

量子論 (Quantum Theory)

1. 量子

量子論は、1900年にM. Planck(プランク)がエネルギー量子説を提唱したことに始まる。古典物理学において熱輻射の強度を計算すると、輻射の振動数の二乗に比例して一方的に増加するRayleigh-Jeans(レイリー・ジーンズ)の公式が導出され、これは当時の輻射スペクトルの実験観測とは合致しなかった。ただしこの公式は極めて低い振動数のスペクトル領域では、実験結果と比較的良好に合う。さらにRayleigh-Jeansの公式の理論的難点として、この公式に基づいて輻射の全エネルギーを計算すると無限大になるという困難もあった。一方の高振動数スペクトル領域において実験結果と良く合う公式として、Wien(ウィーン)の公式が知られていた。ところがWienの公式では低振動数の領域が実験と合わない。そこでM. Planckは、すべての振動数領域において実験と合致する公式を提唱し、これら輻射スペクトルの理論的研究から、エネルギーは連続的に変化せず、離散的な値 $E = n\varepsilon$, ($n = 1, 2, 3, \dots$) をとり得ると考えた。この ε はエネルギー量子と呼ばれ、 $\varepsilon = h\nu$ で与えられる。ただし ν は輻射の振動数であり、 h はPlanck(プランク)定数と呼ばれる基本定数であって、その値は

$$h = 6.6260693 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (1)$$

である。なおPlanckの公式に基づいて輻射の全エネルギーを計算したときには、Rayleigh-Jeansの公式のような無限大の困難は生じない。

他方において、光電効果と呼ばれる現象が古くから知られていた。これは真空中において金属固体表面に光を照射したとき、その金属表面から電子が放出される現象のことをいう。このとき放出される電子の運動エネルギーは、照射する光の強さには依存せず、照射する光の振動数に比例して変化する。この現象を古典的な光の波動論に基づいて説明することは極めて困難であることが当時知られていた。(古典的波動論によれば、放出される電子のエネルギーは照射光の強さに依存しなければならない。) この光電効果を説明するためにA. Einstein(アインシュタイン)は1905年に光量子説を提唱した。光量子説では、光は波動であるとともに粒子としての性質を併せもち、振動数 ν かつ波長 λ の光波について光の粒子一個あたりのエネルギー E と運動量の大きさ p は次式によって与えられる。

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (2)$$

このような光の粒子のことを光子という。

なお光波の振動数 ν と波長 λ の間には、古典的波動論より次式のような関係がある。

$$c = \nu\lambda \quad (3)$$

ただし c は真空中の光速であって、

$$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4)$$

の値をもつ基本定数である。

さらに1924年にはde Broglie(ド・ブローイ)により、古典物理学では粒子とされていた電子も波動の性質を併せ持ち、電子波として伝播するという考えが提出された。

エネルギー E ならびに運動量の大きさ p の電子について、その電子波の振動数 ν と波長 λ は

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (5)$$

によって与えられる。一般に量子論的に考えると、電子や光子のような素粒子に属する微視的(ミクロ)対象は、粒子性と波動性を併せもっており、物理的状況に応じて何れかの性質が顕著に現れる。

原子レベル以下の微視的对象は、Newton(ニュートン)力学やMaxwell(マクスウェル)電磁気学のような古典論(classical theory)の範囲内で理解することは困難であって、量子論に基づいて考察する必要がある。ただし古典論は、通常の巨視的(マクロ)対象に対しては、概ね妥当性をもつ理論体系であるとみなされる。なお量子論という用語は古典論という用語に対峙して用いられる。

2．古典論における電子

古典論としての相対論的力学によると、電子の運動量 $\mathbf{p}$ と運動エネルギー E は次式のように記せる。本稿においては、ベクトル量を太文字の記号で表す。

$$\mathbf{p} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \left(\text{ただし } \beta = \frac{v}{c} \right) \quad (6)$$

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - mc^2 \quad (7)$$

ここで m は電子の質量、 $\mathbf{v}$ は電子の速度、 v は速度の大きさ ($v = |\mathbf{v}|$)、 c は真空中の光速である。なお mc^2 は電子の静止エネルギーである。速度の大きさ v が真空中の光速 c に比べて極めて小さいとき、すなわち $\beta^2 \ll 1$ のとき式 (6) や式 (7) を β^2 について級数展開し、 β^2 の一次までの近似においては次式のように記せる。

$$\mathbf{p} \approx m\mathbf{v} \quad (8)$$

$$E \approx \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (9)$$

[注] 速度の大きさ $v = |\mathbf{v}|$ ならびに 速度の二乗 $\mathbf{v}^2 = v^2$ である。

式 (8) や式 (9) は Newton(ニュートン) 力学における運動量ならびに運動エネルギーを与える。なお光の速度に近いような高速度の場合には、式 (8) や式 (9) は成り立たないので、相対論の式である (6) や (7) を用いる必要がある。

[注] 関数 $f(x)$ において、変数 x が極めて 0 に近いとき、次のような級数展開の公式が利用できる。

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!}x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f'''(0)}{3!}x^3 + \cdots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n + \cdots$$

例えば $f(x) = \frac{1}{\sqrt{1-x}}$ のとき x の一次までの近似では $f(x) \approx 1 + \frac{1}{2}x$ となる。

古典電磁気学によれば、印加電圧 V でもって電子を加速したとき、電子の得る運動エネルギー E は次式によって与えられる。

$$E = eV \quad (10)$$

ただし e は電子のもつ電荷の大きさである。このとき式 (9) と式 (10) より、

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (11)$$

となるので、電子のもつ速度の大きさ v ならびに運動量の大きさ p は次式により直ちに求められる。

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}, \quad p = \sqrt{2meV} \quad (12)$$

このことから電子のもつ速度の大きさ v や運動量の大きさ p は、低速度のとき印加電圧 V の平方根に比例している。しかし 真空中の光速 c に近いような高速度の場合には、この式 (12) は成り立たない。

高速度の電子のときには、式 (7) と式 (10) を用いて

$$eV = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - mc^2, \quad \left(\beta = \frac{v}{c} \right) \quad (13)$$

となるので、この式 (13) より電子速度の大きさ v を求めると

$$v = c \sqrt{1 - \left(\frac{mc^2}{mc^2 + eV} \right)^2} \quad (14)$$

が得られる。このように古典論では電子は一つの粒子として、その速度の大きさ v が求められる。

他方、光については古典論において波動として扱われ、電磁波の一種として論ぜられる。電磁波の挙動は、古典電磁気学の基本方程式である Maxwell(マクスウェル) 方程式によって規定される。

3 . Compton 散乱

X 線が電子によって散乱されるとき、X 線の振動数に変化が起こる現象がみられる。この現象は Compton(コンプトン) 効果と呼ばれ、このような X 線の散乱は Compton 散乱と呼ばれる。X 線は古典的には電磁波の一種であり、光の波動説に基づいて説明されるが、これでは散乱 X 線の振動数は変化せず、Compton 効果は説明できない。一方、X 線の振動数に変化がみられない散乱は、Tomson(トムソン) 散乱と呼ばれ、これについては古典論に基づき電磁波の散乱現象として説明できる。Compton 効果は古典論では説明できない現象の一つであって、これは量子論に基づき光の粒子性を用いて説明される。

光子の運動量の大きさ p は式 (2) と式 (3) より、一般に次のように記せる。

$$p = \frac{h\nu}{c} \quad (15)$$

また光子のエネルギー E は式 (2) より、一般に次式のように記せた。

$$E = h\nu \quad (16)$$

そこで入射 X 線の振動数を ν 、散乱 X 線の振動数を ν' とすると、入射 X 線の光子の運動量の大きさ p_γ とエネルギー E_γ は、それぞれ

$$p_\gamma = \frac{h\nu}{c}, \quad E_\gamma = h\nu \quad (17)$$

であり、散乱 X 線の光子の運動量の大きさ p'_γ とエネルギー E'_γ は、それぞれ

$$p'_\gamma = \frac{h\nu'}{c}, \quad E'_\gamma = h\nu' \quad (18)$$

である。

x 軸方向に運動量 p_γ で入射した X 線の光子が電子と衝突し、静止していた電子が運動量 p_e を得たとすると、運動量の保存則より次式が成り立つ。

$$p_\gamma + 0 = p'_\gamma \cos \theta_\gamma + p_e \cos \theta_e \quad : \quad x \text{ 軸方向} \quad (19)$$

$$0 = p'_\gamma \sin \theta_\gamma + p_e \sin \theta_e \quad : \quad y \text{ 軸方向} \quad (20)$$

ただし θ_γ は散乱された X 線の x 軸に対する角度、 θ_e は電子の運動量 p_e の x 軸に対する角度である。

そこで式 (19) と (20) に対して、式 (17) と (18) を用いると

$$\frac{h\nu}{c} + 0 = \frac{h\nu'}{c} \cos \theta_\gamma + p_e \cos \theta_e \quad : \quad x \text{ 軸方向} \quad (21)$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \theta_\gamma + p_e \sin \theta_e \quad : \quad y \text{ 軸方向} \quad (22)$$

となるので、式 (21) と式 (22) より、 θ_e を消去すると次式を得る。 [注] $\sin^2 \theta_e + \cos^2 \theta_e = 1$

$$p_e^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 - 2\left(\frac{h\nu}{c}\right)\left(\frac{h\nu'}{c}\right)\cos \theta_\gamma, \quad \left(\text{ただし } p_e = \frac{mc\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}\right) \quad (23)$$

ここで m は電子の質量、 v は電子の速度の大きさである。

さらに エネルギー保存則を考慮すると、次式についても成り立たなければならない。

$$E = E_\gamma - E'_\gamma = h\nu - h\nu', \quad \left(\text{ただし } E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - mc^2\right) \quad (24)$$

ここで E は電子の得た運動エネルギーであり、これは衝突によって光子の失ったエネルギーに等しい。

したがって 式 (23) と式 (24) より、 ν' と β を未知数とする次の二元連立方程式を得る。

$$\begin{aligned} \left(\frac{mc\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)^2 &= \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 - 2\left(\frac{h\nu}{c}\right)\left(\frac{h\nu'}{c}\right)\cos \theta_\gamma \\ \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - mc^2 &= h\nu - h\nu' \end{aligned}$$

そこで β を消去することにより、散乱 X 線の振動数 ν' が次式のように求められる。

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos \theta_\gamma)} \quad (25)$$

式 (25) より、散乱角 θ_γ が零でない限り、散乱 X 線の振動数 ν' は入射 X 線の振動数 ν より小さくなることが示される。

4 . Schrödinger 方程式

電子のような微視的対象は、位置を示す空間座標 (x, y, z) と運動量 (p_x, p_y, p_z) の間に不確定性関係が存在する。すなわち電子の存在する位置と運動量を、同時に明確に指定することは原理的に不可能である。これは不確定性原理と呼ばれ、W. Heizenberg(ハイゼンベルグ)によって1927年に提唱された。このことから電子の運動の軌跡を明確な一軌道として描くことができない。したがって量子論における電子の運動状態は、波動関数と呼ばれる数学的な関数によって記述されることになる。電子の波動性は、結局この波動関数に由来している。波動関数 ψ は、時間 t と空間座標 x, y, z を独立変数とする関数すなわち $\psi = \psi(t, x, y, z)$ であって、一般に複素数の値をもつ。波動関数 ψ は、電子が空間のある位置に存在する確率密度に関与しており、一個の電子が時刻 t に位置 (x, y, z) に存在する確率密度は $\psi^* \psi$ によって与えられる。ただし ψ^* は ψ の複素共役を表す。ここで確率密度とは単位体積あたりの確率に該当する。したがって体積 V の中に一個の電子が存在する確率 P は次式によって与えられる。

$$P = \int_V \psi^* \psi dV \quad (26)$$

ただし体積要素 $dV = dx dy dz$ である。一般に確率 P の範囲は0から1までであるが、体積 V の中に電子が必ず存在する場合には、 $P = 1$ でなければならない。この条件は波動関数の規格化条件と呼ばれる。波動関数 ψ の挙動は、以下に述べるような Schrödinger(シュレディンガー)方程式と呼ばれる偏微分方程式に従う。Schrödinger 方程式は、1926年にE. Schrödingerによって提唱された。Schrödinger 方程式は低エネルギーにおける電子の挙動を規定し、次式のように表される。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi \quad (27)$$

ただし $i = \sqrt{-1}$ であり、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 、 h は Planck 定数、 m は電子の質量、 U はポテンシャル エネルギーである。このポテンシャル エネルギー U は、一般には時間 t と空間座標 x, y, z の関数 $U = U(t, x, y, z)$ であって、具体的な関数形は力学系の構成に依存し、系の物理的状況から決まる。ポテンシャル エネルギー U が時間 t に依存しないとき、すなわち $U = U(x, y, z)$ のときの例としては、一陽子と一電子が互いの静電引力によって構成される系(水素原子)がある。座標の原点に陽子すなわち原子核があるとき、 U は次式のように表される。

$$U = -\frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = -\frac{e^2}{r}, \quad \left(\text{ただし } r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right) \quad (28)$$

ここで e は陽子のもつ電荷であって基本定数の一つであり、 r は陽子と電子の間の距離である。なお式 (28) については、用いられる単位系によって右辺に比例定数がかかる。Schrödinger 方程式 (27) は低エネルギーの電子に適用されるが、電子以外の粒子であっても、質量をもった粒子であれば適用できる。Schrödinger 方程式 (27) を基本方程式とする量子論の体系は、量子力学 (quantum mechanics) と呼ばれる。

Schrödinger 方程式 (27) は、Newton 力学におけるエネルギー公式と次に述べるような対応関係がある。Newton 力学において、質量 m 、運動量 (p_x, p_y, p_z) の粒子のもつエネルギー E は

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U \quad (29)$$

である。上式 (29) の両辺に右から波動関数 ψ をかけて、エネルギー E と運動量 (p_x, p_y, p_z) を、それぞれ

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (30)$$

のように数学的な微分演算子でもって置き換えると、前述の Schrödinger 方程式 (27) が得られる。

実際に式 (29) の両辺に右から ψ をかけると

$$E\psi = \frac{1}{2m}(p_x p_x + p_y p_y + p_z p_z)\psi + U\psi \quad (31)$$

となるので、この式 (31) の各項に該当する式 (30) をそれぞれ代入すると

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{1}{2m} (-1)^2 i^2 \hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi + U \psi$$

となる。すなわち

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{1}{2m} \hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + U \psi \quad (32)$$

この式 (32) は前述の Schrödinger 方程式 (27) と同等である。量子力学においては、エネルギー E や運動量 (p_x, p_y, p_z) などの力学変数は、波動関数 ψ に作用する数学的な微分演算子とみなされる。なお 時間 t や空間座標 (x, y, z) については、量子力学においても実数値であるが、これらは実数をかける作用をもつ演算子とみなすこともできる。

ポテンシャルエネルギー $U = 0$ のとき、方程式 (27) は

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2mi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \quad (33)$$

となる。この微分方程式 (33) は次のような平面波を記述する特殊解をもつ。

$$\begin{aligned} \psi &= e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)} \\ &= [\cos(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t) + i \sin(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)] \end{aligned} \quad (34)$$

ただし k_x, k_y, k_z ならびに ω は実数であって、関数 (34) が偏微分方程式 (33) を満たすためには次の関係が成り立つ必要がある。

$$\omega = \frac{\hbar}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (35)$$

ここで ω は角振動数と呼ばれ、振動数 ν とするとき、

$$\omega = 2\pi\nu \quad (36)$$

によって定義される。また (k_x, k_y, k_z) は波数ベクトル $\mathbf{k}$ の直交座標成分であって、 $\mathbf{k}$ の大きさ k は

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad (37)$$

で与えられる。波数の大きさ k は、波長 λ と次式のような関係がある。

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (38)$$

電子の運動量の大きさ p とすると、その電子波の波長 λ は、式 (5) より

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (39)$$

であった。そこで式 (38) と式 (39) を用いると次式のような運動量 $\mathbf{p}$ と波数 $\mathbf{k}$ の関係が得られる。

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (40)$$

式 (40) を直交座標成分で記すと、

$$p_x = \hbar k_x, \quad p_y = \hbar k_y, \quad p_z = \hbar k_z \quad (41)$$

となる。

式 (5) における電子のエネルギー $E = h\nu$ は、式 (36) の角振動数 ω を用いると

$$E = \hbar \omega \quad (42)$$

のように記せる。そこで式 (41) と (42) を式 (35) に用いると

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (43)$$

となる。式 (43) は Newton 力学における自由な粒子の運動エネルギーと運動量の関係式 (9) に該当する。

一般に微分方程式を満足する解は一つとは限らず、 k_x, k_y, k_z の異なる複数個または無限個の解が存在し得る。したがって方程式 (33) の一般解は、それら無限個の解の線形結合でもって次式のように表せる。

$$\psi = \sum_{k_x, k_y, k_z = -\infty}^{+\infty} C e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)} \quad (44)$$

ただし C は任意の係数であって、一般には k_x, k_y, k_z に依存してよい。

5 . エネルギー固有値

Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, x, y, z) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U \right] \psi(t, x, y, z) \quad (45)$$

において

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U \quad (46)$$

と置いて、この H をハミルトニアン (Hamiltonian) と呼ぶ。ハミルトニアン H は力学系の構成が決まれば一意に定まる。式 (46) のハミルトニアン H を用いると、Schrödinger 方程式 (45) は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, x, y, z) = H \psi(t, x, y, z) \quad (47)$$

のように簡潔に記すことができる。ハミルトニアン H が独立変数として時間 t を含まないとき、すなわちポテンシャルエネルギー U が時間 t に依存しないとき、波動関数 $\psi(t, x, y, z)$ は次のように時間に依存する部分 $\phi(t)$ と空間座標に依存する部分 $u(x, y, z)$ に分離し、それらの積の形でもって次のように記せる。

$$\psi(t, x, y, z) = \phi(t) u(x, y, z) \quad (48)$$

このような分離の方法は、力学系が外界から孤立していて、系の全エネルギーが時間的に変化しないような状況下においては常に可能である。式 (48) を Schrödinger 方程式 (47) に代入すると

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) u(x, y, z) = H \phi(t) u(x, y, z)$$

ここで $u(x, y, z)$ は時間 t に依存しないので

$$i\hbar u(x, y, z) \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = \phi(t) H u(x, y, z)$$

となる。そこで両辺を $\phi(t) u(x, y, z)$ で割ると

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = \frac{1}{u(x, y, z)} H u(x, y, z) \quad (49)$$

となるが、この式 (49) の左辺は t のみに依存し、右辺は x, y, z のみに依存しているので、左右両辺が常に等しくあるためには、両辺ともある定数 E に等しくなければならない。

すなわち

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = E \quad (50)$$

$$\frac{1}{u(x, y, z)} H u(x, y, z) = E \quad (51)$$

となる。このことから次の二つの方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = E \phi(t) \quad (52)$$

$$H u(x, y, z) = E u(x, y, z) \quad (53)$$

を得る。ただし定数 E は実数値をとる。ここで実数値 E は系のエネルギー値を与え、実際に観測され得る量であって、式 (30) で前述したような微分演算子ではない。微分方程式 (52) は、変数分離法を用いて直ちに解くことが出来て、その解を $\phi(t)$ とすると

$$\phi(t) = ce^{-i\frac{E}{\hbar}t} = ce^{-i\omega t} \quad (54)$$

となる。ただし c は任意定数であり、一般に複素数値をとり得る。なお式 (42) で述べたように $E = \hbar\omega$ であり、 ω は角振動数である。一方、式 (53) は時間 t を含まない Schrödinger 方程式であって、それをあらわに記すと次式のようにになる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U \right] u(x, y, z) = Eu(x, y, z) \quad (55)$$

観測される系のエネルギー値 E は、エネルギー固有値と呼ばれる。これに対して波動関数 $\psi(t, x, y, z)$ や $u(x, y, z)$ などは直接に観測可能な量ではなく、系の状態を表す数学的な関数である。偏微分方程式 (55) を解いて $u(x, y, z)$ が求められれば、式 (48) より波動関数 ψ は次式のように記せる。

$$\psi = \phi(t)u(x, y, z) \quad (56)$$

$$= ce^{-i\frac{E}{\hbar}t}u(x, y, z) = ce^{-i\omega t}u(x, y, z) \quad (57)$$

ただし $u(x, y, z)$ は方程式 (55) の解であって、時間変数 t を含まない。なお方程式 (55) において、ポテンシャルエネルギー U は空間座標 x, y, z の関数 $U = U(x, y, z)$ であり、時間 t に依存しない。

6 . 定常状態

Schrödinger 方程式 (45) の解となる波動関数 ψ については、力学系が外界から孤立していて系の全エネルギーが時間的に変化しないとき、すなわちポテンシャルエネルギー U が時間 t に依存しないとき、式 (57) において示したように次のように記せた。

$$\psi = ce^{-i\frac{E}{\hbar}t}u(x, y, z) = ce^{-i\omega t}u(x, y, z) = ce^{-i\omega t}u \quad (58)$$

ここで u は空間座標 x, y, z のみに依存する関数 $u = u(x, y, z)$ であり、方程式 (55) の解となっている。なお式 (58) における c は任意定数である。一般に空間内の各点において、電子の存在する確率密度は $\psi^*\psi$ で与えられる。したがって確率密度は、式 (58) を用いると、

$$\psi^*\psi = c^*e^{i\omega t}u^* ce^{-i\omega t}u = c^*c u^*u \quad (59)$$

となる。式 (59) において示されているように、波動関数 ψ が式 (58) のように変数分離可能な場合には、確率密度 $\psi^*\psi$ は時間 t に依存しない。このように確率密度が時間 t に依存しないとき、定常状態と呼ばれる。

前述したように、波動関数 ψ や u などは系のとり得る量子的状態を表す数学的な関数であり、直接に観測可能な量ではないが、エネルギー固有値 E は系のとり得るエネルギー値を与え、実際に観測され得る量である。

例えば原子内において周回運動している電子については、方程式 (55) を満たす解 u を求めれば式 (58) を用いて波動関数 ψ が得られる。原子内において電子が存在する確率密度の分布状況は $\psi^*\psi$ によって与えられる。電子が一定の領域に束縛された状態にある場合、方程式 (55) を満たす解 u は、エネルギー E が特定の離散的な値をとるときに限り存在することから、 E の値も定まる。この E は原子のもつエネルギー準位に該当する。量子力学では、原子内における電子の運動軌跡を一本の線で描くことは不可能であって、あくまでも電子がある位置に存在する確率密度 $\psi^*\psi$ の分布状況によって記述されることになる。

簡単な一例として、ポテンシャルエネルギー $U = 0$ のとき、方程式 (55) は次のように表せる。

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -\frac{2m}{\hbar} \omega u \quad (60)$$

ただし ω は角振動数である。このとき偏微分方程式 (60) は次のような特殊解をもつ。

$$u = \sin(k_x x + k_y y + k_z z) \quad (61)$$

ただし (k_x, k_y, k_z) は波数ベクトルの直交座標成分である。式 (61) で示されているように、解 u は時間 t に依存しない。なお (k_x, k_y, k_z) と ω の間には、次のような関係が成り立つ必要がある。

$$\omega = \frac{\hbar}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (62)$$

したがって式 (57) より、 ψ は次式によって与えられる。

$$\psi = ce^{-i\frac{E}{\hbar}t} \sin(k_x x + k_y y + k_z z) \quad (63)$$

このとき電子が位置 (x, y, z) に存在する確率密度 $\psi^* \psi$ は

$$\psi^* \psi = c^* c \sin^2(k_x x + k_y y + k_z z) \quad (64)$$

となる。式 (64) は、定常状態における電子の存在確率密度の分布状況が、時間 t に依存しないことを示している。このようにポテンシャルエネルギー $U = 0$ の場合、電子は外力によって束縛を受けることなく自由に運動するので、エネルギー固有値 E ならびに波数 (k_x, k_y, k_z) は連続的なあらゆる値をとり得る。すなわち原子中に束縛された状態の電子のように、特定の離散的なエネルギー固有値をとるようなことはない。

7 . 重ね合わせの原理

関数 $u = u(x, y, z)$ については、次のような時間を含まない Schrödinger 方程式の解であった。

$$Hu = Eu \quad (65)$$

ただし H はハミルトニアンであって、式 (46) において定義された。また E はエネルギー固有値である。偏微分方程式 (65) は、複数の異なるエネルギー固有値 E に対して、それぞれ解 u が存在する。すなわちエネルギー固有値 $E_1, E_2, E_3, \dots$ に応じてそれぞれ関数解 $u_1, u_2, u_3, \dots$ が存在し得る。このように Schrödinger 方程式 (65) を満足する解は複数個存在するので、エネルギー固有値 E ならびに波動関数 u に対して添字 n ($= 1, 2, 3, \dots$) を付す。このとき方程式 (65) は

$$Hu_n = E_n u_n, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (66)$$

のように記せる。ただし u_n は空間座標 x, y, z の関数 $u_n = u_n(x, y, z)$ である。ハミルトニアン H は、関数 u_n に作用する数学的な微分演算子とみなされが、系のエネルギー固有値 E_n は直接に観測され得る量であり実数値をもつ。このとき波動関数 u_n は、エネルギー固有値 E_n に属する固有関数と呼ばれる。また固有関数 u_n で表される量子的状態のことをエネルギー固有状態という。

量子論においては、任意の物理的状态を表す波動関数 ψ は複数の固有状態 u_n の重ね合わせで表すことができる。これは量子論の基本原理の一つであって「重ね合わせの原理」と呼ばれる。すなわち Schrödinger 方程式 (45) の解である波動関数 ψ は、次式のように記してよい。

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} A_n u_n = A_1 u_1 + A_2 u_2 + A_3 u_3 + \dots \quad (67)$$

ただし A_n は展開係数であって、時間 t のみに依存する関数 $A_n = A_n(t)$ である。このように任意の状態を表す波動関数 ψ が、固有関数の組 u_n によって展開できるとき、これら固有関数 u_n の組のことを完全系という。

固有関数 u_n には次式で示されるような直交条件と呼ばれる重要な性質がある。

$$\int_V u_m^* u_n dV = 0, \quad (m, n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{ただし} \quad m \neq n \quad (68)$$

ここで V は電子が存在する領域の体積であって、体積要素 $dV = dx dy dz$ である。

また固有関数 u_n の規格化条件は

$$\int_V u_n^* u_n dV = 1, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (69)$$

のように記せる。

式 (67) の両辺に u_m^* , ($m = 1, 2, 3, \dots$) をかけると

$$u_m^* \psi = \sum_{n=1}^{\infty} A_n u_m^* u_n \quad (70)$$

となる。さらに両辺を体積 V について積分すると

$$\int_V u_m^* \psi dV = \int_V \sum_{n=1}^{\infty} A_n u_m^* u_n dV \quad (71)$$

そこで式 (71) の右辺については、式 (68) より $m \neq n$ のとき 0 となり、式 (69) より $m = n$ のときの項のみが残ることになるので、

$$\int_V u_n^* \psi dV = A_n \quad (72)$$

のように記せる。

すなわち 波動関数 ψ の展開係数 A_n は次式によって与えられる。

$$A_n = \int_V u_n^* \psi dV \quad (73)$$

したがって 量子力学系の物理的状態の時間的变化は展開係数 $A_n = A_n(t)$ によって記述されることになる。

8 . エネルギーの期待値

量子論において、一般に任意の物理的状態 ψ は、複数の固有状態 u_n の重ね合わせで表すことができた。すなわち 任意の状態を表す波動関数 ψ をエネルギーの固有関数 u_n でもって展開すると、式 (67) において示したように

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} A_n u_n \quad (74)$$

であった。ただし A_n は展開係数であり、時間 t のみの関数 $A_n = A_n(t)$ である。また u_n は空間座標 x, y, z の関数 $u_n = u_n(x, y, z)$ である。

エネルギーの期待値 $\langle E \rangle$ は次式によって定義される量であって、実数値をとり観測可能な量である。

$$\langle E \rangle = \int_V \psi^* H \psi dV \quad (75)$$

式 (74) を式 (75) に代入すると

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int_V \left(\sum_{m=1}^{\infty} A_m^* u_m^* \right) H \left(\sum_{n=1}^{\infty} A_n u_n \right) dV \\ &= \int_V \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_m^* A_n u_m^* H u_n dV \end{aligned} \quad (76)$$

式 (76) において $H u_n = E_n u_n$ を用いると

$$\begin{aligned} &= \int_V \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_m^* A_n u_m^* E_n u_n dV \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_m^* A_n E_n \int_V u_m^* u_n dV \end{aligned} \quad (77)$$

となる。そこで前述した固有関数の直交条件

$$\int_V u_m^* u_n dV = 0, \quad (m, n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{ただし } m \neq n \quad (78)$$

ならびに 規格化条件

$$\int_V u_n^* u_n dV = 1, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (79)$$

を式 (77) に対して用いると、 $m = n$ の項のみが残るので、結局、エネルギーの期待値 $\langle E \rangle$ は次式のように記せる。

$$\langle E \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} A_n^* A_n E_n = A_1^* A_1 E_1 + A_2^* A_2 E_2 + A_3^* A_3 E_3 + \dots \quad (80)$$

ただし E_n はエネルギー固有値である。

一般に物理量の期待値とは、その量を観測したときに得られる平均的な値を意味する。もし展開係数 A_n が

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n^* A_n = A_1^* A_1 + A_2^* A_2 + A_3^* A_3 + \cdots = 1 \quad (81)$$

のように規格化されているならば、 $A_n^* A_n$ は系がエネルギー固有値 E_n をとる確率を与える。

なお 定常状態においては、展開係数 A_n は次のように記せる。

$$A_n = c_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}, \quad (n = 1, 2, 3, \cdots) \quad (82)$$

ただし c_n は任意定数である。

式 (80) に対して式 (82) を用いると

$$\langle E \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n^* e^{i \frac{E_n}{\hbar} t} c_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} E_n = \sum_{n=1}^{\infty} c_n^* c_n E_n = c_1^* c_1 E_1 + c_2^* c_2 E_2 + \cdots \quad (83)$$

となるので、定常状態におけるエネルギーの期待値 $\langle E \rangle$ は時間 t に依存しない。このことは定常状態にある系は、時間的に変化せず安定に存在できることを示唆している。例えば、外界から孤立している原子は、定常状態として安定に存在できる。

9 . 量子論における力学変数

一般に空間座標 (x, y, z) や運動量 (p_x, p_y, p_z) などの力学変数を数学的な演算子であると考え、二つの力学変数の間に積の交換法則が成り立たなくなる場合がある。例として、力学変数である運動量 (p_x, p_y, p_z) を、それぞれ次のような数学的な微分演算子であると考え。

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (84)$$

ただし 空間座標 (x, y, z) については単なる実数値であるが、これは実数をかける作用をもつ演算子と考えてよい。このとき力学変数である空間座標とそれに対応する運動量成分の間には、次のような関係式が成り立つ。

$$xp_x\psi - p_x x\psi = i\hbar\psi, \quad yp_y\psi - p_y y\psi = i\hbar\psi, \quad zp_z\psi - p_z z\psi = i\hbar\psi \quad (85)$$

ここで ψ は波動関数であって、時間 t と空間座標 (x, y, z) を独立変数とする関数である。

実際に 式 (85) の該当する各項に、式 (84) をそれぞれ代入すると

$$\begin{aligned} x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) (x\psi) &= -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial x}{\partial x} \psi + i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} = i\hbar\psi \\ y \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) (y\psi) &= -i\hbar y \frac{\partial \psi}{\partial y} + i\hbar \frac{\partial y}{\partial y} \psi + i\hbar y \frac{\partial \psi}{\partial y} = i\hbar\psi \\ z \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) (z\psi) &= -i\hbar z \frac{\partial \psi}{\partial z} + i\hbar \frac{\partial z}{\partial z} \psi + i\hbar z \frac{\partial \psi}{\partial z} = i\hbar\psi \end{aligned}$$

となる。このことから 演算子としての力学変数のみの関係に着目すると、式 (85) は次式のように記せる。

$$xp_x - p_x x = i\hbar, \quad yp_y - p_y y = i\hbar, \quad zp_z - p_z z = i\hbar \quad (86)$$

式 (86) は、空間座標とそれに対応する運動量成分の積 x と p_x , y と p_y , z と p_z は、それぞれ交換可能ではないことを意味している。ただし 空間座標とそれに対応しない運動量成分の積 y と p_x , z と p_x , x と p_y などについては、次の式で示すように互いに交換可能となる。

$$yp_x - p_x y = 0, \quad zp_x - p_x z = 0, \quad xp_y - p_y x = 0, \quad zp_y - p_y z = 0, \quad xp_z - p_z x = 0, \quad yp_z - p_z y = 0 \quad (87)$$

式 (86) や式 (87) は交換関係と呼ばれる。一般に力学変数の間に存在する交換関係は、古典論における力学変数を量子化するための最も基本的な規則を与えている。すなわち古典論から量子論に移行するための処方、古典論における力学変数の間に交換関係を設定することにある。このとき x や p_x などの力学変数はすべて演算子とみなし、状態を表す波動関数 ψ に作用するものとする。

古典論において、重要な力学変数の一つである角運動量 (L_x, L_y, L_z) は次式によって定義される。

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x \quad (88)$$

角運動量は、球対称な力学系 (例えば回転運動など) において有用な力学量の一つである。

式 (88) に対して、式 (84) を適用すると、次式のような量子論における角運動量の演算子が得られる。

$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad L_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (89)$$

式 (89) の角運動量成分 L_x, L_y, L_z の間には次のような関係式が成り立つ。

$$L_x L_y \psi - L_y L_x \psi = i\hbar L_z \psi, \quad L_y L_z \psi - L_z L_y \psi = i\hbar L_x \psi, \quad L_z L_x \psi - L_x L_z \psi = i\hbar L_y \psi \quad (90)$$

ただし ψ は波動関数であって、時間 t と空間座標 x, y, z を独立変数とする関数 $\psi = \psi(t, x, y, z)$ である。

したがって、演算子としての力学変数間のみの関係に着目すると、式 (90) は次のように記せる。

$$L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z, \quad L_y L_z - L_z L_y = i\hbar L_x, \quad L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y \quad (91)$$

式 (91) は、角運動量成分の積 $L_x L_y$ や $L_y L_z$ ならびに $L_z L_x$ については交換可能ではないことを示しており、これは角運動量成分間の交換関係を与える。

なお 角運動量の各成分と角運動量の二乗 L^2 の積は、次のように交換可能となる。

$$L_x L^2 - L^2 L_x = 0, \quad L_y L^2 - L^2 L_y = 0, \quad L_z L^2 - L^2 L_z = 0 \quad (92)$$

ただし $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ である。

10 . 不確定性原理と交換関係

量子論の基本的原理として、不確定性原理と呼ばれるものがある。この原理によれば、一般に粒子の位置 x とそれに対応する運動量成分 p_x の双方を同時に限りなく精確に測定することは原理的に不可能であって、次の式で表されるような不確定性関係が常に存在する。

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar \quad \left(\text{ただし } \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h \text{ は Planck 定数} \right) \quad (93)$$

ここで Δx は位置 x の不確定性、 Δp_x は運動量 p_x の不確定性を表す。すなわち Δx を小さくして位置を高精度で測定すると、 Δp_x が大きくなり運動量の精度が低くなる。いかなる測定環境であっても Δx と Δp_x の積を基本定数 $\hbar$ より小さくするような高精度の測定は出来ない。

一般に交換可能でない力学変数の間には、不確定性関係がある。

例えば位置座標 (x, y, z) と対応する運動量成分 (p_x, p_y, p_z) の間の交換関係は式 (86) より次のように表された。

$$xp_x - p_x x = i\hbar, \quad yp_y - p_y y = i\hbar, \quad zp_z - p_z z = i\hbar \quad (94)$$

交換関係 (94) に対応して次のような不確定性関係が存在する。

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar \quad (95)$$

式 (95) は、位置座標 (x, y, z) と対応する運動量成分 (p_x, p_y, p_z) については、同時に限りなく精確に測定することは原理的に不可能であることを意味する。

他方、交換可能な力学変数の間には式 (95) のような不確定性は現れない。すなわち次のような交換関係

$$yp_x - p_x y = 0, \quad zp_x - p_x z = 0, \quad xp_y - p_y x = 0, \quad zp_y - p_y z = 0, \quad xp_z - p_z x = 0, \quad yp_z - p_z y = 0 \quad (96)$$

に対応して、それぞれ次式のような不確定性関係が成り立つ。

$$\Delta y \cdot \Delta p_x = 0, \quad \Delta z \cdot \Delta p_x = 0, \quad \Delta x \cdot \Delta p_y = 0, \quad \Delta z \cdot \Delta p_y = 0, \quad \Delta x \cdot \Delta p_z = 0, \quad \Delta y \cdot \Delta p_z = 0 \quad (97)$$

このことから y と p_x などのように対応しない成分の位置や運動量に関しては、同時に限りなく精確に測定することが原理的に可能となる。

角運動量成分間の交換関係については、式 (91) で記したように

$$L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z, \quad L_y L_z - L_z L_y = i\hbar L_x, \quad L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y \quad (98)$$

であった。このことは、不確定性原理に基づいてみると、角運動量の各成分 L_x, L_y, L_z すべてを同時に精確に測定することは不可能であることを意味している。

なお 角運動量の各成分と角運動量の二乗 L^2 の積は、式 (92) より次のように交換可能であった。

$$L_x L^2 - L^2 L_x = 0, \quad L_y L^2 - L^2 L_y = 0, \quad L_z L^2 - L^2 L_z = 0 \quad (99)$$

したがって 角運動量の二乗 L^2 と角運動量の各成分 (L_x, L_y, L_z) は、同時に精確に測定することが可能となる。

1 1 . 粒子のスピン (spin)

スピン S とは $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h は Planck 定数) を単位として測った粒子自身のもつ固有の角運動量である。一般に粒子はスピン S が整数値をもつものと半奇数値をもつものと大きく分けられる。整数値のスピンをもつ粒子をボソン (boson) またはボース粒子、半奇数値をもつ粒子をフェルミオン (fermion) またはフェルミ粒子という。すなわちボソンのスピンは、 $0, 1, 2, \dots$ となるが、フェルミオンのスピンは、 $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ となる。フェルミオンは同一の物理的状態に 1 個の粒子しか入り得ないが、ボソンは同一の状態に複数個の粒子が存在できる。電子はスピン $\frac{1}{2}$ をもつフェルミオンに属するが、光子はスピン 1 をもちボソンに属する。したがって電子は同一の状態に二個以上は入り得ないが、光子については同一の状態に二個以上が入り得る。

整数値	半奇数値
$S = 0, 1, 2, \dots$	$S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$
boson(ボソン)	fermion(フェルミオン)

一般にスピンは方向性をもつ物理量の一つであるが、本質的に量子化された量であるため、そのスピンの第 3 成分 (例えば z 成分) のとり得る値は $-S \leq S_3 \leq S$, ($S_3 = S - 1, S - 2, \dots$) のように限定された離散的な値をとる。粒子のもつスピンは、その粒子の数学的性質と関係している。下表に示すように、スピン 0 の粒子はスカラー、スピン 1 の粒子はベクトルとしての性質をもつ。また スピン $\frac{1}{2}$ の粒子はスピノールとしての数学的性質をもつ。

S	S_3	状態の数	数学的性質
0	0	1 つ	スカラー
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2 つ	スピノール
1	-1, 0, +1	3 つ	ベクトル

電子はスピン $\frac{1}{2}$ をもつのでスピノールとしての性質があり、光子はスピン 1 をもつのでベクトルとしての性質がある。

1 2 . 電子のスピン

電子はスピン $\frac{1}{2}$ のフェルミオンなので、厳密にはこのスピンを考慮する必要がある。スピンの向きを考えると、波動関数 $\psi = \psi(t, x, y, z)$ は次のような 2 成分からなる式で表せる。

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}, \quad \text{ただし } \psi_+ = \psi_+(t, x, y, z,) \text{ かつ } \psi_- = \psi_-(t, x, y, z,) \quad (100)$$

ここで ψ_+ はスピン $+\frac{1}{2}$ の状態を表し、 ψ_- はスピン $-\frac{1}{2}$ の状態を表す。一般に、質量をもちスピン $\frac{1}{2}$ の粒子は、このように二つのスピン状態をとり得る。そこで電子の波動関数 ψ については、独立変数として時間 t や空間座標 x, y, z の他にスピン変数 s を導入する。このとき、式 (100) は次式のように表せる。

$$\psi = \psi(t, x, y, z, s) \quad (101)$$

ここで $s = +\frac{1}{2}$ のとき $\psi = \psi_+$ であり、 $s = -\frac{1}{2}$ のとき $\psi = \psi_-$ である。このようにスピン変数 s は二つの値しかとり得ない。空間座標変数 x, y, z とスピン変数 s をまとめて記号 q で表すと、式 (101) は

$$\psi = \psi(t, q) \quad (102)$$

のように簡潔に記せる。

1 3 . 多電子系

時刻 t に二つの電子が存在するとき、これら二電子の状態を表す波動関数 Ψ は

$$\Psi = \Psi(t, q_1, q_2) = \Psi(t, x_1, y_1, z_1, s_1, x_2, y_2, z_2, s_2) \quad (103)$$

のように記せる。ただし $q_1 = (x_1, y_1, z_1, s_1)$ は電子 1 の空間座標変数ならびにスピン変数であり、 $q_2 = (x_2, y_2, z_2, s_2)$ は電子 2 の空間座標変数ならびにスピン変数である。フェルミオンに属する電子の場合、スピンを含めた座標変数 q_1 と q_2 を入れ換えたとき、次のように波動関数の符号因子が逆転する。

$$\Psi(t, q_1, q_2) = -\Psi(t, q_2, q_1) \quad (104)$$

一般に電子が二個以上存在するとき、いわゆる多電子系における波動関数 Ψ については、一電子の波動関数 ψ の積の組み合わせでもって表せることが知られている。ただし式 (104) を満たすような組み合わせでなければならない。 N 個の電子 $1, 2, 3, \dots, N$ について、それら個々の波動関数をそれぞれ $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_N$ とするとき、多電子系の波動関数 Ψ は、次のように Slater(スレーター) 行列式を用いて表せる。ここで時間変数 t は省略する。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (105)$$

二電子系の場合、式 (105) は

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)] \quad (106)$$

となる。式 (106) は、確かに式 (104) を満たしている。

三電子系の場合、式 (105) は

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \psi_1(q_3) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \psi_2(q_3) \\ \psi_3(q_1) & \psi_3(q_2) & \psi_3(q_3) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\psi_3(q_3) + \psi_2(q_1)\psi_3(q_2)\psi_1(q_3) + \psi_1(q_2)\psi_2(q_3)\psi_3(q_1) \\ &\quad - \psi_1(q_3)\psi_2(q_2)\psi_3(q_1) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)\psi_3(q_3) - \psi_2(q_3)\psi_3(q_2)\psi_1(q_1)] \end{aligned} \quad (107)$$

となる。式 (107) は、確かに式 (104) を満たしている。

1 4 . 対称性と反対称性

ボソンに属する粒子の場合、スピンを含めた二粒子の座標変数 q_1 と q_2 を入れ換えたとき、次のように二粒子状態を表す波動関数 Φ の符号因子は不変である。なお ボソンに属する粒子の例には光子がある。

$$\Phi(q_1, q_2) = \Phi(q_2, q_1) \quad (108)$$

式 (108) は、波動関数 Φ の対称性を示している。二つのボソンについて、個々の波動関数をそれぞれ $\phi_1(q_1), \phi_2(q_2)$ ならびに状態を入れ換えたものを $\phi_1(q_2), \phi_2(q_1)$ とするとき、二粒子状態を表すボソンの波動関数 Φ は次式のように記せる。

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(q_1)\phi_2(q_2) + \phi_1(q_2)\phi_2(q_1)] \quad (109)$$

この式 (109) において、二粒子が同一の状態 $q_1 = q_2 = q$ のとき、

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(q)\phi_2(q) + \phi_1(q)\phi_2(q)] \quad (110)$$

となるので、 Φ は必ずしも 0 になるとは限らない。二つ以上のボソンが同時に同一の物理的状態を占有できることの根源は、このようなボソンの波動関数をもつ対称性に由来する。

これに対してフェルミオンに属する粒子の場合、スピンを含めた二粒子の座標変数 q_1 と q_2 を入れ換えたとき、次のように二粒子状態を表す波動関数 Ψ の符号因子が逆転する。

$$\Psi(q_1, q_2) = -\Psi(q_2, q_1) \quad (111)$$

式 (111) は、波動関数の反対称性を示している。二つのフェルミオンについて、個々の波動関数をそれぞれ $\psi_1(q_1), \psi_2(q_2)$ ならびに状態を入れ換えたものを $\psi_1(q_2), \psi_2(q_1)$ とするとき、二粒子状態を表すフェルミオンの波動関数 Ψ は、式 (106) で示したように、次式のように記せる。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)] \quad (112)$$

この式 (112) において、二粒子が同一の状態 $q_1 = q_2 = q$ のとき、

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(q)\psi_2(q) - \psi_1(q)\psi_2(q)] = 0 \quad (113)$$

となる。したがって 二つ以上の電子が同時に同一の物理的状態を占有できないことの根源は、このようなフェルミオンの波動関数をもつ反対称性に由来する。