrangian form]^{*3}である：

*1 Sir Isaac Newton/1643.1.4-1727.3.31/England

*2 高校物理で習うノーテーションで、 m は着目する粒子の質量、 v は速度である。

*3 Joseph-Louis Lagrange/1736.1.25-1813.4.10/France

運動エネルギー [kinetic energy]

$$T = \sum_j \frac{m}{2} \dot{x}_j^2 \quad (7.2)$$

に対して

$$\tilde{p}_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \quad (7.3)$$

なる一般化運動量 [generalized momentum]^{*4} の時間発展記述を与えるのが「運動方程式」であると捉え直す。

一般化座標でカーテシアン座標を

$$x_i = x_i(q_1, \dots, q_M), \quad p_i = p_i(q_1, \dots, q_M) \quad (7.4)$$

と書いておき、ニュートンの運動方程式を基に変形を行うことで、 $d\tilde{p}_j/dt$ を与える運動方程式は、

$$\frac{d\tilde{p}_j}{dt} = \frac{\partial L}{\partial q_j} \quad (7.5)$$

と書ける。但し、

$$L = T - U \quad (7.6)$$

なる「一般化ポテンシャル」的な量はラグランジアン [Lagrangian] と呼ばれる。

(7.3) 式と統合して、

$$\frac{\partial L}{\partial q_j} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) = 0 \quad (7.7)$$

として運動方程式にまとめることがでけて、これをラグランジュ形式の運動方程式 [Langrangian form] と呼ぶ。この運動方程式は、如何なる一般化座標系に対しても同一の形をとる。

「座標 q の時間変化を知りたい」という見方から離れて、「座標 q の時間 2 階微分で規定される発展方程式のダイナミクス」という見方を強調すれば、発展する自由度はそれ以下の 0 階微分 (座標)、1 階微分 (運動量) である。この見方で、時間発展を記述する形式がハミルトン形式 [Hamiltonian form]^{*5} である^{*6}。

^{*4} カーテシアンの場合に通常の運動量に帰着するような一般化である。

^{*5} William Rowan Hamilton/1805.8.4-1865.9.2/U.K.

^{*6} より詳しくはルジャンドル変換 [Legendre transform] という文脈で導入する（「第二分冊/基礎物理編」参照）

ラグランジュ形式からの変形を経て、その運動方程式は、

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H(\vec{q}, \vec{p})}{\partial q}, \quad \frac{dq}{dt} = \frac{\partial H(\vec{q}, \vec{p})}{\partial p} \quad (7.8)$$

となることが導かれる（ハミルトンの運動方程式 [Hamiltonian form]）。但し、

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = T + U(\vec{q}) \quad (7.9)$$

をハミルトニアン [Hamiltonian] と呼ぶ。

変分法 [variational method] の一般論に沿えば、(7.7) 式のラグランジュの運動方程式は、

$$S = \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot L(\{q_j, \dot{q}_j\})$$

という積分汎関数 [functional] の最小化に相当する事が導かれる。この S を作用積分 [action] と呼ぶ。

S の時間積分は終端値が t_1 と固定され、その際の S の停留条件がラグランジェの運動方程式 (7.7) を与えるという構図だった。一方、これとは構図を替えて、(7.7) 式を満たすダイナミクスにより

$$S(t) = \int_{t_0}^t dt \cdot L(\{q_j, \dot{q}_j\})$$

が時間発展するという構図をとったとき、 $S(t)$ の時間発展方程式はどうなるかという定式化を考える（ハミルトン・ヤコビの形式 [Haminton-Jabobi]）。この定式化では、運動量は作用積分から

$$\vec{p} = \vec{\nabla} S \quad (7.10)$$

と与えられ、 $S(t)$ の時間発展は

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\vec{q}, \vec{\nabla} S) = 0 \quad (7.11)$$

なるハミルトン・ヤコビの方程式 [Hamilton-Jacobi eq.] *7 に従う。

ハミルトン・ヤコビ形式において、 $\vec{p} = \vec{\nabla} S$ には「波面 S の法線が軌跡を与える」という幾何学的解釈を与えることが出来る。そのような力学波面 S の時間発展がハミルトン・ヤコビ方程式によって与えられている（力学の波動形式）。

*7 Carl Gustav Jacob Jacobi/1804.12.10-1851.2.18/German

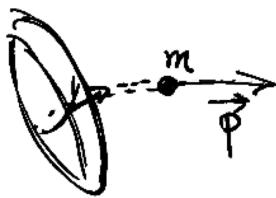


図 7.2 光学力学アナロジ。軌跡を「仮想的波面の法線」として記述。

7.1.2 波動力学概説

S は波面 [wavefront]、つまり位相面なので、 $\psi \sim \exp[i \cdot S]$ という「力学波動」 ψ を考えれば、

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= A \exp[i\alpha \cdot S(\vec{r}, t)] \\ \therefore S &= \frac{1}{i\alpha} (\ln \psi - \ln A) \end{aligned} \quad (7.12)$$

と書ける (A, α は定数)。これをハミルトニアン・ヤコビ方程式に代入すると、

$$\frac{i}{\alpha} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (7.13)$$

と書ける。

更に

$$\psi(\vec{r}, t) = \chi(t) \phi(\vec{r}) \quad (7.14)$$

と変数分離 [variable separation] し、ハミルトニアンには陽に時間依存性がないとする、

$$\frac{i}{\alpha \chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \frac{H \cdot \phi(\vec{r})}{\phi(\vec{r})} = E \quad (7.15)$$

となる。但しハミルトニアンがエネルギーであることから、定数 E はエネルギーの次元を持つ。ここに変数分離された連立方程式は、

$$\begin{cases} H \cdot \phi(\vec{r}) = E \cdot \phi(\vec{r}) \\ \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = -iE\alpha\chi(t) \end{cases} \quad (7.16)$$

となるが、時間に関する後者は、

$$\chi(t) = \exp[-iE\alpha \cdot t] \quad (7.17)$$

と解ける。

ハミルトニアン・ヤコビの枠組みから $\vec{p} = \vec{\nabla}S$ だったので、(7.12) より

$$\vec{p} = \vec{\nabla}S = \frac{1}{i\alpha} \frac{1}{\psi} \vec{\nabla}\psi$$

となるから、

$$\vec{p}\psi = \frac{\vec{\nabla}}{i\alpha}\psi \quad , \quad \therefore \quad \vec{p} = \frac{\vec{\nabla}}{i\alpha} \quad (7.18)$$

である。尚、(7.16) 式の時間に関する方程式から

$$E = -\frac{1}{i\alpha} \frac{\partial}{\partial t}$$

と形式的に書けるので、これらが**量子化規則** [quantizing rule]

$$\begin{pmatrix} \vec{p} \\ E \end{pmatrix} \rightarrow \frac{1}{i\alpha} \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \\ -\partial_t \end{pmatrix}$$

を与えていていると考える。時空に関する波動

$$\psi(x, t) \sim \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t \right] \quad (7.19)$$

に対しては更に、

$$\begin{pmatrix} \vec{p} \\ E \end{pmatrix} \rightarrow \frac{1}{i\alpha} \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \\ -\partial_t \end{pmatrix} \rightarrow \frac{1}{\alpha} \begin{pmatrix} \vec{k} \\ \omega \end{pmatrix} \quad (7.20)$$

なる対応が設定される (**対応原理**) [correspondence principle]。

ハミルトニアン

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})$$

は、そうすると、(7.18) で置き換えれば、

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2m\alpha^2} + U(\vec{r})$$

という演算子に化けるので、(7.16) 式の空間に関する方程式は

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2m\alpha^2} + U(\vec{r}) \right) \cdot \phi(\vec{r}) = E \cdot \phi(\vec{r}) \quad (7.21)$$

という**固有値方程式** [eigenvalue problem] を与えているという形式になる。

この方程式で、例えば水素原子などで原子核からのクーロンポテンシャル $U(\vec{r}) = 1/|\vec{r}|$ を設定して解くと（以降、位置は \vec{q} ではなく馴染みの \vec{r} を使う事にする）、離散固有値

$E = E_0, E_1, E_2, \dots$ の系列が得られるが、これがバルマー系列^{*8} やらの分光実験などで得られていた実測のエネルギー準位を佳く再現し、その対応付けから $\alpha = 1/\hbar$ と同定される^{*9}。

改めて、

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (7.22)$$

が時間依存のシュレーディンガ方程式^{*10}、

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\vec{r}) \right) \cdot \phi(\vec{r}) = E \cdot \phi(\vec{r}) \quad (7.23)$$

が空間部分に関するシュレーディンガ方程式となる。

力学波動たる ψ の意味が問題とされたが、これは、 $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\phi(\vec{r})|^2$ が、「位置 \vec{r} に電子を見出す確率振幅」と解釈すると実験事実と整合するという事が状況証拠として確立しているものとされている（ボルン解釈）[Born interpretation] *11。

マクロレベルで粒子軌跡描像が成り立つのは、力学波動の波長がミクロのオーダで回折性が無視出来るからだと考える。原子構造などミクロな空間構造では、回折が際立ってきて波面法線の軌跡といった描像が崩れるので、ミクロの電子論現象を扱うには力学波動を扱う「波動力学」なる支配法則に移行しなければならないと、こう考える訳である。これが、本書の §1.3 に述べられた「1 粒子であっても、波として伝搬し 2 つのスリットをすり抜ける」という事である。

7.1.3 経路積分形式

光学力学アノロジにおいて、作用積分を等位相面とする力学的波動

$$\psi \sim \exp \left[\frac{i}{\hbar} S \right] \quad (7.24)$$

を考えた。

状態 $\psi(x_0, t_0)$ が状態 $\psi(x, t)$ へと発展するダイナミクスは、したがって、

$$\psi(x, t) \sim \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(x, x_0) \right] \cdot \psi(x_0, t_0) \quad (7.25)$$

*8 Johann Jakob Balmer/1825.5.1-1898.3.12/Switzerland

*9 $\hbar=1.054\dots\times 10^{-34}$ [J·s] という極微の値となり、プランク定数 [Planck constant] と呼ぶ (Max Planck/Novel lecturer/German/1858.4.23-1947.10.4)。

*10 Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger/1887.8.12-1961.1.4/Austria

*11 Max Born/Novel lecturer/German/1882.12.11-1970.1.5.

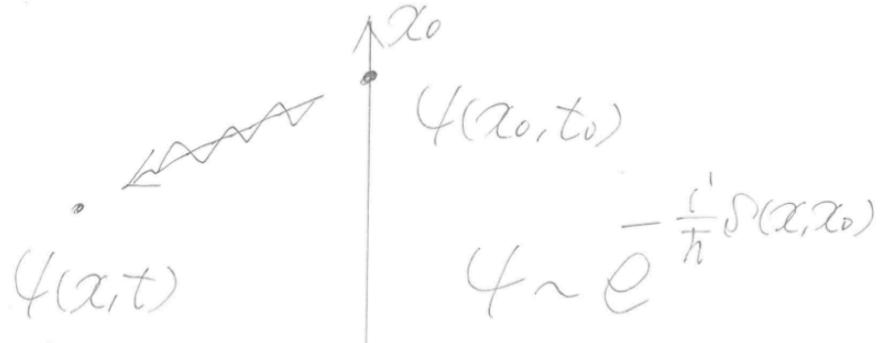


図 7.3 伝搬形式

と書け、接続点 x_0 の全ての可能性を重ね合わせて、

$$\psi(x, t) \sim \int_{x_0} dx_0 \cdot \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(x, x_0) \right] \cdot \psi(x_0, t_0) \quad (7.26)$$

と書けるだろう。

実際、時間依存のシュレーディンガ方程式 (7.22) 式から

$$\psi(x, t) = \int dx_0 \cdot K(x, x_0) \psi(x_0, t_0) \quad (7.27)$$

$$K(x, x_0) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^N \int \mathcal{D}x \mathcal{D}p \cdot \exp \left[i \frac{S(t, t_0)}{\hbar} \right] \quad (7.28)$$

という結果を導くことができる。すなわち、「相空間 (x, p) の全ての中間経路可能性に亘って位相 $\exp[iS(t, t_0)]$ を拾い上げて状態が伝搬する」という形式に書ける。

伝搬の重みにかかる位相は作用積分で

$$S(t, t_0) = \int_{t_0}^t L \cdot dt \quad (7.29)$$

であった。古典力学では、ラグランジアン L の停留値として軌跡が決定された。これは以下のように考えることが出来る。

位相因子の分母 \hbar が極微なので、 $S(t, t_0)$ に僅かな変化があっても位相角としては大きくゆらぎ、「全ての経路からの寄与」は互いに打ち消して零になる。かろうじて残る寄与は

$$S(t, t_0) = \int_{t_0}^t L \cdot dt \quad (7.30)$$

の停留点周りの寄与で、これが古典力学の経路となっている。

量子力学的現象とは、すなわち、作用積分の停留値経路以外からの経路寄与が見えてくるような状況に相当しており、そこでは「古典論では取り得ない状態遷移」[virtual hopping] を経由した状態発展の寄与が含まれているということになる。

7.2 アニーリング

7.2.1 最適化問題と局所ミニマム問題

条件最適化問題 [optimization problem] に対するオーソドックスなアプローチは、それを関数曲面での最小値探索 [minimum search] の言葉に定式化して処理することである。物理学でこなれた言葉使いを借用し、「縦軸をポテンシャルエネルギー値として、最もエネルギーが低い状態に向けて粒子が転がり落ちる」という把握の仕方がされる。

最も初等的な解法としては、着目した地点における関数勾配に基づいて最も勾配のきつい方向に沿って勾配を下っていく方法 (最急降下法 [steepest descend]) があるが、極小点は唯一ではなく、そこかしこに局所ミニマム [local minimum] がある場合には、局所点での勾配をベースとした手法では、局所ミニマムに落ち込んでしまい、真の最適解 [global minimum] にたどり着くことはできない。

物理アナログの言葉を用いれば、「着目する地点からの勾配で状態を更新する」のではなく、「一旦、エネルギーの高い状態 (縦軸値の高い状態点) に励起させた上で、再度、低エネルギー状態に至らせる」という方策をとって、改めて大域的な最小値を探索するということになる。

この事を、「系を熱してエネルギーを与えてから、再度、徐冷 [annealing] して最低エネルギー状態に持ち込む」という例えで表現し、このような大域的最小値探索をアニーリングと呼ぶ。

7.2.2 量子アニーリングの着想

量子現象においては「古典論では取りえない状態遷移」[virtual transition] が生じるということを述べた。その典型がトンネル現象 [tunneling] である。ローカルミニマムをもつ多谷ポテンシャルの谷間にある粒子は、谷を超えるエネルギーが与えられない限り、その谷を抜けることができない。

一方、量子力学的な仮想状態遷移が可能となる場合には、谷を超えるだけの高いエネルギー状態を経由して別の谷間に行き着くことが可能となる。これは、あたかも谷と谷の間を隔てるエネルギー障壁にトンネルを開けて粒子がすり抜けるとも捉えられるのでトンネ

ル効果と呼ばれる。

なお、現実世界が古典論的状況に見えるのは、「量子論的状況において量子力学的性質が見えない極限的状況にあるから」である^{*12}。ナノテクノロジによって、極微/低温といった状況が実現出来るとなると、

- 極微/スケールが ψ の波長程度になって回折が見えてくる
- 低温/ ψ の位相が熱で乱されずにコヒーレンスが保たれる。

となり、量子仮想遷移が可能な舞台を実現することが出来る。そこでは量子力学的波動の位相コヒーレンシが保たれることが本質的に重要である。熱雑音などにより位相コヒーレンシが保てなくなると、そういう仮想遷移への行き来が繋がらなくなるというイメージである。

7.3 スピノル場のパラメトライゼーション

本章の目的は §7.5 で述べる内容を理解することである。「可能な組み合わせを横軸にとった多谷構造」というアニーリングの着想を実現するのに、横軸を「可能なスピン配列」にマップして取り扱うのが量子アニーリングである。ここはさほど問題なく理解されるが、「横向き x 方向に向いたスピンが、重ね合わせ状態なので...」という「当該手法の要」に相当する文言が、初学者にとっては唐突で難解となる。本節と次節の目的は、上記の「より踏み込んだ理解」に助ける題材を提供することである。

7.3.1 量子ビット状態のパラメトライゼーション

§1.4.3 では、量子力学的な重ね合わせを表現する最も模式的な 2 状態系を量子ビット

$$|\varphi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad a, b \in \mathcal{C}, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (7.31)$$

として導入した。状態の変換の表現

$$|\varphi'\rangle = \hat{U} \cdot |\varphi\rangle \quad (7.32)$$

は、したがって、「複素数として長さを保つ 2×2 のユニタリ変換」 \hat{U} で表現され、その一般形は

$$U = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\bar{\beta} & \bar{\alpha} \end{pmatrix}, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (7.33)$$

^{*12} そして 19 世紀末から 20 世紀初頭にかけて、量子力学的性質のしつぽが見つかって、それまで知られていなかった此の事が発見されたのである。

となる。

2成分量 $|\varphi\rangle$ は、各成分が複素数であり、大きさ 1 という拘束条件が付随するから、「自由度 3」となり、3次元空間と対応づきそうである。§1.4.3 では天下りながら、実際、こうした対応付け

$$|\varphi\rangle = \exp[i\gamma] \left[\cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + \exp[i\phi] \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle \right] \sim \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (7.34)$$

としてブロックホ球との対応を説明した。ただ、 θ ではなく $\theta/2$ としてのパラメトライゼーションとなっていたりして、初学者には釈然としない点が残る。

§1.4.3 に天下りで述べたパラメトライゼーションには相応の理論的背景が存在する。その流れを概説するのが本節の目的である。

7.3.2 座標系の変換で定義するテンソル量

ベクトルは高校以来、初等的には「大きさと方向を持つ量」と導入されたが、スカラ量と合わせて次のように抽象化して再定義出来る。記述座標系が座標変換したとき、スカラ量は変換を受けないが、ベクトル量は、その成分表示に変換を受ける。この変換の仕方を以てベクトルやスカラを再定義する。

記述座標系の変換 [transform of coordinates] は、基底ベクトルの変換

$$\vec{e}'_j := \hat{R} \cdot \vec{e}_j = R_{kj} \cdot \vec{e}_k \quad (7.35)$$

と表現される。これに対して位置座標ベクトルの成分表示は

$$r'_j = R_{jk} \cdot r_k \quad (7.36)$$

と変換された^{*13}。そこで、座標変換 (7.35) 式に対し、

$$v'_j = R_{jk} \cdot v_k \quad (7.37)$$

と変換される成分量 $\{v_j\}$ を改めて**ベクトル** [vector] と定義する。

元の座標系で $\vec{y} = \hat{A} \cdot \vec{x}$ なる変換関係があったとする。座標系変換が施され

$$\vec{y}' = \hat{R} \cdot \vec{y} \quad , \quad \vec{x}' = \hat{R} \cdot \vec{x} \quad (7.38)$$

^{*13} (7.35) 式と (7.36) 式とでダミー変数 k が、 R_{jk} 、 R_{kj} と「前に来るか、後に来るか」が異なっている点に注意。この差異を正しく認識することが重要である。

と射影されるとする。以降、座標変換として「座標系の回転」を考えるので、

$$\vec{y} = \hat{R}^{-1} \cdot \vec{y}' = \hat{R}^T \cdot \vec{y}' , \quad \vec{x} = \hat{R}^T \cdot \vec{x}' \quad (7.39)$$

となり、これを代入すれば $\vec{y} = \hat{A} \cdot \vec{x}$ に代入すれば、

$$\hat{R}^T \vec{y}' = \hat{A} \hat{R}^T \cdot \vec{x}' , \quad \therefore \quad \vec{y}' = \hat{R} \hat{A} \hat{R}^T \cdot \vec{x}' =: \hat{A}' \vec{x}' \quad (7.40)$$

となり、変換行列 A は座標変換に際して、 $\hat{A}' = \hat{R} \hat{A} \hat{R}^T$ 、すなわち、

$$A'_{ij} = R_{im} A_{ml} R_{lj}^T = R_{im} A_{ml} R_{jl} \quad (7.41)$$

という変換を受けることになる。そこで改めて、座標変換 (7.35) 式に対し、

$$A'_{ij} = (R_{im} \cdot R_{jl}) \cdot A_{ml} \quad (7.42)$$

と変換する量を「**2階のテンソル量**」[tensor (2nd order)] と定義する。「ベクトルの線形変換」に対する表現行列 [matrix representing linear transform] は、したがって、2階のテンソル量となる。

「ベクトルの線形変換に対する表現行列」という意味が先にあって、その量に対する変換規則が (7.42) 式のように導かれたが、ここから先は、変換規則の方を「先立つ定義」に位置づけて、同様の規則によって

$$\begin{aligned} B'_{abc} &= (R_{ai} \cdot R_{bj} \cdot R_{ck}) \cdot B_{ijk} \\ C'_{abcd} &= (R_{ai} \cdot R_{bj} \cdot R_{ck} \cdot R_{dl}) \cdot C_{ijkl} \\ &\dots \end{aligned} \quad (7.43)$$

と変換される量を**高階テンソル** [higher order tensor] と定義する。

回転の変換行列 \hat{R} に対する行列式は

$$\det \hat{R} = \pm 1$$

である。初等的には、

$$\vec{a} = \vec{b} \times \vec{c} , \quad \Omega = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$$

は夫々、ベクトル量、スカラ量であった。これら量の変換規則を検証すると、座標変換 (7.35) 式に対し、

$$\vec{a}' = (\det \hat{R}) \cdot \vec{a} , \quad \Omega' = (\det \hat{R}) \cdot \Omega \quad (7.44)$$

となることがわかる^{*14}。すなわち、厳密にはベクトルやスカラとは異なる量となり、夫々を**擬ベクトル** [pseudo vector]、**擬スカラ** [pseudo scalar] と呼ぶ。

^{*14} 導出は山本・中村著「解析力学」- § 1.5.5

7.3.3 3次元空間へのパラメトライゼーション

本小節の冒頭に述べた「 $|\psi\rangle$ が持つ自由度 3 のパラメタを 3 次元空間に対応付ける」という事をを行うのに、どのような対応関係を用いるのかという疑問がある。

「3 次元空間中での座標変換に対して、 N_M 成分のテンソル場がどう変換するか」という対応付けを利用するというのが、その答えである。 $|\varphi\rangle$ は「 $N_M = 2$ の複素テンソル場」でスピノル場 [spinor] と呼ぶが、これは「3 次元空間での記述座標 (r, θ, ϕ) 」の上に生えている「複素数 2 成分のテンソル場」とみなせるので、この対応関係を使って、 $|\varphi\rangle \rightarrow (\theta, \phi)$ 」の対応をつけようというわけである。

なお、この対応付けは、群論の用語を使って「複素 2 成分の $|\varphi\rangle$ に関するユニタリ変換 ($SU(2)$)」と「3 次元空間中の回転変換 $O(3)$ 」との対応付けと呼ばれる。

7.4 場のスピン

ブロックホ球によるパラメトライゼーションでは、

$$|\varphi\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (7.45)$$

が、あたかも「 (θ, ϕ) の方位角を向いたスピン [spin]」として表現された。量子コンピュータや量子アニーリングでは、実際、量子状態 $|\varphi\rangle$ を、 (θ, ϕ) の方位角を向いたスピンと同一視する。

本小節では、なぜ $\theta/2$ でパラメトリズされる上記の $|\varphi\rangle$ が「 (θ, ϕ) の方位角を向く」ことになるのかの理解をゴールにする。

7.4.1 場の変換

改めて「座標系の上に定義されるスカラ場、ベクトル場、テンソル場」という描像をとり、それらが座標系の変換に対して、場がどのような変換を受けるのかという事を考察の対象にする。

記述空間の座標変換

$$\vec{x}' = \hat{R} \cdot \vec{x} \quad (7.46)$$

に対して、場の変換則

$$\psi' = \hat{R} \cdot \psi \quad (7.47)$$

を

$$\psi' (\vec{x}') = \psi (\vec{x}) \quad (7.48)$$

を以って定義する。この定義は一瞬戸惑うかもしれないが、座標のマッピングに応じて、「マップされた先の座標における関数値が、元の関数値から保たれる」ように関数のマッピングを定義したという意味になっており(図7.4)、定義としては自然である。

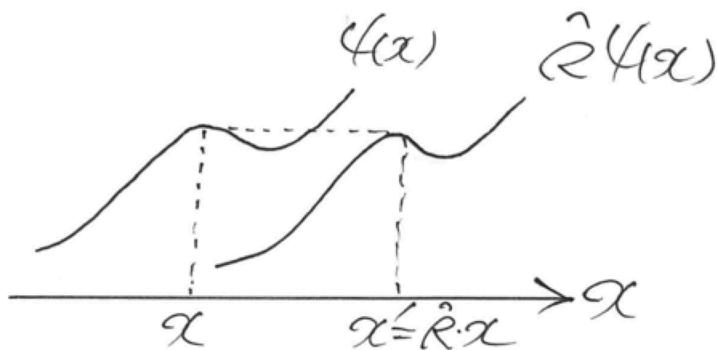


図 7.4 関数 ψ に対する操作 \hat{R}

改めて、位置の変換 $\vec{x}' = \hat{R}\vec{x}$ に対して、場の変換 $\psi' = \hat{R}\psi$ は(7.48)式にしたがって、

$$[\hat{R}\psi] (\vec{x}') = \psi (\vec{x})$$

と定義されるのが自然であった。 \vec{x}' を \vec{x} と書くならば、

$$[\hat{R}\psi] (\vec{x}) = \psi (\hat{R}^{-1}\vec{x}) \quad (7.49)$$

である。

7.4.2 場の微小回転

今、「 z 軸周りの微小角 ε だけの回転」について、座標 (x, y) は

$$R(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \cos \varepsilon & -\sin \varepsilon \\ +\sin \varepsilon & \cos \varepsilon \end{pmatrix}$$

の回転行列で変換を受ける^{*15}。

$$R^{-1}(\varepsilon) = R(-\varepsilon) = \begin{pmatrix} \cos \varepsilon & +\sin \varepsilon \\ -\sin \varepsilon & \cos \varepsilon \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 & \varepsilon \\ -\varepsilon & 1 \end{pmatrix}$$

であるから、(7.49) の引数に入るのは

$$R^{-1}(\varepsilon) \vec{r} \approx \begin{pmatrix} 1 & \varepsilon \\ -\varepsilon & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + \varepsilon y \\ y - \varepsilon x \end{pmatrix}$$

で、したがって、

$$\hat{R}_z(\varepsilon) \cdot \psi(x, y, z) = \psi(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x, z)$$

となる。

これは

$$\begin{aligned} \psi(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x, z) &= \psi(x, y, z) + \varepsilon y \cdot \frac{\partial}{\partial x} \psi - \varepsilon x \cdot \frac{\partial}{\partial y} \psi \\ &= \left[1 + \varepsilon \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \psi(x, y, z) \end{aligned}$$

と書ける。

古典力学で扱う角運動量 $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ に対して、量子力学の対応原理を施した**角運動量演算子** [angular momentum]

$$\hat{l} = \hat{r} \times \hat{p} = \hat{r} \times (-i\hbar \vec{\nabla}) = -i\hbar (\vec{r} \times \vec{\nabla}) \sim -i (\vec{r} \times \vec{\nabla}) \quad (7.50)$$

を考える。その z 成分は

$$\hat{l}_z = (-i) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

なので、

$$\hat{R}_z(\varepsilon) \cdot \psi(x, y, z) = \left[1 - i\varepsilon \hat{l}_z \right] \psi(x, y, z)$$

となるので、したがって、

$$\hat{R}_z(\varepsilon) = \hat{1} - i\varepsilon \hat{l}_z \quad (7.51)$$

と「場の微小回転に対する演算子表現」[operator representation of infinitesimal rotation]を得ることが出来る。

^{*15} 例えば応用群論、(2.19) 式)。

なお、上記の角運動量演算子は

$$[\hat{l}_i, \hat{l}_j] = i \cdot \varepsilon_{ijk} \cdot \hat{l}_k \quad (7.52)$$

なる交換関係を満たす^{*16}。この代数関係はリード代数 [Lie algebra]^{*17} と呼ばれる。

なお、有限回転角 θ は、

$$\varepsilon = \theta/n$$

と微小回転角に分割して、

$$\hat{R}_z(\theta) = \lim_{n \rightarrow \infty} [\hat{R}_z(\varepsilon)]^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\hat{1} - i \frac{\theta}{n} \hat{l}_z \right]^n = \exp[-i\theta \hat{l}_z] \quad (7.53)$$

と指数関数にまとめる事ができる。

方向余弦 $\vec{n} = (\lambda, \mu, \nu)$ で指定される一般の方位軸周りの回転については、

$$\hat{R}_{(\lambda, \mu, \nu)}(\theta) = \exp[-i\theta (\lambda \cdot \hat{l}_x + \mu \cdot \hat{l}_y + \nu \cdot \hat{l}_z)]$$

となる事を導くことができる。一般方位周りの微小回転に対する演算子は、同様に方向余弦を使って

$$\hat{R}_{(\lambda, \mu, \nu)}(\varepsilon) = \left[1 - i\varepsilon (\lambda \cdot \hat{l}_x + \mu \cdot \hat{l}_y + \nu \cdot \hat{l}_z) \right]$$

と書ける。これは

$$(\lambda \cdot \hat{l}_x + \mu \cdot \hat{l}_y + \nu \cdot \hat{l}_z) = \vec{n} \cdot \hat{\vec{l}}$$

より、角運動量ベクトル $\hat{\vec{l}} = \begin{pmatrix} \hat{l}_x \\ \hat{l}_y \\ \hat{l}_z \end{pmatrix}$ を使って、

$$\hat{R}_{\vec{n}=(\lambda, \mu, \nu)}(\varepsilon) = \left[\hat{1} - i\varepsilon \cdot \vec{n} \cdot \hat{\vec{l}} \right] \quad (7.54)$$

と書け、これが「 \vec{n} 方向軸回りの微小回転の変換行列」となる。

^{*16} 等号は「 $\psi(\vec{r})$ に作用する演算子として等価である」という意味であることに注意。

^{*17} Marius Sophus Lie/1842.12.17-1899.2.18/Norway

7.4.3 表現行列と既約表現基底

ユークリッド空間での基底ベクトル展開や、関数の固有関数展開は、結局、取扱いとしては同じ構造をしているが、一般に場が

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{j=1}^N c_j \cdot \psi_j(\vec{x}) \quad (7.55)$$

と N_M 次元の基底系に展開されていて、これら展開基底 $\{\psi_j(\vec{x})\}_{j=1}^N$ が、記述座標の変換 (7.46) に対して、

$$\hat{R} \cdot \psi_j(\vec{x}) = D_{lj}(\hat{R}) \cdot \psi_l(\vec{x}) \quad (7.56)$$

と変換するとする^{*18}。

$\{\psi_j(\vec{x})\}_{j=1}^N$ を変換 \hat{R} に対する表現の基底 [basis of representation]、 N を表現の次元 [dimension of representation] と呼ぶ。 $N = 1$ がスカラ場、 $N = 3$ がベクトル場で、一般にはさらに高次のものがある。(7.56) 式は、 N 次元で表現される場の変換則を $(N \times N)$ の行列で表現したもので「変換群 \hat{R} の表現行列」と称する。

展開基底系に

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

という直交基底を考える場合、操作 \hat{R} の表現行列は

$$D_{ij}(\hat{R}) = \langle \psi_i | \hat{R} | \psi_j \rangle$$

となる。

7.4.4 既約表現基底による表現行列

(7.54) 式の「場に対する回転演算子」についての表現行列は、

$$\begin{aligned} \langle \psi_i(\vec{x}) | \hat{R}_{\vec{n}}(\varepsilon) | \psi_j(\vec{x}) \rangle &= \langle \psi_i(\vec{x}) | \hat{1} - i\varepsilon \cdot \vec{n} \cdot \hat{\vec{l}} | \psi_j(\vec{x}) \rangle \\ &= \langle \psi_i | \psi_j \rangle - i\varepsilon \cdot \vec{n} \cdot \langle \psi_i | \hat{\vec{l}} | \psi_j \rangle \\ &= \hat{1}_{ij} - i\varepsilon \cdot \vec{n} \cdot \hat{\vec{J}}_{ij} \end{aligned} \quad (7.57)$$

^{*18} 添字の付き方は通常のベクトル空間の基底変換論と同じ。

となり、角運動量の表現行列

$$\hat{J}_{ij} = \langle \psi_i | \hat{l} | \psi_j \rangle \quad (7.58)$$

が定義される。

$\{\hat{l}_\alpha\}$ について明示的にリー代数の交換関係が成り立つから、 $\langle \psi_i | \{\hat{l}_\alpha\} | \psi_j \rangle$ で挟むことで、 $\{\hat{J}_{ij}\}$ についても件の交換関係

$$[[J_\alpha]_{ij}, [J_\beta]_{ij}] = i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot [J_\gamma]_{ij} \quad (7.59)$$

を満たすことが一般的に示される。^{*19} この \hat{J} の事を場のスピン [spin of field] と呼ぶ。

スピンの定義式 (7.58) は抽象的定義に過ぎず、具体的イメージが薄い。(7.59) の交換関係から以下のようなロジックで具体的な表現行列を導くことが出来て(→付録)、2成分のスピノル場に対しては、

$$\sigma_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.60)$$

となる事が導かれる(→付録)。これをパウリ行列 [Pauli matrix]^{*20} と呼ぶ。改めて、この行列は、たしかに

$$[\sigma_\alpha, \sigma_\beta] = i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot \sigma_\gamma \quad (7.61)$$

を満たす。なお、後で使うので、 $\tilde{\sigma} := 2\sigma$ としてプリファクターを無くした行列に対しては、上記の交換関係などから、

$$\tilde{\sigma}_\alpha^2 = I, \quad \tilde{\sigma}_\alpha \tilde{\sigma}_\beta = i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot \tilde{\sigma}_\gamma \quad (7.62)$$

あるいは上式から、

$$\{\tilde{\sigma}_\alpha, \tilde{\sigma}_\beta\} = 2\delta_{\alpha\beta}, \quad [\tilde{\sigma}_\alpha, \tilde{\sigma}_\beta] = 2i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot \tilde{\sigma}_\gamma \quad (7.63)$$

となる。

パウリ行列など具体的な行列表現を得る論理の流れは以下のようになる(詳しくは付録)：一般に、

$$[J_\alpha, J_\beta] = i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot J_\gamma \quad (7.64)$$

^{*19} なお、明示的な表式に依らず、「 z 軸周りの微小回転を行った後、 x 軸周りの微小回転を行う事」と「 x 軸周りを先に行って、 z 軸周りに行う事」との非可換性を幾何的に考察することでも上記の交換関係を導くことが出来るこれらは例えば「応用群論」p.125 に導出が展開されているが、其の際に用いる応用群論の6-4図は分かりづらく、これについては、ローズ著「角運動量の基礎理論」図1の方が分かり易い。

^{*20} Wolfgang Ernst Pauli/1900.4.25-1958.12.15/Austria

を満たす代数に対し、

$$J_{\pm} := \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x \pm i \cdot J_y) \quad (7.65)$$

とすると、

$$[J_z, J_{\pm}] = \pm J_{\pm} \quad , \quad [J_+, J_-] = J_z \quad (7.66)$$

が言える。この形から数理を展開すると、「甲/「 $[J_z]_{ij}$ の最大固有値 J は整数、もしくは半奇数であること」、「乙/取りうる固有状態の数 (次元数 N) は $(2J+1)$ である」という事が示される。「1 成分の場 (スカラ場) は $J=0$ (スピノン 0 の場)」、「3 成分の場 (普通のベクトル) は $J=1$ (スピノン 1)」、「5 成分の場が d 軌道」、「7 成分の場が f 軌道」、… に相当する。 $(2J+1)$ は次元数だから整数なのだが、そうすると $J=1/2$ として $N=2$ 成分も可能であり、これがスピノル場のスピノン自由度となる。表現行列の具体系も、 J_{\pm} を使った数理から導くことが出来る (付録)。

7.4.5 スピノル場とスピノン

回転に対する場の変換 $|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle$ は表現行列による表現で、

$$|\psi'\rangle = \left(\hat{1}_{ij} - i\varepsilon \cdot \vec{n} \cdot \hat{\vec{J}}_{ij} \right) |\psi\rangle =: |\psi\rangle - i\varepsilon \cdot \hat{U}_{\vec{n}} |\psi\rangle \quad (7.67)$$

となる。第 1 項は方向を換えないが、第 2 項 $\hat{U}_{\vec{n}} |\psi\rangle$ は一般には方向を替える。ここで、

$$\hat{U}_{\vec{n}} |\psi_{\vec{n}}\rangle \propto |\psi_{\vec{n}}\rangle \quad (7.68)$$

となる $\hat{U}_{\vec{n}}$ の固有状態 $|\psi_{\vec{n}}\rangle$ があったとすると、この固有状態は「 \vec{n} 方向軸回りの回転に対して方向を換えない状態」ということになる。 \vec{n} 方向を向いたベクトルは \vec{n} 方向軸回りの回転に対して方向を換えないでの、 $|\psi_{\vec{n}}\rangle$ は「 \vec{n} 方向を向いた状態」だといえる。

2 成分場 (スピノル場) に対しては、

$$\hat{U}_{\vec{n}} = [n_x \cdot \tilde{\sigma}_x + n_y \cdot \tilde{\sigma}_y + n_z \cdot \tilde{\sigma}_z] = \begin{pmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{pmatrix} \quad (7.69)$$

で、これに対して (7.68) 式を満たす固有状態 $|\psi_{\vec{n}}\rangle$ は

$$\begin{aligned} n_x &= \langle \psi_{\vec{n}} | \tilde{\sigma}_x | \psi_{\vec{n}} \rangle \\ n_y &= \langle \psi_{\vec{n}} | \tilde{\sigma}_y | \psi_{\vec{n}} \rangle \\ n_z &= \langle \psi_{\vec{n}} | \tilde{\sigma}_z | \psi_{\vec{n}} \rangle \end{aligned} \quad (7.70)$$

を満たす事を示すことが出来る(→付録)。

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{-i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |1\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{-i\phi} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (7.71)$$

に対して、(7.70)式を評価すると、例えば、

$$\begin{aligned} n_x &= \langle \psi | \tilde{\sigma}_x | \psi \rangle = \left(\begin{array}{cc} \cos(\theta/2) & e^{-i\phi} \sin(\theta/2) \\ e^{i\phi} \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \cos(\theta/2) \\ e^{i\phi} \sin(\theta/2) \end{array} \right) \\ &= \left(\begin{array}{cc} \cos(\theta/2) & e^{-i\phi} \sin(\theta/2) \\ e^{i\phi} \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} e^{i\phi} \sin(\theta/2) \\ \cos(\theta/2) \end{array} \right) \\ &= \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \cdot 2 \cos \phi = \sin \theta \cos \phi \end{aligned} \quad (7.72)$$

などとなり、結局、

$$\begin{aligned} n_x &= \sin \theta \cos \phi \\ n_y &= \sin \theta \sin \phi \\ n_z &= \cos \theta \end{aligned} \quad (7.73)$$

となる事を示す事が出来る。したがって、(7.71)式の $|\psi\rangle$ は方位角 (θ, ϕ) を持ったブロッホ球の状態(スピニン)と同一視する事が出来る。

以上は「3次元空間次元上に与えられた2次元の場」の変換則を抽象的に述べただけのものである。これが物理として「電子の内部自由度」として実現されている(基礎物理篇「相対論的量子力学」の項目を参照せよ)

7.5 量子アニーリング

7.5.1 組合せ探索問題をスピニンモデルにマッピングさせる方策

アニーリングにおける多谷構造の横軸は、「最適解探索にかかる系の状態」である。量子コンピューティングでは、この状態を量子ビットの直積 $|X\rangle = |s_1\rangle |s_2\rangle \cdots |s_n\rangle$ で表現する。各々の状態は、スピニン配列に対応させ出来る。

ところで、スピニンが x 方向を向いた状態というのは、 $\theta = \pi$ に相当し(図 7.5)、これは

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{2} \\ e^{-i0} \sin \frac{\pi}{2} \end{pmatrix} \sim |0\rangle + |1\rangle \quad (7.74)$$

なので、アダマール状態に相当する。

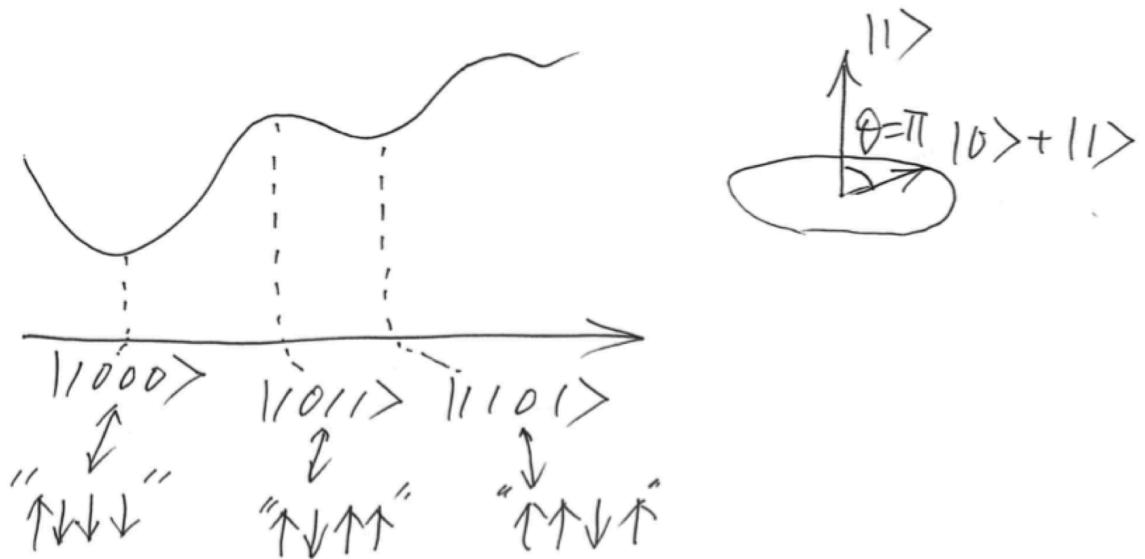


図 7.5 多谷状態とスピン配置。

スピンが横を向いた状態の直積というのは、したがって、いくつかのスピン配列の重ね合わせ $|X_1\rangle + |X_2\rangle + \dots$ に相当するから、「多谷の殆ど全ての谷間に状態を同時に作ること」に相当する。そうしたら、それをトンネル現象で相互に通過させることで最も低いエネルギー状態を探索させることが出来る。

「最適化探索にかかる系の状態」をスピン配列にマップさせ、「各状態に呼応する損得」を、「スピン配列に対するエネルギー大小」としてマップして表現することができれば、上記のような「スピン配列の重ね合わせを作つて、トンネル現象で最適解を探索させる」という方策で問題を解くことが出来る。スピン配列に対してエネルギーが変化するような模型問題を**スピンモデル** [spin model] と呼ぶ。

あらためて、組合せ最適化探索問題をスpinモデルにマップさせる事ができれば、古典コンピューティングでは難しい問題を解くことが可能になる。このような方策が**量子アニーリング** [quantum annealing] である。

7.5.2 スピンモデル

多谷状態が生じるというのは、「ローカルに安定なスピン配列が幾つか存在する」という状況に投影することが出来る。

$$\hat{H} = +J \cdot \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

というハミルトニアンを考えたとき、これは「 \vec{s}_i と \vec{s}_j とが平行」のとき、 $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = +1$ となりエネルギーが上昇し不利になる。すなわち、 $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = -1$ となるようにスピン間を反平行にさせたがる傾向を表現する。同様に、

$$\hat{H} = -J \cdot \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

は「スピン間を平行にさせたがる傾向」を表現する。

$$\hat{H}_0 = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cdot \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (7.75)$$

をスピンモデル [spin model] という。負号がついているのは、「正の J が平行配置を安定化する」という規約にするためである。

$\{J_{ij}\}$ の分布によって「ローカルに安定なスピン配列が幾つか存在する」という多谷の状況を記述する事ができる。例えば、隣接スピンを反平行にしたいスピンモデルで、図 7.6 のような三角格子を考えると、すべてを反平行ペアで固めることができないフラストレーション状態 [frustration] がエネルギーの局所ミニマムを形成する。フラストレーション状態は唯一ではなく、エネルギーの等しい複数の状態が可能である（「エネルギーが縮退した複数の状態」[degenerated states] という呼び方をする）。この例は 3 ビット配置モデルで表現されるが、より多くのビットを用いた配置モデルを用いると、より多彩な多谷構造を表現できる。

ここで、先の \hat{H}_0 に横磁場の付加項 \hat{H}_Γ を加えた

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_\Gamma \\ &= - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cdot s_i^z \cdot s_j^z - \Gamma \sum_j s_j^x \end{aligned} \quad (7.76)$$

を考えると、 Γ が大きい場合には、各ビットが x 方向を取るのが安定となる。 x 方向の方位角というのは、 $\theta = \pi$ に相当し（図 7.5）、これは

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{2} \\ e^{-i0} \sin \frac{\pi}{2} \end{pmatrix} \sim |0\rangle + |1\rangle \quad (7.77)$$

なので、 $|X\rangle = |s_1\rangle |s_2\rangle \cdots |s_n\rangle$ としてアダマール状態を安定化するようなものになる。 Γ はスピン配列の言葉でいうと、「各スピンを x 方向に揃える外部磁場」と読めるので、横磁場 [transverse magnetic field] と呼ばれる。

所与の問題に応じた多谷性が $\{J_{ij}\}$ の分布で表現されていたとして、その最低エネルギー状態を見つけたいとする。

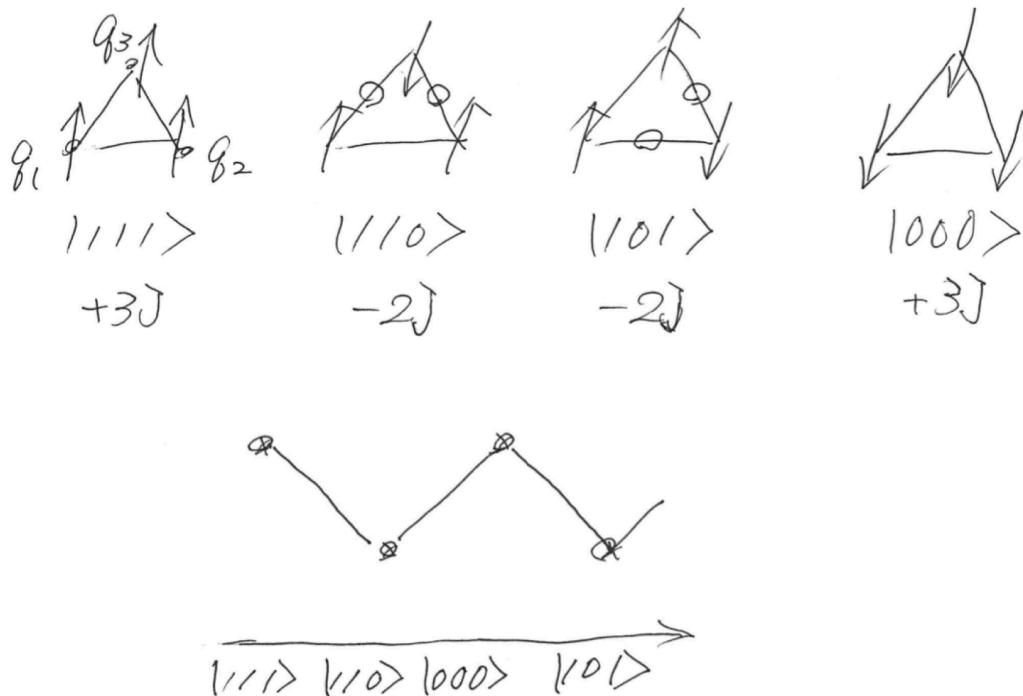


図 7.6 フラストレーションが多谷状態に表現される。

このとき、横磁場を掛けておいて、徐々に横磁場を弱めることでシミュレーテッド・アニーリングが実現し、眞の最安定状態に到達できることが理論的に保証される（量子アニーリングの理論）[quantum annealing theory]。横磁場を掛けるのは、系にエネルギーを与えて、高い位置からポテンシャル曲面を転げ落ちる可能性を与えることに相当するが、別の言葉で言えば、アダマール状態の直積で「様々なスピン配置の重ね合わせ」を初期状態にセットして、可能性を探索することに相当している。このようにすると、元々の仮想遷移による乗り越えもあって、シミュレーテッド・アニーリングが実現する。

7.5.3 組合せ最適化問題への適用

組み合わせ最適化問題を「拮抗するスピン配置の問題」にマップすることさえできれば、その最適解は量子アニーリングによって解くことが保証されている。難しいのは、スピンモデル $\{J_{ij}\}$ へのマッピング処方の開発である。この処方が確立しているのは、巡回問題 [traveling salesman problem/TSP]、分割問題 [partitioning problem]、充足性問題 [satisfiability problem/SAT]、クラスタリング [clustering] など限られた問題に対してのみである。

巡回問題について実際、どのような定式化が行われているかを例示する。図 7.7 に図示されている「1 本の可能経路」は、右端の表のように表現できるが、これは、 α を

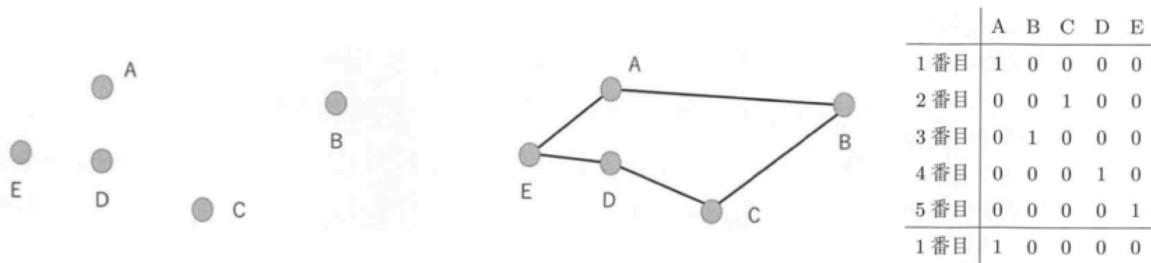


図 7.7 セールスマントリオ問題。西森・大関著「量子アニーリングの基礎」、図 2.8 より拝借。

サイトインデックス、 i を時間インデックスとした二値のイジング変数 $s_{\alpha,i}$ を使って、 $s_{\alpha,1} = \{1, 0, 0, 0, 0\}$ 、 $s_{\alpha,2} = \{0, 0, 1, 0, 0\}$ といった形で表現できる。すなわち、一つの候補経路が、 $s_{\alpha,i}$ という「2次元平面上のスピン配置」の1つの配置として表現される。「最適経路を見つける」というのは「最適なスピン配置を見つける」ことにマップされる。

この際、何を最適化するかということであるが、全経路長を最短にするような最適解を見つけたい。ここで全経路長は、

$$L = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i=1}^N d_{\alpha, \beta} \cdot (s_{\alpha, i} \cdot s_{\beta, i+1}) \quad (7.78)$$

と表現できる。これを

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i=1}^N d_{\alpha, \beta} \cdot (s_{\alpha, i} \cdot s_{\beta, i+1}) + \lambda_1 \sum_{\alpha} \left(\sum_{i=1}^N s_{\alpha, i} - 1 \right)^2 \\ &\quad + \lambda_2 \sum_{i=1}^N \left(\sum_{\alpha} s_{\alpha, i} - 1 \right)^2 \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i,j} J_{\alpha, \beta, i, j} \cdot (s_{\alpha, i} \cdot s_{\beta, j}) \end{aligned} \quad (7.79)$$

とすると、ハミルトニアンの第一項は「全経路長が短いほどエネルギーが低い」というマッピングを実現している。第二項は「各時間において、スピン変数は何処か1つしか1になっていない（巡回者は1名のみ）」、第三項は「各サイトでスピン変数が1となる機会は1度しかない（各サイトへの訪問は1度のみ）」という制限項をラグランジェの乗数法で表現している。

(7.79)式のハミルトニアンに対する最低エネルギー状態を実現するようなスピン配列は、したがって「最短距離を与える巡回経路」を表現する。(7.79)式は、スピン変数につ

いて 2 次式なので、その一般形は (7.76) 式の \hat{H}_0 の形で書ける^{*21}。したがって、(7.76) 式のように横磁場 \hat{H}_Γ を与えて、その最低エネルギー状態のスピン配列を得ることができ (量子アニーリング計算)。このようにして得られたスピン配列は最短距離の巡回経路を表現しており、このようにして巡回問題を扱うことができる。

以上の例示を通して、「組み合わせ最適化の実問題」を量子アニーリングで解くには、以下のステップがクリアされている必要があることに気づく：

- 実問題の評価関数の**大小関係が保たれる**ようなスピンハミルトニアンが構成されること、
- スpinハミルトニアンは、スpin変数の 2 次の範囲内で記述されること、

上記を満たすように実問題を定式化すること自体が大きな挑戦となっている。

付録 7a ; スpin代数

一般に、

$$[J_\alpha, J_\beta] = i \cdot \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot J_\gamma \quad (7.80)$$

を満たす代数に対し、

$$J_\pm := \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x \pm i \cdot J_y) \quad (7.81)$$

とすると、

$$[J_z, J_\pm] = \pm J_\pm \quad , \quad [J_+, J_-] = J_z \quad (7.82)$$

が言える。

J_z の固有値・固有状態

$$J_z |m\rangle = m |m\rangle \quad (7.83)$$

に対して、

$$\begin{aligned} J_z J_\pm |m\rangle &= (J_\pm J_z \pm J_\pm) |m\rangle = J_\pm J_z |m\rangle \pm J_\pm |m\rangle \\ &= J_\pm m |m\rangle \pm J_\pm |m\rangle = (m \pm 1) J_\pm |m\rangle \end{aligned} \quad (7.84)$$

となるから、 J_\pm とは

$$J_\pm |m\rangle \sim |m \pm 1\rangle \quad (7.85)$$

^{*21} (7.79) 式のように与えた時、これを展開して、(7.76) 式の $\{J_{ij}\}$ に変換するツールが提供されている。

という昇降関係をもたらす**昇降演算子** [ladder operator] である。

今、

$$J_+ |M\rangle = 0 \quad (7.86)$$

として最大固有値 M を定義する (M は整数とも実数とも言っていないが、後に「整数、もしくは半奇数」であることが導かれる)。この状態に降下演算を掛けたとき

$$J_- |M\rangle = N_M \cdot |M-1\rangle \quad (7.87)$$

として係数 N_M を導入する。共役をとって

$$\langle M| J_+ = N_M^* \cdot \langle M-1| \quad (7.88)$$

として、辺々を乗じて

$$\langle M| J_+ J_- |M\rangle = |N_M|^2 \langle M-1|M-1\rangle = |N_M|^2 \quad (7.89)$$

より

$$\begin{aligned} |N_M|^2 &= \langle M| J_+ J_- |M\rangle = \langle M| (J_- J_+ + J_z) |M\rangle = \langle M| J_z |M\rangle = M \\ \therefore N_M &= \sqrt{M} \end{aligned} \quad (7.90)$$

を得る。

次に $J_+ |M-1\rangle$ を評価すると、

$$\begin{aligned} J_+ |M-1\rangle &= J_+ \left(\frac{1}{N_M} J_- |M\rangle \right) = \frac{1}{N_M} J_+ J_- |M\rangle = \frac{1}{N_M} (J_- J_+ + J_z) |M\rangle \\ &= \frac{1}{N_M} J_z |M\rangle = \frac{M}{N_M} |M\rangle = \frac{M}{\sqrt{M}} |M\rangle = \sqrt{M} |M\rangle = N_M |M\rangle \end{aligned} \quad (7.91)$$

以上、まとめると、

$$J_- |M\rangle = N_M |M-1\rangle , \quad J_+ |M-1\rangle = N_M |M\rangle \quad (7.92)$$

となる。同様にして、

$$\begin{aligned} J_- |M-1\rangle &= N_{M-1} |M-2\rangle , \quad J_+ |M-2\rangle = N_{M-1} |M-1\rangle \\ J_- |M-2\rangle &= N_{M-2} |M-3\rangle , \quad J_+ |M-3\rangle = N_{M-2} |M-2\rangle \\ &\dots \\ J_- |M-k\rangle &= N_{M-k} |M-k-1\rangle , \quad J_+ |M-k-1\rangle = N_{M-k} |M-k\rangle \end{aligned} \quad (7.93)$$

を得る。

この最後の結果の

$$J_- |M - k\rangle = N_{M-k} |M - k - 1\rangle \quad (7.94)$$

と其の共役の

$$\langle M - k| J_+ = N_{M-k}^* \langle M - k - 1| \quad (7.95)$$

で辺々積をとって、

$$|N_{M-k}|^2 = \langle M - k| J_+ J_- |M - k\rangle = \langle M - k| (J_- J_+ + J_z) |M - k\rangle \quad (7.96)$$

となるが、

$$J_+ |M - k\rangle = N_{M-k+1} |M - k + 1\rangle \quad (7.97)$$

なので、

$$\begin{aligned} |N_{M-k}|^2 &= \langle M - k| J_- J_+ |M - k\rangle + \langle M - k| J_z |M - k\rangle \\ &= |N_{M-k+1}|^2 + (M - k) \\ \therefore |N_{M-k}|^2 - |N_{M-k+1}|^2 &= (M - k) \end{aligned} \quad (7.98)$$

を得る。

$|N_M|^2 = M$ と並べて、

$$\begin{aligned} |N_M|^2 &= M \\ |N_{M-1}|^2 - |N_M|^2 &= (M - 1) \\ |N_{M-2}|^2 - |N_{M-1}|^2 &= (M - 2) \\ &\dots \\ |N_{M-k}|^2 - |N_{M-k+1}|^2 &= (M - k) \end{aligned} \quad (7.99)$$

これを辺々足せば、

$$\begin{aligned} |N_{M-k}|^2 &= M \times (k + 1) - (1 + 2 + \dots + k) \\ &= M \times (k + 1) - \frac{1}{2} \cdot k (k + 1) \\ &= (k + 1) \left(M - \frac{k}{2} \right) \end{aligned} \quad (7.100)$$

したがって、

$$|N_{M-k}|^2 = \frac{(2M - k)(k + 1)}{2} \quad (7.101)$$

改めて、 $J_z |m\rangle = m|m\rangle$ での最大固有値を M として、

$$J_- |M\rangle = N_M |M-1\rangle \quad (7.102)$$

にて固有値を 1 づつ減じていくとき、

$$|N_{M-k}|^2 = \frac{(2M-k)(k+1)}{2} \quad (7.103)$$

なので、 $k = 2M$ で係数 N_{M-k} がゼロとなって、それ以上の状態が構成できない。すなわち、 J_z の固有状態で独立な状態を整理すると、

$$\{|M\rangle, |M-1\rangle, \dots, |M-2M\rangle\} = \{|M\rangle, |M-1\rangle, \dots, |-M\rangle\} \quad (7.104)$$

と $(2M+1)$ 次元となる。 $2M$ は「オペレーションの回数」なので整数でなければならず、したがって、最初に仮定した最大固有値 M は整数もしくは半奇数でなければならない。

次元として $(2M+1) = 2$ の場合を考えると、 $M = 1/2$ である。このときの状態を $|m\rangle = \{|+1/2\rangle, |-1/2\rangle\} = \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ と書くとき、

$$\begin{aligned} J_z |m\rangle &= m|m\rangle \\ J_- |M\rangle &= \sqrt{M} |M-1\rangle \\ J_+ |m-1\rangle &= \sqrt{m} |m\rangle \end{aligned} \quad (7.105)$$

のルールを用いて行列要素

$$\hat{J}_\alpha = \begin{pmatrix} \langle \uparrow | J_\alpha | \uparrow \rangle & \langle \uparrow | J_\alpha | \downarrow \rangle \\ \langle \downarrow | J_\alpha | \uparrow \rangle & \langle \downarrow | J_\alpha | \downarrow \rangle \end{pmatrix} \quad (7.106)$$

を構成してみると、

$$\hat{J}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \langle \uparrow | \uparrow \rangle & 0 \\ 0 & -\langle \downarrow | \downarrow \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.107)$$

$$\hat{J}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2^{-1}} \langle \uparrow | \uparrow \rangle \\ 0 & \sqrt{2^{-1}} \langle \downarrow | \uparrow \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.108)$$

$$\hat{J}_- = \begin{pmatrix} \sqrt{2^{-1}} \langle \uparrow | \downarrow \rangle & 0 \\ \sqrt{2^{-1}} \langle \downarrow | \downarrow \rangle & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.109)$$

となる。 J_\pm の定義から、

$$2J_x = \sqrt{2}(J_+ + J_-) \quad , \quad 2i \cdot J_y = \sqrt{2}(J_+ - J_-) \quad (7.110)$$

なので、

$$\begin{aligned} 2J_x &= \sqrt{2}(J_+ + J_-) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ 2i \cdot J_y &= \sqrt{2}(J_+ - J_-) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.111)$$

となり、したがって、

$$\hat{J}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad J_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (7.112)$$

を得る。

付録 7b；スピノルの方位角

(??) 式から

$$\begin{aligned} |u\rangle &= (n_x \tilde{\sigma}_x + n_y \tilde{\sigma}_y + n_z \tilde{\sigma}_z) |u\rangle \\ \therefore \tilde{\sigma}_x |u\rangle &= (n_x \tilde{\sigma}_x^2 + n_y \tilde{\sigma}_x \tilde{\sigma}_y + n_z \tilde{\sigma}_x \tilde{\sigma}_z) |u\rangle \\ &= (n_x \cdot I + i \cdot n_y \tilde{\sigma}_z - i \cdot n_z \tilde{\sigma}_y) |u\rangle \\ \therefore \langle u| \tilde{\sigma}_x |u\rangle &= n_x + i \cdot n_y \langle u| \tilde{\sigma}_z |u\rangle - i \cdot n_z \langle u| \tilde{\sigma}_y |u\rangle \end{aligned} \quad (7.113)$$

となる。但し、

$$\tilde{\sigma}_x^2 = I, \quad \tilde{\sigma}_i \tilde{\sigma}_j = i \cdot \varepsilon_{ijk} \cdot \tilde{\sigma}_k, \quad \langle u| u\rangle = 1 \quad (7.114)$$

を使った。 $u_i := \langle u| \tilde{\sigma}_i |u\rangle$ と書くことにして、同様にして、

$$\begin{aligned} u_x &= n_x + i \cdot n_y u_z - i \cdot n_z u_y \\ u_y &= -i \cdot n_x u_z + n_y + i \cdot n_z u_x \\ u_z &= +i \cdot n_x u_y - i \cdot n_y u_x + n_z \end{aligned} \quad (7.115)$$

$$i.e., \quad \begin{pmatrix} 1 & iu_z & -iu_y \\ -iu_z & 1 & iu_x \\ iu_y & -iu_x & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} \quad (7.116)$$

したがって、

$$\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & iu_z & -iu_y \\ -iu_z & 1 & iu_x \\ iu_y & -iu_x & 1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} \quad (7.117)$$

逆行列にかかる行列式は

$$\begin{aligned} D &= 1 - u_x^2 - iu_z(-iu_z + u_x u_y) - iu_y(-iu_y - u_x u_z) \\ &= 1 - (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) \end{aligned} \quad (7.118)$$

で、

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} 1 & iu_z & -iu_y \\ -iu_z & 1 & iu_x \\ iu_y & -iu_x & 1 \end{pmatrix}^{-1} \\ &= D^{-1} \cdot \begin{pmatrix} 1 - u_x^2 & -iu_z + u_x u_y & -u_x u_z + iu_y \\ * & * & * \\ * & * & * \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.119)$$

なので、例えば、 n_x については、

$$\begin{aligned} n_x &= D^{-1} \left\{ (1 - u_x^2) \cdot u_x + (-iu_z + u_x u_y) \cdot u_y + (-u_x u_z + iu_y) \cdot u_z \right\} \\ &= D^{-1} u_x \left\{ 1 - u_x^2 - u_y^2 - u_z^2 \right\} \\ &= u_x \end{aligned} \quad (7.120)$$

などとして、

$$\begin{aligned} n_x &= \langle u | \tilde{\sigma}_x | u \rangle \\ n_y &= \langle u | \tilde{\sigma}_y | u \rangle \\ n_z &= \langle u | \tilde{\sigma}_z | u \rangle \end{aligned} \quad (7.121)$$

を得る。

付録 7c ; 角運動量演算子の交換関係

角運動量演算子の交換関係

$$\hat{l}_\alpha \hat{l}_\beta - \hat{l}_\beta \hat{l}_\alpha = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{l}_\gamma \quad (7.122)$$

を証明する。ここで、角運動量演算子 \hat{l}_γ は以下のように定義される

$$\hat{l}_\gamma = (-i) \varepsilon_{\gamma st} r_s \partial_t. \quad (7.123)$$

である。

式 (7.122) の左辺第 1 項を関数 $\phi(\vec{r})$ に作用させた式を考える:

$$\begin{aligned} \hat{l}_\alpha \hat{l}_\beta \psi &= -\varepsilon_{\alpha st} r_s \partial_t \varepsilon_{\beta mn} r_m \partial_n \psi \\ &= -\varepsilon_{\alpha st} \varepsilon_{\beta mn} r_s \partial_t (r_m \partial_n) \psi \\ &= -\varepsilon_{\alpha st} \varepsilon_{\beta mn} r_s \{ (\partial_t r_m) (\partial_n \psi) + r_m (\partial_t \partial_n \psi) \} \\ &= -\varepsilon_{\alpha st} \varepsilon_{\beta mn} r_s (\partial_t r_m) (\partial_n \psi) - \varepsilon_{\alpha st} \varepsilon_{\beta mn} r_s r_m (\partial_t \partial_n \psi). \end{aligned} \quad (7.124)$$

ここで右辺は

$$(2\text{nd term}) = -\varepsilon_{\alpha st}\varepsilon_{\beta mn}r_s r_m \partial_t \partial_n \psi \quad (7.125)$$

$$\begin{aligned} &= -\varepsilon_{\alpha m'n'}\varepsilon_{\beta s't'}r_{m'}r_{s'}\partial_{n'}\partial_{t'}\psi \\ &= -\varepsilon_{\beta st}\varepsilon_{\alpha mn}r_m r_s \partial_n \partial_t \psi \\ &= -\varepsilon_{\beta st}\varepsilon_{\alpha mn}r_s r_m \partial_t \partial_n \psi \end{aligned} \quad (7.126)$$

となり、*alpha* と *beta* を入れ替えたものと一致する。つまり、 $\hat{l}_\beta \hat{l}_\alpha \psi$ を式のように展開した式の第 2 項は $\hat{l}_\alpha \hat{l}_\beta \psi$ のものに等しい。したがって、両者の差を考えると第 2 項は打ち消される。以下、残余である第 1 項の差を式変形する：

$$\begin{aligned} \hat{l}_\alpha \hat{l}_\beta \psi - \hat{l}_\beta \hat{l}_\alpha \psi &= -\varepsilon_{\alpha st}\varepsilon_{\beta mn}r_s (\partial_t r_m) (\partial_n \psi) + \varepsilon_{\beta st}\varepsilon_{\alpha mn}r_s (\partial_t r_m) (\partial_n \psi) \\ &= (-\varepsilon_{\alpha st}\varepsilon_{\beta mn} + \varepsilon_{\beta st}\varepsilon_{\alpha mn}) \delta_{tm} r_s \partial_n \psi \\ &= (-\varepsilon_{\alpha sm}\varepsilon_{\beta mn} + \varepsilon_{\beta sm}\varepsilon_{\alpha mn}) r_s \partial_n \psi \\ &= (-\varepsilon_{m\alpha s}\varepsilon_{mn\beta} + \varepsilon_{m\beta s}\varepsilon_{mn\alpha}) r_s \partial_n \psi \\ &= \{ -(\delta_{\alpha n}\delta_{s\beta} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{ns}) + (\delta_{\beta n}\delta_{s\alpha} - \delta_{\beta\alpha}\delta_{sn}) \} r_s \partial_n \psi \\ &= \{ -\delta_{\alpha n}\delta_{s\beta} + \delta_{\beta n}\delta_{s\alpha} \} r_s \partial_n \psi \\ &= (r_\alpha \partial_\beta - r_\beta \partial_\alpha) \psi \\ &= (\delta_{s\alpha}\delta_{t\beta} - \delta_{s\beta}\delta_{t\alpha}) r_s \partial_t \psi \\ &= \varepsilon_{\gamma\alpha\beta} \cdot \varepsilon_{\gamma st} r_s \partial_t \psi \end{aligned} \quad (7.127)$$

角運動量演算子の定義式より

$$\varepsilon_{st\gamma} r_s \partial_t = i \hat{l}_\gamma \quad (7.128)$$

であり、これを式 (7.127) に代入すると以下の関係式が得られる：

$$\left(\hat{l}_\alpha \hat{l}_\beta - \hat{l}_\beta \hat{l}_\alpha \right) \psi = i \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{l}_\gamma. \quad (7.129)$$

電子状態計算理解のための 理論六文銭

第七分冊/固体物理外論篇

迷惑研

渡三途・著、后孔子・監修

緒言

学部教程とは「時限との戦い」である。学部4年間、実質、3年間という時限の中で、ある程度の専門性を持ったレベルに連れて行かねばならないため、教程にはどうしても無理が生じるのである。学年次後半で各学科毎の応用展開がカバー出来るまでに間に合わせるためには、「解析力学を学ぶ前に量子力学を入れなければならない」、「古典熱力学をガッチャリやる前に、統計力学を入れなければならない」といった事情が多々発生するのである。

数学では「直観に頼らず論理だけで帰結を導く素晴らしい」を高等教育の教養として学ぶべき事ではあるが、数学的な厳密さのフォローを思い切って捨て去れば、テイラー展開や線形空間論の理解は、基礎数理篇に述べた通り、そうは難しくない事である。同じく「人が作って数学者によって保証された理論の大略を学ぶ」というプログラマティックな姿勢にたって、数学的厳密さのフォローを省略すれば、線形空間論の枠組みを固有関数展開に敷衍した関数空間論の初步を理解するのは比較的容易である。その上で量子力学を学べば、観測問題などの物理として難しい洞察は別として、枠組み自体は、ほぼ関数空間論の応用であるから、先に関数空間論を学んでおけば、量子力学の導入は、ずっとたやすくなる。

大学教程での時限と並立習得を離れ、一本筋の積み上げで学ぶという時間的余裕が許されるのであれば、基礎数理の最低限を「数学としてでなく」習得した上で、物理学各論に取り組むことで、唐突な天下りを避け、羅列ではない形で道筋を愉しみながらの習得が可能となる。

このような事は固体物理の教程にも成立する。固体物理学においてはキッテルやアシュクロフト・マーミンによる教程が国際的にも標準化しており、和書の大半も、どうしても此等代表的著作の導入順序を引きずっている。本書では標準的な教科書と導入の順序や経緯が大幅に異なる教程編纂を試みている。モード分離や表現論(対角化や群論)の視点さえ入れておけば、本書のような順序で概念を導入する事により固体物理学の諸概念を差し渡す道筋が見えてくるものである。

特に電子状態計算に初学として携わる企業実務者を指導してきた経験から教程上に力点を置いたのは「分散図の理解に向けて」という点である。習熟者としてスジの通った解説を試みようとするも、標準的な固体物理教程での天下りな長いストーリーの中で、何となく導入され、いつの間にか慣れていたという側面があり、必然性をもった自然な導入を聞いたことが無い。そこで、もう少し道筋が明確な形で、モード分離や対称性数理という切

り口で自然な導入を図りたいと考えて内容を構成した。

1章では、2章以降に続く話で必要となる視点や概念を予め導入しておく。ブロック対角化の数理を述べた後、対称性による状態の分類について述べる。対称性を考察する必然性が導入された後、その表現行列が導入され、これをブロック対角化数理に載せることで既約表現という概念を導入する。

続く2章前半では、基準振動へのモード分離を述べ、これが既約表現になっている事を述べる。2章後半では、フーリエ展開が「並進方向への連成振動に対するモード分離」に相当している事を述べる。以上の準備の後、固体系でモード分離された調和振動子の量子統計力学について述べ、素励起概念への導入を行う。2章末尾では、フォノン分散図の理解に向か、敢えて、フォノンの教程でブリュアンゾーンを導入する。この構成をとることで、ブリュアンゾーンはブロッホの定理周りの帰結の1つではなく、「周期性を単位円で表現する」という事をやっているだけであるという事を強調している。

3章ではフォノンと対比する形でエレクトロンを取り扱う。フォノンの場合には調和振動という描像から、モード分離という概念導入によって自然に分散図理解に進む事が出来たが、エレクトロンの場合には調和振動などの必然性がないので、このスジに沿った分散図理解は無理筋で、代わりに1章で導入しておいた「対称性による準位分類」というスジで分散図理解に繋げる。4章では回転群に話を進め、既約表現という観点からの спинの理解をゴールに据える。

渡三途

目次

第 1 章	対称性と既約表現	1
1.1	対称性と交換関係	1
1.2	表現行列と既約表現	2
第 2 章	モード分離とフォノンスペクトル	5
2.1	基準座標とモード分離	5
2.2	周期系に対するモード分離	10
2.3	フォノンと素励起概念	14
2.4	ブリュアンゾーンとフォノン分散図	21
第 3 章	対称性操作と電子スペクトル	25
3.1	固体のエネルギー準位	25
3.2	並進対称性の取扱い	26
3.3	逆空間に関する各種事項	27
第 4 章	場のスピン	33
4.1	回転対称性を持つ系の固有状態構造	33
4.2	相対論的不变性を持つ系で実現される場	38
第 5 章	附録	43
5.1	固有値問題の縮退構造	43

第1章

対称性と既約表現

後の章で議論を展開する際に必要となる述語や概念を本章にて導入しておく。

1.1 対称性と交換関係

n 準位に確定した状態、すなわち、

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n \quad (1.1)$$

を満たす n 準位目の固有関数 ϕ_n を考察の対象としよう。この固有関数に対する操作 $\hat{L}\phi_n \neq \phi_n$ を考える。操作としては、具体的には「 x と y を入れ替える」とか「並進を掛ける」といった操作を念頭に置くとよい。このとき、(1.1) 式に左から \hat{L} を作用させ、

$$\hat{L} \cdot \hat{H} \cdot \phi_n = \hat{L} \cdot E_n \phi_n \quad (1.2)$$

とし、

$$\begin{aligned} (RHS) &= E_n (\hat{L}\phi_n) \\ (LHS) &= \hat{L} \cdot \hat{H} \cdot \phi_n = \hat{L} \cdot \hat{H} \cdot \hat{L}^{-1} \hat{L}\phi_n = \hat{L}\hat{H}\hat{L}^{-1} (\hat{L}\phi_n) \end{aligned} \quad (1.3)$$

より、

$$\hat{L}\hat{H}\hat{L}^{-1} (\hat{L}\phi_n) = E_n (\hat{L}\phi_n) \quad (1.4)$$

を得るが、ここでもし、

$$\hat{L}\hat{H}\hat{L}^{-1} = \hat{H} \quad (1.5)$$

であれば、

$$\hat{H}(\hat{L}\phi_n) = E_n(\hat{L}\phi_n)$$

となるから、これは、 $\hat{L}\phi_n \neq \phi_n$ が ϕ_n と同じエネルギー準位 n に属する事を意味する。これは「対称操作 \hat{L} によって、ハミルトニアン \hat{H} の固有値構造が変化しない」という事であり、「 \hat{L} で規定される対称操作に対してハミルトニアンが対称性を持つ」と表現される。

「ハミルトニアンが操作 \hat{L} に関する対称性」を持つ場合には、(1.5) より

$$\hat{L}\hat{H} = \hat{H}\hat{L} \quad , \quad \therefore \hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L} = 0 \quad (1.6)$$

であり、交換子を

$$[\hat{H}, \hat{L}] := \hat{H}\hat{L} - \hat{L}\hat{H} \quad (1.7)$$

で定義すると、演算子間の交換関係

$$[\hat{H}, \hat{L}] = 0 \quad (1.8)$$

で「操作 \hat{L} に対するハミルトニアン \hat{H} の対称性」が交換関係として数理表現されたことになる。

対称操作 \hat{L} によって $\hat{L}\phi_n \neq \phi_n$ と「同じエネルギー準位 n にあるが、異なる状態」に移るとき、その変換の次元を l とすれば、準位 n は l 次元の縮退を持つことになる。例えば \hat{L} として時間反転操作を探れば、これは $l = 2$ (正転/反転) となるので、時間反転対称性をもつ系には、エネルギー準位に 2 重の縮退が残る。おれをクラマース縮退と呼ぶ。

1.2 表現行列と既約表現

1.2.1 場の変換

対称操作 \hat{L} が作用する相手として波動関数を想定した議論を行ったが、一般に場 $\phi(\vec{x})$ への作用を考えたい。座標空間中の一点一点に定義される場として、1 成分のスカラ場、3 成分のベクトル場というものを扱った。その延長として、より他成分を持つ「テンソル場」を考える。そこでは、記述空間の座標変換

$$\vec{x}' = \hat{R} \cdot \vec{x} \quad (1.9)$$

に対して、場の方がどういう変換則に従うかが興味の対象となる。今、場の変換則

$$\psi' = \hat{R} \cdot \psi \quad (1.10)$$

を

$$\psi'(\vec{x}') = \psi(\vec{x}) \quad (1.11)$$

を以って定義する。これは、図 1.1 で、例えば \hat{R} を「右方向へのシフト」と考えると、「関数の右方向へのシフト」として我々が自然に考えつく操作と合致していることを確認せよ。

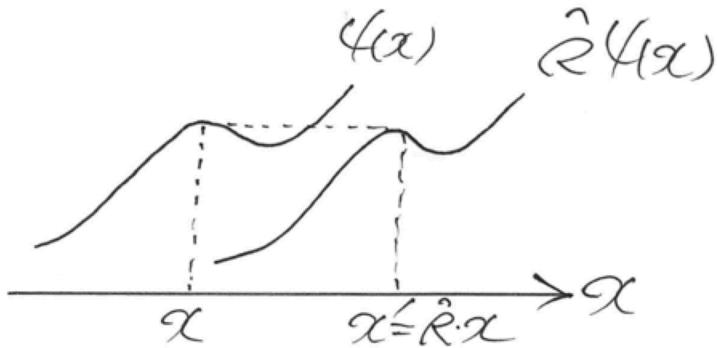


図 1.1 関数 ψ に対する操作 \hat{R}

1.2.2 表現行列と既約表現基底

ユークリッド空間での基底ベクトル展開や、関数の固有関数展開は、結局、取扱いとしては同じ構造をしているが、一般に場が

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{M=1}^{N_M} c_M \cdot \psi_M(\vec{x}) \quad (1.12)$$

と N_M 次元の基底系に展開されていて、これら展開基底 $\{\psi_M(\vec{x})\}_{M=1}^{N_M}$ が、記述座標の変換 (1.9) に対して、

$$\hat{R} \cdot \psi_M(\vec{x}) = D_{M'M} \left(\hat{R} \right) \cdot \psi_{M'}(\vec{x}) \quad (1.13)$$

と変換するとする（添字の付き方は通常のベクトル空間の基底変換論と同じ）。 $\{\psi_M(\vec{x})\}_{M=1}^{N_M}$ を変換 \hat{R} に対する「表現の基底」、 N_M を表現の次元と呼ぶ。 $N_M = 1$ がスカラ場、 $N_M = 3$ がベクトル場で、一般にはさらに高次のものがある。(1.13) 式は、 N_M 次元で表現される場の変換則を $(N_M \times N_M)$ の行列で表現したもので「変換群 \hat{R} の表現行列」と称する。

展開基底系に

$$\langle \psi_M | \psi_{M'} \rangle = \delta_{MM'}$$

という直交基底を考える場合、操作 \hat{R} の表現行列は

$$D_{MM'} (\hat{R}) = \langle \psi_M | \hat{R} | \psi_{M'} \rangle$$

となる。

こうして行列代数の言葉に落とし込んでしまえば、あとは対角化数理を利用して、「線形変換による混線の少ない、見通しのよい基底系の取り方」を構築する事が出来る(→附録)。ブロック対角化によって $\psi \rightarrow \tilde{\psi}$ と基底変換され、これが

$$\hat{R} \cdot \tilde{\psi}_\Gamma (\vec{x}) = R_\Gamma \tilde{\psi}_\Gamma (\vec{x})$$

と対角化で混線なくラベル Γ で分離される場合、場の変換性は、 Γ でラベル付けされた「互いに混じらない各部分空間」を使って見通しよく表現される。この「対角化基底を使った表現」の事を「場の既約表現」と呼び、 Γ は既約表現のラベルとなる。各部分空間 Γ は、一般に固有値 R_Γ に縮退がある場合に、縮重重度分の次元を持ち、更に

$$\tilde{\psi}_\Gamma (\vec{x}) = \sum_{\gamma=1}^{N_\Gamma} c_\gamma \psi_\gamma^{(\Gamma)} (x)$$

と展開される。 $\left\{ \psi_\gamma^{(\Gamma)} \right\}$ を既約表現の基底と呼ぶ。

第2章

モード分離とフォノンスペクトル

物質科学の微視的理論では量子力学が支配法則となるので、波動現象記述に対する数理的手法が汎用的に現れる。このうち、モード分離は定石であり、物性理論全体を俯瞰する上で重要な概念である。格子振動の扱いは、単に格子振動にまつわる物性を理解するためだけでなく、後に展開されていく「物性を素励起として理解する」というスタンダードな枠組のプロトタイプとなる。本章では、こうした位置づけを意識した最小限の議論を展開する。

2.1 基準座標とモード分離

複雑な連成振動となる分子振動や格子振動は、結局は「対角化」によって独立な单振動の和にディカップルされる事を学ぶ^{*1}。

2.1.1 ハミルトニアンと運動方程式

錯体を考えて、 M 個のイオンサイトのラベルを a, b, \dots として、そのイオン芯位置の運動についてのハミルトニアン

$$H = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \sum_{\alpha=x,y,z} m_a (\dot{R}_a^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{a,b} U (\vec{R}_a - \vec{R}_b) \quad (2.1)$$

^{*1} 応用群論§ 9 参照。

を考える。平衡位置からの変動分

$$\vec{R}_a = \vec{R}_a^0 + \vec{u}_a \quad (2.2)$$

について、ポテンシャルを調和近似して、

$$\vec{R}_a = \vec{R}_a^0 + \vec{u}_a \quad (2.3)$$

とする（1次の項は \vec{R}_a^0 が平衡位置という前提から存在しない）。

$$\begin{aligned} \sum_{a,b} U(\vec{R}_a - \vec{R}_b) &:= \sum_{a,b,\alpha,\beta} \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U(\vec{R}_a^0 - \vec{R}_b^0)}{2} u_a^{(\alpha)} u_b^{(\beta)} \\ &=: \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} A_{ab}^{(\alpha\beta)} \cdot u_a^{(\alpha)} u_b^{(\beta)} \end{aligned} \quad (2.4)$$

と書いて（ポテンシャルの定数部分は落とす）、

$$H = \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} m_a \left(\dot{u}_a^{(\alpha)} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} A_{ab}^{(\alpha\beta)} \cdot u_a^{(\alpha)} u_b^{(\beta)} \quad (2.5)$$

となる。ラベルの付け替えを考えれば $A_{ab}^{(\alpha\beta)}$ は対称行列となる。このハミルトニアンから導かれる運動方程式は、

$$m_a \frac{d^2}{dt^2} u_a^{(\alpha)} = - \sum_{b,\beta} A_{ab}^{(\alpha\beta)} \cdot u_b^{(\beta)} \quad (2.6)$$

となる。

2.1.2 基準モードと対角化数理

連成振動においては、各個サイトが別々の振動をしているように見えるが、これを「全サイトに亘って同一振動数で運動するモード」の「他種の振動数に亘る重ね合わせ」として捉える事が出来る。「全てのサイトが同一振動数で変化する」という仮定を敷いて運動方程式に代入すれば、そのような振動が満たすべき条件が得られ、そこから「取りうる振動数」と共に「基準振動モード」が得られる事を示す。

全てのイオン座標が同一の周波数で運動する解を基準モードという。基準モードは、行列対角化の固有ベクトルに相当し、基準モード周波数は固有値に対応する。したがって、異なる幾つかの周波数を持つ複数の独立な基準モードが解として得られる。一般的の運動は、これら規準モードの重ね合わせとして表現する事が出来、その方が見通しのよい記述となる。

規準モードを求めるには、

$$u_a^{(\alpha)}(t) = U_a^{(\alpha)} \cdot \exp[-j\omega t] \quad (2.7)$$

として (2.6) に代入し、全てのサイトが同一の周波数で振動する状況で処理する：

$$m_a \omega^2 U_a^{(\alpha)} = \sum_{b,\beta} A_{ab}^{(\alpha\beta)} \cdot U_b^{(\beta)} \quad (2.8)$$

において、質量を

$$\begin{aligned} \sum_{b,\beta} \frac{A_{ab}^{(\alpha\beta)}}{\sqrt{m_a m_b}} \cdot \sqrt{m_a} \sqrt{m_b} U_b^{(\beta)} &= \omega^2 \cdot m_a U_a^{(\alpha)} \\ \therefore \sum_{b,\beta} \frac{A_{ab}^{(\alpha\beta)}}{\sqrt{m_a m_b}} \cdot \sqrt{m_b} U_b^{(\beta)} &= \omega^2 \cdot \sqrt{m_a} U_a^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (2.9)$$

と処理し、

$$D_{a,\alpha;b,\beta} = \frac{A_{ab}^{(\alpha\beta)}}{\sqrt{m_a m_b}} \quad (2.10)$$

とすれば、 $A_{ab}^{(\alpha\beta)}$ の対称性を保つよう新しい行列 D を導入できて、

$$\tilde{U}_{a,\alpha} := \sqrt{m_a} U_a^{(\alpha)} \quad (2.11)$$

を

$$(a, \alpha) = (1, 1), \dots, (1, 3); (2, 1), \dots, (2, 3); \dots, (M, 3)$$

の $3M$ 個の成分をもつベクトルと考えれば、

$$\sum_{b,\beta} D_{a,\alpha;b,\beta} \cdot \tilde{U}_{b,\beta} = \omega^2 \cdot \tilde{U}_{a,\alpha} \quad (2.12)$$

と書け、 $3M$ 次元の固有値問題の形に変形できる。したがって重複も含め、 $3M$ 個の固有値

$$\{\omega_s^2\}_{s=1}^{3M}$$

が得られ、呼応して $\tilde{U}_{a,\alpha}$ の棲む空間における $3M$ 本の固有ベクトル $\{e_{a,\alpha}^{(s)}\}_{s=1}^{3M}$ が得られる事になる。対角化の精神に基づいて、

$$\tilde{U}_{a,\alpha} = \sum_{s=1}^{3M} Q_s \cdot e_{a,\alpha}^{(s)} \quad (2.13)$$

と固有ベクトルで展開すると見通しがよくなり、このときの展開係数 $\{Q_s\}_{s=1}^{3M}$ を規準座標という。

2.1.3 モード分離

此処まで導入した変数変換を用いて、元のハミルトニアンを以下のように書き換える：

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} m_a \left(\dot{u}_a^{(\alpha)} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} A_{ab}^{(\alpha\beta)} \cdot u_a^{(\alpha)} u_b^{(\beta)} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} \left(\sqrt{m_a} \cdot \dot{u}_a^{(\alpha)} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} D_{a,\alpha;b,\beta} \sqrt{m_a} u_a^{(\alpha)} \sqrt{m_b} u_b^{(\beta)} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} (\tilde{U}_{a,\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} \tilde{U}_{a,\alpha} D_{a,\alpha;b,\beta} \tilde{U}_{b,\beta}
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

ここで、運動エネルギー項については、

$$\begin{aligned}
 \sum_{a,\alpha} (\tilde{U}_{a,\alpha})^2 &= \sum_{a,\alpha} \sum_{s=1}^{3M} \dot{Q}_s \cdot e_{a,\alpha}^{(s)} \sum_{s'=1}^{3M} \dot{Q}_{s'} \cdot e_{a,\alpha}^{(s')} \\
 &= \sum_{s,s'} \dot{Q}_s \dot{Q}_{s'} \sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} \cdot e_{a,\alpha}^{(s')}
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

となるが、実対称行列の固有ベクトルの直交性より、

$$\sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} e_{a,\alpha}^{(s')} = \delta_{s,s'} \tag{2.16}$$

が言えて、

$$\sum_{a,\alpha} (\tilde{U}_{a,\alpha})^2 = \sum_{s,s'} \dot{Q}_s \dot{Q}_{s'} \delta_{s,s'} = \sum_s \dot{Q}_s^2 \tag{2.17}$$

とできる。一方、ポテンシャル項は、

$$\begin{aligned}
 \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} \tilde{U}_{a,\alpha} D_{a,\alpha;b,\beta} \tilde{U}_{b,\beta} &= \sum_{s,s'} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} Q_s \cdot e_{a,\alpha}^{(s)} D_{a,\alpha;b,\beta} Q_{s'} \cdot e_{b,\beta}^{(s')} \\
 &= \sum_{s,s'} Q_s Q_{s'} \sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} \sum_{b,\beta} D_{a,\alpha;b,\beta} \cdot e_{b,\beta}^{(s')} \\
 &= \sum_{s,s'} Q_s Q_{s'} \sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} \omega_{s'}^2 e_{a,\alpha}^{(s')} \\
 &= \sum_{s,s'} Q_s Q_{s'} \omega_{s'}^2 \sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} e_{a,\alpha}^{(s')} \\
 &= \sum_{s,s'} Q_s Q_{s'} \omega_{s'}^2 \cdot \delta_{s,s'} \\
 &= \sum_s \omega_s^2 \cdot Q_s^2
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

となるから、結局、ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{1}{2} \sum_{a,\alpha} (\tilde{U}_{a,\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ab} \tilde{U}_{a,\alpha} D_{a,\alpha;b,\beta} \tilde{U}_{b,\beta} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_s \dot{Q}_s^2 + \frac{1}{2} \sum_s \omega_s^2 \cdot Q_s^2 \\
 &= \sum_s \left(\frac{1}{2} \dot{Q}_s^2 + \omega_s^2 \cdot Q_s^2 \right)
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

となる。基準座標の言葉ではモード毎に独立な単振動に分離出来た。

連成がディカップルされた軸について改めて確認しておく。基準座標と元の座標の変換関係は、

$$\tilde{U}_{a,\alpha} = \sum_s Q_s \cdot e_{a,\alpha}^{(s)}$$

と

$$\tilde{U}_{a,\alpha} = \sqrt{m_a} \cdot U_a^{(\alpha)} \sim \sqrt{m_a} \cdot u_a^{(\alpha)}$$

から辿ると、

$$u_a^{(\alpha)} = \frac{1}{\sqrt{m_a}} \sum_s \textcolor{red}{Q}_s \cdot \textcolor{blue}{e}_{a,\alpha}^{(s)} \tag{2.20}$$

という線形変換である。青字の「展開基底に関する直交性」

$$\sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s)} e_{a,\alpha}^{(s')} = \delta_{s,s'} \tag{2.21}$$

が効いて「赤字の展開係数のインデックスに関して対角化」がなされた事に注目せよ。
(2.20) に $e_{a,\alpha}^{(s')}$ を乗じて、上記の直交性を探るべく (a, α) に関する和を取ると

$$\begin{aligned}
 \sum_{a,\alpha} u_a^{(\alpha)} \cdot e_{a,\alpha}^{(s')} &= \frac{1}{\sqrt{m_a}} \sum_s Q_s \left(\sum_{a,\alpha} e_{a,\alpha}^{(s')} \cdot e_{a,\alpha}^{(s)} \right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{m_a}} \sum_s Q_s \delta_{ss'} = \frac{Q_{s'}}{\sqrt{m_a}}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

となるから、元の座標から基準座標への線形逆変換は

$$Q_s = \sqrt{m_a} \sum_{a,\alpha} u_a^{(\alpha)} \cdot e_{a,\alpha}^{(s)}$$

となる。

2.1.4 基準モードと対称性

基準モード ω_Γ に縮退を許し、その基準座標を $\vec{Q}_\gamma^{(\Gamma)}$ と書くと、ハミルトニアンは

$$H \sim \frac{\omega_{\Gamma_1}^2}{2} Q_{\Gamma_1}^2 + \frac{\omega_{\Gamma_2}^2}{2} \left(Q_{\Gamma_2^{(1)}}^2 + Q_{\Gamma_2^{(2)}}^2 \right) + \dots$$

と書ける事になる。あるモード

$$H \sim \sum_{\Gamma, \gamma} \frac{\omega_\Gamma^2}{2} Q_{\Gamma^{(\gamma)}}^2$$

に注目し、このモードの基準座標

$$\vec{Q}_{\Gamma^{(\gamma)}} = \sum_j c_j \vec{u}_j$$

を考える（基準座標と元の座標との線形変換）。ハミルトニアンと可換な対称操作に対して各座標が

$$\vec{u}'_j = \hat{R} \cdot \vec{u}_j$$

と変換されるとして、これでハミルトニアンが変わらないというわけだが、この座標変換で基準座標は

$$\vec{Q}_{\Gamma^{(\gamma)}} \rightarrow \vec{Q}'_{\Gamma'(\gamma')}$$

と一般には Γ のインデックスも変化して ω_Γ の異なる所に移されるのだろうが、変換で ω_Γ が異なる配下に移ってしまうとハミルトニアン不变が保たれるとは考えづらい。かつ、全ての対称操作 $\{\hat{R}\}$ に対してハミルトニアンを不变とするということは、基準座標は対称操作による座標変換に対して「同じ ω_Γ 配下」で互いに移り変わって

$$\vec{Q}_{\Gamma^{(\gamma)}} \rightarrow \vec{Q}'_{\Gamma'(\gamma')}$$

と「大文字の Γ の方は移らず」、「自分たちの仲間で外に逸脱せずに互いに変換し合う」というブロック対角化された状況にある事がわかる。これは各基準座標が「対称操作に対する既約表現基底」である事を意味する。

2.2 周期系に対するモード分離

2.2.1 フーリエ展開によるモード分離

固体周期系の場合、前節で述べた単位胞内の事情の他、単位胞の周期配列に亘る振動が存在する。これも以下に見るように、モード分離できる。サイト i のイオン種 a に関する

位置を $\{\vec{R}_{i,a}\}$ と書き、サイト間の相互作用

$$U = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{i,j} U (\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b}) = \frac{1}{2} \sum_{a,b} I$$

を考える。相互作用部分を

$$\begin{aligned} U (\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b}) &= U (\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0 + \vec{u}_{i,a} - \vec{u}_{j,b}) \\ &= U (\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0) + \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U (\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0)}{2} \cdot u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \end{aligned}$$

と調和展開する。定数項は除いて、

$$\begin{aligned} I &= \sum_i \sum_j U (\vec{R}_{i,a} - \vec{R}_{j,b}) \\ &:= \sum_i \sum_j \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U (\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0)}{2} u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \\ &= \sum_i \sum_j A_{ij,ab}^{\alpha\beta} \cdot u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \\ A_{ij,ab}^{\alpha\beta} &= \frac{\partial_\alpha \partial_\beta U (\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0)}{2} \end{aligned}$$

として、ここで、

$$\vec{u}_{i,a} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} \vec{u}_{\vec{q},a} \exp [j \cdot \vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0]$$

とフーリエ級数展開する。この際、変位 \vec{u}_i は実数なので、

$$\vec{u}_{\vec{q},a}^* = \vec{u}_{-\vec{q},a}$$

である。フーリエ表示を用いると、

$$\begin{aligned} I &= \sum_i \sum_j A_{ij,ab}^{\alpha\beta} \cdot u_{i,a}^\alpha u_{j,b}^\beta \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} \sum_{q,q'} \cdot u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \exp [j \cdot (\vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0 + \vec{q}' \cdot \vec{R}_{j,b}^0)] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A^{\alpha\beta} (\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0) \sum_{q,q'} \cdot u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \exp [j \cdot (\vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0 + \vec{q}' \cdot \vec{R}_{j,b}^0)] \end{aligned}$$

となる。ここで $A^{\alpha\beta} \left(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0 \right)$ は $\left(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0 \right)$ の関数なので、

$$A^{\alpha\beta} \left(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0 \right) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} \exp \left[j \cdot \vec{p} \cdot \left(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0 \right) \right]$$

とフーリエ展開する。規格化因子が $1/N$ なのは、 i, j ペアは総数が N^2 なので、そのルートをとって N が規格化因子となる。さて、そうすると、

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A^{\alpha\beta} \left(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0 \right) \sum_{q,q'} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \exp \left[j \cdot \left(\vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0 + \vec{q}' \cdot \vec{R}_{j,b}^0 \right) \right] \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{p}} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} \exp \left[j \cdot \vec{p} \cdot \left(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0 \right) \right] \sum_{q,q'} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \exp \left[j \cdot \left(\vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0 + \vec{q}' \cdot \vec{R}_{j,b}^0 \right) \right] \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{p,q,q'} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \exp \left[j \cdot \left(\vec{q} \cdot \vec{R}_{i,a}^0 + \vec{q}' \cdot \vec{R}_{j,b}^0 + \vec{p} \cdot \left(\vec{R}_{i,a}^0 - \vec{R}_{j,b}^0 \right) \right) \right] \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{p,q,q'} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \sum_{i=1}^N \exp \left[j (\vec{q} - \vec{p}) \cdot \vec{R}_{i,a}^0 \right] \sum_{j=1}^N \exp \left[j (\vec{q}' + \vec{p}) \cdot \vec{R}_{j,b}^0 \right] \end{aligned}$$

となるが、

$$\sum_{j=1}^N \exp \left[j (\vec{q}' + \vec{p}) \cdot \vec{R}_{j,b}^0 \right] = N \delta_{\vec{q}'+\vec{p}}$$

なので、

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{N^2} \sum_{p,q,q'} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \sum_{i=1}^N \exp \left[j (\vec{q} - \vec{p}) \cdot \vec{R}_{i,a}^0 \right] \sum_{j=1}^N \exp \left[j (\vec{q}' + \vec{p}) \cdot \vec{R}_{j,b}^0 \right] \\ &= \sum_{p,q,q'} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{q,a}^\alpha u_{q',b}^\beta \delta_{\vec{q}'+\vec{p}} \delta_{\vec{q}-\vec{p}} \\ &= \sum_{\vec{p}} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{\vec{p},a}^\alpha u_{-\vec{p},b}^\beta \end{aligned}$$

となる。以上から、ポテンシャル項は、

$$U = \frac{1}{2} \sum_{a,b} I = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{\vec{p}} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{a,\vec{p}}^\alpha u_{b,-\vec{p}}^{\beta*}$$

となつた。一方、運動エネルギーは、 \vec{R}_i, \vec{u}_i に呼応する運動量を大文字、小文字の p で表して、

$$T = \sum_{j,a} \frac{P_{j,a}^2}{2M_a} = \sum_{j,a} \frac{p_{j,a}^2}{2M_a} = \sum_a \frac{1}{2M_a} \sum_j p_{j,a}^2$$

も、

$$\vec{p}_{j,a} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} \vec{p}_{\vec{q},a} \exp \left[j \cdot \vec{q} \cdot \vec{R}_{j,a}^0 \right]$$

のフーリエ変換で、

$$\begin{aligned} \sum_j p_{j,a}^2 &= \frac{1}{N} \sum_j \sum_{\vec{p}} \sum_{\vec{q}} \vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{\vec{q},a} \exp \left[j \cdot (\vec{p} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_{j,a}^0 \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}} \sum_{\vec{q}} \vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{\vec{q},a} \cdot N \delta_{\vec{p} + \vec{q}} \\ &= \sum_{\vec{p}} \vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{-\vec{p},a} \end{aligned}$$

となるから、

$$T = \sum_a \frac{1}{2M_a} \sum_{\vec{p}} \vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{-\vec{p},a}$$

を得る。したがって、ハミルトニアンは、

$$H = T + U = \sum_a \frac{1}{2M_a} \sum_{\vec{p}} \vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{-\vec{p},a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{\vec{p}} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{a,\vec{p}}^\alpha u_{b,\vec{p}}^{\beta*} = \sum_{\vec{p}} H_{\vec{p}}$$

と p に関してモード分離できる。 p はサイト i に関する波数だったことを思い出せば、サイト間結合は、フーリエ表示に移ることで、各フーリエ成分に関する運動

$$H_{\vec{p}} = \sum_a \frac{\vec{p}_{\vec{p},a} \vec{p}_{-\vec{p},a}}{2M_a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} A_{\vec{p},ab}^{\alpha\beta} u_{a,\vec{p}}^\alpha u_{b,\vec{p}}^{\beta*}$$

が独立に起こっていると見なすことが出来る。このハミルトニアンは、(2.5) と同じ形なので、あとは前節で展開した処方にしたがって、群論的にモード分離していくべき。

基準座標でモード分離した際、元の座標の線形結合の選定によって、対角化を通じてモードが分離されたが、フーリエ変換も同様の線形結合であるから、周期系での「サイト間結合」をモード分離する「対角化」とみなすことが出来る。改めて肝を確認しておくと、

$$u_i = \sum_q \color{red}{u}_q \cdot \exp [iqR_i]$$

にて青字の展開基底に関する直交性

$$\sum_i \exp [iqR_i] \cdot \exp [iq'R_i] \sim \delta_{q,-q'}$$

から赤字の「基準座標」のインデックス q に関する対角化が叶ったというスジになっている。尚、inter-site が分離される数理機構を再確認しておけば、

$$\begin{aligned} A_i \cdot U_{ij} \cdot B_j &= [q, i] \cdot [p, (i-j)] \cdot [q', j] \\ &= [(q+p), i] \cdot [(q-p), i] \\ &= \delta(q+p) \delta(q-p) \end{aligned} \quad (2.23)$$

と直交性が現れるために、

$$A_i U_{ij} B_j \rightarrow A_p U_p B_{-p}$$

となった。

2.3 フォノンと素励起概念

複雑な連成振動も調和近似に範囲であれば、互いに独立な調和基準振動にモード分離出来る事が理解されたので、あとは夫々のモードの振動数と質量が同定されれば、個別調和振動子の和として理解・把握出来るという事になる。個別調和振動子の量子統計力学は本節に述べる通り取扱いが確立している。

2.3.1 調和振動子のエネルギー構造

1次元調和振動子のハミルトニアンは、

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

で、

$$[p, q] = -i\hbar$$

を満たすシュレーディング表記で、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \right] \psi(q) = E \cdot \psi(q)$$

の固有値問題を解く事で、そのエネルギー固有値の代数構造が得られる。普通の特殊関数を使って解くやり方は、例えば、林著§ 4.4 などに記載されている（どの特殊関数？）。ここでは後に多用される演算子構成によって解くやり方を述べる。まず、 $q = \lambda \cdot \xi$ として無次元化する。これは左辺の第1項、第2項が同じスケールになるように、

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{2}m\omega^2 \lambda^2$$

と λ を定めればよく、

$$\lambda^4 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{m\omega^2} = \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 , \quad \therefore \lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

を得て、このとき左辺の第1項、第2項とも、

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{2} m\omega^2 \lambda^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar} = \frac{\hbar\omega}{2}$$

となるから、固有値方程式は、

$$\frac{\hbar\omega}{2} \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right] \psi(\xi) = E \cdot \psi(\xi) \quad (2.24)$$

に変換される。元の p, q に関する交換関係は、

$$\begin{aligned} [p, q] &= p \cdot q - q \cdot p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} \cdot q - q \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq} \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[\frac{d}{d\xi} \cdot \xi - \xi \cdot \frac{d}{d\xi} \right] \stackrel{!}{=} -i\hbar \end{aligned}$$

となるから、

$$\left(\frac{d}{d\xi} \cdot \xi - \xi \cdot \frac{d}{d\xi} \right) = 1 \quad (2.25)$$

が ξ での交換関係となる。 (2.24) の演算子部分は、

$$\left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right] \sim \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right)$$

とまとめられる予測が付くので、実際やってみると、

$$\begin{aligned} &\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) \\ &= \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 + \left(\xi \frac{d}{d\xi} - \frac{d}{d\xi} \xi \right) \right] \psi(\xi) \end{aligned} \quad (2.26)$$

となるが、赤字の部分は (2.25) の交換関係で処理できて、

$$\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) = \left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 - 1 \right] \psi(\xi) \quad (2.27)$$

となる。したがって、

$$\left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right] \psi(\xi) = \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) + \psi(\xi)$$

となり、(2.24) の固有値方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{\hbar\omega}{2} \left[\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) + \psi(\xi) \right] &= E \cdot \psi(\xi) \\ \therefore \frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) &= \left[E - \frac{\hbar\omega}{2} \right] \psi(\xi) \end{aligned} \quad (2.28)$$

となる。

$$\tilde{E} := E - \frac{\hbar\omega}{2}$$

として、

$$\hbar\omega \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \psi(\xi) = \tilde{E} \cdot \psi(\xi)$$

ここで、

$$b^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right), \hat{b} := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right)$$

と演算子を定めると、

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) = \tilde{E} \cdot \psi(\xi) \quad (2.29)$$

と書き直すことが出来るが、この演算子での交換関係は、

$$\begin{aligned} [\hat{b}, \hat{b}^\dagger] &= \frac{1}{2} \left[\left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right), \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\left[\left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right), -\frac{d}{d\xi} \right] + \left[\left(+\frac{d}{d\xi} + \xi \right), \xi \right] \right] \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[+\frac{d}{d\xi}, -\frac{d}{d\xi} \right] + \left[\xi, -\frac{d}{d\xi} \right] + \left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] + [\xi, \xi] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[\xi, -\frac{d}{d\xi} \right] + \left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] \right\} = \frac{1}{2} \left\{ - \left[\xi, \frac{d}{d\xi} \right] + \left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] \right\} \end{aligned}$$

を経て、(2.25) の ξ に関する交換関係を用いると

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = \frac{1}{2} \left\{ - \left[\xi, \frac{d}{d\xi} \right] + \left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] \right\} = \frac{1}{2} \{-[-1] + 1\} = 1$$

となる。この交換関係から (2.29) の固有値の代数構造を得る事が出来る。

尚、 \hat{b}^\dagger 、 \hat{b} と、あたかも共軛演算子のように記号を定義したが、この \hat{b}^\dagger 、 \hat{b} と、元の p 、 q との関係を付けておくと、

$$\hat{b}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp \frac{d}{d\xi} + \xi \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp \frac{1}{\lambda^{-1}} \frac{d}{dq} + \lambda^{-1} q \right)$$

において、

$$q = \lambda \cdot \xi , \quad \lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} , \quad p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}$$

を代入して、

$$\begin{aligned} \hat{b}^\pm &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp \frac{1}{\lambda^{-1}} \frac{d}{dq} + \lambda^{-1} q \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp \lambda \frac{i}{\hbar} p + \lambda^{-1} q \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{i}{\hbar} p + \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mp i \sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} p + \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \left(\sqrt{m\omega} \cdot q \mp i \frac{1}{\sqrt{m\omega}} p \right) \end{aligned}$$

となり、確かに共軸演算子の関係にある事がわかる。

さて、固有値の代数構造であるが、固有値方程式 (2.29) の両辺に \hat{b}^\dagger, \hat{b} を乗じて、

$$\hbar\omega \cdot \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) = \tilde{E} \cdot \hat{b} \psi(\xi) \quad (2.30)$$

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) = \tilde{E} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \quad (2.31)$$

として、まず右辺に注目し「状態 $\hat{b}^\dagger \psi(\xi)$ 」や「状態 $\hat{b} \cdot \psi(\xi)$ 」に関して式をまとめていくという方針を立て、各方程式の左辺を、 $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1$ の交換関係で捌いていって、上記方針で式をまとめると洞察を得る事が出来る：例えば、(2.31) の「状態 $\hat{b}^\dagger \psi(\xi)$ 」に関する取扱いについては、

$$\begin{aligned} (LHS) &= \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) \\ &= \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \cdot [\hat{b} \hat{b}^\dagger - 1] \cdot \psi(\xi) \\ &= \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) - \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \end{aligned}$$

と捌けるから、

$$\begin{aligned} \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) - \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) &= \tilde{E} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \\ \therefore \tilde{E} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) + \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) &= \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \\ \therefore [\tilde{E} + \hbar\omega] \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) &= \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \\ \therefore \hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) &= [\tilde{E} + \hbar\omega] \cdot \hat{b}^\dagger \psi(\xi) \end{aligned}$$

となり、これと元の固有値方程式

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) = \tilde{E} \cdot \psi(\xi) \quad (2.32)$$

とを比較すると、「状態 $\hat{b}^\dagger \psi(\xi)$ は、状態 $\psi(\xi)$ よりもエネルギー固有値が $\hbar\omega$ だけ上がった状態」という事が分かる。同様にして、

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b}^\pm \psi(\xi) = [\tilde{E} \pm \hbar\omega] \cdot \hat{b}^\pm \psi(\xi)$$

という事が分かる。すなわち、 \hat{b}^\pm は $\psi(\xi)$ に作用して、エネルギー準位を 1 つ昇降させる演算子に対応する。

ハミルトニアンは 2 次形式なので、エネルギーは正值である（キチンと示す事も出来る（原典は？））。そうすると降下演算子で、エネルギー状態をどんどん下げていったとき、どこかに下限が存在するだろう。この状態を

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi_0(\xi) = \tilde{E}_0 \cdot \psi_0(\xi) \quad (2.33)$$

とする。この状態に形式的に更に降下演算子を作用させて、

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \hat{b} \cdot \psi_0(\xi) = [\tilde{E}_0 - \hbar\omega] \cdot \hat{b} \cdot \psi_0(\xi)$$

となるが、エネルギー下限の状態に更に降下を作用させたという事で、上式が数理として成り立つには、

$$\hat{b} \cdot \psi_0(\xi) = 0$$

となっていなければならぬ。この両辺に $\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger$ を乗じると、

$$\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi_0(\xi) = 0$$

を得るが、これと (2.33) を比較すると、最低エネルギー値について $\tilde{E}_0 = 0$ である事が導かれる。したがって、

$$\tilde{E} = n \cdot \hbar\omega$$

である。

$$\tilde{E} := E - \frac{\hbar\omega}{2}$$

に戻れば、

$$n \cdot \hbar\omega = E - \frac{\hbar\omega}{2}, \quad \therefore E = n \cdot \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{2}$$

となる。付加項の $\hbar\omega/2$ は、 $n = 0$ の基底状態でも存在する寄与で、零點振動に相当する。その起源を探ると、(2.28) から (2.26) に辿る事ができて、それは結局、

$$\left(\xi \frac{d}{d\xi} - \frac{d}{d\xi} \xi \right) = -1$$

から来ており、これは元を辿れば、不確定性原理 $[p, q] = -i\hbar$ であるから、零點振動は不確定性原理の帰結と言える。

固有値方程式を書き換えておくと、

$$\begin{aligned}\hbar\omega \cdot \hat{b}^\dagger \hat{b} \cdot \psi(\xi) &= \left(E - \frac{\hbar\omega}{2} \right) \cdot \psi(\xi) \\ \therefore \hbar\omega \cdot \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right] \cdot \psi(\xi) &= E \cdot \psi(\xi)\end{aligned}$$

であり、

$$\hat{H} = \hbar\omega \cdot \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right]$$

に相当する。また、

$$\hat{H} = \hbar\omega \cdot \left[\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right] \sim E = \hbar\omega \cdot \left[n + \frac{1}{2} \right]$$

より $\hat{n} = \hat{b}^\dagger \hat{b}$ に相当し、これを数演算子と呼ぶ。実際、交換関係 $[b, b^\dagger] = 1$ からの「 $bb^\dagger = 1 + b^\dagger b$ 」を使って消滅演算子を右に持ち込む方策を用いることで、

$$b^\dagger b \cdot (b^\dagger)^N \psi_0 = N \cdot (b^\dagger)^N \psi_0$$

を示す事が出来る。これは「 $(b^\dagger)^N \psi_0$ は振動子が N 個励起されたもの」と解釈されることに相当する。一方、キチンと示す事はしていないが、ボソンについては、件の交換関係から、

$$N_n^B = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

を導くことが出来る^{*2}。尚、この占有数の違いで、フェルミ分布、ボーズ分布が導かれる。

2.3.2 調和振動子の量子統計力学

統計力学のフォーマリズムでは、自由エネルギー F は

$$F = -k_B T \cdot \ln Z$$

と状態和

$$Z = \sum_n \exp[-\beta E_n]$$

で与えられる。調和振動子のエネルギー準位は量子化されて

$$E_n = \hbar\omega_j \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

^{*2} シップの§ 55-6 やフェッターワレッカ (1.28) 式など適宜参照せよ。

となるから、あるモード ω_j から状態和寄与は

$$\begin{aligned} Z_j &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \hbar \omega_j \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \exp \left[-\frac{\hbar \omega_j}{2 k_B T} \right] \times \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar \omega_j}{k_B T} n \right] \\ &= \exp \left[-\frac{\hbar \omega_j}{2 k_B T} \right] \times \frac{1}{1 - \exp \left[-\frac{\hbar \omega_j}{k_B T} \right]} \end{aligned} \quad (2.34)$$

と評価される。呼応する自由エネルギー寄与は

$$F_j = \frac{\hbar \omega_j}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp \left[-\frac{\hbar \omega_j}{k_B T} \right] \right)$$

となりモードに亘る和として調和近似での全自由エネルギーは

$$F = E_{el} + \sum_j \left[\frac{\hbar \omega_j}{2} + k_B T \ln \left(1 - \exp \left[-\frac{\hbar \omega_j}{k_B T} \right] \right) \right]$$

と与えられる。

2.3.3 物質の素励起概念

全ての励起は平衡位置から調和近似の範囲内で扱えば、モード分離の数理に従って、調和振動子の量子統計力学に落とし込める。結局、調和近似の範囲内での系の応答とは、系を「独立な調和振動子集団」と考えて、この調和振動子が、系に与えられたエネルギーを、「どう分配して微視的状態を変化させるか」と捉える事が出来る。その際、解くべき問題というのは、どのような分離モードが存在可能で、それらがもつ「質量と振動数」のリストの把握である。格子振動に適用したのがフォノンであるが、電磁波に適用すればフォトン、スピノンの連成振動に適用すればマグノンといったものになる。フォノンの扱いを通じてトレースした流れは、これら素励起を扱う上のプロトタイプである。

物質系では異なる自由度同士が結合した連成振動があり、例えば電磁波と格子振動のなす連成振動や、それらもモード分離の数理を用いて「互いに独立な素励起」に持ち込む事ができて、元となる連成自由度の組み合わせに呼応しらバリエーションで、ポーラロン、ポラリトン、エキシトン、プラズモン、ロトン、ホロン、スピノンといった多様な話が出てくる。

調和近似の範囲では、2次の調和項を生成消滅演算子で書くと、 $\hat{H} \sim \hat{b}^\dagger \hat{b}$ となった。この範囲内では、フォノンはハミルトニアンの固有状態なので、寿命無限大といえる。3次

以降の非調和項を生成消滅演算子で書くと、これは散乱項になり、散乱により寿命が有限になる。

2.4 ブリュアンゾーンとフォノン分散図

通常多くの教程では、ブリュアンゾーンは電子のバンドダイアグラムに関する教程で導入され、ブロッホの定理周りで「逆格子の不定性」が説明されて「第1ブリュアンゾーン」によるダイアグラム記載が説明される。この場合、ブロッホ関数などが絡まないフォノン分散図にも「結晶構造に関して電子の場合と同様に...」という一文だけで第1ブリュアンゾーンによる分散図記述が導入されると戸惑いを感じるものである。ブリュアンゾーンはブロッホ関数に付随するものではなく、「3次元斜交格子の『単位円』である」という認識を印象づける事が重要である。

2.4.1 波数のイメージ

1次元の場合を考えて格子定数を a として「基本格子を L 個分進んで1周期」という状況記述を考える。 $x = [0, La]$ の区間を $\theta = [0, 2\pi]$ の単位円1周に線形射影して記述するという思想で

$$q \cdot x = \frac{2\pi}{L \cdot a} x = \frac{2\pi/L}{a} x = \frac{\varphi}{a} x$$

なる線形射影として波数 q が導入されたのであった。因子 $1/a$ を省いて q と φ とを同一視するのが慣例であるが、この時、図 2.1 のように φ の意味を汲み取ることが肝要である。

2.4.2 逆格子の導入

単位円の定義域 $\theta = [-\pi, \pi]$ に対して、この定義域の境界(ゾーンバウンダリ/ZB)はどう決まっているかというと、これは

$$k^{(ZB)} = \pi = (2\pi)/2 = G/2$$

から決まっていると考え、「 $[0, G]$ の2等分面がゾーンバウンダリである」と考える事にする。

1次元での議論を3次元斜交座標系たる結晶格子系に拡張する際、「1次元での $G = 2\pi$ が意味する役割」を考える事で、同様に役割を持った3次元版の \vec{G} を設定し、その2等分面が「3次元斜交座標系に対する単位円」であると考える事が出来る。其の際の \vec{G} が逆格子ベクトルで、「単位円」が第1ブリュアンゾーンである。

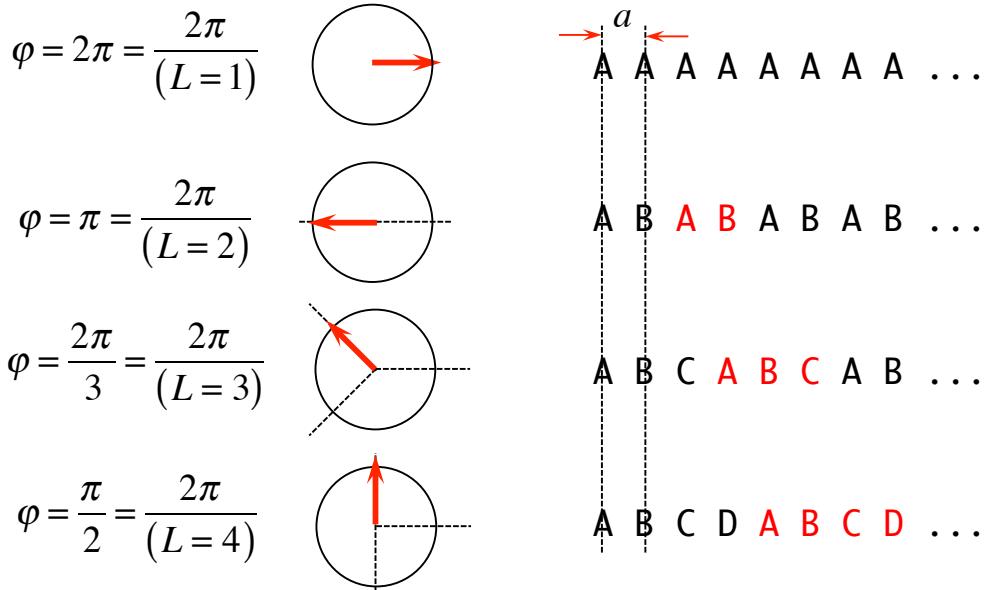


図 2.1 波数の持つ位相角の意味。「基本格子 L 個分進んで 1 周期」となるモードが $k \sim \varphi = 2\pi/L$ の波数に対応する。

1 次元の場合において $q = G = 2\pi/a$ とは、単位格子分の並進 $\Delta x = a$ に対し

$$\exp [iG\Delta x] = \exp \left[i\frac{2\pi}{a} \cdot a \right] = \exp [i \cdot 2\pi] := \exp [i \cdot 2\pi N] \quad (2.35)$$

として位相変化ゼロを与える波数の事であった。そうすると 3 次元斜交座標系において、単位格子分の並進 \vec{R} に対して

$$\exp [i\vec{G} \cdot \vec{R}] = \exp [i \cdot 2\pi N] \quad (2.36)$$

を与えるような \vec{G} が「1 次元における G の対応物」ということになり、此れを逆格子と呼ぶ。

1 次元の場合、 $\{G\} = 2\pi N$ は格子点を組むので、3 次元斜交座標系についても \vec{G} が

$$\vec{G} \in \left\{ \sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{b}_{\alpha} \right\}_{\{m_{\alpha}\} \in \mathcal{N}}$$

という格子構造をとっていると仮定して、基本ベクトル $\{\vec{b}_{\alpha}\}$ が (2.36) を満たすために、どの様な条件を持つべきか考えてみる。 $\vec{G} \cdot \vec{R}$ を評価すると、

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = \sum_{\alpha, \beta} m_{\alpha} \vec{b}_{\alpha} n_{\beta} \vec{a}_{\beta} = \sum_{\alpha, \beta} m_{\alpha} n_{\beta} (\vec{b}_{\alpha} \cdot \vec{a}_{\beta})$$

となるが、

$$\vec{b}_l \cdot \vec{a}_j = 2\pi \cdot \delta_{lj} \quad (2.37)$$

となるような $\{\vec{b}_l\}$ を選べば、

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = \sum_{\alpha, \beta} m_\alpha n_\beta (\vec{b}_\alpha \cdot \vec{a}_\beta) = \sum_{\alpha, \beta} m_\alpha n_\beta (2\pi \delta_{\alpha\beta}) = 2\pi \sum_\alpha m_\alpha n_\alpha$$

となり、確かに $\exp [i\vec{G} \cdot \vec{R}] = \exp [i \cdot 2\pi M]$ とする事が出来る。(2.37) を満たすような $\{\vec{b}_l\}$ は外積の性質を思い出せば以下のように構成出来る：「 \vec{b}_1 は \vec{a}_2, \vec{a}_3 に直交するように作りたいので、 $\vec{b}_1 = A(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ と置く事が出来て、これと \vec{a}_1 との内積をとったときに 2π となるように定数 A を選べばよいのだから、

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 &= A \cdot \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \stackrel{!}{=} 2\pi \\ \therefore A &= \frac{2\pi}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \end{aligned}$$

となって、

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.38)$$

となる。他も全てまとめて、

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{\Omega} \varepsilon_{ijk} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)$$

と書ける^{*3}。したがって、3次元斜交座標系での \vec{G} は上記の $\{\vec{b}_\alpha\}$ がなす格子点となることがわかる。これを逆格子と呼ぶ。

幾つかの典型的なブラベー格子に対して、その逆格子を実際に導いておくことは教育的である。例えば、1辺が a の慣用立方単位格子の面心立方ブラベー格子の逆格子は、1辺が $\frac{4\pi}{a}$ の慣用立方単位格子の体心立方格子である。

1次元の場合の位相表現に用いる単位円に相当する「3次元斜交座標系での相当物」は、したがって、原点を囲んで各 α 成分について

$$\left[-\frac{\vec{G}}{2}, \frac{\vec{G}}{2} \right] = \left[-\frac{\vec{b}_\alpha}{2}, \frac{\vec{b}_\alpha}{2} \right]$$

の2等分面で囲まれる領域が此れに相当する。そのような領域を「第1ブリュアンゾーン」と呼ぶ。

^{*3} Ω は単位胞の体積。

2.4.3 フォノン分散図

固体系での格子振動は「1/単位胞の並進に関するモード分離（フーリエ変換による）」、「2/錯体内の基準モードによるモード分離」の2つにより「互いに独立な調和振動子」に分離することが出来た。夫々のインデックスを \vec{q}, λ とすれば、格子振動の特性は $\{(\omega_{\lambda, \vec{q}})\}$ のリストとして抑えられる事になる。これをひと目で分かるように示したのがフォノンの分散図ということになる。

\vec{q} は「単位円」だけを表示すればよく、したがって第1ブリュアンゾーンを横軸にとり、各 $\vec{q} = \vec{Q}$ 点に対して異なる $\{\omega_{\lambda, \vec{Q}}\}$ をプロットし、横軸方向に繋げていったのがフォノン分散図である。この図から所与の系内にどのような振動子が存在するのかを知ることが出来るというのが分散図を導入する際の初歩となる。

第3章

対称性操作と電子スペクトル

3.1 固体のエネルギー準位

ハミルトニアンと可換な

$$[\hat{H}, \hat{L}] = 0$$

なる対象操作 L に対して、

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n$$

のとき

$$\hat{H}(\hat{L}\phi_n) = E_n(\hat{L}\phi_n)$$

であった (\rightarrow §1.1)。

逆に今、

$$\hat{L} \cdot \psi_\Gamma = \lambda_\Gamma \psi_\Gamma$$

と対称操作 L に対して Γ でラベル付けされる既約表現 Γ とその基底があったとして、これは \hat{H} と可換だから

$$\hat{L}[\hat{H}\psi_\Gamma] = \lambda_\Gamma [\hat{H}\psi_\Gamma]$$

となる。つまり「 ψ_Γ と $\hat{H}\psi_\Gamma$ は同じ既約表現 Γ の部分空間内にある」と言える。此の事から「異なる Γ に属する既約表現は(一般に偶然縮退を除いては)異なるエネルギー準位に属する」という事、すなわち、

$$\hat{H}\psi_\Gamma = E_{\dots, \Gamma, \dots} \cdot \psi_\Gamma$$

とラベルされる事になる^{*1}。

^{*1} 犬井著「応用群論」§ 11.1 では、こうやって逆の使い方をして話を説き起こしている。

この論理から、「固体（=錯体が周期的に並んだもの）」のエネルギー固有値構造は、「単位胞の並進対称性に付随する並進操作の既約表現ラベル； \vec{k} 」と「単位胞内の錯体の空間対称操作に付随する既約表現ラベル； λ 」とで

$$\hat{H} \cdot \psi_{\vec{k}, \lambda} = E_{\vec{k}, \lambda} \cdot \psi_{\vec{k}, \lambda}$$

とラベル付けされる事になる。錯体の空間対称操作に対しては基準振動が既約表現基底に相当していたから、インデックス λ は基準モードのラベルで分類されることになる。一方、並進対称操作に対しては、上記で \vec{k} と書いているが「波動関数の位相に関わる因子」が此れに相当することを以下に示す。

3.2 並進対称性の取扱い

3.2.1 ブロッホの定理

並進対称操作

$$\hat{T}_{\vec{R}} \cdot \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R})$$

に対して、 $\hat{T}_{\vec{R}} \cdot \psi(\vec{r}) \propto \psi(\vec{r})$ となるような固有関数を知りたい。このとき、

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp[i\vec{k}\vec{r}] \cdot u(\vec{r}) \quad , \quad u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r}) \quad (3.1)$$

を持つ関数は $\hat{T}_{\vec{R}}$ の固有関数となる（ブロッホの定理/Bloch's theorem）。以下此を示す：実際 (3.1) に $\hat{T}_{\vec{R}}$ を作用させてみると、 $u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r})$ の性質があれば、

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\vec{R}} \cdot [\exp[i\vec{k}\vec{r}] \cdot u(\vec{r})] &= \exp[j\vec{k}(\vec{r} + \vec{R})] \cdot u(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= \exp[j\vec{k}\vec{R}] \cdot \exp[i\vec{k}\vec{r}] \cdot u(\vec{r}) \end{aligned}$$

となり、 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp[i\vec{k}\vec{r}] \cdot u(\vec{r})$ が、 $\hat{T}_{\vec{R}} \cdot \psi(\vec{r}) \propto \psi(\vec{r})$ を満たしていることが分かる。改めて (3.1) の形の関数（ブロッホ関数）に対して、

$$T_{\vec{R}} \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{R}] \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.2)$$

となり固有値構造のインデックスが \vec{k} となる事が導かれる。

ブロッホ関数 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ の意味するところとは、「結晶格子の並進分 \vec{R} だけ進んだとき、位相が $\exp[i\vec{k} \cdot \vec{R}]$ だけ変化するような関数」という事である。

3.2.2 バンドダイアグラム

現実固体は「ユニットセルの周期的繰り返し」として記述出来る。この場合、準位を規定する対称性分類としては、「ユニットセル内の錯体対称性」と「並進に関する対称性」の2つが関与する。フォノンの場合には、此等に関するモード分離を考えるスジに進んだが、電子の場合には「ハミルトニアンと交換する対象操作でエネルギー準位が規定される」というスジを探る。

並進対称性に関する部分は \vec{k} で状態が規定されるということ、そして其の \vec{k} は、各準位状態に対する位相因子として働くことがわかる。従って \vec{k} による状態規定では「単位円」たる第一ブリュアンゾーンのみを用いればよいという事が自然に帰結される。

更に此れに錯体内対称性による準位分類が付随するが、それは §2.1.4 に導入した錯体の基準座標が此の対称性の既約表現となる。そのラベリングを λ とすれば、したがって、固体周期系の状態ラベルは (λ, \vec{k}) となる。そこで「一目で見られる固体系のプロファイリング」は $\varepsilon(\lambda, \vec{k})$ のリスト可視化」という事になり、これがバンドダイアグラムに相当する。

3.3 逆空間に関する各種事項

3.3.1 逆格子に関する不定性

$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ に対して逆格子分だけズレた $\psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$ に関する $T_{\vec{R}}$ の固有値問題

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \lambda_{\vec{k}+\vec{G}} \cdot \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) \quad (3.3)$$

を考える。今、 $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) = 1$ を思い出せば、

$$\lambda_{\vec{k}+\vec{G}} = \exp[j \cdot (\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{R}] = \exp[j \cdot \vec{k} \cdot \vec{R}] = \lambda_{\vec{k}} \quad (3.4)$$

なので、固有値は逆空間内の逆格子分の並進 \vec{G} に対して縮退構造を持つ事を知る。この意味でも第1ブリュアンゾーンだけを使ってスペクトルが規定される事が確認できる*2。

*2 標準的な教科書では此方の数理を経由して第1ブリュアンゾーンを導入する形式をとる。

3.3.2 逆格子ベクトルを用いたフーリエ展開

フーリエ展開において関数 $f(x)$ を $\exp(ikx)$ にて展開する肝と言うのは $f(x+L)$ に呼応する $\exp(ik(x+L)) = \exp(ikx) \cdot \exp(ikL)$ の余剰因子が

$$\exp(ikL) = \exp\left[i\left(\frac{2\pi N}{L}\right)L\right] = 1$$

となるように展開基底 $\exp(ikx)$ が設計されていたという所にある。今、並進ベクトル \vec{R} で規定される3次元斜行格子において、その逆格子 \vec{G} は $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) = 1$ であったから、同様の肝が成立し $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$ を基底としたフーリエ展開が成立する。

改めて書けば、基本格子ベクトル $\{\vec{a}_j\}$ で規定される斜行格子

$$\vec{R}(n_1, n_2, n_3) = \sum_j n_j \cdot \vec{a}_j \quad (3.5)$$

に関する並進対称性

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r}) \quad (3.6)$$

を持った関数は、

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} F_{\vec{G}} \cdot \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$$

とフーリエ展開される。

例えば、固体周期系での電荷密度は結晶単位胞の周期性を持つので、

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r})$$

であって、その逆格子ベクトルで

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$$

とフーリエ展開される。尚、波動関数は、1波長が結晶周期複数に亘る事があるので此には該当しない。敢えて書けば、あくまでも

$$|\psi(\vec{r} + \vec{R})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$$

であって

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \exp(i\varphi) \cdot \psi(\vec{r})$$

となり位相因子分の不定性を残している。ブロッホの定理(3.2)は実際、此のような形になっている。

3.3.3 ユニットセルとシミュレーションセル/実空間との呼応

ブロッホ関数を規定する \vec{k} は第 1 ブリュアンゾーン内の連続なベクトル値をとるが、因子 $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ より $|\vec{k}|$ の逆数がその波長に相当する事に留意しておく。第 1 ブリュアンゾーン内で原点に近い \vec{k} を持つブロッホ関数は長波長を持つモードに相当する。 \vec{k} は連続値なので原則幾らでも原点に近い \vec{k} が許されるが、これは実空間の言葉では、無限に長い波長を持ったモードに相当する。有限の計算資源を用いて電子状態計算を行おうとすると、そのような長波長モードは全て取り込むことはできず、どこかで「これ以上の長波長モードはトランケートする」という切り捨てをせざる得ない。

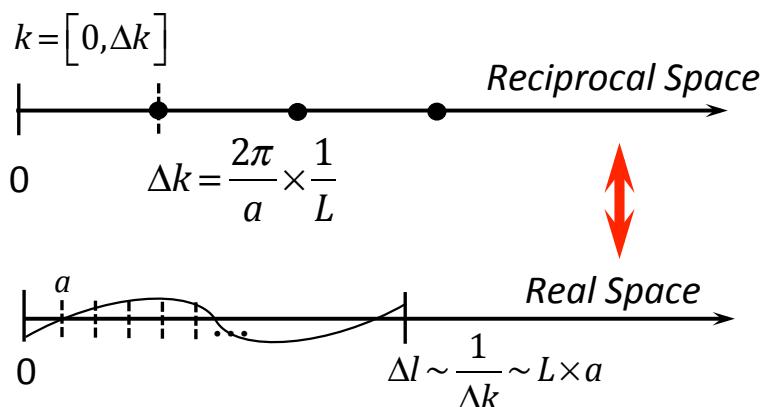


図 3.1 実空間と逆空間との対応。逆空間で「短い」ほど実空間では「長い」という感覚を持つ事が肝要である。

一方、密度汎関数法などの実務では「第 1 ブリュアンゾーンに亘る積分をどう数値評価するか」という文脈から「ブリュアンゾーン中の逆空間メッシュ」が導入される。図 3.1 に示した通り、ブリュアンゾーンを L 分割したメッシュの分解能で記述しきれない $k = [0, \Delta k]$ の波数は、単位格子 a の L 倍以上の長波長に相当する。つまり、こうした長波長成分の寄与をトランケートするという近似に相当している。次節により明確に述べるが「逆空間で L 分割したメッシュを探すこと」は「実空間において L 倍のシミュレーション胞をとった人為的な周期境界条件を課した事」に相当する^{*3}。

^{*3} 「『ブリュアンゾーンを $L \times L \times L$ に切ったグリッドを採用したシミュレーション』とは、『実空間で単位胞の $L \times L \times L$ 倍のシミュレーション胞をとったシミュレーションという意味を持つ』という文言を説明すると、少なからず混乱したり、「プライド」からか「いや当方の密度汎関数法分野では、実空間という概念は使わない..」と抗弁する研究者を複数人か目にしてきたが、ブロッホの定理周りは実務に習熟した後、今一度キチンと其の物理的意味を噛み締め直す事が肝要である。

3.3.4 捻じり境界条件

初学者の混乱で注意しなければならないのは、「単位胞に亘る位相獲得」と「シミュレーション胞に亘る位相獲得」の違いである。単位胞に亘る位相獲得は、所謂、ブロッホの定理で、

$$\psi_k(r + a) = \exp[ika] \cdot \psi_k(r)$$

の事であるが、一方、シミュレーション胞に亘る位相獲得とは「 k でラベルされるブロッホ関数」に対しては、

$$\psi_k(r + L \cdot a) = \exp[ik(L \times a)] \cdot \psi_k(r)$$

となる。これは単に事実を述べただけで、ここに課すべき条件など本来はないという事を認識する事が肝要である。まず「有限資源で記述したい」という動機から $\psi_k(r + L \cdot a)$ と $\psi_k(r)$ の位相関係に關係を課す：

$$\exp[ik(L \times a)] \stackrel{!}{=} \exp[i \cdot \varphi_T] \quad (3.7)$$

等号の上の「！」マークは「人為的に勝手に設定を持ち込んだ」という意味である。 φ_T は「シミュレーション胞だけ進んだ時に獲得する位相角について人間が勝手に設定した設定値」であり、一番わかり易い設定として、この位相角を

$$\varphi_T = 0$$

と設定するのが「ボルン・フォンカルマンの周期境界条件」である。すなわち、ボルン・フォンカルマン条件とは「シミュレーション胞だけ進んだ時に獲得する位相を 0」と設定したことと相当する。これを設定するのは、単に一つのチョイスとして最も安易だからというだけである。ボルン・フォンカルマンの時には、そうすると、(3.7) から

$$k(L \times a) = 0 + 2\pi M$$

$$\therefore k = \frac{2\pi}{a} \times \frac{1}{L} \times M \quad (3.8)$$

が出て來るので、「 k でラベルされるブロッホ関数」は「ブリアンゾーンを L 分割したサイの目で離散化された 1 点上」に呼応する事となる。一方、ボルン・フォンカルマン周期境界条件をやめて、より一般に、

$$\varphi_T = \phi_S + 2\pi M$$

(ϕ_S は非ゼロ) と採っても何ら悪いことはない。これは「シミュレーション胞だけ進んだ時に獲得する位相を非ゼロの ϕ_S 」とした事に相当する。此の時には、(3.8) に換えて、

$$\begin{aligned} k &= \frac{\phi_S + 2\pi M}{a} \times \frac{1}{L} = \frac{\phi_S}{aL} + \frac{2\pi}{a} \times \frac{1}{L} \times M \\ &= k_S + \frac{2\pi}{a} \times \frac{1}{L} \times M \end{aligned} \quad (3.9)$$

となるから、「ボルン・フォンカルマンの時の k メッシュを原点で ϕ_S だけシフトさせたメッシュ上の 1 点が「 k でラベルされるブロックホ関数」に呼応するということになる。尚、いずれの場合も、「単位胞の L 倍をシミュレーション胞とした」という前提は共通である。

3.3.5 捻り平均化

伝導性とは「波動関数の位相記憶が長距離に及ぶ事」である。波動関数の位相に変動を与えて、その剛性を測る時、絶縁体では位相が短距離で断絶して長距離に伝わらないため剛性がないが、金属系の場合には有限の剛性が期待される。こうした位相剛性と系の伝導性を結びつけるフォーマリズムが実際に可能である。^{*4} 金属系では、したがって、長波長モードのトランケートは「より注意を要する近似」となる。そのためブリュアンゾーンにおける $k = [0, \Delta k]$ の取りこぼしをリカバーするために、(3.9) のメッシュシフト k_S をランダムに選定し計算を繰り返して平均化する事で長波長トランケート誤差を軽減する。これを捻り平均化と呼ぶ。

この事は別の観点から以下のように理解できる。絶縁体と比べて金属の場合、フェルミ面の複雑な形状が物性に与える影響があるため、粗い k メッシュでは、こうした複雑な形状を記述し尽くす事ができない。そこで、少しずつ原点シフトした幾つかのメッシュで記述して平均化を行えば、逆空間上の複雑な形状も拾い取れるという着想が出てくる。この文脈では別の素朴な着想としてはブリュアンゾーンのダブルメッシュといった方策などが知られている。

捻り平均化を更に別の観点から理解すれば、「人為的に設定した周期境界条件の壁を感じる事」を帳消しにするという役割と理解出来る：実務手続き上、計算結果は捻り位相角 φ_S に依存するだろうが、このような依存性は「元来あってはならない人為的依存性」で、元来無限大のサイズを「有限サイズでの繰り返し」でモックしたことによる「有限サイズ誤差」である。そこで此等を平均化することでバイアスを除去し、より真値に近い値を算

^{*4} コーンの「ニアサイティッドネス」と呼ばれる。よりキチンとした定式化は King-Smith and Vanderbilt による仕事を皮切りに「ベリー位相による分極理論」という体系で導かれるが、変位電流に関する関係式 $j \sim dP/dt$ と分極 $P = e(x)$ を基に j に関する伝導率と位置演算子評価 $\langle x \rangle$ を結びつけた議論がなされる。

定するという事になる。

第4章

場のスピン

4.1 回転対称性を持つ系の固有状態構造

系の対称操作にかかる既約表現インデックスが J であるならば、§X に述べたように、ハミルトニアンの固有値は $E_{\dots, J, \dots}$ となり、 J で分類できる固有状態は縮退する。以下の節では、 J は奇数、もしくは、半奇整数である事を示すが、特に J が整数の場合、 $(2J+1) = 1, 3, 5, 7, \dots$ となるが、夫々、 s, p, d, f, \dots の縮重重度に対応している。

4.1.1 場の微小回転

位置の変換 $\vec{r}' = \hat{R}\vec{r}$ に対して、場の変換 $\psi' = \hat{R}\psi$ は (1.11) 式にしたがって、

$$[\hat{R}\psi](\vec{r}') = \psi(\vec{r})$$

と定義されるのが自然であった。 \vec{r}' を \vec{r} と書くならば、

$$[\hat{R}\psi](\vec{r}) = \psi(\hat{R}^{-1}\vec{r}) \quad (4.1)$$

である。今、「 z 軸周りの微小角 ε だけの回転」について、座標 (x, y) は

$$R(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \cos \varepsilon & -\sin \varepsilon \\ +\sin \varepsilon & \cos \varepsilon \end{pmatrix}$$

の回転行列で変換を受ける(例えば応用群論、(2.19) 式)。

$$R^{-1}(\varepsilon) = R(-\varepsilon) = \begin{pmatrix} \cos \varepsilon & +\sin \varepsilon \\ -\sin \varepsilon & \cos \varepsilon \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 & \varepsilon \\ -\varepsilon & 1 \end{pmatrix}$$

であるから、(4.1) の引数に入るのは

$$R^{-1}(\varepsilon)\vec{r} \approx \begin{pmatrix} 1 & \varepsilon \\ -\varepsilon & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + \varepsilon y \\ y - \varepsilon x \end{pmatrix}$$

となり、したがって、

$$\hat{R}_z(\varepsilon) \cdot \psi(x, y, z) = \psi(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x, z)$$

となる。これは

$$\begin{aligned}\psi(x + \varepsilon y, y - \varepsilon x, z) &= \psi(x, y, z) + \varepsilon y \cdot \frac{\partial}{\partial x} \psi - \varepsilon x \cdot \frac{\partial}{\partial y} \psi \\ &= \left[1 + \varepsilon \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \psi(x, y, z)\end{aligned}$$

と書ける。これを、角運動量演算子

$$\begin{aligned}\vec{l} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ \rightarrow \hat{l} &= \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \hat{\vec{r}} \times \left(-\frac{i}{\hbar} \vec{\nabla} \right) = -\frac{i}{\hbar} (\vec{r} \times \vec{\nabla})\end{aligned}$$

$$\hat{l}_z = (-i) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

で書くという方針で、

$$\begin{aligned}\hat{R}_z(\varepsilon) \cdot \psi(x, y, z) &= \left[1 - \varepsilon \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \psi(x, y, z) \\ &= \left[1 - \varepsilon \cdot i \cdot (-i) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \psi(x, y, z) \\ &= \left[1 - i\varepsilon \hat{l}_z \right] \psi(x, y, z)\end{aligned}$$

と変形すると、

$$\hat{R}_z(\varepsilon) \cdot \psi(x, y, z) = \left[1 - i\varepsilon \hat{l}_z \right] \psi(x, y, z)$$

$$i.e. \hat{R}_z(\varepsilon) = \hat{1} - i\varepsilon \hat{l}_z \quad (4.2)$$

と「場の微小回転に対する演算子表現」を得ることが出来る。

4.1.2 場の回転に関する演算子

微小回転角を

$$\varepsilon = \theta/n$$

として、有限角に対しては、

$$\hat{R}_z(\theta) = \lim_{n \rightarrow \infty} [\hat{R}_z(\varepsilon)]^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\hat{1} - i \frac{\theta}{n} \hat{l}_z \right]^n = \exp \left[-i\theta \hat{l}_z \right]$$

と指数関数にまとめる事ができる。方向余弦 $\vec{e} = (\lambda, \mu, \nu)$ で指定される一般の方位軸周りの回転については、

$$\hat{R}_{(\lambda, \mu, \nu)}(\theta) = \exp \left[-i\theta \left(\lambda \cdot \hat{l}_x + \mu \cdot \hat{l}_y + \nu \cdot \hat{l}_z \right) \right]$$

となる。因みに、オイラー角で指定する場合には、

$$\hat{R}_{[\alpha, \beta, \gamma]}(\theta) = \exp \left[-i\alpha \cdot \hat{l}_z \right] \exp \left[-i\beta \cdot \hat{l}_y \right] \exp \left[-i\gamma \cdot \hat{l}_z \right]$$

となる。

一般方位周りの微小回転に対する演算子は、「微小回転→有限角回転」を逆に辿れば、

$$\hat{R}_{(\lambda, \mu, \nu)}(\varepsilon) = \left[1 - i\varepsilon \left(\lambda \cdot \hat{l}_x + \mu \cdot \hat{l}_y + \nu \cdot \hat{l}_z \right) \right]$$

と書ける。これは

$$\left(\lambda \cdot \hat{l}_x + \mu \cdot \hat{l}_y + \nu \cdot \hat{l}_z \right) = \vec{e} \cdot \hat{l}$$

より、角運動量ベクトル $\hat{l} = \begin{pmatrix} \hat{l}_x \\ \hat{l}_y \\ \hat{l}_z \end{pmatrix}$ を使って、

$$\hat{R}_{\vec{e}=(\lambda, \mu, \nu)}(\varepsilon) = \left[\hat{1} - i\varepsilon \cdot \vec{e} \cdot \hat{l} \right] \quad (4.3)$$

と書ける。

4.1.3 既約表現基底による表現行列

(4.3) 式の「場に対する回転演算子」についての表現行列は、

$$\begin{aligned} \langle \psi_M(\vec{x}) | \hat{R}_{\vec{e}}(\varepsilon) | \psi_{M'}(\vec{x}) \rangle &= \langle \psi_M(\vec{x}) | \hat{1} - i\varepsilon \cdot \vec{e} \cdot \hat{l} | \psi_{M'}(\vec{x}) \rangle \\ &= \langle \psi_M | \psi_{M'} \rangle - i\varepsilon \cdot \vec{e} \cdot \langle \psi_M | \hat{l} | \psi_{M'} \rangle \\ &= \hat{1}_{MM'} - i\varepsilon \cdot \vec{e} \cdot \hat{J}_{MM'} \end{aligned} \quad (4.4)$$

となり、角運動量の表現行列

$$\hat{J}_{MM'} = \langle \psi_M | \hat{l} | \psi_{M'} \rangle$$

が定義される。この \hat{J} の事を「場のスピン」と呼ぶ。 $\{\hat{l}_\alpha\}$ について明示的にリーデ数の交換関係が成り立つから、 $\langle \psi_M | \{\hat{l}_\alpha\} | \psi_{M'} \rangle$ で挟むことで、 $\{\hat{J}_{MM'}\}$ についても件の交換関係

$$[[J_x]_{MM'}, [J_y]_{MM'}] = i \cdot [J_z]_{MM'} \quad (4.5)$$

を満たすことが一般的に示される。明示的な表式に依らず、「 z 軸周りの微小回転を行った後、 x 軸周りの微小回転を行う事」と「 x 軸周りを先に行って、 z 軸周りに行う事」との非可換性を幾何的に考察することでも上記の交換関係を導くことが出来る^{*1}。

(4.5) の交換関係から数理を展開すると、「甲/「 $[J_z]_{MM'}$ の最大固有値 J は整数、もしくは半奇整数であること」、「乙/取りうる固有状態の数(次元数 N_M) は $(2J+1)$ である」という事が示される。「1 成分の場(スカラ場)は $J=0$ (スピン 0 の場)」、「3 成分の場(普通のベクトル)は $J=1$ (スピン 1)」、「5 成分の場が d 軌道」、「7 成分の場が f 軌道」、...に相当する。 $(2J+1)$ は次元数だから整数なのだが、そうすると $J=1/2$ として $N_M=2$ 成分も可能であり、これがスピノル場のスピン自由度となる。具体的な表現行列は、

$$\vec{S} = 0 \quad (4.6)$$

$$\vec{S} = \vec{T} = (T_x, T_y, T_z) \quad (4.7)$$

$$\vec{S} = \frac{1}{2}\vec{\sigma} = \frac{1}{2}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \quad (4.8)$$

であり、それぞれスカラ場(I は 1×1 行列)、ベクトル場(I は 3×3 行列)、スピノル場(I は 2×2 行列)に対応する。

尚、ここで話では「微小回転に対する変換性」についての生成子としてスピン代数が導入されているが、これは「リーパーの生成子としてのリーデ数」という一般論に包含される。この一般論の範囲で、佐藤光著「群と物理」に沿って、カルタン・ディンキンの理論に接続することができる。

4.1.4 ベクトル場のスピン

ベクトルの場合には、場のスピンに関する表現を以下のように直接得る事が出来る。Fig.4.1 から、回転に伴うベクトルの移動分は、ハッチングした三角形に垂直に立つ事等から、

$$\delta\vec{x} // (\vec{e} \times \vec{x}), \quad |\delta\vec{x}| = |\vec{x}| \sin \alpha \times \theta$$

^{*1} これらは例えば「応用群論」p.125 に導出が展開されているが、其の際に用いる応用群論の 6-4 図は分かりづらく、これについては、ローズ著「角運動量の基礎理論」図 1 の方が分かり易い。

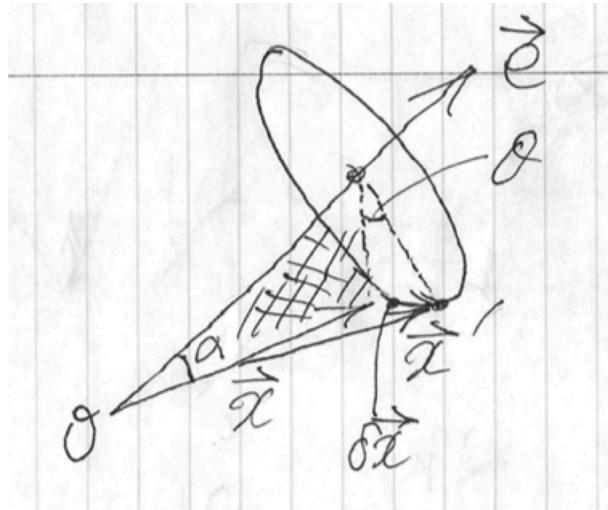


図 4.1 ベクトルの微小回転操作

と出来るので、

$$\vec{x}' = \vec{x} + (\vec{e}\theta \times \vec{x})$$

と書ける。尚、座標系を回転させて、同一のベクトルを異なる成分表示で見た場合には、上記を逆回転させた状況に相当するから、

$$\vec{x}' = \vec{x} - (\vec{e}\theta \times \vec{x})$$

となる。これを成分表示で書いて、

$$x_j' = x_j - \theta \cdot \varepsilon_{jlm} e_l x_m = [\delta_{jm} + X_{jm}] x_m$$

と足を揃える方針でまとめる。 ε_{jlm} はエディントンのイプシロン記号である。また、回転の演算子、

$$\hat{R}_{\vec{e}}(\theta) = \left[\hat{1} - i\theta \cdot \vec{e} \cdot \vec{l} \right]$$

における因子の括り方に揃えると、

$$[T_l]_{jm} = -i \cdot \varepsilon_{jlm} \quad (4.9)$$

と定義することで、

$$x_j' = x_j - \theta \cdot \varepsilon_{jlm} e_l x_m = \left[\delta_{jm} + i\theta \cdot [T_l]_{jm} e_l \right] x_m$$

となるから、

$$\vec{x}' = \left[\hat{I} + i\theta \cdot [\vec{e} \cdot \vec{T}] \right] \vec{x} \quad (4.10)$$

と書け、この場合の $\vec{T} = \{T_x, T_y, T_z\}$ は、(4.9) 式で与えられることになる。具体的には、

$$\begin{aligned}[T_1]_{jm} &= -i \cdot \varepsilon_{j1m} = -i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ [T_2]_{jm} &= -i \cdot \varepsilon_{j1m} = -i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ [T_3]_{jm} &= -i \cdot \varepsilon_{j1m} = -i \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

となり、これらは実際、

$$\{[J_x]_{MM'}, [J_y]_{MM'}\} = i \cdot [J_z]_{MM'}$$

の交換関係を満たす事が確認出来る。

4.2 相対論的不变性を持つ系で実現される場

フェルミオンやスピンといった概念は、「4次元時空で世界線の長さを不变に保つ対称操作」に対する既約表現という概念から理解される。これまでに述べた事から、系が或る対称操作に不变性を持つならば、「その系に棲まう場」は、其の対称操作の既約表現で分類して把握される。

4.2.1 ポアンカレ群

光速不变の原理は、世界線

$$\begin{aligned}dl^2 &= (dx_1)^2 + (dx_2)^2 + (dx_3)^2 - (c \cdot dt)^2 \\ &= (dx'_1)^2 + (dx'_2)^2 + (dx'_3)^2 - (c \cdot dt')^2\end{aligned}$$

を不变にする座標変換として定式化され、これは虚数時間 $x_0 := i \cdot ct$ を導入する事で、

$$dl^2 = (dx_1)^2 + (dx_2)^2 + (dx_3)^2 + (dx_0)^2$$

を保つ等長変換に対する対称性として更なる理論展開に供される。この「世界線を等長に保つ変換群」を、ざつといって、ポアンカレ群と称する（回転だけなら、ローレンツ群 $SO(3,1)$ 、平行移動も含めるとポアンカレ群という）。そうすると「相対論的物理学における場」とは、この4次元空間上に記述される場となるから、先ほどの「3次元での場のスピン」の議論とコンパラな議論が、4次元空間に対しても拡張できる。4次元空間の回転

操作

$$\begin{aligned} x'^\mu &= x^\mu + \varepsilon_\nu^\mu x^\nu \\ &= (\delta_\nu^\mu + \varepsilon_\nu^\mu) \cdot x^\nu \\ &=: \left(1 - \frac{i}{2} \varepsilon^{\rho\sigma} M_{\rho\sigma}\right)_\nu^\mu x^\nu \end{aligned} \quad (4.11)$$

に対する場の変換

$$\varphi'_i(x') = D \left(\hat{\Lambda} \right)_i^j \cdot \varphi_j(x)$$

につき、その表現行列を考える 但し、(4.11) 式の内積 $\varepsilon^{\rho\sigma} M_{\rho\sigma}$ は、3 次元空間中の (4.10) 式における $i\theta \cdot [\vec{e} \cdot \vec{T}]$ に相当するもので、添字の上下をキチンと説明していないが、ざつと、そのようなものである (尚、 $\varepsilon^{\rho\sigma}$ は反対称テンソルとなることが示される)。空間座標への作用

$$\hat{\Lambda} = \hat{1} - \frac{i}{2} \varepsilon^{\mu\nu} \hat{M}_{\mu\nu}$$

に対して、場に対する表現行列 $[\hat{M}_{\mu\nu}]_{MM'}$ を考える ($\mu\nu$ の方は座標の回転を表す足、 MM' は場の基底間での変換を表す足)。「ガリレイ群のリー代数」に相当して、

$$[\hat{M}_{\mu\nu}, \hat{M}_{\rho\sigma}] = -i \left(g_{\mu\rho} \hat{M}_{\nu\sigma} - g_{\nu\rho} \hat{M}_{\mu\sigma} - g_{\mu\sigma} \hat{M}_{\nu\rho} + g_{\nu\sigma} \hat{M}_{\mu\rho} \right)$$

という交換関係が表現次元に依らず成立する事が示される (佐藤光「群と表現」§8.2)。これを

$$\begin{aligned} \hat{J}_i &= \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} \hat{M}_{jk} = (\hat{M}_{23}, \hat{M}_{31}, \hat{M}_{12}) \quad , \hat{K}_i = \hat{M}_{i0} = -\hat{M}_{0i} \\ \vec{A} &= \frac{1}{2} (\vec{J} + i\vec{K}) \quad , \vec{B} = \frac{1}{2} (\vec{J} - i\vec{K}) \end{aligned}$$

とディカッブすると^{*2}、

$$[\hat{A}_i, \hat{A}_j] = i \cdot \varepsilon_{ijk} \hat{A}_k, \quad [\hat{A}_i, \hat{B}_j] = 0, \quad [\hat{B}_i, \hat{B}_j] = i \cdot \varepsilon_{ijk} \hat{B}_k$$

と出来る。したがって、 A スピン、 B スpinについてのリー代数の一般論にはめ込むことが出来て、 A 、 B 各々の「スピン」について、 $(2A+1)$ 次元、 $(2B+1)$ をとり、したがって相対論的な場に対しては、その表現次元は、 $(2A+1) \times (2B+1)$ 次元となる。尚、

^{*2} ここで $\hat{M}_{\mu\nu} = -\hat{M}_{\mu\nu}$ を使っている。例えば九後著、§ 1、p.4などを参照。

$(A, B) = (0, 1/2)$ というのが基本表現となり、これが $\begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix}$ というスピノル場になる^{*3}。

電子場が $(A, B) = (0, 1/2)$ に相当するが、此の他の可能な場が存在し、フェルミオン場、スカラ場、ボソン場といった場の分類と「夫々に付随するスピン」が可能となる。粒子が持つスピンがあったとき、それらがなす複合粒子のスピンを「素朴な和算」で議論する簡便な議論が通俗書などに存在するが、これも「粒子=夫々の場に付随する支配方程式で場の量子化を経て得られた量子」、「複合粒子=『夫々の場の既約表現の積表現としての場』が量子化された量子」という事であり、積表現の簡約操作により「積表現の場が持つ対称性指標（スピン）」が決定されるが、これが幾何的に直感的な「スピン合成則」となっているという筋書きである。

ポアンカレ追加

4次元時空における内積は計量 g を挟んで $\langle \vec{x}, \vec{x} \rangle = (\vec{x}, g\vec{x})$ 、すなわち、

$$x^\mu x_\mu = x^\mu g_{\mu\nu} x^\nu \quad (4.12)$$

と定義される。今、等長変換とは

$$\langle \vec{x}, \vec{x} \rangle = \langle \vec{x}', \vec{x}' \rangle = \langle A\vec{x}, A\vec{x} \rangle = (A\vec{x}, gA\vec{x}) = (\vec{x}, A^T g A \vec{x}) \quad (4.13)$$

であるから

$$A^T g A = g \quad (g_{\rho\sigma} = A_\rho^\mu g_{\mu\nu} A_\sigma^\nu) \quad (4.14)$$

が「等長変換が満たすべき条件」という事になる。今、

$$A = 1 + M \quad (A_\mu^\nu = \delta_\mu^\nu + M_\mu^\nu) \quad (4.15)$$

として微小変換 M を考えると (3-dim の場合の (4.4) 式に相当)、

$$M^T g + g M = 0 \quad (g_{\mu\sigma} M_\rho^\mu + g_{\rho\nu} M_\sigma^\nu = 0) \quad (4.16)$$

が等長変換の条件となる。これは実際には 4×4 行列の積、すなわち、 4×4 行列の各要素に対して $= 0$ であるという拘束条件となるが、両辺の転置をとっても同じ式が得られるから、実質的には上三角分 10 個の要素に関しての「10 本の拘束条件」となる。 M は元來 4×4 の 16 個の自由度を持つが、10 本の拘束条件が立つから独立なのは 6 自由度なの

^{*3} 尚、光速 c を無限大にした極限で、ローレンツ変換はガリレイ変換に帰着したが、同じように、この極限で「ポアンカレ群のリー代数」は「ガリレイ群のリー代数」に帰着し、これをイネル・ウィグナー縮約というとの由、ワインバーグの教科書に記載がある。

で、 M は「6 つの基底 $M^{(\alpha=1 \sim 6)}$ で展開できる」という事になる。ここで、記号的な整合性なのか、 $M^{(\alpha)} = M_{(\rho\sigma)}$ というコンベンションを探る。 ρ や σ などの添字は 1~4 をとり、丸括弧はペアという意味で、 ${}_4C_2 = 6$ から 6 次元基底となる（恐らく回転という交代代数を使うことが関連している（3 次元ならば交代積の次元も 3 次元、4 次元ならば交代積の次元は 6 である）。これをさらに

$$M_{\rho\sigma} = -M_{\sigma\rho} \quad (4.17)$$

という規約にして

$$M^{(\alpha)} = M_{(\rho\sigma)} = M_{\rho\sigma} \quad (4.18)$$

と書くことにして、

$$M = 1 + \frac{1}{2} \sum_{\rho,\sigma} \omega^{\rho\sigma} M_{\rho\sigma} \quad (4.19)$$

と 6 項で展開する ($\omega^{\mu\nu}$ も同様に反対称、すなわち、 $\omega^{\rho\sigma} = -\omega^{\sigma\rho}$ として「実質 6 次元」としておく)。 $M_{\rho\sigma}$ の具体系は例えば、

$$M_{12} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

など、佐藤光著「群と物理」§ 8 に記載されている。上式からもわかるように $M_{\rho\sigma}$ の添字 $(\rho\sigma)$ は「6 個の独立な $M_{\rho\sigma}$ 」に関する添字であり、 x^ν と内積を組む添字とは異なる事に注意。すなわち、「共変ベクトルと組む添字」は、 $x'^\nu = A_\mu^\nu x^\mu$ の添字であり

$$M_\mu^\nu = \left(1 - \frac{i}{2} \sum_{\mu,\nu} \omega^{\mu\nu} M_{\mu\nu} \right)_\mu^\nu \quad (4.21)$$

ということである (3-dim. の場合の (4.4) に相当。3 次元スピンの場合には 3 成分、ポアンカレ群の場合には 6 成分で展開された)。

展開成分のインデックスに関する交換関係を作ると、

$$[\hat{M}_{\mu\nu}, \hat{M}_{\rho\sigma}] = -i \left(g_{\mu\rho} \hat{M}_{\nu\sigma} - g_{\nu\rho} \hat{M}_{\mu\sigma} - g_{\mu\sigma} \hat{M}_{\nu\rho} + g_{\nu\sigma} \hat{M}_{\mu\rho} \right)$$

となり、ポアンカレ群もローレンツ群も同じ交換関係に作り込める（佐藤著）。

補足

(4.21) にも注意したが、(4.19) での $M_{\rho\sigma}$ の添字は紛らわしい。元来は $M^{(\rho\sigma)}$ として「行列操作の添字ではなく、ラベルである」と明記すべきものであるが、恐らく分野のコンベンション的なものがあるのだろう（これは3次元回転群の場合で言う角運動量演算子を $J_{\alpha=x,y,z}$ と書くと「行列操作の際の添字」と混同して紛らわしいから $J^{(\alpha=x,y,z)}$ と注意して書くことに相当する）。厄介で紛らわしい事に「 M の行列添字」についても、これが反対称である事が以下のように示される：(4.14) から

$$g_{\rho\sigma} = (\delta_\rho^\mu + M_\rho^\mu) g_{\mu\nu} (\delta_\sigma^\nu + M_\sigma^\nu) = g_{\rho\sigma} + M_\rho^\mu g_{\mu\nu} \delta_\sigma^\nu + \delta_\rho^\mu g_{\mu\nu} M_\sigma^\nu$$

となるので、

$$g_{\mu\nu} M_\rho^\mu \delta_\sigma^\nu + g_{\mu\nu} \delta_\rho^\mu M_\sigma^\nu = 0, \quad \therefore g_{\mu\sigma} M_\rho^\mu + g_{\rho\nu} M_\sigma^\nu = 0$$

となるから、

$$M_{\rho\sigma} + M_{\sigma\rho} = 0$$

を得て、「 M の行列添字」としても反対称という事が得られる（但し、この場合の添字は上下添字ではなく、計量を乗じて反変化させた上での添字である）。改めて注意すれば、これは(4.20)に即して言えば、の成分添字 (ij) に関する反対称性の話であり、ラベルの「10」に関する反対称性の事を言っているのではない。

第 5 章

附録

この章では...

5.1 固有値問題の縮退構造

この章では「線形演算子の固有値問題」と「行列の固有値問題」とが基底関数展開を通じて関連付くことを確認し、次いで対角化という手続きが何に動機づけられているものなのかを復習する。多次元空間の基底について、射影操作による相互の混成を分離すべく、対角化基底で展開し直すという動機付けに沿って、「縮退が生じた場合、その部分空間を更に分離するにはどうするか?」という観点から、今後、電子状態計算が扱う固有値問題の背後にある動機付けについて解説を行う。

5.1.1 線形演算子の固有値問題

今、微分方程式など線形演算子に対する固有値問題

$$\hat{H} \cdot \psi(\vec{r}) = E \cdot \psi(\vec{r}) \quad (5.1)$$

に対して、

$$\psi(\vec{r}) = \sum_l c_l \cdot \chi_l(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \vdots \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

と規格直交系

$$\langle \chi_l(\vec{r}) | \chi_m(\vec{r}) \rangle = \delta_{lm} \quad (5.3)$$

で固有関数展開する。

$$(LHS) = \sum_l c_l \cdot \hat{H} \cdot \chi_l(\vec{r}) , \quad (RHS) = \sum_l c_l \cdot E \cdot \chi_l(\vec{r}) \quad (5.4)$$

より、

$$\sum_l c_l \cdot \hat{H} \cdot \chi_l(\vec{r}) = \sum_l c_l \cdot E \cdot \chi_l(\vec{r}) \quad (5.5)$$

で、左から $\langle \chi_m(\vec{r}) |$ を作用させ、

$$\begin{aligned} \langle \chi_m(\vec{r}) | \sum_l c_l \cdot |\hat{H} \cdot \chi_l(\vec{r})\rangle &= \langle \chi_m(\vec{r}) | \sum_l c_l \cdot E \cdot |\chi_l(\vec{r})\rangle , \\ \therefore \sum_l c_l \cdot \langle \chi_m(\vec{r}) | \hat{H} | \chi_l(\vec{r})\rangle &= c_m E \end{aligned} \quad (5.6)$$

となるが、これは、

$$\begin{pmatrix} & \{H_{ij}\} & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \vdots \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix} ,$$

$$H_{ij} = \langle \chi_i(\vec{r}) | \hat{H} | \chi_j(\vec{r}) \rangle \quad (5.7)$$

なる線形代数での固有値方程式の形で書ける。すなわち、線形演算子に対する固有値問題を解く事と、線形代数の固有値問題を解くことは等価である。(5.7) の解として、非零の有意な解に対しては、

$$\det \{H_{ij} - E \cdot \delta_{ij}\} = 0$$

が立つので、固有値 E に関しての N 次方程式を解いて、 N 個の（固有値、固有ベクトル）のセットを得るというのが問題構造のイメージになる（実際には N は ∞ なので、あくまでもイメージ）。この方程式を永年方程式と呼ぶ。解となるセットが

$$\{E_0, \psi_0(\vec{r})\}, \{E_1, \psi_1(\vec{r})\}, \dots, \{E_n, \psi_n(\vec{r})\}, \dots \quad (5.8)$$

と解けたとして、これが固有値構造を与える。

5.1.2 非対角要素と状態間の遷移

直交条件

$$\langle \chi_l(\vec{r}) | \chi_m(\vec{r}) \rangle = \delta_{lm} \quad (5.9)$$

は「状態 m と l との間に重なりがない」と訓ずる。このとき非対角要素

$$H_{lm} = \langle \chi_l(\vec{r}) | \hat{H} | \chi_m(\vec{r}) \rangle \quad (5.10)$$

が非零である事は、どのように訓ぜられるか考えてみると、「状態 m の \hat{H} による射影先」 $\hat{H} | \chi_m \rangle$ が「状態 l の成分を含む」と訓ぜられる。したがって、 (l, m) の非対角要素 H_{lm} は「演算子 \hat{H} を介しての状態 l 、 m 間の遷移要素」と訓ぜられる。

5.1.3 対角化・スペクトル分解

状態を

$$\psi(\vec{r}) = \sum_l c_l \cdot \chi_l(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \vdots \\ c_j \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

と展開表記する気持ちというのは、各固有関数に対する重みのセットとして把握する事に相当する。ところが、これで $\hat{H} \cdot \psi(\vec{r}) = E \cdot \psi(\vec{r})$ の固有値問題を考えようすると、

$$(LHS) = \hat{H} \cdot \psi(\vec{r}) = \sum_l c_l \cdot \hat{H} \cdot \chi_l(\vec{r})$$

となり、

$$\hat{H} \cdot \chi_l(\vec{r}) = \sum_m b_m \cdot \chi_m(\vec{r})$$

と改めて展開して…という風に、演算子 \hat{H} の作用で各スロットへの重み付けに積み替えという混線が生じて見通しが悪い(→図 5.1)。一度、固有ベクトルが求まった暁には、(5.11) の代わりに、

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n d_n \cdot \psi_n(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \vdots \\ d_j \\ \vdots \end{pmatrix}$$

という固有関数での展開を採用すれば、

$$(LHS) = \hat{H} \cdot \psi(\vec{r}) = \sum_n d_n \cdot \hat{H} \cdot \psi_n(\vec{r}) = \sum_n d_n \cdot E_n \cdot \psi_n(\vec{r})$$

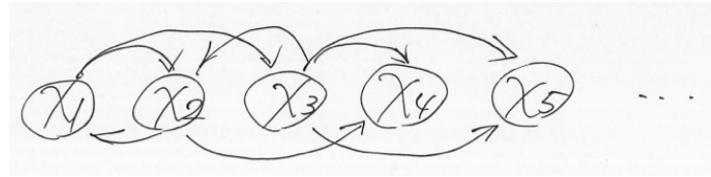


図 5.1 線形演算子により基底間で混線が生じる。

となり、 $\hat{H} \cdot \psi_n(\vec{r}) \propto \psi_n(\vec{r})$ 故に、重み付けの積み替えがなく混線が生じない(→図 5.2)。そこで「線形演算子に対しては、固有状態を求めておいて、以降は、一般の状態を固有状

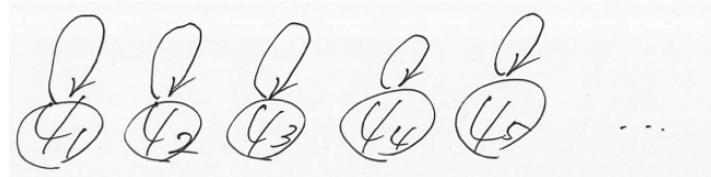


図 5.2 対角化基底間は線形演算で自分自身に移されるため、混線は生じない。

態で展開することで、各スロット間の混線を避け、分離して議論する」というのが、線形代数において学んだ対角化手続きの根本思想である。実際、

$$\begin{aligned}\hat{H} \cdot P &= \hat{H} \cdot (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \\ &= (E_1 \psi_1, E_2 \psi_2, \dots, E_N \psi_N) \\ &= (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \cdots \\ 0 & E_2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ & & & E_N \end{pmatrix} \\ &= P \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \cdots \\ 0 & E_2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ & & & E_N \end{pmatrix}\end{aligned}$$

として、

$$P^{-1} \hat{H} \cdot P = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \cdots \\ 0 & E_2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ & & & E_N \end{pmatrix} = \text{diag} \{E_j\}$$

と対角化される。対角化された行列というのは、「各スロット間が分離されていて、混じりがない事」を意味し、非対角要素とは、各スロット間の交わりを意味する事に留意せよ。

その上で「対角化」という言葉の意味、すなわち、展開基底の取り替えによって、スロット間の混じりをなくして分離するという意味を再確認しておくこと。

※追記；関数空間論への意識導入

微分方程式の固有値問題を N 次元行列の構造に落とし込んで、線形代数の手続きとの類推で議論を進めている。実際には N は無限大なので、数学的には熟慮は必要である。結論から言えば、固体物理や分子科学が扱う、束縛状態に対する量子力学の固有値問題については、線形代数の手続きとの類推で話を進めてほぼ問題が無い。そこでは、線形空間の元に対して、距離や内積を適宜、導入していく事で、無限次元であっても基底への射影や内積、角度といった幾何的概念が well defined となる事が保証されている（「ヒルベルト空間として扱える」という）。ファンノイマンや加藤敏夫といった仕事が、こうした問題を扱っていて、例えば「量子力学の数理」とか、そういった題材を扱う著書が、その基礎付けを議論する分野に相当する。最も一般的な線形空間という枠組みに対して、ノルム空間、内積空間、バナッハ空間などと限定していき、ヒルベルト空間に至っては幾何構造の類推が効く空間とされる。

5.1.4 ジョルダン標準形

ところで固有値の対角化問題では、固有値が縮退した場合、その縮退度分だけの独立な固有ベクトルをどう準備するかという問題に見舞われる。今、二つの固有ベクトル

$$\hat{A} \cdot \vec{v}_\mu = \mu \cdot \vec{v}_\mu , \quad \hat{A} \cdot \vec{v}_\lambda = \lambda \cdot \vec{v}_\lambda \quad (5.12)$$

が $\lambda \rightarrow \mu$ で縮退するとして、 \vec{v}_μ を本家として此の状況を取り扱ってみよう。 $(\vec{v}_\mu, \vec{v}_\lambda)$ で元々、2次元分の空間を張ることが出来ていた。その2本の基底を得るための情報が(5.12)式である。ところが $\lambda \rightarrow \mu$ の縮退によって、(5.12)式は一本の方程式になってしまい、1本分の情報しかとれなくなってしまうから、もう一本をどう決めるか？という問題に遭遇する。今、

$$\vec{v}' = \lim_{\lambda \rightarrow \mu} \left(\frac{\vec{v}_\lambda - \vec{v}_\mu}{\lambda - \mu} \right) \quad (5.13)$$

は本家 \vec{v}_μ に直交し（差ベクトルの方向を考えよ）、また元々、 $(\vec{v}_\mu, \vec{v}_\lambda)$ で張られる2次元空間中に存在するという事に気づくと、これをもう一本目に取るのが自然な選択であろう。対角化を議論するには、固有ベクトルを並べた

$$P = (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N)$$

に対し、

$$\begin{aligned}
 \hat{A} \cdot P &= \hat{A} \cdot (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) \\
 &= (\lambda_1 \vec{v}_1, \lambda_2 \vec{v}_2, \dots, \lambda_N \vec{v}_N) \\
 &= (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & & \\ 0 & \lambda_2 & & & \\ \vdots & & \ddots & & \\ & & & & \lambda_N \end{pmatrix} \\
 &= P \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & & \\ 0 & \lambda_2 & & & \\ \vdots & & \ddots & & \\ & & & & \lambda_N \end{pmatrix} \tag{5.14}
 \end{aligned}$$

として対角化を考えた事を思い出し、今回の場合には、(5.13)式の \vec{v}' で

$$\hat{A} \cdot (\dots, \vec{v}_j, \vec{v}'_j, \dots) \tag{5.15}$$

の評価をしたいので、まず、 $\hat{A} \cdot \vec{v}'$ がどうなるかを考える：

$$\begin{aligned}
 \hat{A} \cdot \vec{v}' &\sim \hat{A} \cdot \left(\frac{\vec{v}_\lambda - \vec{v}_\mu}{\lambda - \mu} \right) = \left(\frac{\lambda \vec{v}_\lambda - \mu \vec{v}_\mu}{\lambda - \mu} \right) \\
 &= \left(\frac{\lambda \vec{v}_\lambda - \mu \vec{v}_\lambda - \mu \vec{v}_\mu + \mu \vec{v}_\lambda}{\lambda - \mu} \right) \\
 &= \left(\frac{(\lambda - \mu) \vec{v}_\lambda + \mu (\vec{v}_\lambda - \vec{v}_\mu)}{\lambda - \mu} \right) \\
 &= \left(\vec{v}_\lambda + \mu \frac{\vec{v}_\lambda - \vec{v}_\mu}{\lambda - \mu} \right) \tag{5.16}
 \end{aligned}$$

となるので、結局、

$$\hat{A} \cdot \vec{v}' = \vec{v} + \mu \vec{v}' \tag{5.17}$$

となる。一般的な記法では、

$$\hat{A} \cdot \vec{v}'_j = \vec{v}_j + \lambda_j \vec{v}'_j \tag{5.18}$$

となるから、

$$\begin{aligned}
 \hat{A} \cdot (\cdots, \vec{v}_j, \vec{v}'_j, \cdots) &= (\cdots, \lambda_j \vec{v}_j, (\vec{v}_j + \lambda_j \vec{v}'_j), \cdots) \\
 &= (\cdots, \vec{v}_j, \vec{v}'_j, \cdots) \begin{pmatrix} \ddots & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda_j & 1 \\ \vdots & & \lambda_j \\ & & \ddots \end{pmatrix} \\
 &= P \begin{pmatrix} \ddots & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda_j & 1 \\ \vdots & & \lambda_j \\ & & \ddots \end{pmatrix} \tag{5.19}
 \end{aligned}$$

として、固有値が縮退した場合の、(5.14) に対応する表式が得られる。

以上まとめると、縮退した固有値 λ_j に対しては、1本目の固有ベクトルを

$$\hat{A} \cdot \vec{v}_j = \lambda_j \cdot \vec{v}_j \tag{5.20}$$

から $\vec{v}_j^{(1)} = \vec{v}_j$ と定め、これを元手に、もう1本目のベクトル $\vec{v}_j^{(2)} = \vec{v}'_j$ を

$$\hat{A} \cdot \vec{v}'_j = \lambda_j \vec{v}'_j + \vec{v}_j \tag{5.21}$$

から定めれば、(5.19) の形の上帯行列の形で対角化される。縮退部分に関する上帯行列をジョルダン細胞と呼ぶ。3重縮退以上についても、今度は \vec{v}'_j に対して、それに直交する \vec{v}''_j を考えれば良く、

$$\begin{aligned}
 \hat{A} \cdot \vec{v}_j^{(1)} &= \lambda_j \cdot \vec{v}_j^{(1)} \\
 \hat{A} \cdot \vec{v}_j^{(2)} &= \lambda_j \cdot \vec{v}_j^{(2)} + \vec{v}_j^{(1)} \\
 \hat{A} \cdot \vec{v}_j^{(3)} &= \lambda_j \cdot \vec{v}_j^{(3)} + \vec{v}_j^{(2)} \\
 &\quad \dots \tag{5.22}
 \end{aligned}$$

と順次決めていけばよい。これは、元々、 $(\vec{v}_j^{(1)}, \vec{v}_j^{(2)}, \vec{v}_j^{(3)})$ の3本で張られる3次元空間に対して、

$$\hat{A} \begin{pmatrix} v_j^{(1)} \\ v_j^{(2)} \\ v_j^{(3)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_j & 0 & 0 \\ 1 & \lambda_j & 0 \\ 0 & 1 & \lambda_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_j^{(1)} \\ v_j^{(2)} \\ v_j^{(3)} \end{pmatrix} = D^T \begin{pmatrix} v_j^{(1)} \\ v_j^{(2)} \\ v_j^{(3)} \end{pmatrix}$$

と「互いに混じり合う」事に相当し、ジョルダン細胞は上記の転置から

$$D = \begin{pmatrix} \lambda_j & 1 & 0 \\ 0 & \lambda_j & 1 \\ 0 & 0 & \lambda_j \end{pmatrix}$$

決まる。

対角化における非対角要素の議論を思い出すと、 r 重に縮退している場合には、 r 個のスロット間にジョルダン細胞の非対角要素を介した混じりが残ることが分かる。「物質の電子状態計算～束縛状態の固有値問題」においては一般に、図5.3のように、状態は幾つかの、互いに混じりのないブロックにブロック対角化される。この構造を把握し、各状態間の移り変わりといった言葉で物質の応答を議論するのが電子状態計算と呼ばれるものになる。



図5.3 縮退状態は縮重度だけの次元を持ったブロックとなる。