

4. 量子力学へ

高校までの化学と現代的化学が決定的に違う点は、量子力学という原子・分子の世界（ミクロの世界）の力学によって様々な化学現象を理解しようとすることであろう。物理学を履修しなかった諸君にとって最大の難問といってよい。この章では量子力学が発見される過程をかいつまんで振り返り、何故、学ぶ必要があるのかを「納得する」ことにする。

4. 1 量子化の発見

■19世紀まで 20世紀は、原子論・分子論が確立し、そこでの力学である量子力学の解明によって、物質科学の爆発的な飛躍とそれによる人間社会の大変革が起こった。それでは19世紀までにはどれほどの事がわかっていたのだろうか。

I. ニュートンが**古典力学**を完成させて「自然哲学の数学的諸原理」（プリンキピア）を出版したのは1687年である。J.C. マクスウェルが「マクスウェルの方程式」を導いて**古典電磁気学**を完成させたのは1864年であるといわれている。**熱力学**についてはどの時点で完成したとするかについて判断が難しいものの、J.W. ギブズ（1876年及び1878年）やH.L.F.v. ヘルムホルツ（1882年）によって現在のような多彩な応用を可能とする形に仕上げられた。このように、おおよそ目で見える世界についてはそれを支配する基本法則（**古典物理学**）は解明されていた。

一方、陰極線が荷電粒子（実は電子）の集まりであることが明らかにされたのは1897年で、19世紀も終わりに近い頃であった。後述する通り原子核の発見は1911年であり、**統計力学**はL.E. ボルツマンにより完成していたが（1887年頃）、原子論そのものの確立は20世紀初めを待たなければならなかった。このように、19世紀は、見える世界については理解が終わり、見えない世界については知らない、という状況にあったといえる。なお、A. アインシュタインが**相対性理論**を発表したのは1905年（特殊相対性理論）と1916年（一般相対性理論）である。相対性理論も古典物理学に含める事が多い。

■水素原子のスペクトル 以上のような状況の中で、19世紀の後半には種々の元素について盛んに研究が行われた。そのような実験結果の中に、原子の発光スペクトルがあった。元素の蒸気を放電管に入れて放電を行うと物質に応じた発光が見られる。発生した光を波長ごとに分析したものを**スペクトル**という。

最も単純なスペクトルは水素原子の場合に得られた。スペクトルは小数の**単色光**（単一波長の光）からなり、可視領域では、それらの波長は 656.5 nm, 486.3 nm, 434.2 nm, 410.3 nm であった。この結果をうまく整理することに成功したのは J.J. バルマーであった（1885 年）。彼はスペクトルの波長（ λ ）が

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4.1.1)$$

と整理されることを示した。ここで R_H は 109678 cm^{-1} という大きさを持ち、現在では普遍定数であることがわかっている（**リュードベリ定数**）。先の波長はそれぞれ $n = 3, 4, 5, 6$ に対応している。後になって、 $n = 7$ (397.1 nm) および $n = 8$ (389.0 nm) という発光も確認された。式(4.1.1)で表される水素原子の発光スペクトルを**バルマー系列**という。

20世紀になると式(4.1.1)を一般化した

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4.1.2)$$

という形で波長が表される発光スペクトル列が発見された。紫外領域の**ライマン系列** ($l = 1$, 1906 年), 赤外領域の**パッシェン系列** ($l = 3$, 1908 年), **ブラケット系列** ($l = 4$, 1922 年) である。バルマー系列はいうまでもなく $l = 2$ に相当している。これらの発見が遅れたのは実験上の困難を解決するのに技術的な進歩が必要であったためである。科学の進歩における技術の役割を見て取ることができる。

スペクトルの整理はできたが、これが何を意味するかを考えなければならない。式(4.1.2)は、水素原子の状態が整数で指定されていることを示唆している。つまり、状態が**離散的**（とびとび）であると期待される。すなわち、「 n で指定される状態」と「 l で指定される状態」の移り変わり（**遷移**）に伴って特定の波長の光が生じる、と解釈できるわけである。連続的に状態を変化させることが

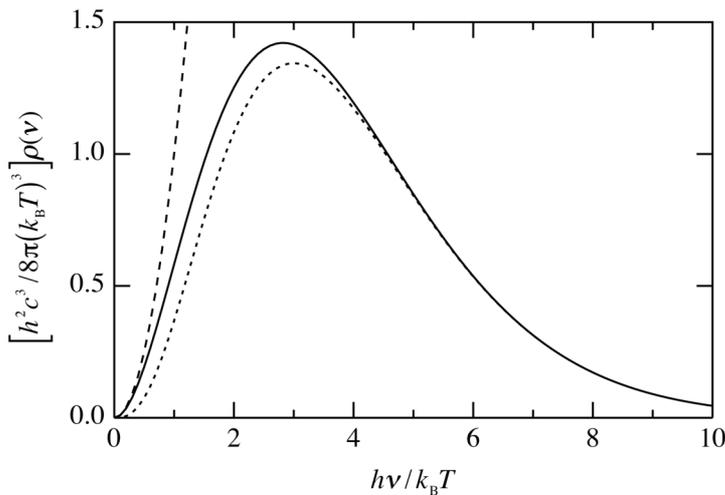


図 4.1 空洞輻射に対するウィーンの式 (点線), レイリー-ジーンズの式 (破線) とプランクの式 (実線).

できる日常生活の世界とはまったく異なる原理が原子の世界には存在することを示唆する結果といえる。しかし、これを正しく説明するにはまず、光の本性についてのより深い理解が必要であった。

■**空洞輻射** 高温の物体が光を出す事はよく知られている。このとき、物体自身の色はほとんど影響せず、見かけの色は物体が発している光の振動数分布で決まっている。このような問題を理想化するために、入射した光を完全に吸収する理想的な物体 (黒体) を考える。黒体を示す、温度で決まった輻射 (放射) を黒体輻射 (黒体放射) という。理想的な黒体は実際には存在しないが、温度の決まった壁で囲まれた部屋 (空洞) に満ちている熱輻射 (放射) を小さな穴から観測することになると、外部から入射した光は完全に吸収されると見なすことができ、黒体と考えることができる。したがって空洞輻射を考えることは黒体輻射を考えることと同じである。

空洞輻射の問題について古典物理学の考え方で振動数と放射密度 (エネルギー密度) を求めると、振動数 (ν) が小さい領域と振動数が大きい領域でそれぞれ実験値と一致する結果が得られる。これらを**ウィーンの式** (1886 年) および**レイリー-ジーンズの式** (1900 年) という (図 4-1)。後者には全振動数で放射強度を足し合わせると無限大になるという奇妙な結論が含まれていた。

1900 年, M. プランクは二つの式をうまく**内挿**¹する公式を提案した。

¹ 二つの領域の間を埋めること。これに対し、既知の領域の外側にのぼすことを

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (4.1.3)$$

ここで h は後に **プランク定数** と呼ばれることになる普遍定数である。 T は熱力学温度（絶対温度ということもある）である。 k_B は **ボルツマン定数** であり、粒子 1 個あたりの **気体定数** R に等しい ($R = N_A k_B$)。式(4.1.3)は振動数の小さい領域と大きい領域で良く成立するだけでなく、すべての振動数で実験結果を良く再現していた。

■ **光電効果** 金属に光を当てると電子が飛び出す現象を **光電効果** という。光電効果には、

- 電子が出るか出ないかは光量には関係ない
- 電子が出るためには振動数に金属ごとに決まった **閾値**（「しきいち」あるいは「いきち」）がある
- 閾値以上では光量と共に電子の量が増す

という性質が知られていた。光を単純な波と考える限りこれらは説明できない。弱い光でも長時間照射することにより多くのエネルギーを与えることができるからである。

A. アインシュタインは 1905 年に、光が振動数 (ν) に応じて $h\nu$ というエネルギーを持つ粒子として振る舞うと考えれば、プランクの式が統計力学の方法によって得られる事を指摘し、この光の粒子を **光量子** と呼んだ。彼は振動数 ν の光量子はエネルギー $h\nu$ と運動量 $h\nu/c$ をもつとした。さらに、光量子を考えれば、光電効果の、一見奇妙な結果が説明されることを示した。

電子が飛び出す際には光量子 1 個のエネルギーだけが関与していると考え、電子が金属ごとに決まった大きさのエネルギーで束縛されているとすると、束縛エネルギー (W) に相当する閾値が予想される (図 4.2)。この束縛エネルギーを現在では (金属の) **仕事関数** と呼んでいる。さらに、飛び出した電子は余ったエネルギーを運動エネルギー (K) としてもっていると考えられるから、運動エネルギーは閾値以上の振動数では直線的に増加するはずである。すなわちエ

外挿という。補間と補外も類似の意味をもつ。

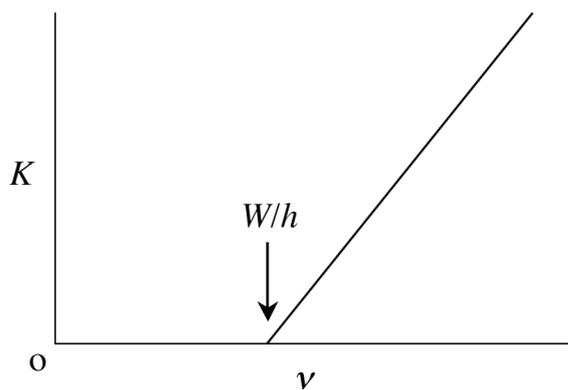


図 4.2 光電効果における入射光の振動数と電子の運動エネルギー. W は仕事関数.

エネルギーの保存則から

$$K = h\nu - W \quad (4.1.4)$$

が期待される. 得られた実験結果は確かにそれを物語っており, h の大きさ自体もプランクが決めた大きさと一致した. このことは, 光には, 干渉を示すという**波動性** (波としての性質) だけでなく, **粒子性** (粒子としての性質) もあることを示している. これを**光の二重性**ということもある.

■**コンプトン散乱** 電磁波が電子に散乱されると入射電磁波と散乱電磁波の波長にずれが生じる. このような散乱を**コンプトン散乱**といい, はじめ, グラファイトによる X 線の散乱において A.H. コンプトンにより見出された現象である (1923 年).

アインシュタインは光電効果の説明の際に, 振動数 ν の光量子はエネルギー $h\nu$ と運動量 $h\nu/c$ をもつとしていた. これにしたがえば, はじめ静止していた電子による光量子の散乱を考えると, 運動量の保存は図 4.3 で表すことができる. ここで入射波を添え字 i , 散乱波を o で区別し, 電子の質量 m , 散乱後の速度を V とした.

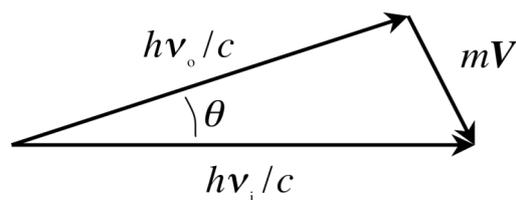


図 4.3 コンプトン散乱における運動量の保存.

三角形の各辺の長さとお散乱角 θ を使うと、余弦定理によって

$$\begin{aligned}(mV)^2 &= \left(\frac{h\nu_i}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu_o}{c}\right)^2 - 2\left(\frac{h\nu_i}{c}\right)\left(\frac{h\nu_o}{c}\right)\cos\theta \\ &= \frac{h^2}{c^2}(\nu_i^2 + \nu_o^2 - 2\nu_i\nu_o\cos\theta) \\ &= \frac{h^2}{c^2}\left[(\nu_i - \nu_o)^2 + 2\nu_i\nu_o(1 - \cos\theta)\right]\end{aligned}\tag{4.1.5}$$

となる。振動数の変化は小さいから

$$m^2V^2 = 2\frac{h^2}{c^2}\nu_i\nu_o(1 - \cos\theta)\tag{4.1.6}$$

としてよい。一方、エネルギーの保存は

$$\frac{1}{2}mV^2 = h(\nu_i - \nu_o)\tag{4.1.7}$$

と表されるので、

$$m(\nu_i - \nu_o) = \frac{h}{c^2}\nu_i\nu_o(1 - \cos\theta)\tag{4.1.8}$$

と V を消去できる。光速、振動数、波長 (λ) の間には

$$c = \nu\lambda\tag{4.1.9}$$

の関係があるから、式(4.1.8)は波長を使って

$$\Delta\lambda = \lambda_o - \lambda_i = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta)\tag{4.1.10}$$

と書き直すことができる。 h , m , c はいずれも普遍定数であるから、波長の変化量は散乱角だけに依存することがわかる。これは実験結果と一致していた。

こうして、光量子が確かに存在し、振動数に応じたエネルギーと運動量を持つことが広く受け入れられることとなった。光量子は現在では**光子**と呼ばれている。

■**固体の熱容量** 物体を単位温度だけ熱するのに必要な熱の量を**熱容量** (C) という。金属や合金などの熱容量は室温付近においてほぼ一定であり、含まれる原子の数 (N) が同じであればほぼ同じ大きさ

$$C = 3R \times \frac{N}{N_A}\tag{4.1.11}$$

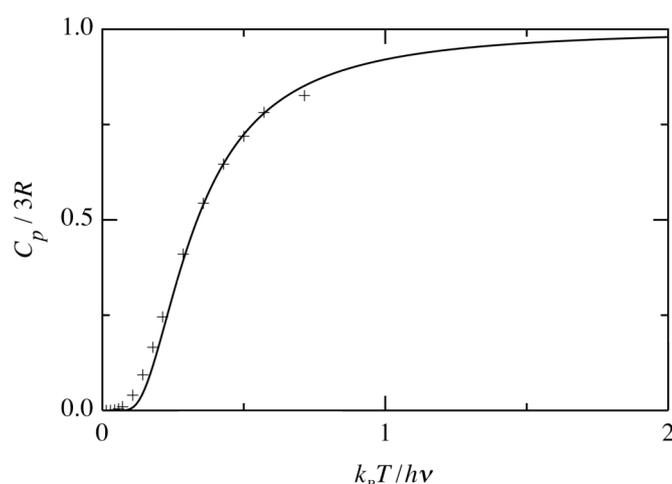


図 4.4 ダイヤモンドの熱容量 (+) とアインシュタインの理論式.
ダイヤモンドの点の最高温度は 1000 K.

をもつ。これをデュロン-プティの法則²という (1819 年)。デュロン-プティの法則は古典物理学によって説明可能である (L.E. ボルツマン, 1871 年)。そこで、原子 1 mol の示す熱容量 $3R$ を熱容量の古典値という。ところが、デュロン-プティの法則には例外があった。ダイヤモンドやホウ素などである。ダイヤモンドの熱容量は室温では古典値より小さく、温度が高くなると古典値に近づく (図 4.4)。ホウ素でも事情は同じである。しかも、1905 年に W.H. ネルンストが実験的に見出した熱力学の第三法則によれば、絶対零度において熱容量は 0 にならなければならない。このことは、固体の熱容量が古典物理学では理解しきれないことを意味している。

A. アインシュタインは 1907 年に熱容量の理論を発表し、ダイヤモンドの様な例外的挙動を説明した。彼は、ボルツマン同様、結晶中の原子の振動により熱が蓄えられると考えたが、振動によって実現できるエネルギーが離散的であれば良いことを指摘した。すなわち、振動数が ν のときエネルギーとして $h\nu$ の整数倍のみが許されるとすると、熱容量は、統計力学の方法によって

$$C = \left(\frac{N}{N_A} \right) k_B \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(h\nu/k_B T)}{[\exp(h\nu/k_B T) - 1]^2} \quad (4.1.12)$$

² デュロン-プティはデュロンとプティの二名を表す。

と計算される．絶対零度 ($T = 0 \text{ K}$) では熱容量は 0 になる．一方，振動の自由度が 1 原子あたり 3 (振動の方向に相当) であることを考慮すると，高温極限では熱容量は $3R$ という古典値になる．ダイヤモンドの様な例外的物質の例外たる理由は，結晶中での原子の振動数が大きいことと理解される．実際，ダイヤモンドやホウ素などの例外物質はいずれも「硬い」物質であるから，これは当然のことと理解される．このように固体の熱容量は，光に限らず原子・分子という極微の世界でもエネルギーが離散的である事を示したのである．なお，「離散的である」ことを「量子化されている」と表現することもある．

アインシュタインの熱容量の理論は大雑把には成功を収めたが，温度依存性については不十分であった．この点については後の P. デバイの理論 (1912 年) を経て，現在では固体物性論の最も完成された理論の一つとなっている．

4. 2 原子の構造

■ラザフォードの実験 原子・分子論が確立したのは 20 世紀の初めであるが，科学者の関心はすぐにより究極の世界へと向かっていた．1911 年，E. ラザフォードはアルファ線を金箔にあてて，散乱されてくるアルファ線の分布を調べた．中身がわからない対象にどのように散乱されるかを調べれば，対象がどのような構造をもつかに応じて散乱の様子が変わると考えられる．彼の得た結果では，ほとんどのアルファ線は何事も無かったように金箔を透過し，ごく少数のアルファ線が大きな散乱角で散乱された．アルファ線が正電荷をもつことはわかっていたので，この実験結果は，原子の中の正電荷は非常に狭い領域に集中していることを示している．当時，原子には電子が含まれることが知られていて，「ぶどうパン」の様な原子モデルが考えられていた．ラザフォードの実験は，「ぶどうパン」モデルが正しくないことを示していた．つまり原子核が発見されたわけである．実際には，原子核の大きさは原子の大きさの 10^4 倍程度である．

■古典的な水素原子の模型 ラザフォードの実験で原子核が発見されたので，最も簡単な原子である水素は同じ大きさで符号の異なる電荷をもつ原子核と電子からなることになる．電子の質量は水素原子の約 1800 分の 1 であるから，原

子の質量の大部分は原子核が担っていることになる。大質量物体と小質量物体が結合して安定に存在する系としては、惑星系がある。そこで原子核のまわりを電子が回っているとする模型を考えるのは自然であろう。

原子核と電子の間には電氣的な力（静電引力）と重力（万有引力）が働いていると考えられる。原子核と電子の距離を r とすると、静電引力と重力は共に

$$F = -Ar/r^3 \quad (4.2.1)$$

という形をしている。静電引力では A は

$$ke^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (4.2.2)$$

である。ただし e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。これらに値を入れると、 $A_e = 2.3 \cdot 10^{-28} \text{ N m}^{-2}$ となる。一方、重力では、 G を重力定数、 m と M を電子と陽子の質量として GmM となる。これから $A_g = 2.7 \cdot 10^{-39} \text{ N m}^{-2}$ である。 $A_g \ll A_e$ であり、重力の効果を考える必要が無いことがわかる。

電子が原子核を中心に半径 r の円運動をすると考えれば³、遠心力と静電引力が釣り合う必要があるから

$$\frac{mV^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \quad (4.2.3)$$

と考えられる。ここで V は電子の速さである。このときエネルギーは、式(4.2.3)を考慮すると、運動エネルギーと静電氣的エネルギーを足し合わせて

$$\frac{1}{2}mV^2 + \left(-k \frac{e^2}{r}\right) = -\frac{1}{2}k \frac{e^2}{r} \quad (4.2.4)$$

となる。 r について何ら制限は無さそうだから、原子の大きさは自由に変わり得ることになり、物質が定まった大きさをもつ事を説明できない。

実は問題はさらに深刻であり、電磁気学によれば電子の円運動は電磁波の放射を引き起こす。電磁波はエネルギーを運ぶから、エネルギーの保存則により電子はどんどん減速し、やがて原子核に落ち込んでしまう。計算を行うと寿命は 10^{-11} s 程度である。身の回りの物質が完全に安定に見えるのと対照的である。古典物理学では一番簡単な水素原子の構造すら理解できないのである。

³ 正確には重心のまわりを換算質量の物体が回ることになる。付録 A 参照。

■ **ボーア模型** 古典的な水素原子模型は水素原子の性質を説明する事ができなかった。このような状況において、N.H.D. ボーアは、今日、「**ボーアの量子仮定**」と呼ばれる仮定を置くことによって、水素原子のスペクトルを説明した（1913年）。

ボーアの量子仮定は

- 角運動量（の大きさ）は \hbar ($= h/2\pi$) の整数倍に限られる（量子化される）
- 量子化条件を満たす状態では電磁波を放射しない
- 状態間遷移に伴うエネルギーを電磁波（光）として放射する

とまとめることができる。まず、角運動量の大きさが量子化されることは n を整数として

$$mVr = n\hbar \quad (4.2.5)$$

と表すことができる。これと式(4.2.3)から V を消去すると r が

$$r = n^2 \frac{\hbar^2}{kme^2} \quad (4.2.6)$$

に限られることがわかる。式(4.2.6)で n に依存しない部分を

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{kme^2} \quad (4.2.7)$$

と書いて、 a_0 を**ボーア半径**という。ボーア半径は原子の大きさの目安として重要な量であり、物理定数を代入すると約 52.9 pm である。ボーア半径を使うと式(4.2.6)は

$$r = n^2 a_0 \quad (4.2.8)$$

と書き直される。こうして決まった半径 r を式(4.2.4)に代入すると、エネルギーが

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{ke^2}{a_0} \quad (4.2.9)$$

と計算できる。ここで現れた n を含まないエネルギーの大きさ

$$E_h = \frac{ke^2}{a_0} = \frac{k^2 me^4}{\hbar^2} \quad (4.2.10)$$

をハートリーと呼ぶことがある。 E_h は原子の世界におけるエネルギーの単位である。

n で決まる状態のエネルギーが式(4.2.9)で与えられるから、エネルギーの大きい状態 (i) から小さい状態 (f) へ状態が変わるときに ($i > f$)、これに見合ったエネルギーの光が放射されることになる。そのエネルギーは

$$\Delta E = E_i - E_f = -\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \frac{1}{2} E_h \quad (4.2.11)$$

のはずである。振動数 ν 、波長 λ の光量子のエネルギーは $h\nu$ だから、

$$\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \frac{1}{2} E_h = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (4.2.12)$$

となり、結局、放射される光の波長は

$$\frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \frac{1}{2hc} E_h \quad (4.2.13)$$

になる。電子の質量 (m) を換算質量 $[mM/(m+M)]$ に置き換えると、最終的に

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_h}{2hc} \frac{1}{1+(m/M)} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad (4.2.14)$$

となる。これは式(4.1.2)と同じ形であり、物理定数を代入してみると、係数の大きさも含め完全に一致している。リュードベリ定数の中身が

$$R_H = \frac{E_h}{2hc} \frac{1}{1+(m/M)} \quad (4.2.15)$$

で与えられることがわかる。

このようにボーアは量子仮定によって水素原子のスペクトルを説明することに成功した。しかし、その仮定の意味するところはおろか、その真偽さえわからないといわざるを得ない。最終的には量子力学の完成を待つ必要があった。

4. 3 物質波

■物質波 前節で紹介した空洞輻射、光電効果、コンプトン散乱はいずれも光が粒子性をもつことを示していた。その一方で、水素原子の離散的状態や、固体の熱容量の温度依存性はやはり古典物理学では説明できなかった。そこで、

光だけでなく、通常、粒子と考える電子などが波動性をもつ可能性を考えてみるのは、(少なくとも現時点から見れば) 自然な流れであった。

このような検討を行ったのはド・ブロイであった。ド・ブロイは理論的な検討を通じ、「運動する物体はすべて波を伴うのであって、物体の運動と波の伝播は切り離せない。」という物質波(ド・ブロイ波という場合もある)の仮説を提出した(1923年)。彼によれば、物質波の波長(ド・ブロイ波長, λ)は物体の運動量(p)と

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.3.1)$$

で結ばれている。これは光子の運動量と波長の関係と同じである。

物質波の考え方によれば、ボーアの量子仮定は、波の言葉を使って次のように解釈することができる。式(4.2.5)は、 mV が運動量(の大きさ)に等しいことに注意するとド・ブロイ波長を使って

$$2\pi r = n\lambda \quad (4.3.2)$$

と書き直すことができる。左辺は円周(の長さ)であり、「円周が物質波の波長の整数倍に等しい」となる。これは、二点間に張った弦の振動のような進行しない波(定在波)が円周上に存在できる条件になっている。しかも進行しないから電磁波を発生しなくても良さそうである。物質波を考えることによって、自然な言葉で量子化条件を表せたといえよう。

回折現象を考えてみればわかる通り、一般に、波としての性質は波長と同じ程度のスケールを扱う場合に顕著である。したがって、物質波の波長を計算してみれば、その影響がどのような場合に顕著になるかがわかる。人間の歩行を考えると、体重 50 kg, 速さ 6 km h⁻¹として運動量は約 80 N s である。物質波の波長は $h/p \approx (6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}) / (80 \text{ N s}) \approx 8 \cdot 10^{-36} \text{ m}$ となる。日常生活の大きさとは全くかけ離れているから、歩行に波としての性質は表れないはずである。一方、静止している電子を 100 V の電圧で加速すると波長は約 0.1 nm になる。ちょうど、原子程度の大きさであるから、結晶に電子線を入射すると回折現象が起きることが期待できる。これは 1925 年に W.M. エルサッサーによって確認された。



図 4.5 進行波. $F(x)$ と $F(x \pm ct)$.

■ **波動を表す** 波あるいは波動というのは、媒体自体は移動せずに伝播する運動の形態である。伝播方向を x 軸の正負に限り、時刻 $t=0$ における波形が $F(x)$ で表されるとすると、 $F(x-ct)$ は正の方向へ速さ c で伝播する波、 $F(x+ct)$ は負の方向へ速さ c で伝播する波を表すことがわかる (図 4.5)。 $\psi(x,t) = F(x \pm ct)$ と書くことにすると、偏微分 (付録 B) を使って

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x,t) &= \frac{\partial X}{\partial x} \frac{dF(X)}{dX} = \frac{dF(X)}{dX} \\ \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) &= \frac{\partial X}{\partial t} \frac{dF(X)}{dX} = \pm c \frac{dF(X)}{dX} \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x,t) &= c^2 \frac{d^2 F(X)}{dX^2} \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

であること、したがって、 $\psi(x,t)$ は次の方程式を満たしていることがわかる。

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x,t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x,t) = 0 \quad (4.3.4)$$

これを、(一次元の) **波動方程式** という。このとき、 $\psi(x,t) = F(x \pm ct)$ をダランベールの解という。容易に確かめられる通り、 $F(x-ct)$ と $F(x+ct)$ に任意の定数をかけて足しあわせた関数を作ると $[aF(x-ct) + bF(x+ct)]$ 、やはり式(4.3.4)を満たす。これは波動方程式の解に共通する性質であり **重ね合わせの原理** という。干渉や回折などの波に特有の性質は重ね合わせの原理で説明できる。

これから考える実際の問題は三次元空間の波動であるから、波動方程式は

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x,y,z,t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x,y,z,t) = 0 \quad (4.3.5)$$

となる。式(4.3.5)の空間微分を表す部分 (**演算子**) を **ラプラシアン** (ラプラス演

算子) といい, 座標の関数からその位置における勾配を求める演算子である
グラ (∇)

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (4.3.6)$$

を使って

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.3.7)$$

と表すことが多い. つまり, 一般の (三次元空間の) 波動方程式は

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi = 0 \quad (4.3.8)$$

と書くことができる.

波として簡単に思い浮かべるものは, 三角関数の波形をもった進行波であろ
う. 波形から**正弦波**あるいは**サイン波**という. 振幅 A , 振動数 ν , 波長 λ の x 方
向に進行する正弦波は

$$\psi = A \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (4.3.9)$$

と表すことができる. 波動方程式(4.3.4)に代入すると, 速さ c , 波長 λ , 振動数 ν
には

$$c = \nu \lambda \quad (4.3.10)$$

の関係があることがわかる. 波の速さは媒質を決めると決まる量である. 光を
波動と考えたとき, 振動数 (波長) の決まった光 (**単色光**) は正弦波で表すこ
とができる.

正弦波について, ある点 (x_0) に注目すると, x_0 における変位の変化速度は

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi = -2\pi \nu A \cos \left[2\pi \left(\frac{x_0}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (4.3.11)$$

である. エネルギー密度はこれの二乗に比例するから, この波は $\nu^2 A^2$ に比例し
たエネルギーを運んでいることがわかる. つまり, 波の強さは振幅と振動数の
二乗に比例する.

■ **物質波の波動方程式** 定常状態を想定して空間的に波形が固定された物質波
の振動を考える. 簡単のため調和振動を考えると, 波動関数は

$$\psi = \psi_0(x, y, z) \exp(i2\pi\nu t) \quad (4.3.12)$$

と書くことができると考えられる．ここでオイラーの公式（付録 B）

$$\exp(i\theta) = e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta \quad (4.3.13)$$

を使ったが，微積分は実数を引数とする指数関数と同じであるから

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi = (i2\pi\nu)^2 \psi_0(x, y, z) \exp(i2\pi\nu t) = -(2\pi\nu)^2 \psi \quad (4.3.14)$$

となり，波動方程式(4.3.8)に代入すると

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2} \psi = 0 \quad (4.3.15)$$

が得られる．波の速さと振動数と波長の関係から

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 \quad (4.3.16)$$

と変形できる．

一方，全エネルギーを E ，ポテンシャルエネルギーを $U(x, y, z)$ とすると

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + U = \frac{1}{2m}p^2 + U \quad (4.3.17)$$

だから $p^2 = 2m[E - U(x, y, z)]$ である．ここで物質波の運動量 p と波長 λ の関係である式(4.3.1)を使って式(4.3.16)から λ を消去すると

$$\nabla^2 \psi + \frac{8m\pi^2}{h^2} [E - U(x, y, z)] \psi = 0$$

$$(4.3.18)$$

が得られる．これは

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z) \right] \psi = E\psi \quad (4.3.19)$$

と書くこともできる．式(4.3.18)あるいは(4.3.19)は E. シュレーディンガーが 1926 年に発表した物質波の従う方程式であり，（時間に依存しない）**シュレーディンガー方程式**と呼ばれている．この方程式にポテンシャルエネルギーとして静電ポテンシャル $(-ke^2/r)$ を代入して波動関数を求めると，水素原子のスペクトルを完全に再現することができる．同様の結果は，同じ頃，全く違う形式で W. ハイゼンベルクによっても独立に発見された（1925 年）．後に，彼らの理論が全く

等価であることが証明され、現在ではいずれも**量子力学**と呼ばれている。ここに化学の対象である原子・分子を本格的に扱う力学が誕生したわけである。

式(4.3.19)のかぎ括弧で表される部分はエネルギーを表す演算子であり**ハミルトニアン演算子**あるいは単に**ハミルトニアン**と呼ばれている。ハミルトニアン演算子を \mathcal{H} と表せば、シュレーディンガー方程式は形式的に

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (4.3.20)$$

と書くこともできる。

参考書

朝永振一郎、「量子力学（上・下）」、みすず書房、1969年。

小林謙二、「熱統計物理学 I」、朝倉書店、1983年。

D.A. マッカーリ, J.D. サイモン「物理化学（上） -分子論的アプローチ-」
(千原・齋藤・江口 訳), 東京化学同人, 1999年。