

第3章 量子力学の暁

18世紀の後半に入るとヨーロッパにおいては産業革命の進展より重工業が盛んになってきた。とりわけ製鉄業はあらゆる産業に良質な素材である鉄を提供するために重要な産業であった。このため鉄を作る溶鉱炉の温度を一定に保つことが求められた。当時においてはそれは職人の勘に頼っていて科学的に測定する手段がなかった。溶鉱炉の温度管理を客観的な物理に裏付けられた方法で測定することが急務であった。このように産業界からの要請で、溶鉱炉の内部の炎に含まれる光のスペクトルについての研究が急速に進展した。溶鉱炉は黒体と言われる理想的な光を放出する輻射体に置き換えられて、その内部の光の輻射に関する性質が調べられた。ウィーン、レイリー・ジーンズ、ボルツマン等の先駆的な研究に続いて、1900年にベルリン大学教授プランクにより量子力学への扉が開かれた。続いて、1905年にはアインシュタインの光量子仮説、1911年のラザフォードの原子模型、1913年ボーアによる水素原子の光のスペクトルの説明等の前期量子論を経て、量子力学の完全な形式が1925年に完成する。この章においては、このような量子力学に至る道程について解説する。

3.1 プランクの黒体輻射の理論

物体を熱すれば赤外線・紫外線を含んだ光を放出する。温度が低いうちは赤みを帯びた光を出しているが、温度を上げていくにつれて、物体は白熱化してくることは日常目にすることである。キルヒホッフの法則によれば、ある波長の光を吸収する物体は、またその波長の光を放出する。波長によらずに、すべての波長帯の光を吸収しまた放出する物体を黒体と言う。実際には、黒体とは、例えば鉄とか銅の中空の容器の内面に煤を塗った空洞である。これに小さい窓をつけ内部を観測する。温度を一定の T に保てば、光の連続スペクトルが観測され、エネルギー分布がその温度特有な形をする。温度を変化させれば、エネルギー分布

も高振動数の光のほうへ変化していく。この連続スペクトルのエネルギー分布が図 3.1 に示してある。放射をある種の粒子と考え、古典熱力学の考えに基づいてウィーンは 1896 年に

$$I(\nu, T) = b\nu^3 e^{-a\nu/T}$$

を提出した。 a, b を適当にとると、図 3.1 の一点鎖線の曲線に示すように高振動数領域において実験式とあう式となっているが、低振動数領域では顕著な食い違いが見られる。また、1900 年春には、レーリー・ジーンズは、光の波動論と熱力学に基づいて

$$I(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

を提出した。 k はボルツマン常数であり $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/T}$ である。

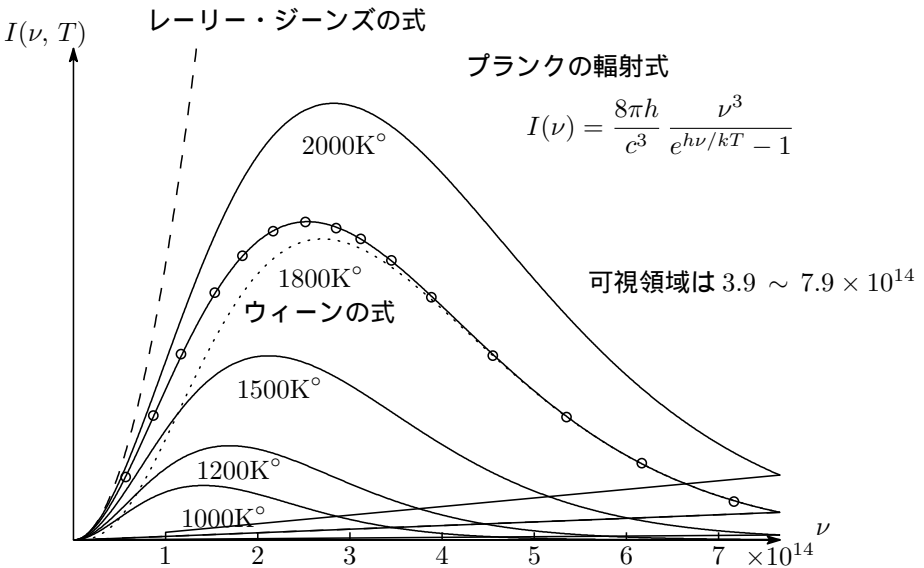


図 3.1 黒体放射のスペクトル分布

図 3.1 に示すようにこの式は、低振動数領域では少しはあっているが、高振動数領域ではまったくあっていないばかりでなく、光の全エネルギーが無量大と

なってしまう。このようにして古典力学の考えでは空洞輻射のエネルギー分布の説明は困難となる。このうちレーリー・ジーンズの式がどのようにして出てきたかを説明しておく。

前に見たように光は波動として運動している。波動のエネルギーの源は振動であるので、一次元の調和振動子を考える。運動方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$

で与えられる。この運動方程式の解は一般に、 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ として

$$x = A \sin(\omega t + \delta)$$

となる。この振動子の全エネルギーは

$$E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k A^2$$

となる。古典力学では、初期条件として A の値を任意に取ることができるので、振動子の取り得るエネルギーは、連続的な任意の値となる。

このような振動子が、温度 T で熱平衡の状態であるときの平均エネルギーは、ボルツマン分布

$$N = N_0 \exp(-E/kT)$$

により、次の式で与えられる。

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty dE E \exp(-E/kT)}{\int_0^\infty dE \exp(-E/kT)} = kT$$

この値 kT が、1 振動子あたりの平均エネルギーである。

次に、空間の単位体積中の振動子の数を調べる。まず一辺 L の立方体の中の、波動方程式の解は、 n_x, n_y, n_z を 0 を含む自然数とすると

$$\psi(t, x, y, z) = A \sin\left(\omega t - \frac{\pi n_x}{L} x - \frac{\pi n_y}{L} y - \frac{\pi n_z}{L} z\right)$$

となる。 $\omega = 2\pi\nu$ だから

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

これより

$$n_x = \frac{2L}{c} \nu_x, \quad n_y = \frac{2L}{c} \nu_y, \quad n_z = \frac{2L}{c} \nu_z$$

を定義すると

$$\Delta N = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{2L}{c} \right)^3 4\pi \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

となる。最初に $1/8$ がかかっているのは、 ν_x, ν_y, ν_z はすべて正だからである。光の場合は、横波で成分が2個あるから、これを2倍する。

以上より、放射のエネルギー密度は

$$I(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \dots \text{レイリージーンズの式}$$

で与えられる。図 3.1 に見られるように、振動数 ν が小さい時は、実験とあうが、大きくなると全く外れる。さらに重大な欠陥は、 ν について積分すると発散してしまうことである。これは放射の全エネルギーが無限大になることであり論外な結果となる。

これに対して、1900年12月、ドイツの物理学者プランク (Max Planck) は、レイリージーンズの式とウィーンの式を内挿する次の式を考え実験と合う式を得た。

$$I(\nu, T) = \frac{b\nu^3}{e^{a\nu/T} - 1}$$

実際 ν が大きいときはウィーンの式になり、 ν が小さいときは $b/a = 8\pi k/c^3$ とするとレイリージーンズの式に一致する。さらに、 $a = h/k$ として、

$$h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad \dots \quad \text{プランク定数} \quad (3.1)$$

とすると、すべての温度、すべての振動数領域で実験と合う式が得られる。

プランクの偉大なところは、この実験と合う式を得たことに満足せず、その物理的な深い意味を探索したことである。プランクは上で述べたような古典力学とはまったく相容れないエネルギーの離散化を導入してこの実験式を説明した。すなわち、光のエネルギーは $h\nu$ (h は定数) を単位として、

$$E_n = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.2)$$

にしたがって放出されると仮定して、実験を説明した。上と同様にして、ボルツマンの分布則を使って計算すると、1 振動子あたりの平均エネルギーは

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-nh\nu/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu/kT)} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

となる。この式を使うと、輻射のエネルギー密度は

$$I(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1} \cdots \text{Plank の輻射公式}$$

となる。 h はプランク定数といわれる量子論における基本定数で、上で与えられる数値とすると図 3.1 の $T = 1800^\circ$ に見られるように実験と見事に一致する。 h のあたりは非常に微小であることに注意すべきである。 $h \rightarrow 0$ とすると、Plank の輻射公式は、レーリー・ジーンズの式と一致する。また、 $h\nu$ が大きな極限をとると

$$I(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-h\nu/kT}$$

となり、ウィーンの公式と一致する。

ここで大事なことは、古典力学ではエネルギーの取り得る値は連続的であり任意の値を取ることができる。これに対して、プランクは、エネルギーの取り得る値を式 (3.2) のように不連続な値を仮定して実験と一致する式を得たことである。このことは、輻射の現象においては、もはや古典力学は破綻していることを示している。

3.2 アインシュタインの光の粒子説

電子は、電流の担い手として 1896 年に、イギリスのトムソンによって発見された。1912 年アメリカのミリカンによって最小単位の荷電粒子であることが証明され、電荷及び質量が決定された。それらは次のとおりである。

$$m_e = 9.108 \times 10^{-31} \text{ Kg}, \quad Q_e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

多数の電子の流れが電流であり、我々は、これによって日常生活に多くの恩恵をこうむっている。電子が発見された装置の概略図を図 3.2 に示す。

陰極から放出された電子が陽極を通り抜けて、極板 C のところで電場、あるいは磁場の作用を受けて、蛍光板にあたり、その位置によって比電荷 e/m を測定する。電荷、質量の大きさそのものは、ミリカンの水滴の落下の実験によって確定された。

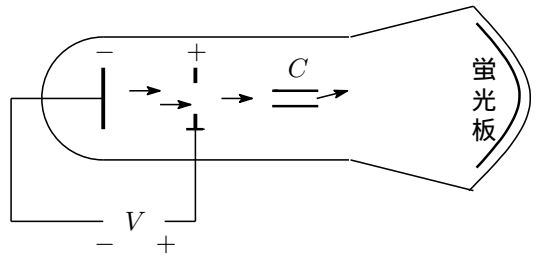


図 3.2 電子が発見された装置

金属に光を当てると、電子が放出される。この現象を光電効果という。光電効果の現象は、図 3.3 に示すような装置によって、19 世紀の末にレナードによって観測され次の結果が報告されていた。

- 飛び出す電子の最高エネルギーは a, b を定数として

$$E_{max} = a\nu - b$$

の関係がある。

- 上の式により、照射する光の振動数がある閾値以下にすると電流は流れない。すなわち電子は飛び出さない。この閾値は金属の種類によっている。
- 同じ振動数の強い光を当てると強い電流が流れる。つまり、飛び出す電子の数は多くなる。
- 光を当てると、瞬時に電流が流れる。

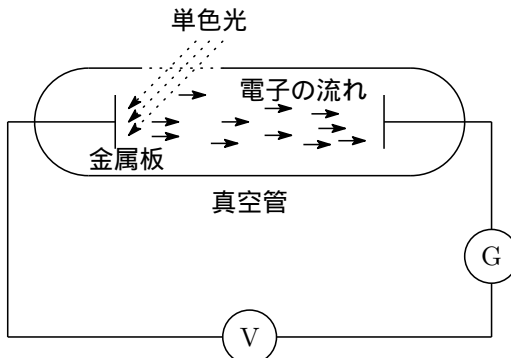


図 3.3 光電効果を調べる実験装置

これらの結果を光の波動説で説明することを考えよう。この場合次のような結果になることが結論される。

- 金属内の電子は、光つまり電磁波によって振動を与えられ徐々にその振幅が大きくなって金属の束縛を抜け出して飛び出すと考えられる。その結果電子が飛び出すには時間がかかるはずである。
- 波動のエネルギーは、振動数ではなくて振幅と関係している。従って、低い振動数でも強い光を照射すると、どのような金属でも必ず電子は飛び出すはずである。
- 飛び出す電子の最高エネルギーは、光の振動数ではなく強さに関係する。

この結果として、光を波動と考えたのでは、光電効果の実験は説明不可能であることは明らかである。1905年、アインシュタインは、光を光子 (photon) という微粒子の集団の流れと考え、その光子一個の持っているエネルギーを、 h をプランク常数として

$$\varepsilon = h\nu \quad (3.2)$$

として、光電効果の実験を説明した。光の粒子説 (光量子説) による光電効果の説明は以下のとおりである。

- 光子が、金属内の電子に衝突して、エネルギーを電子に与え、電子が金属の外へ叩き出される。金属外へ放出された電子の最高エネルギーは、電子が、金属の外へ出るために必要な束縛エネルギーを w として

$$E_{max} = h\nu - w$$

となり、実験結果を説明できる。 w は仕事関数と言われ、金属の種類ごとに決まっている。

- 振動数が、 $h\nu \leq w$ であれば電子は飛び出さない。つまり振動数には閾値がある。振動数の閾値は $\nu_0 = w/h$ となる。
- 粒子説では、強い光には (3.2) 式で与えられるエネルギーを持った多数の光子が含まれるので飛び出す電子数も多くなる。

- 粒子の衝突では瞬時にエネルギーの交換があるので、光を照射すればすぐさま電流が流れる。

アインシュタインが定めた一個の光子が持つエネルギーの関係式 $\varepsilon = h\nu$ において、 ν は波動としての振動数であるから、これが、粒子のエネルギーに関係していることは、一見非常に奇妙である。普通の粒子は振動数という波の物理量とは関係しない。しかしながら、このように仮定すると光電効果の実験を明快に説明することができ、その仮定には妥当性がある。物理学の変革期においてはいつでもこのような大胆な革命的アイデアが必要でありそれによって新しい物理学が建設される。

例題 波長 $\lambda = 4861.3\text{\AA}$ ($= 486.13\text{ nm}$) の光をカリウムの表面に照射する時、放出される電子に対する制し電圧は 0.805 V である。光電子の最大エネルギー、仕事関数、及び振動数の閾値を求めよ。制し電圧とは、図 3.2 において、逆向きの電圧をかけて電子の流れを止める、すなわち電流が流れなくなる電圧である。

解答 光電子の最大エネルギー K_{max} は

$$K_{max} = eV_0 = 0.805\text{eV}$$

$eV_0 = h\nu - w$ より、

$$\begin{aligned} w &= h\nu - eV_0 = \frac{hc}{\lambda} - eV_0 \\ &= \frac{(6.625 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}) \times (3 \times 10^8\text{m/s})}{(4861.3 \times 10^{-10}\text{m})(1.6 \times 10^{-19}\text{J/eV})} - 0.36\text{eV} \\ &= 2.555\text{eV} - 0.805\text{eV} = 1.75\text{eV} \end{aligned}$$

振動数と波長の閾値は

$$\begin{aligned} \nu_0 &= w/h \\ &= \frac{(1.75\text{eV})(1.6 \times 10^{-19}\text{J/eV})}{6.625 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}} = 4.23 \times 10^{14}\text{Hz} \\ \lambda_0 &= c/\nu_0 \\ &= \frac{3 \times 10^8\text{m/s}}{4.23 \times 10^{14}} = 4.73 \times 10^{-7}\text{m} = 4730\text{\AA} \end{aligned}$$

3.3 連続 X 線スペクトル

図 3.4 に示す装置を低圧気体 (真空) 放電管という。両端に数千ボルトの電圧をかけると最初は放電しないが、内部の気体を真空ポンプによって抜き取っていくと放電し始め、内部の気体特有の光を発し始める。これはネオンサイン等によく見かける現象である。この放電管が、近代物理学における重要な発見の実験装置となった。さらに減圧すると陰極線、陽極線が観測されるようになる。1895 年レントゲン (W. Roentgen) は、このような装置で偶然透過性の高い放射線が放出されていることを発見した。彼はこれを X 線と名づけた。続いて、1897 年にトムソンが、図 3.3 に示したような装置で、陰極線は実は電流を担う粒子の流れであることを実証し、その粒子を電子と名づけた。陽極線は、内部に入れた気体のイオンの流れである。

X 線が発見された当時は、電子はまだ未確認であったが、結局は陰極から放出された電子が、陽極に衝突して、波長の短い電磁波を放出したのである。荷電体が、加速度運動をすると電磁波を放出するというのは、電磁気学でよく知られたことである。今日では、X 線は、波長が 0.01nm より 10nm までの電磁波をいう。この場合は陽極によって電子にブレーキがかかり X 線を発生したので、制動輻射といわれる。X 線発生装置である X 線管は、図 3.5 に示すようにこの真空管を改良したものである。この装置全体は、X 線を遮蔽する物質で覆われて、特定の方向に放出された X 線の取り出し口がついている。おそらく、医学用の X 線発生装置も図 3.5 を改良したものである。放出される X 線スペクトルについて次のようなことがわかっている。

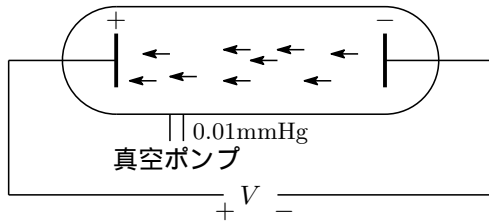
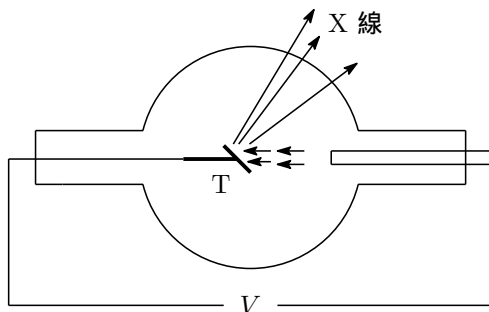


図 3.3 気体 (真空) 放電管



- 連続スペクトルだが最大振動数が存在し、それは電圧に比例して変化する。

- 最大振動数はターゲットの種類によらない。結局、比例定数 ν_{\max}/V は一定となる。
- 連続スペクトルの中に、ターゲットの金属特有の波長を持つ線スペクトルが重なっている。これを特性 X 線という。これは電圧には無関係である。

最大振動数が存在することは、波動説で理解することは不可能である。光量子説であると、電子の持っているエネルギーのほとんどすべてが、光子の発生に費やされたと考えることで説明できる。電子は、陽極に衝突する時、 eV のエネルギーを持つ。これが一個の光子の発生させたとして、その時の電磁波としての振動数は

$$\nu = \frac{eV}{h} \quad (3.3)$$

となり、これが最大振動数となる。特性 X 線は、連続 X 線とは全く異なったメカニズムによって発生していて、ターゲットの原子の構造と深く関係している。

例題 X 線管を使って、銅のターゲットから波長 0.1377nm の X 線を発生させるには、9000 ボルトの電圧が必要である。これから h/e を計算せよ。さらに、 $e = 1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ であることから、プランク常数 h を計算せよ。

解答

$$h\nu_{\max} = eV \text{ より}$$

$$\begin{aligned} \frac{h}{e} &= \frac{V}{\nu_{\max}} = \frac{V\lambda_{\min}}{c} \\ &= \frac{9000\text{V} \times (1.377 \times 10^{-10})\text{m}}{3 \times 10^8 \text{ m/s}} = 4.13 \times 10^{-15}\text{V}\cdot\text{s} \end{aligned}$$

$$h = (4.13 \times 10^{-15}\text{V}\cdot\text{s}) \times (1.602 \times 10^{-19}\text{C}) = 6.616 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$$

3.4 コンプトン効果

図 3.6 で示すように、X 線管で発生する特性 X 線の方向をそろえて、炭素等のターゲットに入射させると、X 線が散乱される。散乱 X 線は、入射 X 線と波長が同じものと異なるものが観測される。これを波動説で説明すると、電子のような軽い荷電体が電磁波によって振動をうけ、同じ振動数の電磁波を放出する。従って、波動説では異なった波長の電磁波が観測されることは説明できない。こ

れを、光量子説の立場から正しく説明したのが、アメリカの物理学者のコンプトンであり、1922年のことであった。

電子が原子に束縛されているエネルギーは、高々10eVであり、X線のエネルギーに比べれば無視できる程度である。たとえばX線の波長を0.1nmとすると、その光子のエネルギーは

12398eVである。従って、電子を自由電子と考えてよい。図3.6において、入射光子のエネルギーを $h\nu$ 、散乱された光子のエネルギーを $h\nu'$ 、反跳電子の運動エネルギーを K_e とすると、エネルギー保存則より

$$h\nu = h\nu' + K_e$$

電子の運動量を p とすると、運動量保存則から^{注1)}

$$\text{入射方向} \quad \frac{h\nu}{c} = \frac{h'\nu}{c} \cos \theta + p \cos \varphi \quad (3.4)$$

$$\text{垂直方向} \quad 0 = \frac{h'\nu}{c} \sin \theta - p \sin \varphi \quad (3.5)$$

反跳電子のエネルギーは、エネルギーと運動量の関係^{注1)}より

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} = K_e + mc^2 = (h\nu - h\nu') + mc^2 \quad (3.6)$$

(3.4), (3.5) より,

$$p^2 c^2 = (h\nu - h\nu' \cos \theta)^2 + (h\nu' \sin \theta)^2 = (h\nu)^2 - 2(h\nu)(h\nu') \cos \theta + (h\nu')^2$$

これを、(3.6)を2乗した式 $p^2 c^2 + m^2 c^4 = (h\nu - h\nu' + mc^2)^2$ に代入して整理して、 $h\nu'$ について解くと

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos \theta)}$$

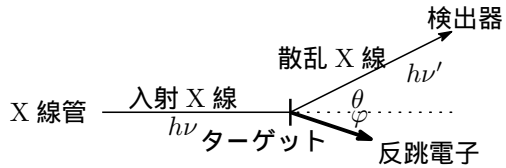


図 3.6 コンプトン散乱の模式図

注1) 光子の運動量については12ページ参照

注1) この関係についても12ページ参照

が得られる。 $\lambda = c/\nu$ の関係を使って波長について書き直すと

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos \theta)$$

となる。この式によって、散乱角 θ によって、入射 X 線とは異なった波長の X 線が観測されることが説明できる。この式の右辺に出てきている h/mc はコンプトン波長といわれ量子力学で粒子の大きさを表す量として重要である。 h/mc が大きいほど（すなわち質量が小さいほど）波動の性質が現れやすく、小さいほど（すなわち質量が大きいほど）粒子としての性質が顕著になる。

角度 θ においても入射 X 線と同じ波長の散乱 X 線も観測されている。これは入射 X 線が、質量の重いターゲットの原子に散乱されたものと考えられる。炭素原子の質量は、電子の質量の約 22000 倍である。上の式に現れる原子のコンプトン波長 h/mc はほとんど 0 と考えてよいので、波長の変化はないことになる。コンプトンは、これを定量的に取り扱い光の光量子説を確固とした業績により 1927 年度のノーベル物理学賞を受賞している。

これまで光は波動と粒子の性質を併せ持った存在であることを見てきた。この波動と粒子の存在形態はどちらも実験によって裏づけされたものであり、この両方の存在形態を併せ持った新しい物質の運動を記述する新しい力学が量子力学である。光が、この新しい力学を建設するためのかがり火になったことは確かであるが、まだこれだけでは不十分であり、原子の構造と電子の運動が明らかにされる必要があった。それを、次の節から説明する。

3.5 原子の構造と原子核

人類は、古代から物質の根源についての思索を重ねてきた。例えば、すべての物質は地、水、火、風の相互作用から生まれるとする 4 元説などがある。古代ギリシャ時代には、デモクリトスという人は、原子論をとらえて、すべての物質は原子といわれる微粒子から成り立っているとした。1808 年にイギリスの化学者ドルトンが、実験に基礎をおいた現代的な原子論を確立した。すなわちすべての元素は、原子というその元素特有の基本的な要素となる粒子から構成されているとした。1811 年、イタリアのアボガドロは、水素と酸素の反応比の関係から原子 2 個からなる分子の概念を確立した。今では 100 種以上見つかった元素

が、原子にあたる。この原子も究極的な粒子ではなく構造をもつ。この節では、現代的な原子論がどのようにして形成されたかを概観し、さらに原子の構造がどのようにして確立されたかを説明する。

3.5.1 原子論

定比例の法則

1799年にフランスの化学者ブルーストは、化学反応において非常に注意深い分析を行って定比例の法則「すべての化合物は、その製法には関係なく成分元素の質量比は一定である」を確立した。たとえば、炭酸銅は、それがどんな方法で作られても、一定の質量比の炭素と酸素と銅とからできていることを示した。

定比例の法則は物質のあり方について重要な見解をもたらした。すなわち物質が単位の要素がない連続体であるなら、化合物を形成している成分元素の量は任意に変わりうると考えるほうが自然である。しかし、物質がある単位の粒子でできているとすると、元素Aと元素Bからある化合物ができる時、元素Aの粒子2個と元素Bの粒子1個が反応して化合物の単位の粒子1個ができると考えると、きわめて自然に定比例の法則を理解することができる。ドルトンは、このような見解を深めて原子論へ発展させる過程で注目したのは倍数比例の法則である。

倍数比例の法則

ドルトンは多くの化合物を合成して「元素Aと元素Bが反応して、何種類かの化合物ができる時、Aの一定量に対するBの量は簡単な整数比になる」という倍数比例の法則を確立して1803年に発表した。たとえば炭素と酸素から、一酸化炭素と二酸化炭素ができる時、炭素の一定量に対する酸素の量は1:2である。この法則は、結局は、定比例の法則を理解するのと同じ考え方「物質は単位となる要素である原子からできている」として理解できる。ドルトンはこれらのことにより、1808年に著書「科学哲学の新体系」においてこの原子論を詳細に論じた。彼の原子論の要点を列挙する。

- すべての物質は原子からできている。
- 原子の種類は元素の数だけある。
- 同種の原子の属性は同じである。すなわち、質量、大きさ、反応の仕方は同じである。

- 化合物は、それを構成する元素の原子からできている粒子の集合である。その化合物の要素である粒子の属性はすべて同じである。
- 気体は、元素では1個の原子が1個の気体の粒子になっており、化合物では種類の異なる元素の原子が何個か集まって1個の気体の粒子になっている。

問題になったのは、このうち最後の記述で、

気体反応の法則　：　気体反応における体積比は簡単な比になる

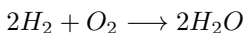
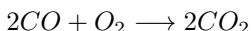
と、原子論の立場からすると調和しないこととなる。水素と酸素が反応して水蒸気ができる時はその体積比は2 : 1 : 2となる。一方、ボイル・シャルルの法則 $PV = RT$ が気体の種類によらず成り立っている。これを原子論で解釈すると、気体の種類によらず一定の条件の下では、同体積の気体は、同数の粒子を含むことを示唆している。従って1個の水素の粒子と、半分の酸素原子が反応して1個の水蒸気の粒子ができることになり、原子の定義に違背する。また、この例では、水素と水蒸気に含まれる酸素の質量の比は2 : 1であることがわかっているので、このこととも矛盾する。また、一酸化炭素と酸素から2酸化炭素ができる時の体積比も2 : 1 : 2となる。水素原子2個と酸素原子1個が反応して1個の水蒸気の粒子ができると考えると、水蒸気の体積は酸素の体積と同じになり、気体反応の法則と矛盾する。アボガドロは、この不自然な結果を打破するために、

- 気体は種類に関係なく、同じ温度、同じ気圧のもとでは、同じ体積中に、同数の気体粒子を含む
- 単体の気体粒子は、複数の原子からなる分子からできている

とする分子論を提唱した。すなわち、

- 水素分子や酸素分子は、2個の原子からできている

とすると、「反応過程においては酸素分子は2個の酸素原子に分かれて一酸化炭素分子及び水素分子と結合する」と考えると上記の矛盾も解消できる。上の例においては



となる。

このようにして原子論と、それを発展させた分子論が確立されていったが、この学説が学会に認められるには半世紀以上の年月が必要であった。それは1864年、ドイツの化学者マイヤーが「化学の近代理論」を出版してそれが社会に広く知られるようになってからである。

3.5.2 原子模型

22ページの図3.3にあるような装置で、電子がJ. J. Thomsonによって1897年に発見された。実験によって、電子が原子から放出されるので、電子が原子の中に含まれていることは明らかであった。それによって、原子は全体として中性なので、正の電荷をもつ何者かが原子には含まれていることになる。電子の質量は非常に軽いので、原子全体の質量はほとんど正電荷の物体の質量で占められることもわかっていった。電子と正電荷の物体がどのような配置にあるかの解釈でいろいろな原子模型が生まれた。その一つがトムソンの原子模型である。

トムソン模型

- 正の電荷をもつ物質が、半径が約 10^{-10}m の球内に一様に分布している。
- 電子はその球内に、正の電荷を打ち消すように分布している。このとき、電子は点状の粒子と見てよい。
- 原子の質量は、その正の電荷を帯びた物質が、殆ど荷っている。

トムソンによる原子模型の模式図が図3.8である。正電荷を帯びた物体が、 $\sim 10^{-10}\text{m}$ ぐらいの球形に広がって分布している。したがって、この正電荷の物体の密度は、小さくなっていて、原子全体が正電荷を帯びたガスの塊のようにになっている。電子はその内部に、点状に分布して、原子全体の電荷を中性にしている。電子が内部に埋め込まれているために、原子の安定性を説明できる。

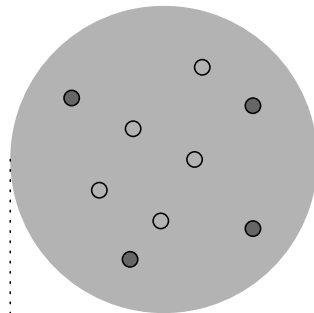


図 3.8 原子のトムソン模型

長岡模型 この他原子模型として、日本の長岡半太郎による「土星模型」がある。電子は土星の輪のように、内部の正電荷の物体の周りを回転している。このために、電子は電磁波を放射することになり原子の安定性を説明できない。

1909年、ガイガーとマースデンは、金属箔による α 線の散乱実験を行った。 α 線は、ラドン等の放射性元素から放出される放射線で、比電荷を測定する実験より、水素原子の4倍の質量を持ち、電子の電荷の2倍の正電荷を持つ粒子であることが分かっていた。この粒子はヘリウム原子核であるが、これを α 粒子という。彼らの実験の概要を図3.9に示している。その実験結果を要約する。

- ラドン (Rn) より放射される α 粒子を、厚さ約 10^{-4} cm の金属箔に衝突させる。
- それによって散乱される α 粒子を、散乱角ごとに観測する。
- 8000 個に 1 個の割合で、 α 粒子は 90° 以上に散乱される。

この結果を、トムソン模型で説明しようとするると次のような困難に陥る。

- α 粒子の質量は重く、電子の質量は軽いので、散乱角が 90° のような大角度散乱は、電子との衝突では起きない。
- さらに、図3.10に示すように、正の電荷をもった物質が、半径が約 10^{-10} m の球内に一様に分布しているならば、密度が小さくてやはり大角度散乱は起きない。

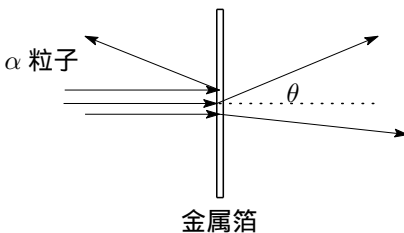


図 3.9 金属箔による α 粒子の散乱

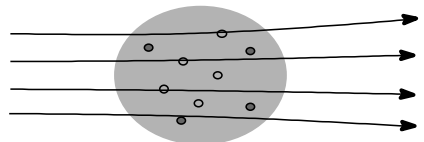


図 3.10 トムソン模型による α 線の散乱

3.5.3 原子のラザーフォード模型

大角度散乱が起きるためには、質量の大きい正電荷のコンパクトな物体が存在しなければならない。イギリスのラザーフォードは、この α 粒子の散乱実験の結果を考慮して次のような太陽と惑星の配置に似た原子模型を提唱した。

原子の太陽系模型

- 正の電荷をもつ物質が、半径が約 10^{-10}m の球の中心に存在する。その物質を原子核という。この原子核の大きさは、後ほど約 10^{-15}m であることが分かった。したがって原子の大きさからいえば、点として取り扱ってよいほどの大きさである。
- 電子は、原子の大きさである半径が約 10^{-10}m の球面上を、円運動している。電子は点状の粒子と見てよい。
- 電子の質量は非常に軽いので、原子の質量は、原子核が殆ど荷っている。

ラザーフォードは、 α 粒子の散乱では、正の電荷を帯びた原子核と α 粒子との間に作用する Coulomb 力で起こると考えて、その散乱断面積を計算した。単位時間に、散乱角が θ と $\theta + d\theta$ の間に散乱される α 粒子の数 $dN(\theta)$ は、

$$dN(\theta) = Nnd \left(\frac{4kZe^2}{E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} d\Omega, \quad (d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta)$$

である。ここで、 N は、単位時間あたりの入射粒子の数、 d は金属箔の厚さ、 n は金属箔の単位体積中の原子核の数、 $k = 1/(4\pi\epsilon_0)$ 、 Z は原子番号、 $e = 1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ は単位電荷、 E_0 は α 粒子の入射エネルギーである。この式をラザーフォードの散乱公式^{注1)}という。この式の散乱角 θ は入射 α 線のビーム半径を b_0 とすると

$$\sin \frac{\theta}{2} \geq \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4b_0^2 E_0^2}{k^2 Z^2 e^4}}}$$

で決まる範囲の値をとる。

注1) 付録 B にこの公式の導き方を詳しく解説した。

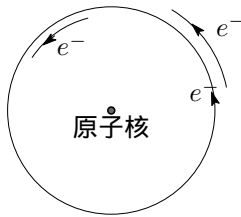


図 3.11 原子のラザフォード模型

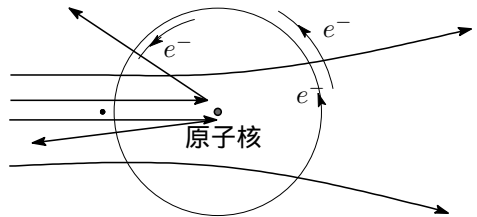


図 3.12 α 粒子の散乱

この散乱公式から、次のような結果がでてくる。

- 単位立体角あたりの、散乱される粒子の数は $1/\sin^4(\theta/2)$ に比例する。
- 入射 α 粒子の運動エネルギーの 2 乗に逆比例する。
- 原子番号 Z の 2 乗に比例する。

これらの結果は、ガイガー・マースデンの散乱実験と見事に一致している。このことより、中心核を有する原子のラザフォード模型が実験より確証された。中心に、ほぼ原子の質量を持ち、 Ze の正電荷の原子核があり、その周りを Z 個の電子が回転していることが明らかになった。しかし、大きな問題も残っている。電子は原子核によるクーロン引力を受けて回転しているということは、加速度運動していることを意味する。電磁気学からの帰結では、電荷を持っている物体が加速度運動すると電磁波を放出しエネルギーを失う。その結果として電子の速度は遅くなり、原子核に落ち込み、原子は安定でなくなる。そのことを次に詳しく述べる。

3.5.4 原子のラザフォード模型の困難

原子のラザフォード模型では、後で述べるが 10^{-13} cm 程度の大きさの原子核の回りを、電子が、原子核のクーロン引力をうけて回転している。この時、原子核を近似的に原点にとった極座標で電子の位置を表すと

$$\begin{cases} v_r = \dot{r} \\ v_\theta = r\dot{\theta} \end{cases} \quad \begin{cases} \alpha_r = \ddot{r} - r\dot{\theta}^2 \\ \alpha_\theta = r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta} = \frac{1}{r} \frac{d(r^2\dot{\theta})}{dt} \end{cases}$$

が成り立つ。今電子が等速円運動をしているとする。この時、 $\dot{r} = 0$, $\dot{\theta} = \text{一定}$ が成り立つので、 $v = r\dot{\theta}$ とすると $a_r = -v^2/r$ となる。力と加速度の関係より

$$-m \frac{v^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Ze^2}{r^2}$$

一方、エネルギー保存則より

$$\begin{aligned} E &= \text{運動エネルギー} + \text{ポテンシャルエネルギー} \\ &= \frac{1}{2}mv^2 + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Ze^2}{r}\right) = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Ze^2}{r} \end{aligned}$$

エネルギーに $-$ 符号がついているのは、電子が原子核に束縛されていることを意味する。その大きさのエネルギーを電子に与えれば、原子から電離することを意味する。水素原子の電離エネルギーは $-E = 13.58\text{eV}$ である。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4 \times 3.141592654 \times 8.85419 \times 10^{-12}} \cdot \frac{(1.602 \times 10^{-19})^2}{r} \\ &= 13.58 \times 1.602 \times 10^{-19} \end{aligned}$$

これより、原子の半径は

$$r = 0.53\text{\AA} = 0.053\text{nm}$$

となり、他の方法で測られた原子のサイズと一致する。この結果は、この模型にとって好ましいことである。しかし、電磁気学によれば、電荷を持っている物体が加速度運動をすれば電磁波を放出する。この結果として、その物体は電磁波の放出^{注1)}に見合うエネルギーを失う。電子の円運動は加速度運動だから、電子はエネルギーを失って、螺旋運動をして原子核に落ち込む。その時間は、電磁気学の計算によればおよそ 10^{-8} 秒だから、原子の安定性を説明できない。しかも、この時放出する電磁波は、電子が徐々にエネルギーを失うので連続スペクトルとなる。しかし、後で述べるように原子が放出する原子スペクトルは線スペクトルなので、この点も全く古典電磁気学では説明できない。

この困難は、古典力学の立場からは説明することは不可能で、電子の運動に関するまったく新しい概念を導入しなければならない。しかし、このラザフォード模型が、原子の発する原子スペクトルの説明とあいまって、1913年のボーアの原子模型を生む動機となり、量子力学誕生の大きなステップとなった。そのことを説明する前に、原子核のことについて理解を深めよう。

注1) 電子が単位時間に放出する電磁波のエネルギーは $\frac{dE}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{ke^2}{c^3} |\dot{v}|$ となる。

3.6 原子核について

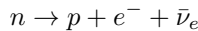
α 粒子の散乱実験の説明より、原子は中心に正の電荷を持つ原子核を有する構造をしていることが明らかになった。その原子核の大きさや構成要素について簡単に説明する。

3.6.1 原子核の構成要素

最も軽い元素は水素であるが、その水素原子は、中心に $+e$ の電荷を持った水素原子核と、その周りをおよそ 10^{-8}m の半径で回転している一個の電子からなっている。その水素原子核を陽子 (Proton) という。1932 年、イギリスのチャドウィックは、放射性元素の α 線を軽い元素に衝突させる実験から中性子 (Neutron) を発見した。中性子は電氣的に中性で、質量は陽子と同じ程度の粒子である。電子、陽子、中性子の質量は次で与えられる。

- 電子の質量 = $9.1091 \times 10^{-31}\text{Kg} = 0.5110\text{MeV}$
- 陽子の質量 = $1.6725 \times 10^{-27}\text{Kg} = 938.256\text{MeV}$
- 中性子の質量 = $1.6748 \times 10^{-27}\text{Kg} = 939.550\text{MeV}$

これより、原子の質量の大半は原子核が占めることが分かる。中性子 (n) は、原子核外では不安定で、約 13 分で陽子 (p)、電子 (e^-)、ニュートリノ (ν_e) に壊れる。この崩壊の過程を β 崩壊と言っている。



この中性子が発見されると、直ちにドイツのハイゼンベルグは、原子核は陽子と中性子から構成されているという考えを提唱した。後ほど説明するが、このとき重要なファクターになったのが、これらの微小な粒子の自転の自由度に当たるスピンである。電子、陽子、中性子はすべて $\hbar = h/2\pi$ を単位として $1/2$ のスピンを持っている。原子核は、スピンの合成則から、原子番号 Z 個の数の陽子と、原子量に近い整数 (質量数 A) から原子番号を引いた数の中性子から構成されていることが解明された。たとえば、ヘリウム原子核は、2 個の陽子と 2 個の中性子からなっている。酸素原子核は、8 個の陽子と 8 個の中性子から構成されている。ウラン 238 は、92 個の陽子と 146 個の中性子からなる。

この陽子と中性子が、後で述べるように半径 10^{-14}m 程度の大きさの範囲に凝集している。中性子は電氣的に中性だからクーロン力は作用しないが、陽子同士の間にはものすごい大きさのクーロン斥力が作用する。何もなければすぐさま原子核は分解してしまう。しかし、我々が呼吸をするに必要な空気の成分である酸素や窒素の原子核は非常に安定である。炭素原子核も安定で化学的な反応では変化しない。これは、それらが核力といわれるクーロン力をはるかにしのぐ強い力によって結合しているからである。この核力がどのようにして生ずるかを始めて指摘したのが湯川秀樹博士である。彼は、1934年に核力は π 中間子といわれる粒子の媒介により生ずるとする中間子論を提唱した。力の到達距離は、原子核の大きさの程度であることから、この中間子の質量は電子の200倍程度^{注1)}であると結論した。1937年に、アンダーソンが宇宙線の飛跡の中に質量が電子の200倍程度の新粒子を発見した。この粒子は、実は第二章の相対性理論のところで紹介した μ 粒子であった。 π 中間子は、 2.6×10^{-8} 秒の寿命で $\pi \rightarrow \mu + \nu_\mu$ によって、 μ 中間子に崩壊して、地上では観測できない。この事情は、京都大学の後輩である坂田昌一博士等による π 中間子論で明らかにされた。 π 中間子は、1947年にイギリスのパウエルによって原子核乾板上に捕らえられて、その存在が実証された。湯川博士は、この強い力の源泉となる中間子の存在を予言した功績により、1949年度のノーベル物理学賞を日本人として始めて受賞している。

3.6.2 原子核の大きさ

原子核の大きさはどのようにして測定できるのであろうか。実は、その大きさも α 粒子の散乱実験から測定された。その要点をあげると次のようになる。

- α 粒子のエネルギーが大きくなってくると、クーロン力に打ち勝って α 粒子は原子核の周辺にまで到達するようになり、 α 粒子と原子核との間に作用する力がクーロン力から変化してくる。
- どのぐらいの大きさのエネルギーからこのような変化が起きるかが、散乱された α 粒子の測定から分かる。

注1) 質量 m の粒子のコンプトン波長は $\lambda = h/mc$ である。 $\lambda = 10^{-14}\text{m}$ よりこの質量を見積もることができる。 $m = 2.21 \times 10^{-28}\text{Kg} = 242 m_e$ 、 m_e は電子質量。

- すなわち散乱される α 粒子の数がラザフォード散乱公式からずれてくる。この散乱公式と測定結果の違いが認められるときの α 粒子のエネルギーを求める。
- α 粒子と原子核との間に作用するクーロン力のポテンシャルより、エネルギー保存則を使い α 粒子が原子核に最接近する距離を求めることができる。

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r} = E_0$$

今、衝突係数 $b = 0$ の場合を考える。 $q = 2e$, $Q = Ze$ であるから、最接近する距離を r_c とすると、その時 α 粒子の速度は $v = 0$ だから

$$r_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{E_0}$$

となる。

- ラジウムから放出された 7.68MeV の α 粒子を金箔の標的に散乱させて、 $r_c \simeq 3 \times 10^{-14}\text{m}$ 、アルミニウムでは、 $r_c \simeq 0.5 \times 10^{-14}\text{m}$ を得た。それにより、原子核の大きさは 10^{-15}m 程度であることが分かる。最初は放射性物質の崩壊から放出される α 線を用いていたので、そのエネルギーは上記に見るように一定のエネルギーであり実験は限定されたものであった。その後は粒子加速器により自由にエネルギーを変化させることができるようになり原子核の大きさもこの方法により正確に測定されるようになった。
- 1954年にファーウェル達は、粒子加速器であるサイクロトロンによって加速した α 粒子を、種々の原子核に衝突させて、原子核の大きさを測定した。原子核の大きさはおよそ次の式で与えられることがわかった。

$$R = r_0 A^{\frac{1}{3}}$$

ここで、 A は質量数 (陽子の数 + 中性子の数)、 r_0 はフェルミ定数で、原子核の大きさを表す単位である。

$$r_0 = 1.414 \times 10^{-13}\text{cm}$$

フェルミは、イタリア出身の物理学者である。遅い速度の中性子を原子核に衝突させると中性子が吸収され、原子核内で β 崩壊して陽子に変化すると原子番号

が1だけ大きな原子が得られる。フェルミは、この反応を利用して多くの人工原子核を作ったことで有名である。理論物理においても、フェルミ・ディラック統計やベーター崩壊の理論で優れた業績をあげた。また、彼の指導の下に作られたシカゴ大学の原子炉が1942年の末に連鎖反応を起こし、原子力の火が始めてともされた。その後、原子爆弾を製造したマンハッタン計画に参画したことで知られる。

3.6.3 同位元素

自然界に存在する原子で化学的な性質は全く同じでも質量が異なるものが存在する。これは、原子核内の陽子の数は同じであるが、中性子の数が異なるものがあるからである。このように陽子の数は同じであるが、中性子の数が異なる元素を同位元素、あるいは同位体という。ほとんどの元素は、同位元素が存在する。一番軽い水素でも、重水素と呼ばれる陽子1個、中性子1個からなるものがある。従って、重水素2個と酸素でできた重水と普通の水との重さの比は、20 : 18である。酸素は原子番号は8であるが、質量数16, 17, 18のものがある。存在比率では、16のものが圧倒的に多い。重要なのが元素番号92のウランで、質量数235と238の同位体があり、自然界には0.7%のウラン235と99.3%のウラン238が存在する。ウラン235が核分裂性で、原子力発電や原子爆弾に使われる。

同位元素の化学的性質は同じなので、自然界に存在する元素から同位元素を分離するのは主に質量の比や差を利用する物理的方法が使われる。遠心分離法は質量の差を利用し、ウラン235の濃縮に使われる。質量分析器は、元素をイオン化して加速し、磁場を通すことによって、同位元素を分離する。この方法は正確ではあるが、大量の元素の分離には適していない。このほか、気体拡散法や蒸留法がある。

3.7 原子スペクトルとボーアの量子論

図3.3にあるような真空放電管に特定の種類のガスを封入して、それに高電圧をかけて電流を流すと、ガスの原子、あるいは分子がエネルギー的に高い状態に励起されてその高い状態から低い状態に転移する時に、光を放出する。この光を

プリズムを利用した分光器で分光して波長を測定する。19世紀後半には、種々の原子のスペクトルの波長が測定された。

3.7.1 原子スペクトル

原子スペクトルの特徴として、連続スペクトルではなくて、それぞれの原子特有の線スペクトルが観測される。このことにより特定の原子に特有な線スペクトルからそれぞれの元素を同定することができる。従って、ある物質にどのような元素が含まれているかを定めることができる。このような実用性があるので、この方法は、現代においても元素含有量の測定において用いられる。19世紀後半においては、これらの線スペクトルには規則性があることが分かった。それらはスペクトル系列といわれるグループに分類できる。

水素分子のガスを低圧力で放電管に入れて放電すると赤みを帯びた光が出てくる。この光を分光器に導くと弱い帯状のスペクトルに混じって明るい線スペクトルが観測される。この明るい線スペクトルは、放電によって飛び出した電子が水素分子に衝突して、水素原子に分解し、さらに、その水素原子の電子を励起して高いエネルギー状態を作り出し、それが低いエネルギー状態に遷移するとき放出された光によるものである。弱い帯状のスペクトルは、水素分子のエネルギー準位によるものである。水素原子の線スペクトルは図 3.13 のようになっている。1885年にバルマーにより、水素原子のスペクトル系列は、波長に関して

$$\lambda = (364.56) \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ nm} \quad (n = 3, 4, 5 \dots)$$

なる規則性を見出した。当時見出されていたのは H_α , H_β , H_γ , H_δ であるが、その後、残りのスペクトルも見出された。 n が増加するに従って、線スペクトルはますます接近しその極限においては 364.56nm に近づく。この系列はバルマー系列と呼ばれる。このバルマー系列の光のスペクトルは、ちょうど可視光線になっている。

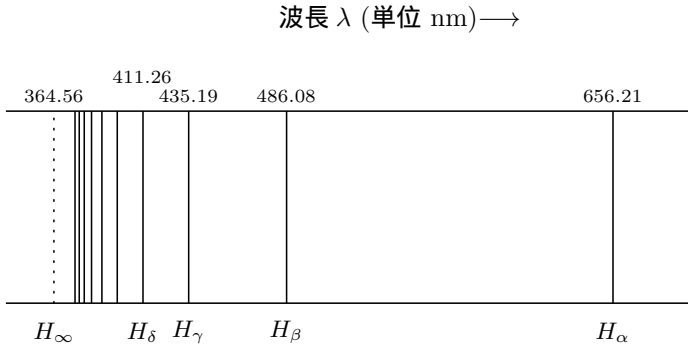


図 3.13 水素原子のバルマー系列

1896年にリドベルグによって、一般の原子スペクトルに対して

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad m, n = 1, 2, 3, \dots, \quad n > m$$

が成り立つことが明らかにされた。 R_H はリドベルグ定数と言われて、

$$R_H = 109677.576 \pm 0.012 \text{cm}^{-1}$$

で与えられる。バルマー系列は $m = 2$ の場合である。前にも述べたように、この原子の線スペクトルは、古典電磁気学の立場からは全く説明することができない。この線スペクトルと原子の安定性の説明には、古典力学を超えた新しい物理学が必要になる。

3.7.2 水素原子に関するボーアの理論

原子のラザフォード模型は、 α 粒子の散乱実験で裏づけされた模型であり、原子は 10^{-14}m 程度の大きさの原子核と、その 10^{-10}m 程度はなれたところを回転している電子から構成されていることを明らかにした。しかし前に説明したとおり、原子の安定性が説明できない。そこでデンマークの物理学者ニールスボーアは、古典力学に立脚しては原子に関する現象の説明は不可能であり、黒体放射や光電効果におけるような革新的な考えに基づいて、原子の安定性および原子スペクトルの問題を解決しようとした。1913年に提出されたボーアの考えは、古典力学と、プランク、アインシュタインのエネルギー量子の考えを混合したも

のであり、現在、前期量子論といわれている。

ボーアの理論

次の三つの基本的仮定に基づいている。

1. 原子内には、電子が電磁波を放射することなく、定常的に円運動する安定な軌道が存在する。それが電子の基底状態である。その状態よりエネルギーの高い電子の離散的な状態が存在する。電子の状態は、量子数と言われる整数 n ($= 1, 2, 3, \dots$) で指定される。 $n = 1$ が基底状態を表す。エネルギーレベルは、 E_n で分類できる。
2. n で分類できる電子の状態は、電子の軌道角運動量 $L = pr = mvr$ が \hbar ($= h/2\pi$) の整数倍になるときである。

$$L = mvr = n\hbar \qquad n = 1, 2, 3, \dots$$

n は、後ほど主量子数といわれる量で水素原子のエネルギーレベルを決定する。

3. ボーアの振動数関係：電子が、最初の高いエネルギー状態の軌道から、低いエネルギー状態の軌道に飛び移る時に、そのエネルギーレベルの差

$$E_i - E_f = h\nu$$

に相当するエネルギーの光子が放出される。

これらはいずれも古典力学では理解できない仮定で、量子力学が完成して初めて説明できる事柄である。仮定 2 はボーアの関係式と呼ばれ当初まったく物理的な意味が分からなかったが、後で述べるド・ブロイの電子の波動説 (1926 年) で、何故このような関係式が成り立つかを理解することができる。結局、粒子として発見された電子も、波動の性質を持って運動しているので、古典力学のように自由に原子核の周りを回転できるのではなく、この仮定で与えられるような制約を受けて運動している。波動として安定に円運動できる条件が仮定 2 に当たる。この仮定より水素原子のエネルギー順位を求めることができる。

運動方程式は

$$m \frac{v^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2}, \qquad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

となるから、

$$v^2 = \frac{k e^2}{m r}$$

ボーアの関係式から、 $v = \frac{n\hbar}{mr}$ ($n = 1, 2, \dots$) なので、半径 r_n を求めると

$$r_n = \frac{1}{me^2 k} (n\hbar)^2$$

電子の全エネルギー E_n は

$$\begin{aligned} E_n &= \text{運動エネルギー} + \text{クーロン力のポテンシャルエネルギー} \\ &= \frac{1}{2}mv^2 - k\frac{e^2}{r_n} \\ &= -\frac{1}{2} \cdot k \cdot \frac{e^2}{r_n} = -k^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_1 \cdot \frac{1}{n^2} \end{aligned}$$

となる。 $n = 1$ が、エネルギーが最低の基底状態である。 E_1 を計算すると

$$\begin{aligned} E_1 &= -k^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} \\ &= -\left(\frac{(2.99792 \times 10^8)^2}{10^7}\right)^2 \frac{9.109 \times 10^{-31} \times (1.602 \times 10^{-19})^4}{2(1.0546 \times 10^{-34})^2} \\ &= -2.1788 \times 10^{-18} \text{J} = -\frac{2.1788 \times 10^{-18}}{1.602 \times 10^{-19}} \text{eV} = -13.58 \text{eV} \end{aligned}$$

となり、実験で得られた電離エネルギーと一致する。また、この基底状態での半径は

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{1}{k} \frac{\hbar^2}{me^4} \\ &= \frac{10^7}{(2.99792 \times 10^8)^2} \cdot \frac{(1.0546 \times 10^{-34})^2}{9.109 \times 10^{-31} \times (1.602 \times 10^{-19})^2} \\ &= 5.293 \times 10^{-11} \text{m} = 0.5293 \text{\AA} \end{aligned}$$

この値は水素原子のおよその大きさを示し、**ボーア半径**といわれる。

水素の原子スペクトル

原子が発光するメカニズムは、電子が高いエネルギー状態から低い状態に遷移するときそのエネルギー差に相当するエネルギーを持った光子が放出されることによる。仮定1で述べた量子数 $n > 1$ で規定される高いエネルギー状態の電

子は、その状態に一定時間留まり、その後低いエネルギー状態に遷移する。ボーアの仮定 3 より、水素の原子スペクトルを求めることができる。

放出される光子のエネルギーは

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m \quad n > m$$

で与えられる。従って、振動数は

$$\nu_{nm} = \frac{|E_1|}{h} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad |E_1| = k^2 \frac{me^4}{2\hbar^2}$$

となり、波長は

$$\frac{1}{\lambda_{nm}} = \frac{|E_1|}{hc} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

で与えられる。リドベルグ定数は

$$R_H = \frac{|E_1|}{hc} = k^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} = 109476\text{cm}^{-1}$$

となり、理論的に計算することができる。実験値

$$R_{\text{実験値}} = 109677.576 \pm 0.012\text{cm}^{-1}$$

と比較するとよく一致する。これによって、ボーア理論の信頼性が一挙に高まった。 $m = 2$ とすると、バルマー系列の原子スペクトルとなる。この可視光部の外側にも、水素の原子スペクトルが存在する。

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, \dots \quad (\text{ライマン系列, 遠紫外部, 1906 年})$$

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, \dots \quad (\text{パッシェン系列, 赤外部, 1908 年})$$

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, \dots \quad (\text{ブラケット系列, 遠赤外部, 1923 年})$$

これらのスペクトル系列についても、実験との一致はきわめてよい。

ゾンマーフェルドの量子条件

ボーアの仮定では、電子は、原子核の周りに円運動をしていて、その半径は条件 $L = mvr$ で決定される。この条件は、1916 年にゾンマーフェルドによって電子が楕円運動をしている場合に一般化された。

電子の運動量は、極座標で

$$p_r = m\dot{r}, \quad p_\theta = mr^2\dot{\theta}$$

と書ける。ゾンマーフェルドは、この運動量を用いて、電子の許される軌道として

$$\oint p_r dr = n_r h, \quad \oint p_\theta d\theta = n_\theta h$$

なる条件を課した。ただし、積分記号 \oint は1周期分についての積分を表す。 n_r, n_θ は、それぞれ動径方向量子数、方位量子数であり、この二つの量子数を加えたものが、主量子数 n となる。それぞれ次の整数値をとる。

$$n_r = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

$$n_\theta = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

$$n = n_r + n_\theta = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

円運動のときは、

$$p_r = 0, \quad p_\theta = mr^2\dot{\theta} = mr(r\dot{\theta}) = mrv = \text{一定}$$

だから

$$\oint p_\theta d\theta = mrv \oint d\theta = 2\pi mrv = n_\theta h \quad \longleftrightarrow \quad mrv = n\hbar$$

となって、ボーアの量子条件と一致する。楕円運動している時はエネルギー保存則と角運動量保存則より

$$\frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} \right) - k \frac{e^2}{r} = E$$

$$p_\theta = mr^2\dot{\theta} = \text{角運動量} = \text{一定}$$

が成り立つ。ゾンマーフェルドの量子条件

$$\oint p_\theta d\theta = 2\pi p_\theta = n_\theta h$$

より、 $p_\theta = mr^2\dot{\theta} = n_\theta \hbar$ となる。この式を使って p_r を書き表して、もうひとつの量子条件を使えばエネルギー E を決定できる。これは、付録Cで計算する。それによると、電子のエネルギーは、主量子数のみで決まっています

$$E_n = -k^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{(n_r + n_\theta)^2} = E_1 \cdot \frac{1}{n^2}$$

で与えられる。 $n = 2$ の時は、 $n_r = 0, n_\theta = 2$ と $n_r = 1, n_\theta = 1$ の二つの量子状態がある。前者は円運動、後者は楕円運動をしている。このように異なる量子数で記述される複数の状態が同じエネルギーをとる時、これらの状態は縮退しているという。

ニールスボーアの理論の実証

ボーアの理論によれば、原子のエネルギー状態は離散的で、そのエネルギーは

$$E_n = -k^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

で与えられる。この原子の離散的なエネルギー状態の存在を観測したのが、1914年のフランクヘルツの実験である。

原子と入射電子とが衝突するとき、入射電子は、原子核とその周りを回転する電子の影響を受ける。まず、入射電子と原子核との衝突を考える。原子核は電子に比べて非常に質量が大きいため、エネルギー保存則より電子の入射方向は変わるが、エネルギーは変化しない。入射電子と原子内電子との衝突の場合もエネルギーのやり取りは制限を受ける。なぜなら、原子内電子の取り得るエネルギーは、上の式で与えられるエネルギーに限定されているから、基底状態 ($n = 1$)にある電子を、 $n = 2$ の励起状態に上げるためには、入射電子のエネルギーは $E > E_2 - E_1$ でなければならない。もし、 $E < E_2 - E_1$ ならば、入射電子は方向は変わるがエネルギーの大きさは変わらない。

もともと、フランクとヘルツは、図 3.14 にあるような実験装置で、気体放電、特にガス中での電子の非弾性衝突の研究を行うことが目的であった。

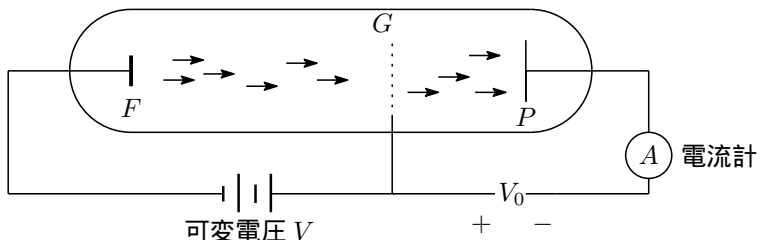


図 3.14 フランク・ヘルツの実験装置

真空管の中には、水銀の水蒸気を封入している。陰極のフィラメントからでた電子は陽極 G まで電圧 V で加速される。 G はグリッドという電子がすり抜ける

構造をしている。ボーアによって予言されたように原子のエネルギー状態が離散的であるなら、次のような実験結果が予想される。電子は、途中水銀の原子と衝突するが、上で述べたように $E = eV < E_2 - E_1$ のときは、弾性衝突でエネルギーを失わないから、電圧に比例して G に到達する電子が多くなるので電流計 A で測定される電流 I も大きくなる。 E が $E_2 - E_1$ を少し超えるぐらいになると、原子のエネルギーを E_2 まで励起する電子が多くなり電子はエネルギーを失うので、 G に到達しても G と P の間の小さな逆電圧 V_0 によって P に到達する電子は急激に減少するので電流 I も急激に小さくなる。電圧 V をさらに大きくすると、一回の衝突でエネルギーを失ってもまだ十分なエネルギーを持って G に達する電子が多くなり再び電流 I は大きくなる。 $E = eV > 2(E_2 - E_1)$ となると、電子は2回の衝突でエネルギーを失うので、再び電流 I は減少する。フランクヘルツの実験結果は、まさにボーアの理論の予想通りであったが、彼らはそのことに気がつかなかった。ボーアが、後ほどそのことを指摘し、1919年に確認実験が行われて、原子のエネルギー定常状態の存在が確立された。1925年に、彼らはこの業績でノーベル賞を受賞した。

3.8 ド・ブロイの電子の波動説

光は電磁波として、波動であることが明らかであったが、光電効果の実験を説明するためには光を粒子の流れと考えなければならなかった。光の粒子である光子は、エネルギー $E = h\nu$ を持つが、この中には波動の属性である振動数が入っている。従って、光は波動と粒子性を併せ持った存在であることが明らかである。これは、古典力学での物質の存在形態を超越している。1924年、フランスの物理学者ド・ブロイ(L. de Broglie)は、この光量子仮説を深く洞察して、波動と粒子の2重性は、原子の大きさ程度の極微の世界に普遍的な性質であると考え、彼の博士論文の中で「すべての粒子の運動には波動性が伴う」ことを予言した。電子は、空間に局在する電荷を荷う最小単位の粒子として認識されていたが、この電子の運動も波動を伴い、電子の関係するさまざまな現象に波動性が深く関与していると考えた。

アインシュタインは、光子に対して

$$E = h\nu \quad \dots \quad \text{アインシュタインの関係式}$$

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad \dots \quad \text{光子の運動量と波長との関係}$$

として、光電効果を説明した。ド・ブロイは、電子の波動性の基礎的な関係式として、これらの式が電子に対してもなりたつと考え、次の電子の波動説を唱えた。

- 運動量 p の粒子が存在する時、その運動には波長

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \dots \quad \text{ド・ブロイの関係式}$$

の波動を伴っている。

この式で与えられる波長 λ を、その粒子の **ド・ブロイ波長** という。ド・ブロイは、この考えを基に、ボーアの量子条件を導くことに成功した。電子が原子核の周りを円運動する時、定常波として安定に回転するためには、図 3.16 で示すように、円周は波長の整数倍でなければならない。そうでなければ、波動として干渉を起こし減衰してしまう。**円周が波長の整数倍** という条件が、ボーアの量子条件に等しくなる。

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p} \quad \Longleftrightarrow \quad pr = L = n\hbar$$

このようにして、当初全く物理的な意味が解らなかった条件を、波動論の立場から理解することができる。

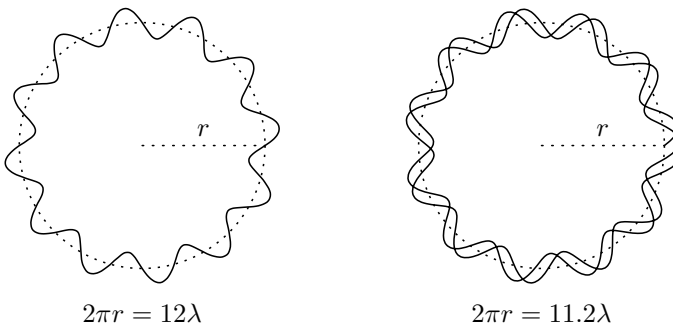


Fig 3.16

ド・ブロイの関係式 $\lambda = h/p$ からわかるように、運動量と波長は反比例していて、運動量が大きくなれば波長は小さくなる。波長が小さいということは、干渉・回折という波動の特徴的な現象が起こりにくいことになり、粒子的な側面が目立つことになる。光が直進しているように見えるのは、光の波長が小さいからである。粒子の速度 v やエネルギー E で、ド・ブロイ波長を表すと

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

となる。従って、質量が小さい粒子ほど波動性が現れやすい。陽子や中性子に比べて、電子の波動性は現れ易い。また、速度やエネルギーが小さいほど波動性が現れやすい。逆に、速度やエネルギーが大きいほど粒子としての性質が目立つ。速度 v が 0 に近づけば、質量の大きなものでも波動性が顕著になるが、どのような粒子でも速度を 0 にすることは原理的に難しい。熱力学では、エネルギーと温度が関係しているが、量子力学では温度 0 の状態でも粒子はエネルギーを持っている。次に、いろいろな粒子のド・ブロイ波長を求めてみよう。

- 電圧 V で加速された電子

V は、せいぜい数万ボルト以下とする。この時、電子の運動エネルギーは eV で、静止質量 0.51 MeV に比べてはるかに小さいので相対論ではなくて、古典力学を使う。

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \\ &= \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{\sqrt{2(9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}) \times 1.602 \times 10^{-19} \times V \text{ J}}} \\ &= \sqrt{\frac{150.3}{V}} \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

1 eV, 10 eV, 100 eV, 1000 eV, 10000 eV の電子の、ド・ブロイ波長は、それぞれ、 $1.22 \times 10^{-9} \text{ m}$, $3.88 \times 10^{-10} \text{ m}$, $1.22 \times 10^{-10} \text{ m}$, $3.88 \times 10^{-11} \text{ m}$, $1.22 \times 10^{-11} \text{ m}$, である。これより、数 eV から数 10 eV 程度のエネルギーを持った電子の波長は原子、及び分子程度の大きさに相当する。

- $x \text{ eV}$ の運動エネルギーを持っている陽子

陽子の質量は、 $m_p = 1.6725 \times 10^{-27} \text{Kg}$ であるので、電子と同様な計算で

$$\lambda = \frac{4.05 \times 10^{-11}}{\sqrt{2x}} \text{m}$$

50 eV の陽子のド・ブロイ波長は、 $4.05 \times 10^{-12} \text{m}$ となり、電子に比べて 2 桁小さい。

- $x \text{ m/s}$ の速さで運動する陽子

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}}{1.67 \times 10^{-27} \text{Kg} \times x \text{m/s}} \\ &= \frac{3.96 \times 10^{-7}}{x} \text{m} \end{aligned}$$

$x = 1000 \text{ m/s}$ とすると、 $\lambda = 3.96 \times 10^{-10} \text{ m}$ となる。

- 時速 $v \text{ km}$ の速さで飛んでいる質量 $M \text{ g}$ の野球ボール

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}}{(M/1000) \text{Kg} \times (v \times 1000/3600) \text{m/s}} = \frac{2.385 \times 10^{-30}}{Mv} \text{m}$$

$v = 150 \text{ km/h}$, $M = 100 \text{ g}$ とすると、 $\lambda = 1.59 \times 10^{-34} \text{ m}$ となり、波動性は、全く問題にならない。巨視的な物体のド・ブロイ波長はこの程度になり、その運動に波動性が関係してくることはない。これもプランク定数 h が小さいからである。

3.9 電子の波動性の実験的検証

アメリカのベル電話会社の研究者、ダビッソンとジャーマーは、金属の板に電子線をあてた時に、電子がどのように散乱されるかを測定していた。彼らの目的は、ボーアによって指摘された原子内の電子の分布がどのようになっているかを測定することであった。1925年に、ダビッソンの実験室で実験中に偶発的な事故で、ターゲットのニッケル板の表面が酸化してしまった。それを取り除き表面を仕上げる目的で高温の炉の中でニッケルを熱した。それを使い、再度実験してみると、以前に得られたものとは全く異なる結果が得られた。それまで得られていたものより、散乱電子の方向分布の凹凸が整然と分布していた。従って、そ

れまでに得られていた彼らの実験結果は、ニッケル原子内部の電子の分布の構造とは関係ないと解釈せざるを得なくなった。それまで小さな結晶が不規則に並んでいたのが、ニッケルを真空中で熱することよりニッケル板の再結晶が行われ、ニッケル原子が整然と並んでニッケル板全体が大きな結晶になったのである。ダビッソンとジャーマーが得た実験結果は、まさに波動としての電子線が、結晶によって散乱された結果と一致していたのである。

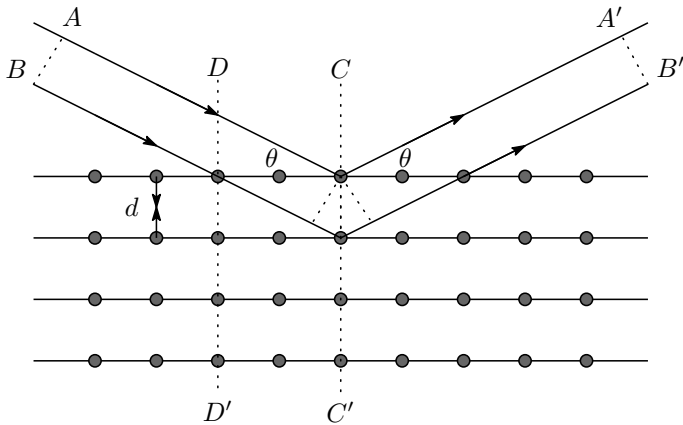


図 3.17 平面 CC' 上に並んだ結晶内の原子による X 線の散乱

一方、X 線は、波長が 0.01nm から 10nm までの電磁波である。上で計算したように、電子のド・ブロイ波長は X 線の波長と同程度であるので、電子線が波動の性質を持っているならば、散乱においては電子線は X 線と同じように振舞うはずである。また、X 線が、波動の特徴である回折、干渉を起こすような実験においては、電子線も同じような現象を起こすはずである。1912 年、ラウエは、この X 線による結晶の構造解析を提案した。X 線による結晶の構造解析や、結晶の薄膜による回折現象の実験は相当早い時期に行われていて、理論実験の面で進展していた。結晶には、ブラッグ面といわれる原子が平行平面上に整然と並んでいる組を定義できる。図 3.17 において、結晶による X 線の散乱を示す。このブラッグ面の平行平面の間隔を d とすると、この大きさは X 線の波長と同程度であり結晶の内部構造を調べるのにちょうどよい大きさである。図 3.17 において、ブラッグ面に対して角度 θ で入射してきた X 線が、結晶内の面 CC' に並んだ原子に角度 θ 方向に散乱される様子を表している。原子は、X 線の照射を受け

と同じ波長の X 線を放出する。X 線の経路 AA' と BB' の行路差は、 $2d \sin \theta$ である。これが、X 線の波長の整数倍であると、干渉によって散乱波が強められる。これが、ブラッグの法則である。

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (n = 1, 2, \dots) \quad \cdots \quad \text{ブラッグの条件}$$

この式で注意すべきことは、同じ平行平面上の原子からの散乱 X 線は同じ位相を持っていることである。従って、たとえば図の D , D' の面上の原子からの散乱波も上と同じ条件式を満たせば強めあう。このことより、結晶中のどの原子からの散乱でもブラッグの条件式を満たせば散乱 X 線は強度を強める。また図では、原子は正方格子の結晶になっているが、角度を持って傾いた格子でも、平行平面間の距離を d とすれば同じ形のブラッグの条件が成り立つ。

このブラッグの法則は、X 線の構造解析で威力を発揮するばかりでなく、アボガド口数を決定するのに使われる。この方法は最も正確で興味があるやり方なので紹介しておく。

波長 0.13922 nm の X 線が、 NaCl の結晶の表面で散乱される時、最初の反射は $14^\circ 17' 26''$ で観測される。 NaCl の分子量は 58.454 、密度は 2.163 g/cm^3 であることから、 NaCl の格子間隔とアボガド口数を計算することができる。

まず格子間隔は、ブラッグの法則より

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0.13922 \times 10^{-9}}{2 \sin(14^\circ 17' 26'')} = 2.820 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.820 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

1 分子量の中に含まれる分子数が、1 アボガド口数 N_A である。分子量を M とすると、一個の分子の質量は M/N_A となる。したがって、質量 m の物質の中の分子数は $N = mN_A/M$ である。これを、その体積で割ると単位体積あたりの分子数 n と、密度 ρ との関係が出てくる。

$$n = \frac{N_A}{M} \rho \quad \implies \quad N_A = \frac{M}{\rho} n$$

n を格子間隔で表すと、 NaCl の場合は 1 分子あたり 2 個のイオンが存在するので $2n = 1/d^3$ となる。

$$N_A = \frac{M}{2\rho d^3} = \frac{58.454}{2 \times 2.163 \times (2.820 \times 10^{-8})^3} = 6.025 \times 10^{23}$$

1927 年に、ダビッソンとジャーマーは、ニッケルの結晶による電子の散乱において、X 線のそれと同じ結果が得られることを実験で示し、最終的にド・ブ

ロイの電子の波動論を確証したのである。原子の内部における電子の波動性は、離散的なエネルギー状態を作りだすが、原子の外部においても、電子の波動性は現れるのである。

1928年に、イギリスのトムソン（電子を発見した J.J. Thomson の子供）は、金属の薄膜による電子線の回折実験を行い、X線のそれと同じパターンの同心円の回折像を観測した。また、日本の菊池は、雲母の薄い単結晶を用いて、電子線の回折実験を行い、その当時の電子の波動性を実証する実験において一番きれいな回折像を得た。

電子の波動性を直接利用した装置に電子顕微鏡がある。光学顕微鏡は、せいぜい2000倍程度の倍率であるが、電子顕微鏡は、現在高性能なものでは、数千万倍にもなり、ナノテクノロジーに必須不可欠な器機として活躍している。

第4章 量子力学入門

量子力学の建設は、1925年にボーアを中心としたコペンハーゲングループの若き物理学者ハイゼンベルグによって最初の突破口が開かれた。彼の理論形式は、現在、行列力学といわれている。行列といっても無限次元行列で非常に取り扱いにくいもので、実際の問題をこの行列形式で解くということは普通行われていない。現在、量子力学で出てくる基本方程式はスイスの物理学者シュレーディンガーが、ドブロイの「電子の波動説」を定式化して出したシュレーディンガー方程式である。この章では、このシュレーディンガー方程式を紹介し、ついで、いろいろな基本的な物理系への応用を説明する。

4.1 シュレーディンガー方程式

シュレーディンガー方程式は、量子力学の基礎方程式である。古典力学のニュートンの運動方程式に対応するものであり、きわめて重要な式である。一定のポテンシャルの下で運動している粒子のシュレーディンガー方程式の導き方の概略を説明しておく。ただし、基本的には、実験と比較することによってその正否が決められる。

粒子の持つエネルギーは次式で与えられる。

$$E = \frac{p^2}{2m} + V_0$$

粒子と波動の関係式としてのアインシュタインとド・ブロイの関係式は

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

だから、エネルギーの式を波動の言葉で書き表すと

$$h\nu = \frac{h^2}{2m\lambda^2} + V_0$$

となる。さらに、波動方程式の解の表示に出てくる量、角振動数 $\omega = 2\pi\nu$ 、波数 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ を用いると

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \quad (4.1)$$

今の場合ポテンシャルは一定なので、粒子に付随する波長の波長と振動数は一定になると考えられる。したがって、考えられる波動方程式の解^{注1)}は

$$\psi(x, t) = Ae^{-i(\omega t - kx)} \quad (4.2)$$

となることが予想される。この形の関数が解となり、かつ、式 (4.1) が導かれる波動方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V_0 \psi \quad (4.3)$$

となる。この場合は、一定のポテンシャル V_0 の下で運動する粒子の波動方程式であるが、一般のポテンシャルの場合は、このようにして導出することはできない。しかし、式 (4.3) より、その形を推定することはできる。単に、 V_0 を $V(x)$ で置き換えればよい。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi \quad (4.4)$$

この式が正しいかどうかは、実験と比較することによって決定される。実際、シュレーディンガーは、この式を3次元に拡張した式

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)\psi \quad (4.5)$$

を用いて、水素原子に適用して実験と完全に一致する結果を得た。量子力学を始めて建設したのはハイゼンベルグであるが、行列力学といわれ、非常に煩雑な数式を取り扱わなければならなかった。それに比べて、(4.5) は偏微分方程式であり、その解法についてはいろいろ分かり易い方法が開発されている。

4.2 量子力学の理論体系

古典力学の基本方程式が、ニュートンの運動方程式であったように、量子力学の基本方程式がシュレーディンガー方程式である。ここで、 ψ は、粒子の存在確

注1) 波長と振動数の関係が (4.1) で与えられているように振動数については一次であるので、波動方程式は、時間について1階微分になる。したがって、波動関数は (4.2) に示すように指数関数的になり、必然的に虚数を含む。

率を表す関数で、確率関数とも呼ばれる。この波動関数 ψ から、粒子の運動に関するすべてを知ることができる。

前節で述べた、粒子と波動の 2 重性は、量子力学では次のように解釈される。

- 電子は粒子である。光は、光子と呼ばれる微粒子の流れである。
- 電子が運動している時は、古典力学のようにその軌道を時間の関数としてきめることはできない。
- 電子の位置は、決定することができない。しかし、その存在確率を波動関数よりきめることができる。空間における辺が dx, dy, dz である直方体の内部に電子が存在する確率は

$$\psi^*(x, y, z, t)\psi(x, y, z, t) dx dy dz$$

で与えられる。 $\psi^*(x, y, z, t)$ は、 $\psi(x, y, z, t)$ の複素共役^{注1)} である。全空間のどこかに粒子は存在するから、

$$\iiint_{\text{全空間}} \psi^*(x, y, z, t)\psi(x, y, z, t) dx dy dz = 1 \quad (4.6)$$

が成り立つ。

量子力学においては、波動関数によってその系の時間的な変化や、粒子の位置や運動量等の物理量についての情報が決定される。古典力学と決定的に異なるのは、その系を観測する場合、物理量の観測値は確率的にしか求まらないということである。そして一度その系を観測すれば、波束の収縮¹⁾ といって、波動関数はその観測値を与える関数に収縮して、そしてその関数を初期条件として、再びシュレーディンガー方程式に従って変化していく。同じ物理的な状態をいくつも用意して、同じ条件で測定しても異なった値が確率的に観測される。その確率が波動関数によって一意的に決められる。量子力学における物理量がどのようにして表現されるか、およびその観測値について説明する。

注1) 複素数 $u = a + ib$ に対して、 $u^* = a - ib$

4.2.1 量子力学における物理量

量子力学においては、粒子の位置や運動量、エネルギーといった物理量は波動関数に作用する演算子として与えられる。たとえば、粒子の座標 $r = (x, y, z)$ も、波動関数に作用する演算子として取り扱われる。同じようにして、電子の運動量 p やエネルギー H については

$$\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (4.7)$$

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (4.8)$$

で与えられる。これらの微分演算子を使うと、シュレーディンガー方程式 (4.5) は、次のように書ける。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, z, t) = H \psi(x, y, z, t) \quad (4.9)$$

ここで、ナブラとよばれる微分演算子

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

を導入すると、運動量とエネルギーの演算子は

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

とかける。

まったく同じ系を用意していても、観測するたびに物理量の値は異なった値になる場合があるが、その平均値は波動関数によって決定することができる。電子の位置の座標は

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \iiint_{\text{全空間}} \psi^*(x, y, z, t) \mathbf{r} \psi(x, y, z, t) dx dy dz$$

でもって計算できる。運動量、エネルギーの平均値は次の式で与えられる。

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \iiint_{\text{全空間}} \psi^*(x, y, z, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(x, y, z, t) dx dy dz \quad (4.10)$$

$$\langle H \rangle = \iiint_{\text{全空間}} \psi^*(x, y, z, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right) \psi(x, y, z, t) dx dy dz$$

古典力学の運動方程式は、この平均値の間で成り立っている。

$$\frac{d \langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = \langle -\nabla V(x, y, z) \rangle = \langle \mathbf{F} \rangle$$

この式は、エーレンフェストの定理といわれる。この定理の証明は付録 D で行う。しかしながら、この式は粒子の軌道運動の平均であって、粒子としての確定した軌道ではない。実際には波動としての性質である回折・干渉を示すことに注意しなければならない。

一般的に、量子力学における物理量はエルミート演算子で記述される。上記の、運動量、およびエネルギーの演算子もエルミート演算子であり、次の式を満たす演算子として定義される。

$$\iiint_{\text{全空間}} \psi^*(x, y, z, t) A \psi(x, y, z, t) dx dy dz = \iiint_{\text{全空間}} (A\psi)^*(x, y, z, t) \psi(x, y, z, t) dx dy dz \quad (4.11)$$

4.2.2 不確定性原理

古典力学においては、粒子の運動を観測する時、粒子の位置や運動量は同時に正確に測定できる。しかし量子力学においては、位置座標と運動量との関係は式 (4.7) で与えられていて、位置座標と運動量の値を同時に正確に観測できなくなる。この関係を不確定性関係という。このことを数式を用いて説明する。

$f(x, y, z)$ を任意の関数とすると

$$\begin{aligned} \left(x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x \right) f(x, y, z) &= x \frac{\partial}{\partial x} f(x, y, z) - \frac{\partial}{\partial x} (x f(x, y, z)) \\ &= x \frac{\partial}{\partial x} f(x, y, z) - \left\{ f(x, y, z) + x \left(\frac{\partial}{\partial x} f(x, y, z) \right) \right\} \\ &= -f(x, y, z) \end{aligned}$$

となるので、 $f(x, y, z)$ を取り去ると

$$x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x = -1$$