前期量子論

2016 年 2 月 17 日

1　この章の目的

古典物理学[*1]では説明のつかない小さな（ミクロの）世界の運動について記述する量子力学だが，ここでは古典物理学から量子力学が発達するまでの過渡期に議論された「前期量子論」について理解する．量子論の始まりとされているのは 19 世紀のことである．当時ドイツでは，兵器の材料として使う鉄鋼を製造するために，熟練の技術者が溶鉱炉から発せられる光を見て温度を測定していたという．優れた鉄鋼を製造するためには，より正確に炉の温度を測定する必要があるため，やがて技術者たちは (1) 式のような光の振動数 ν と強度 U の関係式（レイリージーンズの関係式）を使い，精密な温度制御をするようになった．

$$U(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT \tag{1}$$

T=1000[K], 1500[K], 2000[K] におけるレイリージーンズの式と実際の値の比較を図 1 に示す．これらのグラフを見ると，振動数が低いとき（波長で言えば長波長領域）では実際の値によく当てはまっていることがわかる．また，高温領域において，より高い振動数で実際の値によく当てはまっている．

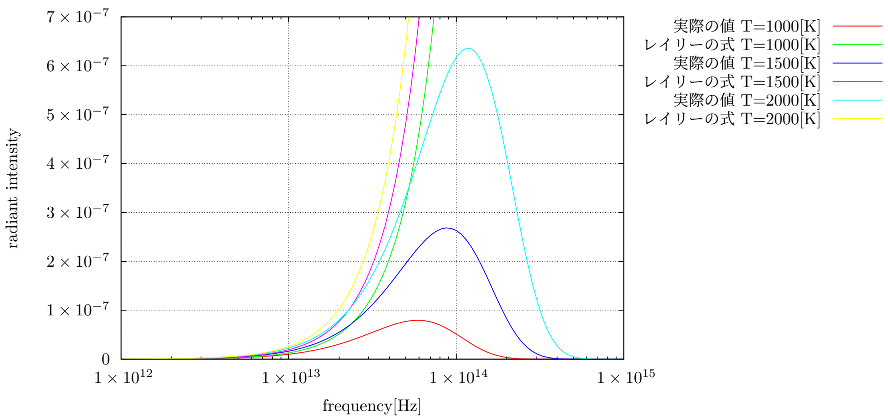

図 1　レイリージーンズの関係式

光の振動数と強度の関係を表すもう一つの式として (2) 式のような公式がある．これはウィーンの公式といい，任意の定数 α を決めると，光の振動数と強度の実験データがある範囲でよく説明できる式であった．

$$U(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}e^{-\frac{\alpha\nu}{T}} \tag{2}$$

レイリージーンズの関係式とは反対に，振動数が高いとき（波長が短いとき），温度が低い時によく当てはまる式である．

プランク（とその研究メンバー）はどんな振動数や温度でも当てはまるような (3) 式を考えだした．ここで導入された定数 h は**プランク定数**と呼ばれ，ウィーンの公式の α とは違い不変の定数である．

$$U(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} \tag{3}$$

[*1] 量子力学を含まない物理学のこと．ニュートン力学，熱力学，電磁気学や相対性理論などはすべて古典物理学に含まれる．

2　光の粒（光子）

光（電磁波）は波の性質と粒子の性質を併せ持つ．波の性質が現れる現象は光の干渉・回折などで，粒子の性質が現れるのは光電効果[*2]・コンプトン効果[*3]などである．

プランク（Planck）とアインシュタイン（Einstein）によって発展した光量子仮説によれば，振動数（周波数）ν の光は

$$\text{エネルギー}\quad \varepsilon = h\nu \tag{4}$$

$$\text{運動量の大きさ}\quad |\boldsymbol{p}| = \frac{h\nu}{c} \tag{5}$$

をもつ光量子（光子）の集まりとして振る舞う．[*4]ここで，h はプランク定数で

$$h \approx 6.626176 \times 10^{-34}[\mathrm{J\cdot s}] \tag{6}$$

という値を持つ．また，h の代わりに

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1.05459 \times 10^{-34}[\mathrm{J\cdot s}] \tag{7}$$

という換算プランク定数（ディラック定数ともいう）を使うこともある．

3　ボーアの理論

3.1　原子模型

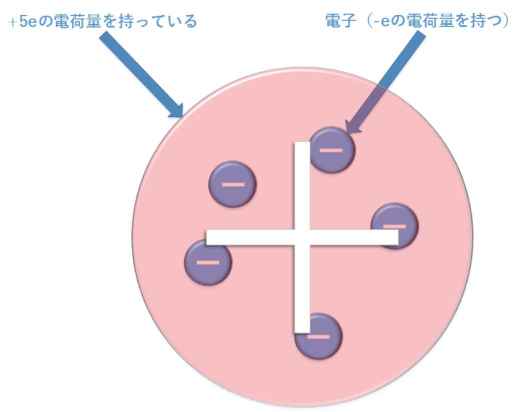

図 2　ブドウパンモデル

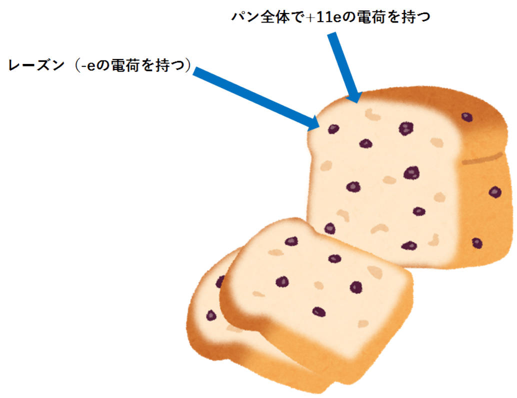

図 3　レーズンパン

トムソン（Thomson）が提唱したブドウパンモデル（プラムプディングモデル）では，正に帯電した大きなパンの中に，ブドウのように電子が埋まっているというものだった．（図 2，図 3）当時電子の存在は確認されていて，原子核の存在は確認されていなかった．

長岡半太郎は，土星の輪が土星の周囲を回り続けるように，正電荷を持つ原子核のまわりを，負電荷を持つ電子が回っているという土星型原子モデル（図 4）を考え，ラザフォード（Rutherford）が原子核の存在を実験で確認した．しかし，このモデルで考えた場合，荷電粒子である電子が原子核のまわりを円運動（つまり加速度運動）すると，電

[*2] 金属などに光を照射すると電子が飛び出てくる現象（この飛び出た電子を光電子と呼ぶ）．実験から，光電子の持つエネルギーが当てる光の強度ではなく，振動数に依存することがわかっている．太陽光発電はこの仕組みを利用している．

[*3] X 線を物体に照射したときに散乱した X 線の波長がもとの X 線の波長より長くなる現象．光子が静止した電子にぶつかると電子は運動を始めるので，エネルギー保存則からぶつかった後の光子はエネルギーが小さくなる，つまり波長が長くなる．

[*4] つまり，光の全体としてのエネルギーは $h\nu$ の整数倍の値にしかならないことを示す．

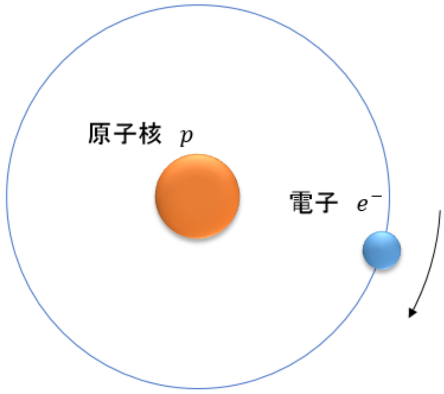

図 4　土星型モデル

子は光を放出しながらエネルギーを失い，やがて原子核に引きつけられてしまう．現実の原子ではそのようなことは起こらず，電子は原子核のまわりを回り続けるため，このモデルでは十分に原子の構造を説明できない．

そこでボーア（Bohr）は，電子のような小さい（微視的）粒子の運動は，古典力学[*5]的に可能なもののうち，**量子条件**にかなうものだけに限られると考えた．

3.2　量子条件

ここでは，簡単化のために水素原子内の電子の円運動について考える．回転角を θ，角運動量を p_θ として，一回転について

$$\int p_\theta \mathrm{d}\theta = nh \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{8}$$

が成り立たなければいけない，というのが量子条件である．この式は，軌道上を運動する電子の角運動量を一周にわたって角度で積分した値がプランク定数の自然数倍に等しいということである．

この条件から，許される電子軌道の半径と電子の持つエネルギーを求める．

角運動量[*6] $\boldsymbol{L}$

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{R} \times m\boldsymbol{v} \tag{9}$$

円軌道では常に $\boldsymbol{R} \perp \boldsymbol{v}$ なので

$$p_\theta = |\,\boldsymbol{L}\,| = Rmv \tag{10}$$

となる．よって量子条件 (8) 式は

$$2\pi Rmv = nh \tag{11}$$

と変形できる．電子はクーロン力と遠心力により半径方向に釣り合っていることから，

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2} = mR\omega^2 = \frac{m}{R}v^2 \tag{12}$$

(11) 式より

$$v = \frac{nh}{2\pi Rm} \tag{13}$$

*5 ニュートン力学や特殊相対性理論の扱う範囲の力学のこと．ニュートン力学は大きなものの運動（大砲の弾がどう飛ぶか，星がどう動くかなど）を扱う．

*6 物理 II - 「円運動」

これを (12) 式に代入する．

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2} = \frac{m}{R}\left(\frac{nh}{2\pi Rm}\right)^2$$
$$\therefore R = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}n^2 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{me^2}n^2$$

$R = R_n,\ a_0 = \dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$ とすると

$$R_n = a_0 n^2 \tag{14}$$

となる．

次にエネルギーを求める．$v = v_n$ としておく．

電子の運動エネルギー　K_n

$$\begin{aligned} K_n &= \frac{1}{2}mv_n^2 \\ &= \frac{1}{2}m\left(\frac{nh}{2\pi R_n m}\right)^2 \\ &= \frac{n^2h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\pi m e^2}{\varepsilon_0 h^2}\frac{1}{n^2}\right)^2 \\ &= \frac{me^4}{8{\varepsilon_0}^2h^2}\frac{1}{n^2} \end{aligned} \tag{15}$$

電位（静電ポテンシャル）[*7] V

$$V = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 R_n} \tag{16}$$

電子の位置エネルギー U_n

$$\begin{aligned} U_n &= -eV \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_n} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\pi m e^2}{\varepsilon_0 h^2}\frac{1}{n^2} \\ &= -\frac{me^4}{4{\varepsilon_0}^2h^2}\frac{1}{n^2} \end{aligned} \tag{17}$$

よって電子の全エネルギー E_n は

$$\begin{aligned} E_n &= K_n + U_n \\ &= \frac{me^4}{8{\varepsilon_0}^2h^2}\frac{1}{n^2} - \frac{me^4}{4{\varepsilon_0}^2h^2}\frac{1}{n^2} \\ &= -\frac{me^4}{8{\varepsilon_0}^2h^2}\frac{1}{n^2} \end{aligned} \tag{18}$$

まとめると，

$$R_n = a_0 n^2 \qquad \left(a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}\right) \tag{19}$$
$$E_n = -\frac{me^4}{8{\varepsilon_0}^2h^2}\frac{1}{n^2} \tag{20}$$

[*7] 電磁気学 I - 「電界と電位の関係，電位の和」

となる．それぞれの記号の意味は以下のとおりである．

n : 量子数

R_n : 量子条件で許される電子の軌道半径（ボーア半径）

m : 電子の質量 ($\approx 9.109 \times 10^{-31}$ [kg])

e : 電気素量 ($\approx 1.602 \times 10^{-19}$ [C])

E_n : 量子条件で許される電子の持つエネルギー[*8]

ボーアは量子条件にかなう以上のような運動状態を**定常状態**と名付け，定常状態にある系（いま考えている原子）はその一定なエネルギー値を保持し，一つの定常状態から別の定常状態に飛び移る（これを**遷移**あるいは**転移**という）ときにのみ，そのエネルギーの差を光子として放出または吸収すると考えた．

定常状態 n と n' の間の遷移で放出または吸収される光の振動数を ν とすると

$$h\nu = \hbar\omega = |\, E_n - E_{n'} \,| \tag{21}$$

が成り立つ．これを**ボーアの振動数条件**という．

4　物質波（ド・ブロイ波）

4.1　運動量と波長

(5) 式は，波長 λ を用いて以下のように書き換えられる．

$$|\, \boldsymbol{p} \,| = \frac{h}{\lambda} \tag{22}$$

(4) 式，(22) 式の左辺は粒子の性質を表す量で，右辺は波動の性質を表す量であり，二重性を持つ光の両方の性質の関係を示す式である．[*9]また，波の性質を表すには振動数 ν や波長 λ の代わりに，角振動数（角周波数ともいい，角速度の大きさにあたる）ω と波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ を用いて書くことがよくあるので，下に示す．

$$\varepsilon = \hbar\omega \tag{23}$$

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k} \tag{24}$$

$\boldsymbol{k}$ は光の進む方向を向き，大きさ $\dfrac{2\pi}{\lambda}$ をもつベクトルである．

4.2　物質波（ド・ブロイ波）

ド・ブロイ（de Broglie）は，光が波と粒子の性質を併せ持つのと同じように，電子のようにこれまでは粒子としてしか考えられていなかったものも波の性質をもつのではないかと考えた．そして (22) 式，(23) 式，(24) 式のような関係が物質粒子の波にも適用されるとした．このような物質粒子の波を物質波，またはド・ブロイ波という．このような考えに至ったのは，量子条件に粒子の波動性の源がある，つまり，量子条件に従って運動するような粒子は波動の性質も持つという着想のためである．

物質波はド・ブロイの予言からまもなく，ダビソン，ガーマー，トムソン，菊池正士らにより実験的に証明された．その実験の概要は以下のとおりである．[2]

電圧 V [V] で電子を加速したときのエネルギーは

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = eV \tag{25}$$

*8 エネルギーバンド図の許容帯のエネルギーにあたる．

*9 (5) 式は光速 c を用いているため，光にのみ適用される式である．

であるから，運動量は

$$p = \sqrt{2meV} \tag{26}$$

となる．(22) 式より，波長は

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \tag{27}$$

と求められる．電圧を $V = 100\,[\mathrm{V}]$ とすれば，この電子線の波長は

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1.60 \times 10^{-19} \times 100}} \approx 1.23 \times 10^{-10}\,[\mathrm{m}] = 1.23\,\left[\mathrm{\AA}\right] \tag{28}$$

となり，原子の間隔と同程度なので回折現象が起こる．回折は波で起こる現象であるので，電子が波の性質を持つことがこの実験からわかる．

ダビソンとガーマーの実験では，ニッケルの単結晶に電子線を照射し，電子が特定の方向に多く散乱されることから回折現象が起こっていることが確認された．

参考文献

[1] 岸野 正剛. **納得しながら 量子力学**. 朝倉書店, 2013.

[2] 小出 昭一郎 and 水野 幸夫. **量子力学演習**. 裳華房, 1978.