

現代の物質観その 9

Modern view on the constituents of matter IX.

近代物理学: 微視の世界の物理学

- 原子核・素粒子の世界 -

Fujiwara Yoshikazu

2023 年 2 月 13 日

目次

1	前期量子論	3
1.1	Bohr の原子模型	3
1.2	de Broglie の物質波	5
1.3	Compton 散乱	7
1.4	Bohr-Sommerfeld の量子化条件	8
1.5	準古典的近似でのエントロピー	13
1.6	ギブス分布	18
2	量子力学の基本的概念	25
2.1	量子力学における状態概念	25
2.2	Heisenberg の不確定性原理	35
2.3	パウリの排他律	39
2.4	スピンと統計性の関係	42
2.5	素粒子の理想気体	44
3	Schrödinger 方程式	47
3.1	流れの密度と確率の保存	47

3.2 1 次元障壁問題 53

はじめに

20 世紀の物理学を近代物理学とすれば、その幕開けは原子核・素粒子をはじめとする微視の世界の基本原理である「量子力学」の確立に始まる。量子力学は既にそれまでに大きく発展していた各物理分野へすぐさま応用され、現在我々が持っている物理学の全体像を微視的視点から系統的に捉える事を可能にした。勿論、微視的視点からの道筋ができたからと言って全ての巨視的現象が解明される訳ではないが、少なくとも我々は現在ほとんどの物理的現象を考える時の正しい道筋を得たことはまず間違いがない。近年のメディアの報道を見ると、科学分野のニュースはそのほとんどが 20 世紀の近代物理学の発展に関係していて、量子力学の知識なしには正確には理解しきれない。例えば、最近の原子炉事故に関係した原子炉溶解、放射性物質、超新星爆発、ニュートリノ天文学、量子コンピュータ、重力波、中性子星、ブラックホール、暗黒物質 (ダークマター) 等、、その意味で量子力学の何たるかをある程度知っておくことは、我々が現代を生きる上で必要欠くべからざるものとなりつつある。

1 前期量子論

1.1 Bohr の原子模型

前回黒体輻射の項で述べた様に、温度の高いその物質に特有な周波数を持つ光をはじめとする種々の電磁波を発する。太陽の光は白色光であるが、それは太陽にはさまざまな種類の元素が存在していてそれら種々の周波数を持つ光がランダムに混ざり合っているためである。スリットを通過した白色光はプリズムを通ると周波数に応じてガラスの屈折率が違うため、曲がりにくい赤色から曲がりやすい紫色の七色に連続的に別れることはニュートンも知っていた。彼はそれを光のスペクトルと呼んだ。僅かばかりの光の周波数の違い (すなわち波長の違い) は、非常に接近した二つのスリットをくぐらすことにより生じる干渉縞の隣り合う明るい縞模様の間隔を精密に測ることにより決定される。こうした干渉縞の実験は屈折現象とともに、光の波動としての揺るぎない性質として幾何光学の分野で詳しく研究された。

我々は蛍光灯から出る光は、電球から出る光と違ってかなり青白いということを知っている。高速道路のトンネル内での照明に使われることの多いオレンジ色の照明は、低圧ナトリウムランプを使用しているためである。他にもバーナやガスコンロの炎は青いのに炭

火は赤く光ったり、またロウソクの炎は独特のものがある。夜空を美しく飾る花火は、さまざまな種類の色をだすためにストロンチウムとかバリウム、銅、アルミニウム、カルシウムやナトリウムなど多くの金属塩を組み合わせて使っている。これら物質に固有な光は、原子核の周りをめぐる電子の運動に関係していることはほぼ確実であったが、いくつかの規則性があることは分かってもその本質は長い間分からなかった。結果を先取りして結論から先に言うと、それは微視の世界の新しい力学原理である量子力学の本質に関係したものだだったのである。解決の糸口は 1913 年、デンマークの理論物理学者である ニールス・ボーア (Niels Bohr) の提出した原子の Bohr 模型から始まる。

それに先立つ 1911 年、ラザーフォード (Ernest Rutherford) は原子は中心にある小さいが重い原子核とその周りをめぐる幾つかの軽い電子からなっていることを見出した。それは土星模型と言われたが実際には矛盾に満ちたものであった。既に確立していた電磁気学によれば、円運動の様に加速度運動をする荷電粒子は電磁波を放出することによって徐々にそのエネルギーを失い、最終的には中心の原子核のもとに落下するはずであった。まず簡単のため水素原子の模型である陽子の周りを廻る等速円運動を考える。円の半径を r 、速度を v とするとクーロン引力 $-e^2/r^2$ による運動方程式は

$$m \frac{v^2}{r} = -\frac{e^2}{r^2} \quad (1.1.1)$$

ここに m は電子の質量である。(実際は陽子と電子の換算質量であるが、陽子の質量は電子の質量の約 2,000 倍と大きいので重心はほぼ陽子の位置にあると考えてよい。) クーロン力は中心力でありかつ保存力であるため、円の運動平面に垂直な方向の角運動量 $M = mrv$ と全エネルギー

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r} \quad (1.1.2)$$

は保存する。 $1/r^2$ 中心力のもとでの角運動量保存則はケプラーの第二法則「面積速度一定」の法則としても知られている。 $v = M/mr$ を (1.1.3) に代入して

$$E = \frac{M^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \quad (1.1.3)$$

とすると $M \neq 0$ である限り E は $r \rightarrow 0$ で $E \rightarrow \infty$ 、 $r \rightarrow \infty$ で $E \rightarrow 0$ である有限の r で E は負の最小値を取る。実際 (1.1.3) を r で微分して $-M^2/mr^3 + e^2/r^2 = 0$ より $r = M^2/me^2$ つまり $a = \frac{M^2}{me^2}$ で最小値 $E_{\min} = -\frac{e^2}{2a} < 0$ を取る。円運動の場合は $r = a$ 、 $E = E_{\min}$ の場合である。 $0 > E > E_{\min}$ なら軌道は楕円となる。

ボーアはプランクの黒体輻射の理論で振動数 ν の電磁波がエネルギー $h\nu$ の整数倍の飛び飛びの値だけを持つという光量子仮説に刺激され、電子の円軌道に結びついた角運動

量 M も飛び飛びの値しか持ち得ないということを仮定した。すなわち量子条件として

$$M = mrv = \hbar n = \frac{h}{2\pi} n \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (1.1.4)$$

を仮定すると

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{M^2}{me^2} = \frac{\hbar^2}{me^2} n^2 \\ E_n &= -\frac{e^2}{2a_n} = -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{me^4}{\hbar^2} \right) \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

が得られる。 $E_1 \sim -13.6$ eV は水素原子の基底状態である $1s$ 状態の電子のエネルギー、また a_1 はしばしば $a_0 \sim 0.5 \text{ \AA}$ と書かれその電子の軌道半径である。(「近代物理学前史」の「メンデレーエフの周期律表」の項参照) 電子の軌道が飛び飛びのエネルギー値だけを取ることにより、軌道間の電子の遷移に応じてそのエネルギーの差だけのエネルギーを持つ光量子が放出、吸収される。すなわち n' から n への電子の遷移に対して

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_{n'} - E_n \quad (1.1.6)$$

ここに $n' > n$ が光を放出する場合、 $n' < n$ が光を吸収する場合である。(1.1.6) を光の波長で書くと

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \\ &= R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

ここに R をリュードベリ定数 (Rydberg constant) という。公式 (1.1.7) はバルマー系列 (Balmer series) 等の水素原子の輝線スペクトルを見事に再現した。

1.2 de Broglie の物質波

原子の Bohr 模型はしかし、何故電子の軌道が飛び飛びのエネルギーしか持ち得ないのかという疑問には答えていない。1924 年、フランスの理論物理学者 de Broglie は運動量 p を持つ古典的粒子は波長 $\lambda = h/p$ の波動としての性質を併せ持つという考え方を提唱し、それを物質波と名付けた。質量 m の古典的粒子に対しては $p = mv$ より $\lambda = \frac{h}{mv}$ となり、これを de Broglie 波長という。(λ を 2π で割った $\lambda = \frac{\lambda}{2\pi} = \frac{h}{mv}$ を de Broglie 波長ということもある。) プランク定数 h の大きさがあまりにも小さいため、巨視的物体の波長は極めて小さく、ほとんど波としての性質は現れない。しかし電子の様な微視的粒

子に対しては、de Broglie 波長は原子・分子の大きさのオーダーになる。実際 1927 年になって電子線を金属結晶に当てることにより、X 線の時と同じ波としての回折現象が得られることが実験的にも実証された。更に、量子条件 (1.1.4) を書き換えると

$$2\pi a_n = \frac{h}{mv} n \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (1.2.1)$$

となって、円周が de Broglie 波長の自然数倍という元の定常波条件とよく似た条件が得られる。de Broglie 波長に入る運動量が $p = mv$ と非相対論的表式であることが気になるが、上の水素原子の基底状態について v/c を求めてみると

$$\begin{aligned} \lambda_e &= \frac{h}{mc} = \frac{hc}{mc^2} \sim \frac{200 \text{ MeV} \cdot \text{fm}}{0.5 \text{ MeV}} \\ &= 400 \text{ fm} = 0.004 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (1.2.2)$$

(1 fm = 10^{-13} cm = $10^{-5} \times 10^{-8}$ cm = 10^{-5} \AA) を使って

$$\frac{v}{c} = \frac{h}{mc} \frac{1}{a_1} \sim \frac{0.004}{0.5} = 0.008 \ll 1 \quad (1.2.3)$$

となって、電子の運動は充分非相対論的であることがわかる。(1.2.2) の λ_e を電子のコンプトン波長 (Compton wave length) という。重い粒子ほどコンプトン波長は小さい。例えば、陽子のコンプトン波長は陽子質量がほぼ 1 GeV = 1000 MeV であることより $\lambda_p = h/m_p c \sim 0.2 \text{ fm}$ 程度である。光子に対しては $m = 0, \mathcal{E} = cp = h\nu$ であることより

$$\frac{h}{p} = \frac{hc}{pc} = \frac{hc}{\mathcal{E}} = \frac{c}{\nu} = \lambda \quad (1.2.4)$$

となって、de Broglie 波長は電磁波としての通常の波長に戻る。

この様に、質量を持つ粒子の波としての性質はその作用の変動 $\Delta S = p\Delta x$ がプランク定数 h に比べて大きいかどうかにかかっている。もし $\Delta S \gg h$ であれば $\Delta x \gg h/p$ であり粒子の移動距離は de Broglie 波長よりも大きく、粒子の運動は巨視的と考えられる。もし $\Delta S \ll h$ であれば Δx は de Broglie 波長よりも短くその様な運動を巨視的運動法則に従って記述することは不可能である。以前大海原で波に揺られる小舟から反射される反射波の例えで述べた様に、およそ波長千 \AA の可視光線で数 \AA の大きさの原子や分子を見る事は不可能である。しかし、電子顕微鏡を用いれば電子を強い電磁場で大きく加速することにより de Broglie 波長を数 \AA 程度に持っていくことにより、数百 \AA オーダーの高分子を見る事が出来るかも知れない。実際、電子を巨大な線形加速器を使って殆んど光の速度に迫る速さに加速することによって、原子核の大きさや原子核構造が詳しく調べられ

た。(Robert Hofstadter) また、核子や素粒子の構成要素であるクォークが発見されたのも、超巨大サイクロトロン加速器を使った電子の深部非弾性散乱によってであった。

1.3 Compton 散乱

光子 (光量子) の粒子としての性質を確実にしたものとして、光と荷電粒子との散乱である Compton 散乱を挙げることが出来る。Compton 散乱は光電効果、電子と陽電子の対生成 (pair creation) と合わせて、光と物質の相互作用の中で光の粒子性を如実に現す三つの現象の一つである。原子核にゆるく結合している電子は、入射する光に対してほぼ静止していると考えることが出来る。そこで図 1 の様に静止した質量 m の電子に左から振動数 ν の光をあてて、光子-電子散乱のエネルギー保存と運動量保存の kinematics を考察する。入射光の運動量 $h\nu/c$ の方向の単位ベクトルを \mathbf{n} 、散乱された光子のエネルギーと運動量の向きを $h\nu', \mathbf{n}'$ 、反跳された電子のエネルギーと運動量を E と \mathbf{p} とすると、これらは

$$\begin{aligned} h\nu + mc^2 &= h\nu' + E \\ \frac{h\nu}{c} \mathbf{n} &= \frac{h\nu'}{c} \mathbf{n}' + \mathbf{p} \end{aligned} \quad (1.3.1)$$

で与えられる。ここから E^2 , \mathbf{p}^2 を求めて関係式 $(E/c)^2 = (mc)^2 + \mathbf{p}^2$ に代入すると、 $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}') = \cos \theta$ として

$$\begin{aligned} \left(\frac{E}{c}\right) &= \left(\frac{h(\nu - \nu')}{c}\right)^2 + 2mh(\nu - \nu') + (mc)^2 \\ \mathbf{p}^2 &= \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 - 2\frac{h^2\nu\nu'}{c^2} \cos \theta \\ &= \left(\frac{h(\nu - \nu')}{c}\right)^2 + 2\frac{h^2\nu\nu'}{c^2} (1 - \cos \theta) \\ \nu - \nu' &= \frac{h\nu\nu'}{mc^2} (1 - \cos \theta) \\ \frac{c}{\nu'} - \frac{c}{\nu} &= \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta) \\ \lambda' - \lambda &= \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta) \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

ここに、最後の行では $\lambda = c/\nu$ 等を使った。結局散乱後の光の波長は散乱角 θ に応じて Compton 波長 $\times (1 - \cos \theta)$ だけずれる。 $\theta = 0$ は前方散乱で光が素通りする場合である。 $\theta = \pi/2$ は直角方向に散乱された場合で、この時光の波長はおよそ $2\pi \times 0.004 \sim 0.025$

Å だけ赤い方にずれる。これは勿論、電子の反跳のため光子のエネルギーが一部失われるためである。以上の議論では電子と光子の相互作用 (電磁相互作用) の性質を何ら使っていないという事は注意に値する。使っているのは、光量子仮説とエネルギー・運動量保存則、および電子の相対論的關係式 $(E/c)^2 = (mc)^2 + \mathbf{p}^2$ だけである。

1.4 Bohr-Sommerfeld の量子化条件

Bohr の量子化条件は容易に多次元自由度の位相空間内の閉じた運動に対して一般化される。今、ラグランジュ形式で定式化された自由度 n の一般化座標 (q_1, q_2, \dots, q_n) とその一般化運動量 (p_1, p_2, \dots, p_n) を考える。粒子の運動は $2n$ -次元位相空間内で周期的に閉じていると仮定する。この時、閉じた軌道内の面積である作用に対して各 $k = 1, 2, \dots, n$ ごとに

$$\oint p_k dq_k = n_k h \quad (n_k = 1, 2, \dots) \quad \frac{h}{p} = \frac{hc}{pc} = \frac{hc}{\mathcal{E}} = \frac{c}{\nu} = \lambda \quad (1.4.1)$$

が成り立つ。これを Bohr-Sommerfeld の量子化条件という。 $h = 2\pi\hbar$ はプランク定数である。

まず始めに一番簡単な例として一次元調和振動子を考える。ハミルトニアンは保存されるエネルギーと同じで

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 \quad (1.4.2)$$

ここで角振動数を $\omega = \sqrt{k/m}$ と書くと、ポテンシャル項は $(1/2)m\omega^2 q^2$ より (1.4.2) が

$$\left(\frac{p}{\sqrt{2mE}} \right)^2 + \left(\frac{q}{\sqrt{2E/(m\omega^2)}} \right)^2 = 1 \quad (1.4.3)$$

と書けることにより、楕円の面積の公式から積分 $\oint pdq$ は簡単に

$$\oint pdq = \pi\sqrt{2mE}\sqrt{2E/(m\omega^2)} = 2\pi\frac{E}{\omega} = nh = 2\pi n\hbar \quad (1.4.4)$$

と求められる。そこで結局量子化条件は

$$E = n\hbar\omega \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (1.4.5)$$

となる。 $\hbar\omega = h\nu$ であるからは光量子の離散エネルギーの公式 $\mathcal{E} = nh\nu$ と同じである。勿論光子の質量はゼロであるから、この対応は偶然でしかないが、あとで電磁波のベクトルポテンシャルの運動方程式を電磁波の量子化と見做すことで量子力学的調和振動子を電磁波の実態と見なすことが出来る。(ただし、正しい量子力学的一次元調和振動子の解は

ゼロ点エネルギーの寄与 $(1/2)\hbar\omega$ を含めて (1.4.5) のエネルギーを $E = (n + 1/2)\hbar\omega$ ($n = 0, 1, \dots$) としておかなければならない。))

次に三次元のクーロン中心力場の例として再び水素原子の問題を考える。ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left\{ p_r^2 + \frac{M^2}{r^2} \right\} - \frac{e^2}{r} \\ M^2 &= p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta} \\ M_z &= p_\varphi \end{aligned} \quad (1.4.6)$$

であり、系の保存量はエネルギー $E = H$ 以外に角運動量の二乗 M^2 およびその z -軸方向の成分 M_z である。循環座標 p_φ については Bor-Sommerfeld の量子化条件は特に簡単である。作用積分は

$$S_\varphi = \oint p_\varphi d\varphi = M_z \int_0^{2\pi} = 2\pi M_z = m\hbar \quad (1.4.7)$$

より、 $M_z = m\hbar$ これは Bohr の量子化条件 (1.1.4) と同じである。ただし今度は M_z が M の z -成分より m は $|m|\hbar \leq M$ を満たす 0 を含む整数である。次に p_θ に対しては

$$S_\theta = 2 \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sqrt{M^2 - \frac{M_z^2}{\sin^2\theta}} d\theta \quad (1.4.8)$$

ここに θ は三次元極座標の (r, θ, φ) の θ であるから、 z -軸から測った角度で、 x - y 平面に対して α ($0 \leq \alpha \leq \pi/2$) だけ傾いた平面上の軌道を廻るとすると $\theta_1 = \pi/2 - \alpha$, $\theta_2 = \pi/2 + \alpha$ である。(1.4.8) の factor 2 は反対側の半球面の寄与を表わす。積分を θ_1 から $\pi/2$ まで折り返して、更に積分変数を $x = \pi/2 - \theta$ により θ から x に変換すると

$$\begin{aligned} S_\theta &= 4 \int_0^\alpha \sqrt{M^2 - \frac{M_z^2}{\cos^2 x}} dx \\ &= 4M \int_0^\alpha \sqrt{1 - \left(\frac{\cos \alpha}{\cos x}\right)^2} dx \end{aligned} \quad (1.4.9)$$

ここに $|M_z| = M \cos \alpha$ である。ここで積分公式

$$\int \sqrt{1 - \left(\frac{a}{\cos x}\right)^2} dx = \arcsin \frac{\sin x}{\sqrt{1 - a^2}} - a \arcsin \frac{a \tan x}{\sqrt{1 - a^2}} \quad \text{for } |a| < 1 \quad (1.4.10)$$

を使うと $a = \cos \alpha$ とおいて

$$\begin{aligned}
S_\theta &= 4M \left[\arcsin \frac{\sin x}{\sin \alpha} - \cos \alpha \arcsin \frac{\tan x}{\tan \alpha} \right]_0^\alpha \\
&= 4M [\arcsin 1 - \cos \alpha \arcsin 1] = 4 \frac{\pi}{2} [M - |M_z|] = 2\pi [M - |M_z|] \\
&= n_\theta \hbar \quad (n_\theta = 0, 1, \dots)
\end{aligned} \tag{1.4.11}$$

となる。結局

$$M = |M_z| + n_\theta \hbar = (m + n_\theta) \hbar = \ell \hbar \tag{1.4.12}$$

となる。ここに $\ell = 0, 1, \dots$ は全角運動量の大きさ (を \hbar を単位として測った量) であり、 $m = -\ell, -(\ell - 1), \dots, 0, \dots, \ell$ である。あとで正しい全角運動量の表式は $M^2/\hbar^2 = \ell(\ell + 1)$ であることがわかる。最後に動径部分の作用積分は、(1.4.6) より

$$\begin{aligned}
S_r &= 2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{M^2}{r^2}} dr \\
&= 2 \frac{M}{d} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{\varepsilon^2 - \left(1 - \frac{d}{r} \right)^2} dr
\end{aligned} \tag{1.4.13}$$

ここでラグランジュ形式のケプラー問題のところで導入した $d = r_{\min}$ と二次曲線の離心率 ε を用いた。すなわち、以前の μ, α, h を $\mu \rightarrow m, \alpha \rightarrow e^2, h \rightarrow M$ と変えて (see (??))

$$\begin{aligned}
d &= r_{\min} = \frac{M^2}{me^2} \\
\varepsilon &= \sqrt{1 + \frac{2mEd^2}{M^2}} = \sqrt{1 + \frac{2M^2E}{me^4}} = \sqrt{1 - \frac{E}{U_{\min}}}
\end{aligned} \tag{1.4.14}$$

また積分範囲は (1.4.14) の平方根の中がゼロとなることにより $r_1 = d/(1 + \varepsilon)$, $r_2 = d/(1 - \varepsilon)$ である。今楕円軌道を考えているので、 $E < 0$ かつ $0 \leq \varepsilon < 1$ である。ここで右辺の積分で $r = \frac{d}{u}$ とおいて u の積分に移ると (1.4.13) の積分は

$$S_r = 2M \int_{1-\varepsilon}^{1+\varepsilon} \frac{\sqrt{\varepsilon^2 - (1-u)^2}}{u^2} du \tag{1.4.15}$$

となる。この積分は以下の公式 (岩波「数学公式-I」122 ページ)

$$\int \frac{\sqrt{ax^2 + bx + c}}{x^2} dx = -\frac{\sqrt{ax^2 + bx + c}}{x} + a \int \frac{1}{\sqrt{ax^2 + bx + c}} dx + \frac{b}{2} \int \frac{1}{x\sqrt{ax^2 + bx + c}} dx \tag{1.4.16}$$

によって不定積分が求まる。ここに

$$\begin{aligned} I_F &= \int \frac{1}{\sqrt{ax^2 + bx + c}} dx \\ I_G &= \int \frac{1}{x\sqrt{ax^2 + bx + c}} dx \end{aligned} \quad (1.4.17)$$

とすると、 I_F は $a < 0$ の時

$$I_F = -\frac{1}{\sqrt{|a|}} \arcsin \frac{2ax + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \quad \text{for } a < 0 \quad (1.4.18)$$

また I_G は $x = 1/t$ と変数変換することにより I_F に帰着されて、 $c < 0$ の時

$$I_G = \frac{1}{\sqrt{|c|}} \arcsin \frac{2c/x + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \quad \text{for } c < 0 \quad (1.4.19)$$

となる。そこで $a < 0$ かつ $c < 0$ の時

$$\begin{aligned} \int \frac{\sqrt{ax^2 + bx + c}}{x^2} dx &= -\frac{\sqrt{ax^2 + bx + c}}{x} \\ &- a \frac{1}{\sqrt{|a|}} \arcsin \frac{2ax + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}} + \frac{b}{2} \frac{1}{\sqrt{|c|}} \arcsin \frac{2c/x + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \\ &\text{for } a < 0 \quad \text{and } c < 0 \end{aligned} \quad (1.4.20)$$

が得られる。 $ax^2 + bx + c = \varepsilon^2 - (1 - u)^2 = \varepsilon^2 - 1 + 2u - u^2$ として $x \rightarrow u$ かつ $a = -1, b = 2, c = \varepsilon^2 - 1 < 0$ とすると

$$\begin{aligned} \int \frac{\varepsilon^2 - (1 - u)^2}{u^2} du &= -\frac{\sqrt{\varepsilon^2 - (1 - u)^2}}{u} \\ &+ \arcsin \frac{1 - u}{\varepsilon} + \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \arcsin \frac{u - 1 + \varepsilon^2}{\varepsilon u} \end{aligned} \quad (1.4.21)$$

となる。そこで (1.4.15) の定積分は

$$\begin{aligned} &\int_{1-\varepsilon}^{1+\varepsilon} \frac{\sqrt{\varepsilon^2 - (1 - u)^2}}{u^2} du \\ &= \arcsin(-1) - \arcsin 1 + \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} [\arcsin 1 - \arcsin(-1)] \\ &= -\pi + \pi \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \end{aligned} \quad (1.4.22)$$

が得られる。ここに (1.4.14) より

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} &= \frac{M}{d} \sqrt{\frac{1}{2m(-E)}} = \frac{M}{2md} \sqrt{\frac{2m}{(-E)}} \\ &= \frac{e^2}{2M} \sqrt{\frac{2m}{(-E)}}\end{aligned}\quad (1.4.23)$$

だから、(??) は結局

$$\begin{aligned}S_r &= 2M\pi \left[-1 + \frac{e^2}{2M} \sqrt{\frac{2m}{(-E)}} \right] \\ &= -2\pi M + \pi e^2 \sqrt{\frac{2m}{(-E)}} \\ &= 2\pi\hbar n_r \quad (n_r = 1, 2, \dots)\end{aligned}\quad (1.4.24)$$

となる。そこで $M = \ell\hbar$, $n = n_r + \ell = 1, 2, \dots$ として

$$E = -\frac{1}{2n^2} \frac{me^4}{\hbar^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (1.4.25)$$

と以前と同じ結果が得られる。ここに $n = 1, 2, \dots$ を与えた時、 $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ また各 ℓ ごとに $m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell$ の状態は全て同じエネルギーを持つ。これをエネルギーの縮退という。 n を主量子数、 ℓ を角運動量、 m を磁気量子数という。各 n ごとの縮退の数は

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \cdot \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2 \quad (1.4.26)$$

しかし、あとで見るように電子はスピン $1/2$ をもつ Fermi 粒子でスピン上向き $1/2$ と下向き $-1/2$ と二重の自由度をもつので、結局縮退度は $2n^2$ となる。これもまたあとで詳しく学ぶが Fermi 粒子は Pauli 原理により一つの量子力学的状態には一粒子しか占有できないので、電子はエネルギーの低い軌道から順に詰まっていく。この事は、原子番号 Z の周りを Z 個の電子がまわっている一般の原子を考える時重要となる。電荷 Ze をもつ原子核の周りをめぐる一電子の軌道は、いわゆる水素型原子模型によって考察される。その解はこれまでの水素模型でクーロン力の e^2 を Ze^2 に変えることにより簡単に得られる。例えば、エネルギー E_n と電子軌道の半径 a_n は

$$\begin{aligned}a_n &= \left(\frac{\hbar^2}{Zme^2} \right) n^2 \\ E_n &= -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{Z^2 me^4}{\hbar^2} \right)\end{aligned}\quad (1.4.27)$$

となる。 $n = 1$ の時の $1s$ 軌道に二個の電子が詰まったものが $Z = 2$ の He^4 原子、 $n = 2$ の時の $2s, 1p$ 軌道まで全て詰まったものは $Z = 2 + 8 = 10$ で Ne^{10} 原子、 $n = 3$ の時の $3s, 2p$ 軌道まで全て詰まったものは $Z = 2 + 8 + 8 = 18$ で Ar^{18} 原子に対応する。重い原子では、電子間の相互作用やクーロン力以上の高次の相互作用の効果が効いてきて、ここでの単純なルールは成り立たなくなる。ちなみに角運動量は $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ ごとに s, p, d, f, \dots と呼ぶことが習しになっている。

1.5 準古典的近似でのエントロピー

多次元問題における作用への Bohr-Sommerfeld 量子化条件のもう一つの応用は、既に前回黒体放射のところで議論した量子力学的状態数の計算である。ここでは Boltzmann の H-定理のところで議論した理想気体のエントロピーの導出について議論しよう。体積 V に封じ込められた質量 m の粒子 N 個の古典運動を考えよう。空間 3 次元の位相空間を細かく分け $d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{p} = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ に含まれる量子力学的状態の数を $d\tau = (d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{p})/(2\pi\hbar)^3$ とする。ここに $d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{p}$ の細胞の体積は $(2\pi\hbar)^3$ よりは充分大きく $d\tau \gg 1$ だが、この細胞内の粒子は \mathbf{x} と \mathbf{p} によって特徴づけられ古典的分布関数 $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) > 0$ を持つと仮定する。この細胞内の粒子数は $dn = f(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\tau$ で与えられる。今簡単のためこれらを離散化して $G_i = d\tau_i, N_i = dn_i$ として $G_i \gg N_i \gg 1$ とする。全粒子を各 N_i に振り分けると $\sum_i N_i = N$ である。各細胞における古典的粒子の離散的状态への振り分け方は $G_i^{N_i}$ 通りあるが N_i 個の粒子の同等性から $N!$ で割っておいて $\Delta\Gamma_i = (G_i^{N_i})/N_i!$ となる。また各細胞への古典的粒子の振り分け方は互いに独立とすると、 N 粒子の離散準位への振り分け方の総数は

$$\begin{aligned}\Delta\Gamma &= \prod_i \Delta\Gamma_i \\ &= \prod_i \frac{G_i^{N_i}}{N_i!}\end{aligned}\tag{1.5.1}$$

となる。ここでエントロピーを

$$S = k \log \Delta\Gamma = k \sum_i \log \Delta\Gamma_i\tag{1.5.2}$$

で定義する。 $k = R/N_A$ は Boltzmann 定数である。 $\log \Gamma_i$ の計算で、近似公式

$$\log N! \sim N \log \frac{N}{e}\tag{1.5.3}$$

(この公式は $\log N! = \log 1 + \log 2 + \dots + \log N$ を積分 $\int_0^N \log x dx$ で近似して得られる。 $\lim_{x \rightarrow 0} x \log x = 0$ に注意!) を使うと

$$\begin{aligned} \log \Delta\Gamma_i &= N_i \log G_i - \log N_i! = N_i \log \frac{eG_i}{N_i} \\ S &= k \sum_i N_i \log \frac{eG_i}{N_i} \\ &= k \sum_i f_i G_i \log \frac{e}{f_i} \end{aligned} \quad (1.5.4)$$

ここに $N_i = f_i G_i$ とした。最後に $G_i \rightarrow d\tau_i$ に戻し連続変数の積分に戻って、 $f_i \rightarrow f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = f(\mathbf{p})$ が \mathbf{x} に依存しないとして体積積分を実行すると

$$S = k \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int f(\mathbf{p}) \log \frac{e}{f(\mathbf{p})} d^3\mathbf{p} \quad (1.5.5)$$

が得られる。これは (前の係数 $kV/(2\pi\hbar)^3$ を除いて) 以前 Boltzmann の H-定理の証明の際用いたエントロピーの表式である。

(1.5.4) を用いて、熱力学的平衡状態にある理想気体の Maxwell-Boltzmann 分布をエントロピー極大の条件から導くことが出来る。そのためには、粒子数の保存則とエネルギーの保存則を

$$\begin{aligned} N &= \sum_i f_i G_i \\ E &= \sum_i \varepsilon_i f_i G_i \end{aligned} \quad (1.5.6)$$

として拘束条件を課し、ラグランジュの未定乗数法則をもちいて

$$\frac{\partial}{\partial f_j} (S + \gamma N + \alpha E) = 0 \quad (1.5.7)$$

とする。ここから

$$G_j (-k \log f_j + \gamma + \alpha \varepsilon_j) = 0 \quad (1.5.8)$$

すなわち

$$\begin{aligned} \log f_j &= \frac{1}{k} (\gamma + \alpha \varepsilon_j) \\ f_j &= e^{\frac{1}{k} (\gamma + \alpha \varepsilon_j)} \end{aligned} \quad (1.5.9)$$

が得られる。ここにパラメータ γ, α は原理的には補助条件 (1.5.6) から決まるが、ここではむしろ熱力学的諸量の関係式 (以前の (1.5.10) で $E = F + ST$: E は内部エネルギー

U)

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (1.5.10)$$

を用いる。すなわち (1.5.7) を

$$\begin{aligned} \delta S + \gamma \delta N + \alpha \delta E &= 0 \\ \delta E &= -\frac{1}{\alpha} \delta S - \frac{\gamma}{\alpha} \delta N \end{aligned} \quad (1.5.11)$$

と比較して

$$\alpha = -\frac{1}{T}, \quad \gamma = \frac{\mu}{T} \quad (1.5.12)$$

であることがわかる。ここに T は絶対温度、 μ は化学ポテンシャル (chemical potential) である。結局 (1.5.9) は

$$\begin{aligned} f_j &= e^{\frac{\mu - \varepsilon_j}{kT}} \\ f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= e^{\beta(\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q}))} \quad \text{with} \quad \beta = \frac{1}{kT} \end{aligned} \quad (1.5.13)$$

となる。

ここでの展開の応用として、いくつかの簡単な場合に理想気体の熱力学的諸量を求めることができる。まず粒子数と内部エネルギーは (1.5.6) を積分で書いて

$$\begin{aligned} N &= \int f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \frac{d^3 \mathbf{q} d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int f(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p} \\ E &= \int \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q}) f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \frac{d^3 \mathbf{q} d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \varepsilon(\mathbf{p}) f(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p} \end{aligned} \quad (1.5.14)$$

から求められる。ここに一粒子エネルギーが運動量だけの関数で ($\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \varepsilon(\mathbf{p})$) 分布関数が粒子の位置によらない場合 ($f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = f(\mathbf{p})$) の式も書いておいた。特に理想気体の分子が単原子分子で一粒子エネルギーが並進の運動エネルギーだけの場合は $\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ で、(1.5.13) は $f(\mathbf{p}) = e^{\beta\mu} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}}$ であるから簡単にガウス積分が出来て

$$\begin{aligned} N &= V \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu} \\ E &= N \frac{3}{2\beta} = N \frac{3}{2} kT \end{aligned} \quad (1.5.15)$$

が求まる。はじめの式から chemical potential μ は

$$\mu = -k \log \left[\left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (1.5.16)$$

と表わされる。またエントロピーは (1.5.5) から

$$\begin{aligned}
 S &= k \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} e^{\beta\mu} \int e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \left(1 - \beta\mu + \beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right) d^3\mathbf{p} \\
 &= k \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \left((1 - \beta\mu) + \beta \frac{3}{2\beta} \right) \\
 &= kV \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu} \left(\frac{5}{2} - \beta\mu \right) \\
 &= kN \left(\frac{5}{2} - \beta\mu \right)
 \end{aligned} \tag{1.5.17}$$

となる。そこで Helmholtz の自由エネルギーは (1.5.15) とあわせて

$$\begin{aligned}
 F &= E - ST = \frac{3}{2}kNT - \left(\frac{5}{2} - \beta\mu \right) kNT \\
 &= (\beta\mu - 1)kNT = \mu N - kNT = (\mu - kT)N
 \end{aligned} \tag{1.5.18}$$

が得られる。ここで (1.5.16) の μ の式を代入すると結局

$$F = -kTN \left[\log \left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} + 1 \right] \tag{1.5.19}$$

が得られる。 $F = F(T, V, N)$ が与えられると種々の熱力学的諸量が全てここから得られる。例えば

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\
 &= kN \left[\log \left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} + 1 + \frac{3}{2} \right] \\
 P &= -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{kTN}{V} \rightarrow PV = kNT \rightarrow PV = nRT \\
 \mu &= \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \log \left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}
 \end{aligned} \tag{1.5.20}$$

はじめの式で (1.5.15) から得られる $kT = \frac{2E}{3N}$ を代入すると

$$S = S(E, V, N) = kN \left[\log \left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{mE}{3\pi N\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} \right] \tag{1.5.21}$$

が得られる。この式は関数形 $E = E(S, V, N)$ あるいは $S = S(E, V, N)$ による関係式

$$\begin{aligned}
 dE &= TdS - PdV + \mu dN \\
 dS &= \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN
 \end{aligned} \tag{1.5.22}$$

によって Helmholtz の自由エネルギー $F = F(T, V, N)$ と全く対等な記述を与える。すなわち

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} \\
 &= \frac{3kN}{2E} \rightarrow E = \frac{3}{2}kNT \rightarrow \frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT \\
 \frac{P}{T} &= \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{kN}{V} \rightarrow PV = kNT \rightarrow PV = nRT \\
 \frac{\mu}{T} &= -\frac{\partial S}{\partial N} \\
 &= -k \log \left[\left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{mE}{3\pi N \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} \right] + \frac{5}{2}k \\
 &= -k \log \left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{mE}{3\pi N \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \tag{1.5.23}
 \end{aligned}$$

が得られる。

(練習問題) エネルギー E と体積 V 、粒子数 N を固定した時のエントロピーの表式 (1.5.21) はまた、 $n = 3N$ 次元の位相空間におけるエネルギー E 以下の運動エネルギーを持つ準古典的状态の数を数えることによっても求めることができる。ただし、粒子の同等性を考慮して N 個の粒子の占める準古典的状态の数を $N!$ で割って $\Gamma(E)$ を定義しておく。すなわち

$$\Gamma(E) = \frac{1}{N!} \int_{(p_1^2 + \dots + p_n^2)/2m \leq E} \frac{1}{(2\pi\hbar)^n} \int dx_1 \dots dx_n dp_1 \dots dp_n \tag{1.5.24}$$

として

$$S = S(E, V, N) = k \log \Gamma(E) \tag{1.5.25}$$

を計算する。

(1.5.24) の積分は $p_i = \sqrt{2mE}x_i$ ($i = 1 \dots n$) (x_i は新しい積分変数) の変数変換により、 n -次元球の体積の公式

$$v_n = \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq 1} dx_1 \dots dx_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} \tag{1.5.26}$$

に帰着される。 v_n は半径 1 の球の体積で、半径 R の n -次元球の体積は $V_n = v_n R^n$ である。(1.5.26) で $\Gamma(s)$ はガンマ関数

$$\Gamma(s) = \int_0^\infty x^{s-1} e^{-x} dx \tag{1.5.27}$$

((1.5.24) の $\Gamma(E)$ とは別の関数) である。 $N = 1, 2, 3, \dots$ (自然数) の時は $\Gamma(N + 1) = N! \sim N \log(N/e)$ である。 $N \rightarrow n/2 = 3N/2$ に対してもこの近似式を流用すると

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &= \frac{V^N}{N!} (\sqrt{2mE})^{\frac{n}{2}} \frac{1}{(2\pi\hbar)^n} \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mE}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{\Gamma(3N/2 + 1)} \\ &\sim \left(\frac{eV}{N} \right)^N \left(\frac{emE}{3\pi N\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}}\end{aligned}\tag{1.5.28}$$

より (1.5.25) は

$$\begin{aligned}S &= k \log \Gamma(E) \\ &\sim kN \log \left[\left(\frac{eV}{N} \right) \left(\frac{emE}{3\pi N\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \\ &= kN \left[\log \left(\frac{V}{N} \right) \left(\frac{mE}{3\pi N\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} \right]\end{aligned}\tag{1.5.29}$$

となって (1.5.21) の結果と一致する。(証明終わり)

1.6 ギブス分布

ここで、あとで量子統計を学ぶ時のために非常に一般的な統計力学的手法であるギブス分布について説明する。既に熱力学のところで学んだ様に熱力学の巨視的対象として、孤立系、閉じた系、開いた系の三つを区別することができる。孤立系とは外界と障壁等で断絶していて、物質とエネルギーの出入りが全くない物体である。例えば鉄のシリンダー内に封じ込められた気体を考える時、物質の種類と粒子数、エネルギーは保存される。しかしながら、完全に孤立した物質というものは自然界には実は存在し得ない。例えば今考えているシリンダー内の気体については、鉄のシリンダーの効果は無限大の高さを持つポテンシャルの壁として表わされる。これは外場の中にある気体分子であるから、気体のエネルギーは厳密には保存されない。しかし気体の体積が充分大きい時には、シリンダーに接している表面積の効果は大多数を占める体積部分の効果に比べて無視できると考えられる。統計物理学で対象とする物質は、常にこの様に理想化した物質である。同様に、閉じた系とは外界とは物質の出入りは無いが熱やエネルギーは自由に出入りできる物質であるが、これも自然界では近似的に成り立っているにすぎない。ギブス統計が対象とする物質は孤立系の中にある、ほとんど閉じた巨視的部分系でそれ自体熱平衡にあるものである。

これを統計集団 (canonical ensemble) という。一般には、こうした部分系が多数集まって孤立系を形作っていると考えられる。部分系はまた別の部分系と隣り合っている訳だから、勿論完全に閉じた系ではない。長い時間の間にはこれらの部分系は互いに物質とエネルギーを交換し合い、最終的に系全体としての熱平衡に達することになる。しかしながら、部分系は充分多くの微視的分子を含んでおり、それが熱平衡に達するまでのいわゆる緩和時間は巨視的時間に比べて充分小さいと考えられる。こういう訳で、我々はほとんど閉じた巨視的部分系の熱力学的性質を議論することができる。最後に部分系が開いた系とは部分系間に物質もエネルギーもやりとりがある場合であって、いくつかの物質が共存する場合にはこの様な系の集団を取り扱うことになる。

前節で一粒子位相空間内の分布関数 f_i を $N_i = f_i G_i$ によって導入したが、量子統計でも部分系 a の確率分布をあとで導入する量子力学の密度行列 w を用いて w_n^a で表わすことにする。ここに n は離散的な量子力学の状態を表わす。既に量子力学の準古典的取扱で何遍も見た様に、量子力学では有界運動をする粒子は必ず離散的なエネルギー固有値 E_n を持つ。気体分子の並進運動は常に準古典的であるのでこの意味では $E_n(q, p)$ と書くべきであるが、今簡単のためこれも離散化して E_n と書く事にする。部分系のエネルギーを E_n^a と書くと、部分系の確率分布が全て独立である事を用いると準古典的の時と同様にして $\log w_n^a$ は加算量であり運動の積分で表わされることがわかる。最もありふれた運動の積分はエネルギー以外に部分系の全体としての運動量と角運動量であるが、今これらを見捨てる

$$\log w_n^a = \alpha + \beta E_n^a \quad (1.6.1)$$

であることが導かれる。ここに α, β は a, n に依存しない定数で、 $E_n^a \rightarrow \infty$ で w_n^a が有限であるためには $\beta < 0$ である。今全ての a に対して同じ関係式が成り立つとして a を省略すると

$$\log w_n = \alpha + \beta E_n \quad (1.6.2)$$

である。この確率分布は理想気体の Maxwell-Boltzmann 分布と全く同じものであり、 β を $-\beta$ と変えると $\beta = 1/(kT)$ である。更に $e^\alpha = A$ と書くと

$$w_n = A e^{-\beta E_n} \quad (1.6.3)$$

と書ける。この結果は今考えている部分系が巨視的な系であることから、ある意味では当然のことである。係数 A は規格化条件

$$\sum_n w_n = 1 \quad (1.6.4)$$

から

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (1.6.5)$$

を計算して求まる。この式を $Z(\beta)$ と書いて分配関数という。つまり $A = 1/Z(\beta)$ である。部分系の種々の物理量 f の平均値は n 状態の量子力学的行列要素 (の対角部分) f_n を用いて

$$\bar{f} = \sum_n f_n w_n = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_n f_n e^{-\beta E_n} \quad (1.6.6)$$

と計算される。特に f がエネルギーの時は簡単に

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{1}{Z(\beta)} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta) \end{aligned} \quad (1.6.7)$$

により求めることができる。以下しばしば \bar{E} を単に E と書く事にする。

ギブス統計のほとんど閉じた部分系は巨視的な系だから、エネルギーの巨視的分布関数 $W(E)$ を用いて部分系の種々の巨視的物理量を計算することができる。 $W(E)$ は微視的量子状態の離散的なエネルギー準位 E_n のギブス分布関数 $w_n = A e^{-\beta E_n}$ と結び付いているはずである。この関係を見出すために、我々は再び準古典的近似による量子状態の記述を用いる。すなわち、部分系が完全に閉じた孤立系だとみなして、前節の (練習問題) で導入したエネルギー E 以下の N 個の粒子の準古典的状态数を $\Gamma(E)$ (see (1.5.28)) とする。充分小さい巨視的エネルギー間隔 ΔE には

$$\Delta \Gamma(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \Delta E = \Gamma'(E) \Delta E \quad (1.6.8)$$

個の量子状態が存在すると仮定する。 $\Gamma'(E)$ は単位エネルギーあたりに含まれる量子状態の数を表わす。ギブス分布の分布関数を連続変数 E の連続関数 $w(E)$ を用いて $w_n = w(E_n)$ と表わすと $w(E) = A e^{-\beta E}$ である。巨視的分布関数は

$$W(E) = w(E) \Gamma'(E) \quad (1.6.9)$$

と表わされる。(1.5.28) から $\Gamma'(E) \propto E^{3N/2-1}$ だから $n = (3N/2) - 1 \gg 1$ として $W(E) \propto E^n e^{-\beta E}$ である。従って $W(E)$ はあるところ E_{\max} にピークをもつ鋭い分布関数である。ここに E_{\max} は $(dW(E)/dE) = 0$ から $E_{\max} = n/\beta = nkT$ と求まる。もっと正確には分布関数 (1.6.9) を用いて、エネルギーの平均値を求めると

$$\begin{aligned}
\bar{E} &= \frac{\int_0^\infty E E^n e^{-\beta E} dE}{\int_0^\infty E^n e^{-\beta E} dE} \\
&= \frac{\frac{\Gamma(n+2)}{\beta^{n+2}}}{\frac{\Gamma(n+1)}{\beta^{n+1}}} \\
&= \frac{n+1}{\beta} = (n+1)kT = \frac{3}{2}kTN \tag{1.6.10}
\end{aligned}$$

となるが $N \gg 1$ より E_{\min} とほぼ同じになる。(1.6.9) に対する規格化条件とエネルギー期待値は

$$\begin{aligned}
1 &= \int W(E) dE \\
&= \int_0^\infty w(E) \Gamma'(E) dE = 1 \\
\bar{E} &= \int E W(E) dE = \int_0^\infty E w(E) \Gamma'(E) dE \tag{1.6.11}
\end{aligned}$$

で与えられるので、それぞれの行の二番目の式で $w(E) = A e^{-\beta E}$ を代入して β で微分すると

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} - A E \right) e^{-\beta E} \Gamma'(E) dE &= 0 \\
\int_0^\infty \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} - A E \right) E e^{-\beta E} \Gamma'(E) dE &= \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \tag{1.6.12}
\end{aligned}$$

が得られる。一番目の式より

$$\frac{\partial A}{\partial \beta} = A \bar{E} \tag{1.6.13}$$

が得られるから、これを二番目の式に代入すると

$$\begin{aligned}
&\int_0^\infty (\bar{E} - E) E A e^{-\beta E} \Gamma'(E) dE \\
&= \bar{E}^2 - \bar{E}^2 = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \tag{1.6.14}
\end{aligned}$$

が得られる。そこで、絶対的揺らぎ (標準偏差) を二乗平均 $\sigma = \sqrt{(\Delta \bar{E})^2}$ で定義すると $(\Delta \bar{E})^2 = (\overline{E - \bar{E}})^2 = \bar{E}^2 - \bar{E}^2$ だから $\beta = kT$ より

$$(\Delta \bar{E})^2 = kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \tag{1.6.15}$$

が得られる。絶対的揺らぎをエネルギーの平均値で割った相対揺らぎは

$$\frac{\sqrt{(\Delta\bar{E})^2}}{\bar{E}} = \frac{kT}{\bar{E}} \sqrt{\frac{\partial\bar{E}}{\partial kT}} \quad (1.6.16)$$

となる。(1.6.10) で見た様に、一般に \bar{E} は粒子数 N に比例する。特に $\bar{E} = (3/2)kTN$ の場合は、(1.6.16) は $\sqrt{2/31}/\sqrt{N}$ となる。そこで一般に

$$\frac{\sqrt{(\Delta\bar{E})^2}}{\bar{E}} \propto \frac{1}{N} \quad (1.6.17)$$

が成り立つ。結局古典的分布関数 (1.6.9) は部分系が充分大きな粒子数を持つ時、 $E = \bar{E}$ に鋭いピークを持った正規分布

$$W(E) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(E-\bar{E})^2}{2\sigma^2}} \quad (1.6.18)$$

に似た分布となる。ここに $\sigma = \sqrt{(\Delta\bar{E})^2}$ である。

以上の議論に基づいて (1.6.9) の関係式を $E = \bar{E}$ で適用し、(1.6.11) の規格化条件を

$$W(\bar{E})\Delta E = 1 \quad (1.6.19)$$

と変形して ΔE をこの式で定義すると、 $\Delta E \sim \sigma$ の程度の微小量であり、 $[\bar{E}, \bar{E} + \Delta E]$ のエネルギー区間に含まれる準古典的準位の数 (1.6.8) より

$$\Delta\Gamma(\bar{E}) = \Gamma'(\bar{E})\Delta E \quad (1.6.20)$$

となる。これを使うと (1.6.11) の二番目の規格化条件は

$$w(\bar{E})\Delta\Delta\Gamma(\bar{E}) = 1 \quad (1.6.21)$$

となる。そこで (??) の $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma(E)$ と見做すと部分系のエントロピーは

$$\begin{aligned} S(\bar{E}) &= k \log \Delta\Gamma(\bar{E}) = -k \log w(\bar{E}) \\ &= -k \log A e^{-\beta\bar{E}} = -k \log A + k\beta\bar{E} \\ &= -k \log A + \frac{\bar{E}}{T} \end{aligned} \quad (1.6.22)$$

と求まる。そこで、Helmholtz の自由エネルギー F を $F = \bar{E} - S(\bar{E})T$ で定義すると $F = kT \log A = (\log A/\beta)$ つまり $A = e^{\beta F}$ が得られる。結局 (1.6.3) - (1.6.5) は

$$\begin{aligned} w_n &= e^{\beta(F-E_n)} \quad \text{with} \quad \sum_n w_n = 1 \\ Z(\beta) &= \sum_n e^{-\beta E_n} \\ F &= -kT \log Z(\beta) \end{aligned} \quad (1.6.23)$$

となる。

前節の (練習問題) の時の様に部分系をあたかも閉じた孤立系の様に考えて、保存するエネルギーと粒子数の下にある全ての微視的状态の確率分布に帰着させた統計集団をミクロ正準集団 (micro canonical ensemble) という。それと逆に、部分系が完全に開いた系で周りの部分系と自由に物質とエネルギーをやり取りできる系を大正準集団 (macro canonical ensemble) という。幾つかの種類の粒子の混ざった気体や溶液の化学平衡状態を議論するためには、この大正準集団の取り扱いが特に有益である。またあとで議論する量子統計力学でも、この考え方が大変役に立つ。今まで部分系の粒子数は暗黙のうちに一定と仮定してきたが、今度は部分系の N は自由に変わり得るとしてこれについても統計平均を取ることとする。すなわち (1.6.3) の量子力学的確率分布は今度は各 N ごとに

$$w_{n,N} = A e^{\beta(\mu N - E_n)} \quad (1.6.24)$$

となる。ここに μ は今考えている物質の chemical potential である。大正準集団の分配関数は

$$\Xi(\beta) = \sum_{n,N} e^{\beta(\mu N - E_{n,N})} \quad (1.6.25)$$

で与えられる。(1.6.24) の規格化は

$$\sum_{n,N} w_{n,N} = 1 \quad (1.6.26)$$

だから $A\Xi(\beta) = 1$ より $A = e^{\beta\Omega}$ として

$$w_{n,N} = e^{\beta(\Omega + \mu N - E_{n,N})} \quad (1.6.27)$$

が得られる。 $\log A = -\log \Xi(\beta) = \beta\Omega$ を考えることにより

$$\Omega = -(1/\beta) \log \Xi(\beta) = -kT \log \Xi(\beta) \quad (1.6.28)$$

が得られるが、この式はカノニカル集団の時の Helmholtz の自由エネルギー F に対する式 $F = -kT \log Z(\beta)$ (see (1.6.23)) に似ている。あとで示す様に $\Omega = F - \mu N$ の関係があり、 Ω をグランドポテンシャルという。種々の物理量 f の平均値は $P_{n,N} = (1/\Xi(\beta)) e^{\beta(\mu N - E_{n,N})}$ を用いて

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \sum_{n,N} f_{n,N} P_{n,N} \\ &= \frac{1}{\Xi(\beta)} \sum_{n,N} f_{n,N} e^{\beta(\mu N - E_{n,N})} \\ &= \frac{1}{\Xi(\beta)} \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_n f_{n,N} e^{-\beta E_{n,N}} \end{aligned} \quad (1.6.29)$$

によって求められる。そこで

$$\begin{aligned}
\mu\bar{N} - \bar{E} &= \frac{1}{\Xi(\beta)} \frac{\partial}{\partial\beta} \Xi(\beta) \\
&= \frac{\partial}{\partial\beta} \log \Xi(\beta) \\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta} \beta\Omega = -\Omega - \beta \frac{\partial}{\partial\beta} \Omega \\
&= -\Omega + T \frac{\partial}{\partial T} \Omega
\end{aligned} \tag{1.6.30}$$

となる。一方、部分系のエントロピーは (1.6.22) と同様にして

$$\begin{aligned}
S(\bar{E}, \bar{N}) &= -k \log w_{n, N}^- \\
&= -k \log A e^{\beta(\mu\bar{N} - \bar{E})} = -k \log A - k\beta(\mu\bar{N} - \bar{E}) \\
&= -\frac{1}{T} \Omega - \frac{1}{T} (\mu\bar{N} - \bar{E})
\end{aligned} \tag{1.6.31}$$

より、結局

$$\Omega = \bar{E} - S(\bar{E}, \bar{N})T - \mu\bar{N} = F - \mu\bar{N} \tag{1.6.32}$$

が得られる。これを (1.6.30) に代入すると

$$S(\bar{E}, \bar{N}) = -\frac{\partial}{\partial T} \Omega \tag{1.6.33}$$

となる。以下、 \bar{E}, \bar{N} 等を E, N と書くと

$$\begin{aligned}
\Omega &= F - \mu N = E - ST - \mu N \\
d\Omega &= dF - d(\mu N) = -SdT - PdV + \mu dN - d(\mu N) \\
&= -SdT - PdV - Nd\mu
\end{aligned} \tag{1.6.34}$$

そこで $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ であり

$$\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} \\
P &= -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} \\
N &= -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T, V}
\end{aligned} \tag{1.6.35}$$

がある得られる。ここに最初の式は (1.6.33) と同じである。

2 量子力学の基本的概念

2.1 量子力学における状態概念

既に何回か述べた様に古典力学における粒子の状態は位置と運動量によって一意的に指定される。初期条件が与えられるとそれ以後の位置と運動量は2階の微分方程式であるニュートン方程式を解くことにより完全に決定される。微視の世界を支配する力学法則である量子力学の状態概念は、これとは全く異なっている。粒子の状態は表示にもよるがよく使われる座標表示では座標 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots$ と時間 t の複素関数である波動関数 $\Psi = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, t)$ によって表わされる。今簡単のために空間1次元、一粒子の場合を考える。この時 $\psi(x, t)$ である。 $|\psi(x, t)|^2$ (正確には $|\psi(x, t)|^2 dx$) はその粒子が t の時 $[x, x + dx]$ の間にある確率を表わす。規格化条件は

$$\int |\psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (2.1.1)$$

である。これは空間のどこかに粒子があるということを意味する。例えば

$$\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} = e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} \quad (2.1.2)$$

(ここに $p = \hbar k$, $E = \hbar \omega$) は平面波を表わすが、全空間を取ったのでは (2.1.1) の様には規格化できない。そこで、あとで示す様に充分大きな長さ L を取って $\psi(x, t) = (1/\sqrt{L})e^{(i/\hbar)(px - Et)}$ と定義し、その後 $L \rightarrow \infty$ の極限をとって考える。

量子力学における物理量は、一般には波動関数に作用する線形作用素 (linear operator) である。観測される物理量 (観測量あるいは観測可能量: observable という) は、線型空間論に現われるいわゆる固有値によって表現される。例えば、座標と運動量はハミルトン形式における互いに共役な正準変換量であるが、いずれも線形作用素 (あるいは演算子: 単に operator ともいう) で

$$\hat{p}\psi(x, t) = p\psi(x, t) \quad \hat{x}\psi(x, t) = x\psi(x, t) \quad (2.1.3)$$

の性質を満たす。座標表示では $\hat{x} = x$, $\hat{p} = (\hbar/i)(\partial/\partial x)$ である。以下、物理量 A の作用素を \hat{A} で表わす。 p や x は固有値、波動関数は固有ベクトルに対応する。同様に、時間変数に共役な正準変換量であるエネルギーの作用素は $i\hbar(\partial/\partial t)$ で表わされる。結局

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} &= p e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} &= E e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

である。ポテンシャル $U(x)$ 内を運動する粒子に対しては

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (2.1.5)$$

ここに \hat{H} はハミルトニアン $H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + U(x)$ で運動量 p を \hat{p} で置き換えて得られる作用素である。つまり

$$\hat{H} = H(\hat{p}, x) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \quad (2.1.6)$$

である。ポテンシャル $U(x)$ が時間変数を陽に含まない場合、系のエネルギー E は保存される。これを使うと (2.1.5) は

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \psi(x) \\ \hat{H} \psi(x) &= E \psi(x) \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

と変数分離される。(2.1.5) や (2.1.7) を Schrödinger 方程式という。

数学的には量子力学の波動関数、例えば $\psi(x)$ の属する関数空間は複素ヒルベルト空間と呼ばれる無限次元の線形空間である。(von Neumann 著「量子力学の数学的基礎」参照) $\psi(x)$ を $f(x)$ と書いて $f_1 = f(x_1), f_2 = f(x_2), \dots$ としてベクトル $\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots, f_N)$ からなる N 次元線型空間で $N \rightarrow \infty$ ととったものが $f(x)$ の関数空間である。二つの関数 $f(x), g(x) \in L^2(\Omega)$ に対して内積 (f, g) は

$$(f, g) = \int_{\Omega} f(x)^* g(x) d\mu(x) \quad (2.1.8)$$

で定義されている。ここに、 Ω は有界領域、積分は普通の Riemann 積分ではなく Lebesgue 積分である。ヒルベルト空間は $\|f\|^2 = (f, f)$ から決まるノルム $\|f\| \geq 0$ を持った距離空間であるが、その重要な特徴は完備性 (completeness) である。すなわち、有限のノルム $\|f\| < \infty$ を持った 2 乗可積分関数全体の線型空間 $L^2(\Omega)$ は

$$L^2(\Omega) = \left\{ f(x) \mid \int_{\Omega} |f(x)|^2 d\mu(x) < \infty \right\} \quad (2.1.9)$$

で定義される。完備性とは (強収束の) 無限関数列 $\{f_n(x)\} \in L^2(\Omega)$ が必ずその極限を $L^2(\Omega)$ にもつこと: $f_n(x) \rightarrow f(x) \in L^2(\Omega)$ for $n \rightarrow \infty$ である。この事は有限次元の線型空間においては自明であるが、無限次元では自明ではない。実はそれを保証するのが Lebesgue 積分である。有限次元線型空間におけるベクトルに作用する正方行列は線形作用素 \hat{O} である。これは微分作用素 $\hat{O}(x)$ や積分核 $O(x, x')$ で表わされる。

$$(\hat{O}f)(x) = \hat{O}(x)f(x) \quad , \quad \int_{\Omega} O(x, x')f(x')d\mu(x') \quad \text{etc.} \quad (2.1.10)$$

ヒルベルト空間における固有値問題は

$$(\hat{O}f_n)(x) = O_n f_n(x) \quad (2.1.11)$$

と表わされる。 O_n を作用素 \hat{O} の固有値、 $f_n(x)$ を波動関数 (固有ベクトル) といって、しばしば $f_n(x) = |n\rangle$ で表わす。 $\hat{O}|n\rangle = O_n |n\rangle$ である。また、 $g_m(x) = |m\rangle$ として内積 (2.1.8) を $(g_m, f_n) = \langle m|n\rangle$ と表わすこともある。 $\langle m|$ をブラ状態、 $|n\rangle$ をケット状態といい、あわせてブラケット表示 (ディラック表示) という。この表示は Paul Dirac によって導入された。(岩波書店刊「量子力学」参照) $f(x), g(x) \in L^2(\Omega)$ として、線形作用素 \hat{O} が与えられた時

$$(g, \hat{O}f) = (\hat{O}^\dagger g, f) \quad (2.1.12)$$

によって決まる作用素 \hat{O}^\dagger を \hat{O} の共役作用素 (adjoint operator) という。特に $\hat{O}^\dagger = \hat{O}$ の時、これを自己共役作用素 (self-adjoint operator) あるいはエルミート作用素 (hermetian operator) といい、物理学では特に重要である。それは、一般に物理量は実数であり対応する作用素は必ずエルミートでなければならないからである。有限次元の線型空間ではエルミート作用素はエルミート行列 $O_{n,m} = O_{m,n}^*$ に対応する。 \hat{O}^\dagger の行列要素 (matrix element) は

$$\begin{aligned} O_{m,n}^* &= \langle m|O|n\rangle^* = \langle g_m|\hat{O}f_n\rangle^* \\ &= \langle \hat{O}^\dagger g_m|f_n\rangle^* = \langle f_n|\hat{O}^\dagger g_m\rangle \\ &= \hat{O}_{n,m}^\dagger \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

である。そこで対角要素は $O_{n,n} = O_{n,n}^* = (\text{実数})$ である。もし \hat{O} の固有値問題が (2.1.11) なら $O_n = O_{n,n}$ で固有値は実数である。特に (2.1.6) のハミルトニアン \hat{H} はエルミート作用素であり (2.1.7) の固有値問題

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \quad (2.1.14)$$

のエネルギー固有値 E_n は実数である。

量子力学ではエネルギーの原点は、古典力学と違って特別な意味を持っている。非相対論的量子力学では、有限領域の運動は全て負のエネルギーを持っておりそのエネルギー固有値は離散的である。実際、前節の「前期量子論」で扱った例は全てこの様な場合で全て離散的に量子化されていた。この様な場合、(2.1.14) の離散的固有値 E_n にはただ一つの固有状態が対応する場合もあるし、幾つか複数の固有状態が対応する場合もある。後者の場合、状態が縮退しているという。固有状態が作る部分空間を固有空間といい、1次元の

場合もあるし多次元の場合もある。(2.1.14) の固有方程式の左から $\langle \psi_m |$ を掛けて内積を取ると、ハミルトニアン \hat{H} のエルミート性 $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$ を使って

$$\begin{aligned} \langle \psi_m | \hat{H} | \psi_n \rangle &= E_n \langle m | n \rangle \\ &= \langle \hat{H}^\dagger \psi_m | \psi_n \rangle = \langle \hat{H} \psi_m | \psi_n \rangle = E_m \langle m | n \rangle \\ (E_n - E_m) \langle m | n \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2.1.15)$$

が示せる。従って、エネルギー固有値に縮退がなければ $E_n \neq E_m$ の時 $\langle m | n \rangle = 0$ が示せる。すなわち、異なる固有値の固有状態は互いに直交している。そこで $|n\rangle$ を

$$\langle n | m \rangle = \delta_{n,m} \quad (2.1.16)$$

により正規直交化する。実は固有空間が 1 次元でなくても、それが有限次元である限り Schmidt の直交化法を用いて固有ベクトル $\{\psi_n\}$ を完全に直交化できる。ヒルベルト空間に含まれる任意の関数が固有ベクトルの系 (正規直交基底) $\{\psi_n\}$ で展開できる時、 $\{\psi_n\}$ を完全系という。

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad \text{for } \psi(x) \in L^2(\Omega) \quad (2.1.17)$$

実際距離空間で収束する関数列 $\{f_n(x)\}$ がある時その極限関数 $\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x) = f(x)$ が $L^2(\Omega)$ に属する事はヒルベルト空間の完備性により保証される。複素係数 $c_n = \langle \psi | \psi_n \rangle$ の絶対値の 2 乗 $|c_n|^2$ は、状態 $|\psi\rangle$ に含まれる $|\psi_n\rangle$ 成分の確率を与える。特に

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (2.1.18)$$

である。この式はまた、(2.1.17) を

$$\psi(x) = \sum_n \langle \psi | \psi_n \rangle \psi_n(x) \quad \text{for } \forall \psi(x) \quad (2.1.19)$$

と書いて得られる

$$\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = 1 \quad (2.1.20)$$

からも得ることができる。実際

$$\begin{aligned} \sum_n |c_n|^2 &= \sum_n c_n^* c_n = \sum_n \langle \psi | \psi_n \rangle^* \langle \psi | \psi_n \rangle \\ &= \sum_n \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \\ &= 1 \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

が得られる。(2.1.20) を $\{\psi_n\}$ の完全性 (completeness) の関係という。この式の左から \hat{H} 、あるいは右から \hat{H}^\dagger をかけ (2.1.14) を使うことにより

$$\hat{H} = \sum_n |\psi_n\rangle E_n \langle\psi_n| \quad (2.1.22)$$

が得られる。これを \hat{H} のスペクトル分解という。

もう一つの離散的固有値をもつ典型例は角運動量作用素である。周期的運動を記述する角運動量の固有値問題は、ハミルトン-ヤコビの運動方程式のところで既に見た様に循環変数に関する波動方程式であり、量子力学的波動関数は極座標系の角度変数 φ や θ で表される。その値のとり得る範囲は 2π や π で、明らかに有限領域である。角運動量の詳細な取り扱いはあとに譲ることにして、ここでは最も簡単な 3 次元空間の z -軸周りの回転運動を記述する Schrödinger 方程式を示すにとどめる。

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} = m \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.1.23)$$

ここに $\hat{p}_\varphi = (1/i)(\partial/\partial\varphi)$ は角運動量作用素、 $\psi_m(\varphi) = (1/\sqrt{2\pi})e^{im\varphi}$ は正規直交化された角運動量波動関数である。これらを使って上式は

$$\hat{p}_\varphi \psi_m(\varphi) = m \psi_m(\varphi) \quad (2.1.24)$$

と書かれる。波動関数 ψ_m が 2π の周期関数であることにより、 $\psi_m(\varphi + 2\pi) = \psi_m(\varphi)$ だから $e^{2\pi m} = 1$ すなわち $m = (\text{整数})$ であることが導かれる。

離散的固有状態とそれらによる観測量の行列要素だけで量子力学を構成する方法は Schrödinger に先駆け Heisenberg によって見出された。これを Heisenberg の行列量子力学という。Schrödinger 方程式による波動量子力学と Heisenberg による行列量子力学はあとで見るように全く同じものであることは、すぐさま見出された。

ケプラー問題のところで既に見た様に $1/r$ 引力ポテンシャルの場合でも、エネルギーが正の時は運動は有界運動ではない。放物線運動や双曲線運動の場合には、正確には Schrödinger 方程式は固有値問題ではなくエネルギーは外部から与えられる単なる外部パラメータである。Rutherford 散乱の時のクーロン斥力問題の場合の様な量子力学的問題は量子力学的散乱問題と言われる。二体散乱問題の時ですら、有界の Ω を持った $L^2(\Omega)$ ヒルベルト空間だけでは充分ではなく、それを無限領域にまで拡張した高度な取り扱いが必要である。例えば (2.1.25) のハミルトニアンのスペクトル分解は

$$\hat{H} = \sum_n |\psi_n\rangle E_n \langle\psi_n| + \int_{\mathcal{E} \geq 0} |\mathcal{E}\rangle \mathcal{E} \langle\mathcal{E}| d\mathcal{E} \quad (2.1.25)$$

のかたちを取る。ここに $E_n < 0$ 、また $|\mathcal{E}\rangle$ 等は連続スペクトル $\mathcal{H} \geq 0$ のエネルギー固有状態で $\langle \psi_n | \mathcal{E} \rangle = 0$ 等が成り立っている。三体、四体散乱問題の取り扱いでは、散乱状態を記述する波動関数の構造は種々の漸近波を境界条件として持つ甚だ複雑なものとなる。ここでは、そうした難しい問題には立ち入らないで、数学的には不完全だが物理的直観に基づいた分かりやすい方法を用いる事にする。その様な方法は Dirac によって与えられた。例えば (2.1.2) の平面波の直交関係は Dirac のデルタ関数 $\delta(x)$ を用いて

$$\langle p | p' \rangle = \delta(p - p') \quad (2.1.26)$$

と表わされる。ket 状態 $|p\rangle$ の具体的な波動関数としての表示は左から bra 状態 $\langle x|$ を掛けて

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p x} \quad (2.1.27)$$

と表わされる。 $\langle x | p \rangle^* = \langle p | x \rangle$ である。bra 状態と ket 状態を切り離れた bracket 表示はまた、抽象ベクトル表示ともいわれる。完全性の関係は (2.1.20) にならって

$$\begin{aligned} \int |x\rangle \langle x| dx &= 1 \\ \int |p\rangle \langle p| dp &= 1 \end{aligned} \quad (2.1.28)$$

と表わされる。これらを使って (2.1.26) は

$$\begin{aligned} \langle p | p' \rangle &= \int \langle p | x \rangle \langle x | p' \rangle dx \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-\frac{i}{\hbar}(p-p')x} dx = \delta(p - p') \end{aligned} \quad (2.1.29)$$

等となる。

$L^2(\Omega)$ ヒルベルト空間は無次元の線型空間であるから、有限次元のベクトル空間で成り立つ関係はほとんど類似のものがある。例えば、Schwartz の不等式

$$|(\psi, \varphi)| \leq \|\psi\| \|\varphi\| \quad (2.1.30)$$

はベクトルの内積に関する関係式 $|(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})| \leq |\mathbf{a}| |\mathbf{b}|$ に対応する。(2.1.30) を示すには、 t を実数 z を複素数として

$$\begin{aligned} \|\psi + tz\varphi\|^2 &= (\psi + tz\varphi, \psi + tz\varphi) \\ &= \|\psi\|^2 + t[z(\psi, \varphi) + z^*(\varphi, \psi)] + t^2|z|^2\|\varphi\|^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (2.1.31)$$

を用いる。 $(\psi, \varphi) = |(\psi, \varphi)|e^{i\gamma}$ として $z = e^{-i\gamma}$ とすると

$$\|\psi\|^2 + 2t|(\psi, \varphi)| + t^2\|\varphi\|^2 \geq 0 \quad (2.1.32)$$

が任意の実数 t について成り立つ。そこで t の 2 次式としての判別式がゼロか負であることにより

$$D/4 = |(\psi, \varphi)|^2 - \|\psi\|^2\|\varphi\|^2 \leq 0 \quad (2.1.33)$$

が成り立つ。等号が成り立つのは $\psi + tz\varphi = 0$ の時、つまり ψ と φ が線形従属の場合だけである。また、エルミート作用素 $\bar{A}^\dagger = \bar{A}$ は複素エルミート行列 $A^\dagger = {}^tA^* = A$ に対応する。 t は行列の転置 (transpose) で行と列をひっくり返すことを示す。実行列の場合は対称行列 ${}^tS = S$ つまり $S_{n,m} = S_{m,n}$ である。同様に、複素ユニタリー行列 $U^\dagger U = UU^\dagger = 1$ に対してユニタリー作用素 $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = 1$ がある。ユニタリー作用素に対しては逆作用素が存在し、 $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$ である。この行列や作用素は、正規直交基底をまた別の正規直交基底に変数する。すなわち (2.1.16) の正規直交基底 $\{|n\rangle\} = \{|\psi_n\rangle\}$ に対して $|\varphi_m\rangle$ を $|\varphi_m\rangle = \sum_n |\pi_n\rangle U_{n,m}$ で定義すると

$$\langle \varphi_m | \varphi_{m'} \rangle = \sum_n U_{n,m}^* U_{n,m'} = \delta_{m,m'} \quad (2.1.34)$$

となって $\{|\varphi_m\rangle\}$ も正規直交基底となる。従って、 $\{|\psi_n\rangle\}$ と $\{|\varphi_m\rangle\}$ のはる部分空間は一致する。実ベクトル空間では、ユニタリー行列は直交行列 (回転行列) ${}^tOO = O{}^tO = 1$ に対応する。演算子を引数とする指数関数も行列の場合と同じ様に定義できる。つまり

$$e^A = 1 + A + \frac{1}{2!}A^2 + \frac{1}{3!}A^3 + \dots \quad (2.1.35)$$

よく使うユニタリー作用素は、 \hat{H} をハミルトニアン等のエルミート作用素として実数 t に対して定義された

$$\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (2.1.36)$$

である。これはハミルトニアンのスペクトル分解 (2.1.25) を使って (2.1.35) に帰着できる。 $(i\hat{H})^\dagger = -i\hat{H}$ を使うと $\hat{U}(t)$ がユニタリー作用素であることが導かれる。そこで (2.1.7) は

$$\Psi(x, t) = \hat{U}(t)\psi(x) \quad (2.1.37)$$

と表わされる。また、 $\hat{U}(t - t_0) = \hat{U}(t)\hat{U}(-t_0)$ 等を使って

$$\Psi(x, t) = \hat{U}(t - t_0)\Psi(x, t_0) \quad (2.1.38)$$

を簡単に示すことができる。(2.1.38) はユニタリー変換 $\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t - t_0)$ が t_0 における波動関数を t における波動関数に移すことを示しており、それゆえ $\hat{U}(t, t_0)$ は時間推進の作用素 (time evolution operator) と呼ばれる。 $\hat{U}(t)$ を用いて、波動関数の時間依存性を作用素の方に移すことができる。まずハミルトニアン \hat{H} に対しては $\hat{H}\hat{U}(t) = \hat{U}(t)\hat{H}$ であることにより

$$\hat{U}(t)^{-1}\hat{H}\hat{U}(t) = \hat{H} \quad (2.1.39)$$

は時間に依存しない作用素である。(今ハミルトニアンは時間に陽に依存しないと仮定している。) しかしながら、一般の線形作用素は \hat{H} とは交換可能ではないから、こうはならない。今 \hat{A} を観測量の線形エルミート作用素として、時間に陽に依存しないとする。状態 $\psi(t)$ による期待値は

$$\bar{A}_t = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \quad (2.1.40)$$

で与えられる。ここで $t_0 = 0$ とした (2.1.38) を使うと

$$\bar{A}(t) = \langle \psi(0) | e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \psi(0) \rangle \quad (2.1.41)$$

が得られる。そこで、時間に依存する作用素 $\hat{A}(t)$ を

$$\hat{A}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \hat{U}(t)^{-1} \hat{A} \hat{U}(t) \quad (2.1.42)$$

で定義すると

$$\bar{A}_t = \langle \psi(0) | \hat{A}(t) | \psi(0) \rangle \quad (2.1.43)$$

が得られる。(2.1.40) と (2.1.43) を比べると時間依存性が波動関数から作用素の方に移っている事がわかる。(2.1.42) を Heisenberg 表示の operator という。(これに対して、時間に依存しない元の operator \hat{A} を Schrödinger 表示の operator という。) (2.1.42) を時間で微分すると

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{A}(t) - \hat{A}(t)\hat{H}] \quad (2.1.44)$$

となるが、ここで \hat{A} は時間に陽には依存していないと仮定している。ここで、二つの線形作用素 \hat{f}, \hat{g} に対して交換子 (commutator) を

$$[\hat{f}, \hat{g}] = \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} \quad (2.1.45)$$

で定義する。これは古典力学のハミルトン形式における Poisson 括弧に対応する。交換子がゼロの時二つの作用素は可換、ゼロでない時非可換といい、これらを作用素 \hat{f} と \hat{g} の

交換関係 (commutation relation) という。交換子は Poisson 括弧と同様な次の関係式を満たす。一般に座標や時間に依存しない作用素以外の (複素) 定数を c -number (classical number) といって a, b, c, \dots 等で表わす。作用素と c -number、更に作用素とその自分自身は常に可換である。

$$\begin{aligned}
 [\hat{f}, \hat{g}] &= -[\hat{g}, \hat{f}] && \text{(反対称性)} \\
 [a\hat{f} + b\hat{g}, \hat{h}] &= a[\hat{f}, \hat{h}] + b[\hat{g}, \hat{h}] && \text{(線形性)} \\
 [\hat{f}\hat{g}, \hat{h}] &= [\hat{f}, \hat{h}]\hat{g} + \hat{f}[\hat{g}, \hat{h}] \\
 [[\hat{f}, \hat{g}], \hat{h}] + [[\hat{g}, \hat{h}], \hat{f}] + [[\hat{h}, \hat{f}], \hat{g}] &= 0 && \text{(Jacobi 恒等式)} \quad (2.1.46)
 \end{aligned}$$

これらは全て、定義式 (2.1.45) から簡単に証明される。互いに共役な正準変数である運動量と座標の作用素 \hat{p} と x は交換関係

$$[\hat{p}, \hat{p}] = 0, \quad [x, x] = 0, \quad [\hat{p}, x] = \frac{\hbar}{i} \quad (2.1.47)$$

を満たす。これを正準交換関係という。交換子を使って (2.1.44) は

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}(t)] \quad (2.1.48)$$

と表わされる。これまで、波動関数や作用素の時間依存性が (2.1.36) のタイプだけのものを考えてきたが、(2.1.40) の \hat{A} が陽に時間に依存する場合も存在する。この場合には、右辺に時間についての偏微分が加わる。

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}(t)] + \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right) (t) \quad (2.1.49)$$

一般には、これを Heisenberg の運動方程式といている。特別の場合として $\hat{A} = \hat{p} = (\hbar/i)(\partial/\partial x)$ や $\hat{A} = \hat{x} = x$ とすると、ハミルトニアン kinetic energy term は \hat{p} と可換であり potential energy term $U(x)$ は x と可換であることにより

$$\begin{aligned}
 \frac{d\hat{x}(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{x}(t)] = \frac{i}{\hbar} \left[\frac{\hat{p}(t)^2}{2m}, \hat{x}(t) \right] \\
 \frac{d\hat{p}(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{p}(t)] = \frac{i}{\hbar} [\hat{U}(t), \hat{p}(t)] \quad (2.1.50)
 \end{aligned}$$

が得られる。ここに $\hat{U}(t) = e^{(i/\hbar)Ht}U(x)e^{-(i/\hbar)Ht}$ である。一般に $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ を Schrödinger 表示の operator として $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C}$ とすると Heisenberg 表示の operator

も同じ交換関係を満たす。つまり

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C} \iff [\hat{A}(t), \hat{B}(t)] = \hat{C}(t) \quad (2.1.51)$$

が成り立つ。これは、両辺の左右から $\hat{U}(-t)$ と $\hat{U}(t)$ を掛けることによって簡単に示せる。特に正準交換関係 (2.1.47) は $\hat{C} = \text{c-number} = \hat{C}(t)$ より、Heisenberg 表示でもそのまま成り立つ。つまり

$$[\hat{p}(t), \hat{p}(t)] = 0, \quad [\hat{x}(t), \hat{x}(t)] = 0, \quad [\hat{p}(t), \hat{x}(t)] = \frac{\hbar}{i} \quad (2.1.52)$$

が成り立つ。(2.1.50) の右辺二番目の式を導くには、まず $\hat{H} = \hat{H}(t)$ を用いて kinetic energy term と potential energy term に分け、それぞれについて (2.1.51) を使う。更に (2.1.52) と (2.1.46) を使って

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hat{p}(t)^2}{2m}, \hat{x}(t) \right] &= \frac{1}{2m} [\hat{p}(t) [\hat{p}(t), \hat{x}(t)] + [\hat{p}(t), \hat{x}(t)] \hat{p}(t)] \\ &= \frac{\hbar}{im} \hat{p}(t) \\ \left[\hat{U}(t), \hat{p}(t) \right] &= e^{\frac{i}{\hbar} H t} [U(x), \hat{p}] e^{-\frac{i}{\hbar} H t} = -\frac{\hbar}{i} e^{\frac{i}{\hbar} H t} \frac{\partial U(x)}{\partial x} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \\ &= i\hbar \left(\frac{\partial U(x)}{\partial x} \right) (t) \end{aligned} \quad (2.1.53)$$

が得られるから、結局

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{x}(t)}{dt} &= \frac{\hat{p}(t)}{m} \\ \frac{d\hat{p}(t)}{dt} &= - \left(\frac{\partial U(x)}{\partial x} \right) (t) \end{aligned} \quad (2.1.54)$$

が得られる。これは古典力学におけるニュートン方程式と形式的に同じである。

正方行列 A, B について関係式

$$e^B A e^{-B} = A + [B, A] + \frac{1}{2!} [B, [B, A]] + \dots \quad (2.1.55)$$

が成り立つ。同様にして線形作用素 \hat{A}, \hat{B} についても

$$e^{\hat{B}} \hat{A} e^{-\hat{B}} = \hat{A} + [\hat{B}, \hat{A}] + \frac{1}{2!} [\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]] + \dots \quad (2.1.56)$$

が成り立つ。これらを証明するには $F(\lambda) = e^{\lambda \hat{B}} \hat{A} e^{-\lambda \hat{B}}$ を考え、 λ について Maclaurin 展開をしてそのあと $\lambda = 1$ とおく。(2.1.55) や (2.1.56) を Hausdorff の公式という。こ

れを使うと

$$\begin{aligned}\hat{A}(t) &= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \\ &= \hat{A} + \frac{it}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] + \frac{1}{2!} \left(\frac{it}{\hbar}\right)^2 [\hat{H}, [\hat{H}, \hat{A}]] + \dots\end{aligned}\quad (2.1.57)$$

が得られる。一般には右辺の交換子を全て計算することは容易ではない。しかし \hat{A} と \hat{H} との交換子を何回か取ると c-number になる場合には、右辺の項は有限個にとどまる。簡単な例として $\hat{H} = \hat{H}_0 = \hat{p}^2/(2m)$ の自由運動の場合を考える。この場合は容易に

$$\begin{aligned}\hat{x}(t) &= x + \frac{\hat{p}}{m}t \\ \hat{p}(t) &= p\end{aligned}\quad (2.1.58)$$

が得られる。

2.2 Heisenberg の不確定性原理

物理量の本質が線形エルミート作用素であるという量子力学の原則は、運動量と座標に見られる様に正準共役量の非可換性 (2.1.47) に結びついていて、それは物理量の観測の問題に深く関わっている。既に何回か取り上げた様に、微視の世界では粒子としての運動はエネルギー領域によっては波としての性格を併せ持ち、光が波と光量子としての二面性を持つことと対応している。例えば、可視光線は波長数千オングストローム (Å) の電磁波であるから、これを用いて 10^{-5} 以下の大きさを持つ電子や陽子の位置を正確に測定することは出来ない。正弦波の位相 $kr = 2\pi$ から決まる $r = 2\pi/k = \lambda$ が光で物質を見ることが出来る大きさの限界である。この位相にプランク定数 $\hbar = h/(2\pi)$ を掛けて $p = \hbar k$ とすると $pr = 2\pi\hbar = h$ となって $\lambda = h/p$ が物質波の de Broglie 波長に対応することがわかる。

以前電磁波について学んだ時に、単色光は信号を伝えることはできないということに注意した。信号を伝えるためには、いくつかの周波数の電磁波を重ね合わせていわゆる「波束」を作らなければならない。例えば、図 1 の様な周波数分布 $f(\omega)$ について単色光を重ね合わせて得られる電場の波束を考えよう。ここに $\Delta\omega \ll \omega_0$ と仮定する。

$$\begin{aligned}E(x, t) &= \int f(\omega)e^{i(kx - \omega t)} d\omega \\ &= E_0 \int_{\omega_0 - \Delta\omega/2}^{\omega_0 + \Delta\omega/2} e^{i(kx - \omega t)} d\omega\end{aligned}\quad (2.2.1)$$

一般に振動数 ω は波数 k の関数であり、 $\omega = \omega(k)$ を分散関係という。真空中では $\omega = ck$ (c は光速) であるが、物質中ではさまざまな関係を持つ。分散関係を逆に解き $k = k(\omega)$ を ω_0 の周りで展開して 1 次までとると

$$\begin{aligned} k &= k(\omega_0) + \left(\frac{dk(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_0} (\omega - \omega_0) \\ &= k_0 + \frac{1}{u} (\omega - \omega_0) \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

ここに $k_0 = k(\omega_0)$ で $v = \omega_0/k_0$ を位相速度

$$u = \left(\frac{d\omega(k)}{dk} \right)_{\omega_0} \quad (2.2.3)$$

を群速度という。これらを使うと (2.2.1) は

$$\begin{aligned} E(x, t) &= E_0 e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{\omega_0 - \Delta\omega/2}^{\omega_0 + \Delta\omega/2} e^{i(\frac{x}{u} - t)(\omega - \omega_0)} d\omega \\ &= E_0 e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta\omega/2}^{\Delta\omega/2} e^{i(\frac{x}{u} - t)\xi} d\xi \\ &= E_0 e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \frac{2}{(\frac{x}{u} - t)} \sin \left[\left(\frac{x}{u} - t \right) \frac{\Delta\omega}{2} \right] \\ &= E_0 e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \psi \left(\frac{x}{u} - t \right) \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

と書ける。ここに

$$\psi(\xi) = \frac{2}{\xi} \sin \left[\xi \frac{\Delta\omega}{2} \right] \quad (2.2.5)$$

は $\psi(0) = \Delta\omega$ に peak を持ち $\xi_0 = 2\pi/(\Delta\omega)$ で $\psi(\xi_0) = 0$ となる波束である。(図 2 参照) この波束の中心は、群速度 u で x の方向に進んでいる。この波束の信号を感知するためには $\Delta t \Delta\omega/2 = \pi$ から決まる Δt 以上の時間が必要である。すなわち

$$\Delta t \Delta\omega \geq 2\pi \quad (2.2.6)$$

が成り立つ。同様に、今度は t を固定して信号を感知するために最低限必要な距離 Δx を求めると、 $\Delta x(1/u)\Delta\omega/2 = \Delta x(dk(\omega)/d\omega)_{\omega_0} \Delta\omega/2 = \Delta x \Delta k/2 \geq \pi$ より

$$\Delta x \Delta k \geq 2\pi \quad (2.2.7)$$

が得られる。(2.2.6) - (2.2.7) に $\hbar = h/(2\pi)$ を掛けて $\hbar k = p$, $\hbar\omega = E$ によって物質波の関係式に移ると

$$\Delta x \Delta p \geq h \quad , \quad \Delta t \Delta E \geq h \quad (2.2.8)$$

この式(とあとで導く (2.2.12)) を Heisenberg の不確定性原理 (Heisenberg's uncertainty principle) という。

より正確な不確定性原理は Δx や Δp を絶対的揺らぎ (標準偏差) と考えることによって導かれる。すなわち、ある正規化された量子力学的状態 ψ に対して $\bar{x} = \langle \psi | x | \psi \rangle$ として Δx 等を

$$(\Delta x)^2 = \langle \psi | (x - \bar{x})^2 | \psi \rangle = \overline{x^2} - \bar{x}^2 \quad (2.2.9)$$

で定義する。これは $\hat{x} = x$ のエルミート性を使うと

$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \bar{x})\psi | (x - \bar{x})\psi \rangle = \| (x - \bar{x})\psi \|^2 \quad (2.2.10)$$

とも書ける。同様な式が \hat{p} に対しても書けるので、Schwartz の不等式 (2.1.30) から

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 (\Delta p)^2 &= \| (x - \bar{x})\psi \|^2 \| (\hat{p} - \bar{p})\psi \|^2 \geq \| ((x - \bar{x})\psi, (\hat{p} - \bar{p})\psi) \|^2 \\ &\geq \| \text{Im } m((x - \bar{x})\psi, (\hat{p} - \bar{p})\psi) \|^2 \\ &= \frac{1}{4} \| ((x - \bar{x})\psi, (\hat{p} - \bar{p})\psi) - ((\hat{p} - \bar{p})\psi, (x - \bar{x})\psi) \|^2 \\ &= \frac{1}{4} \| (\psi, [(x - \bar{x})(\hat{p} - \bar{p}) - (\hat{p} - \bar{p})(x - \bar{x})]\psi) \|^2 \\ &= \frac{1}{4} \| (\psi, [x, \hat{p}]\psi) \|^2 \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

が得られる。ここで交換関係 $[x, \hat{p}] = i\hbar$ を使うと (2.2.11) は $(\hbar^2/4)(\psi, \psi) = (\hbar/2)^2$ となるから、結局

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.2.12)$$

となる。同様にして

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.2.13)$$

も導かれる。

(練習問題) 任意の実数 a について、状態 $|\Psi\rangle = [(x - \bar{x}) + ia(\hat{p} - \bar{p})]|\psi\rangle$ が常に $\langle \Psi | \Psi \rangle \geq 0$ を満たすことを用いて (2.2.12) を導け。

(2.2.11) は x と \hat{p} の様に正準共役量でなくても、一般に任意の線形エルミート作用素 \hat{A}, \hat{B} に対して導かれる。すなわち

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4} \| (\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi) \|^2 \quad (2.2.14)$$

が成り立つ。これを Robertson の不等式という。特に \hat{A} と \hat{B} が可換の時は、一つの状態 ψ の \hat{A} と \hat{B} の標準偏差が同時にゼロとなることも可能である。そのためには ψ を \hat{A} と \hat{B} の同時固有状態

$$\hat{A}|\psi\rangle = A|\psi\rangle \quad , \quad \hat{B}|\psi\rangle = B|\psi\rangle \quad (2.2.15)$$

にとればよい。ここで重要なことは (2.2.15) が $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ の時だけ可能だということである。これは、次の様にして示すことができる。まず \hat{A} の固有値問題

$$\hat{A}|n, i\rangle = A_n |n, i\rangle \quad (2.2.16)$$

を考える。ここに、 i は縮退した固有状態 n を区別する量子数で、状態 $|n, i\rangle$ は

$$\langle n, i | n', i' \rangle = \delta_{n, n'} \delta_{i, i'} \quad (2.2.17)$$

と正規直交化されているものとする。また A_n は全て異なるものとする。すなわち $A_n \neq A_{n'}$ for $n \neq n'$ この時 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ の行列要素をとって、 $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ かつ $A_n = \text{real}$ を使うと

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}^\dagger n, i | \hat{B} | n', i' \rangle &= \langle n, i | \hat{A} n', i' \rangle \\ (A_n - A_{n'}) \langle n, i | \hat{B} | n', i' \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2.2.18)$$

が得られる。そこで、もし $n \neq n'$ なら \hat{B} の行列要素はゼロである。そこで

$$\langle n, i | \hat{B} | n', i' \rangle = \delta_{n, n'} \langle n, i | \hat{B} | n, i' \rangle \quad (2.2.19)$$

ここで $\langle n, i | \hat{B} | n, i' \rangle = \langle i | \hat{B} | i' \rangle$ はエルミート行列だから、ユニタリ行列 $U_{i, m}$ で対角化できる。

$$\langle i | \hat{B} | i' \rangle = \sum_m U_{i, m} B_m U_{i', m}^* \quad (2.2.20)$$

そこで

$$|n, m\rangle = \sum_i |n, i\rangle U_{i, m} \quad (2.2.21)$$

として $\sum_{i'} U_{i', m'}^* U_{i', m} = \delta_{m', m}$ を使うと

$$\begin{aligned} \hat{B} |n, m\rangle &= \sum_i |n, i\rangle \langle n, i | \hat{B} \sum_{i' \text{ prime}} |n, i'\rangle U_{i', m} \\ &= \sum_{i, i'} \sum_{m'} |n, i\rangle U_{i, m'} B_{m'} U_{i', m'}^* U_{i', m} \\ &= |n, m\rangle B_m \end{aligned} \quad (2.2.22)$$

が得られる。結局 $|n, m\rangle$ は

$$\langle n, m | n', m' \rangle = \delta_{n, n'} \delta_{m, m'} \quad (2.2.23)$$

を満たす正規直交系で、 \hat{A} と \hat{B} の同時固有状態

$$\hat{A} |n, m\rangle = A_n |n, m\rangle \quad , \quad \hat{B} |n, m\rangle = B_m |n, m\rangle \quad (2.2.24)$$

である。可換なエルミート作用素の同時固有状態は量子力学的問題の多くの場面で現れる。例えば 3 次元角運動量 $\hat{\mathbf{L}}$ の大きさ $\hat{\mathbf{L}}^2$ とある軸の方向への射影、例えば z -軸方向への成分 L_z は可換 $[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z]$ なので同時対角化可能である。その状態を $|\ell, m\rangle$ とすると

$$\hat{\mathbf{L}}^2 |\ell, m\rangle = \ell(\ell + 1) |\ell, m\rangle \quad , \quad \hat{L}_z |\ell, m\rangle = m |\ell, m\rangle \quad (2.2.25)$$

が成り立つ。更に、クーロン力等の 3 次元中心力場の問題ではハミルトニアンは角運動量作用素と可換 $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$ であるから

$$\hat{H} |n, \ell, m\rangle = E_n |n, \ell, m\rangle \quad (2.2.26)$$

等が成り立つ。これらについては以下の章で詳しく述べる。

(数学的補遺)

複素正方行列 N がユニタリー行列 U ($U^\dagger U = U U^\dagger = 1$) で対角化可能なための条件は N が正規行列 $N N^\dagger = N^\dagger N$ すなわち N がそのエルミート共役 N^\dagger と可換 $[N, N^\dagger]$ であることである。この時

$$A = \frac{1}{2}(N + N^\dagger) \quad , \quad B = \frac{1}{2i}(N - N^\dagger) \quad (2.2.27)$$

を作ると $[A, B] = 0$ すなわち A と B は可換である。そこで、これらは共通のユニタリー行列で同時対角化可能である。また $N = A + iB, N^\dagger = A - iB$ より、いずれも同じユニタリー行列で対角化可能である。エルミート行列 ($H = H^\dagger$) やユニタリー行列はいずれも正規行列である。

2.3 パウリの排他律

既にメンデレーエフの周期律表のところで学んだ様に、電子にはスピンという内部自由度があって一つの電子軌道にはスピンの上向きと下向きの二つの異なった量子状態が存在し得る。スピンはその言葉のニュアンスとは全く異なり、剛体の古典的回転とは全く異

なる純粋に量子力学的な概念である。それは相対論的な電子の量子力学的方程式を考えることにより始めてその実態が明らかになった。(1928年、Paul Dirac) 結論から先に言えば、電子はスピン $S = 1/2$ の値を持つフェルミ粒子 (fermion) で、一般に Dirac 粒子 (Dirac particle) と呼ばれる。スピンは角運動量の様に離散化されており、そのある軸 (例えば z -軸) の方向への射影値は $S_z = 1/2$ と $-1/2$ を持つ。スピン量子数には (角運動量に空間座標 \mathbf{r} が対応する様に) スピン変数 (またはスピン座標) σ が存在して、それも離散化されており $\sigma = 1/2, -1/2$ である。従って、一つの電子の波動関数は (量子数を無視して) $\psi(\mathbf{r}, \sigma)$ と表わされる。 \mathbf{r} と σ をまとめて ξ と書けば $\psi(\mathbf{r}, \sigma) = \psi(\xi)$ である。

微視の世界の状態概念は、同じ質量、電荷、スピン等を持つ同種粒子は互いに区別することが出来ないという大変重要な結論に導く。古典力学の成り立つ巨視的世界では、同種粒子でもそれぞれの粒子に番号をつけてそれらを時間の変化に沿って追跡していくことができる。しかし微視の世界では、ある時間に番号 1, 2, ... をつけても次の瞬間にはそれらのエネルギーは全く違うエネルギーを持ちうるという不確定性関係からどの番号の粒子であったかを予想することはできない。位置と運動量についての不確定性についても同じことがいえる。その結果、同種粒子のそれぞれの個性は失われ一つの量子力学的状態として認識されるのみである。今簡単のために二つの同種粒子、例えば電子からなる系を考えその波動関数を $\psi(\xi_1, \xi_2)$ とする。二つの粒子番号を交換しても、全ての物理量は全く変わらないはずだから $e^{i\varphi}$ を単なる複素位相として $\psi(\xi_2, \xi_1) = e^{i\varphi} \psi(\xi_1, \xi_2)$ が成り立つ。更にもう一度粒子番号を交換して $\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\varphi} \psi(\xi_2, \xi_1) = e^{2i\varphi} \psi(\xi_1, \xi_2)$ つまり $e^{2i\varphi} = 1$ が成り立つ。ここから $e^{i\varphi} = \pm 1$ であることがわかる。 -1 の時は波動関数は二つの粒子番号の交換に対して反対称、 $+1$ の時は対称である。電子の場合は反対称である。波動関数が対称であるか反対称であるかは粒子のスピンに関係している。スピンの値が $1/2, 3/2, \dots$ と半整数値の時波動関数は反対称でそのような粒子をフェルミ粒子 (fermion) と呼んでいる。一方スピンの値が $1, 2, \dots$ と整数値の時波動関数が対称で、そのような粒子をボーズ粒子 (boson) と呼ぶ。これらの波動関数の対称性は 3 粒子以上の粒子数からなる多体系になった時にも厳密に成り立っている。すなわち n 個の同種粒子系を考えると、異なる粒子番号 $i \neq j$ に対して波動関数はそれらの粒子の交換についてフェルミ粒子の時反対称でボーズ粒子の時対称である。これらの対称性は波動関数の作る空間が線形空間であることにより、すべての粒子数の系に対して同じである。その訳は、線形空間の当然の結果として「重ね合わせの原理が」成り立たなければならないから

である。すなわち $i \neq j$ に対して

$$\begin{aligned} \psi(\xi_1, \dots, i, \dots, j, \dots, \xi_n) &= -\psi(\xi_1, \dots, j, \dots, i, \dots, \xi_n) \\ &\text{for } S = 1/2, 3/2, \dots \quad (\text{fermi 粒子}) \\ \psi(\xi_1, \dots, i, \dots, j, \dots, \xi_n) &= \psi(\xi_1, \dots, j, \dots, i, \dots, \xi_n) \\ &\text{for } S = 1, 2, \dots \quad (\text{bose 粒子}) \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

が成り立つ。

粒子間に相互作用がない時、あるいは弱くてその効果がほとんど無視できる時、多粒子系の波動関数を一粒子系状態の積 (あるいはその線型結合) で表わすことがしばしば良い近似となる。その様な近似を、一粒子近似あるいは一体場近似 (あるいは Hartree 近似) という。この時 n 粒子系の量子状態を A 、その近似を $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ として (2.3.1) は

$$\begin{aligned} \Psi_A(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) &= \mathcal{A} \{ \psi_{a_1}(\xi_1), \psi_{a_2}(\xi_2), \dots, \psi_{a_n}(\xi_n) \} \\ &\text{for } S = 1/2, 3/2, \dots \quad (\text{fermi 粒子}) \\ \Psi_A(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) &= \mathcal{S} \{ \psi_{a_1}(\xi_1), \psi_{a_2}(\xi_2), \dots, \psi_{a_n}(\xi_n) \} \\ &\text{for } S = 1, 2, \dots \quad (\text{bose 粒子}) \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

と表わされる。ここに \mathcal{A} あるいは \mathcal{S} は粒子番号 (あるいは量子数) の反対称化、あるいは対称化を表わす。特に反対称波動関数にたいしては

$$\Psi_A(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(\xi_1) & \psi_{a_1}(\xi_2) & \cdots & \psi_{a_1}(\xi_n) \\ \psi_{a_2}(\xi_1) & \psi_{a_2}(\xi_2) & \cdots & \psi_{a_2}(\xi_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{a_n}(\xi_1) & \psi_{a_n}(\xi_2) & \cdots & \psi_{a_n}(\xi_n) \end{vmatrix} \quad (2.3.3)$$

と表わされ、これをスレーター行列 (Slater determinant) という。ここに、 $1/\sqrt{n!}$ の因子は正規直交基底 $\{\psi_{a_i}(\xi)\}$ に対して全系の波動関数 Ψ_A を規格化するためのものである。例えば $n = 2$ の時は

$$\begin{aligned} \Psi_A(\xi_1, \xi_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(\xi_1) & \psi_{a_1}(\xi_2) \\ \psi_{a_2}(\xi_1) & \psi_{a_2}(\xi_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{a_1}(\xi_1)\psi_{a_2}(\xi_2) - \psi_{a_2}(\xi_1)\psi_{a_1}(\xi_2)] \quad \text{for } S = 1/2, 3/2, \dots \quad (\text{fermi 粒子}) \\ \Psi_A(\xi_1, \xi_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{a_1}(\xi_1)\psi_{a_2}(\xi_2) + \psi_{a_2}(\xi_1)\psi_{a_1}(\xi_2)] \quad \text{for } S = 1, 2, \dots \quad (\text{bose 粒子}) \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

である。

以上の結果は fermi 粒子に対しては二つの fermi 粒子が同一の一粒子状態を占めることは出来ないことを示している。特に Slater 行列 (2.3.3) に対しては、この事は同じ量子数を持った行 $a_i = a_j$ がある場合には行列式はゼロである事に現われている。また $n = 2$ の時の (2.3.1) で $\xi_1 = \xi_2 = \xi$ の時、fermi 粒子に対しては $\psi(\xi, \xi) = -\psi(\xi, \xi) = 0$ である。これを fermi 粒子のパウリの排他律、あるいはパウリ原理 (Pauli exclusion principle) いう。(1925 年、W. E. Pauli)

スピン 1/2 の粒子が対称であるか反対称であるかは純粋に理論的に予言できるわけではない。歴史的にはメンデレーエフの周期律表から電子軌道の二重性が予想されたが、それを電子の二重状態に結びつけたのはパウリである。スピンという言葉はウーレンベックとゴーズミットによるが、それが粒子の回転とは無縁のもので純粋に量子力学的内部自由度であることはその後すぐに明らかにされた。空間回転に関する量子数の最小単位はプランク定数 h を単位として 1/2 であるが、そのことが空間回転のユニタリー変換群の既約表現と粒子対称性の中に密接な関係をもたらす事はその後の発展の示すところである。(E. Wigner, H. Weyl 「群論と量子力学」参照)

2.4 スピンと統計性の関係

スピン半整数値をもつフェルミ粒子は、二つの同種粒子が単一の量子状態を占めることは出来ないという Pauli の排他律を満たす。一方スピン整数値をもつボーズ粒子には、その様な制限はなく一つの量子状態を幾つもの同種粒子が占めることが出来る。これらの性質を「スピンと統計性の関係」といって、量子統計力学や粒子の生成・消滅を扱う第二量子化という取り扱いでは大変重要な役割を演じる。フェルミ粒子の満たす統計性をフェルミ-デラック統計 (Fermi-Dirac statistics)、ボーズ粒子の満たす統計性をボーズ-アインシュタイン統計 (Bose-Einstein 統計) と言う。これらは後で見るように、熱力学的揺動の弱くなる極低温に近い温度での物質の状態の記述や光量子輻射等において顕著に現れてくる。温度の高い状態ではこれらの粒子の統計性の特徴は失われ、常温での理想気体に見られる様ないわゆる古典的ボルツマン統計に移行する。ここでは、ギブス分布のところで学んだ大性準集団の考え方をを用いてフェルミ分布とボーズ分布の分布関数を導く。

量子力学的確率分布 $w_{n,N}$ (1.6.24) と大正準集団の分配関数 $\Xi(\beta, \mu)$ (1.6.25) は、多体系の量子状態 n を各一粒子のエネルギー状態 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ の粒子占有数 n_1, n_2, \dots を用いて $n = (n_1, n_2, \dots)$ とすると

$$\begin{aligned} N &= n_1 + n_2 + \dots \\ E_{n,N} &= n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots \end{aligned} \tag{2.4.1}$$

より

$$\begin{aligned}
w_{n,N} &= A e^{\beta(\mu N - E_n)} \\
&= A e^{\beta \sum_i (\mu - \varepsilon_i) n_i} \\
&= A \prod_i \left(e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right)^{n_i} \\
\Xi(\beta, \mu) &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_i \left(e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right)^{n_i} \\
&= \prod_i \sum_{n_i} \left(e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right)^{n_i} \\
&= \prod_i \Xi^i(\beta, \mu) \tag{2.4.2}
\end{aligned}$$

ここに

$$\Xi^i(\beta, \mu) = \sum_{n_i} \left(e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right)^{n_i} \tag{2.4.3}$$

である。まずフェルミ粒子に対してはパウリ原理から $n_i = 0$ or 1 だけだから

$$\begin{aligned}
\Xi^i(\beta, \mu) &= \sum_{n_i=0}^1 \left(e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right)^{n_i} \\
&= 1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \tag{2.4.4}
\end{aligned}$$

となる。そこで粒子数の期待値 $\langle n_i | n_i \rangle$ は

$$\begin{aligned}
\langle n_i | n_i \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi^i(\beta, \mu) \\
&= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \left[1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right] \\
&= \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \tag{2.4.5}
\end{aligned}$$

となる。ここから $1 > \langle n_i | n_i \rangle > 0$ で、 $\langle n_i | n_i \rangle$ は 1 より小さい値から 0 に変化する ε_i の単調減少関数であることがわかる。このことはパウリ原理による制限と呼応している。(2.4.5) をフェルミ分布という。系全体の粒子数は $N = \sum_i \langle n_i | n_i \rangle$ で与えられるから

$$N = \sum_i \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \tag{2.4.6}$$

である。この式は N と T が与えられた時、 μ を与える関係を与えている。分配関数全体は (2.4.2) より

$$\Xi(\beta, \mu) = \prod_i \Xi^i(\eta, \mu) = \prod_i \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \tag{2.4.7}$$

である。次にボーズ粒子に対しては $n_i = 0, 1, 2, \dots$ とすべて許されるから

$$\begin{aligned}\Xi^i(\beta, \mu) &= \sum_{n_i=0}^{\infty} \left(e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right)^{n_i} \\ &= \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}\end{aligned}\quad (2.4.8)$$

となる。ここで、 $n_i = 0 - \infty$ の和が全ての $\varepsilon > 0$ に対して収束するためには $\mu < 0$ でなければならない。古典的ボルツマン分布に対しては μ は大きな負の値をもつ。これに対してフェルミ分布に対しては、 μ の値は正にも負にもなり得る。粒子数の期待値 $\langle n_i | n_i \rangle$ はフェルミ粒子の場合と同様にして

$$\begin{aligned}\langle n_i | n_i \rangle &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \left[1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \right] \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}\end{aligned}\quad (2.4.9)$$

となる。 $\mu < 0$ であるので、 $\varepsilon > 0$ に対して $\langle n_i | n_i \rangle > 0$ である。(2.4.9) をボーズ分布という。フェルミ分布もボーズ分布も、温度 kT に対して一粒子エネルギー ε_i が十分大きい時、すなわち $\varepsilon \gg kT$ の時にはいずれも古典的ボルツマン分布

$$\langle n_i | n_i \rangle \rightarrow n(\varepsilon) = e^{\beta(\mu - \varepsilon)} \quad (2.4.10)$$

に移行する。また粒子数保存の式は

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad (2.4.11)$$

となる。分配関数全体は今度は

$$\Xi(\beta, \mu) = \prod_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad (2.4.12)$$

である。

2.5 素粒子の理想気体

一つの例として、スピン S の素粒子の作る体積 V 、粒子数 N の理想気体を考える。理想気体の定義として粒子間の相互作用はないが、スピンと統計性の関係は粒子間に交換相互作用と呼ばれる特殊な相関を与える事になる。今素粒子の質量を m その運動エネルギー

ギーを $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ とすると、準古典的量子状態の数は $g = 2S + 1$ をスピンの縮退自由度として

$$gd\tau = g \frac{dV dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \quad (2.5.1)$$

となる。分布関数を空間、運動量空間について等方的と仮定して $d\tau$ を体積 V および運動量空間の角度について積分すると $dp_x dp_y dp_z = p^2 dp d\Omega \rightarrow 4\pi p^2 dp$ より $d\tau \rightarrow 4\pi V / (2\pi\hbar)^3 p^2 dp$ 更に $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ により運動量の積分からエネルギーの積分に移ると $p dp = m d\varepsilon$, $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ より $p^2 dp = 2^{1/2} m^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$ そこで、(2.5.1) に (2.4.5) ないしは (2.4.9) のフェルミ分布かボーズ分布の分布関数を掛けて体積 V と全運動量空間で積分すると

$$dN_\varepsilon = g \int \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \frac{Vm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (2.5.2)$$

が得られる。以下、上の符号は fermion 下の符号は boson としてこれらを統一的に表わすこととする。(2.5.2) を全エネルギー $\varepsilon = 0 - \infty$ で積分すると系の粒子数 N が得られる。

$$\begin{aligned} N &= \int dN_\varepsilon \\ &= gVm^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

また全系のエネルギー E は

$$\begin{aligned} E &= \int \varepsilon dN_\varepsilon \\ &= gVm^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon \end{aligned} \quad (2.5.4)$$

として得られる。大正準集団の分配関数 $\Xi(\beta, \mu) = \prod_i \Xi^i(\beta, \mu)$ とそのグランドポテンシャル Ω は (1.6.28) から

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu) = -kT \log \Xi(\beta, \mu) = -kT \sum_i \log \Xi^i(\beta, \mu) \quad (2.5.5)$$

であることにより、(2.4.4) と (2.4.8) をまとめて書いて (2.5.2) を使うと

$$\begin{aligned} \Omega &= \mp kT \sum_i \log \left(1 \pm e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)} \right) \\ &= \mp kT \int \log \left(1 \pm e^{\beta(\mu-\varepsilon)} \right) dN_\varepsilon \\ &= \mp kT gVm^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \log \left(1 \pm e^{\beta(\mu-\varepsilon)} \right) d\varepsilon \end{aligned} \quad (2.5.6)$$

ここで部分積分して $(2/3)\varepsilon^{3/2} \log(\dots)|_0^\infty = 0$ より

$$\begin{aligned}\Omega &= -\mp \frac{2}{3}kTgVm^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} \pm (-\beta) \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}{1 \pm e^{\beta(\mu-\varepsilon)}} d\varepsilon \\ &= -\frac{2}{3}gVm^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon\end{aligned}\quad (2.5.7)$$

が得られる。これを (2.5.4) の E の表式と比べると

$$\Omega = -\frac{2}{3}E \quad (2.5.8)$$

であることがわかる。ここで更にスケール変換から導かれる $\Omega = -PV$ であることを使
うと

$$PV = \frac{2}{3}E \quad (2.5.9)$$

が得られる。Boltzmann 理想気体では $E = (3/2)kNT = (3/2)nRT$ であることを用い
ると、通常理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ が得られる。ここに $n = N/N_A$ は理想
気体のモル数である。

(2.5.7) で ε の積分から $z = \beta\varepsilon$ の積分に移ると

$$\Omega = -\frac{2}{3}gVm^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{\frac{3}{2}}}{e^{z-\frac{\mu}{kT}} \pm 1} dz \quad (2.5.10)$$

と書ける。そこで $f(x)$ をある関数として

$$\Omega(T, V, \mu) = VT^{\frac{5}{2}} f(\mu/T) \quad (2.5.11)$$

と書ける。更に $\Omega = -PV$ を使おうと

$$P = -T^{\frac{5}{2}} f(\mu/T) \quad (2.5.12)$$

が得られる。(2.5.11) の $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ を用いると (1.6.35) から S, P, N が求まる。す

なわち

$$\begin{aligned}
 S &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \\
 &= -\frac{5}{2} VT^{\frac{3}{2}} f(\mu/T) + VT^{\frac{1}{2}} \mu f'(\mu/T) \\
 P &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} \\
 &= -T^{\frac{5}{2}} f(\mu/T) \\
 N &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} \\
 &= -VT^{\frac{3}{2}} f'(\mu/T)
 \end{aligned} \tag{2.5.13}$$

となる。 P の結果は (2.5.12) と同じである。また、これらと (2.5.9) から

$$E = \frac{3}{2} PV = -\frac{3}{2} VT^{\frac{5}{2}} f(\mu/T) \tag{2.5.14}$$

これらを組み合わせると $E = TS - PV + \mu N$ が再び確かめられる。そこで $F = E - TS = -PV + \mu N$ かつ $\Omega = F - \mu N = -PV$ である。

3 Schrödinger 方程式

3.1 流れの密度と確率の保存

既に「量子力学の基本的概念」のところで述べた様に量子力学の基礎方程式は Schrödinger 方程式である。これは古典力学 (あるいはニュートン力学) におけるニュートンの第二法則に対応する。我々の住む三次元空間では、これは

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = H\psi(\mathbf{x}, t) \tag{3.1.1}$$

以下では物理量は全て量子力学的演算子と考慮して、演算子を表わす $\hat{}$ はすべて省略する。この様にしても、それが operator であるか c -number であるかは文脈から明らかである。例えば (3.1.1) ではハミルトニアン H は $H = H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{x})$ で、 \mathbf{p} は運動量 operator $\mathbf{p} = (\hbar/i)\nabla$ である。 \mathbf{p}, \mathbf{x} の各成分は次の交換関係 (commutation relation) を満たす。

$$[p_i, p_j] = 0 \quad , \quad [x_i, x_j] = 0 \quad , \quad [p_i, x_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{i,j} \tag{3.1.2}$$

また Heisenberg の不確定性原理 (uncertainty principle) は各成分ごとに

$$\Delta p_i \Delta x_i \gtrsim \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta E \Delta t \gtrsim \frac{\hbar}{2} \quad (3.1.3)$$

が成り立つ。

$\rho = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ は粒子の存在密度であることから、確率の保存を表わす流れの密度と連続の式を導くことが出来る。まず (3.1.1) に ψ^* を掛け、そこから (3.1.1) の複素共役をとって ψ を掛けたものを引くとポテンシャル $U(\mathbf{x}, t) = \text{real}$ として

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 &= \psi(\mathbf{x}, t)^* H \psi(\mathbf{x}, t) - \psi(\mathbf{x}, t) H^* \psi(\mathbf{x}, t)^* \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} [\psi(\mathbf{x}, t)^* \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) - \psi(\mathbf{x}, t) \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t)^*] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot [\psi(\mathbf{x}, t)^* \nabla \psi(\mathbf{x}, t) - \psi(\mathbf{x}, t) \nabla \psi(\mathbf{x}, t)^*] \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

が得られる。これをある有限体積 V で積分してガウスの定理を用いると

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d\mathbf{x} = -\frac{\hbar}{2mi} \int_S [\psi(\mathbf{x}, t)^* \nabla \psi(\mathbf{x}, t) - \psi(\mathbf{x}, t) \nabla \psi(\mathbf{x}, t)^*] \cdot d\mathbf{S} \quad (3.1.5)$$

となる。ここに、粒子の存在密度 ρ と流れの密度 \mathbf{j} を

$$\begin{aligned} \rho &= |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 \\ \mathbf{j} &= \frac{\hbar}{2mi} [\psi(\mathbf{x}, t)^* \nabla \psi(\mathbf{x}, t) - \psi(\mathbf{x}, t) \nabla \psi(\mathbf{x}, t)^*] \\ &= \frac{1}{2m} [\psi(\mathbf{x}, t)^* \mathbf{p} \psi(\mathbf{x}, t) + (\mathbf{p} \psi(\mathbf{x}, t))^* \psi(\mathbf{x}, t)] \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

で定義すると

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho d\mathbf{x} = - \int \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} \quad (3.1.7)$$

が得られる。ここでもう一度ガウスの定理を用いて表面積分を体積積分に移すと

$$\int_V \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho d\mathbf{x} + \text{div} \mathbf{j} \right] d\mathbf{x} = 0 \quad (3.1.8)$$

ここに V は任意だから

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \text{div} \mathbf{j} = 0 \quad (3.1.9)$$

が得られる。この式は、ポテンシャルが実数で虚数部を含まない場合粒子の存在確率は保存されることを示す。例として三次元の平面波

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{v} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{x} - Et)} \quad (3.1.10)$$

を考える。 ρ と \mathbf{j} は $\rho = 1/v$, $\mathbf{j} = \mathbf{p}/(mv) = \mathbf{v}/v = \hat{\mathbf{v}}$ (\mathbf{v} 方向の単位ベクトル) であり、古典的な関係式 $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$ が成り立っている。(3.1.10) は粒子の進行方向 \mathbf{j} に垂直な単位平面を単位時間あたりに通過する粒子数が 1 個である様に規格化された平面波であり、 $\mathbf{j} = \mathbf{n}_v$ は波の進行方向を示している。

ポテンシャル $U(\mathbf{x})$ が時間依存性を含まない時、偏微分方程式 (3.1.1) の解 $\psi(\mathbf{x}, t)$ はいわゆる変数分離の方法によって時間部分と空間部分を分離することが出来る。 $\psi(\mathbf{x}, t)$ を $\Psi(\mathbf{x}, t)$ と書いて、新しく $\Psi(\mathbf{x}, t) = \varphi(t)\psi(\mathbf{x})$ とおくと

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t)\psi(\mathbf{x}) = H\varphi(t)\psi(\mathbf{x}) \quad (3.1.11)$$

これを $\varphi(t)\psi(\mathbf{x})$ で割ると

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) = \frac{1}{\psi(\mathbf{x})} H\psi(\mathbf{x}) \quad (3.1.12)$$

ここに $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{x})$ が t を含まないことにより、左辺は t だけの関数、右辺は \mathbf{x} だけの関数であることからこれは単なる定数である。これを E と書くと E は保存されるエネルギーの意味をもち、(3.1.1) は二つの式

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) &= E\varphi(t) \\ H\phi(\mathbf{x}) &= E\phi(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

に分解される。最初の式は $\varphi(t) \propto e^{(i/\hbar)Et}$ と解けるから、結局ポテンシャルが時間依存性を含まないときはエネルギー E は保存され (3.1.1) の解は

$$\phi(\mathbf{x}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}Et} \psi(\mathbf{x}) \quad (3.1.14)$$

となる。(3.1.12) の二番目の式 $H\phi(\mathbf{x}) = E\phi(\mathbf{x})$ を時間に依存しない Schrödinger 方程式 (time-independent Schrödinger equation) という。(非相対論的) Schrödinger 方程式といえば、普通時間に依存しない Schrödinger 方程式をさす。三次元座標 $\mathbf{x} = (x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$ は、問題に応じて最も解法が簡単になる様にとればよい。例えばクーロン力ポテンシャル等の中心力問題では三次元極座標がしばしば用いられる。この時、三次元座標 \mathbf{x} を $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$ と同型部分 $r = |\mathbf{r}|$ と二つの角度部分 θ, φ に書くとポテンシャル部分は $U(r)$ となる。三次元直交座標 $\mathbf{r} = \mathbf{x} = (x, y, z)$ との関係は (図 1 参照)

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

となる。あとで練習問題で導く様に、非相対論的シュレーディンガー方程式の運動エネルギー項に現れる 3次元ラプラシアンは極座標では

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} \quad (3.1.16)$$

という風に表されるここに \mathbf{L} は \hbar で測った角運動量演算子 $\mathbf{L} = \frac{1}{\hbar} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ で、 $\mathbf{L}^2 = (\mathbf{L} \cdot \mathbf{L})$ は極座標では

$$\mathbf{L}^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (3.1.17)$$

と表わされる。(練習問題-1 参照) 角運動量代数については以下の項で詳しく議論する。三次元極座標における質量 m を持つ粒子のポテンシャル問題のシュレーディンガー方程式は、結局

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} \right\} + U(r, \theta, \varphi) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (3.1.18)$$

となる。

図 1 : 三次元極座標

(練習問題-1) 三次元極座標における角運動量演算子とラプラシアン: (3.1.16), (3.1.17) を求めよ。

(略解)

三次元極座標の互いに直交する単位ベクトル $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi$ (図 1 参照) をユークリッド直交ベクトル表示で表わすと、まず $\mathbf{r} = r\mathbf{e}_r$ と (3.1.15) より

$$\mathbf{e}_r = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.1.19)$$

と書ける。ここでは、三次元ユークリッド成分を縦向きの三次元ベクトルで表わすこととする。 \mathbf{e}_θ は (3.1.19) で $\theta \rightarrow \theta + \pi/2$ として、また \mathbf{e}_φ は $\mathbf{e}_\varphi = [\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\theta]$ (右手系をとる) として求めることが出来る。すなわち

$$\mathbf{e}_\theta = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \\ \cos \theta \sin \varphi \\ -\sin \theta \end{pmatrix} \quad (3.1.20)$$

かつ

$$\mathbf{e}_\varphi = [\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\theta] = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.1.21)$$

となる。三次元極座標の3つの単位ベクトル $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi$ は互いに直交する ($\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_\varphi = \mathbf{e}_\theta \cdot \mathbf{e}_\varphi = 0$) が、絶対静止座標系である直交座標系の単位ベクトル $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ と違って極座標の位置に依存する。従って、 $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi$ を r, θ, φ で偏微分すると一般にはゼロではない。直接微分することにより、ゼロでない成分は次の五つであることが分かる。これらは単位ベクトルを微分した時のルールに従って、ゼロでない場合はその単位ベクトル以外の二つの単位ベクトルで表わすことが出来る。つまり

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial \theta} &= \mathbf{e}_\theta, & \frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial \theta} &= -\mathbf{e}_r \\ \frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial \varphi} &= \sin \theta \mathbf{e}_\varphi, & \frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial \varphi} &= \cos \theta \mathbf{e}_\varphi \\ \frac{\partial \mathbf{e}_\varphi}{\partial \varphi} &= \sin \theta \mathbf{e}_r + \cos \theta \mathbf{e}_\theta \end{aligned} \quad (3.1.22)$$

となる。また図 1 から明らかな様に $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi$ 方向への微小線分要素はそれぞれ $dr, r d\theta, r \sin \theta d\varphi$ なので、三次元極座標における nabla (gradient) は

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.1.23)$$

と表わされる。そこで極座標における三次元ラプラシアン $\Delta = \nabla \cdot \nabla$ は (3.1.22) を使って丹念に計算すると

$$\begin{aligned} \Delta &= \nabla \cdot \nabla \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \left(\frac{1}{r \sin \theta} \right)^2 \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.1.24)$$

が得られる。

三次元極座標における角運動量演算子は、その定義 $\mathbf{L} = \frac{1}{\hbar} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = \frac{1}{i} [\mathbf{r} \times \nabla]$ から求めることが出来る。 $\mathbf{r} = r \mathbf{e}_r$ と (3.1.23) とを用いて $[\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\theta] = \mathbf{e}_\varphi, [\mathbf{e}_\theta \times \mathbf{e}_\varphi] = \mathbf{e}_r,$

$[\mathbf{e}_\varphi \times \mathbf{e}_r] = \mathbf{e}_\theta$ を用いると

$$\begin{aligned}
\mathbf{L} &= \frac{1}{i} [\mathbf{r} \times \nabla] \\
&= \frac{1}{i} \left[r \mathbf{e}_r \times \left(\mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \\
&= \frac{1}{i} \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)
\end{aligned} \tag{3.1.25}$$

となり角度変数だけに依存することが分かる。そこで (3.1.20), (3.1.21) を用いると

$$\begin{aligned}
\mathbf{L} &= \frac{1}{i} \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{i} \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{i} \begin{pmatrix} -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.1.26}$$

であることが分かる。ここから $L_\pm = L_x \pm iL_y$ を作ると

$$\begin{aligned}
L_+ &= L_x + iL_y = e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
L_- &= L_x - iL_y = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)
\end{aligned} \tag{3.1.27}$$

更に $(L_+)^{\dagger} = L_-$ であることが分かる。また (3.1.25) から $\mathbf{L}^2 = (\mathbf{L} \cdot \mathbf{L})$ を計算すると、ラプラシアンの時と同様にして (3.1.22) を使って

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}^2 &= - \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
&= - \left[\left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{1}{\sin \theta} \right)^2 \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \right] \\
&= - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \right]
\end{aligned} \tag{3.1.28}$$

となる。これが (3.1.17) の結果である。この式と (3.1.24) を組み合わせると (3.1.16) が得られる。(証明終わり)

3.2 1次元障壁問題

空間一次元の障壁問題は、シュレーディンガー方程式を解いて量子力学的問題を解く一般的枠組みを示すための一番簡単な例を与える。まず $0 < x < a$ の区間に閉じ込められた質量 m の粒子の運動を考える。これは $x = 0$ と $x = a$ に立った無限大の高さの壁で表わすことが出来る。(図 2 参照)

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 < x < a \\ +\infty & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.2.1)$$

$0 < x < a$ におけるシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad \text{for } 0 < x < a \quad (3.2.2)$$

であるから、 $(2mE/\hbar^2) = k^2$ として

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) \quad \text{for } 0 < x < a \quad (3.2.3)$$

そこで、その解 $\psi(x)$ は $E = (\hbar k)^2/(2m)$ として e^{ikx} と e^{-ikx} の線型結合 $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ で表わされる。まず $\psi(0) = 0$ から $A + B = 0$ つまり $2iA = C$ として $\psi(x) = C \sin kx$ である。次に $\psi(a) = 0$ から $ka = n\pi$ with $n = 1, 2, 3, \dots$ である。ここから $k = n\pi/a$ 、また C は規格化積分 $\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = 1$ から位相因子を除いて決まる。結局 (3.2.2) の解は

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin ka & \text{for } 0 < x < a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\text{with } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{and} \quad k = \frac{n\pi}{a} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3.2.4)$$

この式は長さ a の弦に生じる定常波と類似している。粒子の運動は有限運動だから固有値 E は離散値をとる。結局

$$H_0\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

$$E_n = n^2 \frac{(\pi\hbar)^2}{2ma^2} \quad \text{with } n = 1, 2, \dots \quad (3.2.5)$$

である。(図 2 参照)

図 2: 一次元井戸型ポテンシャルと定常波-その 1

三次元問題で領域 $x \in [0, a], y \in [0, b], z \in [0, c]$ 内に閉じ込められた粒子の運動も、変数分離の方で同様にとくことができる。ハミルトニアンは x, y, z 成分の和であり、波動関数はそれぞれの成分の積 $\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \psi_{n_1}(x)\psi_{n_2}(y)\psi_{n_3}(z)$ である。従って、エネルギー固有値は

$$E_{n_1, n_2, n_3} = n_1^2 \frac{(\pi\hbar)^2}{2ma^2} + n_2^2 \frac{(\pi\hbar)^2}{2mb^2} + n_3^2 \frac{(\pi\hbar)^2}{2mc^2}$$

with $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$ (3.2.6)

である。

(3.2.1) で壁の高さが有限で $U(x) = U_0$ for $x \notin [0, a]$ (図 3 参照) の時にはエネルギー E が $0 < E < U_0$ か $E > U_0$ かで事情が異なる。前者の場合には粒子の運動は、古典力学的には $[0, a]$ の間にとどまるが、量子力学的には波動関数はこの区間の外にはみ出している。そこでは、シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U_0 = E\psi(x) \quad \text{for } 0 > x \text{ or } x > a \quad (3.2.7)$$

により記述される。 $\sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar = \kappa$ とすると、この式は

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \kappa^2\psi(x) \quad \text{for } x \notin [0, a] \quad (3.2.8)$$

となる。この方程式の解は、 $x \rightarrow \pm\infty$ で粒子は存在しないという物理的要請から $x < 0$ で $\psi(x) = Ce^{\kappa x}$ 、 $x > a$ で $\psi(x) = De^{-\kappa(x-a)}$ の形をとる。この解は (3.2.3) の解 $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ と $x = 0$ と $x = a$ で滑らかに繋がらなければならない。すなわち、関数の数値 $\psi(x)$ だけでなくその微分 $\psi'(x) = (d\psi(x)/dx)$ も $x = 0, a$ で連続である。このことは、シュレーディンガー方程式が二階の線形微分方程式であり、粒子の流れの密度が x の連続関数であることからの要請である。関数の微分の代わりに、その対数微分 ($\log \psi(x)' = (\psi'(x)/\psi(x))$) を用いることもある。これらを波動関数の接続条件という。つまり

$$C = A + B, \quad Ae^{ika} + Be^{-ika} = D$$

$$\kappa = ik \frac{A - B}{A + B}, \quad ik \frac{Ae^{ika} - Be^{-ika}}{Ae^{ika} + Be^{-ika}} = -\kappa \quad (3.2.9)$$

が成り立つ。 $x \in [0, a]$ の解として $\psi(x) = A \sin(kx + \delta)$ with $-\pi/2 < \delta < \pi/2$ を選ぶと便利である。この時、接続条件は

$$C = A \sin \delta, \quad A \sin(ka + \delta) = D$$

$$\kappa = k \cot \delta, \quad k \cot(ka + \delta) = -\kappa \quad (3.2.10)$$

となる。まず二行目の式で $\kappa/k = \cot \delta > 0$ より $0 < \delta < \pi/2$ だが、 $\sin x = \pm \sqrt{1/(1 + \cot^2 x)}$ で $x = \delta$ として $\sin x > 0$ で $1 + (\kappa/k)^2 = U_0/E$ を使うと、 $\delta = \sin^{-1} \sqrt{\frac{E}{U_0}} = \sin^{-1} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}$ が得られる。ここに $0 < \sin^{-1} x < \pi/2$ とする。一方で $\cot(ka + \delta) = -k/\kappa < 0$ より $(n - 1/2)\pi < ka + \delta < n\pi$ である。ここに $n = 1, 2, \dots$ で、もし n が奇数なら $\sin(ka + \delta) > 0$ 、偶数なら $\sin(ka + \delta) < 0$ つまり $\sin(ka + \delta) = (-1)^{n+1} \sqrt{\frac{E}{U_0}}$ である。そこで再び $0 < \sin^{-1} \sqrt{\frac{E}{U_0}} < \pi/2$ とすると $ka + \delta = n\pi - \sin^{-1} \sqrt{\frac{E}{U_0}}$ が得られる。結局

$$ka = n\pi - 2 \sin^{-1} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3.2.11)$$

となる。

上の議論は $x > a$ の部分の壁の高さが U_0 でなく $U_1 > U_0$ の場合にもほぼ同様に成り立つ。(図 4 参照) この時 $U_1 > U_0 > E > 0$ の場合には (3.2.11) の代わりに

$$ka = n\pi - \sin^{-1} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}} - \sin^{-1} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_1}} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3.2.12)$$

が成り立つ。粒子の束縛エネルギー $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ は各 $n = 1, 2, \dots$ に対して (3.2.12) を k について解いて得られる。(3.2.12) の左辺は k の単調増大関数、右辺は単調減少関数だから各 n に対して必ずひとつ解が存在する。特に $n = 1$ の時、束縛状態が存在することためには (3.2.12) で $k = \sqrt{2mU_0}/\hbar$ とおいて

$$\frac{\sqrt{2mU_0}}{\hbar} a \geq \frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \frac{U_0}{U_1} \quad (3.2.13)$$

が満たされなければならない。 $U_1 > U_0$ の時、 a を小さくとれば常にこの条件を満たさない様になる。すなわちこの場合には、 a を小さくにとって束縛状態が存在しない様になることができる。一方、 $U_1 = U_0$ の時は (3.2.13) の条件は常に満たされている。

図 5: 左から壁にぶつかる平面波。

もう一度簡単な一次元障壁問題に戻って、図 5 の様な高さ $U_0 > 0$ の壁で質量 m の粒子が左からエネルギー $0 < E < U_0$ で入射する場合を考える。すなわち

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } x < 0 \\ U_0 & \text{for } x > 0 \end{cases} \quad (3.2.14)$$

シュレーディンガー方程式の解は、 $k = \sqrt{2mE}/\hbar, \kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$ として

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Ae^{-ikx} & \text{for } x < 0 \\ Ce^{-\kappa x} & \text{for } x > 0 \end{cases} \quad (3.2.15)$$

が得られる。 $x = 0$ における接続条件は

$$1 + A = C \quad , \quad ik \frac{1 - A}{1 + A} = -\kappa \quad (3.2.16)$$

ここから

$$A = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} \quad , \quad C = \frac{2k}{k + i\kappa} \quad (3.2.17)$$

が導かれる。ここで (3.2.16) を用いて x -方向への流れの密度 $j_x = \frac{1}{m} \text{Re} e \{(\psi(x))^* p_x \psi(x)\}$ を計算すると、 $x > 0$ では容易に $j = 0$ 、 $x < 0$ では cross term が互いに打ち消しあって $j_x = v_x(1 - |A|^2)$ であることが分かる。ここに $v_x = \hbar k/m = p_x/m$ は x -軸方向の速度である。最後の結果は、進行波と後退波の流れの密度をそれぞれ別々に計算して加えても結果は等しいことを示している。 $x = 0$ における流れの密度が連続であることにより $|A| = 1$ であるが、このことは (3.2.17) から容易に確かめられる。(??) の後退波を反射波、 A を反射係数という。

$E > U_0$ の時は、上の議論で $-\kappa \rightarrow ik_0$ with $k_0 = \sqrt{E - U_0}/\hbar < k$ として

$$A = \frac{k - k_0}{k + k_0} \quad , \quad C = \frac{2k}{k + k_0} \quad (3.2.18)$$

となる。そこで $x > 0$ の波 $\psi(x) = C e^{ik_0 x}$ は右方向への流れの密度 $(v_0)_x |C|^2$ with $(v_0)_x = (p_0)_x/m$ を持つことになり

$$v_x |A|^2 + (v_0)_x |C|^2 = v_x \quad (3.2.19)$$

が成り立つのことになる。これも (3.2.18) から直接示すことができる。 $x > 0$ の波を通過波 (あるいは透過波)、 $\sqrt{\frac{(v_0)_x}{v_x}} C = T$ を透過係数という。これに対応して、反射係数 A を R ともかく。これらには $|T| + |R| = 1$ の関係がある。

...