波動力学のロゴスと de Broglie 研究

佐　藤　　　均

FESTSCHRIFT:

Neuere Betrachtung über die Vorgänge der Wellenmechanik in besonderen Hinblick auf Drehimpuls-Quantenzahl von Elektronenwolken

von Hitoshi Sato

(An extensive study on Wavemechanics, logic of wavefunction)

本論文の目標は前回の教育プログラム「原子の電子殻構造」に於ける波動力学すなわち電子の波動一元論的考えを更に深く突込んでみる事，そして世紀の偉大なフランスの物理学者の Louis Victor de Broglie の波動力学的思考パターンを追体験し，その新力学の利点特徴を電子の角運動量その他の属性，及び化学結合を中心にしてまとめ上げ認識することである。化学教育で取上げられる「核外電子の配列表」とは正にミニチュアの惑星モデルに取ってかわるいわば「波動力学のことば」で表現したものであった。そこでは旧式の orbit が廃立され状態波動関数たる orbital が代って導入された。前回の二枚のフォトは正にこの新旧両方を代表する考えを示した。

本　論　新力学において原子の電子に対する最も基本的な属性に角運動量とスピンがあり，これがいずれも量子化され，ある単位量の整数倍になる事実が保障される事は非常に我々に感銘を与えるものであり，ここに旧力学とのはっきりした何か断絶を意識させる。元来軌道角運動量は，何か物質が回転する動径の掃過する面積の変化率と思われて来たし，当然連続量と考えられ，$L=mrw^2=mrv=[r, p]$ と定義され，17世紀の天体力学創立時代から大変重要な物理量として認識されて来たのだが，かの神秘的ピタゴラス主義者の大ケプラーでさえこの物理量が自然数と関係するとは想像出来なかったし，今日でさえ日常的マクロの世界ではごくナイーヴに考えてもLが量子化されるとはとても信じられないし，いわんや「空間の量子化」については一層信じ難い。つまり余程不自然な迄に数学的技巧を労した仮定でもしない限りは整数性の救済はおぼつかないと思われたからである。原子等ミクロの世界に対しても，様々な

量子数を導入して整数性の保存を試みるのであるが，これが又実に生やさしいものではない。明らかに質量とか電荷と云った，個々ばらばらに数えられる整数とは違う性質を角運動量は有し，大変驚く事にはこの整数性の確保の証明に対し，波動力学は極めて奇妙に，且好妙に身をかわしてしまったのである。ミクロの世界では角運動量はどんな測定によっても厳然としてある単位量の整数倍の値しか得られない。多電子系の原子ではつまり実測されるのは常に，ばらばらの電子からのLではなくトータルのLしか得られない。この事は複数の電子は電子雲となって一体化され個別性が失われることを意味する。確かに数学的意味あいでは角運動量は整数そのものと云えるがこれは全く奇妙に思える。

さて今日我々は角運動量LがエネルギーE，運動量pと並んで保存される事を知っているがこれら三つの保存則は，いはば空間内の異った点と方向との同等性を主張するものに他ならない。Bohr の原子モデルでの奇妙な定常状態の仮説は実は軌道角運動量の量子化と関係する所の $L=mrv=n\hbar$ なる Sommerfeld の量子化条件の別の表現とも解釈できる。$\oint$を一循環する積分記号とすれば整数 nは，$n=\frac{1}{h}\oint p(q)dq$ と表わせ又動径部分を考えれば，$n=\frac{1}{h}\int\int dq\,dp$ とも書ける。ここでpは運動量ベクトルを，qは一般化座標ベクトルを意味する。すると $L=[q,\ p]$ と表わせ，これがh，$\hbar$ と同じく作用量の次元でなくてはならない。当然これは18世紀の Maupertuis の最小作用の原理つまり変分式 $\delta\int mvds=0$ における $mvds$ とも同一次元である筈であるし，19 世紀の Hamilton の原理 $\delta\int(T-V)\,dt=0$，$T-V=L'$ とも一致する筈である。但し，L' はラクランジュ関数である。角運動量の発生原因は必ず，「物体の回転」だけなのだろうか。いやそうではない。物体（質点や剛体球）の回転以外に電場Eや磁場B等の「場」によっても発生するであろう。むしろミクロの波動力学では後者を尊重しなくてはならない。電気力学の最も基本式は $B=\mathrm{rot}\ A$，$E=-\mathrm{grad}\ U-\partial A/\partial t$ であった（ベクトル解析記号では)。Aはベクトルポテンシャルを，Uはスカラーポテンシャルである。回転する物質無しでも一種のうず状の磁場は確かに角運動量を発生させるのである。そして原子系ではベクトル的に合成されたトータル角運動量のみが観測される。原子スペクトルの解析と並んでこの知識があってはじめて核外電子配列表は完成される。原子の電子の軌道角運動量Lについてもう少し考察を続けよう。Dirac 理論で点電荷と認められた電子に何故有限な角運動量値が生ずるのだろうか。そしてスピンはどうなるのか。若し電子が文字通り質点であるとすれば，$(r=0)$，$L=mvr=mrw^2$ にいきなり $r=0$ を入れたのでは，$L=0$ となりスピンも角運動量もなくなってしまうのではないのか。これは明らかに剛体球を無限に小さくする時の極限の取方が間違っている為であろう。適切な範囲内で$r\to$小では$w\to$大となり，Lが有限値となる為にrにある limit があるべきである。仮に $L\approx\hbar$ になる為にrは計算すると頂度 Compton 波長程度となる。つまり距離rすらも，極限つまり量子化されねばならない。Pauli はこれを切断の物理学と称した。上式は $L=m\frac{\hbar}{m}\ \frac{v}{c_0}$ と変形でき，しかも $v=c_0$ と再度，仮定すれば確かに $L\approx\hbar\neq0$ となり結局 $L=n\hbar$ が得られ，一応角運動量の整数性が，

救済されたかに思われる。（所がこれだけでは安易にすぎ，正しく証明したことにはならない！）。それに加えてスピン量子数の $\pm\frac{1}{2}$ の半整数の問題が残存する。一体スピンとは何か。普通学校教育ではこれを自転と教えている様だが回転する電子のモデルはいはば完全な方便であり，高々教育的意味しか持たず物理的真実とはほど遠いし又 Pauli の原理からだけでは説明し切れるものでもない。スピンは視覚化できず空間座標では表わせない。これは正しくは内部固有角運動量であり何らかの自由度を示すと考えられるが，旧力学中には対応性を求むべくもない。従ってここでも一層マクロとミクロの世界の物理学にきびしい断絶があると思われるのである。後程これらの若干詳しい説明がなされるであろうが一まずこれで終ることにする。かようにして原子モデルに視覚化された例えばミニチュアの太陽系モデルを当てはめるのが何故無理かが今日理解されてるにも拘わらず，現在依然として化学の教科書には今述べた同心円の軌道のモデルが用いられているが，これも勿論はっきり云えば方便の最たるものと云わねばならない。化学の立場では原子の質量のみを重視し（質量保存）その運動状態や波動性は不問にふしており，物理学の立場は正に反対となり，現代物理学から見れば上述のモデルは劣悪な理論絵でしかなく苦々しい限りであろう。量子統計から同種の粒子間の識別可能性は排除される為であるし，質量保存則は特殊相対論以来近似的なことが判ったからでもある。波動力学の考えこそ物理学と現代の化学との間の有効な共通語となった。さて Planck の量子仮説を入れながら全体として理論の整合性に欠ける Bohr の前期量子論的原子モデルの基本的矛盾行きずまりを救うべく1924年にフランスの公爵（プリンス） Louis Victor de Broglie が解答をたずさえて登場した。彼は何か楽器，共鳴器，絃の類のモデルをもって現われたが頭初はあまりの奇抜さの為，周囲からかえって何か困乱を助長するかの様な眼で見られたり又「コメディーフランセーだ」とのしんらつな批判すら得た程である。しかし現在でも確かに原子は振動現象そのものを呈する本体であると考えられ，原子の状態をフーリエ級数的に $\psi=\sum_n c_n\, a_n(q)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}E_n t}$，$\sum_n c_n{}^2=1$ と記述できこれが波動関数に当る。彼は核外電子を定常波の波束とみなし光，電子ばかりでなくすべての運動状態にある粒子* をことごとく波動一元論に還元せしめついに物質波の考えに達した。波動一元論の立場では粒子は何か仮の姿としてとらえられ，すなわち連続的な場，波動場の局面を前面に押し出す。そこでしばらく，de Broglie の追体験をしてみるのも無駄ではなかろう。はたして彼は単にルクレチウス流に自然の対称性の考えから「波であるべき光が粒子性をも呈するならばその逆に粒子である電子が波動性を示しても悪くはあるまい……」と洞察したのだろうか。勿論彼は正真正銘の数学にも精通しており，単にスペキュレーションに頼ったとは考えられない。実は1922年頃彼は光量子に対し統計力学を用いて黒体輻射の Planck の分布式を導こうと考えたがその結果はどうしても Wien の式 $u(\nu,\ T)=A\,\nu^3\, e^{-\frac{\varepsilon(\nu)}{kT}}$ しか導けなかった。その失敗の結果彼には光量子に波動周期現象を結びつけざるを得ない様に思われたのだった。そこで彼は Einstein や彼の兄 César Maurice（優れた実験

* 触手をのばした原子，分子でもよい。

物理学者で Compton 効果の粒子論的解釈に熱心であり， X-線を波と粒子の結合物つまり物質波と見做し， 回転単結晶 X-線写真法の創始者の一人， 六代目の公爵）の強い影響も受け先述の物質波の思考に致った。それ以降彼には定数 h を含む諸々の等式にはやはり同様に周期波動現象が内在するのが自然である様に思えた。例えば Hallwacks-Einstein の光電効果の式 $\frac{1}{2}mv^2=\frac{hc}{\lambda}-W$ において明らかに左辺は粒子性を，右辺は波動性を表明していることに気付き $E=h\nu$, $E=mc_0^2$ を考慮して有名な de Broglie の等式に達した。 ($\lambda=h/p$, $p=h\nu/c_0$)。かくして電子波の波長 $\lambda(\mathring{A})$ と加速電圧 V(volt) の間に $\lambda=12.20/\sqrt{V}(\mathring{A})$ が導かれた。分解能の正確な定義が確立していたからこの式は何か電子顕微鏡の発明をうながす Impuls の意義があると思われる。 de Broglie 波は27年に米英仏で，殆んど同時に且独立的に実証された。しかし他方で肝腎な波動方程式はどうゆう形を取るべきか，例えば，従来の Maxwell-Herz 型の偏微分方程式 $c^2\Delta\varphi=\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}$，（ここで φ は場の強さを示し当然実数であるが）で良いのかどうかは初め彼にもわからなかった[2)]。そこで彼は伝統的考えに戻り根本から考察し直す。つまり19世紀の Hamilton 卿，18世紀の Maupertuis 伯等が思考した様に光学の Fermat の原理 $\delta\int\frac{ds}{\lambda}=\delta\int\frac{\nu ds}{V}=0$ （Vは位相速度）と Maupertuis の飛行粒子の最小作用原理たる $\int_A^B\sqrt{2m(E-V)}ds=\int_A^B\frac{\partial s_1}{\partial n}ds=\int mvds=\text{minimum.}$ の等式間の大胆で思いきった数学的形式のアナロジー＊をより徹底的に追及し，これが相当に実り多いものであることに気付く。これは Schrödinger にとっても同様であり， Hamilton-Jacobi 形式を新波動方程式導出に利用する。ホイヘンス，フレネル以来波と見られた光と，物質粒子の間のクラシカルな同定がある様に思われた。彼には特に回折現象としての Fresnel の半波長帯の数式等に明瞭な整数性が出現する事に感銘を受けたが上述の光の path と，運動粒子との対応性は古く18世紀迄さかのぼる事が出来，そこにも我々は高雅なフランス科学のヘゲモニ的伝統とエレガントな思考パターンの史的連続性を認識できるのである。デカルト，ダランベール，フェルマー，モーペルチュイ，フレネル，ラクランジュ等々の一連の思考パターンである。力学光学以外に電気力学でもクーロン，アンペール，ビオ，サヴァール，ラプラス……の高名な人々が連想されて来る。幾何光学は物理光学と共に波動力学の形成に思いもよらない貢献をして来た。

根拠ある想像によれば de Broglie も Schrödinger も波動方程式を完成する以前に重要な水素原子に対し連続的に変化する媒質の屈折率 n と電子の全エネルギー E_n との間の関係を考察把握して居たのである。その考えとは「屈折率 n も電子密度 ρ と同様原子核から外側へ向って連続的に減少する。すると電子波の速度 v も変動しながら頂度光が全反射する様に電子波は二重周期的に核のまわりにくっついて運動するであろう。しかもこの事が実現されるのは， E_n の値が任意ではなく特定な値をとるときにおいてだけである。従って n は振動数 ν，速度

＊ Maupertuis の原論文：様々な自然法則間の一致について。
「Accord de différentes lois de la nature qui avaientjusqu'ici paru incompatibles.」1744年，形而上原理から演繹された運動と静止の法則。
「Les lois du mouvement et du repos déduits d'un principe métaphysique」1746年。

vとも比例して変動し結局nとE_nの間に確かに関数関係が支配するであろう」と云うのである。この考えは Sommerfeld の考えとそっくりであり，決して見当はずれではなかろう。さて新力学で探し求められていた形は$\Delta\varphi=f(x,\ y,\ z)\cdot\varphi$ 型の偏微分方程式に外ならなかった。最も忠実に de Broglie の波動一元論的考えを運動方程式にしたのは勿論 Schrödinger でそれは $\left(i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}-H\right)\psi=0$ なる基本方程式であった。その式は実に多様に変形できるが例えば $i\hbar\ \partial\psi/\partial t=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{2\pi}{\lambda}\right)^2\psi$ とも表記でき，特にこの右辺は明らかに粒子波動の Doppelnatur を含んでいる。ある種の質量をかついだ波動場が想定できる。$i\hbar$ の出現は運動量pが$-i\hbar\nabla$ と operator 化された為だがこの置換は決して証明することは出来ない，したがって Schrödinger の等式自身も誘導は出来ても証明すべき性格のものではない。それにしても連続性を主張する波動方程式から何故離散値たるE_nの固有値が出てくるかはにわかには理解し難い。(純数学的の固有値問題がそれを解決する)。

波動関数ψの解釈をめぐって de Broglie も Schrödinger も所謂正統派 (Born やコペンハーゲン主流派) とはニュアンスが異りいわば「異端」とも見られていた。de Broglie は，ψを決して数学的抽象的確率波とは見做したくないのである。もっと具体的な物理的内容をもたせたいのであり，原子や電子の，状態そのものと同定したいのである。その方が直観的で anschaulich で我々もそう思いたくなる。と云うのは Schrödinger の波動方程式の誘導は Maxwell-Herz 型の微分方程式と，de Broglie の関係式を使っても行うことができその際 Maxwell の等式中のφは明らかに実関数であったのでそれからもたらされた新波動方程式中のφも実数であって何故悪いかと de Broglie は当初考えたであろう。若しφが実関数なら当然φに何らかの物理的実体が伴うと考えて何故悪いのだろうかと彼は自問自答する。[2] ψは何か電荷密度等と同定できるのではないかとも考えた。場の強度かも知れないとも思った。しかも1926年から数年間は原子内で一体何物が振動しているのかは神秘のベールにつつまれていた (確かにシンバル楽器の原子モデルは一面では大成功の様に思えたのだが)，de Broglie は早い時期から Solvay 会議に参加し，とりわけ Born 等と面識をもっていた，そこでは量子化についての Born の奇妙な新見解つまり「量子化とは基本関数ψをフーリエ級数に展開すると云った数学的 operation としての一種のスペクトル分解＊に他ならない」との考えに理解を示したが他方ψを座標qの抽象的確率波とする説には抵抗したのだった。(＊aを離散値bを連続値とするとスペクトルは $\psi=\psi_a+\psi_b=\sum\limits_a\varphi_a\,\psi_a+\int\varphi_b\,\psi_b\,db$ と展開できる。前項は線スペクトルに当る)。先刻の Schrödinger の等式は $H\varphi(r)=E\varphi(r)$ とも略記できた。左辺のHは operator を，$\varphi(r)$は operand であった。今日電子の波動関数としてのψはスピノール* (「スピン」から由来) と称するベクトル，スカラー，テンソルとも異ったローレンツ変換のされ方をする常に一対の共役複素数成分をもつ奇妙な量であることを知っておりつまりψは実関数ではない。つまりコペンハーゲン主流派の考えが支配的で，粒子の波動性は位置座標の確率波で抽象的確率振巾と見られる傾向が圧倒的に強い。電子雲密度ρが$\rho=-e\psi\tilde{\psi}$と

＊ スピノルを2つ掛け合わせるとスカラーになる。

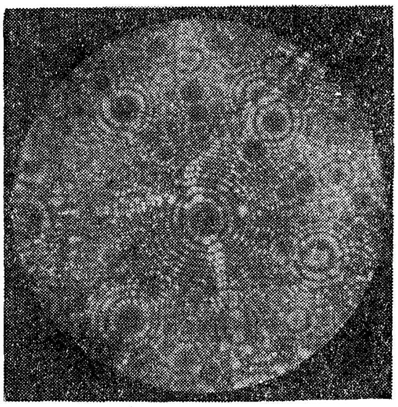
の見解が圧倒的に支持される。波動一元論者の de Broglie もこの見解にしばらくは同調を余儀なくされた。Schrödinger も同様だった。Einstein はもし ψ を実在の電子とすると拡った波束の収縮が起るとして波動一元論者の物理的難点を一部指摘しながら，他面では量子力学的因果律つまり確率的因果律には反対し，かえって波動一元論者を支持さえした。これは後程 Einstein と Bohr（コペンハーゲン派の首領）との量子力学に関する世紀の長い大論争に迄発展して行く。原理的には Bohr の方が正しいと思われる。一方 de Broglie は何回目かの Solvay 会議において自説を Pauli から無遠慮にひどくたたかれ，それ以来いや気がさして二度と学会に出席しなくなってしまった。元来彼は Einstein と同様孤高型のプライド高い物理学者ではあった。そしてしばらく失意の内に孤立する。その心情はわかる気がする。しかしやがて Bohm，ヴィジエ等弟子の力も手助ってか勢力をもり返し，コペンハーゲン派への批判的書物を刊行し「二重解の理論」や「かくれたパラメータ論」を提唱し波動関数 ψ に抽象的確率波以外に，もっと実在性をもつ波つまり物質波を認めるべきであるとし，新力学にも従来の確定的因果律の回復に努めたのだった。昔の彼独得の考えに帰ったのだった。この物質波（de Broglie 波）にしてもコペンハーゲン解釈，つまり相補性の考え（contraria sunt complementa）からすれば可能性の波と実現化された波との中間に位する極度に奇妙なものであると考えられる。写真を撮るプロセスは，光子が乾板る突当る量子プロセスであって光波ではないし又テレビは，電子が蛍光スクリーンに衝突する量子プロセスで，電子波ではない。放射能を Geiger カウンターで受ける時も同様である。すると物質波と云うのはあく迄数学的表現に過ぎない。だが写真での光子や，テレビでの電子の運動は古典力学ではなく波動力学で記述される。将来とも物質波それ自体は検出されないのではなかろうか。Davisson，Germer，Stern の実験も粒子の回折と云う波動性を立証したもので，物質波そのものとは思えない。すると先刻の「二重解の理論」や「かくれたパラメーター」はどうなるのか。一般にはこれ等は純粋なスペキュレーションの域を脱して居らず従って現状ではこれらを主張しても左程効果がないとの見方が強い。将来万難を排し，仮にかくれたパラメータが見つかっても量子力学にクラシカルな因果律が回復されるとするのは困難と思われる。晩年の Einstein は始終量子力学のコペンハーゲン解釈には反感を持ち続けた。若し生きていたら必ず de Broglie に同調したであろう。こう云った試みは古く，すでに1926年に de Broglie は原子中の電子の運動に対し彼が onde de phase と呼んだ不可思議な位相速度で走る先導波（l'onde-pilote）理論を唱え何んとかして因果的記述を確保救済に努めた。そこでは彼は電子波が線形ではなく本当は何か非線形方程式に従うのであり，現時点での量子力学はそれへのアプロキシメーションに過ぎないとの見解に立っていたが間もなく物理的難点が指摘されて放棄されてしまったと云ういきさつがある。彼の数多くの論文，書物は外国では一早く独訳され間もなく全世界に波及した。啓蒙的性格が多く1923年の Ondes et quanta（波と量子），Matìere et Lumiére（物質と光，1939）は物質観の変遷を平易に説明した名著で，彼の Life work には1930年の波動力学研究入門

(Introduction à létude de la mechanique ondulatoire) があり，更に1925年の量子論の研究 (Recherche sur la theorie des quanta) が Doktor 論文であり同時に Nobelpreis träger となったことはあまりにも有名である。そこでも Einstein の熱心な支持があったし，Schrödinger その他の物理学者との間の重要な中間項の役を演じた。Langevin からもらった de Broglie の Doktor 論文のコピーを見て「悪くはない……何か重い鉄のシャッターがかすかに持上げられ光がさし込んだ様に思える」と Einstein は云った。Schrödinger が彼の方程式を完成した直後に de Broglie はこれに相対論的な波動方程式のプロトタイプを創りそれを水素スペクトルの微細構造論に応用した。(しかしスピンは未だ不問にふされていたが後に Dirac により補完された)。更に未だ問題が残存する。波動学ではいつも波の独立性と重畳可能性が強調される。我ゝは波数 k，振動数 ν (又は波長 λ) のごくわずか異った無数に多くの平面波のオーバラップによって波束や唸り現象が生ずることを知っている。そしてこの波束が空間内の特定の場所に極在化することによって安定な物質粒子が形成できるのではないかと一応考えたくなるが半面その考えには不安がつきまとう，と云うのはクラシカルに考えた波の波束は一旦出来てもすぐに消滅してしまうからである。つまり波動と粒子の真の意味での融合はこのままでは絶望的である。この真の解決は実にむつかしく二次量子化つまり ψ を再度 operator 化し同時に ψ の多次元性を三次元 (質点の自由度は三) に戻さねばならない，つまり場の量子論によらなければ実現されない。ここでは数学的困難性が大きい為これ以上は立入れない。しかし物質波は当初 de Broglie の考えと異り質量はないと思われる。

波動力学の諸問題と特徴

Einstein は「神はサイコロ振りを好み給わず」と云って確率とか Unschärfe relationen (不確定性) を嫌い，又 de Broglie は ψ を実関数と解釈したがったが今では我々はコペンハーゲン解釈に従うしかない。つまりスピノール[9] としての電子の波動関数である。そこで波動力学のもたらしてくれた利点と困難性，応用の限界について考察を続けよう。固体物理学ではエネルギー帯や粒子の波動性としてのトンネル効果が思い出され，化学ではとりわけ共有結合の新解釈，周期律性等が考えられる。原子の電子殻構造又しかりである。但しかなり古くからの有機化学での電子論は化学独特なもので元来波動力学とは関係ない。化学平衡や反応速度論に対してはどうか。これはむつかしい問題である。ごく特殊な反応素過程のケース以外は適用は無理であろう。元来 ψ ははっきり時間に無関係な定常状態しか表わしてない為である。static な化学結合論では確かに有力だが dynamic な動力学的問題には弱いのである。尤も $\psi(r)$ ではなく $\psi(r,\ t)$ 型の関数を使用すれば話は別であろう。もう一つの宿命的困難性は波動力学のもつ数学自身の難点でそれは三体問題は近似によるしか解けない点である。多体問題従って多電子系原子には変分法や摂動法と云う非常に手のかかる手段でしか解けない。他方原子の系では万能であると思われ波動関数 ψ がわかればそれからエネルギー E，運動量 P，

角運動量L，電流j，電子密度ρの分布がわかり，又原子の有効半径の期待値がわかるがそれに反し軌道半径とか速度，位置は知り得ない。つまり波動力学は我々にマクロ世界での軌道はミクロ世界には無い事を教えてくれた。では原子とは一体何か。原子は見ることができるのだろうか。原子も電子も上述の属性からのみ成立つ，従って原子とは原子核と電子の質量，電荷，エネルギー，運動量そしてとりわけ角運動量の distribution の系であると云えるであろう。そして原子は原理的にはたとえ電子顕微鏡でも直かに見ることは不能である。確かに筆者も最近数年間にトリウム，金，ウラン，タングステン，イリジウム，フタロシアニン銅等の電顕写真を見たことはある。しかしこれら整列した原子の電子雲はいわば原子の影であり，原子そのものではなく原子の位置が判るに過ぎない。分解能の点はすでに克服されたが問題はコントラストをどうするかにあろう。金 (Au) の薄膜は淡黄緑色で透明であり，30000000倍[17]にすれば確かに 2.1Å の Au 原子間隙に白く Au の電子雲の躍動状態が見られ確かに原子一個一個の位置が識別して見える。(分解能は 0.7Å とされる。) ここに Göteborg で撮られたタングステン針の電界イオンミクロスコープのフォトをかかげておく。西川研のイリジウムのそれと酷似する。両方とも原子配列の不整が所々に見られる。但しタングステンに対しては液体窒素が使用された。コントラストをつけるのは頂度透明のガラス板にカバーグラスをくっつけて光を見る以上に見わけがつけにくくむつかしい高級テクニックの必要な仕事であろう。(例えば，ストックホルムのドメイ氏のイオンプランテーションのブロッキングパターンの着想は確かに抜群である。^{222}Rn を注入してタングステンの写真を撮ったのであった)。注意したい事はこれらの電顕写真は極低温で撮られたものであり若し常温か高温では隣接原子の電子雲は連ってしまい，白雲のコントラストは皆無になり原子の蔭すら見られなくなる事である。ある意味では原子の粒子性は極低温においてのみ維持されさもなければ元来の波動性に戻り識別できなくなるのではないか。ここにも可能性の波としての de Broglie 波の想定が意味をもつ様に思われる。他方で量子化学の色彩の強い化学結合論では特に波動力学からの影響が濃く特に共有結合[6]での LCAO 近似，オービタルの混成，そして単純な分子に対する限界構造間の共鳴………と云ったものがいずれも波動のオーバラップと云う一次結合*で表わされると云った事はとりわけ印象深い。(* 状態関数ψは$\psi=\sum_n c_n \varphi_n$，$|c_n|^2=1$ と書けた)。これは直観的な為昔から化学者に親しまれて来た。それに比べてマトリックス力学は Schrödinger も云った様に「すべての直観を拒否する威圧的な感じ」を与え，化学者にはとっつき難い。なめらかな波動力学とごつい感じのマトリックスが



タングステンの電界イオン顕微鏡写真
(B Loberg. Göteborg, Sweden)

何故結局同一化されるかにわかにはわからない。何か線形演算子と統計が両者の通訳となるのである。波動力学では本質的物理量は皆この線形演算子に置き換えられるのだった。そして後者は $pq-qp=\frac{\hbar}{i}\fallingdotseq i\,0$ がその量子化条件に当る。後者は歴史的に見れば，1920年頃の Ladenberg [13] の仮想振子モデルを改良して来たと見られる。(Kramers, Born, Heisenberg) これはもっと古くは1850年頃の Stokes の調和振子モデルにもさかのぼれると主張する人もある。(分光学的見地から)。何か振動数 ν をもつ個別的粒子が動くと云った感じで，なめらかな波動場を主張する波動力学とはずい分違う印象を与えないだろうか。前述の如く，Schrödinger は原子中の電子運動を核をとりまいている三次元の de Broglie 波の一般的形で表わされその描写では振動数 $\nu_{m,n}$ のスペクトル線の放出が二つの振動関数 ψ_m と ψ_n の協調の結果とされたが Heisenberg のモデルではもっと抽象的に $\nu_{m,n}$ と云う個々の振動子によって出されると表現した，からであった。さて元素の周期性は核外電子配列表を通じつまり波動力学の見解を全面的に受入れることによって完璧に説明されこれは Perrin や Bohr のモデルにとって代わった。前回の論文でも述べた様に化学結合の本質は電磁的相互作用であり原子間の電子シフトによるか或いは電子雲分布パターンの適合によって結合が生れる，原子の中では夫々の原子に特有な電子分布の pattern が生れている。この pattern の如何によってどの原子は結合し易く又或いは逆に結合し難いと云う性質の差が出てくる。しかしこの pattern はあまりにも繁雑なので普通化学者はそれと同等な，しかしもっと取扱いの便利な電子殻 [11] という考えを利用している。${}_{79}Au$ と ${}_{80}Hg$ は電子数が一個しか違わない様に思われるが電子分布パターンはまるきり異りそこに性質の大差が出現する。${}_{80}Hg$ では80個の同種の電子は量子統計から識別不能であった。しかしオービタル（オービットではない）は ψ なる波動性をもちこれは独立的であった。これはエネルギー状態も示し n と l の量子数で第一近似として指定された：ψ_{nl}。(n, l, m, s の四種を皆指定しなくてよかった)。又 ${}_{18}Ar$ は $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^6$ と簡略に書けたがこれは波動力学のことばでは ψ_{1S} 状態に2単位電荷の電子電が，ψ_{2S} には2単位の電荷の電子雲が……分布すると解釈すべきであろう。同様に $3P^6$ は，ψ_{3P} 状態に 6unit の charge の電子雲がひろがると見なくてはならなく決して独立した6個の電子が軌道をまわっているのではない事は明らかである。

ひろがりと旋回を有する電子雲 (Elektronenwolke) の概念は波動力学からも容認され多電子系では $-e\sum_i|\psi_i|^2$ とも見做せる。(若しひろがりをみとめなければ質点では角運動量の有限値の発生は説明困難であろう。) イオン化エネルギー，化学親和力，原子価，融点等と並んで特に元素の有効半径つまり原子容にも周期性があり原子体積が全元素でそう大して違わないことは大変興味深い。原子に有効半径がある事はエネルギー距離のカーヴにおいて斥力エネルギーがごく小さな距離範囲では非常に強く上昇するからである。[6] そして電子を次々と増して行くと量子状態の各々の占める素体積 h^3 は小さくなるが，一方電子によって占められる状態の数は順に増大するので多くの原子の有効半径はほぼ一定に保たれつつ周期性も示すと考え

られる。この周期的体系が化学元素の全体であると云う描写が許されるのである。Pauli の禁律は量子素体積 h^3 中にスピンの逆の2個の電子 (Elektronen paar) しか入れないことを要請しこれが配列表の 2，2，6，2，6，10 …… の偶数性の発生をよく説明するがこれは元来は波動力学とは独立的なルールであった。Hund のルール又しかりであるがそこでは再度，スピンの合成角運動量の考えが現われてくる。 (Gesamte Drehimpuls)。電子殻のみならず核殻構造の解明にも力を発揮する。(magic number)

波動力学全体の特徴について

我々は Copenhagen 主流派とは毛色の異る非常に個人的色彩の強い de Broglie の波動力学について学び，これが大変直観的で実り多いものである事を見て来た。特に合成角運動量の平方：$L^2=L_x{}^2+L_y{}^2+L_z{}^2\equiv l(l+1)\hbar^2$ であり決して古い Bohr の理論の様に $l^2\hbar^2$ ではなくこの形が原子の電子系の波動力学全体の特徴でありこれは磁場による異常 Seeman effect でのスペクトルの複雑な分裂から説明される事である。$L^2\propto l(l+1)$ と表わせる。角運動量は力と同様ベクトルでありこの整数性を波動力学は好妙なベクトル模型や Lamor のプリセッションを使って証明できた。我々は以下の如く数式を並べる事によって波動力学の特徴を把握するにとどめよう。[3), 4)]

① 運動量及びエネルギーの線形演算子

$$p=-i\hbar\nabla,\quad E=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\qquad \text{但し，}\varDelta=\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial z}$$

② 軌道角運動量の演算子

$$L=-i\hbar r\times\nabla\qquad \text{ここで}\hbar=\frac{h}{2\pi}$$

(①と②は何故そう置くかの証明は出来ない)

③ 角運動量の量子化 (j は角運動量ベクトルの長さ絶対値)

$$j^2=j(j+1)\hbar^2,\quad (\vec{j}=\vec{l}+\vec{s}\qquad j\text{：全角運動量})$$

④ 角運動量に対する交換関係

$$[j_x,\ j_y]=ij_z\ (\text{サイクル})\qquad i=\sqrt{-1}$$

$$[j^2,\ j_x]=[j^2,\ j_y]=[j^2,\ j_z]=0$$

⑤ 角運動量の為の step 演算子の定義

$$j\pm=j_x\pm ij_y\qquad i=\sqrt{-1}$$

⑤′ 角運動量固有関数への step 演算子の作用

$$j\pm\phi(j,\ m)=\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}\ \phi(j,\ m\pm1)$$

⑥ 量 Ω の期待値 (平均値)

$$\langle\Omega\rangle=\int\phi^*\Omega\phi dV$$

⑥′ 水素類似原子での r^k の期待値，但し n, l は主，副量子数　r は長さ (A)

$$\langle r\rangle=\frac{1}{2}[3n^2-l\,(l+1)]\left(\frac{a_a}{z}\right),\quad \langle r^{-1}\rangle=\frac{1}{n^2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)$$

$$\langle r^2\rangle=\frac{1}{2}[5n^2+1-3l(l+1)]n^2\left(\frac{a_0}{z}\right)^2$$

$$\langle r^{-2}\rangle=\frac{2}{(2l+1)n^3}\left(\frac{z}{a_0}\right)^2$$

$$\langle r^{-3}\rangle=\frac{1}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)n^3}\left(\frac{z}{a_0}\right)^3$$

⑦ Unschärfe Relationen (不確定性関係)

q, p を共役量とすれば，　$\Delta q\cdot\Delta p\geqq\frac{1}{2}\hbar$

⑧ Schrödinger の方程式

H を Hamilton operator とすれば

$$H\,\psi(r,\ t)=i\,\hbar\frac{\partial\psi(r,\ t)}{\partial t}\qquad 又は\ H\,\psi(r)=E\,\psi(r)$$

⑨ Box 内の自由粒子の固有値と固有関数

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2},\quad n=1,\ 2,\ \cdots\cdots,\quad \psi_n(x)=\sqrt{2/L}\,\sin\left(\frac{x}{L}n\pi\right)$$

⑩ 電子波が拡散しない一ケースとしての調和振動子の固有値と固有関数：

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar w$$

$$\psi_n(x)=N_n\cdot H_n(\alpha x)\cdot\exp\left[-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right]\quad ここで\quad \alpha=\sqrt{m\,w/\hbar}=\sqrt{\sqrt{km}/\hbar}$$

n	E_n	$\psi_n(x)$
0	$\frac{1}{2}\hbar w$	$\psi_0(x)=(\alpha/\sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}\exp\left[-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right]$
1	$\frac{3}{2}\hbar w$	$\psi_1(x)=(\alpha/2\sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}\,2\alpha x\,\exp\left[-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right]$
2	$\frac{5}{2}\hbar w$	$\psi_2(x)=(\alpha/8\sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}\,(4\alpha^2x^2-2)\,\exp\left[-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right]$
3	$\frac{7}{2}\hbar w$	$\psi_3(x)=(\alpha/48\sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}(8\alpha^3x^3-12\alpha x)\,\exp\left[-\frac{1}{2}\alpha^2x^2\right]$

⑪ 水素原子の固有値，固有関数，交換関係

$$E_n=-\frac{\mu_e\,z^2\,e^4}{8\varepsilon_0{}^2h^2n^2}=-\frac{\text{const}}{n^2}$$

$$\psi_{nlm}^{(\rho,\theta,\varphi)}=N_{nl}\cdot\exp\left[-\frac{1}{2}\rho\right]\cdot\rho^l\cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\cdot Y_{lm}(\theta,\ \varphi)$$

$$=R_{nl}\cdot Y_{lm}(\theta,\ \varphi)\qquad ここで，\rho=2zr/na_0$$

交換：$[H,\ L]\equiv HL-LH=0$（多電子系には妥当しない）

⑪′ 球関数 $Y_{lm}(\theta,\ \varphi)$ と水素類似原子の動径波動関数部分 R_{nl} は前回の Appendix [12] にのせた。

⑫ ○粒子の波動性　de Broglie の関係式と波の重畳

$$E=\hbar w=h\nu,\quad p=\hbar k=\frac{h}{\lambda},\quad \lambda=\frac{h}{mc_0}$$

○群速度 v_g と位相速度 v_f (pilot wave の速度)

$$v_g\equiv\frac{dw}{dk}=v,\quad v_f\equiv\frac{w}{k}=\frac{E}{p},\quad 一般に\ \begin{cases}v_g\leqq v_f\\ v_g\leqq c_0\end{cases}$$

○分散法則

$$\begin{cases} \text{相対論的粒子} \rightarrow E^2 = p^2c_0{}^2 + m_0{}^2c_0{}^4 \\ \text{非相対論粒子} \rightarrow E = p^2/2m + mc_0{}^2 \end{cases}$$

⑬ Bohr モデルでの量子化条件（角運動量の量子化）電子質量を μ_e とすれば，

$L \equiv \mu_e rv = [r, p] = n\hbar$

⑭ 電子に関して

○軌道 l 並びにスピン s 運動に対する磁気双極子能率 μ

$$\begin{cases} \mu_l = -\dfrac{e}{2m_e} l = -g_l\ \mu_B l \\ \mu_s = -2\dfrac{e}{2m_e} s = -g_s\ \mu_B\ s \end{cases}$$

○ Lande の g-値（2 又は 1）

$j^2 \rightarrow j(j+1)$，$l^2 \rightarrow l(l+1)$，$s^2 \rightarrow s(s+1)$ と置換，

$$-g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2j(j+1)}$$

○電子スペクトルの Auswahlregel （これは前回の部分プログラム：S-5，S-6，S-8 の議論と関係するがこれをより具体化した）

l-s 正常結合での選択律は次の様になる。

$\Delta l = \pm 1$，$\Delta j = 0,\ \pm 1$，$\Delta m = 0,\ \pm 1$

○一電子系と多電子系原子の正常結合での全角運動量。

$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$，　$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$\vec{J} = \{\vec{L} \cdot \vec{S}\} = \{(\vec{l}_1\ \vec{l}_2\ \vec{l}_3 \cdots\cdots)(\vec{s}_1\ \vec{s}_2 \cdots\cdots\cdots)\}$：　合成則

$J = (L+s)$，………，$|L-s|$　通りある。

○ 次頁の diagram は電子（下のエネルギー尺度）と陽子（上の尺度）に対する運動エネルギー $E_k(eV)$ の関数としての de Broglie 波の $\lambda(m)$ を示した。$\lambda = \sqrt{\dfrac{150.5}{V}}(1 - 4.9 \times 10^{-7}V)\text{Å}$

○ 原子的単位では次の各量は皆 1 とすることができる：

$a_0 = e = m = \hbar = 4\pi\varepsilon_0 = 4\pi\mu_0{}^{-1} = 1$

○ マトリックス力学での量子条件‘単位行列を I とすれば；　$pq \neq qp$

$pq - qp = \hbar / i\ \ I \neq 0$　　（p，q は operator だから）。

○ wave packet 波束のごく一般的な形 [8]

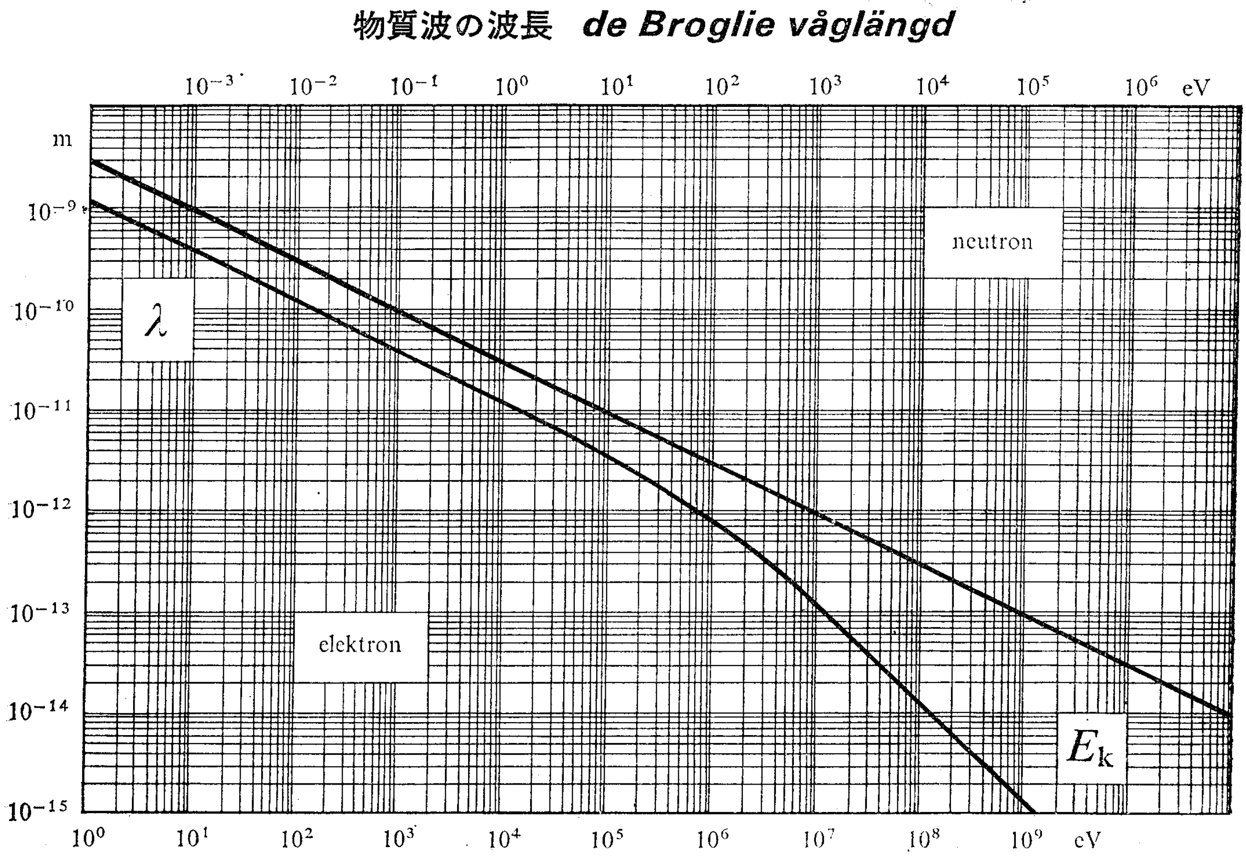
$$\phi(r,\ t) = \int\int d^3k\ dw\ a(k,\ w)\ \exp[i\ (k,\ r - wt)]$$

及びフォトン場に対しては同様に，

$$\phi(r,\ t) = \frac{1}{\hbar^3} d^3p\ a(p)\ \exp\left[\frac{i}{\hbar}(p,\ r - Et)\right]$$

………以上波動力学に特有な諸公式を並べたて概念を大ざっぱに展眺した。二原子分子等についても事情は似ている。

この図のカーヴには相対論的補正も考慮されている。



de Broglie の哲学的科学史的側面

Einstein が物質波つまり波動一元論を受け入れた最大の理由は彼も以前から統計力学に依り物質粒子の（同種の）独立性や識別可能性に制限が加えられるべきことを信じて居たからであった（フェルミオン，ボゾンとしての電子や光子），そして全体として見れば確かに Perrin 等の惑星モデルよりより広く実験事実と合致しより優れていることははっきりしている。化学者が未だに用いる電子殻 K, L, M …… は電子雲分布の pattern の粗雑な近似であり，これは頂度天文学史でのアルマゲスト体系とコペルニクス体系のいわば折ちゅうの時代の考えに似ている。つまり人類の長い視覚化された力学的モデルを追及するはかない努力でもあろう。正に shell K, L, M …… はトレミーの同心球モデルと本質的相異はない。そういった意味から，de Broglie の考えは革命的でありコペルニクスに匹敵するのではなかろうか。orbital wave function, ψ_{nlm} の導入こそ最も de Broglie の考えを忠実に反映したものでそこでは一切の視覚化を廃立し数学的表現が取って変った。そして電子の回折はとりわけミクロの世界に軌道のない幽霊の如くふるまう事実が明らかとなり，古典的因果論は全く失われそれが世の哲学者にショックを巻きおこした。電子の正体はまことに神秘である。新因果律はコペンハーゲン解釈によって ψ の時間的発展は時間領域での因果律はみとめ，空間領域での独立性を認めると云ったむつかしいものとなってしまった。はたして de Broglie の新力学での古典的因果

性回復の努力はむなしいものなのだろうか。「物質と光」の彼の啓蒙書は親切にわかりやすくこういった物質観の変遷を教えてくれる。ψ がスピノール量[19] がスカラー量かの問題があったわけだが電子陽子の如き原物質はスピノルであるだけではなくスピン値が$\frac{1}{2}$なる値をもつ粒子から成立たねばならず，最初に生じた物質の大群はコマに似た最小可能な回転モーメントをもつ粒滴から成ると云う重要な結論をはじめて指摘したのも de Broglie であった。(彼の抜群の直観は又例えば「光子のニュートリの説」にもみとめられ光子が二個の中性微子の結合物としたがこの仮説は未だ証明はされていない。) 我々の周囲にあるものはすべて原物質同志の相互作用によるすべて多様な自然であり，基本的なスピノル場のあらわれに他ならない。基本的スピノル場は自己励起する力を持たなくてはならないと彼は考える。もしそうでなければ粒子の相互作用能力はないことになろうし，自然の多様性も理解できない。最後に指摘したい事は de Broglie が水素原子に対し波動力学を適用し，それを純粋な微分方程式の問題に還元した事だが，そこで特にフランスの Legendre の同伴関数の考えを利用した事であった。極座標 (r, θ, φ) でのSchrödinger の方程式は l を方位量子数とすれば結局 Legendre の同伴微分方程式 $(1-x^2)y''-2xy'+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]y=0$ の型に他ならずしかもその解が $m\leqq l$ の条件のもと l, $m=0, 1, 2\cdots\cdots$ に対してのみ存在し $y=P_{lm}(x)=(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{(m)}}{dx^m}P_l(x)$ となることを利用したのだった。そこにも波動力学の特徴が見られる。註には，A. March の「現代物理学の考え」から著者が波動場に関する特に感銘を受けた部分を抜書きしてまとめてある。波動一元論の考えが平易に表現されていると考えられる。脱物質化に現代力学の特徴の一つがみとめられる。[3] そこではミクロ世界の認識論が展開されている。

註-1

Was ist denn das Elektron? Ist es ein Körperchen, oder ist es eine Welle? Die Antwort darauf ist: es ist weder das eine noch das andere, sondern es ist ein Etwas, das sich jedem Versuch einer anschaulichen Beschreibung widersetzt. Ein solcher Versuch gelingt nur, wenn wir auf eine einheitliche Deutung aller auf das Elektron bezüglicher Erfahrungen verzichten und uns auf einen bestimmten Erfahrungsbereich beschränken. Das Elektron hat eine *substanzlose* Struktur ohne Identität. Das ist nicht etwas, was wir direkt beobachten können, sondern es ist das Produkt einer Wellenmechanische Theorie. *Das unbeobachtete Elektron ist keine Korpuskel, sondern ein Wellenfeld, das bestimmte potentialitäten in sich birgt.* ························ Dann kann aber das Paulische Auschliessungsprinzip nur dahin interpretiert werden, dass die Elektron substanzlos sind. Ein Elektron *besteht aus seinen Qualitäten* und sonst aus nichts. Es besitzt keinen inneren unveränd-lichen Kern, der seine Identität aufrechterhält und wie ein Kleidergestell mit seinen Qualitäten behängt ist. Und darum können wir niemals von einen Elektron behaupten, dass wir demselben Teilchen bereits früher einmal begegnet sind. Diess *Entstofflichung* der elementaren Teilchen ist ein ausserordentlich wichtiger Zug der heutigen Physik. ····················

Wenn wir die Gesamtheit der zu einem Teilchen gehörigen Beziehungen eine Struktur nennen, so können wir demnach sagen, dass zB ein Elektron nach der Auffassung der Wellenmechanik nichts als eine Struktur. Und zwar eine Struktur, die mit der eines Wellenfeldes übereinstimmt. In dieser Aussage sehen wir den eigentlichen Sinn der von DE Broglie und Schrödinger vorgenommen Wellenzuordnung.

註-2 de Broglie が当初相対論的物質波に対し設定した式は所謂 Klein-Gordon 型つまり $\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}-\nabla^2\phi+\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\phi=0$ であったが今日では歴史的意味しか持たない，そこで ϕ はスカラー場であり，尚 $\left\{\Box^2-\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\phi(r,\ t)\right\}=0$ 型の方程式は数学的に解けないからであった。

Schrifttum. 文　献

1. Atomernas elektronstruktur, programerad kurs, S Westman A&W.
2. Valence theory, J. N. Murrel, London.
3. Das Denken der modernen Physik, Arthur March. Darmstadt.
4. Fysik Handbok, Carl Nordling, A&W Stockholm. (物理公式集)
5. Från naturfilosofi till modern fysik, T. R. Gerholm.
6. Kemisk Bindning, G. Hägg. (化学結合論)
7. Strukturbestämning, färg och magnetiska egenskaper, G. Hägg.
8. Fysik och människa, T. R. Gerholm, A&w Stockholm.
9. Kvantfysik, I. Lindgren, A&w Stockholm. (量子物理学)
10. Elementary Wave mechanics, W. Heitler, Oxford.
11. Allmän och oorganisk kemi, G. Hägg.
12. 本学紀要, No. 14 p. 71-75. 佐藤　均。
13. 「原子を見た」大槻義彦（講談社)。
14. 物理学史 II. 広重　徹，培風館。
15. 新力学に於る量子化の理論　Louis de Broglie.
16. 現代科学思想事典　伊藤俊太郎編。
17. 教養シリーズ「物理」p. 27. 2-15図（医歯薬出版)。
18. 同　上「化学」第II章　（同　上）佐藤　均。
19. ミクロの世界と超宇宙，VR. ケレル（東京図書)。UdSSR.