

# 第1章 粒子と波の二重性

## 1.1 物質の性質を決めているのは何か

世の中には様々な物質がある。物質の中で、固体で人類の役に立つ用途に使われる物が材料である<sup>1</sup>。より優れた材料を作り出し、材料の隠れている性質を明らかにして新たな用途を開拓するためには、物質の性質を深く理解する必要がある。

多様な視点から物質を捉えることができるが、その中で材料という観点からみて重要な物質の性質に、

- 機械的性質（密度・強度）
- 熱的性質（耐熱性、熱伝導性）
- 電氣的性質
- 光学的性質
- 磁氣的性質

などがある。用途に応じてこれらの中の一つ、または複数の特性が問題となる。

例えば、電線に使う材料を考える。まず問題になるのは、物質の電気伝導性だ。周期律表に物質の電気伝導率を書き込んだものを見ると、元素の中で最も伝導率が高いのが銀、次が銅、そして、金、アルミと続いている。電線用の材料は電気抵抗が小さく電流を流したときの発熱が小さいことが要求される。従って電線の材料としては銀が最も望ましい物質となる。しかし、銀を導線として用いると製品が非常に高価になってしまう。このため、伝導率と価格のバランスがよい銅が電線として多用されている。

銅の次に電気伝導率が高い金は、銀よりもさらに高価格だけれども空気中で酸化されないという特徴がある。このため、コンピュータ部品の接点など、少量でよいが長期間の信頼性が必要な部分にメッキ材料として使われている<sup>2</sup>。金の次に

<sup>1</sup>例外はもちろん、存在する。例えば、液晶は固体ではないが立派な材料だ。

<sup>2</sup>空気中で安定な材料には金の他にプラチナなどの白金ももある。これらは、電気リレーの接点などに使われていることもある。

伝導率がよいアルミは、家庭内部の配線材料としては使われていないが、高压送電線などには使われている。これは、アルミが銅よりはるかに低密度で、同じ抵抗の導線とした場合に重さが軽くなるので、鉄塔の間隔を長くすることが出来るためである<sup>3</sup>。

電気抵抗率 /  $10^{-6} \Omega \text{ cm}$

																1 H											2 He
3 Li 9.32		4 Be 3.25																		5 B	6 C 44G	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
11 Na 4.75		12 Mg 4.30																		13 Al 2.74	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K 7.19	20 Ca 3.35	21 Sc 66.6	22 Ti 43.1	23 V 19.9	24 Cr 12.9	25 Mn 136	26 Fe 9.8	27 Co 5.80	28 Ni 7.04	29 Cu 1.70	30 Zn 5.92	31 Ga 14.85	32 Ge	33 As 29	34 Se	35 Br	36 Kr										
37 Rb 12.51	38 Sr 21.5	39 Y 57	40 Zr 42.4	41 Nb 14.5	42 Mo 5.33	43 Tc	44 Ru 7.37	45 Rh 4.78	46 Pd 10.6	47 Ag 1.61	48 Cd 7.27	49 In 8.75	50 Sn 11.0	51 Sb 41.3	52 Te	53 I	54 Xe										
55 Cs 20.0	56 Ba 39		72 Hf 30.6	73 Ta 13.1	74 W 5.33	75 Re 18.6	76 Os 4.55	77 Ir 5.07	78 Pt 10.42	79 Au 2.20	80 Hg 96	81 Tl 16.4	82 Pb 21.0	83 Bi 116	84 Po	85 At	86 Rn										
87 Fr	88 Ra		104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Hf	109 Mt																			
57 La 56.8	58 Ce 75.3	59 Pr 68	60 Nd 64	61 Pm	62 Sm 90	63 Eu 81	64 Gd 140	65 Tb 116	66 Dy 91	67 Ho 94	68 Er 86	69 Tm 90	70 Yb 27	71 Lu 68													
89 Ac	90 Th 15	91 Pa	92 U 25.7	93 Np 118	94 Pu 143	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr													

図 1.1: 伝導率周期律表

銀・銅・アルミ・金は元素単体であるが、化合物でも化合物内の電子の状態によって大きく電気特性が変化する。図 1.2 に 2 種類の高分子の繰り返し構造を示した。一方はポリエチレンで、炭素と水素からなるポリ袋などに使われる汎用プラスチックである。ポリエチレンは単結合の分子鎖からなる高分子で良好な絶縁体で電力ケーブルの絶縁体として用いられている。ポリアセチレンは、炭

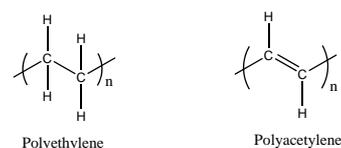


図 1.2: ポリエチレンとポリアセチレンの構造

<sup>3</sup>ここでは、元素の性質に電子が関与していることを示すのが目的なので、元素単体に絞って話を進めているが、実際の用途では元素単体だけではなく複数の元素からなる材料にも目を配らなければならない。例えば、化合物の中には液体窒素温度で電気抵抗が 0 となる超伝導状態となるものがあり、これが実用化されれば送電線も今とは随分と違った物になる可能性がある。

素と水素からなることはポリエチレンと同じであるが、繰り返し単位あたりの水素数が2個少なく炭素原子間は二重結合と単結合の繰り返しになっている。ポリアセチレン単体は半導体であるが、適当な物質を微量添加すると導電性が増し、アルミよりも伝導率が良くなる。ポリエチレンとポリアセチレンは同じ元素から構成され、分子構造も類似しているにもかかわらず、二重結合を含むか否かで電気的特性が大きく異なるのである。

密度  $\text{g/cm}^3$

																1 H 0.076				2 He 0.19															
3 Li 0.53		4 Be 1.85																		5 B 2.54		6 C 3.5/2.3		7 N 1.14		8 O 1.57		9 F 1.5		10 Ne 1.2					
11 Na 0.97		12 Mg 1.74																		13 Al 2.70		14 Si 2.42		15 P 1.8/2.7		16 S 2.1/2.0		17 Cl 2.2		18 Ar 1.65					
19 K 0.87		20 Ca 1.55		21 Sc 2.99		22 Ti 4.5		23 V 5.87		24 Cr 7.14		25 Mn 7.3		26 Fe 7.86		27 Co 8.71		28 Ni 8.8		29 Cu 8.93		30 Zn 6.92		31 Ga 5.93		32 Ge 5.46		33 As 5.73		34 Se 4.82		35 Br 4.2		36 Kr 3.4	
37 Rb 1.53		38 Sr 2.60		39 Y 4.48		40 Zr 6.44		41 Nb 8.4		42 Mo 9.01		43 Tc ---		44 Ru 12.1		45 Rh 12.44		46 Pd 12.16		47 Ag 10.49		48 Cd 8.65		49 In 7.28		50 Sn 7.30		51 Sb 6.62		52 Te 6.25		53 I 4.94		54 Xe 3.54	
55 Cs 1.87		56 Ba 3.5				72 Hf 13.3		73 Ta 16.6		74 W 19.3		75 Re 20.53		76 Os 22.5		77 Ir 22.42		78 Pt 21.37		79 Au 18.88		80 Hg 14.20		81 Tl 11.86		82 Pb 11.34		83 Bi 9.78		84 Po ---		85 At ---		86 Rn ---	
87 Fr ---		88 Ra ---				104 Du		105 Jo		106 Rf		107 Bh		108 Hf		109 Mt																			
57 La 6.17		58 Ce 6.6/6.8		59 Pr 6.77		60 Nd 7.02		61 Pm ---		62 Sm 7.54		63 Eu 5.25		64 Gd 7.90		65 Tb 8.25		66 Dy 8.56		67 Ho 8.80		68 Er 9.01		69 Tm 9.31		70 Yb 6.96		71 Lu 9.84							
89 Ac 10.07		90 Th 11.0		91 Pa ---		92 U 18.7		93 Np ---		94 Pu		95 Am		96 Cm		97 Bk		98 Cf		99 Es		100 Fm		101 Md		102 No		103 Lr							

図 1.3: 密度周期律表

純物質に話を戻す。アルミが銅よりも低密度であることが出てきたので、続いて周期律表に密度を書き込んだものを示すことにする。同じ固体でも、水の半分程度の密度しかないリチウムから、20倍以上の白金やオスミウムまで随分と差がある。一般論として周期律表の下の段の方が密度が高いけれども、同じ列でも白金の5つ右のビスマスは密度が10以下で一つ上の段の銀より低密度の物質だ。単純に原子番号が大きな元素ほど密度が高いわけではない。

物質の電気伝導率や密度の違いは、物質中の電子状態の違いから生じている。電気伝導はともかく、電子の質量は陽子や中性子の質量の1/200程度で、物質の質量の大半は陽子や中性子が担っているのが電子の寄与があるのか疑問もあろうかと思う。確かに物質の質量に対する電子の寄与はほとんどない。しかし、物質の

密度は原子1個の質量と、その原子が占めている体積の比で定まっている。

原子の質量が質量数に比例している（ということは、原子番号にほぼ比例している）にも関わらず、密度が質量数には比例していないことは、原子の体積が質量数に対して単純な変化をしていないことを意味している。そして、原子の占める体積、すなわち原子の大きさは単純には一番大きな軌道を描く電子の軌道半径で決まっている<sup>4</sup>。物質の質量にはほとんど寄与していない電子も密度に対しては大きな役割を果たしている。

### 沸点/融点 °C

		1										2									
		H										He									
		-252.9										-268.9									
		-259.3										-272.2									
3	4											5	6	7	8	9	10				
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
1347	2970											2550	4827	-195.8	-183.0	-188.1	-246.0				
180.5	1278											2300	3550	-209.9	-218.4	-219.6	-248.7				
11	12											13	14	15	16	17	18				
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
882.9	1090											2467	2355	280	444.7	-34.6	-185.7				
97.8	648											660.4	1410	44.1	119.0	-101.0	-189.2				
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
774	1484	2832	3287	3380	2672	1962	2750	2870	2732	2567	907	2403	2830	613	684.9	58.78	-152.3				
63.7	839	1539	1660	1890	1857	1244	1535	1495	1453	1983	419.6	29.8	937.4	217	-7.2	-156.6					
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
688	1384	3337	4377	4742	4612	4877	3900	3727	3140	2212	765	2080	2270	1750	989.8	184.4	-107.1				
38.89	769	1523	1852	2468	2617	2172	2310	1966	1552	961.9	320.9	156.6	232.0	630.7	449.5	113.5	-111.9				
55	56		72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
678.4	1640		4602	5425	5660	5630	5027	4130	3827	2807	356.6	1457	1740	1560	962	337	-61.8				
28.4	725		2227	2996	3410	3180	3045	2410	1772	1064	-38.9	303.5	327.5	271.3	254	302	-71				
87	88		104	105	106	107	108	109													
Fr	Ra		Du	Jo	Rf	Bh	Hf	Mt													
667	1140																				
27	700																				
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71							
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
3454	3257	3212	3127	2460	1778	1597	3233	3041	2335	2720	2510	1727	1193	3315							
920	798	931	1010	1080	1072	822	1311	1360	1409	1470	1522	1545	824	1656							
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103							
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							
3200	4790		3818	3902	3232	2607															
1050	1750		1132	640	641	994	1340														

図 1.4: 融点周期律表

三番目の例として物質の融点と沸点を見てみよう。これも、密度以上に傾向が読み取りにくい。希ガスでは、周期表を下がるにつれて融点が上がっていく。アルカリ金属では周期表を下がると融点が低下する。周期表の両端で逆の傾向にある。周期表を縦方向ではなく横方向に比べてみても傾向を見つけ出すことは困難だ。融点が1000°Cを越す金と300°Cのタリウムの中に-38.9°Cの水銀がいる。決して周期表を左から右に行くに従って融点が単調に減少するという具合にはなっ

<sup>4</sup>軌道半径という概念は素朴な物で、実際の原子はもっと複雑怪奇なものであることは、半年後には明確になっていて欲しいと思っている。しかし、とりあえず、ここでは素朴なところから話を始めることにする

いない。また、一つ上の周期を見ると、961 °Cの銀と、156 °Cのインジウムの間には321 °Cのカドミウムがいる。この3つの組み合わせでは右に行くほど融点が下がっており、一つ下の列とは順番が違っている。周期表を眺めていても、物質の融点が何で定まっているのかを理解は出来ない。

物質の結合様式には、金属結合、イオン結合、共有結合がある。そして、それぞれの結合様式により結合強度が異なるために、物質の融点もそれによって異なっている<sup>5</sup>。これらの結合にはいずれも電子が関与している。化学結合や反応の理解にも電子の挙動を知ることが重要だ。

以上で見てきたように、物質の性質は電子によって定まっている部分が多い。もちろん、核分裂や核融合反応の主役は原子核なのだけでも、それ以外の、放射線とは無縁な用途においては物性の主役は電子である<sup>6</sup>。電子の挙動を正確に理解することが材料工学の根本だ。

## 1.2 電子

### 1.2.1 粒子としての電子

電子は質量  $9.1 \times 10^{-31}$  kg、電荷  $1.6 \times 10^{-19}$  C の粒子である<sup>7</sup>。電子は、現在の物理学の枠組みでは、内部構造を持たず、それ以上細分化できない基本的な粒子であるとされている。このような粒子を素粒子と言う。

電子が発見されたのは1897年のことだ。もっとも、後に電子線であることが明らかになった陰極線の発見はそれより40年も前のことであった。陰極線の発見当初は、陰極線が波であるのか粒子であるのかについては意見が分かれていた<sup>8</sup>。粒子と波動を識別する実験として提案されたのが、陰極線が磁場や電場により曲がるかというもので、1897年になって磁場や電場により陰極線が曲がるのが実験

<sup>5</sup>それは、大筋では正しいけれども、水銀とタングステンは両方とも金属であるのに、水銀の融点が234Kであるのに対してタングステンの融点は約3700Kである。融点が絶対温度で15倍違うということは、それぞれの原子が固体を保つ力も15倍程度違うことを示唆している。こうしてみると、金属結合の中にも随分と違いがありそうな気がしてくる。

<sup>6</sup>電子が関係する化学反応と原子核反応に係わるエネルギーの違いを考えると、材料化学で核反応を考慮する必要がないことが納得できる。水素分子の結合解離エンタルピーは436 kJ/molで化学反応により生じる熱も同じ程度の数字となる。結合エネルギーを1分子あたりに直すと  $7.24 \times 10^{-19}$  Jとなる。一方、ウラン235の  $^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{95}\text{Y} + ^{139}\text{I} + 2n$  という核分裂反応によって生じるエネルギーはWikipediaによるとウラン原子1個あたり、おおよそ  $3.2 \times 10^{-11}$  J程度で、これは水素分子の結合エネルギーより4000万倍程度大きな数値である。1回の核反応で4000万個もの化学反応相当のことがおこるのであり、これは同列には扱えない現象だ。

<sup>7</sup>電子の大きさについては、後で扱うので、それまで待っていて欲しい。

<sup>8</sup>陰極線が発見された当初は、まだ商用の電気は世の中に存在していない。これらの時代の実験は現在の目から見ると素朴なものかも知れないが、コンセントから電気を得ることが出来ないような状況で再現しようとする、とてつもなく困難なものだろうと思う。

により確証され、負の電荷をもった粒子であることが判明した<sup>9</sup>。その後、ミリカンの油滴の実験により電子の電荷素量のもとまり、電子の質量を計算で求められるようになった。

### 1.2.2 電子線の干渉性

電子は定まった質量と電荷を持つことから明らかなように粒子である。ところが、電子線には干渉性という驚くべき性質があることが実験的に確かめられている。図 1.5 は普通のフタロシアニンと周辺の水素をフッ素に置換したフタロシアニンがアルカリハライド上でどのような格子構造をとるかを調べた実験だ。右側の白黒画像はフタロシアニン薄膜の回折像で、この像をもとに左側に示した基板上の分子配置を決定出来る<sup>10</sup>。

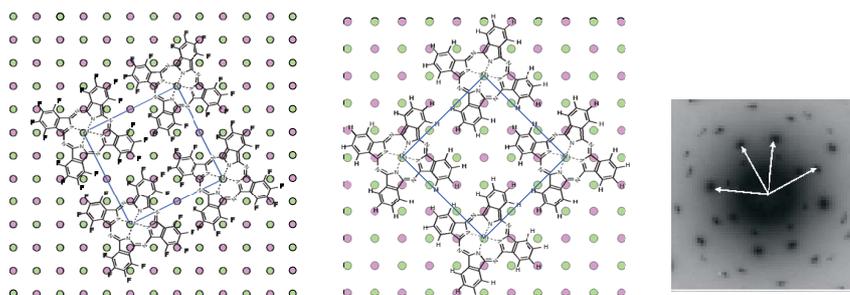


図 1.5: フタロシアニンおよび誘導体の配向と電子線回折

図 1.5 の回折像は 2 次元的なものだが、原理は回折格子による回折と同じである。入射する波の波長を  $\lambda$ 、周期構造の間隔を  $d$  とすると、 $d \sin \theta = n\lambda$  の方向では分子で散乱された波が強め合う干渉となり、その方向にピークが出現する。回

<sup>9</sup>陰極線を用いた実験では、電子の電荷と質量の比を求める事はできる。このあたりは、ワインバーグの「電子と原子核の発見に解説付きで説明されている。電気の正負は、摩擦電気の現象を説明する過程で定められた。この定義に従うと、電子の電荷は負になってしまう。このため、電気回路では、電気は正から負へと流れるように表記する一方で、電子の流れは負から正となってしまう、初学者に混乱を与える理由の一つとなっている。

<sup>10</sup>この実験は有機物を使った太陽電池の効率向上につながる研究の一環である。フタロシアニンは有機太陽電池に使われている材料であるが、平板状の分子で分子の積み重なり方により大きく性能が変わるので、積み重なり方を制御する必要がある。それには、まず、どのような条件でどのような配置になるかを調べる必要がある。

折格子は1次元の周期構造なので、スポットも1次元的に発生するが、2次元的に配置した周期構造では回折パターンも2次元的になる。

図 1.5に見られる周期構造はフタロシアニン分子の大きさ程度だ。フタロシアニン分子の大きさはナノメートル (nm:  $10^{-9}$  m) 程度である。回折の式より、回折が生じた時には波の波長は構造周期よりは短い必要がある。従って回折像を作り出した電子線はナノメートル程度以下の波長を持つ波でなければならない<sup>11</sup>。

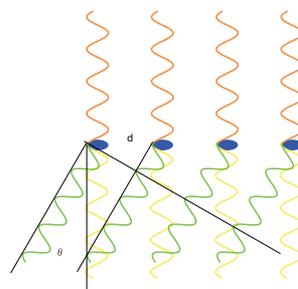


図 1.6: 格子点による回折 (1次元)

### 1.2.3 電子の波動性

電子線で回折像が生じることから、電子線には波としての性質があることが分かる<sup>12</sup>。続いて問題となるのは、電子線の波動性は、集合体としての電子線で生じる現象なのか、それとも1個の電子が持っている電子固有の性質なのかということである。

図 1.5のような回折像が生じるためには、複数のフタロシアニン分子で散乱された電子が干渉する必要がある<sup>13</sup>。電子線が回折していると考えたら、異なるフタロシアニン分子で散乱された、異なった電子が干渉を起こして回折像を作り出していると考えられる。一方、1個の電子が波動性を持っていると考えたら、1個の電子

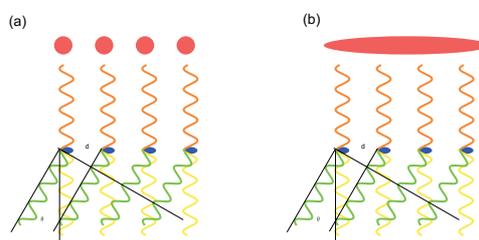


図 1.7: (a) 複数の電子が相互に干渉するイメージと (b) 1個の電子が複数の粒子で回折されるイメージ

<sup>11</sup>同程度の波長を持つ波に X 線がある。実際、結晶構造を決めるのには X 線を使った回折実験の方が一般的である。ただし、X 線は物質との相互作用が強くないために、測定対象が薄膜だと回折像が出現しにくい。この点、電子線は物質との相互作用が強いため、薄膜でも回折像が観察される。逆に、測定対象が厚くなると電子線は物質に阻まれてしまって回折像が観察されなくなる。

<sup>12</sup>これは実験から導かれる結論で、事実として受け入れざるを得ない事柄である。たとえ、なんで粒子が波動性を持ちうるのかを理解できなかったとしても、電子はそうに振る舞っているのである。

<sup>13</sup>散乱スポットの広がりから、いくつ程度以上の粒子からの回折かを見積もることができる。より多くの粒子からの干渉であるほど散乱スポットはシャープになる。写真で示した電子線回折は、それなりの数のフタロシアニンからの回折が関与していることを示している。

が複数のフタロシアニン分子で散乱されて回折像を作ったと理解しなければならなくなる。

フタロシアニン分子の大きさが、原子より大きいことを考えると、1個の電子が波動性を持つというアイデアはばかげたものと思えない。何故なら電子は原子の中に存在するものなので、そんな小さな物体が複数のフタロシアニン分子をカバーできるような大きさに広がることなどは考えられないことだからである。

集合体としての電子線で初めて干渉効果が出現するのか、1個の電子の波動性が干渉を引き起こしているのかは実験的に確かめることができる。電子線の強度をうんと弱くして、一度に一つの電子しか試料に当たらない条件で干渉が見られるかの実験を行えばよい。集合体で初めて干渉効果が出現するなら、この条件下では干渉パターンは見られなくなるはずだ。

図1.8に示すような、電子線回折実験を行ったとする。議論を簡単にするために、単純な二重スリットを使い、電子が当たると光るような蛍光物質が塗ってある蛍光スクリーンを使ってやってきた電子を検出することにする<sup>14</sup>。

蛍光スクリーンを見ていると、ある瞬間にどこかが光るのが見える(図1.9(1))。これは、電子が波でなく粒子としてスクリーンのある場所に衝突したことを示している。もし、電子が波だとしたら、スクリーンの一点ではなく、干渉パターンの形状で全体がぼやっと光るはずだからである。続いて、別の場所が光る。やはり、電子は粒子としてスクリーンのある場所に衝突する。光った場所を書き留めておくと、図1.9の上段左側のように書きためた数が7個、15個と増

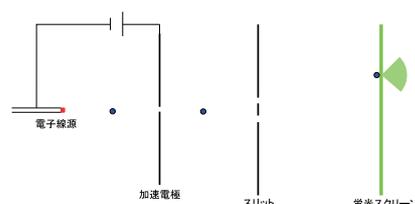


図 1.8: 電子線回折実験

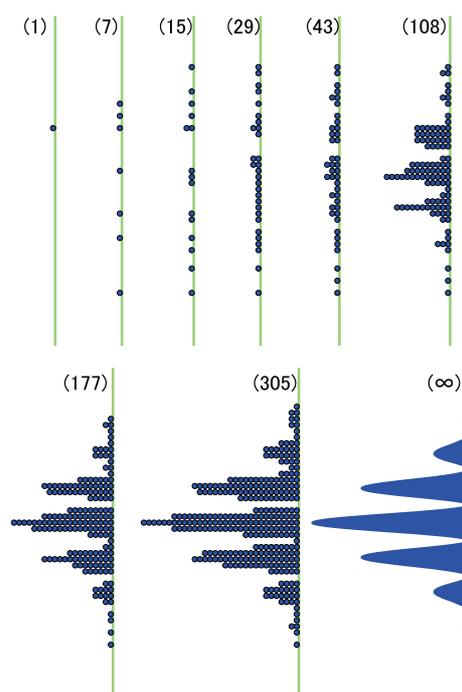


図 1.9: 電子線による点の数の変化とグラフ化したもの。最初はランダムに見える点も、発光数が増えると、徐々に分布が現れ、無限個になると完全な干渉パターンとなる

<sup>14</sup>20世紀後半には、電子があたると光るスクリーンは、どこの家庭にもあるようなものだった。それは、CRT (Cathod ray tube) と呼ばれて、テレビの画像表示の一般的な装置であった。

えるに従ってスクリーン上にランダムな場所に点が打たれていく。この結果は、電子1個には波としての性質がなく、完全に粒子として振る舞っていることを示していることを示しているように見える。

しかし、書きためた点の数が108個、177個と増えて行くに従って、点の密度が高い場所と低い場所のパターンが現れてくる。横軸にスクリーン上の場所、縦軸にその場所で光った数をプロットすると、最初はランダムに見えるようなグラフが、だんだんとななめらかな分布となっていく。

最終的に得られる分布(図1.9( $\infty$ ))はある波長の波がスリットを通ったあとの干渉パターンを計算したものと正確に一致する。もし、実験のやりかたを知らずに最終的なグラフだけを見せられたら、二重スリットによる波の干渉の実験結果として素直に受け入れるものである。

この結果は、一つの電子が波として両方のスリットを通過して干渉したとしない限りは出てこない。その一方で、実験途中のスクリーンの光り方からは、電子は粒子として認識できるものであったことも否定できない。何故そのようなのかという疑問をひとまず棚上げして、生じていることを人間の言葉で記述するなら<sup>15</sup>、「1個の電子は粒子としての性質も、波としての性質も持っている」ことになる。

電子線回折の実験結果は、電子の大きさという概念にも大きな困難を投げかける。一個の電子が回折像を作るということは、電子の大きさがスリット間隔(分子間隔)よりも大きいことを意味している。分子のサイズは原子より大きい。よって電子のサイズは原子よりも大きくなければならない。しかし、その一方で、電子が原子に含まれているのも(それも複数個が)確かだ。この場合には、電子の大きさは原子の大きさ以下でなければならなくなる。電子は時と場合によって、実効的な大きさを変えていることになる。電子に対しては、定まった大きさという概念は適用出来ない気分になってこないだろうか。

電子が波と粒子としての性質を持つというだけで十分にややこしいのに、その上で大きさすら状況により変化するならば、電子をどのような物理理論で取り扱えばよいのだろうか。19世紀までの物理学の枠組みでは、物理学は粒子を扱うニュートン力学と、波としての光や電波を扱う電磁気学に分かれている。しかし、どちらにしても、粒子としても波としても振る舞うものを扱うことができない。粒子と波という2面性を扱える新しい物理の枠組みが必要になる。その物理学は20世紀になって発達した「量子力学」という名前で行われているものだ<sup>16</sup>。量子力学を

<sup>15</sup>ここで、「何故電子には粒子性を波動性があるのか」を考えようとしても何も生み出さないだろう。何故なら、電子が粒子性と波動性を持っているように見えるのは実験結果であって、理論から演繹的にもたらされたものではないからである。とりあえず、出来ることは、粒子と波動という2面性を持った電子(を含む粒子)の挙動を記述する理論を作ることなのである。

<sup>16</sup>量子力学という名称の中に力学という言葉があるけれども、とりあえず、今までにならった力学とはまったく無縁の物であると考えておいて欲しい。昔に聞いた話で、真偽は定かではないのだけれども、ニュートンの「力学」にあやかって、その後提唱された物理理論体系には「なんたら

使うと電子の挙動を数学的に扱うことのできる。ただし、だからといって、人間が電子の振る舞いをすっきりと認識できるようになるわけではない。電子は、というより、自然はと言った方がよいかもしれないけれども、人間の日常的な感覚とは相容れない構造を持っている<sup>17</sup>。

## 1.3 波の粒子性

前の章で取り上げたように、電子は粒子と波動の2重性を持っている。そのような2重性を持った対象を扱うのに必要となる量子力学は、電子の波動性が実験により確証されるよりも四半世紀前に、電子とはまったく関係無い場面で産声を上げた。ひとまず時計の針を四半世紀ほど遡のぼって、量子論がどんなところから生まれてきたのを眺めてみることにしよう。

### 1.3.1 均分定理

熱は分子や原子といった粒子の運動と密接に関わりがある。粒子の運動は温度と共に激しくなる。運動が激しいということは、粒子の持っているエネルギーが上がっていくことである。均分定理<sup>18</sup>はこれを、定量的に示す物で、それによると、ある温度  $T$  において、粒子は1つの自由度あたり平均  $kT/2$  の熱エネルギーを持っている。ただし  $k$  はボルツマン定数で  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  という値を持つ<sup>19</sup>。

均分定理の応用として空気中の窒素分子の平均速度を求める。窒素分子の運動には  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向の進行の自由度があるので、均分定理より全運動エネルギーは  $3/2kT$  となる。 $T = 300 \text{ K}$  として  $6.2 \times 10^{-21} \text{ J}$  だ。一方、窒素分子の重さは  $4.67 \times 10^{-26} \text{ kg}$  なので、これより平均速度は  $515 \text{ m/s}$  となる。これは、室温における窒素分子の速度として妥当な値である。

もう一つの応用として固体の比熱を求めてみる。結晶は、単純には四方八方をバネで固定された粒子が周期的に並んでいるものと考えることができる。この時に「力学」という感じで力学という文言をつけるようになったらしい。

もう一方の量子の方は quantum の訳語である。もともとはラテン語起原で、定量的なものを表す用語のようだ。これから出て来る話で、エネルギーなどが連続量ではなく、ある一定の量の整数倍となることから、使われるようになったようだ。

<sup>17</sup>場合によって大きさが変わるような訳の分からない実体を取り扱う理論だから、量子力学が訳の分からない話になってしまうのも避けがたいことだ。しかし、物質の性質を理解するためには、物質中の電子の挙動を理解する必要があり、そのためには量子力学を理解する必要があるのも、同じぐらいに避けがたい話だ。

<sup>18</sup>等分配則と呼ばれることもある。これは、「統計力学」という物理理論を使わないと導き出せないものだが、知っていると非常に便利な道具である。

<sup>19</sup> $k$  はボルツマン定数の他に、波数、バネ定数などとしても使われる。 $k$  が出てきたら、何を意味する  $k$  かを考えるようにしてほしい。

分配されるエネルギーは、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の運動エネルギーに加えて、バネのポテンシャルエネルギーとなる。バネの振動も3方向にあるので、合計で $(3+3)kT/2 = 3kT$ のエネルギーが分配される。分配されるエネルギーが1原子あたり $3kT$ と温度に比例しているため、1原子を1 K 昇温するには $3k$ だけのエネルギーが必要である。物質1モルあたりに直すとアボガドロ数をかけて $3R$ となる。ただし、 $R$ は気体定数である。つまり、単原子固体のモル比熱は $3R \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ であるはずである。実際に、いくつかの物質の比熱データを調べてみると、亜鉛： $25.48 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 、アルミニウム： $24.34 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 、鉄： $25.23 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ と気体定数のおおよそ3倍の値になっている。

均分定理は1自由度あたり平均 $kT/2$ のエネルギーを粒子が持っていることを主張しているが、すべての粒子がある自由度に関して同じエネルギーを持っているわけではない。多くの粒子が存在している時に、それぞれの自由度毎に最低エネルギー状態に対して $\Delta E$ だけエネルギーの高い粒子の割合は $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ で減少する。これがボルツマン分布だ<sup>20</sup>。図 2.16 に3つの温度でのボルツマン分布の変化を示した。いずれの温度でも、最低エネルギーの状態数が一番多く、より高いエネルギーの状態数は指数関数で減少するが、温度の上昇とともに、相対的に高エネルギーの状態の割合が増えていく。

均分定理は熱平衡状態では、様々な局面で使う事ができる。そして、上に示した例のように、気体の平均速度や固体の比熱などに、簡単な考察で、だいたいは正しい値を導き出すことが出来る。ところが、均分定理を使った計算が、観測結果と食い違ってしまふことが見つかるようになってきた。

### 1.3.2 均分定理による予想からのずれ

話の発端は、物質の温度と物質から放射される光の関係である。加熱された物の温度が上がると、赤みをおびてきて、さらに温度が高くなると光り輝くように

<sup>20</sup>ボルツマン分布が出て来るメカニズムは統計物理学の授業で習うことになるので、2年次以降の話になる（かならずしもきちんと説明されないかもしれない）。とはいえ、気持ち悪い人もいるかと思うので、その背景の考え方をざっくりと説明しておこう。今、 $n$ ヶの粒子からなる系を考える。有る温度で、この系には全体で $W$ のエネルギーが与えられているものとする。この時、 $n$ ヶの粒子それぞれに、どの程度のエネルギーが分け与えるかを考えるところからボルツマン分布は出て来る。 $n$ ヶの粒子に分け与えられるエネルギーの総和は $W$ である。単純に全ての粒子に均等に $W/n$ のエネルギーを与えると、この与え方の場合の数は1となる。一方、一つの粒子に $W$ のエネルギーを与えて、残りの粒子のエネルギーが0だとすると、場合の数は $n$ になる。分け方毎に場合の数も異なってくるけれども、その中で一番場合の数の多い分け方がもっとも高い頻度で出現することが期待できる。そこで、いろいろな分け方での場合の数を数えた結果として、もっとも場合の数が多かったのがボルツマン分布である。ただし、あるエネルギーの粒子数は、ボルツマン分布に、そのエネルギーを取れる場合の数を掛け合わせたものになる。このため、1次元方向に運動が制限されている粒子系ではとまっている粒子が一番多いけれども、3次元空間では、ある有限速度の粒子が数として一番多いという状況も発生する。

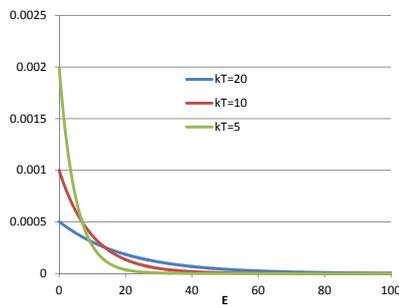


図 1.10: いくつかの温度によるボルツマン分布の変化。温度が高いほど高いエネルギーの粒子の割合が相対的に高くなっていく。図は全粒子数が同じになるように規格化してある。

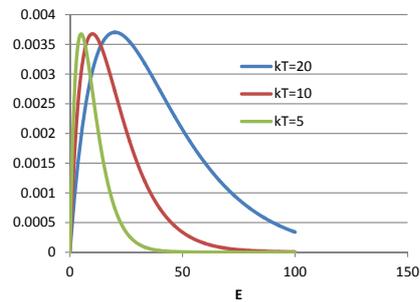


図 1.11: ボルツマン分布に各々の状態のエネルギーを掛け合わせたもの。エネルギーが 0 の状態はもっとも状態数は大きい、エネルギー値が 0 であるため全エネルギーにはまったく寄与しない。このグラフの面積が、その状態の全エネルギーになる。

なる。それを利用したのが図 1.12 の放射温度計と呼ばれる装置で、ものの表面温度を非接触で測定できる<sup>21</sup>。

19 世紀の物理学者は、温度と放射される光の分布についての一般ルールを理論的に導き出すために、黒体という概念を考え出した。「黒体」とは一言でいうと、光と 100 % の確率で相互作用を行うものである。光がやってきた時に 100 % の確率で光を吸収したら、反射光は一切発生しない。つまり、この物質はとても黒く見える。光を吸収して温度は上昇していく。一方、白い物体では光はほとんど吸収されず、たまに吸収が起こるだけである。ところで、物理学の法則は時間を逆回りにしても同じように成り立つ。そこで、時間を逆にして見ると、黒体からは光がどんどんと放出され、温度が低下していくけれども、白い物体からは光はほとんど放出されず、その結果として温度も変化しないことになる。つまり、相互作用が強いということは、光を吸収するだけでなく光をよく放出することも意味している<sup>22</sup>。

<sup>21</sup>ただし、この装置の注意書きをきちんと読むと透明な液体や金属では誤差が大きいと記してある。つまり、物質から放出される光の波長分布には物質依存性が有るのだけれど、大きな傾向として温度が上がると、赤みをおび、やがて黄色く、最後は白く光り輝くという方向性はすべての物質に共通であるということだ。太陽からやってくる光のスペクトルも、ある温度の物質から放出される黒体のスペクトルであり、スペクトルから太陽表面（あくまでも表面だ、太陽内部の温度は遙かに高い）の温度は約 5000 K であると求められている。実際の太陽からのスペクトルはもっと複雑なものだ。一つは地球の大気による吸収の影響がある。それ以外に、太陽からのスペクトルには数多くの暗い線状の構造（暗線）が含まれていることが知られている。これらの暗線を調べることでより太陽の表面から中級までの間にどのような元素があるかを知ることができる。ついでに、放射温度計を使って青空の温度を測ってみるのは面白い実験だ。実験は雲の無い空気の澄んだ日に行うとよい。さて、どんな値が出て来るだろうか。

<sup>22</sup>この説明は微妙に狡をしている。室温付近の黒い物は可視光を吸収するけれども、可視光ではなく遠赤外光しか放出していない。温度が上がってから光を止めて降温する状況を見ても、決して



図 1.12: 放射温度計と温度計を用いた測定。家庭用の伝熱ヒーターの表面温度の測定を行っている。見た目は冷えた状態とかわりがないが、すでに 200 °C を越える温度となっている。

ところで、世の中に本当に黒いものはほとんどない。黒く見えるものでも、レーザー光線を当てれば、大概是当たったところの確認できる。反射率が 0 の完全に黒いものをモデル化するにあたって、物理学者は黒く塗った箱にあけた小さな穴という、一見するとかなり奇妙なものを思いついた。小さな穴から箱に入った光は、中で散乱され、穴から外に再び出て来る可能性は非常に小さくなる。外からこの穴を見ると、光を完全に吸収するものに見える<sup>23</sup>。物体自体ではなく箱に開いた穴を考えるとと言われると、少しばかり奇妙に感じられるかもしれない。しかし、この問題の歴史的背景を考えると、実に自然に出てきたものであることが理解できる。ある温度の黒体からどのような光が放出されるかという問題の背景には、工業用炉の効率向上があったのである。

工業用に限らず、炉というものは、燃料を燃して高温を作り、そこで、何らかの事柄を行う。そのときに炉から出てしまう光は、燃料の無駄遣いを引き起こすために、なんとか低減しなければならない。そのためには、まず、炉からどのような波長分布の光が出ているかを知る必要がある。そこで、炉に小さな穴を開けて、そこから出て来る光の波長分布を測定したのである。これは、まさに上に記した黒体そのものである。

物理学者は黒体からの光の放出を理論的に定式化するにあたって、箱の中では

---

て可視光は出てこないのに、時間反転とは異なった状況にしかならない。どうやったら、納得できる説明になるかは模索中。

<sup>23</sup>これに類するものはオプティカルトラップとしてレーザーを使う実験で用いられることがある。レーザーを試料にあてて試料からの微弱な光を測定するときにもとのレーザー光が邪魔になる。そこで、試料の後ろにオプティカルトラップをおいてレーザー光を吸収して測定系に余計な光が行かないようにするのである。

電磁波が定常波として存在していると仮定した。この仮定は、限られた空間の中に波を閉じ込める場合には、妥当なものである。すると、炉の中に存在出来る定常波の波長は、炉の一辺の長さを  $L$  としてその方向の定常波のみを考えると、 $2L, 2L/2, 2L/3, 2L/4, \dots, 2L/n, \dots$  となる。均分定理によれば、これらの定常波に単位体積あたり  $kT/2$  のエネルギーが分配されている。今、箱に空いた穴から、それぞれの定常波のエネルギーの一部が漏れ出してくるとしよう。その割合は、定常波の波長には依存せずに、(穴の面積)/(壁の面積)程度になるはずである。この仮定の下に穴から出てくる光のスペクトルを計算する。それぞれの定常波から出てくるエネルギーは同じなので、ある波長範囲  $\lambda + \Delta\lambda$  から放出される光のエネルギーはその範囲に含まれる定常波の数に比例する。

$n$  番目の定常波と  $n+1$  番目の定常波の波長間隔は

$$\lambda = \frac{2L}{n}$$

$$\Delta\lambda = \frac{2L}{n} - \frac{2L}{n+1} = \frac{2L}{n(n+1)} \sim \frac{2L}{n^2} = \frac{\lambda^2}{2L}$$
(1.1)

である。ある一定の波長間隔の中に存在する定常波の数は  $\Delta\lambda$  の逆数に比例するので、

$$D \propto \frac{1}{\Delta\lambda} = \frac{2L}{\lambda^2}$$
(1.2)

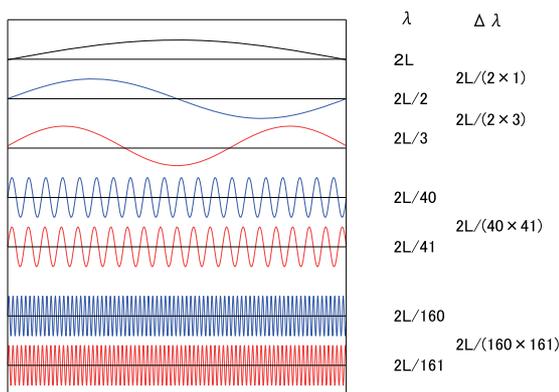


図 1.13: 黒体の中に生じるモードと、モード間の間隔

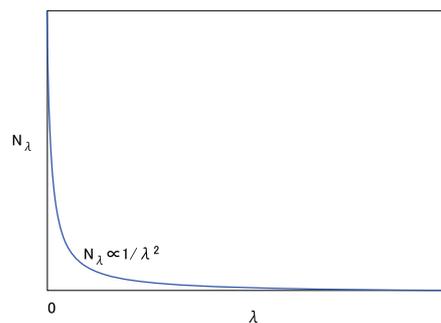


図 1.14: 黒体の中に生じるモード数の波長依存性

という式に従って、 $\lambda$  が短くなるほど一定の波長間隔の中に含まれる定常波の数は大きくなり、 $\lambda$  が 0 になる極限では発散する。

きちんとした計算をやるには、3次元空間で波の数を数える必要がある。それを行ったのがレイリーとジーンズという物理学者で、かれらの求めたレイリー・ジーンズの式は

$$dE = \rho d\lambda$$

$$\rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (1.3)$$

である。

この式の意味するところを普通の言葉で書き表すと、「温度によらず、より短波長（紫外線やX線）の方が黒体から放出される光強度は強く、波長が0に近い光は無限の強度で光が出て来る。」ことになる。

これが本当なら、エネルギー問題は一気に解決する。なにしろ、中を黒く塗った箱を作って、そこに穴を開けるだけで無限のエネルギーが取り出せるのだから。しかし、実際の世界で、穴から無限のエネルギーが出て来ることはない。何かが決定的に間違っているのである。

実際に箱に開けた穴から出て来るスペクトル<sup>24</sup>は図 1.3.2 のようになる<sup>25</sup>。

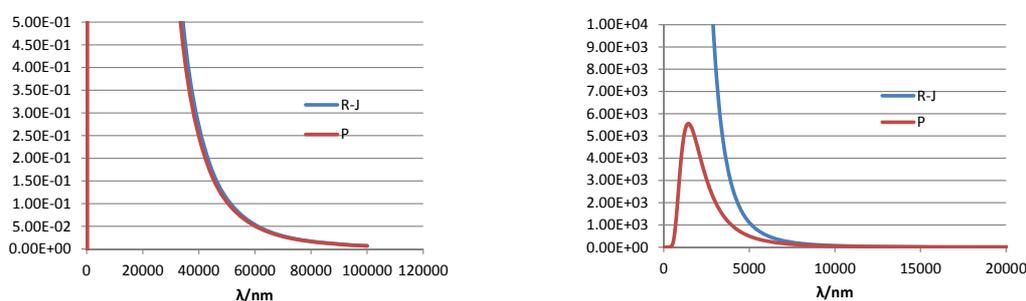


図 1.15: レイリージーンズの式による放射分布と、実際の放射分布左の図は長波長側しか見せていないので、両者はかなり一致しているように見えるが短波長側まで描いた右の図では差が明らかになる。(実際の分布はプランクの式を用いて描いている)。

実際のスペクトルとレイリージーンズの式を比べてみると、長波長側の落ち方はそれほど悪くはない。問題は短波長側の発散挙動なのである。長波長側については均分定理が当てはまっているけれども、短波長側は均分定理で予想されるよ

<sup>24</sup>横軸に波長、縦軸にその波長での放射強度をとった図を「放射スペクトル」という。縦軸が吸収や透過光量ならそれぞれ吸収スペクトル、透過スペクトルと呼ばれるものになる。

<sup>25</sup>図はエクセルを使ってレイリージーンズ式とプランク式を計算したものである。プランク式は指数関数を含んでおり、短波長側では数値がエクセルの計算範囲を超えるために#NUM!エラーになってしまう。そのままだとグラフに欠損点が出てしまうので、IF と ISERROR 関数を用いてのエラー処理を行っている。

うなエネルギーを持っていないように見えるのである。だから、短波長側のエネルギーを抑制するようなメカニズムを考えないといけない。

### 1.3.3 プランクの放射式

実際のスペクトルを再現できる理論式を最初に提唱したのは独逸人のプランクで、彼によって提案された式は

$$dE = \rho d\lambda$$

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad (1.4)$$

である。レイリージーンズの式と比べると、 $\lambda$ の次数やらなにやらが違っているけれど、最大の違いは  $h$  という新しい物理常数が入ったことだ。 $h$  はプランク定数と呼ばれ、 $6.6 \times 10^{-34}$  Js というとてつもなく小さな値の定数である<sup>26</sup>。

プランク定数を含む項が本当に小さいと指数関数の展開式  $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} \dots$  の1次の項まで取れば

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \approx \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (1 + \frac{hc}{\lambda kT} - 1)} = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (1.5)$$

とレイリージーンズの式に帰着する。

プランクの式で初めて導入されたプランク定数  $h$  の物理的な意味を眺めることにしよう。プランクが式を導出するにあたって、彼が行った仮定は、定常波のエネルギーは連続的に変化するのではなく  $\Delta E = h\nu$  という単位でしか変化できないというものであった。これは、きわめて奇妙な考えである。波のエネルギーは振幅と対応しているので、プランクの仮定に従うと、波の振幅は不連続にしか変化できないことになる<sup>27</sup>。

	B	C	D	E	F
1	黒体放射用筋; 状態番号	相対占有数	比率		
2	ΔE/kt	0	1	0.999955	
3	10	1	4.54E-05	4.54E-05	
4		2	2.0612E-09	2.06E-09	
5		3	9.3576E-14	9.36E-14	
6		4	4.2484E-18	4.25E-18	
7		5	1.9287E-22	1.93E-22	
8		6	8.7565E-27	8.76E-27	
9		7	3.9754E-31	3.98E-31	
10		8	1.8049E-35	1.8E-35	
11		9	8.194E-40	8.19E-40	
12		10	3.7201E-44	3.72E-44	
13		11	1.6889E-48	1.69E-48	
14		12	7.6676E-53	7.67E-53	
15		13	3.4811E-57	3.48E-57	
16		14	1.5804E-61	1.58E-61	
17		15	7.1751E-66	7.17E-66	
18		16	3.2575E-70	3.26E-70	

図 1.16: 計算に用いた表計算ソフトのキャプチャー画面

<sup>26</sup>とてつもなく小さなと記したけれど、 $\lambda = 500\text{nm}$  (青緑の光) に対して室温程度で指数の肩の数値を計算すると 100 近い値になってしまい、分母は  $1 \times 10^{40}$  程度というものすごく大きな数となり、放射量はほぼ 0 になる。500nm の緑色の光に対して無視できない放射が生じる条件として、指数部分が 2 になる温度を求めてみると 4000K 程度になる。これは太陽の表面温度に近い。確かに太陽光には青緑成分が豊富に含まれている

<sup>27</sup>波の振幅が不連続にしか変化できないというのは、波に関する常識に反することである。しかし、その過程によってのみ黒体放射を再現できる式が得られるのだとしたら、仮定にはなんらかの物理的な真実が含まれている可能性が高い。

この仮定をすると、高振動数側のエネルギー放出がどのように抑制されるのかを具体的に調べてみよう。図 1.16 は、そのために用いた表計算ソフトの画面である<sup>28</sup>。

表計算ソフトで扱える数は離散的なものなので、厳密には古典的な連続分布は取り扱えない。しかし、 $E/kT$  が  $10^{-4}$  と十分に小さい場合には、大きな状態番号まで分布が存在し、図 1.17 (A) のような実質的に連続的と見なせる分布を作り出せる。プランクの仮定に従えば、光が放出される時には、あるエネルギーを持った状態数が 1 減って、それより  $h\nu$  だけ小さなエネルギーを持った 1 つ下の状態数が 1 増えることになる。この仮定に従うと、1 番エネルギーの低い状態は、 $h\nu$  のエネルギーを放出してより低いエネルギー状態になることができないので光の放出は出来ない。そこで、この状態を赤く塗り分けた。全状態数の中で光の放出が可能な割合は (青く塗り分けた領域の面積/全面積) で与えられる。図 1.17 (A) では赤い部分はほぼ無視でき、ほとんどすべての状態から光の放出が可能である。これは、古典的な状況に対応する。

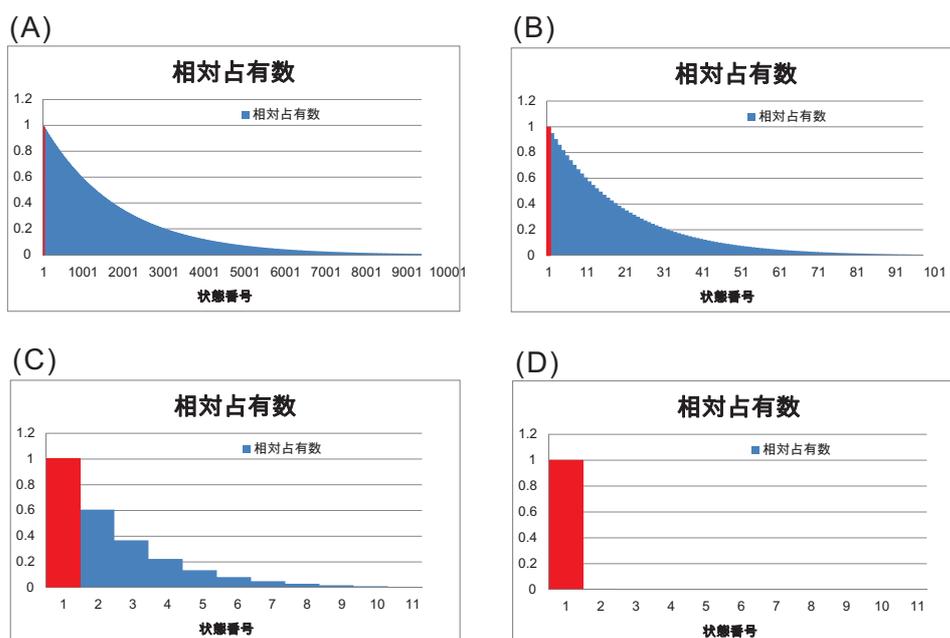


図 1.17: (A)  $E/kt = 5 \times 10^{-4}$ 、(B)  $E/kt = 5 \times 10^{-2}$ 、(C)  $E/kt = 5 \times 10^{-1}$ 、(D)  $E/kt = 5 \times 10^0$  の場合の離散的なボルツマン分布

<sup>28</sup>計算式は D2 セルの内容で、指数関数を計算するときの要素として、B3 の内容が使われている。

$E/kT$  が  $5 \times 10^{-2}$  となると、図 1.17 (B) のように離散性が目立つようになる。それでも、赤い領域は全体の中で僅かで、光の放出可能な状態は十分に大きな割合となっている。 $E/kT$  が  $5 \times 10^{-1}$  と、 $kT$  に比べて無視できない大きさになると図 1.17(C) のように、なめらか曲線で近似できない分布となり、赤く塗られた割合が有意に大きくなる。この段階では、放出される光の強度は古典的な計算から求められる物より低くなる。そして、 $E/kT$  が  $5 \times 10^0$  と、 $kT$  に比べて大きな数になると、図 1.17(D) に示されるようにほとんど全ての状態が最低状態となってしまう。この段階では、もはや光の放出はほとんど生じない。

全体の中での光の放出が可能である最低状態ではないものの割合を  $E/kT$  を軸に図示 (図 1.18) すると  $E/kT$  が 1 程度になる前後で急激に 1 から 0 へと落ち込んでいく。この結果は  $E/kT$  が大きくなると、有限温度でも最終的には総ての粒子が一番エネルギーの低い状態となって、エネルギーの放出が不可能になることを示している。

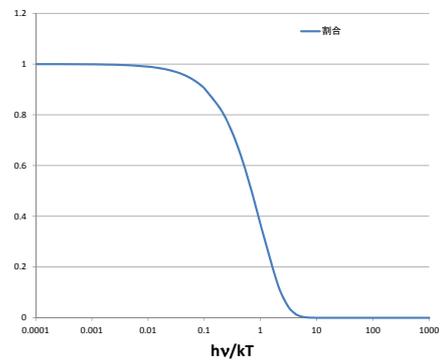


図 1.18: 横軸を  $E/kt$  として縦軸に最低次以上のエネルギーを持つ割合をプロットした物

### 1.3.4 単振動の波も数えられる

プランクは、ある周波数の波は周波数毎に定まったエネルギー単位の倍数の値しか取れないという「量子化仮説」を定常波の電磁場 (光) にのみ当てはめたが、その後になって、この仮説は機械的な振動にも当てはまることが示された。

均分定理の例として固体の比熱が  $3R$  程度の値になるという話をしたけれども、実は温度を下げていくと固体の比熱は小さくなっていき、絶対 0K ではほぼ 0 になることが実験的に見つかっている。このような比熱の温度依存性は古典物理からは説明不可能だ。

アインシュタインはバネの振動も  $E = h\nu$  単位でしか変化しないと考えれば、低温における比熱の低下が説明できること示した。ここでは、黒体放射の場合と同じように、表計算ソフトを使って、振動のエネルギーが  $h\nu$  単位でしか変化できないと比熱の温度依存性にどのような影響が出るかを検討する。

比熱は、微小な温度変化があった場合のエネルギー差に比例する量である。そこで、ある温度と、それから僅かに異なった温度でのエネルギー差を求める。温度が変わると、ボルツマン分布に従って状態の分布が変化する。2つの温度での状態

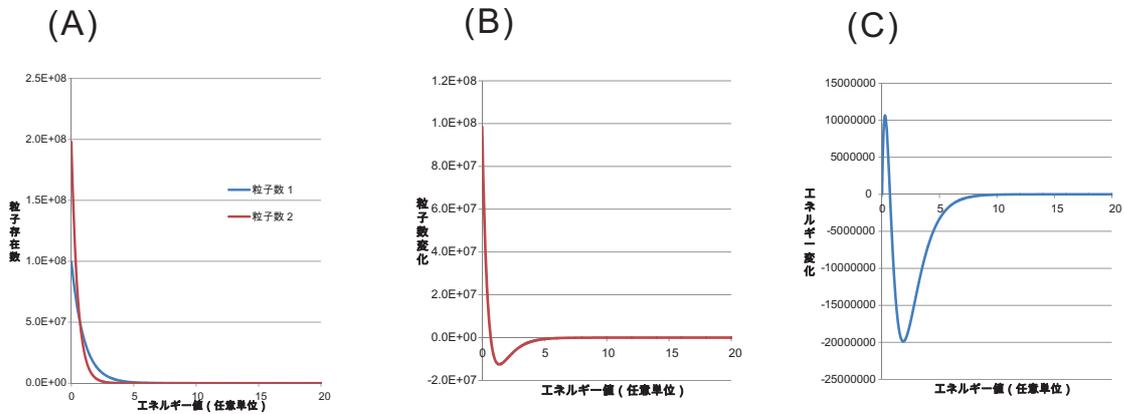
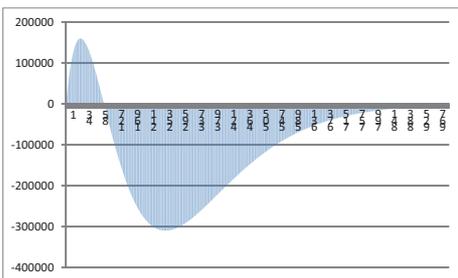
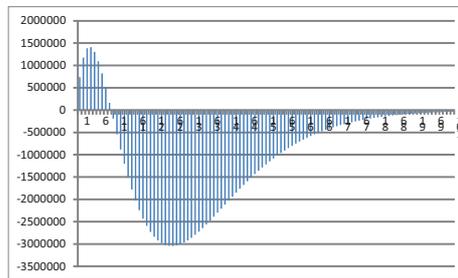


図 1.19: (A)2つの温度でのボルツマン分布、(B)2つの温度でのボルツマン分布の差、(C)2つの温度でのエネルギー分布変化

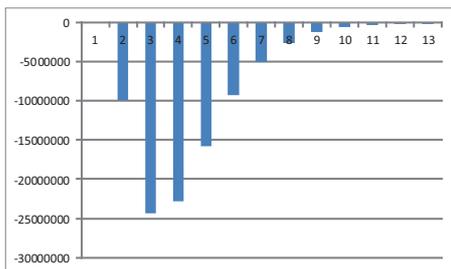
$h\nu/kT=0.01$



$h\nu/kT=0.1$



$h\nu/kT=1$



$h\nu/kT=10$

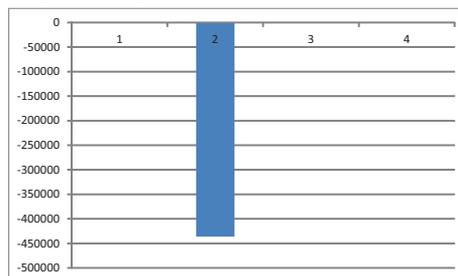


図 1.20:  $h\nu/kt = 0.01$  の場合、おおよそ 1000 個の状態分布変化が生じる。それが  $h\nu/kt = 0.1$  の場合はおおよそ 100 個、 $h\nu/kt = 1$  だと 10 個、 $h\nu/kt = 10$  だと 1 個と状態数変化が起きる状態数が減少し、その結果として比熱が低下する。

数の差を取れば、2つの温度での分布変化が求められる。これに、それぞれの状態数のエネルギーを掛けたものを足しあわせれば、温度変化にともなうエネルギー変化が求められる(図(1.19(A)-(C))。

温度が低下し、 $kT$  に比べて  $h\nu$  が相対的に大きくなって行くと、黒体放射の離散的なボルツマン分布の図(図1.17)で示したように、より高いエネルギーを持つ状態の数は急速に0となる。元々状態として存在しない高いエネルギーの粒子はそれ以上に減りようがないから、温度変化に対して状態を変えられる粒子の割合が減っていく。このため微小な温度変化に対する状態数変化をグラフ化すると図

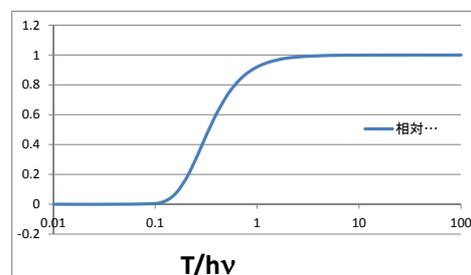


図 1.21: 比熱の  $h\nu/kt$  依存性

1.20 に示すように  $h\nu/kT$  が大きくなっていくと、変化する状態の数が減少する。そして、これにともない比熱が図 1.21 のように小さくなる<sup>29</sup>。

現在では、 $E = h\nu$  という関係式は、全ての振動運動に対して成立するものであると理解されている。

### 1.3.5 光電効果

黒体も比熱も波として扱われてきたものが、ある単位でしかエネルギー変化ができず、この点において数を数えられるという粒子的側面を持っているという話であった。これらの波はいずれも定常波であり、議論で出てきた粒子という言葉は、あくまでも数えられるということから粒子との類似性があるというレベルにとどまっていた。それに対して光電効果という現象を説明するに当たって、アインシュタインは空間を進む光が粒子として振る舞うという、一段飛躍した説明を行った<sup>30</sup>。

<sup>29</sup>このモデルでは原子は独立に振動していて、振動数は同じであるとしている。低温での比熱低下は説明できるが、実験で得られる温度依存性との合致はよくない。その後デバイにより実験結果とよりよく一致する改良されたモデルが提案された。アインシュタインのモデルでも、デバイのモデルも格子振動のみを扱ったものである。金属のように自由電子がある物質では自由電子に由来する比熱 ( $3kT/2$ ) が存在するはずだ。しかし、金属の比熱も低温では0に近づくし、室温付近でも  $3R + 3R/2$  ではなく  $3R$  程度の値しか持たない。室温付近でも自由電子の運動が比熱に寄与していないということは、室温での自由電子の運動も古典的な物理学ではなく、量子力学で記述されなければならないことを意味している。金属で自由電子由来の比熱が観察されない理由は、この授業の範囲を超えていて、2年生か3年生の固体物理学の話題となる。

<sup>30</sup>このアイデアは提案当時はプランクからさえ評判が悪かった。その後実験的に確認され、この理論によりアインシュタインはノーベル賞を受賞した。

図 1.22 の写真は光電管と呼ばれる真空管の一種で、内部に半円筒状と棒状の 2 本の電極がある。2 本の電極は接していないから普通に考えると外から二つの電極間に電圧を加えても電流は流れない。しかし、棒電極を正にした状態で、光を半円筒電極にあてると電流が観測される<sup>31</sup>。光電管の半円筒状電極に光を照射すると電流が観測されるということは、光照射により電極から電子が放出されたことを意味している。光による電子放出なので光電効果と呼ばれている<sup>32</sup>。

光電効果の特徴を調べるためには図 1.23 のような実験装置が必要になる。まず、光源として、波長と光強度が調整可能なものがある。実験室では適当な光源と分光器の組み合わせでセットアップすることが出来る。光電面となる電極と出てきた電子を集める収束電極を結ぶ回路に、電流計と電圧源がある。電流計により収束電極に到達した電子の数（に比例する値）が計測できる。そして、測定される電流量は電圧源により二つの電極間に加えられた電位差にも依存する。

電子は負の電荷を持っているので、収束電極側を正にすれば電子は引き寄せられて電流は素直に流れる。ただし、電圧を大きくしても電流量は照射光量に比例する一定値で収束し、それ以上に大きくはならない。これは、光電管を光センサーとして用いる時の標準的な電場のかけ方である。しかし、光電効果の実験の時には収束電極側を負にする。もし、光電面から放出される電子の初速度が 0 なら収束電極側を負にすると電流は一切観察されなくなる。しかし、実際には収束電極側を負にしても、電圧が低い時には電流が観測される。これは、光電面から放出された電子が有限の速度を持っていることを意味している。

ある波長で一定の照射強度の光を光電面に照射し、収束電極側にマイナスの電



図 1.22: 光電管

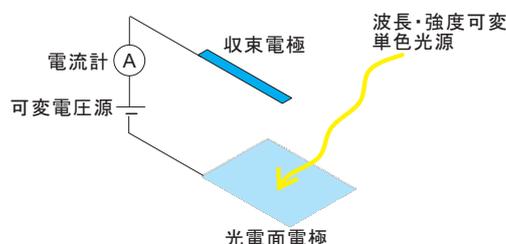


図 1.23: 光電効果の実験セットアップ

<sup>31</sup> 光電管は光センサーとして使われていたがその感度は高くはない。真空管の中に光により出てきた電子を増幅する機能を組み込んだものが光電子増倍管で、これはニュートリノで有名になったカミオカンデでも光検出器として使われている。また、それほどの感度を必要としない用途では、シリコンフォトダイオードなどの固体光検出素子が使われているようになっている。

<sup>32</sup> 電極からの電子放出には、この他に熱電子放出と電界による電子放出がある。

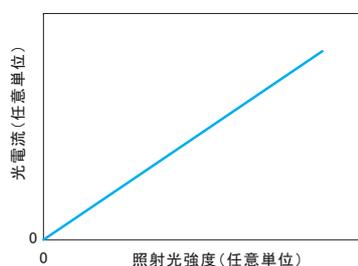


図 1.24: 光電流の強度依存性

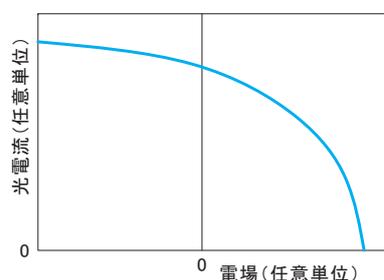


図 1.25: 光電流の電場依存性

圧をかけていくと、電圧が高まるにつれて電流値は減少し、ある電圧で光電流が見られなくなる（図 1.25）。この実験結果は、光電面から出て来る電子の初速度には分布があるが、ある最大値があって、それより早い速度の電子が出てきてはいないことを示している。この電圧を阻止電圧と呼ぶ。

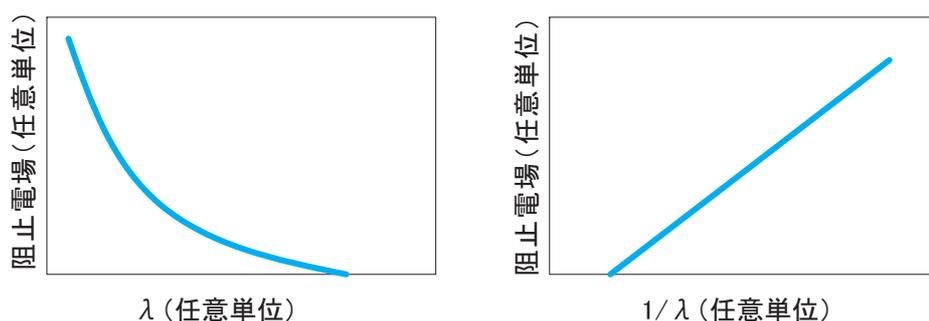


図 1.26: 阻止電場の波長依存性

阻止電圧の大きさは、照射する光の波長に依存し、図 1.26 のように波長が長波長になるほど、阻止電圧はひくくなり、ある波長では 0V となってしまう。この閾値より長い波長の光では、収束電極に正の電圧をかけたところで、電流は観察されない。光電面から電子が放出されなくなるのである<sup>33</sup>。

光電効果に関する重要な実験結果をまとめると、

- 電子の放出が起こるためには、照射光がある波長より短波長でなければならない。それより長波長の光はどんなにつよくても電流は観察されないし、短波長なら弱くても電流が観察される。

<sup>33</sup>厳密には、ある程度の電流は観察される。電子の熱励起による離脱が主な原因である。

- 閾値より短波長の光を当てた時に出てくる電子の量は、当てた光の強度に比例する。
- 閾値より短波長の光をあてた時に出てくる電子の、運動エネルギーの最大値は、照射した光の波長の逆数と線形な関係がある。

この現象を波動説に基づいて説明しようとする、いくつかの困難がある。波動もエネルギーを運べる物だけれど、電磁気学によると電磁波のエネルギーは

$$I = \frac{1}{2} n \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |E_0|^2 \quad (1.6)$$

と、振幅  $|E_0|^2$  にのみ依存するので、長波長の光と短波長の光を区別する理由がない。もちろん、光電子が放出される場合の最大運動エネルギーと波長の関係も説明できない。実際、黒いもので光を吸収したときの温度上昇を見ると、波長によらず同じエネルギーを受ければ同じだけ温度があがる。この場合には光は波長によらず同様に振る舞うのである。また、波動は広がった物なので電子のように小さいものを物質から放出するためには、エネルギーが集中しなければならない。しかし、その機構を考えるのは困難である<sup>34</sup>。

これに対して、アインシュタインは、光を  $h\nu$  のエネルギーを持つ粒子と考えれば、光電効果の特徴が説明できると主張した<sup>35</sup>。アインシュタインは放出された電子の運動エネルギーの最大値と照射波長の関係として

$$E_{max} = h\nu - W \quad (1.7)$$

という式を提案した<sup>36</sup>。ここで  $W$  は仕事関数と呼ばれ、金属毎に定まった値である<sup>37</sup>。

<sup>34</sup> 同じ振幅なら振動数が高い方が、電子が電場の変化に追従するなら、電子の最大速度は速くなるであろうから、短波長で光が放出されるのは説明出来そうな印象を受けるかもしれないけれど、もし、光の電場による電子の最大速度が問題なら、低周波の波でも振幅を大きくすればいずれは条件を満たす状態が出現するはずである。

<sup>35</sup> 粒子としての光は光子 (Photon) と呼ばれている。

<sup>36</sup> この式は、非常に簡単なもので、光電効果の事を知っていたら誰でも思いつきそうなぐらいに感じるかもしれない。しかし、1905年にアインシュタインが光電効果の理論を発表した時には、上の式を推定できるようなきちんとした実験結果は存在していなかった。アインシュタインは実験結果からではなく頭の中から理論を作り上げたのである。これは、同じ年に発表された特殊相対性理論にも共通する特徴であろう。光電効果の式はだいぶ後になって米国の実験物理学者であるミリカンによって実証された。ちなみに、ミリカンがこの実験を行った動機は「アインシュタインの理論の間違いを実証するため」だったらしい。

<sup>37</sup> 仕事関数はイオン化傾向の高い金属ほど小さくなる。これは考えてみれば当たり前のことで、イオンになるということは金属から電子を抜き取ることであるか、イオンになりやすい金属では引き抜きに要するエネルギーも小さく、仕事関数も小さくなる。金属の仕事関数は、可視光から紫外光の範囲にある。また、より正確には同じ金属でも結晶面の方位により仕事関数は微妙に異なっている。

光が当たって電子が飛び出して来る時に、すべての電子が、何かに邪魔されずにまっすぐ上に出て来るわけではない。それどころか、奥に走って行って出てこないものや、一端奥に行って何かにつかって出てくるものとかいろいろある。まっすぐ出なかったものは、衝突でエネルギーを失っているのだから、出てきた後は、電子に衝突した光子の持っていたエネルギーよりも低いエネルギー（速度）になっている。出てきた電子のエネルギーは決して決して単一の値ではなく分布を持っている。このため収束電極側に負の電圧をかけていくと、図(1.25)のように電圧の増加とともに電流値が減少していく。電流値が0となる電圧は、放出される電子の最大運動エネルギーに対応する。そして、その最大エネルギー値は式(1.7)で規定された値を超えることは出来ない。照射する光の波長を変えると、電場に対する応答の傾向は似ているが、阻止電場値が変化する。阻止電場が0となる波長が仕事関数に対応する。一方、光量子の考えによれば、光のエネルギーは

$$\text{光量子1個のエネルギー} \times \text{光量子の数} \quad (1.8)$$

となる。同じ波長で光が強ければ、それだけ光量子の数も多いので、たたき出される電子の数もそれに比例して増加する。

現代の物理学では光子は振動数で定まるエネルギーを持っているが質量を持たず、真空中は一定速度  $c$  で運動する粒子であるとされている。質量はないけれども

$$P = \frac{h}{\lambda} \quad (1.9)$$

で規定される運動量を持っている<sup>38</sup>。ここから強引に光子の質量を考えると、光速は  $c$  で一定なので、質量は波長  $\lambda$  に反比例することになる。粒子としての大きさは波長程度と見なすことが出来る<sup>39</sup>。この二つを合わせると、短波長の光子が小さくて重たい粒子であるのに対して、長波長の波が大きくて軽い粒子であると思なせる。図1.27に幾つかの波長での光子に対応する球のイメージを示した。

異なる波長に対応する玉を同じ速度でガラス板にぶつけることを想像してみよう。大きな軽い球の方は、非常に多数の玉をガラスにぶつけてもガラス板が割れることはない。玉の数が多いほど全エネルギーはいくらでも大きくなるけれども、それによってガラス板を割ることはできない。一方、小さくて重たい球は、ただ1つだけでガラス板を割ることができる。粒子1個が持っているエネルギーによって発生する事象は質的に異なったものになる。

<sup>38</sup>古典的な運動エネルギーの  $E = 1/2mv^2$  と  $E = h\nu$  を組み合わせると、運動量は  $P = h/2\lambda$  と係数  $1/2$  だけ異なる結果となる。これは、光子が特殊相対論的な粒子であることと関係している ( $E = 1/2mv^2$  は  $v$  が  $c$  程度になるとそのままでは成立しない) のだけれど感覚的な説明ができないので、事実だけ記すことにする。

<sup>39</sup>この章の最後のところに説明がある。

光の振動数が、300nmの紫外光の場合には、 $\nu = c/\lambda = 3 \times 10^8 / 300 \times 10^{-9} = 10^{15}$  Hz である。従って、光子1個のエネルギーは  $6.6 \times 10^{-19}$  J となる。一方、波長の長い600nmの光の持つエネルギーは300nmの光の半分である。1個の光子のエネルギーは非常に小さいと感じられるだろうと思う。しかし、これは1個の値であり、アボガドロ数個集まると大きな値になる。300nmの光は  $6.6 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = 397$  KJ/mol であり、これは化学結合のエネルギーに匹敵する値である<sup>40</sup>。

光のエネルギーの単位として、Jではなく、電子ボルト (eV) という単位がよく用いられている。1電子ボルトは、電子の電荷を持った粒子を1Vの電位差に逆らってポテンシャルの高い方に行くのに必要なエネルギーで  $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$  である。この表記を使えば、300 nmの光のエネルギーは4.4 eVとなる。eVは光電子デバイスを扱う時に非常に便利な単位である。例えば1 eVの光は電子を1 Vだけエネルギーの高い状態に持って行けるので、1 eVの光を吸収した場合に電子に生じる最大の電位差は1 Vであるとすぐに理解できる。

光電効果の理論により、光の波動性が否定されたのではないことには注意を払わなければならない。干渉や回折、偏光の存在など、光量子仮説では決して説明できず、波動論でしか説明できない現象も依然として存在する。その上で、光を粒子と考えなければ説明が出来ない現象の存在が示されたのである。つまり、光は波動性と粒子性を兼ね備えた物であるという具合に人類の認識が変化した。これを波動性と粒子性の二重性と呼ぶ。

人間の直感からは粒子と波動性は相容れないものである。あるものが粒子であって、かつ、波であるなどということは考えられないことである。しかし、微小な

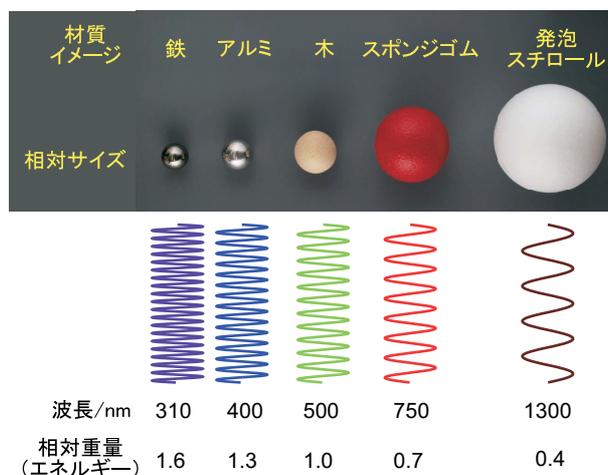


図 1.27: 波長毎の光子のイメージ。波長が短くなるほど大きさは小さく密度は高く相対的に重たくなる。木製のボールを500nm (緑)とした場合に、アルミ製は400nm (青紫)、鉄製は310nm (紫外)、スポンジゴムボールは750nm (赤)、発泡スチロール製は1300nm (近赤外)の光子に対応する。

<sup>40</sup>そして、紫外線で有機物が劣化する理由もここから理解できる。空気中で有機物に紫外線をあてると電子が飛び出す代わりに結合が一旦切れ、それが他の分子や空気中の酸素と反応すると不可逆に別のものになってしまうのである

世界では、人間の直感は当てはまらない。電子も、光も粒子性と波動性を兼ね備えるという直感に反することを受け入れないと説明できないことが起こっているのである。

## 演習

1. 結合エネルギーから分解に必要な光の波長
2. 緑色発光のLEDの発光閾値電圧

## 1.4 ふたたび粒子の波動性

アインシュタインにより光が粒子性を示すことが提唱されてから、20年ほど後になって、ようやく粒子としてしか考えられていなかったものが波動性を持つのではないかという逆のアイデアが出てきた。このアイデアを出したのはフランスのドブロイである。それまでの間にボーアの水素原子模型など、それまでの物理では理解できなかった現象を説明する理論はあったけれども、その物理的な背景というのは分からずに、いくつかのガイドラインに沿った経験的な議論が展開されているに過ぎなかった<sup>41</sup>。ドブロイの提案の後に、2種類の量子論が発表され、それまでは半経験的に行われていたことがきっちりとした理論にまとめられ量子力学は物理学の体系となった<sup>42</sup>。

ドブロイは、アインシュタインによる

$$\begin{aligned} E &= h\nu \\ E &= mc^2 \end{aligned} \tag{1.10}$$

という2つの式を結びつけることを考えた<sup>43</sup>。2つの式は何れもエネルギーに関する式なので、両方を統合で結ぶと

$$h\nu = mc^2 \tag{1.11}$$

<sup>41</sup>この期間を前期量子論と呼ぶことがある

<sup>42</sup>2種類の量子論は数学的には同じなのだけれども、見た目は大きく異なっている。以下、粒子の波動性を前面に出した量子論(波動力学)に限定して話を進める。取り上げられない方の量子論は行列力学と呼ばれるものである。波動力学はドブロイの物質波がもとになり構築されたと思うが、行列力学はそれとは独立に構築されたと思う。

<sup>43</sup> $E = mc^2$ は質量とエネルギーの換算に係わる式で、原子核の崩壊など、量子力学的で扱われる現象にも適用できるものである。ただし、この式は非量子論である相対性理論から出てきたもので、古典物理学の範疇に含まれるものである。この授業では、この部分でしか出てくることはないだろう。

と置くことができる。この式の両辺を  $c$  で割り

$$h\nu/c = h/\lambda = mc \quad (1.12)$$

を得る。 $c$  は光の速度であるので、光の質量が小さくても有限の値なら、速度の質量  $m$  をかけた物は光の運動量と考えて良い<sup>44</sup>。そこで、 $mc$  を  $p$  と置き換えると

$$\lambda = h/p \quad (1.13)$$

とな<sup>45</sup>。この式は光より導かれたものであるが、ドブロイはこの式は普遍的なものであり、電子などの粒子に対しても成立すると主張し、これに物質波という名称を与えた<sup>46</sup>。

もちろん、この主張は一つの仮説でしかない。しかし、仮説が示されることにより粒子の波動性を確認する実験が行われるようになった。そして、金属による電子線の回折が確認され、粒子も波動性を持つことが明らかになった<sup>47</sup>。電子以外の陽子や中性子なども波動性を持っていることが実験的に確認されている<sup>48</sup>。

## 演習

1. 速度が光速の 1/100 の電子線の物質波長を計算せよ。
2. 10KV の電位差により加速された電子の物質波長を計算せよ。

## 1.5 古典的な世界と量子論的な世界のつながり

ドブロイの考えに従えば、総ての粒子は波としても振る舞うはずである。それにもかかわらず、我々の日常生活では、波と粒子はきっちりと区別されていており、物質の波動性を認識することはない。これを理解するためには、波と粒子がどの様に移りかわっていくのかについて、考えて見ることにしよう。

<sup>44</sup>前に記したように現在では光は質量を持たないと考えられている。しかし、ドブロイの時代には光が質量を持たないかは完全には明らかにはなっていなかった。

<sup>45</sup>この式は先ほど光の運動量を示す式として出した物だ。途中の仮定には怪しいところがあるけれども、結果は少なくとも光に対しては合っているのだ。

<sup>46</sup>先ほどは電子に波動性があると定性的な表現をしたが、ここで、ようやく電子（だけでなく他の物質も含めて）どのような波動性があるのかをより定量的に扱える用になった。

<sup>47</sup>余談になるけれども、光電効果の実験や電子線回折の実験で実験対象が金属であるのは意味のあることである。というのは、光電効果においては電子の放出が起きるので、もし基板が絶縁体だと表面に電荷が生じて測定結果に狂いが生じる。電子線回折の実験でも、同様に表面の帯電が起こり、回折パターンがきちんと観察出来なくなるであろう。この点、金属は導電性があるので、アースをきちんととることにより、帯電の問題を回避できるのである。

<sup>48</sup>フラーレン（サッカーボール分子）までは波動性を持つことが実験的に確認されている。

### 1.5.1 波長による違い

最初に波の波長が変化すると何がかわるかを調べることにする。光が粒子であるか波動であるかが問題になった時代に、光が粒子であるという根拠の一つとして光の直進性が上げられていた。1点から出た光はきっちりとした影を作り、水波のように回折で影を作る物体の後ろ側に回り込むことがないように見える。

しかし、これは見かけのことであり、光の波長に比べて障害物が非常に大きいので、回折効果が顕著に見られないからにすぎない。光の場合でも、波長程度の障害物に対しては回り込みの効果が顕著に出て来るし、光の波長程度のスリットを通した場合には回折による広がりも明白に観察できる。

直進性という観点から見ると、波の幅と波長の関係が重要になる。波の幅と波長が同程度の場合には、波としての性質が顕著になるけれども、幅が波長よりも十分に大きければ、回折効果は観察されず、粒子のように直進するものと認識されるようになる。もう少し定量的に扱うなら、単一スリットの第1暗部の角度は、 $\theta = \arcsin \lambda/d$  であたえられる。回折波の強度は第1暗部より内側が、その外側に比べてはるかに強いので、この角度を波としての広がりと考えことにしよう。すると、 $\lambda/d = 0.001$  の時に回折広がりも  $0.06^\circ$  程度となる。物質波の波長は極めて短いために、普通の障害物を通過する場合には回折の効果はほぼ観察されないと考えられそうである。このような条件下では、二重スリットや回折格子での回折も実質的に観察出来なくなっていく。

ドブロイの式より波長は運動量に反比例して小さくなっていく。速度が同じなら物質の質量に反比例する。日常的なものの例として、霧の水滴を取り上げると、平均粒径が8ミクロン程度なので、1つあたりの質量は約  $2.6 \times 10^{-16} \text{kg}$  で、これが秒速1cmで運動しているとすると、物質波の波長は  $2.3 \times 10^{-16} \text{m}$  となる。これは原子よりもはるかに短い波長で、日常的に回折や干渉は観察されない長さである。

### 1.5.2 波束

電子が粒子としても振る舞うように見えるためには、粒子としての電子を表す波動は単純な三角関数で表記できるような連続した波ではなくて、振幅の極大を持つような「波束」と呼ばれるような状況になっているだろうと想像できる。波束は電子に限ったものではなく、拍手をした時の音も波束として伝わる。波束は図1.28にしめす、うなりの兄貴分的なイメージのものである。

量子論的なイメージでは、1個の粒子に対応する波束は平均して  $E = h\nu$  に対

応したエネルギーを持っていて<sup>49</sup>、それが寄り集まって集団的にも波に見える状態になっている<sup>50</sup>。

この波束は波ではあるが、ひとかたまりの同じエネルギーをもった振動という意味では粒子として数えられる。粒子としての波束は粒子の種類毎に定まった物性値を持つ。特徴のうち、質量は測定されるもので頭を悩ますことなく定められる。電子の電荷も実験で定められるものである。しかし、粒子の幅は簡単には定められないところがある。

図 1.28 からは波束の振幅が波束の幅のような印象になってしまうが、そもそもドブロイ波の振幅を実空間で計測する方法はなく、振幅をもって幅とすることは不可能だ。実際の粒子としての波束の振る舞いをみて、その大きさを決めなければならない。ここで重要になるのが波の波長だ。波はその波長よりも十分に小さな穴を通り抜けることが出来ない<sup>51</sup>。穴と同程度の波長になると通り抜けられるようになる。これは、粒子としての波の大きさが波長程度であると考えられることを示している。

粒子の大きさが対応する波の波長程度であるとするなら、地球は非常に小さな粒子であることになる。何しろ地球は質量  $6 \times 10^{24}$  kg、太陽に対する公転速度約 30km/s の物体であり、これら 2 つから地球のドブロイ波長を求めると  $\lambda = 6.6 \times 10^{-34} / (6 \times 10^{24} \times 30 \times 10^3) = 3.7 \times 10^{-63}$  m になる。これは、12742 km という実測された地球の直径とはまったく異なったものである。

地球の大きさが計算されたドブロイ波長よりはるかに大きいのは、地球が単一粒子ではなく複合粒子であるためである。内部に構造を持っている粒子は、その複合構造に依存する最小サイズがあり、たとえドブロイ波長がそれより小さな値

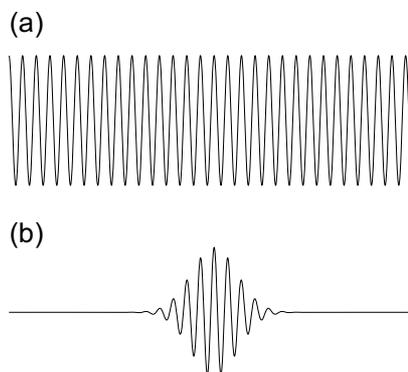


図 1.28: (a) 無限に続く波と (b) 波束

<sup>49</sup>平均してという文言が入っているのは、波束の場合には、一つあたりのエネルギーが数学的な厳密さでは定まらないためである。この事情は後に、時間とエネルギーの不確定性として説明する。

<sup>50</sup>集団として集まるときに、ここの波束の位相が集団としてはばらばらな場合もあるし、揃っている場合もある。光では、白熱電球、蛍光灯、LED、太陽などの普通の光源から出て来る光は位相はばらばらなものである。それに対してレーザー光線は(程度はあるけれども)位相の揃った波になっていて、これがレーザー光線の最大の特徴となっている。

<sup>51</sup>これを利用したのが電子レンジの扉だ。電子レンジ内部の電磁波は 12cm 程度の電磁波で扉の金属製メッシュ構造の間隔より。このため内部の電磁波は外に出てこられないが、同じ電磁波でも可視光の波長はメッシュに比べてはるかに短いためにメッシュの隙間から内部を見ることができる

となっても、最小サイズ以下になることはない。複合粒子でも、ドブロイ波長が粒子固有の大きさより長くなる場合には、より大きな粒子のごとく振る舞う。

電子に関しては、今の所、実験的に最小のサイズには行き着いていない。電子は素粒子実験で弾丸代わりに用いられており、あまり大きくない速度で、陽子や中性子にぶつくと、陽子や中性子は一つの玉であるかのように見える。しかし、速度を大きくして、ドブロイ波長を陽子や中性子の大きさよりも短くすると、陽子や中性子の中には3つの球体が存在しているのが見えるようになる。電子の実効的な大きさが小さくなって、より細かい構造が見られるようになったのである。こうして、陽子や中性子は単一粒子ではなく何かの複合体であり、最小のサイズを持つものであることが明らかになった。現在では陽子の直径は  $1.8 \times 10^{-15}$  m と見積もられている。

波束としての粒子の長さは波束の包絡線の半値幅程度と考えればよい。半値幅は実験的には干渉実験により定められる。干渉する2つの経路の経路長を変えいくと包絡線の長さよりも経路長が長くなれば干渉は見られなくなる。どこまで経路長を変えても干渉構造が見られるかを確かめれば、波束の長さを実験的に決定できる<sup>52</sup>。

光や電子を粒子として扱うか、波動として扱うかは人間側の都合に大きく依存する。可視領域の光を考えると、太陽電池など、光が吸収されてエネルギーを生み出すプロセスを考えると、1個の波束が吸収されると、電子が1個励起されるので、間違いなく粒子として扱う方がよい。一方で、虹や回折などの光学現象を考えると、波動として考えないと話がややこしすぎることになる<sup>53</sup>。同じ波長の光でも、時と場合により二つの面のどちらかを主流にして考えるかが異なってくる。

エネルギーのやりとりがあるときは粒子として考えると言ったけれども、テレビやラジオで電場を受信する場合には、電波を粒子としてではなく波として扱っている。これには二つの因子が絡んでいる。一つ目は光子エネルギーで、光の場合は、可視光で  $3 \times 10^{-19}$  J 程度あり、 $kT$  に比べて大きいものに対して、電磁波だとたとえば携帯の 2GHz の周波数帯では光子エネルギーは  $1.3 \times 10^{-33}$  J と  $kT$  に比べてはるかに小さい。このためエネルギーは連続的に変化できると考えて問題ないし、先ほどの太陽電池とは違って、一つの光子が何かを引き起こすのではなく、光子が莫大な数集まった集団として生じる電場が物事を引き起こしている。。そして二つ目は波長が日常的なスケールのものでどういう関係にあるかだ。2 GHz

<sup>52</sup>光を用いた実験では、用いる光源により干渉を起こす経路差は数  $\mu\text{m}$  から数 km まで様々だ。数 km の長さを持つ光子などというものはとても想像が出来ないのだけれども、確かに数 km の光路長があっても干渉が生じてしまう。ただし、その時には波束の時間幅が数 km/30 万 km 程度より長くなければならない。

<sup>53</sup>ただし、光学現象といっても、単純な屈折によるレンズの集光などでは、波動性を考えずに計算をおこなっても大丈夫である。もっとも、この場合には粒子として扱っているわけでもなく、さらに簡素化して考えていることになるのだけれど

の電波の波長は0.15 m程度であり、身の回りの物体で回折やら干渉を引き起こすような波長にある。このような時には波として考える方がよいことは言うまでもない。

## 1.6 物理の統一理論への道

古典的な物理では波として扱われていた光も、粒子として扱われるべき存在だった電子を初めとする素粒子も、いずれも粒子と波動の二重性を有するものである。このことは、両者がおんなじ物理理論の枠組みで取り扱える可能性を示している。実際、量子力学を深めることにより、両者を統一した、究極の物理理論への挑戦が始まることになった。この挑戦は、その後、素粒子間の他の二つの相互作用も取り扱える形に拡張している。ただし、重力を量子力学的に取り扱うことは、非常に難しく、標準的な手法では、重量も含めた統一理論は構築されていない。数学的には、超弦理論なら重力も取り込めるとされているけれども、理論から現実世界へのつながりが取れておらず、現時点では物理理論というより、数学体系と呼んだ方が適切な状況にある。



## 第2章 波を支配する方程式

### 2.1 波動関数とシュレディンガー方程式

#### 2.1.1 波動関数

波動性を持つ粒子を扱う方程式を、質点の運動を扱うニュートン力学との対比で考えていこう。ニュートン力学では、物質の運動は質点と質点周りの運動に分けて考えることができ、質点は体積を持たない点であるので、一つの空間座標により粒子の運動を規定できた。話を簡単にするために、 $x$  軸方向の1次元運動を考えると、時刻  $t$  における粒子の位置  $x$  は時刻  $t_0$  における粒子の位置と速度、そして  $F = ma$  という運動方程式により一意的に定められるものであった。加速度  $a$  は速度の時間微分であり、速度は位置の時間微分であるので、それをあらわに記すと運動方程式は

$$F = m \frac{d^2x(t)}{dt^2} \quad (2.1)$$

と書き表される。実際の物体は有限の大きさを持っているが、物体の運動を重心の動きと重心まわりの物体の回転運動とに分離すれば重心の動きは運動方程式で完璧に記述される。

これに対して、粒子が波動性を持つとなると、時刻  $t$  における粒子の位置を単一の座標で表記できなくなる。もちろん、波の重心のようなものは定義できるが、同じ重心位置を持つ波でも、波長が異なっていれば、ドブロイの式より運動量が異なることになる。このため重心に相当する点の位置のみで波動性を持つ粒子を完全に規定できないのである。波動性を持つ粒子を扱うためには、ある時刻での波の広がりを示す関数（波動関数）が必要になる。通常、波動関数はギリシア文字の  $\psi$ （プサイ）で表わされる。1次元系なら、波の分布は  $x$  方向のみなので、波動関数は  $\psi(x, t)$  となる。

波動関数は位置と時間の関数ではあるが、この授業の枠内では時間依存する部分のない  $\psi(x)$  のみを取り扱う。時間依存のない波動関数は定常波的なものを示すものとなる。電子は原子の周囲にいるけれど、原子の性質が時間によって変化しないことから分かるように、定常波的な状態で存在している。時間に依存しな

い波動関数で、原子の性質は理解できるのだ。そして、原子がつながった分子や結晶の性質も時間には依存しないものである。それ故、これらのものの性質も時間に依存しない波動関数で解析できる。2つの粒子がぶつかって散乱する過程など、動的な変化をとまなうプロセスを扱わない限りは時間に依存しない波動関数でことは足りるのだ。

### 2.1.2 シュレディンガー方程式

ニュートン力学では運動方程式により粒子の運動を定められたのと同様に、量子力学でも基本方程式により波動関数が定められる。量子力学の基本方程式の定式化には、いくつかの方法があるが、この授業では、シュレディンガーにより定式化された方法を用いる。この基本方程式は提案者の名前からシュレディンガー方程式と呼ばれている<sup>1</sup>。1次元のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.2)$$

である<sup>2</sup>。これは微分方程式で、その解として波動関数が得られる。ただし、 $\hbar = h/2\pi$  で<sup>3</sup>、 $V(x)$  は系のポテンシャルエネルギー、 $E$  は実定数で系のエネルギーである。

シュレディンガー方程式を眺めていても、方程式の意味するところを理解するのは困難だ<sup>4</sup>。まず、2つの関数を使って、それらをシュレディンガー方程式に代入すると何が起こるのかを調べてみることにしよう。

1つ目の関数は  $\psi = \sin kx$ 。ただし、 $k = 2\pi/\lambda$  は波数（はすう）と呼ばれる物で、ドブロイの波長と運動量の関係式  $\lambda = h/p$  より  $p = h/\lambda = kh/2\pi = k\hbar$  という関係が成立する<sup>5</sup>。この関数は普通の波を表すものだ。

<sup>1</sup>波動関数を求める方程式であることから波動方程式と呼ばれることもある。

<sup>2</sup>これからシュレディンガー方程式と波動関数が皆さんの頭を悩ますことになる。悩み疲れたら、「シュレディンガー音頭」の Web(<http://schrodinger.haun.org/>) を訪ねてみるのもよいだろう。

<sup>3</sup> $\omega = 2\pi\nu$  なので、 $E = h\nu = \hbar\omega$  となる。波動の式には、角周波数  $\omega$  の方が振動数よりなじみがよい（ $2\pi$  という因子をあらわに書かなくてよい）ので、 $\omega$  が標準的に用いられ、そのために  $h$  よりも  $\hbar$  の方が頻出するようになる。

<sup>4</sup>シュレディンガー方程式に関する質問の一つに「どうしてシュレディンガー方程式が成り立つのか」というものがある。これはよく分かる疑問ではあるのだけれど、シュレディンガー方程式はニュートンの  $F = ma$  という方程式とおんなじで、成り立っている理由は分からないけれども、その式を当てはめると世界で生じていることが記述出来るというものなので、慣れてもらおうしかないものだろうと思う。

<sup>5</sup>今まで出てきた  $k$  はボルツマン定数で、ここに出てきた波数  $k$  とはまったく別物なのできちんと区別が必要である。本来なら、同じアルファベットを違った意味で使わない方がよいのだけれど、伝統的にボルツマン定数も端数も、そしてばね定数も  $k$  で表すことが多い。

2つ目の関数は  $\psi = e^{-ax^2}$  でこれは原点に極大を持ちなだらかに減衰する曲線である。この関数にはガウス関数という名前がついている。この関数は見た目は波の関数ではない。確かに極大付近を見ると、三角関数と似たような形状はしているけれども、三角関数のような周期性は存在していない。この関数は原点付近のみに有限の値を持っている。ある場所のみに存在する粒子を数学的に表そうとするときに必要となる関数の一つだ。

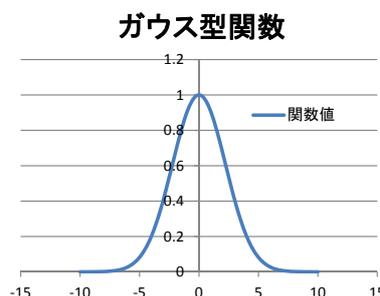


図 2.1: ガウス関数

### 自由空間の波動関数

最初に自由空間を考える。自由空間とは粒子に力が一切かからない空間である。粒子に力がかからないので、粒子は静止しているか等速直線運動をしているかである。エネルギー保存則より粒子の全エネルギーは (運動エネルギー+ポテンシャルエネルギー) であり、等速運動では運動エネルギーは一定なので、自由空間のポテンシャルエネルギーも空間の場所によらず一定になる<sup>6</sup>。ポテンシャルエネルギーの原点は任意にとってよいので、ここでは、 $V(x) = 0$  と設定する。

この時、正弦関数を代入したシュレディンガー方程式は

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \sin(kx)}{dx^2} &= E \sin(kx) \\
 -\frac{\hbar^2}{2m} (-k^2) \sin(kx) &= E \sin(kx) \\
 \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \sin(kx) &= E \sin(kx) \\
 \frac{k^2 \hbar^2}{2m} &= E
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

と変形できる。ここで、下から2番目から一番下に移るときに両辺で  $\sin(kx)$  を相殺している。そしてその結果として、 $x$  に依存する項は消えて左辺も定数のみが残る<sup>7</sup>。右辺は  $k\hbar = p$  より  $p^2/2m = (mv)^2/2m = mv^2/2$  であり、粒子としての運動エネルギーである。つまり、この式は、自由空間を運動する粒子の持つエネルギーは運動エネルギーであることを意味している。

<sup>6</sup>一般論としてポテンシャル関数の微分が力なので、ポテンシャルが一定だと微分が0になり力は働かない。逆に力の積分がポテンシャルとなる。

<sup>7</sup>一番上の行でも両辺に  $\sin(kx)$  が存在しているが、この時点では、左辺は微分される存在なので、微分操作を行うまでは相殺してはいけない

続いてガウス関数を自由空間のシュレディンガー方程式に代入する。

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx}(e^{-ax^2}) &= -2ae^{-ax^2}x \\ \frac{d^2}{dx^2}(e^{-ax^2}) &= 4a^2e^{-ax^2}x^2 - 2ae^{-ax^2}\end{aligned}\tag{2.4}$$

なので、式の変形をしていくと

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m}(4a^2x^2 - 2a)e^{-ax^2} &= Ee^{-ax^2} \\ -\frac{\hbar^2}{2m}(4a^2x^2 - 2a) &= E\end{aligned}\tag{2.5}$$

となってしまう、正弦関数を代入した場合と同様に微分操作を行った後で、もとの関数を両辺で相殺しても、左辺に変数  $x$  が残った式になってしまう。 $E$  は定数のはずなのに、この式では  $x$  に依存することになっており、等式として成立していない。ガウス関数は自由空間の粒子のシュレディンガー方程式の解ではない<sup>8</sup>。考えてみれば、波がある範囲に収まるためには、波をそこに束縛する力が必要だ<sup>9</sup>。束縛力がない場合に、局在した波が安定に存在できるはずはなく、ガウス関数が自由空間の波動関数としては妥当ではないのは当然のことである。

### バネポテンシャル下の波動関数

続いて束縛力が働く場合として、バネで固定された粒子の問題を考える。ポテンシャルは  $V = \frac{1}{2}Kx^2$  なので<sup>10</sup>シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{1}{2}Kx^2\psi = E\psi\tag{2.6}$$

である。

これに自由空間のシュレディンガー方程式の解であった  $\psi = \sin kx$  という三角関数を入れると

$$\begin{aligned}-\frac{k^2\hbar^2}{2m}\sin kx + \frac{1}{2}Kx^2\sin kx &= E\sin kx \\ -\frac{k^2\hbar^2}{2m} + \frac{1}{2}Kx^2 &= E\end{aligned}\tag{2.7}$$

<sup>8</sup>この例から分かるように、微分方程式を解くにはテクニックがいるけれども、ある関数が微分方程式の解であるかは、その関数を微分方程式に代入することにより、テクニックなしの努力で確認できる。

<sup>9</sup>力はバネでもクーロン引力でも何でも良い。

<sup>10</sup>この  $K$  は大文字だけれどもばね定数だ。  $K$  を小文字で書いてしまうことがあるかもしれないけれど、この形で出てきたらまずばね定数である。

となる。

左辺に変数  $x$  が残った形になっており、正弦関数はバネのポテンシャルがある場合のシュレディンガー方程式の解ではないことが分かる。三角関数は無限の空間に広がった波だけれど、バネで押さえられた状態では波は空間のある領域にのみ存在しているので、その状態を記述する正しい関数にはなれないのは当然である。

バネのポテンシャル  $U$  があるシュレディンガー方程式にガウス関数を放り込むと

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m}(4a^2x^2 - 2a)e^{-ax^2} + \frac{1}{2}Kx^2e^{-ax^2} &= Ee^{-ax^2} \\
 -\frac{\hbar^2}{2m}(4a^2x^2 - 2a) + \frac{1}{2}Kx^2 &= E \quad (2.8) \\
 \left(\frac{1}{2}K - \frac{\hbar^2 4a^2}{2m}\right)x^2 + \frac{\hbar^2 a}{m} &= E
 \end{aligned}$$

となる。これより、

$$\frac{1}{2}K - \frac{\hbar^2 4a^2}{2m} = 0 \quad (2.9)$$

すなわち

$$\begin{aligned}
 \frac{\hbar^2 4a^2}{2m} &= \frac{1}{2}K \\
 a^2 &= \frac{mK}{4\hbar^2} \quad (2.10) \\
 a &= \frac{\sqrt{mK}}{2\hbar}
 \end{aligned}$$

の時にエネルギーは

$$E = \frac{\hbar^2 a}{m} = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{K}{m}} = \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{h\nu}{2} \quad (2.11)$$

と定数となる。この場合にはガウス型関数がバネのポテンシャルがあるシュレディンガー方程式の解となっている。

$$\left(\frac{1}{2}K - \frac{\hbar^2 4a^2}{2m}\right)x^2 = 0 \quad (2.12)$$

のところを見ると、エネルギーが定数となるのは、括弧内が 0 である時で、これは、運動エネルギーとバネエネルギーの変化分が相殺して合計としては変化しない状況である<sup>11</sup>。

<sup>11</sup>繰り返しになるが、この作業では微分方程式を解いてはいなくて、解だと分かっている関数と

## シュレディンガー方程式と波動関数

シュレディンガー方程式に解となる波動関数を代入するとエネルギーの値が出て来るのは、含まれる演算操作は、波動関数から運動エネルギーやポテンシャルエネルギーを抽出するように作られているためである。

エネルギーが求まると、何がうれしいのと思う人もいるかもしれない。でも、これは重要なことだ。例えば金属の電子についてシュレディンガー方程式を解いてエネルギーの値が定まると、これは、電子が自由な状態にいるのに比べて、どれだけのポテンシャルで金属にとらえられているかが分かった事になる。つまり、金属の仕事関数を計算でもとめられるのだ<sup>12</sup>。それ以外にも分子の生成熱や燃焼熱も計算でもとめられることになる。さらに、ある化合物が安定に存在するかなども、シュレディンガー方程式からエネルギーをもとめれば知ることができる。

## 2.2 波動関数が表すもの

ここまで、波動関数という概念をきちんと定義することなく用いてきた。波動関数という名前は、粒子が波動関数が有限の値を持っているところに実体として拡がっていくように感じさせるものである。しかし、そう考えると、二重スリットの回折実験の時に、電子がスクリーン全体を干渉パターンと同じ形状で弱く光らせるのではなく、1点で光を発したことが説明出来なくなる。電子が波動関数の形状で空間的に拡がっているという考えは実験結果とは整合しない。電子を含むすべての粒子（そして光子も）は、観測されるときには、常に粒子として観測され、波動関数で規定されるような広がりを持って観測されることはない。では、波動関数とは何であろうか。それを考えるために、光の干渉計の実験を紹介することにしよう<sup>13</sup>。

---

解ではない関数を持ってきて、シュレディンガー方程式に代入して、解であるかを確認しているだけだ。シュレディンガー方程式の次元やポテンシャルによって、解となる関数は異なる。しかし、いずれにせよある関数が、与えられたポテンシャル関数を含むシュレディンガー方程式の解となっているかは、シュレディンガー方程式に代入して、最終的な式の左辺が波動関数を除けば変数は含まれずに定数だけの式となっているかを調べれば決められる。それじゃ気持ち悪いから微分方程式も解けるようになりたいという人は、学習院大学の田崎先生の物理数学のテキストを参考にするとよいと思う。微分方程式以外に、物理や物理化学に出て来る多くの数学が扱われているテキストをWebで公開されている。

<sup>12</sup>実際には、ここまで話は簡単ではないけれども（何しろ、計算がすごく大変だ）、原理的には間違っていない。

<sup>13</sup>波動関数の話からは電子の干渉の話を使いたいのだけれども、電子では図のような干渉計を作れないので、ここでは光を使った実験で話を進める。起こる事の気味の悪さは光子でも電子でも変わりはない。

### 2.2.1 干渉計の実験

干渉計はハーフミラーで光を二つに分けて、別々の光路を通した後に再び合体させる光学系である。干渉計にはいろいろな形式があるが、ここでは、シンプルなトワイマン-グリーン干渉計で議論を進める。光源からでた光はハーフミラーで二つに分かれ、分かれた先のミラーで反射してハーフミラーで合体する。一方のミラーは可動式になっていて光路長を変化できる。

ハーフミラーで合体する時の二つの光の位相差に応じて、出射側と、光源側の光強度は図 2.2 に示したようになる<sup>14</sup>。さて、出射側に光が戻るような条件で、干渉計に入れる光をどんどん弱くしていこう。すると、それまで連続的にカウントされていた光は、やがてぽつぽつと、粒子として観察されるようになる<sup>15</sup>。しかし、必ず出射側からのみ出てきて、光源側方向では観察されない。逆に、合体位置で逆位相にすると、光源側のみ光が戻るようになる。

この結果は、ハーフミラーで波が二つに分かれて、そして戻ってきて干渉していることを示している<sup>16</sup>。

ここで、一方の腕にあるプリズムを外して、かわりに光検出器を取り付ける。すると、干渉計に入った光子の数の半分ほどが、光検出器で光が検出される。これはハーフミラーの特性を考えると当然のことだ。そして、それまでは、出射側（か光源側）にしか光が戻らなかったのが入射した光子

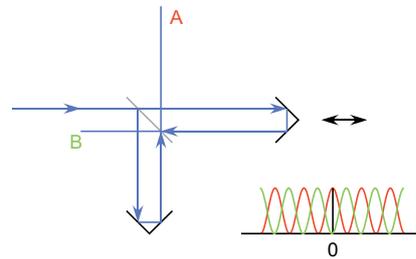


図 2.2: 干渉計と出射光強度の光路差依存性

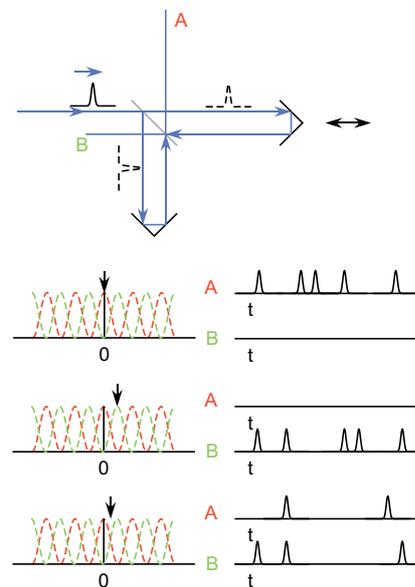


図 2.3: 光強度が弱い場合の干渉計の信号パターン

<sup>14</sup>ハーフミラーで基板側からか、空気界面から来た波で反射後の位相差が 180 度になる（屈折率の低い方から高い方へが固定端、高い方から低い方が自由端になる）

<sup>15</sup>光電子増倍管と呼ばれる高感度の光検出器を使うと、実際に微弱光を光子数として数えられる。

<sup>16</sup>波が波束で有限の長さを持っているなら、二つの腕の長さの差が長くなっていくと、戻ってきた光が干渉できなくなるはずである。実際、干渉計で二つの腕の長さを変えていくと、だんだんと干渉縞のコントラストが落ちていき、最後には干渉が見られなくなる。どの程度の距離まで干渉が見られるかは光源の特性に依存している。

の数の1/4程度の割合で両側で検出されるようになる。もちろん、光路差には依存しないで一定の値となる。これは、干渉が起こっていないことを思えば当然の結果だ。でも、最初に光がハーフミラーに到達した瞬間には光はプリズムがちゃんとついているか、それとも、外されているかを知る術はないことを思い出して欲しい。プリズムがあると光は二つに分かれて、プリズムがなくなると波が二つに分かれなくなると考えるのは合理的とは思えない考え方だ。

干渉計の実験を整理すると、両方の腕にミラーがあって、どちらに光が行ったかをチェックしない状態では、光は、両方の腕に行って戻ってきて、そしてハーフミラーで干渉を起こして、腕の長さに応じて振り分けが起こる。しかし、どちらかのアームで光子が着たのをチェックしたり、光が戻らないようにすると、光は、ハーフミラーで、ある確率で一方の腕にのみ進んで行ったような結果を示す。セットアップにより、最初のハーフミラーでの光の別れ方が異なるように見えるのである<sup>17</sup>。

生じてしまったことに対する、直感的な理解が不可能だったとしても、一応は論理的に矛盾が生じないような解釈をして、さらに、整合性のある数学を作ることができる。それがボルンの確率解釈と量子力学の枠組みだ。

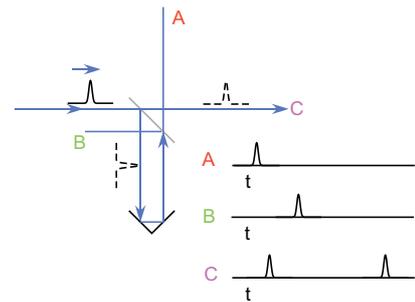


図 2.4: 可動式ミラーを外して替わりに検出器にした場合の信号パターン※図として光強度が弱い場合の他、強い場合も書き足す

## 2.2.2 波動関数のボルンの解釈

ボルンによる確率解釈は1次元系では「ある粒子の波動関数が、ある点  $x$  において  $\Psi(x)$  という値を持つなら、 $x$  と  $x + \Delta x$  の間にその粒子を見いだす確率は  $|\Psi(x)|^2 \Delta x$  に比例する。」と記述できる。これが2次元ならある面積  $\Delta s$ 、3次元なら  $\Delta v$  に見いだす確率はと読み替えればよい。絶対値の記号がついているのは、波動関数は複素数の場合もあるからだ<sup>18</sup>。

なお、 $|\Psi(x)|^2$  は確率ではなく確率密度であることを注意しておく。というのは、これは長さを持たない点における値であり、長さを持たないが故に、その場所に

<sup>17</sup>多分、このあたりで、頭が痛くなってくるのではないかと思う。そして、それは、まったく正しい反応だ。光子や電子など、波動性を持った状態の振る舞いは、人間の直感的な理解の外にある。人にできることは、それらを実験事実として受け入れることぐらいだ。

<sup>18</sup>波動関数が複素数となることについては、複素数の意味の再検討も含めて、あらためて説明する

において粒子が存在する確率は数学的には0になるのである。確率を考える場合には、有限の幅を持つ領域が必要になる。

### 2.2.3 確率解釈による干渉計の挙動

最初に何の妨害もなく、最初の半透鏡で二つに分かれた光線が末端の鏡で反射して戻ってきて干渉を起こす場合を考える。この時、最初の半透鏡を通過した時点で、波動関数は、振幅が  $1/\sqrt{2}$  の二つの波動関数に分かれるはずである。というのは、それぞれの腕に光がいく確率は  $1/2$  なので、2乗して  $1/2$  になるような振幅になっているはずだからである。

この時に粒子がどちらに行ったのかは誰にもわからない。確率  $1/2$  でどちらかとしかいいようがない。そして、波動関数は末端のミラーで反射して戻ってきて、そして最初の半透鏡のところで干渉を起こす。その結果として半透鏡のあとでは光路長差に依存して、0から1の間の定まった割合である方向の光が出射する。波動関数は両方の腕にいて戻って来ているように見えるのである。

続いて、光路の途中に検出器を置いて光子を検出する場合を考えてみよう。この場合も、半透鏡の後では、波動関数は両方の腕で  $1/\sqrt{2}$  の振幅で伝わっていく。何故なら、半透鏡に到達した時点で、光子は末端に鏡があるのかどうかを知り得ないからである。半透鏡を通過した後は、検出器で光子が検出されるまでは上の話と何ら違いはない。しかし、検出器で光子が検出された瞬間に光子の存在確率は、光子が検出された場所で1となるので、反対側の腕の方に飛んでいたはずの振幅が  $1/\sqrt{2}$  の波動関数の振幅は瞬時に0にならなければならない。このように、粒子が検出された場所で波動関数の絶対値の2乗が1になって、それ以外の場所で瞬時に波動関数が0となるのを「波動関数の収縮」と言う<sup>19</sup>。

常識的には、最初に半透鏡で波動関数が分かれた後は、二つの波動関数は半透鏡で再度合体するまでは、独立に伝播している。従って、一方の腕で生じたことが他方の腕の波動関数に何らかの影響を与えることはないはずである。それ故に、一方の腕の波動関数の値の変化が、もう一方の腕側を伝わっている波動関数の値を変化させるという考えは、感覚的に受け入れがたいものである。半透鏡から腕の末端までの長さは任意にとることができる。思考実験としては<sup>20</sup>、腕の長さを銀河系ほどに長くしても良い。すると、銀河系の一方で生じたことが、もう一方に

<sup>19</sup>干渉計の場合には光が検出されなかった側の波動関数が0になるが、二重スリットの実験の場合には、粒子が観察された点以外の全ての有限の値を持っていたはずの場所の波動関数が0になる。

<sup>20</sup>思考実験とは実際に行う実験ではなく、頭の中である状況を考えた場合の物事の振る舞いを考えるもので、実験では出来ないような極端な条件も考えられるために、特異な状況をあぶり出すことができる

いるはずの波動関数に瞬時に影響を与えるということになる。これは因果律に反することのように見える<sup>21</sup>。そこで、このような現象のことを「量子テレポーテーション」と呼ぶことがある。特殊相対性理論からは、光速度より早くエネルギーや情報が伝わることはないのだけれど、量子テレポーテーションは、これに反するように見えるのである。

こうしてみると、確率解釈でも、おこっていることの気持ち悪さは波動関数が物質の広がりを表すと考えた場合と変わらない。しかし、確率解釈では波動関数自体は物理的実体としての立場は持ち合わせていない。もし、波動関数を粒子自体の実体と考えるなら、実体を伴った物が、ある瞬間に変化すると考えなければならぬけれども、実体を伴わない確率波なら、それが変化しても実体とは別の話なのである。実際問題として、波動関数自体は観測出来る物ではない<sup>22</sup>。また、銀河系ほど離れた腕の一方にいる観測者は、そちらで光子が観測された瞬間に、腕のもう一方での粒子の存在確率が0となることは知っていても、光速以上の速度で、そのことを腕のもう一方にいる人に伝えることはできない。反対側の腕の波動関数が0になったという情報は、光子が観測された腕側の局所的なものでしかない。量子テレポーテーションは相対性理論の要請とは矛盾はしていない。

半透鏡で波動関数が二つに分かれるように見えるのは、干渉が生じる場合で、それ以外の場合には、波動関数は二つに分かれていないかのように振る舞う。例えば、二つの腕の長さを大きく違えて、干渉が起こらないようにすると、戻ってきた光は透過な確率で光源側か出射側で観察されるようになるけれども、この時に光をいれてから観測されるまでの時間を計測すると、腕のどちらかを行って戻ってきた時間に対応する値となり、両方が混ざったような中間の値は出てこない。この時には光はどちらか一方の腕を行って帰っているように見えるのである。腕の距離差をへらしていくと、あるところから、干渉が生じて、二つの腕の両方に光が分かれたとしか思えない状況になっていく<sup>23</sup>。

ボルンの確率解釈は、量子力学が不完全なものだからで、完全な理論ができれば、確率解釈なしに粒子の挙動を記述出来ると信じている人もいた。完全な理論では現在の量子力学に $+\alpha$ の何か(変数)が加わることになるだろうから、そのような完全な理論は隠れた変数理論と呼ばれている。このような考えは量子力学が定式化されて、割とすぐに提案されたが、実験的に検証する手法がなく長らく忘れ去られていた。しかし、近年の技術の発達により隠れた変数が存在する場合と

<sup>21</sup>因果律とは、ある原因で結果が生じる場合には、原因が先にあるというルール。信号が光の速度  $c$  以上では伝わらないので、ある場所で生じたことは、 $t$  秒後に  $tc$  以上離れた場所で生じたことの原因にはなり得ない。

<sup>22</sup>波動関数自体は測定できないけれども、電子線ホログラフィー技術で、ある場所での波動関数の位相を可視化することはできる。ただし、それは干渉して実体を伴った画像化によってであり、波動関数そのものを見ている訳ではない。

<sup>23</sup>どの程度の光路差があっても干渉が生じるかは、使っている光源の種類に依存する。

存在しない場合の違いを検証する実験が可能となり、実験が行われた結果、自然もどうなるのか分かっていないことが示された<sup>24</sup>。何度も繰り返すことになるけれども、人間はこの反常識的な自然の姿を受け入れるしかない<sup>25</sup>。

## 2.3 進行波の波動関数

### 2.3.1 自由空間を進む波の波動関数

自由空間を  $Z$  軸方向に飛行する波の波動関数を改めてとりあげる。さて、ポテンシャルが一定の場合には、前にも触れたようにポテンシャルエネルギーの基準値はどこにおいても良いことから、0 とする。よって、シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi = E\psi \quad (2.13)$$

であり、前に確かめたように、三角関数がこの方程式の解となっている。

$$\psi = \sin kz \quad (2.14)$$

をシュレディンガー方程式に代入して微分操作を行えば<sup>26</sup>、前にもやったように

$$\frac{k^2 \hbar^2}{2m} \sin kz = E \sin kz \quad (2.15)$$

と、方程式を満足する。この時のエネルギーは

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (2.16)$$

である。エネルギーは、波数  $k$  の 2 乗に比例して、連続的に変化できる。つまり、自由空間では波の波長にはなんら制限はない。この波動関数から、空間における粒子の存在確率密度に比例する値は

$$|\psi^2| = \sin^2 kz \quad (2.17)$$

<sup>24</sup>そこから量子情報通信という新しい技術への道が開かれつつある。

<sup>25</sup>ボルンの解釈以外の非正統的な解釈もある。その一つは多元宇宙仮説で、干渉計の実験では、光子が半透鏡をまっすぐ透過した世界と半透鏡で反射した世界が発生し、その世界の間で干渉が生じるというものである。半透鏡だと世界が 2 つに分かれるだけだけれども、二重スリットの実験を考えると、1 回の実験毎に世界が無数に分裂してしまい、確率解釈よりも更に気持ちが悪い状況になる。ただ、超弦理論の理論屋さんと話していたら、彼は、波動関数が表す広がり、粒子のサイズは別の物であるという認識をしているようであった。そうすると、干渉実験などでも、この世界では粒子はどちらか一方の腕を通過して戻ってくるという話になり、干渉を起こす相手は、この世界の仮想的なものではなく、並行世界で逆の腕に走った粒子であると考えの方が整合性が取れるようである。矛盾はないが気持ちは悪い。また、そうすると、パラレルワールド間の相互作用がこの世界にどのように反映しているかという問題も出て来る（少なくとも、素粒子レベルでは干渉がおこるのだから）

<sup>26</sup> $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  は波数である。

と求められる<sup>27</sup>。この関数は自由空間を運動する粒子の空間における存在確率密度が一様でないことを主張している。これは、明らかにおかしい。粒子の速度は一定なので、その粒子を空間のある場所で見つける確率は場所に依存せずに一定であるべきで、量子力学になったからといって、それが崩れる理由がないからである。

唯一空間的に分布がない答は  $\psi = const$  である。これを自由空間のシュレディンガー方程式に代入すると、微分して0になるので、

$$0 = E\psi \quad (2.18)$$

より、 $E = 0$  なら式が成立する。 $E$  が運動エネルギーであることを思い出すと、これは動いていない粒子に対応するものとなる<sup>28</sup>。

では、0でない運動エネルギーを持ち、空間的に確率密度分布が均一な波を表す数式を作り出すにはどうすればよいだろうか。実は、一つの面内で振動する波だけを考える限りは数式を作り出すのは不可能である。というのは、同じ周期をもつ任意の三角関数は合成して一つの三角関数にまとめることができるからで、その結果として振動のない構造を作り出すことは不可能だからだ。

この困難を解消するためには、波の進行方向に垂直な、もう一つの座標軸を導入する必要がある。具体的には最初の波の振動面に垂直な方向に2番目の軸を取り、そちら側にも振動する波を考える。最初の軸を  $x$  軸、2番目の軸を  $y$  軸とおき、それぞれの軸への波の射影成分が

$$\begin{aligned} x &= \sin z \\ y &= \cos z \end{aligned} \quad (2.19)$$

である波を考える。 $x$  軸と  $y$  軸で位相が90度ずれた波で、これを図示すると図2.5のように、らせんを描く波となる。この時の波の振幅は、 $z$  軸から、らせんまでの距離になるから、 $z$  座標の値によらず

$$|\psi|^2 = x^2 + y^2 = \sin^2 z + \cos^2 z = 1 = const \quad (2.20)$$

であり、場所に依存せず一定となる。

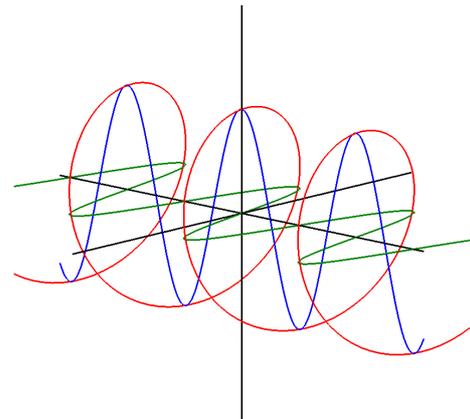


図 2.5: らせんを描いて進む波。  $z$  軸からの距離は一定となる。

<sup>27</sup>空間が無限に長いと空間の一点で粒子を見つける確率は0になってしまう。つまり、この式の頭には比例係数として0がかかることになるけれども、それはここでは無視している。

<sup>28</sup>これは、動いていないものが一つの場所にいないことを示しているのだけれども、それについては、少しあとに不確定性関係のところでも改めて採り上げることにする。

これなら、空間を進行する波として文句はない。しかしながら、その代償として2変数関数になってしまっている。これは、大きな問題だ。そもそも、 $x$ 軸と $y$ 軸の関数は数学的には独立なので、それで同一の粒子の運動をあらわそうとするのには本質的な困難がある。

### 2.3.2 2元数

二つの変数を用いることの困難を解消するために、数の拡張を行う。数の拡張は、算数や数学を習ってきた範囲でも何回も行われてきたことだ。まず、最初に習ったのは自然数のはずである。それから、0が加わって、負の数に加わり、そして有理数が加わりさらに無理数が加わってきている。そこで行われたのは基本的には数直線の穴を埋めていく作業である。つまり、1次元の線の範囲で数の拡張が行われてきたのである。それに対して、ここでは数を数直線から「数平面」に拡張する。別の言い方をすると、 $xy$ 座標で表されるような領域の任意の点を一つの数として扱う手法の導入である。

拡張された数の表記法として、 $(a, b)$ のように二つの要素をカッコでくくった書き方を用いることにする。なにしろ、二つの直交した軸方向の成分を持つので、2つの要素が数の指定に必要な（それ故に2元数と呼ばれる）。さて、2元数であるけれども、このような書き方をすると、ベクトルのように思えるかもしれない。確かに、似たところはあるのだけれど、違うところもある。それは、数に対する計算規則である。

普通の1次元の数直線上の実数を考えると、数は足し算・かけ算・引き算・割り算の四則演算ができて、それから、 $a \times b = b \times a$ のような交換則や $a(b + c) = ab + bc$ のような分配則も成立する。これから考える2元数でも四則演算ができて、さらに交換則や分配則が成立することとしよう。

2元数  $(a, b)$  を表記するにあたって、混乱を避けるために、 $a, b$ 等の文字は全て正の値とし、負の数を示す時にはマイナス符号を頭につけるものとする。 $a, b$ の範囲は無理数も含んだ実数とする。

2元数の加法を

$$(a, b) + (c, d) = (a + c, b + d) \quad (2.21)$$

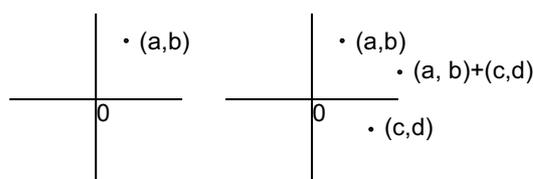


図 2.6: 2元数で表される数平面と足し算

と定義すると、個々の要素に関しては  $a + b = b + a$  のように交換則が成立しているので、

$$(a, b) + (c, d) = (c, d) + (a, b) \quad (2.22)$$

は問題なく成立する。加法の単位元は  $(0, 0)$  であり、 $(a, b)$  の逆元は  $(-a, -b)$  となる。これは、ベクトルの加減算とまったく同じだ。

続いて乗法を考える。2元数は普通の数直線を拡張したものなので、2つめの要素が0である場合には、計算規則は普通の数計算と同一でなければならない。これより

$$\begin{aligned} (a, 0) \times (b, 0) &= (ab, 0) \\ (-a, 0) \times (b, 0) &= (-ab, 0) \end{aligned} \quad (2.23)$$

となる。ある数  $b$  を乗じることは、原点からの距離を  $b$  倍することに対応する。このルールが一2つめの要素に対する掛け算にも成立するとするならば

$$\begin{aligned} (0, 1) \times (a, 0) &= (0, a) \\ (0, b) \times (a, 0) &= (0, ba) \end{aligned} \quad (2.24)$$

となる。

さて、2元数の乗法でも交換則が成立するとしているので、2つめの要素に1つめの要素を掛けた式にそれを使って順番を入れ替えても計算結果は変わらないことになる。よって、

$$\begin{aligned} (a, 0) \times (0, 1) &= (0, 1) \times (a, 0) = (0, a) \\ (a, 0) \times (0, b) &= (0, b) \times (a, 0) = (0, ba) \end{aligned} \quad (2.25)$$

である。この計算結果は、1番目の数  $a$  に2番目の数の1をかけると、2次元平面で数の方向が反時計回りに90度回転することを意味している。さらに、2番目の式はより一般的に1番目の数  $a$  に2番目の数  $b$  をかけると、最初の数の方向を90度回転した上で、原点からの距離を  $b$  倍することを意味している。

かけ算をすると数の方向が90度回転するなんていう数学は、これまで(明示的には)聞いたこともないかもしれない。でも数学は、その体系の中で論理矛盾がなければ良い世界なので、このような計算規則で問題が生じない

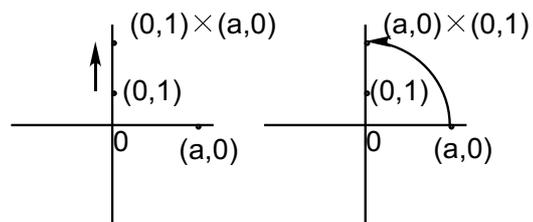


図 2.7: 2元数の掛け算

かを、他の場合について検討してみる。

2番目の数をかけると90度反時計回りに回転するというルールが2番目の数どおしの掛け算や負の数に対する掛け算にも適用すると、

$$\begin{aligned}(0, 1) \times (0, 1) &= (-1, 0) \\ (-1, 0) \times (0, 1) &= (0, -1) \\ (0, -1) \times (0, 1) &= (1, 0)\end{aligned}\tag{2.26}$$

となる。2元数の乗法規則を一般的に記せば

$$(a, b) \times (c, d) = (ac - bd, ad + bc)\tag{2.27}$$

となる。乗法の単位元は

$$(a, b) \times (1, 0) = (a, b)\tag{2.28}$$

なので、 $(1, 0)$ である。よって逆元も計算可能で

$$(a, b) \times (c, d) = (ac - bd, ad + bc) = (1, 0)\tag{2.29}$$

となる $(c, d)$ をもとめればよい。

$$\begin{aligned}ac - bd &= 1 \\ ad + bc &= 0\end{aligned}\tag{2.30}$$

を $c$ と $d$ について解けば、結果は

$$\begin{aligned}c &= \frac{a}{a^2 + b^2} \\ d &= \frac{-b}{a^2 + b^2}\end{aligned}\tag{2.31}$$

で、 $(a, b)$ の逆元は $(a/(a^2 + b^2), -b/(a^2 + b^2))$ と定まる。乗法の逆元が定義できるということは、除法も定義できる。これがベクトルの算法とは大きく異なるところである<sup>29</sup>。

<sup>29</sup>ベクトル同士の掛け算は、内積とか外積とかあるけれども、普通の意味の掛け算ではないよね。ましてや、ベクトル同士の割り算なんて考えたこともないと思う

## 2元数の二番目の表記法

2元数の2番目の項の2乗が  $(0,1) \times (0,1) = (-1,0)$  となることから、 $(0,1) = i$  であることが認識できる。いままでベクトル風に2元数を表記して行ってきた計算は、虚数単位  $i$  を使えば

$$\begin{aligned}(a + bi) + (c + di) &= (c + di) + (a + bi) = (a + b) + (c + d)i \\ (a + bi)(c + di) &= (c + di)(a + bi) = (ac - bd) + (ad + bc)i\end{aligned}\tag{2.32}$$

と表記できる。複素数の足し算と掛け算の一般的な式である。

$(0,1)$  を虚数単位  $i$  としてではなく、2元数の第2の要素として導入したのは、 $i$  の本性は2乗すると-1になるような現実に存在しない数ではなく、数平面において、今までの数直線の方に垂直に伸びる数直線の基本単位として1と同等な立場で出て来る数であることを強調したかったからである。

波動関数が複素数で表記されることに関して、「実際の粒子を記述するのになんで想像上の数である虚数を使うのか」という質問がよくやってくる。2元数という視点からそれに対して答えるなら「複素数は2次元的な振動面を持つ波を表現するために拡張された数の表現形式であって、それで表現される波は決して想像上のものではなくらせん状の振動として描けるものである<sup>30</sup>。」という答えになる。

2元数として複素数を導入した理由をお話したところで、複素数の計算について、もう少し考えてみることにしよう。複素数を  $(a,b)$  と表記した場合の掛け算のルールから、 $i$  をかけるということは、かけられた数の方向を原点から反時計回りに90度回転することと理解される。さらに、 $-1 = i \times i$  なので、ある数に負の符号の数をかけることは、その数を原点回りに180度(90度を2回)回転する操作となる。1次元の数直線上だけで考えると、原点回りの180度回転は原点を挟んでの反転と等価で両者の区別はつかないけれど、数平面で考えると、 $a + bi \times -1 = -a - bi$  という計算を180度回転と解釈することは、 $a, b$  の値によらず一般的に成立するのに対して、反転では反転軸の方向が  $a, b$  に依存することになる。より一般性が高いのは180度回転する考え方だ。

同様に、 $-i$  をかけることは、 $a \times -i = a \times -1 \times i$  であるので、これは  $a$  を180度回して、それから反時計回りに90度回すという操作となる。180度の回転は時計回りでも反時計回りでも同じなので、それからすると、270度反時計回りに回す、もしくは90度時計回りに回すと言うことができる。

以上のことを、改めて整理してみよう。今、 $a$  を正の数とする。この時、もう一つの数  $b$  に対して  $a$  をかける事は、原点に対する  $b$  の方向は変えずに、大きさを  $a$

<sup>30</sup>とは記したけれども、確率波としての波動関数は直接測定できるようなものではないので、実際にらせん状になっているのかは分からない。でも、複素数を使うと数学的にきちんと取り扱える。

倍することを意味する。 $b$ に対して $ai$ をかけるというのは、 $b$ の方向を反時計回りに90度回転して $a$ 倍する。 $-a$ をかけるのは、 $b$ の方向を180度回転して $a$ 倍する。 $-ai$ をかけることは、 $b$ の方向を反時計回りに270度回転して $a$ 倍するという操作を意味する。

### 2元数の3番目の表記方法

平面極座標を使うと、ある数  $A = (a + a'i)$  に別の数  $B = (b + b'i)$  をかける操作をより簡便に行うことができる。

$$\begin{aligned} A &= \alpha \cos \theta + ai \sin \theta = \alpha(\cos \theta + i \sin \theta) \\ B &= \beta \cos \theta' + bi \sin \theta' = \beta(\cos \theta' + i \sin \theta') \end{aligned} \quad (2.33)$$

ただし、 $\alpha = \sqrt{a^2 + a'^2}$  と  $\beta = \sqrt{b^2 + b'^2}$  は両方の数の原点からの距離とすると、両者のかけ算は

$$\begin{aligned} &\alpha(\cos \theta + i \sin \theta)\beta(\cos \theta' + i \sin \theta') \\ &= \alpha\beta((\cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta') + i(\cos \theta \sin \theta' + \sin \theta \cos \theta')) \\ &= \alpha\beta(\cos(\theta + \theta') + i \sin(\theta + \theta')) \end{aligned} \quad (2.34)$$

となる。ここで

$$e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \sin \theta \quad (2.35)$$

を思い出すと<sup>31</sup>、上の計算は

$$\alpha e^{i\theta} \times \beta e^{i\theta'} = \alpha\beta e^{i(\theta+\theta')} \quad (2.36)$$

となる。つまり、係数のかかった指数の掛け合わせのルールで、2元数のかけ算は実行できる。そして、上の式は、数平面でのかけ算では、かけられる数の原点からの距離をかける数の原点からの距離倍した上で、かける数の角度分だけ回転する操作であることを示している。

ここまで $i$ を掛けることは90度の反時計回り、 $-1$ を掛けるのは180度回転だと説明してきたけれども、もっと一般的に実軸から $\theta$ の方向にかかる数を掛けるということは、掛けられる数を $\theta$ 回転することなのである。掛け算の単位元は1で、

$$\alpha e^{i\theta} \times \frac{1}{\alpha} e^{-i\theta} = 1 \quad (2.37)$$

<sup>31</sup>思い出せない人や、見たことがなかった人は、付録Aを参照のこと。

であるから、逆元は極めてシンプルに求められる。

2元数の上には4元数や8元数という数がある。4元数は、ハミルトンという数理論理学者により見いだされ、現在ではコンピュータの3Dグラフィックスでよく使われている。というのは4元数は3次元空間での回転操作を簡単に表記・計算できるという特徴をもっている。4元数では1つの実数単位の他、3つの虚数単位がでてくる。また、素粒子を扱う超弦理論でも4元数や8元数は超弦理論などで使われている(らしい)<sup>3233</sup>

<sup>32</sup>とある本に書いてあったのだけど、超弦理論の人と話したら、球面を扱う時には四元数は使うけれど、それ以外では、四元数も八元数もあまり使わないとのことだった。

<sup>33</sup>2012年の授業では、この後、「考え方の枠組み」に関係する話をした。2013年は行っておらず、2014年以降はどうするか未定。以下の脚注は使うか分からない考え方の枠組みメモ

- 複素数について2元数という見せ方をしたのは、物事を理解するのに使う枠組みによって、目の前にある事柄の意味合いが違うことを示したかったから。複素数として波動関数を考えると、直感的に考えることが困難だけれども、2元数という言い方をすると、らせん状に進む波という、リアルなイメージを持ちやすくなる。
- 枠組みが変わると見え方が変わることに關しては、前回の初めに行った、放送事故ごっこも一つの例。調整室では、マイク関連のトラブルと判断したけれども、私の性分を知っている人がいたら、マイクのトラブルではなく、本人がロパクをやっていると考えただろうと思う。それによって対処の仕方も大きく違う。(2013年以降の注：2012年には、何回目かの授業の初めの時に、声を出さずにしゃべるふりをして、マイクにトラブルがある(かもしれない)状況をつくって、遊んでいた。放送を担当する人は、かなり焦ったようだが、学生さんには受けなかった。)
- 前回のロパクはしょうもないはずであるけれども、実は研究をやっていると目の前に見えている現象をどのような枠組みでとらえるかによって、その先が大きく異なってしまうことがしばしば起こる。
- こんな話をしている理由は、知識だけでなく考え方も、学んだだけでは使えない実例を知ったから。岡山のSSHを見学したときに、きちんと習ったはずの、実験条件の統制が課題研究ではできていなかった。
- 日本の教育は知識重視で、考えることが弱いと言われていて、そのための方策なども提言されているけれども、上の経験からすると、考えることについても、限られた範囲で考え方を適用することと、より広い範囲で考え方を適用することは違う。
- 余談になるけれども、大学時代に教わったことで覚えていることの一つに(社会心理学だった)、「水平思考」という話が流行ったことがあり、それは、有る事柄に対して、事なつた視点から考えるという話で、一頃は、企業も「水平思考」の講師を呼んで講演してもらうのが流行つたらしい。すると、そのすぐ後は、新しいアイデアが出て来るけれども、そのうちに元のレベルに戻るといふ。講師が教えられたのは、いくつかの新しい考え方のパターンで、新しい考え方を作り出す方法ではなかったという落ち。
- 現在問題になっている、考え方の育成は、どうしても、狭い範囲の話になっていて、課題研究などでの考え方の枠組みの構築の話にはつながらない印象がある。理科離れが言われて、科学教室が盛んに行われるようになっているけれども、日本の理科教育の問題は、小学校での理科好きが中学から高校で理科の内容が抽象化するといふ行けなくなるところにあるような印象があり、押さえるポイントをもっと考え直す必要があるだろう。

### 2.3.3 進行波の波動関数

随分と長い寄り道をしてしまったが、数学的な準備ができたので、進行波の波動関数に話を戻すことにしよう。

先ほどは  $x = \cos \theta, y = \sin \theta$  という具合に  $x$  と  $y$  という独立な座標を使って書き表したらせん状の波は、複素数（2元数）を用いれば、一つの数として  $\psi = \cos \theta + i \sin \theta$  と表記できる。さらに、オイラーの式を使えば、さらにすっきりと書き表すことができる。

実際にこの関数をシュレディンガー方程式に代入してみると  $\frac{d^2}{dz^2} e^{ikz} = -k^2 e^{ikz}$  より

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dz^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi = E \psi \quad (2.38)$$

と、 $\sin kz$  の場合と同じエネルギーがもとめられる。一方、存在確率密度は、複素数の絶対値の2乗は、複素共役を掛ければよいので、

$$|\psi|^2 = e^{ikz} e^{-ikz} = e^0 \quad (2.39)$$

と、定数となり、等速直線運動をする粒子の波動関数として物理的にも大丈夫なものであることが分かる。

- 個人的偏見の範囲では、教育学で、広い意味での考え方の枠組みについての学習法に関する定まった考え方はない。実は、この問題は、人工知能における「フレーム問題」に関係している気がしている。
- 一方、米国の大学の物理教育の現場では「フェルミ問題」と言われる見積もり問題が、使われているような印象がある。フェルミはイタリア生まれの物理学者で、理論・実験の両面で卓越した業績を残した人だ。彼は米国に亡命後にシカゴ大学の先生となったけれど、物理の授業で「シカゴ市にいるピアノ調律師の数を求める」といった問題を扱っている。この問題を考えるのには、シカゴ市内の人口から世帯数を概算し、その上で、ピアノの所持率を仮定し、さらにピアノの調律間隔を推定して、それから、ピアノ調律にかかる時間から、何人の調律師が必要かを推定していくような流れになる。一見、物理とはまったく関係ない話であるが、実は、そこで使われている頭の流れは、物理（に限らず科学の）問題を解くときにも行われるようなプロセスになっている。(2013年注：フェルミ問題系は、グーグルが採用試験で行っていたこともあり、結構話題となり、日本の会社でも面接で行う所もあるらしいけれど、2013年になって、グーグルが「奇問は面接担当者の自己満足」で、それによって人を採用することに関して「効果は全くなかった」と言い出したらしい。なので、このあたりをどう扱うか、いまのところ未定)
- 当初はゲーデルの不完全性定理の話に持ち込むことを考えていたけれど、それは、やらないことにする。不完全性定理と不確定性原理は20世紀前半に知識人にインパクトを与えた2つの重要な話であり、それらを同じ時期に出すのは悪いことではないのだけれど。

## 2.4 波動関数の規格化

ある関数  $\Psi(x)$  がシュレディンガー方程式の解になるのなら、その関数を定数倍した  $N\Psi(x)$  もシュレディンガー方程式の解になる。シュレディンガー方程式では数学的に定数を定めるすべはないのである。しかし、波動関数の絶対値の2乗が確率密度を表すなら、定数は一意的に定められる。

今一次元上に1個の粒子が存在する場合を考えよう。区間  $-\infty$  から  $\infty$  の間で粒子を発見する確率は1である。従って、

$$\int_{-\infty}^{\infty} |N\Psi(x)|^2 dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x)\Psi(x) dx \equiv 1 \quad (2.40)$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x)\Psi(x) dx}} \quad (2.41)$$

である。このようにして定数を定めた波動関数を「規格化した波動関数」と呼ぶ。

ここで、実際に規格化操作を行ってみるが、これまで出てきている進行波の波動関数は定義域が全空間なので規格化しようとすると、規格化因子が0になってしまう<sup>34</sup>。そこで、空間のある領域に閉じ込められた波を使って規格化操作を行う。

今、自由空間の波がある領域内に閉じ込められているとする。閉じ込められた状態で波は定常波となり、両末端は自由端か固定端のいずれかになる。自由端の波と固定端の波を2乗と共に描くと図2.8となる。

閉じ込められている空間の長さを  $L$  とすると、さらっと眺める限りで積分は  $L/2$  になるので<sup>35</sup>、これより、

$$N = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (2.42)$$

と規格化因子を求める事ができる<sup>36</sup>。

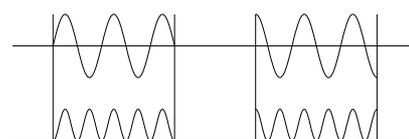


図 2.8: 固定端 (右) と自由端 (左) の定常波

<sup>34</sup>物理的には全宇宙のどこかにいる粒子を、今、ここで見つける確率は0ということに対応する。

<sup>35</sup>本当は積分をしてきちんとやらなければならないのだけれど、ここは手を抜いている。

<sup>36</sup>教科書では、規格化した波動関数を示すのに  $\int \psi^* \psi d\tau = 1$  のように積分変数として  $\tau$  を用いているが、これは、座標系や次元によらない積分を示すために用いられている。その説明のために2次元系を考えてみよう。2次元面内に存在する粒子に関しては、積分範囲は面になるので、波動関数が規格化されているなら  $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx dy = 1$  が成立する。ここで、引力で太陽の周りを回転する惑星のような運動を考えると、この運動を記述するには、通常の直交座標系よりも

### 2.4.1 波動関数の規格化が必要な場合と不必要な場合

ここまでの、いくつかの計算結果から分かるように、規格化されていない波動関数でも、その波動関数の状態に対応するエネルギーを正確に求められる。波動関数が左右両辺で相殺するので、波動関数を定数倍する項があっても、それも相殺されてしまうのである。これと同様に（後に出て来る手法で）運動量などの値を求める場合には、波動関数は規格化されていなくても問題ない。

これに対して、存在確率に関する情報が関与する場合には、規格化した波動関数を用いないと正しい結果が得られない。例えば、粒子がある領域に存在する確率を求める場合には、全空間で絶対値の2乗を積分して1になるものでなければ、正しい値が出てこない。シュレディンガー方程式を使って分子の永久双極子を求める時には（これは、原子核を固定して、電子の波動関数を求めれば計算できる）規格化した波動関数を使わないと正しい値にならないのだ。

また、（そのうちに出て来るけれど）複数の波動関数が混ざった状態を扱う時には、混ぜるのに使う波動関数が規格化されていないと、それぞれの波動関数の重み付け因子が意味がなくなるので規格化したものを用いる必要がある。

## 2.5 波動関数に対する物理的な制限

波動関数の絶対値の2乗がある点における粒子の存在確率密度を与えるというのは、物理的な要請であり、それに反する関数は、たとえシュレディンガー方程式の数学的な解であったとしても、実世界の波動関数とはなりえない。物理的要請から波動関数に科せられる制限には次の4つがある。

1. 波動関数は、有限の領域で絶対値が無限大になってはいけない
2. 波動関数は一価の関数でなければならない
3. 波動関数は連続した関数でなければならない
4. 波動関数はなめらかな関数でなければならない

---

極座標の方が都合が良い。通常の座標と極座標は  $x = r \cos \phi$ 、 $y = r \sin \phi$  で結ばれる。 $r$  の定義域は0から $\infty$ 、 $\phi$  の定義域は  $0 \sim 2\pi$  である。この座標系においては、上式に対応する積分は  $\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \psi^* \psi r dr d\phi = 1$  最後に出現した余計な  $r$  は、原点から  $r$  離れた距離では、 $\Delta \phi$  の方位角変化に対応する周長変化が  $r \Delta \phi$  であることから出現している。この例のように、座標系により積分範囲も、式の形も異なるのだけれど、積分範囲を明示せず、 $r$  を用いれば、これらを気にしないでとりあえずの表記が可能となる。

最初の条件は、波動関数の絶対値の2乗が確率密度であることから来ている。有限の範囲で絶対値が無限大になると規格化ができなくなる<sup>37</sup>。

二番目の条件である一価という言葉はある与えられた  $x$  の値に対して  $\psi(x)$  が一つの値を戻す関数であるという意味である。これは、波動関数の絶対値の2乗が確率密度を表しており、もし、ある  $x$  に対して2つ以上の波動関数値があると、その点での存在確率密度を定義できなくなることから出ている。

三番目と四番目の条件は、シュレディンガー方程式が2階の微分方程式であるために、解を持つためにはなめらかで連続した関数であるという必然から説明することは可能である。物理的には、波は連続であるべきものだから、不連続な波を考えることは困難であるし、なめらかでない波というのも普通は考えられない<sup>38</sup>。

## 2.6 量子力学的原理

### 2.6.1 波動関数に含まれる情報

ここまでで、波動関数という概念と、それを求めるためのシュレディンガー方程式という枠組みが呈示された。では、ある物質について、シュレディンガー方程式を解いて波動関数を求めると、エネルギーが、そして波動関数の全体値の2乗から、空間のある点における粒子の存在確率密度が分かるという話をしてきた。では、それ以外には何が分かるのだろうか。

原理的には系のすべてが求められる。そもそもシュレディンガー方程式を解いて波動関数を求めるということは、ある与えられたポテンシャル条件下で粒子が存在できる関数型を求めることである。通常は波というと、三角関数になってしまうけれども、例えばバネで固定された粒子を考えると、平衡位置を中心にその回りで振動運動している。従って空間的には無限に続く三角関数ではなく、有限の範囲に収まる形状の関数になっているはずである。水素原子も同じで、クーロンポテンシャルのもとで原子核の回りに閉じ込められた電子の波動関数は決して単純な三角関数にはなっていない。

あるポテンシャル（境界条件）下でシュレディンガー方程式を解く数学的な方法はよく研究されている。前にも述べたように、この授業では、その数学的過程に深入りすることなく、その結果を扱うことに注力する。

<sup>37</sup>教科書のコメントにもあるとおり、ある一点でのみ無限大で、それ以外の場所では値が0の関数（ディラックの $\delta$ 関数）は有限の値に規格化できるので、これは波動関数となりうる。ただし、それはこの授業の範囲内では明示的には出てこない

<sup>38</sup>古典的にも波がなめらかでない状況が出現する場合はある。それは、固定端による反射である。固定端の反対側の波の振幅が0であるとすると、固定端で波は連続だが、なめらかではない。これに対応する状況は量子力学では無限大のポテンシャルが存在する場合に出現する。その例は次の章で現れる

求めた波動関数（規格化されている必要はない）を再びシュレディンガー方程式に代入することにより、これまでもいくつかの例で示したようにエネルギーが求められる。シュレディンガー方程式は

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

であるが、これを

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

と記すと、 $\psi$  という関数に微分演算とポテンシャルをかけると  $\psi$  に定数をかけた物になるという形になっている。この大きな括弧をまとめて「演算子」と呼ぶことにする。すると、これは

$$(\text{演算子})(\text{関数}) = \text{定数} \times ((\text{同じ}) \text{関数}) \quad (2.43)$$

という形式になっている。ここで、この関数を、この演算子の固有関数、定数を固有値と呼ぶ。前に示したように、シュレディンガー方程式で使われている演算子部分を波動関数に作用させると、その波動関数のエネルギーが定数として頭に出て来る。この演算子はエネルギー演算子または、ハミルトニアンと呼ばれるもので、時には  $H$  と記される。この書き方を使うとシュレディンガー方程式は

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.44)$$

と一見シンプルになる。ただし、今の場合は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \quad (2.45)$$

である。これが2次元の自由空間 ( $V = 0$ ) なら

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (2.46)$$

2次元の自由空間でも極座標表示なら

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (2.47)$$

となる。記号  $\hat{H}$  を用いれば、座標系や次元、そしてポテンシャルの実際の形によらず、同じ形で式を表すことができる<sup>39</sup>。

<sup>39</sup>もし、手元に規格化された波動関数があるなら、

### 2.6.2 ハミルトニアン以外の演算子

ハミルトニアンを波動関数に作用させると、固有値としてエネルギーが求まる。では、それ以外の情報はどのようにして得られるかということ、ハミルトニアンと同様に、波動関数に作用させると固有値として、ある情報が得られるような関数を用意してやればよいだろうという気分になれる。

たとえば、運動量は  $k\hbar$  で与えられるので、波動関数に作用させると、この値が定数としてくり出されるような関数を考えればよい。自由空間の波  $\psi = e^{ikx}$  について考えると、 $\psi' = ike^{ikx}$  なので、これより

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (2.48)$$

という関数操作を考えると

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{ikx} = \frac{\hbar}{i} ike^{ikx} = k\hbar\psi = p\psi \quad (2.49)$$

とこの操作により左辺は定数×波動関数となるので、運動量の値として  $k\hbar$  が出て来る。そこで、これに運動量演算子という名前をつけることにする<sup>40</sup>。

続いて、 $\psi = \cos kx$  に運動量演算子を作用させることを考える。すると、

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \cos kx = \frac{\hbar}{i} -k \sin kx = p \cos kx \quad (2.50)$$

となってしまう。左辺と右辺で関数の形が変わってしまっているから、相殺もできず運動量を定数値として求められないのである。つまり、 $\cos kx$  は運動量演算子の固有関数ではないのである。物理的には三角関数の波動関数が定常波であることに由来する。定常波は逆方向に進行する二つの進行波の重ね合わせで出現する。

$$\cos kx = \frac{e^{ikx} + e^{-ikx}}{2} \quad (2.51)$$

---


$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* H\psi dx$$

という計算でエネルギーが求められる。ただし、 $\psi^*$ は波動関数の複素共役を示す。何故なら、波動関数にハミルトニアンを作用するとエネルギー値×波動関数になるので、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* H\psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* E\psi dx = E \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = E$$

となるからである。エネルギーは定数なので、積分の外側に出すことができる。そして、波動関数が規格化されているので、積分値は1になる。波動関数が規格化されていないと積分が1にならないので正しいエネルギー値にはならない。

この場では、このような計算をすることの意味は分からないと思う。しかし、少し後に複数の波が混ざった状態での期待値を求める時に、この計算手法は非常に有効になる。その時には、改めてこの計算のやり方のことにふれることになると思う。

<sup>40</sup>これ以外に教科書には位置演算子が出て来るのだけれども、この位置演算子は普通の関数で固有関数となるものがなく、混乱を引き起こすだけなので、ここでは省いている。

先ほど確認したように、足しあわせの第1成分は  $k\hbar$  という運動量を持つ成分で、2番目は容易に確かめられるように  $-k\hbar$  という、大きさは同じで符号が逆の運動量を持つ成分となっている。この状態は古典的には、粒子がいたり来たりしている状態に対応する。この状態で運動量の測定を行うと、半々の確率で右に進む粒子の運動量か、左に進む粒子の運動量が観察されるはずである。

定常波の運動量は、一つの値に定まらないので定常波の波動関数は運動量演算子の固有関数とはならないが、運動量演算子の固有関数である、波動関数に分離することができ、実際に、その状態の運動量の測定を行うと、分離された波動関数から求められる値のどれかになるのである。

$\cos kx$  の場合には、 $e^{ikx}$  と  $e^{-ikx}$  という2つの波動関数に容易に分離できた。しかし、定常波といっても、バネの振動の解となっていたガウス型関数の場合には、容易に運動量演算子の固有関数に分解できる気がしないだろうと思う。確かに、分解操作をするには、幾つかの数学的な概念を知った上で、フーリエ変換と呼ばれる数学的なテクニックを用いる必要がある。少しばかりの寄り道にはなるが、汎用性の高い概念なので、ざっくりと眺めていくことにする。

## 2.7 固有値と固有関数、エルミート性

### 2.7.1 ベクトルと関数

2つのベクトルが直交しているかを調べるには、ベクトルの内積を取ればよい。ベクトルの内積は2つのベクトルの間の角  $\theta$  をつかって

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = |a||b| \cos \theta \quad (2.52)$$

で定義されるが、デカルト座標系では

$$\begin{aligned} \vec{a} &= (a_1, a_2) \\ \vec{b} &= (b_1, b_2) \\ \vec{a} \cdot \vec{b} &= a_1 b_1 + a_2 b_2 \end{aligned} \quad (2.53)$$

のように、それぞれの軸の射影成分を掛け合わせたものを足しあわせ、その結果が0になれば直交していると判断できる。

この例では2次元平面でベクトルの要素はそれぞれ2つだったけれど、 $n$ 次元の

空間では

$$\begin{aligned}\vec{a} &= (a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, \dots, a_n) \\ \vec{b} &= (b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6, \dots, b_n) \\ \vec{a} \cdot \vec{b} &= a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 + a_4 b_4 + a_5 b_5 + a_6 b_6 + \dots + a_n b_n = \sum_{k=1}^n a_k b_k\end{aligned}\quad (2.54)$$

となる。n次元空間では、ベクトルの要素についている番号は離散的だが、ここで、少しばかりの飛躍をしてベクトルの要素についている番号が連続的に変化する場合を考える。これは∞次元空間を考えることに対応している。∞次元となると、全ての要素をそれぞれの順番毎に掛け合わせて足すのに無限の手間がかかってしまいそうだが、番号が連続的なら、足し合わせを積分に変えることができる。即ち

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \int_{-\infty}^{\infty} a_k b_k dk \quad (2.55)$$

とすれば内積が計算できるし、また、その値が0なら二つのベクトルは直交していると判断できる。

ところで、無限個の要素をもつベクトル

$$\vec{a} = (a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, \dots, a_k, \dots, a_\infty) \quad (2.56)$$

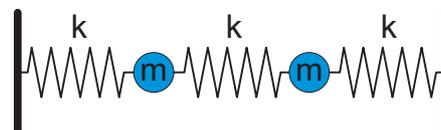
は、ある入力に別の一つの値を対応づけた物になっている。これは、別の言い方をすれば関数である。つまり、無限次元の要素を持つベクトルを関数と呼ぶことができる。そうすると、無限次元のベクトルの直交というのを関数の直交と呼び変えても良いことになる。

関数に対して直交という概念が適用できるなら、任意のベクトルを直交する基底の単位ベクトルの合成で表記できるのと同じように、任意の関数を、直交する(規格化された)関数の合成で表記できるはずである。この芸は、元の関数が素性がよくなく、展開に用いる直交した関数が素性がよい場合には、つかえる手法となる。フーリエ展開・変換は、その一つの例であるし、また液晶などの配向秩序を評価するのに、ルジャンドルの多項式を用いるのもその一例である。

量子化学に関して言うと、異なるエネルギー固有値に対応する波動関数は直交している。例えば、水素原子の1s軌道の波動関数と2p軌道や2s軌道、3s、3p、3d軌道の波動関数はそれぞれ直交している。1s状態の水素原子に外から電場をかけることを考えると、電場の影響で1sの球面状の構造にゆがみが生じる。電場の影響下にあるこの状態は、1sの他に他の軌道の波動関数を使って展開できる。別の言い方をすると、電場により複数の波動関数が混ざり合った状態が出現する。この混ざり合った状態が、光(の電場)による1sから他の状態への光吸収による変化が生じる元となっている。

## 2.7.2 固有値と固有ベクトル

固有値と固有ベクトルが物理的に有用な意味を持つ実例として連成振動を取り上げる。図 2.9 に示すような 2 つの同じ質量  $m$  の質点が 3 つの同じバネ定数  $k$  のバネでつながっている連成振動系を考える。それぞれの質点の変位を  $x_1$ 、 $x_2$  とするとそれぞれの質点に関する運動方程式は



それぞれの質点の変位を  $x_1$ 、 $x_2$  とするとそれぞれの質点に関する運動方程式は

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= -kx_1 - k(x_1 - x_2) = -2kx_1 + kx_2 \\ m \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= -k(x_2 - x_1) - kx_2 = kx_1 - 2kx_2 \end{aligned} \quad (2.57)$$

となる。バネによる振動なので、運動は単振動になると考えられる。そこで、単振動の解であることが分かっている

$$\begin{aligned} x_1 &= X_1 \sin \omega t \\ x_2 &= X_2 \sin \omega t, \end{aligned} \quad (2.58)$$

を運動方程式に代入する。ここで、 $X_1$  と  $X_2$  はそれぞれの振動の振幅である。そして、 $\omega$  は角周波数であり、ここに同じ記号を用いるということは、二つの質点と同じ振動数で振動する条件を求めることを示している。

$x_1$  について計算を進めると

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 X_1 \sin \omega t}{dt^2} &= -2kX_1 \sin \omega t + kX_2 \sin \omega t \\ -\omega^2 m X_1 \sin \omega t &= -2kX_1 \sin \omega t + kX_2 \sin \omega t \\ -\omega^2 m X_1 &= -2kX_1 + kX_2 \end{aligned} \quad (2.59)$$

であり、同様に  $x_2$  も

$$-\omega^2 m X_2 = kX_1 - 2kX_2 \quad (2.60)$$

となる。これより、

$$\begin{aligned} \omega^2 m/k X_1 &= 2X_1 - X_2 \\ \omega^2 m/k X_2 &= -X_1 + 2X_2 \end{aligned} \quad (2.61)$$

であるが、これを行列を用いて表記すると

$$\begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

となる。ただし、 $\lambda = \omega^2 m/k$  である。

この行列の固有値を求めると

$$\begin{vmatrix} 2-\lambda & -1 \\ -1 & 2-\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.63)$$

より  $\lambda = 1, 3$  となる。 $\lambda = 1$  の場合の固有ベクトルは  $X_1 = X_2$  より、 $(1, 1)$ 、 $\lambda = 3$  の固有ベクトルは  $X_1 = -X_2$  より  $(1, -1)$  となる<sup>41</sup>。ここで、 $\lambda$  と  $\omega$  の関係式より、それぞれの固有値での振動角周波数を求めると

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \sqrt{k/m} \\ \omega_3 &= \sqrt{3k/m} \end{aligned} \quad (2.64)$$

となる。 $\omega_1$  の値は、質量  $m$  の錘が、バネ定数  $k$  のバネについている場合の角周波数となっている。 $\omega_3$  の方は、それより  $\sqrt{3}$  ほど高い周波数の振動になっている。この違いがどこから出現しているかは、振動の様子を図示すると容易に理解できる。

$\lambda = 1$  の場合は、図 2.10 の上側に示すように、2つの質点が距離を変えずに同じ方向に振動する状況となっている。この場合、2つの質点間に力は働かないので、それぞれの質点は一つの本で壁とつながった質点と同じ運動となる。 $\lambda = 3$  の場合は図 2.10 のしたのように、2つの質点は逆方向に動くので、質点の変位に対して、壁側のバネは同じだけ変位するのに対して質点に挟まれたバネは外側のバネの変位の2倍の変位となる。このため、質点にかかる復元力は  $\lambda = 1$  の場合の3倍となる。その結果、 $\lambda = 3$  の場合の周波数は  $\lambda = 1$  の  $\sqrt{3}$  倍となるのである。

$\lambda = 1$  の場合と  $\lambda = 3$  の場合の固有ベクトルの内積を取ると値が0になるので、2つの固有ベクトルが直交していることが確認できる。同じ直線内の動きなので直交と言われると不思議に感じるかもしれないが、考えているのは、2つの質点の動きをそれぞれの座標軸方向にとった平面座標で、その時に  $\lambda = 1$  の動きは両方の軸の動きが同位相で+45度方向に振動する動きであるのに対して、 $\lambda = 3$  の場合は

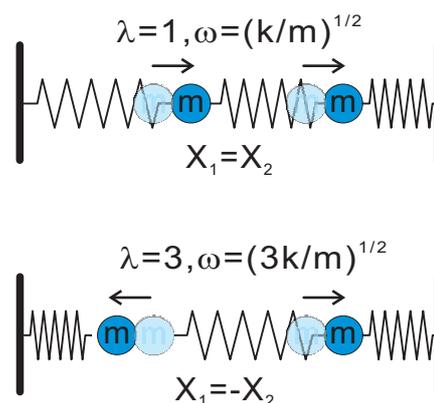


図 2.10: 2つの質点の連成系

<sup>41</sup>この固有ベクトルは単位長さではない。最初は  $1/\sqrt{2}$  をつけて単位長さにしたのだけれど、あとの例示が面倒なことになったので、単純さを優先するようにした。固有ベクトルは相互の割合が同じなら任意の長さにとれる。これは、波動関数が整数倍しても固有関数であるのと同様の事象である。

両方の軸の動きが逆位相で、 $-45$ 度方向に振動する動きになっている。2つの固有ベクトルの内積を取れば0となり、直交していることが確認できる。

この系の任意の運動は、ふたつの固有ベクトルで表される振幅の組み合わせに分解できる。例えば質点  $x_1$  は安定位置に固定したまま  $x_2$  のみを単位だけ伸ばした状態は

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (2.65)$$

より  $a = 1/2$ 、 $b = -1/2$  であることが分かる。図 2.11 に示すように、 $\lambda = 1$  と  $\lambda = 3$  の振動を逆位相で足しあわせることにより、片方は元の位置にとどまった状態で、もう一方が変形した状態を作り出すことができる。 $a$  と  $b$  の比率を保ったまま絶対値を大きくすれば、左側の質点は原点にとどまったままで右側の質点のみ任意の場所まで移動している状態を作り出すことができる。これ以外の任意の初期状態も2つの成分の合成により作り出せる。

右側の質点が静止位置で、左側の質点のみ静止位置からずれている状態で手を離すと、左側の質点は質点の左側のバネは静止位置なので力はなく、右側のバネの張力のみが働いているので右側に動き出す。右側の質点は左側のバネの張力と、右側のバネの斥力の合力で駆動されるので、左側の質点よりも大きな加速度で左側に動き出す。それぞれの粒子の動きと、その背景にある基準振動の動き方を図 2.12 に示した。上側の2つの質点の動きを見ると、極めてランダムで周期性が感じられない。一方、下側の振動を見ると、2つの完全に周期的な動きとなっている。元の振動が周期的であるに上側の振動に周期性が見られないのは、2つの基準となる振動の周波数が  $1 : \sqrt{3}$  で、整数比の関係にないためである。2つの質点の運動をずっと観察し続けても、完全に同じパターンは出現しない。

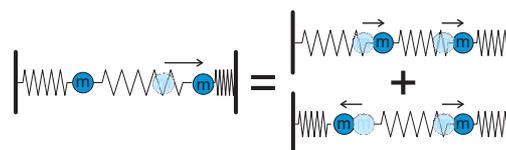


図 2.11: 運動を2つの直交する基準運動に分解する

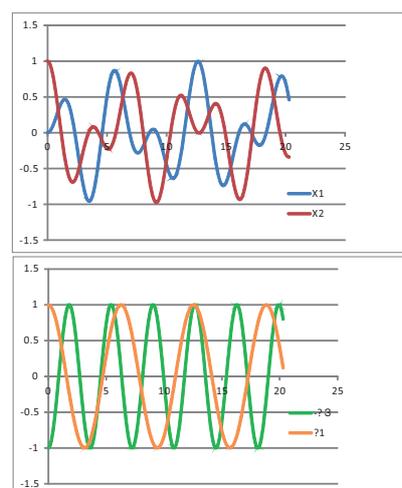


図 2.12:  $X_1$ 、 $X_2$  の動きと、その背景にある2つの基準振動の動き

### 2.7.3 エルミート性

上に示した連成振動では、二つの固有値（振動数）は実数値となったが、2次方程式の係数である以上は、行列式の係数によっては複素数になることも数学的にはあり得る。物理的には振動数は実数であるべきものであり、それが保証されるような条件が欲しい所である。必要条件がどうなっているのかは知らないけれど、正方行列  $A$  の全ての成分  $a_{ij}$  について  $a_{ji}$  が  $a_{ij}$  の複素共役と等しい時には全ての固有値が実数になることが知られている。成分が全て実数の対称行列は、この要件を満たしている。上の連成振動はその一例である。

全ての成分  $a_{ij}$  について  $a_{ji}$  が  $a_{ij}$  の複素共役と等しい正方行列をエルミート行列と呼ぶ。エルミート行列については固有値が全て実数であるほか、個々の固有値に対応する固有ベクトルが互いに直交することが知られている。

関数を無限次数のベクトルとして考えると、シュレディンガー方程式に出て来るハミルトニアン（エネルギー演算子）や運動量演算子などは、行列に対応するものとなる。行列に対してエルミート行列が存在したのと同様に、演算子に対してもエルミート演算子が存在する。ここでは、エルミート演算子の定義には触れずに、それが

- 固有値が全て実数となること
- 固有関数が全て互いに直交すること

を保証するものであることを記しておく。エネルギー演算子も運動量演算子もそれ以外の量子力学の枠組みで出て来る演算子はエルミート演算子である。アルファベット表記だと「Hermitian operator」なのだけれど、エルミートさんはフランス人らしく、最初の H は発音しない。

例えば、進行波の波動関数  $\psi = e^{ikx}$  と  $\psi' = e^{ik'x}$  も、 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} e^{ik'x} dx$  を計算すると、 $k = k'$  の場合のみ有限になり、それ以外の場合は0となるので、異なる周期の三角関数は直交していることになる<sup>42</sup>。また、 $\psi = e^{ikx}$  と  $\psi = e^{-ikx}$  のように同じ波数で反対方向に進む波も内積をとると0になってしまうので、直交している。

<sup>42</sup> $\psi$  の関数が  $e^{ikx}$  ではなく  $e^{-ikx}$  となっているのは、複素共役 ( $a+ib \rightarrow a-ib$ ) をとっているため

## 2.8 波の重ね合わせとフーリエ変換

### 2.8.1 重ね合わせと期待値

より一般的に、規格化された波動関数  $\psi$  を考える。 $\psi$  自体は  $\sin kx$  と同様に、運動量演算子の固有関数ではないけれども、運動量演算子の固有関数である  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$  (いずれも規格化された波動関数) の和として

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n \quad (2.66)$$

と表記出来る物としよう。この時  $\psi$  は規格化されているので、 $c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1$  となる。ここで、少し前にやった積分でエネルギー固有値を求める式を転用して

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* P \psi dx &= \\ \int_{-\infty}^{\infty} (c_1\phi_1^* + c_2\phi_2^* + \dots + c_n\phi_n^*) P (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n) dx &= \\ \int_{-\infty}^{\infty} (c_1\phi_1^* + c_2\phi_2^* + \dots + c_n\phi_n^*) (c_1P_1\phi_1 + c_2P_2\phi_2 + \dots + c_nP_n\phi_n) dx &= \quad (2.67) \\ \int_{-\infty}^{\infty} (c_1^2P_1\phi_1^*\phi_1 + c_2^2P_2\phi_2^*\phi_2 + \dots + c_n^2P_n\phi_n^*\phi_n) + (CrossTerm) dx &= \\ c_1^2P_1 + c_2^2P_2 + \dots + c_n^2P_n & \end{aligned}$$

となる。クロスタームはエルミート演算子の性質から個々の波動関数が直交しているので積分の結果 0 になるので計算結果に影響しない。

最後の式はそれぞれの波動関数から計算される値に、その値を取る確率を掛け合わせたものの和になっており、期待値を求める式そのものになっている。

### 2.8.2 フーリエ展開

前節より運動量が単体では計算できない任意の波形の波動関数でも、運動量演算子の固有関数の和に分解出来れば、運動量の期待値が計算できることが分かった。しかし、運動量演算子の固有関数となりそうなのは  $e^{ikx}$  しか思い当たる物がなく、それを分解の目標にせざるをえない。そこまで一気に分解を進めるのは、直感的に困難そうなので、ここでは、間に三角関数をはさむことにする。一度三角関数に分解できれば、三角関数は容易に  $e^{ikx}$  に持ち込めるので、最終目標に到達できる。

さて、ある関数が無限回微分可能なら、マクローリン展開 (もう一寸一般的にはテイラー展開) で、べき関数の和に分解できる。べき関数が周期性を持たない関

数であるのに対して、三角関数はご存じのように、周期関数であるけれども、その三角関数がマクローリン展開によって、非周期関数の和で記述できるからには、その逆も可能性としては否定できなそうな気分になる。とはいえ、最初から非周期関数を三角関数で展開するのは、困難なので、まずは周期関数を三角関数で展開するところから話を始めることにしよう。

その一つの例として、矩形波を<sup>43</sup>三角関数の和に分解することを考えてみる<sup>44</sup>。この分解は、フーリエ展開として知られた手法により実現出来る。矩形波の場合は、まず、最初と同じ周期の三角関数波を当てはめる（図として、真中が矩形波より上下に出っ張るようにしておく）。これでは、真中が出ていて、両側の値が足りていない。そこで、これを補正するために波長が1/3の波を足しあわせることにしよう。そして、次は1/5。波長でいうと1/(2n-1)倍になっていくけれども、波数で考えれば、単純に(2n-1)倍になっていくので、そちらの方が筋がよいので、以後、波数で示すことにすると、とにかく、補正に必要な波数はもとの波数  $k_0$  の(2n+1)倍になりそうで、これを最終的には  $n \rightarrow \infty$  まで足しあわせればよい。矩形波の一般式は

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(2n-1)\pi} \sin((2n-1)x) \quad (2.68)$$

となる<sup>45</sup>。

本当にこれでいいのかは、実際に計算をしてみればよい。大昔は、これを手計算しなければならなかったけれど、現在ではコンピュータという便利な物がある。とはいえ、便利なものはそれなりに習熟しないと使えない<sup>46</sup><sup>47</sup>。とはいえ、最初から、わけの分からない高度なものを使う必要はなく、とりあえず、そこら辺に転

<sup>43</sup>実際に矩形波の波動関数があるかと言われると、あんまりない気がする。だいたい、矩形波は、なめらかな曲線ではないので、波動関数としての要請を満たしていないのだ。でも、ここでは、それに目をつぶってもらって、とにかく先に進ませてほしい

<sup>44</sup>えっと、運動量の期待値は計算するまでもなく0である。だって、どう見ても定常波のなれの果てなのだから…、でも、まあ、それも無視してつきあってほしい

<sup>45</sup>ついでに三角波のフーリエ展開は  $f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{\pi n^2} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \sin(nx)$  となる。

<sup>46</sup>コンピュータの活用というと SNS やらインターネットでの調べ物が標準的な活用法になっているかのような印象があるけれども、やはりプログラマ的なことやらないと本当にコンピュータを活用しているとは言いがたいだろうと思う。プログラムというのは、ある論理に従って行う計算を、アホな機械にも分かるような形で翻訳して渡す作業で、これをやることにより、自分のやろうとしていることを論理的に分解する修練となる。これは、単にプログラムだけでなく、実験計画を立てるにも、人に何かを説明するときにも非常に有効な技術の訓練になっている。

<sup>47</sup>だいぶ前にアメリカから来たポスドクさんに聞いた話（現在40才ぐらい）では、彼が学部に入った当時はレポートは電卓を使った手計算が中心だったけれど、修士の頃にはコンピュータの解析ソフトの使用が可能になっていて、博士のころは学部のレポートはコンピュータの解析ソフトの使用が必須になっていたという。確かに、解析ソフト類は非常に強力なツールで、これを使いこなす相手に電卓で対抗するのは、機関銃を持っている相手に竹槍で突っ込むようなものだろうと思う。

がっているエクセルでも、随分といろいろなことができる<sup>48</sup>。

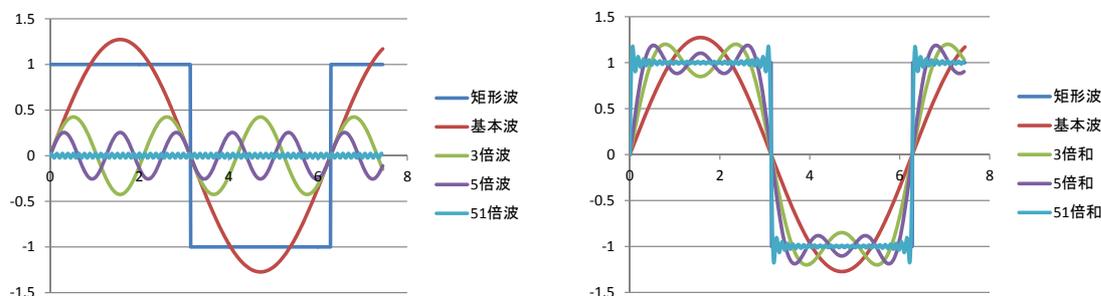


図 2.13: 矩形波と、それを再現するための正弦波の幾つかの成分。正弦波の成分を足しあわせて矩形波を再現していくプロセス。最終的には $\infty$ 倍波まで足しあわせる必要がある。

実際に上の矩形波の式をエクセルを使って計算してみた。表の作りは簡単で、各列は先ほどの式の  $n$  次の項を計算して、それに  $n-1$  次までの項（一つ前の列）を足す作りになっている<sup>49</sup>。加算する項を増やしていくと、確かに矩形波に近づいていく。

矩形波の場合は、波数は  $2n+1$  倍の波数のみだったけれど鋸波だと偶数成分も必要となる。また、矩形波でも原点を上に出張っている部分の中心にとると、正弦関数ではなく余弦関数で展開することになる。それ故、任意の位相の矩形波を展開するには、正弦・余弦両関数が必要になる。こうしてみると、一般論としてある繰り返し波数  $k_0$  の波  $F(x)$  は

<sup>48</sup>昔、1年次の計算機教育を立ち上げるためにWGで、計算科学の人々がワードを教える気はないけれど、エクセルにはプログラムの概念があるから教えても悪くないと言っていた。確かに、VBを使わなくても、1次元の熱伝導のシミュレーションは可能で、使い方によっては悪くないと思う。ちなみに、そんなWGが出来たのは、当時は1年次の計算機教育がなく、その遅れを文部省（当時）視学官という人から文書で指摘されて、突然にやらなければならなくなったためである。その結果として現在の1年次のコンピュータ関連科目があるけれども、2年次以降のものは、特に手をつけられていなくて、そのままになっている。ということは平均として非常に遅れた状況にある。

<sup>49</sup>授業中に、その場でエクセルでグラフを描こうと思ったのだけれど、妙に時間がかかってまた、望みのグラフの切替ができないことが分かった。そこで授業中にはigorというソフトを使うことにした。別にグラフを描くだけなのでigorでなくてもかまわないのだけれど、ついでにソフトの紹介をしておくなら、igorはデータ解析ソフトと言われる類のソフトの一種で、エクセルなどの表計算ソフトに比べて、データ解析に特化した優れた機能を持っている。例えば、測定データのフィッティングはigorではフィッティング関数も自分で作れるし、一つのデータを領域を区切って別の関数でフィットするなんてことも出来る。

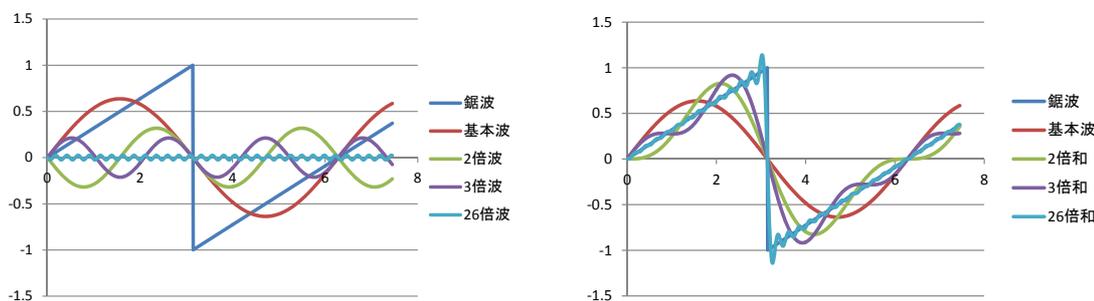


図 2.14: 鋸波と、それを再現するための正弦波の幾つかの成分。正弦波の成分を足しあわせて鋸波を再現していくプロセス。最終的には $\infty$ 倍波まで足しあわせる必要がある。

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \sin nk_0x + b_n \cos nk_0x \quad (2.69)$$

という具合に、もとの波数の整数倍の三角関数波を足しあわせていけば再現できることが想像できる。係数  $a_n$  と  $b_n$  は一意的に定められ、その数学的手法も確立している。

### 2.8.3 フーリエ変換

ところで、この矩形波の波長を無限大、あるいは波数を0にするとステップ関数になる。

この時は、 $k_0$  が0なので、その  $n$  倍の波数も、離散的ではなく連続変化するものになる。このため、先ほどと同様に三角関数による展開を行うと、倍波の波数が連続的な値になることを受けて、和ではなく積分の形で書かなければならなくなる。上のフーリエ展開の式の  $k_0$  が0になるわけだけでも、 $nk_0$  は常に0でなくちゃん

と無限大まで変化するはずなので、そこを  $y$  と書くと (そして、ごまかしがあるのだけれど  $a_n$  などの係数項については、さらっと  $y$  の関数であることにすると)

$$F(x) = \int_{y=0}^{\infty} a(y) \sin yx + b(y) \cos yx \, dx \quad (2.70)$$

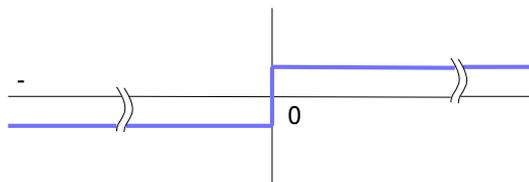


図 2.15: ステップ関数

となる。これはフーリエ変換として知られるものである<sup>50</sup>。k0=0の関数は、もはや周期関数ではない。それが三角関数の積分で書き表されるわけで、フーリエ変換と、オイラーの関係式を使えば、このような変換が可能なすべての関数について、運動量の期待値を求める事が出来る。

フーリエ変換はフーリエ展開とともに、2年の基礎工業数学で学ぶはずだけでも、ここでは、ガウス型関数のフーリエ変換を先走って示そうと思う。フーリエ変換の結果を知るのには、適当な公式集を探してもよいのだけれど、今だとmathmaticaにお伺いを立てる方がよいだろうと思う。すると

$$e^{-ax^2} \quad (2.71)$$

をフーリエ変換すると

$$\frac{1}{\sqrt{2a}} e^{-\frac{k^2}{4a}} \quad (2.72)$$

になるというご託宣がくだる<sup>51</sup>。これもついでに、エクセルで波を加えていく過程を計算してみた。確かに、ガウス型に分布した波数の波を足しあわせると、ガウス型関数が再現できるようだ。

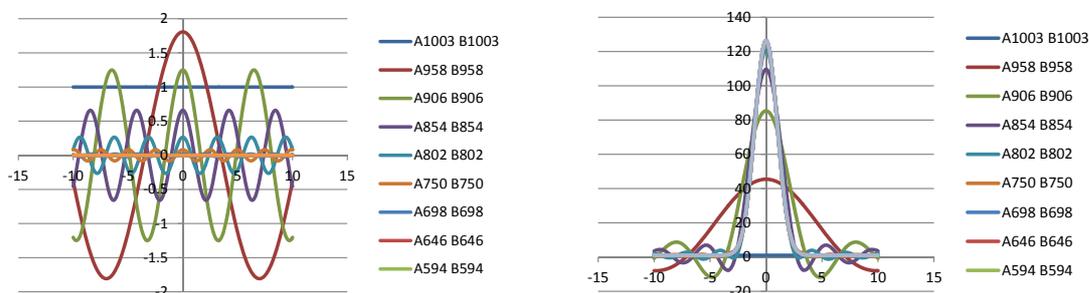


図 2.16: ガウス関数を再現するための正弦波の幾つかの成分。余弦波の成分を足しあわせてガウス関数を再現していくプロセス。本来は波数が連続で積分でなければならない。

ガウス型関数はガウス型関数のままだけれども、 $a$ が大きくなって、もとの関数の幅が狭くなると、それを再現するためには、より広い波数の波を足しあわせる必要がある。ここで、関数の幅（値がピーク値に対して適当な小ささ（1/2とか1/eなど）になる幅を考えると、一方は $a$ が分子に、もう一方は分母にはいる形になっているはずで、両方の値を掛けると $a$ によらず（ピーク値の何分の一の高さを基準にしたかだけで定まる）ある値になることが示せる。

<sup>50</sup>実は、積分自体にかかる係数が無視されており、正しいフーリエ変換の式にはなっていない

<sup>51</sup>mathmaticaは文字の数式を扱えるソフトで、たいていの人間よりは、微分や不定積分の計算を上手にこなす。大学のコンピュータには入っているのだから、これを使ってみない手はないと思う。

## 2.9 不確定性関係

### 2.9.1 位置と運動量の不確定性関係

古典物理学の枠組みでは、質点の位置は正確に定められた。もちろん、現実の世界では測定精度の問題があるから、無限に正確に位置を決定できるわけではないけれども、物質の運動を記述する物理理論においては、数学的な厳密さでもって、物質の位置を扱っているのである。

ところが、量子力学の枠組みでは、粒子は波動関数が有限の値を持つ領域のどこかにいて、そして、ある場所で粒子を見つける確率は波動関数の絶対値の2乗に比例するとされている。粒子がどこにいるかは、測定されるまでは定まらないのである。

とは言え、粒子が存在出来るのは、波動関数が0ではない領域に限られている。それ故、空間の一点だけで有限の値をもつ波動関数を作り出せるなら、古典力学的な意味で粒子の場所を確定出来ることになる。それを実現する数学的手法は簡単で、前の節で出てきたガウス型関数の指数の方にある係数  $a$  の値を無限大に大きくすれば良いのである。こうすると、 $x = 0$  の時だけ関数は0でない値を持ち、 $x$  が有限になった瞬間に関数値は0となる。物質が波動性を持っていたとしても、ある場所に局在した状態を考えることは出来るのである。

ただし、これには、ある代償が伴っている。式2.71と2.72の関係を見れば分かるように、係数  $a$  はフーリエ変換後の式では指数関数の分母に入っているのも、これが無限大になってしまうと、全ての  $k$ <sup>52</sup> の値が等しく含まれる波となってしまふのである。波数  $k$  と運動量  $p$  の間には  $p = k\hbar$  という比例関係がある。全ての  $k$  が等しく含まれるということは、全ての運動量の運動状態が等しく重ね合わされているということである。物理的な言葉で言うなら、空間の一点に局在している粒子の運動量は全ての値をとる可能性があるということだ。

逆に波数  $k$  がある単一の値をもつ状態を考えよう。この場合には、式2.72の  $k$  を  $k - k_0$ 、 $a = 0$  とすれば、 $k_0\hbar$  という単一の運動量をもつ状態を記述できる。しかし、その結果として、粒子の位置に関しては、全空間を通して均一であるという状況になってしまう。

式2.71と2.72とで、指数関数への  $a$  の入り方が逆であることに注意すると、この二つを掛け合わせると、 $a$  に独立な式となることが見て取れる。そして、式2.71は粒子の位置に、式2.72は波数を通して粒子の運動量に不確定さを規定する式なので、両方の掛け算が  $a$  に独立ということは、位置の不確かさと運動量の不確かさの積には、ある制限値があることが理解できる。もちろん、このような一般化を

<sup>52</sup>この  $k$  は波数の  $k$  だ。

してしまう前に、ガウス関数以外の関数系を用いた場合にも同様のことが生じるかを確かめておかなければならないのだけれども、それは確かめられていて、ガウス関数以外の関数では位置と運動量の不確かさの積がガウス関数の場合より大きくなってしまふことが知られている。位置の不確かさを  $\Delta x$ 、運動量の不確かさを  $\Delta p$  とすると、

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2 \quad (2.73)$$

となる<sup>53</sup>。これがハイゼンベルグの不確定性関係として、知られている事柄である<sup>54</sup>。

ニュートン力学の枠組みでは、質点の位置と運動量を初期状態として与えれば、その後の質点の運動は数学的厳密さで計算出来る<sup>55</sup>。しかし、量子力学の枠組みでは、位置と運動量を同時に、数学的正確さで決定することは出来ない。別の言い方をするなら、未来を確実に計算することは出来ない<sup>56</sup>。

位置と運動量の不確定性関係は、取り扱いに悩む項目だ。何故悩むかという、教えることの意味合いが、複数あって、それをどのように整理するかが簡単ではないのだ。一番目の意味合いは、上に記した人間の認識の問題にも絡む事柄で、これにより決定論的な世界観が否定されたことである。例えば、古典的なモンキーハンティングなどの例題では、砲弾の方向は初期状態で厳密に定まっている。しかし、不確定性関係があると、発射後の砲弾の位置は、もはや、天気予報における台風の予想円みたいな感じで、ある点を中心とした円の内部（それも 100 % 確率ではなく）という形になる。これは、未来予想ができなくなるという意味で大きな話になる<sup>57</sup>。

不確定性関係に含まれる 2 番目の意味合いは、粒子が有限の領域に閉じ込められると運動量の不確定性が生じ、その不確定性を生じると言うことは粒子が動い

<sup>53</sup>最近では、有限値はもう少し小さいという話もある。が、とにかく重要なのは、有限の制限があることである。

<sup>54</sup>ハイゼンベルグはドイツの物理学者。量子力学の成立に大きく関わった人物で、この授業では触れない量子力学の定式化（行列力学）の創始者。不確定性関係は、粒子が波動性を持っているにもかかわらず、霧箱の中で、あたかも粒子であるかのように軌跡が見えることが何故かを考える中から出てきたと、何かで読んだ記憶がある。ハイゼンベルグは、戦時中にナチスドイツの政策に対して親和的と見える態度を取ったことから（本人の意識がどうだったかは分からないが）、かなりの響きを買った。

<sup>55</sup>計算できるのは、ただしくはその質点と相互作用をする他者が 1 つ以下の場合である。ある質点がそれ以外の 2 つの質点と相互作用をする 3 体問題は、厳密には解けない問題であり、ニュートン物理学の枠組みでも近似的な答えしか得られない。

<sup>56</sup>波動関数の確率解釈の時点で、ニュートン力学的な意味での決定論は失われているのだけれども、ハイゼンベルグの不確定性関係も、人間の知りうることの限界を与える物として、自然科学者だけでなく文系の人間にも影響を与えたい。これ以外に、アインシュタインの相対性理論も専門家以外にも波及したし、ゲーデルの不完全性定理も同様のインパクトがある話である。

<sup>57</sup>また、この系統で試験問題を作るのはそれほど大変ではない

ている事だから、粒子は運動エネルギーを持たなければならないと言うところから出てくる。この考えにより、いわゆる零点エネルギーとか、水素原子が潰れない理由を説明することが出来る。一方で零点エネルギーは最低次の波動関数がエネルギーを持っていることから出てくるのだけれど、不確定性関係を使うと、正確さは低いけれども概算の値として目安をつけることが出来る。

## 演習

1. 日常的には物がある場所で静止している。これが不確定性関係に反していないのかを考えることにする。一円玉（質量1g）の位置の決定精度が原子サイズ程度（0.1nm）であるとし、どの程度以上の速度を持つ必要があるかと、その速度が検出可能かを議論せよ。
2. ライフル銃の射撃に対して不確定関係が問題になるかを考える。銃口を発射するとき弾丸の重心位置には銃身と垂直方向に0.1mmの不確定さがある。話を簡単にするために、射撃は宇宙空間で行われており、重力と空気抵抗の影響は考えなくてよい物とする。不確定性関係の制限がない場合に400m先の直径1cmの的の中心にあてることのできる狙撃手による狙撃で、不確定性関係を入れると、どの程度の確率で的に当てられなくなるかを見積もれ。ただし、弾丸の質量は10g、初速度は800m/秒とする。
3. 鉛の原子核の半径は $10^{-14}m$ 程度である。鉛の原子核において、陽子どうしのクーロン反発と不確定性関係由来の運動エネルギーのどちらが重要であるかを議論せよ

### 2.9.2 時間とエネルギーの不確定性関係

位置と波数のフーリエ変換の関係式と $k\hbar = p$ という式から位置と運動量の不確定性関係が出て来るのだけれど、時間と振動数のフーリエ変化の関係式と、 $E = h\nu$ という式から、時間とエネルギーの不確定性関係が出て来る。それは

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$$

という物で、時間とエネルギーの不確定性関係と呼ばれている。この関係式より、非常に短い時間に生じることでは、大きなエネルギーの不確かさがあることになる。これは、真空がダイナミックなものであるという自然観のもとになる概念である。

### 2.9.3 不確定性関係に関する小沢の式について

ハイゼンベルグは不確定性関係を導くにあたって、 $\gamma$ 線顕微鏡というものを用いた思考実験を行った<sup>58</sup>。ある粒子の空間における位置を顕微鏡で測定するときに、顕微鏡の分解能（どの場所にいるかを特定する能力）は波長に依存し、短波長ほど分解能が高くなる。このため、普通の光より波長の短い紫外線やX線、さらには $\gamma$ 線を使った顕微鏡を作れば、粒子が空間の何処にいるかを高い精度で決定できる。一方、粒子が $\gamma$ 線顕微鏡で観察されるためには、少なくとも1個の $\gamma$ 線が粒子とぶつかって顕微鏡の対物レンズに入射する必要がある。 $\gamma$ 線は運動量を持っているので $\gamma$ 線が粒子にぶつくと、粒子はその影響ではじき飛ばされるのだけれども、そのはじき飛ばされ方は $\gamma$ 線が顕微鏡の対物レンズの何処を通ったかに依存する。そして、 $\gamma$ 線が顕微鏡対物レンズの何処を通ったかは知りようがないので<sup>59</sup>、観察後の粒子の運動量には不確定要素が生じる。ハイゼンベルクは、測定できる位置の不確定さと、測定後の運動量の不確定さの積に対する制限として不確定性関係を導いた。これに対して上に記したフーリエ変換に基づく議論は、粒子の位置や運動量に関する測定の有無とは関係なく粒子が波動性を持っているなら持たなければならない不確定性で、測定に伴う不確定性とは異なる意味を持っている。

測定に伴う不確定さの出現と内在的な不確定性の関係は、長年にわたって明示的には意識されていなかったが1990年代に小沢により測定に伴う不確定性に関する詳細な検討が行われ、測定に関する不確定性の式はハイゼンベルクが提出したものとは異なったものであることが示された。

それを示すために、超短パルス光の波長を決める実験を考えることにしよう<sup>60</sup>。波長800nmでパルス幅10fsのパルスレーザーを考える<sup>61</sup>。このパルス光は長さ3 $\mu\text{m}$ であり、この長さが位置の不確定さ $\Delta x$ となる。すると不確定性関係より運動量の不確定さは $1.7 \times 10^{-29}$ 程度で、これより波数の不確定性を求めて波長の不確定性に持ち込むと、波長として17nm程度の不確定性が生じる計算になる<sup>62</sup>。このパルス光をうんと弱めて、一つの光子しかパルス光に含まれない状態を作り出す。そして、その光を回折格子を通してマルチチャンネルディテクターに入れば、その光の波長を測定できる。その時の波長分解能は測定装置に依存している

<sup>58</sup>思考実験とは、実際に行う実験でなく、頭の中で、ある事柄を行ったら何が生じるかを論理的に考えていく物である

<sup>59</sup>もし、対物レンズを何かで覆って、一部しか $\gamma$ 線が透過しないようにすると分解能が低下してしまう。

<sup>60</sup>ここでは思考実験を行うが、これは現実的にも可能な実験だ

<sup>61</sup>fはフェムトで $10^{-15}$ を表す。

<sup>62</sup>昔計算したときは100nm程度だった記憶があるので、大変に混乱している。どこかで何か間違えていそうだけれど、とりあえず、後の議論は大丈夫なのでこのまま続ける

が、1nm 程度以下にすることは可能である。すると、不確定性関係を越える精度でパルスを作る光子の位置と運動量が定められたことになる。つまり、この測定において不確定性関係は破れているように見えるのである。

これに対して小沢は、実験で観察できる不確定性の限度について、もとのパルス光自体が内在的に有している不確定性の幅を考えに入れた小沢の式を提案した。小沢の式は

$$\Delta x \Delta p + \delta x \Delta p + \Delta x \delta p > \hbar/2 \quad (2.74)$$

で与えられる。ここで、 $\Delta x$  と  $\Delta p$  は測定にともない生じる不確定性、そして  $\delta x$  と  $\delta p$  が粒子が内在的に持っている不確定性である。上の例では  $\Delta x \Delta p$  の部分は  $\hbar/2$  より小さくなっているのだけれども、少なくとも  $\Delta x \delta p$  の部分は  $\Delta x$  がレーザーのパルス幅から決まるもので、 $\delta p$  が内在的に存在する不確定性で、この項が  $\hbar/2$  より大きくなっている。

小沢の式の考え方に従うと、ある測定でパルス光の波長が 805.2 nm と測定されて、その時点ではハイゼンベルグの不確定性原理以上の精度で測定ができて、次の測定では違う波長の値、例えば 798.4nm という値が出てきてしまい、そして次の測定ではまた別の値が出て来るようになる。どのような値が出て来るかは内在する運動量の不確定性によって定まっている。結局は次の測定で、どのような値が出て来るのかを不確定性原理を越える精度では予測できないという状況は改善されない。

もし、測定毎に出て来る波長の値を狭い範囲に閉じ込めたかったら、元々のレーザーのパルス幅を長くして位置の不確定性を増す必要がある。つまり、内在的に存在する不確定性を破ることはできない。

## 2.10 時間依存のあるシュレディンガー方程式

この授業で取り上げるシュレディンガー方程式は先にも説明したように「時間に依存しないシュレディンガー方程式」と呼ばれているもので、時間とともに変化しない定常状態を扱う方程式である。この方程式で、原子や分子の定常状態を問題無く扱えるけれども、光によって原子中の電子がより高いエネルギーの状態に変化する場合などは、時間に依存する項を含むシュレディンガー方程式でなければ取り扱いができなくなる。

光の吸収以外にも化学反応などを考えると「時間に依存するシュレディンガー方程式」が必要になる。時間依存のあるシュレディンガー方程式は、時間ともなう波動関数の変化を扱うものになるから、波動関数の時間微分の項が含まれた物になるはずである。

ところで、定常状態の波動関数を考えたときに、波動関数の形は振動の各々の場所での振幅を与えるもので、その振幅で時間的にある周波数で振動しているはずである。そして、 $E = h\nu = \hbar\omega$  という関係式を考えると、その時のエネルギー値を満たす振動数となっているはずである。一定の振動数での振動は単振動である。これを  $\psi(t) = \sin\omega t$  のように実三角関数で書いてしまうと、ある時刻では振幅が0になってしまうので、進行波と同じように  $\psi(t) = e^{i\omega t}$  と表記すべきであろう。すると、

$$\frac{d\psi(t)}{dt} = i\omega e^{i\omega t} = i\omega\psi(t) \quad (2.75)$$

なので、これに  $\hbar$  を掛けて  $i$  で割れば  $\hbar\omega = E$  となる。というわけで、時間に依存するシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \quad (2.76)$$

あたりとなりそうである。

r80mm

図 2.17: パルスレーザーの波長測定

## 第3章 量子論：手法と応用

### 3.1 自由空間中の粒子 (三度)

与えられたポテンシャルに対する波動関数を眺めて (求める操作はしない)、その様子を考えることをこれから行うけれども、その最初の対象として自由空間中の粒子についても一度採り上げることにしよう。自由空間のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (3.1)$$

で、その一般解は

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.2)$$

となる。指数の肩が正のものと負の物は、それぞれ逆方向に進む粒子に対応している。運動エネルギー  $E$  は、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.3)$$

となり、波数の2乗に比例する。ここで、重要なことは、波数は任意の値をとれるということ、波数とエネルギーの間には一対一の関係があるという点で古典的な波とは異なっているけれども、波数が任意の値という点では特に特定のエネルギーといった制限は生じていない。

### 3.2 井戸型ポテンシャル中の粒子

続いて、特定の領域に閉じ込められた粒子を考えることにしよう。ここまで、ひたすら抽象的な話が続けていたので、ここらで、一つばかり、リアルな分子を出すことにしよう。

エチレンから鎖長と二重結合数を増やしていった分子はポリエチレンと呼ばれ、その高分子版がポリエチレンになる (気力があつたら、ポリエチレンの実物を持って行く)。ポリエチレンは、導電性高分子と呼ばれる一群の物質の一つで、

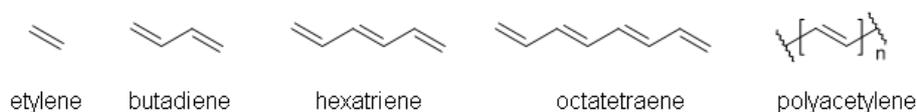


図 3.1: 幾つかのポリエンとポリアセチレン

ドーピング操作により、アルミなみに電気を流す状態になることが知られている。ポリアセチレンには、単結合に関与するシグマ電子と二重結合に関与する $\pi$ 電子

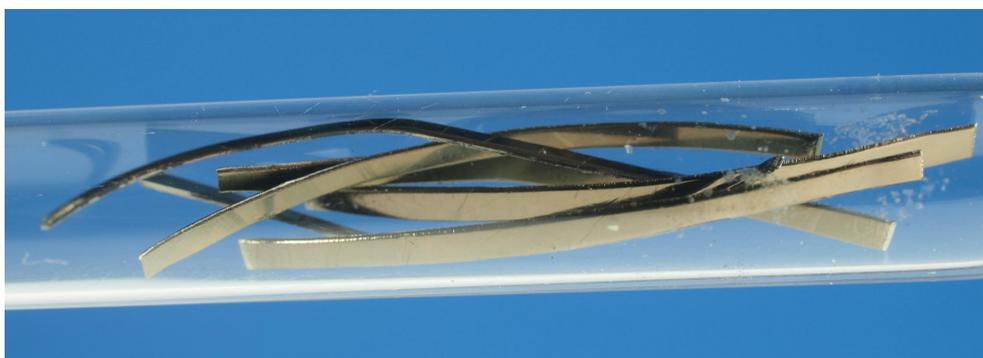


図 3.2: トランス型ポリアセチレン。金属光沢を持つ高分子である。酸素に弱いためにガラス管に封じてある。

がある。両者がどのように違うのかは、2年の前期の話になるのだけれども、シグマ電子は結合部位に局在している一方で、 $\pi$ 電子は、分子内をふらふらと動き回れる。ただし、分子から外に出ることはない。ポリアセチレン中の電子の運動は高分子鎖にそった方向に制限されている。このような系を一次元系といい、色々興味深い性質があることから、活発に研究されている<sup>1</sup>。

このような状態に対応するシュレディンガー方程式を考える。といっても、シュレディンガー方程式の中でいじれるところは、ポテンシャルエネルギーの部分しかない。バネの例を考えても分かるように、粒子がある領域に閉じ込められるということは、そのポテンシャルが低くなっているはずだ。実際のポリアセチレンは、金属と同様に光電効果を示すので、内部ポテンシャルは外部ポテンシャルより有限の値しか低くはない。しかし、ここでは、計算を楽にするために、内部と外部のポテンシャル差は無限大であるとしよう。

さて、内部のポテンシャルを0とすると、外部のポテンシャルは正の無限大に

<sup>1</sup>電子の運動は大きく一方向に制限されているけれども、実際の物質は数学的な意味では1次元ではないので、準一次元系とか擬1次元系と言われることが多い

なる。ということは、この領域に粒子が行くためには無限大のエネルギーが必要であるということになる。無限大のエネルギーを持つことはできないので、この領域には粒子は存在できない。従って、波動関数の絶対値の2乗は0であり、波動関数自体も0となる。

そして、波動関数の連続性を考えると、両端でも波動関数の値は0となるべきである。

この条件下で波動関数を解くことを考える。井戸の内側ではポテンシャルを0としたのでシュレディンガー方程式は自由空間と同じ形になる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi = E\Psi \quad (3.4)$$

しかし、両端で波動関数が0であるべきという条件からは、波動関数は定常波になるはずなので、解は複素数ではなく、実数の三角関数の和として表記できるはずである。そこで、一般解を

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (3.5)$$

としよう。ここでは確かめないけれど、この関数はシュレディンガー方程式の解となっている。さて、話を先に進めるために、座標の位置を、ポリアセチレン鎖の一端を0、もう一端をLとしておく。すると、上に記した固定端の条件から、 $x=0$ と $x=L$ で波動関数は0になっている必要がある。このような条件を「境界条件」と呼ぶ。

$$\psi(0) = A \sin 0 + B \cos 0 = B \quad (3.6)$$

より  $B=0$  である必要がある。そして、 $x=L$  より

$$A \sin kL = 0 \quad (3.7)$$

であるべきだけれど、ここで  $A=0$  とすると、波動関数は全ての場所で0になってしまう。波動関数の絶対値の2乗が粒子の存在確率であることを思い出すと、この状況は、粒子がどこにも存在していないことを意味することになる。従って井戸の中の粒子の波動関数としては不適切である。

では、どうすればよいかというと、正弦関数の特徴から考えて、引数の  $kL$  が  $\pi$  の整数倍になっていればこの条件は満たせるので、

$$kL = n\pi \quad (3.8)$$

ただし、 $n$  は自然数である。よって、

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad (3.9)$$

となる。これより、この状態のエネルギーは

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} A \sin \frac{n\pi}{L} x = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \Psi = E\Psi \quad (3.10)$$

より

$$E = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (3.11)$$

となる。先ほどの自由空間の式の  $k$  を  $n\pi/L$  に変えた式であるが、自由空間では  $k$  が任意の値を取れたのに対して、今回はポリアセチレン鎖の長さ  $L$  を基準として、離散的に変化し、その結果としてエネルギーも離散的に変化する<sup>2</sup>。

### 3.2.1 零点エネルギー

ところで、 $n$  は 1 が最低値で、その時のエネルギーが系の最低エネルギーである。ここで、注意すべきことは、この式には温度の項がないことである。温度が高くなれば、ボルツマン分布に従って、これより高いエネルギーの状態になる粒子が出現するのだけれども、絶対0度でも、粒子は有限の運動エネルギーを持っているのである。

古典力学の枠組みでは、粒子の運動エネルギーは温度に比例して、絶対0度でエネルギーも0になる。量子論の枠組みでも、自由空間にいる粒子に関しては、波数の最小値が0になるので、このことは成立している<sup>3</sup>。しかし、有限の領域に閉じ込められた粒子に関してはこのことは成立していない。

ただし、その時の周辺温度から期待されるよりも大きな運動エネルギーを持っているからといって、そこからエネルギーを取り出せないことにも注意する必要がある<sup>45</sup>。

<sup>2</sup>ここで、改めてエネルギーを求めるにあたって波動関数を規格化していないことを注意しておく。

<sup>3</sup>宇宙の大きさは分かっている限りでは有限なので、そういう意味では、すべての粒子は0でない最低エネルギーを持つことになるが、でもそれが問題になるほどの低温状態が存在するような気はあんまりしない

<sup>4</sup>零点エネルギーが重要な役割を果たしていると考えられている現象に、ヘリウムが常圧下で固化しないというものがある。零点エネルギーによる粒子の動きが粒子間力に打ち勝ってしまい、結晶とならない

<sup>5</sup>閉じ込められた粒子だけでなく、黒体放射の元になる電磁場にも零点振動がある。従って、真空空間も0でないエネルギーを持っているのである。真空空間中で2枚の金属板を平行に設置すると、その2枚の間に存在する定常波の数は板の間隔に依存し、間隔が短いほど定常波の数が減る。つまり、エネルギー的に低くなるので、2枚の板間に引力が働くようになる。この引力は実際に測定されている

## 演習

1. 長さ 0.1nm の直線空間に閉じ込められた電子の最低エネルギーと速度を求めよ。
2. 長さ 0.1nm の直線空間に閉じ込められた陽子の最低エネルギーと速度を求めよ。
3. 長さ 1 ミクロンの直線空間に閉じ込められた窒素分子の最低エネルギーと速度を求めよ。

### 3.2.2 井戸型ポテンシャルの応用：ポリエンの吸収スペクトル

井戸型ポテンシャルというのは、無限大のポテンシャルを考えている時点で、現実に即さない議論であるかのように感じるかもしれない。しかし、1次元型のモデルとしては、単純な割に半定量的な結果をも導き出せるものなのである。その一つの例として、ポリエンの吸収スペクトル波長を井戸型ポテンシャルの枠内で扱ってみることにしよう。

ポリエンは、単結合と二重結合が交互につながった直鎖状の物質である。二重結合は $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合からなっている。 $\sigma$ 結合の方は、基本的には単結合と同じ状態にある。二種類の電子のうち、 $\pi$ 結合を作る電子( $\pi$ 電子)は $\sigma$ 結合を作る電子( $\sigma$ 電子)に比べてはるかに動きやすい。有機物に電気を流すためには、動きやすい電子があることが必要で、必然的に有機物の半導体や超伝導体は $\pi$ 電子を含む化合物になる。

さて、ポリエンであるが、鎖の数が伸びていくと、図??にすごく適当に示すように、透明だった物質が黄色に着色して、それがだんだんと赤っぽくなっていくことが知られている。

この現象は半定量的にはポリエンを井戸型ポテンシャルでモデル化することにより理解できる。ポリエンには、 $\pi$ と $\sigma$ が含まれるが、 $\sigma$ 電子は $\pi$ 電子に比べて強く束縛されていて吸収には直接寄与しないので、 $\pi$ 電子のみを考える。ポリエンの繰り返し周期長を $a$ 、繰り返し数を $n_r$ とする。するとポリエンの全長は $L = n_r a$ となる。繰り返し数 $n_r$ の時に $\pi$ 電子の数は $2n_r$ 個なので、下から

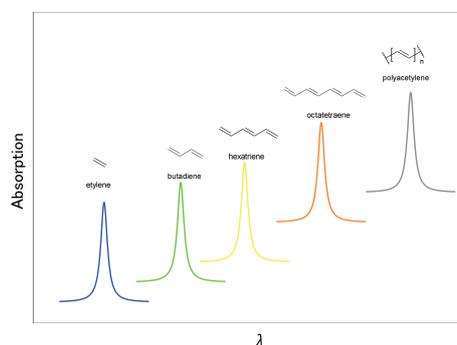


図 3.3: ポリエンの鎖長と吸収ピークの関係。形状と位置は適当。

$n_r$  番目の準位まで電子が詰まっていることになる<sup>6</sup>。電子が選挙していない一番エネルギーの低い軌道は  $n_r + 1$  番目だ。光を吸収して電子が別の状態に変化するためには、出発点となるエネルギー状態に電子が存在し、行く先の状態には余裕があることが必要である。その中で、もっとも低いエネルギーで変化が生じるのは、電子が詰まっている高いエネルギー状態の軌道から、空きがある最も低いエネルギー状態との間だ。この2つの軌道のエネルギー差は

$$\Delta E = \frac{(n_r + 1)^2 \hbar^2 \pi^2}{2m(n_r a)^2} - \frac{n_r^2 \hbar^2 \pi^2}{2m(n_r a)^2} = \frac{(2n_r + 1)\hbar^2 \pi^2}{2m(n_r a)^2} \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{m n_r a^2} \quad (3.12)$$

となり、繰り返し数の逆数で小さくなっていく。波長はエネルギーに反比例するので、ポリエンが長くなるほど吸収波長も長くなるのである。ただし、この理論に従うと、ポリアセチレンでは鎖長が実質的に無限になるので、吸収波長も無限大にならなければならない。しかし、ポリエンを長くしていくと、ある波長でシフトが頭打ちになる。この理論では取り入れられていない別の効果を考えなければならないのである。

もちろん、実際のポリエンには、ここで取り上げた  $\pi$  電子の他に  $\sigma$  電子もあり、それらもきちんと含めて計算しなければならない。最近では「量子化学計算ソフト」により簡単な分子なら、それなりの計算がパーソナルコンピュータでも出来るようになっている。一例を付録に示した。

### 3.2.3 波動関数の規格化

エネルギーを求めるのには規格化は不必要だけれども、ある区間での存在確率の計算などには規格化した波動関数が必要になるので、波動関数の規格化もしておくことにしよう。規格化の定義より、全空間での積分が必要だけれども、井戸の外では波動関数の値は0なので、その積分値も0となるから、積分は井戸の中だけで行えばよい。

$$\int_0^L N^2 \sin^2 \frac{n\pi}{L} x dx = \frac{LN^2 n\pi - LN^2 \cos(n\pi) \sin(n\pi)}{2n\pi} = \frac{LN^2}{2} \quad (3.13)$$

より<sup>7</sup>、

$$N = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (3.14)$$

<sup>6</sup>電子には一つの軌道に2つまでしか入らないという性質がある。これは、パウリの排他原理として知られるもので、授業の後半で改めて説明する。

<sup>7</sup>この積分計算は Calking というソフトでやっている。ついでに記すと、Tex の式のソース部分も Calking に頼っている

となり、規格化された波動関数は

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L}x \tag{3.15}$$

となる。

### 3.3 波動関数の様子と古典的状況へのつながり

ここで、 $n$ が小さな場合の波動関数と、その2乗の様子を図に描いて眺めてみることにしよう。この図は左側は  $\hbar^2\pi^2/2mL^2$  単位のエネルギー、右側は、それぞれのエネルギーの場所を0とおいて  $\Psi$ の値を示す図となっている。エネルギーは  $n$ の2乗に比例して増えていく。 $n=1$ の時の波動関数は節がなく井戸の両側で折れ曲がって0になっている。<sup>8</sup>

$n=1$ の波動関数の2乗は、中央で値が最大で両方の壁に向かって値が小さくなっていく。これは、日常的な世界で生じていることとは大きな隔たりがある状況だ。というのは、閉じ込められた粒子というのは、この区間を左右に等速で運動している状態で存在確率は一定であるはずだからである<sup>9</sup>。今、見られている状況は、壁の付近で粒子の存在確率が小さいので、古典的に理解するなら壁の付近で速度が早くなって、滞在時間が短くなっているかのように見える状況だ。

$n=2$ の波動関数は、井戸の真ん中で0になっている。つまり、ここでは粒子を見つけることはない。日常的な感覚からは、存在確率が0のところがあったら、そこ

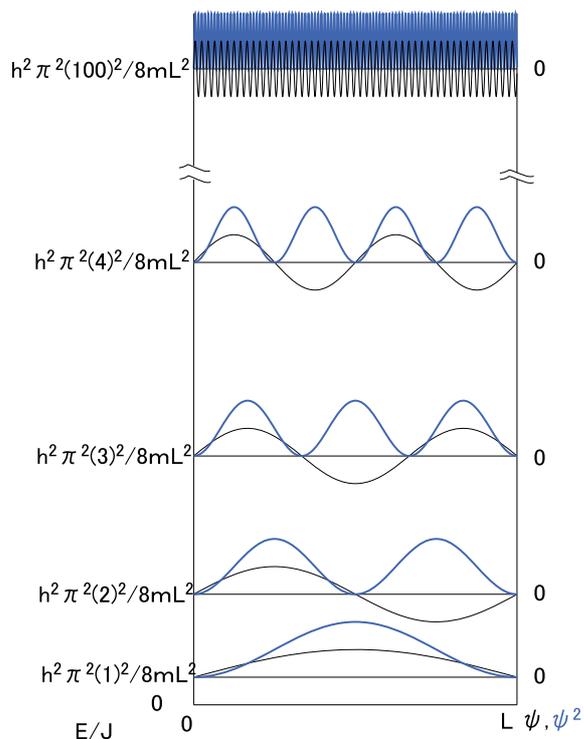


図 3.4: 左側はエネルギー軸で、それぞれの状態のエネルギー値を示す。右側は、波動関数で0点はそれぞれの波動関数毎になっている。

<sup>8</sup>井戸の両側で折れ曲がっているのは、前にやった波動関数に対する要請に反する第1の事例である。この事例は、無限大のポテンシャルがある場合に生じることが知られている。

<sup>9</sup>井戸の中のポテンシャルは平坦なので、微係数も0となる。従って粒子には力は働かず一定速度での運動になる。

を超えて粒子が移動することはないはずである。しかし、ここでは、中央で0であるにも関わらず、左右に同等の確率で粒子が存在している。

粒子の言葉でこれを考えると、粒子はどうやって真ん中を通り抜けたのかという話になってしまう。一方、波として考えれば、中心部が節になる振動というのは容易に想像できるものである。粒子として動くと考え、真ん中の波動関数が0なのは不気味かもしれないが、波動としてなら、特に驚くには値しないことである。

図の一番上に  $n = 100$  の場合の波動関数を示した。波動関数の波長は短くなり、波動関数の2乗は区間に100個の極大と101個の極小を持つようになっている。より一般的には  $n$  個の極大と  $n + 1$  個の極小を持つことになる。ここで、もし、極大間や極小間の距離が計測限界以下なら、その粒子を区間内で見いだす確率は場所依存なく一定になる。これが、日常的に生じていることである。

## 演習

幅1mの壁の間を100gのボールが秒速1mで行き来している。これを井戸型ポテンシャル中の粒子とみて、量子数  $n$  を求めよ。(有効数字に注意すること)。またこの時の波動関数の2乗の極大間の間隔を求めよ。これは計測可能であるかを議論せよ。

## 3.4 2次元井戸型ポテンシャル中の粒子

ここまで、1次元で、ある区間だけポテンシャルが0の空間中の粒子を扱ってきた。これに対して、実際の原子における電子の運動は3次元空間に拡がっており、クーロンポテンシャルという原点からの距離に依存する関数型をもったポテンシャルに束縛されている。原子の話に行き着くためには、次元性を拡張することと、より複雑なポテンシャルでの状況を扱う2つの拡張が必要になる。ここでは、まず次元性を拡張した場合に何が起こるかを調べてみる。

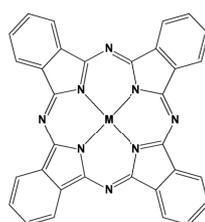


図 3.5: フタロシアニンは環状の二重結合を持つリングが特徴の分子。中心金属が銅の銅フタロシアニンは青色顔料として新幹線のブルーの帯に使われている。周囲の水素を塩素に置換すると色が緑に変化する。フタロシアニン類は有機太陽電池の材料としても注目されている。

平面上を動ける粒子を考える。 $x, y$ の2次元の座標を考える。この場合には波動関数は $\Psi(x, y)$ と2変数関数になるはずである。この状況に対応する分子を考えるとすると、皆さんがご存知のところでは、ベンゼン、そして多分見たことがあるものとしては、フタロシアニンやポルフィリンを上げることが出来る。

これらの分子は正確な正方形や長方形ではないけれども、モデルとしては長方形（正方形を含む）の井戸を考える。ポテンシャル $V$ は、 $0 \leq x \leq L_x, 0 \leq y \leq L_y$ の領域でのみ0で、その外側では無限大であるとする。この時井戸の中のシュレディンガー方程式は $V$ の項を省いて書くと

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y) = E \psi(x, y) \quad (3.16)$$

となる。ハミルトニアン（二階微分演算子）の中は、 $x$ 方向の運動エネルギーを作り出す項と、 $y$ 方向の運動エネルギーを作り出す項であり、 $x$ と $y$ の運動は独立なので、それぞれの演算子は足しあわせになっている<sup>10</sup>。微分は特定の方向のみ必要になるので、偏微分の形式になっている。

この方程式はこのままでは解析的に解くことが出来ない<sup>11</sup>。一般に2変数以上の変数をもつ方程式は解くことが出来ない。

ここで、粒子の運動が $x$ 方向と $y$ 方向で独立であることを思い出すと、この方程式を $x$ 方向の運動に関する方程式と $y$ 方向の運動に関する方程式という、相互に独立な2つの方程式に分解出来れば、先に進めるような気がしてこないだろうか。これは、数学的に変数分離と言われている手法で、多変数の波動関数を扱う場合には、まず変数分離を行う必要がある。

### 3.4.1 変数分離

波動関 $\Psi(x, y)$ が、 $x$ 軸方向の波動関数 $X(x)$ と $y$ 軸方向の波動関数 $Y(y)$ に分離できるとしよう。この時、 $\Psi$ と $x, y$ はどのような関係にあるべきだろうか。この疑問に対しては、波動関数の絶対値が確率密度を与えることを思い出すと、正しい答えにたどり着くことができる。井戸の中の任意の点 $\Psi(x, y)$ での存在確率密度 $P_{x,y}$ は $x$ 方向と $y$ 方向の運動が独立だとすると、 $x$ 方向の確率と $y$ 方向の確率の積になるはずである。それぞれの確率を $P(x), P(y)$ とすると

$$[\Psi(x, y)]^2 = P(x, y) = P(x)P(y) = [\Psi(x)]^2 [\Psi(y)]^2 \quad (3.17)$$

<sup>10</sup>演算により、運動エネルギーなり位置エネルギーが固有値として出てくる作りになっているので、全エネルギーを求める過程ではそれらの和になるので、式のなかでもハミルトニアンの要素が和で入っているのは自然なことである

<sup>11</sup>解析的に解くことは出来ないというのは、微分方程式を積分して方程式の解となる関数をきちんと求めることが出来ないという意味

であり、これより、素直には、全体の波動関数は  $x$  の波動関数と  $y$  の波動関数の積になっているであろうと予想がつく。つまり

$$\Psi(x, y) = \pm X(x)Y(y) \quad (3.18)$$

であるけれども、ここでは正の符号がつく方を用いることにしよう。一方、右辺のエネルギーに関しては、 $x$  と  $y$  との運動が独立なら、全エネルギーは  $x$  方向の運動によるエネルギーと  $y$  方向の運動によるエネルギーの和である<sup>12</sup>。  $v^2 = v_x^2 + v_y^2$  であるので、これより、

$$E_{x,y} = E_x + E_y \quad (3.19)$$

と表記できるはずである<sup>13</sup>。以上をまとめると

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) X(x)Y(y) = (E_x + E_y)X(x)Y(y) \quad (3.20)$$

である。

ここからが式の変形だ。まず、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} X(x)Y(y) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} X(x)Y(y) \right) = (E_x + E_y)X(x)Y(y) \quad (3.21)$$

とする。ここで、 $X(x)$  と  $Y(y)$  はそれぞれ  $x$  と  $y$  のみの関数なので偏微分の前に出せる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( Y(y) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + X(x) \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \right) = (E_x + E_y)X(x)Y(y) \quad (3.22)$$

続いて、両辺を  $X(x)Y(y)$  で割る。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} \right) = (E_x + E_y) \quad (3.23)$$

$X(x)$  と  $Y(y)$  はそれぞれ  $x$  と  $y$  だけの変数なので微分は偏微分ではなく普通の一変数の微分となるので、記号を改めている。

この式は  $x$  と  $y$  が独立変数なので、それぞれの値によらずに成立するべきである。その為には、 $x$  だけが含まれる部分と  $y$  だけが含まれる部分でそれぞれに等号が成立している必要がある。よって、この式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \right) = E_x \quad (3.24)$$

<sup>12</sup>積にはならない。積にするとディメンジョンがあわないことに注意せよ。波動関数の方は、そもそもディメンジョンがないので、掛け合わせても大丈夫だ

<sup>13</sup>授業では、微分演算子の部分についても、最初はまとめた書き方をした後に、それが運動エネルギーを与えるものであり、X方向とY方向の運動は独立であることを根拠にして、それぞれの偏微分の和になるという説明をした。そのついでに「オーバーフローする脳」の話を入れている。

と

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} \right) = E_y \quad (3.25)$$

という二つの式に分離することができる。

これらの方程式は1次元の井戸型ポテンシャルと同型であり、よって、これらの方程式の解は、1次元井戸型ポテンシャルの物と同一になるはずである。従って、2次元の井戸型ポテンシャル中の粒子の全波動関数は

$$\Psi(x, y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin \frac{n_x \pi}{L_x} x \sin \frac{n_y \pi}{L_y} y \quad (3.26)$$

となる。ただし、 $n_x = 1, 2, 3, \dots$ 、 $n_y = 1, 2, 3, \dots$  である。そして全エネルギーは

$$E = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{\hbar^2}{2m} \quad (3.27)$$

である。

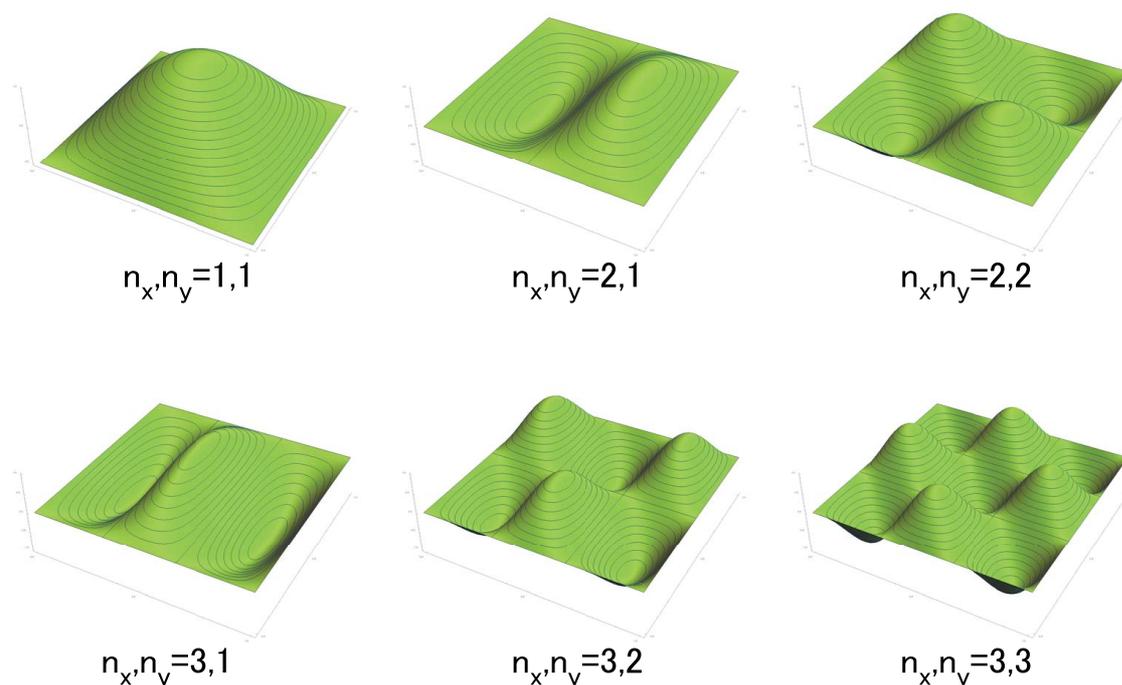


図 3.6: 2次元井戸型ポテンシャル中の波動関数。

図 3.6 についてエネルギーの低い幾つかの正方井戸中の粒子の波動関数を示す。

### 3.4.2 縮退

正方形の井戸の場合には、2番目にエネルギーが低い状態として2種類が考えられる。これら2つの状態は、図3.7の2つに対応しており、90度回転すれば重なる状態ではある。

しかし、波動関数とは別々のものである。この2つの状態のように、異なる波動関数の組み合わせであるにも関わらず、エネルギーが等しい状態を「縮退」しているという。今の場合には2つの同じ状態があるので2重に縮退しているという。<sup>14</sup>

縮退（そして、縮退の破れ）は、物質の性質に、いろいろな形で影響を及ぼす。身近なところでは、K殻には電子が2個しか入らないのに、L殻には電子が8個入るのはL殻が4重に縮退しているためである<sup>15</sup>。

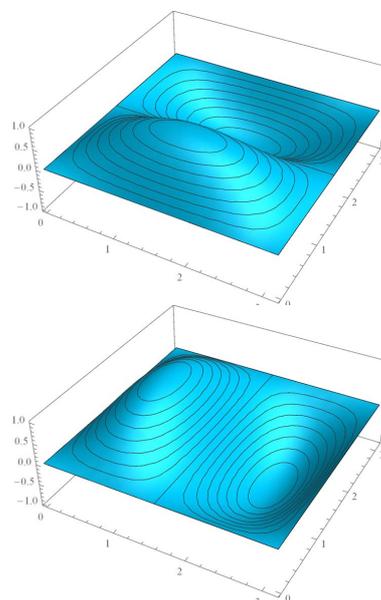


図 3.7: 2次元井戸型波動関数の2番目のエネルギーの状態

## 3.5 有限深さの井戸とトンネル効果

ポテンシャル障壁が無限の井戸型ポテンシャルの場合に引き続いて、ポテンシャルが有限の値になったら何が起こるかを調べてみよう。ただし、粒子のエネルギーは井戸の外側のポテンシャルの値よりも小さいものとする。

<sup>14</sup> 2 0 1 3はポリエンはやっていない：ポリエンの光吸収のところで少しばかり触れたように、一つの量子数の組み合わせを占有できる電子数は2個までに限られている。従って通常は同じエネルギー状態に電子は2つしか入れないのだけれど、もし、その状態が縮退しているなら、縮退数×2個の電子が同じエネルギー状態を取ることができる。K殻には2個しか電子が入れないにもかかわらずL殻に電子が8個入れることはL殻の波動関数が4重に縮退していることを示唆している。

また、この授業の範囲では出てこないが、基底状態が縮退していると状態が不安定になって、新たな基底状態になることが知られている。たとえば、1次元系におけるパイエルズ転移はこのような不安定性の一つと理解することができる。

<sup>15</sup> 4重に縮退するのは、電子間の相互作用を考えない場合で、相互作用を考えると、エネルギーの低い1つの状態（s軌道）と高い3つの状態（p軌道：こちらは三重に縮退している）に分かれる。授業ではついでにトランスポリアセチレンとシスポリアセチレンの電気伝導度がことなるけれど、それはトランスポリアセチレンが縮退しているのに、シスはしていないところから来ているなんていう話をした

ポテンシャルが無限大の井戸型ポテンシャルでは、ポテンシャルが0となる範囲を0~Lまでの間としたけれども、井戸の外側を考える場合には、 $x = 0$ 側と $x = L$ 側で $x$ の値の絶対値が異なり扱いあが面倒なので、井戸の領域を $-L/2 \sim L/2$ に取ることにする。

井戸の内側ではポテンシャルが0なのでシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \quad (3.28)$$

である。この方程式の一般解は正弦関数と余弦関数の和になる。ポテンシャルが無限大の井戸型ポテンシャルでは、井戸の範囲と井戸の両端で波動関数が0となるという境界条件より、波動関数は正弦関数でのみ記述できた。一方、現在の場合は、井戸の範囲を $-L/2 \sim L/2$ としている上、井戸の両端で波動関数が0にはならないために、事情が異なる。とはいえ、ポテンシャルの形は原点に対して対象であり、これより、粒子の存在確率分布が箱の中心に対して対称であるべきである。よって、波動関数は原点に対して線対称の偶関数か、点対称の奇関数になっているはずである。量子数が増える毎に波動関数の節の数が増加することを思い出すと、一番エネルギーの低い節のない関数は余弦関数、二番目に低エネルギーの節が一個ある関数は正弦関数、そして、その次はまた余弦関数と一個ごとに余弦関数と正弦関数が入れ替わっていくことが想像できる。いずれにせよ、正弦関数と余弦関数を含む一般的な解をシュレディンガー方程式に代入してエネルギーを求めると、

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E \quad (3.29)$$

より

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (3.30)$$

となる。

井戸の外側では、ポテンシャルがVがEよりも大きいことを考えて、ポテンシャル項を右辺に整理したシュレディンガー方程式は

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)\Psi(x) \quad (3.31)$$

となる。井戸の中では波動関数を2回微分すると符号が反転したので、三角関数が解となったが、井戸の外側では波動関数を2回微分しても符号が反転しないので、三角関数ではなく、指数関数が解となる。井戸の外側を $x < L/2$ 側で考えると、波動関数は

$$\psi = Ae^{-\alpha X} \quad (3.32)$$

である。 $V$ は無有限大ではないので、境界で波動関数は有限で、井戸の外側で指数関数的に減少する形となる。井戸の内側と同様にエネルギーを求めると

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} &= V - E \\ \alpha &= \frac{\sqrt{2m(V - E)}}{\hbar} \end{aligned} \quad (3.33)$$

となる。対称性を考えると  $x = L/2$  側でも同様に減少する指数関数になっているはずである。

一番エネルギーの低い状態について、箱の両端で指数関数にスムーズにつながる波動関数を書き込んだのが図 3.8 である。箱の外側に外挿した三角関数は点線で示してある。

ここまでの議論より、井戸外側のポテンシャルが有限になると、粒子のエネルギーが低下することが結論できる。何故なら、井戸の内側の波動関数の波長が長くなっているからである。この時、 $L/2$  側の井戸の内側では

$$\begin{aligned} \psi &= B \cos \frac{kL}{2} \\ \psi' &= -kB \sin \frac{kL}{2} \end{aligned} \quad (3.34)$$

であり、井戸の外側では

$$\begin{aligned} \psi &= A e^{-\frac{\alpha L}{2}} \\ \psi' &= -\alpha A e^{-\frac{\alpha L}{2}} \end{aligned} \quad (3.35)$$

である。

これより、境界で波動関数が等しく、かつなめらかに接続するためには、

$$\begin{aligned} B \cos \frac{kL}{2} &= A e^{-\frac{\alpha L}{2}} \\ -kB \sin \frac{kL}{2} &= -\alpha A e^{-\frac{\alpha L}{2}} \end{aligned} \quad (3.36)$$

よって、

$$\tan \frac{kL}{2} = \frac{\alpha}{k} \quad (3.37)$$

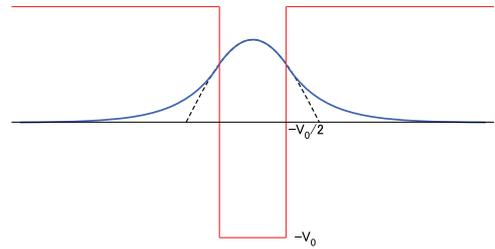


図 3.8: 有限の深さの井戸型ポテンシャル中の粒子の波動関数。無限の井戸と異なり、境界で波動関数は有限の値を持ち、井戸の外側と連続に滑らかにつながっている。

となる。

残念ながら、与えられた外部ポテンシャル  $V$  について、この式を  $k$  か  $\alpha$  について解いて  $k$  と  $\alpha$  の関係を解析的に求めることはできない。そこで、ここでは、逆に、非常に限られた条件下において、ある仮定した  $k$  に対して対応する  $\alpha$  を求め、その上で、 $V$  を整合的に定めて、その結果を元に、井戸の外側で何が起きているのかを確かめる。

井戸のポテンシャルが無限大だとすると、 $x = L/2$  と  $x = -L/2$  で波動関数の値は 0 になるべきであり、最低時の波動関数は

$$\psi = \cos \frac{\pi}{L}x \quad (3.38)$$

である<sup>16</sup>。ちょうど、その 2 倍の波長の波

$$\psi = A \cos \frac{\pi}{2L}x \quad (3.39)$$

を考える。この波動関数を井戸の中のシュレディンガー方程式に代入すると

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \sin \frac{\pi}{2L}x &= E \sin \frac{\pi}{2L}x \\ \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m4L^2} \sin \frac{\pi}{2L}x &= E \sin \frac{\pi}{2L}x \\ E &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} \end{aligned} \quad (3.40)$$

よりエネルギーが求まる。ポテンシャルが無限大の井戸中の粒子と比較して、波長が倍になっているのでエネルギーが 1/4 になっている。

この波長を選んだのは、 $x = L/2$  で三角関数の引数は  $\pi/4$  となり、正弦関数の値と余弦関数の値が等しく、正接は 1 となり、先ほどの  $\alpha$  と  $k$  の関係式 (式 3.37) より  $k = \alpha$  となるからである。これより、

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar} \quad (3.41)$$

$$V = 2E$$

と  $V$  と  $E$  の関係が求められる。ポテンシャル  $V$  が井戸の中の粒子の運動エネルギー  $E$  の 2 倍に等しい時に、波動関数の波長は無限大の井戸型ポテンシャルの場合の倍になり、運動エネルギーは 1/4 となる。

<sup>16</sup>この波動関数は井戸の両端でなめらかには 0 になっていないので、波動関数がなめらかに接続するという境界条件を満たしていない。2 回前の授業で、なめらかについては例外があるといったのは、このことを指している。何故例外が起こるのかというと、ポテンシャルが無限大になっているからで、ポテンシャルが無限大になるところでは、波動関数のなめらかさが破れても良い。この授業の中でもう一つ、この例外に相当するものが出て来る。それは水素原子の波動関数で、原点では、ポテンシャルが負の無限大になるために、波動関数がなめらかでなくつながるようになる

ポテンシャルの大きさは粒子の運動エネルギーの2倍なので、粒子は井戸の中に捉えられており、井戸の外側に逃げ出すことはできない<sup>17</sup>。とはいえ、深さが無限大の井戸とは異なり、井戸の外側の有限領域でも有限の存在確立を持っている。古典力学的には、井戸の深さが有限でも、ポテンシャルが粒子の全エネルギーよりも大きければ、粒子は完全に井戸の内側に閉じ込められており、外側にしみ出すことはない。有限の深さの井戸における波動関数の染みだしは量子力学で初めて見られる現象であり、古典的禁止領域への染みだしと呼ばれている。

古典的禁止領域への染みだしは、量子力学に特有というよりは、波動性をもったものに特有な現象である。実際、古典的な電磁気学においても、古典的禁止領域への染みだしに対応する現象がある。それは、全反射界面におけるエバネッセント波である。空気と物質の間の屈折の法則  $\sin \theta = n \sin \theta'$  において物質の屈折率は  $n > 1$  であるので、 $\sin \theta' = 1/n$  より大きな物質側の角度に対応する空気側の角度は存在しない。このような場合、物質側からやってきた光は界面で完全に反射されてしまう。全反射と呼ばれる現象である。全反射というと界面で完全に反射が起こるので界面の外側には光は到達できないようにおもえるけれども、実際には漏れ出している光がある。電磁気学では、界面の両側でEの接線成分が等しくなることが要求される。これは全反射の場合にも成立するので、物質側から光が来た場合でも、界面をはさんだ空気側にも有限の電場が存在する。ただし、その電場強度は界面からの距離に対して指数関数的に減衰するもので、決して光線として伝播しない。このような光はエバネッセント光（近接場光）と呼ばれている。光の染みだしがあるために、界面での反射光は幾何的に折れ曲がるのではなく、界面より少し奥に本当の反射面があるかのように折れ曲がることが知られている。

### 3.5.1 トンネル効果

有限の井戸型ポテンシャルで、井戸の外側で何が起きているかを少し詳しく調べてみよう。整合性がとれる場合のポテンシャルの大きさは  $V = 2E = 2\hbar^2\pi^2/8mL^2$  で、 $\alpha = k = \pi/2L$  である。このポテンシャルと  $\alpha$  の値を井戸の外のシュレディン

<sup>17</sup>2 番目のエネルギーレベルでは運動エネルギーがポテンシャル以上になり束縛は出来なくなりそうな

ガ一方程式に代入すると。

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x} + 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} e^{-\alpha x} &= E e^{-\alpha x} \\
 -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} e^{-\alpha x} + 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} e^{-\alpha x} &= E e^{-\alpha x} \\
 -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{\pi^2}{4L^2} e^{-\alpha x} + 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} e^{-\alpha x} &= E e^{-\alpha x} \\
 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL^2} &= E
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

とエネルギーは井戸の中で計算した場合と同じ値になる。この計算結果はエネルギー収支からすれば有り難いものであるけれども、一つだけ、運動エネルギー相当項がマイナスの値を取っているという問題がある。

このことを物理的に説明する手段を残念ながら私は持ち合わせていない<sup>18</sup>。しかし、全エネルギー値といい、波動関数の連続性といい、議論は矛盾なく構築されている。点としての粒子が禁止領域に飛び込んでポテンシャルに押されて戻ってくると考えてしまうから気分が悪くなるのであり、粒子のイメージをすてて波動と思えば、少しは幸せになれるかもしれない。

古典的には、 $V > E$  なら井戸の外にまったく粒子がいけないはずである。しかし、量子力学的な回答は、井戸の外側にも有限の確率をもたらす。これは、古典的禁止領域へのしみだしと言われる現象で、トンネル効果につながるものである。

ここまでは、井戸の外のポテンシャルが無限に続いているとしていたけれども、そのポテンシャル障壁が有限の範囲で終わっており、そこで、波動関数の値が有限であるならば、そこから先は、波動関数は再び三角関数(というより、複素数の指数関数としてという方が正確だ)として伝播する形態となる。これが、トンネル効果である。何故トンネル効果というかという、ポテンシャルを山に見立て、この山に向かって粒子を飛ばした時に、古典的には粒子の運動エネルギーが山の高さを超えない限りは粒子は山を越えられない。

しかし、現実には山の頂きを通り抜けるには足りないエネルギーの粒子でも山を通り抜けることがあり、それは、あたかも山の中腹にトンネルがあつて、そこを

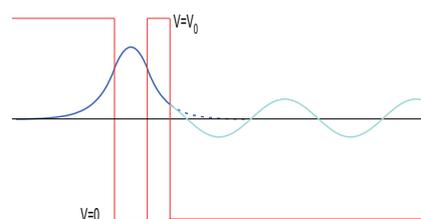


図 3.9: 有限の井戸側ポテンシャルで一方のポテンシャル壁の幅が狭く、波動関数が 0 になる前に壁がなくなると、壁の外側の界面での境界条件を満たすためには、壁の外側に有限の振幅を持った波動関数が生じる必要がある。

<sup>18</sup>物理の理論屋さんを訪ねたことはあるのだけれど、彼も、すぐには説明できず、時間を虚数と考えるのかなあという漠然とした答が戻ってきた。それを聞いて、本職の人にとってもわけの分からない状況なんだろうということが感じられ、そのままにしている。

すり抜けて粒子が出てくる（これならポテンシャルが足りなくてもよい）ように思えるからである。もちろん、このトンネルは仮想的なものであり、実際のポテンシャルにこのような穴が空いていることはない<sup>19</sup>。

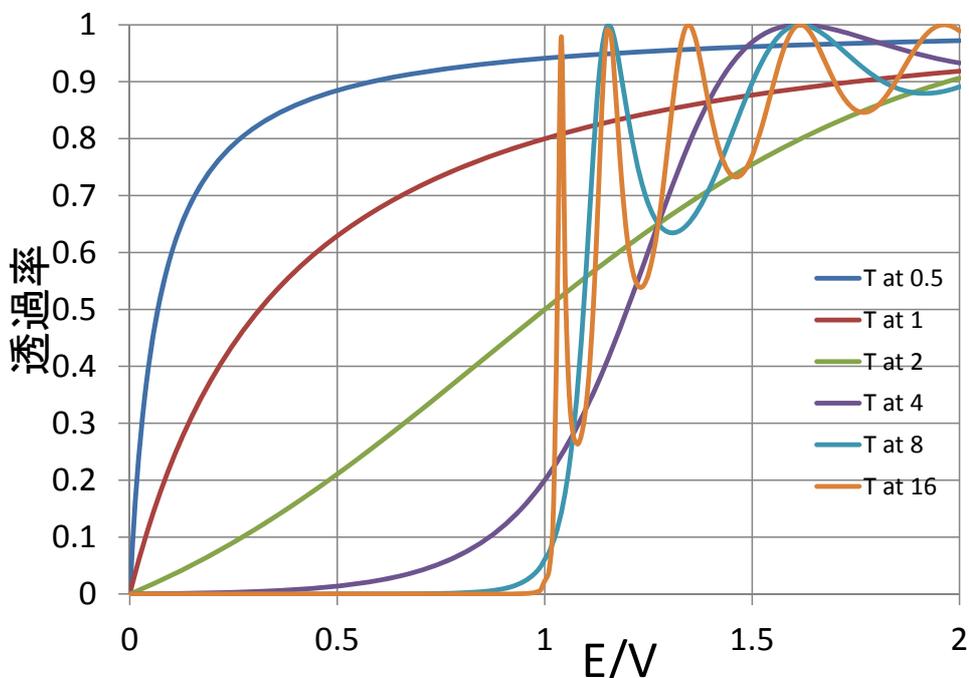


図 3.10: トンネル確率の変化。

ある厚さの障壁を通り抜ける確率を計算するには、それぞれの境界面での波動関数の連続性となめらかさを保つように、それぞれの領域の波動関数を調整してやればよい。教科書には代数計算の結果の式があり、それを用いて描いたのが図 3.10 である。図の横軸はエネルギーとポテンシャルの比率を、縦軸に透過確率を示している。図中の 0.5 から 16 までの数字は粒子の質量  $m$  に関連したものである。

この図を仔細に眺める前に、この図と対応する古典的な状況を考えておこう。古典的に、もっとも簡単なポテンシャルのイメージは位置エネルギーであり、くぼみの中を球がいたり来たりする状況を考えることができる。この時、球がくぼみから抜け出せるかは、球の持っている運動エネルギーが、くぼみの深さのポテンシャルエネルギーより大きいかどうか依存する。運動エネルギーがポテンシャルエネルギーより小さく、 $E/V < 1$  なら球はくぼみから永久に抜け出せず抜け出す確率  $T$  は 0 である。そして  $E/V > 1$  なら、球は確実にくぼみから抜け出す。つまり  $T = 1$  である。

<sup>19</sup>この効果により生じているもっとも有名な現象は  $\alpha$  崩壊である。 $\alpha$  崩壊の機構にトンネル効果が関与していることが認識されるまでは、 $\alpha$  崩壊の特性は極めてなぞめいたものであった。

量子論による計算結果は古典的な場合と大きく異なる。まず、粒子の質量が小さな場合を眺めてみよう ( $m = 0.5$ )。透過確率は  $E < V$  で有限の値となる。それどころか、 $E/V = 0.5$  で透過確率は 0.9 に近い値になっている。粒子の持っている運動エネルギーの 2 倍の深さを持つポテンシャルが粒子がポテンシャルを振り切って逃げ出すのを、ほとんど阻止できないのである。これがトンネル効果である。その一方で、 $E > V$  の部分でも、透過率が 1 より小さくなっている。これは、トンネル効果の裏の面で、古典的には問題なく越えられるはずのポテンシャルに対して、有限の確率で反射されてしまうようになる。

トンネル効果は波動が境界面で瞬時に 0 になれないことから来ている。同じように、古典的に透過率が 1 になる領域でも反射が生じるのは、ポテンシャルの変わり目で反射がおきるという波の性質から来ている。実際、電磁波であるところの光がガラスのように透明な物質に入射することを考えると、大部分の光は透過していくが一部の光は反射してしまう。屈折率と反射率は式の上で変形可能で、光のガラス面での反射はポテンシャルより大きなエネルギーをもった粒子の反射と類似したところのある現象である<sup>20</sup>。

粒子の質量が増していくと、 $E < V$  領域での透過確率が急激に小さくなっていく。そして、 $E > V$  の領域で透過率に振動構造が出現するようになる。この振動構造も粒子が波動性をもっていることから出現している。粒子の反射は壁の両側で生じている。そして、壁の両側で反射した波動関数の位相が壁の内側で打ち消し合うように干渉する場合には、一つの面だけ見た場合には反射波があるはずであるにもかかわらず、反射波がなくなる。逆に、内側の干渉が強め合うように起これば、内側に反射される波動関数の強度が大きくなり、透過する確率は少なくなる。

粒子の質量をさらに増すと振動構造の周期は短くなり、最終的には  $E = V$  の部

---

<sup>20</sup>帰って来なかった無効全反射実験：トンネル効果が生じるのは、ポテンシャル障壁が有限の時には、波動関数が連続かつなめらかという条件から、有限なポテンシャル領域に対して染みこみが生じるためである。ということは、本質は量子力学にあるのではなく、波動性にあると言っても良い。そうだとすると、電子や  $\alpha$  粒子といった粒子だけでなく、電磁波に対してもトンネル効果的なことが見られてもよいはずである。

光領域に関しては、この効果は「無効全反射」と呼ばれている。光が界面を通過する場合に、界面の両側での電場の界面に平行な成分は等しくなければならない。通常は入射光+反射光の電場が透過光の電場と等しいという状況になる。しかし、全反射の場合には、透過光は存在しないのだけれど、でも上記の要請から界面の外側にも電場は存在し、しかし、急速に減衰していく（減衰波、またはエバネッセント波）。これは粒子のエネルギーが高いポテンシャル領域への染みだしに相当する現象である。この時染みだし領域に適切な屈折率を持った受け口を持って行くと、二つの界面の間が離れていても、光を拾えるようになる。全反射が破れるので無効全反射と呼ばれる現象である。

ただし、この現象をきちんとやるには、光の波長より短い間隔にまでプリズム表面を近づける必要がある。平面性の高いプリズムをつかっても、空気中では埃等の影響で、なかなか困難な実験である。

分に張り付いて見えなくなっていく。その極限は、もちろん、古典的な状況に対応する。

### 走査トンネル顕微鏡

20世紀末におけるトンネル効果のもっとも重要な応用は、走査トンネル顕微鏡 (STM) の発明であろう。発明が報告されたのが1982年で、発明者はそれにより1986年にはノーベル賞を受賞していることから、そのインパクトの大きさは分かる。STMの原理は非常に簡単で、導電性の試料に金属の針を近づける。すると、接触以前に微弱なトンネル電流が観察される。トンネル電流の大きさは針と物質の距離により指数関数的に変化する。このため、トンネル電流を一定に保つようしながら、針で試料の上をなぞっていくと、非常に精密に試料表面の凹凸を測定できる<sup>21</sup>。

一見、原始的に見えるこの手法で、物質表面の原子の並びを見ることができるのは、非常に驚くべき事である。上に記したように、STMの短針は金属製の針を用いるが<sup>22</sup>、その先端は、原子サイズでとがっているような物ではなく、複数の凹凸を持つ原子に比べて緩やかな曲面になっている。また、原子サイズの分解能でものを観察するためには、原子サイズ以下の精度で針の位置を動かす機構が必要であるが、機械的にそのような精度で針を動かす構造は存在していない。

2番目の点に関してはSTMをはじめとする走査型の顕微鏡は、ピエゾ素子を使ってポジショニングをしている。ピエゾ素子とは電圧により歪みが生じる材料を使った素子で、外部電場により連続的に変位を作り出すことができる。最初の点に関しては、トンネル現象の特質故に、数多く存在する凸凹の中で、試料表面に最も近づける凸の寄与が他のものに比べて圧倒的に大きいためであろうと理解されている。

STMの心臓部分は、ピエゾ素子に取り付けられた金属針であり、機構的には単純なものである。このため、STMの発明以降に、自作によるSTMの作製が多くの研究室で試みられ、その中には米国の高校生が作った物もある。

また、STMを使って表面を観察するだけでなく、表面の分子や原子を走査するというも行われており、世界最小の文字なども記述されている。

<sup>21</sup>ただし、この方法だと針の走査時に上下の運動をとめない、針の移動速度をあまり早くできないので、針の高さは一定のまま、流れる電流量を測定して、針と試料との間隔を評価する測定法もある。

<sup>22</sup>通常は金属表面の酸化による影響を防ぐために貴金属の針を用いる

### STM 以外の走査型顕微鏡

STMは、材料の表面解析に非常に有用なものであるが、導電性の物質にしか使えないという弱点がある。STMの発明以降、短針による走査という手法で、高分解能の表面測定を行う方法が、いろいろと開発され、日常的に使われるようになってきている。特に、原子間のファンデアワールス力を感知して、探針の制御を行う原子間力顕微鏡（AFM）は有機材料の研究に大いに活躍している。

## 3.6 調和振動子

調和振動子は、変位に比例した復元力によって動くものである。復元力が変位に比例するならば、ポテンシャル  $V$  は  $V = kx^2/2$  となる。これはバネの運動でおなじみのポテンシャルである。

原子分子の世界で調和振動をするものの例として窒素分子の伸縮運動をあげられる。窒素分子のポテンシャルは図 3.11 に示したような形をしている。ある平衡位置があり、平衡状態より原子間隔を近づけようとするとき反発力が働き、引き離そうとすると引力が働く。引力は、ある程度以上離れると弱くなり、最終的には力が働かなくなる。これは窒素分子が二つの窒素原子に解離してしまっていて独立に存在している状態に対応する。窒素分子のポテンシャル形状は放物線ではなく、厳密には調和振動子ではない。しかし、平衡位置にあるポテンシャルの底の形状は放物線で近似でき、その近傍で窒素原子の動きは調和振動子となる<sup>23</sup>。

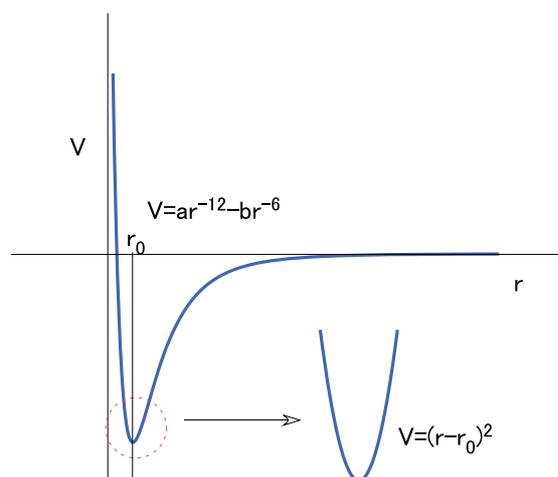


図 3.11: 2 原子分子の模式的なポテンシャル。横軸は 2 つの原子間距離で縦軸がポテンシャルエネルギーである。二つの原子を無限遠まで引き離れたときのエネルギーを基準として、原子を近づけると、徐々に引力が働き、ある極小点からは斥力に転じる。曲線全体は、原子間距離の 12 乗と 6 乗の関数の和で近似されるものであるが、その底の部分に限っては 2 乗で近似が可能である。

<sup>23</sup>授業中には、量子化学計算ソフトで求めたアセトンの分子振動の様子などを見せることがある。量子化学計算で分子が最もエネルギーの低い状態にいる場合から、原子間距離を変化させるとどのようにエネルギーレベルが変化するかを計算してやれば、そのポテンシャル曲線よりばね定数なども求められるので、それと原子の質量より、振動周期も計算できる。結晶の場合には、光学フォノンと呼ばれているものが、原子の振動によるもので、どんな材料においても原子の振動がらみの現

上か下に凸な曲線をみたら、まず2乗で近似するのが物理のやり方である。それでだめだと4乗…と近似レベルをあげていく（ほとんどの関数は $x$ のべき関数の和で表される）。また、非対称性があるなら、3乗などの奇数次の項をいれていく。そういう意味で最初の近似レベルでは、すべてのなめらかなポテンシャルカーブは調和振動子であり、それ故に調和振動子の議論が適用できる系はかなり多くなる。極値付近で関数を $x$ のべき乗で展開することを考えれば、頂点の値を $x=0$ とおいた座標系では、頂点付近ではべき乗が大きくなるほど、値は0に近く無視できるようになる。だから、どんなカーブでも2乗でうまくフィットできる領域が必ず存在するのである。

1次元の調和振動子のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi \quad (3.43)$$

となる。方程式を満たす波動関数は、きちんとした数学的技法を使えば解くことができる。しかし、この授業では、数学的技法は抜きにして、先人がもとめた波動関数を拾ってきて、それが何を意味しているのかを理解することに注力したいと思う。調和振動の波動関数は

$$\begin{aligned} \Psi_v &= N_v H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \\ y &= \frac{x}{\alpha} \\ \alpha &= \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{\frac{1}{4}} \\ N_v &= \frac{1}{(\alpha\pi^{1/2}2^v v!)^{1/2}} \\ H_v(y) &= (-1)^v e^{y^2} \frac{d^v}{dy^v} (e^{-y^2}) \end{aligned} \quad (3.44)$$

で与えられる。振動の量子数は歴史的な理由により $v$ で与えられており、その範囲は0と自然数になっている。 $N_v$ は規格化因子である。調和振動における規格化因子は無限の深さの井戸型ポテンシャルの場合とは異なり、量子数に依存する。そして、 $H_v(y)$ はエルミート多項式と呼ばれる多項式である<sup>24</sup>。表3.6に $v=4$ までの多項式を示した。

図3.12に量子数が小さい場合の波動関数の大まかな形を示す。ポテンシャルは $x^2$ に比例するので無限遠方では無限大に発散する。それ故に、無限大では波動関

象は重要であり、そこには調和振動が使われるのである。

<sup>24</sup>英語では Hermite polynomial のみだけれど、Hermite はフランス人なので、H は発音しない

$v$	$Hv$	$Ev$	波動関数の節
0	1	$\hbar\omega/2$	0
1	$2y$	$3\hbar\omega/2$	1
2	$4y^2 - 2$	$5\hbar\omega/2$	2
3	$8y^3 - 12y$	$7\hbar\omega/2$	3
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$	$9\hbar\omega/2$	4

表 3.1: エルミート多項式とエネルギー

数の値は0に収束するべきである<sup>25</sup>。言い換えると、この波動関数は有限な領域に閉じ込められた定常波動的なもので、複素数ではなく普通の1元数で示されるはずである。

$v = 0$  でエルミート多項式は定数なので、単純にガウス型曲線となる。 $v = 1$  では中心に節を持つ曲線、そして、 $v$  が大きくなるにつれて節の数が増えていく。 $v = 4$  までで、1次元の無限に深い井戸型ポテンシャルの場合と比べてみよう。両者の類似点として

- エネルギーの離散化
- 量子数と共に節の数が増加
- 零点エネルギーの存在

が上げられる。一方、相違点として

- 井戸型ではエネルギーが量子数の2乗に比例するが、調和振動では線形
- 調和振動では波動関数の広がり量子数とともに増加
- 調和振動では古典的禁止領域への染みだしがある
- 井戸型では井戸の中で波動関数の波長が一定だが、調和振動では波長に場所依存がある

がある。類似点は、基本的には粒子が空間の特定の領域内部に局在することから生じている。相違点は、ポテンシャル形状が異なっていることから生

<sup>25</sup>確かに、ガウス型関数の指数関数的減少は、どんなべき関数よりも強く収束することが知られており、数式上でこの条件は満たされている。

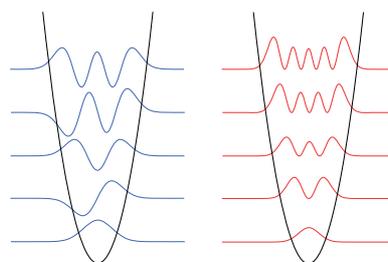


図 3.12: 調和振動子の波動関数。最低次から順に、節の数が増え、そしてエネルギーも高くなっていく。ポテンシャルが連続であるので、波動関数も連続で滑らかであるはずである。

じており、量子数とエネルギーの関係の違いは、井戸型では波動関数が値を持つ領域が量子数に依存しないのに対して、井戸型ポテンシャルでは量子数が上がると、波動関数が値を持つ領域が広がり（振動が激しいと振幅も大きいことに対応する）、その結果として節の数が増えても、それに比例して波数ベクトルが大きくなる（波長が反比例して短くならない）ことによっている。古典的禁止領域への染みだしは、ポテンシャルが遠方では無限大になるけれども、中心点付近では有限値でしかないことに依存している。そして三番目の波長が変化するということは、振動の両端では、粒子の速度が遅くなることに対応している。

調和振動の波動関数（もちろん、規格化されていなくてよい）をシュレディンガー方程式に代入すれば、それぞれの状態のエネルギーを計算できる。改めて、一番エネルギーの低い状態の式を代入してみると

$$\frac{d^2 e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}}{dx^2} = \frac{-e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} x^2 + e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} \alpha^2}{-\alpha^4} = \frac{mk}{\hbar^2} \left( \psi \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}} - x^2 \psi \right) \quad (3.45)$$

より、

$$H\psi = \frac{k}{2} \left( \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}} - x^2 \right) \psi + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi \quad (3.46)$$

$$E = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} h\nu$$

とエネルギーが求められる。より大きな量子数の場合も、計算はややこしくなっていくけれども、同様に計算ができ、それをまとめると

$$E_v = \frac{1}{2} (v+1) \hbar \omega \quad (3.47)$$

となる。

続いて、古典的な調和振動の動きとの関係を考えることにしよう。古典的単振動では、運動の折り返し点で速度が0で、中心部分で最大となる。ある点での存在確率密度は速度に反比例するから、存在確率密度は図3.13に示すように振動範囲の両端で最大になる分布となる。確率密度は、

$$\frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} kx^2 = E \quad (3.48)$$

より

$$mv^2 = 2E - kx^2$$

$$v = \sqrt{\frac{2E - kx^2}{m}} \quad (3.49)$$

$$P \propto \frac{1}{v} = \sqrt{\frac{m}{2E - kx^2}}$$

と求められる<sup>26</sup>。

これと  $v = 0$  の時の様子を比べると、分布がまったく異なっている。古典的にはもっとも存在確率密度が小さくなる中央部分で波動関数は大きな値を持ち、周辺で小さくなっている。しかし、井戸型ポテンシャルの場合も、 $n = 1$  では古典的状況と大きく異なる分布で、 $n$  が大きくなると古典的な分布になったことを思い出すと、 $v$  が大きくなっていけば、古典的状況に近づくであろうことが想像できる。じっさい、 $v = 2$  を見ると、真ん中の山が小さく、両端の2つの山の方が大きく、また波長をみても長くなっている。これは、折り返し点に近づくにつれて、速度が遅くなり、存在確率密度が高くなることに対応する。 $v = 4$  でもその傾向は出ているので、さらに先まで進んでみることにしよう。

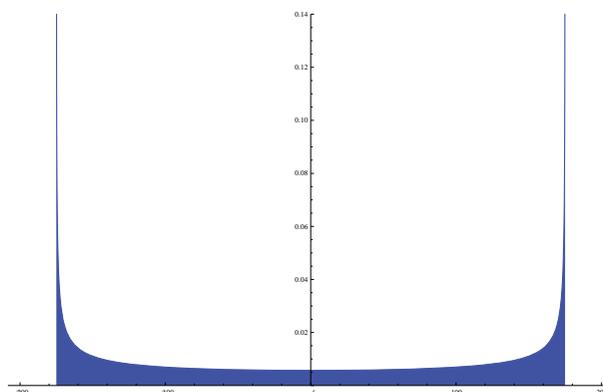


図 3.13: 古典的調和振動子の存在確率密度分布。中心部分で小さく、折り返し点で大きな値となる。

式 (3.44) の一番下の式を使えば、微分操作で高次のエルミート多項式を求めることが出来る。 $v = 30$  の状態を計算したかったら、30 回ほどの微分操作を繰り返せばよい。もちろん、途中の 20 回の成果も使えるので、ある程度効率よく作業をすることは可能ではある。逆に言うと、途中で一回でも計算間違いをすると、それ以降は全て使えない計算結果になってしまう。最近ではこの手の計算をやってくれる科学技術計算ソフトがあるので、人間が計算をするよりは、それに任せた方が楽に正しい結果を早く得られるであろう<sup>27</sup>。

計算ソフトとして有名な Mathematica でエルミート多項式の計算するには、先

<sup>26</sup>この式の値は  $2E - kx^2 = 0$  となる折り返し点で発散してしまうので、プロット範囲をそこより少し短めにとって発散しないようにしている

<sup>27</sup>計算ソフトとしては Mathematica というものが有名である（このソフトは東工大の教育システムに入っている（1 年次用にも入っている。）。Mathematica は計算の嫌いな物理屋さんにより開発が始まったソフトだ。非常に優秀なソフトで、そこら辺の大学の先生よりはよっぽど数式の取り扱い能力が優れている。唯一の問題点は、学生向けのアカデミックは通常の版に比べるとはるかに安い（一般向けの価格の 9 割引以上だ）とはいえ 3 万円ほどすることであろう。それ以外だとホームディションが 6 万程度のはずだ。Mathematica 以外では、それより機能は劣るかもしれないけれど、それでも普通の人よりは計算能力の有りそうなソフトがいくつかある。フリーソフトで有名なところでは Maxima というのがある。

ほどの微分の式を使って

```
E^(x^2)*D[E^-x^2,{x,10}]
```

と入力する。ここで、

```
D[E^-x^2,{x,10}]
```

は  $e^{-x^2}$  を  $x$  で 10 回微分する命令である。この計算をすると、

$$e^{x^2}(-30240e^{-x^2} + 302400e^{-x^2}x^2 - 403200e^{-x^2}x^4 + 161280e^{-x^2}x^6 - 23040e^{-x^2}x^8 + 1024e^{-x^2}x^{10}) \quad (3.50)$$

という計算結果がでてくる<sup>28</sup>。少し微妙な表現なので、括弧の外の指数関数部分を掛け合わせるようなコマンドを入れてやると

$$-30240 + 302400x^2 - 403200x^4 + 161280x^6 - 23040x^8 + 1024x^{10} \quad (3.51)$$

という結果が得られる<sup>29</sup>。これと、ガウス関数を掛け合わせれば、 $v = 12$  の波動関数の出来上がりだ。 $v = 10, 100, 1000, 4000, 16000$  の存在確率密度分布を古典的な分布と合わせて示した。

横軸のスケールは図によって異なっている。 $v = 10, 100$  では振動構造が明瞭に見られる。 $v = 100$  の方がエネルギーが 10 倍高いが、エネルギーは振幅の 2 乗に比例しているので、振幅は 3 倍程度にしか広がっていない。振幅の広がりを考えても、 $v = 100$  の方が振動間隔が短くなっていることが分かる。また、両端の最大値と中心部分の波動関数の値の比が  $v = 100$  の方が大きくなっている。

さらに  $v = 1000$  になると表示スケール程度では振動構造を見るのが困難になる。また両側の落ち方も急峻になり、いわゆる古典的禁止領域への染みだしが無くなっていくのが見て取れる。しかし、この状態でも古典的な分布と比べると、両端に対する中央部の値が大きすぎるのが目につく。両端に対する中央部の値は  $v = 4000$  となると、より古典的な分布に近づき、 $v = 16000$  になると、ほぼ古典的な分布と同じような形状になる。

<sup>28</sup>これは Ver.8 によるもの。バージョンによって、表記は違っているかもしれない。

<sup>29</sup>実は、Mathematica にはエルミート多項式を計算するコマンドもあるので、そちらを使った方が手早くグラフの描画が行える。以下のグラフはエルミート多項式で求めた物だ。なお、Mathematica ほどパワフルでないが、より人間に優しい表記してくれるソフトにカルキングがある。カルキングで上と同じ計算をすると  $e^{x^2} \frac{d^{10}}{dx^{10}} e^{-x^2} = 1024x^{10} - 23040x^8 + 161280x^6 - 403200x^4 + 302400x^2 - 30240$  とはるかに見やすく答を出してくれる。Mathematica にもカルキングにも数式を Tex の形式に変換する機能があり、このテキストの数式の複雑なものはカルキングを使っている。

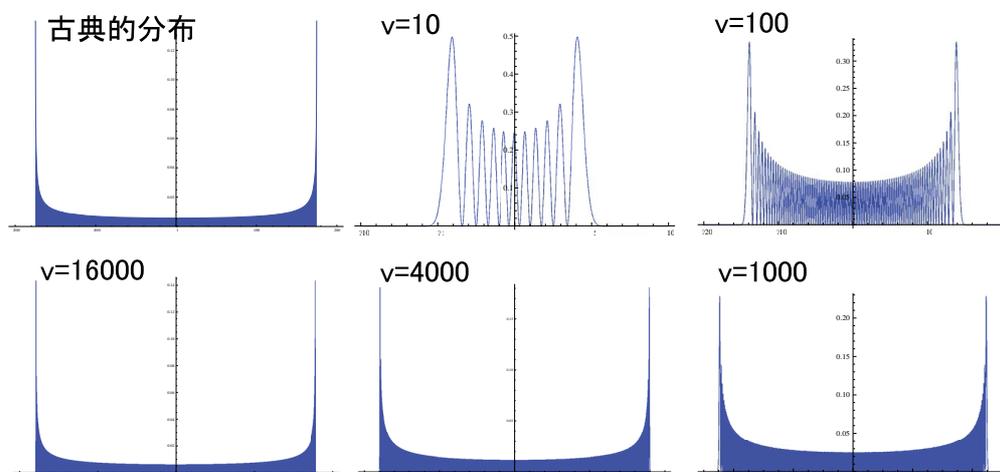


図 3.14:  $v = 10, 100, 1000, 4000, 16000$  の調和振動子の波動関数から求めた存在確率密度分布。 $v$ が大きくなるにつれて、古典的な分布に近づいていく。

### 3.6.1 調和振動子の運動量

最低値の波動関数の運動量を求めるために、波動関数を運動量演算子に代入してみると、運動量演算子に含まれている虚数単位が残ってしまうし、微分により関数系が変わるので、式として成立せず、この波動関数は運動量演算子の固有関数でないことが確認できる。これは、井戸型ポテンシャルと同じように往復運動になるのだから、物理的に唯一運動量が出てこないのは当然のことである。前の章の不確定性原理のところで行ったように、波動関数をフーリエ変換すると、ガウス分布の波数分布が求まり、それからこの状態に含まれている運動量の分布を知ることができる。

## 3.7 2次元の回転

水素原子は古典的には陽子（原子核）の周りを電子が回っているものである。それが、量子論的にどのようなイメージになるかは、先の話になるのだけれど、そこに行きつくためには、回転運動をどのように扱うかを理解していなければならない。ここでは、まず、2次元の回転を扱った後で、3次元の回転に移る。2次元の回転は基本的には、それほど難しくはない。ただ、座標系の変換と周期的境界条件という2つのことに気をつけてほしい。

### 3.7.1 角運動量

2次元の回転運動に入る前に、角運動量の話をしつぱかり行う。今後出てくることになる角運動量の空間量子化などの話をするためには、角運動量ベクトルの話をしておかなければならない。

通常の直線運動において運動量は  $\vec{P} = m\vec{v}$  で定義される。ここで、注意しておくべきことは、運動量はベクトル量、すなわち大きさと方向をもった量であることである。運動量がベクトルであるから、運動量保存則を考える場合には、その大きさだけでなく方向も注意しなければならない。

ある点を中心に半径  $r$  の円周上を動く粒子を考えよう。このような回転運動の場合に、粒子の運動量を考えようとすると、困ったことに行き当たる。速度  $v$  の大きさが一定であるにしても、常に方向が変わるために粒子の進行方向で運動量を定義しようにも満足な定義ができないのである。直線運動の場合には運動の方向が不変だから運動量が素直に定義できた。では、回転運動で不変な物はなにかというと、それは回転軸である。

つまり、回転軸の方向にベクトルを定義すれば、粒子の進行方向がいかに変わろうとも軸の方向は変わらない。数学的には、このような場合には、ベクトル積により表現できる。

ベクトル積は

$$\vec{J} = \vec{r} \times m\vec{v} = |\vec{r}| \times |m\vec{v}| \times \sin \phi \quad (3.52)$$

で定義される。ベクトル積の方向は右ネジの進む方向である。ここで、粒子の速度  $v$  はラジアン単位で測定して角度変化である角速度  $\omega$  と回転中心からの距離  $r$  の積になっている。すなわち

$$|\vec{v}| = |\vec{r}| \omega \quad (3.53)$$

であり、これより上の式は

$$J = r \times mr\omega = mr^2\omega \quad (3.54)$$

となり  $J$  は  $mr^2$  に比例する。ここで、 $mr^2$  は慣性モーメントと呼ばれ、慣例として  $I$  で記される。この表記を用いると

$$J = I\omega \quad (3.55)$$

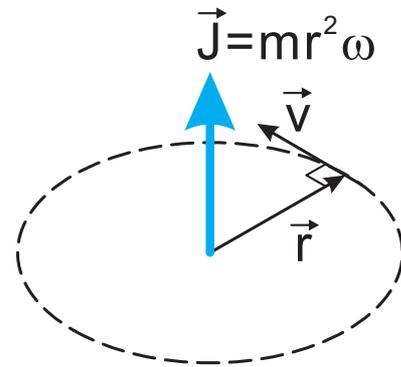


図 3.15: 角運動量ベクトル

で、回転運動する粒子のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(r\omega)^2 = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{J^2}{2I} \quad (3.56)$$

となる。

角運動量は普通の運動量と同じにベクトル合成出来る。とはいえ、回転方向に垂直にベクトルがあるために、角運動量の合成結果は普通のベクトルの合成結果より感覚的にとらえにくい。図 3.16 にコマの歳差運動を意識した角運動量ベクトルの合成を示す。

図左は時計回りに回転している状態で、角運動量ベクトルは下を向いている。この状態でコマを反転すると、回転方向は反時計回りになるので、図右のように角運動量ベクトルは上向きになる。このコマの回転軸を緑の円弧のように倒そうとする。倒す動きはコマの軸が地面に接した部分を回転中心とする回転運動なので、これは緑の矢印のような角運動量を持っている。コマの回転の角運動量と倒す動きの角運動量を合成すると、赤で示したベクトルとなる。このベクトルの方向がコマの新たな回転軸となる。元々の青色の回転軸と比べると、倒そうとした方向に対して  $90^\circ$  の角度方向に倒れ込み、またコマを上下反転すると倒れ込む方向も反転することが予想される。

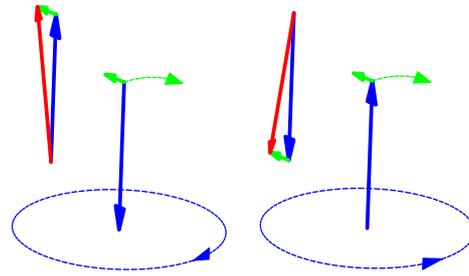


図 3.16: 歳差運動

実際にコマを回してみるとこの予想が正しいか確認できる。写真に示したものは地球ゴマという科学玩具の草分け的存在の品である。ピポット軸受け (的) 構造をしたコマで、回転部分は直接地面とは接触しない構造になっている。このため、回転中のコマを  $180$  度反転させるという芸が容易にできる。地球ゴマは 1 面が緑、反対側が緑の補色のマゼンタに塗られているので、色で上下反転しているのをきちっと確認できる。

また、角運動量合成の図を眺めると、コマの回転軸が鉛直方向に近い場合には、コマを倒そうとする力は弱いので、歳差運動のもととなる横向きの角運動量は小さいけれど、回転軸が鉛直方向からより大きく傾いた状態では、倒れる力が大きくなり横向きの角運動量が大きくなるので、歳差運動の早さが増すことが

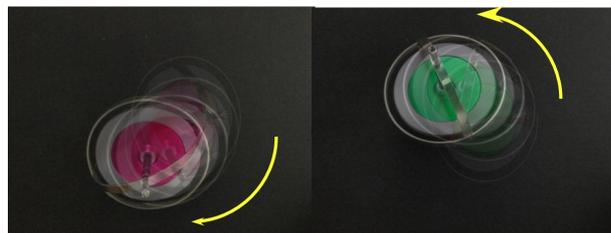


図 3.17: コマを上下反転させたときの歳差運動方向の変化

予想される。これもコマを使って確かめることができる。

角運動量ベクトルは運動量ベクトルとは多少異なった性質を持っている。鏡に映した時の符号の反転の様子が運動量と角運動量ベクトルで異なるのである。それを次の2つの場合について調べてみよう。

一つ目はベクトルと平行な鏡面にベクトルを映した時に何が起こるかである。この時、通常の運動量ベクトルは方向を変えない。一方、角運動量ベクトルは回転方向が逆になるので、鏡の中では逆向きになる。

続いて、ベクトルに垂直な鏡面に映った場合を考えてみる。運動量ベクトルの場合には、運動方向が逆転するので、ベクトルの方向は逆転する。一方、角運動量ベクトルの場合は、回転方向は変わらず、ベクトルの方向は変化しない。

通常の運動量ベクトルを極性ベクトル、角運動量ベクトルを軸性ベクトル（もしくは擬ベクトル）と言う。

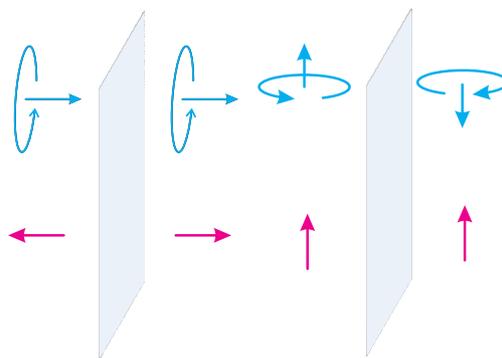


図 3.18: 角運動量ベクトルと通常のベクトルの鏡映による変化

### 3.7.2 円周上の粒子の動き

円周上を粒子が運動するためには、何らかの意味で向心力と遠心力が釣り合っている必要がある。ここでは、そのあたりには、あまり考えないで粒子は何らかの理由により円周上に運動範囲が制限されているものとする。この時、どのような座標系を使ってシュレディンガー方程式を立てるかが最初の大きな問題になる。 $(x, y)$  のいわゆるデカルト座標系（英語表記をいれる）を用いるのは、決して賢い手法ではない。なにしろ、そうすると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi(x, y) = E_{x,y} \Psi(x, y) \quad (3.57)$$

という2次元のシュレディンガー方程式の  $x^2 + y^2 = r^2$  となるような解を探さなければならぬのだけれども、とてもやりたくなるような作業ではない。それよりは、同じ2変数でも、中心からの距離  $r$  とある基準点からの角度  $\phi$  で表される極座標（2次元）を用いる方がはるかに目見通しがよく、かつ計算が簡単になる<sup>30</sup>。

<sup>30</sup>角度記号としては、 $\theta$  の方が一般的だが、次の3次元の話で  $\theta$  が出て来るので、ここでは  $\phi$  を用いる。

極座標値と通常の座標の値の間には

$$x = r \cos \phi \tag{3.58}$$

$$y = r \sin \phi$$

と

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \tag{3.59}$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{y}{x}$$

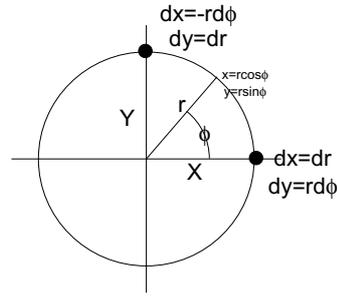


図 3.19: 原点からの角度により x と y 方向の微小変形の r と phi に対する影響は異なる

という関係がある。

さて、 $x, y$  で表記された 2次元のシュレディンガー方程式を、 $r, \phi$  という極座標で表記された 2次元のシュレディンガー方程式に変換するには、微分演算子が、座標変換によりどのように変化するかを調べておかなければならない。何故なら図 3.19 に示すように、 $\Delta x$  や  $\Delta y$  の変化は原点に対する方向により、 $r$  と  $\phi$  の変化量が違ってしまふからである。

合成関数の微分は

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \tag{3.60}$$

である。座標値間の関係式より

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{2x}{2\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{x}{r} = \cos \phi \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} &= \frac{-y}{x^2 + y^2} = \frac{-r \sin \phi}{r^2} = \frac{-\sin \phi}{r} \\ \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \phi \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{r \cos \phi}{r^2} = \frac{\cos \phi}{r} \end{aligned} \tag{3.61}$$

なので、これより

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \tag{3.62}$$

である。よって、シュレディンガー方程式に出てくる2階微分の部分は

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} = \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
 &= \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
 &= \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y} = \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
 &= \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
 &= \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
 \end{aligned} \tag{3.64}$$

となる。これより

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} &= \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
 &\quad + \frac{\sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
 &\quad + \frac{\cos^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\
 &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
 \end{aligned} \tag{3.65}$$

という結果が得られる。

円周上の運動を考えると  $r$  が一定であり、 $r$  の偏微分は0になるので、最終的には

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{r^2} \frac{d^2}{d\phi^2} \tag{3.66}$$

となる。

ここで、示したプロセスは、座標変換にともなう微分演算子の変換としてポピュラーなもので、物理の電磁気の演習でもきつとやることになると思う。

### 3.7.3 円周上のシュレディンガー方程式の解

円周上の粒子のシュレディンガー方程式が求められたので、波動関数を求めることにしよう。2次元の円上の粒子のシュレディンガー方程式であるけれども、半径が一定であるが故に、実質的に1変数のシュレディンガー方程式となっている。そして、ポテンシャルは0である。シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d\psi^2}{d\phi^2} = E\psi \quad (3.67)$$

であり、係数こそ違うものの1次元自由空間のシュレディンガー方程式と同型である。これを变形すると

$$\frac{d\psi^2}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi \quad (3.68)$$

なので、方程式の一般的な解は

$$\psi = Ae^{im_l\phi} + Be^{-im_l\phi} \quad (3.69)$$

ただし、

$$m_l^2 = \frac{2IE}{\hbar^2} \quad (3.70)$$

あるいは

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \quad (3.71)$$

となる。



図 3.20: 左図では円周を一周したときに、波動関数は同じ位相になっている。このため2周目も1周目と同じ軌跡を描く。一方右の図では1周した後で、波動関数の位相は最初とは異なった物になっている。このため2周目の軌跡は1周目とは重ならない。この場合、両方の波、さらに-1周や3周目の波が干渉を引き起こして結果的に振幅が0となってしまう。円周上で進行波としての波が生き残るためには、1周したときに、同じ位相になっている必要がある。

ここで、円周上の波動関数は進行波であるけれども、円周上で進行波が安定に存在するための条件が存在している。何故それが必要となるかを図 3.20 を用いて説明しよう。図に示されているように、円周を1周した後で、波の位相が初期値とずれてしまっていると、干渉により波が存在出来なくなる。円周上で波が安定に存在するためには、1周後に位相がもとと同じ値になっている必要がある。これは、周期提起境界条件と呼ばれるもので、固定端や自由端の境界条件とは異なり進行波としての定常波と共存できるものである。<sup>31</sup>。

### 3.7.4 周期的境界条件

円周上の粒子の場合周期的境界条件は

$$\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2n\pi) \quad (3.72)$$

で与えられる。ただし、 $n$  は0および正負の整数である。一回りまわったときに関数の値が同じならよいというものである。井戸型ポテンシャルの境界条件とは異なり、特定の  $\phi$  の値の時（例えば  $\phi = 0$ ）で、波動関数が特定の値（ $\psi(0) = 0$ ）にならなくてよいことには注意しなければならない。

井戸型ポテンシャルの場合には、境界条件により、波動関数は  $\sin$  関数だけとなったが、周期的境界条件の場合には、 $\sin$  と  $\cos$  の両方が生き残る。物理的には、周期的境界条件は定常波ではなく進行波を記述するための物なのである。

$$\psi(\phi + 2\pi) = e^{im_l(\phi+2\pi)} = e^{im_l\phi} e^{im_l2\pi} = \psi(\phi) e^{im_l2\pi} \quad (3.73)$$

なので、これより

$$e^{im_l2\pi} \equiv 1 \quad (3.74)$$

であるべきであり、

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.75)$$

となる<sup>32</sup>。 $m_l$  が回転の量子数である。井戸型ポテンシャルの場合には、半波長ごとの波が許されたが、周期的境界条件では全波長の波しか許されない。また、量子数の値は、正の整数の限定されず、0 と負符号の正数も含んでいる。

<sup>31</sup>従って波動関数は  $\sin m\phi$  や  $\cos m\phi$  ではなく、 $e^{\pm im\phi}$  と複素数になる。

<sup>32</sup> $e^{ix} = 1$  となるのは  $x$  が 0 か  $n$  を整数として  $2n\pi$  である時であることを思い出せ

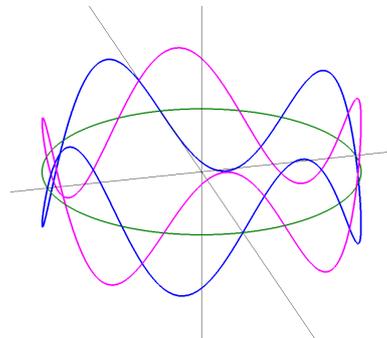


図 3.21: 周期的境界条件。図では1周の間に4回振動する波を描いている。2つの波で位相が異なっているが、両方とも周期的境界条件を満たしている。

井戸型ポテンシャルの場合には、量子数が0になると波動関数の値は常に0になってしまい、粒子が存在しない状況になってしまった。しかし、今の場合、量子数0をいれても、余弦項は生き残り粒子は存在するので物理的に大丈夫である。量子数がマイナスの場合は角運動量を計算してやると<sup>33</sup>、正の場合とは逆符号になる。量子数がプラスかマイナスかで粒子が回転する方向が逆であることを示しており、量子数の正と負で物理的に異なった状況に対応している。これが、回転運動においては、マイナスの量子数も意味を持つ理由である。

### 1次元井戸型ポテンシャルへの周期的境界条件の当てはめ

ここで、少しばかり寄り道をして、1次元系に周期的境界条件を当てはめた場合の状況を扱う<sup>34</sup>。

一端の座標が0、もう一端の座標がLの区間を考える。ポテンシャルが井戸の外で無限大の井戸型ポテンシャルの境界条件は $\psi(0) = \psi(L) = 0$ であった。それに対して周期的境界条件は、式(3.72)の $\phi$ を $x$ に、 $2\pi$ を $L$ に置き換えた

$$\psi(x) = \psi(x + nL) \quad (3.76)$$

となる。ここで $n$ は0を含む任意の整数である。

長さLの1次元の物体を考えた場合に、物体の両端は繋がってはいない。このため、1次元の物体に対して周期的境界条件を当てはめることは腑に落ちないのではないかと思う。確かにその通りなのだけれども、周期的境界条件は進行波解を持っているため、物質中の電子の移動、即ち電気伝導を扱うのにとっても役に立つのである。

図3.22にポリアセチレンに電池をつないで電気を流すところを描いてみた。物に電気を流すには閉ループを作る必要がある。そして、閉ループに電気が流れ続ける以上は、閉ループ全体で考えた場合に電子の波動関数が上に記した周期的境界条件を満たしていなければならないはずである。その時には、ポリアセチ

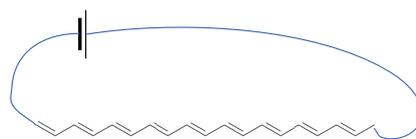


図 3.22: ポリアセチレンに電気を流す

レンの両端で波動関数は特定の位相関係にあるはずである。その位相関係はおそらくは波動関数の波長によって異なってしまうのだけれど、一つのフィクション

<sup>33</sup>運動量の計算の場合と同じように、角運動量演算子を作用させればよい。

<sup>34</sup>1次元の井戸型の方が円周より波動関数を書きやすく、周期的と普通の井戸型の違いを明示的に見せられるのだ

としてポリアセチレンを出ていく電子がその位相で反対側から入ってくるとするのは、それほど無理な話ではないと思う。もちろん、このような仮定を置いた結果として、現実の世界と合わないような破綻が生じた場合には、潔く仮定を引っ込める必要があるけれど、この仮定により随分とすっきりと計算が進むこともあり、破綻がないのなら有用な仮定として使っていくことは悪くないだろうと思う。

そこで、周期的境界条件を活用することにして、とりあえず、 $n = 1$  としておこう。周期的境界条件は井戸の中の任意の場所で成立しなければならない。 $\psi(x)$  と  $\psi(x + nL)$  が全領域で重ならなければならないのだ。そのためには波長の整数倍が幅  $L$  に等しければよい。というわけで、 $L$  と波長が丁度等しい場合の図を描いて見よう (図 3.23)。

井戸型の境界条件では、最低次で、井戸の中には波長の半分の領域が収まっていたけれども、周期的境界条件では波長全部が収まっていないといけない。井戸型と違って、井戸の一端で波動関数を 0 になる必要はない。これは重要な点だ。

ところで、波長の整数倍が幅  $L$  に等しければよいと言ったけれど、自然数ではなく整数と宣言したからには 0 も含まれている。波長の 0 倍というと考えにくいけれども波数ベクトルで考えれば、どんな波かは理解できる。波長にかける数が 1 の時は波長は  $L$  であり波数は  $2\pi/L$ 、そして整数が 2 の時は波長は  $L/2$  なので波数は  $2 \times 2\pi/L$  となる。一般に掛ける数が  $m$  の場合、波数は  $m \times 2\pi/L$  となるので、数が 0 の場合は波数も 0、波長は無限大であり、どこでも値の変化はなく一定値となる。定数は確かに周期的境界条件を満足している。

波数 0 の状態のエネルギーを計算すると 0 になる。周期的境界条件下では最低エネルギーは 0 となる。これは、粒子が止まっていることに相当するので、運動量も 0 であり、運動量の不確定性が存在しないことになる。ということは、不確定性関係から位置の不確定性は無限大でなければならないはずだ。しかし、井戸の幅は  $L$  という有限の値だ。一見するとパラドックスのようだが、周期的境界条件より、粒子が  $x$  にいたとしても、その位置が単なる  $x$  なのか  $x + L$  なのか  $x + nL$

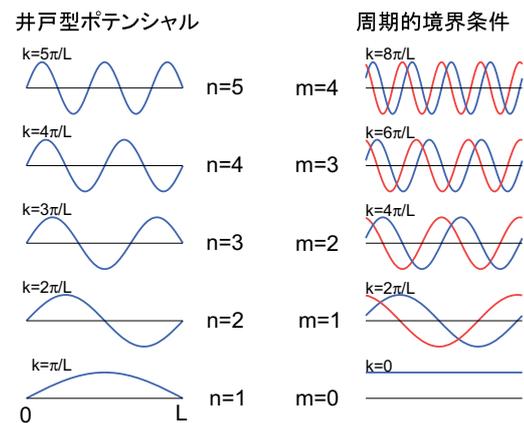


図 3.23: 通常の井戸型と周期的境界条件下の井戸型の波動関数。周期的境界条件下では、井戸の両側で波動関数が 0 である必然はない。周期的境界条件では、青 (赤) で波動関数の実数部分を赤 (青) で虚数部分を示している。一方の色で波動関数が 0 を横切っている、もう一方は有限の値を持っており、空間のある場所で波動関数が 0 になることはない。

なのかの区別は付かない。定義域は負の無限大から正の無限大まで広がっており、粒子の本当の座標がその中のどこにいるかは分からないのだ。

### 3.7.5 エネルギーと角運動量

得られた波動関数をシュレディンガー方程式に代入すればエネルギーが求められるけれど、すでにエネルギーと回転の量子数  $m_l$  の関係はわかっているので、その式をここでふたたび掲載する。

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \quad (3.77)$$

ここで、 $m_l$  は0および正負の整数である。この式より、一番低い回転エネルギーは0であることがわかる。1次元の井戸型ポテンシャルにしる、調和振動子にしる0ではない零点エネルギーがあったが、回転運動に関しては0点エネルギーが存在しない。系は回っていないことがあってもよい。

角運動量求めるのには、正統的には角運動量演算子を用いなければならないのだけれど、ここでは、角運動量と回転エネルギーの式から角運動量を引きずり出すと<sup>35</sup>、

$$\frac{J^2}{2I} = E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \quad (3.78)$$

より

$$J = m_l \hbar \quad (3.79)$$

となる。

ここでまた、再び重要なことは角運動量が正確に定まることである<sup>36</sup>。角運動量が定まるのは1次元の井戸型ポテンシャル中の粒子とは異なって、回転運動は進行波になっているからである<sup>37</sup>。回転方向は  $m_l$  の正負により逆転するようになっている。

<sup>35</sup>角運動量演算子はデカルト座標系では  $\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$  2次元極座標では  $\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi}$  で与えられる。

<sup>36</sup>実は上の式は  $J$  に持ち込む過程でプラスマイナスの任意性があるのだけれど、それは、密かに無視して、何気なく  $m_l$  の正負に押しつけられるような顔をしている。

<sup>37</sup>複素数で表される波は2次元面を円を描くように（もう一つの軸を入れると空間でらせんを描くように）振動していることを思い出して欲しい。

### 3.7.6 円周上の密度・角運動量と不確定性関係

円周上の粒子の存在確率密度は

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi}, \quad \psi^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_l\phi} \quad (3.80)$$

より、 $\phi$ の絶対値の自乗は

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2\pi} \quad (3.81)$$

と、円周上で均一になる。これは、量子数の値によらない。物理的には、このことは、円周上を回っている粒子を見つける確率は、円周上のどこでも一定であることを示している。両端がある井戸型ポテンシャルの場合とは、非常に異なっている。

ところで、運動量は、不確定性関係より、運動量の不確定性と位置の不確定性の中にそれらの積がある値以上になるという制限があった。同じような制限が角運動量と角度の間にも成立している。ところが、回転運動では角運動量が正確に定まっている。角運動量と角度の不確かさの積がある有限の値以上であるべきなら、角度の不確かさが無限大であることになる。 $\phi$ は、 $0 \sim 360$ 度で定義されているので、不確かさが無限ではないようにも思われるが、周期的境界条件は、実際の角度がマイナス $\infty$ からプラス $\infty$ までであることを要求しており角度の不確かさは無限の幅に広がっているのである。

### 3.7.7 重ね合わせにより作り出した定常波の形状

$m_l$ の絶対値が等しく、符号が逆の波動関数を足し合わせると、角度分布を持つ波動関数となる。二つの波動関数を足したものと引いたものを考えると

$$\begin{aligned} \psi &= \cos m_l\phi \\ \psi &= \sin m_l\phi \end{aligned} \quad (3.82)$$

が出来る。これら2つは波動関数の張り出し方向が交互であり、直交した関数となっている。角度がある有限の領域に定まったことの引き替えとして、これらの波動関数は角運動量演算子の固有関数ではなくなっている。

$m_l = \pm 1$ の波動関数を重ね合わせたものを、ある角度方向の波動関数の絶対値を原点からの距離でプロットすると、2つの波動関数は図3.25aのような互いに直角に張り出したお団子になる。これは、p軌道の断面に類似している。続いて  $m_l = \pm 2$ のものを同様にプロットすると図3.25bとなり、これはd軌道に類似し

た形となっている。回転運動と、原子軌道には、大きな関係がありそうなことが感じられる図である。ただし、p軌道はともかく、d軌道には図の4つ葉のクローバーとは似ていない形状のものが存在する。3次元の回転運動を理解すると、それが何故かが分かるようになる。

### 3.8 3次元の回転

2次元の場合には、粒子の運動は円周上に限られていた。しかし、3次元になると球面上での動きになるために、赤道回りだけでなく上下方向の動きも存在する。上下方向の動きの角運動量ベクトルは、最初の回転軸と垂直方向に存在する。従って、2つの角運動量ベクトルを合成すると、最初の回転軸とは異なった方向に、新しい角運動量ベクトルが定められる。しかし、この軸が固定しているとは思ってはいけない。というのは上下方向の角運動量の方向は定まっていないので、合成された角運動量ベクトルの方向も特定の方向には定まっていないのである。

球の上下を貫く回転軸回りの回転は進行波である。それに対してこの軸を含む面での回転は定常波となる。例えば、ある瞬間に北極から南極に降りていく点を考えよう。この時の角運動量ベクトルは紙面の裏方向を向いている。この粒子が下に少し動く間に球が $180^\circ$ 回転して粒子が反対側に来てしまった場合を考えよう。粒子は相変わらず上から下に動いているけれども、先ほどとは回転方向が反転しており、角運動量ベクトルも反転する。逆方向の回転運動が合成される結果として進行波ではない定常波となる。

3次元の球面上の粒子の運動も、デカルト座標ではなく、3次元の極座標を用い

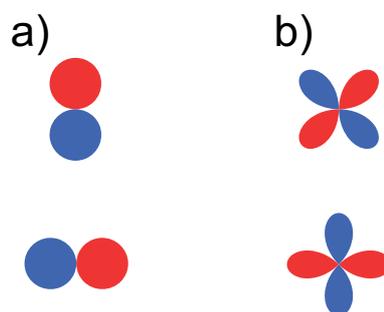


図 3.24: a:  $m_l = \pm 1$  と b:  $m_l = \pm 2$  の重ね合わせにより作られた存在密度分布のある波動関数。図では絶対値を示している。

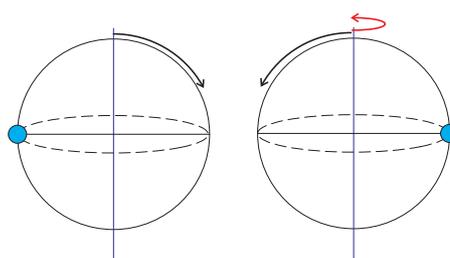


図 3.25: 北極から時計回りに動く粒子も、球体が $180^\circ$ 回転してしまうと、北極から反時計回りに動く粒子になってしまう。

ると話が随分とシンプルになる。デカルト座標と

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}\tag{3.83}$$

という関係にある座標を導入する。ただし、 $0 \leq \theta \leq \pi$ 、 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ 、 $0 \leq r$ である。 $\theta$ は、極角、 $\phi$ は方位角と呼ばれる<sup>38</sup>。球面を地球儀とすれば、 $\theta$ は北緯・南緯に相当する方向の角度である。ただし、北緯と南緯は赤道で0で極で90度であるけれども、方位角は北極で0度、南極で180度となるように設定する。 $\phi$ は東経・西経に相当する角度で、こちらは0~360度の間で定義される。

極座標を用いると、2次元の場合と同じように微分演算子の形が変わるばかりでなく、体積素片もデカルト座標系とは異なる形になる。体積素片とは、単位体積を示す領域で、デカルト座標では  $dx dy dz$  で示される立方体となるものである。

3次元のシュレディンガー方程式は2次元と同様な操作により、微分演算子を変換できる<sup>39</sup>。得られるシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left( \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \psi = E \psi\tag{3.84}$$

である、ただし、この式では球面上では  $r$  は一定で、 $r$  の微分が含まれている項目は0となるとして、式を整理してある。

この式は、 $\theta$  と  $\phi$  の2変数であり、2次元の井戸型ポテンシャルの場合と同様に、変数分離をしないと方程式を解くことが出来ない。2次元の井戸型ポテンシャルの場合に波動関数を  $x$  のみの関数  $X(x)$  と  $y$  のみの関数  $Y(y)$  の積で表したのと同様に、

$$\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)\tag{3.85}$$

として変数分離を行う。途中の変形は2次元の井戸型ポテンシャルに比べると込み入ったものになる。結果だけを記すと

1. 球面上の粒子の波動関数は、極角  $\theta$  の波動関数と方位角  $\phi$  の波動関数に関する2つの式に変数分離できる。
2. 分離された片割れの  $\phi$  の方は2次元の回転と同じ型式になっており、もう一つの  $\theta$  の式は、かなりややこしいが、その解は随伴ルジャンドル関数と呼ばれる関数になることが知られている。

<sup>38</sup>ここで  $\theta$  がでてくることになるので、2次元では  $\theta$  ではなく  $\phi$  を角度として使っていた。

<sup>39</sup>考え方は同じだが、手間ははるかに必要だ

3. 最終的な方程式は、 $\theta$  の関数と  $\phi$  の関数の積となっており球面調和関数と呼ばれている。

となる。最終的な球面調和関数を  $\theta$  の関数部分と  $\phi$  の関数部分との積の形であることが明示的にわかるように表 3.2 にまとめた。

$l$	$m_l$	$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$	$Y_{l,m_l}$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{15}{4}} \cos \theta \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{145}{16}} \sin^2 \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$	$\sqrt{\frac{145}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\sqrt{\frac{7}{8}} (5 \cos^5 \theta - \cos \theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^5 \theta - 3 \cos \theta)$
3	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{21}{32}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{105}{16}} \sin^2 \theta \cos \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	$\pm 3$	$\sqrt{\frac{35}{32}} \sin^3 \theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 3i\phi}$	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

表 3.2: 球面調和関数

表を見て気がつくのは、 $\Theta(\theta)$  は実数の波動関数であるのに対して、 $\Phi(\phi)$  は定数でなければ複素数の波動関数になっていることだ。これまで、複素数の波動関数は進行波を表し、実数の波動関数は定常波を表すと強調してきたけれども、そのルールはここでも成立している。赤道回り ( $\Phi(\phi)$ ) では粒子は進行波として存在できるのに対して、北極から南極に向かう方向動きは往復運動をする定常波としてしか存在出来ない。

両者の違いは赤道に平行な粒子の運動と、両極を通らなければならない粒子の運動の違いによって生じている。赤道に沿って運動する粒子は赤道から北極側や南極側にずれても、 $\phi$  は  $0 \sim 2\pi$  の値をもって変化できる。それに対して、両極を通る運動では、定義域が  $0 \sim \pi$  となるためには、必ず両極を通過しなければならない。また、一組の  $\phi$  の値の軌道だけでは、球面を覆えないので、全ての  $\phi$  の値の軌道を通る必要がある。そうすると球を上から下へ走る粒子と下から上へ走る粒子が干渉を起こして往復運動をする定常波とならざるを得ない。

2次元の井戸型ポテンシャルの場合に、 $n_x$  と  $n_y$  という2つの量子数が出現したのと同様に、3次元の球面上の粒子の波動関数にも2つの量子数、 $l$  と  $m_l$  が出現する。しかし、2次元の井戸型ポテンシャルにおいて  $n_x$  と  $n_y$  が独立であったのとは異なり、 $l$  と  $m_l$  の間には、 $|m_l| \leq l$  という制限がある。また、全エネルギーは  $l$  のみの関数で、

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (3.86)$$

となる。

3次元の回転の波動関数は立体的なイメージを描きにくい。ここでは、正距円筒図法に展開した地図風の描画を試みる。正距離円筒図法とは、緯度も経度も等間隔のメッシュとなった表現方法で図の上端が北極点、下端が南極点、そして中心が赤道にあたるところになる。

まず最初は  $l=0$  の波動関数である。この時  $m_l$  は0しか値を取れない。そして、波動関数は全球面上で一定の値を示す。この時、回転のエネルギーは0であり角運動量も0である。

$l=1$  の時は  $m_l = \pm 1$  と0の三つの場合がある。 $m_l = \pm 1$  は逆方向に進む進行波で赤道での様子を描くと、赤道一回りでちょうど一周するらせん状態の波となっている。この時、緯度方向の波動関数は  $\pm \frac{3}{\sqrt{4}} \sin \theta$  となっている。これは、赤道で最大で、両極で0となる関数型である。これより、赤道を離れて極に近づいていくと、波動関数の大きさは次第に小さくなっていく。極では異なる方位角の波動関数が接するために、波動関数の連続性より大きさが0になっている必要がある。極に近づくにつれて波動関数の大きさは小さくなるが、位相は変化しない。これは重要なことである。

$m_l$  が1なら波動関数の  $\phi$  依存部分は  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$  であり、球を一周したあとで、ちょうど一回螺旋を描いている。 $l=2$ 、 $m_l=2$  なら2回転だ。この点は円周上の動きと基本的には同じである。一方、 $m_l=0$  の時は赤道回りでは波動関数は  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$  でありその値は  $\phi$  によっては変化しない。両極を結ぶ方は先ほどとは異なり、赤道面で波動関数が0になり、北半球は正、南半球は負の値をもつ形状になる。

### 3.8.1 3次元の回転の角運動量と角運動量の空間量子化

3次元の回転の運動エネルギーの式と運動エネルギーと角運動量の関係式より3次元の回転の角運動量は

$$J = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (3.87)$$

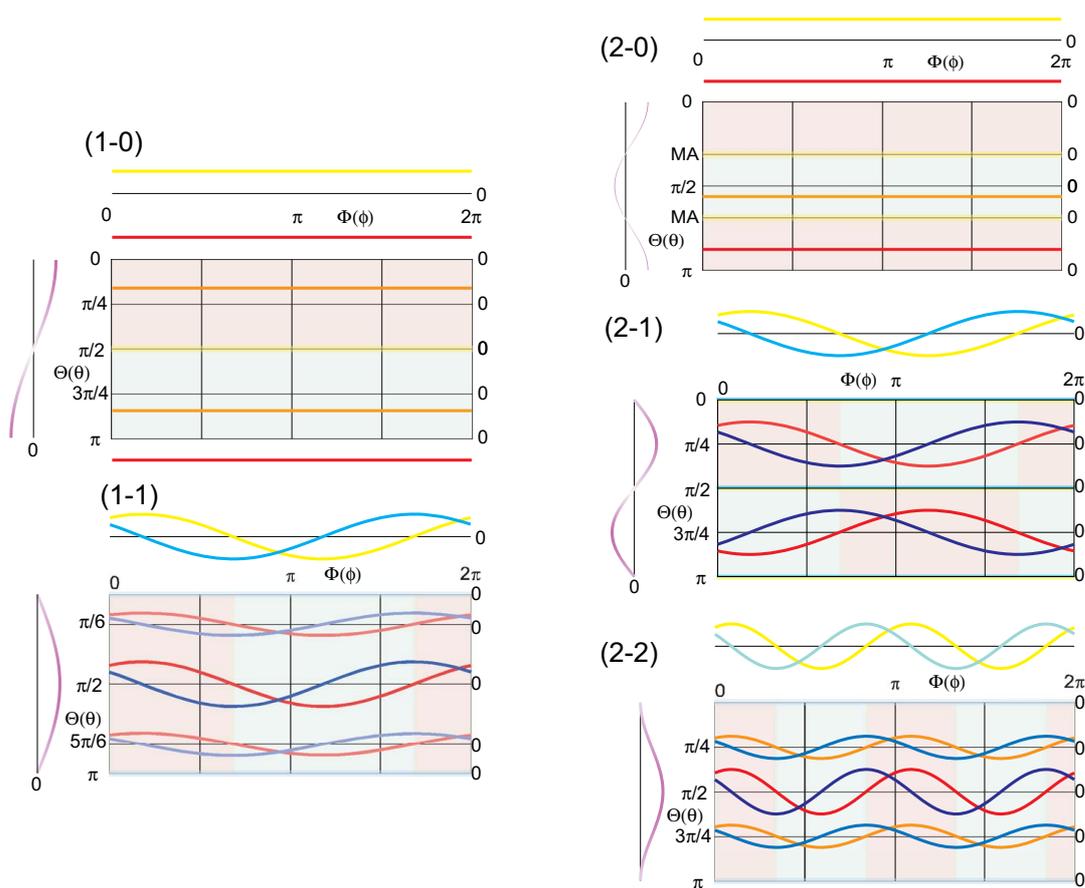


図 3.26: 3次元球面上波動関数のメルカトル図法による表示。(1-0)では波動関数の  $\phi$  成分は一定値で、 $\theta$  成分は  $\cos \theta$  である。このため、波動関数は北極で最大値、南極で負の最大値をとり、赤道で0となる。(1-1)では  $\theta$  成分は  $\sin \theta$  で、両極で0、赤道で最大値1となる。 $\phi$  成分は  $e^{i\phi}$  で赤道を一周する間に一波長の繰り返しがある波となる。図では黄色で正弦波、水色で余弦波を示している。位相は任意である。図中の薄いピンクと青はそれぞれ波動関数の正弦成分が正と負の領域を示している。

で与えられる。一方、 $\phi$ に関する波動関数は2次元の場合と全く同じ形態なので、 $z$ 軸回りの角運動量については2次元と同様に

$$J_z = m_l \hbar \quad (3.88)$$

である。

$l = 1$ 、 $m_l = 1$ の場合について、球面上の粒子の運動の全角運動量と $z$ 軸回りの角運動量を計算すると、全角運動量は式(3.87)に $l = 1$ を代入して $J = \sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2}\hbar$ である。 $z$ 軸回りの角運動量は式(3.88)に $m_l = 1$ を代入して $J_z = \hbar$ となる。

両者の値の食い違いは、球面上の粒子の動きでは、赤道面だけでなく、その上下方向にも粒子が動くことによって生じている。上下方向への粒子の動きも定常波としての回転運動であり、その分の角運動量が生じるのである。この状態において、全角運動量ベクトルの $z$ 軸への射影成分は $z$ 軸回りの角運動量と等しくあるべきだから、全角運動量が $z$ 軸回りの角運動量の $\sqrt{2}$ 倍の大きさであることより、全角運動量ベクトルは $z$ 軸に対して45度傾いた方向を向いていることになる。

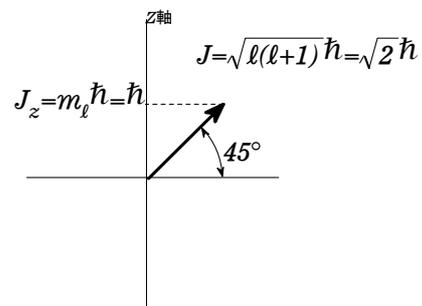


図 3.27:  $l = 1$ 、 $m_l = 1$  の場合の全角運動量ベクトルと  $z$  軸回りの角運動量の関係。全角運動量の  $z$  軸への射影が  $z$  軸回りの角運動量と等しくなるべきことより、全角運動量ベクトルは  $z$  軸に対して 45 度の角度を向いていることになる。

これに類似する古典的な状況を考えると、傾いたコマがあてはまるのが分かる。垂直方向から軸が傾いたコマでは地面に垂直な軸方向には単振動の動きが生じている。もちろん、これは垂直方向を  $Z$  軸にとったから生じていることで、コマの回転軸を  $Z$  軸と考えれば角運動量ベクトルは  $Z$  軸方向を向いていることになる。しかし、コマの回転軸は歳差運動により動いており固定したものではない。固定した  $Z$  軸は重力に鉛直な方向にとるのが妥当である。

原子核回りをまわる電子の運動を実験的に調べるときには、試料に磁場を掛けて、回転状態毎にエネルギーの違いを作り出すことが行われる。電荷をもった粒子が回転運動をしていると、ソレノイドコイルに電流を流したのと同じように回転運動に垂直な方向の磁場が生じる。このため外部から磁場を印加すると回転状態に依存したエネルギー変化が発生するのである。この時、 $Z$  軸は磁場方向となる。

もっとも、古典的な状況では垂直方向に対する傾きは連続変化するのに対して、 $l = 1$  の場合を考えると傾き方向は  $m_l$  の取り得る値  $-1$ 、 $0$ 、 $1$  の 3 つのみであり、 $Z$  軸に対する角度も  $\pm 45$  度か  $90$  度の 3 通りしかないという結果になる。この違いは、古典的な状況では回転の量子数  $m_l$  が極めて大きな数であり磁気量子数  $m_l$  も

大きな範囲で変化できるので個々の変化の間隔が狭く、連続に見えるようになるためである。

たとえば、質量 1kg の錘がある点から長さ 1m の紐で繋がって、毎秒 1 回回転している状況を考えよう。この時の角運動量は  $2\pi$  であり、 $m_l$  は  $2\pi/\hbar = 6 \times 10^{34}$  程度の巨大な数になる。球面調和関数の  $\theta$  部分には  $\sin^{l-m_l} \theta$  という項が存在している。 $l - m_l$  が十分大きな値の場合には極角方向の分布は、ほぼ赤道周辺に偏ることになる。錘をつけた紐をぐるぐる回すと歳差運動的な要素がなくほぼ平面内を動くような回転が実現できるのはこのためである。

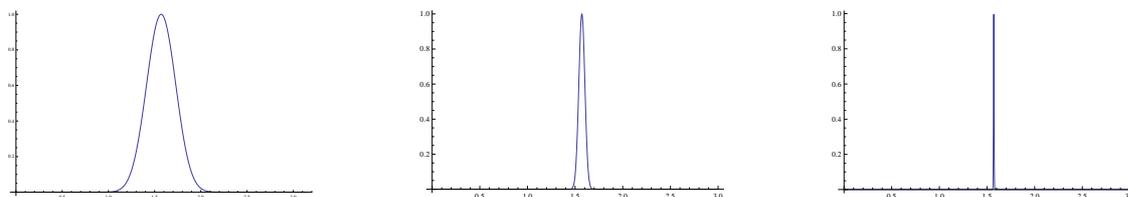


図 3.28: 球面調和関数の  $\theta$  依存部分。左から  $l = m_l = 40$ 、 $l = m_l = 1000$ 、 $l = m_l = 100000$  の場合

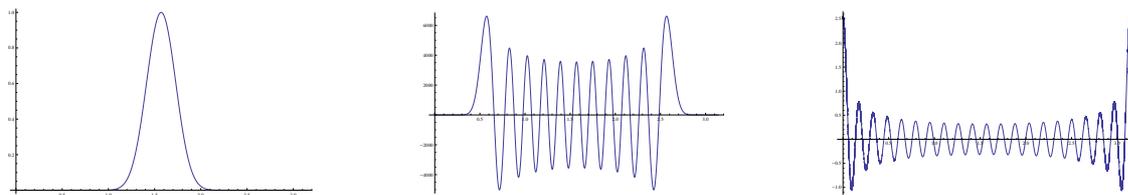


図 3.29: 球面調和関数の  $\theta$  依存部分。 $l = 40$  に固定した状態で、左から  $m_l = 40$ 、 $m_l = 20$ 、 $m_l = 0$  と変化させたもの

一方、量子数が 1 に近いような状態では上に記したように、Z 軸に対して回転軸が取れる方位は離散的な幾つかの値に限られる。これを角運動量の空間量子化と呼ぶ。Z 軸に対して回転軸が何度傾いているかは正確に定まるものの、傾き方向は定まらないことに注意せよ<sup>40</sup>。

角運動量の空間量子化（ただし、球面上の粒子の運動に対するものではなく、古典的な自転運動に対応するスピンの空間量子化）は、分子の局所的な化学構造を決定するための分析機器（NMR）に用いられている他、最近では NMR 技術を活用した MRI という診断装置として医療現場において活躍している。

<sup>40</sup>アトキンスの教科書には、ここで傾きが定まらないことと歳差運動を分けて考えるべきとの記述がある。実際問題として Z 軸を定めるために外場を印加した場合には、回転体の回転軸を変化させる力が働くので、必然的に歳差運動も生じてしまう気がするわけだけれども、 $m_l = 0$  の状態を考えると Z 軸回りの角運動量は 0 なので歳差運動とは矛盾する状況になる。この時以外は歳差運動を考えても矛盾することは生じないだろうと思う



## 第4章 原子の構造

前の章まででは、量子力学の基本的な枠組みと、いくつかの簡単な場合における波動関数と状態のエネルギーなどを扱った。物理系の量子力学コースでは、この後で粒子同士の衝突などを扱うことが多いのであるけれども、量子化学のコースでは衝突問題は扱わずに、原子の構造へと話が進んでいく。

### 4.1 素粒子

物質は原子から構成されている<sup>1</sup>。原子はもともとはそれ以上分割出来ない物質の究極の存在として大昔のギリシアで考えられたものだ。近代科学の発達に伴い、化学反応の定比例性などから、化学者の間で原子という概念が復活し、そして、20世紀になって疑い深い物理学者も物質が微粒子から出来ていることを認めるようになった。しかし、それと平行して原子の構成要素である電子が発見され、原子はより微細な粒子から出来ていることが明らかになった。そして、原子の構成要素である原子核も陽子と中性子に分割出来ることが分かった。さらに、陽子や中性子はクォークと呼ばれる素粒子が、3つずつ組み合わさったものであることが明らかになった<sup>2</sup>。

今のところは電子やクォークを作っている、より小さな粒子は見つかっていない。現在の標準的な物理理論では、電子やクォークは内部構造である基本粒子であるとされている。また、実験的にも原子核までは原子核同士をぶつけると、それを構成する粒子が飛び散ったのに対して、陽子や中性子どうしをぶつけてもクォークには分裂せず別の物に変わって飛び散るようになる。生じることが変化する<sup>3</sup>のである。

---

<sup>1</sup>物によっては原子の手前に分子がある。これは共有結合に限られる話だ。「鉄を叩いて分子をしめる」なんて文言を聞くとくらくらしてしまう。

<sup>2</sup>陽子と中性子とでは、異なるクォークの組み合わせになっている

<sup>3</sup>クォーク間の力は距離が離れるほど強くなるため（まるで絶対に切れないバネでつながっているかのようだ）、陽子や中性子からはクォークを取り出すことは出来ない。クォークの質量は電子の10~20倍程度で、クォークが3つ集まっても最大でも電子の60倍程度にしかならない。しかし、陽子や中性子は電子よりも1800倍以上も重たい。クォーク単体の質量とクォークが3つ集まった状態の質量差は、クォーク間の結合エネルギーにより生じていると考えられている。

世の中の物が安定に存在するので、陽子、中性子、電子は安定なものであると考えがちであるが、中性子は単体では不安定で、約12分の半減期で陽子と他の粒子に崩壊してしまう。幸いなことに原子核の中では、陽子との相互作用により中性子は安定化し崩壊しない。もっとも、原子核の中に中性子が過剰に存在すると、陽子との相互作用による安定化が不十分になり中性子の崩壊が生じる。原子核の $\beta$ 崩壊である。

陽子は「大統一理論」という素粒子の理論によると、非常に長いけれども有限の寿命を持つとされている。これを実験的に確認するための装置がカミオカンデだ。カミオカンデは中性子とは結合していない裸の陽子、別名水素原子核を沢山含む透明な物質を大量につめたタンクの周囲に高感度の光検出器を設置して、内部の透明物質中の陽子が崩壊したときに発する光を捉えるための装置である<sup>4</sup>。しかし、カミオカンデの実験結果によると、陽子の崩壊確率は理論予想よりは小さいようで、理論の改良が求められている（と思う）。

素粒子を扱う物理の究極理論では、粒子の存在自体が課題になり、その時には電子や陽子は決して不滅の物ではなく、生成消滅をするものになる。これは、シュレディンガー方程式を使った量子論の枠組みでは扱えない問題である。なにしろ、シュレディンガー方程式を用いる量子化学の枠組みでは粒子は生成も消滅もせず不変の物として議論が進行するのである<sup>5</sup>。ここでは、素粒子については物質の性質を理解するために最低限必要なことだけを扱い、それ以上のことには触れないことにする。

#### 4.1.1 素粒子は互いに区別出来ない

板で2つに仕切ることのできる箱があるとする。この箱にビー玉を2つ放り込む。そして、よく降りながら仕切りの板をいれる。すると、

- 箱の右側に2つのビー玉がある

---

<sup>4</sup>もともと陽子崩壊の観察を目的として先代のカミオカンデが建設された。カミオカンデは陽子崩壊は見つけられなかったが、マゼラン星雲で超新星爆発が生じたときのニュートリノを検出してしまい、それで有名になり、より巨大なスーパーカミオカンデが作られることになった。なお、内部にある透明で陽子を沢山含んでいる物質は水である。カミオカンデは岐阜県の神岡鉱山の地下に設置されているが、同じ鉱山にはニュートリノ観察を目的としたカムランドもある。カムランドは低エネルギーのニュートリノを検出できる装置で、水ではなく有機物の液体シンチレータを用いている。

<sup>5</sup>日常的な現象の範囲でも、物質と光の相互作用を扱おうとすると、光の吸収や放出に伴って光子の数が変化するために、粒子の生成消滅を扱えるように拡張した量子力学を使わないと厳密な議論はできない。シュレディンガー方程式の枠組みで光との相互作用を扱うには、物質のエネルギー状態に関してはシュレディンガー方程式を用いて量子論で扱い、光に関しては古典的な電磁場として扱う半古典的手法を用いる。通常の光の吸収や発光を扱うには半古典的手法で充分である。

- 箱の左右に一つずつビー玉がある
- 箱の左側に2つのビー玉がある

という3つの状況が出現しうる。それぞれが出現する割合は1:2:1のはずである。というのはビー玉にビー1とビー2と番号をつけると箱の左右にビー玉が1個ずつというのは、左にビー1、右にビー2の時と左にビー2、右にビー1の2つの場合がありうるからである。

同じような実験を素粒子を使って行くと、それぞれが出現する割合は1:1:1になる。この結果に対して、何故そうなるのかは大きな疑問ではあるけれども、それは電子の波動性の実験結果を知ったときの当惑と同じもので、このような実験結果に対してその理由を考えても得るところは少なく、人がやらなければいけないことは、そのような割合になるためには、素粒子がどのような性質を持っていないかならなければならぬかを考えることなのである<sup>6</sup>。

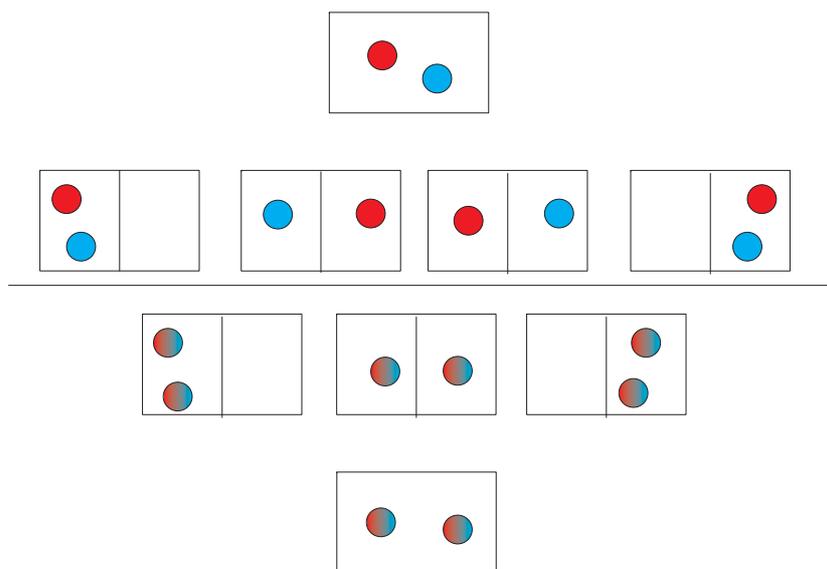


図 4.1: 2つに区切られた箱の中に粒子を入れて区切った時の場合の数。普通のビー玉と素粒子では値が異なっている。

どのような性質を持っていれば1:1:1になるかと言えば、素粒子がビー玉とは違って、素(1)とか素(2)というようなラベル付けができない、互いの区別がつかない

<sup>6</sup>もちろん、普通の実験結果については、何故そうなっているのかを深く考えることが重要である。特に、数式などでフィットを行う場合は、フィットに用いる関数が理論的には間違っただのもであっても、実験した値の範囲や誤差によりフィット出来るように見えてしまうことなどもあり、思考を誤らせる元にもなる。

存在であればよい。その時には、左右に一個ずつとなる場合の数が1となる。電子や陽子や中性子といった素粒子は、互いにまったく区別のつかない物なのである。そしてまた、素粒子からできている原子や分子も、少なくとも気体状態では互いに区別がつかない（これは気体の自由エネルギーを計算するとき効いてくる）。原子や分子が集合して固体になったときには、凝集体の原子数や配置が違っていけば区別がつく。また、同じ元素でも同位体間は明白に区別が可能である。どこまでが区別がつかない世界で、どこからが区別がつく世界なのかは、物質の状態にも依存する。でも二つの粒子が区別がつくという、人間が感じている「世界」の常識は、かならずしも原子や電子の世界では成立していないのである。

電子や陽子といった、素粒子は、粒子性と波動性を同時に持ち合わせているものであることは、これまでの授業で説明した。そして、ここで同種の粒子はまったく区別がつかないという、あらなた性質が出てきたわけであるけれども、私たちが目にする世界で、これに類似する性質のものを考えると、紐の結び目が該当するように思う<sup>7</sup>。

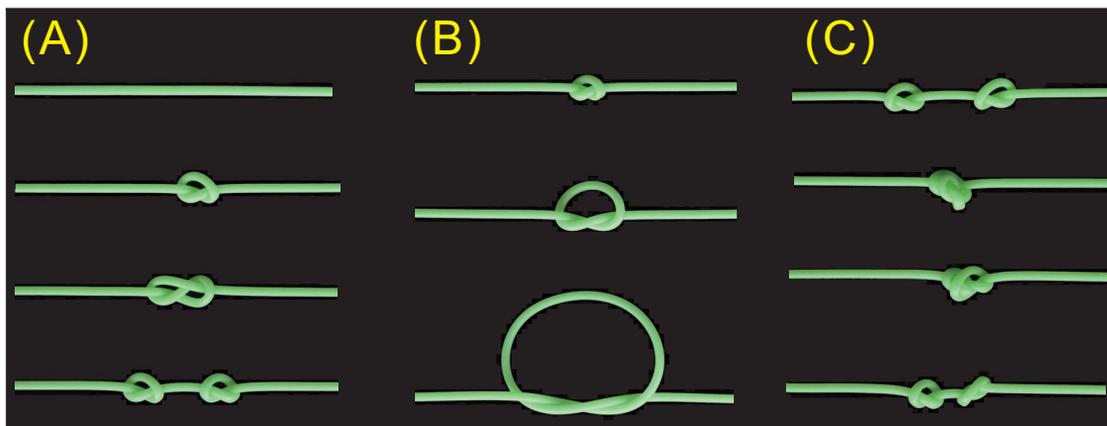


図 4.2: 素粒子は紐の結び目に似たところがある。(A) 結び目がない紐が背景の空間として、紐に結び目を作ると数えられるものが出現する。異なる形状の結び目は別の粒子に対応する。同じ結び目でも、鏡面対称性を持つものも作れる。(B) 紐の結び目は締め方により大きさが変化する。(C) 二つの結び目をくぐり抜けさせる。もともと数えられるが区別がつかないものなので、すり抜けたのかはねたのかの区別は意味がない。

縄跳びの縄のような紐を考えると、それを使って波動を伝えることができる。波動はぴんとはった紐の位置からの変位であり、その変位が紐の上を伝わっていく。しかし、この時紐自体は動いてはいかない。通常の波動は単なる変位だけれど、同じ変位として、紐に結び目を作ることができる。この結び目は、紐の両側を離してほどかない限りは、消えることのない変位である。変位であるという意味にお

<sup>7</sup>この類推は次の脚注に記すように、正しくはない。とはいえ、正しい状況をイメージできるようなものを見いだすことができなかつたのでこのまま残している

いて波としての性質を持っているわけだけれども、一方で、普通の波とは違って数えられる存在である。そして、結び目を固くしめてしまわないように注意すれば、結び目を紐の上で移動できるこの時、摩擦などによる抵抗が働くわけだけれども、ここで、 $F = ma$  という式を思い起こせば、結び目に質量があるという言い方も可能である。最初に作った結び目は普通の「止め結び（一重結び）」であるが、同じような止め結びでも「八の字結び」と言われる止め方もある。この二つでは結び目を動かそうとしたときの抵抗が異なる。ということは、これら二つの結び目の質量が異なっていることになる。

また、二つの結び目は一方が一つを素通りして先に進むことができる。この時、素通りするプロセスを見ていなければ、どちらが出てきたのかの区別は意味をなしていない。

ここまで、素粒子が空間の結び目であるような説明を行ってきたけれど、超弦理論が対象としている高次元の空間では結び目は勝手に解けてしまうために安定には存在できない。超弦理論では素粒子を結び目としてではなく、定まった振動体として考えているらしいのだけれど、何がそれを安定させているかは、とりあえず、私の理解の外側にある<sup>8</sup>。

## 4.2 フェルミ粒子とボーズ粒子

素粒子が互いに区別がつかない物であるということから、2つの素粒子の交換に関する面白い考察が出てくる。

図4.3に示したような、区切られた箱に入った2つの粒子を考えよう。同種の素粒子が同じ物で番号付けが出来ないのだけれども、ここでは話の都合上、箱Iに粒子1が入った状態の波動関数を  $\psi_{I1}$ 、箱IIに粒子2が入った状態を  $\psi_{II2}$  と記すものとする。この時、全波動関数  $\Psi$  は2つの波動関数の積であり、 $\Psi_{12} = \psi_{I1} \times \psi_{II2}$  となる。しかし、素粒子は区別がつかないので、2つの粒子を入れ替え

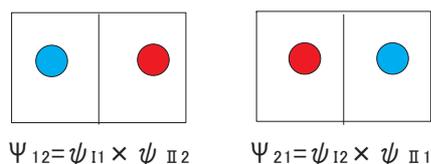


図 4.3: 粒子を入れ替えても区別はまったくつかないので、2つの状態は観測できる限りでは区別がつかない

<sup>8</sup>最初はこの部分はトポロジカルな欠陥（結び目の拡張のようなもの）であると記していた。でも超弦理論の理論屋さんと話していたら、11次元時空では、ほとんどの結び目は勝手に解けてしまうとのことで、アナロジーとして成立しないことが分かった。超弦理論では時空の振動として素粒子が出現するらしいのだけれど、では、その振動のスケールが何で決まっているかという話になったあたりで、双方が困ってしまいそのままになった。いずれ、私でも納得できる説明を知ったら、この部分は変更になるであろう。

た  $\Psi_{21} = \psi_{I2} \times \psi_{II1}$  でも、物理的にはまったく区別がつかない<sup>9</sup>。

それ故に、 $\Psi_{12} = \Psi_{21}$  と書きたくなるのだけれど、波動関数自体は物理的に観測できるようなものではなく、物理的に同一ということは、存在確率密度でしか議論できないので、正しくは  $|\Psi_{12}|^2 = |\Psi_{21}|^2$  であり、これより、 $\Psi_{12} = \pm \Psi_{21}$  となる。つまり、波動関数は粒子の入れ替えに対して、そのままであるか、符号が反転するかのいずれかとなる。符号が変化しないか反転するかは、粒子の種類により定まっており、粒子の入れ替えに対して波動関数の符号が反転するような粒子をフェルミ粒子、反転しない粒子をボーズ粒子という。

フェルミ粒子とボーズ粒子の違いは粒子の入れ替えに対して波動関数の符号が変化するかどうかだけである。しかし、この、一見、なんでもないような違いが実際の世の中に非常に大きな影響を与えている。

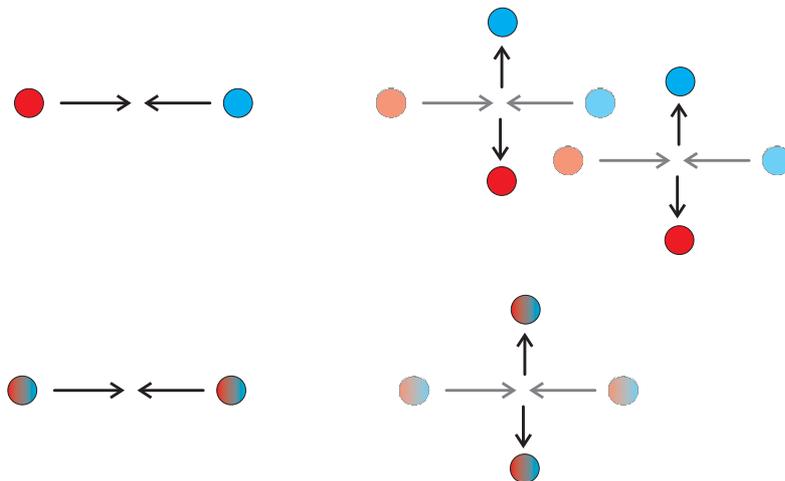


図 4.4: 2つの粒子が正面から衝突して、90度方向に散乱した状態。この時に粒子の散乱の仕方は2通りあるはずであるが、どちらが生じたのかはまったく確認することができない。

図 4.4 は 2 つの粒子が正面衝突して 90 度方向にはね返る絵である。このような衝突を起こすのは粒子 1 が図で上にはねる場合と、下にはねる場合の 2 つの場合がある。実際に実験をやった場合にどちらが起こったかは、不確定性関係と粒子の同一性故に区別が付かない。従って、このような衝突が後の波動関数は 2 つの起こりうる状態の和となる。即ち、

$$\Psi = \Psi_{12} + \Psi_{21} = \psi_{I1} \times \psi_{II2} + \psi_{I2} \times \psi_{II1} \quad (4.1)$$

<sup>9</sup>図ではそれを明示的に示すように色分けしているが、実際の粒子ではこんな区別はない

ここで、フェルミ粒子なら  $\Psi_{12} = -\Psi_{21}$  でありそれ故に90度方向への散乱の波動関数  $\Psi = 0$  となる。このことはフェルミ粒子どうしを衝突させたときには90度方向への散乱成分が0となることを示している。一方、ボーズ粒子の場合は  $\Psi_{12} = \Psi_{21}$  であり  $\Psi$  も有限となる。つまりボーズ粒子では90度方向の散乱が生じるのである<sup>10</sup>。

粒子の衝突後の散乱パターンがフェルミ粒子とボーズ粒子で変わってしまうのは、なかなかすごい話ではないだろうか。しかし、フェルミ粒子とボーズ粒子の違いは、もっと大きな違いを世の中に引き起こしている。それは、2つ以上のフェルミ粒子は同じ量子状態を取れないということである。

ここで、1次元の井戸型ポテンシャルの最低エネルギー状態を考えることにする。この状態に2つの粒子を入れることを考える。すると

$$\Psi_{12} = \psi_1\psi_2 + \psi_2\psi_1 = \psi_1\psi_2 - \psi_1\psi_2 = 0 \quad (4.2)$$

となり、2粒子の波動関数は0になってしまう。波動関数の値が0ということはその絶対値の2乗を積分したものも0になる。別の言葉で言うと、2つの粒子を入れたつもりなのだけれど、その結果は粒子が存在しない状態になってしまったという不可解な状況なのである。この状況は別の言い方をすると2つ（以上）のフェルミ粒子が同じ量子状態をとる確率は0である。さらに、シンプルに言うなら「2つ（以上の）フェルミ粒子は同じ量子状態を取れない」という言い方になる。実に、フェルミ粒子のこの性質のおかげで、全ての電子がエネルギーがもっとも低い軌道に落ち込まないでいられるのである。そう、電子はフェルミ粒子なのである。

一寸待つて欲しいと思った人もいないだろうか。何故なら、水素原子のK殻には2個の電子が入っている。ということはK殻の波動関数は2種類なければいけないことになる。少し先走ってしまうと、K殻は  $l=0$  に対応する波動関数による軌道である。しかし、 $l=0$  の球面調和関数は  $l=0$ 、 $m_l=0$  の一種類しかない。軌道は2重には縮退していないのである。それなのに何故2つの電子が1つの軌道に入ることができるかということ、電子にはスピンという性質があって、スピンの方向により2種類の状態を取り得るからなのである。

### 4.3 スピン

素粒子は、それぞれ固有の性質を持っている。例えば教科書の表紙裏を見れば、電子の質量として、 $9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ 、陽子の質量は  $1.67 \times 10^{-27} \text{kg}$  とあるし、また、電子の電荷（電気素量）は  $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$  となっている。教科書に書いてある電子

<sup>10</sup>実際には次に述べるスピンの要素があるため、ここまで話は単純ではない。

や陽子の物性値はこれだけだけれども、素粒子の性質を記述するためには、この二つ以外にいろいろなパラメータが必要になる<sup>11</sup>。それらのパラメータのほとんど全ては原子核を不変のものと考えてよい材料科学の分野では気にしなくてよいものであるけれど、唯一スピンだけは物性にも関与してくるために考慮しなければならない。

スピンとは、古典的なイメージでいうなら粒子の自転に相当するようなものである。相当するようだと記したのは、電子などのように、そもそも内部構造や大きさが定かでないようなものに対しては、自転という概念が適用できるとは考えにくいのだけれども、兎に角、ある種の素粒子は有限の角運動量を持っている。そして、角運動量の大きさは同種の素粒子においてはすべて同一である。つまり、角運動量は、質量や電荷と同様に素粒子に固有の物性値なのである。通常、 $\hbar$  単位で表した角運動量の大きさをスピンと呼ぶ。3次元の回転では角運動量量子数は0、1、2、…という整数であったが、スピンは整数に加えて、1/2、3/2、といった、整数を2で割った値（半整数）の場合もあることが知られている。ちなみに、主な素粒子のスピンの大きさ  $l_s$  は

- 電 子 1/2
- 陽 子 1/2
- 中性子 1/2
- 光 子 1
- 重力子 2

である。これらの粒子のうちで、スピンの半整数のものはフェルミ粒子、スピンの整数のものはボーズ粒子である。一般的にフェルミ粒子は物質を構成する粒子で、ボーズ粒子は粒子間の力を司る粒子である。

電子のスピンは1/2なので、これを全角運動量の式に代入すると

$$J_e = \sqrt{\frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{2} + 1\right)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (4.3)$$

同様に z 軸回りの角運動量は

$$J_{Ze} = \frac{1}{2} \hbar \quad (4.4)$$

<sup>11</sup>たとえば、電荷ならぬ色荷と呼ばれる量子数なども存在する

となる。両者の大きさを比べると比が 0.81 で Z 軸から約 35 度傾いた方向に回転軸が向いていることになる。 $m_l$  の絶対値の制限は軌道角運動量と同じで

$$|m_l| \leq l_s \quad (4.5)$$

となる。つまり、電子の場合空間配置から下向きもあり、スピンの空間配置は 2 通り可能であることになる。ここで見たように、回転軸は Z 軸に平行ではなく傾いているわけだけでも、Z 軸の正方向にある状態をアップスピン、下方向にある時をダウンスピンと呼ぶ。電子のスピンにはアップとダウンの二通りの可能性がある。

3次元の回転の空間量子化のところで記したように、電子が 1 個の場合に、そのスピンのどちらの方向を向いているかは問題にはならない。しかし、スピンの向きを調べようとして外から磁場を印加するとそれが Z 軸方向となる。

同じ軌道に 2 つの電子が入る場合は、実際に回転軸がどちらを向いているのかは分からないけれども、1 つの電子ともう一つの電子では、逆向きになっていなければならない。というのは一つの電子はスピン運動により、その回りに磁場を作っており、その磁場が空間の方向を決めているので、もう一つの電子は、その磁場に対して特定の方向を向かなければならないからである。電子はフェルミ粒子であり、同じ軌道にいる電子が同じ方向を向くと、波動関数が完全に等しくなってしまうため、2 つの電子が同じ軌道にはいる場合にはスピンは必然的に逆向きになる。実際の空間で、一つの軌道に電子が 2 つ入った状態で、その電子のスピンの方向がどちらを向いているかは分からないけれど（逆方向の横向きかもしれない）、そのような場合でもアップ・ダウンと呼ぶ。一つの軌道にアップとダウンスピンの電子が詰まった場合には、軌道全体のスピンは 0 となる。

陽子や中性子はクォークからなる複合粒子であり、クォークも  $1/2$  のスピンを持つフェルミ粒子である。陽子や中性子のスピンの  $1/2$  であることは、それらの中に含まれている 3 つのクォークのうち、2 つのクォークのスピンがアップとダウンで打ち消されていて、打ち消されなかった 1 つの  $1/2$  が表に出てきていると考えれば納得できる<sup>12</sup>。

<sup>12</sup>同様に陽子や中性子からなる原子のスピンも、中に含まれる粒子数で定まっていて、普通のヘリウムは 2 個の陽子と 2 個の中性子、そして 2 個の電子ならなり、全体ではスピン 0 のボーズ粒子であるのに対して中性子の 1 個足りないヘリウム 3 はフェルミ粒子であることが知られている。その結果として、普通のヘリウムは低温で超流動と呼ばれる現象を起こすのに対して、ヘリウム 3 は同程度の温度では超流動性を示さない。

## 4.4 水素原子

この宇宙には凡そ 100 種類の元素がある。それらの中には、間違えてもお目にかからない元素（例えばポロニウム。まあ、これはお目にかからないというよりお目にかかりたくないという方が正確かもしれない）もあれば、日常的に身の回りにはあふれている元素もある。異なる元素間では原子核の陽子数が異なっている。原子核の電荷は原子核に含まれている陽子の数で異なっており、原子には原子核の電子を打ち消すだけの電子が含まれているので、間接的に原子中の電子の数も制御していることになる。それらの元素の中でもっとも単純なものは水素である。何しろ水素には陽子が 1 個しか含まれていないのである。陽子が 1 個もなければ、電子を捕獲することはできないので、陽子が 1 個というのは、原子を構成する上で最低限の陽子数なのである。

水素原子核には、3つの種類がある。いずれも含まれている陽子の数は 1 個のみであるが、含まれている中性子の数が異なっている。もっともありふれたものは陽子 1 個からなる水素原子で日常的に目にする水素原子はほとんどがこれである。二番目の同位体は重水素と呼ばれる水素原子で、その原子核は陽子 1 個と中性子 1 個から成り立っている。重水素の科学的な性質は通常の水素と類似している。重水素は他の水素と結合して水素分子を形成するし、酸素原子と結合して水分子ともなる。とはいえ、原子核の重さが異なる結果として、通常の水素分子とは異なった点も発生する。例えば、二つの水素からなる水素分子と二つの重水素からなる重水素分子の伸縮運動を考えてみよう。これら二つの分子で、分子間の結合力には大きな違いはない。一方、分子の質量は凡そ 2 倍ほど異なる。このため、重水素分子の分子振動は通常の水素分子に比べると  $\sqrt{2}$  程度低くなる。水素原子の 3 番目の同位体は三重水素（トリチウム）で、その原子核には 1 個の陽子と 2 個の中性子が含まれている。トリチウムは普通の水素や重水素と異なり大凡 12 年の半減期を持つ放射性同位体である。崩壊様式は低エネルギー（18.6eV）の  $\beta$  線を放出する  $\beta$  崩壊によりヘリウム 3 へと変化する。ヘリウム 3 はヘリウムの安定な同位体である。トリチウムも重水と同様に通常の水素とほぼ等しい化学的性質を有している。このため、青森の再処理工場では多量に海水に放出されている他、福島事故現場でも、特に除去されることなくそのまま海水に放出されようとしている。

水素には 3 種類の同位体があるけれども、ここでは、一番ありふれた陽子が 1 個の水素原子を扱うことにする。残りの 2 種類の同位体についても、式のパラメータが 1 箇所変わるだけで、その影響はほぼ無視できる。

これから水素原子の理論を取り上げるわけであるが、科学の理論である以上は、その理論は水素原子の物性を説明出来る物でなければならない。とはいえ、これからの理論で水素原子のすべての物性、例えば質量などを説明することは出来ない。あくまでも、陽子および電子の質量は与えられた物として用いた理論なのだ

けれども、そこからは、水素原子の大きさ・エネルギー準位など多くの性質が導き出せる。

#### 4.4.1 水素原子のスペクトル

科学の理論では、その理論から実験的に観察される事柄が説明できることが要求される<sup>13</sup>。水素原子にとって、それは発光スペクトルであった。

水素ガス中で火花放電を起こすと、特徴的な発光スペクトルが観察される。放電により水素分子は原子に分解しており、そのスペクトルは水素原子由来であると考えられる（と思う）。当然、これから扱う水素原子の理論は、水素から放出される発光スペクトルの特徴を説明出来る物でなければならない。

量子力学が発達した 20 世紀の前半において、人類は原子の構造を直接観察する手法を持ち合わせてはおらず、いわば手探り状態で原子の実験的な特徴を頼りに、原子構造の理論を作り上げていく必要があった。その時に、もっとも頼りになった実験的な道しるべが原子のスペクトルであった。スペクトルとは横軸に波長（もしくは光の振動数）をとり、縦軸に原子の発光や吸収の強度をとったグラフである<sup>14</sup>。

<sup>13</sup>これは、少しばかり単純すぎる言い方かもしれない。

<sup>14</sup>スペクトルを測定することを分光測定という。分光測定を開始したのはニュートンであり、彼はプリズムを用いて太陽光を紫、藍、青、緑、黄、橙、赤の連続して変化する色に分離し、それらが、プリズムにより再度結合すると白色に戻ることを示した。ニュートンは光を微粒子であると考えていたために、それらの色調を光の波長と結びつけることは行わなかった。

ニュートンの後に分光學に大きな進展を残したのがフラウンホーファーである。彼は、ドイツの光学機器製造者でもあるが、光学機器の性能向上のためにも分光測定が必要であったことより、分光測定も行い、分光學に大きな足跡を残した。量子力学が生み出されることになった、黒体放射の問題も、そもそもは工業炉の効率向上の研究の中で行われた測定がもとになっているわけだし、量子力学の発展に寄与した分光學も、光学機器の性能向上に大きく依存したものであったのである。現代的な科学は決して単体で発展したものではなく、工業技術と密接に関係しながら発展してきた物なのである。

さて、光学機器の発展に何故分光測定が必要だったかという点、それは、通常のレンズに波屈折率の波長依存性があるからである。この波長依存性があるから、プリズムにより太陽光がスペクトルに分離されるわけであるが、同様のスペクトル分離は太陽光がレンズを通過しても生じる。すると、レンズを通してものを見るとスペクトルの分離による着色が生じるのである。この着色は通常のメガネや虫眼鏡程度では、実用上は問題にならない。しかし、望遠鏡や顕微鏡などのより高度な光学機器では対象の見え方を大きくそこなってしまう。ニュートンはプリズムにより光がスペクトルに分離されることを示した後に、レンズを使った望遠鏡ではスペクトル分離の効果により対象が精密に観測できないと考え、レンズの代わりにミラーを使った望遠鏡を考案した。

その後、プリズムによるスペクトル分離の効果は、プリズムを作る物質の種類に依存しており、スペクトル分離の効果が異なるガラス材料を組み合わせた複合レンズを作ると、色の分離効果は大きく制御できることが発見された。二種類のガラスを組み合わせて色の分離を制御したレンズは色消しレンズと呼ばれている。当時、望遠鏡は重要な戦略物質であった。色消しレンズは当時の最先端の軍事技術であり、より高性能の色消しレンズを用いた望遠鏡の作製は各国にとって重要な軍事技術課題であり、いわば国家プロジェクトとして行われたものである。

簡易的な分光器を使って蛍光灯の光を見ると、いくつかの強い色調が見られる。それに対して白熱電球を観察すると赤から紫へと連続的に変化する色調が見られる。これは、蛍光灯と白熱電球で発光機構が全く異なっているためである。図4.5に蛍光灯、白色LED、白熱電球のスペクトルを示した。

蛍光灯は水銀蒸気を励起した状態からの発光線を一次光源としている。水銀の発光には紫外領域にも強度がある。しかし、紫外光は人間には見えないばかりでなく有害ですら有るために、蛍光管の内部に蛍光体を塗布して紫外光を可視光に転換している。原子からの光は一般に線スペクトルであり、これが分光器を通して蛍光灯を見るといくつかの強い輝線が見られる理由である。

蛍光体からの発光も物質の（電子）励起状態からの光放出という意味では水銀蒸気の発光と同じメカニズムであるのだけれど、気体のように原子が独立して存在する物に比べて液体や固体ではいくつかの理由により発光線の幅が広がり時には連続した発光線となる。このため蛍光灯では、水銀由来の輝線の他に一定程度連続したスペクトル線が見られることになる。

白色LEDの発光は2つのピークを持っている。短波長側がLED自体の発光で、長波長側はLEDに励起された蛍光体の発光である。蛍光体の塗布のムラにより2つの光のバランスは変化する。このため、白色LEDの色味は、それなりのばらつきが生じる。

さて、水素原子のスペクトルであるけれども、紫外から赤外にわたって、いく

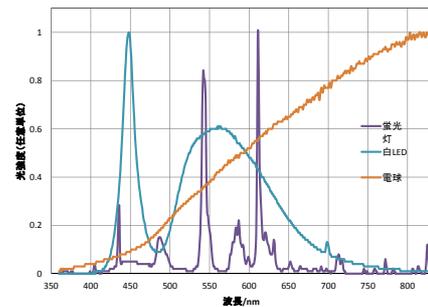


図 4.5: 蛍光灯、白色LED、白熱電球のスペクトル。蛍光灯のスペクトルは複数の幅の狭い発光で構成されており、白熱電球とはまったく異なった形状である。

色消しレンズを作製するためには、まずは、各々の波長におけるガラス材料の屈折率を正確に測定する必要がある。ここで、大きな問題がある。各波長における屈折率を測定するには、波長の基準となるものが必要なのであるが、プリズムを用いている限り、それぞれの色の光の波長を定める手法はないし、また、スペクトルが連続している光源を用いていると、異なる種類のガラス材料を同じ波長で比較することが出来ないのである。

Fraunhoferは分光測定に大きな寄与を二つ残している。一つは回折格子を用いて光の波長を定めたことである。そして2番目は波長の基準となるものを自然界に見いだしたことである。 Fraunhoferは太陽のスペクトルはほぼ連続であるが、所々にスペクトル強度が弱く周囲よりも暗い部分があることを見いだした。このような領域はプリズムにより太陽光を分離して投影したスクリーン上に暗い線として出現するので暗線と呼ばれている。 Fraunhoferは目立つ暗線に長波長側から、A, B, C…とアルファベットの記号を付けた。彼はまた、これとは逆に、ロウソクなどの炎のスペクトルの中の橙色付近に、太陽光とは逆に暗線に相当する部分に輝線が生じることも見いだしている。これらの暗線と輝線がまさに、原子由来のものである。例えばロウソクの中に見られる輝線は今ではナトリウムのD線と呼ばれているが、これはナトリウムの炎色反応で見られる橙色のことである。

つかの系等的な発光線が見られることが知られている。それらは系列毎に、ライマン系列、バルマー系列等と呼ばれている。それらのスペクトル線の波長に関してリュードベリにより

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4.6)$$

という実験式により再現できることが示された。ここで  $R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$  はリュードベリ定数である。水素原子に関する理論は、このリュードベリの実験式を説明できる物でなければならない。

#### 4.4.2 水素原子のシュレディンガー方程式

さて、水素原子は1つの陽子と1つの電子から出来ている。古典物理学においては、相互作用のある2つの粒子系の運動までは厳密に解けるが、3つ以上になると厳密には解けなくなる。量子論においても、この制限は存在し、そういう意味では水素原子というのは唯一厳密な議論が可能な物質である。

水素原子を構成する原子の質量は  $10^{-27} \text{ kg}$  程度で、電子の質量は  $10^{-31} \text{ kg}$  程度である。両者の質量が1000倍以上異なっているのは重要なことで、かなり安心して陽子の回りを電子がまわっているというイメージで物事を進めることができる

水素原子のシュレディンガー方程式だが、その前に、もう一度1次元のシュレディンガー方程式に戻ると、毎度おなじみの方程式はエネルギー演算子という姿を全面に出して

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.7)$$

と書き表すことができる。このHの部分がハミルトニアンといわれるエネルギー演算子となる。シュレディンガー方程式が書き下されれば（近似や計算機の力を借りることはあっても）波動関数が導き出せ、系の物性も理解できるので、物理屋さんの仕事の一つは、あたえられたシステムに対してハミルトニアンを見出すことである。さて、水素原子のエネルギーは、陽子の運動エネルギー、電子の運動エネルギー、そして、陽子と電子のクーロンエネルギーの3つであろう。よって、水素原子のハミルトニアンは陽子の運動エネルギー項＋電子の運動エネルギー項＋クーロンエネルギー項のとして書き表される。すなわち

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = E\psi \quad (4.8)$$

となる。しかし、このような切り分けはあまり賢くはない。例えば、陽子と電子が並列に動いている状況を考えよう。これは、物理的には水素原子が空間中を運動していることである。ここで、議論の対象としたいのは水素原子の構造であって、水素原子の空間内の運動ではない。ということは、原子核と電子の運動エネルギーを原子の運動の項と、内部の相対的な運動の項に分けて、後者のみを扱うようにすべきであろう。つまり、原子と電子の重心系の運動と、重心系に対する原子と電子の相対的な運動に切り分けた方が見通しがよいのである。この時、ハミルトニアンは

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{cm}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = E\psi \quad (4.9)$$

となる。ただし、 $m$  は水素原子の質量で  $m_e + m_N$  であり、 $\mu$  は換算質量で、 $1/\mu = 1/m_e + 1/m_N$  である。ここで、陽子の質量が電子の質量より遙かに重いことより、換算質量  $\mu$  は実質的に電子の質量  $m_e$  と等しくなる。また、重心を陽子の位置に置くと、陽子を原点とした球面極座標で波動関数は

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (4.10)$$

となるはずである。第2項から第3項の部分は極角と方位角に関する波動関数が球面上の粒子の動きと同じであることより、まとめたものである。Rに関する波動関数が新たに出現したもので、原点から放射方向での波動関数の値を定めるもので「動径波動関数」と呼ばれている。このシュレディンガー方程式がRに関する方程式とYに関する方程式に変数分離できれば、Yに関する方程式の解は既知であり、Rに関する方程式も1変数の式なので解が得られることが期待できる。変数分離を行うことは出来、分離後の方程式は

$$\begin{aligned} \Lambda^2 Y &= -l(l+1)Y \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} - \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} \right) u &= Eu \end{aligned} \quad (4.11)$$

となる。ここで、一つ興味深いのはポテンシャルの部分に見られない項目が付け加わっていることである。ポテンシャルの第2項目を見ると、分母に原子核と電子間距離の  $r$  が入っており、分子には回転の量子数  $l$  が入っている。この項は  $l=0$  の時には消えてしまい、 $l$  が有限だと有限の値を持つわけである。また、分母に  $r$  が入っているため、粒子が原点付近に行くと大きくなる。この項目は物理的には回転運動に基づくポテンシャルに由来しているため、遠心項と呼ばれている。遠心項の存在が  $l=0$  と  $l \neq 0$  での原点付近の波動関数の形状に大きく影響をあたえることになる。

### 4.4.3 水素原子のエネルギー準位と波動関数

さて、シュレディンガー方程式を解いた結果として得られたエネルギーは

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2 n^2} \quad (4.12)$$

となる。ここで  $n$  は新たに出現した量子数で主量子数と呼ばれる。水素原子のエネルギーは主量子数にのみ依存し、他の量子数には依存していない。エネルギーがマイナスの値であることは、陽子と電子が独立に存在するよりは、水素原子を形成した方がエネルギーが低いことを意味している。式より、 $n=1$  の時に最もエネルギーが低い (= 結合エネルギーが大きい) ことが分かる。この時に結合エネルギーの大きさは約 13.6eV である。これは、kT で温度換算をすると 10 万 K 程度であり、この程度の温度になると水素原子の陽子と電子の解離が生じ、安定に存在できなくなっていく。

上記のエネルギーレベルの式より、2つのエネルギー準位の差は

$$\Delta E = \frac{\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (4.13)$$

となる。この式はリュードベリの実験式と同じ  $n$  依存性を示す上、リュードベリの式では実験により定まるパラメータとして与えられていたリュードベリ定数が、他の基本的な物理定数から定まるものであることを示している。水素原子のシュレディンガー方程式から求められた解は、スペクトルとの一致というテストをクリアできたわけである。

球面上の粒子に関連して出てきた二つの量子数との間には、

- $n$  (主量子数) : 1, 2, …
- $l$  (回転量子数) : 0, 1, …  $n-1$
- $m_l$  (磁気量子数) : 0,  $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

という関係がある。量子数  $n$  は水素原子の波動関数の節の数を与える。  $n$  が 1 の波動関数には節がない。  $n$  が 2 の場合には節が 1 つ、 3 の場合は 2 つとなる。その節がどのように存在するかは、  $l$  と  $m_l$  にも依存している。その様子は個別の軌道を示すときに明らかになる。

$R$  方向の波動関数は動径波動関数と呼ばれ、その形状は  $n$  と  $l$  に依存し、  $m_l$  には無関係である。動径波動関数に球面調和関数をかけたものが水素原子の波動関数になる。表 4.1 に  $n=1, 2, 3$  の水素原子 ( $Z=1$ ) の同型波動関数を示す。ただし、  $a = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^4$  はボーア半径である。

オービタル	$n$	$l$	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2 \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-r/a}$
2s	2	0	$\frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a}$
2p	2	1	$\frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} \frac{r}{a} e^{-r/2a}$
3s	3	0	$\frac{1}{\sqrt{243}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{4r}{a} + \left(\frac{2r}{3a}\right)^2\right) e^{-r/3a}$
3p	3	1	$\frac{1}{\sqrt{486}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} \left(4 - \frac{2r}{3a}\right) \frac{2r}{3a} e^{-r/3a}$
3d	3	2	$\frac{1}{\sqrt{2430}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{2r}{3a}\right)^2 e^{-r/3a}$

表 4.1: 水素原子の動径波動関数。水素原子に特化しているので、原子核の電荷  $Z$  を 1 としている。また、アトキンスの教科書の  $\rho$  に  $n$  依存部分があるのも明示的に記している。

この表で注意すべきことが 2 つある。一つは  $l=0$  の軌道では、波動関数が  $r=0$  の原点で有限の値を持っているのに対して、 $l$  が 0 以外の場合には原点で波動関数が 0 になっていることである。この違いはシュレディンガー方程式の遠心項の有無によって生じている。2 つめは、波動関数の指数減衰項が主量子数  $n$  とともに小さくなっていくことである。これは物理的に主量子数の大きな軌道ほど軌道半径が大きく、結合エネルギーが低下することに対応している。

図 4.6 では、原点で波動関数がなめらかではなくなることを明示的に示したかったため、0 度方向と 180 度方向の両側をプロットしたが、動径波動関数を示すだけなら、0 度側のみを示すので十分である。そこで、1s と 2s も含めて、0 度側のみを波動関数を改めて示すことにする。

アトキンスの教科書では、それぞれの波動関数を別のグラフにしているけれども、ここでは、相互の広がりが見やすいように同じグラフに重ねて描いている。なお、相互の比較を容易にするために、それぞれの波動関数の最大値が 1 になるように調整している。

2s 軌道と 3p 軌道は  $r$  が 0 でない地点で波動関数が正から負へと変化する。波動

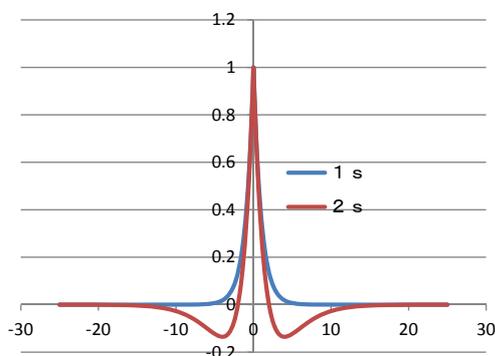


図 4.6: 1s と 2s の波動関数。原点で有限の値をもっている。大きさは  $r$  に依存するので、原点から 0 度方向と 180 度方向ではともに単調な曲線になり、原点では波動関数が連続だがなめらかではなくなっている。これは、原点においてクーロンポテンシャルがマイナス無限大であるためである。

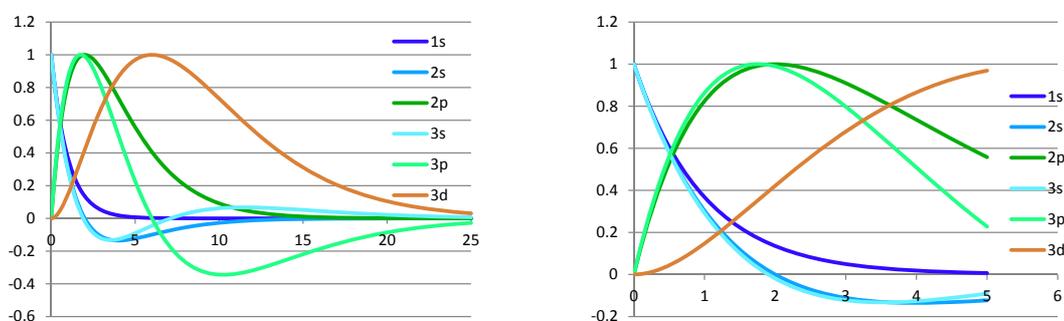


図 4.7: 動径波動関数。右の図は左の図の原点付近を拡大したもの。S 軌道では原点で波動関数が有限の値を取るのに対して、p 軌道と d 軌道では原点での値は 0 となる。さらに、p 軌道と d 軌道を比較すると p 軌道の方が原点付近での波動関数の立ち上がり早いことが分かる。

関数が 0 となる  $r$  の球面は波動関数の節となりその場所で電子を見つけることはできない。3s 軌道には球面状の節が 2 つ存在している。一方、1s、2p、3d 軌道には球面状の節は存在しない。

#### 4.4.4 殻と副殻

ここまでは、水素原子の軌道について量子数のみで話をしてきたが、それを高校までの物理や化学でおなじみの軌道と結びつけて見直すことにしよう。

高校の化学の教科書によると（思い起こせば、この授業は化学の授業だったのだ。）原子には電子殻と呼ばれるものがあり、原子核に近い順番に K 殻、L 殻、M 殻、N 殻と呼ばれ、それぞれに最大で 2, 8, 18, 32 個の電子が入ると書いてある。この K、L、M、N 殻の正体は、主量子数  $n$  で定まっている。 $n = 1$  が K 殻、 $n = 2$  が L 殻、 $n = 3$  が M 殻、N 殻は  $n = 4$  の場合のシュレディンガー方程式の解の集合である。ところで、主量子数が 1 の最低エネルギー状態はどうして A 殻ではなく K 殻なのだろうか。これは（私の記憶によると）命名者の思慮深さを反映したものだ。つまり、当時分かっている限りで一番原子核に近い軌道よりも内側に新たな軌道が将来的に見つかった場合のことを考えて、遡った方向に対しても余裕を持たせていたのだ。この思慮深さは残念ながら無駄になり、K という中途半端な文字から軌道が始まることになった<sup>15</sup>。

<sup>15</sup>これは、マーフィーの法則の一つの例だ。マーフィーの法則とは、「ジャム（バター）を塗ったトーストを床に落としたときにジャムを塗った面が下になる確率は 0.5 より大きい」と言った、

入門書によってはL殻に入る8つの電子は等価であるような絵が描かれている。しかし、主量子数が2の状態には $l=0$ と $l=1$ に対応する軌道が存在する。そして、それらは（水素原子では）エネルギーが等しいとしても物理的には別の軌道であり決して等価ではない。これらの $n$ が同じだが異なる $l$ の値をもち、それ故に区別される軌道を副殻という。つまりL殻は $l=0$ と $l=1$ の2つの副殻を持っている。

殻の呼び名と主量子数との間に主量子数の関係を整理すると、という関係があ

主量子数 $n$	1	2	3	4
呼び名	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>

表 4.2: 主量子数と殻の名称

る。一方副殻は回転量子数 $l$ により と呼ばれている。こちらの命名は殻の命名に

回転量子数	0	1	2	3	4
副殻の名	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
縮退数	1	3	5	7	9

表 4.3: 回転量子数と副殻の名称

比べると、非常に系統性を欠いているように見える。少なくともアルファベット順ではない。実は、上の名称はかつての分子スペクトル測定の実験からきている。それぞれ、sharp、principal、diffuse、fundamenta（ $g$ は不明だ）の頭文字からきている。つまり、鋭い（sharp）な発光線に関与しているらしいのが $s$ 軌道で、どんな原子にも見られ基本的（principal）だと考えられる発光線に関与しているのが $p$ というわけだ（ $d$ までは話を続けてもいいのだけれど、 $f$ になると混乱するので、このあたりでやめておく）。（某大学の先生の授業ノートによると $s$ はsphericalの、 $p$ はperpendicularの略だという。その後はアルファベット順だというのだけれども、 $e$ 軌道がないあたりで説は崩壊していると思う…。上で紹介した説は、岩波から出ているクールソン「化学結合論」（上）からひろっており、某大学の先生の言明よりは信頼できると思う。）

殻と副殻の組み合わせで存在する軌道と縮退数ををまとめたものが表4.4.4である。各殻は主量子数の2乗に等しい縮退数を持つことが分かる。つづいて、それぞれの軌道の詳細を眺めてみることにしよう。

科学的な正当性には疑問があるけれども、なんとなく納得してしまうような法則類の事である。その一つに、余裕をもって計画をすると、その余裕は必要なく、余裕のない計画を立てると余裕が必要な状況になるというものがある。

	$l$	0	1	2	3	4	総軌道数
$n$		$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	
1	$K$	1	×	×	×	×	1
2	$L$	1	3	×	×	×	4
3	$M$	1	3	5	×	×	9
4	$N$	1	3	5	7	×	16
5	$O$	1	3	5	7	9	25

表 4.4: 各軌道の縮退数

#### 4.4.5 原子オービタル

これから、幾つかの  $n$ 、 $l$ 、 $m_l$  の値について電子の存在分布の様子を図示してお見せしようと思う。しかし、図示するにあたっては少しばかりの注釈が必要となる。水素原子の波動関数は指数関数で減衰しているので、 $r$  が大きくなると急速に 0 には近づくものの、数学的には無限遠方まで行かないことには完全な 0 にはならない。もし、原子の大きさを波動関数が完全に 0 になる地点までの距離として定義すると、1s も 2s も 3d も原子の大きさは無限大となってしまう。この定義が現実的ではないのは明らかであろう。原子の大きさは人為的に定義するしかないものなのである。

大きさの定義には幾つかの流儀がある。一つのやり方は凝集状態における原子間距離の半分の値を使うことで、これは原子を剛体球と見なしたときの大きさを与える物になる。物体どうしがファンデアワールス力で凝集している場合にはファンデアワールス半径と呼ばれている。

ファンデアワールス半径は実験的に求められる値である。ここでは、水素原子の波動関数が分かっているので、それから定義することを考えて見よう。

原子の大きさの程度を示す一つの方法は、核からの平均距離(平均半径)を示すことである。平均距離は、確率用語では期待値であり、その事象の起こる確率と、起こったときの値の積の和となる。今の場合、分布は空間的に連続なので、計算は和ではなく積分になる。

$$\begin{aligned}
 \langle r \rangle &= \int \psi^* r \psi d\tau \\
 &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r R_{n,l}^2 |Y_{l,m_l}|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi = \int_0^\infty r^3 R_{n,l}^2 dr
 \end{aligned}
 \tag{4.14}$$

ここで動径波動関数の2乗に原点からの距離  $r$  がかかっているのは、期待値の計算を行っているためである。この動径波動関数に表 4.1 に示した式を代入すれば平均半径が求められる。それは、 $n$  と  $l$  の関数になっていることが確かめられている。

$$r_{n,l} = n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right\} a_0 \quad (4.15)$$

ここで、 $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$  はボーア半径である。この式に  $n=1$  を代入すると必然的に  $l=0$  となり、平均軌道半径は  $3/2a_0$  となる。

### 動径分布関数

電子の存在確率密度分布を表すのによく用いられるもう一つの手法は動径分布関数である。これは、原子から  $r$  の距離に電子を見いだす確率を示す関数である。水素原子の波動関数から、空間のある微小領域で電子を見いだす確率が計算できる。一方、水素原子の結合エネルギーは、原点から  $r$  の距離にある全電子密度で定まっている。この関数の値は原点からの距離  $r$  の球面上での波動関数の値を積分した物になる。球面調和関数が規格化されていることを考えると、積分の球面調和関数部分は1になるはずで、

$$P(r)dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{n,l}^2 |Y_{l,m_l}|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi = r^2 R^2(r) dr \quad (4.16)$$

となる<sup>16</sup>。

s軌道の動径波動関数と動径分布関数を見ると大きな違いがある。動径波動関数は原点で有限な値を持ち、1sの場合には単調減少する関数になっている。一方で、動径分布関数は原点で0で極大をもつ関数になっている。1s軌道の動径分布関数は

$$P(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad (4.17)$$

であり、これを微分すると

$$P'(r) = \frac{4}{a_0^3} \left( 2r e^{-\frac{2r}{a_0}} - r^2 \frac{2}{a_0} e^{-\frac{2r}{a_0}} \right) = 0 \quad (4.18)$$

なので、極大値は  $r = a_0$  となることが分かる。

他のs軌道の動径分布関数も原点で0となる。これは大きな意味を持っている。というのは、水素原子のシュレディンガー方程式を思い出すと、ポテンシャルと

<sup>16</sup>ここで、でてきた  $r^2$  は球面極座標における体積素片が  $dr \times r \sin\theta d\phi \times r d\theta$  で与えられることによるものである。

してクーロンエネルギーの項が含まれており、もし、原点で有限の動径分布関数を持っていると、そこでは無限大の大きさのポテンシャルが発生してしまうのである。実際に、1次元の水素原子という架空の存在を考えると、動径波動関数と動径分布関数が同じ形状となり、原点で有限の値となる結果として、水素原子の最低エネルギー状態では、無限大の結合エネルギーを持ち、電子は原点に補足された状態になってしまう解が出現する<sup>17</sup>。

ここまで述べてきたように原子の大きさは人為的な約束に従っており、ここでも、波動関数の適当な値までは着色し、その外側は透明にすることによって原子を表すことにする。

#### 4.4.6 $l = 0$ の軌道

s 軌道は  $l = 0$  の軌道である。 $l = 0$  であるので、 $m_l$  は 0 しかとれない。s 軌道は縮退をしていない。n=1 の s 軌道を 1s、n=2 を 2s……という。1s 軌道は全ての軌道の中でエネルギーが最も低い。s 軌道は球対称の形をしている。 $l = 0$  の球面調和関数は  $1/(2\sqrt{\pi})$  であるので、s 軌道の全波動関数は

$$\Psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad (4.19)$$

$$\Psi_{2,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \quad (4.20)$$

$$\Psi_{3,0} = \frac{1}{4\sqrt{6\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 6 - 6\frac{2r}{3a_0} + \left( \frac{2r}{3a_0} \right)^2 \right) e^{-r/3a_0} \quad (4.21)$$

という形状をしている。

全ての s 軌道は原点で有限の存在確率密度を有している。n が 2 以上の 2 軌道には球面状の節が存在する。球対称の波動関数なのだから、これは当たり前ではある。1s 軌道の波動関数の様子を図 4.8 に示す

2s 軌道の動径波動関数は 0 を横切って負の値を取るようになる。これに対応して 2s 軌道では原点から有限の距離で球面上の節が出現する。2s の中心部分を拡大してみると、中心付近に空隙が見える。これはグラフィックで閾値以下の領域を透明にするようにしたために出現したものである。3s 軌道では、波動関数は外周部で再び正に戻るために、球面状の二つの節が出現することになる。

<sup>17</sup>現実には 1 次元の水素原子は存在しないが、類似のものを作り出すことができる。具体的には共役系高分子（ポリアセチレンを思い出すと良いだろう）に光を照射すると、電子と電子が抜けた穴ができ、あたかも水素原子類似状態が過渡的に出現する。この状態では電子の動きは高分子主鎖上に限定されるために、1 次元水素原子に類似した状況が出現する。

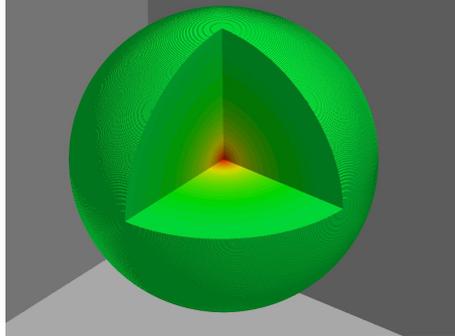


図 4.8: 1S 軌道。全体の 1/8 ほどをカットして中心が見えるようにしている。

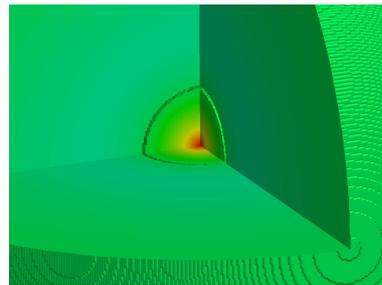
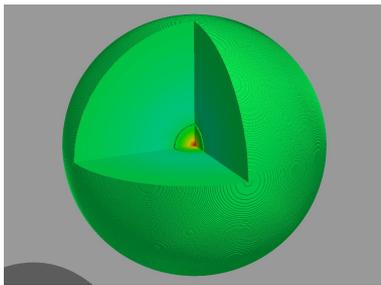


図 4.9: 2S 軌道。全体の 1/8 ほどをカットして中心が見えるようにしている。2S 軌道の中心部分。節の部分は色が抜けて透明になっている。中心部分は暖色系だが、節の外側は寒色系の色になっている。これは、波動関数の符号が反転していることを示している。

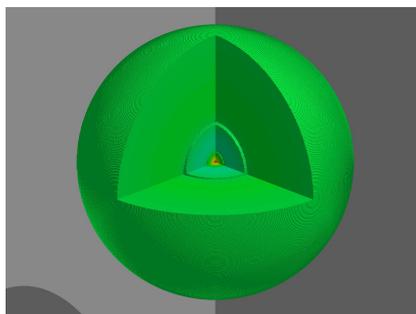


図 4.10: 3S 軌道。全体の 1/8 ほどをカットして中心が見えるようにしている。

### 4.4.7 p 軌道

p 軌道は  $l = 1$  の軌道であり、 $n$  が 2 以上の殻に出現しうる。 $l = 1$  であるので、 $m_l$  は 0,  $\pm 1$  の 3 とおりが存在している。p 軌道は 3 重に縮退している。 $p_z$  軌道は、球面調和関数の形そのもので、軌道の形となる。これは軌道が非進行波の定常波解であるためである。一方、 $p_x$  と  $p_y$  軌道に対応する波動関数は進行波解の波動関数になっている。しかし、 $p_x$  軌道も  $p_y$  軌道もイメージとしては空間の特定の方向に局在したもので、非進行波的な性質を持つ物である。そこで、これらの軌道は反対向きの角運動量を持つ  $m_l = \pm 1$  の 2 つの波動関数を足し合わせて形成する。2p 軌道は、球面波動関数の方に節を持っているので動径方向には節が無い。

3p 軌道は、節が全体で 2 つあるべきなのに、p 軌道では球面波動関数に節が 1 つしかないの、動径波動関数側に節を一つ持つことになる。

p 軌道は原点で 0 の値を持つ。これは、シュレディンガー方程式のポテンシャルに原点でプラス無限大に発散する項を含んでいるため、これは物理的には遠心力に由来する。2p と 3p 軌道の様子を下記に示す。

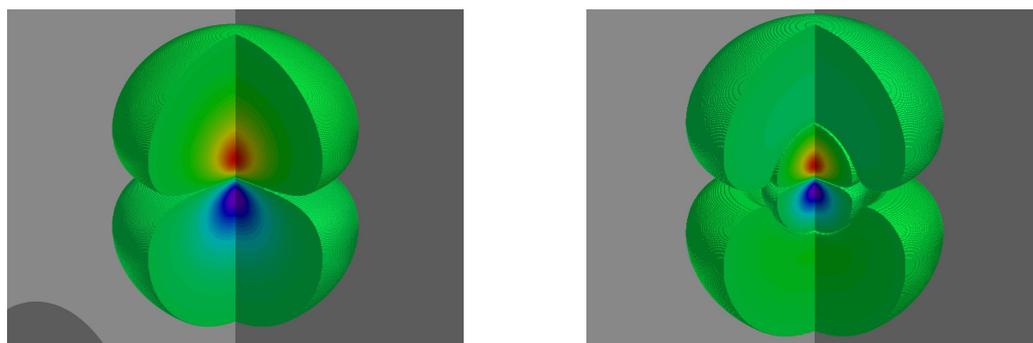


図 4.11: 左 : 2p 軌道。全体の 1/4 ほどをカットして中心が見えるようにしている。右 : 3p 軌道。全体の 1/4 ほどをカットして中心が見えるようにしている。

### 4.4.8 d 軌道

d 軌道は  $l = 2$  の軌道であり、 $m_l$  は 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$  の五重に縮退している。d 軌道は  $n$  が 3 以上の殻に出現しうる。 $d_{zz}$  軌道以外は、直交する 2 方向に節を持っているので波動関数は 4 つ葉のクローバー型である。 $d_{zz}$  軌道のみは同じ軸回りに節を持っているので他の d 軌道の波動関数とは異なった印象の軌道形状となる。しかし、すべての d 軌道は原子核を通る 2 つの節面があるという点が共通でありエネルギーも等価である。d 軌道は 2 つの節を持っているので、 $n=3$  の殻においては動

径方向には節を持つことはない。d軌道の波動関数も原点では値が0となる。これも遠心力の効果による。

$3d_{xy}$  軌道の様子を下記に示す。 $3d_{x^2-y^2}$  軌道はこれがz軸回りに45度回転した形状をしている。 $3d_{yz}$  軌道と  $3d_{zx}$  軌道は図を横倒しにして、中心軸をy軸方向とx軸方向にした形状となっている。

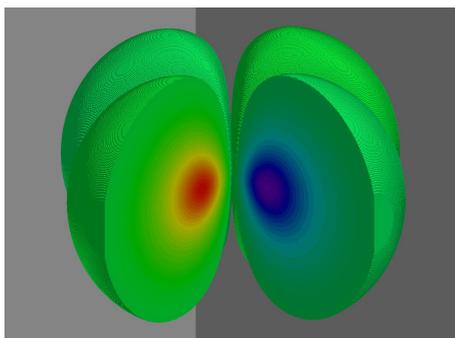


図 4.12:  $3d_{xy}$  軌道。

以上の4つと比較して  $d_{zz}$  はまったく異なった見た目をしている。しかし、その切断面を見てみると、他のd軌道との類似がうかがえる文様となっている。

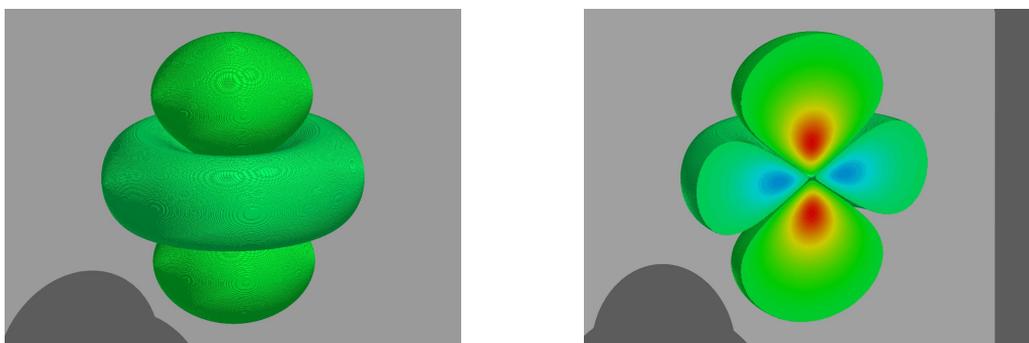


図 4.13:  $3d_{zz}$  軌道の様子（左）とその切断した様子（右）

## 4.5 水素原子を眺め直す

これで、水素原子の話は一通りお終いである。この授業の初めに、水素原子は決して太陽系モデルで説明できるものではないと話したけれど、同意して頂けるだろうか。おそらく、殻の回りに電子の存在確率密度がある分布をもって存在す

るといふ水素原子のモデルは、直感的に描きにくく理解しにくいものであろうとは思える。でも、それが、現時点でのもっとも正確なモデルなのである。

それにしても、シュレディンガー方程式から出て来る水素原子の描像は謎が多いものである。授業の前の方でも触れたけれども、 $1s$  の波動関数では、角運動量量子数が  $0$  であり、波動関数は球対称となっている。このため、軌道半径が変わろうと定常波の条件が満たされなくなると言うことはない。水素原子の最低の大きさは、物質波の  $1$  波長分という説明は根本的に誤っているのである。そして、ビリアル定理を考えると、水素原子の電子軌道は小さくなるほど全体のエネルギーは低くなる。では水素原子がつぶれるのを防いでいるのは何かといえば、物質の波動性であるということになるのだらうと思う。それは、不確定性関係で説明してもよいし、波動関数の曲率から説明してもよいのだけれど、とにかく、粒子が狭い領域に閉じ込められると、運動エネルギーが生じる。それ故に、点にシュリンクしていくことはない。このルールはさらに小さい構成要素に対しても成立しているようで、電子の大きさの下限は見つかっていない一方で、陽子や中性子の大きさは確認されている。そして、さらに、陽子や中性子はさらに基本的な粒子からなる複合粒子であることも。

## 4.6 多電子原子の構造

原子番号  $2$  のヘリウムから  $110$  のダームスタチウム (Darmstadtium) へと続く (もう少し先まで続いているけれど、名前が定まっているのはここまでのようだ) 原子の配列を下るに従って、核の荷電は大きくなり、それを中和するのに必要な電子の数も増えていく。原子番号が  $1$  増えるに従って、原子に含まれる電子の数も  $1$  つ増加する。原子に新たに加わった電子は、可能な限りで低いエネルギー状態をとろうとする。その結果としてエネルギーの低い軌道から電子はつまっていくことになる。しかしその順番は決して単純でない。ここでは原子番号順に何が起きているのかを眺めていくことにする。

### 4.6.1 ヘリウム原子

ヘリウムの原子核は  $2$  個の陽子と  $2$  個もしくは  $1$  個の中性子を含んでいる。核の電荷はプラス  $2$  で全体で中性を保つためには  $2$  個の電子が必要である。  $2$  個の電子は一番エネルギーの低い  $1s$  軌道に入る。電子はフェルミ粒子であり、  $1$  つの量子状態には  $1$  つしか存在できないことを考えると、これは奇妙に思われるかもしれない。しかし、電子は  $1/2$  のスピンを持つ素粒子で、大きさ  $1/2$  のスピンは  $+1/2$  と  $-1/2$  の  $2$  通りの空間量子化が可能である。従って、電子のスピン波動

関数が逆向きで有れば、1 s 軌道に2つの電子が入っても全波動関数は等しくならない。ヘリウムの場合に限らず、一つの軌道の2つの電子が入る場合は必ずスピンは上向き（アップ）と下向き（ダウン）の組み合わせとなっている<sup>18</sup>。

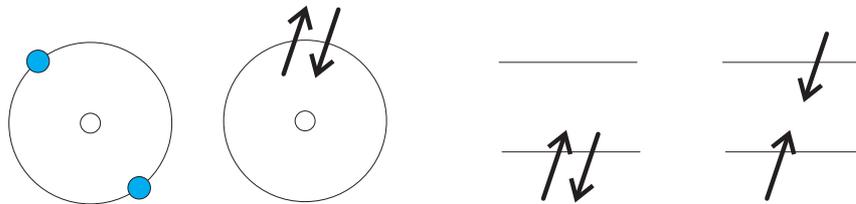


図 4.14: スピンも入れた電子状態の表記。一番左は単純に軌道上に電子を2つ描いた物。この場合はバランスから電子を180度反対側に描くことが多い。それに対して軌道上の電子をスピンを含めて矢印で表記する時には、スピンの向きが反対向きであることを明示的に示すために横に描くことが多い。ただし、この場合も、矢印の位置は決して電子の所在地を表しているのではないことに注意せよ。軌道を離れてエネルギーレベルの場合には右2つのようにあるレベルに矢印を含めて書き表すことが多い。図では空間量子化を意識して矢印を斜めに描いているが、鉛直方向に描く場合も多い。

ヘリウムの電子状態を正確にいう場合にはスピンの方向も含めて図4.14の左から2番目のようにスピンの向きが逆向きであることが明示的に分かるように記すこともある<sup>19</sup>。水素原子のエネルギーレベルの式からはヘリウム原子の1s軌道のエネルギーは $z=2$ を代入して $-54\text{eV}$ であると計算できる。一方、ヘリウムの第一イオン化エネルギーは $25\text{eV}$ であり、上の式から求められる値に比べて遙かに小さな値となっている。一方、ヘリウムの第二イオン化エネルギーは $54\text{eV}$ で、これは計算から求めた結合エネルギーとよく一致する。他の電子が存在しないと水素原子の理論からの値とよい一致を示すということは、ヘリウムの第一イオン化エネルギーが水素原子の式より小さいのはもう一つの電子の作用であることを示している。電子の作用としては二つの要素が考えられる。一点目はもう一つの電子により原子核の電荷の実効値が小さくなること。もう一つは電子同士の反発による効果である。これをきちんと考えるためには水素原子のシュレディンガー方程式を考えな

<sup>18</sup>アップとかダウンという言葉は概念的なもので、実際の空間で上限を表す物ではないと考えて頂きたい。重要なのは2つの取り得る方向があることである。

<sup>19</sup>もし、二つの電子のスピンの向きが同じ方向の場合は、2番目の電子（本来ならこんな区別は出来なわけではないけれども）は1s軌道に入ることがなく、主量子数が2の軌道に入る。このヘリウムはエネルギー的には普通のヘリウムより高い状態にあるけれども、エネルギーが低い状態になれない（そのためには電子スピンの向きが反対向きでなければならなっけれども、ヘリウムでは、それは困難である）ため、エネルギーがより高い状態で安定に存在する。発光スペクトルなどが普通のヘリウムとは異なるために実験的に二つの状態は区別が可能で、その結果としてヘリウムのスペクトルが調べられ始めた初期には、2種類のヘリウム原子の存在が疑われることとなった。

いといけない。

さて、ヘリウム原子のシュレディンガー方程式でハミルトニアン（エネルギー演算子）に出現する項目は

（重心運動+重心回りの運動+核と電子1のクーロン+核と電子2のクーロン+電子1と電子2のクーロン）

となる。このうち、前の4つめまではそれほど問題がない。しかし、最後の電子間のクーロンエネルギーの項は問題で、これがあると、このシュレディンガー方程式を変数分離することが出来ない。変数分離できないと言うことは、シュレディンガー方程式を厳密に（解析的に）解くことができないということである。そして、シュレディンガー方程式が解けないということは、波動関数が求められないということである…。

これまでの授業で、原子や分子のシュレディンガー方程式を立てて解けば、物質の性質が計算で求まると言っただけでも、ここらあたりで、それを残念ながら訂正しなければならない。原子や分子のシュレディンガー方程式を立てることはできるのだけれども、残念ながらほとんどの場合においてそれを現密の解くことはできない<sup>20</sup>。

実際に、ヘリウム原子のエネルギーを計算するには、

- まず、原子核と電子1個で波動関数を決める
- 定まった波動関数をもとに、それは固定したまま2番目の電子を放り込んで1s軌道の計算をする。電子が入っているので、これで計算された軌道は最初の1sとは大きく異なっている。
- 2番目の電子に対して計算された1s軌道を固定したまま、1番目の電子の軌道の計算をし直す。その結果、最初とは違った1s軌道が出来る。
- 1番目の電子に対して計算され直した軌道は固定したまま、2番目の電子の波動関数の計算をやりなおす

---

<sup>20</sup>実は、古典的な物理学でも3つ以上の相互作用をする粒子の運動の問題は厳密には解けない。つまり、太陽と地球のみの問題は厳密に扱えるのだけれど、それに火星やら木星がどのような影響を与えるのかは厳密には解答が出せない問題なのである。それ故、例えば太陽系の惑星軌道が将来にわたって安定である保証はない。ある未来の期間までの計算はできるが、それより先になると初期条件の小さな違いが、大きな違いとなってしまいきっちりとした予言が出来なくなる（カオス理論というやつだ。）。だが、それでも、古典物理の惑星運動の予言は極めてパワフルなもので、例えば惑星の運動のずれから未知の惑星の位置を計算で求めるなんていうことが出来たのである。これは、一種の洗練された近似計算方法を使って成し遂げられたことである。そして、量子論についても同様に洗練された近似計算方法がいくつも開発されている。そして、多くの物性が計算により求められるようになっている。

- 以下、3番と4番を計算された軌道が同じになって変化しなくなるまで繰り返す

という手法を使って行う（上の話はスピンの効果を見逃した言い方になっている。実際にはスピンのことも入れて計算をする）。

これより後の多電子原子でも基本的な手法は同一で、計算対象となっている以外の軌道は固定したままある一つの軌道の計算を行い、それが変化しなくなるまで計算を繰り返し行う。これを自己無撞着（じこむどうちやく：矛盾がないこと）な方法とよぶ。

さて、上記のような計算をした結果をもとに、ヘリウム原子に戻ると、電子間の相互作用故に、電子の状態はもはや、水素原子で計算したような厳密なものではない。それに、全ての電子の区別が付かずに、また軌道も空間的に重なりがある以上、一つの電子が一つの軌道を回り続けるというような古典的なイメージを守ることが出来ない。しかし、それでも、水素原子で考えた軌道のような物を考えることは意味があり（例えば実験的に多電子原子の電子運の分布を測定すると、軌道を重ね合わせたような感じになる）、ここでも「軌道近似」という言葉のもとに、軌道という概念を生き残らせることにする。

軌道近似によればヘリウムでは1 s軌道に2つの電子が存在しており<sup>21</sup>、そして、2つの電子のスピンは反対方向を向いている。

### 4.6.2 リチウム原子

リチウムの原子核には3つの陽子があり、核はプラス3価である。従って、原子が中性になるためには3つの電子が必要である。リチウム原子核に電子を足していくことを考えよう。一つ目は1 sに入る。2つ目も1 sに入るけれども、スピンは1つ目とは逆になる。さて、3つ目はといえば、1 sに入ることはできない。スピンの方向は2とおりにしかないので、どちらのスピンの向きで入れようとしても、全波動関数が既に1 s軌道に入っているどちらかの電子と等しくなってしまう。この状態はパウリの原理により禁止されている。このため、リチウム原子の3つ目の電子は1 sではなく主量子数が2の軌道に入ることになる。

### 4.6.3 遮蔽と浸透

主量子数が2の軌道には $l=0$ のs軌道と $l=1$ のp軌道がある。水素原子においては、両者のエネルギーは等しい。主量子数 $n=2$ の軌道は1つのs軌道と3つ

<sup>21</sup>ただし、s軌道なので公転運動はしていない

の p 軌道とで 4 重に縮退していた。s 軌道と p 軌道の縮退がヘリウム以降も成立しているなら、リチウムの 3 番目の電子は 2s か 2p のどちらに入ってもよいことになる。しかし、ヘリウムにおいて、すでに問題になっていたように多電子原子においては、直接の対象としている電子以外に存在している電子による影響があり、その結果として s 軌道と p 軌道ではエネルギーが異なる。縮退が破れているのである。

では、s 軌道と p 軌道でどちらがエネルギーが低くなるだろうか。それを考えるためにリチウム原子のイオン化エネルギーを当たってみよう。リチウムは 3 価の原子核を持つ。ここで、水素原子のエネルギー準位の式の核電荷  $z$  を 3 とした式を用いると、リチウムの主量子数 2 の軌道エネルギーは 30.6eV となる。これが真空準位からのエネルギーであり、リチウム原子の第 1 イオン化エネルギーとなる。リチウム原子の第 1 イオン化エネルギーの実測値は 5.39eV なので、この計算値は大きすぎる物である。

なぜ計算値が大きくなったかと言えば、1s 軌道に存在する 2 つの電子の影響を考えなかったからである。もし、高校までで習うように 1s 軌道が 2s 軌道の内側に存在しているなら、2s 軌道にいる電子が感じる核は実際の原子核と 1s 軌道の電子の影響を足したものであり、実質的に 1 価になっていると考えられる。そこで、式に  $n=2$ 、 $z=1$  を代入してエネルギーを計算すると 3.4eV になる。先ほどの 30.6eV に比べると随分と小さな値になった。この簡単な計算結果は実際に 2s 電子が感じている核電荷が 3 価よりは小さいことを示している。これは、より内殻に存在する電子の遮蔽効果として知られているものである。

しかし、核電荷を 1 価として計算した結果は実測値より小さくなっている。これは内殻電子による遮蔽が完全ではないことを意味している。なぜ内殻電子による遮蔽が完全ではないかと言えば、主量子数が 2 以上の軌道でも、1s 軌道と同様に核付近での動径分布関数が有限の値を持っているからである。高校まででは、K 殻が核に近い場所をまわっており、その外側に L 殻や M 殻があることになっており、L 殻や M 殻の電子が K 殻より内側に運動することはないような図となっている。しかし、実際には L 殻や M 殻の電子も K 殻の電子の平均サイズより内側に入り込むことがあり、その時には遮蔽されていない核電荷を感じているのである。このように外殻の電子が核付近まで侵入することを浸透と呼ぶ。

s 軌道と p 軌道のエネルギーの大小は両方の軌道での浸透の強さによって定まっている。そこで、そこで、動径分布関数がどうなっているかを調べてみよう

図 4.15 の横軸はボーア半径単位の原子核からの距離である。1s の動径分布関数は横軸の値が 1 (ボーア半径) で最大値となっている。2s と 2p を比較すると、ボーア半径の内側での分布は 2s の方が大きい<sup>22</sup>。これは遠心項の存在により 2p の動径

<sup>22</sup>この図では動径分布関数の最大値を 1 に規格化してしまっているため、本当は大きさ比較を

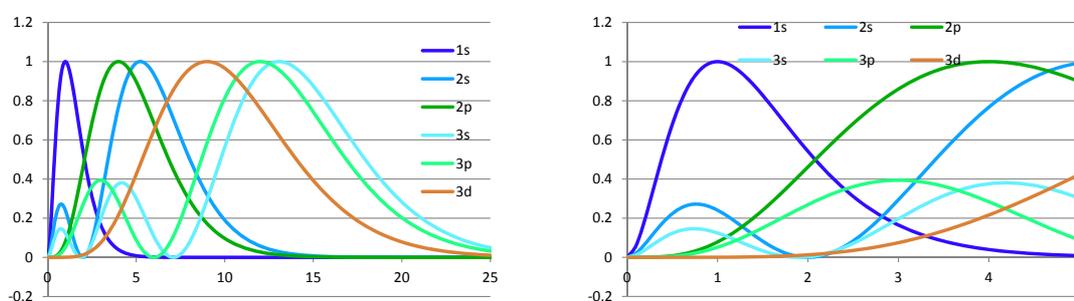


図 4.15: 動径分布関数。

波動関数が原点で0となっていることが影響している。

2sの方が2pよりボーア半径以内の分布が大きい一方で、分布の最大値は2sの方が2pよりも大きいことに気をつけて欲しい。

$n=3$ の軌道についても同様のことが成立している。ボーア半径以内の動径分布関数をみると、3sが一番大きく、3p、3dと続いていく。これより3sのエネルギーが最も低く、3pが2番目で3dが一番エネルギーが高くなることが予想される。一方で動径分布関数の最大半径は  $3d < 3p < 3s$  とs軌道が一番大きくなっている。より一般的には主量子数が同じなら角運動量量子数  $l$  が小さい軌道ほどエネルギーが低く、そして動径分布関数が最大となる  $r$  の値は大きくなる。前に示した平均軌道半径の式でも  $l$  が小さいほど軌道半径が大きくなっている。

#### 4.6.4 構成原理

原子に存在する電子の数が多くなるほど電子間の相互作用が重要になる。一方で、水素原子のエネルギーレベルは主量子数の逆数の2乗に依存しているので、主量子数が大きくなるほど二つの主量子数の殻の間のエネルギー差が少なくなる。その結果として、主量子数の小さな殻の角運動量量子数が大きな軌道の方が、主量子数がより大きく角運動量量子数が小さな軌道よりエネルギーが大きくなるということが生じうる。軌道エネルギーの大小がどのようになるのかの関係は構成原理とよばれ、大体、次のようになっている。

---

行ってはいけない。とはいえ、ざっと見で2sと2pのグラフの面積が同程度なので、大きな過ちはしていないだろうと思う。

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s$$

この並びを覚える必要があるかと言えば、もし、あなたが周期律表をざっくり覚えているなら、この並びを覚える必要はない。逆に、周期律表を覚えるつもりがないのなら、この順番を覚えれば、周期律表の形は再現出来るであろう。どちらにするかはお任せしよう。

もう少し具体的にこの並び順と周期律表の関係を記すなら、最初の1s部分は水素とヘリウムに対応する。そして、2番目の2sはリチウムとベリリウムの2個に。それから2pはホウ素からネオンまでの8個に。3sはナトリウムとマグネシウムに。3pはアルミニウムからアルゴに。そして、本来ならこの後に3d軌道が続いて欲しいのだけれど、現実の世界では3dより4sのエネルギーが低いためにカリウムとカルシウムが来て、その後に3d軌道が埋まっていくのが遷移金属として出現する。その後、順番に埋まっていくけれども第6周期に出現するランタノイドは実は4f軌道が埋まっていく過程であり、それが2段ほど下にずれてしまっているのである。

3d軌道が4s軌道より後になり、4f軌道が6s軌道より後になるのは、主量子数が大きくなるにつれて隣あう主量子数の軌道のエネルギー差が小さくなる一方で、 $l$ の大きな軌道での遮蔽が強くなりエネルギーが上がっていくためである。

構成原理は厳密な規則ではなく、一部には微妙な入れ替えがある。特に同じ軌道に電子がつまんでいくときに、軌道内の電子の反発により電子のエネルギーが上昇して途中で構成原理の示す順番と入れ替わることがある。

### ベリリウム原子

ベリリウムの原子核は4価で4つの電子を持っている。構成原理通りに1sに2個、2sに2個電子が入る。それぞれの2軌道の電子のスピンは逆方向を向いている。

### ボロン原子

ボロン原子になると、ベリリウムにさらに1個の電子を加えなければならない。2s軌道には既に電子が入っているので、パウリの排他原理より3つ目の電子はp軌道に入らなければならない。 $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$ のうちどのp軌道に入るかは任意である。

ここで、ボロンのイオン化エネルギーを見てみると、ベリリウムに比べて小さくなっている。一般に主量子数が同じ軌道の間では、原子番号が大きくなるほど

核の電荷が大きくなるので、電子は核から、より強い引力を受けることになり、その結果として、イオン化エネルギーが高くなる。しかしs軌道とp軌道ではp軌道の方がエネルギーが高いために、ボロンのイオン化エネルギーはベリリウムよりも小さくなっている。リチウムからネオンの系列を見ると、ベリリウムとボロンの外に窒素と酸素の間にも逆転が生じている。それが、何故生じるかについては改めて説明する。

### カーボン原子

ボロンの次は炭素原子である。新に加わる1個の電子がどの軌道にどのように入るかは、結構難しい問題になる。2s軌道は塞がっていて、2p軌道には残り5つの空きがあるので、空いているp軌道に電子が入ることは間違い無いのだけれども、その5つには優先順位がある。これからの議論をやりやすくするために、取り敢えず、1つ目の電子は $p_x$ 軌道に入っていることにしよう<sup>23</sup>。この状態にもう一つ電子を入れる場合に、 $p_x$ 軌道と $p_y$ 、 $p_z$ 軌道の間には明らかに違いがある。というのは平均的な電子間距離を考えると同じ軌道にいるよりも、異なった軌道にいる方が平均して距離が遠くなるので期待できるからである。これより、 $p_x$ 軌道に入るより、 $p_y$ か $p_z$ 軌道に電子が入る方がエネルギーが低いと期待できる。 $p_y$ と $p_z$ は等価なので、ここでは $p_y$ 軌道に入ることとしよう。

これで話は終わりにはならない。だいたい、ここまでの話だったら「結構難しい問題になる」という上の台詞は嘘になってしまう。さて、電子にはスピンのあることを思い出して欲しい。2つの電子のスピンのようになるかは、軌道が異なっても考えることが可能である。カーボンの電子配置としては、 $1s \uparrow \downarrow$ 、 $2s \uparrow \downarrow$ 、 $2p_x \uparrow$ 、 $2p_y \uparrow$ と $1s \uparrow \downarrow$ 、 $2s \uparrow \downarrow$ 、 $2p_x \uparrow$ 、 $2p_y \downarrow$ の2通りが考えられるのである。古典的には、これら2つの状態はエネルギーが等しいと予想される。しかし、量子論の枠組みでは、これら2つの状態はエネルギー的に異なっており、実際の炭素原子の基底状態（最低エネルギー状態）の電子配置は $1s \uparrow \downarrow$ 、 $2s \uparrow \downarrow$ 、 $2p_x \uparrow$ 、 $2p_y \uparrow$ となることが知られている。これはフントの規則と呼ばれるルールである。

### スピン相関とフントの規則

フントの規則は「スピン相関」という概念で説明されてきた。しかし、最近の数値計算の結果からは、フントの規則を生じさせているのは、決して着目している2つのエネルギーの高い状態にいる電子間のみの作用ではなく、より主量子数

<sup>23</sup>別に $p_y$ でも $p_z$ でもいい、最初の1個が入るときにはこれらは等価だ

が小さな内殻の電子軌道の変化も関与していると、主張されている。決して二つの電子の間の2体効果ではなく、複数の電子が関与する多体効果であるという。

ヘリウム原子のところでも話をしたが、一般に3つ以上の粒子が関与する現象は変数分離などの手法で正確に解くことができないために、なんらかの近似を入れて計算できるようにする工夫が行われてきた。フントの規則もそのような工夫の上で合理的と思われてきたものであるが、フントの規則に限らず、これまでは2体問題として合理的と理解されていた現象の中には、実際には多体効果を考えないときちんとした説明にならない例も見つかっており、特に固体物理の教科書には訂正を迫られている事柄も多い。

このような事情があるため、ここでは、フントの規則については、そのメカニズムを議論することなく、経験則として存在するとして扱う事にし、スピン相関による説明は脚注に落とすことにした<sup>24</sup>。

<sup>24</sup>フントの規則は、パウリの排他原理と関連している。ここでは順を追ってフントの規則が出現する理由を説明することにする。

まず最初に重要なことは、電子がフェルミ粒子であるということである。そして2番目に重要なのは電子が1/2のスピンを持っており、空間的に2方向に配位できることである。

最初に、スピンのことを考えずに、粒子の波動関数だけを考えることにしよう。取り扱うのは、毎度おなじみの一番シンプルな井戸型ポテンシャル系である。さらに簡単にするために、粒子には電荷はなく、クーロン相互作用（それ以外の相互作用も）考えなくてよいことにしよう。

この時、粒子1, 2をそれぞれある場所  $x_1$ ,  $x_2$  で見つける確率は、粒子1を位置  $x_1$  で見つける確率に、粒子2を位置  $x_2$  で見つける確率を掛け合わせたものになる。これより、2粒子の波動関数は

となる。2つの状態は区別がつかないので、実際の状態は2つの線形加算となるわけである。そして、フェルミ粒子の場合には、粒子の入れ替えにともない、波動関数の符号が反転するので、波動関数は

となる。

さて、2つの粒子がともに基底状態にいる場合には2つの波動関数の差は0となる。それを（後の都合もあって）グラフィカルに示すべく、2つの粒子の波動関数を2つの軸を使って（この軸は、1次元の井戸型ポテンシャル中の粒子を考えているのだから、実空間では同じ方向に伸びている。しかし、仮想的にそれぞれに粒子に直交した軸を与えることはできる。）示してみると粒子の最低次の波動関数は

なので、2次元の井戸型ポテンシャルの最低準位と同じような絵になる。

粒子を入れ替えた波動関数の絵もまったく同じ形状になり、その結果として両方の差をとると  $\Psi_a = 0$  となるのである。

※2つの粒子を入れると0になるのに最初の1個目はどうして入れられるのかという質問があったけれど、2つの粒子が存在できないのは2つの粒子の干渉の効果だからで、1個の粒子だと干渉は生じないから、存在していただける。

一方、これがボーズ粒子だったら、2つの波動関数の和となるわけで、その場合には有限な値の波動関数が得られる。

しかし、1/2のスピンを粒子が持っているとき、最低状態には2つの粒子が存在できる。このことは、上記の波動関数が加算的に組み合わせられた状態をとりうることを示している（そうでないと2つの粒子は存在できない）。それがパウリの排他原理と矛盾しないためには粒子のスピン項目も波動関数に取り込む必要がある。

ここでは詳細は割愛するけれども、波動関数のスピンに関する部分が、粒子の交換にともない符号を変化させれば、軌道に関する波動関数の部分は符号を変化させてはいけない（そうじゃない

### 4.6.5 一重項と三重項

フントの規則の詳細は飛ばすにしても、フントの規則の結果として出現したスピン配置については、補足説明をしておく必要がある。2つの電子とも1s状態にあるヘリウムでは同じ軌道にある電子のスピンは $1/2$ と $-1/2$ のため、二つをあわせると0となる。一方、2つの電子が異なるp軌道に入ってスピンの方向が揃っている炭素原子では、電子のスピンは同じため、二つをあわせると絶対値としては1となる。電子のスピンは2つで一組で別々の方向を向くことは出来ないため、この2つの電子からなるスピンについては空間内部でスピンの素粒子と同じように、プラス1, 0, -1の3つの方向に向ける事になる。3通りの空間配置が可能であるため、2つの $1/2$ スピンが平行にそろった状態を「三重項」と呼ぶ。それに対して反平行の場合はあわせて0で空間的には1種類の配置(0)しかないため一重項と呼ばれている。

一重項や三重項という呼び方は、原子を光励起したときにも関係していく。例えば、ヘリウムの基底状態(1sに反平行に2つの電子が入っている状態)に光を当てて1つの電子を主量子数2の軌道に励起した場合に、2つの電子のスピンとしては

---

と、マイナス×マイナスでプラスになってしまう)。一方で、スピンが同じ方向で入る場合が存在しないことは、スピンが平行になっている場合にはスピンの波動関数は粒子の交換に対して符号を変えず、従って、軌道に関する波動関数が符号を変えなければいけない(その結果として干渉して打ち消すことになる)ことを示している。

ここまででは、2つの粒子が同じ軌道をとる場合である。しかし、2つの粒子が異なる軌道を撮っていると事情が少しばかり異なる。そこで、片方の粒子が $n=2$ の状態に励起された場合について考えを進めることにしよう。

単純に波動関数を描くと

なのだけれども、この波動関数は2次元的に描くと異なった状態となっており、これは、粒子の区別がつかないという事実と反する。粒子が区別がつかないという事実と合致する波動関数はこれら2つの波動関数から構成される

である。これを図示すると

となる。これは2次元の図示であるが、もともと、1次元の箱の中の話であるので、この対角線上は2つの粒子が同じ場所にいることを意味し、対角線からずれるほど2つの粒子が離れた位置にいることを示している。

2つの波動関数を比べると $\Psi_s$ では対角線上の値が大きくなっている。一方 $\Psi_a$ では対角線上の値は0で粒子は互いに離れた状況にあることが分かる。このことと、先ほどの基底状態でのスピンの議論を結びつけると、スピンが揃っている時には軌道の波動関数は $\Psi_a$ で、スピンが逆向き(反平行)の場合は軌道の波動関数は $\Psi_s$ であると結論づけられる。

これは、スピン相関と呼ばれる現象で、スピンが反平行(矢印の線は平行だけれど矢印の向きが逆)の粒子は互いに近づいた状態で存在しがちで、平行な場合には離れて存在しがちなのである。ここまででは2つの状態の間にエネルギー差はない。しかし、粒子が電子となると話は逆だ。電子は電荷を持っており、電子同士が近づくとクーロン反発によりエネルギー的に高い状態になる。これとスピン相関が結びつくと、異なる軌道に電子がいる場合に、電子のスピンが平行の場合の方が電子がお互いに離れていてクーロンエネルギーによるエネルギー上昇が少ないので反平行の場合に比べてエネルギーが低いと結論できる。

の一重項状態と

の三重項状態の2つのパターンがある。この場合も、三重項の方が低エネルギーになることが知られている（これなら、内殻電子がないので、素直に、スピン相関で説明できるかもしれない）。三重項から基底状態に戻るときの発光は比較的長寿命で弱く、「燐光」と呼ばれている。一方、一重項からの発光は短寿命で蛍光と呼ばれている。

### 窒素原子

炭素に電子が1つ加わる時には、まだ使われていない最後の p 軌道に電子が入る。そして、その電子のスピンは他の2つと平行になる。

### 酸素原子

窒素までで3つの p 軌道に電子が1つずつ入っているために、酸素の最後の電子は3つの p 軌道のいずれに入っても良い。この時、その軌道に存在する電子とは反対のスピンを取らなければならない。同じ p 軌道に電子が入ると、それ以前の軌道に一つずつ電子を入れていった時に比べると、電子間の反発が大きくなるはずである。このことは、確かに起こっていて、酸素原子のイオン化エネルギーがボロン、窒素とつながる外挿よりも下にずれている。

### フッ素原子・ネオン原子

フッ素原子で残りの p 軌道の片方に電子がつまり、ネオンで最後の p 軌道にも電子が詰まる。これで、全ての 2 s、2 p 軌道に電子が2つずつ詰まっており、それ以上の電子を詰めることができなくなり、2 p 軌道は完全にふさがっている。この状態を閉殻という。

## 4.6.6 周期表

ここまでの話をすれば、周期律表とは何もので、どのような構成になっているのかが大体分かってきたのではないかと思う。最初の列に水素とヘリウムしかないのは、これが k 殻で  $l = 0$  の s 軌道しか存在しないためである。次の軌道は主量子数が 2 で、 $l = 0$  と 1 がある。  $l = 0$  は 2 s で 1 つあり、  $l = 1$  は 2 p で 3 重に縮退している。主量子数が 2 の最初の 2 つが s 軌道がつまっていく過程であり、ボロン以降の 6 つが p 軌道を埋めていく過程である。

ナトリウムからは  $n = 3$  の軌道になる。最初の二つはリチウムからと同様に  $s$  軌道が、次の6つが  $p$  軌道が埋まる過程である。では  $d$  軌道の10個はというと、構成原理の所に示したように、エネルギーが  $4s$  より高くなっており、次の巡り合わせになっている。そこで、次のカリウムからの軌道に目を転じよう。

カリウムからは  $n = 4$  の軌道のはずである。最初の2つは  $4s$  がつまる過程である。そして、ここで突然に遷移金属と呼ばれる一群の元素が出てくる。これが、実に、 $3d$  が埋まっていく過程である。そして、 $3d$  が埋まると、 $4p$  が埋まり出す。これが、ガリウム、ゲルマニウムと続く過程である。そして、 $4d$  軌道のエネルギーは高いために次の、ルビジウムから始まる第5周期に送られることになる。

主量子数が4の場合には、回転量子数は3間でとれるので、 $f$  軌道も存在するはずである。では  $4f$  軌道はどこにはいるのかというと、構成原理によれば  $6s$  の後であるという。主量子数が6の並びはセシウムから始まっている。この連なりをみると、これまでと少し違っていて、アルカリ土類金属のバリウムのとなりに、ランタノイドと記された一連の14個の原子が入っている。これが、 $4f$  軌道に原子が埋まっていく過程である。

という訳で、教科書にも載っている周期律表をここでお目につけよう

それぞれが、どこの軌道が埋まっていく過程であるかは色で区別して示した。水色が  $s$ 、黄色が  $p$ 、緑が  $d$ 、そして紫が  $f$  である。 $f$  電子の軌道数は7なので  $f$  電子が埋まっていく過程では14個の原子があるはずだが、このあたりはエネルギー的に微妙なところがあり、教科書の図では15個の原子をまとめてランタノイドとしている。

一般的な周期表では  $f$  電子は別格に描かれているが、論理的には同格にして図の中に混ぜ込んでもいいはずである。ただし、そんなものを作ってみると

となかなか、見にくい物となる。通常周期律表が使われるいわれである。

歴史的には、このように妙に長い周期律表よりも、幅の狭い短周期の周期律表の方が用いられていた

この周期律表は基本的に1族から8族になり、1~7族は内部が2つに分類されている。この表は、化学的な類似性をかなりの根拠としている。実際、この表の方が例えばカルシウムとカドミウムの類似性が感じられるのではないかと思う<sup>25</sup>。

#### 4.6.7 スペクトルと光学遷移

前回の授業の後で、2種類のヘリウムのうち、電子1個が主量子数が2の軌道にあるものは何で存在できるのかという質問がきた。これはよい質問で、これに

<sup>25</sup>この類似性故に、カドミウムはカルシウムのに紛れて骨に取り込まれてイタイタイ病を引き起こすのである

答えるためにはいくつかの重要な事柄を説明しなければならない。

古典的な電磁気の範囲では、電荷をもったものが動くと電波が発生する。その動きが光の振動数なら光が放出されるわけである。これに対して蛍光灯などからの光は異なるエネルギー状態間の遷移により生じている。例えば、水素原子の@系列は主量子数が  $n=@$  の状態を基点とする一連の電子のエネルギー変化によるものである。

有る状態から別の状態に電子のエネルギーレベルが変化するためには、まず、出発点となる状態のエネルギー準位を閉める電子がなければならない。たとえば最低エネルギー状態の水素は電子は  $1s$  軌道にいるために、主量子数が  $2$  の状態からはじまる系列に由来する光吸収を引き起こせない<sup>26</sup>。続いて、遷移する先が既に他の電子で塞がっている場合には、その遷移は不可能である。たとえばリチウムの  $2s$  にいる電子が  $1s$  に落ちてこられないのは、 $1s$  が  $2$  つの電子により既に塞がっているためである。

しかし、一方が  $2s$  に励起されたヘリウムの場合には、この規則に従うと、 $2s$  の電子は  $1s$  におりてこられそうである。しかし、これは  $2$  つの理由により生じないことである。一つ目の理由は  $s$  軌道同士の光の吸収や放出による状態変化は起こらないからである。教科書には異なるエネルギー状態の波動関数は直交していると記してある。これが何を意味するかというと、異なる波動関数の間で行き来が起きないということを示している。でも実際に物質から光が放出されるわけけれども、実はそれは光の電場によって波動関数の形が乱されることによって起こっている。

ここに  $1s$  の水素があったとしよう。そこに電場がかかると水素原子は球状から少し歪む。この状態の波動関数はすでに  $1s$  とは等しくない。とは言え、 $1s$  の波動関数にほぼ近いことは間違いない。この時の波動関数は  $1s$  の波動関数を元に、直交する他の波動関数の和の形に展開することができる。とは言え、すべての波動関数が展開する波動関数に含まれるわけではない。例えば  $2s$  はそれ自体が球対称なので、いくら  $1s$  と混ぜても球対称からはずれた状態を作り出すことが出来ない。それに対して  $p$  軌道はプラスとマイナスが反対方向に広がっているので、 $1s$  に足しあわせると全体に非対象な波動関数を作り出すことができる。

実際にやってみると、 $1s$  に電場をかけた状態は  $1s$  と  $2$  以降の  $p$  軌道で展開できることがわかっている。そして、 $1s$  と光により行き来できるのはこれらの  $p$  軌道のみなのである。というわけで、ヘリウムで  $2s$  軌道に電子がいても、そこから直接  $1s$  に落ちてくるのは困難である。

もう一つの理由は、一般に光との相互作用によるエネルギー変化では電子のス

<sup>26</sup>発光に関しては、一度、より高い状態から主量子数  $n=2$  の状態に落ちこればよいので可能である

ピンの方向が変わらないからである。このため、もし、下の軌道におりられたとしても、既にある電子と量子数がスピンも含めて同じになってしまうので、許されないことになる。このような理由により遷移できない場合には「スピン禁制」であると言われる。

以上の話を量子数を使って書き表すと、原子の光吸収や発光においては、その前後でスピン量子数  $s$  の差、 $\Delta s$  は 0 であり、角運動量量子数  $l$  の差  $\Delta l$  は  $\pm 1$  である必要がある。主量子数についてはこのような制限がない。実際、ナトリウムの炎色反応のオレンジ色は  $3p$  から  $3s$  への遷移にともなう色であることが知られている。

## 4.7 元素の起原

ここまでで、原子の性質について量子力学の枠組みで説明してきた。しかし、その説明には原子そのものが何故存在しているのかという根本的なことが欠落していた。そこで最後に元素の起原についての話をする。<sup>27</sup>

地表には多様な元素が存在する。存在量は、元素により異なっており、多く見いだされるものも、ほとんど見いだされない物もある。地表付近の元素の割合を重量パーセントで表した物がクラーク数で、酸素(49.5)、ケイ素(25.8)、アルミニウム(7.56)、鉄(4.7)、カルシウム(3.39)、ナトリウム(2.63)、マグネシウム(1.93)、水素(0.83)、チタン(0.46)と続いていく。炭素は14位で0.08である。

一方、全地球では、鉄が酸素と並ぶ程存在し、マグネシウムやニッケルの割合も地表よりは多くなると考えられている。地球の内殻は鉄を多く含んでいると考えられており、それが鉄の割合が増える原因となっている。

鉄を含む重たい元素が周囲に満ちあふれているために、宇宙全体でも鉄や酸素がふんだんにあると思ってしがいがちだが、実際には、宇宙にはこれらの元素が少ないことが知られている。こう書くと、どうやって宇宙の元素分布を調べたのだという疑問がわいてくると思う。確かに、かつては、宇宙における元素の存在比は科学的な疑問では有り得なかった(測定手法が無かった)。実際、人間はいつになっても太陽が何から出来ているかの知識を得られないと予想した科学者もいた。

しかし、現在では、手の届かない遠方にある太陽が主に水素とヘリウムからできていることが知られている。それは、太陽のスペクトルの中に原子の指紋が入っているからである。

授業の中では水素原子の話しかしていないけれども、それ以外の原子も固有のスペクトルを持っている。スペクトルは原子の指紋みたいなものだ。

このため、星からの光の分光測定を行えば、どのような元素が存在しているかが分かる。たとえば、太陽からの光をきちんと分光すると、ナトリウムのオレンジ色の発光線(ナトリウムのD線)に相当するところが、暗い線になっている。これは、太陽から地球までの間の空間にナトリウム原子があつて、太陽の光の一部を吸収して3sから3pへの遷移を起こすために、その部分の光が地球に到達しないために起こっている。このことから宇宙空間にナトリウム原子があることが分かる。

同様のことは、分子についても言える。ただし、原子と少しばかり異なるのは測定する波長だ。原子がからむ光は、基本的に可視から紫外程度だけれど、分子がからむ光は赤外から電波領域にある。このため、天文学の中には可視領域ではなく、赤外や電波で宇宙を見る分野もある。

<sup>27</sup>この節は、ほとんど「人類のすむ宇宙」(シリーズ現代の天文学I)日本評論社の第3章に基づいている。

さて、現在では分光学的な手法や、シミュレーションとの比較から、太陽系における元素比率は水素が71%、ヘリウムが27%程度で、残りの元素をすべて合わせても2%弱であることが知られている。また、遠方の、原始に近い宇宙では水素が75%ヘリウムが25%あとはわずかなりチウムであった。

地表の元素の割合と宇宙における元素の割合の違いは、宇宙における元素の生成機構と、地球の歴史に係わる問題である。以下、我々の身の回りにある元素がどこから来たかについての話を進めることにしよう。

話は「夜空は暗い」という、当たり前過ぎる事実から始まる。

この当たり前の事実から「宇宙は有限の大きさを持つか、有限時間前に生じた」ことが導かれる。「宇宙が無限の大きさで無限の昔から存在していることはあり得ないのである」

もし、宇宙が無限の大きさで無限の昔から存在していたら何が起こるだろうか。地球から  $R$  の球面（の一部）を考える。ある立体角  $\Omega$  の領域での球面の面積は、 $R$  の2乗に比例する。従って、 $\Omega$  の立体角で  $R$  と  $R + \Delta R$  に含まれる星の数は  $R$  の2乗に比例する。一方、 $R$  の距離からの星の光の強度は  $R$  の2乗に逆比例する。よって、立体角  $\Omega$  で  $R + \Delta R$  の領域から地球にやってくる光の強度は  $R$  に依存しない。 $R$  を0から  $\infty$  まで積分すれば、光の強度は無限大になる<sup>28</sup>。つまり、空は夜間でも輝いていなければならないのだ<sup>29</sup>。

宇宙の大きさが有限で、なおかつ無限の昔から存在するというのは考えにくいことである。確かに、宇宙が重心の周りで回転しているなら、定常的に有限の大きさに存在していることは、物理的に不可能ではない。しかし、宇宙について観測された結果は、このような宇宙像とは異なっている。つまり、宇宙は有限の昔に発生したと考えられるのだ。

もっとも、人類は夜空が暗いことから、宇宙が有限の昔に発生したことを確証した訳ではない<sup>30</sup>。ある観測結果から、否応なしにそれを認めなければならなくなったのである。

先ほど、宇宙の元素の分布はスペクトル測定から定まるという話をしたけれども、実際に宇宙の星からやってくる光のスペクトルを調べると、地球上の元素とは異なったスペクトルが観察される。この結果を単純に解釈するなら、宇宙には地球上とは異なった元素があるか、物理常数が異なることになる。これは、確かに、実験的には否定できない考え方ではあるのだけれども、一方で、宇宙の場所

<sup>28</sup>光の場合は手前の星に遮られるので、最終的には夜空一面が平均的な星の明るさになるという方が正確ではある。重力に関しては、透過してかかってくるので、無限大の重力になる

<sup>29</sup>これは、光強度が距離の2乗に比例して弱くなるためだけれど、光強度に限らず距離の2乗に逆比例するものに対しては同じ議論が成立する。例えば、重力を対象にすると、地球上では全ての方向から無限大の重力がかかっていることになってしまう。

<sup>30</sup>夜空が暗いことはオルバースのパラドックスとして知られているが、同じ議論は1744年にジェズーによりなされている。

ごとに、物理法則が違うというのも考えにくい事柄である。このため、別の説明を考えようとする人もいるわけで、その結果出てきた説明は、地球とのスペクトルの違いはドップラーシフトによるものであるという解釈であった。確かに、星からのスペクトルに対して、ドップラーシフトの補正をすると、きちんと元素が特定できるスペクトルになるのである。

ところで、ここで興味深いことに、地球から遠い位置にある星のすべてのスペクトルは、赤い方向のずれていた。これは、すべての星は地球から遠ざかっていることを意味している<sup>31</sup>。

この話を大きく推し進めたのはハッブルである。彼は、宇宙の恒星の発するスペクトルの観測を通して、地球から遠い星ほどスペクトルのレッドシフトが大きいことを見いだした<sup>32</sup>。その効果には方向依存性はなく、どこに見える星についても成立している。レッドシフトは光のドップラー効果により生じる現象であり、彼の発見は、地球から遠い星ほど、より早い速度で地球から遠ざかっていることを示している<sup>33</sup>。

歴史的にはハッブルの発見(1929年)の2年前にベルギーのルメートルが一般相対論と、渦巻銀河が地球から離れているという観測から、宇宙が爆発から始まったというモデルを提唱している。

しかし、1929年にハッブルは宇宙の後退を観測したにもかかわらず、宇宙に最初があるとは考えていなかった。これは、ハッブルに限ったことではなく、アインシュタインが宇宙を静的に安定させるために、斥力項を自分の方程式に加えたのは有名な話である<sup>34</sup>。

---

<sup>31</sup>遠い位置といっても天文学的な意味なので、日常感覚からは遠い位置にあるアンドロメダ大星雲はこの話の中では近い位置にある銀河である。アンドロメダ銀河は我々の銀河に近づきつつあり、やがて2つの銀河は衝突すると考えられている。

<sup>32</sup>もっとも、ハッブルの最初のデータは、どう眺めても、そんなにはっきりとした結論を出せる様な物では無かったらしい。ワインバーグは「宇宙創生はじめの3分間」の中で、ハッブルは赤方偏位が距離に比例するというド・ジッターの理論の影響を受けたのではないかと書いている。

<sup>33</sup>ハッブルの発見のためには、星までの距離が測れなければならない。星までの距離の測定にはいくつかの手法がある。地球近傍の恒星までの距離の測定は3角測量(年周視差)により定められる。これで、300光年程度の遠方までの測定が可能である。それより遠方の星については、セファイド変光星が周期と明るさに相関があることを利用して、セファイド変光星の見かけ光度と周期から距離を求めることが行われる。この手法のためにはセファイド変光星に関するデータが必要である。かつては、年周視差により距離が測定できる範囲にセファイド変光星がなかったために、曖昧さの残る方法でこの決定がなされていたが、衛星を使った年周視差測定により、地球近傍のセファイド変光星までの距離を直接測定できるようになってきている。セファイドでは光が弱くてとどかない遠方の星については、形状と明るさにある程度の相関が見いだされている指標をつかって距離を割り出している。

<sup>34</sup>アインシュタインは斥力項を加えても宇宙を静的に安定化できないこともあり、斥力項は失敗だったとしたが、最近の宇宙論は観測事実を説明するためには斥力項が必要であるという方向に変化している。宇宙の膨張が加速傾向にあり(重力だけなら程度はともかく減速しなければならない)、それを説明するために斥力(あるいは空間エネルギー)の存在が必要であるらしい。

ルメートルの考えを受け入れた数少ない物理学者がガモフである。彼は、ルメートルの理論を展開して、宇宙の初期状態で元素がどのように形成されたかの計算などを行った。これは、かれの学生のラルフ・アルファートとともに作られたものである。宇宙の始まり、英語ならABC、そしてギリシャ語なら $\alpha\beta\gamma$ を説明する理論で、あり、ガモフは $\gamma$ に韻を踏んでいるので、足りない $\beta$ に韻をふむ、ベータを著者に加えて、 $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ 理論として発表した。しかし、ガモフらの仕事は最初の爆発のみでは、現在の元素分布を説明できないこともあり、受け入れられずにいた<sup>35</sup>。

英国の天文学者のホイルは、宇宙は定常的に存在すると考えていたので、ハッブルの報告を受けて、広がった空間を埋めるために、新たな物質が創成される（ただし、その量を計算すると、非常に僅かなものであり、少なくとも地球上の実験では質量保存則が十分に成立すると考えられる程度である）という定常宇宙論を発表した。ちなみに、ホイルが1949年にラジオ番組でルメートルの考え方を”this 'big bang' idea”と表現したのがビッグバンという言葉の始まりになった。ホイルは、定常宇宙論での元素の成因を説明するために、恒星の内部の核反応で炭素等ができることを実験的に示したが、これは、結果的にはビッグバン宇宙論においても、現在の元素の組成を説明する道をひらくことになった。

ところで、地球からみてどの方向でも均一に広がっていることは、直感的には宇宙は地球を中心として広がっていることを示しているように思える。が、これは誤解であり、宇宙の広がり方には中心点はない。この事情は風船を膨らませることを考えてみれば、比較的容易に理解できる。風船の上の2点の距離は風船を膨らませると遠くなり、その早さは距離が遠いほど早くなる。しかし、風船が膨らむ中心は風船の中にあり、表面には中心点は存在しない。宇宙の膨張も想像することは困難であるが、類似のものなのである。

ビッグバン宇宙論は、その後、いくつかの実験事実と、ビッグバン宇宙論に基づいた宇宙の理論が実験結果と一致することより、現在では、確立した考え方であると見なされている。この宇宙論によれば、この宇宙は過去のある時点で非常に微小な空間から始まった。話の詳細に興味のある人は、宇宙論の本を読んでいただくとして、ここでは、宇宙の生成後に物質が出来るまでの話を簡単に紹介しよう。

宇宙が発生した直後は、宇宙はとてつもなく温度の高い状態にある。その状態では、物質は今のような形では存在出来ず、陽子や中性子を作る粒子や光などが一体となった混沌とした状態にあった。宇宙が発生して膨張すると宇宙の温度は低下し、ある時点で、混沌とした状態から素粒子が区別できる状態へと転移が生

<sup>35</sup>それ以外にも当時の観測データから宇宙の年齢を計算すると、地球の年齢より短くなるという問題があり、これも理論が信頼されない理由の一つだっただろうと思う。この問題は、変光星を用いた距離測定に間違いがあり、実際の距離の1/10程度の値になっていたことによる。

じた。これらの素粒子は相互に反応して、ある程度の原子核を作るのだけれど、宇宙の膨張がさらに進むと、温度の低下にともない原子核どうしの衝突が生じなくなり、新たな元素は生成しなくなる。宇宙が出来てから、元素が作り出されるまでの時間は約3分程度と考えられており、これが、物質創成の時間である。この時点で宇宙に存在する元素の大半は水素とヘリウムで、あとは僅かにリチウムが存在するものの、ベリリウムより重い元素はこの時点ではほとんどまったく存在していなかったと考えられている。

ちなみに、この時に起こっている現象とタイムスケールは、ビッグバンから0.1m秒たったあたりで、中性子や陽子などの核子が生じた。この時の温度は $10^{12}K$ 程度である。さらに宇宙が膨張して3分後程度には温度は $10^9K$ 程度まで下がり、これらの粒子の衝突により生じた複合粒子系が壊れずに存在できるようになった。まず、プロトンと中性子の衝突により重水素が作られ、さらに重水素どうしが衝突して三重水素と陽子になり、さらに三重水素と重水素が衝突してヘリウムと中性子になるようなプロセスがおこった。この反応により生じたヘリウムなどにより質量数7のBeなども生成するが、それは不安定で瞬時に質量数7のリチウムの崩壊した。この反応は宇宙開始から20分後には温度が下がりすぎて原子核がぶつかって反応することができなくなり停止した。この時の粒子の割合が上に述べた数字である。

そして、それから37万年ほどの時を経過して宇宙の温度が3000K程度まで低下し、原子核が電子をクーロン力で捕捉できるようになると、それまでは原子核と電子がばらばらに存在するプラズマ状態だったのが中性の原子の世界になり、光が空間を自由に伝播できるようになった<sup>36</sup>。宇宙の晴れ上がりである。この時、解放された光は、宇宙の膨張とともに、長波長側にずれて、現在では5 cm<sup>-1</sup>あたりに極大のある分布となっている。これは、3Kの黒体の放射スペクトルと類似しているので、3 K放射とも呼ばれている。(ということは、放射温度計で空の温度を測ると、理想的には-270℃程度になるはずだ)

生成した元素は、やがて重力により凝集して、恒星となった。この時には宇宙開始から2億年程度の年月が過ぎていたと考えられている。

では、地表を構成する多くの種類の元素は何処で作られたかという、恒星の中である。恒星は核融合によりエネルギーを放出している。例えば太陽では水素からヘリウムを作り出す核融合反応が生じている<sup>37</sup>。核融合反応の速度は星の内

<sup>36</sup>それ以前には動き回る電子の影響で光は自由には動けなかった。自由電子のある金属みたいな感じの状態の中に光が閉じ込められている様子でも想像するとよいかもしれない

<sup>37</sup>水素からヘリウムを作り出す反応には2種類ある。太陽中で起こっているのは、水素原子核2つが衝突して、その一方がβプラス変換を起こして中性子になり、重水素を形成し、重水素が陽子と衝突してヘリウム3になる。そのヘリウム3同士が衝突してヘリウム4と2つの陽子になるというプロセスを経る。これはppチェーンと呼ばれている。一方、炭素原子核が陽子と衝突していくつかの核種をへて最終的にヘリウムを作り出し、もとの炭素に戻るといふCNOサイクルと呼ばれ

部温度に依存する。内部温度を上げる原動力は重力エネルギーなので星の大きさに依存することになる。たとえば、木星程度の大きさの星では、中心部の温度上昇は不十分で核融合は生じない。一方、太陽より遙かに大きな恒星では核融合は素早く進み、結果的に内部にHeがたまるようになる。

話はそれるけれど、地球上で目指されている核融合は太陽の内部のものとは異なっている。何しろ、水素原子二つをクーロン力に逆らって融合させて重水素を作るなどと言うのは不可能なのだ。だから、重水素とか三重水素などを使って、より簡単な経路をたどろうとしているけれど、それでも、はっきり言って容易ではない。高温の原子を閉じ込められるような炉壁材料は存在していない。磁力などを使って、直接炉壁に高温の原子が触れないような方策が検討されているけれども、核融合のエネルギーは人類が扱うのには高エネルギー過ぎるような気がする。

ファラデーが電磁誘導の研究をしていた時に、「それが何の役に立つんですか」と質問した人がいるらしい。この話は、基礎研究の重要性に関して紹介されることがあるのだけれど、気をつけなければいけないのは、ファラデーが研究していた対象は、人間の身の回りにあるエネルギースケールの話だったことだ。人間の使っている単位系は、原子スケールの話からすると、いずれも巨大過ぎるのだけれど、唯一ボルトという単位は、ちょうど原子の話をするのに持ってこいのスケールである。いや、正確に言えば、原子が関与した現象で生じることがらからボルトという単位が生じているから、一致が起こっているのだけれど、まさに、身の回りのスケールの出来事の話なのだ。

ところが、現在の素粒子物理などはGeVとか、それより上のエネルギースケールの話になる。ちなみに、原子力はMeVの世界だ。基礎研究として、素粒子物理をやるのは、問題はないのだけれど、素粒子研究をやるべき理由の一つとして、将来の応用可能性を持ち出されると、MeVの世界の事故で、すごい状況になっている世の中にすんでいる人間としては、素直に受け取るわけにはいかない。

話を戻そう。星の寿命は核反応の速度に依存するが、質量の大きな星ほど反応が早く寿命が短い。特にCNOサイクルは効率がよいために、質量が太陽の倍程度でCNOサイクルを行う星の寿命は太陽の1/10程度と見積もられている。そのような恒星の周りの惑星では、生命が進化する前に、恒星が超新星となって、すべてを跡形もなく吹き飛ばしてしまう可能性が高い。

水素がヘリウムに変換されてしまうと、星の中心では燃料がなくなるために、重力による収縮が生じ、中心部の温度が高くなるとともに、ヘリウムのコア周辺の温度も高くなるために、星の中心以外でも水素からヘリウムへの核融合反応は生じるようになる。一方、核ではついには3つのヘリウムから炭素が作り出される

---

るものもある。CNOサイクルには炭素の存在が不可欠であるが、それに必要な炭素は初期に超新星爆発をした星の残骸から供給されると考えられている。

反応が始まる。この時点で星の中心部の温度は上昇し、水素の外層は膨張して赤色巨星になる。

3つのヘリウムが同時にぶつかって炭素になる反応はトリプル $\alpha$ 反応と呼ばれているが、この時点で、ビッグバンでは作り出されなかった元素がはじめて発生するようになる。炭素12はヘリウムと反応して酸素を作り出す。そして、星の中心に炭素と酸素からなるコアが形成される。

ヘリウムがつきてしまうと、星の中心はさらに重力収縮し、こんどは炭素からネオンやマグネシウムを作り出す。さらに酸素からケイ素や硫黄ができる。このあたりまで来ると、星の内部にある高エネルギーの光子と原子核の衝突により、ケイ素の原子核が溶けて陽子、中性子、ヘリウム原子核などが発生する。これらの粒子はそのあたりにある原子と衝突して、鉄やニッケルなどのより重い原子核もできるようになる。

ここまでは、反応の連鎖により、より重い元素ができてくる過程である。しかし、すべての元素が安定なわけではない。元素の中には、放射線を出して他の元素に変換する放射性元素もある。これに対して、崩壊することなく安定に存在する元素を安定元素と呼ぶ<sup>38</sup>。83番元素のビスマスまでは、テクネチウムとプロメチウムを除いて安定元素であり、84番のポロニウム以降はすべて放射性元素である。

ところで、元素によって何故安定なものか崩壊するものがあるのだろうか。その答えは、原子核を形成している素粒子の性質と、原子核を構成している力によって定まっている。

原子核は、陽子と中性子からできている。2つは質量はほぼ同じであるが、陽子がプラスの電荷を持っているのに対して、中性子は電荷が0である。陽子は単体で存在していても安定であるが<sup>39</sup>、単体の中性子は不安定で15分ほどで陽子と電子に崩壊してしまうという違いがある。<sup>40</sup>

さて、原子核には核をまとめようとする引力と、分裂させようとする斥力が働いている。引力は「強い相互作用」と呼ばれる力から、斥力は「電磁気力」から生じている<sup>41</sup>。2つの力のうち強い相互作用は短距離力で、距離が離れると急激に減衰する。一方、電磁気力の減衰はもっとゆっくりしており、より遠くまで働く。

元素の話に戻ろう。元素を作る2つの粒子のうち、陽子は正の電荷をもっているため、2つ以上の陽子が原子核にあると、強い反発力が働く。一方、中性子は電荷がないために、引力である強い相互作用のみが働く。原子核の大きさが小さいう

<sup>38</sup>安定元素と放射性元素の名前は、人為的な部分もある。たとえば、ビスマスは $\alpha$ 崩壊することが報告されたが、その半減期は宇宙の年齢より遙かに長いために、安定元素として扱われている

<sup>39</sup>陽子も有限の寿命を持ち崩壊するという理論もある。カミオカンデの目的の一つは陽子の崩壊の実験的検証であったが、それは、未だに果たされていない

<sup>40</sup>だからと言って、中性子を陽子と電子からなる複合粒子と考えてはいけない。結合したものは性質が異なるのである

<sup>41</sup>もう一つ「弱い相互作用」というものもあるが、ここでは、とりあえず棚上げする

ちは、電磁気力による反発より、強い相互作用による引力が勝るために、より大きな原子核ほど、中性子や陽子1個あたりのエネルギーは低下し、より安定な状態になる。核の陽子と中性子の和が同じなら、中性子が多いほど核の電荷は少ないので、より安定な原子核になりそうな気もしする。しかし、中性子が多くなり過ぎると、余計な中性子は崩壊して陽子になってしまうために、安定な原子核にはなれない。同様に、陽子が多すぎる核では、陽子が中性子に変化して全体の荷電を下げた方がエネルギー的に有利であるために、陽子が中性子に変わる反応が起きるために、やはり不安定な核になる。

原子核が大きくなってくると、核の両端で強い相互作用が有効に働かなくなる。一方、電磁気的な反発力は有効に働き続けるため、新たに陽子を加えると核の安定性は低下していく。そして、ウランなどの放射性元素になると、不安定性に耐えられなくなり、自発的により小さな核に分裂するプロセスが発生するようになる。

元素の種類は120個程度であるが、核の中には中性子数が異なった同位体もあり、それを含めると、数千の核種の存在が見いだされている。それらの中で宇宙の寿命より長く安定に存在しているのは280種類弱である。

核の陽子や中性子1個あたりのエネルギーを比較すると鉄原子がもっともエネルギーが低く安定である。これをもって、鉄のことを元素の中心と呼ぶか、元素の墓場と呼ぶかは人の勝手であろう。いずれにせよ、一旦鉄に到達してしまったら、それより重い原子核を作る反応も、軽い原子核に分裂する反応も吸熱反応になってしまう。

中心部が鉄になってしまうと、核融合による熱エネルギーが生じないので、核は収縮を始める。それに伴い内部の温度が重力エネルギーの放出により上がるのだけれど、そこで発生する高エネルギーの光子が鉄の原子核を13個のヘリウム原子核と中性子に分解する。これは吸熱反応であり、系の温度が下がるために重力による凝集はさらに進むようになる。また、高密度になると、陽子と電子が合体して中性子に変化するために（これも吸熱反応だ）電子の縮退圧もなくなり、さらに収縮が加速する。

この過程で発生した中性子の一部は、そのあたりに存在している鉄原子核に取り込まれた後、原子核が $\beta$ 崩壊を起こして、原子番号が一つ大きな原子が出来上がる。こうしてできた原子核がさらに中性子を捕獲すればより重い原子が誕生する。どのような原子が誕生するかは原子核の安定性や崩壊プロセスに依存しているが、ビスマス程度までは、このようなルートで生成したと考えられている。

星の中心の核反応が終焉に近づくと、星の中心は中性子のみから構成される、異常に高密度で固い状態となる。この中性子コアの表面に重量により凝集した物質が衝突すると、その反動で周りに吹き飛ぶ。超新星爆発である。この爆発の過程では星の中で作られた様々な原子核に、多量の中性子が降り注ぐことになる。こ

のように急速に中性子が降りかかるプロセスを通して、ウランのような、より重たい元素が出現したと考えられている。

最初に地表に多い元素として酸素とシリコンを上げたけれど、これらは、実に、星の中で作られた元素なのである。もっと言ってしまえば、地球上にある元素の中で水素以外すべては、恒星の中で作り出されたものである<sup>42</sup>。つまり、私たちは文字通り星の子なのである。

太陽も恒星の一つであり、その寿命は100億年程度と考えられている。つまり、太陽は現時点で丁度寿命の折り返し付近にいる。あと50億年経つと、太陽も水素を燃やし尽くして中心部が収縮し、周囲は広がって赤色巨星になる。その時点で地球は生命が存在できる環境ではなくなると考えられている。その後、中心部におけるHeの核融合反応により炭素や酸素が発生するが、太陽の質量は酸素や炭素からさらに重たい元素を作り出すには不足しており、その時点で、赤色巨星の時に広がった周辺分を宇宙に放出しながら、中心部分は白色矮星へと変化していくと予想されている。

## 4.8 化学結合、そして固体物理へ

授業の最後に、次のステップへの道を少しだけお話しすることにしよう。

2つの水素原子が、並んだ状態を考える。水素原子が十分に離れた状態では、2つの原子の波動関数は水素原子とかわりがない。しかし、水素原子の距離が近づいていくと、お互いの波動関数の重なりが生じることになる。こうなると、2つの水素原子は互いに独立で中性に見える存在ではなく、お互いに相手の電荷を感じる存在になっていく。

この状態でも、電子が原子核のそばにいるときには、その原子核の影響を強く受けるので、波動関数は原子のものと（あまり）変わらないとしよう。このような場合には、全体の波動関数は、個々の波動関数の重ね合わせで（近似的にでも）作ることが出来る。

元々の軌道は2つあるので、出来上がる軌道も2つで、波動関数は互いに直交していなければならない。そうすると、2つの波動関数を加算的に組み合わせたものと、逆位相で組み合わせた物が候補となる。

加算的な組み合わせでは、2つの原子間の電子の波動関数が共鳴的に足し合わさるので、電子密度が高くなる。この場にいる電子は両方の核の引力を受けるので

---

<sup>42</sup>地球上にヘリウムもあるけれども、地球にあるヘリウムは宇宙初期に作られてヘリウムではなく、放射性物質の $\alpha$ 崩壊により作られたヘリウムなのである。地球の引力はヘリウムをつなぎ止めるには弱すぎており、大気中のヘリウムは常に宇宙空間へと逃げ去っている。現在、ヘリウムは米国にある天然ガス井戸の副産物として生産されているが、2012年後半から米国が輸出量を減らしているため逼迫状態にある。

クーロンの利得は大きい。

一方、減算的な組み合わせでは、2つの原子間に電子が存在しない場所が出来る。この構造により核-電子間のクーロン利得が少ないだけでなく、核間の反発もより強くなる。

計算をすると、加算的な組み合わせでは、2つの水素原子よりエネルギーが小さくなり結合を作るメリットがあるのに対して、減算的な組み合わせでは、加算的な組み合わせのエネルギーゲインと同じ大きさだけの不利益が生じる。加算的な組み合わせを結合性軌道、減算的な組み合わせを反結合性軌道と呼ぶ。

水素では、各原子が1個の電子を持っているために、全電子は2ヶで、それらがスピンを逆にして結合性軌道に入れば、全体としてエネルギーの利得が生じる。一方、ヘリウムでは、全電子が4ヶあるため、2ヶがスピンを逆にして結合性軌道に入ってから、残りの2個は、やはり逆スピンの反結合性軌道に入らなければならない。結合性軌道のエネルギーゲインと反結合性軌道のエネルギーロスは等しいため、ヘリウムでは分子となることによるエネルギーの利益は生じない。これが水素は分子になるのに対してヘリウムは分子を形成しない理由である。

この話の詳細は次の学期に行われる。

#### 4.8.1 電子比熱

量子力学を用いて固体の電子物性を扱う学問を「固体物理学」という。固体物理学は化学結合の理論とも密接な関係はあるが、その一方で結晶中の原子は固定したものとして扱い、その舞台上での電子の振る舞いを検討することも多い。

その一つの例として電子比熱の問題を取り上げる。この授業の最初に固体の比熱の問題を取り上げたときに、あえて触れなかった問題がある。それは金属の(高温)モル比熱が $3R$ で本当によいのかという点である。固体の比熱の議論では、振動の自由度から比熱は $3R$ になるとしていた。それは、正しいのだけれども、金属の場合には振動以外にも比熱に関与する要素がある。それは自由電子である。もし、金属中を電子が自由に動き回っているのだとしたら、単原子分子と同様に $3R/2$ 程の比熱への寄与があっても良いはずなのである。しかし、実際に測定された比熱の値は $25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 程度であり、電子比熱があれば存在するはずの、加算されるべき $12 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ほどの値は存在していないのである。

このことは、金属中に自由に動ける電子があったとしても、それは古典的なボルツマン分布には従っていないことを示している。話を簡単にするために、金属中の自由電子を1次元井戸型ポテンシャルを使って考えて見よう。

各原子は1個の自由電子を出すものとし、原子間隔を $a$ とする。そして原子数を $n$ とすると全長 $L$ は $na$ となる。電子のスピンを考えると1つの軌道に2個の電

子が入るので、たとえ絶対温度0度でも、 $n/2$ 番目の準位までは電子が占有しているはずである。古典的な状況での絶対0度での分布と、1次元井戸型金属の分布を比べてみると、まったく異なる形状であることが分かる。

有限温度になると、古典的な方は単純な指数関数へと変化していく。一方、1次元井戸型金属では、一番上の準位から  $kT$  程度の幅をもった領域にいる電子しか熱励起の対象とならない。温度が有限になっても、分布はそれまでのステップ状からステップがなだらかになるような形状へとしか変化しないのである。

このようにパウリの排他原理の効果が入った分布はフェルミ・ディラック分布と呼ばれ、古典的なボルツマン分布とは非常に異なった挙動を示すものとなる。

実際の金属の場合には、一番上の準位の電子エネルギーはボルツマン分布から予想される平均値の100倍程度になっている。別の言い方をすると、全自由電子中の1/100程度しか熱励起の対象にならないのである。このため、自由電子由来の比熱は古典的に期待される値の1/100程度しかないのである。



## 付録A オイラーの式

### A.1 オイラーの式の等価性の説明

オイラーの式

$$e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \sin \theta$$

は単調に変化するはずの指数関数と周期的に変化するはずの三角関数を結びつける式で、初めて式を見る多くの人に混乱を与えるものである。さらに指数関数の肩に虚数単位が含まれているあたりで混乱は増幅される。

しかし、指数関数の微積分が簡単であるので、この関係式は波を扱う場面では多用される。波動関数の場合には、波自体を複素数で表記する必然があるが、そうでない場合も、複素数を含む虚数を使って計算をおこない、最後に実数部分のみを取るといった操作が行われることがある。このため、この関係式とその意味合いについて、出現したとたんにパニックにならないように慣れるのは悪いことではない。

ここでは、マクローリン展開を使って、オイラーの関係式の説明を行う。証明ではなく説明と記したのは、厳密性のないことを行うため、厳密な証明が必要な人は数学の本を参考にされたい。

マクローリン展開は

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 + \dots \quad (\text{A.1})$$

と、ある関数の原点の値と関数の微分を使って、もとの関数を展開する手法である。で、これを  $e^x$  に適用すると  $e^0 = 1$  かつ、指数関数は微分しても元と同じ形になるので、何度微分したものでも  $x = 0$  での値は1となる。よって、

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^5}{5!} + \frac{x^6}{6!} + \frac{x^7}{7!} + \frac{x^8}{8!} + \frac{x^9}{9!} + \frac{x^{10}}{10!} \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (\text{A.2})$$

である。一方の三角関数に関しては、 $f(x) = \sin x$ 、 $g(x) = \cos x$  とおいて、

$$f'(x) = \cos x, f''(x) = -\sin x, f'''(x) = -\cos x, f^{(4)}(x) = \sin x \quad (\text{A.3})$$

$$g'(x) = -\sin x, g''(x) = -\cos x, g'''(x) = \sin x, g''''(x) = \cos x \quad (\text{A.4})$$

と4回微分すれば、元の関数に戻る。 $\sin 0 = 0, \cos 0 = 1$ なので、これよりそれぞれの関数のマクローリン展開は

$$\sin x = 0 + x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \frac{x^9}{9!} + \dots = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{x^{2m+1}}{(2m+1)!} \quad (\text{A.5})$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \frac{x^8}{8!} - \frac{x^{10}}{10!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{x^{2k}}{(2k)!} \quad (\text{A.6})$$

となる。ここで指数関数の展開式で  $x$  を  $ix$  に置き換えると、マクローリン展開の式をそのまま使うと、マクローリン展開の微分から出て来る項は全て  $e^0$  のままなので1となる。後は  $i \times i = -1$  であるので、

$$\begin{aligned} e^{ix} &= 1 + ix - \frac{x^2}{2!} - i\frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + i\frac{x^5}{5!} - \frac{x^6}{6!} - i\frac{x^7}{7!} + \frac{x^8}{8!} + i\frac{x^9}{9!} - \frac{x^{10}}{10!} \dots \\ &= 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \frac{x^8}{8!} - \frac{x^{10}}{10!} \dots \\ &\quad + ix - i\frac{x^3}{3!} + i\frac{x^5}{5!} - i\frac{x^7}{7!} + i\frac{x^9}{9!} \dots \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{x^{2k}}{(2k)!} + i \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{x^{2m+1}}{(2m+1)!} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

となる。この式と上記の  $\sin$  と  $\cos$  の展開式を比べると

$$e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \sin \theta \quad (\text{A.8})$$

というオイラーの式に到達する。

## A.2 少しばかりの応用

複素数の指数表示になれると、ある数の  $n$  乗根を簡単に求められる。例えば1の  $n$  乗根は1と、複素平面で半径1の円周を  $n$  等分した点となる。 $n=2$ なら1と-1だし、 $n=4$ ならそれに  $i$  と  $-i$  が加わる。 $n$  乗根は一般に  $m$  を  $n$  以下の自然数として  $e^{i2\pi m/n}$  となる。オイラーの式を使って三角関数で表記すると  $\cos 2\pi m/n + i \sin 2\pi m/n$  と書き表せる。3乗根なら、 $n=3$  で、 $m=1$  なら  $(-1 + \sqrt{3}i)/2$ 、 $m=2$  なら  $(-1 - \sqrt{3}i)/2$ 、そして  $m=3$  なら1となる。3次方程式を解かなくても、3乗根は求められるのだ。

## 付録B k空間

### B.1 フーリエ変換とk空間

実空間（日常的に関知できる空間）の 패턴のフーリエ変換を行うと、実空間の patternに含まれている波の成分（波数）が求められる。例えば、 $f(x) = \sin kx$  をフーリエ変換した  $g(s)$  は、図 B.1 に示すように  $s = k$  にのみ値を持つ関数となる。実空間の patternは、実際の寸法で表されるており、同じ次元を持つのは波数  $k$  ではなく波長  $\lambda$  なのだけれど、三角関数の引数は波長の逆数に比例するので、波長成分ではなく、波数（もしくは周波数）成分に分解することが行われている。

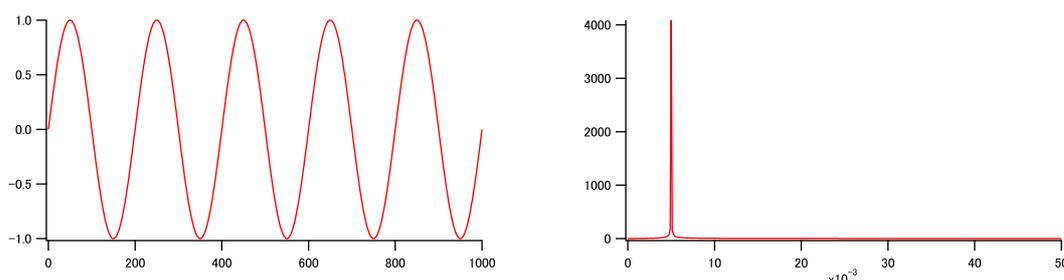


図 B.1: 周期 200 の正弦関数と、そのフーリエ変換。200 の逆数は 0.005 であり、フーリエ変換した逆空間 (k 空間) ではその値にのみ値をもつ状況になっている。右側の図の縦軸は、左側の実空間の patternに含まれている周波数成分の相対的な強度を示すものになっている。

波の波長が  $1/2$  で周波数が 2 倍の  $\sin 2kx$  という波をフーリエ変換すると変換後の関数は  $s = 2k$  にのみ値を持つ関数となる。一方、 $\sin^2 kx$  のフーリエ変換を行うと、図 B.2 に示すように変換後には  $s = 0, 2k$  に値を持つ結果が得られる。

この結果は、 $\sin^2 kx = (1 - \cos 2kx)/2$  であり、正弦波の 2 乗は 2 倍周波数成分の他に、定数項を持っていることを反映したものである。

フーリエ変換した結果を横軸に  $s$  を取ってグラフ化したものを k 空間と呼んでいる。上の例では元の関数が 1 変数なので 1 次元の k 空間となっている。k 空間は実空間の patternがどのような周波数成分で形成されているかを示すものである。k 空間の縦軸は、実空間の構造が含んでいる、その周波数成分の割合なので、どのような周期構造が実空間の形状が形成されているかを直接的に見ることができる。例えば、図 B.3 は周期性を見つけるのが困難な波形であるが、それをフーリ

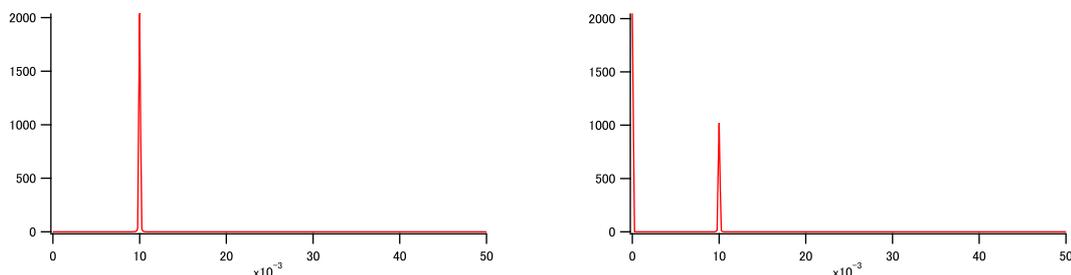


図 B.2: 周期 100 の正弦関数と、周期 200 の正弦関数を 2 乗した関数のフーリエ変換。両方とも周期性は 100 だが、2 乗した方のフーリエ変換では  $k=0$  の成分も出現している。

エ変換して  $k$  空間にプロットすると、たった三つの波の重ね合わせでできていることが明らかになる。

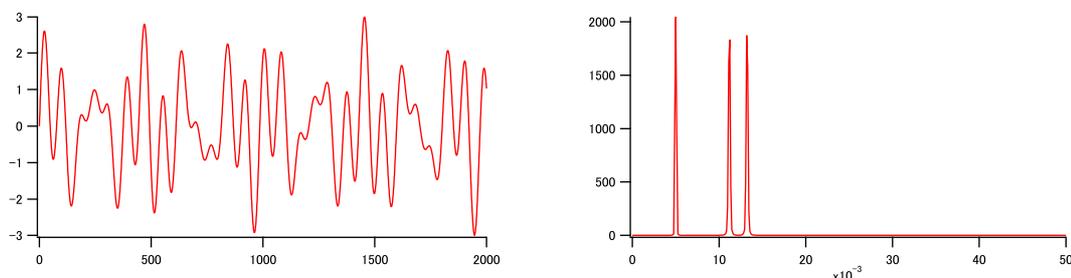


図 B.3: ある振動パターン（右）とそのフーリエ変換（左）。周期性のない振動パターンに見えるが、フーリエ変換すると 3 つの三角関数の和で作られていることが明らかになる。

続いて、ガウス関数とそのフーリエ変換像を示す（図 B.4）。

実空間では  $x=4000$  付近に極大を持つ構造だが、フーリエ変換すると、いずれも  $k=0$  に極大を持つ構造となっている。実は極大の位置を変えても、フーリエ変換は常に  $k=0$  に極大を持つ構造となってしまう。これは、右のグラフでプロットされているのが、フーリエ変換の波数成分の大きさのみだからである。実空間の構造がどの場所で極大を持つかまでを示すためには、それぞれの波数成分の位相もきちんと考えてやる必要がある。たとえば、 $x=4000$  でピークを持つ構造を作り出すためには、余弦関数をつかって、 $x=4000$  で全ての位相が 0 もしくは  $2\pi$  の整数倍になっているようにすればよい。 $x=0$  で極大なら、もちろん、全ての余弦関数の位相が同じならよい。このため、実際にフーリエ変換をきちんとやれば、それぞれの波数毎の位相に関する情報を含んだもう一つのグラフが必要になる。ここでは、位相の成分は省いて、それぞれの波数の大きさのみのグラフを示している。

ガウス関数と周期的な関数が重畳したものでは、フーリエ変換後に重畳した周期関数の周期に極大をもつ分布となる。図 B.5 はガウス型関数  $\times$  三角関数と、それをフーリエ変換したものである。

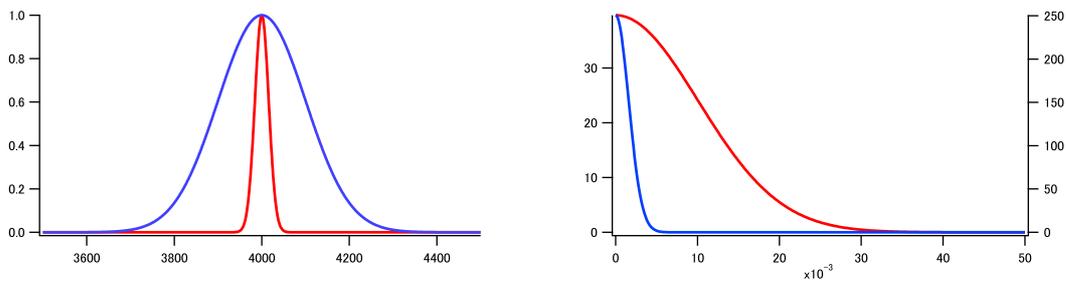


図 B.4: ガウス型関数とそのフーリエパターン。ガウス関数は非周期関数なので、そのフーリエ変換の波数成分は連続する要素を含む物になっている。実空間で幅が広い状態のフーリエ変換は含む波数の範囲が狭く、逆に実空間で幅が狭い場合にはk空間はより幅の広い分布になる。いずれの分布も  $k=0$  で最大になっていることに注意。

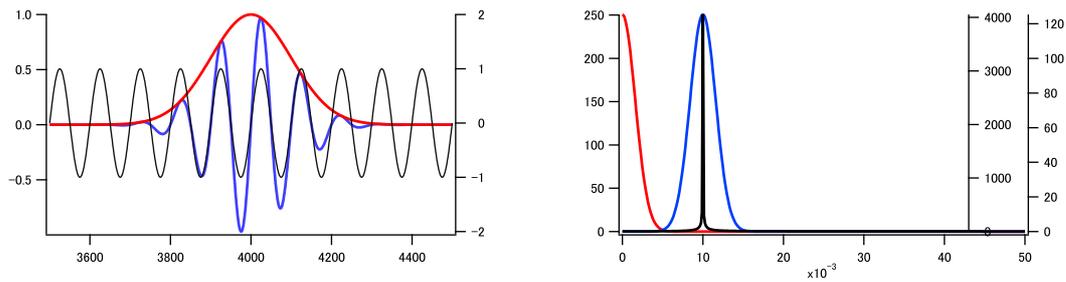


図 B.5: 単純なガウス関数のフーリエ変換は  $k=0$  に極大を持つ。単純な三角関数のフーリエ変換はある  $k$  の値に鋭いピークを持つ。両者掛け合わせた波打つガウス関数をフーリエ変換すると、三角関数の  $k$  値の回りに分布をもつ結果となる。

## B.2 回折とフーリエ変換

ここまでは、ほぼ数学的な話としてフーリエ変換を紹介してきたが、フーリエ変換が目に見られる物理的な実験がある。それは、波の回折である。

一つの例として回折格子（の断面）に対応するような周期構造を考える。図??の左側は割ととがった周期構造であるが、これは、正弦関数の128乗をプロットした物である<sup>1</sup>。それをフーリエ変換したのが右側である。右側をみると、 $k=0$ のあとで周期的にピークが出ている。実は、このピークの構造は左側で示される回折格子に光を入れた場合の回折ピークに対応している。

こういう書き方をすると、1次元回折格子の回折角は  $D \sin \theta = n\lambda$  で与えられるので、 $n$ が2以上の高次の回折ができるのは当たり前と言われそうだけれども決してそんなことはなく、図 B.2にあるような三角関数の2乗になる回折格子があったなら、0次の回折光（回折しないで直進する光）の他は、 $n = \pm 1$ に相当する回折光のみ出現して、それより大きな絶対値の高次の回折光は存在しない。

スメクチック液晶と呼ばれる物質のX線回折実験をすると、そのような実例に出会うことができる。スメクチック液晶の分子間隔は光の波長の1/100程度なので、普通の光は回折しないが、分子間距離程度の波長を持つX線を使うと、回折格子と同じようにX線の回折が起こる。その回折角度から物質中の粒子間距離を決められるのだけれど、スメクチックAやスメクチックCと呼ばれる液晶のX線回折では層構造の層間隔に対応する1次の回折スポットは観察されるけれど、2次以上の回折は観測されない。このことから、スメクチックA、C相では層構造には揺らぎがあり、密度が三角関数的に変化していると理解されている。スメクチック液晶でも、より低温側に出現する固い相では高次の反射が現れるようになり、密度が矩形波的になっていくことが実験的に確かめられている。

<sup>1</sup>128に意味は無い。この程度の大きさの偶数なら何でも良かった。奇数にすると、マイナスにも値が出てしまって、ちょっと面倒なことになる

## 付録C 量子化学計算によるポリエ ンの計算

この現象をきちんと扱いたかったら、ポリエンに関してシュレディンガー方程式をたてて、そして分子のエネルギーレベルを計算して電子の詰まったレベルの一番上 (HOMO: 最高被占有軌道) と電子の詰まっていない一番下の軌道 (LUMO: 最低非占有軌道) のエネルギー差を求める必要がある。流石に人力での計算は困難なので、「量子化学計算ソフト」を使うことになる。実際に、いくつかの分子について HOMO-LUMO を計算してみた結果を次に示す。表を見ると、HOMO-LUMO

	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	$\Delta E$
<i>ethylene</i>	-10.6	1.4	12.0
<i>butadiene</i>	-9.3	0.4	9.7
<i>hexatriene</i>	-8.7	-0.1	8.6
<i>octatetraene</i>	-8.4	-0.4	8.0
<i>decapentaene</i>	-8.2	-0.4	7.8
<i>ethylene(DFT)</i>	-6.9	-1.2	5.7
<i>butadiene(DFT)</i>	-6.0	-2.2	3.8

のエネルギー差は確かにポリエンが長くなっていくと小さくなっていく傾向がある。ただし、計算されたエネルギー値は、実は計算のやり方によって大幅に異なる。コンピュータによる量子化学計算にはいろいろな手法があり、計算機の能力と分子の大きさと目的とする物性によって使い分けられる。より精密な計算ほど、一般にはよい値を与えるが、計算時間が多く必要になる。特に原子の数が多くなると計算時間の増加はものすごくなる。