補足事項 A

単位について

Exercise 2.6 で見たように，SI 単位系で単位を統一しておけば，数値部分を計算するだけで正しい結果が得られます．確認のため，Exercise 2.6 の (2.25) の単位が確かに m^{-1} なるかをみておきましょう．

$$\frac{\mathrm{kg}}{(\mathrm{m/s})(\mathrm{J\,s})^3}\left(\frac{\mathrm{C}^2}{\mathrm{F/m}}\right)^2 = \frac{\mathrm{kg}}{(\mathrm{m\,s}^{-1})(\mathrm{kg\,m}^2\,\mathrm{s}^{-1})^3}\left(\frac{\mathrm{A}^2\mathrm{s}^2}{\mathrm{s}^4\mathrm{A}^2\mathrm{kg}^{-1}\mathrm{m}^{-3}}\right)^2 = \mathrm{m}^{-1}$$

このように，C（クーロン）や F（ファラッド）など，固有の名称をもつ SI 組み立て単位は，全て基本単位（m, kg, s, A など）で表せます．全てを分解した上で約分していけば，必ず正しい結果が得られます．しかし，組み立て単位が多いと，途中で計算間違いをしてしまうこともあるでしょう．さらに，様々な組み立て単位の構成を全て覚えておくわけにもいきませんから，その都度調べないと計算出来ないことになってしまいます．

単位計算の便利な方法

ここでは，いくつかの物理学的考察を元に，暗記に頼らず，単位を計算できてしまう方法を紹介しましょう．

電荷を含む計算では，$e^2/4\pi\varepsilon_0$ の形がセットになって頻出します．まずは，この形の次元を考えましょう．先ほどのように， C や F に分解せずに，

$e^2/(4\pi\varepsilon_0 r^2)$ がクーロン力，すなわち N（ニュートン）の次元を持つことを思い出せば，直ちに $e^2/4\pi\varepsilon_0$ は N m^2 の次元を持つことが分かります．また，J（ジュール）はエネルギーの単位ですが，エネルギーは仕事（力 × 長さ）に変換されることを思い出せば，N m の次元であることはすぐに分かります．

以上より，リュードベリの定数 R の次元は

$$\frac{\mathrm{kg}\,(\mathrm{N\,m^2})^2}{\mathrm{m\,s^{-1}(N\,m\,s)^3}} = \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{N\,s^2}} = \mathrm{m}^{-1} \tag{A.1}$$

であることが簡単に導けます．最後は N を分解する必要がありますが，運動方程式 $m(dv/dt) = F$ の両辺を比べれば，$\mathrm{kg\ m\ s^{-2}} = \mathrm{N}$ であることも暗記せずに求めることが出来ますね．

補足事項 B

量子化条件の拡張

第 2 章で考えた水素原子の問題では，ボーアは電子の軌道として円軌道を仮定しました．しかし，惑星の公転運動でよく知られているように，電子の軌道は正確には楕円軌道となるはずです．（重力とクーロン力の違いはありますが，距離の二乗に反比例するという点で，数学的には同じです．）ゾンマーフェルトは，水素原子の問題を中心力による粒子の運動として，より一般的に考え直しました．

中心力系を，動径座標 r と角度座標 φ を用いて極座標表示で表し，それぞれに対応する運動量を p_r, p_φ とします（p_φ は角運動量に相当します）．それぞれの自由度に対して量子化条件が適用され，

$$J_r = \oint p_r dr = n_r h, \quad J_\varphi = \oint p_\varphi d\varphi = n_\varphi h \tag{B.1}$$

となります．そのときのエネルギーは

$$W_{n_r,n_\varphi} = -\frac{2\pi^2 m_e}{h^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{(n_r+n_\varphi)^2} \tag{B.2}$$

と導かれます．そして，n_r と n_φ をまとめて $n = n_r + n_\varphi$ とすれば，上の結果はボーアの結果 (2.23) と一致します．

中心力のみが働く場合，角運動量 p_φ は保存されるので，それを $p_\varphi = L$

とおくと，(B.1) 右の量子化条件から直ちに

$$J_\varphi = 2\pi L = n_\varphi h \tag{B.3}$$

となり，これもボーアの結果 (2.29) と一致します．つまり，**円軌道のみを仮定して得られたボーアの結論が，楕円軌道まで拡張しても正しかった**ことが証明されたのです．さらに $n = n_r + n_\varphi$ を**主量子数**，$k = n_\varphi$ を**副量子数**とよび（ただし $n \geq k$），これらを用いて (B.2) と (B.3) を次のように書き換えておきます：

$$W_n = -\frac{Rhc}{n^2}, \quad L_k = k\hbar \tag{B.4}$$

このとき，$n = 0$ はエネルギーが発散してしまうので除外し，$k = 0$ の運動も，電子が原子核上を通る直線軌道になってしまうので除外します．副量子数については，慣例的に $k = 1$ を s, $k = 2$ を p, $k = 3$ を d, $k = 4$ を f と表すこともあります．その場合，とりうる n と k の値は次のようになります：

n \ k	1	2	3	4
1	$1s$			
2	$2s$	$2p$		
3	$3s$	$3p$	$3d$	
4	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$

これが原子の構造を表しているのですが，第 6 章で再度詳しく検討するので，ここではこれ以上踏み込まないでおきます．

ボーアが円軌道だけを考えたのは，あくまで単純化のためだけで，楕円軌道に拡張しても全く変わらずに説明できることまでを見越していたわけではおそらくないでしょう．しかし科学の世界では，「一見大胆に見える仮定が，その後の検証で実は正確であった」ことがしばしば起こります．これは，将来革新的な成果を上げようとする人にとっては，大変教訓的な事例だと思います．

補足事項 C

積の非可換性について

第 3 章で力学量を量子的に扱う場合，通常の乗法とは異なる性質 — 積の非可換性 — が現れることを見ました．ここでは，ハイゼンベルクが辿った道のりにより近い，フーリエ成分を用いた考え方に基づいて，積の非可換性について再考することにしましょう．

原子内の電子のように周期 $T = 2\pi/\omega$ で円運動している場合を考えてみましょう．古典物理学では，振動子など周期的な運動の問題はフーリエ係数を用いて考えると便利であることがよく知られています．前期量子論では，原子は仮想的な振動子の集まりと考えられていたので，ハイゼンベルクは各種の量を単振動に分解し，それぞれをフーリエ級数で表すことを考えました．例えば，一般に $x(t)$ という力学的な量（座標や運動量など）のフーリエ級数は

$$\begin{aligned} x(t) &= X_1 e^{i\omega t} + X_2 e^{2i\omega t} + X_3 e^{3i\omega t} + \cdots \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} X_n e^{in\omega t} \end{aligned} \tag{C.1}$$

と表すことができます．つまり，ある関数 $x(t)$ は，ω の整数倍の振動数を持った波（$e^{in\omega t} = \cos(n\omega t) + i\sin(n\omega t)$）の線形結合で表されます．

ここで一つ問題が生じます．力学的な量をフーリエ級数で表すためには，

上で見たように角振動数 ω を導入する必要があります．しかしハイゼンベルクによると，量子の問題に取り組むにあたっては，この振動数 ω は，$\omega_{n,m}$ のように，２つの定常状態を表す数の組合せで表さなければなりません．とすれば，その振動数に対応するフーリエ係数も，$X_{n,m}$ のように，２つの数の組合せで表さなければならないことになります．そこで，(C.1) の右辺を

$$X_{n,m}e^{i\omega_{n,m}t} \tag{C.2}$$

のように表すことにしてみます．

では，この量子的なフーリエ成分を用いて２つの量の積 $z = xy$ を考えてみましょう．x と y それぞれについて，２つの数で表し，さらにその積 z も２つの数で表さなければなりません．全てのつじつまを合わせるように演算するには，x と y それぞれに対して $(n \to k)$ と $(k \to m)$ の遷移を割り当て，両者の積である z には $(n \to m)$ を割り当てるとうまくいくことにハイゼンベルクは気付きました．すなわち，x と y の積では

$$\begin{aligned} xy &= \sum_{k=-\infty}^{+\infty} X_{n,k}e^{i\omega_{n,k}}Y_{k,m}e^{i\omega_{k,m}} \\ &= \sum_{k=-\infty}^{+\infty} X_{n,k}Y_{k,m}e^{i\omega_{n,m}} \end{aligned} \tag{C.3}$$

となります．振動数の和にはリッツの結合原理 (2.8) が活かされています．

では次に，二つの力学量の積の順番を変えて，yx としたときのフーリエ成分を求めてみましょう．先ほどのハイゼンベルクのフーリエ成分を用いて計算すれば，

$$yx = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} Y_{n,k}e^{i\omega_{n,k}}X_{k,m}e^{i\omega_{k,m}} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} Y_{n,k}X_{k,m}e^{i\omega_{n,m}t} \tag{C.4}$$

となります．

古典物理学で扱う問題では，変数変換を上手く使って，yx が xy と同じであることを示すことができます（Practice 3.3）．しかし量子的な場合 — 振

動数が 2 つの数の組合せから構成される場合 — は，どのような変数変換を用いても，(C.3) の形に戻すことはできません．つまり，

$$\sum_{k=-\infty}^{+\infty} X_{n,k} Y_{k,m} \neq \sum_{k=-\infty}^{+\infty} Y_{n,k} X_{k,m} \tag{C.5}$$

$$\Rightarrow xy \neq yx \tag{C.6}$$

となっているのです．これこそが量子力学で積の非可換性という性質が現れる源なのです．

補足事項 D

正準交換関係の導出

正準交換関係の導出は，本編でも一通りみましたが，ここではより丁寧に導出してみましょう．そのためには，まず古典と量子の対応関係を明らかにしておく必要があります．そして，その対応関係を用いて正準交換関係を導きます．

D.1　古典と量子の対応関係

第 3 章で，古典的な量と量子的な量の対応関係 (3.10) が登場しました．ここではこの対応関係をもう少し丁寧に導いてみましょう．

例として，エネルギー $W(n)$ を考えてみましょう．エネルギーの微分はその差分と次のように対応します：

$$\frac{\partial W(n)}{\partial n} \Leftrightarrow \frac{W(n+\tau)-W(n)}{\tau} = \frac{\hbar\omega(n,\tau)}{\tau} \tag{D.1}$$

ここで，(2.9) より，エネルギーの差分は振動数で与えられることを用いました．さらにこの関係から，振動数の微分と差分の対応関係は，

$$\frac{\partial \omega(n,\tau)}{\partial n} = \frac{\tau}{\hbar}\frac{\partial^2 W(n)}{\partial n^2} \tag{D.2}$$

となることが分かります．ここで現れた 2 階微分を差分で置き換えると，古

典と量子の対応関係が導けます．２階微分を差分に置き換えるには，微分を二段階に分けて，初めの微分を差分に置き換えます．例えば，$\partial^2 f(x)/\partial x^2$ の場合，$f'(x) = \partial f(x)/\partial x$ を用いて，

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = \frac{\partial f'(x)}{\partial x} \Leftrightarrow \frac{f'(x+h) - f'(x)}{h} \tag{D.3}$$

ところで，もともと

$$f'(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x} \Leftrightarrow \frac{f(x) - f(x-h)}{h} \tag{D.4}$$

の関係がありましたから，これを (D.3) に代入して，

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \Leftrightarrow \frac{[f(x+h) - f(x)] - [f(x) - f(x-h)]}{h^2} \tag{D.5}$$

となり，２階微分は二つの差分に置き換えられることがわかります．

２階微分と二つの差分の関係から，(D.8) は，

$$\begin{aligned}\frac{\partial \omega(n,\tau)}{\partial n} &= \frac{\tau}{\hbar}\frac{\partial^2 W(n)}{\partial n^2} \\ &\Leftrightarrow \frac{\tau}{\hbar}\frac{[W_{n+\tau} - W_n] - [W_n - W_{n-\tau}]}{\tau^2} = \frac{\omega_{n+\tau,n} - \omega_{n,n-\tau}}{\tau}\end{aligned} \tag{D.6}$$

こうして，（振動数に対する）古典と量子の対応関係 (3.10) が導かれました．

D.2　正準交換関係の導出

では，いよいよ正準交換関係を導くことにしましょう．まず，ボーア–ゾンマーフェルトの量子化条件 (2.34) を $dq = (dq/dt)dt$ の関係を用いて，次のように書き換えておきます：

$$J = \oint p\,dq = \int_0^{2\pi/\omega} p\left(\frac{dq}{dt}\right)dt = nh \tag{D.7}$$

時間の積分範囲には，1 周期分の時間 $2\pi/\omega\,(=1/\nu)$ をとります．運動量 p と位置 q をそれぞれ個別にフーリエ級数で表すと，

$$p=\sum_{\tau=-\infty}^{+\infty}p_\tau e^{i\omega\tau t},\qquad q=\sum_{\tau'=-\infty}^{+\infty}q_{\tau'}e^{i\omega\tau' t} \tag{D.8}$$

と表せるので[*1]（τ,τ' は整数）[*2]，これを (D.7) に代入すると，

$$J=i\omega\int_0^{2\pi/\omega}\sum_{\tau,\tau'=-\infty}^{+\infty}\tau' p_\tau q_{\tau'}e^{i\omega(\tau+\tau')t}dt \tag{D.9}$$

となります．

ここで，関数系 $e^{i\tau x}$ $(\tau=0,\pm1,\pm2,\cdots)$ の直交性を表す

$$\delta_{\tau,\tau'}=\frac{1}{2L}\int_0^{2L}e^{i(\tau-\tau')(\pi/L)x}dx=\begin{cases}1 & (\tau=\tau')\\ 0 & (\tau\neq\tau')\end{cases} \tag{D.10}$$

の関係を用いると，(D.9) で $\tau'=-\tau$ のみが値を持つことになるので，

$$J=2\pi i\sum_{\tau=-\infty}^{+\infty}(-\tau)p_\tau q_{-\tau} \tag{D.11}$$

のように簡単に表されます．この両辺を $J=nh$ で微分（左辺は J で，右辺は nh で微分）すると，次の関係が得られます：

$$1=-2\pi i\sum_{\tau=-\infty}^{+\infty}\frac{\tau}{h}\frac{\partial}{\partial n}p_\tau q_{-\tau} \tag{D.12}$$

これが，書き直されたボーア–ゾンマーフェルトの量子化条件です．

[*1] 周期 $2L$ の周期関数 $f(x)$ のフーリエ級数は $f(x)=\sum_{n=-\infty}^{\infty}c_n e^{in(\pi/L)x}$ で表せます．今の場合，周期が $2L=2\pi/\omega$ であるので，(D.8) の形になります．

[*2] p と q の異なる量に対するフーリエ成分には，それぞれ τ と τ' のように，異なる文字を割り当てることに注意してください．最終的には，τ' が消えてしまうので，その結果だけ見てはじめから同一文字で表してしまいがちですが，それは間違いですので，気をつけてください．

ここまでの p_τ, $q_{-\tau}$ は，古典的な量のフーリエ級数です．ここで $p_\tau q_{-\tau}$ を (3.10) に従って量子的な量のフーリエ級数に読み替えます．

$$\frac{h}{2\pi i} = -\sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} [p_{n+\tau,n} q_{n,n+\tau} - p_{n,n+\tau} q_{n+\tau,n}] \tag{D.13}$$

となります．

このとき，$q_{-\tau}$ は $q_{n+\tau,n}$ ではなく，$q_{n,n+\tau}$ に読み替えられていることに注意してください．この対応関係は，(D.9) に戻るとよく理解できます．もともと，$-\tau$ が出てきたのは，(D.9) で $\exp(i\omega\tau t)$ と $\exp(i\omega\tau' t)$ とが複素共役になる場合のみ J が値を持つからでした．量子的なフーリエ級数では，$\omega_{nm} = -\omega_{mn}$ の関係があるので（$\omega_{nm} = (W_n - W_m)/\hbar$ より），$\exp(i\omega_{mn} t)$ の複素共役な相手は $\exp(i\omega_{nm} t)$ です．したがって，p_τ が $p_{n+\tau,n}$ に対応するとき，$q_{-\tau}$ は添字の順序を入れ替えた $q_{n,n+\tau}$ に対応するのです．

最後に，(D.13) で $n + \tau \to k$ と変数を書き換えれば，

$$\sum_{k=-\infty}^{+\infty} [q_{n,k} p_{k,n} - p_{n,k} q_{k,n}] = i\hbar \tag{D.14}$$

が得られます．これを行列で表したのが，量子力学の正準交換関係です：

$$\mathsf{qp} - \mathsf{pq} = i\hbar \tag{D.15}$$

補足事項 E

行列計算の注意点

第 3 章の行列力学において，行列計算を行う際に気をつけたいことは，p も q もともに無限個の成分を持つ，ということです．しかし実際に計算する際は，無限個計算するわけにはいきませんので，有限個の成分について計算することになります．試しに，3×3 成分だけ抜き出して考えてみましょう（抜き出した行列を $\mathsf{q}^{(3)}$, $\mathsf{p}^{(3)}$ のように表すことにします）．

$$
\begin{aligned}
\mathsf{q}^{(3)}\mathsf{p}^{(3)} &= \frac{i\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \\
&= \frac{i\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & -\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & -2 \end{pmatrix} \qquad \text{(E.1)}
\end{aligned}
$$

$$
\mathsf{p}^{(3)}\mathsf{q}^{(3)} = \frac{i\hbar}{2}\begin{pmatrix} -1 & 0 & -\sqrt{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 2 \end{pmatrix} \qquad \text{(E.2)}
$$

よって

$$
\mathsf{q}^{(3)}\mathsf{p}^{(3)} - \mathsf{p}^{(3)}\mathsf{q}^{(3)} = i\hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \qquad \text{(E.3)}
$$

となります．これでめでたく正準交換関係が示されました... と言いたいところですが，本来全ての対角成分が 1 になるべきところ，$(3,3)$ 成分だけ -2 になってしまっています．これはどうしたものでしょう．

ちょっと計算量が増えますが，試しに 4×4 成分まで計算してみます．結果だけ示すと，次の様になります：

$$\mathsf{q}^{(4)}\mathsf{p}^{(4)} = \frac{i\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & -\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -\sqrt{6} \\ \sqrt{2} & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & -3 \end{pmatrix} \tag{E.4}$$

$$\mathsf{p}^{(4)}\mathsf{q}^{(4)} = \frac{i\hbar}{2}\begin{pmatrix} -1 & 0 & -\sqrt{2} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -\sqrt{6} \\ \sqrt{2} & 0 & -1 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & 3 \end{pmatrix} \tag{E.5}$$

$$\mathsf{q}^{(4)}\mathsf{p}^{(4)} - \mathsf{p}^{(4)}\mathsf{q}^{(4)} = i\hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \tag{E.6}$$

4×4 行列では，$(3,3)$ 成分はめでたく 1 になりましたが，今度は $(4,4)$ 成分がおかしなことになってしまいました．

すでにお気づきの読者もいらっしゃると思いますが，このおかしな結果の原因は，行列サイズを有限に限ったことです．**本来は無限に続くことで，きっちり打ち消し合いが起きて，対角成分は全て 1 になる**のですが，**有限成分に限ってしまうとそのバランスが崩れ**，どうしてもその影響が一番右下の対角成分に表れてしまいます．

最近は，コンピュータの発展のおかげで非常に大きな行列サイズでも簡単に計算出来てしまうので，行列力学にとっては大変便利な時代になりました．しかし数値計算では，どうしても有限サイズの行列に限るしかないため，必ず端の成分が正しくない結果になることに注意しておいてください．