前期量子論から Schrödinger 方程式まで

これは,「量子力学 I」で使用する補助プリントである（ただし，未完成）

類家　正稔

2016 年 7 月 6 日

目次

第 1 章　古典力学の破綻と前期量子論　3
1.1　光電効果：光は波だと思っていたのに粒子として振る舞うこともある　4
1.2　電子線回折（物質波）：電子は粒子だと思っていたのに　6
1.3　光のエネルギーは離散的である（黒体輻射）　8
1.4　水素原子は線スペクトルを示す　11
1.4.1　水素原子のエネルギー準位とスペクトル　11
1.4.2　Bohr の原子模型　12
1.5　（明らかに後知恵だけども）決定版：外村の実験　15

第 2 章　Schrödinger 方程式の導出　17
2.1　微視的粒子の満足する微分方程式　18
2.2　微分方程式の意味　19

付録 A　Planck の熱輻射公式の導出　20
A.1　Reileigh-Jeans の式　20
A.1.1　方向余弦　23
A.2　Planck の式　23

参考文献　25

第 1 章

古典力学の破綻と前期量子論

1900 年前後，それまで絶対的に正しいとされてきた力学では説明のつかない困った現象が次々と発見された。光電効果，電子線回折，黒体輻射，水素原子の輝線スペクトルがそれの例である。現代から振り返れば，これらの現象は量子力学に基づいて説明されうるものであるが，当時はまだ量子力学など存在しなかったから，これらは「力学＋飛び道具的な仮説」で説明されるだけであった。この「飛び道具的な仮説」を単なる計算のために必要な仮説ではなく，本質的なものであると認めることによって量子力学が形作られていくわけだが，その過程における折衷的な理論を前期量子論とよぶことが多い。ここでは，前期量子論で説明された現象のうち，上で列挙した 4 つを扱う。それぞれで重要なポイントを予めおさえておくと，次のようになろう。

光電効果　　光は波動であると考えられていたのに「粒子」として振る舞うこともある
電子線回折　電子は粒子だと考えられていたのに「波」として振る舞うこともある
黒体輻射　　波のもつエネルギーは離散的でなくてはならない
水素原子スペクトル　水素原子中の電子のエネルギーはとびとびの値しかとらない

その後の研究により，全てのミクロな粒子は「波」としての性質と「粒子」としての性質をあわせ持つことが明らかになった。これを二重性という。電子の二重性をもっとも明確に示す実験として外村の実験が挙げられる。外村による実験は 1989 年であるから明らかに後知恵だが，あまりも美しい実験だからこれを最後に紹介する。

なお，量子力学が確立された現代では，量子力学以外の力学を古典力学とよぶ。「古典」は「量子以外」という意味で使われており，ただ単に「古い」という意味だけで使われているのではない。

本小冊子を作成するにあたり，何冊かのテキストを参考にしたが，全体を通して参考にしたのは文献 [1] である。

1.1　光電効果：光は波だと思っていたのに粒子として振る舞うこともある

金属板に光をあてると電子が飛び出す現象を光電効果（こうでんこうか）とよぶ。光電効果によって放出される電子のエネルギーが金属板にあてる光の振動数 ν によって決まることは，1902 年に **Lenard**（レーナルト）[*1] によって発見された。光電効果の際立った特徴は次の 2 点に集約される。

1. 金属板にあてる光の振動数が小さいと，光電効果は観測されない。
2. 金属板に光をあてはじめると即座に電子が飛び出す。

というのは，上の 2 点は光を波動としたのでは理解できないからである。光電効果をおこすためには，金属板にあてる光の振動数 ν は，金属ごとに定まっている仕事関数（しごとかんすう）W より大きくなくてはならない[*2]。興味深いのは，しきい値 $h\nu_{\mathrm{c}}$ よりわずかでも小さい振動数の光では，どんなに強くしても光電効果は観測されない。逆に，わずかでも大きな振動数の光であれば，どんなに弱くともいくらかの電子は飛び出す。これは，光の波動説と矛盾する。波動説においては，波の持つエネルギーは波の強度（振幅の二乗）によって決まるからである。光を電磁場の波動と考えれば，電子を揺り動かし，エネルギーを与えるだろう。振動数がいくら小さくても時間をかければ電子に充分なエネルギーを与え，電子は金属表面を飛び出しそうなものである。しかし，そうはならない。また，しきい値を超えていれば即座に電子が飛び出すということも不可解である。

1905 年，**Einstein**（アインシュタイン）[*3] は，振動数 ν，波長 λ の光が，

$$E = h\nu \tag{1.1}$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \tag{1.2}$$

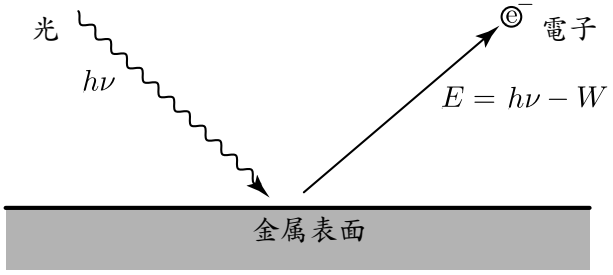

図 1.1　光電効果の模式図

[*1] Philipp Eduard Anton von Lenard (1862−1947)
[*2] 仕事関数とは，金属や半導体などの表面から電子を取り出すのに必要なエネルギーの最小値をいう。
[*3] Albert Einstein (1879−1955)

のエネルギー E，運動量 p を持つ粒子 − これを光子(こうし)もしくは光量子(こうりょうし)という − であると仮定することで光電効果を説明した。ここで，h は**Planck**(プランク)[*4]定数(ていすう)とよばれる定数である。すなわち，光電効果を「1 個の光子が電子に衝突して吸収され，電子の運動エネルギーに変わる現象」と考えた。とすると，金属表面から飛び出してくる電子の運動エネルギーの最大値 $K_{\max}$ は，次式で与えられることになる。

$$K_{\max} = h\nu - W \tag{1.3}$$

これは，1916 年に**Millikan**(ミリカン)[*5]によって実験的に検証された。Millikan は真空容器中に設置した一対の金属電極の一方に，分光器で単色化[*6]した光を照射した。すると，電子が電極から飛び出して（光電効果），反対側の電極に到達する。これは電流に他ならないから，電流計で感知できる。このとき，飛び出す電子はさまざまな大きさの運動エネルギーを持つが，両電極間に印化された電圧を調整すれば，最大の運動エネルギー $K_{\max}$ を持って飛び出した電子でさえ反対側の電極に到達できなくなる。この電圧を阻止電圧(そしでんあつ)という。阻止電圧は，電流計の針がふれなくなった時点の電圧 $V_{\rm b}$ に等しい。$V_{\rm b}$ がわかれば，光電効果により飛び出した電子の最大運動エネルギー $K_{\max}$ は，

$$K_{\max} = eV_{\rm b} \tag{1.4}$$

で計算できる。このように計算される $K_{\max}$ を電極に照射する光の振動数 ν に対してプロットすると図 1.2 のようになる。図 1.2 では 2 種類の金属 A と B についての結果を模式的に示しているが，金属 A と金属 B についてのプロットが平行な直線で，その傾きは h に一致する。また，金属 A と金属 B では光電効果がおこる振動数 $\nu_{\rm c}$ が異なることがわかる。さらに，直線を $\nu = 0$ に外挿すると，その点は金属 A と金属 B の仕事関数（に負号をつけた値）$-W_{\rm A}$ と $-W_{\rm B}$ に一致することもわかった。すなわち，図 1.2 の実験結果は (1.3) 式の実験的な検証となっている。

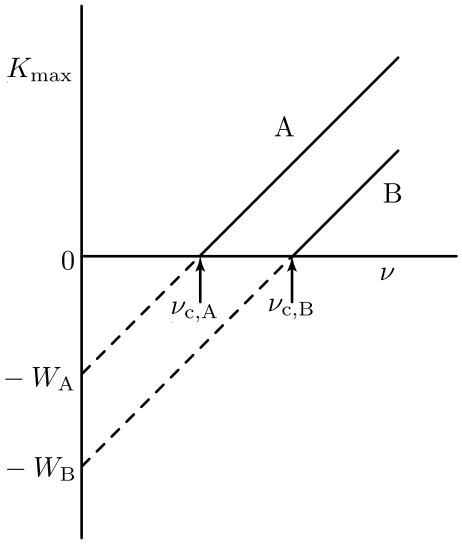

図 1.2　2 種の金属 A，B の光電効果

[*4] Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858−1947)

[*5] Robert Andrews Millikan (1868−1953)

[*6] さまざまな波長の光が混ざりあった光（これを白色光という）を分光器（簡単にはプリズムのようなもの）を通して，単一の波長（すなわち，単一の周波数）だけの光を集めることを「単色化」という。

1.2　電子線回折（物質波）：電子は粒子だと思っていたのに.....

1912 年，**Laue**[*7]は X 線を結晶にあてると，規則的に並んだ原子で X 線が回折し干渉縞を生じることを発見した。干渉とは，波が重なることによって強めあったり弱めあったりする現象で，具体的には波の山と山が重なると（強めあって）より大きな山になり，谷と谷が重なると（弱めあって）より深い谷になる現象である。すなわち，X 線が干渉縞を示すということは，X 線が波であることを示す重要な証拠である。図 1.3 に NaCl 結晶による X 線の干渉縞を示した[*8]。図では，「縞」というより「斑点」に近いものがあるが，これを**Laue**の斑点という。

図 1.3　NaCl 結晶による X 線回折図

Laue による発見のすぐ翌年の 1913 年，**Bragg**父子[*9]により Laue の斑点が生じる理由が説明された。図 1.4 のように，規則的に層をつくっている結晶に X 線を入射すると，あたかも光が鏡で反射するように層によって X 線が反射される。すなわち，A 層に角度 θ で入射した X 線は同じ角度 θ で反射する。層 B についても同様で，層 A と層 B で反射した 2 つの X 線は互いに干渉するが，これらの行路差がちょうど波長の整数倍になるときに反射 X 線が強めあう。すなわち，

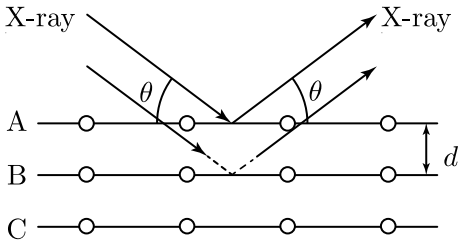

図 1.4　Bragg の回折条件：破線部分が行路長の差である。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, \cdots) \tag{1.5}$$

ここで，d は層の間隔，λ は X 線の波長を表す。この関係式を**Bragg**の回折条件という。この式は，X 線の回折現象より結晶構造を決定する **X** 線回折の基礎をなす式（の最も簡潔な表現）である。

[*7] Max Theodor Felix von Laue (1879−1960)

[*8] 出典：http://seaborgium.blog54.fc2.com/blog-entry-572.html#no572

[*9] William Henry Bragg (1862− 1942 年)，William Lawrence Bragg(1890− 1971)

1923 年，**de Broglie**（ド ブ ロ イ）[*10] は運動量 p の粒子が，

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{1.6}$$

で与えられる波長の波として振る舞うとの仮説を発表した[*11]。この考え方を物質波（ぶっしつは）といい，(1.6) 式で計算される波長を**de Bloglie**（ド ブ ロ イ）波長（はちょう）という。

ここで 100 V で加速した電子を考えると，加速のためのエネルギー eV がそのまま電子の運動エネルギーに変わるから，

$$eV = \frac{m_{\mathrm{e}} v^2}{2} \tag{1.7}$$

が成り立つ。このとき，電子の運動量は，

$$p = m_{\mathrm{e}} v = \sqrt{2 m_{\mathrm{e}} eV} \tag{1.8}$$

であるから，これを de Broglie 波長に換算すると，

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_{\mathrm{e}} eV}} \tag{1.9}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{Js}}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg} \times 1.602 \times 10^{-19}\ \mathrm{C} \times 100\ \mathrm{V}}}$$

$$= 1.2 \times 10^{-10}\ \mathrm{m} \tag{1.10}$$

を得る。これは，X 線の波長とほぼ同じであるから，100 V で加速した電子を結晶にあてると Laue の斑点と同じような干渉縞が観測されると期待される。実際に，1927 年**Davisson**（デ ビ ス ン）[*12]と**Germer**（ジャーマー）[*13]は Ni 単結晶による電子線回折を発見した。図 1.5 は Al-Cu-Fe 準結晶の電子線回折パターンである[*14]。

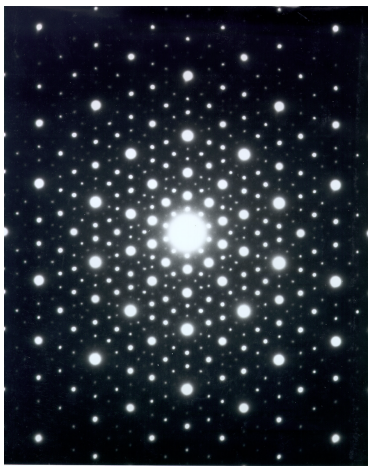

図 1.5　Al-Cu-Fe 準結晶の電子線回折

[*10] Louis-Victor Pierre Raymond, 7th duc de Broglie (1892−1987)

[*11] 前節では，Einstein が「波長 λ の光が運動量 $p = h/\lambda$ の粒子として振る舞う」として光量子仮説を提唱したことを述べたが，de Broglie の仮説は光量子仮説の「逆」に相当する。

[*12] Clinton Joseph Davisson (1881−1958)

[*13] Lester Halbert Germer (1896−1971)

[*14] 出典：`http://shinbun.fan-miyagi.jp/article/article_20120223.php`

1.3　光のエネルギーは離散的である（黒体輻射）

高温の物体に手をかざすと温かく感じるのは，物体が電磁波を出しているからであり，これを熱輻射（ねつふくしゃ）という。熱輻射によって発する光の色は，物体の温度により異なる。鍛冶職人が溶かした鉄の温度を測らずとも，次の作業へと移るタイミングを知ることができるのは，単なる感ではなく鉄の発する色と適切な温度との対応を長年の経験から知っているからである。

図 1.6　鍛冶職人は温度を測らなくても，加熱した鉄の色を見るだけで作業に適した温度かどうかを判断できる。

19 世紀後半には工業の発展とともに，熱輻射の色と物体の温度との関係を厳密に知る必要が生じ，科学の対象となった。この問題の最も大きな障害は，高温の物体から観察される光が，熱輻射による光だけでなく，余計な「反射光」を含むことであった。もしも，外部からの光を全く反射せず，全ての波長の光を吸収する物体があれば，それは熱輻射の研究に最適な物体である。このような物体を黒体（こくたい）といい，黒体より放射される電磁波を黒体輻射（こくたいふくしゃ）という。現実には黒体など存在しないが，図 1.7 に示すような小さな穴があいた空洞が黒体と同じように振る舞うことがわかった。小さな穴から入った光は空洞の内壁で反射を何回となく繰り返し，やがて内壁に吸収されて熱平衡状態となる。すなわち，この小さな穴から光が出て来たとすれば，その光には反射光は含まれず熱輻射だけと考えることができる。これを空洞輻射（くうどうふくしゃ）という。すなわち，空洞輻射は近似的に黒体輻射とみなすことができるので，空洞を用いた黒体輻射の研究が進められた。

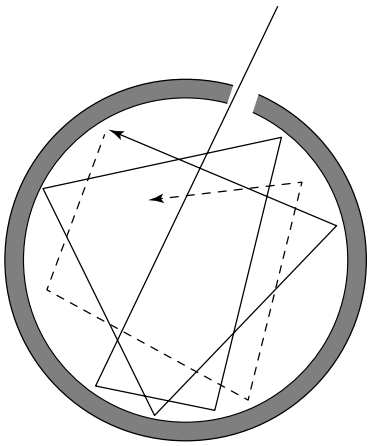

図 1.7　空洞による光の吸収

1893 年，**Wien**（ウィーン）[*15] は実験結果を再現する「経験式」として

$$\rho(\nu, T) = a\nu^3 \exp\left(-\frac{b\nu}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{1.11}$$

を提案した。ここで，a と b はできるだけ実験結果をうまく再現できるように定める定数で

[*15] Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien (1864−1928)

ある[*16]。図 1.8 を見よ。図 1.8 には「正解」である実験値は示していないが，すぐ後で説明する Planck 分布が最も実験値を再現するから，これを実験値と思って比較してよい。そこで，Planck 分布を「正解」とすれば，Wien の経験式はかなり良い「経験式」である。(1.11) 式を見るとわかるように，ν^3 で ν が小さい付近の ρ の増大を表し，$\exp(-b\nu/k_{\mathrm{B}}T)$ で ν が大きい領域での ρ の減衰を表している。しかし，より厳しい目で見れば，Wien の式は高振動数側で実験値をよくフィッティングできるが，低振動数側では実験とうまくあわないという問題点があった。

その後，1905 年に**Reyleigh**（レイリー）[*17]と**Jeans**（ジーンズ）[*18]はそれぞれ独立に，「古典統計力学」を用いて，

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_{\mathrm{B}} T \tag{1.12}$$

という理論式を導出した（導出は付録 A.1 節参照）。Wien の式はフィッティングパラメータを含む「経験式」であるのに対し，Reyleigh と Jeans の式は「理論式」であるから，その価値は大きく異なる。「完全に正しい理論」に基づいて導出される式だから実験結果をうま

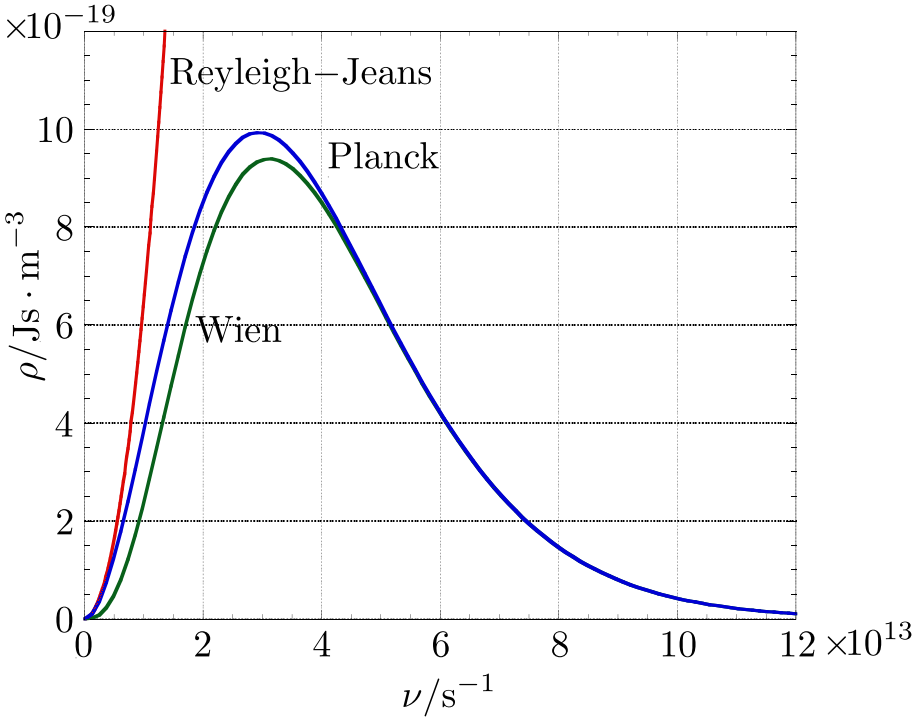

図 1.8　500 K における Planck 分布，Reyleigh−Jeans 分布，Wien 分布：Reyleigh 分布は高周波数側で発散し，Wien 分布は低周波数側で実験値にあわないという問題点がある。実験値は示していないが，Planck 分布が実験値を完全に再現するから，これを実験値だと思ってよい。

[*16] このような数値をフィッティングパラメータとよぶ。
[*17] John William Strutt, 3rd Baron Rayleigh (1842−1919)
[*18] Sir James Hopwood Jeans (1877−1946)

く再現するはずであるが，Reyleigh と Jeans の式は低振動数側では実験とうまくあったが，高振動数側では発散してしまい，実験値を全く再現しないという問題点があった。

じつは，Reyleigh と Jeans の式が提案される 5 年前の 1900 年に Planck は，輻射のエネルギーが離散的であると仮定して，

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_{\mathrm{B}}T} - 1} \tag{1.13}$$

という理論式を導出した。ここで，h は Planck 定数である。Planck の考えで重要なのは，それまで連続的に変化することができると考えられていたエネルギーに，それ以上は分割できないエネルギーの基本単位があるとしたことである。これを**エネルギー量子**（りょうし）という。空洞内で振動数 ν をもつ固有振動のエネルギー E は，エネルギー量子 $h\nu$ の整数倍しかとることができず，

$$E = nh\nu \tag{1.14}$$

で表される。すなわち，連続的な黒体輻射スペクトルを説明するのに，その元になっている電磁波のエネルギーが不連続であることを仮定したのである。

注意　Planck は，はじめのころは「計算がうまくいくから」という理由だけで量子仮説を取り入れたらしいが，結果としてはこの量子仮説が古典力学的世界観から量子力学的世界観へ転換するきっかけの一つになったことは間違いなかろう。なお，Planck は「光のエネルギーが $h\nu$」と考えたのではなく，「光が周囲とエネルギーをやりとりする時の単位が $h\nu$」と考えていたらしい。実験値を完全に再現する Planck の熱輻射公式が発表されてから 5 年も経った後で，実験値を限定的にしか再現しない Reyleigh と Jeans の式が報告されていることからも，Planck の熱輻射式がすぐに受け入れられたわけではないということが推察できる[*19]。

[*19] Reyleigh と Jeans の式の元になった Reyleigh の論文は 1900 年にでているから，

1. 電磁気学 + 古典統計力学で熱輻射を扱うと Reyleigh と Jeans の式になるが，これは実験と全くあわない。
2. Planck の熱輻射公式が実験値とぴったり合う。
3. これには，光のエネルギーが $h\nu$ の整数倍と考えなくてはいけない。
4. 光は粒子だ。

という，スムースな科学の発展史を思い描きたくなるが，本当のところは相当に混乱していたらしい。

1.4　水素原子は線スペクトルを示す

1.4.1　水素原子のエネルギー準位とスペクトル

水素原子を放電させ[*20]，このスペクトルを可視光領域で調べると，4 つの波長のところに輝線(きせん)スペクトルが観察される（図 1.9 参照)。1885 年に**Balmer**(バルマー)[*21]は，輝線スペクトルの波長が,

$$\lambda = \frac{an^2}{n^2 - 4} \ (a = 364.7 \text{ nm}) \tag{1.15}$$

に従うことを発見した[*22]。これを**Balmer**系列(バルマーけいれつ)とよぶ。その後，赤外線領域や紫外線領域にも輝線スペクトルが観察された。これらは発見者の名を冠して，**Paschen**(パッシェン)[*23]系列(けいれつ)，**Lyman**(ライマン)[*24]系列(けいれつ)とよばれる。これ以外にも，**Brackett**(ブラケット)[*25]系列(けいれつ)，**Pfund**(フント)[*26]系列(けいれつ)，**Humphreys**(ハンフリーズ)[*27]系列(けいれつ)が知られている。これらはまとめて,

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \tag{1.16}$$

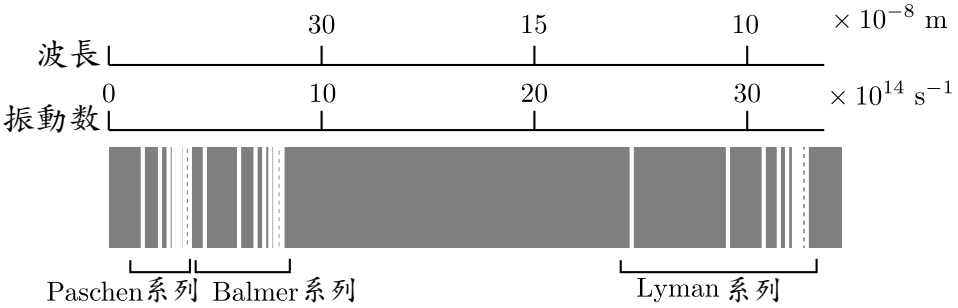

図 1.9　水素原子のスペクトル

[*20] 空気を封入したガラス管の両端の電極に高電圧をかけてもガラス管内では何事もおこらないが，真空ポンプでガラス管内の空気を抜いていくとガラス管内が光りだす。これを真空放電とよぶ。真空にしたガラス管に微量の水素を封入しても発光する。これは，陰極から飛び出した電子が陽極に引っぱられて走り，その一部が途中で水素原子に衝突して水素原子にエネルギーを与える。エネルギーを得た水素原子のいくつかは，最外殻電子が励起されて不安定になり，エネルギーを光として放出して安定な状態に戻る。これが真空放電である。

[*21] Johann Jakob Balmer (1825−1898)

[*22] Balmer は可視光領域に 656.28 nm，486.13 nm，434.05 nm，410.17 nm の 4 本の輝線スペクトルを確認し，これらが $n = 2, 3, 4, 5$ として Balmer 公式に従うことを発見した。その後，近紫外領域にも $n \geq 7$ として Balmer 公式に従う輝線スペクトルが確認された。

[*23] Louis Carl Heinrich Friedrich Paschen (1865−1947)

[*24] Theodore Lyman (1874−1954)

[*25] Frederick Sumner Brackett (1896−1988)

[*26] August Herman Pfund (1879−1949)

[*27] Curtis Judson Humphreys (1898−1986)

で表されることがわかった。これを**Rydberg**[*28] の公式という。ここで，R_∞ は**Rydberg** 定数といい，$R_\infty = 1.097 \times 10^7\ \mathrm{m}^{-1}$ である。水素原子の線スペクトルの発見者と発見年をまとめると次のようになる。

- $m = 1,\ n = 2, 3, 4, \cdots$　Lyman 系列　(1906 年)
- $m = 2,\ n = 3, 4, 5, \cdots$　Balmer 系列　(1885 年)
- $m = 3,\ n = 4, 5, 6, \cdots$　Paschen 系列　(1908 年)
- $m = 4,\ n = 5, 6, 7, \cdots$　Brackett 系列　(1922 年)
- $m = 5,\ n = 6, 7, 8, \cdots$　Pfund 系列　(1924 年)
- $m = 6,\ n = 7, 8, 9, \cdots$　Humphreys 系列　(1953 年)

Rydberg の公式は「経験式」としては十分（すぎるほど）に満足するものであるが，これを古典力学を用いて導出しようとしてもうまくいかなかった。なぜなら，水素原子の線スペクトルが発生するメカニズムが不明であったからである。

1.4.2　Bohr の原子模型

1911 年に**Rutherford**[*29] は正電荷を帯びた小さな原子核のまわりを負電荷を帯びた電子が周回し，電気的中性を保っているという原子モデルを提案した。これを**Rutherford** の原子模型という。Rutherford の原子模型では，核と電子のあいだに働く電気的引力，すなわち **Coulomb**[*30] 力が円運動の向心力となる。つまり，

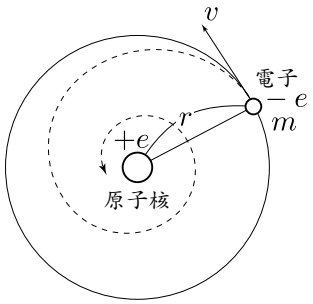

図 1.10　Rutherford の原子模型

$$\underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}}_{\text{Coulomb 力}} = \underbrace{\frac{m_\mathrm{e} v^2}{r}}_{\text{向心力}} \tag{1.17}$$

が成り立つことで電子は核の周りを周回運動すると考えた。荷電粒子が加速度を持つと，電磁波を放出してエネルギーを失う。円運動は加速度を伴うから，電子が円運動するとエネルギーを失い，核からの引力に抗しきれず，徐々に核のほうへと引きずり込まれてしまう。これでは原子の安定性を説明できない。

1913 年，**Bohr**[*31] はこのモデルに角運動量を量子化するというアイデアを組み入れた。

[*28] Johannes Rydberg (1854−1919)
[*29] Ernest Rutherford, 1st Baron Rutherford of Nelson(1871−1937)
[*30] Charles-Augustin de Coulomb (1736−1806)
[*31] Niels Henrik David Bohr (1885−1962)

これは，のちに**Bohr**(ボーア)の量子条件(りょうしじょうけん)とよばれるようになった。角運動量の量子化とは，角運動量 $m_{\mathrm{e}}vr$ が $\hbar$ の整数倍になるという条件で，

$$m_{\mathrm{e}}vr = n\hbar \tag{1.18}$$

と書き表される。ここで，$\hbar = h/2\pi$ であり，換算(かんさん)**Planck**(プランク)定数(ていすう)とよばれる。Bohr はこの条件が満たされる場合にのみ安定な状態が得られると考えた。上の 2 式より，この安定な状態における，電子の軌道半径 r は次のように計算される。

$$\begin{aligned}
m_{\mathrm{e}}^2 v^2 r^2 &= n^2\hbar^2 && \text{(1.18) 式の両辺を 2 乗した} \\
m_{\mathrm{e}}v^2 &= \frac{n^2\hbar^2}{m_{\mathrm{e}}r^2} && m_{\mathrm{e}}v^2 \text{について整理した} \\
\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} &= \frac{n^2\hbar^2}{m_{\mathrm{e}}r^3} && \text{上式を (1.17) 式に代入した} \\
r &= n^2\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_{\mathrm{e}}e^2} && r \text{ について整理した} \\
&= n^2 a_0 && a_0 := \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_{\mathrm{e}}e^2} \text{とした}
\end{aligned} \tag{1.19}$$

最終行で定義した $a_0 = \epsilon_0 h^2/(\pi m_{\mathrm{e}}e^2)$ は**Bohr**(ボーア)半径(はんけい)という。すなわち，Bohr モデルでは電子の周回半径が a_0，$4a_0$，$9a_0$，$16a_0, \cdots$ という具合に，とびとびの値に制限されることになる。

ここで，古典電磁気学的に電子の全エネルギーを計算してみよう。もちろんこれは，運動エネルギー $m_{\mathrm{e}}v^2/2$ と位置エネルギー $U(r)$ の和で求められる。電子の位置エネルギーは，無限遠にある電荷 $-e$ を核の作る電場 $+e/(4\pi\epsilon_0 r^2)$ まで持ってくる仕事に等しいから，

$$\begin{aligned}
E &= \frac{m_{\mathrm{e}}v^2}{2} + \int_\infty^r \left(-(-e)\frac{+e}{4\pi\epsilon_0 r^2}\right)\mathrm{d}r = \frac{m_{\mathrm{e}}v^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left[\frac{1}{r}\right]_\infty^r && \text{積分した} \\
&= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} && \text{(1.17) 式を第 1 項に代入した} \\
&= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} && \text{整理した}
\end{aligned} \tag{1.20}$$

を得る。これに，(1.19) 式（の下から 2 番目の式）を代入すると，

$$\begin{aligned}
E_n &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\cdot\frac{\pi m_{\mathrm{e}}e^2}{n^2\epsilon_0 h^2} && \text{(1.20) 式に } r = n^2\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_{\mathrm{e}}e^2} \text{を代入した} \\
&= -\frac{m_{\mathrm{e}}e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\cdot\frac{1}{n^2} && \text{整理した}
\end{aligned} \tag{1.21}$$

となる。Bohr モデルでは，電子がある安定な軌道から他の安定な軌道へとび移る場合，電磁波の放出や吸収が起こる。その際の電磁波の周波数 ν は，

$$h\nu = |E_n - E_m| \tag{1.22}$$

で与えられる。ここで，E_n と E_m は軌道 n と軌道 m のエネルギーを表す。(1.21) 式を (1.22) 式に代入すると，

$$\begin{aligned} h\nu &= \left| -\frac{m_\mathrm{e}e^4}{8\epsilon_0^2h^2}\frac{1}{n^2} - \left(-\frac{m_\mathrm{e}e^4}{8\epsilon_0^2h^2}\right)\frac{1}{m^2}\right| \\ &= \frac{m_\mathrm{e}e^4}{8\epsilon_0^2h^2}\left|\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right| \end{aligned} \tag{1.23}$$

を得る。ところで，$c = \nu\lambda$ より，

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \frac{\nu}{c} \\ &= \frac{h\nu}{hc} && \text{分母分子に } h \text{ をかけた} \\ &= \frac{1}{hc}\frac{m_\mathrm{e}e^4}{8\epsilon_0^2h^2}\left|\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right| && \text{(1.23) 式より} \\ &= \frac{m_\mathrm{e}e^4}{8\epsilon_0^2h^3c}\left|\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right| && \text{整理した} \end{aligned} \tag{1.24}$$

を得る。これを (1.16) 式と比較すると，$m_\mathrm{e}e^4/(8\epsilon_0^2h^3c)$ が Rydberg 定数 R_∞ に相当する。そこで，この対応を数値的に確認すると，

$$\begin{aligned} \frac{m_\mathrm{e}e^4}{8\epsilon_0^2h^3c} &= \frac{9.109\times10^{-31}\ \mathrm{kg}\times(1.602\times10^{-19}\ \mathrm{C})^4}{8\times(8.854\times10^{-12}\ \mathrm{F/m})^2\times(6.626\times10^{-34}\ \mathrm{Js})^3\times2.997\times10^8\ \mathrm{m/s}} \\ &= 1.097\times10^7\ \mathrm{m}^{-1} \end{aligned} \tag{1.25}$$

を得るから，確かに（非常に良い精度で）これは R_∞ に一致する[*32]。すなわち，水素原の輝線スペクトルを水素原子の電子構造に基づき説明できた。

[*32] こういった計算をする場合，単位についても確認するのがよい。その場合，$\mathrm{C} = \mathrm{s}\cdot\mathrm{A}$，$\mathrm{V} = \mathrm{W/A}$，$\mathrm{W} = \mathrm{J/s}$，$\mathrm{F} = \mathrm{C/V}$ を知っていなくてはいけない。

1.5　（明らかに後知恵だけども）決定版：外村の実験

電子は粒子として振る舞う一方，「波」特有の挙動も示す。まずは，「電子」のまえに「光」が波の性質をもつことを示した歴史的な実験を紹介する。1807 年に **Young**（ヤング）[*33]は図 1.11 に示した実験を行った。すなわち，光を二重スリットに導き，その先においたスクリーン上で縞模様を観察したのである。光は波であり，波の山と山が重なればその部分は明るい線となり，波の山と谷が重なればその部分は暗線となる。これを干渉効果（かんしょうこうか）とよび，この明線と暗線のことを干渉縞（かんしょうじま）という。すなわち，Young の実験は光が波であることを明確に示している[*34] 。

これからおよそ 180 年後，外村彰（とのむらあきら）[*35]は光の代わりに電子を用いて二重スリット実験を行い，電子でも干渉効果を観察した。ここでは，外村による二重スリット実験について簡単に説明する。外村の実験は「Young の二重スリット実験の電子版」と考えてよい。すなわち，電子源から 1 つずつ放出された電子は二重スリットへ向かう[*36] 。電子は（ミクロではある

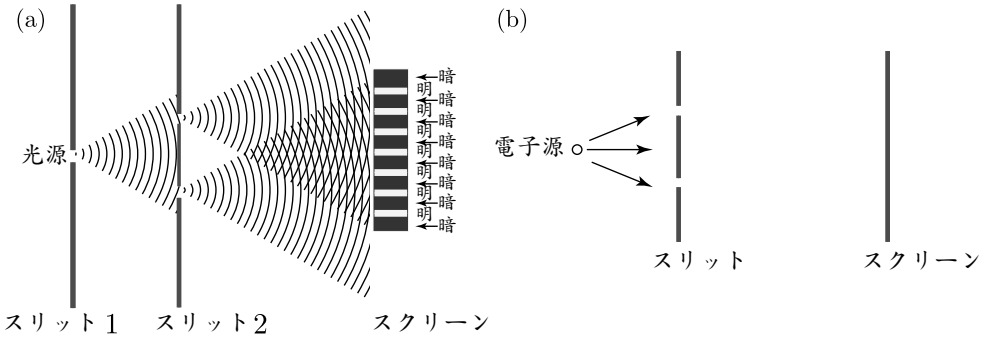

図 1.11　(a)Young の二重スリット実験の模式図。光源から発せられた光をスリット 1 に通し，位相の揃った光を得る。その光をスリット 2 に通すと，2 箇所からでた光は互いに干渉し，明部と暗部を交互につくる。図中の同心円の円弧は，スリットを通り抜けた光の「山」をあらわしている。すなわち，2 つの円弧が重なった箇所は山と山が重なり，大きな山となる。これが明部となる。(b) 外村の実験の模式図。

[*33] Thomas Young (1773−1829)

[*34] おだやかな水面の池に石を 2 つ投げ込んだ景色を想像せよ。水面に落ちた石は，それぞれ同心円状の「波」を作るだろう。あるところで波の山と山が重なると，そこではさらに大きな山となる。逆に，谷と谷が重なると，更に深い谷になる。これを干渉と呼ぶ。干渉は波に特有の現象であり，逆に言えば，ある物体を観測して干渉が観測されれば，その物体は波としての性質を持つと判断してよい。これが，光は波であると判断する根拠である。

[*35] 外村 彰 (1942−2012)

[*36] 実際の実験では図 1.11 に示したような単純なスリットではなく，電子線バイプリズムと呼ばれる巧妙な仕組みを用いるが，ここでは実験の詳細にふれることはしない。興味のある読者は，「外村彰，目で見る美しい量子力学，サイエンス社，2010」を参照せよ。

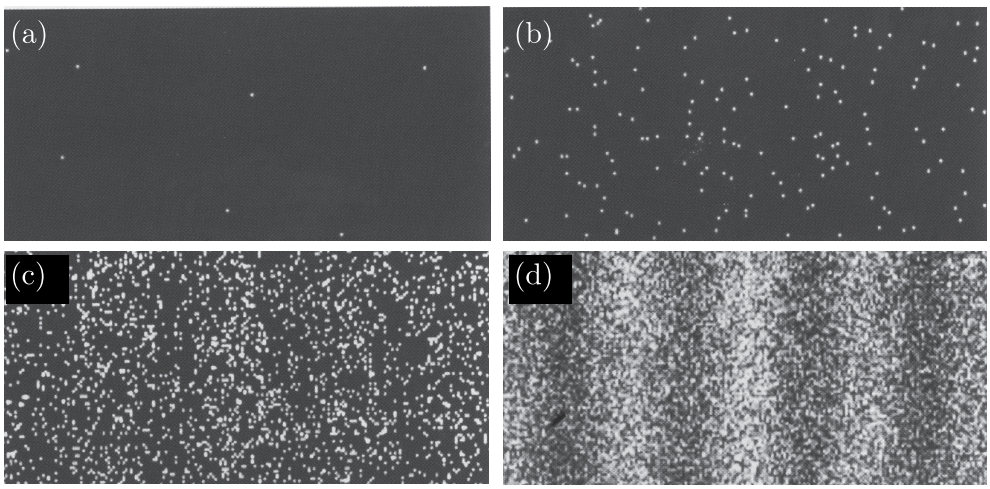

図 1.12　(a) 検出に到達した電子は輝点として観測される。(b) 輝点がランダムに観測されるように見えるが，(c) 縦方向にうっすらと縞模様が見え始め，(d) 鮮明な縞模様が現れる。

が）粒子であるから，右か左のスリットを通過して，検出器に捉えられ輝点として検出される。1 つの電子が輝点として検出されたあと，電子源から次の電子を放出する。すると，前と同じように電子は右か左のスリットを通過して，検出器に捉えられて輝点が観察される。図 1.12(a) がこの様子を表している。これを続けていくと，はじめのうち (b) はランダムに輝点が観察されるように見えるが，次第に (c) 縦方向に縞のようなものが観察されるようになり，しまいには (d) 明白に縦方向に縞模様が観察される。これは，Young の行った二重スリット実験に酷似した結果である。Young の実験では，波である光を用いたから，観察される縞模様は 2 つのスリットから検出器に到達した波の山と谷の重ねあわせ，すなわち干渉効果として説明される。しかし，外村の実験で用いたのは「粒子」であるから，電子源から放出された 1 つの電子が，同時に 2 つのスリットを通過することなどあり得ない。電子は 1 つであるから，右か左，どちらかのスリットを通過するのである。にもかかわらず，電子は，2 つのスリットを同時に通過した波が引き起こす干渉効果と同じ現象を示すのである。これを**電子の波動性**（でんしのはどうせい）という。ミクロな粒子は電子に限らず波動性を示すことが知られている。ミクロな粒子が波動性をあわせせ持つことを**粒子の二重性**（りゅうしのにじゅうせい）という。

第 2 章

Schrödinger 方程式の導出

この章では，1 章でみた様々な現象をすべて説明できるような微分方程式を得る。これは，ミクロの世界のマスター方程式となるはずである。

注意　この章では，Schrödinger 方程式を古典力学から「導く」が，さまざまな仮定を先取りし，「密輸入」する。ミクロな世界を記述する方程式がマクロな世界を記述する古典力学から一分の隙もなく，きちんと導けたとしたら，その方程式はまぎれもなく古典力学の方程式である。これから導出しようというものは，古典力学では記述できないミクロな世界のマスター方程式なのだから，古典力学からきちんと導けるわけがない。すなわち，Schrödinger 方程式は Schrödinger の「大発見」なのである。そういった意味で，Schrödinger 方程式は量子力学の「公理」や「要請」として理解するのが良い。ただし，Schrödinger 自身も Schrödinger 方程式をとつぜん，何もとっかかりもなく「思いついた」わけではない（だろう）。そこで，後付け感は満載だが，古典力学にいくつかの仮説を付け足すことで，形式的に Schrödinger 方程式が得られることを示す。

2.1　微視的粒子の満足する微分方程式

この節は，ミクロな粒子の運動を記述する微分方程式を得ることが目的である。この微分方程式を自由粒子（じゆうりゅうし）に対して解いた場合，その解は以下の進行波を得る。

$$\begin{aligned} \psi(x,t) &= Ae^{i2\pi(x/\lambda-\nu t)} && \boxed{\text{粒子の波動性}} \\ &= Ae^{i(kx-2\pi\nu t)} && k=\frac{2\pi}{\lambda}\text{より} \end{aligned} \tag{2.1}$$

ここで，k は波の波数を表す。ミクロな粒子は波動性を有するため，その運動を記述する関数は波動関数で表される。ここで，λ は波長を表し，ν は振動数を表す。また，自由粒子の運動エネルギー E と運動量 p は古典力学と同様に次の関係にある。

$$E=\frac{p^2}{2m} \qquad \boxed{\text{古典力学との対応}} \tag{2.2}$$

一方，Einstein は波長 λ，振動数 ν の光は，

$$\begin{aligned} E &= h\nu && \boxed{\text{Einstein の光量子仮説}} \\ &= \hbar\omega && \omega=2\pi\nu\text{より} \end{aligned} \tag{2.3}$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{h}{\lambda} && \boxed{\text{Einstein の光量子仮説}} \\ &= \hbar k && k=\frac{2\pi}{\lambda}\text{より} \end{aligned} \tag{2.4}$$

のエネルギー，運動量をもった粒子として振る舞うとした光量子仮説を提唱した。ここで，ω は角振動数（角周波数ともいう）を表す。

以上がこれから導きたい微分方程式が満たすべき条件である。以下では，これらの条件を満たす微分方程式を導く。まずは，(2.1) 式を時間 t で微分（偏微分）する。

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}=-i2\pi\nu\psi(x,t) \tag{2.5}$$

両辺に $i\hbar$ を乗じ，(2.3) 式を考慮すると，以下の結果を得る。

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} &= i\hbar(-i\underbrace{2\pi\nu}_{=\omega})\psi(x,t) \\ &= \hbar\omega\psi(x,t) && \text{整理した} \\ &= E\psi(x,t) && \text{(2.3) 式より} \end{aligned} \tag{2.6}$$

次に，(2.1) 式を座標 x で 2 回微分（偏微分）する。

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x}=ik\psi(x,t) \tag{2.7}$$

$$\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2}=-k^2\psi(x,t) \tag{2.8}$$

(2.8) 式の両辺に $-\hbar^2/2m$ を乗じ，(2.4) 式と (2.2) 式を考慮すると，以下の結果を得る。

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} &= \frac{\hbar^2}{2m}k^2\psi(x,t) \\ &= \frac{p^2}{2m}\psi(x,t) && \text{(2.4) 式より} \\ &= E\psi(x,t) && \text{(2.2) 式より} \end{aligned} \tag{2.9}$$

(2.6) 式と (2.9) 式より，「微視的粒子の満足する微分方程式」として以下の微分方程式を得る。これを **Schrödinger**の波動方程式という。

Schrödinger の波動方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} \tag{2.10}$$

2.2 微分方程式の意味

ところで，(2.7) 式の両辺に $-i\hbar$ を乗じ，(2.4) 式を考慮すると次式を得る。

$$\begin{aligned} -i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} &= \hbar k\psi(x,t) \\ &= p\psi(x,t) && \text{(2.4) 式より} \end{aligned} \tag{2.11}$$

(2.11) は，$\psi(x,t)$ に $-i\hbar(\partial/\partial x)$ を作用させると，運動量 p と $\psi(x,t)$ の積が得られることを示している。これを模式的に書けば，

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \xrightarrow{\text{作用させる}} \psi(x,t) = \underbrace{p}_{\text{運動量}} \times\psi(x,t) \tag{2.12}$$

となる。これは，「$\psi(x,t)$ という状態で $-i\hbar(\partial\psi(x,t)/\partial x)$ という観測をすると，状態を $\psi(x,t)$ のままに保ったまま，p という観測値を得る」と解釈できる。これより，$-i\hbar(\partial/\partial x)$ を運動量演算子とよぶ。(2.9) 式を同じように解釈すれば，$-(\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2)$ は運動エネルギー演算子と考えられる。

付録 A

Planck の熱輻射公式の導出

A.1 Reileigh-Jeans の式

（古典）統計力学の Boltzmann 分布によると，状態がエネルギー E である確率は，$e^{-\beta E}$ に比例する。ここで，β は逆温度 $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$ を表す。古典力学ではエネルギー E は連続量であるから，状態のとるエネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ は次のように計算される。

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \frac{\displaystyle\int_0^\infty E e^{-\beta E} \mathrm{d}E}{\displaystyle\int_0^\infty e^{-\beta E} \mathrm{d}E} \\
&= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \log \left[\int_0^\infty e^{-\beta E} \mathrm{d}E \right] \\
&= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \log \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta E} \right]_0^\infty \\
&= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \log \left(\frac{1}{\beta} \right) \\
&= -\frac{\mathrm{d}\log(1/\beta)}{\mathrm{d}(1/\beta)} \frac{\mathrm{d}(1/\beta)}{\mathrm{d}\beta} = -\beta \left(-\frac{1}{\beta^2} \right) \\
&= \frac{1}{\beta} = k_{\mathrm{B}}T
\end{aligned} \tag{A.1}$$

次に，エネルギーが E と $E + \mathrm{d}E$ の間にある状態の数を求めたい。ただし，ここでは「波」について考えるため，エネルギー E ではなく振動数 ν を考え，振動数が ν と $\nu + \mathrm{d}\nu$ の間にある状態の数を数えることにする。

まずは，単純化のため 1 次元の定常波について考える。長さ L の 1 次元空間において定常波が存在するためには，波長 λ が次式を満たさなければならない（波長の $1/2$ が L の整数分の 1 でなければ「端」で振幅が 0 にならない）。

$$\frac{n\lambda}{2} = L \xrightarrow{\text{これよりただちに}} \lambda = \frac{2L}{n} \qquad (n = 1, 2, \cdots) \tag{A.2}$$

すなわち，長さ L の 1 次元空間には $\lambda = 2L,\ L,\ L/2,\ L/3, \cdots$ の n 個の波長の波が定常波として存在できる。これより，n は長さ L の 1 次元空間に許された状態数と考えられる。この結果は容易に 3 次元に拡張できる。すなわち，1 辺が L の立方体の空洞を考える（もちろん，これは黒体のモデルである）。この立方体の辺に沿って x 軸，y 軸，z 軸をとると，空洞中の定常波を x 軸，y 軸，z 軸に投影した波が上の結果と同じ条件を満たす必要がある。すなわち，x 方向，y 方向，z 方向の波長が，次式を満たさなければならない。

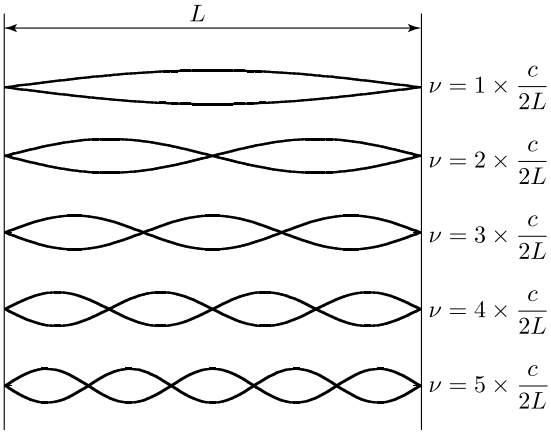

図 A.1 長さ L の弦の固有振動（$\nu = 1, 2, 3, 4, 5$ の場合）

$$\lambda_x = \frac{2L}{n_x} \quad (n_x = 1, 2, \cdots) \tag{A.3}$$

$$\lambda_y = \frac{2L}{n_y} \quad (n_y = 1, 2, \cdots) \tag{A.4}$$

$$\lambda_z = \frac{2L}{n_z} \quad (n_z = 1, 2, \cdots) \tag{A.5}$$

ここで，方向余弦により次式が成り立つ。

$$\left(\frac{\lambda}{\lambda_x}\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_y}\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_z}\right)^2 = 1 \tag{A.6}$$

(A.6) 式に (A.3) 式〜(A.4) 式を代入すると，

$$\left(\frac{\lambda n_x}{2L}\right)^2 + \left(\frac{\lambda n_y}{2L}\right)^2 + \left(\frac{\lambda n_z}{2L}\right)^2 = 1$$

$$\frac{\lambda^2}{4L^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 1$$

$$\lambda^2 = \frac{4L^2}{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

$$\lambda = \frac{2L}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}} \tag{A.7}$$

ここまでは波長で考えたが，周波数 $\nu = c/\lambda$ で考えても全く同様である。この場合，(A.7) 式は次のように書き換

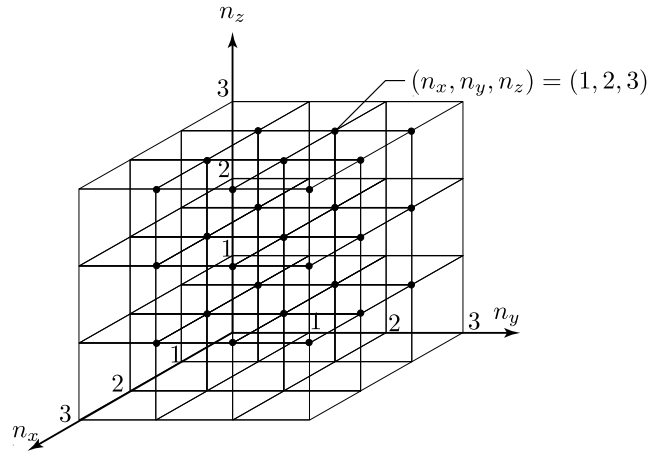

図 A.2 (n_x, n_y, n_z) で指定される 1 点が 1 つの状態（波長，もしくは周波数）を表す。例えば，図中の $(n_x, n_y, n_z) = (1, 2, 3)$ の格子点は $\lambda = 2L/\sqrt{14}$ という波（状態）を表す。

えられる。

$$\nu = \frac{c\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}}{2L} \tag{A.8}$$

1 次元の場合と同じように考えると，この場合の状態数は (n_x, n_y, n_z) の組み合わせで考えられる。例えば，$n_x = 1, 2, 3,\ n_y = 1, 2, 3,\ n_z = 1, 2, 3$ をとる場合，全状態数は $3\times3\times3 = 27$ 通りと計算できる。これは，3 次元空間に n_x 軸，n_y 軸，n_z 軸をとった場合の，(n_x, n_y, n_z) の集まりからなる「格子点」の数に相当する。

ここで，周波数が ν〜$\nu + \mathrm{d}\nu$ の値をとる状態の数を数える。今考えている座標系で原点からの距離は $r = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ で表せるから，$n_x > 0,\ n_y > 0,\ n_z > 0$ の領域で，原点からの距離が r〜$r + \mathrm{d}r$ にある条件，

$$r < \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} < r + \mathrm{d}r \tag{A.9}$$

にかなう格子点の数は，半径 r および $r + \mathrm{d}r$ の球面で区切られた球殻の 1/8 の象限にある部分の体積にほぼ等しい。この体積は，

$$\frac{1}{8}4\pi r^2 \mathrm{d}r \tag{A.10}$$

と表される。ところで，(A.8) 式と $r = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ より，

$$\begin{aligned}
\nu = \frac{cr}{2L} &\xrightarrow{\text{これよりただちに}} r = \frac{2L\nu}{c} \\
\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\nu} &= \frac{2L}{c} && \text{微分した} \\
\mathrm{d}r &= \frac{2L}{c}\mathrm{d}\nu && \text{変形した}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

を得るから，これを (A.10) 式に代入すると，

$$\begin{aligned}
\frac{1}{8}4\pi r^2 \mathrm{d}r &= \frac{1}{2}\pi\left(\frac{2L\nu}{c}\right)^2\left(\frac{2L}{c}\mathrm{d}\nu\right) \\
&= \frac{4\pi L^3\nu^2}{c^3}\mathrm{d}\nu \\
&= \frac{4\pi V\nu^2}{c^3}\mathrm{d}\nu && V = L^3 \text{より}
\end{aligned} \tag{A.12}$$

を得る。もちろん，V は空洞の体積である。ところで，電磁波は横波であり自由度が 2 つあるから（電磁波の振幅を記述する場合，進行方向に対して垂直な 2 方向成分を考える必要があるということ）状態数を 2 倍する。その結果，振動数が ν から $\nu + \mathrm{d}\nu$ の間にある状態数は単位体積あたり，

$$\frac{2\times4\pi V\nu^2\mathrm{d}\nu/c^3}{V} = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2\mathrm{d}\nu \tag{A.13}$$

と求められる。空洞輻射の強度は 1 つの ν に対するエネルギーの平均値 (A.1) 式に状態数 (A.13) 式を掛け合わせたものであるから最終的に次式を得る。

$$\begin{aligned}\rho(\nu,T)\mathrm{d}\nu &= k_{\mathrm{B}}T \times \frac{8\pi}{c^3}\nu^2\mathrm{d}\nu \\ &= \frac{8\pi\nu^2}{c^3}k_{\mathrm{B}}T\mathrm{d}\nu \end{aligned} \tag{A.14}$$

これは，(1.12) 式に一致する。

A.1.1 方向余弦

ベクトル $\boldsymbol{a} = (a_1, a_2, a_3)$ が x 軸，y 軸，z 軸となす角をそれぞれ，α，β，γ とする。このとき，

$$\cos\alpha = \ell, \qquad \cos\beta = m, \qquad \cos\gamma = n \tag{A.15}$$

をベクトル $\boldsymbol{a}$ の方向余弦（ほうこうよげん）という。ところで，

$$\cos\alpha = \frac{a_1}{|\boldsymbol{a}|}, \qquad \cos\beta = \frac{a_2}{|\boldsymbol{a}|}, \qquad \cos\gamma = \frac{a_3}{|\boldsymbol{a}|} \tag{A.16}$$

であるから，方向余弦には，

$$\begin{aligned}\ell^2 + m^2 + n^2 &= \frac{a_1^2}{|\boldsymbol{a}|^2} + \frac{a_2^2}{|\boldsymbol{a}|^2} + \frac{a_3^2}{|\boldsymbol{a}|^2} \\ &= \frac{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}{|\boldsymbol{a}|^2} = \frac{|\boldsymbol{a}|^2}{|\boldsymbol{a}|^2} \\ &= 1 \end{aligned} \tag{A.17}$$

という関係が成り立つ。

A.2 Planck の式

Reileigh と Jeans の式がうまくいかないのは，エネルギーが連続であると考えることにあると Planck は考え，エネルギーは不連続なとびとびの値をとると仮定した。これを，エネルギーの量子仮説という。すなわち，エネルギーを，

$$E = nh\nu \quad (n = 1, 2, \cdots) \tag{A.18}$$

と仮定した。すると，Reileigh と Jeans がやったようなエネルギーの平均値の計算が積分ではなく無限級数和で置き換えられる。

$$\langle E\rangle = \frac{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} Ee^{-\beta E}}{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E}} = \frac{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\beta nh\nu}}{\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nh\nu}} \tag{A.19}$$

分母と分子を別々に計算する。

$$\begin{aligned}
\text{分母}：\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n h\nu} &= 1 + e^{-\beta h\nu} + e^{-2\beta h\nu} + \cdots \\
&= \lim_{k\to\infty} \frac{1(1-e^{-k\beta h\nu})}{1-e^{-\beta h\nu}} \qquad \text{等比数列の和の公式より} \\
&= \frac{1}{1-e^{-\beta h\nu}} = \frac{e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu}-1} \qquad \text{(A.20)}
\end{aligned}$$

となる。分子は,

$$\begin{aligned}
\text{分子}：\sum_{n=0}^{\infty} n h\nu e^{-\beta n h\nu} &= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \underbrace{\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n h\nu} \right)}_{=\text{分母}} \\
&= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \left(\frac{e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu}-1} \right) \qquad \text{(A.20) 式より} \\
&= \frac{h\nu e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu}-1)^2} \qquad \text{分数の微分をして整理した} \qquad \text{(A.21)}
\end{aligned}$$

以上より，1 つの振動数 ν の状態についての平均エネルギー $\langle E \rangle$ は,

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \frac{\dfrac{h\nu e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu}-1)^2}}{\dfrac{e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu}-1}} \\
&= \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu}-1} \qquad \text{(A.22)}
\end{aligned}$$

と求まる。よって，空洞輻射の強度は 1 つの ν に対するエネルギーの平均値 (A.22) 式に状態数 (A.13) 式を掛け合わせたものであるから最終的に次式を得る。

$$\begin{aligned}
\rho(\nu, T)\mathrm{d}\nu &= \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu}-1} \times \frac{8\pi}{c^3}\nu^2 \mathrm{d}\nu \\
&= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{(h\nu/k_{\mathrm{B}}T)}-1} \mathrm{d}\nu \qquad \text{(A.23)}
\end{aligned}$$

これは，(1.13) 式に一致する。

参考文献

[1] 土屋賢一，ベーシック量子論，裳華房，2013
[2] 外村彰，目で見る美しい量子力学，サイエンス社，2010