23. Born–Oppenheimer近似と断熱近似

Born–Oppenheimer 近似と断熱近似

§0 はじめに

Born–Oppenheimer 近似の解説は物理化学や量子化学のほとんどのテキスト[1]に記されており，その大部分が「原子核は電子よりはるかに重いので動きが遅く，電子は一定の位置に固定されている原子核のまわりで運動しているとして扱ってよい」ことから始まり，結果として「系の波動関数を電子波動関数と原子核の運動の波動関数の積に分解できる」という展開になっている。しかし，成書によってはいきなり「系の波動関数が電子と原子核の波動関数の積に分離できるとすると…」と始めるものもあり，2つの波動関数の積で表せることが結果なのか前提なのか混乱してしまう場合がある。また，Born–Oppenheimer 近似を断熱近似と言い換えることが多いが，「原子核を止める＝熱をもたない」というイメージだから断熱と呼ぶとか，電子は動くが原子核は止まっているという“動きの断絶”があるから断熱と呼ぶというような“自己流”の理解をしてしまう場合もある[2]。Born–Oppenheimer 近似は1927年に Born と Oppenheimer が発表した論文[3]にもとづいているが，原著論文の展開は現在の多くのテキストに記されているものとかなり異なっており大変難解なものである[4]。このため，Born と Oppenheimer の原著論文の展開に沿って解説を記している学生向けのテキストはなく，結果として，成書(著者)ごとに異なる解説が存在するために，どの段階でどういう近似を加えることが Born–Oppenheimer 近似であり断熱なのかということを正しく理解できないままになりやすい。また，原子核と電子の動きの速さの違い，という表現は直観的にイメージしやすいが，電子が分子の中で運動しているという描像は古典的描像であるから厳密な解説とはいえない。さらに，ほとんどの「物理化学」のテキストには，どういう数式のどの項をどのように扱うことが Born–Oppenheimer 近似であるか書かれていない。本書は，量子化学の重要基本事項としてだけでなく，分子分光学や分子構造論の基礎として重要な Born–Oppenheimer 近似および断熱近似の本質を理解することを目指して書かれた monograph である[5]。

§1 分子の Hamiltonian

分子のポテンシャルエネルギーとして，たとえば2原子分子について，横軸に核間距離を，縦軸にエネルギーをとって描かれた図[6]をよく見かけるが，そのエネルギーの意味を正しく理解していないことが意外に多い。一般に，Schrödinger 方程式は

---

[1] Born–Oppenheimer 近似は原子ではなく分子を扱う際の近似なので，水素原子までの解説で終わっている量子力学のテキストには書かれていないことが多い。

[2] (恥ずかしながら)これらは筆者が学生時代に思い付いた自己流の解釈である。

[3] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84**, 457 (1927)は28ページの長い論文である。

[4] Singular perturbation method と呼ばれる方法で議論を展開している。本書も含めて通常のテキストに記されている展開との関係は文献9が考察している。

[5] 本書は，文献1(Chaps. 2–3, pp. 8–35)，文献2(pp. 432–437)，文献11を参考にしている。

[6] ポテンシャルエネルギー曲線と呼ぶ。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{1}$$

と書かれる[1]($\hat{H}$ は系の Hamilton 演算子，Ψ は系の波動関数[2]，E はエネルギー固有値)。Hamiltonian $\hat{H}$ は原子核の運動エネルギーT_n と電子の運動エネルギーT_e の和 T と系のポテンシャルエネルギーV の総和である($H = T + V$)[3]。原子核の運動エネルギーT_n に対応する演算子は，

$$\hat{T}_\mathrm{n} = \sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2M_k} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_k \frac{1}{M_k}\nabla_k^2 \tag{2}$$

であり(M_k は原子核 k の質量，$\hat{P}_k$ は原子核 k の運動量演算子)，電子の運動エネルギーに対応する演算子$\hat{T}_\mathrm{e}$ は

$$\hat{T}_\mathrm{e} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 \tag{3}$$

である(m は電子の質量，$\hat{p}_i$ は電子 i の運動量演算子)。また，∇_k^2 は原子核 k に対する演算子[4]

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \equiv \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2} \tag{4}$$

であり(x_k, y_k, z_k は原子核 k の座標)，∇_i^2 は電子 i に対する演算子

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \equiv \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{r}^2} \tag{5}$$

を表している(x_i, y_i, z_i は電子 i の座標)。一方，分子全体のポテンシャルエネルギーは，具体的に図1の場合で考えると，

$$V = \frac{Z_\mathrm{a}Z_\mathrm{b}e^2}{R_\mathrm{ab}} - \frac{Z_\mathrm{a}e^2}{r_\mathrm{a1}} - \frac{Z_\mathrm{a}e^2}{r_\mathrm{a2}} - \frac{Z_\mathrm{b}e^2}{r_\mathrm{b1}} - \frac{Z_\mathrm{b}e^2}{r_\mathrm{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{6}$$

と表されるから($Z_\mathrm{a}e$, $Z_\mathrm{b}e$ はそれぞれ核 a, b の電荷)[5]，これを一般的に表記すると，

$$V = \sum_{k>l}\frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} - \sum_{k,i}\frac{Z_k e^2}{r_{ki}} + \sum_{i>j}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{7}$$

となる。ここで，k, l は原子核に付けた記号(名前あるいは番号)であり，i, j は電子に付けた番号である。なお，

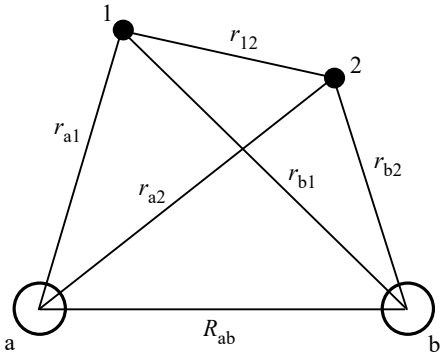

図1. 原子核(a, b)と電子(1, 2)の距離

[1] こう書かれた Schrödinger 方程式ほど味気ないものはない。
[2] 本書では原子核および電子のスピン関数は考慮しないので，波動関数＝軌道関数である。
[3] Hamiltonian は本来，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和としてエネルギーの単位をもつ物理量の名称であるが，本書では，Hamilton 演算子の意味にも用いる。
[4] 数学記号として，∇ は nabla(ナブラ)と呼ばれ，$\nabla^2 (\equiv \Delta)$ は Laplacian(ラプラシアン)と呼ばれる。
[5] このポテンシャルエネルギーは電磁気学の Gauss 単位系で書かれている。

それぞれの粒子間の距離は，$R_{kl} \equiv \left|\boldsymbol{R}_k - \boldsymbol{R}_l\right|$，$r_{ki} \equiv \left|\boldsymbol{R}_k - \boldsymbol{r}_i\right|$，$r_{ij} \equiv \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|$である($\boldsymbol{R}_k$および$\boldsymbol{r}_i$はそれぞれ原子核$k$および電子$i$の位置ベクトル(他も同様)である)。分子全体の運動エネルギーTとポテンシャルエネルギーVを記述する変数(座標)を意識して表記すると，$T(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = T_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{R}) + T_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r})$および$V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$となる($\boldsymbol{r}$および$\boldsymbol{R}$は電子および原子核の位置ベクトル全体を表している)。したがって，Hamiltonian $\hat{H}$は式(2), (3), (7)の和

$$\hat{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \hat{T}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{8-1}$$

$$= \hat{T}_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{R}) + \hat{T}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{8-2}$$

$$= \sum_{k=1}^{M} \frac{\hat{P}_k^2}{2M_k} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \left(\sum_{k>l} \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} - \sum_{k,i} \frac{Z_k e^2}{r_{ki}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \tag{8-3}$$

で表される(原子核の個数をM個，電子の個数をN個とした)。以上より，変数を明記して式(1)の方程式を記すと

$$\hat{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = E\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{9}$$

となる。しかし，この方程式は厳密には解けないため[1]近似的に解くことを考えなくてはならない。式(9)では固有値と波動関数がそれぞれ1つしかないように見えるが，固有値と波動関数の組は複数個存在するから，それらのうちの1つの固有値をE^a，対応する固有関数を$\Psi^a(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$と書いて，

$$\hat{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\Psi^a(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = E^a\Psi^a(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{10}$$

と記す方が固有値および波動関数の関係としてはより具体的な表記である。しかし，添字が増えすぎて煩雑になるとかえって理解の妨げになるので，系の固有値，固有関数の添字は必要なときのみ記すことにする。

式(8)-3は分子を構成する原子核と電子の運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギーをすべて書き下しており，近似が含まれていないように見えるが，実は，近似が含まれている[2]。今，注目しているのは，原子核と電子からなる分子の力学的エネルギー(運動エネルギー＋ポテンシャルエネルギー)であるが，磁場や電場などの外場がない場合には，分子が空間固定座標[3]のどこにいても，分子全体がどんな速度で運動していても，分子自身の力学的エネルギーは同じである。言い換えると，分子の重心運動には注目する必要がなく，分子を構成する粒子の相対運動エネルギーと(粒子の相対座標のみで決まる)ポテンシャルエネルギーに注目すればよい。したがって，厳密に議論を行うには，空間固定座標系での運動エネルギー演算子を系の重心の運動エネルギー演算子と全構成粒子間の相対運動エネルギー演算子に分離する必要がある。式(8)-3は，運動エネルギーの変数に，ポテンシャルエネルギーの変数と同じ$\boldsymbol{r}$および$\boldsymbol{R}$が用いられており，すでに重心の運動エネルギーを除去した(つまり，重心系での系のエネルギー)演算子になっている。しかし，運動エネルギーが，原子核(第1項)と電子(第2項)のエネルギーを別々表現されており，相対運動エネル

[1] 3体以上のSchrödinger方程式(運動方程式)は厳密に解くことはできない。

[2] スピン–軌道相互作用のような相互作用項がHamiltonianに含まれていないという意味ではなく，右辺第1項と第2項の運動エネルギーの記述が厳密に正しく表現されていないという意味である。

[3] 実験室固定座標あるいは実験室座標とも呼ばれる。研究者は“業界用語”的に「ラボ系」ということが多い。

ギーの形になっていない(第3項~第5項のポテンシャルエネルギー演算子は厳密に表現されている)。重心運動と相対運動への分離を行うには，空間固定座標を重心座標と相対座標で表すための座標変換を行う必要がある。2体系では，ほとんどの場合，重心運動を重心座標と全質量で記述し，相対運動を相対座標と換算質量で記述するが，多体系(3粒子以上)の場合，相対座標のとり方にいろいろな方法がある。本書では，その典型例として，「Jacobi(ヤコビ)座標」を利用する座標変換の方法を**付録1, 6, 7**で紹介する。

§2 原子核の運動の凍結

方程式(9)を厳密に解くことができないのは，原子核と電子の動きを同時に考えていることが原因である。そこで，分子の中での原子核の運動エネルギーが電子の運動エネルギーよりも非常に小さい[1]ことにもとづいて原子核の運動エネルギーを無視すると，式(8)-2および式(8)-3の第1項$\hat{T}_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{R})$ を消すことができる(注意：電子の運動を考える際に原子核を止めて考えるという意味であり，原子核の運動を禁止しているわけではない。後述するように，原子核の運動としての振動や回転は許されている)。このとき，原子核がある座標(配置) $\boldsymbol{R}'$ に固定されることになるから，式(8)に対して $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{R}'$ とおくと，Hamiltonian は，

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}')=\hat{T}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r})+V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}')=\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{p}_i^2}{2m}+V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}') \tag{11}$$

となる[2](原子核の運動を無視したので Hamiltonian に添字 $_{\mathrm{e}}$ を付ける)。この Hamiltonian による Schrödinger 方程式は

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}')\Psi(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}')=E_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{R}')\Psi(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}') \tag{12}$$

と書かれる。式(8)で $\hat{H}$ の変数を示す $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{R}$ の間に書かれている「,」(カンマ)が式(11)では「;」(セミコロン)に変わっているのは，式(8)の $\boldsymbol{R}$ は方程式の変数であるが，式(11)では方程式を解く過程の中で常に定数とみなされるからである。言い換えると，式(8)-2の第1項を消去したことに対応して，式(11), (12)の中の $\boldsymbol{R}'$ は変数ではなくパラメータになっている。一方，式(7)で与えられるポテンシャルエネルギー項 V は $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{R}'$ とおいても式の形は変わらないので，式(11)ではセミコロンでなくカンマのままにしてある。原子核の座標を固定すると，式(12)の解として得られる波動関数は電子の波動関数になるので，

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}')\psi_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}')=E_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{R}')\psi_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}') \tag{13}$$

---

[1] 「原子核は電子より重いために電子よりもはるかに遅く動くから」と表現することが多い。しかし，この表現は，古典的($v=p/m$)な見方であると同時に原子核と電子の運動量が同程度の大きさであることを前提としているが，それを保証する明確な根拠はない(量子論の運動量演算子の中に質量は含まれていない)。したがって，動く速さではなくエネルギーで比較する方が自然である。Born と Oppenheimer は，電子の質量 m と原子核の換算質量 μ の比の4乗根を $\kappa\equiv(m/\mu)^{1/4}$ として定義し，κ を展開パラメータとする摂動論(singular perturbation method と呼ばれる)により，電子エネルギーを E_{e}，振動エネルギーを E_{v}，回転エネルギーを E_{r} とするとき，$E_{\mathrm{r}}\sim\kappa^2E_{\mathrm{v}}\sim\kappa^4E_{\mathrm{e}}$ となることを示した。たとえば，水素分子 H_2 の場合，$\kappa=0.18$ ($\kappa^2=0.033$)であり，窒素分子 $^{14}N_2$ の場合，$\kappa=9.4\times10^{-2}$ ($\kappa^2=8.8\times10^{-3}$)となるから，水素分子の原子核の運動のエネルギーは電子の運動のエネルギーの約3 %，窒素分子の場合は約0.9 %にすぎないことになる。

[2] 原子核同士の(反発)ポテンシャルエネルギーが Hamiltonian の中に残っているので，この Hamiltonian は電子のみに関係する Hamiltonian ではないことに注意。

と記す。

式(12)と式(13)においてエネルギーが $\boldsymbol{R}'$ の関数として書かれている理由は, 次のように考えるとわかりやすい。式(9)のエネルギーE は

$$E = \iint \Psi^*(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\hat{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{R} \tag{14}$$

で与えられる。しかし，式(13)の場合，エネルギー E_e は

$$E_\mathrm{e} = \int \psi_\mathrm{e}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}')\hat{H}_\mathrm{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}')\psi_\mathrm{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}')\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{15}$$

となり($\boldsymbol{R}'$ が定数であるから $\boldsymbol{R}$ による積分はできない), 右辺に $\boldsymbol{R}'$ が残っているために E_e が $\boldsymbol{R}'$ に依存するので $E_\mathrm{e}(\boldsymbol{R}')$ と書かれる。

$\boldsymbol{R}'$ とは異なる原子核配置 $\boldsymbol{R}''$ でのエネルギー $E_\mathrm{e}(\boldsymbol{R}'')$ も，式(13)の $\boldsymbol{R}'$ を $\boldsymbol{R}''$ に置き換えた方程式を解けば得られるから， $\boldsymbol{R}'$，$\boldsymbol{R}''$，$\boldsymbol{R}'''$，…と次々に原子核配置を変えて方程式(13)を解けば，結果的に任意の原子核配置 $\boldsymbol{R}$ に対応するエネルギー $E_\mathrm{e}(\boldsymbol{R})$ が得られる。したがって，原子核配置を固定した状況での Schrödinger 方程式を一般的に

$$\hat{H}_\mathrm{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\psi_\mathrm{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = E_\mathrm{e}(\boldsymbol{R})\psi_\mathrm{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{16}$$

と書くことができる[1]。この式中の Hamiltonian は

$$\hat{H}_\mathrm{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{17}$$

である。方程式(16)を解いて得られるエネルギー $E_\mathrm{e}(\boldsymbol{R})$ を $\boldsymbol{R}$ に対してプロットしたものが，よく目にするポテンシャルエネルギー曲線(曲面)である[2]。 $E_\mathrm{e}(\boldsymbol{R})$ を与える式(16)の Hamiltonian である $\hat{H}_\mathrm{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ (式(17))は式(8)-3の第1項 $T_\mathrm{n}(\boldsymbol{R})$ 以外の4つのエネルギー

- 電子の運動エネルギー (式(8)-3の第2項)
- 原子核間の(反発)ポテンシャルエネルギー (式(8)-3の第3項)
- 原子核-電子間の(引力)ポテンシャルエネルギー (式(8)-3の第4項)
- 電子-電子間の(反発)ポテンシャルエネルギー (式(8)-3の第5項)

の和であるから, $\hat{H}_\mathrm{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ を電子 Hamiltonian, $E_\mathrm{e}(\boldsymbol{R})$ を電子エネルギーと呼ぶことが多いが, いずれにも原子核同士および原子核-電子間のポテンシャルエネルギーが含まれていることを忘れてはならない[3]。Schrödinger 方程式(16)を解くと，固有値と波動関数の組 $\{E_{en}(\boldsymbol{R})\}$ と

[1] この方程式は clamped nuclei equation あるいは clamped nuclei Schrödinger equation と呼ばれる。

[2] Hamiltonian を構成するポテンシャルエネルギーV とは異なることがわかるであろう。

[3] 電子 Hamiltonian という名称を忠実に反映して， $\hat{H}_\mathrm{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ に電子の座標を含む項だけを考慮して原子核同士の反発ポテンシャルエネルギーを含めない解説もあるが(文献1), はじめから $\hat{H}_\mathrm{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ に原子核同士の反発ポテンシャルエネルギーを含めておく方が理解しやすい。

$\{\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\}$ が得られる($n = 1, 2, \cdots, N$)。したがって，式(16)を1つの固有値と波動関数について表すと，

$$\hat{H}_{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = E_{en}(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{18}$$

と書くことができる。波動関数の組 $\{\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\}$ は Hamiltonian $\hat{H}_{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ の固有関数であるから，完全系[1]をなしており，

$$\int \psi_{em}^{*}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta_{mn} \tag{19}$$

が成立する(δ_{mn} は Kronecker のデルタである)。なお，本書で考えている電子状態は無縮重電子状態[2]であるから $\psi_{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ は実関数で表される。

§3 系の波動関数の電子波動関数による展開

最終的に得たいものは式(9)の Schrödinger 方程式の固有値 E と原子核の座標も変数としてもつ(＝原子核も電子も同時に運動している意味での)系の波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ である。一方，式(16)を解いて得られる固有値 $E_{e}(\boldsymbol{R})$ と電子波動関数 $\psi_{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ は，$\boldsymbol{R}$ を固定して Schrödinger 方程式を解いた結果であるが，$\psi_{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ の組である $\{\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\}$ が完全系を構成しているから，$\{\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\}$ を組み合わせて(＝線形結合して) $\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ を表すことが可能である[3]。つまり，

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \sum_{n=1}^{\infty}\phi_{n}\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{20}$$

と表せる。

> ここでいきなり線形結合が出てきたので戸惑うかもしれないが，解を基底関数の線形結合で表すのであるから摂動論と同じ扱いである。つまり，式(17)に摂動項として $\Sigma(P_k^2/2M_k)$ を加えた摂動系 Hamiltonian(式(8)-3)の固有関数 $\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ を，無摂動系 Hamiltonian(式(17))により得た解の組 $\{\psi_{en}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\}$ の線形結合で表している。

$\boldsymbol{R}$ にともなって展開係数 ϕ_{n} も変化しうるので ϕ_{n} を $\phi_{n}(\boldsymbol{R})$ と書き，

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \sum_{n=1}^{\infty}\phi_{n}(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{21}$$

と記す。式(21)の意味を再確認すると，原子核配置 $\boldsymbol{R}$ における系の波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ は，その原子核配置で得られる固有値 $\{E_{en}(\boldsymbol{R})\}$ に対応する電子固有関数 $\{\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\}$ の重ね合わせであ

---

[1] 完備系，完全正規直交系，完備直交規格化関数系などとも呼ばれる。

[2] 分子のコマ軸(top axis)まわりの電子の角運動量がゼロでない場合に縮重電子状態となり，その軸まわりの角度を θ とし，対応する角運動量の量子数を m とすると電子波動関数に $\mathrm{e}^{\pm im\theta}$ の形をもつ部分が現れるから，角運動量演算子 $-i\hbar(\partial/\partial\theta)$ に対して固有値 $\pm m\hbar$ をもつ。ただし，無縮重電子状態では $m = 0$である。縮重電子状態を考えると Jahn–Teller 効果や Renner–Teller 効果が生じる。

[3] 原子核をいろいろな配置(座標)$\boldsymbol{R}$ に止めて得た $\{\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\}$ を基底関数として，原子核が動いている状況の波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ を表すということである。

るということになる。式(10)を示したところで述べたように，方程式(9)は，固有値 E と固有値に対応する波動関数$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ の組を複数個もつので，式(21)の$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ は複数の波動関数のうちの1つを表していることを忘れてはならない。その意味で，本来は，式(21)の左辺の$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ にも記号を付けるべきであるが，添字が増えすぎると煩雑になるので省略している。$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ を得るためには展開係数$\phi_n(\boldsymbol{R})$ が必要であるから，次の目標は展開係数$\phi_n(\boldsymbol{R})$ を決定することである。

もともと，$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ が満たすべき方程式は式(9)であるから，式(9)に式(21)を代入すると，

$$\left[\sum_{k=1}^{M}\frac{\hat{P}_k^2}{2M_k}+\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{p}_i^2}{2m}+V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\right]\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})=E\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{22}$$

となる。式(22)の左辺を変形すると

$$\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\sum_{k=1}^{M}\left[\frac{\hat{P}_k^2}{2M_k}\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right]+\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{p}_i^2}{2m}+V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\right]\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\} \tag{23}$$

となり，{　}の中の第1項に現れた $\hat{P}_k^2\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ を具体的に計算して

$$\hat{P}_k^2\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})=\hat{P}_k[\hat{P}_k\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})] \tag{24-1}$$

$$=\hat{P}_k[\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k\phi_n(\boldsymbol{R})+\phi_n(\boldsymbol{R})\hat{P}_k\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})] \tag{24-2}$$

$$=\hat{P}_k\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k\phi_n(\boldsymbol{R})+\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\phi_n(\boldsymbol{R})+\hat{P}_k\phi_n(\boldsymbol{R})\hat{P}_k\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})+\phi_n(\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{24-3}$$

$$=\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\phi_n(\boldsymbol{R})+2\hat{P}_k\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k\phi_n(\boldsymbol{R})+\phi_n(\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{24-4}$$

を得る[1]。次に，式(23)の中の演算子 $\hat{p}_i^2$ は $\boldsymbol{r}$ に関する微分であり，$\boldsymbol{R}$ の関数には作用しないこと，および$V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\phi_n(\boldsymbol{R})$ ＝ $\phi_n(\boldsymbol{R})V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ より，式(23)の後半部分を

$$\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{p}_i^2}{2m}+V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\right]\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})=\phi_n(\boldsymbol{R})\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{p}_i^2}{2m}+V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\right]\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{25}$$

と変形することができる。式(25)右辺の[　]$\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ の部分は式(16)の方程式の左辺とまったく同じ形であるから$E_{en}(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ で置き換えられる。したがって，式(25)の右辺は

$$\phi_n(\boldsymbol{R})\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{\hat{p}_i^2}{2m}+V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\right]\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})=\phi_n(\boldsymbol{R})E_{en}(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})=E_{en}(\boldsymbol{R})\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{26}$$

となる。式(24)-4と式(26)を式(23)に代入したものが式(22)の右辺に等しいから，

[1] $(\mathrm{d}^2/\mathrm{d}^2x)f(x)g(x)=f''(x)g(x)+f(x)g''(x)$ ではなく，$(\mathrm{d}^2/\mathrm{d}^2x)f(x)g(x)=f''(x)g(x)+2f'(x)g'(x)+f(x)g''(x)$ であることと同様である。さらに拡張すれば Leibniz の公式 $(\mathrm{d}^n/\mathrm{d}^nx)f(x)g(x)=\sum_{r=0}^{n}{}_nC_r f^{(n-r)}(x)g^{(r)}(x)$ になる。

$$\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\sum_{k=1}^{M}\left(\frac{1}{2M_k}[\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\phi_n(\boldsymbol{R})+2\hat{P}_k\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k\phi_n(\boldsymbol{R})+\phi_n(\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})]\right)\right.$$
$$\left.+E_{en}(\boldsymbol{R})\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\}=E\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{27}$$

を得る。現在の目標は展開係数$\phi_n(\boldsymbol{R})$を得ること(＝$\phi_n(\boldsymbol{R})$を得るための方程式を作ること)である。変数として式中に残っている電子座標$\boldsymbol{r}$を消すために[1], 式(27)の両辺に左から$\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$をかけて電子座標$\boldsymbol{r}$で積分を行うと，左辺の各項について

$$\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\phi_n(\boldsymbol{R})\xrightarrow{\text{積分}}\hat{P}_k^2\phi_n(\boldsymbol{R})\int\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\hat{P}_k^2\phi_n(\boldsymbol{R})\delta_{mn} \tag{28}$$

$$\hat{P}_k\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k\phi_n(\boldsymbol{R})\xrightarrow{\text{積分}}\hat{P}_k\phi_n(\boldsymbol{R})\int\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{29}$$

$$\phi_n(\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\xrightarrow{\text{積分}}\phi_n(\boldsymbol{R})\int\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{30}$$

$$E_{en}(\boldsymbol{R})\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\xrightarrow{\text{積分}}E_{en}(\boldsymbol{R})\phi_n(\boldsymbol{R})\int\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=E_{en}(\boldsymbol{R})\phi_n(\boldsymbol{R})\delta_{mn} \tag{31}$$

となり，式(27)の右辺については

$$\phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\xrightarrow{\text{積分}}\phi_n(\boldsymbol{R})\int\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\phi_n(\boldsymbol{R})\delta_{mn} \tag{32}$$

となるから[2]，式(27)の両辺に左から$\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$をかけて電子座標$\boldsymbol{r}$で積分した結果をまとめると，

$$\sum_{k=1}^{M}\left\{\frac{1}{2M_k}\left[\hat{P}_k^2\phi_m(\boldsymbol{R})+2\sum_{n=1}^{\infty}\left(\hat{P}_k\phi_n(\boldsymbol{R})\int\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\sum_{n=1}^{\infty}\left(\phi_n(\boldsymbol{R})\int\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right)\right]\right\}+E_{em}(\boldsymbol{R})\phi_m(\boldsymbol{R})=E\phi_m(\boldsymbol{R}) \tag{33}$$

となる。これは，式(21)の展開係数を決定するための方程式になっているから，ひとまず目標は達成されたことになる。式(33)について注目すべき点は，展開係数$\phi_m(\boldsymbol{R})$が方程式(16)の固有関数$\psi_{em}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$だけから決まるのではなく，$\psi_{em}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$と$\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$(ただし，$m\neq n$)の間の$\hat{P}_k$や$\hat{P}_k^2$による行列要素(＝相互作用)を含んでいるということである[3]。

§4 断熱近似(adiabatic approximation)

式(16)の方程式を解いて得られる波動関数の組$\{\psi_{em}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\}$と式(33)の方程式を解いて得ら

---

[1] 「消すため」というのは便宜的な表現であり，本質的には，核の運動$\hat{P}_k^2/2M_k$を摂動とする全Hamiltonianの演算子行列を得るために行列要素の計算をするのである。

[2] $\xrightarrow{\text{積分}}$は，左から$\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$をかけて$\boldsymbol{r}$で積分することを意味している。

[3] 別の表現をすると，原子核の運動($\hat{P}_k$や$\hat{P}_k^2$)により異なる電子波動関数の混じり合いが生じる，といえる。

れる展開係数の組 $\{\phi_m(\boldsymbol{R})\}$ を式(21)に代入すれば，念願の系の波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ を得ることができる段階まで到達した。しかし，式(33)を導いたあとで述べたように，展開係数 $\phi_m(\boldsymbol{R})$ を与える方程式(33)には異なる電子状態間の相互作用項が含まれているから，$\{\phi_m(\boldsymbol{R})\}$ に関する連立微分方程式(33)を解くことは容易ではない。そこで，式(33)を近似的に解く方法を考える必要がある。方程式(33)を複雑にしているのは，$\hat{P}_k$ や $\hat{P}_k^2$ に関する非対角行列要素($m \neq n$ の $\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ と $\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ による積分)であるから，これらの非対角要素を(もし)消去することができれば，1つの電子状態の波動関数 $\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ から展開係数 $\phi_m(\boldsymbol{R})$ を決めることができるので方程式は圧倒的に簡単になる[1]。

式(33)の[　]内の3つの項はすべて核の座標に関する微分を含んでいるが，これらの3項に対する電子波動関数の寄与は，式(28), (29), (30)からわかるように，それぞれ

$$\int \psi_{\mathrm{e}m}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1 \tag{34}$$

$$\int \psi_{\mathrm{e}m}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \begin{cases} = 0 \ \ (n = m) \\ \\ \neq 0 \ \ (n \neq m) \end{cases} \tag{35}$$

$$\int \psi_{\mathrm{e}m}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{36}$$

である(式(35)が $n = m$ のとき0になることは**付録2**で証明する)。式(35)と式(36)は電子波動関数 $\psi_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ に対して $\hat{P}_k$ または $\hat{P}_k^2$ が作用している。$\psi_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ は原子核に近い $\boldsymbol{r}$ には強く依存するが，原子核の座標の変化には大きく依存しない。したがって，式(35), (36)の積分(＝行列要素)は式(34)に比べて通常かなり小さい(式(35)の非対角行列要素($n \neq m$)の別表記を**付録3**に，式(36)の別表記を**付録4, 5**に示す)。これら寄与の小さい項をどこまで無視するかで近似のレベルが決まることになる。

4.1 Born–Huang 断熱近似(断熱近似)

式(33)を変形して左辺に $\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ の対角行列要素と $\phi_m(\boldsymbol{R})$ だけを含む項を集め，右辺に非対角行列要素を含む項を集めると，

$$\left\{\sum_{k=1}^{M}\left[\frac{1}{2M_k}\left(\hat{P}_k^2 + \int \psi_{\mathrm{e}m}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right)\right] + E_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{R}) - E\right\}\phi_m(\boldsymbol{R}) \tag{37}$$

$$= \sum_{k=1}^{M}\left(-\frac{1}{2M_k}\sum_{n\neq m}^{\infty}\left\{\left[\int \psi_{\mathrm{e}m}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} + 2\left(\int \psi_{\mathrm{e}m}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right)\hat{P}_k\right]\phi_n(\boldsymbol{R})\right\}\right)$$

となる。式(37)の右辺をバッサリと無視する近似が「断熱近似」であり[2]，「Born–Huang 断熱

[1] この簡単化の1つの方法が断熱近似である。「断熱」という言葉の意味についてはあとで詳しく述べる。

[2] 「断熱」という言葉の使い方が成書によって異なるので注意する必要がある。「Born–Huang 近似」が記されている成書は比較的少なく，断熱近似という用語が次節(4.2)の「Born–Oppenheimer 近似」を指すことが多い。あるいは，4.3節の「粗い断熱近似」を Born–Oppenheimer 近似と呼んでいるものもある。Born–Oppenheimer 近似とい

近似」とも呼ばれる[1]。断熱近似によると，展開係数 $\phi_m(\boldsymbol{R})$ を与える方程式として

$$\left\{\sum_{k=1}^{M}\left[\frac{1}{2M_k}\left(\hat{P}_k^2+\int\psi_{\mathrm{e}m}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right)\right]+E_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{R})\right\}\phi_m(\boldsymbol{R})=E\phi_m(\boldsymbol{R}) \tag{38}$$

が得られる。「断熱」という言葉の根拠は，式(38)に電子状態を区別する添字が m しか(1つしか)現れていないことにもとづいている。式(38)は式(33)あるいは式(37)に由来しているが，断熱近似を適用することで n に関する和が消えるから，式(21)のように電子状態を重ね合わせなくても式(21)の展開項の中の1つ

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})=\phi_m(\boldsymbol{R})\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) \tag{39}$$

だけで Schrödinger 方程式の解を与えることができる。つまり，異なる電子状態を結びつける(相互作用の)項がなく，1つの電子状態 $\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ だけから $\phi_m(\boldsymbol{R})$ が決まるという意味で断熱という言葉が使われている。

ここまで，$\phi_m(\boldsymbol{R})$ を展開係数と呼んできたが，その物理的な意味を考えてみよう。$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ は式(8)の Hamiltonian[2]の固有関数であるから，系の全構成粒子の運動を表す波動関数である。系には原子核と電子があり，$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ の中の $\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ が電子の運動に対応する波動関数であるから，$\phi_m(\boldsymbol{R})$ は原子核の運動に対応する波動関数である。系の波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})$ を電子波動関数 $\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ と原子核波動関数 $\phi_m(\boldsymbol{R})$ の積として表されることを断熱近似と解説している成書が多いが，いきなり式(39)のように分離することを断熱近似と理解するよりも，式(37)または式(33)から電子波動関数による非対角行列要素を消去し，式(38)の形にすることが断熱近似であり，その結果として，一般的には電子波動関数による展開(式(21))として書かれる系の波動関数が式(39)のように1つの展開項だけで表され，その展開係数が原子核の運動を表していると理解する方がわかりやすい(のではないだろうか)。

4.2 Born–Oppenheimer 断熱近似

前節の Born–Huang 断熱近似で得た $\phi_m(\boldsymbol{R})$ に関する方程式(38)に残っている対角行列要素までも省略してしまう近似を「Born–Oppenheimer 断熱近似」と呼ぶ[3]。この場合，$\phi_m(\boldsymbol{R})$ を与える方程式は次の形

う用語は，系の波動関数を電子波動関数と振動波動関数の積で表す(2つの関数に分離する)状況に対して広く用いられているが，系の波動関数が電子と振動の波動関数の積で表すことができるようになる近似は1つだけではないので，Born–Oppenheimer 近似だけが電子と振動の分離を可能にする方法ではない。断熱近似に関する用語とその定義をまとめた論文(文献11)を§5で紹介する。

[1] 文献10にもとづいて文献8が命名した。単に「Born–Huang 近似」と呼ばれることもある。

[2] 本書で扱う Hamiltonian には構成粒子のスピンのエネルギーは含まれていない。

[3] 文献8による命名は「Born–Oppenheimer 断熱近似」であるが，多くの場合，「断熱」を付けず，「Born–Oppenheimer 近似」と呼ばれることが多い。

$$\left[\sum_{k=1}^{M}\frac{\hat{P}_k^2}{2M_k}+E_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{R})\right]\phi_m(\boldsymbol{R})=E\phi_m(\boldsymbol{R}) \tag{40}$$

になる。当然ながら，この近似も断熱近似の1つであるが，この近似によれば，電子波動関数による行列要素を計算する必要がなく，式の構造から，原子核の波動関数$\phi_m(\boldsymbol{R})$がポテンシャルエネルギー$E_{em}(\boldsymbol{R})$のもとで運動する原子核の Schrödinger 方程式により与えられることが容易に理解できる。式(38)と同様に式(40)の解も式(39)の形に書けることから，Born–Oppenheimer 近似により全波動関数が電子波動関数と原子核波動関数の積で表される(＝電子の運動と原子核の運動に分離できる)と表現されることが多いが，Born–Oppenheimer 近似によってはじめて電子と原子核の分離が可能になるわけではなく，断熱近似(Born–Huang 近似)の時点ですでに分離されていることは重要な点である。これまでの議論から，Born–Huang 近似と Born–Oppenheimer 近似の電子波動関数はまったく同じであるが，$\phi_m(\boldsymbol{R})$を得るための方程式(式(38)と式(40))は異なるから，それぞれの近似によって得られる$\phi_m(\boldsymbol{R})$が異なる点に注意する必要がある[1]。

ここで，原子核波動関数$\phi_m(\boldsymbol{R})$の中身(内訳)について考えよう。式(40)左辺の[　]内の演算子は原子核配置 $\boldsymbol{R}$ のみの関数である[2]。簡単のため2原子分子を例に考えると，$\boldsymbol{R}$ を構成する座標(極座標)は，核間距離 R と核間軸(分子軸)の配向を表す2つの角度θとφであるから($\boldsymbol{R}=(R,\theta,\varphi)$)，式(40)左辺の[　]内の第1項の運動エネルギー演算子は，$\hat{T}_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{R})=\hat{T}_{\mathrm{n}}(R,\theta,\varphi)$と表せる[3]。$E_{em}(\boldsymbol{R})$は分子の配向には依存せず，$R$ のみの関数であるから$E_{em}(R)$と書ける。また，波動関数$\phi_m(\boldsymbol{R})$も(R,θ,φ)の関数であるから，$\phi_m(\boldsymbol{R})=\phi_m(R,\theta,\varphi)$と表せる。したがって，式(40)は

$$[\hat{T}_{\mathrm{n}}(R,\theta,\varphi)+E_{\mathrm{em}}(R)]\phi_m(R,\theta,\varphi)=E\phi_m(R,\theta,\varphi) \tag{41}$$

と書くことができる。さらに，$\hat{T}_{\mathrm{n}}(R,\theta,\varphi)$と$\phi_m(R,\theta,\varphi)$を変数分離した

$$\hat{T}_{\mathrm{n}}(R,\theta,\varphi)=\hat{T}_{\mathrm{n}}(R)+\hat{T}_{\mathrm{n}}(\theta,\varphi) \tag{42}$$

$$\phi_m(R,\theta,\varphi)=\phi_m(R)\phi_m(\theta,\varphi) \tag{43}$$

を式(41)に代入すると，

$$[\hat{T}_{\mathrm{n}}(R)+E_{\mathrm{em}}(R)+\hat{T}_{\mathrm{n}}(\theta,\varphi)]\phi_m(R)\phi_m(\theta,\varphi)=E\phi_m(R)\phi_m(\theta,\varphi) \tag{44}$$

となるが，式(44)は次の2つの方程式に分けることができて，

---

[1] したがって，厳密には Born–Oppenheimer 近似と断熱近似は同値ではない。Born–Oppenheimer 近似は断熱近似であることの十分条件であるが，断熱近似は Born–Oppenheimer 近似であることの必要条件でしかない。「断熱(Born–Huang)近似＋対角行列要素無視＝Born–Oppenheimer 近似」である。

[2] 電子座標に関する積分が完了しているので，電子座標は式に残っていない。

[3] n 個の原子からなる多原子分子(非直線形)の場合，重心の運動を除外すると，$3n-3$ 個(＝振動基準座標 Q ($3n-6$ 個)＋原子核の配向を表す角度3つ(Euler 角 (θ,φ,χ))の座標が必要になり，$\boldsymbol{R}=(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3n-6},\theta,\varphi,\chi)$ となる。

$$[\hat{T}_{\mathrm{n}}(R)+E_{\mathrm{e}m}(R)]\phi_m(R)=E_{\mathrm{l}m}\phi_m(R) \tag{45}$$

$$\hat{T}_{\mathrm{n}}(\theta,\varphi)\phi_m(\theta,\varphi)=E_{2m}\phi_m(\theta,\varphi) \tag{46}$$

が得られる。ただし，$E=E_{\mathrm{l}m}+E_{2m}$ である。$\phi_m(R)$ はポテンシャルエネルギー $E_{\mathrm{e}m}(R)$ 内での核間距離のみを変数とする運動を表すから振動波動関数 $\phi_{\mathrm{v}m}(R)$ であり，$\phi_m(\theta,\varphi)$ は角度(分子の配向)を変数とする，ポテンシャルエネルギーがない運動を表すから回転波動関数 $\phi_{\mathrm{r}m}(\theta,\varphi)$ である。E_{2m} はそのままで回転エネルギー $E_{\mathrm{r}m}$ であるが，$E_{\mathrm{l}m}$ には電子エネルギー $E_{\mathrm{e}m}(R)$ が含まれているから，正味の振動運動エネルギー $E_{\mathrm{v}m}$ は，$E_{\mathrm{l}m}$ から電子エネルギーの最小値(＝平衡核間距離 $R=R_0$ での $E_{\mathrm{e}m}(R_0)$)を差し引いたもの($E_{\mathrm{v}m}=E_{\mathrm{l}m}-E_{\mathrm{e}m}(R_0)$)になる。式(40)の解は式(39)で表されるから，電子状態 m の全波動関数は[1]

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})=\phi_{\mathrm{v}m}(R)\phi_{\mathrm{r}m}(\theta,\varphi)\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};R) \tag{47}$$

で表される[2]。また，全エネルギーは $E=E_{\mathrm{v}m}+E_{\mathrm{r}m}+E_{\mathrm{e}m}$ である。

式(41)から式(47)まで論理展開を示したが，2原子分子の場合について，具体的な式の形を確認しておこう[3]。式(40)を核間距離 R と核間軸の配向 (θ,φ) に変数分離すると，次の2式が得られ(μ は2原子の換算質量),

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left(R^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\right)+E_{\mathrm{e}m}(R)+E_{2m}\right]\phi_m(R)=E_{\mathrm{l}m}\phi_m(R) \tag{48}$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\left[-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)-\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\phi_m(\theta,\varphi)=E_{2m}\phi_m(\theta,\varphi) \tag{49}$$

式(49)が式(46)に対応している。式(48)の中に，式(49)の固有値 E_{2m} が含まれているから，先に式(49)を解くと，式(49)左辺の[　]は角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ であるから，固有値

$$E_{2m}=\frac{\hbar^2J(J+1)}{2\mu R^2} \tag{50}$$

が得られ(J は量子数 $J=0,1,2,\cdots$)，E_{2m} は2原子分子(核間距離 R)の回転エネルギーである(E_{2m} が R の関数である点に注意)。また，固有関数は $\phi_m(\theta,\varphi)=Y_{J,M}(\theta,\varphi)$ (球面調和関数)で与えられ，これが回転波動関数である。一方，式(48)左辺の[　]内の第1項は核間軸方向の運動エネルギー演算子の形($-(\hbar^2/2\mu)(\partial^2/\partial R^2)$)になっていない。そこで，

$$\phi_m(R)=\frac{\phi'_m(R)}{R} \tag{51}$$

とおき，式(48)左辺の[　]内の第1項の演算子を作用させると，

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left(R^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\right)\frac{\phi'_m(R)}{R}=-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left[\frac{\mathrm{d}\phi'_m(R)}{\mathrm{d}R}R-\phi'_m(R)\right] \tag{52}\text{-1}$$

---

[1] スピン関数は考慮していない。

[2] 2原子分子を想定しているので $\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ を $\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};R)$ と記した。

[3] 分子の量子力学について解説している成書で Born–Oppenheimer 断熱近似に触れていないものはないが，原子核の運動に関する波動関数の導出まできちんと記しているものは意外に少ない。

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\left[\frac{\mathrm{d}^2\phi'_m(R)}{\mathrm{d}R^2}R + \cancel{\frac{\mathrm{d}\phi'_m(R)}{\mathrm{d}R}} - \cancel{\frac{\mathrm{d}\phi'_m(R)}{\mathrm{d}R}}\right] \tag{52)-2}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu R}\frac{\mathrm{d}^2\phi'_m(R)}{\mathrm{d}R^2} \tag{52)-3}$$

となるから，式(51)を式(48)に代入した結果として，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}R^2} + E_{em}(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}\right]\phi'_m(R) = E_{1m}\phi'_m(R) \tag{53}$$

が得られる。式(53)左辺の[　]内の第1項は R 方向の運動エネルギー演算子であり，第2項と第3項が Hamiltonian の中のポテンシャルエネルギーとなっている。第3項は回転エネルギー由来であるから「遠心ポテンシャル」と呼ばれ，第2項と第3項の和は「有効ポテンシャル」と呼ばれる。無回転状態($J=0$)で遠心ポテンシャルがないときの式(53)が式(45)に対応している。 $E_{em}(R)$ を平衡核間距離 R_0 で Taylor 展開すると，

$$E_{em}(R) = E_{em}(R_0) + \frac{\mathrm{d}E_{em}(R_0)}{\mathrm{d}R}(R-R_0) + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2E_{em}(R_0)}{\mathrm{d}R^2}(R-R_0)^2 + \cdots \tag{54}$$

となるが， $\mathrm{d}E_{em}(R_0)/\mathrm{d}R = 0$ であり，また， $E_{em}(R_0) = 0$ と定義するから， $E_{em}(R)$ は右辺第3項以降により表される。R が R_0 から大きく離れていない場合は，右辺第4項以降を無視することができ，

$$k \equiv \frac{\mathrm{d}^2E_{em}(R_0)}{\mathrm{d}R^2} \tag{55}$$

$$x \equiv R - R_0 \tag{56}$$

と定義すると(k は力の定数と呼ばれる)，式(54)の $E_{em}(R)$ は調和型ポテンシャル

$$E_{em}(R) = \frac{1}{2}kx^2 \tag{57}$$

になる。変数を R から x に変換すると，無回転状態($J=0$)での式(53)は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\phi'_m(x) = E_{1m}\phi'_m(x) \tag{58}$$

となる。式(58)は調和振動子の Schrödinger 方程式であるから解析的に解くことができて，固有値は

$$E_{1m} = h\nu\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) \equiv h\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) \tag{59}$$

である(υ は量子数 $\upsilon = 0, 1, 2, \cdots$)。 E_{1m} は R に依存しないが， E_{1m} には R に依存する $E_{em}(R)$ が含まれているので，通常，振動エネルギー E_{vm} を示す場合は，エネルギーの基準を平衡核間距離 R_0 での $E_{em}(R)$ である $E_{em}(R_0)$ にとり， $E_{vm} = E_{1m} - E_{em}(R_0)$ とする[1]。また，固有関数は

$$\phi'_m(x) = N_\upsilon H_\upsilon\left[\left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/4}x\right]\mathrm{e}^{-[(\mu k/\hbar^2)x^2]/2} \tag{60}$$

となり，これが振動波動関数である(N_υ は規格化定数， $H_\upsilon[(\mu k/\hbar^2)^{1/4}x]$ は υ 次の Hermite 多項式)。

[1] $E_{em}(R_0) = 0$ と定義していれば， E_{1m} が振動エネルギーである。

以上より，$\phi_{rm}(\theta,\varphi)=\phi_m(\theta,\varphi)$ および $\phi_{vm}(R)=\phi'_m(R)/R$ が得られ，全波動関数は

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})=\frac{\phi'_m(R)}{R}\phi_m(\theta,\varphi)\psi_{em}(\boldsymbol{r};R) \tag{61}$$

となる。

重要な注意点は，式(53)のポテンシャルエネルギーに遠心ポテンシャル(回転エネルギー)項が含まれているので，回転状態ごとに振動運動のポテンシャルエネルギーが異なることである。つまり，振動エネルギーは回転運動とは独立には決まらず，無回転状態でのポテンシャルエネルギー $E_{em}(R)$ が回転運動によって変形した有効ポテンシャルエネルギー($E_{em}(R)+E_{2m}$)上での運動として振動の固有値と固有関数を決めなければならない。さらに言い換えると，無回転状態($J=0$)で得られた振動エネルギー(準位)構造の上に回転準位が乗ると考えるのは正しい描像ではなく，J ごとに異なるポテンシャルエネルギー上で振動エネルギー構造を決定するというのが正しい描像である[1]。

式(61)の分母にある R に違和感を感じるかもしれないが，全波動関数の規格化を考えると，

$$\int|\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{R}=\int\frac{1}{R^2}|\phi'_m(R)\phi_m(\theta,\varphi)\psi_{em}(\boldsymbol{r};R)|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{R} \tag{62-1}$$

$$=\int\frac{1}{R^2}|\phi'_m(R)\phi_m(\theta,\varphi)\psi_{em}(\boldsymbol{r};R)|^2\,R^2\sin\theta\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \tag{62-2}$$

$$=\left[\int|\phi'_m(R)|^2\mathrm{d}R\right]\left[\int|\phi_m(\theta,\varphi)|^2\,\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\right]\left[\int|\psi_{em}(\boldsymbol{r};R)|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right]=1 \tag{62-3}$$

となり(3つの[　]内の積分値がそれぞれ1)，$\boldsymbol{R}$ の体積要素に含まれる R^2 と相殺することがわかる。

なお，式(40)を R に関する1次元の方程式と考えて，式(58)の形に書き換えてしまうと，回転運動を扱うことができなくなるので，線形 n 原子分子では $\boldsymbol{R}=(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3n-5},\theta,\varphi)$ であり，非線形 n 原子分子では $\boldsymbol{R}=(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3n-6},\theta,\varphi,\chi)$ である点に注意する必要がある。

同位体分子を扱う際に，「原子を同位体で置換してもポテンシャルエネルギー曲線(曲面)は不変である[2]」と表現するのは，式(40)の Schrödinger 方程式のポテンシャルエネルギー $E_m(\boldsymbol{R})$ を与える方程式(16)の Hamiltonian $\hat{H}_e(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ の中に原子核の質量が含まれていない(式(17))ことを根拠にしている。また，「断熱近似のもとでは，同位体置換してもポテンシャルエネルギー曲線は不変である」と表現することもあるが，これは厳密には正しくない[3]。なぜならば，断熱近似の式(38)を少し変形すると，

$$\left\{\sum_{k=1}^{M}\frac{\hat{P}_k^2}{2M_k}+\left[\sum_{k=1}^{M}\left(\frac{1}{2M_k}\int\psi_{em}^*(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{em}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right)+E_{em}(\boldsymbol{R})\right]\right\}\phi_m(\boldsymbol{R})=E\phi_m(\boldsymbol{R}) \tag{63}$$

となり，この方程式の実効的なポテンシャルエネルギーである

---

[1] 先に振動準位エネルギー構造を得て，その上に回転準位エネルギーを書き込むのではなく，先に回転状態を(Jで)指定し，その J に対応するポテンシャルエネルギーでの振動エネルギー(準位)構造を決めるのが正しい手順である。

[2] 「化学結合の力の定数が同じである」と表現することも多い。

[3] 「Born–Oppenheimer 近似のもとでは」と表現すれば正しい。

$$\sum_{k=1}^{M}\left(\frac{1}{2M_k}\int\psi_{em}^{*}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k^2\psi_{em}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right)+E_{em}(\boldsymbol{R}) \tag{64}$$

の第1項には原子核の質量が含まれているから，(Born–Oppenheimer 近似ではなく)断熱近似(＝Born–Huang 近似)のレベルでは同位体間でポテンシャルエネルギー曲線が異なることになる。式(64)の第1項は diagonal correction term(対角補正項)あるいは adiabatic correction term(断熱補正項)と呼ばれる。

断熱補正項の具体的な大きさは，特定の電子状態のポテンシャルの古典的極小値(分光学記号：T_e)に対する同位体効果を通して知ることができる[1]。たとえば，水素分子の電子励起状態 $B^1\Sigma_u^+$ 状態と電子基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ のポテンシャルエネルギー極小値同士の差 $T_e(B-X)$ の同位体 H_2 と D_2 の間の差 $\Delta T_e \equiv T_e(H_2)-T_e(D_2)$ は Born–Oppenheimer 近似では0となるが，実測値は2.8 cm^{-1}である[2]。ΔT_e は $B^1\Sigma_u^+$ 状態と $X^1\Sigma_g^+$ 状態それぞれに対する断熱補正項の差を反映しているから，分子 A の電子状態 i の断熱補正項を $C_i(A)$ と書くと

$$\Delta T_e = C_B(H_2)-C_B(D_2)-[C_X(H_2)-C_X(D_2)] \tag{65}$$

となる。断熱補正項に含まれている質量の実質的効果は2原子分子の場合，換算質量になるから，同位体間の断熱補正項の比は換算質量の比になる。

$$\frac{C_i(D_2)}{C_i(H_2)}=\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}} \tag{66}$$

これを用いて式(65)を書き換えると，

$$\Delta T_e = C_B(H_2)-\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}C_B(H_2)-\left[C_X(H_2)-\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}C_X(H_2)\right] \tag{67}\text{-1}$$

$$=\left(1-\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}\right)[C_B(H_2)-C_X(H_2)] \tag{67}\text{-2}$$

と表すことができる。H_2 の $B^1\Sigma_u^+$ 状態と $X^1\Sigma_g^+$ 状態の断熱補正項の計算値はそれぞれ120.8および114.6 cm^{-1}であり，μ_{H_2}/μ_{D_2} = 1/2であるから ΔT_e = (120.8 – 114.6)/2 = 3.1 cm^{-1}と予測することができ，実測値(2.8 cm^{-1})をよく再現している。別の物理量の実測値との比較として，H_2 の電子基底状態の解離エネルギー D_0 の計算例がある[3]。実測値は36118.3 cm^{-1}であり[4]，Born–Oppenheimer 近似では36113.2 cm^{-1}となり実測値との差は5.1 cm^{-1}である。断熱補正項の大きさは4.9 cm^{-1}となるから実測値との差は0.2 cm^{-1}に縮まる[5]。

---

[1] I. Dabrowski and G. Herzberg, *Can. J. Phys.*, **52**, 1110 (1974)の報告例を紹介する。

[2] 水素分子の電子遷移 $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ は Lyman band と呼ばれる。

[3] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3663 (1964)および**49**, 404 (1968)の報告例を紹介する。

[4] G. Herzberg, *J. Mol. Spectrosc.*, **33**, 147 (1970).

[5] 実際には相対論的効果の考慮により計算値が 0.5 cm^{-1} 減少するから実測との差は 0.7 cm^{-1} となる。これに，さらに非断熱補正を行うと計算値が 0.5 cm^{-1} 増加し，実測値との差が 0.2 cm^{-1} となる。

4.3 粗い断熱近似(Crude adiabatic approximation)

この近似は，式(21)の展開に現れる電子波動関数の核座標を平衡核配置 $\boldsymbol{R}_0$ に固定する近似である。したがって，電子波動関数の核配置(座標)依存性が考慮されない(ので，Born–Oppenheimer 近似よりもさらに「粗い」近似である)。式(21)に対応する式は

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(\boldsymbol{R})\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0) \tag{68}$$

となる。これに対応して，電子波動関数を与える Schrödinger 方程式は式(16)より

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)\psi_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0) = E_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{R}_0)\psi_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0) \tag{69}$$

となる。$\boldsymbol{R}$ が完全に固定されているという意味で式(69)を「static equation」，式(16)を「dynamic equation」と呼んで区別することがある[1]。$\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ と $\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)$ は，

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \hat{T}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{70-1}$$

$$= \hat{T}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}_0) + \Delta V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{70-2}$$

$$= \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0) + \Delta V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{70-3}$$

で結ばれるから，展開の基底を $\psi_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)$ としてこれまで同様の式展開を進めると，式(33)に対応する式として

$$\sum_{k=1}^{M}\left[\frac{\hat{P}_k^2}{2M_k}\phi_m(\boldsymbol{R})\right] + \sum_{n=1}^{\infty}\left[\phi_n(\boldsymbol{R})\int \psi_{\mathrm{e}m}^{*}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)\Delta V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right] + E_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{R}_0)\phi_m(\boldsymbol{R}) = E\phi_m(\boldsymbol{R}) \tag{71}$$

が得られる。この式から非対角行列要素を消去すると，

$$\left[\sum_{k=1}^{M}\left(\frac{\hat{P}_k^2}{2M_k}\right) + \int \psi_{\mathrm{e}m}^{*}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)\Delta V(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R})\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0)\mathrm{d}\boldsymbol{r} + E_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{R}_0)\right]\phi_m(\boldsymbol{R}) = E\phi_m(\boldsymbol{R}) \tag{72}$$

となり断熱近似となるから，この場合も，系の固有関数を1つの積

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \phi_m(\boldsymbol{R})\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0) = \phi_{\mathrm{v}m}(\boldsymbol{R}')\phi_{\mathrm{r}m}(\theta,\varphi,\chi)\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}_0) \tag{73}$$

つまり，振動回転波動関数と電子波動関数の積で表せる[2]。なお，$\boldsymbol{R} = (\boldsymbol{R}', \theta, \varphi, \chi)$ である。

§5. 用語の変遷と推奨される名称

文献11は，Born–Oppenheimer 近似という用語自体が明確に定義されないまましばしば異なる意味に用いられている状況を指摘し，3つの断熱近似がいつ誰によってどう呼ばれてきたか，その変遷をまとめ(表1)，誤解と混乱を生じさせないための名称を提案・推奨している。なお，

[1] この呼び名を与えたのは文献8である。

[2] 日本語のテキストには，この粗い断熱近似を Born–Oppenheimer 近似と呼んでいるものもある。

文献11は Ballhausen and Hansen(文献8)の命名を推奨している。

表1. 3つの断熱近似に関する用語の変遷
(文献11：T. Azumi and K. Matsuzaki, *Photochem. Photobiol.*, **25**, 315 (1977), Table 2を参考に作成)

Authors	文献	year	Born–Huang	Born–Oppenheimer	Crude
Longuett-Higgins	2	1961	Adiabatic		Crude adiabatic
Herzberg	13	1966	Born–Oppenheimer		
Hirshfelder and Meath	14	1967	Adiabatic	Born–Oppenheimer adiabatic	–
Bunker	15	1968	Adiabatic	Born–Oppenheimer	–
Jortner, Rice, and Hochstrasser	16	1969	Born–Oppenheimer adiabatic	–	–
Kolos	17	1970	Adiabatic	Born–Oppenheimer adiabatic	
Geldof, Rettschnick, and Hoytink	18	1971	Born–Oppenheimer adiabatic		Condon
Engleman	19	1972	–	–	Born–Oppenheimer
Ballhausen and Hansen	8	1972	Born–Huang adiabatic	Born–Oppenheimer adiabatic	Crude adiabatic

(注) 表中のすべての名称のうしろにapproximationを付ける。

付録1. 空間固定座標運動エネルギー演算子の重心運動エネルギー演算子と相対運動エネルギー演算子への分離(Jacobi 座標)[1]

原子核と電子の総数が N 個の N 体系を考える[2]。この系の運動エネルギー演算子 $\hat{T}$ は,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{m_k}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_k^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_k^2}\right) \equiv -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{m_k}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{r}_k^2} \tag{74}$$

で表される。ここで, m_k は k 番目の粒子(原子核または電子)の質量であり, $\boldsymbol{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$ は k 番目の粒子の座標である。最初に, 空間固定座標 $\boldsymbol{r} = (x, y, z)$ 座標から Jacobi 座標 $\boldsymbol{\rho} = (\xi, \eta, \zeta)$ への変換を行う。$\boldsymbol{\rho}$–座標系の j 番目の座標に対応するベクトル $\boldsymbol{\rho}_j$ は $\boldsymbol{r}$–座標系のベクトルにより次式で定義される[3]。

$$\boldsymbol{\rho}_j = \frac{\sum_{k=1}^{j} m_k \boldsymbol{r}_k}{\sum_{k=1}^{j} m_k} - \boldsymbol{r}_{j+1} = \boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{r}_{j+1} \tag{75}$$

中辺第1項は最初の j 個の粒子の重心の位置 $\boldsymbol{R}_j$ であり, その重心 $\boldsymbol{R}_j$ に向けて $j+1$ 番目の粒子から引いたベクトルが $\boldsymbol{\rho}$–座標系の j 番目の座標 $\boldsymbol{\rho}_j$ を与えるベクトルである。$\boldsymbol{r}$–座標系と $\boldsymbol{\rho}$–座標系の関係を図示すると図2のようになる。$N+1$ 個目の粒子は存在しないので $\boldsymbol{r}_{N+1} = \boldsymbol{0}$ であるから, $j = N$ については

$$\boldsymbol{\rho}_N = \frac{\sum_{k=1}^{N} m_k \boldsymbol{r}_k}{\sum_{k=1}^{N} m_k} = \boldsymbol{R}_N \equiv \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}} \tag{76}$$

となり, $\boldsymbol{\rho}_N$ が系全体の重心の位置を与える。また, 2粒子系の場合,

$$\boldsymbol{\rho}_1 = \frac{m_1 \boldsymbol{r}_1}{m_1} - \boldsymbol{r}_2 = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2 \tag{77}$$

および

$$\boldsymbol{\rho}_2 = \frac{m_1 \boldsymbol{r}_1 + m_2 \boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2} \tag{78}$$

となり, $\boldsymbol{\rho}_1$ と $\boldsymbol{\rho}_2$ がそれぞれ2粒子系の相対座標と重心座標に対応していることから, 2体系の定義も含んでいることがわかる。式(75)や式(76)の右

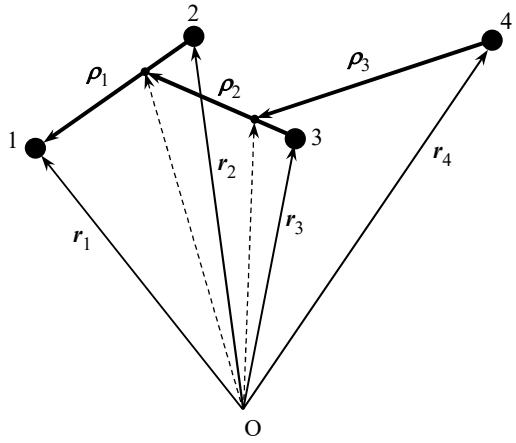

図2. Jacobi 座標の定義
破線は $\boldsymbol{r}_{j+1}$ ベクトルが向かう j 個の粒子の重心ベクトル

(文献12(b) : W. Greiner 著, 伊藤伸泰, 早野龍五監訳「量子力学 概論」シュプリンガー・ジャパン, 2011年(新装版), p. 244, 図9.10から許諾を得て改変。)

[1] 本付録は, 文献12(a), 第9章 pp. 262–264, pp. 382–387を参考にしている。
[2] §1では原子核が M 個, 電子が N 個と設定したが, ここでは全粒子数を N 個とする。
[3] $\boldsymbol{\rho}_j$ を第 j Jacobian ベクトル(第 j ヤコビアンベクトル)と呼ぶ。

辺分母の形の質量和に

$$M_j = \sum_{k=1}^{j} m_k \tag{79}$$

という表記を定義し，系の全質量を M_0 で表すと(つまり， $M_N \equiv M_0$)，式(75), (76)はそれぞれ

$$\boldsymbol{\rho}_j = \frac{\sum_{k=1}^{j} m_k \boldsymbol{r}_k}{M_j} - \boldsymbol{r}_{j+1} = \boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{r}_{j+1} \tag{80}$$

および

$$\boldsymbol{\rho}_N = \frac{\sum_{k=1}^{N} m_k \boldsymbol{r}_k}{M_0} = \boldsymbol{R}_N \equiv \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}} \tag{81}$$

と書ける。

さていよいよ式(74)を Jacobi 座標表記に変換しよう。まず，式(74)の和の部分

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{r}_k^2} \tag{82}$$

にある演算子は式(80), (81)の関係から

$$\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{r}_k^2} = \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} \frac{\partial \boldsymbol{\rho}_j}{\partial \boldsymbol{r}_k} \frac{\partial \boldsymbol{\rho}_{j'}}{\partial \boldsymbol{r}_k} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{j'}} \tag{83}$$

と書けるので $\partial \boldsymbol{\rho}_j / \partial \boldsymbol{r}_k$ を評価しておく。式(80)から次の関係

$$\frac{\partial \boldsymbol{\rho}_j}{\partial \boldsymbol{r}_k} = \begin{cases} \dfrac{m_k}{M_j} & (k \le j) \quad \text{(84)-1} \\ -1 & (j = k-1) \quad \text{(84)-2} \\ 0 & (j \le k-2) \quad \text{(84)-3} \end{cases}$$

が得られ，これらを利用して式(82)，つまり

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \left(\sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} \frac{\partial \boldsymbol{\rho}_j}{\partial \boldsymbol{r}_k} \frac{\partial \boldsymbol{\rho}_{j'}}{\partial \boldsymbol{r}_k} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{j'}} \right) \tag{85}$$

を変形する。その際，和を

[1] $k \le j,\ k \le j'$

[2a] $j = k-1,\ k \le j'$

[2b] $k \le j,\ j' = k-1$

[3] $j = k-1,\ j' = k-1$

の4つの場合に分けて計算すると，

$$[1]: \quad \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \left(\sum_{j=k}^{N} \sum_{j'=k}^{N} \frac{\partial \boldsymbol{\rho}_j}{\partial \boldsymbol{r}_k} \frac{\partial \boldsymbol{\rho}_{j'}}{\partial \boldsymbol{r}_k} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{j'}} \right) = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \left(\sum_{j=k}^{N} \sum_{j'=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j M_{j'}} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{j'}} \right) \tag{86-1}$$

$$= \sum_{k=1}^{N} \sum_{j=k}^{N} \sum_{j'=k}^{N} \frac{m_k}{M_j M_{j'}} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{j'}} \tag{86-2}$$

$$[2a]: \quad -\sum_{k=2}^{N} \frac{1}{m_k} \left(\sum_{j'=k}^{N} \frac{m_k}{M_{j'}} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_{k-1} \partial \boldsymbol{\rho}_{j'}} \right) = -\sum_{k=2}^{N} \sum_{j'=k}^{N} \frac{1}{M_{j'}} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_{k-1} \partial \boldsymbol{\rho}_{j'}} \tag{87}$$

$$[2b]: \quad -\sum_{k=2}^{N} \frac{1}{m_k} \left(\sum_{j=k}^{N} \frac{m_k}{M_j} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{k-1}} \right) = -\sum_{k=2}^{N} \sum_{j=k}^{N} \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{k-1}} \tag{88}$$

$$[3]: \quad \sum_{k=2}^{N} \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_{k-1}^2} \tag{89}$$

となる。ここで，[2a]と[2b]は添字の表記が異なるだけで同じものであるから，統合して[2]とし，

$$[2]: \quad -2 \sum_{k=2}^{N} \sum_{j=k}^{N} \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{k-1}} \tag{90}$$

と記す。次に，[1], [2], [3]を順次変形する。まず，[1]について，

[1a] $j \ne j'$

[1b] $j = j'$

の2つの場合に分ける。[1a]をさらに $j > j'$ と $j < j'$ の場合に分けると，

$$[1a]: \quad \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{j'=k}^{N-1} \sum_{j>j'}^{N} \frac{m_k}{M_j M_{j'}} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{j'}} + \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{j=k}^{N-1} \sum_{j'>j}^{N} \frac{m_k}{M_j M_{j'}} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{j'}} \tag{91}$$

となるが，2つの項は同じ和を与えるから，

$$[1a]: \quad 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{j'=k}^{N-1} \sum_{j>j'}^{N} \frac{m_k}{M_j M_{j'}} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j \partial \boldsymbol{\rho}_{j'}} \tag{92}$$

と書ける。[1b]は，

[1b]：
$$\sum_{k=1}^{N}\sum_{j=k}^{N}\frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{93}$$

になる。[1a]の k と j' の和について，j' が $1\sim N-1$，k が $1\sim j'$ の範囲で和をとれば，k と j' の和の順番を入れ替えることができるから，

[1a]：
$$2\sum_{k=1}^{N-1}\sum_{j'=k}^{N-1}\sum_{j>j'}^{N}\frac{m_k}{M_jM_{j'}}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j\partial\boldsymbol{\rho}_{j'}}=2\sum_{j'=1}^{N-1}\sum_{j>j'}^{N}\sum_{k=1}^{j'}\frac{m_k}{M_jM_{j'}}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j\partial\boldsymbol{\rho}_{j'}} \tag{94-1}$$

$$=2\sum_{j'=1}^{N-1}\sum_{j>j'}^{N}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j\partial\boldsymbol{\rho}_{j'}} \tag{94-2}$$

を得る。さらに，式(94)-2の和は，j が $2\sim N$，j' が $1\sim j-1$ の範囲としても同じ和を与えるから，

[1a]：
$$2\sum_{j'=1}^{N-1}\sum_{j>j'}^{N}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j\partial\boldsymbol{\rho}_{j'}}=2\sum_{j=2}^{N}\sum_{j'=1}^{j-1}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j\partial\boldsymbol{\rho}_{j'}} \tag{95}$$

の形になる。

次に[2]について，j が $2\sim N$，k が $2\sim j$ の範囲としても同じ和を与えるから，

[2]：
$$-2\sum_{k=2}^{N}\sum_{j=k}^{N}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j\partial\boldsymbol{\rho}_{k-1}}=-2\sum_{j=2}^{N}\sum_{k=2}^{j}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j\partial\boldsymbol{\rho}_{k-1}} \tag{96}$$

と書くことができるが，添字 k の書き方を変える $(k'\equiv k-1)$ と，

[2]：
$$-2\sum_{j=2}^{N}\sum_{k'=1}^{j-1}\frac{1}{M_j}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j\partial\boldsymbol{\rho}_{k'}} \tag{97}$$

と表される。式(97)の和は式(95)と添字の文字が異なるだけで大きさが同じであり，式全体が逆符号であるから[1a]と[2]は相殺する。

ここまでに残っている項は[1b]と[3]であり，それぞれ

[1b]：
$$\sum_{k=1}^{N}\sum_{j=k}^{N}\frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{98}$$

[3]：
$$\sum_{k=2}^{N}\frac{1}{m_k}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_{k-1}^2} \tag{99}$$

の形である。[1b]の和は j が $1\sim N$，k が $1\sim j$ の範囲としても同じ和を与えるから，

[1b]：
$$\sum_{k=1}^{N}\sum_{j=k}^{N}\frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j^2}=\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{j}\frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{100-1}$$

$$= \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{100)-2}$$

と書き換えることができる。[3]の和は添字 k の書き方を変える $(k' \equiv k-1)$ と，

$$[3]: \quad \sum_{k'=1}^{N-1} \frac{1}{m_{k'+1}} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_k^2} \tag{101}$$

となるが，添字の文字 k' を j に書き換えても和の値は変わらないから

$$[3]: \quad \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{m_{j+1}} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{102}$$

と記すことにする。最終的に，[1b]と[3]の和，つまり，式(100)-2と式(102)の和は

$$\sum_{j=1}^{N} \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{m_{j+1}} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{103}$$

となり，第1項の中の $j = N$ にあたる項だけを抜き出して表記すると，

$$\frac{1}{M_N} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{m_{j+1}} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{104)-1}$$

$$= \frac{1}{M_0} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{m_{j+1}} \right) \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{104)-2}$$

が得られる($M_N \equiv M_0$ である)。ここで，最初の j 個の粒子の重心と $j+1$ 個目の粒子(質量は m_{j+1})の換算質量として

$$\boxed{\frac{1}{\mu_j} \equiv \frac{1}{M_j} + \frac{1}{m_{j+1}}} \tag{105}$$

を定義すると，式(104)-2は

$$\frac{1}{M_0} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{106}$$

と書くことができる。これが，式(82)に等しいことより，

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{r}_k^2} = \frac{1}{M_0} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{107}$$

が得られるから，式(107)を式(74)に代入すれば，

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M_0}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_N^2} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_{j=1}^{N-1}\frac{1}{\mu_j}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{108}$$

の形になる。Jacobi 座標での Laplacian として

$$\nabla_{\mathrm{cm}}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_N^2} \tag{109}$$

$$\nabla_j^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\rho}_j^2} \tag{110}$$

を定義すれば，最終的に全系の運動エネルギー演算子を

$$\boxed{\hat{T} = \hat{T}_{\mathrm{cm}}(\boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}) + \hat{T}_{\mu}(\boldsymbol{\rho}) = -\frac{\hbar^2}{2M_0}\nabla_{\mathrm{cm}}^2 - \frac{\hbar^2}{2}\sum_{j=1}^{N-1}\frac{1}{\mu_j}\nabla_j^2} \tag{111}$$

と書くことができる。右辺第1項は系の重心の運動エネルギー演算子，第2項は相対運動エネルギー演算子である。相対運動エネルギー演算子は一見複雑に見えるが，式(105)の換算質量の定義と合わせると，「全体で N 個ある粒子のうち j 個の粒子からなる1つのグループ(かたまり)と新しく加える $j+1$ 個目の粒子1個との換算質量 μ_j が，$j+1$ 個目の粒子から j 個の粒子からなるグループの重心に向かうベクトル(座標) $\boldsymbol{\rho}_j$ (図2参照)に関してもつ運動エネルギーを，N 個の粒子について端から1つ1つメンバーに加えながらたし合わせたものが N 個粒子系全体の相対運動エネルギーである」と表現することができる[1]。

式(111)は式(8)-3の最初の2項

$$\hat{T}_{\mathrm{n}}(\boldsymbol{R}) + \hat{T}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{M}\frac{1}{M_k}\nabla_k^2 - \frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m}\nabla_i^2 \tag{112}$$

によく似ており，それぞれの右辺の第1項同士および第2項同士が対応しているように見えるが，§1の末尾で述べたように，式(8)-3は(すでに重心の運動エネルギーを除いた)相対座標系での記述であるから，式(111)の右辺第2項が式(112)の2つの項に対応している。式(111)の右辺第2項にはすべての粒子間の相対運動が含まれているが，式(112)では原子核の運動と電子の運動が独立に表現され，相対運動として記述されていない。したがって，式(112)は式(111)の右辺第2項の近似的な表現ということになる。

本節では，量子論での運動エネルギー演算子を Jacobi 座標を用いて変換したが，当然ながら，古典力学の運動エネルギーを表現する式も Jacobi 座標で変換することが可能である。古典力学での N 粒子系の全運動エネルギーは

[1] 式をよく見る方がわかりやすいかもしれない。

$$T=\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}m_k\dot{\boldsymbol{r}}_k^2 \tag{113}$$

で表され($\dot{\boldsymbol{r}}$ の上部のドット(点)は時間微分を意味する記号であり，$\dot{\boldsymbol{r}}\equiv \mathrm{d}\boldsymbol{r}/dt$ である)，Jacobi 座標に変換後の表現は，

$$T=T_{\mathrm{cm}}+T_{\mu}=\frac{1}{2}M_0\dot{\boldsymbol{\rho}}_N^2+\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N-1}\mu_j\dot{\boldsymbol{\rho}}_j^2 \tag{114}$$

となる(式(111)を古典力学版に書き換えればよい)。右辺第1項は重心の運動エネルギーであり，第2項が相対運動のエネルギーである。式(114)では，相対運動エネルギーが $N-1$ 個の換算質量で記述されているが，それらの換算質量のうち1つ(μ_k)を選び[1]，Jacobi 座標 $\boldsymbol{\rho}_j$ を次式

$$\boldsymbol{q}_j\equiv\left(\frac{\mu_j}{\mu_k}\right)^{1/2}\boldsymbol{\rho}_j \tag{115}$$

により新たな座標 $\boldsymbol{q}_j$ に変換すると，式(114)中の相対運動エネルギーを

$$T_{\mu}=\frac{1}{2}\mu_k\sum_{j=1}^{N-1}\dot{\boldsymbol{q}}_j^2 \tag{116}$$

と表すことができる。式(115)で定義される座標 $\boldsymbol{q}_j$ には質量因子が重みとして含まれているので，「質量加重座標[2]」あるいは「質量加重 Jacobi 座標」と呼ばれる[3]。相対運動エネルギーが式(116)の形に書けることのメリットは，単に式がシンプルになるということだけでなく，複数個の粒子からなる系の相対運動を $3(N-1)$ 次元空間[4]のポテンシャルエネルギー(超)曲面上を質量 μ_k をもつ1個の質点[5]が転がる様子として描くことができるという点である。これは，原子や分子の衝突や化学反応過程の理解において絶大な威力を発揮する。相対運動エネルギーをさらにシンプルに表すことが可能であり，そのためには，式(115)の代わりに

$$\boldsymbol{Q}_j\equiv\mu_j^{1/2}\boldsymbol{\rho}_j \tag{117}$$

を新たな座標として定義する。この変換により，相対運動エネルギーが

$$T_{\mu}=\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N-1}\dot{\boldsymbol{Q}}_j^2 \tag{118}$$

と表せて，$3(N-1)$ 次元空間のポテンシャルエネルギー(超)曲面上を転がる単位質量をもつ1個の質点の運動に置き換えて描くことができるようになる。式(117)で定義される座標も質量加重座標あるいは質量加重 Jacobi 座標と呼ばれる。

---

[1] 換算質量のうちどれを選んでもよい。

[2] 英語表記は mass-weighted coordinate である。質量補正座標(mass-corrected coordinate)と呼ばれることもある。

[3] 具体例については**付録6**を参照。

[4] 1つの $\boldsymbol{q}_j$ は3成分をもつから，全体で $3(N-1)$ 次元になる。

[5] この質点を代表点と呼ぶ。

付録2. 式(35)の対角行列要素($n = m$)が0になることの証明[1]

証明すべき式は

$$\int \psi_{\mathrm{e}m}^{*}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{P}_k\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0 \tag{119}$$

である。演算子 $\hat{P}_k$ は

$$\hat{P}_k = -\mathrm{i}\hbar\nabla_k \equiv -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} \tag{120}$$

と書くことができるから，式(119)の対角行列要素は

$$-\mathrm{i}\hbar\int \psi_{\mathrm{e}m}^{*}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{121}$$

となる。無縮重電子状態で考える限り $\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ は実関数であるから，

$$\int \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0 \tag{122}$$

を示せばよい。式(19)より

$$\int \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1 \tag{123}$$

であるから，これを $\boldsymbol{R}$ で微分すると

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\int \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int \frac{\partial\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0 \tag{124}$$

となるが，

$$\frac{\partial\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}} \tag{125}$$

であることより，

$$2\int \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0 \tag{126}$$

が得られる。したがって，式(122)が成り立ち，式(35)の対角行列要素が0になることがわかる。

[1] 文献1, p. 14, 式(2.19)および文献6, p. 190, 例題4.2参照。

付録3. 式(35)の非対角行列要素($n \neq m$)の別表記[1]

次の交換関係を利用する。

$$\left[\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}, \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right] = \frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}} \tag{127}$$

この交換関係が成り立つことは

$$\left[\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}, \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right] = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) - \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} \tag{128-1}$$

$$= \frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}} + \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} - \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} = \frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}} \tag{128-2}$$

からわかる。したがって, 式(127)に左から $\psi^{*}_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ を, 右から $\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ をかけて積分すると,

$$(\text{左辺}) \rightarrow \int \psi^{*}_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} - \int \psi^{*}_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{129}$$

$$(\text{右辺}) \rightarrow \int \psi^{*}_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{130}$$

となる。表記が煩雑なのでブラケット表示すると，式(129)と式(130)を等しくおいて

$$\begin{aligned}\left\langle \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle - \left\langle \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\middle|\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle \\ = \left\langle \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\middle|\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle\end{aligned} \tag{131}$$

と書くことができる。ここで，式(16)より

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\left|\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle = E_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{R})\left|\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle \tag{132}$$

であり，式(132)の両辺の Hermite(エルミート)共役をとると[2]

$$\left\langle \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right|\hat{H}^{\dagger}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \left\langle \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right| E_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{R}) \tag{133}$$

となるが，Hamiltonian は Hermite 演算子であるから $\hat{H}^{\dagger}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ となり，式(133)は

$$\left\langle \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right|\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \left\langle \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right| E_{m}(\boldsymbol{R}) \tag{134}$$

と書けるから，式(131)に式(132), (134)を適用すれば,

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{R})\left\langle \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\middle|\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle - E_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{R})\left\langle \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\middle|\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle \\ = \left\langle \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\middle|\psi_{\mathrm{e}n}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle\end{aligned} \tag{135}$$

---

[1] 文献1, p. 211, Appendix C および文献6, p. 189, 例題4.1参照。

[2] ブラケット表示および Hermite 共役のとり方は，A. Messiah 著(小出昭一郎，田村二郎 訳)“量子力学 I”，東京図書，1980年(第8刷). pp. 223–224を参照。

が得られ，さらに変形を続けると，

$$[E_{en}(\boldsymbol{R})-E_{em}(\boldsymbol{R})]\langle\psi_{em}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})|\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{R}}|\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\rangle=\langle\psi_{em}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})|\frac{\partial\hat{H}_{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial\boldsymbol{R}}|\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\rangle \tag{136}$$

より

$$\langle\psi_{em}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})|\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{R}}|\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\rangle=\frac{\langle\psi_{em}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})|\frac{\partial\hat{H}_{e}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial\boldsymbol{R}}|\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\rangle}{E_{en}(\boldsymbol{R})-E_{em}(\boldsymbol{R})} \tag{137}$$

を得る。これより，式(35)の非対角行列要素は注目している電子状態とのエネルギー差が小さい電子状態から大きな寄与を受けることがわかる。注目電子状態にエネルギー的に近い電子状態がなければ(多くの電子基底状態が該当)式(35)は無視できるが，エネルギーの近い電子励起状態同士や2つの電子状態ポテンシャルが交差しているような状況では大きな寄与をもつことになる。

付録4. 式(36)の対角行列要素($n = m$)の別表記

付録2で

$$\int \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0 \tag{138}$$

が成立することを示した。この式をさらに $\boldsymbol{R}$ で微分すると,

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\int \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{139-1}$$

$$= \int\left(\frac{\partial \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\right)^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0 \tag{139-2}$$

となるから,

$$\int \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}\psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = -\int\left(\frac{\partial \psi_{\mathrm{e}m}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\right)^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{140}$$

が得られる。

付録5. 式(36)の非対角行列要素($n \neq m$)の別表記

次の交換関係を利用する。

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}, \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right] = \frac{\partial^2 \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}^2} + 2\frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} \tag{141}$$

この交換関係が成り立つことは，次のように変形すればわかる。

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}, \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right] = \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) - \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2} \tag{142}$$

の右辺第1項は

$$\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R}) = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right) = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\left(\frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}} + \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\right) \tag{143}-1$$

$$= \frac{\partial^2 \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}^2} + 2\frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} + \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2} \tag{143}-2$$

であるから，これを式(142)に代入すると式(141)が得られる。式(141)に左から $\psi^*_{em}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ を，右から $\psi_{en}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})$ をかけて積分し，式(132), (133)を利用すると，

$$(\text{左辺}) \rightarrow \left\langle \psi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\psi_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle - \left\langle \psi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}\middle|\psi_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle \tag{144}-1$$

$$= E_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{R})\left\langle \psi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}\middle|\psi_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle - E_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{R})\left\langle \psi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}\middle|\psi_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle \tag{144}-2$$

$$= [E_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{R}) - E_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{R})]\left\langle \psi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}\middle|\psi_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle \tag{144}-3$$

と書ける。一方，

$$(\text{右辺}) \rightarrow \left\langle \psi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial^2 \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}^2}\middle|\psi_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle + 2\left\langle \psi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\middle|\psi_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle \tag{145}$$

であるから，

$$\left\langle \psi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}^2}\middle|\psi_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle = \frac{\left\langle \psi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial^2 \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}^2}\middle|\psi_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle + 2\left\langle \psi_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\middle|\frac{\partial \hat{H}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{R}}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}}\middle|\psi_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{r};\boldsymbol{R})\right\rangle}{E_{\mathrm{en}}(\boldsymbol{R}) - E_{\mathrm{em}}(\boldsymbol{R})} \tag{146}$$

となる。したがって，式(36)の行列要素も，式(35)の非対角行列要素同様に，注目している電子状態とのエネルギー差が小さい電子状態から大きな寄与を受けるが，多くの場合，基底電子状態に対する寄与は小さい。

付録6. 質量加重座標(質量加重 Jacobi 座標)

粒子3個からなる系の運動を表現するための座標について考えよう。簡単のため，図3に示す3個の粒子が一直線上を運動する場合を考える[1]。

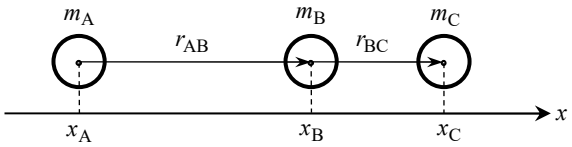

図3. 3粒子系の座標

それぞれの粒子の質量を m_A, m_B, m_C，座標[2]を x_A, x_B, x_C とすると，3粒子系全体の運動エネルギーTを，

$$T = \frac{1}{2}m_A\dot{x}_A^2 + \frac{1}{2}m_B\dot{x}_B^2 + \frac{1}{2}m_C\dot{x}_C^2 \tag{147}$$

と表すことができる。系の運動を粒子 A と B の間の運動と粒子 B と C の間の運動に分離して表すために，新しい座標を次のように定義する(図3)。

$$r_{AB} = x_B - x_A \tag{148}$$

$$r_{BC} = x_C - x_B \tag{149}$$

式(147)には変数が3つあるから，新しい座標に変換後も変数が3つ必要である。そこで，r_{AB} と r_{BC} に加えて，系の重心の座標 x_{cm}

$$x_{cm} = \frac{m_A x_A + m_B x_B + m_C x_C}{m_A + m_B + m_C} \tag{150}$$

を変数に加える。x_A, x_B, x_C を r_{AB}, r_{BC}, x_{cm} を用いて表すために，式(148)と式(150)から得られる，

$$x_A = x_B - r_{AB} \tag{151}$$

と

$$x_C = x_B + r_{BC} \tag{152}$$

を式(150)に代入すると，

$$x_{cm} = \frac{m_A(x_B - r_{AB}) + m_B x_B + m_C(x_B + r_{BC})}{m_A + m_B + m_C} \tag{153}$$

となり，これより，

---

[1] 一直線上の運動でない場合は，座標 x_1, x_2, x_3 を3次元ベクトル $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3$ で書き換えるだけでまったく同じ式展開が可能である。

[2] この座標は空間固定座標あるいは実験室固定座標である。

$$x_{\mathrm{B}} = x_{\mathrm{cm}} + \frac{m_{\mathrm{A}} r_{\mathrm{AB}} - m_{\mathrm{C}} r_{\mathrm{BC}}}{m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} \tag{154}$$

を得る。式(154)の右辺第2項の分母($m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}$)は系の全質量であるから，これを M_0で表し，右辺第2項の分子($m_{\mathrm{A}} r_{\mathrm{AB}} - m_{\mathrm{C}} r_{\mathrm{BC}}$)をまとめて x_0と表すと，

$$x_{\mathrm{B}} = x_{\mathrm{cm}} + \frac{x_0}{M_0} \tag{155}$$

と書ける。式(155)を式(151)と式(152)に代入して得られる

$$x_{\mathrm{A}} = x_{\mathrm{cm}} + \frac{x_0}{M_0} - r_{\mathrm{AB}} \tag{156}$$

$$x_{\mathrm{C}} = x_{\mathrm{cm}} + \frac{x_0}{M_0} + r_{\mathrm{BC}} \tag{157}$$

と式(155)の3式を式(147)に代入して変形すると，

$$T = \frac{1}{2} m_{\mathrm{A}} \left(\dot{x}_{\mathrm{cm}} + \frac{\dot{x}_0}{M_0} - \dot{r}_{\mathrm{AB}} \right)^2 + \frac{1}{2} m_{\mathrm{B}} \left(\dot{x}_{\mathrm{cm}} + \frac{\dot{x}_0}{M_0} \right)^2 + \frac{1}{2} m_{\mathrm{C}} \left(\dot{x}_{\mathrm{cm}} + \frac{\dot{x}_0}{M_0} + \dot{r}_{\mathrm{BC}} \right)^2 \tag{158-1}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2}(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}) \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 + \frac{1}{2}(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}) \frac{\dot{x}_0^2}{M_0^2} + (m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}) \dot{x}_{\mathrm{cm}} \frac{\dot{x}_0}{M_0} \\ &\quad - \dot{x}_{\mathrm{cm}} (m_{\mathrm{A}} \dot{r}_{\mathrm{AB}} - m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{BC}}) - \frac{\dot{x}_0}{M_0} (m_{\mathrm{A}} \dot{r}_{\mathrm{AB}} - m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{BC}}) + \frac{1}{2} m_{\mathrm{A}} \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 + \frac{1}{2} m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 \end{aligned} \tag{158-2}$$

$$= \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 + \frac{\dot{x}_0^2}{2M_0} + \cancel{\dot{x}_{\mathrm{cm}} \dot{x}_0} - \cancel{\dot{x}_{\mathrm{cm}} \dot{x}_0} - \frac{\dot{x}_0^2}{M_0} + \frac{1}{2} m_{\mathrm{A}} \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 + \frac{1}{2} m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 \tag{158-3}$$

$$= \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 - \frac{\dot{x}_0^2}{2M_0} + \frac{1}{2} m_{\mathrm{A}} \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 + \frac{1}{2} m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 \tag{158-3}$$

となる。ここで，

$$x_0 = m_{\mathrm{A}} r_{\mathrm{AB}} - m_{\mathrm{C}} r_{\mathrm{BC}} \tag{159}$$

であるから，

$$\dot{x}_0^2 = (m_{\mathrm{A}} \dot{r}_{\mathrm{AB}} - m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{BC}})^2 = m_{\mathrm{A}}^2 \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 + m_{\mathrm{C}}^2 \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 - 2 m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{AB}} \dot{r}_{\mathrm{BC}} \tag{160}$$

が得られ，式(160)を式(158)-3に代入して変形すると，

$$T = \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 - \frac{1}{2M_0} (m_{\mathrm{A}}^2 \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 + m_{\mathrm{C}}^2 \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 - 2 m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{AB}} \dot{r}_{\mathrm{BC}}) + \frac{1}{2} m_{\mathrm{A}} \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 + \frac{1}{2} m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 \tag{161-1}$$

$$= \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 - \frac{1}{2M_0} m_{\mathrm{A}}^2 \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 - \frac{1}{2M_0} m_{\mathrm{C}}^2 \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 + \frac{1}{M_0} m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{AB}} \dot{r}_{\mathrm{BC}} + \frac{1}{2} m_{\mathrm{A}} \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 + \frac{1}{2} m_{\mathrm{C}} \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 \tag{161-2}$$

$$= \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 + \frac{1}{2} \frac{(M_0 m_{\mathrm{A}} - m_{\mathrm{A}}^2)}{M_0} \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 + \frac{1}{2} \frac{(M_0 m_{\mathrm{C}} - m_{\mathrm{C}}^2)}{M_0} \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 + \frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}}}{M_0} \dot{r}_{\mathrm{AB}} \dot{r}_{\mathrm{BC}} \tag{161)-3}$$

$$= \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_{\mathrm{A}} (M_0 - m_{\mathrm{A}})}{M_0} \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 + \frac{1}{2} \frac{(M_0 - m_{\mathrm{C}}) m_{\mathrm{C}}}{M_0} \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 + \frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}}}{M_0} \dot{r}_{\mathrm{AB}} \dot{r}_{\mathrm{BC}} \tag{161)-4}$$

$$= \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_{\mathrm{A}} (m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})}{M_0} \dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 + \frac{1}{2} \frac{(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}}) m_{\mathrm{C}}}{M_0} \dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 + \frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}}}{M_0} \dot{r}_{\mathrm{AB}} \dot{r}_{\mathrm{BC}} \tag{161)-5}$$

という形になる。式(161)-5の第1項は重心の運動エネルギー，第2項以降は相対運動に対応している。第2項は座標 r_{AB} で，第3項は座標 r_{BC} で表されているから，(正確な表現ではないが)第2項は粒子 A と B の相対運動エネルギーであり，第3項は粒子 B と C の相対運動エネルギーに(近似的に)対応していると考えられる。しかし，$\dot{r}_{\mathrm{AB}}$ と $\dot{r}_{\mathrm{BC}}$ の交差項である第4項が存在するため，粒子 A と B の相対運動と粒子 B と C の相対運動が完全には分離されていない[1]。したがって，$(x_1, x_2, x_3) \rightarrow (r_{\mathrm{AB}}, r_{\mathrm{BC}}, x_{\mathrm{cm}})$ という座標変換では相対運動を互いに直交する2座標方向の運動として表すことができない。式(161)で重心運動は分離することができているから，x_{cm} はそのままでよいが，相対運動を記述する2つの座標を交差項が生じないものに変更する必要がある。式(161)-5のもう1つの問題点は，各座標方向のエネルギー(や運動量)を記述する実効的な質量が異なる点である。粒子 A と B の相対運動にもとづくエネルギーに(ほぼ)対応している式(161)-5右辺第2項の実効的な質量は $m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})/M_0$ であるが，粒子 B と C の相対運動に対応している第3項の実効的な質量は $(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}})m_{\mathrm{C}}/M_0$ となっている。したがって，注目する相対運動ごとに実効的な質量が異なるという不便が生じている。しかし，この実効的な質量の座標間での不一致は r_{AB} と r_{BC} を運動を記述するための座標にとる限り避けられない。なぜなら，粒子 A と B の相対運動を考える際には粒子 B と C をひとかたまりとして見るから，「粒子 A」と「粒子 B と C の重心」の換算質量が実効的な質量となり，粒子 B と C の相対運動を考える際には粒子 A と B をひとかたまりとして見た，「粒子 A と B の重心」と「粒子 C」の換算質量が実効的な質量となるからである。以上で述べた2点の不具合を解消するために導入すべき新しい座標系として登場するのが質量加重座標である。まずは，一般的なテキストでの質量加重座標導入の説明を見てみよう。

---

r_{AB} と r_{BC} を組み合わせて次のような新しい座標 x, y を作る。

$$x = r_{\mathrm{AB}} + \frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} r_{\mathrm{BC}} \tag{162}$$

$$y = \alpha^{1/2} r_{\mathrm{BC}} \tag{163}$$

ここで，α は次式で定義される量である。

$$\alpha = \frac{m_{\mathrm{B}} m_{\mathrm{C}} M_0}{m_{\mathrm{A}} (m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})^2} \tag{164}$$

[1] 別の表現をすれば，「座標 r_{AB} と座標 r_{BC} が直交していない」といえる。

上記のように新しい座標 x, y を定義すれば，系全体の運動エネルギーを $\dot{x}\dot{y}$ という交差項のない形

$$T = T_{\mathrm{cm}} + T_{\mu} = \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})}{M_0} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) \tag{165}$$

で表すことができる(T_{cm} は重心の運動エネルギー， T_{μ} は相対運動エネルギー)。

確かに，式(162)と式(163)で新しい座標を定義して，結果的に交差項のない形に表せているが，式(161)-5の交差項が生じないようにするために，なぜ，式(162)と式(163)のように定義するとよいのか，その理由を明記しているテキストは少ない。質量加重座標の導入にはいろいろな記述が見られるが，別のテキストでは次のように記されている。

相対運動エネルギー T_{μ} を新しい座標 x, y の交差項 $\dot{x}\dot{y}$ がない次の形

$$T_{\mu} = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \dot{y}^2 \tag{166}$$

で表すために，座標 x, y を次のように定義する。

$$x = r_{\mathrm{AB}} + \beta^{-1} r_{\mathrm{BC}} \cos\theta \tag{167}$$

$$y = \beta^{-1} r_{\mathrm{BC}} \sin\theta \tag{168}$$

θ は $\dot{x}\dot{y}$ の交差項をゼロにするように，また， β は $\dot{x}^2$ ， $\dot{y}^2$ の係数を等しくするように選ぶ。その結果，

$$\cos\theta = \left[\frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}}}{(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}})(m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})} \right]^{1/2} \tag{169}$$

$$\beta = \left[\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})}{m_{\mathrm{C}}(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}})} \right]^{1/2} \tag{170}$$

$$m = \frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})}{M_0} \tag{171}$$

となる。

この場合も，式(167), (168)のような変換を思い付くのは至難の業ではないだろうか[1]。

なぜ, 式(162), (163)や式(167), (168)のような座標を定義するとよいのか考える前に, 式(162), (163)を用いると，本当に交差項 $\dot{x}\dot{y}$ が現れない形に書き直すことができるのかどうか確認しておくことにしよう[2](式(162)と(167)および式(163)と(168)はそれぞれ見かけは異なるが，まった

[1] 難しいと感じたのは筆者だけかもしれないが，筆者は，学生時代，突然現れた三角関数を見て呆然とした。(率直に言って「こんなの思い付くわけない！」)

[2] テキストが変形できるといっているのであるからそのまま信用しても構わないが, 実際に自分の手で変形して納得することは重要な作業である。

く同じ式である)。式(162)と式(163)から，

$$r_{\mathrm{BC}} = \frac{1}{\alpha^{1/2}} y \tag{172}$$

$$r_{\mathrm{AB}} = x - \frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} r_{\mathrm{BC}} = x - \left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} \right) \frac{1}{\alpha^{1/2}} y \tag{173}$$

と表すことができる。これら2式から，

$$\dot{r}_{\mathrm{AB}}^2 = \dot{x}^2 + \left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} \right)^2 \frac{1}{\alpha} \dot{y}^2 - 2 \left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} \right) \frac{1}{\alpha^{1/2}} \dot{x}\dot{y} \tag{174}$$

$$\dot{r}_{\mathrm{BC}}^2 = \frac{1}{\alpha} \dot{y}^2 \tag{175}$$

$$\dot{r}_{\mathrm{AB}} \dot{r}_{\mathrm{BC}} = \frac{1}{\alpha^{1/2}} \dot{x}\dot{y} - \left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} \right) \frac{1}{\alpha} \dot{y}^2 \tag{176}$$

が得られる。これら3式を式(161)-5に代入すると，

$$T = \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 \tag{177)-a}$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{m_{\mathrm{A}} (m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})}{M_0} \left[\dot{x}^2 + \left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} \right)^2 \frac{1}{\alpha} \dot{y}^2 - 2 \left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} \right) \frac{1}{\alpha^{1/2}} \dot{x}\dot{y} \right] \tag{177)-b}$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}}) m_{\mathrm{C}}}{M_0} \frac{1}{\alpha} \dot{y}^2 \tag{177)-c}$$

$$+ \frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}}}{M_0} \left[\frac{1}{\alpha^{1/2}} \dot{x}\dot{y} - \left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} \right) \frac{1}{\alpha} \dot{y}^2 \right] \tag{177)-d}$$

となる。さらに変形して整理すると，

$$T = \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\mathrm{cm}}^2 \tag{178)-a}$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{m_{\mathrm{A}} (m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})}{M_0} \dot{x}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}}^2}{M_0 (m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})} \frac{1}{\alpha} \dot{y}^2 - \cancel{\frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}}}{M_0} \frac{1}{\alpha^{1/2}} \dot{x}\dot{y}} \tag{178)-b}$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}}) m_{\mathrm{C}}}{M_0} \frac{1}{\alpha} \dot{y}^2 \tag{178)-c}$$

$$+ \cancel{\frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}}}{M_0} \frac{1}{\alpha^{1/2}} \dot{x}\dot{y}} - \frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}}}{M_0} \left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} \right) \frac{1}{\alpha} \dot{y}^2 \tag{178)-d}$$

となる。$\dot{x}_{\mathrm{cm}}^2$，$\dot{x}^2$，$\dot{y}^2$ の各項についてまとめると

$$T=\frac{1}{2}M_0\dot{x}_{\mathrm{cm}}^2+\frac{1}{2}\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{M_0}\dot{x}^2 \tag{179-a}$$

$$+\frac{1}{2}\frac{m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{C}}^2}{M_0(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}\frac{1}{\alpha}\dot{y}^2+\frac{1}{2}\frac{(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})m_{\mathrm{C}}}{M_0}\frac{1}{\alpha}\dot{y}^2-\frac{m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{C}}}{M_0}\left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right)\frac{1}{\alpha}\dot{y}^2 \tag{179-b}$$

という形になる。$\dot{y}^2$ の項についてまとめた式(179)-b を変形すると，

$$\text{式(179)-b}=\frac{1}{2M_0}\left[\frac{m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{C}}^2}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}+(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})m_{\mathrm{C}}-2\frac{m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{C}}^2}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right]\frac{1}{\alpha}\dot{y}^2 \tag{180-1}$$

$$=\frac{1}{2M_0}\left[\frac{(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})m_{\mathrm{C}}-m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{C}}^2}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right]\frac{1}{\alpha}\dot{y}^2 \tag{180-2}$$

$$=\frac{1}{2M_0}\left(\frac{m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}+m_{\mathrm{B}}^2m_{\mathrm{C}}+m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}^2}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right)\frac{1}{\alpha}\dot{y}^2 \tag{180-3}$$

$$=\frac{1}{2M_0}\left[\frac{m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right]\frac{1}{\alpha}\dot{y}^2 \tag{180-4}$$

$$=\frac{1}{2M_0}\left(\frac{m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}M_0}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right)\frac{1}{\alpha}\dot{y}^2 \tag{180-5}$$

$$=\frac{1}{2}\left(\frac{m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right)\frac{1}{\alpha}\dot{y}^2 \tag{180-6}$$

$$=\frac{1}{2}\left(\frac{m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right)\left[\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})^2}{m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}M_0}\right]\dot{y}^2 \tag{180-7}$$

$$=\frac{1}{2}\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{M_0}\dot{y}^2 \tag{180-8}$$

が得られる(式(180)-6から式(180)-7への変形には式(164)を利用した)。式(179)-a と式(180)-8を合わせると，

$$T=\frac{1}{2}M_0\dot{x}_{\mathrm{cm}}^2+\frac{1}{2}\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{M_0}\dot{x}^2+\frac{1}{2}\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{M_0}\dot{y}^2 \tag{181-1}$$

$$=\frac{1}{2}M_0\dot{x}_{\mathrm{cm}}^2+\frac{1}{2}\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{M_0}(\dot{x}^2+\dot{y}^2) \tag{181-2}$$

となり，式(165)とまったく同じ式が得られる(納得)。なお，式(181)-2の右辺第2項にある質量因子は「粒子 A」と「粒子 B と C の重心」の換算質量であり，これを

$$\mu=\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{M_0} \tag{182}$$

と書けば，最終的に次式を得る。

$$T = T_{\rm cm} + T_\mu = \frac{1}{2} M_0 \dot{x}_{\rm cm}^2 + \frac{1}{2}\mu(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) \tag{183}$$

式(183)の特徴(利点)は交差項が現れないことであるが，それ以上に重要な点は，運動する粒子が3個あるにもかかわらず，相対運動エネルギーが質量 μ をもつ1個の粒子(質点)の2次元(x, y 座標)の運動として表されているという点である。ここまでの議論では粒子間の相互作用を考えなかったが，3粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを座標 x, y で表すとき，3粒子の運動の様子は，質量が μ である1個の質点がポテンシャル曲面上を(曲面の凹凸に従って)転がる様子として見ることができるのである[1]。

ではいよいよ，なぜ，式(162), (163)や式(167), (168)のような座標を用いると交差項のない形に変形することができるのかについて考えてみよう。実は，答えは超簡単である。**付録1**で示した「質量加重座標(質量加重 Jacobi 座標)」を用いているからである[2]。まず，(質量加重ではない普通の)Jacobi 座標の定義を思い出そう。Jacobi 座標は，図2に記したように，最初に系内の任意の2個の粒子を選び，その相対位置を1つ目の Jacobi 座標 ρ_1 として定義する。次に，3つ目の粒子の位置と，直前に注目した2個の粒子の重心を結ぶ方向を2つ目の Jacobi 座標 ρ_2 にとる。この定義を図3に適用してみよう。最初の任意の2個の粒子として粒子 B と C とえらぶと，1つ目の Jacobi 座標は $r_{\rm BC}$ である。2つ目の Jacobi 座標は粒子 A から粒子 B と C の重心の位置までの距離で与えられるが，それは，$r_{\rm AB}$ と粒子 B から粒子 B と C の重心までの距離 $[m_{\rm C}/(m_{\rm B}+m_{\rm C})]r_{\rm BC}$ の和

$$r_{\rm AB} + \frac{m_{\rm C}}{m_{\rm B}+m_{\rm C}} r_{\rm BC} \tag{184}$$

である。したがって，Jacobi 座標 ρ_1，ρ_2 はそれぞれ，

$$\rho_1 = r_{\rm BC} \tag{185}$$

$$\rho_2 = r_{\rm AB} + \frac{m_{\rm C}}{m_{\rm B}+m_{\rm C}} r_{\rm BC} \tag{186}$$

と書くことができる[3](注意：ここで扱っている3粒子の名称 A, B, C と式(75)の j との対応は，粒子 A $\leftrightarrow j=3$, 粒子 B $\leftrightarrow j=2$, 粒子 C $\leftrightarrow j=1$である)。式(185)と式(186)の Jacobi 座標を用いた運動エネルギーの一般的な表現は，**付録1**で式(114)として得ているから，その結果を利用すればよい(本付録を読むにあたって，**付録1**全体を読む必要はなく，終盤の式(114)以降を参照すればよい)。式(114)を今扱っている3粒子系に適用すると，μ_1 は粒子 B と粒子 C の換算質量にあたるから，

[1] x と y に関する運動方程式を解かなくても，曲面上で質点(ボール)を転がすことで3粒子の運動を表すことができるのは驚異的である。

[2] わかってしまうと実にあっけない。

[3] ここでは一直線上の運動を考えているので座標をベクトル $\boldsymbol{\rho}_j$ ではなくスカラー ρ_j として表記する。

$$\mu_1 = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \equiv \mu_{BC} \tag{187}$$

であり，μ_2 は「粒子 A」と「粒子 B と C の重心」の換算質量(つまり，式(182))であるから，

$$\mu_2 = \frac{m_A (m_B + m_C)}{M_0} \equiv \mu \tag{188}$$

となる。重心の座標は，Jacobi 座標の場合も式(150)と同じである($\rho_3 = x_{cm}$)から，$T_{cm} = M_0 \dot{x}_{cm}^2 / 2$ である。したがって，式(114)の相対運動エネルギー T_μ に相当する式の Jacobi 座標での表現は

$$T_\mu = \frac{1}{2}\mu_1 \dot{\rho}_1^2 + \frac{1}{2}\mu_2 \dot{\rho}_2^2 \tag{189-1}$$

$$= \frac{1}{2}\frac{m_B m_C}{m_B + m_C}\dot{\rho}_1^2 + \frac{1}{2}\frac{m_A (m_B + m_C)}{M_0}\dot{\rho}_2^2 \tag{189-2}$$

$$= \frac{1}{2}\mu_{BC}\dot{\rho}_1^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{\rho}_2^2 \tag{189-3}$$

となる。式(189)では，2つの座標 ρ_1 と ρ_2 の係数が異なっているが，式(116)のように，すべての項の係数が一致する形に変形することもできる。式(115)の μ_k にあたる換算質量を式(188)の μ とし，質量加重座標として

$$x = \rho_2 \tag{190}$$

$$y = \left(\frac{\mu_{BC}}{\mu}\right)^{1/2} \rho_1 \tag{191}$$

を定義すると[1]，式(189)-3は

$$T_\mu = \frac{1}{2}\mu(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) \tag{192}$$

となり，式(183)の T_μ に一致する。ここで，式(191)の右辺の係数の中の μ_{BC}/μ は，

$$\frac{\mu_{BC}}{\mu} = \left(\frac{m_B m_C}{m_B + m_C}\right)\left(\frac{M_0}{m_A (m_B + m_C)}\right) = \frac{m_B m_C M_0}{m_A (m_B + m_C)^2} \tag{193}$$

であるから，式(164)で定義した α に等しいことがわかる。また，式(190)の ρ_2 は式(186)により，式(191)の ρ_1 は式(185)により与えられるから，式(190)と式(191)はそれぞれ式(162)と式(163)に一致している。以上により，どういう風に思い付いたものかまったくわからなかった式(162)と式(163)の根拠が明らかになった

式(192)は，系全体の相対運動を2次元平面(x-y 平面)上での質量 μ をもつ1個の質点の運動に置き換えているが，**付録1**では式(192)よりさらにシンプルな形(式(118))，

[1] ρ_1, ρ_2 と x, y の対応についてルールがあるわけではないから，どう対応させるかは自由である。

$$T_\mu = \frac{1}{2}(\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2) \tag{194}$$

で表すための座標の定義(式(117))を示した。式(189)-3を式(194)の形にするためには，式(117)に従って，質量加重座標として

$$Q_1 = \mu_{\mathrm{BC}}^{1/2}\rho_1 \tag{195}$$

$$Q_2 = \mu^{1/2}\rho_2 \tag{196}$$

を定義すれば，式(189)-3が

$$T_\mu = \frac{1}{2}(\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2) \tag{197}$$

の形になり，相対運動全体を2次元平面(Q_1-Q_2平面)上での単位質量をもつ1個の質点の運動で表すことが可能になる。

式(162), (163)で定義される座標 x, y を具体的に2次元の座標軸として描いたものが図4である。式(162), (163)からわかるように，r_{AB} だけが変化するときは x のみが変化するから，x-y 平面を x 軸に沿って運動するが，r_{BC} は x と y のいずれにも含まれているので，r_{AB} が固定されて r_{BC} だけが変化するときでも，y 座標だけが変化するのではなく，x 座標と y 座標が同時に変化する。その結果，x-y 平面には，運動する質点が到達できない領域が存在することになる。それが，図4中に斜線で示した領域である。到達可能領域と非到達領域を区分する線の傾きは粒子 A, B, C の質量の大きさで決まる。r_{AB} を固定したとき，r_{BC} が変化すると，x 軸方向に $m_{\mathrm{C}}/[(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})]r_{\mathrm{BC}}$ 移動し，同時に y 軸方向には $\alpha^{1/2}r_{\mathrm{BC}}$ 移動するから，その x 軸からの傾き(角度)を θ とすると(θ は skew angle(斜交角)と呼ばれる),

$$\cos^2\theta = \frac{\left(\dfrac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right)^2}{\left(\dfrac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right)^2 + \alpha} = \frac{\left(\dfrac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right)^2}{\left(\dfrac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right)^2 + \dfrac{m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}M_0}{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})^2}} \tag{198}\text{-}1$$

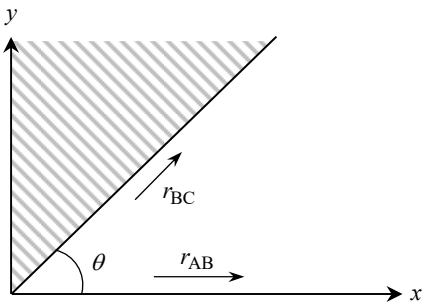

図4. 質量加重座標系(斜交角図)

$$= \frac{m_C}{m_C + \dfrac{m_B M_0}{m_A}} = \frac{m_A m_C}{m_A m_C + m_B M_0} \tag{198)-2}$$

$$= \frac{m_A m_C}{m_A m_C + m_B (m_A + m_B + m_C)} \tag{198)-3}$$

$$= \frac{m_A m_C}{m_A m_C + m_A m_B + m_B^2 + m_B m_C} \tag{198)-4}$$

$$= \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} \tag{198)-5}$$

となり，運動領域を制限する境界線と x 軸がなす角 θ が

$$\boxed{\cos\theta = \sqrt{\frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)}}} \tag{199}$$

で与えられる。図4にはこの skew angle を示す境界線が描かれており，r_{AB} のみの変化は x 軸に沿う方向であり，r_{BC} のみの変化は境界線に沿う方向となる。このような描き方を斜交角図法(skewed axis presentation)と呼ぶ。なお，skew angle はほとんどのテキストで $\cos\theta$ を用いて表されているが，$\tan\theta$ を用いる方が単純でわかりやすい。

$$\tan^2\theta = \frac{\alpha}{\left(\dfrac{m_C}{m_B + m_C}\right)^2} = \frac{\dfrac{m_B m_C M_0}{m_A (m_B + m_C)^2}}{\left(\dfrac{m_C}{m_B + m_C}\right)^2} = \frac{m_B M_0}{m_A m_C} \tag{200}$$

これより，

$$\boxed{\tan\theta = \sqrt{\frac{m_B M_0}{m_A m_C}}} \tag{201}$$

である。

式(201)の右辺分母に m_A, m_C があるので，m_A と m_C がともに大きい場合は右辺が小さくなり θ も小さくなる。たとえば，$Br + HI \rightarrow HBr + I$ という化学反応を想定して，$m_A = m_{Br} = 79$，$m_B = m_H = 1$，$m_C = m_I = 127$ を代入すると，$\theta = 8.2°$ となり，x-y 平面上で代表点が運動する領域は非常に狭い範囲に限定される[1]。この例のように，軽い原子が重い原子間で運動する場合(これを HLH のケースと呼ぶ[2])は skew angle が非常に小さくなる。対照的に，重い原子2個に

[1] 衝突過程の間，3原子が直線上を運動する(共線衝突)ことが前提である。
[2] H は heavy(重), L は light(軽)を意味している。

軽い原子が衝突するような LHH のケースでは, たとえば, H + BrI → HBr + I の場合, $\theta = 85.0°$ となり x 軸と y 軸がほぼ直交する。粒子 B が粒子 A と B に比べて大きい質量の場合(LHL)も skew angle は大きくなり，x 軸と y 軸はほぼ垂直に交わる。

付録7. 正準交換関係と Poisson 括弧

多粒子系の運動を重心運動と相対運動に分離できることは, 力学のテキストに普通に書かれていることであり, 本書でも, 多体系の場合について**付録1**および3体系の具体例を**付録6**で解説した。Jacobi 座標が“最強”の相対座標のとり方であることは誰も否定しないであろうが, 別の座標のとり方はないのであろうか。重心の座標は重心運動を分離するために必須であるから, これまでどおり採用する必要がある。次に, 各粒子の座標(位置)を図5に示すように, 重心から各粒子に向かうベクトルで指定してみよう(この座標のとり方は, 各粒子の座標として Jacobi 座標よりも先に思い付く座標のとり方ではないだろうか)。そして, 系内の粒子の位置を Jacobi 座標で定義する場合と, 重心から見た個々の粒子の位置で定義する場合とを比較してみよう。本付録では, まず, 2粒子系で考える(が, 一般性が失われるわけではない[1])。粒子1と粒子2の重心座標 $\boldsymbol{R}_{\rm cm}$, 2粒子の相対座標 $\boldsymbol{r}$, 重心系での(重心から見た)k 番目の粒子の座標 $\boldsymbol{R}_k$ を次のように定義する[2]。

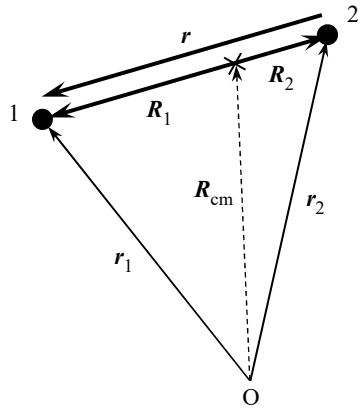

図5. 2粒子系の座標

$$\text{(重心)}\qquad \boldsymbol{R}_{\rm cm}=\frac{m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2}{M_0}=\frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{2}m_i\boldsymbol{r}_i \tag{202}$$

$$\text{(相対)}\qquad \boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2=\sum_{i=1}^{2}(-1)^{i+1}\boldsymbol{r}_i \tag{203}$$

$$\text{(粒子1)}\qquad \boldsymbol{R}_1=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_{\rm cm}=\frac{m_2}{M_0}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)=\frac{m_2}{M_0}\boldsymbol{r} \tag{204}$$

$$\text{(粒子2)}\qquad \boldsymbol{R}_2=\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_{\rm cm}=-\frac{m_1}{M_0}(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)=-\frac{m_1}{M_0}\boldsymbol{r} \tag{205}$$

なお, m_i は粒子 i の質量, $\boldsymbol{r}_i$ は粒子 i の空間固定座標での位置, M_0 は2粒子系全体の質量 (m_1+m_2)である。それぞれの座標に関する運動量は

$$\text{(重心)}\qquad \boldsymbol{P}_{\rm cm}=M_0\dot{\boldsymbol{R}}_{\rm cm}=\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2=\sum_{i=1}^{2}\boldsymbol{p}_i \tag{206}$$

$$\text{(相対)}\qquad \boldsymbol{p}=\mu_{12}\dot{\boldsymbol{r}}=\frac{m_1m_2}{M_0}(\dot{\boldsymbol{r}}_1-\dot{\boldsymbol{r}}_2)=\frac{1}{M_0}(m_2\boldsymbol{p}_1-m_1\boldsymbol{p}_2)=\frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{2}(-1)^{i+1}m_{3-i}\boldsymbol{p}_i \tag{207}$$

---

[1] Jacobi 座標も結局は多粒子系を順次2粒子系として扱っている(図2)。

[2] **付録6**では粒子の名称をアルファベット(A, B, …)で与えたが, 本付録では式表現上の必要から番号で呼ぶ(不統一で申し訳ありませんが御容赦ください)。

(粒子1)　　$\boldsymbol{P}_1 = m_1\dot{\boldsymbol{R}}_1 = \dfrac{m_1 m_2}{M_0}\dot{\boldsymbol{r}} = \mu_{12}\dot{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{p}$　　(208)

(粒子2)　　$\boldsymbol{P}_2 = m_2\dot{\boldsymbol{R}}_2 = -\dfrac{m_1 m_2}{M_0}\dot{\boldsymbol{r}} = -\mu_{12}\dot{\boldsymbol{r}} = -\boldsymbol{p}$　　(209)

と表すことができる。なお，$\boldsymbol{p}_i = m_i\dot{\boldsymbol{r}}_i$ は空間固定座標系での粒子 i の運動量，μ_{12} は粒子1と2の換算質量($m_1 m_2/M_0$)である。式(207)～(209)から次式が成り立つ。

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{P}_1 = -\boldsymbol{P}_2 \tag{210}$$

式(210)は，重心系で(重心に乗って)見ると，全粒子の運動量の和 $\boldsymbol{P}_1 + \boldsymbol{P}_2$ が0という力学の結論に一致している。式(210)より，相対運動エネルギー T_μ は

$$T_\mu = \frac{1}{2\mu_{12}}\boldsymbol{p}^2 = \frac{1}{2\mu_{12}}\boldsymbol{P}_1^2 = \frac{1}{2\mu_{12}}\boldsymbol{P}_2^2 \tag{211}$$

で表される。また，運動量演算子は式(210)の運動量に対応する座標による微分演算子を作ることにより，

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_1} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_2} \tag{212}$$

となり，相対運動エネルギーの演算子表現は，式(211)と式(212)から

$$\hat{T}_\mu = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{12}}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{r}^2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{12}}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}_1^2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{12}}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}_2^2} \tag{213}$$

となる。式(211)は，**付録6**で問題にした変換後の座標間の交差項 $\dot{\boldsymbol{P}}_1\dot{\boldsymbol{P}}_2$ を含んでおらず，座標変換が問題なく行われているように見える[1]。しかし！式(212)と式(213)は不可解である。なぜならば，式(203)～(205)で定義したように，$\boldsymbol{r}$，$\boldsymbol{R}_1$，$\boldsymbol{R}_2$ はすべて異なるから，それぞれを変数とした微分演算子が同じはずがない。にもかかわらず，式(212)では(符号の相違以外は)同じになっている。相対運動エネルギーについても(式(213))，異なる変数による演算子がすべて同じになっているのは不自然である。式(210)までの変形には問題がないから，式(210)から式(211)を導出する過程と式(211)から式(213)を導出する過程に問題があることになる。

以下で，これまでに噴出した疑問や問題点を解決しよう。上述した問題点はすべて古典論の表現から作った量子論での演算子に生じているから，作った(と思っている)演算子に問題が含まれていないかどうか確認することにする。量子論での演算子にとって非常に重要な性質は交換関係である。たとえば，ある座標演算子 $\hat{x}$ とそれに共役な[2]運動量演算子 $\hat{p}_x$ の間には次の関係が成り立つ。

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar \tag{214}$$

逆に言うと，座標演算子と運動量演算子は式(214)の交換関係を満たさなければならない[3]。2

[1] 見えるだけであることがあとでわかる。
[2] 現時点では，「共役な＝対応する」と解釈してよい。
[3] 交換関係を満たさなければ量子論的に正しい(＝正準な)演算子ではない。

つの演算子に対応する古典論での座標と運動量は，解析力学(Hamilton 力学)での正準方程式(Hamilton 方程式)[1]を満たす変数という意味で正準変数であり，式(214)の交換関係は正準交換関係と呼ばれる。また，正準変数である座標と運動量を互いに正準共役であるという。

以下では，本付録で定義した座標(式(202) ~ (205))とそれらの座標にともなう運動量(式(206) ~ (209))に関する演算子の交換関係を調べる。まずはじめに，重心の座標演算子 $\hat{\boldsymbol{R}}_{\mathrm{cm}}$ とその運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{P}}_{\mathrm{cm}}$ の交換関係を調べるが，その際，基本になるのは，もとの空間固定座標での正準交換関係

$$\boxed{[\hat{\boldsymbol{r}}_i, \hat{\boldsymbol{p}}_j] = \mathrm{i}\hbar\delta_{ij}} \tag{215}$$

である[2]($\hat{\boldsymbol{r}}_i$ は粒子 i の座標演算子， $\hat{\boldsymbol{p}}_j$ は粒子 j の運動量演算子， δ_{ij} は Kronecker のデルタ)。式(202)に対応する重心の座標演算子 $\hat{\boldsymbol{R}}_{\mathrm{cm}}$ は

$$\hat{\boldsymbol{R}}_{\mathrm{cm}} = \frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{2} m_i \hat{\boldsymbol{r}}_i \tag{216}$$

であり，式(206)に対応する重心の運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{P}}_{\mathrm{cm}}$ は

$$\hat{\boldsymbol{P}}_{\mathrm{cm}} = \sum_{j=1}^{2} \hat{\boldsymbol{p}}_j \tag{217}$$

であるから， $\hat{\boldsymbol{R}}_{\mathrm{cm}}$ と $\hat{\boldsymbol{P}}_{\mathrm{cm}}$ の交換関係は

$$[\hat{\boldsymbol{R}}_{\mathrm{cm}}, \hat{\boldsymbol{P}}_{\mathrm{cm}}] = \frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} m_i [\hat{\boldsymbol{r}}_i, \hat{\boldsymbol{p}}_j] \tag{218}\text{-1}$$

$$= \frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} m_i (\mathrm{i}\hbar)\delta_{ij} \tag{218}\text{-2}$$

$$= \frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{2} m_i (\mathrm{i}\hbar) \tag{218}\text{-3}$$

$$= \mathrm{i}\hbar \tag{218}\text{-4}$$

となり，正準交換関係が成立している。正準交換関係が満たされていれば，運動量演算子を $\boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}$ により

$$\hat{\boldsymbol{P}}_{\mathrm{cm}} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}} \tag{219}$$

---

[1] 系の Hamiltonian を H と書くとき，座標 $\boldsymbol{q} = (q_1, q_2, \ldots)$ および運動量 $\boldsymbol{p} = (p_1, p_2, \ldots)$ に関する $\dot{q}_i = \partial H/\partial p_i$, $\dot{p}_i = \partial H/\partial q_i$ を正準方程式(Hamilton 方程式)と呼ぶ。

[2] この交換関係は重心以外の座標と運動量の交換関係を調べる際にも必須である。

と書くことができるから[1]，重心の運動エネルギー演算子 $\hat{T}_{\mathrm{cm}}$ を

$$\hat{T}_{\mathrm{cm}} = \frac{1}{2M_0}\hat{\boldsymbol{P}}_{\mathrm{cm}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2M_0}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}^2} \tag{220}$$

と表すことができる。

次に，相対座標演算子 $\hat{\boldsymbol{r}}$ は式(203)より

$$\hat{\boldsymbol{r}} = \sum_{i=1}^{2}(-1)^{i+1}\hat{\boldsymbol{r}}_i \tag{221}$$

と書くことができ，相対運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{p}}$ は式(207)より

$$\hat{\boldsymbol{p}} = \frac{1}{M_0}\sum_{j=1}^{2}(-1)^{j+1}m_{3-j}\hat{\boldsymbol{p}}_j \tag{222}$$

と表すことができる。$\hat{\boldsymbol{r}}$ と $\hat{\boldsymbol{p}}$ の交換関係を調べると，

$$[\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}}] = \frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}(-1)^{i+1}(-1)^{j+1}m_{3-j}[\hat{\boldsymbol{r}}_i,\hat{\boldsymbol{p}}_j] \tag{223-1}$$

$$= \frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}(-1)^{i+1}(-1)^{j+1}m_{3-j}(\mathrm{i}\hbar)\delta_{ij} \tag{223-2}$$

$$= \frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{2}(-1)^{2(i+1)}m_{3-i}(\mathrm{i}\hbar) \tag{223-3}$$

$$= \frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{2}m_{3-i}(\mathrm{i}\hbar) \tag{223-4}$$

$$= \mathrm{i}\hbar \tag{223-5}$$

となるから正準交換関係を満たしており，正準量子化により相対運動量演算子を

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \tag{224}$$

と書くことができ，系全体の相対運動エネルギー演算子を

$$\hat{T}_{\mu} = \frac{1}{2\mu_{12}}\hat{\boldsymbol{p}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{12}}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{r}^2} \tag{225}$$

と表すことができる。

---

[1] 古典力学(解析力学)の正準変数を正準交換関係を満たす演算子に書き換えて量子力学での演算子を定める手続きを「正準量子化」という。たとえば，座標 x と運動量 p_x が正準共役であれば p_x を機械的に $-\mathrm{i}\hbar(\partial/\partial x)$ に書き換えれば量子論での運動量演算子 $\hat{p}_x$ を得ることができ，角度 θ と角運動量 L が正準共役であれば，角運動量演算子 $\hat{L}$ は機械的に $-\mathrm{i}\hbar(\partial/\partial\theta)$ で与えられる。

いよいよ次に，重心系での粒子1の座標演算子 $\hat{\boldsymbol{R}}_1$ と運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{P}}_1$ の交換関係を調べよう。$\hat{\boldsymbol{R}}_1$ については，式(204)から，

$$\hat{\boldsymbol{R}}_1 = \frac{m_2}{M_0}\hat{\boldsymbol{r}} \tag{226}$$

であり，$\hat{\boldsymbol{P}}_1$ は式(208)から，

$$\hat{\boldsymbol{P}}_1 = \mu_{12}\dot{\hat{\boldsymbol{r}}} = \hat{\boldsymbol{p}} \tag{227}$$

となる。したがって，交換関係は

$$[\hat{\boldsymbol{R}}_1, \hat{\boldsymbol{P}}_1] = \frac{m_2}{M_0}[\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}] \tag{228}$$

となるが，$[\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}]$ については，すでに式(223)で得た結果を利用することができ，

$$[\hat{\boldsymbol{R}}_1, \hat{\boldsymbol{P}}_1] = \frac{m_2}{M_0}\mathrm{i}\hbar \tag{229}$$

となる。値が $\mathrm{i}\hbar$ になっていないので，$\hat{\boldsymbol{R}}_1$ と $\hat{\boldsymbol{P}}_1$ の間には正準交換関係が成り立たたないことがわかる。したがって，運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{P}}_1$ を

$$\hat{\boldsymbol{P}}_1 = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_1} \tag{230}$$

として与えることができない。つまり，古典論の式(208)あるいは式(211)で $\boldsymbol{P}_1$ により相対運動が表されているように見えたが，$\boldsymbol{P}_1$ は $\boldsymbol{R}_1$ の共役な運動量ではなく正準変数でもないので，相対運動を表すにはふさわしくない変数である。重心系での粒子2についても粒子1の場合と同様に，

$$[\hat{\boldsymbol{R}}_2, \hat{\boldsymbol{P}}_2] = \frac{m_1}{M_0}[\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}}] = \frac{m_1}{M_0}\mathrm{i}\hbar \tag{231}$$

となるから，やはり正準交換関係が成っておらず，$\boldsymbol{R}_2$ を相対運動を表す座標として用いるべきでない。

以上のことから，系全体の運動から重心運動を分離した相対運動を表現する座標と運動量として正準交換関係を満たしているのは，式(203) ~ (209)のうち相対座標 $\boldsymbol{r}$ と相対運動量 $\boldsymbol{p}$ だけであり，重心から見た粒子の座標からは，正準量子化により運動量演算子を作ることができないことがわかる。式(212)と式(213)で不可解なことが起こっていたのは，正準交換関係を満たさない座標と運動量を用いて演算子を機械的に作ったことが原因である。

以上，量子論での演算子の正準交換関係を利用して座標と運動量が正準共役かどうかを判定したが, 正準量子化できるかどうかを古典論の変数(座標と運動量)を使って判定できないだろうか。実は，それを行うための“道具”が「Poisson 括弧[1]」である。正準共役な座標 $\boldsymbol{q} = (q_1, q_2, \ldots)$ と運動量 $\boldsymbol{p} = (p_1, p_2, \ldots)$ の関数である物理量(力学量)A と B について，Poisson

[1] Poisson は，古くは「ポアッソン」と読まれていたが，最近は「ポアソン」と読まれることが多い。

括弧は次式で定義される[1]。

$$\{A,B\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial B}{\partial q_i} \right) \tag{232}$$

正準変数である $(q_1, q_2, \ldots)$ と $(p_1, p_2, \ldots)$ の中から q_m と p_n を選び，$A = q_m$，$B = p_n$ として Poisson 括弧に代入すると，

$$\{q_m, p_n\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial q_m}{\partial q_i}\frac{\partial p_n}{\partial p_i} - \frac{\partial q_m}{\partial p_i}\frac{\partial p_n}{\partial q_i} \right) \tag{233}$$

となるが，右辺第1項の

$$\frac{\partial q_m}{\partial q_i}\frac{\partial p_n}{\partial p_i} \tag{234}$$

は，$i = m = n$ のときのみ値1をとる。i は和をとる際に順次変わるので，どこかで(1回だけ) $n = m$ に一致する。したがって，式(234)は

$$\frac{\partial q_m}{\partial q_i}\frac{\partial p_n}{\partial p_i} = \delta_{mn} \tag{235}$$

となる(δ_{mn} はクロネッカーのデルタ)。一方，式(233)の右辺第2項は常に

$$\frac{\partial q_m}{\partial p_i}\frac{\partial p_n}{\partial q_i} = 0 \tag{236}$$

であるから，式(233)は

$$\{q_m, p_n\} = \delta_{mn} \tag{237}$$

となる。これが，古典力学での座標 q_m と運動量 p_n が正準変数であることの条件である。変数 $\boldsymbol{q}$ と $\boldsymbol{p}$ を新しい変数 $\boldsymbol{Q} = (Q_1, Q_2, \ldots)$ と $\boldsymbol{P} = (P_1, P_2, \ldots)$ に変換した場合も，

$$\{Q_m, P_n\} = \delta_{mn} \tag{238}$$

が成り立つとき変数 Q_m と P_n が正準変数となり，変数変換 $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}) \to (\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{P})$ を正準変換と呼ぶ。したがって，変換によりできた新しい座標系において Q_m と P_m の Poisson 括弧が

$$\{Q_m, P_m\} = 1 \tag{239}$$

[1] 通常，Poisson 括弧には{　}が使用され，演算子の交換関係には[　]が使用される。

を満たせば，Q_m と P_m が互いに正準共役であり，量子論での運動量演算子 $\hat{P}_m$ を

$$\hat{P}_m = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial Q_m} \tag{240}$$

により作ることができ，座標演算子 $\hat{Q}_m$ と運動量演算子 $\hat{P}_m$ は正準交換関係

$$[\hat{Q}_m, \hat{P}_m] = \mathrm{i}\hbar \tag{241}$$

を満足する。以上のことから，正準量子化が可能かどうかは，Poisson 括弧が1になるかどうか(式(239))で判定すればよいことになる。その具体的な判定を式(202)～(209)の座標と運動量について行ってみよう。

最初に，重心の $\boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}$ と $\boldsymbol{P}_{\mathrm{cm}}$ の Poisson 括弧を計算する。Poisson 括弧の計算式(232)との対応は，$A = \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}$，$B = \boldsymbol{P}_{\mathrm{cm}}$，$q_i = \boldsymbol{r}_i$，$p_i = \boldsymbol{p}_i$ であるから，式(202)および式(206)を参照して計算すると，

$$\{\boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}, \boldsymbol{P}_{\mathrm{cm}}\} = \sum_{i=1}^{2}\left(\frac{\partial \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\frac{\partial \boldsymbol{P}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{p}_i} - \frac{\partial \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{p}_i}\frac{\partial \boldsymbol{P}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\right) \tag{242}\text{-1}$$

$$= \left(\frac{\partial \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{r}_1}\frac{\partial \boldsymbol{P}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{p}_1} - \frac{\partial \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{p}_1}\frac{\partial \boldsymbol{P}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{r}_1}\right) + \left(\frac{\partial \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{r}_2}\frac{\partial \boldsymbol{P}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{p}_2} - \frac{\partial \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{p}_2}\frac{\partial \boldsymbol{P}_{\mathrm{cm}}}{\partial \boldsymbol{r}_2}\right) \tag{242}\text{-2}$$

$$= \left(\frac{m_1}{M_0}(1) - (0)(0)\right) + \left(\frac{m_2}{M_0}(1) - (0)(0)\right) \tag{242}\text{-3}$$

$$= \frac{m_1}{M_0} + \frac{m_2}{M_0} = \frac{m_1 + m_2}{M_0} = 1 \tag{242}\text{-4}$$

となり，Poisson 括弧が1に等しいので $\boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}$ と $\boldsymbol{P}_{\mathrm{cm}}$ は正準共役であり，正準量子化により，純心の運動量演算子

$$\hat{\boldsymbol{P}}_{\mathrm{cm}} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_{\mathrm{cm}}} \tag{243}$$

を得ることができる(式(219))。

次に，相対座標の $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p}$ については，式(203)と式(207)を参照して計算すると，

$$\{\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}\} = \sum_{i=1}^{2}\left(\frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\frac{\partial \boldsymbol{p}}{\partial \boldsymbol{p}_i} - \frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial \boldsymbol{p}_i}\frac{\partial \boldsymbol{p}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\right) \tag{244}\text{-1}$$

$$= \left(\frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial \boldsymbol{r}_1}\frac{\partial \boldsymbol{p}}{\partial \boldsymbol{p}_1} - \frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial \boldsymbol{p}_1}\frac{\partial \boldsymbol{p}}{\partial \boldsymbol{r}_1}\right) + \left(\frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial \boldsymbol{r}_2}\frac{\partial \boldsymbol{p}}{\partial \boldsymbol{p}_2} - \frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial \boldsymbol{p}_2}\frac{\partial \boldsymbol{p}}{\partial \boldsymbol{r}_2}\right) \tag{244}\text{-2}$$

$$= \left((1)\frac{m_2}{M_0} - (0)(0)\right) + \left[(-1)\left(-\frac{m_1}{M_0}\right) - (0)(0)\right] \tag{244}\text{-3}$$

$$= \frac{m_2}{M_0} + \frac{m_1}{M_0} = \frac{m_2 + m_1}{M_0} = 1 \tag{244}\text{-}4$$

となるから，$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p}$ が正準共役であることがわかる。したがって，相対運動の運動量演算子

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \tag{245}$$

を作ることができる(式(224))。

いよいよ次は $\boldsymbol{R}_1$ と $\boldsymbol{P}_1$ である。式(204)と式(208)を参照して計算すると，

$$\{\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{P}_1\} = \sum_{i=1}^{2} \left(\frac{\partial \boldsymbol{R}_1}{\partial \boldsymbol{r}_i} \frac{\partial \boldsymbol{P}_1}{\partial \boldsymbol{p}_i} - \frac{\partial \boldsymbol{R}_1}{\partial \boldsymbol{p}_i} \frac{\partial \boldsymbol{P}_1}{\partial \boldsymbol{r}_i} \right) \tag{246}\text{-}1$$

$$= \left(\frac{\partial \boldsymbol{R}_1}{\partial \boldsymbol{r}_1} \frac{\partial \boldsymbol{P}_1}{\partial \boldsymbol{p}_1} - \frac{\partial \boldsymbol{R}_1}{\partial \boldsymbol{p}_1} \frac{\partial \boldsymbol{P}_1}{\partial \boldsymbol{r}_1} \right) + \left(\frac{\partial \boldsymbol{R}_1}{\partial \boldsymbol{r}_2} \frac{\partial \boldsymbol{P}_1}{\partial \boldsymbol{p}_2} - \frac{\partial \boldsymbol{R}_1}{\partial \boldsymbol{p}_2} \frac{\partial \boldsymbol{P}_1}{\partial \boldsymbol{r}_2} \right) \tag{246}\text{-}2$$

$$= \left(\frac{m_2}{M_0} \frac{m_2}{M_0} - (0)(0) \right) + \left[\left(-\frac{m_2}{M_0} \right) \left(-\frac{m_1}{M_0} \right) - (0)(0) \right] \tag{246}\text{-}3$$

$$= \frac{m_2^2}{M_0^2} + \frac{m_1 m_2}{M_0^2} = \frac{m_2(m_2 + m_1)}{M_0^2} = \frac{m_2 M_0}{M_0^2} = \frac{m_2}{M_0} \neq 1 \tag{246}\text{-}4$$

となり，Poisson 括弧が1に等しくないので，$\boldsymbol{R}_1$ と $\boldsymbol{P}_1$ は正準共役ではなく，正準量子化により運動量演算子を作ることができない。したがって，式(212)の第3式($-\mathrm{i}\hbar(\partial/\partial \boldsymbol{R}_1)$)は誤りである。$\{\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{P}_1\}$ の値として得られた m_2/M_0 は，演算子の交換関係 $[\hat{\boldsymbol{R}}_2, \hat{\boldsymbol{P}}_2]$ が $\mathrm{i}\hbar$ にならず $(\mathrm{m}_2/M_0)\mathrm{i}\hbar$ となった(式(229))ことに対応しており，Poisson 括弧の結果が1にならない場合，その因子倍だけ量子論の交換関係の結果が $\mathrm{i}\hbar$ と異なることがわかる[1]。

(もう，結果はわかっているが) $\boldsymbol{R}_2$ と $\boldsymbol{P}_2$ について，式(205)と式(209)を参照して計算すると，

$$\{\boldsymbol{R}_2, \boldsymbol{P}_2\} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{R}_2}{\partial \boldsymbol{r}_1} \frac{\partial \boldsymbol{P}_2}{\partial \boldsymbol{p}_1} - \frac{\partial \boldsymbol{R}_2}{\partial \boldsymbol{p}_1} \frac{\partial \boldsymbol{P}_2}{\partial \boldsymbol{r}_1} \right) + \left(\frac{\partial \boldsymbol{R}_2}{\partial \boldsymbol{r}_2} \frac{\partial \boldsymbol{P}_2}{\partial \boldsymbol{p}_2} - \frac{\partial \boldsymbol{R}_2}{\partial \boldsymbol{p}_2} \frac{\partial \boldsymbol{P}_2}{\partial \boldsymbol{r}_2} \right) \tag{247}\text{-}1$$

$$= \left[\left(-\frac{m_1}{M_0} \right) \left(-\frac{m_2}{M_0} \right) - (0)(0) \right] + \left[\frac{m_1}{M_0} \frac{m_1}{M_0} - (0)(0) \right] \tag{247}\text{-}2$$

$$= \frac{m_1 m_2}{M_0^2} + \frac{m_1^2}{M_0^2} + = \frac{m_1(m_2 + m_1)}{M_0^2} = \frac{m_1 M_0}{M_0^2} = \frac{m_1}{M_0} \neq 1 \tag{247}\text{-}3$$

となり，確かに $\boldsymbol{R}_2$ と $\boldsymbol{P}_2$ も正準共役ではなく，正準量子化できない。したがって，式(212)の第4式($-\mathrm{i}\hbar(\partial/\partial \boldsymbol{R}_2)$)は誤りである。

式(246)は m_2/M_0 という値を与えているが，これを強引に1にするように座標の定義を変えれば正準共役な座標と運動量が得られるのではないかと考えるかもしれない[2]。そのためには，

---

[1] 古典力学の Poisson 括弧 $\{A, B\}$ と量子力学の交換関係 $[\hat{A}, \hat{B}]$ は $\{A, B\} \leftrightarrow [\hat{A}, \hat{B}](1/\mathrm{i}\hbar)$ という対応関係にある。

[2] これは筆者が学生時代に思い付いた姑息な手段です。

式(204)で定義した $\boldsymbol{R}_1$ に m_2/M_0 の逆数である M_0/m_2 をかければよいが，その結果，$\boldsymbol{R}_1$ は相対座標 $\boldsymbol{r}$ なってしまうから新しい座標変換を生み出すことにはならない。同様に，$\boldsymbol{R}_2$ に M_0/m_1 をかけると Poisson 括弧の値は1になるが，この場合も相対座標に戻るだけで新しい変換にはならない。

2粒子系で重心座標 $\boldsymbol{R}_{\rm cm}$ と相対座標 $\boldsymbol{r}$ を定義することは Jacobi 座標の2粒子版であるから，Jacobi 座標(あるいは質量加重座標)に対応する運動量は正準共役であることは(当然)予想されることであるが，**付録6**ではその点を確認しないまま相対座標を Jacobi 座標(あるいは質量加重座標)で定義して運動量演算子を作った。そこで，念押しの意味で，**付録6**の3粒子系の場合について Poisson 括弧が1になるかどうか(1になることを)確認しておこう。

まず，Jacobi 座標として定義した座標(式(185)と式(186))について，それぞれの運動量との Poisson 括弧を計算する。粒子 A $\leftrightarrow j=3$，粒子 B $\leftrightarrow j=2$，粒子 C $\leftrightarrow j=1$ と対応であるから，

$$\mu_{\rm BC}=\mu_{12}=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{248}$$

および

$$\mu=\frac{m_3(m_1+m_2)}{M_0} \tag{249}$$

であることに注意して，ρ_1，ρ_2 を空間固定座標で表すと，

$$\rho_1=r_{\rm BC}=x_1-x_2 \tag{250}$$

$$\rho_2=r_{\rm AB}+\frac{m_{\rm C}}{m_{\rm B}+m_{\rm C}}r_{\rm BC}=x_2-x_3+\frac{m_1}{m_2+m_1}(x_1-x_2) \tag{251}\text{-}1$$

$$=\frac{m_1}{m_1+m_2}x_1+\left(1-\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)x_2-x_3 \tag{251}\text{-}2$$

$$=\frac{m_1}{m_1+m_2}x_1+\frac{m_2}{m_1+m_2}x_2-x_3 \tag{251}\text{-}3$$

となる。それぞれの座標に沿う運動量を与える換算質量は式(189)-3から ρ_1 については $\mu_{\rm BC}(=\mu_{12})$，ρ_2 については μ であるから，それぞれの座標に対応する運動量は

$$P_{\rho_1}=\mu_{\rm BC}\dot{\rho}_1=\mu_{12}\dot{\rho}_1=\mu_{12}(\dot{x}_1-\dot{x}_2) \tag{252}\text{-}1$$

$$=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}(\dot{x}_1-\dot{x}_2) \tag{252}\text{-}2$$

$$=\frac{1}{m_1+m_2}(m_2p_1-m_1p_2) \tag{252}\text{-}3$$

$$=\frac{m_2}{m_1+m_2}p_1-\frac{m_1}{m_1+m_2}p_2 \tag{252}\text{-}4$$

および,

$$P_{\rho_2} = \mu\dot{\rho}_2 = \mu\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{x}_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2}\dot{x}_2 - \dot{x}_3\right) \tag{253)-1}$$

$$= \frac{m_3(m_1+m_2)}{M_0}\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{x}_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2}\dot{x}_2 - \dot{x}_3\right) \tag{253)-2}$$

$$= \frac{m_3}{M_0}m_1\dot{x}_1 + \frac{m_3}{M_0}m_2\dot{x}_2 - \frac{m_1+m_2}{M_0}m_3\dot{x}_3 \tag{253)-3}$$

$$= \frac{m_3}{M_0}p_1 + \frac{m_3}{M_0}p_2 - \frac{m_1+m_2}{M_0}p_3 \tag{253)-3}$$

となり，Poisson 括弧を計算する準備ができた。まず，ρ_1 と P_{ρ_1} について計算すると，

$$\{\rho_1, P_{\rho_1}\} = \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial\rho_1}{\partial x_i}\frac{\partial P_{\rho_1}}{\partial p_i} - \frac{\partial\rho_1}{\partial p_i}\frac{\partial P_{\rho_1}}{\partial x_i}\right) = \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial\rho_1}{\partial x_i}\frac{\partial P_{\rho_1}}{\partial p_i}\right) \tag{254)-1}$$

$$= \frac{\partial\rho_1}{\partial x_1}\frac{\partial P_{\rho_1}}{\partial p_1} + \frac{\partial\rho_1}{\partial x_2}\frac{\partial P_{\rho_1}}{\partial p_2} + \frac{\partial\rho_1}{\partial x_3}\frac{\partial P_{\rho_1}}{\partial p_3} \tag{254)-2}$$

$$= (1)\frac{m_2}{m_1+m_2} + (-1)\left(-\frac{m_1}{m_1+m_2}\right) + (0)(0) = 1 \tag{254)-3}$$

を得る。次に，ρ_2 と P_{ρ_2} については，

$$\{\rho_2, P_{\rho_2}\} = \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial\rho_2}{\partial x_i}\frac{\partial P_{\rho_2}}{\partial p_i} - \frac{\partial\rho_2}{\partial p_i}\frac{\partial P_{\rho_2}}{\partial x_i}\right) = \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial\rho_2}{\partial x_i}\frac{\partial P_{\rho_2}}{\partial p_i}\right) \tag{255)-1}$$

$$= \frac{\partial\rho_2}{\partial x_1}\frac{\partial P_{\rho_2}}{\partial p_1} + \frac{\partial\rho_2}{\partial x_2}\frac{\partial P_{\rho_2}}{\partial p_2} + \frac{\partial\rho_2}{\partial x_3}\frac{\partial P_{\rho_2}}{\partial p_3} \tag{255)-2}$$

$$= \left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)\frac{m_3}{M_0} + \left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)\frac{m_3}{M_0} + (-1)\left(-\frac{m_1+m_2}{M_0}\right) \tag{255)-3}$$

$$= \frac{m_1m_3 + m_2m_3}{(m_1+m_2)M_0} + \frac{m_1+m_2}{M_0} \tag{255)-4}$$

$$= \frac{m_3}{M_0} + \frac{m_1+m_2}{M_0} = 1 \tag{255)-5}$$

となるから，$(x_1, x_2, x_3), (p_1, p_2, p_3) \rightarrow (\rho_1, \rho_2, x_{\mathrm{cm}}), (P_{\rho_1}, P_{\rho_2}, P_{\mathrm{cm}})$[1]という変換は正準変換であり，変換後もすべて正準変数であるから，運動量演算子を正準量子化で作ることができる。

次に，質量加重座標である式(190)と式(191)の場合について確かめよう。式(190)より $x = \rho_2$ であるが，ρ_2 はすでに式(251)で得ている(ラッキー)。一方，y は式(190)より

[1] $P_{\mathrm{cm}} = M_0\dot{x}_{\mathrm{cm}}$ である。

$$y=\left(\frac{\mu_{\mathrm{BC}}}{\mu}\right)^{1/2}\rho_1=\left(\frac{\mu_{12}}{\mu}\right)^{1/2}\rho_1 \tag{256}$$

であるが，これは単に，Jacobi 座標 ρ_1 (式(250))に因子 $(\mu_{12}/\mu)^{1/2}$ をかけたものであるから，Poisson 括弧の計算においては，ρ_1 に関する Poisson 括弧の計算結果に $(\mu_{12}/\mu)^{1/2}$ をかけるだけでよい。また，座標 x にともなう運動量 P_x を与える換算質量は μ であり(式(192))，$P_x=\mu\dot{x}=\mu\dot{\rho}_2=P_{\rho_2}$ であるから，これもすでに式(253)で得ている(またまたラッキー)。残る，座標 y にともなう運動量 P_y についても運動量を与える換算質量は μ であり(式(192))，

$$P_y=\mu\dot{y}=\mu\left(\frac{\mu_{\mathrm{BC}}}{\mu}\right)^{1/2}\dot{\rho}_1=(\mu\mu_{12})^{1/2}\dot{\rho}_1 \tag{257}$$

となるが，これは式(252)に $(\mu/\mu_{12})^{1/2}$ をかけたものに等しい。x と P_x の Poisson 括弧 $\{x,P_x\}$ は $\{\rho_2,P_{\rho_2}\}$ (式(255))に等しいから1に等しい。y と P_y の Poisson 括弧は

$$\{y,P_y\}=\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\frac{\partial P_y}{\partial p_i}-\frac{\partial y}{\partial p_i}\frac{\partial P_y}{\partial x_i}\right)=\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\frac{\partial P_y}{\partial p_i}\right) \tag{258}$$

という形であるが，上述した因子を式(258)に書き込むと，

$$\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\frac{\partial P_y}{\partial p_i}\right)=\sum_{i=1}^{3}\left[\left(\frac{\mu_{12}}{\mu}\right)^{1/2}\frac{\partial\rho_1}{\partial x_i}\left(\frac{\mu}{\mu_{12}}\right)^{1/2}\frac{\partial P_{\rho_1}}{\partial p_i}\right]=\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial\rho_1}{\partial x_i}\frac{\partial P_{\rho_1}}{\partial p_i}\right) \tag{259}$$

となり，結果的に $\{\rho_1,P_{\rho_1}\}$ (式(254))と同じもの，つまり1になる。したがって，$(x_1,\ x_2,\ x_3)$，$(p_1,\ p_2,\ p_3)\ \rightarrow\ (x,\ y,\ x_{\mathrm{cm}})$, $(P_x,\ P_y,\ P_{\mathrm{cm}})$ という変換も正準変換であり，変換後の変数もすべて正準変数である。

最後に，もう1つの質量加重座標である式(195)と式(196)について計算しよう。この場合も，空間固定座標で表し直す必要はなく，すでに計算した結果を使えばよい。まず，Q_1 は，

$$Q_1=\mu_{\mathrm{BC}}^{1/2}\rho_1=\mu_{12}^{1/2}\rho_1 \tag{260}$$

であるから，式(250)に $\mu_{12}^{1/2}$ をかけたものである。次に，Q_2 は

$$Q_2=\mu^{1/2}\rho_2 \tag{261}$$

であるから，式(251)に $\mu^{1/2}$ をかけたものである。Q_1 にともなう運動量を与える換算質量は1であるから(式(197))，

$$P_1=\mu_{12}^{1/2}\dot{\rho}_1 \tag{262}$$

となり，これは，式(252)に $\mu_{12}^{-1/2}$ をかけたものである。Q_2 にともなう運動量は

$$P_2=\mu^{1/2}\dot{\rho}_2 \tag{263}$$

は，式(253)に $\mu^{-1/2}$ をかけたものである。Q_1 と P_1 の Poisson 括弧を計算する際には，式(254)に $\mu_{12}^{1/2}$ と $\mu_{12}^{-1/2}$ をかけることになるから因子が相殺して結果は式(254)と同じであり，Q_2 と P_2

の Poisson 括弧を計算した結果は，式(255)に $\mu^{1/2}$ と $\mu^{-1/2}$ をかけたものに等しいからやはり1になる。したがって，$(x_1, x_2, x_3), (p_1, p_2, p_3) \rightarrow (Q_1, Q_2, x_{\mathrm{cm}}), (P_1, P_2, P_{\mathrm{cm}})$ という変換も正準変換であり，変換後の変数もすべて正準変数である。

量子論のテキストや講義などで，「演算子を作る際に，座標 x はそのままで演算子となるが，運動量 p_x の演算子[1]を作るには

$$p_x \longrightarrow -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x} \tag{264}$$

という置き換えをする必要がある」というように表現されることがあるが，以上の議論により，

$$(\text{運動量演算子}) = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial(\text{座標})} \tag{265}$$

という機械的で杓子定規な置き換えでは，正しい運動量演算子を作ることができるとは限らないことが理解できたであろう。量子論での正準交換関係を満たす座標演算子と運動量演算子を作るためには，古典論で対応する座標と運動量の Poisson 括弧が1でなければならないのである。

式(215)と式(237)から量子論の交換関係と Poisson 括弧の関係として

$$\frac{[\quad,\quad]}{\mathrm{i}\hbar} = \{\quad,\quad\} \tag{266}$$

が得られる。同式は量子論と古典論の関係を表す式として，1925年に Dirac によって示された。

[1] 正確に表現すると，座標表示の運動量演算子である。

文献

1. G. Fischer, *Vibronic Coupling*, Academic Press, London, 1984.
2. H. C. Longuett-Higgins, Some Recent Developments in the Theory of Molecular Energy Levels. In *Advances in Spectroscopy*. Vol. 2, H. W. Thompson ed., John Wiley & Sons, New York, 1961; pp. 429–472.
3. M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1978; Chap. 25, pp. 551–555.
4. D. Rapp, *Quantum Mechanics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1971; Chap. 19, pp. 349–351.
5. 朽津耕三，平石次郎 訳「量子力学入門」培風館，1980年(初版，第3刷)；第8章 pp. 166–169. (原著：H. L. Strauss, *Quantum Mechanics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1968.)
6. 小谷正博，幸田清一郎，染田清彦 著，近藤 保 編「大学院講義物理化学」東京化学同人，1997年(第1版，第1刷)；第2章 pp. 35–40，第4章 pp. 185–190.
7. 望月和子「量子物理」オーム社，1977年(第1版，第2刷)；第10章 pp. 165–167.
8. C. J. Ballhausen and A. E. Hansen, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **23**, 15 (1972).
9. S. H. Lin and H. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, **71**, 3415 (1974).
10. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford, 1966.
11. T. Azumi and K. Matsuzaki, What does the term “vibronic coupling” mean? In *Photochem. Photobiol.*, **25**, 315 (1977).
12. (a) 伊藤伸泰，早野龍五 監訳「グライナー 量子力学」シュプリンガー・フェアラーク東京，1991年(初版) (英語版原著 : W. Greiner, *Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.)
    (b) 伊藤伸泰，早野龍五 監訳「量子力学 概論」シュプリンガー・ジャパン，2011年(新装版) および 伊藤伸泰，早野龍五 監訳「量子力学 概論」 丸善出版，2012年(新装版) (英語版原著：W. Greiner, *Quantum Mechanics: An Introduction*, 3rd ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.)
    (c) 英語版：W. Greiner, *Quantum Mechanics: An Introduction*, 4th ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000.
13. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, Amsterdam, 1966.
14. J. O. Hirshfelder and W. J. Meath, *Adv. Chem. Phys.*, **12**, 3 (1967).
15. P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.*, **28**, 422 (1968).
16. J. Jortner, S. A. Rice, and R. M. Hochstrasser, *Adv. Photochem.*, **7**, 149 (1969).
17. W. Kolos, *Adv. Quantum Chem.*, **5**, 99 (1970).
18. P. A. Geldof, R. P. H. Rettschnick, and G. J. Hoytink, *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 549 (1971).
19. R. Engleman, *The Yahn–Teller Effect in Molecules and Crystals*, Wiley, New York, 1972.

謝辞

原稿をお読みいただき，貴重な御助言をくださった村上友一 氏に感謝申しあげます。

Born–Oppenheimer 近似と断熱近似

1980年　1月 24日　初版第1刷
2010年　8月 10日　第2版第9刷
2015年 10月　4日　第3版第11刷
2017年　9月　3日　第4版第4刷
2020年 11月 15日　第5版第14刷
2021年　9月 23日　第6版第8刷

著者　山﨑 勝義
発行　漁火書店
検印 山﨑

印刷　ブルーコピー
製本　ホッチキス