

## 前期量子論 : 量子力学 発見 までの道程

著者	瀬川 新一
発行年	2019-09
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10236/00028180">http://hdl.handle.net/10236/00028180</a>

# 前 期 量 子 論

—量子力学発見までの道程—

関西学院大学・理工学部

2019年9月

名誉教授 瀬川 新一

## はじめに：なぜ前期量子論なのか

19 世紀の中頃から 20 世紀の前半にかけては物理学の黄金時代であった。電磁場の方程式と電磁波の発見、アボガドロの法則に始まる物質の原子・分子論的描像と気体分子運動論に始まる熱統計物理学など、現代物理学の主要なメニューである研究が次々と登場してきた。Faraday, Maxwell, Boltzmann, Gibbs という物理の教科書に名を残す人々が活躍し、Newton 以来の古典物理学は破綻のない完全な理論体系として確立されたように見えた。しかし、20 世紀が始まろうとする 1890 年代になると、陰極線が発見され、一気に原子の内部構造に関わる研究が注目を集めることとなった。原子を構成する物質の化学的研究とともに、原子構造の物理学的研究が始まった。しかし、完璧と思われた古典物理学は、ことごとく破綻を来たすことになった。

電子は J. J. Thomson によって陰極線中で発見されたが、荷電粒子の運動として完全に古典物理学が正しいことを証明していた。しかし、原子内における電子の存在様式が重要な問題になると状況は変わってきた。Lorentz は原子の発光スペクトルに対する Zeeman 効果の理論的解明に成功したが、原子サイズの空間内で運動する電子には克服できない難問がいつも付きまとっていた。古典物理学に従うと、狭い空間内で加速度運動する電子は光を放射し短時間の間にエネルギーを失う。電子が原子内で安定に軌道運動してエネルギー一定状態を維持することを許す原子モデルは可能だろうか？正電荷の海の中で電子が安定に周期運動しているという Lorentz や Thomson が考えた原子モデルは、まもなく Rutherford の実験によって否定された。その結果、原子の有核構造が新しく提案されたが、古典物理学はその原子半径や原子の発光スペクトルを合理的に説明できなかった。最初のブレークスルーは原子物理学とは無縁の黒体放射の研究から起きた。「Planck 定数  $h$  の発見」である。それは典型的な力学的振動子のエネルギーが「とびとび」であるという衝撃的な事実であった。古典物理学の破綻は明確になった。発見者の Planck は最後まで古典物理学の範囲内でその理由を探そうとしたが、結局「量子力学」が発見されるまで誰もその説明に成功しなかった。古典物理学の破綻は、Maxwell の光の電磁波説にも及んだ。Einstein の光量子仮説は光電効果を「いとも簡単に」説明することに成功したが、光量子の存在を Planck や Millikan でさえ懐疑的であったことは驚きである。Bohr の定常状態仮説に基づく水素原子の輝線スペクトルの解明という

「見事な成功」も、古典物理学との強引な折衷案という印象を拭いきれなかった。その後、de Broglie の物質波という奇想天外な仮説が、電子線の干渉という実験によって支持され、もはや古典物理学と相反することを恐れず、粒子と波動の両面性をもつ物質像という解を探しはじめた。最終的には、可換でない物理量の間の不確定性関係を普遍的原理として認めることによって、量子力学という「原子世界の新しい力学」が出現した。その結果、Planck を悩ませた  $h\nu$  というエネルギー量子仮説も Bohr の定常状態仮説も「統一的」に理解できるようになった。このような量子力学が誕生するまでの、試行錯誤に満ちた研究の推移が「前期量子論」である。

量子力学という確固たる理論が存在する現在、試行錯誤の前期量子論をいまさら学ぶことに疑問を抱く意見もある。しかし、突然降って湧いたような量子力学を学んで、波動関数を計算して正解を求めることができたとしても、それだけで終わるなら、量子力学の発見という稀有の出来事を経験する喜びを逃すことになるだろう。眼前にはない原子内部で起きている物理現象を対象として、古典物理学との矛盾に葛藤しながら、実験、理論の違いを問わず、仮説と検証を繰り返してその謎を解いていく過程は、まさに物理学の「醍醐味」である。それを学ぶことが量子力学の真の魅力である。

「量子革命」を経験した人々は、その後「新天地」を求めて移住を始め、生命科学の研究に物理学を持ち込んだ。それは、Bohr や Schrödinger に触発された多くの物理学者である。その代表は大腸菌に寄生するファージを使って「分子遺伝学」の創始者の一人となった Delbrück である。量子論発展のための重要な研究課題を提供した水素原子に代わるものとして、彼はファージを選んだと伝わっている。ファージは「生き物」というより自己複製する超巨大分子としてその反応機構が注目された。一方、DNA やタンパク質という巨大分子の物理的な立体構造は、Thomson、Rutherford、Bragg という量子論研究者の拠点であった Cavendish 研究所で解明され「構造生物学」発祥の地となった。この 2 つの学問分野を源流として現代の「分子生物学」が生まれたのである。1900 年という節目の年には、Boltzmann が主導した原子・分子論的な物理学にまだ強い疑念が残っていた。その時代に起きた「量子革命」が量子力学として信頼を得たあと、生命の分子論的物質像が確立するまでの変化の速さは驚異的である。

# 目 次

はじめに

## 第 1 章 電子の発見 : Faraday, Thomson, Millikan

§1 電気素量の発見 : Faraday の電気分解の法則 : 1833 年	1
§2 J.J. Thomson の陰極線の実験 : 1897 年	2
§3 電気素量の精密測定 : Millikan の実験 : 1911 年	5

## 第 2 章 原子核の発見 : Rutherford の実験

§4 原子の構造に関する知識	9
§5 Zeeman 効果 : 1897 年	9
§6 Thomson の原子模型	12
§7 $\alpha$ 粒子の散乱実験 : Rutherford の原子模型 : 1911 年	13

## 第 3 章 空洞輻射のスペクトル : $h$ の発見

§8 黒体輻射と Kirchhoff の法則 : 空洞内の光のエネルギー密度 $\rho_\nu$	19
§9 電磁場のエネルギー	20
§10 黒体輻射スペクトルの法則	25
§11 Planck の輻射公式 : 1900 年	29

## 第 4 章 Bohr の原子模型

§12 水素原子の発光スペクトル : マジックナンバーの発見 : 1885 年	32
§13 Bohr 仮説 : 1913 年	33
§14 原子内電子の量子化条件	34

§15	Bohr の原子模型 : Rydberg 定数の理論値	35
§16	Franck-Hertz の実験 : 原子のエネルギー一定常状態の検証 : 1914 年	37
第 5 章 光の粒子性 : Einstein		
§17	光電効果の発見 : 1887 年	39
§18	Einstein の光量子仮説 : 1905 年	40
§19	Einstein の方程式の実験的検証 : 1916 年 : Millikan の実験	41
§20	光の波動論的描像を否定する実験事実	43
§21	Compton 効果 : 1923 年	44
第 6 章 波動と粒子の 2 面性をもつ物質 : de Broglie 仮説		
§22	de Broglie の仮説 : 電子も波動性と粒子性を示す : 1924 年	48
§23	de Broglie 波の諸性質	50
§24	de Broglie 仮説の実験的検証	54
第 7 章 物質波の波動方程式 : 量子力学の出現		
§25	de Broglie 波の統計的解釈 : 確率波という概念	57
§26	不確定性関係 : 制限つきの粒子	59
§27	スリット通過による回折と不確定性関係	61
§28	Schrödinger 方程式の出現 : 量子力学への道	62
§29	時間に依存しない Schrödinger 方程式 : 定常状態	65
第 8 章 追記		
§30	演算子の固有値と固有関数	68
§31	量子状態における観測可能量 : オブザーバブル	71
§32	演算子の交換関係と不確定性関係	73

## 基 礎 定 数 表

真空中の光の速さ	$c = 2.99792458 \times 10^8$ [m/s]
電子の静止質量	$m_e = 9.1093897 \times 10^{-31}$ [kg]
陽子の静止質量	$m_p = 1.6726231 \times 10^{-27}$ [kg]
Avogadro 定数	$N_A = 6.0221367 \times 10^{23}$ [/mol]
電気素量	$e = 1.60217733 \times 10^{-19}$ [C]
Planck 定数	$h = 6.6260755 \times 10^{-34}$ [J.s]
Boltzmann 定数	$k_B = 1.380658 \times 10^{-23}$ [J/K]

(1986年 国際的標準値より)

$$1 [\text{\AA}] = 10^{-10} [\text{m}] = 10^{-8} [\text{cm}]$$

$$1 [\text{eV}] = 1.60218 \times 10^{-19} [\text{J}]$$

$$\text{真空の誘電率 } \epsilon_0, \text{ 透磁率 } \mu_0 ; \epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2 \quad \therefore 1/4\pi\epsilon_0 \approx 9 \times 10^9, \quad \mu_0/4\pi = 10^{-7}$$

## 第 1 章 電子の発見 : Faraday, Thomson, Millikan

### §1 電気素量の発見 : Faraday の電気分解の法則 : 1833 年

19 世紀の初頭には近代原子論が現れ、Dalton, Gay-Lussac, Avogadro という人たちが行った気体の研究から、化学物質が「不可分の粒子」である原子から構成されているという考えが生まれ、原子量や化合物という概念も確立してきた。しかし、その原子論は化学物質の構成を合理的に説明できる理論上の産物であった。気体の熱力学的性質でさえ、それが原子論に基づく物理現象であるとは誰も考えなかった。

Faraday の時代には、元素を単離するために様々な物質の電気分解の実験が行われ、新しい元素の発見が相次いだ。その結果、原子量に相当するグラム数の物質、例えば Ag: 107.88 [g]、あるいは Cl: 35.45 [g] を電気分解で得るために流す電気量は、その物質の種類によらず一定量であるという Faraday の電気分解の法則が見出された。その電気量は 1 [Fd] (ファラデー) と呼ばれる。これが 1833 年に確立した Faraday の電気分解の法則である。1 [Fd] =  $9.65 \times 10^4$  [C]。Avogadro の仮説 (1811 年) に従うと、1 モルの物質はその種類によらず一定の数の粒子 (分子) を含んでいる。従って、Faraday の法則は 1 個の粒子 (イオン) が運ぶ電気量は物質によらず一定で、電気素量というものが存在することを示唆している。イオンの価数に応じて、電気素量の整数倍の電荷を運ぶ粒子は存在するが、粒子の電気量は連続可変な量ではない。Avogadro 数自身は、19 世紀の中頃に現在の値に近いものが算出された (Loschmidt 数)。現在の Avogadro 数を用いて、1 [Fd] の電気量を割ると電気素量が求まる。

$$e = 9.65 \times 10^4 \text{ [C]} / 6.02 \times 10^{23} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ [C]} \quad (1.1)$$

粒子の電荷に関するこの法則は、化学物質を構成する原子の電氣的性質に粒子性があることを示唆している。しかし、原子に「電子」という粒子が存在していることは想像すらされなかった。その時代に、気体の熱エネルギーを気体分子運動論に基づいて考察した Boltzmann は、多くの著名な科学者の反論を浴び失意の中 1906 年に非運の最期を迎えた。しかし、その Boltzmann が創始した熱統計物理学を応用して発見された「プランク定数  $h$ 」が原子構造の量子革命の引き金となったのである。

## §2 J. J. Thomson の陰極線の実験：1897 年

減圧された放電管に陽極と陰極がおかれて、高電圧がかけられると、金属の陰極から陽極に向かって電荷が放出され電流が流れる。これが陰極線と呼ばれていた。Röntgen が X 線を発見した（1895 年）のも陰極線の実験からである。「陰極線の実体は何か」、それを解明するために行われた実験が J. J. Thomson の実験である。その概略図を下に示す。電荷を帯びた粒子の物理的特性は、真空中の電場のなかを飛ばして、どのような軌跡を描くかを考察することによって解明できるだろう。陽極 A の穴を通して陰極線が加速されて真っ直ぐ出てきて、スクリーン S の  $Y_0$  の位置にスポットが現れる。図 1 のように、P の極板間に電圧  $V$  をかけると、陰極線の粒子は正の極板側に振れてスクリーン上の Y の位置に入射する。この事実は、陰極線が負の電荷をもつ粒子で構成されていて、それが飛んでくるように推論できる。

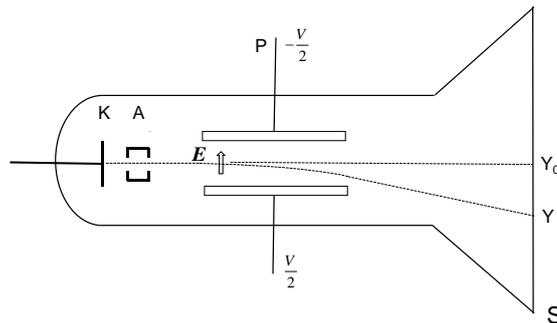


図 1 J. J. Thomson の実験

### 1. 電場による陰極線の振れ ( $e/mv^2 = \text{一定の証明}$ )

コンデンサーに平行に入射した陰極線は電場によって下方に振れた。粒子の質量  $m$ 、電荷  $e$ 、水平方向の速度を  $v$  とする。陰極線の実体はまだ不明なので、様々な値の  $m$  や  $e$  や  $v$  をもつ粒子が混在して入射している可能性がある。しかし、全ての粒子はスクリーン上の一点に収束した（図 2）。コンデンサーを通過後の粒子の鉛直下方の速度成分を  $v_t$  とすると、

$$v_t = a \frac{l}{v} = \frac{eE}{m} \cdot \frac{l}{v}, \quad (a \text{ は加速度}) \quad \therefore \frac{v_t}{v} = \frac{eEl}{mv^2} \quad (2.1)$$

様々な入射粒子がスクリーン上の一点  $Y$  に収束していることを考慮すると、様々な粒子のもつ  $e, m, v$  の間には次の関係式が成り立っていることが分かる。

$$e/mv^2 = \text{一定} \quad (2.2)$$

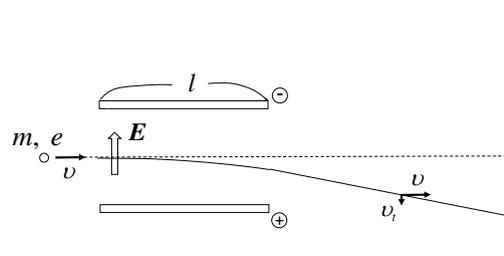


図2 電場による陰極線の振れ

粒子の電荷  $e$  が一定の値とは限らないので、粒子の加速電圧を一定にしても、初速度  $v$  が一定とは断定できない。それらを考察する別の実験がまだ必要であった。

## 2. 磁場による陰極線の振れ ( $e/m = \text{一定}$ の証明)

今度はコンデンサーの間の空間に磁場  $B$  を作用させて実験を行った。磁場  $B$  は紙面裏向きにかけたとする (図3 参照)。

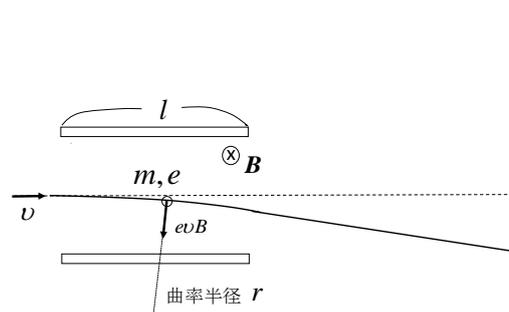


図3 極板間の磁場による陰極線の振れ

コンデンサー内で粒子は曲率半径  $r$  の円運動をし、その後、直線軌道を描いてスクリーンに入射する。

$$m \frac{v^2}{r} = evB \quad \therefore \frac{mv^2}{e} = rvB = \text{一定} \quad (2.3)$$

上記の式から、 $rvB = \text{一定}$ が導かれる。 $e, m, v$ に関して様々な値をもつ粒子がスクリーン上の一点に収束している事実は、どの粒子も一定の曲率半径  $r$  で曲がっていることを意味する。その結果、 $v$  が一定であることが分かる。

結局、1, 2 の実験結果から、陰極線の粒子の  $e/m$  は一定の値をとることが証明された。次の実験目的は  $e/m$  の値を決めることである。

### 3. 電場と磁場による力の釣り合い条件下での陰極線の振れ ( $e/m$ の決定)

今度は、コンデンサー内の磁場  $B$  の向きを紙面の表向きに作用させ、かつ電場を上向きにかける。Lorentz 力は  $v$  を増大させないので、 $v$  は水平方向から入射した粒子の速さと同じと考えてよい。 $E$  と  $B$  による力が釣り合った状態にすると、スクリーン上

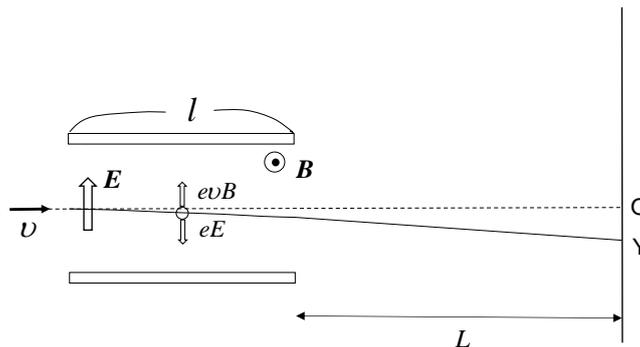


図4 電場と磁場の力を併用した実験

の点  $O$  の位置にスポットが現れ、 $B = 0$  にして実験をすると位置  $Y$  にスポットが現れたとする (図4 参照)。力が釣り合った状態にすると速さ  $v$  が  $E$  と  $B$  から求まる。

$$evB = eE, \quad \therefore v = E/B \quad (2.4)$$

$B = 0$  のときは、実験1と同じ状況なので、式(2.1)が成り立ち、点  $O$  の位置にスポットが現れるときの  $E$  と  $B$  の値を用いて式を書き換えると、

$$\frac{v_l}{v} = \frac{eEl}{mv^2} = \frac{e}{m} \cdot \frac{lB^2}{E} \quad (2.5)$$

スクリーンまでの距離を  $L$ 、スクリーン上のスポットの位置を  $Y$  とすると、

$$\frac{Y}{L} = \frac{v_t}{v} = \left( \frac{e}{m} \right) \frac{lB^2}{E} \quad (2.6)$$

$L, E, l, B$  は実験条件によって決まる。測定値  $Y$  を代入して  $e/m$  の値が求まる。測定された値の平均をとって、Thomson の実験当時に得られた値は

$$e/m = 1.3 \times 10^{11} \text{ [C/kg]} \quad (2.6)$$

であった。現在知られている物理定数を用いると、 $e/m = 1.76 \times 10^{11} \text{ [C/kg]}$  である。実験の精度を考慮に入れると、この数値の一致は十分満足のいくものである。

#### 4. 陰極線の実体

電気分解の実験から得られる  $e/M$  の値は、質量  $M$  の値が一番小さい水素イオンの場合に最大となる。水素の原子量を  $1.0078 \text{ [g]}$  とし、 $1 \text{ [Fd]}$  の電荷量を用いると、

$$e/M = \frac{9.65 \times 10^4}{1.0078 \times 10^{-3}} = 9.57 \times 10^7 \text{ [C/kg]} \quad (2.7)$$

となる。陰極線の実験から得られた値と比較すると、 $e/m$  の値が非常に大きいことが分かる。つまり、陰極線の実体は水素原子より「はるかに軽い」負の電荷をもつ粒子であることが分かった。これが「電子」の発見である。 $e/m = 1.76 \times 10^{11} \text{ [C/kg]}$  という値を採用すると、質量の比にして、 $m/M \approx 1/1800$  になる。これを契機として、本格的に原子構造を解明しようとする研究が始まった。

### §3 電気素量の精密測定：Millikan の実験：1911 年

Millikan は電荷が「とびとびの値」をとることを直接証明するために、小さな油滴に帯電した電荷量の差を精密に測定する方法を用いた。その結果、極めて正確に電気素量  $e$  の絶対値を決めることに成功した。1911 年のことである。

#### 1. 実験原理

図 5 は Millikan の実験装置の原理を示している。小さな油滴（質量  $m$ 、半径  $a$ ）は電極板間をゆっくりと落下する。最終的には重力と空気の粘性抵抗がつり合って一定の速さ  $v$  で落下するので、空気の粘性率を  $\eta$  として Stokes の法則を適用すると、

$$mg = 6\pi a\eta v \quad (3.1)$$

空気による浮力も考慮するために、油滴と空気の密度をそれぞれ  $\rho_1, \rho_0$  とすると

$$4\pi a^3 \rho g / 3 = 6\pi a \eta v ; \quad \rho \equiv \rho_1 - \rho_0 \quad (3.2)$$

$a \approx 1.0 \times 10^{-6}$  [m]、 $\rho \approx 1.0$  [g/cm<sup>3</sup>]、 $\eta \approx 1.8 \times 10^{-5}$  [Nm<sup>-2</sup>s]として $v$ を概算すると $v \approx 0.01$  [cm/s]となる。油滴の落下速度を顕微鏡で測定するのに適した値であった。

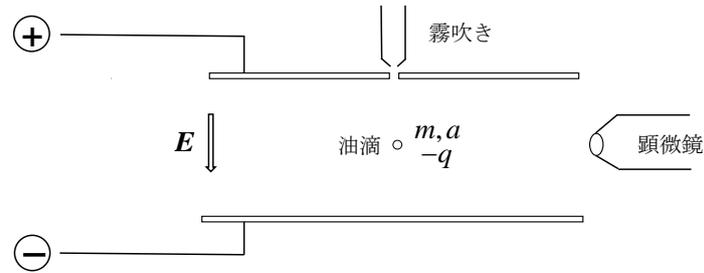


図5 Millikanの実験の概略図

霧吹きから射出された油滴は電荷を帯びているので、電極間に電場を作用させて油滴の落下速度 $v$ を観測すると、油滴の電荷( $-q$ )を測定することができる。Millikanの実験原理は単純であるが、油滴の電荷が測定できるだけでは電気素量 $e$ は決まらない。なぜなら、油滴の電荷は $e$ の十数倍の様々な値をとって射出されてくるからである。実際の実験では、どのようにして $e$ の値が決められたのであろうか。

## 2. 実際の実験 ( $q=e$ となる粒子は存在しないのに、なぜ $e$ が決まるのか?)

霧吹きから射出された油滴が顕微鏡の視野内を移動する速さを測定した。

(i) 電場をかけないときの油滴の落下速度の大きさを $v_g$ とすると、

$$4\pi a^3 \rho g / 3 = 6\pi a \eta v_g \quad (3.3)$$

(ii) 電場をかけたときの落下速度の大きさを $v_E$ 、油滴の電荷を $-q$ とすると、

$$4\pi a^3 \rho g / 3 - qE = 6\pi a \eta v_E \quad \therefore q = 6\pi a \eta (v_g - v_E) / E \quad (3.4)$$

(iii) 電場の強さを一定にして、X線照射によって空気を電離させ油滴の帯電量を変えた。 $a$ を同一にするため、同じ油滴の落下速度を追跡した。その落下速度の大きさを $v'_E$ 、電荷を $-q'$ とすると、

$$q' = 6\pi a \eta (v_g - v'_E) / E \quad \therefore |\Delta q| = |q - q'| = 6\pi a \eta |v'_E - v_E| / E \quad (3.5)$$

顕微鏡の視野に入った同一の油滴の落下速度を何度も測定し、 $|v'_E - v_E|$ を表にした。

測定値を  $|\nu'_E - \nu_E| \equiv \Delta\nu_k$  と表し、 $\Delta\nu_k$  の値の小さい順に番号を付けて並べる。すなわち  $\Delta\nu_1$  は速さの差が最小のデータである。 $k$  番目の測定値が与える電荷の変化量は、

$$|\Delta q_k| = 6\pi a \eta \Delta\nu_k / E = \alpha \Delta\nu_k ; \alpha \equiv 6\pi a \eta / E \quad (3.6)$$

である。 $\alpha$  を定数として測定値  $\Delta\nu_k$  から  $|\Delta q_k|$  が求まる。 $|\Delta q_k|$  は電気素量  $e$  の整数倍 ( $\Delta n_k$  倍) であることを利用して、 $e$  を決めようとした。この方法の利点は、 $n_k$  自身の値は数十であっても、 $\Delta n_k$  は小さな値となる点である。 $\Delta n_k$  の最小値  $\Delta n_1$  はまだ未知の整数であるが、その値を見つけるために、以下のような方法がとられた。測定値  $\Delta\nu_k$  の表から、 $\Delta\nu_k$  を最小値  $\Delta\nu_1$  で割った値を表の 2 列目に並べた。 $\Delta\nu_k = |\Delta q_k| / \alpha = \Delta n_k e / \alpha$  より  $\Delta\nu_k / \Delta\nu_1 = \Delta n_k / \Delta n_1$  となる。以下の表には、 $\Delta\nu_k / \Delta\nu_1$  の数値が具体的な例として記入されている。以下で、この表を用いて  $\Delta n_1$  を推定する具体的な方法を説明しよう。

$\Delta\nu_k = \Delta n_k e / \alpha$	$\Delta\nu_k / \Delta\nu_1 = \Delta n_k / \Delta n_1$	$2\Delta\nu_k / \Delta\nu_1 = \Delta n_k / (\Delta n_1 / 2)$
$\Delta\nu_1$	1.0	2.0
$\Delta\nu_2$	1.53	3.06
$\Delta\nu_3$	2.46	4.92
—	—	—
$\Delta\nu_N$	3.02	6.04

**【 $e$  を決定する具体的方法】** 例えば、2 列目のデータが、1.0, 1.53, 2.46, ... 3.02 という値になったとする。2 列目の値 ( $\Delta n_k / \Delta n_1$ ) は、 $\Delta n_1 = 1$  とすると、それぞれ  $\Delta n_k$  の値を示すことになるが、2 行目の値は  $\Delta n_2 = 1.53$  という矛盾した結果を与える。従って、「 $\Delta n_1 = 1$  ではありえない」ことが分かる。そこで、2 列目の値を 2 倍して、それを 3 列目に並べると 3.06, 4.92, ... 6.04 となり、すべてが整数に近い値となった。3 列目は  $2\Delta\nu_k / \Delta\nu_1 = \Delta n_k / (\Delta n_1 / 2)$  となるので、 $\Delta n_1 = 2$  とすると、3 列目のデータは  $\Delta n_k$  の値を表している。つまり、この表の実験結果は、 $\Delta n_1 = 2$  であり、3 列目のデータを整数値にしたものが  $\Delta n_k$  の値であることを示している。 $\Delta n_k$  が推定できれば、それを整数と確定することによって、各測定値  $\Delta\nu_k$  から  $e / \alpha = \Delta\nu_k / \Delta n_k$  ( $\Delta n_k$  は整数) によって  $e / \alpha$  の値が計算でき、いくつかの  $e / \alpha$  の測定値を用いて、その平均値をとることによって、より正確な  $e / \alpha$  の値を知ることができる。

以上の方法は  $\Delta n_k$  が整数であることを根拠にして  $e / \alpha$  の平均値を決めたのであるが、さらに、

$n_k$  そのものが整数であることを利用すれば、より多くの測定値を活用することが可能になる。すなわち、式(3.4)より  $(v_g - v_E)/(e/\alpha) = n_k$  となるので、測定値  $(v_g - v_E)_k$  と上で確定した  $e/\alpha$  の値を用いて  $n_k$  を計算すると、それらはすべて整数に近い値になる。その  $n_k$  を整数と確定することによって、さらに多数の  $e/\alpha$  の値を得ることができる。その結果、 $e$  の測定精度はさらに向上した。 $e$  の絶対値を求めるためには、 $\alpha = 6\pi a\eta/E$  の値が必要であるが、半径  $a$  は  $v_g$  の測定値から求められる。Millikan は、Stokes の法則の修正が必要であることに気づき、その補正をして精密な電気素量  $e$  の絶対値の決定を行った。

その当時、Millikan の実験から決定された  $e$  の値は、 $e = 1.59 \times 10^{-19}$  [C]であった。1.0 [Fd]の電気量を、この  $e$  の値で割ると、Avogadro 定数の値が算出できる。その値は  $6.06 \times 10^{23}$  [/mol]であった。当時、実験的に求められた Avogadro 定数の値としては最も現在の値 ( $6.022 \times 10^{23}$ ) に近いものである。Millikan の実験がいかに精度の高いものであったかということを証明している。

## 第 2 章 原子核の発見 : Rutherford の実験

### §4 原子の構造に関する知識

20 世紀初頭までの原子の構造に関する知識は次のようなものであった。水素原子の質量は原子量を Avogadro 定数で割ったものから得られる。また、水素イオンと電子の素電荷は逆符号で大きさは等しい。原子の半径は固体元素の原子量と密度を用いて概算され、原子半径は  $1 \text{ [\AA]} = 1 \times 10^{-8} \text{ [cm]}$  程度であると考えられていた。例えば、

$$\text{Li 原子の場合、原子量 } A = 6.94 \text{ [g]、密度 } \rho = 0.53 \text{ [g/cm}^3\text{]、Avogadro 定数 } N_A \\ 4\pi r^3 \rho N_A / 3 = A, \therefore r = 1.73 \times 10^{-8} \text{ [cm]} \quad (4.1)$$

このような知識に基づいて、原子内には、水素原子の質量の約 1/1800 に過ぎない質量をもつ電子が存在していると推測された。古典物理学に基づいて Lorentz は古典電子半径を静電エネルギーと静止エネルギーとから、 $2.8 \times 10^{-13} \text{ [cm]} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ [\AA]}$  と推定した（現在は空間的広がりのない点状の粒子と考えられている）。一方、電気的中性が保たれている原子には、内部にプラスの電荷をもつ「重い」物質が存在しているはずである。陰極線の電子は、そのような原子から放出されるものであろうと考えられた。原子内に電子が存在することを実証する実験事実は何だろうか。プラスの電荷をもつ重い物質はどのような形で存在しているのだろうか。それがこの章の課題である。

### §5 Zeeman 効果 : 1897 年

原子からは光が放出されたり、吸収されたりする。電磁気学から、振動する電流はその振動数に等しい電磁波を輻射することが知られている。その現象には原子内で振動する電子が関与しているだろうと考えられた。発光する原子を磁場内におくと、

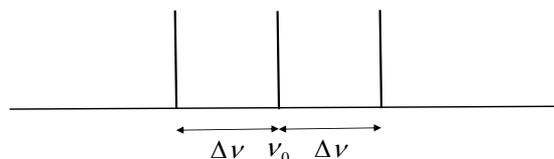


図 6 発光スペクトルの Zeeman 効果

スペクトル線が分裂して 2 重線になったり、3 重線になったりする現象が知られていて、Zeeman 効果と呼ばれていた (図 6 参照)。磁場ベクトル  $\mathbf{B}$  に垂直な方向からスペクトルを観測すると 3 本線に分裂するが、 $\mathbf{B}$  に平行な方向から観測すると中央線がない 2 重線になることが知られていた。この現象の理論的説明が Lorentz によって与えられ、その結果、原子内には負電荷 ( $-e$ ) をもつ質量  $m$  の小さな粒子 (電子) が周期運動していて、それが光を輻射していると解釈できることが分かった。Lorentz の理論 (詳細は下記参照) によると、磁場がないときの発光スペクトルの振動数が  $\nu_0$  のとき、磁場中に置かれた原子の発光スペクトルは  $\nu_1, \nu_2$  に分裂し、次のように表される。

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0 - eB/4\pi m = \nu_0 - \Delta\nu, \quad \nu_2 = \nu_0 + eB/4\pi m = \nu_0 + \Delta\nu \\ \therefore \Delta\nu &= eB/4\pi m \end{aligned} \tag{5.1}$$

スペクトル線の「ずれ」  $\Delta\nu = eB/4\pi m$  の測定値から  $e/m$  の値を計算し Thomson の実験結果と比較すると、 $e/m$  の値に関して、両者がよく一致するという結果が得られた。

-----

【参考】 Lorentz の理論：正常 Zeeman 効果

一般に  $z$  軸と斜めに交わる平面上で円運動している電子を考えよう。円軌道の中心を原点として、電子の位置ベクトルを  $\mathbf{r}$  とする (図 7 参照)。電子は  $-m\omega_0^2\mathbf{r}$  という求心力を受けて円運動しているとする。これに  $z$  軸方向を向く磁場  $\mathbf{B}$  が作用したとして、電子の周期運動を考えよう。

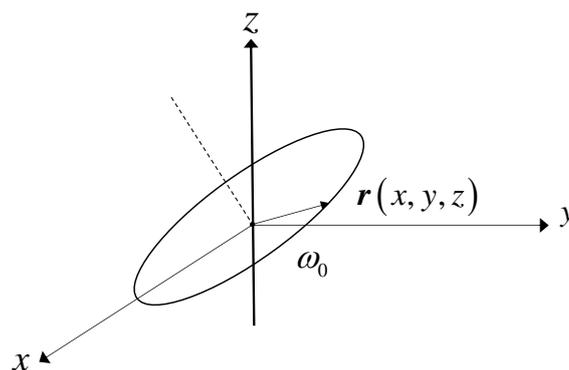


図 7 磁場  $\mathbf{B}$  と斜めに交わる平面上で円運動する電子

磁場  $\mathbf{B} = \mathbf{0}$  のときの運動方程式は、

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -m\omega_0^2\mathbf{r} \tag{5.2}$$

これに  $z$  軸方向を向く磁場  $\mathbf{B}$  が作用すると、Lorentz 力が働く（求心力に比べ影響は十分小さいと考えるとよい）。

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\omega_0^2\mathbf{r} + e\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} = 0 \quad (5.3)$$

$\delta \equiv eB/m$  と表し、 $\mathbf{r} = (x, y, z)$  を各成分に分けて微分方程式を書くと、

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \delta\dot{y} = 0, \quad \ddot{y} + \omega_0^2 y - \delta\dot{x} = 0, \quad \ddot{z} + \omega_0^2 z = 0 \quad (5.4)$$

電子の位置ベクトルの  $z$  成分は  $\omega_0$  で単振動する。 $x, y$  成分の振動解を求めよう。

$$x(t) = a \cdot e^{i\omega t}, \quad y(t) = b \cdot e^{i\omega t} \quad (5.5)$$

と仮定して、微分方程式に代入すると、

$$(\omega_0^2 - \omega^2)a + i\delta\omega b = 0, \quad (\omega_0^2 - \omega^2)b - i\delta\omega a = 0 \quad (5.6)$$

この連立方程式が  $a = b = 0$  という自明の解以外の解をもつためには、

$$\begin{vmatrix} (\omega_0^2 - \omega^2) & i\delta\omega \\ -i\delta\omega & (\omega_0^2 - \omega^2) \end{vmatrix} = 0 \quad \therefore (\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \delta^2\omega^2 = 0$$

$\omega$  に  $\omega_1$  と  $\omega_2$  の 2 つの解が存在して、

$$\omega_1 = -\delta/2 \pm \sqrt{\omega_0^2 + \delta^2/4}, \quad \omega_2 = \delta/2 \pm \sqrt{\omega_0^2 + \delta^2/4}$$

$\delta \ll \omega_0$  を考慮し、正の角振動数の解を求めると、

$$\omega_1 = \omega_0 - \delta/2, \quad \omega_2 = \omega_0 + \delta/2 \quad (5.7)$$

$\omega = \omega_1$  の場合、 $\omega_0^2 - \omega_1^2 = \delta\omega_1$ であることを考慮すると、 $b = ia = e^{i\pi/2} \cdot a$  となる。

従って、 $ae^{i\omega t}$  という複素数解の実数部分をとって、

$$\begin{aligned} x &= \text{Re}\{a \cdot e^{i\omega_1 t}\} = r_0 \cos(\omega_1 t) \quad (\text{初期位相を } 0 \text{ とする}) \\ y &= \text{Re}\{ia \cdot e^{i\omega_1 t}\} = -r_0 \sin(\omega_1 t) \end{aligned} \quad (5.8)$$

となり、電子の  $x, y$  平面上の軌跡は時計回りの円運動となる。他方、 $\omega = \omega_2$  の場合は、 $b = -ia$  となり、電子は反時計回りに円運動する。

電磁気学に従うと、振動電流は周囲に電磁波を輻射する。輻射光強度は振動電流に直交する方向に最も強く、平行な方向の強度はゼロとなる（図 8 参照）。この結果を前述の電子の周期運動に適用すると、磁場  $\mathbf{B}$  に垂直な方向から見ると、 $x, y$  平面内の円運動による振動数  $\omega_1$  と  $\omega_2$  の振動成分による輻射光が観測され、さらに  $z$  軸方向の振動数  $\omega_0$  の振動成分による輻射光も観測されるので、3 本のスペクトル線になる。一方、 $\mathbf{B}$  に平行な方向から眺めると、振動数  $\omega_1$  と  $\omega_2$  の輻射光は観測されるが、 $z$  軸方向の振動成分による光は、この方向の輻射強度がゼロであるため、スペクトルは中央線が欠けた 2 本線となる。

スペクトルの振動数を  $\nu$  で表すと、式(5.1)に示した結果が得られる。

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0 - \delta/4\pi = \nu_0 - eB/4\pi m = \nu_0 - \Delta\nu, \quad \nu_2 = \nu_0 + \delta/4\pi = \nu_0 + eB/4\pi m = \nu_0 + \Delta\nu \\ \therefore \Delta\nu &= eB/4\pi m \end{aligned} \quad (5.9)$$

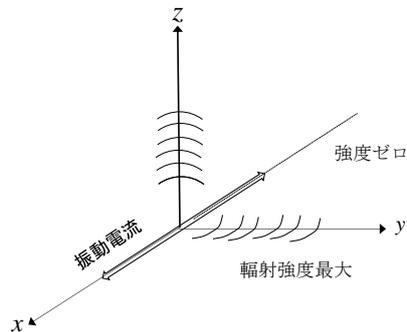


図 8 振動電流が輻射する電磁波の強度分布

Lorentz による Zeeman 効果の理論的解析によって、確かに原子内には、陰極線中に発見された電子と同じものが存在していて、それが振動して光を輻射しているという原子模型が確証を得る結果となった。しかし、Lorentz による Zeeman 効果の理論的説明は、量子力学が確立する以前の半古典的原子模型に基づくもので問題点も多く残る。正負電荷間の Coulomb 力が円軌道を保っているというモデルは妥当なものとはいえない。それでも、原子の発光スペクトルの Zeeman 効果を、磁場  $\mathbf{B}$  が及ぼす Lorentz 力の効果だけで見事に説明することができた。この理論が原子構造を解明することに果たした役割は計り知れないほど大きい。

量子力学が確立されたのち、Zeeman 効果の理論的説明は以下のように考えられている。すなわち、電子の軌道角運動量の定常状態が存在し、それが磁気モーメントをもつために、磁場  $\mathbf{B}$  が存在すると、磁気モーメントと  $\mathbf{B}$  の相互作用によって定常状態のエネルギー準位が分裂し、その結果、発光スペクトル線の分裂が観測されるのである。

## §6 Thomson の原子模型

**正電荷の正体は：**原子自身の質量の 1/1800 程度の質量を持ち、負の電荷を帯びた小さな粒子である電子が原子内で周期運動していて、それが光を輻射していると考えられるようになった。しかし、原子自身は電氣的に中性なので、正の電荷を持ち質量のほとんどすべてを担う物質が原子内には存在している。その物質はどんな形で存在しているだろう。電子の存在を発見した Thomson 自身は、正電荷が原子全体に一様な密度で分布していて、その中を小さな電子が浮遊して振動しているという原子模型を考えていた。

電子は球対称分布した正電荷による電場から中心力を受ける。電場の強さは、球の中心からの距離  $r$  に比例するので、電子は  $r$  に比例する引力を受けて原子内で単振動する。原子の半径が  $1\text{\AA}$  程度だとすると、輻射される光の波長や振動数も妥当な値になり、前述の Lorentz による Zeeman 効果の理論的解析とも首尾一貫していた。

しかし、そののち行われた Rutherford の  $\alpha$  粒子の散乱実験から、 $90^\circ$ 以上の散乱角をもつ  $\alpha$  粒子が高い頻度で見つかることが発見された。Thomson の原子模型は、小角での散乱をうまく説明できたが、大きな角度（ときには  $180^\circ$ にもなる）で粒子が散乱される事は予想外の現象であった。

一方、長岡は正電荷が1点に集中して中心に位置し、その周りを土星の環のように多数の電子が運行しているという原子模型を想定していた。しかし、原子核を意図したわけでもなく、正電荷が原子の大部分を占めるという意味では、Thomson 模型と変わらない。また、電子が原子内を軌道運動しているという考え方には強い疑念が存在し、物理的実体としての原子模型は謎のままであった。その謎を解くためには、正電荷をもつ物質の正体を明かす必要があった。

## §7 $\alpha$ 粒子の散乱実験 : Rutherford の原子模型 : 1911 年

ラジウムから放出される  $\alpha$  線の実体が、 $+2e$  の電荷を持ち質量が He 原子にほぼ等しい粒子であることは実験的に証明されていた。Rutherford はこの  $\alpha$  粒子を金箔で散乱させる実験を行った。小さな角度での散乱は Thomson 模型の多重散乱でよく説明できたが、散乱角が  $90^\circ$ 以上になる現象が高頻度で起きることが分かった。それを説明するためには、Thomson の原子模型とは正反対に、正電荷が中心の一点に集中していて、負の電荷が  $1.0[\text{\AA}]$  程度の広がりをもって分布していると考えざるを得なくなった。例えば、Thomson 模型のように正電荷が半径  $1\text{\AA}$  程度の球状に一様分布していると仮定すると、電場の大きさは原子の中心からの距離  $r$  に比例する。従って、 $\alpha$  粒子は原子の中心部分で非常に弱い静電反発力しか受けないため、散乱されずに原子をほとんど素通りしてしまうことになる。

散乱体原子の中心にあって、ほぼすべての質量と正電荷 ( $Ze$ ) をもつ小さな中心核が存在して、 $\alpha$  粒子がその極めて近くを通過するさい、その中心核との単一の衝突によ

って $\alpha$ 粒子が散乱されると考えるモデルが Rutherford によって提案された (図 9)。電子の質量は $\alpha$ 粒子に比べて十分軽く、 $\alpha$ 粒子の散乱に影響を与えないと考えてよい。

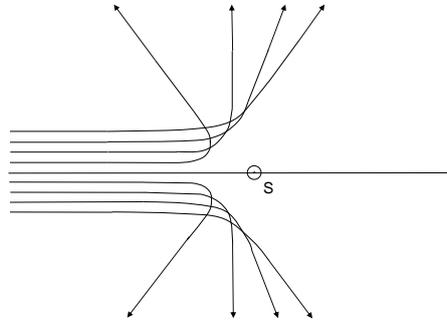


図 9  $\alpha$  粒子の散乱の様子を表す概念図

### 1. Rutherford の散乱断面積の計算

Newton 力学に基づいて $\alpha$ 粒子の散乱を解析してみよう。散乱体の中心核  $S$  がある位置を  $x$  軸とする。質量  $m$  の $\alpha$ 粒子が点  $S$  から十分離れた位置で、 $x$  軸に平行な方向の初速度  $v$  をもって入射してきたとする。 $\alpha$ 粒子と  $x$  軸の間の距離を  $p$  で表し、それを衝突径数と呼ぶ (図 10 参照)。

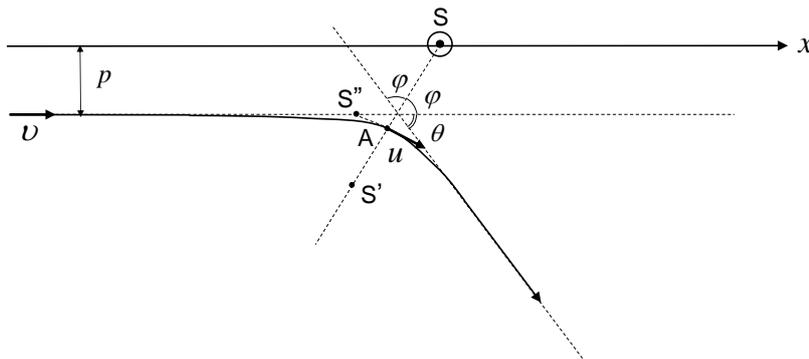


図 10 入射 $\alpha$ 粒子の双曲線軌道

$\alpha$ 粒子の軌道は、惑星運動の Kepler 問題と同じだから双曲線となる。 $\alpha$ 粒子が  $S$  への最近接点  $A$  を通過するときの速さを  $u$  とする。中心力場における質点の運動なので、角運動量の保存則が成立する。 $S$  から十分離れた点での角運動量は  $mv p$  となるので、

$$L = mv p = mu \cdot \overline{SA}, \quad \therefore \overline{SA} \cdot u = v p \quad (7.1)$$

粒子の全エネルギーを  $E$  とし、無限遠における運動エネルギーと、点  $A$  通過時の運動エネルギーと位置エネルギーの和が等しいという条件を用いると、

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m u^2 + \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \overline{SA}} \quad (7.2)$$

式(7.1)と(7.2)から  $u$  を消去して、衝突径数  $p$  と距離  $\overline{SA}$  の関係を求めると

$$m v^2 = m \left( \frac{v p}{\overline{SA}} \right)^2 + \frac{Z e^2}{\pi \epsilon_0 \overline{SA}} \quad (7.3)$$

$$p^2 = \overline{SA}^2 - \frac{Z e^2}{\pi \epsilon_0 m v^2} \overline{SA} = \overline{SA}^2 - r_0 \cdot \overline{SA}, \quad r_0 \equiv \frac{Z e^2}{\pi \epsilon_0 m v^2} \quad (7.4)$$

$r_0$  は  $\alpha$  粒子が  $S$  に正面衝突するさいの最近接距離である。  $\therefore m v^2 / 2 = 2 Z e^2 / 4 \pi \epsilon_0 r_0$

散乱角  $\theta$  と衝突径数  $p$  の関係を考察する。双曲線の漸近線を描き、2本の漸近線間の角度  $\theta$  が散乱角である (図 10 参照)。さらに角度  $\varphi$  を図のようにとると、

$\overline{SA} = p \cot(\varphi/2)$  となる (計算の詳細は下記参照) ので、これを式(7.4)に代入すると、

$$\therefore p = r_0 \cot(\varphi/2) / (\cot^2(\varphi/2) - 1) = (r_0/2) \cdot \sin \varphi / \cos \varphi \quad (7.5)$$

散乱角  $\theta$  と  $\varphi$  の関係は、 $\varphi = \pi/2 - \theta/2$  である。これを式(7.5)に代入すると、

$$2p = r_0 \cdot \cot(\theta/2) \quad \therefore 2p/r_0 = \cot(\theta/2) \quad (7.6)$$

という簡単な関係式が得られる。

【参考】  $\overline{SA}$  を  $p$  の関数として表すために、双曲線のグラフを図 11 のように書き直す。原点を  $O$  とし、 $x, y$  軸を図 11 のようにとって双曲線のグラフを表すと、パラメータ  $a, b$  を用いて、

$$x^2/a^2 - y^2/b^2 = 1$$

$y=0$  にすると  $x = \pm a$  より、 $\overline{OA} = a$  となる。双曲線の漸近線を求めると、

$$y^2/b^2 = x^2/a^2 \quad y = \pm bx/a \quad \therefore \overline{AS''} = b$$

さらに焦点  $S, S'$  の  $x$  座標は、 $\pm \sqrt{a^2 + b^2}$  である。なぜなら、焦点  $S, S'$  の  $x$  座標を  $c, -c$  とし、双曲線上に点  $P(-c, h)$  をとると、双曲線の性質： $\overline{PS} - \overline{PS'} = 2a$  を用いて、

$$h^2/b^2 = (-c)^2/a^2 - 1 \quad \text{かつ} \quad \sqrt{(2c)^2 + h^2} - h = 2a$$

上の2式から  $h$  を消去すると、 $c^2 = a^2 + b^2$  が得られる。

図のように  $S'', N, M$  という点を選び、漸近線の勾配が  $-b/a$  であることに注意すると、

$$\overline{OS''} = \sqrt{a^2 + b^2} = \overline{OS'} \quad \therefore \triangle OS'N \equiv \triangle OS''A \quad \therefore \overline{ON} = \overline{OA}$$



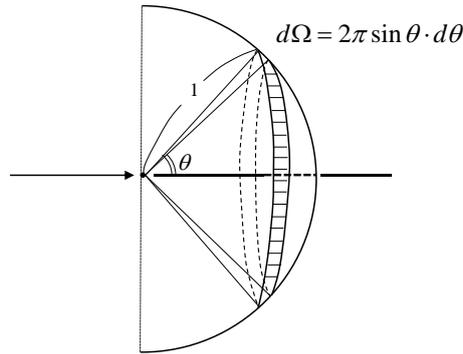


図 12 散乱角  $\theta$  となる立体角の図

これを **Rutherford** の散乱公式 (散乱断面積) という。衝突径数  $p$  が  $1\text{\AA}$  以内の場合、この散乱公式が実験データとよく一致することが見出された。 $p$  が  $1.0[\text{\AA}]$  以上になると、電子の負電荷が原子核の正電荷を遮蔽して、**Kepler** 問題として  $\alpha$  粒子の散乱を計算するという前提が成り立たなくなる。従って、散乱角度が小さい場合には、**Rutherford** の散乱公式は成り立たない。

## 2. 実験的検証

**Rutherford** の実験では、金の薄片に  $\alpha$  粒子を衝突させ、散乱角  $\theta$  が  $15^\circ\sim 150^\circ$  の範囲に散乱される  $\alpha$  粒子の数を計測した。様々な散乱角  $\theta$  に対して、立体角  $d\Omega$  を一定にして、その中に散乱されてくる粒子の数を  $dn$  とすると、 $dn \cdot \sin^4(\theta/2)$  の値は  $\theta$  の値に依らず、ほぼ一定であった。**Rutherford** の散乱公式が正しいことを証明している。

また、特定の散乱角 ( $\theta \sim \theta + d\theta$ ) 方向に飛んでくる粒子数を計測すると、正面衝突のさいの最近接距離  $r_0$  の値が次の式によって求まる。

$$\left(\frac{r_0}{4}\right)^2 = \frac{dn}{NJ \cdot d\Omega} \sin^4(\theta/2) \quad (7.10)$$

さらに定数  $r_0$  の値から、標的原子の原子番号  $Z$  も求まる。下記の例は標的が **Cu** 原子の場合の測定データである。このデータを用いて **Cu** 原子の原子番号を求めてみよう。式(7.10)から求められた  $r_0$  は下記のとおりであった。

$$r_0 = 1.6 \times 10^{-14} [\text{m}] = 1.6 \times 10^{-4} [\text{\AA}]$$

$r_0 = Ze^2 / \pi \epsilon_0 m v^2$  より  $Z$  も求まる。実験で用いられた  $\alpha$  粒子の加速電圧が

$0.5 \times 5.3 \times 10^6$  [V]であったので、 $mv^2/2 = 5.3$  [MeV]となる。

$$1/4\pi\epsilon_0 = 9 \times 10^9, \quad e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ [C]}, \quad mv^2/2 = (1.6 \times 10^{-19}) \times (5.3 \times 10^6) \text{ [J]}$$

を代入して原子番号  $Z$  を計算すると、次のようになった。

$$Z = \pi\epsilon_0 mv^2 r_0 / e^2 = 29.3$$

Cu に対するこの測定データは、Cu の原子核の大きさが  $1.6 \times 10^{-4}$  [Å] 以下であって、原子の大きさに比べ、極めて小さいことを証明した。また、Rutherford の散乱実験から原子番号が決まるという発見は、その原子内に電子が何個存在しているかという原子構造に関する極めて重要な情報を与える結果となった。

### 3. Rutherford の原子模型の謎

Rutherford の実験は、原子内に原子核が存在することを明瞭に証明することに成功した。その周りに質量の極めて小さい電子が存在しているが、その電子の存在状態についての情報は全く知ることができなかつた。電子が原子核の周りを運動している状況を古典物理学に従って考察すると、以下のような理論の欠陥を指摘することができる。

- (i) 電子も原子核も非常に小さいにもかかわらず、原子の大きさは  $1\text{Å}$  程度である。原子の空間的広がりは何が決めているのだろうか。
- (ii) 電子が原子核の周囲を軌道運動しているとすると、電子の振動運動のため電磁波が輻射され全エネルギーが減少して原子半径  $r$  は収縮する。 $r = 1.0\text{Å}$  から  $r = 0$  になるまでの時間は、概算すると  $1.4 \times 10^{-12}$  [s] 程度であった。
- (iii) 円運動の周期は Kepler の法則に従って、 $T \propto r^{3/2}$  となる。 $r$  が収縮するにつれて振動周期も短くなり、波長が一定という輝線スペクトルの観測結果に反する。

Thomson の陰極線の実験は、電子が Newton 力学に従って軌道運動している粒子であることを明瞭に証明している。電子と電磁場の相互作用も古典電磁気学の通りであった。そして、電子の負電荷  $-e$ 、質量  $m$  の値も実験的に正確に測定することが出来た。電子と原子核から構成される原子の基本構造は Rutherford の実験によって明瞭に証明されたが、原子内に存在する電子の存在様式は古典物理学では決して説明できない。何故だろう。まだ「何か足りない」。それが物理定数「 $h$  の発見」であった。

### 第3章 空洞輻射のスペクトル： $h$ の発見

#### §8 黒体輻射と Kirchhoff の法則：空洞内の光のエネルギー密度 $\rho_\nu$

**空洞壁の輻射能と吸収能：** 断熱壁で囲まれた空洞が、ある一定温度  $T$  で熱平衡状態にあるとする。空洞内は熱輻射（電磁場）のエネルギーで満ちている。空洞の壁は電磁波を輻射し、反対に空洞の壁に入射した電磁波のエネルギーを吸収する。空洞の壁と空洞内の電磁場の温度が等しくなると熱平衡に達する。物体の輻射能を  $J_\nu$  とする。 $J_\nu d\nu$  は、物体の単位表面積から、単位時間内に、あらゆる方向に輻射される、振動数が  $\nu \sim \nu + d\nu$  となる光のエネルギーである。 $A_\nu$  を振動数  $\nu$  の光に対する物体の吸収能とすると、「 $J_\nu/A_\nu$  は物体の性質に依らない温度だけの関数である」というのが Kirchhoff の法則である。なぜそれが成り立つのかというと、物体からの輻射エネルギーと物体が吸収する光のエネルギーが釣り合っ熱平衡状態になるからである。

$$J_\nu = I_\nu \cdot A_\nu \quad \therefore J_\nu/A_\nu = I_\nu ; \quad I_\nu : \text{入射光}, J_\nu : \text{輻射光エネルギー} \quad (8.1)$$

ここで  $I_\nu d\nu$  は、空洞内の光があらゆる方向から物体の単位表面積に単位時間内に照射される、振動数  $\nu \sim \nu + d\nu$  の入射光エネルギーである。空洞内の単位体積当たりの光のエネルギー密度を  $\rho_\nu$  とすると、 $I_\nu = c\rho_\nu/4$  という関係式が成り立つ。単位断面積と光速  $c$  の積で与えられる空洞内の体積に存在する光のエネルギーが単位時間内に壁に入射するので、一応納得できる結果ではあるが因子  $1/4$  までは説明できない（詳細な導き方は付録1参照）。 $\rho_\nu$  は電磁場のエネルギー密度なので、 $I_\nu$  は物体の性質には関係なく温度  $T$  だけで決まる量である。従って、式(8.1)より Kirchhoff の法則が成り立つ。

**完全黒体の輻射能と空洞内の光のエネルギー密度：**  $A_\nu = 1$  となる物体を完全黒体と呼ぶ。このとき、 $J_\nu = I_\nu = c\rho_\nu/4$  となるので、完全黒体の輻射能  $J_\nu$  を観測すると、空洞内に充満した輻射光のエネルギー密度  $\rho_\nu$  を知ることができる。断熱壁でおおわれた物体に開けた小さな穴から洩れてくる光は  $J_\nu = I_\nu$  が成り立っているので、完全黒体による輻射光と見なすことができる。このような空洞輻射の装置を使って測定されたデータから、温度  $T$  の関数として、 $\rho_\nu$  の振動数依存性（波長依存性）をプロットしたものが、黒体輻射スペクトル（理想的な空洞輻射スペクトル）と呼ばれる。

「 $h$ の発見」空洞輻射の実験が行われた1890年頃は、原子物理学の研究として、陰極線の実験が熱い注目を集めていた。高温に熱せられた鉄の温度とその熱輻射スペクトルの関係を明らかにするという空洞輻射の研究は、製鉄業や白熱電球開発という応用上緊急性の高い重要研究であったが、原子構造の研究との接点があるとは誰も考えなかった。黒体輻射のスペクトルの理論的研究が始まると、多くの人々の努力にもかかわらず容易に解決できない難問であることが分かってきた。Wien や Rayleigh-Jeans、Planck という研究者たちが苦闘の末たどり着いた結論が「Planck 定数  $h$  の発見」であった。それは、エネルギー量子という原子物理学全般の根幹に関わる概念である。空洞輻射という一見原子構造とは関係のなさそうな研究分野から、それ以後の量子論に必須の物理定数  $h$  が発見されたのである。

## §9 電磁場のエネルギー

### 1. 空洞内の電磁場のエネルギーは力学的振動子のエネルギーと等価である

空洞内に存在する輻射光のエネルギー密度  $\rho_v$  はどのように表されるのだろうか。導体の空洞内に閉じ込められた電磁場ベクトルは、空洞表面で、電場は壁面に直交し、磁場は壁面に平行になるという境界条件を満たさなければならない。そのため、空洞内に存在する電場は上記の境界条件を満たす波数  $\mathbf{k}$ 、角振動数  $\omega_{\mathbf{k}}$  の定在波の和で表される。その様子は、空洞内に閉じ込められた音の定在波の状態を思い浮かべるとよい。空洞の端で節となり腹の位置で振幅が単振動する定在波となり、これを振動モードという。

最も簡単な1次元の空洞内に存在する定在波を考えてみよう（詳しくは付録2を参照）。空洞は  $x$  軸に沿って広がり、両端は  $x=0$  と  $x=L$  であるとする。電磁波は  $x$  軸方向に伝播する横波なので、電場が  $y$  軸方向のベクトルだとすると、磁場は  $z$  軸方向のベクトルで、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  は  $x$  軸を向く。上で述べた定在波の境界条件を考慮すると、 $E_y(t, x)$  は空洞の両端で  $E_y = 0$  の定在波となるので、

$$E_{k,y}(t, x) = E_k^0 \cos(\omega_k t) \cdot \sin(kx) \quad (9.1)$$

$$\text{定在波の境界条件より、} k = (\pi/L)n, \quad n = 1, 2, \dots \quad (9.2)$$

と表される。定在波を直感的に把握するために波形を図示すると図13のようになる。さらに、Maxwell の方程式より、電磁波は次の波動方程式を満たす。

$$\frac{\partial^2 E_y(t, x)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 E_y(t, x)}{\partial x^2} \quad (9.3)$$

式(9.1)を代入すると、振動数  $\omega_k$  と波数  $k$  と波の伝播速度の間に、

$$\omega_k^2 = c^2 k^2 = (c\pi/L)^2 n^2 \quad \therefore \omega_k = ck = (c\pi/L)n \quad (9.4)$$

式(9.4)は分散関係と呼ばれ ( $n$  は自然数)、式(9.1)のような電場の定在波を、波数  $k$ 、

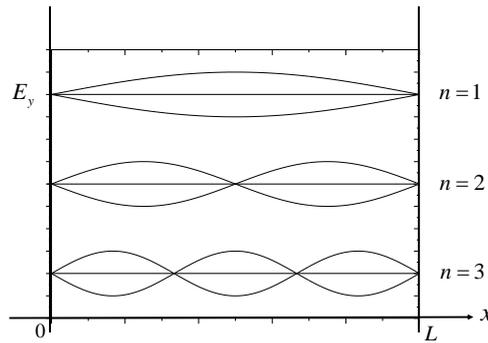


図 13 1次元の空洞内の定在波  $E_y(x)$  の例

角振動数  $\omega_k$  の振動モードと呼ぶ。音の定在波は縦波、電磁波は横波という違いはあるが両者はよく似ている。図 13 には  $n$  の小さな値の場合しか描かれていないが、光の振動モードの場合、波長は空洞の長さに比べて十分短いので、一般に  $n$  は非常に大きな整数値である。

電磁波の振動モードのエネルギーを考えてみよう。単位断面積をもつ 1次元空洞内の電磁場のエネルギー  $\mathcal{H}$  は、電場および磁場のエネルギー密度から、

$$\mathcal{H} = \int_L \left( (\epsilon_0/2) E^2 + (1/2\mu_0) B^2 \right) dx \quad (9.5)$$

と表される。式(9.1)を用いて、 $E_y(t, x)$  を波数  $k$  の定在波の和 (フーリエ級数) で表し、一般化座標に変換するために  $\dot{q}_k(t) \equiv E_k^0 \cos(\omega_k t)$  という変数を導入すると、

$$E_y(t, x) = \sum_k \dot{q}_k(t) \sin(kx) \quad (9.6)$$

式(9.5)に代入して積分を計算すると、

$$(\epsilon_0/2) \int_0^L E_y^2 dx = (\epsilon_0/2) \sum_k \sum_{k'} \int_0^L \dot{q}_k \dot{q}_{k'} \sin(kx) \sin(k'x) dx$$

フーリエ級数の直交性より、 $\int_0^L \sin(kx) \sin(k'x) dx = (L/2) \delta_{k,k'}$  となることを用いると、

$$(\epsilon_0/2) \int_0^L E_y^2 dx = (\epsilon_0 L/4) \sum_k \dot{q}_k^2 \quad (9.7)$$

次に磁場  $B_z(t, x)$  のフーリエ級数展開を考えてみよう。  $\dot{q}_k(t) \equiv E_k^0 \cos(\omega_k t)$  の定義から  $\ddot{q}_k + \omega_k^2 q_k = 0$  となる。すなわち、  $q_k(t)$  は振動数  $\omega_k$  で単振動する変数である。さらに、  $(\text{rot}\mathbf{B})_y = -\partial B_z / \partial x = (1/c^2) \partial E_y / \partial t$  であることを考慮すると、

$$\partial B_z / \partial x = -(1/c^2) \sum_k \ddot{q}_k \sin(kx) = \sum_k k^2 q_k \sin(kx)$$

この結果、磁場  $B_z(t, x)$  を次のような定在波の和で表すことができる。

$$B_z(t, x) = -\sum_k k q_k(t) \cos(kx) \quad (9.8)$$

この解は空洞表面での磁場の境界条件を満足している。  $E_y^2$  の積分と同様に  $B_z^2$  の積分を計算すると、  $1/\mu_0 = c^2 \varepsilon_0$ 、  $c^2 k^2 = \omega_k^2$  を用いて、

$$\therefore (1/2\mu_0) \int_0^L B_z^2 dx = (L/4\mu_0) \sum_k k^2 q_k^2 = (\varepsilon_0 L/4) \sum_k \omega_k^2 q_k^2 \quad (9.9)$$

結局、  $m \equiv \varepsilon_0 L/2$  とすると、式(9.5)は次のように表される。

$$\mathcal{H} = (\varepsilon_0 L/4) \sum_k (\dot{q}_k^2 + \omega_k^2 q_k^2) = \sum_k \left( (1/2) m \dot{q}_k^2 + (1/2) m \omega_k^2 q_k^2 \right) \quad (9.10)$$

$\dot{q}_k$  で表される電場の振動モードと  $q_k$  で表される磁場の振動モードは位相が  $90^\circ$  異なっている。そのため定在波の電場のエネルギーと磁場のエネルギーは交代して単振動し、丁度 LC 共振回路の電磁場のエネルギーのように、全体としてそれは保存される。

振動子の一般化座標を  $q_k$  とすれば、  $q_k$  は振動数  $\omega_k$  で振動する変数で、  $(1/2) m \dot{q}_k^2$  は振動子の運動エネルギーに相当し、  $p_k = m \dot{q}_k$  と表せば電磁場のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \sum_k \left( p_k^2 / 2m + (1/2) m \omega_k^2 q_k^2 \right) \quad (9.11)$$

となって、  $(1/2) m \omega_k^2 q_k^2$  は振動子のポテンシャルエネルギーに相当する。式(9.11)は、振動数  $\omega_k$  で振動する質量  $m$  の力学的な調和振動子のハミルトニアンと全く同一である。

**1つの振動モードは1つの力学的振動子に対応することが証明できた。**従って、空洞内の輻射光のエネルギーを求めるためには、空洞内に存在する振動数  $\omega_k$  の力学的振動子の数が分かればよい。その振動子の数は、振動数が  $\omega_k$  となる電磁波の振動モードの数に他ならない。

## 2. 空洞内に存在する電磁場の定在波の振動モードの数

上で考察した1次元の空洞に存在する振動数が  $\omega \sim \omega + d\omega$  となる振動モードの数  $D(\omega) d\omega$  を考えよう。式(9.4)より、1つの整数  $n$  に対して1つの振動モードが対応するので、  $n$  の幅が  $dn$  となる振動モードの数は  $dn$  である ( $n$  は一般に非常に大きな整数

なので、 $dn$  も十分大きい数であると考えてよい)。さらに、電磁波は横波なので波の進行方向に対し 2 つの振動モードが存在することを考慮すると、 $\omega = (c\pi/L)n$  より  $D(\omega)d\omega$  は次のようになる。

$$D(\omega)d\omega = 2dn = 2(L/c\pi)d\omega \quad (9.12)$$

さらに、 $\omega = 2\pi\nu$  を用いて通常の振動数  $\nu$  に直すと、 $\nu \sim \nu + d\nu$  となる振動モードの数  $D(\nu)d\nu$  は次のようになる。

$$D(\nu)d\nu = D(\omega)d\omega = 2(L/c\pi)2\pi d\nu = (4L/c)d\nu \quad (9.13)$$

1 次元の空洞の場合、振動モードの数は  $\nu$  に依存していない。しかし、一般に 3 次元の空洞を考えると、振動モードの数は  $D(\nu) \propto \nu^2$  となることに注意する必要がある（振動モードの数の計算の詳細は下記を参照）。すなわち、体積  $V$  の空洞内に存在する振動モードの数は次式のようにになる。

$$D(\nu)d\nu = 8\pi(L/c)^3 \nu^2 d\nu = (8\pi V/c^3)\nu^2 d\nu: L^3 \equiv V \quad (9.14)$$

#### 【参考】2次元、3次元空洞の場合の振動モードの数

2次元の空洞の場合：波数ベクトル  $\mathbf{k}$  が 2次元  $xy$  平面内にあるとする： $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$ 。 $\mathbf{k}$  に直交する平面内に存在する波数  $\mathbf{k}$  の電場ベクトルを  $(E_{k,x}, E_{k,y}, E_{k,z})$  と表すと、定在波  $E_{k,x}(t, x, y)$  は  $y$  方向の両端 ( $y=0$  あるいは  $y=L$ ) で  $E_{k,x} = 0$  となり、かつ、 $E_{k,y}(t, x, y)$  は  $x$  方向の両端 ( $x=0$  あるいは  $x=L$ ) で  $E_{k,y} = 0$  となる。さらに、 $E_{k,z}(t, x, y)$  は全ての境界面で  $E_{k,z} = 0$  となるので、定在波の電場ベクトル  $\mathbf{E}_k(t, x, y)$  は次のように表される。

$$\begin{aligned} E_{k,x}(t, x, y) &= E_{k,x}^0 \cos(\omega_k t) \cdot \cos(k_x x) \sin(k_y y) \\ E_{k,y}(t, x, y) &= E_{k,y}^0 \cos(\omega_k t) \cdot \sin(k_x x) \cos(k_y y) \\ E_{k,z}(t, x, y) &= E_{k,z}^0 \cos(\omega_k t) \cdot \sin(k_x x) \sin(k_y y) \end{aligned} \quad (9.15)$$

定在波の境界条件より、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0) = (\pi/L)(n_x, n_y, 0)$ ： $n_x, n_y$  は正整数

波動方程式より、 $\omega_k^2 = c^2 \mathbf{k}^2 = (c\pi/L)^2 (n_x^2 + n_y^2) = (c\pi/L)^2 n^2 \therefore \omega_k = (c\pi/L)n$

図 14 が示すように、 $(n_x, n_y)$  平面上の 1 つの格子点が 1 つの振動モードに対応している。従って、振動数が  $\omega \sim \omega + d\omega$ 、すなわち、 $n$  が  $n \sim n + dn$  となる格子点の数は、半径  $n$  厚さ  $dn$  の 1/4 円環の面積に等しい。なぜなら、面積 1 に対して 1 つの格子点に対応しているからである。さらに横波には 2 つの振動モードがあることを考慮すると、

$$D(\omega)d\omega = 2 \cdot (1/4) \cdot 2\pi n dn = \pi(L/c\pi)^2 \omega d\omega \quad \therefore D(\nu)d\nu = 4\pi(L/c)^2 \nu d\nu \quad (9.16)$$

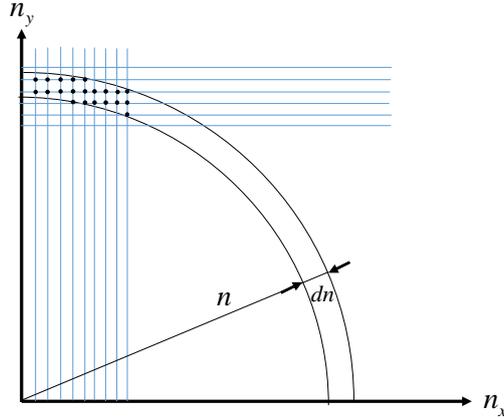


図 14 2次元空洞内の振動モードを表す格子点

同様に 3次元空洞の場合、定在波は以下のように表される。

$$\begin{aligned}
 E_{k,x}(t, x, y, z) &= E_{k,x}^0 \cos(\omega_k t) \cdot \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \\
 E_{k,y}(t, x, y, z) &= E_{k,y}^0 \cos(\omega_k t) \cdot \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z) \\
 E_{k,z}(t, x, y, z) &= E_{k,z}^0 \cos(\omega_k t) \cdot \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z)
 \end{aligned} \tag{9.17}$$

定在波の境界条件より、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = (\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$  :  $n_x, n_y, n_z$  は正整数

波動方程式より、 $\omega_k^2 = c^2 \mathbf{k}^2 = (c\pi/L)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (c\pi/L)^2 n^2 \quad \therefore \omega_k = (c\pi/L)n$

2次元の場合と同様、 $(n_x, n_y, n_z)$  空間の半径  $n$  厚さ  $dn$  の 1/8 球殻内の格子点の数が振動モードの数に対応する。従って、 $\omega \sim \omega + d\omega$  となる振動モードの数は

$$D(\omega)d\omega = 2 \times (1/8) \cdot 4\pi n^2 dn = \pi(L/c\pi)^3 \omega^2 d\omega \tag{9.18}$$

となる。上の式で因子 2 は光が横波で 2 つの偏光成分を持つことに起因する。

振動数が  $\nu \sim \nu + d\nu$  となる振動モードの数  $D(\nu)d\nu$  に変換すると、 $\omega = 2\pi\nu$  を用いて、

$$D(\nu)d\nu = D(\omega)d\omega = 8\pi(L/c)^3 \nu^2 d\nu = (8\pi V/c^3) \nu^2 d\nu : L^3 \equiv V$$

確かに式(9.14)を導くことができた。

### 3. 空洞内の輻射光エネルギー密度 : $\rho_\nu$

振動数が  $\nu \sim \nu + d\nu$  となる輻射光の振動モードの数は、式(9.14)より空洞の単位体積当たり  $(1/V)D(\nu)d\nu = (8\pi/c^3)\nu^2 d\nu$  である。すなわち、輻射光のエネルギー密度は、これだけの数の力学的振動子のエネルギーに等しい。振動数  $\nu$  の振動子のエネルギーの

熱平均値を  $\langle \varepsilon_\nu \rangle$  とすると、空洞内の電磁場のエネルギー密度  $\rho_\nu$  は次式で与えられる。

$$\rho_\nu = (8\pi/c^3) \nu^2 \langle \varepsilon_\nu \rangle \quad (9.19)$$

従って、今後は温度  $T$  の熱平衡状態にある調和振動子のエネルギー  $\langle \varepsilon_\nu \rangle$  を表す式を考える必要がある。

## §10 黒体輻射スペクトルの法則

### 1. Wien の関係式の発見 (1893 年)

完全黒体の輻射エネルギー  $J_\nu$  の測定値から得られた  $\rho_\nu$  の値を  $\nu$  に対してプロットすると図 15 のようになる。このスペクトルを黒体輻射のスペクトルと呼び、その理論的研究が始まった。最初に **Wien** は、空洞の体積を圧縮 (一辺の長さ  $L$  を短縮) しても、 $\langle \varepsilon_\nu \rangle / \nu$  も  $\nu/T$  も断熱不変量 (系の外部パラメータをゆっくり変えても、その値が不変)

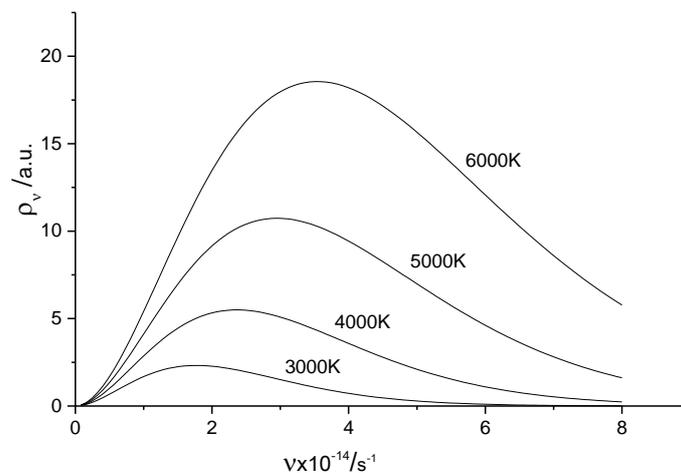


図 15 黒体輻射のスペクトル

であるという純粋に熱力学的な考察から、振動子のエネルギーの熱平均値が  $\langle \varepsilon_\nu \rangle / \nu = \alpha F(\nu/T)$  となることを導いた。  $F(\nu/T)$  は変数  $\nu/T$  の関数であることを意味する。式 (9.19) の  $\langle \varepsilon_\nu \rangle$  にこれを適用して  $\rho_\nu$  を求めると次式が得られる。

$$\rho_\nu = (8\pi/c^3) \nu^2 \langle \varepsilon_\nu \rangle = (8\pi/c^3) \nu^3 \alpha F(\nu/T) \quad (10.1)$$

$F(\nu/T)$ は無次元、 $\alpha$ は[J・s]の次元をもつ定数とする（注意： $\rho_\nu d\nu$ の次元が[J/m<sup>3</sup>]である）。 $F(\nu/T)$ の関数形は未知であるが、式(10.1)をWienの関係式という。実際、実測データから $\rho_\nu/\nu^3$ を計算し、それを横軸 $\nu/T$ に対してプロットすると、すべてのデータ $\rho_\nu/\nu^3$ は同一の曲線 $F(\nu/T)$ の上に乗る、式(10.1)が実験的に正しいことを証明している。 $\langle \varepsilon_\nu \rangle$ を表す関数形 $F(\nu/T)$ が決まらない限り、黒体輻射のスペクトルを理論的に解明できたわけではないが、Wienの関係式は黒体輻射に関する2つの重要な実験法則を理論的に解明することに成功した。

(i) Stefan-Boltzmannの法則：1879年

温度 $T$ の熱平衡状態にある空洞の表面にある小さな穴から外に洩れる全熱輻射エネルギー流束 $J$ （単位時間、単位面積当たりから、あらゆる方向に輻射される全振動数領域にわたる輻射エネルギーの和）は、測定データとして、 $T^4$ に比例することが1879年に発見された（ $J = \sigma T^4$ ）。Stefan-Boltzmannの法則である。この実験法則はWienの関係式(10.1)を用いると以下のように証明することが出来る。

-----

体積 $V$ の空洞内の熱輻射エネルギーの全振動数にわたる積分量 $U$ は、

$$U = \int_0^\infty \rho_\nu V d\nu = (8\pi\alpha V/c^3) \int \nu^3 F(\nu/T) d\nu = (8\pi\alpha V/c^3) \int T^3 x^3 F(x) T dx \quad \because x \equiv \nu/T$$

単位体積当たりの熱輻射エネルギーの積分密度 $u \equiv U/V$ は、

$$\therefore u = (8\pi\alpha/c^3) T^4 \int_0^\infty x^3 F(x) dx$$

従って、完全黒体の表面から放出される輻射エネルギーの総和 $J$ は、空洞内の熱輻射の積分密度 $u$ を用いて、 $J = I = cu/4$ と表せる。その結果

$$J = cu/4 = T^4 \cdot (2\pi\alpha/c^2) \int_0^\infty x^3 F(x) dx = \sigma T^4$$

これがStefan-Boltzmannの法則である。 $F(x)$ の関数形が分かれば、係数 $\sigma$ の値を求めることができる。（測定値は $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$  [W・m<sup>-2</sup>・K<sup>-4</sup>]

(ii) Wienの変位則：1893年

空洞輻射のエネルギー密度を波長 $\lambda$ に対してプロットすると（ $\rho_\lambda$ ：黒体輻射スペクトル）、最大エネルギーを与える波長と温度の間に $\lambda_{\max} T = \text{一定}$ （ $2.90 \times 10^{-3}$  [K・m]）という関係式が成り立つ（温度の高い物体ほど青い光が強くなる）。これがWienの変

位則である。式(10.1)を用いると、この関係式を導くことが出来る。

-----

$\lambda = c/\nu$ ,  $|d\nu| = (c/\lambda^2)d\lambda$  という関係を用いて、 $\rho_\lambda$  を計算すると、

$$\begin{aligned} \rho_\nu d\nu &= (8\pi\alpha/c^3)\nu^3 F(\nu/T) d\nu = (8\pi\alpha/c^3)(c^3/\lambda^3) F(c/\lambda T)(c/\lambda^2) d\lambda = \rho_\lambda d\lambda \\ \therefore \rho_\lambda &= (8\pi\alpha c/\lambda^5) F(c/\lambda T) \end{aligned}$$

$\rho_\lambda$  が最大となる波長を求めるために、 $d\rho_\lambda/d\lambda = 0$  を計算する。

$$\begin{aligned} (1/8\pi\alpha c) d\rho_\lambda/d\lambda &= -(5/\lambda^6) F(c/\lambda T) + (1/\lambda^5) F'(c/\lambda T)(-c/\lambda^2 T) = 0 \\ \therefore 5F(c/\lambda T) + (c/\lambda T) F'(c/\lambda T) &= 0 \\ x = c/\lambda T \text{ とすると、} & 5F(x) + xF'(x) = 0 \end{aligned}$$

$F(x)$  は変数  $x$  だけの定まった形の関数なので、上の式の解を  $x_0$  とすると、

$$x_0 = c/\lambda_{\max} T \quad \therefore \lambda_{\max} T = c/x_0 = \text{一定}$$

これが 1893 年に発見された **Wien** の変位則である。

## 2. Wien の輻射公式 : 1896 年

黒体輻射のエネルギーの振動数依存性を知るためには、 $\langle \epsilon_\nu \rangle$  を理論的に求めて、 $F(x)$  の関数形を具体的に決める必要がある。**Wien** は気体分子の運動エネルギーの Maxwell 分布との類推から、 $F(\nu/T) = e^{-b\nu/k_B T}$  という仮説を立てた。ここで  $k_B$  は Boltzmann 定数である。 $b$  は  $b\nu$  がエネルギーの次元をもつための定数とする。従って、

$$\rho_\nu = (8\pi/c^3)\nu^3 \cdot \alpha e^{-b\nu/k_B T} = (8\pi/c^3)\nu^2 \cdot \alpha \nu e^{-b\nu/k_B T} \quad (10.2)$$

この式は調和振動子のエネルギーの熱平均値が、 $\langle \epsilon_\nu \rangle = \alpha \nu e^{-b\nu/k_B T}$  であることを示唆しているが、その理論的根拠は定かでない。しかし、初期の測定データには非常によく適合していた。ところが、赤外光領域の実験データが精確に測定できるようになると、低周波数領域では  $\rho_\nu \propto \nu^2$  となることが確定的になった。**Wien** の公式は  $b\nu \ll k_B T$  のとき  $\rho_\nu \propto \nu^3$  となり、測定値との不一致が明確となった。

## 3. Rayleigh-Jeans の輻射公式 : 1900 年

すでに述べたように、空洞内に存在する、振動数が  $\nu \sim \nu + d\nu$  の間にある振動子の数は、単位体積当たり  $(8\pi/c^3)\nu^2 d\nu$  である。従って、 $\rho_\nu \propto \nu^2$  となるためには、 $\langle \epsilon_\nu \rangle$  の  $\nu$  依存性がないことを示せばよい。この当時は、ほとんどの科学者が **Boltzmann** の提唱

する気体分子運動論の正当性に気付いていなかった。**Rayleigh-Jeans** は、その熱統計物理学に注目した。その理論に従うと、調和振動子のエネルギーの熱平均値  $\langle \varepsilon_\nu \rangle$  は、どんな振動数  $\nu$  でも常に  $\langle \varepsilon_\nu \rangle = k_B T$  となる。なぜなら、エネルギー等分配則が成り立つため、振動子の運動エネルギーが  $k_B T/2$  に等しく、また、ばねのポテンシャルエネルギーも  $k_B T/2$  である。(計算は下記参照)。従って、空洞内の電磁場のエネルギー密度  $\rho_\nu$  は、

$$\rho_\nu = (8\pi/c^3) \nu^2 k_B T = (8\pi/c^3) \nu^3 k_B / (\nu/T) \quad (10.3)$$

$k_B / (\nu/T) = \alpha F(\nu/T)$  と書き換えると、**Rayleigh-Jeans** の公式は確かに **Wien** の関係式を満足している。すなわち、 $x = \nu/T$  として、 $F(x) = k_B / \alpha x$  となる。

振動数の低い領域において、**Rayleigh-Jeans** の公式は、理論的な根拠が確かな上、 $\rho_\nu \propto \nu^2$  を満足し実験データとの一致も優れている。しかし、 $\nu$  が増大するにつれて、 $\rho_\nu$  が発散するという致命的な欠陥を伴っていて、黒体輻射の理論は完全に行き詰った。

【エネルギー等分配則】熱統計物理学に従うと、温度  $T$  の熱平衡状態において、系のエネルギーが  $\varepsilon_s$  となる状態が実現する確率は **Boltzmann** 因子  $e^{-\varepsilon_s/k_B T}$  に比例する。 $e^{-\varepsilon_s/k_B T}$  を、あらゆる状態  $s$  にわたって和をとったものを分配関数といい  $Z$  で表す。

$$Z = \sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \quad k_B : \text{Boltzmann 定数} \quad (10.4)$$

$e^{-\varepsilon_s/k_B T} / Z$  は、系がエネルギー  $\varepsilon_s$  の状態となる規格化された確率を表す。従って、系のエネルギーの熱平均値は

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \sum_s \varepsilon_s \left( e^{-\varepsilon_s/k_B T} / Z \right) = (1/Z) \sum_s \varepsilon_s e^{-\beta \varepsilon_s} \quad \text{ただし、} \beta \equiv 1/k_B T \quad (10.5)$$

平均値の計算をする便利な数学的方法は  $-\partial/\partial\beta(\log Z)$  を求めることである。

$$Z = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} \quad \therefore -(\partial/\partial\beta) \log Z = -(1/Z) \sum_s (-\varepsilon_s) e^{-\beta \varepsilon_s} = \langle \varepsilon_s \rangle \quad (10.6)$$

1次元の調和振動子の運動エネルギーの熱平均値を求める。運動量の  $x$  成分が  $p_x \sim p_x + \Delta p_x$  となる状態の実現確率は  $e^{-\beta \varepsilon_{p_x}} \Delta p_x$  と表されるので、式(10.4)の和は積分に置き換わる。

$$\varepsilon_{p_x} = \frac{p_x^2}{2m} \quad \therefore Z = \sum_{p_x} e^{-\beta \varepsilon_{p_x}} \Delta p_x = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}} dp_x = \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10.7)$$

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left( \frac{1}{2} \log \frac{2m\pi}{\beta} \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2} \quad (10.8)$$

同様に、調和振動子のポテンシャルエネルギーの熱平均値は、

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad \therefore Z = \sum_x e^{-\beta \varepsilon_x} \Delta x = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m \omega^2 x^2}{2}} dx = \left( \frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10.9)$$

$$\left\langle \frac{m \omega^2 x^2}{2} \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{2} \log \frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2} \quad (10.10)$$

すなわち、系のエネルギー  $\varepsilon_s$  を表す項が、連続変数  $\xi$  ( $p_x$  or  $x$ ) の 2 次関数になっていれば、その熱平均値  $\langle \varepsilon_s \rangle$  は常に  $k_B T/2$  となる。これがエネルギー等分配則である。

## §11 Planck の輻射公式：1900 年

### 1. Planck の内挿公式

Planck は黒体輻射の適切な理論を見出すことができずに困り果てた上、理論的根拠を求めることをあきらめ、高周波領域でよい結果を残す Wien の公式と、低周波領域で理論的根拠の確かな Rayleigh-Jeans の公式を補間する内挿公式を探した。  $x = \nu/T$  が大きくなると、  $F(x) = e^{-bx/k_B}$  となり、  $x$  が小さいと、  $F(x) = k_B/\alpha x$  となる関数として、

$$F(x) = \frac{1}{e^{bx/k_B} - 1} \quad (11.1)$$

という関数を仮定した。 Rayleigh-Jeans の公式を満足するためには、  $b = \alpha$  でなければならない。従って、

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^3 \alpha \left( \frac{1}{e^{\alpha\nu/k_B T} - 1} \right) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \left( \frac{\alpha\nu}{e^{\alpha\nu/k_B T} - 1} \right) \quad (11.2)$$

という内挿公式が得られ、実験データと適合させることによって、  $\alpha$  として Planck 定数  $h$  の値が得られた。  $\alpha$  を  $h$  とした式が Planck 分布として有名な輻射公式である。

$$h = 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ [J}\cdot\text{s]}$$

### 2. エネルギー量子：Planck の輻射公式の物理的意味

$\rho_\nu$  に対する Planck の輻射公式(11.2)は、  $\langle \varepsilon_\nu \rangle = h\nu / (e^{h\nu/k_B T} - 1)$  に単位体積当たりの振動子の数  $(8\pi/c^3)\nu^2$  を掛けたものである。すでに述べたように、古典物理学では、  $\langle \varepsilon_\nu \rangle = k_B T$  となるのが当然の結果であり、Planck 自身もそう考えていたが、実験事実は完全にそれを否定していた。Planck が非凡であった点は、  $\langle \varepsilon_\nu \rangle$  の物理的意味を深く考察したところにある。調和振動子のエネルギー準位は連続変数  $p_x$  または  $x$  の 2 次関数

で与えられ、振動子はどんなエネルギー準位にも励起することが出来、分配関数  $Z$  は式(10.7)あるいは式(10.9)のように、連続変数の積分によって与えられる。低周波領域ではこの考え方でよい。しかし、高周波領域になると、どんなエネルギー準位でも励起できるという仮説が破綻しているのではないかと Planck は疑った。 $\nu$  の大きな振動子になると、エネルギー間隔を  $\varepsilon_0$  としてエネルギー準位  $\varepsilon_n = n\varepsilon_0$  ( $n$  はゼロを含む正の整数) となる「とびとびのエネルギー準位」にしか励起できないのではないか。そう仮定すると、振動子の熱平均エネルギー  $\langle \varepsilon_\nu \rangle$  はどのようになるだろう。

式(10.4)に従って分配関数  $Z$  を計算するとき、 $\varepsilon_n = n\varepsilon_0$  ( $n=0,1,\dots$ ) とすると、式(10.7)の積分は、無限等比級数の和に置き換わる。

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/k_B T} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n\varepsilon_0)} = 1 + e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-2\beta\varepsilon_0} + \dots = 1/(1 - e^{-\beta\varepsilon_0}) \quad (11.3)$$

従って、熱平均エネルギーは式(10.6)に従って、

$$\langle \varepsilon_n \rangle = -(\partial/\partial\beta) \log Z = (\partial/\partial\beta) \log(1 - e^{-\beta\varepsilon_0}) = \varepsilon_0 / (e^{\beta\varepsilon_0} - 1) \quad (11.4)$$

この式を Planck の内挿公式と比較すると、 $\varepsilon_0 = h\nu$  となる。すなわち

$$\langle \varepsilon_\nu \rangle = h\nu / (e^{h\nu/k_B T} - 1) \quad (11.5)$$

この式は、 $\nu$  が小さいときは、エネルギー準位の間隔が密になって、どの準位も励起することができる古典論と同じ状況になって  $\langle \varepsilon_\nu \rangle = k_B T$  となり、Rayleigh-Jeans の公式と一致する。 $\because h\nu \ll k_B T$  のとき、 $e^{h\nu/k_B T} \approx 1 + h\nu/k_B T \quad \therefore \langle \varepsilon_\nu \rangle \approx k_B T$

一方、 $\nu$  が大きくなると、エネルギー準位間隔の間隔が広がって、 $k_B T$  程度のエネルギーでは励起状態  $\varepsilon_n = nh\nu$  のうち、 $n$  の値の小さな限られた状態にしか励起できない。

$$h\nu \gg k_B T \text{ のとき、 } e^{h\nu/k_B T} - 1 \approx e^{h\nu/k_B T} \quad \therefore \langle \varepsilon_\nu \rangle = h\nu \cdot e^{-h\nu/k_B T}$$

この式は(10.2)に与えられた Wien の輻射公式と一致している。

電磁波 (光) のエネルギーは波の振幅の 2 乗で与えられ、連続可変な値をとることができる。しかし、振動数が大きくなるとそのエネルギーは「とびとび」の値しか許されないことが明らかになった。あたかも、原子の電気量が「電気素量」かその整数倍しか許されなかったように、光のエネルギーにも最小単位が存在して、それが粒々の状態で集合したものが高周波数の光のエネルギーであるように見える。 $h\nu$  がエネルギーの最小単位であるので、Planck はそれを「エネルギー量子」と名付けた。

電磁場のエネルギーは式(9.5)のように表され、電磁場の振動モードの振幅  $q_k$  および  $\dot{q}_k$  の 2 乗で与えられる。その結果、式(9.11)のように古典的な調和振動子として、そのエネルギーは連続変数  $p_k$  と  $q_k$  の 2 次関数で表され、輻射光のスペクトルは **Rayleigh-Jeans** の公式に従った。しかし、高周波数の光になるとそのエネルギーは連続変数ではなく、エネルギー量子の和で与えられる。つまり、光は振動数が変化するにつれて、振幅が連続変数である「電磁波」から、粒々のエネルギーをもつ光へと性格が変化して **Wien** の公式に近づいていたのである。しかし、調和振動子なのに、なぜエネルギー準位が「とびとび」になるのだろうか。量子力学が登場するまで **Planck** をはじめ、光量子仮説を提唱した **Einstein** でさえ、その本当の理由を見出せなかった。正解に至るためには、式(9.11)で与えられるハミルトニアンの変数  $p_k$  と  $q_k$  は同時に定まった値をとることができないという「不確定性関係」の発見が必要だった。量子力学が確立した後、量子論的世界の調和振動子のエネルギーは、 $n$  を整数として常に  $E = (n+1/2) \cdot h\nu$  と表されることが明らかになった。この式は **Rayleigh-Jeans** の公式が成り立つ低周波の光に対しても成り立っている。しかし、エネルギーの粒の値  $\varepsilon_0 = h\nu$  が小さいので光のエネルギーを連続変数と近似してもよく、 $\langle \varepsilon_\nu \rangle = k_B T$  が成り立っていたのである。

電気素量  $e$ 、電子の質量  $m$  に対して、 $h$  は  $[\text{J} \cdot \text{s}]$  という次元をもつ定数であった。これは角運動量の次元である。つまり、 $h$  は角運動量の素量であると考えることができる。原子の大きさが  $1 \text{ \AA}$  程度であることは、**Thomson** 模型でも **Rutherford** 模型でも説明することができなかったが、それは電子の軌道半径に「 $h$ 」が関与しているとは思ってもよらなかったからである。次章で述べる **Bohr** の原子模型では、電子軌道の角運動量の中に「 $h$ 」という物理定数が入ってくることによって、原子の大きさが  $1 [\text{ \AA}]$  程度になる根拠を見出すことに成功した。原子構造と一見何の関係もなさそうに見える空洞輻射の研究から  $h$  という物理定数が発見され、「 $h$  の発見」が原子構造の謎を解く鍵となった。原子内の電子軌道の角運動量、電子、陽子という素粒子のスピン角運動量、光子（光量子）のエネルギー、物質波（**de Broglie** 波）の波長、量子論的粒子の位置と運動量の間不確定性関係など、原子構造の量子論のすべてに「 $h$ 」が深く関与していた。

## 第4章 Bohrの原子模型

### §12 水素原子の発光スペクトル：マジックナンバーの発見：1885年

原子の構造は電子と原子核で構成され電気的中性が保たれている。原子の大きさは1 [Å] 程度であるが、原子核や電子の大きさはそれに比べてはるかに小さい。電子が原子核の周りを Coulomb 力に従って円運動していると考え、軌道運動のエネルギーによって、軌道半径は1 [Å]よりもはるかに小さくも大きくもできる。電子が原子核の周りを周期運動していると考え、光を輻射することはできるが、電子はエネルギーを失って原子は短時間の内に崩壊してしまう。原子を構成している粒子はどのような力学に従って存在しているのであろう。古典物理学とは異なる何らかの物理法則があるのではないか。それを知るためには、原子が光を吸収したり、発光したりする現象を詳しく調べることが手がかりになるだろうと考えられた。

色々の物質の発光スペクトルを観測できるようになって、輝線スペクトルの波長のデータが収集されてきた。その中で、水素原子のスペクトル線の波長 $\lambda$ は、ある種の規則性をもっていることが発見された。1885年のことである。現在それは Balmer 系列と呼ばれていて、その規則性は以下のようなものである。

$$\lambda = \frac{n^2}{n^2 - 4} B ; \quad B = 3645.6 \text{ \AA}, \quad n = 3, 4, \dots \quad (12.1)$$

1890年には、さらに種々の原子の輝線スペクトルに対する規則性が見出され、詳細な Rydberg の法則が発表された。測定される波長にはマジックナンバーともいえる不思議な特徴がある。それを以下に整理しよう。

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{(m+a)^2} - \frac{R}{(n+b)^2} ; \quad m, n \text{ は正の整数} \quad (12.2)$$

$a, b$ は物質ごとに異なる数値をとるが、 $R$ はすべての原子に対して成り立つ普遍的定数で、Rydberg 定数と呼ばれる。Balmer の定数 $B$ との関係は $B = 4/R$ である。

$$R = 4/B = 109721.3 \text{ [cm}^{-1}] \quad (12.3)$$

Balmer のときは波長 $\lambda$ に対する規則性が見出されたが、Rydberg は波数： $1/\lambda$ に対して規則性を求めた。これが大きな成功を収める原因であった。特に水素原子のスペクトル

ルの場合は、 $a=b=0$ となる極めて簡単な形の **Rydberg** の関係式が成り立つ。これを振動数 $\nu=c/\lambda$ に書き換えて表すと以下のようなになる。

$$\begin{aligned} \nu &= Rc\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad ; \text{Lyman 系列} \quad n=2,3,\dots \\ \nu &= Rc\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad ; \text{Balmer 系列} \quad n=3,4,\dots \\ \nu &= Rc\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad ; \text{Paschen 系列} \quad n=4,5,\dots \\ \nu &= Rc\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad ; \text{Brackett 系列} \quad n=5,6,\dots \end{aligned} \quad (12.4)$$

$Rc/m^2$ ,  $Rc/n^2$  をスペクトル項と呼び、2つのスペクトル項の差がスペクトル線の振動数を与える。これは結合原理と呼ばれている。この結合原理の発見が画期的な「**Bohr** の原子模型」を導き出したのである。

### §13 Bohr 仮説 : 1913 年

**Rutherford** による原子構造の発見は、質量の大部分を占める小さな原子核の周りを質量の小さな電子が惑星のように運動しているという模型を提案している。しかし、すでに述べたように、誰も古典物理学に従うこのような原子模型を認めることはできなかった。1913年、水素原子の輝線スペクトルに見られる結合原理に注目した **Bohr** は、あえてこの古典物理学を無視することによって、**Rydberg** 定数を理論的に「見事に」説明できる原子模型を提案した。**Bohr** の仮説とは以下の2点である。

- (i) 電子の運動状態はエネルギー一定常状態にあつて電磁波を輻射しない。(Bohr の定常状態仮説)
- (ii) この定常状態間の遷移が起きるとき、原子はそのエネルギー差  $E_n - E_m$  に等しい振動数の光を放出する。  $h\nu = E_n - E_m$  (Bohr の振動数条件)

**Planck** の発見によって、振動数 $\nu$ の振動子と見なせる電磁場のエネルギーは、 $h\nu$ の整数倍しか許されないことが明らかになった。**Bohr** はそれ以降、原子構造にも量子化されるものが何かあるはずだと考え続けてきた。その結果、円軌道を描いて運動している電子の軌道運動のエネルギーも量子化されているのではないかと考え、上記の **Bohr** 仮説が生まれた。電子の軌道運動のエネルギー準位の差が  $h\nu$  という光の「エネルギー量子」に等しくなっている点が **Bohr** 理論の成功の秘訣である。電子軌道のエネルギーを量子化する条件について以下で考察しよう。

## §14 原子内電子の量子化条件

### 1. 調和振動子の量子化条件

調和振動子のエネルギー準位はとびとびの値だけが許される。その特別な状態（量子化された状態）を選び出す要件は何だろう。振動子の全エネルギーは運動エネルギー  $T$  とポテンシャルエネルギー  $U$  の和である。  $E = T + U = m\dot{x}^2/2 + kx^2/2$ 。一般化座標  $q = x$  と一般化運動量  $p = m\dot{x}$  で書き換えると、  $E = p^2/2m + kq^2/2$  となる。座標軸として、  $q$  と  $p$  を選んで、上の式をグラフで表すと、

$$\frac{q^2}{2E/k} + \frac{p^2}{2mE} = 1 \quad (14.1)$$

$a = \sqrt{2E/k}$ 、  $b = \sqrt{2mE}$  とおくと、  $q^2/a^2 + p^2/b^2 = 1$  となる。時々刻々変化する振動子の状態は、位相空間  $(q, p)$  内を移動する点で表現することができる。この点が  $(q, p)$  平面上の楕円という軌跡を描きながら、振動子の状態が変化する（図 16）。これを位相空間のトラジェクトリーと呼ぶ。

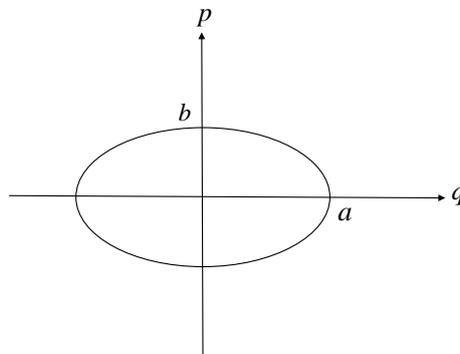


図 16 位相空間のトラジェクトリー

位相空間のトラジェクトリーの面積を求めると、

$$\oint pdq = \pi ab = 2\pi E \sqrt{m/k} \quad (14.2)$$

ここで、振動子の振動数が  $2\pi\nu = \sqrt{k/m}$  となることを考慮すると、

$$\oint pdq = E/\nu = nh \quad (14.3)$$

式(14.3)において、振動子のエネルギーは Planck の仮説によって、  $h\nu$  の整数倍しか許

されないので、 $E/\nu = nh$ と置き換えた。すなわち、振動子が「とびとびの量子状態」をとるとき、その特別な状態を決める条件は、位相空間のトラジェクトリーの面積が Planck 定数の整数倍であるということになる。これを「振動子の量子化条件」という。

## 2. 電子の軌道運動の量子化条件

振動子の運動に対して得られた量子化条件を、1次元の任意の系に対する一般的な量子化条件と見なして、原子内の電子の運動にこの条件を適用してみよう。円運動の一般化座標  $q$  として極座標  $\varphi$  をとる。運動エネルギーは  $T = m(r\dot{\varphi})^2/2$  と表されるので、一般化運動量  $p_\varphi$  は定義に従って、次のようになる。

$$p_\varphi \equiv \partial T / \partial \dot{q} = \partial T / \partial \dot{\varphi} = mr^2 \dot{\varphi} \quad (14.4)$$

等速円運動なので  $p_\varphi$  は  $\varphi$  に沿って一定の値をとる。従って、円運動の量子化条件は、

$$\oint pdq = \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = p_\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi p_\varphi = nh \quad (14.5)$$

となる。 $p_\varphi$  は電子の軌道角運動量に等しいので、それを  $L$  と表すと、電子の円運動の量子化条件は、 $L$  が  $h/2\pi = \hbar$  の整数倍であるということになる。

$$p_\varphi = L = nh/2\pi = n\hbar \quad (14.6)$$

## §15 Bohr の原子模型 : Rydberg 定数の理論値

Coulomb 力によって原子核（陽子）のまわりを電子が円運動しているという古典力学模型に基づいて水素原子を考えてみよう。電子の軌道運動の量子化条件を適用すると、電子の運動の全エネルギーは「とびとび」の値だけが許されることになる。すなわち、Bohr の水素原子模型は、量子化条件と古典物理学を組み合わせた折衷案である。軌道半径  $r$  と軌道角運動量  $L$  の関係を考察しよう。電子は陽子のまわりを、半径  $r$ 、速度  $v$  の等速円運動をしているので、Coulomb 力を向心力として次の運動方程式が成り立つ。

$$mv^2/r = e^2/4\pi\epsilon_0 r^2 \quad (15.1)$$

$L = rmv$  より  $v$  を  $L$  で書き換えて上の式に代入すると、次式が成り立つ。

$$r = (4\pi\epsilon_0/me^2)L^2 \quad (15.2)$$

また、式(15.1)より、 $mv^2/2 = e^2/8\pi\epsilon_0 r$  となるので、電子の全エネルギー  $E$  は

$$E = T + U = mv^2/2 - e^2/4\pi\epsilon_0 r = -e^2/8\pi\epsilon_0 r \quad (15.3)$$

量子化条件を適用すると、角運動量が量子化されて、 $L = nh/2\pi$  である。従って、式(15.2)に代入すると、軌道半径も量子化されて、とびとびの半径  $r_n$  だけが許される。

$$r_n = (\varepsilon_0 h^2 / \pi m e^2) \cdot n^2 = a_B n^2 \quad (15.4)$$

さらに式(15.3)から全エネルギーも量子化されて、添字  $n$  をつけて表すと、

$$E_n = - (m e^4 / 8 \varepsilon_0^2 h^2) \cdot (1/n^2) \quad (15.5)$$

ここで  $a_B = \varepsilon_0 h^2 / \pi m e^2$  は Bohr 半径と呼ばれていて、新しく発見されたプランク定数  $h$  と電子質量  $m$  および電気素量  $e$  の値を代入すると、 $a_B = 0.5292 \text{ [\AA]}$  である。

Bohr の水素原子模型は、次の 2 つの点で偉大な成功を収めた。

- (i) 原子の大きさが  $1 \text{ [\AA]}$  程度であることの理論的根拠を初めて見出した。すなわち電子の軌道角運動量が、 $\hbar = h/2\pi$  を素量として量子化されていることによって、最小の軌道半径が存在するからである。 $n=1$  のとき、 $r_1 = a_B = 0.5292 \text{ [\AA]}$
- (ii) Rydberg 定数の理論的導出に成功した。

$$E_n - E_1 = - \frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n^2} - 1 \right) = h R c \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad \text{Lyman 系列} \quad (15.6)$$

$$\therefore R = m e^4 / 8 \varepsilon_0^2 c h^3; \quad \text{Rydberg 定数の理論値} \quad (15.7)$$

$R$  を表す物理量  $m$ ,  $e$ ,  $h$  は、電子の存在に気付いて後、新たに発見された物理定数である。その測定値を代入して計算された  $R$  の値を分光学的な測定値と比較すると、驚くべき一致が見出された。

$$R = 109737.303 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (\text{理論計算値})$$

$$R = 109677.581 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (\text{分光学的測定値}) \quad (15.8)$$

$R$  の分光学的測定値は、最も精度の高い値を採用している。理論計算のさい、電子質量  $m$  の代わりに換算質量を用いると、理論値はもっと測定値に近づく。

Bohr の原子模型には、定常状態仮説や電子軌道の量子化条件など理論的に多くの不明な点が残っているが、この数値の一致は驚異的で、Bohr 仮説には反論の余地がないほど画期的な大成功を収めた。ただし、この仮説がなぜ成り立つのかを合理的に説明できる理論が出現するまでにはまだ高い障壁が残っていた。

## §16 Franck-Hertz の実験：原子のエネルギー一定常状態の検証：1914 年

Bohr の定常状態仮説に従うと、定常状態間の遷移を起こさない限り、原子はいつまでもエネルギーを失うことなく安定に存在していることができる。原子に光を照射することによって、あるいは電子を衝突させることによって、とびとびのエネルギー準位間の遷移を起こさせることができるだろう。そのような方法によって、Bohr の定常状態仮説が妥当かどうかを検証する実験が行われた。Franck と Hertz による水銀原子への電子の非弾性衝突の実験は、原子の励起状態のエネルギー準位が「とびとび」であることを実証した。以下にその実験結果を示そう。

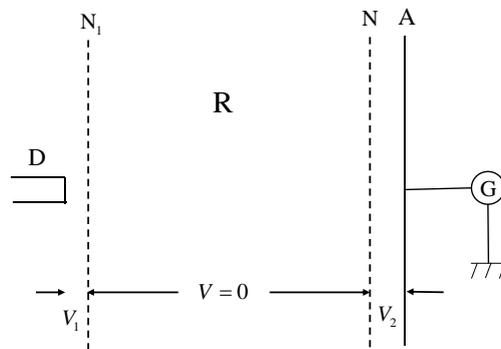


図 17 Franck-Hertz の実験装置の概略

図 17 中の R の部分は電場のない自由空間、そこに水銀の単原子の蒸気を満たした。白熱フィラメント D とグリッド N<sub>1</sub> 間で加速された電子は自由空間 R に入って水銀原子に衝突する。加速電圧  $V_1$  が低い間は、電子は水銀原子と弾性衝突する。グリッド N と電極 A との間の抑制電圧  $V_2$  は 0.5 [V]程度にしておく。弾性衝突だけの間は、加速電圧  $V_1$  の増加とともに電流計 G に流れる電流は増加する (図 18 参照)。  $V_1$  がある値を超えると、R 内で水銀原子と衝突して水銀原子を励起させた電子はエネルギーを失う (非弾性衝突)。この電子は抑制電圧  $V_2$  によってグリッド N に捕捉されて電極 A に到達できない。そのため、 $eV_1$  が水銀原子の励起エネルギーに等しくなったところで、G に流れる電流が急降下する (図 18 参照)。さらに  $V_1$  を増加させると、非弾性衝突した電子も残余の運動エネルギーが増大するので、再び G に流れる電流は増大する。空間 R で 2

度目の非弾性衝突をする電子が生じ始めるところで、再び  $G$  に流れる電流が急降下する。この実験結果は水銀原子のエネルギー準位が「とびとび」の値をとっていて、電子の衝突が起きるとき、エネルギー準位間の遷移が誘起されることを証明した。

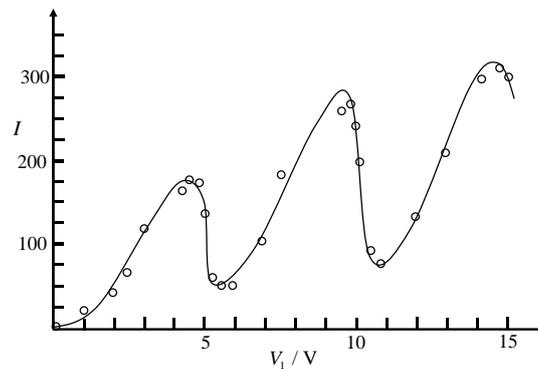


図 18  $I$  vs  $V_1$  のグラフ

### Bohr 理論の限界

Bohr の半古典的原子模型は、Rydberg 定数の理論的説明に見事に成功し、水素原子のエネルギー準位を理論的に予言することに成功した。しかし、電子を 2 個以上含む原子のエネルギー準位を予言するための量子化条件を探す試みは成功しなかった。軌道角運動量の量子化という概念は正しかったが、円運動の軌道半径は本来定義することができないものである。Bohr の半古典的原子模型では電子の波動性がまだ考慮されていなかった。さらに、電子のスピン角運動量も、Pauli の排他原理も見つかっていない状態で水素原子以外の原子の電子状態を議論することは困難である。Bohr の原子模型は最終的な「量子力学」に辿りつくまでの、矛盾を抱えたままの過渡的理論であった。これらの矛盾が最終的に解決されるためには、物質波仮説が出現し、状態を波動関数で表す「量子力学」の出現が必要不可欠であった。

## 第5章 光の粒子性：Einstein

### §17 光電効果の発見：1887年

光電効果が光の粒子性を証明する実験になったことはよく知られている。しかし、この現象の最初の発見者は電磁波の輻射を実験的に検証した H. Hertz (Franck-Hertz の実験で有名な G. Hertz は、この H. Hertz の甥) である。光が Maxwell 方程式に従う波動であることを最終的に証明した人が、光の粒子性を証明することになる現象の最初の発見者になったことは光の本質に関わる宿命のようなものを感じる。H. Hertz は、ループ状の誘導コイルに放電用の間隙を設け、電波を受信すると、その間隙に火花が飛ぶ電波検出器を用いて実験を行っていた。電磁波を観測している過程で、この間隙の金属端子に紫外線が当たると火花が飛びやすくなることを偶然発見し、これが光電効果の最初の発見となった。紫外線照射によって金属端子から光電子が放出され火花放電が起きやすくなったのである。

### Lenard の実験：1900年

光電効果の定量的な最初の実験を行ったのは Lenard である (1900年)。図 19 のように、真空管内の陰極 C の金属表面に紫外線を照射して、金属から放出される光電子による電流  $I$  を測定した。

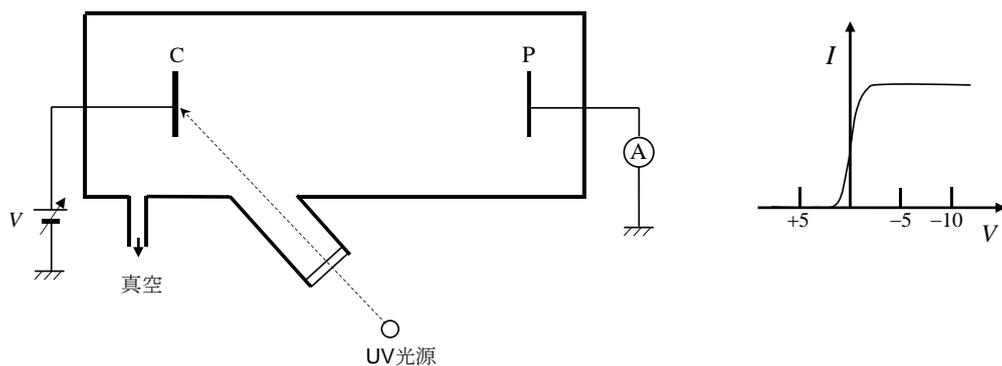


図 19 Lenard の実験装置

Lenard によって観測された現象の要点をまとめると以下のようなになる。

- (i) 陰極に小さな正の電位を与えると、光電流がゼロになる。すなわち、金属表面から放出された光電子は運動エネルギーをもっているが、それには上限があり、正の抑制電圧を掛けると光電流が流れなくなることを示している。
- (ii) 放出された光電子の運動エネルギーは照射する光の強度に無関係であった。いくら強い光を当てても、放出された光電子の運動エネルギーは増加しないので、同じ抑制電圧で光電流は流れなくなる。放出された光電子の運動エネルギーは照射する光の振動数だけに依存し、それは振動数を上げるとともに直線的に増大した。

### §18 Einstein の光量子仮説：1905 年

Planck の輻射公式のところですでに述べたように、光のエネルギーは、高周波数の領域になると、連続可変なエネルギー値をとる電磁波とは異なり、 $h\nu$  という粒々のエネルギーをもつ粒子の集合のように見える。そのことを確かめるために、Einstein は、空洞輻射のエネルギーの揺らぎに注目した。エネルギーの揺らぎの 2 乗平均： $\langle(\Delta E)^2\rangle = \langle(E - \langle E \rangle)^2\rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$  は、熱統計物理学に従うと、 $-\partial\langle E \rangle/\partial\beta$  を計算して求められる ( $\beta = 1/k_B T$  : 詳しくは付録 3 を参照)。空洞内の微小空間 (体積  $\nu$ ) 内の輻射エネルギーに Wien の公式(10.2)を適用すると、

$$\langle E \rangle = \rho_\nu \nu d\nu = (8\pi h\nu^3/c^3) e^{-\beta h\nu} \nu d\nu \quad (18.1)$$

と表される。従って、 $\langle(\Delta E)^2\rangle = -\partial\langle E \rangle/\partial\beta = h\nu\langle E \rangle$  となる。 $n = E/(h\nu)$  とおくと、 $\Delta n = \Delta E/(h\nu)$  より、 $n$  の揺らぎの 2 乗平均に対して、次の関係式が導かれる。

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \langle(\Delta E)^2\rangle / (h\nu)^2 = h\nu\langle E \rangle / (h\nu)^2 = \langle E \rangle / (h\nu) = \langle n \rangle \quad (18.2)$$

$n$  は空洞内の小部屋に閉じ込められた光のエネルギー量子の数に対応しているので、 $\langle(\Delta n)^2\rangle$  はその数の揺らぎの 2 乗平均を表している。ランダム現象の確率論に従うと、粒子数  $n$  の値が平均値のまわりで揺らぐとき、 $\langle(\Delta n)^2\rangle$  は  $\langle n \rangle$  に等しくなる (付録 4 参照)。例えば、体積  $V$  の箱の中に  $10^8$  個の粒子が入っていて、箱の中を不規則に動き回るとすると、箱の中の微小な体積  $\nu$  の小部屋には粒子がランダムに出入りする。 $\nu/V = 1/10^6$  とすると、小部屋には平均  $\langle n \rangle = 100$  個の粒子が見つかるが、その数の揺らぎの平均値は  $|\Delta n| = \sqrt{\langle(\Delta n)^2\rangle} = 10$  となる。つまり、箱の中には、およそ 90~110 個の粒子が分布することになる。すなわち、光のエネルギーの揺らぎはエネルギー量子の数の揺ら

ぎに等しい。低周波数の光の場合は、輻射スペクトルは **Rayleigh-Jeans** の公式に従っていて、そのエネルギーは電磁波の振幅の 2 乗に比例していて、連続可変な値をとることができると考えてよかった。しかし、高周波領域の光になって **Wien** の公式が適合するようになると、調和振動子に対する量子効果が顕著になって、光のエネルギーは  $h\nu$  というエネルギーの塊をもつ粒子の数で表すのが妥当になる。つまり、輻射公式の形が変わることによって、光の性格が電磁波から粒子性を示すように変化していたのである。**Einstein** はそれに気付き、その粒子を光量子と名付けた。

この考え方を光電効果に適用すると、高周波の光は、 $h\nu$  のエネルギーをもつ粒子（光量子）の束からできていて、それが電子と衝突するさい、1 個の光量子のエネルギーのすべてを金属内の 1 個の電子に瞬時に与えることが可能になるという作業仮説が妥当になる。金属から電子が飛び出すさいの仕事関数を  $W$  とすると、飛び出した光電子の運動エネルギーは、それを電子ボルト単位の  $eV$  で表すと、

$$eV = h\nu - W \quad (18.3)$$

という関係式が成り立つ。すでに述べた **Lenard** の光電効果に関する実験データは、この **Einstein** の光量子仮説と見事に調和していた。その後、不幸なことに、この二人は戦争をはさんで互いに相手を激しく非難し対立することになる。しかし、二人が見つけた科学的真実は人間社会の葛藤を超えて、自然界の一つの真理を提示していたのである。

## §19 Einstein の方程式の実験的検証：1916 年：Millikan の実験

**Millikan** は単色化した光源を用いて光電効果に関する実験を詳しく行い、明瞭に **Einstein** の方程式を検証することに成功した。その結果を要約すると次のようになる。

- (i) ある閾値以下の振動数では光電子の放出が起きない。原子に照射された光は 1 量子吸収によって電子が放出される。従って、光電子放出のためには、エネルギー量子自身が大きくなってはならない。
- (ii) 閾値以上の振動数の場合、陽極の電位が小さな負の値から光電流が流れ始め、電位がほぼゼロになると電流が最大値に達し、その後、陽極の正電位を大きくしても電流は一定値に留まる。光の強度が増すと、光電流の最大値は光の強度に比例して増加する（図 20 の  $I$  vs.  $V$  参照）。

(iii) 振動数が一定の場合、電流がゼロとなる陽極の負の電位 ( $V_s$ ) は光の強度に関係なく一定の値をとる (図 20 の  $I$  vs.  $V$  参照)。

(iv) 金属試料の陰極に照射する光の振動数  $\nu$  を変えて、 $V_s$  を測定した。振動数の異なる、いくつかの光照射に対して、 $|V_s|$  を  $\nu$  に対してプロットすると、測定結果は直線上にのる (図 20 の  $|V_s|$  vs.  $\nu$  参照)。試料の金属を変えて測定しても直線の勾配は同じになる。

この実験結果を、Einstein の方程式に従って考察してみよう。 $e|V_s| = h\nu - W$  であるが、 $e|V_s|$  は陰極表面に飛び出した光電子の運動エネルギーの最大値に対応している。飛び出した電子の運動エネルギーは金属中に捕捉された状態に依存して、一般に、この値より小さくなる。陽極の負の阻止電圧  $V_s$  は、光電子にとって、正のポテンシャルエネルギーに対応しているので、これを上回る運動エネルギーを得た光電子だけが陽極に到達で

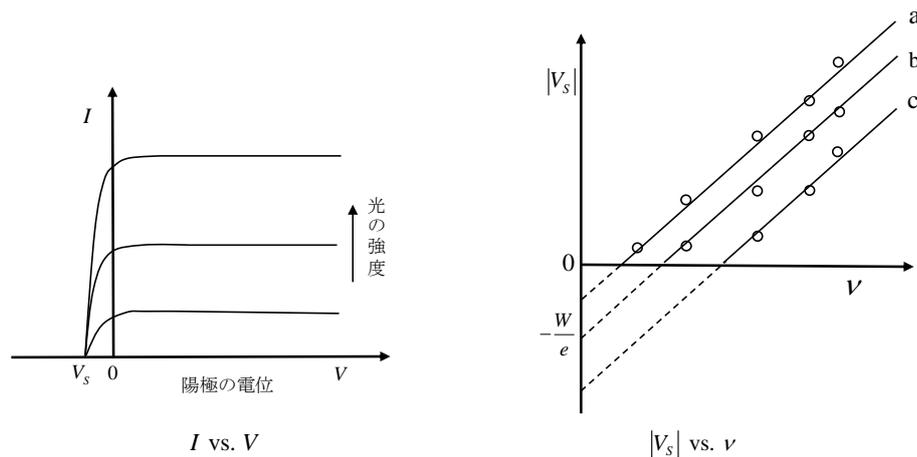


図 20 Millikan の光電効果の実験

きる。従って、陽極電位が  $V_s (< 0)$  からゼロに近づくにつれて、陽極に到達できる電子の数は増加して電流の値が増加し、陽極電位  $V$  がほぼゼロになると、電流は最大値に達して飽和する。 $\nu$  を変えて  $V_s$  を測定し、 $|V_s|$  vs.  $\nu$  のグラフを作成すると、その直線の勾配が  $h/e$  となり、 $\nu = 0$  に外挿した切片が  $-W/e$  に対応する。 $e$  の値を代入すると、 $h$  と  $W$  の値が求まった。これらの実験結果は Einstein の方程式と見事に首尾一貫していて、光量子仮説の正しさを証明する実験となった。にもかかわらず、Millikan は自身が

得た実験データを前にして、「これらのデータの基礎となる理論は支持できない」と述べたそうである。光量子仮説はそれほど画期的な理論であった。

## §20 光の波動論的描像を否定する実験事実

電磁場に対する Maxwell の方程式から導かれる波動方程式の解である電磁波こそが光の実体であるという考え方は、古典物理学の確固たる結論で疑う余地のないものであった。しかし、光電効果の研究が進展するにつれて、光の波動性を疑わざるを得ない状況が生まれてきた。以下にそれをまとめてみよう。

- (i) 光電効果の実験において、放出された光電子の最大運動エネルギー  $e|V_s|$  は光の強度に全く依存しない。しかし、波動説に従えば、光のエネルギーは電磁波の振幅の 2 乗に比例するので、このエネルギーを吸収して電子が放出されるのであれば、放出電子の最大運動エネルギーは光の強度に関係するはずである。
- (ii) 電磁波のエネルギーが効率的に電子の放出に関与しているとすると、特定の周波数の振動が金属内の電子と共鳴現象を引き起こしていることが想像される。しかし光電効果は共鳴現象ではない。光の電磁波説にそぐわない実験結果である。
- (iii) エネルギーが空間的に連続分布している光が原子 1 個分の断面積に照射されて、それを吸収した原子が光電子放出を起こすと考えると、十分長い時間の光照射が必要になる。原子が光を吸収するメカニズムはそうではないと考えざるを得ない。 $h\nu$  というエネルギー量子は 1 個の光量子に集中していて、原子との衝突のさい 1 回の衝突で、そのエネルギーが電子に一気に与えられると考える必要がある。

一方、光の粒子説にも欠陥がある。光電効果は光のエネルギーの「塊」である光量子仮説によって見事に説明できた。しかし同時に、光子（今後は光量子を光子と呼ぶ）の振動数は、光の干渉を用いた波長測定によって決定されるのである。光の干渉は典型的な波動現象である。粒子としての光子の特性は振動数（あるいは波長）によって決まるが、その波長を測定するためには、光が波動であることを必要とするという矛盾を抱えている。黒体輻射の理論において、Rayleigh-Jeans の公式が適合する周波数領域では間違いなく電磁波のエネルギーとして取り扱うことが妥当であり、光の干渉という現象

は光の粒子性が顕著になる高周波になっても波動として考えなくてはならない。光は粒子性と同時に波動性を示すのである。

## §21 Compton 効果 : 1923 年

光を粒子と考えないと説明のつかないもう一つの現象が、1923 年に解明された散乱 X 線に関する Compton 効果である。波長の短い X 線の散乱スペクトルには、入射 X 線より波長の長い成分が混じっていることは、以前から知られていたが、精確な測定を行うには X 線の測定技術がまだ不十分であった。Compton は炭素箔によって散乱された X 線のスペクトルを単結晶による分光器を用いて詳細に研究した。図 21 は散乱角  $\theta$  を変えて測定された Compton 散乱のスペクトルを表している。

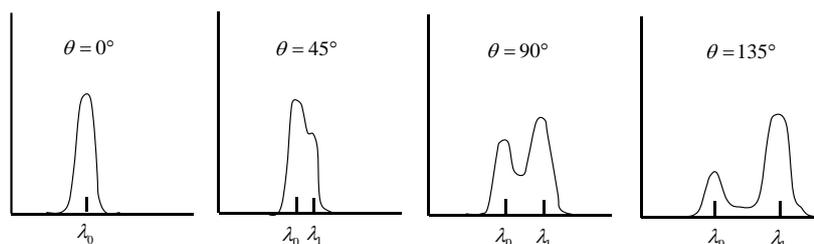


図 21 Compton 効果のスペクトル

実験の結果をまとめると以下のようになる。

- (i) 散乱された X 線のスペクトルは 2 本に分かれる。一方は、入射 X 線と同じ波長 ( $\lambda_0$ ) であり、もう一方は、それより長い波長 ( $\lambda_1$ ) の光である。
- (ii) 散乱角  $\theta$  が大きくなるにつれて、 $\lambda_1$  はいっそう長波長側にずれる。
- (iii)  $\lambda_1 - \lambda_0$  は散乱角  $\theta$  だけの関数で、入射光の波長や散乱体の原子の種類に関係しない。この現象は Compton 効果と呼ばれる。

X 線散乱は Maxwell の電磁波の理論に基づいて解釈されていた。それに従うと、X 線は原子内の軽い粒子である電子を X 線の振動数で揺さぶり、その振動電流が入射 X 線と同じ振動数の電磁波を輻射すると考えている。自由電子による、この散乱のメカ

ニズムは Thomson 散乱と呼ばれている。しかし、散乱 X 線の長波長成分が存在することは、この理論では説明できない。Compton は、入射 X 線は光子として「玉突き」のように静止した電子に衝突してそれを弾き飛ばし、エネルギーを失って波長の長い光子として散乱されると考えた。これを Compton 散乱という。2 つの粒子間の衝突の力学的な解析によって散乱角度も決まると考えた。

粒子の速度が光速に近くなると、運動エネルギーを相対論的に取り扱う必要がある。粒子の全エネルギー  $E$ 、静止質量  $m_0$ 、運動量  $p$ 、速度の大きさ  $v$  とすると、

$$E = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}; \quad \beta \equiv \frac{v}{c} \quad p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{m_0 c \beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (21.1)$$

$m_0^2 c^4 = E^2 (1-\beta^2)$ 、 $c^2 p^2 = m_0^2 c^4 \beta^2 / (1-\beta^2) = E^2 \beta^2$  を用いると次式が得られる。

$$c^2 p^2 + m_0^2 c^4 = E^2 \beta^2 + E^2 (1-\beta^2) = E^2 \quad (21.2)$$

光子の場合は、 $m_0 = 0$  なので  $c^2 p^2 = E^2 \quad \therefore p = E/c = h\nu/c = h/\lambda$  (21.3)

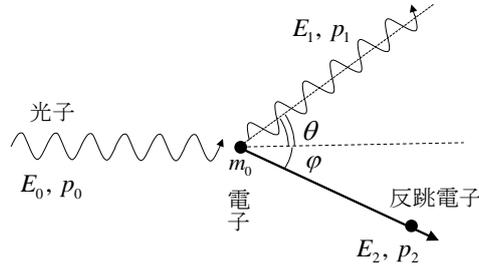


図 22 光子と電子の弾性衝突の図

光子と静止電子の弾性衝突として計算してみよう。図 22 のように衝突前の光子のエネルギーと運動量を  $E_0, p_0$ 、電子の静止質量を  $m_0$  とする。衝突後の光子のエネルギーと運動量を  $E_1, p_1$ 、反跳電子のエネルギーと運動量を  $E_2, p_2$  とし、光子と電子の散乱角を図のように  $\theta, \varphi$  とする。運動量保存則より、

$$p_0 = p_1 \cos \theta + p_2 \cos \varphi, \quad p_1 \sin \theta = p_2 \sin \varphi \quad (21.4)$$

2 つの式から  $\varphi$  を消去すると、

$$p_2^2 = (p_0 - p_1)^2 + 2p_0 p_1 (1 - \cos \theta) \quad (21.5)$$

エネルギー保存則より、

$E_0 + m_0c^2 = E_1 + E_2$ 、 $E_0 = cp_0$ 、 $E_1 = cp_1$ を代入すると、

$$\therefore cp_0 + m_0c^2 = cp_1 + E_2$$

$$E_2 = c(p_0 - p_1) + m_0c^2, \quad E_2^2 = c^2 p_2^2 + m_0^2 c^4$$

$$[c(p_0 - p_1) + m_0c^2]^2 = c^2 p_2^2 + m_0^2 c^4$$

$$\therefore p_2^2 = (p_0 - p_1)^2 + 2m_0c(p_0 - p_1) \quad (21.6)$$

式(21.5)と(21.6)より、 $p_0 p_1 (1 - \cos \theta) = m_0 c (p_0 - p_1)$

$$\therefore (p_0 - p_1) / p_0 p_1 = (1 - \cos \theta) / m_0 c \quad (21.7)$$

$$\lambda_1 - \lambda_0 = h / p_1 - h / p_0 = h(1 - \cos \theta) / m_0 c$$

$$\therefore \Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_0 = \Delta \lambda_c (1 - \cos \theta) ; \quad \Delta \lambda_c = h / m_0 c = 0.0243 [\text{\AA}] \quad (21.8)$$

$\Delta \lambda_c$ を電子の Compton 波長という。 $\Delta \lambda$ の $\theta$ 依存性を測定した結果は図 23 のように理論曲線と見事に一致した。

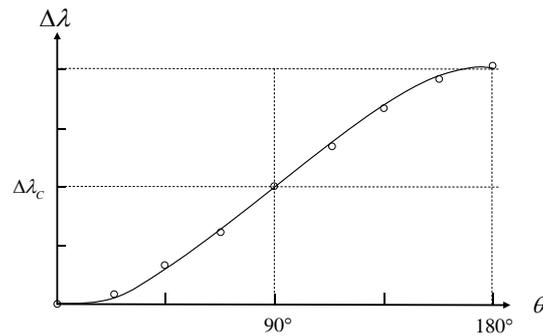


図 23  $\Delta \lambda$  vs  $\theta$  のグラフ

これらの実験データは、Compton 効果が本質的に光の粒子性に起因する現象であることを立証している。一方、反跳電子の散乱角 $\varphi$ は次の式で与えられる。

$$1 / \tan \varphi = (1 + p_0 / m_0 c) \cdot (1 - \cos \theta) / \sin \theta \quad (21.9)$$

入射 X 線の波長を  $0.712 [\text{\AA}]$  とすると、 $p_0 / m_0 c \approx 0.03$  となるので、散乱角 $\theta$ が  $45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $135^\circ$  のとき、散乱角 $\varphi$ は、それぞれ、約  $67^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $22^\circ$  となる。

散乱スペクトルには散乱角 $\theta$ がゼロでない場合にも、入射 X 線と同じ波長 $\lambda_0$ のスペクトルが観測されている。電子と光子の弾性衝突という立場からこの散乱光成分をどう理解したらよいのだろうか。原子に比較的弱く束縛された電子の場合、光子との衝突の

さい、それを自由電子と近似して上述の解を得た。その結果、Compton 波長  $\Delta\lambda_c$  を表す式には電子の静止質量  $m_0$  が入っていた。しかし、原子に強く束縛された電子による散乱の場合には、電子は原子とともに弾き飛ばされると考えられる。その場合、Compton 波長を表す項には原子の質量が入るため、 $\Delta\lambda_c$  は十分小さな値となり、入射 X 線からの波長シフトは事実上観測されない。事実、重い原子による X 線散乱スペクトルになるほど、原子とともに弾き飛ばされる電子の割合が増加して、波長  $\lambda_0$  のスペクトルの強度が相対的に強く観測される。

上述のようにコンプトン効果を説明するには明瞭に光の粒子性が必要であった。しかし、この場合でも X 線の波長測定には、波の干渉という光の波動性が必要なのであって、波の位相が半波長ずれる位置では粒子が消滅するという不思議な現象が起きている。つまり、光は波動性と粒子性の両面が必須の物理的存在なのである。

## 第 6 章 波動と粒子の 2 面性をもつ物質：de Broglie 仮説

X 線も含めて、光が波動性と粒子性の両側面をもつことを見てきた。光の波動性が端的に現れる現象は回折、干渉という現象であるが、波長の短い黒体輻射の光のエネルギーの揺らぎや光電効果、Compton 効果を理解するためには、光が光子という粒子性をもつことが不可欠であった。このように光は波動であると同時に本質的に粒子性を兼ね備えた物質である。光は決して「典型的な波動」ではないと結論できる。

同様に、典型的な粒子である電子に対しても、Bohr の原子模型においては、古典的な粒子の運動という描像を捨てなくてはならなかった。de Broglie は物質波仮説を提唱し、電子は粒子であると同時に波動としての性質を持ち、振動数  $\nu$  と波数ベクトル  $\mathbf{k}$  という属性をもっていて、光子と同様、 $E = h\nu$ ,  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  という関係式が成り立つと予言した。この関係式は、Bohr の水素原子模型における軌道の量子化条件を、物質波の干渉という観点から裏付けるものであったが、その理論的根拠は乏しく、まだ大胆な仮説にすぎなかった。しかし、その直後、電子に対しても波動現象に特有の回折、干渉という現象が観測され、de Broglie 仮説は実験的な確証を得る結果となった。電子は、Thomson の実験におけるように、電磁場内で古典力学にしたがって運動する典型的な粒子であると同時に、X 線と同様の干渉縞を示す波動性を兼ね備えた物質である。粒子と波動の 2 面性を示すことが、原子スケールの空間に閉じ込められた粒子のもつ特質である。典型的な粒子とは異なる「制限付の粒子」だと考えると、その制限は何だろう。そのような粒子の量子論的な運動を支配する「新しい力学」を考察する必要がある。

### §22 de Broglie の仮説：電子も波動性と粒子性を示す：1924 年

「光学においては、光の波動としての描像が余りに重視されてきたため、1 世紀にわたって、その粒子的な特性が見過ごされてきた。しかし、粒子が示す物理現象を考察するときは、それと反対の誤りが行われていないだろうか。物質粒子の波動的描像があまりに軽視されている」。これは de Broglie の言葉である。「光は電磁場の波動現象であるが、ときどき粒子（光子）のように振舞う」という様に消極的に光の 2 面性を理解するのではなく、「光は確かに運動量や粒々のエネルギーをもった粒子である。しかし、粒子がなぜ回折・干渉という典型的な波動現象を示すのだろうか」と考えた。光子の波長

や振動数という波動的属性は粒子のどんな性質を表しているのだろう。光子という粒子の物理的性質の謎を考え抜いた **de Broglie** は、ふと、電子という粒子には波動という属性はないのだろうかと疑った。「量子論的世界の粒子には波動性があるというのが普遍的な真実ではないか」とひらめいた瞬間、量子論的世界の重い扉が動き始めた。

電子に対しても波としての属性があるとする、その振動数  $\nu$  や波長  $\lambda$  は電子の何を表すのだろう。電子のエネルギーが  $h\nu$  に対応するというのは想像できなくはないが、電子の波長  $\lambda$  の意味を理解することは難しい。**de Broglie** はそれを次のように考えた。**Bohr** の水素原子模型において、電子軌道の量子化条件というものが存在する。軌道角運動量  $L$  が  $h/2\pi$  の整数 ( $n$ ) 倍の場合のみ、その円軌道は定常状態として存在を許されるが、その他の場合は電子軌道が消滅する。それは電子が円軌道を一周した後、波動としての位相が揃っていないと干渉によって波が消滅するからであると考えた。実際、

$$L = r \cdot p = n \cdot h/2\pi \quad \therefore 2\pi r = n \cdot h/p \quad (22.1)$$

$h/p = \lambda$  とすれば  $2\pi r = n\lambda$  となり、円軌道を一周後、電子の波の位相は周期条件を満たす。すなわち、 $p = h/\lambda$  は電子軌道の量子化条件に対応しているのである。粒子のエネルギー  $E$  はスカラー量であり、運動量  $\mathbf{p}$  はベクトル量である。それに対応する平面波は、スカラー量の振動数  $\omega$  とベクトル量の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  で特徴づけられる。ただし、その平面波の物理的実体が何であるかは全く不明である。**de Broglie** の定在波という考えは突拍子もない仮説であるが、電子の状態に波の位相という概念を導入したという点で画期的であった。

**de Broglie** 仮説は、電子に対しても、光子に対する次の関係式と全く同一のものが成り立つと仮定している。

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}; \quad p = |\mathbf{p}| = \hbar|\mathbf{k}| = h/\lambda \quad (22.2)$$

$\lambda$  を **de Broglie** 波長と呼ぶ。光子に対する上記の関係式は、**Planck** のエネルギー量子仮説  $E = h\nu$  と相対性理論に基づく式(21.3):  $p = E/c = h\nu/c = h/\lambda$  という確かな理論的根拠が存在する。しかし、電子に対しては理論的根拠のない単なる類推である。 $m_0 \neq 0$  となる電子に対しては、相対論的な次の関係式が成り立つ。

$$E = mc^2 = m_0c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2} = \hbar\omega$$

$$p = mv = m_0v / \sqrt{1 - v^2/c^2} = \hbar k \quad \therefore c^2 p^2 + m_0^2 c^4 = E^2 \quad (22.3)$$

光子に対する式との類似性を尊重すれば、元々、相対論的な関係式であるべきだが、非相対論的な運動の場合に適用すると、 $\beta = v/c \ll 1$ と近似して、 $p \approx m_0 v = \hbar k$ と表し、 $E \approx m_0 c^2 + m_0 v^2/2$ となる。静止エネルギーを省いた運動エネルギー $m_0 v^2/2$ を $E$ として、 $E = h\nu = \hbar\omega$ を de Broglie 仮説に基づく電子の振動数 $\omega$ の定義だと考えると、

$$\hbar\omega = E = m_0 v^2/2 = p^2/2m_0 = \hbar^2 k^2/2m_0 \quad \therefore \hbar\omega = \hbar^2 k^2/2m_0 \quad (22.4)$$

de Broglie 波の $\omega$ と $k$ を用いて、電子の波動を表す平面波を求めると、

$$\psi(t, \mathbf{r}) = A \cdot e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (22.5)$$

この波は $\mathbf{k}$ 方向に速度 $\omega/k$ で伝播する平面波である。光子の場合、平面波で表された波動は空間を伝播する電磁場ベクトルに等しく、 $\omega/k = v\lambda = c$ より波の伝播速度は $c$ である。一方、電子の de Broglie 波の伝播速度は何を表しているのだろうか。これからそれを考察するのであるが、その前に de Broglie 波の諸性質について考えてみよう。

### §23 de Broglie 波の諸性質

#### 1. 電磁波の波動方程式と波の重ね合わせの原理：位相速度、群速度

光子という粒子の波動性を示す物理量は電磁場ベクトル $\mathbf{E}$ と $\mathbf{B}$ である。その $x, y, z$ 成分を、それぞれ $u(t, \mathbf{r})$ という関数で表すと、 $\nabla^2 u = (1/c^2) \cdot \partial^2 u / \partial t^2$ という Maxwell の波動方程式に従い、 $u(t, \mathbf{r})$ は波数ベクトル $\mathbf{k}$ や振動数 $\omega$ という波動的属性をもっていて回折や干渉という波動現象を示す。同時に光子は粒子でもあるので、運動量 $\mathbf{p}$ やエネルギー $E$ という力学的属性も持っている。力学的属性と波動的属性は de Broglie の関係式を満たさなくてはならない。平面波の式  $u(t, \mathbf{r}) = a \cdot e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$  を波動方程式に代入すると、 $\omega^2 = c^2 \mathbf{k}^2 = c^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ となる。de Broglie 仮説を用いて書き換えると  $E^2 = c^2 p^2$ となり、光子の力学的物理量 $E$ と $\mathbf{p}$ の間の正しい関係式を導く。つまり、Maxwell の波動方程式は波動性と粒子性の両面をもつ光子が満たすべき基本方程式なのである。 $\omega/k$ は平面波の伝播速度を表しているが、波の位相が一定となる位置が伝播する速さなので、位相速度と呼ばれる。

波動方程式の重要な性質は、 $L \equiv \nabla^2 - (1/c^2) \cdot \partial^2 / \partial t^2$ が線形演算子であるという点にある。 $\nabla^2$ はラプラシアン (Laplacian) と呼ばれ、 $\nabla^2 \equiv \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$ である。次の関係式が成り立つことを演算子 $L$ が線形であるという。

$$L(au_1 + bu_2) = aL(u_1) + bL(u_2) \quad (23.1)$$

$u(t, \mathbf{r})$  が波動方程式の解であれば、 $L(u) = 0$  が成り立つ。従って、 $u_1(t, \mathbf{r})$ ,  $u_2(t, \mathbf{r})$  が波動方程式の解であれば、それを線形結合した任意の関数、 $u = au_1 + bu_2$  も波動方程式の解になる。線形微分方程式の解に対するこの性質を「重ね合わせの原理」という。空間座標が  $x$  だけの 1 次元の波動方程式の解を考えてみよう。 $\omega_1/k_1 = \omega_2/k_2 = c$  として、

$$u_1(t, x) = a \cos(k_1 x - \omega_1 t), \quad u_2(t, x) = a \cos(k_2 x - \omega_2 t)$$

のとき、2 つの解を重ね合わせると、

$$u(t, x) = u_1 + u_2 = 2a \cdot \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta \omega}{2}t\right) \cdot \cos(\bar{k}x - \bar{\omega}t) \quad (23.2)$$

ただし、 $\bar{k} = (k_1 + k_2)/2$ ,  $\bar{\omega} = (\omega_1 + \omega_2)/2$ ,  $\Delta k = k_1 - k_2$ ,  $\Delta \omega = \omega_1 - \omega_2$  である。このとき、式(23.2)も波動方程式の解である。図 24 は 2 つの余弦波 ( $k_1 = 23\pi$ ,  $k_2 = 21\pi$ ) を重ね合わせた波を表している。 $\Delta k \ll \bar{k}$  が成り立っているとすると、図 24 において、波長の短い振動 (波数  $\bar{k}$ ) は搬送波と呼ばれ、式(23.2)の  $\cos(\bar{k}x - \bar{\omega}t)$  という因子で表される。一方、 $2a \cdot \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta \omega}{2}t\right)$  という因子は搬送波の包絡線に対応し、波長の長い (波数  $\Delta k$ ) 波を表し、搬送波の振幅を変調しているのが、振幅変調波と呼ばれる。 $\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta \omega}{2}t\right) = 0$  とすると、 $x = (\Delta \omega / \Delta k)t$  より、 $x$  は最大振幅の位置を表し、 $v_g = \Delta \omega / \Delta k$  は振幅変調波の最大振幅の位置の移動速度を表す。この速度を群速度という。一般に、波がエネルギーや物質を運ぶ速度はこの群速度である。

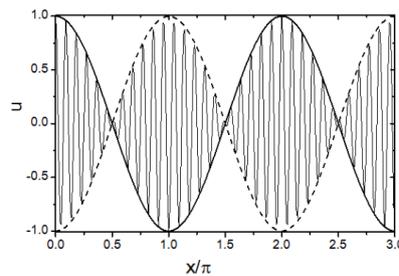


図 24 2 つの余弦波を合成した波

## 2. 波束：空間的に局在した波

平面波の重ね合わせによって、空間的に狭い範囲に局在する波を作ることができる。一般に、振動数  $\omega$  を  $k$  の関数として  $\omega(k)$  と表し、余弦波を積分すると、

$$u(t, x) = \int_{-\infty}^{\infty} a(k) \cdot \cos[kx - \omega(k)t] dk \quad (23.3)$$

振幅  $a(k)$  を次のように選ぶと、

$$a(k) = a_0 \quad (k_0 - \Delta k \leq k \leq k_0 + \Delta k) ; \quad a(k) = 0 \quad (k < k_0 - \Delta k \text{ or } k > k_0 + \Delta k)$$

$u(t, x)$  は、波数  $k$  が  $k_0 \pm \Delta k$  の範囲にある平面波を重ね合わせたことになる。

$$u(t, x) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} a_0 \cdot \cos[kx - \omega(k)t] dk \quad (23.4)$$

一方、振動数  $\omega$  を Taylor 展開して  $(k - k_0)^2$  以上の項の寄与を無視しうるほど小さいと仮定すると、 $\omega(k) = \omega_0 + v_g (k - k_0)$  ;  $\omega(k_0) \equiv \omega_0$ 、 $(d\omega/dk)_{k_0} \equiv v_g$  と表せる。

このとき、 $u(t, x)$  は次のように表される。

$$\begin{aligned} u(t, x) &= a_0 \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \cos[kx - \omega_0 t - (k - k_0)v_g t] dk \\ &= a_0 \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \cos[(x - v_g t)k + (k_0 v_g - \omega_0)t] dk \\ &= 2a_0 \cdot \Delta k \frac{\sin[\Delta k(x - v_g t)]}{\Delta k(x - v_g t)} \cdot \cos(k_0 x - \omega_0 t) \end{aligned} \quad (23.5)$$

$\Delta k(x - v_g t) \equiv \xi$  とおくと、横軸を  $\xi$  で表して、振幅変調波の波形は、 $2a_0 \Delta k \cdot (\sin \xi) / \xi$  となる。図 25 に示されているように、この関数は  $\xi = 0$  で最大振幅  $2a_0 \Delta k$  となり ( $\because \xi$  が 0 に十分近いとき、 $\sin \xi \approx \xi$  となるから)、かつ  $\xi$  に関する偶関数である。従って、 $u(t, x)$  は  $x = v_g t$  ( $\xi = 0$ ) の位置で最大振幅となり、その両側で対称な関数となる。

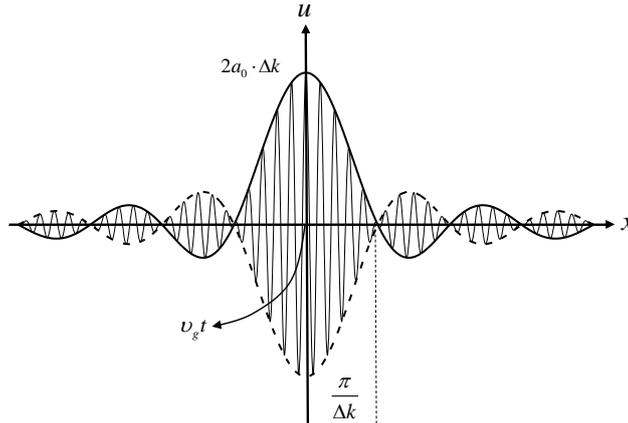


図 25 関数 :  $\sin[\Delta k(x - v_g t)] / \Delta k(x - v_g t) = \sin \xi / \xi$  の概略図。  $u$  軸の位置が  $x = v_g t$  なので、 $(x - v_g t) = \xi / \Delta k$  は  $x$  座標と  $u$  軸との間の距離を表す。

$x = v_g t \pm \pi/\Delta k$  の位置 ( $\xi = \pm\pi$ ) で振幅はゼロとなり (図 25 参照)、波束は  $x = v_g t$  を中心として、 $x$  軸上の幅  $\Delta x = 2\pi/\Delta k$  の範囲に局在する。 $\Delta k$  が大きくなると、波束の空間的な広がり  $\Delta x$  は狭くなる。また、波束の中心は群速度  $v_g = (d\omega/dk)_{k_0}$  で伝播する。

波束という波は、「粒子と波動の 2 面性」をもつ物質の特徴をよく表している。波の振幅は粒子のように空間的に狭い領域に局在し、波束の中心は群速度  $v_g$  で伝播する。真空中の光は、どんな波数の波でも常に  $\omega = ck$  が成り立っているので、真空中を伝播する波束の群速度  $v_g = d\omega/dk$  も  $c$  に等しくなる。従って、あたかも波束そのものが光子であるかのように思われるが、それは短絡的すぎる。波束の空間的広がりを一定のままに留めるためには、 $\omega(k)$  を Taylor 展開したとき  $d\omega/dk$  より高次の項の寄与を無視できなければならない。しかし現実には分散のある媒質中を波束は伝播するので、いつも高次の項を無視できるわけではない。短時間の間、波は局在化していても、しばらくすると波束は広がってしまうが光子は粒子として存在している。確かなことは、空間的に局在した波束の位置には光子が局在している。そのような波束を生成するためには、異なる波数ベクトルの多数の平面波を重ね合わせる必要があり、 $\Delta x \cdot \Delta k_x \approx 2\pi$  という関係がある。光子の運動量に変換すると、 $\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h$  という関係式が成り立つ。

### 3. 電子の de Broglie 波の群速度

de Broglie の仮説に従って、電子にも波動という性質があつて、電子の de Broglie 波が空間を伝播すると考えよう。式(22.4)に従うと、電子の波束の群速度は、 $v_g = d\omega/dk = \hbar k/m_0 = p/m_0 = v$  となるので、電子の速度  $v$  に等しくなる。すなわち、波束の伝播速度が粒子としての電子の移動速度を表している。式(22.4)では電子のエネルギーを非相対論的に扱って振動数  $\omega$  求めたが、電子のエネルギーを相対論的に取り扱っても de Broglie 波の波束の群速度は電子の速度  $v$  に等しくなる。実際、式(22.3)より、波束の群速度は  $v_g = d\omega/dk = d(\hbar\omega)/d(\hbar k) = dE/dp$  となる。相対論的な  $E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4$  という関係式を用いると、

$$2E dE/dp = 2c^2 p \quad \therefore v_g = dE/dp = c^2 p/E = c^2 mv/mc^2 = v \quad (23.6)$$

となる。すなわち de Broglie 波は粒子の移動を伴う何らかの物理的実体を表している。

## §24 de Broglie 仮説の実験的検証

de Broglie の物質波という奇想天外な仮説はどのようにして検証されたのだろうか。実は、de Broglie 仮説が発表される以前の 1922 年頃から、アメリカの C.J. Davisson は金属箔による電子線の散乱実験を行っていた。事故によって偶然得られた大きな Ni の結晶を用いて、特定の散乱角方向に強い散乱線が現れることを発見し、それが電子線の干渉とは知らないで実験データを発表していた。1926 年、偶然参加したイギリスの学会で、自分のデータが de Broglie の物質波の干渉の実験的証拠ではないかと注目されていることを知った。その後、彼はより改良された実験データによって、単結晶による電子線回折が、X 線の Bragg 反射の実験と同じ機構で起きていることを証明した。同じ頃イギリスの G.P. Thomson (J.J. Thomson の子) は薄い金属箔に電子線を当てる実験を行い、電子線の干渉縞を観測することに成功した。これらの実験によって、1927 年頃には、物質波という画期的な de Broglie 仮説はほぼ完全な実験的検証を得た。

結晶による X 線回折を調べるための粉末法と呼ばれる Debye-Scherrer の方法を説明しよう。結晶面の面間隔を  $d$  とし、X 線の入射角  $\theta$  を図 26 のようにとると、

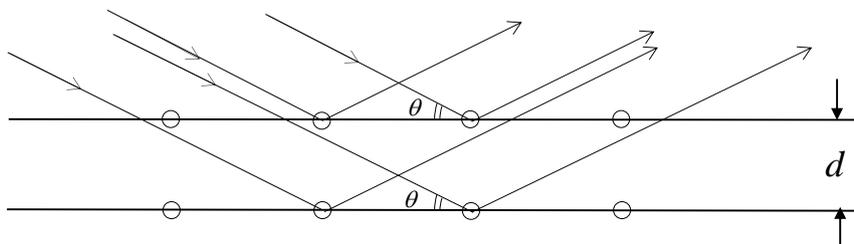


図 26 Bragg 反射

$2d \sin \theta = n\lambda$  ( $n$  は整数) を満足する角度  $\theta$  方向に反射されたすべての X 線は位相が揃って強めあう (Bragg 反射)。粉末法の場合は、角度  $\theta$  が Bragg 条件を満たすとき、反射面の法線ベクトル  $\hat{n}$  が入射 X 線と角度  $\varphi = (\pi/2 - \theta)$  をなす、すべての微結晶が反射 X 線の強度を強め合う。そのような反射 X 線は、入射 X 線と角度  $2\theta$  をなす円錐面を作る (図 27 参照)。従って、回折像は同心円状の干渉縞を形成する。

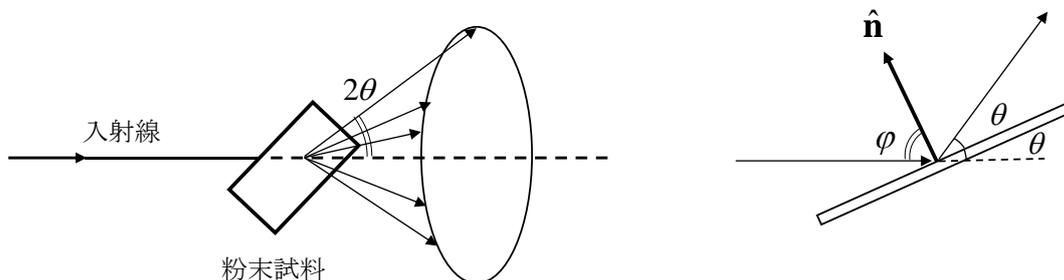


図 27 Debye-Scherrer の干渉縞

1927 年、de Broglie によって提唱された物質波という大胆な仮説を検証するために、2 つの実験が独立して行われた (C.J. Davisson と G.P. Thomson のグループ)。図 28 は G.P. Thomson のグループによって測定された、金の薄膜 (微結晶の膜) に照射された電子線の干渉による縞模様である。その干渉縞は電子線の波長を de Broglie 仮説に基づいて計算すると、同じ波長の X 線による干渉縞とそっくり同じであることが判明した。電子線が典型的な波動現象である干渉縞を作り出したことは、電子も光と同様の波

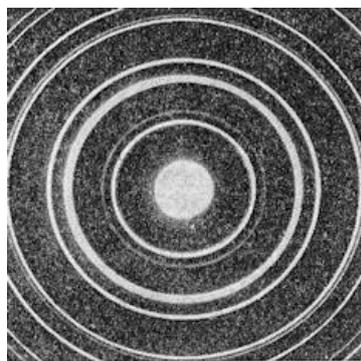


図 28 金の微結晶の薄膜による電子線回折の干渉縞

動性を持ち、物質波の重ね合わせが成り立つことを決定的に示す証拠となった。10 [kV] 程度の電圧で加速された電子線の de Broglie 波長を用いて、観測された干渉縞の間隔から結晶の格子間隔が求められた。Debye-Scherrer 法を用いて、Au や Al に対して、

電子線回折法と X 線回折法の 2 つの方法で測定された結晶の格子間隔は、下記の表のようにほぼ一致している。

結晶	格 子 間 隔	
	電子線回折	X 線回折
Au	3.99-4.20 [Å]	4.06 [Å]
Al	4.035 [Å]	4.063 [Å]

さらに、物質波の回折像は電子に限らず他の原子の物質波でも観測されている。1929 年には、He 原子や水素分子による物質波で干渉縞が観測された。 $\lambda = h/p$  の関係は電子以外の物質波でも成立していた。以上の実験結果は、物質波という「画期的な概念」である de Broglie 仮説の完全な実験的証明である。

## 第7章 物質波の波動方程式：量子力学の出現

### §25 de Broglie 波の統計的解釈：確率波という概念

de Broglie の物質波仮説は、電子の状態が振動数 $\nu$ 、波数 $k$  という物理量で指定されるとしている。振動数とか波数とかは、粒子である電子のどのような性質を指しているのだろう。それは想像することも困難な物質像であるが、その物理量の意味を知るために次のような思考実験を行ってみよう。

電子線回折の縞模様は、電子線束を極めて弱くしても加速電圧が同じであれば、その間隔が変わらないことを実験が証明している。すなわち、電子の運動量が同じであれば、de Broglie 波長が同じになるので、干渉による縞模様は変わらない。電子線束を極めて弱くしたときの状況を、Young の複スリットによる干渉の思考実験で考えてみよう。干渉縞を投影するスクリーンの代わりに電子を検出する計数管を並べたとする（図29 参照）。左から入射する電子線束を非常に弱くすると、干渉計内には平均 1 個の電子しか存在しえない状況を作り出すことができる。それでも、干渉によって電子線が弱め合う位置の計数管は入射する電子の数が少なく、強めあう位置の計数管のカウント数は大きいということが起きる。

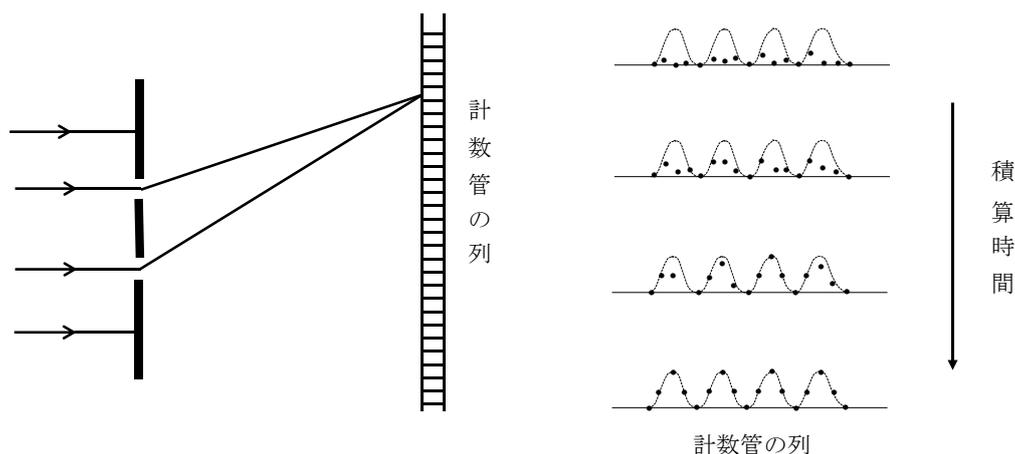


図29 Young の干渉計による思考実験

1 個の入射電子は不可分の粒子であるから、どちらか一方のスリットを通過しているはずである。電子がどちらのスリットを通過したかは知ることができない（それが分かるような実験にすると Young の複スリットの実験とは異なる結果になる）。従って、始めはスクリーン上の計数管にランダムに電子が入射する。しかし、十分長く実験を続けると、干渉縞に応じたカウント数の大小の縞模様が生じてくる。この実験事実は次のことを示唆している。Young の実験装置という状況下で電子が運動するとき、個々の電子はスクリーン上に現れる確率だけが決まっていて、特定の電子がどこを通過してどこに現れるかを知ることができない。電子は「その確率分布に従ってスクリーン上に現れる」と述べることができるだけである。複スリットという条件下で、それぞれのスリットを通過した物質波が干渉という現象を起こして確率分布図に縞模様を作り出している。

光の場合は、実際に Young の複スリット装置を用いて確率波の干渉縞を観測することができる。非常に弱い光で実験を行うと、1 個の光子はどちらかのスリットを通過してスクリーン上に現れる。光子の数が少ないうちは、不明瞭でノイズの大きな縞模様でしかないが、長い時間が経過すると、明確な干渉縞が現れてくる。X 線回折像と電子線回折像が同じであるという事実に基づくと、電子でも光子の場合でも、空間に物質波という場が存在して、それがスクリーン上に粒子が現れる確率を決めているのである。そういう意味で、de Broglie 波は粒子の出現確率を与える「確率波」である。電子の振動数 $\nu$ 、波数ベクトル $\mathbf{k}$  は、電子の「確率波の特性を指定する物理量」だったのである。 $\nu$  と  $\mathbf{k}$  は、その確率波の位相を指定し、位相が半波長ずれる 2 つの波が重なりあう場所では、干渉によって粒子の出現確率が消えるという現象が起きる。また、 $\nu$  と  $\mathbf{k}$  は確率波の位相速度を決めている。光子の場合、その位相速度は光速度  $c$  に等しく、確率波の波束は電磁波として空間を伝播する。電子の場合、確率波の波束の群速度は電子の移動速度  $v$  に等しい。すなわち、確率密度波の伝播は光子や電子という物質の移動速度そのものに等しく、de Broglie 波は粒子の出現確率を決める「確率波」であると同時に、物質の移動を表す「物質波」なのである。

光子の場合、その確率波はいわゆる電磁波であり、Maxwell の波動方程式によって決定される。それは線形演算子で書かれているため、波の重ね合わせができ、それぞれのスリットを通過した波の位相差に応じた干渉縞が現れる。電子の場合、その確率分布を決める波動方程式はどんなものだろう。重ね合わせができるためには、線形演算子で

書かれていなければならない。電子の de Broglie 波は、電子の出現確率を与える確率波（それを波動関数と呼ぶ）であるが、その**振幅の 2 乗が粒子の出現確率を表す**と考えてよい。なぜなら光の場合も、電磁波の振幅の 2 乗は光の強度に対応していて、干渉縞の強度分布は光子を見出す確率分布に対応しているからである。さらに、確率波の角振動数  $\omega$  と波数ベクトル  $\mathbf{k}$  は、力学的なエネルギー  $E$  と運動量  $\mathbf{p}$  に de Broglie の関係式で結ばれているため、 $\omega$  と  $\mathbf{k}$  の間の分散関係は  $E$  と  $\mathbf{p}$  の間の力学的関係に等しくなければならない。以下では、このような条件を満たす、物質波に対する「波動方程式」を考察してみよう。

## §26 不確定性関係：制限付きの粒子

電子は古典的粒子のように振舞うと同時に、確率波の振幅で粒子の出現確率が決まるといふ、光子のような波動的性質も有する。すなわち、電子は「粒子」といっても古典的な粒子のもつすべての性質を有するわけではなく、古典的粒子像に「何らかの制限」がついているに違いない。**その制限とは何か**。それが、古典的粒子がもつ位置と運動量の同時決定性の欠落である。古典力学に従う質点の運動のような「典型的な粒子」の場合には、位置も運動量も同時に正確な値が決まって、位相空間のトラジェクトリーを常に追跡することができる。Thomson の実験における電磁場内の電子の運動の場合には、そのトラジェクトリーを正確に追跡することができた。それは軌跡の追跡が巨視的なスケールで行われていたからである。**原子スケールの空間内**で電子の運動を追跡するとき、その位置と運動量を同時に正確に観測し続けて粒子の運動を論じようとすることは本質的に無意味な試みである。なぜなら、「粒子と波動の 2 面性」をもつ粒子の場合、微視的空間内の粒子の振る舞い（例えば、結晶内の電子の回折現象）は、確率波によって支配されているからである。位置を正確に観測すると運動量に大きな影響が現れ、粒子の行先は確率的に決まる。物質波という属性を伴う粒子が「典型的な粒子」とは異なる制限付の粒子といわれる所以である。その意味をもう少し詳しく調べてみよう。

電子（一般的に粒子）が、ある運動量（波数で  $k_0 \pm \Delta k$  の）をもって、ある位置  $x_0 \pm \Delta x$  に観測されたとする。このとき、電子の確率波である波動関数は、電子の存在確率が狭い範囲に局在していることを表さなければならない。つまり、確率波は狭い範囲に振幅

を局在させた波束となる。その結果、波束は $k_0$ を中心としてある範囲の波数ベクトル $k$  ( $k_0 - \Delta k \leq k \leq k_0 + \Delta k$ ) の平面波の重ね合わせで表される。式(23.5)を考慮して、 $t=0$ とし $x$ に $x-x_0$ を代入すると、 $\cos[k(x-x_0)]$ という平面波を $\pm\Delta k$ の範囲で重ね合わせたものが図 25 に示されたような波束を表す。つまり、ある瞬間（例えば時刻 $t=0$ とする） $x_0$ の近傍に局在した波束は次のように表される。

$$\begin{aligned}
 u(0, x) &= a_0 \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \cos[k(x-x_0)] dk \\
 &= 2a_0 \Delta k \frac{\sin[\Delta k(x-x_0)]}{\Delta k(x-x_0)} \cdot \cos[k_0(x-x_0)] \quad (26.1)
 \end{aligned}$$

$u(0, x)$ は $x_0$ という位置で最大振幅をとり、 $x-x_0$ が $\pi/\Delta k$ となる時振幅がゼロとなる。すなわち、確率波 $u(0, x)$ は $x_0$ を中心として $\pm\pi/\Delta k$ の範囲で有限の値をとり、電子の局在する範囲を $\Delta x$ とすれば、波数の広がり $\Delta k$ は、 $\Delta k \cdot \Delta x \approx 2\pi$ でなければならない。物質波における波数ベクトルと運動量との対応関係を考慮すると、 $\Delta p_x = \hbar \Delta k$ となるので、

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx h \quad (26.2)$$

という関係式が成り立つ。つまり、粒子の位置が狭い範囲に限定されると、その状態を表す確率波は、より広い範囲の運動量の状態を重ね合わせたものでなければならない。それが、粒子の位置と運動量に関する「不確定性関係」である。例えば、100 [V] 程度の加速電圧で電子線を作ると、電子の de Broglie 波長は $\lambda = 1.5$  [Å] 程度になる。 $h = p\lambda$ より、 $\Delta p/p = \lambda/\Delta x$ となるので、Thomson の実験のように、位置決定の精度が $\Delta x = 1$  [mm] =  $10^7$  [Å] 程度の場合は、 $\Delta p/p = 1.5 \times 10^{-7}$  となって運動量の不確定さは問題にならない。つまり、粒子の位置と運動量を同時にほぼ完全に追跡することができる。一方、原子スケールの空間内で粒子の運動を追跡しようとする時、 $\Delta x = 1$  [Å] となるので、 $\Delta p/p = 1.5$  となる。その結果、位置をその精度で追跡すると、運動量はほぼ決まらなくなり、粒子の決定論的な軌跡というものは存在せず、粒子は確率波に従って運動する。光子や電子のような粒子が、その波動性のゆえに受けている制限とは、本質的にこの不確定性である。古典力学にはなかった、粒子のもつ位置と運動量の間には存在する**不確定性関係**をとり入れた「新しい力学」を構築する必要性が現れてきた。それが「量子力学」

の誕生である。Bohr の水素原子模型がもつ矛盾は、本質的に、粒子の位置と運動量の不確定性関係という視点が欠落していたことに起因していたのである。

## §27 スリット通過による回折と不確定性関係

物質波の波束という数式によって粒子の確率波（波動関数）を表現すると、粒子の位置と運動量に対して不確定性関係が存在することを納得することができた。しかし、粒子は確率波に従うとはいえ、1 個の粒子として力学的運動法則にも従っている。そもそも不確定性関係の生まれる物理的要因は何だろう。スリットを用いた思考実験でそれを考察してみる。図 30 に示したように、スリットの左側では全空間に広がった波動関数（平面波）によって、電子が定まった運動量  $p_x$  ( $\hbar k$ ) をもって速度  $v$  で伝播してきたとする。衝突上の原子サイズ ( $\Delta y$ ) のスリットを通過した瞬間、上述のように、 $y$  方向の運動量成分は大きな不確定性  $\Delta p_y$  を生じるので、電子は確率波に従って  $y$  方向に

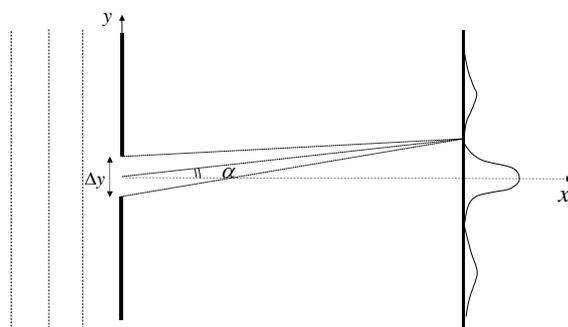


図 30 スリット通過による不確定性関係の思考実験

大きく回折する。そのとき  $\Delta p_y$  がどの程度になるか考察しよう。スクリーンに粒子が現れる頻度は、最初はランダムに広がっているが、スクリーン上に到達した電子を多数回観測すると、図 30 に示されているように、 $y$  軸上の中心点に「ぼやけた」主極大をもち、その外側により弱い極大値をもつ回折像が現れる。ある時刻には、空間内に 1 個の電子しか存在しないような弱い電子線の場合でも、スクリーンに到達する電子を多数回測定すると同様の回折像が現れる。1 個の電子がスリットを通過した瞬間、どんな物理

現象が起きているのだろう。1回の観測だけでは、電子は中心付近ばかりでなく、どの場所にも現れる可能性がある。すなわち、電子はスリット通過によって運動量の y 成分をもつことになる。スリット通過後、粒子がスクリーン上に現れる確率は確率波によって定まる。スリットの中心とスリットの片端を通過した波の位相差が  $\lambda/2$  となる方向で、確率波は干渉によって電子の出現確率が減少して極小になる。その角度を  $\alpha$  (図 30 参照) とすると、次式が成り立つ。

$$(\Delta y/2)\sin\alpha = \lambda/2 \quad \therefore \Delta y = \lambda/\sin\alpha \quad (27.1)$$

角度  $\alpha$  の程度まで波数ベクトルは広がることになるので、 $\Delta k_y = k \cdot \tan\alpha \approx k \cdot \sin\alpha$  となる。式(27.1)を用いると  $\sin\alpha = \lambda/\Delta y$  より、

$$\Delta k_y = k\lambda/\Delta y = 2\pi/\Delta y \quad \therefore \Delta k_y \cdot \Delta y = 2\pi \quad \therefore \Delta p_y \cdot \Delta y = h \quad (27.2)$$

これが  $\Delta y$  と  $\Delta p_y$  の間に生じる不確定性関係の物理的要因である。

1 個の電子がスリット通過時に得る運動量の y 成分  $\Delta p_y$  は、どこからもたらされるのだろうか。運動量保存則を考慮すると、物質波が回折するさいに得る  $\Delta p_y$  は、スリットのある衝立側に反跳の運動量が配分されているはずである。しかし、衝立の質量は電子に比べてはるかに大きいので、1 回の衝突ではそれはほとんど動かない。さらに、電子のスリット通過が多数回起きると、衝立が受ける運動量変化は平均するとゼロになり、結局、スリットは動かないように見えるが、電子はスリット通過時に衝立の y 方向の運動量変化と釣り合いを保ちながら回折しているのである。

## §28 Schrödinger 方程式の出現：量子力学への道

原子スケールで粒子の運動を捉えようとする、その運動は古典的な粒子にはなかった制限を受けている。それが Heisenberg によって提案された不確定性関係である。確率波という概念で粒子の運動を考察すると、粒子が狭いスリットという位置を通過して広い空間に出現すると、確率波の回折が起きて、粒子の出現確率分布が空間的に広がる。それが位置と運動量の不確定性の原因であった。すなわち、不確定性関係によって制限を受ける粒子の力学的運動と、確率波に従って粒子の出現確率が決まるという力学は全く同一のものである。それが、原子サイズの領域で粒子の運動を記述する「新しい力学」の出現となった。前者は、不確定性関係のある力学量の交換関係を行列演算子

で表し、密度行列の状態変化を考察する「行列力学」として定式化された。核スピンの永久磁場内で歳差運動する NMR（核磁気共鳴）現象などは、スピン角運動量の交換関係を用いて密度行列の時間変化を計算し、核スピンの運動を直接視覚的に捉えることができるので、この方法による取り扱いが優れている。一方、後者は確率波の性質を決定する運動方程式（波動方程式）によって波動関数の状態変化を考察する。その結果、Schrödinger は「波動力学」という新しい力学を生み出した。原子内の電子の定常状態を視覚的に把握することができ、化学結合論などを理解するのに優れている。

ここでは、後者の波動力学という観点で考察をすすめよう。波動性をもつ粒子の運動は確率波の状態変化によって記述することができる。それを定める運動方程式を考察することにする。 $\Psi(t, x, y, z)$  で確率波を表すとする（ $\Psi$  は確率密度を与える波動関数と呼ばれる）。微視的粒子は干渉という現象を示すために、 $\Psi$  は重ね合わせの原理を満たす必要がある。すなわち、 $\Psi$  は線形微分方程式に従わねばならない。また、確率波は波動であるが、同時に粒子としての力学的な関係式を満足する必要がある。それが、振動数（エネルギー）と波数（運動量）の間に成り立つ関係式である。 $\omega$  と  $\mathbf{k}$  の間の関係式は分散関係と呼ばれる。相対論的な力学量の関係式： $E^2 = m_0^2 c^4 + c^2 p^2$  を考慮して、波動としての分散関係を考察しよう。光の場合は、 $m_0 = 0$  なので、分散関係は

$$E^2 = \hbar^2 \omega^2 = c^2 p^2 = c^2 \hbar^2 k^2 \quad \because \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \text{ より } p^2 = \hbar^2 k^2$$

$$\therefore \omega^2 = c^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (28.1)$$

$u(t, \mathbf{r}) = u_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$  という平面波（波動関数）に対して、次の線形微分方程式

$$\frac{\partial^2 u(t, \mathbf{r})}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 u(t, \mathbf{r}) \quad (28.2)$$

は、式(28.1)の分散関係を満たし、光子のエネルギーと運動量の間関係を正しく表現している。すなわち、Maxwell の波動方程式(28.2)の解である確率波： $u(t, \mathbf{r})$  は、光子の力学的運動の状態を正しく反映する波動関数である。この  $u(t, \mathbf{r})$  が電磁場のベクトル  $\mathbf{E}$  や  $\mathbf{B}$  に等しいことは、§23 ですでに述べた。

電子の運動を記述する場合は  $m_0 \neq 0$  であるので、 $m_0^2 c^4$  の項を考慮する必要がある。その項を取り入れた相対論的な波動方程式は、Klein-Gordon の方程式とか、電子スピンの影響を考慮した Dirac の波動方程式が相対論的量子力学として知られている。しかし、電子の速度が光速  $c$  に近くなる相対論的な運動を除くと、非相対論的な近似の範囲

で  $E$  と  $\mathbf{p}$  の関係を考慮すればよい。そのため、Schrödinger は非相対論的な力学関係に基づき分散関係式を満たす波動方程式を考察した。それが Schrödinger の波動方程式である。 $\beta = v/c \ll 1$  の関係を用いて、上記の相対論的な式の近似解を求めると、

$$E = (m_0^2 c^4 + c^2 p^2)^{\frac{1}{2}} = m_0 c^2 \left( 1 + \frac{c^2 p^2}{m_0^2 c^4} \right)^{\frac{1}{2}} \approx m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} \quad (28.3)$$

となる。自由粒子の非相対論的な運動を考える場合、静止エネルギーを定数項として省き、運動エネルギーの部分を  $E$  として扱う。従って、エネルギーと運動量との関係式は、 $E = \hbar\omega$ 、 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  を考慮して、以下のようになる。

$$E = \hbar\omega = \frac{1}{2m_0} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) ; \quad m_0 \approx m \quad (28.4)$$

これが、電子の状態を表す確率波が満たすべき分散関係である。§22 でも述べたように非相対論的な分散関係式を用いても、電子の物質波の群速度： $v_g = d\omega/dk$  は電子の移動速度  $v$  に等しくなる。電子に限らず一般に質量  $m$  の粒子の非相対論的な運動において、自由粒子の状態を表す波動関数  $\Psi(t, \mathbf{r})$  は平面波で表されるので、

$$\Psi(t, \mathbf{r}) = A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (28.5)$$

この波動関数が、粒子の力学的運動を表現しているためには、分散関係：式(28.4)を満たさなければならない。従って、 $\Psi(t, \mathbf{r})$  に対する線形微分方程式は次の形をしている。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi \quad (28.6)$$

これが自由粒子の状態を表す物質波の波動方程式である。事実、波動関数  $\Psi(t, \mathbf{r})$  として自由粒子の確率波の式(28.5)を代入すると、 $\hbar\omega = \hbar^2 k^2 / 2m = p^2 / 2m$  という分散関係が成り立つ。従って、ポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  が存在するときは、運動方程式(28.6)の右辺に  $U(\mathbf{r})$  という項を加えるのが最も自然な拡張である。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(\mathbf{r}) \Psi \quad (28.7)$$

$U(\mathbf{r})$  を付け加えても微分方程式の線形性は保証されている。ただし、ポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  が存在するときの確率波に対して微分方程式(28.7)が成り立つという確固たる理論的根拠（例えば、電磁波に対する Maxwell の方程式のような）があったわけではない。この方程式を導いた Schrödinger できさえ、 $U(\mathbf{r})$  がクーロン力による中心力場とな

る水素原子に対して式(28.7)を適用し、エネルギー固有値の計算結果が正しいことを確認して、これを量子力学的な粒子の運動の基本方程式として提案したのである。

上記の微分方程式は時間に依存する **Schrödinger** 方程式と呼ばれている。初期時刻 ( $t=0$ ) の状態 (確率密度分布) が与えられると、この微分方程式の解によって、その後の時刻の状態を追跡することができる。この式はポテンシャル  $U$  が時間に依存する場合でも成り立つ。 $m_0=0$  の光子に対する確率波 (電磁波) の波動方程式の解  $u(t, \mathbf{r})$  は実数解として求めることができるが、 $m_0 \neq 0$  の粒子の確率波の波動関数は **Schrödinger** 方程式の形から見て本質的に複素数解である。複素数である  $\Psi(t, \mathbf{r})$  そのものは何も物理的実体を伴わない。その振幅の自乗  $\Psi^* \Psi = |\Psi|^2$  が粒子の出現確率を表すという物理的意味を持っている。

## §29 時間に依存しない **Schrödinger** 方程式：定常状態

ポテンシャル  $U$  が時間に依存せず  $\mathbf{r}$  のみの関数とする。 $\Psi(t, \mathbf{r}) = \phi(t)\psi(\mathbf{r})$  (変数分離型の波動関数) と表して、**Schrödinger** 方程式(28.7)に代入すると、

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \phi \nabla^2 \psi + U \phi \psi$$

$$\therefore i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \nabla^2 \psi + U(\mathbf{r}) \quad (29.1)$$

式(29.1)の左辺は  $t$  だけの関数、右辺は  $\mathbf{r}$  だけの関数なので、両辺とも  $t$  にも  $\mathbf{r}$  にも依存しない定数でなければならない。それを  $E$  とすると、

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = E\phi \quad \therefore \phi(t) = e^{-i(E/\hbar)t} \quad (29.2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (29.3)$$

式(29.2)より、 $\phi^* \phi = 1$  となるので、確率密度の分布関数  $|\Psi(t, \mathbf{r})|^2 = \psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r})$  は時間によって変化しない。従って、この状態を定常状態という。式(29.3)の演算子： $-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + U(\mathbf{r})$  を  $\mathcal{H}$  と表し、ハミルトニアンと名付けると、

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (29.4)$$

これを時間に依らない **Schrödinger** 方程式という。  $\mathcal{H}$  は粒子の全エネルギーを表しているので、  $E$  は粒子の全エネルギーの値に対応する。 時間変化のない  $\psi(\mathbf{r})$  は、  $E$  が一定のエネルギー定常状態を表し、その状態（エネルギー固有状態ともいう）において、  $\mathbf{r}$  の位置に粒子を見出す確率を与える波動関数（エネルギー固有関数）である。

例えば、一つ例を考えてみよう。 図 31 のように両端でポテンシャルが無限大になるポテンシャル井戸に閉じ込められた粒子の波動関数を考察する。  $0 < x < L$  の領域で、ポテンシャル  $U = 0$ 、両端の  $x = 0, x = L$  で、  $U = \infty$  とする。 粒子はポテンシャルの壁の間を自由に運動するが、壁から外へ出ることはできない。

$0 < x < L$  における、エネルギー定常状態の **Schrödinger** 方程式は、

$$-\left(\hbar^2/2m\right)d^2\psi/dx^2 = E\psi \quad (29.5)$$

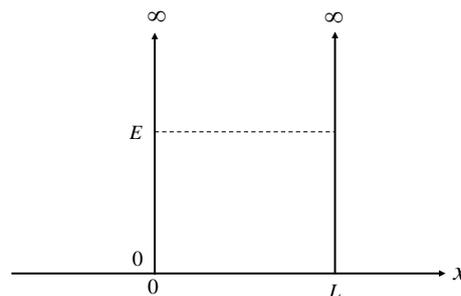


図 31 ポテンシャル井戸に閉じ込められた粒子

波動関数の境界条件は、  $\psi(0) = 0, \psi(L) = 0$  である。 これを用いると、

$$\psi(x) = A \sin(n\pi x/L) \quad E_n = \hbar^2 n^2 / 8mL^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (29.6)$$

定常状態のエネルギー  $E_n$  は「とびとび」の値をとることが分かる。 ただし、  $L = 1.0$  [cm] 程度の場合、電子がポテンシャルの井戸の中に閉じ込められているとすると、エネルギー準位間のエネルギー差は  $\Delta n = 1$  のとき、  $\Delta E \approx 1.13 \times 10^{-14}$  [eV] となって、エネルギー準位は連続していると考えて全く問題ない。 しかし、  $L = 10$  [Å] 程度（原子サイズの領域）に閉じ込められているとすると、  $\Delta E \approx 1.13$  [eV] となって、エネルギー準位の間隔は十分大きくなる。 規格化された波動関数（粒子が見出される確率を 1 と規格化した）は、  $\psi_n(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$  と表される。  $n = 1$  の定常状態（基底状態）は、

$$\psi_1(x) = \sqrt{2/L} \sin(\pi x/L) \quad (29.7)$$

となる。粒子を見出す確率は両端でゼロ、中央部分で最大値  $2/L$  となる。不確定性関係のため、エネルギーが最小の状態でも、粒子は一定位置に静止していることはない。

すでに述べたように、Schrödinger は陽子と電子の間の Coulomb ポテンシャルが  $U(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$  のときのハミルトニアン  $\mathcal{H}$  を用いて、 $\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$  から、エネルギー定常状態の波動関数を求め、エネルギー固有値  $E_n$  が Bohr 仮説によって導かれた式(15.4)と全く同一であることを確かめた (付録 6 参照)。微分方程式を解いて  $\psi(\mathbf{r})$  を求めることは、高度な数学的解法を必要とするが、水素原子に対する Bohr の 2 つの仮説 (定常状態仮説、電子軌道の量子化条件) を合理的に説明することができたことは「波動力学」の正当性を明瞭に証明するものとなった。さらに、典型的な力学的運動である調和振動子に対しても、ポテンシャルエネルギーとして  $U(x) = m\omega^2 x^2/2$  を用いて Schrödinger 方程式を解くと、エネルギー固有値が  $E_n = (n+1/2)\hbar\omega$  となることが分かった (付録 5 参照)。調和振動子に対する Planck のエネルギー量子仮説は、量子力学が出現して初めて、その理由が明らかになった。エネルギー固有値の項の中の  $\hbar\omega/2$  は、調和振動子が基底状態にあっても、粒子はポテンシャル最小の位置に静止することなく、振動していることを示唆している。このゼロ点振動の存在は、位置と運動量の不確定性関係による必然的な結果である。

## 第 8 章 追記

波動と粒子という 2 面性を持つ物質の力学を **Schrödinger** 方程式として定式化し、原子スケールの空間内における粒子の振る舞いを破綻なく説明することのできる理論に到達した。それが量子力学という新しい学問の誕生である。本講義は「量子力学誕生までの道のり」が主題であった。ここまでで、その目的は一応達成されたと思う。以下では、量子力学という「摩訶不思議な力学」に現れる新規な物理的概念の特徴を追記して本講義の締めくくりとしたい。あらゆる自然法則の宿命として、その理論が正しいことの絶対的証明はない。出来る限り多くの実験事実を矛盾なく説明できるという実績を積み重ねて初めて「正しいという信頼」を得られる。事実、**Schrödinger** は、彼自身が構築した波動方程式を解いて、水素原子の輝線スペクトルを理論的に証明できたことによって、波動力学（量子力学）の正当性を確認したのである。その後、化学結合論や固体物理学において、原子分子の世界で観測された数多くの実験事実が量子力学をゆるぎない理論として確立してきた。

### §30 演算子の固有値と固有関数

すでに述べたように、時間に依らない **Schrödinger** 方程式は  $\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$  と表された。ただし、 $\mathcal{H} = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 + U(\mathbf{r})$  である。解析力学では、全エネルギーを表す物理量をハミルトニアンと呼び、それをを用いて古典力学の運動方程式が得られる。その意味で、上記の演算子  $\mathcal{H}$  を量子力学におけるハミルトニアンと呼ぶ。

微分演算子を関数に作用させると、一般には異なった関数形に変化するが、限られた関数の場合には、演算子を作用させても同じ関数の定数(スカラー)倍に等しくなる。数学では、そのような関数を演算子の固有関数といい、スカラー量の定数を演算子の固有値という。従って、エネルギーが一定の定常状態を表す波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  は、ハミルトニアン  $\mathcal{H}$  の固有関数に対応し、 $E$  がハミルトニアンの固有値である。

#### $\mathcal{H}$ の固有関数の直交性

エネルギー固有値  $E_1, E_2$  に対応する  $\mathcal{H}$  の固有関数をそれぞれ  $\psi_1, \psi_2$  とする。 $\psi_1, \psi_2$  は、粒子がある有限の領域に束縛された状態を表すとする。

$$\mathcal{H}\psi_1 = -(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi_1 + U\psi_1 = E_1\psi_1 \quad \text{①}$$

$$\mathcal{H}\psi_2 = -(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi_2 + U\psi_2 = E_2\psi_2 \quad \text{②}$$

①の両辺に  $\psi_2^*$  を掛け、②の両辺の共役複素数をとって、それに  $\psi_1$  を掛けて、それを互いに引き算すると、

$$-(\hbar^2/2m)(\psi_2^*\nabla^2\psi_1 - \psi_1\nabla^2\psi_2^*) = (E_1 - E_2^*)\psi_2^*\psi_1 \quad (30.1)$$

$\nabla\cdot(\psi_2^*\nabla\psi_1) = \nabla\psi_2^*\cdot\nabla\psi_1 + \psi_2^*\nabla^2\psi_1$  を用いて、式(30.1)の左辺を書き直すと、

$$(\psi_2^*\nabla^2\psi_1 - \psi_1\nabla^2\psi_2^*) = \nabla\cdot(\psi_2^*\nabla\psi_1 - \psi_1\nabla\psi_2^*) \quad (30.2)$$

ベクトルの発散に関する Gauss の定理を用いると

$$\begin{aligned} & -(\hbar^2/2m)\int_V \nabla\cdot(\psi_2^*\nabla\psi_1 - \psi_1\nabla\psi_2^*) d\mathbf{r} \\ & = -(\hbar^2/2m)\oint_\Omega (\psi_2^*\nabla\psi_1 - \psi_1\nabla\psi_2^*)\cdot d\mathbf{a} \end{aligned} \quad (30.3)$$

ただし、 $\int_V d\mathbf{r}$  は体積分を表し、 $\oint_\Omega d\mathbf{a}$  は領域  $V$  を囲む閉曲面  $\Omega$  上の面積分である。

$\psi_1, \psi_2$  は有限な領域に広がる束縛状態であるため、 $\Omega$  を無限遠に選ぶと、 $\psi_1, \psi_2$  の値は閉曲面上でゼロとなり、面積分の値がゼロとなる。その結果、次式が成り立つ。

$$-(\hbar^2/2m)\int(\psi_2^*\nabla^2\psi_1 - \psi_1\nabla^2\psi_2^*) d\mathbf{r} = 0 = (E_1 - E_2^*)\int\psi_2^*\psi_1 d\mathbf{r} \quad (30.4)$$

$E_1 \neq E_2$  ならば、 $\int\psi_2^*\psi_1 d\mathbf{r} = 0 \quad \therefore$  波動関数  $\psi_1$  と  $\psi_2$  は直交している。一方、

$\psi_2 = \psi_1$  とすると、 $(E_1 - E_1^*)\int\psi_1^*\psi_1 d\mathbf{r} = 0 \quad \therefore E_1 = E_1^* \quad \therefore E_1$  は実数。

すなわち、ハミルトニアン  $\mathcal{H}$  の固有値と固有関数に対して、次の定理が成り立つ。

**固有値は実数で、異なる固有値に対する固有関数は互いに直交する**

線形代数学では、ブラ・ケット記号を用いて

$$\int\psi_2^*\psi_1 d\mathbf{r} = \langle\psi_2|\psi_1\rangle \quad (30.5)$$

と表し、 $\langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0$  となる関数  $\psi_1$  と  $\psi_2$  は直交しているという。また、 $\langle\psi_1|\psi_1\rangle = 1$  は関数  $\psi_1$  の大きさ（ノルム）が 1 に規格化されているという。

ある一組の基底関数系が存在して、任意の関数をその 1 次結合で表すことができるとき、その基底関数系を「完全系」という。完全系であることを証明することは数学的に難しい問題なので、完全系であることは証明しないで仮定することにする。ちょうど、任意のベクトルがベクトル空間の基底ベクトル（互いに直交し長さ 1 のベクトル）の線形結合で表されるように、任意の関数は、これらの基底関数の線形結合で表すことができる。基底関数は互いに直交し、かつ、ノルムが 1 の関数である。このような基底関数

系を完全正規直交系という。例えば、 $-\pi \leq x \leq \pi$  の範囲で、基底関数の組、 $(1/\sqrt{\pi})\sin(nx)$  と  $(1/\sqrt{\pi})\cos(mx)$  は完全正規直交系を形成している。任意の関数をこれらの基底関数の線形結合で表すことは、フーリエ級数展開と呼ばれている。

つまり、ハミルトニアン  $\mathcal{H}$  の固有値（エネルギー固有値）は実数で、その固有関数は完全正規直交系を形成している。従って、任意の状態を表す波動関数は、必ず、エネルギー固有関数の線形結合で表すことができる。

### エルミート演算子とその性質

ハミルトニアン  $\mathcal{H}$  は一般にエルミート演算子と呼ばれるものの一つである。エルミート演算子について少し説明しよう。演算子  $\hat{A}$  を関数  $\varphi_m$  と  $\varphi_n$  ではさんで積分したものをブラ・ケット記号で表すと、

$$\langle m | \hat{A} | n \rangle \equiv \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \hat{A} \varphi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (30.6)$$

$\hat{A}$  のエルミート共役演算子を  $\hat{A}^\dagger$  と表すと、 $\langle n | \hat{A}^\dagger | m \rangle = \langle m | \hat{A} | n \rangle^*$  が成り立つ。

行列で表現すると、 $\hat{A}^\dagger$  は  $\hat{A}$  の複素共役転置行列である： $\hat{A}_{n,m}^\dagger = \hat{A}_{m,n}^*$ 。

$\hat{A}^\dagger = \hat{A}$  となる演算子のことをエルミート演算子という。

$$\langle n | \hat{A}^\dagger | m \rangle = \langle m | \hat{A} | n \rangle^* = \langle n | \hat{A} | m \rangle \quad (30.7)$$

従って、エルミート演算子は行列で表現すれば複素対称行列である。

一般に、エルミート演算子  $\hat{A}$  の固有値は実数で、異なる固有値に対する固有関数は直交している。以下にそれを示そう。

エルミート演算子  $\hat{A}$  の固有値を  $\lambda_n, \lambda_m$ 、その固有関数を  $\varphi_n, \varphi_m$  とする。

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{A}^\dagger | m \rangle &= \langle n | \hat{A} | m \rangle = \lambda_m \langle n | m \rangle \\ \langle n | \hat{A}^\dagger | m \rangle &= \langle m | \hat{A} | n \rangle^* = \lambda_n^* \langle m | n \rangle^* = \lambda_n^* \langle n | m \rangle \\ \therefore \langle m | n \rangle^* &= \int (\varphi_m^* \varphi_n)^* d\mathbf{r} = \int \varphi_n^* \varphi_m d\mathbf{r} = \langle n | m \rangle, \quad \langle n | n \rangle = 1 \\ \therefore (\lambda_m - \lambda_n^*) \langle n | m \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (30.8)$$

$\lambda_n \neq \lambda_m$  ならば、 $\langle n | m \rangle = 0$   $\therefore$  固有関数  $\varphi_n(\mathbf{r})$  と  $\varphi_m(\mathbf{r})$  は直交している。

$n = m$  とすれば、 $\langle n | n \rangle = 1$  より、 $\lambda_n^* = \lambda_n$   $\therefore$   $\lambda_n$  は実数。

以下で証明するように、 $\hat{A} = i(\partial/\partial x)$  はエルミート演算子。従って、 $\hat{A}^2 = -\partial^2/\partial x^2$  もエルミート演算子である。その結果、ハミルトニアンもエルミート演算子である。

【演算子に関するいくつかの定理】

$$(i) \quad \langle n | i \frac{\partial}{\partial x} | m \rangle = i \int \varphi_n^* \frac{\partial \varphi_m}{\partial x} dx = i \left[ \varphi_m \varphi_n^* \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int \varphi_m \frac{\partial \varphi_n^*}{\partial x} dx \right] = -i \int \varphi_m \frac{\partial \varphi_n^*}{\partial x} dx$$

$$\langle n | \left( i \frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger | m \rangle = \langle m | \left( i \frac{\partial}{\partial x} \right) | n \rangle^* = \left[ \int \varphi_m^* \left( i \frac{\partial \varphi_n}{\partial x} \right) dx \right]^* = -i \int \varphi_m \frac{\partial \varphi_n^*}{\partial x} dx$$

$$\therefore \left( i \frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger = i \frac{\partial}{\partial x} \quad \therefore i \frac{\partial}{\partial x} \text{ はエルミート演算子。} \quad (30.9)$$

$$(ii) \quad \langle n | m \rangle = \langle m | n \rangle^* ; \text{ すでに証明済み。} \quad (30.10)$$

$$(iii) \quad \hat{A}, \hat{B} \text{ を演算子とする。} \quad (\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \quad (30.11)$$

$$\begin{aligned} \therefore \langle n | (\hat{A}\hat{B})^\dagger | m \rangle &= \langle m | \hat{A}\hat{B} | n \rangle^* = \langle m | \hat{A} | \hat{B}n \rangle^* = \langle \hat{B}n | \hat{A}^\dagger | m \rangle = \langle \hat{B}n | \hat{A}^\dagger m \rangle \\ \langle n | \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger | m \rangle &= \langle n | \hat{B}^\dagger | \hat{A}^\dagger m \rangle = \langle \hat{A}^\dagger m | \hat{B} | n \rangle^* = \langle \hat{A}^\dagger m | \hat{B}n \rangle^* = \langle \hat{B}n | \hat{A}^\dagger m \rangle \end{aligned}$$

$$(iv) \quad (\hat{A} + i\hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + (i\hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger (i)^\dagger = \hat{A}^\dagger - i\hat{B}^\dagger \quad (30.12)$$

§31 量子状態における観測可能量：オブザーバブル

$\mathcal{H}$  の固有関数を基底関数系  $\psi_n$  (正規直交系) に選ぶと、任意の状態  $\phi(\mathbf{r})$  は

$$\phi(\mathbf{r}) = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (31.1)$$

のように、基底関数の線形結合で表される。 $\psi_n$  は固有値  $E_n$  をとる固有関数だとすると、

$$\begin{aligned} \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle &= \int \phi^* \mathcal{H} \phi d\mathbf{r} = \int (c_1^* \psi_1^* + c_2^* \psi_2^*) \mathcal{H} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) d\mathbf{r} \\ &= c_1^* c_1 E_1 + c_2^* c_2 E_2 = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 \end{aligned} \quad (31.2)$$

この式は、系の状態  $\phi(\mathbf{r})$  において、エネルギー  $E_1$  をとる確率が  $|c_1|^2$ 、 $E_2$  をとる確率が  $|c_2|^2$  となり、エネルギーの期待値  $\langle E \rangle$  が式(31.2)に等しいことを意味している。

$$\langle E \rangle = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle \quad (31.3)$$

同時に、 $|\phi\rangle$  の展開係数  $c_1, c_2$  は、エネルギー固有状態の混合状態である状態  $|\phi\rangle$  において、状態  $|\psi_i\rangle$  が実現する確率が  $|c_i|^2$  であることを意味している。

上記の議論は、 $\mathcal{H}$  がエルミート演算子であることに基づいている。従って、もっと一般的なエルミート演算子に対しても成り立つ。エルミート演算子  $\hat{A}$  の固有状態を  $|\psi_i\rangle$ 、その固有値を  $a_i$  とすれば、状態  $|\phi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle$  における演算子  $\hat{A}$  の期待値は

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle = \sum_i |c_i|^2 a_i \quad (31.4)$$

位置  $x$  の期待値は  $\langle x \rangle = \langle \phi | x | \phi \rangle = \int x |\phi|^2 dx$  と表される。従って、その時間変化は

$$d\langle x \rangle / dt = \int x \partial / \partial t (\phi^* \phi) dx = \int x (\phi^* \partial \phi / \partial t + \phi \partial \phi^* / \partial t) dx$$

上記の計算において、期待値を計算するときの  $x$  は  $t$  と独立な変数であることに注意する。その結果、時間微分は関数  $\phi$  と  $\phi^*$  だけに作用する。時間に関する Schrödinger 方程式(28.7)を考慮すると、

$$\begin{aligned} i\hbar \partial \phi / \partial t &= \mathcal{H}\phi = (-i\hbar)^2 / 2m \cdot \partial^2 \phi / \partial x^2 + U \phi \\ -i\hbar \partial \phi^* / \partial t &= \mathcal{H}\phi^* = (-i\hbar)^2 / 2m \cdot \partial^2 \phi^* / \partial x^2 + U \phi^* \end{aligned}$$

これを代入して計算すると、

$$\begin{aligned} d\langle x \rangle / dt &= (-i\hbar / 2m) \int x (\phi \cdot \partial^2 \phi^* / \partial x^2 - \phi^* \cdot \partial^2 \phi / \partial x^2) dx \\ &= (-i\hbar / 2m) \int x \cdot \partial / \partial x (\phi \cdot \partial \phi^* / \partial x - \phi^* \cdot \partial \phi / \partial x) dx \end{aligned} \quad (31.5)$$

部分積分を実行すると、

$$= (-i\hbar / 2m) \left[ x (\phi \partial \phi^* / \partial x - \phi^* \partial \phi / \partial x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int (\phi \partial \phi^* / \partial x - \phi^* \partial \phi / \partial x) dx \right]$$

境界条件から第1項がゼロになることを考慮し、さらに、

$$\int (\phi \partial \phi^* / \partial x) dx = \phi \phi^* \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int (\phi^* \partial \phi / \partial x) dx = - \int (\phi^* \partial \phi / \partial x) dx$$

となるので、式(31.5)は

$$\begin{aligned} d\langle x \rangle / dt &= (-i\hbar / 2m) \cdot 2 \int (\phi^* \partial \phi / \partial x) dx = 1/m \cdot \int (\phi^* (-i\hbar \partial / \partial x) \phi) dx \\ \therefore d\langle x \rangle / dt &= \langle \phi | (-i\hbar \partial / \partial x) | \phi \rangle / m \end{aligned}$$

運動量の  $x$  成分の演算子を  $\hat{p}_x$  とすると、その期待値は  $\langle \hat{p}_x \rangle = m d\langle x \rangle / dt$  となるので、

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \langle \phi | (-i\hbar \partial / \partial x) | \phi \rangle \quad \therefore \hat{p}_x = -i\hbar \partial / \partial x \quad (31.6)$$

次に、ポテンシャルの平均値を考えてみよう。

$$\langle U \rangle = \langle \phi | U | \phi \rangle = \int \phi^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int U(\mathbf{r}) |\phi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (31.7)$$

これは、粒子が  $\mathbf{r}$  という位置に見出される確率  $|\phi(\mathbf{r})|^2$  に  $U(\mathbf{r})$  を掛けたものの和になっているので、確かにポテンシャルの平均値に対応している。さらに、

$$\langle \phi | \mathcal{H} - U | \phi \rangle = \langle E \rangle - \langle U \rangle = \langle \phi | -(\hbar^2 / 2m) \nabla^2 | \phi \rangle$$

$\langle E \rangle - \langle U \rangle$  は運動エネルギーの平均値  $\langle \hat{T} \rangle$  に等しいので、

$$\langle \hat{T} \rangle = \langle -\hbar^2 / 2m \nabla^2 \rangle = (-i\hbar)^2 / 2m \langle \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2 \rangle$$

式(31.6)を考慮すると、

$$\langle \hat{T} \rangle = (1/2m) \langle \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 \rangle \quad (31.8)$$

結局、量子力学（波動力学）の基本的枠組みは次のように総括することができる。いろいろな物理量がエルミート演算子  $\hat{A}$  で表され、波動関数  $\phi(\mathbf{r})$  の量子状態において観測可能な物理量（オブザーバブル）は、演算子  $\hat{A}$  の期待値である。

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle = \int \phi(\mathbf{r})^* \hat{A} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (31.9)$$

### §32 演算子の交換関係と不確定性関係

以下に、各物理量に対するエルミート演算子をまとめておこう。

$$\text{全エネルギー } \mathcal{H} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + U(\mathbf{r})$$

$$\text{運動エネルギー } \hat{T} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 = -(\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$$

$$\text{運動量 } \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla, \quad \hat{p}_x = -i\hbar(\partial/\partial x)$$

$$\text{角運動量 } \hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}, \quad \hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar(y(\partial/\partial z) - z(\partial/\partial y))$$

$$\text{位置 } \mathbf{r}$$

$$\text{ポテンシャル } U(\mathbf{r})$$

同時に確定した値をとることのできる物理量（例えば、 $\hat{T}$  と  $\hat{p}_x$  など）は演算子が交換可能（可換）である。すなわち、2つの演算子は同じ固有関数を共有する。一方、交換関係  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$  が 0 にならない 2つの演算子  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  は同一の固有関数を持たないので、不確定性関係が存在する。例えば、位置  $x$  と運動量  $\hat{p}_x$  との交換関係を計算してみよう。 $[x, \hat{p}_x] = [x, -i\hbar(\partial/\partial x)]$  は演算子なので、これを関数  $\phi(x)$  に作用させると、

$$[x, \hat{p}_x]\phi(x) = x(-i\hbar\partial/\partial x)\phi(x) - (-i\hbar\partial/\partial x)(x\phi(x)) = i\hbar\phi(x)$$

$$\therefore [x, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (32.1)$$

下記の定理を使うと、この交換関係から位置と運動量の不確定性関係を一般的に導くことができ、 $\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta \hat{p}_x)^2 \rangle \geq \hbar^2/4$  となる。以下でそれを証明する。

**【定理】** エルミート演算子  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$ ,  $\hat{C}$  に対し、 $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$  が成り立つならば、常に

$$\langle \hat{A}^2 \rangle \langle \hat{B}^2 \rangle \geq \langle \hat{C} \rangle^2 / 4 \text{ が成り立つ。}$$

(証明)  $\hat{G}$  を演算子として、 $\psi = \hat{G}\phi$  とすれば、

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{G}^\dagger \hat{G} | \phi \rangle &= \langle \phi | \hat{G}^\dagger | \hat{G}\phi \rangle = \langle \phi | \hat{G}^\dagger | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{G} | \phi \rangle^* = \left( \int \psi^* \hat{G}\phi d\mathbf{r} \right)^* = \int \psi (\hat{G}\phi)^* d\mathbf{r} \\ &= \int (\hat{G}\phi) (\hat{G}\phi)^* d\mathbf{r} = \int |\hat{G}\phi|^2 d\mathbf{r} \geq 0 \end{aligned}$$

$\alpha$  を実数とし、 $\hat{G} = (\hat{A} - i\alpha\hat{B})$  とすれば、

$$\begin{aligned}\langle\phi|\hat{G}^\dagger\hat{G}|\phi\rangle &= \langle\phi|(\hat{A} - i\alpha\hat{B})^\dagger(\hat{A} - i\alpha\hat{B})|\phi\rangle = \langle(\hat{A}^\dagger + i\alpha\hat{B}^\dagger)(\hat{A} - i\alpha\hat{B})\rangle = \langle(\hat{A} + i\alpha\hat{B})(\hat{A} - i\alpha\hat{B})\rangle \\ &= \langle\hat{B}^2\rangle\alpha^2 - i\alpha\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle + \langle\hat{A}^2\rangle = \langle\hat{B}^2\rangle\alpha^2 + \alpha\langle\hat{C}\rangle + \langle\hat{A}^2\rangle \geq 0\end{aligned}$$

任意の実数  $\alpha$  に対して、上の式が常に成り立っているので、

$$D = \langle\hat{C}\rangle^2 - 4\langle\hat{B}^2\rangle\langle\hat{A}^2\rangle \leq 0 \quad \therefore \langle\hat{A}^2\rangle\langle\hat{B}^2\rangle \geq \langle\hat{C}\rangle^2/4$$

不確定性関係を導くために、 $\Delta\hat{A} \equiv \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle$ ,  $\Delta\hat{B} \equiv \hat{B} - \langle\hat{B}\rangle$  と定義すると、

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

従って、 $\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \geq \langle\hat{C}\rangle^2/4$  が成り立つ。 (32.2)

これが **Heisenberg** の一般的な不確定性関係である。位置と運動量の場合、 $\hat{A} = x$ 、 $\hat{B} = \hat{p}_x$  とすれば、 $[\hat{A}, \hat{B}] = [x, \hat{p}_x] = i\hbar$  より、 $\hat{C} = \hbar$

$$\therefore \langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p_x)^2\rangle \geq \hbar^2/4 \quad \therefore \sigma(x) \cdot \sigma(p_x) \geq \hbar/2 \quad (32.3)$$

厳密には  $x$  と  $p_x$  の標準偏差値であるが、それを  $|\Delta x|$ ,  $|\Delta p_x|$  という記号で表せば、これまで使ってきた不確定性関係の式  $|\Delta x| \cdot |\Delta p_x| \geq \hbar/2$  が得られる。

状態を表す密度演算子  $\hat{\rho}$  の時間変化をハミルトニアン  $\hat{H}$  との交換関係で表す「行列力学」形式の量子力学においては、物理量を表すエルミート演算子間の交換関係が粒子の量子状態を決める。その際、演算子が必ずしも交換可能でないことが基本原理であり、それが量子力学と古典力学との決定的相違であった。一方、量子論的世界の粒子には粒子性と波動性の両面があって、波動関数によって粒子の確率波の状態を表すと、物理量の観測値の間に不確定性関係が存在する。そのことを基本原理としているのが「波動力学」形式の量子力学である。演算子の交換関係と不確定性関係に関する上記の定理は、**Heisenberg** 形式の「行列力学」と **Schrödinger** 形式の「波動力学」が、数学的に同一のものであることを示唆している。

### §33 波動関数の境界条件と「トンネル効果」

図 32 のようなポテンシャルのなかに存在する粒子の、エネルギー一定常状態の波動関数を考えてみよう。ポテンシャルは、 $x \leq 0$  の領域でゼロ、 $x > 0$  の領域で一定の正の値  $U_0$  である。粒子の全エネルギーを  $E$  とし、 $E < U_0$  とする。

時間に依らない Schrödinger 方程式は、

$$x \leq 0 \quad -(\hbar^2/2m)\partial^2\psi/\partial x^2 = E\psi \quad (33.1)$$

$$x > 0 \quad -(\hbar^2/2m)\partial^2\psi/\partial x^2 + U_0\psi = E\psi \quad (33.2)$$

波動関数  $\psi(x)$  の一般解を求めよう。

$$x \leq 0 \text{ のとき、 } k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar \text{ とすると、 } \psi(x) = A_1 e^{ik_1 x} + A_2 e^{-ik_1 x} \quad \textcircled{1}$$

$$x > 0 \text{ のとき、 } k_2 = i\sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar \text{ として、 } \psi(x) = B_1 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x} \quad \textcircled{2}$$

しかし、②式の第 2 項は、 $-ik_2 = k > 0$  となるので、この項が存在すると  $x = \infty$  で波動関数は発散する。従って、 $B_2 = 0$  でなければならない。それゆえ、 $x > 0$  の領域における波動関数は  $k = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$  として、 $\psi(x) = B e^{-kx}$  となる。

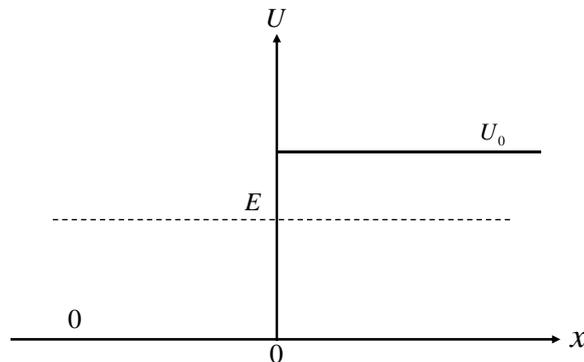


図 32 ポテンシャル障壁に衝突する粒子

$x = 0$  の位置でポテンシャルは不連続な関数である。しかし、波動関数は粒子を見出す確率密度を表しているので、この位置で粒子を見出す確率が不連続になるのは不自然である。つまり波動関数は  $x = 0$  で連続関数でなければならない。さらに、以下で示すように、 $\psi'(x)$  もこの位置で連続である。すなわち、 $\psi(x)$  は  $x = 0$  で滑らかに連続した関

数である。

$$\text{【証明】 } 0 < \delta \ll 1 \text{ のとき、 } \psi'(\delta) - \psi'(-\delta) = \int_{-\delta}^{\delta} \psi''(x) dx = \langle \psi'' \rangle \cdot 2\delta$$

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} (\psi'(\delta) - \psi'(-\delta)) = \lim_{\delta \rightarrow 0} 2 \langle \psi'' \rangle \cdot \delta$$

$\psi''(x)$  は  $x=0$  で不連続であるが有限な値をとっている。従って、上の式の極限値はゼロとなる。故に、 $\psi'(x)$  は  $x=0$  において連続である。

結局、波動関数は、ポテンシャルの不連続点において、滑らかで連続な関数となる。

この境界条件を用いると、

$$A_1 + A_2 = B \quad \text{かつ} \quad ik_1(A_1 - A_2) = -kB \quad \therefore A_2 = (ik_1 + k)A_1 / (ik_1 - k) \quad (33.3)$$

$$A_1 = 1 \text{ とおくと、 } A_2 = (k + ik_1) / (-k + ik_1) \quad B = 2k_1(k_1 - ik) / (k^2 + k_1^2) \text{ となる。}$$

$x \leq 0$  の領域から  $x$  軸の正方向に入射した粒子は、 $E < U_0$  なので、 $x=0$  に存在するポテンシャルの壁で反射される。その反射率  $R$  は、

$$R = \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2} = \frac{(k + ik_1)(k - ik_1)}{(-k + ik_1)(-k - ik_1)} = \frac{k^2 + k_1^2}{k^2 + k_1^2} = 1 \quad (33.4)$$

このように粒子はポテンシャル障壁で完全に反射されるが、粒子は  $x > 0$  の領域にも侵入する。それを示すために、 $x > 0$  における  $\psi^* \psi = |\psi(x)|^2$  を計算してみよう。

$$\psi^* \psi = |B|^2 e^{-2kx} = (4k_1^2) e^{-2kx} / (k^2 + k_1^2) \quad (33.5)$$

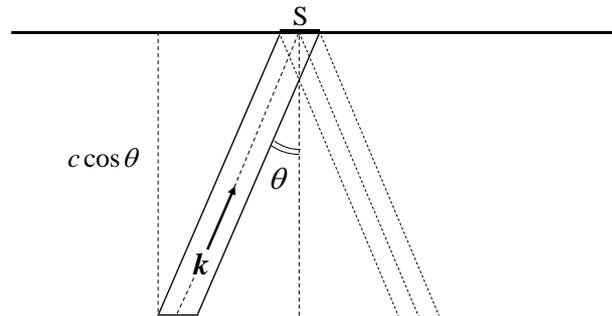
このように、粒子はポテンシャル障壁の向こうに染み出すという古典力学にはない特徴を持っている。量子力学特有のこの現象を「トンネル効果」という。

## おわりに：

本書は理工学部・化学系学科の2年生を対象にして行った「基礎物理学C」という講義ノートを教科書ふう書き直したものである。本講義の内容は、一般的には「量子力学入門」とか「原子物理学」と呼ばれるものである。私は本書の副題として付けた「量子力学発見までの道程」に重点をおいて「読み物」ふうの書籍にすることを志した。いわゆる「前期量子論」を主題としている。原子構造を探る過程において量子論という世界が現れ、それを解明する実験や理論が発表されて議論を呼び、それがまた新しい問題提起をするという研究の流れをなるべく丁寧に追跡した。「読み物」とはいえ、かなり高度な古典物理の知識を必要とする部分もある。それを完全に無視すると物理にならないので、数学的取り扱いも避けずに補足説明を加えたが、その部分を読み飛ばしても「読み物」として成り立つよう記述に工夫した。本書の内容は量子力学が確立されるまでの経緯に重点を置いたもので、量子力学の理論の体系的な解説を目的とするものではない。多くの量子力学の教科書の導入編の部分では、量子力学誕生までの経緯をなるべく簡単に済ませ、Schrödinger 方程式を早急に登場させて量子力学の本題に入る。それは量子力学という理論を体系的に学ぶためには正しい選択であると思う。前期量子論に時間をかけすぎると本題の焦点が定まらないからである。しかし、本書の「はじめに」述べたように、前期量子論には物理学の魅力がいっぱい詰まっている。量子力学とは独立した教材と考え、時間をかけてそれを学ぶことは、すでに確立した現代科学の成果を学び応用する以上に、新しい学問分野を創造する上で大きな力になると信じて本書を著した。

## 付録 1 : 入射光強度の幾何学因子

空洞の壁の単位表面積に、あらゆる方向から単位時間内に流入する、振動数が  $\nu \sim \nu + d\nu$  の間にある電磁波のエネルギー流束を  $I_\nu d\nu$  とする。空洞内の単位体積当たりの、振動数が  $\nu \sim \nu + d\nu$  となる電磁波のエネルギー密度を  $\rho_\nu d\nu$  とするとき、 $I_\nu$  と  $\rho_\nu$  の間の関係を求めてみよう。空洞内に存在する平面波の振動モードの波数ベクトルを  $\mathbf{k}$  とするとき、 $\nu = c|\mathbf{k}|/2\pi$  として振動数が  $\nu \sim \nu + d\nu$  となる全ての振動モード ( $\mathbf{k}$  の方向が異なる) のエネルギーの和を求め、それを空洞の体積で割ったものが  $\rho_\nu d\nu$  である (下記注を参照)。空洞境界面で周期的条件を満足する平面波を振動モードとして採用すると、ベクトル  $\mathbf{k}$  は  $\mathbf{k}$  空間の単位球の立体角  $4\pi$  内の各方向を均等に向くベクトルとなる (同様に下記注を参照)。従って、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  が立体角  $d\Omega$  内にある振動モードの数は全振動モードの数の  $d\Omega/4\pi$  である。図に示された長さ  $c$  の斜筒内に存在する波数



$I_\nu$  を計算するための図

$\mathbf{k}$  の平面波のエネルギーは軸に沿って直進し、単位時間内に底面 S (面積 1 とする) に到達する。底面の法線に対する斜筒の軸の角度を  $\theta, \varphi$  として、その軸が立体角  $d\Omega = \sin\theta d\theta \cdot d\varphi$  内にある様々な斜筒を考えると、これらの斜筒内に存在する振動モードの数は、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  が  $d\Omega$  の範囲内に分布して  $c \cdot \cos\theta$  の体積内に存在する振動モードの数と同等である。例えば、図中の  $\theta$  が同じで  $\varphi$  が  $\pi$  異なる右側の斜筒 (体積  $c \cdot \cos\theta$ ) を考えると、 $\theta$  が同じで  $\varphi$  が  $\pi$  異なる波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の振動モードのエネルギーが底面 S に到達する。このように、様々な斜筒を通して、立体角  $d\Omega$  の方向から表面 S に入射するエネルギー流束は体積  $c \cdot \cos\theta$  の斜筒内に存在する様々な波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の振動モ

一ドのエネルギーを寄せ集めたものに等しく、下記のように表される。

$$c \cdot \cos \theta \cdot \rho_\nu d\Omega / 4\pi \quad (\text{A1.1})$$

$I_\nu$  はあらゆる方向の斜筒を通して標的表面に入射する光のエネルギーを表しているの  
で、 $\varphi$  を  $0 \sim 2\pi$ 、 $\theta$  を  $0 \sim \pi/2$  まで変えて積分したものに等しい。

$$I_\nu = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} c \rho_\nu \cos \theta \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} c \rho_\nu \cos \theta \cdot \sin \theta d\varphi d\theta = \frac{c \rho_\nu}{4} \quad (\text{A1.2})$$

すなわち、 $I_\nu = c \rho_\nu / 4$  が成り立つ。底面積 1 で長さ  $c$  の筒状部の光のエネルギーが壁の  
単位断面積に入射すると考えると、 $I_\nu$  が  $c \rho_\nu$  に比例することは容易に理解できるが、厳  
密にはその  $1/4$  が  $I_\nu$  に等しい。この因子  $1/4$  は幾何学因子と呼ばれる。

-----  
【注】 空洞内に存在する電磁波の平面波展開

空洞内に存在する電磁波を平面波のフーリエ級数で表すことができる。空洞の壁面におけ  
る平面波の境界条件として次の 2 つの選び方がある。

1. 固定端条件の場合

テキスト本文の §9 においては、空洞の壁面における電磁波の境界条件として、電場の場合  
は壁面で節となる定在波を採用し、その和として振動モードを表した。長さ  $L$  の立方体の空洞を  
考えると、平面波の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の  $x, y, z$  成分はそれぞれ次の条件を満たす。

$$k_x = (\pi/L)n_x, k_y = (\pi/L)n_y, k_z = (\pi/L)n_z; \quad n_x, n_y, n_z \text{ は正の整数} \quad (\text{A1.3})$$

$L$  は波の波長に比べて十分大きいので、波数の各成分は十分大きな正の数である。

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = (\pi/L)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (\pi/L)^2 \cdot n^2$$

振動数  $\nu = ck/2\pi$  の振動モードのエネルギーは、§9 で説明しているように、振動数  $\nu$  の一つの調  
和振動子のエネルギーに相当する。そのエネルギーの熱平均値を  $\langle E_\nu \rangle$  とすると、電磁場のエネ  
ルギー密度  $\rho_\nu$  は、 $\langle E_\nu \rangle$  に振動数  $\nu \sim \nu + d\nu$  となる振動モードの数を掛けて、空洞の体積  $V = L^3$  で  
割ったものに等しい。振動モードの数は、本文中の §9 で説明したように、3 次元の  $(n_x, n_y, n_z)$  空  
間の体積 1 に対して一つの振動モードが対応するので、その数は  $(n_x, n_y, n_z)$  空間の体積を 2 倍  
したものに等しい。2 倍する理由は、横波で波数ベクトル  $\mathbf{k}$  に直交する平面内に偏向する 2 つの  
振動成分があるからである。  $n = (L/\pi)k = (L/\pi)(2\pi/c)\nu$  より、振動モードの数  $D(\nu)d\nu$  は

$$D(\nu) = 2x(4\pi n^2/8)dn = (8\pi L^3/c^3)\nu^2 \quad (\text{A1.4})$$

この結果、 $\rho_\nu$  は本文中の式(9.19)で与えられているように、 $\rho_\nu = \langle E_\nu \rangle (8\pi/c^3)\nu^2$  となる。

## 2. 周期的境界条件の場合

上では空洞壁面で節となる平面波で電場  $\mathbf{E}$  を展開した。すなわち、固定端が境界条件であった。一方、壁面で周期的境界条件を満たす平面波で電磁場をフーリエ展開する方法がある。この場合、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  方向に進行する平面波を振動モードとして考えることができる。逆方向に進行する平面波も考慮に入れて和をとると、定在波の振動モードも表現することができる。すなわち、ベクトル  $\mathbf{k}$  の各成分は正負の値をとり、周期的境界条件より、

$$k_x = (2\pi/L)n_x, k_y = (2\pi/L)n_y, k_z = (2\pi/L)n_z ; n_x, n_y, n_z \text{ は正負の整数値} \quad (\text{A1.5})$$

となる。壁面での境界条件が固定端でも周期的境界条件でも、波数が十分大きな数の場合、波数をほぼ同じ値に選ぶことができるので振動モードの形は実質的に同じである。ただし、周期的境界条件の場合は、 $n_x$  などが負の値も許されるので、振動モードの数の計算には少し考慮が必要である。周期的境界条件の場合は、 $\mathbf{k}$  空間の全ての象限に渡って振動モードが分布している。一方、固定端条件の場合は、周期的境界条件の場合の 8 倍の密度で  $\mathbf{k}$  空間の第 1 象限に振動モードが分布している。従って、波数  $k$  が  $k \sim k+dk$ 、すなわち振動数が  $\nu \sim \nu+d\nu$  となる振動モードの数は、結局、どちらの場合も同じ結果となる。

## 付録 2 : 電磁場のハミルトニアン

真空中の Maxwell 方程式は下記の 4 つの式で表される。ここで、 $\nabla \times \mathbf{E}$  は  $\text{curl } \mathbf{E}$  と同じ、また  $\nabla \cdot \mathbf{E}$  は  $\text{div } \mathbf{E}$  と同じである。

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t, \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (\text{A2.1})$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = (1/c^2) \partial \mathbf{E} / \partial t, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \text{ただし、} c^2 = 1/\epsilon_0 \mu_0 \quad (\text{A2.2})$$

式(A2.2)の両辺を  $t$  で微分し、さらに式(A2.1)を考慮して  $\mathbf{E}$  だけの微分方程式にすると、

$$(\partial/\partial t) \partial \mathbf{E} / \partial t = c^2 (\partial/\partial t) (\nabla \times \mathbf{B}) = c^2 (\nabla \times \partial \mathbf{B} / \partial t) = -c^2 (\nabla \times \nabla \times \mathbf{E})$$

$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - (\nabla \cdot \nabla) \mathbf{E} = -\nabla^2 \mathbf{E}$  を用いて上の式を書き直すと、

$\partial^2 \mathbf{E} / \partial t^2 = c^2 \nabla^2 \mathbf{E}$  となる。 $\mathbf{B}$  に対しても全く同じ式が成り立つので、結局、

$$\partial^2 \mathbf{E} / \partial t^2 = c^2 \nabla^2 \mathbf{E}, \quad \partial^2 \mathbf{B} / \partial t^2 = c^2 \nabla^2 \mathbf{B} \quad (\text{A2.3})$$

上記の微分方程式は波動方程式と呼ばれる。この方程式の解である電磁波の伝播速度は真空中の光の速さ  $c$  に等しい。

3次元空間を伝播する任意の電磁波の解はフーリエ級数の和で表すことができる。

$\mathbf{E}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$  という一つの解をとり上げると、

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{k} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = 0 \quad (\text{A2.4})$$

従って、 $\mathbf{E}_0$  は  $\mathbf{k}$  と直交する平面内のベクトルであり、電場の波は横波である。一方、

$\mathbf{B}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{B}_0 \sin(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega' t)$  と表すと、 $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$  より、

$$\nabla \times \mathbf{E} = (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = \omega' \mathbf{B}_0 \cos(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega' t)$$

$\therefore \mathbf{k} = \mathbf{k}'$ ,  $\omega = \omega'$  さらに、 $\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 = \omega \mathbf{B}_0$  が成り立つ。この結果、 $\mathbf{B}_0$  も  $\mathbf{k}$  に直交する平面内のベクトルで、かつ  $\mathbf{E}_0$  にも直交する。電磁波は  $\mathbf{k}$  方向に進行する横波で、 $\mathbf{E}_0 \times \mathbf{B}_0$  は波の進行方向を指すポインティングベクトルと呼ばれる。また、式(A2.3)より、

$$\omega^2 = c^2 \mathbf{k}^2 = c^2 k^2 \quad (\text{A2.5})$$

という分散関係が成り立つ。さらに、 $k \mathbf{E}_0 = \omega \mathbf{B}_0$  より  $E_0 = c \mathbf{B}_0$  も成り立つ。

つぎに、空洞に閉じ込められた電磁場のエネルギーを考察しよう。それを  $\mathcal{H}$  と表すと、

$$\mathcal{H} = \int \left( (\epsilon_0/2) \mathbf{E}^2 + (1/2\mu_0) \mathbf{B}^2 \right) dv \quad (\text{A2.6})$$

電磁波は一辺の長さが  $L$  の立方体の空洞内に閉じ込められ、壁は完全導体でできている

とする。電場ベクトル  $\mathbf{E}$  は導体表面でその法線方向を向き、磁場ベクトル  $\mathbf{B}$  の法線成分はゼロとなる。この境界条件を満たすベクトル  $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$  は空洞内に存在する定在波となり、その各成分は次の形のフーリエ級数で表される。

$$\begin{aligned} E_x(t, \mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k},x}^0 \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \\ E_y(t, \mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k},y}^0 \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z) \\ E_z(t, \mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k},z}^0 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z) \end{aligned} \quad (\text{A2.7})$$

$E_{\mathbf{k}}^0$  は定在波の振幅で時間の関数となり、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  は次のように表される。

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = (\pi/L)(n_x, n_y, n_z); \quad n_x, n_y, n_z \text{ は正の整数。} \quad (\text{A2.8})$$

なぜなら、ベクトル  $\mathbf{k}$  がこの条件を満たせば、 $E_x$  は  $x=0, L$  で常に有限な値をとり、 $y=0, L, z=0, L$  で常にゼロとなるからである。同様の状況が  $E_y, E_z$  に対しても成り立って、壁面上でベクトル  $\mathbf{E}$  は常に壁面の法線方向を向くという境界条件を満足する。

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\sum_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k},x}^0 k_x + E_{\mathbf{k},y}^0 k_y + E_{\mathbf{k},z}^0 k_z) \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) = 0$$

$\therefore \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^0 \cdot \mathbf{k} = 0$  すなわち、ベクトル  $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}^0(t)$  は常にベクトル  $\mathbf{k}$  に直交する横波である。従って、 $\mathbf{k}$  に直交する平面内において、互いに直交している2つの偏光成分が存在する。簡単のため当面一方の偏光成分だけを考慮する。 $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$  に対する波動方程式は、

$$\begin{aligned} \partial^2 E_x / \partial t^2 &= \sum_{\mathbf{k}} \ddot{E}_{\mathbf{k},x}^0 \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \\ &= c^2 \nabla^2 E_x = -c^2 \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k},x}^0 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \end{aligned}$$

同様の式が  $y$  成分、 $z$  成分に対しても成り立つので、

$$\therefore \ddot{\mathbf{E}}_{\mathbf{k}}^0 = -c^2 k^2 \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^0 = -\omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^0; \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2, \quad c^2 k^2 = \omega_{\mathbf{k}}^2 \quad (\text{A2.9})$$

式(A2.9)の微分方程式の解は、 $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}^0(t) = \mathbf{A}_{\mathbf{k}} \cos(\omega_{\mathbf{k}} t + \delta_{\mathbf{k}})$  と表される。振動数  $\omega_{\mathbf{k}}$  と波数  $\mathbf{k}$  の間の関係式  $\omega_{\mathbf{k}}^2 = c^2 k^2$  は分散関係と呼ばれる。一般化座標で表示するために、

$\mathbf{E}_{\mathbf{k}}^0(t) = \dot{\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}(t)$  と表すと、 $\dot{\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}(t) = \mathbf{A}_{\mathbf{k}} \cos(\omega_{\mathbf{k}} t + \delta_{\mathbf{k}})$  となる。その結果、

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{\mathbf{k}}(t) &= (\mathbf{A}_{\mathbf{k}} / \omega_{\mathbf{k}}) \sin(\omega_{\mathbf{k}} t + \delta_{\mathbf{k}}), \quad \dot{\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}(t) = -\mathbf{A}_{\mathbf{k}} \sin(\omega_{\mathbf{k}} t + \delta_{\mathbf{k}}) \\ \therefore \ddot{\mathbf{q}}_{\mathbf{k}} &= -\omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{q}_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (\text{A2.10})$$

式(A2.10)は、 $\mathbf{q}_{\mathbf{k}}$  が振動数  $\omega_{\mathbf{k}}$  で振動する変数で、調和振動子の変位に対応し、 $\dot{\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}$  はその速度ベクトルに対応し振動の位相が  $90^\circ$  異なることを意味している。

次に電磁場のハミルトニアン  $\mathcal{H}$  (エネルギー) を表す式を考えてみよう。

$$E_x(t, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \dot{q}_{\mathbf{k},x} \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (\text{A2.11})$$

$$\int E_x^2 d\nu = \sum_k \sum_{k'} \iiint [ \dot{q}_{k,x} \dot{q}_{k',x} \cos(k_x x) \cos(k'_x x) \sin(k_y y) \sin(k'_y y) \sin(k_z z) \sin(k'_z z) ] dx dy dz$$

ここでフーリエ級数の各項の直交性を考慮すると、

$$\begin{aligned} \int_0^L \cos(k_x x) \cos(k'_x x) dx &= \frac{L}{2} \delta_{k_x, k'_x}, \quad \int_0^L \sin(k_y y) \sin(k'_y y) dy = \frac{L}{2} \delta_{k_y, k'_y}, \quad \int_0^L \sin(k_x x) \cos(k'_x x) dx = 0 \\ \int E_x^2 d\nu &= (L^3/8) \sum_k \dot{q}_{k,x}^2 \\ \therefore (\varepsilon_0/2) \int E^2 d\nu &= (\varepsilon_0 L^3/16) \sum_k (\dot{q}_{k,x}^2 + \dot{q}_{k,y}^2 + \dot{q}_{k,z}^2) = (\varepsilon_0 L^3/16) \sum_k \dot{\mathbf{q}}_k^2 \quad (\text{A2.12}) \end{aligned}$$

$\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ と同様に、空洞の境界条件を考慮して、 $\mathbf{B}(t, \mathbf{r})$ を定在波の和で表すと、

$$\begin{aligned} B_x(t, \mathbf{r}) &= \sum_k B_{k,x}^0 \sin(k_x x) \cos(k_y y) \cos(k_z z) \\ B_y(t, \mathbf{r}) &= \sum_k B_{k,y}^0 \cos(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z) \\ B_z(t, \mathbf{r}) &= \sum_k B_{k,z}^0 \cos(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z) \end{aligned} \quad (\text{A2.13})$$

$\mathbf{E}_k^0$ と同様に、 $\mathbf{B}_k^0$ も $\mathbf{k}$ に直交する平面内の横波で2つの偏光成分を持つが、その一方だけを考慮する。 $\nabla \times \mathbf{B} = (1/c^2) \partial \mathbf{E} / \partial t$ より、

$$\begin{aligned} \dot{E}_{k,x}^0 \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) &= -c^2 (\mathbf{k} \times \mathbf{B}_k^0)_x \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \\ y \text{成分、} z \text{成分にも同様の式が成り立つので、} \dot{\mathbf{E}}_k^0 &= -c^2 (\mathbf{k} \times \mathbf{B}_k^0) \text{となる。さらに、} \\ \dot{\mathbf{E}}_k^0 = \dot{\mathbf{q}}_k = -\omega_k^2 \mathbf{q}_k \text{となることを考慮すると、} (\mathbf{k} \times \mathbf{B}_k^0) &= k^2 \mathbf{q}_k \text{となる。} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{B}_k^0) &= (\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_k^0) \mathbf{k} - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{B}_k^0 = -k^2 \mathbf{B}_k^0, \quad \because \mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_k^0 = 0 \\ \therefore (\mathbf{k} \times \mathbf{q}_k) &= -\mathbf{B}_k^0 \end{aligned} \quad (\text{A2.14})$$

$B_x = \sum_k B_{k,x}^0 \sin(k_x x) \cos(k_y y) \cos(k_z z)$ と展開して、 $\int B_x^2 d\nu$ を計算すると、フーリエ級数の直交性を考慮して、

$$\begin{aligned} \int B_x^2 d\nu &= (L^3/8) \sum_k (B_{k,x}^0)^2 \\ \therefore (1/2\mu_0) \int \mathbf{B}^2 d\nu &= (L^3/16\mu_0) \sum_k \mathbf{B}_k^0{}^2 = (L^3/16\mu_0) \sum_k (\mathbf{k} \times \mathbf{q}_k) \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{q}_k) \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_k = 0 \text{を考慮すると、} (\mathbf{k} \times \mathbf{q}_k) \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{q}_k) &= k^2 \mathbf{q}_k^2 - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_k)^2 = k^2 \mathbf{q}_k^2 \\ \therefore (1/2\mu_0) \int \mathbf{B}^2 d\nu &= (L^3/16\mu_0) \sum_k k^2 \mathbf{q}_k^2 = (\varepsilon_0 L^3/16) \sum_k \omega_k^2 \mathbf{q}_k^2 \end{aligned} \quad (\text{A2.15})$$

式(A2.12)と(A2.15)から、空洞の体積を $V = L^3$ として、

$$\therefore \mathcal{H} = (\varepsilon_0 V/16) \sum_k (\dot{\mathbf{q}}_k^2 + \omega_k^2 \mathbf{q}_k^2) \quad (\text{A2.16})$$

$$m \equiv \varepsilon_0 V/8 \text{とすると、} \mathcal{H} = \sum_k \left[ (1/2) m \dot{\mathbf{q}}_k^2 + (1/2) m \omega_k^2 \mathbf{q}_k^2 \right]$$

$\mathbf{q}_k$ は振動数 $\omega_k$ で振動し、振動子の変位を表す変数である。従って、第2項は質量 $m$ の質点が「ばね」に繋がれた調和振動子のポテンシャルエネルギーに対応する。一方、

第1項は質点の運動エネルギーに対応する。一般化運動量を、 $p_k = (\partial/\partial \dot{q}_k)(m\dot{q}_k^2/2) = m\dot{q}_k$  と定義すれば、 $\mathcal{H}$  は一般化座標  $q_k$  と一般化運動量  $p_k$  とによって表された力学系の調和振動子のハミルトニアンに等しくなる。

$$\mathcal{H} = \sum_k \left[ (1/2m) p_k^2 + (1/2) m \omega_k^2 q_k^2 \right] \quad (\text{A2.17})$$

このように、空洞内の電磁場の定在波は力学的振動子の集合と等価であることが証明された。波数  $\mathbf{k}$  の振動モードは振動数  $\omega_k$  の1つの調和振動子に対応する。ただし、横波である電磁波には2つの偏りがあることに注意を払う必要がある。

### 空洞内の電磁場のエネルギー密度： $\rho_\nu$

空洞内の電磁場のエネルギーは力学的調和振動子のエネルギーと等価であることが分かった。波数  $\mathbf{k}$ 、振動数  $\omega_k$  の振動子は、運動エネルギーが  $(1/2)m\dot{\mathbf{q}}_k^2$ 、ポテンシャルエネルギーが  $(1/2)m\omega_k^2 \mathbf{q}_k^2$  と表された。 $\dot{\mathbf{q}}_k$  と  $\mathbf{q}_k$  はどちらも振動数  $\omega_k$  で振動するが、位相が  $90^\circ$  異なっているため、運動エネルギーが最大するとき、ポテンシャルエネルギーは最小となる。逆に、ポテンシャル最大の状態は運動エネルギーがゼロとなる。力学的単振子でも全く同じ状況が成り立つ。電磁場のエネルギーで言えば、電場のエネルギー最大の状態は磁場のエネルギー最小の状態であり、その逆も成り立つ。ちょうど、 $L$  と  $C$  からなる共振回路の振動状態と同じである。

振動数  $\nu$  の振動モード1つ当たりのエネルギー（力学的振動子1つのエネルギー）の熱平均値を  $\langle \varepsilon_\nu \rangle$  とすれば、これに振動モードの数を掛ければ空洞内の電磁場のエネルギーの熱平均値が分かる。

空洞内の電磁場の定在波の振動モードの数は、テキストの本文中で述べているように、空洞の単位体積当たり、振動数が  $\omega \sim \omega + d\omega$  ( $\nu \sim \nu + d\nu$ ) となるものに対し、

$$D(\omega)/L^3 \cdot d\omega = (1/c^3 \pi^2) \omega^2 d\omega = D(\nu)/L^3 \cdot d\nu = (8\pi/c^3) \nu^2 d\nu \quad (\text{A2.18})$$

である。従って、空洞内の電磁場のエネルギー密度を  $\rho_\nu d\nu$  とすれば、

$$\rho_\nu d\nu = (8\pi/c^3) \nu^2 \langle \varepsilon_\nu \rangle d\nu \quad (\text{A2.19})$$

となる。

### 付録 3 : 電磁場のエネルギーの揺らぎ

熱統計物理学の理論を用いて、エネルギーの平均値  $\langle E \rangle$  とその揺らぎの 2 乗平均値  $\langle (\Delta E)^2 \rangle$  を求めよう。

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 + \langle E \rangle^2 - 2\langle E \rangle E \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (\text{A3.1})$$

温度  $T$  の熱平衡状態において、Boltzmann 分布しているエネルギーの熱平均値は、

$$\langle E \rangle = \sum_s E_s (e^{-\beta E_s} / \sum_s e^{-\beta E_s}); \quad \beta \equiv 1/k_B T \quad (\text{A3.2})$$

となる。この  $\langle E \rangle$  をもう 1 回  $\beta$  で微分すると、 $\langle (\Delta E)^2 \rangle$  が得られる。

$$\begin{aligned} -\partial \langle E \rangle / \partial \beta &= -\partial / \partial \beta \left( \sum_s E_s e^{-\beta E_s} / \sum_s e^{-\beta E_s} \right) \\ &= \frac{-\left[ \partial / \partial \beta \left( \sum_s E_s e^{-\beta E_s} \right) \right] \left( \sum_s e^{-\beta E_s} \right) + \left[ \partial / \partial \beta \left( \sum_s e^{-\beta E_s} \right) \right] \left( \sum_s E_s e^{-\beta E_s} \right)}{\left( \sum_s e^{-\beta E_s} \right)^2} \\ &= \sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s} / \sum_s e^{-\beta E_s} - \left( \sum_s E_s e^{-\beta E_s} / \sum_s e^{-\beta E_s} \right)^2 \\ &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (\Delta E)^2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A3.3})$$

上で導いた式に従って、黒体輻射のエネルギーの揺らぎを考察してみよう。空洞内の小さな小部屋 (体積  $\nu$ ) の中に存在する電磁場のエネルギー  $E$  の揺らぎの 2 乗平均を計算してみよう。 $E$  の平均値は  $\langle E \rangle = \rho_\nu \nu d\nu$  である。はじめに、 $\rho_\nu$  として Wien の輻射公式を用いて計算してみよう。

(i) Wien の輻射公式の場合

$\rho_\nu$  に対して、具体的に Wien の公式を代入すると、

$$\begin{aligned} \rho_\nu &= (8\pi h\nu^3 / c^3) e^{-h\nu/k_B T} \quad \therefore \langle E \rangle = \rho_\nu \nu d\nu = (8\pi h\nu^3 / c^3) e^{-\beta h\nu} \nu d\nu \\ \langle (\Delta E)^2 \rangle &= -\partial \langle E \rangle / \partial \beta = h\nu (8\pi h\nu^3 / c^3) e^{-\beta h\nu} \nu d\nu = h\nu \langle E \rangle \end{aligned} \quad (\text{A3.4})$$

両辺を  $(h\nu)^2$  で割ると、 $\langle (\Delta E/h\nu)^2 \rangle = \langle E/h\nu \rangle$  となる。 $E/h\nu \equiv n$  として、上の式を書き直すと、 $\Delta E/h\nu = \Delta n$  より、 $\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n \rangle$

空洞内の小さな部屋に粒子が出入りしている様子を考える。小部屋に含まれる粒子の数の平均値は、空洞内の全粒子  $N$ 、空洞全体の体積  $V$ 、小部屋の体積  $\nu$  として、 $\langle n \rangle = N(\nu/V)$  である。粒子がこの小部屋にランダムに出入りすると、含まれる粒子の数は揺らぐ。ランダムに起きる現象の確率論に従って、その数の揺らぎの 2 乗平均を計

算すると、 $\langle(\Delta n)^2\rangle = \langle n\rangle$ となる（付録4参照）。例えば、小部屋の中に平均100個の粒子が入っているとすると、その粒子数の揺らぎは $\sqrt{\langle(\Delta n)^2\rangle} = \sqrt{\langle n\rangle} = 10$ 個である。

式(A3.5)は、小部屋内に  $n$  個の  $h\nu$  というエネルギーの塊をもつ粒子が存在して、その粒子がランダムに小部屋内に入出入りしていることを意味している。つまり、電磁場のエネルギー密度が **Wien** の輻射公式に従うときは、そのエネルギーの揺らぎは小部屋にランダムに入出入りするエネルギー量子（ $h\nu$  というエネルギーの塊り）の数の揺らぎである。1905年、**Einstein** はこの計算結果から、**Wien** の法則に従うような振動数  $\nu$  の高い領域の電磁場のエネルギーは、 $h\nu$  のエネルギーをもつ小さな粒子の集合体であると考え、そのような粒子を光量子と名付けた。それは現在、光子と呼ばれている。

(ii) **Rayleigh-Jeans** の輻射公式の場合

電磁場のエネルギー密度が **Rayleigh-Jeans (R-J)** の輻射公式に従うような、振動数  $\nu$  の低い場合、体積  $\nu$  内のエネルギーの揺らぎの2乗平均を考察してみよう。

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \rho_\nu \nu d\nu = (8\pi\nu^2/c^3)k_B T \nu d\nu = (8\pi\nu^2/c^3)(1/\beta) \nu d\nu \\ \langle (\Delta E)^2 \rangle &= -\partial \langle E \rangle / \partial \beta = (8\pi\nu^2/c^3)(k_B T)^2 \nu d\nu \\ &= \langle E \rangle^2 / ((8\pi\nu^2/c^3) \nu d\nu)\end{aligned}\tag{A3.6}$$

**Wien** の公式の場合と大きく異なる点は、式(A3.4)と違って、エネルギーの揺らぎの2乗平均値がエネルギーの平均値の2乗に比例していることである。式(A3.6)は、**R-J** の公式に従う低い振動数領域では、光のエネルギーが波のエネルギーとして表現されていることを示唆している。なぜなら、波のエネルギーは振幅の2乗に比例していて、その揺らぎの原因は波の干渉による振幅の変動に起因している。例えば、振幅  $A$  と振幅  $B$  の波が干渉すると、波の振幅は  $A+B$  から  $|A-B|$  まで変化する。それ故、波のエネルギー  $E$  は  $(A+B)^2$  から  $(A-B)^2$  の間で変動するが、その平均値は  $\langle E \rangle = A^2 + B^2$  である。このとき、 $(A+B)^2 - \langle E \rangle = 2AB$ 、 $(A-B)^2 - \langle E \rangle = -2AB$  であることを考慮すると、エネルギーの揺らぎの2乗平均値  $\langle (\Delta E)^2 \rangle$  は、 $(E - \langle E \rangle)^2 = (\pm 2AB)^2 = 4A^2 B^2$  となり、波のエネルギーの平均値の2乗： $\langle E \rangle^2 = (A^2 + B^2)^2 \approx 4A^2 B^2$  に等しい。エネルギーの揺らぎの2乗平均が  $\langle E \rangle^2$  に比例する理由は、光を波動として捉えると上記のように説明することができる。式(A3.6)の分母に体積  $\nu$  内の振動モードの数を表す因子  $(8\pi\nu^2/c^3) \nu d\nu$  が入っている理由は、分子の  $\langle E \rangle^2$  がモードの数の2乗を含んでいるからである。割り算の

結果、エネルギーの揺らぎの 2 乗平均はモードの数に比例している。

すなわち、空洞内の電磁場のエネルギーの揺らぎは、振動数  $\nu$  が小さくて R-J の公式に従う領域では、波の干渉による振幅の変動によるものとして理解できる。一方、 $\nu$  が大きくて Wien の公式に従う領域になると、それは  $h\nu$  というエネルギーをもつ光子の数の揺らぎによって引き起こされている。このように、振動数が大きくなるにつれて輻射公式の形が変わると、輻射光のエネルギーが波動性から粒子性へと性格を変えているのである。それでは最後に、全振動数範囲で実験データとよく適合する Planck の公式ではどのような結果になるのだろうか。

(iii) Planck の輻射公式の場合

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \rho_\nu \nu d\nu = (8\pi h\nu^3/c^3) \left(1/(e^{\beta h\nu} - 1)\right) \nu d\nu \\ \langle (\Delta E)^2 \rangle &= -\partial \langle E \rangle / \partial \beta = (8\pi h\nu^3/c^3) \left( h\nu e^{\beta h\nu} / (e^{\beta h\nu} - 1)^2 \right) \nu d\nu \\ &= (8\pi h\nu^3/c^3) h\nu \left( 1/(e^{\beta h\nu} - 1) + 1/(e^{\beta h\nu} - 1)^2 \right) \nu d\nu \end{aligned} \quad (\text{A3.7})$$

$$= h\nu \langle E \rangle + \langle E \rangle^2 / \left( (8\pi\nu^2/c^3) \nu d\nu \right) \quad (\text{A3.8})$$

上の式の第 1 項は粒子性のエネルギーの揺らぎを、第 2 項は波動性のエネルギーの揺らぎを表している。このように Planck の公式は、輻射光のエネルギーの揺らぎが、本質的に波動性と粒子性の両方の側面を持つことを示している。 $\beta h\nu = h\nu/k_B T \gg 1$  となるような振動数の大きな光の場合は、式(A3.7)の第 2 項の寄与は第 1 項に比べて圧倒的に小さくなり、輻射光エネルギーの揺らぎは「光の粒子性」を示す。一方、 $h\nu/k_B T \ll 1$  となる振動数の小さな光の場合は、第 2 項の寄与が大きくなって、エネルギーの揺らぎは「光の波動性」を示すことになる。

#### 付録4：ランダム現象による平均値からの揺らぎの2乗平均

確率論的にランダムな現象が起きているとき、ある量が平均値からずれる揺らぎの2乗平均値を求めよう。体積 $V$ の箱の中に $N$ 個の粒子が入っていて、ランダムに動き回っているとしよう。箱の中の微小な領域（小部屋：体積 $v$ ）に見出される粒子の数の平均値 $\langle n \rangle$ は $Nv/V$ であるが、確率論を用いてそれを計算してみよう。 $N$ 個の粒子の内の特定の粒子が小部屋の中に見出される確率は $v/V$ 、部屋の外に居る確率は $(1-v/V)$ である。今後は $p=v/V$ と表す。小部屋の中に特定の $n$ 個の粒子が入っていて、他の粒子が小部屋の外に居るとい現象が起きる確率は、 $p^n(1-p)^{N-n}$ である。従って、どんな粒子でもいいから、小部屋の中に粒子が $n$ 個入っていて、残りの $N-n$ 個の粒子が小部屋の外に居るとい現象が起きる確率 $w_n$ は、 $N$ 個の中から $n$ 個の粒子を取り出す組み合わせの数を用いて、次のように表される。

$$w_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (\text{A4.1})$$

$w_0$ から $w_N$ までの和をとれば、必ず確率1に等しい。それを確かめてみよう。

$$\sum_{n=0}^N w_n = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} = [p+(1-p)]^N = 1 \quad (\text{A4.2})$$

従って、小部屋の中の粒子数の平均値は、

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n w_n = N \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad (\text{A4.3})$$

$\tilde{N} = N-1$ ,  $\tilde{n} = n-1$ と表し、 $\tilde{N}-\tilde{n} = N-n$ となることを考慮すれば、上式は

$$\langle n \rangle = Np \sum_{\tilde{n}=0}^{\tilde{N}} \frac{\tilde{N}!}{\tilde{n}!(\tilde{N}-\tilde{n})!} p^{\tilde{n}} (1-p)^{\tilde{N}-\tilde{n}} = Np [p+(1-p)]^{\tilde{N}} = Np \quad (\text{A4.4})$$

確かに、 $\langle n \rangle = Np = Nv/V$ となることが分かった。

次に $\langle n^2 \rangle$ を求めてみよう。 $n^2 = n + n(n-1)$ より、 $\langle n^2 \rangle = \langle n \rangle + \langle n(n-1) \rangle$ である。

第2項を計算すると、

$$\langle n(n-1) \rangle = \sum_{n=2}^N n(n-1) w_n = N(N-1) p^2 \sum_{n=2}^N \frac{(N-2)!}{(n-2)!(N-n)!} p^{n-2} (1-p)^{N-n}$$

$\hat{N} = N - 2$ ,  $\hat{n} = n - 2$ と表し、 $\hat{N} - \hat{n} = N - n$ となることを考慮すれば、上式は

$$\langle n(n-1) \rangle = N(N-1)p^2 \sum_{\hat{n}=0}^{\hat{N}} \frac{\hat{N}!}{\hat{n}!(\hat{N}-\hat{n})!} p^{\hat{n}} (1-p)^{\hat{N}-\hat{n}} = N(N-1)p^2$$

$$\therefore \langle n^2 \rangle = \langle n \rangle + \langle n(n-1) \rangle = Np + N(N-1)p^2 \quad (\text{A4.5})$$

$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ であることを考慮すれば、

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = Np + N(N-1)p^2 - N^2p^2 = Np(1-p) \quad (\text{A4.6})$$

$p \ll 1$ であることを考慮すれば、 $\langle (\Delta n)^2 \rangle = Np = \langle n \rangle$ が成り立つ。

## 付録 5 : 1 次元調和振動子の Schrödinger 方程式

1 次元調和振動子のポテンシャルエネルギーは  $U(x) = (1/2)m\omega^2 x^2$  と表される。エネルギー固有状態の波動関数を  $\psi(x)$ 、エネルギー固有値を  $E$  とすると、

$$\mathcal{H}\psi(x) = -(\hbar^2/2m)\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{A5.1})$$

$\xi = \sqrt{m\omega/\hbar} \cdot x$  と変数変換し  $\psi(x) = \phi(\xi)$ 、 $E = (\hbar\omega/2)\lambda$  と表すと、式(A5.1)は

$$\frac{d^2\phi(\xi)}{d\xi^2} - (\xi^2 - \lambda)\phi(\xi) = 0 \quad (\text{A5.2})$$

$\xi = \infty$  で  $\phi(\xi) = 0$  となる解を求めるために、 $\phi(\xi) = e^{-\xi^2/2} f(\xi)$  と変換すると、

$$\frac{d^2 f(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df(\xi)}{d\xi} + (\lambda - 1)f(\xi) = 0 \quad (\text{A5.3})$$

さらに、 $f(\xi) = \sum_{k=0} c_k \xi^k$  と多項式で展開して、式(A5.3)に代入すると、

$$\sum_{k=0} [c_{k+2}(k+2)(k+1) + (\lambda - 1)c_k] \cdot \xi^k - 2 \sum_{k=1} k c_k \xi^k = 0 \quad (\text{A5.4})$$

上式は  $\xi$  に関する恒等式なので、 $\xi^k$  にまとめたときの各係数の値が 0 に等しい。

$$\therefore c_{k+2} = \frac{2k - (\lambda - 1)}{(k+2)(k+1)} \cdot c_k \quad (k \geq 0) \quad (\text{A5.5})$$

$c_0 \neq 0$  のとき、 $c_2, c_4, \dots$  は順次  $c_0$  で決まる値をとる。もし  $k$  が無限に大きくなるまで続くとすると、 $\sum_{\ell=0} c_{2\ell} \xi^{2\ell} = \dots + c_{2\ell} (\xi^2)^\ell + c_{2(\ell+1)} (\xi^2)^{\ell+1} + \dots$  となり、 $\ell \gg 1$  のとき、 $c_{2(\ell+1)}/c_{2\ell} \approx \ell/(\ell+1)!$  が成り立つので、偶数項の和は  $\ell$  の大きな部分で  $e^{\xi^2}$  のテイラー級数展開に漸近し、 $\phi(\xi) = e^{-\xi^2/2} f(\xi)$  は  $\xi = \pm\infty$  で発散する。奇数項の和の場合も  $\xi e^{\xi^2}$  に漸近するので、同様に  $\phi(\xi)$  は発散する。従って、多項式の係数の漸化式(A5.5)はある有限な  $k$  の値以上で  $c_k = 0$  とならなければいけない。その値を  $n$  とすると、 $c_{n+2} = c_{n+4} = \dots = 0$  (を満足するために  $2n = \lambda - 1$  となる。 $n$  が偶数すなわち  $c_0 \neq 0$  の場合、 $c_1$  も  $\neq 0$  とすると、奇数  $k$  に対する  $c_k$  の値はすべて  $\neq 0$  となるので  $\phi(\xi)$  は  $\xi = \pm\infty$  で発散する。逆に  $n$  が奇数の場合 ( $c_1 \neq 0$ ) も、 $c_0 \neq 0$  とすると偶数項の和は無限に続くため、 $\xi = \pm\infty$  で  $\phi(\xi)$  は発散する。結局、 $c_0$  と  $c_1$  の一方は必ず 0 となり、 $f(\xi)$  は偶関数か奇関数のいずれかである。 $\lambda = 2n + 1$  より、調和振動子のエネルギー固有値は、

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A5.6})$$

となり、Planck のエネルギー量子仮説が証明された。

量子数  $n$  に対するエネルギー固有関数  $\phi_n(\xi)$  は、 $\xi^n$  までの項を含む偶関数か奇関数の多項式  $f_n(\xi)$  を用いて  $\phi_n(\xi) = f_n(\xi)e^{-\xi^2/2}$  と表される。変数  $\xi$  を  $x$  に戻して、規格化された波動関数  $\psi_n(x)$  に書き直すと次のようになる。

$$\psi_n(x) = \left( \sqrt{m\omega/\pi\hbar} / 2^n n! \right)^{1/2} H_n \left( \sqrt{m\omega/\hbar} x \right) e^{-m\omega x^2/2\hbar} \quad (\text{A5.7})$$

ここで、 $H_n(\xi)$  は  $f_n(\xi)$  から決まる多項式であるが、その式を陽に書くことは省略する。 $H_n(\xi)$  はエルミート多項式と呼ばれる。

$n=0$  の波動関数  $\psi_0(x) = \left( \sqrt{m\omega/\pi\hbar} \right)^{1/2} e^{-m\omega x^2/2\hbar}$  について少し考察しよう。エネルギー最小の基底状態に対応するが ( $E_0 = \hbar\omega/2$ )、質点はポテンシャルエネルギー最小の位置  $x=0$  に留まることなく、波動関数は全空間に広がっている。 $x^2$  と  $p^2$  の期待値を計算すると、

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \langle \psi_0 | x^2 | \psi_0 \rangle = \sqrt{m\omega/\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-m\omega x^2/\hbar} dx = \hbar/2m\omega \\ \langle p^2 \rangle &= \langle \psi_0 | (-i\hbar \partial/\partial x)^2 | \psi_0 \rangle = \sqrt{m\omega/\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega x^2/2\hbar} \left( -\hbar^2 d^2/dx^2 \right) \left( e^{-m\omega x^2/2\hbar} \right) dx \\ &= m\hbar\omega/2 \end{aligned} \quad (\text{A5.8})$$

となる。運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの平均値に直すと、

$$\langle E \rangle = (1/2m) \langle p^2 \rangle + (1/2)m\omega^2 \langle x^2 \rangle = \hbar\omega/2 \quad (\text{A5.9})$$

すなわち、基底状態においても質点は位置と運動量の不確定性関係のために、定位置に留まることなく揺動して  $\hbar\omega/2$  というエネルギーを持つことになる。これをゼロ点振動エネルギーという。

## 付録 6 : 水素原子の Schrödinger 方程式

水素原子のエネルギー一定常状態のエネルギー固有値を考察しよう。中心の陽子の位置を原点に固定すると、電子はクーロンポテンシャル  $U(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$  を受けて運動する。座標系として 3 次元極座標  $r, \theta, \varphi$  を採用する。電子のエネルギー固有状態の波動関数を  $\psi(r, \theta, \varphi)$  として、時間に依存しない Schrödinger 方程式を表すと、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r, \theta, \varphi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{A6.1})$$

ここで、 $E$  は電子のエネルギー一定常状態の固有値である。一般に、波動関数は  $\theta$  や  $\varphi$  にも依存する関数であるが、エネルギー固有値を求めるだけの目的のためには、球対称な波動関数を考慮するだけでよい。すなわち、角運動量の大きさを表す量子数が  $\ell = 0$  の場合（いわゆる s 軌道）だけを想定して式(A6.1)を解いてエネルギー固有値を求める。

$$\nabla^2 \psi(r) = \frac{\partial^2 \psi(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(r)}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{x^2}{r^2} \frac{d^2 \psi}{dr^2} + \left( \frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} \right) \frac{d\psi}{dr} \quad (\text{A6.2})$$

を考慮し、 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  を用いると、 $\nabla^2 \psi(r) = d^2 \psi(r)/dr^2 + (2/r) d\psi(r)/dr$  となる。さらに、式(A6.1)の両辺に  $2m/\hbar^2$  を掛けて変形すると、

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \psi = 0 \quad (\text{A6.3})$$

$E < 0$  であることを考慮して、 $2mE/\hbar^2 \equiv -\alpha^2$  と表し、 $me^2/2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \equiv \beta$  とすると、

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \left( \frac{\beta}{r} - \alpha^2 \right) \psi = 0 \quad (\text{A6.4})$$

$r = \infty$  において  $\psi(r) = 0$  となる解を求めるために、 $\psi(r) = e^{-\alpha r} f(r)$  と変換すると、

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} + 2 \left( \frac{1}{r} - \alpha \right) \frac{df(r)}{dr} + \frac{\beta - 2\alpha}{r} f(r) = 0 \quad (\text{A6.5})$$

ここで、調和振動子の解を求めたときと同様、 $f(r) = \sum_{k=0} c_k r^k$  として  $r$  の多項式で表し、式(A6.5)に代入すると、 $r$  に関する次の恒等式が得られる。

$$\begin{aligned} \sum_{k'=0} (k'+2)(k'+1)c_{k'+2}r^{k'} - 2\alpha \sum_{k'=0} (k'+1)c_{k'+1}r^{k'} \\ + 2 \sum_{k'=0} (k'+1)c_{k'+1}r^{k'-1} + (\beta - 2\alpha) \sum_{k'=0} c_k r^{k'-1} = 0 \end{aligned} \quad (\text{A6.6})$$

さらに、第 3、4 項は  $r^{-1}$  の項を分離して式を変形すると、次のように表せる。

$$2 \sum_{k'=0} (k'+2)c_{k'+2}r^{k'} + 2c_1 r^{-1} + (\beta - 2\alpha) \left[ \sum_{k'=0} c_{k'+1}r^{k'} + c_0 r^{-1} \right]$$

これを(A6.6)に代入して式を整理すると、

$$\sum_{k'=0} (k'+2)(k'+3)c_{k'+2}r^{k'} - \sum_{k'=0} (2\alpha k' + 4\alpha - \beta)c_{k'+1}r^{k'} + [2c_1 + (\beta - 2\alpha)c_0]r^{-1} = 0 \quad (\text{A6.7})$$

$r^{k'}$ の項の各係数の値を0とすると、 $k' = -1$ の場合も含めて、

$$(k'+2)(k'+3)c_{k'+2} - (2\alpha k' + 4\alpha - \beta)c_{k'+1} = 0$$

$k'+2 = k$ と書き直すと、 $k \geq 1$ に対して、

$$k(k+1)c_k = (2\alpha k - \beta)c_{k-1} \quad \therefore c_k = \frac{2\alpha k - \beta}{k(k+1)}c_{k-1} \quad (\text{A6.8})$$

となる。 $f(r)$ が $r$ の無限級数になると、付録5における議論と同様、 $f(r)$ は $e^{2\alpha r}$ に漸近するので、 $r = \infty$ で $\psi(r) = 0$ を満たすことができない。 $k$ が有限な値 $n(n \geq 1)$ 以上で $c_k = 0$ となるためには $(c_n = c_{n+1} = \dots = 0)$ 、 $2\alpha n - \beta = 0$ である。従って、

$$\beta^2 = \frac{m^2 e^4}{4\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^4} = 4n^2 \alpha^2 = 4n^2 \left( -\frac{2mE}{\hbar^2} \right)$$

$$\therefore E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad n=1,2,3,\dots \quad (\text{A6.9})$$

この $E_n$ は、 $\hbar = h/2\pi$ を考慮すると、Bohrが定常状態仮説に基づいて得たエネルギー準位の式(15.4)と同一である。