

Bohr の前期量子論における偶然性

石川 雄一郎

Fortuity in Bohr's Quantum Theory

YUICHIRO ISHIKAWA

§ 1. 序 論

水素原子スペクトルは、幾つかの系列に属する線スペクトルより成る。Bohr は、水素原子の模型として、1個の陽子のまわりを1個の電子が円運動をしているという古典的太陽系型模型を用い、それに従来の電磁気理論と矛盾する次の大胆な仮設を導入することによって、その線スペクトルの波長の規則性を説明することに成功した。その仮設とは、

1. 電子は、ある特定のエネルギーをもつ幾つかの定常状態にのみ存在し、この状態では光の放出を行なわない。
2. 電子は、エネルギー E_m の状態から、より低いエネルギー E_n の状態に移り得る。このときに、 $h\nu = E_m - E_n$ (ただし h は Planck 定数) で定まる振動数 ν の光を放出する。というものである。そして、その定常状態をきめる条件 (量子条件) として、原子内の電子は、角運動量

$$L = n\hbar; \hbar \equiv \frac{h}{2\pi}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

をもつ運動状態のみが許されるとした。

彼の理論によれば、 m , $-e$ を、それぞれ電子の質量、電荷としたとき、電子の全エネルギーは、

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} \quad (\text{c. g. s. 静電単位}), n = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

という離散的な値だけをとり、また、そのときの電子の円軌道半径 r は

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{me^2} \quad (\text{c. g. s. 静電単位}) \quad (3)$$

となる。

現代の量子力学的見地から Bohr の導いた結論を検討してみると、次の (i), (ii) に述べるような興味深い事実が判明する。

(i) 電子のエネルギー E は量子力学による結果と完全に一致する。

軌道という概念は量子力学には存在せず、それに相当するものとして波動関数がある。量子力学において、主量子数 n , 方位量子数 l をもつ状態の動径波動関数を $R_{nl}(r)$ と書けば、

(ii) 方位量子数が最大値をとるとき、即ち $l = n - 1$ の状態において、 $r^2 R_{nn-1}(r)^2$ (または $r R_{nn-1}(r)$ でもよい) を最大にするような動径 r の値は、Bohr の理論による円軌道半径 (3式) と一致する¹⁾。

(2), (3)式が導かれた決定的な要因は、角運動量に対する(1)式の量子条件にある。この量子条

件は、量子力学的な角運動量固有値としては正しくないにもかかわらず、(i), (ii)のような見るべき成果を上げた理由はどこにあるのか。その事情を量子力学的に明らかにすることが、本小論の主要目的である。その議論の過程において次のことを問題にしようと思う。

(a) 一般の中心力場においては、古典力学的議論に(1)なる量子条件を付加することによって、いつも (i), (ii) のような結果が期待できるのか。

(b) 量子条件(1)の意味について、de Broglieは、物質波（ここでは電子波）が定常波を形成するための条件であることを指摘したが、一般の中心力場においても、いつもそのようなことがいえるのか。

以上の疑点を解明するために、三次元等方調和振動子を例にとって水素原子の場合と比較してみることにする。

§ 2, 中心力場における角運動量と動径

中心力場を運動する質量 m の粒子があるとする。その粒子に関するハミルトニアン H は、

$$H = T + V$$

で表わされる。ここに、 T , V は、それぞれ、粒子のもつ運動エネルギー、ポテンシャル・エネルギーである。

量子力学によれば、上記の粒子の、定常状態における全エネルギー E は、次のように求められる。

$$E = \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle. \quad (4)$$

ここに、 $\langle \quad \rangle$ は量子力学的期待値を表わす。

ところで、量子力学的 virial 定理によると、動径を r として、ポテンシャル V が、

$$V = cr^s \quad (c, s \text{ はある定数}) \quad (5)$$

のような形をしているならば、

$$2 \langle T \rangle = s \langle V \rangle \quad (6)$$

なる関係が存在する²⁾。それ故、(5)式の場合には、(4), (6)式より、運動エネルギーの期待値とエネルギー E との間に

$$\langle T \rangle = \frac{s}{s+2} E \quad (7)$$

の関係のあることが分る。

次に、上記の粒子が半径 r , 角速度 ω で古典力学的に円運動をしている場合を考えると、運動エネルギー T は次のようになる。

$$T = \frac{1}{2} m (r\omega)^2. \quad (8)$$

古典力学的 virial 定理によれば、(5)式で与えられるポテンシャル場を円運動している粒子においては、運動エネルギーと全エネルギー E との間に、(7)式において $\langle T \rangle$ の代りに T とおいた関係が成立する。従って、円運動をしている古典力学的粒子が量子力学的粒子と同一のエネルギー E をもつときの運動エネルギーは、(7)式の $\langle T \rangle$ に(8)式の右辺を代入したもので与えら

れる。即ち、

$$\frac{1}{2} m(r\omega)^2 = \frac{s}{s+2} E. \quad (9)$$

円運動においては、求心力と遠心力がつり合っているから、

$$mr\omega^2 = \frac{dV}{dr} = scr^{s-1}. \quad (10)$$

従って、(9)、(10)両式より、円軌道の半径 r は

$$r^s = \frac{2E}{c(s+2)} \quad (11)$$

と与えられ、円運動における角運動量 L は、(9)、(11)式より、

$$L = mr^2\omega = \left[\frac{2E}{c(s+2)} \right]^{\frac{1}{s}} \left[\frac{2msE}{s+2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

と求められる。

§ 3. 考 察

(I) 水素原子の場合

ポテンシャル・エネルギーは $V = -e^2/r$ であるから、 $c = -e^2$, $s = -1$ 。主量子数 n をもつ状態における量子力学的なエネルギー値 E は(2)式と同じになる。それ故、(12)式を用いて、古典力学的角運動量 L は次のように求まる。

$$L = n\hbar; n = 1, 2, 3, \dots$$

これは、まさしく Bohr が仮定した量子条件 (1)式) である。(11)式より求めた古典力学的軌道半径は(3)式と一致する。

(II) 三次元等方調和振動子の場合

三次元等方調和振動子は、一般に楕円軌道を描く。ここでは Bohr 理論の検討のために、半径 r の円軌道を描く場合について考察する。ポテンシャル・エネルギーは、 $V = (1/2)kr^2$ (k は力の定数) であるから、 $c = (1/2)k$, $s = 2$ となる。量子数 n をもつ状態における量子力学的なエネルギー値 E は、次のように求まる (附録参照)。

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega; \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (13)^*$$

m は調和振動子の質量である。その振動子の、円運動における角運動量 L は、(12)式より、

$$L = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar; n = 1, 2, 3, \dots \quad (14)$$

となる。これは、Bohr の量子条件(1)とは $(1/2)\hbar$ だけの差異がある。

従って、量子条件を(1)式のようにとる Bohr の理論は、粒子に働く力が Coulomb 引力であ

*デカルト座標で解いた場合は、通常、 n' を 0 から始めることにして、 $E = \left(n' + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega; n' = 0, 1, 2, \dots$ と書かれる。 $n' = 0$ は、 $n = 1$ に相当することに注意。

る場合には、量子力学によって求めたエネルギーと一致する結論を与えるが、他の形の中心力が働く場合には、一般に量子力学的結果と一致しないといえる。

量子条件を(4)式のようにおくことは、de Broglieの物質波が定常波を形成する条件とはなっていない。何故なら、(4)式は、物質波の波長を λ 、粒子の円軌道半径を r としたとき、

$$2\pi r = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$$

とおくことと等価である。そして、このような場合には、波が減衰してしまい、安定には存在し得ないはずだからである。従って、量子条件は物質波が定常波を形成するための条件である、との解釈は、水素原子の場合は一見妥当であるように見えたが、それは、力が Coulomb 引力であるための偶然というべきであって、一般にはそのような解釈は成立たないといえる。

円軌道の半径は、(1)式より次のように求まる。

$$r = \left[\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{m\omega} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

ところで、三次元等方調和振動子において、主量子数 n 、最大方位量子数 $l=n-1$ をもつ状態の動径波動関数 $R_{nn-1}(r)$ は、

$$R_{nn-1}(r) = A_n \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{n}{2}} r^{n-1} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2\right), \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (16)$$

である。ここに、 r は動径、 A_n は規格化定数である（附録参照）。いま、

$$\chi_{nn-1}(r) \equiv r R_{nn-1}(r) \quad (17)$$

が最大値をとるような動径の値を求めてみると、 $d\chi/dr = 0$ より

$$r = \left(\frac{n\hbar}{m\omega} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (18)$$

となって、(15)式とは一致しない。そして(18)式を導くには、量子条件として、(4)式ではなくて Bohr が仮定した(1)式を用いなければならないことが分る。しかし、そのようにすると今度はエネルギー E が、

$$E = n\hbar\omega, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (19)$$

となってしまい³⁾、量子力学的には正しくない結論が導かれる。

従って、水素原子の場合に、Bohr 理論がエネルギー値を正しく与え、かつ、円軌道半径が、主量子数 n 、最大方位量子数 $l(=n-1)$ をもつ量子力学的状態に対する(動径) \times (動径波動関数)の値を最大にするような動径の値と一致したのは、力が Coulomb 引力であったための偶然というべきものであって、他の中心力では、一般にそのような性質はないことが分る。

附 録

三次元等方調和振動子について、時間を含まない Schrödinger 波動方程式を解く。極座標表示で解くと、動径 r 成分に関しては次の微分方程式が得られる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{r}{2} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R \right\} + \frac{k}{2} r^2 R = ER. \quad (A-1)$$

$R(r)$ は動径波動関数, $l(=0, 1, 2, \dots)$ は方位量子数, 他の文字の意味は本文中のものと同
一である。いま, 次のような新たな関数 $\chi(r)$ を導入する。

$$R(r) \equiv \frac{\chi(r)}{r}. \quad (\text{A-2})$$

(A-2) を (A-1) に代入し, かつ,

$$\xi \equiv \left(\frac{mk}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{4}} r \quad (\text{A-5})$$

なる新たな変数を導入すると, $\chi(\xi)$ に関する次の微分方程式を得る。

$$\frac{d^2\chi}{d\xi^2} - \left\{ \frac{l(l+1)}{\xi^2} + \xi^2 - \lambda \right\} \chi = 0, \quad (\text{A-4})$$

ただし,

$$\lambda \equiv \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad \omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A-5})$$

(A-4) を解くために

$$\chi(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} F(\xi) \quad (\text{A-6})$$

とおいて代入すると, F に関する微分方程式を得る。この方程式に

$$F(\xi) \equiv \sum_{\nu=1}^{\infty} a_{\nu} \xi^{l+\nu} \quad (a_{\nu} \text{ は定数}) \quad (\text{A-7})$$

を代入すると, 係数に関する次の漸化式が導かれる。

$$a_{\nu+2} = \frac{2(l+\nu) - (\lambda-1)}{(l+\nu+2)(l+\nu+1) - l(l+1)} a_{\nu}. \quad (\text{A-8})$$

(A-7) の係数の間に (A-8) の関係があると, $\xi \rightarrow \infty$ のとき, $F(\xi)$ は ce^{ξ^2} (c はある定数) の
ように発散してしまう。それ故, 受入れられる波動関数であるためには, (A-7) は $\nu = \nu'$ で
切れるような有限級数でなければならない。そのためには, (A-8) の分子が

$$2(l+\nu') - (\lambda-1) = 0, \quad (\nu' = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{A-9})$$

となる必要がある。次に主量子数 n を導入する。 l, ν' のとり得る値を考慮すると,

$$n \equiv l + \nu' = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A-10})$$

となる。 λ に (A-5) を代入すると, エネルギー固有値 E として次式を得る。

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A-11})$$

(A-10) より, l のとり得る最大値は, $l = n - 1$ であることが分る。主量子数 n , 方位量子数
 l のときの動径波動関数 R を $R_{nl}(r)$, そのときの χ の値を $\chi_{nl}(r)$ と書く。 $l = n - 1$ に対する
 $\chi_{nl}(r)$ の形は,

$$\chi_{nn-1}(r) = r R_{nn-1}(r) = A_n e^{-\frac{1}{2} \xi^2} \xi^n \quad (\text{A-12})$$

であることが分る。 A_n は規格化定数である。

参 考 文 献

- 1) D. Bohm (高林・河辺・後藤・井上訳) : 量子論 (みすず書房) 15章14節.
- 2) L. Schiff : *Quantum Mechanics* (Kogakusha, Tokyo) 3rd ed. chap. 24, p. 24.
- 3) 小野 周 : 現代の物理学—現代科学入門2— (明治図書) 4章6節.