量子力学~原子について~ 芝浦工業大学 数理科学研究会

平成30年11月4日

制作: BV16051 富岡大貴

目 次

1	原子の構造	2
2	熱輻射	2
3	Planck 定数	2
4	光子と物理波4.1 光子とは	3 3
5	波動方程式5.1 波動方程式とは	3 3 4 5
6	エネルギー固有値6.1 固有値問題6.2 エネルギー固有値6.3 固有関数	5 5 6
7	水素原子と波動方程式 7.1 水素原子の波動方程式	7
8 9	球面調和関数 水素原子のエネルギー固有値 9.1 水素の動径波動関数	8 9 10
10	まとめ	11

研究背景

元々, 物理に興味があり, 大学に入り物理数学を学んだ. それを深く研究出来る題材として量子力学があったのでこのテーマにした. 今回このテーマを研究するにあたり, 量子力学の中から原子について研究していこうと思う.

1 原子の構造

電子は負の電荷を持っており、原子核の持つ正電荷に引き寄せられることで、原子核の周囲を回っている。 その+電荷はどのような形をしているかについて、原子核と電子がそのまわりを回っているようなモデルがある。今回は水素原子に焦点を置いてみていこう。

原子は、大きさがおおよそ $10^{-10}m$ 程度の電気的には中性の小さな「粒子」がある. 化学でいうところの数多くの元素(水素、窒素、酸素、鉄、ヘリウム、セシウム、ヨウ素、ウラン、などなど)の各々に対応する原子がある. たとえば、水素原子と酸素原子とは、大きさも質量も性質も異なっている. 一方、一種類の原子(たとえば、水素原子)に限れば、この世界に存在する原子はみな完璧にそっくりで、個性の違いはない.

2 熱輻射

熱輻射とは、物体から熱エネルギーが電磁波として放出される現象である。最も身近な例が「太陽」だ、 実は太陽から感じる熱は、電磁波が地球に届き、地表に当たることで発生している温度なのだ。あくまで放 出される電磁波が空間を伝わり「物体」に当たることで熱が発生する。太陽が出て温かく感じられるのは この熱輻射によるものなのだ。私たちの身近な熱放射を利用したもので電磁波を対象に当てて温める電子 レンジが熱輻射の代表的なものだ。ちなみにオーブンは直接の熱で温めるので、熱伝導である。電子レンジ は熱輻射と覚えると仕組みがわかりやすいかも知れない。

熱輻射にはいくつかの法則がありどんな波長の輻射がどのくらいの強さで出るかを**熱輻射のスペクトル**という. また最も輻射の強い波長は絶対温度に比例するこれを Wien **の変位則**といい, 輻射の全エネルギーは絶対温度の4乗に比例する. これをシュテファン・ボルツマンの法則という

3 Planck 定数

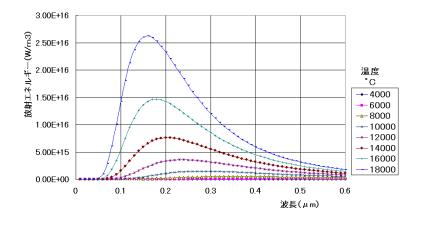


図 1: 熱輻射のエネルギー密度

輻射の理論では輻射のスペクトルと Wien の変位則とシュテファン・ボルツマンの法則を満たさなけらばならない。しかし実験での Newton 力学と統計力学を用いた式は波長の長いところでスペクトル r が一致するが短いところでは全く合わず輻射のエネルギーが無限大になってしまうという結果が出た (図 1 参照). Planck はこの実験よりエネルギーと熱輻射の関係式を示した。振動数が ν と ν + $d\nu$ の間にある熱輻射のエネルギーを $\rho_{\nu}d\nu$ とすると

$$\rho_{\nu} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

で与えられる. ここで c は光速度,k は Boltzmann 定数,T は絶対温度,h が Planck 定数である. また h を 2π で割ったものを記号で \hbar とする.

4 光子と物理波

4.1 光子とは

振動数 v の光はエネルギーの粒からなっている. このエネルギーの粒を光子といい光子 1 つのエネルギー ε は

$$\varepsilon = hv$$

と表される. また、光子は運動量を持っておりその大きさpは光速度をcとすると

$$p = \frac{hv}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

と表される.

4.2 物理波とは

光子に対する式 $\varepsilon = hv, p = \frac{h}{\lambda}$ が電子に対しても成立する. これらに対して力学の値を用いると

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} = hv$$

$$p = mv = \frac{h}{\lambda}$$

となる. 電子に限らず粒子にはこのような波が付随すると考えられる. この波を**物理波**といい, λ を de Broglie 波長という.

5 波動方程式

5.1 波動方程式とは

振動数を v, 運動量を p,Planck 定数 (エネルギーと振動数の比例関係をあらわす比例定数のことである.) を h, エネルギーを E とすると「エネルギーと周波数」「エネルギーと波長」の関係式は

$$E = hv = cp$$

となる. また、物理波の波長を λ とすると

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad v = \frac{E}{h}$$

であり物理波 ψ は

$$\psi = Ae^{2\pi i(\frac{x}{\lambda - vt})}$$
$$= Ae^{i\frac{(px - Et)}{h}}$$

と書ける. 故に

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = p\psi$$
$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi$$

従って、運動量pとエネルギーEは

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$E = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$$

となる. 粒子に働く力のポテンシャルを U(x) とするとエネルギーが E であるという式は

$$\frac{1}{2m}p^2 + U(x) = E$$

$$\bigg[\frac{1}{2m}\bigg(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x}\bigg)^2U(x)\bigg]\psi=-\frac{i}{\hbar}\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

となる. これは書き換えれば物理波 ψ が満たす式として

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial^2x} + U(x)\psi$$

が得られる. これを**波動方程式**という. そしてこれは 2 次元的な運動である. またこの式において ψ は**波動関数**という

3次元的な運動での波動方程式は

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\bigg(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\bigg)+U(x,y,z)\psi$$

U(x,y,z) が時間についての関数でないときエネルギー E は一定である. このとき物理波を $\psi=A\mathrm{e}^{\frac{-iEt}{\hbar}}\varphi$ とすると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\bigg(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\bigg)+U(x,y,z)\psi=E\varphi$$

となり,これも波動方程式となる.

5.2 規格化

1 次元空間中の 1 個の粒子の運動を表す波動関数 $\psi(x,t)$ は粒子そのものではなく, 多数の実験を行った場合に粒子が見出される確率を表す. 波動関数は文字どおり波だが, 粒子が観測されるのはあくまで点としての場所でだからである. 波動関数 $\psi(x,t)$ は一般に複素数の値をとるが, その絶対値

$$|\psi(x,t)|^2 = \psi^*(x,t)\psi(x,t)$$

は正の実数になる. ここで $\psi^*(x,t)$ は波動関数の複素共役である $(\psi^*\psi$ は波動関数の絶対値の 2 乗という). $|\psi(x,t)|^2 dx$ は時刻 t に粒子を位置 x の微小領域 dx に見出す確率を表す. そのため

$$<\psi|\psi> = \int |\psi(x,t)|^2 dx = 1$$

となるようにしておく. これを規格化という.

5.2.1 規格化の方法

波動関数の規格化を行うためには、まず全空間で波動関数を積分する. その値がaであったとする.

$$\int |\psi(x,t)|^2 dx = a$$

これを規格化するために両辺を a で割ると

$$\frac{1}{a} \int |\psi(x,t)|^2 dx = 1$$

これは

$$\frac{1}{\sqrt{a}}\psi^*(x,t)\frac{1}{\sqrt{a}}\psi(x,t)dx = 1$$

と同じである. だから, 全空間での積分値のルート分の 1 を波動関数に掛けたものが規格化された波動関数 だということになる. 規格化された波動関数 : (a は全空間での $|\psi|^2$ の積分値)

6 エネルギー固有値

6.1 固有値問題

エネルギー E が一定の運動をしているとしてポテンシャル U(x,y,z) よってある領域に閉じ込められた 粒子の運動を例とするとエネルギー E は

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z)$$

は一定である.このとき波動関数は

$$\psi(x, y, z, t) = A \exp\left\{\frac{i(p_x + p_y + p_z - Et)}{\hbar}\right\}$$

である.また、このときの波動方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\varphi = E\varphi$$

となる.

この方程式は境界条件で解かれるべきものだが任意の E を仮定したとき一般に境界条件を満たす解が得られない. よってこの方程式は E として特別な値 (E_1, E_2, \cdots) をとったときに境界条件を満たす. この特別な値をエネルギー固有値といい. これに対する波動方程式を固有関数といい. 上式を固有値方程式という.

6.2 エネルギー固有値

わかりやすい例として1次元のポテンシャルの中に閉じ込められた粒子を考える.この場合

$$U(x) = 0 \quad (0 < x < L)$$

$$U(x) = \infty \quad (x \le 0, x \ge L)$$

である. $U=\infty$ の領域では $\varphi=0$ としないと $U\varphi=\infty$ となって固有方程式は満たされない. なのでこの領域では $\varphi=0$ としなければならない. 従ってこのときの境界条件は

$$\varphi(x) = 0 \quad (x \le 0, x \ge L)$$

このときの固有方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi}{dx^2} = E\varphi$$

である. このとき境界条件を満たす解と固有値を φ_n , E_n とすると

$$\varphi_n(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L}$$
 $E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$ $(n = 1, 2, 3, \cdots)$

となる.

6.3 固有関数

1次元のポテンシャルとして

$$U(x) = 0$$
 $(0 < x < L)$
 $U(x) = U_0$ $(x \le 0, x \ge L)$

を考える. 波動方程式は

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar}(E - U(x))\tag{1}$$

である. この領域 x を小さな ε に分割して $x=n\varepsilon$ とし $\varphi(x)=\varphi(n)$ とすれば 2 段階微分係数は

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} \simeq \frac{\varphi(n+1) - 2\varphi(n) + \varphi(n-1)}{\varepsilon}$$

で近似できる. したがって (1) は

$$\varphi(n+1) = 2\varphi(n) - \varphi(n-1) - \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(n))\varepsilon^2$$

で近似され $\varphi(n)$ と $\varphi(n-1)$ を与えると $\varphi(n+1)$ が計算できる.

そこで $\varphi(0)$ と $\varphi(1)$ の値を仮定すると $\varphi(2)$ がきまりこれらを用いて $\varphi(3)$ がきまるので次々ときまり結局全領域の $\varphi(n)$ が求められる.

粒子が箱によってとじこめられている状態 (束縛状態) においては

$$\varphi(x) \to 0 \quad (x \to \pm \infty)$$

でなければならない. これが境界条件である. この境界条件はエネルギーEが特定の値である場合に限って満たされこれがエネルギー固有値である.

7 水素原子と波動方程式

7.1 水素原子の波動方程式

水素原子には中心に電荷+e の原子核があり電子との間のクーロン力は $U(r)=-\frac{e^2}{r}$ である.(r は原子核と電子の間の距離) 陽子は電子に比べて 1800 倍の大きな質量をもつので原子核は不動と考えてよい. このとき原子核を原点として波動方程式を書くと次のようになる.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\varphi + U(r)\varphi = E\varphi \qquad U(r) = -\frac{e^2}{r}$$

さらにこのときの極座標は

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

であり

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda$$
$$\Lambda = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

となる.

7.2 変数分離法

波動関数 (r,θ,ϕ) を r に関する部分 R(r) と (θ,ϕ) に関する部分 $Y(\theta,\phi)$ の積とおく. さらに θ だけの関数 $\Theta(\theta)$ と ϕ だけの関数 $\Phi(\phi)$ に分離すると P(r) $\Theta(\theta)$ それぞれに関する方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \left(U(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\lambda}{r^2} \right) R = ER \tag{2}$$

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta \cdot \Theta - m^2\Theta = 0$$
 (3)

$$-\frac{d\Phi}{d\phi^2} = m^2 \Phi \tag{4}$$

に分離される.(ここで λ と m^2 は定数である.)

証明 $\varphi = R(r)Y(\theta,\phi)$ とおいて波動方程式を代入すると

$$\begin{split} &\frac{1}{R} \left\{ r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)) r^2 R \right\} \\ &= -\frac{1}{Y} \left\{ r^2 \frac{1}{\sin \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{dY}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right\} = \lambda \end{split}$$

8 球面調和関数

この関数を求めるためにまず(4)を解く. すると

$$\Phi(\phi) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots)$$

ここで $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ は規格化 $\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\phi = 1$ のための定数であり角 ϕ が一回り $(\phi=0\to 2\pi)$ したときに $\Phi(\phi)$ が元の値に戻るようにするため m は 0 あるいは $0\pm 1,\pm 2,\cdots$ でなければならない.

次に $\cos \theta = q$ とくと (2) は

$$(1 - q^2)\frac{d^2\Phi}{dq^2} - 2q\frac{d\Phi}{dq} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - q^2}\right)\Phi = 0$$
 (5)

となる. 特に $m = 0, \Phi = P(q)$ に対する式

$$(1 - q^2)\frac{d^2P}{dq^2} - 2q\frac{dP}{dq} + \lambda P = 0$$

はルジャンドルの微分方程式と呼ばれ

$$\lambda = l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \cdots)$$

$$P_l(q) = \sum_{l=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} \frac{(-1)^k (2l-2k)!}{2^l k! (l-k)! (l-2k)!} q^{l-2k}$$

で与えられる.

また, $m \neq 0$ の場合の(4)の解は

$$\Theta(\theta) = Pl^{|m|}(q) = (1 - q^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{da^{|m|}} P_l(q) \quad (|m| \le l)$$

で与えられる. $(\lambda$ は定数) として Y について解くと規格化 $\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y|^2 = 1$ の定数を含めると球面 調和関数は次のようになる.

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}$$
$$(m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l)$$

特にlの小さい時の $P_i(q)$ を記すと

$$P_{0}(q) = 1$$

$$P_{1}(q) = q$$

$$P_{1}^{1}(q) = P_{1}^{-1}(q) = \sqrt{1 - q^{2}}$$

$$P_{2}(q) = \frac{1}{2}(3q^{2} - 1)$$

$$P_{2}^{1}(q) = P_{2}^{-1}(q) = 3\sqrt{1 - q^{2}}q$$

$$P_{2}^{2}(q) = P_{2}^{-2}(q) = 3(1 - q^{2})$$

$$\dots$$

$$\dots$$

となり球面調和関数は

$$Y_{0,0}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1,1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$Y_{1,0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,-1}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

となる.

9 水素原子のエネルギー固有値

(2) を書き直して $\lambda = l(l+1)$ を考えると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}(rR) + \left\{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} - E\right\}rR = 0$$

となる. ここで E < 0 だけを考え

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

$$\mu = \sqrt{-\frac{2aE}{e^2}}$$

$$x = \frac{2r}{a}$$

$$y = rR$$

とおくと

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \left\{ -\frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{\mu}{4} \right\} y = 0$$

となる. さらに $y = e^{-\frac{\mu x}{2}} x^{l+1} f(x)$ とおくと

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \left\{ \frac{2l(l+1)}{x} - \mu \right\} \frac{df}{dx} + \frac{1 - \mu(l+1)}{x} f = 0$$

となるので $f=\sum_s a_s x^s \quad (a_0 \neq 0, s \geq 0)$ とすると各べきのの係数から

$$(s+1)(s+2+2l)a_{s+1} + \{1 - \mu(s+1+l)\}a_s = 0$$

を得る. $x\to\infty$ で y が収束するためには f(x) は有限項で終わらなければならないことがわかるの で, $a_k\neq 0, a_{k+1}=a_{k+2}=\cdots=0$ となるような k がある.

このとき $1 - \mu(k+1+l) = 0, k+1+l = n$ と書くと

$$\mu = \frac{1}{n}$$

となりエネルギー $E = E_n$ は

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^4 m}{2\hbar} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

となることがわかる.このとき $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ はボーア半径という.このときエネルギー固有値は n だけで決まり l や m には関係しない.また l を方位量子数 m を磁気量子数という.

原子核の電荷が Ze で電子一個がその周りをまわってるようなものを水素類似原子という. その電子の束縛状態のエネルギー固有値は

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

となる.

 $l=0,1,2,3,4,\cdots$ の電子の波動関数をそれぞれ s,p,d,f,g,\cdots で表す. さらに主量子数 n の値をつけて 1s(n=1,l=0),2p(n=2,l=1) などと書くことが多い. それを用いて原子雲の模型にしたものをまとめておく. みてみると nlm それぞれの値が 1 つでも違うと原子雲の形は大きく異なることが分かる.

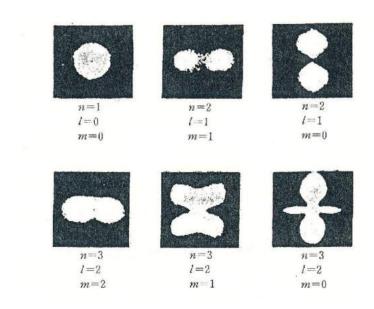


図 2: 水素原子の原子雲の模型

9.1 水素の動径波動関数

主量子数 n が小さいときの動径波導関数は簡単であり基準とされているのでそのいくつかを示しておく. a_0 をボーア半径として R_{nl} を規格化すると (1a は n=1, l=0 の電子,2s は n=2, l=0 の電子,2p は n=2, l=1 の電子などを表す)

1s
$$R_{10} = \frac{2}{a_0^{\frac{2}{3}}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$
2s
$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}a_0^{\frac{2}{3}}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}}$$
2p
$$R_{21} = \frac{2}{2\sqrt{6}a_0^{\frac{2}{3}}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$$
3s
$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}a_0^{\frac{2}{3}}} \left\{1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right\} e^{-\frac{r}{3a_0}}$$
3p
$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}a_0^{\frac{2}{3}}} \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$$
3d
$$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}a_0^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a_0}}$$

となる. これらの規格化した関数をまとめたものを次のページのグラフにまとめておく.

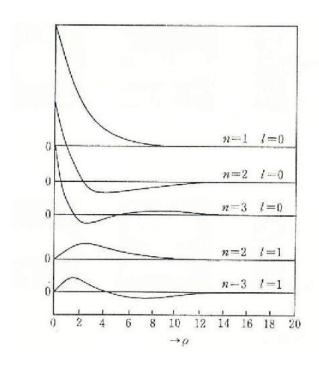


図 3: 動径波動の関数 R_nl

なおここで水素原子は

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

であるが原子核が ${
m Ze}$ の電荷をもつ水素類似原子では R_{nl} において a_0 を $\frac{\hbar}{Z} me^2$ で置き換えた式が成り立つ.

10 まとめ

今回の研究で分かった水素原子の波動方程式,球面調和関数,エネルギー固有値についてまとめると次のようになる.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\varphi + U(r)\varphi = E\varphi \qquad U(r) = -\frac{e^2}{r}$$

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi} \quad (m=-l,-l+1,\cdots,l-1,l)$$

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_0}\frac{1}{n^2} = -\frac{e^4m}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \quad (n=1,2,\cdots)$$

今後の課題

今回,量子力学で物理だけでなく数学の知識も多く活用したので数学の知識不足がかなり足を引っ張った.原子の単元に沿った内容の研究できなかったので他の単元も研究してみたいと思った.また,その中で水素原子と波動方程式の解についてもっと詳しく研究してみたいと思った.

参考文献

- [1] 戸田盛和, 量子力学 30 講, 朝倉書店, 2007 年.
- [2] 畠山温, 量子力学, 日本評論社, 2017年.