

1. 量子力学へのあゆみ



熱と光を運動の一形態として説明しようとする動力学理論の美しさと明晰さの上に、いま、19世紀の2つの暗雲がおおいかぶさろうとしている。そのひとつは、フレネルとトマス・ヤング博士によって論じられた光の波動論に関する問題である。すなわち、地球が光エーテルのような弾性固体の中をいかにして運動するのかという疑問である。もう一つは、エネルギーの分野に関するマックスウェル・ボルツマン理論である。

1.1 水素原子のスペクトル

19世紀なかばは、まだ物質の成り立ちは理解されていなかった。メンデレーフが元素の周期性に気付く10年前のことである。1959年、ブンゼンとキルヒポッフはプリズムを用いた分光器を開発して、「ブンゼン燈」による炎色反応の光を調べた。金属元素が出す光は線スペクトルを含んでいて、そのパターンが元素ごとに異なることに気付いた。彼らは、その手法を用いて新元素セシウムとルビジウムを発見した。以来、分光学が盛んになりガイスラー管の開発などの技術的な進歩をみた。これを用いてプリュッカーは水素などの気体から出る光が弱い帯状のスペクトルと強い線スペクトルからなることを示し、ヴェルナーは窒素ガスについて実験して、温度を上げると帯スペクトルが消えることを指摘した。これを分子が原子に解離するためとしたのはロッキヤーである。水素原子の線スペクトルが波長

656.210 nm, 486.074 nm, 434.010 nm, 410.120 nm

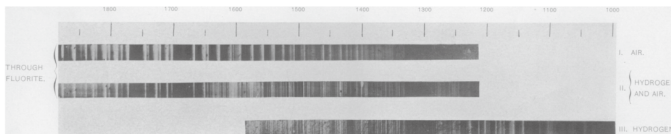
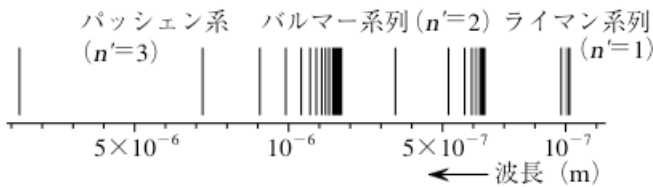
の線スペクトルを含むというオングストロームの測定(1862)を知ったバルマーは1884年、これらが

$$\lambda = \frac{n^2}{n^2 - 2^2} B, \quad (B = 364.56 \text{ nm})$$

という式 ($n = 3, 4, 5, 6$) によって驚くべき精度で再現できることを示した。バルマーの式を

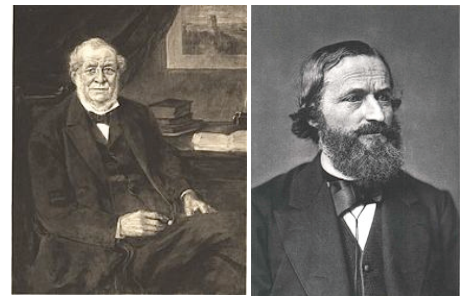
$$\frac{1}{\lambda} = R \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right), \quad (R = 1.0972 \times 10^7 \text{ m}^{-1})$$

と書き、よく似た形の公式が他の原子の線スペクトルに対しても成り立つことを指摘したのはリュードベリで、1890年のことである。水素原子についてのバルマーの式はの場合であるが、 $n' = 1$ に当たる線スペクトルの系列(紫外)が1906年にライマンによって発見され、続いて $n' \geq 3$ に当たる系列(赤外)も見いだされた。



ライマンの測定結果

20世紀に入って、ガイガー達はラジウムから放射される α 線を金箔に照射する実験をおこなった。金の表面から α 粒子が跳ね返って来るとの予想に反して、ほとんどの粒子は通過してしまった。論文の中で「incident α -particles about 1 in 8000 was reflected」と驚きを述べている。ラザフォードは、1911年、実験結果の分析をして、原子内には極めて小さな「原子核」が存在することを示した。結果、水素原子は 10^{-10} m程度の大きさで $-e$ の電荷を持つ軽い電子と 10^{-15} m程度の大きさで $+e$ の電荷を持つ原子核から構成されていることが明らかとなった。

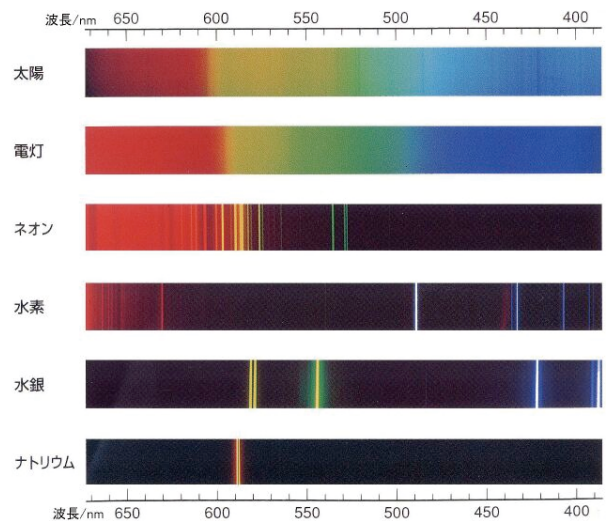


Robert Bunsen
ドイツ
1811-1899

Gustav Kirchhoff
ドイツ
1824-1887



キルヒポッフ-ブンゼン型分光器



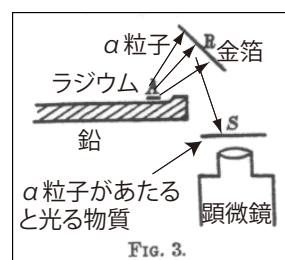
Johann Jakob Balmer
スイス
1825-1898



Johannes Rydberg
スウェーデン
1854-1919



Theodore Lyman
アメリカ
1874-1954



ガイガーの論文(1909) ガイガー(左)とラザフォード(右)

当時、ラザフォードの原子構造について結果は衝撃的なものであった。1897年に電子を発見したトムソンは、マイナスの電荷の電子とプラスの電荷を持つ未知の粒子が混じり合って分布している「Plum pudding」モデルを提唱していた。それに対し、長岡半太郎はプラスの電荷を持つ「核」を中心として多数の電子が「核」のまわりに分する「土星」モデルを主張していた。ラザフォードの結論は、アジアの片隅の日本の科学者に軍配を挙げたのだが、問題はそれだけではなかった。

【困難1】原子の安定性

原子構造が実験的に解明されたころ、電磁気学はマクスウェル方程式として確立していた。電磁気学は、電磁波を予言し、相対性理論を内在し、様々な現象に正しい解答を与え続けていた。電磁気学の重要な結論のひとつが電磁波で、それは

電荷を持つ物体が加速度運動すると電磁波を放射する

というものである。単位時間あたりに放射される電磁波のエネルギーは

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} (\text{加速度})^2 \quad (1)$$

と表すことができる。光の一種であるX線は、高速の電子を金属に当てて急速に停止させることで発生する。これも加速度運動する電荷にまつわる現象である。

原子核から距離 r 離れた円軌道を、質量 m の電子が速さ v で運動していると、運動方程式は

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (2)$$

となる。したがって、電子の加速度は

$$\frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr^2} \quad (3)$$

と表すことができる。電子のエネルギー W は、

$$W = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr} = \frac{1}{2} m \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (4)$$

と表すことができる。一方、単位時間あたりに電子が放射する電磁波のエネルギーは、式(1)と(3)より

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} (\text{加速度})^2 = -\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \left(\frac{v^2}{r}\right)^2 = -\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr^2}\right)^2 \quad (5)$$

となる。式(5)の右辺に式(4)を代入すると

$$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \frac{dr}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{e^6}{(4\pi\epsilon_0 c)^3 m^2 r^4} \quad (6)$$

を得る。時刻 $t=0$ において電子が半径 a に円周上にあったとし、その電子が原子核に落ち込むまでの時間を T とすると

$$\int_0^T dt = -\frac{3}{4} \frac{m^2 c^3 (4\pi\epsilon_0)^2}{e^4} \int_a^0 r^2 dr \quad (7)$$

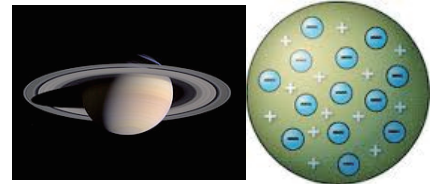
よって、

$$T = \frac{1}{4} \frac{m^2 c^3 (4\pi\epsilon_0)^2}{e^4} \times a^3 \quad (8)$$

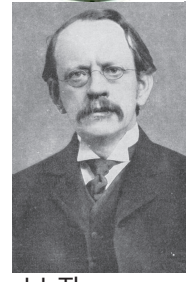
となる。数値を代入すると、

$$T = \frac{1}{4} \frac{(9 \times 10^{-31})^2 \times (3 \times 10^8)^3}{4 (9 \times 10^9)^2 \times (1.6 \times 10^{-19})^4} \times (1 \times 10^{-10})^3 = 1 \times 10^{-10} \text{ 秒} \quad (9)$$

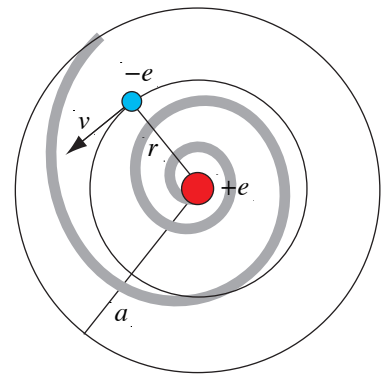
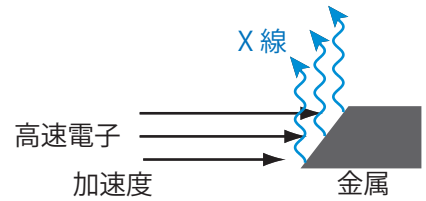
という値であることが分かる。したがって、電磁気学にしたがって電子が運動するかぎり、電子は極めて短い寿命しか持つことができないことになる。原子が安定に存在するためには何らかの未知の法則が必要である。



1865-1950
長岡 半太郎



J.J. Thomson
1856-1940
イギリス



[困難 2] 水素原子のスペクトル

原子の安定性がどのように保たれているか不明であるが、原子が出す光は原子の中を運動する電子が関与することは間違いはない。一体、電子がどのような運動をしているかは不明であるが、なんらかの周期的なものだろう。さらには、その周期が変化することで光が放出されると考えるのは自然なことである。

幸いに、バルマーやリュードベリの発見によって、原子が出す光の法則が明らかとなっていた。当時の物理学者は、この法則を正しく説明することができれば、原子の世界への扉が開くであろうと考えた。

周期的な性質を持つ関数についての一般的な数学の定理がある。概要と証明を[付録 A]にまとめたので参考にされたい。その定理は「フーリエ級数」とよばれるもので、周期的な性質

$$f(t) = f(t+T)$$

を持つ関数は、正弦(sin)関数および余弦(cos)関数の和

$$f(t) = A_0 + A_1 \cos\left(\frac{2\pi}{T}t\right) + A_2 \cos\left(\frac{4\pi}{T}t\right) + \dots + B_1 \sin\left(\frac{2\pi}{T}t\right) + B_2 \sin\left(\frac{4\pi}{T}t\right) + \dots$$

で展開できるというものである。すなわち、周期が T であるような運動に含まれるもっとも小さな振動数は $1/T$ で、運動には

$$1/T, 2/T, 3/T, \dots$$

のような振動数の運動が含まれるということになる。光の速度を c は波長 λ と振動数 f との間に $c = \lambda \times f$ という関係があるので、原子から放出される光の波長には

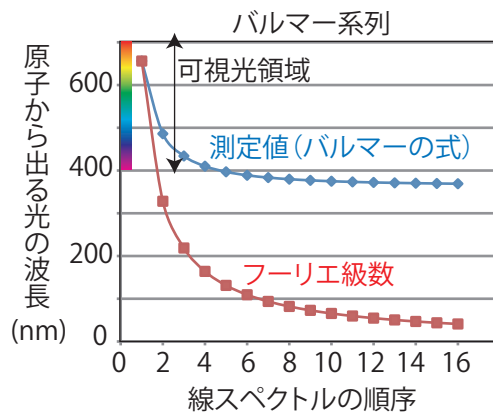
$$\lambda_0, \lambda_0/2, \lambda_0/3, \dots$$

なる法則が期待されることになる。ここで λ_0 は一連の光のなかで最も長い波長を表している。一方、測定によって判明したスペクトルの波長には

$$\lambda_0, \frac{20}{27}\lambda_0, \frac{125}{189}\lambda_0, \dots$$

という関係が成立している。両者を比べたものが上図である。フーリエ級数によって期待される光は波長がゼロに至るまでの集団となるが、バルマーの式によると最小の波長は $\frac{5}{9}\lambda_0$ となる。

以上の議論から、原子から光が放出される過程は、最も一般的に成立すると思われる事柄さえも信じる事ができないことが分かる。



1.2 熱放射

18世紀のイギリスでの産業革命に遅れをとったドイツ(プロイセン)は、19世紀半ばから科学技術を押し進め、ドイツ版産業革命を推進していた。鉄血宰相として知られるビスマルクは周辺諸国への拡大を続けてドイツ帝国設立を成し遂げた。以降、第二次世界大戦が終わるまで、ドイツを巡って戦争の絶えない日々が続くことになる。人類の歴史を振り返ると、戦争は科学と産業を押し進めてきた。この時期のドイツも大きな科学の発展をもたらした。

学者としても工業家としても大きな社会的名望を有したジーメンスは、国立物理学研究所の設立(1884年)のために私財を抛出した。この研究所には、ヘルムホルツを中心として優秀な科学者が結集した。ここでは、重要な研究課題として「**熱輻射**」の問題が取り上げられた。1860年代には鉄鋼業がさかんになり、鉄を溶かすための加熱技術や、高温での物質の性質についてくわしい知識が要求されていた。

熱に関する理解は、1824年のカルノーによる「火の動力についての考察」を端緒として、クラウジウスによって**熱力学第2法則**(1850年)として結実した。ヘルムホルツによるエネルギー保存則(1847年)は**熱力学第1法則**と呼ばれ、熱現象は大局的に理解できるようになっていた。しかしながら、熱の本質については不明のままであった。

ドールトンの原子論(1803年)を裏打ちするように、多くの元素の発見、アボガドロ仮説(1811年)、分光学による原子線スペクトルの観察が続き、19世紀半ばには原子・分子の存在が確定的になっていた。マックスウェル(1865年)とボルツマン(1877年)は熱に伴う現象を原子の存在をもとに理解しようとする試みをおこなった。

例えばボイル-シャルルの法則も、熱力学の法則自身も、物質が分子や原子からつくられていて、これが激しい運動をしているという立場から熱現象を力学によって扱おうとする。ところが純粋に力学的な対象として考えると、すべての現象は可逆的となってしまう。**熱力学第2法則**

「熱機関が、1サイクルの後、低熱源から高熱源に熱を移す以外、何の変化も伴わないようにすることはできない」

あるいは

「吸収した熱がそのまま全部外部に対してなす仕事に転換するような循環過程はありえない」

は、エンジンのような熱機関を逆回しにすることはできないことを主張している。すなわち、熱現象は本質として**不可逆**なものなのである。力学的理論とあわせて、これとまったく独立な新しい概念である**統計的**な考え方を導入することによって熱現象を説明するものである。これを**統計熱力学**という。



Otto Eduard Leopold von Bismarck-Schönhausen
1815-1898
プロイセン、ドイツ



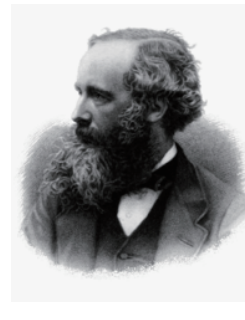
1873年に操業を始めたフェルクリンゲン製鉄所
現在は世界遺産として保存されている。



Nicolas Leonard Sadi Carnot
1796-1832
フランス



Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz
1821-1894
ドイツ



James Clerk Maxwell
1831-1879
イギリス



Ludwig Eduard Boltzmann
1844-1906
オーストリア

1.2.1 気体分子運動論

図1のように、立方体の容器に入れた気体を考えてみよう。気体分子の運動は千差万別であり、各々の分子の運動はまったくの偶然に支配されている。このようなまったく偶然によって支配されている分子の集まりである気体に、なぜボイルの法則やシャルルの法則のような規則正しい法則が成立するのであろうか。

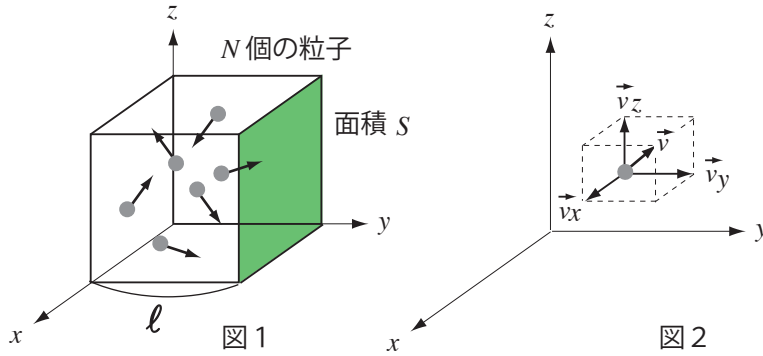


図1

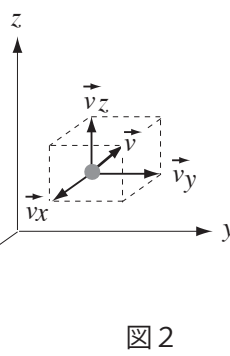


図2

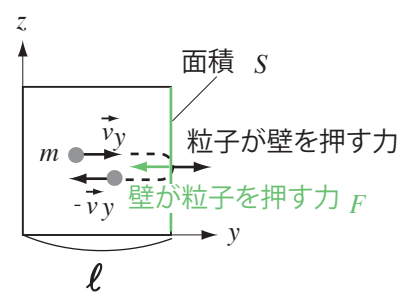


図3

容器内のあるひとつの粒子(分子)に注目して、その分子の速度が $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ であるとする(図2)。粒子は3方向の壁に衝突して行ったり来たりするであろう。3方向の運動は1方向ずつの運動を重ね合わせたものとなる。したがって、代表としてy方向について考えることにする。

□ある瞬間、図4(a)のように粒子がy軸正の方向に進んでいたとする。図5は速度のグラフで、右向きに進んでいるときは緑線となる。

□右の壁に衝突すると粒子に負の向きの加速度が働いて進行方向を反転させる。壁は十分に断熱性があり、ぶつかった粒子の速さは変えないものとする。さらに簡単のために衝突している時間を Δt とし、加速度は一定の値とすると $-2v_y / \Delta t$ となる。加速度のグラフは図6の赤い線ようになる。

□衝突後、時間 l/v_y 経つと、粒子は左の壁に到達して、衝突する。その間、粒子が受ける加速度はゼロである。

□左の壁と衝突している時間も Δt とすると、衝突の間に粒子が受ける加速度は正の値で $2v_y / \Delta t$ となり、図6の加速度のグラフで青線となる。

□これらの衝突が繰り返され、また、容器に含まれる粒子が乱雑に壁に衝突することになる。

□粒子の質量を m とする。壁が粒子から受ける力は、粒子が受ける力の反作用なので、図7のように衝突ごとに $2mv_y / \Delta t$ の力が壁に働くことになる。2回目の衝突までの時間は $2l/v_y$ で、その間に容器に含まれる N 個の粒子はすべて壁に衝突するはずである。

□したがって、壁に働く平均の力は図7の赤で塗った領域の高さ \bar{F} に相当する。したがって、

$$\bar{F} = \frac{2mv_y}{\Delta t} \times N \times \frac{\Delta t}{2l/v_y} = N \times \frac{mv_y^2}{l}$$

となる。

□容器の壁は \bar{F} の力を受ける。よって、壁の面積を S とすると、壁が受ける圧力は

$$P = \frac{\bar{F}}{S} = N \times \frac{mv_y^2}{lS} = N \times \frac{mv_y^2}{V}$$

と表すことができる。ここで V は容器の体積を表している。

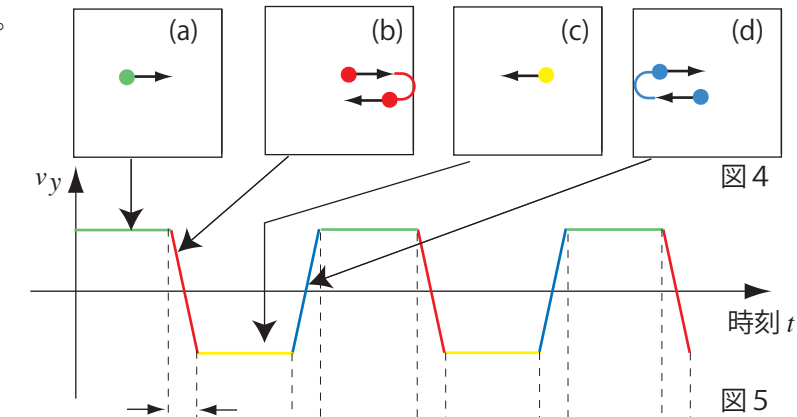


図4

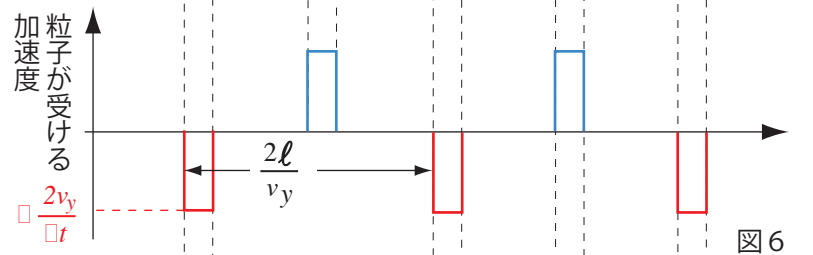


図5

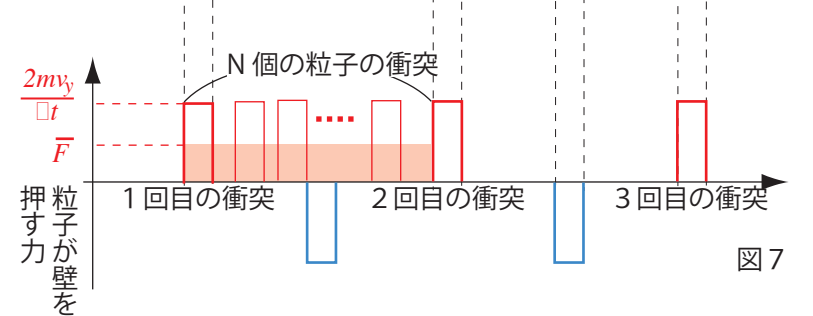


図6

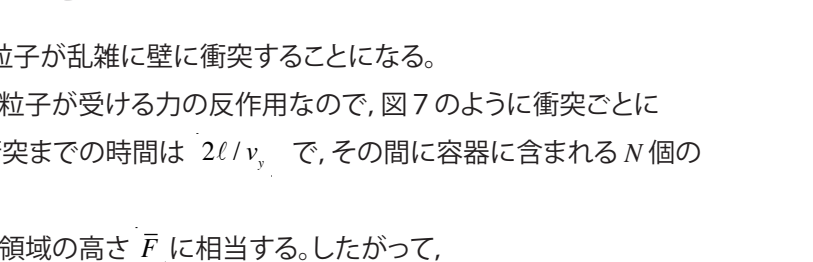


図7

□これらの考察から, 容器の壁が受ける圧力 P と体積 V の積は一定の値

$$PV = Nmv_y^2$$

となることが分かる。

□この結果と理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ を比べると (n はモル数, R は気体定数 8.31451 J/K/mol である。)

$$PV = nRT = Nmv_y^2$$

となり,

$$mv_y^2 = \frac{R}{N/n} T = \frac{R}{N_A} T$$

という関係を導くことができる。

□他の方向 (x, y) の運動についても同様な議論が成り立つので, ひとつの粒子が持つ運動エネルギーは

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = 3 \times \frac{1}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T$$

という絶対温度に比例した値を持つことが分かる。ここで

- 比例定数 k_B は **ボルツマン定数** とよばれ $1.3806488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ という値である。
- **係数 3** は粒子が x, y, z の 3 方向に動くことができることに対応しており, **自由度** とよばれる。

1.2.2 比熱

物質の温度を 1K (1°C) 上げるために必要なエネルギーを比熱という。様々な元素 1 mol の比熱は図 1 のような値である。気体分子運動論によると 1 mol の物質の温度を ΔT だけ上げるために必要なエネルギー ΔE は

$$\Delta E = N_A \times \frac{3}{2} k_B \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T$$

となることが分かる。したがって, 比熱は

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{3}{2} R$$

という値となる。実際の値 (下図) と比べると, **不活性ガス (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) の比熱は** 気体分子運動論によって **説明できる** ことが分かる。元素のなかで ● で示した物質は常温 (300 K) で個体であるから, 容器の中を自由に飛び回る粒子としての様相とはかけ離れており, 別途議論が必要である。

しかし, **個体の比熱は特徴的な値 $3R$** を持っており, この比熱は個体の

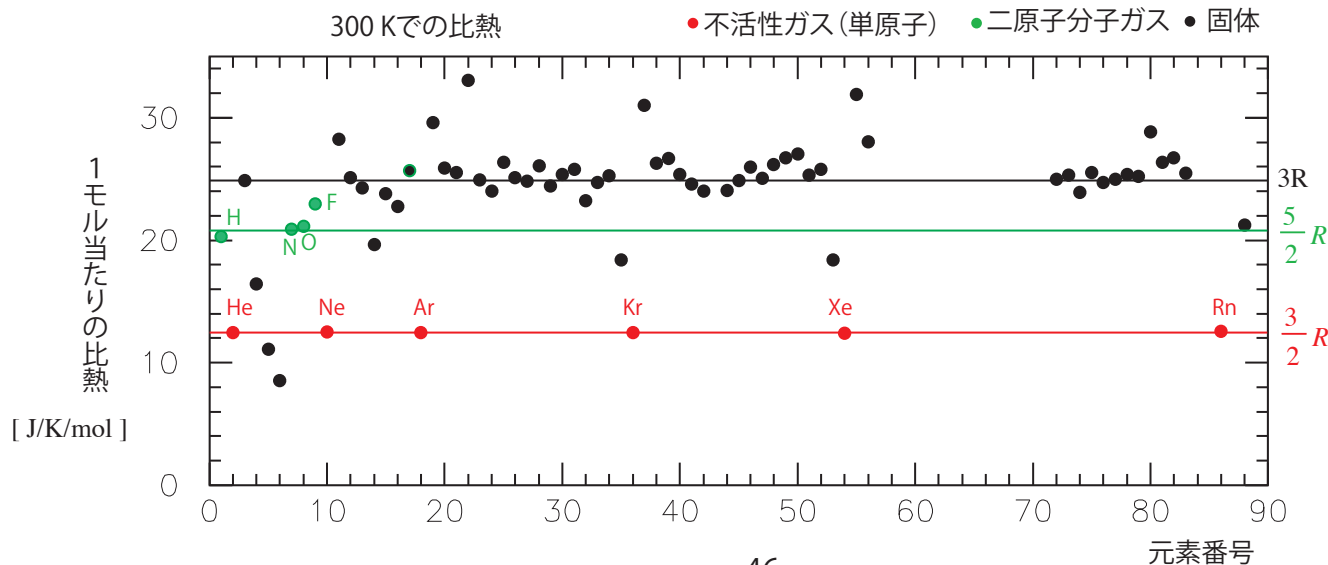
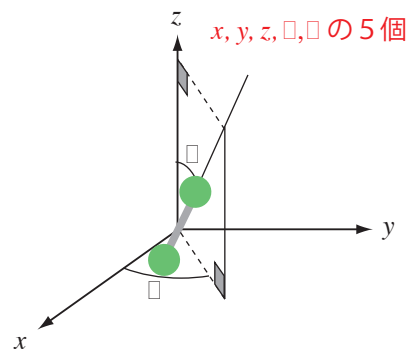
自由度が 6 であることを示唆している。常温で気体として存在する ● で

示した元素 (H, N, O, F) は 2 原子分子である。右図に示したように,

2 原子分子の運動は, 空間 (x, y, z) の 3 方向だけでなく, 分子が回転

する 2 つの自由度も有しており, 合計の **自由度は 5** である。もし, 回転

の自由度も空間の自由度と同じエネルギーを持つのであれば, 比熱 $\frac{5}{2} R$ は説明することができる。



1.2.3 マックスウェル-ボルツマン分布

容器内の粒子は、さまざまな速度を持って、容器内のさまざまな位置に分布する。粒子の個数 N はアボガドロ数 6.02×10^{23} 程度の値である。個々の粒子の状態（位置と速度）は、まったくランダムなもので、確率的にしか議論できないものである。

粒子の状態を表すために、図1のような位置と運動量を座標軸とする「位相空間」を考える。位置を Δx 、運動量を Δp の幅で分割して、升目に番号を付ける。 N 個の粒子は、これらの升目に「重複を許して」分配される。それぞれの升目に分配される粒子数が

1	2	3	...
N_1	N_2	N_3	...

であるとする、全体で N 個の粒子を分配する「場合の数」は

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} \quad (1)$$

と表すことができる。例えば、

- ・ 番号1の升目にすべての粒子が入る場合の数は1で、
- ・ 番号1と2の升目に当量ずつ分布する場合の数はおよそ 2^N で、
- ・ 番号1, 2, 3の升目に当量ずつ分布する場合の数はおよそ 3^N

のようになり、粒子はできるだけバラバラに分布する方が実現する可能性が大きいことが分かる。

現実の粒子は W が最大となるような状態を選ぶであろう。

では、どのような分配の仕方が W を最大にするのであろうか？

1) 階乗はとても大きい数なので「対数」を考える

式(1)の「場合の数」 W について、両辺の対数をとる。

$$\log_e W = \log_e N! - \log_e N_1! - \log_e N_2! - \dots$$

2) 大きな数 n の階乗の対数について成立するスターリングの公式

$$\begin{aligned} \log_e n! &= \log_e n + \log_e(n-1) + \log_e(n-2) + \dots + \log_e 1 \\ &\simeq \int_1^n \log_e x \, dx \\ &= [x \log_e x - x]_1^n \\ &= n \log_e n - n + 1 \simeq n \log_e n - n \end{aligned} \quad (2)$$

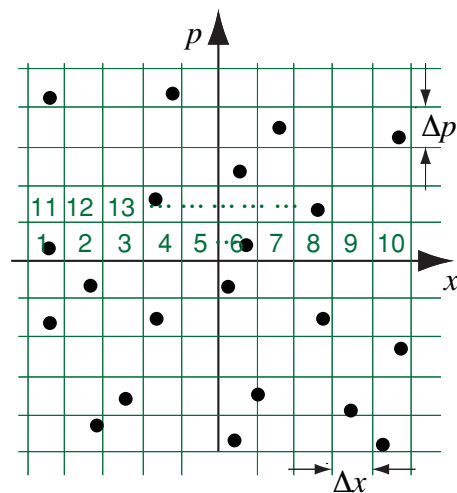


図1

を用いると

$$\log_e W \simeq N \log_e N - N - \sum_i (N_i \log_e N_i - N_i) \quad (3)$$

と良い近似で表すことができる。

3) 粒子の分配を少し変えてみる

場合の数 W を最大とするような粒子の分配方法が分かると、図2に示したように、その配置の周辺で粒子数をわずかに変えても、場合の数はほとんど変化しないであろう。すなわち

$$\Delta W = 0$$

という条件を満たすような粒子数の配分が実現されることになる。各粒子数 N_i を少しだけ ΔN_i 変化させると、「場合の数」の対数は

$$\begin{aligned} \Delta(\log_e W) &= \frac{\Delta W}{W} \\ &= \left(\frac{\partial \log_e W}{\partial N_1} \right) \Delta N_1 + \left(\frac{\partial \log_e W}{\partial N_2} \right) \Delta N_2 + \dots \end{aligned}$$

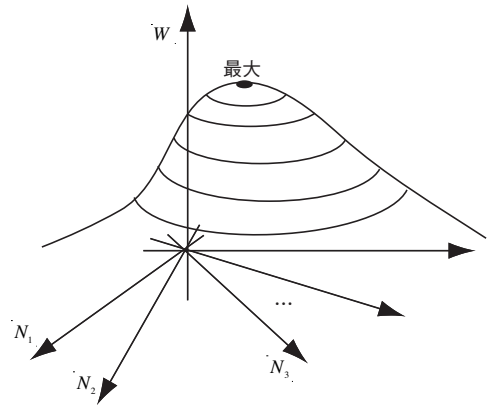


図2

だけ変化する。ここで、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \log_e W}{\partial N_i} \right) &= - \frac{\partial(N_i \log_e N_i - N_i)}{\partial N_i} \\ &= -\log_e N_i - 1 + 1 = -\log_e N_i \end{aligned}$$

用いると

$$\Delta(\log_e W) = - \sum_i \log_e(N_i) \Delta N_i$$

となる。したがって、

$$\sum_i \log_e(N_i) \Delta N_i = 0 \quad (4)$$

という条件が要求される。

4) 粒子数が一定であるための条件

各粒子数 N_i を少しだけ ΔN_i 変化させても、全体の粒子数は一定で保たれているので、

$$\sum_i \Delta N_i = 0 \quad (5)$$

という条件が要求される。

5) 粒子が持つエネルギー

粒子が位相空間の i 番目の状態であるとき、エネルギーが ε_i であるとする。粒子全体が持つエネルギーは

$$E = \sum_i \varepsilon_i N_i$$

と表すことができる。各粒子数 N_i を少しだけ ΔN_i 変化させても、このエネルギーの値は変化しないので、

$$\sum_i \varepsilon_i \Delta N_i = 0 \quad (6)$$

という条件が要求される。

6) 粒子の分配方法が満たすべき条件

以上の考察から、粒子の分布をもとめるには、3つの条件を用いて

任意の粒子数変化 $\Delta N_1, \Delta N_2, \Delta N_3, \dots$ について、条件

$$\text{確率最大の条件: } (\log_e N_1)\Delta N_1 + (\log_e N_2)\Delta N_2 + \dots = 0 \quad (7)$$

$$\text{粒子数一定の条件: } \Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots = 0 \quad (8)$$

$$\text{エネルギーの条件: } \varepsilon_1\Delta N_1 + \varepsilon_2\Delta N_2 + \dots = 0 \quad (9)$$

を満足するように N_1, N_2, \dots を決定する。

という問題に帰着する。条件 (8) より、

$$\Delta N_1 = -(\Delta N_2 + \Delta N_3 + \dots) \quad (10)$$

式 (10) を条件 (9) に代入すると

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\Delta N_2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)\Delta N_3 + (\varepsilon_4 - \varepsilon_1)\Delta N_4 + \dots = 0 \\ \rightarrow \quad \Delta N_2 &= \frac{-1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} [(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)\Delta N_3 + (\varepsilon_4 - \varepsilon_1)\Delta N_4 + \dots] \end{aligned} \quad (11)$$

式 (10) と式 (11) を条件 (7) に代入して、 ΔN_1 と ΔN_2 を消去すると

$$\begin{aligned} 0 &= (\log_e N_1)\Delta N_1 + (\log_e N_2)\Delta N_2 + (\log_e N_3)\Delta N_3 + \dots \\ &= (\log_e N_2 - \log_e N_1)\Delta N_2 + (\log_e N_3 - \log_e N_1)\Delta N_3 + \dots \\ &= \left[(\log_e N_3 - \log_e N_1) - \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} (\log_e N_2 - \log_e N_1) \right] \Delta N_3 \\ &\quad + \left[(\log_e N_4 - \log_e N_1) - \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} (\log_e N_2 - \log_e N_1) \right] \Delta N_4 \end{aligned} \quad (12)$$

を得る。ここで、粒子数の変化は

$$\Delta N_1 + \Delta N_2 = -(\Delta N_3 + \Delta N_4 + \dots)$$

を満たしていればよい。 $\Delta N_3, \Delta N_4, \dots$ の値から $\Delta N_1, \Delta N_2$ を決定すれば、 $\Delta N_3, \Delta N_4, \dots$ はまったく任意にとることができる。したがって、式 (12) は $\Delta N_3, \Delta N_4, \dots$ についての恒等式として成り立つ必要がある。よって、各状態の粒子数 N_1, N_2, \dots は

$$\log_e N_i - \log_e N_1 = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} (\log_e N_2 - \log_e N_1) \quad (13)$$

の条件に従うことが分かる。

7) 粒子の分布

以上の考察から

$$\begin{aligned}
 & \log_e N_{i+1} - \log_e N_i \\
 &= (\log_e N_{i+1} - \log_e N_1) - (\log_e N_i - \log_e N_1) \\
 &= \frac{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} (\log_e N_2 - \log_e N_1) - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} (\log_e N_2 - \log_e N_1) \\
 &= \frac{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} (\log_e N_2 - \log_e N_1) \\
 \rightarrow & \frac{\log_e N_{i+1} - \log_e N_i}{\log_e N_2 - \log_e N_1} = \frac{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \\
 \rightarrow & \frac{\log_e N_{i+1} - \log_e N_i}{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i} = \frac{\log_e N_2 - \log_e N_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \tag{14}
 \end{aligned}$$

という関係を導くことができる。式(14)は*i*がどのような値でも成立しなければならないから

$$\frac{\log_e N_{i+1} - \log_e N_i}{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i} = \text{定数}_1$$

でなければならない。ここで定数₁は未知の(これから決定するべき)定数である。したがって、

$$\log_e N_{i+1} - \text{定数}_1 \times \varepsilon_{i+1} = \log_e N_i - \text{定数}_1 \times \varepsilon_i$$

であることとなり、これも*i*がどのような値でも成立しなければならないから

$$\log_e N_i - \text{定数}_1 \times \varepsilon_i = \text{定数}_2 \rightarrow \log_e N_i = \text{定数}_1 \times \varepsilon_i + \text{定数}_2$$

となることが分かる。ここで定数₂も未知の定数である。よって、

全体で N 個の粒子を、エネルギーが $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ である状態に N_1, N_2, \dots 個ずつ分配する。このような分配の仕方では、もつとも確率の大きいものは

$$N_i = \alpha \times e^{-\beta \times \varepsilon_i}$$

のような分布にしたがって各状態に粒子を分配するものである。ここで、 α と β は粒子数には無関係な定数である。

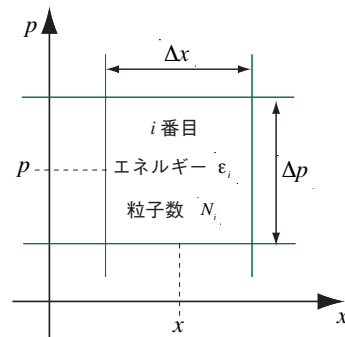


図2

8) 未知定数 α と β の決定

気体分子運動論の議論から (P46), 運動が1方向だけに起きる粒子が持つ運動エネルギーの平均値は

$$\left\langle \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

であることが分かっている。また、粒子はそのエネルギーにしたがって、確率密度

$$f(p, x) = \alpha \times e^{-\beta \times \frac{1}{2} \frac{p^2}{m}}$$

で分布することも判明している。したがって、 $-L \sim L$ の箱に閉じ込められているとすると、確率密度は

$$\int_{-L}^L \int_{-\infty}^{\infty} f(p, x) dp dx = 1$$

と規格化されていて、エネルギーの平均値は

$$\int_{-L}^L \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \times f(p, x) dp dx = \frac{1}{2} k_B T$$

となる。ここで、積分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma p^2} dp = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} p^2 e^{-\gamma p^2} dp = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma^3}}$$

を用いると、

$$1 = \int_{-L}^L \int_{-\infty}^{\infty} f(p, x) dp dx = \alpha \times 2L \times \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}},$$

$$\frac{1}{2} k_B T = \int_{-L}^L \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \times f(p, x) dp dx = \alpha \times 2L \times \frac{1}{2m} \times \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(2m)^3 \pi}{\beta^3}}$$

となる。以上のことから、未知定数は

$$\alpha = \frac{1}{2L} \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

であることが分かる。したがって、

エネルギーが ε である粒子は、確率密度

$$f(\varepsilon) = \text{規格化定数} \times e^{-\varepsilon/k_B T} \tag{15}$$

にしたがって分布することが判明した。この確率密度をマックスウェル-ボルツマン分布という。

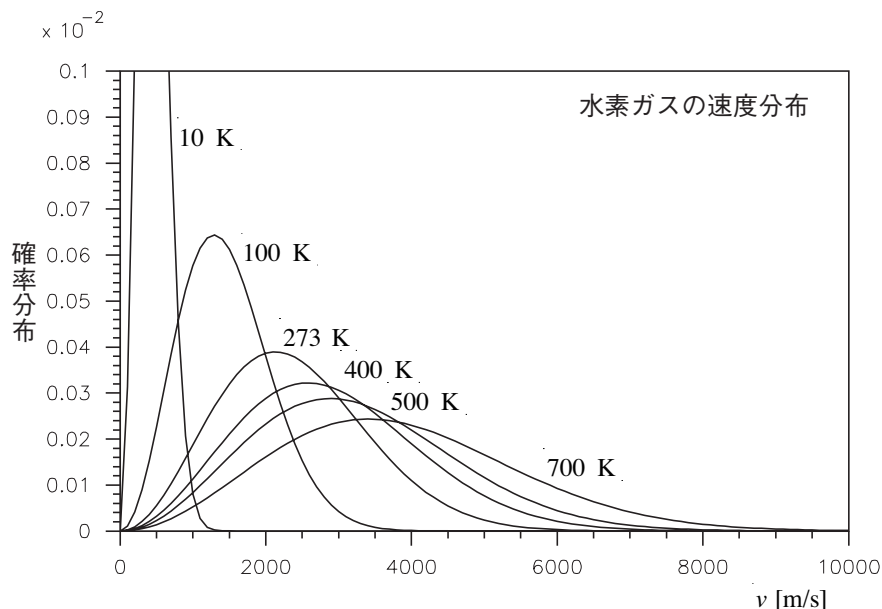


図3:水素分子の速度分布

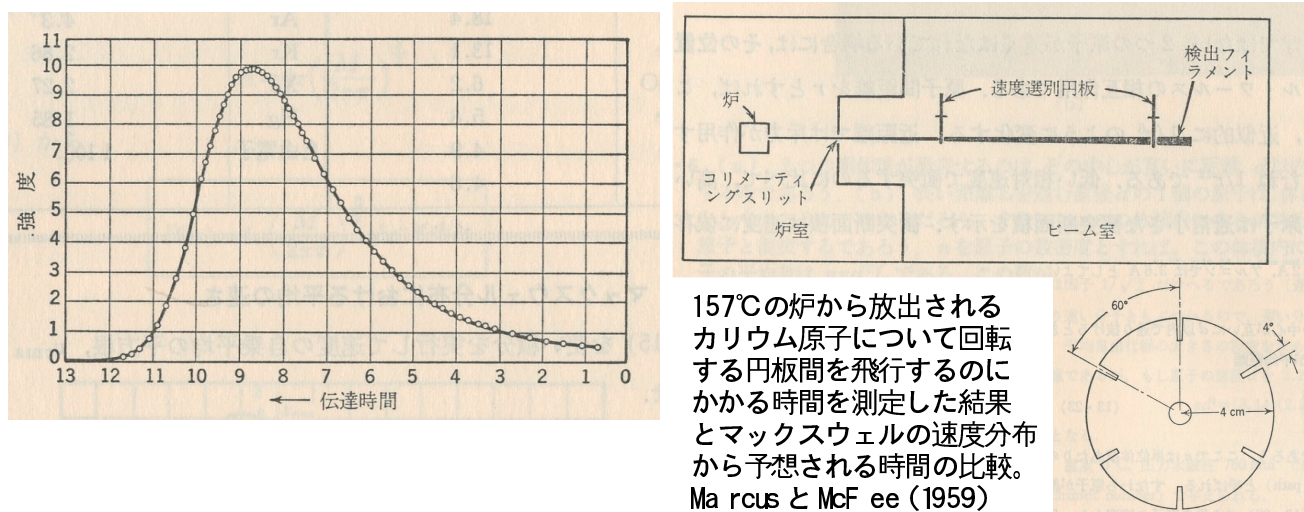


図4：マックスウェル-ボルツマン分布の実験的検証

1.2.4 黒体放射

図5のように、一定の温度に保たれた容器を考える。容器の内部壁は電磁波を完全に反射するように作られていて、容器内部は電磁波（光）が充満している。電磁波の状態分布は、箱の温度 T に対応するマックスウェル-ボルツマン分布によって決定されると考えられる。このような容器は外部に光を放射しないので「黒体（こくたい）」と呼ばれ、容器の温度にしたがった熱平衡状態にある電磁波（光）の分布を調べることが「黒体放射」の問題という。実際には、黒体に小さな穴を開けて内部から出てくる電磁波を測定し、振動数 ν ごとのエネルギー分布を議論する。

振動数が $\nu \sim \nu + d\nu$ の範囲である電磁波が、黒体内で単位体積あたりに $\varepsilon(\nu)d\nu$ のエネルギーを持つとする。エネルギー密度分布を測定してみると、図6のように温度によって分布が異なることが分かる。つまり、この分布の形を調べると温度を決定することができる。

宇宙から飛来する電磁波を調べると、星々から放出されている電磁波とは異なる由来のものが観測される。このような電磁波は、特定の方向には関わらず、あらゆる方向から飛来していて、背景輻射とよばれている。また、その分布を調べると絶対温度で 3 K に相当する黒体放射の分布と高い精度で一致している。つまり、宇宙全体が黒体の性質を持っている。我々が大きな黒体の内部にいると考えられる。宇宙全体が同じ温度を持っているということは、宇宙が熱平衡状態であることを意味しており、宇宙全体が小さな領域に閉じ込められて、熱のやりとりをしていたことを示唆している。このことから、3K 背景輻射は宇宙がビッグバンによって始まったことに対する強い証拠である。

1) 光のエネルギー

- 電磁波は、図7のように、直交する電場 \vec{E} と磁場 \vec{H} が大きさを変化させながら電場と磁場に対して垂直な方向へ進行する。独立な電場や磁場の向きは2通りあって（自由度2）それらの線形結合（ベクトル和）も許される。
- 黒体内に閉じ込められた電磁波は、容器の内面で反射して、面の間を行き来する。一般には複雑な跳ね返り方をするであろうが、容器が立方体であれば、図5に示したような3方向の電磁波の重ね合わせたものとなる。

- 黒体容器の内面は金属であると考えてよい。金属表面と電場は垂直でなければならないが、図7から分かるように、電磁波の進行方向は黒体表面と垂直となっているため、電場は表面と平行な成分しか存在できない。よって、黒体表面では電磁波の大きさはゼロとなる。

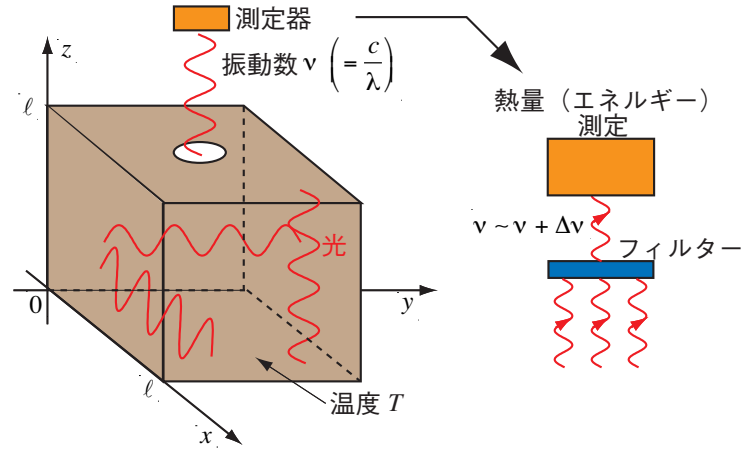


図5：黒体に閉じ込められた電磁波と測定

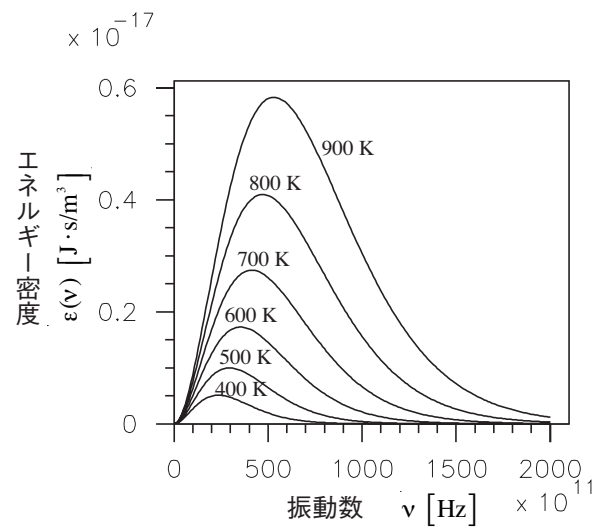


図6：黒体内の電磁波の分布

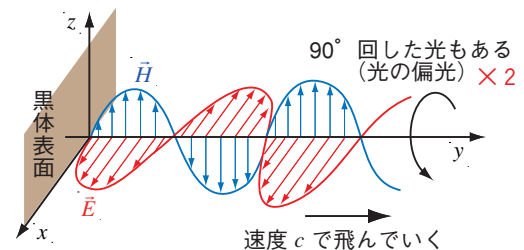


図7：電磁波と黒体表面

- マクスウェル方程式を用いると電磁波が単位体積あたりに持つエネルギーが

$$E = \frac{1}{2} [\epsilon_0 \vec{E}^2 + \mu_0 \vec{H}^2]$$

であることを示すことができる（導出についての詳細は電磁気学の参考書を参照のこと）。このような電磁波が持つエネルギーについての議論は、「ピンと張られた弦」の振動とまったく同等であることが知られている。弦の振動について議論する方が、多少ともなじみがあると思うので、以下では図8のように、**黒体表面に両端が固定された弦の振動について考えることにする。**

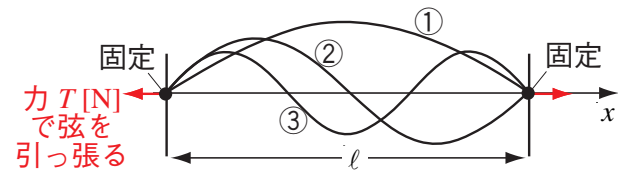


図8：両端を固定された弦の振動モード

- 両端が固定された弦の振動モードは、

$$\sin\left(\pi \frac{x}{\ell}\right), \quad \sin\left(\pi \frac{2x}{\ell}\right), \quad \sin\left(\pi \frac{3x}{\ell}\right), \quad \dots, \quad \sin\left(\pi \frac{nx}{\ell}\right), \quad \dots,$$

のようなものが可能である。すなわち、振動の波長は

$$\lambda_1 = 2\ell, \quad \lambda_2 = \frac{2\ell}{2}, \quad \lambda_3 = \frac{2\ell}{3}, \quad \dots, \quad \lambda_n = \frac{2\ell}{n}, \quad \dots$$

が許される。単位長さあたりの質量が σ [kg/m] の弦を張力 T [N] で張った場合、弦を伝わる波の速さは

$$v = \sqrt{\frac{T}{\sigma}}$$

であることが知られている（単位を確認してみよ）。波動現象の一般的な関係 **波長 × 振動数 = 速度** は成立しているので（電磁波についても成立）、弦の振動数は

$$\nu_1 = \frac{v}{\lambda_1} = \frac{1}{2\ell} \sqrt{\frac{T}{\sigma}}, \quad \nu_2 = \frac{v}{\lambda_2} = \frac{2}{2\ell} \sqrt{\frac{T}{\sigma}}, \quad \nu_3 = \frac{v}{\lambda_3} = \frac{3}{2\ell} \sqrt{\frac{T}{\sigma}}, \quad \dots, \quad \nu_n = \frac{v}{\lambda_n} = \frac{n}{2\ell} \sqrt{\frac{T}{\sigma}}, \quad \dots$$

となる。このような振動について、波の時間変化は

$$\sin(2\pi\nu_n t), \quad \cos(2\pi\nu_n t)$$

の2種類がある。もちろん、これらを重ね合わせたものも許される。以上のことから、

両端が固定されている弦の振動は

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \sin(k_n x) \sin(\omega_n t) + B_n \sin(k_n x) \cos(\omega_n t)] \quad (16)$$

$$k_n = \frac{n\pi}{\ell}, \quad \omega_n = k_n \sqrt{\frac{T}{\sigma}} = \frac{n\pi}{\ell} \sqrt{\frac{T}{\sigma}}$$

と表すことができる。ここで、 A_n と B_n は、それぞれの振動モードの大きさを表していて、 $-\infty \sim +\infty$ の値をとることができる数である。

- このような振動モードを持つ弦は、全体で振動のエネルギー

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n + \dots$$

を持つ。

ここで、 E_n はモードが n の振動についてのエネルギーを表していて、

$$E_n = \frac{T\ell}{2} k_n^2 [A_n^2 + B_n^2]$$

である。

マクスウェル方程式から導かれるエネルギー

$$E = \frac{1}{2} [\varepsilon_0 \vec{E}^2 + \mu_0 \vec{H}^2]$$

と見比べると、

$$\begin{aligned} T\ell &\rightarrow \varepsilon_0, \mu_0 \\ k_n A_n, k_n B_n &\rightarrow \vec{E}, \vec{H} \end{aligned}$$

という置き換えをすると、弦の振動のエネルギーと電磁波のエネルギーの対応が見て取れる。

2) 1次元黒体内の電磁波のエネルギー

黒体内に閉じ込められたモード n (n は波の山谷の個数) 電磁波は、

$$E_n = C_n [A_n^2 + B_n^2]$$

のエネルギーを持つ。黒体内にはモード n の電磁波は1つでなく「いっぱい」存在しえる。「いっぱい」あるモード n の電磁波は、それぞれ異なる A_n や B_n の値を持っている。しかし、まったく任意の値を取ることはできなくて、黒体の温度 T に決定されるマクスウェル-ボルツマン分布したがって分布することになる。

図9のように、 A_n と B_n を軸とする空間を考えると、空間に電磁波の状態を表す●をバラまいていけばよい。この作業は、P47の図1と同様のものである。 A_n と B_n の値を ΔA , ΔB のように微小に分割して、柵目に (i, j) の番号を付ける。柵目 (i, j) に位置するモード n の電磁波は、エネルギー

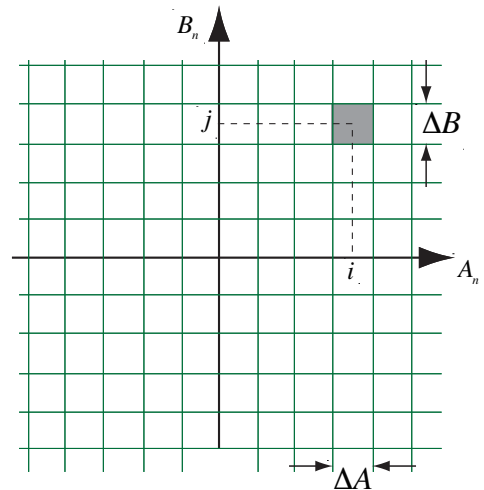


図9：電磁波の位相空間

$$E_n(i, j) = C_n [A_n(i)^2 + B_n(j)^2]$$

を持つことになる。したがって、温度 T の黒体内に閉じ込められているモード n の電磁波について、平均のエネルギーは

$$\langle E_n \rangle = \frac{\sum_{i,j} E_n(i, j) e^{-\beta \times E_n(i, j)}}{\sum_{i,j} e^{-\beta \times E_n(i, j)}}, \quad \text{ただし } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

と求めることができる。ここで、 $\Delta A, \Delta B \rightarrow 0$ の極限をとると

$$\begin{aligned} \langle E_n \rangle &= \frac{\sum_{i,j} C_n (A_n(i)^2 + B_n(j)^2) e^{-\beta C_n (A_n(i)^2 + B_n(j)^2)} \Delta A \Delta B}{\sum_{i,j} e^{-\beta C_n (A_n(i)^2 + B_n(j)^2)} \Delta A \Delta B} \\ &\rightarrow \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C_n (A^2 + B^2) e^{-\beta C_n (A^2 + B^2)} dA dB}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta C_n (A^2 + B^2)} dA dB} \\ &= C_n \times \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} A^2 e^{-\beta C_n A^2} dA \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta C_n B^2} dB + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta C_n A^2} dA \int_{-\infty}^{+\infty} B^2 e^{-\beta C_n B^2} dB}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta C_n A^2} dA \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta C_n B^2} dB} \\ &= 2C_n \times \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} A^2 e^{-\beta C_n A^2} dA}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta C_n A^2} dA} = 2C_n \times \frac{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{(\beta C_n)^3}}}{\sqrt{\frac{\pi}{\beta C_n}}} = \frac{1}{\beta} = k_B T \end{aligned}$$

以上の考察から

温度 T の黒体内には、モード $n = 1, 2, 3, \dots$ の電磁波が存在していて、モード n の電磁波は平均のエネルギー

$$\langle E_n \rangle = k_B T$$

を持つ。

ことが分かった。

3) 3次元黒体内の電磁波のエネルギー

黒体内の空間は3次元 (x, y, z) なので、電磁波のモードもそれぞれの次元（方向）に対応するものを考える必要がある。つまり、ここまで n を表した電磁波のモードは (n_x, n_y, n_z) の成分によって3つの方向の電磁波を表すこととなる。このように3つの方向を行き来する電磁波の振動を表すには、波数ベクトル（P53の式(16)を参照のこと）

$$\vec{k} = \frac{\pi}{\ell}(n_x, n_y, n_z)$$

で表すのが便利である。

このひとつのモード (n_x, n_y, n_z) について、電磁波は平均のエネルギー

$$\langle E(n_x, n_y, n_z) \rangle = kT$$

を持つことになる。図10のように波数ベクトルの空間を考えると、黒体内で可能な電磁波のモードは π/ℓ の格子点となる。したがって、波数ベクトルの大きさが

$$k \sim k + dk$$

の範囲に、いくつのモードがあるかを数えると $(k_x, k_y, k_z > 0)$ に注意して)

$$\frac{4\pi k^2 dk}{8} \times \frac{1}{\left(\frac{\pi}{\ell}\right)^3} \times 2$$

となる。ここで $\times 2$ は電磁波の自由度が2であることを意味している。

波数ベクトルの大きさ k と波長 λ には

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

の関係があり、波長 λ と振動数 ν の積は光速 c と等しい $(\lambda\nu = c)$ ので、

$$k = \frac{2\pi}{c}\nu$$

となる。したがって、電磁波の振動数が $\nu \sim \nu + d\nu$ の範囲であるような電磁波のモードの個数は

$$\frac{4\pi \left(\frac{2\pi}{c}\right)^2 \nu^2 \left(\frac{2\pi}{c}\right) d\nu}{8} \times \frac{1}{\left(\frac{\pi}{\ell}\right)^3} \times 2 = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \times \ell^3$$

となる。

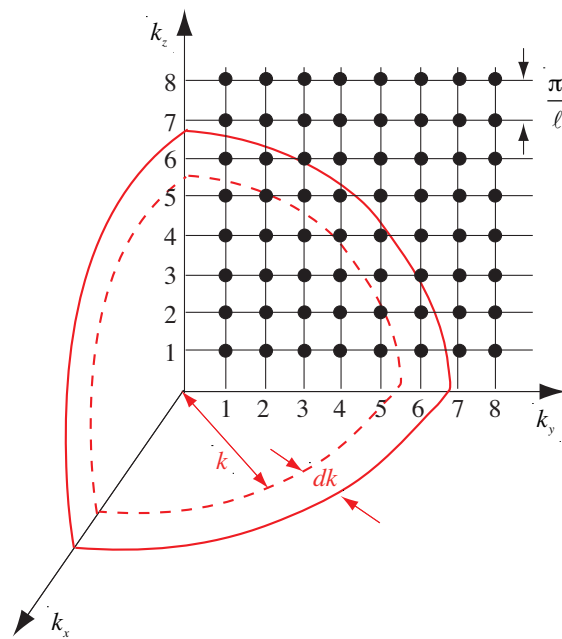


図10：波数ベクトルの空間で表現した電磁波のモード

以上の議論によって、

温度 T の黒体内で、振動数が $\nu \sim \nu + d\nu$ の範囲であるような電磁波は、単位体積あたりにエネルギー

$$\varepsilon(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2(k_B T)d\nu$$

を持っている。

ことが判明した。これが、「古典力学」からの結論で、レイリーとジーンズが1900年に導いたものである。この結論を測定結果と比較すると図11のようになる。

古典力学では、振動数が極めて小さい領域しか実験結果を説明できない。

この問題を解決するべく、ウィーンは実験結果を極力再現するような式

$$\varepsilon(\nu) = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2 \times b\nu e^{-\frac{b\nu}{k_B T}}, \quad b \simeq 6.6 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$$

を提案したが、振動数の小さな領域で実験結果を再現できなかった。

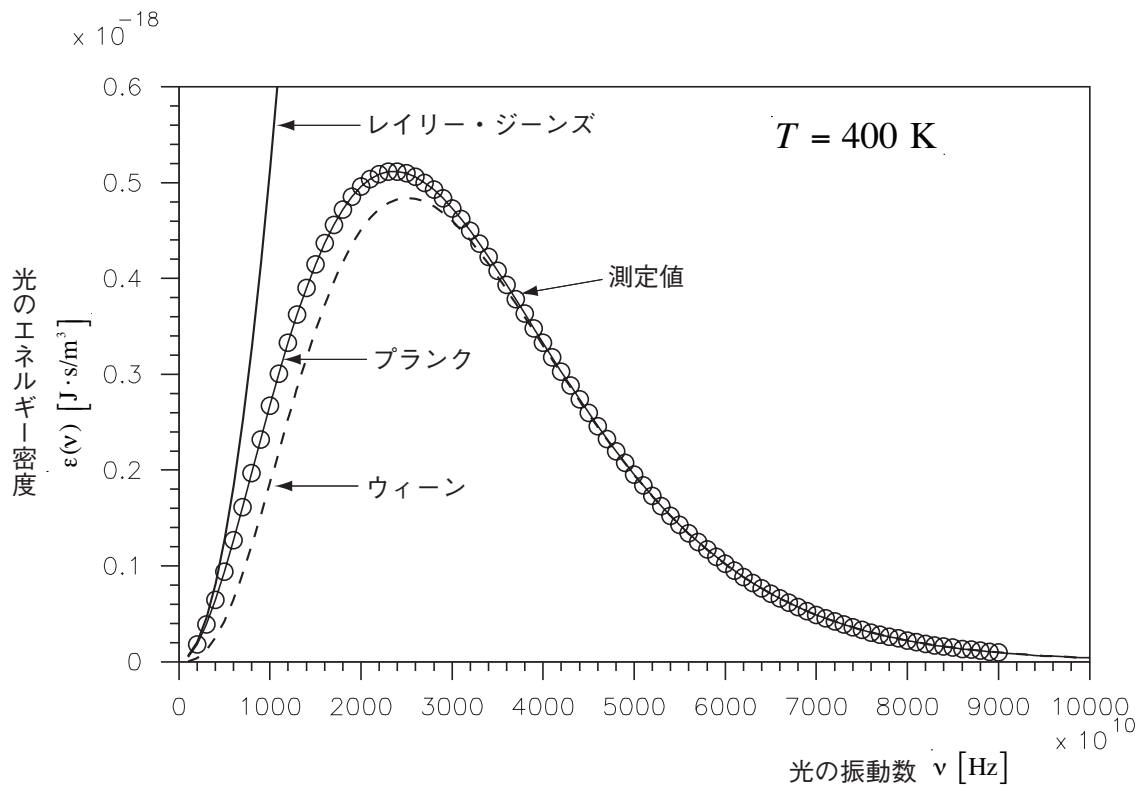


図11：黒体放射の測定結果とレイリー-ジーンズ、ウィーン、プランクの結果の比較

1.2.5 量子仮説

19世紀末、黒体放射の現象についての理論的、実験的研究の結果、

- ・電磁気学と統計力学から導かれた結論（レイリー-ジーンズ）は光の振動数が小さな領域しか測定値を説明しない。
- ・ウィーンが提案した実験式は、振動数の大きな領域を説明する。

が判明していた。

プランクは熱力学第2法則を根拠として、ウィーンの式の基礎を分析していた。実験結果はレイリー-ジーンズの式とウィーンの式の中間的なものを支持していると考えたプランクは、実験結果を良く再現する式

$$\varepsilon(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \times \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1},$$

$$h = 6.55 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (17)$$

を提案した。

式(17)において、

- ・ $h\nu \ll k_B T$ と考えてよいような場合：

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \simeq 1 + \frac{h\nu}{k_B T}, \quad \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \simeq k_B T$$

- ・ $h\nu \gg k_B T$ と考えてよいような場合：

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \gg 1, \quad \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \simeq h\nu \times e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$$

のように、レイリー-ジーンズの式とウィーンの式の特徴を兼ね備えている。なによりも、図11に見られるように、測定結果を精密に再現する驚くべき結果であった。

さらに、当時、温度 T K の物体が表面から放射するエネルギーは、単位時間、単位面積あたりに

$$I = \sigma T^4 \text{ J}/(\text{s}\cdot\text{m}^2), \quad \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ J}/(\text{s}\cdot\text{m}^2\text{K}^4) \quad (18)$$

であることが知られていた。これは、「ステファン-ボルツマンの法則」とよばれており、ボルツマンの先生であるステファンが実験的に導いたもので、ボルツマンは熱力学を用いて、その根拠を示していた。プランクの式 $\varepsilon(\nu)$ (式(17)) は、

エネルギーを放出する物体中において、単位体積あたり存在する光（振動数 $\nu \sim \nu + d\nu$ ）が持つエネルギーを表している。詳細は省略するが、簡単な幾何学の考察によって、

$$\text{物体表面から放出されるエネルギーは } \frac{c}{4} \times \varepsilon(\nu)$$

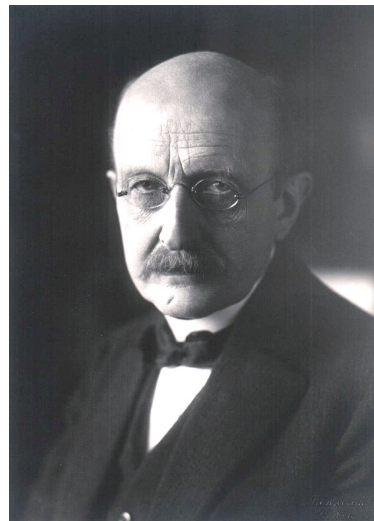
であること示すことができる。ここで c は光速である。したがって、

$$I = \frac{c}{4} \int_0^\infty \varepsilon(\nu) d\nu = \frac{c}{4} \int_0^\infty \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu$$

となる。ここで $x = \frac{h}{k_B T} \nu$ とおくと、

$$I = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^3 x^3 \frac{k_B T}{h} dx = \frac{2\pi k_B^4 T^4}{c^2 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

x についての積分は実行することができて、 $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$ となり、 $I = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} \times T^4$ であることが分かる。



マックス・プランク (1858-1947).

1874年、ミュンヘン大学で熱力学の研究に着手し、のち、ベルリン大学教授。熱放射の公式の根拠として、1900年量子仮説を導入。1918年、ノーベル物理学賞を受ける。アインシュタインを早くから評価していた人としても知られる。

このことから、ステファン-ボルツマンの法則（式 (18)）の比例定数は

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} = \frac{2 \times (3.1415)^5 \times (1.3807 \times 10^{-23} [\text{J}\cdot\text{K}^{-1}])^4}{15 \times (2.9979 \times 10^8 [\text{m}\cdot\text{s}^{-1}])^2 \times (6.6261 \times 10^{-34} [\text{J}\cdot\text{s}])^3} = 5.67 \times 10^{-8} [\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}]$$

となることが分かる。この値はプランクが黒体放射の研究から式 (17) を導いたときには、実験的に知られていたもので、この一致は、プランクの式が単なる実験結果を再現するためのものではなく、なんらかの本質を担っていることを強く示唆していた。

「ステファン-ボルツマンの法則」の応用（太陽の温度）

地球は太陽からの放射エネルギーを受けている。そのエネルギー量は、地球の軌道において、単位時間、単面積あたりに $1366 \text{ J}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ であることが知られている。このエネルギーは、半径が地球の公転距離であるような球面全体に、均等にバラまかかれているはずで、バラまかれたエネルギーの総量は太陽が放射しているエネルギーと考えることができる。したがって、太陽から単位時間あたりに放出されているエネルギーは

$$E = 1366 \times 4\pi \times (1.5 \times 10^{11})^2 \text{ J/s}$$

となり、太陽の表面から、単位時間、単面積あたりに放出されるエネルギーは

$$I = \frac{E}{4\pi \times (6.96 \times 10^8)^2}$$

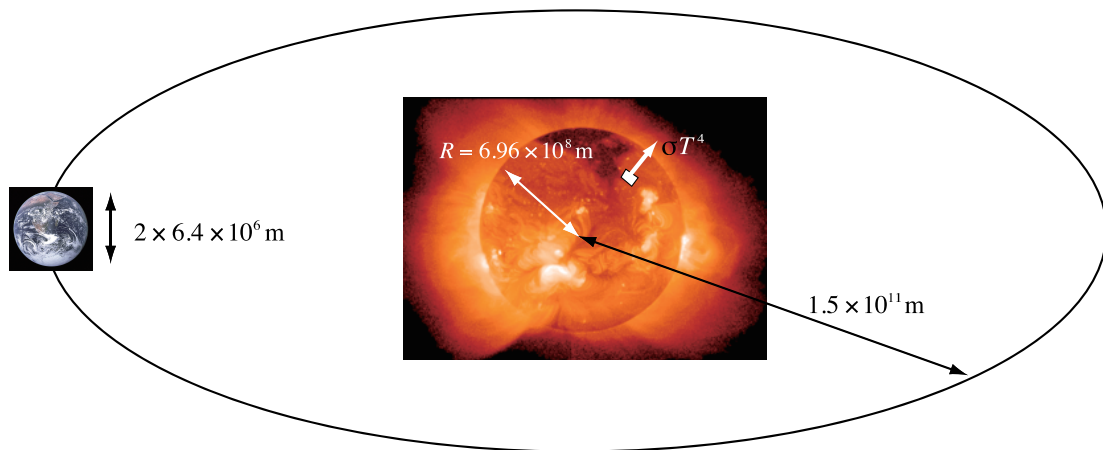
であることが分かる。これはステファン-ボルツマンの法則にあらわれるエネルギーなので、

$$\sigma T^4 = 1366 \times \left(\frac{1.5 \times 10^{11}}{6.96 \times 10^8} \right)^2$$

と表すことができる。よって太陽の温度は

$$T = \sqrt[4]{\frac{1366}{5.67 \times 10^{-8}} \times \left(\frac{1.5 \times 10^{11}}{6.96 \times 10^8} \right)^2} = 5784 \text{ [K]}$$

であることがわかる。



1900年10月、ベルリンで開かれた物理学会において、プランクは追加講演を申し出て、式(17)を発表した。その時点では、根拠は定かではないが、当時知られていた様々は困難を解決する「魔法の公式」だったのである。公式発表後、プランクは数週間にわたり不眠不休の検討をおこなって、ついに**エネルギー量子**という考えに到達した。古典力学を用いて導出されたレイリー-ジーンズの式とプランクの式を見比べると

レイリー-ジーンズの式: $k_B T$ \rightarrow プランクの式: $\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$

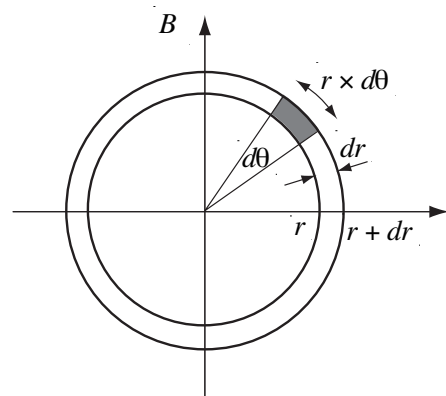
という修正が見て取れる。レイリー-ジーンズの式の導出を振り返ると (P54)

$$\begin{aligned} \langle E_n \rangle &= \frac{\sum_{i,j} C_n (A_n(i)^2 + B_n(j)^2) e^{-\beta C_n (A_n(i)^2 + B_n(j)^2)} \Delta A \Delta B}{\sum_{i,j} e^{-\beta C_n (A_n(i)^2 + B_n(j)^2)} \Delta A \Delta B} \\ &\rightarrow \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C_n (A^2 + B^2) e^{-\beta C_n (A^2 + B^2)} dA dB}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta C_n (A^2 + B^2)} dA dB} = k_B T \end{aligned} \quad (19)$$

という計算がなされており、電磁波の状態を表す位相空間について $\Delta A, \Delta B \rightarrow 0$ の極限をとることができるとしていた。電磁波のエネルギーは

$$E = C_n (A^2 + B^2)$$

であった。式(19)の計算の意味を考えるために、積分をエネルギー E を用いて書き直してみる。右図のように A, B の座標を r, θ に変数変換すると、座標 (A, B) での微小面積 $dA \times dB$ は座標 (r, θ) での微小面積 $(r d\theta) \times dr$ に置き直せばよい。また、



$$E = C_n (A^2 + B^2) = C_n r^2, \quad \frac{dE}{dr} = 2C_n r = 2\sqrt{C_n E}$$

より、

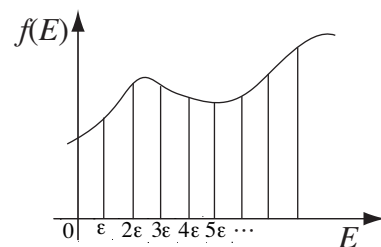
$$dA \times dB \rightarrow r dr d\theta = \sqrt{\frac{E}{C_n}} \frac{dE}{2\sqrt{C_n E}} d\theta = \frac{1}{2C_n} dE d\theta$$

なので、

$$\begin{aligned} \langle E_n \rangle = k_B T &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C_n (A^2 + B^2) e^{-\beta C_n (A^2 + B^2)} dA dB}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta C_n (A^2 + B^2)} dA dB} = \frac{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} E e^{-\beta E} \frac{1}{2C_n} dE d\theta}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-\beta E} \frac{1}{2C_n} dE d\theta} \\ &= \frac{\int_0^\infty E e^{-\beta E} dE}{\int_0^\infty e^{-\beta E} dE} \end{aligned} \quad (20)$$

という計算をしていることになる。

プランクは式(20)のエネルギー E についての積分について、 **E の連続極限がとれないのではないかと考えた**。右図のように、エネルギー E の最小単位を ϵ とすると、



$$k_B T = \frac{\int_0^\infty E e^{-\beta E} dE}{\int_0^\infty e^{-\beta E} dE} \rightarrow \frac{\sum_n n \epsilon e^{-\beta n \epsilon} \times \epsilon}{\sum_n e^{-\beta n \epsilon} \times \epsilon}$$

のように級数和として計算をすることになる。 $x = e^{-\beta \epsilon}$ と書くと、

$$\begin{aligned} \frac{\sum_n n \epsilon e^{-\beta n \epsilon} \times \epsilon}{\sum_n e^{-\beta n \epsilon} \times \epsilon} &= \frac{\epsilon \sum_n n x^n}{\sum_n x^n} = \epsilon \times \frac{x + 2x^2 + 3x^3 + \dots}{1 + x + x^2 + x^3 + \dots} = \epsilon \times \frac{\frac{d}{dx}(1 + x + x^2 + \dots)}{1 + x + x^2 + x^3 + \dots} \\ &= \epsilon \times \frac{x \times \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-x} \right)}{\frac{1}{1-x}} = \epsilon \times \frac{\frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x}} = \epsilon \times \frac{x}{(1-x)} = \epsilon \times e^{-\beta \epsilon} \times \frac{1}{(1 - e^{-\beta \epsilon})} = \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} \end{aligned} \quad (21)$$

となり、エネルギーの最小単位が $\varepsilon = h\nu$ であるとする、プランクが提案した式を得ることができる。このことから、プランクは量子仮説

黒体放射に関するエネルギーは連続ではなく、最小単位 $h\nu$ の倍数しか許されない。

を提案するに至った。

ともかく、プランクは量子仮説を使って黒体放射の問題を説明することができたが、この仮説は古典物理学とは異質なものであり、さしあたりは声を大にして言うのをはばかれるようなものであった。事実、量子という考え方を押し進めていけば、古典物理学で連続な性質をもつとして取り扱われていた運動状態が不連続になってしまう。これは、ニュートン以来多くの成功を納めてきた力学、多くの実験事実を支えられた電磁気学からの断絶と意味していた。プランク自身もこの点を十分に認識していたため、量子仮説の提唱以降は多くを語らず、古典物理学との矛盾を正視することを自制していた。

当時、プランクの奇妙な仮説が本当に不可避なものであるかの検討はおこなわれなかった。むしろ一種の便法にすぎないと捉えられたようである。プランクが蒔いた「量子」の種は、以降数年間休眠状態となった。この数年は、アインシュタインが青年に達するのを待つ猶予期間のようなものであった。

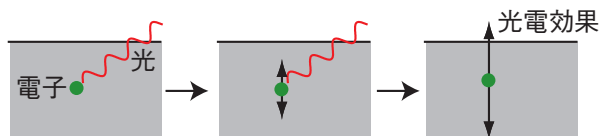
1.3 量子の証拠

古典物理学の困難は光電効果という現象の中にも見られた。光電効果というのは、可視光や紫外線あるいはもっと振動数の大きな X 線を金属の表面にあてたとき、電子が飛び出す現象である。この現象は、電磁波の研究のさなかヘルツによって発見された。その後、1902 年ドイツのレナルト (1862-1947) によって詳しく調べられた。レナルトが実験的に確かめた事実は次のようにまとめられる。

- (1) 磨かれた金属板が光を受けると、電子を放出することがある。正イオンは出てこない。
- (2) 金属板が電子を出すかどうかは、光の波長に依存する。ある決まった波長より短い波長の光のみが光電子を作る。
- (3) 「ある決まった波長」は金属ごとに異なる。
- (4) 出てくる電子の数は、光の強度に比例する。
- (5) 出てくる電子のエネルギーは、光の強度にはよらず、入射光の振動数とともに一次関数的に変化する。

これらの実験事実を古典物理学で理解しようとする、たちまち説明困難におちいる。順にまとめると以下ようになる。

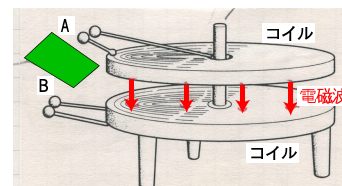
- (1) OK 金属中の自由電子が飛び出してくるのだろう。
- (2) NG 光のエネルギー \propto (光の振幅)² なので、
どんな波長の光でも振幅 (強度) が大きければ電子にエネルギーを与えることができるはずである。



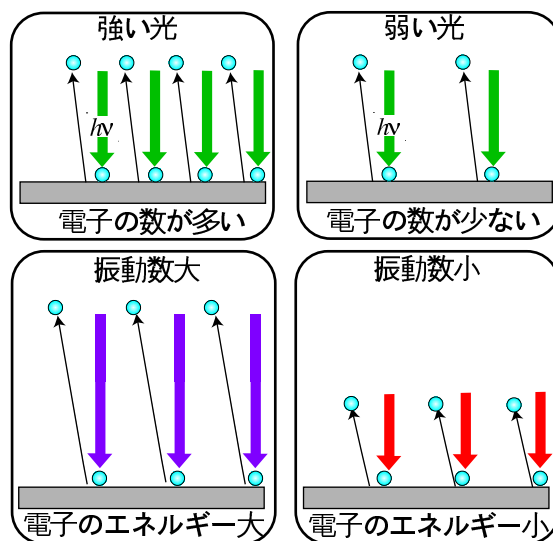
- (3) OK? 金属によって自由電子を束縛する「力」が異なるのだろう。
- (4)(5) NG 光の強度を大きくすると、光のエネルギーは大きくなる。→
出てくる電子の数は増えてもよいが、電子のエネルギーが変化しないことは説明不可能。



Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894)
ドイツの物理学者。1887 年に光電効果、1888 年に電磁波を発見し、マックスウェルの電磁気理論を明確化した。



ヘルツが光電効果の発見に用いた装置。電極 A に放電を起こすと、電極 B にも放電が起こる。電極の間に光を遮る物 (緑) を入れると電極 B の放電の様子が変わる。



アインシュタインは、特殊相対性理論を発表した同じ 1905 年に、この光電効果説明するために光量子説を発表した。アインシュタインはプランクの理論の重要性にいち早く注目していて、この光量子説に到達したのである。プランクは物質の振動エネルギーが不連続であると仮定したが、光そのものまで不連続な構造を持つとまで考えていなかった。アインシュタインは、さらに一歩進んで、

振動数 ν の光はエネルギー $h\nu$ の量子からできている

と仮定した。すなわち、光は古典電磁気学における波動としての性質を持つだけでなく、ひとつひとつ数えられる粒子としての性質をあわせ持つと考えたのである。波動であつてかつ粒子であるという一見矛盾した存在が光の本質であるというのである。この仮定の本当の意味は、後に量子力学が完成してはじめて明らかとなった。

アインシュタインは振動数 ν の光は粒子的性質の反映として、エネルギー E と運動量 P が

$$E = h\nu, \quad P = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

で与えられると考えた。両式から ν を消去すれば

$$E = cP \tag{22}$$

なる関係が導かれる。このエネルギーと運動量の関係は、マックスウェル方程式から電磁波の持つ性質として知られていたものである。すなわち、**波動の性質と矛盾していない**のである。

アインシュタインは同時期に相対性理論の研究をおこなって、質量 m の粒子のエネルギー E と運動量 P の間に

$$E = c\sqrt{P^2 + m^2c^2} \tag{23}$$

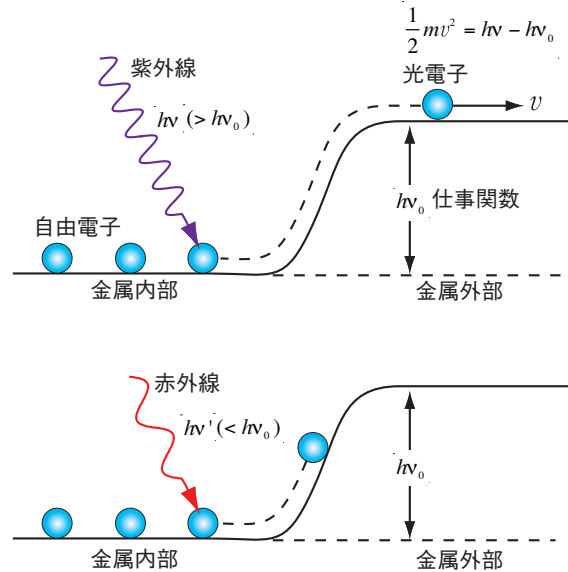
なる関係があることを知っていた。式 (22) と式 (23) を比較すると、**光は質量がゼロの粒子である**ことを意味しているように考えられる。当時、この両者を知ることができたのはアインシュタインひとりであっただろうし、だからこそ**波動であってかつ粒子であるという一見矛盾した存在が光の本質**であることを認めることができたのであろう。

ここまで考えがおよぶと、光電効果の理解は大変単純なものとなる。金属中の電子は束縛されているため、外へ飛び出すためには、ある大きさの仕事 W をしなければならない。したがって、光量子のエネルギー $h\nu$ を受け取った電子が、金属外に飛び出したあとに持つ運動エネルギーの最大値は

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W \tag{24}$$

となる。だから、入射光の振動数が $\nu_0 = W/h$ より小さければ、電子は金属外にでることはできない。また、光を強くすることは、エネルギー $h\nu$ の光量子の数を増やすだけであるから、振動数が小さければどの光量子も電子に十分なエネルギーを与えることができない。

このように光量子を仮定すると、光電効果はじつに明解に説明できるのである。アインシュタインは後に、光電効果の研究によってノーベル賞を授賞した。



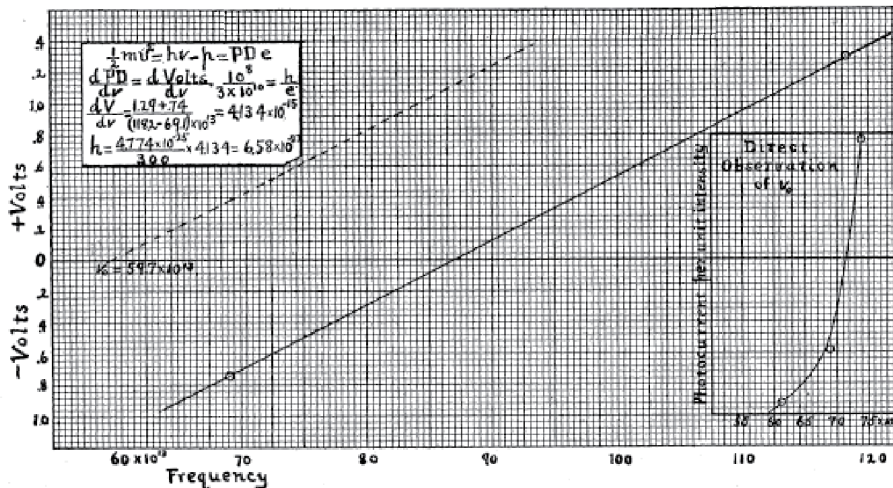
アインシュタインの式 (24) は約 10 年後にミリカン (1868-1953) によって実験的にチェックされ、プランクが黒体放射の問題を解決するために導入した定数 h が、光電効果についても同じ値 6.58×10^{-34} J·s であると確認された。

現在、**定数 h はプランク定数とよばれ**、

$$h = 6.62606957(29) \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

という精度で測定されている。

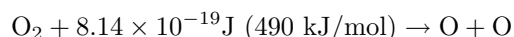
A DIRECT PHOTOELECTRIC DETERMINATION OF PLANCK'S "h"



光化学反応とプランク定数

・ オゾンホールの問題

酸素分子の分解の反応式は

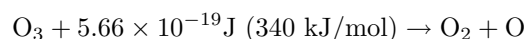


である。このエネルギーが光子によってもたらされるとすると、光の振動数 ν と波長 λ は

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8.14 \times 10^{-19}}{6.6 \times 10^{-34}} = 1.23 \times 10^{15} \text{ Hz},$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8}{1.23 \times 10^{15}} = 243 \times 10^{-9} \text{ m} = 243 \text{ nm}$$

となる。また、オゾンの分解は



で、光の振動数と波長は

$$\nu = 8.6 \times 10^{14} \text{ Hz}, \quad \lambda = 350 \text{ nm}$$

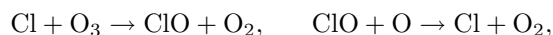
となる。太陽からの紫外線 (400~100 nm) のうち 400~320 nm のものは人体に無害である。有害な紫外線は大気中において、

波長が $\lambda < 243 \text{ nm}$ の紫外線は O_2 , $\lambda < 350 \text{ nm}$ の紫外線は O_3

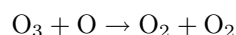
によって吸収される。オゾン層を破壊するとされるフロンもまた紫外線によって、



のように破壊され、塩素原子 Cl が遊離する。塩素原子 Cl は



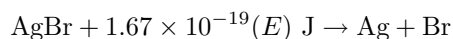
の反応に関与する。すなわち、塩素原子はオゾンの分解反応



の触媒となる。

・ 写真フィルム

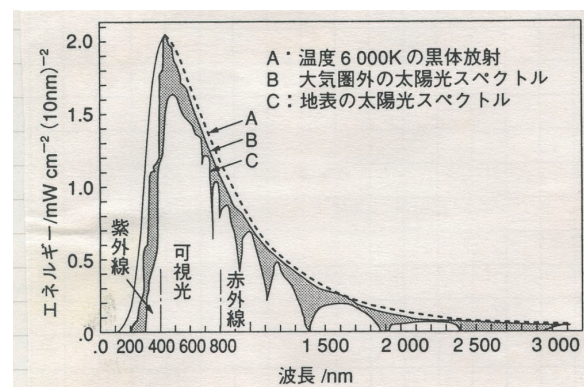
写真フィルムは臭化銀 (AgBr) が光によって分解されることで像を記録する。臭化銀の分解反応は



である。赤色の光 $\nu = 3.9 \times 10^{14} \text{ Hz}$ は写真に写るので、

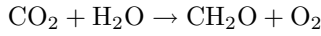
$$\frac{E}{\nu} = \frac{1.67 \times 10^{-19}}{3.9 \times 10^{14}} = 4.2 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

となり、プランク定数程度の値となっていることが分かる。

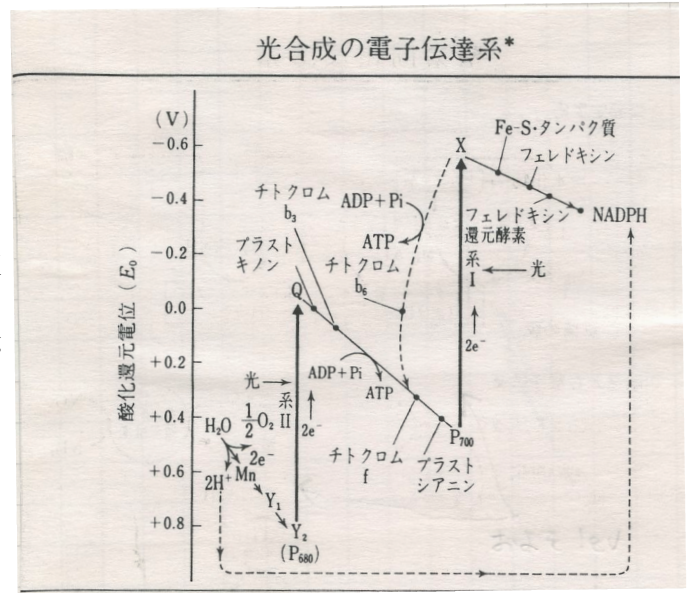


・ 光合成

光合成は、まとめると



という吸熱反応によって炭素固定がおこなわれる。詳細な反応は図に示したようなもので、反応に関与する電子ひとつに対して、およそ1ボルトの電位差がある。したがって、反応のエネルギーは 1.6×10^{-19} J 程度であることが分かる。これが光量子のエネルギーだとすると、その波長は赤色の光に相当する。

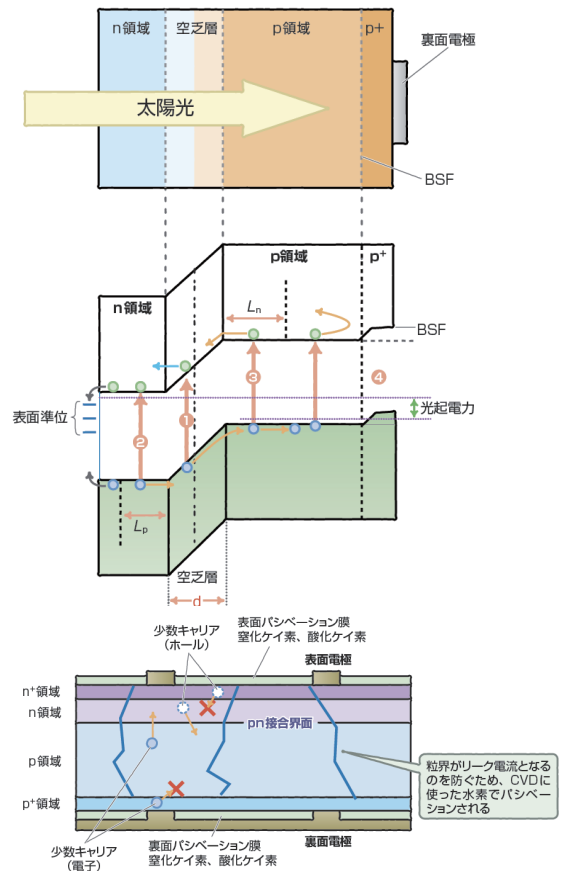


・ 太陽電池

図はシリコン結晶を用いた太陽電池の構造を示している。n型の半導体（電子が余剰）から入った光はシリコン中を進み、空乏層（余剰電荷がない）、さらにP型半導体（電子が足りない）の領域にまで達する。

それぞれの領域において、エネルギーの低い状態には電子が収容されていて、 10^{-19} J 程度のエネルギー間隔をあけて、大きなエネルギーには電子が移動できる状態（伝導帯）がある。

光量子のエネルギーによって、電子が伝導帯に励起され、下のエネルギー状態には電子のぬけがら（ホール）が作られる。ホールと伝導帯の電子は半導体の中を動いて電極へと運ばれることで電流となる。



1.4 ボーアの原子模型

ラザフォードの原子模型によると、水素原子はその中心に $+e$ の電荷をもつ重い原子核と、そのまわりを運動する 1 個の電子から構成されている。この系に古典物理学の法則を適用すると、P42 の述べたように、

- ・円運動という加速度運動をする電子は電磁波を放射して、おおよそ 10^{-10} 秒で中心の原子核に落ち込んでしまう。
- ・また、原子核のまわりを周期的運動をする電子が放射する光の振動数は等間隔となり

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right), \quad R = 1.0972 \times 10^7 \text{ 1/m} \quad (25)$$

のようにはならない。

ボーアが原子構造の問題に取り組み始めたころ、プランクの量子仮説、アインシュタインの光量子仮説の成功から、古典物理学のほころびが次第に明らかにされつつあった。これらのほころびには、新しい定数

$$h = 6.62606957(29) \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

が関与しており、キーワードは「不連続」であった。ボーアはラザフォードの原子模型に現れた困難は、模型そのもののせいではなく、この定数 h が無視されたせいではないかと考えた。もし水素原子の構造を表す法則の中に h が含まれるとするならば、その法則から「特徴的な長さ」が求まるであろう。この「特徴的な長さ」は、

プランク定数 h 、電子の質量 m_e 、電子の電荷 e 、電気力の比例定数 ϵ_0

によって書かれているはずである。「特徴的な長さ」 L が

$$L = h^{n_1} \times m_e^{n_2} \times e^{n_3} \times \epsilon_0^{n_4} \quad (26)$$

と表されると考えてみる。それぞれの量の単位は

$$[L] = [\text{m}], \quad [h] = [\text{J}\cdot\text{s}] = \left[\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}} \right], \quad [m_e] = [\text{kg}], \quad [e] = [\text{C}], \quad [\epsilon_0] = \left[\frac{\text{C}^2}{\text{N} \cdot \text{m}^2} \right] = \left[\frac{\text{C}^2 \cdot \text{s}^2}{\text{kg} \cdot \text{m}^3} \right]$$

なので、式 (26) の両辺の単位が等しくなるためには、

$$[\text{m}] : 1 = 2n_1 - 3n_4, \quad [\text{kg}] : 0 = n_1 + n_2 - n_4, \quad [\text{s}] : 0 = -n_1 + 2n_4, \quad [\text{C}] : 0 = n_3 + 2n_4$$

でなければならない。したがって、

$$n_1 = 2, \quad n_2 = -1, \quad n_3 = -2, \quad n_4 = 1$$

であることになる。よって、プランク定数 h を含む「理論」の「特徴的な長さ」 L は

$$L = \frac{h^2 \epsilon_0}{m_e e^2} = \frac{(6.6 \times 10^{-34})^2 \times 8.85 \times 10^{-12}}{9.1 \times 10^{-31} \times (1.6 \times 10^{-19})^2} = 1.6 \times 10^{-10} \text{ [m]}$$

となる。このことから、

「未知の新理論」はプランク定数 h を含んでいて、 10^{-10} メートルくらいの大変小さな世界で影響を及ぼすであろうと見当がつく。よって、

人が目で見ることができるといふ大きさについての法則はプランク定数 h を含まない古典物理学と一致するべきである
と考えることは自然である。ボーアは、このことを「未知の新理論」を探索する指針として採用し「対応原理」と呼んだ。



Niels Bhor (1885-1962)

デンマークの物理学者。コペンハーゲン大学を卒業後、イギリスで J.J. トムソンとラザフォードの指導を受け、帰国後ラザフォード模型に量子論を適用し、対応原理にもとづいて水素原子のスペクトルの説明に成功した。

1916 年、コペンハーゲン大学教授となり、1921 年に開設された研究所に世界の俊英を集め、量子力学の形成に指導的役割を果たした。また、原子核の研究とおこない、第二次世界大戦中にイギリス、アメリカに渡り、原子爆弾の開発に協力した。

1913年ボーアは、友人から水素原子のスペクトルが規則性 (式 (25)) を示すことを知らされ、原子構造を解明する鍵を手に入れた。バルマーの公式は、ボーアの中で形を見せつつあった「未知の新理論」への決め手と映ったことだろう。ボーアは「対応原理」を抛り所として、原子の世界の法則「量子条件」へと近付いていった。通常の教科書に書いてあるような天才的直観によって閃いたのではない。

(1) 光量子仮説

式 (25) とアインシュタインの光量子仮説を組み合わせると、水素原子から放出される光のエネルギーは

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hcR\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \quad (27)$$

と書くことができる。

(2) 電子のエネルギー

光は電子の状態 (エネルギー) の変化によって放出される というのは古典物理学でもよく知られた現象である。

式 (27) を見ると、状態 n の電子が状態 n' に変化したときにエネルギー ε の光を放出しているように思える。そこで、水素原子内の電子はエネルギー

$$E_n = -hcR\frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (28)$$

の定常状態のみをとると考えた。なお、右辺の負号は、電氣的引力を受ける電子のエネルギーを古典力学で計算すると負の値となることを考慮したものである。電子がエネルギーの高い状態 $E_{n'}$ から低い状態 E_n に移るとき

$$\varepsilon = h\nu = E_{n'} - E_n \quad (29)$$

のエネルギーの光を出すのがとした。さらに、

水素原子内の電子はエネルギーが E_n の状態しか取らなくて、もっともエネルギーが小さな E_1 の状態は、それより小さな電子の状態がないので安定である

とした。これが最も革命的な考えだったが、そのように仮定することで、水素原子の安定性を保証して見せた。

(3) 電子の軌道と速度

電子は電氣力を受けて原子核のまわりを回転しているであろう。この電子の運動については、古典力学が使えるものと考えてみる。とすると、運動方程式は

$$m\frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (30)$$

と書ける。ここで r は軌道半径で、 v は電子の速さを表している。また、電子のエネルギーは式 (28) であるとしたが、一方、古典物理学によると運動エネルギーと位置エネルギーの和として

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (31)$$

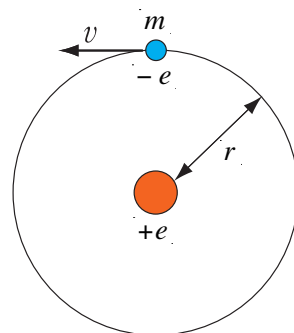
表すことができるはずである。式 (30) と式 (31) から r と v を解くと、

$$r = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{E_n}, \quad v = \sqrt{-2\frac{E_n}{m}} \quad (32)$$

を得る。式 (28) の定常状態のエネルギー E_n を式 (32) に代入すると

$$r = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 hcR} n^2, \quad v = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{2hcR}{m}} \quad (33)$$

となる。



(3) 対応原理

ラザフォードの原子模型は、質量が大きな α 粒子を金箔にあてるという実験結果を、古典物理学の手段を用いて分析したものだった。もし、この方法が正しい結果を導いているのであれば、原子内の「未知の新理論」は、ある種の極限のもとでは古典物理学の結果と一致するのではないかと、ボーアは考えた。たとえば、

- ・ h が小さいと考えられるような場合
- ・ 対象となる粒子の質量が大きい場合
- ・ 周期的な回転運動では回転半径が大きい場合

などでは、古典物理学が正しい答えを与える考えられること。さらには、「未知の新理論」からの結論は、これらの極限では、古典物理学の結論と一致するべきであるとした。

水素原子内の電子の軌道半径は、式 (33) のように

$$r = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 hcR} n^2$$

と考えられるので、「対応原理」によれば $r \rightarrow \infty$ すなわち $n \rightarrow \infty$ の極限は古典物理学と一致することが期待される。

バルマーの式 (27)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = cR \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

において、 n が十分に大きな値であるとして、その電子の軌道へ $n' = n + \Delta n$ の軌道から電子が状態変化を起こして、光を放射する現象を考える。ここで、 $\Delta n = 1, 2, 3, \dots$ である。このとき、光の振動数は

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{c}{\lambda} = cR \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n^2 \left(1 + \frac{\Delta n}{n}\right)^2} \right) \\ &\simeq cR \frac{1}{n^2} \left(1 - 1 + 2 \frac{\Delta n}{n} + \dots \right) \\ &= 2cR \frac{1}{n^3} \times \Delta n \end{aligned} \tag{34}$$

となって、電子軌道 n が関与する光は、基本振動数 $2cR/n^3$ の整数倍の振動数を持つことが分かる。

- (4) P43 で述べたように、古典物理学では「フーリエ級数」の概念に従って、ある決まった周波数の整数倍の振動が含まれる。速さ v で半径 r の円軌道をまわる電子の振動数（1秒に何回まわるか）は

$$\nu_0 = \frac{v}{2\pi r}$$

である。式 (33) を用いると

$$\begin{aligned} \nu_0 = \frac{v}{2\pi r} &= \frac{1}{2\pi} \times \frac{8\pi\epsilon_0 hcR}{e^2} \frac{1}{n^2} \times \frac{1}{n} \sqrt{\frac{2hcR}{m}} \\ &= \frac{1}{n^3} \times \frac{4\epsilon_0 hcR}{e^2} \sqrt{\frac{2hcR}{m}} \end{aligned} \tag{35}$$

となる。

(5) 電子の振動数 (式 (35)) が, n が大きいときに水素原子から放出される光の基本振動数 (式 (34)) であるとする,

$$2cR \frac{1}{n^3} = \frac{1}{n^3} \times \frac{4\varepsilon_0 hcR}{e^2} \sqrt{\frac{2hcR}{m}}$$

という条件を得る。この関係からリュードベリ定数 R を求めてみると,

$$R = \frac{e^4 m}{8h^3 c \varepsilon_0^2} \quad (36)$$

となる。現在の測定精度で, 各種の定数は

$$\begin{aligned} e &= 1.602176487(40) \times 10^{-19} \text{ C} \\ m &= 9.10938215(45) \times 10^{-31} \text{ kg} \\ h &= 6.62606896(33) \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \\ c &= 299792458 \text{ m/s} \quad (\text{exact}) \\ \varepsilon_0 &= 1/(\mu_0 c^2) = 8.854187817 \dots \times 10^{-12} \text{ F/m} \quad (\text{exact}) \\ \mu_0 &= 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2 \quad (\text{exact}) \end{aligned}$$

という値であることが知られている。これらの数値を式 (36) に代入すると,

$$R = 10973731.5(72) \text{ 1/m} \quad (37)$$

となる。測定によって求められたリュードベリ定数 R は

$$R = 10973731.568539(55) \text{ 1/m}$$

という値で, 現在知られている精度において 9 桁もの一致を見ている。ボーアの時代は, それほどの精度で議論はできなかったのだが, まったく謎であったリュードベリ定数を説明できたことは大きな自信となったようである。

$N = 1$ *Hydrogen.*

In Part I. we have considered the binding of an electron by a positive nucleus of charge e , and have shown that it is possible to account for the Balmer spectrum of hydrogen on the assumption of the existence of a series of stationary states in which the angular momentum of the electron round the nucleus is equal to entire multiples of the value $h/2\pi$, where h is Planck's constant. The formula found for the frequencies of the spectrum was

リュードベリ定数
だが単位が違うもの → $\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \cdot \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right),$

where τ_1 and τ_2 are entire numbers. Introducing the values for e , m , and h used on p. 479, we get for the factor before the bracket $3.1 \cdot 10^{15}$.[□] the value observed for the constant in the Balmer spectrum is $3.290 \cdot 10^{15}$.

For the permanent state of a neutral hydrogen atom we get from the formula (1) and (2) in § 2, putting $F = 1$,

$$1(1): \quad \alpha = \frac{h^2}{4\pi e^2 m} = 0.55 \cdot 10^{-8}, \quad \omega = \frac{4\pi^2 e^4 m}{h^3} = 6.2 \cdot 10^{15},$$

$$W = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} = 2.0 \cdot 10^{-11}.$$

These values are of the order of magnitude to be expected. For W/e we get 0.043, which corresponds to 13 volts; the value for the ionizing potential of a hydrogen atom, calculated by Sir J.J. Thomson from experiments on positive rays, is 11 volt.[□] No other definite data, however are available for hydrogen atoms. For sake of brevity, we shall in the following denote the values for α, ω and W corresponding to the configuration 1(1) by α_0, ω_0 , and W_0 .

(6) 量子化された電子のエネルギー $E_n = -hcR/n^2$ の意味

ボーアは水素原子内の電子のエネルギーが P66 の式 (28) のように離散的な値をとると仮定することで、リュードベリ定数を説明することに成功した。しかし、ボーアは「未知の新理論」の基本法則が式 (28) だというには、あまりにも特殊過ぎると考えていたようで、プランク定数 h を含む簡単で一般的な条件について言及した。

プランク定数 h は単位 [J·s] を持つ量である。水素原子の性質を表すために登場する可能性がある量には、

電子の質量 m [kg], 電子の電荷 e [C], 電子の軌道半径 r [m], 電子の速さ v [m/s]

がある。これらの量を使って、プランク定数と同じ単位の量がどのように構成されるかを調べてみると

$$\begin{aligned} [m^{n_1} \times e^{n_2} \times r^{n_3} \times v^{n_4}] &= [\text{kg}]^{n_1} [\text{C}]^{n_2} [\text{m}]^{n_3} [\text{m/s}]^{n_4} \\ &= [h] = [\text{J} \cdot \text{s}] = [\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \end{aligned}$$

となるので、

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 0, \quad n_3 + n_4 = 2, \quad n_4 = 1$$

という条件が成立する必要がある。したがって、プランク定数と同じ単位を持つ量は mrv しかない。P66 の式 (33) および P68 の式 (36)

$$r = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 hcR} n^2, \quad v = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{2hcR}{m}}, \quad R = \frac{e^4 m}{8h^3 c \epsilon_0^2}$$

を用いて mrv という量を調べてみると

$$mrv = m \times \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 hcR} n^2 \times \frac{1}{n} \sqrt{\frac{2hcR}{m}} = m \times \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} n^2 \times \frac{e^2}{2h\epsilon_0} \frac{1}{n}$$

となり

$$mrv = \frac{h}{2\pi} \times n \tag{38}$$

という簡潔な条件が導かれる。

1.5 物質波

原子物理学における粒子と波動の概念は、パリのド・ブローイ侯爵である兄のスペクトル研究所で働いていたルイ・ド・ブローイの興味をよんだ。1922年に彼は、光子を小さな質量を持つ粒子として、統計的に扱う方法を考えた。ド・ブローイは研究の経過についてのインタビューで、次のように回想している。

私と兄の会話の中ではいつも、X線の場合は波動の性質と粒子の性質が一緒に現れるという結論に達していた。1923年の夏のころ、突然、この**二重性を物質粒子、ときに電子にも拡張すべきだ**と思いついた。**解析力学のハミルトン-ヤコービの方程式**は、物体（粒子）の運動に適用できるものだが、同時に幾何光学をも表しているに気づいた。一方、量子現象に出てくる量子数は、力学では減多に出てこないが、波動現象や波動を扱う問題には頻繁に現れるものである。

ここで、ド・ブローイが言及している「解析力学」は、ニュートンの力学の法則を数学的に書き直したものである。多くの惑星が同時に力を及ぼし合う問題、コマの問題、などなど、複雑な問題を考えるときには、ニュートンの運動方程式のままだと計算が面倒過ぎて見通しが悪いのである。そこで、オイラーやラグランジュは、運動エネルギー T と位置エネルギー V から作られる量

$$L = T - V$$

を考えた。実際に起こる運動は、この L が関する量が最小となるものであることが分かる。この最小となる条件は

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial v} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

というものである。この L という量は、後にファイマンが量子力学を再構築すると大変重要な役割をはたした。ハミルトンとヤコービは、ラグランジュたちの方法を進めて、より一般的な方程式

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H \left(q_i, \frac{\partial S}{\partial q_i} \right) = 0$$

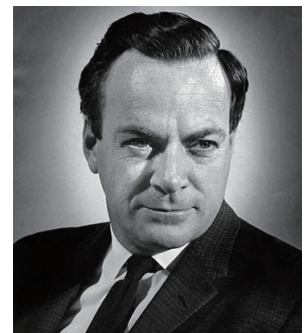
を導いた。 $H(q, p)$ はエネルギーを表していて位置 q と運動量 p の関数である。また、 S は運動の答えを表す関数である。このハミルトン-ヤコービの方程式は、幾何光学の方程式と大変類似していたのである。さらに、この方程式は、のちに、量子力学の概念とあいまって、シュレディンガー方程式へと変貌することになった。

ド・ブローイは、そのような先のことは知るよしもなかったのだが、このような「解析力学」に現れる「粒子の運動」と「波動現象」の類似性に、量子現象を理解するための糸口を感じとったのである。



ド・ブローイ
(L. De. Broglie, 1892~1987)

フランスの名門貴族の出身。ソルボンヌで、はじめ歴史学を学んだが、兄の影響で物理学に転向。1932年、パリ大学教授。1923年、電子の波動性を提唱し、ボーアの量子条件の本質の解明に成功。アインシュタインによりその重要性が認められ、シュレディンガーのは波動力学の形成の大きなきっかけをつくった。しかし、波動関数の確立解釈に関しては、反対意見を持ちつづけた。

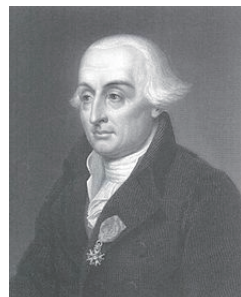


リチャード・P・ファイマン
(Richard Phillips Feynman, 1918-1988)

アメリカ合衆国出身の物理学者。経路積分や、素粒子の反応を図示化したファイマン・ダイアグラムの発案でも知られる。



レオンハルト・オイラー
(Leonhard Euler, 1707-1783)
数学者・物理学者であり、天文学者（天体物理学者）



ジョゼフ・ルイ・ラグランジュ
(Joseph-Louis Lagrange, 1736-1813)
イタリアのトリノで生まれフランスで活動した数学者、天文学者



ウィリアム・ローワン・ハミルトン
(William Rowan Hamilton, 1805-1865)
アイルランド生まれのイギリスの数学者、物理学者



カール・グスタフ・ヤコブ・ヤコービ
(Carl Gustav Jacob Jacobi, 1804-1851)
ドイツの数学者

アインシュタインが提唱した光量子は、光が波動として持つ性質

振動数： ν , 波長： λ

に対応して、粒子としての性質

エネルギー： $E = h\nu$, 運動量： $P = \frac{E}{c} = \frac{h}{\lambda}$

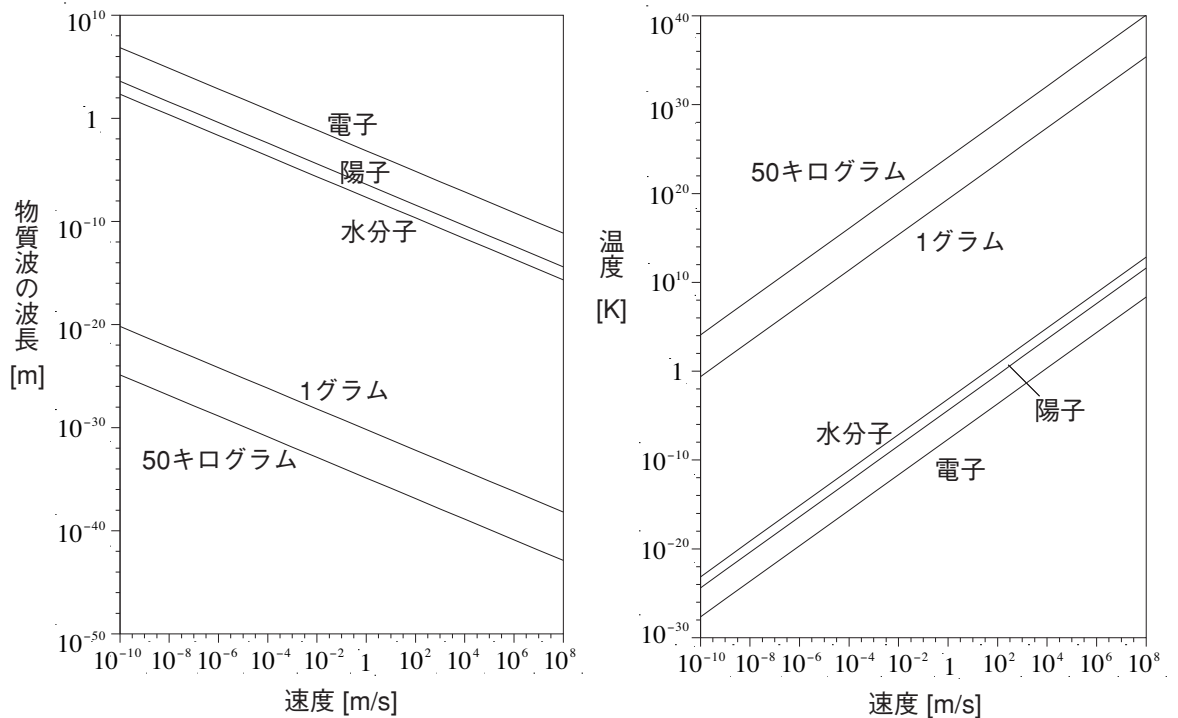
を持つというものであった。ド・ブローイは、これの逆が成立するものと考えた。すなわち、電子は粒子として持つ性質

エネルギー： E , 運動量： P

に対応して、波動の性質

振動数： $\nu = \frac{E}{h}$, 波長： $\lambda = \frac{h}{P}$

を持つのではないかというものであった。このような波動の性質を「物質波」という。



ボーアは、電子のエネルギーは離散化された値しか持たないと仮定して、水素原子の構造を説明した。この結果、電子の軌道には

$$mrv = \frac{h}{2\pi} \times n$$

という条件があることを見出していた。ド・ブローイは、ボーアの条件に物質波の性質を適用すると、

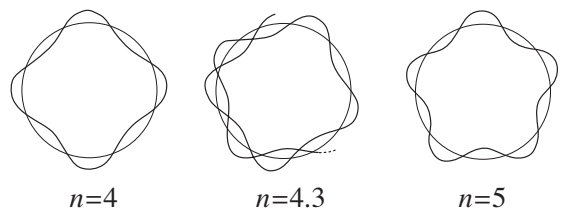
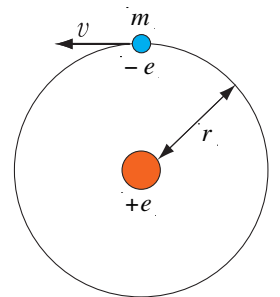
$$\frac{h}{2\pi} \times n = mv \times r = P \times r = \frac{h}{\lambda} \times r$$

よって、ボーアの条件は

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = n, \quad n = 0, 1, 2$$

と書くことができる。すなわち、

電子は物質波の性質を持っていて、原子内の電子は軌道の長さが、波長の整数倍の場合にのみ安定である。右図において、 $n = 4$ あるいは $n = 5$ のように電子の波が閉じている場合は安定、 $n = 4.3$ のような場合は電子の波が閉じないので不安定というものである。



ド・ブローイが物質波（1924年）を提唱するより前、すでに「電子の波動現象」の証拠が実験的に捉えられていた。アメリカの電気会社の研究所（のちのベル研究所）において、デヴィソンたちは電子を加速し金属表面で反射させる実験に取り組んでいた。ニッケル表面で反射した電子の強度が、結晶配置によってきまる極大極小を示すことを発見し、1923年に発表していた。

もうひとつの独立な実験的証拠は、1927年にトムソン達によって公表された。彼らは、数 10^4 eV の電子が、セルロイド薄膜など通過する際に、X線散乱で観測された干渉の現象と同様な縞模様を示すことを示した。

電圧 V ボルトで電子を加速すると、電子の速度 v はエネルギー保存則から

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV$$

によって求めることができる。このとき物質波を持つ電子の波長は

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{1.2 \times 10^{-9}}{\sqrt{V}} \text{ [m]}$$

となる。電圧 100 V 程度で電子を加速すると、物質波の波長は原子間距離（およそ 0.1 nm）と同程度なる。このような電子を用いると、原子のすき間を通過する際に物質波が干渉を起こすことになる。

ファイマンは量子力学について説明をする際に「電子による二重スリットの実験」を題材とした。その説明において「この実験をやってみようとしてもだめだ。この実験を実行するには、とんでもなく小さな装置を作らなければならない。これは『思考実験』なのであって、問題をわかりやすくするためにすぎない」と言っている。1989年、外村彰たちは、電子顕微鏡についての研究の一環として「二重スリット」の実験を実行してみた。



クリントン デヴィソン (Clinton Davisson, 1881-1958)

アメリカの物理学者。1937年ノーベル物理学賞受賞。

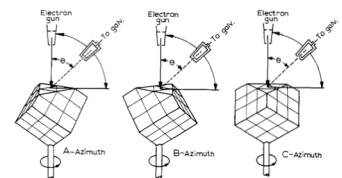


Fig. 1. Schematic diagram showing disposition of primary beam, nickel crystal, and collector. Crystal shown revolved to bring one principal azimuth into plane of observation.

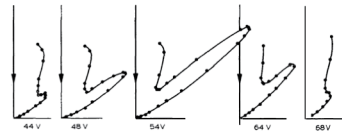


Fig. 2. Polar diagram showing intensity of elastic scattering in A-azimuth (Fig. 1) as function of latitude angle, for series of primary-beam voltages.

デヴィソン達がおこなった実験の説明。



ジョージ トムソン (George Thomson, 1892-1975)

イギリスの物理学者。1937年ノーベル物理学賞受賞。

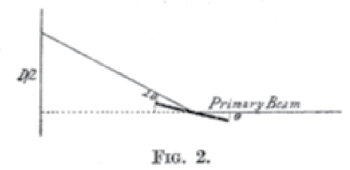


FIG. 2.

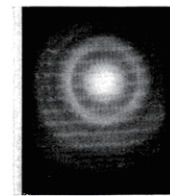


FIG. 4.—Gold.

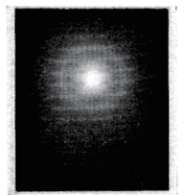
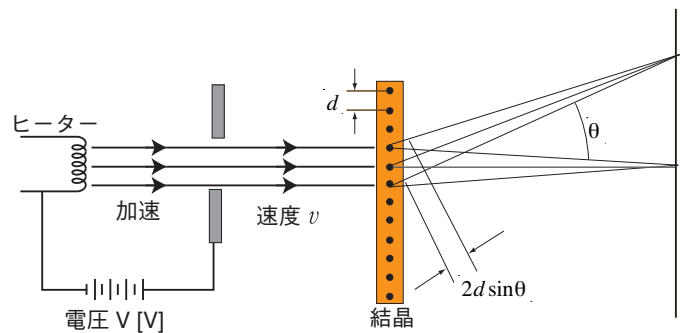


FIG. 5.—Celluloid.

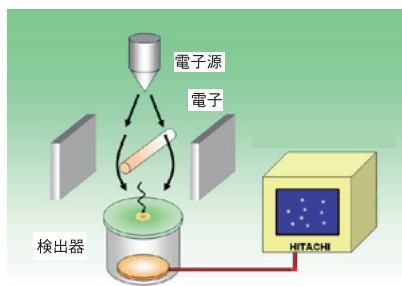
トムソン達がおこなった実験の説明。



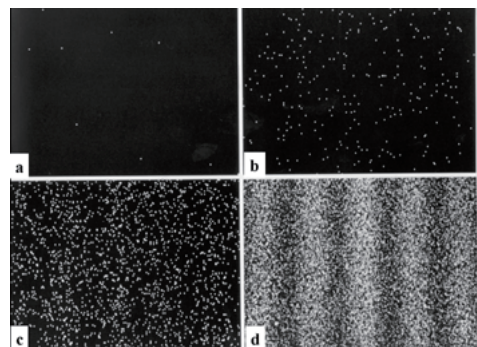
加速された電子による回折



外村 彰 (1942-) 日立製作所フェロー。



電子線の干渉の実験装置の概略



検出器で測定された電子の像

2. シュレディンガー方程式

1913年、ボーアによって原子の世界への入口が開かれたが、以降の10年は大きな進展は見られなかった。しかし、ボーアの量子条件や物質波の概念は熟成されていった。さまざまな矛盾を内在しながらも、熟練の勘と経験で「新の法則」に迫っていったのである。このとき指導的な役割をつとめたのはボーアの対応原理である。しかし、一定の方法による精密科学ではなかった。ハイゼンベルクは、この不満足な状況を系統的に研究し、1925年ついに「行列力学」を完成させ、「量子力学」の正体が明らかとなった。しかし、その真の意味をはっきりさせるには他の方面からの応援が必要であった。それはすなわち「波動力学」の発見である。

ボーアを中心とする一群の物理学者たち対応原理に導かれつつ進んでいった大きな流れの外にあって、ひとり静かに自分の歩みを進めていたフランスのド・ブローイは、光において見出されていた波動と粒子の二重性を注意深く考察し、ボーアの量子条件との重要な関係に注目した。そして、この二重性が光のみならず電子のような物質粒子にも存在すること、したがって電子のように粒子と信じられていたものも波動の性質をそなえているという大胆な考えを発展させ、量子論に現れる不連続性はこの波動の一種の干渉によるという考えを提案していた。これは1923年のことである。

この考えは、始めのうちボーアを中心とする大きな流れの下に隠されていて、人々の注意を引かなかったのであったが、当時スイスにいたシュレディンガーはド・ブローイの考えを数学的に発展させて、電子波の従うべき基本的な波動方程式を発見し、具体的な問題に適用して、実験結果をよく説明してみせた。

この二つの流れ、すなわち一方はボーアの対応原理に根ざしたハイゼンベルクの理論と、一方はド・ブローイの電子の波動性から出発したシュレディンガーの理論とは、考え方がまったく異なっており、量子現象の解釈に関して両者の間にはしばしば激しい論争を呼び起こした。にもかかわらず、解釈を別にすれば、二つの理論は数学的にまったく同等であることが証明された。

以下には、シュレディンガーの理論について解説をする。



エルヴィーン・シュレディンガー
Erwin Schrödinger
(1887- 1961)

オーストリアの理論物理学者。1906年にウィーン大学に入学して物理学を学んだ。1926年にシュレディンガーの波動方程式を導出して波動力学を展開。ついで、波動力学がハイゼンベルクらの行列力学と数学的に同等であることを証明して、量子力学の確立に大いに貢献した。1933年にノーベル物理学賞を受賞。同年、ナチス・ドイツの台頭とともにドイツを去って、オックスフォード大学教授、1936年からグラーツ大学教授を歴任、最終的にはアイルランドのダブリンへ亡命した。量子力学の確率解釈にはシュレディンガーの猫などを提出して反対した。1944年『生命とは何か』によって分子生物学への道を開く。



ヴェルナー・ハイゼンベルク
Werner Heisenberg
(1901- 1976)

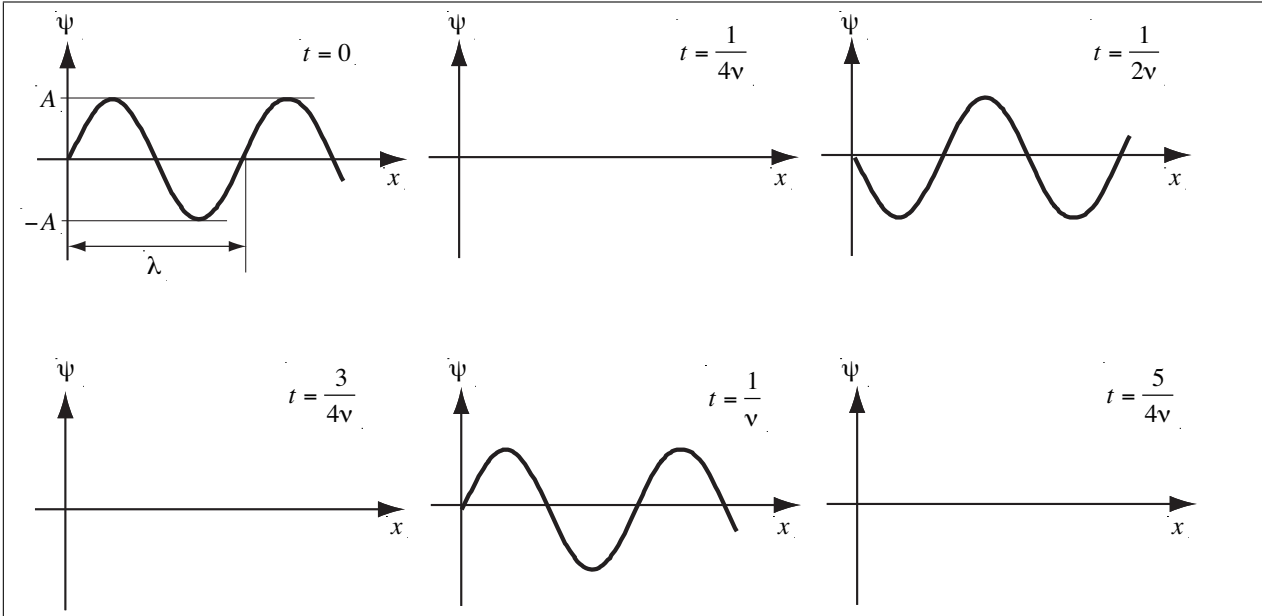
ドイツの理論物理学者。ミュンヘン大学に学び、マックス・ボルンの下で助手を務めた後、1924年にコペンハーゲンのニールス・ボーアの下に留学。1925年に行列力学を、1927年に不確定性原理を導いて、量子力学の確立に大きく寄与した。1932年にノーベル物理学賞を受賞。母国ドイツではナチス・ドイツの台頭で同僚の多くがドイツを去ったが、ハイゼンベルクは残り、場の量子論や原子核の理論の研究を進めた。ナチ党党员ではなかったものの、第二次世界大戦中は原爆開発に関わったとされる。イギリスのベルリン空爆で、家を失ったが家族に犠牲はなかった。戦後は、1946年から1970年までマックス・プランク物理学研究所の所長を務めた。

2.1 波動方程式

物質波の波長が λ で振動数が ν であるとする、波動は場所と時間によって変化する。もっとも簡単な場合として、1次元の波動を考えると

$$\psi(x, t) = A \times \cos(2\pi\nu t) \sin\left(2\pi\frac{x}{\lambda}\right) \quad (39)$$

のような波を想定することができる。これ以外にも、 $\cos \times \cos$, $\sin \times \cos$, $\sin \times \sin$ と3通りの波動がありえるが、以下の議論においてはどれを考えても結論には影響しない。



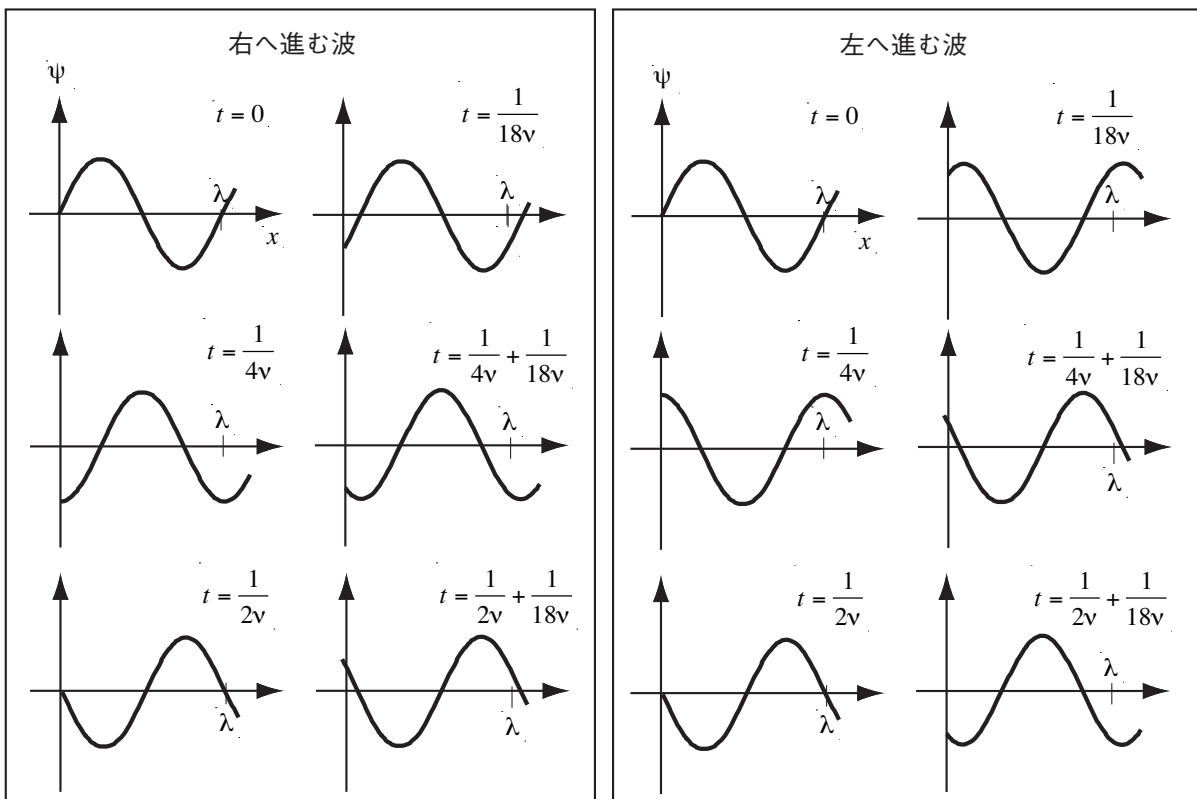
式 (39) を、三角関数の公式

$$\sin \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} \{ \sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \beta) \}$$

で書き直すと

$$\psi(x, t) = \frac{A}{2} \left\{ \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) + \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + \nu t \right) \right\} \quad (40)$$

となり、ふたつの項は、それぞれ、右へ進む波と左へ進む波を表している。



このことから、物質波みならず、波動現象を考えるためには

$$\psi(x, t) = \frac{A}{2} \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right) \quad (41)$$

のような **右向きに進む波と、左向きに進む波** の2つ関数を同時に表すことができる必要がある。

このような波動が満たすべき方程式を調べてみる。時間微分と空間微分をまとめてみると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} : \quad & \pm A(\pi\nu) \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right) & \frac{\partial}{\partial x} : \quad & A \left(\frac{\pi}{\lambda} \right) \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right) \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} : \quad & -2A(\pi\nu)^2 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right) & \frac{\partial^2}{\partial x^2} : \quad & -2A \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^2 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right) \end{aligned}$$

のようになる。3階微分以上が関与しないという根拠はどこにもないのではあるが、当時も現在も、物理学者は様々な現象が2階微分までの方程式で説明できることを知っている。さらに、P70でふれたように、解析力学として体系化された数学も2階微分方程式によって表現できることが知られていた。そのような根拠（あるいは信念）にしたがって、

量子現象の基礎方程式は、物質波を表す2階微分までの方程式である

と信じてみる。この表から以下のことが分かる。

(1) 1階微分 $\frac{\partial}{\partial t}$ による波動方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) &= \pm A(\pi\nu) \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right) \\ &= \pm(\lambda\nu) \left\{ A \frac{\pi}{\lambda} \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right) \right\} = \pm(\lambda\nu) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) \end{aligned}$$

という関係が成立するので、物質波 $\psi(x, t)$ が満たす**可能性がある**方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \pm(\lambda\nu) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) \quad (42)$$

(2) 2階微分 $\frac{\partial^2}{\partial t^2}$ による波動方程式

時刻 t についての2階微分 $\frac{\partial^2}{\partial t^2}$ は関与する方程式を探すと

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x, t) &= -2A(\pi\nu)^2 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right) \\ &= (\lambda\nu)^2 \left\{ -2A \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^2 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right) \right\} = (\lambda\nu)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \end{aligned}$$

という関係が成立するので、物質波 $\psi(x, t)$ が満たす**可能性がある**方程式は

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x, t) = (\lambda\nu)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \quad (43)$$

ところで、ド・ブローイの物質波についての関係式

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{P}$$

を用いると、波動方程式の候補である式 (42) の係数に代入すると

$$\lambda\nu = \frac{h}{P} \times \frac{E}{h} = \frac{E}{P}$$

となって、

この波動方程式の候補は、プランク定数 h を含まない

ことになってしまう。したがって、どちらの場合であっても

方程式の解 $\psi(x, t)$ もプランク定数 h を含まないので、量子現象を説明するものにはなりえない。

このことから

$$\psi(x, t) = \frac{A}{2} \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right)$$

のような波動は量子現象を説明できないことが分かる。フーリエ級数の定理からわかるように、一般の周期関数（波動）は \sin や \cos の級数で表すことができる。したがって、量子現象を説明できない「ような波動」は \sin や \cos のような単純な波動だけでなく、ような一般的な波動は量子現象を説明できないのである。

このような考察から、量子現象を表すことができる波動は普通のものではなさそうであることが推察される。少々天降りではあるが、オイラーの公式

$$\sin x = \frac{1}{2i} \{e^{ix} - e^{-ix}\}$$

を用いると、ここまでの議論にもちいた波動は

$$\sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t \right) = \frac{1}{2i} \{e^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t)} - e^{-i2\pi(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t)}\}$$

と表すことができる。そこで、量子現象を説明する波動の候補として

$$\psi(x, t) = Ae^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t)} \quad (44)$$

を考えて、この波動が満たすべき方程式を調べてみる。時間微分と空間微分をまとめてみると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} : & \quad \pm i2\pi\nu Ae^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t)} & \frac{\partial}{\partial x} : & \quad i \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) Ae^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t)} \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} : & \quad -(2\pi\nu)^2 Ae^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t)} & \frac{\partial^2}{\partial x^2} : & \quad - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 Ae^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} \pm \nu t)} \end{aligned}$$

となる。したがって、このような波動が満足する方程式には、以下のような4つの可能性がある。

$$\begin{aligned} (1) \quad & \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \pm \lambda \nu \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) \\ (2) \quad & \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x, t) = i2\pi\nu^2 \lambda \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) \\ (3) \quad & \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \mp i \frac{\nu \lambda^2}{2\pi} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \\ (4) \quad & \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x, t) = (\lambda \nu)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \end{aligned}$$

これらのうち (1) と (4) については、 \sin と \cos の波動について議論したように、プランク定数 h を含んでいないので量子現象を表すとは考えられない。したがって、(2) か (3) の場合について調べてみる。これらの方程式に含まれる定数は、ド・ブローイの物質波についての関係式を使うと

$$\nu^2 \lambda = \left(\frac{E}{h} \right)^2 \times \frac{h}{P} = \frac{1}{h} \frac{E^2}{P}, \quad \nu \lambda^2 = \frac{E}{h} \left(\frac{h}{P} \right)^2 = h \frac{E}{P^2}$$

となっており、どちらの場合も方程式はプランク定数 h を含んでいることが分かる。

まず、最も簡単な場合、力を受けずに等速運動をする粒子について考える。このときは、エネルギー E と運動量 P には

$$E = \frac{P^2}{2m}$$

という関係があるので、

$$\nu^2 \lambda = \frac{1}{h} \frac{E^2}{P} = \frac{1}{h} \frac{P^3}{(2m)^2}, \quad \nu \lambda^2 = h \frac{E}{P^2} = h \frac{1}{2m}$$

となる。したがって、等速運動をする粒子の物質波を表す方程式は

$$(2) \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x, t) = i \frac{2\pi}{h} \frac{P^3}{(2m)^2} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) \qquad (3) \quad \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \mp i \frac{h}{2\pi} \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t)$$

となる。これらの考察から、量子現象の基礎方程式となりえるものには2つの可能性があるが、

方程式 (2) 粒子の運動量 P に依存していて、運動の様子によって方程式が異なるものになってしまう。だからダメということもないのであるが、より単純な方程式が望ましい。また、たとえば水素原子の問題にこの方程式を適用しようとしたときに、運動量 P やエネルギー E としてどのようなものを考えればよいか判然としない。

方程式 (3) **単純な構造をしているので、これが基礎方程式であるととてもうれしい。**ただ、「±」という2つの式が可能であるが、どちらを採用すればよいのかがわからない。

まず、方程式 (3) の符号「±」の意味について議論する。ここまでの議論を振り返ると

$$\text{方程式} \quad \frac{\partial}{\partial t} \psi_+(x, t) = +i \frac{h}{2\pi} \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_+(x, t) \quad \text{の解は} \quad \psi_+(x, t) = A e^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)} \quad \text{で}$$

$$\text{方程式} \quad \frac{\partial}{\partial t} \psi_-(x, t) = -i \frac{h}{2\pi} \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_-(x, t) \quad \text{の解は} \quad \psi_-(x, t) = A e^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} + \nu t)}$$

であった。物質波の関係

$$\lambda = \frac{h}{P}, \quad \nu = \frac{E}{h}$$

を代入してみると、

$$\psi_+(x, t) = A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)}, \quad \psi_-(x, t) = A e^{i(Px + Et)/(h/2\pi)}$$

となる。いまは一方向だけに運動する粒子を考えている。したがって、運動量が $P > 0$ であるとすると、**粒子は座標の正の向き**に動いていることになる。そのとき、物質波 $\psi_+(x, t)$ と $\psi_-(x, t)$ を考えると、P74 で調べた

$$\sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad \text{と} \quad \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + \nu t \right)$$

と同様に、

$$\psi_+(x, t) \text{ は座標の正の向きに動く波,} \quad \psi_-(x, t) \text{ は座標の負の向きに動く波,}$$

表していることになる。したがって、

方程式 (3) の解 $\psi_+(x, t)$ は古典的粒子の運動と対応を持つ。¹

様々な現象に方程式 (2) と (3) を適用してみると、 $\psi_+(x, t)$ に対応する方程式 (3) は整合的な解釈を与えるこのことが分かる。(この議論は省略する。)

力を受けない粒子の物質波を表す基礎方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = i \frac{h}{2\pi} \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t)$$

である。

¹ $P < 0$ の場合を考えても結論は同じ。 $\psi_-(x, t)$ は反粒子に対応する。

2.2 量子化

力を受けない粒子の物質波を表す基礎方程式（シュレディンガー方程式）は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = i \frac{h}{2\pi} \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t)$$

で、物質波（波動関数）は

$$\psi(x, t) = A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)}$$

となり、微分方程式としてのシュレディンガー方程式の解である。

シュレディンガー方程式の左辺は

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \frac{\partial}{\partial t} \left(A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)} \right) = \frac{-iE}{h/2\pi} \times A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)} = -i \frac{E}{h/2\pi} \psi(x, t)$$

となり、右辺は

$$i \frac{h}{2\pi} \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) = i \frac{h}{2\pi} \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)} \right) = i \frac{h}{2\pi} \frac{1}{2m} \left(\frac{iP}{h/2\pi} \right)^2 \times A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)} = -i \frac{1}{h/2\pi} \frac{P^2}{2m} \psi(x, t)$$

となる。したがって、

$$\begin{array}{ccc} i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) & = & - \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \\ \downarrow & & \downarrow \\ E \psi(x, t) & = & \frac{P^2}{2m} \psi(x, t) \end{array}$$

という対応関係が見られる。すなわち

古典力学		量子力学
E	→	$i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t}$
P^2	→	$- \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$

という置き換えをしていることになる。ここで

$$i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t}, \quad - \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

のようなものを演算子 (operator) とよぶ。すなわち

古典力学から量子力学への翻訳は、「数」を「演算子」に置き換えることである。

さらに、

$$-i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) = -i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \left(A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)} \right) = -i \frac{h}{2\pi} \left(\frac{iP}{h/2\pi} \right) \times A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)} = P \psi(x, t)$$

となるので、

古典力学		量子力学
E	\rightarrow	$i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}$
P	\rightarrow	$-i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}$

という対応関係を採用することができる。このような手続きを「量子化 (quantization)」という。まとめると

- 1) 古典力学でのエネルギーの式を作る。 $E = \frac{P^2}{2m}$
- 2) 両辺に波動関数をかける。 $E\psi = \frac{P^2}{2m}\psi$
- 3) $E \rightarrow i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}$, $P \rightarrow -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}$ と置き換える。
- 4) シュレディンガー方程式 $i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \frac{1}{2m}\left(-i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\psi(x,t)$

2.3 波動関数の確率解釈

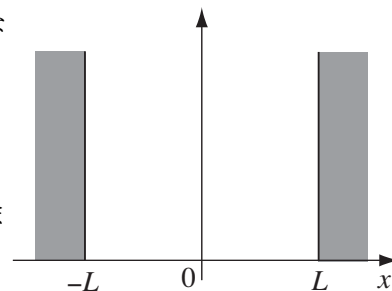
右図のように、1次元の箱 ($-L < x < L$) に閉じ込められた粒子を考える。箱のなかにある粒子には力が働かないので、ここまでに議論したシュレディンガー方程式

$$i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t)$$

を使うことができる。このシュレディンガー方程式の解である波動関数も、ここまでに議論したもの

$$\psi(x, t) = A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)}$$

を考えればよい。¹



シュレディンガー方程式の両辺に波動関数の複素共役²

$$\psi(x, t)^* = A^* e^{-i(Px - Et)/(h/2\pi)}$$

を左からかけると、

$$\psi(x, t)^* \left[i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \right] = \psi(x, t)^* \left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \right]$$

さらに両辺を x について $-L \sim L$ の範囲で積分すると、

$$\begin{aligned} \text{左辺} &= \int_{-L}^L \psi(x, t)^* \left[i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \right] dx = \int_{-L}^L A^* e^{-i(Px - Et)/(h/2\pi)} \left[i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)} \right] dx \\ &= i \frac{\hbar}{2\pi} |A|^2 \int_{-L}^L e^{-i(Px - Et)/(h/2\pi)} \left(\frac{-i2\pi E}{h} \right) e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)} dx = E |A|^2 \int_{-L}^L dx = E |A|^2 \times 2L \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右辺} &= \int_{-L}^L \psi(x, t)^* \left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \right] dx \\ &= \int_{-L}^L A^* e^{-i(Px - Et)/(h/2\pi)} \left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} A e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)} \right] dx \\ &= -\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 |A|^2 \int_{-L}^L e^{-i(Px - Et)/(h/2\pi)} \left(\frac{i2\pi P}{h} \right)^2 e^{i(Px - Et)/(h/2\pi)} dx \\ &= \frac{P^2}{2m} |A|^2 \int_{-L}^L dx = \frac{P^2}{2m} |A|^2 \times 2L \end{aligned}$$

となる。したがって、

$$A = \frac{1}{\sqrt{2L}}$$

とすると、

左辺： エネルギー、 右辺： 運動エネルギー

を与えることになる。

¹正確には、波動関数は $\psi(x, t) = \left(A \sin \frac{\sqrt{2mEx}}{\hbar/2\pi} + B \cos \frac{\sqrt{2mEx}}{\hbar/2\pi} \right) e^{-iEt/(h/2\pi)}$ となり、 $-L < x < L$ の箱の場合は \cos 型のみが許される。

²*は複素共役を表す。複素数 $c = a + ib$ について、複素共役は $c^* = a - ib$ である。

まとめると

(1) 波動関数は、粒子が存在しうるすべての領域について

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, t)^* \psi(x, t) dx = 1$$

となるように規格化する。

端が特定されていない3次元空間について考えるときは

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z, t)^* \psi(x, y, z, t) dx dy dz = 1$$

とすればよい。

(2) 演算子 \mathcal{O} の期待値は

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, t)^* \mathcal{O} \psi(x, t) dx$$

によって求めることができる。期待値とは、演算子 \mathcal{O} が表す量の平均値のことである。

端が特定されていない3次元空間について考えるときは

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z, t)^* \mathcal{O} \psi(x, y, z, t) dx dy dz$$

とすればよい。

(3) 粒子を $x \sim x + \Delta x$ の範囲に見出す確率は

$$\psi(x, t)^* \psi(x, t) \Delta x$$

である。

3次元空間について考えるときは、

$$\psi(x, y, z, t)^* \psi(x, y, z, t) \Delta x \Delta y \Delta z$$

が、粒子を $(x, y, z) \sim (x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z)$ の範囲に見出す確率である。

2.4 量子力学からみたニュートンの運動方程式

ここでは、古典物理学の指導原理であるニュートンの運動方程式が、新しい物理法則である量子力学とどのように関係をもつのかについて調べてみる。このためには、力が働いている粒子の波動関数がしたがうシュレディンガー方程式について議論する必要がある。このために簡単な1次元のみに運動する粒子について考えてみる。

質量 m の粒子が、位置エネルギー（ポテンシャル）が $V(x)$ であるような場所を運動量 P 、エネルギー E で運動している。

位置エネルギーについて復習しておく。右図のように、物体が力 $\vec{F}(\vec{r})$ を受けながら A から B まで移動するとき、物体は仕事をされて、それが位置エネルギーの差となる。すなわち

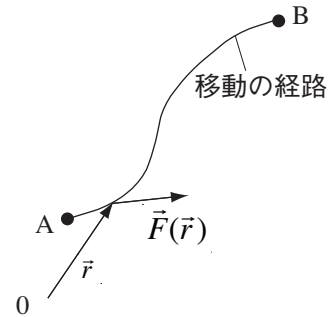
$$V_A - V_B = \int_A^B \vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

である。位置 B を位置エネルギーの基準 $V_B = 0$ として、位置 A の位置ベクトルを \vec{x} とすると

$$V(\vec{x}) = \int_{\vec{x}}^{\text{基準}} \vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

となり、1次元の運動のみを議論する場合は

$$V(x) = \int_x^{\text{基準}} F(r) dr$$



という位置エネルギーを考えることになる。このことから、位置エネルギーが分かっている場合、物体が受ける力 $F(x)$ は

$$-\frac{dV(x)}{dx} = F(x)$$

と表すことができる。よって、ニュートンの運動方程式は

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -\frac{dV(x)}{dx} \quad \text{あるいは} \quad \frac{dP(t)}{dt} = -\frac{dV(x)}{dx}$$

と書くことができる。ここで、時刻 t における物体の位置を $x(t)$ 運動量を $P(t) = m dx(t)/dt$ と表している。

このような物体の運動を量子力学で考えてみる。P79の量子化の手続きにしたがって、力を受けている物体のシュレディンガー方程式を導く。

(1) 古典力学でのエネルギーの式を作る。 $E = \frac{P^2}{2m} + V(x)$

(2) 両辺に波動関数をかける。 $E \psi(x, t) = \left[\frac{P^2}{2m} + V(x) \right] \psi(x, t)$

(3) $E \rightarrow i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t}$, $P \rightarrow -i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$ と置き換える。

(4) シュレディンガー方程式

$$i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t)$$

右辺の演算子は

$$H = -\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

という記号で表され、**ハミルトニアン**とよばれる。

P81にまとめたように、粒子（物質波）を表す波動関数を $\psi(x,t)$ とすると、物理量 \mathcal{O} の期待値は

$$\langle \mathcal{O} \rangle(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,t)^* \mathcal{O} \psi(x,t) dx$$

によって求めることができる。この期待値 $\langle \mathcal{O} \rangle(t)$ の時間微分を計算してみると

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathcal{O} \rangle(t)}{dt} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dt} \{ \psi(x,t)^* \mathcal{O} \psi(x,t) \} dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(\frac{d}{dt} \psi(x,t)^* \right) \mathcal{O} \psi(x,t) + \psi(x,t)^* \mathcal{O} \left(\frac{d}{dt} \psi(x,t) \right) \right] dx \end{aligned} \quad (45)$$

となる。一方、シュレディンガー方程式は

$$i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x,t)$$

なので、波動関数の時間微分は

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = -i \frac{2\pi}{\hbar} \left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x,t)$$

となる。また、位置エネルギー $V(x)$ は実数なので、両辺の複素共役をとると

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x,t) = i \frac{2\pi}{\hbar} \left[-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi^*(x,t)$$

と書ける。式 (45) の時間微分を書き直すと

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathcal{O} \rangle(t)}{dt} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left\{ i \frac{2\pi}{\hbar} \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi^*(x,t) \right\} \mathcal{O} \psi(x,t) \right. \\ &\quad \left. + \psi(x,t)^* \mathcal{O} \left\{ -i \frac{2\pi}{\hbar} \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x,t) \right\} \right] dx \end{aligned} \quad (46)$$

となる。ここで、部分積分を行うと

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^*(x,t) \right) \mathcal{O} \psi(x,t) dx \\ &= \left[\left(\frac{\partial}{\partial x} \psi^*(x,t) \right) \mathcal{O} \psi(x,t) \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial}{\partial x} \psi^*(x,t) \right) \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (\mathcal{O} \psi(x,t)) \right\} dx \\ &= \left[\left(\frac{\partial}{\partial x} \psi^*(x,t) \right) \mathcal{O} \psi(x,t) \right]_{-\infty}^{+\infty} - \left[\psi^*(x,t) \frac{\partial}{\partial x} (\mathcal{O} \psi(x,t)) \right]_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\mathcal{O} \psi(x,t)) \right\} dx \end{aligned}$$

となることが分かる。無限遠方あるいは粒子が存在する領域の端では、存在確率はゼロのはずだから

$$\psi(+\infty, t) = \psi(-\infty, t) = 0$$

となる。したがって

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^*(x,t) \right) \mathcal{O} \psi(x,t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\mathcal{O} \psi(x,t)) \right\} dx$$

が成立する。この関係をもちいて式 (46) を書き直すと

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathcal{O} \rangle(t)}{dt} &= i \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \left[\begin{aligned} &\left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \mathcal{O} \\ &- \mathcal{O} \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \end{aligned} \right] \psi(x,t) dx \end{aligned} \quad (47)$$

ここで、 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ は \mathcal{O} と $\psi(x,t)$ を微分し、 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ は $\psi(x,t)$ のみを微分することに注意する。

(1) 演算子が $\mathcal{O} = x$ の場合

式 (47) の $[\dots]$ の間の部分は

$$\left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) x - x \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (xf(x)) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} (xf(x)) \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(f(x) + x \frac{\partial}{\partial x} f(x) \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} f(x) + \frac{\partial}{\partial x} f(x) + x \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x) = x \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x) + 2 \frac{\partial}{\partial x} f(x) \end{aligned}$$

なので、

$$\begin{aligned} &\left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) x - x \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) \\ &= x \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) - \frac{1}{m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial}{\partial x} - x \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right) \\ &= -\frac{1}{m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

となる。したがって、式 (47) は

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle}{dt} &= i \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \left(-\frac{1}{m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi(x,t) dx \\ &= \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \left(-i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi(x,t) dx \end{aligned} \quad (48)$$

ここで、P79 の量子化の手続きを思い出すと

$$P \rightarrow -i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$$

だったので、式 (48) は

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle P \rangle$$

と書くことができる。よって、

$$\langle P \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt}$$

という古典力学の運動量と速度の関係が成立していることが分かる。

(2) 演算子が $\mathcal{O} = P = -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}$ の場合

式 (47) の $[\dots]$ の間の部分は

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \\ &= \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \frac{\partial}{\partial x} - \left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} V(x) \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} V(x) \end{aligned}$$

となる。したがって、式 (47) は

$$\begin{aligned} \frac{d\langle P \rangle}{dt} &= i\frac{2\pi}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) \left(i\frac{h}{2\pi} \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right) \psi(x,t) dx \\ &= -\left\langle \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right\rangle \end{aligned} \tag{49}$$

となるので、P82 で述べた古典力学の運動方程式

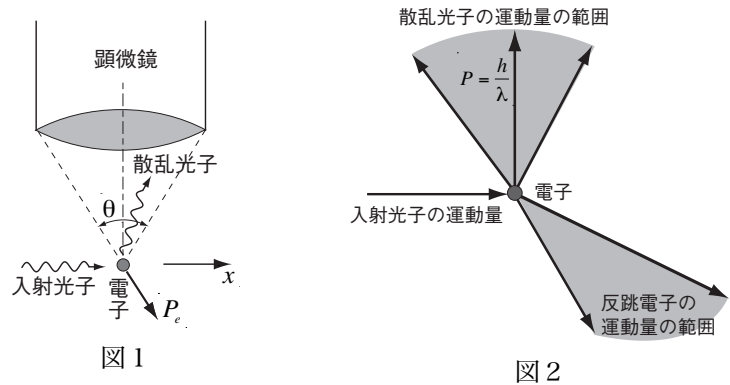
$$\frac{d\langle P \rangle}{dt} = -\left\langle \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right\rangle$$

が成立している。

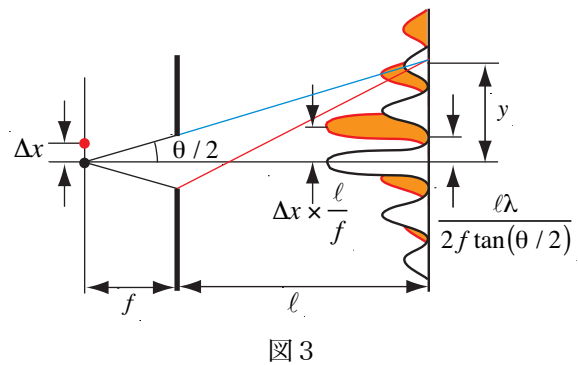
2.5 不確定性原理

古典力学では、粒子の位置と運動量は、つねに決まった値を持つ。ニュートンの運動方程式を解くと任意の時刻について粒子の位置と運動量を厳密に決定することができる。はたして量子力学において、位置や運動量を決定するとはいかなることであろうか。粒子が波動的性質を持つとどのようなことが起こるのであろうか。この問いに答えるために、「電子を観測する」という行為について調べてみる。

図1のように大変高性能の顕微鏡で電子を「見る」ことを考える。「見る」ためには、電子に光をあてて、電子によって散乱される光を測定することになる。光は運動量とエネルギーを持っているので、光をあてると電子は反跳される。電子によって散乱された光のうち、顕微鏡の「レンズ」の範囲（口径）に入ったものが測定されるのだが、散乱光子の進行方向が異なると、それにしただがって反跳電子の運動量も異なったものとなる。(図2)



「レンズ」の口径が大きいほど細かいものを「見る」ことができる。すなわち「位置」を詳細に決定できるということの意味している。これは「分解能」とよばれる顕微鏡の性能である。「分解能」は、光が持つ波の性質によって引き起こされる回折や干渉という現象によって決定される。図3に示したように、「レンズ」の焦点の位置に電子を置いて（焦点の位置に置いたときピントが合う）、その位置から出てくる光を距離 l 離れた場所で測定する。レンズの焦点距離を f 、焦点から見たレンズの広がり角度を $\theta/2$ とする。レンズはその範囲だけ光を通過させるスリットであるから、干渉縞が測定されることになる。図3に示したように、レンズの中心軸から y だけずれた場所に到達する光のうち、レンズの下端と上端を通ってきた光の経路は、距離



$$\Delta L = \sqrt{(y + f \tan(\theta/2))^2 + l^2} - \sqrt{(y - f \tan(\theta/2))^2 + l^2}$$

だけ差が生じる。距離 l が十分に大きい場合、

$$\Delta L \simeq l \left[1 + \frac{1}{2} \frac{(y + f \tan(\theta/2))^2}{l^2} \right] - l \left[1 + \frac{1}{2} \frac{(y - f \tan(\theta/2))^2}{l^2} \right] = \frac{y f \tan(\theta/2)}{l}$$

と近似することができる。したがって、光の波長を λ とすると、干渉縞の最初に暗くなる位置は $\Delta L = \lambda/2$ となるような位置

$$\frac{y f \tan(\theta/2)}{l} = \lambda/2 \quad \rightarrow \quad y = \frac{l \lambda}{2 f \tan(\theta/2)}$$

となる。ここで、電子の位置がレンズの中心から Δx だけずれると、測定位置での干渉縞は $\Delta x \times l / f$ だけずれる。干渉縞が明瞭にずれなければ差異を観測できないので、「ずれた干渉縞の山」が「もとの干渉縞の谷」の位置となることが測定可能となる条件と考えることができる。したがって、測定可能なずれ（分解能） Δx は、

$$\Delta x \times \frac{l}{f} = \frac{l \lambda}{2 f \tan(\theta/2)} \quad \rightarrow \quad \Delta x = \frac{\lambda}{2 \tan(\theta/2)}$$

となる。図1のように、散乱されてレンズに入ってくる光は、その角度にしたがって運動量の向きが異なる。光の運動量の大きさを $P = h/\lambda$ とすると、散乱光の運動量は、入射光の方向の成分が最大で

$$\Delta P \simeq 2P \tan(\theta/2) = 2 \frac{h}{\lambda} \tan(\theta/2)$$

だけ異なることになる。この光は一度に測定してしまうので、この運動量の差異は不確定となってしまう。

散乱光の運動量 ΔP だけ測定の分解能がないので、電子の運動量も ΔP だけ不確定となる。したがって、位置の不確定さ Δx と運動量の不確定さ ΔP について

$$\Delta x \times \Delta P \simeq \frac{\lambda}{2 \tan(\theta/2)} \times 2 \frac{h}{\lambda} \tan(\theta/2) = h$$

という関係が見て取れる。すなわち、

位置と運動量は同時に良い精度で測定できない

ということになる。これが**不確定性原理**である。このような考察をすると、何かしら曖昧な話で「原理」という重い言葉にそぐわないと思えるかもしれない。しかし、「不確定性原理」は量子力学が内在する重要な性質である。そのことをはっきりさせるために、こんどは数学的に考察を試みよう。

不確定性について厳密に考えるために、不確かさの大きさを明確に定義する。位置と運動量の不確かさ Δx と ΔP を、二乗偏差の平均（分散）を用いて、

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \\ \Delta P &= \sqrt{\langle (P - \langle P \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle P^2 - 2P\langle P \rangle + \langle P \rangle^2 \rangle} = \sqrt{\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2} \end{aligned}$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は「 \dots を平均する」ことを意味する記号である。座標として採用する慣性系の速度と座標の原点を適切に選ぶと

$$\langle x \rangle = 0, \quad \langle P \rangle = 0$$

とすることができる。よって、

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) x^2 \psi(x, t) dx \\ (\Delta P)^2 &= \langle P^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \left(- \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi(x, t) dx \end{aligned}$$

について考えればよい。

少々天下りの的ではあるが、任意の実数 λ を含む積分

$$I(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \lambda x \psi(x, t) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right|^2 dx$$

について考える。これは、被積分関数が $|\dots|^2$ となっているのでゼロ以上の値を積分しているため、 $I(\lambda) \geq 0$ である。被積分関数が $|\dots|^2$ は

$$\left| \lambda x \psi(x, t) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right|^2 = \left(\lambda x \psi^*(x, t) + \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \right) \times \left(\lambda x \psi(x, t) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right)$$

なので、

$$I(\lambda) = A\lambda^2 + B\lambda + C$$

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x^2 \psi dx = \langle x^2 \rangle = (\Delta x)^2$$

$$B = \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi \right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial}{\partial x} (\psi^* \psi) dx = [x \psi^* \psi]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = -1$$

$$\begin{aligned} C &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = \left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx \\ &= \left(\frac{2\pi}{h} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left(- \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \frac{\partial}{\partial x^2} \right) \psi dx = \left(\frac{2\pi}{h} \right)^2 \langle P^2 \rangle = \left(\frac{2\pi \Delta P}{h} \right)^2 \end{aligned}$$

となる。 $A > 0$ なので、 λ の二次式 $I(\lambda)$ が任意の実数 λ に対して負とならないためには、判別式がゼロ以上でなければならない。よって、

$$B^2 - 4AC \leq 0 \quad \rightarrow \quad 1 \leq 4 \times \left(\frac{2\pi \Delta P}{h} \right)^2 (\Delta x)^2 \quad \rightarrow \quad \Delta P \times \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$$

の関係を得る。

3. シュレディンガー方程式の応用

3.1 固有値問題 (井戸型ポテンシャル)

右図のように、位置エネルギー (ポテンシャル)

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & x < 0 \\ 0 & 0 < x < \ell \\ +\infty & \ell > x \end{cases}$$

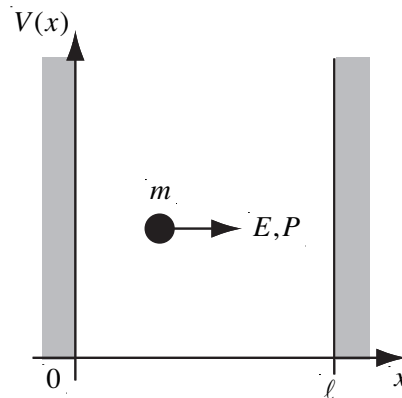
のなかに閉じ込められた粒子を考える。粒子のエネルギーは

$$E = \frac{P^2}{2m} + V(x)$$

となるので、量子化の手続き

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad P \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

によって、シュレディンガー方程式は



$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t)$$

(1) シュレディンガー方程式の定常波解を求める

波動関数は時間部分と空間部分が分離されているはずなので

$$\psi(x, t) = f(t) \times u(x)$$

と表すことができる。シュレディンガー方程式に代入して整理すると

$$\frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t)}{f(t)} = \frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] u(x)}{u(x)}$$

となる。左辺は時間 t のみの関数で、右辺は座標 x のみの関数なので、両辺のとり値は x, t に無関係な定数でなければならない。この定数は粒子のエネルギー E である。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E f(t), \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] u(x) = E u(x)$$

(2) 時間関数 $f(t)$

微分方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E f(t)$$

の解は

$$f(t) = f(0) e^{-iEt/\hbar}$$

となる。

(3) 座標関数 $u(x)$

微分方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] u(x) = Eu(x)$$

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & x < 0 \\ 0 & 0 < x < \ell \\ +\infty & \ell > x \end{cases}$$

まず, $0 > x, \ell < x$ の範囲について考えてみると, $u(x)$ は有限な値をもつので

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x)}_{\text{有限}} + \underbrace{V(x)u(x)}_{\text{無限大}} = \underbrace{Eu(x)}_{\text{有限}}$$

のような構造を持つことになる。したがって, 少なくとも

$$u(x) = 0$$

でなければエネルギー $E = +\infty$ となってしまう。このような解には興味がないので,

$$u(x) = 0 \quad \text{ただし} \quad 0 > x, \quad \ell < x$$

この結果を用いて $0 < x < \ell$ の範囲については

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) = Eu(x) \quad \text{ただし} \quad u(0) = u(\ell) = 0$$

という問題を考えることになる。この微分方程式の一般解は

$$u(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + B \cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

となる。条件 $u(0) = 0$ と $u(\ell) = 0$ を満たすためには

$$u(0) = B = 0, \quad U(\ell) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \ell\right) = 0$$

したがって $A \neq 0$ であるためには

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \ell = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

が成立する必要がある。

(6) シュレディンガー方程式の解は

$$\psi(x, t) = A e^{-iEt/\hbar} \sin\left(\frac{n\pi}{\ell}x\right)$$

となることが分かる。また、粒子のエネルギーは

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{\ell}\right)^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

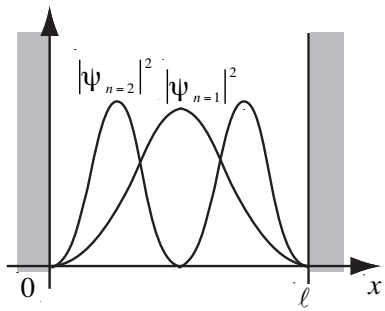
と量子化される。また、未定定数 A は

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = 1$$

という条件から求められ

$$A = e^{i\delta} \sqrt{\frac{2}{\ell}}, \quad \delta: \text{任意の定数}$$

となる。



4. 調和振動子

バネにつながれた物体は一定の周期で振動する。これを**調和振動子**という。調和振動子において生じる量子力学的現象は多くの示唆を含んでいる。分子間力による原子の結合や、原子に束縛される電子の状態などを理解するための大切な練習問題である。さらには素粒子や半導体などを議論するために必要な**場の理論**は調和振動子から構成されているといっても過言ではない。調和振動子は特に簡単な量子系であり、そのシュレディンガー方程式は厳密に解くことができる。また、振動が関係する問題には調和振動子が現れるので、この問題を考えることは量子力学の本質を理解するためにも重要である。ここでは、シュレディンガー方程式を直接解くのではなく、**量子の個数を表す演算子** (a, a^\dagger) を用いる方法で考えることにする。

4.1 1次元調和振動子

粒子の位置を x とし、その運動量を p 、質量を m 、引力を $-m\omega^2x$ とする (バネ定数は $k = m\omega^2$)。このとき、物体のエネルギーを表す演算子 (ハミルトニアン) は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(p^2 + m^2\omega^2x^2)$$

であり、運動量は

$$p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

という演算子となるので ($\hbar = h/2\pi$)、位置の演算子 x と運動量の演算子 p には交換関係

$$[x, p] = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x \right) = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} - 1 - x \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar$$

が成立している。以下、不要な定数による煩雑さをさけるために

$$H = \frac{\mathcal{H}}{\hbar\omega}, \quad X = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x, \quad P = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}p$$

とする。このように書くとハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2}(P^2 + X^2)$$

で、演算子 P と X の交換関係は

$$[X, P] = i$$

となる。これらの位置演算子 X と運動量演算子 P を使って、新しい演算子

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(X + iP), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(X - iP)$$

を定義する。ここで \dagger という記号は「エルミート共役」を表していて、任意の波動関数 ψ, ϕ について演算子 A に対して

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) (A^\dagger \psi(x)) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (A\psi(x))^* \psi(x) dx$$

という演算子 A^\dagger が定義できるとき、「 A のエルミート共役は A^\dagger である」という。位置演算子 x については

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (x\phi(x))^* \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x\phi^*(x)\psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(x)x\psi(x) dx$$

なので $x^\dagger = x$ が成り立っており、運動量演算子 p についても

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (p\phi(x))^* \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) \right)^* \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} i \frac{\partial}{\partial x} \phi^*(x) \psi(x) dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} i \phi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx$$

なので $p^\dagger = p$ が成立している。以下において、演算子 a, a^\dagger の性質を調べる。

(1) a, a^\dagger の交換関係

位置演算子 X と運動量演算子 P の交換関係 $[X, P] = i$ を用いると

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2} [(X + iP), (X - iP)] = \frac{1}{2} ([X, X] - i[X, P] + i[P, X] + [P, P]) = \frac{1}{2} (0 - i \times i + i \times (-i) + 0) = 1$$

(2) 調和振動子のハミルトニアン

位置演算子 X と運動量演算子 P を a, a^\dagger を用いて表すと

$$X = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger), \quad P = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a - a^\dagger)$$

となるので、調和振動子のハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2} (P^2 + X^2) = \frac{1}{4} \left\{ - (a^2 + a^{\dagger 2} - aa^\dagger - a^\dagger a) + (a^2 + a^{\dagger 2} + aa^\dagger + a^\dagger a) \right\} = \frac{1}{2} (aa^\dagger + a^\dagger a)$$

ここで、 $[a, a^\dagger] = 1$ なので、 $aa^\dagger = a^\dagger a + 1$ という関係が成立するため

$$H = a^\dagger a + \frac{1}{2}$$

となる。演算子

$$N = a^\dagger a$$

を定義すると、

$$H = N + \frac{1}{2}$$

と表すことができる。

(3) 演算子 $N = a^\dagger a$ の固有値

(3-1) 交換関係 $[a^n, a^\dagger] = na^{n-1}$

a と a^\dagger の交換関係 $aa^\dagger = a^\dagger a + 1$ を用いて

$$\begin{aligned} a^n a^\dagger - a^\dagger a^n &= a^{n-1}(aa^\dagger) - a^\dagger a^n \\ &= a^{n-1}(a^\dagger a + 1) - a^\dagger a^n \\ &= a^{n-2}(a^\dagger a + 1)a + a^{n-1} - a^\dagger a^n \\ &= a^{n-3}(a^\dagger a + 1)a^2 + 2a^{n-1} - a^\dagger a^n \\ &= \dots \\ &= na^{n-1} \end{aligned}$$

(3-2) 演算子の積 $a^{\dagger n} a^n$

(3-1) の交換関係 $a^\dagger a^n = a^n a^\dagger - na^{n-1}$, $aa^\dagger = a^\dagger a + 1$, $N = a^\dagger a$ を用いて

$$\begin{aligned} a^{\dagger n} a^n &= a^{\dagger n-1} (a^\dagger a^n) \\ &= a^{\dagger n-1} (a^n a^\dagger - na^{n-1}) \\ &= a^{\dagger n-1} a^{n-1} (aa^\dagger) - na^{\dagger n-1} a^{n-1} \\ &= a^{\dagger n-1} a^{n-1} (a^\dagger a + 1) - na^{\dagger n-1} a^{n-1} \\ &= a^{\dagger n-1} a^{n-1} (N - n + 1) \end{aligned}$$

これは $a^\dagger^n a^n$ と $a^{\dagger^{n-1}} a^{n-1}$ の漸化式なので

$$\begin{aligned} a^\dagger^n a^n &= a^{\dagger^{n-1}} a^{n-1} (N - n + 1) \\ &= a^{\dagger^{n-2}} a^{n-2} (N - n + 2)(N - n + 1) \\ &= \dots \\ &= N(N - 1) \cdots (N - n + 2)(N - n + 1) \end{aligned}$$

(3-3) 演算子 N の固有値演算子 N の固有関数を $\psi(x)$, 固有値を λ として

$$N\psi(x) = \lambda\psi(x)$$

であるとする。この固有関数に演算子 a を n 個作用させた

$$\phi_n(x) = a^n \psi(x)$$

を定義する。波動関数 (固有関数) $\phi_n(x)$ について

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi_n(x)|^2 dx \geq 0$$

なので, $\phi_n^*(x) = \phi^*(x) a^{\dagger n}$ を用いて

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi_n(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_n^*(x) \phi_n(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) a^{\dagger n} a^n \psi(x) dx \geq 0$$

ここで, (3-2) の結果 $a^{\dagger n} a^n = N(N - 1) \cdots (N - n + 2)(N - n + 1)$ を用いると

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) a^{\dagger n} a^n \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) N(N - 1) \cdots (N - n + 2)(N - n + 1) \psi(x) dx \geq 0$$

となる。 $\phi(x)$ は演算子 N の固有関数で $N\psi(x) = \lambda\psi(x)$ なので

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) N(N - 1) \cdots (N - n + 2)(N - n + 1) \psi(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \lambda(\lambda - 1) \cdots (\lambda - n + 2)(\lambda - n + 1) \psi(x) dx \\ &= \lambda(\lambda - 1) \cdots (\lambda - n + 2)(\lambda - n + 1) \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx \geq 0 \end{aligned}$$

波動関数が規格化されていると $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1$ なので, 演算子 N の固有値 λ は任意の自然数 $n = 1, 2, 3, \dots$ に対して

$$\lambda(\lambda - 1) \cdots (\lambda - n + 2)(\lambda - n + 1) \geq 0$$

が成立することが分かる。したがって

$$\begin{aligned} n = 1 & : \lambda \geq 0 \\ n = 2 & : \lambda(\lambda - 1) \geq 0 \\ n = 3 & : \lambda(\lambda - 1)(\lambda - 2) \geq 0 \\ & \dots \end{aligned}$$

これらの条件をすべて満たすためには $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ でなければならない。

(4) 調和振動子のエネルギー固有値

調和振動子のハミルトニアンは $\mathcal{H} = H\hbar\omega = (N + 1/2)\hbar\omega$ だったので

調和振動子のエネルギー固有値は

$$\frac{1}{2}\hbar\omega, \frac{3}{2}\hbar\omega, \frac{5}{2}\hbar\omega, \dots$$

のように離散化されている。

(5) 波動関数と演算子 a, a^\dagger の関係

演算子 N の固有値が n となるような固有関数を $\psi_n(x)$ とかくことにする。すなわち

$$N\psi_n(x) = n\psi_n(x)$$

である。この固有関数に演算子 a を作用させると、 $a^\dagger a = aa^\dagger - 1$ なので

$$N(a\psi_n(x)) = a^\dagger a a\psi_n(x) = (aa^\dagger - 1)a\psi_n(x) = a(a^\dagger a - 1)\psi_n(x) = a(N - 1)\psi_n(x) = (n - 1)(a\psi_n(x))$$

となることが分かる。また、固有関数に演算子 a^\dagger を作用させると、 $aa^\dagger a = a^\dagger a + 1$ なので

$$N(a^\dagger\psi_n(x)) = a^\dagger a a^\dagger\psi_n(x) = a^\dagger(a^\dagger a + 1)\psi_n(x) = a^\dagger(N + 1)\psi_n(x) = (n + 1)(a^\dagger\psi_n(x))$$

となる。したがって、

演算子 a はエネルギー固有値を 1 つ下げ、演算子 a^\dagger はエネルギー固有値を 1 つ上げる役割を持つ。

4.2 3次元調和振動子

(1) エネルギー固有値と状態数

3次元の等方的調和振動子について考察する。粒子の位置エネルギーが中心からの距離の二乗に比例するとき、そのハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{2m}(\vec{p}^2 + m^2\omega^2\vec{r}^2) = \mathcal{H}_x + \mathcal{H}_y + \mathcal{H}_z \\ \mathcal{H}_i &= \frac{1}{2m}(p_i^2 + m^2\omega^2r_i^2) \quad (i = x, y, z)\end{aligned}$$

で、1次元の場合と同様に余分な定数を扱わないでよいように

$$\begin{aligned}r_x &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}R_x, & r_y &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}R_y, & r_z &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}R_z, \\ p_x &= \sqrt{m\hbar\omega}P_x, & p_y &= \sqrt{m\hbar\omega}P_y, & p_z &= \sqrt{m\hbar\omega}P_z\end{aligned}$$

と定義して、位置座標 R_x, R_y, R_z と運動量 P_x, P_y, P_z を演算子を用いて

$$\begin{aligned}R_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x + a_x^\dagger), & R_y &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_y + a_y^\dagger), & R_z &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_z + a_z^\dagger), \\ P_x &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x - a_x^\dagger), & P_y &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_y - a_y^\dagger), & P_z &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_z - a_z^\dagger)\end{aligned}$$

と表す。演算子の交換関係は

$$[a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0, \quad [a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad (i, j = x, y, z)$$

であればよい。これらの演算子を用いてハミルトニアンを表すと

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= (N_x + N_y + N_z + \frac{3}{2})\hbar\omega \\ N_x &= a_x^\dagger a_x, \quad N_y = a_y^\dagger a_y, \quad N_z = a_z^\dagger a_z\end{aligned}$$

となる。1次元調和振動子の場合を参考にして、演算子 N_x, N_y, N_z の固有値は、それぞれ

$$n_x, \quad n_y, \quad n_z \quad (n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots)$$

なので、ハミルトニアン \mathcal{H} の固有値は

$$\begin{aligned}\left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega, \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \\ n = n_x + n_y + n_z\end{aligned}$$

となる。エネルギー固有値を決定する数 n が決まっているとき、 (n_x, n_y, n_z) は

(n_x, n_y, n_z) の組	状態の個数
$(0, 0, n), (0, 1, n-1), (0, 2, n-2), \dots, (0, n-1, 1), (0, n, 0)$	$n+1$
$(1, 0, n-1), (1, 1, n-2), (1, 2, n-3), \dots, (1, n-2, 1), (1, n-1, 0)$	n
\dots	\dots
$(n-1, 0, 1), (n-1, 1, 0)$	2
$(n, 0, 0)$	1
状態数の合計	$(n+1)(n+2)/2$

という組をとることができる。したがって

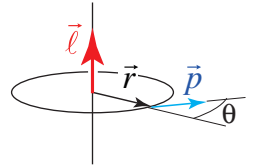
n 番目のエネルギーは $(n + \frac{3}{2}) \hbar\omega$ で、 $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$ 重に縮退している。

「縮退」は同じエネルギーに複数の状態が存在することを意味している。

(2) 角運動量

原子のように、中心から力を受けて粒子が運動するような場合は「角運動量」を議論することが有用である。角運動量は回転の激しさを表す量で

$$\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$$



で定義される。 \times は「外積」を表していて $|\vec{\ell}| = |\vec{r}||\vec{p}|\sin\theta$ である。ここまでの議論と同様に、余分な定数を扱わないですむようにすると

$$\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p} = \hbar \vec{R} \times \vec{P} = \hbar \vec{L}$$

と書くことができる。また、角運動量を成分で表すと

$$L_x = (R_y P_z - R_z P_y), \quad L_y = (R_z P_x - R_x P_z), \quad L_z = (R_x P_y - R_y P_x)$$

となる。さらに、演算子 $a_x, a_y, a_z, a_x^\dagger, a_y^\dagger, a_z^\dagger$ を用いて表すと

$$L_x = -\frac{i}{2}(a_y + a_y^\dagger)(a_z - a_z^\dagger) + \frac{i}{2}(a_z + a_z^\dagger)(a_y - a_y^\dagger) = i(a_z^\dagger a_y - a_y^\dagger a_z)$$

$$L_y = i(a_x^\dagger a_z - a_z^\dagger a_x), \quad L_z = i(a_y^\dagger a_x - a_x^\dagger a_y)$$

となる。角運動量のような回転を議論する場合は x, y, z の直交座標系は不便である。少々天下りではあるが、回転軸（角運動量の基準となる方向）を z 軸に設定して、 $a_x, a_y, a_z, a_x^\dagger, a_y^\dagger, a_z^\dagger$ に代わる演算子

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y), \quad A_0 = a_z, \quad A_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y)$$

$$A_1^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x^\dagger + ia_y^\dagger), \quad A_0^\dagger = a_z^\dagger, \quad A_{-1}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_x^\dagger - ia_y^\dagger)$$

を用いることが便利である。これらの関係を逆に解くと

$$a_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_1 + A_{-1}), \quad a_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(A_1 - A_{-1}), \quad a_z = A_0$$

$$a_x^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_1^\dagger + A_{-1}^\dagger), \quad a_y^\dagger = -\frac{i}{\sqrt{2}}(A_1^\dagger - A_{-1}^\dagger), \quad a_z^\dagger = A_0^\dagger$$

となる。これらの演算子 $A_1, A_0, A_{-1}, A_1^\dagger, A_0^\dagger, A_{-1}^\dagger$ を用いて、ハミルトニアンに現れる演算子 N と角運動量演算子の z 成分 L_z を表すと

$$N = N_x + N_y + N_z = a_x^\dagger a_x + a_y^\dagger a_y + a_z^\dagger a_z$$

$$= \frac{1}{2}(A_1^\dagger + A_{-1}^\dagger)(A_1 + A_{-1}) + \frac{1}{2}(A_1^\dagger - A_{-1}^\dagger)(A_1 - A_{-1}) + A_0^\dagger A_0$$

$$= A_1^\dagger A_1 + A_0^\dagger A_0 + A_{-1}^\dagger A_{-1}$$

$$\begin{aligned}
L_z &= i(a_y^\dagger a_x - a_x^\dagger a_y) \\
&= \frac{1}{2}(A_1^\dagger - A_{-1}^\dagger)(A_1 + A_{-1}) + \frac{1}{2}(A_1^\dagger + A_{-1}^\dagger)(A_1 - A_{-1}) \\
&= A_1^\dagger A_1 - A_{-1}^\dagger A_{-1}
\end{aligned}$$

となることが分かる。ここで演算子

$$N_i = A_i^\dagger A_i, \quad (i = 1, 0, -1)$$

を使うと見通しがよくなって

$$H = N + \frac{3}{2}, \quad N = N_1 + N_0 + N_{-1}, \quad L_z = N_1 - N_{-1}$$

と表すことができる。したがって、ハミルトニアン H あるいは演算子 N の固有値と角運動量 L_z の固有値は、

$$\text{演算子 } N_1, N_0, N_{-1} \text{ の固有値 } n_1, n_0, n_{-1}$$

を用いて表すことができることが分かる。すなわち、固有関数を $\psi_{n_1, n_0, n_{-1}}$ と表すと

$$\begin{aligned}
H\psi_{n_1, n_0, n_{-1}} &= (n_1 + n_0 + n_{-1} + \frac{3}{2})\psi_{n_1, n_0, n_{-1}} \\
N\psi_{n_1, n_0, n_{-1}} &= (n_1 + n_0 + n_{-1})\psi_{n_1, n_0, n_{-1}} = n\psi_{n_1, n_0, n_{-1}} \\
L_z\psi_{n_1, n_0, n_{-1}} &= (n_1 - n_{-1})\psi_{n_1, n_0, n_{-1}} = m\psi_{n_1, n_0, n_{-1}}
\end{aligned}$$

と書くことができる。これらの固有値を $n_1 + n_0 + n_{-1} = n$ (n を固定) の場合についてまとめると

n_1	n_0	n_{-1}	m
n	0	0	n
0	n	0	0
0	0	n	$-n$

n_1	n_0	n_{-1}	m
$n-1$	1	0	$n-1$
$n-1$	0	1	$n-2$
1	$n-1$	0	1
0	$n-1$	1	-1
1	0	$n-1$	$-n+2$
0	1	$n-1$	$-n+1$

n_1	n_0	n_{-1}	m
$n-2$	2	0	$n-2$
$n-2$	0	2	$n-4$
$n-2$	1	1	$n-3$
2	$n-2$	0	2
0	$n-2$	2	-2
2	$n-2$	1	0
1	0	$n-2$	$-n+4$
1	0	$n-2$	$-n+2$
0	1	$n-2$	$-n+3$

のような場合があることが分かる。この結果から、角運動量の z 成分の固有値 m についてまとめると

m	n	$n-1$	$n-2$	$n-3$	$n-4$	$n-5$	\dots	$-n+5$	$-n+4$	$-n+3$	$-n+2$	$-n+1$	$-n$
状態数	1	1	2	2	3	3	\dots	3	3	2	2	1	1

のように状態が縮退していることが分かる。具体的に n を指定すると、角運動量の z 成分の固有値には

n	m の組
0	(0)
1	(1, 0, -1)
2	(2, 1, 0, -1, -2), (0)
3	(3, 2, 1, 0, -1, -2, -3), (1, 0, -1)
4	(4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4), (2, 1, 0, -1, -2), (0)
	\dots

のような状態の組があることが分かる。

角運動量については 103 ページで詳しい説明をする。そこでの考察の結果をまとめると、

(1) 角運動量演算子の z 成分の最大の固有値を M とすると、固有値が

$$M, M-1, M-2, \dots, -M+2, -M+1, -M$$

の値となる $2M+1$ 個の状態が存在する。

(2) 角運動量演算子の大きさ $|\vec{L}|$ の固有値は

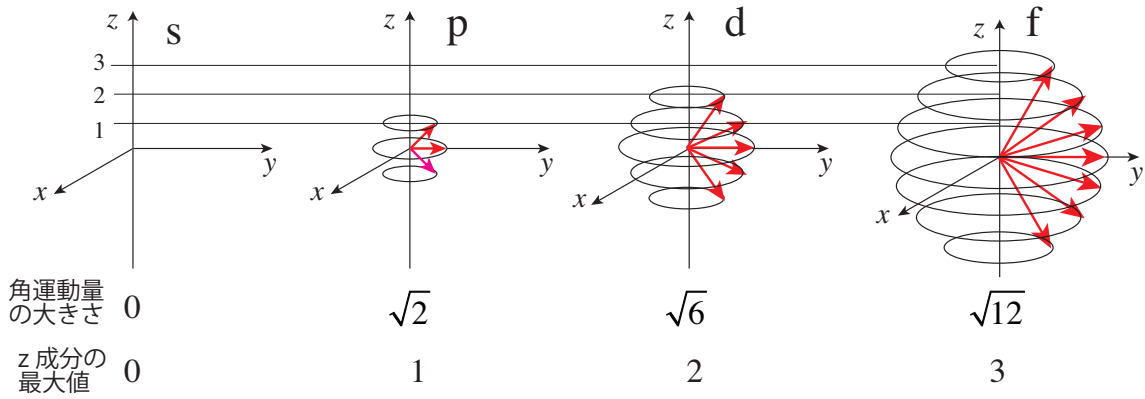
$$\sqrt{M(M+1)}$$

となる。

M の数値に対して角運動量の状態には

M	0	1	2	3	4	...
状態の名前	s	p	d	f	g	...

という名前が付けられている。



5. 水素原子

電子と陽子の電荷： $e = 1.60217733(49) \times 10^{-19} \text{ C}$

電子の質量： $9.1093897(54) \times 10^{-31} \text{ kg}$

陽子の質量： $1.6726231(10) \times 10^{-27} \text{ kg}$

クーロン力： $F(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$

クーロン力の位置エネルギー： $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$

$m \ll m_p$ なので陽子は静止していると近似する

水素原子のシュレディンガー方程式

電子の波動関数が時間変化しない（定在波）とすると、水素原子の原子核（陽子）周辺にあるエネルギー E の電子が満たすシュレディンガー方程式は

$$\left[\frac{\vec{P}^2}{2m} + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}, \quad \vec{r} = (x, y, z), \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

$$\vec{P} = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

と書くことができる。電子の状態を表す波動関数 $\psi(\vec{r})$ は球対称となるはずだから直交座標で問題を解くと大変厄介な計算をしなくてはならない。このために球座標を使って議論を進める。

球座標への変数変換

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

球座標に変換したシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \vec{L}^2 \right] \psi(r, \theta, \phi) + V(r)\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

となる。ここで \vec{L} は角運動量を表す演算子で、球座標で表したシュレディンガー方程式において、角度 θ, ϕ を含むのは \vec{L}^2 の項のみである。

3.1 球座標で表したシュレディンガー方程式

以下の恒等式が成立する：

$$\vec{P}^2 = \frac{1}{r^2} \left[(\vec{r} \cdot \vec{P})^2 - i\hbar (\vec{r} \cdot \vec{P}) + \vec{L}^2 \right],$$

ここで演算子 \vec{L} は角運動量を表していて $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P}$

ベクトルの外積を成分で表すと $\vec{A} \times \vec{B} = (A_y B_z - A_z B_y, A_z B_x - A_x B_z, A_x B_y - A_y B_x)$

証明

運動量演算子は $\vec{P} = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)$ なので、

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= (\vec{r} \times \vec{P})^2 = (\vec{r} \times \vec{P})_x^2 + (\vec{r} \times \vec{P})_y^2 + (\vec{r} \times \vec{P})_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \\ &= -\hbar^2 \left[y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} - y \frac{\partial}{\partial y} - yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - z \frac{\partial}{\partial z} - yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right. \\ &\quad \left. + z^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - z \frac{\partial}{\partial z} - zx \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} - x \frac{\partial}{\partial x} - zx \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + x^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right. \\ &\quad \left. + x^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - x \frac{\partial}{\partial x} - xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - y \frac{\partial}{\partial y} - xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + y^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[x^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + y^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + z^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - 2xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - 2zx \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \right. \\ &\quad \left. - 2x \frac{\partial}{\partial x} - 2y \frac{\partial}{\partial y} - 2z \frac{\partial}{\partial z} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\vec{r} \cdot \vec{P})^2 &= -\hbar^2 \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &= -\hbar^2 \left[x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + x \frac{\partial}{\partial x} + xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + zx \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \right. \\ &\quad \left. + xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + y^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + y \frac{\partial}{\partial y} + yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right. \\ &\quad \left. + zx \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z \frac{\partial}{\partial z} \right] \\ &= -\hbar^2 \left[x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + y^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + 2zx \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right] \end{aligned}$$

したがって、

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 + (\vec{r} \cdot \vec{P})^2 &= -\hbar^2 (x^2 + y^2 + z^2) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hbar^2 \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &= \vec{r}^2 \vec{P}^2 + i\hbar (\vec{r} \cdot \vec{P}) \end{aligned}$$

となり、目的の式が導かれた。

以下の式が成立する：

$$\vec{r} \cdot \vec{P} = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r}$$

証明

直交座標で書かれた $\vec{r} \cdot \vec{P} = -i\hbar \left[x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right]$ を球座標での表記に変換する。直交座標 (x, y, z) と球座標 (r, θ, ϕ) の関係は

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta,$$

あるいは

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \cos \theta = \frac{z}{r}, \quad \tan \phi = \frac{y}{x}$$

である。これらの関係のうち r の両辺を x, y, z で微分すると

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta$$

を得る。また、 $\cos \theta$ の両辺を x, y, z で微分すると

$$-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{z}{r^2} \frac{x}{r}, \quad -\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial y} = -\frac{z}{r^2} \frac{y}{r}, \quad -\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{z}{r^2} \frac{z}{r} + \frac{1}{r}$$

となるので

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{1}{r} \sin \theta$$

を得る。さらに、 $\tan \phi$ の両辺を x, y, z で微分すると

$$\frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2}, \quad \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{x}, \quad \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$$

となるので

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$$

を得る。以上の関係を使うと

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} = \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} = \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \end{aligned}$$

を得る。したがって、

$$\begin{aligned} \vec{r} \cdot \vec{P} &= -i\hbar \left[x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right] \\ &= -i\hbar \left[r \sin \theta \cos \phi \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right. \\ &\quad + r \sin \theta \sin \phi \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &\quad \left. + r \cos \theta \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \\ &= -i\hbar \left[(\sin^2 \theta \cos^2 \phi + \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \cos^2 \theta) r \frac{\partial}{\partial r} \right. \\ &\quad + (\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi + \sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi - \sin \theta \cos \theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \\ &\quad \left. + (-\sin \phi \cos \phi + \sin \phi \cos \phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ &= -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} \end{aligned}$$

直交座標で書かれたシュレディンガー方程式

$$\left[\frac{\vec{P}^2}{2m} + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

を、直交座標と球座標の関係

$$\vec{P}^2 = \frac{1}{r^2} \left[(\vec{r} \cdot \vec{P})^2 - i\hbar (\vec{r} \cdot \vec{P}) + \vec{L}^2 \right], \quad \vec{r} \cdot \vec{P} = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r}$$

を用いて書き直すと

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{2m} \frac{1}{r^2} \left\{ (\vec{r} \cdot \vec{P})^2 - i\hbar (\vec{r} \cdot \vec{P}) + \vec{L}^2 \right\} + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \\ \rightarrow & \left[\frac{1}{2m} \frac{1}{r^2} \left\{ -\hbar^2 \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - \hbar^2 \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \vec{L}^2 \right\} + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

と書くことができる。したがって、球座標で表したシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \vec{L}^2 \right] \psi(r, \theta, \phi) + V(r)\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

と書ける。この方程式において、角度 θ, ϕ を含む唯一の演算子は \vec{L}^2 である。具体的には

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

と書ける（証明は後述）。したがって、シュレディンガー方程式を整理すると

$$\left[\left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) \right] \psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\hbar^2} \vec{L}^2 \psi(r, \theta, \phi)$$

と書くことができる。ここで、波動関数が動径 r に関する部分と角度 θ, ϕ の部分に分離できて

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

と書けるとすると、シュレディンガー方程式は

$$\frac{1}{R(r)} \left[\left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) \right] R(r) = \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \frac{1}{\hbar^2} \vec{L}^2 Y(\theta, \phi)$$

のように表すことができる。この式の左辺は変数 r のみを含んでいて、右辺は θ と ϕ だけに依存する。したがって、このような等式が成立するためには変数 r, θ, ϕ によらない定数でなければならない。その定数を λ と書くと、

$$\frac{1}{R(r)} \left[\left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (E - V(r)) \right] R(r) = \lambda, \quad \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \frac{1}{\hbar^2} \vec{L}^2 Y(\theta, \phi) = \lambda$$

となる。まとめると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\lambda}{r^2} + V(r) - E \right) R(r) = 0$$

$$\vec{L}^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 \lambda Y(\theta, \phi)$$

3.2 角度変数部分の波動関数 $Y(\theta, \phi)$

角運動量に関する定理

演算子 \vec{L}^2 および L_z について

$$\vec{L}^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y(\theta, \phi)$$

$$L_z Y(\theta, \phi) = \hbar m Y(\theta, \phi)$$

ただし, $\ell = 0, 1, 2, \dots$

$$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$$

とする固有値のみが存在する。

証明

(1) $L_z Y(\theta, \phi) = \hbar m Y(\theta, \phi)$ において m が整数であること

角運動量演算子は

$$L_x = yP_z - zP_y, \quad L_y = zP_x - xP_z, \quad L_z = xP_y - yP_x$$

である。また, P90 での座標変換と同様にして

$$\begin{aligned} P_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \left[\sin\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right] \\ P_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} = -i\hbar \left[\sin\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right] \\ P_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} = -i\hbar \left[\cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right] \end{aligned}$$

が成立するので,

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left[-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right] \\ L_y &= -i\hbar \left[\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right] \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \end{aligned}$$

と書ける。したがって

$$L_z Y(\theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} Y(\theta, \phi) = \hbar m Y(\theta, \phi)$$

を解くと

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) e^{im\phi}$$

となる。ここで, $\Theta(\theta)$ は変数 θ のみに依存する関数である。水素原子は球対称なので, 波動関数も球対称のはずである。したがって

$$Y(\theta, 2\pi) = Y(\theta, 0)$$

が成立しなければならない。よって

$$e^{i2\pi m} = \cos(2\pi m) + i \sin(2\pi m) = e^0 = 1$$

となり, この条件が成立するには

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

であることが分かる。

(2) 角運動量演算子に成り立つ関係

$$L_y L_z - L_z L_y = i\hbar L_x, \quad L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y, \quad L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z$$

$$\vec{L}^2 L_x - L_x \vec{L}^2 = 0, \quad \vec{L}^2 L_y - L_y \vec{L}^2 = 0, \quad \vec{L}^2 L_z - L_z \vec{L}^2 = 0$$

証明

$$\begin{aligned} L_y L_z &= -\hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= -\hbar^2 \left[zx \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + z \frac{\partial}{\partial y} - yz \frac{\partial^2}{\partial x^2} - x^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + xy \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \right] \\ L_z L_y &= -\hbar^2 \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &= -\hbar^2 \left[zx \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - x^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - yz \frac{\partial^2}{\partial x^2} + xy \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + y \frac{\partial}{\partial z} \right] \\ \rightarrow L_y L_z - L_z L_y &= -\hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar L_x \end{aligned}$$

その他についても同様

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 L_x &= (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) L_x \\ &= L_x L_x^2 \\ &\quad + L_y^2 L_x - L_y L_x L_y + L_y L_x L_y - L_x L_y^2 + L_x L_y^2 \\ &\quad + L_z^2 L_x - L_z L_x L_z + L_z L_x L_z - L_x L_z^2 + L_x L_z^2 \\ &= L_x L_x^2 \\ &\quad + L_y(-i\hbar L_z) + (-i\hbar L_z)L_y + L_x L_y^2 \\ &\quad + L_z(i\hbar L_y) + (i\hbar L_y)L_z + L_x L_z^2 \\ &= L_x \vec{L}^2 \end{aligned}$$

その他についても同様

(3) $\vec{L}^2 Y(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \phi)$ と $L_z Y(\theta, \phi) = m \hbar Y(\theta, \phi)$ の固有値について

(1) の議論によって $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ であることがわかっている。角度変数についての波動関数 $Y(\theta, \phi)$ は

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y^*(\theta, \phi) Y(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = 1$$

のように規格化される。 $\vec{L}^2 Y(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \phi)$ を用いると

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y^*(\theta, \phi) \vec{L}^2 Y(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y^*(\theta, \phi) \lambda \hbar^2 Y(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \lambda \hbar^2$$

であることが分かる。また,

$$\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = (L_x - iL_y)(L_x + iL_y) + L_z^2 + \hbar L_z$$

なので,

$$\begin{aligned} \lambda \hbar^2 &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y^*(\theta, \phi) \vec{L}^2 Y(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |(L_x + iL_y)Y(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi + \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y^*(\theta, \phi) (L_z^2 + \hbar L_z) Y(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |(L_x + iL_y)Y(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi + \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y^*(\theta, \phi) ((m\hbar)^2 + m\hbar^2) Y(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \\ &\geq m(m+1)\hbar^2 \end{aligned}$$

となり, $\lambda \geq m(m+1)$ という条件がある。

次に, P104 で議論した角運動量演算子に成り立つ関係 $L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y$ を使うと

$$\begin{aligned} L_z L_x Y(\theta, \phi) &= [L_x L_z + i\hbar L_y] Y(\theta, \phi) = m\hbar L_x Y(\theta, \phi) + i\hbar L_y Y(\theta, \phi) \\ L_z L_y Y(\theta, \phi) &= [L_y L_z - i\hbar L_x] Y(\theta, \phi) = m\hbar L_y Y(\theta, \phi) - i\hbar L_x Y(\theta, \phi) \end{aligned}$$

という関係があるので,

$$\begin{aligned} L_z(L_x \pm iL_y)Y(\theta, \phi) &= m\hbar(L_x \pm iL_y)Y(\theta, \phi) + i\hbar Y(\theta, \phi) \pm i\hbar Y(\theta, \phi) \\ &= (m \pm 1)\hbar(L_x \pm iL_y)Y(\theta, \phi) \end{aligned}$$

という関係が成立することが分かる。すなわち

演算子 L_z について, $Y(\theta, \phi)$ は固有値 $m\hbar$ の波動関数であるならば,

$$(L_x \pm iL_y)Y(\theta, \phi) \text{ は固有値 } (m \pm 1)\hbar \text{ の波動関数となる。}$$

さらに, P93 で議論した角運動量演算子に成り立つ関係 $\vec{L}^2 L_x - L_x \vec{L}^2 = 0$, $\vec{L}^2 L_y - L_y \vec{L}^2 = 0$ を使うと

$$\vec{L}^2(L_x \pm iL_y)Y(\theta, \phi) = (L_x \pm iL_y)\vec{L}^2 Y(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2(L_x \pm iL_y)Y(\theta, \phi)$$

が成立するので, $(L_x \pm iL_y)Y(\theta, \phi)$ は L_z と同時に \vec{L}^2 の固有関数となっていることが分かる。

$Y(\theta, \phi)$ に $(L_x + iL_y)$ を作用させると, \vec{L}^2 の固有値は同じで, L_z の固有値は 1 大きくなり, $(L_x - iL_y)$ を作用させると, 1 小さくなる。

演算子 L_z の固有値が $m\hbar$ となるような固有関数を $Y_m(\theta, \phi)$ と書くと

$$\begin{aligned}
& \vdots & \vdots \\
L_z(L_x + iL_y)^3 Y_m(\theta, \phi) &= (m+3)\hbar(L_x + iL_y)^3 Y_m(\theta, \phi) \\
L_z(L_x + iL_y)^2 Y_m(\theta, \phi) &= (m+2)\hbar(L_x + iL_y)^2 Y_m(\theta, \phi) \\
L_z(L_x + iL_y) Y_m(\theta, \phi) &= (m+1)\hbar(L_x + iL_y) Y_m(\theta, \phi) \\
L_z Y_m(\theta, \phi) &= m\hbar Y_m(\theta, \phi) \\
L_z(L_x - iL_y) Y_m(\theta, \phi) &= (m-1)\hbar(L_x - iL_y) Y_m(\theta, \phi) \\
L_z(L_x - iL_y)^2 Y_m(\theta, \phi) &= (m-2)\hbar(L_x - iL_y)^2 Y_m(\theta, \phi) \\
L_z(L_x - iL_y)^3 Y_m(\theta, \phi) &= (m-2)\hbar(L_x - iL_y)^3 Y_m(\theta, \phi) \\
& \vdots & \vdots
\end{aligned}$$

のように L_z の固有値を上げ下げすることができる。ところで、 $Y_m(\theta, \phi)$ は演算子 \vec{L}^2 の固有関数で、固有値は $\lambda\hbar^2$ である。さらに、 $(L_x \pm iL_y)^n Y_m(\theta, \phi)$ もすべて演算子 \vec{L}^2 の固有関数で、固有値は $\lambda\hbar^2$ である。ところが、P94 で議論したように $m(m+1) \leq \lambda$ という条件があるので、固有値の上げ下げはどこまでも続かず、

$$\begin{aligned}
L_z(L_x + iL_y)^{M-m+1} Y_m(\theta, \phi) &= 0 \\
L_z(L_x + iL_y)^{M-m} Y_m(\theta, \phi) &= M\hbar(L_x + iL_y)^{M-m} Y_m(\theta, \phi) \\
& \vdots & \vdots \\
L_z(L_x + iL_y) Y_m(\theta, \phi) &= (m+1)\hbar(L_x + iL_y) Y_m(\theta, \phi) \\
L_z Y_m(\theta, \phi) &= m\hbar Y_m(\theta, \phi) \\
L_z(L_x - iL_y) Y_m(\theta, \phi) &= (m-1)\hbar(L_x - iL_y) Y_m(\theta, \phi) \\
& \vdots & \vdots \\
L_z(L_x - iL_y)^{N+m} Y_m(\theta, \phi) &= -N\hbar(L_x - iL_y)^{N+m} Y_m(\theta, \phi) \\
L_z(L_x - iL_y)^{N+m+1} Y_m(\theta, \phi) &= 0
\end{aligned}$$

となるような M と N が存在する。角運動量演算子について

$$\begin{aligned}
\vec{L}^2 &= (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) + L_z^2 - \hbar L_z \\
&= (L_x - iL_y)(L_x + iL_y) + L_z^2 + \hbar L_z
\end{aligned}$$

という関係があり、演算子 \vec{L}^2 について、波動関数 $(L_x + iL_y)^{M-m} Y_m(\theta, \phi)$ と $(L_x - iL_y)^{N+m} Y_m(\theta, \phi)$ は固有値が $\lambda\hbar^2$ なので

$$\begin{aligned}
\lambda\hbar^2 [(L_x + iL_y)^{M-m} Y_m(\theta, \phi)] &= \vec{L}^2 [(L_x + iL_y)^{M-m} Y_m(\theta, \phi)] \\
&= ((L_x - iL_y)(L_x + iL_y) + L_z^2 + \hbar L_z) [(L_x + iL_y)^{M-m} Y_m(\theta, \phi)] \\
&= (L_z^2 + \hbar L_z) [(L_x + iL_y)^{M-m} Y_m(\theta, \phi)] \\
&= M(M+1)\hbar^2 [(L_x + iL_y)^{M-m} Y_m(\theta, \phi)] \\
\lambda\hbar^2 [(L_x - iL_y)^{N+m} Y_m(\theta, \phi)] &= \vec{L}^2 [(L_x - iL_y)^{N+m} Y_m(\theta, \phi)] \\
&= ((L_x + iL_y)(L_x - iL_y) + L_z^2 - \hbar L_z) [(L_x - iL_y)^{N+m} Y_m(\theta, \phi)] \\
&= (L_z^2 - \hbar L_z) [(L_x - iL_y)^{N+m} Y_m(\theta, \phi)] \\
&= N(N+1)\hbar^2 [(L_x - iL_y)^{N+m} Y_m(\theta, \phi)]
\end{aligned}$$

したがって、演算子 \vec{L}^2 の固有値に係わる λ は $\ell(\ell+1)$ ($\ell = 0, 1, 2, \dots$) と書くことがきる整数で、 $N = M = \ell$ となり、演算子 L_z の固有値に係わる m は $-\ell \leq m \leq \ell$ の間の値をとる整数であることが分かる。

3.3 動径 r 部分の波動関数 $R(r)$

変数 r に関するシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R(r) = 0$$

を解くことを考える。 $\left(V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$

電子が原子に束縛されている場合 $E < 0$ を考える。式を簡単にするために、変数変換

$$\rho = \sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}} \times r, \quad \lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{m}{2|E|}}$$

をおこなうと、方程式は

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR(\rho)}{d\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} R(\rho) + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right) R(\rho) = 0$$

と書ける。大きな ρ に対して、方程式のなかで残る項は

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R(\rho) \simeq 0$$

なので、 ρ が大きくなると

$$R(\rho) \simeq e^{-\rho/2}$$

のようにふるまうことが分かる。したがって

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} G(\rho)$$

とすると、 $G(\rho)$ に対する方程式は

$$\frac{d^2 G(\rho)}{d\rho^2} - \left(1 - \frac{2}{\rho} \right) \frac{dG(\rho)}{d\rho} + \left[\frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] G(\rho) = 0$$

となる。 $\rho \simeq 0$ の場合に方程式で残る項は

$$\frac{d^2 G(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dG(\rho)}{d\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} G(\rho) \simeq 0$$

だけなので

$$G(\rho) \simeq \rho^\ell$$

とふるまうことが分かる。したがって

$$G(\rho) = \rho^\ell H(\rho)$$

とすると、 $H(\rho)$ に対する方程式は

$$\frac{d^2 H(\rho)}{d\rho^2} + \left(\frac{2\ell+2}{\rho} - 1 \right) \frac{dH(\rho)}{d\rho} + \frac{\lambda - \ell - 1}{\rho} H(\rho) = 0$$

となる。

$H(\rho)$ は、原点および無限遠方で素直なふるまいをする関数で

$$H(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$$

と展開可能である。さらに、無限遠方では $e^{+\rho/2}$ 程度以上に発散してはならない。

$H(\rho)$ についての方程式に級数を代入すると

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[n(n+1)a_n \rho^{n-2} + n a_n \rho^{n-1} \left(\frac{2\ell+2}{\rho} - 1 \right) + (\lambda - \ell - 1) a_n \rho^{n-1} \right] = 0$$

すなわち

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+1)(n+2\ell+2)a_{n+1} + (\lambda - \ell - 1 - n)a_n] \rho^{n-1} = 0$$

を得る。これは各項ごとにゼロでなければならないから、展開係数について漸化式

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{n + \ell + 1 - \lambda}{(n+1)(n+2\ell+2)}$$

が成立する。大きな n に対しては

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} \simeq \frac{1}{n}$$

となる。ここで

$$e^{\rho/2} = 1 + \left(\frac{\rho}{2}\right) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\rho}{2}\right)^2 + \cdots + \frac{1}{n!} \left(\frac{\rho}{2}\right)^n + \frac{1}{(n+1)!} \left(\frac{\rho}{2}\right)^{n+1} + \cdots$$

なので、 $e^{\rho/2}$ のように発散する関数は

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} \simeq \frac{1}{n+1}$$

となることが分かる。したがって $H(\rho)$ について、展開が無限に続くと、 $H(\rho)$ は $e^{\rho/2}$ のように発散することになる。したがって、展開

$$H(\rho) = \sum_{n=0}^{n_r} a_n \rho^n, \quad a_{n_r+1} = a_{n_r+2} = \cdots = 0$$

は、ある n_r 項で終わらなければならない。よって

$$0 = \frac{a_{n_r+1}}{a_{n_r}} = \frac{n_r + \ell + 1 - \lambda}{(n_r + 1)(n_r + 2\ell + 2)}$$

となるので、

$$\lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{m}{2|E|}} = n_r + \ell + 1$$

のように離散的な値しかとらないことになる。ここで

$$\text{主量子数 } n = n_r + \ell + 1$$

を導入すると、

水素原子の束縛エネルギーは

$$E_n = -\frac{e^2 m}{32\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \cdots$$

となり、ボーアの原子模型の結果と一致している。また、角運動量も量子化されていて

$$\ell = 0, 1, 2, \cdots, n-1$$

$$m = -\ell, -\ell+1, \cdots, \ell-1, \ell$$

の値をとる。

以上の結果をまとめると、水素原子の波動関数は

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$$

また、角運動量の量子数 ℓ については名称がつけられていて、各量子数 ℓ には異なる m の状態が $2\ell+1$ 個ある。まとめると

ℓ	0	1	2	3	4	5	...
名称	s	p	d	f	g	h	...
状態の個数	1	3	5	7	9	11	...

波動関数の具体的な表式は

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-r/a}$$

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/a}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} \frac{r}{a} e^{-r/a} \quad \left(a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m}\right)$$

⋮

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{11}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\phi} \sin \theta$$

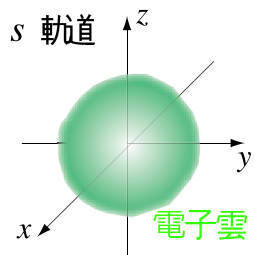
$$Y_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\phi} \sin \theta$$

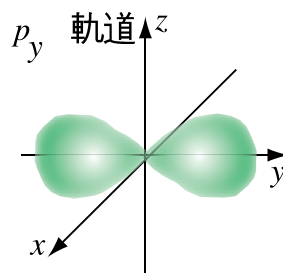
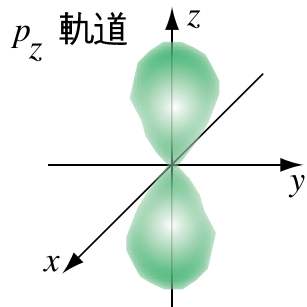
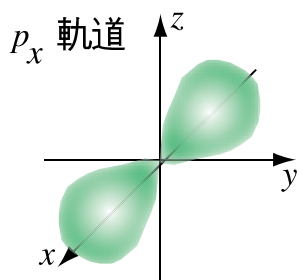
⋮

波動関数の形状

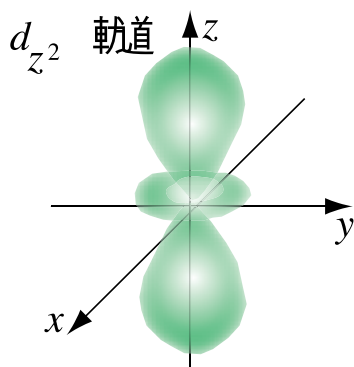
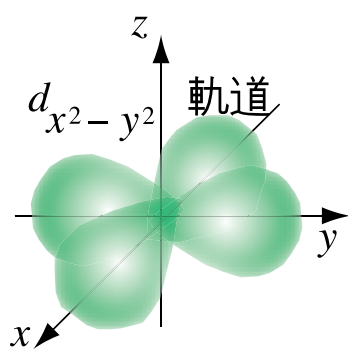
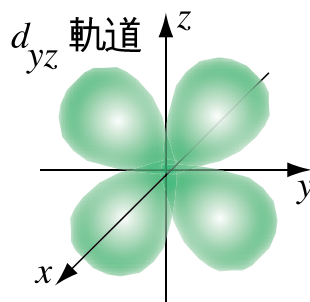
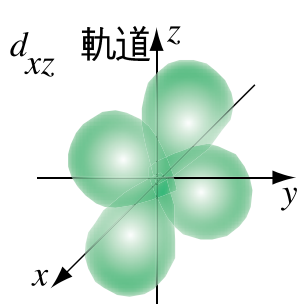
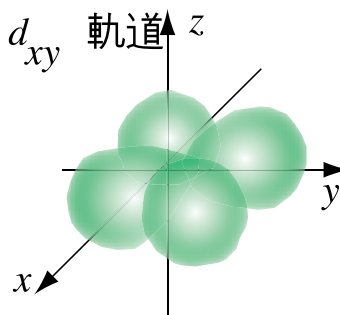
$L=0$



$L=1$



$L=2$



周期 T の関数

$$f(t) = f(t + T)$$

は級数

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos \frac{2n\pi}{T} t + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \sin \frac{2n\pi}{T} t$$

で展開できる。これを フーリエ級数 という。三角関数の前の係数は

$$A_0 = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(s) ds$$

$$A_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(s) \cos \left(\frac{2n\pi}{T} s \right) ds, \quad B_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(s) \sin \left(\frac{2n\pi}{T} s \right) ds$$

で与えられる。

フーリエ級数の和を N 番目の項までで止めたものを

$$S_N(t) = \sum_{n=0}^N A_n \cos \left(\frac{2n\pi}{T} t \right) + \sum_{n=0}^N B_n \sin \left(\frac{2n\pi}{T} t \right)$$

$$= \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \left\{ \frac{1}{2} + \cos \left(\frac{2\pi}{T} s \right) \cos \left(\frac{2\pi}{T} t \right) + \cos \left(\frac{4\pi}{T} s \right) \cos \left(\frac{4\pi}{T} t \right) + \dots \right. \\ \left. + \sin \left(\frac{2\pi}{T} s \right) \sin \left(\frac{2\pi}{T} t \right) + \sin \left(\frac{4\pi}{T} s \right) \sin \left(\frac{4\pi}{T} t \right) + \dots \right\} f(s) ds$$

と書く。三角関数の項式

$$\cos(a - b) = \cos(a) \cos(b) + \sin(a) \sin(b)$$

を使うと

$$S_N(t) = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \left\{ \frac{1}{2} + \cos \left(\frac{2\pi}{T} (s - t) \right) + \cos \left(\frac{4\pi}{T} (s - t) \right) + \dots + \cos \left(\frac{2\pi N}{T} (s - t) \right) \right\} f(s) ds$$

となる。ここで $x = s - t$ とすると

$$S_N(t) = \frac{2}{T} \int_{-T/2-t}^{T/2-t} \left\{ \frac{1}{2} + \cos \left(\frac{2\pi}{T} x \right) + \cos \left(\frac{4\pi}{T} x \right) + \dots + \cos \left(\frac{2\pi N}{T} x \right) \right\} f(x + t) dx$$

と表すことができる。ここで、被積分関数

$$g(x) = \left\{ \frac{1}{2} + \cos \left(\frac{2\pi}{T} x \right) + \cos \left(\frac{4\pi}{T} x \right) + \dots + \cos \left(\frac{2\pi N}{T} x \right) \right\} f(x + t)$$

と書くことにすると

$$S_N(t) = \frac{2}{T} \left\{ \int_{-T/2-t}^{-T/2} g(x) dx + \int_{-T/2}^{T/2} g(x) dx - \int_{T/2-t}^{T/2} g(x) dx \right\}$$

となる。3番目の項について $y = x - T$ と置換積分すると

$$\int_{T/2-t}^{T/2} g(x) dx = \int_{-T/2-t}^{-T/2} g(y + T) dy$$

と書くことができる。関数 $g(x)$ は周期 T の周期関数だから

$$g(y + T) = g(y)$$

という関係が成立する。したがって、

$$\begin{aligned}
 S_N(t) &= \frac{2}{T} \left\{ \int_{-T/2-t}^{-T/2} g(x) dx + \int_{-T/2}^{T/2} g(x) dx - \int_{T/2-t}^{T/2} g(x) dx \right\} \\
 &= \frac{2}{T} \left\{ \int_{-T/2-t}^{-T/2} g(x) dx + \int_{-T/2}^{T/2} g(x) dx - \int_{-T/2-t}^{-T/2} g(y+T) dy \right\} \\
 &= \frac{2}{T} \left\{ \int_{-T/2-t}^{-T/2} g(x) dx + \int_{-T/2}^{T/2} g(x) dx - \int_{-T/2-t}^{-T/2} g(y) dy \right\} \\
 &= \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \left\{ \frac{1}{2} + \cos\left(\frac{2\pi}{T}x\right) + \cos\left(\frac{4\pi}{T}x\right) + \cdots + \cos\left(\frac{2\pi N}{T}x\right) \right\} f(x+t) dx
 \end{aligned}$$

となることが分かる。さらに、

$$\begin{aligned}
 &\frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \left\{ \frac{1}{2} + \cos\left(\frac{2\pi}{T}x\right) + \cos\left(\frac{4\pi}{T}x\right) + \cdots + \cos\left(\frac{2\pi N}{T}x\right) \right\} dx \\
 &= \frac{2}{T} \left[\frac{1}{2}x + \frac{T}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi}{T}x\right) + \cdots + \frac{T}{2\pi N} \sin\left(\frac{2\pi N}{T}x\right) \right]_{-T/2}^{T/2} \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

であるから、

$$S_N(t) - f(t) = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \{f(x+t) - f(t)\} \times \left\{ \frac{1}{2} + \cos\left(\frac{2\pi}{T}x\right) + \cos\left(\frac{4\pi}{T}x\right) + \cdots + \cos\left(\frac{2\pi N}{T}x\right) \right\} dx$$

という関係を見出すことができる。三角関数の公式

$$2 \sin(a) \cos(b) = \sin(a+b) + \sin(a-b)$$

を用いると、

$$\begin{aligned}
 &2 \sin\left(\frac{\pi}{T}x\right) \left\{ \frac{1}{2} + \cos\left(\frac{2\pi}{T}x\right) + \cos\left(\frac{4\pi}{T}x\right) + \cdots + \cos\left(\frac{2\pi n}{T}x\right) + \cdots + \cos\left(\frac{2\pi N}{T}x\right) \right\} \\
 &= \left(\sin\left(\frac{\pi}{T}x\right) \right) + \left(\sin\left(\frac{3\pi}{T}x\right) - \sin\left(\frac{\pi}{T}x\right) \right) + \cdots + \left(\sin\left(\frac{\pi}{T}(2n+1)x\right) - \sin\left(\frac{\pi}{T}(2n-1)x\right) \right) \\
 &\quad + \cdots + \left(\sin\left(\frac{\pi}{T}(2N+1)x\right) - \sin\left(\frac{\pi}{T}(2N-1)x\right) \right) \\
 &= \sin\left(\frac{\pi}{T}(2N+1)x\right)
 \end{aligned}$$

なる関係を得る。したがって、

$$S_N(t) - f(t) = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \{f(x+t) - f(t)\} \times \frac{\sin\left(\frac{\pi}{T}(2N+1)x\right)}{2 \sin\left(\frac{\pi}{T}x\right)} dx$$

と書くことができる。ここで $N \rightarrow \infty$ の極限をとると

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (S_N(t) - f(t)) = \frac{1}{T} \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-T/2}^{T/2} \{f(x+t) - f(t)\} \times \frac{\sin\left(\frac{\pi}{T}(2N+1)x\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{T}x\right)} dx$$

となり、 $y = (2N+1)x$ とおくと

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (S_N(t) - f(t)) = \frac{1}{T} \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-(2N+1)T/2}^{(2N+1)T/2} \left\{ f\left(t + \frac{y}{2N+1}\right) - f(t) \right\} \times \frac{\sin\left(\frac{\pi}{T}y\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{T} \frac{y}{2N+1}\right)} \frac{dy}{2N+1}$$

級数の項を大変多く ($N \rightarrow \infty$) すると、 $y/(2N+1)$ は極めて小さくなるので、

$$f\left(t + \frac{y}{2N+1}\right) \sim f(t) + \frac{y}{2N+1} f'(t), \quad \sin\left(\frac{\pi}{T} \frac{y}{2N+1}\right) \sim \frac{\pi}{T} \frac{y}{2N+1}$$

と考えることができる。したがって、

$$\begin{aligned}
 \lim_{N \rightarrow \infty} (S_N(t) - f(t)) &= \frac{1}{T} \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-(2N+1)T/2}^{(2N+1)T/2} \left\{ f(t) + \frac{y}{2N+1} f'(t) - f(t) \right\} \times \frac{\sin\left(\frac{\pi}{T}y\right)}{\frac{\pi}{T} \frac{y}{2N+1}} \frac{dy}{2N+1} \\
 &= \frac{f'(t)}{\pi} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \int_{-(2N+1)T/2}^{(2N+1)T/2} \sin\left(\frac{\pi}{T}y\right) dy \\
 &= \frac{f'(t)}{\pi} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \left[-\frac{T}{\pi} \cos\left(\frac{\pi}{T}y\right) \right]_{-(2N+1)T/2}^{(2N+1)T/2} \\
 &= \frac{f'(t)}{\pi} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \left(-\frac{T}{\pi} \right) \left[\cos\left(\frac{2N+1}{2}\pi\right) - \cos\left(-\frac{2N+1}{2}\pi\right) \right] \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

以上によって

$$S_\infty(t) = f(t)$$

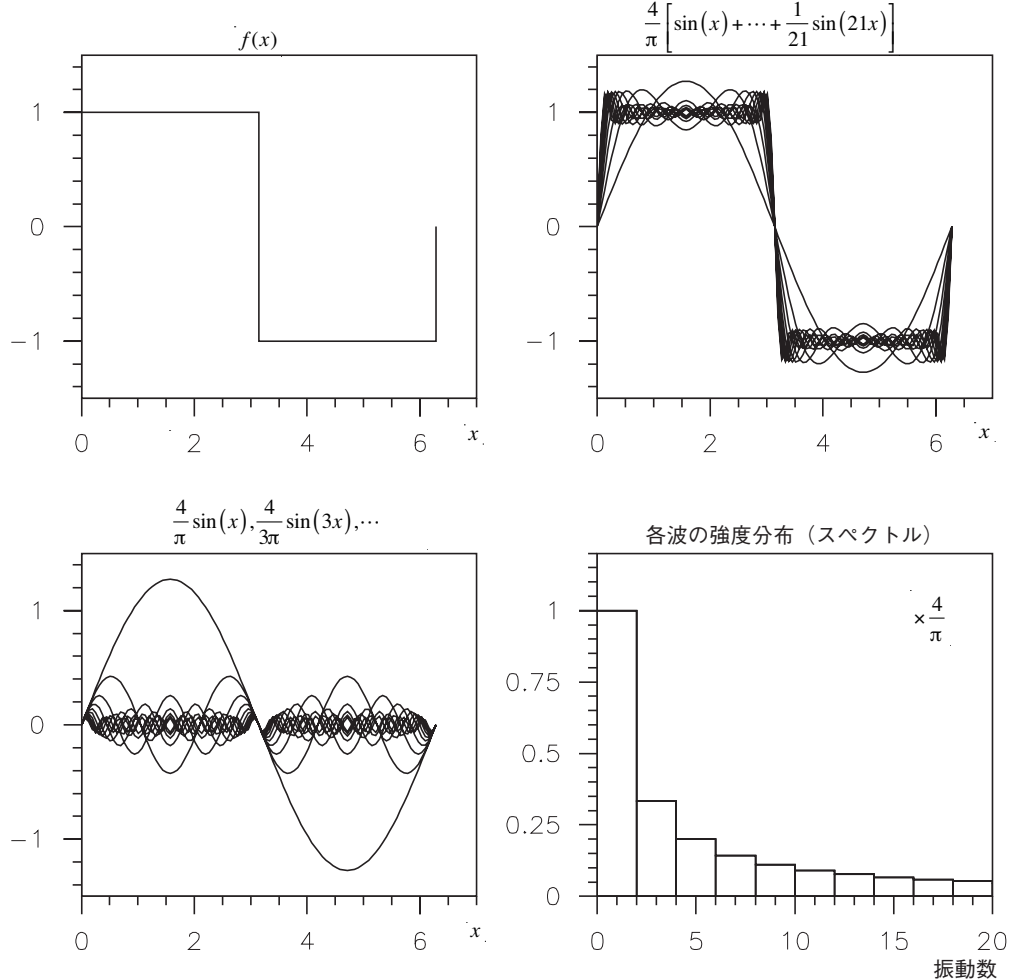
が証明された。

[フーリエ級数の例1]

$$f(x) = \begin{cases} 1 & : 2n\pi < x < (2n+1)\pi \\ 0 & : x = 2n\pi, (2n+1)\pi \\ -1 & : (2n+1)\pi < x < (2n+2)\pi \end{cases} \quad (n = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots)$$

のフーリエ級数は

$$f(x) = \frac{4}{\pi} \left[\sin x + \frac{1}{3} \sin 3x + \frac{1}{5} \sin 5x \dots \right]$$

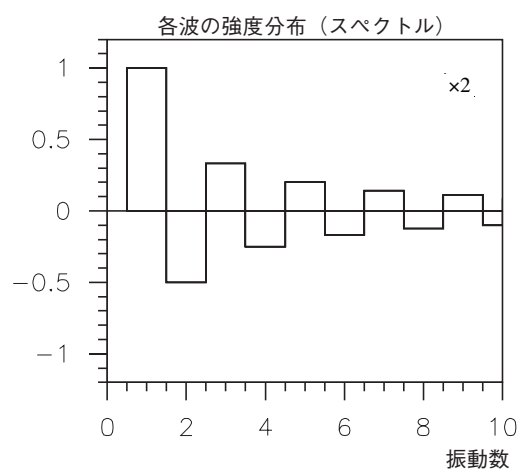
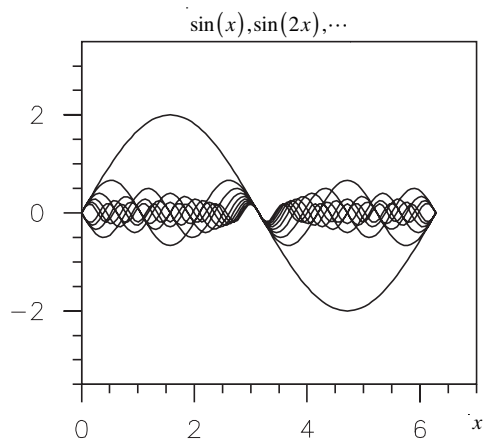
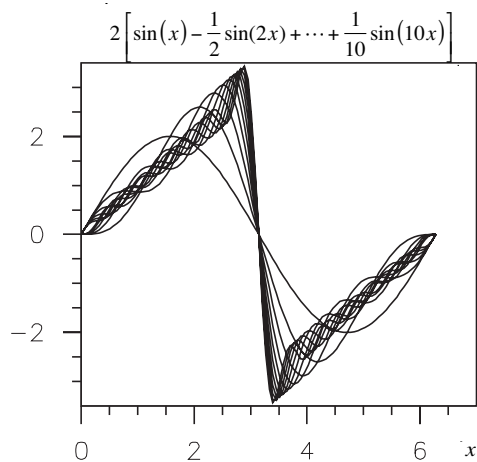
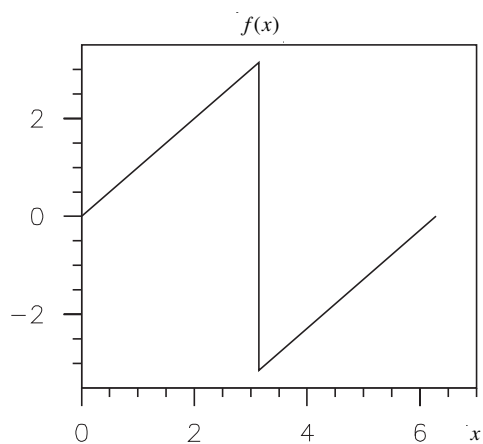


[フーリエ級数の例 2]

$$f(x) = \begin{cases} x & : (2n-1)\pi < x < (2n+1)\pi \\ 0 & : x = (2n \pm 1)\pi \end{cases} \quad (n = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots)$$

のフーリエ級数は

$$f(x) = 2 \left[\sin x - \frac{1}{2} \sin 2x + \frac{1}{3} \sin 3x \dots \right]$$

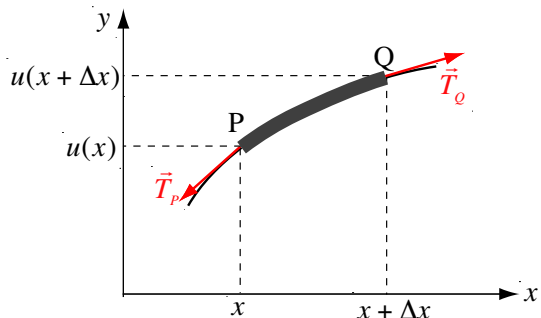


[付録 B] 弦の振動

図 B-1 は弦の一部 (Δx の長さ) を拡大したものである。 x 軸を弦がピンと張られた状態と一致させておく。弦が振動しているある瞬間について、左端 P が $u(x)$ 、右端 Q が $u(x + \Delta x)$ だけずれている。また、それぞれの端には \vec{T}_P と \vec{T}_Q の張力が働いている。張力の向きは異なるが、大きさは等しく

$$|\vec{T}_P| = |\vec{T}_Q| = T$$

である。したがって、張力のベクトルは



$$\vec{T}_P = T \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{du}{dx}\right)^2}}, \frac{\frac{du}{dx}}{\sqrt{1 + \left(\frac{du}{dx}\right)^2}} \right) \quad \text{: 微分係数は } x \text{ での値}$$

$$\vec{T}_Q = T \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{du}{dx}\right)^2}}, \frac{\frac{du}{dx}}{\sqrt{1 + \left(\frac{du}{dx}\right)^2}} \right) \quad \text{: 微分係数は } x + \Delta x \text{ での値}$$

弦の振幅が小さい場合は

$$1 \gg \frac{du}{dx}$$

なので、

$$\vec{T}_P \simeq T, T \frac{du}{dx}(x), \quad \vec{T}_Q \simeq T, T \frac{du}{dx}(x + \Delta x)$$

となる。したがって、弦 PQ に働く力は

$$\vec{T}_P + \vec{T}_Q = 0, T \frac{du}{dx}(x + \Delta x) - T \frac{du}{dx}(x)$$

となり、力は y 軸の方向のみに働いていることがわかる。ここで、テーラー展開

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} \Delta x + \frac{1}{2!} \frac{d^2f(x)}{dx^2} (\Delta x)^2 + \dots$$

を用いると、

$$\frac{du}{dx}(x + \Delta x) - \frac{du}{dx}(x) \simeq \frac{d^2u(x)}{dx^2} \Delta x$$

となる。

弦の微小部分についての運動方程式は

$$\left(\Delta x \right) \frac{d^2u}{dt^2} = \vec{T}_P + \vec{T}_Q \quad y \text{ 成分}$$

と書けるので、弦の振幅が小さい場合の近似を使うと

$$\left(\Delta x \right) \frac{d^2u(x, t)}{dt^2} = T \frac{d^2u(x, t)}{dx^2} \Delta x$$

と表すことができる。この偏微分方程式が

波動方程式

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = \frac{T}{\rho} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}$$

とよばれる。

長さ ℓ の弦についての波動方程式の解は

$$u_n(x, t) = f_n(t) \sin(k_n x), \quad \text{ただし } k_n = \frac{n}{\ell}$$

となっているはずである。 $u_n(x, t)$ を波動方程式に代入すると,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} &= \frac{d^2 f_n(t)}{dt^2} \sin(k_n x) \\ \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} &= f_n(t) k_n^2 \sin(k_n x) \end{aligned}$$

となるので, 関数 $f_n(t)$ は

$$\frac{d^2 f_n(t)}{dt^2} = k_n^2 \frac{T}{\rho} f_n(t)$$

を満たせばよい。これは, よく知られた単振動の方程式である。したがって, 関数 $f_n(t)$ は一般的に

$$f_n(t) = A_n \sin\left(k_n \sqrt{\frac{T}{\rho}} t\right) + B_n \cos\left(k_n \sqrt{\frac{T}{\rho}} t\right)$$

と書くことができる。このことから, 弦の振動は一般的に

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \sin(k_n x) \sin(\omega_n t) + B_n \sin(k_n x) \cos(\omega_n t)]$$

$$k_n = \frac{n}{\ell}, \quad \omega_n = k_n \sqrt{\frac{T}{\rho}} = \frac{n}{\ell} \sqrt{\frac{T}{\rho}}$$

と表すことができる。ここで, A_n と B_n は, それぞれの振動モードの大きさを表していて, $-\infty < A_n, B_n < \infty$ の値をとることができる数である。

次に弦が持つエネルギーについて考える。弦の微小部分 PQ が持つエネルギーを E と書くと

$$E = \text{運動エネルギー } K + \text{位置エネルギー } U$$

である。ひとつの振動モード n についてそれぞれのエネルギーを求めると

・ 運動エネルギー

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2} m v^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\int_0^{\ell} \rho dx \right) \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right)^2 \\ &= \frac{\rho \ell}{2} \int_0^{\ell} \left[A_n \omega_n^2 \sin(k_n x) \cos(\omega_n t) - B_n \omega_n^2 \sin(k_n x) \sin(\omega_n t) \right]^2 dx \end{aligned}$$

・位置エネルギー

弦には

$$\vec{T}_P + \vec{T}_Q \text{ y成分} = T \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} x$$

の力が働いている。弦が u だけ $\vec{T}_P + \vec{T}_Q$ y成分 にさか
らって移動するので必要なエネルギーは

$$\vec{T}_P + \vec{T}_Q \text{ y成分} \quad u = T \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} x \quad u$$

したがって、位置 $u(x,t)$ にある弦が持つ位置エネルギーは

$$U = \int_0^u T \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} x \quad du$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned} u(x,t) &= \sin(k_n t) \{A_n \sin(\omega_n t) + B_n \cos(\omega_n t)\} \\ \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} &= k_n^2 u(x,t) \end{aligned}$$

を用いると

$$U = \int_0^u T (k_n^2 u) x \quad du = \frac{1}{2} T k_n^2 u(x,t)^2 x$$

したがって、弦 PQ が持つエネルギーの合計は

$$\begin{aligned} E &= K + U \\ &= \frac{x}{2} (\omega_n \sin(k_n x))^2 [A_n \cos(\omega_n t) - B_n \sin(\omega_n t)]^2 \\ &\quad + \frac{T k_n^2 x}{2} (\sin(k_n x))^2 [A_n \sin(\omega_n t) + B_n \cos(\omega_n t)]^2 \end{aligned}$$

となる。 $\omega_n^2 = T k_n^2$ なので、

$$E = \frac{T k_n^2}{2} (\sin(k_n x))^2 (A_n^2 + B_n^2) x$$

となる。モード n の弦全体が持つエネルギーを E_n とすると

$$\begin{aligned} E_n &= \int_0^\ell E = \int_0^\ell \frac{T k_n^2}{2} (A_n^2 + B_n^2) (\sin(k_n x))^2 dx \\ &= \frac{T k_n^2}{2} (A_n^2 + B_n^2) \int_0^\ell \frac{1 - \cos(2k_n x)}{2} dx = \frac{T \ell}{2} k_n^2 (A_n^2 + B_n^2) \end{aligned}$$

弦全体のエネルギー

長さ ℓ で、張力 T で張られている弦について、振動モード n の波は

$$E = \frac{T \ell}{2} k_n^2 (A_n^2 + B_n^2), \quad k_n = \frac{n}{\ell}$$

のエネルギーを持つ。

