

多粒子系の量子力学-入門^{1, 2}

概要

- 1 個の粒子だけを含まれる系と複数の粒子が含まれる系の量子力学では本質的な違いが存在する。
- 特に問題になるのは同じ種類の複数の粒子が含まれている場合であり、同じ種類の粒子は物理的に区別ができない。
- 同じ種類の複数の粒子はスピンも含む座標の交換に対して、その系の波動関数が符合を変えない（対称的）か符合を変える（反対称的）かに分類される。
- 対称的な粒子をボース粒子³と呼び、(ディラック定数 \hbar を単位として) 整数のスピンをもつ。
- 反対称的な粒子をフェルミ粒子⁴と呼び、半整数のスピンをもつ。
- フェルミ粒子としては電子、陽子、中性子、クォークなどがあり、2つ以上のフェルミ粒子は同じ量子状態を占有できないというパウリの排他原理や短距離相関など基本的な性質がある。
- パウリの排他原理は元素の周期律の根拠となるなど、多くの重要な効果をもたらす。
- ボース粒子には光子、フォノンなどがあり、複数のボース粒子は同一の量子状態を占有できる、極端な場合には多数のボース粒子が最低エネルギー状態を占有できるという性質がある。

1 量子力学的多粒子系の種類

量子力学の対象となる多粒子系には多くの種類があり、構成粒子数の有限性、無限性による分類、同種類か異種類か、孤立しているか、適当な外部の場(相互作用)の下にあるかなどにより、以下のように分類できる。後述するように、最も重要な分類軸は構成粒子が同種類か異種類かである。そして、自然界に存在する多粒子系だけではなく、超微細加工技術の進展に伴って人工的な多粒子系も作成されている。これまでのところ、自然系、人工系にかかわらず、実験結果と量子力学の理論的結果が矛盾する事例は見いだされていない。

1. 有限個の粒子から構成される多粒子系

(a) 異種の粒子から構成される有限多粒子系

i. 孤立した異種多粒子系:

水素原子, 電子陽電子対, 異種 2 原子系 (CO など), 重陽子.

¹filename=quantum-many-body-system-introduction20200823B.tex

²作成者: 岡本良治 (九州工業大学名誉教授). 誤り, 説明など分かりにくいことがあれば本ファイル名と該当箇所を明記して, okamoto.ryoji.munakata.at@gmail.com (*_at_* を @ に修正後) 宛てにメールで連絡願います。

³boson

⁴fermion

- ii. 外場の中の異種多粒子系:
外部磁場 (または外部電場) 中の水素原子.
- (b) 同種の粒子から構成される有限多粒子系
 - i. 孤立した同種多粒子系:
核子の多体系としての原子核 (核子=陽子、中性子の総称), クラスタ⁵ :
 - ii. 外場の中の同種多粒子系
He 原子中の 2 電子系, 人工原子中の有限多電子系 (量子ドット⁶), 半導体界面における有限電子
- 2. 無限個の粒子から構成される多粒子系金属中の電子集団 :

2 多粒子系における重心運動と内部運動の分離

2.1 2 粒子系の量子力学

2.1.1 2 粒子系の波動関数とその確率解釈

時刻 t における 2 粒子系の波動関数を $\Psi(x_1, x_2; t)$ と記すことにする。簡単のために、特に断らない限り、1 次元 (x 軸上) の 2 粒子の運動を考える。議論を 3 次元の場合に拡張することは容易である。1 粒子の場合と同様に、 $|\Psi(x_1, x_2; t)|^2 \Delta x_1 \Delta x_2$ が領域 $(x_1, x_1 + \Delta x_1), (x_2, x_2 + \Delta x_2)$ に 2 粒子が存在する確率に比例する。2 粒子系の波動関数 $\Psi(x_1, x_2; t)$ の規格化は 1 次元の場合には重積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x_1, x_2; t)|^2 dx_1 dx_2 = 1 \quad (2.1)$$

により行われる。

⁵ クラスタ (英語: cluster) は集合体や塊を指す英語であるが、物質科学においては同種の原子あるいは分子が相互作用によって数個から数十個、もしくはそれ以上の数が結合した物体を指す。それぞれの原子や分子同士を結びつける相互作用は、ファンデルワールス力や静電的相互作用、水素結合、金属結合、共有結合などが挙げられている。クラスタのうち、電荷を帯びたものをクラスタイオンと呼ぶ。

代表的なクラスタとして、炭素原子 60 個が結合してサッカーボール状の構造を持つ C60 フラーレンがある。C60 フラーレンは共有結合クラスタに分類される。これらは、いわゆるバルクとも孤立した原子・分子とも違う状態であり (少数多体系・有限多体系と呼ばれる)、バルク-孤立原子・分子の間の新しい物質相であると考えられている。クラスタは、そのサイズに依存した特異的性質を示し、新規磁性・触媒材料など、応用面でも注目されている。[1]

⁶ Quantum dot. 量子ドットは、半導体などの物質の励起子が三次元空間全方位で閉じ込められている。その結果、そのような物質はバルク半導体と離散分子系の中間的な電子物性を持つ。

主に半導体において、結晶成長や微細加工により原子のド・ブローイ波長に相当する大きさ (数 nm ~ 20 nm, nm は 10^{-9} m) の粒状の構造を作ると、電子はその領域に閉じこめられ電子の状態密度は離散化される。閉じ込め方向を 1 次元にしたものを量子井戸構造、2 次元のものを量子細線、そして 3 次元全ての方向から閉じ込めたものを、量子ドットと呼ぶ。InAs 系の量子ドットは赤外領域での、CdE (E = S, Se, Te) 系の量子ドットは可視光領域での新しい発光材料として、それぞれ期待されている。以上、Wikipedia における解説。

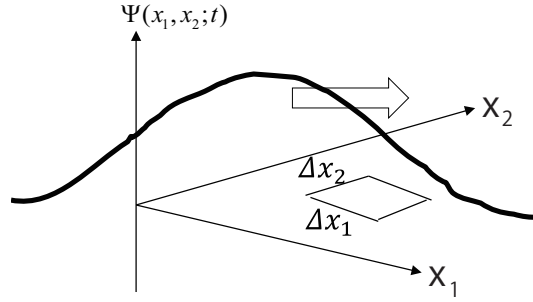


図 1: 多次元空間中を進行または定在する複素波動としての 2 粒子系の波動関数.

2.1.2 孤立した (外場なし), 相互作用する 2 粒子系

質量 m_1, m_2 をもち、孤立した (外場なし), 相互作用ポテンシャル $V(|x_1 - x_2|)$ が働く 2 粒子系のハミルトニアンが

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(|x_1 - x_2|) \quad (2.2)$$

と与えられているとする. 次式のように, 全質量 M と重心座標 X を導入する:

$$M \equiv m_1 + m_2, \quad (2.3)$$

$$X \equiv \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{M}. \quad (2.4)$$

同様に, 換算質量 μ と相対座標 x を導入する.

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.5)$$

$$x \equiv x_1 - x_2. \quad (2.6)$$

これらの定義と合成関数に対する偏微分公式を使って

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} \\ &= \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{m_1}{M}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

が得られる. 同様に

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_2} &= \frac{\partial X}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x} \\ &= \frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{M}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2m_2}{M} \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

が得られる．式 (2.8) と式 (2.10) を式 (2.2) に代入すると

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(|x|) \right) \quad (2.11)$$

と書き直せる．式 (2.11) の右辺の第一項は相対座標だけで表されているので，相対運動を決めるハミルトニアンである．同様に，第二項は重心座標だけで表されているので，重心運動を決めるハミルトニアンである．この系の時間に依存するシュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}\Psi(x_1, x_2; t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x_1, x_2; t)}{\partial t} \quad (2.12)$$

と書ける．ここでは，エネルギー E を持つ定常的なシュレーディンガー方程式とその解を求める．

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(|x|) \right) \right] \psi(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2) \quad (2.13)$$

$$\Psi(x_1, x_2; t) = \psi(x_1, x_2) e^{-iE/\hbar}. \quad (2.14)$$

今考えている系のハミルトニアンが相対運動部分と重心運動部分の和として表されているので，定常状態の波動関数を相対運動の波動関数 $\phi(x)$ と重心運動のそれ $\Phi(X)$ との直積

$$\psi(x_1, x_2; t) = \phi(x)\Phi(X) \quad (2.15)$$

として求める．式 (2.15) を式 (2.13) に代入すると

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \Phi(X) \right] \phi(x) + \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(|x|) \right) \phi(x) \right] \Phi(X) \\ = E\phi(x)\Phi(x) \end{aligned} \quad (2.16)$$

となる．さらに，式 (2.16) の両辺を $\phi(x)\Phi(x)$ で割ると

$$\frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \Phi(X) \right]}{\Phi(X)} + \frac{\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(|x|) \right) \phi(x) \right]}{\phi(x)} = E \quad (2.17)$$

となる．式 (2.17) は微分方程式であるから，恒等式でもある．その右辺は定数 E で，左辺の第一項は相対座標 x だけに依存し，第二項は重心座標 X だけに依存するので，恒等的に成立するためには，それぞれ定数でなければならない．これら 2 つの定数をそれぞれ $E_{\text{cm}}, E_{\text{rel}}$ とおけば

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \Phi(X) = E_{\text{cm}}\Phi(X), \quad (2.18)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(|x|) \right) \phi(x) = E_{\text{rel}}\phi(x), \quad (2.19)$$

$$E_{\text{cm}} + E_{\text{rel}} = E \quad (2.20)$$

と書ける．すなわち，2 粒子系のシュレーディンガー方程式がその j 重心運動の方程

式と相対運動の方程式に分離された。それぞれの微分方程式を解き、求められるエネルギーの和を取れば、2粒子系のエネルギーになり、それぞれの波動関数の積を取れば、2粒子系の波動関数となる。

ここで、相対運動はポテンシャルのあるシュレーディンガー方程式を解いて量子力学的であるが、重心運動についての解は

$$\Phi(X) \propto e^{iKX}, \quad K \equiv \sqrt{\frac{2ME_{\text{cm}}}{\hbar^2}}, \quad (2.21)$$

すなわち、平面波、すなわち古典的な自由粒子の運動であることに注意する。

3次元系への拡張は以下のように行える：

1. 2粒子の位置座標ベクトルをそれぞれ $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$, $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ とする。
2. 2粒子系の重心座標ベクトルを $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$, 相対位置ベクトルを $\mathbf{r} = (x, y, z)$ とする。

$$\mathbf{R} \equiv \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{M}, \quad (2.22)$$

$$\mathbf{r} \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad (2.23)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(|\mathbf{r}|) \right) \phi(\mathbf{r}) = E_{\text{rel}} \phi(\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \Phi(\mathbf{R}) = E_{\text{cm}} \Phi(\mathbf{R}), \quad (2.25)$$

$$E_{\text{rel}} + E_{\text{cm}} = E \quad (2.26)$$

ここで、2つのラプラシアン(ラプラスの演算子)は

$$\nabla_r^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (2.27)$$

$$\nabla_R^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \quad (2.28)$$

と定義される。

以上のように、孤立した2粒子系の運動は重心運動と相対運動に厳密に分離される。

例：水素原子の重心運動は自由粒子的(古典的)であるが、電子と陽子の間の相対運動は量子力学的である。

2.2 3粒子以上の多粒子系

孤立した(外場なし)、相互作用をする3粒子以上の多粒子系においては重心運動をいかに厳密に、または効率的に分離するかがポイントである。多粒子系全体がどんな速度で運動していても、多粒子系自身の内部エネルギーは同じである。言い換えれば、多粒子系の重心運動には注目する必要がなく、構成粒子の相対運動エネルギーと(粒子間の相対座標のみで決まる)相互作用ポテン

シャルに注目すれば良い。重心運動の混入による架空の効果が相対運動または内部運動⁷に影響する。

3粒子以上の多粒子系において、重心運動を厳密に分離するにはヤコビ座標 [2, 3, 4] の導入が不可欠である。

N 個のそれぞれの質量 m_1, m_2, \dots, m_N の粒子の位置座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ からヤコビ座標 $\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2, \dots, \boldsymbol{\rho}_N$ は次のように定義される。

$$\boldsymbol{\rho}_j \equiv \frac{1}{m_{0j}} \sum_{k=1}^j m_k \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{j+1}, \quad (j = 1, 2, \dots, N-1), \quad (2.29)$$

$$\boldsymbol{\rho}_N \equiv \frac{1}{m_{0N}} \sum_{k=1}^N m_k \mathbf{r}_k, \quad (2.30)$$

$$m_{0j} \equiv \sum_{k=1}^j m_k, \quad (j = 1, 2, \dots, N). \quad (2.31)$$

さらに、最初の j 個の粒子の重心と $j+1$ 番目の粒子との換算質量 μ_j を

$$\frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{m_{0j}} + \frac{1}{m_{j+1}} \quad (2.32)$$

と定義すると、 N 粒子系全体の運動エネルギー演算子 \hat{K} は

$$\begin{aligned} \hat{K} &\equiv -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \\ &\equiv -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2}, \\ \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} &\equiv \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \end{aligned} \quad (2.33)$$

は

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m_{0N}} \nabla_{cm}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \nabla_j^2, \quad (2.34)$$

$$\nabla_{cm}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_N^2}, \quad (2.35)$$

$$\nabla_j^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2}, \quad (j = 1, 2, \dots, N-1) \quad (2.36)$$

と書ける [3, 4]. 式 (2.34) の右辺の第一項は重心運動のエネルギー演算子であり、第二項は相対運動のエネルギー演算子である。

具体的に、 $N=2$ の場合には次のようになる。

$$\boldsymbol{\rho}_1 \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad (2.37)$$

$$\boldsymbol{\rho}_2 \equiv \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.38)$$

⁷intrinsic motion

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m_{02}}\nabla_{cm}^2 - \frac{\hbar^2}{2}\frac{1}{\mu_1}\nabla_1^2, \quad (2.39)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\nabla_{cm}^2 - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial\mathbf{r}^2} \quad (2.40)$$

$N = 2$ の場合には通常の重心座標、相対座標の定義と同じである。
さらに、 $N = 3$ の場合には次のようになる。

$$\boldsymbol{\rho}_1 \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad (2.41)$$

$$\boldsymbol{\rho}_2 \equiv \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} - \mathbf{r}_3, \quad (2.42)$$

$$\boldsymbol{\rho}_3 \equiv \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2 + m_3\mathbf{r}_3}{m_1 + m_2 + m_3}, \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \hat{K} = & -\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2+m_3)}\nabla_{cm}^2 \\ & -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_1+m_2} + \frac{1}{m_3}\right)\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_2^2} \end{aligned} \quad (2.44)$$

多粒子系の重心運動は自由粒子の運動 (= 古典力学における剛体運動) であり、多粒子系においては内部運動 (励起や化学結合などに寄与) こそが量子力学的運動となる。

関連して、気体の古典統計力学においては、原子・分子の重心運動だけを考え、内部運動 (電子の励起) を無視する。熱的揺らぎは $k_B T$ 程度で、常温では約 0.025 eV 程度。電子の励起エネルギーは数 eV 程度であるから、常温では内部運動 (電子の励起) の効果は無視できる。

3 同種粒子の非個別性 (同一性) とその深い含意

3.1 同種の量子的粒子の画一性、非個別性

マクロな系では、一卵性双生児も含めて、厳密に相互に区別できる (ことは自明)。しかし、原子以下の階層では、同じ種類の [量子的] 粒子のそれぞれを区別できない [5, 14, 17]。しかし、この奥深い事実を表現する言葉として、非個別性 [5] または不可弁別性⁸、同一性の原理⁹[17] あるいはアイデンティティの喪失 [14] などがあり、著者によりアイデンティティ (identity) の解釈が真逆になっているように思われる。

「同じ種類の [量子的] 粒子」とは、質量、電荷、スピンなどが同じ、物理的な条件が同じであれば、全く同様に振舞う [量子的] 粒子のことをいう。例えば、宇宙にはおおよそ 10^{10} 個の陽子があるが、すべての陽子は、同じ質量と同じ電荷と同じスピンをもっていて、互いに区別できない。同様に、すべての電子は完全に同じでなので、一つ一つの電子に A とか B とかの名前を付

⁸indistiguability

⁹principle of identity

けることはできない。すべての電子の質量 m_e 、電荷 $-e$ 、磁気モーメント μ は現在では以下の精度で同一であることが確認されている：

$$m_e = 0.91093897 \times 10^{-30} \text{ kg}, \quad (3.1)$$

$$-e = -1.6021773 \times 10^{-19} \text{ C}, \quad (3.2)$$

$$\mu = -1.00115962 \mu_B, \quad \left(\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e c} \right). \quad (3.3)$$

さらに、すべての光子は完全に同じであり、相互の区別はできない。このため、電子、陽子、中性子、光子などの集団を記述するには、個々の粒子が何個存在しているかという統計の一覧表を作ることはできず、それで十分であることが分かったのである [14]。2つの同種粒子をそれらの運動の軌跡から区別することもできない。なぜならば、ある時刻で2つの [量子的] 粒子が空間的に異なる場所にいたとしても、時間の経過とともに波動関数が広がってゆき、2つの粒子の存在確率密度は重なっていく！

力学的な性質からも区別することもできない。しかし、運動量が交換するなどの相互作用はある。

同種粒子の同一性は、ちょっと想像するよりもずっと深淵で油断のならない点であり、その結果は重要である！ [17] それは2人のそっくりな双子の識別不可能性とは違う。なぜなら、一方を他方と区別するために、双子には印をつけることができるが、量子的粒子に対してはできないからである。

3.2 「ドルトンの原子論」と「同種の量子的粒子の画一性」は整合的である

ジョン・ドルトン (John Dalton, 1766年 - 1844年) は、イギリスの化学者、物理学者ならびに気象学者。近代的な原子論を提唱したことで知られる。

以下は、フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』からの関連する記述の引用である：

ドルトンの原子論の5つの原則

1. ある元素の原子は、他の元素の原子とは異なる。異なる元素の原子は相対原子質量によって互いに区別できる。
2. 同じ元素の原子は、同じ大きさ、質量、性質を持つ。
3. 化合物は、異なる原子が一定の割合で結合してできる。
4. 化学反応は、原子と原子の結合の仕方が変化するだけで、新たに原子が生成したり、消滅することはない。
5. 元素は原子と呼ばれる小さな粒子でできている。

ドルトンは次のような「単純さ最大の法則」も提唱したが、独自に検証できなかったため論争を生んだ。

元素がある特定の比率でのみ結合するとき、それに反する証拠がない限り最も小さい整数個の原子が化合すると推定すべきである。これは、自然の単純さへのドルトンの確信から生まれた単なる仮説だった。当時、化合物の分子を構成する原子が何個なのかを推論できる証拠は存在しなかった。しかし、相対原子質量を求めるには何らかの分子式を仮定する必要がある、このような法則

は初期の理論には必須だった。ともかく「単純さ最大の法則」により、ドルトンは水の分子式が OH、アンモニアの分子式が NH だと推定し、それらは間違っていた。

ドルトンの原子説はその根幹が不確かだったが、その原則は生き残った。確かに、化学反応において原子がさらに小さな粒子に分裂したり、原子が生成したり破壊されたりしないという原則は、原子核融合や原子核分裂の存在と相容れないとも言えるが、そういった反応は原子核反応であって化学反応ではないとも言える。さらに原子には少しだけ質量の異なる同位体が存在するため、同じ元素の原子は同じ大きさ・質量・性質を持つという原則は正確ではない。それでもドルトンの生み出した原子説は極めて重要であり、アントワーヌ・ラヴォアジエの質量保存の法則以来の化学史上の重大な進歩だった。

時代的制約から、ドルトンも認識できなかった放射性原子（核）や同位元素（同位核）を除けば、ドルトンの原子論の5つの原則と「同種の量子的粒子の画一性」は基本的に整合的である。

3.3 生物の遺伝と量子的粒子の画一性

生物の類似性、つまり遺伝の問題は量子の世界の画一性に基づいている。遺伝現象を司る遺伝子の材料である DNA¹⁰は、人間の場合には約1メートルほどの長さの二重らせんの巨大分子であるが、それが生物の内部で自分自身のコピーを作っているのである ([14], p.124)

関連して、遺伝情報の全体としてのゲノム¹¹はデジタル情報処理装置であると見なす考え方も提唱されている [15].

3.4 参考：言語の多様性のパラメータ理論

今日、世界では6000余りの言語が話されていて、たいてい、お互いにかなり違っているように見える。にもかかわらず、これらの言語の違いは、パ

¹⁰デオキシリボ核酸

¹¹ゲノム（独: Genom、英: genome、ジノーム）とは、「遺伝情報の全体・総体」を意味するドイツ語由来の語彙であり、より具体的・限定的な意味・用法としては、現在、大きく分けて以下の2つがある。

古典的遺伝学の立場からは、二倍体生物におけるゲノムは生殖細胞に含まれる染色体もしくは遺伝子全体を指し、このため体細胞には2組のゲノムが存在すると考える。原核生物、細胞内小器官、ウイルス等の一倍体生物においては、DNA（一部のウイルスやウイロイドではRNA）上の全遺伝情報を指す。

分子生物学の立場からは、すべての生物を一元的に扱いたいという考えに基づき、ゲノムはある生物のもつ全ての核酸上の遺伝情報としている。ただし、真核生物の場合は細胞小器官（ミトコンドリア、葉緑体など）が持つゲノムは独立に扱われる（ヒトゲノムにヒトミトコンドリアのゲノムは含まれない）。ゲノムは、タンパク質をコードするコーディング領域と、それ以外のノンコーディング領域に大別される。

ゲノム解読当初、ノンコーディング領域はその一部が遺伝子発現調節等に関与することが知られていたが、大部分は意味をもたないものと考えられ、ジャンクDNAとも呼ばれていた。現在では遺伝子発現調節のほか、RNA 遺伝子など、生体機能に必須の情報がこの領域に多く含まれることが明らかにされている。出典: フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

ラメータと呼ぶ、ほんの小数の離散的要因から作り出されるということを言語学者たちは発見してきている。これらのパラメータが、いろいろと面白い形で互いに組み合わされたり影響しあって、身の周りで見られるさまざまな言語を作り出しているのである [16]。

元素の周期律とある意味で同様な、言語の周期律のスケッチが文献 [16] で詳しく紹介されている。

4 同種多粒子系の波動関数の粒子交換に対する対称性

4.1 2粒子系の場合

2粒子系に対するハミルトニアン \hat{H}_{12} が次のように与えられているとする。

$$\hat{H}_{12} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{int}}, \quad (4.1)$$

$$\hat{H}_0 \equiv \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02}, \quad (4.2)$$

$$\hat{H}_{0i} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i), \quad (i = 1, 2), \quad (4.3)$$

$$\hat{V}_{\text{int}} \equiv \hat{V}_{\text{int}}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|). \quad (4.4)$$

ここで、 $V(\vec{r}_i)$ は各粒子に働くポテンシャル、 $\hat{V}_{\text{int}}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ は2粒子間相互作用である。

同種の2粒子系に対するハミルトニアン \hat{H}_{12} とエネルギー E をもつ量子状態の波動関数 $\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2)$ に対するシュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}_{12}\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = E\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \quad (4.5)$$

である。ここで、任意の関数 $f(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2)$ に対して、スピンの上向きか下向きかというスピン状態を含む座標の交換演算子 \hat{P}_{12} を導入する。

$$\hat{P}_{12}f(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \equiv f(\vec{r}_2, s_2, \vec{r}_1, s_1), \quad (4.6)$$

$$\hat{P}_{12}^2 = \hat{1}, \quad \hat{P}_{12}^{-1} = \hat{P}_{12}. \quad (4.7)$$

式 (4.7) において、 \hat{P}_{12}^{-1} は \hat{P}_{12} の逆演算子である、すなわち、 $\hat{P}_{12}\hat{P}_{12}^{-1} = \hat{P}_{12}^{-1}\hat{P}_{12} = \hat{1}$ が成り立つ。

同種粒子を想定しているので

$$\hat{H}_{12} = \hat{H}_{21} \quad (4.8)$$

が成り立つ。式 (4.5) において粒子の順番を交換すると

$$\hat{H}_{21}\psi(\vec{r}_2, s_2, \vec{r}_1, s_1) = E\psi(\vec{r}_2, s_2, \vec{r}_1, s_1) \quad (4.9)$$

となる。定義 (4.6) と性質 (4.8) を用いて、この式 (4.9) を再び書き直すと

$$\hat{H}_{12}\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = E\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \quad (4.10)$$

$$= \hat{P}_{12}[E\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2)] \quad (4.11)$$

$$= \hat{P}_{12}\hat{H}_{12}\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \quad (4.12)$$

となる。ここで、定数 E と演算子 \hat{P}_{12} の順番を入れ替えてもよいことを用いた。従って

$$\hat{H}_{12}\hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}\hat{H}_{12} \quad (4.13)$$

のように、二つの演算子 \hat{H}_{12} と \hat{P}_{12} は交換可能であることが分った。交換可能な二つの演算子 \hat{H}_{12} と \hat{P}_{12} は同時固有状態 (関数) を持つ。必要ならば、附録 A を参照せよ。

ハミルトニアン \hat{H}_{12} の固有関数 $\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2)$ に対する演算子 \hat{P}_{12} の固有値を λ と書く、すなわち

$$\hat{P}_{12}\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = \lambda\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \quad (4.14)$$

とする。同じ演算を 2 回繰り返し、左辺に性質 (4.7) を用いると

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}^2\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= \lambda^2\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \\ \rightarrow \psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= \lambda^2\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \\ \rightarrow \lambda &= 1, -1. \end{aligned} \quad (4.15)$$

すなわち、交換演算子 \hat{P}_{12} の固有値は二つ、プラス 1 (粒子交換に対して対称的) か マイナス 1 (粒子交換に対して反対称) かのいずれかである！

4.2 3 粒子以上の多粒子系の場合

同種の 2 粒子系における議論と同様に、3 粒子以上の同種 N 粒子系に対してハミルトニアン $\hat{H}_{12\dots N}$ が次のように与えられているとする。

$$\hat{H}_{12\dots N} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{int}}, \quad (4.16)$$

$$\hat{H}_0 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{H}_{0i}, \quad (4.17)$$

$$\hat{H}_{0i} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i), \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (4.18)$$

$$\hat{V}_{\text{int}} \equiv \sum_{i=1, j=2, i < j}^N \hat{V}_{\text{int}}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (4.19)$$

ここで、 $V(\vec{r}_i)$ は i 番目の粒子に働くポテンシャル、 $\hat{V}_{\text{int}}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ は i 番目と j 番目の粒子間相互作用である。

以下、煩雑さを避けるため、 i 番目の粒子の座標 \vec{r}_i とスピン状態 s_i とをまとめて一般化座標 ξ_i と書くことにする。すなわち

$$\xi_i \equiv (\vec{r}_i, s_i); \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (4.20)$$

同種の N 粒子系の波動関数 $\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ とシュレディンガー方程式は

$$\hat{H}_{12\dots N}\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = E\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (4.21)$$

である。

ここで、任意の関数 $f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ に対して、スピンの上向きか下向きかというスピン状態を含む座標の交換演算子 \hat{P}_{ij} , ($i, j = 1, 2, \dots, N$) を導入する。

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) &\equiv f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N) \quad (4.22) \\ \hat{P}_{ij}^2 &= \hat{1}, \quad \hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij}.\end{aligned} \quad (4.23)$$

同種の2粒子系における議論と同様に

$$\hat{H}_{12\dots N}\hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ij}\hat{H}_{12\dots N} \quad (4.24)$$

が成り立つ。さらに

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}^2\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) &= \lambda^2\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \\ \rightarrow \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) &= \lambda^2\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \\ &\rightarrow \lambda = 1, -1\end{aligned} \quad (4.25)$$

が得られる。すなわち、交換演算子 \hat{P}_{ij} の固有値は二つ、プラス1(粒子交換に対して対称的)かマイナス1(粒子交換に対して反対称)かのいずれかである！

さらに、以下証明されるように、粒子交換演算に対する波動関数の変換性は時間に依らない、不変な性質であり、その性質は粒子の種類ごとに決まっているという事実と整合的である[6]。

今、 N 粒子系のハミルトニアン $\hat{H}_{12\dots N}$ を \hat{H} と略記し、時間依存の波動関数を $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N; t) \equiv \Psi(t)$ と略記すれば、時間に依存するシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(t) \quad (4.26)$$

の定常解は $\Psi(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\Psi(0)$ と書ける。この式の両辺に左から \hat{P}_{ij} を作用させると

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}\Psi(t) &= \hat{P}_{ij}e^{-i\hat{H}t/\hbar}\hat{P}_{ij}^{-1}\hat{P}_{ij}\Psi(0) \\ &= e^{-i\hat{P}_{ij}\hat{H}\hat{P}_{ij}^{-1}t/\hbar}\hat{P}_{ij}\Psi(0) \\ &= e^{-i\hat{H}t/\hbar}\hat{P}_{ij}\Psi(0)\end{aligned} \quad (4.27)$$

が得られる。ここで、2つの演算子 \hat{A}, \hat{B} に対して成り立つ公式

$$\begin{aligned}\hat{A}e^{\hat{B}}\hat{A}^{-1} &= \hat{A}\left[1 + \frac{\hat{B}}{1!} + \dots + \frac{\hat{B}^n}{n!} + \dots\right]\hat{A}^{-1} \\ &= \hat{1} + \frac{(\hat{A}\hat{B}\hat{A}^{-1})}{1!} + \frac{(\hat{A}\hat{B}\hat{A}^{-1}\hat{A}\hat{B}\hat{A}^{-1})}{2!} + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\hat{A}\hat{B}\hat{A}^{-1})^n}{n!} \\ &= e^{\hat{A}\hat{B}\hat{A}^{-1}}\end{aligned} \quad (4.28)$$

および式 (4.24) より得られる $\hat{P}_{ij}\hat{H}\hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{H}$ を用いた。

従って、時刻 $t = 0$ において

$$\hat{P}_{ij}\Psi(0) = \pm\Psi(0) \quad (4.29)$$

であれば、任意の時刻 t においても

$$\hat{P}_{ij}\Psi(t) = \pm\Psi(t) \quad (4.30)$$

が成り立つ。

5 量子的粒子に対するスピン統計定理

5.1 素粒子のスピンと統計性

ミクロの粒子の量子統計性は理論が相対性理論と矛盾しないという条件 (共変性) からきれいに導かれる [18, 19].

1. 量子力学の上位理論である場の量子論 (特に, 相対論的な場の量子論) によれば, 量子的粒子は自己同一性をもたないこと, すなわち, 同種の量子的粒子は区別がつかないことが示される.
2. その性質により, さらに, スピンの大きさは, デイラック定数 \hbar を単位として, $s = 1/2, 3/2, \dots$ のように半整数の値をもつ量子的粒子と, ゼロを含む整数の値 $s = 0, 1, 2, \dots$ をもつ量子的粒子が存在し, それぞれフェルミ粒子 (フェルミオン) およびボース粒子 (ボソン) とよばれ, それぞれ対応する量子統計に従うことが導かれる.
3. たとえば, 電子, 陽子, 中性子などは $s = 1/2$ のフェルミオンであり, フェルミ・デイラック統計に従い, パイ中間子は $s = 0$, 光子は $s = 1$ をもつボース粒子で, ボーズ・アインシュタイン統計に従う.
4. フェルミ粒子は物質を構成する量子的粒子であり, ボース粒子は量子的粒子間の相互作用を媒介する役割をもつ.
5. スピン統計定理自体は相対論的な場の量子論の枠組みで導かれるが, 結果自体は非相対論的な場の量子論や多粒子系の量子力学にも応用される. すなわち, 場の量子論から導かれることは, 光速に比べてずっと遅い粒子を扱っている場合には, 天下一りに受け入れればよい.
6. しかし, たとえば, 電子がフェルミ・デイラック統計に従うことは非常に重要である. これにより, 原子中の電子は, 1つの量子状態には高々1個しか占有できないというパウリの排他原理が成立し, 元素の周期律を含め, 原子の種々の性質が理解されるからである.

5.2 複合粒子のスピンと統計性

スピンと統計性の関係は, 素粒子に対してだけではなく, 原子核, 原子, 分子に対しても成立する [18, 19].

例えば, 陽子と中性子という2種のフェルミ粒子からできているとすれば, それらの個数の和が偶数となる原子核はボーズ・アインシュタイン統計に従い, 奇数となる原子核はフェルミ・デイラック統計に従う。

もっと一般に、二種と限らず、任意個のフェルミ粒子と任意個数のボース粒子から成り立つ閉じた粒子集団を考えると、その集団は原子核でなくてもよいが、フェルミ粒子の総数が偶数(奇数)ならば、その集団はボーズ・アインシュタイン統計(フェルミ・ディラック統計)に従う[18, 19].

6 複合粒子系に対する統計性の効果

6.1 スピンを持たない2粒子系の場合

2つの粒子がそれぞれ量子状態 a, b にあり、それらの規格直交化された波動関数を $\phi_a(\vec{r}_1), \phi_b(\vec{r}_2)$ とすると、粒子交換を考慮した2粒子系の波動関数の候補は $\psi_{(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c_1\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + c_2\phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)$ と書けるであろう。

1. (仮想的)2つのフェルミ粒子の場合:

2個のフェルミ粒子系の波動関数 $\psi_{B:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ は粒子交換に対して反対称的である、すなわち

$$\hat{P}_{12}\psi_{F:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi_{F:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (6.1)$$

$$\rightarrow c_2 = -c_1. \quad (6.2)$$

2粒子系の波動関数の規格化条件も考慮すると、 $c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$ となる。すなわち、2個のフェルミ粒子系の波動関数は

$$\psi_{F:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)) \quad (6.3)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1) & \phi_b(\vec{r}_1) \\ \phi_a(\vec{r}_2) & \phi_b(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad (6.4)$$

と表される。最後の式は行列式を用いて表した。

ここで、2個のフェルミ粒子系の波動関数の表現(6.3)から、それらの間の相互作用に依存しない、2つの重要な結果が導かれる。

(a) 2つのフェルミ粒子の位置が異なっても ($\vec{r}_1 \neq \vec{r}_2$)、仮に、同じ量子状態を占めると、すなわち、 $a = b$ とすると、

$$\psi_{F:(a,a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2) - \phi_a(\vec{r}_2)\phi_a(\vec{r}_1)) \quad (6.5)$$

$$= 0 \quad (6.6)$$

となる。すなわち、位置が異なっても、フェルミ粒子の2つの粒子が同じ量子状態を占有することは禁止される！これをパウリの排他原理¹² またはパウリ原理¹³と呼ぶ。

(b) 次に、2つのフェルミ粒子の量子状態が異なる、すなわち、 $a \neq b$ であるが、2つの粒子が接近するとどうなるか。

$$\lim_{\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1} \psi_{F:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0 \quad (6.7)$$

となる。すなわち、2つのフェルミ粒子は、異なる量子状態を占有していても、同じ位置にあることを避け合うという短距離相関がある！[5]

2. ボース粒子の場合 :

2 個のボース粒子系の波動関数 $\psi_{B:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ は粒子交換に対して対称的である、すなわち

$$\hat{P}_{12}\psi_{B:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = +\psi_{B:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (6.8)$$

$$\rightarrow c_2 = c_1. \quad (6.9)$$

2 粒子系の波動関数の規格化条件も考慮すると、 $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ となる。すなわち、2 個のボース粒子系の波動関数は

$$\psi_{B:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)) \quad (6.10)$$

$$(6.11)$$

と表される。フェルミ粒子の場合と対照的に、 $\psi_{B:(a,a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \neq 0$ である、すなわち、2つのボース粒子は同じ量子状態を占めることができる!

6.2 スピンを持たない 3 個以上の (仮想的) フェルミ粒子系の場合

スピンを持たない 3 個以上の N 個のフェルミ粒子系の場合、粒子交換に対する反対称性を満たす波動関数 $\psi_{F:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ は

$$\psi_{F:(a,b)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{a_1}(\vec{r}_1) & \phi_{a_2}(\vec{r}_1) & \dots & \phi_{a_N}(\vec{r}_1) \\ \phi_{a_1}(\vec{r}_2) & \phi_{a_2}(\vec{r}_2) & \dots & \phi_{a_N}(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{a_1}(\vec{r}_N) & \phi_{a_2}(\vec{r}_N) & \dots & \phi_{a_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (6.12)$$

という組み合わせだけであることがスレイター¹⁴によって示された。式 (6.12) をスレイター行列式¹⁵と呼ぶ。この式において、任意の \vec{r}_i と \vec{r}_j を交換するという事は、行列式の i 行目と j 行目を入れ替えるということであり、行列式の性質により、この関数は確かに符号を変えるので、反対称性の要請を満たしている。

6.3 スピンをもつ 2 電子系の場合

スピン自由度を持つ場合には、2 電子系の反対称性は位置座標とスピンの全体で満たされるべきである。従って、2 電子系の波動関数 $\psi_{e:(a,b)}(\xi_1, \xi_2)$ の具体的表現は $\underline{\text{合成スピンの値}} S = 0, 1$ により決めることもできる。

合成スピンの規格化された状態 $|SM_S\rangle$ は以下のように与えられる。

$$|1\ 1\rangle = |\alpha_1\alpha_2\rangle, \quad (6.13)$$

$$|1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle), \quad (6.14)$$

$$|1\ \bar{1}\rangle = |\beta_1\beta_2\rangle, \quad (6.15)$$

$$|0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle). \quad (6.16)$$

¹⁴John Clarke Slater(1900-1976)

¹⁵Slater determinat

1. $S = 1, M_S = 1$ の場合：波動関数のスピン部分が対称的だから、軌道部分が反対称であればよいので

$$\begin{aligned}\psi_{e:(a,b),S=1,M_S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)]|\alpha_1\alpha_2\rangle \quad (6.17)\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1)|\alpha_1\rangle & \phi_b(\vec{r}_1)|\alpha_1\rangle \\ \phi_a(\vec{r}_2)|\alpha_2\rangle & \phi_b(\vec{r}_2)|\alpha_2\rangle \end{vmatrix} \quad (6.18)$$

2. $S = 1, M_S = -1$ の場合：波動関数のスピン部分が対称的だから、軌道部分が反対称的であればよいので

$$\begin{aligned}\psi_{e:(a,b),S=1,M_S=-1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)]|\beta_1\beta_2\rangle \quad (6.19)\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1)|\beta_1\rangle & \phi_b(\vec{r}_1)|\beta_1\rangle \\ \phi_a(\vec{r}_2)|\beta_2\rangle & \phi_b(\vec{r}_2)|\beta_2\rangle \end{vmatrix} \quad (6.20)$$

3. $S = 1, M_S = 0$ の場合：波動関数のスピン部分が対称的だから、軌道部分が反対称的であればよいが、1つの行列式では表せず

$$\begin{aligned}\psi_{e:(a,b),S=1,M_S=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)]|1\ 0\rangle \quad (6.21)\end{aligned}$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi^{(1)}(\xi_1, \xi_2) + \psi^{(2)}(\xi_1, \xi_2)], \quad (6.22)$$

$$\psi^{(1)}(\xi_1, \xi_2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1)|\alpha_1\rangle & \phi_b(\vec{r}_1)|\beta_1\rangle \\ \phi_a(\vec{r}_2)|\alpha_2\rangle & \phi_b(\vec{r}_2)|\beta_2\rangle \end{vmatrix}, \quad (6.23)$$

$$\psi^{(2)}(\xi_1, \xi_2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1)|\beta_1\rangle & \phi_b(\vec{r}_1)|\alpha_1\rangle \\ \phi_a(\vec{r}_2)|\beta_2\rangle & \phi_b(\vec{r}_2)|\alpha_2\rangle \end{vmatrix} \quad (6.24)$$

のように、2つの行列式の一次結合となる [6].

4. $S = 0, M_S = 0$ の場合：波動関数のスピン部分が反対称的であるから、軌道部分是对称的であればよいが、1つの行列式では表せず

$$\begin{aligned}\psi_{e:(a,b),S=0,M_S=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)]|0\ 0\rangle \quad (6.25)\end{aligned}$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi^{(1)}(\xi_1, \xi_2) - \psi^{(2)}(\xi_1, \xi_2)]. \quad (6.26)$$

のように、2つの行列式の一次結合となる [6].

多くの教科書等でフェルミ粒子系の波動関数はスレーター行列式で表されると記してあるので、式 (6.22) と式 (6.26) のように2つの行列式の一次結合という表現は一見不思議に思われるかもしれない。関心がある場合、附録 B を参照のこと。

6.4 パウリの排他原理が重要な役割を果たす現象

1. 原子への適用: 元素の周期律表を構成するためのルール (殻構造)、化学の基礎
2. 固体への適用: 固体のエネルギー・バンド理論におけるフェルミ準位の概念
3. 原子核への適用:
 - (a) 核子の単一粒子的エネルギーにおける殻構造
 - (b) 飽和性
4. 恒星への適用:
 - (a) 電子エネルギー準位の縮退は白色矮星段階の恒星の崩壊を決定する
 - (b) 中性子エネルギー準位の縮退は中性子星段階の恒星のさらなる崩壊を決定する)
5. 物質の安定性

7 有限量子多体系

7.1 多粒子系としての原子と分子の量子力学的理解

前小節で議論したように、原子の場合、原子全体としての剛体的運動と原子核を固定した場合の電子の運動を別々に考えればよい。しかし、多電子原子の場合には、電子と原子核の間のクーロン力 (引力) と電子間相互作用 (クーロン斥力) が同時に作用するため、量子力学的運動は単純ではない。

分子の場合にはどうか。分子の運動として可能なのは次の4つである。

1. 分子全体の剛体としての運動,
2. 分子の剛体としての回転運動 (分子を構成する原子の相対的位置は固定して),
3. 分子の振動 (分子の重心は固定し, 分子がゆがむ),
4. 電子的励起 (分子を構成する原子核をすべて固定して)。

回転、振動、電子的励起の典型的なエネルギーの相対的な大きさはどうなるであろうか。分子を構成する原子核の平均的質量を M , 分子の大きさ = 電子の存在確率が有意の大きさになる拡がり) の程度を a の長さとする。ディラック定数を \hbar とすると、1 電子のエネルギー E_{ele} は

$$E_{\text{ele}} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (7.27)$$

と見積もることができる。分子の回転の慣性モーメントは Ma^2 程度だから、回転のエネルギー E_{rot} は

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}} &\sim \frac{\hbar^2}{Ma^2} \\ &\sim \left(\frac{m}{M}\right) E_{\text{ele}} \end{aligned} \quad (7.28)$$

と見積もることができる [7]。振動のエネルギーの大きさは、少なくとも 2 つの独立な評価 [7, 8] により

$$E_{\text{vib}} \sim \sqrt{\frac{m}{M}} E_{\text{ele}} \quad (7.29)$$

と見積もることができる。一般に、 $m/M \leq 10^{-3}$ だから

$$E_{\text{vib}} \sim 10^{-2} E_{\text{ele}}, \quad (7.30)$$

$$E_{\text{rot}} \sim 10^{-4} E_{\text{ele}} \quad (7.31)$$

となる。従って、分子においては上述の 3 つの運動形態が励起エネルギー的に分離された領域で現れると言える。実際のエネルギー準位は 3 つの運動が併存するが、2 つ以上の励起状態の関係が分子の剛体としての回転運動、分子の振動と電子的励起とに区別することが困難ではないということに注意する。

これらのうち、回転と振動はいずれも質量の圧倒的部分を構成する原子核の準古典的運動とみなせる。対照的に、電子の運動、すなわち電子のエネルギー準位における励起やその存在密度の空間的分布は量子力学的効果を種々の局面で表す。より詳しくは [9] などを参照のこと。

7.2 多粒子系としての原子核の量子力学的理解

1. 2 種類のほぼ同等のフェルミ粒子から構成される民主的な系：パウリの排他原理が種々の性質に重要な効果を与える。
構成粒子は陽子と中性子の 2 種類であり、しかも電荷の有無を除けば、非常に近い性質をもち、原子内の原子核のような力の中心は存在しない。
2. 有限量子多体系：陽子 1 個と中性子 1 個から構成される重陽子からウラン核、プルトニウム核のまで構成粒子の総個数は 240 個程度までである。
3. 相互作用の多様性と複雑性：
 - (a) 主要な相互作用は核力である。原子、分子における相互作用であるクーロン力（電磁的相互作用）と異なり、核力の性質は以下のように極めて複雑である。
 - i. 核力の荷電対称性、荷電独立性：相互作用は核力（強い相互作用）で、陽子間、中性子間、陽子中性子間にほぼ同じ大きさである。
 - ii. 核力における中心力成分（核力の斥力芯）と非中心力（テンソル力）成分
 - iii. 短距離で強い斥力、中距離で引力、原子核の大きさ程度以上では急速に減衰する。
 - iv. 二体力が圧倒的に大きい、三体力も有意の大きさがある。
 - (b) ウラン核、プルトニウム核のような重い核では陽子数が大きく、核分裂の仕組みなど陽子間のクーロン力も重要な役割を果たす。
 - (c) 不安定な核の β 崩壊では弱い相互作用が支配する。

以上のような背景があり、原子核の励起には回轉的励起、振動的励起、単一粒子的な励起がエネルギー的に必ずしも分離されずに関わってくる。また回轉的励起も必ずしも剛体的回轉ではなく、振動的励起も必ずしも調和振動的ではなく非調和効果が無視できない。

核分裂で象徴されるような強結合的描像だけではなく、核力の斥力芯とパウリの排他原理により、原子核においても殻模型のように独立粒子的描像もかなりよく成り立っている。より詳しくは [10, 11, 12, 13] などを参照のこと。

A 可換な演算子と同時固有関数

今、2つの演算子 \hat{A}, \hat{B} が可換である ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$) として、 \hat{A} の固有値を a 、対応する固有関数を ϕ とする。

$$\hat{A}\phi(x) = a\phi(x) \quad (\text{A.1})$$

$$\rightarrow \hat{A}\hat{B}\phi(x) = \hat{B}\hat{A}\phi(x) = \hat{B}[a\phi(x)] = a\hat{B}\phi(x) \quad (\text{A.2})$$

$$\rightarrow \hat{A}[\hat{B}\phi(x)] = a[\hat{B}\phi(x)]. \quad (\text{A.3})$$

ここで

$$\hat{B}\phi(x) \equiv \psi(x) \quad (\text{A.4})$$

を導入すると、式 (A.3) は次のように書きなおせる。

$$\hat{A}\psi(x) = a\psi(x). \quad (\text{A.5})$$

もし、式 (A.1) を満たす固有関数がひとつしかないとすれば、 $\phi(x)$ と $\psi(x)$ は比例しなければならないので、

$$\psi(x) = b\phi(x), \quad (b: \text{定数}) \quad (\text{A.6})$$

とかける。式 (A.5, A.6) より、

$$\hat{A}\psi(x) = \hat{A}[b\phi(x)]. \quad (\text{A.7})$$

ここで左辺と右辺はそれぞれ以下のように書き直せる。

$$\hat{A}\psi(x) = \hat{A}[\hat{B}\phi(x)] = \hat{B}\hat{A}\phi(x) = \hat{B}[a\phi(x)] = a[\hat{B}\phi(x)], \quad (\text{A.8})$$

$$\hat{A}[b\phi(x)] = b[\hat{A}\phi(x)] = ba\phi(x). \quad (\text{A.9})$$

両辺を比較すると

$$\hat{B}\phi(x) = b\phi(x). \quad (\text{A.10})$$

このように、演算子 \hat{A} の固有関数 $\phi(x)$ は、 \hat{A}, \hat{B} が可換ならば、同時に、演算子 \hat{B} の固有関数でもある。

B 2, 3 電子系の波動関数の表現について

本文中では電子スピンの上向き [下向き] 状態をディラック記法の $|\alpha\rangle[|\beta\rangle]$ で表したが、この附録においては、 $|\uparrow\rangle[|\downarrow\rangle]$ と表すことにする。さらに、電子の規格直交化された状態ベクトルを $|\alpha\rangle$ (ket- α と発音) などギリシャ文字で表し、それに属する軌道部分の状態ベクトルを $|a\rangle$ と記し、スピン状態ベクトルを $|s_\alpha\rangle$ と記すことにする。もちろん、 $|s_\alpha\rangle$ は具体的には $|\uparrow\rangle$ または $|\downarrow\rangle$ のいずれかである。すなわち、 $\alpha \equiv (a, s_\alpha)$ である。同様に、2 番目の電子状態ベクトルを $|\beta\rangle$ 、さらに 3 番目の電子状態ベクトルを $|\gamma\rangle$ など記す。規格直交化された状態ベクトルであるから

$$|\alpha\rangle \equiv |a\rangle|s_\alpha\rangle, \quad (\text{B.1})$$

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{B.2})$$

$$\equiv \delta_{ab}\delta_{s_\alpha s_\beta}. \quad (\text{B.3})$$

である。位置ベクトル \vec{r} を固有値とする固有ベクトルを $|\vec{r}\rangle$ とすると、内積 $\langle\vec{r}|\alpha\rangle \equiv \phi_a(\vec{r})|s_\alpha\rangle$ は電子の波動関数であると解釈される。

B.1 2 電子系の波動関数

2 つの電子の状態の直積 $|\alpha\rangle|\beta\rangle$ を用いると、粒子交換に対して反対称的な 2 電子系の状態ベクトル $|\alpha\beta\rangle$ は

$$|\alpha\beta\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[|\alpha\rangle|\beta\rangle - |\beta\rangle|\alpha\rangle] \quad (\text{B.4})$$

と表される。電子状態のラベルである α と β を入れ替えると、式 (B.4) は符合を変えるので、反対称であることが分かる。しかし、反対称性の影響を受け、直交規格性の数学的表現は、次のように、反対称性がない場合と少し異なり

$$\langle\alpha\beta|\alpha'\beta'\rangle = \frac{1}{2}(\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'} - \delta_{\alpha\beta'}\delta_{\beta\alpha'}) \quad (\text{B.5})$$

となる。2 つの電子の位置ベクトル、 \vec{r}_1 と \vec{r}_2 を固有値とするベクトル $|\vec{r}_1\vec{r}_2\rangle$ と式 (B.4) との内積をとれば

$$\begin{aligned} \langle\vec{r}_1\vec{r}_2|\alpha\beta\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(\vec{r}_1|\alpha\rangle)(\vec{r}_2|\beta\rangle) - (\vec{r}_1|\beta\rangle)(\vec{r}_2|\alpha\rangle)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(\vec{r}_1)|s_{\alpha 1}\rangle\phi_b(\vec{r}_2)|s_{\beta 2}\rangle - \phi_b(\vec{r}_1)|s_{\beta 1}\rangle\phi_a(\vec{r}_2)|s_{\alpha 2}\rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(\vec{r}_1)|s_{\alpha 1}\rangle & \phi_b(\vec{r}_1)|s_{\beta 1}\rangle \\ \phi_a(\vec{r}_2)|s_{\alpha 2}\rangle & \phi_b(\vec{r}_2)|s_{\beta 2}\rangle \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

のように、反対称性を限定条件なしに要請する場合の 2 電子状態は確かに 1 つのスレーター行列式を用いて表されることが分かる。

では、スピン合成を考慮するとどうなるか。

- (a) $|s_\alpha\rangle = |\uparrow\rangle, |s_\beta\rangle = |\uparrow\rangle$ の場合、合成スピン量子数は $S = 1, M_S = 1$ に限定される。この場合、式 (B.4) は

$$\begin{aligned} |\alpha\beta\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|a\rangle|\uparrow\rangle|b\rangle|\uparrow\rangle - |b\rangle|\uparrow\rangle|a\rangle|\uparrow\rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|a\rangle|\uparrow\rangle|b\rangle|\uparrow\rangle - |b\rangle|\uparrow\rangle|a\rangle|\uparrow\rangle] \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

となり、式 (B.6) のように、1つのスレーター行列式になる。

- (b) $|s_\alpha\rangle = |\downarrow\rangle, |s_\beta\rangle = |\downarrow\rangle$ の場合、合成スピン量子数は $S = 1, M_S = -1$ に限定される。この場合、式 (B.4) は

$$|\alpha\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|a\rangle|\downarrow\rangle|b\rangle|\downarrow\rangle - |b\rangle|\downarrow\rangle|a\rangle|\downarrow\rangle] \quad (\text{B.8})$$

となり、式 (B.6) のように、1つのスレーター行列式になる。

- (c) $|s_\alpha\rangle = |\uparrow\rangle, |s_\beta\rangle = |\downarrow\rangle$ の場合、式 (B.4) は

$$|\alpha\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|a\rangle|\uparrow\rangle|b\rangle|\downarrow\rangle - |b\rangle|\downarrow\rangle|a\rangle|\uparrow\rangle] \quad (\text{B.9})$$

となり、式 (B.6) のように、1つのスレーター行列式になる。しかし、合成スピン量子数は $M_S = 0$ であるが、 $S = 1$ または $S = 0$ の可能性がある。

- (d) $|s_\alpha\rangle = |\downarrow\rangle, |s_\beta\rangle = |\uparrow\rangle$ の場合も、 $|s_\alpha\rangle = |\uparrow\rangle, |s_\beta\rangle = |\downarrow\rangle$ の場合と同様に、式 (B.4) は1つのスレーター行列式になる。しかし、合成スピン量子数は $M_S = 0$ であるが、 $S = 1$ または $S = 0$ の可能性がある。

本文における議論を含めると、2電子系の波動関数または状態ベクトルは条件をつけない限り、1つのスレーター行列式と規格化因子の積で表されるが、合成スピン状態を指定すると、必ずしも1つのスレーター行列式と規格化因子の積で表されるとは限らないということである。

また、次式のように、2つの電子スピンの逆向きという条件の下で、波動関数の軌道部分とスピン部分の直積により、全体としての反対称性を保持することも可能であるが、これも1つのスレーター行列式では表せない。

$$\psi(\vec{r}_1 s_{\alpha 1}, \vec{r}_2 s_{\beta 2}) = N[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) \pm \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)][|\alpha_1\beta_2\rangle \mp |\beta_1\alpha_2\rangle] \quad (\text{B.10})$$

となる。ここで、 N は規格化定数で、複合は同順を取る、すなわち上符号は上符号同士、下符号は下符号同士を取る。

B.2 3電子系の波動関数

3つの電子の状態の直積 $|\alpha\rangle|\beta\rangle|\gamma\rangle$ を用いると、粒子交換に対して反対称的な3電子系の状態ベクトル $|\alpha\beta\gamma\rangle$ は

$$\begin{aligned} |\alpha\beta\gamma\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{3!}} [&|\alpha\rangle|\beta\rangle|\gamma\rangle + |\beta\rangle|\gamma\rangle|\alpha\rangle + |\gamma\rangle|\alpha\rangle|\beta\rangle \\ &- |\beta\rangle|\alpha\rangle|\gamma\rangle - |\gamma\rangle|\beta\rangle|\alpha\rangle - |\alpha\rangle|\gamma\rangle|\beta\rangle] \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

と表される。そのとき、 $|\beta\alpha\gamma\rangle = -|\alpha\beta\gamma\rangle$ など、反対称性が満たされることが分かる。

参考文献

- [1] 高橋啓介、大貫惣明, 原子クラスターが切り開く金属未知の特性とその応用、Materia Japan(まてりあ), .54 巻 3 号 (2015 年), pp.91-97. https://www.jstage.jst.go.jp/article/materia/54/3/54_54.91/_pdf
- [2] Jacobi coordinates, Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Jacobi_coordinates
- [3] W. グライナー 「グライナー 量子力学」伊藤伸泰, 早野龍五 監訳シュプリンガー・フェアラーク東京, 1991 年 (初版). 9 章.
- [4] 山崎勝義 「Born-Oppenheimer 近似と断熱近似」漁火書店, 2019 年. [https://ir.lib.hiroshima-u.ac.jp/files/public/3/30066/20190123141304134635/RefB-0_5\(13\).pdf](https://ir.lib.hiroshima-u.ac.jp/files/public/3/30066/20190123141304134635/RefB-0_5(13).pdf)
- [5] 小出昭一郎 「量子力学 (II)」裳華房、1974 年。
- [6] 国広悌二 「量子力学」東京図書, 2018 年。
- [7] 岡崎 誠、藤原毅夫 「演習量子力学」サイエンス社, 1988 年. 特に、p.99.
- [8] A. ミグダル、B. クライノフ 「量子力学の近似的方法」総合図書。特に、pp.108-111.
- [9] 高柳和夫 「原子分子物理学」朝倉書店、2000 年。
- [10] 野上茂吉郎 「原子核」裳華房, 1974 年。
- [11] 八木浩輔 「原子核物理学」朝倉書店、1977 年。
- [12] 高田健次郎、池田清美 「原子核構造論」朝倉書店、2002 年。
- [13] 谷畑勇夫 「宇宙核物理学入門」講談社ブルーバックス、2002 年。
- [14] 原 康夫 「量子の不思議ー不確定性原理の世界」中公新書、1985 年。
- [15] 田口善弘 「生命はデジタルでできている-情報から見た新しい生命像」講談社ブルーバックス、2020 年。
- [16] M.C. ベイカー 「言語のレシピ-多様性にひそむ普遍性を求めて」岩波現代文庫、2010 年。
- [17] P. R. ウォレス 「量子論にパラドックスはないー量子のイメージ」syupuringa- フェアラーク東京、1999 年。
- [18] 朝永振一郎 「スピンはめぐる-成熟期の量子力学」中央公論者、1974 年。
- [19] R.F. Streater, A.S. Wightman, *PCT, Spin and Statics, and All That*, chap.4, Some General Theorems of Relativistic Quantum Field Theory, Princeton University Press (2000).