

V 古典物理学の限界と前期量子論

前章までで述べた熱力学の展開と、統計力学による原子・分子レベルからの熱力学の関係の再構築は、一方で、ミクロの世界で全く新しい物理法則が存在することを示す端緒を開くことになった。この章では、量子力学の完成以前の「前期量子論」の時代において議論された古典物理学のいくつかの問題に焦点をあて、それらを「量子」概念がどのように説明したかを述べて、より本格的な「量子力学」の講義のための準備とする。¹ まず、以下に重要な物理定数をまとめておく：

- $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$: プランクの定数
(なお、 $\hbar = h/2\pi (= 1.0546 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s})$ という記号がよりしばしば用いられ、これもプランク定数と呼ばれる。)
- $c = 2.9979 \times 10^8 \text{m s}^{-1}$: 光速 $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$: ボルツマン定数
- $R = 8.3145 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$: 気体定数 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$: アボガドロ数
- $e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$: 電子の電荷の大きさ
- $m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{kg}$: 電子質量 $m_p = 1.6726 \times 10^{-27} \text{kg}$: 陽子質量

19世紀の後半になると、ニュートンの運動方程式に代表され、ラグランジュ／ハミルトンの形式で整えられた(古典)力学と、マックスウェルによって美しい形でまとめられた電磁気学が完成し、我々の世界の基本法則はほぼ理解されたと思われるようになった。熱に関わる問題は現象論的な記述が中心であったが、これもボルツマンらによって確率的な考え方を持ち込んだ統計力学が提出され、ミクロな粒子の運動と熱力学的な量との関係が築かれて、基本的には理解できると考えられた。

しかし、19世紀の末になってX線の発見(1895)、放射能の発見(1896)、電子の発見(1897)などが相次ぎ、原子レベルのミクロな世界²が物理学の本格的な実験的対象となってきた。また、工業的な需要に伴って、高温での輻射に関する理論的研究も盛ん

¹ 以下の内容は、2004年の「量子力学I」講義の最初の部分を一部変更したものである。

² ミクロの世界というときには、原子・分子レベル以下のスケールを頭においている。だいたい、 10^{-10}m 以下の長さのみでよいだろう。もちろん、これより大きいスケールでも量子力学は重要な役割を演じており、超伝導・超流動などは量子論的な効果がマクロな現象で現れる例である。最近とくに話題が多いナノスケール(10^{-9}m およびそれよりやや大きい程度)も、量子力学が主要な役割を果たしている。

になった。³ この過程で、これまで完全と思われてきた古典物理学（古典力学・電磁気学）では説明できない現象が次々と見いだされた。このうち、黒体輻射のスペクトル公式でプランクが1900年にエネルギー量子の概念を初めて導入したのを皮切りに、光電効果、固体比熱、原子スペクトル等々で「量子」概念が次々に成功を収めた。当初これらを扱う方法は、古典物理学の枠組みに量子概念を適宜導入して現象を説明する、いわばつぎはぎの理論であったが、1925年以後ハイゼンベルグ、シュレーディンガー、ディラック、その他の人々によりまったく新しい体系としての量子力学が完成された。

量子力学の発見につながった実験としては、

- 熱輻射・光に関わる現象：空洞輻射の問題、光電効果、コンプトン散乱
- 固体の比熱：デュロン-プティの法則からのずれ
- 原子の構造に関わる現象：原子のスペクトル（ボーアの原子模型）、ゼーマン効果
- 物質（電子）の波動性：ド・ブロイの理論とデビッソン-ガーマーの実験

などがあげられ、以下で概要を説明するが、より詳しい内容については量子力学の歴史を扱った文献や、いくつかの量子力学の教科書で述べられている。⁴

V.1 空洞輻射の問題

a) プランクの公式

熱平衡にある物体からの電磁波の放射（輻射）に対する研究は、19世紀後半から急速に発展した。これは工業の発展とくに鉄の精錬において、高温での光スペクトルの理解の必要性から要請された。すでに、すべての輻射を吸収する理想的な物質「黒体」（あるいは空洞、図25）に対しては、キルヒホッフ(1859)によって、放射される光のエネルギースペクトル（輻射エネルギーを振動数の関数としてあらわしたもの）が振動数と絶対温度のみの関数になることが示されていた。温度 T の単位体積あたりの輻射エネルギー dI は、振動数 ν と $\nu + d\nu$ の間の輻射に対し、

$$dI = U(\nu)d\nu \quad (1.1)$$

で与えられる。ここで $U(\nu)$ は輻射のエネルギー密度とよばれ、 ν, T のみの関数である。これは波長 $\lambda = c/\nu$ を用いれば、 $d\nu = -(c/\lambda^2)d\lambda$ より、

$$dI = u(\lambda)d\lambda, \quad u(\lambda) = \frac{c}{\lambda^2}U\left(\frac{c}{\lambda}\right) \quad (1.2)$$

³ 一方で古典電磁気学の完成をめざす立場から、電磁波を媒介する物質（エーテル）の観測が課題となり、マイケルソン=モーリーによる精密な実験が行なわれたが、結果は否定的であった。

⁴ 詳しい内容に興味があれば量子力学の教科書（例えば朝永「量子力学」）や、オリジナルな論文達（東海大学出版会「物理学古典論文叢書」に翻訳がある）を参照。江沢洋「現代物理学」は歴史的な発展に基づいて丁寧に解説している。歴史を中心にまとめたものとしては、高林武彦「量子力学史」など。また、大学演習「量子力学」（裳華房）は前期量子論から量子力学への流れにかなり重点が置かれている。

とあらわせる。(− 符号は積分の端点の取り方に組み入れる。)

次いでシュテファン(1879)とボルツマン(1884)は、黒体の全エネルギー密度 I が温度の4乗に比例することを導いた。すなわち、

$$I = \int_0^\infty U(\nu) d\nu = \sigma T^4 \quad (1.3)$$

となる。⁵ すなわち、輻射のエネルギーは発散せず有限にとどまる。さらに、ウェーバー(1888)とウィーン(1893)は、 $u(\nu)$ が最大になる波長 $\lambda (= c/\nu)$ の値 λ_{\max} は温度に反比例することを示した(ウィーンの変位則)： $\lambda_{\max} T = T/\nu_{\max} = \text{一定}$ 。実際我々は高温になるとともに物体からの輻射が赤から白へと変化することを知っている。

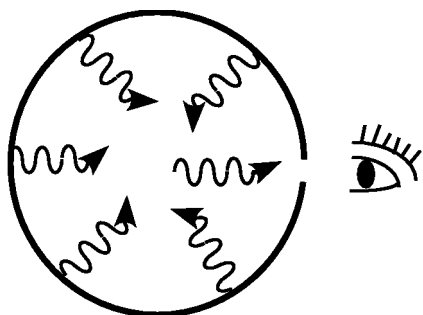


図 25: 空洞輻射の観測。空洞内では輻射は逃げ出すことができずいずれ壁に吸収されるため、平衡状態では黒体に対応すると考えられる。これに小さい孔をあけて輻射のスペクトルを観測する。

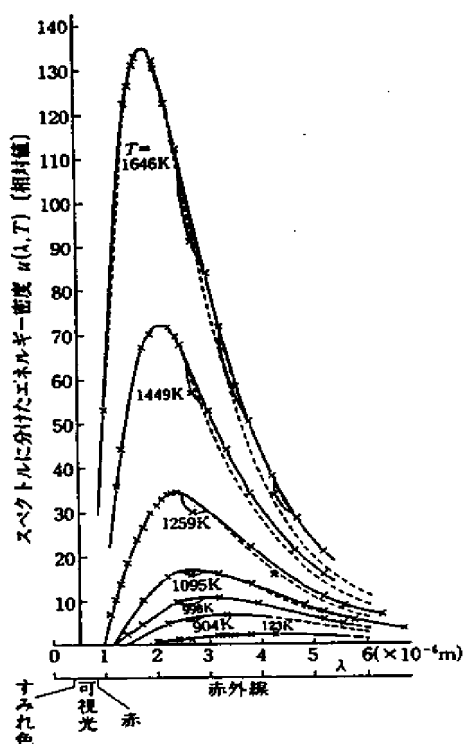


図 26: 空洞輻射のスペクトル。×は観測値、実線および点線はそれぞれプランク及びウィーンの公式による値。(江沢、前掲書)

古典物理学の立場から、ウィーン(1896)やレイリー(1900)によってこのスペクトルに対する公式が提案されたが、観測された結果はこれらの式では説明できないことが明らかになった。図 26 は、 $u(\lambda)$ を示したものである。これに対しプランク(1900)は

⁵ 後のプランクの公式を用いると、比例定数は $\sigma = 2\pi^5 k_B^4 / 15c^2 h^3$ 。

次の公式が観測されるスペクトルによく一致することを見いだした：

$$dI = U(\nu)d\nu = \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 d\nu \quad (1.4)$$

さらに彼は、この「プランクの公式」が次の量子仮説をおくことによって導かれることを示した。

「振動数 ν の電磁波の放出・吸収は、エネルギー $h\nu$ を単位としてやりとりされる」

ここで導入された「プランクの定数」 h は量子力学を特徴づける基本定数である。この定数は「作用」の次元を持っているが、通常の古典力学で現れる作用の大きさに比べて極端に小さい。これが、量子力学に特有の現象が非常にミクロな系でしか観測されなかった理由である。⁶

♣[問題 5.1] 物理量の次元は質量 $[M]$ 、長さ $[L]$ 、及び時間 $[T]$ の次元を用いてあらわすことができる。例えば速度の次元は $[LT^{-1}]$ 、エネルギーの次元は $[ML^2T^{-2}]$ といった具合だ。作用の次元をこのようにあわせ。また、角運動量の次元が作用と同じになることを示せ。

b) ウィーンの見え

まず実験結果から現象論的に導かれたウィーンの見えの公式をみてみよう。実験では、波長が長いところはべき乗で小さくなることを示している。一方波長の短いところも急激に減少している。そこで仮に

$$U(\nu) = A\nu^n e^{-a\nu} \quad (1.5)$$

とおいてみよう。べき指数 n 等の定数は観測にあうように定める。この関数がピークをもつ位置は、

$$\frac{d}{d\nu} U = 0 \quad \Rightarrow \quad \nu_{\max} = \frac{n}{a} \quad (1.6)$$

となる。この振動数がウィーンの変位則を満たすためには、 a は温度の逆数に比例する： $a = \alpha/T$ 。次に全エネルギー密度を求めると、 $x = \nu/T$ とおくことにより、

$$I = AT^{n+1} \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx \propto T^{n+1} \quad (1.7)$$

この結果がシュテファン・ボルツマンの法則に従うためには、 $n = 3$ 。従って、 $U(\nu)$ に対するウィーンの見えの公式は

$$U(\nu) = A\nu^3 e^{-\alpha\nu/T} \quad (1.8)$$

⁶ 復習：古典力学では「(Maupertuis の) 作用」は積分 $\int pdq$ (p は運動量、 q は座標) で定義されている。

となる。⁷ ウィーンウィーンの公式は現象論的に導かれたもので、理論的な根拠は示されていない
 なかった。

c) レイリーの公式

古典物理学に則って導かれた空洞輻射の式がレイリーの公式である。輻射場はいろいろな振動数 ν をもつ振動子の集まりと見なせる。この振動子の集まりをもとに、エネルギー等分配則を考慮して公式を導こう。

まず一次元の入れ物の場合にどれだけの振動子が可能かを考えよう。長さが L の入れ物で許される定在波の波長は

$$\lambda = 2L, L, \frac{2}{3}L, \dots, \frac{2}{n}L \quad (1.9)$$

であるから、対応する振動数は

$$\nu = \frac{n}{2L}c, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.10)$$

となる。従って、振動数が ν と $\nu + d\nu$ の間の定在波の数は

$$\frac{d\nu}{c/2L} = \frac{2L}{c}d\nu \quad (1.11)$$

である。

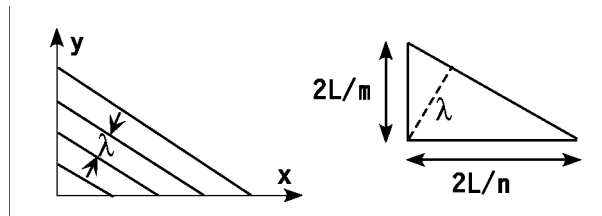


図 27: 二次元空洞で許される定常波の波長。

次に二次元 $x - y$ 平面内の入れ物の場合を考えると、 x - および y -方向にそれぞれ n, m 個の波があれば、その波長は

$$\lambda = \frac{2L}{n} \cdot \frac{2L}{m} / \left[\left(\frac{2L}{n} \right)^2 + \left(\frac{2L}{m} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{2L}{\sqrt{m^2 + n^2}} \quad (1.12)$$

となる (図 27)。従って許される振動数は

$$\nu = \frac{c}{2L} \sqrt{m^2 + n^2}, \quad m, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.13)$$

⁷ より一般には、 $U(\nu) \propto \nu^3 F(\nu/T)$ の形であれば、これらの条件が満たされる。

同様にして、一辺 L の三次元の場合は、

$$\nu = \frac{c}{2L} \sqrt{k^2 + m^2 + n^2}, \quad k, m, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.14)$$

十分 L が大きければ ν を連続変数と考えることにより、 ν と $\nu + d\nu$ の間にある定在波の数として、

$$2 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi\nu^2 d\nu / \left(\frac{c}{2L}\right)^3 = \frac{8\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1.15)$$

が得られる。ここで、因子 2 は電磁波の偏りの数、8 で割ったのは $\nu_{x,y,z} > 0$ の条件による。従って、単位体積当たりの輻射の振動子数は $V = L^3$ でわることにより、

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1.16)$$

のように得られた。ここで、エネルギー等分配則を考慮すると、一個の振動子につき、 $k_B T$ だけのエネルギーが分配されるから、

$$U(\nu) d\nu = k_B T \rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T d\nu \quad (1.17)$$

というレイリー (= ジーンズ) の公式が導かれる。

この公式は古典物理学に基づいて導かれており、長波長の領域で実験値とあう。しかし、短波長では単調に増加し、同時に全エネルギーも発散してしまう。この困難は、ウィーンの公式では指数関数が入っているため現れない。このため、プランクは当初、ウィーンの公式とレイリーの公式の内挿公式として、プランクの公式を導いた。実際、ウィーンやレイリーの式は、プランクの公式のある極限として得られる。まず短波長極限 ($\nu \rightarrow \infty$) をとると、

$$U(\nu) d\nu = e^{-h\nu/k_B T} \frac{8\pi V}{c^3} h\nu^3 d\nu \quad (1.18)$$

となりウィーンが提案した形が得られる。一方、プランクの数値がゼロの極限 ($h \rightarrow 0$) では、レイリーの公式に一致する。

♣[問題 5.2] 上の極限を実際に計算し結果を確かめよ。

d) プランクの公式

上の段階ではまだプランクの公式は理論的根拠が不明である。プランクはそこで、統計力学に基づいて公式を導き出すことを試みた。

まず振動数 ν (角振動数 $\omega = 2\pi\nu$) の振動子を考える。前章 4.1 節で

$$\omega t + \alpha = \varphi, \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2J}{m\omega}} \quad (1.19)$$

と置き直すと、系のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 = \nu J \quad (1.20)$$

となる。 ν は決めているので、 J が位相空間でのいろいろな軌道の大きさ（従ってエネルギー）をあらわすパラメタである。これに対してパラメタ φ は軌道内の一点を定める角度である。この J を**作用変数**、 φ を**角変数**と呼ぶ。「変数」と呼ぶのは、組 (x, p) と組 (φ, J) の関係を変数変換（正確には正準変換）と見なせるからである（解析力学参照）。⁸

さて、熱平衡にある系では、各振動数 ν に対して、いろいろなエネルギー（従って J ）をもつ振動子が分布していると考えられる。まず一つの振動数 ν に注目すると、統計力学によれば、熱平衡において、系の正準変数 p, x が $p \sim p + dp, x \sim x + dx$ の間にある確率は

$$\mathcal{A}e^{-\beta E} dp dx \quad (\mathcal{A} \text{ は規格化の定数で全確率}=1 \text{ より定める}) \quad (1.21)$$

となる。ここで、 $\beta = 1/k_B T$ である。積分変数を作用変数 J 及び角変数 φ に変換すると、⁹ いまの場合エネルギー E は J のみに依存するので、角変数 φ については積分したと考えると、確率の重みは

$$dw = e^{-\beta\nu J} dJ / \int e^{-\beta\nu J} dJ \quad (1.22)$$

で与えられる。この重みを用いると、振動数 ν をもつ輻射のエネルギーの期待値は

$$\bar{E}(\nu) = \int \nu J dw \quad (1.23)$$

で与えられる。いろいろな振動数を含む輻射については、振動数の密度 $\rho(\nu)$ を用いて、系のエネルギー密度に対して

$$U(\nu) d\nu = \bar{E}(\nu) \rho(\nu) d\nu \quad (1.24)$$

となる。 \bar{E} の計算は

$$\bar{E}(\nu) = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left[\int_0^\infty e^{-\beta\nu J} dJ \right] = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (1.25)$$

というエネルギー等分配則の結果を与えるので、(??) 式のエネルギー密度はレイリーの公式を与える。

これは古典物理学に基づいた計算であるから、当然の結果と言える。それでは、プランクの公式を得るためにはどうしたらよいか？

⁸ ここでは変数を x, p と書いているが、これは通常の座標・運動量ではなく、一般化された座標・運動量を意味している。

⁹ 解析力学に基づけば、 $dp dx = dJ d\varphi / 2\pi$ 。

そこで、量子仮説に基づいて計算してみよう。この場合、エネルギーは連続的でなく $h\nu$ の整数倍と仮定する。これは、作用変数に対して

$$J = nh, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.26)$$

を仮定することに等しい。¹⁰ したがって、平均エネルギーの計算 (??) における J の積分は、 n についての和で置きかえなければならない：

$$\int_0^\infty [\dots] dJ \Rightarrow \sum_{n=0}^\infty [\dots] h \quad (1.27)$$

この和を実行しよう：

$$\bar{E}(\nu) = \sum_{n=0}^\infty \nu h^2 e^{-\beta nh\nu} / \sum_{n=0}^\infty h e^{-\beta nh\nu} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (1.28)$$

従って、エネルギー密度は

$$U(\nu) = \bar{E}(\nu)\rho(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad (1.29)$$

この結果はプランクの公式に他ならない。すなわち、黒体放射スペクトルの結果は、

$$E = \nu J = nh\nu \quad (1.30)$$

のように、振動子のエネルギーが、プランク定数の整数倍に比例したとびとびの値をとることを示唆している。¹¹

V.2 比熱の問題

前章 (IV.3 節) で示したように、固体の比熱に対しては、調和振動子の模型を用いると、常温で構成原子の種類によらず $3R$ (R は気体定数) となるというデュロンプティの法則 (1819) が知られていた。この法則はエネルギーの等分配則から簡単に理解できた： N_A 個 (1 モル、 N_A はアボガドロ数) の原子からなる固体を 3 次元調和振動子の集まりとすれば、温度 T の時のエネルギーは $W = 3N_A k_B T$ 。故に比熱は $C = \partial W / \partial T = 3N_A k_B = 3R$ となる。

実験的には、低温で $C \rightarrow 0$ となって上式が成立せず、また常温でも上の法則からずれる例があった (図 28)。アインシュタイン (1907) はエネルギー量子の考えを比熱にも適用した。これに基づけば一つの振動子の平均エネルギーは (??) と同じであり、全エネルギーはこれを $3N_A$ 倍して、

$$W = 3N_A \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (2.31)$$

¹⁰ 角運動量は「作用」の次元を持っており、量子力学では J と同様に「量子化」される。

¹¹ 但し、量子力学的に正確には、 $E = (n + \frac{1}{2})h\nu$ となる。

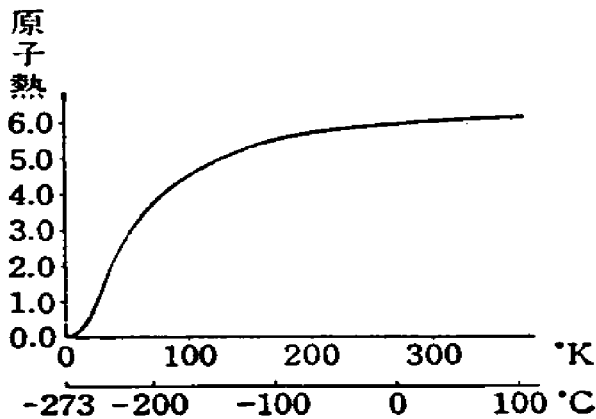


図 28: 金属比熱の温度依存性。縦軸の単位はカロリー。(小谷正雄「量子力学 I」より)

となる。したがって比熱はこれを微分して、

$$C = \frac{3N_A(h\nu)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} \quad (2.32)$$

が得られる。この式は低温で指数関数の項が効いてきて $C \sim e^{-\beta h\nu}/T^2$ ($T \rightarrow 0$) となり、極低温で急速にゼロに近づいて実験の傾向を説明する。¹²

V.3 光電効果と光の粒子性

十九世紀末には放電現象の研究が盛んに行なわれるようになった。真空放電による陰極線の研究は、トムソン(1897)による電子の発見に導いた。光が物質に吸収されて電子が生ずる「光電効果」はヘルツ(1887)によって発見されたが、その後の研究の結果、次の特徴が明らかになった：

「光電効果によって発生する電子の最大速度は光の強度に関係せず振動数(波長)のみに依存する。光の強度が増すと出てくる電子の数が増加する。」

この現象は光を波動として扱う限り説明が困難である。¹³

アインシュタイン(1905)はプランクのエネルギー量子の考えを粒子としての光に適用し、光子(光量子)の考えが光電効果を説明することを示した。この「光の粒子説」に従えば、

$$\text{振動数 } \nu, \text{ 波長 } \lambda (= c/\nu) \text{ の光 } \leftrightarrow \text{ エネルギー } h\nu, \text{ 運動量 } h/\lambda \text{ の光子} \quad (3.33)$$

¹² より精密に調べると、実験は $T \rightarrow 0$ で $C \propto T^3$ となっている。これを説明するには、固体の振動数がただ1個の ν に決まっておらず、光の時のように、分布していることを用いる必要がある(デバイの比熱式)。

¹³ 但し、光を古典的な波として扱う方法でも原子に対して量子論を用いれば、この性質を説明できることがわかった。霜田光一、パリティ 8(1993)75 参照。

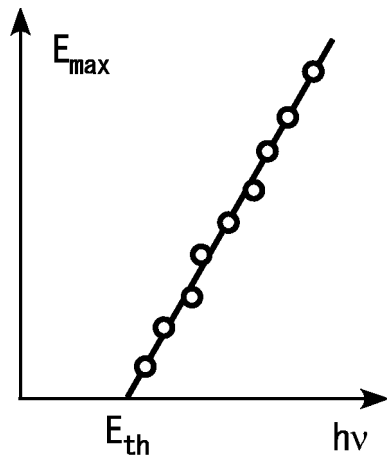


図 29: 光電効果の実験値と理論式の比較。縦軸は電子エネルギーの最大値 E_{\max} を示す。(菊池健「原子物理学」(共立出版、1979)より。)

という対応が成立する。この光子が金属内の電子に吸収されるとすれば、とび出す電子のエネルギーは：

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - E_{\text{th}} \quad (3.34)$$

で与えられる(図 29)。但し、上式において、 v は発生する電子の速度、 E_{th} は金属から電子がでるときに費やされるエネルギーであり、また ν は吸収される光の振動数をあらわす。この公式は、観測結果とつじつまが合っている。

V.4 コンプトン効果

光電効果は、光が波動としてふるまう(干渉や回折をする)とともに、粒子としての性質もあわせ持っていることを示唆している。光の粒子としての性質は、光と電子の散乱で発見された**コンプトン効果**(1923)でも確認された(図 30)¹⁴。この現象では：

「原子中の電子(弱く束縛されており、ほとんど自由と見なせる)に X 線を投射するとき、散乱された X 線の波長が入射 X 線のものより長くなる」

以下これを具体的に計算してみよう。波長 λ の光子が止まっている電子(質量 m_e)と散乱して波長 λ' となり、電子に運動量 \vec{p} を与えたとしよう。入射光と散乱光の方向間の角度を θ とおくと、

$$[\text{エネルギー保存}] : \hbar\omega + m_e c^2 = \hbar\omega' + E \quad (E = \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2}) \quad (4.35)$$

$$[\text{運動量保存}] : \hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' + \vec{p} \quad (4.36)$$

¹⁴ 但しこの場合にも、電子に対して量子論的な性質(ド・ブローイ波)を考慮すると、光を波として扱っても説明できる。霜田光一、前掲論文。

エネルギー及び運動量の保存則を用いて運動量 p を消去することにより、

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta) \tag{4.37}$$

が得られる。この量は確かに正となる。ここで現れる長さの次元を持つ量

$$\lambda_e \equiv h/m_e c = 2.4263 \times 10^{-12}\text{m} \tag{4.38}$$

は「電子のコンプトン波長」と呼ばれる。¹⁵

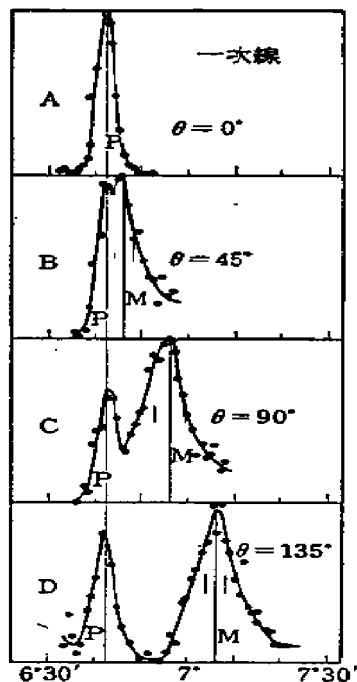


図 30: X線の散乱に対するコンプトン効果。横軸は波長に対応。(小谷、前掲書)

♣[問題 5.3] 上のように運動量およびエネルギー保存則に基づいて、コンプトン散乱における波長のずれの式(??)を確かめよ。

V.5 原子の構造とスペクトル

■ 原子の構造

原子の構造に関しては 20 世紀はじめまでに トムソン、長岡らによる模型があった。ラザフォード(1911)は、 α 線の散乱実験(1909)をもとに、原子の中心に正に帯電した

¹⁵ 一般に、質量 m の粒子に対して、 h/mc をその粒子のコンプトン波長と呼んでいる。

原子核があり、まわりを電子がとりまいているという模型を提案した。しかし、古典力学の枠内では円運動をする電子は電磁波を放射してエネルギーを失うため、原子が安定に存在し得ないという点でこの模型には問題があった。実際に電子がほぼ円運動をしていると仮定して計算すると、電子は非常に短時間 (10^{-11} 秒) のうちに、原子核に吸収されてしまう。

■ 原子のスペクトル

実験的に観測される水素原子からの輻射は規則的な線スペクトルを示し (図 31)、次のように二つの自然数 $m, n (m < n)$ を用いた公式にまとめられることがわかってきた:

$$\nu = R_y c \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (5.39)$$

ここで、 $R_y = 1.0974 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ はリュードベリ定数 (1890) であり、また $m = 2$ に対応するスペクトル列はバルマー系列 (1885)、 $m = 1$ のものはライマン系列 (1914) と呼ばれる。上の経験式からも予想されるように、次の「リッツの結合則 (1908)」が成立しているが、これは古典力学では全く理解できない。

「任意の二つのスペクトル線 ν_1, ν_2 がある時、その和、差となる $\nu_1 + \nu_2, \nu_1 - \nu_2$ のスペクトル線も存在する。」

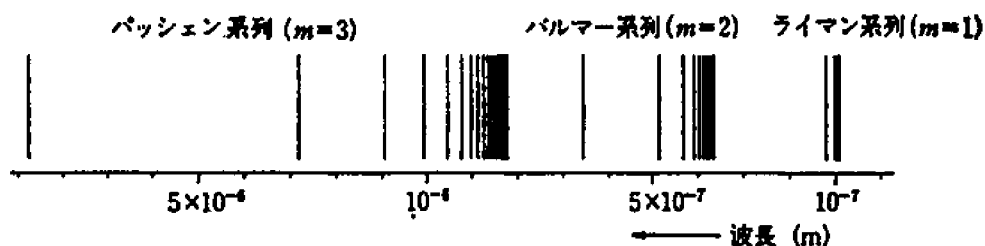


図 31: 水素原子の線スペクトル。

■ ボーアの原子模型

ボーア (1913) は量子論をラザフォードの原子模型に適用し水素原子のスペクトルを説明した。この適用の際、次の作業仮説をおいた:

- (i) 原子内の電子は「量子条件」を満たす特別の軌道 (「定常状態」) のみを取り得る。これらとはびとびの「エネルギー準位」をつくる。この量子条件は、円軌道の場合には角運動量に対する条件

$$L = m_e r v = n \hbar \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (5.40)$$

によって与えられる。

- (ii) 定常状態の電子は量子飛躍（「遷移」）によって他の定常状態にとびうつる。このとき放射される光は、それぞれの定常状態のエネルギーを E, E' ($E < E'$) とするとき、次の振動数条件を満たす：

$$\boxed{h\nu = E' - E} \quad (5.41)$$

以下、ボーア模型による計算を示そう。まず、円運動をしている電子の運動方程式は

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (5.42)$$

であり、これに対応する電子のエネルギーは

$$E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (5.43)$$

で与えられる。ここで量子条件

$$m_e r v = n\hbar \quad (5.44)$$

を考慮すると、運動方程式より許される軌道半径は

$$r_n = \frac{\lambda_e}{\alpha} n^2 = a_0 n^2 \quad (5.45)$$

となる。但し、

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137} \quad (5.46)$$

は**微細構造定数**と呼ばれる無次元の定数であり、また

$$\lambda_e = \hbar/m_e c = \lambda_e/2\pi \quad (5.47)$$

は電子のコンプトン波長（を 2π で割ったもの）である。また、この両者の比

$$a_0 = \lambda_e / \alpha \sim 5.29 \times 10^{-11} [\text{m}] \quad (5.48)$$

は**ボーア半径**と呼ばれ、原子の基本的な長さのスケールをあらわしている。このときのエネルギーは

$$E_n = -\frac{m_e c^2}{2} \alpha^2 \frac{1}{n^2} \quad (5.49)$$

であり、 $n' \rightarrow n$ の遷移に対する光の振動数は

$$\nu(n' \rightarrow n) = \frac{1}{h} (E_{n'} - E_n) = R_y c \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (5.50)$$

となって、実験的に観測された規則を説明する。

♣[問題 5.4] 原子や電子に関わる長さのスケールを表す量として、ボーア半径 a_0 、電子のコンプトン波長 $\lambda_e = \alpha a_0$ の他に、**古典電子半径**

$$r_e \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} = \alpha^2 a_0 \quad (5.51)$$

がある。これらの量、 a_0, λ_e, r_e がいずれも「長さ」の次元をもつことを確かめ、かつそれらの具体的な値を計算せよ。また、これらに対応する長さの波長をもつ光のエネルギーを求めよ。

V.6 粒子性と波動性

以上のように、原子レベルのミクロな世界では「エネルギー量子」の考えが実験事実の説明に必要であることがわかってきた。また、光が回折・干渉などの「波動性」を示す性質と同時に、光電効果やコンプトン散乱など「粒子性」をもあわせ持つことが示された。この対応を整理すると：

光の場合：	エネルギー $\epsilon = h\nu$ 運動量 $p = h/\lambda$	⇔	振動数 ν 波長 λ
-------	--	---	---------------------------

となる。光子は質量ゼロであるから、 $\epsilon = pc$ (あるいは $c = \nu\lambda$) が成立する。この「粒子性」と「波動性」の共存が電子などの物質にも存在することを予想したのが、ド・ブロイ (L.de Broglie, 1924) の「物質波」の考えである。彼は光と同様に、電子にも「粒子に付属した波」が存在すると考え、次の対応を与えた：

物質波の場合：	エネルギー E 運動量 p	⇒	振動数 $\nu = E/h$ 波長 $\lambda = h/p$
---------	----------------------	---	---------------------------------------

なお、上の振動数 ν 、波長 λ とともに、角振動数 $\omega = 2\pi\nu$ 、波数ベクトル \vec{k} (但し、 $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ で、方向は波の進行方向) もしばしば用いられる。これらを用いると、上の関係式は

$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}$	(6.52)
---	--------

とあらわすことができる。

♣[問題 5.5] 1 ボルトの電圧で単位電荷を加速したときに得られるエネルギーを 1 電子ボルト (eV) と呼び、約 $1.6 \times 10^{-19} J$ の大きさをもつ。1 電子ボルトの電子の運動量を求め、ここからその電子のドブロイ波長が $10^{-9} m$ 程度になることを確かめよ。

この物質波の存在は、ニッケル単結晶を用いた電子線の干渉を行なったデビッソン・ガーマー (1927) により実験的に確認された (図 32)。

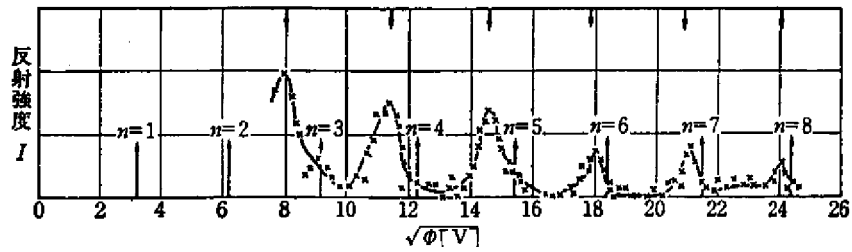


図 32: デビッソン-ガーマーの実験。横軸は加速電圧。(江沢、前掲書より)

物質波の考えに従うと、ボーアの量子条件が次のように説明される：

「半径 r の円運動をする電子の物質波を考える。この物質波が干渉によって消えないためには円周が波長の整数倍でなければならない。この条件より、 $2\pi r = n\lambda = nh/p$ (n は正の整数)。故に角運動量は $m_e r v = pr = n\hbar$ であり、ボーアの条件が成立する。」