

基幹物理学 II

平成 28 年 5 月 31 日

目次

第 I 部	量子力学	5
第 1 章	導入	7
1.1	歴史的序論	7
1.1.1	波動 (電磁波) の粒子性	7
1.1.2	固体比熱	12
1.1.3	原子のスペクトル	13
1.1.4	粒子 (電子) の波動性	14
1.1.5	角運動量の量子化	15
1.2	応用、発展	15
第 2 章	統計力学	17
2.1	古典統計力学	17
2.1.1	エネルギー等分配則	18
2.1.2	単原子分子理想気体	19
2.1.3	2 原子分子理想気体	20
2.1.4	結晶	21
2.1.5	空洞放射の Rayleigh-Jeans の公式	23
2.2	量子統計力学	25
2.2.1	固体比熱の Einstein 模型	25
2.2.2	空洞放射の Planck の公式	27
2.2.3	固体比熱 Debye	28
第 3 章	前期量子論	29
3.1	原子の構造	29
3.1.1	アボガドロ数	29
3.1.2	電子	29
3.1.3	陽子	29
3.1.4	α 粒子	30

3.1.5	中性子	30
3.1.6	Zeeman 効果	30
3.1.7	α 線の散乱実験	31
3.2	作用変数、断熱不変量	31
3.3	Bohr の理論	32
3.3.1	Bohr の理論	32
3.3.2	量子化条件	33
3.3.3	例	33
3.4	de Broglie 波	35
3.4.1	de Broglie 波と量子化条件	36
3.4.2	粒子と波の二重性	36
3.5	その後の発展	36

第I部
量子力学

第1章 導入

原子論はギリシアの昔からあったが、長い間仮説に留まっていた。19世紀末に、陰極線、X線、放射能などの発見があり、直接原子のかかわる現象が物理の対象になり始めた。

間接的ではあるが、19世紀後半に多数の粒子の集団を統計的に扱う統計力学が発展し、ミクロ(微視的)な粒子からマクロ(巨視的)な現象を理論的に記述できるようになり、マクロな現象を系統的に理解できるようになった。

しかし、研究が進むにつれ、古典力学と電磁気学では説明できない現象が見付かってきた。これらの問題を解決するのに誕生したのが量子力学である。

今や量子力学は、素粒子論や物性論など物理学を支える土台となり、また化学での分子構造、反応性など理論的に裏付ける量子化学となり、さらに半導体、超伝導、レーザー、MRIや原子時計などいたるところに応用されるようになっている。

1.1 歴史的序論

量子力学は、次のような実験事実を説明するために建設された。

1.1.1 波動(電磁波)の粒子性

黒体放射

プランク(Planck¹)による黒体放射の分析(1900)から、

$$E = nh\nu \quad (1.1)$$

¹Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947) ドイツの物理学者、1918年ノーベル物理学賞

(E はエネルギー、 ν は振動数、 n は0 又は正の整数、 h はプランク定数)、つまり電磁場のエネルギーの量子化(光子)が起こることが示された。ここで h は作用の次元 ($[\text{質量}] \times [\text{長さ}]^2 \times [\text{時間}]^{-1} = [\text{エネルギー}] \times [\text{時間}] = [\text{長さ}] \times [\text{運動量}]$) をもち、

$$h = 6.626068 \times 10^{-34} J \cdot s \quad (1.2)$$

である。

黒体：外部から入射する電磁波(光、赤外線、紫外線、マイクロ波など)を、全波長にわたって完全に吸収し、または放出できる物体。

空洞放射と等価である。

熱力学によると、黒体から放射される電磁波の振動数と強度の関係は温度のみによってきまる。

1. Stefan-Boltzmann の法則

実験 J. Stefan (1879)

理論 L. Boltzmann² (1884)

黒体の表面から、単位面積、単位時間あたりに放出される電磁波のエネルギーが温度の4乗に比例するという法則

$$j = \sigma T^4 \quad (1.3)$$

ここで σ は Stefan-Boltzmann 定数

$$5.670400 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$$

である。

2. Wien の変位則 (1893)

W. Wien³ が熱力学的関係式より導いた。

黒体放射スペクトルが最大となる波長 λ_{max} は

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T} \quad (1.4)$$

となる。

²Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) オーストリアの物理学者

³Wilhelm Wien (1864-1928) ドイツの物理学者、1911年ノーベル物理学賞

3. Wien の公式 (1896)

Wien はさらに粒子的な扱いと 断熱不変量 (後で説明する) を統計力学に扱って

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi k_B \beta}{c^3} \exp(-\beta\nu/T) \nu^3 d\nu \quad (1.5)$$

を導いた。ここで k_B は Boltzmann 定数

$$k_B = 1.3806505 \times 10^{-23} J/K$$

で、定数 β は実験と合うように決める。

短波長では黒体放射をうまく説明するが、長波長側では実験とあわない。

また、理論的に見ても電磁気学とは整合性が取れていない。

4. Rayleigh-Jeans の公式 (1900,1905)

Rayleigh⁴ は統計力学のエネルギー等分配則を電磁場に応用して

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1.6)$$

という公式を得た。

長波長では黒体放射をうまく説明するが、短波長側では発散がおき、実験とあわない。

電磁波の波動的な性質はきちんと取り入れている。

5. Planck の公式

Planck は Wien の公式と Rayleigh-Jeans の公式の補間式をさがし、

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \nu^3 d\nu \quad (1.7)$$

と言う形を見出した (1900 年)。

これは全波長で黒体放射を定量的にうまく説明する。

また電磁気学とも矛盾しない。

⁴John William Strutt Rayleigh (1842-1919) イギリスの物理学者、1904 年ノーベル物理学賞

6. 電磁気と熱力学的考察

Planck は Planck の公式にたどり着く前に電磁気と熱力学を組み合わせて(ただし、等分配則ではなく、後で述べる断熱不変量を基本にして、)

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} F\left(\frac{\nu}{T}\right) \nu^3 d\nu \quad (1.8)$$

という公式を古典的に導いていた。ただし、 F の関数形は古典的には決まらない。

Wien の公式は

$$F(x) = k_B \beta \exp(-\beta x)$$

にあたり、Planck の公式は

$$F(x) = \frac{k_B \beta}{\exp(\beta x) - 1}$$

で、 $h = k_B \beta$ としたものにあたる。

7. Planck は Planck の公式の発見後、その意味を徹底的に考え、全ての物体が連続でなく原子の集合から成り立っているのと同様に、(電磁場の) エネルギーも連続量ではなくある単位量の自然数倍になっているのではないかと言う結論にたどり着いた。このエネルギーの素量を彼はエネルギー量子と名付けた。

8. Rayleigh-Jeans の公式は波動的な立場とエネルギー等分配則にもとづき、Wien の公式は粒子的な立場と断熱不変量に基づく。

Planck の公式は波動と粒子の2重性を反映したもので、かつ断熱不変量に基づく。これはまさに量子力学の本質をついた洞察である。

光電効果

光電効果からも電磁波のエネルギーの量子化 (Einstein ⁵, 1905) がでてくる。

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W \quad (1.9)$$

光電効果:可視光や紫外線を金属などに当てると表面から電子が飛び出す現象。

⁵Albert Einstein (1879-1955) ドイツ生まれの理論物理学者、1921年ノーベル物理学賞

1. Hertz⁶ (1887)

電磁波の実験中に発見した。紫外線により放電が起こりやすくなる。

2. Hallwachs (1888)

Hallwachs⁷ は光電効果で出てくるものが負の電荷であることを確認した。負に帯電させた亜鉛の金属板に紫外線を当てると電荷が急速に失われるが、正に帯電させたものでは電荷がなかなか失われないことから推論した。

3. J.J.Thomson⁸ (1899)

光電効果で出てくる粒子の比電荷 (e/m) を測定、電子であることを確認した。

4. Lenard の実験 (1902)

Lenard⁹ は明るい炭素アーク灯を用い、色を変えての光電効果の実験をした。

- (a) 飛び出す電子 1 個あたりのエネルギーは、光の強度にはよらない。
- (b) 光の強度を大きくすると、単位時間に飛び出る電子の個数が多くなる。
- (c) 飛び出す電子 1 個あたりの運動エネルギーは、光の波長に関係し、波長が短い程 (振動数が高いほど) エネルギーの高い電子が飛び出す。

ただ、光源の単色性が不十分なことと、真空中の金属表面が若干酸化されているため (当時の真空技術の限界)、実験結果の再現性および定量性は不十分だった。

5. Einstein の理論 (1905)

⁶Heinrich Hertz (1857-1694) ドイツの科学者 (物理、電気技術)

⁷Wilhelm Ludwig Franz Hallwachs (1859-1922) ドイツの物理学者。

⁸Joseph John Thomson (1856-1940) イギリスの物理学者。1906 年ノーベル賞受賞

⁹Philipp Eduard Anton von Lénárd (1862-1947) ハンガリーの物理学者、1905 年ノーベル物理学賞

6. Millikan の実験 (1916)

Millikan¹⁰ は水銀の複数のスペクトル線を用いて単色性のよい光源を使い、真空中の金属表面を清浄に保つための工夫をして光電効果の実験を行った。

元々の動機は Einstein の光量子仮説を否定するつもりだったが、逆に Einstein の理論を、実験で定量的に示した。彼の実験から (1.9) を使って求められた h は、黒体放射からの Planck 定数 h と良く一致した。

コンプトン効果

運動量についても、Einstein は

$$p = h/\lambda \quad (1.10)$$

(p は運動量、 λ は波長) と、電磁場が粒子のようにふるまうと予想し、Compton¹¹ は X 線と電子の散乱による散乱 X 線の波長が伸びるコンプトン (Compton) 効果 (1923) により実証した。

電磁場の粒子としての側面を光量子、または光子と呼ぼう。最近では、CCD などを使った実験でも電磁波の粒子性が見られる。

反跳電子

Wilson, Bothe

1.1.2 固体比熱

1. Dulong¹² -Petit¹³ の法則 (1819)

固体元素の定積モル比熱が常温ではほぼ一定。

$$C_V = 3R \quad (1.11)$$

¹⁰Robert Andrews Millikan (1868-1953) アメリカの物理学者、1923 年ノーベル物理学賞

¹¹Arthur Holly Compton(1892-1962) アメリカの物理学者、1927 年ノーベル賞受賞

¹²Pierre Louis Dulong (1785-1338) フランスの科学者 (物理、化学)

¹³Alexis Thérèse Petit (1791-1820) フランスの物理学者

エネルギー等分配則より。

低温ではこれからずれ、0に向かう。

2. Einstein モデル (1907)

固体振動を独立に同一の振動数で単振動する調和振動子で表したものの。古典論ではDulong-Petitの法則のままだが、量子効果を取入れ、振動の量子化をすると低温での比熱の現象が定性的に説明できる。

3. Debye¹⁴ モデル (1912)

Einstein モデルの改良、定量的にも良くあう。

1.1.3 原子のスペクトル

気体放電管などから、原子から出てくる光を分光器などで見ると特徴的なスペクトルを示す。

水素原子のスペクトル

水素原子は1個の陽子の回りを1個の電子が回っていて、もっとも簡単な構造を持つ。対応して、水素原子の出す光のスペクトルも単純な構造を持つ。

水素原子の出す光のスペクトル線は複数あり、一連の系列をなす。

最初に見付かった水素原子の光のスペクトル線の関係はBalmer¹⁵により発見された(1885)。彼は可視部の4本のスペクトル線の波長が

$$\frac{9}{5}h, \frac{16}{12}h, \frac{25}{21}h, \frac{36}{32}h, \quad h = 3.6456 \times 10^{-7}m$$

と表されることを発見し、

$$\lambda = \frac{n^2}{n^2 - 4}h \quad n = 3, 4, 5, 6, \quad (1.12)$$

という公式にまとめられることに気づいた。

¹⁴Peter Joseph William Debye (1884-1966) オランダの物理学者、物理化学者、1936年ノーベル化学賞

¹⁵Johann Jakob Balmer (1825-1898) スイスの科学者(物理学、数学)

Rydberg¹⁶ はアルカリ金属原子のスペクトルの研究から、スペクトル線の系列について

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} - \frac{R}{(n+b)^2} \quad n: \text{正の整数} \quad (1.13)$$

と整理した (1888)。ここで、 λ_{∞} は系列端の波長である。Rydberg の公式中の R (Rydberg 定数) は原子の種類によらず、

$$R = 1.09737 \times 10^7 m^{-1}$$

であり、Balmer の定数との関係は $R = 4/h$ である。これにたいし、 b は原子の種類ごとにことなり、また系列ごとに異なる値をとるが、一つ系列内ではほぼ同じ値をとる。

Rydberg はさらに研究を進め、いろいろなスペクトル系列の系列端の規則性を見出した。つまり

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{(m+a)^2} - \frac{1}{(n+b)^2} \right) \quad n, m: \text{正の整数} \quad (1.14)$$

となる。これを Rydberg の公式 (1890) という。

水素原子の場合は Rydberg の公式で $a = b = 0$ にあたり、

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.15)$$

とまとめられ、Balmer 系列は $m = 2$ の場合にあたる。

その後、水素原子のスペクトルをもっと広い範囲で調べると紫外線では $m = 1$ に属する Lyman¹⁷ 系列 (1906)、赤外線では $m = 3$ に属する Paschen 系列 (1908), C. H. F. Paschen) $m = 4$ に属する Blackett 系列 (1922) が見付かった。

1.1.4 粒子 (電子) の波動性

逆に電子は波動としても振舞う。ド・ブロイ (de Broglie) 波 (1923) と、デヴィッソン・ガーマー (Davisson, Germer) の実験 (Ni 単結晶表面の回

¹⁶Johannes Robert Rydberg (1854-1919) スウェーデンの物理学者

¹⁷Theodore Lyman (1874-1954) アメリカの物理学者

折)(1927)、菊池の実験(雲母による回折)(1928)。これらから、運動量 p の電子は、

$$k(=\frac{2\pi}{\lambda})=\frac{p}{\hbar} \quad (1.16)$$

という波数 k (もしくは波長 λ) の波として振舞う。最近では電子線ホログラフィー(外村)。

このことは、水素原子のスペクトル構造とも関係する。

中性子回折の実験でも粒子の波動性が示されている。特に、中性子線回折計(Bonse, 1974)で、粒子の波動性のみならず、スピンの回転対称性、スピノール、量子力学と(一般相対性理論の)等価原理などが調べられている。

1.1.5 角運動量の量子化

軌道角運動量の量子化に関してはゼーマン(Zeeman)効果(1896)(原子のスペクトルの磁場中での分裂)、

スピン角運動量の量子化に関してはシュテルン・ゲルラッハ(Stern, Gerlach)の実験(1922)。

1.2 応用、発展

1. 素粒子物理学への場の量子論。
2. 素励起: 物性物理での様々な素励起(フォノン、マグノン、ホール、プラズモン、エキシトンなど)による多彩な現象の説明。半導体などへの応用。
3. コヒーレント状態: 量子論はミクロな現象ばかりでなく、マクロにも観測される。例として、超伝導やレーザーでは巨視的に位相の揃ったコヒーレント状態が現れる。
4. NMR, MRI: 角運動量の量子化を利用した計測法。

と言ったものがある。

第2章 統計力学

2.1 古典統計力学

統計力学では、物体の熱、温度、圧力などの熱力学的な量を、その物体を作り上げている多数の分子の不規則で複雑な運動によるものだととして、分子運動の力学的量の統計的平均から熱力学的量を導いている。

ある温度の熱浴の中に一つの物体が浸かっている、熱平衡の状態とする。つまり、物体が熱浴の温度と同じ温度になっていて、平均では双方に熱エネルギーの出入りがない状態である。しかし、物体の原子の運動まで細かく見ると、原子は不規則に運動してある時は壁を通して熱浴からエネルギーを得たり、別の時には熱浴にエネルギーを与えていたりしている。

この物体を原子的にみると、それは非常に複雑で自由度の大きい力学系である。この力学系の状態は、自由度の数だけの個数の一般化座標 q_1, q_2, \dots, q_f と、それに対応する一般化運動量 p_1, p_2, \dots, p_f で表される (f は自由度の数)。これらの座標と運動量は運動方程式にしたがって時間とともに非常に複雑に変化する。系のエネルギーはこれらの $\{q\}$ や $\{p\}$ の関数として与えられ、時間とともに複雑に変化する。これらの座標や運動量、エネルギーの時間変化は非常に複雑であるので、個々の場合に理論的に求めるのは極めて難しく、事実上不可能である。

しかし、この変化を統計的に議論することはそこまでは難しくない。すなわちその力学系が時間的経過をたどるうちに、座標や運動量が、ある値をしばしばとるけれども別の値はなかなかとらないという意味で、座標や運動量の値の確率を議論することができる。 $\{q\}$ や $\{p\}$ の関数としての系のエネルギーを $E(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$ と書くことにする。すると運動経路をたどるうちに第1の座標が q_1 と $q_1 + dq_1$ との間の値をとり、第2の座標が q_2 と $q_2 + dq_2$ との間の値をとり、 \dots 、第 f の座標が q_f と $q_f + dq_f$ との間の値をとり、かつ第1の運動量が p_1 と $p_1 + dp_1$ との間の値をとり、 \dots 、第 f の運動量が p_f と $p_f + dp_f$ との間の値をとる

この確率は，

$$\begin{aligned} & P(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f) dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f \\ &= A \exp\left(-\frac{1}{k_B T} E(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)\right) dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f \end{aligned} \quad (2.1)$$

で与えられることを統計力学的に示すことができる(この証明には，エルゴード仮説，Liouville の定理，エントロピーの相加性などを用いる)。ここで A は，全確率を 1 にするための規格化の因子で

$$A^{-1} = \int \int \dots \int \exp\left(-\frac{1}{k_B T} E(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)\right) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \quad (2.2)$$

で定義される。ここで T はその物体の浸かっている熱浴の温度である。また， k_B はボルツマン定数と呼ばれ，その値は

$$k_B = 1.3806488(13) \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$$

である。

2.1.1 エネルギー等分配則

系の全運動のエネルギーが各自由度ごとの運動エネルギーを加え合わせた形であらわされ，かつ各々の自由度に属する運動エネルギーがその自由度に属する速度(または運動量)の二乗に比例する場合，その力学系が温度 T の熱浴に浸かっていると各自由度ごとの運動エネルギーの平均値は $k_B T/2$ で与えられる。これはエネルギー等分配の法則とよばれる。

エネルギー等分配の法則を証明してみよう。仮定により系の運動エネルギーは次の形をしている。

$$E_{\text{kin}} = \alpha_1 p_1^2 + \dots + \alpha_s p_s^2 + \dots + \alpha_f p_f^2 \quad (2.3)$$

一般項 $\alpha_s p_s^2$ は s 番目の自由度の運動エネルギーで， α_s は定数である(もっと一般的には座標の負にならない関数であってもよい)。 s 番目の自由度

の運動エネルギー $\alpha_s p_s^2$ の平均値は

$$\begin{aligned} \langle \alpha_s p_s^2 \rangle &= A \int \int \cdots \int \alpha_s p_s^2 \exp \left(-\frac{1}{k_B T} E(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) \right) dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \\ &= A \int \int \cdots \int \alpha_s p_s^2 \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_{s=1}^f \alpha_s p_s^2 + V \right) \right) dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \end{aligned} \quad (2.4)$$

である． V はポテンシャルエネルギーで，座標 $\{q\}$ だけの関数とする．この平均値を求めるため，まず

$$I = \int \alpha_s p_s^2 \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \alpha_s p_s^2 \right) dp_s \quad (2.5)$$

を計算する．これは

$$\begin{aligned} I &= -\frac{k_B T}{2} \int p_s \frac{\partial}{\partial p_s} \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \alpha_s p_s^2 \right) dp_s \\ &= \frac{k_B T}{2} \int \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \alpha_s p_s^2 \right) dp_s \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる（部分積分を使って式変形している）．したがって

$$\langle \alpha_s p_s^2 \rangle = A \frac{k_B T}{2} \int \int \cdots \int \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_{s=1}^f \alpha_s p_s^2 + V \right) \right) dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \quad (2.7)$$

となる．規格化因子 A の定義 (2.2) から直ちに

$$\langle \alpha_s p_s^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.8)$$

となる．(2.8) は 1 から f の間の任意の s について成立するので，エネルギー等分配の法則が証明できた．

2.1.2 単原子分子理想気体

ヘリウム，ネオン，アルゴン，クリプトン，キセノンなど1つの原子からなる分子気体を，単原子分子気体とよぶ．1モルの単原子分子気体が温度 T の熱浴に浸かっているとす．このガスが十分希薄な場合には，分

子との相互作用を無視してよい(理想気体)。ガスのエネルギーとして、運動エネルギーのみを考えると

$$E = E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \quad (2.9)$$

ただし、 m は分子の質量、 p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} はそれぞれ i 番目の分子の運動量の x, y 及び z 成分である。 N_A は1モルの分子の総数(アボガドロ定数)で、

$$N_A = 6.02214129(27) \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \quad (2.10)$$

である。

(2.9) は (2.3) の形をしているので、エネルギー等分配の法則が成り立つ。したがって各自由度ごとに分配された運動エネルギーの平均値は

$$\frac{1}{2m} \langle p_{ix}^2 \rangle = \frac{1}{2m} \langle p_{iy}^2 \rangle = \frac{1}{2m} \langle p_{iz}^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.11)$$

となる。したがってガス分子1個あたりのエネルギーの平均値は

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2m} (\langle p_{ix}^2 \rangle + \langle p_{iy}^2 \rangle + \langle p_{iz}^2 \rangle) = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.12)$$

1モルのガスの全体のエネルギーは

$$U = \frac{3}{2} N_A k_B T \quad (2.13)$$

$R = N_A k_B$ とすると (R は気体定数と呼ばれる)、気体1モルあたりの内部エネルギーは

$$U = \frac{3}{2} RT \quad (2.14)$$

定積比熱は

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (2.15)$$

となる。

2.1.3 2原子分子理想気体

水素、窒素、酸素、一酸化炭素、塩化水素などのガスの分子は2つの原子が結びついている。この種のガス分子は、単原子分子気体のような

並進運動の3つの自由度の他に，分子軸（二つの原子を結ぶ軸）に直角な2軸のまわりに慣性モーメントを持ち，2つの回転の自由度がある．

分子の運動状態は，重心の座標 x, y, z と分子軸の方向を決める角 θ と ϕ と，これら5つの座標に対応する運動量 $p_x, p_y, p_z, p_\theta, p_\phi$ によって決まる．分子の慣性モーメントを I とすると，エネルギーは

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \quad (2.16)$$

であるので，(2.3) の形をしている．

したがって等分配の法則が成立し，1個の分子の平均エネルギーとして

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{2m}(\langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle) + \frac{1}{2I} \left(\langle p_\theta^2 \rangle + \left\langle \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right\rangle \right) \\ &= \frac{5}{2} k_B T \end{aligned} \quad (2.17)$$

が得られる．これから，

$$U = \frac{5}{2} RT \quad (2.18)$$

および

$$C_V = \frac{5}{2} R \quad (2.19)$$

が出てくる．

2.1.4 結晶

結晶の比熱もエネルギー等分配則を用いて求めることができる．結晶を作る原子は規則正しく並んで空間格子を作っている．絶対温度0度では空間格子上で原子は静止しているが，有限温度では原子は平衡の位置のまわりで不規則に振動している．

この空間格子の任意の振動は，時間的に正弦振動するいくつかの固有振動を重ね合わせて表すことができる．つまり熱振動も，弾性体としての基本振動を適当な位相と振幅で重ね合わせて表現できる．またこの振動の全エネルギーは，この時重ね合わさっている個々の固有振動のエネルギーの和で表される．

今， s 番目の固有振動を記述する座標を q_s ，対応する運動量を p_s とする．そのエネルギーは一つの調和振動子の形

$$E_s = a_s q_s^2 + b_s p_s^2 \quad (2.20)$$

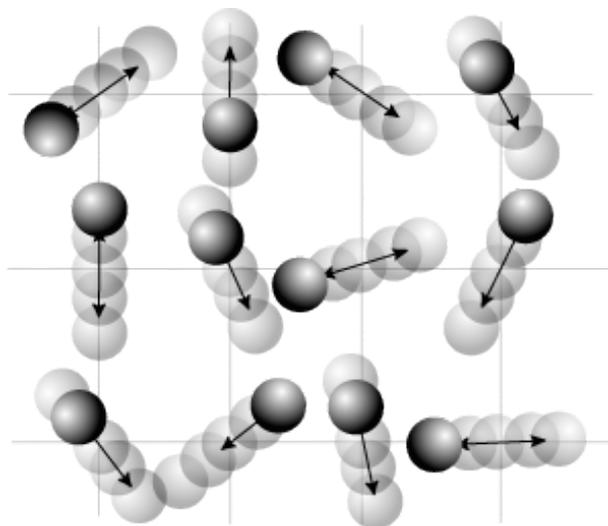


図 2.1: 結晶中の原子の熱振動

をしている．ここで第1項は位置エネルギー，第2項は運動エネルギーである．

この調和振動子の力学系にもエネルギー等分配則が当てはまるので，

$$\langle b_s p_s^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.21)$$

である．ただし，理想気体の場合とは異なり，結晶振動では全エネルギーに運動エネルギーだけでなく位置エネルギーも含まれる．しかし，調和振動子系では一般に運動エネルギーの時間平均と位置エネルギーの時間平均が等しいので，

$$\langle E_s \rangle = \langle a_s q_s^2 \rangle + \langle b_s p_s^2 \rangle = k_B T \quad (2.22)$$

を得る．

1つの固有振動に対する平均エネルギーが得られたので，これを結晶の全ての固有振動について加えると，結晶のエネルギーが求められる．1モルの結晶の固有振動の個数を f とすると

$$\langle E \rangle = f k_B T \quad (2.23)$$

である．

1モルの結晶中には N_A 個の原子が含まれる．この系の固有振動数の個数は，自由度の個数に等しく，したがって

$$f = 3N_A - 6 \quad (2.24)$$

である． $3N_A$ は N_A 個の原子の全体の自由度の個数である．それから 6 を引いたのは，結晶全体の重心の並進運動の自由度が 3，結晶全体の剛体としての回転の自由度が 3 で，これらは振動とは無関係だからである．ただし $N \gg 1$ なので，

$$f = 3N_A \quad (2.25)$$

と置いてよい．したがって，結晶 1 モルの持つ内部エネルギーは

$$U = 3N_A k_B T = 3RT \quad (2.26)$$

となり，比熱は

$$C = 3R \quad (2.27)$$

となる．

2.1.5 空洞放射の Rayleigh-Jeans の公式

電磁波の空洞放射の熱エネルギーについて，エネルギー等分配則の立場から考察しよう．電磁波を記述する Maxwell の方程式は，形式的には弾性体と同じ数式を満たすので，固体比熱と同様な考察が可能はずである．ただし，結晶振動の場合には振動の自由度は $f = 3N_A$ であったのに対して，電磁波の場合は有限体積でも固有振動の個数は無限大である．これは電磁波の場合にはいくらかでも短波長の振動が可能であるのに対して，結晶振動の場合には原子の格子間隔より短い波長の振動はありえないからである．したがって電磁波の空洞放射について，エネルギー等分配則を単純に当てはめると，全エネルギーは発散する．

しかし，全エネルギーではなく，個々の振動数に割り当てられるエネルギー密度を計算する事で，電磁波の空洞放射のスペクトルを議論することはできる．振動数 ν と $\nu + d\nu$ の間にある自由度の個数を $Z(\nu)d\nu$ とする．簡単のため，空洞は $L \times L \times L$ の立方体とする．3次元の問題を扱うために，まず 1次元の問題を考察する．

電磁場の振動を扱う前に，弦の振動を考察する．つまり両端を固定した長さ L の弦の固有振動で，振動数の値が ν から $\nu + d\nu$ の間にあるものは何個かを考察する．長さ L の弦に起こりうる固有振動の波長は $2L, 2L/2, 2L/3, \dots, 2L/s, \dots$ である．この弦の上を弾性波が伝わる速さを c とすると，固有振動の振動数は

$$\nu_s = s \frac{c}{2L}, \quad s = 1, 2, \dots \quad (2.28)$$

で与えられる．弦の固有振動の振動数は， $\Delta = c/2L$ の間隔をもって等間隔に並んでいる．すると ν と $\nu + d\nu$ の振動数の範囲内には

$$Z(\nu)d\nu = \frac{d\nu}{\Delta} = \frac{2L}{c}d\nu \quad (2.29)$$

の個数の固有振動数がはさまれている．

次に，3次元振動は3つの正の整数 s_x, s_y, s_z の組で表すことができる．すると振動数は (2.28) の代わりに

$$\nu_{s_x, s_y, s_z} = \sqrt{s_x^2 + s_y^2 + s_z^2} \frac{c}{2L} \quad (2.30)$$

で与えられる．3次元の固有振動を表すには3次元空間を用いるのが良い．3次元空間の3つの直交座標軸を x, y, z 軸として，

$$x = \frac{c}{2L}s_x, \quad y = \frac{c}{2L}s_y, \quad z = \frac{c}{2L}s_z \quad (2.31)$$

と言う点を考える． s_x, s_y, s_z は整数なので，これらの点は $c^3/(2L)^3$ の体積の空間碁盤目の上に来ることになる．原点からその点までの距離を求めると

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \sqrt{s_x^2 + s_y^2 + s_z^2} \frac{c}{2L} \quad (2.32)$$

となる．この距離 r が，振動数 ν_{s_x, s_y, s_z} を与えることになる．

ν と $\nu + d\nu$ の間の振動数をもつ固有振動の個数を求めるには，上の xyz 空間に半径 ν と半径 $\nu + d\nu$ の2つの球を描き（ただし s_x, s_y, s_z は正なので第1象限のみ考えるので，球の $1/8$ ），その2つの球ではさまれた空間に含まれる碁盤目の個数が， $Z(\nu)d\nu$ である．1つの碁盤目の体積は $\Delta^3 = c^3/(2L)^3$ であり，この球にはさまれた空間の体積は $4\pi\nu^2 d\nu/8$ であるので，求める量は

$$Z(\nu)d\nu = \frac{\pi\nu^2 d\nu}{2\Delta^3} = \frac{4\pi L^3}{c^3}\nu^2 d\nu \quad (2.33)$$

である．

以上の議論を電磁波に当てはめるにはまず波動の速度 c として光速度を用いなければならない．この他に，電磁波は横波で2つの偏波をもつ．したがって電磁波の場合の $Z(\nu)$ は (2.33) の2倍である．

$$Z(\nu)d\nu = \frac{8\pi L^3}{c^3}\nu^2 d\nu \quad (2.34)$$

エネルギー等分配則からは，おのこの固有振動に $k_B T$ ずつのエネルギーが分配されているので， ν と $\nu + d\nu$ の間の振動数の電磁波には

$$E(\nu)d\nu = Z(\nu)k_B T d\nu = \frac{8\pi L^3}{c^3} k_B T \nu^2 d\nu \quad (2.35)$$

のエネルギーが含まれている．したがって空洞の単位体積あたりの電磁波のエネルギーのスペクトル分布は

$$U(\nu) = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (2.36)$$

となる．これが *Rayleigh-Jeans* の公式である．

2.2 量子統計力学

量子系の場合は，座標と運動量が交換しない．量子系の統計力学の確率密度は

$$A \exp(-E_n/k_B T) \quad (2.37)$$

規格化因子は

$$A^{-1} = \sum_n \exp(-E_n/k_B T) \quad (2.38)$$

である．

2.2.1 固体比熱の Einstein 模型

固体結晶が N 個の同種原子からなっているとし，原子配列は空間の 3 方向に同等とする．この結晶で，各原子がおのこの力学的平衡の位置のまわりで独立に振動するとすると，3 方向それぞれの振動は同等となる．この時結晶は $3N$ 個の同じ固有振動数 ν を持つ振動子の系とみなすことができる．なお，式 (2.20) で表される調和振動子の場合，固有振動数は $\nu_s = \sqrt{a_s b_s}/\pi$ である．

調和振動子 1 個当たりのエネルギーは，量子力学から

$$\epsilon_n = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2 \dots) \quad (2.39)$$

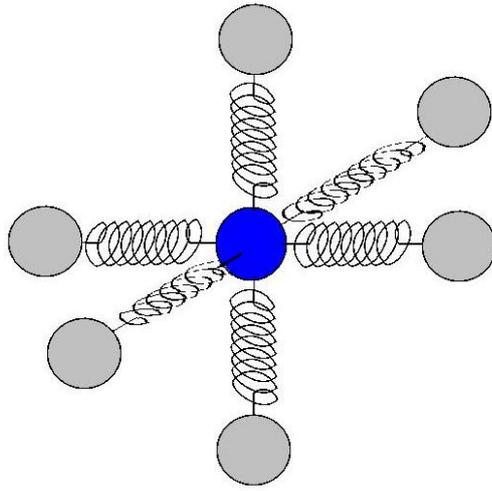


図 2.2: 結晶の熱振動の Einstein モデル

すると振動子 1 個あたりの平均エネルギーは

$$\begin{aligned}
 \langle \epsilon \rangle &= A \sum_{n=0}^{\infty} n h \nu \exp(-n h \nu / k_B T) \quad (1/k_B T = x \text{ とおくと}) \\
 &= -A \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-h \nu x))^n \\
 &= -A \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{1 - \exp(-h \nu x)} \\
 &= A \frac{h \nu \exp(-h \nu x)}{(1 - \exp(-h \nu x))^2} \\
 &= A \frac{h \nu \exp(-h \nu / k_B T)}{(1 - \exp(-h \nu / k_B T))^2} \tag{2.40}
 \end{aligned}$$

以上の式変形には等比級数の和の公式

$$\sum_{k=0}^n a r^k = \frac{a(1 - r^{n+1})}{1 - r} \quad (r \neq 1)$$

を使った．ところで，

$$1/A = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n h \nu / k_B T) = \frac{1}{1 - \exp(-h \nu / k_B T)} \tag{2.41}$$

したがって,

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{h\nu \exp(-h\nu/k_B T)}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (2.42)$$

したがって, 1 モルの結晶全体での平均エネルギーは

$$\langle E \rangle = 3N_A \langle \epsilon \rangle = \frac{3N_A h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (2.43)$$

1. 高温極限 $T \rightarrow \infty$

この場合は $\exp(h\nu/k_B T) \approx 1 + h\nu/k_B T$ より,

$$\langle E \rangle \approx \frac{3N_A h\nu}{(1 + h\nu/k_B T) - 1} = 3N_A k_B T \quad (2.44)$$

これは Dulong-Petit の法則と一致している.

2. 低温極限 $T \rightarrow 0$

この場合は $\exp(h\nu/k_B T) \gg 1$ より

$$\langle E \rangle \approx \frac{3N_A h\nu}{\exp(h\nu/k_B T)} = 3N_A h\nu \exp(-h\nu/k_B T) \rightarrow 0 \quad (2.45)$$

定性的には固体比熱の実験結果と一致する. 定量的には, 現実の結晶の比熱は低温では温度のべき乗で振る舞う (Debye 模型) ので Einstein 模型とは食い違っている.

2.2.2 空洞放射の Planck の公式

電磁波の空洞放射の熱エネルギーについて, 統計力学と量子力学から考察してみよう. 電磁場の場合, 振動数 ν と $\nu + d\nu$ の間の固有振動のモードの数は (2.34) から

$$Z(\nu)d\nu = \frac{8\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (2.46)$$

である.

独立な量子力学的な調和振動子の系では、おのこの固有振動には、平均して (2.42) のエネルギーが分配されているので、 ν と $\nu + d\nu$ の間の振動数の電磁波には

$$E(\nu)d\nu = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} Z(\nu)d\nu \quad (2.47)$$

のエネルギーが含まれている。したがって空洞の単位体積あたりの電磁波のエネルギーのスペクトル分布は

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \nu^3 d\nu \quad (2.48)$$

となる。これが *Planck* の公式である。

2.2.3 固体比熱 Debye

第3章 前期量子論

3.1 原子の構造

3.1.1 アボガドロ数

Loschmidt¹ は粘性係数の測定から気体分子の平均自由行程を求め、同じ物質の液体と気体の密度の比較から分子の体積を求めた (1865) . これによりアボガドロ数 (Avogadro constant) が求められる .

ブラウン運動からアボガドロ数を測定することもできる。これは A. Einstein が理論的に予想し (1905)、実験は J. Perrin² が行った (1908)。

アボガドロ数から原子の質量がわかる .

3.1.2 電子

陰極線：陰極線管などの放電現象に見られる電子の流れ .

J. J. Thomson は陰極線の磁場と電場による偏向を調べ、比電荷 e/m を測定 (1897) した。

Millikan と Fletcher³ は油滴実験で素電荷 e を測定 (1909-1913) した。

3.1.3 陽子

Goldstein⁴ は放電管の陽極からでるカナル線を発見 (1886)、後に陽子と同定されるものを含んでいるが、種々の正電荷のイオンから構成されていた . J. J. Thomson の電子の比電荷の測定後、Goldstein は原子が中

¹Johann Josef Loschmidt (1821-1895) オーストリアの科学者 (化学、物理学、結晶学)

²Jean Baptiste Perrin (1870-1942) フランスの物理学者、科学者。ノーベル物理学賞 (1926)

³Harvey Fletcher (1884-1981) アメリカの物理学者

⁴Eugen Goldstein (1850-1930) ドイツの物理学者

性であるので電子は正電荷のもの（陽子に対応）と結び付いてなければならぬと議論したが、彼の実験から比電荷を求めるとガスの種類ごとに異なっていたので、彼の指摘は無視された。

W. Wien はカナル線の比電荷 e/m を測定し、粒子の質量が水素原子と等しいことを見つけた (1898)。これは質量分析器の元祖である。

一般に陽子の発見者といわれているのは E. Rutherford⁵ である。彼は 1918 年に α 粒子を窒素原子に衝突させて、陽子ができる反応を見つけた。

3.1.4 α 粒子

α 粒子とは陽子 2 個、中性子 2 個からなる原子核で、放射線の 1 種である。

Rutherford は、1898 年にウランから α 線と β 線がでていることを発見、1899 年に放射線のアルミ箔の透過を調べ、 α 線と β 線を分離、命名した。

1902, 1903 年には Rutherford は α 粒子の比電荷を測定した。

3.1.5 中性子

Chadwick (1932)

3.1.6 Zeeman 効果

Zeeman⁶ 効果：原子から放出される電磁波のスペクトル線が磁場により複数に分裂。Zeeman がナトリウムの D 線が磁場中においたときに分裂するのを発見 (1896-1897)。

H. A. Lorentz や Larmor⁷ 等による古典電磁気学に基づく理論解析により、比電荷 e/m は陰極線の e/m と一致。

⁵Ernest Rutherford (1871-1937) ニュージーランドの物理学者。1908 年ノーベル化学賞

⁶Pieter Zeeman (1865-1943) オランダの物理学者。1902 年ノーベル物理学賞

⁷Joseph Larmor (1857-1942) アイルランドの物理学者、数学者。

3.1.7 α 線の散乱実験

Geiger⁸ と Marsden⁹ は Rutherford の指導の下に 1909 年に α 線をスリットに通して細いビームにして金箔に当て、硫化亜鉛 (ZnS) の蛍光スクリーンで α 粒子の散乱を調べる実験を行った。大部分の α 粒子はそのまま散乱されたが、大きな角度で散乱される α 粒子が一部あった。

Rutherford はこの実験結果を 1911 年に理論的に解析し、中心に正の電荷を持つ重い原子核があり、その回りを軽い負の電荷を持つ電子が回っているとして解釈できることを示した。

しかしこのようなモデルは古典電磁気学では不安定であり、円運動する電子が電磁波を放出して極めて短時間で電子が原子核に落ち込む。

3.2 作用変数、断熱不変量

古典解析力学で、周期系で重要な

$$J = \oint pdq \quad (3.1)$$

という量 (作用変数、断熱不変量) がある。これは位相空間で軌道が囲む面積である。作用変数は正準変換にたいして不変である。また、周期系があるパラメーターに依存するとき、そのパラメーターがゆっくり変化しても作用変数は変化しない。作用変数は天体力学の周期運動の摂動問題に関して Delaunay¹⁰ により導入された。

1次元調和振動子、つまり質量 m の質点が、復元力

$$F = -kq \quad (3.2)$$

で表される系では、ハミルトニアンは

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2 \quad (3.3)$$

となり、運動方程式は

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad (3.4)$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -kq \quad (3.5)$$

⁸Johannes (Hans) Wilhelm Geiger (1882-1945) ドイツの物理学者

⁹Ernest Marsden (1889 - 1970) イギリス、ニュージーランドの物理学者

¹⁰Charles-Eugène Delaunay (1816-1872) フランスの天文学者、数学者

その解は

$$q = A \sin(\omega t + \alpha), \quad (3.6)$$

$$p = m\omega A \cos(\omega t + \alpha) \quad (3.7)$$

ここで A は振幅、 α は初期位相、 $\omega (\equiv 2\pi\nu)$ は角振動数で

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.8)$$

である。

エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2 \\ &= \frac{(m\omega A \cos(\omega t + \alpha))^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(A \sin(\omega t + \alpha))^2 \\ &= \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

である。

この場合、作用変数 (断熱不変量) は

$$\begin{aligned} \oint pdq &= \oint m\omega A \cos(\omega t + \alpha) d(A \sin(\omega t + \alpha)) \\ &= m\omega^2 A^2 \int_0^{2\pi/\omega} \cos(\omega t + \alpha)^2 dt \\ &= m\omega^2 A^2 \frac{1}{2} \frac{2\pi}{\omega} \\ &= \frac{2\pi E}{\omega} = \frac{E}{\nu} \end{aligned} \quad (3.10)$$

となる。

3.3 Bohr の理論

3.3.1 Bohr の理論

Bohr¹¹ の理論 (1913)

¹¹Niels Henrik David Bohr (1885-1962) デンマークの理論物理学者、1922年ノーベル物理学賞

1. 定常状態、エネルギー準位

原子内の電子のエネルギーは勝手な値をとれず、その原子に特有なとびとびの値

$$E_1, E_2, E_3, \dots$$

をとる。

この状態では原子は光の放射を行わない。これを定常状態という。

2. 量子飛躍、状態の遷移

原子が電磁波の放出や吸収を行うのは、ある定常状態から別の定常状態に移る時である。

振動数 ν の電磁波を放出したとすると、エネルギー保存則より

$$h\nu = E_m - E_n \quad (3.11)$$

が成り立つ。

3. 定常状態においては、電子は通常の力学の法則にしたがって運動する。

3.3.2 量子化条件

定常状態を決めるのに必要な条件が、量子化条件 (quantum condition)

$$\oint pdq = nh \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (3.12)$$

である。ただし左辺の積分は $q-p$ 平面における閉曲線の囲む面積である。

Bohr の量子化条件の根拠は 1913 年当時は明らかでなかったが、後に de Broglie の物質波の仮説により説明されるようになる (式 (3.29) 参照)。

3.3.3 例

1 次元調和振動子

1 次元調和振動子を考えよう。Bohr の量子化条件 (3.12) と調和振動子の場合の断熱不変量 (3.10) から

$$\frac{E}{\nu} = nh \quad (3.13)$$

を得る。
したがって

$$E = nh\nu \quad (3.14)$$

となる。
さらに

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad (3.15)$$

を導入すると、

$$E = n\hbar\omega \quad (3.16)$$

ここで ω は角振動数である。

水素原子

水素原子の問題を考える。簡単のため電子は半径 r の円周上で円運動をするとする。電子の運動量は大きさ p で、円の接線方向を向く。座標 q を円周にそう長さと考え、電子が円を一周するとき、

$$\oint pdq = p \times 2\pi r = nh \quad (3.17)$$

陽子は e 、電子は $-e$ の電荷を持つから電子に働くクーロン力の大きさは

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3.18)$$

遠心力とクーロン力の釣合から

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3.19)$$

$p = mv$ と、 $2\pi pr = nh$ の関係から

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} n^2 \quad (3.20)$$

$n = 1$ の場合を特にボーア半径

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \quad (3.21)$$

という。

次に電子の力学的エネルギー E を求めよう。電子の運動エネルギーは $p^2/2m$ 、クーロン力による位置エネルギーは $-e^2/4\pi\epsilon_0 r$ なので、

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.22)$$

$r = n^2 a$ の関係を利用すると

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a n^2} \quad (3.23)$$

となる。

$m \rightarrow n$ の遷移に伴って放出される光の振動数 ν は

$$h\nu = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (3.24)$$

と表される。その結果、Rydberg 定数に対する理論式は

$$R = \frac{e^2}{8\pi h \epsilon_0 a c} = \frac{m e^4}{8 h^3 \epsilon_0^2 c} \quad (3.25)$$

となる。これはスペクトルから求めた実験値と良く一致する。

3.4 de Broglie 波

電磁波 (振動数 ν 、波長 λ) は、エネルギー E と運動量 \vec{p} が

$$E = h\nu, \quad |\vec{p}| = \frac{h}{\lambda} \quad (3.26)$$

で与えられるような粒子として振舞うことが知られている ($h = 6.626 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}]$ はプランク定数)。これを光子と呼ぶ。なお、光子はさらに質量 0 の粒子と考えられるので、 $E = c|\vec{p}|$ が成り立つ。

一方物質粒子も (1) 式の関係で与えられる振動数・波長の波動として振舞うことが知られている。

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{|\vec{p}|} \quad (3.27)$$

これを de Broglie¹² 波 (1924) と呼ぶ。

¹²Louis de Broglie (1892-1987) フランスの物理学者。1929 年ノーベル物理学賞

3.4.1 de Broglie 波と量子化条件

Bohr の量子化条件と、de Broglie 波には密接な関係がある．水素原子で半径 r の円運動を考え、電子に伴う de Broglie 波の波長を λ とする．円周の長さが波長の整数倍となる条件は

$$2\pi r = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (3.28)$$

である．これに $\lambda = h/p$ を代入すると

$$pr = n\hbar \quad (3.29)$$

と表される．すなわち、電子の角運動量 pr は \hbar の整数倍になり、Bohr の量子化条件と同一になる．

3.4.2 粒子と波の二重性

3.5 その後の発展

Bohr の理論は対応原理を元としたものである．このながれはやがて Heisenberg¹³ の行列力学 (1925) へとつながっていく．

一方 de Broglie の物資波のアイデアは Schrödinger¹⁴ の波動力学 (1926) へとつながる．彼とは独立に (やや早い?) Lanczos¹⁵ が波動力学と同等な方程式を導いている．ただし、彼の導いた方程式は積分方程式の形である．

両者は全く異なるように見えながら、両方とも量子力学の問題をきちんと解くことができた．水素原子では角運動量や遷移強度 (確率) までふくめて正しく計算できた．

両者が数学的に等価なことは Schrödinger, Lanczos, Pauli¹⁶ が示した．

当時は Schrödinger 形式の方が馴染みやすかったので教育でも良く採用されているが、電磁場の量子化には Heisenberg 形式の方が馴染やすい．

¹³Werner Heisenberg (1901-1976) ドイツの理論物理学者．1932年ノーベル物理学賞．

¹⁴Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887-1961) オーストリアの理論物理学者．1933年ノーベル物理学賞．

¹⁵Cornelius Lanczos (1893-1974) ハンガリーの数学者、物理学者．

¹⁶Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958) オーストリアの理論物理学者．1945年ノーベル物理学賞．

場の量子論へ発展していったのは Heisenberg 形式から生成消滅演算子をへてのことである。

別の系列として Feynman¹⁷ の経路積分がある。ゲージ場の量子化には威力を発揮する。

¹⁷Richard Phillips Feynman (1918-1988) アメリカの物理学者。1965 年ノーベル物理学賞。