

量子論入門 2022

島根大学大学院 自然科学研究科
影島博之

2022 年 4 月 21 日

参考書：

- 前半は、上村洸、山本貴博 共著、「基礎からの量子力学」（裳華房）
- 後半は、山下次郎 福地充 共訳、「キッテル 熱物理学」（丸善出版）

目次

第 1 章	粒子と波動の二重性	5
1.1	量子力学とは	5
1.2	電子と光	5
1.3	電子の運動	5
1.4	電子の二重性	6
1.5	弾丸と電子の波の性質	6
1.6	光子	7
1.7	量子力学	9
第 2 章	シュレディンガー方程式と波動関数	11
2.1	波と波の運動	11
2.2	一次元自由粒子のシュレディンガー方程式	12
2.3	物理量と演算子	13
2.4	ポテンシャルのあるときのシュレディンガー方程式	13
2.5	三次元空間を運動する粒子のシュレディンガー方程式	14
2.6	時間に依存しないシュレディンガー方程式	14
2.7	定数 E の物理的意味	15
2.8	波動関数の物理的な意味	15
2.9	二重スリットの電子干渉実験について	16
2.10	波動関数の連続性	17
2.11	確率密度の保存	17
2.12	自由粒子の確率密度と確率密度の流れ	18
2.13	時間的に減衰する波動関数の表すもの	19
第 3 章	波動関数と物理量	20
3.1	物理量の期待値	20
3.2	波動関数に要請される条件と線形演算子としての物理量	22
3.3	エルミート演算子	22
3.4	固有方程式と固有値と固有関数	23
3.5	固有値と期待値	24
3.6	固有関数の直交性	24
3.7	固有関数の完全系と完備性 (完全性)	25
3.8	確率振幅	26
3.9	運動量の固有状態とその性質	26
第 4 章	交換関係と不確定性原理とエーレンフェストの定理	29
4.1	波動と不確定性	29
4.2	交換関係	31
4.3	不確定性原理	32
4.4	固有値と交換関係	33
4.5	不確定性関係の証明	34
4.6	交換関係と保存量	35

4.7	エーレンフェストの定理	36
4.8	エーレンフェストの定理の証明	37
第5章	一次元の運動 1	39
5.1	束縛状態と散乱状態	39
5.2	無限に高い障壁で囲まれた井戸の中の運動	39
5.3	有限の高さの障壁で囲まれた井戸の中の運動	43
5.4	有限の高さの障壁で囲まれた井戸の中のエネルギー固有値	45
5.5	有限の高さの障壁で囲まれた井戸の中の運動の特徴	45
第6章	一次元の運動 2	47
6.1	放物線型のポテンシャルの中での運動	47
6.2	放物線型のポテンシャルの中での運動の固有エネルギーの導出	48
6.3	放物線型のポテンシャルの中での運動の固有波動関数の導出	50
6.4	有限の高さと幅を持つ壁に遮られた運動	52
第7章	中心力の下での運動	55
7.1	無限に高い障壁で囲まれた3次元の井戸の中の運動	55
7.2	極座標表示でのハミルトニアン	56
7.3	回転運動と角運動量	57
7.4	量子力学における角運動量の保存	58
7.5	固有方程式 (7.28) 式の解	59
7.6	(7.29) 式の解	62
7.7	水素原子の場合の解	63
第8章	原子・分子・固体と準位・バンド	66
8.1	これまでのふりかえり	66
8.2	スピン	67
8.3	多数同種粒子系の性質	68
8.4	原子の電子状態—原子軌道とフント則	69
8.5	分子の電子状態	71
8.6	分子の電子状態のより厳密な検討	72
8.7	固体の電子状態—バンド、エネルギーギャップ	74
8.8	固体の電子状態—絶縁体・導体・半導体	76
第9章	場合の数と平均・ゆらぎ	79
9.1	統計力学とは	79
9.2	系の多重度とは	79
9.3	2価モデル系における多重度	80
9.4	多重度関数の鋭さ	81
9.5	平均とゆらぎ	82
第10章	エントロピーと温度	83
10.1	基本的な仮定と確率	83
10.2	熱的接触と最も確からしい配列	84
10.3	エントロピーと温度	86
10.4	エントロピー増加の法則	87
10.5	熱力学の法則	89
10.6	エントロピーの性質	90

第 11 章	ボルツマン分布と自由エネルギーと分配関数 1	91
11.1	ボルツマン因子	91
11.2	分配関数	91
11.3	可逆過程と圧力	92
11.4	ヘルムホルツの自由エネルギー	94
11.5	ヘルムホルツの自由エネルギーと圧力	96
11.6	ヘルムホルツの自由エネルギーと分配関数の関係	97
第 12 章	ボルツマン分布と自由エネルギーと分配関数 2	99
12.1	理想気体の概観	99
12.2	混合のエントロピー	101
12.3	プランク分布	102
12.4	プランク分布関数	102
12.5	空洞放射	103
12.6	固体の格子振動	104
第 13 章	ギブス分布と化学ポテンシャル	106
13.1	化学ポテンシャル	106
13.2	化学ポテンシャルの性質	107
13.3	ギブスの自由エネルギー	109
13.4	ギブス因子とギブス和	110
第 14 章	量子統計	113
14.1	フェルミ粒子とボーズ粒子	113
14.2	フェルミ-ディラック分布関数	113
14.3	ボーズ-アインシュタイン分布関数	114
14.4	古典極限における理想気体	114
14.5	フェルミ気体	117
第 15 章	半導体統計	120
15.1	後半のふりかえり	120
15.2	半導体とキャリアの濃度	120
15.3	真性半導体	122
15.4	不純物半導体	123

第1章 粒子と波動の二重性

前半は、量子力学と呼ばれる学問体系の基礎的な部分について学んでいく。

1.1 量子力学とは

これまで、力学という名前の物体の運動法則を学んできたはずである。この学問は、物質の運動を予測することが出来るという物であった。そのためには、物体の質量や初期の位置、時間、速度、などを知れば良かった。そして、この学問はとても大きく重い星(太陽は $2 \times 10^{30} \text{kg}$)についても成立しており、地球の公転運動なども予測することが出来る。それでは、とても小さく軽い物質についてはどうなのだろうか？小さく軽い物質として、我々は原子を構成する、原子核や電子を知っている。実は、これらの物質において、力学は成り立たないのである。これらの物質の運動法則こそ、量子力学と呼ばれる学問である。光は電磁気学で説明できる電場と磁場の波、電磁波であるが、これについても量子力学で扱わなければ説明できない現象が数多い。量子力学では光を光子と呼ばれる素粒子として扱う。電子、光子、クォーク、といった素粒子を支配する運動法則に関する学問が量子力学である。

そのような目に見えない世界の物質を支配する量子力学を、我々がなぜ学ばなければいけないのだろうか？それは、ありとあらゆる物質が原子核と電子から構成されているからである。我々を取り巻く様々な道具や機器、それを構成する部品もすべて物質から構成されている。それだけでなく、薬や化学物質や燃料や食料も物質であり、さらには我々人間自身はもとよりあらゆる生命も、我々の住む地球も、我々を取り巻く宇宙も、物質である。それらの成り立ちや仕組み、あるいは応用や活用、さらに新しい物質の活用の全てに、量子力学の知識が欠かせない。

1.2 電子と光

電子は非常に小さく軽い。そのため、その運動はニュートン力学で書くことは出来ない。一方、光は電磁波の一種であり、電荷がない真空中の伝搬は、マックスウェル方程式から導かれる波動方程式で記述することが出来る。実は、両者の運動には深い類似性があり、それが量子力学の発展へとつながった。

1.3 電子の運動

電子の運動は、針状の電極とプレート状の電極をガラスで真空中に封じ込めたクルックス管を用いて、観測することが出来る。針状の電極にマイナスの電圧、プレート状の電極にプラスの電圧を与えた時に始めて電子線が飛び出し、電極間に電気が流れる。この時、電子線に垂直に電場を加えると、電子線は曲がる。また、磁場を垂直に加えると、やはり電子線は曲がる。電子線の曲がる向きを考えると、電子線はマイナスの電荷を持った粒の集まりが運動しているものであることと結論できる。

さらに、クルックス管の中に羽根車を入れると、電子線によって羽根車は押されて回転する。このことから、電子線は運動量を持つことがわかる。このことから、電子は粒として運動しているものと結論できる。

ところが、電子は干渉を起こす。二重スリットを使った実験を見てみよう。針状の電極から飛び出した電子を二重スリットを通してスクリーンで観測してみる。電子を最初に一つ二つ三つと飛ばしてみると、スクリーンには点として電子が観測される。確かに電子は粒であるようであるが、電子はどこに行くかわからない点でばらばらな場所で観測される。しかし、電子をどんどんと飛ばしていくと段々模様が現れ、さらに電子の数を増やすと規則正しい縞模様の濃淡がスクリーン上に現れる。これは、一つの波が二つのスリットを通った時に観測される干渉縞そのものである。干渉は波の性質である。電子は、粒であるだけでなく、波でもあるようである。そして、電子の数が少ないと粒の性質が強く、電子が集まって数が多くなると波の性質が強く見えるようである。

この実験は、電子が点でなく自在に伸び縮みできる雲のようなもので、その雲は波の性質を持つと考えると理解できる。電極から飛び出した瞬間に電子の雲が一気に広がり、その雲の波が二重スリットを通り抜け、スクリーン上で干渉したということだ。そして、スクリーンではなぜかランダムな位置に点として観測されるが、その点として現れる頻度は波の強さに応じていると考えれば良い。

電子の数が少ないときはどこに行くかわからないので運動法則を導くことは出来なさそうであるが、電子の数が多くと波として振る舞うのであるから、電子がどこに行く確率が高いのか低いのかは予測することが出来る。従って、波として扱うことで運動法則を導くことは可能である。しかしそのためには粒の性質と波の性質の関係がどうなっているのかわからないといけない。

1.4 電子の二重性

電子は粒の性質と波の性質を兼ね備えている。その粒の性質と波の性質の間には関係があって、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式で表される。

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.2)$$

である。ここで h はプランク定数と呼ばれ、 $6.62606957(29) \times 10^{-34}$ Js である。

これらの式 (1.1) と (1.2) は、とても深い意味を持っている。 E はエネルギー（運動エネルギーと位置エネルギーの和）であり、 p は運動量である。いずれも、粒の運動の性質を表す物理量である。一方、 ν は振動数、 λ は波長であり、いずれも波の性質を表す物理量である。つまり、粒子の運動の性質は波の運動の性質と一対一で対応しているということを意味している。そして、いずれの係数も全く同じプランク定数であることは、後の物理学の発展に大きく影響するのであるが、ここでは係数が全く同じであることを強調しておくことにとどめておく。

これらのド・ブローイ-アインシュタインの関係式 (1.1) と (1.2) は、粒と思われがちな電子について成り立っている。このように、粒子性と波動性は一体のものなのである。電子の干渉の実験で見たように、数が少ないと粒子性が強くなるが、数が多いと波動性が強くなるだけのことである。電子は「物質場の振動」によって現れた波である、ということもできる。

電子以外の素粒子、陽子や中性子、あるいはクォークにも、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式 (1.1) と (1.2) は成り立つ。電子が波でもあるということを強調する意味で、物質波、という言葉が使われる。そして、物質波の波長を特に、ド・ブローイ波長、と呼ぶ。さらに言えば、全ての物体が、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式を満たす。

波の性質には、伝搬方向、振幅、というものもある。これも粒の性質の、運動方向、存在確率、と関係がある。従って、全ての波の性質と粒の性質には一対一の関係があるのである。量子力学では、電子の運動をまず波の運動として求め、求まった波をド・ブローイ-アインシュタインの関係式などの波の性質と粒の性質の対応関係を用いて、粒の運動として理解するという手順を取る。電子の運動を波の運動として求める方程式はシュレディンガー方程式であるが、詳しくは後ほどお話しする。

また、電子は、陽子や中性子、あるいはクォークと同様に、物質を構成する素粒子であり、このため同じ運動状態に複数の電子は入ることが出来ず、必ず広がりを持つ。全てのものが、形を持ち大きさを持つのはこのためである。このような粒子をフェルミ粒子と呼ぶが、詳細は追ってお話していく。

1.5 弾丸と電子の波の性質

さきほど全ての物体がド・ブローイ-アインシュタインの関係式に従うと述べた。そこでここでは、弾丸と電子について、波の性質がどの程度のものなのか、実際に調べてみたい。

まず速さ 300 m/s で、質量 1 g の弾丸の波の性質を、ド・ブローイ-アインシュタインの関係式 (1.1) や (1.2) に基づいて求めてみよう。

運動量に関する $p = mv$ の関係を思い出せば、ド・ブローイ波長 λ は

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{1.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 300 \text{ m/s}} = 2.2 \times 10^{-35} \text{ m} \quad (1.3)$$

となり、現在の技術では観測不能なほど小さい。

振動数 ν は、

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{\frac{1}{2}mv^2}{h} = \frac{\frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \times (300 \text{ m/s})^2}{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}} = 6.8 \times 10^{34} \text{ Hz} \quad (1.4)$$

となり、現在の技術では観測不能なほど大きい。

このように、弾丸については、波の性質を観測することは不可能であり、波の性質を考慮する必然性もないことがわかる。従って、粒子の運動としての性質のみに注目して構築された通常の力学（古典力学とかニュートン力学と呼ぶ）で、運動を記述して構わないのである。

次に 100 V の電圧で加速された電子の波の性質を求めてみたい。電子の質量は $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、電子の電荷は $q = -e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ である。電子は軽いので重力の位置エネルギーは考えなくて良いので、電子のエネルギーは電圧の加速によって得られる運動エネルギーと等しく、

$$E = eV = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 100 \text{ V} = 1.6 \times 10^{-17} \text{ J} \quad (1.5)$$

運動量 p は運動エネルギー E と $E = \frac{1}{2m}p^2$ という関係を持っているので、

$$p = \sqrt{2mE} = \sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.6 \times 10^{-17} \text{ J}} = 5.4 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s} \quad (1.6)$$

ド・ブROI波長 λ は

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{5.4 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s}} = 1.2 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (1.7)$$

となり、固体の中の原子同士の間隔程度である。つまり、原子がきれいに等間隔に並んだ結晶に電子を当てれば、干渉や回折が観測できることを意味しており、電子においては波の性質が確かに重要であることがわかる。ちなみに、この波長は電磁波では X 線と同じ程度である。

実際、沢山の同じエネルギーを持った電子が集まったビームである電子線を結晶に照射すると、波の性質によって回折パターン（原子によって反射された波同士が強めあったり、弱めあったりすることによって現れる電子の量の強弱）が現れる。この回折現象は電子線回折と呼ばれ、特に固体表面の原子配置を検証するのに用いられている。また、電子の波の性質を応用して、光を使った光学顕微鏡の光の代わりに電子線を使ったのが電子顕微鏡であり、光学顕微鏡よりも細かいものを見ることが出来る。

なお、振動数 ν の方は、

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{1.6 \times 10^{-17} \text{ J}}{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}} = 2.4 \times 10^{16} \text{ Hz} \quad (1.8)$$

であり、こちらを観測するのは困難である。

1.6 光子

光は、電場と磁場が振動している電磁波である。我々が通常光と呼んでいるのは、目に見える可視光の事であるが、電磁波には波長の短い方から、ガンマ線、X 線、紫外線、可視光、赤外線、電波、と分けられる。

マックスウェルの方程式から、真空中を伝搬する電磁波の方程式、波動方程式、が導かれる。

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.9)$$

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.10)$$

c は光速である。この方程式の解は

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (1.11)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (1.12)$$

と波である。ただし、 $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{E}_0$ 、 $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{k}$ 、 $\mathbf{E}_0 \perp \mathbf{k}$ であり、また $c|\mathbf{k}| = \omega$ である。なお $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ 、 $\omega = 2\pi\nu$ であり、 λ は波長、 ν は振動数、である。 $\nu = c/\lambda$ でもある。実際、光は、波の性質である干渉を示す。

しかし、光にもドブロイ-アインシュタインの関係式が成立し、波の性質と共に粒の性質を持ち、光子と呼ばれる素粒子である。

光と電子は相互に力を及ぼし合う。なぜなら、光は、電場と磁場を持っている。電子は、電荷を持っている。光の電場は、電荷を持つ電子を加速したり減速したりする。光の磁場は、電荷を持つ電子の動きをローレンツ力で曲げる。電子の電荷は周囲に電場を形成するので、電子の運動は光の電場を作ることが出来る。電子の運動は電流であって周囲に磁場を形成するので、電子の運動は光の磁場を作ることにも出来る。このため、電子は光と相互に力を及ぼし合うことが出来る。電子と光の間には、二つの重要な現象が知られている。

まず、光を金属に当てると電子が金属の表面から飛び出してくる。この現象を光電効果と呼ぶ。光電効果を調べてみると、波長の長い光を当てても電子は飛び出さない。どんなに光の明るさを強くしても飛び出さない。しかし、波長の短い光を当てると電子が飛び出してくる。光の明るさを強くすると、飛び出す電子の数が増える。

次に、固体に光（X線）を当てると、跳ね返ってくるX線の波長が変化する。この現象をコンプトン効果と呼ぶ。波長は跳ね返ってくる方向によって異なり、入射方向に跳ね返ってきたX線ほど波長の変化が大きい。

いずれの現象もドブロイ-アインシュタインの関係式に基づいて、光を粒と考えることで説明できる。光も波であるだけでなく、粒なのである。このため、光は光子と呼ばれ、やはり素粒子である。光の速さで動き回る事から、質量は0である。相対性理論によれば、質量が少しでもあると光の速さに到達することは出来ない。

光電効果は、一つ的光子とそのエネルギーを一つの電子に与えることで起こっていると考えれば良い。電子は金属中で原子核の作るクーロン引力によって捕らわれ負のクーロン力位置エネルギーを持っているので、電子が金属表面から飛び出すにはあるエネルギー W が必要で、電子が金属表面から飛び出してくる際にはこのエネルギー W を失って飛び出してくるのである。このため、光子の波長が長いと電子のエネルギーが不十分のため飛び出すことが出来ないが、光子の波長が短いと電子のエネルギーが十分大きくなって飛び出すことが出来る。光の明るさは光子の数と比例するので、明るさが強くなると飛び出す電子の数が増える。

光電効果では、照射する光の振動数を ν 、飛び出してくる電子の速さを v とすると、エネルギー保存則により

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W \quad (1.13)$$

と言う関係にあると考えられる。

コンプトン効果は、光子が固体の中を運動している電子と衝突して運動量を失ったことにより、波長が変わったと解釈できる。入射方向に跳ね返ってくる光子ほど多くの運動量を失うので、波長も大きく変化したのである。

コンプトン効果では、入射した光子の振動数を ν 、跳ね返ってきた光子の振動数を ν' 、跳ね返ってきた光子の進行方向と入射方向とのなす角度を ϕ 、固体の中で衝突した電子の速さを v 、衝突した電子の進行方向と光子の入射方向のなす角度を θ とすると、エネルギー保存則から

$$h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.14)$$

運動量保存則から

$$h\nu/c = (h\nu'/c) \cos \phi + mv \cos \theta \quad (1.15)$$

$$0 = (h\nu'/c) \sin \phi - mv \sin \theta \quad (1.16)$$

運動量保存則から θ を消去して

$$m^2v^2 = [(h\nu/c) - (h\nu'/c) \cos \phi]^2 + (h\nu'/c)^2 \sin^2 \phi = (h\nu/c)^2 + (h\nu'/c)^2 - 2(h\nu/c)(h\nu'/c) \cos \phi \quad (1.17)$$

一方、エネルギー保存則から

$$2mh\nu - 2mh\nu' = m^2v^2 \quad (1.18)$$

従って、

$$2mh\nu - 2mh\nu' = (h\nu/c)^2 + (h\nu'/c)^2 - 2(h\nu/c)(h\nu'/c) \cos \phi \quad (1.19)$$

$$2mc(c/h\nu') - 2mc(c/h\nu) = (\nu/\nu') + (\nu'/\nu) - 2 \cos \phi \simeq 2 - 2 \cos \phi \quad (1.20)$$

光子の波長 $\lambda = c/\nu$ 、 $\lambda' = c/\nu'$ と波長差 $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ を導入すると

$$mc(\lambda'/h) - mc(\lambda/h) \simeq 1 - \cos \phi \quad (1.21)$$

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda \simeq (h/mc)(1 - \cos\phi) \quad (1.22)$$

従って、入射方向に戻ってくるものほど波長が大きく変化すると考えることができるのである。

光は、電場と磁場の絡み合った波であるが、その伝搬方向、振幅は、光子の運動方向と存在確率を示している。光子の場合も、電子と同様に、まず波の運動を求め、それを波の性質と粒の性質の関係を利用して、粒の運動として解釈するという手順を取る。光の波としての運動を求める方程式は、マックスウェルの方程式から得られる電磁波の波動方程式である。

光は、電場や磁場といった力を伝える素粒子であり、電子などとは違って同じ運動状態にいくつでも入ることが出来る。このため、電場や磁場の大きさをいくらでも変えることが出来るのである。このような粒子をボーズ粒子と呼ぶが、詳細はこの講義の中で追ってお話していく。

1.7 量子力学

ド・ブローイ-アインシュタインの関係式 (1.1) と (1.2) は、粒子と思われがちな電子について成り立っているだけでなく、波と思われがちな光（光子）についても成り立っている。このように、粒子性と波動性は一体のものなのである。電子の干渉の実験で見たように、数が少ないと粒子性が強くなるが、数が多いと波動性が強くなるだけのこと、日常目にする光は大量の光子の集まりであるため波と見えるのである。電子が沢山集まった電子線は、光と同じように干渉つまり重ね合わせの原理が成り立つという波の性質を示したが、それだけでなく回折や屈折、反射のみならず透過という現象も起こし、振動している。光子の数がわずかな暗い光は、電子と同じように粒のように振る舞う。

電子と光子の違いは、質量（電子は有限、光子は0）と荷電（電子は有限、光子は0）、物質を構成する粒子か力を伝える粒子か、それに後で説明するスピン（電子は1/2、光子は1）だけである。物質を構成する粒子か力を伝える粒子かの違いはスピンの違いから発生している。電子はスピンの1/2であるフェルミ粒子であるので、一カ所に固まらず、必ず広がりを持つ。このため電子は物質を構成する粒子となっており、物質が大きさを持っているのである。一方、光子はスピンの1であるボーズ粒子であるので、一カ所にいくらでも集まることができる。このため光子は力を伝える粒子となっており、電場や磁場に強弱があるのである。質量が0であるため光子は光の速さで動けるが、電子の質量は有限なので電子は光よりおそい速さでしか動けない（詳しくは相対性理論を勉強しないといけない）。ちなみに、光子は質量0であるので、運動量を $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ 、運動エネルギーを $E = (1/2)mv^2$ だと思いついてしまうとどちらも0と思いがちであるが、ド・ブローイ-アインシュタインの関係で与えられるように、運動量も運動エネルギーも持つのである。

$\mathbf{p}$ は運動量なので、向きを持つ。運動量の向きは、波の進行方向に対応する。そこで、ベクトルである波数 $\mathbf{k}$ を導入する。

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.23)$$

$$\mathbf{k} \parallel \mathbf{p} \quad (1.24)$$

そうすると式 (1.2) は

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (1.25)$$

と書き直すことが出来る。ここで、 $\hbar = h/2\pi$ は換算プランク定数またはディラック定数と呼ばれ、 $1.054571726(47) \times 10^{-34}$ Js である。式 (1.1) も $\hbar$ と角振動数 $\omega = 2\pi\nu$ を用いて、

$$E = \hbar\omega \quad (1.26)$$

と書き表すことが出来る。今後は、これら式 (1.25) や (1.26) を用いることが多い。

量子力学は、素粒子や物体のこのような波の性質を表す運動方程式を解くことで、素粒子や物体の運動を求める力学である。光子についての運動方程式は電磁波の波動方程式であるが、電子のような物質を構成する素粒子や物質そのものの運動方程式はシュレディンガー方程式と呼ばれるものである。このシュレディンガー方程式についてこの後の章で学んでいく。

ただし、シュレディンガー方程式は光に比べてゆっくりと運動している素粒子や物質に関する運動方程式である。光に近い猛烈な速さで運動している素粒子や物質については、ディラック方程式という相対性理論を取り入れた運動方程式を用いなければならないが、これについてはより高度な教科書を参照して欲しい。

なお、量子力学は、素粒子のような極めて軽い質量に対して特に有効な運動法則である。先に弾丸と電子についての比較で見たように、重い質量の物体については波の性質は無視できる。また、後で見るように、あらゆる物体は波としての広がりを持ちかつ量子力学に従うが、重心は必ず古典力学に従って運動する。そして、重い質量の物体ではその波としての広がりは無視できるほど小さい。つまり、重い質量の物体については量子力学は自然と古典力学と一致する。言い換えれば、重い質量の物体についてはそもそも古典力学で扱うことで十分なのであり、皆さんが古典力学を勉強してきたことは十分意味があることだし、日常に利用することに何も問題はないので安心して欲しい。ただし、そのような重い質量の物体でも詳細を調べていくと、量子力学的な性質が顔を覗かせることがある。

第2章 シュレディンガー方程式と波動関数

ド・ブロイの物質波の考え方が表れたことから、物体の運動を波として書き表す必要が出来た。物質波はどうやって運動するのか、その波はいかなる意味があるのか、それが問題となった。これらの問題はシュレディンガー方程式と波動関数と言う考え方によって解決されるのだが、それらについて考えてみよう。

2.1 波と波の運動

まず、波について復習してみよう。波は、水面の波や、音、光（電磁波）などがある。波を伝える物質を媒質と呼ぶが、水面の波は水、音は空気、がそれに当たる。光の場合は特殊で、媒質はない。電場と磁場が交互に強めあったり弱めあったりしながら伝わるのが、電磁波である。

水面の波については水位、音であれば空気の密度、光であれば電場や磁場、といずれの波も空間を伝わる物理量を持っている。このような物理量をまとめて波動量と呼び、その量もしくはその量のベクトルの成分を Ψ と書くことにする。そうすると、 x 軸を正の向きに進んでいる正弦波は、

$$\Psi(x, t) = A \sin(kx - \omega t) \quad (2.1)$$

と書ける。あるいは

$$\Psi(x, t) = A \cos(kx - \omega t) \quad (2.2)$$

としても良い。ここで、 A は波の振幅、 k は波の波数、 ω は波の角振動数である。また三角関数の引数の部分 $(kx - \omega t)$ を波の位相と呼ぶ。

波の頂上や底の移動の速さは、位相が同じ部分が動いていることになるので、

$$(kx - \omega t) = k \left(x - \frac{\omega}{k} t \right) \quad (2.3)$$

から、

$$v = \frac{\omega}{k} \quad (2.4)$$

の速さで x 方向に動いていることがわかる。この速さを波の速さと呼ぶ。この波の速さ v は、波の波数 k や角振動数 ω に寄らず一定であり、

$$\omega = vk \quad (2.5)$$

の関係がある。角振動数 ω と波数 k の関係は、一般に分散関係と呼ばれる。

波の運動を表す波動方程式は、一次元の場合

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

で与えられる。 v は波の位相速度である。実際に、正弦波を表す式 (2.1) や (2.2) をこの波動方程式 (2.6) に入れると、解として成立していることが確認できる。

波動方程式 (2.6) は、光子のような力を伝える素粒子の運動も表す方程式である。時間 t に関する2階微分が空間 x の2階微分と比例する方程式になっているが、この特徴は電子などの物質波の運動方程式であるシュレディンガー方程式では異なっていて、そのために波動量に関する解釈に注意が必要となることになる。

2.2 一次元自由粒子のシュレディンガー方程式

物質波の波動を表すことで、電子などの運動を表すことを考えたい。物質波の波動量 Ψ を以降は波動関数と呼ぶことにする。それが何を意味するのかは追々考えることにする。

ここでは一次元の場合を考える。後に三次元に拡張することは容易である。そして、何もないところで自由に等速運動している粒子（自由粒子）の運動を考えてみよう。古典力学（ニュートン力学）での波動とのアナロジーから、アインシュタイン-ド・ブロイの関係式を正弦波に導入することにまず思いつくだらう。つまり

$$\Psi(x, t) = A \sin\left(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t\right) \quad (2.7)$$

である。 Ψ を $\Psi(x, t)$ と書いたのは、波動関数 Ψ が位置 x と時間 t の関数であることを明示するためである。

x 方向に等速運動（一定速度 v で運動）している自由電子を考える。エネルギー E は運動量 $p = mv$ によって、

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (2.8)$$

この関係を満たすように、式 (2.7) の正弦波が満たす波動方程式を導けないか考えてみる。

まず、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = \frac{p^2}{2m} \Psi(x, t) \quad (2.9)$$

となることがわかる。右辺に $\frac{p^2}{2m} \Psi(x, t)$ が出てきたので、次に $E\Psi(x, t)$ を作りたい。しかし、

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = EA \cos\left(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t\right) \quad (2.10)$$

となって、うまくいかない。

そこで、自由粒子の波動関数 $\Psi(x, t)$ が複素数であるとして、

$$\Psi(x, t) = A \exp\left\{i\left(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t\right)\right\} \quad (2.11)$$

としてみる。ここで、 i は虚数単位、 A は複素数の定数である。この $\Psi(x, t)$ を用いると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = \frac{p^2}{2m} \Psi(x, t) \quad (2.12)$$

が成り立つだけでなく、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = E\Psi(x, t) \quad (2.13)$$

が成り立つ。式 (2.8) の両辺に Ψ をかければ、

$$E\Psi(x, t) = \frac{p^2}{2m} \Psi(x, t) \quad (2.14)$$

なので、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) \quad (2.15)$$

が、自由粒子の波動方程式となるものと考えることが出来る。この方程式は一次元自由粒子のシュレディンガー方程式と呼ばれるものである。

ここで波動関数が複素数になったが、これは電子が電荷を持っていて、電場・磁場と相互作用することと関係がある。我々が観測可能な物理量は実数だけであり、複素数は観測不能である。波動関数が式 (2.11) の形を持っているので、電子は我々の観測できない空間で回転運動しているようである。波動関数の持つ意味は後で改めて考えることとする。

2.3 物理量と演算子

上の議論は、

$$p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.16)$$

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.17)$$

と演算子になることを示唆している。これは量子力学で運動量やエネルギーが演算子（右辺）となることを意味している。演算子であることを明示するために $\hat{p}$ や $\hat{E}$ と書く。

従って、量子力学では、自由電子の運動エネルギー T が

$$T = \frac{p^2}{2m} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (2.18)$$

という演算子に変換される。

実は座標 x や時間 t も量子力学では演算子 $\hat{x}$ や $\hat{t}$ になるが、ここまでの議論のように波動関数 Ψ を $\Psi(x, t)$ と x や t の関数として表している場合には、 $\hat{x}$ を Ψ に演算した際に x と同じになるため、特に区別する必要はない。

2.4 ポテンシャルのあるときのシュレディンガー方程式

ポテンシャル U は外力 $\mathbf{F}$ をもたらす場のことで、外力とは $\mathbf{F} = -\nabla U$ の関係（一次元の場合は $F = -\frac{dU}{dx}$ ）があり、それぞれの位置における位置エネルギーに対応するものである。従って、エネルギー保存則に従えば、運動エネルギー T とポテンシャル U の和である全エネルギー $E = T + U$ はどの位置でも保存される。通常の古典力学では、位置エネルギーと言えば重力による位置エネルギーなので、ポテンシャルも重力によるポテンシャルである。粒子を転がすと粒子は床やレールの形状に従って運動するが、この床やレールの形状がちょうどポテンシャルの形状に相当する。真っ平らな床の上なら $U = 0$ だが、坂があれば $U = Ax$ のように位置に依存することとなる。

一般には、電子も真っ平らな床の上を転がって動き回るだけでなく、様々な力を受けながら、つまりいろいろな形状を持ったポテンシャルの元で運動する。電子は、質量がとても軽いので重力によるポテンシャルを考える必要はないが、電荷を持っているので静電気力によるポテンシャル（つまり電位分布）が重要である。実際、水素原子で電子に加わる静電引力は、原子核である陽子と電子の平均距離が $1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ほどであるので

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \times 3.1 \times 8.9 \times 10^{-12} \text{ F/m} \times (1 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 2.3 \times 10^{-8} \text{ N} \quad (2.19)$$

であるのに対し、電子に加わる重力は

$$mg = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 9.8 \text{ m/s}^2 = 8.9 \times 10^{-30} \text{ N} \quad (2.20)$$

となり、圧倒的に小さく、無視できる。

電子は波の性質を持っているから古典力学のようにポテンシャルの形状に沿って運動する訳ではないが、ポテンシャルが深いところでは速さが大きくなって運動量や運動エネルギーが大きくなるはずであり、そのようなところではド・ブローイ-アインシュタインの関係式から波数 k は大きいはずである。

そこで、波動方程式 (2.15) をポテンシャルがある場合に拡張してみよう。ポテンシャルは位置と時間に関する関数なので、 $U(x, t)$ と書くことにする。エネルギーの保存則から、

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x, t) \quad (2.21)$$

となる。この式を満たすためには、波動方程式 (2.15) を

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x, t) \right\} \Psi(x, t) \quad (2.22)$$

と修正すれば良い。右辺にある括弧の中身は、古典力学のハミルトン関数 H ($H = T + U$ である) を演算子にしたもので、ハミルトニアンと呼ぶ。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x, t) \quad (2.23)$$

このハミルトニアンを用いると、式 (2.22) は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (2.24)$$

と簡潔に書くことが出来る。

2.5 三次元空間を運動する粒子のシュレディンガー方程式

一次元のシュレディンガー方程式 (2.22) を三次元空間へ拡張するには、まず位置 x と運動量 p を三次元ベクトルに変換する次の手続きを踏めばよい。

$$x \rightarrow \mathbf{r} = (x, y, z) \quad (2.25)$$

$$p \rightarrow \mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) \quad (2.26)$$

その上で、 $\mathbf{p}$ を演算子に変換する。

$$\mathbf{p} \rightarrow \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (2.27)$$

ここで ∇ は電磁気学に現れるベクトルのナブラと同じである。三次元空間を運動する電子のシュレディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(\mathbf{r}, t) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.28)$$

あるいは ∇ を使って、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}, t) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.29)$$

である。ただし、 $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$ である。

ここまでは対象を電子に限って説明したが、陽子や中性子やその複合体である原子核であっても全てこのシュレディンガー方程式に従う。のみならず、あらゆる物質がこのシュレディンガー方程式に従う。ただし、重い物質、大体 Li 原子核や Be 原子核よりも重い物質、については先に述べたように古典力学のニュートン方程式で十分なので、特別な場合を除いてこのシュレディンガー方程式を利用する必要はない。

2.6 時間に依存しないシュレディンガー方程式

ポテンシャルが時間に依存しない場合を考える。つまり、時間に依存しないポテンシャル $U(\mathbf{r})$ の中を運動する場合である。このときシュレディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.30)$$

となる。この方程式を満足する波動関数として、

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) f(t) \quad (2.31)$$

と空間部分と時間部分に変数分離した関数を仮定する。式 (2.31) を式 (2.30) に代入し、両辺を式 (2.31) で割ると、

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.32)$$

となる。

式 (2.32) の左辺は時間 t のみに依存する関数であり、右辺は位置 $\mathbf{r}$ のみの関数である。従って、両辺が等しくなるためには、どちらも定数（時間 t にも位置 $\mathbf{r}$ にも依存しない）でなければならない。この定数を E と置くと、 $f(t)$ は

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = E f(t) \quad (2.33)$$

を満足し、 $\phi(\mathbf{r})$ は

$$E\phi(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right\} \phi(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

を満足する。この式は時間に依存しないハミルトニアン

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

を用いて、

$$\hat{H}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

と表すことが出来る。式 (2.34) および (2.36) のことを、時間に依存しないシュレディンガー方程式と呼ぶ。

一方、式 (2.33) は容易に解くことが出来て、

$$f(t) = C \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (2.37)$$

となる。ここで C は積分定数である。

ポテンシャルが時間に依存しないので、その解である波動関数の絶対値二乗、つまり確率振幅も時間に依存しない。このような解を定常解と呼ぶ。つまり、時間に依存しないシュレディンガー方程式の解は定常状態である。定常状態とは、重心が止まっているか、重心が等速直線運動しているか、確率密度の流れが時間によらず一定な場合である。

2.7 定数 E の物理的意味

簡単のため、 $U(\mathbf{r}) = 0$ で電子が自由に動ける場合を考える。この場合の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は式 (2.11) と同様に

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \exp\left\{i\left(\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar}\right)\right\} \quad (2.38)$$

となるがこの式を少し書き直すと

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \exp\left(i\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}\right) \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) \quad (2.39)$$

である。なので、波動関数の空間部分 $\phi(\mathbf{r})$ と時間部分 $f(t)$ がそれぞれ

$$\phi(\mathbf{r}) \propto \exp\left(i\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}\right) \quad (2.40)$$

$$f(t) \propto \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) \quad (2.41)$$

と表すことになり、 $\mathbf{p}$ は電子の運動量、 E は電子のエネルギーである。

この $f(t)$ の関係式は、式 (2.37) と同じである。つまり、時間に依存しないシュレディンガー方程式に現れる E は、電子のエネルギーであることがわかる。

2.8 波動関数の物理的な意味

物質波の波動量である波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は、一般には複素数であった。これはシュレディンガー方程式に虚数単位 i が含まれていることからわかる。観測できる物理量は実数なので、複素数である波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ そのものが観測できる量であると考えことは難しい。一方、絶対値二乗である $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ は必ず実数であるので、観測できる物理量であって良いはずである。

二重スリットを用いた電子の干渉実験の結果を思い出してみよう。電子の飛んできた場所は点として表され、電子の数が少ない内は一見ランダムに見えたが、電子の数が増えてくると干渉縞があらわれた。このことから、波動関数の絶対値二乗である $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ は電子の存在確率を表していると考えることが妥当だと考えられる。

このような解釈をボルの確率波解釈と呼んでいる。

「波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ が与えられたとき、時刻 t において、位置 $\mathbf{r}$ を含む微小体積 $dV = dx dy dz$ の中に粒子を見いだす確率は $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV$ に比例する。」

波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ が A を適当に決めて、

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV = 1 \quad (2.42)$$

となっているとき、波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は規格化されている、と言い、 $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV$ は微小体積 dV の中に粒子を見いだす確率そのものである。式 (2.42) が成立するために、波動関数は

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |\Psi(\mathbf{r}, t)| = 0 \quad (2.43)$$

を満たしているものとする。

波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は、 $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ が粒子の存在確率を与える、確率波、である。また、規格化された波動関数の絶対値 2 乗 $\rho(\mathbf{r}, t) \equiv |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ を、確率密度、と呼ぶ。

存在確率が波動関数の絶対値 2 乗で与えられるとしても、なぜ観測すると点として観測されるのか、それも全くランダムでどこに観測されるのか予測できないのか、という問題は解決できていない。位置の観測だけでなく、様々な物理量の観測でも同様な現象が起こることがわかっている。とりあえず、実験事実がそうなのだから、観測というものはそういうものなのだ、と考え受け入れるしかない。観測される粒子だけでなく、観測する装置も観測する人間自身も量子力学に従って運動している訳であり、ことは極めて複雑である。本件は、観測問題として多くの研究者が取り組む最先端の分野である。

2.9 二重スリットの電子干渉実験について

波動関数を確率波と考えると、二重スリットに電子を通したときの干渉現象は説明できるのであろうか？

今、二つのスリットそれぞれに A、B と名前をつけることにする。スクリーンにスリット A を通ってやってきた電子の波動関数を Ψ_A 、スリット B を通ってやってきた電子の波動関数を Ψ_B と書こう。すると、スクリーンにやってきた電子の波動関数 Ψ は、スリット A を通ってきた電子の波動関数とスリット B を通ってやってきた電子の波動関数の重ね合わせで書けるものと考えられる。すなわち

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad (2.44)$$

である。すると、観測される電子の存在確率は

$$|\Psi|^2 = |\Psi_A + \Psi_B|^2 = |\Psi_A|^2 + |\Psi_B|^2 + (\Psi_A^* \Psi_B + \Psi_A \Psi_B^*) \quad (2.45)$$

となり、単純にスリット A を通ってやってきた電子の存在確率 $|\Psi_A|^2$ とスリット B を通ってやってきた電子の存在確率 $|\Psi_B|^2$ の和ではなくなる。右辺最後の (...) の部分が干渉部分であり、この干渉部分のためにスクリーン上に電子の当たりやすいところと当たりにくいところの強弱が現れたものと説明できる。ここで右辺最後の (...) の部分は実数であることに注意。

次に、もう少し詳しく見てみよう。スリットの位置が $z = 0$ 、スクリーンの位置が $z = L$ であったとする。そして、スリット A の位置を $x = -d/2, z = 0$ 、スリット B の位置を $x = d/2, z = 0$ とし、スクリーン上で電子を観測する点 S を位置座標 (x, l) で表す。こうするとスリットの間隔は d 、A-S の距離は $\sqrt{(x + d/2)^2 + l^2}$ 、B-S の距離は $\sqrt{(x - d/2)^2 + l^2}$ である。すると波動関数は

$$\Psi_A = C \exp \left[ik \sqrt{(x + d/2)^2 + l^2} \right] \quad (2.46)$$

$$\Psi_B = C \exp \left[ik \sqrt{(x - d/2)^2 + l^2} \right] \quad (2.47)$$

干渉項を計算してみると

$$(\Psi_A^* \Psi_B + \Psi_A \Psi_B^*) = 2|C|^2 \cos \left[k \sqrt{(x + d/2)^2 + l^2} - k \sqrt{(x - d/2)^2 + l^2} \right] \quad (2.48)$$

今 $l \gg d$ なのでテイラー展開を用いて

$$\begin{aligned}\sqrt{(x+d/2)^2+l^2} &= l\sqrt{1+(x/l+d/2l)^2} \\ &\simeq l\left[1+\frac{1}{2}(x/l+d/2l)^2\right] \\ &\simeq l\left[1+\frac{1}{2}(x^2/l^2+dx/l^2)\right]\end{aligned}\quad (2.49)$$

同様に

$$\begin{aligned}\sqrt{(x-d/2)^2+l^2} &= l\sqrt{1+(x/l-d/2l)^2} \\ &\simeq l\left[1+\frac{1}{2}(x/l-d/2l)^2\right] \\ &\simeq l\left[1+\frac{1}{2}(x^2/l^2-dx/l^2)\right]\end{aligned}\quad (2.50)$$

従って

$$\left[k\sqrt{(x+d/2)^2+l^2}-k\sqrt{(x-d/2)^2+l^2}\right] \simeq kdx/l \quad (2.51)$$

結局干渉項は

$$(\Psi_A^*\Psi_B + \Psi_A\Psi_B^*) \simeq 2|C|^2 \cos(kdx/l) \quad (2.52)$$

と正弦波振動を起こすことがわかり、干渉縞が現れることを説明できた。この時干渉縞の波長は $2\pi l/kd$ である。

ここで波動関数が複素数でなく実数で、正弦波であったらどうなるか考えてみよう。そうすると式 (2.45) の $|\Psi_A|^2 + |\Psi_B|^2$ の部分は波の振動周期に合わせて時間と共に増減し、0 となってしまうことも発生する。0 が発生してしまうと、確率波だと考えようとする場合、電子はどこでも観測されないこととなってしまう、実験結果との整合性は良くない。このため、波動関数はやはり複素数であると考えべきである。

波動関数が複素数であるのは物体が電荷を持つことと関係があることが、高度な量子力学でわかっている。電荷を持つと電場や磁場から力を受けるが、このような力を受けるために複素数となっていると言っても良い。自由粒子の波動関数の $e^{ikx-i\omega t}$ という形は、複素数空間の回転運動を意味している。物体は我々が観測できない世界と観測できる世界を行ったり来たりすることで電場や磁場から力を受けているのかも知れない。我々の見える世界は空間が三次元、時間が一次元の四次元であるが、それ以外の次元が存在していると考えべきではないかという研究も行われている。そのような研究によると、我々の世界は 10 次元もしくは 11 次元であるとされる。最先端の研究分野である。

2.10 波動関数の連続性

波動関数の絶対値の 2 乗 $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$ が粒子の存在確率を与えるためには、 $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$ はある時刻 t において、任意の位置 $\mathbf{r}$ で常に唯一の値を持つ必要がある。これは、波動関数に対する物理的要請である。

そうすると、波動関数自体についてはどのような条件が要請されるのだろうか？シュレディンガー方程式は位置座標に関する 2 階の微分方程式である。このため、波動関数自体も位置座標について連続で、またその位置座標に関する 1 階微分も連続でなければならない。

2.11 確率密度の保存

簡単のため、ポテンシャル $U(x,t)$ の中で x 軸上を一次元運動する質量 m の粒子を考える。

シュレディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x,t)\right\}\Psi(x,t) \quad (2.53)$$

である。この方程式の複素共役を取る。

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi^*(x,t)}{\partial t} = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U^*(x,t)\right\}\Psi^*(x,t) \quad (2.54)$$

ここで、ポテンシャル $U(x, t)$ は複素関数であるとし、実関数 $V(x, t)$ と $W(x, t)$ を用いて

$$U(x, t) = V(x, t) + iW(x, t) \quad (2.55)$$

と書くことにする。式 (2.53) $\times \Psi^*(x, t)$ から式 (2.54) $\times \Psi(x, t)$ を引くと

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = \frac{2}{\hbar} W(x, t) \rho(x, t) \quad (2.56)$$

となる。ただし、 $\rho(x, t)$ は確率密度で、

$$\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) \quad (2.57)$$

また、 $j(x, t)$ は確率密度の流れで

$$j(x, t) = \frac{1}{2m} \frac{\hbar}{i} \left\{ \Psi^*(x, t) \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*(x, t)}{\partial x} \Psi(x, t) \right\} \quad (2.58)$$

である。

もしポテンシャル $U(x, t)$ が実関数であるなら、 $W(x, t) = 0$ なので、

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (2.59)$$

この式は、ある時刻 t における位置 x での確率密度 $\rho(x, t)$ の変化量は、位置 x に流入した量と流出した量の差に等しいことを意味している。確率の連続方程式と呼び、確率密度 $\rho(x, t)$ が保存している、つまり粒子が生成したり消滅したりしないことを意味している。

一方、ポテンシャル $U(x, t)$ が複素数の場合、 $W(x, t) \neq 0$ なので、ある時刻 t における位置 x での確率密度 $\rho(x, t)$ の変化量は、位置 x に流入した量と流出した量の差に一致しないで、増加したり減少したりすることを意味している。 $W(x, t) > 0$ ならば増加、つまり粒子が生成、 $W(x, t) < 0$ ならば減少、つまり粒子が消滅、である。例えば、見ている空間が限られているとすると、粒子はその空間の境界から湧いてきて、その空間の境界でまた消えていくように見えるはずである。あるいは、半導体中で伝導電子が正孔と再結合して消えたり、光によって対生成したりする場合、伝導電子は消えたり、湧いてきたりするように見える。こうした場合に、複素数のポテンシャルを用いると便利である。

以上を、3次元の場合に拡張すると、

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{\hbar} W(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, t) \quad (2.60)$$

で確率密度の流れ $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ の定義は

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \frac{\hbar}{i} \{ \Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) \} \quad (2.61)$$

である。

2.12 自由粒子の確率密度と確率密度の流れ

一次元空間を自由に運動する粒子を考える。位置を x とし、ポテンシャルは $U(x, t) = 0$ である。このとき波動関数は

$$\Psi(x, t) = A \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (2.62)$$

で与えられるので、確率密度は

$$\rho(x, t) = |A|^2 \quad (2.63)$$

と位置と時間によらず一定。また、確率密度の流れは

$$j(x, t) = \frac{1}{2m} \frac{\hbar}{i} \left\{ \frac{ip}{\hbar} |A|^2 - \left(-\frac{ip}{\hbar}\right) |A|^2 \right\} = v |A|^2 \quad (2.64)$$

ただし、 $p = mv$ であり、 p は定数なので、 j も位置と時間によらず一定。

このため、当然ながら、確率密度の連続方程式を満たす。

問題：

三次元空間を自由に運動する粒子の場合、確率密度と確率密度の流れはどうなるか？

答え：

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \exp\left(\frac{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (2.65)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |A|^2 \quad (2.66)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{p}}{m} |A|^2 = \mathbf{v} |A|^2 \quad (2.67)$$

再び、位置と時間によらず一定。

2.13 時間的に減衰する波動関数の表すもの

教科書の章末問題 3.2 について考える。

x 軸上を直線運動する次の波動関数

$$\Psi(x, t) = A \exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{\Gamma t}{2\hbar}\right) \exp(ikx) \quad (2.68)$$

を考える。この波動関数の確率密度は

$$\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = |A|^2 \exp\left(-\frac{\Gamma t}{\hbar}\right) \quad (2.69)$$

確率密度の流れは

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2im} (2ik) |A|^2 \exp\left(-\frac{\Gamma t}{\hbar}\right) = \frac{\hbar k}{m} \rho(x, t) \quad (2.70)$$

なので、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = -\frac{\Gamma}{\hbar} \rho(x, t) \quad (2.71)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = 0 \quad (2.72)$$

よって連続の方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = -\frac{\Gamma}{\hbar} \rho(x, t) \quad (2.73)$$

を満たす。ここで、 $W(x, t) = -\Gamma/2$ つまり $U(x, t) = -i\Gamma/2$ であることに気づく。

この波動関数の確率密度は、 $\hbar/\Gamma$ の時定数で減衰している。つまり、この粒子は寿命 $\hbar/\Gamma$ で消滅して行っている。そして、ポテンシャルの虚数部分はこのように消滅（あるいは生成）の寿命を表している。

第3章 波動関数と物理量

3.1 物理量の期待値

一般に、量子力学において物理量 Q は演算子 $\hat{Q}$ になることは述べた。例えば

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.1)$$

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (3.2)$$

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (3.3)$$

これは他にも拡張される。

$$\hat{x} = x \quad (3.4)$$

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} \quad (3.5)$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} : 1 \text{ 次元の場合} \quad (3.6)$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 : 3 \text{ 次元の場合} \quad (3.7)$$

$$\hat{U} = U \quad (3.8)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} \quad (3.9)$$

このように書くとシュレディンガー方程式は

$$\hat{E}\Psi = \hat{H}\Psi \quad (3.10)$$

また時間に依存しないシュレディンガー方程式は

$$E\Psi = \hat{H}\Psi \quad (3.11)$$

と簡便に書くことが出来る。

x 軸上を運動する粒子の位置 x の測定について考える。量子力学の世界では、1 回の測定でどこに粒子が現れるかを予言することは出来ない。しかし、粒子の状態が波動関数 $\Psi(x, t)$ で与えられているときには、位置 x にその粒子を見いだす確率が $|\Psi(x, t)|^2$ に比例するので、粒子がどこに平均として現れるのかを知ることが出来る。時刻 t における位置 x の平均値（期待値） $\langle x \rangle_t$ は

$$\langle x \rangle_t = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx} \quad (3.12)$$

で与えられる。もし波動関数が規格化されていれば、分母は 1 なので、

$$\langle x \rangle_t = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (3.13)$$

と簡単になる。

そこで物理量の期待値 $\langle Q \rangle_t$ の計算の仕方は、

$$\langle Q \rangle_t = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \hat{Q} \Psi(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx} \quad (3.14)$$

である。

運動量 p についてこのことを確認してみよう。まず、波動関数 $\Psi(x, t)$ をフーリエ変換して運動量空間での波動関数 $\Phi(p, t)$ を定義する。

$$\Phi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}px\right) dx \quad (3.15)$$

逆変換は

$$\Psi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) dp \quad (3.16)$$

である。波動関数 $\Psi(x, t)$ が規格化されていれば、運動量空間の波動関数 $\Phi(p, t)$ も規格化されている。

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (3.17)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) dp \right\} dx \quad (3.18)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) dx \right\} \Phi^*(p, t) dp \quad (3.19)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(p, t)|^2 dp \quad (3.20)$$

このことから、 $|\Phi(p, t)|^2$ も確率をあらわしていることがわかる。つまり、時刻 t において運動量空間の微小領域 $[p, p + dp]$ に粒子の運動量を見いだす確率が

$$|\Phi(p, t)|^2 dp \quad (3.21)$$

で与えられる。従って、運動量 p の期待値は

$$\langle p \rangle_t = \int_{-\infty}^{\infty} p |\Phi(p, t)|^2 dp \quad (3.22)$$

で求めることが出来る。運動量空間の波動関数 $\Phi(x, t)$ が規格化されていない場合は、

$$\langle p \rangle_t = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} p |\Phi(p, t)|^2 dp}{\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(p, t)|^2 dp} \quad (3.23)$$

である。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \hat{p} \Psi(x, t) dx \quad (3.24)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) dp \right\} dx \quad (3.25)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p, t) p \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) dp \right\} dx \quad (3.26)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) dx \right\} \Phi^*(p, t) p dp \quad (3.27)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} p |\Phi(p, t)|^2 dp \quad (3.28)$$

なので、結局

$$\langle p \rangle_t = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \hat{p} \Psi(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx} \quad (3.29)$$

が成立していることが確認できる。

以上のことは、位置空間で表した波動関数 $\Phi(x, t)$ (3次元の場合は $\Phi(\mathbf{r}, t)$) を用いても、運動量空間で表した波動関数 $\Psi(p, t)$ (3次元空間の場合は $\Psi(\mathbf{p}, t)$) を用いても、物理量の期待値が全く同じに求まることを示している。このため、量子力学では、どちらも同じ運動状態だが、位置空間で表すか（位置表示あるいは座標表示）、運動量空間で表すか（運動量表示）が違っているだけだ、と解釈する。

位置表示の場合、 $\hat{r}\Phi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r}\Phi(\mathbf{r}, t)$ が常に成り立つので、位置 $\mathbf{r}$ は普通の数と同じように扱って構わない。一方、運動量表示の場合、 $\hat{\mathbf{p}}\Psi(\mathbf{p}, t) = \mathbf{p}\Psi(\mathbf{p}, t)$ が常に成り立ち、運動量 $\mathbf{p}$ を普通の数と同じように扱って構わない。そして、位置表示の場合、運動量を運動量演算子として

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (3.30)$$

と扱ったのと同様に、運動量表示の場合、位置を位置演算子として

$$\hat{\mathbf{r}} = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_y}, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_z} \right) \quad (3.31)$$

として扱わなければならない。そして、任意の物理量 $Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ については、 $\hat{Q}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}, t)$ として、期待値を求めることになる。この講義では、以降、特別の場合を除いて、位置表示を用いる。

例えば、角運動量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ を考えてみよう。角運動量の期待値を求めるには、角運動量演算子 $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ を考える必要があり、位置表示の場合は、

$$\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (3.32)$$

である。あとは、式 (3.14) の 3 次元版を用いて期待値を計算すればよい。

$$\langle Q \rangle_t = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{Q} \Psi(\mathbf{r}, t) dx dy dz}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dx dy dz} \quad (3.33)$$

このように観測可能な物理量を与える演算子の期待値が観測値を表すということは、期待値が実数でなければならないことを要請している。これについては、のちほど議論することになる。

3.2 波動関数に要請される条件と線形演算子としての物理量

シュレディンガー方程式に従う波動関数には次の二つを要請する。

要請 1) シュレディンガー方程式を満足する波動関数 ϕ とそれに任意の定数 c をかけて得られる波動関数 $c\phi$ は、いずれも同じ状態を示す。

要請 1 の意味は、波動関数 ϕ の作る確率密度 $|\phi|^2$ と波動関数 $c\phi$ の作る確率密度 $|c\phi|^2$ が同一の相対確率を与えるべきである、ということである。

要請 2) シュレディンガー方程式を満足する波動関数の組を $\{\phi_n\} (n = 1, 2, 3, \dots)$ とすると、それらの線形結合 $\Phi = \sum_n c_n \phi_n$ によって任意の状態を表現できる。

要請 2 は、状態の重ね合わせの原理と呼ぶ。

これらのことを出発点にすると、物理量を表す演算子 $\hat{Q}$ は、次の規則に従わなければならない。

$$\hat{Q}(c\phi) = c(\hat{Q}\phi) \quad (3.34)$$

$$\hat{Q}(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) = c_1(\hat{Q}\phi_1) + c_2(\hat{Q}\phi_2) \quad (3.35)$$

ここで、 c, c_1, c_2 は任意の定数であり、式 (3.34) と (3.35) に従う演算子を線形演算子と呼ぶ。

3.3 エルミート演算子

ある線形演算子 $\hat{Q}$ に対して、

$$\int \Phi^*(\xi) \hat{Q}^\dagger \Psi(\xi) d\xi = \int \left\{ \hat{Q} \Phi(\xi) \right\}^* \Psi(\xi) d\xi \quad (3.36)$$

で定義される演算子 $\hat{Q}^\dagger$ を、 $\hat{Q}$ のエルミート共役な演算子と呼ぶ。特に、 $\hat{Q}^\dagger = \hat{Q}$ のとき、 $\hat{Q}$ を自己共役演算子もしくはエルミート演算子と呼ぶ。

エルミート共役な演算子については次の演算規則が成り立つことが証明できる。

$$(\hat{P} + \hat{Q})^\dagger = \hat{P}^\dagger + \hat{Q}^\dagger \quad (3.37)$$

$$(c\hat{Q})^\dagger = c^* \hat{Q}^\dagger \quad (3.38)$$

$$(\hat{Q}^\dagger)^\dagger = \hat{Q} \quad (3.39)$$

$$(\hat{P}\hat{Q})^\dagger = \hat{Q}^\dagger \hat{P}^\dagger \quad (3.40)$$

ここで、量子力学における物理量について重要な要請の存在がわかる。観測可能な物理量（オブザーバブル）の期待値は実数でなければならない。従って、観測可能な物理量の演算子 $\hat{Q}$ の期待値 $\langle Q \rangle$ は次の条件を満足しなければならない。

$$\int \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{Q} \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \left\{ \int \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{Q} \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right\}^* \quad (3.41)$$

$$= \int \left\{ \hat{Q} \Psi(\mathbf{r}) \right\}^* \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.42)$$

ここでエルミート共役な演算子の定義を用いると、

$$\int \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{Q} \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{Q}^\dagger \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.43)$$

となり、 $\hat{Q} = \hat{Q}^\dagger$ を得る。こうして、「観測可能な物理量を表す演算子はエルミート演算子である」ことが要請される。

実際、位置演算子 $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$ はもとより、運動量演算子 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ や、角運動量演算子 $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ 、さらには実数のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ をもつハミルトニアン演算子 $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$ 、はいずれもエルミート演算子であることが確認できる。つまりシュレディンガー方程式を解くと言うことは、エルミート演算子の性質を知ることでもある。

例えば、一次元の運動量演算子 $\hat{p} = -i\hbar(\partial/\partial x)$ について調べてみると、

$$\int \Psi^*(x, t) \hat{p}^\dagger \Psi(x, t) dx = \int \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) \right]^* \Psi(x, t) dx \quad (3.44)$$

$$= i\hbar \left\{ \int \frac{\partial}{\partial x} [\Psi^*(x, t) \Psi(x, t)] dx - \int \Psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) dx \right\} \quad (3.45)$$

$$= i\hbar \left\{ [\Psi^*(x, t) \Psi(x, t)]_{-\infty}^{\infty} - \int \Psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) dx \right\} \quad (3.46)$$

$$= -i\hbar \int \Psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) dx \quad (3.47)$$

$$= \int \Psi^*(x, t) \hat{p} \Psi(x, t) dx \quad (3.48)$$

つまり確かに一次元の運動量演算子は、 $\hat{p}^\dagger = \hat{p}$ とエルミート演算子である。ただし、波動関数は無限に遠方ではすみやかに 0 になるという物理的要請を用いた。

3.4 固有方程式と固有値と固有関数

一般に、演算子 $\hat{Q}$ を波動関数 Ψ に作用させると、

$$\hat{Q}\Psi = \Phi \quad (3.49)$$

のように、別の波動関数 Φ に変化する。しかし、 Φ が Ψ に比例することがある。

$$\hat{Q}\Psi = \lambda\Psi \quad (3.50)$$

このとき、この方程式を固有方程式と呼び、「 Ψ は固有値 λ に属する演算子 $\hat{Q}$ の固有関数である」と言う。

例えば、これまでに何度も登場した時間に依存しないシュレディンガー方程式 $H\Psi = E\Psi$ は、エネルギーに関する固有方程式であり、この方程式に従う波動関数 Ψ はエネルギー固有値 E に属する固有関数である。このことから、 Ψ をエネルギー E の「固有状態」と呼ぶ。つまりシュレディンガー方程式をとくと言うことは、エルミート演算子であるハミルトニアンの固有方程式を解いて、固有値（固有エネルギー）と固有関数（固有状態）を求めると言うことである。

3.5 固有値と期待値

固有関数 $\Psi(\xi)$ が物理量 $\hat{Q}$ の固有状態であり、その固有値を λ とする。つまり、 $\hat{Q}\Psi(\xi) = \lambda\Psi(\xi)$ の固有値方程式が成立しているものとする。ただし、 ξ は波動関数 $\Psi(\xi)$ のもつ全ての力学的自由度を表している。

このとき、物理量 $\hat{Q}$ の固有状態 Ψ での期待値 $\langle Q \rangle$ は

$$\langle Q \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{Q} \Psi d\xi}{\int |\Psi|^2 d\xi} = \lambda \quad (3.51)$$

となり、期待値と固有値は一致する。観測可能な物理量 $\hat{Q}$ の期待値 $\langle Q \rangle$ は実数なので、固有値 λ もまた実数であることがわかる。 $\hat{Q}$ はエルミート演算子であるので、「エルミート演算子の固有値は実数である」と言える。逆に $\hat{Q}$ がエルミート演算子でなければ、期待値 $\langle Q \rangle$ は実数とは限らない。このことをシュレディンガー方程式の場合に焼き直すと、ハミルトニアン演算子の固有方程式の固有値（固有エネルギー）は実数である、ということである。

このことについては、他により明確な証明の仕方もある。

エルミート演算子 $\hat{Q}$ の固有値 λ に属する固有関数を $\phi_\lambda(\xi)$ とする。すなわち、

$$\hat{Q}\phi_\lambda(\xi) = \lambda\phi_\lambda(\xi) \quad (3.52)$$

この式の左から $\phi_\lambda^*(\xi)$ をかけて ξ で積分したものから、この式の複素共役で右から $\phi_\lambda(\xi)$ をかけて ξ で積分したものを引く。

$$\int \phi_\lambda^*(\xi) \hat{Q} \phi_\lambda(\xi) d\xi - \int \left\{ \hat{Q} \phi_\lambda(\xi) \right\}^* \phi_\lambda(\xi) d\xi = (\lambda - \lambda^*) \int |\phi_\lambda(\xi)|^2 d\xi \quad (3.53)$$

エルミート共役演算子の定義により

$$\int \phi_\lambda^*(\xi) \hat{Q} \phi_\lambda(\xi) d\xi - \int \phi_\lambda^*(\xi) \hat{Q}^\dagger \phi_\lambda(\xi) d\xi = (\lambda - \lambda^*) \int |\phi_\lambda(\xi)|^2 d\xi \quad (3.54)$$

演算子 $\hat{Q}$ がエルミート演算子であるので、 $\hat{Q} = \hat{Q}^\dagger$ であるから、 $\lambda = \lambda^*$ 、つまり固有値 λ は実数である。

3.6 固有関数の直交性

エルミート演算子 $\hat{Q}$ の二つの固有値 λ と λ' に属する固有関数を $\phi_\lambda(\xi)$ と $\phi_{\lambda'}(\xi)$ とする。つまり

$$\hat{Q}\phi_\lambda(\xi) = \lambda\phi_\lambda(\xi) \quad (3.55)$$

$$\hat{Q}\phi_{\lambda'}(\xi) = \lambda'\phi_{\lambda'}(\xi) \quad (3.56)$$

である。複素共役をとって右から $\phi_{\lambda'}(\xi)$ をかけ ξ で積分したものから、 $\phi_\lambda^*(\xi)$ を左からかけて積分したものを引く。

$$\int \left\{ \hat{Q} \phi_\lambda(\xi) \right\}^* \phi_{\lambda'}(\xi) d\xi - \int \phi_\lambda^*(\xi) \hat{Q} \phi_{\lambda'}(\xi) d\xi = (\lambda - \lambda') \int \phi_\lambda^* \phi_{\lambda'} d\xi \quad (3.57)$$

ここでエルミート演算子の固有値が実数であることを利用している。さらに、エルミート演算子の定義を考慮すれば、左辺は 0 なので、

$$(\lambda - \lambda') \int \phi_\lambda^* \phi_{\lambda'} d\xi = 0 \quad (3.58)$$

である。もし固有値 λ と λ' が異なる、つまり $\lambda \neq \lambda'$ ならば

$$\int \phi_\lambda^* \phi_{\lambda'} d\xi = 0 \quad (3.59)$$

でなければならない。この式はベクトルの内積に相当し、「異なる固有値に属する固有関数は互いに直交する」と言うことが出来る。

固有関数が異なっても、固有値が同じになることもある。

$$\hat{Q}\phi_{\lambda,k}(\xi) = \lambda\phi_{\lambda,k}(\xi) \quad (k = 1, 2, \dots, m) \quad (3.60)$$

このようなとき、この固有値は「 m 重に縮退している」と言う。このような場合でも、互いに直交した固有関数を $\{\phi_{\lambda,k}(\xi)\}$ の線形結合を使って作ることが出来る。

固有関数を規格化しておけば

$$\int \phi_{\lambda}^*(\xi) \phi_{\lambda}(\xi) d\xi = 1 \quad (3.61)$$

である。これらをまとめて

$$\int \phi_{\lambda}^*(\xi) \phi_{\lambda'}(\xi) d\xi = \delta_{\lambda,\lambda'} \quad (3.62)$$

と書き、正規直交性と呼ぶ。なお $\delta_{\lambda,\lambda'}$ はクロネッカーデルタである。

$$\delta_{\lambda,\lambda'} = \begin{cases} 1 & (\lambda = \lambda') \\ 0 & (\lambda \neq \lambda') \end{cases} \quad (3.63)$$

もし連続な固有値 μ であった場合には、

$$\int \phi_{\mu}^*(\xi) \phi_{\mu'}(\xi) d\xi = \delta(\mu - \mu') \quad (3.64)$$

このことはシュレディンガー方程式の場合に直ちに焼き直すことが出来、異なる固有エネルギーに属する固有状態は互いに直交し、固有状態は正規直交系をなす、ということになる。

3.7 固有関数の完全系と完備性 (完全性)

エルミート演算子 $\hat{Q}$ が、固有値 $\{\lambda\}$ を持ち、これらに対応する固有関数 $\{\phi_{\lambda}(\xi)\}$ が正規直交性を満たしているとする。つまり

$$\hat{Q}\phi_{\lambda}(\xi) = \lambda\phi_{\lambda}(\xi) \quad (3.65)$$

であって、かつ

$$\int \phi_{\lambda}^*(\xi) \phi_{\lambda'}(\xi) d\xi = \delta_{\lambda,\lambda'} \quad (3.66)$$

であるとする。

すると、

$$\phi_{\lambda}(\xi) = \sum_{\lambda'} \delta_{\lambda',\lambda} \phi_{\lambda'}(\xi) \quad (3.67)$$

$$= \sum_{\lambda'} \left[\int \phi_{\lambda'}^*(\xi') \phi_{\lambda}(\xi') d\xi' \right] \phi_{\lambda'}(\xi) \quad (3.68)$$

$$= \int \phi_{\lambda}(\xi') \left[\sum_{\lambda'} \phi_{\lambda'}^*(\xi') \phi_{\lambda'}(\xi) \right] d\xi' \quad (3.69)$$

この式が成立するので

$$\sum_{\lambda'} \phi_{\lambda'}^*(\xi') \phi_{\lambda'}(\xi) = \delta(\xi' - \xi) \quad (3.70)$$

である。この関係関数系 $\{\phi_{\lambda}(\xi)\}$ の「完備性」または「完全性」と呼ぶ。

このとき固有関数系 $\{\phi_{\lambda}(\xi)\}$ と同じ定義域にある任意の関数 $\Psi(\xi)$ は、この固有関数系の線形結合で完璧に書き表すことが出来る。

$$\Psi(\xi) = \sum_{\lambda} C_{\lambda} \phi_{\lambda}(\xi) \quad (3.71)$$

このような固有関数系 $\{\phi_{\lambda}(\xi)\}$ を、「完全系」と呼ぶ。

展開係数 $\{C_{\lambda}\}$ は、正規直交性を使うことで、

$$C_{\lambda} = \int \phi_{\lambda}^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi \quad (3.72)$$

と求めることが出来る。

つまり「エルミート演算子の固有関数系は正規直交系を形成し、完備性を持つ」。このことはシュレディンガー方程式の場合に直ちに焼き直すことが出来、固有状態は正規直交系を形成し、完備性を持つ、ということが言える。従って、任意の運動状態を表す波動関数は、固有状態の重ね合わせで必ず書くことができる。

3.8 確率振幅

固有関数が正規直交系を形成し完備性を持つため、固有関数の重ね合わせ、つまり線形結合で任意の波動関数を記述することが出来る。

いま、任意の規格化された波動関数 $\Psi(\xi)$ を考える。簡単のため、離散的な固有値の固有関数系が正規直交完全系をなしているものとする。

$$\Psi(\xi) = \sum_{\lambda} C_{\lambda} \phi_{\lambda}(\xi) \quad (3.73)$$

すると、

$$\sum_{\lambda} |C_{\lambda}|^2 = 1 \quad (3.74)$$

エルミート演算子 $\hat{Q}$ の期待値を求めてみると、

$$\langle Q \rangle = \int \Psi^*(\xi) \hat{Q} \Psi(\xi) d\xi \quad (3.75)$$

$$= \sum_{\lambda, \lambda'} C_{\lambda}^* C_{\lambda'} \int \phi_{\lambda}^*(\xi) \hat{Q} \phi_{\lambda'}(\xi) d\xi \quad (3.76)$$

$$= \sum_{\lambda, \lambda'} C_{\lambda}^* C_{\lambda'} \lambda \delta_{\lambda, \lambda'} \quad (3.77)$$

$$= \sum_{\lambda} |C_{\lambda}|^2 \lambda \quad (3.78)$$

つまり、状態 Ψ で物理量 Q を測定すると、さまざまな固有値 λ がそのたび毎に測定されるが、その確率は $|C_{\lambda}|^2$ であり、結局期待値はそれらの固有値の出現確率で決まっている。このため $|C_{\lambda}|^2$ を固有関数 $\phi_{\lambda}(\xi)$ の「確率振幅」と呼ぶ。

3.9 運動量の固有状態とその性質

以上の話を、具体的に例を取って検討してみよう。

運動量演算子 $\hat{p} = -i\hbar d/dx$ の固有方程式を考える。

$$\hat{p}\phi(x) = p\phi(x) \quad (3.79)$$

$$-i\hbar \frac{d}{dx} A e^{ikx} = p\phi(x) \quad (3.80)$$

この方程式は直ちに解けて、固有関数は

$$\phi(x) = A e^{ikx} \quad (3.81)$$

対応する固有値は

$$p = \hbar k \quad (3.82)$$

である。

$A e^{ikx}$ の A は規格化条件で決まるが、

$$\int_{-\infty}^{\infty} |A e^{ikx}|^2 dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx = \infty \quad (3.83)$$

となって計算が不能になってしまう。そこで周期境界条件を用いて規格化する。

周期境界条件とは、波動関数 $\psi(x)$ について $\psi(x+L) = \psi(x)$ を要請することである。こうして計算しておいて、物理量が求まった最後の適当なところで $L \rightarrow \infty$ とすれば良いというものである。この条件を課すと、波長が L の整数分の 1 しか取れなくなるので、運動量は任意の連続の値を取れなくなり、 n を整数として、

$$p_n = \frac{2\pi\hbar}{L} n \quad (3.84)$$

という離散的な値を取ることになる。

そうすると、区間 $-L/2 \leq x < L/2$ のみを考えて、ここに 1 個の粒子が存在すると規格化することが出来て、

$$\int_{-L/2}^{L/2} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (3.85)$$

とすれば良い。 $\psi(x) = Ae^{ikx}$ の場合には、

$$A = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\delta} \quad (3.86)$$

となる。 δ の選び方は任意なので、ここでは $\delta = 0$ とする。 $p = \hbar k$ の関係と、 p が離散的になって p_n となっていることに気をつけると、

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{p_n}{\hbar} x} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{2\pi n}{L} x} \quad (3.87)$$

である。こうして得られた、運動量の固有関数である波動関数 $\psi_n(x)$ は、確かに、正規直交性関係

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \delta_{n,m} \quad (3.88)$$

および、完備性

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_n(x') = \delta(x - x') \quad (3.89)$$

の条件を満たしている。

実際に確認すると、 $n \neq m$ の場合は、

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \int_{-L/2}^{L/2} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i \frac{2\pi n}{L} x} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{2\pi m}{L} x} dx \quad (3.90)$$

$$= \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{i \frac{2\pi(m-n)}{L} x} dx \quad (3.91)$$

$$= \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi(m-n)} \left[e^{i \frac{2\pi(m-n)}{L} x} \right]_{-L/2}^{L/2} \quad (3.92)$$

$$= \frac{1}{2\pi(m-n)} \left[e^{i\pi(m-n)} - e^{-i\pi(m-n)} \right] \quad (3.93)$$

$$= \frac{1}{2\pi(m-n)} \left[(-1)^{m-n} - (-1)^{m-n} \right] \quad (3.94)$$

$$= 0 \quad (3.95)$$

また $n = m$ の場合は規格化条件なので、正規直交性関係が満たされている。一方

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_n(x') = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i \frac{2\pi n}{L} x} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{2\pi n}{L} x'} \quad (3.96)$$

$$= \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i \frac{2\pi n}{L} (x' - x)} \quad (3.97)$$

$$= \frac{1}{L} 2\pi \delta \left(\frac{2\pi}{L} (x' - x) \right) \quad (3.98)$$

$$= \frac{1}{L} 2\pi \frac{L}{2\pi} \delta(x - x') \quad (3.99)$$

$$= \delta(x - x') \quad (3.100)$$

よって、完備性が満たされている。ここで、指数関数の級数和が δ 関数となることを用いた。

従って、区間 $-L/2 \leq x < L/2$ で定義される、任意の関数 $f(x)$ は、

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \psi_n(x) \quad (3.101)$$

と展開できる。ただし、

$$c_n = \int_{-L/2}^{L/2} \psi_n^*(x) f(x) dx \quad (3.102)$$

である。 $\psi_n(x)$ の具体的な関数系を入れると明らかなように、これは複素フーリエ級数展開に他ならない。

次に、ポテンシャルの変化のない一様で自由な一次元空間の中での運動を考える。このような空間においては力が全く加わらないので、古典的には等速直線運動をする。シュレディンガー方程式を書いてみよう。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (3.103)$$

この方程式は簡単に解くことが出来、その解は

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.104)$$

である。ここで $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ である。

この解の Ae^{ikx} も Be^{-ikx} も、運動量演算子 $\hat{p} = -i\hbar d/dx$ の固有状態であることに気づく。実際、

$$\hat{p}Ae^{ikx} = -i\hbar \frac{d}{dx} Ae^{ikx} = \hbar k Ae^{ikx} = pAe^{ikx} \quad (3.105)$$

であり、 Ae^{ikx} は、 $p = \hbar k$ という固有値を持つ、運動量演算子の固有方程式の解である。 Be^{-ikx} も同様に、 $p = -\hbar k$ という固有値を持つ、運動量演算子の固有方程式の解である。

これらの解は、どちらも $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ という同じ固有エネルギーを持つので、二重に縮退している。しかし、先に調べたように、正規直交性を持つことができ、完備性を持っている。従って、区間 $-L/2 \leq x < L/2$ で定義される任意の関数 $f(x)$ を、線形結合によって記述することができる。従って、一次元の任意の運動状態を表す波動関数は、必ず固有状態の重ね合わせで書くことができる。

第4章 交換関係と不確定性原理とエーレンフェストの定理

4.1 波動と不確定性

いま波動関数が

$$\Psi(x) = A \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\alpha^2} \right] \quad (4.1)$$

の形を持っていたとする。

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = \frac{d}{dx} \left(-\frac{x-x_0}{\alpha^2} \right) \Psi(x) = \left[-\frac{1}{\alpha^2} + \left(-\frac{x-x_0}{\alpha^2} \right)^2 \right] \Psi(x) \quad (4.2)$$

なので

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2}{2m\alpha^4} (x-x_0)^2 \right] \Psi(x) = \frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} \Psi(x) \quad (4.3)$$

と書き直すことが出来る。ここで

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m\alpha^4} (x-x_0)^2 \quad (4.4)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} \quad (4.5)$$

と置けば、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (4.6)$$

と波動関数 $\Psi(x)$ は時間に依存しないシュレディンガー方程式を満たしていることがわかる。さらに $k = \hbar^2/m\alpha^4$ と置けば、 $V(x) = \frac{1}{2}k(x-x_0)^2$ とばねで引っ張られたおもりのポテンシャルエネルギー、ばねで引っ張られたおもりの運動に対応しており、放物線ポテンシャルのもとでの運動と呼ばれる。つまり $\Psi(x)$ は放物線ポテンシャルのもとでの運動の固有波動関数であり、 $E = \hbar^2/2m\alpha^2 = (\hbar/2)(\sqrt{k/m}) = (1/2)\hbar\omega$ が対応する固有エネルギーということになる。(なお、この波動関数はこのシュレディンガー方程式の最低エネルギー解、つまり基底状態に対応する。このシュレディンガー方程式の他の固有波動関数と固有エネルギーを求めることは、のちほど行う。)

シュレディンガー方程式の解であることがわかったので、さらにこの波動関数が表している運動の性質を分析するために、様々な物理量の期待値を求めてみよう。そのためにはまず規格化定数 A を求めないといけない。

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{\alpha^2} \right] dx = |A|^2 \alpha \sqrt{\pi} \quad (4.7)$$

よって、 $A = 1/\alpha^{1/2}\pi^{1/4}$ とすればよい。

準備が出来たところで、まず位置の期待値を求めてみよう。

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) x \Psi(x) dx \quad (4.8)$$

$$= \frac{1}{\alpha\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} x \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{\alpha^2} \right] dx \quad (4.9)$$

$$= \frac{1}{\alpha\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} (x' + x_0) \exp \left(-\frac{x'^2}{\alpha^2} \right) dx' \quad (4.10)$$

$$= x_0 \quad (4.11)$$

つまり、 $x = x_0$ が位置の期待値である。波動関数の形を書くとちょうど $x = x_0$ で最大値を取って、かつ、ここで左右対称になっていることから、このことは想像が付くとおりである。

次に、運動量の期待値を求めてみよう。

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \Psi(x) dx \quad (4.12)$$

$$= \frac{1}{\alpha \pi^{1/2}} \hbar \frac{2}{\alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0) \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{\alpha^2} \right] dx \quad (4.13)$$

$$= \frac{1}{\alpha \pi^{1/2}} \hbar \frac{2}{\alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} x' \exp \left(-\frac{x'^2}{\alpha^2} \right) dx' \quad (4.14)$$

$$= 0 \quad (4.15)$$

つまり運動量の期待値は0である。定在波であることから、右向きと左向きの波が同じだけぶつかって干渉して出来た波と考えられよう。

今度は、位置と運動量の揺らぎを求めてみよう。

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle (x - x_0)^2 \rangle \quad (4.16)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) (x - x_0)^2 \Psi(x) dx \quad (4.17)$$

$$= \frac{1}{\alpha \pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{\alpha^2} \right] dx \quad (4.18)$$

$$= \frac{1}{\alpha \pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} x'^2 \exp \left(-\frac{x'^2}{\alpha^2} \right) dx' \quad (4.19)$$

$$= \frac{1}{\alpha \pi^{1/2}} \alpha^3 \frac{\pi^{1/2}}{2} = \frac{1}{2} \alpha^2 \quad (4.20)$$

一方

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \langle p^2 \rangle \quad (4.21)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) (-\hbar^2) \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) dx \quad (4.22)$$

$$= (-\hbar^2) \frac{1}{\alpha \pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[-\frac{1}{\alpha^2} + \frac{(x - x_0)^2}{\alpha^4} \right] \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{\alpha^2} \right] dx \quad (4.23)$$

$$= (-\hbar^2) \left[-\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\alpha^4} \frac{1}{2} \alpha^2 \right] \quad (4.24)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2\alpha^2} \quad (4.25)$$

である。つまり、位置の揺らぎは α に比例して増加し、運動量の揺らぎは α に反比例して減少する。

従って、

$$\Delta x \Delta p = \sqrt{\frac{1}{2} \alpha^2 \frac{\hbar^2}{2\alpha^2}} = \frac{\hbar}{2} \quad (4.26)$$

と位置の揺らぎと運動量の揺らぎの積は α によらず、一定の値を取る。

このことは、位置を確定しようと Δx を小さくすると Δp が大きくなって運動量が大きく揺らいでしまい、逆に運動量を確定しようと Δp を小さくすると Δx が大きくなって位置が大きく揺らいでしまうことを意味している。このように、シュレディンガー方程式を満たすような量子力学的な運動をしている粒子では、位置と運動量の両方を同時に確定できない。これを不確定性原理と呼び、量子力学に特有の性質である。

不確定性原理のより正確な形は

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.27)$$

である。導出は後で行う。

ここで強調しておきたいのは、量子力学において粒子が波の性質を持っているから、不確定性原理が現れるということである。波は、波長 λ を持っているので、少なくとも一波長分を観測しないと、そこに波が存在しているとは認識できない。一方、運動量は $p = h/\lambda$ の関係で決まるので、波長を確定しようとする運動量がわからなくなってしまう。

古典力学で位置と速さが同時に確定できるのは、次のようにしてわかる。運動量は $p = mv$ と書ける。従って、速さの揺らぎ Δv を使って $\Delta p = m\Delta v$ と書けるので、不確定性原理は

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{\hbar}{2m} \quad (4.28)$$

となる。このため、位置の揺らぎと速さの揺らぎは、質量が大きい場合には同時に小さくすることが可能である。これが古典力学が成り立っている場合である。逆に言うと、粒子が軽いほど、量子力学的な性質、つまり粒と波の二重性の性質が強く表れるということである。

あるいは、 $\hbar$ が小さく見える極限が古典力学が成り立つ場合ということも言える。 $\hbar \rightarrow 0$ の極限では、位置の揺らぎも運動量の揺らぎも同時に 0 にすることが可能である。 $\hbar$ が有限であると、位置の揺らぎと運動量の揺らぎを同時に 0 にすることが出来ず、量子力学の性質が強く表れることになる。

不確定性の原理から、温度 T を持った電子の雲の波の広がり进行评估することができる。高校の物理で習ったように、理想気体の内部エネルギー U は $U = (3/2)nRT$ であった。ただし、 n は気体粒子のモル数、 R は気体定数である。内部エネルギーは全ての気体粒子の運動エネルギーの輪であるから、一つの気体粒子の運動量の 2 乗の平均値は

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2} k_B T \quad (4.29)$$

である。ただし、 k_B はボルツマン定数である。従って、

$$\Delta p \sim \sqrt{3mk_B T} \quad (4.30)$$

と書くことができるから、結局

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{2\sqrt{3mk_B T}} \quad (4.31)$$

である。この結果と係数が違うが、同様の意味で熱的ドブロイ波長

$$\lambda_T = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (4.32)$$

が用いられることが多い。これは後に説明する量子濃度 n_Q との間に

$$n_Q = \frac{1}{\lambda_T^3} \quad (4.33)$$

の関係にある。

この熱的ドブロイ波長を電子について計算してみると、 $T = 300$ [K] で 4×10^{-9} m、 $T = 3$ [K] で 4×10^{-8} m である。これは 300 K であっても固体中で 20 原子分程度の広がりであり、それなりに大きいことがわかる。固体中ではこの範囲に 100 個以上の電子が詰まっているのだから、お互いに干渉してフェルミ縮退などの量子効果が現れる。一方、陽子について計算してみると、 $T = 300$ [K] で 7×10^{-10} m、 $T = 3$ [K] で 7×10^{-9} m である。一般の原子核はこれよりずっと重いので、固体中で原子核の波はお互い干渉せず、古典粒子として扱って良いことがわかる。

熱的ドブロイ波長の定義から分かるように、温度が高かったり、質量が重いと、粒子の波としての広がり狭くなり、古典粒子として扱って良くなる。一方、逆に温度が低かったり、質量が軽いと、粒子の波としての広がり広くなり、古典粒子としては扱えずに量子効果が現れ、量子力学的に扱う必要が生じる。低温にするほど量子効果が現れやすいので、量子効果を調べる多くの物理実験が極低温で行われている。

なお、フェルミ縮退が発生すると、ほとんどの電子は温度が 0K となって運動量が確定するため位置が不確定となって可能な限り広がることとなり、エネルギーの高い最外殻の電子だけが温度の効果で有限な広がりを持つようになる。フェルミ縮退については後で改めて説明するので、ここではわからなくても構わない。

4.2 交換関係

二つの演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ を考える。二つの演算子の積 $\hat{A}\hat{B}$ を次のように定義する。

$$(\hat{A}\hat{B})\Psi = \hat{A}(\hat{B}\Psi) \quad (4.34)$$

ここで f は任意の関数である。つまり右の演算子から先に関数に演算する、と言う意味である。すると、演算子の順番を入れ替えた $\hat{B}\hat{A}$ は、一般に $\hat{A}\hat{B}$ とは異なって構わないはずである。実際、 $\hat{A} = x$ 、 $\hat{B} = \frac{d}{dx}$ と定義すれば、

$$(\hat{A}\hat{B})\Psi = x\left(\frac{d}{dx}\Psi\right) = x\frac{d\Psi}{dx} \quad (4.35)$$

$$(\hat{B}\hat{A})\Psi = \frac{d}{dx}(x\Psi) = \Psi + x\frac{d\Psi}{dx} \quad (4.36)$$

である。つまり、 $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ と書くことができる。そこで、「交換子」 $[\hat{A}, \hat{B}]$ を次のように定義する。

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (4.37)$$

もし、 $\hat{A} = x$ 、 $\hat{B} = y$ のように $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ であれば

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (4.38)$$

であり、「演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ は交換する」または「演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ は可換である」という。一方、 $\hat{A} = x$ 、 $\hat{B} = \frac{d}{dx}$ のように $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ の場合は

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -1 \neq 0 \quad (4.39)$$

であり、「演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ は交換しない」または「演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ は非可換である」という。

特に、 $\hat{A} = \hat{x} = x$ 、 $\hat{B} = \hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ の時、両者は交換せず、

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \quad (4.40)$$

である。

なお、エルミート演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ の積 $\hat{A}\hat{B}$ は一般にエルミート演算子であるとは限らないが、 $\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ や $i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$ は次のようにエルミート演算子である。

$$\int \Psi^*(\xi) (\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})^\dagger \Psi(\xi) d\xi = \int \left\{ (\hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}) \Psi(\xi) \right\}^* \Psi(\xi) d\xi \quad (4.41)$$

$$= \int \Psi^*(\xi) (\hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}) \Psi(\xi) d\xi \quad (4.42)$$

$$= \int \Psi^*(\xi) (\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) \Psi(\xi) d\xi \quad (4.43)$$

$$\int \Psi^*(\xi) \left\{ i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \right\}^\dagger \Psi(\xi) d\xi = \int \left\{ i(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}) \Psi(\xi) \right\}^* \Psi(\xi) d\xi \quad (4.44)$$

$$= \int \Psi^*(\xi) (-i) (\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}) \Psi(\xi) d\xi \quad (4.45)$$

$$= \int \Psi^*(\xi) i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \Psi(\xi) d\xi \quad (4.46)$$

このようにエルミート演算子にすることを、「エルミート化」と呼ぶ。

4.3 不確定性原理

一般に量子力学において、物理量 Q の観測値は期待値とは一致しない。そこで、次のような標準偏差を導入する。

$$\Delta Q = \sqrt{\langle \hat{Q}^2 \rangle - \langle \hat{Q} \rangle^2} \quad (4.47)$$

ここで、観測する波動関数を $\Psi(\xi)$ として、

$$\langle \hat{Q}^2 \rangle = \int \Psi^*(\xi) \hat{Q}^2 \Psi(\xi) d\xi \quad (4.48)$$

$$\langle \hat{Q} \rangle = \int \Psi^*(\xi) \hat{Q} \Psi(\xi) d\xi \quad (4.49)$$

である。

この定義に基づいて、位置 x の標準偏差 Δx と運動量 p の標準偏差 Δp を考える。すると、位置演算子 $\hat{x}$ と運動量演算子 $\hat{p}$ が交換しないために、両者の積が次のような関係を満たすことが証明できる。

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.50)$$

この関係を、位置 x と運動量 p に関する「不確定性関係」と言い、このような関係が常に成立することを「不確定性原理」と呼ぶ。

この関係式から、位置 x を精度良く観測すると運動量 p の観測精度は悪化し、逆に運動量 p を精度良く観測すると位置 x の観測精度は悪化することがわかる。例えば、運動量 p で自由運動している粒子の波動関数は $\Psi(x) = C \exp(ipx/\hbar)$ と書けるが、存在確率は $|\Psi(x)|^2 = |C|^2$ と位置 x によらずどこでも一定で位置を同定することは不可能である。つまり、量子力学において位置と運動量は同時に決定することが出来ない。古典力学では、位置と運動量は同時に決定することが出来た。

これは、量子力学において物質の運動は物質波となっているため、位置 x の観測には波長 λ の誤差程度以上の誤差が生じるためである。つまり $\Delta x \gtrsim \Delta \lambda$ である。 $p = 2\pi\hbar/\lambda$ なので、 $\Delta x \gtrsim 2\pi\hbar/\Delta p$ 、つまり $\Delta x \Delta p \gtrsim 2\pi\hbar$ と式 (4.50) とほぼ同じ関係式が導かれる。

式 (4.50) を見ると、 $\hbar$ が小さくて無視できれば、位置 x と運動量 p を同時に決定可能であることがわかる。つまり、 $\hbar$ を 0 と近似した極限が古典力学であると言える。

運動量 p は $p = mv$ と質量 m と速さ v を用いて書くことが出来る。この関係を使って式 (4.50) を書き直すと

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{\hbar}{2m} \quad (4.51)$$

となり、質量 m が十分大きければ位置 x と速さ v を同時に決定可能で、古典力学で十分であることがわかる。逆に、質量 m が小さいほど位置 x と速さ v を同時に決定することは困難になり、量子力学の効果が大きいことを意味している。我々が見る普通の粒 (アボガドロ数個 $\sim 10^{23}$ 個の原子の集まり、質量 $1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$ 程度) が古典力学に従い、電子 (質量 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$) が量子力学に従う由縁である。

なお、次の証明で見るとおり、不確定性関係が成立するのは、数学的には位置演算子 $\hat{x}$ と運動量演算子 $\hat{p}$ が交換できないためである。なので 2 次元の位置演算子 x と y のように交換できる場合は、両者は同時に厳密に決定可能である。同じような不確定性関係は、やはり交換できない時間演算子 $\hat{t}$ とエネルギー演算子 $\hat{E}$ でも成立する。これはエネルギー演算子が $E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ であるからである。そしてこれは、時間を短い刻みで観測するほど、エネルギーの揺らぎが大きいことを意味しており、一瞬なら粒子はとてつもなく大きなエネルギーを持つことが出来ることを示していて、後に見るトンネル効果などを示す起源となっている。

つまり、量子力学は粒と波の二重性が基本原理だが、不確定性原理はその粒と波の二重性の帰結であり、不確定性原理は数学的には特定の物理量演算子が交換しないことと等価である。従って、特定の物理量演算子が交換しないことが、数学的には量子力学の基本原則である、ということになる。実際、高度な量子力学である場の量子論では、理論を構築する際に、特定の物理量演算子が交換しないことを基本原理として導入する。

4.4 固有値と交換関係

交換可能な二つの演算子 $\hat{P}$ と $\hat{Q}$ を考える。演算子 $\hat{P}$ の固有値 λ に属する固有関数を ϕ_λ とすると、

$$\hat{P}\phi_\lambda = \lambda\phi_\lambda \quad (4.52)$$

である。この固有関数 ϕ_λ に交換子 $[\hat{P}, \hat{Q}] = 0$ を演算すると、

$$[\hat{P}, \hat{Q}]\phi_\lambda = \hat{P}\hat{Q}\phi_\lambda - \hat{Q}\hat{P}\phi_\lambda \quad (4.53)$$

$$= \hat{P}\hat{Q}\phi_\lambda - \lambda\hat{Q}\phi_\lambda = 0 \quad (4.54)$$

となるので

$$\hat{P}(\hat{Q}\phi_\lambda) = \lambda(\hat{Q}\phi_\lambda) \quad (4.55)$$

であり、 $\hat{Q}\phi_\lambda$ も $\hat{P}$ の固有関数で固有値 λ に対応することがわかる。もし、 $\hat{P}$ の固有関数に縮退がないのであれば、固有関数 $\hat{Q}\phi_\lambda$ は固有関数 ϕ_λ に比例することになり、その比例係数を μ とすると

$$\hat{Q}\phi_\lambda = \mu\phi_\lambda \quad (4.56)$$

であり、つまり固有関数 ϕ_λ は固有値 λ をもつ演算子 $\hat{P}$ の固有関数であると共に、固有値 μ をもつ演算子 $\hat{Q}$ の固有関数でもあることになる。そこで、 ϕ_λ を $\phi_{\lambda,\mu}$ と書き換え、

$$\hat{P}\phi_{\lambda,\mu} = \lambda\phi_{\lambda,\mu} \quad (4.57)$$

$$\hat{Q}\phi_{\lambda,\mu} = \mu\phi_{\lambda,\mu} \quad (4.58)$$

とまとめることが出来る。つまり「二つの演算子が交換可能な場合、それらの両方に同一の固有関数が存在する」あるいは「二つの物理量が同時に観測可能な場合、それらの両方に同一の固有状態が存在する」という事ができる。

ポテンシャル U が空間によらず $U = 0$ とできる自由な運動をしている粒子については、運動量演算子 $\hat{p}$ がハミルトニアン $\hat{H}$ と可換なので、運動量 p とエネルギー固有値 E は同時に観測可能であり、実際両方に同一の固有状態が存在した。

なお以上では $\phi_{\lambda,\mu}$ に縮退がないことを仮定したが、縮退があっても縮退した $\phi_{\lambda,\mu}$ の線形結合を作ることで、同じ結論を導き出すことが出来る。

4.5 不確定性関係の証明

それでは不確定性関係の式 (4.50) を導いてみよう。

エルミート演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ の交換子は、 i 倍するとエルミート演算子であった。そこで次の $\hat{C}$ という演算子を定義する。

$$i\hat{C} \equiv [\hat{A}, \hat{B}] \quad (4.59)$$

また、次のようなエルミート演算子 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ からできた演算子を考える。

$$\Delta\hat{A} \equiv \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle \quad (4.60)$$

$$\Delta\hat{B} \equiv \hat{B} - \langle\hat{B}\rangle \quad (4.61)$$

この交換子を計算すると

$$[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\{\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle\}, \{\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle\}] \quad (4.62)$$

$$= \{\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle\}\{\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle\} - \{\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle\}\{\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle\} \quad (4.63)$$

$$= \hat{A}\hat{B} - \langle\hat{A}\rangle\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle\hat{A} + \langle\hat{A}\rangle\langle\hat{B}\rangle - (\hat{B}\hat{A} - \langle\hat{B}\rangle\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle\hat{B} + \langle\hat{B}\rangle\langle\hat{A}\rangle) \quad (4.64)$$

$$= \hat{A}\hat{B} - (\hat{B}\hat{A}) \quad (4.65)$$

$$= [\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \quad (4.66)$$

となる。

そして、さらに次のような演算子を定義する。

$$\hat{O} \equiv \Delta\hat{A} + is\Delta\hat{B} \quad (4.67)$$

ここで s は任意の実数である。この演算子 $\hat{O}$ から期待値 $\langle\hat{O}^\dagger\hat{O}\rangle$ を考える。

$$\langle\hat{O}^\dagger\hat{O}\rangle = \langle(\Delta\hat{A} - is\Delta\hat{B})(\Delta\hat{A} + is\Delta\hat{B})\rangle \quad (4.68)$$

$$= \langle(\Delta\hat{A})^2\rangle - is\langle\Delta\hat{B}\Delta\hat{A} - \Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\rangle + s^2\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \quad (4.69)$$

$$= \langle(\Delta\hat{A})^2\rangle - is\langle[\Delta\hat{B}, \Delta\hat{A}]\rangle + s^2\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \quad (4.70)$$

$$= (\Delta A)^2 + s\langle\hat{C}\rangle + s^2(\Delta B)^2 \quad (4.71)$$

ここで、 $\hat{A}$ と $\hat{B}$ がエルミート演算子であること、および

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 = (\Delta A)^2 \quad (4.72)$$

$$\langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle = \langle \hat{B}^2 \rangle - \langle \hat{B} \rangle^2 = (\Delta B)^2 \quad (4.73)$$

$$(4.74)$$

であることを用いた。

ところで、エルミート共役の定義から

$$\langle \hat{O}^\dagger \hat{O} \rangle = \int \Psi^*(\xi) \hat{O}^\dagger \hat{O} \Psi(\xi) d\xi \quad (4.75)$$

$$= \int (\hat{O} \Psi(\xi))^* \hat{O} \Psi(\xi) d\xi \quad (4.76)$$

$$= \int |\hat{O} \Psi(\xi)|^2 d\xi \geq 0 \quad (4.77)$$

である。従って、

$$(\Delta A)^2 + s \langle \hat{C} \rangle + s^2 (\Delta B)^2 \geq 0 \quad (4.78)$$

である。

$\langle \hat{C} \rangle = 0$ の場合、つまり $\hat{A}$ と $\hat{B}$ が交換可能な場合はこの関係式は任意の実数 s について常に成立している。つまり、 ΔA も ΔB も同時に 0 になり得る。例えば、 $\hat{A}$ として x 座標の位置演算子 $\hat{x}$ を、 $\hat{B}$ として y 座標の位置演算子 $\hat{y}$ を取れば、 $\langle \hat{C} \rangle = 0$ なので

$$\Delta x \Delta p \geq 0 \quad (4.79)$$

となる。

一方、 $\langle \hat{C} \rangle \neq 0$ の場合、つまり $\hat{A}$ と $\hat{B}$ が交換不可能な場合は、 $\langle \hat{C} \rangle$ がエルミート演算子の期待値のため実数であることに注意すると、任意の実数 s についてこれが成立するためには判別式 D が $D \leq 0$ でなければならない。

$$D = \langle \hat{C} \rangle^2 - 4(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \leq 0 \quad (4.80)$$

従って、

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{|\langle \hat{C} \rangle|}{2} \quad (4.81)$$

となり、不確定性関係が導かれる。特に $\hat{A}$ として位置演算子 $\hat{x}$ を、 $\hat{B}$ として運動量演算子 $\hat{p}$ を取れば、 $\langle \hat{C} \rangle = \hbar$ なので

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.82)$$

となる。

4.6 交換関係と保存量

いま物理量 $Q(t)$ の期待値の時間変化を考える。

$$\langle Q \rangle_t = \int \Psi^*(\xi, t) \hat{Q}(t) \Psi(\xi, t) d\xi \quad (4.83)$$

なので

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle Q \rangle_t &= \int \frac{\partial \Psi^*(\xi, t)}{\partial t} \hat{Q}(t) \Psi(\xi, t) d\xi + \int \Psi^*(\xi, t) \frac{\partial \hat{Q}(t)}{\partial t} \Psi(\xi, t) d\xi \\ &\quad + \int \Psi^*(\xi, t) \hat{Q}(t) \frac{\partial \Psi(\xi, t)}{\partial t} d\xi \end{aligned} \quad (4.84)$$

ここで $\Psi(\xi, t)$ がシュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\xi, t) = \hat{H} \Psi(\xi, t) \quad (4.85)$$

の解であることを利用すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle Q \rangle_t &= \int \frac{i}{\hbar} \Psi^*(\xi, t) \hat{H} \hat{Q}(t) \Psi(\xi, t) d\xi + \int \Psi^*(\xi, t) \frac{\partial \hat{Q}(t)}{\partial t} \Psi(\xi, t) d\xi \\ &\quad + \int \Psi^*(\xi, t) \hat{Q}(t) \frac{-i}{\hbar} \hat{H} \Psi(\xi, t) d\xi \end{aligned} \quad (4.86)$$

$$= \left\langle \frac{\partial \hat{Q}(t)}{\partial t} \right\rangle_t + \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{Q}(t)] \rangle_t \quad (4.87)$$

従って、

$$\frac{\partial \hat{Q}(t)}{\partial t} = 0 \quad (4.88)$$

かつ

$$[\hat{H}, \hat{Q}(t)] = 0 \quad (4.89)$$

となるような演算子、つまりあらわに時間に依存せず、またハミルトニアン $\hat{H}$ と可換な演算子 $\hat{Q}$ が表す物理量 Q は時間に依存しない。このような物理量 Q の事を保存量と呼ぶ。

ポテンシャル U が空間によらず $U = 0$ とできる自由な運動をしている粒子については、運動量演算子 $\hat{p}$ があらわに時間に依存しない上にハミルトニアン $\hat{H}$ と可換なので、運動量 p は保存量である。また、ハミルトニアン $\hat{H}$ はハミルトニアンと可換であるので、ポテンシャル U が時間にあらわに依存しなければハミルトニアンも時間にあらわに依存せず、よってハミルトニアンの固有値であるエネルギー E は保存量となる。

4.7 エーレンフェストの定理

量子力学には粒と波の二重性があって粒子の位置は特定できなく、存在確率のみが予測できること、量子力学では不確定性原理があり、位置と運動量を同時に特定することが出来ないこと、をこれまで見てきた。そして、このような量子力学は質量が軽い電子などの素粒子の運動法則で、質量が重くなると自然にニュートンの運動方程式に従う力学（古典力学と呼ぶ）の運動法則に従うようになることを述べた。

それでは、量子力学は本当に質量が重いと古典力学になるのであろうか？その重要な関係が、エーレンフェストの定理である。

ニュートンの運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} \quad (4.90)$$

であった。ここで

$$\mathbf{p} = m \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad (4.91)$$

であり、また

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}, t) \quad (4.92)$$

である。

エーレンフェストの定理は、粒子の位置の期待値 $\langle \mathbf{r} \rangle_t$ と運動量の期待値 $\langle \mathbf{p} \rangle_t$ について、

$$\frac{d\langle \mathbf{r} \rangle_t}{dt} = \frac{1}{m} \langle \mathbf{p} \rangle_t \quad (4.93)$$

$$\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle_t}{dt} = -\langle \nabla V(\mathbf{r}, t) \rangle_t \quad (4.94)$$

が成立する、と言うものである。ポテンシャルは実数と仮定する。

これらの式は、ニュートンの運動方程式と同じ形をしている。つまり、期待値については量子力学でもニュートンの運動方程式が成り立っているのである。量子力学では、粒と波の二重性のために位置は予測できないし、不

確定性原理のために位置も運動量も同時には確定できないので、予測できるのは存在確率を表す波動関数だけである。しかし、位置と運動量の期待値なら、古典力学のように同時に確定して予測できるということである。

不確定性原理は質量が重くなると弱くなり、位置と運動量がほとんど同時に確定できるようになる。従って、エーレンフェストの定理は、量子力学に従う粒子の運動法則も、質量が重くなると自然とニュートンの運動方程式に移り変わることを示している。このため、量子力学は古典力学を内包しており、安心して量子力学を使うことが出来る。逆に、量子力学は、古典力学の自然な拡張になっているのである。

磁場がある時もエーレンフェストの定理と同様にローレンツ力の中で運動するニュートンの運動方程式が導かれる。また、粒子が光速に近い速さで運動する相対性理論を用いなければいけない時も、光速の速さとなるとシュレディンガー方程式はもはや用いることができないが、その代わりにディラック方程式という光速の速さの粒子に適用される波動方程式を用いると古典的な相対性理論の運動方程式が導かれる。このように、期待値については、量子力学であっても古典力学の運動方程式と全く同じなのである。

期待値とはいわば重心のようなものである。電子が雲のような波として広がりを持っていると考え、重心の運動は古典力学に従うと言うわけである。つまり重心の運動を理解しようとする限り特別な場合を除いて古典力学で構わない。しかし、内部自由度としての広がった波の部分の運動も含めて理解するためにはシュレディンガー方程式が必要だ、ということだ。誤解を恐れずに言うと、電子は極めて柔らかいボールのようなもので、重心の運動だけでなく内部運動もしている。電子の粒としての運動の性質は重心の運動から表れている。一方で電子の波としての性質はこのボールの内部運動から表れているということである。ただし、先に述べたように電子の広がりは自由自在に伸び縮みし、特に何も障害がなければ一瞬にして（もちろん光の速さで）一気に無限の広がりを持ってしまう性質を持つ。逆に運動量を不確定にすれば、一瞬にして一気に本当に点のように全く広がりがなくなってしまうことが可能である。このように考えれば、電子が粒と波の二重性を持つことの一端を理解しやすいだろう。

このような波としての広がりはどんな物質でも持つのだが、質量が重い物質では広がりがなくなりほとんどわからなくなるので、波としての性質も見えなくなる。だから、重心の運動だけで、質量の重い物質の運動は理解できるようになり、古典力学だけで十分と言うことになる。逆に、電子のように質量の軽い物質では、広がりが大きくなって波の性質が重要なため、古典力学だけでは不十分で、量子力学が必要と言うことになる。質量が軽いと言えば、光子は質量 0 なので、物質ではないが同様に広がりがとても大きくなり、波の性質が重要となって重心運動（期待値の運動）は重要ではなくなってしまうので、光は波の力学で扱えば多くの場合十分ということになるのである。

4.8 エーレンフェストの定理の証明

まず、位置 $\mathbf{r}$ の x 成分の時間微分を調べる。時間に依存するシュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (4.95)$$

を満足する規格化された波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ について、 x の期待値の時間微分を求めると、

$$\frac{d\langle x \rangle_t}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int_v \Psi^* x \Psi d^3\mathbf{r} \quad (4.96)$$

$$= \int_v \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} x \Psi + \Psi^* x \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d^3\mathbf{r} \quad (4.97)$$

$$= \frac{\hbar}{2im} \int_v [(\nabla^2 \Psi^*) x \Psi - \Psi^* x (\nabla^2 \Psi)] d^3\mathbf{r} \quad (4.98)$$

ここで、 $\nabla^2(x\Psi) = 2\partial\Psi/\partial x + x(\nabla^2\Psi)$ の関係式を用いると、

$$\frac{d\langle x \rangle_t}{dt} = \frac{\hbar}{2im} \int_v [(\nabla^2 \Psi^*) x \Psi - \Psi^* \nabla^2(x\Psi)] d^3\mathbf{r} + \frac{\hbar}{im} \int_v \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} d^3\mathbf{r} \quad (4.99)$$

$$= \frac{\hbar}{2im} \int_v \text{div} [(\nabla \Psi^*) x \Psi - \Psi^* \nabla(x\Psi)] d^3\mathbf{r} + \frac{1}{m} \int_v \Psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi d^3\mathbf{r} \quad (4.100)$$

さらに、波動関数 Ψ は無限遠方で十分速やかに 0 となるので、ガウスの定理より

$$\int_v \operatorname{div} [(\nabla \Psi^*) x \Psi - \Psi^* \nabla (x \Psi)] d^3 \mathbf{r} = \int_S [(\nabla \Psi^*) x \Psi - \Psi^* \nabla (x \Psi)] \cdot d\mathbf{S} = 0 \quad (4.101)$$

である。また、 $\hat{p}_x = -i\hbar \partial / \partial x$ なので、

$$\frac{d \langle x \rangle_t}{dt} = \frac{1}{m} \int_v \Psi^* (\hat{p}_x) \Psi dv = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle_t \quad (4.102)$$

y 成分も z 成分も同様であるから、

$$\frac{d \langle \mathbf{r} \rangle_t}{dt} = \frac{1}{m} \langle \mathbf{p} \rangle_t \quad (4.103)$$

となる。

次に、運動量の x 成分の期待値の時間微分を調べる。

$$\frac{d \langle p_x \rangle_t}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int_v \Psi^* \hat{p}_x \Psi d^3 \mathbf{r} \quad (4.104)$$

$$= \int_v \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{p}_x \Psi + \Psi^* \hat{p}_x \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d^3 \mathbf{r} \quad (4.105)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_v \left[(\nabla^2 \Psi^*) \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial (\nabla^2 \Psi)}{\partial x} \right] d^3 \mathbf{r} \\ + \int_v \left[V \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial (V \Psi)}{\partial x} \right] d^3 \mathbf{r} \quad (4.106)$$

波動関数 Ψ は無限遠方で十分速やかに 0 となるので、ガウスの定理より

$$\int_v \left[(\nabla^2 \Psi^*) \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial (\nabla^2 \Psi)}{\partial x} \right] d^3 \mathbf{r} \\ = \int_v \operatorname{div} \left[(\nabla \Psi^*) \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial (\nabla \Psi)}{\partial x} \right] d^3 \mathbf{r} \quad (4.107)$$

$$= \int_S \left[(\nabla \Psi^*) \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial (\nabla \Psi)}{\partial x} \right] \cdot d\mathbf{S} \quad (4.108)$$

$$= 0 \quad (4.109)$$

従って、

$$\frac{d \langle p_x \rangle_t}{dt} = \int_v \left[V \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial (V \Psi)}{\partial x} \right] d^3 \mathbf{r} \quad (4.110)$$

$$= - \int_v \Psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \Psi d^3 \mathbf{r} \quad (4.111)$$

$$= - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle_t \quad (4.112)$$

y 成分も z 成分も同様であるから、結局

$$\frac{d \langle \mathbf{p} \rangle_t}{dt} = - \langle \nabla V \rangle_t \quad (4.113)$$

以上で証明終了。

第5章 一次元の運動 1

5.1 束縛状態と散乱状態

時間に依存しないポテンシャルの下での三次元空間の電子の運動方程式（シュレディンガー方程式）は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (5.1)$$

であったが、「時間に依存しないシュレディンガー方程式」

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (5.2)$$

が解けたとすると、シュレディンガー方程式の解は

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{i\frac{E}{\hbar}t} \psi(\mathbf{r}) \quad (5.3)$$

の形に表せた。この時、確率密度 $\rho(\mathbf{r}, t) \equiv |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ は時間 t によらず常に一定値 $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ であるので、このような波動関数が表す状態を「定常状態」と呼ぶ。

同様に、時間に依存しないポテンシャルの下での一次元空間の電子の運動方程式（シュレディンガー方程式）は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] \Psi(x, t) \quad (5.4)$$

であったが、「時間に依存しないシュレディンガー方程式」

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (5.5)$$

が解けたとすると、シュレディンガー方程式の解は

$$\Psi(x, t) = e^{i\frac{E}{\hbar}t} \psi(x) \quad (5.6)$$

の形に表せ、確率密度 $\rho(x, t) \equiv |\Psi(x, t)|^2$ は時間 t によらず常に一定値 $\rho(x) = |\psi(x)|^2$ で、「定常状態」である。

シュレディンガー方程式は微分方程式なので、波動関数を実際に求めるには適当な境界条件の下に解かなければならない。定常状態の場合は、波動関数の空間部分 $\psi(\mathbf{r})$ を、時間に依存しないシュレディンガー方程式を解いて求めることとなる。

波動関数に課される境界条件には大きく分けて二通りある。一つは、原子内の電子のように、運動が空間的に限定された束縛状態を導く、束縛条件である。無限遠方で波動関数が速やかに 0 になるという条件に対応する。束縛状態の計算は多くの場合重心が止まった場合に対応し、波の性質に焦点を当てて調べることとなる。

もう一つは、電子を原子に衝突させる実験のように、空間のあらゆる場所に粒子が存在できる非束縛状態を導く、散乱条件である。この場合は、確率密度の流れも有限で、重心も運動している場合に対応するが、波の性質も反映して運動量によって跳ね返ってきたり跳ね返らなかったりする。

ここでは、一次元の運動に限定して、これらを見ていく。

5.2 無限に高い障壁で囲まれた井戸の中の運動

x 軸上を一次元運動する質量 m の粒子に対する時間に依存しないシュレディンガー方程式は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x) = E\psi \quad (5.7)$$

で与えられる。1次元系と言えども、この微分方程式が解析的に解けるようなポテンシャルはごくまれである。

ここでは最も簡単な場合として、まず無限に高い障壁で囲まれた井戸（無限に深い井戸型ポテンシャル）の中の運動について考える。この時、ポテンシャル $V(x)$ は

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L) \\ \infty & (x < 0, x > L) \end{cases} \quad (5.8)$$

と与える。

まず古典粒子だとして考えてみよう。この場合、粒子は壁にぶつかったら跳ね返り、反対向きに運動、今度は反対側の壁にぶつかって跳ね返り、むきを元に戻して運動、と繰り返すことになる。しかし、量子力学的な粒子では波の広がりを持ち、内部運動である波が運動することになるから、だいぶ様相が異なってくる。

シュレディンガー方程式の運動エネルギー項は波動関数の2階微分であるから、できるだけ安定になるように運動エネルギーを得しようとする、波動関数はできるだけ振動せず、しかも可能な限り広がった方がよい。なので粒子の波動関数は隙あらば可能な限り広がろうとするものである。しかしポテンシャルの壁の高さが無限に高いので、井戸の内側の粒子が井戸の外に出るためには無限のエネルギーを必要とする。このため、量子力学といえども、古典力学の場合と同じように、井戸の内側の粒子が井戸の外側に出ることは出来ない。つまり

$$\psi(x) = 0 \quad (x < 0, x > L) \quad (5.9)$$

である。

一方、井戸の内側の波動関数 $\psi(x)$ は $V(x) = 0$ より

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi \quad (5.10)$$

に従う。この微分方程式の一般解は

$$\psi(x) = C \exp(ikx) + D \exp(-ikx) \quad (5.11)$$

となるが、 $\exp(ikx) = \cos kx + i \sin kx$ を使って書き直して、

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (5.12)$$

となる。ただし、

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (5.13)$$

この振幅に相当する複素数の係数 A と B は未知であり、次のように決まる。

井戸の外側で $\psi(x) = 0$ であったので、二つの境界条件を得る。

$$\psi(0) = 0 \quad (5.14)$$

$$\psi(L) = 0 \quad (5.15)$$

第一の式から、 $B = 0$ である。第二の式から k が

$$k_n = \frac{\pi}{L} n \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (5.16)$$

と不連続（離散的）な値に限定される。これを「量子化された」と言う。ここで、波数 k が量子化されたことを明示するために、 k_n のように添字 n をつけた。これに伴い、この波数 k_n に対応する波動関数を ψ_n と書くことにする。

結局、解となる波動関数は

$$\psi_n(x) = A \sin k_n x \quad (5.17)$$

である。

この自然数 n は、この系の量子状態を指定する「量子数」である。 k_n が負の値を取らない理由は、(5.17) 式からわかるように、 $k_{-n} = \frac{\pi}{L}(-n)$ と $k_n = \frac{\pi}{L}n$ が同じ波動関数を与えるためである。また、 $n = 0$ の場合、 $k_0 = 0$ となり、 $\psi_0 = 0$ となって、どこにも粒子が存在しない物理的に興味のない状態となるので、排除する。

波数 k_n が量子化されたことに起因して、エネルギー固有値も量子化され、

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (5.18)$$

となる。この式から、まず n が大きくなるほど、エネルギー間隔 $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n$ が大きくなるのがわかる。また、質量 m が小さく、 L の小さな狭い井戸に閉じ込められた粒子ほど、エネルギー間隔 ΔE_n が大きいことがわかる。逆に m や L が非常に大きい極限では、 k_n は連続変数となり、 E_n も連続値を取る。

(5.17) 式の定数 A は、境界条件では決まらず、規格化条件

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (5.19)$$

で決める。

$$\int_0^L |A\psi_n(x)|^2 dx = \int_0^L |A \sin k_n x|^2 dx \quad (5.20)$$

$$= \int_0^L |A|^2 \frac{1}{2} (1 - \cos 2k_n x) dx \quad (5.21)$$

$$= |A|^2 \frac{1}{2} \left[x - \frac{1}{2k_n} \sin 2k_n x \right]_0^L \quad (5.22)$$

$$= |A|^2 \frac{1}{2} L \quad (5.23)$$

であるので、 $A = e^{i\delta} \sqrt{2/L}$ となる（教科書は間違っている!!）。ここで、 δ は任意の実数であり、「位相」と呼ぶ。存在確率が波動関数の絶対値 2 乗で与えられるように、 δ はどのように選んでも物理現象は変わらない。これを「ゲージ普遍性」と呼ぶ。そこで、ここでは $\delta = 0$ と選び、 A を実数とすれば、

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x \quad (5.24)$$

と波動関数が決まる。

(5.24) 式は、両端が固定された一次元のひもが取る定在波と同じ形であり、節の数は $n - 1$ である。つまり、運動エネルギー演算子は d^2/dx^2 に比例するので、波動関数の曲がりが大きければ大きいほど、運動エネルギー（この場合はエネルギーと同じ）が増える。節の数が増えれば増えるほど波動関数の曲がりが大きくなるので、 n が小さいほどエネルギーが低く、 n が大きいほどエネルギーが高いことになる。 $n = 1$ の状態を基底状態と呼び、それ以外の全ての状態を励起状態と呼ぶ。

ここで求めた状態は全て重心が止まった運動であり、内部運動である波の運動だけが起きているだけである。これは電子の波、つまり波動関数が井戸幅全体に広がっているからである。古典力学では井戸の内側に閉じ込められた粒子は $E \geq 0$ の任意の値のエネルギーを取るのに対して、量子力学では量子数 n に応じた離散的な値のエネルギーだけが許される量子化が起こる。また古典力学では静止した状態が最もエネルギーが小さく $E = 0$ であるが、量子力学では基底状態のエネルギーは $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / 2mL^2$ と有限の値を取る。この違いが量子力学の特徴である。

$n = 1$ の基底状態は古典的な静止している状態に対応するにもかかわらず、幅 L の空間に波動関数は広がっていて、その位置は不確定さ $L/2$ を持っている。不確定性原理により、運動量も $\hbar/L$ 程度の不確定さを有しているので、 E_1 は $(1/2m)(\hbar/L)^2 = (\hbar^2/2m)(1/L^2)$ 程度でなければならない。実際、 $E_1 = (\hbar^2/2m)(\pi^2/L^2)$ である。

波動関数から精密に計算すると、 $k_n = n\pi/L$ 、および

$$\int \sin 2kx dx = -\frac{1}{2k} \cos 2kx \quad (5.25)$$

$$\int x \cos 2kx dx = \frac{1}{2} \frac{d}{dk} \left(\int \sin 2kx dx \right) = \frac{1}{2k} x \sin 2kx + \frac{1}{4k^2} \cos 2kx \quad (5.26)$$

と

$$\int \cos 2kx dx = \frac{1}{2k} \sin 2kx \quad (5.27)$$

$$\int x^2 \cos 2kx dx = -\frac{1}{4} \frac{d^2}{dk^2} \left(\int \cos 2kx dx \right) \quad (5.28)$$

$$= \frac{x^2}{2k} \sin 2kx + \frac{x}{2k^2} \cos 2kx - \frac{1}{4k^3} \sin 2kx \quad (5.29)$$

を用いて、

$$\langle x \rangle_n = \frac{2}{L} \int_0^L \sin k_n x x \sin k_n x dx \quad (5.30)$$

$$= \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2 k_n x dx \quad (5.31)$$

$$= \frac{1}{L} \int_0^L x (1 - \cos 2k_n x) dx \quad (5.32)$$

$$= \frac{1}{L} \left[\frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2k_n} x \sin 2k_n x - \frac{1}{4k_n^2} \cos 2k_n x \right]_0^L \quad (5.33)$$

$$= \frac{1}{L} \left(\frac{1}{2} L^2 - \frac{1}{2k_n} L \sin 2n\pi - \frac{1}{4k_n^2} \cos 2n\pi - \frac{1}{2} 0^2 + \frac{1}{2k_n} 0 \sin 0 + \frac{1}{4k_n^2} \cos 0 \right) \quad (5.34)$$

$$= \frac{L}{2} \quad (5.35)$$

$$\langle x^2 \rangle_n = \frac{2}{L} \int_0^L \sin k_n x x^2 \sin k_n x dx \quad (5.36)$$

$$= \frac{2}{L} \int_0^L x^2 \sin^2 k_n x dx \quad (5.37)$$

$$= \frac{1}{L} \int_0^L x^2 (1 - \cos 2k_n x) dx \quad (5.38)$$

$$= \frac{1}{L} \left[\frac{1}{3} x^3 - \frac{x^2}{2k_n} \sin 2k_n x - \frac{x}{2k_n^2} \cos 2k_n x + \frac{1}{4k_n^3} \sin 2k_n x \right]_0^L \quad (5.39)$$

$$= \frac{1}{L} \left(\frac{1}{3} L^3 - \frac{L^3}{2n^2 \pi^2} \cos 2n\pi \right) \quad (5.40)$$

$$= \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2 \pi^2} \right) L^2 \quad (5.41)$$

$$\langle p \rangle_n = \frac{2}{L} \int_0^L \sin k_n x (-i\hbar) \frac{d}{dx} \sin k_n x dx \quad (5.42)$$

$$= \frac{2}{L} (-i\hbar k_n) \int_0^L \sin k_n x \cos k_n x dx \quad (5.43)$$

$$= \frac{1}{L} (-i\hbar k_n) \int_0^L \sin 2k_n x dx \quad (5.44)$$

$$= \frac{1}{L} (-i\hbar k_n) \left[-\frac{1}{2k_n} \cos 2k_n x \right]_0^L \quad (5.45)$$

$$= \frac{1}{L} \left(-i\hbar \frac{1}{2} \right) (\cos 0 - \cos 2n\pi) \quad (5.46)$$

$$= 0 \quad (5.47)$$

$$\langle p^2 \rangle_n = \frac{2}{L} \int_0^L \sin k_n x (-i\hbar)^2 \frac{d^2}{dx^2} \sin k_n x dx \quad (5.48)$$

$$= \frac{2}{L} (\hbar k_n)^2 \int_0^L \sin k_n x \sin k_n x dx \quad (5.49)$$

$$= \frac{1}{L} (\hbar k_n)^2 \int_0^L (1 - \cos 2k_n x) dx \quad (5.50)$$

$$= \frac{1}{L} (\hbar k_n)^2 \left[x - \frac{1}{2k_n} \sin 2k_n x \right]_0^L \quad (5.51)$$

$$= \frac{1}{L} (\hbar k_n)^2 L \quad (5.52)$$

$$= (\hbar k_n)^2 \quad (5.53)$$

なので、

$$\Delta x_n = \sqrt{\langle x^2 \rangle_n - \langle x \rangle_n^2} \quad (5.54)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2\pi^2}\right)L^2 - \left(\frac{L}{2}\right)^2} \quad (5.55)$$

$$= L\sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2}} \quad (5.56)$$

$$= \frac{L}{2n\pi} \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{3} - 2} \geq \frac{L}{2n\pi} \times 1.136 \quad (5.57)$$

$$\Delta p_n = \sqrt{\langle p^2 \rangle_n - \langle p \rangle_n^2} \quad (5.58)$$

$$= \hbar k_n \quad (5.59)$$

$$= \hbar \frac{n\pi}{L} \quad (5.60)$$

であり、

$$\Delta x_n \Delta p_n = \frac{L}{2n\pi} \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{3} - 2} \cdot \hbar \frac{n\pi}{L} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{3} - 2} \quad (5.61)$$

$$> \frac{\hbar}{2n} \sqrt{3-2} = \frac{\hbar}{2} \quad (5.62)$$

となって、確かに不確定性原理 $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ を満たしている。

また厳密に $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / 2mL^2 = (1/2m)(\Delta p_1)^2$ である。このように、 E_1 は不確定性原理によって現れた有限な値であり、「零点エネルギー」と呼ばれる。また基底状態は「零点振動している」と呼ばれる。

なお、 $\langle p \rangle_1 = 0$ は基底状態が同じ大きさ $|p|$ の運動量を持った $x > 0$ 向きの進行波と $x < 0$ 向きの進行波の同じ重さの重ね合わせの定常波になっていることを示しており、また $\Delta p_1 = \hbar\pi/L$ はそれらの $x > 0$ 向きの進行波と $x < 0$ 向きの進行波の運動量の大きさが共に $|p| = \hbar\pi/L$ であることを示している。

なお、「一次元の束縛問題では、固有状態に縮退はない」ことが一般的に成り立っている。

5.3 有限の高さの障壁で囲まれた井戸の中の運動

今度は、井戸の壁の高さを V_0 とし、井戸の幅を $L = 2a$ としよう。つまり、

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (-a \leq x \leq a) \\ V_0 & (x < -a, x > a) \end{cases} \quad (5.63)$$

とする。この井戸の中で束縛運動をする $0 < E < V_0$ となる粒子の運動を考える。シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (-a \leq x \leq a) \quad (5.64)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V_0\psi(x) = E\psi(x) \quad (x < -a, x > a) \quad (5.65)$$

である。これらの方程式を書き直すと、

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -k^2 \psi(x) \quad (-a \leq x \leq a) \quad (5.66)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \lambda^2 \psi(x) \quad (x < -a, x > a) \quad (5.67)$$

となる。ただし、

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (5.68)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (5.69)$$

である。

波動関数を決定するには境界条件を利用する必要がある。まず一つ目の境界条件は、遠方でのものである。粒子は井戸の中に閉じ込められているはずなので、 $x \rightarrow \infty$ および $x \rightarrow -\infty$ で波動関数は発散しないはずである。ということで、波動関数は

$$\psi(x) = \begin{cases} Be^{\lambda x} & (x < -a) \\ Ce^{ikx} + De^{-ikx} & (-a \leq x \leq a) \\ Fe^{-\lambda x} & (x > a) \end{cases} \quad (5.70)$$

と書くことが出来る。

未定である4つの係数 B, C, D, F を決めるのは、 $x = a, -a$ で波動関数 ψ が連続である、波動関数の微分 $d\psi/dx$ が連続である、という二つの境界条件である。まず波動関数が連続である条件により、

$$Be^{-\lambda a} = Ce^{-ika} + De^{ika} \quad (5.71)$$

$$Ce^{ika} + De^{-ika} = Fe^{-\lambda a} \quad (5.72)$$

という二つの関係式が導かれる。次に波動関数の微分が連続である条件により、

$$B\lambda e^{-\lambda a} = C(ik)e^{-ika} + D(-ik)e^{ika} \quad (5.73)$$

$$C(ik)e^{ika} + D(-ik)e^{-ika} = F(-\lambda)e^{-\lambda a} \quad (5.74)$$

という二つの関係式が導かれる。これらの式から B と F を消去しよう。

$$C\lambda e^{-ika} + D\lambda e^{ika} = C(ik)e^{-ika} + D(-ik)e^{ika} \quad (5.75)$$

$$C(-\lambda)e^{ika} + D(-\lambda)e^{-ika} = C(ik)e^{ika} + D(-ik)e^{-ika} \quad (5.76)$$

上の式と下の式を足したものと、上の式から下の式を引いたものを作ると

$$\begin{aligned} C\lambda(e^{-ika} - e^{ika}) + D\lambda(e^{ika} - e^{-ika}) &= C(ik)(e^{-ika} + e^{ika}) \\ &\quad + D(-ik)(e^{ika} + e^{-ika}) \end{aligned} \quad (5.77)$$

$$\begin{aligned} C\lambda(e^{-ika} + e^{ika}) + D\lambda(e^{-ika} + e^{ika}) &= C(ik)(e^{-ika} - e^{ika}) \\ &\quad + D(-ik)(e^{ika} - e^{-ika}) \end{aligned} \quad (5.78)$$

$$-(C - D)\lambda(e^{ika} - e^{-ika}) = (C - D)(ik)(e^{ika} + e^{-ika}) \quad (5.79)$$

$$(C + D)\lambda(e^{ika} + e^{-ika}) = (C + D)(-ik)(e^{ika} - e^{-ika}) \quad (5.80)$$

$$-2i(C - D)\lambda \sin ka = 2(C - D)(ik) \cos ka \quad (5.81)$$

$$2(C + D)\lambda \cos ka = 2i(C + D)(-ik) \sin ka \quad (5.82)$$

$$-(C - D)\lambda = (C - D)k \cot ka \quad (5.83)$$

$$(C + D)\lambda = (C + D)k \tan ka \quad (5.84)$$

$$(C - D)(\lambda + k \cot ka) = 0 \quad (5.85)$$

$$(C + D)(\lambda - k \tan ka) = 0 \quad (5.86)$$

この最後の式から、 $C = D$ のとき二番目の式から λ と k の関係が、 $C = -D$ のとき一番目の式から λ と k の関係が求まる。

まず、 $C = D$ の時を考えよう。この時、 $\lambda - k \tan ka = 0$ からエネルギー固有値が求まる。また、 $B = F = 2Ce^{\lambda a} \cos(ka)$ である。最後に残った C は規格化条件から決める。波動関数は

$$\psi(x) = \begin{cases} 2C \cos ka e^{\lambda(x+a)} & (x < -a) \\ 2C \cos kx & (-a \leq x \leq a) \\ 2C \cos ka e^{-\lambda(x-a)} & (x > a) \end{cases} \quad (5.87)$$

と書くことが出来る。このように、波動関数は $x = 0$ に対して左右対称になっている。つまり $\psi(-x) = \psi(x)$ である。このような状態を、偶パリティ状態と呼ぶ。

次に、 $C = -D$ の時を考えよう。この時、 $\lambda + k \cot ka = 0$ からエネルギー固有値が求まる。また、 $B = -F = -2iCe^{\lambda a} \sin ka$ である。最後に残った C はやはり規格化条件から決める。波動関数は

$$\psi(x) = \begin{cases} (-2i)C \sin kae^{\lambda(x+a)} & (x < -a) \\ (2i)C \sin kx & (-a \leq x \leq a) \\ (2i)C \sin kae^{-\lambda(x-a)} & (x > a) \end{cases} \quad (5.88)$$

今度は $\psi(-x) = -\psi(x)$ である。このような状態を、奇パリティ状態と呼ぶ。

5.4 有限の高さの障壁で囲まれた井戸の中のエネルギー固有値

それでは、偶パリティ状態、奇パリティ状態、それぞれのエネルギー固有値を求めてみよう。

まず偶パリティ状態であるが、 $\lambda - k \tan ka = 0$ の両辺に a をかけて、 $\xi = ka$, $\eta = \lambda a$ と置くと、

$$\eta = \xi \tan \xi \quad (5.89)$$

をえる。また、

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (5.90)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (5.91)$$

の二つの式の両辺に a をかけて、それぞれ二乗すると

$$\xi^2 = a^2 \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (5.92)$$

$$\eta^2 = a^2 \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \quad (5.93)$$

二つの式を足して E を消去すると結局

$$\xi^2 + \eta^2 = a^2 \frac{2mV_0}{\hbar^2} \quad (5.94)$$

をえる。(5.89) 式と (5.94) 式をそれぞれ、 ξ - η の座標でグラフ化すると、その交点が求めるエネルギー固有値に対応する。交点の ξ の値から

$$E = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \xi^2 \quad (5.95)$$

としてエネルギー固有値 E が求められるのである。ただし、 $\xi \geq 0$ 、 $\eta \geq 0$ である。

(5.89) 式は原点 $\xi = \eta = 0$ を通り、 $\xi = \pi/2$ へ向けて単調増加し、 $\xi = \pi/2$ で発散する。その後、 $\xi = n\pi$ で必ず $\eta = 0$ となり、 $n\pi < \xi < (2n+1)\pi/2$ (ただし n は 1 より大きい整数) 毎に ∞ へ向けて単調増加する。一方、(5.94) 式は原点を中心とした半径 $a^2 2mV_0/\hbar^2$ の円である。

奇パリティ状態の場合は、同様に

$$\eta = \xi \cot \xi \quad (5.96)$$

であり、これと (5.94) 式の交点からエネルギー固有値が求められる。

(5.96) 式は $\xi = (2n-1)\pi/2$ で必ず $\eta = 0$ となり、 $(2n-1)\pi/2 < \xi < n\pi$ (ただし n は 1 より大きい整数) 毎に ∞ へ向けて単調増加する。

5.5 有限の高さの障壁で囲まれた井戸の中の運動の特徴

束縛状態の数は、障壁の高さ V_0 が増えるにつれて増え、

$$\frac{\pi}{2}(n-1)\hbar \leq a\sqrt{2mV_0} < \frac{\pi}{2}n\hbar \quad (5.97)$$

の時に、 n 個の束縛状態が存在する。また「どんなに V_0 が小さくても、束縛状態が必ず一つ存在する」。

基底状態は必ず偶パリティ状態であり、節の数は 0 である。励起状態は奇パリティ状態と偶パリティ状態が交互に現れる。節の数が偶数ならば偶パリティ状態、奇数ならば奇パリティ状態である。

古典力学では絶対に侵入できない障壁の外側に、波動関数は振幅を持っている。このように穴を掘って障壁に潜り込むことをトンネル効果と呼び、量子力学特有の現象である。障壁の中で波動関数は減衰するが、 λ はエネルギー固有値が深いほど大きく、急速に減衰する。逆にエネルギー固有値が浅ければ、減衰はゆっくりとなる。しかし、これは波であることを考えれば何も不思議なことではない。ポテンシャルの高さは、ポテンシャルの壁の位置での波の位相を決めているだけであり、壁が高ければ固定端、壁が低ければ自由端に近づいているのである。波はポテンシャルの壁の中では減衰するのであるが、その距離が有限なため壁に侵入している。

第6章 一次元の運動2

6.1 放物線型のポテンシャルの中での運動

放物線型のポテンシャルの中での一次元の運動を考える。これは、ポテンシャル $V(x)$ が

$$V(x) = \frac{1}{2}Kx^2 \quad (6.1)$$

の形をしている場合である。このポテンシャルによる力を求めると

$$F(x) = -\frac{d}{dx}V(x) = -Kx \quad (6.2)$$

であり、これはバネでつながったおもりの運動と同じであることがわかるだろう。

しかし、このポテンシャルは、より一般的で、とても重要な意味を持っている。それは、平衡な安定点 $x = a$ 近傍では、どのようなポテンシャルであってもテイラー展開により

$$V(x) = V(a) + \frac{d}{dx}V(a)(x-a) + \frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}V(a)(x-a)^2 + \dots \quad (6.3)$$

と書けるが、極小であるという条件

$$\frac{d}{dx}V(a) = 0 \quad (6.4)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}V(a) = K > 0 \quad (6.5)$$

により

$$V(x) = V(a) + \frac{1}{2}K(x-a)^2 + \dots \quad (6.6)$$

と書けるからである。 $x-a \rightarrow x$ と x 軸の原点を選び直せば、(6.1) 式と同じになる。このような近似を調和近似と呼び、またポテンシャルを調和ポテンシャルと呼ぶ。

このようなポテンシャルの下での運動が、古典的にはバネの振動や振り子の運動に対応していることは、力学で学んだはずである。つまり、古典的には $x = A \cos \omega(t+t_0)$ という運動に対応する。ここで $K = m\omega^2$ である。 $v = -A\omega \sin \omega(t+t_0)$ であるので、運動エネルギーは $mv^2/2 = (mA^2\omega^2/2) \sin^2 \omega(t+t_0)$ である。ポテンシャルエネルギー（位置エネルギー）は $(1/2)Kx^2 = (mA^2\omega^2/2) \cos^2 \omega(t+t_0)$ なので、全エネルギーは $E = mA^2\omega^2/2$ となり、時間によらず一定である。

このように古典粒子であればバネの振動のように往復振動運動するのであるが、量子力学的粒子では広がった波として振動するから重心は止まったままとなりやはり様相は変わってくる。

解くべきシュレディンガー方程式は

$$\left[\frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right] \phi(x) = E\phi(x) \quad (6.7)$$

である。ここで $\hat{p} = -i\hbar d/dx$ である。

このシュレディンガー方程式を解くと（詳細は次節で説明する）、固有エネルギー E は

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (6.8)$$

となる。ただし n は負でない整数である。つまり放物線型のポテンシャルの中の運動は、エネルギーが離散的になり（量子化された）、そのエネルギーの間隔は等間隔 $\hbar\omega$ である。そして、エネルギーには下限があり、これが

基底状態（最もエネルギーが安定な運動状態）で、ただしエネルギーは0ではなく、 $\hbar\omega/2$ というエネルギー（零点エネルギーと呼ぶ）を持っている。

このように基底状態が零点エネルギーを持つのは、不確定性原理に起因している。実際、(6.7) 式のハミルトニアン H の期待値が固有エネルギー E に対応するが、

$$E = \langle H \rangle = \frac{1}{2m} \langle \hat{p}^2 \rangle + \frac{1}{2} m\omega^2 \langle x^2 \rangle \quad (6.9)$$

である。古典的には振り子のような運動をしていることを考えれば $\langle \hat{p} \rangle = 0$ で $\langle x \rangle = 0$ であるから、 $\langle \hat{p}^2 \rangle = \langle (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle)^2 \rangle = (\Delta p)^2$ で、 $\langle x^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = (\Delta x)^2$ である。従って、

$$E = \frac{1}{2m} (\Delta p)^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 (\Delta x)^2 \quad (6.10)$$

相加平均が相乗平均より大きいことを使って、右辺から

$$E \geq \sqrt{\frac{1}{m} (\Delta p)^2 m\omega^2 (\Delta x)^2} = \omega \Delta p \Delta x \quad (6.11)$$

不確定性原理 $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ を用いると、結局

$$E \geq \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (6.12)$$

となり、エネルギー E の最低が $\hbar\omega/2$ であることが求められた。

つまり、零点エネルギーが存在するのは、不確定性原理のために粒子が $x = 0$ で静止できないことに由来している。基底状態においては、

$$\frac{1}{2m} (\Delta p)^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 (\Delta x)^2 = \frac{1}{4} \hbar\omega \quad (6.13)$$

であるので、

$$\Delta p = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \quad (6.14)$$

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \quad (6.15)$$

となる。基底状態の波動関数は Δx 程度の広がりを持っている。

この固有エネルギーの式はまた、 $\hbar\omega$ というエネルギーを持つ量子が n 個存在している、と解釈することが出来る。ただし、量子が何もいない $n = 0$ 時のエネルギー、つまり零点エネルギー $\hbar\omega/2$ は量子が一つも存在しない時のエネルギーなので、真空のエネルギーと解釈する。

6.2 放物線型のポテンシャルの中での運動の固有エネルギーの導出

(6.7) 式のシュレディンガー方程式を解くために、ここで次のような演算子 $\hat{a}$ とそのエルミート共役の演算子 $\hat{a}^\dagger$ を導入する。

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \quad (6.16)$$

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \quad (6.17)$$

これらの演算子の積 $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ を作ると、任意の関数 $f(x)$ に対して

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} f(x) = \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right) \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right) f(x) \quad (6.18)$$

$$= \left(\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + i\frac{1}{2\hbar} x\hat{p} - i\frac{1}{2\hbar} \hat{p}x + \frac{1}{2m\hbar\omega} \hat{p}^2 \right) f(x) \quad (6.19)$$

$$= \left(\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + i\frac{1}{2\hbar} (x\hat{p} - \hat{p}x) + \frac{1}{2m\hbar\omega} \hat{p}^2 \right) f(x) \quad (6.20)$$

ここで、交換関係 $(x\hat{p} - \hat{p}x)f(x) = [x, \hat{p}]f(x) = i\hbar f(x)$ を使うと、

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} f(x) = \left(\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 - \frac{1}{2} + \frac{1}{2m\hbar\omega} \hat{p}^2 \right) f(x) \quad (6.21)$$

従って、

$$\left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad (6.22)$$

である。(6.7) 式は結局

$$\left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \phi(x) = E\phi(x) \quad (6.23)$$

と書けることがわかる。

(6.23) 式の解を調べるために、演算子 $\hat{a}$ と $\hat{a}^\dagger$ の性質を調べてみよう。まず、交換関係は (6.21) 式を参照して

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \quad (6.24)$$

$$= \left(\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2m\hbar\omega} \hat{p}^2 \right) - \left(\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 - \frac{1}{2} + \frac{1}{2m\hbar\omega} \hat{p}^2 \right) \quad (6.25)$$

$$= 1 \quad (6.26)$$

また

$$[\hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}\hat{a} - \hat{a}\hat{a} = 0 \quad (6.27)$$

$$[\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger = 0 \quad (6.28)$$

さらに、 $(\hat{a}^\dagger \hat{a})^\dagger = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ であるので、 $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ はエルミート演算子である。

(6.23) 式を書き直すと

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \phi(x) = \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \phi(x) \quad (6.29)$$

となり、演算子 $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ の固有方程式になる。

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \phi(x) = k\phi(x) \quad (6.30)$$

k が演算子 $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ の固有値で、 $\phi(x)$ は固有関数である。

k の性質を調べてみよう。まず、左から $\phi^*(x)$ をかけて x で積分することにより、

$$\int \phi^*(x) \hat{a}^\dagger \hat{a} \phi(x) dx = \int k \phi^*(x) \phi(x) dx = k \quad (6.31)$$

ところが左辺は

$$\int \phi^*(x) \hat{a}^\dagger \hat{a} \phi(x) dx = \int |\hat{a} \phi(x)|^2 dx \geq 0 \quad (6.32)$$

なので、 $k \geq 0$ を得る。

次に $\hat{a}^\dagger \phi(x)$ と $\hat{a} \phi(x)$ を考えてみる。交換関係を使うと、

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{a}^\dagger \phi(x)) = \hat{a}^\dagger (\hat{a} \hat{a}^\dagger \phi(x)) = \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) \phi(x) \quad (6.33)$$

$$= \hat{a}^\dagger (k + 1) \phi(x) = (k + 1) \hat{a}^\dagger \phi(x) \quad (6.34)$$

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{a} \phi(x)) = (\hat{a} \hat{a}^\dagger - 1) \hat{a} \phi(x) = \hat{a} (\hat{a}^\dagger \hat{a} - 1) \phi(x) \quad (6.35)$$

$$= \hat{a} (k - 1) \phi(x) = (k - 1) \hat{a} \phi(x) \quad (6.36)$$

であるので、それぞれ固有値 $k + 1$ 、 $k - 1$ を持つ $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ の固有関数であることがわかる。従って、同様に m 回繰り返すことで

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} [(\hat{a}^\dagger)^m \phi(x)] = (k + m) [(\hat{a}^\dagger)^m \phi(x)] \quad (6.37)$$

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} [(\hat{a})^m \phi(x)] = (k - m) [(\hat{a})^m \phi(x)] \quad (6.38)$$

を得る。つまり、 $(\hat{a}^\dagger)^m \phi(x)$ は固有値 $k + m$ を持つ $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ の固有関数、 $(\hat{a})^m \phi(x)$ は固有値 $k - m$ を持つ $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ の固有関数、である。ただし m は負でない整数である。

ここで、 $k \geq 0$ であったことを思い返すと、固有値 $k - m$ も負になってはならない。そのためには k が負でない整数でなければならない。例えば、 n を何か負でない整数として $k = n$ とすると、 $m = n$ の時、

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} [(\hat{a})^n \phi(x)] = 0 \quad (6.39)$$

となる。そして、 $m > n$ であれば、 $(\hat{a})^n \phi(x) = 0$ でなければならない。

結局、 k は負でない整数 n で、固有エネルギーは

$$n = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (6.40)$$

より

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (6.41)$$

ということになる。

E_n は、エネルギー $\hbar\omega$ を持った量子が n 個存在する状態と解釈することが出来ることを考えると、 $\hat{a}^\dagger$ は量子を一つ新たに生成する生成演算子であり、 $\hat{a}$ は量子を一つ消してしまう消滅演算子と解釈できる。そして、 $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ は量子の数を数える数演算子と解釈できる。

6.3 放物線型のポテンシャルの中での運動の固有波動関数の導出

前の節の議論から、 $\hat{a}\phi_0(x) = 0$ という波動関数 $\phi_0(x)$ を導入すると、任意の固有エネルギー E_n に対応する固有波動関数は $\phi_n(x) = A_n (\hat{a}^\dagger)^n \phi_0(x)$ と書くことが出来る。ここで A_n は規格化条件から決まる定数である。

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) \phi_n(x) dx \quad (6.42)$$

$$= \left(\frac{A_n}{A_{n-1}}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{n-1}^*(x) \hat{a} \hat{a}^\dagger \phi_{n-1}(x) dx \quad (6.43)$$

$$= \left(\frac{A_n}{A_{n-1}}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{n-1}^*(x) (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) \phi_{n-1}(x) dx \quad (6.44)$$

$$= \left(\frac{A_n}{A_{n-1}}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{n-1}^*(x) ((n-1) + 1) \phi_{n-1}(x) dx \quad (6.45)$$

$$= \left(\frac{A_n}{A_{n-1}}\right)^2 n \quad (6.46)$$

ここで演算子 $\hat{a}$ と $\hat{a}^\dagger$ の間の交換関係を使った。従って、

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{n}} A_{n-1} \quad (6.47)$$

これを繰り返すことで、

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} A_0 \quad (6.48)$$

ということがわかる。

波動関数 $\phi_0(x)$ は量子が一つもない真空のエネルギーに対応するので、真空状態と解釈することが出来る。

まず後のために、 $\xi = x/\alpha$ という無次元変数を導入する。ただし $\alpha = \sqrt{\hbar/m\omega}$ である。演算子 $\hat{a}$ および $\hat{a}^\dagger$ は

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\alpha} x + \frac{\alpha}{\sqrt{2\hbar}} \hbar \frac{d}{dx} = \frac{1}{2} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \quad (6.49)$$

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - i \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\alpha} x - \frac{\alpha}{\sqrt{2\hbar}} \hbar \frac{d}{dx} = -\frac{1}{2} \left(\frac{d}{d\xi} - \xi \right) \quad (6.50)$$

この準備を踏まえて、 $\hat{a}\phi_0(x) = 0$ という定義から波動関数 $\phi_0(x)$ を求めると、

$$\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right) \phi_0(x) = 0 \quad (6.51)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d}{d\xi} + \xi \right) \phi_0(\xi) = 0 \quad (6.52)$$

$$\frac{d}{d\xi} \phi_0(\xi) = -\xi \phi_0(\xi) \quad (6.53)$$

$$\frac{d\phi_0(\xi)}{\phi_0(\xi)} = -\xi d\xi \quad (6.54)$$

$$\log [\phi_0(\xi)] = -\xi^2 + C \quad (6.55)$$

$$\phi_0(\xi) = A_0 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (6.56)$$

$$\phi_0(x) = A_0 e^{-\frac{1}{2\alpha^2}x^2} \quad (6.57)$$

である。ここで、 C や A_0 は積分定数であり、 A_0 は規格化条件から決まる。

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\phi_0(x)|^2 dx = |A_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{\alpha^2}x^2} dx \quad (6.58)$$

$$= |A_0|^2 \alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \quad (6.59)$$

$$= |A_0|^2 \alpha \sqrt{\pi} \quad (6.60)$$

ゆえに

$$A_0 = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.61)$$

結局

$$\phi_0(\xi) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (6.62)$$

$$\phi_0(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2\alpha^2}x^2} \quad (6.63)$$

となる。

これで任意の n に対する波動関数 $\phi_n(x) = A_n (\hat{a}^\dagger)^n \phi_0(x)$ が求められる。

$$\phi_n(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}n!\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} (\hat{a}^\dagger)^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (6.64)$$

ここで

$$\hat{a}^\dagger = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d}{d\xi} - \xi \right) \quad (6.65)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{1}{2}\xi^2} \frac{d}{d\xi} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (6.66)$$

と書くことができるので

$$(\hat{a}^\dagger)^n = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^n e^{\frac{1}{2}\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (6.67)$$

であるから、

$$\phi_n(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}2^n n!\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \left[(-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \right] \quad (6.68)$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}2^n n!\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi) \quad (6.69)$$

となる。ここで $H_n(\xi)$ はエルミート多項式と呼ばれる ξ の n 次の多項式である。

ここから放物線型ポテンシャルの中で運動する波動関数の特徴がわかる。まず $e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ の部分から、波動関数は $x = 0$ 近傍に局在していて、 $|x|$ が大きくなると急激に減少する。ここに、 $H_n(\xi)$ から決まる振動が載っていて、 n 次の多項式には $n - 1$ 個の節があるので、 n が増えると共に節の数が増えていく。節が多いということはそれだけ

波動関数の変化が激しいことを示しており、運動エネルギーが $(-\hbar^2/2m)(d^2/dx^2)$ と波動関数の曲がりに比例することからわかるように、 n が増えるのと共に運動エネルギーが増していく。

エルミート多項式 $H_n(\xi)$ の具体的な形をいくつか揚げると次のようになる。

$$H_0(\xi) = 1 \quad (6.70)$$

$$H_1(\xi) = 2\xi \quad (6.71)$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2 \quad (6.72)$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi \quad (6.73)$$

$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \quad (6.74)$$

ここで、古典力学での放物線型ポテンシャルの中での運動において全エネルギーは $E = mA^2\omega^2/2$ となり、時間によらず一定であった。この式と、量子力学で求めた固有エネルギー $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ を比較すると、実効的な振幅 A_n^c を求めることが出来る。

$$A_n^c = \sqrt{(2n+1)\frac{\hbar}{m\omega}} = \sqrt{2n+1}\alpha \quad (6.75)$$

ξ に換算した実行的な振幅 Ξ_n^c は

$$\Xi_n^c = \sqrt{2n+1} \quad (6.76)$$

となる。古典的にはこの振幅までしか運動できないということであるが、量子力学で得られた波動関数はこれよりも外に広がっている。これは量子力学のトンネル効果である。 n が大きくなるほど A_n^c も Ξ_n^c も大きくなるが、 $n = 0$ でも振幅が 0 でなく有限値を持つことは、零点振動で量子力学の不確定性原理に基づく効果である。なお ω が大きくなると A_n^c は小さくなるが、これは量子力学的波動関数の広がりについても $x = \xi\alpha = \xi\sqrt{\hbar/m\omega}$ なので同様である。ポテンシャルが $m\omega^2x^2/2$ の形状をしていて、 ω が大きいほど急激に変化するためである。

6.4 有限の高さと幅を持つ壁に遮られた運動

有限の高さを持った障壁がある場合の運動を考えてみたい。ポテンシャルが

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (|x| \geq a) \\ V_0 & (|x| < a) \end{cases} \quad (6.77)$$

という形状を持っている場合を考える。シュレディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (6.78)$$

である。

古典的粒子であればエネルギーが V より小さいければ当然障壁にぶつかって必ず跳ね返ってくるが、量子力学的粒子では波の性質を持っているためそうはならない。波は何かあろうと隙があれば広がろうとする性質があるから、障壁の幅が有限な場合は突き抜けてしまうことがあるのである。しかも測定ごとに跳ね返る場合と突き抜ける場合がランダムに発生する。もはや古典力学では理解不能である。しかし、多数の量子力学的粒子が入ってきたとすると波のように見えることを思い出すと、少しわかりやすくなる。光が薄いガラスに当たると一部が反射し、一部が透過する。反射と透過では光の波長とガラスの厚さに応じて、干渉が起こる。これは波の性質で、これと同じ現象が量子力学的粒子で起こると考えることができる。では実際にシュレディンガー方程式を解いて、調べてみよう。

まず領域 I ($x \leq -a$) で、波動関数は

$$\Psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (6.79)$$

ただし

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \quad (6.80)$$

である。

次に領域 II ($-a < x < a$) で、波動関数は

$$\Psi_{\text{II}}(x) = Ce^{ik'x} + De^{-ik'x} \quad (6.81)$$

ただし

$$k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} \quad (6.82)$$

である。

最後に領域 III ($a \leq x$) で、波動関数は

$$\Psi_{\text{III}}(x) = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} \quad (6.83)$$

である。

これらの波動関数は、 $x = -a$ および $x = a$ で連続でなければならないし、また一階微分も連続でなければならない。このため次の条件が必要となる。

$$Ae^{-ika} + Be^{ika} = Ce^{-ik'a} + De^{ik'a} \quad (6.84)$$

$$A(ik)e^{-ika} + B(-ik)e^{ika} = C(ik')e^{-ik'a} + D(-ik')e^{ik'a} \quad (6.85)$$

$$Ce^{ik'a} + De^{-ik'a} = Fe^{ika} + Ge^{-ika} \quad (6.86)$$

$$C(ik')e^{ik'a} + D(-ik')e^{-ik'a} = F(ik)e^{ika} + G(-ik)e^{-ika} \quad (6.87)$$

これらの式を行列形式にまとめると

$$\begin{pmatrix} e^{-ika} & e^{ika} \\ ke^{-ika} & -ke^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-ik'a} & e^{ik'a} \\ k'e^{-ik'a} & -k'e^{ik'a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (6.88)$$

$$\begin{pmatrix} e^{ik'a} & e^{-ik'a} \\ k'e^{ik'a} & -k'e^{-ik'a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ ke^{ika} & -ke^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (6.89)$$

一つ目の式の両辺に右から逆行列をかけると、

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{-1}{2k} \begin{pmatrix} -ke^{ika} & -e^{ika} \\ -ke^{-ika} & e^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-ik'a} & e^{ik'a} \\ k'e^{-ik'a} & -k'e^{ik'a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (6.90)$$

$$= \frac{1}{2k} \begin{pmatrix} (k+k')e^{i(k-k')a} & (k-k')e^{i(k+k')a} \\ (k-k')e^{-i(k+k')a} & (k+k')e^{-i(k-k')a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (6.91)$$

(C,D) と (F,G) の関係は、この式で a を $-a$ に変換し、また k と k' を入れ替えることで得られる。

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \frac{1}{2k'} \begin{pmatrix} (k+k')e^{i(k-k')a} & -(k-k')e^{-i(k+k')a} \\ -(k-k')e^{i(k+k')a} & (k+k')e^{-i(k-k')a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (6.92)$$

これらの式から (A,B) と (F,G) の関係を得ることが出来る。

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{(k+k')^2}{4kk'} \begin{pmatrix} \alpha e^{2i(k-k')a} & \gamma \sin 2k'a \\ -\gamma \sin 2k'a & \beta e^{-2i(k-k')a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (6.93)$$

$$= \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (6.94)$$

ただし

$$\alpha = 1 - \left(\frac{k-k'}{k+k'} \right)^2 e^{4ik'a} \quad (6.95)$$

$$\beta = 1 - \left(\frac{k-k'}{k+k'} \right)^2 e^{-4ik'a} \quad (6.96)$$

$$\gamma = 2i \frac{k-k'}{k+k'} \quad (6.97)$$

である。

左から粒子が入射する場合には、右から入射することはないので $G = 0$ と置くことが出来、 $A = M_{11}F$ かつ $B = M_{21}F$ となる。これから、透過確率 T と反射確率 R を求めることが出来る。

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{|M_{11}|^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 - k'^2}{2kk'}\right)^2 \sin^2(2k'a)} \quad (6.98)$$

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{|M_{21}|^2}{|M_{11}|^2} = \frac{\left(\frac{k^2 - k'^2}{2kk'}\right)^2 \sin^2(2k'a)}{1 + \left(\frac{k^2 - k'^2}{2kk'}\right)^2 \sin^2(2k'a)} = 1 - T \quad (6.99)$$

このように、 $1 = T + R$ である。以上の検討は、 $E < V_0$ の場合にも $E > V_0$ の場合と同様に当てはまる。

まず $E > V_0$ の場合を考える。古典的には、全ての粒子は壁に反射されずに、そのまま突き抜けるはずで、 $T = 1$ 、 $R = 0$ のはずであるが、上式から R は一般に 0 ではないことがわかる。分子が 0 になるときだけ $T = 1$ であるが、この条件を満たすのは、 n を整数として $2k'a = n\pi$ の場合である。つまり

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k'^2 + V_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2 + V_0 \quad (6.100)$$

である。 $2a$ がポテンシャル障壁の幅であるので、ポテンシャル障壁の両端が波動関数の節になるような条件が、 $T = 1$ に対応する。 $T = 1$ となるこの現象を、共鳴が起きている、と呼ぶ。

なお、以上の議論は $V_0 < 0$ であっても影響を受けないので、つまり有限な高さの障壁で囲まれた井戸を越える一次元の運動にも適用可能である。このような場合にも、粒子は一般に反射を受け、完全に透過するのは共鳴条件、 n を整数として $2k'a = n\pi$ を満たす入射エネルギーの時だけである。

次に $E < V_0$ の場合を考える。この場合、 k' は純虚数になるので、次の κ を導入する。

$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} = -ik' \quad (6.101)$$

すると T と R は書き直すことが出来て、

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa}\right)^2 \sinh^2(2\kappa a)} \quad (6.102)$$

$$R = \frac{\left(\frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa}\right)^2 \sinh^2(2\kappa a)}{1 + \left(\frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa}\right)^2 \sinh^2(2\kappa a)} = 1 - T \quad (6.103)$$

となる。古典的には、全ての粒子は壁に反射され、突き抜けるものはないはずであり、 $T = 0$ で $R = 1$ のはずであるが、上式から T は 0 にならないことがわかる。 E が小さくなるほど κ は大きくなり、 $\sinh(2\kappa a)$ は指数関数的に大きくなるが、それでも T は 0 になる訳ではない。これは、量子力学的なトンネル効果である。特に、 $\kappa a \gg 1$ の場合、近似的に

$$T \left(\frac{4k\kappa}{k^2 + \kappa^2} \right)^2 e^{-4\kappa a} \quad (6.104)$$

と書ける。つまり、エネルギー障壁の幅 $2a$ や障壁の高さ V_0 が大きければ、 κa は大きくなり、 T は指数関数的に小さくなり、ついには $T \rightarrow 0$ となって古典的な結果と一致する。逆に、エネルギー障壁の幅や高さが小さいほど、 T は大きくなる。

このように、量子力学的な粒子の有限な高さの障壁への衝突のような散乱問題では、透過する場合と反射する場合がある確率で起こる。エーレンフェストの定理で重心運動が古典力学で説明できるはずであるとは言え、測定するたびに透過していたり反射していたりすることがランダムに起こるのは古典力学では全く理解不能である。量子力学的な粒子が多数やってきたと考えることで始めて、一部透過し一部反射できまた干渉も起こす古典的な波の性質が現れたと説明が可能となるだけである。散乱問題は量子力学的粒子の粒子と波の二重性の特異性を顕著に示す例であるといえる。

第7章 中心力の下での運動

この章では、中心力の下で運動する量子力学的な粒子を考える。中心力とは、点電荷からのクーロン力のように、中心に引っ張られたり、中心から押し返される力である。中心力 F は、中心からの距離 r の関数として $F(r)$ と書ける。この時、対応するポテンシャル (位置エネルギー) は $V(r)$ と書けるので、時間に依存しないシュレディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (7.1)$$

となる。ここで我々は、1次元でなく、3次元を考えなければならない。

古典粒子で考えれば、古典力学の授業で習ったように中心の周りを楕円運動することとなる。しかし、量子力学的粒子の場合は波が広がっているため、重心は止まったままで、広がった波の部分が回転方向に波打ったり、動径方向に波打ったりすると想像できる。では、実際にはどうなるのか、順を追って見ていこう。

7.1 無限に高い障壁で囲まれた3次元の井戸の中の運動

中心力の下での量子力学的粒子の運動を考える前に、まず無限に高い障壁で囲まれた3次元の井戸の中の運動を考えてみよう。

時間に依存しないポテンシャルの下での三次元空間の電子の運動方程式 (シュレディンガー方程式) は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (7.2)$$

であったが、「時間に依存しないシュレディンガー方程式」

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (7.3)$$

が解けたとすると、シュレディンガー方程式の解は

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{i\frac{E}{\hbar}t} \psi(\mathbf{r}) \quad (7.4)$$

の形に表せ、定常状態であった。

無限に高い障壁で囲まれた井戸 (無限に深い井戸型ポテンシャル) について、ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ を

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x, y, z \leq L) \\ \infty & (\text{other cases}) \end{cases} \quad (7.5)$$

と与える。ここで、無限に高い障壁で囲まれた1次元の井戸のポテンシャル $V(x)$ を

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L) \\ \infty & (x < 0, x > L) \end{cases} \quad (7.6)$$

と定義すると

$$U(\mathbf{r}) = V(x) + V(y) + V(z) \quad (7.7)$$

と書くことが可能である。

時間に依存しないシュレディンガー方程式は ∇^2 を明示的に書くと

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (7.8)$$

波動関数を $\psi(\mathbf{r}) = X(x)Y(y)Z(z)$ と三つの関数のかけ算と置くと、

$$\frac{1}{X(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x) + V(x)X(x) \right] \quad (7.9)$$

$$+ \frac{1}{Y(y)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} Y(y) + V(y)Y(y) \right] \quad (7.10)$$

$$+ \frac{1}{Z(z)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} Z(z) + V(z)Z(z) \right] = E \quad (7.11)$$

と書き直せる。従って、三つのシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x) + V(x)X(x) = E_x X(x) \quad (7.12)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} Y(y) + V(y)Y(y) = E_y Y(y) \quad (7.13)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} Z(z) + V(z)Z(z) = E_z Z(z) \quad (7.14)$$

が解ければ、固有エネルギー $E = E_x + E_y + E_z$ に対応する固有波動関数 $\psi(\mathbf{r}) = X(x)Y(y)Z(z)$ を求めることが出来る。

三つのシュレディンガー方程式は、いずれも無限に高い障壁に挟まれた一次元の運動のシュレディンガー方程式と同じなので、固有エネルギー、固有波動関数はすぐに求めることが出来て、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{n_x}^2 + k_{n_y}^2 + k_{n_z}^2) \quad (7.15)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \sin(k_{n_x} x) \sin(k_{n_y} y) \sin(k_{n_z} z) \quad (7.16)$$

ただし、 n_x, n_y, n_z は自然数で、量子数で有り、

$$k_n = \frac{\pi n}{L} \quad (7.17)$$

である。

固有エネルギーは、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (7.18)$$

と書き直すことも出来る。このことからすぐにわかるように、量子数の組み合わせによって、同じ固有エネルギーを持つ状態が複数現れることが特徴である。例えば、 $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$ の三つの状態は全て同じ固有エネルギーを持つ。このような状況は「縮退」と呼び、この場合は「3重に」縮退していると呼ぶ。

7.2 極座標表示でのハミルトニアン

中心力のポテンシャル V が中心からの距離 r の関数として $V(r)$ と書けるので、直交座標 x, y, z を用いるよりは、極座標 r, θ, φ を用いた方が、問題が見やすくなる。直交座標 x, y, z と極座標 r, θ, φ の関係は、

$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad (7.19)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi \quad (7.20)$$

$$z = r \cos \theta \quad (7.21)$$

で、逆の関係は

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (7.22)$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \quad (7.23)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{y}{x} \quad (7.24)$$

である。直交座標 x, y, z の範囲がいずれも $-\infty$ から ∞ まで変化するのに対し、 r は 0 から ∞ まで、 θ は 0 から π まで、 φ は 0 から 2π まで変化する。

この極座標を使うと中心力のポテンシャルでのシュレディンガー方程式 (7.1) は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (7.25)$$

と書き直すことが出来る。ここで演算子 $\hat{L}^2$ は

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (7.26)$$

である。(詳しい導出は教科書を見て欲しい。)

ハミルトニアンは、 r の偏微分と、 θ や φ の偏微分の足し算になっているので、このシュレディンガー方程式を満たす解を求めるため

$$\psi = R(r)Q(\theta, \varphi) \quad (7.27)$$

と置くことができて、

$$\hat{L}^2 Q(\theta, \varphi) = qQ(\theta, \varphi) \quad (7.28)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{1}{2mr^2} q + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (7.29)$$

という二つの方程式を解く問題に焼き直される。

7.3 回転運動と角運動量

まず (7.28) 式

$$\hat{L}^2 Q(\theta, \varphi) = qQ(\theta, \varphi)$$

を解くことを考える。演算子 $\hat{L}^2$ は、角度 θ と φ に関する演算子であるので、回転運動に関わる演算子であることが容易に理解できるだろう。回転運動を表す物理量と言えば、角運動量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ があげられるが、記号が同じなのは偶然ではない。角運動量を演算子とした角運動量演算子 $\hat{\mathbf{L}}$ の各成分を書くと、

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (7.30)$$

$$\hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (7.31)$$

$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (7.32)$$

となる。極座標を用いると、

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (7.33)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (7.34)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (7.35)$$

となり、 $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ は (7.26) 式と一致する。

角運動量とは、回転運動の勢いを表す物理量である。等速円運動をしている場合を考えると、角運動量の大きさは $L = mr^2\omega$ で、 r は回転半径、 ω は回転の角速度、あるいは角振動数である。一回転する時間を周期と呼び、 T で表すと、 $\omega = 2\pi/T$ の関係がある。ベクトル $\mathbf{L}$ の方向は、回転する円に垂直で、左巻きの方向である。中心力の下での運動では、等速円運動をしていなくても、この角運動量は常に一定である。これを角運動量が保存する、と呼ぶ。

後のために角運動量演算子の交換関係を書いておこう。

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad (7.36)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \quad (7.37)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad (7.38)$$

また

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (7.39)$$

さらに次のような演算子 $\hat{L}_\pm$ を定義する。

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad (7.40)$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (7.41)$$

すると

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_+] = \hbar\hat{L}_+ \quad (7.42)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_-] = -\hbar\hat{L}_- \quad (7.43)$$

また

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hat{L}_z \quad (7.44)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_+] = 0 \quad (7.45)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_-] = 0 \quad (7.46)$$

さらに

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hat{L}_z \quad (7.47)$$

$$= \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z \quad (7.48)$$

である。 $\hat{L}_+$ を「上昇演算子」、 $\hat{L}_-$ を「下降演算子」、両方合わせて「昇降演算子」と呼ぶ。

7.4 量子力学における角運動量の保存

本節は説明を省略して構わない。

中心力の下での運動における角運動量の保存は、量子力学でも成り立っている。 $(-\hbar^2/2m)\nabla^2 = \hat{p}^2/2m$ であるが、交換関係を考えると、

$$[\hat{p}^2, \hat{L}_x] = [\hat{p}^2, y\hat{p}_z - z\hat{p}_y] \quad (7.49)$$

$$= [\hat{p}_y^2, y] \hat{p}_z - [\hat{p}_z^2, z] \hat{p}_y \quad (7.50)$$

$$= \hat{p}_y [\hat{p}_y, y] \hat{p}_z + [\hat{p}_y, y] \hat{p}_y \hat{p}_z - \hat{p}_z [\hat{p}_z, z] \hat{p}_y - [\hat{p}_z, z] \hat{p}_z \hat{p}_y \quad (7.51)$$

$$= \hat{p}_y(-i\hbar)\hat{p}_z + (-i\hbar)\hat{p}_y\hat{p}_z - \hat{p}_z(-i\hbar)\hat{p}_y - (-i\hbar)\hat{p}_z\hat{p}_y \quad (7.52)$$

$$= 0 \quad (7.53)$$

他の成分も同様に

$$[\hat{p}^2, \hat{L}_y] = 0 \quad (7.54)$$

$$[\hat{p}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (7.55)$$

また、

$$[V(r), \hat{L}_x] = [V(r), y\hat{p}_z - z\hat{p}_y] \quad (7.56)$$

$$= y[V(r), \hat{p}_z] - z[V(r), \hat{p}_y] \quad (7.57)$$

$$= yi\hbar \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial V(r)}{\partial r} - zi\hbar \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \quad (7.58)$$

$$= yi\hbar \frac{z}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} - zi\hbar \frac{y}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \quad (7.59)$$

$$= 0 \quad (7.60)$$

他の成分も同様で

$$[V(r), \hat{L}_y] = 0 \quad (7.61)$$

$$[V(r), \hat{L}_z] = 0 \quad (7.62)$$

以上より、(7.1) 式の右辺から中心力の下での運動のハミルトニアン $\hat{H} = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(r)$ を定義すると

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0 \quad (7.63)$$

と、角運動量演算子 $\hat{\mathbf{L}}$ はハミルトニアン $\hat{H}$ と交換する。つまり、ハミルトニアンと角運動量演算子が同時固有値を持つことを意味する。

一方、規格化された波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ に対する $\hat{\mathbf{L}}$ の期待値 $\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle_t$ は、

$$\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle_t = \int_v \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{L}} \Psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \quad (7.64)$$

と書けるので、

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle_t}{dt} = \int_v \left[\frac{\partial \Psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \hat{\mathbf{L}} \Psi(\mathbf{r}, t) + \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{L}} \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right] d^3\mathbf{r} \quad (7.65)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_v \left[\left(\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \right)^* \hat{\mathbf{L}} \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{L}} \left(\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \right) \right] d^3\mathbf{r} \quad (7.66)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_v \left[\Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{H}^\dagger \hat{\mathbf{L}} \Psi(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{L}} \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \right] d^3\mathbf{r} \quad (7.67)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_v \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left(\hat{H} \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \hat{H} \right) \Psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \quad (7.68)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_v \Psi^*(\mathbf{r}, t) [\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] \Psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \quad (7.69)$$

中心力の下での運動の場合、角運動量演算子 $\hat{\mathbf{L}}$ はハミルトニアン $\hat{H}$ と交換するので、結局

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle_t}{dt} = 0 \quad (7.70)$$

となり、 $\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle_t$ は時間によらず一定、つまり角運動量の期待値は保存する。

7.5 固有方程式 (7.28) 式の解

それでは (7.28) 式

$$\hat{L}^2 Q(\theta, \varphi) = q Q(\theta, \varphi)$$

の解を考えてみよう。

交換関係

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (7.71)$$

が成り立っていることに注意すると、(7.28) 式の解は $\hat{L}_z$ の固有解とすることができる。つまり

$$\hat{L}_z Q(\theta, \varphi) = sQ(\theta, \varphi) \quad (7.72)$$

である。詳細な検討を行うと、 $q = \hbar^2 l(l+1)$ 、 $s = \hbar m$ 、 $Q = Y_l^m$ と書けることがわかる。ここで l と m は整数で、 $l \geq 0$ 、 $-l \leq m \leq l$ である。つまり、

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (7.73)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (7.74)$$

である。

l は方位量子数、 m は磁気量子数、 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ は球面調和関数、と呼ばれる。球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ は複素数で、 l が小さい場合は次のようになる。

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (7.75)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad (7.76)$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r} \quad (7.77)$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3 \frac{z^2}{r^2} - 1 \right) \quad (7.78)$$

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{z(x \pm iy)}{r^2} \quad (7.79)$$

$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2} \quad (7.80)$$

$$Y_3^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} \cos \theta (5 \cos^2 \theta - 3) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} \left(5 \frac{z^3}{r^3} - 3 \frac{z}{r} \right) \quad (7.81)$$

$$Y_3^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi} = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \left(5 \frac{z^2}{r^2} - 1 \right) \frac{x \pm iy}{r} \quad (7.82)$$

$$Y_3^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\varphi} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \frac{z}{r} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2} \quad (7.83)$$

$$Y_3^{\pm 3}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi} = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \frac{(x \pm iy)^3}{r^3} \quad (7.84)$$

上記の球面調和関数が、(7.73) 式と (7.74) 式を満たすことは、代入して確かめることができる。例えば、 Y_3^2 については、

$$\hat{L}^2 Y_3^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{2i\varphi} \quad (7.85)$$

$$= -\hbar^2 \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \sin^4 \theta) e^{2i\varphi} + \frac{1}{\sin^2 \theta} (2i)^2 \sin^2 \theta \cos \theta e^{2i\varphi} \right] \quad (7.86)$$

$$= -\hbar^2 \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \left[\frac{1}{\sin \theta} (4 \sin \theta \cos^3 \theta - 4 \sin^3 \theta \cos \theta - 4 \sin^3 \theta \cos \theta) - 4 \cos \theta \right] e^{2i\varphi} \quad (7.87)$$

$$= -\hbar^2 \sqrt{\frac{105}{32\pi}} [4 \cos^3 \theta - 8 \sin^2 \theta \cos \theta - 4 \cos \theta] e^{2i\varphi} \quad (7.88)$$

$$= -\hbar^2 \sqrt{\frac{105}{32\pi}} [4 (\cos^2 \theta - 1) \cos \theta - 8 \sin^2 \theta \cos \theta] e^{2i\varphi} \quad (7.89)$$

$$= -\hbar^2 \sqrt{\frac{105}{32\pi}} [-12 \sin^2 \theta \cos \theta] e^{2i\varphi} \quad (7.90)$$

$$= \hbar^2 12 Y_3^2 = \hbar^2 3(3+1) Y_3^2 \quad (7.91)$$

$$\hat{L}_z Y_3^2 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{2i\varphi} \quad (7.92)$$

$$= -i\hbar \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta (2i) e^{2i\varphi} \quad (7.93)$$

$$= \hbar 2 Y_3^2 \quad (7.94)$$

また、球面調和関数は、より一般の場合、ルジャンドル陪多項式という特殊関数を用いて書くことが出来る。

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (7.95)$$

ここで $P_l^{|m|}(\xi)$ がルジャンドル陪多項式である。なぜ固有値が l や m のような整数で表せるのかも合わせて、詳しくは教科書を参照して欲しい。

球面調和関数の性質を詳しく見てみよう。いま $l=3$ の場合に注目してみる。 m について Y_3^m は $e^{mi\varphi}$ の依存性を持っている。 φ は 0 から 2π まで z 軸の周りを回転するように変化するので、 φ は 0 から 2π へ変化すると、 Y_3^m は $e^{mi\varphi}$ に従って、+ から −、再び + と言う変化を $|m|$ 回繰り返す。波の振動回数が多いほど運動エネルギーが高いのであるから、 z 軸の周りの回転運動エネルギーは $|m|$ が大きいほど高い。

次に、 θ について注目してみよう。 θ は 0 から π まで z 軸が + の向きから − の向きへ変化する。 θ が 0 から π まで変化する時、 $\cos \theta$ は 1 から −1 へ単調に減少し、 $\sin \theta$ は 0 から 1 へ単調増加した後に、1 から 0 へと単調減少する。従って、 Y_3^0 は、 $\cos \theta = 0$ つまり $\theta = \pi/2$ と $\cos \theta = \pm\sqrt{3/5}$ を満たす 2 つの θ で 0 となる。 $Y_3^{\pm 1}$ は、 $\sin \theta = 0$ つまり $\theta = 0, \pi$ と $\cos \theta = \pm\sqrt{1/5}$ を満たす 2 つの θ で 0 となる。 $Y_3^{\pm 2}$ は、 $\sin \theta = 0$ つまり $\theta = 0, \pi$ と $\cos \theta = 0$ つまり $\theta = \pi/2$ で 0 となる。 $Y_3^{\pm 3}$ は、 $\sin \theta = 0$ つまり $\theta = 0, \pi$ で 0 となる。従って、 $\theta = 0, \pi$ となる極を除くと、緯度方向には $3 - |m|$ の数だけ 0 となる節が存在し、緯度方向については例えば x 軸の周りを一周すると $3 - |m|$ 回の振動をする。緯度方向の運動エネルギーが $|m|$ と共に減少することがわかる。

このことは、一般的な l についても成立する。 Y_l^m は、 z 軸の周り方向つまり経度方向について $|m|$ 回の振動をし、緯度方向については例えば x 軸の周りを一周すると $l - |m|$ 回の振動をする。従って、 z 軸の周り方向つまり経度方向の回転運動について $|m|$ と共に運動エネルギーが増加し、緯度方向については例えば x 軸の周りの回転運動について $l - |m|$ と共に運動エネルギーが増加する。結局、全体としての回転運動は常に l だけで決まることになるのであり、このことは z 軸方向の角運動量 $\hat{L}_z$ の固有値が $\hbar m$ であって、全体の角運動量の 2 乗 $\hat{L}^2$ の固有値が $\hbar^2 l(l+1)$ であることと矛盾しない。

m は $-l$ から l まで変わるので、経度方向の回転運動が最大なのは $|m| = l$ の時であり Y_l^m は z 軸の周りにまわりついた形を取り、緯度方向の回転運動が最大なのは $m = 0$ の時であり Y_l^m は x - y 平面の周りにまわりついた形を取っている。また、 $l = 0$ のとき、回転運動はしておらず、 Y_l^m はどの向きでも同じである。

なお、以上の議論で z 軸をある一つの方向に選んだのは人間の勝手であり、中心力の下での運動ではどのように z 軸を選んでも構わない。いずれにしても回転運動の運動エネルギーは $\hat{L}^2$ の固有値だけに依存し、 $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ と書けるからである。従って、 $\hat{L}^2$ の固有値が同じ様々な Y_l^m の任意の線形結合をとっても、それは同じ回転運動の運動エネルギーを持つ運動となるので、複素数の球面調和関数 Y_l^m でなく、

$$Y_{lm} = \begin{cases} Y_l^m & (m = 0) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [(-1)^m Y_l^m + Y_l^{-m}] & (m > 0) \\ \frac{1}{\sqrt{2i}} [(-1)^{|m|} Y_l^{|m|} - Y_l^{-|m|}] & (m < 0) \end{cases} \quad (7.96)$$

と定義される、実数形式の球面調和関数 Y_{lm} を用いて回転運動を議論するのが便利である。 l が小さい時には、次のようになる。

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (7.97)$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad (7.98)$$

$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \quad (7.99)$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \quad (7.100)$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3\frac{z^2}{r^2} - 1 \right) \quad (7.101)$$

$$Y_{2,1} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} \quad (7.102)$$

$$Y_{2,-1} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} \quad (7.103)$$

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \quad (7.104)$$

$$Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} \quad (7.105)$$

$$Y_{3,0} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} \left(5\frac{z^3}{r^3} - 3\frac{z}{r} \right) \quad (7.106)$$

$$Y_{3,1} = \sqrt{\frac{21}{32\pi}} \left(5\frac{z^2}{r^2} - 1 \right) \frac{x}{r} \quad (7.107)$$

$$Y_{3,-1} = \sqrt{\frac{21}{32\pi}} \left(5\frac{z^2}{r^2} - 1 \right) \frac{y}{r} \quad (7.108)$$

$$Y_{3,2} = \sqrt{\frac{105}{16\pi}} \frac{z}{r} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \quad (7.109)$$

$$Y_{3,-2} = \sqrt{\frac{105}{4\pi}} \frac{xyz}{r^3} \quad (7.110)$$

$$Y_{3,3} = \sqrt{\frac{35}{32\pi}} \frac{x^3 - 3xy^2}{r^3} \quad (7.111)$$

$$Y_{3,-3} = \sqrt{\frac{35}{32\pi}} \frac{y^3 - 3x^2y}{r^3} \quad (7.112)$$

ここで、 $l=0$ を s 軌道、 $l=1$ を p 軌道、 $l=2$ を d 軌道、 $l=3$ を f 軌道と呼ぶ。そして、 $Y_{1,0}$ は p_z 軌道、 $Y_{1,1}$ は p_x 軌道、 $Y_{1,-1}$ は p_y 軌道、 $Y_{2,0}$ は d_{z^2} 軌道、 $Y_{2,1}$ は d_{xz} 軌道、 $Y_{2,-1}$ は d_{yz} 軌道、 $Y_{2,2}$ は $d_{x^2-y^2}$ 軌道、 $Y_{2,-2}$ は d_{xy} 軌道、と呼ぶ。

上記の実数型球面調和関数は (7.74) 式を満たさないが、(7.73) 式を満たすことは代入して確かめることが出来る。例えば、 $Y_{1,1}^1$ については、

$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi \quad (7.113)$$

$$\hat{L}^2 Y_{1,1} = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] Y_{1,1} \quad (7.114)$$

$$= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta \cos\theta \cos\phi) - \frac{1}{\sin^2\theta} \sin\theta \cos\phi \right] \quad (7.115)$$

$$= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} (-\sin^2\theta + \cos^2\theta) \cos\phi - \frac{1}{\sin^2\theta} \sin\theta \cos\phi \right] \quad (7.116)$$

$$= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} (-\sin^2\theta + \cos^2\theta - 1) \cos\phi \right] \quad (7.117)$$

$$= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} (-2\sin^2\theta) \cos\phi \right] \quad (7.118)$$

$$= \hbar^2 2Y_{1,1} = \hbar^2 l(l+1)Y_{1,1} \quad (7.119)$$

このように、 $Q = Y_l^m$ または $Q = Y_{l,m}$ 、 $q = \hbar^2 l(l+1)$ となることがわかった。

7.6 (7.29) 式の解

回転運動に関する波動関数 Q と固有値 q がそれぞれ Y_l^m と $\hbar^2 l(l+1)$ と求まったので、次に (7.29) 式の解を求めてみる。つまり

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (7.120)$$

を解くことである。

このためには、まず $u(r) = rR(r)$ と置き直してやると便利である。すると

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r) \quad (7.121)$$

である。この微分方程式は、 r の範囲が $r > 0$ であることを除けば、一次元のポテンシャルの下で動く一次元のシュレディンガー方程式と同じである。ここでそのポテンシャル $U(r)$ は

$$U(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \quad (7.122)$$

である。今、 $V(r)$ が $V(r) < 0$ 、かつ $r \rightarrow 0$ で $V(r) \sim r^k$ ただし $k > -2$ と振る舞い、 $r \rightarrow \infty$ で $V(r) \rightarrow 0$ であるとする、 $U(r)$ を図示することが出来る。 $r \rightarrow 0$ では $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ の項が支配的になり、 l が大きいほど大きな障壁が現れ、中心に近寄れなくなる。この項は遠心力の位置エネルギーに対応する。しかし r が大きくなると $V(r)$ が支配的になって $U(r) < 0$ となるが、さらに r が増大すると $U(r)$ は 0 に近づく。このため、粒子は中間的な r の領域に束縛されて運動する事になる。

$u(r)$ の振る舞いを調べてみよう。 $r \rightarrow 0$ では $[\hbar^2 l(l+1)]/2mr^2$ の項が支配的なので、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] u(r) = Eu(r) \quad (7.123)$$

を満たす。 $u(r)$ が r^j という依存性を示すものとする

$$-j(j-1)r^{j-2} + \frac{l(l+1)}{r^2}r^j = \frac{2m}{\hbar^2}Er^j \quad (7.124)$$

$$-j(j-1) + l(l+1) = \frac{2m}{\hbar^2}Er^2 \quad (7.125)$$

となる。右辺は 0 として良いので、つまり $j = l+1$ でなければならない。従って、 $R(r)$ は $r \rightarrow 0$ で r^l に比例する。

次に $r \rightarrow \infty$ の場合を考える。このとき

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} \right] u(r) = Eu(r) \quad (7.126)$$

を満たすので、 $B = -E$ として、 $u(r)$ は $\exp\left(-\sqrt{2mB/\hbar^2}r\right)$ に比例して急速に減衰することがわかる。ただし、ここで束縛されて運動しているという条件を利用して、発散する解を捨てた。

$V(r)$ の具体的な形を与えない限り、(7.29) 式の解についてはこれ以上深入りすることが出来ないが、波動関数は $\psi = Cu(r)Y_l^m(\theta, \varphi)/r$ と書くことができることがわかった。

7.7 水素原子の場合の解

$V(r)$ として $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ というクーロン引力ポテンシャルを考える。これは $+e$ の電荷を持つ原子核の周りを 1 つの電子が運動している場合に対応し、水素原子に対応する。このとき、(7.29) 式を解くことが出来る。エネルギー固有値 E は、

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (7.127)$$

で与えられ、 n は正の整数（自然数）で主量子数と呼ばれる。 $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$ というボーア半径を導入すると

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \frac{1}{n^2} \quad (7.128)$$

と書くことが出来る。 $a_B = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$ で、最低のエネルギー値（基底エネルギー）は $n = 1$ の時 $E = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J} = -13.7 \text{ eV}$ であり、水素原子の電子は最も安定なこの状態にある。また、主量子数 n を与えると、軌道量子数 l は 0 から $n-1$ までの整数のみに制限される。磁気量子数 m は $-l$ から l まで許されるので、主量子数 n を与えると、同じエネルギーに $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ 個の状態が縮退していることになる。

このように状態を指定する量子数は n と l と m の三つあるが、(7.29) 式に m は現れないので、(7.29) 式の解は n と l にのみ依存する。 n の小さい物から解を具体的に書いてみると

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_B} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_B}} \quad (7.129)$$

$$R_{2,0}(r) = \left(\frac{1}{2a_B} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_B} \right) e^{-\frac{r}{2a_B}} \quad (7.130)$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_B} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_B} \right) e^{-\frac{r}{2a_B}} \quad (7.131)$$

$$R_{3,0}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{3a_B} \right)^{3/2} \left(3 - \frac{2r}{a_B} + \frac{2r^2}{9a_B^2} \right) e^{-\frac{r}{3a_B}} \quad (7.132)$$

$$R_{3,1}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{9} \left(\frac{1}{3a_B} \right)^{3/2} \left(\frac{2r}{a_B} - \frac{r^2}{3a_B^2} \right) e^{-\frac{r}{3a_B}} \quad (7.133)$$

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{1}{3a_B} \right)^{3/2} \left(\frac{r^2}{a_B^2} \right) e^{-\frac{r}{3a_B}} \quad (7.134)$$

これらの解が前の節で調べた $r \rightarrow 0$ の振る舞いや $r \rightarrow \infty$ の振る舞いを満たしていることは容易に確認できる。

また、実際に上記の $R_{n,l}(r)$ が (7.29) 式を満たしていることも確認できる。 $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r = -\hbar^2/ma_B r$ に注意すると、例えば $R_{3,2}(r)$ については

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 2(2+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R_{3,2}(r) \quad (7.135)$$

$$= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 6}{2mr^2} + V(r) \right] \frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{1}{3a_B} \right)^{3/2} \left(\frac{r^2}{a_B^2} \right) e^{-\frac{r}{3a_B}} \quad (7.136)$$

$$= \frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{1}{3a_B} \right)^{3/2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 6}{2mr^2} + \frac{\hbar^2}{ma_B r} \right] \left(\frac{r^2}{a_B^2} \right) e^{-\frac{r}{3a_B}} \quad (7.137)$$

$$= \frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{1}{3a_B} \right)^{3/2} \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{1}{r} \left(6r - 6\frac{r^2}{3a_B} + \frac{r^3}{9a_B^2} \right) \frac{1}{a_B^2} + \frac{6}{a_B^2} - \frac{2r}{a_B^3} \right] e^{-\frac{r}{3a_B}} \quad (7.138)$$

$$= \frac{4}{27\sqrt{10}} \left(\frac{1}{3a_B} \right)^{3/2} \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{1}{r} \left(\frac{r^3}{9a_B^2} \right) \frac{1}{a_B^2} \right] e^{-\frac{r}{3a_B}} \quad (7.139)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \frac{1}{3^2} R_{3,2}(r) \quad (7.140)$$

$$= E_3 R_{3,2}(r) \quad (7.141)$$

と確認できる。 $R_{n,l}(r)$ の一般形は、特殊関数のラゲールの陪多項式を用いることで書くことが出来る。

$$R_{n,l}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2}{na_B} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}} \left(\frac{2r}{na_B} \right)^l e^{-\frac{r}{na_B}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_B} \right) \quad (7.142)$$

ここで $L_n^m(z)$ はラゲールの陪多項式である。 E_n の導出や、軌道量子数 l が 0 から $n-1$ までであると言う制限の導出も含めて、詳細は教科書を参照して欲しい。

結局、水素原子の場合には、波動関数が $\psi = R_{n,l} Y_l^m(\theta, \varphi)$ と書くことが出来ることがわかった。このように波動関数は、3つの量子数 (n, l, m) の組で指定することが出来る。

$R_{n,l}(r)$ の詳細を見てみよう。前の節で述べたように、 $r \rightarrow 0$ で $R_{n,l}(r)$ は r^l に比例し、 $r \rightarrow \infty$ で $R_{n,l}(r)$ は $\exp\left(-\sqrt{2m|E_n|/\hbar^2} r\right)$ つまり $\exp(-r/na_B)$ に比例する。また、 r が 0 から増大するにつれて、 $n-l-1$ 個の節が存在する。つまり、 n が多いほど l が小さいほど振動が多くなるので、 r 方向の運動エネルギーが高くなる。そして、指数関数の項からわかるように n が大きいほど r 大に広がり、 r の多項式の項からわかるように l が大きいほど r 大に広がる。

実際の波動関数は、 $R_{n,l}(r)$ と $Y_l^m(\theta, \varphi)$ または $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ をかけたものである。 $R_{n,l}(r)$ は、 r が 0 から増大するにつれて、 $n-l-1$ 個の節が存在し、一方 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ または $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ については、 φ の増大と共に $|m|$ 回の振動が

現れ、 θ の増大と共に $l - |m|$ 回の振動が現れた。全体の波動関数の振動回数は、 $(n - l - 1) + |m| + (l - |m|) = n - 1$ と、 n だけで決まり、このことがエネルギー固有値 E_n が n だけで決まっていることと関係している。

なお、 $n = 1, l = 0$ の軌道を 1s 軌道、 $n = 2, l = 0$ の軌道を 2s 軌道、 $n = 2, l = 1$ の軌道を 2p 軌道、 $n = 3, l = 0$ の軌道を 3s 軌道、 $n = 3, l = 1$ の軌道を 3p 軌道、 $n = 3, l = 2$ の軌道を 3d 軌道、 $n = 4, l = 0$ の軌道を 4s 軌道、 $n = 4, l = 1$ の軌道を 4p 軌道、 $n = 4, l = 2$ の軌道を 4d 軌道、 $n = 4, l = 3$ の軌道を 4f 軌道、と呼ぶ。

一般に、最低のエネルギー状態を「基底状態」と呼び、それ以外の高いエネルギー状態を「励起状態」と呼ぶ。電子は基底状態にあることがほとんどであるはずだが、光や熱によってエネルギーを吸収して励起状態に移ることが出来る。励起状態からは、その逆に、光や熱によってエネルギーを放出して、基底状態に戻ることが出来る。水素原子において軌道エネルギーは不連続なので、放出されるエネルギーもとびとびになる。それが光によって放出されたとすると、観測される光の波長分布（スペクトル）もとびとびになるはずである。実際、これは輝線スペクトルとして実験的に観測されている。むしろ、その輝線スペクトルを説明することが、量子力学が形成される大きなきっかけとなった。

最後に、各軌道が r 方向にどのくらいの広がりを持っているのかを見てみよう。規格化条件は

$$1 = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{n,l}(r)Y_n^l(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (7.143)$$

であるので、角度方向の θ と φ だけ積分を実行し r 依存性だけ残した波動関数の動径密度分布 $P(r)$ を定義する。

$$P(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R_{n,l}(r)Y_n^l(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \quad (7.144)$$

$$= |R_{n,l}(r)|^2 r^2 \quad (7.145)$$

なお定義により

$$1 = \int_0^\infty P(r) dr \quad (7.146)$$

を満たす。1s 軌道における $P(r)$ の最大値を示す r を求めてみると

$$\frac{dP}{dr} = \frac{d}{dr} \left[4r^2 \left(\frac{1}{a_B} \right)^3 e^{-\frac{2r}{a_B}} \right] \quad (7.147)$$

$$= 4 \left(\frac{1}{a_B} \right)^3 \left(2r - r^2 \frac{2}{a_B} \right) e^{-\frac{2r}{a_B}} \quad (7.148)$$

なので、 $dP/dr = 0$ を満たすのは $r = a_B$ となる。同様に r 方向に節のない 2p 軌道については

$$\frac{dP}{dr} \sim \frac{d}{dr} \left(r^4 e^{-\frac{2r}{a_B}} \right) \quad (7.149)$$

$$= \left(4r^3 - r^4 \frac{1}{a_B} \right) e^{-\frac{r}{a_B}} \quad (7.150)$$

なので、 $dP/dr = 0$ を満たすのは $r = 4a_B$ 。3d 軌道については

$$\frac{dP}{dr} \sim \frac{d}{dr} \left(r^6 e^{-\frac{2r}{3a_B}} \right) \quad (7.151)$$

$$= \left(6r^5 - r^6 \frac{2}{3a_B} \right) e^{-\frac{2r}{3a_B}} \quad (7.152)$$

なので、 $dP/dr = 0$ を満たすのは $r = 9a_B$ となる。 a_B は水素原子の 1s 軌道の広がりの程度と一致していること、主量子数 n の軌道は $n^2 a_B$ 程度の広がりを持つことがわかる。

第8章 原子・分子・固体と準位・バンド

8.1 これまでのふりかえり

今回で、前半の量子力学の講義が終わる。ここまで量子力学を勉強してきたのは、この章で学ぶ物質の中での電子の運動の性質の基礎を理解するために他ならない。そこで、理解を確実なものにするためにも、まずはこれまで学んできたことをもう一度振り返ってみよう。

物質は、原子核と電子で出来ている。原子核は電子より1000倍以上重たいので、電子の運動が物質の性質を主に支配する。電子はとても軽いので、ニュートン方程式を基礎とする古典力学にはその運動を説明できない。電子の運動を説明できるのは、量子力学である。

電子は、粒であるが、波でもある。数が少ないと粒の性質が主に見えるが、数が多いと波の性質が見えてくる。電子は点ではなく、広がりを持った雲のような波と考えると色々なことがわかりやすくなる。電子の雲の広がり自由自在に伸び縮みし、一瞬にして一気に無限の大きさになるが、測定すると点になる。電子が温度を持つ場合、その広がりには300 Kで 4×10^{-9} m、3 Kで 4×10^8 mほどで、原子の大きさのおよそ20倍から200倍であるが、時と場合によってはより大きくなったり小さくなったりする。一般には、温度が低いほどその広がり大きく、高いエネルギーで運動しているほどその広がり小さい。

量子力学で電子の運動を記述するシュレディンガー方程式は波の方程式である。シュレディンガー方程式を解くことで、電子の運動が許されるエネルギーとそれに対応する「波動関数」が求まる。波動関数の表す波の波長が電子の運動量であり、波の振動数が電子の運動エネルギーであり、波の進行方向が電子の運動方向である。そして、波の振幅（正確には絶対値の二乗）は、電子の存在確率を表す。ただし、普通の波の振幅は実数だが、電子波の振幅は複素数である。

光も、波であるだけでなく、粒でもあり、光子と呼ばれる。光子も量子力学に従い、電子は光子とは同じような性質を示すことが多い。

電子はとても軽いので、ニュートン力学に現れるような重力は無視できるほど小さい。その代わり、電子は負の電荷を持つので、クーロン力はとても重要である。クーロン力の位置エネルギー、電気的な位置エネルギー、をポテンシャルと呼ぶ。

電子は粒と波の両方の性質を持つが、このために位置と運動量、時間とエネルギーは、同時に決めることができない。これを不確定性原理と呼ぶ。不確定性原理は、電子や光子のように質量が軽いと顕著であるが、質量が重いとはほとんど無視できるようになる。エーレンフェストの定理により、位置の期待値と運動量の期待値、および力の期待値はニュートンの運動方程式を満たすので、量子力学的粒子であっても重心の運動だけ見れば古典力学で十分である。質量が重い極限では位置と運動量が確定し、量子力学は古典力学と運動方程式が完全に一致する。電子のように質量が軽いと、不確定性原理が顕著なので、量子力学の運動方程式が必要となる。

量子力学で電子の波動関数は一般に複素数、定数倍しても同じ運動状態を表し、また複数の波動関数を重ね合わせることができる。波動関数は存在確率を表すので、規格化により比例定数を決定しておく都合が良い。量子力学での物理量は線形なエルミート演算子になり、物理量の期待値は波動関数に対応する演算子に作用させることで、求めることができる。時間に依存しないシュレディンガー方程式は、エルミート演算子であるハミルトニアンの固有方程式であり、その解の運動状態は固有状態と呼ばれ複数個存在し、それぞれの固有状態に対して一組の固有値（固有エネルギー）と固有波動関数が存在する。固有波動関数は正規直交性と完備性を持つので、任意の運動状態は固有波動関数の重ね合わせで記述することができる。不確定性原理は、数学的には位置演算子と運動量演算子、あるいは時間演算子とエネルギー演算子の交換子が0でないことと等価である。

ちなみに、光子は質量が0であるためシュレディンガー方程式には従わず、電磁波の方程式に従う。電場や磁場が波動関数に対応し、波動関数は実数である。電子も光に近い高速で運動する高エネルギーの状態では、シュレディンガー方程式でなくディラック方程式という、相対論効果を考慮した方程式に従う。

電子の運動は、閉じ込められた場合と、閉じ込められていない場合がある。原子や物質の中のように、原子核の正電荷によって引っ張られて運動している状況は、閉じ込められた場合に対応する。閉じ込められた電子の許される運動状態は、不連続なとびとびのエネルギーを持つ。これは波の性質による。運動が許されるエネルギーのことを「エネルギー準位」あるいは単に「準位」と呼び、そのエネルギーでの運動状態を「エネルギー状態」と呼ぶ。準位を特定するインデックスを「量子数」と呼ぶ。準位には、最低のものが必ず存在する。これは電子が静止している場合に対応する。しかし、波の性質（不確定性原理）のために、電子の位置と運動量（速さ）は同時に決まらないので、狭いところに閉じ込められると閉じ込め効果により静止している最低エネルギーの準位にあっても、エネルギーが0にならずに高くなる。準位の間隔は閉じ込めるポテンシャルの形状によって決まり、井戸型だとエネルギーの低い準位の間隔ほど狭いが、放物線型だと等間隔になり、 $1/r$ 力型だと低い準位ほど広がる。

電子の許される運動に応じて、電子の存在確率、つまり分布も決まり、閉じ込められた場合はあたかも弦の運動に現れる定在波のように、腹と節を持って分布する。これは、右に進む波と左に進む波が重なり合うためである。電子の分布が尖っているほど、節の数が多いほど、運動エネルギーが高く、エネルギーの高い状態に対応する。従って、電子は安定になろうと、出来るだけ分布を広げようとする。また、波の性質のために、光が灰色の板ガラスの中を通り抜けるように、電子はポテンシャル障壁に侵入することが出来、透過することも出来る。これは「トンネル効果」と呼ばれる。板ガラスの黒が濃いほど光が通り抜けられないように、ポテンシャル障壁が高いほど電子は侵入できない。また、板ガラスが厚いほど光が通り抜けられないように、ポテンシャル障壁が厚いほど電子は透過できない。

水素原子の中での電子の運動は、原子核の正電荷による静電引力に捕らわれた中心力下の閉じ込められた運動で、古典的には地球の周りの月の運動と同様である。電子の運動は、原子核の周りの回転運動と、動径方向に放り投げられて（地球上の地面から放り投げられて）行ったり来たりする運動の重ね合わせである。回転運動の状態は方位量子数 l と磁気量子数 m で決まり、動径方向の運動状態は主量子数 n で決まる。 n, l, m のいずれも整数で、 m の最小値と最大値は $-l$ と l であり、 l は0から $n-1$ まで、 n は1以上である。運動が許されるエネルギーは、 n だけで決まり、 $E_n = 13.6/n^2$ eV である。 $l=0$ をs、 $l=1$ をp、 $l=2$ をd、 $l=3$ をfと呼ぶ。電子が静止している最低エネルギー状態は1s状態であり、電子の分布は丸い。電子が回転運動せずに、原子核を中心に収縮運動する状態は、2sや3s、4s、5s、6s、7sなどの状態である。電子が回転運動だけしている状態は、2p、3d、4fの状態、電子の分布は尖ってくる。電子が回転運動も収縮運動もする状態は、3p、4p、5p、6p、7p、4d、5d、6d、5fなどの状態である。

最低のエネルギー状態を「基底状態」と呼び、それ以外の高いエネルギー状態を「励起状態」と呼ぶ。電子は基底状態にあることがほとんどであるはずだが、光や熱によってエネルギーを吸収して励起状態に移ることが出来る。励起状態からは、その逆に、光や熱によってエネルギーを放出して、基底状態に戻ることが出来る。

8.2 スピン

多数の電子が運動している原子の電子状態を考えるためには、電子がたくさん集まった時にどういう性質を示すのかを左右するスピンの性質を理解する必要がある。

スピンとは粒子の自転のような物で、量子力学的な回転運動の一種、半整数または整数の値を持つ。スピンが半整数の粒子をフェルミ粒子、スピンが整数の粒子をボーズ粒子と呼ぶ。物質を構成する素粒子、電子や陽子、中性子、クォークなどは全てフェルミ粒子であり、一方、力を伝える素粒子、光子（電磁場・光の素粒子）はボーズ粒子である。

電子のスピンは半整数 $1/2$ で角運動量 $\hbar/2$ に対応。磁気量子数 $m = +1/2$ のアップと磁気量子数 $m = -1/2$ のダウンがある。磁石の性質を示し、N極が上なのがアップ、下なのがダウン、と考えて良い。従って、電子の運動状態には、必ずスピンのアップの場合とダウンの場合の2通りが存在する。磁気モーメントは $\mathbf{m} = -g\mu_B \frac{1}{\hbar} \mathbf{s}$ である。ただし、 μ_0 は真空の透磁率、 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ はボーア磁子、 m_e は電子の質量、 g は電子スピンの g 因子で $g = 2.002319$ 、また $\mathbf{s}$ は電子のスピン角運動量ベクトルである。

光子のスピンは整数1で角運動量 $\hbar$ に対応。磁気量子数 $m = +1$ と $m = -1$ があるが、光子は質量が0で光の速さで運動しているため、磁気量子数 $m = 0$ の状態は存在しない。光子の運動は電磁波であり、 x 軸方向に進んでいる電磁波について、磁場の振動方向が y 軸方向の偏光が $m = +1$ 、 z 軸方向の偏光が $m = -1$ と考えて良い。

電子のスピンの存在は、シュテルン-ゲルラッハの実験によって確認できる。垂直な不均一磁場の中に銀原子を

多数打ち込み、磁場の向こうに置いたスクリーンで到達する銀原子を観測する。すると、磁場を通り過ぎた銀原子は、打ち込んだ高さよりも少し上がった位置もしくは少し下がった位置の二カ所だけに到達し、それ以外の場所に到達することはない。量子力学的な現象であるから測定した時に二箇所しか現れないということは、磁化を示す状態が二つ存在していることを意味する。電子のスピンが存在のために、上向きスピンの時に少し上がった位置、下向きスピンの時に少し下がった位置に到達したためである。古典的な磁石を打ち込んだ場合を考えると、磁石の向きに応じていろいろな高さに到達しそうなものであるが、電子の場合は量子力学的な磁石であるため、2種類の高さのみに到達するのである。

これは、光を偏光板を通す実験と同様である。2枚の偏光板を重ねて光を通すと、2枚の偏光板の重ね方を工夫することで最も暗くなる。この後二つの偏光板を重ねたまま片方の偏光板だけを90度回転させると、最も明るくなる。1枚目の偏光板を通過した際に光がある方向の直線偏光となり、2枚目の偏光板が通す直線偏光の向きによって、光が2枚目を通り抜けられなかったり、通り抜けられたりするためである。光の場合、偏光がスピンの対応している。

量子力学的状態なのだから、スピンの運動状態も波動関数で表さなければならない。スピンは上向きと下向きの2つなので、スピン座標 σ を定義し、 $\sigma = +1$ が上向き成分を、 $\sigma = -1$ が下向き成分を表すとする。そして、上向きの状態を α 、下向きの状態を β で表せば、任意のスピン $\mathbf{X}$ のスピンの波動関数は

$$\mathbf{X} = X_1\alpha + X_2\beta \quad (8.1)$$

と書くことができる。ただし、規格化条件から $|X_1|^2 + |X_2|^2 = 1$ であり、また

$$\alpha(+1) = 1, \alpha(-1) = 0 \quad (8.2)$$

$$\beta(+1) = 0, \beta(-1) = 1 \quad (8.3)$$

で、さらに行列表示で

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha(+1) \\ \alpha(-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.4)$$

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta(+1) \\ \beta(-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.5)$$

と書くことにしよう。この場合、

$$\alpha^\dagger = \begin{pmatrix} \alpha(+1) & \alpha(-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.6)$$

$$\beta^\dagger = \begin{pmatrix} \beta(+1) & \beta(-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8.7)$$

である。

8.3 多数同種粒子系の性質

これまでの章では、一つの粒子が運動している場合を考えてきた。しかし、原子や分子・固体など実際の物質では多数の電子が運動している。そこで、そのように多数の同種粒子が運動している場合を量子力学的にどのように取り扱ったらよいのか考えよう。

まず多数の量子力学的粒子が運動している場合の波動関数を定義する。簡単のために1次元を2個の粒子が運動しているとし、粒子の座標はそれぞれ x_1, x_2 と書こう。全体の波動関数を $\psi(x_1, x_2)$ と書き、

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \quad (8.8)$$

を1つ目の粒子を区間 $[x_1, x_1 + dx_1]$ に、2つ目の粒子を区間 $[x_2, x_2 + dx_2]$ に見つける確率と定義する。粒子の数が増えても同様に波動関数を定義することにする。

多数の量子力学的粒子が存在すると波の性質のためにお互い干渉し複雑に絡み合った状態が実現されると考えられる。そのような状態がどのようなものか明らかにするのは非常に難しい問題であるが、例えば多数同種粒子が運動する場合には波動関数に一定のルールが存在する。

簡単のために2個の粒子が運動しているとする。粒子の座標をそれぞれ $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ とし、またスピン座標を σ_1, σ_2 とする。今二つの粒子は同じ種類だから区別が付かないので、 $\mathbf{r}_1, \sigma_1$ と $\mathbf{r}_2, \sigma_2$ を入れ替えても同じ運動状態になっていなければならない。存在確率を示す波動関数の二乗が同じでなければならないのだから、

$$|\Psi(\mathbf{r}_2, \sigma_2; \mathbf{r}_1, \sigma_1)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2)|^2 \quad (8.9)$$

これを満たすには、

$$\Psi(\mathbf{r}_2, \sigma_2; \mathbf{r}_1, \sigma_1) = +\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) \quad (8.10)$$

もしくは

$$\Psi(\mathbf{r}_2, \sigma_2; \mathbf{r}_1, \sigma_1) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) \quad (8.11)$$

でなければならない。スピンに関する詳細な理論から、フェルミ粒子は必ず $-$ の符号の式（反対称）に従い、ボーズ粒子は必ず $+$ の符号の式（対称）に従うことがわかっている。

今一つの粒子の二つの正規直交化された運動状態 $\psi_1(\mathbf{r}, \sigma)$ と $\psi_2(\mathbf{r}, \sigma)$ を考えると、フェルミ粒子の波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1)\psi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) - \psi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1)\psi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2)] \quad (8.12)$$

と書くことが出来、またボーズ粒子の波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1)\psi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) + \psi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1)\psi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2)] \quad (8.13)$$

と書くことが出来る。ここで $\psi_2(\mathbf{r}, \sigma) = \psi_1(\mathbf{r}, \sigma)$ としてみよう。するとフェルミ粒子では

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1)\psi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) - \psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1)\psi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2)] = 0 \quad (8.14)$$

となって無意味になってしまうが、ボーズ粒子では

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \alpha_1; \mathbf{r}_2, \alpha_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1)\psi_1(\mathbf{r}_2, \alpha_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1)\psi_1(\mathbf{r}_2, \alpha_2)] \quad (8.15)$$

$$= \sqrt{2}\psi_1(\mathbf{r}_1, \alpha_1)\psi_1(\mathbf{r}_2, \alpha_2) \quad (8.16)$$

となって、規格化因子を作り直せば特段問題はない。

このことから、フェルミ粒子については、二つの粒子が同じ運動状態となることはできないことがわかる。つまり、各粒子は必ず違う運動状態を取る。このことを「パウリの排他律」という。一方、ボーズ粒子については、二つの粒子が同じ運動状態になって構わない。もっと言えばいくつでも同じ運動状態になって構わない。一般に粒子は基底状態（もっとも安定でエネルギーが低い運動状態）を取ろうとするが、フェルミ粒子の場合、一番安定な状態は一つしか取ることが出来ず、他の粒子は少しずつ不安定な状態（励起状態）をエネルギーの低い方から順番に取っていくことになる。従って、フェルミ粒子の場合、一カ所に固まらず、必ず「広がり」を持つ。このことが、「フェルミ粒子が物質を構成する粒子であることの起源」である。一方、ボーズ粒子の場合、一番安定な状態に全ての粒子が入ることも可能であるし、「任意の状態にいくつもの粒子が入る」ことも出来る。このことが、「ボーズ粒子が力の強弱を表すことが出来て、力を伝える粒子であることの起源」である。

8.4 原子の電子状態—原子軌道とフント則

この節では、水素原子以外の一般の原子における電子の運動状態（電子状態）を考えてみよう。一般の原子では多数の電子が同じ原子核の周りを運動している。このため、パウリの排他律が成り立つこととなり、電子はエネルギーの低い運動状態から順番に占有していき、フェルミ縮退と呼ばれる状態を作っている。水素原子の時を思い起こせば、全ての電子は重心が原子核上に止まったまま雲のように広がった部分が波打っていて、その波打ちが相互に干渉して複雑な波を形成しているだろう。

これらの原子では、原子番号 Z に応じて原子核が $+Ze$ の電荷を持っており、その周りを Z 個の電子が運動している。シュレディンガー方程式を書いてみると、

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad (8.17)$$

となる。一見とても複雑であるが、最初の項が運動エネルギー、二番目の項が原子核に電子が引き寄せられる静電引力の位置エネルギー、最後の項が電子同士の静電斥力の位置エネルギーである。

このシュレディンガー方程式を解くのは簡単ではないので、近似を行う。 $\psi_i(\mathbf{r})$ を正規直交性が満たされた波動関数として、全波動関数を

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots \quad (8.18)$$

と表す。この式は前の節で述べた反対称の規則を守っていない事に注意。しかし、パウリの排他律を取り入れて、同じ $\psi_i(\mathbf{r})$ はスピンのアップとダウンを考慮して二回までしか現れないものとする。

(8.17) 式の左から $\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\dots\psi_{k-1}^*(\mathbf{r}_{k-1})\psi_{k+1}^*(\mathbf{r}_{k+1})\dots$ をかけて $\int d\mathbf{r}_1^3\dots d\mathbf{r}_{k-1}^3 d\mathbf{r}_{k+1}^3\dots$ と積分してしまおう。すると

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + V_H^k(\mathbf{r})\right)\psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k\psi_k(\mathbf{r}) \quad (8.19)$$

となる。ただし、

$$V_H^k(\mathbf{r}) = \sum_{i \neq k} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} |\psi_i(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r}' \quad (8.20)$$

である。このように (8.19) 式は、水素原子と同じような式に $V_H^k(\mathbf{r})$ というポテンシャルによる修正が加えられたものとなっている。このため、 $\psi_i(\mathbf{r})$ を便宜的に水素原子と同じように、1s 軌道、2s 軌道、2p 軌道、 $\dots$ と呼ぶ。これらの軌道のことをまた、エネルギー準位、とも呼ぶ。 E が最も小さくなるためには、前の節で述べたように、 Z 個の電子が、最も安定でエネルギーの低い運動状態から順番に一つずつ占めていることになる。このような状態をフェルミ縮退と呼び、フェルミ縮退している場合、最もエネルギーの高い運動状態付近以外の運動状態はほとんど温度の影響を受けずエネルギーが確定、可能な限りの広がりを持つ。最もエネルギーの高い運動状態付近の運動状態は温度の影響を受け、その運動状態に応じた広がりを持つこととなる。

このような近似をハートレー近似、あるいは平均場近似と呼ぶ。ただし、(8.19) 式をまともに計算することは依然として難しい。それは、 $V_H^k(\mathbf{r})$ が k に依存しているからである。このため、厳密に解くためには、数値的につつまの合うように計算を繰り返す必要がある。ここでは、ざっくりとした考察によってその結果を考えてみよう。

例として $Z=3$ の Li 原子を考えてみよう。最も安定な 1s 軌道にはアップとダウンのスピンのもつ二つの運動状態があり、まずこれらをそれぞれ一つずつ、都合二つの電子が占める。電子はもう一つ残っている。1s 軌道の次の低いエネルギーの運動状態は、水素原子の場合は 2s と 2p である。1s 軌道は広がりが最も小さく水素原子の場合は $r = a_B$ 程度だが、2s や 2p 軌道の場合は $r = 4a_B$ 程度である。このため、2s や 2p 軌道にとっては、二つの電子で覆われた $+3e$ の原子核は $+e$ の電荷を持っているように見える。しかし、2s 軌道と 2p 軌道には微妙な違いがある。2s 軌道の方が原子核の近くでも運動していることが $R_{2,0}(r)$ と $R_{2,1}(r)$ を比較することでわかる。原子核の近くで運動すると $+3Ze$ の電荷が見えるので、電子はより原子核に引きつけられてエネルギーが低くなる。この効果で、Li の三つ目の電子は、2p 軌道でなく 2s 軌道を占めることとなる。

このような効果で、一般の原子での軌道は、エネルギーの低い方から、1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (4s, 3d), 4p, (5s, 4d), 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p、となり、主量子数が同じ運動状態もエネルギーが分裂する。

それでも、p 軌道や d 軌道、f 軌道は依然として縮退しているが、このような場合、スピンの揃うように電子は詰まっていく。つまり、d 軌道の $m = -2$ のアップスピンの状態に入った後は、 $m = -1$ のアップスピンの状態、その次は $m = 0$ のアップスピンの状態、とアップスピンの状態に電子は詰まっていき、 $m = +2$ のアップスピンの状態まで詰まってからやっと、 $m = -1$ のダウンスピンの状態に電子が詰まる。このように電子のスピンの揃うのは、同じ m の状態にアップとダウンの二つの電子が詰まって、近くを二つの電子が運動するよりも、違う m の状態に電子が詰まることで二つの電子が違う運動をした方が、二つの電子の間に働くクーロン反発力によるエネルギーの損失を防ぐことが出来るからであり、「フント則」と呼ばれる。この効果は、d 軌道を部分的に電子が占有する遷移金属や f 軌道を部分的に電子が占有する希土類金属が磁性を示す（「磁石になる」）ことと関係している。

このフント則の効果を取り入れるには、波動関数を (8.18) 式の形ではなく、ちゃんと反対称の形にする必要がある。このような近似を、ハートレー-フォック近似と呼ぶ。

ちなみに、シュテルン-ゲルラッハの実験で、銀原子の到達位置が 2 種類であることが電子のスピンの存在の証拠であったのは、パウリの排他律を考えることで理解できる。銀原子は原子番号 47、第 11 族に属し、 $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^6 (4d)^{10} (5s)^1$ と電子で占有されている。磁気量子数 m の軌道は外部磁場の下で回転運動が円電流と見なせるので、 $meh/2m_e$ の磁気モーメントを持つ磁石として働くが、磁石の向きが反対の $m < 0$ の軌道と $m > 0$ の軌道は 4d 軌道までは同じ数が占有されているので、全体として磁石の性質は示さない。

また、5s 軌道の電子は $m = 0$ の軌道に入っているため、磁石の性質は示さない。一方、電子のスピンは、上向きと下向きが差し引き一つであるため、磁石の性質を示す。こうして、シュテルン-ゲルラッハの実験では、一つの電子のスピンだけが観測されたように見えた訳である。

8.5 分子の電子状態

次に複数の原子から出来た分子での電子状態を考えてみよう。一番簡単な水素分子 H_2 を例に考えてみることにする。この場合、水素原子核である陽子が二つ、電子が二つ、計四つの粒子が存在する。陽子は $+1e$ の電荷を持ち、電子は $-1e$ の電荷を持つ。クーロン力の元でこれらは最も安定な形に配置するはずである。まず、わかりやすく、古典的な場合を考えてみよう。これらの四つの粒子が安定となる形は、正方形の頂点に四つの粒子が配置し、片方の対角線上に陽子が並び、もう片方の対角線上に電子が並んだものである。クーロンエネルギーを計算してやると、正方形の一边を d とすると、 $-4e^2/d + 2e^2/\sqrt{2}d < 0$ と負の値を持って安定であることがわかる。

ここで、電子の運動が量子力学的であることを考慮すると、どちらの電子も位置は定まらずぼんやりと対角線上を動き回るのであろう。そしてそれはあたかも二つの陽子の midpoint 付近に二つの電子の雲が分布しているような形になる。midpoint に $-2e$ の電荷があれば、全体のクーロンエネルギーは $-8e^2/\sqrt{2}d + e^2/\sqrt{2}d < 0$ とより小さくなる。ただし、実際には電子同士のクーロン斥力があり、また電子も運動エネルギーを持つので、これよりも全エネルギーは不安定になるはずである。

いずれにせよ、二つの電子が midpoint 付近に分布することで二つの陽子、つまり二つの原子は安定につながった、つまり結合したことになる。これが化学結合の起源であり、この場合の結合はちょうど共有結合に対応している。このときの電子の運動状態を「結合軌道」と呼ぶ。

なお、先ほど求めたクーロンエネルギーは、二つの陽子が近いほど特になるので、水素分子は一点につぶれてしまうように見えるがそうではない。実際には電子が小さな所に閉じ込められるとエネルギーを損するので電子は必ず広がっており、またその場合陽子が近づくとお互いの正電荷が見えてきてしまうのでクーロン斥力が働く。このため、水素分子は決まった原子間距離を持っているのである。

以上のことを、古典的な回転運動とのアナロジーで考えてみると、水素原子では陽子の周りを電子が回転運動をしていた。水素分子では陽子が二つなので、その周りを電子が回転運動することになる。回転の仕方は二通り考えられる。一つは、二つの陽子の外側をぐるっと一回り回転するもの。もう一つは、8 の字を描くように二つの陽子の間で軌道が交差するものである。さきほどの結合軌道はぐるっと一回りする前者の運動に対応し、ばらばらの水素原子の周りのときの回転運動よりもエネルギー的には安定である。一方後者の 8 の字運動は、量子力学的には陽子より外側に電子の濃い分布が現れるもので、「反結合軌道」と呼ばれ、ばらばらの水素原子の周りのときの回転運動よりもエネルギー的には不安定である。より正確に言えば、電子の波が二つの原子を覆い節を持たない場合が結合軌道で、二つの原子を覆うが中心部に節を持つ場合が反結合軌道である。このように原子が近づくと、原子の軌道は、より安定な結合軌道とより不安定な反結合軌道の二種類の軌道に分裂するのである。

複数個の一般の原子で構成されている分子ではどうなっているのだろうか。簡単のため同じ原子で構成された分子を考えよう。一般の原子では、複数個の電子が存在するが、その大半は原子核の周辺を回っているため、隣の原子の存在にはほとんど影響されない。しかし、エネルギーの浅い一部の電子は、原子核の遠くを回っているために隣の原子の存在にその運動は影響される。このような電子のことを「価電子」と呼ぶ。価電子はさきほどと同じように結合軌道を形成し二つの原子の midpoint 付近に分布して化学結合に関与するが、もとの原子軌道の形に依存してその強弱や性質が変わる。それが s 軌道であったり、隣の原子の向きを向いた p 軌道であるときには、midpoint 付近に濃い分布を作るので、「 σ 結合」と呼ばれる強い結合を作る。一方、隣の原子の向きに垂直な向きの p 軌道であると、midpoint 付近の分布が弱くなり「 π 結合」と呼ばれる弱い結合を作る。これらの結合軌道や反結合軌道とはとびとびのエネルギーを持ち、エネルギーの低い方からパウリの排他律に従って電子が詰まっていくが、価電子の数が多いと結合軌道だけにとどまらず反結合軌道にも電子が詰まり、あまり反結合軌道に詰まっている電子が多いと結合せずばらばらになった方が良くなってしまふ。化学結合にはこの他にも、結合する元素の種類や組み合わせによって、「イオン結合」や「金属結合」、「分子結合」、「配位結合」といった種類があり、それぞれに応じて結合に関与する電子の分布は異なる。分子の中の電子も閉じ込められた運動をしているので、この時のエネルギー準位は飛び飛びである。

8.6 分子の電子状態のより厳密な検討

水素分子 H_2 の電子状態についてより厳密に考えてみよう。水素原子核が二つ、電子が二つの計四つの粒子が運動しているので、ハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_2^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \quad (8.21)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (8.22)$$

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \quad (8.23)$$

となる。ここで、 $\mathbf{R}_i$ は水素原子核である陽子の位置座標で、 $\mathbf{r}_i$ は電子の位置座標である。このように陽子もシュレディンガー方程式に従う粒子である。一行目が陽子の運動エネルギーと陽子間の静電斥力位置エネルギー、二行目が電子の運動エネルギーと電子間の静電斥力位置エネルギー、三行目が陽子と電子の間の静電引力位置エネルギーである。しかし、陽子は電子に比べて 1000 倍程度も重いので、陽子の位置を止めて電子の運動状態を計算し、陽子に加わる力を求めて陽子の運動状態を求める、という手順を取るのが一般的である。これは、ボルン-オッペンハイマー近似もしくは断熱近似と呼ばれるものである。

この近似に従って、陽子、つまり原子核の位置 $\mathbf{R}_i$ を固定して、電子の運動状態だけを考えることにする。この場合、考えるべきハミルトニアンは

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_2^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (8.24)$$

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \quad (8.25)$$

である。

次に、波動関数を $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$ と置くハートレー近似を行う。ただし、 $\psi_k(\mathbf{r})$ は正規直交性を満たしている波動関数である。すると、前節の議論と同様に、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} + V_H^k(\mathbf{r}) \right) \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (8.26)$$

となる。

この方程式を解くために、さらに近似を進めて、 $V_H^k(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r})$ と、 k 依存性がないとする。つまり、 $\psi_1(\mathbf{r}_1)$ も $\psi_2(\mathbf{r}_2)$ も同じシュレディンガー方程式に従うことになる。

さらに、 $\psi_k(\mathbf{r}) = c_1 \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + c_2 \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)$ と置く。ここで、 $\phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ は水素原子の 1s 状態の波動関数で、エネルギー固有値 ϵ_{1s} を持ち、 $\phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$ は原子核 1 の周りを電子が運動する波動関数に対応する。これは電子が最もエネルギー的に安定な運動を行っていると考えられるためである。このように原子の波動関数の線形和で波動関数を近似することを、原子軌道法もしくは LCAO 法と呼ぶ。

すると

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} + V_H(\mathbf{r}) \right) [c_1 \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + c_2 \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)] = \epsilon [c_1 \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + c_2 \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)] \quad (8.27)$$

であるが、左から $\phi_{1s}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$ をかけて $d^3\mathbf{r}$ で積分すると、

$$(\epsilon_{1s} + v) c_1 + t c_2 = \epsilon [c_1 + s c_2] \quad (8.28)$$

ただし、規格化条件を用い、

$$v = \int d^3\mathbf{r} \phi_{1s}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} + V_H(\mathbf{r}) \right) \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \quad (8.29)$$

$$t = \int d^3\mathbf{r} \phi_{1s}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} + V_H(\mathbf{r}) \right) \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \quad (8.30)$$

$$s = \int d^3\mathbf{r} \phi_{1s}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \quad (8.31)$$

である。同様に、左から $\phi_{1s}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)$ をかけて $d^3\mathbf{r}$ で積分すると、

$$t^* c_1 + (\varepsilon_{1s} + v) c_2 = \varepsilon [s^* c_1 + c_2] \quad (8.32)$$

が得られる。(8.28) 式と (8.32) 式をまとめて書くと

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} + v & t \\ t^* & \varepsilon_{1s} + v \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1 & s \\ s^* & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (8.33)$$

右辺を左辺に移項して、整理する。

$$\left[\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} + v & t \\ t^* & \varepsilon_{1s} + v \end{pmatrix} - \varepsilon \begin{pmatrix} 1 & s \\ s^* & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.34)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} + v - \varepsilon & t - \varepsilon s \\ t^* - \varepsilon s^* & \varepsilon_{1s} + v - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8.35)$$

$c_1 \neq 0$ かつ $c_2 \neq 0$ でこの式が成立するには、行列式が 0 とならなければならない。

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{1s} + v - \varepsilon & t - \varepsilon s \\ t^* - \varepsilon s^* & \varepsilon_{1s} + v - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (8.36)$$

$$(\varepsilon_{1s} + v - \varepsilon)(\varepsilon_{1s} + v - \varepsilon) - (t - \varepsilon s)(t^* - \varepsilon s^*) = 0 \quad (8.37)$$

この方程式は ε の二次方程式なので厳密に解くことが出来るが、ここで見やすくするために $v = 0, s = 0$ と近似する。すると、

$$\varepsilon = \varepsilon_{1s} \pm |t| \quad (8.38)$$

と二つの固有エネルギーが得られる。水素分子には電子が二つ存在するので、エネルギーが低い方の負の符号の状態のアップスピンとダウンスピンの状態に二つの電子をそれぞれ一つずつ詰めると、全電子エネルギー E は

$$E = 2\varepsilon_{1s} - 2|t| \quad (8.39)$$

となり、二つのばらばらの水素原子だったときの $E = \varepsilon_{1s} \times 2$ に比べて、水素分子を作った方が $2|t|$ だけエネルギー的に安定となる。

固有ベクトルを求めてみると、(8.35) 式から

$$\mp |t| c_1 + t c_2 = 0 \quad (8.40)$$

つまり、 $c_1 : c_2 = t/|t| : \pm 1$ であることがわかる。定義に従うと t は実数でかつ $t < 0$ であることがわかるので、 $c_1 : c_2 = -1 : \pm 1$ である。すなわち、エネルギーの低い負の符号の状態においては $c_1 = c_2$ であり、電子は二つの水素原子にまたがって節を持たずに広がっていることがわかる。電子が一つの原子の周りに狭く閉じ込められずに、二つの原子の周りを広く運動する事で、運動エネルギーを得した状態に対応しており、この運動状態を「結合軌道」と呼ぶ。波動関数の分布を書くと二つの原子核の中央に大きく分布していることがわかる。一方、エネルギーの高い正の符号の状態においては $c_1 = -c_2$ であり、電子は二つの水素原子にまたがって運動しているものの、途中で節を持っているために運動エネルギーが損して、実質的には一つの原子に閉じ込められた運動状態であり、波動関数の分布を書くと二つの原子核の外側に大きく分布していることがわかる。この運動状態を「反結合軌道」と呼ぶ。

二つの電子が結合軌道の状態を取る（結合軌道を占有するという）ということは、電子が二つとも二つの水素原子に広がって運動していることになる。水素分子を作ることによる $2|t|$ のエネルギーの利得は、この広がって運動することによる運動エネルギーの利得に他ならない。

またこうして二つの電子が結合軌道の状態を取ると、二つの原子核の中央に二つの電子があたかも存在するような分布になる。このため、二つの $+1e$ の電荷を持った原子核が中心の $-2e$ の電荷に引き寄せられることになり、

このため水素原子は壊れないのである。これが化学結合の起源であり、このため、 $-$ の符号の固有エネルギーを持つ原子軌道は結合軌道と呼ばれる。ただし、二つの原子核が近すぎると、原子核同士のクーロン斥力が強く働いて、エネルギー的に不安定になる。このため、水素分子は適当な原子間距離を保っている。ちなみに、二つの電子が反結合軌道の状態を取ると、あたかも二つの原子核の外側に電子が1つずつばらばらに存在するような分布になるので、二つの原子核をクーロン力で引きつける事ができず、分子は壊れてしまう。このため、 $+$ の符号の固有エネルギーを持つ原子軌道は反結合軌道と呼ばれる。

最後に、複数個の一般の原子で構成されている分子ではどうなっているのだろうか、考えたい。簡単のため同じ原子で構成された分子を考えよう。一つの原子では、 $1s, 2s, 2p$ といったとびとびのエネルギーを持った原子軌道を、複数の電子がエネルギーの低い方から、パウリの排他律とフント則に従って占有している。このような原子が分子を形成すると、それぞれの原子軌道で水素原子の $1s$ 軌道について起こったように、電子の運動できる範囲が広がって、結合軌道・反結合軌道が形成される。電子の運動できる範囲がいろいろあるので、例えば、二つの原子の $1s$ 軌道は二つに、三つの原子の $1s$ 軌道は三つに、と言うように、 n 個の原子の原子軌道は n 個に分裂する。節の数が 0 個から $n-1$ 個までの n 個の運動状態が出来るためであり、言い換えると n 個全部の原子に広がっている物から一つの原子に閉じ込められている物まで出来るためである。そうしてできた新しい軌道（分子軌道）を、複数の電子がエネルギーの低い方から、パウリの排他律に従って占有することになる（フント則は小さな分子では成立するが大きくなると電子が広がりすぎてしまうため成立しない）。占有された分子軌道で最もエネルギーの高いものを HOMO と呼び、占有されていない分子軌道で最もエネルギーの低い物を LUMO と呼ぶ。HOMO と LUMO のエネルギー差を HOMO-LUMO ギャップと呼び、このギャップが大きいほど分子は安定である。例えば、水素原子の場合、HOMO が結合軌道、LUMO が反結合軌道で、HOMO-LUMO ギャップは $2|t|$ である。

8.7 固体の電子状態 – バンド、エネルギーギャップ

原子が規則正しく並んでいる固体のことを結晶と呼ぶ。ほとんどの電子部品に用いられているシリコンは、同じシリコン原子が多数個集まって出来た固体で、結晶である。

分子の延長上で結晶の中の電子の運動状態を考えると、価電子が様々な化学結合軌道、反結合軌道を作っているはずである。従って、分子の時と同じように、電子の運動状態のエネルギーはとびとびであろう。しかし、結晶は無限に大きいので、電子の運動は閉じ込められて「いない」。このため、電子の運動状態のエネルギーは連続になっているはずである。この両者の要請から、結晶の中の準位は、連続な部分が飛び飛びに続いている、帯状の構造を持っている。つまり、電子の運動が許されているエネルギーの領域と電子の運動が許されないエネルギーの領域が存在する。このように、帯状になっているエネルギーが連続な電子の運動状態を「バンド」と呼び、固体ではいくつものバンドが存在する。バンドとバンドの間にエネルギーの隙間があるとき、この隙間のことをエネルギーギャップと呼ぶ。

結晶は何もないところに障害物としての周期的な原子が現れたと考えることも可能なので、バンドとエネルギーギャップができるのは電子の波としての干渉現象であるという見方も出来る。電子は結晶中でもフェルミ縮退しているから、ほとんど全ての電子が結晶全体に広がっている。結晶では原子核が等間隔に規則正しく並んでいるため、ここに波を起こすと大きな干渉が起きる。このため電子の運動状態が制限を受けて、運動できるエネルギーと運動できないエネルギーが現れるのである。特に、波長が結晶の周期の長さと同じ（正確には同じか、整数分の 1 ）であると、腹の部分が結晶のポテンシャルエネルギーの低い部分にちょうど重なると電子の運動のエネルギーが低くなり、逆に腹の部分が結晶のポテンシャルエネルギーの高い部分にちょうど重なると電子の運動のエネルギーは高くなる。このため、同じ波長の波であってもエネルギーギャップが開いてしまう。結晶をどのように見るかの違いだけであるから、このような見方も化学結合に基づく見方と全く同じ結論を導き出す。

結晶の中での電子の運動を、周期的な原子の障害物による干渉現象として少し深く考えてみよう。簡単のために一次元の周期的な原子の障害物の中の、電子の一次元の運動を考えてみる。原子の周期を a とすると、電子の運動方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (8.41)$$

ただし、

$$V(x+a) = V(x) \quad (8.42)$$

である。ポテンシャルが周期 a を持つので、電子の存在確率も周期 a を持つはずである。

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x+a)|^2 \quad (8.43)$$

従って、

$$\psi(x+a) = e^{i\delta} \psi(x) \quad (8.44)$$

でなければならない。ただし δ は実数で、 $-\pi < \delta \leq \pi$ である。

次に逆格子 G_n を導入する。

$$G_n \equiv \frac{2\pi}{a} n \quad (8.45)$$

ここで n は整数である。すると、ポテンシャルはフーリエ級数展開できて、波の重ね合わせで書ける。

$$V(x) = \sum_n V_{G_n} e^{iG_n x} \quad (8.46)$$

確かに

$$V(x+a) = \sum_n V_{G_n} e^{iG_n(x+a)} = \sum_n V_{G_n} e^{iG_n x} = V(x) \quad (8.47)$$

また

$$V^*(x) = \sum_n V_{G_n}^* e^{-iG_n x} = V(x) = \sum_n V_{-G_n} e^{-iG_n x} \quad (8.48)$$

より

$$V_{G_n}^* = V_{-G_n} \quad (8.49)$$

波動関数も同様にフーリエ級数展開できて、波の重ね合わせで書ける（ブロッホの定理）。

$$\psi(x) = \sum_n c_{G_n}(k) e^{i(k+G_n)x} \quad (8.50)$$

ただし k は実数で、 $-\pi/a < k \leq \pi/a$ である（この範囲を第一ブリュアン領域と呼ぶ）。確かに

$$\psi(x+a) = \sum_n c_{G_n}(k) e^{i(k+G_n)(x+a)} = \sum_n c_{G_n} e^{i(k+G_n)x} e^{ika} = e^{ika} \psi(x) = e^{i\delta} \psi(x) \quad (8.51)$$

すると、電子の運動方程式は重ね合わせる波の係数（フーリエ係数）の連立方程式に書き直すことができる。

$$\sum_n E_{G_n}(k) c_{G_n}(k) e^{i(k+G_n)x} + \sum_{n', n''} V_{G_n - G_{n'}} c_{G_{n'}} e^{i(k+G_{n'}+G_{n''})x} = E \sum_n c_{G_n}(k) e^{i(k+G_n)x} \quad (8.52)$$

ただし

$$E_G(k) \equiv \frac{\hbar^2}{2m} (k+G)^2 \quad (8.53)$$

$G_n \equiv G_{n'} + G_{n''}$ を導入して

$$\sum_n E_{G_n}(k) c_{G_n}(k) e^{i(k+G_n)x} + \sum_{n, n'} V_{G_n - G_{n'}} c_{G_{n'}} e^{i(k+G_{n'})x} = E \sum_n c_{G_n}(k) e^{i(k+G_n)x} \quad (8.54)$$

同じ波数の波の係数を比較して

$$E_{G_n}(k) c_{G_n}(k) + V_{G_n - G_{n'}} c_{G_{n'}} = E c_{G_n}(k) \quad (8.55)$$

これは、結晶の中で電子の波が干渉していることを数式として表したものである。

今、 $V_0 = 0$ とし、二つの波だけが干渉している、つまり二つの波だけフーリエ係数が大きいとして連立方程式を書き直してみると、

$$E_G(k) c_G(k) + V_{G-G'} c_{G'} = E c_G(k) \quad (8.56)$$

$$E_{G'}(k) c_{G'}(k) + V_{G'-G} c_G = E c_{G'}(k) \quad (8.57)$$

行列の形に書き直すと

$$\begin{pmatrix} E_G(k) & V_{G-G'} \\ V_{G'-G} & E_{G'}(k) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_G(k) \\ c_{G'}(k) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_G(k) \\ c_{G'}(k) \end{pmatrix} \quad (8.58)$$

$V_G^* = V_{-G}$ を用いて整理すると

$$\begin{pmatrix} E_G(k) - E & V_{G-G'} \\ V_{G-G'}^* & E_{G'}(k) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_G(k) \\ c_{G'}(k) \end{pmatrix} = 0 \quad (8.59)$$

左辺の行列の逆行列があつては意味のある解がないので、左辺の行列の行列式が 0 でなければならないから

$$[E_G(k) - E][E_{G'}(k) - E] - |V_{G-G'}|^2 = 0 \quad (8.60)$$

展開して

$$E^2 - [E_G(k) + E_{G'}(k)]E + E_G(k)E_{G'}(k) - |V_{G-G'}|^2 = 0 \quad (8.61)$$

二次方程式の解の公式が使えて

$$E = \frac{1}{2} [E_G(k) + E_{G'}(k)] \pm \sqrt{\frac{1}{4} [E_G(k) - E_{G'}(k)]^2 + |V_{G-G'}|^2} \quad (8.62)$$

もし、 $|k - G|$ と $|k - G'|$ が大きく離れていると、 $|E_G(k) - E_{G'}(k)| \ll |V_{G-G'}|$ であるので

$$E \sim E_G(k), E_{G'}(k) \quad (8.63)$$

と、ポテンシャルがあたかもなかったかのように変化はない。しかし、 $|k - G|$ と $|k - G'|$ が同じ程度になると、 $E_G(k) \sim E_{G'}(k)$ であるので

$$E \sim \frac{1}{2} [E_G(k) + E_{G'}(k)] \pm \frac{1}{2} |V_{G-G'}| \quad (8.64)$$

と、結晶の中で周期的に並んだ原子に散乱されて干渉を起こし、エネルギーは二つに分裂。このため、 $E_G(k) = E_{G'}(k)$ となるようなエネルギーをもって運動できる電子は存在しない。

このように、結晶の中で周期的に並んだ原子に散乱されるため、電子は干渉を起こし、運動できるエネルギーはバンドと呼ばれる帯状になるのである。

8.8 固体の電子状態 – 絶縁体・導体・半導体

バンドは修正を受けているとはいえ原子軌道の集まりなのであるから、パウリの排他律に従ってエネルギーの低い方から電子で占有される。電子が占有した最もエネルギーの高い軌道のエネルギーを、フェルミエネルギーと呼ぶ。

パチンコ玉を箱に敷き詰めることを考えてみよう。パチンコ玉がちょうど 100 個で一層目がいっぱいになるとすると、次の 101 個目は二層目に置くことになるだろう。一層目、二層目といった各層がそれぞれバンドに対応すると考えれば、バンドに電子を詰めるのもこのように下から順番に詰めていくことになる。この時、箱は波数空間の箱で、第一ブリュアン領域である。波数とは波長の逆数であり、一層分詰める時には無限大の波長の波から結晶の格子間隔の波長の波まで順番に詰めていくこととなる感じである。波数ベクトルの向きは波の進行方向であり、電子の運動方向でもあるから、様々な向きの波も考えないといけない。

一つのバンドに入ることができる電子の数を考えるために、許される k の数（状態の数）を数えてみよう。そのために、結晶の単位胞の数を N として、周期境界条件を与える。

$$\phi(x + Na) = \phi(x) \quad (8.65)$$

フーリエ級数展開をした波動関数を使うと

$$\phi(x + Na) = \sum_n c_{G_n}(k) e^{i(k+G_n)(x+Na)} \quad (8.66)$$

$$= \sum_n c_{G_n}(k) e^{i(k+G_n)x} e^{ikNa} \quad (8.67)$$

$$= e^{ikNa} \phi(x) = \phi(x) \quad (8.68)$$

従って、一意な k は

$$k = \frac{2\pi}{Na}l \quad (8.69)$$

ただし、 $l = 0, 1, 2, \dots, N-2, N-1$ 。つまり、許される k の数（状態の数）は単位胞の数 N と同じ。スピンの自由度は 2 なので、パウリの排他律を考慮すると、バンド 1 つにつき、電子は単位胞当たり 2 つ入ることが出来ることがわかる。

電子が詰まっている最大のエネルギーに相当するフェルミエネルギーの位置は重要な意味を持つ。バンドは部分的に電子で占有されていると電気を流すが、全部が空か、全部が占有されていると電気を流さないのである。

結晶の中での電子の運動と電気伝導を考えてみよう。波数 k の電子が動く速さは次の式で与えられる。

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} E(k) \quad (8.70)$$

自由電子の場合に確かめてみると、

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (8.71)$$

なので

$$\frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} E(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} 2k = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v(k) \quad (8.72)$$

するとバンドを占有する全部の電子の流れは

$$J = -2e \sum_{k \in \text{occupied}} v(k) = -\frac{2e}{\hbar} \sum_{k \in \text{occupied}} \frac{d}{dk} E(k) \quad (8.73)$$

ここで、エネルギーの k 依存性は対称で $E(-k) = E(k)$ なので、微分は反対称で $dE(-k)/dk = -dE(k)/dk$ 。従って、バンドが全部占有されている場合は $J = 0$ となり、電流は流れない。しかし、バンドが部分的に占有されていると、外部電場によって $k < 0$ と $k > 0$ の占有のされ方が異なって $J \neq 0$ となることができ、電流が流れる。

このため、フェルミエネルギーがバンドの途中にある物質は導体となり、一方、フェルミエネルギーがバンドの上端にある場合は絶縁体となる。このためフェルミエネルギーの位置とその近くのエネルギーギャップは重要な意味を持つ。フェルミエネルギーの近くのエネルギーギャップを特に「バンドギャップ」と呼ぶ。バンドギャップを使って言い換えると、バンドギャップがあるのが絶縁体、バンドギャップがないのが金属、ということが出来る。

先ほどのパチンコ玉を敷き詰めた箱の例で例えていえば、パチンコ玉がちょうど一層分敷き詰められた状況では、箱を揺らしてもパチンコ玉はびくともしない。この状況が絶縁体である。ここに一層の半分ほどパチンコ玉を入れてみよう。すると今度は箱を揺らせば、パチンコ玉は激しく動き回る。この状況が金属である。加えたパチンコ玉は自由電子に対応し、パチンコ玉が電荷を持っていると考えればその動きは電流を運んでくれる。

ただし、バンドギャップがあっても狭いと、温度の効果で、バンドギャップのすぐ下のバンドの頂上から、バンドギャップのすぐ上のバンドの底へ、電子が励起されるため、どちらのバンドも部分的に電子で占有されていることになって、電気が流れる。このような物質を「半導体」と呼ぶ。

半導体では、バンドギャップのすぐ下のバンドを「価電子帯」、バンドギャップのすぐ上のバンドを「伝導帯」と呼ぶ。伝導帯の底に励起された電子は電場を加えると + 極の方へ動くが、価電子帯の頂上に出来た電子の抜け穴は - 極の方へ動く。

というのは、完全なバンドから電子を一つ取り除くと、バンド全体の電子の流れは

$$J_h = -2e \sum_{k \in \text{occupied}} v(k) = -2e \sum_{k \in \text{fullband}} v(k) - (-e)v(k_h) = ev(k_h) \quad (8.74)$$

となり、つまり、取り去られた電子の抜け穴は、正の電荷 $+e$ を持つ粒子として振る舞うからである。このため、完全に埋まった価電子帯の頂上に出来た電子の抜け穴はあたかも $+e$ の電荷を持っているように見えるので、正孔と呼ばれる。

伝導帯の底の電子は伝導電子と呼ばれ、正孔と合わせて、キャリア、と呼ばれる。

パチンコ玉を敷き詰めた箱の例で言えば、パチンコ玉がちょうど一層分敷き詰められたところに、一個加えたパチンコ玉が伝導電子である。箱を揺らせば動き回るが、金属の時ほどは動いているパチンコ玉は多くないから運べる電流の量も少ない。逆にパチンコ玉の数が少ないから人工的に電流の流れを制御することもできよう。一方、ちょうど一層分敷き詰められたところからパチンコ玉を一個取り除いてみよう。箱を揺らすと取り除かれた

穴の部分が動き回るがこれはちょうどパチンコ玉の動きと逆方向となる。この穴が正孔である。逆方向に動くから伝導電子とは逆符号の電荷を持つと考えられる。穴の数も少ないからこちらも運べる電流の量は少なく、人工的に電流の流れを制御することができる。

半導体では電場を加えるとこれらのキャリアが流れて、電気を運ぶ。従って、半導体の電気の流れやすさは、このキャリアの量によって決まる。キャリアが多ければ電気が良く流れて抵抗が低くなり、少なければ電気が流れにくくて抵抗が高くなる。半導体のキャリアの量は 10^{15} cm^{-3} 程度であり、金属中の自由電子の量 10^{22} cm^{-3} に比べて圧倒的に僅かである。金属中の自由電子の数は多すぎるので人工的に自由電子の流れを制御し電流をコントロールするのはできないが、半導体中のキャリアであれば少ないから人工的に数を増減させたり流路を狭くしたりして流れを制御し電流をコントロールすることができる。ちょうど海の潮の流れは制御できないが、小川の流れは人工的に制御できることと同じである。ちなみに、半導体中のキャリアの量は少なく平均粒子間隔はキャリアの波としての広がりである熱的ドブロイ波長よりもずっと大きいので、古典的粒子として取り扱うことができる。金属で自由電子の量が多くて平均粒子間隔が熱的ドブロイ波長よりずっと小さく、フェルミ縮退した量子的状態となっていることと対照的である。

半導体では、電場効果（コンデンサー構造にして電気をためる）や不純物添加（違う種類の元素を混ぜること）によって、キャリアの量を人為的に操作することが出来、結果電流を流れやすくしたり流れにくくしたり、つまり抵抗を上げたり下げたり、自由に変えることが出来る。この性質があるため、半導体は様々な電子部品に応用される大変重要な材料となっている。伝導電子が多い半導体を n 型半導体、正孔が多い半導体を p 型半導体と呼び、n 型半導体と p 型半導体を組み合わせることで、ダイオードやトランジスタ、発光ダイオード、太陽電池などの様々な電子部品を作ることが出来る。

第9章 場合の数と平均・ゆらぎ

この章からの後半は、統計力学と呼ばれる学問体系の基礎的な部分について学んでいく。

9.1 統計力学とは

これまで勉強した量子力学は、一つ一つの電子の運動法則を理解する物であった。しかし、物質はアボガドロ数 (6×10^{23}) 個の膨大な数の電子や原子核が集まって出来ている。このような膨大な数の粒子の集団としての性質がわからなければ、物質の性質は理解できないし、予測・利用することは出来ない。そのような大規模集団の運動を予測する学問が、統計力学である。

統計力学は、その名の通り、統計の考え方を応用して、大規模集団の運動を予測する。そして、量子力学では現れなかった、「エントロピー」、「温度」、「自由エネルギー」、という三つの概念、三つの量を扱う。

統計力学の考え方の基本は「起こりやすい現象が観測されるはずだ」と言うものであり、そのことを判断するために、注目する現象が起こりやすいかどうか、が重要な判断基準となる。物事が起こりやすいかどうかは「確率」を考えれば議論できるが、大規模集団で確率を考えるのは一般には難しいことが多い。そこで相対的な確率として、「頻度」、を詳細に考えることになる。

「頻度」を知るには、「場合の数」の数え方がわからないといけない。まずは、数え方から話を始めることにする。

9.2 系の多重度とは

力学では考える対象を「系」と呼ぶ。統計力学では、その系が定常的な「量子状態」にあることが出発点となる。量子状態とは、量子力学で規定される粒子の運動状態のことで、定常的な量子状態、というのは運動状態が安定していて、エネルギーとか粒子数とか観測される物理量が時間によらず一定である運動状態のことである。

このような定常的な量子状態ははっきりと決まったエネルギーを持つ。同じエネルギーを持つ状態は、同じエネルギー準位に属するという。同じエネルギー準位に属する状態の数を「多重度」または「縮退度」、「縮重度」と呼ぶ。統計力学では、多重度が二つであれば、二つと数える。この二つというのが、頻度に相当する。

例えば、水素原子について考えてみよう。水素原子一つにおいては、この講義で既に学んだとおり、正の整数を持つ主量子数 n に応じて固有エネルギー E_n を持つエネルギー準位がとびとびに存在する。この時、同じエネルギー準位 E_n には、軌道量子数 l が 0 から $n-1$ までで、磁気量子数 m が $-l$ から l までの状態が存在し、都合 n^2 個のエネルギー準位が縮退している。さらに各準位はスピンのアップとダウンの二種類の状態を取り得る。従って、各エネルギー準位は $2n^2$ 個の多重度を持つことになる。

もう一つの例として、無限の壁で囲まれた一辺の長さ L の立方体の中に閉じ込められた質量 M の一つの粒子について考えてみよう。この場合、 x 軸、 y 軸、 z 軸の各方向について、波動関数は壁で節を必ず持つので、波長が $2L/n_x$ 、 $2L/n_y$ 、 $2L/n_z$ でそれぞれ表される波となる。ここで n_x, n_y, n_z は任意の正の整数である。従って、エネルギー固有値は

$$E = \frac{h^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (9.1)$$

である。 (n_x, n_y, n_z) の組が $(2, 1, 1)$, $(1, 2, 1)$, $(1, 1, 2)$ であればいずれも $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 6$ となるので同じ E を持つ。つまり、この E のエネルギー準位の多重度は 3 である。

9.3 2価モデル系における多重度

ここまでは、一つの原子とか一つの粒子による系を考えたが、これから考えたいのはこれらの粒子が膨大な数集まった集団である。その場合の頻度を知るには、膨大な数集まった集団で多重度がどうなるのかを考えなければならない。わかりやすくするために2価モデル系という簡単だが奥深い系を導入し、この系における多重度について考えてみることにする。

2価モデル系というのは、二つの状態を選ぶことが出来る全く同じものが複数個並んだ系である。二つの状態というのは何でも良くて、コインの表裏でも、数字の0か1かというのでも、白か黒かでも、本当か嘘かでも、良い。ここでは、スピンのアップかダウンか、というものとして考える。スピンというのは粒子の自転のような物で、小さな棒磁石と思って良い。棒磁石のN極が上向きならアップで磁気モーメントが $+m$ 、下向きならダウンで磁気モーメントが $-m$ 、である。より具体的には、一つの量子準位を持つ原子の原子軌道を電子が一つ占有していて、そのような原子が複数個並んでいる状況に相当する。原子の数、スピンの数、あるいは磁石の数は全部で N 個とする。 N 個がそれぞれ二つの状態を取る可能性があるので、全部で並べ方の可能性は 2^N 個ある。アップを $\uparrow$ 、ダウンを $\downarrow$ で表すと、 $N=5$ の場合、並べ方は例えば $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ と書き表せる。磁石に番号を振れば、 $\uparrow_1\downarrow_2\uparrow_3\uparrow_4\downarrow_5$ と書き表せる。可能な並べ方は

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2)(\uparrow_3 + \downarrow_3)(\uparrow_4 + \downarrow_4)(\uparrow_5 + \downarrow_5) \quad (9.2)$$

という積を展開した各項の中に全て現れる。積の意味は

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2) = \uparrow_1\uparrow_2 + \uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2 + \downarrow_1\downarrow_2 \quad (9.3)$$

である。これは容易に任意の N 個の磁石の系に拡張できる。数学的に書くと

$$\prod_{t=1}^N (\uparrow_t + \downarrow_t) \quad (9.4)$$

であるが、これを母関数と呼ぶ。

全磁気モーメント M をそれぞれについて求めると、 $-Nm$ 、 $(-N+2)m$ 、 $(-N+4)m$ 、 $\dots$ 、 Nm と N 通りが存在する。全磁気モーメント M が取り得る数 N は、全部の並べ方の数 2^N よりも圧倒的にわずかである。

アップの数を $N_\uparrow$ 、ダウンの数を $N_\downarrow$ とすると、この場合 $N_\uparrow = 4$ 、 $N_\downarrow = 1$ である。なお定義により、 $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ である。簡単のために N を偶数とし、 $N_\uparrow = N/2 + s$ 、 $N_\downarrow = N/2 - s$ とする。各磁石をスピンと呼ぶことにして、 $N_\uparrow - N_\downarrow = 2s$ であり、スピン差と呼ぶことにする。磁気モーメントだけを考えるのであればスピン差だけを考えればよく、スピン差だけを考えるのであればスピンの置かれた位置は無視できよう。すると、

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2) \rightarrow (\uparrow + \downarrow)(\uparrow + \downarrow) = (\uparrow + \downarrow)^2 = \uparrow\uparrow + 2\uparrow\downarrow + \downarrow\downarrow \quad (9.5)$$

と書くことができる。つまりスピンの揃わない場合は二通りあることがわかる。これはすぐに N 個の場合に拡張できる。すると二項定理

$$(x + y)^N = \sum_{t=1}^N \frac{N!}{(N-t)!t!} x^{N-t} y^t \quad (9.6)$$

を使えば、 $t = N/2 - s$ と置き換えて

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{s=-N/2}^{N/2} \frac{N!}{(N/2+s)!(N/2-s)!} \uparrow^{N/2+s} \downarrow^{N/2-s} \quad (9.7)$$

となることがわかる。このことは、 N 個のダウンスピンから $N/2 + s$ 個を選び出してそれをアップスピンとする場合の数が、 N 個から $N/2 + s$ 個を選び出す組み合わせ ${}_N C_{N/2+s}$ に対応していることから理解できるだろう。

こうして、 N 個のスピンの集団が磁気モーメント $2ms$ を持つ状態の多重度 $g(N, s)$ を

$$g(N, s) = \frac{N!}{(N/2+s)!(N/2-s)!} = \frac{N!}{N_\uparrow!N_\downarrow!} \quad (9.8)$$

と求めることが出来た。

この多重度を用いると

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{s=-N/2}^{N/2} g(N, s) \uparrow^{N/2+s} \downarrow^{N/2-s} \quad (9.9)$$

と書くことが出来る。また

$$\sum_{s=-N/2}^{N/2} g(N, s) = (1+1)^N = 2^N \quad (9.10)$$

であり、多重度を全部足せば全ての並べ方の場合の数 2^N に一致する。

このモデルは、A と B という二つの元素からできた二元系の合金にも適用できる。 N_A 個の A 原子と N_B 個の B 原子からできた全部で $N = N_A + N_B$ 個の原子からなる合金の多重度は

$$g(N, s) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (9.11)$$

である。

9.4 多重度関数の鋭さ

多重度 $g(N, s)$ の性質について見てみよう。我々の興味があるのは、 $N \sim 10^{20}$ 個程度の場合である。このような場合 $N!$ はとてつもなく大きな数になり、まともに扱っては定量的に評価することは出来ない。そこで自然対数 $\log g$ を扱うことにする。

$$\log g(N, s) = \log N! - \log N_{\uparrow}! - \log N_{\downarrow}! \quad (9.12)$$

ここでスターリングの公式という物を用いる。スターリングの公式は 1 よりもはるかに大きな N ($N \gg 1$) に対して

$$N! = (2\pi N)^{\frac{1}{2}} N^N \exp \left[-N + \frac{1}{12N} + \dots \right] \quad (9.13)$$

というものである。これを用いると

$$\log N! \simeq \frac{1}{2} \log(2\pi) + \left(N + \frac{1}{2} \right) \log N - N \quad (9.14)$$

と近似できる。

この近似の元では

$$\log g(N, s) \simeq \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{2\pi N} \right) - \left(N_{\uparrow} + \frac{1}{2} \right) \log \left(\frac{N_{\uparrow}}{N} \right) - \left(N_{\downarrow} + \frac{1}{2} \right) \log \left(\frac{N_{\downarrow}}{N} \right) \quad (9.15)$$

となる。そして、 $x \ll 1$ ととても小さな x について成立する $\log(1+x) = x - x^2/2 + \dots$ と、 $N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2s$ を用いると

$$\log g(N, s) \simeq \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{2\pi N} \right) + N \log 2 - \frac{2s^2}{N} \quad (9.16)$$

が得られる。つまり

$$g(N, s) \simeq g(N, 0) \exp \left(-\frac{2s^2}{N} \right) \quad (9.17)$$

である。ここで

$$g(N, 0) = \left(\frac{1}{2\pi N} \right)^{\frac{1}{2}} 2^N \quad (9.18)$$

である。

(9.17) に書き表される $g(N, s)$ を s の関数としてみると、 $s = 0$ を中心として左右対称なガウス分布と呼ばれる分布になっている。 $|s|$ が大きくなると急速に 0 へ近づく。ちなみに $g(N, s)$ を s の関数として s について $-\infty$ から ∞ まで積分すると、積分値は正しく 2^N となる。また、 $g(N, 0)$ の正確な値は、 $s = 0$ すればよいので

$$g(N, 0) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} \right)! \left(\frac{N}{2} \right)!} \quad (9.19)$$

で得られる。

9.5 平均とゆらぎ

確率分布 $P(s)$ に対する関数 $f(s)$ の平均値、もしくは期待値 $\langle f \rangle$ は

$$\langle f \rangle = \sum_s f(s) P(s) \quad (9.20)$$

と定義される。ただし確率分布は規格化されていて

$$\sum_s P(s) = 1 \quad (9.21)$$

である。

多重度 $g(N, s)$ は、全ての場合の数 2^N で割ることで規格化できて、確率分布として用いることが出来るようになる。

$$P(s) = g(N, s)/2^N \quad (9.22)$$

$f(s) = s$ の場合、 $f(s)$ は $s = 0$ に対して正負がひっくり返る奇関数であるが、 $P(s)$ は $s = 0$ について対称な偶関数であるので、 $\langle f \rangle = 0$ である。つまり、平均値は 0 である。

次に偏差を求めるために、 $f(s) = s^2$ を考えてみよう。和を積分に置き換えて、

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{2^N} \left(\frac{1}{2\pi N} \right)^{\frac{1}{2}} 2^N \int_{-\infty}^{\infty} ds s^2 \exp \left(-\frac{2s^2}{N} \right) \quad (9.23)$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi N} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \exp(-x^2) \quad (9.24)$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi N} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\pi}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9.25)$$

$$= \frac{1}{8} N \quad (9.26)$$

従って、平均 2 乗スピン差は $\langle (2s)^2 \rangle = N/2$ 。スピン差の揺らぎの割合は

$$\frac{\langle (2s)^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{N} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \quad (9.27)$$

である。 $N \sim 10^{20}$ 程度であることを考えると、揺らぎ割合は 10^{-10} 程度で極めて小さいことがわかる。つまり、大規模な系であるほど、ほとんど平均値のあたりに状態があることがわかる。

ちなみに上記で考えた二価モデルスピン系のエネルギー準位 $U(s)$ は、外部磁場 B を加えると分離して、 $U(s) = -2msB$ で与えられる。 s は $-N/2$ から $N/2$ までの整数であるので、 $U(s)$ は等間隔であり、 $\Delta\varepsilon = U(s) - U(s+1) = 2mB$ である。

第10章 エントロピーと温度

10.1 基本的な仮定と確率

統計力学の基本的な仮定は、「閉じた系では、許されるどの量子状態も等しい確率である」というものである。「閉じた系」とは定常的な量子状態にある系で、全エネルギーや粒子の数、体積、重力、電場、磁場、その他の外部パラメータが一定である。一定なのであるから、外部との間でエネルギーや粒子のやりとりはない。全エネルギーや粒子の数、体積などが一定であっても、系の内部では様々な運動状態を取ることができる。そのような様々な運動状態、量子状態は、それが系に定められた物理的な性質と矛盾しないのであれば、どんなものでも許される状態であり、どの量子状態も等しい確率で起こりうる。何と何が等しい確率で起こるのかが規定されれば、起こりやすいかどうかをはじめとした様々な統計的な性質を定量的に議論することが可能となる。

この基本仮定に基づいて、系がなんらかの量子状態であることを見出す確率を考えてみよう。一つの閉じた系を考える。 g 個の許される量子状態を持っており、そのどの量子状態であることを見出す確率も同じである。このとき系が n 番目の量子状態であることを見出す確率 $P(n)$ は、その量子状態が許される状態であれば

$$P(n) = \frac{1}{g} \quad (10.1)$$

であり、その量子状態が許されない状態であれば

$$P(n) = 0 \quad (10.2)$$

である。見出す確率なので全ての状態についての和は1である。

$$\sum_n P(n) = 1 \quad (10.3)$$

物理的性質 X の平均値、あるいは期待値 $\langle X \rangle$ は、

$$\langle X \rangle = \sum_n X(n)P(n) \quad (10.4)$$

で、ここで $X(n)$ は n 番目の量子状態にあるときの物理的性質 X の値である。従って、閉じた系の場合、 X の平均値は

$$\langle X \rangle = \sum_{n \in \text{permitted}} \frac{X(n)}{g} \quad (10.5)$$

となる。ただし、和は許される量子状態についてのみの和である。

閉じた系の許される量子状態とはどんなものか。例えば、2 価モデル系を例に考えてみよう。 $N = 5$ 個のスピンがあって、 $2s = 1$ のスピン差の場合、考え得る量子状態は、 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ 、 $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ 、 $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$ 、 $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ 、 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ 、 $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ 、 $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ 、 $\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$ 、 $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ 、 $\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$ 、で全部で 10 通りである。多重度 $g(N, s)$ を計算してみると、

$$g\left(5, \frac{1}{2}\right) = \frac{5!}{3!2!} = 10 \quad (10.6)$$

と確かに 10 となる。これらの 10 個の系のような、一つの閉じた系の許される量子状態の集まりを、アンサンブルと呼ぶ。一つの閉じた系を考える際にもこのようにアンサンブルとして複数の系があたかも存在するように考えるのである。そして、このような 10 個の系はどれも同じ確率で現れると考えるのが、統計力学の考え方である。ちなみに、仮に外部磁場がなければ、異なる s の量子状態も同じエネルギーを示すので、全部の可能性の $2^5 = 32$ 個の系をアンサンブルに考慮しなければならないことに注意して欲しい。

10.2 熱的接触と最も確からしい配列

二つの閉じた系 S_1 と S_2 を接触させて、両者の間をエネルギーが自由に行き来できるようにしたものとする。このような状況を熱的接触と呼ぶ。二つの系が接触したことにより、より大きな系 S が形成される。 $S = S_1 + S_2$ と書くことができよう。系 S は閉じた系であるので、 S_1 の全エネルギーを U_1 、 S_2 の全エネルギーを U_2 とすると、 S では全エネルギー $U = U_1 + U_2$ が一定であり、熱的接触の関係により U_1 と U_2 は自由に変化しうる。このような系においてどちらからどちらにエネルギーが流れるのか考えることで、温度という概念につながっていくのである。

例として2価モデル系を考えてみよう。エネルギーを考えるために一定の磁場 B を導入する。 S_1 では、スピンの数 N_1 で、スピン差 $2s_1$ 、つまりエネルギー $U_1 = -2mBs_1$ 。 S_2 では、スピンの数 N_2 で、スピン差 $2s_2$ 、つまりエネルギー $U_2 = -2mBs_2$ 。すると熱的接触をしている全系 S では、エネルギーは $U = U_1 + U_2 = -2mB(s_1 + s_2) = -2mBs$ とスピン差 $2s$ で決まる。 S の粒子数は $N = N_1 + N_2$ である。

多重度はどうなるであろうか？ S_1 の多重度は $g(N_1, s_1)$ で S_2 の多重度は $g(N_2, s_2)$ である。 S の多重度は、場合の数だから両者の積になって、 $g(N, s) = g(N_1, s_1)g(N_2, s_2)$ となりそうである。しかし、 S_1 と S_2 は熱接触していて、 s_1 と s_2 は $s = s_1 + s_2$ の条件下で自由に変化しうる。そうすると全ての場合を考えに入れるためには、様々な s_1 、 s_2 に対して和を取らなければならない。結局

$$g(N, s) = \sum_{s_1=-N_1/2}^{N_1/2} g(N_1, s_1)g(N_2, s - s_1) \quad (10.7)$$

というのが、 S の多重度と言うことになる。ただし、 $N_1 < N_2$ とした。ここで s_1 で規定される量子状態のそれぞれを、 S に許される「配列」と呼ぶ。

熱的接触をしていると、エネルギーが自由に行き来し、やがてエネルギーの正味の行き来が生じない状態に到達する。この状態を「熱平衡」と呼ぶ。 S には様々な配列を取る可能性があるが、中でも「最も確からしい配列」というのは $g(N_1, s_1)g(N_2, s - s_1)$ が最大になる配列であり、これが実現している状態が熱平衡に対応する。このような配列の s_1 を $\hat{s}_1$ と書くことにする。 N が大きいときには、最も確からしい多重度を示す状態が圧倒的に見出す頻度が大きかったのであるから、この最も確からしい配列 $\hat{s}$ によって系 S の性質はほとんど完全に決まってしまう。つまり、「とても大きな系 S_2 と熱的接触している系 S_1 の物理的性質は、最も確からしい配列によって決まる値を示す」ということになる。この値を「熱平衡値」と呼ぶ。

具体的に2価モデル系で計算してみよう。

$$g(N, s) = g(N, 0) \exp\left(-\frac{2s^2}{N}\right) \quad (10.8)$$

であったのでこれを適用すると、

$$g(N_1, s_1)g(N_2, s - s_1) = g_1(0)g_2(0) \exp\left(-\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2}\right) \quad (10.9)$$

ただし、 $g_1(0) = g(N_1, 0)$ 、 $g_2(0) = g(N_2, 0)$ である。この多重度が最大になる s_1 を探そう。まず対数を取る。

$$\log g(N_1, s_1)g(N_2, s - s_1) = \log g_1(0)g_2(0) - \frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2} \quad (10.10)$$

これが最大になる s_1 を探せばよいので、極値となる s_1 を求める。そのためには、 s_1 での一階微分が0となる s_1 を探せばよい。

$$\frac{\partial}{\partial s_1} \log g(N_1, s_1)g(N_2, s - s_1) = -\frac{4s_1}{N_1} + \frac{4(s - s_1)}{N_2} \quad (10.11)$$

従って、

$$-\frac{\hat{s}_1}{N_1} + \frac{(s - \hat{s}_1)}{N_2} = 0 \quad (10.12)$$

つまり、

$$\frac{\hat{s}_1}{N_1} = \frac{s - \hat{s}_1}{N_2} \quad (10.13)$$

$$\hat{s}_1 N_2 = (s - \hat{s}_1) N_1 \quad (10.14)$$

$$\hat{s}_1(N_1 + N_2) = sN_1 \quad (10.15)$$

結局

$$\hat{s}_1 = s \frac{N_1}{N} \quad (10.16)$$

である。対数の s_1 での 2 階微分を求めると、

$$\frac{\partial^2}{\partial s_1^2} \log g(N_1, s_1) g(N_2, s - s_1) = -\frac{4}{N_1} - \frac{4}{N_2} < 0 \quad (10.17)$$

と常に負なので、 $s_1 = \hat{s}_1$ が多重度の最大値となる配列に対応することがわかった。

$s_1 = \hat{s}_1$ がどういう場合に対応するのかを見るために、 $\hat{s}_2 = s - \hat{s}_1$ とおくと、

$$\frac{\hat{s}_1}{N_1} = \frac{\hat{s}_2}{N_2} = \frac{s}{N} \quad (10.18)$$

である。つまり、 $s_1 = \hat{s}_1$ という場合は、粒子の数と s の比が、 S_1 でも S_2 でも S でも同じになっているということがわかる。そしてその時の多重度、つまり多重度の最大値は

$$(g_1 g_2)_{\max} = g(N_1, \hat{s}_1) g(N_2, s - \hat{s}_1) = g_1(0) g_2(0) \exp\left(-\frac{2\hat{s}_1^2}{N_1}\right) \exp\left(-\frac{2\hat{s}_2^2}{N_2}\right) \quad (10.19)$$

$$= g_1(0) g_2(0) \exp\left(-\frac{2\hat{s}_1^2}{N_1} - \frac{2\hat{s}_2^2}{N_2}\right) \quad (10.20)$$

$$= g_1(0) g_2(0) \exp\left[-\left(\frac{\hat{s}_1}{N_1}\right)^2 2N_1 - \left(\frac{\hat{s}_2}{N_2}\right)^2 2N_2\right] \quad (10.21)$$

$$= g_1(0) g_2(0) \exp\left[-\left(\frac{s}{N}\right)^2 2N_1 - \left(\frac{s}{N}\right)^2 2N_2\right] \quad (10.22)$$

$$= g_1(0) g_2(0) \exp\left[-\left(\frac{s}{N}\right)^2 2(N_1 + N_2)\right] \quad (10.23)$$

$$= g_1(0) g_2(0) \exp\left(-\frac{2s^2}{N}\right) \quad (10.24)$$

である。これは、 $g_1(0) g_2(0) = g(0)$ なので、 S_1 と S_2 を合わせた全体の S の多重度

$$g(N, s) = g(0) \exp\left(-\frac{2s^2}{N}\right) \quad (10.25)$$

と一致している。

この熱的接触後の多重度と熱的接触前の多重度とを比較するために対数を取ると、熱的接触後については

$$\log(g_1 g_2)_{\text{final}} = \log(g_1 g_2)_{\max} = \log g_1(0) + \log g_2(0) - \frac{2s^2}{N} \quad (10.26)$$

熱的接触前については

$$\log(g_1 g_2)_{\text{initial}} = \log g_1(0) + \log g_2(0) - \frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2} \quad (10.27)$$

よって

$$\log(g_1 g_2)_{\text{final}} - \log(g_1 g_2)_{\text{initial}} = -\frac{2s^2}{N} - \left[-\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2}\right] \quad (10.28)$$

$$= -\frac{2s^2}{N} + \frac{2s_1^2}{N_1} + \frac{2s^2 - 4ss_1 + 2s_1^2}{N_2} \quad (10.29)$$

$$= 2s^2 \left(\frac{1}{N_2} - \frac{1}{N}\right) - 4ss_1 \frac{1}{N_2} + 2s_1^2 \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right) \quad (10.30)$$

$$= 2s^2 \frac{N_1}{N_2 N} - 4ss_1 \frac{1}{N_2} + 2s_1^2 \frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2} \quad (10.31)$$

$$= 2 \frac{N_1}{N_2 N} \left(s - s_1 \frac{N}{N_1}\right)^2 - 2s_1^2 \frac{N}{N_1 N_2} + 2s_1^2 \frac{N}{N_1 N_2} \quad (10.32)$$

$$= 2 \frac{N_1}{N_2 N} \left(s - s_1 \frac{N}{N_1}\right)^2 \geq 0 \quad (10.33)$$

つまり、熱的接触前に比べて、熱的接触後に多重度は変わらないか、もしくは大きくなる。熱的接触後に多重度が少なくなることはありえない。ちなみに、多重度が変化しないのは、

$$s = s_1 \frac{N}{N_1} \quad (10.34)$$

つまり $s_1 = \hat{s}_1$ の時である。

最大値がどのくらい鋭いのか見てみよう。 $s_1 = \hat{s}_1 + \delta$ と置いて、

$$g(N_1, s_1)g(N_2, s - s_1) = (g_1 g_2)_{\max} \exp \left(-\frac{4\hat{s}_1 \delta}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_1} + \frac{4(s - \hat{s}_1)\delta}{N_2} - \frac{2\delta^2}{N_2} \right) \quad (10.35)$$

$\hat{s}_1$ の値を入れれば

$$g(N_1, s_1)g(N_2, s - s_1) = (g_1 g_2)_{\max} \exp \left(-\frac{2\delta^2}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_2} \right) \quad (10.36)$$

となる。今、 $N_1 = N_2 = 10^{22}$ 、 $\delta = 10^{12}$ とすると、 $2\delta^2/N_1 = 2\delta^2/N_2 = 200$ であるので、多重度は最大値の $e^{-400} = 10^{-174}$ 程度であることがわかる。これはとてつもなく小さな数字である。 $\hat{s}_1$ は $-N_1/2$ から $N_1/2$ までの範囲から選べたのであるから、 10^{22} 程度の選択の余地があった。これに対して δ というのはわずか $10^{12}/10^{22} = 10^{-10}$ 程度の偏りである。にもかかわらず、これだけ多重度が小さくなる。確かに、最も確からしい配列によって S の物理的性質は決まる、と言って良いだろう。

10.3 エントロピーと温度

モデル系の結果を一般の熱的接触している系について拡張してみよう。 S_1 は粒子数 N_1 で全エネルギー U_1 、 S_2 は粒子数 N_2 で全エネルギー U_2 、 S では粒子数 $N = N_1 + N_2$ で全エネルギー $U = U_1 + U_2$ とする。すると S の多重度は

$$g(N, U) = \sum_{U_1} g_1(N_1, U_1)g_2(N_2, U - U_1) \quad (10.37)$$

となる。このとき、 U_1 の和は $U_1 \leq U$ の可能な U_1 の全ての和である。最も確からしい配列は、多重度 $g_1(N_1, U_1)g_2(N_2, U - U_1)$ が最大となる場合であるが、この項だけで全系の多重度をほぼ決定する。 U_1 をわずかにずらしたときの変化が 0 となる場合であるので、

$$dg \simeq d(g_1(N_1, U_1)g_2(N_2, U - U_1)) = \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 dU_1 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} g_1 dU_2 = 0 \quad (10.38)$$

ただし $U = U_1 + U_2$ より

$$dU_1 + dU_2 = 0 \quad (10.39)$$

である。すると

$$\frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad (10.40)$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial \log g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \log g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad (10.41)$$

となる。さらに

$$\sigma(N, U) \equiv \log g(N, U) \quad (10.42)$$

というエントロピーという量を導入すると、

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad (10.43)$$

となり、これが熱平衡の条件と言うことになる。 N_1, N_2 は粒子数を固定した偏微分という意味であるが、系に課せられているその他の制約条件全てを象徴している。

われわれは熱平衡の時には、二つの系の温度が同じであることを知っている。 $T_1 = T_2$ である。最後の (10.43) 式がこの式と同じ意味を持つために、 T としてケルビン単位で測った絶対温度を用いた場合

$$\frac{1}{T} = k_B \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N \quad (10.44)$$

という関係が成り立つのである。 k_B はボルツマン定数で $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 1.381 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ である。 $\tau \equiv k_B T$ によって基本温度を導入すると、

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N \quad (10.45)$$

という関係となる。こうして、温度という概念が統計的知識と定量的に結びついた。

では具体的に、2 価モデル系について温度を計算してみよう。

$$g(N, s) = g(N, 0) \exp \left(-\frac{2s^2}{N} \right) \quad (10.46)$$

であったのでエントロピーは

$$\sigma(N, s) = \log g(N, s) = \log g(N, 0) - \frac{2s^2}{N} \quad (10.47)$$

磁場 B があるとする、内部エネルギーは $U = -2smB$ であるから

$$\sigma(N, U) = \log g(N, 0) - \frac{2(U/2mB)^2}{N} \quad (10.48)$$

従って、温度 τ は

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma(N, U)}{\partial U} \right)_N = -\frac{4U}{(2mB)^2 N} = \frac{-U}{(mB)^2 N} \quad (10.49)$$

$s > 0$ であれば $U < 0$ なので $\tau > 0$ である。このとき

$$\tau = \frac{(mB)^2 N}{|U|} = \frac{mBN}{2s} \quad (10.50)$$

であり、 s 大で $|U|$ が大で安定なら τ は小、 s 小で $|U|$ が小で不安定ならば τ は大である。つまり、温度 τ 小では $|U|$ 大、 s 大である。

$$\sigma(N, U) = \log g(N, 0) - \frac{2(|U|/2mB)^2}{N} \quad (10.51)$$

から、 τ 小だとエントロピー σ は小である。必ず多重度 $g \geq 1$ なので、 $\sigma = \log g \geq 0$ であるから、 τ 小の極限である $\tau = 0$ で σ は小の極限である $\sigma = 0$ に近づく。これは、2 価モデル系において、磁場 B があるときは全てスピンの揃った $s = N$ の状態が最も安定であるからである。

従って、さきほどの二つの系 2 価モデル系の熱的接触後の熱平衡の条件

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau \quad (10.52)$$

は、

$$\frac{mBN_1}{2\hat{s}_1} = \frac{mBN_2}{2\hat{s}_2} = \frac{mBN}{2s} \quad (10.53)$$

つまり

$$\frac{N_1}{\hat{s}_1} = \frac{N_2}{\hat{s}_2} = \frac{N}{s} \quad (10.54)$$

であり、逆数を取れば先ほど求めた $\hat{s}_1$ 、 $\hat{s}_2$ の条件式に一致する。

10.4 エントロピー増加の法則

それではエントロピー σ の意味を考えてみよう。まず、古典的熱力学で現れるエントロピー S は

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N \quad (10.55)$$

で定義されるので、ここで導いた σ とは

$$S = k_B \sigma \quad (10.56)$$

の関係にある。

また、 $\sigma = \log g$ であり、エントロピーは系の許される多重度の対数である。多重度 g は粒子数 N と内部エネルギー U の関数であったので、エントロピーも粒子数 N と内部エネルギー U の関数である。 N も U も閉じた系を規定する制約であるが、閉じた系の制約は他にもあって体積や重力や磁場や電場などでも良かったので、エントロピーはこれらの関数にもなりうる。そして、二つの系があった場合、全体の多重度はそれぞれの系の多重度の積であった。エントロピーは多重度の対数なので、全体のエントロピーはそれぞれの系のエントロピーの和となる。

熱の流れによるエントロピーの増加を考えてみる。温度 350K、10g の銅を温度 290K、10g の銅と接触させる。二つの銅が同じ平衡温度 T_f となるまでに移動したエネルギーの量 ΔU を求めてみる。銅の比熱は 0.389 J/gK である。高温の試料が失ったエネルギーと低温の試料が得たエネルギーは等しいので、

$$\Delta U = 0.389 \times 10 \times (T_f - 290) = 0.389 \times 10 \times (350 - T_f) \quad (10.57)$$

整理して

$$T_f = \frac{1}{2}(350 + 290) = 320 \text{ K} \quad (10.58)$$

であるから、

$$\Delta U_2 = -\Delta U_1 = 0.389 \times 10 \times 30 = 11.7 \text{ J} \quad (10.59)$$

である。

それでは、接触直後に 0.1 J のエネルギーが移ったときのエントロピーの変化はいくらになるだろうか？ 0.1 J というのは上の ΔU に比べて小さいので、この時どちらの試料も温度はほぼ最初のまま一定であったと考えて良いであろう。すると高温の試料のエントロピー増加は

$$\Delta S_1 = \frac{-0.1}{350} = -2.86 \times 10^{-4} \text{ J/K} \quad (10.60)$$

で、低温の試料のエントロピー増加は

$$\Delta S_2 = \frac{0.1}{290} = 3.45 \times 10^{-4} \text{ J/K} \quad (10.61)$$

となり、全体のエントロピーの増加は

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (3.45 - 2.86) \times 10^{-4} = 0.59 \times 10^{-4} \text{ J/K} \quad (10.62)$$

となる。ボルツマン定数を用いて

$$\Delta \sigma = 0.59 \times 10^{-4} \times \frac{1}{k_B} = \frac{0.59 \times 10^{-4}}{1.38 \times 10^{-23}} = 0.43 \times 10^{19} \quad (10.63)$$

である。つまり、この最初のわずかなエネルギー変化でも全体の系の状態の数が因子 $\exp(\Delta \sigma) = \exp(0.43 \times 10^{19})$ あまりも増加したことになる。

熱的接触によるエントロピーの増加を一般的に考えてみよう。熱的接触の後の全多重度は

$$g(U) = \sum_{U_1} g_1(U_1) g_2(U - U_1) \quad (10.64)$$

であった。この式には、接触した瞬間の全多重度を示す $g_1(U_{10}) g_2(U - U_{10})$ が含まれている。 U_{10} は接触した瞬間の S_1 の全エネルギーである。しかし、この項以外に極めて多数の正の値の項が含まれているのだから、接触によって全多重度は必ず増加し、エントロピーも必ず増加する。これを「エントロピー増大の法則」と呼ぶ。

大事なことは熱的接触後の全多重度がただ 1 つの項

$$(g_1 g_2)_{\max} \equiv g_1(\hat{U}_1) g_2(U - \hat{U}_2) \quad (10.65)$$

によってほとんど支配されているということである。そして、この項は初期の多重度

$$g_1(U_{10}) g_2(U - U_{10}) \quad (10.66)$$

よりも極めて大きい。エントロピーの言葉に焼き直すには対数を取ればよいが、

$$\sigma_{\text{final}} \simeq \log(g_1 g_2)_{\text{max}} \geq \sigma_{\text{initial}} = \log(g_1 g_2)_0 \quad (10.67)$$

ということである。この式はエントロピー増加の法則を数式で表現したものに他ならない。熱接触したときに、系が平衡になるまでには時間がかかる。この時間は発展時間と呼ばれ、この時間の間に U_1 は減少し、 U_2 は増加し、全エントロピー σ は増加するのである。

さきほどの2価モデル系では

$$\log(g_1 g_2)_{\text{final}} - \log(g_1 g_2)_{\text{initial}} = 2 \frac{N_1}{N_2 N} \left(s - s_1 \frac{N}{N_1} \right)^2 \geq 0 \quad (10.68)$$

であった。エントロピーの言葉に直すと $\sigma = \log g$ なので

$$\sigma_{\text{final}} - \sigma_{\text{initial}} = 2 \frac{N_1}{N_2 N} \left(s - s_1 \frac{N}{N_1} \right)^2 \geq 0 \quad (10.69)$$

であり、確かにエントロピー増加の法則が成立している。

S_1 から正のエネルギー ΔU を取り去って、 S_2 へ移したときの全系 S のエントロピーの変化を考えると、

$$\Delta \sigma = \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} (-\Delta U) + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} (\Delta U) = \left(-\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \Delta U \quad (10.70)$$

となる。 $\tau_1 > \tau_2$ ならば右辺の括弧の中が正なので、エネルギーが高温の系から低温の系に流れるときに、全エントロピーの変化量は正となる。エントロピー増加の法則に従うと、つまり、エネルギーは高温の系から低温の系に必ず流れる、という事になる。その結果、高温の系は温度が下がり、低温の系は温度が上がって、双方の物体が同じ熱的平衡温度にいたる。

系のエントロピーを増加させるのは、熱的接触だけではない。粒子数を増やしたり、エネルギーを加えたり、体積を増やしたり、分子を分解したり、線形高分子を曲げたりしてもよい。これらについては、本講義で追って説明することになるだろう。

また、他の大きな系と接触している大きな系のエントロピーが自然と熱平衡値からずれることは決して起こらない。外部から人工的に操作しない限りありえない。例えば、部屋の半分にある気体を高エネルギーに、もう半分にある気体を低エネルギーにしてあるとする。部屋の仕切りを取り払うとすみやかに両者が混ざり合い、最も確からしい配列になる。そのままいくら待っても最初の状況になることはない。物理学の運動方程式が時間反転について可逆であって過去と未来の区別がないにも関わらず、このようなことが成り立つ。この事実は時間の概念と深く結びついているものと考えられる。

10.5 熱力学の法則

ここまでの議論で熱力学の法則が統計力学の概念で全て導かれた。つまり、統計力学の仮定は、熱力学を完全に再現した。我々は、多数の粒子の集まりの熱力学的な性質を詳細に議論できる数学的手法を手に入れたのである。以下に説明しておく。

第0法則：「系AとB、BとCがそれぞれ熱平衡ならば、AとCも熱平衡にある」

この法則は、熱平衡のための条件

$$\left(\frac{\partial \log g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \log g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad (10.71)$$

で説明できる。言い換えると、 $\tau_1 = \tau_2$ かつ $\tau_2 = \tau_3$ ならば、 $\tau_1 = \tau_3$ ということである。

第1法則：「閉じた系の内部エネルギー U の変化 ΔU は外界から系に入った熱 δQ と外界から系に対して行われた仕事 δW の和に等しい」

熱は熱的接触によって系の間を移動するエネルギーのことであり、エネルギーの一形態であるので、エネルギー保存則を述べているに過ぎない。

第2法則：「熱を低温の物体から高温の物体へ移動させ、それ以外に何の変化も起こさない、という過程は実現不可能である」

これは、エントロピー増大の法則と同じである。熱的接触をした場合には必ずエントロピーが増大し、エネルギーが高温の物体から低温の物体へ流れる。

第3法則：「絶対零度でエントロピーは0になる」

絶対零度で系は基底状態になる。基底状態の多重度 $g(0)$ がわかれば、エントロピーを $\sigma = \log g(0)$ から求めることが出来る。 $g(0)$ はガラスのような特殊な例を除いて極めて小さくなるのであるから、 $\sigma = \log g(0)$ は本質的に0と変わらない。

10.6 エントロピーの性質

エントロピーを許される状態の多重度とせず、その対数として定義したことから、有用な性質が出てくる。

まず、2つの独立な系の多重度は個々の多重度の積となる。このため、エントロピーはそれぞれのエントロピーの和となる。このことは、多重度を数えるときに独立な現象をばらばらに分けて考えることを可能とし、様々な性質の議論を簡単にする。

次に、エントロピーは、閉じた系の全エネルギー U の精度 δU に鈍感で、粒子の数 N の項によってほぼ支配される。例えば2価モデルについて見てみよう。

$$g(N, s) = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{\frac{1}{2}} 2^N \exp \left(-\frac{2s^2}{N} \right) \quad (10.72)$$

であった。対数を取れば、

$$\sigma(N, s) = \frac{1}{2} \log 2 - \frac{1}{2} \log(\pi N) + N \log 2 - \frac{2s^2}{N} \quad (10.73)$$

となる。 N が極めて大きいので、 $N \log 2$ の項が他の項よりも圧倒的に大きく、他の項は無視できる。 U を決める s が多少違っていても全く影響ない。

第11章 ボルツマン分布と自由エネルギーと分配関数1

ここでは温度の関数として物理的性質を計算する処方を説明する。

11.1 ボルツマン因子

熱だめ R に熱的接触した系 S を考える。「熱だめ」(熱浴とも呼ばれる)とは極めて大きな系で温度 τ を持っており、極めて大きな系なので他の系と接触しようと温度 τ はほとんど全く変わらないので、 τ は一定である。また、全系は閉じた系で、一定のエネルギー U_0 と粒子数 N , 体積 V を持つとする。 S のエネルギーが ε_s であれば、熱だめのエネルギーは $U_0 - \varepsilon_s$ である。 S がある状態 s の時に許される全系の状態数、多重度 $g_{R+S}(U_0)$ は、

$$g_{R+S}(U_0) = g_R(U_0 - \varepsilon_s) \times 1 = g_R(U_0 - \varepsilon_s) \quad (11.1)$$

である。とすると、 S が ε_1 にあることを見出す確率 $P(\varepsilon_1)$ と、 ε_2 にあることを見出す確率 $P(\varepsilon_2)$ は、熱だめの多重度の比となる。

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{g_R(U_0 - \varepsilon_1)}{g_R(U_0 - \varepsilon_2)} \quad (11.2)$$

熱だめはとても大きいので多重度も極めて大きい。エントロピーで多重度を書いて、

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{\exp[\sigma_R(U_0 - \varepsilon_1)]}{\exp[\sigma_R(U_0 - \varepsilon_2)]} = \exp[\sigma_R(U_0 - \varepsilon_1) - \sigma_R(U_0 - \varepsilon_2)] \quad (11.3)$$

U_0 に比べて ε_s はとても小さいので、 $\sigma_R(U_0 - \varepsilon_s)$ はテイラー展開できる。

$$\sigma_R(U_0 - \varepsilon_s) = \sigma_R(U_0) - \varepsilon_s \left(\frac{\partial \sigma_R}{\partial U} \right)_{V,N} + \cdots \quad (11.4)$$

$$= \sigma_R(U_0) - \varepsilon_s \frac{1}{\tau} + \cdots \quad (11.5)$$

そうすると

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{\tau}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{\tau}\right)} \quad (11.6)$$

となる。つまり一般に S が ε_s である確率は $\exp(-\varepsilon_s/\tau)$ に比例する。この因子を「ボルツマン因子」もしくは「正準分布」、「カノニカル分布」と呼ぶ。

11.2 分配関数

ボルツマン因子により、エネルギーの状態を見出す確率 $P(\varepsilon_s)$ がわかった。

$$P(\varepsilon_s) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{\tau}\right)}{Z} \quad (11.7)$$

ここで Z は分配関数と呼ばれ、

$$Z \equiv \sum_s \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{\tau}\right) \quad (11.8)$$

で定義される。すぐにわかるように

$$\sum_s P(\varepsilon_s) = 1 \quad (11.9)$$

と確率は規格化できている。

分配関数はとても有用である。系の平均エネルギー $U = \langle \varepsilon \rangle$ は

$$U = \langle \varepsilon \rangle = \sum_s \varepsilon_s P(\varepsilon_s) = \frac{\sum_s \varepsilon_s \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{\tau}\right)}{Z} = \tau^2 \frac{\partial \log Z}{\partial \tau} \quad (11.10)$$

と求めることが出来る。平均エネルギーとは熱だめとエネルギーを交換しうる系の状態に関して取ったエネルギーの平均であり、熱平均と呼ばれるものである。これから U は、系 S だけに關するものとして用いる。

二つの状態を持つ一個の粒子からなる系を考えてみる。一つの状態のエネルギーは 0 でもう一つの状態のエネルギーは ε である。系は温度 τ の熱だめと熱的接触している。すると、この系の分配関数は、

$$Z = \exp\left(-\frac{0}{\tau}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \quad (11.11)$$

である。平均エネルギーは、

$$U = \frac{0 + \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{Z} = \frac{\varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)} \quad (11.12)$$

である。 $\tau \ll \varepsilon$ では $U = 0$ 、 $\tau \gg \varepsilon$ では $U = \varepsilon/2$ となる。つまり、温度が低い時にはほとんど基底状態にあり、温度が高い時には両方の状態に等確率である、ということである。このため、 U は τ の単調増加関数である。

次に定積熱容量 C_V というものを計算してみよう。

$$C_V \equiv \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_V \quad (11.13)$$

である。計算した U を使うと

$$C_V = \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)\right]^2} \quad (11.14)$$

である。 $\tau \ll \varepsilon$ では

$$C_V \simeq \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right)^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \quad (11.15)$$

$\tau \gg \varepsilon$ では

$$C_V \simeq \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right)^2 \exp\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \quad (11.16)$$

である。このため、 C_V は極大を持つ。この極大はショットキー異常と呼ばれる。

ちなみに普通の単位系を用いると

$$C_V = k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right]^2} \quad (11.17)$$

である。

11.3 可逆過程と圧力

まず、「可逆過程」を定義する。「可逆過程」とは、熱平衡との差が無限小であるように系を保ちながら進行する過程のことである。例えば、体積によって熱平衡のエントロピーが決まる場合、とてもゆっくりと体積を変えて常にエントロピーが熱平衡の値を保つように進行させる過程のことを指す。エントロピーは過程の途中のどこにおいてもはっきり決まってい、過程を逆向きに進めれば系は最初の状態に戻ることが出来る。可逆過程には、エントロピーが常に変わらない、つまり系が常に同じ量子状態にとどまっている「等エントロピー可逆過程」や、温度が常に一定である「等温可逆過程」などが存在する。また可逆過程でない過程を「非可逆過程」と呼び、その場合は過程の途中で系がどのような状態にあったのかわからない。

さて、量子状態 s にある系を考える。この系は体積が変わることが出来、エネルギー ε_s も体積の関数であるとする。外部からの作用によって体積が V から $V - \Delta V$ へ変化したが、変化が十分ゆっくりだったので同じ量子状態 s に留まったとする。つまり体積変化は可逆過程であったとする。

エネルギー ε_s はこの体積変化の後

$$\varepsilon_s(V - \Delta V) = \varepsilon_s(V) - \frac{d\varepsilon_s}{dV} \Delta V + \dots \quad (11.18)$$

となる。従って、系のエネルギー変化は

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s(V - \Delta V) - \varepsilon_s(V) = -\frac{d\varepsilon_s}{dV} \Delta V \quad (11.19)$$

一方、簡単のために系が立方体であるとし、一つの面の面積を A とすると

$$\Delta V = A(\Delta x + \Delta y + \Delta z) \quad (11.20)$$

ここで Δx は x 方向の一辺の長さの変化量である。 ΔV や Δx 等は圧縮された時に正となるとすると、圧力 p_s による圧縮によってなされる仕事 ΔW_s は

$$\Delta W_s = (p_s A)(\Delta x + \Delta y + \Delta z) = p_s \Delta V \quad (11.21)$$

圧力によってされた仕事 ΔW_s は系のエネルギー変化 $\Delta\varepsilon_s$ と同じはずなので

$$p_s = -\frac{d\varepsilon_s}{dV} \quad (11.22)$$

である。全ての許される状態についての平均を取って、 $p \equiv \langle p_s \rangle$ 、 $U \equiv \langle \varepsilon_s \rangle$ と書くと、

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma \quad (11.23)$$

となる。ここで、可逆過程なので量子状態の並び（アンサンブル）は一定で不変であり、多重度も不変だから、エントロピーも一定として偏微分を取った。

圧力に対する別の表現も考えてみよう。粒子の数が一定の場合、系の状態の数、つまりエントロピー σ は、エネルギー U と体積 V によって決まっている。従って、エントロピーは U と V の関数である。エントロピーの微小変化は

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U dV \quad (11.24)$$

と書き表せる。等エントロピー可逆過程を考えると、 U と V を相互に関係させ合いながら変化させる必要があつて

$$0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V (\delta U)_\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U (\delta V)_\sigma \quad (11.25)$$

となる。ここでエントロピー一定とする意味で $(\delta U)_\sigma$ と書いた。変形して

$$0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U \quad (11.26)$$

であるが、

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{\tau} \quad (11.27)$$

であり、また

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma \quad (11.28)$$

であるので

$$p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U \quad (11.29)$$

である。こうして圧力は別の方法で求めることも可能である。

結局、エントロピーの微小変化 (11.24) 式は

$$d\sigma = \frac{1}{\tau} dU + \frac{p}{\tau} dV \quad (11.30)$$

と書くことが可能である。整理すると

$$dU = \tau d\sigma - pdV \quad (11.31)$$

である。この式は「熱力学の恒等式」と呼ばれ大切である。ここでは粒子の数は一定である。普通の単位に書き直すと

$$dU = TdS - pdV \quad (11.32)$$

である。この式は、系のエネルギーの増加 dU が、系に与えられた熱 $\tau d\sigma$ と系に加えられた仕事 $-pdV$ の足し算であることを示している。エネルギーの増加は、一部分が力学的な仕事によって、一部分が熱によって生じるのである。熱は、熱的接触によって二つの系の間でやりとりされるエネルギーのことである。

11.4 ヘルムホルツの自由エネルギー

エネルギー U 、基本温度 τ 、エントロピー σ を用いて

$$F \equiv U - \tau\sigma \quad (11.33)$$

で定義される関数 F は「ヘルムホルツの自由エネルギー」と呼ばれる。通常の力学でエネルギーが演じる役割を、熱物理学ではこの関数が担う。通常の力学では内部変化は許されないで、エントロピーは常に一定と了解されている。熱物理学では内部変化が許されるので、エントロピーも変化する。内部変化が許される場合、系が安定で熱平衡なのは、エネルギー U が最小であり、かつエントロピー σ が最大の場合である。多重度 g が最大の場合にはエントロピー σ が最大だからである。しかし、前の章の二価モデルの例で見たように、内部変化が許される場合、一般にはエネルギー U が小さいほどエントロピー σ も小さくなってしまふ。そこで、エネルギー U とエントロピー σ は適当なバランスをした値に落ち着くことになる。ヘルムホルツの自由エネルギー F はこの両方の要請を満たし、粒子数や体積が一定で熱だめと熱的接触していて温度一定の安定で熱平衡な系において最小となる。つまり、ヘルムホルツの自由エネルギー F が最小になるようなエネルギー U とエントロピー σ が、粒子数や体積が一定で熱だめと熱的接触していて温度一定の安定で熱平衡な系において実現しているということである。

熱だめに熱的接触をしている場合の微小な可逆過程では、温度一定なので

$$dF = dU - \tau d\sigma \quad (11.34)$$

である。

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{\tau} \quad (11.35)$$

であったので、体積一定の場合 $dU = \tau d\sigma$ である。結局

$$dF = 0 \quad (11.36)$$

である。つまり、熱的平衡にあれば体積一定、温度一定における全ての変化に関して F は極値を取る。この極値は極小値であることも示すことが出来る。

具体例として、2 価モデル系を考えてみる。エントロピーは

$$\sigma(N, s) = \log g(N, s) \simeq \log g(N, 0) - \frac{2s^2}{N} \quad (11.37)$$

で、エネルギーは

$$U = -2smB \quad (11.38)$$

であった。ヘルムホルツの自由エネルギーは $F = U - \tau\sigma$ なので

$$F(N, s) = -2smB - \tau \log g(N, 0) + \tau \frac{2s^2}{N} \quad (11.39)$$

この関数 F の s に対する最小が安定で熱平衡にある場合に実現されるので、最小となる $s = \hat{s}$ を求めると

$$\left(\frac{\partial F(N, s)}{\partial s} \right)_N = -2mB + \tau \frac{4s}{N} = 0 \quad (11.40)$$

より

$$\hat{s} = \frac{mBN}{2\tau} \quad (11.41)$$

なお確かに

$$\left(\frac{\partial^2 F(N, s)}{\partial s^2} \right)_N = \tau \frac{4}{N} > 0 \quad (11.42)$$

なので下に凸で $s = \hat{s}$ で最小である。

安定・熱平衡においては

$$\sigma(N, \hat{s}) \simeq \log g(N, 0) - \frac{m^2 B^2 N}{2\tau} \quad (11.43)$$

で、エネルギーは

$$U = -\frac{m^2 B^2 N}{\tau} \quad (11.44)$$

となる。ちなみに、安定・熱平衡におけるヘルムホルツの自由エネルギー $F(\tau, N, B)$ は、

$$F(\tau, N, B) = -\frac{m^2 B^2 N}{\tau} - \tau \log g(N, 0) + \frac{m^2 B^2 N}{2\tau} \quad (11.45)$$

$$= -\frac{m^2 B^2 N}{2\tau} - \tau \log g(N, 0) \quad (11.46)$$

単位体積当たりの磁気モーメントである磁化 M は

$$M = \frac{2\hat{s}m}{V} = \frac{m^2 B n}{\tau} \quad (11.47)$$

となる。ただし、単位体積当たりの粒子数を n と置いた。

今度は s 小の近似は用いないとすると、エントロピーはスターリングの公式により

$$\sigma(s) = \log g(N, s) \simeq -\left(\frac{N}{2} + s\right) \log \left(\frac{1}{2} + \frac{s}{N}\right) - \left(\frac{N}{2} - s\right) \log \left(\frac{1}{2} - \frac{s}{N}\right) \quad (11.48)$$

である。エネルギーは

$$U(s, B) = -2smB \quad (11.49)$$

である。ヘルムホルツの自由エネルギーは $F = U - \tau\sigma$ なので

$$F_L(\tau, s, N, B) = -2smB + \tau \left(\frac{N}{2} + s\right) \log \left(\frac{1}{2} + \frac{s}{N}\right) + \tau \left(\frac{N}{2} - s\right) \log \left(\frac{1}{2} - \frac{s}{N}\right) \quad (11.50)$$

この関数はランダウ関数と呼ばれる。この関数 $F_L(\tau, s, N, B)$ の s に対する最小値は、安定・熱平衡における自由エネルギー $F(\tau, N, B)$ となる。最小となる $s = \hat{s}$ を求めると

$$\left(\frac{\partial F_L}{\partial s} \right)_{\tau, N, B} = -2mB + \tau \log \frac{N + 2s}{N - 2s} = 0 \quad (11.51)$$

より

$$\frac{N + 2\hat{s}}{N - 2\hat{s}} = \exp \left(\frac{2mB}{\tau} \right) \quad (11.52)$$

整理して

$$\hat{s} = \frac{N \exp \left(\frac{2mB}{\tau} \right) - 1}{2 \exp \left(\frac{2mB}{\tau} \right) + 1} = \frac{N}{2} \tanh \left(\frac{mB}{\tau} \right) \quad (11.53)$$

である。 $mB/\tau \ll 1$ の時、(11.41) 式に一致する。

$$\left(\frac{\partial^2 F_L}{\partial s^2} \right)_{\tau, N, B} = \frac{2\tau}{N + 2s} + \frac{2\tau}{N - 2s} = \frac{4\tau N}{N^2 - 4s^2} > 0 \quad (11.54)$$

なので下に凸で確かに最小となる。

単位体積当たりの磁気モーメントである磁化 M は

$$M = \frac{2\hat{s}m}{V} = nm \tanh \left(\frac{mB}{\tau} \right) \quad (11.55)$$

となる。ただし、単位体積当たりの粒子数を n と置いた。安定・熱平衡におけるヘルムホルツの自由エネルギーは

$$\frac{1}{2} + \frac{\hat{s}}{N} = \frac{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right)}{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1} \quad (11.56)$$

$$\frac{1}{2} - \frac{\hat{s}}{N} = \frac{1}{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1} \quad (11.57)$$

を用いて、(11.50) 式に $\hat{s}$ の値を代入することにより、

$$\begin{aligned} F(\tau, N, B) &= -mBN \frac{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) - 1}{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1} + \tau N \frac{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right)}{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1} \log \frac{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right)}{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1} \\ &\quad + \tau N \frac{1}{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1} \log \frac{1}{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1} \end{aligned} \quad (11.58)$$

$$\begin{aligned} &= -mBN \frac{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) - 1}{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1} + 2mBN \frac{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right)}{\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1} \\ &\quad - \tau N \log \left[\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1 \right] \end{aligned} \quad (11.59)$$

$$= mBN - \tau N \log \left[\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1 \right] \quad (11.60)$$

$$= \tau N \log \exp\left(\frac{mB}{\tau}\right) - \tau N \log \left[\exp\left(\frac{2mB}{\tau}\right) + 1 \right] \quad (11.61)$$

$$= -\tau N \log \left[2 \cosh\left(\frac{mB}{\tau}\right) \right] \quad (11.62)$$

と得られる。

11.5 ヘルムホルツの自由エネルギーと圧力

ヘルムホルツの自由エネルギー F

$$F \equiv U - \tau\sigma \quad (11.63)$$

の微分は

$$dF = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau \quad (11.64)$$

である。熱力学の恒等式

$$dU = \tau d\sigma - p dV \quad (11.65)$$

を用いると

$$dF = -\sigma d\tau - p dV \quad (11.66)$$

とも書き表せる。この式から

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V = -\sigma \quad (11.67)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau = -p \quad (11.68)$$

という関係式が得られる。

この二つ目の式 (11.68) について少し考えてみよう。等温の体積変化において F が有効エネルギーとして振舞っている。 $F = U - \tau\sigma$ を用いると

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\tau + \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_\tau \quad (11.69)$$

となる。右辺は、圧力が、エネルギー圧力と、エントロピー圧力の和であることを示している。大方の固体ではエネルギー圧力が優勢であるが、気体やゴムのような弾性高分子においてはエントロピー圧力の方が優勢である。等温過程において、エントロピーの役割は特に重要である。

次に (11.67) 式を V で偏微分したものと、(11.68) 式を τ で偏微分したものを作ってみよう。両者は同じ二階偏微分なので一致するはずである。このことから

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\tau = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V \quad (11.70)$$

という関係式が導き出される。この式はマックスウェルの関係式と呼ばれ、自明ではないが、有用である。

11.6 ヘルムホルツの自由エネルギーと分配関数の関係

ヘルムホルツの自由エネルギー F と分配関数 Z の関係を見てみよう。 $F = U - \tau \sigma$ かつ

$$\sigma = - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V \quad (11.71)$$

であるので、

$$F = U + \tau \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V \quad (11.72)$$

$$U = F - \tau \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V \quad (11.73)$$

となる。少し書き直すと

$$U = -\tau^2 \frac{\partial(F/\tau)}{\partial \tau} \quad (11.74)$$

である。この変換は難しいが逆にたどれば理解できるだろう。

$$U = -\tau^2 \frac{\partial(F/\tau)}{\partial \tau} \quad (11.75)$$

$$= -\tau^2 \left[\frac{\partial F}{\partial \tau} \frac{1}{\tau} + F \left(-\frac{1}{\tau^2} \right) \right] \quad (11.76)$$

$$= -\tau \frac{\partial F}{\partial \tau} + F \quad (11.77)$$

である。

$$U = \tau^2 \frac{\partial \log Z}{\partial \tau} \quad (11.78)$$

であったので、両者を比較して

$$F = -\tau \log Z \quad (11.79)$$

が導かれる。この式は大変有用で、多重度やエントロピーの議論をせずとも、 F を分配関数 Z から直接求めることを可能とする。

この式を変形すると

$$Z = \exp \left(-\frac{F}{\tau} \right) \quad (11.80)$$

すると、量子状態 s が占められている確率は、

$$P(\varepsilon_s) = \frac{\exp \left(-\frac{\varepsilon_s}{\tau} \right)}{Z} = \exp \left(\frac{F - \varepsilon_s}{\tau} \right) \quad (11.81)$$

と書くことが出来る。

2 価モデル系について Z から F を求めてみよう。2 価モデル系において一粒子のエネルギー準位は

$$\varepsilon_s = -2msB \quad (11.82)$$

ただし、 $s = \pm 1/2$ 。従って、一粒子の分配関数は

$$Z_1 = \exp \left(\frac{mB}{\tau} \right) + \exp \left(-\frac{mB}{\tau} \right) = 2 \cosh \left(\frac{mB}{\tau} \right) \quad (11.83)$$

である。独立な事象については確率は積の形で書けるから、分配関数もかけあわせれば良いので、 N 粒子からなる全系の分配関数は

$$Z = Z_1^N = \left[2 \cosh \left(\frac{mB}{\tau} \right) \right]^N \quad (11.84)$$

である。 $F = -\tau \log Z$ より

$$F = -\tau N \log \left[2 \cosh \left(\frac{mB}{\tau} \right) \right] \quad (11.85)$$

この式は以前の計算結果 (11.62) 式と一致しているが、導出はずっと簡単である。同様にエネルギーは

$$U = -\tau^2 \frac{\partial(F/\tau)}{\partial \tau} = -mBN \tanh \left(\frac{mB}{\tau} \right) \quad (11.86)$$

エントロピーは

$$\sigma = \frac{U - F}{\tau} = -\frac{mB}{\tau} N \tanh \left(\frac{mB}{\tau} \right) + N \log \left[2 \cosh \left(\frac{mB}{\tau} \right) \right] \quad (11.87)$$

スピン差の平均値は

$$\langle 2s \rangle = -\frac{U}{mB} = N \tanh \left(\frac{mB}{\tau} \right) \quad (11.88)$$

と容易に求まる。なお、この導出にスターリングの近似式が用いられていない事に注意して欲しい。 $\hat{s} \rightarrow 0$ つまり $mB/\tau \ll 1$ のときには、 $\tanh$ をマクローリン展開して

$$\langle 2s \rangle = N \frac{mB}{\tau} \quad (11.89)$$

この式は、前の章で求めた s と τ の関係式

$$\tau = \frac{(mB)^2 N}{|U|} = \frac{mBN}{2s} \quad (11.90)$$

を s について解き直したものである。ちなみに磁化も次のように F から求めることも出来る。

$$M = \frac{\langle 2s \rangle m}{V} = mn \tanh \left(\frac{mB}{\tau} \right) \quad (11.91)$$

あるいは

$$M = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_\tau = mn \tanh \left(\frac{mB}{\tau} \right) \quad (11.92)$$

としても求められる。

第12章 ボルツマン分布と自由エネルギーと分配関数2

12.1 理想気体の概観

これまでの知識を元に、一辺 L の立方体の中を自由に運動している 1 つの原子からなる系について考えてみよう。一粒子のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi = \varepsilon\psi \quad (12.1)$$

である。 $x, y, z = 0$ と $x, y, z = L$ に壁があるので境界条件 $\psi = 0$ が与えられるので、波長はどの方向も $2L$ を正の整数で割ったものになり、波動関数は

$$\psi(x, y, z) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L}x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L}y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L}z\right) \quad (12.2)$$

である。ここで、 n_x, n_y, n_z は正の整数である。エネルギー準位は

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (12.3)$$

ここでスピンや原子構造などは無視している。一粒子の分配関数は

$$Z_1 = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{1}{\tau}\right] \quad (12.4)$$

L が非常に大きいので ε_n は連続だとして和を積分に置き換える。

$$Z_1 = \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \exp[-\alpha^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)] \quad (12.5)$$

ここで $\alpha^2 = \hbar^2 \pi^2 / 2ML^2\tau$ と置いた。指数関数の部分は三つの指数のかけ算と書けるので、積分は分離できて

$$Z_1 = \left[\int_0^\infty dn_x \exp(-\alpha^2 n_x^2) \right]^3 = \left(\frac{1}{\alpha} \right)^3 \left[\int_0^\infty dx \exp(-x^2) \right]^3 = \left(\frac{1}{\alpha} \right)^3 \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)^3 = \frac{\pi^{3/2}}{8\alpha^3} \quad (12.6)$$

結局

$$Z_1 = \frac{L^3}{(2\pi\hbar^2/M\tau)^{3/2}} = \frac{n_Q}{n} \quad (12.7)$$

ただし $n = 1/L^3 = 1/V$ は濃度、 $n_Q = (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ は量子濃度である。

量子濃度 n_Q は $\hbar$ が現れていることからわかるように、量子力学的な物理量であるが、熱物理学では頻繁に現れる。1 気圧で室温における気体ヘリウムにおいては、 $n \simeq 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $n_Q \simeq 0.8 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ であるので、 $n/n_Q \simeq 3 \times 10^{-6}$ は 1 よりもとても小さい。気体ヘリウムは普通はとても希薄と言える。このように $n/n_Q \ll 1$ であることを、気体は古典領域下にある、という。古典領域にある相互作用のない原子の気体のことを、「理想気体」と呼ぶ。

Z_1 からエネルギーを求めてみると

$$U = \tau^2 \frac{\partial \log Z_1}{\partial \tau} = \frac{3}{2} \tau \quad (12.8)$$

である。通常の単位に直すと

$$U = \frac{3}{2} k_B T \quad (12.9)$$

で、これは原子 1 つ当たりの気体のエネルギーとして、良く知られているものである。

ここまでは1原子だけを考えてきた。立方体の中に N 粒子ある場合はどうなるであろうか? 2 価モデルで説明したように、事象が独立であるから確率はかけ算となり、分配関数もかけ算となるので、一粒子の分配関数を Z_1 とすると、全系の分配関数は $Z_N = Z_1^N$ となる。しかし、2 価モデルとは異なって、原子の場所は指定されていないし、原子は全く同じだから区別出来ない。そのため因子 $N!$ だけ数えすぎている。そこで正しい分配関数は古典領域において

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} (n_Q V)^N \quad (12.10)$$

である。因子 $N!$ はエントロピーに影響するが、実験でこの因子が必要な事が確認されており、また後に改めて別の方法でこの考えが正しいことを確認する。

すると N 粒子の理想気体のエネルギーは

$$U = \tau^2 \frac{\partial \log Z_N}{\partial \tau} = \frac{3}{2} N \tau \quad (12.11)$$

となる。この式もよく知られている。自由エネルギーは

$$F = -\tau \log Z_N = -\tau N \log Z_1 + \tau \log N! \quad (12.12)$$

スターリングの公式を使って

$$F \simeq -\tau N \log \left[\left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right] + \tau N \log N - \tau N \quad (12.13)$$

圧力は

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau = \frac{N\tau}{V} \quad (12.14)$$

すなわち

$$pV = N\tau \quad (12.15)$$

この式は理想気体の法則と呼ばれ、普通の単位を使うと

$$pV = Nk_B T \quad (12.16)$$

もしくは mol で測った原子数 n を用いて

$$pV = nRT \quad (12.17)$$

である。これは良く知っている、理想気体の状態方程式である。ちなみに、気体定数 $R = 8.314 \text{ J/Kmol}$ である。

さらにエントロピーは

$$\sigma = - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V = N \log \left[\left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right] + \frac{3}{2} N - N \log N + N \quad (12.18)$$

で、濃度 $n = N/V$ を用いて

$$\sigma = N \left[\log \left(\frac{n_Q}{n} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (12.19)$$

となる。この結果は、単原子理想気体のエントロピーに関するサックル-テトロード方程式と呼ばれる。この式にも n_Q を通して $\hbar$ が含まれており、古典理想気体であってもエントロピーには量子力学の概念が必要だと言うことがわかる。ちなみにエネルギーは

$$U = F + \tau \sigma = \frac{3}{2} N \tau \quad (12.20)$$

と先の結果を再現する。なお、このエネルギーの式は、各粒子の各自由度からの寄与 $\frac{1}{2}\tau$ の足し合わせである。各粒子は3次元の運動方向を持つため Z_1 が3乗の形になったのである。同じような議論は、高温で実現される古典極限での調和振動子や二原子回転子にも見られる。

最後に等積比熱、つまり熱容量を計算してみると

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_V = \frac{3}{2} N \quad (12.21)$$

である。普通の単位系では

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (12.22)$$

である。

12.2 混合のエントロピー

$N - t$ 個の A 原子と t 個の B 原子からなる固体合金における可能な配列数は

$$g(N, t) = \frac{N!}{(N - t)!t!} \quad (12.23)$$

であった。この配列に伴うエントロピーは

$$\sigma(N, t) = \log g(N, t) = \log N! - \log(N - t)! - \log t! \quad (12.24)$$

である。合金系の全エントロピーに対するこの寄与のことを、「混合のエントロピー」と呼ぶ。スターリング近似を用いると、

$$\sigma(N, t) \simeq N \log N - N - (N - t) \log(N - t) + N - t - t \log t + t \quad (12.25)$$

$$= N \log N - (N - t) \log(N - t) - t \log t \quad (12.26)$$

$$= -(N - t) \log(1 - t/N) - t \log(t/N) \quad (12.27)$$

あるいは $x \equiv t/N$ を用いると

$$\sigma(N, t) = -N [(1 - x) \log(1 - x) + x \log x] \quad (12.28)$$

となる。 $x < 1$ であることに注意すると、この混合のエントロピーは常に正であることがわかる。

通常、A 原子同士や B 原子同士、あるいは A 原子と B 原子の間には引力や斥力が働き、相互作用エネルギーというものが存在する。仮にこれらの相互作用エネルギーが全て等しいと言う状況では、

$$F = F_0 - \tau \sigma = F_0 + N [(1 - x) \log(1 - x) + x \log x] \quad (12.29)$$

となる。A 原子と B 原子が完全に分離して、2 つの結晶に分かれた場合には

$$F = F_0(1 - x) + F_0x = F_0 \quad (12.30)$$

であるから、その差は混合のエントロピーである。混合のエントロピーは常に正なので、このような状況では完全に混ざり合った固溶体が熱的に安定である、つまり熱平衡時には固溶体になる。

次に、A 原子と B 原子の間に斥力が働くような場合を考えよう。この場合は分離した方が良いものと思われるが必ずしもそうではない。少なくとも B 原子がわずかにしか存在しないはずだから、 $x \ll 1$ と置くと混合のエントロピーは

$$\sigma = -xN \log x \quad (12.31)$$

となる。B 原子 1 つ当たりの反発のエネルギーを U とすると、B 原子の数は xN だから全体の反発のエネルギーは xNU で、正である。結局自由エネルギーは

$$F(x) = N(xU + \tau x \log x) \quad (12.32)$$

となる。極値を探すと

$$\frac{\partial F(x)}{\partial x} = N(U + \tau \log x + \tau) = 0 \quad (12.33)$$

より

$$x = \exp(-1) \exp\left(-\frac{U}{\tau}\right) \quad (12.34)$$

の時、極小値を持つ。この値は、 U が正に大きいほど小さいが 0 ではない。つまり、結晶から完全に不純物が無くなると言うことはなく、わずかながらも不純物が熱平衡であれば必ず含まれることを示している。ちなみに、温度が高くなるほど溶けうる量は増え、逆に温度が低いほど溶けうる量は減る。

12.3 プランク分布

高温で燃えさかるガラス炉や炭焼き窯、陶磁器を焼く窯などの温度を、その色から判断するにはどうしたらよいのか?それが空洞放射の問題である。色は光の波長または振動数の違いであり、振動数の違いは光のエネルギーの違いであるので、この問題は、空洞の中で光のエネルギーがどのような分布になっているのかを解くことによって解決される。歴史的には、実験と一致する空洞放射の理論を構築する過程から光が粒の性質を持つことが明らかになり、波と粒の二重性から量子力学の構築へと進んでいった。逆に言うと、空洞放射を説明するのには、光が粒であるという性質が欠かせない。

光のエネルギー準位は光子の数を s とすると $\varepsilon_s = s\hbar\omega$ と書けるが、これはばね振り子や固体内での格子振動のような調和振動子のエネルギー準位と形式的に同じである。このため、両者の性質は熱物理学的に同じような議論の上に成立することとなる。

12.4 プランク分布関数

まず、ある特定の ω に対する光子の数の熱平均値を計算してみよう。特定の ω に対応する状態を「モード」と呼ぶ。光子が温度 τ の熱だめと熱平衡にあるとし、分配関数を求める。

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{s\hbar\omega}{\tau}\right) \quad (12.35)$$

ここで

$$x = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{\tau}\right) \quad (12.36)$$

と置くと、

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} x^s \quad (12.37)$$

となる。 x は 1 より小さいので、無限級数の和の公式から

$$Z = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)} \quad (12.38)$$

が成り立つ。光子の数が s である確率は

$$P(s) = \frac{\exp\left(-\frac{s\hbar\omega}{\tau}\right)}{Z} \quad (12.39)$$

であるので、 s の平均値は

$$\langle s \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} sP(s) = Z^{-1} \sum_{s=0}^{\infty} s \exp\left(-\frac{s\hbar\omega}{\tau}\right) \quad (12.40)$$

$$= -Z^{-1} \frac{\tau}{\hbar} \frac{\partial Z}{\partial \omega} \quad (12.41)$$

$$= Z^{-1} \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)\right]^2} \quad (12.42)$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)} \quad (12.43)$$

で結局

$$\langle s \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right) - 1} \quad (12.44)$$

である。

この分布関数を「プランク分布関数」と呼ぶ。この分布は、光子の数のモード当たりの平均値だけでなく、ばね振り子や固体内での格子振動のような調和振動子についても成り立つ。

12.5 空洞放射

プランク分布関数により各モード当たりの光子の数の平均値がわかったので、全系のエネルギーを求めてみよう。まず、1つのモード当たりの熱平均エネルギーは

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle s \rangle \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{\tau}\right) - 1} \quad (12.45)$$

である。次に全系のエネルギーを求めてみる。それには、この1つのモード当たりの熱平均エネルギー $\langle \varepsilon_n \rangle$ を全ての可能な振動数 ω_n にわたって加えればよい。

$$U = \sum_n \langle \varepsilon_n \rangle = \sum_n \frac{\hbar \omega_n}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_n}{\tau}\right) - 1} \quad (12.46)$$

この和を実行するためには、 ω_n という振動数の分布がわからなければいけない。

空洞放射では、一辺 L の導体で出来た立方体の中に閉じ込められた光を考える。すると光は電場と磁場の波である電磁場なので、光の振幅、たとえば電場の振幅は

$$E_x = E_{x0} \sin \omega t \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \quad (12.47)$$

$$E_y = E_{y0} \sin \omega t \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \quad (12.48)$$

$$E_z = E_{z0} \sin \omega t \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \quad (12.49)$$

である。ここで n_x, n_y, n_z は正の整数である。エネルギー $\hbar \omega_n$ は、マックスウェルの方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(t, \mathbf{r}) = 0 \quad (12.50)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(t, \mathbf{r}) + \frac{\partial \mathbf{B}(t, \mathbf{r})}{\partial t} = 0 \quad (12.51)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(t, \mathbf{r}) = \rho(t, \mathbf{r}) \quad (12.52)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(t, \mathbf{r}) - \frac{\partial \mathbf{D}(t, \mathbf{r})}{\partial t} = \mathbf{j}(t, \mathbf{r}) \quad (12.53)$$

から真空中として

$$\mathbf{H}(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}(t, \mathbf{r}) \quad (12.54)$$

$$\mathbf{D}(t, \mathbf{r}) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(t, \mathbf{r}) \quad (12.55)$$

$$\rho(t, \mathbf{r}) = 0 \quad (12.56)$$

$$\mathbf{j}(t, \mathbf{r}) = 0 \quad (12.57)$$

$$\varepsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2} \quad (12.58)$$

とにおいて導かれる電磁波の波動方程式

$$c^2 \nabla^2 \mathbf{E}(t, \mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \mathbf{E}(t, \mathbf{r})}{\partial t^2} \quad (12.59)$$

から求められる。ここで c は光速であり、公式

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A} \quad (12.60)$$

を用いた。例えば E_z について書き下すと、

$$c^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) E_z = \frac{\partial^2}{\partial t^2} E_z \quad (12.61)$$

実際に代入してみると

$$c^2 \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \omega_n^2 \quad (12.62)$$

つぎの n を導入して

$$n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} \quad (12.63)$$

振動数は

$$\omega_n = \frac{n\pi c}{L} \quad (12.64)$$

と書くことが出来る。

U の和は、正の整数 n_x, n_y, n_z について取ることになる。実は光はマックスウェルの方程式の $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ から、横波で振動方向が二種類あることがわかるので、係数 2 を掛ける必要がある。さらに、 L は十分大きいので、和を $dn_x dn_y dn_z$ の積分に置き換える。そして、積分の変数を直交座標から球座標に置き換えると、直交座標の積分範囲が全て正の部分だけであった事に注意して、

$$U = 2 \frac{1}{8} \int_0^\infty 4\pi n^2 dn \frac{\hbar \omega_n}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_n}{\tau}\right) - 1} \quad (12.65)$$

$$= \frac{\pi^2 \hbar c}{L} \left(\frac{\tau L}{\pi \hbar c}\right)^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{\exp x - 1} \quad (12.66)$$

$$= \frac{\pi^2 \hbar c}{L} \left(\frac{\tau L}{\pi \hbar c}\right)^4 \frac{\pi^4}{15} \quad (12.67)$$

整理して

$$\frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} \tau^4 \quad (12.68)$$

つまり光の明るさは温度の 4 乗に比例して明るくなる。この方程式を「ステファン-ボルツマンの放射法則」と呼ぶ。

色で温度を判断するには、明るさの周波数分布がわからなければならない。そのためにエネルギースペクトル密度 u_ω を導入し、

$$\frac{U}{V} = \int d\omega u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{\tau}\right) - 1} \quad (12.69)$$

それゆえ

$$u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{\tau}\right) - 1} \quad (12.70)$$

これを「プランクの放射則」と呼ぶ。この関数をプロットしてみると、 $\hbar \omega / \tau \sim 2.82$ 付近で最大となり、 ω が 0 でも ∞ でも 0 となる。そこで、最も明るい色の周波数から温度を見積もることが可能である。

これらの法則からは、加熱した空洞の内部の温度だけでなく、黒体の表面や金属の表面、あるいは星の表面温度の見積もりにも利用されている。

12.6 固体の格子振動

固体では、原子が規則正しく並んでいる。それぞれの原子は安定な点を中心として、その周りを振動しており、その振動は連動して固体全体に広がった格子振動の波を作っている。電気の流れにくい固体において、ほとんどの熱は、この格子振動に蓄えられている。

固体の格子振動は弾性波を作り出し、空洞内の光と同じように、量子化される。この弾性波のエネルギー量子を「フォノン」と呼ぶ。振動数 ω を持つ弾性波のフォノンの数の熱平均値は光の時と同様にプランク分布で与えられる。

$$\langle s(\omega) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{\tau} - 1\right)} \quad (12.71)$$

このフォノンの熱物理学的な取り扱いから、固体内の弾性波のエネルギーと熱容量を求めたい。非金属固体の持つ熱というのはこの弾性波のエネルギーであって、非金属固体の熱容量はこの弾性波の熱容量で説明できる。金属固体の場合、熱はこの弾性波のエネルギーだけでなく、電子の運動からの寄与を考慮する必要がある。

エネルギーを求めるには、モードの数を考えなければならない。光の場合との違いは、光にはモードの数に制限がないが、フォノンには制限があるということである。これは、固体が有限な数の原子からできているからである。 N 個の原子からできているとすると、各原子が 3 つの自由度を持つから、全部で $3N$ 個のモード数となる。光は偏りが 2 つだったが、弾性波は 3 つの偏りがあって、横波 2 つだけでなく、光になかった縦波も 1 つある。このため全エネルギーを求めるときの和の因子が 2 ではなく 3 となる。

$$\sum_n (\dots) = \frac{3}{8} \int 4\pi n^2 dn (\dots) \quad (12.72)$$

また積分の上限を弾性波のモード数 $3N$ に等しくなるように決めなければならない。

$$\frac{3}{8} \int_0^{n_{\max}} 4\pi n^2 dn = 3N \quad (12.73)$$

以降、 $n_{\max}$ は n_D と書くことにする。この式から

$$\frac{1}{2} \pi n_D^3 = 3N \quad (12.74)$$

$$n_D = \left(\frac{6N}{\pi} \right)^{1/3} \quad (12.75)$$

となる。フォノンのエネルギーは

$$U = \sum_n \langle \varepsilon_n \rangle = \sum_n \frac{\hbar \omega_n}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_n}{\tau}\right) - 1} \quad (12.76)$$

から求まるが、上記のモード数と上限値を考慮すると

$$U = \frac{3\pi}{2} \int_0^{n_D} dn n^2 \frac{\hbar \omega_n}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_n}{\tau}\right) - 1} \quad (12.77)$$

光速 c の代わりに音速 v を用いて、 $x = \pi \hbar v n / L\tau$ と置くと、

$$U = \frac{3\pi^2 \hbar v}{2L} \left(\frac{\tau L}{\pi \hbar v} \right)^4 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{\exp x - 1} \quad (12.78)$$

となる。積分の上限は

$$x_D = \frac{\pi \hbar v n_D}{L\tau} = \hbar v \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \frac{1}{\tau} = \frac{k_B \theta}{\tau} = \frac{\theta}{T} \quad (12.79)$$

ここで $L^3 = V$ を使い、またデバイ温度

$$\theta = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (12.80)$$

を導入した。デバイ温度は音速 v と原子密度 N/V で決まるので、堅い固体ほど、あるいは原子半径の小さい周期律表で上の方の軽い元素ほど大きく、Si 結晶では 645 K と室温 275 K よりも高いが、Pb では 105 K と全然低い。

熱容量は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_V = \tau^3 \frac{36N}{(k_B \theta)^3} \int_0^{\frac{k_B \theta}{\tau}} dx \frac{x^3}{\exp x - 1} - \frac{9N k_B \theta}{\tau} \frac{1}{\exp\left(\frac{k_B \theta}{\tau}\right) - 1} \quad (12.81)$$

である。

高温では固体は溶けて液体になってしまうので、低温つまり $T \ll \theta$ の場合に注目すると、積分の上限 x_D は ∞ で近似できる。この場合の定積分は解析解があって

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{\exp x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (12.82)$$

となる。このときエネルギーは

$$U \simeq \frac{3\pi^4 N}{5(k_B \theta)^3} \tau^4 = \frac{3\pi^4 N}{5\theta^3} k_B T^4 \quad (12.83)$$

と温度の 4 乗に比例し、また熱容量は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_V = \tau^3 \frac{12\pi^4 N}{5(k_B \theta)^3} \quad (12.84)$$

普通の単位では

$$C_V = \frac{12\pi^4 N}{5\theta^3} k_B T^3 \quad (12.85)$$

となって温度の 3 乗に比例する。この結果は「デバイの 3 乗則」と呼ばれる。

第13章 ギブス分布と化学ポテンシャル

これまで粒子の数が一定の場合を扱ってきた。しかし、化学反応に伴う化学平衡や半導体中のキャリア特性を考える際には、粒子の数が変化することを取り入れる必要がある。そのような場合を考えてみたい。

13.1 化学ポテンシャル

これまで熱的接触をしている二つの系の性質を考察してきた。この考察は我々を自然と温度の概念に導いた。もし二つの系が同じ温度を持っていれば両者の間にエネルギーの正味の流れは生じない(熱平衡)が、温度が異なれば温度の高い方から低い方にエネルギーが流れることがわかった。

これからエネルギーだけでなく粒子も交換しうる系を考察する。そのような系は、「拡散的接触」をしていると言われる。原子や分子、電子やキャリアといった粒子は、透過できる境界を通過しての拡散によって1つの系から他の系へ移動できる。粒子の正味の流れがゼロである時、二つの系は粒子の交換に関して「平衡」である、あるいは「化学平衡にある」、「拡散的平衡にある」、と言う。(粒子の移動が化学反応を伴うときに「化学平衡」と呼ぶのが一般的である。)

熱的接触をしている系において系の間のエネルギーの流れを支配している温度と同じような概念として、系の間の粒子の流れを支配する「化学ポテンシャル」という概念を導入する。もし二つの系が同じ化学ポテンシャルを持っていれば両者の間に粒子の正味の流れは生じないが、もし違う化学ポテンシャルであるならば化学ポテンシャルの高い方から低い方へ粒子が流れる。一例として、電池を考えよう。負の電荷を持っている電子にとって、電池の負極の化学ポテンシャルは正極の化学ポテンシャルよりも高い。そのため、負極と正極を導線によって接続すると、電子は負極から正極に向かって流れ、つまり電流が正極から負極に流れる。この場合、電子の流れ、すなわち電流は、電池の「電圧」、すなわち「電位差」によって支配されている。従って、電子の場合、化学ポテンシャルとは電位に対応する。

熱的接触および拡散的接触をしている二つの系 S_1 と S_2 を考える。両者は同じ熱だめと接触して温度 τ に保たれている。 S_1 と S_2 からなる結合系において、それぞれの粒子数 N_1 と N_2 は $N = N_1 + N_2$ が一定という条件の下で、全自由エネルギー

$$F = F_1 + F_2 = U_1 + U_2 - \tau(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (13.1)$$

を最小にするように決まる。

$$F = \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{\tau, V} dN_1 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{\tau, V} dN_2 = 0 \quad (13.2)$$

ただし、

$$dN = dN_1 + dN_2 = 0 \quad (13.3)$$

である。両者を組み合わせることにより、平衡においては

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{\tau, V} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{\tau, V} \quad (13.4)$$

である。

ここで、化学ポテンシャル μ を

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} \quad (13.5)$$

によって定義する。すると拡散的平衡の条件は

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (13.6)$$

と簡便に記述できる。 $\mu_1 > \mu_2$ の場合、 dN_1 が負の時に dF は負である。 dN_1 が負とは、 S_1 から粒子が減って S_2 が増えている場合であり、つまり粒子が S_1 から S_2 へ流れる時に自由エネルギー F は減少する。つまり、粒子は化学ポテンシャルが高い方から低い方へ流れるのである。温度の差がエネルギーの移動の推進力となるように、化学ポテンシャルの差は粒子の移動の推進力となる。

もし、化学反応における原子、分子や、半導体におけるキャリア (電子と正孔) のように、粒子の種類が複数であるならば、化学ポテンシャルも粒子の種類に応じて複数存在し、それぞれの化学ポテンシャルの差がそれぞれの粒子の移動の推進力を担い、拡散的平衡においてはそれぞれの粒子についての化学ポテンシャルがそれぞれ同じ値になっている。

それでは、理想気体の化学ポテンシャルを求めてみよう。自由エネルギーは

$$F = -\tau N \log Z_1 + \tau \log N! \quad (13.7)$$

であった。ただし

$$Z_1 = n_Q V = \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \quad (13.8)$$

で、 n_Q は量子濃度である。スターリングの公式を使って、

$$\frac{d}{dN} \log N! = \frac{d}{dN} \left[\frac{1}{2} \log 2\pi + \left(N + \frac{1}{2} \right) \log N - N \right] \quad (13.9)$$

$$= \log N + \left(N + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{N} - 1 = \log N + \frac{1}{2N} \simeq \log N \quad (13.10)$$

最後は N が十分大きいことを考慮した。結局

$$\mu = -\tau (\log Z_1 - \log N) = \tau \log \left(\frac{N}{Z_1} \right) \quad (13.11)$$

あるいは書き直して

$$\mu = \tau \log \left(\frac{n}{n_Q} \right) \quad (13.12)$$

となる。ただし $n = N/V$ は粒子の濃度である。理想気体では、 $p = n\tau$ だったので、

$$\mu = \tau \log \left(\frac{p}{\tau n_Q} \right) \quad (13.13)$$

とも書ける。

化学ポテンシャルは粒子の濃度が増えると、あるいは圧力が高くなると、増す。これは、濃度の濃いところから薄いところへ、圧力が高いところから低いところへ、粒子が流れるという事を意味している。1 気圧、室温におけるヘリウムにおいて、 $n/n_Q \sim 3 \times 10^{-6}$ であったことからわかるように、通常の気体は $n/n_Q \ll 1$ の古典領域にあって、化学ポテンシャルは負である。

13.2 化学ポテンシャルの性質

粒子に作用するポテンシャル (位置エネルギー) に飛びがある場合における拡散的平衡を考えてみよう。例えば、半導体の p-n 接合がこれにあたる。同じ熱だめに熱的接触している二つの系 S_1 と S_2 が拡散的接触をしているとしよう。ただし、初期に $\mu_1 > \mu_2$ で、まだ拡散的平衡に至っていないとする。この時、 S_1 の各粒子のポテンシャルエネルギーがその初期の値よりも正確に $\Delta\mu(\text{initial}) = \mu_2 - \mu_1$ だけ高くなるようにポテンシャルエネルギー差を設定する。粒子が電荷 q を帯びていれば、このポテンシャルの飛びは二つの系の間に

$$q\Delta V = q(V_2 - V_1) = \Delta\mu(\text{initial}) \quad (13.14)$$

となる電圧 ΔV を設定してやればよい。

作られたポテンシャルエネルギーの飛びは、系のエネルギー U や自由エネルギー F に含まれる。 S_2 のポテンシャルエネルギーを固定しておく、ポテンシャルの飛びによって系 S_1 の自由エネルギーは初期値よりも

$N_1\Delta\mu(initial) = N_1q\Delta V$ だけ増加する。その結果、最終的に S_1 の化学ポテンシャルを S_2 と同じにすることに出来る。つまり

$$\mu_1(final) = \mu_1(initial) + \Delta\mu \quad (13.15)$$

$$= \mu_1(initial) + [\mu_2(initial) - \mu_1(initial)] = \mu_2(initial) = \mu_2(final) \quad (13.16)$$

結果、ポテンシャルの飛び $\Delta\mu$ によって、二つの系は拡散的平衡に至る。このことから、「化学ポテンシャルは現実のポテンシャルと等価であって、二つの系の間の化学ポテンシャルの差は両者を拡散的平衡に導く現実のポテンシャル障壁に等しい」ということができる。

化学ポテンシャルでは、差が重要であり、絶対値ではない。絶対値は単にポテンシャルエネルギーの 0 をどこに選ぶかだけであり、理想気体の場合は運動エネルギーの 0 で決まっている。

ポテンシャルに飛びがある場合、系の全化学ポテンシャルは

$$\mu = \mu_{tot} = \mu_{int} + \mu_{ext} \quad (13.17)$$

と書くことが出来る。 μ_{ext} は外部から与えたポテンシャルによる一粒子当たりのポテンシャルエネルギーで、 μ_{int} は外部から与えたポテンシャルが 0 でも存在する内部化学ポテンシャルである。 μ_{ext} は、力学、電気、磁気、重力などから生じている。平衡の条件 $\mu_1 = \mu_2$ は、

$$\Delta\mu_{ext} = -\Delta\mu_{int} \quad (13.18)$$

と表現できる。

さて、化学ポテンシャル μ の定義は

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} \quad (13.19)$$

であった。このことから、 F に関する熱力学の恒等式はさらに拡張できて

$$dF = -\sigma d\tau - pdV + \mu dN \quad (13.20)$$

となる。ここで F は τ と V と N の関数である。

また $F = U - \tau\sigma$ であったことを用いると、 U に関する熱力学の恒等式もさらに拡張できて

$$dU = dF + \sigma d\tau + \tau d\sigma = \tau d\sigma - pdV + \mu dN \quad (13.21)$$

となる。ここで U は σ と V と N の関数である。つまり系のエネルギーの増加 dU は、外部から与えられる熱 $\tau d\sigma$ と、外部にする仕事 pdV と、さらに粒子によって運ばれてくる化学エネルギー μdN の和である。従って化学ポテンシャル μ は

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\sigma, V} \quad (13.22)$$

とも定義できる。

さらに、 σ について書き直せば

$$d\sigma = \frac{1}{\tau} dU + \frac{p}{\tau} dV - \frac{\mu}{\tau} dN \quad (13.23)$$

となる。ここで σ は U と V と N の関数である。従って化学ポテンシャル μ はまた

$$\mu = -\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U, V} \quad (13.24)$$

とも定義できる。

上記の関係式は別の方法でも導出可能である。まず、エントロピーは独立変数 U, V, N の関数なので、

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{V, N} dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U, N} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U, V} dN \quad (13.25)$$

$dV = 0$ と置き、 $d\sigma$, dU , dN の比が温度変化 0 つまり $d\tau = 0$ となるように選ぶ。

$$(\delta\sigma)_\tau = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{V, N} (\delta U)_\tau + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U, V} (\delta N)_\tau \quad (13.26)$$

両辺を $(\delta N)_\tau$ で割って

$$\frac{(\delta\sigma)_\tau}{(\delta N)_\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{V,N} \frac{(\delta U)_\tau}{(\delta N)_\tau} + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V} \quad (13.27)$$

$1/\tau$ の定義式を使って

$$\tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_\tau + \tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V} \quad (13.28)$$

ここで、化学ポテンシャルの定義

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\tau,V} - \tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{\tau,V} \quad (13.29)$$

と比較して、

$$\mu = -\tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V} \quad (13.30)$$

を得る。こうしてもう一つの化学ポテンシャルの表現が得られた。

化学ポテンシャルは、定義においては τ, V, N の関数の F から決められているが、新しい表現では U, V, N の関数の σ から決められている。 σ, V, N の関数としての U から $\mu = (\partial U / \partial N)_{\sigma, V}$ として求めることが出来る。

結局

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V} dN \quad (13.31)$$

から

$$d\sigma = \frac{1}{\tau} dU + \frac{p}{\tau} dV - \frac{\mu}{\tau} dN \quad (13.32)$$

書き直して

$$dU = \tau d\sigma - p dV + \mu dN \quad (13.33)$$

という拡張された熱力学の恒等式が得られる。

F については $F = U - \tau\sigma$ を用いれば

$$dF = dU - \sigma d\tau - \tau d\sigma = -\sigma d\tau - p dV + \mu dN \quad (13.34)$$

という拡張された熱力学の恒等式が得られる。

13.3 ギブスの自由エネルギー

温度 τ と体積 V および粒子数 N を与えたときに実現される状態を調べるためには、ヘルムホルツの自由エネルギー F を最小にすれば良かった。

$$F = U - \tau\sigma \quad (13.35)$$

熱物理学では系の内部変化が許されるので、この時系が安定で熱平衡なのは、エネルギー U が最小であり、かつ多重度 g が最大つまりエントロピー σ が最大の場合であった。

現実の問題としては、体積 V が一定として与えられるよりも圧力 p が一定として与えられる場合が、頻繁に現れる。このような時に、ヘルムホルツの自由エネルギー F と同様な役割をするのが、ギブスの自由エネルギー G である。

ギブスの自由エネルギー G は τ, p, N の関数で次のように定義される。

$$G(\tau, p, N) = H - \tau\sigma = F + pV = U - \tau\sigma + pV \quad (13.36)$$

ここで H はエンタルピーで σ, p, N の関数である。

$$H(\sigma, p, N) = U + pV \quad (13.37)$$

熱物理学では系の内部変化が許されるので、温度 τ と圧力 p および粒子数 N を与えたときに系が安定で熱平衡なのは、エネルギー U が最小であり、多重度 g が最大つまりエントロピー σ が最大であり、かつ体積 V が最小の

場合 (ただし、 $p > 0$ の時) である。ギブスの自由エネルギー G は、これらの要請を満たしていて、粒子数・圧力一定で熱だめと熱的接触していて温度一定の安定で熱平衡な系において最小となる。つまり、ギブスの自由エネルギー G が最小となるようなエネルギー U とエントロピー σ と体積 V 、化学ポテンシャル μ が、粒子数・圧力一定で温度一定の安定で熱平衡な系で実現しているのである。

拡張された熱力学の関係式は

$$dG = -\sigma d\tau + V dp + \mu dN \quad (13.38)$$

$$\sigma = - \left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_{p, N} \quad (13.39)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{\tau, N} \quad (13.40)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{\tau, p} \quad (13.41)$$

さらに、 N は粒子数なので 2 倍にすると G は 2 倍になるはずだが、 p や τ はその必要がないので

$$G(N, \tau, p) = \mu(\tau, p)N \quad (13.42)$$

である。

13.4 ギブス因子とギブス和

温度 τ の時のエネルギー ε の状態を見出す確率を表すボルツマン因子を、化学ポテンシャル μ の時に粒子数 N の状態を見出す確率を表すように拡張しよう。

大きなエネルギーと粒子数を持った熱だめ R に熱的かつ拡散的に接触している多重度 1 の系 S を考える。 S の状態を ε_s, N_s と指定した場合の全系 $R + S$ の状態の数は、 R に許される状態の数に等しく、

$$g(R + S) = g(R) \times 1 \quad (13.43)$$

系を見出す確率は状態数に比例するので

$$P(N_s, \varepsilon_s) \propto g(N_0 - N_s, U_0 - \varepsilon_s) \quad (13.44)$$

これを使うと二つの状態を見出す確率の比は

$$\frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{g(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}{g(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)} \quad (13.45)$$

となる。エントロピーを使って書き直すと

$$\frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{\exp[\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)]}{\exp[\sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)]} \quad (13.46)$$

ε_1 や ε_2 、 N_1 、 N_2 は U_0 や N_0 よりはるかに小さいので、エントロピーをテイラー展開して

$$\sigma(N_0 - N_s, U_0 - \varepsilon_s) = \sigma(N_0, U_0) - N_s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - \varepsilon_s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} + \dots \quad (13.47)$$

温度 τ の定義と化学ポテンシャル μ の表式を使って書き直すと

$$\sigma(N_0 - N_s, U_0 - \varepsilon_s) = \sigma(N_0, U_0) + N_s \frac{\mu}{\tau} - \varepsilon_s \frac{1}{\tau} \quad (13.48)$$

結局

$$\frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{\exp\left(\frac{N_1 \mu - \varepsilon_1}{\tau}\right)}{\exp\left(\frac{N_2 \mu - \varepsilon_2}{\tau}\right)} \quad (13.49)$$

となる。この

$$\exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon}{\tau}\right) \quad (13.50)$$

を「ギブス因子」もしくは「大正準分布」「グランドカノニカル分布」と呼ぶ。さらに、このギブス因子を粒子のあらゆる数とあらゆるエネルギー状態について足し合わせた和

$$\Xi(\mu, \tau) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s(N)} \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_s}{\tau}\right) \quad (13.51)$$

を「ギブス和」もしくは「大分配関数」と呼ぶ。

このギブス和を用いると、状態を見出す確率は

$$P(N, \varepsilon_s) = \frac{\exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_s}{\tau}\right)}{\Xi} \quad (13.52)$$

物理量一般の平均値は

$$\langle X \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s(N)} X(N, \varepsilon_s) P(N, \varepsilon_s) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s(N)} X(N, \varepsilon_s) \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_s}{\tau}\right) \quad (13.53)$$

粒子数の平均値は

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s(N)} N \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_s}{\tau}\right) = \frac{\tau}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \tau \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} \quad (13.54)$$

となる。

$\lambda = \exp(\mu/\tau)$ を「絶対活動度」、あるいは「絶対活量」と呼ぶ。この λ を用いると

$$\Xi = \sum_{N,s} \lambda^N \exp(-\varepsilon_s/\tau) \quad (13.55)$$

粒子数の平均値は

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial \log \Xi}{\partial \lambda} \quad (13.56)$$

となる。

エネルギーの平均値は

$$U = \langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s(N)} \varepsilon_s \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_s}{\tau}\right) \quad (13.57)$$

$\beta = 1/\tau$ を導入すると、

$$\langle N\mu - \varepsilon \rangle = \langle N \rangle \mu - U = \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi \quad (13.58)$$

よって

$$U = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \log \Xi = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial \tau}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \tau} \right) \log \Xi = \left(\tau \mu \frac{\partial}{\partial \mu} + \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \right) \log \Xi \quad (13.59)$$

教科書にはないがグランドポテンシャル J は τ, V, μ の関数で

$$J(\tau, V, \mu) = F - \mu N = U - \tau \sigma - \mu N = -pV \quad (13.60)$$

熱物理学では内部変化が許されるので、化学ポテンシャルが一定の下で系が安定で熱平衡・拡散的平衡なのは、エネルギー U が最小であり、多重度 g が最大つまりエントロピー σ が最大で、かつ粒子数 N が最小 (ただし $\mu < 0$) の場合。グランドポテンシャル J はこれらの要請を満たし、化学ポテンシャル・体積一定で熱だめと熱的接触・拡散的接触していて温度一定の安定で熱平衡・拡散的平衡な系において最小となる。つまり、グランドポテンシャル J が最小となるようなエネルギー U とエントロピー σ 、体積 V 、粒子数 N が、化学ポテンシャル・体積一定で温度一定の安定で熱平衡・拡散的平衡な系で実現する。

拡張された熱力学の関係式は

$$dJ(\tau, V, \mu) = -\sigma d\tau - p dV - N d\mu \quad (13.61)$$

すると J の微分から

$$\sigma = - \left(\frac{\partial J}{\partial \tau} \right)_{V, \mu} \quad (13.62)$$

$$p = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{\tau, \mu} \quad (13.63)$$

$$N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{\tau, V} \quad (13.64)$$

さらに大分配関数との関係は、式 (13.58) より

$$U - \mu N = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi = - \frac{\partial \tau}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \tau} \log \Xi = \tau^2 \frac{\partial \log \Xi}{\partial \tau} \quad (13.65)$$

で一方

$$U - \mu N = J + \tau \sigma = J - \tau \frac{\partial J}{\partial \tau} = -\tau^2 \frac{\partial (J/\tau)}{\partial \tau} \quad (13.66)$$

なので、両者を比較することで結局

$$J = -\tau \log \Xi \quad (13.67)$$

となり、大分配関数からグランドポテンシャルを求めることが出来る。

第14章 量子統計

本講義の前半で、物質を構成する粒子はフェルミ粒子、力を伝える粒子はボーズ粒子、ということを説明した。さらに、フェルミ粒子については二つの粒子が同じ運動状態と成ることが出来ないが、ボーズ粒子についてはいくつでも同じ運動状態と成ることが出来る、と言うことを説明した。ここではこれらの粒子の性質が、熱物理学にどのように反映するのかを考える。

14.1 フェルミ粒子とボーズ粒子

量子力学に基づけば、どんな粒子も必ずフェルミ粒子かボーズ粒子かのどちらかに分けられる。半奇数のスピンを持つ粒子は「フェルミ粒子」、0を含む整数のスピンを持つ粒子は「ボーズ粒子」であって、その中間は存在しない。電子やクォーク、光子といった基本素粒子だけでなく、その複合粒子も同じ法則に従い、陽子2つ中性子1つ電子2つで計5つの粒子から構成される ${}^3\text{He}$ 原子は、陽子も中性子も電子もスピン1/2を持つため半奇数のスピンを持ち、フェルミ粒子である。一方、陽子2つ中性子2つ電子2つで計6つの粒子から構成される ${}^4\text{He}$ 原子は、ボーズ粒子である。固体の格子振動のフォノンもボーズ粒子とみなすことが出来る。

「準位」とはただ1個の粒子に対するシュレディンガー方程式の解で表される状態である。粒子間の相互作用が弱い場合、 N 粒子系のシュレディンガー方程式の量子状態は、 N 個の粒子のそれぞれに1個の準位を割り当てる事で近似できる。粒子の占有できる準位は通常無限個存在する。この準位モデルは、粒子間の相互作用が全くない極限で、 N 粒子系の正確な解となる。1個の準位を占有する粒子の数の熱平均値を「分布関数」と呼び、 ε を準位のエネルギーとすると、 $f(\varepsilon, \tau, \mu)$ と記される。

多粒子系を構成する粒子の種類がフェルミ粒子かボーズ粒子か、ということは系の状態に根本的で重大な効果を及ぼす。量子理論を相互作用のない準位モデルに適用すると、準位の占有率について次のような法則が成り立つ。

- 同種のボーズ粒子は、1個の準位に、0個もしくは任意の整数個、存在できる。
- 同種のフェルミ粒子は、1個の準位に、0個もしくは1個、存在できる。

二つ目の法則は、「パウリの排他律」に他ならない。占有率の熱平均値は整数である必要はないが、占有率はこのように整数でなければならない。

二種類の占有法則があるので、各準位に対するギブス和も二種類存在する。ボーズ粒子では準位占有数 N の和は全ての整数値にわたって取ることになるが、フェルミ粒子では $N=0$ と $N=1$ のみについて取ることになる。ギブス和が異なるので、占有率の熱平均値 $f(\varepsilon, \tau, \mu)$ も異なる2つの量子分布関数が存在する。

14.2 フェルミ-ディラック分布関数

フェルミ粒子の場合の分布関数を求めてみよう。系は1個の準位だけからなり、熱だめと熱的、拡散的に接触している。現実の系は大きな数 N_0 個のフェルミ粒子からなっているが、エネルギー ε を持つ1個の準位のみに着目しこれを系と見なす。ギブス和は簡単で、

$$\Xi = 1 + \lambda \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \quad (14.1)$$

である。右辺第一項が占有数 $N=0$ 、エネルギー $N\varepsilon=0$ の配置から来た物で、右辺第二項は占有数 $N=1$ 、エネルギー ε の配置から来た物である。

準位の占有数の熱平均値は

$$f(\varepsilon) = \langle N(\varepsilon) \rangle = \frac{\lambda \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{1 + \lambda \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) + 1} \quad (14.2)$$

μ を化学ポテンシャルとして $\lambda = \exp(\mu/\tau)$ なので、

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\tau}\right) + 1} \quad (14.3)$$

この結果は「フェルミ-ディラック分布関数」と呼ばれる。 f は 0 と 1 の間にあり、 $\varepsilon \rightarrow -\infty$ では $f \rightarrow 1$ 、 $\varepsilon \rightarrow \infty$ では $f \rightarrow 0$ である。また、 $\tau \rightarrow 0$ の極限では、 $\varepsilon < \mu$ の場合に $f = 1$ で $\varepsilon > \mu$ の場合に $f = 0$ というステップ関数になる。

固体物理の分野では、化学ポテンシャル μ を「フェルミ準位」と呼ぶ。化学ポテンシャルは温度に依存するが、絶対零度における化学ポテンシャルの値を「フェルミエネルギー」と呼び、 ε_F と書く。つまり $\varepsilon_F \equiv \mu(\tau = 0)$ である。

14.3 ボーズ-アインシュタイン分布関数

次に、ボーズ粒子の場合の分布関数を求めてみよう。熱だめと熱的および拡散的に相互作用している相互作用のないボーズ粒子の系を考える。ボーズ粒子は全て同種であるとする。1 個の準位が 1 個の粒子によって占められたときのエネルギーを ε とすると、 N 個の粒子が存在するときのエネルギーは $N\varepsilon$ である。ギブス和は

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \exp\left(-\frac{N\varepsilon}{\tau}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} \left[\lambda \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)\right]^N \quad (14.4)$$

である。 N の上限は系と熱だめとの結合系の中にある全粒子数であるべきであるが、熱だめはどんなに大きくても良いので上限は無限大と考えて問題ない。 $x = \lambda \exp(-\varepsilon/\tau)$ とおくと、 $x < 1$ のとき

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} x^N = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1 - \lambda \exp(-\frac{\varepsilon}{\tau})} \quad (14.5)$$

である。実際に応用される場合、 $x < 1$ の条件は成り立っている。

準位の占有数の熱平均値は

$$f(\varepsilon) = \langle N(\varepsilon) \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log \Xi = -x \frac{d}{dx} \log(1-x) = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) - 1} \quad (14.6)$$

書き直して

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\tau}\right) - 1} \quad (14.7)$$

この結果は「ボーズ-アインシュタイン分布関数」と呼ばれる。数学的なフェルミ-ディラック分布関数との違いは、分母の符号の $+$ と $-$ の違いだけであるが、この違いは極めて大きく、非常に重要な物理的結果をもたらす。ボーズ-アインシュタイン分布関数では、 $\varepsilon \rightarrow \infty$ で $f \rightarrow 0$ だが、 $\varepsilon \rightarrow \mu$ で $f \rightarrow \infty$ となる。特に $\tau \rightarrow 0$ の時は、 $\varepsilon > \mu$ で $f = 0$ だが、 $\varepsilon = \mu$ で $f = \infty$ である。

14.4 古典極限における理想気体

準位の占有率の熱平均値は、フェルミ粒子の場合はフェルミ-ディラック分布関数、ボーズ粒子の場合はボーズ-アインシュタイン分布関数となった。しかし、 $f \ll 1$ の時には、両者は同じ分布関数となる。この極限を「古典領域」と呼ぶ。フェルミ-ディラック分布関数とボーズ-アインシュタイン分布関数はまとめて

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\tau}\right) \pm 1} \quad (14.8)$$

と書くことが出来る。全ての準位に対して $f \ll 1$ であるためには、全ての準位について

$$\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\tau}\right) \gg 1 \quad (14.9)$$

でなければならない。もしこの条件が満たされるならば、フェルミ-ディラック分布関数もボーズ-アインシュタイン分布関数も同じになって、

$$f(\varepsilon) \simeq \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{\tau}\right) = \lambda \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \quad (14.10)$$

となる。この極限の結果は、「古典分布関数」もしくは「マクスウェル-ボルツマン分布関数」と呼ばれている。古典という名前が付いているが、量子力学に基づいた概念である。

さて、このような古典領域の理想気体の性質を考えたい。実は、古典領域の理想気体の性質は、単なる理想気体の性質と称して前に考えた。しかし、 $N!$ という因子の取り入れ方がわかりにくかったこともあるので、ここではギブス和を用いて、改めて考えてみたい。

まず化学ポテンシャルを考える。原子の総数の熱平均値は、実際にわかっている原子の数 N に等しくなければならない。分布関数は1つの原子の状態の占有率の熱平均値であったので、全ての原子の状態についての和を取れば、原子の総数の熱平均値が出てくる。

$$N = \langle N \rangle = \sum_s f(\varepsilon_s) \quad (14.11)$$

ここで ε_s は状態のエネルギーである。ここでは、スピンの値が0の同一の原子からなる単原子気体を考える。分布関数として古典分布関数を入れると、

$$N = \lambda \sum_s \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{\tau}\right) \quad (14.12)$$

となる。この右辺の和は、体積 V の中の1個の自由に運動する粒子に関する分配関数 Z_1 に他ならない。よって、

$$N = \lambda Z_1 \quad (14.13)$$

である。

$$Z_1 = n_Q V \quad (14.14)$$

で、

$$n_Q = \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (14.15)$$

は量子濃度であった。よって

$$N = \lambda Z_1 = \lambda n_Q V \quad (14.16)$$

書き直して

$$\lambda = \frac{N}{n_Q V} = \frac{n}{n_Q} \quad (14.17)$$

ここで粒子数密度 $n = N/V$ を用いた。結局、 λ は量子体積 $1/n_Q$ 中の原子の数に等しい。

$$\lambda = \exp\left(\frac{\mu}{\tau}\right) = \frac{n}{n_Q} \quad (14.18)$$

であるから、古典領域においては $n/n_Q \ll 1$ である。結局、単原子理想気体の化学ポテンシャルは

$$\mu = \tau \log\left(\frac{n}{n_Q}\right) \quad (14.19)$$

である。この式は、以前導出した式と一致している。 n_Q の詳細を代入して

$$\mu = \tau \left[\log N - \log V - \frac{3}{2} \log \tau + \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M} \right) \right] \quad (14.20)$$

とも書ける。

次に自由エネルギーを求めよう。

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} \quad (14.21)$$

であった。そこで

$$F(N, \tau, V) = \int_0^N dN \mu(N, \tau, V) = \tau \int_0^N dN [\log N + \dots] \quad (14.22)$$

と書ける。

$$\int dx \log x = x \log x - x \quad (14.23)$$

であるので、

$$F = N\tau \left[\log N - 1 - \log V - \frac{3}{2} \log \tau + \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M} \right) \right] \quad (14.24)$$

n_Q を使ってまとめて、

$$F = N\tau \left[\log \left(\frac{n}{n_Q} \right) - 1 \right] \quad (14.25)$$

この式は、以前導出した $N!$ という因子を考慮した場合の式と一致している。自由エネルギーは温度と粒子数密度とともに増加することがわかる。

自由エネルギー F が求まったので、あとは偏微分の関係式を使って様々な物理量を計算できる。まず、圧力は

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau, N} \quad (14.26)$$

から

$$p = \frac{N\tau}{V} \quad (14.27)$$

すなわち、 $pV = N\tau$ である。

次にエネルギーは

$$U = F + \tau\sigma = F - \tau \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V, N} = -\tau^2 \left[\frac{\partial (F/\tau)}{\partial \tau} \right]_{V, N} \quad (14.28)$$

から

$$U = \frac{3}{2} N\tau \quad (14.29)$$

である。因子 $3/2$ は n_Q の中の τ のべき指数から生じており、気体が 3 次元気体であるためである。古典極限における並進運動の平均運動エネルギーは、1 原子の並進運動の 1 自由度あたり $\tau/2$ すなわち $k_B T/2$ に等しい。多原子分子では回転の自由度や振動の自由度があるので、その自由度の分エネルギーが高くなる。

エントロピーは

$$\sigma = - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V, N} \quad (14.30)$$

から

$$\sigma = N \left[\log \left(\frac{n_Q}{n} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (14.31)$$

を得る。これは単原子理想気体に対するサックル-テトロード方程式であった。

体積一定のもとでの熱容量は

$$C_V = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_V \quad (14.32)$$

から

$$C_V = \frac{3}{2} N \quad (14.33)$$

である。普通の単位では、 $C_V = (3/2)Nk_B$ である。一定圧力のもとでの熱容量は $\tau d\sigma = dU + pdV$ の関係式を用いて

$$C_p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p \quad (14.34)$$

理想気体の場合 U は温度だけによって、体積にも圧力にもよらないので、 $(\partial U/\partial \tau)_p$ は $(\partial U/\partial \tau)_V$ と同じである。

$$C_p = C_V + N = \frac{5}{2} N \quad (14.35)$$

普通の単位では、

$$C_p = C_V + Nk_B = \frac{5}{2} Nk_B \quad (14.36)$$

である。

14.5 フェルミ気体

では、古典領域と反対の状況ではどうなるのであろうか? $n \geq n_Q$ の場合である。このような状況を「量子領域」、量子領域にある気体のことを「量子気体」と呼ぶ。温度が

$$\tau_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{M} n^{2/3} \quad (14.37)$$

よりも低いときが量子領域に相当する。このような状況にある気体を「縮退した気体」とも呼ぶ。

単原子理想気体のエントロピーは

$$\sigma = N \left[\log \left(\frac{n}{n_Q} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (14.38)$$

であったが、ここで仮に $\tau \rightarrow 0$ とすると、 $n_Q \propto \tau^{3/2}$ なので 0 にならずに $\log \tau$ で発散してしまう。この問題は量子理論を取り入れることによって解決される。フェルミ粒子であっても、ボーズ粒子であっても、唯一の基底状態に近づき、エントロピーは 0 に近づく。

パウリの排他律が成り立つフェルミ粒子の場合、絶対零度では $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ にある全ての準位が $f = 1$ で占有される。 ε_F 以下には、全ての粒子をちょうど収めるだけの準位が存在しているのである。これが唯一の基底状態に対応する。一方、ボーズ粒子の場合には、1つの準位にいくらかでも占有できるので、絶対零度では最も低い ε にある準位が全ての粒子によって占有されてしまう。これが唯一の基底状態に対応するが、この現象は超流動や超伝導などの特殊な現象を引き起こすことが知られている。

ここでは、フェルミ粒子によって構成された理想気体「フェルミ気体」について見てみよう。フェルミ気体は金属固体の中の電子の良いモデルであって、金属固体の中で電子に起因する熱物理学的性質をよく説明する。白色矮星や中性子星と呼ばれる星の性質も説明する。ボーズ粒子によって構成された理想気体については、超流動や超伝導などの性質を説明するが、興味があれば各自教科書を見て学んで欲しい。

一辺 L で体積 $V = L^3$ の立方体に閉じ込められたフェルミ気体を考える。フェルミエネルギー ε_F は絶対零度で占められている準位の中で最も高い準位の持つエネルギーである。系は基底状態にあり、 N 個の電子を持ち、準位は

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n_F}{L} \right)^2 \quad (14.39)$$

まで電子によって満たされている。 n_F は整数 n_x, n_y, n_z 空間内の占有された球の半径である。系が N 個の電子を収容するには

$$N = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} n_F^3 = \frac{\pi}{3} n_F^3 \quad (14.40)$$

で決定される $n_F = (3N/\pi)^{1/3}$ まで満たされることになる。因子 2 はスピンの多重度、因子 $1/8$ は n 空間の中で n_x, n_y, n_z が全て正であるためである。結局

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \equiv \tau_F \quad (14.41)$$

ここで $n = N/V$ は電子濃度、 τ_F はフェルミ温度である。この式から電子濃度がフェルミエネルギーと結びつけられる。

基底状態における系の全エネルギーは

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 \quad (14.42)$$

を用いて

$$U_0 = 2 \sum_{n \leq n_F} \varepsilon_n = 2 \times \frac{1}{8} \times 4\pi \int_0^{n_F} dnn^2 \varepsilon_n = \frac{\pi^3}{2m} \left(\frac{\hbar}{L} \right)^2 \int_0^{n_F} dnn^4 \quad (14.43)$$

従って、基底状態の全運動エネルギーは

$$U_0 = \frac{\pi^3}{10m} n_F^5 = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{\pi n_F}{L} \right)^2 N = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (14.44)$$

つまり、1粒子当たりの平均運動エネルギー U_0/N はフェルミエネルギーの $3/5$ 倍である。 N 一定で体積が減少するとエネルギーは増加するので、電子気体の存在は物質の凝集に対して斥力として働き、体積を増加させようとする。金属固体中では、この力がイオンと電子の間のクーロン引力と釣り合っている。

状態密度を次の式によって導入する。

$$D(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} \quad (14.45)$$

ここで $N(\varepsilon)$ は ε より低いエネルギーの準位の数であって

$$N(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \quad (14.46)$$

である。従って、

$$D(\varepsilon) = \frac{3N(\varepsilon)}{2\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (14.47)$$

である。この状態密度を用いると系の全電子数は

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon, \tau, \mu) \quad (14.48)$$

電子の全運動エネルギーは

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon, \tau, \mu) \quad (14.49)$$

絶対零度で基底状態にある場合は、積分の上限が ε_F になって

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (14.50)$$

電子の全運動エネルギーは

$$U_0 = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \quad (14.51)$$

である。

この電子系を温度 0 から τ まで熱したときの全運動エネルギーの増加は

$$\Delta U = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \quad (14.52)$$

N が温度が変わっても変わらないことを使って

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (14.53)$$

なので

$$\left(\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^\infty \right) d\varepsilon \varepsilon_F f(\varepsilon) D(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon_F D(\varepsilon) \quad (14.54)$$

と変形して ΔU を書き直してやると

$$D(\varepsilon) = \int_{\varepsilon_F}^\infty d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) f(\varepsilon) D(\varepsilon) + \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon (\varepsilon_F - \varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] D(\varepsilon) \quad (14.55)$$

右辺第一項は温度上昇によって ε_F の電子を $\varepsilon > \varepsilon_F$ の準位へ移すエネルギー、第二項は $\varepsilon < \varepsilon_F$ の電子を ε_F の準位へ移すエネルギーで、共に正である。

電子気体の熱容量は、

$$C_{el} = \frac{dU}{d\tau} = \int_0^\infty d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{df}{d\tau} D(\varepsilon) \quad (14.56)$$

である。ここからは近似で $\tau \ll \tau_F$ の低温での振る舞いを調べる。まず、低温では $df/d\tau$ は $\varepsilon \sim \varepsilon_F$ 近傍だけで大きい関数なので、積分中の $D(\varepsilon)$ を $D(\varepsilon_F)$ で代表する。次に、化学ポテンシャルの温度依存性を無視し、 μ を ε_F で置き換える。

$$\frac{df}{d\tau} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau^2} \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau}\right) + 1\right]^2} \quad (14.57)$$

である。 $x = (\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau$ とおいて

$$C_{el} = \tau D(\varepsilon_F) \int_{-\varepsilon_F/\tau}^\infty dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (14.58)$$

低温なので積分の加減を $-\infty$ と近似すると定積分は計算できて $\pi^2/3$ となる。結局

$$C_{el} = \frac{1}{3}\pi^2 D(\varepsilon_F)\tau = \frac{1}{2}\pi^2 N \frac{\tau}{\tau_F} \quad (14.59)$$

普通の単位系を用いると

$$C_{el} = \frac{1}{2}\pi^2 N k_B \frac{T}{T_F} \quad (14.60)$$

この結果は、電子気体の熱容量が低温で温度に比例することを示している。この結果はまた、金属における熱容量の電子系からの寄与を与え、温度の 3 乗に比例する格子振動からの寄与と和を取ることで、金属の低温での熱容量を与える。

第15章 半導体統計

15.1 後半のふりかえり

今回で、この講義は終了である。そこでまず、後半で学んだことを振り返ってみよう。

非常に沢山の粒子の運動は、与えられた体積や粒子数、全エネルギーの元で実現しうる確率の最も高い運動状態で代表される。運動状態の実現しうる確率は、多重度 g に比例するので、多重度の対数 $\log g$ をエントロピー σ と定義すればエントロピーの最も高い運動状態が実現する、ということになる。二つの系を熱的に接触させると、両者の間でエネルギーのやりとりが起き、二つの系を合わせた全体としてエントロピーが最も高い運動状態が実現して、熱的平衡状態に変化する。この時、二つの系の温度 τ が一致する。さらに、二つの系の間で粒子のやりとりを許すと、拡散的接触となり、二つの系を合わせた全体としてエントロピーが最も高い運動状態が実現して、拡散的平衡状態に変化する。この時、二つの系の化学ポテンシャル μ が一致する。

温度 τ が与えられたときの運動状態 s の出現確率は、ボルツマン因子 $\exp(-\varepsilon_s/\tau)$ で与えられる。ボルツマン因子を可能な運動状態全てについて足し合わせたもの $\sum_s \exp(-\varepsilon_s/\tau)$ が、分配関数 Z である。自由エネルギー F は $F = -\tau \log Z$ から求めることが出来る。すると、 $U = -\tau^2 [\partial(F/\tau)/\partial\tau]$ から系の全エネルギー U が、 $\sigma = (U-F)/\tau$ より系のエントロピー σ が、 $\mu = \partial F/\partial N$ より化学ポテンシャル μ が求まる。

温度 τ と化学ポテンシャル μ が与えられたときの運動状態 s の出現確率は、ギブス因子 $\exp[(N\mu - \varepsilon_s)/\tau]$ で与えられる。ギブス因子を可能な運動状態全てと可能な全ての粒子数について足し合わせたもの $\sum_N \sum_{s(N)} \exp[(\mu - \varepsilon_s)/\tau]$ がギブス和 Ξ である。ギブス和が求まれば、 $\langle N \rangle = \tau (\partial \log \Xi / \partial \mu)$ から粒子数の平均値 $\langle N \rangle$ が求まる。

フェルミ粒子とボーズ粒子について、それぞれ温度 τ と化学ポテンシャル μ が与えられたときのエネルギー ε の運動状態にある粒子数の平均値を求めると、フェルミ粒子については $f = 1/\{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] + 1\}$ というフェルミ-ディラック分布に、ボーズ粒子については $f = 1/\{\exp[(\varepsilon - \mu)/\tau] - 1\}$ というボーズ-アインシュタイン分布になる。分母の正負の符号が異なるだけであるがその違いは甚大で、フェルミ-ディラック分布では必ず $0 < f < 1$ で、 $\tau = 0$ では $\varepsilon = \mu$ を境にそれより高いエネルギーでは $f = 0$ 、低いエネルギーでは $f = 1$ であるが、ボーズ-アインシュタイン分布では $\varepsilon \rightarrow \mu$ で $f \rightarrow \infty$ であり、 $\tau = 0$ では $\varepsilon = \mu$ のみで $f = \infty$ 、それより高いエネルギーでは $f = 0$ である。温度 τ が十分に高ければ、全ての準位について $f \ll 1$ となり、フェルミ粒子でもボーズ粒子でも同じマックスウェル-ボルツマン分布 $f = \exp[(\mu - \varepsilon)/\tau]$ となる。

15.2 半導体とキャリアの濃度

半導体中の電気の流れを担う「キャリア」の性質の基礎を理解することは、電子工学の基本である。フェルミ-ディラック分布を半導体内のキャリアに適用するのは、全ての半導体素子の設計・動作の基本である。

半導体とは、エネルギーギャップによって隔てられている2つのエネルギーバンドを持つ。エネルギーバンドは、連続的なエネルギーを持つ電子準位の集まりである。低い方のバンドは価電子帯、高い方のバンドは伝導帯である。純粋な半導体では、 $\tau = 0$ で全ての価電子帯の準位が占有されていて、全ての伝導帯の準位は空である。完全に満ちたバンドは電流を運ぶことが出来ないで、純粋な半導体は $\tau = 0$ において絶縁体である。金属の中で電流が流れるのは自由電子が動いて電気を運ぶからであるが、半導体中で電流が流れるのは伝導電子や正孔が動いて電気を運ぶからである。半導体に電流が流れるためには、伝導電子と呼ばれる電子が伝導帯内に存在しているか、あるいは正孔と呼ばれる電子が占有していない準位が価電子帯内に存在しているか、が必要である。伝導電子と正孔を合わせて、「キャリア」と呼ぶ。金属中の自由電子をあたかも自由粒子のように扱って金属の電気抵抗を求めたのと同じように、半導体中では、伝導電子も正孔も、あたかも自由粒子のように振る舞う。このため、半導体中の伝導電子も正孔も、気体として取り扱うことが出来、電子はフェルミ粒子であるから、伝導電子にも正孔にもフェルミ-ディラック分布が適用されることとなる。

半導体ではキャリアが電気を運ぶため、「キャリアの濃度」が重要である。キャリアの濃度が濃ければ電気は良く流れ、逆にキャリアの濃度が薄ければ電気は流れない。半導体工学では、キャリアの濃度やその分布を積極的に制御して、電気の流れ方を制御する。電気がある一定の向きにしか流れないようにしたり、外部からの電気信号に応じて電気の流れをオンオフしたり、あるいは外部からの電気信号を増幅したりする。半導体工学は、キャリアの濃度やその分布を制御する学問、とすることが出来る。

実際、半導体中のキャリアの濃度を n とすると、半導体中を流れる電流量 J は

$$J = qn\mu F - qD \frac{\partial n}{\partial x} \quad (15.1)$$

と表される。ただし、 q はキャリア 1 つ当たりの電荷量、 μ はキャリアの移動度、 F は電場の強さ、 D はキャリアの拡散定数である。右辺第一項は電場によるクーロン力によってキャリアが引っ張られることによって生じる電流で、「ドリフト電流」と呼ばれ、キャリア濃度が大きいほど大きい。右辺第二項はキャリアの濃度勾配がある時に化学ポテンシャルを一致させ拡散的平衡に近づけようとして生じる電流で、「拡散電流」と呼ばれ、キャリアの濃度勾配が大きいほど大きい。

それでは、キャリアの濃度はどのように決まっているのであろうか？ 伝導電子と正孔は、主に三つの異なる機構によって作り出されている。一つは価電子帯の電子を伝導帯に熱的に励起すること、一つは不純物の存在によって価電子帯内にある準位の数とそれを占有するのに利用できる電子の数のバランスが崩れること、最後の一つは素子構造を作って外部から電場を加えることで電子の数のバランスを崩すこと、である。

価電子帯の頂上のエネルギーを ε_v 、伝導帯の底のエネルギーを ε_c で表すことにすると、エネルギーギャップは

$$\varepsilon_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v \quad (15.2)$$

である。典型的な半導体のエネルギーギャップは、0.1 ~ 2.5 eV 程度で、Si では 1.1 eV 程度である。室温は $\tau \simeq 1/40$ eV なので、通常は $\varepsilon_g \gg \tau$ である。2.5 eV 程度より大きなバンドギャップを持つ物質は通常絶縁体である。

伝導電子の濃度を n_e 、正孔の濃度を n_h で表すと、純粋な半導体では結晶が中性で、

$$n_e = n_h \quad (15.3)$$

である。

素子として利用される半導体は大部分、意図的に不純物を混ぜたものである。不純物を混ぜることをドーピングという。半導体内の不純物は、室温で熱的にイオン化されている。半導体結晶に電子を与える不純物は「ドナー」、半導体結晶から電子を受け入れる不純物は「アクセプター」と呼ばれる。Si では、As や P がドナー、B や Al がアクセプターである。ドナーは電子を半導体結晶に与えるので、正に帯電している。アクセプターは電子を半導体結晶から電子を受け入れているので負に帯電している。

正に帯電しているドナーの濃度を n_d^+ 、負に帯電しているアクセプターの濃度を n_a^- とすると、その二つの差

$$\Delta n = n_d^+ - n_a^- \quad (15.4)$$

は正味のイオン化したドナー濃度と呼ばれる。電気的中性の条件は、

$$n_e - n_h = \Delta n = n_d^+ - n_a^- \quad (15.5)$$

である。この式によって、伝導電子と正孔の濃度差が決定される。

電子濃度は、フェルミ-ディラック分布関数から計算できる。

$$f_e(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\tau}\right) + 1} \quad (15.6)$$

この式で μ は化学ポテンシャルであるが、半導体理論においては「フェルミ準位」と呼ばれる。半導体工学では、半導体材料を変えたり、不純物濃度やその分布を制御したり、素子構造を作って外部から電場を加えることで、このフェルミ準位を積極的に制御し、電気の流れ方を制御する。

μ と τ を与えた時の伝導電子の数は、全ての伝導帯内の準位について分布関数を総和することによって求めることが出来る。

$$N_e = \sum_{CB} f_e(\varepsilon) \quad (15.7)$$

同様に正孔の数は、全ての価電子帯内の準位について分布関数を総和することによって求めることができる。

$$N_h = \sum_{VB} [1 - f_e(\varepsilon)] = \sum_{VB} f_h(\varepsilon) \quad (15.8)$$

ここで、エネルギー ε にある準位が占有されていない確率

$$f_h(\varepsilon) = 1 - f_e(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{\tau}\right) + 1} \quad (15.9)$$

であるが、電子によって占有されていない準位は「正孔によって占有されている」事にすれば、 f_h は正孔の分布関数である。 f_e は $\varepsilon - \mu$ を f_h は $\mu - \varepsilon$ を含んでいる。

濃度 $n_e = N_e/V$ と $n_h = N_h/V$ はフェルミ準位に依存している。フェルミ準位の値は、外部から電場を加えていない場合には、電気的中性条件 (15.5) 式で決まっている。この中性の条件は $n_e(\mu) - n_h(\mu) = \Delta n$ と書ける。この方程式を解くには、 $n_e(\mu)$ と $n_h(\mu)$ がどんな関数で表されるのかを決定しなければならない。

15.3 真性半導体

伝導電子の濃度も正孔の濃度も希薄で、 $f_e \ll 1$ かつ $f_h \ll 1$ で定義される古典領域に、どちらもあるとする。これは、

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \mu}{\tau}\right) \ll 1 \quad (15.10)$$

$$\exp\left(-\frac{\mu - \varepsilon_v}{\tau}\right) \ll 1 \quad (15.11)$$

の両方の条件が満たされている場合である。フェルミ準位がバンドギャップ中で、ギャップの上端からも下端からも十分に離れている場合がこの条件に対応する。このような半導体は「非縮退」と呼ばれるが、工学的に多く使われている条件である。この条件があれば、伝導電子の占有確率 $f_e(\varepsilon)$ も正孔の占有確率 $f_h(\varepsilon)$ も古典分布になる。

$$f_e(\varepsilon) \simeq \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{\tau}\right) \quad (15.12)$$

$$f_h(\varepsilon) \simeq \exp\left(-\frac{\mu - \varepsilon}{\tau}\right) \quad (15.13)$$

すると伝導電子の総数は

$$N_e = \sum_{CB} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{\tau}\right) = N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \mu}{\tau}\right) \quad (15.14)$$

ここで

$$N_c = \sum_{CB} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{\tau}\right) \quad (15.15)$$

$\varepsilon - \varepsilon_c$ というのは伝導帯の底から測ったエネルギーであり、この N_c は、伝導帯にある 1 つの電子に対する分配関数、という数学的な形式を持っている。我々はすでにこれと似た和として、自由に運動している粒子について古典理想気体として Z_1 を求めており、これを修正することで N_c に適用することが出来る。というのは、 ε が最小値 ε_c から増加すると $\exp[-(\varepsilon - \varepsilon_c)/\tau]$ の因子は急速に減少するので、 ε_c 近傍だけが N_c を求める和の中で重要であるが、このバンド端付近では、電子は自由粒子のように振る舞うことが知られている。このため、 Z_1 を若干の修正で N_c に適用できる。

Z_1 の導出においては粒子がスピン 0 と内部自由度のないものとして取り扱ったが、電子はスピン 1/2 なので同じエネルギー準位にスピナップとスピンドアウンの二つ入ることが出来て、因子 2 だけ大きくなる。そして、「伝導帯の状態密度の有効質量」という量を導入して M を m_e^* で置き換える。こうして

$$N_c = 2 \left(\frac{m_e^* \tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \quad (15.16)$$

となる。伝導電子に対する量子濃度は「伝導帯の有効状態密度」と呼ばれ、

$$n_c = \frac{N_c}{V} = 2 \left(\frac{m_e^* \tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (15.17)$$

伝導電子の濃度は結局

$$n_e = n_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \mu}{\tau}\right) \quad (15.18)$$

古典領域にあるという条件は $n_e \ll n_c$ と等価であり、伝導電子は理想気体のように振る舞う。

同様に、価電子帯内の正孔の数は

$$N_h = N_v \exp\left(-\frac{\mu - \varepsilon_v}{\tau}\right) \quad (15.19)$$

ここで「価電子帯の状態密度の有効質量」という量 m_h^* を用いて、正孔に対する量子濃度、「価電子帯の有効状態密度」は

$$n_v = \frac{N_v}{V} = 2 \left(\frac{m_h^* \tau}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (15.20)$$

正孔の濃度は結局

$$n_h = n_v \exp\left(-\frac{\mu - \varepsilon_v}{\tau}\right) \quad (15.21)$$

となる。

それでは n_e と n_h の積を作ってみよう。

$$n_e n_h = n_c n_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_v}{\tau}\right) = n_c n_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{\tau}\right) \quad (15.22)$$

ε_g はバンドギャップである。このように積は、濃度が古典領域にある限り、フェルミ準位によらない。この積の平方根を「真性キャリア濃度」と呼ぶ。

$$n_i = (n_c n_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2\tau}\right) \quad (15.23)$$

積 $n_e n_h$ が μ に依存しないということは、 $n_e \neq n_h$ の時でも、つまり不純物が存在しているときでも、濃度が薄くて古典領域にある限り成立する。

$$n_e n_h = n_i^2 \quad (15.24)$$

さらに、 n_i 、およびこの積は、温度のみに依存する。これを「質量作用の法則」と呼ぶ。

一方、不純物のない真性半導体では、 $n_e = n_h = n_i$ である。よって

$$n_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \mu}{\tau}\right) = (n_c n_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2\tau}\right) \quad (15.25)$$

整理すると

$$\exp\left(\frac{\mu}{\tau}\right) = \left(\frac{n_v}{n_c}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2\tau}\right) \quad (15.26)$$

そうすると μ は

$$\mu = \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_v) + \frac{1}{2}\tau \log\left(\frac{n_v}{n_c}\right) = \frac{1}{2}(\varepsilon_c + \varepsilon_v) + \frac{3}{4}\tau \log\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (15.27)$$

つまり、真性半導体のフェルミ準位はほとんどバンドギャップの中央にあって、若干ずれている程度である。

15.4 不純物半導体

真性半導体というのは理想的なものであって、通常は不純物を添加して伝導電子か正孔かのどちらかの濃度が意図的に多くなっている。正孔よりも伝導電子が多い半導体を「n 型半導体」、伝導電子よりも正孔が多い半導体を「p 型半導体」と呼ぶ。Si 結晶中に P を混ぜたとしよう。P は周期律表で Si の右隣にあり、Si よりも価電子が 1 つ多い。このため、余分な電子が結晶中に供給され、伝導電子の濃度が増えて n 型半導体となる。一方、Si 結晶中に Al を混ぜたとしよう。Al は周期律表で Si の左隣にあり、Si よりも価電子が 1 つ少ない。このため、電子を結晶から受け取り、結果余分な正孔が結晶中に供給されて、正孔の濃度が増えて p 型半導体となる。つまり、P はドナーとして働き、Al はアクセプターとして働く。

厳密には違うが、まずはドナーやアクセプターは全て完全にイオン化して、電子を1つずつ結晶に供給している、あるいは1つずつ電子を結晶から受け取っているとする。すると中性の条件から

$$\Delta n = n_e - n_h = n_d^+ - n_a^- \quad (15.28)$$

であるが、 $n_e n_h = n_i^2$ だったので

$$n_e^2 - n_e \Delta n = n_i^2 \quad (15.29)$$

である。 n_e の二次方程式であるから、根の公式を使い、 n_e が正という物理的条件を考えると

$$n_e = \frac{1}{2} \left\{ [(\Delta n)^2 + 4n_i^2]^{1/2} + \Delta n \right\} \quad (15.30)$$

であり、 $n_h = n_e - \Delta n$ なので

$$n_h = \frac{1}{2} \left\{ [(\Delta n)^2 + 4n_i^2]^{1/2} - \Delta n \right\} \quad (15.31)$$

である。

通常、不純物添加による濃度は真性半導体における濃度に比べてずっと大きい「不純物半導体」であるので、

$$|\Delta n| \gg n_i \quad (15.32)$$

すると

$$[(\Delta n)^2 + 4n_i^2]^{1/2} = |\Delta n| \left[1 + \left(\frac{4n_i^2}{\Delta n^2} \right)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (15.33)$$

$$\simeq |\Delta n| + 2 \frac{n_i^2}{|\Delta n|} \quad (15.34)$$

n 型半導体では $\Delta n > 0$ なので

$$n_e \simeq \Delta n + \frac{n_i^2}{\Delta n} \simeq \Delta n \quad (15.35)$$

$$n_h \simeq \frac{n_i^2}{\Delta n} \ll n_i \quad (15.36)$$

p 型半導体では $\Delta n < 0$ なので

$$n_h \simeq |\Delta n| + \frac{n_i^2}{|\Delta n|} \simeq |\Delta n| \quad (15.37)$$

$$n_e \simeq \frac{n_i^2}{|\Delta n|} \ll n_i \quad (15.38)$$

つまり、多数キャリアの濃度は $|\Delta n|$ にほぼ等しく、少数キャリアの濃度は $|\Delta n|$ に反比例して少なくなる。

なお、この場合、フェルミ準位は

$$\mu = \varepsilon_c - \tau \log \left(\frac{n_c}{n_e} \right) = \varepsilon_v + \tau \log \left(\frac{n_v}{n_h} \right) \quad (15.39)$$

である。よって、n 型半導体では

$$\mu \simeq \varepsilon_c - \tau \log \left(\frac{n_c}{\Delta n} \right) \quad (15.40)$$

p 型半導体では

$$\mu \simeq \varepsilon_v + \tau \log \left(\frac{n_v}{|\Delta n|} \right) \quad (15.41)$$

古典領域を考えているので $|\Delta n| < n_c, n_v$ であるから、n 型半導体ではフェルミ準位はバンドギャップ中で上端である伝導帯の底の近くに、p 型半導体ではバンドギャップ中で下端である価電子帯の頂上の近くに存在するが、温度と共にギャップ中央へ移動する。