

第3章 原子の構造と性質

3.6 電子の波動性

(1) エネルギー量子と光電効果

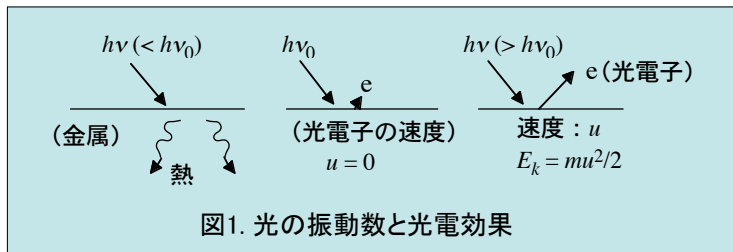
(a) エネルギー量子(プランクの量子仮説)

プランクは、黒体輻射の実験結果に対して、「振動子のエネルギーは $h\nu$ を単位とする不連続なエネルギーを持つ」と提案した。

- ・基準振動数 ν の振動子のエネルギー $\epsilon = nh\nu$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)
- ・ $h\nu$: エネルギー量子

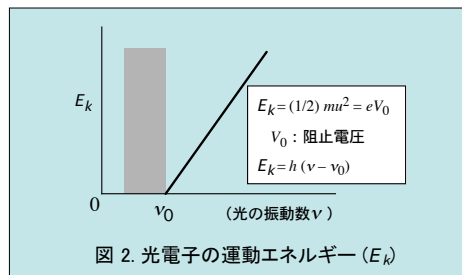
(b) 光電効果(光の粒子性を示唆)

金属や分子に光を当てると、金属表面や分子から電子が飛び出す現象
飛び出した電子 → 光電子



・光電効果の実験結果

- (a) 光の振動数がある振動数 ν_0 よりも低いと、どんな強い光(波の重なり)を当てても電子は飛び出さない。
- (b) 飛び出した光電子の運動エネルギー E_k は、照射した光の振動数 ν に比例し、光の強さ(振幅の大きさ、波の重なり)には無関係である(ただし、電流値は増加)。



・古典論(Maxwellの古典電磁気学)の予測(光電効果の実験結果と不一致)

- (a) 光は横波であり、光(電磁波)のエネルギーは波としての振幅の2乗に比例するはずである。したがって、強い光(振幅の大きい波、波の重なり)を当てれば振動数に関係なく、電子は飛び出す。
- (b) 飛び出した電子の運動エネルギー E_k は、照射した光の強さに比例する。

・アインシュタインの解釈

(a) 光を波とする代わりに、プランクの**エネルギー量子** $h\nu$ を持った**粒子**と考える。光はこのような**光子(光子)**の集団である。

$$E = h\nu \quad [\rightarrow \text{光電子の運動エネルギー } E_k = h(\nu - \nu_0)]$$

(b) **光の強さ**は、単位時間に飛んでくる**エネルギー** $h\nu$ を持つ**光子(光子)**の**数**によってきまる。(→強い光を当てると、電流値が増加)



一般に単色光(ν が一定)の強さ(明るさ、**波の重なり**)は光の波としての**振幅の2乗**に比例する。

ところで、**光を光子(光子)と見なせば**、**光の強度が強いほど**、**その場所での光子の数が多い**ということになる、すなわち、**波動関数(振幅を表す) ψ の2乗である ψ^2** は、その場所(領域)に**粒子(光子、電子など)が存在する確率の大きさ**に比例すると考えられる。(ψ^2 : 確率密度)

光は波動性と粒子性の二重性を持つ(光の性質の二重性)。

(2) 光子の運動量 p < 光の粒子性と波動性 >

・アインシュタインの相対性理論(物体のエネルギー E と質量 m との関係)

$$E = \sqrt{m^2 c_0^4 + p^2 c_0^2} \quad (p: \text{運動量}, c_0: \text{光速})$$

相対性理論より、**光子のエネルギー**: $m = 0$ より、 $E = pc_0$ → 粒子性

・プランクの量子論より、**光子のエネルギー**: $E = h\nu$ → 波動性

・両式より、**光子の運動量 p は**

$$p = E / c_0 = h\nu / c_0 = h / \lambda \quad (\text{波長: } \lambda = c_0 / \nu)$$

(波長: 波動性) $\lambda = h / p$ (運動量: 粒子性) → **ド・ブロイの物質波**

<参考> 質量 m の物体の静止エネルギー (速度 v , 運動量 $p = mv$)

$$E = \sqrt{m^2 c_0^4 + p^2 c_0^2} = \sqrt{m^2 c_0^4 + m^2 v^2 c_0^2} = mc_0^2 \sqrt{1 + (v/c_0)^2}$$

$$(v \ll c_0) \quad E \approx mc_0^2 [1 + (1/2)(v/c_0)^2] = mc_0^2 + (1/2)mv^2$$

(第1項: 静止エネルギー, 第2項: 運動エネルギー)

(3)ド・ブロイの物質波

- 電子も、光が持つ波と粒子の二重性を持つと予言
(一般的には、すべての物質は波と粒子の二重性を持つ)

$$\text{(波の性質)} \quad \lambda = h/p = h/mv \quad \text{(粒子の性質)}$$

(例1) 1000 Vの電圧で加速された電子の波長

$$(1/2)m_e v^2 = eV [CV = J], \quad v = \sqrt{2eV/m_e} = 1.87 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(9.11 \times 10^{-34} \text{ kg})(1.87 \times 10^7 \text{ m s}^{-1})} = 3.9 \times 10^{-11} \text{ m} = 39 \text{ pm}$$

(比較:x線の波長, 1×10^{-10} m)

(例2) 100 mを10 sで走っている体重60 kgの選手の波長

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(60 \text{ kg})(100/10 \text{ m s}^{-1})} = 1.1 \times 10^{-36} \text{ m}$$

(波長が非常に短く、波としての性質を示さない)

(4)ボーアの量子化条件の意味

- ボーアの量子化条件(角運動量の量子化)

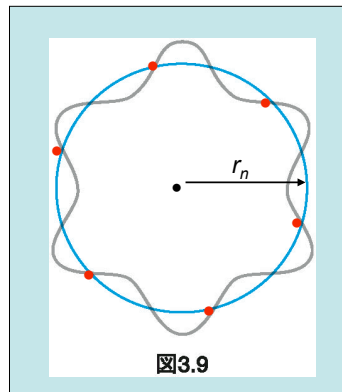
$$m_e v_n r_n = n \frac{h}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

- ド・ブロイの式(物質波)

$$\lambda_n = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v_n}, \quad \therefore m_e v_n = \frac{h}{\lambda_n}$$

- 両式より,

$$2\pi r_n = \frac{nh}{m_e v_n} = n\lambda_n \quad (2\pi r_n = n\lambda_n)$$



ボーアの量子化条件は、 n 番目の円軌道の円周が電子の波長 λ_n の n 倍になっているときに、量子化された電子の軌道(定常波)が存在できることを示している。

3.7 不確定性原理(ハイゼンベルグ)

- ・ボーアは、電子は核を中心とする円軌道に沿って**一定の速度**で回転しているとしたが、これは事実か？
- ・**ハイゼンベルグの不確定性原理**
位置の測定の不確かさ Δx と、運動量測定の不確かさ Δp との積は次の関係式で表せることを、ハイゼンベルグが示した。(図3.10参照)

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$$

(粒子性と波動性をもつ粒子)
(特に電子に注目)

この原理は、電子の位置(核からの距離)と運動量が決まっているボーアの理論のような古典的な力学モデルでは、電子の振る舞いを表現できないことを意味している。
すなわち、**原子内で電子が一定の幾何学的円運動を描いて運動しているかどうかは全く知ることができないし、それを議論することも意味をなさない。**



粒子性に波動性を取り入れる。
シュレディンガーの波動方程式
(振幅の2乗が粒子の存在確率密度を示す) → **電子雲**

3.8 軌道関数と電子配置

(1)シュレディンガーの波動方程式 <参考>

- ・電子の波動性の実証され、原子内の**電子の波動は定常波の特性をもつ**ことが明らかになった。この特性を取り入れる。

・**定常波**: どの方向にも進まない波で、振幅が常に0である点(節)が存在し、他の点ではある振幅をもって単振動している。最大振幅の点(腹)

(例) 両端を固定した長さLの弦の振動(一次元の波)

- ・点 x での振幅 $\psi(x)$

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$$

$$L = n(\lambda/2), \quad \lambda = 2(L/n)$$

- ・一次元の**古典的波動方程式**

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi(x) = 0$$

定常波

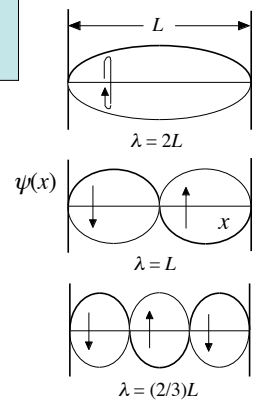


図 3. 弦の定常波

・シュレディンガーの波動方程式の導出 <参考>

原子内の電子の波動も定常波の特性を持つ。古典的波動方程式の波長 λ を物質波の波長と考えると、ド・ブロイの式を適用する。

- (1) 一次元の古典的波動方程式

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi(x) = 0$$

- (2) 粒子(電子)の全エネルギー E [$V(x)$:ポテンシャルエネルギー]

$$E = \frac{1}{2} m_e v_x^2 + V(x) = \frac{p_x^2}{2m_e} + V(x)$$

- (3) 粒子(電子)の運動量 p_x と波長 λ (ド・ブロイの式)

$$p_x = \{2m_e[E - V(x)]\}^{1/2}, \quad \therefore \lambda = \frac{h}{p_x} = \frac{h}{\{2m_e[E - V(x)]\}^{1/2}}$$

- (4) 一次元でのシュレディンガーの波動方程式

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0$$

・演算子を用いたシュレディンガーの波動方程式の表現とその解 <参考>

- (1) 一次元の波動方程式を変形する

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{全エネルギー } E \text{ は実数})$$

- (2) 運動量, ポテンシャルエネルギー, 全エネルギーの演算子 [$\hat{p}_x, \hat{V}(x), \hat{H}$]

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = E\psi(x)$$

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} = -i \frac{h}{2\pi} \frac{d}{dx}, \quad V(x) \rightarrow \hat{V}(x) = V(x)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) = \frac{\hat{p}_x^2}{2m_e} + \hat{V}(x) = \hat{H} \quad (\text{ハミルトニアン})$$

- (3) 固有方程式, 固有値 E , 固有関数 $\psi(x)$ (波動関数-軌道関数)

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{固有方程式}) \quad \int \psi \hat{H} \psi dv = \int \psi E \psi dv = E \int \psi^2 dv = E$$

固有関数の境界条件(一価, 有限, 連続)を満足する固有方程式の解 $[\psi(x)]$ を求める(微分方程式を解く)と, 必然的に全エネルギー E や量子数 (n, l, m) が決定される。<注: 電子の場合, 三次元>

(2)量子数

(a) 水素類似原子中の電子(核の電荷: Ze , 電子1個: $-e$)の波動関数 <参考>
 ・シュレディンガーの波動方程式(三次元)

$$\hat{H}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z), \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \left(\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

・直交座標系と極座標系(波動関数を極座標系で表す)

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

$$\begin{aligned} \text{波動関数: } \psi(r, \theta, \phi) &= R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ &= R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi) \end{aligned}$$

動径部分: $R_{n,l}(r)$ → 主量子数 n

角度部分: $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$

$\Theta_{l,m}(\theta)$ → 方位量子数 l

$\Phi_m(\phi)$ → 磁気量子数 m

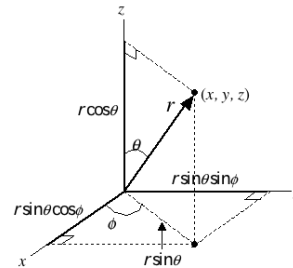


図 4. 極座標

(b) 電子の波動関数(軌道関数, 電子軌道)と量子数

(1) $R_{n,l}(r)$: 主量子数 n [$n = 1, 2, 3, \dots$ (整数値)], 電子殻: K殻・L殻・M殻]

電子軌道(波動関数)の大きさ(r)とエネルギー固有値(E_n)を支配する。

$$E_n = -\left(\frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} \right) = -\left(\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

<注> 1電子原子では, ボーアの原子模型と完全に一致する。

多電子原子では, エネルギーが方位量子数 l にも依存する。

(2) $\Theta_{l,m}(\theta)$: 方位量子数 l [$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$], s・p・d・f 軌道]

電子の軌道角運動ベクトル l の大きさを支配し, 電子軌道の形を決める。

(3) $\Phi_m(\phi)$: 磁気量子数 m [$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$], 多重度: $2l + 1$]

電子の軌道角運動量ベクトル l の z 軸成分の大きさを支配し, 電子軌道の空間の配向方向を決める。(エネルギーは縮退)

(4) スピン関数 α, β : スピン量子数 s [$s = 1/2, -1/2$]

シュレディンガーの波動方程式から導かれる量子数(n, l, m)の他に, 電子の自転状態を表す量子数がある。これを↑と↓で表すことが多い。

(3) 電子が取り得る量子数の組み合わせと軌道関数の名前(表3.1)

n	電子殻	l	軌道	m	s	電子数
1	K	0	1s	0	$\pm 1/2$	2
2	L	0	2s	0	$\pm 1/2$	2
		1	2p	-1 0 1	$\pm 1/2$	6
3	M	0	3s	0	$\pm 1/2$	2
		1	3p	-1 0 1	$\pm 1/2$	6
		2	3d	-2 -1 0 1 2	$\pm 1/2$	10
4	N	0	4s	0	$\pm 1/2$	2
		1	4p	-1 0 1	$\pm 1/2$	6
		2	4d	-2 -1 0 1 2	$\pm 1/2$	10
		3	4f	-3 -2 -1 0 1 2 3	$\pm 1/2$	14

$$(l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1), \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$$