

エルヴィン・シュレディンガー(1887-1961)の功績

A meritorious deed of Erwin Schrödinger (1887-1961)

芝原 正彦 (大阪大学)

Masahiko SHIBAHARA (Osaka University)

e-mail: siba@mech.eng.osaka-u.ac.jp



エルヴィン・シュレディンガー(1887-1961)

1. はじめに

1900年のプランクの法則の発表[1], その後のボーアらによる前期量子論のさまざまな研究成果を経て[2], それらの古典力学では説明できない量子論的現象を記述する学問として, 1925年のハイゼンベルクらの行列力学と1926年のシュレディンガーの波動力学の発見, さらに行列力学と波動力学は数学的に同じことを別の形式で記述していることをシュレディンガー自身が証明することで, 量子力学が確立されていきます. このシュレディンガーの波動力学の発見には, ド・ブロイの「物質の波」という概念[3]が欠かせませんでした. 現代に目を移すと, 大学の講義, 特に量子力学においてシュレディンガー方程式は欠かせないものであり, またそれを用いた研究例は数え切れません. 文献[4]によると1960年までにシュレディンガー方程式の応用に基づく論文は10万編以上 (!) 発表されているとのことですので, 現在では, その方程式は公知のものとしてあえて引用文献が示されることもありません. このように現代では広く認知されているシュレディンガー方程式はいかにして発見されたのか, それは1926年にシュレディンガーによって発表された一連の論文に遡ります.

本稿ではその功績に焦点を当てるとともに, それを生み出した哲学者シュレディンガーの思索の経緯についても触れてみたいと思います.

2. 波動力学の発見

2.1 物質波に対する波動方程式の導出

シュレディンガーによる波動力学の発見は, 1926年前半に, *Annalen der Physik* 誌に発表した「固有値問題としての量子化」と題した4部の論文[5]をはじめりにしています. シュレディンガーは, 1925年の秋以降の極めて短期間に波動力学のアイデアを得て, 完成させたものと考えられています. 1925年の研究ノートには, 最初は相対論的な波動方程式を導出していますが, 電子のスピンについての知見がなかったために, 水素原子のスペクトルデータと一致せず, この方程式の公表を行いませんでした. この研究ノートに記載されている導出方法は, 現在多くの教科書に記載されているとおり, ド・ブロイの物質波の関係式[3]を通常定常波動方程式に代入する形で行われています. すなわち, シュレディンガーは物質波が満たすべき波動方程式を導出したということになります. 本稿では, 物質波が満たすべき波動方程式, いわゆるシュレディンガー方程式, の導出方法の一例を示したいと思います. なお, ニュートンの運動方程式と同様に, シュレディンガー方程式は厳密にいうと導出されているのではなく, 発見されたというべきであり, この方程式は多くの物理現象または化学現象を適切に説明することをもってその正当性が証明されているといえます.

さて, 位相速度 v で空間を伝わる振幅 φ の一般的な波動方程式は

$$\nabla^2 \varphi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

となります. 波長 λ の波の場合には

$$\varphi(r,t) = \varphi(r)e^{-2\pi i vt/\lambda} \quad (2)$$

と書くことができるので、式(1)に代入すると、以下のように書き換えられます。

$$\nabla^2 \varphi(r) + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \varphi(r) = 0 \quad (3)$$

p を運動量としてド・ブロイの物質波の関係式[3]

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4)$$

が満たすべき波動方程式を得るために、式(3)に代入すると、

$$\nabla^2 \varphi(r) + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \varphi(r) = 0 \quad (5)$$

となります。非相対論的な場合を考えるとエネルギー E は運動エネルギーとポテンシャルエネルギー $V(r)$ の和と考えるので、

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (6)$$

となります。これを式(5)に代入すると

$$\nabla^2 \varphi(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \{E - V(r)\} \varphi(r) = 0 \quad (7)$$

となり、これを変形すると

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \varphi(r) = E \varphi(r) \quad (8)$$

となり、いわゆる時間に依存しないシュレディンガー方程式(time independent Schrödinger equation) が得られました。

一方で、エネルギーに関する物質波の式

$$E = \frac{h\nu}{\lambda} \quad (9)$$

を式(2)に代入すると

$$\varphi(r,t) = \varphi(r)e^{-iEt/\hbar} \quad (10)$$

となります。これを t で微分すると、

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(r,t)}{\partial t} = E \varphi(r) \quad (11)$$

一方で式(8)の両辺に $e^{-iEt/\hbar}$ を右からかけると、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \varphi(r)e^{-iEt/\hbar} = E \varphi(r)e^{-iEt/\hbar} \quad (12)$$

となり、式(11)とポテンシャル V が時間変化する場合を考えて一般化すると

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r,t) \right\} \varphi(r,t) = E \varphi(r,t) = i\hbar \frac{\partial \varphi(r,t)}{\partial t} \quad (13)$$

となります。すなわち、ポテンシャル $V(r,t)$ であらわされる力をうける質量 m の粒子に関する物質波は式(13)の方程式、いわゆる時間に依存したシュレディンガー方程式(time dependent Schrödinger equation)に従うことが分かります。このように物質波に対する一般的な方程式は式(13)に記した時間に依存したものであり、式(8)の時間に依存しない方程式は定常状態である特別な場合に成り立つことが分かります。これらの方程式は、同じく量子状態を記述するハイゼンベルクらの行列力学とは一見異なる事柄を記述しているように見えますが、水素原子や調和振動子などの具体的な場合に適用した場合には完全に同一の結果を与えることがシュレディンガーによって示されています[5]。さらに同年シュレディンガー自身によって、ハイゼンベルクの行列力学とシュレディンガーの波動力学が同じ内容を異なる数学形式で表したものであることが示されました[6]。さらにその後、ヨルダンとディラックによって、行列力学と波動力学は統一されて量子力学が確立されていきます。

このように、先行していた行列力学と比べれば、波動力学は量子状態を波動やその固有値といった具体的なイメージで自然に捉えやすく、極めて美しく革命的なアイデアであったことが理解できます。また、現在では前述の方程式の解である波動関数 $\varphi(r,t)$ は、

$$|\varphi(r,t)|^2 dr \quad (14)$$

と計算した場合に、微小体積 dr 内に粒子が見出される確率と等しくなるというボルンの解釈が一般的ですが、当のシュレディンガー自身は波動関数 $\varphi(r,t)$ 自体が粒子の密度分布を表すようなイメージを持っていました。シュレディンガー本人においてもそうですので、現代において量子力学を勉強する場合に、この波動関数自体の解釈が最初の難関となることは仕方ないといえるでしょう。いずれにしても、波動関数はもともとの波動方程式では振幅に相当していることは確かでしょう。

2.2 1926年に発表された波動力学の論文

シュレディンガーによって 1926年に発表され

た「固有値問題としての量子化」(第一論文)[5]には、水素原子について、電子を波動であると考えerことで、波動の固有関数と固有振動数が決定され、その離散的な固有振動数が、不連続なエネルギー準位をあたえることに相当することが示されています。不連続なエネルギー準位、すなわち量子化されたエネルギーは固有振動のエネルギー固有値として自然な形で導くことができることが示されています。この論文における波動が満たすべき方程式の導出方法は、前述の通常の波動方程式にド・ブロイの関係式を代入する方法ではなく、古典力学のハミルトン-ヤコビの方程式からはじまり、その変分問題に置き換える方法を示しています。

第一論文の受理のちょうど4週間後に、「固有値問題としての量子化」の第二論文[5]が受理されています。この論文では、力学と光学の間の相似性を論ずるとともに、物質波に対する波動方程式を調和振動子と二原子分子への応用を試みています。この中で、力学と光学のアナロジーから、光の波動としての回折現象に幾何光学が適用できないように、同様の限界が古典力学にもあり、この場合には波動力学を適用する必要が生じるとの主張を行っています。すなわち、幾何光学と古典力学にアナロジーを認めると、幾何光学を厳密化すると波動光学が必要なように、古典力学を厳密化すると波動力学の確率が必要であると述べています。

この後、シュレディンガーは論文「ハイゼンベルク-ボルン-ヨルダンの量子力学と私の力学の関係について」[6]を発表しました。この論文の中で、行列力学と波動力学の数学的な対応関係を論じて、ハイゼンベルクらの代数方程式を解くことが、自ら導出した偏微分方程式の境界値問題を解くことと同等であることを示しました。先行していた行列力学と波動力学の数学的同一性について記述したこの論文は、量子力学の確立に対して大きな意義をもっています。

「固有値問題としての量子化」の第三論文[5]は、5月10日に受理されていますが、この論文では水素のバルマー線に対するシュタルク効果が説明されています。第四論文[5]は6月23日に受理されていますが、この論文では時間によって変化する力学系における波動力学の問題について取り扱い、

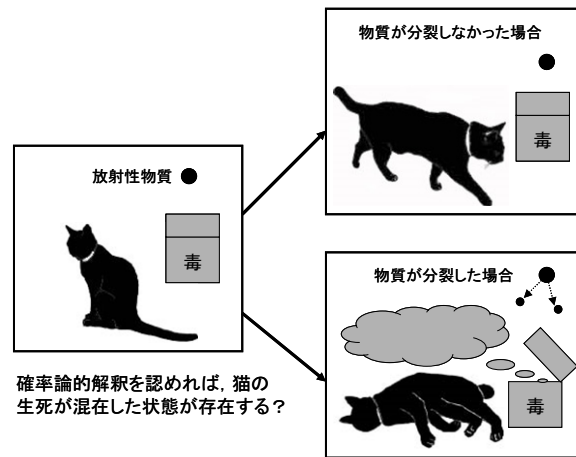


図1 シュレディンガーの猫

光の散乱、ふく射の放出・吸収、化学反応をも含む場合を論じています。これらの問題は現代におけるさまざまな研究課題にも関連する問題であります。同時にこの論文において、波動関数 ψ が実関数ではなく複素関数であることを述べています。後に波動関数が複素位相を有することは量子力学の解釈において非常に重要な点であったと考えられており、それを最初に示したのがシュレディンガーでありました。ディラックによって「確率振幅(波動関数)に伴う位相の存在は、あまりにも自然の奥深くに巧妙に隠されていたので、人がそれに気づくのが遅れた」[7]という言葉が残されています。

2.3 パラドックス「シュレディンガーの猫」

1926年の波動力学の発見の後、1927年のハイゼンベルクによる不確定性原理の提唱、ボーアの波束を用いた粒子・波動の二重性の統合、相補性の概念の導入などにより、現在の量子力学の主流の解釈となっている考え方が確立されていきました。そのような量子力学の解釈をめぐる論争の中で、1935年にシュレディンガーは「量子力学の現状について」という論文[8]の中で、量子力学の解釈に対して「シュレディンガーの猫」と呼ばれる有名なパラドックスを提示しています。これは図1に示すように青酸ガス発生装置付の外から見えない鉄の箱に猫を閉じ込めておくとし、このとき、1時間のうちに1個の原子が崩壊するかしないか程度の微量の放射性物質があり、もし原子崩壊が起こったならば青酸ガスが発生して猫は死んでし

まうという装置であるとして、このときに系全体を波動関数を使って表現すると、この関数には生きている猫と死んでいる猫が同じ程度に混在していることとなります。この例は、量子力学に許されるさまざまな状態の重ね合わせや確率論的解釈を、直接観測可能な状態に置き換えた典型例であり、この場合の確率論的解釈はとても奇妙であるように思えます。このような量子力学の解釈におけるさまざまな議論において、シュレディンガーは現代における少数派の解釈、すなわち確率論的解釈を受け入れない立場に立っていたようです。このことはおそらくシュレディンガーの一元論的な哲学と関連すると思われる。

3. シュレディンガー方程式

3.1 シュレディンガー方程式と波動関数

シュレディンガー方程式の解のイメージをつかんでいただくために、最も簡単な例として、一次元の箱の中に閉じ込められた量子論的自由粒子に対するシュレディンガー方程式の解を求めてみましょう。図2に示すような箱の長さ方向を x 軸として、箱の左端を $x=0$ 、箱の右端を $x=a$ として、箱の中ではポテンシャルエネルギー $V=0$ 、箱の外では $V=\infty$ 、すなわちこの自由粒子は箱の外に出られないと考えます。この系のハミルトニアン H は、一次元的に考えると以下ようになります。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \quad (15)$$

自由粒子の波動関数を φ とすると、式(8)の時間に依存しないシュレディンガー方程式は、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \varphi = E\varphi$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\varphi = 0 \quad (16)$$

となります。箱の外では、 $V=\infty$ の条件から、 $\varphi=0$ でなければならず、 $|\varphi|^2=0$ となることから、この粒子が箱の外に存在する確率が 0 であることが分かります。一方で、箱の中では $V=0$ であるので、式(16)は以下ようになります。

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\varphi = 0 \quad (17)$$

上記の一般解を求めると、 α 、 β を定数として

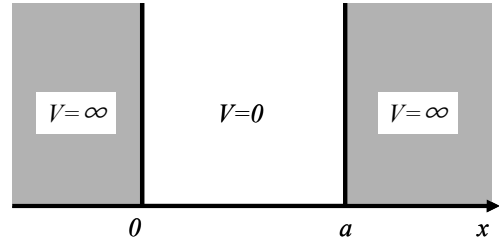


図2 簡単な一次元モデル系

$$\varphi = \alpha \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + \beta \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \quad (18)$$

となります。次に、 $x=0$ で $\varphi=0$ となる境界条件より、 $\alpha=0$ であるので、

$$\varphi(x) = \beta \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \quad (19)$$

となります。次に、 $x=a$ で $\varphi=0$ となる境界条件より、以下の式が成り立ちます。

$$\varphi(a) = \beta \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = 0$$

したがって、以下のような関係が得られます。

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = n\pi \quad n=1,2,3,\dots \quad (20)$$

この結果を式(19)に代入すると

$$\varphi(x) = \beta \sin \frac{n\pi}{a} x \quad n=1,2,3,\dots \quad (21)$$

となり、規格化条件より

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1$$

であるので、この式を満たすように β を決定すると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x)|^2 dx = \beta^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{a}{2} \beta^2 = 1$$

となるので、

$$\beta = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (22)$$

が得られ、式(16)の解は以下ようになります。

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} 0 & x < 0, x > a \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x & 0 \leq x \leq a \end{cases} \quad n=1,2,3,\dots \quad (23)$$

このとき、この解に対応するエネルギーは式(20)より、

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n^2}{a^2} \quad n=1,2,3,\dots \quad (24)$$

となります。したがって、この粒子のエネルギーはその量子数 n の増加に伴って不連続的に増加することとなり、量子論的なエネルギー状態を自然に表現できました。式(23)の解である波動関数 φ の意味を考えてみると、 φ は両端を固定した弦の定常波と同じ形をしており、図3に示すように物質波の場合においても固有振動と同様のイメージで考えることができます。したがって、不連続なエネルギーはそのそれぞれの固有振動に対応した固有値と考えることができます。

3.2 シュレディンガー方程式の応用

前述した式(8)のようなシュレディンガー方程式は、現代ではさまざまな分野に適用されており、コンピュータの発達に伴って数値解析的に解かれるようになってきています。例えば、多数の電子からなる分子系や固体界面などに適用された場合には、方程式を解くための物理化学モデリング法さらにはその数値解法に関する研究例が多数あり、化学や物理の大きな研究分野を形成しています。

しかしながら、分子系全体や界面全体に対するシュレディンガー方程式を厳密に解くことは不可能であり、さまざまな観点から近似解法が必要です。このために、まずは原子核と電子の特性の違いから、シュレディンガー方程式を原子核に対するものと電子に対するものを分離し（ボルン・オッペンハイマー近似）、原子核の位置を固定して電子に対するシュレディンガー方程式のみを解いてその波動関数とエネルギーを得ます。次に、例えば原子核の位置を移動させて、同じ操作を繰り返す、結果として系全体のエネルギーが最小値になる場合を求めると、その幾何配置が最安定な分子構造あるいは安定な界面構造であることが分かります。

一方で、例えば複数個の分子系全体のシュレディンガー方程式を解いて、横軸に分子間距離、縦軸に分子系のエネルギーを描けば、分子間ポテンシャルが得られることとなります。同様に、化学反応が生じる分子系全体のシュレディンガー方程式を解き、分子系の座標と系全体のエネルギーをプロットしていけばポテンシャルエネルギー面を描くことができ、活性化エネルギーに相当するエネルギーを得ることができるため、反応速度の理論的な予測ができます。このように原子種と数の

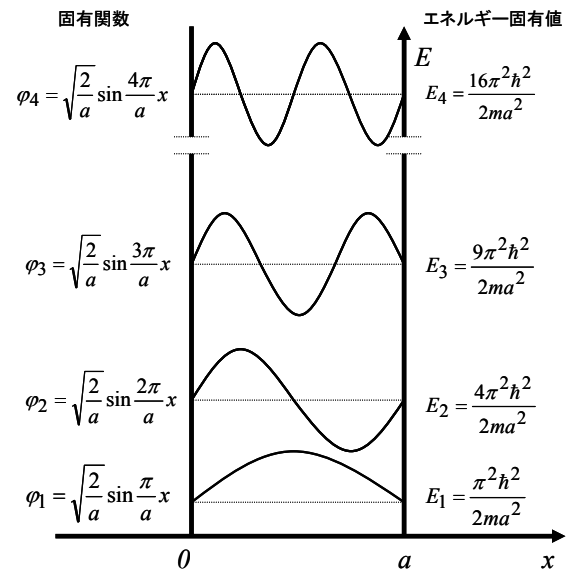


図3 波動関数とエネルギー固有値

情報さえあれば、原理的にはシュレディンガー方程式を記述することができ、それを何らかの方法で精度よく解くことができれば、任意の分子や物質に対して非経験的にさまざまな物理化学情報を得ることができることとなります。

また、多電子系に対するシュレディンガー方程式を実際に解くためには、例えば分子軌道法では独立電子近似を用いて電子系のみに対するシュレディンガー方程式をさらに近似してコンピュータによって解くこととなります[9]。この独立電子近似とは、多電子系の中の一つの電子に注目して、他の電子からの影響を加味したシュレディンガー方程式に書き直し、その波動関数を最後に合成することで全電子波動関数を記述する方法です。この過程において、他の電子からの影響を加味する方法が大きな問題となりますし、一つの電子のシュレディンガー方程式には、最終的に解かれるべき他の電子の波動関数が含まれていますから、必然的に膨大な数の繰り返し計算が必要となり、コンピュータが威力を発揮します。また、近年では密度汎関数法(DFT)と呼ばれる解法が用いられるようになり、多電子系への適用に威力を発揮し、さまざまな研究成果が報告されています[10]。

4. シュレディンガーの生涯と哲学

シュレディンガーは1887年にオーストリア・ハンガリー帝国のウィーンに生まれました。その後、1906年ウィーン大学に入学し、ボルツマンの後継

者であったフリッツ・ハーゼンエールのもとで理論物理学を学びます。その後、第一次世界大戦への従軍を経て、1921年にスイスのチューリヒ大学に教授として着任しました。この間シュレディンガーは古代インドのヴェーダ哲学に傾倒するとともに、色彩論ならびに熱放射などの研究を行っていましたが、1921年からは原子スペクトルに関する研究、光の粒子性と波動性に関する研究、ボーアやアインシュタインらの量子論に関連する論文を発表しています。その後、ド・ブロイの物質波のアイデアに大なる触発を受けて、1925年の後半に波動力学のアイデアに到達したものと思われまふ。また、1925年の波動力学の一連の研究ならびに論文執筆に取り掛かる直前に、現在でも文庫本として入手可能な「わが世界観」[11]の前半部である「道を求めて」という哲学書を脱稿しており、その中で自我と世界の関係について哲学的に論述しています。おそらくこれらの経緯は偶然ではなく必然であり、1925年から1926年にかけてシュレディンガーという人間の深い部分でこれらの思考が結び付き、量子論の本質と実態を思考する中で半年という極めて短期間に波動力学が生み出されたと考えられます。その翌年に、プランクの後任教授として、ベルリン大学に招聘され、1933年にノーベル物理学賞を受賞しますが、ナチス・ドイツに追われて1939年アイルランドのダブリン高級研究所に移りました。その後、統一場の理論の研究に専心しましたが、晩年にはウィーンに帰って一生を終えました。

一方で私生活では、愛を奏でる抒情詩に加えて女性に関する奔放なエピソード[4]が多数残されています。一例を挙げると、本妻に加えて、友人の夫人ならびにその間に生まれた娘と同居しつつ、それ以外の女性にも大いに情愛を注いで暮らしたといわれています。このような過剰ともいえる情愛はシュレディンガーの研究における衝動や直感と密接に関連していると考えられます。

シュレディンガーは物理学者でありながら哲学者でもありました。現在においても、「わが世界観」、「自然とギリシャ人」[12]、「精神と物質」[13]、「生命とは何か—物理的にみた生細胞」[14]などの珠玉の哲学書を書店で気軽に手にとることができます。特に「生命とは何か」は、DNAの構造解明で著名なクリックとワトソンがその分野に興味

を持つきっかけになったと述べています。このように、シュレディンガーはその方程式とともに、その直感と科学的合理性に導かれた幅広い功績を後世に残したといえるでしょう。

参考文献

- [1] 花村克悟, マックス・プランクの功績, 伝熱, **48-205**(2009)32.
- [2] 村上陽一, ニールス・ボーアの功績, 伝熱, **49-206**(2010)25.
- [3] 村上陽一, ルイ・ド・ブロイの功績, 伝熱, **49-208**(2010) 52.
- [4] W.ムーア著, 小林澈郎・土佐幸子訳, シュレディンガーその生涯と思想, 培風館, (1995).
- [5] Schrödinger, E., Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik*, **79**, 361-376 (1926); **79**, 489-527 (1926); **80**, 434-490 (1926); **81**, 109-139 (1926).
- [6] Schrödinger, E., Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen, *Annalen der Physik*, **79**, 734-756 (1926).
- [7] 中村量空著, シュレディンガーの思索と生涯, 工作舎, (1993).
- [8] Schrödinger, E., Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik, *Naturwissenschaften*, **23**, 807-812, 823-929, 944-849 (1935).
- [9] 例えば, 武次徹也, 平尾公彦共著, 早わかり分子軌道法, 裳華房, (2003).
- [10] 例えば, 菅野 暁監修, 里子允敏・大西檜平共著, 密度汎関数法とその応用, 講談社サイエンスフィク(1994).
- [11] E.シュレディンガー著, 橋本芳契監修, 中村量空, 早川博信, 橋本契訳, わが世界観, 筑摩書房(2002).
- [12] E.シュレディンガー著, 河辺六男訳, 自然とギリシャ人—原子論をめぐる古代と現代の対話, 工作舎 (1991).
- [13] E.シュレディンガー著, 中村量空訳, 精神と物質—意識と科学的世界像をめぐる考察, 工作舎 (1987).
- [14] E.シュレディンガー著, 岡 小天, 鎮目恭夫訳, 生命とは何か—物理的にみた生細胞, 岩波文庫 (2008).