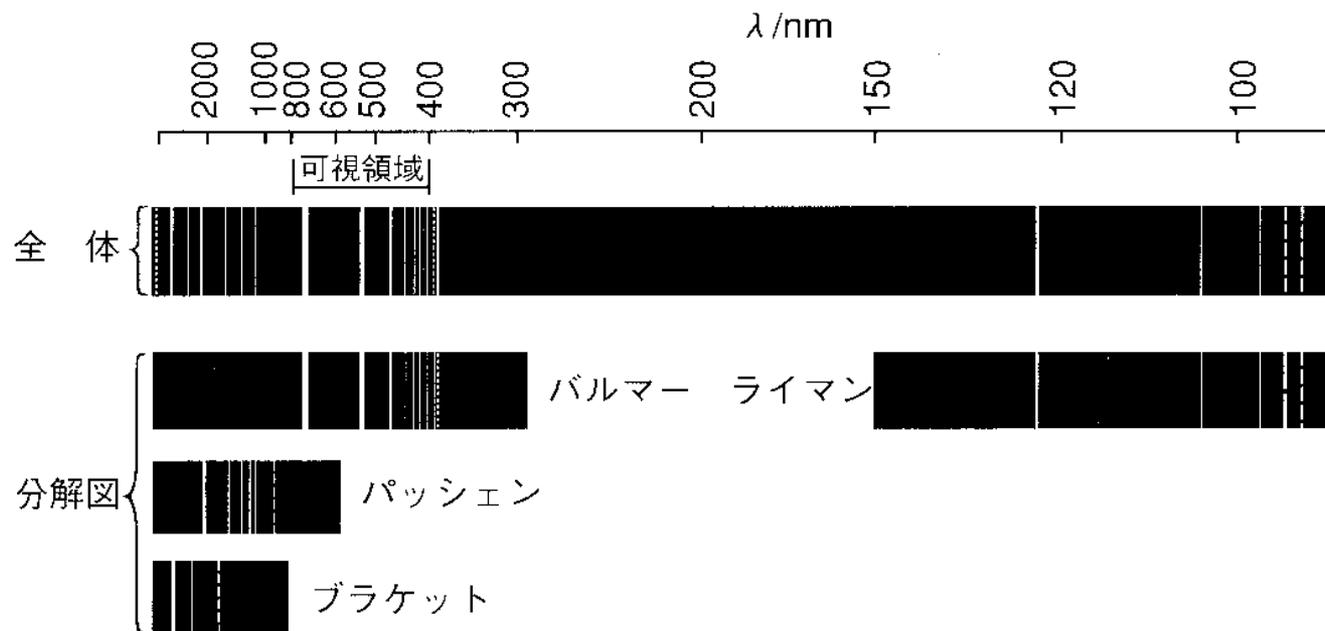


水素原子の量子力学

目次

- § 1. 水素原子のスペクトルとその規則性
- § 2. 水素原子のボーア模型とその問題点
- § 3. 静止した陽子から見た電子の運動[近似]
- § 4. シュレーディンガー方程式
- § 5. 固有値: 主な束縛状態 ($E < 0$) のエネルギー準位
- § 6. 種々の量子状態 ($E < 0$, $E > 0$) のエネルギー準位
- § 7. 動径波動関数の実例
- § 8. 陽子質量の有限性の効果
- § 9. 電子・陽子の2体系としての水素原子

§ 1. 水素原子のスペクトル(実験)とその規則性



離散的スペクトル

(線スペクトル)の経験則

$$\frac{1}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}} \propto \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad n_1 < n_2 : \text{正整数}$$

リドベリ (Rydberg) 定数

$$\rightarrow \frac{1}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}} = R_{\text{exp}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad R_{\text{exp}} = 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

$n_1 = 1, (n_2 = 2, 3, \dots)$: ライマン系列

$n_1 = 2, (n_2 = 3, 4, \dots)$: バルマー系列

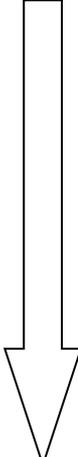
$n_1 = 3, (n_2 = 4, 5, \dots)$: パッシェン系列

$n_1 = 4, (n_2 = 5, 6, \dots)$: ブラケット系列

§ 2. 水素原子のボーアモデルとその問題点

陽子の回りを電子が周回する“衛星モデル”で、古典力学にはない2つの仮定を含む。

力学的エネルギー＝運動エネルギー＋(電氣的引力ポテンシャルエネルギー)



二つの仮定：

量子条件：電子の(軌道)角運動量は $h/(2\pi)$ の整数倍のみ許される。

振動数条件：電子は定常状態の場合には電磁波を放出(吸収)しない。

状態遷移の場合、その振動数 f は二つの状態のエネルギー差により、 $E_2 - E_1 = hf$ で与えられる。

離散的なエネルギー

$$E_n = - \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \approx - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

$(n = 1, 2, \dots)$

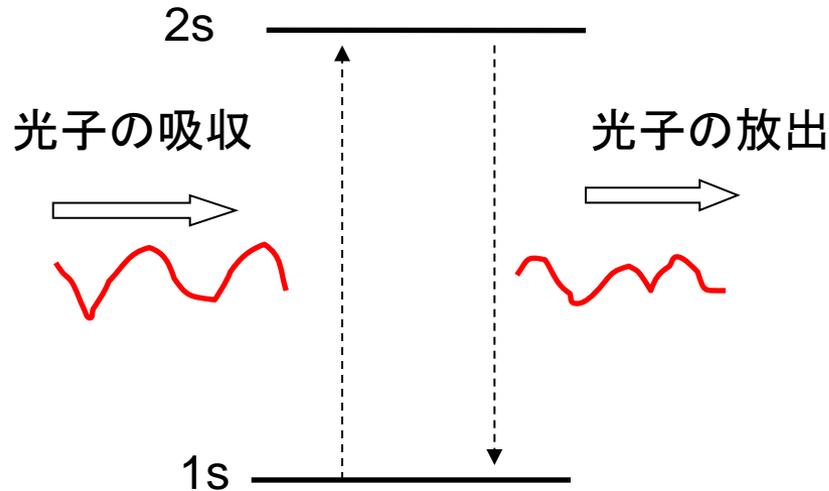
→水素原子のエネルギースペクトルの殻構造の理解

水素原子のボーア半径

$$a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.5 \text{ \AA}$$

→水素原子の大まかな「大きさ」の推定

量子遷移と光の放出・吸収



光子のエネルギー (hf) と波長 λ , 振動数 f

$$hf = E_2 - E_1 ; hf = \frac{ch}{\lambda}, E_n \approx -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

$$E_2 - E_1 = 10.2 \text{ eV}, \lambda = 121.6 \text{ nm} = 121.6 \times 10^{-9} \text{ m}$$

ボーア・モデルの問題点

- 1) 電子の角運動量はディラック定数 \hbar の整数倍に限られるという量子条件 (仮定) は不自然であること。角運動量などの量子化を説明すべきであるのに、仮定している。
- 2) 水素原子がつぶれない理由, すなわち電磁気学に反して水素原子が安定して存在する根拠を説明できないこと。(振動数条件の前半の仮定)
- 3) エネルギーと半径以外の物理量を計算する処方がない。
- 4) 水素以外の系への適用はできない。
- 5) 電子の時々刻々の空間的位置は確定しているという古典的軌道概念が有効であることを暗黙のうちに仮定している。
これは他の実験で示される電子の波動的性質と矛盾する。(電子が人工衛星または惑星のように公転しているというイメージ。)
- 6) 水素原子のスペクトルの微細構造が説明できない。

「電子は原子核のまわりを、人工衛星のように、周回する」という素朴な(しかし、誤りの)イメージが広まった。

参考：電子が，人工衛星のように(空間的に局在して)，陽子の回りを回転すると想定すれば，電磁気学により，超短時間内に水素原子はつぶれる！

電磁気学によれば，電子が加速度運動をすれば，電磁波を放射し，そのエネルギーが徐々に減衰する．電磁波の放射として，最大の寄与をする双極子放射を考えて，電子のエネルギーを E とすると，その時間変化率 dE/dt は次のように表される．

$$\frac{dE}{dt} = - \left(\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \right) a^2 \dots (*1),$$

詳しくは，例えば，中山正敏「(基礎演習シリーズ)電磁気学」(裳華房1986年)，7章演習問題[9]を見よ．

ϵ_0 : 真空の誘電率(または電気定数), c : 真空中の光速,
 a : 電子の加速度.

電子の質量を m , 任意の時刻 t における電子の軌道半径を r , 円運動の角速度を ω , 円運動の速さを v とすると，法線方向の運動方程式は

$$mr\omega^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \dots (*2)$$

円運動においては次の関係が成り立つ．

$$v = r\omega \dots (*3)$$

$$a = r\omega^2 \dots (*4)$$

また、電子の力学的エネルギー E は

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \dots (*5)$$

式(*2)~(*5)より

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \dots (*6), \quad a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \dots (*7)$$

式(*6),(*7)を式(*1)に代入すると

$$\frac{1}{r^2} \frac{dr}{dt} = -\frac{e^4}{12\pi^2 \epsilon_0^2 c^3 m^2} \frac{1}{r^4} \dots (*8)$$

式(*8)の両辺に r^4 をかけて、 t について積分すると

$$\int_0^t \left[r^2 \frac{dr}{dt} \right] dt = -\frac{e^4}{12\pi^2 \epsilon_0^2 c^3 m^2} \int_0^t dt \rightarrow \frac{r^3(t) - r^3(0)}{3} = -\frac{e^4}{12\pi^2 \epsilon_0^2 c^3 m^2} t \dots (*9)$$

ここで、 $r(t) = 0, r(0) = a_0$ (ボーア半径) とおいて、つぶれる時間 t をもとめると

$$t = \frac{4\pi^2 \epsilon_0^2 c^3 m^2 a_0^3}{e^4} \dots (*10)$$

それぞれの定数に具体的な値を代入すると、つぶれるまでに要する時間 t は

$$t \cong 1.56 \times 10^{-11} \text{ s}$$

52 よく知られているように、ボーアはもっとずっと先まで進むことができた。実際、彼は水素原子のスペクトルを定量的に説明することができ、これは新しい考えの目ざましい成功であった。量子条件は古典物理にとってはまったく新しいものであった。加うるに、ボーアは水素原子の基底状態にある電子の運動は、電磁波の放射をしないという仮定をせねばならなかった。さもなければ、電子は古典電磁気学に従ってらせん運動をし、ごく短時間 (10^{-9} sec 程度) のうちに原子核にぶつかってしまう。

この原子の惑星理論は真面目にとってはいけない。実際それはまったく間違っている。水素原子という特別な場合にこの理論がうまくいったのは、幸運な(あるいは不運な)偶然によるものであった。幸運であるというのは、それがボ

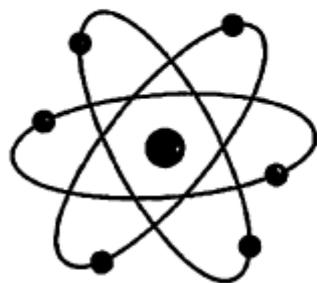


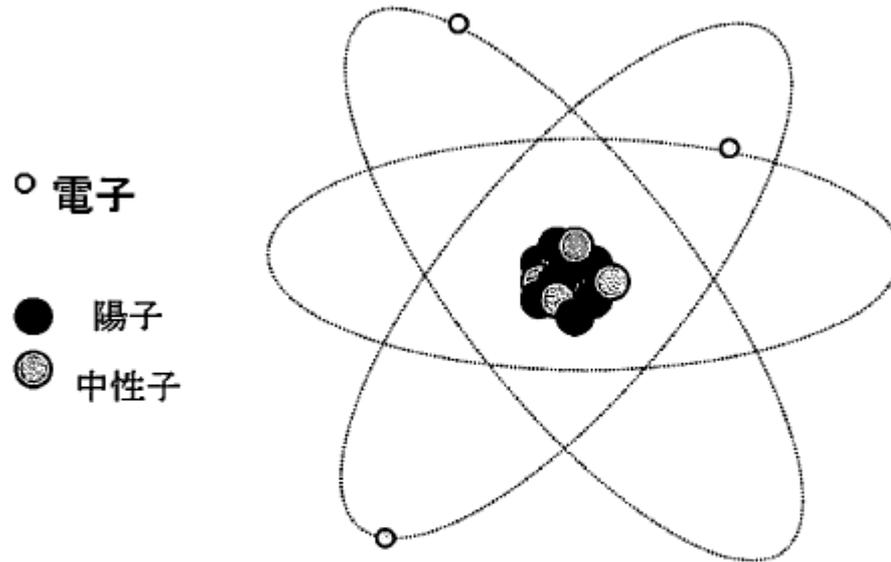
図 52A 原子時代のシンボル。これは原子構造とはまったく何の関係もない。このような形の図は、“原子”と何らかの関係のある会社、政府機関その他の組織のシンボルとして広く使われている。広告にはしばしば、非常に空想的な図が見られる。それには電子の非常に高速度が、蒸気の尾(おそらくエーテル中の蒸気の尾)のようなもので示されている。

それが単なるシンボルであると考えられるかぎりでは何の害もないが、誰かが誤解して、原子は実際にこのように見えると信じ込む危険性が問題である。

ーアをはじめ他の人々の、原子の量子論をつくろうとする努力への励ましとなったからである。この理論のために誰かが、原子は惑星系に似ていると信じ込むとすれば、それは不運なことである。ボーア自身は愚かではなかった。彼は自分の理論を、今日存在するより完全な理論を探求するさいの中間的な段階にすぎないと見ていた。

出典：
バークレー物理コース
「量子物理(上)」
丸善出版、1972年。
pp.43-44.

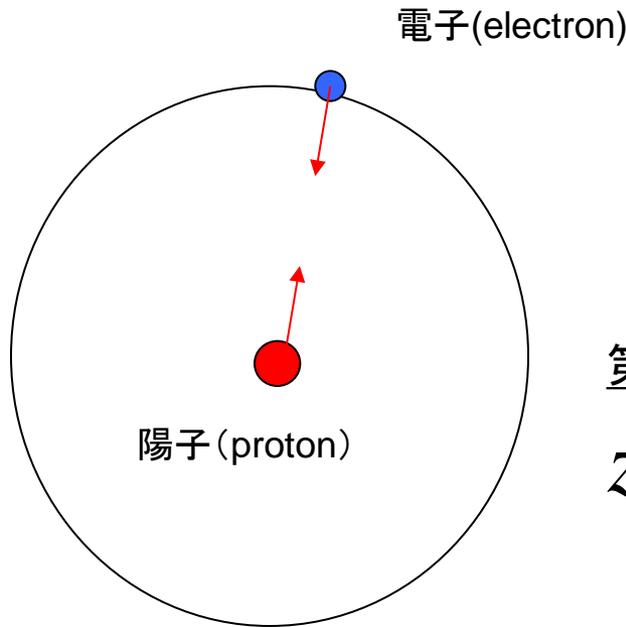
過度に単純化された図



「電子が惑星のように、原子の周りをめぐっているというイメージは、意識からも、できれば無意識からも追い払ってもらいたい。完全に間違っているからだ。それはサイエンスフィクションといってもよく、すでに息の根を止められ、退けられた原子模型である。なぜ間違いかという、電子はよく知られた意味での粒子とは違って、波のような性質も持っているからである。」
P.アトキンス「ガリレオの指」(早川書房、2004年)、6章 原子、特にp. 180.

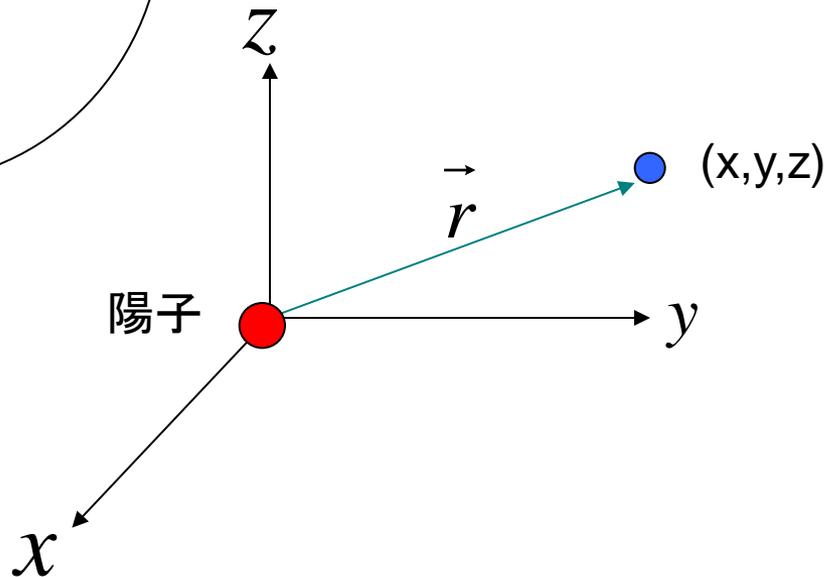
原子核内の陽子、中性子も上図のように静止しているわけではない！

§ 3. 静止した陽子から見た電子の運動[近似]



$$\text{質量比 } \frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1840}$$

第1近似で、陽子は静止していると仮定してよい。



§ 4. シュレーディンガー方程式とその解

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\ell}^2}{r^2 \hbar^2}$$

$$\psi(x, y, z) = R(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

境界条件:

← $E < 0$ (束縛状態) の場合、
波動関数は無限遠方でゼロに近づく。

離散的なエネルギー、
空間的に広がる(複素数の)波動関数
種々の行列要素の計算可能

$$E_n = - \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \approx - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

$(n = 1, 2, \dots)$

実験値と理論値の一致は4桁
→陽子の静止近似はかなり良いこと

$$hf_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1},$$

$$\rightarrow \frac{1}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}^{\text{exp}}} = R_{\text{exp}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

$$R_{\text{exp}} = 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

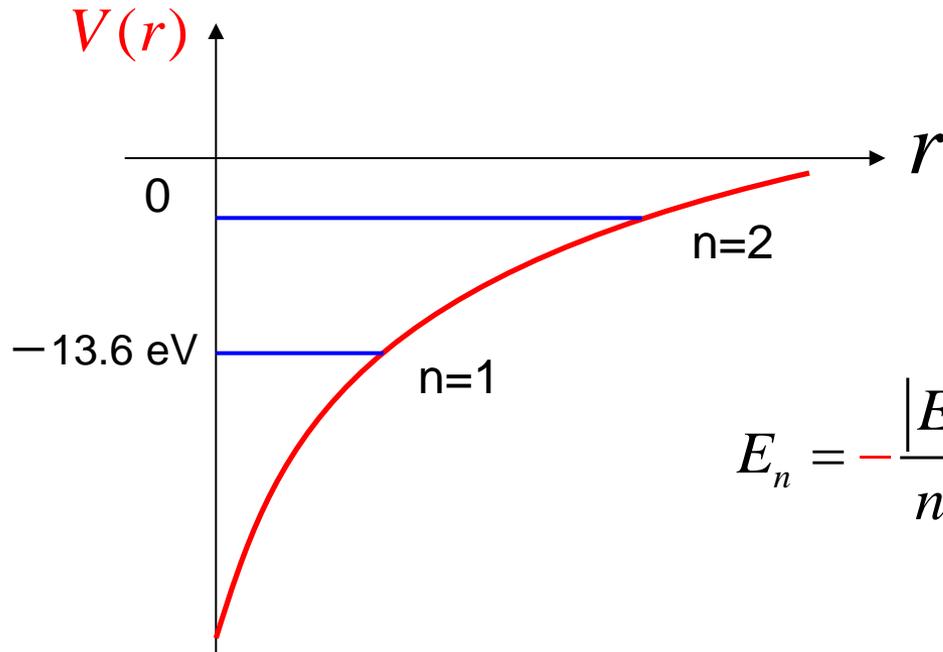
⇕

$$R_{\infty} \equiv \frac{1}{ch} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{m_e e^4}{4\pi c \hbar^3} \right),$$

$$= 1.09737318 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

陽子質量を無限大と見なした近似
におけるリドベリ定数

§ 5. 固有値: 主な束縛状態 ($E < 0$) のエネルギー準位



$$E_n = -\frac{|E_1|}{n^2} \quad |E_1| \equiv \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\right) (n = 1, 2, \dots)$$
$$|E_1| \approx 13.6 \text{ eV}$$

エネルギーが主量子数 n にのみに依存し、方位量子数 l 、磁気量子数 m にはよらないこと。
エネルギーは量子数については縮退(縮重)している。

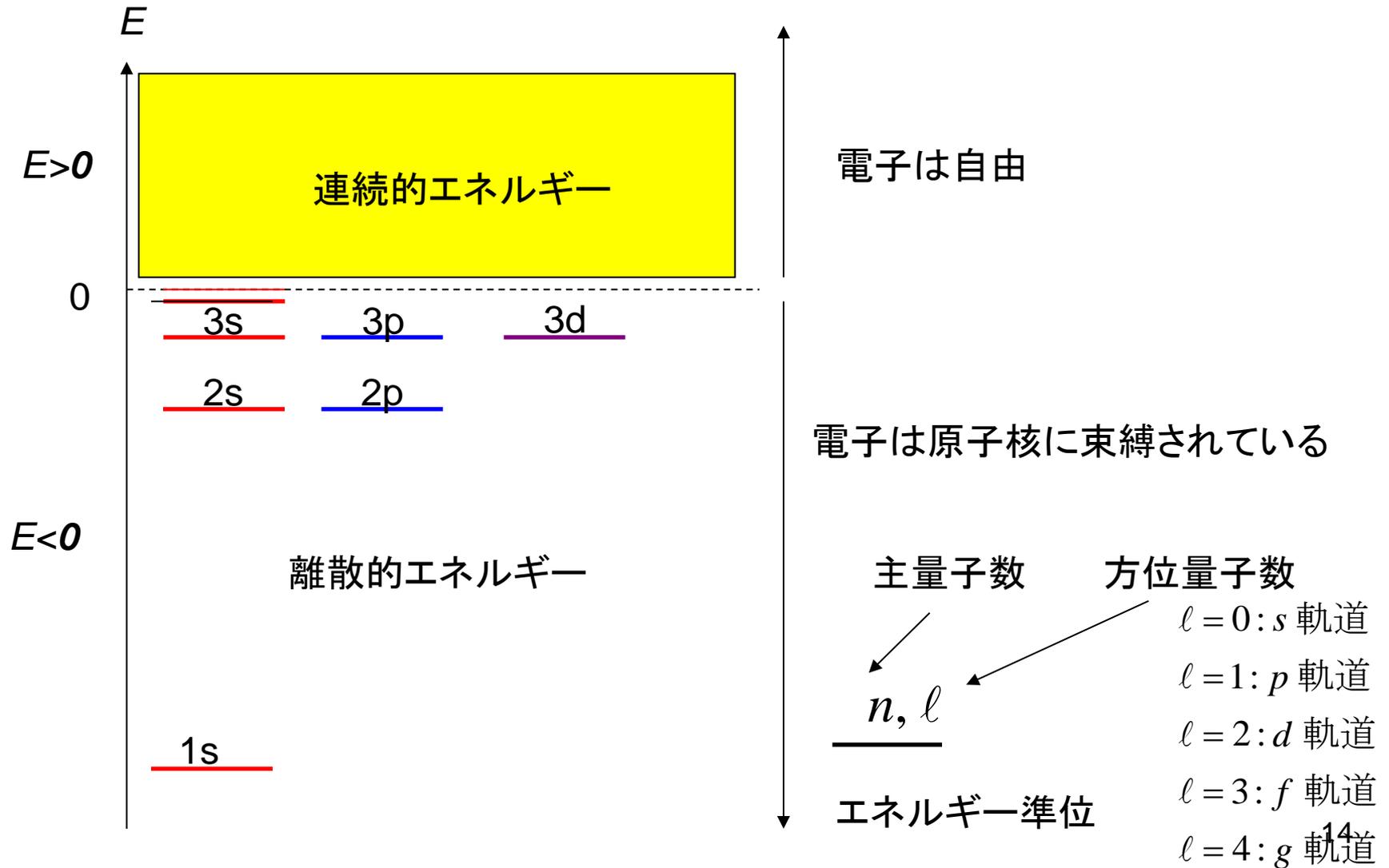
これはクーロンポテンシャルが球対称であることに起因する。

基底状態、すなわち、 $n=1$ の場合、 $l=0$ 、角運動量の値はゼロとなること。

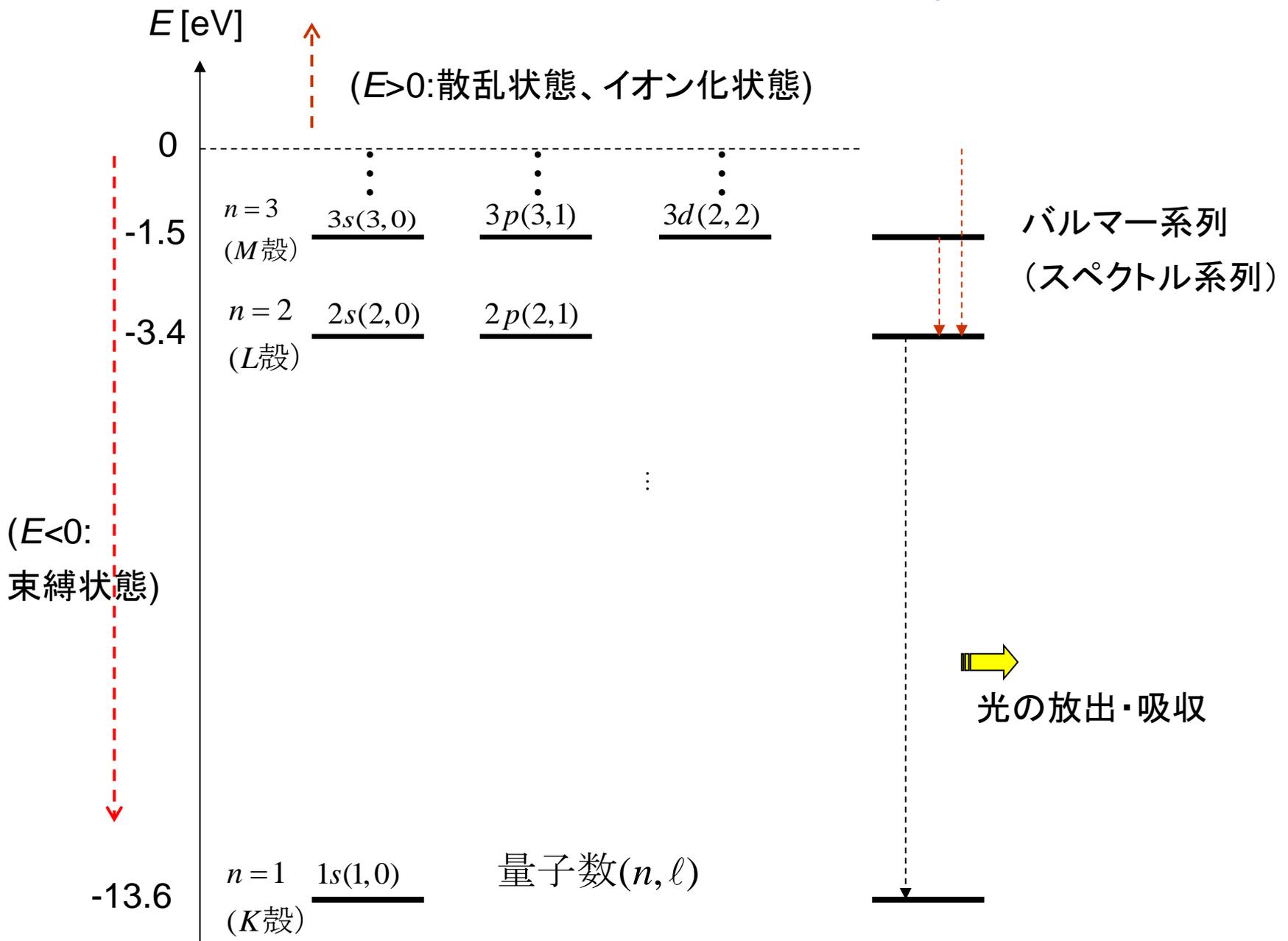
「常識」(=ボーア模型の描像)とは違って、電子は決して回転していない。

$l \neq 0$ の場合も、角運動量の z 成分 m の値も量子化されている(=方向が量子化されている)ので、古典論のように、単純に回転しているわけではない。

§ 6. エネルギーの正負に依存した 離散的及び連続的エネルギースペクトル



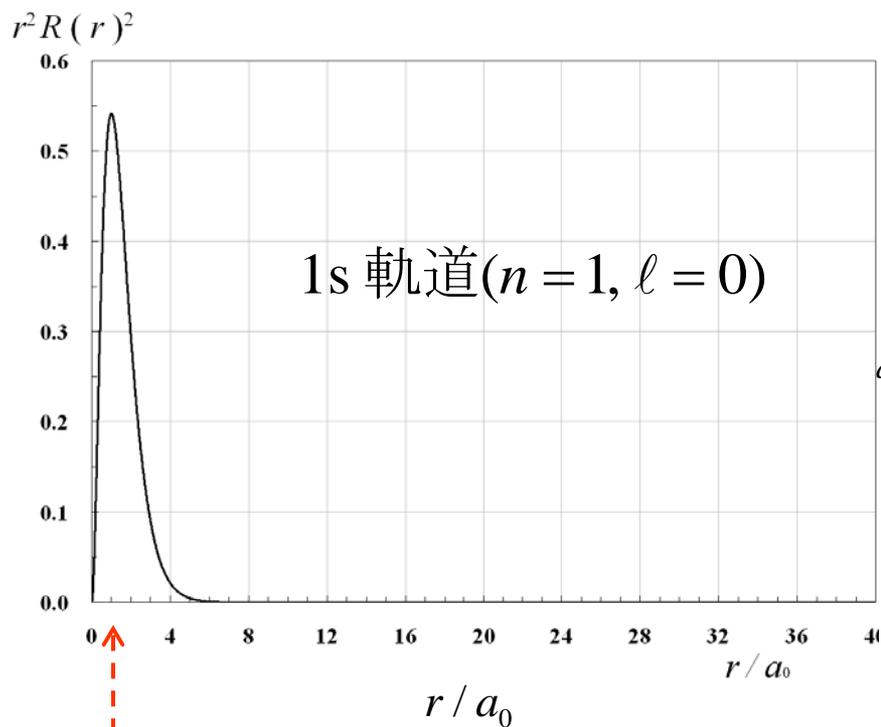
水素原子のエネルギー準位(殻構造)



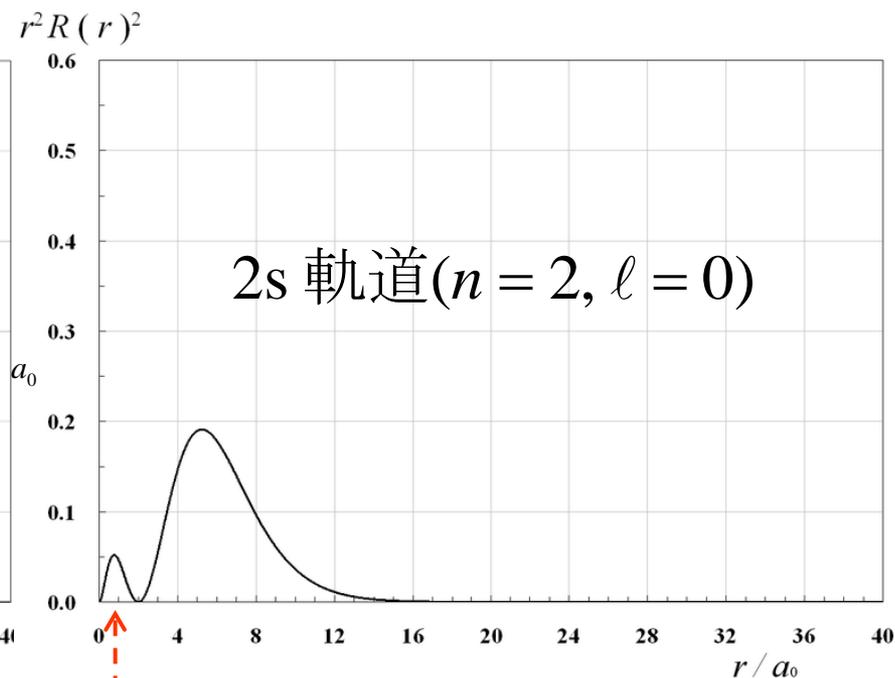
§ 7. 水素原子の動径波動関数の例

$$r^2 R_{n\ell}^2(r)$$

動径波動関数を2乗し、 r の2乗を掛けた動径分布は、核の中心からのある距離における電子の存在確率に相当する。



ボーア半径 a_0



ボーア半径 a_0

水素原子の波動関数の動画

<http://www.youtube.com/watch?v=tcRdPxpRjc4>

§ 8.陽子質量の有限性の効果[近似2]

$$\frac{1}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}^{\text{exp}}} = R_{\text{exp}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

$$R_{\text{exp}} = 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

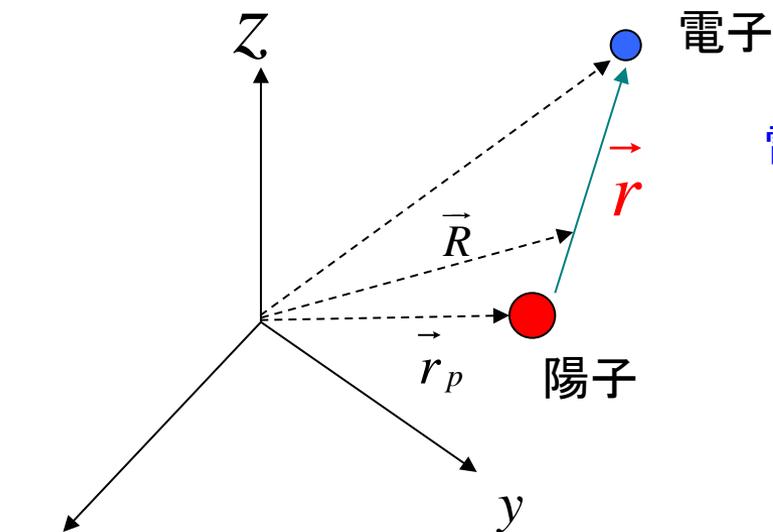
⇕

$$R_{\text{eff}} \equiv \frac{1}{ch} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{\mu e^4}{4\pi c \hbar^3} \right), \quad \mu \equiv \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}, \text{ 電子と陽子の換算質量}$$
$$= 1.096775965 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

実験と理論との一致は6桁となり、陽子の静止近似よりもさらに2桁も改善される！

→シュレーディンガー方程式が正しいことの証拠

§ 9. 電子・陽子の2体系としての水素原子



電子質量を換算質量に置換する理由:

シュレーディンガー方程式と
その相対・重心運動への分離

相対座標 $\vec{r} = (x, y, z) \equiv \vec{r}_e - \vec{r}_p, \mu \equiv \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$; 換算質量

重心座標 $\vec{R} = (X, Y, Z) \equiv \frac{m_e \vec{r}_e + m_p \vec{r}_p}{M}, M \equiv m_e + m_p$: 全質量

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial x_e} = \frac{\partial X}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \vec{\nabla}_{r_e} = \frac{m_e}{M} \vec{\nabla}_R + \vec{\nabla}_r, \vec{\nabla}_{r_p} = \frac{m_p}{M} \vec{\nabla}_R - \vec{\nabla}_r,$$

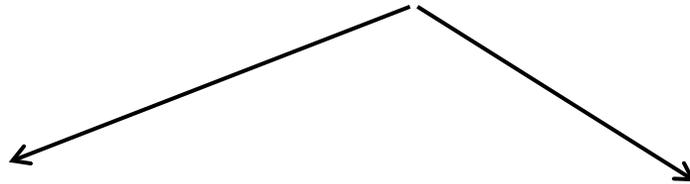
$$\rightarrow \frac{1}{m_e} \vec{\nabla}_{r_e}^2 + \frac{1}{m_p} \vec{\nabla}_{r_p}^2 = \frac{1}{\mu} \vec{\nabla}_r^2 + \frac{1}{M} \vec{\nabla}_R^2.$$

相対 重心

$$\begin{aligned}\widehat{H} &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\vec{r}_p}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2.\end{aligned}$$

$$\widehat{H}\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_p; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_p; t),$$

$$\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_p; t) = \Psi_{rel}(\vec{r}; t) \Phi_{cm}(\vec{R}; t)$$



水素原子内(の陽子と電子)の相対運動

水素原子(の陽子と電子)の重心運動

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \Psi_{rel}(\vec{r}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{rel}(\vec{r}; t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \Phi_{cm}(\vec{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_{cm}(\vec{R}; t)$$

$$\rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \psi_{rel}(\vec{r}) = E_{rel} \psi_{rel}(\vec{r})$$

$$\rightarrow \Phi_{cm}(\vec{R}; t) \propto \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}) \exp(-iE_{cm}t/\hbar); E_{cm} = \frac{(\hbar K)^2}{2M}$$

量子力学的に振る舞う！

重心運動は平面波(自由粒子的)
古典力学的に振る舞う！

注意!!