

第2章 原子と電子

2.1 電磁波と太陽光

電磁波は電場と磁場が振動しながら空間を伝わる波である。波長 λ 、振動数 ν 、速さ c の間には、 $c=\lambda\nu$ の関係がある。また、電磁波は光子と呼ばれる粒子の集まりである。光子は質量0、エネルギー $h\nu$ 、進行方向に運動量 $h\nu/c$ をもつ。

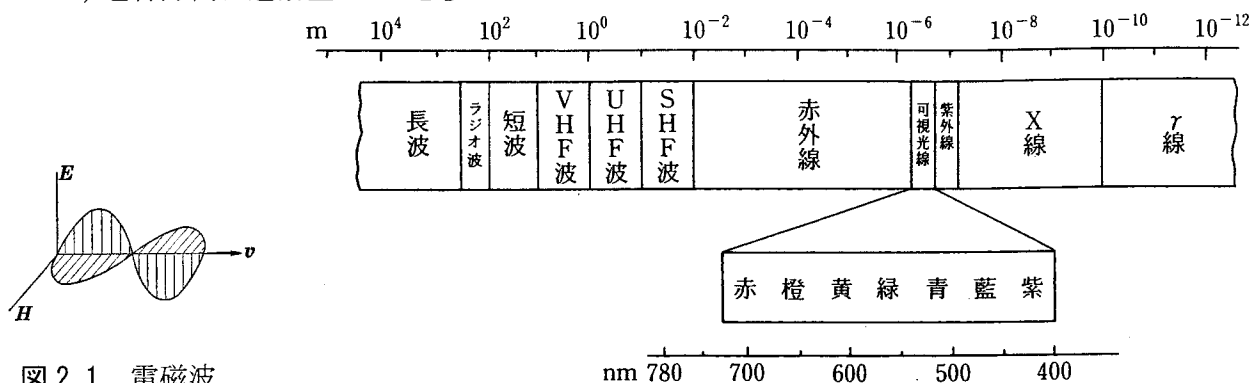


図 2.1. 電磁波.

表 2.1. 可視光の色と補色.

波長(nm)	色	補色
380~400	すみれ	黄緑
400~435	紫	緑
435~480	青	黄
480~490	緑青	橙
490~500	青緑	赤
500~560	緑	紫
560~580	黄緑	すみれ
580~595	黄	青
595~650	橙	緑青
650~780	赤	青緑

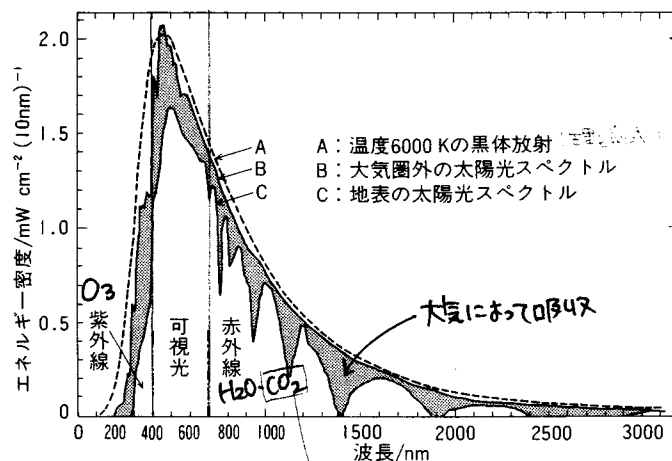


図 2.2. 太陽光(白色光)の波長分布.

2.2 水素原子の発光スペクトル

水素の気体を放電させると、特定の波長をもつ光が放出される。

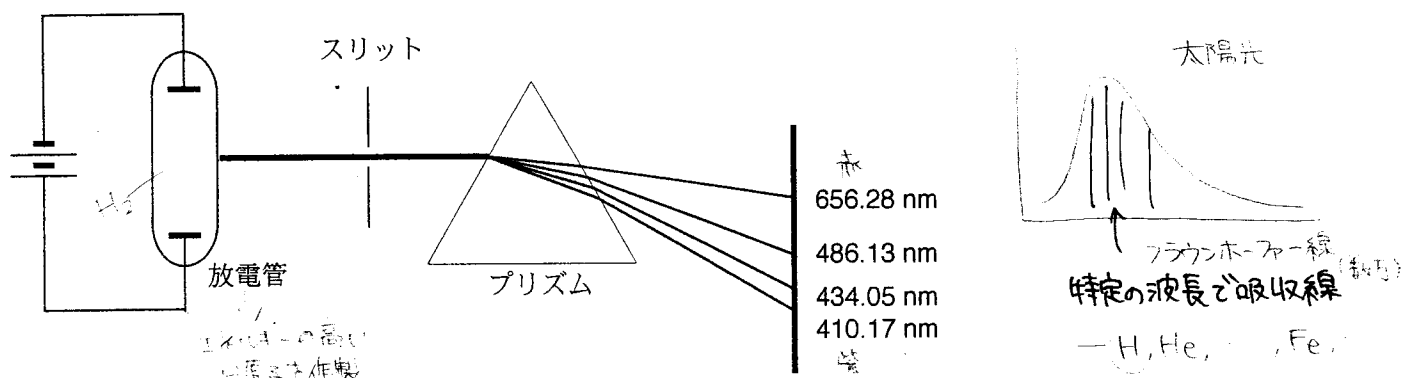


図 2.3. 水素原子の発光スペクトル.

★ 水素原子

- ・特定の波長の光を放出
- ・電定に存在

Balmer は最初の 4 本の輝線の波長 λ が次式で表されることを見出した(1885 年).

$$\lambda = 364.7 \times \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ [nm]} \quad (n=3, 4, 5, 6) \quad (2.1)$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m} = 10^{-9} \text{ m}$$

Rydberg は波長の逆数すなわち波数 $\bar{\nu}$ をとって次式の形に一般化した(1890 年).

Rydberg の式 :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.2)$$

ここで, R はリドベリ定数 ($= 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$), m, n は $m < n$ の正の整数である. 式 (2.2) を満たす一群の発光を系列といい, 発見者の名前をとって, Lyman 系列 ($m=1$), Balmer 系列 ($m=2$), Paschen 系列 ($m=3$), Brackett 系列 ($m=4$) と呼ばれる.

[問 1] Balmer 系列において最初の 4 本の輝線はどのような色をしているか. 可視光の波長と色の関係は表 2.1 を参照.

2.3 水素原子と Bohr 理論 古典量子論 $\xrightarrow{\text{のちに}}$ Schrödinger 量子論・波動方程式

Rutherford は α 粒子 (${}^4_2\text{He}$ の原子核) の散乱実験から, 原子が重くて小さい原子核とその周りで回転運動する電子からできていることを示した(1910 年).

この原子模型に基づいて, まず古典論の枠内で水素原子内の電子の運動を考えてみよう. 図 2.4 に示したように, 原子核(陽子)は原点に固定し, 電子は半径 r の円周上を速度 v で回転するものとする. 陽子は $+e$ の電荷をもち, 電子は $-e$ の電荷をもつので, 電子が原子核から受けるクーロン引力は,

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

ここで, ϵ_0 は真空の誘電率である ($1/4\pi\epsilon_0 = 9.0 \times 10^9 \text{ [Nm}^2\text{C}^{-2}]$). また電子の円運動に伴う遠心力はこのクーロン引力と逆方向を向き, その大きさは,

$$\frac{m_e v^2}{r} = m_e r \omega^2$$

ここで, m_e は電子の質量, $\omega (= v/r)$ は角速度を表す. したがって, クーロン引力と遠心力が釣り合う条件は次式で与えられる.

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} = m_e r \omega^2 \quad (2.3)$$

このとき, 全エネルギー E は, 運動エネルギー T と位置エネルギー V の和であるから,

$$E = T + V = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2.4)$$

となる.

このような釣り合いの条件が満たされると, 電子は原子核の周りで安定した円軌道を描くようにみえるが, 実はそうではない. 電磁気学によると, 円運動する電子はその回転振動数 $\nu (= \omega/2\pi)$ の電

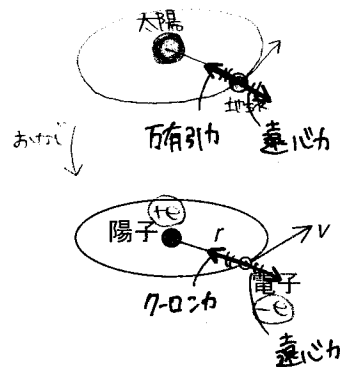
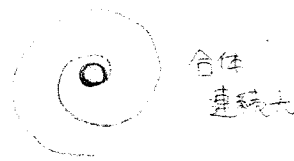


図 2.4. 水素原子.



磁波を出してエネルギーを失うからである。その結果、

ある回転半径での円運動→電磁波の放出→全エネルギーの減少→回転半径の減少→
という連鎖の末に、電子は原子核と合体してしまう。つまり、水素原子は安定に存在することができ
ない。また、この過程で回転半径は連続的に小さくなるから、水素原子から放出される電磁波の振動
数も(したがって波長も)連続的に変わる。これは図 2.3 の実験結果とは相容れない。

この古典論では説明できなかった問題に解答を与えたのが Bohr である。彼は次の 2 つの仮定を
設けた。

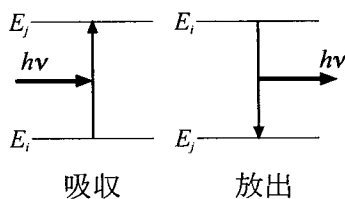
仮定 1 電子の角運動量は不連続的な値しかとることができず、次の関係を満たす場合に限られ
る。

$$m_e v r = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (2.5)$$

ここで、 n は量子数と呼ばれる。この状態(定常状態という)では、電子は円運動しているにもかかわ
らず、電磁波を放出しない。

仮定 2 電子がエネルギー E_i の定常状態から、エネルギー E_j の定常状態に移るとき、電磁波を放出
または吸収する。このとき、次式が成り立つ。

$$|E_j - E_i| = h\nu \quad (2.6)$$



このように仮定すると、(2.3)、(2.5) 式から、円軌道の半径は、

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} n^2 \quad (2.7)$$

$n=1$ のときの半径 r_1 を Bohr 半径といい、記号 a_0 で表す。

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 0.0529 \text{ nm} \quad (2.8)$$

(2.7) 式から、電子が許される円軌道の半径は、 $r_1 = a_0$, $r_2 = 4a_0$, $r_3 = 9a_0$, ----と離散的になる。

また(2.4)、(2.7) 式より、水素原子のエネルギーは、

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -13.606 \times \frac{1}{n^2} \text{ eV} \quad (2.9)$$

となり、不連続になる。さらに、(2.6)、(2.9) 式より、

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_i - E_j}{hc} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (2.10)$$

を得る。これを(2.2) 式と比較すると、リュドベリ定数は、

$$R = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (2.11)$$

となり、理論値と実測値が極めてよく一致する。

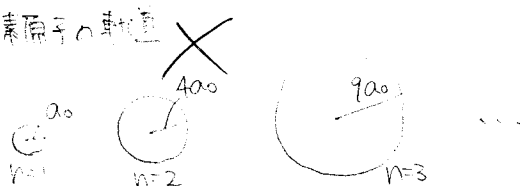


図 2.5 に水素原子のエネルギー準位とスペクトルの系列を示す。エネルギーの最も低い $n=1$ の状態を基底状態, $n \geq 2$ の状態を励起状態という。なお, $n=\infty$ では, 水素原子はイオン化状態にある。このとき, 電子は原子核から無限遠方に離れて静止しているため, 電子の運動エネルギーと位置エネルギーはともに 0 になり, したがって全エネルギーも $E_\infty = 0$ になる。

以上のように, Bohr 理論は水素原子のスペクトルを見事に説明したが, 電子を 2 個以上もつ原子には適用できないことが欠点である。これはその後発展した量子力学によって解決された。



全エネルギー
= 運動エネルギー
+ 位置エネルギー
静止している状態 (エネルギー 0)

全エネルギー
= 運動エネルギー
+ 位置エネルギー

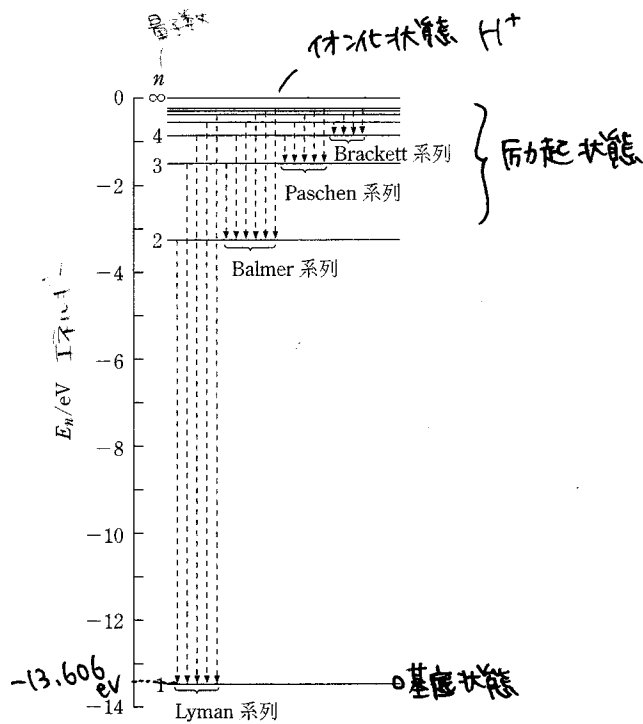


図 2.5. 水素原子のエネルギー準位。

[問 2] $n=1$ および $n=2$ の状態にある水素原子のイオン化エネルギー I_1 , I_2 を求めよ。

問題解答

[問 1] $\lambda = 656.5 \text{ nm}$ (赤色), 486.3 nm (緑青色), 434.2 nm (紫色), 410.3 nm (紫色)。

[問 2] $I_1 = E_\infty - E_1 = 13.606 \text{ eV}$, $I_2 = E_\infty - E_2 = 3.402 \text{ eV}$ 。

参考 1 光と物質の色

物質の色は光と密接な関係がある。われわれが感じるのは可視光であるが, 物質の色の起源は以下の 4 つに分けられる。

■発光

物質に熱, 電気, 光などのエネルギーを外部から与えると, 物質から光が放出される。放射, 輻射ともいう。

- ・単一の波長をもつ光 (単色光という) が放出されたとき, 光の波長と物質の色の間には対応関係が成り立つ (表 2.1 参照)。

例. Na を炎の中に入れると, $589.0, 589.6 \text{ nm}$ の光が放出されて黄色く輝く。

- ・複合色の場合には, 物質の色から波長を推定することは困難である。

例. 赤色光と緑色光が混じれば黄色く見える。また太陽光のように様々な波長の光が混じると白色に見える。

- ・黒体放射 (参考 2 参照)

■透過

太陽光 (白色光) が吸収されことなく物質を透過すると, 物質は透明に見える。

例. ダイヤモンド。

■反射(散乱)

太陽光(白色光)が吸収されことなく物質で反射されると、物質は白色に見える。

- ・ Rayleigh 散乱：大気中の水滴や塵などの微粒子によって光が散乱される現象。

散乱強度は波長の4乗に逆比例する。空が青く見えるのは、波長の短い青い光が大気中の微粒子によって散乱されて地表に到達するからである。また夕日が赤く見えるのは、太陽光が大気中を長い距離通過するとき、波長の短い青い光はその途中で散乱してしまい、波長の長い赤い光が残るため。

■吸収

太陽光(白色光)の内、ある波長の光が物質に吸収されると、その光の色の補色を物質の色として感じる(表 2.1 参照)。

例. β カロテンは波長 400-500 nm (吸収極大は $\sim$ 450 nm)の光を吸収する。ニンジンが橙色に見えるのはこの吸収のためである。

例. グラファイトのようにあらゆる波長の光を吸収する物質は黒く見える。

参考 2 黒体放射

物質が一定温度に保たれているとき、物質から電磁波が放出される現象。

Planck の放射法則(1900 年)：

$$E(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

h ：プランク定数($=6.63 \times 10^{-34}$ Js)

k ：ボルツマン定数($=1.38 \times 10^{-23}$ JK $^{-1}$)

c ：真空中での光の速さ($=3.00 \times 10^8$ ms $^{-1}$)

T ：絶対温度

$\exp x = e^x$

- ・ 実験結果 ① 黒体の温度のみに依存

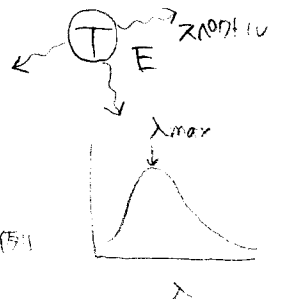
② $T \rightarrow$ 高のとき λ_{max}

短波長に移動

③ 放射エネルギーは T^4 に比例

$\Rightarrow$ 基礎物理学実験

熱放射



「エネルギー」の値は振動数に比例する量だの

整数倍に限られる」

量子仮説

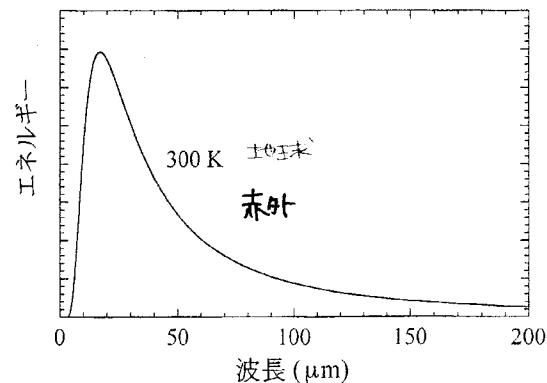
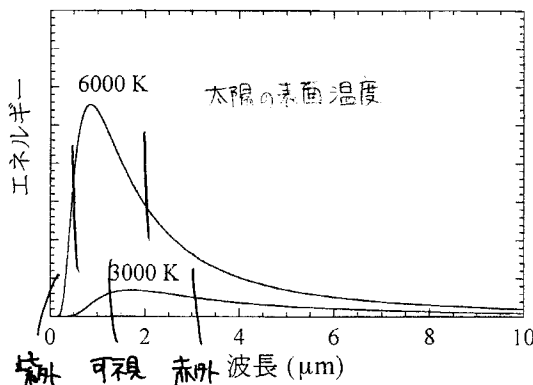


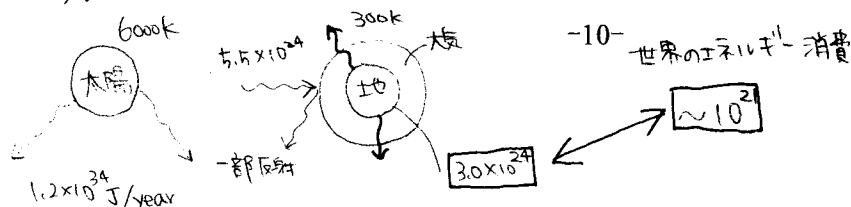
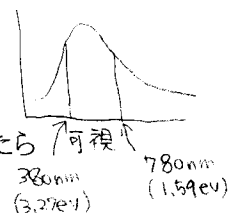
図 2.6. 絶対温度 T の物質から放射される電磁波の波長分布(右図の縦軸は 10000 倍に拡大されている)。

$$E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \frac{3.27 \text{ eV}}{380 \text{ nm}} \sim \frac{1.59 \text{ eV}}{780 \text{ nm}}$$

- ・ 太陽の表面温度は約 6000 K。太陽光には紫外光、可視光、赤外光が含まれる(図 2.2)。

- ・ 地球の表面温度が 300 K とすれば、地球は赤外光の形でエネルギーを宇宙に放出する。

大気中の CO_2 濃度が増すと、この赤外光が CO_2 に吸収されやすくなり、地球に温暖化をもたらす。



余談 Schrödinger 方程式とは(追加)

注意：基礎現代化学の範囲を逸脱しているので、深入り厳禁。詳しいことは2学期の構造化学で学ぶ。

天体の運動が Newton の運動方程式 ($f=m\alpha$, f : 力, m : 質量, α : 加速度) によって記述されるように、電子などの微視的粒子が従う方程式がある。それが現在、「Schrödinger の波動方程式」と呼ばれるものであり、時間を含むものと含まないものがある。以下では、原子や分子内の電子の状態を記述する時間を含む波動方程式について簡単に触れることにしよう。

Schrödinger 方程式は、

$$H\psi = E\psi \quad (\text{B1})$$

と表される。ここで、 H はハミルトニアンと呼ばれる演算子であり、 ψ (ギリシャ文字で英語の y に相当、プサイと発音する) は波動関数、 E はエネルギーを表す。Newton の運動方程式の場合と同様に、この方程式がどのようにして導かれたかを論理的に説明することはできない(無理矢理こじつけると、プリントに記されているように、古典的な波動方程式に物質波の概念を加味することによって導かれる)。知的好奇心旺盛な諸君には頗る不満であろうが、ここはひとまず、天下りの実験結果と非常によく一致する方程式と認めてしまおう。私の経験で言えば、ここで悩み出すと、まったく身動きがとれなくなってしまう。特に、Born による「確率解釈」(以下で述べる)は、当の Schrödinger でさえ当惑したし、かの天才 Einstein も熟慮の末、Born への手紙に "Der Alte würfelt nicht." (神はサイコロを振らない) と書いて支持しなかったというほどの難物。突き詰めて考えるのは後回しにして、まずは微視的な世界に慣れてしまうことをお勧めする。我々は巨視的な世界の住人だから、巨視的な世界の延長線上で微視的な世界を理解するのは所詮無理というもの。だって支配する根本法則がまったく違うのだから。人が走っても、そこに波動性なんて認められないでしょ。ただ言えることは、少し馴染んでくると、こんな素晴らしいものはないと実感できるようになるはずということ。何しろこの方程式ひとつで、物質の構造、性質、化学反応に至るまで正しく予測し、理解できるのだから。疑り深い君も私を信じて、一歩先に進んでみよう。

講釈が長くなったが、具体的な話に移ろう。Schrödinger 方程式を解くと、エネルギー E と波動関数 ψ が同時に得られるのであるが、まずは H について述べておこう。

1. H を具体的な形にするには、下記の手順に従う。

(1) 対象とする系の全エネルギー(運動エネルギーと位置エネルギーの和)を古典論に従って、運動量と位置の関数として書き下す。例えば、水素原子の問題では、原子核を固定して電子の運動のみを考えると、運動エネルギー T は、

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (\text{B2})$$

ここで、 m は電子の質量、 v は電子の速度、 p は電子の運動量を表す。一方、位置エネルギー V は、クーロン力により、

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{B3})$$

ここで、 π は円周率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r は核と電子の距離、 e は電気素量(核の電荷: $+e$ 、電子の電荷: $-e$)を表す。この辺りの数行が分からない人⇒高校物理を復習すること。

(2) 位置および運動量を下表に従って置き換える(翻訳するともいう)。

物理量	古典論	量子論
位置	x	$\rightarrow x$ (そのまま)
位置エネルギー	$V(x, y, z)$	$\rightarrow V(x, y, z)$ (そのまま)
運動量 (1次元の場合)	$p_x = mv_x$	$\rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx}$
運動エネルギー (1次元の場合)	$T = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{p_x^2}{2m}$	$\rightarrow -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2}$
運動エネルギー (3次元の場合)	$T = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$	$\rightarrow -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
全エネルギー (3次元の場合)	$E = T + V$ $= \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$	$\rightarrow -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$ $= H$

注) $i^2 = -1$. h : プランク定数. π : 円周率. $\partial/\partial x$ など: 偏微分.

この置き換えという作業は無条件で受け入れよう. このように, Schrödinger 方程式とは, 数学でいうところの微分方程式に他ならない.

Schrödinger 方程式を水素原子に適用する前に, もっと単純なケースを取り上げ, 巨視的物体と微視的粒子の違いに馴染んでおこう.

例 1. 直線上での運動

[古典論]

質量 m の粒子が x 軸上で運動している場合を考えよう. 位置エネルギー $V(x)$ がゼロの場合, つまり, 粒子に何も力が加わらない場合, 粒子が従う運動方程式は,

$$f=0, \alpha = \frac{d^2x}{dt^2} \text{ より, } f = m\alpha \text{ に代入して, } m \frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (\text{B4})$$

ここで, f は力, α は加速度, t は時間を表す. 両辺を t で積分すれば,

$$\frac{dx}{dt} = v_0, \quad x = x_0 + v_0 t \quad (\text{B5})$$

が得られる. つまり, 粒子は一定の速度 v_0 で移動する(等速直線運動). $v_0=0$ なら, 粒子は静止している. 粒子の全エネルギー E は, よくご存知の通り,

$$E = \frac{1}{2}mv_0^2 \quad (\text{B6})$$

なる. v_0 の大きさに応じて, E は連続的な値をとる. 次に, x 軸上に 2 つの衝立を設け, その区間 ($0 \leq x \leq a$) での粒子の運動を考えよう. 衝立との衝突や摩擦によってエネルギーが失われることがない限り, 粒子は永遠に往復運動を繰り返すことになる. その際, ある位置で粒子を見出す確率は,

図1のようになる。つまり、粒子は、 $0 \leq x \leq a$ の範囲では、どこでもある確率で観測され、それ以外の範囲では見つからない。この結末は、我々の日常経験からも明らかであろう。

[量子論]

質量 m の粒子が、 x 軸上のある区間 ($0 \leq x \leq a$) で運動する場合を考えよう(箱の中の粒子と呼ばれる)。位置エネルギーは、 $0 \leq x \leq a$ では $V(x)=0$ 、その他の範囲では、 $V(x)=+\infty$ と仮定する。箱の中では、Schrödinger 方程式は、

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{B7})$$

となる。この微分方程式の解は、

$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (\text{B8})$$

であり、

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (\text{B9})$$

となる。また、箱の外では、

$$\psi(x)=0 \quad (\text{B10})$$

となる。ここで、 n は量子数と呼ばれる。 n が決まれば、 E の値や ψ の関数形が決まるので、量子数とは、状態を指定する整数(場合によっては、 $1/2$ などの半整数が登場することもある)と言える。なお、B7 式の具体的な解き方に興味がある人⇨「量子化学」「量子力学」の教科書で、「箱の中の粒子」という項目を参照。ちなみに、B7 式に B9 式を代入すれば、B8 式が直ちに得られる。

B8 式から、次の結論が得られる。

- (i) エネルギーは連続的に変わるのではなく、離散的な値しかとれない。この効果は、粒子の質量 m が小さいほど、そして粒子が閉じ込められた空間 a が狭くなるほど顕著になる。従って、電子のように質量が小さな粒子であっても、箱のサイズが巨視的(例えば、 $a=1$ m)になれば、この効果は実質上、消失する。 n と $n+1$ のエネルギー間隔があまりにも小さく、ほぼ連続的になってしまうから。
- (ii) $n=1$ のとき、エネルギーは最も小さくなる。この状態を基底状態という。 $n \geq 2$ の状態は励起状態と呼ばれる。大変奇妙なことに、粒子が基底状態にあっても、エネルギー(位置エネルギーはゼロと仮定しているので、運動エネルギーのこと)はゼロにならない。言い換えれば、粒子は箱の中で静止できない。例えて言うなら、電子のような微視的粒子は、閉所恐怖症を患っており、動ける空間が狭いなるほど激しく動きまわる。

図1. 古典的な粒子。

以上のように、微視的な粒子が取りうるエネルギーは、飛び飛びの値になることが分かったが、それでは、波動関数 ψ は何を表しているのだろうか？ B9 式を見れば、確かに「波」の形をしている。正確に言えば、定在波（バイオリンの弦のように両端が固定された系の波）の振幅を表すものになっている。さらに言えば、古典的な波動論から、振幅の 2 乗が強度を与えることになる。それでは、この波の振幅や強度は何を意味しているのだろうか？ 波動関数の意味について、Schrödinger や Einstein を始め当時の天才達が随分と悩んだ。その後、Born は、「粒子を見出す確率は、波動関数の 2 乗に比例する」と解釈した。現在では、確率解釈と呼ばれる。教科書によっては、「粒子を見出す確率」を「粒子の存在確率」と言い換えているものも多い（厳密に言うと、前者が正しい）。箱の中の粒子の問題では、粒子を点 x で見出す確率は、

$$|\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \quad (\text{B11})$$

となる（図 2 参照）。これも正確に言うなら、点 x と $x+dx$ の範囲で粒子を見出す確率は、

$$|\psi_n(x)|^2 dx = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx$$

となる。いずれにせよ、これを $0 \leq x \leq a$ で積分すれば、

$$\int_0^a |\psi_n(x)|^2 dx = \int_0^a \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = 1 \quad (\text{B12})$$

となる。粒子はどこかに必ず見つかるから、確率の積分値は 1。この条件を満たすとき、その波動関数は規格化されているという。

B11 式から、次の結論が得られる。

- (i) $n=1$ のとき、粒子を見出す確率は、箱の中央で高く、端ではゼロになってしまう。巨視的粒子の場合、基底状態では、粒子は静止しているので、粒子の位置を特定することができる。これとは、対照的に微視的な粒子では、粒子の位置を特定することができず、粒子を見出す確率が判るにすぎないのである。このような意味で、波動関数 ψ とは確率振幅と呼ばれることがある。なお、粒子を見出す確率が ψ の絶対値の 2 乗で表されるのは、 ψ が複素関数になることがあるため。
- (ii) $n \geq 2$ のとき、粒子を見出すことができない場所がある。例えば、 $n=2$ の状態では、箱の中央で粒子を見出すことができない。粒子は 1 個であり、箱の左側でも右側でも見つかるのに、中央で見つからないというのは、どういうこと？ この摩訶不思議な現象は、どんなに頭を捻っても、巨視的な世界ではあり得ない。ところが、このようなマジックが微視的粒子には許されてしまうのだ。B1 ページの冒頭で述べたように、我々は微視的世界の住人になって、慣れるしか道はないのも頷けよう。

図 2. 箱の中の微視的な粒子。

例 2. 振動運動

例をもうひとつ. バネに吊るされた錘の振動運動を考えよう.

[古典論]

質量 m の錘を力の定数 k のバネに吊るし, 平衡点($x=0$)からずらして放すと, 錘は平衡点を中心に振動する. 錘に働く復元力が, 平衡点からの距離 x に比例すると仮定すると, 運動方程式は,

$$f = -kx \text{ より, } m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad (\text{B13})$$

となり, これを解けば,

$$x = A_0 \sin 2\pi \nu t \quad (\text{B14}) \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{B15})$$

となる. ここで, A_0 は振幅, ν は固有振動数を表す. 錘の速度を v とすると, 全エネルギー E は,

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} k A_0^2 \quad (\text{B16})$$

と表される. すなわち, 全エネルギーは振幅によって決まり, ゼロ以上の連続的な値をとる. 錘を見出す確率は, $-A_0 \leq x \leq A_0$ の範囲に限られており, 錘の速度が速い平衡点($x=0$)では小さく, 両端($x=A_0$ や $x=-A_0$)で大きくなる(図 3).

[量子論]

B16 式から, Schrödinger 方程式は,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2\right) \psi(x) = E \psi(x) \quad (\text{B16})$$

となる. このタイプの微分方程式も数学で知られており, その解は,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (\text{B17})$$

となる. n は量子数. また, 波動関数は少々複雑で,

$$\psi_n = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(t) \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha t^2\right) \quad (\text{B18})$$

ここで, $H_n(t)$ はエルミート多項式と呼ばれ, $H_0(t)=1$, $H_1(t)=2t$, $H_3(t)=4t^2-2$, また,

$$\alpha = 2\pi \sqrt{\frac{m\nu}{h}}, \quad t = \alpha x.$$

B16 式の具体的な解き方に興味がある人 ⇨ 「量子化学」「量子力学」の教科書で, 「調和振動子」という項目を参照.

B17 式から, エネルギーが離散的になることが分かる. また, 基底状態($n=0$)であっても, 錘が静止できないことも分かる(ゼロ点振動という).

B18 式を 2 乗すると, 錘を見出す確率が計算できる(図 4). ここでは, 以下の特徴がある.

- (i) $n=0$ のとき, 錘を見出す確率は, 平衡点で高い. また, 巨視的な場合と異なり, 振幅 A_0 を越えた領域でも錘を見出せる. これも微視的な系に特有な現象で, トンネル効果と呼ばれる.
- (ii) $n \geq 1$ のとき, 粒子を見出すことができない場所がある. 例えば, $n=1$ の状態では, 平衡点で粒子を見出すことができない.

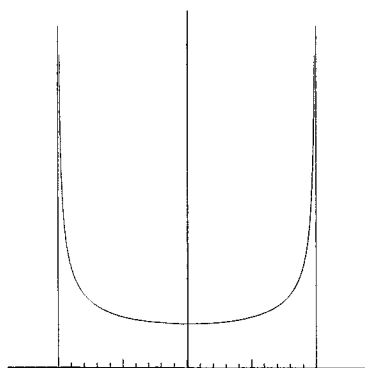


図 3. 古典的なバネの振動.

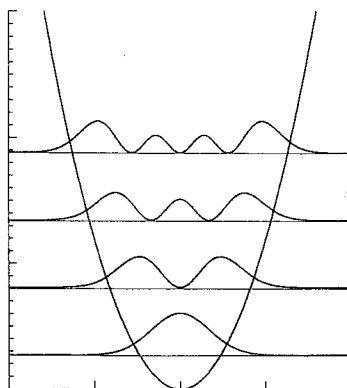


図 4. 微視的な系の振動.

水素原子の問題に戻ろう. B2, B3 式より, Schrödinger 方程式は,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (\text{B19})$$

ただし, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. このタイプの微分方程式も数学でよく知られたもので, 解も分かっている. その際, 極座標 (下の MEMO 参照) というものを導入する. 得られる解は, print に記したように,

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (\text{B20})$$

となる. n は主量子数と呼ばれる. また, 波動関数は, 原子軌道と呼ばれ,

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (\text{B21})$$

動径 r のみを含む関数 $R(r)$, 偏角 θ のみを含む関数 $\Theta(\theta)$, 偏角 ϕ のみを含む関数 $\Phi(\phi)$ の積で表される. l, m は方位量子数, 磁気量子数と呼ばれ,

$$l=0, 1, 2, \dots, n-1 \quad m=-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (\text{B22})$$

となる. 量子数が 3 種出てくるのは 3 次元の系であるから. また, l, m には制限があることに注意.

MEMO 極座標

・ 直交座標との関係

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta$$

・ 変数の範囲

$$r: 0 \rightarrow \infty, \quad \theta: 0 \rightarrow \pi, \quad \phi: 0 \rightarrow 2\pi$$

・ 体積要素

$$dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

従って, 関数 $f(r, \theta, \phi)$ を全空間で積分するには,

$$\int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

・ 微分

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

