

1-10 の資料

yumoto soma

2026 年 1 月 15 日

今回は [1] の 1.10 について、ゼミで話した内容をまとめておく。内容は主に [2] をもとにしている。

1 最初に

多電子系の量子化学では、電子が互いに区別できない同種粒子である。特に電子はフェルミ粒子（スピン 1/2）であり、パウリの排他原理に従う。

パウリの排他原理 → 反対称性 → スレーター行列式

そこでパウリの排他原理をうまく実装するための道具としてスレーター行列式を導入する流れを説明する。

二体相互作用を一体項で近似し、一電子ハミルトニアンへ落とす

電子数を N とし、各電子の座標（位置とスピンの z 成分）を

$$\mathbf{x}_i \equiv (\mathbf{r}_i, s_{z,i})$$

で表す。多電子ハミルトニアンを

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_0(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.1)$$

$$\hat{h}_0(i) \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i), \quad (1.2)$$

と書く。ここで $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, v_{ext} は外部ポテンシャル（例：原子核からのクーロン引力）である。

二体相互作用 $\sum_{i < j} r_{ij}^{-1}$ を、各電子にかかる一体の有効ポテンシャル $u(i)$ と定数項 C で

$$\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \approx \sum_{i=1}^N u(i) + C \quad (1.3)$$

と近似する（平均場近似）。このとき

$$\hat{H} \approx \sum_{i=1}^N \left(\hat{h}_0(i) + u(i) \right) + C = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + C, \quad (1.4)$$

$$\hat{h}(i) \equiv \hat{h}_0(i) + u(i) \quad (1.5)$$

と書ける。すなわち、多電子問題を有効一電子演算子の和に落としたことになる。

分離とハートリー積（テンソル積状態）

一電子固有値問題

$$\hat{h} \varphi_n(\mathbf{x}) = \varepsilon_n \varphi_n(\mathbf{x}) \quad (1.6)$$

の解 $\{\varphi_n\}$ を用いて、多電子波動関数をハートリー積

$$\Psi_{\text{Hartree}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_{n_i}(\mathbf{x}_i) \quad (1.7)$$

これは抽象的には N 体系のヒルベルト空間 $\mathcal{H}^{\otimes N}$ 上のテンソル積状態

$$|\Psi_{\text{Hartree}}\rangle = |\varphi_{n_1}\rangle \otimes |\varphi_{n_2}\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_{n_N}\rangle \quad (1.8)$$

に対応し、座標表示を取ると式 (1.7) の積に戻る。

また、一電子演算子 \hat{h} を i 番目の自由度に作用させる演算子 $\hat{h}(i)$ は

$$\hat{h}(i) = \hat{1} \otimes \dots \otimes \hat{h}_{(i \text{ 番目のやつ})} \otimes \dots \otimes \hat{1} \quad (1.9)$$

(i 番目以外は恒等作用) と書ける。

このとき、

$$\left(\sum_{i=1}^N \hat{h}(i) \right) \Psi_{\text{Hartree}} = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i} \right) \Psi_{\text{Hartree}} \quad (1.10)$$

が成り立つ。したがって (1.4) より

$$\hat{H} \Psi_{\text{Hartree}} \approx \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i} + C \right) \Psi_{\text{Hartree}}. \quad (1.11)$$

Ψ_{Hartree} は一般に電子交換に対して反対称ではないため、電子（フェルミ粒子）の物理状態としては反対称化（スレーター行列式など）が別途必要になる。ただし、上の議論は $\hat{H} \approx \sum_i \hat{h}(i) + C$ と近似したときに、積の形が固有状態として現れることを示している。

2 フェルミオンとボソン：同種粒子の交換対称性

複数種類の粒子が混在する系を考える。種類 a の粒子が N_a 個あるとし、各粒子の「位置」と「スピンの z 成分」をまとめた変数を

$$\mathbf{x} \equiv (\mathbf{r}, s_z)$$

で表す。すると、系の波動関数は種類ごとに座標を並べて

$$\Psi(\mathbf{x}_1^{(1)}, \mathbf{x}_2^{(1)}, \dots, \mathbf{x}_{N_1}^{(1)}) \quad (10.1)$$

のように書ける。ここで、この表記は第 1 の粒子が 1 から N_1 個までを並べていることを表す。

2.1 同種粒子の交換（入れ替え）演算子

同じ種類 a に属する粒子のうち、 i 番目と j 番目を入れ替える演算子を $\hat{P}_{i,j}^{(a)}$ と書く。これは波動関数の引数として現れる $x_i^{(a)}$ と $x_j^{(a)}$ を交換する作用をもつ。具体例として、種類 2 の最初の 2 粒子を交換する場合は

$$\begin{aligned} & (\hat{P}_{1,2}^{(2)} \Psi) \left(x_1^{(1)}, \dots, x_{N_1}^{(1)} ; x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_{N_2}^{(2)} ; \dots \right) \\ &= \Psi \left(x_1^{(1)}, \dots, x_{N_1}^{(1)} ; x_2^{(2)}, x_1^{(2)}, \dots, x_{N_2}^{(2)} ; \dots \right) \end{aligned} \quad (10.2)$$

とかける。^{*1}

2.2 交換しても物理状態が変わらないという要請

同種粒子は不可区別であるため、粒子ラベルの交換は観測可能な物理状態を変えない。この要請を、波動関数が交換に対して高々「定数倍」だけ変化する、という形で課す^{*2}：

$$\hat{P}_{i,j}^{(a)} \Psi = (\text{定数}) \Psi \quad (i \neq j). \quad (10.3)$$

一方、交換を 2 回行えば元に戻るので

$$(\hat{P}_{i,j}^{(a)})^2 = 1 \quad (10.4)$$

が成り立つ。したがって $\hat{P}_{i,j}^{(a)}$ の固有値は ± 1 に限られ、種類 a ごとに $c^{(a)} \in \{+1, -1\}$ を用いて

$$\hat{P}_{i,j}^{(a)} \Psi = c^{(a)} \Psi \quad (i \neq j; i, j = 1, 2, \dots, N_a) \quad (10.5)$$

と書ける。

2.3 フェルミオンとボソンの分類

交換に対して

$$c^{(a)} = +1$$

であれば波動関数は（同種粒子交換に関して）対称であり、その粒子はボソンと呼ばれる。これに対し

$$c^{(a)} = -1$$

であれば波動関数は反対称であり、その粒子はフェルミオンである。任意の交換に対して電子は反対称であるという反対称性原理を満たし、この要請がパウリの排他原理やスレーター行列式の必要性へ直結する。

^{*1} 例えば、 $\Psi_{\text{Hartree}}(x_1, \dots, x_N) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \cdots \psi_N(x_N)$ と書くことができる。これは一電子ハミルトニアンに近似したことによる。

^{*2} これは両者の交換が区別できない現象である以上、二つの物理状態は等しいと考えることによる指定である。ここで、本質的に $|a\rangle$ と (定数) $|a\rangle$ の物理状態は同じであると考える。

3 反対称性を実装するスレーター行列式

3.1 Hartree 積は反対称性を満たさない

多電子波動関数を単純な積 (Hartree 積)^{*3}

$$\Psi_{\text{Hartree}}(x_1, \dots, x_N) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \cdots \psi_N(x_N) \quad (3.1)$$

で近似すると、一般に電子を入れ替えると符号が変わらないため、反対称性を満たさない。

3.2 スレーター行列式

反対称性を構造として保証する便利な表現がスレーター行列式である：

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (3.2)$$

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\psi_i(x_j)|_{i,j=1}^N. \quad (3.3)$$

行列式は任意の二つの行（電子ラベルに対応）を交換すると符号が反転するため、式 (3.2) を採用した瞬間に反対称性が満たされる。また、二つの電子が同じスピン軌道を占有しようとして二つの列が同一になると行列式はゼロになる。したがってスレーター行列式は

- 電子交換で符号が反転する（反対称性）
- 同一スピン軌道の二重占有が自動的に排除される（排他原理）

を同時に満たせる。そういう意味でパウリの排他原理とフェルミ粒子であることを満たす便利な表現であると言える。

参考文献

- [1] 中井 浩巳. 手で解く量子化学 I: 基礎量子化学・Hartree-Fock 編. 丸善出版, 東京, July 2022.
- [2] 慶治 猪木 and 光 川合. 基礎量子力学. 講談社, 東京, October 2007. (主に 10 章, 214p 以降を引用しています。).

^{*3} ここで単純と言っている理由はこれが一般的のハミルトニアン $\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ ではこの形状にならないためである。

Hartree 積を固有状態として取り出すためには $\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i)$ という近似を入れることが必要。