

量子論 (Quantum Theory)

1. 粒子と波動の二重性

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。M. プランクは輻射のスペクトル分布の理論的研究から、エネルギー E は連続的に変化せず、離散的な値 $E = n\epsilon$, ($n = 1, 2, 3, \dots$) をとり得ると考えた。この ϵ はエネルギー量子と呼ばれ、 $\epsilon = h\nu$ で与えられる。ただし ν は輻射の振動数であり、 h は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。

一方、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。この説において、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 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。

他方、1924年には de Broglie(ド・ブローイ)により、電子のような粒子も波動性をもつことが示された。エネルギー E ならびに運動量 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(ミクロ)的対象は、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(ミクロ)的対象は、ニュートン力学や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。古典論は、巨視(マクロ)的対象に対しては妥当性をもつ理論体系である。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。

ニュートン力学によると、電子の運動量 \vec{p} と運動エネルギー E は次式のように記せる。

$$\vec{p} = m\vec{v}, \quad E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (6)$$

ただし m は電子の質量、 \vec{v} は電子の速度である。ここで $|\vec{p}| = p$, $|\vec{v}| = v$ である。なお光の速度に近いような高速の場合には、式(6)は成り立たないので、相対論を考慮する必要がある。

マクスウェル電磁気学によれば、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。

$$E = eV \quad (7)$$

ただし e は電子のもつ電荷の大きさである。このとき式(6)と式(7)より、

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (8)$$

となるので、電子のもつ速度 v 並びに運動量 p は次式により求められる。

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}, \quad p = \sqrt{2meV} \quad (9)$$

このことから電子のもつ速度 v や運動量 p は印加電圧 V の平方根に比例する。ただし 光の速度 c に近いような高速の場合には、式(9)は成り立たない。

2. コンプトン散乱

電子によって X 線 (光子) が散乱されるとき、その X 線の振動数は変化する。この現象は Compton (コンプトン) 効果と呼ばれ、19 世紀には実験観測により既に知られていた。光の波動性に基づく古典論による説明では、散乱 X 線の振動数は変化せず、実験結果と一致しない。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 p は式 (2) と式 (3) より、次式のように記せる。

$$p = \frac{h\nu}{c} \quad (10)$$

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 線の光子の運動量とエネルギーは、それぞれ

$$\frac{h\nu}{c}, \quad h\nu \quad (11)$$

であり、散乱 X 線の光子の運動量とエネルギーは、それぞれ

$$\frac{h\nu'}{c}, \quad h\nu' \quad (12)$$

である。

x 軸方向に入射した 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 となったとすると、運動量の保存則より次式が成り立つ。

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \theta + p \cos \Theta \quad : \quad x \text{ 軸方向} \quad (13)$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \theta + p \sin \Theta \quad : \quad y \text{ 軸方向} \quad (14)$$

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

式 (13) と式 (14) より、 Θ を消去すると次式を得る。 [注] $\sin^2 \Theta + \cos^2 \Theta = 1$

$$p^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 - 2\left(\frac{h\nu}{c}\right)\left(\frac{h\nu'}{c}\right)\cos \theta, \quad \left(p = \frac{mc\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}\right) \quad (15)$$

ここで m は電子の質量、 v は電子の速度である。

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。

$$E = h\nu - h\nu', \quad \left(E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - mc^2\right) \quad (16)$$

ここで E は電子の運動エネルギーである。

式 (15) と式 (16) は、 ν' と β を未知数とする連立方程式とみなせるので、 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。

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos \theta)} \quad (17)$$

式 (17) より、散乱角が零でない限り、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。

3. シュレーディンガー方程式

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. Heisenberg 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いて電子の運動状態は、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であって、一般に複素数の値をもつ。すなわち

$$\psi = \psi(t, x, y, z) \quad (18)$$

のように記せる。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。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。なお確率 P の範囲は 0 から 1 までである。

$$P = \int_V \psi^* \psi dx dy dz \quad (19)$$

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シュレーディンガー方程式と呼ばれる微分方程式に従う。シュレーディンガー方程式は、1926 年に E. Schrödinger(シュレーディンガー) によって提唱され、量子論における基本方程式の一つである。シュレーディンガー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。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi \quad (20)$$

ただし $i = \sqrt{-1}$ であり、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 、 h はプランク定数、 m は電子の質量、 $U(x, y, z)$ はポテンシャル エネルギーである。ポテンシャル エネルギー U は空間座標 (x, y, z) の関数であって、一般に次のように記せる。

$$U = U(x, y, z) \quad (21)$$

シュレーディンガー方程式 (20) 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。

シュレーディンガー方程式 (20) は、古典論におけるニュートン力学のエネルギー公式

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U \quad (22)$$

に対して、以下で述べるような置きかえを施すことにより容易に得られる。ただし E は力学系の全エネルギーであり、 (p_x, p_y, p_z) は運動量の直交座標成分である。エネルギー公式 (22) の両辺に ψ をかけると

$$E\psi = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\psi + U(x, y, z)\psi \quad (23)$$

となる。そこで全エネルギー E 、運動量 p を、それぞれ次のような数学的な微分演算子でもって置きかえる。

$$E \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_x \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

よって式 (20) のシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + U(x, y, z)\psi \quad (24)$$

を得る。

一般に量子論においては、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、量子論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。

4 . シュレーディンガー方程式とエネルギー固有値

シュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + U(x, y, z)\psi \quad (25)$$

において

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \quad (26)$$

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的に定まる。式 (26) のハミルトニアン H を用いると、シュレーディンガー方程式 (25) は

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (27)$$

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、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、それらの積の形で次のように記せる。

$$\psi(t, x, y, z) = \phi(t)u(x, y, z) \quad (28)$$

このような分離法は、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 (28) をシュレーディンガー方程式 (27) に代入すると

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t)u(x, y, z) = H\phi(t)u(x, y, z) \quad (29)$$

となる。そこで両辺を $\phi(t)u(x, y, z)$ で除すると

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = \frac{1}{u(x, y, z)} Hu(x, y, z) \quad (30)$$

となるが、この式 (30) 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ため、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_n に等しくなければならない。このことから次の二つの方程式

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = E_n \quad \text{すなわち} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = E_n \phi(t) \quad (31)$$

$$\frac{1}{u(x, y, z)} Hu(x, y, z) = E_n \quad \text{すなわち} \quad Hu(x, y, z) = E_n u(x, y, z) \quad (32)$$

を得る。ただし定数 E_n は実数値をとる。微分方程式 (31) は、変数分離法を用いて直ちに解くことが出来て、その一つの解は

$$\phi(t) = ce^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \quad (33)$$

となる。ただし c は任意定数である。

式 (32) は時間を含まないシュレーディンガー方程式であって、それをあらわに記すと次式のようにになる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) u(x, y, z) + U(x, y, z)u(x, y, z) = E_n u(x, y, z) \quad (34)$$

ここで E_n は系のエネルギー値を与え、実際に観測される量であり、エネルギー固有値と呼ばれる。これに対して波動関数 ψ や u 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。関数 $u = u(x, y, z)$ は、時間を含まないシュレーディンガー方程式 (34) の解である。微分方程式 (34) を解いて $u(x, y, z)$ が求められれば、波動関数 ψ は次式のように記せる。

$$\psi = \phi(t)u(x, y, z) \quad (35)$$

ただし $\phi(t)$ は式 (33) によって与えられる。

5 . 定常状態

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、シュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + U(x, y, z)\psi \quad (36)$$

において、波動関数 ψ は次式のように記せた。

$$\psi = \phi(t)u(x, y, z) \quad (37)$$

ここで $\phi(t)$ については変数分離法により直ちに求められ、式 (33) より

$$\phi(t) = ce^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \quad (38)$$

によって与えられた。空間内の各点において、電子の存在する確率密度は $\psi^*\psi$ である。波動関数 ψ が式 (37) 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に依存しないとき、定常状態と呼ばれる。

式 (37) における関数 $u = u(x, y, z)$ については、次のような時間を含まないシュレーディンガー方程式の解であった。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) u + Uu = E_n u \quad (39)$$

微分方程式 (39) を解いて $u(x, y, z)$ が求められれば、式 (37) より波動関数 ψ が得られる。

式 (39) において、ポテンシャルエネルギー U は一般に空間座標の関数である。 U の具体的な関数形は、系の物理的状況から決まる。例えば水素原子中の電子については、座標原点に原子核すなわち陽子一個があるとき、 U は次式のように表される。

$$U = -k \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (40)$$

ただし e は陽子のもつ電荷であって基本定数の一つであり、 k は単位系のとり方によって決まる定数である。

方程式 (39) は、複数の異なるエネルギー値に対して、それぞれ解が存在する。すなわちエネルギー値 E_1, E_2, E_3, \dots に応じてそれぞれ解 u_1, u_2, u_3, \dots が存在する。したがって (39) 式については

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) u_n + Uu_n = E_n u_n, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (41)$$

のように記してよい。ここでハミルトニアン H を用いると

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U \quad (42)$$

であったから、式 (41) については

$$Hu_n = E_n u_n, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (43)$$

のように簡潔に記せる。このとき式 (37) や式 (38) は次式のように添え字 n を付して記してよい。

$$\psi_n = \phi_n(t) u_n(x, y, z), \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (44)$$

$$\phi_n(t) = c_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (45)$$

ここで E_n は系のとり得るエネルギー値を与え、実際に観測される量である。これに対して波動関数 ψ_n や u_n などは系のとり得る量子的状態を表し、直接に観測可能な量ではない。すなわち波動関数は、系の状態を表す数学的な関数である。

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 (41) を満たす解 u_n を求めれば式 (44) を用いて波動関数 ψ_n 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。方程式 (41) を満たす解 u_n は、エネルギー E_n 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_n の値も定まる。この E_n は原子のもつエネルギー準位に該当する。量子論では、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、あくまでも電子の存在確率の分布状況が把握されることになる。

6 . 固有関数と固有値

量子論においては、エネルギーや運動量などの力学変数は、波動関数 $\psi(t, x, y, z)$ や $u_n(x, y, z)$ に作用する数学的な演算子とみなされることは既に論述した。例えば時間を含まないシュレーディンガー方程式 (41) をハミルトニアン H を用いて簡潔に表したとき、式 (43) より

$$Hu_n = E_n u_n, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (46)$$

であった。この式 (46) において、力学変数であるハミルトニアン H は波動関数 u_n に作用する数学的な演算子である。ただし系のエネルギー値 E_n は演算子ではなく実数値を取り、直接に観測され得る量であって、エネルギー固有値と呼ばれる。このときの波動関数 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。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。すなわち任意の状態を表す波動関数 ψ は、次式のように表してよい。

$$\psi(t, x, y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} u_n(x, y, z) \quad (47)$$

ここで

$$C_n(t) = c_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \quad (48)$$

と置くと、式 (47) は

$$\psi(t, x, y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(t) u_n(x, y, z) \quad (49)$$

となる。式 (49) は、波動関数 $\psi(t, x, y, z)$ をエネルギーの固有状態でもって展開した形をしており、 $C_n(t)$ は展開係数となっている。任意の状態を表す波動関数が固有関数の組 u_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) によって展開できるとき、これら固有関数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。

$$\int_V u_n^* u_m dV = 0, \quad (n, m = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{ただし} \quad n \neq m \quad (50)$$

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

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

のように記せる。

直交条件 (50) と規格化条件 (51) を用いると、式 (49) における波動関数 ψ の展開係数 $C_n(t)$ は次式によって与えられる。

$$C_n(t) = \int_V u_n^*(x, y, z) \psi(t, x, y, z) dV \quad (51)$$

したがって物理的状態の時間的変化は展開係数 $C_n(t)$ によって記述される。

7 . 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は、複数の固有状態の重ね合わせで表すことができた。波動関数 $\psi(t, x, y, z)$ をエネルギーの固有関数 u_n でもって展開すると、式 (49) より

$$\psi(t, x, y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(t) u_n(x, y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n u_n \quad (52)$$

である。ただし C_n は展開係数である。

次式で与えられる量はエネルギーの期待値と呼ばれ、観測可能な量である。

$$\langle E \rangle = \int_V \psi^* H \psi dV \quad (53)$$

式 (52) を式 (56) に代入すると

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int_V \sum_{n=1}^{\infty} C_n^* u_n^* H \sum_{m=1}^{\infty} C_m u_m dV \\ &= \int_V \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^N C_n^* C_m u_n^* H u_m dV, \quad (H u_m = E_m u_m) \\ &= \int_V \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^N C_n^* C_m u_n^* E_m u_m dV \end{aligned}$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} C_n^* C_m E_m \int_V u_n^* u_m dV$$

となる。そこで前述した固有関数の直交条件

$$\int_V u_n^* u_m dV = 0, \quad (n, m = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{ただし } n \neq m \quad (54)$$

ならびに規格化条件

$$\int_V u_n^* u_n dV = 1, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (55)$$

を用いると、エネルギーの期待値 $\langle E \rangle$ は次式のように記せる。

$$\langle E \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^* C_n E_n \quad (56)$$

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 C_n が

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n^* C_n = 1 \quad (57)$$

のように規格化されているならば、 $C_n^* C_n$ 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 C_n は式 (58) より次のように記せる。

$$C_n = c_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \quad (58)$$

ただし c_n は定数である。

式 (56) と式 (58) より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。

8 . 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。例えば、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、

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (59)$$

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。

$$x p_x \psi - p_x x \psi = i\hbar \psi, \quad y p_y \psi - p_y y \psi = i\hbar \psi, \quad z p_z \psi - p_z z \psi = i\hbar \psi \quad (60)$$

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である。したがって、演算子としての力学変数間のみ関係に着目すると、式 (60) は次式のように記せる。

$$x p_x - p_x x = i\hbar, \quad y p_y - p_y y = i\hbar, \quad z p_z - p_z z = i\hbar \quad (61)$$

式 (61) は、空間座標とそれに対応する運動量成分の積 $x p_x, y p_y, z p_z$ は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 $y p_x, z p_x, \dots$ などは、次の式で示すように互いに交換可能となる。

$$y p_x - p_x y = 0, \quad z p_x - p_x z = 0, \quad x p_y - p_y x = 0, \quad z p_y - p_y z = 0, \quad x p_z - p_z x = 0, \quad y p_z - p_z y = 0 \quad (62)$$

式 (61) や式 (62) 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。

$$L_x = y p_z - z p_y, \quad L_y = z p_x - x p_z, \quad L_z = x p_y - y p_x \quad (63)$$

式 (63) に対して、式 (59) 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。

$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad L_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (64)$$

式 (64) 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。

$$L_x L_y \psi - L_y L_x \psi = i\hbar L_z \psi, \quad L_y L_z \psi - L_z L_y \psi = i\hbar L_x \psi, \quad L_z L_x \psi - L_x L_z \psi = i\hbar L_y \psi \quad (65)$$

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 (65) は次のように記せる。

$$L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z, \quad L_y L_z - L_z L_y = i\hbar L_x, \quad L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y \quad (66)$$

式 (66) 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。

$$L_x L^2 - L^2 L_x = 0, \quad L_y L^2 - L^2 L_y = 0, \quad L_z L^2 - L^2 L_z = 0 \quad (67)$$

ただし

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (68)$$

である。

9 . 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。

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar \quad (69)$$

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 (61) より次のように表された。

$$xp_x - p_x x = i\hbar, \quad yp_y - p_y y = i\hbar, \quad zp_z - p_z z = i\hbar \quad (70)$$

交換関係 (70) に対応して次のような不確定性関係が存在する。

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar \quad (71)$$

式 (71) 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 (71) 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

$$yp_x - p_x y = 0, \quad zp_x - p_x z = 0, \quad xp_y - p_y x = 0, \quad zp_y - p_y z = 0, \quad xp_z - p_z x = 0, \quad yp_z - p_z y = 0 \quad (72)$$

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。

$$\Delta y \cdot \Delta p_x = 0, \quad \Delta z \cdot \Delta p_x = 0, \quad \Delta x \cdot \Delta p_y = 0, \quad \Delta z \cdot \Delta p_y = 0, \quad \Delta x \cdot \Delta p_z = 0, \quad \Delta y \cdot \Delta p_z = 0 \quad (73)$$

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、前述したように

$$L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z, \quad L_y L_z - L_z L_y = i\hbar L_x, \quad L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y \quad (74)$$

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、次のように交換可能であった。

$$L_x L^2 - L^2 L_x = 0, \quad L_y L^2 - L^2 L_y = 0, \quad L_z L^2 - L^2 L_z = 0 \quad (75)$$

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である。

10 . 粒子のスピン (spin)

スピン S とは $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h はプランク定数) 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、 $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ 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。

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。

11 . 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 $\psi(t, x, y, z)$ は次のような 2 成分からなる式で表せる。

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_u \\ \psi_d \end{pmatrix} \quad (76)$$

ここで ψ_u はスピン $+\frac{1}{2}$ の状態を表し、 ψ_d 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 (76) は次式のように表せる。

$$\psi = \psi(t, x, y, z, s) \quad (77)$$

ここで $s = +\frac{1}{2}$ のとき $\psi = \psi_u$ であり、 $s = -\frac{1}{2}$ のとき $\psi = \psi_d$ 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 (77) は

$$\psi = \psi(t, q) \quad (78)$$

のように簡潔に記せる。

12. 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

$$\Psi = \Psi(t, q_1, q_2) = \Psi(t, x_1, y_1, z_1, s_1, x_2, y_2, z_2, s_2) \quad (79)$$

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。

$$\Psi(t, q_1, q_2) = -\Psi(t, q_2, q_1) \quad (80)$$

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(80)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、それら一電子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。ただし時間変数 t は省略する。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (81)$$

二電子系の場合、式(81)は

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{2} [\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)] \quad (82)$$

となる。式(82)は、確かに式(80)を満たしている。

三電子系の場合、式(81)は

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \psi_1(q_3) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \psi_2(q_3) \\ \psi_3(q_1) & \psi_3(q_2) & \psi_3(q_3) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{6} [\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\psi_3(q_3) + \psi_2(q_1)\psi_3(q_2)\psi_1(q_3) + \psi_1(q_2)\psi_2(q_3)\psi_3(q_1) \\ &\quad - \psi_1(q_3)\psi_2(q_2)\psi_3(q_1) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)\psi_3(q_3) - \psi_2(q_3)\psi_3(q_2)\psi_1(q_1)] \end{aligned} \quad (83)$$

となる。式(83)は、確かに式(80)を満たしている。

13. 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 Ψ の符号因子は不変である。

$$\Psi(t, q_1, q_2) = \Psi(t, q_2, q_1) \quad (84)$$

式(84)は、波動関数の対称性を示している。二つ以上のボソンが同時に同一の物理的状态を占有できることの根源は、このようなボソンのもつ波動関数の対称性に由来する。

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ことを前述した。

$$\Psi(t, q_1, q_2) = -\Psi(t, q_2, q_1) \quad (85)$$

式(85)は、波動関数の反対称性を示している。二つ以上の電子が同時に同一の物理的状态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もつ波動関数の反対称性に由来する。