湯川秀樹
量子力学序説

湯川秀樹

大阪大学総合学術博物館湯川記念室
湯川秀樹『量子力学序説』復刊編集委員会



$\{\Box - \kappa^2\} U = 0$

Hideki Yukawa

大阪大学出版会

序

量子力学は今日，物理学のみならず化学においても，もっとも基礎的な地位を占める理論体系である。さらにそれは工学の諸分科や，生物学・生理学・心理学ないしは哲学にまでも重大な影響を及ぼしつつある。本書はこれらの点に鑑み，一方では物理学を専攻しようする学生に対する量子力学の入門書であるとともに，他方ではこの方面の問題に関心を有するもつ広い範囲の人達にも読んで頂くつもりで，この理論の本筋だけを平易に述べたものである。

従来わが国，あるいは欧米諸国で出版されたこの方面の著書は，——巻末の参考書の欄に示した通り——相当の数にのぼり，それらの中には独自の特徴を持った名著がいくつも見出されるのである。ただしそれが論理的数理的な体系の構成において優れている場合には，抽象的非実用的となり，反対に個々の実際問題の解決を主眼とする場合には，基礎的概念の闡明（せんめい）において不十分となるのを免れなかった。

著者は京都帝大および大阪帝大における数次の講義の経験に基づき，理論的であると同時に実際的であるという困難な要求を，できるだけ満足することに努めた。

そのためにはたとえば，本文中に煩雑な数式をあまり多く挿入することを避けて，理論の物理的内容が見失われないように留意した。その代わり巻末に比較的詳しい付録を添え，本文における数式の省略に基づく欠陥を補うと共に，量子力学を学ぶにあたって予備知識として必要な，古典物理学および古典量子論の大要をも摘録することにした。また本文のところどころに例題をはさんだのも，同じ趣意から出ている。さらにまた本書の叙述は，だいたい歴史的発達の順序に従ったが，これは量子力学の完成された理論体系を示すに先立って，それに到達すべき必然性を明らかにすることが大切だと思ったからである。細

かくいえば，第2章に波動力学を，第3章に行列力学を持ってきたことは，年代的な順序とは逆であるが，前者の方が古典論的な考え方に近いという意味で，この方が自然の順序であると信ずる。

最後に題名が示すように，本書の内容は量子力学の比較的初等的な部分に限られている。すなわち一方においては，Diracの電子論を先頭とする相対論的な量子力学には立ち入らなかった。ただし幅射の理論は本来相対論的な性質を持っているにもかかわらず，物質粒子に関する非相対論的な量子力学と分離できない部分があるので，それだけを第7章で論ずることにした。量子力学と相対論との統一は，今日の理論物理学の中心課題であって，軽々しく取り扱うべきではない。筆者は別に『素粒子論序説』（岩波書店，1948年）と題する一書において，この方面の詳しい叙述を行いたいと思っている。また他方において，物質構造に関する複雑な問題——たとえば分子構造論，原子核論，固体論——に立ち入ることも差しひかえた。なぜかといえばこの方面の諸問題の解決には，量子統計力学，群論的方法あるいは種々の近似的方法を駆使する必要があり，その解説だけで優に一巻の大冊となってしまうからである。

顧みると弘文堂書房から本書の出版を勧奨されてから，この序文を書くに到るまでには相当の月日を経過している。その間色々と御厄介になった書房編集部の方々，並びに校正の労を惜しまれなかった理学士鈴木担，石黒英一両君に対し，この機会に厚くお礼を申し述べる次第である。なお本書の原形は，著者が大阪帝国大学に在職中，講義のノートを朝鮮出身の理学士・武本在默君に清書して貰った原稿の中に見出されるのであって，その後数年間に逐次増補改訂して今見るような形に出来上がったのである。本書の成立に際し，同君は既に泉下に去られ感謝の言葉を受けて頂く由がないのは寔（まこと）に残念である。

昭和十九年十月

京都帝国大学物理学教室にて

湯川秀樹

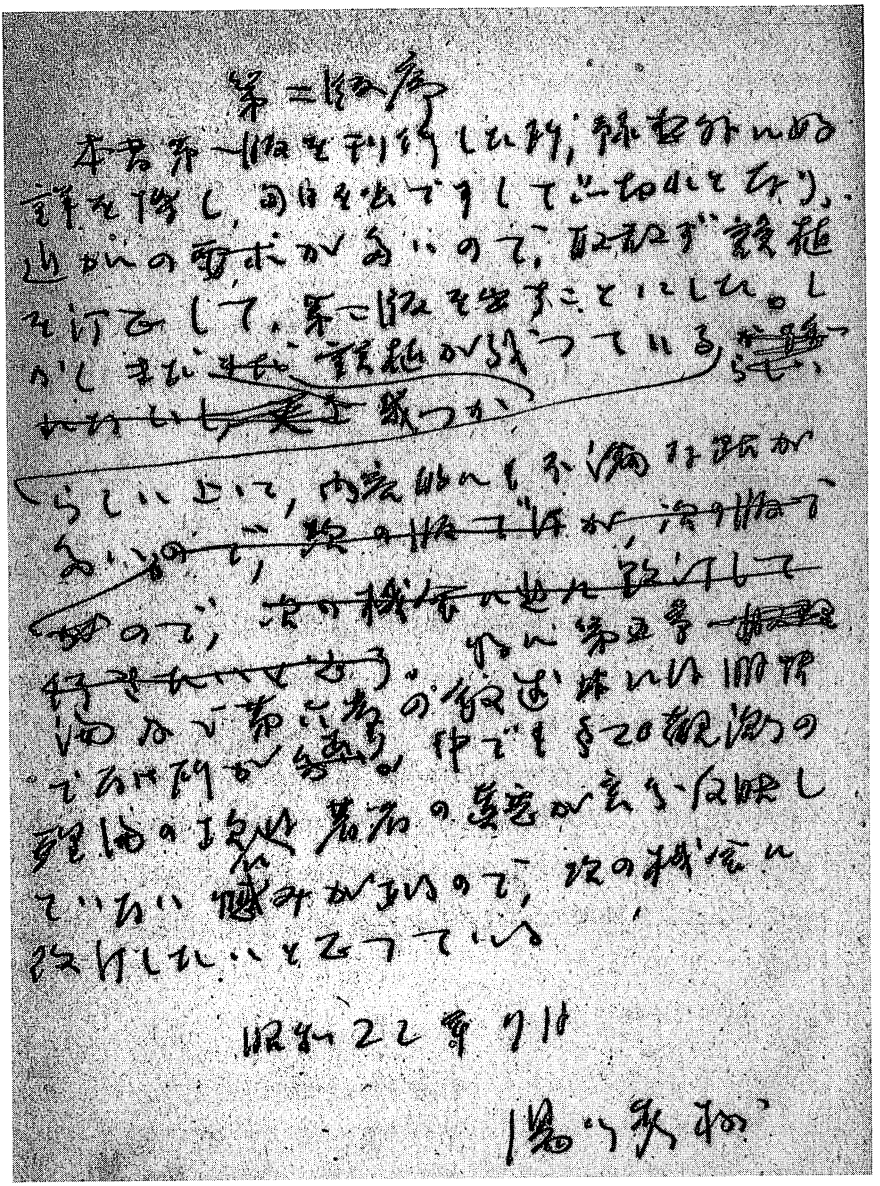
追　記

本書の校正が相当進捗している最中に，東京の印刷所の強制疎開で組版がこわされてしまったので出版が非常に遅れ，購読希望者の方々に長い間御迷惑をかけたことを深くお詫びする次第である。今回改めて京都の印刷所で組み始めることとなったが，一日も早く読者のお手元に届くよう努力したいと思う。この間特に色々お骨折り下さった弘文堂編集部および京都印刷所の方々に感謝の意を表する。なお数次の校正を行うに際して，当研究室の多くの人々の手を煩わした。併せてお礼を申し述べたいと思う。

昭和二十年十二月

京都帝国大学物理学教室にて

湯川秀樹



初版第一刷の「序」裏頁に記載されていた湯川直筆の「第二版序」。湯川はこの記載のある本を授業に用いながら加筆，訂正を入れ，赤や黄のチョークでもメモ書きをしていた。（京都大学基礎物理学研究所提供）

第二版序

本書第一版を刊行したところ，予想外に好評を博し，旬日(じゅんじつ)を出でずして品切れとなり，追加の要求が多いので，取り敢えず計算の誤り（たとえば 84 頁[*1]）や誤植の中で気がついた分を訂正して，第二版を出すことにした。しかしまだいくつか誤りが残っていないとは保証できない上に，内容的にも不満な点が多い。たとえば第 5 章および第 6 章の叙述には明快でないところがあり，中でも第 5 章第 20 節「観測の問題」の項には著者の真意が充分反映していない憾みがある。また変分原理に基づく種々の近似的方法の解説を付加する必要があるように思われる。これらの点は版を重ねるに従って，追々改訂してゆきたいと思っている。

昭和二十二年七月

湯川秀樹

[*1] 注：本書の頁ではない。第 2 章の式 (11.5) から (11.10) あたりと思われる。

改定増補版序

この数年間，著者は外国に滞在し，日本の大学教育から遠ざかっていたが，昨年夏帰国以来，ふたたび京都大学の教壇に立つことになったので，これを機会に本書の旧版を再検討してみることにした。調べてみると，まだ不満な点がいくつも残っているが，とりあえず数箇所の誤植を訂正し，44 頁[*2]の説明の足りないところを補うことにしたほか，本文の最後に相対論的電子論に関する一章を付け加えた。第二版序に書いた通り，この他にも書き足したい事柄が残っているが，それはまた別の機会に譲りたいと思う。

昭和二十九年四月

京都大学基礎物理学研究所にて
湯川秀樹

[*2] 注：本書の 38 頁で，演算子の順序のついての注意を記している。

目　次

序 i

第二版序 v

改定増補版序 vii

凡例 xiv

第 1 章　量子論の発達 1

1　物質と電気の素量性 1

2　作用量子の発見 4

3　光の粒子性 10

4　原子の構造 14

5　対応原理と量子代数 19

6　物質の波動性 27

7　量子力学の成立と発展 34

第 2 章　波動力学の概観 37

8　Schrödinger の方法 37

8.1　固有値問題 37

8.2　調和振動子 40

9　中心運動の量子化 46

9.1　一般的考察 46

9.2　回転子 48

9.3　水素原子 50

9.4　二体問題 55
10　非周期運動の量子化 57
10.1　Schrödinger の波動方程式 57
10.2　波動関数の統計的解釈 61
10.3　波動方程式の一般解 63
10.4　衝突問題 66
11　古典論との対応 70
11.1　波束の運動 70
11.2　電磁場のある場合，Zeeman 効果 76

第 3 章　行列力学の方法　81
12　Heisenberg の理論 81
12.1　交換関係と運動方程式 81
12.2　調和振動子 87
12.3　行列の変換 92
12.4　Schrödinger の方法との関係 95
13　角運動量とスピン 100
13.1　角運動量の量子化 100
13.2　電子のスピンの問題 110

第 4 章　量子力学の基礎概念　119
14　物理量の固有値と平均値 119
14.1　固有値問題の一般化 119
14.2　物理量の平均値 122
15　微視的現象の特質 126
15.1　不確定性原理 126
15.2　相補性と因果律 136

第 5 章　一般理論　143
16　量子力学的状態の表示 143

16.1 重ね合わせの原理 143
16.2 一致の確率 147
17 物理量の表現 151
17.1 オブザーバブルの定義 151
17.2 オブザーバブルの固有値と固有状態 159
18 変換理論 169
18.1 固有値が離散的な場合 169
18.2 固有値が連続の場合 175
19 力学的法則 187
19.1 正準変数の諸性質 187
19.2 状態の表示および物理量の時間的変化 196
20 観測の問題 207
20.1 観測による状態の変化 207
20.2 実在の問題 209

第 6 章 摂動論および衝突論 215
21 摂動論 215
21.1 定常的方法 215
21.2 Stark 効果 223
21.3 非定常的方法 227
22 衝突の理論 234
22.1 一般的方法 234
22.2 Coulomb 場による散乱 241
22.3 Born の方法 246

第 7 章 多体問題および輻射論 251
23 多電子問題 251
23.1 Pauli の原理 251
23.2 ヘリウム原子 257
23.3 量子統計法 261

24　対応論的輻射論 269
24.1　光の分散 269
24.2　Raman 効果および Compton 効果 274
25　輻射の量子化 276
25.1　空洞輻射の理論 276
25.2　輻射と物質の相互作用 283
25.3　光の放出と吸収 294

第 8 章　相対論的電子論　299
26　Dirac の波動方程式 299
27　Dirac 電子の諸性質 306

付録 I　古典力学の摘要　309
1　Lagrange および Hamilton の運動方程式 309
2　変換理論 312
3　多重周期運動 317
4　衝突現象 322

付録 II　古典電気力学の摘要　327
5　電子論の基本法則 327
6　電子と輻射の相互作用 331

付録 III　古典統計力学および古典量子論の摘要　337
7　Boltzmann 統計 337
8　熱輻射の理論 342
9　原子構造の理論 347

付録 IV　直交関数系　351
10　固有値問題によって定義された直交関数系 351
10.1　球関数 351
10.2　Laguerre の多項式 355

10.3 Hermite の多項式 357
11 固有関数の一般的性質 359
11.1 Sturm–Liouville の問題 359
11.2 固有値が連続である場合 363

付録 V ベクトル空間 367
12 n 次元のベクトル空間 367
13 Hilbert 空間 372

付録 VI 量子力学の参考書 377

付録 VII 術語一覧 381

索 引 393

復刊あとがき 399

『量子力学序説』は 1947 年（昭和 22 年 2 月 5 日発行）の初版のあと，1954 年に改訂増補版（昭和 29 年 6 月 15 日発行）が刊行され，湯川はその序文で「調べて見ると，まだ不満な点が幾つも残っているが，取敢えず数箇所の誤植を訂正し，44 頁の説明の足りない所を補うことにした外，本文の最後に相対論的電子論に関する一章を付け加えた」（底本ママ）と書いている。その後，1971 年（昭和 46 年 4 月 30 日発行）に新装版が刊行され，これには増補改訂版で補われた箇所が補われていない。本書はこれらの増補改訂版と新装版を底本とし，増補改訂版で補われた底本の 44 頁の追加と第 8 章を再録した。

凡例

本書は，昭和 22 年 2 月 5 日初版，昭和 29 年 6 月 15 日第六版（改訂増補），昭和 46 年 4 月 30 日新装版第 1 刷，弘文堂発行の『量子力学序説』（© 1971 湯川秀樹）について，出版社，著作権継承者の許可を得て底本とし，底本の旧漢字旧仮名遣いを新漢字新仮名遣いに，さらに一部の表記を現代式に改めたものである。

- 旧漢字，異体字は一律に新漢字に改め，一部の漢字を平仮名になおした。ただし底本者の意図，言葉遣いに配慮し，通読の便宜を考え，すべての該当漢字を一律に平仮名に改めることはしなかった。
- 一部の漢字には当時の用例を参照して仮名を充てた。
- 送り仮名の過不足は適宜訂正を加えた。
- 外国語の片仮名表記は現代的なものに改め，人名は一律外国式の表記に統一した。
- 原則として底本の句読点，記法にしたがったが，通読の便宜を考え二倍ダーシを削除し，文意に配慮して読点を加えた。
- 原則として漢数字はそのままにしたが，次元など適宜アラビア数字に改めた。
- 専門用語のうち，執筆当時に漢字表記されていたものなど，底本に配慮しながら現在用いられる語に適宜変更した。
- 物理定数と単位の表記や呼称は底本にしたがった。現在の値や推奨値とは異なる。
- 数式番号の誤記は底本の議論で用いられる番号と相違の起こらないよう，適宜欠落を補い (′) で補足した。
- 数式は ISO に準拠し，底本の明らかな誤植誤字は注記せずに直した。
- 原著者が底本に書き記した訂正はできるだけ反映させた。議論の欠如の補足，表現の変更を試みようとしたと思われる箇所については，原著者本人への確認が必要だが，今となってはできないため，反映させなかった。
- 図版は原著に掲載されたものを印刷による欠けや汚れを補正して使用した。
- 底本において明らかな数式の間違いは訂正した。第 3 章の (13.5) と (13.6) は本文の記載と一致するように書き改めた。
- 各章と付録で記法が統一されていないベクトルはそのままにした。
- 底本には注記はなく，本書の脚注は復刊編集委員会による補足である。
- 索引は底本においては「付録Ⅶ 術語一覧」のドイツ語表記右にページ番号が付されていた。本書では現在の索引の役割の便宜に鑑みて，術語一覧の和文を抜粋しページ番号を付して作成した。

第 1 章
量子論の発達

1　物質と電気の素量性

物質が連続的なものか不連続的なものかという論争は，古代から永く引き続いていた。ただし近代における物理学および化学の発達がこの問題に実質的な意義を与えるまでは，いずれの説も観念の遊戯に近かったのである。ところで今日の物理学全体の出発点となっている力学においてまず教えられるのは，質点の概念である。それは質量を持っているが，大きさを持たない点であると定義される。それは物質を限りなく細分して行った場合の極限であると考えられる。ただしそこでは物質が実際に点にまで分けられるか，あるいは有限の大きさを有する原子に立ち入った時に分割を止めねばならない岐路に直面しての決断が，問題になっていたのではなかった。われわれの目に見える物体の運動を，それが無数の質点の集まりであると見なすことによって，簡単にかつ正確に記述できればよかったのである。今日の量子力学の立場から見れば，力学でいう質点に対応するものは，実は非常に数多くの原子や分子の集りでなければならないのである。ただそれが肉眼，ないしは通常の顕微鏡で見た場合に，点と見なされる程に小さいことが必要であったのである。さらにまた，力学において次に現れる剛体，流体などの概念は形式的には物質の連続性の仮定の上に立っているが，それだからといって原子の存在という事実と絶対的に相容れないものではなかったのである。

原子ないし分子の概念が本質的な意味を見出したのは，18 世紀に萌芽し，

19世紀に結実した気体の分子運動論であった[*1]。それは多数の分子の集団の持つ平均的な性質として，気体に関する熱力学的諸現象を説明し得たのみならず，平均からの偏差に起因する各種の**揺動現象**をも取り扱うことができることになった。例えばもっともよく知られている揺動現象の一つであるBrown運動に対して分子運動論を適用することによって，個々の分子の質量——あるいはその逆数として単位質量あたりの物質中に含まれる分子の数——を推定し得たのである。他方においてDaltonを代表者とする19世紀初頭の原子説が各種の化学変化に共通する諸法則を簡単に説明することに成功して以来，原子ないし分子の存在は疑う余地のないものとなりつつあった。こうしてわれわれはいくらでも小さな質量を持ち得る質点の代わりに，有限の大きさと質量とを持った原子ないし分子を物質の基本単位と考えねばならなくなった。そして1モル中に含まれる分子の総数は，物質の種類にかかわらず一定で

$$N_{\mathrm{A}} = 6 \times 10^{23} \tag{1.1}$$

という値をもつことが確かになった。N_{A} は **Avogadro** 数または **Loschmidt** 数と呼ばれている。このようにして物質の素量性がまず明らかとなった。すなわち質量に有限の単位があること，および空間が原子によって不連続的にちりばめられていることを一応認めざるを得なくなった。もちろん原子説の段階においては質量の単位が唯一であるかどうか，唯一でないなら異なる単位が幾種類あるかなどに関して，はっきりした解答を与えることはできなかった。さらにまた今日では，原子の空間的広がりというような言葉にも当時とは違った解釈を与える必要があり，連続，不連続の問題の解決もそれほど簡単でないことがわかっている。これについては追々述べる機会があることと思う。

物質に付随する諸性質の中で，上に述べた質量と同じように物質自身と深く結びついているのは電気である。1833年Faradayによって発見された電解の

[*1] 注：湯川秀樹編纂『世界の名著65　現代科学1』（中央公論社，1973）には関連文献の翻訳がある。ドルトン「化学の新体系」（広重徹訳），ボルツマン著「アトミスティークについて」と「理論物理学の方法の輓近における発展について」（河辺六男訳）など。

法則は，原子説の立場から見れば，種々の元素の原子ないし分子が電解質中において，ある一定量，またはその整数倍の電気を担うことを意味する。このようにして電荷の素量性が漸次明らかとなってきたが，今世紀に入って Millikan はよく知られた油滴実験によって直接電荷の最小単位，すなわち電気素量 e を測定することに成功した。現在一般に採用されている e の値は

$$e = 4.8 \times 10^{-10} \quad [\text{静電単位}] \tag{1.2}$$

ある。

ところで物質の質量と電気量の間の本質的相違は，前者が常に正の数に限られているのに対して，後者は正負両方の値を取り得ることであった。そして前世紀末における真空放電に関する研究の進展に伴って，正の電気を担うものと，負の電気を担うものとはまったく性質を異にすることが明らかとなった。周知のように Crookes は放電に際して陰極から発する放射線，すなわち陰極線が負に荷電した粒子であって，陰極を構成する物質の種類に無関係であることを見出した。その後 J.J.Thomson などの研究により，この粒子は $-e$ という陰電荷を有し，水素原子の約 1800 分の 1 の質量しか持たないことが明らかとなった。これがあらゆる物質に共通な構成要素である**電子**であることはいまさらいうまでもない。これに反して陽電気を帯びた放射線，すなわち陽極線の方は，放電管内の気体の原子が陰極線との衝突によって電離されてできた陽イオンに他ならなかった。1911 年（明治 44 年）Rutherford が放射性元素から出る α 線の種々の原子による散乱に関する実験結果を説明するために，今日 **Rutherford の原子模型**として一般に認められているものを考え出したことは，よく知られている通りである（付録 I「古典力学の摘要」第 4 節「衝突現象」参照）。それによると原子中に含まれている電子を全部除いた残り，すなわち**原子核**は Ze という陽電気を帯びた粒子で，原子の質量はほとんど全部ここに集中していると考えるのである。ただし Z は原子番号と呼ばれている整数で，それは原子内の電子の数に等しい。原子核および電子の大きさは，原子自身の大きさに比して極めて小さいと推定されるから，Z 個の電子相互の平均距離は，それ自身の半径より遥かに大きく，したがってあたかも太陽のまわりを

各々の惑星が公転しているように，原子核を中心として，ほとんど互いに妨げられることなしに，周期的な運動を続けると考えられるのである。このような考え方がいかなる意味において正しいかについては追々検討することにして，ここではただ，物質中において陽電気を帯びた部分すなわち原子核は——陰電気を帯びた部分，すなわち電子と反対に——質量の種々の異なる値と結びついていること，およびこのような質量と電気の間の非調和的な関係が物質構造の根底を形成する重要な要素であることを強調するに止める。

2 作用量子の発見

自然の不連続的な構造の発見が，このようにして近代物理学の出発点をなしていた。その後における物理学の発達は非常に急激であると同時にその進路もまた，甚だ多岐であった。しかしいずれの方向に進んで行っても，常に一つの特徴が保持されていた。それはいうまでもなく，あらゆる自然現象をそれに関係する物質の構造と結びつけて研究する態度であった。物質が何からできているか，どんな風にしてでき上がったものであるか等の問題は，どちらかといえば化学の立場から答えるべきであると考えられていた。物理学においては，むしろ個々の物質の特殊な性質に関係のない基本法則を見出すことが主眼となっていたともいえるのである。Newton は質点の運動に対する三つの法則を確立したが，前節でも述べた通り，そこで使用された質点の概念は物質構造と直接のつながりを持つものではなかった。むしろ個々の物質の特殊な性質に無関係であるために，基本的な意味を持ち得るものと考えられたのである。ところが既に述べたように，あらゆる物質に共通な構成要素である電子が発見され，これが多くの物理的化学的現象において決定的な役割を演じていることが明らかとなった結果，抽象的な質点の運動を定まった法則から演繹することから一歩進んで，電子のような現実に存在する粒子の運動を正確に記述することが当面の問題となってきた。これは要するに物理学の対象と，それに関する法則の間の連関が，より密接になったことを意味する。この方向への発展は，Lorentz の古典電子論を経て Einstein の特殊相対性理論にいたって，一応の完成を見

たのであった（付録 II「古典電気力学の摘要」参照）。

しかし自然の有するもっとも著しい特質の一つが，そこでも未だ気づかれずに残っていたのである。作用量子の発見こそはこの秘密を暴いたものに他ならなかった。今日**古典量子論**あるは**前期量子論**と言われているものがそこに結実した。それは最初，古典物理学の大洋に浮かぶ孤島のような姿を示していた。しかしその中には古典物理学とまったく相容れない要素を含んでいた。そしてそれが成長するにしたがってようやく古典物理学を圧倒し，ついに**量子力学**が建設されるに至って，かえって古典物理学を一つの極限として含む，より大きな理論体系となったのである。

さて量子論の成立の端緒は周知のとおり**熱輻射**の問題にあった。熱輻射とは高温の物体から発せられる種々の波長の輻射線の全体を意味する。その中には熱線，可視光線，紫外線等が含まれている。そしてどの波長の輻射がどのくらいの強さを持つかは，一般に熱輻射を出す物質の温度および他の物理的化学的性質に関係する。そこで特に**黒体**という理想的な物体が考えられた。それがどんな波長の輻射をどんな強さで出すかは，その温度だけで定まるのであって，これを黒体輻射と称する（熱輻射に関する詳細は付録 III「古典統計力学および古典量子論の摘要」第 8 節「熱輻射の理論」参照）。そこで黒体輻射の場合について，強度の分布を従来の古典理論——それは力学，熱力学，統計力学，電気力学の組合せに他ならない——から誘導することが試みられた。その結果，絶対温度 T の黒体の単位表面積から単位時間に放射される輻射の中で，振動数が ν と $\nu+\mathrm{d}\nu$ の間にあるもののエネルギーを $\frac{c}{4}u_\nu \mathrm{d}\nu$ とすると

$$u_\nu \,\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \,\mathrm{d}\nu \tag{2.1}$$

でなければならないことが推論された。ただし $u_\nu \,\mathrm{d}\nu$ は黒体輻射と同等な**空洞輻射**（付録 III「古典統計力学および古典量子論の摘要」第 8 節「熱輻射の理論」参照）において振動が $(\nu, \nu+\mathrm{d}\nu)$ の間にある幅射エネルギーの空間的密度を意味する。この式の中で，c は真空中における光の速度を表し，

$$c = 3\times 10^{10} \text{ センチメートル/秒} \tag{2.2}$$

という値をもつ。また k は **Boltzman の定数**と呼ばれるもので，その数値は

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ エルグ/度} \tag{2.3}$$

である。(2.1) を **Rayleigh–Jeans の輻射式**と称するが，この式は振動数 ν の大きな部分において実験と一致しないのみならず，それ自身としても明らかに矛盾を含んでいる。なぜかといえば，あらゆる振動数の輻射エネルギーの総和

$$\int_0^\infty u_\nu \, \mathrm{d}\nu \tag{2.4}$$

が無限大となってしまうからである。

そこで Planck は 1900 年（明治 33 年）に至って，ν という振動数を持って振動する物体が輻射を吸収，放出して平衡状態にある場合，この振動数の持ち得るエネルギーの値は任意ではなく，0 または $h\nu$ である有限値の整数倍に限られるという，まったく新しい仮定を付加することによって，(2.1) の代わりに

$$n_\nu \, \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{2.5}$$

という分布式を得た。（付録 III「古典統計力学および古典量子論の摘要」第 8 節「熱輻射の理論」および第 7 章「多体問題および輻射論」参照）。ただし h はエネルギーと時間の積の次元を持つ新しい一つの普遍定数であって，その値を適当に取るならば，(2.5) は振動数 ν の全範囲にわたって，実験と非常によく一致するのである。この式が有名な **Planck の輻射式**と呼ばれているところのものであって，今日種々の方面から定めたもっとも確からしい h の値としては

$$h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ [エルグ・秒]} \tag{2.6}$$

が採用されている。h は Planck の定数または**作用量子**と呼ばれている。h を無限に小さいとみなした極限において (2.5) が (2.1) と一致することは容易にわかる。

さて作用量子の発見は，物理学の歴史において非常に重大な意義を有する出来事であった。それは作用の次元を有する物理量に，h という最小単位がある

ことを意味していた。上に述べた直線上を ν という振動数で振動している調和振動子の場合について考えてみると，力の中心からの変異を q，質量を m とすると，運動量は

$$p = m\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} \tag{2.7}$$

で与えられる。位置エネルギーは

$$V = 2\pi^2 m\nu^2 q^2 \tag{2.8}$$

運動エネルギーは

$$T = \frac{m}{2}\left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}\right)^2 = \frac{1}{2m}p^2 \tag{2.9}$$

となるから，運動方程式

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(m\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}\right) = 4\pi^2 m\nu^2 q \tag{2.10}$$

および (2.7) はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\partial H}{\partial q}\\ \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial H}{\partial p}\end{aligned}\right\} \tag{2.11}$$

すなわち Hamilton の正準方程式の形に書きかえられる（付録 I「古典力学の摘要」第 1 節「Lagrange および Hamilton の運動方程式」参照)。ただし H は Hamilton 関数

$$H(p,q) = T + V \tag{2.12}$$

すなわち振動子の全エネルギーを q と p の関数として表したものである。

(2.10) の運動方程式を解けば

$$\left.\begin{aligned}q &= a\sin(2\pi\nu(t-t_0))\\ p &= b\cos(2\pi\nu(t-t_0))\end{aligned}\right\} \tag{2.13}$$

という形になる。ただし，a, b, t_0 は積分定数で

$$b = 2\pi m\nu a \tag{2.14}$$

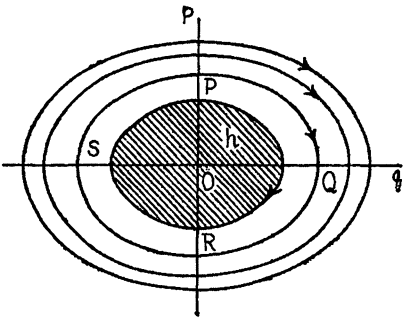


図 1

という関係にある。いま図 1 のように q を横軸に p を縦軸に取り，振動子の運動状態を (q,p) 平面上の，すなわち二次元の位相空間，の代表点として表すことにすると，時間 t の経過と共に，代表点は一つの楕円軌道を描くことになる。その長径および短径はそれぞれ a および b，$a<b$ ならばその逆で与えられる。例えば，$t=t_0$ である時刻には代表点が p 軸上の P 点にあったとすると，それ以後時計の針と同じ向きに進んで，Q, R, S を経て元の P 点に戻り，さらに同じ運動を繰り返す。この場合振動子のエネルギーは (2.12)，(2.8)，(2.9) および (2.13) により

$$H=H(p,q)=\frac{1}{2m}b^2\cos^2[2\pi\nu(t-t_0)]+2\pi^2m\nu^2a^2\sin^2[2\pi\nu(t-t_0)] \quad (2.15)$$

あるいは (2.14) を考慮すると

$$E=\pi ab\nu \quad (2.16)$$

となる。

ところで Planck は上述のように，振動子のエネルギーは

$$E=nh\nu \quad n=0,1,2,\ldots \quad (2.17)$$

という離れ離れの値のいずれかしか取りえないと仮定したのであるから，これを (2.16) と比較すると

$$\pi ab=nh \quad (2.18)$$

という関係が得られる。この式の左辺は楕円によって囲まれた面積を表しているが，それが 0 または h という単位の整数倍でなければならないことになる。この整数が**量子数**と呼ばれるものである。図 1 に示すように $n = 0$ の場合には楕円は原点 0 に収縮し，全然振動のないことを意味しているが，$n = 1$ の場合には一番中側の楕円となり，斜線を施した部分の面積がちょうど h になる。その外側の楕円は $n = 2$ の場合等々となっている。これら離れ離れの楕円の途中にある軌道は，いわゆる**量子条件** (2.18) を満足しないことによって実現されないと考えるのである。(2.18) の条件はまた

$$\oint p\,\mathrm{d}q = nh \tag{2.19}$$

と書くこともできる。ただし左辺の積分は一つの楕円の全周について時計の進む向きに取った曲線積分を意味する。これが楕円の面積に等しいことは容易にわかる。

いずれにしても，振動子が一つの楕円軌道で表されるような一定のエネルギーの運動を続けている間は問題はないが，エネルギーの増減があって運動状態が変わる場合には，それはどうしても連続的には起こり得ない。離れた軌道へ飛び移らなければならない，いわゆる**量子飛躍**が起こると考えるほかない。その際 $h\nu$ という有限の大きさのエネルギーを一度に獲得するか，あるいは喪失するのである。これはエネルギーのような物理量の変化の不連続性，したがって自然現象そのものの不連続性，いわゆる**自然の飛躍**を意味するものであった。われわれは既に早くから物質が——そしてそれと同時に電気が——不連続的な構造を持つことを知っていた。しかしそれは物質に固有な定数としての質量や電荷に最小単位があることを示すものに過ぎないと考えられた。そして物質の運動は連続的に行われる——つまり自然界の変化はいかに突発的に見えても，時々刻々の変化を追跡して行けば，結局は連続的であると信じて疑わなかったのである。それにもかかわらず作用量子が発見されるに及んで，自然の不連続性が想像以上に根深いものであることがようやく明らかとなってきたのである。

3　光の粒子性

振動子のエネルギーが (2.17) のような階段的に異なる値しか取り得ないという Planck の仮説は，その後 Einstein および Debye によって**固体の比熱**の問題に応用され大きな成功を収めるに及んで，ますます有力なものとなってきた（付録 III「古典統計力学および古典量子論の摘要」第 8 節「熱輻射の理論」参照)。この仮説はしかし単に物質粒子の運動を制限するものであったばかりではなく，さらに進んで光の本質に関する問題をもその中に含んでいたのである。なぜかといえば振動子のエネルギーの増減は，光あるいは一般の輻射エネルギーの吸収または放出によって起こると考えられる。したがって ν という振動数の振動子のエネルギーが $h\nu$ だけ増減すれば，それに応じて同じ振動数の光のエネルギー $h\nu$ が階段的に減るか増すか，するはずだからである。

それはしかし，光のエネルギー自身の不連続性を明瞭に言い切ったものではなかった。実際，光を古典電気力学で規定される電磁波と考えれば，そのエネルギー自身は，たとえその変化が不連続的であっても，波の振幅に応じてどんな値でも取り得る余地が残されているのである。ところが Einstein は 1905 年（明治 38 年）に Planck の輻射式 (2.5) と統計力学に立脚して**輻射揺動**の問題を論じ，光量子の仮説に到達したのであった（付録 III「古典統計力学および古典量子論の摘要」第 8 節「熱輻射の理論」参照)。すなわち振動数 ν の光は，物質粒子によって吸収または放出される際に，そのエネルギーが $h\nu$ を単位として変化するだけではなく，それ自身として

$$E = h\nu \tag{3.1}$$

というエネルギーを持った多数の微粒子，いわゆる**光量子**あるいは**光子**の集まりに他ならないと考えたのである。ある主光源から光が出るというのは，そこから光子が次々に飛び出すことを意味し，その数が n ならば，光のエネルギーは $nh\nu$ となるはずである。

この仮説は当時行われていた**光電効果**に関する諸実験の結果を説明するのに非常に都合がよかったのである。すなわち金属表面に光あるいは紫外線をあて

た場合に飛び出す電子の速度分布は，光の強さには無関係で振動数のみに関係することがLenardらの実験によって知られていた。そしてまた，元の振動数が一定の値以上にならなければ，いくら光が強くても電子は出て来ないこともわかっていた。ところが従来の波動説によると，金属内の電子は光の波，すなわち電磁場の周期的変化の影響によって，その運動状態を変えるであろう。そして光が強ければそれだけ電子の運動が激しく変化し，ついに金属の外へ放り出されることになる。したがってここで決定的な因子となるのは光の強さであって，振動数ではないはずであるが，これは上記の実験的事実と明らかに矛盾する。これに反して光量子説によれば，金属内の電子は光子の一つを吸収して $h\nu$ というエネルギーを自分のものにするであろう。その場合，振動数 ν が十分大きく，$h\nu$ が電子を金属外に取り出すのに要する仕事 W より大きければ，電子は

$$E = h\nu - W \tag{3.2}$$

という運動エネルギーを持って，外へ飛び出すことができるはずである。したがって電子の速度が光の強さに関係せず，振動数だけから決定されることが容易に理解される。なお，また波動説によると，光が非常に弱ければ，電子が外へ出るのに必要なエネルギーを蓄えるまでには相当な時間を要するはずであるが，事実はこれに反して，光をあてるとすぐ光電効果が起こる。光量子説ならば，電子は光子を一つ吸収することによって即刻必要なエネルギーを獲得するものとして，これも簡単に説明できる。

Einsteinはその後，幅射と物質の間の平衡が成立するためには，光子は(3.1)で与えられるエネルギーと同時に

$$p = \frac{h\nu}{c} \tag{3.3}$$

である大きさの運動量を持ち，その方向は光波の進む方向と一致しているという仮定を付け加えた。古典電気力学においてもエネルギー E を持った電磁波は，その進行方向に運動量 E/c を持つことが知られていた。これと光の粒子性とを組み合わせたのが表式(3.3)であると考えられる。いま光の波長を λ と

すると

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \tag{3.4}$$

であるから (3.3) は

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{3.5}$$

と書くこともできる。すなわち光の波長と，これにともなう光子の運動量とは逆比例し，比例定数が h となると考えられたのである。

この仮説に対する直接の証明となったのは，**Compton 効果**であった。1923 年（大正 12 年）Compton はモリブデンの Kα という X 線が石墨（グラファイト）によって散乱された場合，入射方向と角 φ をなして出てくる散乱 X 線の波長 λ' は，入射 X 線の波長 λ よりわずかながら長くなっていることを見出した。そして波長をオングストローム，すなわち 10^{-8} センチメートルを単位として測ると，その変化と散乱角の間には，実験誤差の範囲内で

$$\delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.024\,(1 - \cos\varphi) \tag{3.6}$$

という関係が成立することを知った。Compton と Debye とは，これを入射 X 線中の光子と，石墨中の電子との弾性衝突によるものと考えた。入射 X 線の振動数を ν すると，石墨中の電子の結合エネルギーは光子のエネルギー $h\nu$ に比べて小さいため，後者を自由電子と見なし，かつ最初静止していたものとすると，そのエネルギーは，相対性理論でよく知られているように，mc^2 である。ただし m は電子の静止質量で

$$m = 9.1 \times 10^{-28} \text{ グラム} \tag{3.7}$$

という値をもつ。散乱されて出て行く X 線の振動数を ν' とすると，光子のエネルギーは $h\nu'$ である。衝突の結果走り出した電子，いわゆる**反跳電子**の速度を v とすると，そのエネルギーは $mc^2/\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ となる。エネルギー保存の法則はしたがって，

$$h\nu + mc^2 = h\nu' + \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \tag{3.8}$$

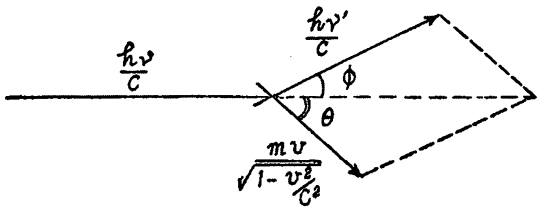


図 2

と書ける（付録 II「古典電気力学の摘要」第 6 節「電子と輻射の相互作用」参照）。

次に入射する光子および散乱された光子はそれぞれ $\frac{h\nu}{c}, \frac{h\nu'}{c}$ という大きさの運動量を持ち，反跳電子は $mv/\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ という大きさの運動量を持っている。したがって図 2 に示したように，入射方向に対して光子が角 φ をなし，反跳電子が θ という角を成して出て行くものとすると，運動量保存の法則は

$$\left.\begin{aligned} \frac{h\nu}{c} &= \frac{h\nu'}{c}\cos\varphi + \frac{mv}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\cos\theta \\ \frac{h\nu'}{c}\sin\varphi &= \frac{mv}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\sin\theta \end{aligned}\right\} \tag{3.9}$$

となる。(3.8) および (3.9) の三つの式から v および θ を消去すると，散乱された X 線と入射 X 線との波長の差として

$$\delta\lambda = \frac{c}{\nu'} - \frac{c}{\nu} = \frac{h}{mc}(1-\cos\varphi) \tag{3.10}$$

が得られる。h, m, c の数値を入れると，(3.10) は (3.6) とよく一致する。

このようにして Compton 効果は光子仮説によって簡単に説明されるのに反して，古典電気力学の立場からはまったく理解できないのである。なぜかというと，入射 X 線を電磁波と考えると，電場のベクトルは入射方向に直角であるから，電子は入射方向に直角に振動し，その振動数は入射波の振動数 ν と同一であるはずである。したがって振動する電子を中心として四方に出て行く散乱波の振動数あるいは波長は，入射波のそれと変わりがないことになり，上記実験の結果と完全に矛盾する。

そればかりではなく，その後の Bothe と Geiger の実験によって，散乱された光子と反動を受けた電子とは同時に出てくることが判明し，さらに Compton と Simon の実験によって，それらの出てくる方向は (3.8) と (3.9) から決定されたものとよく一致することが確められた。こうして光子仮説がぜひとも必要なことは，もはや疑い挟む余地がなくなった。他方においてしかし，光あるいは X 線の干渉，回折に関する諸現象は，それが同時に電磁波であることを明瞭に物語っているのである。光が粒子と波動というように相互に矛盾する二性質を兼ね備えているということは，古典物理学にとって解き難い謎であった。一言にしていえば，粒子は「物」であり，波は現象，すなわち「事」である。物と事とは違うはずである。光は物と事のいずれであるか。この疑問は後述のように，量子論を足場とする量子力学の成立に伴って，自ら解消して行ったのである。

4 原子の構造

作用量子 h ないし光子の存在は自然の階段的な変化を意味するものであった。しかしわれわれの肉眼に映るいわゆる**巨視的世界**では，h が非常に小さな量であるために，不連続性は目立たず，すべての現象が古典物理学の教えるとおり，連続的に経過するように見えるのである。これに反して，個々の原子の性質が直接に関係するいわゆる**微視的世界**においては h の存在が本質的な役割を演じているのである。このことは 1913 年（大正 2 年）Bohr の提唱した原子構造論の成功によって，さらにはっきりと裏書されたのである。

既に述べたように，Rutherford の原子模型によれば，いくつかの電子が原子核を巡る軌道上を一定の周期で運動していると考えられる。そこで電子の運動に古典電子論が適用できるものとすると，運動の周期と同一の周期を持った，したがってその逆数を振動数とする電磁波が四方に出て行くはずである。その結果，電子のエネルギーは漸次減少し，それに伴って軌道も段々と原子核の近くへと収縮して行くであろう。そしてそれに伴って，電子の運動の周期が短くなり，したがって出てくる光の振動数も増加することになる。これは原子

から出るスペクトル線が非常に広い幅を持つことを意味するが，これは各元素から出る光がそれぞれ一定の波長を有するスペクトル線の集まり，すなわち線スペクトルであるという事実とまったく矛盾する。それと同時に電子自身も徐々に原子核に接近し，最後にはその中へ落込んでしまうという運命を免れ得ないことになる。これもまた，現実の世界において各種の元素が極めて安定な存在である，という明白な事実と，まったく相容れないのである。これらの点に関する限り，それ以前に J.J.Thomson の考えた原子模型の方が，α 線の散乱を説明できないという決定的な難点はあっても，むしろ良かったのである。**Thomson の模型**によると，陽電気を帯びた部分が原子の内部，すなわち半径 10^{-8} センチメートル程度の球の内部全体に一様に広がっている。そして原子質量の大部分を保持している。いくつかの電子がこの中で平衡の位置——すなわち球の中心——を中心として調和振動をしていると考える。すると電子の振動の周期はその振幅に無関係になり，原子から出てくる光が先鋭なスペクトル線の集りである事実とよく適合するのである。さらにまた，電子が陽電荷の球の中心に落ち着いた状態として，原子の永久的な安定性を説明し得るのである。しかしそうかといって，いまさらこの古い模型に戻ることはできない。

そこで Rutherford の模型の著しい欠点を補うために Bohr は次のような仮定を導入したのである。まず第一に調和振動子に対する Bohr の**量子条件** (2.19)，すなわち

$$\oint p\,\mathrm{d}q = nh \tag{4.1}$$

を原子内の電子の運動に適用したのである。ただしこの場合 n は任意の正の整数値を取るものとする。いま水素原子を考えると，原子番号 Z は 1 で，一個の電子が電荷 $+e$ を持った核のまわりをまわっている。簡単のため半径 a という円軌道を考え，回転の角速度を ω とすると，核からの引力と，遠心力とが釣り合う条件は

$$\frac{e^2}{a^2} = ma\omega^2 \tag{4.2}$$

である。回転角を θ，軌道に沿っての長さを q，運動量を p とすると

$$q = a\theta, \quad p = ma\omega \tag{4.3}$$

であるから，楕円に沿って (4.1) の積分を行うと

$$2\pi m a^2 \omega = nh \tag{4.4}$$

が得られる。(4.2) と (4.4) から電子が取ることのできる円軌道の半径として

$$a_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2 m} \tag{4.5}$$

が得られ，これに対応する角速度は

$$\omega_n = \frac{8\pi^3 e^4 m}{n^3 h^3} \tag{4.6}$$

となる。したがって水素原子内の電子は，図 3 に示すように，量子数 n に対応する離れ離れの円軌道，いわゆる**量子化された軌道**のいずれかの上を動くように制限される。それらの円の半径は

$$1^2 : 2^2 : 3^2 : \cdots$$

という割合で増加する。もっとも内部の電子軌道の半径は，(4.5) において $n = 1$ と取った場合で

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} = 0.528 \times 10^{-8} \text{ センチメートル} \tag{4.7}$$

という大きさを持つ[*2]。これらの軌道上の電子のエネルギーは，(4.5)，(4.6) によりそれぞれ

$$W_n = \frac{1}{2} m (a_n \omega_n)^2 - \frac{e^2}{a_n} = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{n^2 h^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{4.8}$$

で表される離散的な値を取る。

第二の問題として，古典電子論によれば，これらの軌道上にある電子はその運動の周期に等しい周期の電磁波を出して，そのエネルギーを失うはずである。Bohr はこの点を根本的に改革した。すなわち量子化された軌道のいずれかにある限り，電子は輻射線を出さないという意味において，**定常状態**にある

[*2] 注：Bohr 半径と呼ばれていて，a_0 あるいは r_{Bohr} と書かれる。

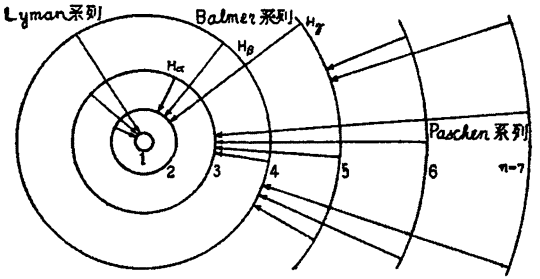


図 3

と考えるのである。そして一つの定常状態から他の定常状態へいわゆる量子飛躍を行う際にのみ，輻射エネルギーが，放出されたり，吸収されたりする。もしも初めの状態のエネルギー W_n が，後の状態のエネルギー W_l より大ならば，

$$h\nu = W_n - W_l \tag{4.9}$$

となる振動数条件で与えられる振動数 ν の光が放出され，逆にこの振動数の光もを吸収して W_l というエネルギーの状態から W_n というエネルギーの状態へ移り得ると考える。このようなまったく新しい仮定を採用すると，水素原子から出てくる光は，確かに先鋭な線スペクトルとなる。しかしその周期は電子自身の運動の周期とは違うのである。すなわち (4.9) の右辺に (4.8) を代入すると，光の振動数は

$$\nu = R\left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{n^2}\right) \tag{4.10}$$

という形となる。ただし，$l = 1, 2, 3, \ldots; n = l+1, l+2, \ldots$ で

$$R = \frac{2\pi^2 e^2 m}{h^3} = 1.1 \times 10^5 \text{ (センチメートル)}^{-1} \tag{4.11}$$

は **Rydberg の定数**と呼ばれている。特に，$l = 2$ ととると

$$\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n = 3, 4, \ldots \tag{4.12}$$

となり，可視光線の領域の一連のスペクトル線に対応することになる。(4.12) で $n = 3, 4, 5$ 等と置いたものが，早くから水素に対する **Balmer 系列**とし

て知られている。$H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ 等のスペクトル線の波長と極めてよく一致することは，周知の通りである（図 3 参照）。Bohr の理論のこの成功は，さらに (4.10) において $l = 1$ と置くと紫外線領域の **Lyman 系列**が得られ，$l = 3$ と置くと赤外線領域の **Paschen 系列**が得られることによって，一層輝かしいものとなったのであった（図 3 参照）。

次に Rutherford 模型に欠如していた元素の安定性もまた，Bohr の仮定によって復活したのである。すなわち電子がもっとも低いエネルギーの $n = 1$ という状態，いわゆる**基底状態**に落ちてしまえば，それはもはや輻射エネルギーを失う心配はない。外部からエネルギーを吸収しない限り，いつまでも円運動を続けるのである。こうして，自然現象の経過の不連続性の目安となったこの作用量子 h は，同時にまた原子の壊滅を防ぎ，物質世界を今日われわれが見ているような姿に保つ支柱でもあったのである。

Bohr，Sommerfeld その他多くの学者は，上述の根本仮定をいろいろな意味で拡張することを試みた。すなわち量子条件を 2 ないしそれ以上の自由度を有する力学的体系の周期的運動，いわゆる**多重周期運動**に一般化することによって，楕円軌道の量子化にも成功した（付録 III「古典統計力学および古典量子論の摘要」第 9 節「原子構造の理論」参照）。また水素以外の一般の原子に適用して，種々の元素から出る線スペクトルの持つ規則性を明らかにし，元素の周期律を説明し得るに到った。あるいはまた分子の問題に応用され，**帯スペクトル**を分析する道が開かれた。

それればかりではない。1913 年（大正 2 年）に行われた有名な Frank および Hertz の**電子衝突の実験**によって，量子条件および振動数条件に対する直接の証明が得られたのである。すなわち彼らは水銀蒸気に電子を衝突させた場合，電子に加える電圧 V が

$$eV = h\nu \tag{4.13}$$

で与えられる値に到達すると，初めて振動数が ν のスペクトル線——それは特に**共鳴線**と呼ばれるものであるが——が出てくることを示したのである。このことは第一に，衝突する電子のエネルギー eV が $h\nu$ に達しなければ，水銀原子に変化が起こらないこと，いいかえれば水銀原子の基底状態のエネルギー

と，次の一番低い励起状態のエネルギーの間には有限の隔たりがあることを意味している。また第二にこの励起状態と基準状態のエネルギーの差が，ちょうど振動数条件 (4.9) にしたがって光のエネルギーに変わることをも実証しているのである。

5 対応原理と量子代数

以上のごとく，古典量子論においては量子条件によって力学的体系の取り得る定常状態を決定し，振動数条件によって定常状態間の遷移に伴って放出または吸収される光の振動数を決定するのである。すると次に問題となるのは，例えば放出される光の強さおよび偏りをいかにして知るかである。古典電気力学によれば，周期的な運動をする荷電粒子から単位時間に放出される輻射のエネルギーは，一周期について平均すると

$$\frac{2}{3c^3}\left(\overline{\frac{\mathrm{d}^2p}{\mathrm{d}t^2}}\right)^2 \tag{5.1}$$

となる（付録 II「古典電気力学の摘要」第 6 節「電子と輻射の相互作用」参照)。ただし p は振動する荷電粒子が任意時刻 t に持つ電気双極子の能率を意味し，上方の $\overline{}$ は一周期についての平均を意味する。ところで周期 T で振動する荷電粒子の電気的能率は一般に

$$p(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \mathrm{e}^{2\pi i n\nu t} \tag{5.2}$$

という形に Fourier 展開ができる。ただし $\nu = \frac{1}{T}$ で，p が実数であるためには展開の係数 c_n と c_{-n} は互いに共役複素数でなければならない。すると (5.1) で与えられる輻射エネルギーの中，振動数が $n\nu$ $(n = 1, 2, 3, \dots)$ である輻射線に相当する部分は

$$\frac{4}{3c^3}|c_n|^2(2\pi n\nu)^4 \tag{5.3}$$

となることが容易にわかる。

それにもかかわらず量子論によると，原子から放出される光の振動数は，一般に電子運動の振動数 ν ないしその整数倍 $n\nu$ とは一致しないのである。のみならず，光の放出または吸収される機構がまったく異なるのである。すなわち量子論では，古典力学ないし古典電気力学にとってまったく異質的な一つの軌道から他の離れた軌道への飛躍的な遷移に伴って，有限の大きさの光のエネルギーが発生または消滅するのである。Planck の熱幅射理論において取り扱われた調和振動子の場合には，たまたまその振動数が光の振動数と一致し，しかもそれが振幅に無関係であったために，量子論と古典論の相違があまりはっきりしなかったのである。したがって古典論的な Thomson の原子模型が量子論的な原子模型とある種の類似性を持ち得たのも不思議ではない。Einstein は古典論の立場を脱却して，軌道間の遷移をもはやこれ以上分析できない単一の過程，いわゆる**素過程**と考えた。するとわれわれの問題となり得るのは遷移の細かい機構ではなく，その確率である。この確率を決定する法則はちょうど放射性原子核の崩壊の場合と同様であろうと考えられる。すなわちいま時刻 t において量子数 n という定常状態にある原子の数を $N_n(t)$ とし，それが前節 (4.9) の条件にしたがって，時間 $\mathrm{d}t$ の間にエネルギーの低い l の状態に落ちると共に，ν の振動数の光を放出するようなものの数は，N_n および $\mathrm{d}t$ に比例するものと考え，

$$A_l^n N_n \mathrm{d}t \tag{5.4}$$

という形であると仮定する。これは原子が外部からの影響に関係なく，自然的に遷移を行うことを意味するから，A_l^n という定数を**自然遷移確率係数**と呼ぶ。

次に ν の振動数の光子が既に存在する場合には，これを吸収して逆に l の状態から n の状態に移ることが可能である。いま振動数が $(\nu, \nu+\mathrm{d}\nu)$ という範囲にある輻射エネルギーを単位体積について $u_\nu \mathrm{d}\nu$ とすると，$\mathrm{d}t$ 時間に n から l へ移る原子の数は，N_l, u_ν および $\mathrm{d}t$ に比例すると考えられるので

$$B_n^l N_l u_\nu \mathrm{d}t \tag{5.5}$$

と書ける。ところが古典電子論によると，外部の輻射によって電子が強制振動を生じた場合，振動の位相の値によっては逆に外部へエネルギーを発散するい

わゆる誘導輻射の過程が起こり得るのである。これに対応して量子論でも，ν の振動数の光子が既に存在する場合に，これと同じ振動数の光子を放出して n の状態から l の状態に移る原子の数は

$$B_l^n N_n u_\nu \mathrm{d}t \tag{5.6}$$

という形に書けるものとする。B_l^n および B_n^l を誘導遷移確率係数と呼ぶ。

特にいま原子および輻射が全体として熱平衡の状態にあるとすれば，n から l へ移る原子の数と，l から n へ移る原子の数とは等しくなげればならない。したがって (5.4)，(5.5)，(5.6) により

$$N_n(A_l^n + B_l^n u_\nu) = N_l B_n^l u_\nu \tag{5.7}$$

が成立するはずである。そこで原子の方のエネルギー分布に関しては古典的な統計力学が成り立つものとして，Maxwell–Boltzman 統計を採用すると（付録 III「古典統計力学および古典量子論の摘要」第 7 節「Boltzmann 統計」参照）

$$N_n : N_l = \mathrm{e}^{-\frac{W_n}{kT}} : \mathrm{e}^{-\frac{W_l}{kT}} \tag{5.8}$$

が得られる。これと (5.7) および (4.9) とからただちに

$$u_\nu = \frac{\dfrac{A_l^n}{B_l^n}}{\dfrac{B_n^l}{B_l^n}\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{5.9}$$

か出てくる。ところで振動数 ν の非常に小さな極限，すなわち量子エネルギー $h\nu$ を 0 に近づけた極限においては，(5.9) は古典電気学から得られた Rayleigh–Jeans の式 (2.1)，すなわち

$$u_\nu = \frac{8\pi^2\nu^2}{c^3}kT \tag{5.10}$$

と一致するはずである。このことから

$$\frac{A_l^n}{B_l^n} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}, \quad B_n^l = B_l^n \tag{5.11}$$

という関係が得られ，これを (5.9) に入れたものがとりもなおさず熱輻射に対する Planck の式 (2.5) となるのである。

以上のような考え方をさらに他の多くの問題に適用しようとする場合，ただちに必要となるのは，$A_l^n B_l^n$ 等の遷移確率係数の大きさを決定する一般的方法を見出すことであった。ここにおいて量子論は一つの行き詰まりに遭遇したのである。それ以後紆余曲折する道程を経て，量子力学が建設されて，初めて完全な解決に到達したのである。その間にあって終始正しい道しるべとなったのが Bohr の**対応原理**と呼ばれているものである。しかしこの原理の内容を明確に表現することは極めて困難である。なぜかといえば，それはでき上った理論体系の一部であるよりも，むしろ従来の理論にできるだけ密接することによって，できるだけ着実に新しい理論を築いて行こうという指導精神のようなものだからである。とにかくこの原理の大略を次に述べる。

周期運動をしている力学的体系が，量子数 n の状態から n' の状態へ遷移を行った場合に，n および n' が大きく，これらに比べてその差 $\delta n = n - n'$ が小さいとすると，古典論が近似的に成り立つことが期待される。実際 n である状態のエネルギーを $W(n)$ とすると，この遷移に件って放出される光の振動数は

$$\nu_q = \frac{W(n) - W(n')}{h} \tag{5.12}$$

で与えられる。そこで自由度が 1 の体系を取り扱っているものとし，

$$J = \oint p \, \mathrm{d}q \tag{5.13}$$

と書くことにする。ただし積分は運動の一周期について行う。J は古典力学で**作用変数**と呼ばれているものである（付録 I「古典力学の摘要」第 3 節「多重周期運動」参照)。すると量子条件 (4.1) は

$$J = nh \tag{5.14}$$

となり，n の変化が少なければ，これに伴う J の変化も少なく，したがって (5.12) は近似的に

$$\nu_q \simeq \Delta n \cdot \frac{\mathrm{d}W(J)}{\mathrm{d}J} \tag{5.15}$$

と書くことができる。他方において古典論では，周期 $T=\frac{1}{\nu}$ で振動する体系の荷電粒子の電気能率を Fourier 展開した (5.2) に現れてくる振動数は ν の整数倍でありこれがまた出てくる先の振動数 ν_c になる。古典力学によると

$$\nu=\frac{\mathrm{d}W(J)}{\mathrm{d}J}$$

という関係があるので，τ を整数とすると一般に

$$\nu_c=\tau\frac{\mathrm{d}W(J)}{\mathrm{d}J} \tag{5.16}$$

となる。したがって $\Delta n=\tau$ と置けば，量子論的な振動数は上記のような極限において，古典論的な振動数と一致することになる。

そこでさらに進んで，このような極限においては，放出される輻射の強度に関しても量子論と古典論とが一致するものと考えると，単位時間に放出される ν_q である振動数の光のエネルギーは (5.3) に対応して

$$\frac{4}{3c^3}|c_{\Delta n}|^2(2\pi\nu_q)^4 \tag{5.17}$$

となるはずである。これを使えば輻射の強度——したがって遷移確率を計算できることになる。自由度の 1 より大きな場合，すなわち多重周期運動にも以上の対応関係を拡張できる。そしてそれによって光の強さおよび偏りを決定することができるのである。

もっとも簡単な例として，一次元の調和振動子を取ると，その座標 q は (2.13) で与えられるので，電荷を e とすると電気能率は

$$p=eq=\frac{ea}{2\mathrm{i}}\left(\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu(t-t_0)}-\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu(t-t_0)}\right) \tag{5.18}$$

と書ける。これを (5.2) と比較すると，

$$\Delta n=n-n'=\pm1 \tag{5.19}$$

となる場合にのみ係数 $c_{\Delta n}$ が 0 ではない。したがって調和振動子から出て来る幅射の振動数は ν に限られ，この際量子数は (5.19) により，一つ増すか減るだけである。この結果は元来 n および n' が大きい領域に限って成立するは

ずであるが，調和振動子の場合にはその振動数と出て来る先の振動数とが一致するという特殊事情のために，すべての量子数に対して (5.19) という**選択規則**が適用できると推定される。そして実際この推定は今日の量子力学から出てくる結論と一致するのである（第 3 章「行列力学の方法」第 12 節「Heisenberg の理論」参照)。

Bohr は古典論と量子論の間の，上述のような対応関係を量子数の大きくない領域へも拡張することを試み，それによって多くの重要な場合について，輻射の強度，偏りないしは選択規則を推定することを得た。しかし量子論的な遷移は，常に前後の二つの異なる状態に関係しているから，これを古典力学的な軌道のどれか一つに対応させることは本来無理である。したがって，正しい対応関係を設定するには，いままでとよほど違った立場から出発しなければならないであろうことが，十分予想されたのである。1925 年（大正 14 年）になって Heisenberg はついにこれに成功し，今日の量子力学の基礎ができ上ったのである。Heisenberg の出発点は次に示す通りであった。

従来の量子論においては，古典力学の概念および方法をそのまま借用し，これと量子条件とを結びつけようとしたのであった。したがって例えば原子内における電子の位置とか軌道を一周する時間とかを，原理的に意味ある量として使用した。Heisenberg はこれらの量を直接観則によって決定することは不可能であって，このような観測にかからない量を含んだ理論の帰結が実験と合致したのは，むしろ偶然であると考えた。そして原子に関してわれわれが知り得るのは，それから出てくる光の振動数，強さと偏りだけであるから，それらの間の関係のみによって原子に関する諸現象を記述すべきであると推論した。そのような関係を導きだすのにはしかし，対応原理の精神にしたがう他はない。まず原子が量子数 n の状態から $n-\alpha$ という状態へ移る際に出てくる光の振動数は，Bohr の理論と同じく

$$\nu(n, n-\alpha) = \frac{W(n) - W(n-a)}{h} \tag{5.20}$$

であると仮定する。これは既に述べたように，古典論における (5.16) の関係，

すなわち

$$\nu(n, n-\alpha) = \alpha \frac{\mathrm{d}W(J)}{\mathrm{d}J} \tag{5.21}$$

に対応するものと考えられる。(5.20) からただちに

$$\left.\begin{aligned} \nu(n, n-\alpha) + \nu(n-\alpha, n-\alpha-\beta) &= \nu(n, n-\alpha-\beta) \\ \nu(n, n-\beta) + \nu(n-\beta, n-\alpha-\beta) &= \nu(n, n-\alpha-\beta) \end{aligned}\right\} \tag{5.22}$$

が出てくる。これはスペクトル線の振動数の間に，一般的に成立する **Ritz の結合原理**，すなわち二つのスペクトル線の振動数の和に等しい振動数のスペクトル線がしばしば現れるという事実の量子論的表現に他ならない。次に原子の内における電子の位置を表す座標の一つを q とすると，古典論では

$$q(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} q_n \, \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} n \nu t} \tag{5.23}$$

という Fourier 展開が可能である。ただし運動の周期は単一とし，その逆数を ν とする。これに対応して量子論でも例えば

$$q(t) = \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} q_\alpha \, \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} \nu(n, n-\alpha) t} \tag{5.24}$$

のような形に置いたのでは具合が悪い。なぜかというと他の任意の物理量 r をやはり

$$r(t) = \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} r_\alpha \, \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} \nu(n, n-\alpha) t} \tag{5.25}$$

という形に展開したとすると，その積は

$$q(t)\, r(t) = \sum_{\alpha\beta} q_\alpha r_\beta \, \exp[2\pi \mathrm{i} \{\nu(n, n-\alpha) + \nu(n, n-\beta)\} t] \tag{5.26}$$

となり，そこに現れる振動数は Ritz の結合原理から要求される (5.22) とはまったくかけはなれたものになる。そこでわれわれは上記のような Fourier 展開を断念し，(5.24) の右辺の代わりに

$$q_\alpha \, \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} \nu(n, n-\alpha) t} \qquad -\infty \leq \alpha \leq +\infty \tag{5.27}$$

の全体でもって $q(t)$ を表すことにする。ところで量子数 n 自身が α と同様に，種々の整数値を取り得るため，それらの全部を考慮すれば

$$q_{n,n-\alpha}\,\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu(n,n-\alpha)t} \qquad -\infty \leq n,\alpha \leq +\infty \tag{5.28}$$

の全体で座標 q が表現される。同様にして (5.28) に相当して，$r(t)$ もまた

$$r_{n,n-\beta}\,\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu(n,n-\beta)t} \tag{5.29}$$

の全体として表したとする。そしてさらに qr の積としては，(5.26) の右辺の代わりに

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} q_{n,n-\alpha}r_{n-\alpha,n-\alpha-\beta}\,\exp[2\pi\mathrm{i}\{\nu(n,n-\alpha)+\nu(n-\alpha,n-\alpha-\beta)\}] \tag{5.30}$$

をとるならば，(5.22) により

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} q_{n,n-\alpha}r_{n-\alpha,n-\alpha-\beta}\,\mathrm{e}^{2\mathrm{n}\mathrm{i}\nu(n,n-\alpha-\beta)t} \tag{5.31}$$

が得られ，qr の積の中に現れる振動数は Ritz の結合原理に適合したもののみとなる。

このような掛算の規則は，代数学でしばしば使われる行列あるいはマトリックスに対するものと同型である。（付録 V「ベクトル空間」第 12 節「n 次元のベクトル空間」参照）。すなわち (5.28) において n の代わりに α と書き，$n-\alpha$ の代わりに β と書き，これらをそれぞれ行および列の番号を示す添字と見なし，その全体が

$$\mathsf{q} = (q_{\alpha,\beta}(t)) \tag{5.32}$$

という行列を作るものと考える。ただし

$$q_{\alpha,\beta}(t) \equiv \overset{(0)}{q}_{\alpha,\beta}\,\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu(\alpha,\beta)t} \tag{5.33}$$

で $\overset{(0)}{q}_{\alpha,\beta}$ 自身は時間 t を含まないものとする。同様にして r に対する行列を

$$\mathsf{r} = (r_{\alpha,\beta}(t)) \tag{5.34}$$

とすると，それらの積 (5.30) は

$$\mathsf{qr} = \left(\sum_{\gamma} q_{\alpha\gamma} r_{\gamma\beta} \right) \tag{5.35}$$

と書ける。これは行列に対する通常の掛算の規則に他ならない。そこで q と r の積の順序を替えてみると

$$\mathsf{rq} = \left(\sum_{\gamma} r_{\alpha\gamma} q_{\gamma\alpha} \right) \tag{5.36}$$

となり，これは一般に qr と異なる行列である。

そこで Heisenberg は量子論では，物理的な量は単一の数ではなく上記のような無限に多くの行と列を持った行列として表され，したがって掛算に対する交換の法則が成立しないという，まったく新しい仮定を置いた。そして Born, Jordan との協力により**行列力学**，すなわち狭義の量子力学を建設したのであった。他方において Dirac は Heisenberg の根本的な考え方に立脚して，物理量は通常の数，いわゆる **c 数**ではなく，掛算に対する交換の法則の成立しないような数，すなわち **q 数**として表されるとして，抽象的な代数的方法によって理論を展開した。今日では，これらはいずれも広義の量子力学の特別の形であることが明らかになっている。これについては第 3 章以下において詳細に論ずる。

6 物質の波動性

光が波動性と同時に粒子性をも有することは，第 4 節「原子の構造」において述べた。これに対して物質の方は粒子的な構造を有するだけで，波動的な性質があるとはまったく想像されていなかった。ところが 1924 年（大正 13 年）に de Broglie は，物質の場合にも粒子と波動の二重性を考えるべきであるという大胆な考えを発表したのであった。彼は光子のエネルギーと振動数に関する Einstein の関係 (3.1) が，例えば電子のような物質粒子に対しても成立するものと仮定した。すなわち静止している電子は mc^2 という固有エネルギーを

持つので

$$mc^2 = h\nu_0 \tag{6.1}$$

で与えられる振動数 ν_0 の振動を伴うと考えた。この波の形は例えば

$$\psi = a \sin 2\pi\nu_0 t \tag{6.2}$$

と書けるであろう。そこで **Lorentz 変換**によって，座標系 (t, x) に対して $-x$ 方向に v の速さで動いている座標系 (t', x') に移ると，

$$t = \left(t' - \frac{vx'}{c^2}\right) \Big/ \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \quad x = (x' - vt') \Big/ \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \tag{6.3}$$

という関係が成立する。そして新しい座標系から見れば電子は x 方向に速さ v で走っていることになる。これに伴って (6.2) で表される振動は

$$\psi = a \sin \frac{2\pi\nu_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \left(t' - \frac{vx'}{c^2}\right) \tag{6.2'}$$

となり，電子の進行方向に進む平面波が付随することになる。この波の振動数 ν は (6.2′) と (6.1) とから

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = h\nu \tag{6.4}$$

で与えられ，波長 λ は

$$p = \frac{mv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{h}{\lambda} \tag{6.5}$$

で与えられることになる。E は電子のエネルギーであるから，(6.4) は明らかに Einstein の関係 (3.1) を，電子の場合に適用したものに他ならない。また p は運動量であるから，(6.5) は光子の運動量と波長の間の関係，すなわち (3.5) が電子の場合にも成立することを示している（第 3 節「光の粒子性」参照）。この波の伝わる速さ，すなわち**位相速度**は

$$u = \lambda\nu = \frac{c^2}{v} \tag{6.6}$$

であって，v 自身は常に光速度 c より小さいから，u は常に c より大きいことになる。したがってこの波自身は何か実在的なものを表しているのではなく，粒子の運動を導くという意味において，de Broglie は**位相波**と名づけたが，今日では通常 **de Broglie 波**と呼ばれている。しかし一定の波長 λ の平面波だけでなく，これと少し波長の異なる波を重ねて波群を作ると，**群速度**は (6.4), (6.5) から

$$\frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{\lambda}\right)} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}p} = v \tag{6.7}$$

となり，電子の速度と一致する。つまり物質粒子とこれに伴う位相波で作った波群との間には密接な関係があることも推定される。この関係の的確な意味は，Schrödinger の波動力学を経て，量子力学が完成するに到って，初めて明確となったのである。de Broglie はさらに位相波の波長と粒子の運動量の間の関係 (6.5) を原子内の電子の運動に適用することによって，Bohr の量子条件を導き出した。簡単のために半径 a の円軌道を取ると，その周囲の長さが電子に伴う de Brogliei 波の波長 λ の整数倍になっている場合にのみ，そこに定常波ができ，これが Bohr の定常状態に対応すると考えられる。その条件は

$$2\pi a = n\lambda \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{6.8}$$

であるから，軌道に沿った運動量 p と波長の関係 (6.5)，すなわち

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

を (6.8) に入れると

$$\oint p\,\mathrm{d}q = 2\pi a p = nh \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{6.9}$$

となる。これは第 4 節で述べた量子条件 (4.1) に他ならない。このようにして粒子運動の量子化という手続きは，これに伴う位相波の干渉と見直すことができる。この考えは次に述べる Schrödinger の波動力学によってさらに進められた。

さて de Broglie の予想した物質の波動性は，その後電子の場合について，多くの人々によって実証されたのである。いま電子を V という電圧で加速した

とすると，その運動エネルギーは，v が c に比して小さく，相対論の影響を無視し得るものとすれば，

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \tag{6.10}$$

である。したがってこれに伴う de Broglie 波の波長は，(6.5) から

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \tag{6.11}$$

となる。電圧 V をボルトを単位として測ったとすると

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \times 10^{-8} \text{ センチメートル} \tag{6.12}$$

であるから，電極間の電位差が数十ないし数百ボルトの陰極線に伴う de Broglie 波の波長は，波長の短かい X 線の程度となる。したがって X 線と同じように結晶による回折が予期される。実際 Davisson と Germer とは 1927 年（昭和 2 年）に陰極線のニッケル単結晶による反射を検討し，X 線の場合の Bragg 反射に類似したと結果を得た。また翌年 G.P. Thomson は多結晶の薄い金箔を通過する陰極線によって，X 線の場合の Debye–Scherrer 環に相当する回折像を得た。さらに菊池正士博士[*3]は薄い雲母箔によって，X 線の場合の Laue 班点と類似した図形を示す見事な写真を撮影した。これらの実験によって，de Broglie 波の波長と運動量の間の関係式 (6.5) の正しいことが確められると共に，物質の波動性の存在はもはや疑いのないものとなった。

そうであるなら，いままで，物質の粒子性のみが目立っていたのはなぜであるかといえば，それはまったく de Broglie の波長が，巨視的観測に使用される長さに比して，著しく短かったからである。(6.5) から明らかなように，波長は粒子の質量に逆比例する。ところが電子のように軽いものでも，波長は X 線程度である。まして他の一般の粒子の場合には，波長はほとんど測れないほど短かくなり，波動性は目につかなくなってしまうのは当然である。これはあたかも，光の通路にある媒質の屈折率が，波長の程度の長さの領域ではほとん

[*3] 注：1932 年（昭和 7 年）に東京大学より博士号を得て 1934 年から大阪帝国大学教授。その後，東京大学原子核研究所長，東京理科大学学長を務めた。

ど均一であると見なし得る限り，その波動性を考慮する必要なく，単に光線に対して幾何光学を適用すればよいのと似ている。

ところで物質の波動性を考慮しなくてよい場合には，古典力学がそのまま成立するはずであって，これが光の場合の幾何光学に対応することになる。実際両者の間に著しい類似性があることは，既に早くから Hamilton によって指摘されていたのである。いま自由度 n の力学的体系を表す一般座標を $q_1, q_2 \ldots, q_n$，これに共役な運動量を $p_1, p_2, \ldots, p_n$ とし Hamilton 関数を

$$H(q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n) \tag{6.13}$$

とすると，Hamilton–Jacobi の偏微分方程式は

$$\frac{\partial W}{\partial t} + H\left(q_1, \ldots, q_n, \frac{\partial W}{\partial q_1}, \ldots, \frac{\partial W}{\partial q_n}\right) = 0 \tag{6.14}$$

という形を取る（付録 I「古典力学の摘要」第 2 節「変換理論」参照）。W は $q_1, \ldots, q_n$ および時間 t の関数で，作用関数と呼ばれている。簡単のために，質量 m の質点を取り，直角座標を (x, y, z) とし，これに働く力による位置エネルギーを $V(x, y, z)$ とすると Hamilton 関数は

$$H = \frac{1}{2m}({p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2) + V(x, y, z) \tag{6.15}$$

であるから，Hamilton–Jacobi の方程式は

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{1}{2m}\left\{\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial z}\right)^2\right\} + V(x, y, z) = 0 \tag{6.16}$$

となる。この式の解を

$$W(x, y, z, t) = -Et + S(x, y, z) \tag{6.17}$$

という形に取ると，

$$|\mathrm{grad}\, S| = \sqrt{2m(E - V)} \tag{6.18}$$

となる。E は運動の定数で，質点のエネルギーの値を意味する。

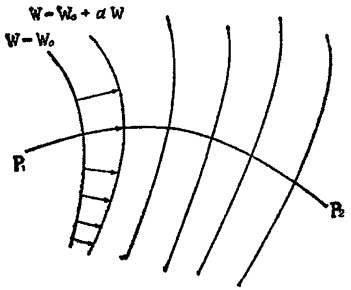


図 4

そこで任意時刻 t において，W が W_0 となる一定の値を取る点の作る曲面を考えてみる（図 4 参照）。時間が経てば $W = W_0$ となる曲面の位置は変わる。いま $\mathrm{d}t$ 時間の間に曲面上の任意点がその法線の方向，すなわち $\mathrm{grad}\, S$ の方向に $\mathrm{d}s$ だけ移動したとすると，(6.17) により

$$\mathrm{d}W = -E\mathrm{d}t + |\mathrm{grad}\, S|\mathrm{d}s = 0 \tag{6.19}$$

となる。したがって (6.18) により $W = W_0$ となる曲面の動く速さは

$$u = \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = \frac{E}{\sqrt{2m(E-V)}} \tag{6.20}$$

となる。ところが作用関数 W ないし S と運動量 $\boldsymbol{p}$ との間には

$$\boldsymbol{p} = \mathrm{grad}\, W = \mathrm{grad}\, S \tag{6.21}$$

という関係があるため，W が一定な面への法線の方向が運動量の，したがって質点の進む方向となる（図 4 参照）。

そこでこれを幾何光学と対比してみる。$W = W_0$ となる面を光波の位相の一定な波面と見なすと，光線の進む方向は，媒質が等方的である限り $\mathrm{grad}\, U$，すなわち質点の進む方向と一致する。そして光波の位相速度にあたるのが u に他ならない。なぜかといえば，幾何光学における **Fermat の原理**によると，媒質の任意の二点 $\mathrm{P}_1, \mathrm{P}_2$ の間を通るいろいろな道筋の中，最短時間で行ける

のが光線の実際の経路になっている（図 4 参照）。すなわち

$$\delta \int_{\mathrm{P}_1}^{\mathrm{P}_2} \frac{\mathrm{d}s}{u} = 0 \tag{6.22}$$

という変分式の解として与えられる。これに対して古典力学における Maupertuis の原理は

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} 2T \,\mathrm{d}t = \delta \int_{\mathrm{P}_1}^{\mathrm{P}_2} mv \,\mathrm{d}s = 0 \tag{6.23}$$

という変分式で表される（付録 I「古典力学の摘要」第 1 節「Lagrange および Hamilton の運動方程式」参照）。ただし t_1, t_2 はそれぞれ $\mathrm{P}_1, \mathrm{P}_2$ を質点が通る経路で，T は運動エネルギー，v は速度を表し，エネルギー E は一定として変分を行う。ところが (6.2) の中の位相速度として (6.20) で与えられる値を入れると，ただちに (6.23) が得られる。

このようにして古典力学と幾何光学の間に完全な対応がつけられるのであるが，Schrödinger は 1926 年（大正 15 年）[*4]にこの対応関係をさらに進め，波動光学に対応する力学，いわゆる**波動力学**の体系を完成したのである。すなわち，ポテンシャル $V(x, y, z)$ が与えられる力の場の中を E というエネルギーの粒子が走る場合に相当して——(6.20) により——屈折率が

$$\mu = \sqrt{\frac{E - V}{E}} \tag{6.24}$$

という等方不均等質な媒質中の波動が付随すると考えられる。そこで波動関数を $\varphi(x, y, z, t)$ とすると，波動方程式は

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0 \tag{6.25}$$

と書ける。そこで波の振動数 ν と粒子のエネルギー E の間に de Broglie の場合の (6.4) と同じ形の——ただし E としては非相対論的な近似において固有

[*4] 注：基本論文の翻訳は湯川秀樹監修，田中正・南政次共訳『波動力学論文集』（共立出版，1974）。

エネルギー mc^2 を引き去り，その代わりにポテンシャル V のある場合に一般化した——関係式

$$E = T + V = h\nu \tag{6.26}$$

が成立するとし，(6.25) において

$$\varphi = \psi(x, y, z)\, \mathrm{e}^{-2\pi \mathrm{i} \nu t} \tag{6.27}$$

と置き，(6.20) を代入すると

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \tag{6.28}$$

が得られる。これがよく知られた **Schrödinger の微分方程式**であって，これを解いて **Schrödinger 関数** ψ を求めることが，波動力学の第一の問題となる。これに関しては，第 2 章において詳しく論ずる。

7　量子力学の成立と発展

前の二つの節において述べたように Heisenberg の代数的方法による量子力学と Schrödinger の解析的方法による波動力学とが相前後して登場したが，間もなくそれらが数学的にまったく同様であることが証明された。しかし数学的形式の物理的な解釈においては，なお大きな隔たりが残されていた。すなわち一方において Heisenberg たちが，量子論を古典論から区別する自然現象の不連続性に基づく非直観的な要素を重要視したのに対し，Schrödinger は物質現象をすべて時間的にも空間的にも連続的な波動関数の変化に基づくものと考えた。この二つの考え方の間の隔たりは，Born が衝突の問題の波動力学的取り扱いに際して，波動関数に統計的な解釈を与えたことによって大いに短縮された。さらに 1927 年（昭和 2 年）Heisenberg の**不確定性原理**の発見，Bohr の**相補性**の概念の提唱によって，量子力学の正統的な解釈がようやく確立することになった[*5]。そこで Dirac および Jordan は，この考え方に立脚して**変換**

[*5] 注：湯川秀樹編纂『世界の名著 66　現代科学 2』（中央公論社，1970）に翻訳がある。ハイゼンベルク著「量子論的な運動学および力学の直観的内容について」（河辺六男訳）。さら

理論という名の下に，一般的な理論体系，今日のいわゆる量子力学の体系を完成したのである。Neumann は Hilbert 空間の理論によって，さらにこれを数学的に厳密な形で表現することに成功した*6。

この間において，量子力学は非常に多くの方面に，物理学のみならず化学の領域にまで広く応用されて，いずれの場合においても予想以上の成功を収めた。原子スペクトルあるいは原子価の理論への**群論的方法**の応用など，**Fermi–Dirac** の統計および **Bose–Einstein** の統計の名の下に呼ばれる新しい統計法の発見などはその著しい例である。

ところが量子論は，これと相並んで近代物理学の基礎理論を形成している相対性理論に早くから非常に密接な関係にあった。このことは，既に述べた Compton 効果の理論，de Broglie の物質波の理論等に明瞭に現れているが，この他にも例えば，Sommerfeld は水素原子内の電子軌道を特殊相対論によって決定し，これに量子条件を応用することによって，水素スペクトルの**微細構造**の説明に成功したのであった。非相対論的量子力学が一応完成して以後多くの学者の努力は量子力学と相対性理論との融合に向けられた。1928 年（昭和 3 年）の Dirac 電子論はこの方面におけるもっとも大きい成功であった。翌年 Heisenberg–Pauli は，Dirac の幅射の理論を拡張して，相対論的に不変な**量子電気力学**の体系を建設した。これらの理論にはしかし，それぞれ重大な難点が含まれ，その解決は今後に待たねばならないのである。

その後 1932 年（昭和 7 年）に到って，**中性子・陽電子**の発見等を契機として，原子核および宇宙線の研究が急に盛んになり，量子力学をこれに応用しようとする企図が多くの人々によって試みられた。特に**中間子**の発見はこの方面に重大な影響を及ぼしたのであるが，ここにもまた，不可解な問題が山積している。おそらくは現在の量子力学よりさらに進んだ理論体系——今日暫定的

に本書に関連する論文として，プランク著「物理学的世界像の統一」（河辺六男訳），アインシュタイン著「物理学と実在」（井上健訳），ボーア著「原子物理学における認識論的諸問題にかんするアインシュタインとの討論」（井上健訳），シュレーディンガー著「量子力学の現状」（井上健訳）が翻訳されている。

*6 注：*Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik* の翻訳『量子力学の数学的基礎』（みすず書房，1957）の翻訳書序文は湯川秀樹が書いている。

に素粒子論と呼ばれている一分科——の完成によって，初めて真の解決が得られるのであろう。

本書第2章以下においては，主として量子力学，詳しくいえば非相対論的量子力学の一般理論および種々の方面への応用の概略をできるだけ平易に，そして同時にできるだけ系統的に述べることを試みた。[*7]相対論を考慮した理論，特に素粒子の一般理論に関する詳細な論述は別の機会に譲ることにした。

[*7] 注：増補版で第8章「相対論的電子論」が追加された。

第 2 章
波動力学の概観

8 Schrödinger の方法

8.1 固有値問題

前章の第 6 節「物質の波動性」で述べたように，古典力学における $V(x,y,z)$ というポテンシャルが与えられている力の場の中で動く粒子に対応して，波動力学においては Schrödinger 方程式

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0 \tag{8.1}$$

を満足する。$\psi(x,y,z)$ で表される波動が考えられる。この式は古典力学における Hamilton 関数

$$H(x,y,z,p_x,p_y,p_z)=\frac{1}{2m}({p_x}^2+{p_y}^2+{p_z}^2)+V(x,y,z) \tag{8.2}$$

の中の運動量の成分をそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} p_x &\to -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\\ p_y &\to -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}\\ p_z &\to -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}\end{aligned}\right\}\ \text{ただし}\hbar=\frac{h}{2\pi} \tag{8.3}$$

のような**微分演算子**と見直し，これを ψ 関数に作用したものが，ψ にエネルギー E を掛けたものに等しいと置いたのと同じである。すなわち

$$H\left(x,y,z,-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x},-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y},-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \tag{8.4}$$

に他ならない。

これを一般の場合に拡張し，古典力学において

$$q_1, q_2, \ldots, q_n, p_1, p_2, \ldots, p_n \tag{8.5}$$

という正準変数で記述され，Hamilton 関数が

$$H(q_1, q_2, \ldots, q_n, p_1, p_2, \ldots, p_n) \tag{8.6}$$

で与えられる，自由度 n の体系に対応して，波動力学では

$$H\left(q_1, q_2, \ldots, q_n, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_1}, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_2}, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_n}\right)\psi(q_1, q_2, \ldots, q_n) = E\psi(q_1, q_2, \ldots, q_n) \tag{8.7}$$

という Schrödinger 方程式を満足する波動関数 $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_n)$，すなわち n 次元空間の波によって，体系の物理的状態が表現されるものと考える。

ただしここで，(8.7) の左辺の H という演算子の中の $q_1, q_2, \ldots, q_n$ と $\frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \ldots, \frac{\partial}{\partial q_n}$ との順序が一般に問題になる。しかし直角座標系の場合にはこの問題は起こらないから，その場合の Schrödinger 方程式を一義的に決め，そうした後で他の任意の座標系に移ればよい。

ところで ψ 関数が物理的に十分な意味を持ち得るためには，種々の制限条件を満足していなければならないであろう。例えば (8.4) の場合に ψ が x, y, z のすべての値に対して連続関数であること，無限の遠方，すなわち x, y, z のいずれかが $+\infty$ または $-\infty$ となっても ψ が少なくとも有限の値を持つことなどが要求される。このような要求を満足する ψ は，エネルギー E のどんな値に対しても存在するとは限らない。もしも E のある値 E_0 に対して，要求通りの ψ が存在している場合，E_0 はエネルギー E の一つの**固有値**であるといい，これに対応する関数 ψ を，この固有値に属する**固有関数**という。これはあたかも，有限の大きさの弾性体の振動において，定常波が出くるのは，波長ないし振動数が特定の値のいずれかを取った場合に限られるのとよく似ている。このようにして Schrödinger の方法によれば，量子化の問題は古典力学で既によく知られた**固有値問題**に帰着されるのである。

この場合得られる固有関数で，異なる固有値に属するものは，互いに直交することが示される。すなわち固有値 E_m, E_n に属する固有関数をそれぞれ $\psi_m(x,y,z), \psi_n(x,y,z)$ とすると，$E_m \neq E_n$ ならば

$$\iiint \tilde{\psi}_m \psi_n \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z = 0 \tag{8.8}$$

である。ただし積分は空間全体にわたり，$\tilde{\psi}_m$ は ψ_m に複素共役な関数を表す。なぜかというと，(8.1) により $\tilde{\psi}_m, \psi_n$ はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} \triangle\tilde{\psi}_m + \frac{2m}{\hbar^2}(E_m - V)\tilde{\psi}_m = 0 \\ \triangle\psi_n + \frac{2m}{\hbar^2}(E_n - V)\psi_n = 0 \end{aligned}\right\} \tag{8.9}$$

という Schrödinger 式を満足する。ただし

$$\triangle = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{8.10}$$

である。したがって (8.9) の上式に ψ_n を掛けたものから，下式に $\tilde{\psi}_m$ を掛けたものを引き，空間全体にわたって積分すると，

$$\begin{aligned} \frac{2m}{\hbar^2}(E_m - E_n) \iiint \tilde{\psi}_m \psi_n \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z \\ = \iiint (\tilde{\psi}_m \triangle\psi_n - \psi_n \triangle\tilde{\psi}_m) \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z \end{aligned} \tag{8.11}$$

となるが，右辺はよく知られた Green の定理により，無限遠の表面積分に書きかえられるから——ψ_m, ψ_n が無限遠で十分小さくなる場合に限り——常に 0 である。したがって $E_m \neq E_n$ である場合には確かに**直交条件** (8.8) が成立する。

$E_m = E_n$ である場合には，必ずしも (8.8) が成立しない。一般に同一の固有値に対して，互いに一次独立な固有関数が二つ以上存在する場合，この固有値は**縮退**しているという。そして一次独立な関数がちょうど n 個ある場合，n **重の縮退**という。

なおまた，(8.1) のような線形微分方程式においては，ψ が一つの解なら，これに任意の複素定数 c を掛けたものも解である。したがって

$$\iiint \tilde{\psi}\psi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \tag{8.12}$$

が有限な場合には，適当な定数を掛けることによって，常に

$$\iint \tilde{\psi}\psi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = 1 \tag{8.13}$$

と取れる。この場合 ψ は**規格化**されているという。さらに固有値 E_m が n 重に縮退している場合

$$\psi_{m1}, \psi_{m2}, \ldots, \psi_{mn} \tag{8.14}$$

を互いに一次独立な固有関数とすると，任意定数 $c_1, c_2, \ldots, c_n$ に対して

$$\psi_m = c_1\psi_{m1} + c_2\psi_{m2} + \cdots + c_n\psi_{mn} \tag{8.15}$$

が，すべて E_m に属する固有関数になる。これは Schrödinger 方程式が線形であることから直ちに出てくる結果である。したがって一次独立なものとして，互いに直交する n 個の固有関散を選ぶことが常に可能である。以上を要約すると，一つの固有値問題の解として出てくるすべての固有関数から，互いに直交しかつ規格化された関数列を作ることができる（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照)。これらのことが物理的にどのような意味を持つことができるかは追々明らかになってくると思うが，その前にまず極めて簡単な具体的な例をあげておこう。

8.2　調和振動子

調和振動子の問題は，量子論の歴史において特に重要な役割を演じてきたのである。したがって波動力学においても，まずこの問題を取り扱うのが順序であろう。いま ν という振動数で一直線上を振動する質量 m の振動子の位置を示す座標を q，運動量を p とすると前章の (2.8)，(2.9)，(2.12) により Hamilton 関数は

$$H(p,q) = \frac{1}{2m}p^2 + 2\pi^2 m\nu^2 q^2 \tag{8.16}$$

と書かれる。したがって Schrödinger 方程式は

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}q^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - 2\pi^2 m\nu^2 q^2)\psi = 0 \tag{8.17}$$

となる。そこで q の代わりに新しい変数

$$x = \sqrt{\frac{2\pi m\nu}{\hbar}}q \tag{8.18}$$

を使い，かつ

$$\psi = \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2}}\chi(x) \tag{8.19}$$

と置くと，χ は

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}x^2} - 2x\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}x} + \left(\frac{E}{\pi\hbar\nu} - 1\right)\chi = 0 \tag{8.20}$$

を満足しなければならない。

(8.20) の解は $x = 0$ の付近で一般に

$$\chi(x) = \sum_n a_n x^n \tag{8.21}$$

というべき級数の形に表せるはずである。ただし級数は x^μ から始まるものとし，n は $\mu, \mu+1, \mu+2, \ldots$ のすべての値を取るものとする。これを (8.20) に代入すると

$$\sum_n \left\{(n+2)(n+1)a_{n+2} - \left(2n + 1 - \frac{E}{\pi\hbar\nu}\right)a_n\right\}x^n = 0 \tag{8.22}$$

となる。これが x のすべての値に対して満足されるためには，n の値にかかわらず x^n の係数が 0，すなわち

$$(n+2)(n+1)a_{n+2} = \left(2n + 1 - \frac{E}{\pi\hbar\nu}\right)a_n \tag{8.23}$$

が成立しなければならない。特に (8.23) において $n + 2 = \mu$ と置くと，右辺は 0 であるから，$a_\mu \neq 0$ であるためには

$$\mu(\mu - 1) = 0 \tag{8.24}$$

すなわち，最初のべき数は $\mu = 0$ または 1 のいずれかである。この中で $\mu = 0$ の場合には

$$a_1 = a_3 = \cdots = 0 \tag{8.25}$$

と取ることができるから，χ の級数には x の偶数べきだけが現れる。ゆえにもしもエネルギーが

$$E = \pi\hbar\nu(2l+1) \qquad l = 0, 2, 4, \tag{8.26}$$

という値のいずれかを取った場合には，$a_{l+2} = 0$ となり，χ は x^l で終わる多項式となる。

あるいはまた $\mu = 1$ の場合には，χ の級数には x の奇数べきだけが現れ，エネルギーが

$$E = \pi\hbar\nu(2l+1) \qquad l = 1, 3, 5, \ldots \tag{8.27}$$

である場合に，χ はやはり x^l で終わる多項式となる。これらいずれの場合においても，(8.19) で与えられる関数 $\psi(q)$ は q あるいは x のすべての実数値に対して連続で，かつ $q = \pm\infty$ において 0 に収束する。したがって ψ は物理的に意味のある振動状態を表現する固有関数と考えられ，(8.26)，(8.27) から

$$E_n = \pi\hbar\nu(2n+1) \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

すなわち

$$E_n = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{8.28}$$

が調和振動子のエネルギーに対する固有値となるのである。

そうであればエネルギーが (8.28) で与えられる値のいずれとも一致しなかったとするとどうなるか。この場合には χ に対する級数 (8.21) はどこまでも続くことになり，$|x|$ の大きな値に対して，だいたい e^{x^2} に比例して増加して行くことが示される。したがって ψ 自身も $x = \pm\infty$ で $\mathrm{e}^{\frac{x^2}{2}}$ の程度の無限大となり，これは物理的に意味ある状態に対応していないと考えられる。したがって (8.28) だけがエネルギーの固有値となる。これは $\frac{1}{2}h\nu$ という付加定数を除けば，古典量子論におけるエネルギーの値 (2.17) と一致する。そして振

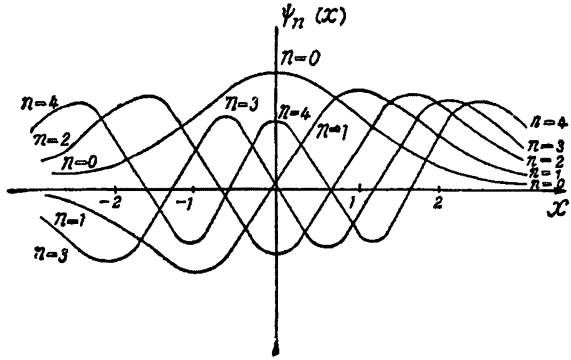


図 5

動子から出てくる光子のエネルギーは，隣との間とのエネルギー準位の差で与えられるから，どちらの場合も $h\nu$ となる。

なお固有値 E_n に属する n 次の多項式は

$$H_n(x) = (-1)^n \mathrm{e}^{x^2} \frac{\mathrm{d}^n \mathrm{e}^{-x^2}}{\mathrm{d}x^n} \tag{8.29}$$

という形に表し得る。これは **Hermite の多項式**として知られているものである（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照）。x を横軸に取り，規格化された固有関数

$$\psi_n = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x) \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{8.30}$$

の値を縦軸に取ると，図 5 の諸曲線となる。この場合の規格化直交性の条件は

$$\left.\begin{aligned} m \neq n \text{ ならば } & \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}_m \psi_n \, \mathrm{d}x = 0 \\ m = n \text{ ならば } & \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}_n \psi_n \, \mathrm{d}x = 1 \end{aligned}\right\} \tag{8.31}$$

と取ってある。

いままで述べてきたのは一直線上の振動であって，詳しくいえば一次元の調和振動子であった。これを基として容易に二次元ないしそれ以上の多次元の調和振動子の問題を解くことができる。特に一つの粒子が一平面上において，そ

の上の一定点からの距離に比例する引力を受けつつ運動する場合，すなわち二次元の場合を波動力学的に取り扱ってみよう。力の中心を原点とし，平面上における粒子の座標を x, y，これらに共通な運動量をそれぞれ p_x, p_y とすると，Hamilton 関数は

$$H = \frac{1}{2m}({p_x}^2 + {p_y}^2) + 2\pi^2 m\nu^2(x^2 + y^2) \tag{8.32}$$

という形を取り，したがって Schrödinger 式は

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left\{E - 2\pi^2 m\nu^2(x^2 + y^2)\right\}\psi = 0 \tag{8.33}$$

となる。この式が

$$\psi(x, y) = \varphi(x)\chi(y) \tag{8.34}$$

という形の解を持っているとして，(8.33) に代入すると，直ちに φ, χ がそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E_x - 2\pi^2 m\nu^2 x^2\right)\varphi = 0 \\ \frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}y^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E_y - 2\pi^2 m\nu^2 y^2\right)\chi = 0 \end{aligned}\right\} \tag{8.35}$$

を満足せねばならないことがわかる。ただし，E_x, E_y は共に定数で

$$E_x + E_y = E \tag{8.36}$$

という関係がある。(8.35) の式は両方とも (8.17) 式とまったく同形であるから，固有値はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} E_x = h\nu\left(n_x + \frac{1}{2}\right) \qquad n_x = 0, 1, 2, \ldots \\ E_y = h\nu\left(n_y + \frac{1}{2}\right) \qquad n_y = 0, 1, 2, \ldots \end{aligned}\right\} \tag{8.37}$$

となり，固有関数も (8.30) と同形で

$$\varphi = \psi_{n_x}(x), \quad \chi = \psi_{n_y}(y) \tag{8.38}$$

となる。これはつまり，二次元の振動を x 方向および y 方向の一次元の振動に分解し得ることを示す。それらをふたたび合成すれば，エネルギー E の固有値は (8.36)，(8.37) により

$$E_n = h\nu(n+1) \qquad n = n_x + n_y = 0, 1, 2, \ldots \tag{8.39}$$

となり，付加定数 $\frac{1}{2}h\nu$ の代わりに $h\nu$ が現れることを除けば，一次元の場合と同じである。

次に固有関数の方は

$$\psi_n(x, y) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y) \tag{8.40}$$

のような積の形に合成されるが，その形は固有値 E_n，あるいは量子数 n を与えただけでは一義的に定まらない。もちろん $n = 0$ の場合は例外で，固有関数は，定数因数を除いて

$$\psi_0(x, y) = \psi_0(x)\psi_0(y) \tag{8.41}$$

だけで，(8.21)，(8.22) により

$$\psi_0(x, y) = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(x^2+y^2)} \tag{8.42}$$

と書ける。ただし $n = 1$ の場合には

$$\begin{aligned} \psi_1(x, y) &= \psi_1(x)\psi_0(y) \\ &= x\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(x^2+y^2)} \end{aligned} \tag{8.43}$$

および

$$\begin{aligned} \psi_1'(x, y) &= \psi_0(x)\psi_1(y) \\ &= y\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(x^2+y^2)} \end{aligned} \tag{8.44}$$

となる二つの一次的に独立な固有関数が存在する。すなわち固有値 $E_1 = 2h\nu$ は二重に縮退しているのである。一般に $E_n = h\nu(n+1)$ という固有値には $n_x = 0, 1, \ldots, n$ に対応する $n+1$ 個の互いに独立な固有関数が存在するため，

$n+1$ 重に縮退していることになるのである。自由度が 2 ないしそれ以上の体系では，しばしばこのような縮退が現れる。そして同一の固有値に属するいくつかの固有関数の任意の一次結合を作ると，それがまた同じ固有値に属する固有関数となることは，既に述べた通りである。例えばいまの場合，$n=1$ に対する固有関数 $\psi_1(x,y), \psi_1'(x,y)$ から作った

$$\psi_1''(x,y) = (c_x x + c_y y)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(x^2+y^2)} \tag{8.45}$$

が任意の複素数 c_x, c_y に対して，すべて固有関数となる。ことにその中には

$$\left.\begin{aligned}(x+\mathrm{i}y)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(x^2+y^2)}\\ (x-\mathrm{i}y)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(x^2+y^2)}\end{aligned}\right\} \tag{8.46}$$

のような形のものも含まれている。これを光の波の場合と類推すると，(8.43)，(8.44) はそれぞれ x 方向，y 方向に振動する直線偏光，(8.46) は xy 平面内の円偏光に相当していることになる。

例題 1. 二次元調和振動子の解を

$$x = r\cos\theta, \quad y = r\sin\theta \tag{8.47}$$

で与えられる円柱座標 r, θ の関数として求め，直角座標による解と比較せよ。

9　中心運動の量子化

9.1　一般的考察

原子構造を論ずる場合，少なくとも第一近似としては原子核が力の中心と考えられるために，中心力場において運動する粒子を波動力学的に取り扱うことがまず問題となる。力のポテンシャルが中心からの距離 r だけの関数 $V(r)$ で与えられる場合の Schrödinger 方程式

$$\triangle\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\{E - V(r)\}\psi = 0 \tag{9.1}$$

を解くには,

$$\left.\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned}\right\} \tag{9.2}$$

で定義される球座標 (r,θ,φ) を用いるのが好都合である。すると Schrödinger 方程式 (9.1) は

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\psi=0 \tag{9.3}$$

となる。

そこで

$$\psi(r,\theta,\varphi)=\chi(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \tag{9.4}$$

のような積の形の解があるとして (9.3) に代入し，全体を ψ で割ると，まず Φ が

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}=-\mu\Phi \tag{9.5}$$

を満足しなければならないことがわかる。ただし，μ は分離定数である。Φ が φ の $(0,2\pi)$ の範囲において，連続かつ一価関数であるためには

$$\Phi=\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} \tag{9.6}$$

という形でなければならない。ただし m は 0 または正負の整数で，$m^2=\mu$ である。これを χ,Θ に関する式に代入すると，Θ が θ の $(0,\pi)$ の範囲で

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0 \tag{9.7}$$

を満足しなければならないことになる。ただし λ がまた一つの分離定数である。この微分方程式は古典物理学で既によく知られているものであって，その固有値は

$$\lambda=l(l+1)\qquad l=0,1,2,\ldots \tag{9.8}$$

で与えられる。これに対応する固有関数は**球関数**

$$\Theta(\theta) = P_l^m(\cos\theta) \tag{9.9}$$

に他ならない。ただし m の値は

$$-l, -l+1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l-1, l \tag{9.10}$$

ように $2l+1$ 個に制限され，

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}m^{|m|}} P_l(x) \tag{9.11}$$

である。$P_l(x)$ は **Legendre の多項式**と呼ばれているものである。上に求めた Φ および Θ はそれぞれ φ, θ に関する直交関数列を形作っている（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照）。

これに伴って，残る r に関する部分 χ の満足する式は

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}r} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\chi - \frac{l(l+1)}{r^2}\chi = 0 \tag{9.12}$$

という形になる。この式の固有値や固有関数はもちろんポテンシャル $V(r)$ の形によって変わるが，次に最も簡単なそして最も重要な場合を二つあげることにする。

9.2　回転子

まず質量 m の粒子が一定点から一定の距離 a を保ちつつ運動する場合，すなわち**回転子**，詳しくいえば**空間回転子**を波動力学的に取り扱ってみる。この問題の解は古典量子論において既によく知られているように，分子の構造を論ずる際の出発点となるのである。定点を原点として，運動を (r, θ, φ) の三方向に分解すると，r は a に固定されているから，これに共役な運動量 p_r は 0 である。またポテンシャル V は一定値を取るため，これを 0 ととっても差し支えない。するとこの場合の Schrödinger 方程式は，(9.3) において r に関する微分を含む部分，すなわち p_r に対応する部分を除き $r = a, V = 0$ と置いたも

のに他ならない。すなわち

$$\frac{1}{a^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{a^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0 \tag{9.13}$$

の形となる。これを前節「一般的考察」で述べた一般の場合と比較し，

$$\psi(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \tag{9.14}$$

とおくと，Φ,Θ はそれぞれ (9.5)，(9.7) と同形の式を満たさねばならない。ただしこの場合

$$\lambda=\frac{2ma^2}{\hbar^2}E \tag{9.15}$$

である。したがって (9.8) により，回転子に対するエネルギーの固有値は

$$E_l=\frac{\hbar^2}{2A}l(l+1)\qquad l=0,1,2,\ldots \tag{9.16}$$

となる。ただし $A=ma^2$ は原点と粒子を結ぶ方向に垂直な軸のまわりの慣性能率を表す。これらの固有値に対応する固有関数は

$$\psi_{lm}(\theta,\varphi)=P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{9.17}$$

である。したがって (9.10) により，与えられた l に対し，互いに独立な，すなわち m の異なる固有値が $2l+1$ 個存在する。言い換えれば，E_l という固有値は $2l+1$ 重に縮退しているのである。

ところで古典量子論では回転子のエネルギーは

$$E_l=\frac{\hbar^2}{2A}l^2\qquad l=0,1,2,\ldots \tag{9.18}$$

となるのであるが，それでは分子スペクトルに関する実験と矛盾するので l の代わりに $l+\frac{1}{2}$ という半整数を含んだ量子数が採用されたが，それから出てくるエネルギーの差は

$$\left(l+\frac{1}{2}\right)^2-\left(l'+\frac{1}{2}\right)^2=l(l+1)-l'(l'+1) \tag{9.19}$$

であるから，スペクトル線の振動数は (9.16) から出てくるものとまったく一致する。

例題 2. 質点が定点から一定の距離を保ちつつ定点を含む平面上を運動する場合，すなわち平面回転子に対する Scbrödinger 方程式を解くこと。

例題 3. 三次元の調和振動子に対する Schrödinger 方程式の解を直角座標，円柱座標および，球座標を用いて表し，かつそれらの間の関係を明らかにすること。

9.3　水素原子

原子構造の問題を論ずるにあたって，まず最初に解かなければならないのは，水素原子の問題である。Bohr の古典量子論の成功は実にここから始まったのであった。Schrödinger の波動力学の真価もやはり，この問題においてまず認められたのである。いま一般に Ze である電荷を持った原子核の Coulomb 場の中で，一個の電子が運動する場合を考えてみると，力のポテンシャルは，原子核からの距離を r とすると

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \tag{9.20}$$

で与えられる。それは 9.1 項「一般的考察」で述べた中心力場の特別の場合であるから，固有関数の θ, φ に関する部分は前と同じく (9.6)，(9.9) で与えられる。r に関する部分 χ を満足させる式は (9.12) により

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}r} - \left(\frac{1}{{r_0}^2} - \frac{2B}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi = 0 \tag{9.21}$$

という形に書ける。ただし

$$r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{-2mE}}, \quad B = \frac{Ze^2m}{\hbar^2} \tag{9.22}$$

問題は (9.21) を解いてエネルギーの固有値 E および固有関数 χ を決定することにある。まず電子が原子核に束縛されている場合を考えれば，$E < 0$ であるから，r_0 は実数で特に正数に取ることができる。したがって r の代わりに $x = 2\frac{r}{r_0}$ を独立変数にすれば (9.21) は

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2}{x}\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}x} + \left\{-\frac{1}{4} + \frac{Br_0}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2}\right\}\chi = 0 \tag{9.23}$$

となる。さらに $\chi = \mathrm{e}^{-\frac{x}{2}} u$ とおけば，u は

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}x^2} - \left(1 - \frac{2}{x}\right)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} + \left\{\frac{Br_0 - 1}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2}\right\} u = 0 \tag{9.24}$$

を満足しなければならない。そこで

$$u = \sum_{\nu} a_\nu x^\nu \tag{9.25}$$

という展開が可能である。ただし ν は μ から始まり，$\mu+1, \mu+2, \ldots$ などの値を取るものとして，(9.24) に代入する。左辺における $x^{\mu-2}$ の係数を 0 とおくと，まず

$$\mu(\mu+1) - l(l+1) = 0 \tag{9.26}$$

が得られる。したがって

$$\mu = l \text{ または } -(l+1) \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{9.27}$$

のいずれかでなければならない。それにもかかわらず原点 $r = 0$，すなわち $x = 0$ において，関数 χ ないし u が連続であるためには，$\mu = l$ だけが許される。ただしもっと厳密にいえば，単に $r = 0$ で χ が無限大となるからいけないのではなく，r^{-1} ないしそれ以上強い無限大となるからいけないのである（次節参照）。

そこで $\mu = l$ として (9.25) を (9.24) に代入して $x^{l-\nu-2}$ の係数を 0 と置くと

$$a_{l+\nu+1} = \frac{l + \nu + 1 - Br_0}{(l+\nu+1)(l+\nu+2) - l(l+1)} a_{l+\nu} \qquad \nu = 0, 1, 2, \ldots \tag{9.28}$$

が得られる。したがって (9.25) の級数がどこまでも続くなら，$l + \nu$ の大きな値に対して漸近的に

$$\frac{a_{l+\nu-1}}{a_{l+\nu}} \simeq \frac{1}{l+\nu} \tag{9.29}$$

となる。これは x の大きな値に対して，u が e^x の程度の無限大になり，それに伴って χ が x の大きな値に対して $\mathrm{e}^{\frac{x}{2}}$ の程度の無限大となることを意味する。このような関数 χ は，われわれの問題の解とは考えられない。

そこでぜひとも (9.25) の級数が途中で切れてしまわなくてはならないのだが，それには

$$Br_0 = l + n_r + 1 \qquad n_r = 0, 1, 2, \ldots \tag{9.30}$$

あるいは $n \equiv l + n_r + 1$ と書くと

$$Br_0 = n \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{9.30'}$$

となる条件が満たされねばならない。したがって (9.22) および (4.7) により

$$r_0 = \frac{na_1}{Z} \tag{9.31}$$

という関係が得られる。ただし a_1 は Bohr の水素原子における最内部の円軌道の半径を表す。そして実際その場合には，u は x の $l + n_r$ 次の多項式となり，x 無限大で χ は $\mathrm{e}^{-\frac{x}{2}}$ の程度の無限小となる。そのためにはもちろん B が正でなければならないが，それは原子核が電子に引力をおよぼすことに対応している。(9.22) を (9.30) の左辺に代入すると，

$$E = W_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{9.32}$$

となる離散的な固有値が得られる。特に水素原子の場合には，$Z = 1$ であるから，Bohr の古典量子論からでてきた (4.8) 式と完全に一致する（第 1 章「量子論の発達」第 4 節「原子の構造」参照）。

ところで量子数 $n = 1, 2, \ldots$ に対応する関数 $\chi(x)$ は

$$\chi(x) = \mathrm{e}^{-\frac{x}{2}} x^l L_{n+l}^{2l+1}(x) \tag{9.33}$$

と書くことができる。ただし

$$\left.\begin{aligned} L_k^m(x) &= \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m} L_k(x) \\ L_k(x) &= \mathrm{e}^x \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}x^k}(x^k \mathrm{e}^{-x}) \end{aligned}\right\} \tag{9.34}$$

で，L_k は k 次の **Laguerre の多項式**と呼ばれている（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照）。

以上の結果を総合すると，エネルギーの固有値 W_n に属する固有関数は (9.4)，(9.6)，(9.7)，(9.33) により

$$\psi_{nlm} = N\mathrm{e}^{-\frac{r}{r_0}}\left(\frac{2r}{r_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{r_0}\right) P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{9.35}$$

となる。ただし N は任意定数であるが，特に

$$N = \sqrt{\left(\frac{2}{r_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \cdot \frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \tag{9.36}$$

と取れば規格化の条件 (9.13) が満足される（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照）。したがって水素原子内の電子の状態は，古典量子論の場合と同じく

主量子数

$$n = 1, 2, \ldots \tag{9.37}$$

方位量子数

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \tag{9.38}$$

および磁気量子数

$$m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l \tag{9.39}$$

の一組を与えることによって完全に決定されることになる。したがって主量子数 n で指定されるエネルギー準位 W_n は

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$$

という関係により，n^2 重の縮退をしていることになる。

この三つの量子数の中で，l, m は波動関数の方向分布を規定し，n は半径方向への広がりの程度を規定している。試みに $\chi(r)$ の曲線を n, l の小さな二，三の値に対して描けば，図 6 のようになる。図の横軸には $\xi = nx = \frac{Zr}{a_1}$，縦軸には規格化された $\chi(r)$ に $\frac{n}{2}\left(\frac{a_1}{Z}\right)^{3/2}$ を乗じたものを取ってある。

以上はエネルギーの固有値が負になる場合である。そうであるならば正の固有値の方はどうなっているのだろうか。次節においてこれに関する一般的考察

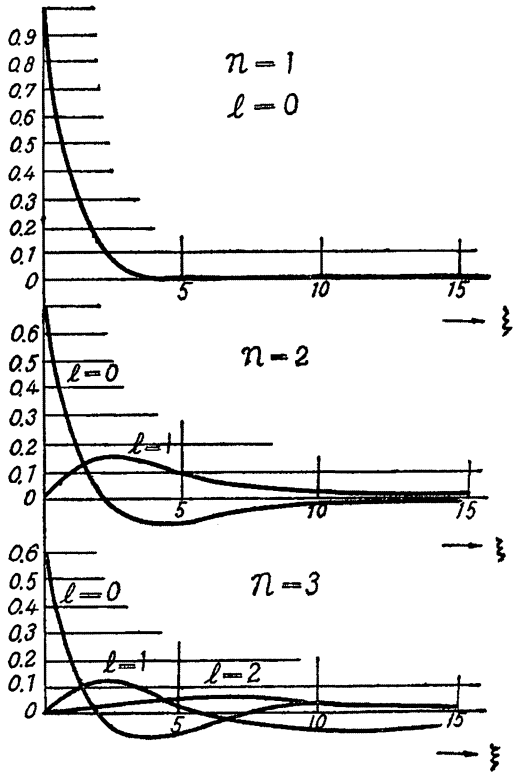


図 6

を行うこととし，特に Coulomb 場における双曲線運動の詳細に関しては，第 6 章「摂動論および衝突論」第 21 節「摂動論」において改めて論ずることにしたいと思う。

例題 4 水素原子の固有関数 (9.35) の値が 0 となるような曲面の数および形状を調べること。

例題 5. 放物線座標 $(\lambda_1, \lambda_2, \varphi)$ を用いて水素原子の問題を解くこと。ただし直角座標を (x, y, z) とし，

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

とすれば，$\lambda_1, \lambda_2, \varphi$ は

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 = r + z, \quad \lambda_2 = r - z, \quad \tan\varphi = \frac{y}{x} \\ 0 \leq \lambda_1 < \infty, \quad 0 \leq \lambda_2 < 0, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \end{aligned}\right\} \tag{9.40}$$

で与えられるものとする。

9.4 二体問題

以上の推論においては，核の運動はまったく考慮しなかった。古典力学によれば，電子と核の重心が静止，または一般に一定速度で運動しており，電子および核は重心のまわりを楕円軌道に沿って動くのである。これを量子力学的に取り扱えばどうなるか。一般に質量がそれぞれ m_1, m_2 である二粒子の位置を表すベクトルをそれぞれ $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$ とし，それらに共役な運動量を $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2$ とする。両者の間に相対位置

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2 \tag{9.41}$$

のみに関係する力が働いているとし，そのポテンシャルを $V(\boldsymbol{r})$ とすると，Hamilton 関数は

$$H = \frac{1}{2m_1}{\boldsymbol{p}_1}^2 + \frac{1}{2m_2}{\boldsymbol{p}_2}^2 + V(\boldsymbol{r}) \tag{9.42}$$

となる。そこで $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$ の代わりに相対座標 (9.41) および重心の座標

$$\boldsymbol{R} = \frac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2} \tag{9.43}$$

を使うことにすると，それらに共役な運動量はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{p} &= \frac{m_2\boldsymbol{p}_1 - m_1\boldsymbol{p}_2}{m_1 + m_2} = \mu\left(\frac{\boldsymbol{p}_1}{m_1} - \frac{\boldsymbol{p}_2}{m_2}\right) \\ \boldsymbol{P} &= \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2 \end{aligned}\right\} \tag{9.44}$$

となる。ただし

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{9.45}$$

はいわゆる換算質量である。すると Hamilton 関数は

$$H = \frac{1}{2M}\boldsymbol{P}^2 + \frac{1}{2\mu}\boldsymbol{p}^2 + V(\boldsymbol{r}) \tag{9.46}$$

となる。ただし $M = m_1 + m_2$ は全質量を表す。

そこで一般の規則にしたがって，Hamilton 関数の中で

$$p_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad P_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial X} \tag{9.47}$$

などとおいて，これを波動関数 $\Psi(x, y, z, X, Y, Z)$ に作用させると二体問題に対する Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial Z^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + V\Psi = E\Psi \tag{9.48}$$

が得られる。ただし x, y, z および X, Y, Z はそれぞれ相対位置および重心の位置に対する直角座標を意味し，p_x, p_y, p_z および P_x, P_y, P_z はそれぞれ $\boldsymbol{p}$ および $\boldsymbol{P}$ の x, y, z 方向の成分を表す。

そこで波動関数が

$$\Psi = \psi(x, y, z)\chi(X, Y, Z) \tag{9.49}$$

のように積の形の解を持っていると仮定して (9.48) に代入すると，χ, ψ はそれぞれ

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2\chi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2\chi}{\partial Z^2} + \frac{2M}{\hbar^2}(E - W)\chi = 0 \tag{9.50}$$

および

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{2M}{\hbar^2}(W - V)\psi = 0 \tag{9.51}$$

を満足しなければならないことがわかる。ただし W は相対運動のエネルギーを意味する定数である。(9.50) は質量 M，エネルギー $E - W$ である自由粒子の運動に対応する Schrödinger 方程式で，その解は種々の波長と伝播方向を持った平面波，ないしはそれらの重ね合わせとして表される（次節参照）。これは重心が等速度運動することに対応している。

次に (9.51) の方は質量 m_2 の粒子が静止していると考えた場合の質量 m_1 の粒子に対する Schrödinger 式と同形で，ただ m_1 の代わりに (9.45) で与えられる換算質量 μ を入れただけの違いである。したがって水素原子の場合には，電子および原子核の質量をそれぞれ m および M とすると，核の運動を考慮したために起こる変化は，結局エネルギーの固有値 (9.32) が

$$W = W_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2 \left(1 + \dfrac{m}{M}\right)} \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{9.52}$$

になるだけである。すなわち Rydberg 定数として (4.11) の代わりに

$$R_H = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2 \left(1 + \dfrac{m}{M}\right)} \tag{9.53}$$

と取ればよいのである。この結果は古典量子論の場合とまったく同じである。

10 非周期運動の量子化

10.1 Schrödinger の波動方程式

前節および前々節において，われわれは量子化された運動状態を記述する固有関数のいくつかの例を知った。それらは古典力学における，ある閉じた軌道上での周期的運動に対応するもので，空間のある狭い範囲にまとまった定常波に他ならなかった。したがってこの波の強さが，ただちに物質の密度を表すとする Schrödinger の初期の考えが，一応もっともらしく思われたのである。しかしこのような単純な波動一元論が成立し難いものであることは，考察の対象を非周期的な運動にまで拡張した場合にたちまち明白となってくる。非周期的な運動のもっとも簡単な例である，まったく自由な直進運動に対応する波動は，de Broglie の考察の出発点となったように運動方向に進む平面波であると考えられる。したがってわれわれはまず時間 t をも変数として含む波動関数 $\psi(x, y, z, t)$ をとり，その満足すべき波動方程式の形を決定する必要にせまられるのである。ところが粒子のエネルギー E とこれに伴う物質波の振動数 ν

との間には

$$E = h\nu = 2\pi\hbar\nu \tag{10.1}$$

という関係があるとすると，波動関数 $\psi(x,y,z,t)$ は

$$\psi(x,y,z,t) = \chi(x,y,z)\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu t} = \chi(x,y,z)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Et}{\hbar}} \tag{10.2}$$

のような形で時間に関係すると考えられる。すると

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi \tag{10.3}$$

が成立することなり，これを Schrödinger 方程式 (8.1) に代入すると

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + V\psi \tag{10.4}$$

が得られる。これが **Schrödinger の波動方程式**と呼ばれるものであって，われわれは改めてこの式を波動力学の基本法則とすることができる。すると逆に (10.4) において ψ を (10.2) の形と仮定すれば，(8.1) が得られるのである。

もっと一般の場合には (8.7) から出発して，$\psi(q_1,q_2,\ldots,q_n)$ の代わりに

$$\psi(q_1,q_2,\ldots,q_n,t) = \chi(q_1,q_2,\ldots,q_n)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Et}{\hbar}} \tag{10.5}$$

と置くことによって，波動方程式

$$\begin{aligned}&\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi(q_1,q_2,\ldots,q_n,t)}{\partial t}\\ &= H\left(q_1,q_2,\ldots,q_n,-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_1},-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_2},\cdots-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_n}\right)\psi(q_1,q_2,\ldots,q_n,t)\end{aligned} \tag{10.6}$$

が得られる。

さて (10.4) ないし (10.6) を満足する ψ は一般に複素関数であるから，これに複素共役な関数 $\tilde{\psi}(x,y,z,t)$ ないし $\tilde{\psi}(q_1,q_2,\ldots,q_n,t)$ が存在し，それらはそれぞれ

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\tilde{\psi}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\tilde{\psi}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\tilde{\psi}}{\partial z^2}\right) + V\tilde{\psi} \tag{10.7}$$

あるいは

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial t}=H\left(q_1,q_2,\ldots,q_n,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_1},\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_2},\ldots,\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_n}\right)\tilde{\psi} \tag{10.8}$$

を満足するはずである。

いま (10.4), (10.7) の両辺にそれぞれ $\tilde{\psi}$ および ψ を乗じて，両辺のそれぞれを引くと，ただちに

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}(\tilde{\psi}\psi)+\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{-\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\tilde{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x}-\psi\frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial x}\right)\right\}\\&+\frac{\partial}{\partial y}\left\{\frac{-\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\tilde{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial y}-\psi\frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial y}\right)\right\}+\frac{\partial}{\partial z}\left\{\frac{-\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\tilde{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial z}-\psi\frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial z}\right)\right\}=0\end{aligned} \tag{10.9}$$

が得られる。ところで

$$\rho_{\mathrm{m}}=m\tilde{\psi}\psi \tag{10.10}$$

は常に正または 0 であるから，ψ が (8.13) のように規格化されるならば，時刻 t における，点 (x,y,z) 付近の物質密度を表していると考え，さらに

$$\boldsymbol{i}_{\mathrm{m}}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}(\tilde{\psi}\,\mathrm{grad}\,\psi-\psi\,\mathrm{grad}\,\tilde{\psi}) \tag{10.11}$$

が物質の流れの密度を表すベクトルであると考えるならば，(10.9) は物質の不生不滅を保証する**連続の方程式**

$$\frac{\partial\rho_{\mathrm{m}}}{\partial t}+\mathrm{div}\,\boldsymbol{i}_{\mathrm{m}}=0 \tag{10.12}$$

に他ならないことになる。

あるいはまた，いま考えている粒子が帯電粒子，例えば電子で，$-e$ という電荷を持っていたとすると，(10.10), (10.11) の代わりに

$$\rho=-\frac{e}{m}\rho_{\mathrm{m}},\quad \boldsymbol{i}=-\frac{e}{m}\boldsymbol{i}_{\mathrm{m}} \tag{10.13}$$

を取り，これらがそれぞれ電荷密度および電流密度を表すものと考えることができる。すると

$$\iiint\rho\,\mathrm{d}v=-e \tag{10.14}$$

すなわち電荷がちょうど $-e$ になるという条件が，規格化の条件 (8.13) と一致することになる。

このように $\tilde{\psi}\psi$ を密度と解釈すると，ψ が (10.2) のような形の場合，すなわち一定のエネルギーを持った**定常状態**においては，密度は時間に無関係となる。そうであるならば密度の空間的分布はどうであるのかというと，例えば水素原子の場合には，(9.35) により核から遠いところでは，電子の密度は $\mathrm{e}^{-\frac{2r}{r_0}}$ に比例して小さくなるのであるから，核を中心としていわゆる**電子の雲**ができているということもいえるであろう（図 6 参照)。そして一般に r_0 をもって，原子の半径を表すものと考えることができる。ただしこの場合，原子の内部と外部との境目ははっきりしない。ところで (9.31) によると

$$r_0 = \frac{n\hbar^2}{Ze^2m} = \frac{na_1}{Z} \tag{10.15}$$

であるから，特に基底状態にある水素原子を考えると，半径は $r_0 = a_1$，すなわち古典量子論における Bohr の水素原子の最内部円軌道の半径 (4.7) と一致する。

さらにもっと簡単な一次元の運動，例えば調和振動子の場合を考えてみると，(8.30) が規格化された固有関数を表している。したがって x が大きくなると密度 $\tilde{\psi}_n\psi_n$ は e^{-x^2} に比例して小さくなることになり，束縛の中心 $x = 0$ を中心とする有限の振幅の振動に対応していると考えられる。

しかしこのような直観的な解釈をどこまでも徹底しようとすると，ただちに不都合を生じる。例えば水素原子の場合において，主量子数の大きな励起状態を考えると，原子の半径 r_0 は n に比例して増大する。したがって電子の雲は空間のいくらでも広い範囲に拡散し得ることになる。ところが実際の観測を行えば，電子は常にどこかある特定の場所に見出されるはずである。もっと極端な場合として自由電子を考えるならば，波動関数 ψ は (10.4) により

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) \tag{10.16}$$

を満足すればよいから，特に

$$\psi = A\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{pr}-Et)} \tag{10.17}$$

のように平面波を取ることができる。ただし A は振幅を表す定数で，$\boldsymbol{p}$ と E の間には

$$E = \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2 \tag{10.18}$$

という関係がなければならない。(10.17) はエネルギー E，運動量 $\boldsymbol{p}$ の直線等速運動に対応する波動関数と考えられるが，これから作った密度

$$\tilde{\psi}\psi = \tilde{A}A \tag{10.19}$$

は空間のいたるところで一定の値を持っている。したがって粒子の雲が全空間に広がってしまったことになる。

10.2 波動関数の統計的解釈

このような困難に打ちかつために，Schrödinger は**波束**ということを考えた。いま簡単のために一次元の運動を考え，運動の方向を x 軸に取ったとする。時刻 $t = 0$ に粒子が $x = 0$ 付近にあったことが知られていたとすると，波動関数 $\psi(x,t)$ は $t = 0$ において

$$\psi(x,0) = f(x) \tag{10.20}$$

という形であったと考えられる。ただし $f(x)$ は $x = 0$ の付近では大きく，遠方では急激に小さくなる関数である。Fourier の積分定理によると，x の全領域をいくつか分け，各部分で $f(x)$ が連続単調であるように取った場合には，

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(k)\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}kx}\,\mathrm{d}k \tag{10.21}$$

を満足する関数 $g(k)$ が存在する。したがって波動関数 $\psi(x,t)$ が波動方程式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} \tag{10.22}$$

を満足し，かつ $t = 0$ において初期条件 (10.20) を満たす解であるためには

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(k)\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}(kx-\nu t)}\,\mathrm{d}k \tag{10.23}$$

のような形であればよい。ただし ν は

$$\nu = \frac{\pi\hbar}{m}k^2 \tag{10.24}$$

で与えらる k の関数である。k, ν の代わりに

$$p = hk, \quad E = h\nu$$

と置くと (10.24) は

$$E = \frac{1}{2m}p^2 \tag{10.25}$$

となる。すなわち

$$\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}(kx-\nu t)} \tag{10.26}$$

は運動量 p とエネルギー E を持って x 方向に進む粒子に伴う平面波に他ならない。そして種々の波長の平面波が重なってちょうど時刻 $t = 0$ に一つの波束 $f(x)$ ができ上っていたのである。これから作った

$$\rho(x, 0) = \tilde{f}f \tag{10.27}$$

をもって物質の密度を表すと考えられそうである。

ところが時間が経過すると共に，最初は狭い範囲に限られていた波束も，ついに空間全体に広がってしまう運命を免れないのである。なぜかといえば (10.26) という平面波の進む速さは

$$u = \frac{\nu}{k} = \frac{1}{2m}p \tag{10.28}$$

で与えられるから，(10.23) の右辺に現れる種々の波長の波の進み方がそれぞれ異なり，段々と位相の差がつき，それらの重なりとしてできた波の形も次第に崩れて行くからである。すなわち (10.23) から作った密度

$$\rho(x, t) = \tilde{\psi}\psi \tag{10.29}$$

は t が大きくなると，x の広い範囲に広がって行く（第 11 節「古典論との対応」第 1 項「波束の運動」参照)。そこで再び粒子の位置を測定した結果，x 点付近に

見出されたとすると，密度 ρ ないし波動関数 ψ は突如として x 点付近でのみ大きな関数に変わらねばならない。いわゆる**波束の収縮**が起こらなければならない。

このような不自然なことを考えねばならなくなったのは，元々 $\tilde{\psi}\psi$ を文字通り物質の密度と解釈したのが行き過ぎだったからである。むしろわれわれは，最初に Born が衝突問題に関連して主張したように次の考え方を採用する方が都合がよいのである。すなわち波束が広がったからといって，粒子が空間全体に分散してしまったとは見ない。それは依然としてその粒子性を保持しているのであるが，ただそれがどこにいるかよくわからなくなったのだと考えられるのである。すると x 点における密度 $\rho = \tilde{\psi}\psi$ は，単に粒子がその点付近の単位体積にある確率を示すものと解さねばならないことになる。もっと一般の場合についていえば，波動関数 $\psi(x, y, z, t)$ から作った

$$\rho \, \mathrm{d}v = \tilde{\psi}\psi \, \mathrm{d}v \tag{10.30}$$

をもって，時刻 t において粒子が点 (x, y, z) 付近の微小体積 $\mathrm{d}v$ 内に見出される確率を与えるものと解する。そしてそれに伴って (10.10) も粒子の通過の確率密度を規定するものと考えなければならない。例えば

$$\frac{-\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\tilde{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi\frac{\partial\tilde{\psi}}{\partial x}\right)\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}t \tag{10.31}$$

は時刻 t と $t + \mathrm{d}t$ の間に，粒子が (x, y, z) 点付近の x 軸に垂直な微小面積 $\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$ を通過する確率を表すものと解釈する。すると規格化の条件 (8.13) は粒子が必ず空間のどこかにあることを示す関係式に他ならないことになる。連続の方程式 (10.12) もまた，上のように統計的解釈が成立するために必須の条件である。

10.3 波動方程式の一般解

これに関連して付け加えて置きたいのは，波動方程式 (10.4) の解 $\psi(x, y, z, t)$ と前の固有値問題としての Schrödinger 方程式 (8.1) の解との関係である。

(10.4) において

$$\psi = \chi(x,y,z)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Et}{\hbar}} \tag{10.32}$$

と置くと χ は (8.1) を満足しなければならない。したがってエネルギー E の固有値を $E_1, E_2, \ldots$ とし，これに対応する規格化された固有関数を $\psi_1(x,y,z), \psi_2(x,y,z), \ldots$ とすると (10.4) の一般の解は

$$\psi(x,y,z,t) = \sum_n c_n \psi_n(x,y,z)\mathrm{e}^{\frac{-\mathrm{i}E_n t}{\hbar}} \tag{10.33}$$

という形で与えられることになる。ただし $c_1, c_2, \ldots$ は任意の複素数である。このような一般の場合には，密度 $\rho = \tilde{\psi}\psi$ は時間的にも変化する。すなわち**非定常的な状態**を表していると考えられる。古典力学の言葉を借りて表現すると，これは一般の波動が振動数の異なる種々の固有振動の重ね合わせとして構成できることを意味する。そして連続の方程式 (10.9) は各固有振動についても成立することが直ちにわかる。すなわち $m, n = 1, 2, \ldots$ の任意の値に対して

$$\begin{aligned}\frac{2m(E_m - E_n)}{\hbar^2}\tilde{\psi}_m\psi_n = {} & \frac{\partial}{\partial x}\left(\tilde{\psi}_m\frac{\partial\psi_n}{\partial x} - \psi_n\frac{\partial\tilde{\psi}_m}{\partial x}\right) \\ & + \frac{\partial}{\partial y}\left(\tilde{\psi}_m\frac{\partial\psi_n}{\partial y} - \psi_n\frac{\partial\tilde{\psi}_m}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\tilde{\psi}_m\frac{\partial\psi_n}{\partial z} - \psi_n\frac{\partial\tilde{\psi}_m}{\partial z}\right)\end{aligned} \tag{10.34}$$

が成立する。これを全空間で積分したものが前に求めた (8.11) である。いま $\psi_1, \psi_2, \ldots$ を球座標 (r,θ,φ) の関数と見て，原点を中心とする小半径 r_0 である球の外部について (10.34) の両辺を積分すると，$\psi_1, \psi_2, \ldots,$ が r の大きなところで十分小さくなる限り

$$\begin{aligned}&\frac{2m(E_m - E_n)}{\hbar^2}\iiint \tilde{\psi}_m\psi_n r^2\,\mathrm{d}r\,\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \\ &= -\iint\left(\tilde{\psi}_m\frac{\partial\psi_n}{\partial r} - \psi_n\frac{\partial\tilde{\psi}_m}{\partial r}\right)r_0^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\end{aligned} \tag{10.35}$$

が成立する。ただし右辺の両積分はは $r = r_0$ という球面について行う。したがってもしも ψ_n が $r = 0$ で $\frac{1}{r}$ 程度以上に強く無限大となるならば，ψ_m を $r = 0$ で有限であるような解としても，右辺の積分は r_0 を 0 にした場合に，0 でない有限の値に収束するか，無限大になることになる。ところが一方 $E_m \neq E_n$ ならば ψ_m と ψ_n が直交するという条件が満足されるためには，また $E_m = E_n$ ならば無条件に，左辺は 0 でなければならない。この矛盾を避けるためには前節で述べたように固有関数としては，$r = 0$ を r^{-1} ないしそれ以上の特異点として持つ関数は除外しなければならない。単に $\tilde{\psi}\psi$ が確率密度であるという意味だけならば，たとえ ψ_n が原点付近で r^{-1} に比例して大きくなっても，原点を中心とする $\mathrm{d}r$ の半径の球内にある確率を $\rho\,\mathrm{d}r$ とすると

$$\rho = 4\pi \lim_{r\to 0} \tilde{\psi}\psi r^2 \tag{10.36}$$

は有限であるから差し支えはなかったのである。

以上はエネルギーの固有値が $E_1, E_2, \ldots$ 等の離れ離れの，いわゆる離散的な値を取る場合の話であるが，一般には連続的な固有値をも認めなければならない。現に自由運動の場合には，運動量ベクトル $\boldsymbol{p}$ の連続的に異なる方向および大きさに対応して，(10.18) を満足するエネルギーの固有値 E は連続的に異なるあらゆる正の値を取ることになる。しかしこれらの固有値に対応する固有関数 ψ は (10.17) のように全空間に一様に広がった平面波であるから，$\tilde{\psi}\psi$ の全空間にわたる体積積分を取れば無限大となり，(8.13) のような規格化の条件を満足することはできない。これを物理的に見れば，一定の運動量を持って走る自由粒子が空間のどの点にある確率も等しいのであるから，確率自身は 0 になるほかない。(10.19) のような有限の値を取ればそれは，単に相対確率を与えるに過ぎないことになる。

エネルギーの固有値が連続な場合には，波動方程式の (10.4) の一般解は (10.33) の代わりに積分の形になる。例えば一次元の自由運動の場合には (10.23) において，$g(k)$ を k の任意関数としたものが一般解となる。

特別な場合として，調和振動子のエネルギーの固有値は (8.28) で表される離散的な値に限られている。この場合には遠方で位置エネルギーが無限大となっ

ているから，古典力学的に考えると，粒子は力の中心付近で振動するほかない。これに対応して量子力学における波動関数も遠方では非常に小さくなり，自由粒子の場合のように無限遠まで広がった波は存在し得ないことになる。ところが一般には離散的固有値も連続的固有値も同時に存在し得るのである。例えば水素原子の場合には，エネルギーの固有値としては (9.32) で表される負の離散的な値の他にすべての正の値を取り得る。なぜかというと，$E>0$ とすると，(9.22) により r_0 は純虚数となるから，

$$r_0=\frac{-\mathrm{i}}{k},\quad k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{10.37}$$

と書くと，方程式 (9.21) は r の大きなところで近似的に

$$\mathrm{e}^{+\mathrm{i}kr},\quad \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}$$

のように変化する二つの解を持ち得るから，これらを適当に重ね合わせると，k の値にかかわらず $r=0$ で有限連続な関数 χ を作り得る。したがって $E>0$ であるすべての値が固有値となる。これは古典力学における双曲線軌道にあたっている（第 6 章「摂動論および衝突論」第 21 節「摂動論」参照)。これに対して $E<0$ である場合は，前節で述べたように，一般の楕円軌道に相当する。

10.4　衝突問題

非周期運動の波動力学的取り扱いの典型的な例として，衝突問題をあげることができる。簡単のために，一次元の運動について考え，粒子の座標を x で表すことにする。いま粒子の進行の途中に障害物があったとすると，その質量が粒子の質量に比して大きい場合，その作用は粒子に対するポテンシャルの障壁として表現される（図 7 参照)。それは一般に x の滑らかな関数 $V(x)$ で障壁から遠いところでは $V(x)$ は十分小さくなると考えてよい。

そこで粒子が左方から進んで来て障壁に当たるものとすると，波動関数 $\psi(x,t)$ は

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+V\psi \tag{10.38}$$

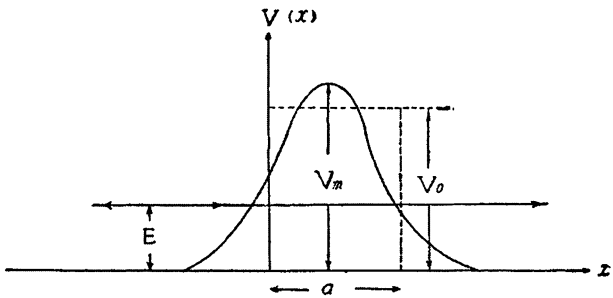


図 7

を満足し，かつ x の非常に大きな負の値に対して

$$\psi = A_1 \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(px-Et)}{\hbar}} + A_2 \mathrm{e}^{\frac{-\mathrm{i}(px+Et)}{\hbar}} \tag{10.39}$$

という形を取るはずである。ただし A_1, A_2 は複素数，p は粒子の運動量，

$$E = \frac{1}{2m} p^2$$

はエネルギーを表している。(10.39) の右辺の第一項は x 方向に進む粒子に対応する入射波であり，第二項は障壁で跳ねかえされて $-x$ 方向へ戻って行く粒子に対応する反射波である。図 7 のように，入射粒子のエネルギー E がポテンシャルの山の頂上の高さ V_m より小さい場合には，古典力学にしたがえば，粒子は必ず反発されて戻ってくるはずである。ところが波動力学においては，左の遠方で (10.39) のような形を持つ波動関数を右の方へ延長して行くと，ポテンシャルの山を越して，x の正の大きな値にまで続いているのである。すなわちそこでは右方へ進む粒子に対応する透過波が存在し，波動関数は x の正の大きな値に対して

$$\psi = C \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(px-Et)}{\hbar}} \tag{10.40}$$

のような形を取ることになる。ただし C は複素定数である。これは粒子がポテンシャルの山を突き抜けて出て行く確率が，0 でないことを示している。いわゆるトンネル効果である。

そこで透過の確率が実際どの位であるかを決定するために，$V(x)$ として滑らかな曲線の代わりに，図 7 の点線で示した角型の障壁を考えてみる。すなわち V_0 を正の定数とし

$$\left.\begin{aligned} x<0 \quad &\text{では} \quad V(x)=0 \\ 0<x<a \quad &\text{では} \quad V(x)=V_0 \\ a<x \quad &\text{では} \quad V(x)=0 \end{aligned}\right\} \tag{10.41}$$

と取り，粒子の運動エネルギー E は V_0 より小さいものとする。すると，$x<0$ および $x>a$ では波動関数はそれぞれ (10.39) および (10.40) のような形に取れる。さらに $0<x<a$ では

$$\psi=(B_1\mathrm{e}^{\lambda x}+B_2\mathrm{e}^{-\lambda x})\mathrm{e}^{\frac{-\mathrm{i}Et}{\hbar}} \tag{10.42}$$

のような形に置けば，

$$\lambda=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar} \tag{10.43}$$

で B_1, B_2 を任意定数とした場合に (10.38) が満足される。

ところで $x=0$ および $x=a$ の境界においては，ψ および $\frac{\partial\psi}{\partial x}$ が共に連続でなければならない。そうでないと，境界に向かって粒子が左方から流入する確率——(10.31) で定義されている——と境界から右方へ流出する確率が一般に異なることになり，$x=0$ ないし $x=a$ の点が粒子の湧出口または吸入口とならなければならないからである。そこで (10.39) と (10.42) から $x=0$ では

$$\left.\begin{aligned} A_1+A_2&=B_1+B_2 \\ \frac{\mathrm{i}p}{\hbar}(A_1-A_2)&=\lambda(B_1-B_2) \end{aligned}\right\} \tag{10.44}$$

という境界条件が成立しなければならない。また (10.42)，(10.40) を参照すると，$x=a$ で ψ と $\frac{\partial\psi}{\partial x}$ が連続な条件として

$$\left.\begin{aligned} B_1\mathrm{e}^{\lambda a}+B_2\mathrm{e}^{-\lambda a}&=C\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}pa}{\hbar}} \\ \lambda(B_1\mathrm{e}^{\lambda a}-B_2\mathrm{e}^{-\lambda a})&=\frac{\mathrm{i}p}{\hbar}C\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}pa}{\hbar}} \end{aligned}\right\} \tag{10.45}$$

が成立しなければならない。したがってこれら四つの式の中に出てくる未定定数 A_1, A_2, B_1, B_2, C の中で，一つだけ与えると，他の四つは必然的に定ま

る。例えば入射波の振幅 A_1 が与えられると，(10.44)，(10.45) から反射波の振幅は

$$-A_2 = \frac{\left\{\lambda^2 + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right\}(\mathrm{e}^{-\lambda a} - \mathrm{e}^{\lambda a})}{\left(\lambda + \frac{\mathrm{i}p}{\hbar}\right)^2 \mathrm{e}^{-\lambda a} - \left(\lambda - \frac{\mathrm{i}p}{\hbar}\right)^2 \mathrm{e}^{\lambda a}} A_1 \tag{10.46}$$

となり，透過波の振幅は

$$C = \frac{\frac{4\mathrm{i}p}{\hbar}\lambda \mathrm{e}^{\frac{-\mathrm{i}pa}{\hbar}}}{\left(\lambda + \frac{\mathrm{i}p}{\hbar}\right)^2 \mathrm{e}^{-\lambda a} - \left(\lambda - \frac{\mathrm{i}p}{\hbar}\right)^2 \mathrm{e}^{\lambda a}} A_1 \tag{10.47}$$

となる。したがって左方から入射してきた粒子が障壁を通過して右方に出て行く確率，すなわち**透過率**は

$$D = \frac{|C|^2}{|A_1|^2} = \frac{16\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \lambda^2}{\left\{\lambda^2 + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right\}^2 (\mathrm{e}^{-2\lambda a} + \mathrm{e}^{2\lambda a}) - 2\left\{\lambda^2 + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right\}^2 + 16\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \lambda^2} \tag{10.48}$$

となり，それが障壁で跳ねかえされて左方へ戻って行く確率，すなわち**反射率**は

$$R = \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2} = \frac{\left\{\lambda^2 + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right\}^2 (\mathrm{e}^{-\lambda a} - \mathrm{e}^{\lambda a})^2}{\left\{\lambda^2 + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right\}^2 (\mathrm{e}^{-2\lambda a} + \mathrm{e}^{2\lambda a}) - 2\left\{\lambda^2 + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right\}^2 + 16\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \lambda^2} \tag{10.49}$$

となる。そしてそれらの間に当然成立すべき

$$D + R = 1 \tag{10.50}$$

という関係を実際の計算によって直ちに検証できる。

このように物質の波動性のために，古典力学的には通過し得ない障壁を，粒子が飛び越えることができることになる。しかしこの障壁が高くなるか，すなわち λ が大きくなるか，あるいは幅が広くなるか，すなわち a が大きくなる

か，すれば，λa が 1 よりずっと大きくなり，それに伴って透過率 D は $\mathrm{e}^{-2\lambda a}$ に比例して小さくなり，トンネル効果はほとんど問題にならなくなる。トンネル効果に基づく現象として最もよく知られているのは，**α 崩壊**である。すなわち原子番号 Z である放射性原子核から α 粒子が飛び出す場合，出ていった後では α 粒子は核から距離 r で

$$V(r) = \frac{2(Z-2)e^2}{r} \tag{10.51}$$

というポテンシャルで与えられる斥力を受けるであろう。したがって α 粒子はこのポテンシャルの山を越えて外へ出てくるのである。核内を動いている α 粒子は何度も何度もこの山に衝突しているうちに，いつかはこれを透過して出てくる可能性がある。そしてその確率は α 粒子のエネルギーが大きいほど大きくなり，それに伴って放射性原子核の平均寿命が短かくなる。Gamow, Condon, Gurney 達はこのようにして，古典力学的には不可解な α 崩壊の現象に合理的な説明を与えたのである。

より一般的な衝突問題に関しては，第 6 章で詳しく論ずる予定である。

例題 6. 一定点を中心とし半径 r_0 および $r_0 + a$ からなる内外二球の間でポテンシャルが V_0 (> 0) である一定の値をもち，それ以外では 0 としておく。ある瞬間に粒子がエネルギー E を持って内球の中を動いていることが知られていたとする。これが外へ出てしまうまでの平均時間を求めよ。

11　古典論との対応

11.1　波束の運動

前節で述べたように，Schrödinger は波束の運動を考えることによって，物質に対する波動論的な模型を形づくろうとしたが，波束の形が時間と共に急速に崩れて行くために，この模型は到底成立し難いものであることが判明した。しかしながら以下に説明するように，作用量子 h を非常に小さいと見得る限りにおいては，波束は相当な時間その形を保ちつつ，古典力学の法則にしたがって動いて行くのである。ここに波動力学の極限として，古典力学が再現される

のである。

いま自由度 n の一般の場合を考え，Schrödinger の波動方程式 (10.6) において

$$\psi(q_1, q_2, \ldots, q_n, t) = A\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}S}{\hbar}} \tag{11.1}$$

を置く。ただし A, S は共に $q_1, q_2, \ldots, q_n, t$ の実関数であって，それぞれ物質波の振幅および位相を表している。(11.1) を (10.6) に代入すると，H が $-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_1}, \ldots, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_n}$ のべき級数として表し得る限り

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial S}{\partial t}\right) A = H\left(q_1, \ldots, q_n, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{\partial S}{\partial q_1}, \ldots, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_n} + \frac{\partial S}{\partial q_n}\right) A \tag{11.2}$$

と書ける。なぜかといえば $c(q_1, q_2, \ldots, q_n)$ を任意関数とすると

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_r}\left\{c(q_1, q_2, \ldots, q_n) A\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}S}{\hbar}}\right\} = \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}S}{\hbar}}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_r} + \frac{\partial S}{\partial q_r}\right)\{c(q_1, q_2, \ldots, q_n) A\} \tag{11.3}$$

が $r = 1, 2, \ldots, n$ に対して成立する。両辺にさらに任意関数 $d(q_1, q_2, \ldots, q_n)$ を乗じて微分すると

$$\begin{aligned} &-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_r}\left[d(q_1, q_2, \ldots, q_n) \cdot -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_r}\left\{c(q_1, q_2, \ldots, q_n) A\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}S}{\hbar}}\right\}\right] \\ &= \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}S}{\hbar}}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_s} + \frac{\partial S}{\partial q_s}\right)\left[d(q_1, q_2, \ldots, q_n)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_r} + \frac{\partial S}{\partial q_r}\right)\right. \\ &\qquad \left.\times\{c(q_1, q_2, \ldots, q_n) A\}\right] \end{aligned} \tag{11.4}$$

となる。同様にして何回の微分を含んでいても，またそれらの項をいくつ加えても，いつも同じ規則があてはめられるのである。

さて (11.2) の右辺を $\hbar$ のべき級数であると考え，$\hbar$ を非常に小さいと見なし，$\hbar^2$ 以上の項を無視して両辺の実数部分および虚数部分をそれぞれ等しいと置くと

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(q_1, \ldots, q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \ldots, \frac{\partial S}{\partial q_n}\right) = 0 \tag{11.5}$$

および

$$\frac{\partial A}{\partial t}+\frac{1}{2}\sum_{r=1}^{n}\left\{\frac{\partial H\left(q_1,\ldots,q_n,\dfrac{\partial S}{\partial q_1},\ldots,\dfrac{\partial S}{\partial q_n}\right)}{\partial\left(\dfrac{\partial S}{\partial q_r}\right)}\frac{\partial A}{\partial q_r}\right.$$
$$\left.+\frac{\partial}{\partial q_r}\left(\frac{\partial H\left(q_1,\ldots,q_n,\dfrac{\partial S}{\partial q_1},\ldots,\dfrac{\partial S}{\partial q_n}\right)}{\partial\left(\dfrac{\partial S}{\partial q_r}\right)}A\right)\right\}=0 \qquad (11.6)$$

となる。この中で (11.5) の方は古典力学ではよく知られた Hamilton– Jacobi の方程式 (6.14) と同形である（付録 I「古典力学の摘要」第 2 節「変換理論」参照)。したがって波の位相 S が古典力学における作用関数に他ならないことになる。ところが古典力学における作用関数と運動量との間には

$$p_r=\frac{\partial S}{\partial q_r} \qquad r=1,2,\ldots,n \qquad (11.7)$$

という関係があるから，n 次元の座標空間における粒子系の古典的な軌道に沿っている場合は運動方程式

$$\frac{\mathrm{d}q_r}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial H(q_1,\ldots,q_n,p_1,\ldots,p_n)}{\partial p_r}$$
$$=\frac{\partial H\left(q_1,\ldots,q_n,\dfrac{\partial S}{\partial q_1},\ldots,\dfrac{\partial S}{\partial q_n}\right)}{\partial\left(\dfrac{\partial S}{\partial q_n}\right)} \qquad r=1,2,\ldots,n \qquad (11.8)$$

が成立するはずである。これを (11.6) に入れて両辺に $2A$ をかけると

$$\frac{\partial A^2}{\partial t}+\sum_{r=1}^{n}\frac{\partial}{\partial q_r}\left(A^2\frac{\mathrm{d}q_r}{\mathrm{d}t}\right)=0 \qquad (11.9)$$

が得られる。これは A^2 を空間内の密度と見なすと，流体に対する連続方程式になっている。

そこで座標空間内に小体積を考え，ある瞬間にこの中だけで A が 0 でないような波束を作ったとすると，時間の経過と共に波束はこの小体積を通過する一群の軌道に沿って動いて行くことになる。このような推論が成立するために

は，(11.2) から (11.5)，(11.6) への移行に際して，$\hbar$ に関する高次の項が十分小さくなっている必要がある。その条件は

$$\left|\frac{\partial S}{\partial q_r}\right| A \gg \hbar \left|\frac{\partial A}{\partial q_r}\right| \qquad r = 1, 2, \ldots, n \tag{11.10}$$

である。これは振幅 A の空間的勾配の A 自身に対する割合が，位相 $\frac{S}{\hbar}$ の勾配に比して小さいことを意味する。もちろん (11.10) の条件が満足されている場合といえども，厳密にいえば波束はいつまでもその形態を保持しているのではなく，結局は空間全体へ広がってしまうのであるが，ただその広がり方が遅いというだけである。

そこでさらに次のような簡単な場合について，波束の広がり方を調べてみよう。自由粒子の一次元の運動を考えると波動関数 $\psi(x,t)$ は波動方程式

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \tag{11.11}$$

を満足しなければならない。ただし

$$\kappa = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m} \tag{11.12}$$

である。(11.11) は一次元の熱伝導の式，ただし熱伝導度が純虚数な場合と同形であるから，$t = 0$ である瞬間において

$$\psi(x, 0) = f(x) \tag{11.13}$$

という初期条件を満足する解は

$$\psi(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\kappa \pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \mathrm{e}^{\frac{-(x-\xi)^2}{4\kappa t}} \, \mathrm{d}\xi \tag{11.14}$$

で与えられることが直ちにわかる。

そこで特に波が最初に点 $x = 0$ を中心として

$$f(x) = A \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2a^2} + \mathrm{i}kx} \tag{11.15}$$

という波束を作っていたとすると，その大きさは大体 a で示される。(11.15) を (11.14) に代入すると

$$\begin{aligned}\psi(x,t) &= \frac{A\mathrm{e}^{\eta}}{2\sqrt{\kappa\pi t}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-(\alpha\xi-\beta)^2}\,\mathrm{d}\xi \\ &= \frac{A\mathrm{e}^{\eta}}{2\alpha\sqrt{\kappa t}}\end{aligned} \tag{11.16}$$

が得られる。ただし

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= \sqrt{\frac{1}{4\kappa t}+\frac{1}{2a^2}},\quad \beta = \frac{1}{2\alpha}\left(\frac{x}{2\kappa t}+\mathrm{i}\kappa\right) \\ \eta &= \frac{1}{4\alpha^2}\left(\frac{\mathrm{i}kx}{\kappa t}-\frac{x^2}{2\kappa a^2 t}-k^2\right)\end{aligned}\right\} \tag{11.17}$$

である。これらから確率密度は

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{1}{a\sqrt{\pi}\sqrt{1+\left(\dfrac{\hbar t}{ma^2}\right)^2}}\exp\left(-\frac{\left(x-\dfrac{k\hbar t}{m}\right)^2}{a^2\left\{1+\left(\dfrac{\hbar t}{ma^2}\right)^2\right\}}\right) \tag{11.18}$$

となる。これより，まず密度の極大の点，すなわち波束の中心が

$$v = \frac{k\hbar}{m} \tag{11.19}$$

という速度で x 方向に進んで行くことがわかる。そしてそれと同時に波束の大きさは

$$a\sqrt{1+\left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2} \tag{11.20}$$

という形で与えられるから，時間 t が大きくなるにしたがって段々と大きくなって行くことがわかる。その場合は粒子の質量 m が大きい程小さい。例えば質量 1 グラムの粒子の場合について最初 $a = 0.1$ センチメートルの波束を作ったとすると，$\hbar = \frac{h}{2\pi} \simeq 10^{-27}$ であるから，波束の大きさが二倍になるまでの時間 T は

$$T = \sqrt{3}\frac{ma^2}{\hbar} = 6\times 10^{17}\text{ 年}$$

となる。このため，いわゆる巨視的な粒子の場合には，波束の広がりはまったく問題にならない。ここでは古典力学が極めてよい近似でそのままあてはま

るのである。これに反して例えば電子のような軽い粒子の場合には，質量は (3.7) で与えられるから，最初 $a = 10^{-8}$ センチメートルという大きさの波束を作ったとすると

$$T = 10^{-16} \text{秒}$$

という短い時間，すなわち電子が原子内の軌道を一周する時間と比較し得るほど短かい時間の間に波束は二倍に広がる。したがって原子内の電子の運動に対しては，古典的な軌道の概念を適用し得ないことは明らかである。しかし電子ないし原子のような軽い粒子の場合でも，波束の最初の広がり a が相当大きければ，比較的に長時間波束の形が保持される。Wilson 霧箱中の飛跡は，このような近似における粒子性を示すものと考えられる。

なお波束が急速に広がって行くような場合でも，次の例題 7 で定義されるような波束の中心は，やはり Newton の運動の法則にしたがって動くという意味において，波動力学と古典力学の間の対応関係は保持されているのである。

例題 7. $V(x,y,z)$ のポテンシャルで与えられる力の場の中を動く粒子に対する規格化された波動関数を $\psi(x,y,z,t)$ とし，波の中心の座標を表すベクトル $\boldsymbol{r}$ を

$$\overline{\boldsymbol{r}} = \iiint \boldsymbol{r}\tilde{\psi}\psi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \tag{11.21}$$

で定義し，粒子に働く平均の力を表すベクトルを

$$\overline{\boldsymbol{f}} = -\iiint \operatorname{grad} V \cdot \tilde{\psi}\psi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \tag{11.22}$$

で定義すると，Newton の運動方程式と同形の式

$$m\frac{\mathrm{d}^2\overline{\boldsymbol{r}}}{\mathrm{d}t^2} = \overline{\boldsymbol{f}} \tag{11.23}$$

が成立することを証明せよ。これを **Ehrenfest の定理**という。

例題 8. 粒子が場所に無関係な一定の力 $\boldsymbol{f}$ を受けつつ運動する場合，$t = 0$ における波束の形を

$$f(x,y,z) = \exp\left\{-\frac{r^2}{2a^2} + \mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}\right\} \tag{11.24}$$

とすると，時刻 t における中心の位置は

$$\overline{\boldsymbol{r}} = \frac{\boldsymbol{k}\hbar}{m}t + \frac{\boldsymbol{f}}{2m}t^2 \tag{11.25}$$

で与えられることおよび波束の大きさは，(11.20) すなわち

$$a\sqrt{1+\left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2}$$

に拡大していることを証明せよ。

11.2　電磁場のある場合，Zeeman 効果

古典電子論によれば，スカラーポテンシャル $A_0(x,y,z,t)$ およびベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}(x,y,z,t)$ で表されるような一般の電磁場に置かれた電子の運動は，質量を μ，電荷を $-e$ とし，相対論の影響を無視すると，Hamilton 関数

$$H=\frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{p}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2-eA_0 \tag{11.26}$$

から導き出される（付録 II「古典電気力学の摘要」第 5 節「電子論の基本法則」参照)。これに対応して Schrödinger の波動方程式は

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{2\mu}\left(-\mathrm{i}\hbar\,\mathrm{grad}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2\psi-eA_0\psi \tag{11.27}$$

という形を取るであろう。

特に z 方向に一様な磁場 H が作用している場合には，ベクトルポテンシャルは

$$A_x=-\frac{1}{2}Hy,\quad A_y=\frac{1}{2}Hx,\quad A_z=0 \tag{11.28}$$

と取れるから，(11.27) は

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi+\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2\mu c}H\left(x\frac{\partial\psi}{\partial y}-y\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)-eA_0\psi \tag{11.29}$$

となる。いま原子内の電子を考え，$-eA_0=V$ が核からの距離 r だけの関数であると仮定し，球座標 (r,θ,φ) を使うことにする。エネルギーの固有値 E に属する定常状態に対する波動関数は

$$\psi=\chi(r,\theta,\varphi)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Et}{\hbar}} \tag{11.30}$$

という形を持つから，これを (11.29) に代入すると，固有関数 χ は

$$\triangle\chi - \frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}H\frac{\partial\chi}{\partial\varphi} + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V)\chi = 0 \tag{11.31}$$

を満足しなければならないことがわかる。

そこで第 9 節「中心運動の量子化」と同じように

$$\chi = R(r)P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{11.32}$$

という形の解があると仮定して (11.31) に代入すると

$$\triangle\chi + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e\hbar H}{2\mu c}m - V\right)\chi = 0 \tag{11.33}$$

が得られる。これを磁場がない場合の式 (9.1) と比較すると，エネルギーの値を

$$E_0 = E + \frac{e\hbar H}{2\mu c}m \tag{11.34}$$

と置いただけの違いである。したがって磁場のある場合の固有関数としては，磁場のない場合の，E_0 という固有値に属する固有関数をそのまま持ってきてよい。結局磁場による影響はエネルギーの値が E_0 から

$$E = E_0 - \hbar\omega_{\mathrm{L}}m \tag{11.35}$$

に変化したことだけである。ただし

$$\omega_{\mathrm{L}} = \frac{eH}{2\mu c} \tag{11.36}$$

は古典電子論でよく知られた **Larmor** の歳差運動の角速度，振動数の 2π 倍を表す。この場合の波動関数は

$$\psi = R(r)P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{i(m\varphi-\omega t)} \tag{11.37}$$

という形をしている。ただし，

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{E_0}{\hbar} - \omega_{\mathrm{L}}m \tag{11.38}$$

である。(11.37) は z 軸のまわりを $\frac{\omega}{m}$ という角速度，位相速度で回転している波を表している。この波の回転の群速度を求めて見ると

$$u = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}m} = \omega_{\mathrm{L}} \tag{11.39}$$

となり，古典論における Larmor の歳差運動の角速度と一致する。なお後に述べるように，量子力学においては磁気量子数 m は，$\hbar$ を単位として測った電子の角運動量の z 方向の成分を意味している。そしてまた，光の相互作用に際して，量子数 m の変化が

$$\begin{array}{ccc} & \nearrow & m \\ m & & \\ & \searrow & m \pm 1 \end{array}$$

であるような転移だけが許されることが示される（第 7 章「多体問題および輻射論」参照）。したがってこれらの転移に伴って放出される光の振動数は，(11.38) により磁場がない場合に比して，

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = \begin{cases} 0 \\ \pm\dfrac{\omega_{\mathrm{L}}}{2\pi} \end{cases} \tag{11.40}$$

すなわち

$$0, \quad \pm\frac{eH}{4\pi\mu c}$$

だけ変化するはずである。これは Lorentz が古典電子論から導き出した**正常 Zeeman 効果**に他ならない。異常 Zeeman 効果を含む一般の場合を論ずるには，電子のスピンを考慮しなければならない（第 3 章「行列力学の方法」参照）。

さてふたたび一般の電磁場の作用している場合に戻り，(11.27) およびこれに複素共役な波動方程式から (10.9) に相当する連続方程式を作ってみると，電荷密度は前と同じく

$$\rho = -e\tilde{\psi}\psi \tag{11.41}$$

で与えられるが，電流密度の方は

$$\boldsymbol{i} = \frac{\mathrm{i}e\hbar}{2m}(\tilde{\psi}\,\mathrm{grad}\,\psi - \psi\,\mathrm{grad}\,\tilde{\psi}) - \frac{e^2}{mc}\boldsymbol{A}\tilde{\psi}\psi \tag{11.42}$$

の形を取る。ただし，電子の質量は μ ではなく元のように m と書いている。したがって電磁場が作用すれば，波動関数 ψ の形が変わるために $\rho, \boldsymbol{i}$ が変化するのみならず，$\boldsymbol{A}$ が 0 でなければ，さらに (11.42) の右辺の最後の項が $\boldsymbol{i}$ に付加されることになる。

ところが電磁場が帯電粒子の状態に影響を及ぼすばかりではなく，逆に帯電粒子の存在が電磁場の原因にもなっているのである。したがって例えば電子が状態 ψ にある場合には電磁場に対する **Maxwell の方程式**

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{curl} \boldsymbol{H} &= \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{i}, \quad & \operatorname{div} \boldsymbol{E} &= 4\pi\rho \\ \operatorname{curl} \boldsymbol{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t}, & \operatorname{div} \boldsymbol{H} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{11.43}$$

の中の電荷密度 ρ および電流密度 $\boldsymbol{i}$ としてそれぞれ (11.41) および (11.42) の表式を取ればよいと考えられる。いま波動関数 $\psi(x, y, z, t)$ が (10.33) のような形であるとすると ρ および $\boldsymbol{i}$ はそれぞれ

$$\rho = \sum_{m,n} \rho_{mn} \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(E_m - E_n)t}{\hbar}} \tag{11.44}$$

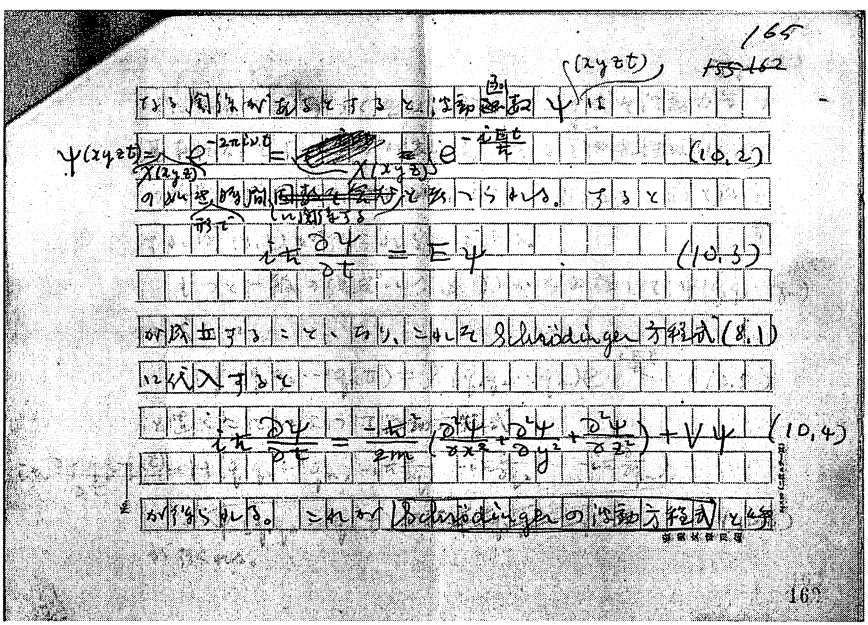
$$\boldsymbol{i} = \sum_{m,n} \boldsymbol{i}_{mn} \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(E_m - E_n)t}{\hbar}} \tag{11.45}$$

という形となる。したがって電磁場の方も

$$\nu_{mn} = \frac{|E_m - E_n|}{h} \qquad m, n = 1, 2, \ldots \tag{11.46}$$

という振動数の電磁波を重ね合わせたものになる。(11.46) は Bohr の振動数条件 (4.9) と同形である。しかし上記の推論からすれば，これらの電磁波は電子波の密度の変動に基づいて発生したものと考えられ，電子がそれぞれ E_m および E_n というエネルギーの二つの状態の一方から他方へ転移する際に光子が飛び出すという量子論的な解釈とはだいぶ違っている。このような不満足な事態は，光が (11.43) のような古典電気力学的な法則によって記述される連続的な波動であるという一面だけを考え，その反面において光子としての不連続性をも有することを無視した結果として生じたものである。光の波動粒子の二重

性は，電磁場自身をも量子力学的な体系と見直すことによって，初めて合理的に表現し得るのである。これに関しては第 7 章「多体問題および輻射論」において詳しく論じたいと思う。



湯川の執筆した式 (10.2)〜(10.4) あたりの原稿。付録Ⅶ「術語一覧」に加えている「Schrödinger の波動方程式」は赤線で囲んでいる。（京都大学基礎物理学研究所提供）

第 3 章
行列力学の方法

12 Heisenberg の理論

12.1 交換関係と運動方程式

前章の初めにおいてわれわれは，古典量子論で量子化された軌道として表現された定常状態が，量子力学によって波動関数 ψ で置き換えられたことを知った。それは Schrödinger 方程式 (8.1) あるいは (8.4) の解として与えられ，常にエネルギーの一つの固有値 E に対応しているのである。したがって Schrödinger 方程式のすべての解を求めることは同時に，エネルギー E の取り得るすべての値を知ることを意味している。いまそれが $E_1, E_2, \ldots$ のように離散的固有値に限られていたとすると，もしもわれわれがなんらかの方法によって量子力学的体系のエネルギー E の値を測定したならば，その結果は必ず $E_1, E_2, \ldots$ のいずれかであろうから，エネルギー E という物理量はその固有値 $E_1, E_2, \ldots$ の全体で表されるものと考えられる。

それならばエネルギー以外のどの物理量に関しても，それぞれの場合に適切な実験を行うことによって，その取る値を決定し得るはずであり，またそれを理論的に推測して知る方法，すなわち一般化された固有値問題があり得るはずであると考えられる。ところが Schrödinger の波動力学においては，当初この問題は見過ごされていた。例えば粒子の座標 x, y, z は単なる数であって，すべての実数値を取り得ることが，自明のこととして初めから仮定されていた。そして x, y, z および時間 t の関数として波動関数 $\psi(x, y, z, t)$ を与えた場合 $\tilde{\psi}\psi$ によって粒子が時間 t に点 (x, y, z) にある確率を表すこととした。例えば状態

が ψ である粒子の，時刻 t での平均値は

$$\bar{x} = \iiint x\tilde{\psi}\psi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \tag{12.1}$$

で与えられるものと考えたのであった。これを一般化すれば，座標 x, y, z の任意関数 $f(x, y, z)$ の平均値を

$$\bar{f} = \iiint f(x)\tilde{\psi}\psi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \tag{12.2}$$

として定義し得るはずである。

しかしながら位置座標ないしその関数によって，すべての物理量が与えつくされているわけではない。既に述べたエネルギー E を別にしても，運動量 p_x, p_y, p_z 等がある。それらの固有値ないし平均値はいかにして決定されるのか。これに対する的確な答えを与えるためには，狭義の波動力学よりも一層広い立場から問題を見直す必要がある。このような一般理論に立ち入る前に，Heisenberg らが古典量子論の自然な拡張として樹立した狭義の量子力学，いわゆる**行列力学**について考察を進めることにしよう。

簡単のために自由度が 1 の体系を取り，その座標を q，これに共役な運動量を p とする。第 1 章「量子論の発達」第 5 節「対応原理と量子代数」で述べたように，これらはそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} \mathsf{q} &= (q_{\alpha\beta}(t)) \\ \mathsf{p} &= (p_{\alpha\beta}(t)) \end{aligned}\right\} \tag{12.3}$$

という無限の行と列を持った行列として表される。それらの積 qp および pq に対応する行列はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} &\left(\sum_{\gamma} q_{\alpha\gamma}(t)p_{\gamma\beta}(t)\right) \\ &\left(\sum_{\gamma} p_{\alpha\gamma}(t)q_{\gamma\beta}(t)\right) \end{aligned}\right\} \tag{12.4}$$

となると考えられるが，それらは一般に等しくない。したがって $\mathsf{qp} - \mathsf{pq}$ には 0 でない一つの行列が対応するはずである。そこで古典量子論との対応に

よってその形を推定してみることにする。Dirac にしたがって古典力学における **Poisson の括孤**を手がかりにする（付録 I「古典力学の摘要」第 2 節「変換理論」参照)。すなわち作用変数を J，これに共役な角変数を w とすると q と p に対する Poisson の括孤は

$$(q,p) \equiv \frac{\partial q}{\partial w}\frac{\partial p}{\partial J} - \frac{\partial p}{\partial w}\frac{\partial q}{\partial J} \tag{12.5}$$

で定義される。いま体系が周期 $\frac{1}{\nu}$ の周期運動をしているとすると，

$$w = \nu t + \varepsilon \tag{12.6}$$

であるから，ただし ε は定数，q,p はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} q &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} q_n(J)\,\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} n w} \\ p &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} p_n(J)\,\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} n w} \end{aligned}\right\} \tag{12.7}$$

の形に Fourier 展開ができる。これを (12.5) に代入すると

$$(q,p) = 2\pi\mathrm{i}\sum_n\sum_m \left(n q_n \frac{\partial p_m}{\partial J} - n p_n \frac{\partial q_m}{\partial J}\right)\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}(n+m)w} \tag{12.8}$$

と書ける。(5.24) から (5.28) へ移った手法を再び繰り返し

$$\left.\begin{aligned} q_n\,\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}nw} &\longrightarrow q_{\alpha\beta}\exp(2\pi\mathrm{i}\nu_{\alpha\beta}t) \\ p_n\,\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}nw} &\longrightarrow p_{\alpha\beta}\exp(2\pi\mathrm{i}\nu_{\alpha\beta}t) \end{aligned}\right\} \tag{12.9}$$

という置き換えを行う。この際 n,m にそれぞれ $\alpha-\gamma, \gamma-\beta$ が対応するものとすると，Ritz の結合原理により

$$\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}(n+m)w} \to \exp\{2\pi\mathrm{i}(\nu_{\alpha\gamma}+\nu_{\gamma\beta})t\} = \exp(2\pi\mathrm{i}\nu_{\alpha\beta}t) \tag{12.10}$$

という対応が成立する。したがって (12.8) はまず

$$2\pi\mathrm{i}\sum_\gamma \left\{(\alpha-\gamma)q_{\alpha\gamma}\frac{\partial p_{\gamma\beta}}{\partial J} - (\alpha-\gamma)p_{\alpha\gamma}\frac{\partial q_{\gamma\beta}}{\partial J}\right\}\exp(2\pi\mathrm{i}\nu_{\alpha\beta}t) \tag{12.11}$$

で置き換えられる。そこでさらに，量子条件 (5.14) すなわち

$$J = nh \tag{12.12}$$

を考慮して，微係数から定差係数への移行

$$\left.\begin{aligned}(\alpha-\gamma)\frac{\partial p_{\gamma\beta}}{\partial J} &\to \frac{p_{\alpha,\alpha-\gamma+\beta}-p_{\gamma,\beta}}{h}\\ (\alpha-\gamma)\frac{\partial q_{\gamma\beta}}{\partial J} &\to \frac{q_{\alpha,\alpha-\gamma+\beta}-q_{\gamma,\beta}}{h}\end{aligned}\right\} \tag{12.13}$$

を行う。この際 w——したがって時間を含む部分——は変えないのであるから，$\gamma-\beta$ を一定に保って置く。すると (12.11) からさらに

$$(q,p) \to \frac{2\pi\mathrm{i}}{h}\sum_{\gamma}\{q_{\alpha\gamma}p_{\alpha,\alpha-\gamma+\beta}-q_{\alpha\gamma}p_{\gamma\beta}-p_{\alpha\gamma}q_{\alpha,\alpha-\gamma+\beta}+p_{\alpha\gamma}q_{\gamma,\beta}\}\exp(2\pi\mathrm{i}\nu_{\alpha\beta}t) \tag{12.14}$$

が得られる。それにもかかわらず γ について足し算をしてしまえば右辺の第一項と第三項とは全体として打ち消し合って

$$(q,p) \longrightarrow \frac{-2\pi\mathrm{i}}{h}\sum_{\gamma}(q_{\alpha\gamma}p_{\gamma\beta}-p_{\alpha\gamma}q_{\gamma\beta})\exp(2\pi\mathrm{i}\nu_{\alpha\beta}t) \tag{12.15}$$

となる。右辺は $\mathsf{qp}-\mathsf{pq}$ の行列要素に $\frac{-2\pi\mathrm{i}}{h}$ を乗じたものに他ならないから，$\hbar=\frac{h}{2\pi}$ と置けば，結局

$$\mathrm{i}\hbar\,(q,p) \longrightarrow \mathsf{qp}-\mathsf{pq} \tag{12.16}$$

という対応が成立することとなる。それにもかかわらず，古典力学では周知のように，正準変数に対して関係 $(q,p)=1$ があったのであるから（付録 I「古典力学の摘要」第 2 節「変換理論」参照），これに対応するものとして

$$\mathsf{qp}-\mathsf{pq}=\mathrm{i}\hbar\mathsf{1} \tag{12.17}$$

という関係が考えられる。ただし 1 は単位行列で，任意の行列 a に対し

$$\mathsf{1a}=\mathsf{a1}=\mathsf{a} \tag{12.18}$$

となるようなものである。その行列要素は

$$1_{mn} = \delta_{mn} \tag{12.19}$$

と書ける。ただし δ_{mn} は $m \neq n$ ならば 1，$m = n$ ならば 0 を意味する（付録 V「ベクトル空間」第 12 節「n 次元のベクトル空間」参照）。このようにして量子力学においては，座標とこれに共役な運動量とは掛算の順序を逆にすると結果が異なるような行列で，その間には (12.17) のようないわゆる交換関係が成立するものと考えるのである。

この関係を自由度が n の一般の体系に拡張すると次のようになる。正準変数 $q_1, q_2, \ldots q_n, p_1, p_2, \ldots, p_n$ に対応する行列をそれぞれ $\mathsf{q}_1, \mathsf{q}_2, \ldots, \mathsf{q}_n, \mathsf{p}_1, \mathsf{p}_2, \ldots, \mathsf{p}_n$ とすると古典力学における正準変数間の関係

$$\left.\begin{array}{ll} (q_k, q_l) = 0 & (p_k, p_l) = 0 \\ (q_k, p_l) = \delta_{kl} & k, l = 1, 2, \ldots, n \end{array}\right\} \tag{12.20}$$

に対応して

$$\left.\begin{array}{l} \mathsf{q}_k\mathsf{q}_l - \mathsf{q}_l\mathsf{q}_k = 0 \\ \mathsf{p}_k\mathsf{p}_l - \mathsf{p}_l\mathsf{p}_k = 0 \\ \mathsf{q}_k\mathsf{p}_l - \mathsf{p}_l\mathsf{q}_k = \mathrm{i}\hbar\delta_{kl}1 \end{array}\right\} \quad k, l = 1, 2, \ldots, n \tag{12.21}$$

となる関係が得られる。(12.17) あるいは (12.21) は普通に **Heisenberg の交換関係**と呼ばれている。

ところでこれらの関係は同一の時刻における $\mathsf{q}_1 \ldots, \mathsf{q}_n, \mathsf{p}_1 \ldots, \mathsf{p}_n$ という $2n$ 個の行列の間に成立するのであるが，各々の行列要素は，第 1 章 (5.33) で示されるように時間と共に変化する。この時間的変化を規定する法則は何であるか。それは古典力学における運動方程式に対応するものと考えられる。ここで再び Poisson 括弧を用いると，古典力学の正準方程式は

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\mathrm{d}q_k}{\mathrm{d}t} = (q_k, H) \\ \dfrac{\mathrm{d}p_k}{\mathrm{d}t} = (p_k, H) \end{array}\right\} \quad k = 1, 2, \ldots, n \tag{12.22}$$

と書ける。このことからしてもっと一般に，$q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n$ の任意関数

$f(q_1,\ldots,q_n,p_1,\ldots,p_n)$ の時間的変化は

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=(f,H) \tag{12.23}$$

で規定されることが証明できる（付録I「古典力学の摘要」第2節「変換理論」参照）。そこで (12.16) なる対応関係がここでも一般的に成立するものとすると，(12.22) ないし (12.23) に対応して

$$\left.\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\mathsf{q}_k}{\mathrm{d}t}&=\mathsf{q}_k\mathsf{H}-\mathsf{H}\mathsf{q}_k\\ \mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\mathsf{p}_k}{\mathrm{d}t}&=\mathsf{p}_k\mathsf{H}-\mathsf{H}\mathsf{p}_k\end{aligned}\right\}\quad k=1,2,\ldots,n \tag{12.24}$$

ないし

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\mathsf{f}}{\mathrm{d}t}=\mathsf{f}\mathsf{H}-\mathsf{H}\mathsf{f} \tag{12.25}$$

という，いわゆる**量子力学的運動方程式**が得られる。ただし H は古典力学における Hamilton 関数 H に対応する行列で，f は f に対応する行列である。また (12.24) および (12.25) の左辺はそれぞれ $\mathsf{q}_k,\mathsf{p}_k,\mathsf{f}$ 等の各行列要素 $q_{k,\alpha\beta},p_{k,\alpha\beta},f_{\alpha\beta}$ 等の時間に関する微係数を要素とする行列を意味する（付録V「ベクトル空間」第12節「n 次元のベクトル空間」参照）。

(12.25) において f として特に H 自身を取ると

$$\frac{\mathrm{d}\mathsf{H}}{\mathrm{d}t}=0 \tag{12.26}$$

となる。ゆえに，H の行列要素は時間を含まないことになる。ところが H に対する行列要素は，(5.33) と同じく

$$H_{\alpha\beta}(t)=H^{(0)}_{\alpha\beta}\,\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu(\alpha\beta)t} \tag{12.27}$$

という形である。$\alpha\neq\beta$ となるところでは一般に $\nu(\alpha,\beta)\neq0$ であるから，$H_{\alpha\beta}(t)$ が時間を含まないためには，$\alpha\neq\beta$ ならば

$$H^{(0)}_{\alpha\beta}=0 \tag{12.28}$$

でなければならない。$\alpha\neq\beta$ でも $\nu(\alpha,\beta)=0$ となるかもしれないが，このような場合にもやはり $H^{(0)}_{\alpha\beta}=0$ となるように取り得るものとする。したがって

H は対角線上にある $H_{\alpha\alpha}$ のような要素以外は 0 であるような，いわゆる**対角行列**である。それらの対角要素は時間に無関係な数であるから，改めて

$$H_{\alpha\alpha} = E_\alpha \tag{12.29}$$

と書くと，運動方程式 (12.25) は

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}f_{\alpha\beta}}{\mathrm{d}t} = \sum(f_{\alpha\gamma}H_{\gamma\beta} - H_{\alpha\gamma}f_{\gamma\beta}) = (E_\beta - E_\alpha)f_{\alpha\beta} \tag{12.30}$$

となる。これを時間に関して積分すると予期通り

$$f_{\alpha\beta}(t) = f^{(0)}_{\alpha\beta}\,\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu(\alpha,\beta)t} \tag{12.31}$$

という形が得られる。ただし

$$\nu(\alpha,\beta) = \frac{E_\alpha - E_\beta}{h} \tag{12.32}$$

である。これらの結果からしてわれわれに古典力学における Hamilton 関数 H に対応する行列 H は対角型で，対角要素すなわち行列の固有値が量子力学的な体系の取り得るエネルギーの固有値を与えるであろうことが推定される。もっと一般に f と H の掛算の順序を換えても結果が変わらないならば，すなわちそれらが**交換可能**ならば，(12.25) により f は時間的に変化しない量，いわゆる**運動の恒量**あるいは**運動の定数**となる。

12.2 調和振動子

これらの点を明瞭にするために，簡単な具体的な例として，再び調和振動子の問題を取り上げ，Heisenberg の方法によって解いてみることにする。この場合の Hamilton 関数 (8.16) に対応する行列は

$$\mathsf{H} = \frac{1}{2m}\mathsf{p}^2 + 2\pi^2 m\nu^2\mathsf{q}^2 \tag{12.33}$$

であるから (12.24) および (12.17) により

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\mathsf{q}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2m}(\mathsf{q}\mathsf{p}^2 - \mathsf{p}^2\mathsf{q})$$

$$= \frac{1}{2m}\{(\mathsf{qp}-\mathsf{pq})\mathsf{p}+\mathsf{p}(\mathsf{qp}-\mathsf{pq})\}$$
$$= \frac{\mathrm{i}\hbar}{m}\mathsf{p} \tag{12.34}$$
$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\mathsf{p}}{\mathrm{d}t} = 2\pi^2 m\nu^2(\mathsf{pq}^2-\mathsf{q}^2\mathsf{p})$$
$$= -\mathrm{i}\hbar m(2\pi\nu)^2\mathsf{q} \tag{12.35}$$

が得られる。そこで (12.34) に $2\pi\mathrm{i}m\nu$ を掛け，(12.35) と辺辺をそれぞれ加えると

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\mathsf{A}}{\mathrm{d}t} = \mathsf{AH}-\mathsf{HA} = -h\nu A \tag{12.36}$$

となる。ただし

$$\mathsf{A} = \mathsf{p}+2\pi\mathrm{i}m\nu\mathsf{q} \tag{12.37}$$

同様にして

$$\mathsf{B} = \mathsf{p}-2\pi\mathrm{i}m\nu\mathsf{q} \tag{12.38}$$

と置くと

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\mathsf{B}}{\mathrm{d}t} = \mathsf{BH}-\mathsf{HB} = h\nu\mathsf{B} \tag{12.39}$$

が成立する。

ところで H は対角行列であるから，その対角要素を E_n ($n = \ldots,-2,-1,0,1,2,\ldots$) とすると，(12.36)，(12.39) の両辺の行列要素はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} A_{mn}E_n - E_m A_{mn} &= -h\nu A_{mn} \\ B_{mn}E_n - E_m B_{mn} &= h\nu B_{mn} \end{aligned}\right\} \tag{12.40}$$

となる。したがって

$$\left.\begin{aligned} A_{mn} \neq 0 \quad &\text{であるためには} \quad E_m - E_n = h\nu \\ B_{mn} \neq 0 \quad &\text{であるためには} \quad E_m - E_n = -h\nu \end{aligned}\right\} \tag{12.41}$$

が成立しなければならない。

一方において (12.33) を A, B を使って書けば

$$\mathsf{H}-\frac{h\nu}{2}1 = \frac{1}{2m}\mathsf{AB} \tag{12.42}$$

であるから，両辺の対角要素を取ると

$$E_m - \frac{h\nu}{2} = \frac{1}{2m}\sum_n A_{mn}B_{nm} \tag{12.43}$$

となる。ところが (12.41) により，E_m を H の固有値の一つとすると，$E_n = E_m - h\nu$ がまた固有値になっている場合に限って，(12.43) の右辺は 0 でないはずである。したがって逆に E_m が H の対角要素で，$E_m - h\nu$ はそうでないとすると，(12.43) の右辺は 0，すなわち

$$E_m - \frac{h\nu}{2} = 0 \tag{12.44}$$

でなければならない。言い換えれば E_m が固有値の一つならば，$E_m \neq \frac{h\nu}{2}$ となる限り

$$E_m - h\nu, \quad E_m - 2h\nu \tag{12.45}$$

がいずれも固有値となるはずである。

それにもかかわらず古典力学ないし古典量子論において，調和振動子のエネルギーの値は 0 または正の数に限られていた。したがってこれに対応する行列 H の固有値もまた 0，あるいは正の数であるべきだと考えられる。ところがもしも p, q が交換関係 (12.17) を満たす任意の行列とするならば，一般に H の固有値は負にもなり得ることが言える。そこで物理量 p, q に対応する行列 p, q は Hermite 型であるという仮定を付加する。その定義は

$$\begin{aligned} p_{nm} &= \tilde{p}_{mn} \\ q_{nm} &= \tilde{q}_{mn} \end{aligned} \tag{12.46}$$

である。ただしチルダ ˜ は共役複素数を意味する。すると (12.37)，(12.38) により

$$B_{nm} = \tilde{A}_{mn} \tag{12.47}$$

となり，(12.43) は

$$E_m - \frac{h\nu}{2} = \frac{1}{2m}\sum_n A_{nm}\tilde{A}_{mn} \tag{12.48}$$

となり，右辺は当然 0 あるいは正に限られる。したがって H の固有値 E_m は $\frac{h\nu}{2}$ より小さくなることはない。(12.45) の数列はどこかで終わるはずである。(12.44) によると，終わるところは $E_m = \frac{h\nu}{2}$ に他ならない。

こうして H のすべての対角要素は

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad n = 1, 2, \ldots, \tag{12.49}$$

で与えつくされることになる。これは Schrödinger の方法によって求めた調和振動子のエネルギーの固有値 (8.28) と完全に一致し，行列 H の固有値がエネルギーの固有値となるであろうという予想に，少なくともこの例においては見事に裏書されたのである。

そこで行列 H は

$$\mathsf{H} \to \begin{pmatrix} E_0 & 0 & 0 & \ldots \\ 0 & E_1 & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & E_2 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix} \tag{12.50}$$

という形に書け，これに対応して，行列 A, B は次のような形となる。すなわち (12.43) は (12.41)，(12.47)，(12.49) により

$$\begin{aligned} nk\nu &= \frac{1}{2m} A_{n,n-1} B_{n-1,n} \\ &= \frac{1}{2m} A_{n,n-1} \tilde{A}_{n-1,n} \end{aligned} \tag{12.51}$$

と書けるから，

$$A_{n,n-1} = \sqrt{2mh\nu}\sqrt{n} \exp(2\pi \mathrm{i}\nu t + \mathrm{i}\gamma_n) \tag{12.52}$$

となり，A の他の行列要素は全部 0 となる。ただし γ_n は実数を表す。これに対応して

$$B_{n-1,n} = \sqrt{2mh\nu}\sqrt{n} \exp(-2\pi \mathrm{i}\nu t - \mathrm{i}\gamma_n) \tag{12.53}$$

となり，これ以外の B の要素は 0 となる。$\gamma_1, \gamma_2 \ldots$ としてはどんな実数を

取ってもよいから簡単のためにすべて 0 とすると

$$\left.\begin{aligned}
\mathsf{A} &\to \sqrt{2mh\nu}\exp(2\pi\mathrm{i}\nu t)\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \\
\mathsf{B} &\to \sqrt{2mh\nu}\exp(-2\pi\mathrm{i}\nu t)\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}
\end{aligned}\right\} \tag{12.54}$$

となる。したがって (12.37), (12.38) から

$$\left.\begin{aligned}
\mathsf{p} &\to \sqrt{\frac{mh\nu}{2}}\begin{pmatrix} 0 & \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu t} & 0 & 0 & \dots \\ \mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu t} & 0 & \sqrt{2}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu t} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2}\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu t} & 0 & \sqrt{3}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu t} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3}\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu t} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \\
\mathsf{q} &\to \frac{\mathrm{i}}{2\pi}\sqrt{\frac{h}{2m\nu}}\begin{pmatrix} 0 & \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu t} & 0 & 0 & \dots \\ -\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu t} & 0 & \sqrt{2}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu t} & 0 & \dots \\ 0 & -\sqrt{2}\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu t} & 0 & \sqrt{3}\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu t} & \dots \\ 0 & 0 & -\sqrt{3}\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu t}0 & & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}
\end{aligned}\right\} \tag{12.54'}$$

が得られる。

Bohr の対応原理によれば，調和振動子の座標 q を (5.18) のように Fourier 展開した場合に $\exp(\pm 2\pi\mathrm{i}\nu t)$ のような時間因数を含んだ項だけが現れることから，調和振動子は ν という振動数の輻射だけを吸収または放出し得ること，およびその際量子数 n は $n+1$ または $n-1$ にのみ変化し得ることが推論された。これに対応して量子力学では行列 q の要素で 0 とならないのは

$$q_{n,n+1} \quad q_{n,n-1}$$

だけで，それらはそれぞれ $\exp(-2\pi i\nu t)$ および $\exp(2\pi i\nu t)$ という時間因数を含んでいる。したがってこの場合にも量子数 n は $n\pm1$ だけに変化し得て，その際振動数 ν の光子の吸収または放出が行われると考えられる。特に E というエネルギーの状態にあった振動子が，単位時間内に，自然的に E_{n-1} というエネルギーの状態に移ると共に，$h\nu$ というエネルギーの光子を放出する確率は (5.17) に対応して

$$\begin{aligned} A^n_{n-1} &= \frac{4e^2}{3c^3}\frac{(2\pi\nu)^4}{h}|q_{n,n-1}|^2 \\ &= \frac{8\pi^2e^2\nu^2n}{3mc^3} \end{aligned} \tag{12.55}$$

となる。ただし振動子の電荷は e であったとする。このような対応原理に基づく推論の本当の根拠は，後に述べるように電磁場をも量子力学的体系として取り扱う正確な輻射論が確立されたときに初めて得られるのである（第 7 章「多体問題および輻射論」参照）。

12.3　行列の変換

既に述べたように Heisenberg らの行列力学における基本法則は交換関係 (12.21) および運動方程式 (12.24) であった。したがって問題はこれらの関係を満足する行列 $\mathsf{q}_1,\ldots,\mathsf{q}_n,\mathsf{p}_1,\ldots,\mathsf{p}_n$ の形を知ることにあった。ところがその形は唯一ではない。なぜかといえば，いま (12.21) および (12.24) を満足する行列の一組を $\mathsf{q}_1,\ldots,\mathsf{q}_n,\mathsf{p}_1,\ldots,\mathsf{p}_n$ とし，S がこれらと同数の行と列を有し，時間に無関係な行列で，かつ逆行列 S^{-1} が存在するものとすれば

$$\left.\begin{aligned} \mathsf{q}_k{}' &= \mathsf{S}\mathsf{q}_k\mathsf{S}^{-1} \\ \mathsf{p}_k{}' &= \mathsf{S}\mathsf{p}_k\mathsf{S}^{-1} \end{aligned}\right\} k=1,2,\ldots \tag{12.56}$$

となる他の一組がまた，(12.21) および (12.24) と同形の方程式を満足することが容易に証明される。ただし (12.24) に対応する運動式の右辺に現れる関数 H は

$$\mathsf{H}' = \mathsf{S}\mathsf{H}\mathsf{S}^{-1} \tag{12.57}$$

で置き換えなければならない。これは H の中の $\mathsf{q}_1,\ldots,\mathsf{q}_n,\mathsf{p}_1,\ldots,\mathsf{p}_n$ をそれぞれ $\mathsf{q}_1',\ldots,\mathsf{q}_n',\mathsf{p}_1',\ldots,\mathsf{p}_n'$ で置き換えたことに他ならない（付録V「ベクトル空間」第12節「n 次元のベクトル空間」参照）。したがって S の形を変えれば無限に多くの解が得られるのである。しかしその場合，物理量はすべて Hermite 型の行列として表されるべきであるという約束にしたがえば，$\mathsf{q}_1,\ldots,\mathsf{q}_n,\mathsf{p}_1,\ldots,\mathsf{p}_n$ が Hermite 型の行列であった場合に，$\mathsf{q}_1',\ldots,\mathsf{q}_n',\boldsymbol{p}_1',\ldots,\mathsf{p}_n'$ がやはりそうであるためには，例えば

$$(q_k)_{ij}=(\tilde{q}_k)_{ji}\quad i,j=1,2,\ldots \tag{12.58}$$

となる場合に，

$$(q_k{}')_{mn}=(\tilde{q}_k{}')_{nm}\quad m,n=1,2,\ldots \tag{12.59}$$

が成立しなければならない。(12.56) により (12.59) は

$$\sum_{i,j}S_{mi}(q_k)_{ij}S_{jn}{}^{-1}=\sum_{i,j}\tilde{S}_{nj}(\tilde{q}_k)_{ji}\tilde{S}^{-1}_{im}$$

と書けるので，

$$S_{jn}{}^{-1}=\tilde{S}_{nj}\quad j,n=1,2,\ldots \tag{12.60}$$

となる。すなわち行列 S が

$$\mathsf{S}^{-1}=\bar{\mathsf{S}} \tag{12.60'}$$

という条件を満足すればよいことになる。ただし，行列 $\bar{\mathsf{S}}$ は S の行と列とを入れ替え，各要素の共役複素数を取ったもので，S に対して **Hamite 共役な行列**と呼ばれている。$\bar{\mathsf{S}}$ は一般に $\tilde{\mathsf{S}}$，すなわち S と複素共役な要素を持つ行列とは違っている。行列 S が逆行列 S^{-1} を持っていて，しかもそれが Hermite 共役な行列 $\tilde{\mathsf{S}}$ に等しい場合，すなわち (12.60') の条件が満足される場合これを**ユニタリ行列**という。

そこで (12.56) の変換の行列 S としてユニタリなものに制限して置くことにする。もちろんそれでも未だ可能な解は無数にある。それらの中で特に Hamilton 関数を対角型にするような解を選べば，対角要素が体系の取り得る

エネルギーの固有値となることは既に説明した通りである。ゆえに行列力学における固有値問題の解決は，次の二段階に分けられる。まず第一段として，(12.21) および (12.24) を満足する任意の一組の解 $\mathsf{q}_1,\ldots,\mathsf{q}_n,\mathsf{p}_1,\ldots,\mathsf{p}_n$ を求める。それは一般に Hamilton 関数 H を対角行列とはしないであろう。そこで第二段として (12.56) で表された変換——特に S をユニタリ行列に制限すれば，それは**ユニタリ変換**である——を行い，(12.57) で与えられる行列 H' が対角型になるように S を選ぶ。それには (12.57) の両辺に右側から S を乗ずると

$$\mathsf{H}'\mathsf{S}=\mathsf{S}\mathsf{H} \tag{12.61}$$

となるので，H' の対角要素を $E_1,E_2,\ldots$ とすると (12.61) は

$$E_mS_{mn}=\sum_l S_{ml}H_{lm}\quad m=1,2,\ldots \tag{12.61$'$}$$

と書ける。これは m の値を固定した場合，S_{mn} $(n=1,2,\ldots)$ という無限に多くの未知数に対する連立一次方程式となる。これらの全部が 0 でないような解が存在するためには，(12.61′) の係数で作った行列式が 0 にならなければならない（付録 V「ベクトル空間」第 12 節「n 次元のベクトル空間」参照)。言い換えれば E_m $(m=1,2,\ldots)$ がエネルギーの固有値であるためには，それは無限の行と列を持った行列式を 0 と置いた方程式

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22}-E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}=0 \tag{12.62}$$

を満足する未知数 E の無数に多くの値の中のいずれかでなければならない。このようにして行列力学における固有値問題は，無限に多くの行と列を有する行列式の根を求める問題に帰着させることができるのである。それは一般に通常の波動力学において，Schrödinger 方程式の固有値を求める問題と同等なのであるが，多くの場合後者の方が容易に解き得るので，行列力学の手法は実際にはあまり使われていない。ただし次の節で述べる電子のスピンの問題のような特殊の場合に，その本来の不連続性のために，行列による方法が優越的となってくるのである。

12.4 Schrödinger の方法との関係

以上で見たように調和振動子のエネルギーの固有値としては，Heisenberg の方法でも Schrödinger の方法でも，同一の結果が得られたのであるが，これは決して偶然ではない。なぜかといえば，両者の間に次のような一般的な関係を仮定することによって，互いに同等な理論となることが示されるからである。

いま自由度が 1 の古典力学的体系を考え，正準変数を q, p とし，Hamilton 関数を $H(q,p)$ とする。Schrödinger の方法では q は通常の数，p は

$$p \longrightarrow -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q} \tag{12.63}$$

という演算子で置き換える。そこで

$$H\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\varphi = E\varphi \tag{12.64}$$

となる Schrödinger 式の固有値 E が

$$E_1, E_2, \ldots \tag{12.65}$$

等の離散的な値だけを取るものとし，これに対応する固有関数を

$$\varphi_1(q), \varphi_2(q), \ldots \tag{12.66}$$

とし，かつそれらが規格化された直交関数系を形づくるように取ったとする。すると

$$\psi_i(q,t) = \psi_i(q)\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}E_i t}{\hbar}} \quad i = 1, 2, \ldots \tag{12.67}$$

がすべて波動方程式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\psi \tag{12.68}$$

の解である。

そこでさらに (12.66) の関数系が**完全性の条件**をも満足するものと仮定する。完全性とは簡単にいえば，q の任意関数 $f(q)$ を

$$f(q) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \varphi_i(q) \tag{12.69}$$

という級数に展開し得ることを意味する。ただし f は任意関数といっても，q の変域を例えば $(-\infty, +\infty)$ とした場合

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f\tilde{f}\,\mathrm{d}q \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} |f|^2\,\mathrm{d}q \tag{12.70}$$

という積分が存在するような複素関数に限っておく必要がある。また (12.69) の両辺が互いに等しいという意味も

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left| f(q) - \sum_{i=1}^{n} a_i \varphi_i(q) \right|^2 \mathrm{d}q \tag{12.71}$$

という積分が，n を無限に大きくした極限において，0 に収束することと解釈しなければならない（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照）。

さて q, p の任意関数 $A(q,p)$ から作った演算子 $A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)$ を φ_n に作用した結果が，n の値にかかわらず

$$A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\varphi_n = \sum_m A^{(0)}_{mn}\varphi_m \tag{12.72}$$

の形に展開できたものとする。すると両辺に $\tilde{\varphi}_m$ を掛けて積分し，$\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ が規格された直交関数系であることを考慮すると

$$A^{(0)}_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\varphi}_m A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\varphi_n\,\mathrm{d}q \tag{12.73}$$

が得られる。あるいはまた，(12.72) の両辺に $\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}E_n t}{\hbar}}$ を掛けると

$$A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\psi_n = \sum_m A_{mn}\psi_m \tag{12.74}$$

と書くこともできる。ただし

$$A_{mn} = A_{mn}^{(0)} \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(E_m - E_n)t}{\hbar}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}_m A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right) \psi_n \,\mathrm{d}q \tag{12.75}$$

である。

次に q, p の他の任意関数 $B(q,p)$ から作った演算子 $B\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)$ に関しても同様な展開を行い，その係数が (12.73) ないしは (12.75) に対応して，$B_{mn}^{(0)}$ ないしは B_{mn} であったとする。その時は両者の和，すなわち

$$A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right) + B\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)$$

から作った展開の係数は，A_{mn} および B_{mn} に対応して

$$A_{mn} + B_{mn}$$

となる。さらに両者の積，すなわち

$$A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right) B\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)$$

という演算子に関する展開を行えば

$$\begin{aligned} & A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\left\{B\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\varphi_n\right\} \\ &= A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\sum_l B_{ln}^{(0)}\varphi_l \\ &= \sum_l B_{ln}^{(0)}\left\{A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\varphi_l\right\} \\ &= \sum_{ml} A_{ml}^{(0)} B_{ln}^{(0)} \varphi_m \end{aligned} \tag{12.76}$$

となり，展開の係数は，$A_{mn}^{(0)}, B_{mn}^{(0)}$ 対応して

$$\sum_l A_{ml}^{(0)} B_{ln}^{(0)}$$

となり，また A_{mn}, B_{mn} に対応して

$$\sum_l A_{ml}B_{ln} = \left(\sum_l A^{(0)}_{ml}B^{(0)}_{ln}\right) \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(E_m-E_n)t}{\hbar}} \tag{12.77}$$

となる。

このように Schrödinger の方法から出発して，任意の演算子 $A\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)$ に (12.75) で定義される行列 A_{mn} 対応させることができたが，これは Heisenberg の行列と同一物と見なしてよいのである。なぜかといえば，まず $qp-pq$ に対応する演算子

$$q\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right) - \left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)q$$

を取ると，すべての φ_n $(n=1,2,\dots)$ に対して恒等的に

$$\left\{q\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right) - \left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)q\right\}\varphi_n = \mathrm{i}\hbar\varphi_n \tag{12.78}$$

が成立するから，展開の係数は右辺からして

$$\mathrm{i}\hbar\delta_{mn}$$

と書ける。他方において左辺からは

$$\sum_l (q^{(0)}_{ml}p^{(0)}_{ln} - p^{(0)}_{ml}q^{(0)}_{ln})$$

が得られるから，両辺に $\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(E_m-E_n)t}{\hbar}}$ を乗ずることによって

$$\sum (q_{ml}p_{ln} - p_{ml}q_{ln}) = \mathrm{i}\hbar\delta_{mn} \tag{12.79}$$

すなわち Heisenberg の交換関係 (12.17) が再現される。

次に Hamilton 関数から作った演算子 $H\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)$ に対しては

$$H\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\varphi_n = E_n\varphi_n \quad n=1,2,\dots \tag{12.80}$$

が成立するので

$$H_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\varphi}_m E_n \varphi_n \,\mathrm{d}q = E_m\delta_{mn} \tag{12.81}$$

となる。すなわち Hamilton 関数に対応する行列は対角型であり，その対角要素がエネルギーの固有値となっているのである。

なおまた，行列要素 A_{mn} の時間的変化は (12.75) および (12.81) により

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}A_{mn}}{\mathrm{d}t} = A_{mn}E_n - E_mA_{mn} = \sum_l (A_{ml}H_{ln} - H_{ml}A_{ln}) \tag{12.82}$$

によって与えられる。これはすなわち Heisenberg の運動方程式 (12.25) に他ならない。

最後に Heisenberg の理論においては，q, p に対応する行列は (12.46) の条件を満足する，すなわち Hermite 型であると仮定したが上の方法によって作った行列

$$q_{mn} = \int \tilde{\psi}_m q \psi_n \,\mathrm{d}q \tag{12.83}$$

$$p_{mn} = \int \tilde{\psi}_m (-\mathrm{i}\hbar)\frac{\partial \psi_n}{\partial q}\,\mathrm{d}q \tag{12.84}$$

に対しては，確かにこの条件は満足されている。なぜかといえば

$$q_{nm} = \int \tilde{\psi}_n q \psi_m \,\mathrm{d}q \tag{12.85}$$

は確かに (12.83) の共役複素数である。また

$$\begin{aligned} p_{nm} &= \int \tilde{\psi}_n (-\mathrm{i}\hbar)\frac{\partial \psi_m}{\partial q}\,\mathrm{d}q \\ &= (-\mathrm{i}\hbar)\left[\tilde{\psi}_n\psi_m\right]_{-\infty}^{+\infty} + \int \frac{\partial \tilde{\psi}_n}{\partial q}(\mathrm{i}\hbar)\psi_m \,\mathrm{d}q \end{aligned} \tag{12.86}$$

であるから $|q|$ の大きい極限において，$|\tilde{\psi}_n\psi_m|$ が 0 に収束する限り，p_{nm} と p_{mn} とは互いに共役な複素数となる。

以上の推論においては簡単のために，自由度を 1 としたが，もっと自由度の多い場合に拡張するのは容易である。次節で実例について論じたいと思う。いずれにせよ，Schrödinger の方法と Heisenberg の方法とは，その出発点が全く違っているにもかかわらず，数学的にはまったく同等であることがわかっ

た。実際これらにより一般的な理論のそれぞれ特殊な表現法に過ぎないことが示されるのである。これについては第 5 章「一般理論」で詳しく論ずることにする。

例題 9. 調和振動子の場合において，Schrödinger の方法によって作った行列 q_{mn}, p_{mn} が (12.54) と一致することを示せ（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照）。

13　角運動量とスピン

13.1　角運動量の量子化

物理量を演算子，あるいは行列として表す例として，角運動量の場合を考察してみる。粒子の位置を表すベクトルを $\boldsymbol{r}$，運動量を $\boldsymbol{p}$ とすると，角運動量は

$$\boldsymbol{m} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \tag{13.1}$$

というベクトル積 ($\times$) で与えられる。$\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}$ の成分をそれぞれ (x, y, z) および (p_x, p_y, p_z) とすると，角運動量の成分は

$$\left.\begin{aligned} m_x &= y\,p_z - z\,p_y \\ m_y &= z\,p_x - x\,p_z \\ m_z &= x\,p_y - y\,p_x \end{aligned}\right\} \tag{13.2}$$

となる。それにもかかわらず量子力学においては位置および運動量は，(12.21) の特別の場合として

$$\left.\begin{aligned} x\,p_x - p_x\,x &= \mathrm{i}\hbar \\ x\,p_y - p_y\,x &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{13.3}$$

等の交換関係を満たす行列で表される。ただしベクトルとの混同を避けるために，行列を表すのに太字は用いないことにする。また (13.3) の第一式の右辺は単位行列 1 の $\mathrm{i}\hbar$ 倍を意味している。(13.1) または (13.2) の定義から，m_x, m_y, m_z を行列として表せば，それらが Hermite 型であることが直ちにわかる。なぜかといえば，例えば

$$
\begin{aligned}
(m_x)_{mn} &= \sum_l (y_{ml}(p_z)_{ln} - z_{ml}(p_y)_{ln}) \\
&= \sum_l (\tilde{y}_{lm}(\tilde{p}_z)_{nl} - \tilde{z}_{lm}(\tilde{p}_y)_{nl})
\end{aligned} \tag{13.4}
$$

これは明らかに

$$
\sum_l (y_{lm}(p_z)_{nl} - z_{lm}(p_y)_{nl}) \tag{13.5}
$$

と複素共役である。ところが行列 p_z と y，p_y と z はそれぞれ掛算の順序が換えられるから (13.5) の右辺は

$$
(m_x)_{nm} = \sum_l ((p_z)_{nl} y_{lm} - (p_y)_{nl} z_{lm}) \tag{13.6}
$$

に等しい。すなわち

$$
(m_x)_{mn} = (\tilde{m}_x)_{nm} \tag{13.7}
$$

である。

次に $\boldsymbol{m}$ と $\boldsymbol{r}$ との間の交換関係を求めてみると，交換関係 (13.3) により

$$
\left.
\begin{aligned}
m_x x - x m_x &= (yp_z - zp_y)x - x(yp_z - zp_y) = 0 \\
m_x y - y m_x &= (yp_z - zp_y)y - y(yp_z - zp_y) \\
&= z(yp_y - p_y y) = \mathrm{i}\hbar z \\
m_x z - z m_x &= -\mathrm{i}\hbar y
\end{aligned}
\right\} \tag{13.8}
$$

が得られる。同様にして $\boldsymbol{m}$ と $\boldsymbol{p}$ との交換関係は

$$
\left.
\begin{aligned}
m_x p_x - p_x m_x &= 0 \\
m_x p_y - p_y m_x &= \mathrm{i}\hbar p_z \\
m_x p_z - p_z m_x &= -\mathrm{i}\hbar p_y
\end{aligned}
\right\} \tag{13.9}
$$

となる。これからさらに角運動量の成分の間に

$$
\begin{aligned}
m_x m_y - m_y m_x &= m_x(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)m_x \\
&= (m_x z - z m_x)p_x - x(m_x p_z - p_z m_x) \\
&= -\mathrm{i}\hbar y p_x + \mathrm{i}\hbar x p_y \\
&= \mathrm{i}\hbar m_z
\end{aligned} \tag{13.10}
$$

等の交換関係が得られる。これをベクトル的に書けば

$$\boldsymbol{m} \times \boldsymbol{m} = \mathrm{i}\hbar \boldsymbol{m} \tag{13.11}$$

となる。

次に角運動量の絶対値の二乗を表す行列

$$M = {m_x}^2 + {m_y}^2 + {m_z}^2 \tag{13.11'}$$

を導入すると (13.10) ないし (13.11) により

$$\begin{aligned}
&({m_x}^2 + {m_y}^2 + {m_z}^2)m_x - m_x({m_x}^2 + {m_y}^2 + {m_z}^2) \\
&= m_y(m_y m_x - m_x m_y) + (m_y m_x - m_x m_y)m_y \\
&\quad + m_z(m_z m_x - m_x m_z) + (m_z m_x - m_x m_z)m_z \\
&= -\mathrm{i}\hbar m_y m_z + \mathrm{i}\hbar m_z m_y - \mathrm{i}\hbar m_z m_y + \mathrm{i}\hbar m_y m_z \\
&= 0
\end{aligned} \tag{13.12}$$

となる。同様にして一般に

$$M\boldsymbol{m} - \boldsymbol{m}M = 0 \tag{13.13}$$

が成立する。すなわち M は角運動量のどの成分とも掛算の順序が換えられる。

ところで多くの量 m_x, m_y, m_z, M 等を行列として表す方法には色々ある。例えば M を対角型に表したとし，対角要素を

$$M_i \qquad i = 1, 2, \ldots, \tag{13.14}$$

等とすると，他の量，例えば m_x, m_y, m_z 等の行列の行や列は M_i の値によって特徴づけることができる。そうすると，例えば m_z の行列は M と交換可能であるから (13.13) により

$$M_i(m_z)_{ij} - (m_z)_{ij}M_j = 0 \tag{13.15}$$

と書ける。したがって M_i と M_j とが違っていると $(m_z)_{ij}$ は 0 となる。すなわち (13.14) で与えられる M の対角要素が全部違っていたならば，m_z もま

た対角行列となる。ところで M の行列の形を与えても m_z の行列は定まると限らない。すなわち M の一つの固有値に m_z のいくつかの固有値が対応し得る。そして同時に m_z の一つの固有値に M のいくつかの固有値が対応し得る。したがって m_z をも対角型に書いた場合の異なる対角要素を

$$m_i' \qquad i = 1, 2, \ldots \tag{13.16}$$

とすると，M, m_z および他の m_x, m_y 等の行列の行および列は M_i と m_i' の一組の値によって特徴づけられる。

もっと一般に二つの量が互いに交換可能な場合，そしてその場合に限って，それらは同時に対角行列として表し得ることが証明される（次節参照）。ところが M, m_z の他の m_x, m_y ないしはその関数はもはや m_z とは交換可能でないから，対角型には表せない。そこで (13.11) から直ちに

$$(m_x + \mathrm{i}m_y)m_z = (m_z - \hbar)(m_x + \mathrm{i}m_y) \tag{13.17}$$

となる交換関係が得られるから，M, m_z を対角行列とすると (13.17) は

$$(m_x + \mathrm{i}m_y)_{ij} m_j' = (m_i' - \hbar)(m_x + \mathrm{i}m_y)_{ij} \tag{13.18}$$

となる。したがって $m_j' = m_i' - \hbar$ でない限り

$$(m_x + \mathrm{i}m_y)_{ij} = 0$$

となる。さらに

$$\begin{aligned}(m_x + \mathrm{i}m_y)(m_x - \mathrm{i}m_y) &= {m_x}^2 + {m_y}^2 - \mathrm{i}(m_x m_y - m_y m_x) \\ &= M - {m_z}^2 + \hbar m_z\end{aligned} \tag{13.19}$$

という関係において，対角要素を作ると

$$\sum_j (m_x + \mathrm{i}m_y)_{ij} (m_x - \mathrm{i}m_y)_{ji} = M_i - {m_i'}^2 + \hbar m_i' \tag{13.20}$$

となり，左辺が 0 とならないのは，与えられた m_i' に対し

$$m_j' = m_i' - \hbar$$

を満足する m_j' がまた，m_z の固有値になる場合に限る。言い換えれば，m_i' が m_z の固有値で，しかも $m_i' - \hbar$ がそうでないとすると，

$$M_i - {m_i'}^2 + \hbar m_i' = 0 \tag{13.21}$$

あるいは，$|m_i'| \leq \sqrt{M_i}$ であるはずだから

$$m_i' = \frac{1}{2}\hbar - \sqrt{M_i + \frac{1}{4}\hbar^2} \tag{13.22}$$

が成立しなければならない。

したがって m_z の固有値の系列

$$\ldots, m', m' - \hbar, m' - 2\hbar, \ldots \tag{13.23}$$

は，M の固有値 M' が与えられている場合，$|m_i'| \leq \sqrt{M'}$ であるからどこかで終わるはずで，終わるところは (13.22) により

$$\frac{1}{2}\hbar - \sqrt{M' + \frac{1}{4}\hbar^2}$$

である。そこで (13.23) の系列を逆にたどると，

$$\frac{1}{2}\hbar - \sqrt{M' + \frac{1}{4}\hbar^2}, \quad \frac{3}{2}\hbar - \sqrt{M' + \frac{1}{4}\hbar^2} \tag{13.24}$$

となるが，これが同じ理由によって，どこかで途切れるはずである。どこで終わるかを知るために，今度は

$$(m_x - \mathrm{i}m_y)(m_x + \mathrm{i}m_y) = M - {m_z}^2 - \hbar m_z \tag{13.25}$$

となる関係の両辺の対角要素を取ると，m' が m_z の固有値でしかも $m' + \hbar$ が固有値でないなら

$$m' = -\frac{1}{2}\hbar + \sqrt{M' + \frac{\hbar^2}{4}} \tag{13.26}$$

でなければならないことがわかる。これが系列 (13.24) の最後の数になるはずであるから，系列が $k+1$ 番目で終わったとすると

$$\frac{1}{2}\hbar + k\hbar - \sqrt{M' + \frac{\hbar^2}{4}} = -\frac{1}{2}\hbar + \sqrt{M' + \frac{\hbar^2}{4}} \tag{13.27}$$

となる。したがって M の固有値は一般に

$$M' = \hbar^2 \frac{k}{2}\left(\frac{k}{2}+1\right) \quad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{13.28}$$

という形に書かれ，これに対応して m_z は

$$-\frac{k}{2}\hbar, \left(-\frac{k}{2}+1\right)\hbar, \ldots, \left(\frac{k}{2}-1\right)\hbar, \ \frac{k}{2}\hbar \tag{13.29}$$

という $k+1$ 個の異なる値を取り得ることになる。すなわち k が偶数か奇数かにしたがって，m_z の固有値は $\hbar$ の整数倍または半整数倍となる。

古典力学において角運動量が特に重要な意味を持っているのは有心運動の場合である。すなわち Hamilton 関数が

$$H = \frac{1}{2m}({p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2) + V(r) \tag{13.30}$$

となる形の場合には角運動量は時間的に変化しない。同様の事情が量子力学にも存在する。これを明らかにするために，Schrödinger の方法における角運動量の役割を考察してみよう。(13.2) において運動量の各成分を

$$\left.\begin{aligned} p_x &= -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x} \\ p_y &= -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y} \\ p_z &= -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}\right\} \tag{13.31}$$

となる演算子と見なすと，角運動は

$$\left.\begin{aligned} m_x &= -\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ m_y &= -\mathrm{i}\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ m_z &= -\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{aligned}\right\} \tag{13.32}$$

という演算子となる。そこで直角座標 (x, y, z) から第 2 章 (9.2) で定義される球座標 (r, θ, φ) に移ると，例えば z 方向の成分は

$$m_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \varphi} \tag{13.33}$$

となる。また角運動量の絶対値の二乗は

$$M = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \tag{13.34}$$

で定義される微分演算子となる。

そこで θ, φ を変数とする規格化された直交関数系として，第 2 章 (9.6) および (9.9) の積の定数倍として

$$\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{13.35}$$

を取ると，これはさらに完全性の条件とも満足している（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照）。ただし $l = 0, 1, 2, \ldots, |m| \leq l$ である。すると M および m_z を表す行列の行および列は，いずれも (l, m) の一組の値によって区別される。そして

$$(m_z)_{l'm',lm} = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} P_{l'}^{m'}(\cos\theta) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m'\varphi} (-\mathrm{i}\hbar) \frac{\partial}{\partial\varphi} \{ P_l^m(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \} \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \tag{13.36}$$

であるから，(13.35) の関数系が規格化され，互いに直交する性質により

$$(m_z)_{l'm',lm} = \hbar m \, \delta_{l'l} \delta_{m'm} \tag{13.37}$$

となる。すなわち m_z の行列は対角型で，対角要素は与えられた l に対し

$$\hbar m \qquad m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l \tag{13.38}$$

なる $2l+1$ 個の異なる値を取る。

次に M の行列は (13.34)，(9.7)，(9.8) により

$$(M)_{l'm',lm} = \hbar^2 l(l+1) \, \delta_{l'l} \delta_{m'm} \tag{13.39}$$

となる。すなわち M もまた対角行列となり，その対角要素は

$$\hbar^2 l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{13.40}$$

で与えられる。これらの結果を Heisenberg の方法によって求めた，M および m_z の固有値 (13.28) および (13.29) と比べると，次のような差異が見出される。すなわち (13.28)，(13.29) において k を偶数とし，$\frac{k}{2} = l$ と置けば，(13.40) および (13.38) と一致する。しかし，k が奇数の場合は後者には含まれていない。この違いは Heisenberg の方法では (13.11) のような交換関係から出発し，角運動量に対する最初の定義 (13.2) を使っていないためである。言い換えれば交換関係 (13.11) を満足するベクトル演算子の中には，古典力学的な角運動量に対応するもの以外の何物かが含まれているのである。これが何であるかについては次の第 13.2 項「電子のスピンの問題」で明らかにしたいと思う。

さて再び Schrödinger の方法に戻り，中心運動の場合について，角運動量以外の物理量をも行列として表す仕方を考察してみる。ポテンシャルが $V(r)$ で与えられる場合の Hamilton 関数 (13.30) から作った Schrödinger 方程式 (9.1) は (9.4) で示されたように，

$$\psi(r\theta\varphi) = \chi(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \tag{13.41}$$

という形の解も持つ。この中 Θ, Φ としては (13.35) で与えられる直交関数系を取り，χ としては方程式 (9.12) の解を取ることにする。いま (9.12) におけるエネルギー E の固有値は与えられた l に対して

$$E_{1l}, E_{2l}, \dots$$

等の離散的な固有値のみを持っているものと仮定し，これに対応する固有関数

$$\chi_{1l}(r), \chi_{2l}(r), \dots$$

は規格化され，互いに直交し，かつ完全系を作っているものとする。この場合は

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N\chi_{nl}(r)P_l^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{13.42}$$

において

$$\left.\begin{aligned} n &= 0, 1, 2, \ldots \\ l &= 0, 1, 2, \ldots \\ |m| &\leq l \end{aligned}\right\}$$

と取れば，全体が直交関数の完全系を形成することになる。ただし N は規格化の定数である。すると例えば座標 x を表す行列は

$$x_{n'l'm',nlm} = \iiint \tilde{\psi}_{n'l'm'} x \psi_{nlm} \, \mathrm{d}v \tag{13.43}$$

で与えられる。ただし積分は全空間についての体積積分を意味する。実際に ψ_{nlm} 等として (13.42) の形を入れると (13.43) の積分の中で θ, φ に関する部分はそれぞれ

$$\int_0^{\pi} P_{l'}^{m'}(\cos\theta) \sin\theta P_l^m(\cos\theta) \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \tag{13.44}$$

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(m-m')\varphi} \cos\varphi \, \mathrm{d}\varphi \tag{13.45}$$

となる。これらがともに 0 とならないのは，球関数のよく知られた性質により（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照）

$$\left.\begin{aligned} l' &= l \pm 1 \\ m' &= m \pm 1 \end{aligned}\right\} \tag{13.46}$$

となる場合に限る。

同様にして座標 y の行列要素 $y_{n'l'm',nlm}$ が 0 とならないのも，やはり (13.46) の満足される場合だけである。なぜかといえば (13.44) はそのままで (13.45) の代わりに

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(m-m')\varphi} \sin\varphi \, \mathrm{d}\varphi \tag{13.45$'$}$$

が現れるだけだからである。さらに座標 z の行列要素 $z_{n'l'm',nlm}$ が 0 とならないのは

$$\left.\begin{aligned} l' &= l \pm 1 \\ m' &= m \end{aligned}\right\} \tag{13.46$'$}$$

の場合だけである。なぜかといえば (13.44) および (13.45) の代わりに，それぞれ

$$\int_0^{\pi} P_{l'}^{m'}(\cos\theta)\cos\theta P_l^m(\cos\theta)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \tag{13.44'}$$

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(m-m')\varphi}\,\mathrm{d}\varphi \tag{13.45''}$$

という積分が現れるからである。

ところで調和振動子の場合と同じように，対応原理に基づいてわれわれは原子内の電子が量子数 (n,l,m) ので表される状態から (n',l',m') で表される状態に遷移すると共に，

$$\nu = \frac{E_{nl} - E_{n'l'}}{h} \tag{13.47}$$

となる振動数の輻射が放出され得るのは，これに対応する x,y,z の行列要素のいずれかが 0 でない場合，すなわち (13.46) または (13.46') という条件が満足される場合に限られるものと考えよう。すると量子数 l,m の変化は，古典量子論と同じ

$$\left.\begin{aligned}\Delta l &= \pm 1\\ \Delta m &= 0,\pm 1\end{aligned}\right\} \tag{13.48}$$

という**選択規則**によって制限されることになるのである。

さてこの場合，(13.42) で与えられる ψ_{nlm} がエネルギーの固有値 E_{nl} に属する固有関数であるから Hamilton 関数 (13.30) を表す行列は，当然，対角型で，その対角要素が E_{nl} である。ところが ψ_{nlm} は同時に角運動量の絶対値の二乗 M および z 方向の成分 m_z をも対角行列にする。言い換えれば M および m_z の固有値 l および m に属する固有関数でもある。このようにわれわれはエネルギー以外の物理量，例えば角運動量に対しても固有値問題を設定し得るのである。特に中心運動の場合には，同時に角運動量とエネルギーとの固有関数になっているような関数系 (13.42) が存在するのである。そして，これを使えばエネルギーも角運動量も，同時に対角行列として表し得るのである。したがって Hamilton 関数 (13.30) と角運動量の z 方向の成分 m_z とは交換可能である。なぜかといえば

$$
\begin{aligned}
&(m_z H - H m_z)_{n'l'm',nlm} \\
=&(m_z)_{n'l'm',nlm} H_{n'l'm',nlm} \delta_{n'n}\delta_{l'l}\delta_{m'm} \\
&\quad - H_{n'l'm',nlm}(m_z)_{n'l'm',nlm}\delta_{n'n}\delta_{l'l}\delta_{mm'} \\
=&0 \qquad (13.48')
\end{aligned}
$$

だからである。すなわち量子力学的運動方程式 (12.25) により，m_z は時間的に変化しない量となる。行列を作る基になる関数系 (13.42) を適当に変えれば，m_z の代わりに m_x もしくは m_y を対角行列とすることもできる。したがって角運動量 $\boldsymbol{m}$ が運動の定数となることが直ちに推定される。

このように自由度が 1 より大きい場合には，Hamilton 関数を対角行列とするという仮定だけから種々の物理量を表す行列の形は一義的には定まらない。上の例において，M の他に m_z を対角行列とすれば，m_x, m_z はもはや対角型にはならない。反対に m_x あるいは m_y を対角型にすれば，m_z もそうではなくなる。言い換えれば同一の物理量に種々の異なる行列表示を与え得るのである。それらの表示はしかし，互いに独立なのではなく，相互に密接な関係を持っているのである。これについては第 5 章において詳しく論ずることにする。

> 例題 **10** (13.32) で定義された角運動量の演算子に対して，(13.11) で表した交換関係が成立することを証明せよ。またそれらが (13.30) で与えられる演算子 H，ただしその中の p_x, p_y, p_z として (13.31) を代入したものと交換可能であることを示せ。

13.2　電子のスピンの問題

古典量子論において原子スペクトルの多重性および異常 Zeeman 効果の問題は，電子を単に点電荷と考えたのではどうしても解決ができなかった。そこで Uhlenbeck および Goudsmit は 1925 年（大正 14 年），電子のスピンという概念を導入し，これによってこれらの問題を解くことに成功したのである。すなわちアルカリ元素，例えばナトリウムの発する光のスペクトについて考えてみると，これはナトリウム原子の最外部にある電子，いわゆる価電子 の遷

移によるものである。価電子は第一近似において，原子核および残りの電子の作る中心力場で動くものと見なせば，その状態は角運動量の大きさによって特徴づけられる。そして $l = 0, 1, 2, \ldots$ の状態はそれぞれ $\mathrm{s}, \mathrm{p}, \mathrm{d}, \ldots$ 等と呼ばれている。選択規則 (13.48) によれば，l の差が 1 である状態相互の転移により，光の放出あるいは吸収が行われるはずである。例えばナトリウムの D 線は，価電子が p 状態から基底状態，すなわち s 状態に落ちる際に発せられる。ところが D 線をよく調べてみると，約 6 Å だけ波長の異なる二本のスペクトル線 D_1, D_2 から成り立っている。しかし電子の軌道運動だけを考えたのでは，線が二本に分かれること，すなわち二重性，あるいはそれが磁場に置かれた場合に現れる異常 Zeeman 効果を説明することができない。そこで電子はさらに自転に相当する自由度をも有すると考えられ，これがスピンと呼ばれることとなったのである。

ところで電子のスピンは，種々の点で古典力学における剛体の自転のようなものと異なるのである。第一にスピンによる角運動量の大きさは，$\frac{\hbar}{2}$ に限られている。第二に角運動量の任意方向の成分は $\pm\frac{\hbar}{2}$ という二つの値しか取り得ないと考えられたのである。このような不連続的な量は，本来古典力学ないし古典量子論では取り扱うことができないはずであった。量子力学においてはしかし，角運動量自身が不連続的な量であるのに伴って，スピンも極めて自然に導入されるのである。すなわち Pauli はスピンを表すベクトル $\boldsymbol{s}$ は，通常の角運動量のベクトル $\boldsymbol{m}$ に対する交換関係 (13.11) と同形の

$$\boldsymbol{s} \times \boldsymbol{s} = \mathrm{i}\hbar \boldsymbol{s} \tag{13.49}$$

という交換関係を満足するものと仮定した。ところがその成分 $\boldsymbol{s}_x, \boldsymbol{s}_y, \boldsymbol{s}_z$ はいずれも $\pm\frac{\hbar}{2}$ という値しか取り得ないために，${\boldsymbol{s}_x}^2$ 等はいずれも $\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2$ という唯一の固有値を持つ行列となるはずである。そこで

$$\boldsymbol{s} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} \tag{13.50}$$

と置くと

$${\sigma_x}^2 = {\sigma_y}^2 = {\sigma_z}^2 = 1 \tag{13.51}$$

が得られる。ただし右辺の 1 は単位行列を意味する。また (13.49) から

$$\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y = 2\mathrm{i}\sigma_x \tag{13.52}$$

等が得られる。したがって

$$2\mathrm{i}(\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x) = (\sigma_y\sigma_x - \sigma_x\sigma_y)\sigma_y + \sigma_y(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y) = 0 \tag{13.53}$$

となり，(13.52) と (13.53) から

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = \mathrm{i}\sigma_z \tag{13.54}$$

等が得られる。

特に σ_z を対角型にするような行列表示を取ることにすると，その固有値は ± 1 であるから

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

と書ける。次に

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

と置くと，(13.54) において $x \to z, y \to x, z \to y$ とした関係式は

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & -a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \mathrm{i}\sigma_y \tag{13.55}$$

となり，$a_{11} = a_{22} = 0$ となる。また

$${\sigma_x}^2 = \begin{pmatrix} a_{12}a_{21} & 0 \\ 0 & a_{21}a_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{13.56}$$

から $a_{12} = {a_{21}}^{-1}$ となる。ところで $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 等は物理量であるから，Hermite 型の行列でなければならない。すなわち

$$a_{12} = \tilde{a}_{21}$$

が成立しなければならない。したがって a を任意の実数とすると

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & \mathrm{e}^{\mathrm{i}a} \\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}a} & 0 \end{pmatrix}$$

という形となる。特に $a=0$ と取り (13.55) を考慮すると

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_y=\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{13.57}$$

という行列表示が得られる。

したがって

$$\boldsymbol{s}^2=\hbar\frac{k}{2}\left(\frac{k}{2}+1\right)\quad k=1 \tag{13.58}$$

となる。これは (13.11) を満足するベクトル $\boldsymbol{m}$ の中で，恒等的に 0 になるもの，すなわち $k=0$ の場合を除いて最も簡単なもの，すなわち $k=1$ の場合にあたる。

なお方向余弦が (l,m,n) で与えられる方向への $\boldsymbol{\sigma}$ の成分は通常のベクトルと同じく

$$\sigma_{lmn}=l\sigma_x+m\sigma_y+n\sigma_z \tag{13.59}$$

で与えられるから，(13.57) という表示を使うと

$$\sigma_{lmn}=\begin{pmatrix}n & l-\mathrm{i}m\\ l+\mathrm{i}m & -n\end{pmatrix}, \tag{13.60}$$

となる。

さてスピンは電子の軌道とは独立な自由度として付加されたのであるから，$\boldsymbol{\sigma}$ ないし $\boldsymbol{s}$ は $\boldsymbol{r}$ や $\boldsymbol{p}$ とは互いに交換可能な行列であると考えられる。すなわち

$$\left.\begin{aligned} x\,s_x-s_x\,x&=0\\ y\,s_x-s_x\,y&=0\\ p_x\,s_x-s_x\,p_x&=0\\ p_y\,s_x-s_x\,p_y&=0\end{aligned}\right\} \tag{13.61}$$

等の交換関係が成立するものと考えられる。これに伴って，電子に対する波動関数も，座標 (x,y,z) および時間 t に関係するだけでなく，スピンも変数として含むことになる。(13.57) のように，σ_z を対角型とする表示においては，σ_x,σ_y 等はもはや対角型となし得ない。したがって電子に対する固有関数は，軌道運動を特徴づける量子数，例えば中心力場の場合ならば n,l,m の他に，さ

らに σ_z の値によって区別されねばならないことになる。それには波動関数を x, y, z, t および σ_z を変数とする関数 $\psi(x, y, z, \sigma_z, t)$ として表す必要がある。ただし σ_z は二つの値 $+1$ および -1 だけを取り得る変数である。言い換えれば波動関数は

$$\left.\begin{aligned}\psi(x, y, z, +1, t) &\equiv \psi_+(x, y, z, t)\\ \psi(x, y, z, -1, t) &\equiv \psi_-(x, y, z, t)\end{aligned}\right\} \tag{13.62}$$

という二つの成分より成るとも考えられる。これはまた二行一列の行列とみると，スピンを表す行列 (13.57) との間の掛算は

$$\sigma_x\psi = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_+\\ \psi_-\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\psi_-\\ \psi_+\end{pmatrix} \tag{13.63}$$

等となり，一般に σ_{lmn} と ψ との掛算は

$$\sigma_{nlm}\psi = \begin{pmatrix}n & l-\mathrm{i}m\\ l+\mathrm{i}m & -n\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_+\\ \psi_-\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}n\psi_+ + (l-\mathrm{i}m)\psi_-\\ (l+\mathrm{i}m)\psi_+ - n\psi_-\end{pmatrix} \tag{13.64}$$

で定義される。

特に x, y, z, t のいかんにかかわらず，$\psi_- = 0$ という場合には，σ_z の値が $+1$，すなわち電子のスピンが z 軸の方向に向かい，反対に $\psi_+ = 0$ ならば σ_z の値が -1，すなわちスピンが $-z$ 方向に向かうことを表すものと考える。さらに一般に ψ_+ も ψ_- 共に 0 でない場合には，スピンは z 方向に対してある傾きを有するものと考える。そしてそのような場合には z 方向のスピンの値は $+\frac{\hbar}{2}$ か $-\frac{\hbar}{2}$ か不明で，波動関数からはただ，それらの値を取る確率が推定されるだけである。すなわち電子が時刻 t に点 (x, y, z) 付近の微小体積 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 内にあり，かつ z 方向のスピンが $+\frac{\hbar}{2}$ である確率は

$$|\psi_+(x, y, z, t)|^2 \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$$

で与えられ，また同じく $-\frac{\hbar}{2}$ である確率は

$$|\psi_-(x, y, z, t)|^2 \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$$

で与えられるものと考える。ただし波動関数は

$$\iiint \{|\psi_+(x, y, z, t)|^2 + |\psi_-(x, y, z, t)|^2\}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = 1 \tag{13.65}$$

という規格化の条件を満足するものと仮定する。

次に $\psi(x,y,z,\sigma_z,t)$ の満足すべき波動方程式を導き出すことを試みる。スカラーポテンシャル $A_0(x,y,z,t)$，ベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}(x,y,z,t)$ である電磁場に置かれた電子に対する Hamilton 関数は，スピンを無視した場合，第 2 章 (11.27)，すなわち

$$H=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A})^2-eA_0 \tag{13.66}$$

で与えられる。ところが電子がスピン $\boldsymbol{s}=\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ を有することに対応して

$$\boldsymbol{\mu}=-\frac{e\boldsymbol{s}}{mc}=-\frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \tag{13.67}$$

という**固有の磁気能率**を持つと仮定することによって，スペクトルの多重性および異常 Zeeman 効果が説明されるのである（これに対する量子力学的な基礎づけは，Dirac の相対性電子論によって，初めて与えられる）。このように電子を $\boldsymbol{\mu}$ という磁気能率を持った小さな磁石と見なすと，これが $\boldsymbol{H}$ という磁場に置かれた場合には

$$-\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{H}=\frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{H} \tag{13.68}$$

というエネルギーが付加されるはずである。ところがこの磁石は電子と一緒に動いているのであるから，その速度を $\boldsymbol{v}$ とすると，電場 $\boldsymbol{E}$ が作用すればさらに

$$-\frac{1}{2c}\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{v})=\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{p}) \tag{13.69}$$

というエネルギーが付加される。したがって Hamilton 関数は

$$H=\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2-eA_0+\frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\,\boldsymbol{H}+\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{p}) \tag{13.70}$$

となる。

いま例えば $A_0(r)$ というスカラーポテンシャルで与えられる中心力場で動く電子に，さらに z 方向に向いている一様な磁場 H_0 が動く場合には，ベクトルポテンシャルは

$$A_x=-\frac{1}{2}H_0y,\quad A_y=\frac{1}{2}H_0x,\quad A_z=0 \tag{13.71}$$

で，電場は

$$\boldsymbol{E} - \operatorname{grad} A_0 = -\frac{\boldsymbol{r}}{r}\frac{\mathrm{d}A_0}{\mathrm{d}r} \tag{13.72}$$

となるから，Hamilton 関数は

$$H = \frac{1}{2m}({p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2) - eA_0 + \frac{eH_0}{2mc}(m_z + \hbar\sigma_z) - \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}A_0}{\mathrm{d}r}\boldsymbol{\sigma}\,\boldsymbol{m} \tag{13.73}$$

となる。ただし

$$\boldsymbol{m} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \tag{13.74}$$

は角運動量，m_z はその z 方向の成分を表す。

特に磁場が $H_0 = 0$ という場合を考えると，電子のスピンを無視すれば，(13.73) の右辺の第一項と第二項だけが残り，これと角運動量 $\boldsymbol{m}$ とは交換可能な量であった。ところが電子のスピンを考慮すると，これと軌道運動との相互作用に原因するエネルギーが (13.73) の右辺の最後の項として付け加わることになる。この項は $\boldsymbol{m}$ とは交換可能でない。なぜかといえば (13.11) により

$$m_x(\sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z) - (\sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z)m_x = \mathrm{i}\hbar(\sigma_y m_z - \sigma_z m_y) \tag{13.75}$$

等が成立する。あるいはベクトル的に書けば

$$\boldsymbol{m}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{m}) - (\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{m})\boldsymbol{m} = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\sigma}\times\boldsymbol{m} \tag{13.76}$$

となる。したがって軌道運動の角運動量はもはや運動の定数ではないのである。

ところが (13.76) に対応して，(13.52) 等から

$$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{m}) - (\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{m})\boldsymbol{\sigma} = -2\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\times\boldsymbol{m} \tag{13.77}$$

得られるから

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{m} + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{m} + \boldsymbol{s} \tag{13.78}$$

は $\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{m}$ と交換可能となり，したがって Hamilton 関数全部とも交換可能となる。これは全角運動量 $\boldsymbol{J}$，すなわち軌道運動の角運動量 $\boldsymbol{m}$ とスピン角運動

量 $\boldsymbol{s}$ のベクトル和が運動の定数であることを意味する。$\boldsymbol{J}$ は $\boldsymbol{m}$ と同様な交換関係

$$\boldsymbol{J} \times \boldsymbol{J} = \mathrm{i}\hbar \boldsymbol{J} \tag{13.79}$$

を満足するベクトルであるから

$$J = {J_x}^2 + {J_y}^2 + {J_z}^2 \tag{13.80}$$

の固有値は

$$\hbar^2 j(j+1)$$

という形となる。ただし j は**内部量子数**と呼ばれ，0 または整数，半整数のいずれかの値を取る。いま方位量子数が l であったとすると，j の取る値は

$$j = l + \frac{1}{2} \quad l - \frac{1}{2} \tag{13.81}$$

のいずれかとなる。したがって原子内の電子の状態は，全量子数 n，方位量子数 l，磁気量子数 m だけでは定まらず，さらに内部量子数 j によって区別される。そして j の値によって，$\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{m}$ の値も違ってくるので，エネルギー準位は二つに分かれる。これがアルカリ原子のスペクトルの二重項の原因である。

第 4 章
量子力学の基礎概念

14　物理量の固有値と平均値

14.1　固有値問題の一般化

前章で述べたように，Heisenberg らの量子力学においては，物理量は一般に Hermite 型の無限行列として表されるものと考えられた。そして特に Hamilton 関数を対角行列とした場合，その対角要素が体系の取り得るエネルギーの固有値となったのである。その他の物理量の中でも，特に Hamilton 関数と交換可能な量は，それと同時に対角行列として表すことができるために，対角要素がそれぞれの量の実際に取り得る値であると解釈できたのである。

他方において Schrödinger の波動力学においては，第 2 章で詳しく論じた通り，座標 x, y, z は通常の数と考え，運動量 p_x, p_y, p_z を波動関数 $\psi(x, y, z, t)$ に施すべき微分演算子

$$p_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z} \tag{14.1}$$

と見なす。それに伴って，Hamilton 関数も演算子となり，それから作った Schrödinger の微分方程式の固有値が，体系の取り得るエネルギーの固有値となり，これに属する固有関数が体系の定常状態を表すと考えられたのである。エネルギー以外の物理量，例えば角運動量のようなものも，第 13 節「角運動量とスピン」で詳しく述べたようにやはり演算子として表すことができた。そして特に中心力場で動く粒子の場合には，定常状態を表す波動関数は，同時に角運動量の絶対値の二乗 M および z 方向の成分 m_z を表す行列の一組の固有

値に対応する状態でもあった。言い換えれば，(13.42) で与えられる固有関数 ψ_{nlm} はエネルギーのみならず，角運動量に関する固有値問題の解でもあった。詳しくいえば (13.33) および (13.34) という微分演算子から作った微分方程式

$$\left.\begin{aligned} -\mathrm{i}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} &= m\psi \\ -\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right) &= l(l+1)\psi \end{aligned}\right\} \tag{14.2}$$

の固有値 m および $l(l+1)$ に属する固有関数である。

このようにわれわれは固有値問題を，まず Hamilton 関数と交換可能となる量，例えば中心力場における角運動量（第 13 節「角運動量とスピン」の例題 10 参照）へ拡張することができる。するとさらにこれを任意の物理量に関する固有値問題へ一般化しようとする要求が自然と起こってくる。そしてそれは次のような形を取るものと考えられる。例えば運動量 p_x, p_y, p_z のそれぞれの固有値 p_x', p_y', p_z' に属する固有関数 $\psi(x,y,z)$ は

$$\left.\begin{aligned} -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} &= p_x'\psi \\ -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial y} &= p_y'\psi \\ -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial z} &= p_z'\psi \end{aligned}\right\} \tag{14.3}$$

という連立方程式の解として与えられるであろう。(14.3) の解は

$$\psi = A\exp\left\{\frac{\mathrm{i}(p_x'x+p_y'y+p_z'z)}{\hbar}\right\} \tag{14.4}$$

のような平面波に他ならない。ただし A は場所に無関係な定数を表す。そして p_x', p_y', p_z' の任意の一組の実数値に一つの平面波が対応するので，運動量の成分 p_x, p_y, p_z の固有値は連続的で，いずれも $(-\infty, +\infty)$ の間の任意の実数となってくる。

特に粒子の質量が m で，自由に運動する場合には，(14.4) は Schrödinger 式

$$\triangle\psi + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 \tag{14.5}$$

の固有値

$$E = \frac{1}{2m}({p_x}'^2 + {p_y}'^2 + {p_z}'^2) \tag{14.6}$$

に属する固有状態でもある。あるいは時間因数をも含めて書けば (14.4) の代わりに

$$\psi = A \exp\left\{\frac{\mathrm{i}({p_x}'x + {p_y}'y + {p_z}'z - Et)}{\hbar}\right\} \tag{14.7}$$

という形の波動関数が得られる。

ところが粒子に外力が働いている場合には，(14.4) のような平面波はもはや Schrödinger 式の解 ψ とは一致しない。その代わりに，ψ は一般に

$$\psi(x,y,z) = \iiint a({p_x}', {p_y}', {p_z}') \exp\left\{\frac{\mathrm{i}({p_x}'x + {p_y}'y + {p_z}'z)}{\hbar}\right\} \mathrm{d}{p_x}' \mathrm{d}{p_y}' \mathrm{d}{p_z}' \tag{14.8}$$

という Fourier 積分の形に書けるであろう。ただし積分は ${p_x}', {p_y}', {p_z}'$ について，いずれも $-\infty$ から $+\infty$ まで行う。別の言葉でいえば，(14.8) は任意関数 $\psi(x,y,z)$ を運動量の色々な固有値に属する固有関数の重ね合わせとして表し得ることを示している。

ところでわれわれは第 2 章において，波動関数 $\psi(x,y,z)$ に次のような物理的意味を与えた。すなわち状態 $\psi(x,y,z)$ にある粒子の位置は確定していない。(x,y,z) 点付近の体積 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ の内側に見出される確率が

$$|\psi(x,y,z)|^2 \, \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{14.9}$$

で与えられるだけである。これに対応して，われわれは (14.8) で表される状態 $\psi(x,y,z)$ にある粒子の運動量 p_x, p_y, p_z は，一般に確定していないと考える。すなわち実際運動量の測定を行ったとすると，その結果は一定しない。同様な状態 ψ で何回も観測をやると，結果は場合によって違う。われわれの予知し得るのは，どういう結果の得られる確率がどの位かということだけである。そして測定の結果 $({p_x}', {p_x}' + \mathrm{d}{p_x}'), ({p_y}', {p_y}' + \mathrm{d}{p_y}'), ({p_z}', {p_z}' + \mathrm{d}{p_z}')$ の範囲内にある確率は，(14.9) との類推により

$$C \cdot |a({p_x}', {p_y}', {p_z}')|^2 \, \mathrm{d}{p_x}' \mathrm{d}{p_y}' \mathrm{d}{p_z}' \tag{14.10}$$

ような形で与えられるであろうと推定される。ただし C は x, y, z および ${p_x}', {p_y}', {p_z}'$ に無関係な正の定数である。そこで ψ を規格化された関数，すなわち

$$\iiint |\psi(x,y,z)|^2 \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = 1 \tag{14.11}$$

とした場合に

$$\iiint C|a({p_x}', {p_y}', {p_z}')|^2 \,\mathrm{d}{p_x}'\,\mathrm{d}{p_y}'\,\mathrm{d}{p_z}' = 1 \tag{14.12}$$

であるという条件を付加すると，Dirichlet の定理により，

$$C = h^3 \tag{14.13}$$

が直ちに得られる（付録 IV「直交関数系」第 11 節「固有関数の一般的性質」参照）。

そこで連続的な媒介変数 ${p_x}', {p_y}', {p_z}'$ で区別される直交関数の規格化された系列として，(14.4) の代わりに

$$\psi_{{p_x}',{p_y}',{p_z}'}(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{h^3}} \exp\left\{\frac{\mathrm{i}({p_x}'x + {p_y}'y + {p_z}'z)}{\hbar}\right\} \tag{14.4'}$$

を取り，(14.8) の代わりに

$$\psi(x,y,z) = \iiint a({p_x}', {p_y}', {p_z}')\psi_{{p_x}',{p_y}',{p_z}'}(x,y,z)\,\mathrm{d}{p_x}'\,\mathrm{d}{p_y}'\,\mathrm{d}{p_z}' \tag{14.8'}$$

という展開を行うと，運動量の測定結果が $({p_x}', {p_x}' + \mathrm{d}{p_x}')$ 等の間に落ちる確率は，(14.10) の代わりに

$$|a({p_x}', {p_y}', {p_z}')|^2 \,\mathrm{d}{p_x}'\,\mathrm{d}{p_y}'\,\mathrm{d}{p_z}' \tag{14.10'}$$

で与えられることになる。

14.2　物理量の平均値

以上のような解釈が正しいとすると，状態 ψ にたいして多数回の観測の結果として得られる運動量の平均値 $\bar{p}_x, \bar{p}_y, \bar{p}_z$ は

$$\bar{p}_x = \iiint |a({p_x}', {p_y}', {p_z}')|^2 {p_x}' \,\mathrm{d}{p_x}'\,\mathrm{d}{p_y}'\,\mathrm{d}{p_z}' \tag{14.14}$$

等で与えられることになる。

ところが一方 (14.8′) の両辺を微分すると

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}=\iiint a(p_x',p_y',p_z')p_x'\psi_{p_x'p_y'p_z'}(x,y,z)\,\mathrm{d}p_x'\,\mathrm{d}p_y'\,\mathrm{d}p_z' \quad (14.15)$$

となるので，両辺にそれぞれ

$$\tilde{\psi}(x,y,z)=\iiint \tilde{a}(p_x',p_y',p_z')\tilde{\psi}_{p_x'p_y'p_z'}(x,y,z)\,\mathrm{d}p_x'\,\mathrm{d}p_y'\,\mathrm{d}p_z' \quad (14.16)$$

の両辺を乗じ，全体積について積分すると，再び Dirchlet の定理により

$$\iiint\tilde{\psi}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z=\iiint|a(p_x',p_y',p_z')|^2p_x'\,\mathrm{d}p_x'\,\mathrm{d}p_y'\,\mathrm{d}p_z' \quad (14.17)$$

が得られる。したがって運動量を (14.1) で定義された微分演算子とみると，(14.14) により

$$\bar{p}_x=\iiint\tilde{\psi}p_x\psi\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \quad (14.18)$$

が成立することになる。これは第 2 章「波動力学の概観」で述べた狭義の波動力学における波束の中心の位置，あるいは座標の平均値の定義 (11.22) の極めて自然な一般化になっている。

そこでわれわれはこの定義をさらに拡張して，規格化された波動関数 $\psi(x,y,z)$ で表される状態にある粒子の位置 (x,y,z) および運動量 (p_x,p_y,p_z) の任意関数 $f(x,y,z,p_x,p_y,p_z)$ を測定した場合に得られる種々の結果の平均値は

$$\bar{f}=\iiint\tilde{\psi}f(x,y,z,p_x,p_y,p_z)\psi\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \quad (14.19)$$

で与えられるものと考える。ただし f の中の p_x,p_y,p_z は右の方にある関数に作用する，(14.1) で定義された微分演算子を意味する。

ここで注意すべきは，関数 f の中に x,y,z と p_x,p_y,p_z との和だけでなく，積も含まれている場合には，一般にその順序をも指定しておかねばならないこ

とである。なぜかといえば

$$\left.\begin{aligned}(xp_x - p_x x)\psi &= x\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) + \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi)\\ &= \mathrm{i}\hbar\psi\\ (xp_y - p_y x)\psi &= x\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial y}\right) + \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}(x\psi)\\ &= 0\end{aligned}\right\} \tag{14.20}$$

等の関係式が ψ のいかんにかかわらず成立する（これは Heisenberg の行列表示における交換関係 (13.3) と同等である）。したがって例えば，xp_x と $p_x x$ とは異なる演算子で，それらの平均値の差は 0 ではなく，

$$\overline{xp_x} - \overline{p_x x} = \iiint \tilde{\psi}\mathrm{i}\hbar\psi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = \mathrm{i}\hbar \tag{14.21}$$

となるのである。

以上の考察において，われわれは測定の時間を度外視していた。しかし実際はある体系に対して，ある物理量を測定する場合，それがいつ行われたかによって，結果は一般に異なるものと推定される。ゆえにわれわれは時間をも含む波動関数 $\psi(x,y,z,t)$ を取り，任意の物理量 $f(x,y,z,p_x,p_y,p_z)$ の時間 t における平均値——あるいは**期待値**といった方がより適切かも知れない——を

$$\bar{f}(t) = \iiint \tilde{\psi}(x,y,z,t) f(x,y,z,p_x,p_y,p_z)\psi(x,y,z)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \tag{14.22}$$

で定義することにしよう。ただし $\psi(x,y,z,t)$ は時間 t のいかんにかかわらず，

$$\iiint \tilde{\psi}(x,y,z,t)\psi(x,y,z,t)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = 1 \tag{14.23}$$

という規格化の条件を満たすものとする。このように取り得ることは，第 2 章「波動力学の概観」第 10 節「非周期運動の量子化」の考察から明らかである。なぜかといえば

$$\frac{\partial}{\partial t}\iiint \tilde{\psi}\psi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \tag{14.24}$$

は連続方程式 (10.9) により，無限遠における表面積分に等しく，従って ψ が遠方で十分小さくなる限り (14.24) は 0 となるのであるから，ある時刻に (14.23) が成立する以上，それはいつまでも保持されるからである。

特に粒子がある定常状態に置かれていたとすると，波動関数は

$$\psi(x,y,z,t) = \chi(x,y,z)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}Et}{\hbar}} \tag{14.25}$$

という形に書かれるから，任意の物理量 $f(x,y,z,p_x,p_y,p_z)$ の平均値は

$$\bar{f}(t) = \iiint \tilde{\chi} f(x,y,z,p_x,p_y,p_z)\chi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \tag{14.26}$$

となり，まったく時間に無関係となる。言い換えれば，定常状態において物理量を測定する場合には，いつ測定してもその結果の予期値に変わりがないのである。ここに定常状態という言葉の量子力学的な意味づけを見出すのである。

上記の推論は容易に多くの粒子から成る，自由度の大きな体系へ拡張することができる。さらにまた，粒子がスピンの自由度を持つ場合にも適当な変形を行うことができる。すなわち例えば電子の状態が，スピンを考慮した場合，第3章の (13.62) で示されるように二つの成分を持つ波動関数

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_+(x,y,z,t) \\ \psi_-(x,y,z,t) \end{pmatrix} \tag{14.27}$$

で表されたとすると，x 方向のスピン σ_x の平均値は，$\frac{\hbar}{2}$ を単位として

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \iiint \tilde{\psi}\sigma_x\psi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \\ &= \iiint (\tilde{\psi}_+, \tilde{\psi}_-) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \\ &= \iiint (\tilde{\psi}_+, \tilde{\psi}_-) \begin{pmatrix} \psi_- \\ \psi_+ \end{pmatrix} \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \\ &= \iiint (\tilde{\psi}_+\psi_- + \tilde{\psi}_-\psi_+)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \end{aligned} \tag{14.28}$$

で定義される。ただし，$\tilde{\psi}$ は

$$\tilde{\psi} = (\tilde{\psi}_+(x,y,z,t), \tilde{\psi}_-(x,y,z,t)) \tag{14.29}$$

という一行二列の行列と見なす。すると規格化の条件 (13.65) は

$$\iiint \tilde{\psi}\psi \,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$
$$= \iiint (\tilde{\psi}_+\psi_+ + \tilde{\psi}_-\psi_-)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = 1 \tag{14.30}$$

と書くことができる。同様にして，σ_y, σ_z の平均値を定義することができる。さらに一般に方向余弦が (l, m, n) で与えられる方向のスピンの成分 σ_{lmn} の平均は，(13.64) により

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{lmn} &= \iiint \tilde{\psi}\sigma_{lmn}\psi \,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \\ &= l\iiint (\tilde{\psi}_+\psi_- + \tilde{\psi}_-\psi_+)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \\ &\quad + m\iiint (\mathrm{i}\tilde{\psi}_-\psi_+ + \mathrm{i}\tilde{\psi}_+\psi_-)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \\ &\quad + n\iiint (\tilde{\psi}_+\psi_+ - \tilde{\psi}_-\psi_-)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \\ &= l\bar{\sigma}_x + m\bar{\sigma}_y + n\bar{\sigma}_z \end{aligned} \tag{14.31}$$

で与えられる。

15　微視的現象の特質

15.1　不確定性原理

前段で述べたように，一つの粒子がある状態 ψ にあった場合，ある物理量 f を測定した結果は一般に不定であるが，多数回についての平均値は，ψ が規格化されているとして

$$\bar{f} = \iiint \tilde{\psi} f \psi \,\mathrm{d}v \tag{15.1}$$

という定まった値を取る。そこで結果の不確定さの程度，すなわち平均値からどれくらいずれた値がどの程度の確率で現れるかを示す目安として

$$(f - \bar{f})^2$$

という量の平均値の平方根を取ってみる。このような意味の平均誤差を Δf と書くことにすると，定義により

$$(\Delta f)^2 = \iiint \tilde{\psi}(f - \bar{f})^2 \psi \, \mathrm{d}v \tag{15.2}$$

である。

いま特に粒子の x 座標の測定を行うものとすると，その平均誤差の自乗は

$$(\Delta x)^2 = \iiint \tilde{\psi}(x - \bar{x})^2 \psi \, \mathrm{d}v \tag{15.3}$$

である。座標原点の位置を $\bar{x}$ 軸上の点 x に移し，新しい座標を改めて x と書けば $\bar{x} = 0$ で，

$$(\Delta x)^2 = \iiint \tilde{\psi} x^2 \psi \, \mathrm{d}v \tag{15.3'}$$

となる。

次に同じ波動関数 ψ によって表される状態において，運動量の方向の成分を測ったものとすると，その平均誤差の二乗は

$$(\Delta p_x)^2 = \iiint \tilde{\psi}(p_x - \bar{p}_x)^2 \psi \, \mathrm{d}v \tag{15.4}$$

となる。そこで改めて

$$\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\bar{p}_x x}{\hbar}} \psi \equiv \varphi$$

と書くことにすると一方において (15.3′) は

$$(\Delta x)^2 = \iiint \tilde{\varphi} x^2 \varphi \, \mathrm{d}v \tag{15.3''}$$

となり，他方において

$$\begin{aligned}(p_x - \bar{p}_x)^2 \psi &= \left(-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \bar{p}_x\right)^2 \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\bar{p}_x x}{\hbar}} \varphi \\ &= \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\bar{p}_x x}{\hbar}} \left(-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \varphi \end{aligned} \tag{15.5}$$

という関係があるから (15.4) は

$$(\Delta p_x)^2 = \iiint \tilde{\psi} {p_x}^2 \varphi \, \mathrm{d}v$$
$$= -\hbar^2 \iiint \tilde{\varphi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \, \mathrm{d}v \tag{15.4'}$$

となる。ところで x 座標の平均誤差の二乗，すなわち (15.3″) が有限であるためには，φ は $|x|$ の大きなところで十分小さくなっていなければならない。その場合は (15.4′) は部分積分を行って

$$(\Delta p_x)^2 = \hbar^2 \iiint \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \, \mathrm{d}v \tag{15.4''}$$

と書くことができる。

そこで

$$x\phi \equiv f, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} \equiv g \tag{15.6}$$

と書くことにすると，(15.3″) と (15.4″) とから

$$(\Delta x)^2 (\Delta p_x)^2 = \hbar^2 \iiint \tilde{f} f \, \mathrm{d}v \iiint \tilde{g} g \, \mathrm{d}v \tag{15.7}$$

が得られる。いま未知数 λ に関する二次方程式

$$\iiint (\tilde{f}\lambda + \tilde{g})(f\lambda + g) \, \mathrm{d}v = 0 \tag{15.8}$$

すなわち

$$\lambda^2 \iiint \tilde{f} f \, \mathrm{d}v + \lambda \iiint (\tilde{f} g + f \tilde{g}) \, \mathrm{d}v + \iiint \tilde{g} g \, \mathrm{d}v = 0 \tag{15.8'}$$

を考えてみると，λ が実数ならば (15.8) の左辺の被積分項は常に 0 または正であるから，積分した結果も常に 0 または正のはずで，0 となるのは (x, y, z) のすべての値に対して

$$f\lambda + g = 0 \tag{15.9}$$

が成立する場合に限られている。そうでない場合には (15.8′) の二次式は実根を持ち得ないため，判別式は正でないはずである。すなわち

$$4 \iiint \tilde{f} f \, \mathrm{d}v \cdot \iiint \tilde{g} g \, \mathrm{d}v \geq \left| \iiint (\tilde{f} g + f \tilde{g}) \, \mathrm{d}v \right|^2 \tag{15.10}$$

が成立するはずである。ただし等号は (15.9) が成立する場合に限られる。これを (15.7) と比較すると

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}\left|\iiint (\tilde{f}g + f\tilde{g})\,\mathrm{d}v\right| \tag{15.11}$$

が得られる。それにもかかわらず (15.6) により

$$\begin{aligned}\iiint (\tilde{f}g + f\tilde{g})\,\mathrm{d}v &= \iiint \left(\tilde{\varphi}x\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial x}x\varphi\right)\mathrm{d}v \\ &= \iiint x\frac{\partial(\tilde{\varphi}\varphi)}{\partial x}\,\mathrm{d}v\end{aligned}$$

てあるから，一度部分積分を行うと，$|x|$ を大きくすれば $x\tilde{\varphi}\varphi$ が小さくなるので

$$\left|\iiint (\tilde{f}g + f\tilde{g})\,\mathrm{d}v\right| = \iiint \tilde{\varphi}\varphi\,\mathrm{d}v = \iiint \tilde{\psi}\psi\,\mathrm{d}v = 1$$

となる。したがって (15.11) は

$$\Delta x \cdot \Delta p_x > \frac{\hbar}{2} \tag{15.12}$$

となる。

この結果は一体何を意味しているであろうか。いまわれわれの取り上げた状態 ψ において，粒子の座標 x が比較的にはっきり定まってるものとすると，Δx は相当小さくなっているであろう。ところがこのような状態において運動量の成分 p_x を測定した場合の平均誤差は

$$\Delta p_x \geq \frac{1}{\Delta x}\cdot\frac{\hbar}{2}$$

という制限以上に小さくすることはできない。言い換えれば粒子の位置がはっきり定まっていればいる程，それに反比例してその運動量は不定になってくる。反対に運動量が比較的はっきりしている状態においては座標の値がそれだけ不確定になっている。この意味において，位置およびこれに共役な運動量が同時に正確に決定されているような状態は存在し得ないのである。これがよく

知られた **Heisenberg の不確定性原理**であって，(15.12) はその数学的表現に他ならない。

なお $\Delta x \Delta p_x$ が極小となるのは，(15.10) において等号が成立する場合であるが，それは ψ ないし φ が (15.9) を満足する場合，すなわち

$$\lambda x \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0 \tag{15.9'}$$

あるいは φ が

$$\varphi = \mathrm{e}^{-\frac{\lambda}{2}x^2} \chi(y, z) \tag{15.13}$$

のように，x に関して Gauss の誤差関数の形になっている場合に限られている。

以上は量子力学の数学的形式およびこれに対する統計的な解釈から，必然的に導き出される結論である。そうであるなら現実におけるわれわれの観測というものが，常にこの不確定性原理と矛盾なく行われているであろうか。この原理の要求する制限以上に精密な測定を行うことは，絶対に不可能であろうか。これらの疑問に対して，Heisenberg および Bohr は次のような**思考実験**によって答えているのである。

その一つはよく知られた**ガンマ線顕微鏡**の実験である。図 8 のように，顕微鏡の対物レンズの視野に入った電子 e がレンズの半径に対して角 ε を張っていたとすると，光学の法則により顕微鏡の軸に垂直な x 方向に対する分解能は

$$\Delta x \sim \frac{\lambda}{\sin \varepsilon} \tag{15.14}$$

で与えられる。ただし λ は使用される光の波長を意味する。言い換えれば電子の x 座標は，一般に (15.14) で表される精度以上に正確に定めることはできない。しかし使用する光の波長 λ を短くして行けばこの精度はいくらでも高められる。例えば可視光線の代わりに X 線ないし γ 線を使えば，そのような顕微鏡を製作することが技術的に可能かどうかは別問題として，少なくとも原理的には電子の位置を十分正確に測定し得るはずである。

さてこの種の測定によって，実際に電子が観測されるためには，例えば図のように右方から入ってきた光の一部が電子によって散乱され，レンズの中に

入ってこなければならない。ところが光の振動数を ν とすると，それはエネルギーが $h\nu$ で，運動量が $\frac{h\nu}{c}$ という光子の集まりである。それが電子によって散乱される際には，Compton 効果によって電子は反動を受けるであろう（第 1 章「量子論の発達」第 3 節「光の粒子性」参照)。そのために電子の x 方向の運動量 p_x に変化を生ずるであろう。このように散乱された光子は開き ε を持ったレンズのどの部分へ入って行ったか不明であるから，電子の運動量の成分 p_x の変化も

$$\Delta p_x \sim \frac{h\nu}{c}\sin\varepsilon \tag{15.15}$$

の程度の不確定性を伴わざるを得ない。(15.14) と (15.15) とから，$\lambda = \frac{c}{\nu}$ という関係により，直ちに不確定性関係

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h \tag{15.16}$$

が出てくる。言い換えれば電子の位置の測定が，その時刻における運動量に関して，(15.16) の制限以上に精細な知識を得ることを不可能にしてしまう結果となるのである。

このような推論に対して，例えば次のような反問がなされるかもしれない。「散乱後の光子がどの方向に進んで行ったかを知るために，顕微鏡が光子を受

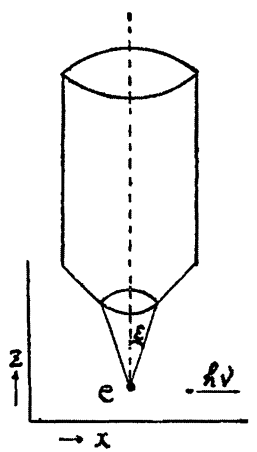


図 8

け入れた結果として持った運動量を測ったらどうか」。しかしこれは不確定性関係の回避には少しも役立たない。なぜかといえば顕微鏡の運動量を測定しようとすれば，たちまちその位置との間の不確定性関係が問題となる。顕微鏡自身の位置が不確定となれば，電子の位置にも同じ程度の不確定性を伴うことになるから，(15.16) の制限はどこまでも付きまとうのである。この種の疑問はさらに色々と起こってくるであろうが，電子の位置の測定に使用する光子が波動と粒子の二重性を有する限り，不確定性関係の埒外(らちがい)に出ることはどうしても不可能である。それなら電子の位置を定めるのに，光を使わないことにしたらどうであろうか。例えば図 9 のように，z 方向に進む電子の通路に垂直な衝立 A を置き，x 方向の幅が d である隙間を開けておいたとすると，これを通過した電子の座標は

$$\Delta x \sim d \tag{15.17}$$

という精度で知られたことになる。ところでこの電子の運動量を p とすると，これに伴う de Broglie 波は波長

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

という平面波であるから，幅 d の隙間を通る際に回折によって角度 α で広がる。その程度は

$$\sin\alpha \sim \frac{\lambda}{d} \tag{15.18}$$

という関係で与えられるので，電子の x 方向の運動量は

$$\Delta p_x \sim p\sin\alpha \sim \frac{h}{d} \tag{15.19}$$

という不確定さを伴うことになる。したがって (15.17) と (15.18) とから再び不確定性関係 (15.16) が得られる。今度は電子自身が粒子と波動の二重性を持っているためにこの制限を受けるのであるから，他のどんな測定方法を考えて見ても所詮(しょせん)免(まぬが)れ得ないことがわかる。

量子力学的な諸量の観測に対して上記のような制限がある以上，われわれは電子の**速度**というような量を測るにあたっても，古典力学的に見て最も直接的

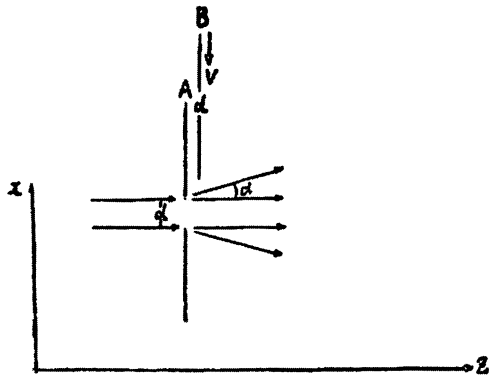


図 9

な方法は，もはや適用できないのである。すなわち異なる二つの時刻において粒子の位置の測定を行ったとすると，粒子がまったく自由である限りその間の速度，言い換えれば後の測定前の速度がわかる。しかしわれわれに取って必要な測定後の速度は，位置の測定に伴う不確定さ以上に正確に知ることはできないのである。そこでもっと間接的な方法，例えば **Doppler 効果**を利用するとか，あるいは帯電粒子の場合ならば磁場による屈曲を利用するとかいう方法を採用しなければばならない。これらの場合にも常に，物質ないしは光に関する粒子・波動の二重性の結果として速度ないしは運動量の測定の精度を高めれば，それだけ位置の不確定性が増大し，どうしても不確定性関係 (15.16) の制約を免れることができないことが示される。なおここで注意すべきは量子力学の一般的形式から (15.12) を演繹する際には，同一の状態 ψ にある多数の電子のあるものには位置，他のものには運動量を測定した結果として得られた統計的分布が問題となっていたのに対して思考実験の場合には個々の測定に伴う反動自身が問題の中心となっていることである。この点になお曖昧なものが残っているが，ここではこれ以上立ち入ることは差しひかえる。

以上の議論は自由な電子の位置ないし運動量の測定に伴う不確定性に関するものであった。電子が原子内に束縛されている場合には問題はもう少し複雑である。なぜかといえば，電子が原子内で一つの定常状態にあれば，その波動関

数はエネルギーの固有値，および他の量子数によって推定される特別な形をしている。したがって $\Delta x, \Delta p_x$ 等もそれに応じた有限の値を持っているが，その積は場合によっては，h より遥かに大きくなる。次の例題 11 で示されるように，量子数が n の状態では

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim n\hbar \tag{15.20}$$

の程度である。これはわれわれが測定を行う前に，電子が原子内のある定常状態にあったことを知っている場合には，不確定性がそれだけ増大することを意味する。

この場合，量子数 n が小さければ小さい程 (15.20) の右辺は小さくなり，不確定性関係 (15.12) で表される極小値に近づくのであるが，その代わり電子の位置自身の不確定性 Δx 等は，この定常状態に対応する古典量子論的な軌道半径の程度となり，ある瞬間に電子が軌道上でどんな位置を占めているかを問うことはまったく無意味となる。言い換えれば，低い量子状態においては，古典的な軌道の概念は全然適用できないのである。強いて電子の位置の測定の精度を上げようとして，波長の短い光を当てると，電子はその反動で定常状態から逸脱してしまうのであるが，それにおかまいなしに，多数の原子について測定を行った結果として得られる電子の位置の分布を表すものが，とりも直さず密度 $\rho = \tilde{\psi}\psi$ である。これに反して量子数 n の非常に大きなところでは，n の近い値に対応する波動関数を重ね合わせて適当な波束を作ることによって，電子の軌道に対する量子力学的な模型を描くことができる。したがって Bohr の対応原理において拡張されているように，量子数 n の大きな極限では量子論と古典論とは自然に繋がっているのである。

いずれにしても，粒子の位置と運動量とを同時に正確には測り得ない以上，粒子の運動というような言葉も文字通りに解釈することは許されないことになる。特に電子のように質量の小さな粒子の場合にはそれが甚だしい。なぜかといえば速度が光速度 c に比して小さいとすると，x 方向の成分は

$$v_x = \frac{p_x}{m}$$

であるから，不確定性関係 (15.12) は

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m} \tag{15.21}$$

と書ける。電子の場合には，質量は

$$m = 9.1 \times 10^{-28} \text{ グラム}$$

であるから，位置の精度を

$$\Delta x \sim 10^{-8} \text{ センチメートル}$$

の程度とすれば，

$$\Delta v_x \gtrsim \frac{6.62 \times 10^{-27}}{4\pi \times 9.1 \times 10^{-28} \times 10^{-8}} \text{ センチメートル/秒}$$

すなわち速度の方向の精度は

$$\Delta v_x \gtrsim 0.6 \times 10^{8} \text{ センチメートル/秒}$$

となる。

これに反して，可視物体——顕微鏡下で見ることのできる微細な物体をも含めて——の場合には不確定性関係は何等の実際的な制限とならない。例えば

$$m = 10^{-15} \text{ グラム} \qquad \Delta x = 10^{-5} \text{ センチメートル}$$

というような——巨視的に見て—— 十分小さな値を入れても，(14.51) から得られる速度の方の精度の極限は

$$\Delta v_x \gtrsim 0.5 \times 10^{-7} \text{ センチメートル/秒}$$

であるから，この程度の微細粒子に対しては古典力学的な運動の概念および法則を無制限に使用して差し支えないのである。それどころではない。微視的な対象であっても，原子や分子あるいは原子核のように，電子に比して質量の大きなものでは，多くの場合において，古典力学的な粒子概念が相当な近似を

もって適用し得るのである。例えば結晶内において，木の球と針金とから作られた模型さながらに，原子ないし分子が空間的に規則正しい配列をしていると想像しても大した誤りではないのである。

例題 11. 一次元の調和振動子が量子数 n の状態にある場合，座標 q および運動量 p の間の不確定性関係は

$$\Delta q \cdot \Delta p = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \tag{15.22}$$

て与えられることを証明せよ（第 2 章「波動力学の概観」第 8 節「Schr ¨ odinger の方法」第 1 項「固有値問題」および付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照)。

15.2　相補性と因果律

前段で述べた物理的な諸量の間の不確定性関係が，物理的な現象に対するわれわれの見方に重大な変革を強要するものであることは特に Bohr の自然認識の本質に関する深い省察によって明らかになってきた。量子力学の出現する以前においても，既に Einstein の相対性原理のようなものは，古典物理学の諸概念が，光速度に近い位の速さで運動する物体に対しては，そのままでは適用できないことをわれわれに教えたのであった。しかし原子の世界で起こると考えられる諸種の現象に対する，精細な実験的知識を土台としてでき上った量子力学は，われわれがいままで使ってきた種々の概念の適用性に，もっと強い制限を要求することとなったのである。元来，位置とか速度とかエネルギーなどの概念は，われわれの目に見える物体の運動に関する日頃の経験から得られるものである。物理学が進歩するに伴って肉眼では見えない微細な粒子を研究の対象とするに至ったが，これに対してもやはり位置・速度等の諸概念が無条件で適用できるものと考えられてきた。実際気体に対する分子運動論の成功のようなことは，微視的な世界においても現象が力学的模型の通りに行われていることを信じさせるのに十分であった。ところが量子論の発達は，第 1 章において詳しく述べたように原子の世界に起こる諸現象の正しい記述に必要な，そして古典物理学とは相容れぬ不連続的な要素の，あらゆる方面への浸透を意味する

ものであった。別の言葉でいえば，それは古典物理学の見地からすれば両立し得ない二つの概念（例えば粒子と波動のような概念）を，同一の対象（例えば電子，あるいは光子）に帰属させることを余儀なくさせたのであった。このことは自然現象に対するわれわれの考え方の中に，微視的世界における事態に適合しない何物かが先入観となって入っていて，現象の完全な理解を妨害している結果であろうと推定される。それは一体何であるか。われわれは自然現象に厳密な法則があることを認める場合，その現象の自然的経過にほとんど何らの影響をも及ぼすことなく，それを観測し得ることを暗々裏に許していたのである。例えばある定まった原因によって，一定の結果が引き起こされるという意味における因果律は，現象の継起に何らの影響を及ぼすことなしに，原因および結果を観測し得ることを前提としているのである。古典力学の範囲においてはこれに関して何らの疑いもなかった。われわれがある時刻における太陽・月その他の天体の位置および速度を望遠鏡によって観測したとしても，それらの天体の運動は微塵も変化しない。そしてその後の運動は運動方程式によって一義的に決定されるという意味において，厳密な因果律が成立し得たのである。われわれはかくして，数年後に起こるべき日食を極めて正確に予言し得たのである。

それならば量子力学ではどうであるか。前段で述べた不確定性関係の制約があるために，個々の粒子の位置および速度の両方を同時に正確に決定することはできない。これは位置（または速度のいずれか一方）の測定が，測定される対象に，それが電子のように微小なものである場合には，著しい影響を及ぼす結果となり，速度（または位置）に当するわれわれの知識を無効にしてしまうことを意味している。したがって古典力学と同じ程度の精密さをもって，初期条件を与えることはできず，ある時間の経過の後に取るべき位置ないし速度を正確に予知することが不可能になる。

そこで粒子の運動という言葉を文字通りに解釈することを断念し，対象の状態を表現する波動関数 ψ の形を与えることによって満足するならば，そこに別種の因果律を認め得るのである。すなわち関数 ψ は波動方程式にしたがって，時間と共に一定の仕方で変形して行くのであるから，ある時刻における ψ

の形を知っているならば，それ以後の任意の時刻における ψ の形は一義的に定まってしまう。ところが次の章で詳しく論ずるように，量子力学では任意の形の ψ 関数で表される状態は，それに適当なある特定の量を測定すれば必ず定まった値が得られるものと仮定する。したがってそれぞれの時刻において，波動方程式を解いて得た ψ の形に応じて適当な量を測定して行くものと想像すると，これら一連の測定の結果は理論的に予知された通りの値を与えるはずである。量子力学においては，このような非常に制限された場合にのみ，因果律の成立を認め得るのであるが，もっと一般に任意の物理量の測定を行うものとすれば，その結果は一定ではなく，個々の場合にどの結果が得られるかは予知し得ない。ただ同様な状態にある同種の粒子を多数同時に考え，それらに同じ測定を行った場合に色々な結果の得られる頻度が ψ 関数の形から決定し得るだけである。この意味において，原子の世界では個々の対象に対する因果律は極めて特殊な条件の下にしか成立せず，多数の対象を同時に取り扱う場合に，初めて一般的な因果関係，いわゆる**統計的因果律**を認め得るに過ぎないのである。

このようにして量子力学の対象となっている電子とか光子とかいわれるものは，古典物理学における物質とは本質的に異なっている。それは決してある幾何学的な形を持ち，空間を運動する小物体（例えば塵埃（じんあい）の一つ一つ）をそのまま縮小したようなものではない。例えば電子がある瞬間に占めている位置，あるいはある瞬間における速さについて語ることには意味がある。しかしそれらを同時に与え得るものと考えてはならない。言い換えれば電子に対して，位置および速度の概念を，同時にそして無制限に適用することは許されない。そこには常に不確定性関係による制限のあることを忘れてはならない。しかしそうは言うものの，位置または速度の概念の一方だけでは，電子の振舞いを完全にいいあらわすことはできないのである。

Bohr はこの間の事情を**相補性**という言葉で表現した。すなわち同一の対象に関して，ある一定の実験によって得られる知識が，この実験と互いに邪魔しあうような他の実験によって得られる知識と相補って，初めてその対象の完全な記述が可能である場合，これらの知識または概念，あるいはもっと狭く見れ

ば，これらの実験によって測られる二つの量は互いに相補的であるという。粒子の座標 x とこれに共役な運動量 p_x のようなものは，その代表的な例であるが，一般に古典力学における正準変数中で，互いに共役なものに対応するような量子力学的な量の一組は，いつでも互いに相補的である。そして例えば時間 t とエネルギー E の一組をも，その仲間に入れることができる。なぜかといえば，例えば第 15.1 節「不確定性原理」の図 9 で示される思考実験において，粒子が衝立 A の隙間を通る時刻を測るために，同じ幅 d の隙間を持ったシャッター B を動かすものとする。その速さを V とすると，電子の通った時刻は精度

$$\Delta t \simeq \frac{d}{V} \tag{15.23}$$

で知ることができることになる。すると隙間を通って以後の電子波はその伝播速度を u とすると，長さ $u\Delta t$ しか持たない波群になっているから，それはもはや一定の振動数を持ったいわゆる**単色光**ではなく，振動数が少なくとも

$$\Delta\nu \simeq \frac{1}{\Delta t}$$

という範囲に広がっていることになる。これは電子のエネルギーが

$$\Delta E = h\Delta\nu \gtrsim \frac{h}{\Delta t}$$

という幅を持つことを意味する。これから

$$\Delta t \cdot \Delta E \gtrsim h \tag{15.24}$$

という不確定性関係が得られる。

ところで隙間を通過する以前には電子はある一定のエネルギーを持っていたはずである。隙間を通った後に，エネルギーの値が不確定になっているのはなぜかという疑問が起こる。これに対しては次のように答えることができる。第 15.1 節「不確定性原理」に逃べたように隙間を出た電子の進む方向は (15.18) で与えられる角 α だけ広がる。したがってそれはシャッターの動く方向に

$$|\Delta p| \sim p|\sin\alpha| \sim \frac{h}{d}$$

という程度の運動量を持つ。運動量の保存の法則により，シャッターの運動量もこれと同じだけ変化したはずである。シャッターは速さ V で動いているのであるから，その質量を M とすると，その運動エネルギー $\frac{1}{2}MV^2$ の変化は

$$|\Delta E| = MV|\Delta V| = V|\Delta p| \sim \frac{h}{d}V \tag{15.25}$$

である。したがって (15.23) により

$$|\Delta E| \sim \frac{h}{\Delta t} \tag{15.26}$$

の程度のエネルギーが，電子からシャッターに移されたか，あるいはシャッターから電子に与えられたことになり，しかもその値はこの範囲内で不確定なのである。これが隙間を通過した後の電子のエネルギーが不確定となった原因である。

さらにまた，波動と粒子の二重性の問題も，それらが互いに相補的な概念であると考えることによって，初めて完全に理解されるのである。すなわち例えば電子が粒子であるといった場合，それは不確定性関係の制限内においてのみ意味がある。この制限は電子が波動性をも見えているという事実に基づくものである。反対に電子を波動と見なすことも，無条件では許されない。なぜかといえば，電子を波束で代表したとすると，第 2 章第 10 節「非周期運動の量子化」以下において詳論したように波束は時間の経過と共に空間全体に広がる。そしてある瞬間に電子の位置を測定したとすると，これに対応して波束は突発的に，かつ非因果的にある一点付近に収縮してしまうと考えねばならない。これは一面において電子があくまでもその粒子性を保持しているためである。

このような事態を別の角度から見ると，自然現象の時間空間的記述と因果的法則の間の相補性を表すものとも解釈される。なぜかというと，例えば一個の他と隔離された粒子があったとすると，その運動量およびエネルギーは一定の値を保持するであろう。すなわちわれわれが一度，この粒子の運動量およびエネルギーの値を測定して知っていたとするならは，それ以後いつ測っても，初めと同じ値が得られることは確実である。このような意味において，そこに因果的法則の成立を認めることができる。しかしその代わり，われわれは粒子の

運動を時間空間的にたどって行くことを断念せねばならない。なぜかといえば，粒子の位置を相当な正確さをもって測定しようとする企ては，必ずその運動量およびエネルギーにある不明な変化を及ぼさずにはいないからである。逆にいえば，現象の経過の時間空間的追跡は，因果的法則の成立を犠牲にすることによってのみ可能となるのである。

以上がBohrおよびHeisenbergによって代表される，量子力学の基礎に関する見解である。そこにはわれわれが従来無批判に使用してきた多くの物理的な概念に対する，鋭くかつ深い反省が見られるのである。ところでこのような批判的傾向が，単に既存の諸概念の量子力学的対象への適用性の制限という消極的な側面の強調に終始するならば，むしろかえって理論体系の新しい領域への進展を抑止するおそれがあるのである。われわれは常に既存の諸概念の内容を，新しい対象の表現に適応するように改善して行こうとする積極的な努力を怠ってはならないのである。例えばわれわれは電子が粒子であるとか，波動であるとかいうような表現に，いつまでもかかわっていてはならない。われわれに取って必要なのは，電子とはスピンのようなものを考えない限り，位置または速度のいずれか一方だけを与えることによって，既にその状態が決定されてしまうようなある物であること，そしてこの種の非古典的な性質は，電子に限らずすべての量子力学的対象に遍(あまね)く認められ，それが微視的現象の観測の特質を規定するものであることを，量子力学の数学的定式化と互いに呼応してはっきりと理解することである。これらの点は次章において量子力学の一般理論を述べるにしたがって，自ら闡明(せんめい)されるであろう。

第 5 章
一般理論

16　量子力学的状態の表示

16.1　重ね合わせの原理

前章において，波動力学および量子力学の数学的方法およびそれに対する物理的解釈について一通り説明した。その場合，できるだけ簡単な，そして古典論との類推が容易な場合を例として，なかば歴史的にかつ帰納的に理論の持つべき形態を明らかにすることに努めた。

そこで改めて，われわれの持ち得た予備知識に基づいて，量子力学の一般的理論体系の構成を試みようと思う。その場合，できるだけ少数の基礎概念および法則から，できるだけ広い適用性を持った結論を演繹し得ることが望ましいのである。それには Dirac にしたがって，量子力学的状態に対する**重ね合わせの原理**を基本法則として取りあげるのが，最も都合がよいように思われる。

古典力学においては自由度が n の体系の運動状態は，座標 $q_1, q_2, \ldots, q_n$ およびこれに共役な運動量 $p_1, p_2, \ldots, p_n$ より成る $2n$ 個の正準変数を時間 t の関数として与えることによって完全に決定される。これに対して量子力学においては前章の終わりに述べたように，対象の持つ特異な性質，すなわち粒子波動の二重性に基づく不確定性関係のために，$2n$ 個の正準変数の値を全部同時に決定することが不可能である。したがって古典力学と同じ意味における運動状態というものを考えることはできない。その代わりに例えば $q_1, q_2, \ldots q_n, p_1, p_2, \ldots, p_n$ の中で同時に決定し得るような最多数の量，例えば $q_1, q_2, \ldots q_n$ を取り出し，それらに可能な値を与えることによって一つの状

態を定義すべきである。実際問題としては，適当な実験装置，スリットとか，電磁場等によってこのような状態を実現する，もっと適切な言葉でいえば，用意することができるであろう。これらの色々な可能な状態の間にはどんな関係が存在するであろうか。

いまある状態に用意された系に対して，ある量の測定を行ったとする。その結果はわれわれには一般に観測できない。例えば $q_1, q_2, \ldots q_n$ がそれぞれある値を有するような状態において，$p_1, p_2, \ldots, p_n$ を測定したとすると，その結果は一定でない。理論の結果を先にいえば多数回実験をすればどの値も同じ回数だけ得られるはずである。ところで，この測定を行って $p_1, p_2, \ldots, p_n$ に対してそれぞれある一定の値を得たとすれば，その体系は $p_1, p_2, \ldots, p_n$ のその値によって指定される状態にあると考えられる。この場合さらに直ちにもう一度 $p_1, p_2, \ldots, p_n$ を測定すれば，同じ値が得られるか否かは問題である。すなわち観測の**反復可能性**は問題であり，また直ちにということがいえるためには十分短い時間の間に測定を行うことができるかどうかが問題になる。しかしこの問題は未だ十分解明されていないし，また相対性理論と密接な関係があるから，この問題に深入りすることは他日に譲り，ここでは簡単に任意の量の測定を2度続けて行えば同じ結果が得られるような実験装置が常に考え得るものとしておく。

さて $q_1, q_2, \ldots q_n$ が一定の値を持っているような状態において，$p_1, p_2, \ldots, p_n$ の値が一定でないということは，この状態が統計的な意味において $p_1, p_2, \ldots, p_n$ が一定の値を持つ多くの状態の寄せ集めであると考えられる。すなわち一部分 $p_1, p_2, \ldots, p_n$ のある値の状態にあり，一部分他の値の状態にあり，両者の重ね合わせによってできていると考えられる。さらにまた，どういう割合で重ね合っているかは元の状態において p_i 等を測定して色々な値の得られる確率の割合に関係していると考えられる。

古典的理論においては波動関数に対して重ね合わせの原理が成立した。例えば一般の波動はこれを Fourier 解析によって，平面波の重ね合わせとして表される。これに対応して量子論においても，波動と粒子の二面性の中の波動的側面を表すものとして，状態に対して重ね合わせという操作を考え得る。しか

し，それが同時に粒子的側面と矛盾しないためには，重ね合わせの意味はあくまで統計的なものでなければならない。

そこで状態 A が他の B および C という二つの状態のある重ね合わせになることを数学的にいい表すために，それらの状態に対する記号 ψ_A, ψ_B, ψ_C の間に

$$\psi_A = x_B\psi_B + x_C\psi_C \tag{16.1}$$

という関係が成立するものと仮定する。ただし x_B, x_C は通常の複素数である。もちろん重ね合わせという概念が，このような和で表してよいかどうかは当然考えられるが，しかしそれが正しいか否かをすぐに判断することは不可能である。x_B, x_C という数は上に述べた個々の測定結果の得られる確率と一定の関係があるはずであるが，それは理論の体系がもっとできた上ではっきり決めることにする。なおまた状態 ψ_A をもっと他の色々な状態の重ね合わせと考えることもできる。これは色々な量を測定する異なる実験を一つの状態に対して行い得ることに相当している。

さて重ね合わせを和として表すことは，第一にその順序を換え得ることを意味している。また移項を行えば，(16.1) から

$$x_A\psi_A + x_B\psi_B + x_C\psi_C = 0 \tag{16.2}$$

という形の式を得る。すなわちこの場合，三つの状態 ψ_A, ψ_B, ψ_C は一次的に独立でないことを表す。

逆にわれわれは任意の二つの状態 B, C を表す記号 ψ_B, ψ_C に任意の二つの数 x_B, x_C をかけて加え合わせたものが，常にある可能な状態 A を表す記号 ψ_A を与えるものとするならば，この記号は一つの**ベクトル**に他ならないことになる。このベクトルの作るベクトル空間において互いに一次独立なベクトルの最大の数を取り，これらの方向を座標軸とする座標系を定めることができる。しかし量子力学においてはかかる一次独立な状態の数は一般に無限に多い。したがって無限次元のベクトル空間を考えなければならない（付録 V「ベクトル空間」参照）。

しかしここで注意すべきは重ね合わせの意味からすれば同じ状態をどんなに重ね合わせても別の状態は得られないことである。すなわち

$$x_1\psi + x_2\psi = (x_1 + x_2)\psi \tag{16.3}$$

は元の ψ と同じ状態を表す記号と考えられる。ゆえに状態を指定するにはベクトルの大きさは不必要で，その方向だけでよい。ゆえに状態はベクトルではなしにいわゆる**射線**で表現されると考えた方がより適切であろう。しかしベクトルの方が，物理学で古くから親しまれていて，種々の点で便利であるから，射線の概念は使わないことにする。方向，大きさ等の正確な意味は追々と明らかになるであろう。これに反して古典的波動論では，例えば二つの波動関数 ψ と 2ψ とは意味が異なる。すなわち後者の方が振動の振幅が 2 倍になっている。もう一つ注意すべき点は，ψ をベクトルと考えると当然ベクトル 0 が入ってくるが，これだけは例外でなんらの状態をも表していないと考えねばならない。なお x_B, x_C のような係数を複素数に取る必要があることは，古典的波動の重ね合わせにおいて振幅の比だけでなしに，位相の差が問題になったのと同様である。すなわち量子論においても波動の干渉に相当する現象を説明するためには，位相の差異をも考慮せねばならない。したがって ψ_A, ψ_B, ψ_C 等のベクトルも複素ベクトルと考えねばならない。さらに実数の範囲内で問題が解決できないことは古典的量子条件に相当する交換関係の中に $\mathrm{i} = \sqrt{-1}$ が現れてきたことからも明らかである。

以上で述べてきた状態の概念は極めて一般的であるが，その意味は少しばかり曖昧である。例えば古典力学において一つの粒子がある運動状態にあるということを一定の軌道に沿って動いて行くという意味に取るならば，この場合の状態とは三次元空間的というよりは，むしろ時間空間を一緒にした四次元空間に関係する概念と考えられる。これに反して，粒子の取る位置および速度によって運動状態を指定するならば，運動状態は一般に時間的に連続的に変化して行くことになる。これに対して量子力学的状態に，ある瞬間におけるいくつかの物理量の測定によって得られる特定の結果によって特徴づけられるものであると考えられる。それは測定の結果の異なる組がどれだけあるかという数を

次元とする，多くの場合において無限次元の空間における一つのベクトル ψ として表現される。状態をこのような意味で規定するためには，われわれは上記の反復可能性の他に，観測可能性の仮定をも付加する必要がある。すなわち任意の状態に対して，ある時刻において，その時刻に応じて適当な物理量の一組の測定を行えば必す特定の一組の結果が得られるというような物理量の一組が必ず存在するという仮定が必要である。これによって初めて，任意の状態を任意の時刻に用意する可能性が与えられるのである。この時刻を一つ固定すると，古典力学における三次元的状態概念に対応した状態概念が得られるように思われる。しかし実はこの時刻はどんなに変えてもよい。それに応じて測るべき量を変えて行けばよいという意味では，四次元的な概念であるとも考えられる。これらの点は以下の叙述，特に 19.2 節「状態の表示および物理量の時間的変化」によって自ら判明するであろう。

16.2 一致の確率

上のように状態の重ね合わせは ψ 記号の和として表すことができたが，状態の間の統計的な関係はどういうふうに表せばよいであろうか。実ベクトルに対しては和の他にスカラー積を作る算法があるが，ψ 記号は複素ベクトルであると考えられるので，それに対する共役複素記号 $\bar{\psi}, \bar{\psi}_{\mathrm{A}}$ 等を導入し，その間には例えば (16.1) に対応して

$$\bar{\psi}_{\mathrm{A}} = \tilde{x}_{\mathrm{B}}\bar{\psi}_{\mathrm{B}} + \tilde{x}_{\mathrm{C}}\bar{\psi}_{\mathrm{C}} \tag{16.4}$$

という関係が成立するとする。

そしてスカラー乗積に相当して，任意の二つの状態 $\psi_{\mathrm{A}}, \psi_{\mathrm{B}}$ に対して $\psi_{\mathrm{A}}\psi_{\mathrm{B}}$ で表される積，いわゆる内積が存在し，これは一つの複素数で表されるものとする。そして $\bar{\psi}_{\mathrm{B}}\psi_{\mathrm{A}}$ と $\bar{\psi}_{\mathrm{A}}\psi_{\mathrm{B}}$ とは常に互いに共役複素になるものとする。この積に対しては分配の法則

$$(\bar{\psi}_1 + \bar{\psi}_2)\psi_3 = \bar{\psi}_1\psi_3 + \bar{\psi}_2\psi_3 \tag{16.5}$$

が成立するものとする。さらにまた任意の複素数 c に対し，

$$\bar{\psi}_2(c\psi_1) = (c\bar{\psi}_2)\psi_1 = c(\bar{\psi}_2\psi_1) \tag{16.6}$$

が成立すると仮定する。最後に任意の状態 ψ に対し，$\bar{\psi}\psi$ は実数であるが特に $\bar{\psi}\psi \geq 0$ とし，$\psi = 0$ である時に限り $\bar{\psi}\psi = 0$ であると仮定する。$\sqrt{\bar{\psi}\psi}$ を ψ の長さ，あるいは絶対値という。これを $|\psi|$ とも書く。

前に述べたように ψ と $c\psi$ とは物理的には同じ状態に対応している。したがって c を適当にとれば，$\psi' = c\psi$ に対し，

$$\bar{\psi}'\psi' = (\bar{\psi}\bar{c}) \cdot c\psi = \bar{c}\bar{\psi} \cdot c\psi = |c|^2\bar{\psi}\psi = 1 \tag{16.7}$$

であるようにできる。このように長さすなわち絶対値が 1 であるような ψ を規格化されていると称する（この意味での規格化が不可能な場合，すなわち無限大の場合もある）。

いま ψ_1, ψ_2 を共に規格化されているとすれば，常に

$$|\bar{\psi}_2\psi_1| = |\bar{\psi}_1\psi_2| \leq 1 \tag{16.8}$$

という関係が成立つ。なぜかといえば c_1, c_2 を任意の数としたとき，常に

$$(\tilde{c}_1\bar{\psi}_1 - \tilde{c}_2\bar{\psi}_2)(c_1\psi_1 - c_2\psi_2) \geq 0 \tag{16.9}$$

が成立するので

$$\tilde{c}_1c_1\bar{\psi}_1\psi_1 - \tilde{c}_1c_2\bar{\psi}_1\psi_2 - \tilde{c}_2c_1\bar{\psi}_2\psi_1 + \tilde{c}_2c_2\bar{\psi}_2\psi_2 \geq 0 \tag{16.10}$$

となり，特に

$$c_1 = \tilde{c}_1 = \bar{\psi}_2\psi_2, \quad c_2 = \bar{\psi}_2\psi_1, \quad \tilde{c}_2 = \bar{\psi}_1\psi_2 \tag{16.11}$$

とおくと

$$|\bar{\psi}_2\psi_2|^2\bar{\psi}_1\psi_1 - \bar{\psi}_2\psi_2|\bar{\psi}_2\psi_1|^2 - \bar{\psi}_2\psi_2|\bar{\psi}_1\psi_2|^2 + \bar{\psi}_2\psi_2|\bar{\psi}_2\psi_1|^2 \geq 0 \tag{16.12}$$

となるが，$\bar{\psi}_1\psi_1 = \bar{\psi}_2\psi_2 = 1$ となるので

$$|\bar{\psi}_2\psi_1|^2 \leq 1 \tag{16.13}$$

となり，(16.8) が得られる。

このように二つの状態 1,2 に関係する $\bar{\psi}_2\psi_1$，あるいは $\bar{\psi}_1\psi_2$ という数の絶対値は ψ 等が規格化されている場合には常に 1 より小さい。そこでこれに次のような意味を付することにする。いま系が状態 ψ_1 にある時に，ある一連の実験を行ってある結果が得られたとする。それによって系の同時に測定し得る最大多数の力学変数の値を定め得たとする。このような一組の実験を**極大観測**（maximum observation）と名づけることにする。そこである一組の値が得られたとし，この一組の値によって特徴づけられる状態を ψ_2 とすると，この結果の得られる確率を与えるのが

$$|\bar{\psi}_2\psi_1|^2 = |\bar{\psi}_1\psi_2|^2 \tag{16.14}$$

であると考える。Dirac はこれを**一致の確率**（probability of agreement）と名づけた。それは，二つの状態 ψ_1, ψ_2 に関して対称になっている。すなわち ψ_1 に対する ψ_2 の一致の確率は ψ_2 に対する ψ_1 のそれに等しい。

この仮定は後にもっと一般的な物理的解釈の特別の場合として出てくることが示される。Dirac は ψ 記号に対しては，上のような算法だけが可能であると仮定した。すると ψ はある有限ないし無限次元の空間におけるベクトルを形成する。しかしそれだけでは数学的に厳密に理論を進めて行くべく，空間の性質が少な過ぎる。言い換えると空間が広すぎる。そこで Neumann はさらにこの空間が**完全**（completeness）であることおよび**分離可能**であるという制限を加え，これを**抽象 Hilbert 空間**と名づけた。そして量子力学的な状態は抽象 Hilbert 空間内の一つのベクトルで表されるという仮定から出発した（付録 V「ベクトル空間」参照）。ただし完全というのは，系列 $\psi_1, \psi_2, \ldots$ に対し，ε を与えると，ε がどんなに小さな正数でも $m, n > N$ に対して $|\psi_m - \psi_n| < \varepsilon$ となるような N が存在し，したがってこの系列は極限 ψ を持つ。この場合 ψ が極限であるという意味は $|\psi_1 - \psi|, |\psi_2 - \psi|, \ldots$ という数列が 0 に収束すること

を意味する。分離可能とは，この空間中には $\psi_1, \psi_2, \ldots$ という，いたるところ稠密（ちゅうみつ）な系列が存在することを意味する。いたるところ稠密とは任意の ψ, ε をとった時に，$|\psi - \psi_m| \leq \varepsilon$ となるような，系列中の要素 ψ_m が必ず存在することを意味する。

さて元へ戻って，特に ψ_1, ψ_2 の一致の確率が 0 である場合，すなわち $\bar{\psi}_1\psi_2 = \bar{\psi}_2\psi_1 = 0$ となるとき，ψ_1, ψ_2 は互いに直交するという。

いま ψ_1, ψ_2 に同一の極大観測，例えば $q_1, q_2, \ldots, q_n$ の測定を行った場合必ず一定の，しかも異なる結果が得られたとすると，上の定義にしたがって一致の確率は 0，数式で表せば $|\bar{\psi}_1\psi_2| = |\bar{\psi}_2\psi_1| = 0$ のはずである。すなわち ψ_1 と ψ_2 とは互いに直交する。そこで $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ に対して一つの極大観測を行えば，すべてそれぞれ一定の結果を与え，しかもその他にはこの極大観測に際して一定の結果を与えるような状態はこの n 個以外にはないとする（実際は一般に $n = \infty$ である）。すると $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ に対して次の直交性の条件が成立する。

$$\bar{\psi}_i\psi_k = 0 \qquad i \neq k \qquad i, k = 1, 2, \ldots, n \tag{16.15}$$

すると任意の状態 ψ において上記の極大観測を行った結果としてもたらされる状態は，$\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ のいずれかに限られるはずなので，ψ はそれらの重ね合わせで

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i\psi_i \tag{16.16}$$

という形に書けるものと考えられる。この式の両辺に，$\bar{\psi}_k$ をかけると

$$c_k = \frac{\bar{\psi}_k\psi}{\bar{\psi}_k\psi_k} \tag{16.17}$$

が得られる。特に $\psi_1, \ldots, \psi_n$ が規格化されていれば $c_k = \bar{\psi}_k\psi$ である。なぜかといえば，もしも (16.16) が成立しないならば

$$\psi' = \psi - \sum_k \left(\frac{\bar{\psi}_k\psi}{\bar{\psi}_k\psi_k}\right)\psi_k \tag{16.18}$$

となる状態があるはずである。この状態に対して上記の極大観測を行って ψ_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ となる状態がもたらされる確率は $\bar{\psi}_i\psi' = 0$ である。とこ

ろが実験後は体系は $\psi_1, \ldots, \psi_n$ のどれかの状態にもたらされているはずなので，$\psi' = 0$ でない限りこのことは不合理である。

このようにして任意の状態は $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ という互に直交する状態の系によって展開できる。この場合 $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ が**完全系を作る**という。それは同時に直交系でもある。

ψ を与えれば c_i はもちろん一義的に定まる。逆に $c_1, c_2, \ldots, c_n$ を定めれば ψ は一義的に定まる。すなわち $(c_1, c_2, \ldots, c_n)$ という数の組と ψ との間には一対一の対応関係がある。そこで $(c_1, c_2, \ldots, c_n)$ という数の組を $(\psi_1, \ldots, \psi_n)$ を**基礎ベクトル**とする状態 ψ の**表示**と称する。

ψ', ψ'' の表示をそれぞれ $(c_1', c_2', \ldots c_n'), (c_1'', c_2'', \ldots c_n'')$ とすると，$a'\psi' + a''\psi''$ という状態の表示は $(a'c_1' + a''c_1'', a'c_2' + a''c_2'', \ldots a'c_n' + a''c_n'')$ である。もちろん一つの状態の表示は基礎ベクトルの取り方によって無数に異なる仕方が可能である。なお実際には極大観測は一般に無数に異なる結果を与え得るので，これによって決定される直交完全系は，一般に $\psi_1, \psi_2, \ldots$ という無限系列および係数 a によって区別される連続的に多くの状態 $\psi(a)$ から構成される。これに伴って (16.16) も

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i + \int_{a_1}^{a_2} c(a)\psi(a)\,\mathrm{d}a$$

という形に書きかえられる。そして ψ という状態は，c_i $(i = 1, 2, \ldots)$ および a の関数 $c(a)$ の全般によって表示されることになる。しかしその場合には級数ないし積分の収束性が問題になるが，それらの点はここでは深く立入らことにする。

17 物理量の表現

17.1 オブザーバブルの定義

以上で述べたようにわれわれは，量子力学的体系の取り得る色々な状態の間に存在する統計的な関係を教学的に表す方法はわかった。しかしながら状態とは，本来一定の実験操作によって得られる一定の結果によって特徴づけられて

いるものである。ところで実験において測られるのは何かある物理量である。そこでこのような物理量にいかなる数学的表現を与えるべきかが次の問題となる。ただし理論の目的が一つの測定の結果と，他の測定の結果の間に存在する関係を明らかにすることにあると考えるならば，状態とか物理量とかいうものは，いずれも補助概念に過ぎないことになるのであるが，量子力学の体系を構成するためには，どうしてもこの両者を数学的に表現することから始めなければならない。そこで物理量という意味をもっと正確にすれば，ある力学体系の力学的変数の任意の瞬間における値（値といっても一つの数値ではない）を数学的にいい表すことが問題になる。Dirac はこれに**オブザーバブル**という名を付けた。いま任意の ψ に他の一つの状態 ψ' を対応させるように演算を考える。この演算子を α で表し，

$$\psi' = \alpha\psi \tag{17.1}$$

と書くことにする。特に任意の ψ に 0 を対応させるような演算子を 0 と書く。すなわち

$$0 = 0 \cdot \psi \tag{17.2}$$

である。するとこのような演算の積は容易に定義される。すなわち二つの演算子 α, β の積 $\alpha\beta$ は任意の状態 ψ に対し

$$\alpha\beta \cdot \psi = \alpha(\beta\psi) \tag{17.3}$$

を対応させるような演算子として定義できる。この掛算に対しては明らかに**結合の法則**

$$\alpha\beta \cdot \gamma = \alpha \cdot \beta\gamma \tag{17.4}$$

が成立する。なぜかといえば

$$\alpha\beta \cdot \gamma\psi = \alpha(\beta(\gamma\psi)) = \alpha(\beta\gamma \cdot \psi) = \alpha \cdot \beta\gamma\psi$$

が成立するからである。しかし掛算の順序は一般に変えられない。すなわち $\alpha(\beta\psi)$ と $\beta(\alpha\psi)$ とは一般に異なるので

$$\alpha\beta \neq \beta\alpha \tag{17.5}$$

となり，次に述べる演算子の加法および減法の定義を使えば

$$\alpha\beta - \beta\alpha \neq 0 \tag{17.5'}$$

と書ける。このような場合 α, β は**非交換的**であるという。このようにして二つの演算子 α, β は一般に非交換的であるが，特に

$$\alpha\beta = \beta\alpha \tag{17.6}$$

すなわちすべての ψ に対して

$$\alpha\beta\psi = \beta\alpha\psi \tag{17.6'}$$

が成立する場合，それは**交換可能**，あるいは**可換**であるという。次に α, β の和 $\alpha + \beta$ はすべての ψ に対して

$$(\alpha + \beta)\psi = \alpha\psi + \beta\psi \tag{17.7}$$

を満足する演算子として定義される。すると

$$(\beta + \alpha)\psi = (\alpha + \beta)\psi \tag{17.8}$$

がすべての α, β, γ に対して成立するので，加法に対する**交換の法則**

$$\beta + \alpha = \alpha + \beta \tag{17.8'}$$

がいつでも成り立つことになる。同様にして**分配の法則**

$$(\alpha + \beta)\gamma = \alpha\gamma + \beta\gamma \tag{17.9}$$

が成立することも容易に証明される。

次に対して $-\alpha$ という演算子を

$$(-\alpha)\psi = -\alpha\psi \tag{17.10}$$

によって定義すると，演算子の減法も

$$\alpha - \beta = \alpha + (-\beta) \tag{17.11}$$

で定義されることになる。すると二つの演算子 α, α' が等しくない場合，すなわちある ψ に対して

$$\alpha\psi \neq \alpha'\psi$$

という場合には，この ψ に対して

$$(\alpha - \alpha')\psi = \alpha\psi - \alpha'\psi \neq 0$$

となり

$$\alpha - \alpha' \neq 0$$

となる。

以上の諸法則を繰り返して使えば，いくつかの演算子に対する解析関数はべき級数の形で定義することがいつでも可能である。ただし非交換的な演算子の積が含まれている場合はその順序を定めておく必要がある。

さて一つの演算子 α が与えられれば，任意の二つの状態 ψ_1, ψ_2 に対して，一つの数 $\bar{\psi}_2\alpha\psi_1$ が対応する。そこですべての ψ_1 に対して同時に

$$\bar{\psi}_2 \cdot \alpha\psi_1 = \bar{\psi}_2'\psi_1 \tag{17.12}$$

を満足するような ψ_2'，したがって $\bar{\psi}_2'$ が存在する場合に

$$\bar{\psi}_2' = \bar{\psi}_2\alpha \tag{17.13}$$

と書くことにする。そうしたときは，

$$\bar{\psi}_2 \cdot \alpha\psi_1 = \bar{\psi}_2\alpha \cdot \psi_1 \tag{17.14}$$

が成立するから，これらを単に $\bar{\psi}_2\alpha\psi_1$ と書くことにする。そして (17.14) の条件を満たす演算子を**自己共役**であるという。今後はこのような演算子ばかりを取り扱うことにする。するとまず

$$\begin{aligned}\bar{\psi}_2(\alpha+\beta)\psi_1 &= \bar{\psi}_2\alpha\psi_1 + \bar{\psi}_2\beta\psi_1 \\ &= \bar{\psi}_2\alpha \cdot \psi_1 + \bar{\psi}_2\beta \cdot \psi_1\end{aligned}$$

$$= (\bar{\psi}_2\alpha + \bar{\psi}_2\beta)\psi_1 \tag{17.15}$$

であるから

$$\bar{\psi}_2(\alpha+\beta) = \bar{\psi}_2\alpha + \bar{\psi}_2\beta \tag{17.16}$$

が成立する。また

$$\bar{\psi}_2\alpha\beta = (\bar{\psi}_2\alpha)\beta \tag{17.17}$$

等の関係も得られる。

次に ψ に $\psi' = \alpha\psi$ を対応させるような対応を $\bar{\psi}$ 記号で行えば，$\bar{\psi}$ に $\bar{\psi}'$ を対応させることになる。この対応関係を

$$\bar{\psi}' = \bar{\psi}\bar{\alpha} \tag{17.18}$$

と書くことにすれば，これによって定義されるような演算子 $\bar{\alpha}$ は一般に α と等しくない。これを α の **Hermite 共役演算子**，あるいは**共役複素演算子**という。ところで $\bar{\alpha}$ を ψ に対する演算子とみると，常に

$$\bar{\psi}'\bar{\alpha}\psi = \overline{\bar{\psi}\alpha\psi'} \tag{17.19}$$

が成立する。特に

$$\alpha = \bar{\alpha} \tag{17.20}$$

という場合，$\bar{\alpha}$ を **Hermite 型演算子**という。

任意の ψ に対し，$\alpha\psi$ および $\beta\psi$ の共役複素ベクトルはそれぞれ $\bar{\psi}\bar{\alpha}, \bar{\psi}\bar{\beta}$ である。これは一方 $\bar{\psi}(\overline{\alpha+\beta})$ とも書くことができるので，

$$\bar{\psi}\bar{\alpha} + \bar{\psi}\bar{\beta} = \bar{\psi}(\bar{\alpha}+\bar{\beta}) \tag{17.21}$$

となり

$$\bar{\alpha} + \bar{\beta} = \overline{\alpha+\beta} \tag{17.22}$$

が成立する。すなわち共役複素ベクトルの和は，和の共役複素ベクトルに等しい。

次に $\beta\psi$ の共役複素ベクトルは $\bar{\psi}\bar{\beta}$ であるから，$\alpha\beta\psi$ の共役複素ベクトルは $\bar{\psi}\bar{\beta}\bar{\alpha}$ となる。ゆえに $\alpha\beta$ の共役複素演算子は $\bar{\beta}\bar{\alpha}$ となり，

$$\overline{\alpha\beta} = \bar{\beta}\bar{\alpha} \tag{17.23}$$

が成立する。すなわち積の共役複素演算子を作るには，積の順序を逆にして各々の共役複素演算子を取ればよい。この規則は $\bar{\psi}'\psi$ から共役複素数 $\bar{\psi}\psi'$ を作る場合と同じである。

さらにわれわれは演算子が線形の場合のみに制限する。すなわち任意の二つの状態 ψ_1, ψ_2 に対し

$$\alpha(\psi_1 + \psi_2) = \alpha\psi_1 + \alpha\psi_2 \tag{17.24}$$

が満足されるものとする。一つの数 c はもちろん線形演算子の一種であって明らかに

$$c(\psi_1 + \psi_2) = c\psi_1 + c\psi_2 \tag{17.25}$$

が成立する。なぜかといえば任意の ψ' に対して

$$\bar{\psi}' c(\psi_1 + \psi_2) = c(\bar{\psi}'\psi_1 + \bar{\psi}'\psi_2) = \bar{\psi}'(c\psi_1) + \bar{\psi}'(c\psi_2)$$

が成立するからである。さらにまた

$$\alpha c\psi = c\alpha\psi \tag{17.26}$$

が成立する。すなわち数 c は任意の演算子と掛算の順序をかえてよい。なぜかというと，

$$\bar{\psi}'\alpha c\psi = c \cdot \bar{\psi}'\alpha\psi = \bar{\psi}' \cdot c\alpha\psi$$

が ψ, ψ' のいかんにかかわらず成立するからである。

そこでわれわれは任意のオブザーバブルは線形 **Hermite** 型演算子として表し得ると仮定する。すると一つのオブザーバブル α の値を任意の状態 ψ において測定した場合，その値は一般に色々であろう。そこで非常に多数回測定した結果の平均値は一定の値を取るものと考え

$$\frac{\bar{\psi}\alpha\psi}{\bar{\psi}\psi} \tag{17.27}$$

で与えられると仮定する。特に ψ が規格化されているならば，さらに (17.27) は $\bar{\psi}\alpha\psi$ となってしまう。この過程が状態やオブザーバブルを表す記号と実験的な知識とを結びつける唯一の繋がりであると考えてもよい（前の一致の確率というものもこの中に含まれていることが示される)。この場合 $\alpha = \bar{\alpha}$ であるから，(17.19) により

$$\bar{\psi}\alpha\psi = \overline{\bar{\psi}\alpha\psi} \tag{17.28}$$

となる。すなわち当然そうあるべきようにオブザーバブルの平均値は常に実数である。α, β が共にオブザーバブルとすると $\alpha + \beta$ もそうである。なぜかといえば

$$\overline{\alpha + \beta} = \bar{\alpha} + \bar{\beta} = \alpha + \beta \tag{17.29}$$

が成立するからである。しかし α, β の積 $\alpha\beta$ は一般にそうではない。なぜかといえば $\alpha\beta = \beta\alpha$ でない限り

$$\overline{\alpha\beta} = \bar{\beta}\bar{\alpha} = \beta\alpha \neq \alpha\beta$$

であるからである。しかし $\alpha\beta + \beta\alpha, \mathrm{i}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ は常にオブザーバブルである。一つのオブザーバブルの任意の実解析関数はまた一つのオブザーバブルである。

次にオブザーバブルの表示について考察する。いま $(\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n)$ を直交完全系とすると，任意の状態は

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \psi_i \tag{17.30}$$

という形に表すことができた。したがって α を任意の線形演算子とすると

$$\alpha\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \alpha\psi_i \tag{17.31}$$

が成立する。したがって任意の状態 ψ に対応する状態 $\alpha\psi$ は $(\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n)$ に対応する状態 $(\alpha\psi_1, \alpha\psi_2, \ldots, \alpha\psi_n)$ によって決定される。そうすると

$$\alpha\psi_i = \sum_{k=1}^{n} \psi_k \alpha_{ki} \tag{17.32}$$

を，満足するような数の組 α_{ki} $(i,k=1,2,\ldots,n)$ が存在し，これによって，状態 $\alpha\psi_i$ は決定される。すなわち線形演算子 α と数の組

$$\alpha_{ki}\ (i,k=1,2,\ldots,n) \tag{17.33}$$

との間には一対一の対応がある。(α_{ki}) を $(\psi_1,\psi_2,\ldots,\psi_n)$ を基礎ベクトルとする α の表示とよぶ。これは次に示すように，n 行 n 列の行列であると考えられる。ところで (17.32) の両辺に $\bar{\psi}_k$ をかけると

$$\bar{\psi}_k\psi_k\alpha_{ki}=\bar{\psi}_k\alpha\psi_i$$

を得る。$\psi_1,\psi_2,\ldots,\psi_n$ が規格化されている場合には

$$\alpha_{ki}=\bar{\psi}_k\alpha\psi_i \tag{17.34}$$

となる。したがって α がオブザーバブルを表すなら

$$\alpha_{ik}=\bar{\psi}_i\alpha\psi_k=\overline{\bar{\psi}_k\alpha\psi_i}=\bar{\alpha}_{ki} \tag{17.35}$$

が成立する。すなわちオブザーバブルを表す行列は Hermite 型である。さらに

$$\alpha\beta\psi_i=\alpha\left(\sum_{k=1}^{n}\psi_k\beta_{ki}\right)=\sum_{k=1}^{n}\sum_{l=1}^{n}\psi_l\alpha_{lk}\beta_{ki}$$

が成立し，他方において

$$\alpha\beta\psi_i=\sum_{l=1}^{n}\psi_l(\alpha\beta)_{li}$$

であるから

$$(\alpha\beta)_{li}=\sum_{k=1}^{n}\alpha_{lk}\beta_{ki} \tag{17.36}$$

が得られる。これは $\alpha\beta$ を表す行列が α を表す行列と β を表す行列の積であることを示す。和についても同様である。

17.2 オブザーバブルの固有値と固有状態

17.1 節「オブザーバブルの定義」において，ある状態 ψ において一つのオブザーバブル α の値を測定した場合に得られる色々な結果の平均値を与える表式として $\bar{\psi}\alpha\psi$ を採用した。ただし ψ は $\bar{\psi}\psi = 1$ という規格化の条件を満たすものとする。そうであるならオブザーバブルが実際とり得る値は何であるか。またある状態においてある値をとる確率はいくらであるかということが次の問題になる。いま α の取り得る値をその固有値と名づけ，またある状態において α を測定すれば必ず一定の値が得られる場合，この状態を α の固有状態と名づけることにしよう。その値が a であれば，この状態は α の固有値 a に属する固有状態と呼ばれる。このような状態は必ず存在する——α を測定して a が得られた直後の系の状態は確かにこのような状態である——が一つとは限らない。いま α および他のいくつかの量の測定より成る任意の極大観測で決定される，規格化された直交状態の完全系を $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ とすると，それらはまたそれぞれ α の固有状態でもある。そこで $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ はそれぞれ α の固有値 $a_1, a_2, \ldots, a_n$ に属するものとしておく。ただし $a_1, a_2, \ldots, a_n$ 中には同じものがいくつもあるかもしれない。すると任意の状態 ψ は

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \psi_i = \sum_{i=1}^{n} (\bar{\psi}_i \psi)\psi_i \tag{17.37}$$

として表される。したがって $\alpha\psi_k$ は

$$\alpha\psi_k = \sum_{i=1}^{n} \psi_i \alpha_{ik} \tag{17.38}$$

という形に書ける。両辺に $\bar{\psi}_k$ を乗ずると左辺は ψ_k における α の平均値なので，それは a_k に他ならない。したがって

$$a_k = \alpha_{kk} \tag{17.39}$$

という関係が得られる。次に

$$\alpha^2\psi_k = \sum_{ij} \psi_i \alpha_{ij} \alpha_{jk} \tag{17.40}$$

の両辺に $\bar{\psi}_k$ を乗ずると

$$a_k{}^2 = \sum_j \alpha_{kj}\alpha_{jk} \tag{17.41}$$

が得られる。したがって (17.35) により

$$a_k{}^2 = \alpha_{kk}{}^2 + \sum_{j\neq k}|\alpha_{jk}|^2$$

と書けるから，(17.39) を代入すると

$$\sum_{i\neq k}|\alpha_{jk}|^2 = 0$$

が成立することになる。これは $j \neq k$ という場合には常に

$$\alpha_{jk} = 0 \tag{17.42}$$

であることを示す。したがって (17.38) は

$$\alpha\psi_k = a_k\psi_k \tag{17.43}$$

と書ける。一般に ψ_k を α の固有値 a_k に属する任意の固有状態とした場合，常にこの形の式を満足せねばならない。

したがって任意の状態を (17.37) の形に展開すると，

$$\alpha\psi = \sum_i c_i a_i \psi_i = \sum_i (\bar{\psi}_i\psi)a_i\psi_i \tag{17.44}$$

が成立するので

$$\bar{\psi}\alpha\psi = \sum_i |\bar{\psi}_i\psi|^2 a_i \tag{17.45}$$

が得られ，α の任意の解析関数 $f(\alpha)$ に対し

$$\bar{\psi}f(\alpha)\psi = \sum_i |\bar{\psi}_i\psi|^2 f(a_i) \tag{17.46}$$

が成立する。この結果は前の $|\bar{\psi}_i\psi|^2$ が一致の確率を与えるという仮定から出発すれば当然出てくるのであるが，(17.46) から逆に $|\bar{\psi}_i\psi|^2$ に意味を与え得

る。なぜかといえば $f(\alpha)$ を $\alpha = a_k$ では 1，それ以外では 0 であるような関数にとると $\bar{\psi} f(\alpha)\psi$ は ψ において α を測定した時 a_k になる結果の得られる確率を与えるであろう。それは上式により

$$\bar{\psi} f(\alpha)\psi = |\bar{\psi}_k \psi|^2 \tag{17.47}$$

に他ならない。例えば $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ が皆異なるなら

$$f(\alpha) = \frac{(\alpha - a_1)(\alpha - a_2)\ldots(\alpha - a_{k-1})(\alpha - a_{k+1})\ldots(\alpha - a_n)}{(a_k - a_1)(a_k - a_2)\ldots(a_k - a_{k-1})(a_k - a_{k+1})\ldots(a_k - a_n)} \tag{17.48}$$

とすればよい。

以上で理論の構成は一応完了したのであるが，これをもっと一層簡潔にするには，上の推論を逆にして，任意のオブザーバブル α に対して

$$\alpha\psi = a\psi \tag{17.49}$$

を満足させる数 a および状態 ψ が存在する場合，a を α の固有値，ψ を α の固有値 a に属する固有状態と名づけることにする。そして

i) 任意の状態は任意のオブザーバブルのすべての固有値の各々に属する固有状態の重ね合わせとして表し得ること

ii) 任意のオブザーバブル α の任意の状態 ψ における平均値は，ψ が規格化されている場合

$$\bar{\psi}\alpha\beta$$

で与えられることの二つを仮定する。

これらの仮定から，一つのオブザーバブル α の同じ固有値に属する二つ以上の固有状態を重ね合わせたものは，また同じ固有値に属する固有状態であることが直ちに結論される。なぜかといえば α は線形演算子なので，その固有値の一つを a とすると

$$\alpha\psi_1 = a\psi_1 \quad \alpha\psi_2 = a\psi_2 \tag{17.50}$$

から

$$\alpha(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = a(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) \tag{17.51}$$

が任意の複素数 c_1, c_2 に対して成立するからである。

なおまた異なる固有値に属する固有状態は互いに直交することも示される。すなわち

$$\alpha\psi_1 = a_1\psi_1 \qquad \alpha\psi_2 = a_2\psi_2 \tag{17.52}$$

とすれば，α は Hermite 型であるから

$$\bar{\psi}_2\alpha = a_2\bar{\psi}_2 \tag{17.53}$$

が成立し，(17.52) の初めの式および (17.53) にそれぞれ $\bar{\psi}_2, \psi_1$ を乗ずると

$$\bar{\psi}_2\alpha\psi_1 = a_1\bar{\psi}_2\psi_1 \qquad \bar{\psi}_2\alpha\psi_1 = a_2\bar{\psi}_2\psi_1$$

が得られるので，$a_1 \neq a_2$ である限り

$$\bar{\psi}_2\psi_1 = 0$$

とならなければならない。

次に仮定 i) により α の固有値を $(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ とすると，任意の状態は

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i\psi_i \tag{17.54}$$

という形にかける。ただし $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ はそれぞれ $a_1, a_2, \ldots, a_n$ に属する固有状態で互いに直交する。特にこれらが規格化されているとし，かつ ψ もそうだとすると，(17.45) と同じく

$$\bar{\psi}\alpha\psi = \sum_i |c_i|^2 a_i = \sum_i |\bar{\psi}_i\psi|^2 a_i \tag{17.55}$$

が成立する。したがって α の任意の関数を次のように定義し得る。いま α の固有値 a のとり得るすべての数に対して定義された関数を $f(\alpha)$ とすると，固有値 a に属する任意の規格化された固有状態 $\psi(a)$ に $f(\alpha)\psi(a)$ を対応させるような演算子を考えると，これは任意の状態 $\psi = \sum_a c(a)\psi(a)$ に $\psi' = \sum_a c(a)f(a)\psi(a)$ を対応させる演算子である。このような演算子によっ

て α の関数 $f(\alpha)$ を定義する。すると ψ が規格化されている場合には (17.55) に対応して

$$\bar{\psi}f(\alpha)\psi = \sum_a |c(a)|^2 f(a) \tag{17.56}$$

が成立する。特に $f(a)$ という関数として，$a = a_0$ で 1，それ以外の固有値に対して 0 になするようなものをとると，ψ においてこの関数を測定した結果が a_0 であるような確率は

$$P(a_0) = \bar{\psi}f(\alpha)\psi = |c(a_0)|^2 = |\bar{\psi}(a_0)\psi|^2 \tag{17.57}$$

で与えられることになる。したがってこれが ψ という状態と $\psi(a_0)$ という状態の一致の確率を表すという物理的解釈が自然に出てくる。特に ψ が α の a_0 という固有値に属する固有状態 $\psi(a_0)$ をとると

$$P(a_0) = 1$$

となり，状態 $\psi(a_0)$ において α を測定すれば必ず a_0 となる結果が得られることになる。

次に二つのオブザーバブル α, β に対し，同時に

$$\alpha\psi = a\psi \qquad \beta\psi = b\psi \tag{17.58}$$

を満足するような数 a, b および ψ が存在する時には，ψ を α, β の固有値 a, b に属する**同時的固有状態**という。この状態に対しては

$$\alpha\beta\psi = ba\psi = ab\psi = \beta\alpha\psi \tag{17.59}$$

あるいは

$$(\alpha\beta - \beta\alpha)\psi = 0 \tag{17.60}$$

が成立する。逆に α, β が可換な時にはこの式は任意の ψ に対して成立する。α, β が可換でないと一般に α, β の同時的固有状態は存在しない。α, β が可換な時には任意の状態は α, β の同時的固有状態の組合せとして表し得る。なぜ

かといえば，α の任意の固有値 a に属する固有状態を ψ_a とすると，ψ_a は β の固有状態の組合せとしても表し得るので

$$\psi_a = \sum_b c_b^{(a)} \psi_b^{(a)} \tag{17.61}$$

と書ける。ただし $\sum_b$ の中の b はすべて異なるものとする。もしも同じ b がいくつもあれば，いつでもそれらを一まとめにすることができる。すると

$$\alpha\psi_a = \sum_b c_b^{(a)} \alpha\psi_b^{(a)}$$
$$\alpha\psi_a = \sum_b c_b^{(a)} a\psi_b^{(a)}$$

であり，式の左辺は等しいので

$$\sum_b c_b^{(a)} (\alpha\psi_b^{(a)}) = \sum_b c_b^{(a)} (a\psi_b^{(a)}) \tag{17.62}$$

という関係が成立する。そうすると α, β が可換であれば

$$\beta(\alpha\psi_b^{(a)}) = \alpha(\beta\psi_b^{(a)}) = b(\alpha\psi_b^{(a)}) \tag{17.63}$$

が成り立つので，$\alpha\psi_b^{(a)}$ は β の固有値 b に属する固有状態でもある。したがって (17.62) の両辺は共に同じ状態 $\alpha\psi_a$，あるいは $a\psi_a$ を β の固有状態で展開したものに他ならない。そしてこの展開の中には b の一つの値に対応する状態は両辺にそれぞれ一つしか表れてこないので，互いに等しくなければならない。すなわち

$$\alpha\psi_b^{(a)} = a\psi_b^{(a)} \tag{17.64}$$

が a, b のすべての値に対して成立しなければならない。これは $\psi_b^{(a)}$ が α の固有値 a に属する固有状態でもあることを示している。ところでそれはもともと β の固有値 b に属する固有状態であった。すなわち (17.61) における展開は，α の固有状態はいつでも α, β の同時的固有状態 $\psi_b^{(a)}$ の組合せとして表し得ることを意味している。したがって任意の状態 ψ は一般に

$$\psi = \sum_{a,b} c_{ab} \psi_{ab} \tag{17.65}$$

という形に展開できる。ただし ψ_{ab} は α, β の固有値 a, b に属する同時的固有状態の一つを表すが，それは必ずしも前の $\psi_b^{(a)}$ と同一状態であるとは限らない。

そこで β の任意関数を $f(\beta)$ とすると

$$\begin{aligned}\{\alpha f(\beta) - f(\beta)\alpha\}\psi_{ab} &= \{\alpha f(b) - f(\beta)a\}\psi_{ab} \\ &= \{af(b) - f(b)a\}\psi_{ab} = 0\end{aligned} \tag{17.66}$$

が得られる。この操作を (17.65) の両辺に適用すると

$$\alpha f(\beta) - f(\beta)\alpha = 0 \tag{17.67}$$

が得られる。もっと一般に $g(\alpha)$ を α の任意関数とした時

$$g(\alpha)f(\beta) - f(\beta)g(\alpha) = 0 \tag{17.68}$$

となることを示し得る。これは α と β とが可換ならば，それらの任意関数もまた互いに可換であることを示している。また α, β が可換な時にはそれらの任意関数を容易に定義し得る。もっと一般に，例えば n 個の互いに可換なオブザーバブルを $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ とすると任意の状態はそれらの同時刻固有状態 $\psi a_1 a_2, \ldots, a_n$ の重ね合わせとして表し得ることを上と同様に証明することができる。またそれらの任意関数 $f(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$ を上と同様にして定義し得る。いまある体系においてオブザーバブル $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ が互いに独立，すなわち関数関係がなく互いに可換であり，かつこの他にはこれらすべてと可換でこれらと独立なオブザーバブルはもはや存在しないとすると，これらの n 個のオブザーバブル $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ を同時に測定することがちょうど前に述べた極大観測を構成することになる。すなわちこのような同時測定に対して一定の結果を与えるような状態は一つしかないのである。なぜかといえば例えば $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ を測定すれば必ず $a_1', a_2', \ldots a_n'$ という結果が得られるような状態が二つ以上あるとし，一つを ψ_0'，他の任意の一つを ψ' とする。すると $\bar{\psi}_0'\psi_0' = 1$ と取っておけば

$$\psi'' \equiv \psi' - (\bar{\psi}_0'\psi')\psi_0' \tag{17.69}$$

で定義される ψ'' は ψ' のいかんにかかわらず ${\psi_0}'$ に直交し，しかも ${a_1}', {a_2}', \ldots, {a_n}'$ に属する同時的固有状態となる。それで演算子 β を考え，これが

$$\beta\psi_0 = {\psi_0}' \quad \beta\psi'' = 0 \tag{17.70}$$

という性質を持ち，かつ ${a_1}', {a_2}', \ldots {a_n}'$ 以外の固有値に属する任意の固有状態 ψ''' に対しては常に

$$\beta\psi''' = 0 \tag{17.71}$$

となるものとしよう。このような β は $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ と独立である。なぜかといえば

$$\beta\{c_1{\psi_0}' + c_2\psi''\} = c_1{\psi_0}'$$

が成立するので c_1, c_2 が共に 0 でない場合には，$\psi'' = 0$ でない限り，$c_1{\psi_0}' c_2\psi''$ は $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$ の固有状態であって，しかも β の固有状態ではない。ゆえに β は $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$ の関数としては定義し得ない。ところが β は $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$ と可換である。なぜかといえば

$$\begin{aligned}
(\alpha_i\beta - \beta\alpha_i){\psi_0}' &= ({\alpha_i}' - {\alpha_i}'){\psi_0}' = 0 \\
(\alpha_i\beta - \beta\alpha_i)\psi'' &= 0 \\
(\alpha_i\beta - \beta\alpha_i)\psi''' &= 0
\end{aligned}$$

が成立するので，すべての ψ に対して

$$(\alpha_i\beta - \beta\alpha_i)\psi = 0$$

が成立するからである。このような β が存在することは初めの仮定と矛盾する。ゆえに ψ'' は 0 である他ない。これは $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ の各固有値に属する固有状態が，数因数を除いて一義的に定まることを示している。

このようにして任意の状態 ψ はある極大観測に対応する一組のオブザーバブル $(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$ の同時的固有状態 $\psi(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ の重ね合わせとして

$$\psi = \sum_{a_1, a_2, \ldots a_n} c(a_1, a_2, \ldots, a_n)\,\psi(a_1, a_2, \ldots, a_n) \tag{17.72}$$

という形に書ける。この場合 ψ のいかんにかかわらず，$\psi(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ を与えることができる点が，前の (17.61) のような展開と異なる。特に $\psi(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ が規格化されているものとすれば，係数 $c(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ は絶対値が 1 となる数因数を除いて一義的に定まる。

そこで表現の便宜上 (17.72) を

$$\psi = \sum_{a_1, a_2, \ldots, a_n} \psi(a_1, a_2, \ldots, a_n)\,(a_1, a_2, \ldots, a_n/) \tag{17.72'}$$

と書きかえることにする。$(a_1, a_2, \ldots, a_n/)$ は $a_1, a_2, \ldots, a_n$ を変数とする関数であって，これが状態 ψ の $\psi(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ を基礎とする表示である。以下においては簡単のために，$a_1, a_2, \ldots, a_n$ を一まとめにして a，$\psi(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ を $\psi(a)$，$(a_1, a_2, \ldots, a_n/)$ を $(a/)$ 等と書くことにすれば (17.72') は

$$\psi = \sum_a \psi(a)\,(a/) \tag{17.72''}$$

と略記することができる。特に状態を添字 k で指示した場合

$$\psi_k = \sum_{a_1, a_2, \ldots, a_n} \psi(a_1, a_2, \ldots, a_n)\,(a_1, a_2, \ldots, a_n/k) \tag{17.73}$$

あるいは単に

$$\psi_k = \sum \psi(a)\,(a/k) \tag{17.73'}$$

と書かれる。また ψ が規格化されているならば，(17.72'') の展開の係数は

$$(a/) = \bar{\psi}(a)\psi \tag{17.74}$$

で与えられる。さらにまた (17.72'') の ψ として，α の固有値 a' に属する同時的固有状態 $\psi(a')$ 自身を取ることにすると，

$$\psi(a') = \sum_a \psi(a)\,(a/a') \tag{17.75}$$

が得られるが，この場合には，実は展開するまでもない。すなわち左辺の $\psi(a)$ が既に展開された形そのものである。ゆえに両辺の係数を比較すると，

$(a_1, a_2, \ldots a_n)$ が $(a_1', a_2', \ldots a_n')$ と一致した場合

$$(a/a') = 1$$

で，そうでない場合は常に

$$(a/a') = 0$$

であることがわかる。これを記号的に

$$\begin{aligned}(a/a') &\equiv (a_1, a_2, \ldots, a_n/a_1', a_2', \ldots a_n') \\ &= \delta_{a_1 a_1'} \delta_{a_2 a_2'} \ldots \delta_{a_n a_n'}\end{aligned} \tag{17.76}$$

あるいは単に

$$(a/a') = \delta_{aa'} \tag{17.76'}$$

と書くことにする。ただし $\delta_{a_i a_i'}$ という記号は，$a_i = a_i'$ という場合に 1，$a_i \neq a_i'$ という場合に 0 を意味するものとする。

次に任意の演算子を β とすると

$$\beta\psi(a_1, a_2, \ldots, a_n) = \sum_{a_1', \ldots, a_n'} \psi(a_1', a_2', \ldots, a_n')\, c(a_1' \ldots a_n'; a_1, a_2, \ldots, a_n) \tag{17.77}$$

という展開が可能である。これを便宜上

$$\begin{aligned}&\beta\psi(a_1, a_2, \ldots, a_n) \\ &= \sum_{a_1', \ldots, a_n'} \psi(a_1', a_2', \ldots, a_n')(a_1', a_2', \ldots, a_n'|\beta|a_1, a_2, \ldots, a_n)\end{aligned} \tag{17.78}$$

と書くことにする。あるいはこれを

$$\beta\psi(a) = \sum_{a'} \psi(a')\,(a'|\beta|a) \tag{17.78'}$$

と略記してもよい。すると任意の演算子 β は

$$(a_1', a_2', \ldots, a_n'|\beta|a_1, a_2, \ldots, a_n) \equiv (a'|\beta|a) \tag{17.79}$$

という行列で表されることになる。

18 変換理論

18.1 固有値が離散的な場合

以上のようにして，われわれはある極大観測に準拠して，状態およびオブザーバブルを数の組ないし行列として表示し得ることを知った。ところで極大観測としては色々なものが考えられ，これに伴って表示が違ってくる。それらの異なる表示の間にどのような関係があるかを明らかにすることが次の問題となる。これは古典力学の変換理論（付録 I「古典力学の摘要」第 2 節「変換理論」参照）と多くの類似点を持つので，やはり**変換理論**の名で呼ばれている。しかしこれを広く解釈すれば本章の一般理論の全体が変換理論であるともいわれる。

さて初めに考えた極大観測 $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ と異なる極大観測 $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_m$ を考え，その固有値を一般に $c_1, c_2, \ldots, c_m$ とし，これに属する固有状態を $\psi(c_1, c_2, \ldots, c_m)$ と書くことにし，$a_1, a_2, \ldots, a_n$ の同時的固有状態による展開を行い

$$\psi(c_1, c_2, \ldots, c_m) = \sum_{a_1, \ldots, a_n} \psi(a_1, a_2, \ldots, a_n)\,(a_1, a_2, \ldots, a_n / c_1, c_2, \ldots, c_m) \tag{18.1}$$

となったとしよう。以下これを簡単に

$$\psi(c) = \sum_a \psi(a)\,(a/c) \tag{18.1'}$$

と書く。ところで一方 $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_m$ の同時的固有状態によっても任意状態を展開し得るので

$$\psi = \sum_c \psi(c)\,(c/\ ) \tag{18.2}$$

と書ける。(18.1′) を代入すると

$$\psi = \sum_{a,c} \psi(a)\,(a/c)\,(c/) \tag{18.3}$$

が得られる。これと (17.72″) を比較すると

$$(a/\ ) = \sum_c (a/c)\,(c/\ ) \tag{18.4}$$

が得られる。これは同一の状態 ψ を異なる極大観測 α, γ で表した場合の表示 $(a/\ ), (c/\ )$ の間に成立する関係に他ならない。

次に (18.4) において c と a とを入れかえ，a の代わりに a' と書くと

$$(c/\ ) = \sum_{a'} (c/a')\,(a'/\ ) \tag{18.5}$$

が得られ，これを (18.4) に代入すると

$$(a/\ ) = \sum_{c,a'} (a/c)\,(c/a')\,(a'/\ ) \tag{18.6}$$

という関係が成立する。特に ψ として α の固有状態 $\psi(a'')$ を取ると，(17.76′) により左辺は $\delta_{aa''}$ となり，右辺は $\sum_c (a/c)\,(c/a'')$ となるので，a'' を a' と書き改めると

$$\sum_c (a/c)\,(c/a') = \delta_{aa'} \tag{18.7}$$

が得られる。また α と γ を入れかえれば，直ちに

$$\sum_a (c/a)\,(a/c') = \delta_{cc'} \tag{18.8}$$

という関係も出てくる。

さらに β を任意の線形演算子とすると (18.1) および (17.78′) により

$$\begin{aligned} \beta\psi(c) &= \beta \sum_a \psi(a)\,(a/c) \\ &= \sum_{a'a} \psi(a')\,(a'|\beta|a)\,(a/c) \\ &= \sum_{a'ac'} \psi(c')\,(c'/a')\,(a'|\beta|a)\,(a/c) \end{aligned} \tag{18.9}$$

が成立する。ところが一方

$$\beta\psi(c) = \sum_{c'} \psi(c')\,(c'|\beta|c) \tag{18.10}$$

でもあるから，両式の右辺を比較すると

$$(c'|\beta|c) = \sum_{a'a} (c'/a')\,(a'|\beta|a)\,(a/c) \tag{18.11}$$

が得られる。これは一つの線形演算子 β の異なる極大観測 α, γ による行列表示 $(a'|\beta|a)$ と $(c'|\beta|c)$ の間の関係を規定する式である。

さてわれわれはいままで ψ 記号についてのみ考えてきたが，$\bar{\psi}$ 記号の方でも

$$\psi = \sum_{a} \psi(a)\,(a/\ ) \tag{18.12}$$

に対応する式として

$$\bar{\psi} = \sum_{a'} \bar{\psi}(a')\,\overline{(a'/\ )} \tag{18.13}$$

が考えられる。ただし $\overline{(a'/\ )}$ は $(a'/\ )$ の共役複素数を意味する。すると

$$\begin{aligned} \bar{\psi}\psi &= \sum_{aa'} \overline{(a'/\ )}\,(a/\ )\bar{\psi}(a')\psi(a) \\ &= \sum_{a} \overline{(a/\ )}\,(a/\ )\,\bar{\psi}(a)\psi(a) \end{aligned} \tag{18.14}$$

という関係が直ちに得られ，$\psi(a)$ および ψ として，すべて規格化されたものを取れば

$$\sum_{a} \overline{(a/\ )}\,(a/\ ) = 1 \tag{18.15}$$

が得られる。さらにまた

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(c)\psi(c') &= \sum_{a} \overline{(a/c)}\bar{\psi}(a)\psi(c') \\ &= \sum_{aa'} \overline{(a/c)}\bar{\psi}(a)\psi(a')\,(a'/c') \end{aligned} \tag{18.16}$$

から，$\psi(c)$ も規格化されているものとして

$$\delta_{cc'} = \sum_a \overline{(a/c)}\,(a/c') \tag{18.17}$$

が得られる。この式の両辺に (c'/a') を掛け，c' について整理すると (18.7) により

$$(c/a') = \overline{(a'/c)} \tag{18.18}$$

が得られる。もっと一般に

$$(a/\,) = \bar{\psi}_a\psi, \qquad \overline{(a/\,)} = \bar{\psi}\psi_a \tag{18.19}$$

という関係から

$$(/a) = \overline{(a/\,)} \tag{18.20}$$

となることが直ちに示される。したがって (18.13) は

$$\bar{\psi} = \sum_a (/a)\bar{\psi}(a) \tag{18.13'}$$

とも書ける。

さて (a/c) は二つの極大観測 α, γ の固有値 a, c の関数で，それらに関する表示の間を結びつける関数であるから，**変換関数**と称せられる。その物理的意味は何であるかというと，定義により

$$\left.\begin{aligned}(a/c) &= \bar{\psi}(a)\psi(c)\\ (c/a) &= \bar{\psi}(c)\psi(a)\end{aligned}\right\} \tag{18.21}$$

であるから，

$$(a/c)\,(c/a) = |(c/a)|^2 = |\bar{\psi}(a)\psi(c)|^2 \tag{18.22}$$

が成立する。すなわち，$|(c/a)|^2$ は $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ である極大観測を行えば必ず $a_1, a_2, \ldots, a_n$ となる結果が得られるような状態に対して，$\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_m$ という極大観測を行って $c_1, c_2, \ldots, c_n$ という結果が得られる確率を表すといってよい。この意味において (a/c) を**確率振幅**と呼ぶ。

このようにして色々な極大観測を基準として得られる状態およびオブザーバブルの色々な表示の間には変換関数，あるいは確率振幅によって結びつけられる関係があることを知った。そしてこの変換関数さえわかれば色々な実験の結果の間に存在する統計的な関係は決定することもわかった。したがって最初に考えた抽象的な状態とかオブザーバブル自体はもはや必要でないように思われる。しかし色々な表示を統一し，一貫した理論体系を構成する上には，このような抽象的な量がほとんど不可欠なものであるという事情は他の多くの理論体系の場合と同じである。いずれにしても上述の理論体系は極めて包括的なものであって，後に述べるように Schrödinger の波動関数も状態の表示 $(a/)$ の一種であり，特に固有関数といえば変換関数の一種にあたっている。あるいはまた Heisenberg の理論に現れた行列なども，オブザーバブルに対する一般の行列の特殊の場合に他ならないことが次節で示されるであろう。それならば変換関数の形はどのようにして決定されるのか。これを明らかにすることが次の問題となる。そこでまず任意のオブザーバブル α の取り得る固有値 a に属する固有状態をどうして決めるかを問題にしよう。いま固有状態の満足すべき式

$$\alpha\psi = a\psi \tag{18.23}$$

の両辺に (18.2) という展開を行うと

$$\sum_c \alpha\psi(c)\,(c/) = \sum_c a\psi(c)\,(c/)$$

あるいは

$$\sum_{c'c} \psi(c')\,(c'|\alpha|c)\,(c/) = \sum_{c'} \psi(c')\,a(c'/)$$

両辺に $\bar{\psi}(c)$ をかけると

$$\sum_{c'} (c|\alpha|c')\,(c'/) = a(c/) \tag{18.24}$$

が得られる。ゆえに α の $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n$ に関する表示，すなわち $(c'|\alpha|c)$ という Hermite 型行列の形がわかっているならば，α の固有値 a および固有状態の表示 $(c/)$ を定めるには，(18.26) の連立一次方程式を解けばよいことにな

る。ところがこれらの方程式を満足し，全部が 0 でない数の組 $(c/)$ が存在するためには，すなわち固有値 a に属する $\psi = 0$ 以外の固有状態が存在するためには，a は方程式の係数で作った行列

$$((c'|\alpha|c) - a\delta_{c'c}) \tag{18.25}$$

に属する行列式

$$\|(c'|\alpha|c) - a\delta_{c'c}\| = 0 \tag{18.26}$$

の固有値でなければならない。

特に極大観測として $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_l$ をとり，これがすべて α と可換であるとすると，行列 $(b'|\alpha|b)$ は対角型となる。すなわち

$$(b'|\alpha|b) = a_{b'}\delta_{b'b} \tag{18.27}$$

と書かれる。なぜかといえば，α は β 等の関数であるに違いないから

$$\alpha\psi(b) = a_b\psi(b) \tag{18.28}$$

が成立する。ただし a_b は b によって定まる実数である。したがって b, b' が異なる固有値の組なら

$$(b'|\alpha|b) = \bar{\psi}(b')\alpha\psi(b) = 0$$

となり，(18.27) のような形を取る。この場合には行列式 (18.26) は

$$\prod_b (a_b - a) = 0 \tag{18.29}$$

という形となり，a は a_b の中のいずれかの値でなければならないことがわかる。すなわち任意のオブザーバブル α の固有値は，これを対角型の行列として表示した場合の対角要素に他ならない。そしてそれらの各々を (18.24) の a の中に入れて方程式を解き，未知数の組 $(c/)$ を決定すれば，α の固有状態の表示が得られる。これをもっと詳しくいえば次のようになる。

$$(c|\alpha|c') = \sum_{bb'} (c/b)\,(b|\alpha|b')\,(b'/c') \tag{18.30}$$

という関係式の両辺に (c'/b') を乗じて c について整理すると

$$\sum_{c'}(c|\alpha|c')\,(c'/b) = a_b(c/b) \tag{18.31}$$

が得られる。したがって (18.24) において $a = a_b$ と置くことによって得られた解 $(c/)$ は，変換関数 (c/b) に他ならないのである。であるから結局あるオブザーバブルの固有値および固有状態を決定するという問題は，このオブザーバブルと可換な極大観測を見つけ出す問題と同等になる。

ところで (18.30) の b と c を入れかえると

$$(b'|\alpha|b) = \sum_{c'c}(b'/c')\,(c'|\alpha|c)\,(c/b) \tag{18.32}$$

という関係が出てくるので，適当な関数 (c/b) および $(b'/c') = \overline{(c'/b')}$ で

$$\left.\begin{aligned}(c/b)\,(b/c') &= \delta_{cc'}\\ (b/c)\,(c/b') &= \delta_{bb'}\end{aligned}\right\} \tag{18.33}$$

を満足するようなものをさがし出し，(18.32) によって行列 $(c'|\alpha|c)$ を対角型の行列 $(b'|\alpha|b)$ 変換することができれば，その対角要素が α の固有値になり，(c/b) が固有状態の $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_m$ に関する表示になる。これは行列に対する**主軸変換**を行うことを意味している。

18.2 固有値が連続の場合

以上においてわれわれは数学的困難を避けるために，個々のオブザーバブルはすべて有限個の固有値しか持たないと仮定した。実際にはオブザーバブルが無限に多くの固有値を有し，あるいはさらに固有値が連続的な範囲にわたっている場合が多いのである。離散的な無限大の時には上の有限項の和が無限項の級数になり，したがって収束の問題が起こってくるが，形式的には大した変化はない（付録 V「ベクトル空間」参照）。

これに反して固有値が連続的に変わり得る場合には和の代わりに積分をもってこなければならない。例えばあるオブザーバブルの固有値がある区間中の任

意の値を取り得るものとし，$\psi(\xi')$ によって任意の状態 $\psi(x)$ を例えば

$$\psi(x) = \int \psi(\xi')\,\mathrm{d}\xi'(\xi'/x) \tag{18.34}$$

という形で表し得たとする。すると (ξ'/x) は ξ' という連続的に変わる変数の一つの関数である。ところで 18.1 節「固有値が離散的な場合」においてわれわれは任意の ψ が任意のオブザーバブルの固有状態によって展開し得るものと仮定した。この仮定をオブザーバブルの固有値が連続的な場合に拡張し，和の代わりに積分を取ればよさそうに思われる。ところが実際 (18.34) のような展開は無制限に行えないことが直ちにわかる。例えばオブザーバブルの一つの固有値 ξ'' に属する固有状態 $\psi(\xi'')$ 自身が既に (18.34) のような形では表せない。強いて書こうとすれば展開の係数 (ξ'/ξ'') として ξ' の不連続関数を導入する他ない。これは数学的に見て大変不都合なことであるが，Dirac は色々な場合を形式的に統一するためにはこれもやむを得ないと考え，このような不連続関数として **δ-関数**というものを使用することにした。それは

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)\,\mathrm{d}x = 1 \tag{18.35}$$

でかつ $x \neq 0$ ならば

$$\delta(x) = 0 \tag{18.35'}$$

という条件によって規定される関数である。この関数は通常の数学の意味では存在しない。ただ通常の連続の関数列の極限として考えられるだけである。例えば

$$\delta_n(x) = \sqrt{\frac{n}{\pi}}\mathrm{e}^{-nx^2} \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{18.36}$$

という関数列において n を非常に大きく取った極限のようなものである。上の定義から任意の連続関数 $f(x)$ に対して，実数 a が (a_1, a_2) という区間にあるかないかにしたがって

$$\left.\begin{aligned} \int_{a_1}^{a_2} f(x)\delta(x-a)\,\mathrm{d}x &= f(a) \\ &\text{または} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{18.37}$$

となることが直ちに推論される。したがって x の任意の関数に $\delta(x-a)$ を掛けて，a を含む区間で積分することは，x の代わりに a を入れることと同等であるといわれる。

この関係は $f(x)$ が通常の関数に限らず ψ 記号のようなものであってもあてはまるとすると，例えばオブザーバブル ξ が連続な固有値を有するとし，固有値 ξ' に属する固有状態を $\psi(\xi')$ とすると

$$\psi(\xi') = \int \psi(\xi'')\,\mathrm{d}\xi''\,\delta(\xi''-\xi) \tag{18.38}$$

という形に書ける。これは $\psi(\xi')$ 自身を ξ の固有状態によって展開した場合に，その表示が $\delta(\xi''-\xi')$ となることを意味している。

次に ψ 記号の導関数 $\frac{\mathrm{d}\psi(\xi')}{\mathrm{d}\xi}$ のようなものを $\psi(\xi'')$ で形式的に展開すると，その係数には δ-関数の導関数が入ってくるであろう。そこでこれを $\delta'(x)$ と書くことにすると，それは

$$\int f(x)\delta(x-a)'\,\mathrm{d}x = -f(a) \tag{18.39}$$

という性質をもっている。ただし積分範囲は a を含むとする。もちろん ψ 記号の導関数というものは一義的には定まらない。なぜかといえば $\psi(\xi')$ を定めても $\psi(\xi'+\mathrm{d}\xi')$ は一義的には定まらないからである。しかなんらかの方法で $\psi(\xi'+\mathrm{d}\xi')$ はあらかじめ定められたものと考えておくならば

$$\frac{\mathrm{d}\psi(\xi')}{\mathrm{d}\xi'} = -\int \psi(\xi'')\,\mathrm{d}\xi''\,\delta(\xi''-\xi') \tag{18.40}$$

という形の展開が可能である。

このように δ-関数ないしその導関数を使えば，非常に広い範囲にわたって展開定理を，少なくとも形式的は適用し得る。したがって誤った結果に到達しないように注意を怠たらなければ，これらを使うのはたいへん便利である。そこで δ-関数および δ'-関数の主な性質をあげると次のようにである。いま $\varepsilon(x)$ という関数を

$$\left.\begin{aligned} x<0\text{ならば}\quad \varepsilon(x)=0\\ x>0\text{ならば}\quad \varepsilon(x)=1\end{aligned}\right\} \tag{18.41}$$

という条件によって定義したとすると，その導関数 $\varepsilon'(x)$ は δ-関数と同等である。なぜかといえば $a_1 < 0, a_2 > 0$ とし，形式的に部分積分を行うと

$$\begin{aligned}\int_{a_1}^{a_2} f(x)\varepsilon'(x)\,\mathrm{d}x &= f(x)\varepsilon(x)\Big|_{a_1}^{a_2} - \int_{a_1}^{a_2} f'(x)\varepsilon(x)\,\mathrm{d}x \\ &= f(a_2) - \int_0^{a_2} f'(x)\,\mathrm{d}x = f(0)\end{aligned} \tag{18.42}$$

となるからである。もっと一般に不連続関数の導関数を作れば，いつも δ-関数が現れてくる。例えば

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\log x) = \frac{1}{x} \tag{18.43}$$

という関係式は $x = 0$ では正しくない。なぜかといえば，x, a が正数である場合

$$\left.\begin{aligned}&\log(-x) = \pi\mathrm{i} + \log x \\ &\int_{-a}^{a} \frac{1}{x}\,\mathrm{d}x = 0\end{aligned}\right\} \tag{18.44}$$

が成立するものと仮定するならば，$\log x$ は $x = 0$ で $-\pi\mathrm{i}$ という飛躍をするので，(18.43) の代わりに

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\log x) = \frac{1}{x} - \mathrm{i}\pi\delta(x) \tag{18.43$'$}$$

と書くべきである。なおまた

$$\left.\begin{aligned}&\delta(-x) = \delta(x) \\ &\delta'(-x) = -\delta'(x)\end{aligned}\right\} \tag{18.45}$$

などの性質がある。これは任意の連続関数に対して

$$\int f(x)\delta(x)\,\mathrm{d}x = \int f(x)\delta(-x)\,\mathrm{d}x = f(0) \tag{18.45$'$}$$

などが成立することを意味している。さらにまた任意の連続関数 $f(x)$ に対して

$$\int f(x)x\delta(x)\,\mathrm{d}x = 0 \tag{18.46}$$

が成立するので

$$x\delta(x) = 0 \tag{18.46'}$$

と書いてよい。同様に

$$\begin{aligned}\int f(x)x\delta'(x)\,\mathrm{d}x &= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\{f(x)\cdot x\}\Big|_{x=0} = -f(0)\\ &= -\int f(x)\delta(x)\,\mathrm{d}x\end{aligned} \tag{18.47}$$

から

$$x\delta'(x) = -\delta(x) \tag{18.47'}$$

という関係が出てくる。この他に

$$\left.\begin{aligned}&\delta(x^2-a^2) = \frac{1}{2a}\{\delta(x-a)+\delta(x+a)\}\\ &\int \delta(a-x)\,\mathrm{d}x\,\delta(x-b) = \delta(a-b)\\ &f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a)\end{aligned}\right\} \tag{18.48}$$

などの関係が成立することも容易に示される。

次のような積分操作は δ-関数とよく似た性質を持っている。すなわち $f(a)$ を実数 a の任意の連続関数とし，$|a|$ の大きなところで $|f(a)|$ が十分小さくなるものとすると，$g>0$ に対して

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(a)\,\mathrm{d}a \int_{-g}^{+g} \mathrm{e}^{\mathrm{i}xa}\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} f(a)\,\mathrm{d}a\frac{2\sin(ag)}{a} \tag{18.49}$$

が成立する。そして Dirichlet の定理により，$g\to\infty$ の極限において

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(a)\,\mathrm{d}a \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}ax}\,\mathrm{d}x = 2\pi f(0) \tag{18.50}$$

となる。この意味において $\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}ax}\,\mathrm{d}x$ を a の関数と見て

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}ax}\,\mathrm{d}x = 2\pi\delta(a) \tag{18.50'}$$

と書いてもよい。しかし左辺の積分自身は確定した値を持っていないのでそれは確かに (18.35) で規定される δ-関数とは違ったものである。ただ (18.50) のような積分定理が成立するという意味で δ-関数と同等であるに過ぎない。

さて上のような記号法を使えば，任意の状態 ψ は連続固有値を有する ξ というオブザーバブルの固有状態 $\psi(\xi')$ で展開できて

$$\psi = \int \psi(\xi')\,(\xi'/)\,\mathrm{d}\xi' \tag{18.51}$$

という形に書けることになる。この時の係数 $|(\xi'/)|^2$ はどんな物理的な意味を持つかを考えてみる。前には $\psi = \sum_a \psi(a)\,(a/)$ という展開を行った時の係数 $|(a/)|^2$ が ψ という状態で α を測定した場合に a という値を得る確率を表すことを述べた。ただし，$\bar{\psi}\psi = \bar{\psi}(a)\psi(a) = 1$ としての話である。同様にして今度の場合にも

$$|(\xi'/)|^2\,\mathrm{d}\xi' \tag{18.52}$$

が ψ という状態においてξというオブザーバブルの測定を行った際，$(\xi', \xi' + \mathrm{d}\xi')$ の間のいずれかの値の得られる確率を与えるものと考えられる。ただし，$\bar{\psi}\psi = 1$ が成立するものとする。さらにもっと一般的な仮定としては $\bar{\psi}\psi = 1$ であるとき，(17.56) に対応して

$$\bar{\psi} f(\xi)\psi = \int f(\xi')|(\xi'/)|^2\,\mathrm{d}\xi' \tag{18.53}$$

が ψ という状態において $f(\xi)$ を測定した場合の平均値を与えるという物理的解釈が成立するかどうかを考えてみる。(18.53) が成立するためには，(18.51) およびこれに対応する

$$\bar{\psi} = \int (/\xi')\,\mathrm{d}\xi'\bar{\psi}(\xi') \tag{18.51$'$}$$

という展開式を代入すると左辺は $f(\xi)$ の定義により

$$\begin{aligned}\bar{\psi} f(\xi)\psi &= \int (/\xi')\,\mathrm{d}\xi'\bar{\psi}(\xi')f(\xi)\int \psi(\xi'')\,\mathrm{d}\xi''(\xi''/) \\ &= \int (/\xi')\,\mathrm{d}\xi'\bar{\psi}(\xi')f(\xi')\int \psi(\xi'')\,\mathrm{d}\xi''(\xi''/)\end{aligned}$$

となる。これで任意関数 $f(\xi')$ に対して，(18.53) の左辺に等しくなるためには

$$(/\xi')\,(\xi''/) = (/\xi')\bar{\psi}(\xi')\int \psi(\xi'')\,\mathrm{d}\xi''(\xi''/) \tag{18.54}$$

が成立せねばならない。そのためには

$$(\xi'/) = \int \bar{\psi}(\xi')\psi(\xi'')\,\mathrm{d}\xi''(\xi''/) \tag{18.55}$$

となることが必要であり，この条件は結局

$$\left.\begin{aligned} \xi' \neq \xi'' \text{ ならば } \quad \bar{\psi}(\xi'')\psi(\xi'') = 0 \\ \int \bar{\psi}(\xi'')\psi(\xi'')\,\mathrm{d}\xi'' = 1 \end{aligned}\right\} \tag{18.56}$$

と置くことによって満足される。これはまた

$$\bar{\psi}(\xi')\psi(\xi'') = \delta(\xi' - \xi'') \tag{18.56'}$$

と書いてもよい

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(\xi')\xi\psi(\xi'') &= \xi''\bar{\psi}(\xi')\psi(\xi'') \\ &= \xi'\bar{\psi}(\xi')\psi(\xi'') \end{aligned}$$

からして $\xi' \neq \xi''$ ならば $\bar{\psi}(\xi')\psi(\xi'') = 0$ となり，(18.56) の初めの条件は常に満足されていることがわかる。後の方の条件は連続な固有状態に対する規格化の条件である。これを満たすような $\psi(\xi')$ に対しては，$\bar{\psi}(\xi')\psi(\xi')$ 自身が無限大になる。これは実際連続的な固有値を有する量を測定してある一定の値が得られる確率は 0 であって，これに対応する固有状態を実現させるということが物理的には困難で，一つの極限概念としてのみ考え得るという事情に対応している。

さてこのような条件を満足する $\psi(\xi')$ を基礎ベクトルに取ると，任意の状態の表示は前の場合と同様に行うことができる。例えば二つの状態の積は

$$\bar{\psi}_i\psi_k = \iint (i/\xi')\,\mathrm{d}\xi'\bar{\psi}(\xi')\psi(\xi'')\,\mathrm{d}\xi''(\xi''/k)$$

$$= \int (i/\xi')\,\mathrm{d}\xi'\delta(\xi'-\xi'')\,\mathrm{d}\xi''(\xi''/k)$$
$$= \int (i/\xi')\,\mathrm{d}\xi'(\xi'/k) \tag{18.57}$$

という形に書ける。また線形演算子 α は

$$\alpha\psi(\xi'') = \int \psi(\xi')\,\mathrm{d}\xi'(\xi'|\alpha|\xi'') \tag{18.58}$$

のような形に書くことができ，したがって $(\xi'|\alpha|\xi'')$ が $\psi(\xi')$ を基礎ベクトルとする α の表示になる。これは ξ', ξ'' 二つの変数の関数である。これも広い意味での行列と見なすことにする。(18.58) の両辺に $\psi(\xi')$ をかけると

$$\bar{\psi}(\xi')\alpha\psi(\xi'') = (\xi'|\alpha|\xi'') \tag{18.59}$$

が得られる。この場合例えば二つの線形演算子 α, β の積 $\alpha\beta$ は，通常の行列の積に対応して，

$$(\xi'|\alpha\beta|\xi'') = \int (\xi'|\alpha|\xi''')\,\mathrm{d}\xi'''(\xi'''|\beta|\xi'') \tag{18.60}$$

という広義の行列で表されることも容易にわかる。特に単に c という数をかける演算子は

$$(\xi'|c|\xi'') = c\delta(\xi'-\xi'') \tag{18.61}$$

という行列で表される。したがって**恒等演算子**すなわち $c=1$ という場合に対応する単位行列は

$$\delta(\xi'-\xi'') \tag{18.62}$$

に他ならない。一般の対角型行列は

$$f(\xi')\delta(\xi'-\xi'') \tag{18.63}$$

という形をしている。例えば ξ というオブザーバブル自身を表す行列は

$$(\xi'|\xi|\xi'') = \xi'\delta(\xi'-\xi'') \tag{18.64}$$

である。要するにわれわれは前の離散的固有状態による表示の和を積分に換え，$\delta_{\xi'\xi''}$ のような δ 記号を $\delta(\xi'-\xi'')$ のような δ-関数に換えれば，連続な固有状態による表示が得られる。

例えば前に述べた変換関数の性質についても，同様なことが言える。連続な $\psi(\xi')$ による表示と他の連続な $\psi(\eta')$ による表示とは (ξ'/η') という変換関数によって結びつけられる。それは

$$\left.\begin{aligned}\int(\xi'/\eta')\,\mathrm{d}\eta'(\eta'/\xi'') &= \delta(\xi'-\xi'')\\ \int(\eta'/\xi')\,\mathrm{d}\xi'(\xi'/\eta'') &= \delta(\eta'-\eta'')\end{aligned}\right\} \tag{18.65}$$

という条件を満足せねばならない。また一方が連続な $\psi(\xi')$ で他方が離散的な $\psi(\eta')$ の時には

$$\left.\begin{aligned}\sum_{\eta'}(\xi'/\eta')\,(\eta'/\xi'') &= \delta(\xi'-\xi'')\\ \int(\eta'/\xi')\,\mathrm{d}\xi'(\xi'/\eta'') &= \delta_{\eta'\eta''}\end{aligned}\right\} \tag{18.66}$$

という関係が満足されねばならない。なおまた変換関数の物理的解釈は次のようである。まず ξ' が連続で η' が離散的の時には

$$|(\xi'|\eta')|^2\,\mathrm{d}\xi' \tag{18.67}$$

は η が η' という値を有する状態において ξ が $(\xi',\xi'+\mathrm{d}\xi')$ の間の値を有する確率を表す。また

$$|(\xi'|\eta')|^2 \tag{18.68}$$

は ξ が ξ' という値を有する状態において η が η' という値を有する確率に比比例する。なぜかといえば $\psi(\xi')$ は 1 に規格化されていないから確率自身とならないからである。次に ξ' と η' が共に連続の時には，(18.67) は η が η' という値を有する状態において ξ が $(\xi',\xi'+\mathrm{d}\xi')$ の間の値を有する確率に比例している。$|(\xi'/\eta')|^2\,\mathrm{d}\eta'$ についても同様な解釈が与えられる。

以上は唯一つのオブザーバブル ξ を取り，その固有状態 $\psi(\xi')$ を基礎とする表示を問題にしたが，ξ の固有値 ξ' に属する固有状態で互いに線形独立なもの

は一般に二つ以上存在し得る。以前と同じように，多くの互いに可換であり，また互いに独立なオブザーバブル $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$，（これ以外に独立なものは存在しないとする）を取ると，それらの同時的固有状態は数因数を除いて一義的に定まる。これを基礎ベクトルとする表示は

$$\psi = \iint \cdots \int \psi(\xi)\, \mathrm{d}\xi_1' \mathrm{d}\xi_2' \ldots \mathrm{d}\xi_n' (\xi'/) \tag{18.69}$$

の形になる。特に

$$\psi(\xi'') = \iint \cdots \int \psi(\xi)\, \mathrm{d}\xi_1' \mathrm{d}\xi_2' \ldots \mathrm{d}\xi_n' (\xi'/) \delta(\xi' - \xi'') \tag{18.70}$$

が成立する。ただし

$$\delta(\xi' - \xi'') = \delta(\xi_1' - \xi_1'') \ldots \delta(\xi_n' - \xi_n'') \tag{18.71}$$

すなわちこの場合の恒等演算子の表示は各オブザーバブルに関する δ-関数の積になる。

次に δ-関数の性質を使えば

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi(\xi'')}{\partial \xi_m''} = - \iint \cdots \int \varphi(\xi')\, \mathrm{d}\xi_1' \mathrm{d}\xi_2' \ldots \mathrm{d}\xi_n' \\ \delta(\xi_1' - \xi_1'') \delta(\xi_2' - \xi_2'') \\ \ldots \delta(\xi_{m-1}' - \xi_{m-1}'') \delta(\xi_m' - \xi_m'') \\ \delta(\xi_{m+1}' - \xi_{m+1}'') \ldots \delta(\xi_n' - \xi_n'') \end{aligned} \tag{18.72}$$

が得られる。すなわち $\frac{\partial \psi(\xi'')}{\partial \xi_m''}$ の表示は $\delta(\xi' - \xi'')$-関数の中で ξ_m に関するものの導関数を取り，符号を変えたものである。規格化その他の問題も前の一つの変数の場合と同様な仕方で容易に結果を得られるから詳しく述べない。一般に単積分が n-重積分になり，δ-関数の代わりに n 個の δ-関数の積が出てくるだけのことである。

例えば状態 ψ において $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ を測定してそれぞれ $(\xi_1', \xi_1' + \mathrm{d}\xi_1'), (\xi_2', \xi_2' + \mathrm{d}\xi_2'), \ldots, (\xi_m', \xi_m' + \mathrm{d}\xi_m')$ の間の結果が得られる確率は

$$|(\xi'/)|^2\, \mathrm{d}\xi_1' \ldots \mathrm{d}\xi_n' \tag{18.73}$$

で与えられる。

もっと一般な場合を考えれば，$\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_m$ の中には離散的な固有値を有するものもまじっているであろう。最も一般的な場合には，それぞれの ξ が離散的な固有値と連続な固有値の両方を有するであろう。その場合の表示も上の特殊な場合の拡張として容易に得られる。例えば，一つのオブザーバブル ξ を考え，その離散的な固有値を ${\xi_1}'', {\xi_2}'', \ldots$ と書き，連続的な固有値を $\xi^{(a)}, \xi^{(b)}$ 等と書くと，展開式は

$$\psi = \sum_{\xi'} \psi(\xi')\,(\xi'/) + \int \psi(\xi^{(a)})\,\mathrm{d}\xi^{(a)}(\xi^{(a)}/) \tag{18.74}$$

となり，規格化の条件は

$$\left.\begin{array}{ll} \bar{\psi}(\xi')\psi(\xi'') = \delta_{\xi'\xi''} & \bar{\psi}(\xi')\psi(\xi^{(b)}) = 0 \\ \bar{\psi}(\xi^{(a)})\psi(\xi'') = 0 & \bar{\psi}(\xi^{(a)})\psi(\xi^{(b)}) = \delta(\xi^{(a)} - \xi^{(b)}) \end{array}\right\} \tag{18.75}$$

のようになる。したがって任意状態の表示は $(\xi^{(a)}/)$ という連続な変数 $\xi^{(a)}$ の関数と $(\xi/')$ という離散的な数の組の両部分より成る。また任意の線形演算子 a の表示は

$$(\xi'|\alpha|\xi''), \quad (\xi'|\alpha|\xi^{(b)}), \quad (\xi^{(a)}|\alpha|\xi''), \quad (\xi^{(a)}|\alpha|\xi^{(b)}) \tag{18.76}$$

という四種の異なる型の要素よりなる。そして二つの線形演算子 α, β の積の表示は

$$(\xi'|\alpha\beta|\xi'') = \sum_{\xi'''}(\xi'|\alpha|\xi''')\,(\xi'''|\beta|\xi'') + \int (\xi'|\alpha|\xi^{(c)})\,\mathrm{d}\xi^{(c)}(\xi^{(c)}|\beta|\xi'') \tag{18.77}$$

等のような形になる。これを多くのオブザーバブルの場合に拡張する仕方は自明であるから，書き上げる必要もないであろう。

ただ最後に注意すべきは，純理論的にはあまり重要でないが，実際問題としては，多くのオブザーバブルによる表示は重さの関数を付けた方が便利な場合があることである。例えば，$\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ が ψ という状態において $({\xi_1}', {\xi_1}' + \mathrm{d}{\xi_1}')$ の間の値を有する確率は

$$|(\xi'/)|^2\,\mathrm{d}{\xi_1}'\,\mathrm{d}{\xi_2}'\ldots\mathrm{d}{\xi_n}' \tag{18.78}$$

ではなく

$$|(\xi'/)|^2\rho(\xi_1',\xi_2',\ldots,\xi_n')\,\mathrm{d}\xi_1'\,\mathrm{d}\xi_2'\ldots\mathrm{d}\xi_n' \tag{18.78'}$$

と取る方が便利なことがある。例えば (ξ_1,ξ_2,ξ_3) がある時刻における粒子の位置をきめるオブザーバブルで，特に球座標 $\xi_1=r,\xi_2=\theta,\xi_3=\varphi$ を取るなら，粒子が $(r',r'+\mathrm{d}r'),(\theta',\theta'+\mathrm{d}\theta'),(\varphi',\varphi'+\mathrm{d}\varphi')$ の間にある確率としては

$$|(r',\theta',\varphi'/)|^2\,\mathrm{d}r'\mathrm{d}\theta'\mathrm{d}\varphi' \tag{18.79}$$

でなしに

$$|(r',\theta',\varphi'/)|^2\,r'^2\mathrm{d}r'\sin\theta'\mathrm{d}\theta'\mathrm{d}\varphi' \tag{18.79'}$$

と取る方が便利である。これは，要するに，基礎ベクトルとして前の $\psi(\xi')$ の代わりに $\psi'(\xi')=\psi(\xi')\rho^{\frac{1}{2}}(\xi')$ と取ったことに他ならない。すなわちその結果，同じ ψ の表示は $(\xi'/)$ の代わりに $(\xi'/)'=\rho^{\frac{1}{2}}(\xi')\,(\xi'/)$ となり，これに伴って

$$|(\xi'/)'|^2\,\mathrm{d}\xi_1'\mathrm{d}\xi_2'\ldots\mathrm{d}\xi_n'=|(\xi'/)|^2\rho(\xi')\mathrm{d}\xi_1'\mathrm{d}\xi_2'\ldots\mathrm{d}\xi_n' \tag{18.80}$$

となるだけである。また，任意の線形演算子の表示は

$$(\xi'|\alpha|\xi'')\quad\text{の代わりに}\quad(\xi'|\alpha|\xi'')=\rho^{-\frac{1}{2}}(\xi')\rho^{-\frac{1}{2}}(\xi'')\,(\xi'|\alpha|\xi'') \tag{18.81}$$

となる。

いま一つ実際問題として重要なのは，始めから連続な状態を使うことが困難で，いったん離散的状態を使い，固有値が非常に稠密になった極限として，連続な状態に戻る必要がある場合である。例えば $(\xi',\xi'+\mathrm{d}\xi')$ となる小さい領域，一次元でも多次元でもよい，中の離散的な点の数を $\rho(\xi')\,\mathrm{d}\xi'$ とする。すなわち $\rho(\xi')$ は相当に大きな数で，離散的な点の密度を表すものとする。すると離散的な点についての和を積分に直せば

$$\sum F(\xi')=\int F(\xi')\rho(\xi')\,\mathrm{d}\xi' \tag{18.82}$$

である。ただし，$F(\xi')$ は $\rho(\xi')\,\mathrm{d}\xi$ が大きいような $\mathrm{d}\xi'$ の間でもほとんど変化しない関数とする。すると離散的な表示 $(\xi'/)_{\mathrm{D}}$ と連続的な表示 $(\xi/)$ の間には

$$\left.\begin{aligned}(\xi'/)_{\mathrm{D}} &= \rho^{-\frac{1}{2}}(\xi')\,(\xi'/)\\ (\xi'|\alpha|\xi'')_{\mathrm{D}} &= \rho^{-\frac{1}{2}}(\xi)\,(\xi'|\alpha|\xi'')\rho^{-\frac{1}{2}}(\xi'')\\ \sum_{\xi'}(/\xi')_{\mathrm{D}}(\xi'/)_{\mathrm{D}} &= \int(/\xi')\,\mathrm{d}\xi'(\xi'/)\end{aligned}\right\} \tag{18.83}$$

等の関係が成立する。この関係は輻射の理論において役に立つであろう（第 7 章「多体問題および輻射論」参照）。

19 力学的法則

19.1 正準変数の諸性質

以上の一般理論は，すべての量子力学的関係の状態およびオブザーバブルに対して例外なく適用されるものと考えられる。しかし具体的問題を解くためには，これだけでは不十分である。一方において対象の特殊な性質に応じた種々の制限を考慮しなければならず，他方において状態および物理量が時間の経過と共にいかに変化するかを規定する法則が必要である。これは古典理論における力学的法則に対応するものと考えられるが，次に述べるように，その一つは交換関係であり，他の一つは，波動方程式，あるいはこれと同等な量子力学的運動方程式である。

いま任意の力学的体系を考え，その自由度を n とし，その運動が正準変数 $q_1, q_2, \ldots, q_n$ と $p_1, p_2, \ldots, p_n$ によって記述されるものとする。これに対応する量子力学的体系においては，$q_1, q_2, \ldots, q_n, p_1, p_2, \ldots, p_n$ はすべて Hermite 型の演算子と考えられる。もっと正確にいえば，これらの正準変数の任意の瞬間における値が，オブザーバブルであると考えるのである。するとそれらの乗法に対しては，一般に変換の法則が成立しないはずである。ところわれわれは，既に演算子を行列として現した場合，すなわち Heisenberg の行列力学において，正準変数を表す行列の間の交換関係 (12.21) を見出しているのである

（第 3 章「行列力学の方法」第 12 節「Heisenberg の理論」参照）。したがってそれをそのままオブザーバブルの間の関係と見直せば

$$\left.\begin{aligned} q_k q_l - q_l q_k &= 0 \\ p_k p_l - p_l p_k &= 0 \\ q_k p_l - p_l q_k &= \mathrm{i}\hbar\delta_{kl} \end{aligned}\right\} k, l = 1, 2, \ldots, n \tag{19.1}$$

という交換関係が得られる。すると逆に (19.1) が正準変数を定義する関係式であることも考えられる。最も一般な量子力学的体系を考えると，それを記述する物理量の中には，古典力学における正準変数との間に完全な対応を持たぬもの，例えば電子のスピンを表す量のようなものが含まれているが，このような場合においても，第 3 章「行列力学の方法」第 12 節「角運動量とスピン」の例で示されたように，適当な方法によって，交換関係を設定することができる。

さて元へ戻って，(19.1) で定義される正準変数の有する一般的性質について考察することにしよう。簡単のために一自由度の場合を考え

$$qp - pq = \mathrm{i}\hbar \tag{19.2}$$

という関係から出てくる重要な結論について述べる。これからまず

$$q^2 p - pq^2 = q(qp - pq) + (qp - pq)q = 2\mathrm{i}\hbar q \tag{19.3}$$

が出てくる。さらにもっと一般に n を任意の正の整数とした場合

$$q^n p - pq^n = n\mathrm{i}\hbar q^{n-1} \tag{19.4}$$

が成立する。これは形式的に

$$q^n p - pq^n = \mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q} q^n \tag{19.4'}$$

と書ける。したがって $f(q)$ が q のべき級数として表し得る関数ならば，いつでも

$$fp - pf = \mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}q} \tag{19.5}$$

が成立する。特に c を実数とし

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}cq} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\mathrm{i}c)^n q^n}{n!} \tag{19.6}$$

という関数を取ると

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}cq} p - p\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}cq} = -c\hbar \mathrm{e}^{\mathrm{i}cq}$$

あるいは

$$p\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}cq} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}cq}(p + c\hbar) \tag{19.7}$$

となる。したがって $\psi_{p'}$ を p の固有値 p' に属する固有状態とすると

$$\begin{aligned} p\mathrm{e}^{\mathrm{i}cq}\psi_{p'} &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}cq}(p + c\hbar)\psi_{p'} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}cq}(p' + c\hbar)\psi_{p'} \\ &= (p' + c\hbar)\mathrm{e}^{\mathrm{i}cq}\psi_{p'} \end{aligned} \tag{19.8}$$

が成立する。すなわち $\mathrm{e}^{\mathrm{i}cq}\psi_{p'}$ は p の固有値 $p' + c\hbar$ に属する固有状態である。いいかえれば p' が固有値なら，c を任意の実数とした場合，$p' + c\hbar$ もまた p の固有値となるので，p の固有値は $(-\infty, +\infty)$ の間のすべての実数値を取ることになる。なお c は複素数ではあり得ない。なぜかといえば q の固有状態で展開すると，$\mathrm{e}^{\mathrm{i}cq}\psi_{p'}$ の表示は $\mathrm{e}^{\mathrm{i}cq}(q'/p')$ となり，$q' = -\infty$ または $+\infty$ のいずれかで無限大となってしまうからである。これは物理量を自己共役演算子に限ることと同等である。なぜかといえば $\mathrm{e}^{\mathrm{i}cq}$ という演算子は c が実数の場合にのみ自己共役となるからである。

実際の正準変数中，例えば直角座標とこれに共役な運動量のような固有値が $(-\infty, +\infty)$ になっていると考えて差し支えない。しかし例えば球座標およびこれに共役な運動量を取ると，前者の固有値はある範囲に制限されているべきはずであるから，これに対応する交換関係も (19.1) なる一般式と多少異ならねばならない。これについては後に述べる。

次に任意の状態を q の固有状態 $\psi(q')$ を基礎ベクトルとして表し

$$\psi = \int \psi(q')\,\mathrm{d}q'(q'/) \tag{19.9}$$

とする。いま演算子 π を任意の ψ に演算する

$$\pi\psi = \int \psi(q')\,\mathrm{d}q' \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q'}(q'/) \tag{19.10}$$

を対応させるような演算子とすると，一方においてそれは

$$\pi\psi = \int \psi(q')\,\mathrm{d}q'(q'|\pi|q'')\,\mathrm{d}q''(q''/) \tag{19.10'}$$

でもあるから

$$\int (q'|\pi|q'')\,\mathrm{d}q''(q''/) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q'}(q'/) \tag{19.11}$$

あるいは

$$(q'|\pi|q'') = \delta'(q' - q'') \tag{19.11'}$$

という関係が得られる。これから直ちに

$$(q''|\pi|q') = -(q'|\pi|q'') \tag{19.12}$$

という関係が出てくるから，π 自身ではなく，$\mathrm{i}\pi$ が Hermite 型演算子となる。さらに (19.11′) により

$$\int (/q')\,\mathrm{d}q'(q'|\pi|q'') = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q''}(/q'') \tag{19.13}$$

が成立するから

$$\bar{\psi} = \int (/q')\,\mathrm{d}q'\bar{\psi}(q') \tag{19.14}$$

には

$$\bar{\psi}\pi = \int -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q'}(/q')\,\mathrm{d}q'\bar{\psi}(q') \tag{19.15}$$

が対応することになる。

次に

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q'}\{q'(q'/)\} = q'\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q'}(q'/) + (q'/) \tag{19.16}$$

という関係を ψ 記号で書けば

$$\pi q\psi = q\pi\psi + \psi \tag{19.17}$$

あるいは

$$\pi q - q\pi = 1 \tag{19.17'}$$

となる。これを p と q の変換関係と比較すると，$p + \mathrm{i}\hbar\pi$ は q と可換であり，一自由度の場合には q の関数以外には q と可換となるものはないはずなので，

$$p + \mathrm{i}\hbar\pi = f(q) \tag{19.18}$$

しかも，p と $\mathrm{i}\hbar\pi$ は共に Hermite 型演算子であるので，$f(q)$ もまた実関数のはずである。

そこで表示の基礎に取る $\psi(q')$ を

$$\psi^*(q') = \psi(q')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma'} \tag{19.19}$$

にかえる。ただし $\gamma'(q')$ は q' の実関数を意味する。そしてこの表示において

$$\psi = \int \psi^*(q')\,\mathrm{d}q'(q'/)^* \tag{19.20}$$

に

$$\pi^*\psi = \int \psi^*(q')\,\mathrm{d}q'\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q'}(q'/)^* \tag{19.21}$$

を対応させるような演算子 π^* を定義すると

$$\begin{aligned}(q'/)^* &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\gamma'}(q'/)\\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q'}(q'/)^* &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\gamma'}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q'}(q'/) - \mathrm{i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\gamma'}\frac{\mathrm{d}\gamma'}{\mathrm{d}q'}(q'/)\end{aligned}$$

となるから，γ' を固有値とする演算子を γ と書くと

$$\begin{aligned}\pi^*\psi &= \int \psi^*(q')\,\mathrm{d}q'\left\{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\gamma'}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q'}(q'/) - \mathrm{i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\gamma'}\frac{\mathrm{d}\gamma'}{\mathrm{d}q'}(q'/)\right\}\\ &= \pi\psi - \mathrm{i}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}q}\psi\end{aligned} \tag{19.22}$$

あるいは

$$\pi^* = \pi - \mathrm{i}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}q} \tag{19.22'}$$

が得られる。ゆえに γ が

$$f(q) = \hbar \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}q} \tag{19.23}$$

を満たすように取れば

$$p = -\mathrm{i}\hbar\pi^* \tag{19.24}$$

となる。すなわち q の固有状態 $\psi(q')$ を基礎ベクトとする表示においては，位相の取り方が適当ならば q に共役な運動量 p は，ψ の表示 $(q'/)$ の q' に関する微分を表す演算子 π^* の $-\mathrm{i}\hbar$ 倍に等しくなる。このような関係を与える $\psi^*(q')$ は q' のいかんにかかわらず付いてくる共通の位相因数 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}c}$ のようなものを除いて一義的に定まる。

以上の事柄を自由度が n の場合に 拡張するのは容易である。すなわちいま考えている力学的体系の座標 $q_1, \ldots, q_n$ のある時刻における値が一組の極大観測を形成するであろう。したがって $\psi(q') \equiv \psi(q_1', q_2', \ldots, q_n')$ を基礎ベクトルにすれば

$$\psi = \int \psi(q')\,\mathrm{d}q'(q'/) \tag{19.25}$$

と書ける。これに

$$\pi_r\psi = \int \psi(q')\,\mathrm{d}q' \frac{\partial}{\partial q_r'}(q'/) \tag{19.26}$$

を対応させするような演算子を π_r とすると，その行列は

$$\begin{aligned}(q'|\pi_r|q'') = {} & \delta(q_1' - q_1'')\delta(q_2' - q_2'')\ldots\delta(q_{r-1}' - q_{r-1}'') \\ & \times \delta(q_r' - q_r'')\delta(q_{r+1}' - q_{r+1}'')\ldots\delta(q_n' - q_n'')\end{aligned} \tag{19.27}$$

となる。そうすると

$$\frac{\partial^2(q'/)}{\partial q_r' \partial q_s'} = \frac{\partial^2(q'/)}{\partial q_s' \partial q_r'} \tag{19.28}$$

であるから

$$\pi_r\pi_s - \pi_s\pi_r = 0 \tag{19.28'}$$

が成立し，

$$\frac{\partial}{\partial q_s'}\{q_r'(q'/)\} = q_r' \frac{\partial}{\partial q_s'}(q'/) + \delta_{rs}(q'/) \tag{19.29}$$

から

$$q_r\pi_s - \pi_s q_r = -\delta_{rs} \tag{19.29'}$$

が得られる。

上の諸関係から $p_s + \mathrm{i}\hbar\pi_s$ は q 等と可換であり，したがって

$$p_s + \mathrm{i}\hbar\pi_s = f_s(q) \tag{19.30}$$

となることが容易にわかる。ただし f_s は実関数を意味する。そうすると

$$\begin{aligned} &p_r p_s - p_s p_r \\ =&(-\mathrm{i}\hbar\pi_r + f_r)(-\mathrm{i}\hbar\pi_s + f_s) - (-\mathrm{i}\hbar\pi_s + f_s)(-\mathrm{i}\hbar\pi_r + f_r) \\ =&0 \end{aligned} \tag{19.31}$$

から

$$\pi_s f_r - f_r\pi_s = \pi_r f_s - f_s\pi_r \tag{19.32}$$

が出てくる。これは

$$\frac{\partial f_r}{\partial q_s} = \frac{\partial f_s}{\partial q_r} \tag{19.32'}$$

と同等である。したがって

$$f_r = \frac{\partial F}{\partial q_r} \tag{19.33}$$

を満足する $q_1, q_2, \ldots, q_n$ の関数 F が存在し

$$p_s = -\mathrm{i}\hbar\pi_s + \frac{\partial F}{\partial q_s} \tag{19.34}$$

と書ける。そこで前と同様に $\psi(q')$ の代わりに，$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma'}\psi(q') \equiv \psi^*(q')$ を取り，演算子 ${\pi_s}^*$ を

$$\psi \to {\pi_s}^*\psi = \int \psi^*(q')\,\mathrm{d}q' \frac{\partial}{\partial q'}(q'/)^* \tag{19.35}$$

という対応で定義すると

$${\pi_s}^* = \pi_s - \mathrm{i}\frac{\partial\gamma}{\partial q_s} \tag{19.36}$$

となるから，$\gamma = -F/\hbar$ と取れば

$$p_s = -\mathrm{i}\hbar\pi_s{}^* \tag{19.37}$$

となり，前と同様なことがいえる。

このような表示においては例えば任意の線形演算子 ξ に対し

$$\left.\begin{aligned}(q'|p_s\xi|q'') &= -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_s{}'}(q'|\xi|q'')\\ (q'|\xi p_s|q'') &= \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_s{}''}(q'|\xi|q'')\end{aligned}\right\} \tag{19.38}$$

のような関係が常に成立する。さらに (19.35) から f を q の一般の関数としたときに

$$fp_s - p_sf = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial f}{\partial q_s} \tag{19.39}$$

という関係が成立する。

さて $H(q_r, p_s)$ を q 等および p 等の任意の関数とすると，上のような表示においては，これは ψ の表示 $(q'/)$ に作用する

$$H\left(q_r{}', -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_s{}'}\right)$$

のような微分演算子で表される。したがって固有値 H' および固有状態 (q'/H') を定める式は

$$H\left(q_r{}', -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_s{}'}\right)(q'/H') = H'(q'/H') \tag{19.40}$$

という微分方程式になる。特に H が Hamilton 関数の場合には，(19.40) は Schrödinger の微分方程式に他ならない。そして H がこの微分方程式の固有値 (q'/H') が固有関数となる。最後に正準共役変数の一組 p, q が互いに非可換で (19.2) のような交換関係を満足する線形演算子で表されることの物理的意味を明らかにしよう。自由度 1 という場合において q の固有状態 $\psi(q')$ を基礎ベクトとする表示における変換関数 (q'/p')，——すなわち p の p' という固有値に属する固有状態 $\psi(p')$ の表示は

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q'}(q'/p') = p'(q'/p') \tag{19.41}$$

という微分方程式を満足せねばならない。したがってそれは

$$(q'/p') = a' \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}q'p'/\hbar} \tag{19.42}$$

という形をしているであろう。ただし a' は p' の任意関数を表す。特に規格化の条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (p'/q') \, \mathrm{d}q' (q'/p'') = \delta(p' - p'') \tag{19.43}$$

を満足するためには，(19.42) および

$$(p'/q') = \overline{(q'/p')} = \tilde{a}' \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}q'p'/\hbar} \tag{19.44}$$

を代入すると

$$\tilde{a}' a'' \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}q'(p''-p')/\hbar} \, \mathrm{d}q' = \delta(p' - p'') \tag{19.45}$$

でなければならない。したがって (18.50′) により

$$2\pi \tilde{a}' a'' \hbar \delta(p' - p'') = \delta(p' - p'') \tag{19.46}$$

が成立しなければならないから

$$2\pi\hbar \tilde{a}' a'' = 1 \tag{19.47}$$

となり，$a' = h^{-\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma'}$ という形に取ればよいことにる。ただし γ' は p' の実関数である。ゆえに

$$(q'/p') = h^{-\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}q'p'/\hbar} \tag{19.48}$$

という形となる。ところで $\psi(p')$ の取り方，すなわち位相因数 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma'}$ の取り方はなお任意であるから，$\psi(q')$ の方はきまっているが特に $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma'} = 1$ と取ってよい。すなわち

$$(q'/p') = h^{-\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}q'p'/\hbar} \tag{19.48′}$$

と取って差し支えない。すると p-表示と q-表示の間には

$$\left.\begin{aligned} (p'/) &= h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}q'p'/\hbar} \, \mathrm{d}q' (q'/) \\ (q'/) &= h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}q'p'/\hbar} \, \mathrm{d}p' (p'/) \end{aligned}\right\} \tag{19.49}$$

という関係が成立する。すなわちこれらの表示は互いに他方の Fourier 積分表示の係数に $h^{-\frac{1}{2}}$ を乗じたものになっているのである。ところで (19.48′) から直ちに

$$|(q'/p')|^2 \begin{Bmatrix} \mathrm{d}p' \\ \mathrm{d}q' \end{Bmatrix} = h^{-1} \begin{Bmatrix} \mathrm{d}p' \\ \mathrm{d}q' \end{Bmatrix} \tag{19.50}$$

が得られるが，これは q が q' という値を有する体系において p を測定した場合に，色々な結果の得られる確率は皆等しい。すなわちどんな値が得られるか，まったく予想し得ないことを表している。また q と p とを入れかえても，まったく同じことがいえる。なお (19.48′) を自由度が n の一般の場合に拡張すると，規格化された変換関数として

$$\begin{aligned}(q_1', q_2', \dots q_n'/p_1', p_s', \dots, p_n') &= (q_1'/p_1') \dots (q_n'/p_n') \\ &= h^{-\frac{n}{2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_1'p_1' + \dots + q_n'p_n')/\hbar}\end{aligned} \tag{19.51}$$

が得られる。これは $q_1', \dots, q_n'$ の関数と見れば n 次元の座標空間における平面波を表し，de Broglie の物質波の概念の一般化であると考えられる。

例題 12. 一般の量子力学的体系において，任意の互いに正準共役な物理量の一対の間に，常に第 4 章で述べたような，不定確性関係が成立することを示せ。

19.2　状態の表示および物理量の時間的変化

前項において，われわれはオブザーバブルの間に色々な関係を設定したが，これらはすべてある一定の時刻に関係していたのである。そもそもオブザーバブルとは，ある時刻におけるある物理量の代名詞であって，古典力学における力学的変数そのものではなく，それがある瞬間に取る値に対応する量であった。したがって前段の交換関係 (19.1) を初めとする諸関係の中に現れてくるオブザーバブルはいずれも同じ一つの時刻に関するものであったのである。そうであるならば異なる時刻におけるオブザーバブルは相互にいかに関係しているであろうか。これを決定する法則が正に古典力学における運動方程式に対応すべきものである。ところで本章で展開された理論体系においては，オブザー

バブル自身よりは状態の方がさらに基礎的で単純な概念となっているのである。したがって物理量の時間的変化を規定する法則よりも状態の時間的変化を規定する法則の方が，より単純であり，より基礎的な役割を演すべきものと考えられる。

そうであるならば状態の時間的変化とは一体何を意味するか。任意の状態は一般に無限次元のベクトル空間，いわゆる Hilbert 空間における一つのベクトル ψ で代表される。するとこの ψ 自身に対して直ちに時間的変化を云々することは無意味である。それはいわば不動のベクトルあるいは**固定ベクトル**である。そこで時間に応じて異なるベクトル，すなわち異なる状態 ψ を取ると，そこで初めて変化が現れることになる。いま例えば一つの量子力学的体系において，ある一組のオブザーバブル $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k$ を取り，これが一つの極大観測を構成していたとする。この極大観測がある特定の時刻 t において行われるものとすると，$\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k$ はそれぞれある物理量の時刻 t における値，それは個々の数値ではなく，数値の全体に対応する演算子である。そこでこの極大観測を行えば必ず $\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k'$ という一定の結果の得られるような状態を考え，これを

$$\psi(\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k', t) \equiv \psi(\xi', t) \tag{19.52}$$

と書くことにしよう。ψ の中に時刻 t をわざわざ書き入れたのは，観測の時刻を変えれば同じ $\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k'$ に対応する状態が違ってくるからである。すなわちいま t と異なる時刻 t' における同じ極大観測に対応して $\psi(\xi', t')$ とは異なる状態を考えたとすると，これは一般に $\psi(\xi', t)$ とは異なるであろう。しかしそれは ξ の固有値が連続ならば

$$\psi(\xi', t') = \int \psi(\xi'', t)\,(\xi'', t/\xi', t')\,\mathrm{d}\xi'' \tag{19.53}$$

のような形に展開できるはずである。展開の係数 $(\xi''t/\xi't)$ は一方において (ξ'', t) の関数であり，他方において (ξ', t') の関数でもあるであろう。それはまた，固有状態 $\psi(\xi'', t)$ の全体を基礎ベクトルとする表示と，固有状態 $\psi(\xi', t')$ の全体を基礎ベクトルとする表示とを結びつける，一種の変換関数——あるいは異なる時刻における同種の観測の結果を結びつける確率振幅——であるとも

考えられる。任意の状態 ψ は $\psi(\xi',t')$ と $\psi(\xi'',t)$ のどちらでも展開ができるから

$$\begin{aligned}\psi &= \int \psi(\xi',t')\,(\xi',t'/)\,\mathrm{d}\xi' \\ &= \int \psi(\xi'',t)\,(\xi'',t/)\,\mathrm{d}\xi''\end{aligned} \tag{19.54}$$

で (19.53) を代入すると

$$\int (\xi'',t/\xi',t')\,(\xi',t'/)\,\mathrm{d}\xi' = (\xi'',t/) \tag{19.55}$$

という関係が得られる。

そこで t' として t に近い時刻 $t+\Delta t$ を取り，$\psi(\xi',t)$ に

$$\psi'(\xi',t) = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{\psi(\xi',t+\Delta t)-\psi(\xi',t)}{\Delta t} \tag{19.56}$$

を対応させするような演算子を考えると，これは明らかに線形演算子で (19.56) で与えられる一般の ψ には

$$\psi'(\xi',t) = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{\int \psi(\xi',t+\Delta t)\,(\xi',t/)\,\mathrm{d}\xi' - \int \psi(\xi',t)\,(\xi',t/)\,\mathrm{d}\xi'}{\Delta t} \tag{19.57}$$

を対応させることになる。この演算子を $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$ という微分記号で表すと (19.56) および (19.57) はそれぞれ

$$\psi'(\xi',t) = \frac{\mathrm{d}\psi(\xi',t)}{\mathrm{d}t} \tag{19.56$'$}$$

$$\psi' = \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} \tag{19.57$'$}$$

と書かれる。

ところでこのようにして定義された時間に関する微分演算子は，一般に出発点に取った極大観測 $(\xi_1,\xi_2,\ldots,\xi_k)$ に関係するであろう。なぜかといえば他の一組の極大観測を $(\eta_1,\eta_2,\ldots,\eta_l)$ とすると，任意状態 ψ は

$$\psi = \int \psi(\eta',t)\,(\eta',t/)\,\mathrm{d}\eta' \tag{19.58}$$

という形に展開され，これに対応する微分演算子は

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\int \psi(\eta', t+\Delta t)\,(\eta', t/)\,\mathrm{d}\eta' - \int \psi(\eta', t)\,(\eta', t/)\,\mathrm{d}\eta'}{\Delta t} \tag{19.59}$$

となる。ところで $\psi(\xi', t)$ と $\psi(\eta', t)$ の間は

$$\psi(\eta', t) = \int \psi(\xi', t)\,(\xi', t/\eta', t)\,\mathrm{d}\xi' \tag{19.60}$$

という関係があるので (19.59) の右辺の分子は

$$\iint \psi(\xi', t+\Delta t)\,(\xi', t+\Delta t/\eta', t+\Delta t)\,(\eta', t/)\,\mathrm{d}\xi'\mathrm{d}\eta' - \iint \psi(\xi', t)\,(\xi', t/\eta', t)\,(\eta', t/)\,\mathrm{d}\xi'\mathrm{d}\eta' \tag{19.61}$$

となる。したがって時間 t および t' のいかんにかかわらず

$$(\xi', t'/\eta', t') = (\xi', t/\eta', t) \tag{19.62}$$

という関係が成立するものと仮定すれば

$$\int (\xi', t/\eta, t)\,(\eta', t/)\,\mathrm{d}\eta' = (\xi', t/) \tag{19.63}$$

という関係により，(19.61) は (19.57′) の右辺の分子と一致することになり，(19.59) で定義された $\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}$ が (19.57) と一致することになる。すなわち (19.62) という条件が任意の二組の極大観測 $(\xi_1, \ldots, \xi_k)$ および $(\eta_1, \ldots, \eta_l)$ に対して成立する場合に，初めて $\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}$ は一義的に定義され得ることになる。しかしながら観測可能性の仮定によれば，任意の状態に対して必ず一定の値が得られるような極大観測が，その状態に応じて必ず存在するはずである。そこでいま時刻 t において，それぞれ適当な極大観測と関連して指定された任意の三つの状態 ψ_1, ψ_2, ψ_3 の間に

$$\psi_3 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{19.64}$$

という一次関係が成立したとすると，他の任意の時刻 t' においてそれぞれ同じ極大観測と関連して定義された状態 ${\psi_1}^+, {\psi_2}^+, {\psi_3}^+$ の間にも同じ数係数 c_1, c_2

を持った一次関係

$$\psi_3{}^+ = c_1\psi_1{}^+ + c_2\psi_2{}^+ \tag{19.64'}$$

がそのまま保存されているという仮定を導入する。これは明らかに (19.62) という条件と同等である。したがってここでも重ね合わせの原理，特にそれが時間に無関係であるということが重要な意味を持ってくるのである。これを幾何学的な言葉でいえば，Hilbert 空間におけるいくつかのベクトルが時間と共に，それぞれに対応するベクトルへ連続的に移動して行くと考えた場合，それらの間の相対的な配置はそのまま保持されていることを意味している。

そこでわれわれはさらに次のような基本的な仮定を置くことにする。すなわち与えられた量子力学的な体系に関する時間微分の演算子 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$ は，その体系を記述する種々の物理量の，いま考えている時刻 t における値，すなわち時刻 t における観測に関係するオブザーバブル，および t のある特定の関数として表し得るという仮定を導入する。例えばいま自由度が n の体系を記述する正準変数を $q_1, q_2, \ldots, q_n, p_1, p_2, \ldots, p_n$ とし，時間微分の演算子は

$$F(q_1, q_2, \ldots, q_n, p_1, p_2, \ldots, p_n, t) \tag{19.65}$$

という関教として表し得るものとする。その時に，任意の ψ の時間的変化は

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} = F\psi \tag{19.66}$$

で規定されることになる。これに対応して $\bar{\psi}$ の時間的変化も

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\psi}}{\mathrm{d}t} = \bar{\psi}\bar{F} \tag{19.66'}$$

という法則によって与えられることになる。ただし，$\bar{F}$ は F に Hermite 共役な演算子を意味する。特に ψ としてはいつも規格化されたもののみを取る，あるいはもっと一般に ψ の絶対値は時間的に変化しないことにすれば

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\bar{\psi}\psi) = \bar{\psi}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}\bar{\psi}}{\mathrm{d}t}\psi = 0 \tag{19.67}$$

が成立しなければならないから，(19.66) および (19.66') により

$$\bar{\psi}\cdot F\psi + \bar{\psi}\bar{F}\cdot\psi = 0 \tag{19.68}$$

となる。これが任意の ψ に対して成立するためには

$$F = \frac{\mathrm{i}}{\hbar} H \tag{19.69}$$

のような形でなければならない。ただし $\mathrm{i} = \sqrt{-1}$ で $\hbar$ は正の定数（特にこれを Planck の定数 h の $\frac{1}{2\pi}$ と取って置く）であって，H は Hermite 型演算子を表す。これを (19.66) と (19.66′) に入れると，

$$\left.\begin{aligned} -\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} &= H\psi \\ \mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}\bar{\psi}}{\mathrm{d}t} &= \bar{\psi} H \end{aligned}\right\} \tag{19.70}$$

が得られる。

そこでいま極大観測として n 個の座標 $(q_1, q_2, \ldots, q_n)$ を取り，任意の状態を表す固定ベクトル ψ に対して

$$\begin{aligned} \psi &= \int \psi(q_1', q_2', \ldots, q_n', t)\,(q_1', q_2', \ldots, q_n', t/)\,\mathrm{d}q_1'\mathrm{d}q_2' \ldots \mathrm{d}q_n' \\ &\equiv \int \psi(q', t)\,(q', t/)\mathrm{d}q' \end{aligned} \tag{19.71}$$

という展開を行ったとすると，(19.70) から

$$-\mathrm{i}\hbar \int \frac{\mathrm{d}\psi(q', t)}{\mathrm{d}t}(q', t/)\,\mathrm{d}q' = \iint \psi(q', t)\,(q', t|H|q'', t)\,(q'', t/)\,\mathrm{d}q'\mathrm{d}q'' \tag{19.72}$$

が得られる。しかし (19.54) で示した一般の関係から

$$\begin{aligned} \psi &= \int \psi(q', t + \Delta t)\,(q', t + \Delta t/)\,\mathrm{d}q' \\ &= \int \psi(q', t)\,(q', t/)\,\mathrm{d}q' \end{aligned} \tag{19.73}$$

が得られ，両辺から同じものを引くと

$$\begin{aligned} &\int \psi(q', t + \Delta t)\,(q', t + \Delta t/)\,\mathrm{d}q' - \int \psi(q', t)\,(q', t + \Delta t/)\,\mathrm{d}q' \\ &= -\int \psi(q', t)\,(q', t + \Delta t/)\,\mathrm{d}q' + \int \psi(q', t)\,(q', t/)\,\mathrm{d}q' \end{aligned} \tag{19.74}$$

となる。この両辺を Δt で割り $\Delta t \to 0$ の極限を取ると

$$\int \frac{\mathrm{d}\psi(q',t)}{\mathrm{d}t}(q',t/)\,\mathrm{d}q' = -\int \psi(q',t)\frac{\partial(q',t/)}{\partial t}\,\mathrm{d}q' \tag{19.75}$$

という関係が得られる。これを (19.72) の左辺に代入し，両辺の展関係数を等しいと置けば

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial(q',t/)}{\partial t} = \int (q',t|H|q'',t)\,(q'',t/)\,\mathrm{d}q'' \tag{19.76}$$

が得られる。ところで H は $q_1, q_2, \ldots, q_n, p_1, p_2, \ldots, p_n$ および t の関数であるから，q の固有状態を基礎ベクトルに取った場合には，H の中の $p_1, p_2, \ldots, p_n$ をそれぞれ

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_1} \cdots -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_n}$$

という微分演算子で置き換えたものを

$$H\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}, t\right) \equiv H\left(q_1, \ldots, q_n, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_1}, \ldots, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_n}, t\right) \tag{19.77}$$

と書くと (19.76) は

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial(q',t/)}{\partial t} = H(q', -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q'}, t)\,(q',t/) \tag{19.76$'$}$$

という形になる。これは座標 $q_1', q_2', \ldots, q_m'$ および時間 t の関数 $(q',t/)$ に対する偏微分方程式に他ならない。そしてこの関数 H を体系の Hamilton 関数に取れば (19.76$'$) は Schrödinger の波動方程式と一致し，$(q',t/)$ が波動関数となる。この意味において Schrödinger の波動方程式は同一の状態の異なる時刻における座標を基礎ベクトルに取った表示の間の関係を規定する法則であるということができる。もっと一般な表示 (19.54) から出発すれば (19.76) の代わりに

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial(\xi',t/)}{\partial t} = \int (\xi',t|H|\xi'',t)\,(\xi'',t/)\,\mathrm{d}\xi'' \tag{19.78}$$

という一般化された波動方程式が得られる。これは $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k$ の固有値が連続ならば，いわゆる微分積分方程式の形となる。また固有値が離散的な場合

には，

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial(\xi',t/)}{\partial t}=\sum_{\xi''}(\xi',t|H|\xi'',t)\,(\xi'',t) \tag{19.78'}$$

という未知数 $(\xi',t/)$ に関する一般に無限に多くの連立一次方程式となる。このようにして時間と共に移動するベクトル $\psi(\xi',t)$ を基礎とする状態の表示は，Schrödinger の波動関数の直接な一般化になっているので，これを **Schrödinger の表示**と呼ぶ。ところで関数 H は，その導出の過程をたどってみると，一義的には定まらないことがわかる。なぜかといえば $\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}$ を定義とする出発点となる $\psi(\xi',t)$ の代わりに，これに時間 t だけの関数で，特にその絶対値が 1 であるようなもの，すなわち $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma(t)}$ を乗じた

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\gamma(t)}\psi(\xi',t)\equiv\psi^*(\xi',t)$$

を取ると元の $\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}$ の代わりに

$$\left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}\right)^*=\int\frac{\mathrm{d}\psi^*(\xi',t)}{\mathrm{d}t}(\xi',t/)^*\,\mathrm{d}\xi'=\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}+\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t}\psi$$

が得られる。これは H の代わりに

$$H-\frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} \tag{19.79}$$

をとることを意味している。すなわち H という演算子は時間だけの実関数 $\frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t}$ を不定な付加関数として持っているのである。

以上のようにして，われわれは状態の時間的変化を規定し得た。これらによって直ちに物理量に対する時間的変化の法則を導き出すことができる。すなわち任意の量子力学的変数を，時間 t をパラメータに含むオブザーバブル $\xi(t)$ で代表したとすると，その時間的微係数 $\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$ は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\xi(t)\psi)=\xi(t)\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}\psi \tag{19.80}$$

という関係をすべての ψ に対して満たすような演算子として定義することができる。するとこれと (19.70) とから，直ちに

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}\psi=\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\xi\psi)-\xi\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}=-H\xi\psi+\xi H\psi \tag{19.81}$$

が得られる。これがすべての ψ に対して成立するのであるから，演算子の間の関係式として

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \xi H - H\xi \tag{19.82}$$

が得られることになる。これが任意の物理量の時間的変化を規定する**量子力学的運動方程式**に他ならない。もっと一般に ξ という量が時間を陽はに含んでいる場合には (19.80) の左辺は $\frac{\partial\xi}{\partial t}\psi$ のような項をも含むことになり，これに伴って (19.81) は

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\xi}{\partial t} + \xi H - H\xi \tag{19.82$'$}$$

と書きかえられることになる。これは Heisenberg の行列力学において得られた (12.25) と全く同形てある。そして以下に示すように，(19.82$'$) を特別な行列で表示したものが (12.25) に他ならない。なお H は時間 t だけの関数を不定な付加演算子として含んでいるが，それは物理量の時間的変化にはなんらの影響をも及ぼさない。なぜかといえば H を (19.79) に置きかえても，時間だけの関数 γ は任意の演算子 ξ と可換であるから，(19.82$'$) の形は元と全く同じになるからである。特に Hamilton 関数 H が時間 t を陽に含まないように取り得たとすると，(19.82) において ξ の代わりに H 自身を入れれば

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{19.83}$$

となる。これはいま考えている量子力学的体系の全エネルギーが時間的に変化しないこと，すなわちエネルギー保存の法則の一般的な表現であると考えられる。

なおもっと一般にある量子力学的変数を時間 t をパラメータとするオブザーバブル α で代表した場合，α が H と可換ならば，その物理量が時間を陽に含まない限り，(19.82$'$) により

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{19.84}$$

となる。この意味において H と可換な量子力学的変数は**運動の定数**であると言われる。そこで運動の定数のみから成る極大観測 $(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m)$ を取ると H は $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m$ のある関数となり，それらの固有値の任意の一組

$(\alpha_1', \alpha_2', \ldots, \alpha_m')$ に属する同時的固有状態 $\psi(\alpha', t)$ は H の固有状態でもある。すなわち $(\alpha_1', \alpha_2', \ldots, \alpha_m')$ 対応する H の固有値を H' とすると

$$H\psi(\alpha', t) = H'\psi(\alpha', t) \tag{19.85}$$

が成立するはずである。したがって (19.70) により

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\psi(\alpha', t)}{\mathrm{d}t} = H'\psi(\alpha', t) \tag{19.86}$$

を満足するはずであるから，

$$\psi(\alpha', t) = \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}H't}{\hbar}}\psi(\alpha') \tag{19.87}$$

と書くことができる。ただし $\psi(\alpha')$ は一つの固定ベクトルを表している。$\psi(\alpha', t)$ の中に入ってくる t は $(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m)$ という極大観測を行う時刻を意味しているが，ベクトル $\psi(\alpha', t)$ の方向も大きさも固定ベクトル $\psi(\alpha')$ と同じで，時間によって異なる位相因数 $\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}H't}{\hbar}}$ が掛かっているだけの違いである。ところで Schrödingr の表示においては，一般に時間が経っても，対応するオブザーバブルの間の関係はそのまま保存されているので，任意の量子力学的変数を時間 t をパラーメタに持つオブザーバブル $\beta(t)$ で代表したとすると，それが時間を陽わに含まない限り $\psi(\alpha', t)$ を基礎ベクトルとする $\beta(t)$ の行列表示

$$(\alpha', t|\beta(t)|\alpha'', t) = \bar{\psi}(\alpha', t)\beta(t)\psi(\alpha'', t) \tag{19.88}$$

は，時間 t には無関係に同じ形を保持すると考えてよい。したがって特に $\psi(\alpha_n', t)$ という状態においてオブザーバブル $\beta(t)$ を測定した場合の平均値

$$(\alpha', t|\beta(t)|\alpha', t) = \bar{\psi}(\alpha', t)\beta(t)\psi(\alpha', t) \tag{19.89}$$

ももちろん t に無関係である。ところが (19.87) により，それは

$$\bar{\psi}(\alpha')\beta(t)\psi(\alpha') \tag{19.89'}$$

に等しい。これは，$\psi(\alpha')$ という固定ベクトルで表される定まった状態において，任意の物理量を測定した場合，得られる結果の平均値が，測定の時刻 t に

無関係であることを意味している。この意味において $\psi(\alpha')$ は一つの**定常状態**を表すものと考えられる。そこで，今度は逆に $\psi(\alpha')$ のような固定ベクトルを基礎ベクトルとする任意のオブザーバブル $\beta(t)$ の表示を

$$(\alpha'|\beta(t)|\alpha'') = \bar{\psi}(\alpha')\beta(t)\psi(\alpha'') \tag{19.90}$$

とすると，(19.87) および (19.89) により

$$\begin{aligned}(\alpha'|\beta(t)|\alpha'') &= \bar{\psi}(\alpha',t)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}H't}{\hbar}}\beta(t)\mathrm{e}^{\frac{-\mathrm{i}H''t}{\hbar}}\psi(\alpha'',t)\\ &= (\alpha',t|\beta(t)|\alpha'',t)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(H'-H'')t}\end{aligned} \tag{19.90$'$}$$

となる。しかし $(\alpha',t|\beta(t)|\alpha'',t)$ は実は時間 t に無関係であるからこれを $(\alpha'|\beta|\alpha'')$ と書くことにすると，(19.90$'$) は

$$(\alpha'|\beta(t)|\alpha'') = (\alpha'|\beta|\alpha'')\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(H'-H'')t} \tag{19.90$''$}$$

となり，第 3 章で述べた Heisenberg の行列とまったく同形となる。これに対して $(\alpha'|\beta|\alpha'')$ のような時間に無関係な行列が $\beta(t)$ に対する Schrödinger の表示となる。この意味において $\psi(\alpha')$ のような定常状態を表す固定ベクトルを基礎とする表示を **Heisenberg の表示**と呼ぶことがある。そして既に述べたように，(19.90$''$) のような行列に対する運動方程式は演算子 $\beta(t)$ 自身に対する運動方程式 (19.82) とまったく同形になる。

以上の考察は色々と錯雑しているが，古典力学との類推によって，次のように簡潔に表現することができる。すなわち Heisenberg の表示は Hilbert 空間における固定ベクトルからなる静止座標系に準拠したものと考えられる。この座標系から見ると量子力学的変数の表示は，(19.90$''$) で示されるように，時間的にその形を変化する。これに対して Schrödinger の表示は量子力学的変数と一緒に変化する固有状態を基礎ベクトルとする一種の運動座標系に準拠していると考えられる。この座標系から見ると，量子力学的変数の表示は時間が経っても変わらないが，その代わりに固定ベクトルの表示，すなわち一般化された波動関数の方が時間の関数となる。これらの座標系を便宜上，それぞれ **Heisenberg の座標系**および **Schrödinger の座標系**と呼ぶことにしよう。

20 観測の問題

20.1 観測による状態の変化

前節の推論にしたがえば，量子力学的状態と言われるものは，本来時間に無関係な概念であって，物理量，すなわち量子力学的変数が，古典力学における運動方程式に対応する一般法則 (19.82′) にしたがって時間と共に変わり，これに伴って状態を表示する確率振幅の時間的変化の模様も定まると考えられるのである。実際問題としては，確率振幅が時間の関数として与えられれば，異なる時刻における種々の量の測定結果の間に存在すべき統計的な関係をすべて導き出すことができるのである。例えば $(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k)$ および $(\eta, \eta_2, \ldots, \eta_l)$ という二組の極大観測に関連して

$$(\xi', t/\eta', t') = (\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k', t/\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_l', t') \tag{20.1}$$

のような**一般化された確率振幅**を一方では極大観測 ξ を行う時刻と固有値 ξ' の関数として，他方では極大観測 η を行う時刻 t' と固有値 η' の関数として決定することが可能である。それには例えば $t > t'$ ならば，$q_1', q_2', \ldots, q_n', t$ を自変数とする Schrödinger の波動方程式 (19.76′) を解き，$t = t'$ において

$$(q_1', q_2', \ldots, q_n', t'/) = (q_1', q_2', \ldots, q_n'/\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_l') \tag{20.2}$$

という初期条件を満たす解を求めたとし，これを

$$(q_1', q_2', \ldots, q_n', t/) \equiv (q_1', q_2', \ldots, q_n', t/\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_l', t') \tag{20.3}$$

と書くことにすれば，これを

$$\begin{aligned}(\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k', t/\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_l', t') \\ = \int (\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k'/q_1', q_2', \ldots, q_n') \\ \mathrm{d}q_1' \mathrm{d}q_2' \ldots \mathrm{d}q_n' (q_1', q_2', \ldots, q_n', t/\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_l', t')\end{aligned} \tag{20.4}$$

という関係に代入することによって求める確率振幅が決定される。すると

$$|(\xi', t/\eta', t')|^2 \equiv |(\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k', t/\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_l', t')|^2 \tag{20.5}$$

という表式は，時刻 t' において $(\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_l)$ を測定して $(\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_l')$ という結果が得られた場合，それより後の時刻 t において $(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k)$ を測定して $(\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k')$ という結果の得られる確率を表すものと解釈できる。このような言い方ができるのは $t > t'$ の場合に限られるが，少し言葉を変えて，時刻 t' において $(\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_l)$ を測定すれば必ず $(\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_l')$ となる結果が得られるはずの状態において，時刻 t において $(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k)$ を測定して $\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k'$ という結果の得られる確率といえば，$t > t'$ でも $t < t'$ でもまた $t = t'$ でも——すなわち時間の前後にかかわらず意味を持つことになる。

そこで特に $t > t'$ の場合に限り，まず時刻 t' に $(\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_l)$ の測定を行って $(\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_l')$ という結果が得られたとすると，体系は $\psi(\eta_1', \eta_2', \ldots, \eta_l') \equiv \psi(\eta', t')$ というベクトルで代表される状態に用意されたことになる。この $\psi(\eta', t')$ は一つの固定ベクトルである。そこで次に時刻 t おいて $(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k)$ の測定を行ったとすると，得られる結果 $(\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k')$ には色いろあって，どれが得られるかは予測できず，唯個々の結果の得られる確率が (20.5) で与えられるだけである。そこでいま観測を行う時刻 t を連続的に変えてみると，確率振幅 (20.1) ないしは確率 (20.5) も連続的に変化するであろう。ところがある時刻 t において実際に観測を行って，ある一つの結果 $(\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k')$ が得られたとすると—— 反復可能性の仮定にしたがって，体系は $\psi(\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_k', t) \equiv \psi(\xi', t)$ という状態にもたらされることになる。すなわち観測の直前までは $\psi(\eta', t')$ という状態にあると考えられていたのが，観測と共に突如として $\psi(\xi', t)$ という状態へ飛び移ることになる。これは Schrödinger の波動力学における波束の収縮の現象の一般化であると考えられる。状態の突然の変化に伴って，もちろんその表示である確率振幅も不連続的な変化をするであろう。しかもこの変化は非因果的である。なぜかといえば $(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k)$ の多くの固有値に属する多くの固有状態の中の，どれ

に飛び移るかはあらかじめ決定されていないからである。第 4 章「量子力学の基礎概念」でも述べたように，古典力学的な因果律が量子力学で一般に成り立たないのは，観測に伴う変化の非因果性に基づくものと考えられる。前節において状態自身は本来動かないものであって，その表示である波動関数が，Schrödinger の波動方程式にしたがって連続的一義的に変化するといったのも，観測を行わない限りにおいてのみ意味があったのである。

ところである体系に対してある量を観測するということは，いったい何を意味しているであろうか。われわれは実際なんらかの方法で，**観測の対象**となる体系に働きかけその反応を見て対象の状態を判断する他ないのである。そこでこの観測の手段となるものすなわち**観測装置**をも量子力学的体系と考えるならば，それは観測の対象との間にある相互作用を持っていなければならない。このように相互に作用している二つの体系を一緒にして，改めて一つの量子力学的体系とみると，そこで起っている変化はすべて連続的であると考えてよい。ただしこの体系全体が外部から見られているものとすると，再びそこに不連続性，非因果性が現れてくるのである。

20.2 実在の問題

上記のように観測の操作は対象と装置とを一緒にした一つの量子力学的体系を考えることによって，客観的に記述し得るはずであるが，この点をさらに立入って考察して見よう。いま対象 A に関するある一組の極大観測を $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ とし，装置 B に関するある一組の極大観測を $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m$ とすると，全体系 A + B の任意状態 ψ は，$\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ および $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m$ の同時的固有状態

$$\psi(\alpha', \beta') \equiv \psi(\alpha_1', \alpha_2', \ldots, \alpha_n', \beta_1', \beta_2', \ldots, \beta_m') \tag{20.6}$$

で展開ができるであろう。例えば固有値が全部離散的ならば

$$\psi = \sum_{\alpha'\beta'} \psi(\alpha'\beta')\,(\alpha'\beta'/) \tag{20.7}$$

という形に書ける。そこでなんらかの方法により全体系 A + B の状態 ψ が知られたとし，これに対して，観測を行う時刻に応じて，適当な二組の極大観測 α, β を取ると，(20.7) のような展開において，α' と β' の対応する値が組になって現れるようにできることが示される。すなわち固有値の組 α', β' にそれぞれ適当な順番をつけ

$$\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)}, \ldots, \alpha^{(p)}, \ldots \tag{20.8}$$

$$\beta^{(1)}, \beta^{(2)}, \ldots, \beta^{(p)}, \ldots \tag{20.8'}$$

と書くことにすると，(20.7) は

$$\psi = \sum_{p} \psi(\alpha^{(p)}, \beta^{(p)}) \, (\alpha^{(p)} \beta^{(p)} /) \tag{20.9}$$

という特別の形を取る。この場合においては，所定の時刻に観測を行って装置 B に関するオブザーバブルの組 β が $\beta^{(p)}$ という一組の値を取ることを知り得たとすると，これから直ちに対象 A に関するオブザーバブルの組 α が $\alpha^{(p)}$ という一組の値を取ったと推論してよい。すると対象 A 自身は原子や電子のような微視的な体系であっても，これとつながった装置 B の方は多数の原子の集合体としての巨視的な体系に取り得るため，観測の操作が文字通り目に見える結果を引き起こすことになるのである。ところで B が巨大な体系であると，極大観測 $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m$ を構成するオブザーバブルの数は非常に大きくなり，これらの全部を測定することはほとんど不可能になる。しかしそれらの固有値 $\beta_1', \beta_1', \ldots, \beta_m'$ の中で (20.8') のようにまとまったいくつかの組だけが測定結果として現れることがわかっている場合には，$\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m$ の中のある少数を測定するだけで十分であろう。そして測定すべき量が古典力学的な量，例えば装置の一部にあるメーターの針の位置を表す座標のような質量の大きな物体の重心座標であったとすると，針の位置をわれわれが眼で見ても，装置にはなんらの影響を及ぼさないであろう。したがって全体系 A + B はもはや外部から影響の働かない閉じた体系と見て推論したのが間違いでなかったことになる。実際の観測操作は極めて複雑であるが，本質的にはいつでも上記のような分析を行い得るものと考えてよいであろう。

さて対象 A に当する観測が行われ得るためには装置 B との間に相互作用が存在せねばならない。したがって一般には B に関する量を測定することによって，A もなんらかの影響を受けるであろう。しかし特に工夫すればこの影響は避け得る。例えば最初に装置 B と離れていた対象がわずかな時間これと接近し，再び遠ざかっていたとし，遠ざかってから B の量 β を測定すれば，A の量 α の値が推定されるようになっていればよい。このように対象 A に関するある量 α を対象に撹乱を及ぼすことなしに測定し得る場合，この量は何か物理的実在に対応するものと Einstein，Podolsky および Rosen は考えたのである。ところが彼等は物理的な実在に対してこのような定義を与えることにすると，次のようなパラドックスとなる結果を得ることを示した。

いま二つの粒子が同じ直線上を運動するものとし，それらの座標および運動量をそれぞれ (q_1, p_1) および (q_2, p_2) とすると，外部からの作用がなければ重心は等速運動をするであろう。言い換えれば二つの粒子の運動量の和 $p_1 + p_2$ は一定の値を保持するであろう。ゆえにある瞬間にそれが 0 であることが知られていれば，それはいつまでも 0 であると推定してよい。これを量子力学の言葉でいえば運動量 (p_1, p_2) を測定すれば $p_1' + p_2' = 0$ を満足するような固有値の組 $(p_1', p_2' = -p_1')$ だけが得られることを意味する。したがってこの状態に当する Schrödinger 表示は一般に

$$(q_1', q_2'/) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(p') \exp\{\mathrm{i}(q_1' - q_2')p'/\hbar\}\, \mathrm{d}p' \tag{20.10}$$

という形をしているであろう。ただし時間因数は以下の推論に関係しないから省略した。この状態において第二の粒子の運動量を測定して p_2' という値が得られたとすると，第一の粒子の運動量の値は $p_1' = -p_2'$ であったと推定してよい。そしてこの測定は第一の粒子に影響を及ぼさないように行い得ると考えられる。この意味において，第一の粒子の運動量 p_1 に対応する実在のある要素があると Einstein らは考えた。

ところで (20.10) はもっと違った形に書くこともできる。特にいま係数が，q_0 を実数として

$$a(p') = \frac{1}{h} \mathrm{e}^{\mathrm{i}q_0 p'} \tag{20.11}$$

という形になっている場合を取ると，(18.50′) により

$$(q_1{}', q_2{}'/) = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{\mathrm{i}(q_1{}' - q_2{}' + q_0)p'/\hbar\}\,\mathrm{d}p' = \delta(q_1{}' - q_2{}' + q_0) \tag{20.12}$$

と書ける。ゆえにこの状態において第二の粒子の座標 q_2 を測って $q_2{}'$ という結果を得たとすると，これから直ちに第一の粒子の座標が

$$q_1{}' = q_2{}' - q_0 \tag{20.13}$$

であることを推論できる。なぜかといえば (20.12) の右辺を $q_1{}'$ の関数とみると，それが $q_2{}' - q_0$ 以外の値を取る確率振幅は 0 になることを示しているからである。この意味において第一の粒子の座標 q_1 に対応する実在の要素をも同時に想定してよいことになる。しかしながら量子力学においては一方では不確定性関係によって粒子の座標と運動量とは同時に決定し得ないと考えているのである。Einstein らはこのような矛盾が起こるのは，要するに量子力学の理論体系自身が不完全なことを示すものであると結論した。

ところで量子力学が一つの矛盾のない理論体系を構成していることには，われわれにとってはもはや疑いのない事実であるから，このようなパラドックスは見かけ上のもので，どこかに考え落としがあるに違いない。しかしそれは少しも見つからないのである。第二の粒子の座標あるいは運動量を測定することによって，直接第一の粒子に撹乱を及ぼさないようにすることは一般に可能であろう。したがって第二の粒子の座標を測るか，運動量を測るかの選択の自由は全く観測者の側にあり，観測の対象である第一の粒子のあずかり知らぬところであると考えられる。それにもかかわらず，この選択に応じて第一の粒子の座標が一定の値を取ったり，運動量が一定の値を取ったりするのは，実に奇怪なことといわねばならない。

これに対して Bohr は上述の数学的表現に対応するような簡単な思考実験を注意深く分析し，実在に関する Einstein らの定義の曖昧な点を指摘すると共に，量子力学の考え方にはなんらの矛盾がないのみか，それがいかによく微視

的現象の記述に適当であるかを明らかにした。しかしその諸説はやや難解であるから，少し異なった立場からもっと簡明に論ずることにしよう。確かに上述のように，第二の粒子に対して座標を測るか，運動量を測るかは，直接撹乱が及ばない限り第一の粒子に取ってどうでもよいことかもしれない。しかし観測者の側としてはどちらを測るかで装置の扱い方を変えねばならない。第二の粒子の座標を測るには例えば装置の一部に物差しを置いてその目盛りの上のどの一点に粒子が衝突したかを知る必要がある。その際に装置の受ける反動は制御することができない。運動量を測るには，しかしこの反動がわからねばならない。その代わり目盛りのある物差し自身の位置は不明になる。観測者はこのどちらかの選択をせねばならない。通常の力学との類推でいえば座標を測るか，運動量を測るかで観測者の基準に取る座標系を変えねばならないのである。この場合の座標系とはしかし，通常の三次元空間ではなく，対象の状態を表示するのに必要な Hilbert 空間内の座標系を意味している。いまの場合第二の粒子の座標の固有状態を代表するベクトルの方向を座標軸に取るか，運動量の固有状態を代表するベクトルの方向を座標軸に取るかの違いである。この違いのために第二の粒子だけでなく，第一の粒子をも含む対象全体の違った面が現れてきたのである。第一の粒子の座標といい運動量といっても，それらが別々に，そして観測者の立場に関係なく，定まった値を持っているものではない。観測者の準拠する座標系に応じて座標の面がはっきりしたり運動量の面がはっきりしたりするのであると考えなければならない。この意味において，ある対象に関するいくつかの物理量が，それぞれ対象を直接撹乱することなしに測定し得るからといって，それらが同時に実在の要素になっていると結論してはならない。むしろ観測者の立場に応じてそれらの要素のいずれかが顕現されると考えるべきである。

これは一方においては，本来の相対性理論が意味していたよりもはるかに程度の高い**知識の相対性**の表現であると考えられる。そこでは同一の量子力学的対象に関して，二つの異なる立場から得られる二群の経験的知識の一つ一つの間に直接的な対応をつけることは一般に不可能である。唯二群の知識を全体として比較する時，両者の間に確率的なつながりを見出し得るに過ぎない。しか

しそれにもかかわらず，他方において対象の状態ないしは運動量，観測者の立場に無関係に Hilbert 空間におけるベクトルないし線形演算子で代表し，無数の異なる表示を統一し得るという意味において，**知識の客観性**は失われていないといってよいであろう。これはあたかも相対性理論において，四次元空間における世界線を想定することによって，粒子の運動が観測者の運動状態にかかわらず，客観的な意味を持ち得たのと同様である。

第 6 章
摂動論および衝突論

21 摂動論

21.1 定常的方法

以上数章にわたって，量子力学の根本概念および一般的方法を論じた。その途中において随所に簡単な問題の解法を示した。それは Schrödinger の微分方程式，またはこれと同様な代数方程式の適当な解を求める問題として取扱われてきた。ところがそれらが正確に解き得るのは極めて少数の場合に限られている。大多数の場合において，われわれは

i) Schrödinger 方程式，またはこれと同等な式の近似的な解を求めることによって満足するか，

あるいは

ii) 直接これを解くことを断念し，他の方面から問題となっている体系の一般的持徴を捕えることを試みるか

である。後者に対する武器としては，Weyl らによって発展させられた**変換群の理論**，あるいはこれと同等な演算子の理論が有力であるが，これに関しては別の機会に改めて論ずることにする。前者すなわち，近似解を求める方法には種々あるが，その中で最も系統的で，かつ最も適用範囲の広いのは，摂動の理論である。いま与えられた体系の Hamilton 関数を H とした場合，これを

$$H = H_0 + H' \tag{21.1}$$

という二部分に分けられたとする。ただし Hamilton 関数の H_0 で表された体系すなわち**無摂動系**に対する Schrödinger 方程式は正確に解け，しかもこの体系は元の体系，これを簡単に**摂動系**と呼ぶことにすると大差がないとする。言い換えれば摂動項 H' は H_0 に比して小さいと見なし得るものとする。このような時は摂動論によって近似解を求め得るのである。その方法に二つあり，一つは**定常的方法**，または単に**摂動の方法**と呼ばれ，他は**非定常的方法**，または**定数変化の方法**と呼ばれている。

そこでまず定常的方法から述べることにする。いま摂動項 H' が時間を陽わに含んでいないとすると，摂動系の取り得る固有値および固有状態は，無摂動系のそれに近いと考えられる。そこで簡単のために，無摂動系に対するエネルギーの固有値がすべて離散的であったとし，これを

$$W_1^{(0)}, W_2^{(0)}, \ldots,$$

と書き，これに属する定常状態を

$$\psi_1, \psi_2, \ldots$$

とすると前章 (19.85) により，それらは

$$H_0\psi_p = W_p^{(0)}\psi_p \quad p = 1, 2, \ldots \tag{21.2}$$

を満足するはずである。

ところが任意の状態は，

$$\psi = \sum_p a_p \psi_p \tag{21.3}$$

という形に展開できるはずである。ただしその場合，展開の係数 a_p $(p = 1, 2, \ldots)$ は，一般に ψ_p の中に入っているオブザーバブルの測られる時間 t，すなわち前章 19 節「力学的法則」のように定常状態を $\psi(\alpha, t)$ と書いた場合の t に関係するであろう。そこで ψ が摂動系のエネルギーの固有値 W に属する固有状態を代表するものとすると

$$H\psi = W\psi \tag{21.4}$$

という関係が満足されなければならない。(21.1) および (21.3) を代入し，(21.2) を考慮すると

$$(H_0 + H')\sum_p a_p\psi_p = W\sum_p a_p\psi_p$$

あるいは

$$\sum_p a_p(W_p^{(0)} + H')\psi_p = \sum_p a_p W\psi_p \tag{21.5}$$

が得られる。両辺に $\bar{\psi}_q$ を掛けると

$$\sum_p (W_p^{(0)}\delta_{qp} + H'_{qp})a_p = Wa_q \tag{21.6}$$

となる。ここに現れる行列要素 H'_{qp} は H' に対する—— ψ_p を基礎ベクトルとする——Schrödinger 表示であるから，H' が時間を陽に含まないなら，H'_{qp} は時間に無関係な数となる。したがって (21.6) は時間に無関係な $a_1, a_2, \ldots$ によって満足され得るはずである。実際これを $a_1, a_2, \ldots$ を未知数とする連立一次方程式と見た場合，それらの全部は 0 でない解が存在するためには，W は

$$\|(W_p^{(0)} - W)\delta_{qp} + H'_{qp}\| \equiv \begin{vmatrix} W_1^{(0)} - W + H'_{11} & H'_{12} & \cdots \\ H'_{21} & W_2^{(0)} - W + H'_{22} & \cdots \\ \cdots & & \\ \cdots & & \end{vmatrix} = 0 \tag{21.7}$$

という無限次の行列式の根のどれかでなければならない。

以上の関係は何時でも成立するが，特に H' が小さい——詳しくいえば (H'_{qp}) がすべて小さい場合がいま問題となっているのである。そこでさらにエネルギー準位 $W_1^{(0)}, W_2^{(0)}, \ldots$ の間の間隔はすべて (H'_{qp}) に比して大きく，かつ縮退がないものとすれば，W の値は常に $W_1^{(0)}, W_2^{(0)}, \ldots$ の中のどれかに近いと考えられる。例えば $W_q^{(0)}$ に近かったとし，連立方程式 (21.6) を

$$\left.\begin{aligned} (W - W_q^{(0)})a_q &= \sum_p H'_{qp}a_p \\ (W - W_r^{(0)})\alpha_r &= \sum_p H'_{rp}a_p \quad r \neq q \end{aligned}\right\} \tag{21.6'}$$

と分けて書くと，下の方の式の右辺は H'_{rp} のために一般に小さく，左辺の $W - W_r^{(0)}$ は小さくないので，a_r $(r \neq q)$ はすべて小さくなければならない。しかし a_q だけは小さくなくてもよいから，上の方の式は近似的に

$$(W - W_q^{(0)})a_q \simeq H'_{qq}a_q \tag{12.6''}$$

と書ける。これから直ちに

$$W \simeq W_q^{(0)} + H'_{qq} \tag{21.8}$$

が得られる。すなわち摂動によるエネルギーの変化は，第一近似として，無摂動系の定常状態 ψ_q における摂動エネルギー H' の平均値 H'_{qq} に等しくなるのである。この関係を (21.6′) の下の方の式に入れると $p = q$ である場合だけが比較的に大きくなるから，$a_q = 1$ と取れば $r \neq q$ に対して

$$a_r \simeq \frac{H'_{rq}}{W_q^{(0)} - W_r^{(0)}} \tag{21.9}$$

となる。

さらに近似を進めるには，λ を小さなパラメータとして，(21.1) の代わりに

$$H' = \lambda V, \qquad H = H_0 + \lambda V \tag{21.1'}$$

と書き，W および a_p を λ のべき級数に展開して

$$\left.\begin{aligned} W &= W_q^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} + \dots \\ a_q &= 1 \\ a_r &= \lambda a_r^{(1)} + \lambda^2 a_r^{(2)} + \dots, \quad r \neq q \end{aligned}\right\} \tag{21.10}$$

と書き，(21.6′) に代入して両辺の λ の項を比較すると，(21.8) および (21.9) と同等な式

$$W^{(1)} = V_{qq} \tag{21.8'}$$

$$a_r{}^{(1)} = \frac{V_{rq}}{W_q^{(0)} - W_r^{(0)}} \tag{21.9'}$$

が得られる。次に λ^2 の項を比較すると

$$W^{(2)} = \sum_{p \neq q} V_{qp} a_p{}^{(1)} = \sum_{p \neq q} \frac{V_{qp} V_{pq}}{W_q^{(0)} - W_p^{(0)}}$$

あるいは

$$W^{(2)} = -\sum_{p \neq q} \frac{|V_{pq}|^2}{W_p^{(0)} - W_q^{(0)}} \tag{21.11}$$

となる。これがエネルギー準位の変化の第二近似である。特に $W_a^{(0)}$ が無摂動系の最低の準位に当たり，したがって ψ_q が基底状態を代表している場合には，

$$W_p^{(0)} > W_q^{(0)} \quad p \neq q$$

が成立するので，(21.11) で与えられる $W^{(0)}$ は必ず負になる。したがって例えば基底状態にある二つの分子が相当離れて存在している場合には——他に縮退の原因がなければ——相互作用のためにエネルギー準位はいつも下ることになる。そして下り方は相互作用のエネルギーの行列要素が大きい程，すなわち距離が近い程大きくなるであろう。これは分子間に遠距離で引力が働くことを意味する。**Van der Waals の力**とはすなわちこれである。

次に縮退のある場合を考えてみる。例えば，

$$W_1^{(0)} = W_2^{(0)} = \cdots = W_n^{(0)} = W^{(0)}$$

となる n 重の縮退があるとし，W が $W^{(0)}$ に近い値を持つものと仮定すれば (21.6) は

$$\left.\begin{aligned}
(W - W_r^{(0)}) a_q &= \sum_{p=1}^{n} H'_{qp} a_p + \sum_{p=n+1}^{\infty} H'_{qp} a_p \quad q = 1, 2, \ldots, n \ldots \\
(W - W_r^{(0)}) a_r &= \sum_{p=1}^{n} H'_{rp} a_p + \sum_{p=n+1}^{\infty} H'_{rp} a_p \quad r = n+1, n+2, \ldots
\end{aligned}\right\} \tag{21.12}$$

の二組に分けることができる。後の組の右辺は小さく，左辺の $W - W_r^{(0)}$ は大きいので，a_r $(r = n+1, n+2, \ldots,)$ はすべて小さくなければならない。し

たがって前の組は第一近似として，

$$(W - W_r{}^{(0)})a_p \simeq \sum_{p=1}^{n} H'_{qp}a_p \qquad q = 1, 2, \ldots, n \tag{21.13}$$

となる。したがって W は第一近似として

$$\begin{aligned} &\|(W^{(0)} - W)\delta_{qp} + H'_{qp}\| \\ &\equiv \begin{vmatrix} W^{(0)} - W + H'_{11} & H'_{12} & \cdots & H'_{1n} \\ H'_{21} & W^{(0)} - W + H'_{22} & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \\ H'_{n1} & \cdots & \cdots & W^{(0)} - W + H'_{nn} \end{vmatrix} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{21.14}$$

という n 次の代数方程式の根とならねばならない。したがって W は一般に n 個の異なる値を有することになり，無摂動系において n 重の縮退をしていたエネルギー準位は，摂動の結果として一般に n 個の準位に分裂する。それらに属する定常状態は——第一近似として展開係数が $a_r = 0$ $(r = n+1, n+2, \ldots)$ という条件を満たすので——無摂動系の同一のエネルギー準位 $W^{(0)}$ に属する n 個の固有状態の組合せであるから，やはり同じ $W^{(0)}$ に属する固有状態でもある。そして係数 a_p $(p = 1, 2, \ldots, n)$ は (21.13) の解として与えられるので，W として (21.14) の n 個の根を取ることによって得られる n 個の状態は互いに直交することが示される（付録 V「ベクトル空間」参照)。ただし特別の場合として，(21.14) の n 個の根の中に等根があったとすると，摂動が加わっても縮退は幾分か残ることになる。

最も簡単な場合として $n = 2$ と取ると，(21.14) は

$$\begin{vmatrix} W^{(0)} - W + H'_{11} & H'_{12} \\ H'_{21} & W^{(0)} - W + H'_{22} \end{vmatrix} = 0 \tag{21.15}$$

あるいは

$$(W - W^{(0)})^2 - (H'_{11} + H'_{22})(W - W^{(0)}) + H'_{11}H'_{22} - H'_{12}H'_{21} = 0 \tag{21.15'}$$

となる。この二次方程式の二根は

$$W = W^{(0)} + \frac{H'_1 + H'_{22} \pm \sqrt{(H'_{11} - H'_{22})^2 + 4H'_{12}H'_{21}}}{2} \tag{21.16}$$

で与えられる。したがって摂動系の二つの順位の平均の位置は $W^{(0)}$ より

$$\frac{H'_{11} + H'_{22}}{2}$$

だけ上がるとともに，

$$\sqrt{(H'_{11} - H'_{22})^2 + 4|H'_{12}|^2}$$

だけの隔だりを持って二つに分かれることになる。

もっと複雑な場合として，無摂動系のエネルギー準位間の間隔が摂動エネルギーの行列要素 H'_{pq} の絶対値に比して大きくないこともあるであろう。このような場合には係数 $a_1, a_2, \ldots$ の中で大きいものと小さいものとをはっきり区別することができず，ただあるエネルギーの値に接近したいくつかの準位だけを一まとめにして，これに対応する係数だけが大きいという仮定の下に近似計算を行うより他はない。さらに準位が連続的な場合には問題は一層複雑となる。この場合には，後に述べる非定常的方法の方がはるかに有力である。

さて以上の推論においては，無摂動系の固有状態を基礎ベクトルとする表示を使ってきたが，実際問題を取り扱うには，やはり Schrödinger の波動関数を用いるのが便利である。自由度が n の体系の位置座標を $q_1, q_2, \ldots, q_n$ とし，Hamilton 関数を

$$H\left(q_1, q_2, \ldots, q_n, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_1}, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_2}, \ldots, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q_n}\right) \equiv H\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right) \tag{21.17}$$

という演算子の形に書いたとすると，エネルギーの固有値 W に属する固有関数 $\chi(q_1, q_2, \ldots, q_n) \equiv \chi(q)$ の満足すべき Schrödinger 方程式は

$$H\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\chi(q) = W\chi(q) \tag{21.18}$$

である（第 2 章「波動力学の概観」参照）。そこでこの Hamilton 関数を (21.1) に対応して

$$H\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right) = H_0\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right) + \lambda V(q) \tag{21.19}$$

という形に分かち得たとする。ただし λ は小さなパラメータで，$V(q)$ は位置座標 $q_1, q_2, \ldots, q_n$ だけの関数であると仮定する。無摂動系のエネルギー準位 $W_r^{(0)}$ が縮退していない場合に，W がこれに近いとして

$$W = W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} + \ldots \tag{21.20}$$

という展開を行い，これに対応して固有関数も無摂動系の固有関数 $\chi_r(q)$ に近いと考えられるから，

$$\chi(q) = \chi^{(0)}(q) + \lambda\chi^{(1)}(q) + \lambda^2\chi^{(2)}(q) + \ldots \tag{21.21}$$

という形に展開できるであろう。ただし一般に $\chi_p(q)$ $(p = 1, 2, \ldots)$ は無摂動系の固有値 $W_p{}^{(0)}$ に属する固有関数で

$$H_0\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\chi_p(q) = W_p^{(0)}\chi_p(q), \quad p = 1, 2, \ldots, \tag{21.22}$$

という Schrödinger 方程式を満足するものと考える。これらの関係を使って，(21.18) の両辺を λ のべき級数の形に書き，λ の係数を比較すると，

$$(H_0 - W_r^{(0)})\chi^{(1)} = (W^{(1)} - V)\chi_r \tag{21.23}$$

という関係が得られる。この式の両辺に $\tilde{\chi}_r$ を乗じて $q_1, \ldots, q_n$ について積分すると，H_0 が自己共役な微分演算子である場合には

$$\begin{aligned}\int \tilde{\chi}_r \cdot H_0\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\chi^{(1)}\,\mathrm{d}q &= \int \chi^{(1)} \cdot H_0\left(q, -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial q}\right)\tilde{\chi}_r\,\mathrm{d}q \\ &= \int \chi^{(1)} W_r^{(0)}\tilde{\chi}_r\,\mathrm{d}q\end{aligned} \tag{21.24}$$

という関係により，(21.23) の左辺を積分したものは 0 となり，χ_r が規格化されていたとすれば直ちに

$$W^{(1)} = \int \tilde{\chi}_r V \chi_r\,\mathrm{d}q \tag{21.25}$$

という結果が得られる。これは前に得た (21.8′) という関係式を Schrödinger の固有関数を使って書きかえたものに他ならない。

次に q の任意関数は χ_p $(p=1,2,\dots)$ で展開できるはずなので

$$\left.\begin{aligned}\chi^{(1)} &= \sum_p a_p{}^{(1)}\chi_p \\ V\chi_r &= \sum_p \chi_p V_{pr}\end{aligned}\right\} \tag{21.26}$$

という展開を (21.23) に代入し，両辺に $\tilde{\chi_p}$ を乗して q について積分すると，$p \neq r$ の場合には

$$a_p{}^{(1)} = \frac{V_{pr}}{W_r^{(0)} - W_p{}^{(0)}} \tag{21.27}$$

が得られる。ただし

$$V_{pr} = \int \tilde{\chi}_p V \chi_r \, \mathrm{d}q \tag{21.28}$$

である。(21.27) は前に得た関係式 (2.19′) と全く同じものである。なお $p=r$ の場合には (21.23) の積分の結果両辺とも 0 となり，$a_r{}^{(1)}$ は定まらない。ゆえに初めから $a_r{}^{(1)}=0$ と取って置いても差し支えないことになる。

同様にして (21.18) の両辺の λ^2 の項を比較することにより，エネルギー準位の変化の第二近似が求められるが，それは (21.11) と全く一致する。また無摂動系の準位が縮退している場合についても，前と同様な結果が得られるが，ここでは繰り返さないことにする。

例題 13. Schrödinger の固有関数が定常状態のいかなる表示になっているかを明らかにし，上の二つの方法が同等であることを示せ。

21.2 Stark 効果

摂動論の応用し得る典型的な例として，水素型原子に対する Stark 効果の問題を取り上げることにしよう。最初に外部電場が働いていない場合を考えると，エネルギー準位は第 2 章 (9.32) で示したように

$$W_n{}^{(0)} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2} \qquad n=1,2,\dots \tag{21.29}$$

で与えられる。ところが n 番目の準位は n^2 重の縮退をしている。すなわちこれに属する固有状態を表す規格化された固有関数は (9.35) において

$$\left.\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, \ldots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \ldots, l-1, l \end{aligned}\right\} \tag{21.30}$$

と取ることによって全部与えられる。

そこでいま z 軸の方向に強さ F の一様な電場が作用したとすると，原子内の電子に

$$H' = eFz \tag{21.31}$$

という摂動エネルギーが付加されたことになる。これによって無摂動系の一つの準位場 $W_n^{(0)}$ がいくつかに分かれることになる。この分かれ方を知るには，第一近似として，(21.14) のように行と列とがそれぞれ n^2 だけある行列式として与えられる n^2 次の代数方程式の根を求めなければならない。それにはまず

$$H'_{nlm,nl'm'} = eF \iiint \tilde{\psi}_{m'm}(r,\theta,\varphi) r\cos\theta \psi_{nl'm'}(r,\theta,\varphi) r^2 \,\mathrm{d}r \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \,\mathrm{d}\varphi \tag{21.32}$$

のような行列要素を計算しておかねばならない。ところでこの式の右辺は

$$\int_0^\pi \cos\theta P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^{m'}(\cos\theta) \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \tag{21.33}$$

という積分を含み，これが 0 とならないのは

$$l' = l \pm 1 \qquad m' = m \tag{21.34}$$

という条件が満たされる場合に限られるので（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照），上記の行列要素中，0 でないのは

$$H_{n,l,m;n,l+1,m} \qquad H_{n,l,m;n,l-1,m} \tag{21.35}$$

のような形のものだけである。そこで (21.14) に相当する行列式の行と列の順番を次の規則にしたがって決めたとする。まず $m = -n+1$ と取ると，これに伴う l は $l = n-1$ だけである。次に $m = -n+2$ と取ると $l = n-1, n-2$ と

いう二つの場合が可能である。同様にして m を一つずつ増やして行くと，それに応じていくつかの l の値が可能である。最後は $m=n-1, l=n-1$ となる。行と列をそれぞれこの順に取ると

$$\begin{vmatrix} \boxed{(-n+1)} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{(-n+2)} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & & \boxed{} & \dots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \boxed{(n-1)} \end{vmatrix} = 0 \qquad (21.36)$$

のような形となる。ただし $\boxed{(-n+1)}$ と書かれた四角な部分は $m=-n+1$ という行と列だけで作った行列を意味する。その他の $\boxed{(-n+2)}$ 等も同様な意味を持つ。そして対角線上この種の行列が $2n-1$ 個並んでいて，その外側では行列要素は全部 0 である。したがって大きな行列式は，これらの $2n-1$ 個の小さな行列式の積となる。この各々の小行列式から作った代数方程式の根を別々に求めればエネルギー準位の変化はわかる。いま m を $(-l,+l)$ の間の任意の整数とし，$|m|=\mu$ とすると，これに対応して l は

$$\mu, \mu+1, \dots, n-1$$

という $n-\mu$ 個の異なる値を取るので，(21.34) の条件により，$n-\mu$ 行 $n-\mu$ 列の行列式

$$\begin{vmatrix} W^{(0)}-W & H_{\mu',\mu+1} & 0 & 0 & \dots & \vdots \\ H_{\mu'+1,\mu} & W^{(0)}-W & H_{\mu'+1,\mu+2} & 0 & \dots & \vdots \\ 0 & H_{\mu'+2,\mu+1} & W^{(0)}-W & H_{\mu'+2,\mu+3} & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & H_{\mu'+3,\mu+2} & W^{(0)}-W & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & H_{n'-2,n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & H_{n'-1,n-2} & W^{(0)}-W \end{vmatrix}$$

が得られる。ただし

$$W^{(0)} \equiv W_n^{(0)}, \quad H'_{l,l\pm1} \equiv H'_{n,l,m,n,l\pm1,m} \qquad (21.37)$$

等のように略記してある。したがってわれわれの問題は，この行列式を 0 と置くことによって得られる $n-\mu$ 次の代数方程式の根を求めることになる。その計算は相当面倒であるから省略するが（例題 14 参照），結局として，エネルギーの変化の第一近似は

$$W - W_n{}^{(0)} = \frac{3\hbar^2 F}{2meZ} nk \tag{21.38}$$

となる。ただし k は

$$\pm(n-\mu-1), \pm(n-\mu-3), \ldots \tag{21.39}$$

という正負の整数値を取る。$n-\mu$ が奇数か偶数かにしたがって (21.40) の数列は 0 または ± 1 で終わる。したがって μ に 0 から $n-1$ までの n 個の異なる値を入れると量子数 k は

$$-n+1, -n+2, \ldots, n-2, n-1$$

という $2n-1$ 個の異なる値を取る。すなわち水素型原子の $W_n^{(0)}$ というエネルギー準位は，外部電場のために，(21.39) で与えられる $2n-1$ 個の異なる準位に分裂することになる。しかし量子数 k は同じで磁気量子数の異なる状態はやはり同じ準位に属するので，縮退は一部分しか除かれないわけである。以上はいわゆる**一次 Stark 効果**と言われるものであって，(21.38) は古典量子論でよく知られた Schwarzschild–Epstein の式と同形で，電場 F があまり強くない限り，実験とよく一致する。これを導出するのに放物線座標が使われたが，量子力学においてもやはりこれを使う方がははるかに簡単に所期の結果に到達し得る。なぜかといえば球座標を使うと無摂動状態におけるエネルギー準位の縮退に基づく計算の複雑さを避けることができないのに反して，放物線座標ではこの種の困難は自動的に除かれているからである（例題 15 参照）。

さらに摂動計算の近似を進めれば，二次ないしそれにより高次の Stark 効果を求め，これを電場が強い場合の実験結果と比較し得るわけであるが，詳細は省略する。

例題 14. Laguerre 多項式の諸性質を使って，摂動項 (12.31) の行列要素が

$$H'_{l,l-1} \equiv H'_{n,l,m;n,l-1,m} = \frac{3}{2} eF \frac{na_1}{Z} \sqrt{\frac{(l^2-m^2)\,(n^2-l^2)}{4l^2-1}} \tag{21.40}$$

という形となることを証明し，これを行列式 (21.37) に代入して，根を求めよ（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有値問題によって定義された直交関数系」参照）。

例題 15 一様な電場に置かれた水素型原子に対する Schrödinger 方程式は，放物線線座標 $(\lambda_1, \lambda_2, \varphi)$ を使えば変数分離が可能になることを利用して，Stark 効果を求めよ。（例題 5 参照）

21.3 非定常的方法

前項においてわれわれに時間を陽に含まない摂動が加わるとすれば，摂動系の定常状態 ψ を (21.3) の形に展開した場合，係数 a_p として時間に無関係な数を取り得ることを示していた。しかしその場合の ψ は (21.4) を満足していることは確かであるが，摂動系に対する Schrödinger 座標系と一緒に動くようなベクトルではない。言い換えればこの ψ は摂動系において任意の観測を行った場合，種々の結果の得られる確率が観測を行う時間に無関係になるように，Hilbert 空間を動きまわっているベクトルではない。なぜかといえば

$$-\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} = H\psi \tag{21.41}$$

に (21.3) の展開式を代入すると

$$-\mathrm{i}\hbar \sum_p \dot{a}_p \psi_p - \mathrm{i}\hbar \sum_p a_p \frac{\mathrm{d}\psi_p}{\mathrm{d}t} = \sum_p a_p (H_0 + H')\psi_p \tag{21.42}$$

となる。ところが一方，ψ_p は無摂動系の Schrödinger 座標系と一緒に動くベクトルであって

$$-\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}\psi_p}{\mathrm{d}t} = H_0 \psi_p \qquad p = 1, 2, \ldots \tag{21.43}$$

を満足しなければならないから，これを (21.44) に代入して，両辺に $\bar{\psi}$ を乗ずると

$$-\mathrm{i}\hbar\dot{a}_r = \sum_p H'_{rp}a_p \tag{21.44}$$

となり，a_r $(r = 1, 2, \dots)$ を時間に無関係に取ることは一般に不可能である。言い換えれば (21.6) の一つの解として得た，時間に無関係な a_p を係数とする状態 ψ は (21.43) という規則ではなく，ψ_p と同じく

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} = H_0\psi \tag{21.45}$$

という規則にしたがって，無摂動系に対する Schrödinger 座標と一緒に動くベクトルであったのである。これを別の面から見ると次のようになるのである。

いま $t = 0$ という瞬間にオブザーバブル H_0 を測定して $W_q^{(0)}$ という値が得られたとすると，それ以後の体系の状態は固定ベクトル ${\psi_q}^*$ で代表されるであろう。ただし ${\psi_q}^*$ は ψ_q から

$${\psi_q}^* = \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}W_q^{(0)}t}{\hbar}}\psi_q \tag{21.46}$$

として得られる。ところでそれ以後の任意時刻 $t(>0)$ において再び H_0 を測定したとすると，摂動のために，元と同じ結果が得られるとは限らなくなる。なぜかといえば，t という瞬間に H_0 を測定して必ず $W_p^{(0)}$ となる結果を与えるような状態を代表する固有ベクトルを $\psi_p(t)$ とすると，ψ_q という状態において t という時刻に H_0 を測定して $W_p^{(0)}$ という結果の得られる確率は

$$|a_p(t)|^2 \tag{21.47}$$

で与えられる。ただし $a_p(t)$ は

$${\psi_q}^* = \sum_p a_p(t)\psi_p(t) \tag{21.48}$$

という展開の係数を表す。これは最初体系が確かに $W_q^{(0)}$ というエネルギー準位にあったのが，時間が経つにしたがって他の $W_p^{(0)}$ $(p = 1, 2, \dots)$ に移る

確率を生じたことを意味する。しかしそれらの準位のいずれにあるかは不明で，実際 H_0 の観測を行って初めてどの準位に移っているかが判明するのである。というよりはむしろ観測を行うことによって，急に状態 ${\psi_q}^*$ から状態か $\psi_p(t)$ の中の一つへ移るのであるという方が適当であろう。そこで問題は時間 t の間に $W_q^{(0)}$ という準位に移っている確率 (21.47) を求めることにある。ところで t を 0 とした極限においては $\psi_p(t)$ は ${\psi_q}^*$ と一致するはずであるから $a_p(t)$ $(p=1,2,\dots)$ は

$$a_q^{(0)}=1, \quad a_p^{(0)}=0 \quad p\neq q \tag{21.49}$$

という初期条件を満足しなければならない。次に時間 t を変えれば $\psi_p(t)$

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\psi_p}{\mathrm{d}t}=(H_0+H')\psi_p \tag{21.50}$$

という法則にしたがって変化するはずであるから，(21.48) の両辺を時間で微分すると，左辺は 0 となり，

$$\mathrm{i}\hbar\sum_p \dot{a}_p(t)\psi_p(t)=-\mathrm{i}\hbar\sum_p a_p(t)\frac{\mathrm{d}\psi_p(t)}{\mathrm{d}t} \quad =\sum_p a_p(t)(H_0+H')\psi_p(t)$$

となるから，両辺に $\bar{\psi}_r(t)$ 乗ずると

$$\mathrm{i}\hbar\dot{a}_r(t)=W_r^{(0)}a_r(t)+\sum_p H'_{rp}a_p(t) \tag{21.51}$$

が得られる。ただし右辺に出てくる

$$H'_{rp}=\bar{\psi}_r(t)H\psi_p(t) \tag{21.52}$$

は H' に対する Schrödinger の表示である。

そこで

$$a_r(t)={a_r}^*(t)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}W_r^{(0)}t}{\hbar}} \tag{21.53}$$

という変換を行うと，(21.51) により，${a_r}^*$ は

$$\mathrm{i}\hbar\dot{a}_r^*(t)=\sum_p {H_{rp}}^*{a_p}^*(t) \tag{21.51'}$$

という微分方程式の解で，初期条件

$$a_q{}^*(0)=1,\quad a_p{}^*(0)=0\quad p\neq q \tag{21.49'}$$

を満足しなければならないことになる。ただし $H'_{rp}{}^*$ は H' に対する Heisenberg の表示で

$$H'_{rp}{}^* = H'_{rp}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(W_r^{(0)}-W_p^{(0)})t}{\hbar}} \tag{21.54}$$

という形を取る。

以上の推論は極めて一般的に成立するのであるが，特に摂動項 H' が小さいとすると，$a_r{}^*$ の変化は緩慢であるから，時間 t が余り大きくない限り，(21.51') の右辺の $a_p{}^*(t)$ としては $t=0$ の値を入れて積分してよい。すなわち $r\neq q$ ならば近似的に

$$\mathrm{i}\hbar a_r{}^* \simeq \int_0^t H'_{rq}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(W_r^{(0)}-W_q^{(0)})t}{\hbar}}\,\mathrm{d}t \tag{21.55}$$

となる。

そこでさらに H' が時間を陽わに含ない場合に限ることにすれば，H'_{rq} は時間に無関係となるから，積分は直ちに遂行できる。特に最初に考えた $W_q^{(0)}$ という準位に縮退がなく，かつ $r\neq q$ というすべての準位 $W_r^{(0)}$ に対して

$$|W_r{}^{(0)}-W_q{}^{(0)}|\gg|H'_{rq}| \tag{21.56}$$

という条件が成立するならば，

$$a_r{}^*(t) = -H'_{rq}\frac{\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}(W_r{}^{(0)}-W_q{}^{(0)})t}{\hbar}}-1}{W_r^{(0)}-W_q{}^{(0)}}$$

となり，したがって

$$|a_r{}^*(t)|^2 = \frac{2|H'_{rq}|^2}{W_r^{(0)}-W_q{}^{(0)}}\left[1-\cos\left((W_r^{(0)}-W_q{}^{(0)})\frac{t}{\hbar}\right)\right] \tag{21.57}$$

が得られる。この式の右辺は時間 t のいかんにかかわらず 1 よりずっと小さい。

これに反して，もしも準位 $W_q^{(0)}$ が縮退していたとし，したがって $W_r^{(0)} = W_q^{(0)}$ $(q \neq p)$ となる他の定常状態 $\psi_p(t)$ が存在していたとすれば (21.51') において $r = p$ と置いて積分すれば

$$a_p(t)^* = \frac{H'_{pq}t}{\mathrm{i}\hbar}$$

が得られ

$$|a_p{}^*|^2 = \frac{|H'_{pq}|^2 t^2}{\hbar^2} \tag{21.58}$$

となる。この式の右辺は時間と共に増大する一方であるから，結局摂動による遷移はほとんど全部最初の準位と同じエネルギーの他の準位へ向って行われることになる。これは遷移に際して，無摂動系のエネルギーが近似的に保存されることを示している。ただし上の計算が適用し得るのは

$$|a_p{}^*(t)|^2 \ll 1$$

あるいは

$$t \ll \frac{\hbar}{|H'_{rq}|} \tag{21.59}$$

である時間の範囲に限られている。

しかしここで一つ不合理と思われるのは，時間 t の間に初めと同じエネルギーの他の状態へ移る確率 (21.58) が時間 t の二乗に比例することである。この点をさらに詳しく吟味してみる。ところが上記のような結果が出たのに無摂動系のエネルギー準位間の間隔が大きくて，$W_r^{(0)}$ が $W_q^{(0)}$ とちょうど重ならない限り (21.56) の条件が満たされるものと仮定したためである。しかるに実際に問題となるような場合——例えば第 7 章で論ずる輻射の放出による遷移のような場合——においてはエネルギー準位は非常に密接していて，その間隔は摂動エネルギーの行列要素と同程度あるいはそれ以下となっているのである。このような場合には最初の準位 $W_q^{(0)}$ と等しいエネルギーの準位のみならず，これに接近した多数の準位への遷移の確率がすべて相当の大きさになり，したがって一つ一つの準位への遷移よりはそれらの多くの準位へ移る確率の総和が物理的に重要な量となる。

そこでいま無摂動系の Hamilton 関数 H_0 と可換なオブザーバブル $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ より成る極大観測を考えると，H_0 の固有値は α の固有値 α' の関数となるので，これを $W_0(\alpha')$ と書くことにする。すると $t=0$ において体系が状態 $\psi(\alpha'')$ にあったことが知られている場合に，時刻 t にを測定してその結果として α' が得られる確率は前と全く同様な計算により

$$|a(\alpha'', t)|^2 = \frac{2|(\alpha' \mid H' \mid \alpha'')|^2}{\{W_0(\alpha') - W_0(\alpha'')\}^2} \left[1 - \cos\left(W_0(\alpha') - W_0(\alpha'')\right)\frac{t}{\hbar}\right] \tag{21.60}$$

で与えられる。ただしこの式が成立するのは $W_0(\alpha') \neq W_0(\alpha'')$ な場合であるが，$W_0(\alpha')$ が $W_0(\alpha'')$ に近いところでは (21.60) は特に大きな値を取り，少し $W_0(\alpha'')$ から遠ざかって

$$|W_0(\alpha') - W_0(\alpha'')| \gg |(\alpha' \mid H' \mid \alpha'')| \tag{21.61}$$

という条件が成立するところまでくると，最早 (21.60) の右辺は非常に小さくなっている。この意味において，エネルギー保存の法則が近似的に満たされている準位間の遷移だけが大きな確率を持つことになる。さて定常状態を特徴づけるオブザーバブル $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ の中の一つ，例えば α_n を無摂動系の Hamilton 関数 H_0 自身に取ることにし，その固有値を単に W', W'' 等と書くことにすると

$$\left.\begin{aligned} a(\alpha', t) &\equiv a(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{n-1}{}'W', t) \\ (\alpha' \mid H' \mid \alpha'') &\equiv (\alpha_1{}', \ldots, \alpha_{n-1}{}'W' \mid H' \mid \alpha_1{}'', \ldots, \alpha_{n-1}{}''W'') \end{aligned}\right\} \tag{21.62}$$

となる。いまエネルギー準位が非常に密に分布していて，$\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{n-1}, H_0$ の固有値の狭い範囲 $(\alpha_1{}', \alpha_1{}' + \Delta\alpha_1{}') \ldots (\alpha_{n-1}{}', \alpha_{n-1}{}' + \Delta\alpha_{n-1}{}')\,(W', W' + \Delta W')$ の間に，相当多くの定常状態が存在する場合の極限として $(\alpha_1{}', \alpha_1{}' + \mathrm{d}\alpha_1{}') \ldots (\alpha_{n-1}{}', \alpha_{n-1}{}' + \mathrm{d}\alpha_{n-1}{}')\,(W', W' + \mathrm{d}W')$ という無限小の範囲に

$$\rho(\alpha_1{}', \alpha_2{}', \ldots, \alpha_{n-1}{}'W')\mathrm{d}\alpha_1{}'\mathrm{d}\alpha_2{}' \ldots \mathrm{d}\alpha_{n-1}{}'\mathrm{d}W' \tag{21.63}$$

だけの状態があると見なして差し支えないとしよう。すると $t=0$ において $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{n-1} H_0$ がそれぞれ $\alpha_1{}', \alpha_2{}', \ldots, \alpha_{n-1}{}'W'$ という値を持つことが

知られていた場合に，時刻 t にそれらが $(\alpha_1'', \alpha_1''+\mathrm{d}\alpha_1'')\ldots(\alpha_{n-1}'', \alpha_{n-1}''+\mathrm{d}\alpha_{n-1}'')\,(W'-\varepsilon, W'+\varepsilon)$ という範囲のいずれかの値を取る確率は (21.60) および (21.62) により

$$\begin{aligned}
&\int_{W'-x}^{W'+x} |a(\alpha_1'', \alpha_2'', \ldots, \alpha_{n-1}''W'')t)|^2 \\
&\qquad \rho(\alpha_1'', \alpha_2'', \ldots, \alpha_{n-1}''W'')\,\mathrm{d}W''\,\mathrm{d}\alpha_1''\,\mathrm{d}\alpha_2''\ldots\mathrm{d}\alpha_{n-1}'' \\
&= \int_{W'-x}^{W'+x} \frac{2|a(\alpha_1', \alpha_2', \ldots, \alpha_{n-1}'W' \mid H' \mid \alpha_1'', \alpha_2'', \ldots, \alpha_{n-1}''W'')|^2}{(W'-W'')^2} \\
&\qquad \times [1-\cos\{(W'-W'')t/\hbar\}] \\
&\qquad\quad \times \rho(\alpha_1'', \alpha_2'', \ldots, \alpha_{n-1}''W'')\,\mathrm{d}W''\,\mathrm{d}\alpha_1''\,\mathrm{d}\alpha_2''\ldots\mathrm{d}\alpha_{n-1}'' \qquad (21.64)
\end{aligned}$$

で与えられる。そこで積分変数 W'' の代わりに

$$\frac{(W''-W')t}{\hbar} = x \qquad (21.65)$$

を取り，

$$\frac{t\varepsilon}{\hbar} = \delta \qquad (21.66)$$

と置けば，(21.64) の右辺は

$$\begin{aligned}
&\int_{-\delta}^{\delta} \frac{2|(\alpha_1', \alpha_2', \ldots, \alpha_{n-1}'W' \mid H' \mid \alpha_1'', \alpha_2'', \ldots, \alpha_{n-1}''W'')|^2 t}{\hbar} \frac{1-\cos x}{x^2}\,\mathrm{d}x \\
&\quad \times \rho(\alpha_1'', \alpha_2'', \ldots, \alpha_{n-1}''W'')\,\mathrm{d}\alpha_1''\,\mathrm{d}\alpha_2''\ldots\mathrm{d}\alpha_{n-1}'' \qquad (21.64')
\end{aligned}$$

となる。それにもかかわらず時刻が相当大きく

$$t \gg \frac{\hbar}{\varepsilon} \qquad (21.67)$$

という条件が満足されている場合には，W'' の少しの変化に当して，x は大きく増減し，かつ δ は非常に大きくなる。したがって逆に x の変化に対して $\frac{1-\cos x}{x^2}$ 以外の因数は緩慢にしか変化しないので，それらには $x=0$，すなわち $W'=W''$ の値を入れて積分の外へ出してしまっても大した誤差を生じないであろう。すると (21.64) は近似的に

$$\frac{2|(\alpha_1', \alpha_2', \ldots, \alpha_{n-1}'W' \mid H' \mid \alpha_1'', \alpha_2'', \ldots, \alpha_{n-1}''W'')|^2 t}{\hbar}$$
$$\rho(\alpha_1', \alpha_2', \ldots, \alpha_{n-1}'W')$$
$$\times \mathrm{d}\alpha_1'' \mathrm{d}\alpha_2'' \ldots \mathrm{d}\alpha_{n-1}'' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1-\cos x}{x^2} \mathrm{d}x \qquad (21.64'')$$

で置きかえられることになる。この中の定積分の値は π であることが知られているので，結局求めている確率は

$$\frac{2\pi}{\hbar}|(\alpha_1', \alpha_2', \ldots, \alpha_{n-1}'W' \mid H' \mid \alpha_1'', \alpha_2'', \ldots, \alpha_{n-1}''W'')|^2 t$$
$$\rho(\alpha_1', \alpha_2', \ldots, \alpha_{n-1}'W')\mathrm{d}\alpha_1'' \mathrm{d}\alpha_2'' \ldots \mathrm{d}\alpha_{n-1}'' \qquad (21.68)$$

となり，予期通り時間 t に比例することになる。ただし (21.68) が成立するのは，(21.67) および (21.61) により，時間 t が

$$\frac{\hbar}{\varepsilon} \ll t \ll \tau \qquad (21.69)$$

という範囲にある場合に限られている。ただし τ は最初の状態から他のいずれかの状態へ移るまでの平均時間を意味する。したがって $\varepsilon \gg \frac{\hbar}{\tau}$ と取って置かねばならない。

後述のように，上に求めた**遷移確率**に対する表式 (21.68) は衝突の問題や幅射の理論において，極めて重要な意味を持っているが，これを導き出す際，時間が比較的短かく，体系が最初の状態から他の状態へ移っている確率が 1 よりずっと小さいと仮定した。しかし Weisskopf および Wigner によって証明されたような，実際はもっと長い時間にわたって成立するのである。

22　衝突の理論

22.1　一般的方法

第 2 章第 10 節「非周期運動の量子化」で取扱ったのは衝突の問題の中で，極めて簡単な特殊な場合であった。ここではもう少し一般的な場合を考察しよう。古典力学においては，一つの粒子が他の粒子の近くを通り，それから受け

た力のために前者の道筋が曲げられたとすると，衝突後の進路に衝突前の相互の運動の状態から一義的に決ってしまう。これに反して量子力学においては，二粒子間の相対速度がはっきりわかっわたならば相対座標は不確定になってしまうので，どんな衝突の仕方をするかは知り得ず，したがって衝突後の相対速度も一定しないであろう。我々が知り得るのは唯どの方向に曲げられる確率がどの位であるかといふだけである。

いま二粒子の質量をそれぞれ m_1, m_2 とし，第二の粒子に相対的な第一の粒子の座標を (x, y, z) とし，雨者の間に働く力は距離 r だけの関数とすると，相対運動に対する Schrödinger 方程式に第 2 章第 9 節「中心運動の量子化」で述べた通り

$$\triangle\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(W - V(r))\psi = 0 \tag{22.1}$$

となる。ただし

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

は換算質量，$V(r)$ は位置エネルギー，W' は相対運動のエネルギーを意味する。この式の解の中で衝突の問題に適当しているのは次のような条件を満足するものである。

まず最初に第二の粒子は静止し，第一の粒子が z-方向にある速さで運動していたとする。それはやがて第二の粒子の影響を受けて，その速度を獲するであろう。これに対応してわれわれに必要なのは非常に遠方において z-方向に進む不面波と，第二の粒子を中心として外方へ広がる球面波とを重ね合わせたものになるような解である。

いま $r > R$ においては $V = 0$ とする。Schrödinger 方程式 (22.1) の一般の解は球関数を使って

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum \chi_l(r) P_l^m(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\psi} \tag{22.2}$$

という形に展開できる。ところでわれわれにとっては，z-軸の周りに対称な部分だけで十分であるから，$m = 0$ の部分だけを取ると

$$\psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \chi_l(r) P_l(\cos\theta) \tag{22.2'}$$

という形に帰着する。これを (22.1) に代入し，両辺に $P_l(\cos\theta)\sin\theta \mathrm{d}\theta$ を掛け θ について $(0,\pi)$ の間で積分すると，球関数の直交性の条件から $\chi_l(r)$ は

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi_l}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}\chi_l}{\mathrm{d}r}+\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}(W'-V)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi_l=0 \tag{22.3}$$

という微分方程式を満足しなければならない。特に $r>R$ のところでは，$V=0$ であるから χ_l は

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi_l}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}\chi_l}{\mathrm{d}r}+\left(\frac{2\mu W'}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi_l=0 \tag{22.3'}$$

を満足しなければならない。

ところで (22.3') の解はよく知れているように，Bessel 関数に $r^{-\frac{1}{2}}$ を乗じたものである。（付録 IV「直交関数系」第 10 節「固有関数の一般的性質」参照）すなわち

$$\chi_l(r)=r^{-\frac{1}{2}}(A_lJ_{l+\frac{1}{2}}(kr)+B_lJ_{-l-\frac{1}{2}}(kr)) \tag{22.4}$$

という形に書ける。ただし J_p は p 次の Bessel 関数，A_l,B_l は任意定数で

$$k=\frac{\sqrt{2\mu W'}}{\hbar} \tag{22.5}$$

である。x の大きなところでは，$J_p(x)$ は漸近的に

$$J_p(x)\simeq\sqrt{\frac{2}{\pi x}}\cos\left(x-\frac{2p+1}{4}\pi\right)\quad x\gg p \tag{22.6}$$

となるので，A_l,B_l の代わりに

$$A_l=C_l\cos\delta_l,\quad B_l=(-1)^lC_l\sin\delta_l \tag{22.7}$$

により，定数 C_l,δ_l を導入すると，R が十分大きい場合には (22.2) は $r>R$ に対して漸近的に

$$\psi(r,\theta)\simeq\sqrt{\frac{2}{\pi k}}\frac{1}{r}\sum_{l=0}^{\infty}P_l(\cos\theta)C_l\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right) \tag{22.8}$$

と書けることになる。ところで入射してきた粒子は衝突の後再び遠方へ飛び去るはずであるから，粒子の数に関する連続の式が成立しなければならない

(第 2 章「波動力学の概観」第 10 節「非周期運動の量子化」参照)。言い換えれば，原点を中心として非常に大きな球面を描いた場合，この上では発散波と収縮波とが同じ強度を持っていなければならない。そのためには (22.8) において，δ_l $(l=0,1,2,\dots)$ はすべて実数で位相を表す定数でなければならないことが示される。

ところで $\psi(r,\theta)$ は遠方で入射平面波と発散球面波の重ね合わせになっていなければならない。そこで z 方向に進む波数 k の平面波を球関数および Bessel 関数の積で展開すると，

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr\cos\theta}=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{i}^l P_l(\cos\theta)\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}J_{l+\frac{1}{2}}(kr) \tag{22.9}$$

であることが知れているから，$r>R$ に対して漸近的に

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr\cos\theta}\simeq\frac{1}{kr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{i}^l P_l(\cos\theta)\sin\left(kr-\frac{\mathrm{i}\pi}{2}\right) \tag{22.9$'$}$$

となる。したがってこれと (22.8) とから

$$\begin{aligned}\psi-\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr\cos\theta}\simeq\sqrt{\frac{2}{\pi k}}\frac{1}{r}\sum_l P_l(\cos\theta)\left[C_l\sin\left(kr-\frac{\mathrm{i}\pi}{2}+\delta_l\right)\right.\\ \left.-\sqrt{\frac{\pi}{2k}}(2l+1)\mathrm{i}^l\sin\left(kr-\frac{\mathrm{i}\pi}{2}\right)\right]=\sqrt{\frac{2}{\pi k}}\frac{1}{r}\sum_l P_l(\cos\theta)\\ \times\left(a_l\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}-b_l\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}\right)\end{aligned} \tag{22.10}$$

が得られる。ただし

$$\left.\begin{aligned}a_l&=\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}l\pi/2}}{2\mathrm{i}}\left(C_l\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta_l}-\sqrt{\frac{\pi}{2k}}(2l+1)\mathrm{i}^l\right)\\ b_l&=\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}l\pi/2}}{2\mathrm{i}}\left(C_l\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}-\sqrt{\frac{\pi}{2k}}(2l+1)\mathrm{i}^l\right)\end{aligned}\right\} \tag{22.11}$$

(22.10) の右辺の第一項は外方へ出て行く球面波であり，第二項は内方へ入ってくる球面波を表す。したがって ψ が所要の解であるためには $b_l=0$，すなわち

$$C_l=\sqrt{\frac{\pi}{2k}}(2l+1)\mathrm{i}^l\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l} \tag{22.12}$$

が成立しなければならない。これを a_l に代入すると，(22.10) から ψ は漸近的に

$$\psi = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r} f(\theta) \tag{22.13}$$

という形となる。ただし

$$f(\theta) = -\frac{\mathrm{i}}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos\theta)(2l+1)(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l} - 1) \tag{22.14}$$

である。

この解の物理的な意味を考えてみる。z 方向に垂直な単位面積を単位時間に通る入射粒子の数は，第 2 章第 10 節「非周期運動の量子化」で述べた確率の流れの速度の定義により

$$\frac{-\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz}\frac{\partial}{\partial z}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}\frac{\partial}{\partial z}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz}\right) = \frac{k\hbar}{m} \tag{22.15}$$

となり，一方において単位時間内に散乱されて，角度 $(\theta, \theta+\mathrm{d}\theta), (\varphi, \varphi+\mathrm{d}\varphi)$ の範囲内にある方向へ出て行く粒子の数は r の十分大きなところでは

$$\begin{aligned}&\frac{-\mathrm{i}\hbar}{2m}\left[\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}}{r}\tilde{f}(\theta)\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}f(\theta)\right) - \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}f(\theta)\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}}{r}\tilde{f}(\theta)\right)\right] r^2 \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi \\ &= \frac{k\hbar}{m}|f(\theta)|^2 \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\end{aligned} \tag{22.16}$$

となる。したがって単位時間に z 方向に垂直な単位面積を通って一個の粒子が入って来る時，(θ, φ) という方向に散乱されて，単位時間に $\sin\theta\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$ の微小立体角へ出て行く粒子の数，すなわち散乱に対する**微分断面積**は

$$\mathrm{d}\sigma = |f(\theta)|^2 \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi \tag{22.17}$$

で与えられることになる（付録 I「古典力学の摘要」第 4 節「衝突現象」参照）。これに (22.14) を代入すると

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{1}{4k^2}\left|\sum_l P_l(\cos\theta)(2l+1)(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l} - 1)\right|^2 \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi \tag{22.17$'$}$$

となり，断面積を決定するには位相定数 δ_l $(l=0,1,2,\dots)$ を知らなければならないことになる。この微分断面積を θ,φ のすべての方向にわたって積分すれば，散乱の**全断面積**，あるいは**有効断面積**

$$\sigma=\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}|f(\theta)|^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \tag{22.18}$$

が得られる。再び (22.14) を代入して $P_l(\cos\theta)$ の性質を使えば（付録 IV「直交関数系」参照）

$$\sigma=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l \tag{22.18$'$}$$

となる。

このようにして，衝突の問題は結局，位相定数 $\delta_0,\delta_1,\delta_2,\dots$ 等を決定する問題に帰着したが，(22.7) によれば

$$\tan\delta_l=(-1)^l\frac{B_l}{A_l} \tag{22.19}$$

であるから，$r>R$ に対する解 (22.4) に出てくる任意定数 A_l と B_l の比を求めればよいことになる。ところで $r<R$ の領域では，位置エネルギー V が 0 でないので，解の形は (22.4) とは異なるが，これをそのまま $\chi_l(r)$ と書くことにする。すると $r=R$ なる球面上で内外の解が連続し，かつ滑らかに続くためには

$$\begin{aligned}\chi_l(R)&=R^{-\frac{1}{2}}\left(A_lJ_{l+\frac{1}{2}}(kR)+B_lJ_{-l-\frac{1}{2}}(kR)\right)\\ \left.\frac{\mathrm{d}\chi_l}{\mathrm{d}r}\right|_{r=R}&=R^{-\frac{1}{2}}\left(A_lJ_{l+\frac{1}{2}}{}'(kR)+B_lJ_{-l-\frac{1}{2}}{}'(kR)\right)\\ &\quad-\frac{1}{2}R^{-\frac{3}{2}}\left(A_lJ_{l+\frac{1}{2}}(kR)+B_lJ_{-l-\frac{1}{2}}(kR)\right)\end{aligned} \tag{22.20}$$

という条件が満足されねばならない。したがってまず $r<R$ に対する方程式 (22.3) を満足し，かつ $r=0$ で連続な，あるいは r^{-1} より弱い無限大となっても差し支えない解 $\chi_l(r)$ を求め，これから (22.20) の左辺を計算し，A_l,B_l を求めれば，δ_l も決まってくる。しかし一般には方程式 (22.3) を解くことが困難なために，(22.20) の左辺を正確に出せない場合が多い。このような場合

には後に述べる Born の方法（22.3 節）の程度の近似解で満足しなければならない。

上記のいわゆる正確な方法を適用し用いる例として，一つの粒子が半径 a の球によって散乱される場合を考えてみる。ただし粒子が球に接触しない限り相互作用はなく，かつ球内へは入れないものとする。これは位置エネルギーとして

$$\left.\begin{array}{ll} r > a \text{ ならば} & V(r) = 0 \\ r < a \text{ ならば} & V(r) = \infty \end{array}\right\} \tag{22.21}$$

と取るのと同じである。すると $r > a$ に対しては χ_l として (22.4) の形を取ってよく，$r < a$ では $\chi_l = 0$ となるので，(22.20) の初めの条件を $R = a$ として適用すれば

$$A_l J_{l+\frac{1}{2}}(ka) + B_l J_{-l-\frac{1}{2}}(ka) = 0$$

となり，したがって (22.19) により

$$\tan\delta_l = (-1)^{l+1} \frac{J_{l+\frac{1}{2}}(ka)}{J_{-l-\frac{1}{2}}(ka)} \tag{22.22}$$

となる。これから得た δ_l を使えば断面積が正確に計算できる。

特に入射粒子に伴う de Broglie 波の波長

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\mu W'}} = \frac{2\pi}{k} \tag{22.23}$$

が球の半径 a に比して大きい場合には，$ka \ll 1$ となり $J_{l+\frac{1}{2}}(ka)$ および $J_{-l-\frac{1}{2}}(ka)$ はそれぞれ $(ka)^{l+\frac{1}{2}}$ および $(ka)^{-l-\frac{1}{2}}$ に比例するので

$$\tan\delta_l \propto (ka)^{2l+1}$$

すなわち位相定数 δ_l あるいは $\sin\delta_l$ は $(ka)^{2l+1}$ に比例して小さくなる。したがって $\delta_1, \delta_2, \ldots$ 等は無視し得る。

$$\tan\delta_0 = (-1)\frac{J_{\frac{1}{2}}(ka)}{J_{-\frac{1}{2}}(ka)} \simeq (-1)\tan(ka)$$

であるから，$-\delta_0 = ka \ll 1$ なり (22.17′) により微分断面積は

$$\mathrm{d}\sigma = a^2 \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \tag{22.24}$$

となる。したがって各方向へ一様に散乱されることになる。このことから全断面積を求めると

$$\sigma = 4\pi a^2 \tag{22.25}$$

となる。これは古典力学的に求められた有効断面積すなわち幾何学的な断面積 πa^2 の四倍に当たっている。

例題 16. 位置エネルギーが

$$\left.\begin{array}{ll} r > a \text{ ならば} & V = 0 \\ r < a \text{ ならば} & V(r) = -D \end{array}\right\} \tag{22.26}$$

という形で与えられるような，井戸型のポテンシャルが存在する場合について散乱の問題を論ぜよ。

例題 17. 一般に位置エネルギー $V(r)$ が $r > a$ では非常に小さくなっているとし入射粒子の波長との間に

$$\frac{\lambda}{2\pi} \ll a$$

という関係が存在する場合には，位相定数の中で δ_0 以外は無視し得，したがって散乱は等方的になることを示せ。

22.2 Coulomb 場による散乱

粒子間に働く力が距離の二乗に逆比例するような場合は，特に重要な意味を持つ。この場合に前段の一般的方法をそのまま適用すると計算が大分面倒になる。そこでいままででも既に Stark 効果の問題で成功した放物線座標を使う方法を採り上げることにする。例によって

$$\left.\begin{array}{lll} \lambda_1 = r + z, & \lambda_2 = r - z, & \varphi = \arctan\dfrac{y}{x} \\ 0 \le \lambda_1 < \infty, & 0 \le \lambda_2 < \infty, & 0 \le \varphi < 2\pi \end{array}\right\} \tag{22.27}$$

で定義される放物線座標 $(\lambda_1, \lambda_2, \varphi)$ を導入すると，Schrödinger 方程式 (22.1) は

$$\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\left(\lambda_1\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_1}\right)+\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\left(\lambda_2\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_2}\right)+\frac{\lambda_1+\lambda_2}{4\lambda_1\lambda_2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\left(\frac{A}{4}(\lambda_1+\lambda_2)+B\right)\psi=0 \tag{22.28}$$

となる。ただし位置エネルギーは

$$V(r)=-\frac{C}{r} \tag{22.29}$$

とおき

$$A=\frac{2\mu W'}{\hbar^2}=k^2 \quad B=\frac{\mu C}{\hbar^2} \tag{22.30}$$

と取ってある。(22.28) の解として z 軸のまわりで対称なものに限れば，λ_1 と λ_2 だけの関数となるので

$$\psi=\Lambda_1(\lambda_1)\Lambda_2(\lambda_2) \tag{22.31}$$

という積の形の解があるとして (22.28) に代入すると，Λ_1, Λ_2 はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda_1}\left(\lambda_1\frac{\mathrm{d}\Lambda_1}{\mathrm{d}\lambda_1}\right)+\left(\frac{A}{4}\lambda_1+B_1\right)\Lambda_1=0\\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda_2}\left(\lambda_1\frac{\mathrm{d}\Lambda_2}{\mathrm{d}\lambda_2}\right)+\left(\frac{A}{4}\lambda_2+B_2\right)\Lambda_2=0\end{aligned}\right\} \tag{22.32}$$

を満足しなければならない。ただし B_1, B_2 は分離の定数で

$$B_1+B_2=B \tag{22.33}$$

という条件を満たさねばならない。

ところで (22.32) の二式は水素型原子の問題において，r の関数，$\chi(r)$ の満足すべき方程式と同形である。したがって $W<0$，すなわち $A<0$ の場合には，Λ_1, Λ_2 は共に Laguerre の多項式を含んだ関数になり，これが Stark 効果の問題に使われたのである（例題 15 参照）。いま問題になっているのはしかし $W>0$，すなわち $A>0$ の場合である。この場合にはエネルギーの固有値は

連続である。すなわち $W \geq 0$ であるすべての値に対して解が存在し

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_1(\lambda_1) &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\lambda_1/2} F\left(-\frac{B_1\mathrm{i}}{k}+\frac{1}{2}, 1, -\mathrm{i}k\lambda_1\right) \\ \Lambda_2(\lambda_2) &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\lambda_2/2} F\left(-\frac{B_2\mathrm{i}}{k}+\frac{1}{2}, 1, -\mathrm{i}k\lambda_2\right) \end{aligned}\right\} \tag{22.34}$$

という形に書ける。ただし $F(\alpha,\beta,x)$ は**合流型超幾何関数**と呼ばれているものである（付録 IV「直交関数系」第 11 節「固有関数の一般的性質」参照）。x の大きなところでのこの関数の漸近解を使えば，λ_1, λ_2 の大きなところ，すなち z 軸以外で r の大きなところでは，漸近的に

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_1(\lambda_1) &\simeq C_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\lambda_1/2} \lambda_1^{B_1\mathrm{i}/k-1/2} + D_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\lambda_1/2} \lambda_1^{-B_1\mathrm{i}/k-1/2} \\ \Lambda_2(\lambda_2) &\simeq C_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\lambda_2/2} \lambda_2^{B_2\mathrm{i}/k-1/2} + D_2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\lambda_2/2} \lambda_2^{-B_2\mathrm{i}/k-1/2} \end{aligned}\right\} \tag{22.35}$$

となる。ただし C_1, D_1 および C_2, D_2 等はそれぞれ B_1 および B_2 に関係する定数である。これからして

$$\psi = \Lambda_1 \Lambda_2$$

の漸近的な形を出してみると

$$\begin{aligned} &C_1 C_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}kr} \cdots + C_1 D_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} \cdots \\ &+ D_1 C_2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz} \cdots + D_1 D_2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr} \end{aligned}$$

という四つの項の和となり，この中で必要なのは入射波および発散波に相当して，$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}$ および $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}$ という因数を含む初めの二項だけであるから，後の二項が消えなければならない。そのためには $C_1 \neq 0, D_1 = 0$ でなければならない。この条件が満たされ，しかも r を無限大にした極限において ψ が有限の値を持つのは，

$$\frac{B_1\mathrm{i}}{k} = \frac{1}{2}$$

である場合に限られる（付録 IV「直交関数系」第 11 節「固有関数の一般的性質」参照）。したがって (22.33) により

$$\frac{B_2\mathrm{i}}{k} = \frac{B\mathrm{i}}{k} - \frac{1}{2}$$

も成立せねばならない。B_1, B_2 に対するこれらの値を入れると，C, D を定数として

$$\psi \simeq C\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}(r-z)^{\frac{B\mathrm{i}}{k}-1} + D\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}(r-z)^{-\frac{B\mathrm{i}}{k}} \tag{22.36}$$

あるいは

$$\psi \simeq C_0 \left\{ \left(1 - \frac{B^2\mathrm{i}}{2k^2 r \sin^2 \dfrac{\theta}{2}} \right) \exp \mathrm{i} \left[kr\cos\theta - \frac{B}{k} \log\left(2r\sin^2\frac{\theta}{2} \right) + \sigma \right] \right.$$
$$\left. - \frac{B}{2k^2 r \sin^2 \dfrac{\theta}{2}} \exp \mathrm{i} \left[kr + \frac{B}{k} \log\left(2r\sin^2\frac{\theta}{2} \right) + \sigma \right] \right\} \tag{22.36'}$$

と書ける。ただし C_0 は任意定数，σ, σ' は，$F(\alpha, \beta, x)$ という関数の形から定まる実定数である。(22.36) の右辺を見ると，初めに予期していた (22.13) のような形そのままにはなっていない。これはいくら遠くまで行っても Coulomb 場の影響が残っているためである。これを古典力学との対応によって解釈すれば，粒子の軌道は双曲線であって，幾ら遠くまで行っても正確に直線とはならないことを意味している。しかし r の非常に大きなところでは (2.36) の第一項の括孤の中で r^{-1} に比例する部分は無視してよく，また第一項および第二項の exp の中に現れる $\log\left(2r\sin^2\frac{\theta}{2}\right)$ という関数は前の $kr\cos\theta$ あるいは kr に比べて無視してよいから，$C_0 = 1$ と取って近似的に

$$\psi \simeq \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} - \frac{B\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta}}{2k^2 r \sin^2 \dfrac{\theta}{2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kr} \tag{22.37}$$

と書いても差し支えない。ただし δ は上記のような省略のために，不定となった位相定数であるが，その取り方は以下の結果には影響しない。すると $\theta, \theta + \mathrm{d}\theta$ $(\varphi, \varphi + \mathrm{d}\varphi)$ の範囲に散乱される微分断面積は

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{B^2 \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi}{4k^4 \sin^4 \dfrac{\theta}{2}} \tag{22.38}$$

となる。いま衝突する二粒子の電荷がそれぞれ e_1, e_2 であったとすると，(22.29) および (22.30) により

$$C = -e_1 e_2 \qquad B = -\frac{\mu e_1 e_2}{\hbar^2} \tag{22.39}$$

となるので

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{{e_1}^2 {e_2}^2 \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \,\mathrm{d}\varphi}{16 W'^2 \sin^4 \dfrac{\theta}{2}} \tag{22.40}$$

となる。つまりこれはよく知られた **Rutherford** の散乱式に他ならない（付録 I「古典力学の摘要」第 4 節「衝突現象」参照)。この式から明らかなように散乱角 θ が大きくなれば散乱される確率は急激に減少する。いま直角以上散乱される有効断面積 $\sigma_{\frac{\pi}{2}}$ を求めてみると

$$\sigma_{\frac{\pi}{2}} = \frac{2\pi {e_1}^2 {e_2}^2}{16 W'^2} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{\sin\theta \,\mathrm{d}\theta}{\sin^4 \dfrac{\theta}{2}} = \pi \left(\frac{e_1 e_2}{2W'}\right)^2 \tag{22.41}$$

となる。例えば α 粒子が空気中で散乱される場合を考えてみると，$e_1 = 2e, e_2 = Ze$ で Z は平均として 7 より少し大きい。α 粒子のエネルギーを $5 \times 10^6\,\mathrm{eV}$ とすると，これは $8 \times 10^{-6}\,\mathrm{erg}$ に当たる。また空気の 1 立方センチメートル中には約 5.4×10^{19} 個の原子がある。そこで 1 個当たりの断面積 $\sigma_{\frac{\pi}{2}}$ に原子の数を掛けたものを計算してみると $10^{-6}\,(\text{センチメートル})^{-1}$ の程度となる。これは 10 万個の α 粒子が空気中を 1 センチメートル進む間に，1 個位の割で，直角以上曲げられることを意味し，実際とよく一致する。

ところで散乱角 θ の小さなところでは微分断面積 (22.40) は非常に大きくなり，その結果 θ について $(0, \pi)$ にわたって積分すると全断面積が無限大となる。これは前にも述べたように，Coulomb 場の影響が非常に遠くを通る粒子にも利いてくるためである。しかし実際問題として，原子核の電荷は遠方から見れば，周囲の軌道電子によって完全に遮蔽されているから，散乱角の小さな場合には，上の計算はそのまま実験と比較出きない。中性原子による散乱の場合には，電子による遮蔽を考慮すれば $V(r)$ は遠方で指数関教的に減少し，全断面積は有限な値となる。

なお上記の推論はすべて相対運動に関するものであるから，二粒子の質量 m_1, m_2 が同程度である場合には，元の座標系に戻した上で実験と比較しなければならないのは言うまでもない。

22.3　Born の方法

前項および前々項において，衝突の問題の正確な解法を求めてきた。それには Schrödinger 方程式を解くことが先決問題であった。もしもそれが不可能な場合には，われわれは近似的な解で満足しなければならない。ところで第 21 節「摂動論」で詳しく論じた摂動論の結果によれば，衝突する二粒子間の相互作用のエネルギー V を摂動と見た場合，最初 W' というエネルギーで z 方向に進んできた粒子が，$(\theta, \theta + \mathrm{d}\theta)$ および $(\varphi, \varphi + \mathrm{d}\varphi)$ で与えられる範囲内の方向に散乱される確率は，(21.64) により単位時間について

$$\frac{2\pi}{\hbar}|(0,0,W \mid V \mid \theta,\varphi,W')|^2)\rho(\theta,\varphi,W')\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi \tag{22.42}$$

で与えられる。ただし無摂動系，すなわちいまの場合 $V = 0$ としての相対運動に対する定常状態は運動方向を表す θ, φ およびエネルギーの固有値 W' で特徴づけられるものとする。すると衝突前の状態は $(0, 0, W')$ という一組の値で指定される。そこで密度関数 $\rho(\theta, \varphi, W)$ の形を定めるため便宜上，粒子は単位立方体内に存在するものと想像する。単位の長さを十分に大きく取って置けば，これは特別な制限とはならない。するとこの立方体内での粒子の任意状態を表す任意関数は

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr} \equiv \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

という形の周期関数の級数として，Fourier 展開ができる。そしてこのような周期関数の各々が無摂動系の定常状態を表す固有関数になっている。この場合，周期性の条件からして k_x, k_y, k_z の取り得る値は 0 または正負の整数に 2π を乗じたものに限られる。したがって $(k_x, k_x + \mathrm{d}k_x), (k_x, k_x + \mathrm{d}k_y), (k_y, k_z + \mathrm{d}k_z)$, の範囲内にある状態の数は

$$\frac{\mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y \mathrm{d}k_z}{(2\pi)^3} \tag{22.43}$$

となる。(k_x, k_y, k_z) の代わりに，その絶対値 k および方向を表す角 (θ, φ) を取ると (22.43) は

$$\frac{1}{(2\pi)^3} k^2 \, \mathrm{d}k \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \tag{22.43'}$$

となり，さらに k と W' の間には (22.5) の関係があるので，(22.43') から

$$\rho(\theta, \varphi, W')\mathrm{d}W'\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = \frac{\mu\sqrt{2\mu W'}}{(2\pi\hbar)^3} \mathrm{d}W' \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \tag{22.44}$$

得られる。これを (22.42) に代入し，さらに行列要素が

$$(0, 0, W' \mid V \mid \theta, \varphi, W') = \iiint \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr} V \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} \, \mathrm{d}v \tag{22.45}$$

という形であることを考慮すると，求める遷移確率は

$$\frac{\mu\sqrt{2\mu W'}}{4\pi^2\hbar^4} \left| \iiint \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr} V \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} \, \mathrm{d}v \right|^2 \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \tag{22.42'}$$

となる。

ところで上の計算では単位体積内に一個の粒子があると仮定している。したがってこれを二粒子間の相対速度

$$v = \frac{\sqrt{2\mu W'}}{\mu} \tag{22.46}$$

で割れば，単位面積を通って一個の粒子が入射する場合の遷移確率，すなわち**微分断面積**が得られる。それは

$$\mathrm{d}\sigma = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left| \iiint \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr} V \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} \, \mathrm{d}v \right|^2 \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \tag{22.47}$$

で与えられる。これをあらゆる方向に積分すれば，**全断面積**が得られる。

特に V が二粒子間の距離 r だけの関数である場合には，絶対値が k で z 方向に向かうベクトルを $\boldsymbol{k}_0$ と書くと，(22.47) の右辺の中の積分は

$$\iiint V(r) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k_0 - k)} \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z \tag{22.48}$$

と書ける。これを球座標 (r, α, β) に直す際に，$\alpha = 0$ の軸を $\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}$ なるベクトルの方向に取ることにすると，(22.48) は

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} V(r) \mathrm{e}^{\mathrm{i}Kr\cos\alpha} r^2 \,\mathrm{d}r \sin\alpha \,\mathrm{d}\alpha \,\mathrm{d}\beta = 4\pi \int_0^\infty V(r) \frac{\sin Kr}{Kr} r^2 \,\mathrm{d}r \tag{22.48$'$}$$

となる。ただし K はベクトル $\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}$ の絶対値で，散乱によって曲げられる角 θ との間に

$$K = 2k \sin\frac{\theta}{2} \tag{22.49}$$

となる関係があることが容易にわかる。(22.48′) を (22.47) に代入すると，微分断面積は

$$\mathrm{d}\sigma = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^2 \left| \int_0^\infty V(r) \frac{\sin Kr}{Kr} r^2 \,\mathrm{d}r \right|^2 \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \,\mathrm{d}\varphi \tag{22.47$'$}$$

となる。この結果は最初 Born によって得られたので，散乱断面積に対する **Born の近似式**と称する。この近似が成立するのは，主として入射粒子の速度の大きな場合に限られている。したがって比較的遅い電子の原子による散乱等の問題に対しては i) で述べた正確な方法を適用せねばならない。しかしこの正確な方法の応用範囲が中心力場の場合に局限されているのに反して，Born の方法は，入射粒子の速度が大きい限りもっと複雑な多体問題にも拡張できる。

すなわち電子が原子に衝突する場合，その前後において原子の状態が変わらない**弾性衝突**に限れば，(22.47′) の結果がそのまま使えるが，（次の例題 18 参照）衝突によって原子の状態が変わる**非弾性衝突**に対しても，同じようにして断面積が計算できる（次の例題 19 参照）。

例題 18. 電子が原子によって弾性的に散乱される場合において，原子の中心には電荷が Ze の原子核があり，軌道電子が全体としてそのまわりに $\rho(r)$ なる密度で球対象的に分布していると仮定すれば，散乱の微分断面積は

$$\mathrm{d}\sigma = \left(\frac{2me^2}{\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{Z - F(\theta)}{K^2}\right)^2 \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \,\mathrm{d}\varphi \tag{22.50}$$

となることを示せ。ただし

$$F(\theta) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin Kr}{Kr} r^2 \, \mathrm{d}r \tag{22.51}$$

は**原子形状因数**と称せられ，X 線の散乱の問題においてよく知られている。

例題 19. 電子と原子とが非弾性衝突を行う場合において，原子が最初の基準状態にあったとし，そのエネルギーを E_0，固有関数を w_0，電子の運動エネルギーを W' とする。衝突の結果，原子はエネルギー E_n ($> E_0$) の励起状態に移ったとし，その固有関数を u_n，衝突後の電子の運動エネルギーを W'' とすれば，微分断面積は

$$\mathrm{d}\sigma' = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^3}\right)^2 \sqrt{\frac{W''}{W'}} \left| \int \cdots \int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k''r} u_n V \mathrm{e}^{\mathrm{i}k'x} u_0 \, \mathrm{d}v \, \mathrm{d}v' \right|^2 \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \tag{22.52}$$

で与えられることを証明せよ。ただし V は電子と原子の相互作用のエネルギー，

$$k' = \frac{\sqrt{2mW'}}{\hbar}$$

で，k'' は絶対値が

$$k'' = \frac{\sqrt{2mW''}}{\hbar}$$

で (θ, φ) の方向に向かうベクトルを表す。また $\mathrm{d}v$ は電子の座標空間の体積要素を，$\mathrm{d}v'$ 原子内の多くの電子の座標全部によって構成される多次元空間の体積要素を表す。

第 7 章
多体問題および輻射論

23　多電子問題

23.1　Pauli の原理

一般の原子ないし分子の内部には二個ないしそれ以上の電子が共存し，それらは原子核から引力を受けるだけでなく，相互に電気的な斥力を及ぼしながら運動を続けると考えられる。例えば原子番号 Z の原子核のまわりに n 個の電子があるとし，その位置を原子核を原点として $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_n$ というベクトルで表し，運動量を $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \ldots, \boldsymbol{p}_1$ で表すことにすれば，Hamilton 関数は第一近似として

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{p}_i{}^2 - Ze^2\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{r_i} + e^2\sum_{i<j}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \tag{23.1}$$

と書ける。ただし

$$r_{ij} = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|$$

である。

ところで各電子は位置座標および運動量の他に，スピンの自由度を持つので，一個の電子に対しては，例えばその位置座標および z 方向のスピンが極大観測を構成する。したがって n 個の電子から成る体系の状態を表す Schrödinger の波動関数は座標 $x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n$，$\frac{\hbar}{2}$ を単位として測った各電子の z 方向のスピンの値 $\sigma_1, \ldots, \sigma_n$ および時間 t の関数として

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n; t) \tag{23.2}$$

という形に書ける。ただし $\sigma_1, \ldots, \sigma_n$ はいずれも $+1$ および -1 の二つの値だけを取り得る。そして Ψ の満足すべき波動方程式は

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \tag{23.3}$$

である。右辺の H としては，第一近似として，(23.1) の形を取り，その中の $\boldsymbol{p}_i$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ には

$$p_{ix} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}, \quad p_{iy} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y_i}, \quad p_{iz} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z_i}$$

のような微分演算子に置きかえなければならない。さらに近似を進めれば，電子のスピンに関係する項ないしは原子核の運動エネルギー等が H に付加されるはずであるが，それらは (23.1) の各項に比してはるかに小さいから，ここでは第一近似で一応満足して置くことにしよう。

そこでいま H の固有値 W に属する定常状態を表す固有関数を考えると

$$\Phi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Wt/\hbar} \tag{23.4}$$

という形に書け，Φ は Schrödinger 方程式

$$H\Phi = W\Phi \tag{23.5}$$

を満足しなければならない。しかしながら H の中にはスピンに関する量は含まれていないので，座標とスピンが

$$\Phi = \psi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n)\chi(\sigma_1, \ldots, \sigma_n) \tag{23.4$'$}$$

という形に分離された解が存在し得る。ただし ψ は (23.5) と同形の微分方程式

$$H\psi = W\psi \tag{23.5$'$}$$

を満足しなければならないが，χ は $\sigma_1, \ldots, \sigma_n$ のどんな関数であっても差し支えないはずである。

ところで Schrödinger 方程式 (23.5′) は H が (23.1) のような形をしている場合には，$n \geq 2$ である多電子原子に対しては，厳密な解を求めることが不可

能である。そこで例えば

i) (23.1) の右辺の最後の項，すなわち電子間の相互作用を摂動と見なして，摂動論にしたがって近似解を求めるとか，あるいは

ii) 変分原理に基づく **Hartree** の近似解を採用するとかの便法に頼らなければならなくなる。後の方法について説明すると長くなるので，以下ではもっぱら摂動論にしたがうこととし，(23.1) を

$$\left.\begin{aligned} H &= H_0 + H' \\ H_0 &= \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{2m} \boldsymbol{p}_i{}^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \\ H' &= e^2 \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned}\right\} \tag{23.1'}$$

と書き，固有値および固有関数を

$$W = W^{(0)} + W^{(1)}, \quad \psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} \tag{23.6}$$

と置く。ただし $\psi^{(0)}$ は無摂動系のエネルギー H_0 の固有値 $W^{(0)}$ に属する固有関数で

$$H_0 \psi^{(0)} = W^{(0)} \psi^{(0)} \tag{23.7}$$

を満足するものとする。(23.7) の特殊解は直ちに求められ，

$$\psi^{(0)} = \psi_1(x_1, y_1, z_1) \psi_2(x_2, y_2, z_2) \dots \psi_n(x_n, y_n, z_n) \tag{23.8}$$

という積の形に書ける。ただし $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ はいずれも水素型原子の定常状態を表す固有関数である。したがってそれらは各々三つの量子数

$$(n_1, l_1, m_1), (n_2, l_2, m_2), \dots, (n_n, l_n, m_n) \tag{23.9}$$

によって指定される。言い換えればこの近似においては，原子内の n 個の電子はそれぞれ (23.9) で指定される軌道を，相互に影響されずに運動するものと想像してよいことになる。場合によっては，(23.9) によって指定される軌道の中には同一のものがいくつも現れてくるかもしれない。なおまた (23.8) のよ

うな積の形に書ける固有関数の中で，同じ固有値 $W^{(0)}$ に属するものが幾通りもあるのが普通である。例えば (23.9) の個の組の中で，異なる二組を互いに入れかえることによって作られる固有関数は元と違ったもので，しかも同じ固有値 $W^{(0)}$ に属する。これらを重ね合せたものは，全て $W^{(0)}$ に属する固有関数である。これにスピンの方の任意関数 χ を乗じて作った Φ がいずれも，第一近似としてわれわれの問題に適合した固有関数となるであろう。

ところが固有関数をこのように無制限に作ってよいかどうかには，大いに疑問がある。なぜかというとわれわれは，古典量子論において **Pauli の原理**が重要な役割を演じていたことを知っているからである。この原理によると，原子間の一つの軌道に二個以上の電子が共存することはあり得ない。そしてもしも二個の電子が共存していたならば，そのスピンの方向は反対である。これを少し言い換えれば次のようになる。原子内の電子の定常状態を量子数 (n, l, m) およびスピン量子数 s で区別することにすると，(n, l, m, s) の一組の値で指定される状態に二個またはそれ以上の電子が存在することはあり得ない。ただし，s は $+\frac{1}{2}$ または $-\frac{1}{2}$ のいずれかの値しか取り得ない。そしてそれらはそれぞれ電子のスピンが $+z$ 方向または $-z$ 方向を向いている場合に対応するものと考える。この原理は**排他律**とも呼ばれているが，Pauli はこれによって原子内の電子の配列を制限し，元素の周期律に理論的根拠を与えることに成功したのであった。したがって量子力学においても，この原理はなんらかの形で存続していなければならないと考えられる。

そこで上の表現をできるだけ変えないようにして，量子力学へ移せば次のようになるであろう。原子の定常状態を表す固有関数が (23.8) で示した積の形に書かれた場合，$\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ 等の関数の中には同形のもの，すなわち同じ量子数 (n, l, m) に対応するもの，が二つ以上あってはならない。もしもちょうど二つの電子が同じ状態にあった場合に，それらのスピンは反対の方向を向いていなければならない。ところで第 3 章「行列力学の方法」で述べたように一つの電子のスピン状態を表す関数は，必ず

$$\alpha(\sigma) \quad \beta(\sigma) \tag{23.10}$$

という二つの関数の適当な組合せとして表せる。ただしそれらは

$$\left.\begin{aligned}\alpha(+1)&=1,\quad \beta(+1)=0\\ \alpha(-1)&=0,\quad \beta(-1)=1\end{aligned}\right\} \tag{23.11}$$

で定義される関数で，それぞれ $s=+\frac{1}{2}$ および $-\frac{1}{2}$ の量子状態に対応している。すると二つの電子のスピン状態は必ず

$$\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2),\quad \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2),\quad \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2),\quad \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \tag{23.12}$$

という四つの関数の組合せ，あるいは

$$\left.\begin{aligned}&\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\\ &\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\}\\ &\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\end{aligned}\right\} \tag{23.13}$$

という三つの関数および

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)-\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\} \tag{23.13$'$}$$

の組合せとして表し得る。ところで (23.13) の方は，スピンを表す行列をかけてみれば容易にわかる通り，二つの電子の合成スピンが 1 という状態，すなわちスピンが互いに平行な場合に対応し，(23.13′) の方は合成スピンが 0，すなわちスピンが互いに逆の方向を向いている場合に対応している（第 3 章「行列力学の方法」第 13 節「角運動量とスピン」参照）。前者は二電子のスピン座標 σ_1,σ_2 を入れかえても変化のない**対称関数**であり，後者は σ_1,σ_2 を入れえると符号だけが変わる**反対称関数**である。するといま原子内第一番目の電子と第二番目の電子が同じ軌道上にあったとすると，言い換えれば ψ_1 と ψ_2 とが同じ (n,l,m) で指定される関数であったとすると，スピン状態を表す固有関数 $\chi(\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_n)$ は σ_1,σ_2 を (23.13′) のような形で含んでいなければならないと考えられる。すなわち $\chi(\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_n)$ は任意関数ではなく，σ_1,σ_2 に関して反対称な関数でなければならない。このことは原子全体の定常状態を表す固有関数 Φ が (23.4′) という形をしていた場合，第一の電子の座標 (x_1,y_1,z_1)

およびスピン σ_1 と第二の電子の座標 (x_2, y_2, z_2) およびスピン σ_2 とを同時に入れかえると，Φ の符号が変わることすなわち二つの電子の座標およびスピンに関して Φ が反対称関数であることを意味している。

われわれはこの結果を拡張して，二つの電子の軌道が同じでない場合でも，固有関数 Φ がそれらの座標およびスピンに関して反対称でなければならないという仮定を置くことにする。さらにこれを一般化して，固有関数が (23.4′) のような積の形に書けない場合，そして ψ 自身が (23.8) のような積の形に書けない場合にも，常に電子系に対する固有関教は，その中の任意の二つの電子の座標およびスピンの交換に対して反対称であることを仮定しよう。この仮定はもう一段拡張して，(23.2) のような時間と共に変化する波動関数にも適用できる。なぜかといえば，波動方程式 (23.3) の右辺に現れる Hamilton 関数は常に体系の中にある全ての電子に対して対称である。したがって，ある時刻 t において Ψ が反対称関数ならば，$H\Psi$ もやはり反対称である。これは (23.3) により，時刻 $t + \mathrm{d}t$ における Ψ も反対称の性質を保持していることを示している。このようにして Pauli の原理は，量子力学の一般的法則の中には本来含まれていなかった付加的な仮定であると考えなければならない。それは波動関数，すなわち多電子系の状態に対する Schrödinger の表示に**反対称性**という新しい制限を付加することを意味する。しかしそれは量子方学の一般的法則と矛盾しないばかりではなく，状態を抽象的なベクトルで代表した場合，電子の座標およびスピンの置換を表す演算子の固有値問題として，もっと一般的な形で表現することができるのである。

23.2 ヘリウム原子

上記の Pauli 原理が重要な意味を持つ最も簡単な体系として，ヘリウム型原子を考えてみることにしよう。この場合には $n=2$ であるから (23.1′) は

$$\left.\begin{aligned} H &= H_0 + H' \\ H_0 &= \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_1{}^2 - \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_2{}^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \\ H' &= \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned}\right\} \tag{23.14}$$

となる。そこで無摂動系の固有関数を

$$\Phi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) \tag{23.15}$$

という積の形に書くと，さらに ψ 自身が

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = u(\boldsymbol{r}_1)v(\boldsymbol{r}_2) \tag{23.16}$$

のような積の形に取れる。ただし u, v は共に水素型原子の固有関数を表す。u, v がそれぞれ水素型原子の E_1 および E_2 というエネルギー準位に属しているとすると，無摂動系のエネルギーの固有値

$$W^{(0)} = E_1 + E_2 \tag{23.17}$$

は，u と v とが異なる関数である場合には，いつも縮退しているのである。なぜかといえば (23.16) の代わりに

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = v(\boldsymbol{r}_1)u(\boldsymbol{r}_2) \tag{23.16′}$$

を取ると，これが同じエネルギー準位に属する固有関数だからである。したがって H' という摂動が加わった場合のエネルギーの変化の第一近似を $W^{(1)}$ とし，固有関数の第一近似を，a, b を定数として

$$\psi^{(1)} = au(\boldsymbol{r}_1)v(\boldsymbol{r}_2) + bv(\boldsymbol{r}_1)u(\boldsymbol{r}_2) \tag{23.18}$$

と書き Schrödinger 方程式

$$(H_0 + H')\psi = (W^{(0)} + W^{(1)})\psi \tag{23.19}$$

に代入すると第一近似として

$$\begin{aligned} &aH'u(\boldsymbol{r}_1)v(\boldsymbol{r}_2) + bH'v(\boldsymbol{r}_1)u(\boldsymbol{r}_2) \\ &\qquad = aW^{(1)}u(\boldsymbol{r}_1)v(\boldsymbol{r}_2) + bW^{(1)}v(\boldsymbol{r}_1)u(\boldsymbol{r}_2) \end{aligned} \tag{23.20}$$

が得られる。この式の面辺に $\tilde{u}(\boldsymbol{r}_1)\tilde{v}(\boldsymbol{r}_2)$ を乗じて $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$ について積分すると，u と v とが互いに直交することから

$$a(H'_{11} - W^{(1)}) + bH'_{12} = 0 \tag{23.21}$$

が得られ，同様にして $\tilde{v}(\boldsymbol{r}_1)\tilde{u}(\boldsymbol{r}_2)$ を乗じて積分することによって

$$aH'_{21} + b(H_{22} - W^{(1)}) = 0 \tag{23.21'}$$

が得られる。ただし

$$\left.\begin{aligned} H'_{11} &= \iint \tilde{u}(\boldsymbol{r}_1)\tilde{v}(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}u(\boldsymbol{r}_1)v(\boldsymbol{r}_2)\,\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \\ H'_{12} &= \iint \tilde{u}(\boldsymbol{r}_1)\tilde{v}(\boldsymbol{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}v(\boldsymbol{r}_1)u(\boldsymbol{r}_2)\,\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \\ H'_{21} &= H'_{12} \\ H'_{22} &= H'_{11} \end{aligned}\right\} \tag{23.22}$$

である。しかしながら (23.21)，(23.21') の両方を満足する定数 a, b で，両方が同時に 0 ではないようなものが存在するためには，係数から作った行列式が 0，すなわち

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - W^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - W^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{23.23}$$

が満足されなければならない。これから $W^{(1)}$ を求めると，直ちに

$$W^{(1)} = H'_{11} \pm |H'_{12}| \tag{23.24}$$

が得られる。すなわちヘリウム型原子のエネルギー準位は，電子間の静電的斥力のために二つの準位に分裂する。$W^{(1)}$ のこの二つの値を (23.21) あるいは (23.21′) に代入して a, b を求めると，固有関数 (23.18) は第一近似として，

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{u(\boldsymbol{r}_1)v(\boldsymbol{r}_2) \pm v(\boldsymbol{r}_1)u(\boldsymbol{r}_2)\} \tag{23.18′}$$

となる。この式の複号 $\pm$ に応じて，ψ は二つの電子の座標に関して対称，あるいは反対称な関数となる。

ところが Pauli の原理によると，ヘリウム原子の固有関数 Φ は，二電子の座標およびスピンに関して反対称でなければならない。したがって (23.18′) において複号の中の $+$，すなわち対称な関数を取ったとすると，(23.15) により $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ として反対称な関数，すなわち前項 (23.13′) の形を選ばなければならない。したがって

$$\Phi = \frac{1}{2} \{u(\boldsymbol{r}_1)v(\boldsymbol{r}_2) + v(\boldsymbol{r}_1)u(\boldsymbol{r}_2)\} \{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\} \tag{23.25}$$

となる。この場合には二電子のスピンを合成したものは 0 となる。すなわちスピンの方向に基づく準位の縮退はなく，いわゆる**一重状態**，別の言い方では**パラ状態**を与えることになる。これに反して，(23.18′) の複号の中の $-$，すなわち反対称な関数を取ったとすると，χ としては対称な関数，すなわち (23.13) の中のいずれかを選ばなければならない。したがって

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{u(\boldsymbol{r}_1)v(\boldsymbol{r}_2) - v(\boldsymbol{r}_1)u(\boldsymbol{r}_2)\} \begin{Bmatrix} \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\} \\ \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \end{Bmatrix} \tag{23.25′}$$

という三つの固有関数が得られる。この場合には二電子のスピンを合成したものは，$\hbar$ を単位として 1 となる。(23.25′) の三つの関数はそれぞれ，合成スピンの方向の成分が $+1, 0, -1$ という場合に当たる。これらの三つの状態が同一のエネルギー準位に属し，いわゆる**三重状態**，別名**オルト状態**を構成している。

そこで，u, v がそれぞれ同じであるパラ状態とオルト状態の準位を比べてみると，それらは (23.24) の複号の $+$ と $-$ に対応しているので，常にオルト状

態の方が低い準位にあり，その差は $|2H'_{12}|$ である。ところでそれらの準位に属する固有関数は電子の座標，したがってまたスピンに関する対称性が逆になっているから，電子同志の相互作用ないしは外部系との相互作用が摂動として加わっても，それが電子の座標ないし運動量だけに関するものである限り，オルト状態とパラ状態の間の相互遷移の確率を規定する行列要素は 0 となる。したがって第一近似としてオルト状態とパラ状態とは相互に連絡のない体系のように振舞う。この意味で**オルト・ヘリウム**と**パラ・ヘリウム**とに一応区別することができるのである。ヘリウムのスペクトルを分析した結果として，二組の互いに結合しない項に分かれることが以前から知られていたが，Heisenberg が初めて，これに上記のような量子力学的解釈を与えた。これを古典量子論的な軌道概念を使って，次のように表現することもできる。すなわち (23.16) で与えられる状態 ψ においては，第一の電子は u という軌道にあり，第二の電子は v という軌道にある。しかしながら第一の電子が v に，第二の電子が u にと入れ替わった状態 ψ' も，これと同じエネルギー準位にあるので，それらの間の遷移が，摂動 H' に基づいて非常に頻繁に起こる。その結果，その各々はもはや定常状態ではなく，それらから作った (23.18′) で与えられる二つの関数が定常状態を表すことになる。このようないわゆる**交換縮退**の現象は，ヘリウム原子の問題のみならず，非常に多くの問題において極めて重要な役割を演じているのである。例えば Heitler および London は水素分子の問題に対する近似解を求め，二個の水素原子内の電子が互いにその位置を交換する過程が頻繁に起り，これが原子間の結合の主な原因となることを説明した。この考えはもっと一般の分子に拡張せられ，**同極性の原子価**に対する見事な理論ができ上がったのであるが，詳細の説明は他の機会に譲ることにしたいと思う。

なお上記のように，一般にはオルト状態とパラ状態とが接近して共存するが，例外として二つの電子が同一の量子数で与えられる軌道に共存する場合，すなわち $u = v$ の場合には，(23.25′) の右辺は 0 となるので，パラ状態だけしか存在し得ない。したがって二電子が共に量子数 $n = 1$，$l = m = 0$ という軌道にある場合は，パラ状態中の最低準位として現れるが，オルト状態の中はこれに対応するものがないのでこれが全ての準位中で最も低い基準状態となる。

例題 20. 二電子が量子数

$$n=1, l=m=0 \quad \text{および} \quad n=2, l=1, m=0$$

という軌道にある場合のオルト・ヘリウム（^3P）およびパラ・ヘリウム（^1P）の準位の間隔は第一近似として

$$\Delta W \simeq 0.136\,\mathrm{R}h$$

で与えられることを示せ。ただし R は Rydberg の定数である。この結果は実験値

$$\Delta W = 0.019\,\mathrm{R}h$$

に比して大きすぎる。この食い違いの主な原因は，外側の電子に働く原子核の電場が，内側の電子によって遮蔽されることを考慮していないことにあると考えられる。この点を改良して，外側の軌道に対して $Z=1$ と置けば

$$\Delta W = 0.016\,\mathrm{R}h$$

となることをも示せ。

23.3 量子統計法

多電子系を論ずる場合には，Pauli 原理がいつも重要な意味を持つのであるがいま特別の場合として，電子間の相互作用が無視し得るものとする。体系が n 個の電子から成るとすれば，それらの座標およびスピンを

$$x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \ldots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n$$

と書くと，全体系の状態は第一近似として

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1) \ldots \psi_n(x_n, y_n, z_n, \sigma_n) \tag{23.26}$$

のような積の形に取れるであろう。これは，第一番目の電子が ψ_1，第二番目の電子が $\psi_2, \ldots$ これを続けて第 n 番目の電子が ψ_n という状態にある場合を表す波動関数である。ところが n 個の電子は全く同じ事情にあるわけであるから，$\psi_1, \ldots, \psi_n$ の順序を任意に変えたものを $\psi_1', \ldots, \psi_n'$ と書くことにすると

$$\psi_1'(x_1, y_1, z_1, \sigma_1) \ldots \psi_n'(x_n, y_n, z_n, \sigma_n) \tag{23.27}$$

という積の形の波動関数が，(23.26) と同じ権利をもって体系の状態を代表し得ることになる。もしも $\psi_1,\ldots,\psi_n$ が全部異なる関数ならば，(23.27) のような積として，(23.26) 自身をも含めて，$n!$ 個の異なる関数が存在することになる。

しかしながら (23.26) あるいは (23.27) のような波動関数はいずれも Pauli の原理の要求であるところの反対称性の条件を満足していないので，それ自身としては存在し得ない。そこで

$$\Phi=\sum_P a_P P\psi_1(x_1,y_1,z_1,\sigma_1)\ldots\psi_n(x_n,y_n,z_n,\sigma_n) \tag{23.28}$$

のように，一次結合の形を取ったとする。ただし P は n 個の電子の座標およびスピンをそれぞれ一組とし，それらの間で任意の入れかえを行う操作を意味する。この置換の操作で異なるものが $n!$ ある。それに応じて定数 a_P を乗じて加えたものが (23.28) の右辺である。ただしこれら $n!$ の項の中には同じ関数が幾度も現れるかもしれないが，それでも差し支えはない。このようにして作った (23.28) の形の関数が，Pauli の原理にしたがって，任意の二個の電子の座標およびスピンに関して反対称であるためには

$$a_P=C\varepsilon_P$$

と置いた場合，全ての P に共通な定数 C を適当に取れば

$$\begin{aligned}&P\text{ が偶置換ならば}\quad \varepsilon_P=1\\&P\text{ が奇置換ならば}\quad \varepsilon_P=-1\end{aligned}$$

でなければならない。したがって $\psi_1,\ldots,\psi_n$ が互いに直交する規格化された関数とすると，規格化された反対称関数は

$$\Phi=\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix}\psi_1(x_1,y_1,z_1,\sigma_1) & \psi_2(x_1,y_1,z_1,\sigma_1) & \cdots & \psi_n(x_1,y_1,z_1,\sigma_1)\\ \psi_1(x_2,y_2,z_2,\sigma_2) & \psi_2(x_2,y_2,z_2,\sigma_2) & \cdots & \psi_n(x_2,y_2,z_2,\sigma_2)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \psi_1(x_n,y_n,z_n,\sigma_n) & \psi_2(x_n,y_n,z_n,\sigma_n) & \cdots & \psi_n(x_n,y_n,z_n,\sigma_n)\end{vmatrix} \tag{23.29}$$

という行列式の形に書けることになる。そしてこの中の $\psi_1, \psi_1, \ldots, \psi_n$ という関数が全部違っている場合に限って Φ は 0 でない。これは二つの電子が同じ状態にあり得ないことの一般的な表現であると考えられる。さらにまた (23.29) という波動関数で表される状態においては，個々の電子が $\psi_1, \psi_1, \ldots, \psi_n$ という状態のいずれにあるかは不明であって，ただそれらの状態に一個ずつの電子がいるといえるだけである。

そこで (23.29) のような型の最も一般な波動関数を作るために，座標 x, y, z およびスピン σ の関数で，互いに直交し，かつ規格化され，完全性の条件を満たすものの系列を $u_1(x, y, z, \sigma), u_2(x, y, z, \sigma), \ldots$ とし，この中から任意に選んだ n 個の異なる関数を

$$u_{k_1}, u_{k_2}, \ldots, u_{k_n} \tag{23.30}$$

とすると，n 個の電子に関して反対称な関数

$$\Phi_{k_1 k_2 \ldots k_n} \equiv \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_{k_1}(1) & u_{k_2}(1) & \ldots & u_{k_n}(1) \\ u_{k_1}(2) & u_{k_2}(2) & \ldots & u_{k_n}(2) \\ \vdots & \ldots & \ddots & \vdots \\ u_{k_1}(n) & u_{k_2}(n) & \ldots & u_{k_n}(n) \end{vmatrix} \tag{23.31}$$

が得られる。ただし，括弧の中の $1, 2, \ldots, n$ はそれぞれ $(x_1, y_1, z_1, \sigma_1)$, $(x_2, y_2, z_2, \sigma_2), \ldots, (x_n, y_n, z_n, \sigma_n)$ を略記したものである。これは $u_1(x, y, z, \sigma), u_2(x, y, z, \sigma), \ldots$ という系列で表される諸状態の中で，$k_1, k_2, \ldots, k_n$ 番目の状態にそれぞれ一個の電子が存在し，その他の状態には一つも存在しない場合に相当している。したがって多電子系の状態は $u_1, u_2, \ldots$ という席を占める電子の数の組

$$n_1, n_2, \ldots$$

を与えることによって定まる。ただし $n_1, n_2, \ldots$ 等は常に 0 または 1 のいずれかの値を取り

$$n_1 + n_2 + \cdots = n$$

という条件を満たさなければならない。

(23.31) における $k_1, k_2, \ldots, k_n$ として，あらゆる可能な組を取ることによって得られる $\Phi_{k_1,k_2,\ldots,k_n}$ は規格化されていて互いに直交し，かつこの他にはこれらと一次独立で反対称な関数は存在し得ないから，完全性の条件を満たしている。すなわち n 個の電子から成る体系の任意の状態は，時間因数を除けば，常に

$$\Phi = \sum_{k_1 \ldots k_n} a_{k_1 k_2 \ldots k_n} \Phi_{k_1 k_2 \ldots k_n} \tag{23.32}$$

のような形に展開できる。

そこで次に非常に多数の電子を含む大きな体系を考え，その統計的な性質を調べてみることにしよう。いまその総数を N とすると，体系の状態は，上述のように $u_1, u_2, \ldots$ 等の席を占めて電子の数

$$n_1, n_2, \ldots$$

によって定まってしまう。ただし $n_1, n_2, \ldots$ は全て 0 または 1 で，それらの総和は N に等しくなっているものとする。ところで古典統計力学におけるいわゆる **Boltzmann 統計**によれば，体系を構成する粒子はそれぞれ個性を有し，ある状態にどの粒子があるかによって体系は違った状態にあると考えられる（付録 III「古典統計力学および古典量子論の要約」第 7 節「Boltzmann 統計」参照）。これに対して，体系を構成する粒子が電子である場合には，それはお互いに区別し得ないのみならず，それらが入れかわっても元と同一の状態しか与えないと考えるのであるから体系の取り得る状態の数は Boltzmann 統計の場合よりもずっと少なくなる。さらにそれに，Pauli の原理に基づいて一つの状態に入り得る電子の数は一つだけであるという制限が加わるために，余計に減少する。このような数え方の上に立つ統計法を **Fermi–Dirac 統計**と呼ぶ。

いま特に電子が全く自由であって，それらの N 個が単位立方体の中に入っているものとする。すると個々の電子の状態は (22.42) で表された平面波で表され，エネルギーが $(W, W + \mathrm{d}W)$ の微小な範囲にある状態の数はスピンを考慮して (22.44) の二倍を取り，あらゆる方向に積分することにより

$$p(W)\,\mathrm{d}W = \frac{2m\sqrt{2mW}}{(2\pi\hbar)^3}\mathrm{d}W \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$
$$= m\frac{\sqrt{2mW}}{\pi^2\hbar^3}\mathrm{d}W \tag{23.33}$$

で与えられる。そこで電子のエネルギー W の全領域 $(0,\infty)$ を多くの狭い領域に分け，i 番目の領域のエネルギーは $(E_i, E_i+\Delta E_i)$ の範囲にあるものとすると，この領域に属する状態の数は近似的に

$$N_i = \frac{m\sqrt{2mE_i}}{\pi^2\hbar^3}\Delta E_i \tag{23.34}$$

で与えられる。この場合 ΔE_i は相当に小さいけれども，N_i が相当大きな数になる程度には細かく分けたものとする。そこでこれらの領域の各々が

$$N_1, N_2, \ldots$$

個の状態を含んでいるとし，それぞれ

$$n_1, n_2, \ldots$$

個の電子が分布しているとすると，これによって一つの**巨視的状態**が定まることになるが，その中には多数の**微視的状態**が含まれているであろう。その総数は

$$P = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{N_i!}{n_i!(N_i-n_i)!} \tag{23.35}$$

で与えられることが容易にわかる。なぜかといえば，例えば i 番目の領域に属する N_i 個の状態の中の任意の n_i 個を一つずつ電子が占めているに違いないが，その組合せの数は $N_i!/n_i!(N_i-n_i)!$ で，これがどの領域についてもいわれるから，それらの組合せを取ると総計がちょうど (23.35) のようになる。

そこで電子の総数，すなわち

$$\sum_{l=1}^{\infty} n_i = N \tag{23.36}$$

および全エネルギー

$$\sum_{i}^{\infty} n_i E_i = E \tag{23.37}$$

が与えられている場合に，$n_1, n_2, \ldots$ の分布によって定まる種々の巨視的状態の中で，その中に含まれる微視的状態の数 (23.35) を最大にするような分布を求めてみる。もしもどの微視的状態も同じ確率をもって実現されるという根本仮定を許すならば，(23.35) を最大にする巨視的状態が最も実現されやすい状態となる。そのためには λ, μ を未定定数として，n_i の変分 δ_{n_i} を行った場合に

$$\delta \log P - \lambda \delta N - \mu \delta E = 0$$

が成立しなければならない。そこで N_i, n_i が大きいとして変分を遂行すると，近似的に

$$n_i = \frac{N_i}{\mathrm{e}^{\lambda + \mu E_i} + 1} \tag{23.38}$$

という関係が満足される場合に P が最大になることがわかる。

そこで多数の自由電子が熱平衡の状態にある場合には，このような巨視的状態，あるいはこれに近い状態が実現されていると考えられるので，エネルギーが $(E, E + \mathrm{d}E)$ の範囲にある電子の数は (23.38) および (23.34) により

$$n(E)\mathrm{d}E = \frac{m\sqrt{2mE}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{\lambda + \mu E} + 1} \tag{23.39}$$

という形となる。そこで古典統計力学の場合と同じく，この巨視的状態のエントロピーを

$$S = k \log P$$

で定義することにすれば，

$$\mu = \frac{1}{kT}, \quad \lambda = -\frac{E_0}{kT} \tag{23.40}$$

という関係が得られる。ただし k は Boltzmann の定数，T は絶対温度で E_0 はエネルギーの次元を持ち，一般に温度に関係する定数である。

そこで金属内の自由電子に対して，上記の推論を適用して，E_0 を求めてみると，常温では

$$E_0 \gg kT \tag{23.41}$$

となり，したがって (23.39) の右辺の

$$f(E) \equiv \frac{1}{\mathrm{e}^{\lambda+\mu E}+1} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{E-E_0}{kT}}+1} \tag{23.42}$$

という因数は，

$$E < E_0 \quad \text{ならば} \quad f(E) \simeq 1$$
$$E > E_0 \quad \text{ならば} \quad f(E) \simeq 0$$

となる。すなわち自由電子のエネルギー分布は，これを完全気体と見なした場合に出てくる Boltzmann の分布 $\mathrm{e}^{-E/kt}$ とは全く異なる。すなわち金属内電子を一種の気体——いわゆる **Fermi ガス** ——と考えると，常温においてはほとんど完全に**縮退**しているといわれる。そして非常に高温になって初めて完全気体に近い性質を示すことになる。このように金属内の自由電子が全体として縮退した Fermi ガスを形成していると考えることによって，従来不可解であった多くの現象を見事に説明し得たのであるが，詳しい叙述はまた別の機会に譲りたいと思う。

なお今日われわれは電子のみならず，水素の原子核すなわち**陽子**や**中性子**その他，質量数が奇数であるような全ての原子核は，$\hbar$ の半整数倍のスピン，すなわち $\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \ldots$ を持ち，Ferm–Dirac 統計にしたがうことを知っている。ところがその反面において，ヘリウム核すなわち α 粒子を始めとして質量数が偶数であるような全ての原子核は，0 または $\hbar$ の整数倍のスピンを持ち，いわゆる **Bose–Einstein 統計**にしたがうことを知っている。この統計は次のように，Pauli の原理に対立する根本仮定から導き出される。すなわち例えば二個の α 粒子から成る体系に対する波動関数は，それらの座標の交換を行っても変化しない**対称関数**でなければならない。多数の α 粒子の集まりの場合には，全体の波動関数はその中の粒子の座標の間でどんな置換を行っても変化しないような関数でなければならない。あるいは重水素核，すなわち重陽子のようにスピンを持つ場合には，座標だけでなくスピンの置換をも一緒に行った場合に変化しない関数を取らなければならない。この場合においても，体系の状態は個々の粒子の取り得る $u_1, u_2, \ldots$ 等の波動関数で指定された席を実際に占め

ている粒子の数

$$n_1, n_2, \ldots$$

の分布で定まるが，反対称の場合と違って，$n_1, n_2, \ldots$ 等の数には制限はなく 0 または正の整数値のいずれをも取り得るのである。この相違のために Bose–Einstein 統計にしたがう気体に対するエネルギー分布の法則は (23.38) の代わりに

$$n_i = \frac{N_i}{\mathrm{e}^{\lambda+\mu E} - 1} \tag{23.38'}$$

という形を取ることになる（本章第 25 節「輻射の量子化」参照)。

実際の気体を構成する分子や原子も，さらにその構成要素である素粒子の種類や教に応じて Fermi–Dirac 統計または Bose–Einstein 統計のいずれかにしたがわなければならない。したがってそれは Boltzmann 統計にしたがう完全気体とは異なるはずである。しかし電子の場合と違って，常温では

$$-E_0 \gg kT \tag{23.41'}$$

であるから，Boltzmann 統計との差異はほとんどわからず，非常な低温になって初めて縮退が現れてくるのである。

なお物質粒子ではないが，光子の場合にも Bose–Einstein の統計が適用される（本章第 25 節「輻射の量子化」参照)。

例題 21. α 粒子がヘリウム核によって散乱させられる場合の微分断面積は，Rutherford の散乱式の代わりに

$$\mathrm{d}\sigma = \left(\frac{4e^2}{M_\alpha v^2}\right) \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \left\{ \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\theta}{2}} + \frac{2\cos\left(\frac{4e^2}{\hbar v} \log \tan^2 \frac{\theta}{2}\right)}{\sin^2 \frac{\theta}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2}} \right\} \tag{23.43}$$

で与えられることを証明せよ。ただし M_α および v は α 粒子の質量および速度，θ は相対速度の方向の変化した角を意味する。したがって実際に粒子の曲げられる角度は

$$\Theta = \frac{\theta}{2}$$

で与えられる。

24 対応論的輻射論

24.1 光の分散

物質と光との相互作用の問題を量子力学的に取り扱うには，厳密にいえば物質粒子だけでなく，光すなわち電磁場自身をも量子力学的体系と見直さなければならない。これに関しては次節以後において詳しく論ずることにする。しかし光の分散の問題等に対しては，光を古典的な電磁場とみる対応論的方法によっても一応満足すべき結論に到達し得るから，まずその方を述べることにしよう。

スカラー・ポテンシャル $A_0(x,y,z,t)$，ベクトル・ポテンシャル $\boldsymbol{A}(x,y,z,t)$ で与えられる電磁場中に置かれた電子に対する Hamilton 関数は，スピンを無視すれば，第 2 章 (11.26) により

$$H=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A})^2-eA_0+V \tag{24.1}$$

である。ただし V はいま考えている電磁場以外の力に起因する位置エネルギーを意味する。

いま y 方向に偏った振動数 ν の単色光が，$-x$ 方向から入射したとすると，スカラー・ポテンシャル A_0 は 0，ベクトル・ポテンシャルは

$$\left.\begin{aligned} A_x&=A_z=0\\ A_y&=a\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{x}{c}\right)\end{aligned}\right\} \tag{24.2}$$

と取ることができる。すると電磁場は一般に

$$\boldsymbol{H}=\operatorname{curl}\boldsymbol{A},\quad \boldsymbol{E}=-\operatorname{grad}A_0-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{24.3}$$

という関係によって与えられるから，いまの場合

$$\left.\begin{aligned} H_x=H_y=0\qquad & H_z=\frac{2\pi\nu}{c}a\sin 2\pi\nu\left(t-\frac{x}{c}\right)\\ E_x=E_y=0\qquad & E_y=\frac{2\pi\nu}{c}a\sin 2\pi\nu\left(t-\frac{x}{c}\right)\end{aligned}\right\} \tag{24.4}$$

となる。したがって分子または原子内の電子に対する波動方程式は

$$\triangle\psi + \frac{2\mathrm{i}m}{\hbar}\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{2mV}{\hbar^2}\psi = \frac{-2\mathrm{i}e}{\hbar c}a\cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)\frac{\partial\psi}{\partial y} \tag{24.5}$$

となる。ただし a^2 を含む項は小さいとして無視する。あるいは

$$\triangle\psi + \frac{2\mathrm{i}m}{\hbar}\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{2mV}{\hbar^2}\psi = -\mathrm{i}b\left(\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu(t-\frac{x}{c})} + \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu(t-\frac{x}{c})}\right) \tag{24.5'}$$

と書いてもよい。ただし $b = \frac{ae}{\hbar c}$ である。

そこで無摂動系，すなわち光の入射していない場合の状態を

$$\psi_k = u_k\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}W_k t} \tag{24.6}$$

とし，摂動系の状態を b のべき級数に展開して

$$\psi = \psi_k + bw + \ldots \tag{24.7}$$

と置くと，w は

$$\triangle w + \frac{2\mathrm{i}m}{\hbar}\frac{\partial w}{\partial t} - \frac{2mV}{\hbar^2}w = -\mathrm{i}\frac{\partial u_k}{\partial y}\left\{\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[(W_k+h\nu)t-\frac{h\nu x}{c}]} + \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[(W_k-h\nu)t+\frac{h\nu x}{c}]}\right\} \tag{24.8}$$

を満足しなければならない。ここで

$$w = w_+\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(W_k+h\nu)t} + w_-\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(W_k-h\nu)t} \tag{24.9}$$

と置けば，$w_\pm$ はさらに

$$\triangle w_\pm + \frac{2m}{\hbar^2}(W_k \pm h\nu - V)w_\pm = -\mathrm{i}\frac{\partial u_k}{\partial y}\mathrm{e}^{\pm 2\pi\mathrm{i}\frac{x}{\lambda}} \tag{24.10}$$

の解でなければならない。そこでこの式の右辺を無摂動系の定常状態を表す直交関数系 $u_1, u_2, \ldots$ で展開して

$$-\mathrm{i}\frac{\partial u_k}{\partial y}\mathrm{e}^{\pm 2\pi\mathrm{i}\frac{x}{\lambda}} = \sum_j A^{\pm}_{jk}u_j \tag{24.11}$$

と置く。ただし

$$A_{jk}^{\pm} = \int -\mathrm{i}\tilde{u}_i \frac{\partial u_k}{\partial y} \mathrm{e}^{\pm 2\pi \mathrm{i} \frac{x}{\lambda}} \,\mathrm{d}v \tag{24.12}$$

で，u_j は

$$\triangle u_j + \frac{2m}{\hbar^2}(W_j - V)u_j = 0 \tag{24.13}$$

を満足しなければならない。これに対応して

$$w_{\pm} = \sum_j B_{jk}^{\pm} u_j \tag{24.14}$$

という展開を行い，これらの式を (24.10) に代入して，両辺における u_j の係数を比較すると

$$B_{jk}^{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{A_{jk}^{\pm}}{W_k - W_j \pm h\nu} \tag{24.15}$$

が得られる。したがって (24.14) により

$$w_{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \frac{A_{jk}^{\pm} u_j}{W_k - W_j \pm h\nu} \tag{24.14'}$$

となり，結局 (24.7) により

$$\begin{aligned} \psi = u_k \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}W_k t}{\hbar}} + \frac{b\hbar^2}{2m} \Bigg\{ & \sum_j \frac{A_{jk}^{+} u_j}{W_k - W_j + h\nu} \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(W_k + h\nu)t} \\ & + \sum_j \frac{A_{jk}^{-} u_j}{W_k - W_j - h\nu} \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(W_k - h\nu)t} \Bigg\} \end{aligned} \tag{24.16}$$

が得られる。このようにして入射光の影響の下に，$A_{jk}^{\pm}$ が 0 でない全ての状態が励起されている強制振動を起していることになる。もちろんその中には連続的なエネルギーの状態も含まれているので，一般には右辺の和の外に積分を加えなければならない。

いま入射光の波長 λ が原子の半径に比して長いとすると，近似的に

$$A_{jk}^{+} = A_{jk}^{-} = A_{jk} = \int -\mathrm{i}\tilde{u}_j \frac{\partial u_k}{\partial y} \,\mathrm{d}v = \int +\mathrm{i}u_k \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial y} \,\mathrm{d}v$$

したがってあるいは

$$2A_{jk} = \mathrm{i}\int \left(\frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial y}u_k - \frac{\partial u_k}{\partial y}\tilde{u}_j\right)\mathrm{d}v \tag{24.17}$$

と書ける。これは y 方向の電流密度の成分の中で $\nu_{jk} = \frac{W_j - W_k}{h}$ という振動数で時間的に変化する部分に比例している。ところが (24.13) により

$$\begin{aligned}
&\mathrm{div}(\mathrm{grad}\,\tilde{u}_j \cdot u_k - \mathrm{grad}\,u_k \cdot \tilde{u}_j) = \triangle\tilde{u}_j \cdot u_k - \triangle u_k \cdot \tilde{u}_j \\
&= \frac{-2m}{\hbar^2}(W_j - \nu)\tilde{u}_j \cdot u_k + \frac{2m}{\hbar^2}(W_k - \nu)u_k\tilde{u}_j = \frac{-2m}{\hbar^2}(h\nu_{jk})\tilde{u}_j u_k \\
&= \frac{-4\pi m}{\hbar}\nu_{jk}\tilde{u}_j u_k
\end{aligned}$$

が成立するので，(24.17) は

$$\begin{aligned}
A_{jk} &= \frac{-\mathrm{i}}{2}\int y\,\mathrm{div}(\mathrm{grad}\,\tilde{u}_j \cdot u_k - \mathrm{grad}\,n_k \cdot \tilde{u}_j)\,\mathrm{d}v \\
&= +\frac{2\pi m\mathrm{i}\nu_{jk}}{\hbar}\int y\tilde{u}_j u_k\,\mathrm{d}v \\
&= \frac{2\pi m\mathrm{i}}{\hbar}\nu_{jk}y_{jk}
\end{aligned} \tag{24.17$'$}$$

とも書ける。したがって (24.16) は

$$\psi = \left\{u_k - \frac{b\mathrm{i}}{2}\sum_j \nu_{ik}y_{jk}u_j\left(\frac{\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu t}}{\nu_{jk} - \nu} + \frac{\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu t}}{\nu_{jk} + \nu}\right)\right\}\mathrm{e}^{-\frac{t}{\hbar}W_k t} \tag{24.18}$$

となる。これから密度を計算すると，直ちに

$$\begin{aligned}
\rho = \tilde{\psi}\psi = \tilde{\psi}_k\psi_k + \frac{b\mathrm{i}}{2}\Bigg\{&\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}\nu t}\sum \nu_{jk}\left(\frac{y_{jk}\tilde{\psi}_k\psi_j}{\nu_{jk} + \nu} - \frac{y_{jk}\tilde{\psi}_j\psi_k}{\nu_{jk} - \nu}\right) \\
&+\mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}\nu t}\sum \nu_{jk}\left(\frac{y_{jk}\tilde{\psi}_k\psi_j}{\nu_{jk} - \nu} - \frac{y_{jk}\tilde{\psi}_j\psi_k}{\nu_{jk} + \nu}\right)\Bigg\}
\end{aligned} \tag{24.19}$$

が得られる。

そこで気体の場合について屈折率を求めてみる。一つの原子中の一個の電子による y 方向の電気能率は

$$M_y = -e\int y\rho\,\mathrm{d}v = -ey_{kk} - e\frac{bi}{2}\sum_j \nu_{jk}\left\{\left[\frac{|y_{jk}|^2}{\nu_{jk}+\nu} - \frac{|y_{jk}|^2}{\nu_{jk}-\nu}\right]\mathrm{e}^{2\pi i\nu t} + \left[\frac{|y_{jk}|^2}{\nu_{jk}-\nu} - \frac{|y_{ik}|^2}{\nu_{jk}+\nu}\right]\mathrm{e}^{-2\pi i\nu t}\right\} \tag{24.20}$$

となる。いま気体の単位体積中にある原子の数を N とすると，全能率は

$$P_y = NM_y = -Ne\left\{y_{kk} - 2b\nu\sum_j \frac{\nu_{jk}|y_{jk}|^2}{{\nu_{jk}}^2-\nu^2}\sin 2\pi\nu t\right\} \tag{24.21}$$

で与えられる。そこでさらに原子ないし分子に固定した軸から見て，色々な空間的方向配置について平均したもので書きかえると

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P} &= +\frac{2Nebv}{3}\boldsymbol{e}_y\sum_j \frac{\nu_{jk}|\boldsymbol{r}_{jk}|^2}{{\nu_{jk}}^2-\nu^2}\sin 2\pi\nu t \\ &= \frac{Ne^2\boldsymbol{E}}{3\pi\hbar}\sum_j \frac{\nu_{jk}|\boldsymbol{r}_{jk}|^2}{{\nu_{jk}}^2-\nu^2}\end{aligned} \tag{24.22}$$

となる。ただし $\boldsymbol{e}^y$ は y 方向の単位ベクトルを表す。しかしながら $4\pi\boldsymbol{P} = \boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}$ であるから，屈折率を n とすると，

$$n^2 - 1 = \frac{4Ne^2}{3\hbar}\sum_j \frac{\nu_{jk}|\boldsymbol{r}_{jk}|^2}{{\nu_{jk}}^2-\nu^2}$$

あるいは

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi Ne^2}{m}\sum_j \frac{f_{jk}}{{\omega_{jk}}^2-\omega^2} \tag{24.23}$$

が得られる。ただし

$$f_{jk} = \frac{2m}{3\hbar}\omega_{jk}|\boldsymbol{r}_{jk}|^2, \quad \omega = 2\pi\nu, \quad \omega_{jk} = 2\pi\nu_{jk} \tag{24.24}$$

である（付録 II「古典電気力学の要約」参照）。f_{jk} は**振動子強度**と呼ばれているが，もしも $W_j > W_k$ ならば $\omega_{jk} > 0$ でしたがって $f_{jk} > 0$ となる。この場合にはこれを $f_{jk} = f_a$ と書くことにする。また反対に $W_j < W_k$ ならば $\omega_{jk} < 0$ で $f_{jk} < 0$ となる。この場合には $f_{jk} = -f_c$ と書くことにする。そ

の場合 (24.23) は

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi N e^2}{m}\left(\sum_{j>k}\frac{f_a}{{\omega_{jk}}^2 - \omega^2} - \sum_{j<k}\frac{f_c}{{\omega_{jk}}^2 - \omega^2}\right) \qquad (24.23')$$

という形に書ける。この式は量子力学の成立以前に見出された **Kramers–Heisenberg の分散式**と同形である。右辺の後半部はいわゆる**負の分散項**で，古典電子論でよく知られた分散式（付録 II「古典電気力学の要約」の (II-36) 式）には無かった項である。最初に励起状態にあった原子が，光の作用で強制振動する場合には，一般に負の分散項が付加されるであろう。

例題 22. 振動子強度に対しては**総和法則**

$$\sum_j f_{jk} = 1 \qquad (24.25)$$

が成立することを証明せよ。

24.2　Raman 効果および Compton 効果

以上述べてきたのは外部からの電磁場によって，電子が強制振動を行い，同じ振動数の散乱光を出す場合，いわゆる **Rayleigh 散乱**を行う場合であった。これを量子論的にいえば，入射光を吸収して一旦励起状態に移った電子が，再び同じエネルギーの光子を別の方向に放出して元の状態へ戻る場合に他ならない。

ところが一般には電子が元と違った状態へ落ちる場合が考えられる。このような場合には散乱光の振動数は入射光のそれと異なることになる。実際 Raman（1928）は光が液体ないし気体の分子によって散乱される際，入射光と同じ波長のいわゆる**可干渉性の散乱光**の両側に，少しだけ波長の異なるいくつかのスペクトル線を見出した。この現象を普通 **Raman 効果**と呼ぶ。このようないわゆる**非干渉性の散乱**が起こるに違いないことは，それ以前に既に Smekel（1923）により理論的に予想されていた。すなわち最初 W_k という状態にあった電子が ν という振動数の光子を吸収してある準位に上り，振動数が

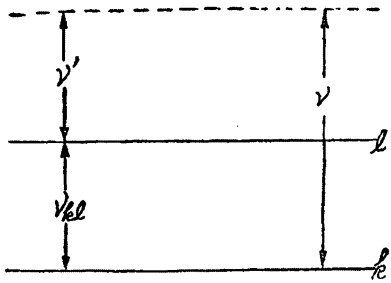


図 10

ν' の光子を放出して W_l という準位に落ちたとするとエネルギー保存の法則により

$$\nu' = \nu - \frac{W_l - W_k}{h} \tag{24.26}$$

という関係が成立するはずである。したがって図 10 のように

$$W_l' > W_k \quad \text{ならば} \quad \nu' < \nu \tag{24.27}$$

すなわち Stokes の法則にしたがう長波長側の蛍光を発し，反対に l 準位が k 準位より下にあり，したがって

$$W_l' < W_k \quad \text{ならば} \quad \nu' > \nu \tag{24.27'}$$

すなわち入射光よりも波長の短い蛍光，いわゆる反 Stokes 線を出すことになる。したがって最初に分子が励起状態にあれば，元の線の両側に Raman 線が現れることになる。

いままで述べてきた光の散乱は，原子ないし分子に束縛された電子によるものであった。したがって光を散乱することによって受ける反動は，原子ないし分子全体としての運動量の変化となって現れる。それは束縛電子のエネルギー準位とは無関係に連続的に異なる方向および大きさを持ち得るので，光はどの方向へでも散乱され得ることになる。

ところが入射光の波長が短くなり，光子のエネルギー $h\nu$ が大きくなると，散乱による反動が大きくなる。その結果電子は原子ないし分子の束縛から解放

され，ある運動量を持って外部へ飛び出すことになる。これが第 1 章第 3 節「光の粒子性」で述べた Compton 効果に他ならない。光子のエネルギー $h\nu$ が電子の束縛のエネルギーに比して大きい場合には初めから自由電子による光子の散乱として取り扱ってよい。すると電子のエネルギーと運動量の間に一定の関係があるために，ある方向に散乱された光子は，その方向に応じたエネルギーを持たなければならないことになる。これらの点は第 1 章第 3 節「光の粒子性」で説明した通りであり，別に量子力学の助けを借りなくても明らかなことである。しかしどの方向にどのような確率で散乱されるとか，あるいは散乱された光の偏りが入射光の偏りとどう関係するかという問題に答えるためには前段のように摂動の計算を詳しく行う必要がある。ところが元来 Compton 効果の現象は，電子の相対論的な性質と密接な関係を持っている。したがって本書で述べてきた非相対性量子力学の範囲内では満足な解答を与えることができない。

25　輻射の量子化

25.1　空洞輻射の理論

前節のような対応論的取扱いでは，電子による入射波の散乱，例えば Compton 効果の問題，あるいは吸収による現象，例えば光電効果等には正しい解決を与えることができる。しかし例えば原子内の電子が自発的に，外部から入射する電磁場がなくても，光子を放出する過程のようなものは，どうしても輻射の粒子的特性を考慮しなければ説明ができない。そのためには電磁場自身を量子力学の対象と見直す必要がある。

そこで $\rho, \boldsymbol{I}$ をそれぞれ電荷および電流の密度とし，電場 $\boldsymbol{E}$ および磁場 $\boldsymbol{H}$ に関する Maxwell–Lorentz の基礎方程式（第 2 章「波動力学の概観」第 11.2 項「電磁場のある場合，Zeeman 効果」参照）に (24.3) を代入し，さらに Lorenz の

条件[*1]

$$\frac{1}{c}\frac{\partial A_0}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{A} = 0 \tag{25.1}$$

を考慮すると電磁ポテンシャル $A_0, \boldsymbol{A}$ は

$$\left.\begin{aligned} \left(\triangle - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) A_0 &= -4\pi\rho \\ \left(\triangle - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \boldsymbol{A} &= -\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{I} \end{aligned}\right\} \tag{25.2}$$

を満足しなければならないことがわかる。ところが $A_0, \boldsymbol{A}$ は電磁場 $\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H}$ を与えても一義的には定まらない。なぜかといえば

$$\left.\begin{aligned} A_0' &= A_0 - \frac{1}{c}\frac{\partial \lambda}{\partial t} \\ \boldsymbol{A}' &= \boldsymbol{A} + \frac{1}{c}\operatorname{grad}\lambda \end{aligned}\right\} \tag{25.3}$$

と置くと，$\lambda(x, y, z, t)$ が D'Alembert 方程式

$$\left(\triangle - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\lambda = 0 \tag{25.4}$$

を満足する関数ならば，いつでも $A_0', \boldsymbol{A}'$ は $A_0, \boldsymbol{A}$ と同じ方程式 (25.1), (25.2) を満足し，かつ (24.3) により同じ電磁場を与える。(25.3) のような変換をゲージ変換と呼ぶ。

この点を念頭に置いて，まず物質が存在しない場合を考えると，$(A_0, \boldsymbol{A})$ は (25.2) により D'Alembert 方程式

$$\left.\begin{aligned} \left(\triangle - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) A_0 &= 0 \\ \left(\triangle - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \boldsymbol{A} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{25.2'}$$

を満足しなければならない。すると (25.3) の中の λ を適当に取れば，常に $A_0' = 0$ とすることができる。これに対応する $\boldsymbol{A}'$ を改めて $\boldsymbol{A}$ と書くことにす

[*1] 注：デンマーク人の Ludvig Lorenz による。ローレンツ変換などのオランダ人の Hendrik Antoon Lorentz とは別人である。

る。そこでいま単位立方体内の電磁場を考えると

$$\boldsymbol{A} = \sum_{\lambda} q_\lambda(t) \boldsymbol{A}_\lambda(r) \tag{25.5}$$

という展開ができる。ただし $\boldsymbol{A}_\lambda$ は

$$\triangle \boldsymbol{A}_\lambda + \frac{{\omega_\lambda}^2}{c^2} \boldsymbol{A}_\lambda = 0, \qquad \operatorname{div} \boldsymbol{A}_\lambda = 0 \tag{25.6}$$

を満足する周期関数である。これに伴って $q_\lambda(t)$ は

$$\frac{\mathrm{d}^2 q_\lambda}{\mathrm{d}t^2} + {\omega_\lambda}^2 q_\lambda = 0 \tag{25.7}$$

を満足しなければならない。

$\boldsymbol{A}_\lambda$ は $\lambda = 1, 2, \ldots$ と無限にあるが，それらは直交関数系を作り，

$$\int \boldsymbol{A}_\lambda \boldsymbol{A}_\mu \, \mathrm{d}v = 4\pi c^2 \delta_{\lambda\mu} \tag{25.8}$$

という規格化の条件を満たすように取れる。例えば $\boldsymbol{A}_\lambda$ として関数系

$$\left.\begin{aligned} &\sqrt{8\pi c^3}\boldsymbol{e}_\lambda \cos(\boldsymbol{k}_\lambda \boldsymbol{r}) \\ &\sqrt{8\pi c^3}\boldsymbol{e}_\lambda \sin(\boldsymbol{k}_\lambda \boldsymbol{r}) \end{aligned}\right\} \quad k_\lambda = \frac{\omega_\lambda}{c} \tag{25.9}$$

を取ればよい。ただし $\boldsymbol{e}_\lambda$ は $\boldsymbol{k}_\lambda$ に垂直な単位ベクトルで，$\boldsymbol{k}_\lambda$ の取り得る値は

$$\left.\begin{aligned} k_{\lambda_x} &= 2\pi n_{\lambda_x} \\ k_{\lambda_y} &= 2\pi n_{\lambda_y} \\ k_{\lambda_z} &= 2\pi n_{\lambda_z} \end{aligned}\right\} \tag{25.10}$$

である。$n_{\lambda_x}, n_{\lambda_y}, n_{\lambda_z}$ は任意の整数または 0 であってよいが，$(n_{\lambda_x}, n_{\lambda_y}, n_{\lambda_z})$ と $(-n_{\lambda_x}, -n_{\lambda_y}, -n_{\lambda_z})$ とは違った関数を与えないので，一方を取れば他方は省く必要がある。ところで $\boldsymbol{k}_\lambda$ を一つ与えると，$\boldsymbol{e}_\lambda$ としてこれに垂直で互いに一次独立な二つのベクトルを取り得る。これは例えば二つの互いに直角に偏った偏光が存在し得ることに対応している。

次に電磁場は (24.3) により

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{E} &= -\frac{1}{c} \sum_{\lambda} \dot{q}_\lambda \boldsymbol{A}_\lambda \\ \boldsymbol{H} &= \sum_{\lambda} q_\lambda \operatorname{curl} \boldsymbol{A}_\lambda \end{aligned}\right\} \tag{25.11}$$

と書ける。したがって電磁場のエネルギーは

$$U = \frac{1}{8\pi}\int(\boldsymbol{E}^2+\boldsymbol{H}^2)\,\mathrm{d}v$$
$$= \frac{1}{8\pi c^2}\sum_\lambda \dot{q}_\lambda^2\int {\boldsymbol{A}_\lambda}^2\,\mathrm{d}v + \frac{1}{8\pi}\sum_{\lambda,\mu} q_\lambda q_\mu \int \operatorname{curl}\boldsymbol{A}_\lambda\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{A}_\mu\,\mathrm{d}v \quad (25.12)$$

となる。しかしながら単位立方体についての積分を行えば

$$\int \operatorname{curl}\boldsymbol{A}_\lambda \operatorname{curl}\boldsymbol{A}_\mu\,\mathrm{d}v = \int \boldsymbol{A}_\lambda\times\operatorname{curl}\boldsymbol{A}_\mu\,\mathrm{d}f + \int \boldsymbol{A}_\lambda \operatorname{curl}\operatorname{curl}\boldsymbol{A}_\mu\,\mathrm{d}v$$

であるから，周期性の条件から右辺の第一項すなわち立方体の表面についての積分は消え，第二項の中では

$$\operatorname{curl}\operatorname{curl}\boldsymbol{A}_\mu = -\triangle\boldsymbol{A}_\mu = +\frac{\omega_\mu^2}{c^2}\boldsymbol{A}_\mu$$

となるから，結局 (25.12) は

$$U = \frac{1}{2}\sum_\lambda({\dot{q}_\lambda}^2+{\omega_\lambda}^2{q_\lambda}^2) \qquad (25.12')$$

となる。

そこで $q_1, q_2, \ldots$ を電磁場を記述する力学的変数と見なすと，(25.7) は振動数 $\frac{\omega_\lambda}{2\pi}$ で振動する調和振動子に対する運動方程式と考えられる。そのエネルギーは (25.12′) から見て

$$\frac{1}{2}({\dot{q}_\lambda}^2+{\omega_\lambda}^2{q_\lambda}^2) \qquad (25.13)$$

であるとすると，質量 m は 0 となるので

$$\dot{q_\lambda} = p_\lambda \qquad (25.14)$$

と置けば，Hamilton 関数は

$$\boldsymbol{H}_\lambda = \frac{1}{2}({p_\lambda}^2+{\omega_\lambda}^2{q_\lambda}^2) \qquad (25.15)$$

となり，場の全エネルギーは

$$U = \sum_\lambda H_\lambda \qquad (25.16)$$

と書ける。すなわち電磁場は無数の調和振動子の集まりと考えられることになる。なお $\boldsymbol{A}_\lambda$ および $q_\lambda(t)$ として，あるいは次のような複素関数を取ることもできる。すなわち

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{A}_\lambda &= \boldsymbol{e}_\lambda \sqrt{4\pi c^2}\cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\lambda \boldsymbol{r}} \\ q_\lambda(t) &= q_\lambda(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_\lambda t} \end{aligned}\right\} \tag{25.17}$$

$$\boldsymbol{A} = \sum_\lambda (q_\lambda(t)\boldsymbol{A}_\lambda + \tilde{q}_\lambda(t)\tilde{\boldsymbol{A}}_\lambda) \tag{25.18}$$

$$\int (\tilde{\boldsymbol{A}}_\lambda \boldsymbol{A}_\mu)\,\mathrm{d}v = \int (\boldsymbol{A}_{-\lambda}\boldsymbol{A}_\mu)\,\mathrm{d}v = 4\pi c^2 \delta_{\lambda\mu} \tag{25.19}$$

という諸関係を満足するものを取ってもよい。ただし $\boldsymbol{k}_\lambda$ に対応する $\boldsymbol{A}_\lambda$ と，$-\boldsymbol{k}_\lambda$ に対応する $\boldsymbol{A}_{-\lambda}$ の間には

$$\tilde{\boldsymbol{A}}_\lambda = \boldsymbol{A}_{-\lambda} \tag{25.20}$$

という関係がある。この場合には全エネルギーは，

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2}\sum_\lambda \{(\dot{q}_\lambda(t) + \dot{\tilde{q}}_{-\lambda})(\dot{q}_{-\lambda}(t) + \dot{\tilde{q}}_\lambda(t)) \\ &\qquad + {\omega_\lambda}^2 (q_\lambda(t) + \tilde{q}_{-\lambda})(q_{-\lambda}(t) + \tilde{q}_\lambda(t))\} \\ &= \frac{1}{2}\sum_\lambda \{(-\mathrm{i}\omega_\lambda)^2 (q_\lambda - \tilde{q}_{-\lambda})(q_{-\lambda} - \tilde{q}_\lambda) \\ &\qquad + \omega_\lambda (q_\lambda + \tilde{q}_{-\lambda})(q_{-\lambda} + \tilde{q}_\lambda)\} \\ &= 2\sum_\lambda {\omega_\lambda}^2 \tilde{q}_\lambda q_\lambda \end{aligned} \tag{25.21}$$

という形となる。そこで $q_\lambda, \tilde{q}_\lambda$ の代わりに

$$\left.\begin{aligned} Q_\lambda &= q_\lambda + \tilde{q}_\lambda \\ P_\lambda &= -\mathrm{i}\omega_\lambda (q_\lambda - \tilde{q}_\lambda) \end{aligned}\right\} \tag{25.22}$$

という実変数を取れば

$$U = \frac{1}{2}\sum_\lambda ({P_\lambda}^2 + {\omega_\lambda}^2 {Q_\lambda}^2) \tag{25.21'}$$

とも書ける。この Q_λ, P_λ を正準変数に取ることもできる。

以上は古典電気力学の範囲内の話であるが，これを量子力学的に見直せば，Q_λ, P_λ はすべて交換関係

$$\left.\begin{aligned} Q_\lambda P_\mu - P_\mu Q_\lambda &= \mathrm{i}\hbar\delta_{\lambda\mu} \\ Q_\lambda Q_\mu - Q_\mu Q_\lambda &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{25.23}$$

を満たす Hermite 型演算子と考えられる。これに伴って H_λ の固有値は

$$E_\lambda = \left(n_\lambda + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\lambda \tag{25.24}$$

となる。ただし $n_\lambda = 0, 1, 2, \ldots$ で，これは A_λ という振動状態にある光子の数を意味するものと考えられる。

いま単位立方体内の輻射場が熱平衡の状態にあるとしよう。それは例えば立方体の壁が完全に電波を反射すると考えた場合のいわゆる**空洞輻射**に他ならない。(ただし壁で完全に反射される場合には定常波として

$$A_\lambda \sim \sin(\pi n_x x)\,\sin(\pi n_y y)\,\sin(\pi n_z z) \tag{25.25}$$

のようなものを取らなければならない。ただし n_x, n_y, n_z は正の整数を表す。しかし固有振動の数はこの場合も上の場合と全体としては同じである)。

するとこの場合，種々の固有振動は種々の強さで励起されているであろうが，その仕方は

$$n_1, n_2, \ldots$$

という数の一組で表される。そこで今度はこれらの固有振動に対応する光子のエネルギー

$$E_j = \hbar\omega_j, \ldots$$

を大きさの順に並べ，

$$\hbar\omega_1, \hbar\omega_2, \ldots,$$

とすると，この中には一致するものもあり，また先の方，すなわちエネルギーの大きなところでは非常に密集してくるであろう。そこで適当に狭い領域に分

け i 番目の領域のエネルギーの範囲を $(E_i, E_i + \Delta E_i)$ とし，これに属する固有振動の数を N_i とすると，k 空間において $\mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y \mathrm{d}k_z$ の範囲にある固有振動の数は $\frac{2}{(2\pi)^3}$ であるから，$(k, k + \mathrm{d}k)$ の間の数は $\frac{k^2 \mathrm{d}k}{\pi^2}$ となる。したがって

$$E = \hbar\omega = \hbar kc \tag{25.26}$$

という関係から $(E, E + \Delta E)$ の間の固有振動の数は

$$\frac{E^2 \mathrm{d}E}{\pi^2(\hbar c)^3} = \frac{\omega^2}{\hbar\pi^2 c^3}\mathrm{d}E = \frac{8\pi\nu^2}{hc^3}\mathrm{d}E = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu \tag{25.27}$$

となる。ゆえに i 番目の領域内の固有振動の数は

$$N_i = \frac{8\pi\nu^2}{hc^3}\Delta E_i \tag{25.28}$$

となる。そこでそれぞれ

$$N_1, N_2, N_3, \ldots$$

個の異なる固有振動を含む領域にある光子の数をそれぞれ

$$n_1, n_2, n_3, \ldots$$

であったとすると，このような分布の実現される仕方は

$$P = \prod_i \frac{(N_i + n_i - 1)!}{n_i!(N_i - 1)!} \tag{25.29}$$

だけあることが容易にわかる。そこで輻射場の全エネルギー

$$E = \sum_i N_i E_i = \sum_i N_i \hbar\omega_i \tag{25.30}$$

が一定という条件の下に P が最も大きくなるような分布を求めてみると，それは β を未定定数とする n_i の変分に対して

$$\delta \log P - \beta\delta E = 0 \tag{25.31}$$

という条件を満足しなければならない。これから

$$\sum_i \delta n_i \left(\frac{\partial(\log P)}{\partial n_i} - \beta E_i \right) = 0 \tag{25.32}$$

が得られる。これが任意の変分 δn_i に対して成立するためには

$$\log \frac{N_i + n_i}{n_i} - \beta E_i = 0 \tag{25.33}$$

すなわち

$$n_i = \frac{N_i}{\mathrm{e}^{\beta E_i} - 1} \tag{25.34}$$

となり，したがって $(\nu, \nu + \mathrm{d}\nu)$ の間にある光子の数は (25.28) により

$$\rho(\nu)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi\nu^2}{hc^3} \cdot \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{\beta h\nu} - 1} \tag{25.35}$$

となる。これが $\nu \to 0$ の極限において Rayleigh–Jeans の式と一致するためには

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{25.36}$$

でなければならない。これを (25.35) に入れれば，予期通り空洞輻射に対する **Planck の式**が得られる。Planck は最初に輻射と相互作用をしている物質の方を振動子の集まりと見なし，その運動を量子化することによってこの式に到達した。上のように輻射場自身を直接量子化することに量子力学の出現以前に既に Debye が試み，(25.35) を演繹することに成功している。

なお輻射場を多数の光子の集まり，すなわち**光子ガス**とみるとそれは Bose–Einstein 統計にしたがう気体，いわゆる Bose ガスの一種である。ただしこの場合光子の質量が 0 で，その総数が一定しない点が通常の気体と違っている。

25.2 輻射と物質の相互作用

物質が存在している場合には，$A_0, \boldsymbol{A}$ は (25.2) を満足しなければならない。そこで電荷それぞれが $e_1, e_2, \ldots$ という帯電粒子がそれぞれ $r_1, r_2, \ldots$ で示さ

れる点にあり，これによる電流をそれぞれ $i_1, i_2, \ldots$ とすると電荷密度および電流密度はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned}\rho(r) &= \sum_k e_k \delta(r - r_k) \\ \boldsymbol{I}(r) &= \sum_k \boldsymbol{i}_k \delta(r - r_k))\end{aligned}\right\} \tag{25.37}$$

という形に書ける。この場合にはもはや $A_0 = 0, \operatorname{div} \boldsymbol{A} = 0$ とは取れないから，$\boldsymbol{A}$ を

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}^{(\mathrm{t})} + \boldsymbol{A}^{(\mathrm{l})}, \qquad \operatorname{div} \boldsymbol{A}^{(\mathrm{t})} = 0, \qquad \operatorname{curl} \boldsymbol{A}^{(\mathrm{l})} = 0 \tag{25.38}$$

のように二部分に分けると，(25.l) は

$$\operatorname{div} \boldsymbol{A}^{(\mathrm{l})} = -\frac{1}{c} \frac{\partial A_0}{\partial t} \tag{25.1'}$$

となる。すると $\boldsymbol{A}^{(\mathrm{t})}$ は真空の場合の $\boldsymbol{A}$ と同じく横波（traverse wave）を重ね合わせたものになる。そこで前と同じように

$$\boldsymbol{A}^{(\mathrm{t})} = \sum_\lambda q_\lambda{}^{(\mathrm{t})} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})} \tag{25.39}$$

という展開を行う。ただし $\boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}$ は前段の $\boldsymbol{A}_\lambda$ と同じ関数系を意味する。次に縦波（longitudinal wave）の場合に対しても

$$\boldsymbol{A}^{(\mathrm{l})} = \sum_{\lambda,\sigma} q_\lambda{}^{(\mathrm{l})} \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \tag{25.40}$$

という展開を行う。ただし $\boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}$ は

$$\triangle \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} + \frac{{\omega_\sigma}^2}{c^2} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{l})} \tag{25.41}$$

を満足する周期関数で

$$\operatorname{curl} \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} = 0 \quad \text{したがって} \quad \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} = \frac{c}{\omega_\sigma} \operatorname{grad} \psi_\sigma \tag{25.42}$$

という形に書けるものとする。$\boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}$ もまたそれ自身として

$$\int \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{l})} \, \mathrm{d}\nu = 4\pi c^2 \delta_{\sigma\lambda} \tag{25.43}$$

という直交規格化関数系を形成している。なぜかといえば (25.41) により

$$\int (\boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{l})} \triangle \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} - \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \triangle \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{l})})\,\mathrm{d}v = \left(\frac{\omega_\lambda{}^2}{c^2} - \frac{\omega_\sigma{}^2}{c^2}\right) \int \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{l})} \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}\,\mathrm{d}v$$

が成立する。しかしながら左辺の被積分項は

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \left\{\operatorname{grad}\operatorname{div} \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} - \operatorname{curl}\operatorname{curl} \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}\right\} \\ &\qquad - \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \left\{\operatorname{grad}\operatorname{div} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{l})} - \operatorname{curl}\operatorname{curl} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{l})}\right\} \\ &\qquad\qquad = \operatorname{div}\left\{\boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{l})} \operatorname{div} \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} - \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \operatorname{div} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{l})}\right\} \end{aligned}$$

と書けるから，立方体の表面積分に直り，周期性の条件から 0 となる（証明終わり）。また $\boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}$ と $\boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}$ とも互いに直交している。なぜかといえば

$$-\int \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \cdot \frac{\omega_\lambda{}^2}{c^2} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}\,\mathrm{d}v = \int \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \triangle \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}\,\mathrm{d}v$$

の右辺の被積分項は

$$\begin{aligned} \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \triangle \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})} &= \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \operatorname{curl}\operatorname{curl} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})} \\ &= \operatorname{curl} \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \operatorname{curl} \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{t})} - \operatorname{div}(\boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \times \operatorname{curl} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}) \\ &= -\operatorname{div}(\boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \times \operatorname{curl} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}) \end{aligned}$$

となり，やはり表面積分に直るから右辺は 0 となる。したがって

$$\int \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}\,\mathrm{d}v = 0 \tag{25.44}$$

が満足される。そして $\boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}, \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}$ の全体が完全系を作っていることも容易に示される。次にスカラー・ポテンシャルについても

$$\boldsymbol{A}_0 = \sum_\sigma a_\sigma(t)\varphi_\sigma \tag{25.45}$$

という展開を行う。ただし φ_σ は

$$\triangle\varphi_\sigma + \frac{\omega_\sigma{}^2}{c^2}\varphi_\sigma = 0 \tag{25.46}$$

を満足する周期関数である。ところで前の縦波 $\boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}$ は (25.42) という形に書け，φ_σ は ψ_σ と同じ式を満足するので，両者は同じ関数に取ることが出くる。すると

$$\begin{aligned}\int \varphi_\sigma\varphi_\lambda \,\mathrm{d}v &= \left(\frac{\omega_\sigma}{c}\right)^2 \int \operatorname{grad}\varphi_\sigma \operatorname{grad}\varphi_\lambda \,\mathrm{d}v \\ &= \int \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}\boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{l})}\,\mathrm{d}v = 4\pi c^2\delta_{\sigma\lambda} \end{aligned} \tag{25.47}$$

という直交規格化条件を満たす。また Lorenz 条件 (25.1′) は

$$\sum_\sigma q_\sigma{}^{(\mathrm{l})} \operatorname{div}\boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} = -\frac{1}{c}\sum_\sigma a_\sigma\varphi_\sigma \tag{25.48}$$

あるいは

$$-\sum_\sigma q_\sigma{}^{(\mathrm{l})}\frac{\omega_\sigma{}^2}{c}\varphi_\sigma = -\frac{1}{c}\sum_\sigma a_\sigma\varphi_\sigma \tag{25.48′}$$

となる。両辺の展開係数を比較すると

$$\omega_\sigma q_\sigma{}^{(\mathrm{l})} = a_\sigma \tag{25.49}$$

が得られる。さらに電磁ポテンシャルに対する基礎方程式 (25.2) に上の展開を代入し，両辺に $\boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}, \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}, \varphi_\sigma$ を乗じて単位立方体について積分すると，(25.37) により

$$\left.\begin{aligned} \ddot{q}_\lambda{}^{(\mathrm{t})} + \omega_\lambda q_\lambda{}^{(\mathrm{t})} &= \frac{1}{c}\sum_k (\boldsymbol{i}_k \boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}(\boldsymbol{r}_k)) \\ \ddot{q}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} + \omega_\sigma q_\sigma{}^{(\mathrm{l})} &= \frac{1}{c}\sum_k (\boldsymbol{i}_k \boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}(\boldsymbol{r}_k)) \\ \ddot{a}_\sigma + \omega_\sigma{}^2 a_\sigma &= \sum_k c_k\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k) \end{aligned}\right\} \tag{25.50}$$

が得られる。これらの式と (25.49) とは矛盾しない。すなわちある瞬間に (25.49) が満足されればこの関係はいつまでも保持される。なぜかといえば (25.49) の両辺を時間で微分すると，(25.50) の最後の式により

$$\omega_\sigma \ddot{q}_\sigma{}^{(\mathrm{l})} = \ddot{a}_\sigma = -\omega_\sigma{}^2 a_\sigma + \sum_k e_k\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k) \tag{25.51}$$

が得られる。これは電磁場の基礎方程式の一つで，**Maxwell** の条件とも呼ばれている。

$$\operatorname{div} \boldsymbol{E} = \pi\rho \tag{25.52}$$

あるいは

$$\operatorname{div}\left(-\operatorname{grad} e\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}\right) = +\sum_{\sigma}\frac{{\omega_\sigma}^2}{c^2}a_\sigma\varphi_\sigma - \frac{1}{c}\sum_{\sigma}\dot{q}_\sigma \operatorname{div} {\boldsymbol{A}_\sigma}^{(1)}$$

$$= \sum_{\sigma}\frac{{\omega_\sigma}^2}{c^2}a_\sigma\varphi_\sigma - \frac{1}{c}\sum_{\sigma}\frac{\omega_\sigma}{c}\dot{q}_\sigma\varphi_\sigma = 4\pi\sum_{k} e_k\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_k) \tag{25.52'}$$

の両辺に φ_σ をかけて積分したものと同じである。ゆえに初期条件として (25.1) および (25.52) が共に満たされていたならば，(25.51) を時間的に微分したものすなわち

$$\omega_\sigma \ddot{q}_\sigma^{(1)} = \ddot{a}_\gamma \tag{25.53}$$

の両辺を書きかえると

$$-{\omega_\sigma}^2\dot{q}_\sigma^{(1)} + \frac{1}{c}\sum_{k}\omega_\sigma \boldsymbol{i}_k {\boldsymbol{A}_\sigma}^{(1)}(\boldsymbol{r}_k) = -\omega_\sigma\dot{a}_\sigma + \sum_{k} e_k\frac{\mathrm{d}\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k)}{\mathrm{d}t}$$

となる。あるいは (25.49) により

$$\sum_{k}\boldsymbol{i}_k \operatorname{grad}\varphi_\sigma = \sum_{k} e_k\frac{\mathrm{d}\varphi_\sigma}{\mathrm{d}t} = \sum_{k} e_k\dot{\boldsymbol{r}}_k \operatorname{grad}\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k) \tag{25.53'}$$

と書くこともできる。ところで帯電粒子の電流と速度の間には当然

$$\boldsymbol{i}_k = e_k\dot{\boldsymbol{r}}_k \tag{25.54}$$

という関係があるものと考えられるので，(25.53') はいつでも成立し，したがって (25.53) も成立することになる。これは条件 (25.l) および (25.52) が時間に無関係に成り立つことを保証している。

そこで電磁場を力学的体系と見なし，(25.50) を力学的変数 ${q_\lambda}^{(t)}, {q_\lambda}^{(t)}, a_\sigma$ に関する運動方程式と考えると，それは次のようにして，正準形に書くことが

できる。すなわち座標 $q_\lambda{}^{(\mathrm{t})}, q_\lambda{}^{(\mathrm{t})}, a_\sigma$ に正準共役な運動量を

$$p_\lambda{}^{(\mathrm{t})} = \dot{q}_\lambda^{(\mathrm{t})}, \qquad p_\sigma{}^{(\mathrm{l})} = \dot{q}_\sigma^{(\mathrm{l})}, \qquad b_\sigma = -\dot{a}_\sigma \tag{25.55}$$

で定義し，Hamilton 関数を

$$H = H^{(\mathrm{t})} + H^{(\mathrm{l})} + \sum_k H_k \tag{25.56}$$

と書くことにする。ただし $H^{(\mathrm{t})}$ は横波による部分で

$$H^{(\mathrm{t})} = \sum_\lambda \frac{1}{2}(p_\lambda{}^{(\mathrm{t})2} + \omega_\lambda{}^2 q_\lambda{}^{(\mathrm{t})2}) \tag{25.57}$$

と取り，$H^{(\mathrm{l})}$ は縦波およびスカラー波による部分で

$$H^{(\mathrm{l})} = \sum_\sigma \left\{ \frac{1}{2}(p_\sigma{}^{(\mathrm{l})2} + \omega_\sigma{}^{(\mathrm{l})} + q_\sigma{}^{(\mathrm{l})2}) - \frac{1}{2}(b_\sigma{}^2 + \omega_\sigma{}^2 a_\sigma{}^2) \right\} \tag{25.58}$$

と取る。また H_k は k 番目の粒子と電磁場の相互作用に関する部分でこれを

$$H_k = \frac{1}{2m_k}\left(p_k - \frac{e_k}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_k)\right)^2 + e_k A_0(\boldsymbol{r}_k) \tag{25.59}$$

と取ることにする。ただし m_k は k 番目の粒子の質量で，運動量 $\boldsymbol{p}_k$ と速度 $\dot{\boldsymbol{r}}_k$ の間には

$$m_k \dot{\boldsymbol{r}}_k = \boldsymbol{p}_k - \frac{e_k}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_k) \tag{25.60}$$

という関係があるものとする。これらの関係を使って正準方程式

$$\dot{p}_\lambda{}^{(\mathrm{t})} = -\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial q_\lambda{}^{(\mathrm{t})}}, \qquad \dot{q}_\lambda{}^{(\mathrm{t})} = \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial p_\lambda{}^{(\mathrm{t})}} \tag{25.61}$$

等を作り，(25.55) を考慮すると，(25.50) と一致することが直ちにわかる。なお (25.55) の最後の式および (25.58) を見ると，スカラー波は力学的体系としては質量が -1 という振動子の集まりになっていることになる。この意味において電気力学と通常の力学の対応は完全ではない。

ところが Lorenz 条件 (25.49) によると

$$\omega q_\sigma{}^{(\mathrm{l})} = \dot{a}_\sigma = -b_\sigma \tag{25.62}$$

となり，これを (25.58) に代入すると

$$H^{(1)} = \sum_{\sigma} \frac{1}{2}({p_\sigma}^{(1)2} - {\omega_\sigma}^2 {a_\sigma}^2) \tag{25.58'}$$

となり，他方 Maxwell 条件 (25.51) によると

$$\omega_\sigma {p_\sigma}^{(1)} = \omega_\sigma {q_\sigma}^{(1)} = -{\omega_\sigma}^2 a_\sigma + \sum_k e_k \varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k) \tag{25.63}$$

とので，(25.58′) はさらに

$$H^{(1)} = \sum_{\sigma} \left\{ -\frac{1}{2}\left(\omega_\sigma a_\sigma \sum_k e_k \varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k)\right) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \frac{1}{{\omega_\sigma}^2} \sum_{i,k} e_k e_i \varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k)\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_i) \right\} \tag{25.64}$$

となる。したがって (25.56) は

$$H = H^{(\mathrm{t})} + \sum_k \frac{1}{2m_k} \left(\boldsymbol{P}_k - \frac{e_k}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_k)\right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \frac{1}{{\omega_\sigma}^2} \sum_{i,k} e_i e_k \varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_i)\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k) \tag{25.56'}$$

となる。ところで

$$H_{ik} = \sum_{\sigma} \frac{1}{{\omega_\sigma}^2} \varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_i)\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k) \tag{25.65}$$

を r_i の関数とみると，(25.46) により

$$\triangle_i H_{ik} = \sum_{\sigma} \frac{1}{{\omega_\sigma}^2} \triangle_i \varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_i)\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k) = -\frac{1}{c^2} \sum_{\sigma} \varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_i)\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k)$$

となる。したがって φ_σ の完全性の条件により，H_{ik} は

$$\triangle_i H_{ik} = -4\pi\delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k) \tag{25.66}$$

という Poisson 式を満足する関数すなわち $i \neq k$ ならば

$$H_{ik} = \frac{1}{r_{ik}} \tag{25.67}$$

でなければならない。$i = k$ ならば

$$H_{ii} = \frac{1}{r_{ii}} = \infty \tag{25.67'}$$

となる。したがって (25.56′) は

$$H = H^{(\mathrm{t})} + \sum_k H_k + \sum_{i<k} \frac{e_i e_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2}\sum_i \frac{{e_i}^2}{r_{ii}} \tag{25.68}$$

という形となる。

このようにして粒子間の Coulomb の相互作用が，スカラー波を消去することによって自動的に出てきた。しかしこの中には不必要な項，すなわち自分自身との相互作用を意味する無限大の項，いわゆる**自己エネルギー** $\frac{1}{2}\sum_i \frac{{e_i}^2}{r_{ii}}$ 含んでいる。これは当然のことであって i 番目の粒子の運動に影響する電磁場にすべての粒子に共通なもので，自己自身の作った場をも含んでいたからである。

この困難の根底は非常に深いところにあるのであって，今日の量子力学においても未だ完全な解決策を見出されていないのであるが，これに関する議論は別の機会に譲り，ここでは自己エネルギーの項は取り除いておくことにする。

このようにしてともかくわれわれは Hamilton 関数中からスカラー波を消去することによって，粒子間の Coulomb 力を得たのであるが，縦波は未だ残っているのである。そこで (25.68) の Hamilton 関数 H から自己エネルギー $\frac{1}{2}\sum_i \frac{{e_i}^2}{r_{ii}}$ を除いたものを

$$H(q_k, p_k, {q_\lambda}^{(\mathrm{t})}, {p_\lambda}^{(\mathrm{t})}, {p_\sigma}^{(\mathrm{l})}, {p_\sigma}^{(\mathrm{l})}) \tag{25.69}$$

と書き，これから Hamilton–Jacob の偏微方程式

$$\frac{\partial S}{\partial r} = H\left(q_k \frac{\partial S}{\partial q_k}, {q_\lambda}^{(\mathrm{t})} \frac{\partial S}{\partial {q_\lambda}^{(\mathrm{t})}}, {q_\sigma}^{(\mathrm{l})} \frac{\partial S}{\partial {q_\sigma}^{(\mathrm{l})}}\right) \tag{25.70}$$

を作ってみる。そして

$$S = S_1 + S_2 \tag{25.71}$$

という二部分に分け，特に

$$S_2 = \sum_\sigma {q_\sigma}^{(\mathrm{l})} \sum_k e_k \frac{\varphi_\sigma(\boldsymbol{r}_k)}{\omega_\sigma}, \qquad \frac{\partial S_2}{\partial t} = 0 \tag{25.72}$$

と取る。すると H の中で

$$H_k = \frac{1}{2m_k}\left(\boldsymbol{p}_k - \frac{e_k}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_k)\right)^2 = \frac{1}{2m_k}\left(\mathrm{grad}_k\, S_1 + \mathrm{grad}_A\, S - \frac{e_k}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_k)\right)^2$$
$$= \frac{1}{2m_k}\left(\mathrm{grad}_k\, S_1 - \frac{e_k}{c}\sum_\sigma q_\sigma{}^{(\mathrm{l})}\boldsymbol{A}_\sigma{}^{(\mathrm{l})}(\boldsymbol{r}_k) - \frac{e_k}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_k)\right)^2$$
$$= \frac{1}{2m_k}\left(\mathrm{grad}_k\, S_1 - \frac{e_k}{c}\sum_k q_\sigma{}^{(\mathrm{t})}\boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}(\boldsymbol{r}_k)\right)^2 \tag{25.73}$$

となり，したがって (25.70) は

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = H\left(q_k, \frac{\partial S_1}{\partial q_k}; q_\lambda{}^{(\mathrm{t})}, \frac{\partial S_1}{q_\lambda{}^{(\mathrm{t})}}\right) \tag{25.74}$$

のような形となる。ただし

$$H = \sum_k H_k + H^{(\mathrm{t})} + \frac{1}{2}\sum_{i,k}\frac{e_i e_k}{r_{ik}} \tag{25.75}$$

で (25.65) により，この中の H_k は

$$H_k = \frac{1}{2m_k}\left(\boldsymbol{p}_k - \frac{e_k}{c}\sum_\lambda q_\lambda{}^{(\mathrm{t})}\boldsymbol{A}_\lambda{}^{(\mathrm{t})}\right)^2 \tag{25.76}$$

である。もし外部電磁場 $A_0{}^{\mathrm{e}}$ をさらに別に付加するならば

$$H_k = \frac{1}{2m_k}\left(\boldsymbol{p}_k - \frac{e_k}{c}\sum_\lambda q_\lambda{}^{(\mathrm{t})}\boldsymbol{A}^{(\mathrm{t})}(\boldsymbol{r}_k)\frac{e_k}{c}\boldsymbol{A}^{(\mathrm{e})}(\boldsymbol{r}_k)\right)^2 + e_k A_0{}^{(\mathrm{t})}(\boldsymbol{r}_k) \tag{25.76'}$$

となる。このようにして Hamilton 関数は

1. 粒子の運動エネルギーおよび粒子と光（横波）の相互作用の項
2. 光（横波）のエネルギー
3. 粒子間の静電的相互作用
4. 外部電磁場による位置エネルギー

という四つの項の和に書け，したがって S_i という関数も $q_k, q_\lambda{}^{(\mathrm{t})}$ および t だけの関数とり，縦波は完全に消去されたことになる。

以上は古典電気力学の範囲の話であったが，この結果はそのまま量子電気力学にも持ち越すことができる。ただしその場合 $q_\lambda{}^{(\mathrm{t})}, p_\lambda{}^{(\mathrm{t})}$ と $q_\sigma{}^{(\mathrm{l})}, p_\sigma{}^{(\mathrm{l})}$ と $a_\sigma{}^{(\mathrm{l})}, b_\sigma{}^{(\mathrm{l})}$ などを演算子と見なさなければならない。$q_\lambda{}^{(\mathrm{t})}, p_\lambda{}^{(\mathrm{t})}$ については前の真空の場合と同じであるが，$q_\sigma{}^{(\mathrm{l})}$ などに関しては

$$\left.\begin{aligned} q_\sigma{}^{(\mathrm{l})} p_\sigma{}^{(\mathrm{l})} - p_\sigma{}^{(\mathrm{l})} q_\sigma{}^{(\mathrm{l})} &= \mathrm{i}\hbar \\ a_\sigma b_\sigma - b_\sigma a_\sigma &= \mathrm{i}\hbar \end{aligned}\right\} \tag{25.77}$$

等の交換関係を仮定しなければならない。ところでこれらの間には (25.70) および (25.71)，すなわち

$$\omega_\sigma q_\sigma{}^{(\mathrm{l})} = -b_\sigma, \qquad \omega_\sigma p_\sigma = -\omega_\sigma{}^2 a_\sigma + \sum_k e_k \varphi_\sigma(r_k) \tag{25.78}$$

という二つの初期条件がある。この二つが同時に成立するためには，それらが交換可能であること，すなわち

$$(\omega_\sigma q_\sigma + b_\sigma)(p_\sigma + \omega_\sigma a_\sigma) - (p_\sigma + \omega_\sigma a_\sigma)(\omega_\sigma q_\sigma + b_\sigma) = 0 \tag{25.79}$$

となる必要がある。これは上の交換関係から直ちに出てくる。したがって前節の推論はそのまま成立し，外部電磁場のない場合の Hamilton 関数は

$$H = \sum_k H_k + \sum_\lambda n_\lambda \hbar \omega_\lambda + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e_i e_k}{r_{ik}} \tag{25.80}$$

$$H_k = \frac{1}{2m_k} \left(\boldsymbol{P} - \frac{e_k}{c} \boldsymbol{A}^{(\mathrm{t})} \right)^2 \tag{25.81}$$

と書ける。

ここで q_λ, p_λ に対する交換関係

$$q_\lambda p_\mu - p_\mu q_\lambda = \mathrm{i}\hbar \tag{25.82}$$

の物理的意味を考えてみると，

$$\frac{1}{2}(p_\lambda{}^2 + \omega_\lambda q_\lambda{}^2) = n_\lambda \hbar \omega_\lambda \tag{25.83}$$

であるから，第3章第12節「Heisenbergの理論」における調和振動に関する計算でよく知られている通り

$$\left.\begin{aligned} p_\lambda &= \left(\frac{\hbar\omega_\lambda}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ {n_\lambda}^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_\lambda} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_\lambda} {n_\lambda}^{\frac{1}{2}} \right\} \\ q_\lambda &= (2\hbar\omega_\lambda)^{-\frac{1}{2}} \mathrm{i} \left\{ -{n_\lambda}^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_\lambda} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_\lambda} {n_\lambda}^{\frac{1}{2}} \right\} \end{aligned}\right\} \tag{25.84}$$

と書ける。ただし $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_\lambda}, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_\lambda}$ は

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{e}^{\mathrm{i}w_\lambda} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}w_\lambda} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \tag{25.85}$$

という無限行列で

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}w_\lambda} \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}w_\lambda} = 1, \qquad \mathrm{e}^{\mathrm{i}w_\lambda} \cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{i}w_\lambda} \neq 1 \tag{25.86}$$

という交換関係を満足する。ω_λ は古典論における波の位相に対応する変数と考えられるが，これが波の振幅 n_λ と交換可能でない。すなわち

$$\omega_\lambda n_\lambda - n_\lambda \omega_\lambda \simeq \mathrm{i} \tag{25.87}$$

という関係が成立する。$\simeq$ と書いたのは左辺が単位行列の場合とは少し異なる行列になるからである。したがって量子化された電磁波においては波の強さと位相とは同時に正確に決定することができないといわなければならない。

25.3　光の放出と吸収

振動論の一般的結果によれば，第 6 章 (21.64) で示されるように量子力学的体系が単位時間に A という状態から B という状態へ遷移する確率は

$$W_{\mathrm{BA}} = \frac{2\pi}{\hbar}\rho_{\mathrm{E}}|H_{\mathrm{BA}}|^2 \tag{25.88}$$

で与えられる。ただし遷移後の状態で，エネルギーが $(E, E+\mathrm{d}E)$ の範囲にあるものの数を $\rho_E \mathrm{d}E$ とする。いまこの結果を原子が光を放出または吸収して他の準位へ移る過程に適用してみる。ここで問題となっている量子力学的体系は原子自身および輻射場に伴う光子の全体である。最初原子の方は a という状態にあり，波数ベクトルが $\boldsymbol{k}_\lambda$，偏りのベクトルが $\boldsymbol{e}_\lambda$ で与えられる光子（これを簡単に λ 種の光子と呼ぶことにする）の数が n_λ であったとする。そこで原子の方は b という状態に移り，それに伴って λ 種の光子の数だけが $u_\lambda + 1$ に増加したとすると，摂動エネルギー

$$H = \frac{e}{mc}\boldsymbol{A}^{(\mathrm{t})}\boldsymbol{p} = \frac{e}{mc}\sum_\mu {q_\mu}^{(\mathrm{t})}{\boldsymbol{A}_\mu}^{(\mathrm{t})}\boldsymbol{p} \tag{25.89}$$

の中で，上の過程に利いてくるのは $\mu = \lambda$ という項だけであるから，(25.84)，(25.85)，(25.17) および (25.18) により，求める行列要素は

$$H'_{\mathrm{BA}} = \frac{e}{mc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{k_\lambda c}}\sqrt{n_\lambda + 1}\int \bar{\psi}_b \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_\lambda \gamma}(\boldsymbol{e}_\lambda \boldsymbol{p})\psi_a \,\mathrm{d}v \tag{25.90}$$

となる。ただし ψ_a, ψ_b はそれぞれ原子——詳しくいえば原子内で遷移を行う電子——の a 状態および b 状態を表す固有関数である。光子の出て行く方向が $\boldsymbol{k}_\lambda$ ベクトルの方向のまわりの $\mathrm{d}\Omega$ という立体角内にあるものとし，偏りの方向は $\boldsymbol{e}_\lambda$ に一定しているものとすると，遷移後の状態の数は，(25.27) を出したのと同様な推論により

$$\rho_{\mathrm{E}}\,\mathrm{d}\Omega = \frac{\omega^2}{2\pi^2\hbar c^2}\cdot\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi} \tag{25.91}$$

となる。ただし

$$\omega = k_\lambda c$$

という関係がある。これと (25.90) とを (25.88) に代入すると，求める遷移確率は

$$w_{\mathrm{BA}}\mathrm{d}\Omega = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \frac{w\mathrm{d}\Omega}{2\pi\hbar c}(\bar{n}_\omega + 1)\left|\int \tilde{\psi}_b \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_\lambda \gamma}(\boldsymbol{e}_\lambda \boldsymbol{p})\psi_a \,\mathrm{d}v\right|^2 \tag{25.92}$$

となる。ただし $\bar{n}_\omega$ は波数ベクトルが $\boldsymbol{k}_\lambda$ に近い種々の状態にある光子の平均数を表す。

ところで一般に原子から放出される光の波長は原子の半径に比して長いから，(25.92) の行列要素の中の $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_\lambda}$ は原点の値，すなわち 1 と取って差し支えないから，

$$\begin{aligned}\int \tilde{\psi}_b \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_\lambda}(\boldsymbol{e}_\lambda \boldsymbol{p})\psi_a \,\mathrm{d}v &= m\int \tilde{\psi}_b(\boldsymbol{e}_\lambda \boldsymbol{r})\psi_a \,\mathrm{d}v \\ &= \frac{m\mathrm{i}(E_b - E_a)}{\hbar}\int \tilde{\psi}_b(\boldsymbol{e}_\lambda \boldsymbol{r})\psi_a \,\mathrm{d}v \end{aligned} \tag{25.93}$$

となる。しかしエネルギー保存の法則により近似的に

$$F_a - F_b = \hbar\omega \tag{25.94}$$

が成立するので，$\boldsymbol{r}$ の行列要素

$$\boldsymbol{r}_{ba} = \int \tilde{\psi}_b \boldsymbol{r}\psi_a \,\mathrm{d}v \tag{25.95}$$

が実数を成分とするベクトルであったとし，これと $\boldsymbol{e}_\lambda$ との間の角を Θ とすると，(25.93) は

$$-\mathrm{i}m\omega|\boldsymbol{r}_{ba}|\cos\Theta \tag{25.93$'$}$$

と書ける（$\boldsymbol{r}_{ba}$ が復素ベクトルの場合でも

$$\cos\Theta = \frac{|\boldsymbol{e}_\lambda \boldsymbol{r}_{ba}|}{|\boldsymbol{r}_{ba}|} \leq 1$$

として，Θ を形式的に定義できる)。したがって (25.92) は

$$w_{\mathrm{BA}}\mathrm{d}\Omega = \frac{e^2\omega^3\mathrm{d}\Omega}{2\pi\hbar c^3}|\boldsymbol{r}_{ba}|^2\cos^2\Theta(\bar{n}_\omega + 1) \tag{25.92$'$}$$

となる。

特に $\bar{n}_\omega = 0$ という場合には，量子論に特有な**自然放出**の確率を与える。これに対して $\bar{n}_\omega$ に比例する項の方は Einstein によって要請された**誘導放出**の確率を与える（第 1 章「量子論の発達」第 5 節「対応原理と量子代数」参照）。いま自然放出の方だけを取ると，単位時間に，$\boldsymbol{e}_\lambda$ という偏りをもって立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 内に放出される光の強さは

$$S\,\mathrm{d}\Omega = \hbar\omega w_{\mathrm{BA}}\mathrm{d}\Omega = \frac{e^2\omega^4\mathrm{d}\Omega}{2\pi c^3}|\boldsymbol{r}_{ba}|^2\cos^2\Theta \tag{25.96}$$

となる。そこで $\boldsymbol{e}_\lambda$ としては $\boldsymbol{k}_\lambda$ に直角で，かつ互いに直角な二方向を取ることができるので，それらが $\boldsymbol{r}_{ba}$ と成す角を Θ_1, Θ_2 とし，$\boldsymbol{k}_\lambda$ と $\boldsymbol{r}_{ba}$ とが成す角を θ とすると

$$\cos^2\Theta_1 + \cos^2\Theta_2 + \cos^2\theta = 1$$

が成立する。したがって (25.96) をこの二つの偏りについて加え合わすと

$$\frac{e^2\omega^4\mathrm{d}\Omega}{2\pi c^3}|\boldsymbol{r}_{ba}|^2\sin^2\theta \tag{25.97}$$

となり，さらに $\boldsymbol{k}_\lambda$ のあらゆる方向について積分すると，単位時間に自然放出される輻射の全強度は

$$\bar{S} = \frac{4}{3}\frac{e^2\omega^4}{c^3}|\boldsymbol{r}_{ba}|^2 \tag{25.98}$$

となる。これを古典電子論における振動子から輻射の強度の式（付録 II「古典電気力学の要約」(II.25) 式参照）と比べてみるとほとんど同形で，ただ振動子の振幅 x_0 を $2|\boldsymbol{r}_{ba}|$ で置きかえるだけの違いである。なおまた原子がいくつかの電子を含む場合にはそれらの位置ベクトルを $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots$ とした場合，上式の中の $\boldsymbol{r}_{ba}$ を $\sum_k(\boldsymbol{r})_{ba}$ で置きかえればよい。

次に上の過程の逆過程として，原子が b 状態から a 状態へ移ると共に，λ 種の光子の数 n_λ が $n_\lambda - 1$ に減少する場合の確率も，同様に計算される。すなわち単位時間あたりにこのような吸収過程——Einstein のいわゆる**誘導吸収**——の過程の起こる確率は

$$w_{\mathrm{AB}}\mathrm{d}\Omega = \frac{e^2\omega^3\mathrm{d}\Omega}{2\pi\hbar c^3}|\boldsymbol{r}_{ba}|^2\cos^2\Theta\cdot\bar{n}_\omega \tag{25.99}$$

となる。しかしながら入射する光の強度，すなわち振動数が $(\omega, \omega+\mathrm{d}\omega)$ の間にあり，単位時間あたりに入射方向に垂直な単位面積を通過する光波のエネルギーは

$$I_\omega \mathrm{d}\omega = \hbar\omega \cdot c\bar{n}_\omega \frac{\omega^2 \mathrm{d}\omega \mathrm{d}\Omega}{(2\pi c)^3} = \bar{n}_\omega \frac{\hbar\omega^3 \mathrm{d}\omega \mathrm{d}\Omega}{(2\pi)^3 c^2} \tag{25.100}$$

である。したがって単位時間に吸収されるエネルギーは，原子の向きについての平均を行うと

$$\overline{\cos^2\Theta} = \frac{1}{3}$$

であるから

$$S = \frac{4\pi^2}{3}\frac{e^2\omega}{\hbar c} I_\omega |\boldsymbol{r}_{ba}|^2 \tag{25.101}$$

となる。

もしも準位 a と準位 b が共に縮退していたとし，その多重度をそれぞれ g_a と g_b とすると a から b への遷移に際しては，上の諸式に

$$|\boldsymbol{r}_{ba}|^2 \longrightarrow \frac{1}{g_a}\sum_{\beta,\alpha}|\boldsymbol{r}_{\beta\alpha}|^2$$

という置き換えをしなければならない。ただし a および b はそれぞれ α および β という準位に属する g_a 個および g_b 個の状態を区別する記号である。同様にして b から a への遷移に際しては，

$$|\boldsymbol{r}_{ab}|^2 \longrightarrow \frac{1}{g_b}\sum_{\alpha,\beta}|\boldsymbol{r}_{\alpha\beta}|^2$$

という置き換えをしなければならない。しかし一般に

$$|\boldsymbol{r}_{\beta\alpha}|^2 = |\boldsymbol{r}_{\alpha\beta}|^2$$

であるから，(25.92′) および (25.99) を参照すると，輻射の放出（emission）の過程の起こる確率 w_e と，ちょうどこれと逆な吸収（absorption）の過程の起こる確率 w_a との比は $E_a > E_b$ とした場合に

$$\frac{w_\mathrm{e}}{w_\mathrm{a}} = \frac{\bar{n}_\omega + 1}{\bar{n}_\omega}\frac{g_b}{g_a} \tag{25.102}$$

で与えられることがわかる。

いま気体が絶対温度 T において平衡状態にあるとすると，a, b という状態にある原子の数はそれぞれ——Boltzmann 統計にしたがって——

$$g_a \mathrm{e}^{-E_a/kT}$$

および

$$g_b \mathrm{e}^{-E_b/kT}$$

に比例するであろう。したがって気体が幅射を吸収あるいは放出しつつ，全体として熱平衡の状態を保持するためには，a から b への過程と，b から a への過程とが同じ頻度で起らなければならない。それには

$$g_a \mathrm{e}^{-Ea/kT} w_e = g_b \mathrm{e}^{-Eb/kT} w_a \tag{25.103}$$

が成立する必要がある。これと (25.103) とから

$$\frac{\bar{n}_\omega + 1}{\bar{n}_\omega} \frac{g_b}{g_a} = \mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \frac{g_b}{g_a}$$

あるいは

$$\bar{n}_\omega = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \tag{25.104}$$

が成立しなければならいことになる。これは Einstein が Planck の輻射式を誘導した方法に対する量子力学的基礎を与えたことに他ならない。

例題 23. 原子を三次元振動子と見なし，これが量子数 $n = 0$ の状態から $n = 1$ の状態に励起される過程を考えると，(25.101) は

$$S = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} I_\omega \tag{25.101'}$$

となることを証明せよ。

第 8 章
相対論的電子論

26 Dirac の波動方程式

第 3 章「行列力学の方法」第 13.2 項「電子のスピンの問題」で述べたように，原子スペクトルの分析から，電子は単なる点電荷ではなく，スピンを持ち，それに伴って量子力学では，電子に対する波動関数は二つの成分からなるべきことが結論された。しかし非相対論的量子力学の範囲では，電子のスピンの取扱いは，いろいろな点ではなはだ不満足であった。そこでは例えば電子が (13.67) で与えられる固有磁気能率を持つべき必然性が見出されなかった。さらにまた，電子のスピンの導入はアルカリ原子のスペクトルの二重項の説明には適当であったが，水素原子のスペクトルの構造とどのように関係しているかは明瞭でなかった。すなわち，量子力学の成立以前に，Sommerfeld は古典的な電子に対する相対論的運動方程式から出発して水素型原子内の電子の軌道を決定し，これに Planck–Bohr の量子条件を適用することによって，エネルギー順位を求めた。その結果は，よく知られた **Sommerfeld の微細構造式**

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \left(\dfrac{\alpha Z}{n - k + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}}\right)^2}} - mc^2 \tag{26.1}$$

で与えられる。ただし m は電子の静止質量，Z は原子番号，$\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$ は**微細構造定数**を表す。n は主量子数で正の整数値を取り，k は古典量子論における方位量子数で

$$k = 1, 2, \ldots, n \tag{26.2}$$

という値を取り得る。原子番号 Z があまり大きくなければ，αZ は 1 よりずっと小さいから，(26.1) の右辺をそのべき級数に展開すると，

$$E = -mc^2 \left\{ \frac{(\alpha Z)^2}{2n^2} + \frac{(\alpha Z)^4}{2n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right\} \tag{26.3}$$

となり，第一項は非相対論的エネルギー準位 (9.32) に他ならないが，第二項は主量子数 n が同じで，方位量子数 k の異なる状態のエネルギー準位が違ってくることによる微細構造を表している。実際の水素スペクトルと比較してみると，Sommerfeld の理論が非常によく実験と一致することがわかる。

すると，ここに重大な疑問が新しく起こってくる。すなわち一方では Sommerfeld による水素型原子の微細構造は，電子を古典的点電荷と考えた場合の相対論的効果であって，電子のスピンとは何の関係もない。他方ではアルカリ原子の微細構造の説明には，電子のスピンを考慮する必要があった。この全く違った二つの説明法の間は一体どんな関係があるのか。

この疑問に答えるためには，電子に対して相対論的量子力学を適用した場合に，どのような結果が得られるかを調べて見なければならない。本書はしかし，その範囲を主として非相対論的量子力学に限ってきたので，電子の相対性理論についても，必要な最小限度の叙述にとどめておきたいと思う。

まず古典相対論における自由電子のエネルギー W と運動量 $\boldsymbol{p}$ の間の関係式（付録 II「古典電気力学の摘要」参照）

$$\frac{W^2}{c^2} - \boldsymbol{p}^2 - m^2c^2 = 0 \tag{26.4}$$

を量子力学に翻訳した

$$\left(\frac{W^2}{c^2} - \boldsymbol{p}^2 - m^2c^2 \right) \psi = 0 \tag{26.5}$$

を作ってみる。ただし例によって

$$W = \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \boldsymbol{p} = -\mathrm{i}\hbar \,\mathrm{grad}$$

で，ψ は x, y, z, t の四次元スカラー関数を表す。これがよく知られたスカラー波動関数 ψ に対する二次の波動方程式で，**Klein–Gordon の波動方程式**と

呼ばれているものである。次にスカラー・ポテンシャル A_0 およびベクトル・ポテンシャル $\boldsymbol{A}$ で与えられる電磁場の中に電子がおかれている場合には，例によって

$$W \to W + eA_0, \quad \boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A} \tag{26.6}$$

という置き換えをすると，(26.5) の代わりに

$$\left\{\frac{1}{c^2}(W + eA_0)^2 - (\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A})^2 - m^2c^2\right\}\psi = 0 \tag{26.7}$$

が得られる。

そこで電子が核の Coulomb 場の中に置かれている場合，すなわち

$$A_0 = \frac{Ze}{r}, \quad \boldsymbol{A} = 0$$

という場合について定常解

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Wt/\hbar} \tag{26.8}$$

の形を調べてみる。ただし W はここでは電子の相対論的エネルギーを表す定数とする。ψ の満足すべき方程式は

$$\triangle\psi + \frac{\hbar}{c^2}\left\{\left(W - \frac{Ze^2}{r}\right)^2 - (mc^2)^2\right\}\psi = 0 \tag{26.9}$$

となるが，この方程式は非相対論的水素原子の場合と同様な方法で解くことができる。その結果として得られる $E = W - mc^2$ の離散的な固有値は，Sommerfeld の微細構造式 (26.1) とは違っており，したがって実験と一致しない（例題 24 参照）。このことは出発点に取った二次の波動方程式 (26.7) が，電子に適用できないことを意味するものと考えられる。いいかえると，古典量子論においては点電子に対する相対性理論が水素原子の問題に対する正しい答えを与えたけれども，それをそのまま量子力学に翻訳したのでは正しい答えではない。量子力学では恐らく電子のスピンが水素原子の問題にも，もっと密接に関係しているのだろうと推定される。

例題 24. (26.9) から得られる水素型原子のエネルギー順位は

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \left(\dfrac{\alpha Z}{n - l - \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha Z^2}} \right)^2}} \tag{26.10}$$

であることを証明せよ。ただし l は方位量子数で

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \tag{26.11}$$

という値を取り得る。

そこで Dirac は次のような考察によって，スピンを持った粒子に対する相対論的波動方程式を導き出すことを試みた。まず自由電子に対するスカラー波動方程式 (26.5) に着目すると，これは非相対論的な Schrödinger の波動方程式と違って，時間に関する二階の微分を含んでいる。したがってある時刻における波動関数 ψ の空間的分布を与えても，それ以降の ψ は一義的には決まっていない。これと関連して，連続の方程式 (10.12) の中の ρ_m の形も変わり，$\tilde{\psi}\psi$ のような量に確率密度という物理的意味を与えることもできなくなる。逆に言えば，非相対論的な量子力学の一般的形式およびその物理的意味付けを，相対論的な領域にまでひろげようとすると，(26.5) のような時間に関する二階の微分方程式の代わりに，一階の微分方程式，すなわち W に関して一次の波動方程式を出発点とする必要があるように思われる。ところが相対論では時間と空間の間の対称性が要求されるから，波動方程式は p_x, p_y, p_z についても一次でなければならないことになる。

そこで (26.5) の代わりに

$$\left(\frac{W}{c} - \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p} - \beta mc \right) \psi = 0 \tag{26.12}$$

という形の波動方程式から出発し直すことにする。ここで $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ は新しく導入された物理量で，一般には交換可能でない演算子として表されるものと推定される。それは電子の点電荷としての運動量以外の新しい自由度を導入したことを意味すると考えられるので，$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ は x, y, z, t および

p_x, p_y, p_z, W とは交換可能であるはずである。さらにまた，自由電子に関する限り，(26.5) は電子が新しい自由度を持つか否かにかかわらず正しいと推定されるので，(26.12) から (26.5) が導き出せるはずである。そこで (26.12) の両辺に左側から

$$\frac{W}{c} + \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p} + \beta mc$$

という演算子を掛けてみる。その結果が (26.5) と一致するためには，$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ の間には

$$\left.\begin{aligned} &{\alpha_x}^2 = {\alpha_y}^2 = {\alpha_z}^2 = \beta^2 = 1 \\ &\alpha_x\alpha_y + \alpha_y\alpha_x = \alpha_y\alpha_z + \alpha_z\alpha_y = \alpha_z\alpha_x + \alpha_x\alpha_z = 0 \\ &\alpha_x\beta + \beta\alpha_x = \alpha_y\beta + \beta\alpha_y = \alpha_z\beta + \beta\alpha_z = 0 \end{aligned}\right\} \tag{26.13}$$

という交換関係が成立しなければならない。

ところがこれらの交換関係は実は非相対論的量子力学の範囲内で電子のスピンを表現し得た Pauli のスピン演算子 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ に対しても成立しているのである（第 3 章第 13.2 項「電子のスピンの問題」以下参照）。ただ違うところは，相対論的理論では四つの演算子 $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ が必要なことである。

そこで問題は四つの互いに**反交換な演算子**，すなわち掛け算の順序を逆にすると符号だけ変わるような演算子をどうやって作るか，どんな行列として表現するかということに帰着する。もっとも簡単な方法として，通常の二行二列のスピン行列 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ の他に，これらと交換可能な演算子 ρ_1, ρ_2, ρ_3 を導入する。ただし ρ_1, ρ_2, ρ_3 は $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ と同様に，

$$\left.\begin{aligned} {\rho_1}^2 = {\rho_2}^2 = {\rho_3}^2 &= 1, \\ \rho_1\rho_2 - \rho_2\rho_1 &= \mathrm{i}\rho_3, \\ \rho_2\rho_3 - \rho_3\rho_2 &= \mathrm{i}\rho_1, \\ \rho_3\rho_1 - \rho_1\rho_3 &= \mathrm{i}\rho_2 \end{aligned}\right\} \tag{26.14}$$

という代数関係を満足するものとする。そこで例えば σ_z, ρ_3 を同時に対角行

列として表し

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} & 0 & 0 \\ \mathrm{i} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\mathrm{i} \\ 0 & 0 & \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{26.15}$$

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\mathrm{i} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathrm{i} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \rho_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{26.16}$$

と書くと，これらの四行四列の行列式が，上に述べた代数的関係を全部満たしていることを容易に証明できる。

そこで例えば，

$$\alpha_x = \rho_1\sigma_x, \quad \alpha_y = \rho_1\sigma_y, \quad \alpha_z = \rho_1\sigma_z, \quad \beta = \rho_3 \tag{26.17}$$

とおくと，これらが交換関係 (26.13) を満足することが直ちにわかる。このようにして，新しく導入した自由度は，同時にスピンの相対論的な拡張をも意味すると考えられる。そして $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ がそれぞれ四行四列の行列として表されることに対応して，波動関数 $\psi(x, y, z, t)$ も四つの成分を持たねばならないことになる。もっと正確に言えば，それは四行一列の行列

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1(x, y, z, t) \\ \psi_2(x, y, z, t) \\ \psi_3(x, y, z, t) \\ \psi_4(x, y, z, t) \end{pmatrix} \tag{26.18}$$

に他ならない。そして波動方程式 (26.12) は四つの関数 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ に対する四つの連立微分方程式を意味することになる。そこでさらに

$$\bar{\psi} = (\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2, \tilde{\psi}_3, \tilde{\psi}_4) \tag{26.19}$$

という一行四列の行列を考えると，波動方程式 (26.12) およびこれと複素共役な波動方程式から容易に連続の方程式

$$\frac{1}{c}\frac{\partial(\bar{\psi}\psi)}{\partial t} + \mathrm{div}(\bar{\psi}\boldsymbol{\alpha}\psi) = 0 \tag{26.20}$$

を導き出すことができる。したがって

$$\bar{\psi}\psi = \sum_{j=1}^{4} \tilde{\psi}_j \psi_j \tag{26.21}$$

が電子の確率密度を表すという物理的意味付けをしても矛盾が起こらないことになる。

以上の推論をそのまま電磁場のある場合に拡張すると，スピンを持った電子に対する相対論的な波動方程式として

$$\left\{ \frac{1}{c}(W + eA_0) - \boldsymbol{\alpha}\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right) - \beta mc \right\} \psi = 0 \tag{26.22}$$

が得られる。これがよく知られた **Dirac の波動方程式**に他ならない。この方程式から出発すると，確かにいままでと違ったいろいろな結論がでてくることが予想できる。なぜかといえば，例えば (26.22) の両辺に左側から

$$\frac{1}{c}(W + eA_0) + \boldsymbol{\alpha}\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right) + \beta mc$$

を掛けても，今度は自由電子の場合と違って，Klein–Gordon の方程式 (26.7) がそのままの形で出てこないで，新しい付加項がいくつか現れる。それらは電子のスピンに付随する固有磁気能率などに原因するものと推定されているが，次の節でもっと詳しく検討することにする。

例題 25. $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$ と同じ交換関係

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = \delta_{\mu\nu} \qquad \mu, \nu = 1, 2, 3, 4 \tag{26.23}$$

を満足する四つの演算子 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ および恒等演算子 1 とから作った 16 個の演算子

$$1, \gamma_\mu, \gamma_{\mu\nu}, \gamma_\lambda\gamma_\mu\gamma_\nu, \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4, \qquad \lambda, \mu, \nu = 1, 2, 3, 4 \quad \lambda < \mu < \nu \tag{26.24}$$

は互いに一次独立であること，およびこれら以外にはもはやこれらと一次独立な演算子を作り得ないことを証明せよ。このことから，それらを表す行列は少なくとも四行四列を持たなければならないことが直ちにわかる。

27　Dirac 電子の諸性質

Dirac の波動方程式 (26.22) は

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} &= H\psi \\ H &= -eA_0 + \boldsymbol{\alpha}(c\boldsymbol{p} + e\boldsymbol{A}) + \beta mc^2 \end{aligned}\right\} \tag{27.1}$$

と書くことができるので，この H が電磁場の中に置かれた Dirac 電子に対する Hamilton 関数になる。そこで特に電子が中心力場に置かれた場合を考えると

$$H = -eA_0(r) + c\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{p} + \beta mc^2 \tag{27.2}$$

となる。すると電子の軌道運動の角運動量

$$\boldsymbol{m} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \tag{27.3}$$

はこの H と交換可能ではなく，したがってそれはもはや運動の定数ではない。しかしスピン角運動量をも含んだ全角運動量

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{m} + \boldsymbol{s} = \boldsymbol{m} + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} \tag{27.4}$$

は H と交換可能になる。したがって第 3 章の終わり（117 ページ参照）に導入した内部量子数 j を，いまの場合にもそのまま使うことができる。しかし実際，原子のエネルギー準位をまとめるためには，連立方程式

$$H\psi = W\psi \tag{27.5}$$

を解かなければならない。ただしここでは W は相対論的エネルギーを表す数で，H の中の $A_0, \boldsymbol{A}$ は時間に無関係とする。ψ は $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ の四つの成分を持つが，時間因子 $\exp(-\mathrm{i}Wt/\hbar)$ はそれらに共通であり，省略してしまったものと考える。ところで $E = W - mc^2$ は一般に mc^2 に比べて小さく，さらにまた $\boldsymbol{p}, A_0, \boldsymbol{A}$ なども平均として mc^2 よりずっと小さいと考えてよい。そう

すると，(27.5) を構成する四つの連立方程式の中の後ろの二つは，近似的に

$$\left.\begin{aligned} 2mc\psi_3 &= -\left\{\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial y}\right)-\frac{e}{c}(A_x-\mathrm{i}A_y)\right\}\psi_2 \\ &\quad -\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}-\frac{e}{c}A_z\right)\psi_1 \\ 2mc\psi_4 &= -\left\{\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}+\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial y}\right)-\frac{e}{c}(A_x+\mathrm{i}A_y)\right\}\psi_1 \\ &\quad +\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}-\frac{e}{c}A_z\right)\psi_2 \end{aligned}\right\} \tag{27.6}$$

と書けることになる。したがって ψ_3,ψ_4 は ψ_1,ψ_2 に比べて小さいことがわかる。これを第一番目と第二番目の式の中に代入して ψ_2,ψ_4 を消去した結果は，近似的に

$$\left\{E+eA_0-\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+\frac{1}{2mc^2}(E+eA_0)^2 \right. \\ \left. +\frac{\mathrm{i}e\hbar}{4m^2c^2}(\boldsymbol{E}\boldsymbol{p})-\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{P})-\frac{e\hbar}{2mc}\sigma(\boldsymbol{H})\right\}\psi=0 \tag{27.7}$$

と書ける（詳細は『素粒子論序説 上巻』第 1 章参照）。ただしここでは ψ は ψ_1,ψ_2 を成分とする二行一列の行列で，$\boldsymbol{\sigma}$ は二行一列の Pauli 行列を意味するものとする。$\boldsymbol{E},\boldsymbol{H}$ は $A_0,\boldsymbol{A}$ というポテンシャルによる電場および磁場を表す。(27.7) は Dirac 波動方程式において $(\frac{v}{c})^2$ の程度の項まで取り，それ以上は無視して得られたもので，**Pauli の近似**と呼ばれている。ただし v は電子の平均速度を意味する。(27.7) の左辺において，さらに後の四つの項を全部落としてしまえば，通常の非相対論的な Schrödinger 方程式と同型になり，ψ_1,ψ_2 は別々にそれを満足することになる。これを **Schrödinger の近似**と呼ぶこともある。(27.7) を 115 ページの Hamilton 関数 (13.70) とくらべてみると，

$$\frac{1}{2mc^2}(E+eA_0)^2+\frac{\mathrm{i}e\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{E}\boldsymbol{p} \tag{27.8}$$

以外は完全に一致している。

特に磁場がなく，スカラー・ポテンシャル $A_0(\boldsymbol{r})$ で与えられる中心力場だけ

が作用する場合には，代わりに，116 ページの (13.73) からでてくる式の

$$\left\{E+eA_0+\frac{\hbar^2}{2m}\triangle+\frac{1}{2mc^2}(E+eA_0)^2 \right. \\ \left. -\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{\mathrm{d}A_0}{\mathrm{d}r}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}-\frac{1}{r\hbar}(\boldsymbol{\sigma m})\right]\right\}\psi=0 \quad (27.9)$$

を使わなければならないことになる。

以上の考察を見渡すと，第 3 章で取り扱った非相対論的な電子スピンの理論は，多少の変更が必要であるが，本質的には非相対論的な Dirac の電子理論によって基礎付けることができたことがわかる。これを逆に言えば，Dirac の波動方程式に表されてきた新しい自由度は，非相対論的近似においては，以前からよく知られている電子スピンによる自由度と同じものであることがわかったことになる。

ところが一方，水素型原子の場合について，Dirac の方程式の正確な解を求めてみると，エネルギー準位は Sommerfeld の微細構造式 (26.1) と完全に一致する。ただ違うところは，量子数 k の代わりに $|k'|$ が入ってくることである。ただし k' は $\pm1,\pm2,\pm3,\ldots$ などの正負の整数値を取り得る量子数で，方位量子数 l ではなく，内部量子数 j とより密接に関係している。したがって Dirac 理論ではじめて水素原子の場合の微細構造とアルカリ原子の場合の微細構造との間の関連がはっきりとしてきたのである。

Dirac 理論については，この他に論ずべき重要問題がいくつもある。例えば Dirac 波動方程式が相対論的に不変な形をしていることの証明，陽電子の問題などなどである。しかしこれらはむしろ素粒子論の出発点となる諸問題と考えられるから，ここでは立ち入らないことにする（詳細は例えば『素粒子論序説 上巻』参照）。

付録 I
古典力学の摘要

1 Lagrange および Hamilton の運動方程式

質量 m という質点の時刻 t における位置を表す直角座標を x, y, z とし，これに働く力が $V(x, y, z)$ というポテンシャルを有するものとすれば，運動方程式は

$$\left.\begin{aligned} m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} &= -\frac{\partial V}{\partial x} \\ m\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}t^2} &= -\frac{\partial V}{\partial y} \\ m\frac{\mathrm{d}^2z}{\mathrm{d}t^2} &= -\frac{\partial V}{\partial z} \end{aligned}\right\} \tag{I.1}$$

という形に書かれる。運動エネルギー

$$T = \frac{m}{2}\left\{\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\right)^2\right\} \tag{I.2}$$

および位置エネルギーから作った **Lagrange** 関数

$$L\left(x, y, z, \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\right) = T - V \tag{I.3}$$

を使えば，運動方程式 (I.1) は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)}\right) = \frac{\partial L}{\partial x} \tag{I.4}$$

などと書き換えられる。

そこで直角座標 x, y, z の代わりに，それらの任意関数 q_1, q_2, q_3，すなわち一般座標で質点の位置を与えることにして，一般速度すなわち $\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}t}$ を $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3$ と書くことにすると，L は q_1, q_2, q_3 および $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3$ の関数と見直すことができ，(I.4) から

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) = \frac{\partial L}{\partial q_i} \qquad i = 1, 2, 3 \tag{I.5}$$

という **Lagrange の運動方程式**が得られる。

これらの運動方程式は次のように **Hamilton の変分原理**と同等である。質点が時刻 t_1 から t_2 までの間に，点 P_1 から点 P_2 まで動いたとすると，Lagrange 関数に対する

$$\int_{t_1}^{t_2} L\,\mathrm{d}t \tag{I.6}$$

という時間積分は，出発点と終点とを固定し，途中の道筋を実際の径路からごくわずかだけ変えても変化しない。言い換えれば実際の道筋に対して，(I.6) の積分は極値，あるいはもっと広くいえば停留値を取る。このような変分法則から得られる Euler の微分方程式がすなわち (I.4) あるいは (I.5) のような Lagrange の運動方程式に他ならない。逆に Lagrange の方程式によって，変分法則の成立が保証される。あるいは P_1 から P_2 へ行く途中のエネルギー $E\ (= T + V)$ は変えず，道筋と時間とをわずかに変えた場合，

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} 2T\,\mathrm{d}t = 0$$

が成立する。これを **Maupertuis の原理**または**最小作用の原理**という。

以上のような推論は，直ちに一般の力学的体系に拡張される。すなわち自由度 f の体系に対する一般座標を，$q_1, q_2, \ldots, q_f$，一般速度を $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_f$ とし，それらの関数として Lagrange 関数 $L = T - V$ を作れば，運動方程式はやはり (I.5) の形に書ける。ただしこの場合 $i = 1, 2, \ldots, f$ と取らねばならないのはもちろんである。

ところで一質点の場合において，運動量の成分は

$$p_x = m\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial L}{\partial\left(\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)} \tag{I.7}$$

のように与えられるから，これを拡張して，一般の力学的体系で対する一般運動量

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \qquad i = 1, 2, \ldots, f \tag{I.8}$$

を導入する。すると質点の運動状態は，$q_1, \ldots, q_f$ および $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_f$ という $2f$ 個の変数の代わりに $q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f$ という $2f$ 個のいわゆる**正準変数**によって表すこともできる。この場合二つの変数 q_i, p_i $(i = 1, 2, \ldots, f)$ は互いに**正準共役**であると称する。すると一般速度は $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_f$ は逆に $q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f$ の関数と見直すことができる

そこで

$$H = \sum_{i=1}^{f} \dot{q}_i p_i - L \tag{I.9}$$

という関数を作り，これを $q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f$ の関数とみると，運動方程式は **Hamilton の正準形**

$$\left.\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned}\right\} i = 1, 2, \ldots, f \tag{I.10}$$

に書き換えられる。この場合の H が **Hamilton 関数**と呼ばれるものであって，p_i および L の定義により

$$H(q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f) = T + V \tag{I.11}$$

とも書ける。すなわちそれは体系の全エネルギーに他ならない。一般的には H は時間 t を陽わに含んでいてもよい。こうして古典力学の問題は (I.5) のような変数 $q_1, q_2, \ldots, q_f$ に関する f 個の 2 階の連立微分方程式か，あるいは (I.10) のような変数 $q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, p_2, \ldots, p_f$ に関する $2f$ 個の 1 階の連立微分方程式を，適当な初期条件の下に解くことに帰着する。

2 変換理論

Hamilton の正準方程式あるいは正規方程式 (I.10) もまた，次のような変分原理から導き出される。(I.9) の定義により時間積分 (I.6) は

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\sum_{i=1}^{f} \dot{q}_i p_i - H \right) \mathrm{d}t \tag{I.12}$$

と書ける。この積分が正準変数 $q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, p_2, \ldots, p_f$ の任意の変分に対して 0 という条件を書けば，これが取りも直さず (I.10) である。これは，$q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, p_2, \ldots, p_f$ を座標とする $2f$ 次元の空間，いわゆる**位相空間**において力学的体系を表す**代表点**の軌跡を描けば，実際の道筋に対しては (I.12) の時間積分が停留値を取ることを意味する。

そこで一組の正準変数 $q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, p_2, \ldots, p_f$ から，他の一組の変数 $Q_1, Q_2, \ldots, Q_f, P_1, P_2, \ldots, P_f$ への変換を行ったとすると，新変数間には一般的に

$$\left.\begin{aligned} q_i &= q_i(Q_1, \ldots, Q_f, P_1, \ldots, P_f, t) \\ p_i &= p_i(Q_1, \ldots, Q_f, P_1, \ldots, P_f, t) \end{aligned}\right\} \tag{I.13}$$

のような関数関係があるだろう。新しい変数に対して正準方程式が成立するためには，新しい変数に対してもやはり

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \left(\sum_{i=1}^{f} \dot{Q}_i P_i - K \right) \mathrm{d}t = 0 \tag{I.14}$$

という変分法則が成り立てば十分である。ただし $K(Q_1, \ldots, Q_f, P_1, \ldots, P_f, t)$ は Hamilton 関数を新変数で表したものである。そのためには (I.14) と (I.12) の被積分が完全に一致すればもちろん良いが，もっと一般的には両者の差が $Q_1, \ldots, Q_f, P_1, \ldots, P_f, t$ のある関数 W の時間微分の形となっていれば良い。すなわち

$$\sum_{i=1}^{f} \dot{q}_i p_i - H = \sum_{i=1}^{f} \dot{Q}_i P_i - K + \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t}$$

が恒等的に成立すればよい。その条件は W を $q_1,\dots,q_f,Q_1,\dots,Q_f,t$ の関数と見れば

$$\left.\begin{aligned} p_i &= \frac{\partial W}{\partial q_i}, \quad P_i = -\frac{\partial W}{\partial Q_i} \quad i=1,2,\dots,f \\ K &= \frac{\partial W}{\partial t} + H \end{aligned}\right\} \tag{I.15}$$

となる。W はしばしば**作用関数**と呼ばれている。

特に (I.13) という変換が時間 t を含まない場合には W もまた t を陽わには含まないように取れるから，$K=H$ となり，新変数は確かに正準方程式を満たす正準変数となる。それで (I.15) で規定される変換を一般的に**正準変換**と呼ぶ。$W'=W-\sum_i \dot{q}_i p_i$ を $p_1,\dots,p_f,Q_1,\dots,Q_f,t$ の関数と見れば，(I.15) の条件の代わり

$$\left.\begin{aligned} q_i &= -\frac{\partial W'}{\partial p_i}, \quad P_i = -\frac{\partial W'}{\partial Q_i} \quad i=1,2,\dots,f \\ K &= \frac{\partial W'}{\partial t} + H \end{aligned}\right\} \tag{I.16}$$

が得られる。例えば一質点の場合において，直角座標 x,y,z から球座標 r,θ,φ への変換は

$$-W = p_x r\sin\theta\cos\varphi + p_y r\sin\theta\sin\varphi + p_z r\cos\theta \tag{I.17}$$

という関数から導かれる一種の正準変換で，座標および運動量の間の関係式はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned}\right\} \tag{I.18}$$

$$\left.\begin{aligned} p_r &= p_x\sin\theta\cos\varphi + p_y\sin\theta\sin\varphi + p_z\cos\theta \\ p_\varphi &= -p_x r\sin\theta\sin\varphi + p_y r\sin\theta\cos\varphi \\ p_\theta &= p_x r\cos\theta\cos\varphi + p_y r\cos\theta\sin\varphi - p_z r\sin\theta \end{aligned}\right\} \tag{I.18$'$}$$

となる。したがって Hamilton 関数は

$$H = \frac{1}{2m}({p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2) + V(x,y,z)$$

$$= K = \frac{1}{2m}\left({p_r}^2 + \frac{{p_\theta}^2}{r^2} + \frac{{p_\varphi}^2}{r^2 \sin^2\theta}\right) + V(r,\theta,\varphi) \tag{I.19}$$

となる。

正準変換の条件はまた，次のように表すこともできる。すなわち $q_1,\ldots,q_f,Q_1,\ldots,Q_f$ を変数とし，t をパラメータとする関数と見た場合

$$\begin{aligned} dW &= \sum_i \left(\frac{\partial W}{\partial q_i}\mathrm{d}q_i + \frac{\partial W}{\partial Q_i}\mathrm{d}Q_i\right) \\ &= \sum_i p_i\,\mathrm{d}q_i - \sum_i P_i\,\mathrm{d}Q_i \end{aligned} \tag{I.20}$$

が成立する。ゆえに正準変換に対しては，$\sum_i p_i\,\mathrm{d}q_i - \sum_i P_i\,\mathrm{d}Q_i$ が完全微分になるといってよいのである。そこでいま位相空間内に一つの閉曲線 C を取り，(I.20) の両辺をこれに沿って積分すると，左辺は消えて

$$\oint_C \sum_i p_i\,\mathrm{d}q_i = \oint_C \sum_i P_i\,\mathrm{d}Q_i \tag{I.21}$$

が得られる。すなわち閉曲線に沿っての積分 $\oint_C \sum_i p_i\,\mathrm{d}q_i$ は正準変換に対する不変式である。正準変換に対する不等式はこの他にも色々あるが，その中で量子力学と関連して重要な意味を持っているのは **Poisson の括弧式**である。u,v を $q_1,q_2,\ldots,q_f,p_1,p_2,\ldots,p_f$ の任意の二つの関数とすると，それに対する Poisson の括弧式は

$$(u,v) = \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial q_i}\frac{\partial v}{\partial p_i} - \frac{\partial v}{\partial q_i}\frac{\partial u}{\partial p_i}\right) \tag{I.22}$$

で定義される。u,v として $q_1,q_2,\ldots,q_f,p_1,p_2,\ldots,p_f$ の中の任意の一対を取れば，明らかに

$$\left.\begin{aligned} &(q_i,q_j) = (p_i,p_j) = 0 \\ &(q_i,p_j) = \delta_{ij} \quad i,j = 1,2,\ldots,f \end{aligned}\right\} \tag{I.23}$$

が成立する。これらは不等式であるから，正準変換によって導き出される変数 $Q_1,\ldots,Q_f,P_1,\ldots,P_f$ に対しても

$$\left.\begin{aligned} &(Q_i,Q_j) = (P_i,P_j) = 0 \\ &(Q_i,P_j) = \delta_{ij} \quad i,j = 1,2,\ldots,f \end{aligned}\right\} \tag{I.24}$$

が成立する。逆に (I.24) をもって正準変換の条件とすることができる。なおまた Poisson 括弧式を使えば，正準方程式は

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} &= (q_i, H)\\ \frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} &= (p_i, H)\end{aligned}\right\} i = 1, 2, \ldots, f \tag{I.25}$$

という対称形に書ける。さらに一般的に $q_1, \ldots, q_j, p_1, \ldots, p_f$ および t の任意関数 F の時間的変化は

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial F}{\partial t} + (F, H) \tag{I.26}$$

で与えられることになる。

正準変換の中で，運動方程式の解を求める上において，特に重要な意味を持つものが二つある。その第一は適当な正準変換 $(q, p) \to (Q, P)$ により Hamilton 関数 H を $P_1, \ldots, P_f$ だけの関数となし得るような場合である。このような場合には正準方程式により

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = 0 \quad i = 1, 2, \ldots, f \tag{I.27}$$

であるから $P_1, \ldots, P_f$ はすべて時間に無関係，すなわち運動の定数となる。これらをそれぞれ $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_f$ と書くとこれに伴って

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} \equiv \gamma_i \quad i = 1, 2, \ldots, f \tag{I.28}$$

もまた，定数でかつ $\alpha_1, \ldots, \alpha_f$ の一定の関数となり，

$$Q_i = \gamma_i t + \beta_i \quad i = 1, 2, \ldots, f \tag{I.29}$$

と書ける。ただし $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_f$ もすべて定数である。したがって元の正準変数へ戻れば $q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f$ が $\alpha_1, \ldots, \alpha_f, \beta_1, \ldots, \beta_f$ をパラメータとし，時間 t の関数として与えられる。初期条件を与えて，定数 $\alpha_1, \ldots, \alpha_f, \beta_1, \ldots, \beta_f$ の値を定めれば体系の運動は完全に決定することができる。

第二は，(I.15) において K が 0 となるような場合である。詳しくいえば，$q_1,\ldots,q_f$ および t の関数 W が，**Hamilton–Jacobi の偏微分方程式**

$$\frac{\partial W}{\partial t}+H\left(q_1,\ldots,q_f,\frac{\partial W}{\partial q_1},\ldots,\frac{\partial W}{\partial q_f},t\right)=0 \tag{I.30}$$

の解になっているような場合である。このような場合には，$K=0$ であるために新しい変数 $Q_1,\ldots,Q_f,P_1,\ldots,P_f$ はすべて運動の定数となるであろう。言い換えれば (I.30) の解で f 個の定数 $\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_f$ を含む関数いわゆる**完全積分**

$$W(q_1,q_2,\ldots,q_f,t,\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_f)$$

を求め得たとすると，(I.15) の初めの $2f$ 個の関係に相当する

$$\left.\begin{aligned}p_i&=\frac{\partial W}{\partial q_i}\\ \beta_i&=\frac{\partial W}{\partial \alpha_i}\end{aligned}\right\}\quad i=1,2,\ldots,f \tag{I.31}$$

という関係式により，$q_1,\ldots,q_f,p_1,\ldots,p_f$ では時間 t および $2f$ の定数 $\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_f,\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_f$ の定まった関数となり，$2f$ 個の初期条件を与えてこれらの定数の値を定めれば，運動は完全に決定される。

特に Hamilton 関数が時間 t を陽わには含まない場合には，作用関数を

$$W=S(q_1,\ldots,q_f)-Et \tag{I.32}$$

と置けば，(I.30) から

$$H\left(q_1,\ldots,q_f,\frac{\partial S}{\partial q_1},\ldots,\frac{\partial S}{\partial q_f}\right)=E \tag{I.30$'$}$$

が得られる。ただし E $(\equiv \alpha_1)$ はエネルギーを表す定数である。そこで (I.30′) を解き作用関数 S として，この定数 α_1 および他の $f-1$ 個の定数 $\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_f$ を含んだ完全積分

$$S(q_1,\ldots,q_f,\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_f)$$

を求め得たとすると，(I.31) から得られる

$$\left.\begin{aligned} p_i &= \frac{\partial S}{\partial q_i} \quad i = 1, 2, \ldots, f \\ \beta_i &= \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \quad i = 2, 3, \ldots, f \end{aligned}\right\} \tag{I.33}$$

という $2f-1$ 個の関係式によって，$2f$ 次元の位相空間における体系の代表点の軌道が定まる。最後に

$$\beta_1 = \frac{\partial S}{\partial \alpha_1} - t \tag{I.33$'$}$$

から代表点が軌道上をたどる時間的経過までも決定されることになる。

例えば質点が E というエネルギーを持って中心力場で動く場合には $S(r, \theta, \varphi)$ の満足すべき式は，(I.19) により

$$\frac{1}{2m}\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2\right\} + V(r) = E \tag{I.34}$$

となる。そこで

$$S = S_r(r) + S_\theta(\theta) + S_\varphi(\varphi) \tag{I.35}$$

という形に分離し得るものとして，上式に代入すると，各部分は

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}S_\varphi}{\mathrm{d}\varphi} &= \alpha_2 \\ \frac{\mathrm{d}S_\theta}{\mathrm{d}\theta} &= \pm\sqrt{{\alpha_3}^2 - \frac{{\alpha_2}^2}{\sin^2\theta}} \\ \frac{\mathrm{d}S_r}{\mathrm{d}r} &= \pm\sqrt{2m(E-V) - \frac{{\alpha_3}^2}{r^2}} \end{aligned}\right\} \tag{I.36}$$

を満足しなければならないことになる。これらを積分すれば，直ちに三つの定数 $E\ (\equiv \alpha_1), \alpha_2, \alpha_3$ を含む完全積分 $S(r, \theta, \varphi, E, a_2, a_3)$ が得られる。

3 多重周期運動

以上で述べてきた一般理論を周期運動の場合に適用してみる。まず一次元の運動を考え，座標を q，これに共役な運動量を p とし，位置エネルギーを $V(q)$

とすると，Hamilton 関数は

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + V(q) \tag{I.37}$$

である。特に $V(q)$ がある一点，例えば $q = 0$ において極小値を取るものとし，かつ全エネルギーを E とした場合，$q = a\ (> 0)$ および $q = b\ (< 0)$ において

$$V(a) = V(b) = E$$

が成立し，$a > q > b$ の区間では $V(q) < E$ であったとすると，質点はこの間で周期運動を繰りかえすであろう。これを位相空間，すなわちいまの場合 q, p を座標とする平面内での運動と見直すと，与えられた E に対する軌道は原点を囲む閉曲線 C となる。例えば $V(q)$ が q^2 に比例する場合，すなわち調和振動子の場合には，第 1 章第 4 節「原子の構造」の図 1 のように，軌道は楕円となる。E を増やせば閉曲線 C は外方へ広がって行く。C の満足すべき方程式は

$$H(q, p) = E \tag{I.38}$$

であるから，これを p について解き，$p(E, q)$ という関数形を定めたとすると

$$\frac{\partial p(E,q)}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial p}{\partial E}\frac{\partial H}{\partial p} = 1 \tag{I.39}$$

が成立し，運動方程式の一つ

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

を使えば

$$\frac{\partial p}{\partial E} = \frac{1}{\dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}}$$

が得られる。したがって曲線 C を一周するために要する時間，すなわち周期 T は

$$T = \int_C \frac{1}{\dfrac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}} \cdot \mathrm{d}q = \int_C \frac{\partial p}{\partial E}\,\mathrm{d}q \tag{I.40}$$

となる。

以上は座標 q が質点の位置によって一義的に定まる場合で，一直線上の往復運動のような広義の**振動**を表している。これに対して同じ一次元の運動でも，通常の空間における閉曲線上の周期運動，すなわち広義の**回転**の場合には q として回転角のようなものを取れば，質点が軌道を一周して元の点へ戻れば，q は 2π だけ増加する。この場合には (I.38) を満足する位相平面上での軌道は閉曲線とならず，q が 2π だけ増せば p の値が元へ戻るような波型の曲線となる。すなわち $p(E,q)$ は q の周期関数で，q が 2π だけ増す間の時間，すなわち周期 T は

$$T=\int_0^{2\pi}\frac{\partial p}{\partial E}\,\mathrm{d}q \tag{I.40′}$$

で与えられる。

いずれの場合においても，われわれは次のような正準変換によって，q,p から新しい変数 w,J に移ることができる。すなわち Hamilton–Jacobi の方程式 (I.30) ないし (I.32) を解いて，作用関数 $S(q,\alpha)$ を求め，質点の軌道に沿って，一周期の間の積分

$$J=\int\frac{\partial S}{\partial q}\,\mathrm{d}q \tag{I.41}$$

で定義される量 J を導入すると，これは定数 α，あるいはエネルギー E の定まった関数であり，したがってまた運動の定数の一つとなる。すると S は q と J の関数ともみることができ，(I.33) の最初の式に相当して，

$$p=\frac{\partial S(q,J)}{\partial q} \tag{I.42}$$

という関係が成立するから

$$J=\int p\,\mathrm{d}q \tag{I.41′}$$

と書ける。また

$$w=\frac{\partial S(q,J)}{\partial J} \tag{I.43}$$

で定義される変数 w を導入すると，(I.33′) に相当して

$$w=\nu t+\beta \tag{I.44}$$

が得られる。ただし $\nu\ (=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}J}), \beta$ は共に定数である。ところが軌道に沿って微分すると，J は一定であるから

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}q}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}\left(\frac{\partial S}{\partial J}\right)=\frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{\partial S(q,J)}{\partial q}\right)$$

であるから，一周期間の積分は

$$\int \mathrm{d}w=\frac{\partial}{\partial J}\int\frac{\partial S}{\partial q}\,\mathrm{d}q=1 \tag{I.45}$$

となる。すなわち一周期毎に w は 1 だけ増加することになり，$\nu=\frac{1}{T}\ (\nu=0)$ という関係が得られる。すると q,p が体系の運動状態によって一義的に定まる量である限り，w に関して周期が 1 の周期関数となるから

$$q=\sum_{n=-\infty}^{+\infty}c_u\,\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}nw}=\sum_{n=-\infty}^{+\infty}{c_u}'\,\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}n\nu t} \tag{I.46}$$

等のように Fourier 展開ができることになる。ただし $c_u, {c_u}'$ 等はすべて J だけの関数，すなわち定数である。上のようにして導入した J を**作用変数**，w を**角変数**と呼ぶ。

自由度が $f\ (>1)$ という一般の場合においても，体系の作用関数が分離可能な場合，すなわち

$$S=\sum_{i=1}^{f}S_i(q_i,\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_f) \tag{I.47}$$

という場合には，やはり作用変数と角変数とを定義し得る。ただし，今度は (I.32) の中のエネルギー E は α_1 自身ではなく，一般的に $\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_f$ の定まった関数であるとして置く。すると作用変数は

$$J_i=\int p_i\,\mathrm{d}q_i=\int\frac{\partial S}{\partial q_i}\,\mathrm{d}q_i\quad i=1,2,\ldots,f \tag{I.48}$$

で定義される。ただし q_i,p_i の平面内において，代表点は周期運動，振動または回転を行うものとし，積分は軌道に沿って一周期の間について行うものとする。すると J_i はすべて $\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_f$ だけの関数，すなわち運動の定数となるから，逆に $\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_f$ を $J_1,J_2,\ldots,J_f$ の関数と見れば，エネルギーは

$$H=E(J_1,J_2,\ldots,J_f)$$

と書け，角変数は

$$w_i = \frac{\partial S}{\partial J_i} = \nu_i t + \beta_i \tag{I.49}$$

という形となる。ただし $\nu_i = \frac{\partial E}{\partial J_i}$ は q_i, p_i 平面内における運動の周期の逆数である。そして前と同様に，軌道の一周期について

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}w_i &= \int \frac{\partial w_i}{\partial q_i}\,\mathrm{d}q_i = \int \frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial S}{\partial J_i}\right)\mathrm{d}q_i \\ &= \frac{\partial}{\partial J_i}\int p_i\,\mathrm{d}q_i = 1\end{aligned} \tag{I.50}$$

となるので，一周期間に w_i は 1 だけ増す。しかし $j \neq i$ という場合には，q_i, p_i 平面内で軌道に沿っての積分に対して

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}w_j &= \int \frac{\partial w_j}{\partial q_i}\,\mathrm{d}q_i = \frac{\partial}{\partial J_j}\int p_i\,\mathrm{d}q_i \\ &= \frac{\partial J_i}{\partial J_j} = 0\end{aligned} \tag{I.50′}$$

であるから，w_j $(j \neq i)$ は一周期後に元の値に戻る。これを逆にいえば $w_1, w_2, \ldots, \ldots, w_f$ のいずれを 1 だけ増しても体系は元の運動状態に戻ることになる。従っていずれの自由度についても，振動または回転が行われていて，$q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f$ 等はすべて，それらが体系の運動状態によって一義的に定まる量である限り

$$q_i = \sum_{k_1,\ldots,k_f} c^i_{k_1,k_2,\ldots,k_f}\,\exp(2\pi \mathrm{i} \sum_i k_i \nu_i t) \tag{I.51}$$

という Fourier 級数の形に展開できる。ただし $k_1, \ldots, k_f$ はすべて 0 または正負の整数値を取るものとする。このような運動を**多重周期運動**と称する。もしも f 個の振動数 $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_f$ の間に有理的な関係がない場合には f **重周期運動**と呼ぶ。

4 衝突現象

われわれが普通に衝突と呼んでいるのは，次のような現象を意味している。すなわち相互にほとんど力を及ぼさすに運動している二つの物体が非常に接近し，両方の表面が接触した結果として，運動の模様に急激な変化が起こる場合を指すと考えられる。いま第一の物体は静止していたとし，第二の物体は質点と見なし得るほど小さかったとすると，衝突が起こるのは，質点の進路を表す直線が第一の物体を通過する場合に限られる。したがって衝突の起こる確率は，質点の進路に垂直な種々の平面で物体を裁った場合に得られる最大の断面積によって規定されることになる。ことに進路に垂直な平面上の単位面積を単位時間に一個の質点が通過するものとすると，単位時間に衝突の起こる確率はこの最大断面積，いわゆる**有効断面積**に等しいことになる。この考えは直ちに両方の物体が大きさを持つ場合に拡張できる。例えば両者がそれぞれ半径 r_1, r_2 という球とすれば，有効断面積は明らかに $\pi(r_1+r_2)^2$ である。最初から両方とも動いている場合には，相対運動を考えればよい。さらにまた衝突の概念は，物体同士が離れていても力が働くような場合にも拡張される。例えば両者の中心間の距離が a 以下になれば力が作用するものとすれば，有効断面積は πa^2 で与えられることになる。

衝突問題の中で特に重要なのは一つの帯電粒子が他の帯電粒子の静電気的な力を受けて散乱される場合である。実際本文でも述べたように，Rutherford が α 粒子の物質による散乱の研究から，原子核の存在を推知し，ここに原子構造論の正しい出発点を見出し得たのであった。二つの荷電粒子の電荷をそれぞれ e_1, e_2，質量をそれぞれ m_1, m_2 とし，相対座標を球座標に直して (r, θ, φ) とすると，位置エネルギーは $V = \frac{e_1 e_2}{r}$ であるから，惑星運動の場合と同じく，軌道は双曲線で一平面内にある。この平面を xy 平面，すなわち $\theta = \frac{\pi}{2}$ の平面に取れば，エネルギー保存法則は

$$\frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2) + \frac{e_1 e_2}{r} = \frac{m}{2}v^2 \tag{I.52}$$

となる。ただし $m = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ は換算質量，v は無限遠における相対速度を意味

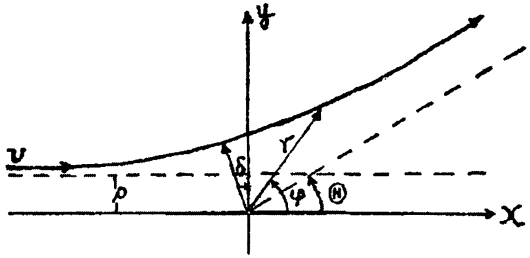


図 11

する。無限遠における進路を示す直線と原点の最短距離，すなわち衝突径数を p とすると z 軸の周りの角運動量の保存の法則は

$$r^2\dot{\varphi} = pv \tag{I.53}$$

となる（第 11 図参照，ただし図は $e_1e_2 > 0$，すなわち斥力が働き，最初 x 方向に進む場合を示す）。$r = \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\varphi}\dot{\varphi}$ という関係を考慮して (I.52) および (I.53) から $r, \dot{\varphi}$ を消去し，さらに $u = \frac{1}{r}$ とおけば

$$\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\varphi}\right)^2 = \frac{1}{p^2} - \frac{2e_1e_2}{mp^2v^2}u - u^2 \tag{I.54}$$

が得られる。これを積分すれば，よく知られた双曲線に対する方程式

$$r = \frac{1}{u} = \frac{mp^2v^2}{e_1e_2} \frac{1}{sin(\varphi - \delta)\sqrt{\left(\dfrac{mpv^2}{e_1e_2}\right)^2 + 1} - 1} \tag{I.55}$$

が得られる。ただし δ は積分の定数である。したがって最初粒子が $-x$ 方向から入射するものとすれば，$\varphi = \pi$ で r が無限大となるはずであるから

$$\sin\delta = \frac{1}{\sqrt{\left(\dfrac{mpv^2}{e_1e_2}\right)^2 + 1}} \tag{I.56}$$

となり，(I.55) は

$$r = \frac{mp^2v^2}{e_1e_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{mpv^2}{e_1e_2}\right)^2 + 1}} \cdot \frac{1}{\sin(\varphi - \delta) - \sin\delta} \tag{I.55′}$$

となる。ここで δ としては $(0, \frac{\pi}{2})$ の間の角を取ることにすると，φ が π から減少して行けば r も減少し，$\varphi = \frac{\pi}{2} + \delta$ では極小となり，さらに φ が小さくなれば，再び r が増加する。そして r が無限大となる極限における φ の値，すなわち散乱によって曲げられた角を Θ とすると

$$\sin(\Theta - \delta) = \sin\delta \quad \text{あるいは} \quad \Theta = 2\delta \tag{I.57}$$

という関係が得られる。このことは図を見れば直ちに理解できるであろう。

いま粒子が最初の進行方向に垂直な単位面積を通って，単位時間に n 個の割合で入射するものとすると，衝突パラメータが p と $p + \mathrm{d}p$ の間にあるものの数は

$$\mathrm{d}n = 2\pi np\,\mathrm{d}p \tag{I.58}$$

である。それらが衝突後 Θ と $\Theta + \mathrm{d}\Theta$ の間の角だけ曲げられて出て行くものとすると，(I.57) および (I.56) から得られる

$$p^2 = \left(\frac{e_1e_2}{mv^2}\right)^2 \operatorname{cotan}^2\frac{\Theta}{2} \tag{I.59}$$

という関係により，(I.58) から

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{\mathrm{d}n}{n} = \left(\frac{e_1e_2}{2mv^2}\right)^2 \frac{2\pi\sin\Theta\,\mathrm{d}\Theta}{\sin^4\frac{\Theta}{2}} \tag{I.60}$$

が得られる。$\mathrm{d}\sigma$ は粒子が $(\Theta, \Theta + \mathrm{d}\Theta)$ の間の角をなして散乱される確率を表し，やはり面積の次元を持っているので，**微分断面積**と称する。これがよく知られた **Rutherford の散乱式**であって，α 粒子の原子核による散乱の場合において実験とよく一致することが示された。粒子があらゆる方向に散乱される確率の総和が，前に述べた有効断面積，あるいは**全断面積**であって，一般的に

微分断面積を Θ について 0 から π まで積分することによって得られる。しかしいまの場合には，衝突径数 p がどんなに大きくても粒子の軌道は曲げられるのであるから，全断面積は無限大となってしまう。実際問題としては，p が大きければ Θ が非常に小さく，観測にかかってこないこと，および原子核の電荷が周囲の電子によって中和されること等を考慮しなければならないから，全断面積自身を直接実験と比較することはできないのである。

付録 II
古典電気力学の摘要

5 電子論の基本法則

古典電子論によれば，帯電粒子の空間的配置およびその移動によって点 (x,y,z) に生じた電荷密度および電流密度の時刻 t における値をそれぞれ

$$\rho(x,y,z,t), \quad \boldsymbol{i}(x,y,z,t)$$

とすると，電場 $\boldsymbol{e}(x,y,z)$ および磁場 $\boldsymbol{h}(x,y,z)$ は **Maxwell–Lorentz の基礎方程式**

$$\left.\begin{array}{ll} \operatorname{curl}\boldsymbol{e} = -\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \boldsymbol{h}}{\partial t} & \operatorname{curl}\boldsymbol{h} = \dfrac{4\pi}{c}\mathrm{i} + \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \boldsymbol{e}}{\partial t} \\ \operatorname{div}\boldsymbol{h} = 0 & \operatorname{div}\boldsymbol{e} = 4\pi\rho \end{array}\right\} \tag{II.1}$$

によって規定される。

これに対して Maxwell の古典的な電磁場論においては，媒質中の電場 $\boldsymbol{E}$，電気変位 $\boldsymbol{D}$，磁場 $\boldsymbol{H}$，磁束密度 $\boldsymbol{B}$，電荷密度 ρ および電流密度 $\boldsymbol{I}$ の間によく知られた **Maxwell の基礎方程式**

$$\left.\begin{array}{ll} \operatorname{curl}\boldsymbol{E} = -\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} & \operatorname{curl}\boldsymbol{H} = \dfrac{4\pi}{c}\mathrm{I} + \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \\ \operatorname{div}\boldsymbol{B} = 0 & \operatorname{div}\boldsymbol{D} = 4\pi\rho \end{array}\right\} \tag{II.2}$$

が成立するものと考える。電子論の立場から見れば，これらの量は (II.1) の中に入ってくる諸量，すなわち微視的な量の巨視的な平均値であると考えられるのである。例えば (x,y,z) における巨視的電場 $\boldsymbol{E}$ は，この点を中心とする半径が a の球の内部についての微視的電場 $\boldsymbol{e}$ の平均値と定義し，これを

$$\boldsymbol{E} = \bar{e} \tag{II.3}$$

と書く。ただし a は通常の観測においては無限小と見なし得るほど小さいが，原子の半径に比しては非常に大きいものとする。同様にして

$$\boldsymbol{B} = \bar{\boldsymbol{h}} \tag{II.3'}$$

という関係を仮定する。さらに

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{P} &= \frac{1}{4\pi}(\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}) \\ \boldsymbol{M} &= \frac{1}{4\pi}(\boldsymbol{B} - \boldsymbol{H}) \end{aligned}\right\} \tag{II.4}$$

で定義される電気偏極 $\boldsymbol{P}$ および磁気偏極 $\boldsymbol{M}$ は，微視的な電荷密度 σ および電流密度 $\boldsymbol{i}$ から

$$\boldsymbol{P} = N\bar{\boldsymbol{p}} \quad \boldsymbol{M} = N\bar{\boldsymbol{m}} \tag{II.5}$$

という関係によって導き出されるものとする。ただし N は単位体積中の分子の数で

$$\boldsymbol{p} = \iiint \sigma \boldsymbol{r}\,\mathrm{d}v \quad \boldsymbol{m} = \frac{1}{2c}\iiint \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{i}\,\mathrm{d}v \tag{II.6}$$

という積分は，媒質を構成する個々の分子について行う。すると

$$\left.\begin{aligned} \bar{\sigma} &= \rho - \operatorname{div} \boldsymbol{P} \\ \bar{\boldsymbol{i}} &= \boldsymbol{I} + c\operatorname{curl} \boldsymbol{M} + \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial t} \end{aligned}\right\} \tag{II.7}$$

となることが証明される。ただしその際電子の速度を $\boldsymbol{v}$ とした場合

$$\boldsymbol{i} = \sigma \boldsymbol{v} \tag{II.8}$$

という関係が成立することを考慮する。そこで (II.3)，以下 (II.7) までの関係を使えば，(II.1) の両辺に対する巨視的平均として (II.2) が得られる。

次に $\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}$ である電磁場に置かれた電子には

$$\boldsymbol{f} = -e\left(\boldsymbol{e} + \frac{1}{c}\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{h}\right) \tag{II.9}$$

で表された力，いわゆる **Lorentz の力**が働くものとし，電子の運動は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m\boldsymbol{v}) = \boldsymbol{f} \tag{II.10}$$

という運動方程式によって規定されるものとする。ただし電子の質量を m，電荷を $-e$ としてある。電子の速度 $\boldsymbol{v}$ の大きさが光速度 c に近づけば，質量は速度と共に増大し，(II.10) の代わりに

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{m\boldsymbol{v}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right)=\boldsymbol{f} \tag{II.10′}$$

という運動方程式から出発しなければならない。ここでは m は電子の**静止質量**，あるいは**固有質量**を意味する。特殊相対論によれば，この運動方程式はいかなる種類の粒子に対しても成り立つものと考えられる。

ここで注意すべきは Lorentz の力 (II.9) に現れてくる電場 $\boldsymbol{e}$ および磁場 $\boldsymbol{h}$ の中には，いま考えている電子自身の作った場も含まれていることである。実際には他の帯電粒子に起因する場だけが，この電子に作用するはずであるから，$\boldsymbol{e},\boldsymbol{h}$ から自分自身による場を除いた**有効電磁場** $\boldsymbol{e}_{\mathrm{e}},\boldsymbol{h}_{\mathrm{e}}$ を取るべきである。ところがいま考えている電子が一つの分子に属しているものとすれば，その中の他の電子，および原子核による電磁場，すなわち**内部電磁場**は，一つの分子全体の問題に対しては内力として現れてくる。有効電磁場の中からこれをさらに引き去った残り $\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}},\boldsymbol{h}_{\mathrm{i}}$ が**局所電磁場**と呼ばれるものである。これと巨視的電磁場 $\boldsymbol{E},\boldsymbol{H}$ との間の関係は，一般には極めて複雑であるが，媒質の構造に関して非常に簡単な仮定をすると

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}&=\boldsymbol{E}+\frac{4\pi\boldsymbol{P}}{3}\\ \boldsymbol{h}_{\mathrm{i}}&=\boldsymbol{H}\end{aligned}\right\} \tag{II.11}$$

となることが示される。

外部から電場 $\boldsymbol{E}$ が作用した場合，個々の分子の偏極によって生ずる電気能率 $\boldsymbol{p}$ の平均値は，局所電場に比例し

$$\bar{\boldsymbol{p}}=\alpha\boldsymbol{e}'=\alpha\left(\boldsymbol{E}+\frac{4\pi\boldsymbol{P}}{3}\right) \tag{II.12}$$

という関係が成立するものとすれば，

$$\boldsymbol{D}=\varepsilon\boldsymbol{E} \tag{II.13}$$

という比例関係が成立し，比例定数，すなわち誘電率 ε

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4\pi}{3}N\alpha \tag{II.14}$$

で与えられることになる。この関係はしばしば **Clausius–Mossotti** の公式と呼ばれている。次に外部から磁場 $\boldsymbol{H}$ が働いた場合の分子の磁気的偏極 m を 0 と見なし得る場合には

$$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{H} \tag{II.13$'$}$$

となる。さらに媒質の屈折率 n と ε の間に

$$n^2=\varepsilon$$

という関係が存在する場合には (II.14) は

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{4\pi}{3}N\alpha \tag{II.14}$$

と書かれる。これを **Lorentz–Lorenz** の公式という。

以下においては煩雑を避けるため，真空中の電磁場を考え，(II.9) 式に現れる $\boldsymbol{e},\boldsymbol{h}$ の代わりに巨視的電磁場 $\boldsymbol{E},\boldsymbol{H}$ を取っても差し支えないものとすれば電子に対する運動方程式 (II.10$'$) は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{m\boldsymbol{v}}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}}\right)=-e\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}\right) \tag{II.10$''$}$$

と書ける。ところが一方 (II.2) の初めの一組の式は

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{E}\ (=\boldsymbol{D})&=-\operatorname{grad}A_0-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}\\ \boldsymbol{H}\ (=\boldsymbol{B})&=\operatorname{curl}\boldsymbol{A}\end{aligned}\right\} \tag{II.15}$$

と書くことによって恒等的に満たされる。ただしスカラー関数 $A_0(x,y,z,t)$ は**スカラー・ポテンシャル**，ベクトル関数 $\boldsymbol{A}(x,y,z,t)$ はベクトル・ポテンシャルと呼ばれている。そこで座標 $\boldsymbol{r}(x,y,z)$ に正準共役な運動量を

$$\boldsymbol{p}=\frac{m\boldsymbol{v}}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A} \tag{II.16}$$

Hamilton 関数を

$$H = -eA_0 + c\sqrt{m^2c^2 + \left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2} \tag{II.17}$$

と取り Hamilton の正準方程式 (I.10) を作れば，運動方程式 (II.10″) および関係式 (II.16) が再現される。

特に電磁場が存在しない場合，すなわち自由電子に対しては，$A_0 = 0, \boldsymbol{A} = 0$ で H はエネルギー W に等しいから，(II.16) および (II.17) から

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{p} &= \frac{m\boldsymbol{v}}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}, & W &= \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}} \\ p^2 - \frac{W^2}{c^2} &+ m^2c^2 = 0 \end{aligned}\right\} \tag{II.18}$$

という関係が得られる。特殊相対論においては，(II.18) は任意の粒子の速度，運動量，エネルギーの間に成立する関係式である。

6 電子と輻射の相互作用

電荷密度および電流密度がそれぞれ σ および $\boldsymbol{i}$ で与えられるような源があった場合に生ずる電場 $\boldsymbol{e}$ および磁場 $\boldsymbol{h}$ は (II.1) を積分することによって求められる。その一つの解は次のようにな**遅延ポテンシャル**の形で与えられる。すなわち (II.15) と同じく

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{e} &= -\operatorname{grad} A_0 - \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} \\ \boldsymbol{h} &= \operatorname{curl} \boldsymbol{A} \end{aligned}\right\} \tag{II.15′}$$

および **Lorenz 条件**

$$\operatorname{div} \boldsymbol{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial A_0}{\partial t} = 0 \tag{II.15″}$$

を満足するスカラー・ポテンシャル A_0 およびベクトル・ポテンシャル $\boldsymbol{A}$ を導入すると，(II.1) によりそれらは

$$\left.\begin{aligned}\left(\triangle - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) A_0 &= -4\pi\sigma \\ \left(\triangle - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \boldsymbol{A} &= -\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{i}\end{aligned}\right\} \tag{II.19}$$

を満足しなければならない。この式の一つの解は

$$\left.\begin{aligned}A_0(\boldsymbol{r},t) &= \iiint \frac{\sigma\left(\boldsymbol{r}', t - \dfrac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}{c}\right)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,\mathrm{d}v' \\ \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) &= \frac{1}{c}\iiint \frac{\boldsymbol{i}\left(\boldsymbol{r}', t - \dfrac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}{c}\right)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,\mathrm{d}v'\end{aligned}\right\} \tag{II.20}$$

である。

特に電荷がそれぞれ $e_1, e_2, \ldots, e_n$ の粒子が座標原点の付近を動くものとし，それらの位置を $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_n$ で表すことにする。原点から非常に遠方の点 $\boldsymbol{R}$ の時刻 t における電磁場を求めてみると

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{e}(t) &= \frac{1}{R^3c^2}\boldsymbol{R}\times(\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{Z}''(T)) \\ \boldsymbol{h}(t) &= \frac{1}{R^3c^2}\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{Z}''(T)\end{aligned}\right\} \tag{II.21}$$

となる。ただし $\boldsymbol{Z}''$ はいわゆる **Hertz** ベクトル $\boldsymbol{Z}$ の二階の微係数を意味し，

$$T = t - \frac{R}{c}$$

である。粒子の運動する領域が，発生する電磁波の波長に比して小さい場合には，近似的に

$$\boldsymbol{Z}(t) \simeq \boldsymbol{p}(t) = \sum_k e_k \boldsymbol{r}_k(t) \tag{II.22}$$

と置いてよい。これは電子の運動によって生じた，周期的に変化する電磁場が，非常に遠方では $\boldsymbol{p}(t)$ という能率を持った電気的双極子によるものと同等

であることを示している。ところで電磁場のエネルギーの密度は

$$U = \frac{1}{8\pi}(\boldsymbol{e}^2 + \boldsymbol{h}^2) \tag{II.23}$$

で与えられ，エネルギーの流れの密度は **Poynting** ベクトル

$$\boldsymbol{S} = \frac{c}{4\pi}\boldsymbol{e} \times \boldsymbol{h} \tag{II.23'}$$

で表されるので，原点を中心として非常に大きな半径の球面から，単位時間に流れ出る電磁場のエネルギーは一般に

$$S(t) = \frac{2}{3}\frac{Z''^2(T)}{c^3} \simeq \frac{2}{3c^3}\left(\overline{\frac{\mathrm{d}^2 p}{\mathrm{d}t^2}}\right)^2 \tag{II.24}$$

となる。

したがって原子内の電子が一定の振動数 ν で周期運動を行う場合には，$\boldsymbol{Z}''$ もまた同じ周期で変化し，それに伴って原子から遠方の電磁場も振動数 ν の振動を行うことになる。すなわち原子からは電子の運動と同じ周期の輻射が放出されることになる。例えば J.J. Thomson の原子模型においては，原子内部に一様に広がった陽電荷の影響の下に電子は原子の中心のまわりに弾性的な振動を行うので，そこからは単色光が出てくることになる。いま一個の電子が振動数 ν で x 軸上を振動する場合には

$$p = -ex = -ex_0 \cos(2\pi\nu t)$$

と書けるから，(II.24) で与えられる $\bar{S}(t)$ の時間的平均は

$$\bar{S} = \frac{2}{3c^3}\left(\overline{\frac{\mathrm{d}^2 p}{\mathrm{d}t^2}}\right)^2 = \frac{1}{3}\frac{e^2}{c^3}(2\pi\nu)^4 {x_0}^2 \tag{II.25}$$

となる。すなわち単位時間に輻射として失われるエネルギーは，振動数 ν の四乗に比例し，電子の振動の振幅 x_0 の二乗に比例するのである。

ところで外部からある振動数の電磁場が作用すると，帯電粒子はその影響を受けて同じ振動数の強制振動を起こす。その結果として入射電磁波と同じ振動

数の電磁波が四方へ出て行くことになり，光の散乱の現象が引き起こされることになる。特に原点に静止していた自由電子に電場が

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \tag{II.26}$$

である光が作用したとすると，電子の位置 $\boldsymbol{r}$ は運動方程式

$$m\ddot{\boldsymbol{r}} = -e\boldsymbol{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \tag{II.27}$$

にしたがって変化するであろう。ただし電子の速度 $\boldsymbol{r}$ は光速度 c に比べて小さく，磁場 $\boldsymbol{H}$ の作用および質量の変化は無視し得るものとする。(II.27) から直ちに

$$\boldsymbol{r} = \frac{e\boldsymbol{E}_0}{m(2\pi\nu)^2} \cos(2\pi\nu t) \tag{II.28}$$

が得られる。これは自由電子が入射光と同じ振動数で，位相差 π を持って強制振動を起こすことを意味する。原点に対し点 $\boldsymbol{R}$ における散乱波の強さは

$$I = |\boldsymbol{S}| = \frac{e^4 {E_0}^2 \sin^2\Theta}{8\pi R^2 m^2 c^3} \tag{II.29}$$

で与えられる。ただし Θ は $\boldsymbol{R}$ と $\boldsymbol{E}_0$ の間の角を表す。入射波の強さは

$$I_0 = \frac{c{E_0}^2}{8\pi}$$

であるから，

$$I = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{I_0 \sin^2\Theta}{R^2}$$

となる。入射波が偏りを持たない場合には，角 Θ のすべての値について平均すると

$$I = \frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{I_0(1+\cos^2\theta)}{R^2} \tag{II.30}$$

が得られる。ただし θ は入射波の進む方向と $\boldsymbol{R}$ の間の角を表す。単位時間に出て行く散乱波の全エネルギーは

$$\bar{I} = \Phi I_0 \tag{II.31}$$

となる。ここに

$$\Phi = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \tag{II.32}$$

は面積の次元を持ち，粒子間の衝突の場合に定義していた有効断面積と同じ意味の量であるから，これを**散乱の断面積**と呼ぶ。そしてそれは入射光の振動数に無関係な定数になっている。(II.30) あるいは (II.31) を **Thomson の散乱式**と呼ぶ。

次に振動数 ν_0 で原子に束縛された電子に振動数 ν の光が入射する場合には，運動方程式は (II.27) の代わりに

$$m\ddot{\boldsymbol{r}} + m(2\pi\nu_0)^2\boldsymbol{r} = -e\boldsymbol{E}_0\cos(2\pi\nu t) \tag{II.33}$$

となり，これを積分すると

$$\boldsymbol{r} = \frac{e}{4\pi^2 m}\frac{\boldsymbol{E}_0}{\nu^2 - {\nu_0}^2}\cos(2\pi\nu t) \tag{II.34}$$

が得られる。したがって原子から距離 R で，入射波の進行方向と角 θ をなす方向における散乱波の強さは

$$I = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{\nu^4\sin^2\theta}{(\nu^2 - {\nu_0}^2)^2}\frac{I_0}{R^2} \tag{II.35}$$

となり，(II.31) に対応する散乱の全断面積は

$$\Phi = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{\nu^4}{(\nu^2 - {\nu_0}^2)^2} \tag{II.36}$$

となる。これはよく知られた**分散式**に他ならない。ただし $\nu = \nu_0$ の場合，すなわち入射光の振動数が原子の固有振動数と一致した場合，(II.36) で与えられる断面積は無限大となる。これは**共鳴散乱**の問題に対しては，**減衰**の項が重要な役割を演ずることを意味する。すなわち入射波に共鳴して振動を起こした振動子は，再び同じ波長の波を四方に出して，そのエネルギーを失うはずであるから，外部からエネルギーを吸収しなければ，振幅は

$$x = x_0 \mathrm{e}^{-\frac{\gamma t}{2}}\cos(2\pi\nu t)$$

の割合で減少して行くであろう。ただし γ は減衰の割合を規定する定数である。その結果，共鳴は前のように極端に先鋭ではなくなり，ν が ν_0 に近いところで散乱の断面積は

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{\nu^4}{(\nu^2-\nu_0{}^2)^2+\dfrac{\nu^2\gamma^2}{4\pi^2}} \\ &\simeq \frac{2\pi}{3}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{\nu^4}{(\nu-\nu_0)^2+\dfrac{\gamma^2}{16\pi^2}}\end{aligned} \tag{II.37}$$

となる。

このようにして入射波が原子に強制振動を引き起こす結果として，入射波のエネルギーの一部分が失われ，**吸収**の現象が現れるのである。ただし入射波の電場と束縛電子の運動とがある位相関係にあれば，電場は負の仕事をし，逆に電子からエネルギーを受け取る場合もあり得る。これが**誘導輻射**の過程に相当すると考えられる。しかし種々の位相について平均すれば，正の仕事をする場合の方が打ち勝って，結局入射波のエネルギーの一部が原子に取られることになる。ところがこの原子がこのエネルギーを再び輻射として放出し，そこに平衡状態が成立するものとすると，振動子の持つエネルギー ε の時間的平均 $\bar{\varepsilon}$ は

$$\bar{\varepsilon} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2}u_\nu \tag{II.38}$$

となることが示される。ただし外部にある輻射場は等方性を持っているものとし，振動数が $(\nu, \nu+\mathrm{d}\nu)$ の範囲にある幅射のエネルギーは単位体積について $u_\nu \mathrm{d}\nu$ で与えられるものとする。(II.38) の関係は次に述べる熱幅射の理論において極めて重要な意味を持つのである。

付録 III
古典統計力学および古典量子論の摘要

7 Boltzmann 統計

多数の粒子から成る複雑な力学的体系に対して，直接運動方程式を解いて個々の粒子の運動を決定することが困難であるばかりではなく，実際問題としてもそれが不必要な場合が多い。例えば非常に多数の分子から成る気体の種々な性質を明らかにするためには，個々の分子の運動を追求することよりも，むしろどんな速度で動く分子がいくつ位あるか，分子が容器の壁に衝突する回数はどの位であるか，壁に与える運動量は平均としていくつくらいであるか等を知ることが重要となる。このような目的のために，気体運動論が発達し，それがさらに一般化されて**統計力学**と呼ばれる一つの理論ができあがったのである。

いま自由度が f の体系が，正準変数 q_i, p_i $(i = 1, 2, \ldots, f)$ によって記述されるものとすると，運動の法則は Hamilton の正準方程式 (I.10) で与えられる。各瞬間における体系の運動状態は q_i, p_i を座標とする $2f$ 次元の位相空間における代表点で表され，時間の経過と共にこの代表点は一つの軌道を描く。ところで自由度 f が非常に大きい場合には，q_i, p_i の全部を知ることは困難であるから，ある瞬間に体系が位相空間のどの点を占めるかを明言できないことになる。

このような場合を統計力学的に取り扱うために，全く同様な体系が同時に無数に存在するものと想像しよう。それらは位相空間に散らばった無数の代表点

の集合として表されるので，その分布の密度を表す関数

$$\rho(q_1, q_2, \ldots, q_f, p_1, p_2, \ldots, p_f, t) \tag{III.1}$$

を与えることによって，この集合の性質は特徴づけられる。いま時刻 t において位相空間の微小体積

$$\mathrm{d}v = \mathrm{d}q_1, \ldots, \mathrm{d}q_f, \mathrm{d}p_1, \ldots, \mathrm{d}p_f$$

を占める代表点の全体を考えると，その数は $\rho\,\mathrm{d}v$ である。時間が経てばこれらが全体として移動し，ρ も $\mathrm{d}v$ も変わるが，数 $\rho\,\mathrm{d}v$ は変わらないはずである。このことは**連続の条件**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{f} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) \right\} = 0 \tag{III.2}$$

で表される。ところで q_i, p_i は正準方程式 (I.10) を満足すべきであるから，(III.2) は直ちに

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{f} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i \right) = 0 \tag{III.3}$$

と書きかえられる。これは任意の一つの代表点が，時間と共に位相空間を速度 (q_i, p_i) で移動する際，次々に占めて行く点における密度が常に一定であることを表し，

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{III.3$'$}$$

と書くことができる。これを **Liouville の定理**という。これを別の言葉でいえば，代表点の集合が占める体積は，それが時間と共に移動しても変わらないことを意味している。

これに対して，位相空間の各点における密度が時間的に変化しない場合，すなわち

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \tag{III.4}$$

という条件が満足される場合に，代表点の分布は定常的であるといわれる。例えば代表点の分布が一様な場合，すなわち

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_i} = \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = 0 \quad i = 1, 2, \ldots, f \tag{III.5}$$

の場合には，Liouville の定理 (III.3) により，分布は**定常的**でもある。あるいはまた ρ が体系のエネルギー，すなわち Hamilton 関数だけの関数である場合には，(III.3) において

$$\sum_{i=1}^{f} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} p_i \right) = \sum_{i=1}^{f} \left(\frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$$

となるので，分布はやはり定常的となる。Gibbs はこれらの中から**正準集合**というものを選んだ。それは密度分布がエネルギー E の関数として

$$\rho = \exp\left(\frac{\Psi - E}{\Theta} \right) \tag{III.6}$$

という形を取る場合を指している。ただし Ψ, Θ は定数で，k を Boltzmann 定数，T を絶対温度とした場合 $\Theta = kT$ が成立する。Boltzmann が主として使ったのは**微細正準集合**であって，それはエネルギーが E と $E + \mathrm{d}E$ の間の薄い曲面上で ρ が一定値を持ち，その他で 0 であるような分布を意味している。

さて気体論ないしは統計力学において最も重要なのは，非常に多くの同種類の粒子，気体ならば分子が集まって一つの力学的体系を形成し，しかもそれらの相互作用があまり大きくない場合である。上に考えたのは，このような大きな体系が，さらに同時に多数存在するとした場合の全集合であった。いま体系を構成する個々の分子の自由度を n とし，分子の総数を N とすれば

$$f = nN \tag{III.7}$$

である。そこでこれらの分子に共通な $2n$ 次元の位相空間を考えてみると体系の一つの運動状態は—— $2f$ 次元の体系空間での一点であると同時に——$2n$ 次元の分子空間の N 個の点の集まりでもある。したがって体系空間で密度が ρ の分布を持った集合を考えると，分子空間では点の集まりのまた集まりがこ

れに対応する。それが全部重なり合った結果として得られる分子空間における点の分布はどのようなものであるか。Darwin および Fowler は体系空間における微細正準集合に対応する，分子空間における分布——すなわち一種の平均分布——を求めた。それは既に Boltzmann らによって以前から知られていた最もあり得べき分布と同じ形をしている。最もあり得べき分布とは次のようなものを意味する。分子空間を多数の極めて小さな細胞に区分し，$1, 2, \ldots$ 等の番号を付けたとし，体系空間の一点に対応して，分子空間の N 個の点が各細胞へそれぞれ

$$m_1, m_2, \ldots \tag{III.8}$$

という数だけ配分されたとすると，当然

$$m_1 + m_2 + \cdots = N \tag{III.9}$$

が成立する。次に各細胞に属する分子のエネルギーをそれぞれ

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$$

とすると，全エネルギー E は

$$\varepsilon_1 m_1 + \varepsilon_2 m_2 + \cdots = E \tag{III.10}$$

で与えられる。ところで分子空間での一つの分布 (III.8) に対応する体系空間の点は一般に一つではなく，

$$\frac{N!}{m_1! m_2! \ldots} \equiv W \tag{III.11}$$

個だけある。なぜかといえば異なる細胞内の分子を入れかえたものは，分子空間では同じ分布であるが体系空間では異なる点で表されるからである。そこで体系空間で微細正準集合を基準にすると，分子空間で (III.8) で示した一つの分布が実現される確率は，(III.11) で与えられる W に比例するものと考えられるので，分子の総数 N および全エネルギー E が一定であるという条件の下に，最もあり得べき分布，すなわち W が極大となるような分布を求めると

$$m_i = A\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad i = 1, 2, \ldots \tag{III.12}$$

が得られる。ただし A は定数である。(III.12) を (III.9) および (III.10) に代入すれば，A, T が N, E の関数として与えられることになる。

さらに各細胞の大きさを無限に小さくした極限を取ると，分子空間の各点 $(q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n)$ の付近の

$$\mathrm{d}v = \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_n \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_n$$

という微小体積内に含まれる分子の数は

$$a\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\mathrm{d}v \tag{III.13}$$

となる。ただし a は定数，ε は運動状態が $(q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n)$ にある分子のエネルギーを意味する。定数 a および絶対温度 T の値は

$$\left.\begin{aligned} a\iiint \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}v &= N \\ a\iiint \varepsilon\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,\mathrm{d}v &= E \end{aligned}\right\} \tag{III.14}$$

という条件から決定される。古典統計力学では熱平衡の状態において (III.13) のような分布が実現されるものと仮定して，諸種の物理量の統計的平均値を求めるのである。これを普通 **Boltzmann 統計**と呼んでいる。ところで実際に存在するのは一つの体系であって，その集合ではない。そしてこの体系に関する任意の物理量の長い時間にわたる平均値が知りたいのである。しかしこのような時間的平均を直接計算することは困難であるから，その代わりに上述のような体系の集合についての，任意時刻における統計的平均値を求めるのである。この両者が一致するのは任意の物理量の時間的平均値が，集合の中のどの体系についても等しいという仮定が成立する場合である。これを**エルゴードの仮説**という。この仮説の当否は長い間の論争の種であったが，その詳細に立入ることは差し控える。

さて Boltzmann 統計にしたがえば，分子，あるいは一般に体系を構成する粒子の自由度の一つ一つが持つ運動エネルギーの長時間にわたる平均値はすべて相等しく

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2}kT \quad i = 1, 2, \ldots, n \tag{III.15}$$

という関係が成立する。したがって各分子の自由度が n，分子の数が N ならば，全エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= N\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i \\ &= Nn\cdot\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}fkT \end{aligned} \tag{III.16}$$

となる。これを**均等分配の法則**と呼ぶ。例えば単原子よりなる理想気体の 1 モルを取ると，N は Avogadro 数で，$n=3$ であるから

$$E = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}RT \tag{III.17}$$

となり，定容比熱あるいは定積比熱は

$$C_{\mathrm{v}} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{2}R \cong 3\ (\text{カロリー})/(\text{度}) \tag{III.18}$$

となる。次に体系を構成する各粒子が平衡の位置のまわりに小振動を行う場合には，位置エネルギーは平均として運動エネルギーに等しいので，これに対しても均等分配の法則が成立する。例えば固体の 1 モルを取ると，振動の自由度は $3N$ で平均として各自由度が kT のエネルギーを持つので，全エネルギーは

$$E = 3NkT = 3RT \tag{III.19}$$

で，比熱は

$$C_{\mathrm{v}} = 3R \cong 6\ (\text{カロリー})/(\text{度}) \tag{III.20}$$

となり，**Dulong–Petit** の法則と一致する。

8 熱輻射の理論

熱輻射の理論の発達を振り返ってみるたびに，それが非常に特異な存在であると同時に，いかにも難解なものであることを感ずるのである。その理由は色々あるであろうが，結局それは熱輻射の現象そのものが極めて複雑なためで

あると考えられる。今日においても物体と輻射とがある温度で平衡を保つに到る機構を残りなく闡明(せんめい)することは決して容易ではない。それだからこそ熱力学および電気力学を足場として，熱輻射の一般理論を築き上げた Kirchhoff 以来の諸学者の労苦がどんなものであったかが想像されると共にそれにもかかわらず正しい結果に到達し得た学者達の天才に驚かざるを得ないのである。しかしここで歴史的興味を補足する余裕はないから，理論の最も重要な結果だけを羅列するに止める。

一口に熱輻射といっても，それは輻射を出す物体の色々な性質によって左右されるものである。それらの詳細に立ち入ることはひとまず断念し，**黒体**と呼ばれる一つの理想的な物体を考え，これとある温度で平衡状態にある輻射，すなわち**黒体輻射**を論ずることによって満足しようというのが Kirchhoff の出発点であった。黒体とはその表面に入射する輻射を全部吸収し，少しも反射，透過または散乱しないような物体を意味する。言い換えれば入射した輻射のエネルギーは一旦黒体内に貯えられ，形を変えて，一般に異なる波長の輻射として再放出されることを意味する。このような物体はもちろん実際には存在しないが，完全に輻射を反射するような壁で囲まれた空洞を考え，この中に極く小さな黒体の粒を入れたとする。空洞の中の輻射と黒体とが絶対温度 T で平衡状態に達したとすると，そこに黒体輻射が実現される。これを**空洞輻射**と呼ぶ。そこで空洞の単位体積内に含まれるエネルギーを U とすると，一般の輻射が電磁場で表されることから，当然

$$U = \frac{1}{8\pi}(E^2 + H^2) \tag{III.21}$$

が成立しなければならない。ただし E, H はその点の電場および磁場を表す。一方において輻射を種々の振動数の電磁波の集まりと考え，振動数が $(\nu, \nu + \mathrm{d}\nu)$ の間にある輻射エネルギーの密度を $u_\nu\,\mathrm{d}\nu$ とすると

$$U = \int_0^\infty u_\nu\,\mathrm{d}\nu \tag{III.22}$$

が成立する。Kirchhoff はまず熱力学の第二法則に基づき，分布関数 u_ν が振動数 ν および絶対温度 T だけの関数で，壁ないしは黒体を構成する物質には

無関係であることを示した。次いで Boltzmann は同じく熱力学に立脚して，輻射のエネルギー密度 U が絶対温度 T の四乗に比例すべきこと，すなわち

$$U = \sigma T^4 \tag{III.23}$$

という関係があることを証明した。ただし σ は比例の定数である。これを **Stefan–Boltzmann の法則**と呼ぶ。さらに Wien は空洞の壁を除々に動かした場合，壁によって反射される輻射の振動数が，Doppler の原理によって変化することを考慮し，u_ν は一般に

$$u_\nu(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \tag{III.24}$$

という形を持つべきことを証明した。ただし $f(x)$ は x の任意関数を表す。振動数 ν の代わりに波長 λ を変数として分布関数 u_λ を作ると，これが極大となる波長 λ は絶対温度 T に逆比例することが直ちに示される。これを **Wien の変位法則**と呼ぶ。

そこで u_ν の形をさらに詳しく定めるために，空洞内の黒体粒子として，種々の振動数を持つ多数の調和振動子の集まりを想像する。それが例えば周囲の気体分子と絶対温度 T で熱平衡にあるならば，均等分配定理により各振動子の平均エネルギーは

$$\overline{\varepsilon(T)} = kT \tag{III.25}$$

となっているはずである。ところが一方において，平衡状態では振動子のエネルギーの時間的平均 ε と，輻射場のエネルギー密度の分布を表す関数 u_ν との間に (II.38) という関係式が成立するはずであるから，

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \tag{III.26}$$

が成立しなければならない。これがすなわち **Rayleigh–Jeans の輻射式**である。

この式が実際と一致しないのみならず，それ自身としても重大な欠陥を持っていることは，本文の第 1 章第 2 節「作用量子の発見」で詳しく論じた。これ

に対して Planck が取った救済策は，振動子のエネルギー ε はある単位 ε_0 の整数倍に限られるという仮説であった。この仮説にしたがえば振動子のエネルギーの平均値 ε は，(III.14) のような積分を無限級教で置きかえることにより，

$$\varepsilon = \frac{E}{N} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon_0 \mathrm{e}^{-\frac{n\varepsilon_0}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{n\varepsilon_0}{kT}}} \tag{III.27}$$

という形を取ることになる。この級数の和は容易に求められ

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} \tag{III.27'}$$

となる。ところでこれと (II.38) とから得られる表式

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{\varepsilon_1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} \tag{III.28}$$

が，Wien の求めた一般形 (III.24) の特殊の場合であるためには，ε_0 は振動数 ν に比例しなければならない。すなわち

$$\varepsilon_0 = h\nu$$

という形を取らなければならないことになり，本文で述べた **Planck の輻射式**

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\varepsilon_0}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{III.29}$$

が得られる。さらにこの式を (III.22) に代入して，ν に関する積分を遂行すると，Stefann–Boltzmann の法則 (III.23) が得られる。その際

$$\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} \tag{III.30}$$

となる。

Einstein は Planck の仮説を固体の比熱の理論に応用した。すなわち固体の一つの固有振動の振動数を ν とすると，これは一つの調和振動子の運動に基づくものとし，そのエネルギーは $h\nu$ の整数倍の値しか取り得ないものと考える

と，平均のエネルギーはやはり (III.27) の形となる。したがって固体 1 モルの比熱は

$$C_\nu = 3R\frac{\left(\dfrac{h\nu}{kT}\right)^2 \mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}}}{(\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}}-1)^2} \tag{III.31}$$

となる。これは低温において比熱が Dulong–Petit の値 (III.20) より小さくなる事実とよく一致する。その後 Debye，Born–Kármán らは固体の種々の固有振動を考慮した一般式を求め，実験とよく一致することを示した。

なお量子力学においては，調和振動子のエネルギーの固有値は $h\nu$ の整数倍ではなく

$$\varepsilon = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu \quad n=0,1,2,\ldots \tag{III.32}$$

となり，$\frac{1}{2}h\nu$ という**零点エネルギー**を持つことになるが（第 2 章「波動力学の概観」第 2 節「Schrödinger の方法」参照），これは温度に無関係な付加定数として現れてくるだけであるから，上記の推論に本質的な変化は起ってこない。

さらにまた Einstein は Planck の分布公式を認めた場合に**輻射の揺動**がどうなるかを検討した。いま黒体輻射によって満たされている，大きな体積 V の領域内の極めて小さな部分を考え，その部分の体積を v とすると，この中に含まれる輻射で振動数が $(\nu,\nu+\mathrm{d}\nu)$ の間にあるもののエネルギー E は，時間と共に始終変動しているであろう。その時間的平均値を $\bar{E}$ とし，平均値からのずれすなわち，揺動

$$\varepsilon = E-\bar{E}$$

の二乗の平均を取ると

$$\bar{\varepsilon}^2 = \bar{E}^2-(\bar{E})^2 \tag{III.33}$$

という関係がある。一方において u_ν はエネルギー密度の平均的な分布を意味する関数であるから

$$E = v\cdot u_\nu \mathrm{d}\nu \tag{III.34}$$

が成立するはずである。そこで温度 T で平衡状態にある，体積 v の部分の輻

射エネルギーが値 E をとる確率を，Gibbs の統計 (III.6) にしたがって

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

に比例するものとすれば，

$$\bar{\varepsilon}^2 = kT^2\frac{\mathrm{d}\bar{E}}{\mathrm{d}T} \tag{III.35}$$

という関係が成立する。そこでこの式の右辺に (III.34) を代入し，u_ν として Planck の輻射式 (III.29) を取ると

$$\bar{\varepsilon}^2 = \bar{E}\cdot h\nu + \frac{(\bar{E})^2c^3}{8\pi\nu^2 v\,\mathrm{d}\nu} \tag{III.36}$$

が得られる。この式の右辺の第二項は輻射を種々の波長および位相を持った波の重ね合わせと見なし，それらの干渉に基づくエネルギーの揺動を計算した結果と一致する。これに対して第一項は $h\nu$ というエネルギーを持った粒子，すなわち光子が体積 v の中に $n = E/h\nu$ だけあると考えた場合の揺動に他ならない。ここに光に対する粒子・波動の二重性が明瞭に現れているのである。

9 原子構造の理論

本文第 1 章で述べたように，Bohr は原子内の電子の運動に対し

$$\oint p\,\mathrm{d}q = nh \quad n = 1, 2, \ldots \tag{III.37}$$

という量子条件を適用し，無限に多くの可能な軌道の中から，実際に存在し得るものを選び出したのである。この式の左辺は (1.41) によれば作用変数 J に他ならない。古典力学によれば，すべての量は運動の法則にしたがって連続的に変化するはずであるのに，この J が (III.37) で規定される離散的な値しか取り得ないとすれば，すなわちそこに矛盾を生ずるおそれがある。このような困難を回避するために Ehrenfest は**断熱仮説**というものを設定した。すなわち運動状態の変化が非常に緩やかに行われる限りにおいて，古典力学の諸法則がそのまま成立すると仮定する。ところが一方において作用変数 J は，極めて緩

やかな変化——例えば体系を表す Hamilton 関数に合まれているパラメータを徐々に変えるような変化——に際して，その値を変えないことが証明される。すなわち J は**断熱不変量**である。したがって緩慢な変化に対しては他の量は変わっても J は同じ値を持ち続ける。これに反して急激な変化に対しては，J は一般に不連続的な変化をするであろうが，そこではもはや古典力学の諸法則が成立たないものと考えれば矛盾はなくなる。

以上は自由度が 1 の場合の話であるが，一般に自由度が f の体系が多重周期運動をしている場合には，f 個の作用変数 $J_1, J_2, \ldots, J_f$ に対して，

$$\left.\begin{aligned} J_i &= \oint p_i \,\mathrm{d}q_i = n_i h \\ n_i &= 0, 1, 2, \ldots, \quad i = 1, 2, \ldots \end{aligned}\right\} \tag{III.38}$$

という量子条件を仮定すればよい。ただし，$n_i = 0$ は除かねばならない場合もある。また作用変数の中には正の値を取らず，負の値のみを取るものがあるかもしれない。その場合には符号を変えたもの，言い換えれば軌道上の線積分の向きを逆にしたものを改めて作用変数に取ればよい。もっと一般的にはしかし，一つの作用変数例えば，J_i が正負両方の値を取り得る場合も考えられる。そんな場合には，n_i として負の整数値をも付加する他ない。

そこで電子がポテンシャル $V(r)$ で表される中心力場で，周期運動を行う場合を考える。球座標 (r, θ, φ) を使えば作用関数 $S(r, \theta, \varphi)$ は (I.35) という形に分離できる。ところが中心力場では，電子の軌道は必ず一平面上にあるので，これを $\theta = \frac{\pi}{2}$ の平面に取ると，θ 方向の運動量は 0，すなわち

$$p_\theta = \frac{\mathrm{d}S_\theta}{\mathrm{d}\theta} = 0$$

となるはずである。実際 (I.36) において

$$a_3 = a_2$$

と置けば，$\theta = \frac{\pi}{2}$ 対して p_θ は 0 となる。したがって量子条件 (III.38) は

$$\left.\begin{aligned} J_\varphi &= \int p_\varphi \,\mathrm{d}\varphi = 2\pi a_2 \\ &= (l+1)h \quad l = 0, 1, 2, \ldots \\ J_r &= \int p_r \,\mathrm{d}r = \int \sqrt{2m(E-V) - \frac{a^2}{r^2}}\,\mathrm{d}r \\ &= n_r h \quad n_r = 1, 2, \ldots \end{aligned}\right\} \tag{III.39}$$

となる。ただし $p_\varphi = a_2$ は力の中心に関する電子の角運動量を意味している。その 2π 倍が J_φ となる。(III.39) の初めの式の右辺を $(l+1)h$ と置いたのは，$J_\varphi = 0$ という場合を除外するためである（$J_\varphi = 0$ ならば軌道は力の中心を通る直線となり，電子が原子核に衝突してしまう場合にあたる）。

特に水素型原子の場合には電子は $\theta = \frac{\pi}{2}$ の平面上で，原子核を一つの焦点とする楕円軌導を描く。この場合

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \tag{III.40}$$

と置いて，J_r を計算すると

$$J_r = 2\pi Ze^2\sqrt{\frac{m}{-2E}} - (l+1)h = n_r h \tag{III.41}$$

となり，これを E について解けば

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2} \quad n = n_r + l + 1 = 1, 2, \ldots \tag{III.42}$$

となり，再び **Balmer の公式**が得られる。こうして得られる軌道，いわゆる **Sommerfeld の楕円軌道**は二つの量子数，すなわち**主量子数** n（または動径量子数 n_r）および**方位量子数** l によって区別される。その中で特に $n_r = 0$，（すなわち $l = n - 1$）という条件を満たすものが，Bohr によって最初に求められた円軌道に他ならない。n を固定して，l を $n-1$ から順次 0 まで減じて行けば図 12 のように，段々と扁平な軌道が得られる。また n が大きくなれば楕円の長径は n^2 に比例して増加する。原子番号 Z が大きくなると，軌道の大きさは，$1/Z$ に比例して減少する。

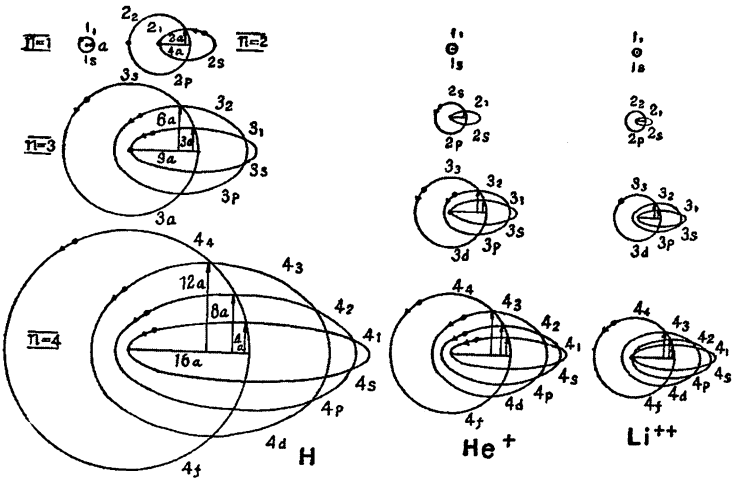


図 12

以上のように，水素型原子のエネルギー準位は主量子数 n だけで定まるので，同じ準位に属し，l の異なる軌道がいくつもある。すなわち縮退が起っているのであるが，これは力のポテンシャルが (III.40) のような Coulomb 型であるという特殊事情による（この点は量子力学においても全く同じである）。一般の原子，例えばアルカリ原子の場合には，最外部の価電子に対する内部電子の影響が，核の電場に対する遮蔽となって現れポテンシャルは Coulomb 型ではなくなる。このような場合には，n だけでなく，l によってもエネルギー準位が違ってくる。しかしこれでも未だ縮退が完全に除かれたのではない。なぜかといえば軌道の形や大きさは同じでも，軌道平面の向きの異なるものがいくつか存在し得るからである。上の例では軌道を $\theta = \frac{\pi}{2}$ の平面上に取ったが，この制限を除けば，J_φ, J_r の他に J_θ も 0 でない値を取ることになり，これに対する量子数 m が付加されることになる。そこで軌道は主量子数方位量子数および**磁気量子数** m によって区別されることになる（この点も量子力学と同じである）。

付録 IV
直交関数系

10 固有値問題によって定義された直交関数系

10.1 球関数

中心力のもとでの運動に対する固有関数は一般に本文の第 2 章 (9.4) のような形である。その中で (θ, φ) に関する部分は

$$\Theta(\theta)\Phi(\varphi) = P_l^m(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{IV.1}$$

といういわゆる球関数になっている。ただし

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}x^{|m|}} P_l(x) \tag{IV.2}$$

$P_l(x)$ は **Legendre** の多項式で

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{\mathrm{d}^l (x^2-1)^l}{\mathrm{d}x^l} \tag{IV.3}$$

で定義されている。l, m の取り得る値は

$$\left.\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, \ldots \\ m &= -l, -l+1, \ldots, 0, \ldots, l-1, l \end{aligned}\right\} \tag{IV.4}$$

である。

Legendre の多項式は周知のように

$$\frac{1}{\sqrt{1-2rx+r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l P_l(x) \tag{IV.5}$$

という展開の係数として現れる。したがってこの式において $x=1$ と置いて両辺を比較すると，直ちに

$$P_l(1) \quad l=0,1,2,\ldots \tag{IV.6}$$

が得られる。また (IV.5) の両辺を r について微分すると

$$\frac{x-r}{\sqrt{1-2rx+r^2}^3}=\sum_l lr^{l-1}P_l(x) \tag{IV.7}$$

となるので，両辺に $(1-2rx+r^2)$ を乗ずると，

$$\sum_l (x-r)r^lP_l(x)=\sum_l (1-2rx+r^2)lr^{l-1}P_l(x) \tag{IV.8}$$

となる。そこで両辺の r^l の係数を比較すれば

$$(2l+1)xP_l=(l+1)P_{l+1}+lP_{l-1} \tag{IV.9}$$

が得られる。さらに (lV.5) の両辺を x で微分すると

$$\frac{r}{\sqrt{1-2rx+r^2}^3}=\sum_l r^lP_l'(x) \tag{IV.10}$$

となるので，直ちに

$$P_l=P_{l-1}'-2xP_l'+P_{l+1}' \tag{IV.11}$$

が得られる。また (lV.9) の両辺を一回微分して (IV.11) を代入すると

$$(2l+1)P_l=P_{l+1}'-P_{l-1}' \tag{V.11'}$$

も得られる。(IV.9)，(lV.11) の二つから P_l の満足すべき微分方程式

$$(1-x^2)P_l''-2xP_l'+l(l+1)P_l=0 \tag{IV.12}$$

が得られる。これは本文 (9.7) において，$m=0$ と置いた場合に $\Theta(\theta)=P_l(\cos\theta)$ の満足すべき式と同形である。このことおよび x^l の係数を比較する

ことにより，(IV.5) で定義された P_l が (IV.3) で定義された Legendre の多項式と同じものであることが理解される。

(IV.1) が直交関数系を作っていることは，その由来から明らかである。これを規格化するには

$$\begin{aligned}&\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}|P_l^m(\cos\theta)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}|^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\\=&2\pi\int_{-1}^{+1}\{P_l^m(x)\}^2\,\mathrm{d}x\end{aligned}\tag{IV.13}$$

を計算する必要がある。(IV.2) を代入すると (IV.13) は

$$\begin{aligned}&2\pi\int_{-1}^{+1}(1-x^2)^{|m|}\left(\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}x^{|m|}}P_l(x)\right)^2\mathrm{d}x\\=&2\pi\int_{-1}^{+1}(1-x^2)^{|m|}\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}x^{|m|}}P_l(x)\cdot\frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^{l+|m|}(x^2-1)^l}{\mathrm{d}x^{l+|m|}}\,\mathrm{d}x\end{aligned}$$

となる。そこで最後の項に含まれる $l+|m|$ 回の微分を，部分積分によって，前の項へ移して行くと，積分されて出てくる項は $x=\pm1$ を入れると常に 0 になってしまう。なぜかといえばそれは必ず $(1-x^2)$ のべきを含んであるからである。したがって $l+|m|$ 回の部分積分を行った結果として残るのは

$$\frac{2\pi}{2^l l!}(-1)^l\int_{-1}^{+1}(x^2-1)^l\frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}x^{l+m}}\{(1-x^2)^{|m|}\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}x^{|m|}}P_l(x)\}\,\mathrm{d}x\tag{IV.13$'$}$$

だけである。{ } の中は x に関して $l+|m|$ 次の多項式で $x^{l+|m|}$ の係数は

$$\frac{(2l)!}{2^l l!(l-|m|)!}$$

であるから (IV.13$'$) は結局

$$\frac{2\pi\cdot(2l)!(l+|m|)!)}{2^{2l}(1!)^2(l-|m|)!}\int_{-1}^{+1}(1-x^2)^l\,\mathrm{d}x$$

となる。しかし再び部分積分を繰返すことによって

$$\int_{-1}^{+1}(1-x^2)^l\,\mathrm{d}x=\frac{2l}{2l+1}\int_{-1}^{+1}(1-x^2)^{l-1}\,\mathrm{d}x$$

$$= \frac{2^{2l}(l!)^2}{(2l+1)!} \cdot 2$$

が得られる。したがって (IV.13) の積分の値は

$$\frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(1-|m|)!}$$

となる。ゆえに (IV.1) の代わりに

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{IV.14}$$

と取れば，規格化された球関数が得られるわけである。

次に (IV.11′) の両辺を $|m|$ 回微分して $(1-x^2)^{\frac{|m|+1}{2}}$ を乗ずると，(IV.2) により

$$(2l+1)\sin\theta P_l^m(\cos\theta) = P_{l+1}^{m\pm1}(\cos\theta) - P_{l-1}^{m\pm1}(\cos\theta) \tag{IV.15}$$

が得られる。ただし $\pm$ の複号は $m \lessgtr 0$ にしたがって $+$ または $-$ を取る。これからして

$$\int_0^\pi \sin\theta P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^{m'}(\cos\theta) \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \tag{IV.16}$$

という積分が 0 とならないのは

$$l' = l \pm 1, \quad m' = m \pm 1 \tag{IV.17}$$

という場合に限られることがわかる。さらに (IV.9) を $|m|$ 回微分すると

$$(2l+1)x\frac{\mathrm{d}^{|m|}P_l}{\mathrm{d}x^{|m|}} + (2l+1)|m|\frac{\mathrm{d}^{|m|-1}P_l}{\mathrm{d}x^{|x|-1}} = (l+1)P_{l+1}^{|m|} + lP_{l-1}^{|m|}$$

あるいは両辺に $(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}$ を乗ずると

$$\begin{aligned}(2l+1)\cos\theta P_l^m(\cos\theta) \pm (2l+1)m\sin\theta P_l^{m\pm1}(\cos\theta) \\ = (l+1)P_{l+1}^m(\cos\theta) + lP_{l-1}^m(\cos\theta)\end{aligned} \tag{IV.18}$$

が得られる。ただし複号は $x \leqq 0$ に対応している。(IV.15) において m ($\leqq 0$) の代わりに，$m \pm 1$ と取り，$\pm m$ を乗じて (IV.18) の両辺に加えると

$$(2l+1)\cos\theta P_l^m(\cos\theta) = (l \pm m + 1)P_{l+1}^m(\cos\theta) + (l \pm m)P_{l-1}^m(\cos\theta) \quad \text{(IV.19)}$$

が得られる。これからして

$$\int_0^\pi \cos\theta P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^{m'}(\cos\theta)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta$$

という積分が 0 にならないのは，

$$l' = l \pm 1, \quad m' = m \qquad \text{(IV.20)}$$

である場合に限られる。(IV.17)，(IV.20) から本文第 3 章 (13.48) で示される**選択規則**が出てくる。

なお単位球面上——言い換えれば $0 < \theta < \pi, 0 < \varphi < 2\pi$ という領域内——で定義された関数 $f(\theta, \varphi)$ は，いくつかの一般的な条件を満たす場合，球関数 (IV.11) によって

$$f(\theta,\varphi) = \sum_{l,m} a_{lm} Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad \text{(IV.21)}$$

という形に展開できることが知られている。この意味において Y_{lm} という直交関数は**完全性の条件**を満足していると呼ばれる（次節参照）。

10.2 Laguerre の多項式

水素原子の問題に現れてくる固有関数は，本文第 2 章 (9.4) で示されるように

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \chi(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

あるいは

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \chi(x)Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad \text{(IV.22)}$$

という形に書ける。ただし $x = \frac{2r}{r_0}, r_0 = \frac{na_1}{Z}$ で (9.33), (9.34) により

$$\left.\begin{aligned} \chi(x) &= \mathrm{e}^{-\frac{x}{2}} x^l L_{n+l}^{2l+1}(x) \\ L_k^m(x) &= \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m} L_k(x) \\ L_k(x) &= \mathrm{e}^x \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}x^k}(x^k \mathrm{e}^{-x}) \end{aligned}\right\} \tag{IV.23}$$

である。L_k は k 次の多項式で，**Laguerre の多項式**と呼ばれている。それは

$$\Psi(x,t) \equiv \frac{\mathrm{e}^{-\frac{xt}{1-t}}}{1-t} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{L_k(x)}{k!} t^k \tag{IV.24}$$

という展開の係数としても定義される。Ψ の定義から

$$(1-t)^2 \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (1-t-x)\Psi \tag{IV.25}$$

が得られるから，この両辺を (IV.24) のように展開し，t^k のべきを比較すると

$$L_{k+1}(x) - (2k+1-x)L_k(x) + k^2 L_{k-1}(x) = 0 \tag{IV.26}$$

が得られる。一方

$$(1-t)\frac{\partial \Psi}{\partial x} = -t\Psi \tag{IV.27}$$

という関係から

$$L_k'(x) - kL_{k-1}'(x) = -kL_{k-1}(x) \tag{IV.28}$$

が得られる。(IV.26) および (IV.28) から

$$xL_k' = kL_k - k^2 L_{k-1} \tag{IV.29}$$

が出てくるから，この式の両辺をさらに微分すれば L_k の満足すべき二階の微分方程式

$$xL_k'' + (1-x)L_k' + kL_k = 0 \tag{IV.30}$$

か得られる。この式から出発して，$u \equiv x^l L_{n+l}^{2l+1}$ の満足すべき方程式を求めれば，本文 (9.24) において $Br_0 = n$ と置いたのと一致する。

次に

$$\int_0^\infty \{\mathrm{e}^{-\frac{x}{2}} L_k(x)\}^2 \,\mathrm{d}x \tag{IV.31}$$

を計算してみると，前段と同じように k 回の部分積分を行った結果は

$$k! \int_0^\infty x^k \,\mathrm{e}^{-x} \,\mathrm{d}x = (k!)^2$$

となる。同様にしてさらに

$$\int_0^\infty \{\mathrm{e}^{-\frac{x}{2}} x^l L_{n+l}^{2l+1}(x)\}^2 x^2 \,\mathrm{d}x \tag{IV.32}$$

を求めると

$$\frac{2n((n+l)!)^3}{(n-l-1)!}$$

となる。したがって

$$R(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{r_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}}\chi(x) \tag{IV.33}$$

と取れば

$$\int_0^\infty R^2(r) r^2 \,\mathrm{d}r = 1 \tag{IV.34}$$

という規格化の条件が満たされることになる。したがって

$$\psi = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \tag{IV.35}$$

と取ることによって，全体として規格化の条件が成立することになる。これは，すなわち本文 (9.35) で与えられた関数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ である。

なお (IV.23) で定義された直交関数系もまた完全性の条件を満たすことが示される（次節参照）。

10.3 Hermite の多項式

本文第 2 章で述べたように，一次元調和振動子に対する Schrödinger 方程式の解として，(8.30) すなわち

$$\psi_n(x) = N_n \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x) \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{IV.36}$$

で定義される直交関数系が得られる。ただし H_n は

$$H_n(x) = (-1)^n \mathrm{e}^{x^2} \frac{\mathrm{d}^n \mathrm{e}^{-x^2}}{\mathrm{d}x^n} \tag{IV.37}$$

で定義される **Hermite の多項式**である。H_n は規格化の条件 (8.31) すなわち

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n|^2 \, \mathrm{d}x = 1 \tag{IV.38}$$

から決定される。(lV.36) を (IV.38) に代入すると

$$|N_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(x)(-1)^n \frac{\mathrm{d}^n \mathrm{e}^{-x^2}}{\mathrm{d}x^n} \, \mathrm{d}x = 1 \tag{IV.39}$$

となるから，部分積分を n 回繰返すと，積分された部分はいつも 0 となり，結局

$$|N_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-x^2} \frac{\mathrm{d}^n H_n}{\mathrm{d}x^n} \, \mathrm{d}x = 1 \tag{IV.39$'$}$$

が得られる。それにもかかわらず (IV.37) により H_n は n 次の多項式で

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2x)^{n-2} + \ldots \tag{IV.40}$$

という形であるから

$$\frac{\mathrm{d}^n H_n}{\mathrm{d}x^n} = 2^n \cdot n!$$

となり，(IV.39) の左辺は

$$|N_n|^2 2^n \cdot n! \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-x^2} \, \mathrm{d}x = |N_n|^2 2^n \cdot n! \sqrt{\pi}$$

となる。したがって本文 (8.30) で示されるように

$$N_n = (2^n \cdot n! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} \tag{IV.41}$$

と取れば (IV.39′)，すなわち規格化の条件が満たされる。

Hermite 多項式は次のように展開の係数としても定義される。すなわち

$$\Psi(x,t) \equiv \mathrm{e}^{-t^2+2xt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(x)}{n!} t^n \tag{IV.42}$$

という展開における t^n の係数は

$$H_n(x) = \left(\frac{\partial^n \Psi(x,t)}{\partial t^n} \right)_{t=0} \tag{IV.43}$$

であるが，これは (IV.37) の定義と一致する。次に

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = 2t\Psi \tag{IV.44}$$

という関係式の両辺を t のべき級数に展開し，t^n の係数を比較すると

$$H_n'(x) = 2nH_{n-1}(x) \tag{IV.45}$$

が得られる。さらに

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} - 2x\Psi + 2t\Psi = 0 \tag{IV.46}$$

という関係式の両辺の展開の係数を比較すると

$$H_{n+1} - 2xH_n + 2nH_{n-1} = 0 \tag{IV.47}$$

が得られる。(IV.45) と (IV.47) を組み合わせると H_n は

$$H_n'' - 2xH_n' + 2nH_n = 0 \tag{IV.48}$$

という二階の微分方程式の解であることが知られる。これは本文 (8.20) の式に (8.28) の関係を代入したものに他ならない。

最後に (IV.36) で定義された直交関数系もやはり完全性の条件を満足することが示される。完全性の問題は次節において，もっと一般的な立場から改めて論じたいと思う。

11 固有関数の一般的性質

11.1 Sturm–Liouville の問題

変数 x の関数 $y(x)$ が $a < x < b$ という領域で Sturm–Liouville 型の微分方程式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(p\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right) - qy + \lambda\rho y = 0 \tag{IV.49}$$

を満足するものとする。ただし λ は定数で $p(x), q(x)$ は $a < x < b$ の領域において連続で微分可能な実関数で，$\rho(x)$ はこの領域で常に正の値を取る連続関数であると仮定する。この方程式の解 $y(x)$ の中で，境界条件

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1 y(a) + \alpha_2 y'(a) &= 0\\ \beta_1 y(b) + \beta_2 y'(b) &= 0\end{aligned}\right\} \tag{IV.50}$$

または

$$\left.\begin{aligned}y(a) &= y(b)\\ p(a)y'(a) &= p(b)y'(b)\end{aligned}\right\} \tag{IV.50$'$}$$

を満たす関数を求める問題を特に **Sturm–Liouville の問題**と呼ぶ。ただし $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ は実定数を表す。λ のある値 λ_n に対して，この問題が解 $y_n(x)$ を有する場合，λ_n を固有値，$y_n(x)$ を固有関数と呼ぶ。いま λ_n と異なる任意の固有値を λ_m とし，これに属する固有関数を $y_m(x)$ とすると，

$$\int_a^b \tilde{y}_m y_n \rho \,\mathrm{d}x = 0 \tag{IV.51}$$

となる関係が成立することを容易に証明できる。ただし $\tilde{y}_m$ は y_m に対する共役複素関数を意味する。この場合，y_n, y_m は互いに直交すると呼ぶ。

前節で論した直交関数系は，いずれも Sturm–Liouville の問題の解として得られたものと見なすことができる。例えば球関数 $P_l^m(\cos\theta)$ は (IV.49) において

$$\left.\begin{aligned}x &= 0, & a &= 0, & b &= \pi\\ d &= \sin\theta, & q &= \frac{m^2}{\sin\theta}, & \rho &= \sin\theta\end{aligned}\right\} \tag{IV.52}$$

と取った場合の固有関数に他ならない。この場合の固有値は $\lambda = l(l+1)$ $(l = 0, 1, 2, \ldots)$ という形をしている。そして m を固定し，l と l' を異なる値に取ると (IV.51) に対応し

$$\int_0^\pi P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^m(\cos\theta) \sin\theta \,\mathrm{d}\theta = 0 \tag{IV.53}$$

となる直交関係が得られる。

ただしこの場合には，境界条件として (IV.50) または (IV.50′) の代わりに

$$\left.\begin{aligned} x = a, b \text{ において } y' \text{ が有限}, \\ \text{かつ } \lim_{x \to a,b} p(x)y(x) = 0 \end{aligned}\right\} \tag{IV.50″}$$

という条件を取る必要がある。

Sturm–Liouville の問題は，次のような**変分の問題**に変形することができる。すなわち関数 y が——x に関する微分と独立な——変分 δy を受けたものとする。その場合

$$N[y] = \int_a^b \rho |y|^2 \, \mathrm{d}x \tag{IV.54}$$

という積分の値を一定に保つような変分を行った場合，

$$Q[y] = \int_a^b \{p|y'|^2 + q|y|^2\} \, \mathrm{d}x \tag{IV.55}$$

という積分の値をも不変にするという条件を満たす関数 y で，上記の境界条件を満たすものを求めてみると，Sturm–Liouville の問題の解と一致し，固有値 λ は

$$\lambda = \frac{Q[y]}{N[y]} \tag{IV.56}$$

で与えられることが示される。したがって固有値はすべて実数であることがわかる。その中で一番小さな数を λ_0 とすると，これに対応する固有関数 y_0 は，(IV.56) で示された比を極小にする関数であり，極小値が λ_0 に他ならないことが示される。次に y_0 に対して直交する関数，すなわち

$$\int_a^b \rho y_0 y \, \mathrm{d}x = 0 \tag{IV.57}$$

という条件を満たす関数の中で，(IV.56) を極小にする関数を y_1，極小値を λ_1 とすると，λ_1 が二番目の固有値になり，y_1 がこれに対応する固有関数となる。同様にして一般に第二番目以上の固有関数 $y_1, y_2, \ldots$ 及びこれに対応する固有値 $\lambda_2, \lambda_3, \ldots$ を求め得る。一般に，$n+1$ 番目の固有関数 y_n は

$$\int_a^b \rho y_i y \, \mathrm{d}x = 0 \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \tag{IV.58}$$

という n 個の条件を満足する関数 y の中で (IV.56) を極小にするものとなり，その場合の極小値が λ_n となることが示される。なお以上の推論において，関数 y としては，常に境界条件 (IV.50)，(lV.50′)，(lV50″) のいずれか一つを満たすものに限らねばならないことはもちろんである。

このようにして得られた λ の固有値の系列

$$\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots \tag{IV.59}$$

において

$$\lim_{n\to\infty} \lambda_n = \infty \tag{IV.60}$$

となる場合には

$$y_0, y_1, y_2, \dots$$

という直交関数系は次のような**完全性の条件**を満足する。すなわち $f(x)$ が領域 $a < x < b$ において断片的に連続——全領域をいくつかに区分した場合，各領域内で連続——であり，二乗積分可能な関数，すなわち

$$\int_a^b \tilde{f} f \rho \, \mathrm{d}x \tag{IV.61}$$

を有限にするような関数であったとすると，

$$\lim_{N\to\infty} \int_a^b |f - \sum_{n=0}^{N} c_n y_n|^2 \rho \, \mathrm{d}x = 0 \tag{IV.62}$$

が成立する。ただし

$$\int_a^b \tilde{y}_n y_n \rho \, \mathrm{d}x = 1 \tag{IV.63}$$

という規格化の条件が $n = 0, 1, 2, \dots$ に対して満足されるものとし，

$$c_n = \int_a^b \tilde{y}_n f \rho \, \mathrm{d}x \tag{IV.64}$$

と取るものとする。

前節の例において，Legendre の多項式ないし Hermite の多項式から作った固有関数系に対しては，(IV.60) の条件は満たされているので，それらが完全

直交関数系を形成していることは明らかである。Laguerre 多項式から作った関数系に対して (IV.60) の条件は満たされない。なぜかといえば量子数 n を大きくした極限においてエネルギー W_n の固有値は本文 (9.32) により 0 に収束するからである。ただしこの場合にも，やはり完全性の条件が満たされることを直接証明し得る。

11.2 固有値が連続である場合

粒子の自由運動の場合には，固有関数は任意の波長をもって任意の方向に進む平面波の形を取り得る。したがってエネルギーおよび運動量の固有値はいずれも連続的に異なる値を取り得る。この場合にはしかし，固有関数 ψ が遠方で小さくならないので

$$\int |\psi|^2 \, \mathrm{d}v$$

のように積分を全空間に対して行えば，明らかに無限大となる。したがってこのような場合の規格化の条件は本文第 5 章で逃べたように，δ 関数を含んだ形に書かれなければならないことになる。これによって直交性の条件も満足される。平面波からなる関数系の完全性を表現するものは，よく知られた Fourier 積分の定理であって，適当な制限条件を満足する，x, y, z の関数 $f(x, y, z)$ が一般に

$$f(x,y,z) = \iiint g(k_x, k_y, k_z) \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x + k_y y + k_z z)} \, \mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y \mathrm{d}k_z \qquad \text{(IV.65)}$$

という積分形に書き得ることが，固有値が離散的な場合の展開定理に対応することになる。

次に粒子に力が働いている場合においても，位置エネルギーが遠方で有限な値 V_0 に収束するならば，エネルギーの固有値 E は，$V \geq V_0$ において連続となる。これは V_0 よりも大きなエネルギーを持った粒子は，どんな遠方までも動いて行けるという事情に対応している。例えば水素型原子の場合には，位置エネルギーは遠方で 0 となるので，$E \geq 0$ において連続固有値が現れる。これに属する波動関数は—— $E < 0$ のときの離散的固有値に属する固有関数と

違って——原子核からの距離 r が大きくなっても e^{-ar} のように指数関数的に減少したりしない。しかし次のように**合流型超幾何関数**を使うと，E が正の場合も，負の場合と同じような形に書くことができる。すなわち

$$F(\alpha,\beta,x)=1+\frac{\alpha}{\beta\cdot 1!}x+\frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)\cdot 2!}x^2+\dots \tag{IV.66}$$

という級数で定義された関数 $F(\alpha,\beta,x)$ を x を変数とする合流型超幾何関数と呼ぶ。この関数を使うと (IV.23) で定義された $L_k^m(x)$ という関数は

$$L_k^m(x)=(-1)^m k!\binom{k}{m}F(m-k,m+1,x) \tag{IV.67}$$

という形に書ける。

次に $E>0$ の場合の水素原子の波動関数を

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R_l(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{IV.68}$$

という形に分離すると，R_l は C を任意定数として

$$R_l(r)=C\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}(\mathrm{i}kr)^l F(l+1+\mathrm{i}\frac{1}{a_0k},2l+2,2\mathrm{i}kr) \tag{IV.69}$$

となる形を取ることが容易に証明できる。ただし

$$k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar},\quad a_0=\frac{\hbar^2}{me^2} \tag{IV.70}$$

である。なお $F(\alpha,\beta,x)$ という関数は $|x|$ の非常に大きなところでは漸近的に

$$\begin{aligned}F(\alpha,\beta,x)\simeq{}&\frac{(\beta-1)!}{\Gamma(\beta-\alpha)}(-x)^{-a}G(\alpha,\alpha-\beta+1,-x)\\&+\frac{(\beta-1)!}{\Gamma(\alpha)}x^{\alpha-\beta}\,\mathrm{e}^{x}G(1-\alpha,\beta-\alpha,x)\end{aligned} \tag{IV.71}$$

という形に書ける。ただし

$$G(\alpha,\beta,x)\cong 1+\frac{\alpha\beta}{1!}\frac{1}{x}+\dots$$

である。したがって r の非常に大きなところでは $P_l(r)$ は漸近的に

$$R_l(r) \cong C' \frac{\sin\left(kr + \frac{1}{a_0 k}\log 2kr + \sigma_l - \frac{\pi l}{2}\right)}{kr}$$

という形となる。ただし C' は任意定数で σ_l は実の定数である。

なお直交関数系に関する詳細な叙述は例えば

Courant und Hilbert, *Methoden der mathematischen Physik*, Bd.I (Springer, 1931), Bd.II (Springer, 1937)

Whittaker and Watson, *A Course of modern analysis, 4th edition*, (Cambridge UP, 1927)

に見出される。

付録 V
ベクトル空間

12　n 次元のベクトル空間

n 次元空間におけるベクトル $\vec{x}$ は n 個の数 $x_1, x_2, \ldots, x_n$ の一組を与えることにより決定される。いま考えている空間が n 次元の Euclid 空間で $x_1, x_2, \ldots, x_n$ が互いに直交する n 個の軸の方向へのベクトル $\vec{x}$ の成分であったとすると，その絶対値は

$$|\vec{x}| = \sqrt{{x_1}^2 + {x_2}^2 + \cdots + {x_n}^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} {x_i}^2} \tag{V.1}$$

で定義される。一般に二つのベクトル $\vec{x}, \vec{y}$ の内積と呼ばれる一つの数を

$$(\vec{x}, \vec{y}) = x_1 y_1 + x_2 y_2 + \cdots + x_n y_n = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i \tag{V.2}$$

で定義すると，$\vec{x}$ の絶対値の二乗は

$$|\vec{x}|^2 = (\vec{x}, \vec{x}) \tag{V.3}$$

とも書ける。

これはベクトルの成分が全部実数に限られている場合の話であるが，量子力学においては $x_1, x_2, \ldots, x_n$ が複素数の場合をも考慮する必要がある。その場合にはいわゆる**複素 Euclid 空間**を考え，ベクトル $\vec{x}$ の絶対値は

$$|\vec{x}| = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \tilde{x}_i x_i} \tag{V.1$'$}$$

で定義する。ただし $\tilde{x}_i$ は x_i の共役複素数を表す。したがって一般に二つのベクトル $\vec{x}, \vec{y}$ の内積は

$$(\vec{x}, \vec{y}) = \sum_{i=1}^{n} \tilde{x}_i y_i \tag{V.2'}$$

で定義される複素数として与えられる。特にベクトルの絶対値の二乗は，やはり (V.3) の形になる。二つのベクトル $\vec{x}, \vec{y}$ の内積が 0 になる場合，それらは互いに直交していると呼び，ベクトル $\vec{x}$ の絶対値が 1 になる場合，規格化されているという。なお $\vec{x}, \vec{y}$ を任意の二つのベクトル，a, b を任意の複素数とした場合

$$z_i = ax_i + by_i \quad i = 1, 2, \ldots, n \tag{V.4}$$

を成分とするベクトル $\vec{z}$ を

$$\vec{z} = a\vec{x} + b\vec{y} \tag{V.5}$$

と書くことにする。これによってベクトルの加法，減法およびベクトルに複素数を乗ずる操作が一度に定義されたことになる。いくつかのベクトルから出発して，このような操作によって無限に多くの異なるベクトルを作るとその全体がいわゆる**ベクトル空間**を形成することになる。そこでいまこのベクトル空間に属する m 個のベクトル $\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}, \ldots, \vec{x}^{(m)}$ に対して

$$\sum_{i=1}^{m} a_i \vec{x}^{(i)} = 0 \tag{V.6}$$

を満たす複素数の一組 $a_1, a_2, \ldots, a_m$，しかも全部が 0 ではないようなものが存在する場合，$\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}, \ldots, \vec{x}^{(m)}$ は**一次従属**であるといい，そうでない場合は**一次独立**であるという。ただし (V.6) の右辺の 0 は，n 個の成分が全部 0 であるベクトルを意味する。n 次元空間のベクトルに対しては，n 個または n 個以下のベクトルを適当に選べば，それらは互いに一次独立であり得るが，$n+1$ 個のベクトルは必ず一次従属である。というよりはむしろ，このような事情が存在する場合に，このベクトル空間は n 次元であると呼ぶ。

そこで n 次元ベクトル空間において，互いに直交しかつ規格化された n 個のベクトル $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \ldots, \vec{e}_n$ を選んだとすると，それらは

$$(\vec{e}_i, \vec{e}_j) = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, \ldots, n \tag{V.7}$$

という条件を満たす。このような**直交座標系**がいつでも，そして無数の異なる方法で可能なことを容易に示し得る。すると $n+1$ 個のベクトルは必ず一次従属であるから，任意のベクトル $\vec{x}$ は

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i \vec{e}_i \tag{V.8}$$

という形に展開できる。そして展開の係数，すなわち各座標軸の方向の成分は

$$x_i = (\vec{e}_i, \vec{x}) \tag{V.9}$$

で与えられることが直ちにわかる。

次にベクトル空間の任意ベクトル $\vec{x}$ にそれぞれ一つのベクトル $\vec{y}$ を対応させるような演算子 A を考え，

$$\vec{y} = A\vec{x} \tag{V.10}$$

と書くことにする。さらに A は**線形演算子**であると仮定する。それは $\vec{x}$ の他に任意のベクトル $\vec{x'}$ を考え，これに対応するベクトルを

$$\vec{y'} = A\vec{x'} \tag{V.10'}$$

とした場合，

$$\vec{x''} = c\vec{x} + c'\vec{x'}$$

というベクトルに対応するベクトル $\vec{y''}$ は，複素数 c, c' が何であるかにかかわらず

$$\vec{y''} = c\vec{y} + c'\vec{y'}$$

で与えられること，言い換えれば $c, c', \vec{x}, \vec{x'}$ が何であるかにかかわらず

$$A(c\vec{x} + c'\vec{x'}) = cA\vec{x} + c'A\vec{x'} \tag{V.11}$$

が成立することを意味する。その場合は (V.10) の両辺を (V.8) の形に展開し

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{n} y_i \vec{e}_i &= A \sum_{i=1}^{n} x_i \vec{e}_i \\ &= \sum_{i=1}^{n} x_i A \vec{e}_i \end{aligned} \tag{V.12}$$

となった場合，右辺の $A\vec{e}_i$ をまたさらに

$$A\vec{e}_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ji} \vec{e}_j \tag{V.13}$$

という形に展開し，(V.12) の両辺を比較すると

$$y_i = \sum_{i=1}^{n} a_{ji} x_i \tag{V.14}$$

が得られる。すなわち線形演算子 A をベクトル $\vec{x}$ に掛けることは，その成分に (V.14) のような一次変換を施すことに他ならない。そして演算子 A はこの一次変換の行列

$$(a_{ji}) \quad j, i = 1, 2, \ldots, n \tag{V.15}$$

を与えることによって一義的に決定される。次に他の一つの演算子 B に対応する一次変換の行列を

$$(b_{ji}) \tag{V.16}$$

とすると，α, β を任意の複素数とした場合

$$C = \alpha A + \beta B \tag{V.17}$$

という演算子を容易に定義できる。そしてこれに対応する一次変換の行列 (c_{ji}) の要素は

$$c_{ji} = \alpha a_{ji} + \beta b_{ji} \tag{V.18}$$

で与えられることになる。また二つの演算子 A, B の積を C とし，

$$\left.\begin{aligned} B\vec{x} &= \vec{y} \\ C\vec{x} &= A\vec{y} \end{aligned}\right\} \tag{V.19}$$

とすると，上の式から

$$\sum_{i=1}^{n} b_{ji}x_i = y_i$$

が得られ，これを下の式に入れると

$$\sum_i c_{ji}x_i = \sum_{i,k} a_{jk}b_{ki}x_i$$

が得られるので，

$$c_{ji} = \sum_k a_{jk}b_{ki} \tag{V.20}$$

が成立する。すなわち演算子の積を表す行列には，行列の積が対応することになる。このようにして n 次元ベクトル空間における線形演算子には，常に n 行 n 列の行列を対応させることができることになる。特にすべての $\vec{x}$ に $\vec{x}$ 自身を対応せしめる**恒等演算子**を E とすると，これに対応する行列は明らかに

$$e_{ji} = \delta_{ji}$$

という要素を持つ**単位行列**である。またすべての $\vec{x}$ に 0 ベクトルを対応させる演算子を 0 と書くことにすると，これに対応するのは，すべての要素が 0 からなる**零行列**である。

特に行列が

$$a_{ji} = \tilde{a}_{ij} \quad i,j = 1,2,\ldots,n \tag{V.21}$$

という条件を満たす場合，**Hermite 型の行列**という。これに対応する演算子 A と任意ベクトル $\vec{x}$ とから作った内積

$$(\vec{x}, A\vec{x}) = \sum_{i,j} \tilde{x}_i a_{ij} x_j \tag{V.22}$$

は常に実数値を持つ。そこで $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \ldots, \vec{e}_n$ という座標系から変換

$$\vec{e}_i{}' = \sum_j s_{ji}\vec{e}_j \tag{V.23}$$

によって他の座標系 $\vec{e_1}'\vec{e_2}',\ldots,\vec{e_n}'$ を移ったとし，これに対応して任意ベクトルを

$$\vec{x} = \sum_i x_i{}'\vec{e_i}' \tag{V.24}$$

という形に展開したとすると，

$$x_i = \sum_j s_{ij}x_j{}' \tag{V.25}$$

あるいは

$$x_j{}' = \sum_i s_{ij}x_i \tag{V.25$'$}$$

という関係が成立する。したがって (V.22) にこれを代入すると

$$(\vec{x}, A\vec{x}) = \sum_{i,j,k,l} \vec{x_j}'\tilde{s}_{ij}a_{ij}s_{kl}x_l{}' \tag{V.26}$$

が得られる。したがって座標変換の係数 s_{kl} を適当に選んで (V.26) を

$$\sum_i x_i{}'a_i x_i{}' \tag{V.27}$$

という形に表すことができたとすると，a_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ は必ず実数となり，これが行列 (a_{ij}) の固有値を与えることになる。これはいわゆる**主軸変換**の一種である。いまの場合 (V.23) の型の座標変換は $(\vec{x}, \vec{x})$ を不変にするように選ばれている。これを**ユニタリ変換**と称する。

13 Hilbert 空間

上記ののように複素ベクトル空間において，次元数 n を無限大にした場合，すなわち互いに一次独立なベクトルが無数に存在する場合を考えてみる。このような空間を直観的に想像することは困難であるが，有限次元のベクトル空間の概念の延長として，次に示す諸性質を持つものと仮定する。

i) それは**線形空間**である。すなわちこの空間の任意の二つのベクトル f, g および任意の複素数 a に対して，積 af で表されるベクトルおよび和 $f + g$ で

表されるベクトルが必ず存在する。またその中には 0 で表されるベクトルも含まれている。この場合，ベクトルの和および数との積に対しては，通常の有限次元の場合と同様に

$$
\begin{aligned}
&f+g=g+f && \text{（交換の法則）}\\
&(f+g)+h=f+(g+h) && \text{（結合の法則）}\\
&\left.\begin{aligned}a(f+g)&=af+ag\\(a+b)f&=af+bf\end{aligned}\right\} && \text{（分配の法則）}\\
&(ab)f=a(bf) && \text{（結合の法則）}\\
&0f=0 && \text{（0 ベクトルの定義）}
\end{aligned}
$$

等の規則が，ベクトル f,g,h および数 a,b がなんであっても成立するものとする。

また k 個のベクトル $f_1,f_2,\ldots,f_k$ に対し

$$a_1f_1+a_2f_2+\cdots+a_kf_k=0 \tag{V.28}$$

という関係を満足する複素数 $a_1,a_2,\ldots,a_k$ で全部は 0 とならないような組が存在する場合，それらのベクトルは一次従属といい，そうでない場合には一次独立という。

ii) 任意の二つのベクトル f,g に対して内積と呼ばれる一つの複素数が存在する。これを (f,g) と書く。

ただし内積に対しては

$$
\begin{aligned}
&(f+g,h)=(f,h)+(g,h) && \text{（分配の法則）}\\
&(af,g)=a(f,g) && \text{（結合の法則）}
\end{aligned}
$$

等の規則がベクトル f,g,h および数 a がなんであっても成立するものとする。さらに内積は **Hermite 対称性**—— すなわち (f,g) と (g,f) とが常に互いに共役複素数であるという性質——を有し，かつ

$$(f,f)\geqq 0 \tag{V.29}$$

で等号は $f=0$ の場合にのみ成立するものと仮定する。そしてベクトル f の絶対値を

$$|f|=\sqrt{(f,f)} \tag{V.30}$$

で定義し，二つのベクトル f,g の間の距離を $|(f-g)|$ で定義すると，通常の空間における距離と同じく

$$|f+g| \leqq |f|+|g| \tag{V.31}$$

という関係が常に成立し，特に等号は $f=0$，または $g=0$，または $f=cg$，ただし $c>0$ である場合に限られることが直ちに示される。

iii) 空間の次元は無限である。すなわち任意の正の整数 N に対して，N 個の一次独立なベクトル $f_1, f_2, \ldots, f_N$ を選び出すことができる。

iv) 空間は**完全**である。すなわちベクトルの無限系列 $f_1, f_2, \ldots$ が Cauchy の収束条件を満足しているならば，この系列は必ず一つの極限 f に収束する。ただし Cauchy の収束条件とは，任意の $\varepsilon>0$ に対して，$m,n \geqq N$ ならば

$$|f_m-f_n|<\varepsilon$$

となるような正の整数 $N=N(\varepsilon)$ が存在することを意味し，系列が f に収束するとは $n \geqq N$ ならば

$$|f_n-f|<\varepsilon$$

なるような $N=N(\varepsilon)$ が存在することを意味する。

v) 空間は**分離可能**である。すなわちいたるところ稠密なベクトルの系列 $f_1, f_2, \ldots$ が存在する。いたるところ稠密とは任意のベクトル f および $\varepsilon>0$ に対し，

$$|f_n-f|<\varepsilon$$

となるような f_n がこの系列中に存在することを意味する。

以上五つの条件を満足するベクトルの全体によって形成される空間を**抽象 Hilbert 空間**，または単に **Hilbert 空間**と呼ぶ。するとこの空間における

演算子 A は，任意のベクトル f にそれぞれ定まったベクトル g を対応させることによって定義され

$$g = Af$$

と書かれる。任意のベクトル f, g および任意の複素数 a, b に対して

$$A(af + bg) = aAf + bAg \tag{V.32}$$

が成立する場合，A は**線形演算子**と呼ばれる。また二つの演算子 A, A^* 対して f, g がなんであっても，

$$(Af, g) = (f, A^*g) \tag{V.33}$$

が成立する場合，A と A^* とは互いに**共役**であるという。特に

$$A = A^*$$

すなわち A が自己共役である場合，**Hermite 演算子**と呼ぶ。

Neumann は量子力学的体系の状態は，Hilbert 空間における有界なベクトル，すなわち絶対値が有限の値を持つベクトルで代表され，オブザーバブルは線形 Hermite 演算子で代表されるものとして，本文第 5 章で述べた Dirac–Jordan の変換理論を強固な数学的基礎の上に再構成することを試みた。その詳細に関しては次の参考書の欄にあげた Neumnn の著書 (9) を参照されたい。

付録 VI
量子力学の参考書

量子力学の参考書の中でおもなものを次に列挙する。その他にも簡単な入門書および特殊問題に関する専門書がいくつもあるが省略する。まず通論的なものとしては

(1) P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, 第一版 1930, 第二版 1935, (仁科・朝永・小林・玉木 訳, 『量子力學』, 岩波書店)

(2) W. Pauli, *Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik*, 1933. (Handbuch der Physik, Bd. 24, Teil 1)

(3) H. Kramers, *Die Grundlagen der Quantentheorie: Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung*, 1938 (Hand- und Jahrbuch der chemische Physik, Bd. 1)

(4) J. Frenkel, *Wave Mechanics*, Vol. 1 (Elementary Theory) 1932; Vol. 2 (Advanced General Theory) 1934

(5) E. C. Kemble, *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*, 1937.

次に量子力学の基礎概念の解明を主眼としたものとしては,

(6) W. Heisenberg, *Die Physikalische Prinzipien der Quantentheorie*, 1930.

(7) N, Bohr, *Atomtheorie und Naturbeschreibung*, 1931.

(8) P. Jordan, *Anschauliche Quantentheorie*, 1936.

一般理論の数学的構成を詳述したものとしては

(9) J. von Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, 1932.

(10) L. de Broglie, *La Théorie de la Quantification dans la Nouvelle Mécanique*, 1932. (堀伸夫 訳, 『新力学に於ける量子化の理論』, 白水社)

特に行列力学を詳述したものとしては,

(11) M. Born und P. Jordan, *Elementare Quantenmechanik*, 1930.

波動力学的方法を中心として書かれたものとしては

(12) E. Schrödinger, *Abhandlungen zur Wellenmechanik*, 1928.

(13) L. de Broglie, *Introduction à létude de la mécanique ondulatoire*, 1930. (渡邊慧 訳, 『波動力學研究序說』, 岩波書店)

実際問題の取り扱いに重きを置いたものとしては例えば,

(14) E. Condon and P. Morse, *Quantum Mechanics*, 1929.

(15) H. Bethe, *Quantenmechanik der Ein- und Zwei-elektronenprobleme*: F. Hund, *Allgemeine Quantenmechanik des Atom- und Molekelebaues*;, G. Wentzel, *Wellenmechanik der Stoß- und Strahlungsvorgänge*; 1933. (Handbuch der Physik, Bd. 24. Teil1 1)

(16) L. Pauling and B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, 1935.

(17) A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 第五版 Bd. 2, 1939.

群論的方法に関しては,

(13) H. Weyl, *Gruppentheorie und Quantenmechanik* 第一版 1928, 第二版 1931. (山内恭彦 訳, 『群論と量子力學』, 裳華房)

(19) E. Wigner, *Gruppentheorie*, 1931.

(20) Van der Waerden, *Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik*, 1932.

ついでに量子統計力学に関するものを二，三あげると，

(21) L. Brillouin, *Les Statistiques Quantiques* Vol. 1, 2, 1930.
(22) P. Jordan, *Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage* 1931.
(23) R. H. Fowler, *Statistical Mechanics*, 第二版 1936.
(24) R. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, 1938.

次に邦語の著書ないし講座としては，

(25) 菊池正士，『量子力學』，昭和八年，岩波書店
(26) 坂井卓三，『量子力學序論』，昭和十年，大日本氣象學會
(27) 田村松平，『量子論』，昭和十四年，弘文堂
(28) 仁科・朝永・富山，『量子力學 概論』，共立社，量子物理學講座
(29) 仁科・小林・玉木，『量子力學 各論』，共立社，量子物理學講座
(30) 仁科・有山・玉木，『量子力學』，岩波物理學講座

最後に古典量子論に関する代表的著作として，

(31) M. Planck, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, 第一版 1906，第五版 1923.
(32) N. Bohr, *Theory of Spectra and Atomic Constitution*, 第一版 1922，第五版 1924.
(33) A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 第一版 1919，第二版 Bd. 1, 1931.
(34) M. Born, *Vorlesungen über Atommechanik*, Bd. 1, 1925. （土井・金光・芝 訳，『原子力學』，岩波書店）をあげておきたい。なお古典量子論発展の経緯は例えば
(35) Rubinowicz, *Ursprung und Entwicklung der ülteren Quantentheorie*, 1933 (Handbuch der Physik, Bd. 24, Teil 1)

に述べられている。特に量子論誕生の由来は，

（36）天野清 訳編,『熱輻射論と量子論の起源』（ウイーン，プランク論文集），昭和十八年，大日本出版

に詳しい叙述が見出される。

付録 VII
術語一覧

あ 行

アヴォガドロ数	Avogadro's number	Avogadrosche Zahl
α 崩壊	α-decay	α-Zerfall
位相速度	phase velocity	Phasengeschwindigkeit
位相波	phase wave	Phasenwelle
一次シュタルク効果	linear Stark effect	linearer Starkeffekt
一次状態	linear dependency	lineare Abhängigkeit
一次独立	linear independency	linerare Unabhängigkeit
一重状態	singlet state	Singulettzustand
一致の確率	probability of agreement	Wahrsheinlighkeit der Einstimmigkeit
一般運動量	generalized momentum	verallgemeinerte Bewegungsgrösse
一般化された確率振幅	generalized probability amplitude	verallgemeinerte Wahrscheinlichkeitsamplitude
一般座標	generalized coordinate	verallgemeinerte Koordinaten
一般速度	generalized velocity	verallgemeinerte Geschwindigkeit
因果律	law of causality	Kausalgesetz
ウィーンの変位法則	Wien's displacement law	Wiensche Verschiebungsgesetz
運動の定数	constant of motion	Bewegungskonstante
f 重周期運動	f-fold periodic motion	f-fach periodische Bewegung
n 重の縮退	n-fold degeneracy	n-fach Entartung
エルゴード仮説	Ergodic hypothesis	Ergodsche Hypothese
エルミート型演算子	Hermite operator	Hermitescher Operator
エルミート型の行列	Hermite rnatrix	Hermitesche Matrix

エルミート共役演算子	Hermite conjugate operator	Hermitesher konjugierte Operator
エルミート共役な行列	Hermite conjugate matrix	Hermitesche konjugierte Matrix
エルミート対称性	Hermite symmetry	Hermitesche Symmetrie
エルミートの多項式	Hermite polynomial	Hermitesches Polynom
演算子	operator	Operator
エーレンフェストの定理	Ehrenfest's theory	Ehrenfestsche Theorie
帯スペクトル	band spectrum	Bandenspektrum
オブザーバブル	observable	Observable
オルト状態	ortho-state	Orthozustand
オルト・ヘリウム	ortho-heliuin	Orthohelium

か 行

回転	rotation	Rotation
回転子	rotator	Rotator
可干渉性の散乱光	coherent scattered radiation	kohärente Streustrahlung
角変数	angle variable	Winkelvariable
確率振幅	probability amplitude	Wahrscheinlichkeitsamplitude
重ね合わせの原理	principle of superposition	Superpositionsprinzip
価電子	valency electron	Valenzelektron
換算質量	reduced mass	reduzierte Mass
関数の完全系	complete system of functions	vollständiges des Funktionssystems
完全系	complete system	vollständiges System
完全性の条件	condition of completness	Vollständigkeitsbedingung
完全積分	complete integral	Vollständiges Integral
完全直交関数系	system of perfect orthogonal functions	vollständiges orthogonale Funktionensystem
完全性	completeness	vollständigkeit
完全である	complete	vollständig
観測装置	apparatus of observation	Beobachtungsapparat
観測の対象	object of observation	Beobachtungsobjekt
γ 線顕微鏡	γ-ray microscope	Mikroskop von γ-Strahlen
規格化	normalization	Normierung
基礎ベクトル	fundamental vector	fundamentaler Vektor
期待値	expectation value	Erwaltungsweit
基底状態	ground state	Grundzustand
球関数	spherical function	Kugelfunktion
共鳴散乱	resonance scattering	Resonanzstreuung
共鳴線	resonance line	Resonanzlinie

共役複素演算子	conjugate complex operator	konjugierte komplex Operator
行列	matrix	Matrix
行列の変換	transformation of matrix	Matrizentransformation
行列力学	matrix mechanics	Matrizenmechanik
局所電磁場	local electromagnetic field	lokales elektromagnetische Feld
極大観測	maximum observation	maximal Beobachtung
巨視的状態	macroscopic state	makroskopischer Zustand
巨視的世界	macroscopic world	makroskopischer Welt
空間回転子	space rotator	Rotator im Raum
空洞輻射	hollow space radiation	Hohlraumstrahlung
クラウジウス–モソッティの公式	Clausius–Mossotti's formula	Clausius–Mossottische Formel
クラマース–ハイゼンベルクの分散式	Kramasers–Heisenberg's dispersion formula	Kramers–Heisenbergsche Dispersionsformel
群速度	group velocity	Gruppengeschwindigkeit
群論的方法	method by group theory	gruppentheoretische Methode
結合の法測	associative law	Assoziationsregel
原子核	atomic nucleus	Atomkern
原子形状因数	atomic form factor	Atomformfaktor
原子番号	atomic number	Atomnummer
減衰	damping	Dämpfung
ゲージ変換	gauge transformation	Eichtransformation
交換関係	commutation relation	Vertauschungsrelation
交換可能	commutative	vertauschbar
交換縮退	exchange degeneracy	Austauschentartung
交換の法則	commutation rule	Vertauschungsregel
光子	photon	Photon
光子ガス	photon gas	Photonengas
光電効果	photoelectric effect	photoelektrischer Effekt
恒等演算子	identical operator	Identitätoperator
合流型超幾何関数	confluent hypergeometric function	entartete hypergeometrische Funktion
光量子	light quantum	Lichtquantum
黒体	black body	scbwarzer Körper
黒体輻射	black body radiation	schwarze Strahlung
固体の比熱	specific heat of solid	spezifishce Wärme des festeren Körpers
固定ベクトル	fixed vector	fester Vektor

古典電子論	classical electron theory	klassische Elektronentheorie
古典量子論	classical quantum theory	klassische Quantentheorie
固有関数	eigenfunction, charcteristic function	Eigenfunktion
固有質量	proper mass	Eigenmass
固有状態	eigenstate	Eigenzustand
固有値	eigenvalue	Eigenwert
固有値問題	eigenvalue problem	Eigenwertsproblem
固有の磁気能挙	proper magnetic moment	eigentliches magnetische Moment
コンプトン効果	Compton effect	Comptoneffekt

さ 行

最小作用の原理	principle of least action	Prinzip der kleinsten Wirkung
作用関数	action function	Wirkungsfunktion
作用変数	action variable	Wirkungsvariable
作用量子	quantum of action	Wirkungsquantum
三重状態	triplestate	Triplettzustand
散乱の断面積	cross-section of scattering	Wirkungsquerschnitt der Streuung
磁気量子数	magnetic quantum number	magnetische Quantenzahl
思考実験	experiment in thought	Gedanken Experiment
自己エネルギー	self-energie	Selbst-energie
自己共役	self-adjoint (conjugate)	selbestadjungiert
自然遷移確率係数	probability coefficient of spontaneous transition	spontane Übergangswahrscheinlichkeitskoeffizient
自然放出	spontaneous emission	spontane Emission
射線	ray	Strahl
縮退	degeneracy	Entartung
主軸変換	transformation to principal axes	Hauptachsentransformation
シュバルツシルト–エプシュタインの式	Shwarzschild–Epstein's formula	Schwartzschil–Epsteinsche Formel
主量子数	principal quantum number	Hauptquantenzahl
シュレーディンガー関数	Schrödinger function	Schrödingersche Funktion
シュレーディンガーの座標系	Schrödinger's coordinate system	Schrödingersches Koordinatensystem

シュレーディンガーの波動方程式	Schrödinger wave equation	Schrödingersche Wellengleichung
シュレーディンガーの微分方程式	Schrödinger differential equation	Schrödingersche differentiale Gleichung
シュレーディンガーの表示	Schrödinger's representation	Schrödingersche Darstellung
状態空間	phase space	Phasenraum
衝突	collision	Stoss
衝突係数	impact parameter	Stossparameter
衝突問題	collision problem	Stossproblem
振動	oscillation	Schwingung
振動子強度	oscillator strength	Oszillatorstärke
振動条件	frequency condition	Frequnenzbedingung
スカラーポテンシャル	scalar potential	Skalarpotential
スツルム–リューヴィルの問題	Strum–Liouvlle's problem	Strum–Liouvillesches Problem
ステファン–ボルツマンの法則	Stefan–Boltzman's law	Stefan–Boltzmanshes Gesetz
ストークス線	Stokes' line	Stokessche Linie
スピン	spin	Spin
静止質量	rest mass	Ruhmasse
正準集合	canonical ensemble	Kanonische Gesamtheit
正準ゼーマン効果	normal Zeeman effect	normaler Zeemaneffekt
正準変換	canonical transformation	Kanonische Transformation
正準変数	canonical variable	Kanonische Variable
遷移確率	transition probability	Übergangswahrscheinlichkeit
前期量子論	old quantum theory	klassische Quantentheorie
線形	linear	linearer
線形演算子	linear operator	linearer Operator
線形空間	linear space	linearer Raum
線スペクトル	line spectrum	Linienspektrum
選択規則	selection rule	Auswahlsregel
全断面積	total cross section	gesamter Wirkungsquerschnitt
ゼーマン効果	Zeeman effect	Zeemaneffekt
相対性	relativity	Relativität
相対確率	relative probability	relative Wahrscheinlichkeit
相補性	complementality	Komplementarität
総和法則	law of sum	Summengesetz
素過程	elementary process	Elementarprozess

素粒子論	theory of elementary particles	Theorie der Elementarteilchen
ゾンマーフェルトの楕円軌道	Sommerfeld's elliptic oribit	Sommerfeldsche elliptische Bahn

た 行

対応原理	correspondence principle	Korrespondenzprinzip
対応論的方法	correspondence theoretical method	korrespondenzmässige Methode
対角行列	diagonal matrix	Diagonalmatrix
対称関数	symmetric function	Symmetrische Funktion
代表点	representative point	Darstellungspunkt
多重周期運動	multiply-periodic motions	mehrfachperiodische Bewegung
単位行列	unit matrix	Einheitmatrix
単色光	monochromatic light	monokromatisches Licht
弾性衝突	elastic collision	elastischer Stoss
断熱仮説	adiabatic hypothesis	adiabatische Hypothese
断熱不変量	adiabatic invariant	adiabatentische Invarianz
遅延ポテンシャル	retarded potential	retardierte Potential
知識の客観性	objective of knowledge	Objectivität der Kenntniss
中間子	meson	Meson
抽象ヒルベルト空間	abstract Hilbert space	abstrakter Hilbertschen Raum
中性子	neutron	Neutron
調和振動子	harmonic oscillator	harmonische Oszillator
直交	orthogonal	orthogonal
直交座標	orthogonal coordinate system	Orthogonalkoordinatensystem
直交する	orthogonalise	Orthogonalisieren
ディラックの電子論	Dirac's electron theory	Diracsche Elektronentheorie
定常状態	stationary state	Stationärzustand
定常的	stational	stationär
定数変化の方法	method of variation of constant	Method de Konstantvariation
デュロン–プティの法則	Dulon–Pettit's law	Dulon–Pettitsches Gesentz
電気素量	elementary charge	elementare Ladung
電子	electron	Elektron

電子衝突の実験	experiment of electron collision	Experiment des Elektronen stosses
電子の雲	electron cloud	Elektronenvolke
ドゥ・ブロイ波	de Broglie wave	de Broglie Wellen
透過率	penetrating power	Durchdringungsvermögen
同極性原子価	homopolar valency	Homopolare Valenz
統計的因果律	statistical causality	statistische Kausalität
統計力学	statistical mechanics	Statistikmechanik
動径量子数	radial quantum number	radiale Quantenzahl
同時的固有状態	simultaneous eigenstate	gleichzeitiger Eigenzustand
等分配の法則	law of equipartitions	Gleichverteilungsgesetz
特殊相対性理論	theory of special relativity	spezielle Relativitätstheorie
閉じた体系	closed system	abgeschlossenes System
ドップラー効果	Doppler effect	Dopplereffekt
トムソンの原子模型	Thomson's atom model	Thomsonscher Atommodel
トムソンの散乱式	Thomson's scattering formula	Thomsonsche Streuungsformel
トンネル効果	tunnel effect	Tunneleffekt

な 行

内積	inner product	inneres Produkt
内部電磁場	inner electromagnetic field	inneres elektomagnetische Feld
内部量子数	inner quantum number	innere Quantenzahl
長さ、絶対値	length, absolute value	Länge, Betrag
二体問題	problem of two bodies	Zweikörperproblem
二重状態	doublet state	Dublett-Zustand
熱輻射	heat radiation	Wärmestrahlung

は 行

ハイゼンベルクの交換関係	Heisenberg's commutation rule	Heisenbergsche Vertauschungsrelation
ハイゼンベルクの座標系	Heisenberg's coordinate system	Heisenbergsches Koordinatensystem
ハイゼンベルクの表示	Heisenberg's represenation	Heisenbergsche Darstellung
ハイゼンベルクの不確定性原理	Heisenberg's unertainty principle	Heisenbergsches Unbestimmtheitsprinzip
排他律	exclusion principle	Ausschliessungsprinzip

パウリの原理	Pauli's principle	Paulishces Prinzip
波束	wave packet	Wellenpacket
波束の運動	motion of wave packet	Bewegung des Wellenpaketes
波束の収縮	reduction of wave packet	Reduktion des Wellenpaketes
パッシェン系列	Paschen series	Paschenserie
波動力学	wave mechanics	Wellenmechanik
ハミルトン–ヤコビの偏微分方程式	Hamilton–Jacobi's partial differential equation	Hamilton–Jacobische partielle Differentialgleichung
ハミルトンの関数	Hamilton function	Hamiltonfunktion
ハミルトンの正準形	Hamilton's cannonical form	Hamiltonsche kanoische Form
ハミルトンの変分原理	Hamilton's principles of variation	Hamiltonisches Variationsprinzip
パラ状態	para-state	Parazustand
パラヘリウム	para-helium	Parahelium
バルマー系列	Balmer sries	Balmerserie
反射率	coefficient of reflexion	Reflexionskoeffizient
反ストークス線	anti-Stokes line	anti-Stokessche Linie
反対称関数	antisymmetrical function	antisymmetrische Funktion
反対称性	antisymmetry	Antisymmetrie
反跳電子	recoil electron	Rückstosselektron
反復可能性	repeatability	Widerholbarkeit
ハートリーの近似解	Hartree's approximate solution	Hartreesche Näherungslösung
光の散乱	scattering of light	Lichtstreuung
非干渉性の散乱	incoherent scattering	inkohärente Streustrahlung
非交換的	non-commutative	nichtvertauschbar
微細構造	fine structure	Feinstruktur
微細正準集合	microcanonical ensemble	mikrokanonische Gesamtheit
微視的状態	microscopic state	mikroskpoischer Zustand
微視的世界	microscopic world	mikroskopische Welt
非弾性衝突	inelastic collision	unelastischer Stoss
非定常的方法	non-stationary method	nichtstationärer Metode
非定常な状態	non-stationary state	nichtstationärer Zustand
微分演算子	differential operator	Differentialoperator
微分断面積	differential cross-section	differentieller Wirkungsquerschnitt

表示	representation	Darstellung
ヒルベルト空間	Hilbert space	Hilbertscher Raum
ファン・デル・ワールスの力	van der Waals' force	van der Waalssche Kraft
フェルマの原理	Fermat's principle	Fermatsches Prinzip
フェルミ–ディラックの統計	Fermi–Dirac statistics	Fermi–Diracsche Statistik
フェルミガス	Fermi gas	Fermigas
不確定性原理	uncertainty principle	Unbestimmtheitsprinzip
輻射揺動	fluctuation of radiation	Strahlungsschwankung
複素ユークリッド空間	complex Euclid space	komplexer Euklidische Raum
物理的実在	physical existence	physikalische Existenz
物理的な量	physical quantity	physikalische Grösse
負の分散項	negative dispersion term	negatives Dispersionsglied
プランクの式	Planck's formula	Plancksche Formel
プランクの定数	Planck's constant	Plancksche Konstante
プランクの輻射式	Planck's radiation formula	Plancksche Strahlungsformel
分散式	dispersion formula	Dispersionsformel
分配の法則	distributive law	distributives Gesetz
分離可能	separable	zerfallbar
平均誤差	mean error	mittlerer Fehler
平均値	mean value	Mittelwert
ベクトル	vector	Vektor
ベクトルポテンシャル	vector potential	Vektorpotential
ヘルツのベクトル	Hertz vector	Hertzscher Vektor
変換関数	transformation function	Transformationsfunktion
変換群の理論	theory of group of transformation	Transformationsgruppentheorie
変換理論	transformation theory	Transformationstheorie
変分の問題	problem of variation	Variationsproblem
ポアソンの括弧	Poisson bracket	Poissonsche Klammer
ポインティングベクトル	Poynting vector	Poyntingscher Vektor
方位量子数	azimuthal quantum number	azimutale Quantenzahl
ボルツマン統計	Boltzmann's statistics	Boltzmannsche Statistik
ボルツマンの定数	Boltzmann's constant	Boltzmannsche Konstante
ボルンの近似式	Born's approximate formula	Bornsche Näherungsformel
ボーアの対応原理	Bohr's correspondence principle	Bohrsches Korrespondenz-prinzip

ボーズ–アインシュタインの統計	Bose–Einstein statistics	Bose–Einsteinsche Statistik
ボーズガス	Bose gas	Bosegas

ま 行

マクスウェル–ローレンツの基本方程式	Maxwell–Lorentz's fundamental equations	Maxwell–Lorentzsche Grundgleichungen
マクスウェルの基礎方程式	Maxwell's fundamental equation	Maxwellsche Grundgleichungen
マクスウェルの条件	Maxwell's condition	Maxwellsche Bedingung
マクスウェルの方程式	Maxwell's equations	Maxwellsche Gleichungen
マトリックス	matrix	Matrix
無摂動系	unperturbed system	ungestörter Zustand
最もあり得べき分布	most probable distribution	wahrscheinlichste Verteilung
モンペルチューイの原理	Maupertuis' principle	Manupertuissches Prinzip

や 行

有効断面積	effective cross-section	effektiver Wirkungsquerschnitt
有効電磁場	effective electromagnetic field	effektives elektromagnetische Feld
誘電率（電媒定数）	dielectric constant	dielektrische Konstante
誘導吸収	induced absorption	induzierte Absorption
誘導遷移確率係数	probability coefficient of induced transition	induzierte Übergangswahrscheinlichkeitskoeffizient
誘導輻射	induced radiation	induzierte Strahlung
誘導放出	induced emission	induzierte Emission
ユニタリ行列	unitary matrix	unitärte matrix
ユニタリ変換	unitary transformation	unitärte Transformation
陽子	proton	Proton
陽電子	positron	Positron
揺動	fluctuation	Schwankung
予測可能性	predictability	Voraussagbarkeit

ら 行

ライマン系列	Lyman series	Lymanserie
ラグランジュ関数	Lagrange function	Lagrangefunktion
ラグランジュの運動方程式	Lagrange's equation of motion	Lagrangesche Bewegungsgleichung
ラゲールの多項式	Laguerre's polynomial	Laguerresches Polynom

ラザフォードの原子模型	Rutherford's atom model	Rutherfordsches Atommodell
ラザフォードの散乱式	Rutherford's scattering formula	Rutherfordsche Streuformel
ラマン効果	Raman effect	Ramaneffekt
ラーマーの歳差運動の角速度	Larmor's angulary velociy of precession	Larmorsche Winkelgeshwindigkeit der Präzession
リウヴィルの定理	Liouville's theorem	Liouvillesches Theorem
離散的固有値	discrete eigenvalues	diskrete Eigenwerte
リッツの結合原理	Rits's combination principle	Ritzches Kombinationsprinzip
量子化された軌道	quantized orbit	gequantelte Bahn
量子条件	quantum condition	Quantenbedingung
量子数	quantum number	Quantenzhal
量子電気力学	quantum electrodynamics	Quantenelektrodynamik
量子統計	quantum statistics	Quantenstatistik
量子飛躍	quantum jump	Quantensprung
量子力学	quantum mechanics	Quantenmechanik
量子力学的運動方程式	quantum mechanical equation of motion	quantenmechanische Bewegungsgleichung
リードベリの定数	Rydberg constant	Rydbergsche Konstant
ルジャンドルの多項式	Legendre polynomial	Lengendresches Polynom
励起状態	excited state	angeregter Zustand
零行列	zero matrix	Nullmatrix
零点エネルギー	zero-point energy	Nullpunktenergie
レイリー–ジーンズの輻射式	Rayleigh–Jean's radiation formula	Rayleigh–Jeanssche Strahlungsformel
レイリー散乱	Rayleigh scattering	Rayleighsche Streustrahlung
連続的固有値	continuous eigenvalue	kontinuierliche Eigenwerte
連続の条件	condition of continuity	Kontinuitätsbedingung
連続の方程式	equation of continuity	Kontinuitätsgleichung
ロシュミット数	Loschmidt's number	Loschmidtsche Zahl
ロレンツ条件	Lorenz Condition	Lorenz Bedingung
ローレンツ–ロレンツの公式	Lorentz–Lorenz formula	Lorentz–Lorenzsche Formel
ローレンツの力	Lorentz's force	Lorentzsche Kraft
ローレンツ変換	Lorentz transformation	Lorentztransformation

索　引

あ

Avogadro 数　2
α 崩壊　70

い

位相空間　8, 312
位相速度　28
位相波　29
一次従属　368
一次 Stark 効果　226
一次独立　368
一重状態　259
一致の確率　149
一般運動量　311
一般化された確率振幅　207
一般座標　310
一般速度　310
因果律　137

う

Wien の変位法則　344
運動の恒量　87
運動の定数　87, 204, 315

え

Ehrenfest の定理　75
n 重の縮退　39
f 重周期運動　321
エルゴード仮説　341
Hermite 演算子　375
Hermite 型演算子　155
Hermite 型の行列　371
Hermite 共役演算子　155
Hamite 共役な行列　93
Hermite 対称性　373
Hermite の多項式　43, 358

お

オブザーバブル　152
オルト状態　259
オルト・ヘリウム　260

か

回転　319
回転子　48
可換　153
可干渉性の散乱光　274
角変数　320
確率振幅　172
重ね合わせの原理　143
価電子　110
換算質量　56
完全　149, 374
完全系　96, 151
完全直交関数系　362, 363
完全性の条件　362
観測装置　209
観測の対象　209
γ 線顕微鏡　130

き

規格化　40
基礎ベクトル　151
期待値　124
基底状態　18
球関数　48, 351
吸収　336
球調和関数　351
共鳴散乱　335
共鳴線　18
共役　375
共役複素演算子　155
行列　26, 168
行列力学　27, 82
局所電磁場　329
極大観測　149
巨視的状態　265
等分配の法則　342

く

空間回転子　48
空洞輻射　5, 281, 343
Klein–Gordon の波動方程式　300
Clausius–Mossotti の公式　330

Kramers–Heisenberg の分散式　274
群速度　29
群論的方法　35

け

結合の法測　152
原子核　3
原子形状因数　249
減衰　335

こ

交換可能　87, 153
交換の法則　153
光子　10, 347
光子ガス　283
剛体　1
光電効果　10
恒等演算子　182, 371
合流型超幾何関数　243, 364
光量子　10
黒体　5, 343
黒体輻射　343
固体の比熱　10
固定ベクトル　197
古典電子論　4
古典量子論　5
固有関数　38, 159
固有質量　329
固有状態　159
固有値　38
固有値問題　38
固有の磁気能率　115
Compton 効果　12

さ

最小作用の原理　310
作用関数　313
作用変数　22, 320
作用量子　6
散乱の断面積　335

し

磁気量子数　53, 350
思考実験　130
自己エネルギー　290
自己共役　154, 222
自然遷移確率係数　20
自然放出　296
質点　1
射線　146
縮退　39, 267
主軸変換　175, 372
主量子数　53, 349
Schrödinger 関数　34
Schrödinger の近似　307
Schrödinger の座標系　206
Schrödinger の波動方程式　58
Schrödinger の微分方程式　34
Schrödinger の表示　203
振動　319
振動子強度　273
振動数条件　17

す

スカラー・ポテンシヤル　330
Sturm–Liouville の問題　359, 360
Stefan–Boltzmann の法則　344
スピン　110

せ

静止質量　329
正準共役　311
正準集合　339
正準 Zeeman 効果　78
正準変換　313
正準変数　311
絶対値　148, 367
摂動系　216
遷移確率　23, 234, 247
前期量子論　5
線形演算子　369, 375
線形空間　372
線形 Hermite 型演算子　156
線スペクトル　15
選択規則　24, 109, 355
全断面積　239, 247, 324

そ

相対確率　65
総和法則　274
素過程　20
素粒子論　36
Sommerfeld の楕円軌道　349
Sommerfeld の微細構造式　299

た

対応論的方法　269

対角行列　87
対称関数　255, 267
帯スペクトル　18
代表点　312
多重周期運動　18, 321
単位行列　84, 371
単色光　139
弾性衝突　248
断熱仮説　347
断熱不変量　348

ち

遅延ポテンシヤル　331
知識の客観性　214
中間子　35
抽象 Hilbert 空間　149, 374
中性子　35, 267
調和振動子　7
直交　39, 150
直交座標系　369

て

定常状態　16, 60, 206
定数変化の方法　216
Dirac の波動方程式　305
Dulong–Petit の法則　342
電気　2
電気素量　3
電子　3
電子衝突の実験　18
電子の雲　60

と

透過率　69
同極性原子価　260
統計的因果律　138
統計力学　337
動径量子数　349
同時的固有状態　163
de Broglie 波　29
特殊相対性理論　4
閉じた体系　210
Doppler 効果　133
Thomson の模型　15
Thomson の散乱式　335
トンネル効果　67

な

内積　147, 367
内部電磁場　329
内部量子数　117
長さ　148

ね

熱輻射　5

は

Hartree の近似解　253
Heisenberg の交換関係　85
Heisenberg の座標系　206
Heisenberg の表示　206
Heisenberg の不確定性原理　34, 130
排他律　254
Pauli の近似　307
Pauli の原理　254
Pauli のスピン演算子　303
波束　61
波束の収縮　63
Paschen 系列　18
波動力学　33
Hamilton の関数　7, 311
Hamilton の正準形　311
Hamilton の変分原理　310
Hamilton–Jacobi の偏微分方程式　316
パラ状態　259
パラヘリウム　260
Balmer 系列　17
Balmer の公式　349
反射率　69
反対称関数　255
反対称性　256
反跳電子　12
反復可能性　144

ひ

光の散乱　334
非干渉性の散乱　274
非交換的　153
微細構造　35
微細構造定数　299
微細正準集合　339
微視的状態　265
非弾性衝突　248
非定常な状態　64
微分演算子　37
微分断面積　238, 247, 324
表示　151

Hilbert 空間 374

ふ

Van der Waals の力 219
Fermat の原理 32
Fermi ガス 267
Fermi–Dirac の統計 35, 264
輻射の強度 23
輻射揺動 10, 346
複素 Euclid 空間 367
物理的実在 211
物理量 152
負の分散項 274
Planck の式 283
Planck の定数 6
Planck の輻射式 6, 345
分散式 335
分配の法則 153
分離可能 149, 374

へ

平均誤差 127
平均値 124, 156
ベクトル 145
ベクトル空間 368
ベクトル・ポテンシヤル 330
Hertz のベクトル 332
変換関数 172
変換群の理論 215
変換理論 35, 169
変分の問題 361

ほ

Bohr の相補性 34, 138
Bohr の対応原理 22
Bose–Einstein の統計 35, 267
Poisson の括弧 83, 314
Poynting ベクトル 333
方位量子数 53, 349
Boltzmann 統計 264, 341
Boltzman の定数 6
Born の近似式 248

ま

Maxwell–Lorentz の基礎方程式 327
Maxwell の基礎方程式 327
Maxwell の条件 287
Maxwell の方程式 79
マトリックス 26

も

最もあり得べき分布 340
Maupertuis の原理 310

ゆ

有効断面積 239, 322
有効電磁場 329
誘電率 330
誘導吸収 296
誘導遷移確率 21
誘導輻射 21, 336
誘導放出 296
ユニタリ行列 93
ユニタリ変換 94, 372

よ

陽子 267
陽電子 35
揺動 2

ら

Larmor の歳差運動の角速度 77
Lyman 系列 18
Lagrange 関数 309
Lagrange の運動方程式 310
Laguerre の多項式 52, 355, 356
Rutherford の原子模型 3
Rutherford の散乱式 245, 324
Raman 効果 274

り

Rydberg の定数 17
Liouville の定理 338
離散的固有値 65
Ritz の結合原理 25
流体 1
量子化された軌道 16
量子条件 9, 15
量子数 9
量子電気力学 35
量子飛躍 9, 17
量子力学 5
量子力学的運動方程式 86, 204

る

Legendre の多項式 48, 351

れ

励起状態　19
零行列　371
零点エネルギー　346
Rayleigh 散乱　274
Rayleigh–Jeans の輻射式　6, 344
連続的固有値　65
連続の条件　338
連続の方程式　59

ろ

Lorentz の力　328
Lorentz 変換　28
Lorentz–Lorenz の公式　330
Lorenz 条件　277, 331

復刊あとがき

最近は，量子コンピュータ，量子情報さらには量子生物学など工学や生物学の分野で量子という言葉が頻繁に出てくるようになりました。いみじくも湯川は今から70年以上も前に，本書の底本とした原著『量子力学序説』初版の「序」で「量子力学は今日，物理学のみならず化学においても，もっとも基礎的な地位を占める理論体系である。さらにそれは工学の諸分科や，生物学・生理学・心理学ないしは哲学にまでも重大な影響を及ぼしつつある」と書いています。量子力学の概念はまさしく今，爆発的に現代社会に入り込もうとしています。

湯川のノーベル賞受賞は日本初の快挙であり，それは1949年のことでした。その2年前の1947年に原著の『量子力学序説』初版が刊行されました。1934年に発表された「中間子論」は，まさしく量子力学をしっかりと理解した上でできた研究成果であると言えます。本書は湯川自身が，量子力学はどんな学問なのか，なぜそんな新しい理論体系が必要なのか，どのように発展したのか，結局自然はどのようになっているのか，などの質問を繰り返しながら，一行一行を書いていったのだと思われます。ノーベル物理学賞を受賞した研究「中間子論」を仕上げるにも，この教科書を書くことは本人の理解を深めるために必要だったのではないかと想像します。

私が『量子力学序説』初版を手に取ったのは3年前のことです。まず驚いたのは，この本が戦後すぐに刊行されているということでした。日本全体が大変な思いをしていたであろう戦時中にも，湯川にはこの本を書き上げないといけないという強い意志があったからこそ出来上がったものであるということを思い，この本の教科書としての重要性を強く感じました。本書の一行ずつを詳細に読みこんでいくと，湯川が，どのように表現するのが一番わかりやすいだろ

うと思い，考えながら書いていることが響くように伝わってきました。そのことは湯川自身が自らの手で，自身の本の随所に訂正を書き込んでいたことからもうかがい知ることができます。

刊行から 70 年以上を経た今でも，物理学では量子力学を使わなければ自然現象が記述できないということを知って勉強もして，実際にそうした研究も行ってきた私が読んでも，完全に通じる内容が，非常にわかりやすく書かれていることに感銘を受けました。それどころか，量子力学は自然の究極理論と言われるゲージ理論の基礎になっており，当時ますますパワーアップしていた量子力学の，幕開けの渦の中で湯川は勉強し，繰り返し深く思考することで，その本髄を理解する過程を，詳しく表現しています。

新しい学問や研究に取り組む際にその過程を一番わかりやすくする方法は，その学問が作られている現場で，著者が研究しながら書いた論文や書物を読んで勉強することです。それはその論文や書物を書いている本人が必死に考えながら，自分に言い聞かせるように書いているからだと思います。量子力学を必要としている現代において，かつて，この基本的な学問がまさに花開こうとしていた時に，湯川がその当時の学生に対して，伝えたいという一心で書いた本が，今現在ここにあることは，これから量子力学を勉強する若者にとっては，非常に幸せなことだと思います。

『量子力学序説』はその後の増補版（1954 年）から第 8 章が付け加えられて全 8 章からなり，多くの付録がついています。量子力学の曙とその発展の様子をできるだけ第 1 章の短いページ数で把握できるように工夫され，付録の I, II, III は力学と電磁気学，さらには統計学が非常にコンパクトに書かれています。その意味では，本書は力学と電磁気学を学んだ後にじっくりと勉強するのに適しています。本書を，教科書として授業に使う場合や，量子力学を本格的に勉強したい学生のために，以下で内容を手短に概観したいと思います。

第 1 章では量子力学の始まりとその発展の様子が書かれています。それまでに完成されていた学問体系である力学，電磁気学，さらには統計学で理解しようとしてもうまくいかない現象が，論理的に述べられています。質量や電荷は連続ではなくて，物質特有の大きさを持ちます。驚くべきことに物質の性質で

はないと思われているエネルギーも飛び飛びの値を持ちます。量子力学にとってはもっとも重要な定数である作用量子（プランク定数 h）がどのような議論から導入されたのかが非常にわかりやすく述べられています。ある振動数 ν を持つ光は $h\nu$ というエネルギーを持つというのです。湯川はなぜそうなのかを考えて，ボーアの対応原理にまで結びつけます。

量子力学は 1920 年代にシュレーディンガー，ハイゼンベルク，ディラック，ド・ブロイなどの研究者によって完成された学問です。熱輻射の問題を解決するためにプランク定数 h が 1900 年に導入されましたが，一般的にエネルギーが飛び飛びの値を持つことを，ボーアが見事に，対応原理として表現しました。量子力学の完成には原子の構造と X 線のスペクトルが実験と非常によく合うことが決定打になりました。

第 2 章ではシュレーディンガーの波動方程式から議論を始めます。古典力学のハミルトニアンを使って量子化の手続きで対応をつけた上で，応用問題として調和振動子，中心運動の問題，非定常的な運動，散乱問題のシュレーディンガー方程式を具体的に解いていきます。ここでは波動方程式の解法を学びます。この際に，古典力学にない新しい概念として波動関数が登場します。ここで波動関数の絶対値の 2 乗が対象となる粒子の存在確率を表すという概念が導入されます。この概念は通常経験する現象から見て，量子の世界の非常に奇妙なところです。湯川は古典力学との対応をつける中で，プランクの定数が非常に小さいので，通常われわれが日常的に経験する現象とは矛盾しないことが述べられています。

第 3 章ではハイゼンベルクの行列力学が詳細に議論されています。シュレーディンガーの波動方程式では，すべての物理量を位置座標で表現していますが，運動量も対等に取り扱うべきであるという思想で論理が展開されています。行列力学では座標とそれに対応する運動量がそれぞれ行列として表現されると考えます。行列であるならば二つの行列の順番を変えると結果は違ってきます。この行列の順番の入れ替えに量子力学的規則があり，湯川はハイゼンベルクの交換関係が量子力学の基礎方程式だと考えました。そして古典力学のポアソン括弧式を使って，座標と運動量を対等に扱う量子力学的運動方程式を

導出しました。例題として調和振動子を議論しています。その上で，シュレーディンガーの方程式との対応もつけています。行列で物理量を表現することで，角運動量やスピンの行列表現を導入しています。行列力学はシュレーディンガー方程式と比べて抽象的な感じがしますが，この順番で議論することで，非常にわかりやすい内容になっています。

第4章では量子力学の基礎概念と計算方法を導入した上で，波動関数の2乗が統計的な存在確立を与えていることから，いろいろな物理量の平均値を導入します。つぎに平均値からのずれ（誤差）がどれくらいの確率で現れるかを計算します。座標の誤差と運動量の誤差の積はプランク定数よりも大きくなる必要があることを導出しています。量子力学の世界の非常に不思議な現象であるハイゼンベルクの不確定性原理が登場します。このことで観測の問題や因果律の問題が解釈の難しい問題として議論されています。現代では量子生物学や量子コンピュータではこの量子力学特有の性質を利用して新しい分野が切り開かれようとしています。

第5章ではディラックが展開した量子力学の数学的な表現方法が詳細に記述されています。量子力学的状態を記述するために重ね合わせの原理から話を始めて，状態を複素ベクトルと捉えました。さらに存在確率として複素ベクトルとその共役複素ベクトルとの内積が導入されました。これらの二つの状態が異なる場合にはこの内積は一致の確率を与えると表現しています。ここまでの準備のもとに，実験によって得られる結果を表現する方法として物理量を定義しオブザーバブルと名付けました。このオブザーバブルを状態に演算すると得られる値を固有値と呼び，その時の状態をオブザーバブルの固有状態と呼びました。量子力学を計算する上で必要な表現方法のすべてがこの章で展開されています。その上で，量子状態の表示方法を網羅しシュレーディンガーとハイゼンベルクの量子力学を表示の違いということで見事に関連づけています。最後には観測の問題，物理的実在の問題を議論しています。量子力学を駆使するにはこの章で展開されている数学をしっかり把握する必要があります。

第6章では摂動論が導入されています。複雑な系の状態を計算する際に，解がわかっている部分を最初に計算しておいて，簡単な場合からのずれの部分を

系統的に計算する方法を摂動論と呼びます。この方法は量子力学の計算をする際に必ず使う方法であり，いろいろな分野で使われている手法です。時間に依存する摂動論の方法も議論されており，散乱問題の際に必要な断面積や位相差の概念が定式化されています。

第７章では多体系の量子力学が議論されています。原子や原子核のように対象とする物理系の中に多数の同種の粒子がお互いに相互作用し合っている場合の問題を扱う場合に，知っておく必要のある概念が記述されています。原子のスペクトルや原子核のスペクトルの理解には欠かせない内容です。この際に量子力学の重要な性質としてパウリの排他律と呼ばれる現象があります。電子や陽子のような粒子は一つの量子状態には一つの粒子しか入れないという現象です。この排他率を数学的に表現すると，波動関数は粒子の座標を入れ替えたときには全体の波動関数の符号が逆になる必要があることを数学的にうまく表現しています。このことは熱輻射の問題などを考えるときの非常に重要な量子力学的な性質になります。

第８章では相対論的量子力学が書かれています。一般的な量子力学では相対論の部分はほとんど書かれていません。非相対論の量子力学の波動方程式では時間の１次微分でシュレーディンガーの方程式が書かれていることで波動関数の確率解釈が成り立っています。ところが相対論では時間と空間を同等に扱う必要があることから，どうしても空間での運動だけではなくて，粒子の内部運動をも記述するような行列を導入する必要があることがディラックによって提唱されました。この行列が４行４列であることを数学的に証明した上で，電子などのフェルミ粒子と呼ばれている粒子はスピンを持っている必要があることと，それと同時に全く同じ質量を持ち電荷が逆の反粒子が存在することを示しています。あまりページ数を使わないで書かれていますが，必要な事柄をうまく表現しています。

付録では古典力学，古典電気力学，古典統計力学および古典量子論の，重要な部分が非常にコンパクトに書かれています。それぞれに豊富な内容ですが，もっとも核心の概念をわかりやすくまとめており，わかりにくい場合にはそれぞれの分野の本格的な教科書を勉強する動機にもつながると思います。付録の

IV では量子力学によく出てくる直交関数の性質がまとめられています。付録 V ではベクトル空間の数学が述べられています。量子力学を理解する上で知っておいて欲しい内容がまとめられています。

この本を実際に読み込んでみると，わかりにくいところも随所にあります。数学での記号の使い方も統一されていないところもあります。本書は湯川自身が量子力学を必死に理解しようとしている過程が文章の一文字ごとに盛り込まれており，読み手も湯川が理解しようとしている内容を一緒に考える気持ちで読んでいくと，多くの量子力学的概念を取得できるものと思います。

教科書からは少し離れますが，ここからは湯川がたどった道を簡単に述べてみたいと思います。1928 年に京都帝国大学の 3 年生（21 歳）の若き学生として「理論物理学者になろうとしたのは，手おくれではなかったろうか？」と嘆いている湯川は，原子の問題を見事に記述した量子力学を必死に勉強し，この学問を原子核の構造の理解に使うことを決意します。この辺りの研究への取り組みは湯川本人の著書『旅人—ある物理学者の回想』(1958 年) や小沼通二が編集した『湯川秀樹日記—昭和九年：中間子論への道』(2007 年) にうかがうことができます。

1932 年に京都帝国大学理学部講師，翌年の 1933 年に大阪帝国大学理学部講師になった湯川は，両方の大学で量子力学の授業を始めています。したがって，この量子力学の教科書は 1934 年（27 歳）にノーベル賞の研究となった「中間子論」を作り上げる際のまさしく，血となり肉となった内容が書き込まれていることになります。

この本を手にして勉強される学生のみなさんのことを思って，若いときの湯川が出会った本のことを書いておきます。湯川は高等学校の 2 年生（17 歳）の時にフリッツ・ライへの著書『量子論』に出会いました。プランクの「自然の不連続性」の発見から，それまでの「自然は飛躍せず」という固定概念を破壊する科学者の戦いが描かれていた本ですが，高校生の湯川には難解ではあったものの，「むしろ，わからないところがあればこそ——ライへの書物は面白かった。それまでに読んだどの小説よりも面白かった」と書いています。湯川はこの本について，同じく著書『旅人』で，「私の今日までの 50 年を通じて，

一冊の書物からこれほど大きな刺激，大きな激励を受けたことはなかった」と言っています。湯川の『量子力学序説』は教科書であり，読み物ではないですが，湯川の文章と数式の一つ一つに込められた言葉の意味を理解していくプロセスは，知的冒険に値するのではないかと思います。

量子力学の曙は，原子や原子核の構造の理解を巡って発展しました。現在求められているのは生命現象のように，ナノスケールからマイクロスケールの大きさのタンパク質，ウイルス，細菌，細胞がなぜ，自らの意思で運動するのか，なぜ生死があるのかを解明することで，ここで量子力学が活躍することが期待されています。人工知能では生物のニューロンの働く様を深層学習に応用しています。通信技術や新しいコンピュータ技術でも量子力学が新しい時代を切り開くことを期待されています。新しい挑戦の機会が若者に与えられています。

湯川がこの本の原型になった授業を始めた 1932 年は激動の年です。それは陽子と同じ質量を持つ中性子の発見と陽電子の発見，さらには陽子の 2 倍の質量を持つ重水素の発見と原子核の研究には欠かせない道具であるサイクロトロンの完成などです。重水素はまさしくこの中性子と陽子でできている原子核ということになります。そんな中で若き湯川は原子核の問題に量子力学を武器として取り組みます。湯川は 1934（昭和 9）年 1 月 1 日の日記に「我々の前には底知れぬ深淵が口を開いている。我等は大胆に沈着にその奥を探らなければならぬ。実に原子核は物理学者にとって底知れぬ深淵である」と書き，原子の中心にある原子核はどのような原理で成り立っているのであろうかという難題を問い続けることになります。

1933 年に大阪帝国大学の講師になった湯川（27 歳）は，原子核を構成する核子（陽子・中性子）の間に働く力を模索します。電荷を持った粒子の間で交換されるのは光の量子状態である光子です。さらに原子核のベータ崩壊の現象の記述で使われた理論からヒントを得た湯川は，翌年（1934 年）の 10 月 9 日の日記に新しい粒子として初めて「γ’ ray」と書き込んでいます。これは光をγ線と呼んでいることから，「光に類似の新しい粒子」という意味でしょう。その質量は陽子と電子の中間の大きさを持つということで，「中間子」と名づけられました。学生に量子力学を教え始めたときから問い続けてきた難題の解

決は，ついに中間子の概念に到達することで達成されました。

1932 年の 4 月から湯川が京都帝国大学で受け持った，その当時の日本では全く新しい，量子力学の授業の最初のクラスの学生には坂田昌一と小林稔，その次の年のクラスには武谷三男というその後の素粒子物理の中核になった人たちがいました。それまでは自らが勉強してきた内容を，今度は若い学生に教えることになった湯川は，必死に本書の中核になったであろう内容を講義ノートとして書き留めていったものと思われます。教壇に立った経験のある私から見ると，大変だったであろうことに加えて，この講義で湯川自身がより深く量子力学を考える機会になったことは間違いないであろうと思います。そして 1933 年からは大阪帝国大学でも量子力学を教えています。

『量子力学序説』の発刊は 1947 年であり，ノーベル物理学賞受賞の 2 年前でした。湯川は 1933 年から 4 年間は大阪帝国大学の講師・助教授として研究・教育を行っていました。最近まとめられた細谷の『湯川秀樹博士と大阪大学・ノーベル賞はかくして生まれた』(2021 年) には「中間子論」発表後の研究の様子がいきいきと描かれています。1938 年には「中間子論」を主論文として，湯川は大阪帝国大学から理学博士を修得しています。そして 1939 年には京都帝国大学の教授として京都に移りました。それまでの間ずっと京都帝大，大阪帝大で量子力学の授業をしながら，『量子力学序説』を育て上げてきたものだと想像します。原著の「序」では大阪帝国大学で作った講義ノートが元になり，今回の形にまで出来上がったと記されています。

ぜひ，この量子力学の教科書を手にとって勉強してください。随所に難しい記述があります。一つ一つの言い回しに時間を使うのは楽しい作業です。それでも，腑に落ちないときには，さらに先に進んで，量子力学の理解を進めた後で，再度挑戦してみてください。あなたの目の前に量子力学の世界が突然開けることでしょう。

2021 年 5 月 23 日

復刊編集者の一人として

土岐 博

著書紹介

湯川 秀樹（ゆかわ ひでき）

理学博士。専門は理論物理学。京都大学名誉教授，大阪大学名誉教授。1907 年に地質学者小川琢治の三男として東京に生まれ，その後，1 歳で転居した京都市で育つ。23 年に京都の第三高等学校理科甲類（16 歳），26 年に京都帝大理学部物理学科に入学する（19 歳）。1932 年に京都帝国大学講師（25 歳），33 年からは大阪帝国大学講師を兼任し，1934 年に大阪帝国大学理学部専任講師となる（27 歳）。同年に「素粒子の相互作用についてⅠ」（中間子論）を発表。日本数学物理学会の欧文誌に投稿し掲載されている。36 年に同助教授となり 39 年までの教育と研究のなかで 38 年に「素粒子の相互作用についてⅠ」を主論文として大阪帝国大学より理学博士の学位を取得する（31 歳）。1939 年から京都帝国大学理学部教授となり，43 年に文化勲章を受章。49 年からコロンビア大学客員教授となりニューヨークに移る（42 歳）。同 1949 年に，34 年発表の業績「中間子論」により，日本人初のノーベル物理学賞を受賞。1953 年京都大学基礎物理学研究所が設立され，所長となる（46 歳）。学術活動を続け，国内外の平和運動に積極的にかかわった。1981 年（74 歳）没。『旅人―ある物理学者の回想』，『創造への飛躍』『物理講義』など著書多数。

大阪大学総合学術博物館湯川記念室

湯川秀樹『量子力学序説』復刊編集委員会

土岐（とき） 博（ひろし）・藤村行俊（ふじむらゆきとし）・橋本幸士（はしもとこうじ）

大阪大学湯川記念室は湯川博士の大阪大学での研究を顕彰するべく，1953 年に設立された。湯川博士に関する史料保存のほか，新しい学問を目指す人々に向けてさまざまな活動を行っている。

謝辞

本書は 2020 年度の岸本忠三出版助成の採択を受けて刊行したものである。出版に際してご協力をいただいた湯川家，京都大学基礎物理学研究所の皆様，大阪大学出版会の栗原佐智子氏，大阪大学教授小川哲生氏と，ご指導とご助言をいただいた小沼通二氏に心より感謝する。

湯川秀樹 量子力学序説

2021 年 6 月 30 日 初版第 1 刷刊行

著　者	湯川秀樹
監修者	大阪大学総合学術博物館湯川記念室
	湯川秀樹『量子力学序説』復刊編集委員会
装　幀	LEMONed 大前靖寿
組　版	藤村行俊
発行所	大阪大学出版会
代表者	三成賢次
	〒565-0871　大阪府吹田市山田丘 2-7
	大阪大学ウエストフロント
電話	06-6877-1614
FAX	06-6877-1617
URL	http://www.osaka-up.or.jp
印刷・製本	株式会社シナノ

© Hideki YUKAWA 1947 and © Hiroshi TOKI et al. 2021
Printed in Japan
ISBN978-4-87259-733-2　C3042

JCOPY ＜出版者著作権管理機構 委託出版物＞
本書（誌）の無断複製は著作権法上での例外を除き禁じられています。複製される場合は、そのつど事前に、出版者著作権管理機構 （電話 03-5244-5088、FAX 03-5244-5089、e-mail: info@jcopy.or.jp）の許諾を得てください。