化学第一（５）

大学院理工学研究科
物質科学専攻
理学部化学科兼担
教授　市村　禎二郎

量子力学への道

- 古典量子論
  - 水素原子のBohrモデル
- 光の二重性と物質波
- 電子の波動性

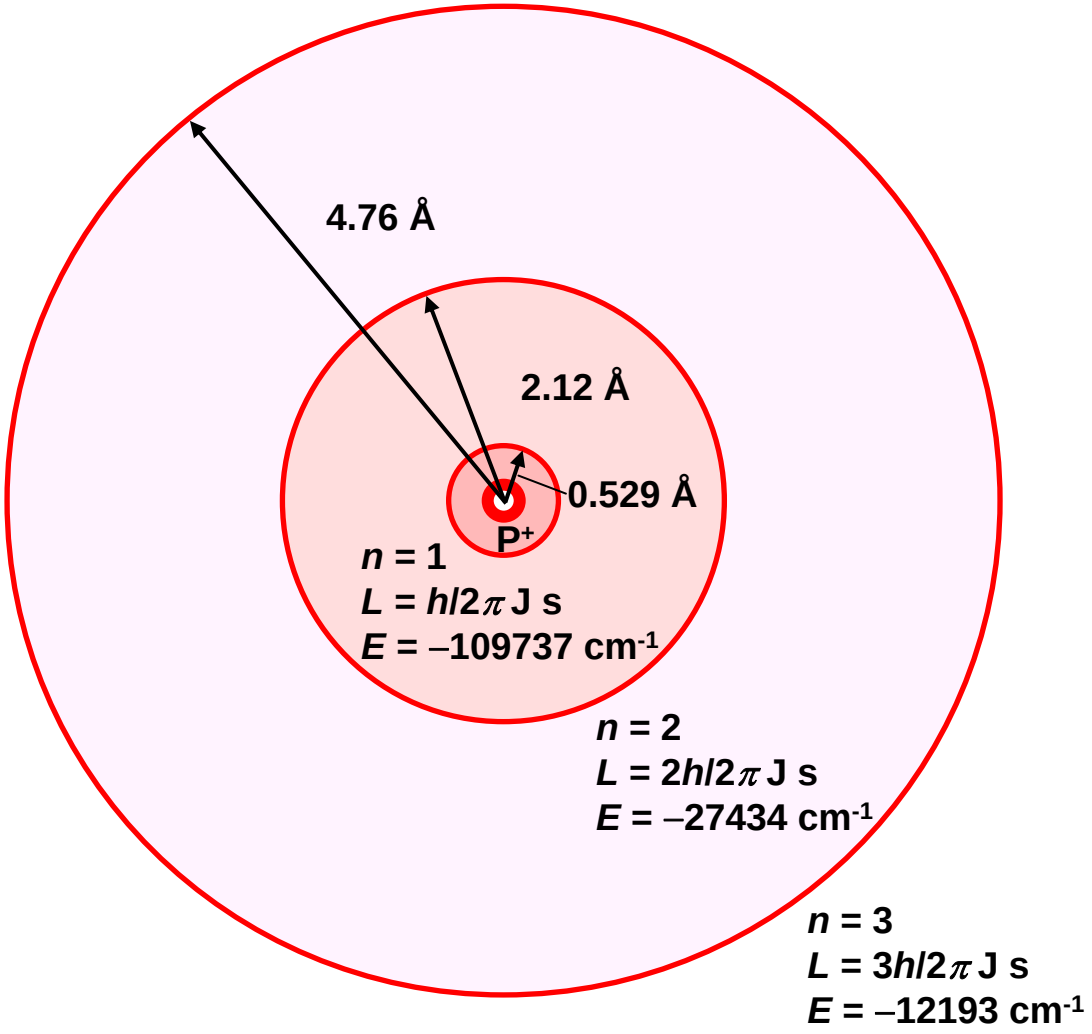
Niels Henrik David Bohr

ニールス・ヘンリク・ダヴィド・ボーア
（デンマークの理論物理学者）
1885/10/7～1962/11/18

マックス・プランクの量子仮説をラザフォードの原子模型に適用して、1913年にボーアの原子模型を確立した。1922年、原子物理学への貢献によりノーベル物理学賞を受賞。

デンマーク王国の500クローネ紙幣

水素原子の Bohr モデル



特定の半径の電子軌道をもつボーアの水素原子のモデル。

中心に原子核（陽子）の位置を固定し、電子はその円軌道上を回転運動すると考えた。

水素原子の Bohr モデル

電子の質量をm_e、電子と原子核との距離（すなわち円周軌道の半径）をr、回転の角速度をωとする。電子（その電荷は-e）と陽子（その電荷は+e）との間に働く静電引力と回転による遠心力とがつり合う式は次式で表される。

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m_e r \omega^2$$

$$\therefore m_e r^2 \omega^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}\ \mathrm{C^2 J^{-1} m^{-1}}$:　真空の誘電率

$$m_e \upsilon^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (1)$$

水素原子の Bohr モデル

電子の運動エネルギーTと静電力によるポテンシャル（位置）エネルギー V は

$$T = \frac{1}{2} m_e \upsilon^2 = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot r} \right)$$

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot r}$$

で表され、電子の全エネルギー（E ）はその和になるので、

$$E(n) = T + V = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right) \qquad (2)$$

水素原子のBohrモデル

古典力学では電子が円運動する時の角運動量（L）は $m_e \upsilon r$ で表される。ここで、Bohrはこの電子の角運動量Lがプランク定数hを2πで割り算したものの整数倍であると仮定した。

$$L = m_e \upsilon r = \frac{nh}{2\pi} \quad \rightarrow \quad \upsilon = \frac{nh}{2\pi m_e r}$$

これをBohrの量子条件と呼ぶ。ここでnは正の整数（1,2,・・・）であり、分母の2πは円周のラジアン数を意味する。これを（1）式に代入して整理すると

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi \cdot m_e e^2} = a_0 \cdot n^2 \qquad (3)$$

したがって、円周運動の半径rは整数nの値によってとびとびの値をとることになる（量子化されている）。なお、（a_0=0.053nm）をボーア半径と呼ぶ。（3）式を（2）式に代入すると

$$E(n) = -\frac{m_e \cdot e^4}{8{\varepsilon_0}^2 n^2 h^2} \qquad (4)$$

単位換算の演習

- 水素原子の全エネルギーを表わす（4）式の右辺の単位を確認してみよう。

$$E(n) = -\frac{m_e \cdot e^4}{8{\varepsilon_0}^2 n^2 h^2} \qquad (4)$$

$$\frac{\mathrm{kgC}^4}{\left(\mathrm{C}^2\mathrm{J}^{-1}\mathrm{m}^{-1}\right)^2\left(\mathrm{Js}\right)^2} = \frac{\mathrm{kgC}^4\mathrm{J}^2\mathrm{m}^2}{\mathrm{C}^4\mathrm{J}^2\mathrm{s}^2} = \frac{\mathrm{kgm}^2}{\mathrm{s}^2} = \mathrm{J}$$

水素原子のスペクトル系列

ライマン（Lyman）系列	$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2}\right)$	$m = 2, 3, \cdots$
バルマー（Balmer）系列	$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right)$	$m = 3, 4, \cdots$
リッツーパッシェン（Ritz-Paschen）系列	$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2}\right)$	$m = 4, 5, \cdots$
ブラケット（Brackett）系列	$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2}\right)$	$m = 5, 6, \cdots$
フント（Pfund）系列	$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{m^2}\right)$	$m = 6, 7, \cdots$

この関係式はPlanckの量子仮説の式と同じものである。

$$\Delta E = \left|E_n - E_m\right| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{つまり} \quad \frac{E}{hc} = -\frac{R_{\mathrm{H}}}{n^2}$$

- Bohr の量子論は厳密には、陽子と電子が重心の周りを相対的に運動しているとして扱うべきである。陽子と電子の換算質量（μ）、すなわち次式で表わされる質量をもつ粒子が重心の周りを回転運動すると考えればよい。

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \qquad M:\text{陽子の質量}$$

- 換算質量 μ を使って求めた

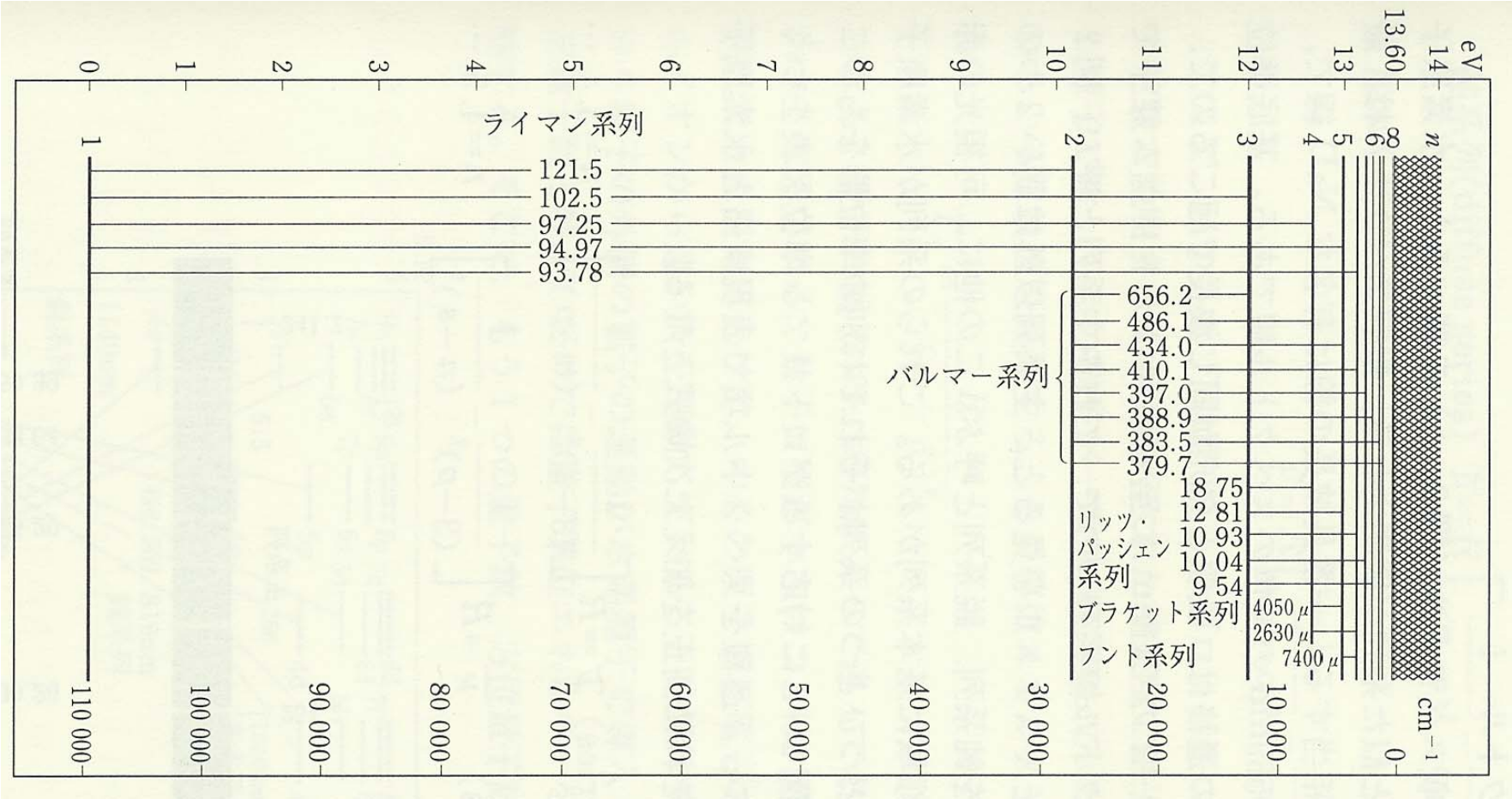
  R_{H}（＝109677.576 cm^{-1}＝13.599 eV)

  の値は電子の質量 m_e を代入した

  R_{∞}（＝109737.315 cm^{-1}）

  の値とはわずかに異なる。

水素原子のエネルギー準位と発光の遷移



波　数

- 水素原子のRydberg定数（R_H）は、n＝１の最低の準位（基底状態という）からn＝∞の準位、つまり電子の軌道半径rが無限大になったイオン化状態（H^+すなわち陽子）に対応する。すなわちイオン化エネルギーになる。

de Broglie

アインシュタインの光電効果の解釈や、コンプトン効果の発見などの光量子説の影響を受け、逆に粒子もまた波動のように振る舞えるのではないかということを1924年、博士論文で提案。1929年、『電子の波動性の発見』により37歳でノーベル物理学賞を受賞。

ルイ＝ヴィクトル・ピエール・レイモン・ド・ブロイ
ド・ブロイ公爵7代公
（フランスの物理学者）
1892/8/15～1987/3/19

光の二重性と物質波

1923～24年に、de Brogliеは、波である光が粒子性をもつのなら、極微の粒子である電子は波動性をもつであろうと仮定、Einsteinの特殊相対性理論によるエネルギーの式と、Planckが提唱した量子論のエネルギーの式とが等しいと仮定した。

$E = mc^2, \quad E = h\nu$ より $mc^2 = h\nu$

$\nu = c/\lambda$ を代入して両辺をcで約分すると

$$mc = h/\lambda$$

を得る。ここで、左辺のmcを電子の質量（m_e）と運動の速度（υ）に置き換えると、その積（$m_e\upsilon$）は運動量pになるので、

$$p = h/\lambda$$

ゆえに

$$\lambda = h/p$$

電子のエネルギーとde Broglie波長

すなわち、大きなエネルギーを持つ電子、つまり大きな運動量を持つ電子ほど短い波長になり、逆に小さな運動量をもつ場合は長波長になる。

エネルギー [eV]	波長[nm]
10^0	1.2
10^1	0.39
10^2	0.12
10^3	0.039
10^4	0.012

止まっている電子を40kVの電位差で加速したとき、その電子の波長はいくつになるか？

- 電位差Vで加速された電子がもつエネルギーはeV(ただし、eは電子の電気素量）であり、加速し終わった時点でこのエネルギーは電子の運動エネルギー（$m_e\upsilon^2/2 = p^2/2\ m_e$）になる。したがって、
  $p^2/2\ m_e = eV$、 ド・ブロイの関係式（$p = h/\lambda$）より
  $h/\lambda = (2\ m_e\ eV)^{1/2} \rightarrow \lambda = h/(2\ m_e\ eV)^{1/2}$
  基本定数などを代入して計算すると、
  $\lambda = 6.1 \times 10^{-12}$ m
  この電子の波長（6.1 pm）は分子の結合長（約100 pm）より短いので電子線回折の実験に用いられ、分子構造の解明に役立つ。

基本定数などを代入して計算すると、

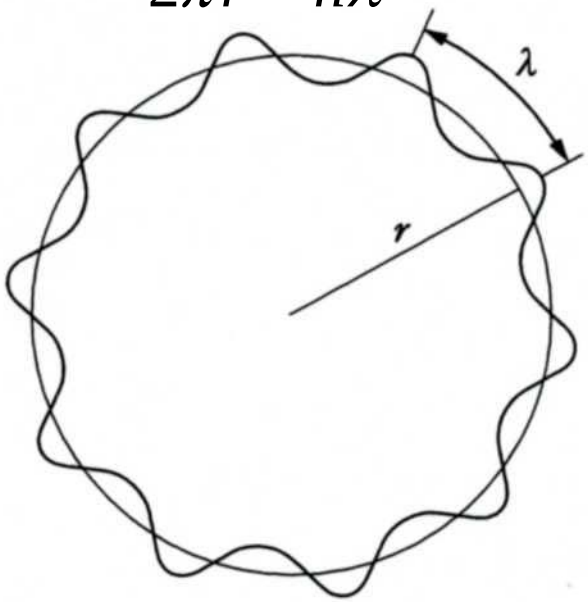
$$\lambda = h/\left(2\, m_{\mathrm{e}}\, eV\right)^{1/2}$$

$$\lambda = \frac{6.626\times10^{-34}\ \mathrm{Js}}{\left\{2\times\left(9.109\times10^{-31}\ \mathrm{kg}\right)\times\left(1.609\times10^{-19}\ \mathrm{C}\right)\times\left(4.0\times10^{4}\ \mathrm{V}\right)\right\}^{1/2}}$$

但し、　$\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^2/\mathrm{s}^2 = \mathrm{C}\cdot\mathrm{V}$

Bohrの量子条件とde Broglie波長

$2\pi r = n\lambda$



電子が半径rの円運動をする場合を考える。この波が時間的に安定（定在波）である、つまり、電子が物質波として円周軌道を一周したとき、その波の位相がずれることなく、元の波に重なれば、安定な定在波になる。すなわち、円周の長さが波長の整数倍であればよい。すなわち、

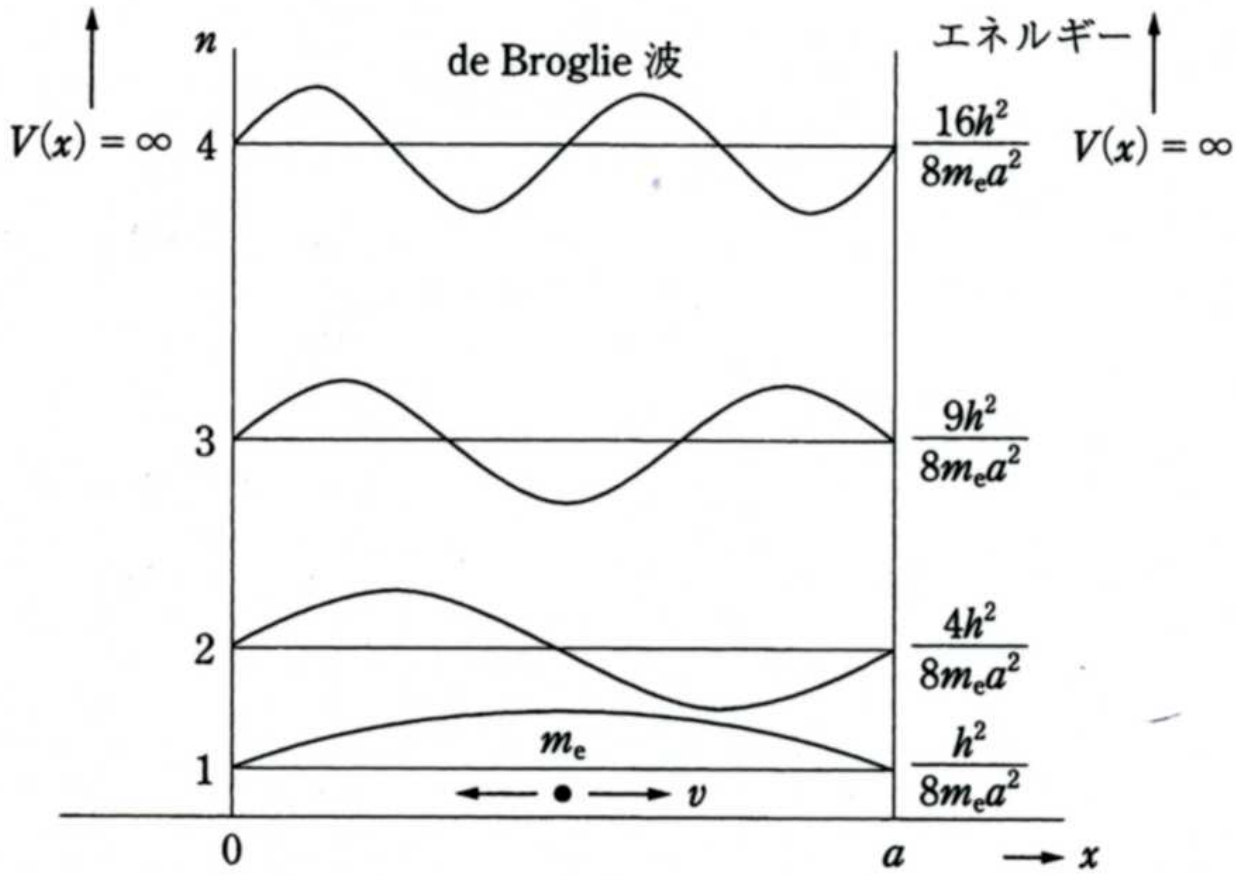
$$2\pi r = n\lambda \qquad n = 1, 2, 3\cdots$$

電子の角運動量$(L = m_e \upsilon r)$は、運動量$(p = m_e \upsilon)$、$\lambda = h / p$とこの式より

$$L = m_e \upsilon r = m_e \frac{p}{m_e} \cdot r = \frac{h}{\lambda} \cdot r = \frac{h}{2\pi r / n} \cdot r = \frac{nh}{2\pi}$$

が得られ、これはBohrの量子条件そのものである。

長さがaの一次元（x軸）の箱の中を質量m_eの電子が速度vで往復（並進）運動しているとする。



電子が安定な運動を保つためには、箱の中に定在波が存在する必要がある。このためには、物質波の波長λと箱の長さaの間に、

$2a = n\lambda, \qquad n = 1,2,3,\cdots$ の関係が必要である。

$$2a = n\lambda, \qquad n = 1,2,3,\cdots$$

ここで

$$m_e \upsilon = p = \frac{h}{\lambda} \qquad E = \frac{p^2}{2m_e}$$

これらの関係式より

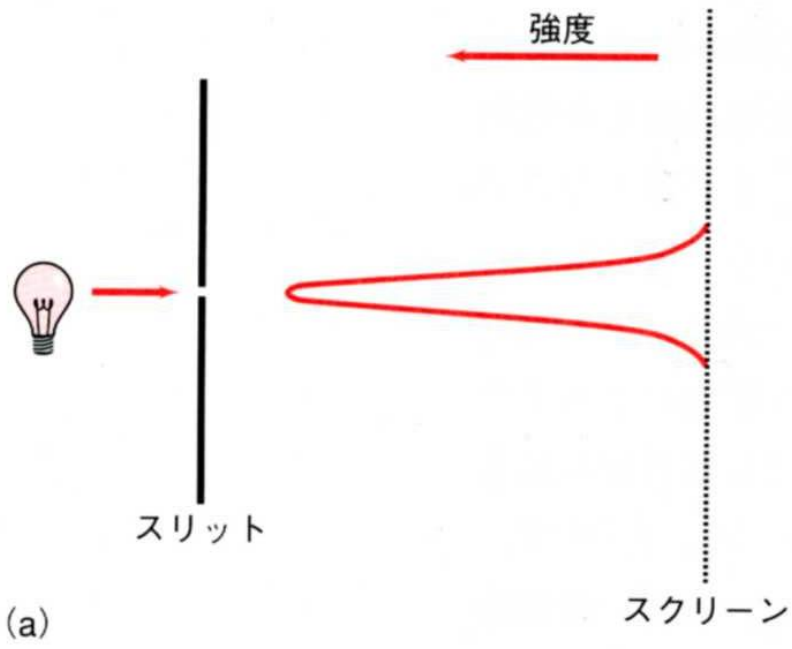
$$\upsilon(n) = \frac{hn}{2m_e a}, \qquad n = 1,2,3,\cdots$$

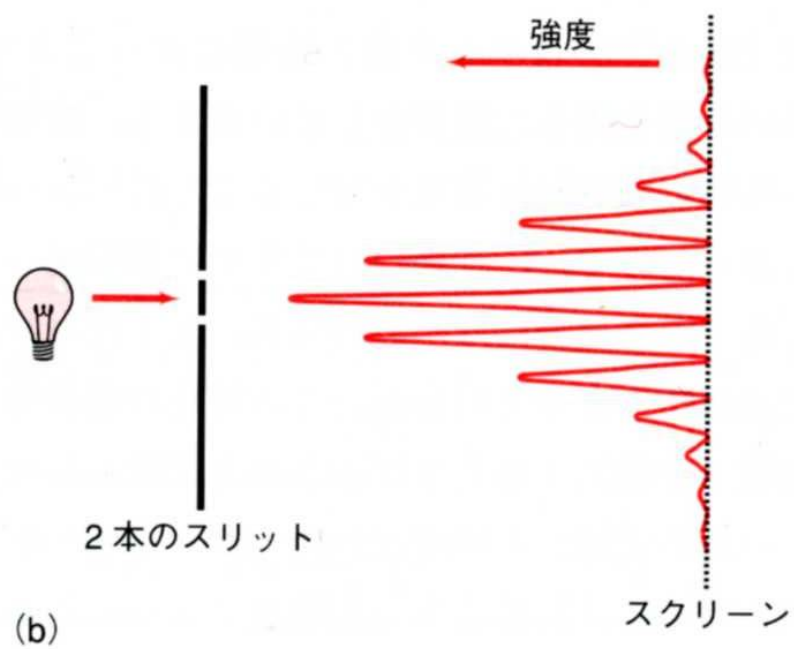
$$E(n) = \frac{h^2 n^2}{8m_e a^2}, \qquad n = 1,2,3,\cdots$$

つまり、電子の速度υや運動エネルギーEは、上に示す式のように量子数（n）により定まる特定の値しかとれない。

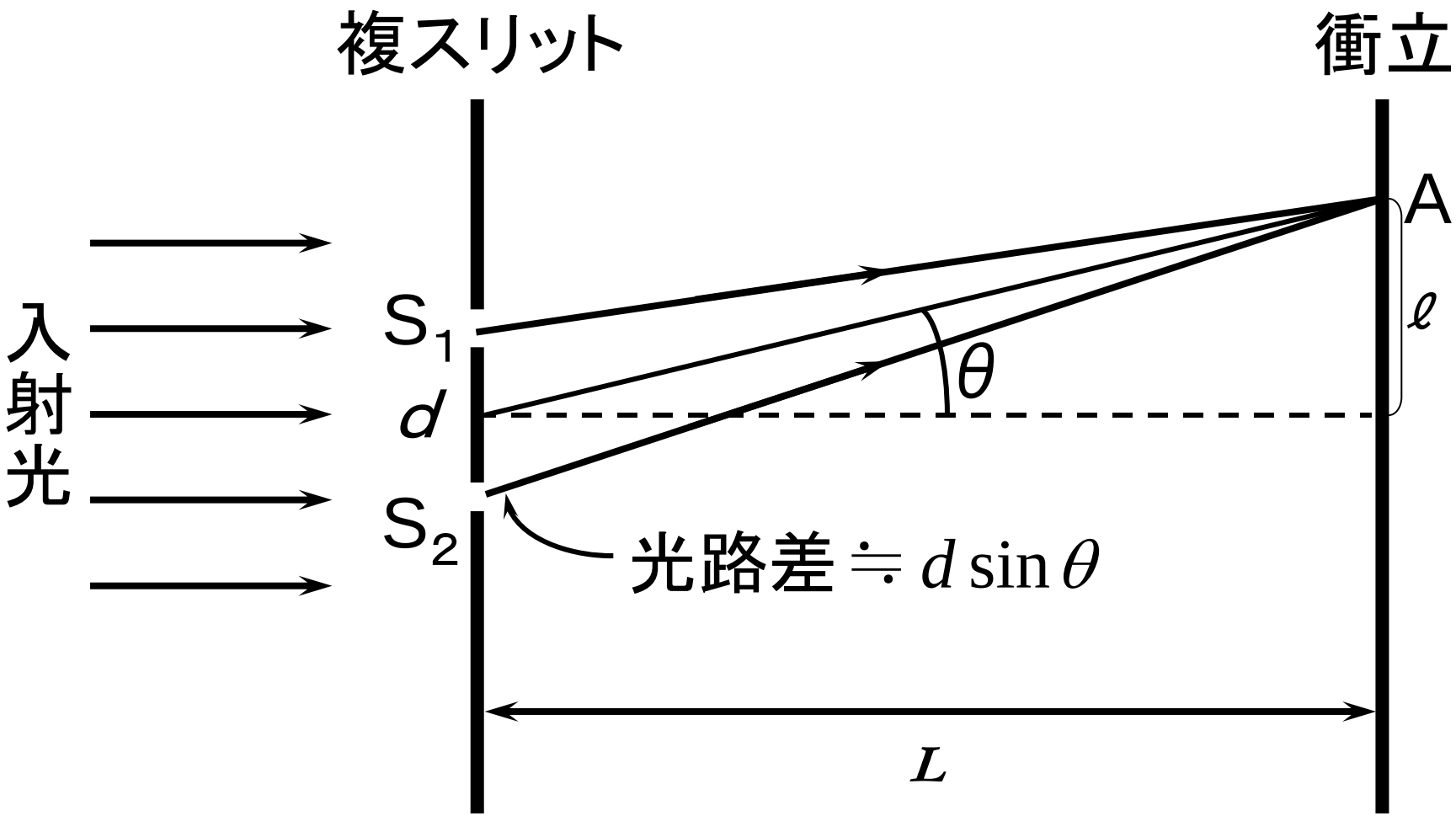
エネルギーや運動量が特定の値しかとれないことを量子化といい、量子力学の世界ではごく普通のことである。

Youngの干渉縞:光は波である





Youngの干渉縞



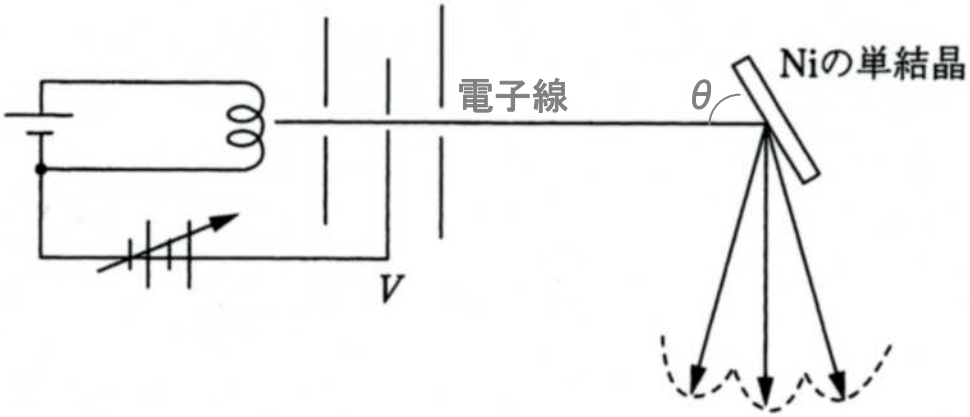
$$d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 0,1,2,\cdots)$$

Clinton Joseph Davisson
Lester Halbert Germer

クリントン・ヨセフ・デーヴィソン
（アメリカの物理学者）
1881/10/22～1958/2/1

レスター・ジャマー
（アメリカの物理学者）
1896/10/10～1971

電子の波動性



$$\frac{1}{\lambda} = \frac{n}{2d\sin\theta}$$

Davisson・Germerの実験の概念図

1925年、DavissonとGermerはNiの単結晶に電子線を入射したとき、結晶面から散乱される電子線が、X線のBragg（ブラッグ）反射と同じようなX線回折現象として観測された。回折は、二つの波の間で干渉があるときに起こり、特有な強度変化を示す。つまり、電子の回折が観測されたということは、電子が波としてふるまった証拠である。

古典力学の終わりと量子力学の誕生

- 1925年には、古典力学では光や電子のような極微小の粒子のふるまいは説明できないことが明らかとなった。光や電子がもつ波と粒子の二重性は、両者を全く別のものとして扱う古典力学とは相いれない。
- また、古典力学ではエネルギーは連続的に変化させることができることになっているが、原子や分子のような小さな粒子ではばらばらの離散的なエネルギー状態を考えないと実験事実を説明できない。
- すなわち、原子・分子に対して広く適用できる新しい概念が必要不可欠となった。

古典力学の終わりと量子力学の誕生

- 1925～26年にかけて、ドイツの物理学者W.Heisenbergはマトリックス力学を駆使して、オーストリアの物理学者E.Schroedingerは波動方程式を用いて、それぞれ独自の方法で水素原子のスペクトルを理論的に説明できることを示した。この2つの理論は基本的に等価なものであることが証明され、量子力学（quantum mechanics）としてまとめられた。