

第1章 光の粒子性と物質粒子の波動性

1.1 エネルギー量子

1.1.1 黒体放射のプランクの放射公式

黒体放射 (black body radiation)

物体を熱すると、温度が低いときは鈍い赤色であるが、温度が上がるに従って白熱して輝く。このような現象を研究する上で、理想化した物体として黒体 (black body) という概念が用いられる。黒体はその表面に当たる全ての放射 (光も含めて電磁波) を吸収する完全吸収体である。従って、常温では黒く見えるが、高温になると表面から温度に応じた特徴的なスペクトルをもつ放射を発する。これを黒体放射 (black body radiation) という。キルヒホッフ (Gustav Kirchhoff) は 1859 年に、黒体の表面の単位面積から単位時間に放射されるエネルギーは黒体の温度と波長のみ依存することを発見した。

1895 年には、ウィーン (W. Wien) とルンマー (O.R. Lummer) が空洞から放出される放射が黒体放射とみなせることを示した。これを空洞放射 (cavity radiation) という。電磁波などの放射を一切遮断する壁で囲まれた大きな空洞を考える。この空洞に小さな孔を開ける。小さな孔から空洞の内部に光が入るが、空洞の内側で幾度も反射を繰り返し、孔から出ることは極めて希であり、空洞の内壁に吸収されてしまう。容器の中は壁の温度に応じた放射で満たされ、小さな孔から放射がもれ出てくるが、これが黒体放射とみなせる。黒体放射は理想化した概念であったが、小さな孔を空けた容器として具現化した。

レイリー・ジーンズの法則

レイリーとジーンズは、光が波動であること、及び、エネルギーの等分配の法則から、空洞を満たす放射のエネルギー密度を導いた。空洞を満たす放射のうち、振動数が ν から $\nu + d\nu$ の範囲にある放射の単位体積あたりのエネルギー $f_T(\nu)$ は、

$$f_T(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu \quad (\text{Rayleigh - Jeans}) \quad (1.1)$$

と表される。このとき、 $f_T(\nu)$ を空洞放射の振動数に分けたエネルギー密度 (spectral energy density) という。 k はボルツマン定数 (Boltzmann constant) である。

レイリー・ジーンズの法則は振動数が小さい領域では実験結果をうまく説明できたが、振動数が大きくなるに従って実験結果より大きな値 f_T を与えてしまう。特に、振動数が大きい極限でエネルギー密度が発散する。よって、振動数 ν について 0 から ∞ まで積分して得られるエネルギー密度は発散する。

プランクの放射公式

プランク (Max Planck) は, レイリー・ジーンズの法則の欠点を解決するにあたり, 振動数が ν の光 (電磁波) はエネルギーが

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

のかたまりとして放出・吸収されると考えて, 放射公式を導いた。ここに,

$$h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (1.3)$$

はプランク定数 (Planck constant) と呼ばれる。空腔を満たす放射のうち, 振動数が ν から $\nu + d\nu$ の範囲にある放射の単位体積あたりのエネルギー密度 $f_T(\nu)$ は,

$$f_T(\nu) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu \quad (\text{Planck}) \quad (1.4)$$

となる。エネルギー密度 $f_T(\nu)$ を, プランクの放射公式 (1.4) とレイリー・ジーンズの公式 (1.1) とを比較して 図 1.1 に示す。振動数が小さい領域で両者は一致するが, 振動数の増加とともに不一致は増大する。実験値はプランクの放射公式に一致する。プランクの放射公式 (1.4) において, $h\nu$ が小さいとして, 分母の指数関数の展開し

$$\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \approx 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots$$

1 次の項まで取ると, プランク定数 h を含まないレイリー・ジーンズの公式 (1.1) が得られる。

プランクの放射公式 (1.4) は振動数 ν について表したものであるが, これより, 波長 $\lambda = c/\nu$ について表した放射公式を導くことができる。すなわち, 空腔を満たす放射のうち, 波長が λ から $\lambda + d\lambda$ の範囲にある放射の単位体積あたりのエネルギー $u_T(\lambda)$ は, 空腔の温度を T として

$$u_T(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} d\lambda \quad (\text{Planck}) \quad (1.5)$$

で表される。波長に分けたエネルギー密度 $u_T(\lambda)$ の次元は, SI 単位で $[\text{J}\cdot\text{m}^{-4}]$ である。波長 λ で積分するとエネルギー密度になり, その単位は $[\text{J}\cdot\text{m}^{-3}]$ になる。エネルギー密度 $u_T(\lambda)$ を 図 1.2 に示す。曲線は, 下から順に $T = 4000 \text{ K}, 5000 \text{ K}, 6000 \text{ K}, 7000 \text{ K}$ である。

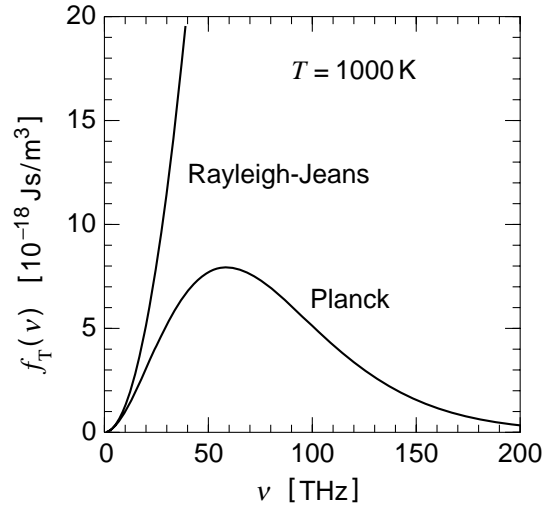


図 1.1: エネルギー密度 $f_T(\nu)$ の比較

空洞にあけた小さな孔から単位時間に出てくる、波長が λ から $\lambda + d\lambda$ の範囲にある放射のエネルギーを考える。エネルギーは孔の微小面積 dA に比例する。ここで、孔の外向き法線を z 軸とする極座標を考える。放射（電磁波）は光速 c で伝播するので、孔から出てくる放射のエネルギーは光速 c に比例する。しかし、 z 軸に対して角度 θ で出てくる放射によって運ばれるエネルギーは $c \cos \theta$ に比例する。よって、 $u_T(\lambda) c \cos \theta$ を、全立体角 4π のうち、孔の外側に対応する立体角 $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ について積分して求めたいエネルギーが得られる

$$u_T(\lambda) d\lambda dA \int c \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}.$$

孔の外側は、 θ について 0 から $\pi/2$ まで、 φ について 0 から 2π までに対応する。積分を実行して、

$$\int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{2}, \quad \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

より、立体角について積分した結果は $(c/4) u_T(\lambda) d\lambda dA$ となる。すなわち、温度が T の黒体の単位面積から単位時間に放出される、波長が λ から $\lambda + d\lambda$ の範囲にある放射のエネルギーは次の式で表される

$$s_T(\lambda) d\lambda = \frac{c}{4} u_T(\lambda) d\lambda. \quad (1.6)$$

プランクの輻射公式から、以下に示すように、ウィーンの変位則、及び、シュテファン・ボルツマンの法則を導くことができる。

ウィーンの変位則 エネルギー密度 $u_T(\lambda)$ が最大になる波長 λ を λ_{\max} で表すと

$$\lambda_{\max} T = 2.897796 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (1.7)$$

が成り立つ。この法則を発見したウィーン (Wilhelm Wien) の名をとり、ウィーンの変位則 (Wien's displacement law) という。エネルギー密度 $u_T(\lambda)$ の式 (1.5) を波長 λ で微分して

$$\frac{du_T(\lambda)}{d\lambda} = \frac{16\pi^2 \hbar^2 c}{\lambda^6} \left(\frac{2\pi \hbar c}{\lambda k_B T} \frac{e^{2\pi \hbar c / \lambda k_B T}}{(e^{2\pi \hbar c / \lambda k_B T} - 1)^2} - \frac{5}{e^{2\pi \hbar c / \lambda k_B T} - 1} \right) = 0,$$

$$x = \frac{2\pi \hbar c}{\lambda k_B T} \quad \text{として} \quad \frac{x}{1 - e^{-x}} - 5 = 0$$

が得られる。この式を満たす x は解析的には表せないが、数値的に求めることができる。

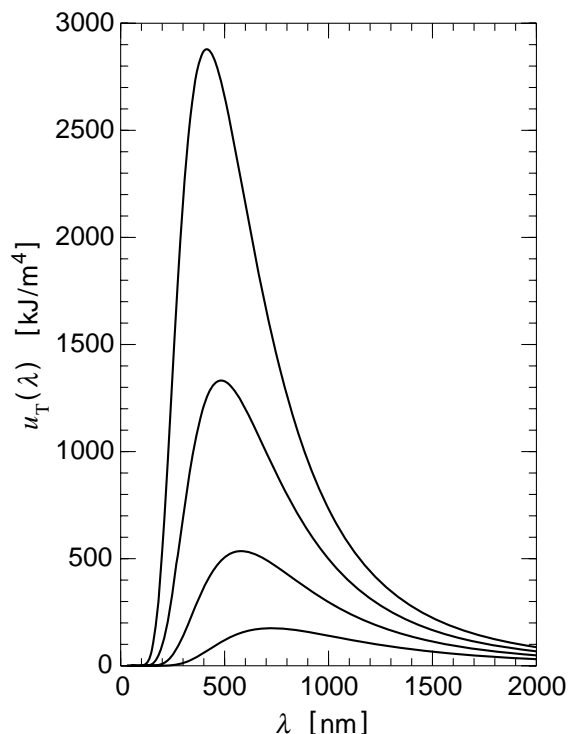


図 1.2: エネルギー密度 $u_T(\lambda)$

シュテファン・ボルツマンの法則 (Stefan-Boltzmann law) 黒体の表面から単位時間、単位面積あたりに放出される輻射のエネルギー I は黒体の温度 T の4乗に比例する

$$I = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{k_B^4}{60\pi\hbar^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}. \quad (1.8)$$

比例定数 σ をシュテファン・ボルツマン定数 (Stefan-Boltzmann constant) と呼ぶ。黒体放射の積分

$$I = \int_0^\infty s_T(\lambda) d\lambda$$

において, $x = 2\pi\hbar c/(\lambda k_B T)$ とおくと

$$I = \frac{c}{4} 8\pi \frac{(k_B T)^4}{(2\pi\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{k_B^4}{60\pi\hbar^3 c^2} T^4 \quad \left(\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \right)$$

となる。よって, $I = \sigma T^4$ として (1.8) が得られる。

1.1.2 光電効果とアインシュタインの光量子説

金属表面に光を当てると正電気を帯びる現象は, 19世紀から知られていた。20世紀初頭, レーナルト (P.E.A. Lenard) は, 光を当てると金属表面から電子が飛び出して正電気を帯びることとして理解できること, さらに, 金属表面から飛び出す電子のもつ最大のエネルギーは, 光の強さには無関係で, 光の振動数だけによって決まることを確立した。この現象を光電効果といい, 光を当てることによって金属表面から飛び出す電子を光電子と呼ぶ。

金属に光を当てると金属内の電子が飛び出すのは, 光が電子にエネルギーを与えたためである。しかし, この現象を電磁波としての光で説明するには困難が生じる。古典論によれば, 光は電磁波であり, その電場が電子に力を作用してエネルギーを電子に与えると考えられる。光の強さは電場の振幅の2乗に比例するので, 金属表面から飛び出す光電子の運動エネルギーは光が強いほど大きいはずである。しかし, 事実はいずれも異なり, 光電子の数は光の強さに比例するものの, 光電子の運動エネルギーは光の強さには関係なく光の振動数によって決まる。

古典論では, 光に関わる多くの現象を, 光が電磁波であるとして説明してきたが, 光電効果に対しては上記のような困難に直面した。これは, 光が電場と磁場の波動としての電磁波であるとした考えが, 古典的な波動との類推に過ぎず, 全ての現象を説明できないことを示している。

アインシュタインは 1905 年に,

振動数 ν の光源のエネルギーは $h\nu$ を単位として存在する

という光量子説を唱えた。ここに, h はプランクの定数である。光量子説は, 光を波動ではなく, 粒子の類推から光の性質を説明しようとするもので, この粒子を光子 (photon) と呼ぶ。これも, 粒子の類推であって, 古典的な粒子がもつ性質を光子が全てもつというものではない。

光子のエネルギーを E とすると,

$$E = h\nu \quad (1.9)$$

と表せる。図 1.3 に模式的に示すように、光が $h\nu$ のエネルギーをもつ粒子として金属に入射するとき、金属中にある電子をたたき出すにはある最低のエネルギー ϕ だけ必要であるとする。従って、金属から出てくる電子のエネルギーの最大値は

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi \quad (1.10)$$

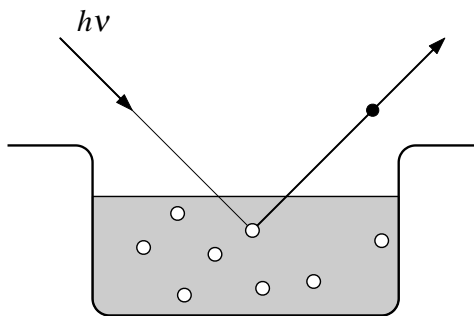


図 1.3: 光電効果

の関係が成り立つ。 ϕ を eV (electron volt, 電子ボルト) で表して、 ϕ を 仕事関数 (work function) とよぶ。ここに、eV はエネルギーの単位で、1 個の電子を 1 ボルトの電位差で加速したときに得られるエネルギーに等しい:

$$1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J.} \quad (1.11)$$

ミリカン (R.A. Millikan) は後に光電効果の実験により光量子説に対する確かな実験的根拠を与えた。図 1.4 は金属板に光を当てたとき、出てくる電子のエネルギーの最大値を測定する装置を模式的に示したものである。金属板 M に光が入射すると、光子のエネルギー

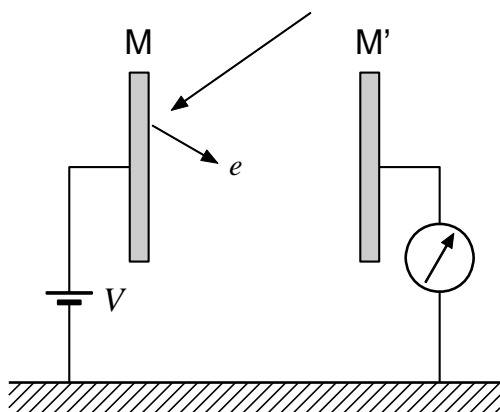


図 1.4: 光電効果の測定装置

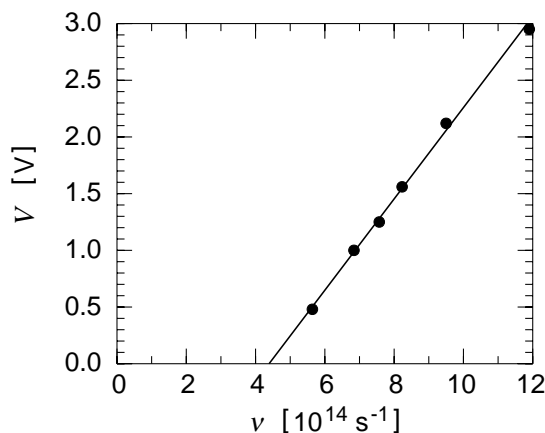


図 1.5: Na の光電効果

が金属の仕事関数より大きいときには、電子が金属からたたき出される。しかし、図に示すように金属板 M が向かいあう金属板 M' に対して電位が V だけ高いと、電子は負の電荷をもつので、電子の最大エネルギーを表す式 (1.10) は $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi - V$ と修正され、左辺が 0 となると、 V は電子を止めるために必要な最小電圧である:

$$V = h\nu - \phi. \quad (1.12)$$

入射する光の振動数 ν を横軸に、電子を止めるために必要な最小の電圧 V を縦軸にとると、上の関係式は直線になる。振動数の異なる光を用いて最小の電圧を測定して、直線を求める

と、 $V = 0$ となる点の振動数 ν_0 から仕事関数 ϕ の値が得られる：

$$\phi = h\nu_0. \quad (1.13)$$

図 1.5 はナトリウムの場合の測定結果を示したものである。測定を行った 6 つの振動数 ν と、そのときの電子を止めるのに必要な最小のエネルギー V の関係は良く直線で表される。 $V = 0$ となる振動数 $\nu_0 = 4.39 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ より、ナトリウムの仕事関数 $\phi = 1.8 \text{ eV}$ が得られる。なお、図 1.5 に示した直線の傾きはプランク定数 h である。ミリカンが光電効果の測定により、プランク定数 h を詳しく測定した。

1.1.3 コンプトン散乱

コンプトン (A.H. Compton) は 1919 年から 1923 年にかけて行った一連の実験によって、X 線が物質によって散乱されるとき、波長に変化が生じることを発見した。この現象をコンプトン散乱 (Compton scattering) という。光子はエネルギーだけでなく運動量 (momentum, 複数形は momenta) ももつ粒子であると考える：

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h\nu}{c}. \quad (1.14)$$

X 線の光子と自由電子の散乱が (相対論的粒子の) 力学での弾性散乱で表せるとすると、次のエネルギーの保存と運動量の保存が成り立つ：

$$E + mc^2 = E' + E_e \quad \mathbf{p} + 0 = \mathbf{p}' + \mathbf{p}_e. \quad (1.15)$$

ここに、 E と \mathbf{p} (E' と \mathbf{p}') は入射した (散乱された) 光子のエネルギーと運動量、 E_e と \mathbf{p}_e は反跳した電子のエネルギーと運動量である。散乱前には電子は静止していたので、静止している電子のエネルギーは mc^2 に等しい (相対論で扱うので、エネルギーは質量を含む)。エネルギーの保存、及び、運動量の保存より、

$$\begin{aligned} E_e^2 &= (E - E' + mc^2)^2 = c^2 p^2 + c^2 p'^2 - 2c^2 pp' + 2mc^3(p - p') + m^2 c^4 \\ p_e^2 &= (\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 = p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \theta \end{aligned}$$

となる。ここに、第 1 式の最後の等式では光のエネルギーを (1.14) を用いて運動量で表した。また、 θ は光子の散乱角である。これらの 2 つの式を、電子のエネルギーを表す式 $E_e^2 = c^2 p_e^2 + m^2 c^4$ に代入して整理すると

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta) \quad (1.16)$$

が得られる。ここに、 $\lambda = h/p$ と $\lambda' = h/p'$ は散乱前と散乱後の光子の波長である。また、

$$\frac{h}{mc} = 2.43 \times 10^{-12} \text{ m} \quad (1.17)$$

は (電子の) コンプトン波長と呼ばれる。光子は電子との散乱によってエネルギーを失うので、振動数は小さくなり、波長は長くなる。式 (1.16) は散乱角 θ と波長の増加 $\Delta\lambda$ の関係を表す式であり、これは X 線の散乱実験とよく一致した。

1.2 粒子に伴う波動

1.2.1 原子の線スペクトル

原子の線スペクトル

原子を電氣的に励起したとき，あるいは，衝突によって励起したとき，励起した原子は不連続な波長の光を放出し，その波長は原子に固有なものである。水素原子が放出する光の波長はオングストローム (A.J. Angstrom) によって測定されたが，1884 年にバルマー (J.J. Balmer) は 4 本の線スペクトルの波長が極めて簡単な規則に従うことを発見した：

$$\lambda_n = 364.56 \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ nm} \quad (n = 3, 4, 5, 6) \quad (1.18)$$

これをバルマーの公式という。古典物理学の観点からの合理的な説明は，原子には固有の振動があり，その表れとして原子に固有な波長の光を放出するというものである。しかし，バルマーの公式で表される簡単な規則性でも，古典物理学によって説明することは困難であった。

この問題を解く手がかりは，波長 λ ではなく，波長の逆数にあった。すなわち，原子が放出する光を波長 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$ で特徴づける代わりに，波長の逆数 $1/\lambda_1, 1/\lambda_2, 1/\lambda_3 \dots$ で表すと，複雑な多くの線スペクトルが少数の基本的なスペクトル項で説明できることが発見されたのである。ルンゲ (C. Runge) は水素以外の元素の線スペクトルにも規則性があることを示し，リュードベリ (J.R. Rydberg) それらを

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = \frac{1}{\lambda_{\infty n}} - \frac{R}{m^2} \quad (m = n + 1, n + 2, \dots) \quad (1.19)$$

の形に表した。 n は自然数で線スペクトルの系列に対応し， $\lambda_{\infty n}$ は n ごとに決められた定数である。 R は元素ごとに定まる定数である。リッツ (W. Ritz) は多くの元素のスペクトルについても線スペクトルの波長の関係を調べ，整数 m の関数である A_m の差で表されることを発見した：

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = A_m - A_n. \quad (1.20)$$

これは，リッツの 結合原理 (combination principle) と呼ばれる。

図 1.6 に水素原子のスペクトル項を示す。水素原子のスペクトル項は

$$\frac{1}{\lambda_n} = \frac{R_H}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.21)$$

で表される ($\bar{\lambda}_n$ の記号は便宜的にここだけで用いたものであり，一般的に用いられるわけではない)。ここに， R_H はリュードベリ定数 (Rydberg constant) と呼ばれ，線スペクトルから求められた値は $R_H = 1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ である。図中の水平線はそれぞれのスペクトル項を表している。2つのスペクトル項を結ぶ下向きの矢印がスペクトル線に対応し，矢印の長さはスペクトル線の波長 λ の逆数に等しい。左側のグループがライマン系列であり，

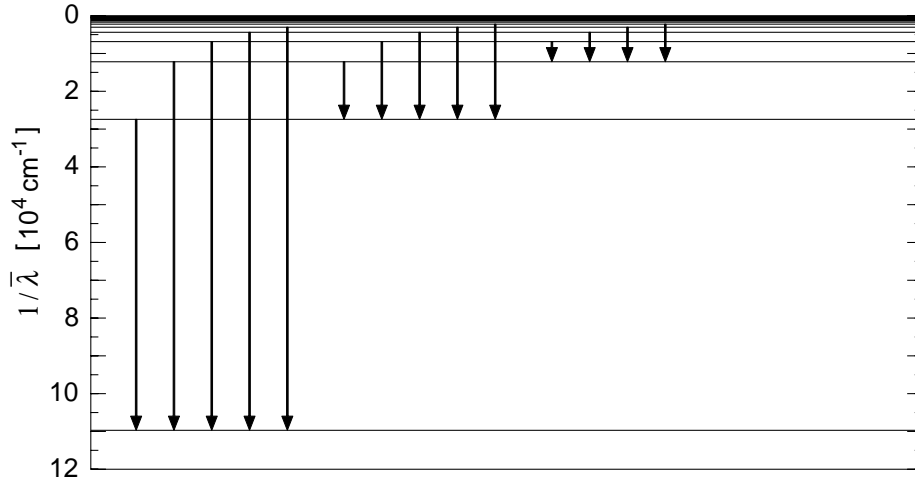


図 1.6: 水素原子のスペクトル項とスペクトル線

次のグループがバルマー系列である。従って、水素原子で観測されるスペクトル線の波長の逆数は

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \begin{cases} n' = 1, 2, 3, \dots \\ n = n' + 1, n' + 2, n' + 3, \dots \end{cases} \quad (1.22)$$

と表される。

1.2.2 ラザフォードとボーアの原子模型

原子核の発見

1909年、ラザフォード (E. Rutherford) の指導の下に、ガイガー (H. Geiger) とマースデン (E. Marsden) が原子による粒子の散乱実験を行い、小さな確率ではあるが正電荷をもつ粒子が大きな散乱角で散乱されることを見出した。ラザフォードは、原子の質量の大部分と正電荷の全てが、原子の大きさに比べて極めて小さい領域に集中していると仮定し、その正電荷がつくるクーロンポテンシャルによる粒子の散乱公式を導き、実験データとよく一致することを示した。さらに、粒子のエネルギーを変えて測定を行い、正電荷が集中している領域 (原子核) の大きさが、原子の大きさのおよそ 10^{-4} であることを示した。

ボーアの原子模型

ラザフォードによる原子核の発見に基づいて、1913年、ボーア (N. Bohr) は原子のスペクトル線を説明する理論を提唱した。ボーアの理論は次の2つの仮定に基づいている。

- (1) 原子は数多くの定常状態 (stationary state) をとることができ、定常状態においては、電子はニュートン力学に従って軌道運動する。ただし、電子は定常状態にいる限り、古典電磁気学に反して、放射を起こすことはない。

- (2) 原子がある定常状態から別の定常状態に移ることは、電子が1つの軌道から別の軌道に移る（これを遷移 (transition) という）ことに対応して起こり、そのとき1つの光子が放出される。光子のエネルギーは原子の2つの定常状態のエネルギーの差に等しく、その振動数は $E = h\nu$ で決まる。

ここで、ボーアの理論に基づいて水素原子を考えてみる。水素原子は、その中央に正電荷 $+e$ をもつ陽子があり、そのまわりを負電荷 $-e$ をもつ電子が円軌道を描いているとする。電子の質量を m 、円軌道の半径を r 、軌道上の電子の速さを v とすると、ニュートンの運動法則より、電子に作用する力は

$$F = ma = \frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.23)$$

と表せる。この力のポテンシャル（クーロンポテンシャル）は $-e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ であるから、電子のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1.24)$$

で与えられる。2番目の等号では (1.23) を用いて運動エネルギーを書き換えた。

水素原子がある決まった波長の光だけを放出する事実は、原子の中の電子に対して、不連続な特定のエネルギーをもつ軌道だけが許されることを意味する。そこで、水素原子のスペクトル項 (1.21) を区別する n に対応したエネルギー状態に制限する。すなわち、 $n = 1$ が最小の軌道半径をもつ最もエネルギーが低い状態、 $n = 2$ が次に小さい軌道半径をもつ2番目のエネルギー状態という順序である。そして、 $n = n_i$ から $n = n_f$ ($n_i > n_f$) へ電子が移るとき、光子が1個放出され、そのエネルギーは2つの軌道のエネルギーの差に等しいとする：

$$E = \frac{hc}{\lambda} = E_i - E_f = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right). \quad (1.25)$$

軌道半径が n^2 に比例するならば、光子の波長の逆数は式 (1.22) の形に表せる。すなわち、水素原子の定常状態は n で区別される状態である。軌道半径は

$$r_n = a_B n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.26)$$

と表され、ここに、 a_B は最小 ($n = 1$) の軌道半径でボーア半径 (Bohr radius) と呼ばれる。定常状態のエネルギーは

$$E_n = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.27)$$

となる。スペクトル項 (1.21) より、ボーア半径はリュードベリ定数を用いて

$$a_B = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 hc R_H} \quad (1.28)$$

と表せる。リュードベリ定数 R_H は実験から求められる量であり、それを用いれば水素原子における最小エネルギーの軌道半径 a_B が求められる。

ボーアの水素原子のモデルは原子核の電荷を $+e$ としているが、 $+Q$ の電荷があると一般化できる。このとき、電子の遷移によって放出される光の波長は

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^2Q^2}{8\epsilon_0^2ch^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.29)$$

となる。ボーアは水素原子の原子核の電荷 $+e$ を $Q = +2e$ として線スペクトルの波長を計算し、その $n_f = 4, n_i = 5, 6, 7, \dots$ に対応する波長が、水素原子のバルマー系列の1つおきのスペクトル $n_i = 6, 8, 10, \dots$ と一致することを示した。これらの線スペクトルは星からの光には観測されていたが、地球上の既知の元素では見出されなかった。水素原子は $+e$ の電荷をもつ原子核と1個の電子 ($-e$) からなるので、 $Q = +2e$ は1価のヘリウム原子 He^+ に対応する。後に、地球上でもヘリウムが存在することが確認された。

電子が1つでない原子の場合でも、水素原子の式 (1.25) を一般化して

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m \quad (1.30)$$

によって光の周波数が定まる。ここに、 E_n と E_m が電子が遷移する2つの定常状態のエネルギーである。

対応原理

古典電磁気学では、電荷をもつ電子が軌道を周期運動するとき、その周期の逆数に等しい振動数、あるいはその整数倍の振動数の光を放出する。水素原子の場合を考えると、半径 r_n の軌道における電子の速さを v_n とすると、電子の運動方程式 (1.23) より、

$$v_n = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr_n}}$$

であり、周期は $T_n = 2\pi r_n / v_n$ であるので、その逆数の振動数は次のように表せる：

$$\nu_n = \frac{1}{T_n} = \frac{v_n}{2\pi r_n} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{ma_B^3}} \frac{1}{n^3}. \quad (1.31)$$

一方、ボーアの原子モデルでは、光の振動数は2つの定常状態のエネルギーによって定まる。(1.25)において、 $r_f = r_n = a_B n^2$ として、 $r_i = r_m = r_{n+\ell}$ とおき、 ℓ を固定して n を大きくすると、

$$\nu_n = \frac{E_{n+\ell} - E_n}{h} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 ha_B} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+\ell)^2} \right] \rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 ha_B} \frac{1}{n^3} \quad (1.32)$$

となる。古典論の式 (1.31) と同じ $1/n^3$ 依存性を示している。ボーアは、「 n が大きい極限で古典物理学が回復すべきである」と考え、これが原子の世界における新法則探求の指針となるして対応原理 (correspondence principle) と呼んだ。そこで、(1.32) の右辺と (1.31) の右辺が等しいとおくと、

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 ha_B} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{ma_B^3}}$$

より，ボーア半径はプランク定数を用いて

$$a_B = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}, \quad (1.33)$$

また，水素原子の最も低い定常状態のエネルギーは

$$E_1 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_B} = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{m e^4}{2\hbar^2} = 2.1795 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.606 \text{ eV} \quad (1.34)$$

となる。

ボーアの量子条件

水素原子の n 番目の軌道の半径と速さは，

$$r_n = a_B n^2 \quad (1.35)$$

$$v_n = \sqrt{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{m a_B} \frac{1}{n}} = \frac{\hbar}{m a_B} \frac{1}{n} \quad (1.36)$$

と表せる。これより，

$$r_n p_n = n \hbar \quad (1.37)$$

が成り立つ。ここに， $p_n = m v_n$ は電子の運動量であり，従がって，左辺の半径 \times 運動量は角運動量 (angular momentum) である。中心力 (クーロンポテンシャル) のもとでの運動で角運動量は保存する量であり，それがプランク定数 (を 2π で割った) \hbar の整数倍になっている。古典力学では，クーロンポテンシャルのもとでの等速円運動では，エネルギーは連続的な値をとることができるが，ボーアは，その中から (1.37) を満たすように選び出した運動が，観測される線スペクトルの光を放出する軌道になっていることを示した。そこで，(1.37) を ボーアの量子条件 (Bohr's quantum condition) と呼ぶ。

1.2.3 ド・ブロイ波

ド・ブロイの仮説

1924年，ド・ブロイ (L. de Broglie) は光子が粒子であることを前提とする理論を提唱した。それは，光が粒子の特性のいくつかをもつことが実験的に示されていたことに基づいており，ド・ブロイの理論は，プランクとアインシュタインによる光子に関する $E = h\nu$ の関係式と，特殊相対性理論によるエネルギーと質量の同等性 $E = mc^2$ を結合させたものである。さらに，ド・ブロイは，この理論は全ての粒子に適用することができると考え，

運動するいかなる物体も波を伴っているはずであり，
物体の運動と波の伝播を分離することは不可能である

と仮定した。ド・ブロイの理論の中心となるのは，運動量 p をもつ全ての粒子は

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.38)$$

で与えられる波長 λ の波を伴っていると考える点である。光に対しては、2つの関係式 $E = cp$ と $E = h\nu$ を用いて、

$$E = cp = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

から、直ちに (1.38) が導かれる。

$E = cp$ の関係式は光子が質量をもたないので成り立つが、ド・ブロイは光子もごく小さいにしても質量をもつと考えた。すると、光子が静止している座標系があり、その座標系ではエネルギー $h\nu_0$ は質量 m_0 に相当すると考えられる：

$$h\nu_0 = m_0c^2. \quad (1.39)$$

すなわち、静止座標系で光子は上の式を満たす振動数 ν_0 で、

$$f_0 \sim \sin 2\pi\nu_0 t_0$$

で表されるような固有振動を考えると考えられる。ここに、 t_0 は静止座標系での時間である。この光子の振動を、静止系に対して速度 v で運動する実験室系で見る。それには、ローレンツ変換を用いて、静止系での時間 t_0 を実験室系での時間 t で表せばよい：

$$t_0 = \frac{1}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \left(t - \frac{vx}{c^2} \right).$$

よって、実験室系での振動は

$$f(x,t) \sim \sin \left[\frac{2\pi\nu_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \left(t - \frac{vx}{c^2} \right) \right] = \sin \left[2\pi\nu \left(t - \frac{x}{u} \right) \right] \quad (1.40)$$

と書くことができ、ここに、

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}}, \quad u = \frac{c^2}{v} \quad (1.41)$$

である。(1.40) が表す波の波長は

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{c^2}{v} \frac{\sqrt{1-(v/c)^2}}{\nu_0} \quad (1.42)$$

と表せる。ところで、実験室系におけるエネルギー $h\nu$ は

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}} = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-(v/c)^2}} = mc^2 \quad (1.43)$$

と光子のエネルギー $E = mc^2$ に等しい。この関係を用いると、

$$\lambda = \frac{hc^2}{v} \frac{\sqrt{1-(v/c)^2}}{h\nu_0} = \frac{hc^2}{v} \frac{1}{mc^2} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.44)$$

と、ド・ブロイの関係式が導かれる。

波の速度と粒子の速度

上に示したド・ブロイの関係式の導出において、粒子の速度は v で、波の速度は $u = c^2/v$ であった。質量をもつ粒子の速度は $v < c$ であるから、波の速度は $u > c$ となる。すなわち、両者の速度は異なる $v \neq u$ 。

これは、波動の理論では、局在するパルス状の波束の場合に一般的に見られる現象である。例を 図 1.7 に示す。空間的に破線で示した部分だけが大きな振幅をもち(波束)、その中に波長の小さい波が複数ある。この個々の波は、たとえば左から右に進む波の場合、左から来て次第に振幅が大きくなり、さらに右に進むに従って振幅が小さくなっていく。個々の波は、波束が右へ進む速さよりも速い速さで、振幅の大きい領域を通過していく。

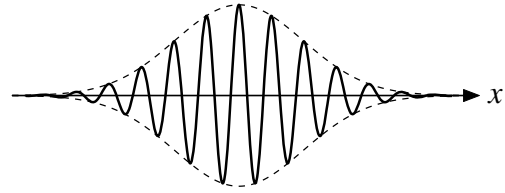


図 1.7: 波束

単純な例として、 x 軸の正の向きに進む、波数の少し異なる波を合成してみる。2つの波は次のように書ける：

$$f_1(x, t) = a \sin(kx - \omega t), \quad f_2(x, t) = a \sin\left((k + \Delta k)x - (\omega + \Delta\omega)t\right).$$

それぞれの波が進む速度は

$$u_1 = \frac{\omega}{k}, \quad u_2 = \frac{\omega + \Delta\omega}{k + \Delta k}$$

である。このような個々の波の速度を 位相速度 (phase velocity) という。 $\Delta\omega \ll \omega$, $\Delta k \ll k$ のとき、2つの位相速度はほとんど同じであり、これらを合成すると

$$\begin{aligned} f(x, t) &= f_1(x, t) + f_2(x, t) \\ &= 2a \sin\left[\left(k + \frac{\Delta k}{2}\right)x - \left(\omega + \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right] \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta\omega}{2}t\right) \end{aligned} \quad (1.45)$$

と表せる。この波のある時刻 ($t = t'$ とする) における様子を 図 1.8 に示す。上の式で $t = t'$

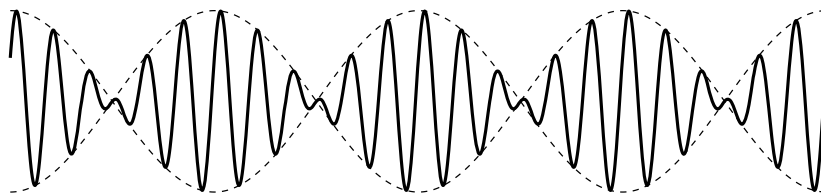


図 1.8: 2つの波の合成

とした中で、

$$A(x, t') = 2a \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta\omega}{2}t'\right)$$

が図中に破線(2本のうちの1本)で示してある。この波の波数は $\Delta k/2$ と小さいので、ゆっくり振動している。一方、 $A(x, t')$ を振幅として、

$$f(x, t') = A(x, t') \sin\left[\left(k + \frac{\Delta k}{2}\right)x - \left(\omega + \frac{\Delta\omega}{2}\right)t'\right]$$

が図中の実線である。この波の波数は $k + \Delta k/2$ と大きいので激しく振動し、 $A(x, t')$ が包絡線になっている。包絡線は時間とともに移動し、その速度は時間 t の係数を位置 x の係数で割って得られる：

$$v_g = \frac{\Delta\omega}{\Delta k}, \quad (1.46)$$

これを群速度 (group velocity) という。一般に、波数が異なる多くの波を合成したとき、位相速度と群速度は

$$\text{位相速度} = \frac{\omega}{k}, \quad \text{群速度} = \frac{d\omega}{dk} \quad (1.47)$$

で与えられる。

ド・ブロイの仮説では、角振動数と波数は

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi\nu_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}}, \quad \omega = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu_0 v/c}{c\sqrt{1-(v/c)^2}} \quad (1.48)$$

と表せる。位相速度は

$$\frac{\omega}{k} = \frac{2\pi\nu_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \frac{c\sqrt{1-(v/c)^2}}{2\pi\nu_0 v/c} = \frac{c^2}{v}$$

と (1.41) に一致する。一方、群速度は、 $\beta = v/c$ とおくと計算が容易で、

$$\frac{d\omega}{d\beta} = \frac{2\pi\nu_0 \beta}{(1-\beta^2)^{3/2}}, \quad \frac{dk}{d\beta} = \frac{2\pi\nu_0}{c(1-\beta^2)^{3/2}}$$

より、次の式が得られる：

$$v_g = \frac{d\omega/d\beta}{dk/d\beta} = \beta c = v. \quad (1.49)$$

すなわち、群速度は粒子の速さ v に等しい。このように、粒子の速さと粒子に付随する波の速さは異なってよいのである。