

第9章 微視的世界のモノとコト

原子に分け入る

雪が本降りになった。空を見上げると幽玄の暗さの中からそれこそ無数の雪が舞いながら降りてきて、こちらの身が浮遊するような感じさえする。家にたどり着く頃には体がすっかり冷えきっていた。温かい部屋に入ってミルクティーを飲みながら窓辺に寄ってみると、雪はまだ降り続けている。窓ガラスに綿くずのような雪のひとひらが触れたのに気づいて、六角形をした雪の結晶のことを思い浮かべる。あなたはいつの間にか水分子が整列していくモノとコトの世界へ迷い込んでいた…。

水素と酸素が 2:1 の比で化合して H_2O 分子になるように、元素が整数比で結合して化合物をつくることを J. ドルトンが発見した時、原子論は新しい形で甦った。その後の化学の発展は物質が多種の原子から出来ていることを示していた。しかしあまりにも小さすぎて視ることができないので、原子というのは現象を説明するための便利な概念にすぎず実在ではないと主張する人さえあった。一例をあげれば、花粉症のあなたを悩ます 1 つぶの花粉は顕微鏡で観察してやっと見える。マイクロ・メートル ($10^{-6}m$) の単位で測るような小さなものだ。しかもその中の微小な DNA の長い鎖にある原子を 1 つ 1 つ数えればたいへんな数になる。分子やそれを構成する原子がどんなに小さいか分かるだろう。

原子が実在ではないと主張する人がいた時代に、陰極線というものが見つかっていた。空気をできるだけ抜いたガラス管の中に + と - の電極を置いて高電圧をかけると、陰極から陽極に向かって何か飛ぶのである。19 世紀末になって J.J. トムソンは、陰極線を電場や磁場中に置くと軌道が曲げられる現象を測定

して、それがあつた定まった負の電氣量をもつ粒子であると結論した。電子 (electron) と名付けられたその粒子がローレンツ力 (??) で運動方向を変えると運動方程式を解くと、電氣量 $-e$ と質量 m_e の比 e/m_e が求まる。 e/m_e の値は、陰極の材料を変えてもいつも一定であつた。物質の種類によらず電子というものがその中に含まれていると考えられる。一方、電氣量はある単位の量よりも小さくなることはなく、観測される電氣量はいつもその整数倍であることが分かつてきて、電氣の單位量が測定された。電氣素量 e の大きさが確定したのである。すると電子の質量 m_e も分かつて、水素原子のわずか $1/1800$ の質量しかないことが明らかになつた。

原子は内部構造をもつ

どんな物質中にも電子があるということになると、ギリシアの原子論とちがつて、原子は内部構造をもつことになる。そして通常物質は電氣的に中性なのだから、原子中で $+$ の電氣はどのように存在するのかという疑問が生じる。内部構造を知るには原子に分け入らなければならない。ここに E. ラザフォードが登場する。彼は放射性元素を調べてきて、放射線の α 線、 β 線の名付け親であつた。 α 線が He イオン (He^{2+}) であることもつきとめた。放射性元素が α 線・ β 線を出すと別の元素に変わることも明らかにした。原子は不変な要素ではなく、別の原子に変換するという新しい原子観が生み出されたのである。彼の僚友 H. ガイガーたちは α 線を金箔に送り込んだ。 He^{2+} イオンの原子による散乱の実験である。そして α 線たちは、散乱のされ方によって名付け親に原子の空間的な構造を報告した。

その後の知識も加えて説明すれば、原子は生物の細胞のように核をもつ。原子のほとんどの質量は原子核に集中し、原子番号を

Z とすれば原子核は $+Ze$ の電気量をもつ。原子にはその電気量を打ち消すように Z 個の電子があるわけだ。中心にある原子核の大きさは半径およそ 10^{-14}m ぐらい。われわれの想像することのできない小ささだ。そのまわりを運動している電子の運動領域は半径ざっと 10^{-10}m で、原子が集まって分子や物質を構成するときの大きさを規定する。これも想像することがむづかしい。電子自身の大きさははるかに小さいだろう。原子の中で原子核の大きさは 1 万分の 1 程度しかないのだから、あなたが押してもびくともしない金塊は原子レベルではほとんど空虚なのだ。しかし原子核のまわりを運動している電子がその空間を占有して、他の原子の電子の侵入を阻むと考えることができる。

さて、原子核で $+$ の電気を荷なうのは水素イオン H^+ と同じものだろう。 H^+ すなわち陽子である。そうすると $+Ze$ の電気量は Z 個の陽子が荷なうことになり、原子核がさらに内部構造をもつという話になる。先ほど原子が放射線を放出して別の原子に変わると言ったのは、原子核が別の原子核に変換されるということだ。すると、その変換は 1 種類の陽子だけでは無理だから、電氣的に中性な別の粒子が原子核中にあるだろう、とラザフォードは予言した。電氣的に中性な粒子はローレンツ力を受けないので測定がむづかしく、陽子とほとんど同じ質量の中性子が検出されたのは 1932 年のことであった。

原子核に圧倒的な質量が集中し、そのまわりを電子が運動している、というのが原子の構造である。電子を原子核に拘束する力は電気力 (クーロン力) で、原子核から電子までの距離 r の 2 乗に反比例する (力 = 定数/ r^2)。重力も同じく距離 r の 2 乗に反比例するから、人工衛星が地球のまわりを重力で引かれて周回するのに極めて似ている。両者についてニュートンの運動方程式を書

けば、質量と引力の定数が異なるだけでそっくり同じ方程式だ。その方程式は解かれている。原子中の電子は人工衛星と同じ運動をするはずだ。ところがすぐに疑問が生じる。電子が負電荷を帯びて周回運動をしているとすると、それは振動電流が流れているのに相当する。振動電流は電磁波を放射してエネルギーを失っていく。電子はついには原子核へ落ちこむのではないか。人工衛星もいろいろな原因でエネルギーを失い大気圏に落ちてくるのではないか。ところがヘリウム原子はガスとして安定して存在することができる。なぜ原子はその空間的構造を維持できるのか。

原子のスペクトル

化学に炎色反応で含有元素を調べる方法がある。試料をガスバーナーで熱して、炎の色で元素を見分ける方法だ。たとえば水道水に

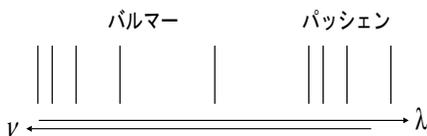


図 9.1: 水素原子のスペクトル.

は食塩 NaCl が含まれていて、水道水にひたした針金を熱した炎は黄色味を帯びる。Na 原子が熱くなって励起状態になり、再び安定な状態に戻るときその黄色に相当する振動数 (波長) の光を出すのである。一般に原子を高いエネルギーの励起状態にすると、その状態からよりエネルギーの低い状態に移るときに、さまざまな振動数の光を放出する。その一連の振動数 (波長) の系列は、それぞれの原子に固有のものである。それを第7章2節で話した回折格子あるいはプリズムで分光すると、図9.1のような線スペクトルとして観察される。どの原子もそれぞれ固有の線スペクトルのパターンを示して、自分の構造を告げている。それを聴くことにしよう。

原子の中でもっとも単純な構造をしているのは、原子核の外に電子が1個しかない水素原子である。そのスペクトルを分光すると、図 9.1 のようなものが得られる。左側の J.J. バルマーの名で呼ばれる一連のスペクトルのうち、可視領域の4本の線スペクトルを眼で見ることができる。それらの波長 λ は第7章2節で話した方法で測定できる。バルマーは、それらの値がとても単純な関数形をしていることに気づいた。赤外部には図 9.1 の右側の J. パッシュェンの名を冠した線スペクトルが見つかり、さらに波長の短い紫外部に T. ライマンの系列も見つかった。結局、それらすべての線スペクトルの波長 λ が次のようになっていることが明らかになった。

$$\text{水素原子のスペクトル} \quad \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right). \quad (9.1)$$

ここで、 R_H はリュードベリ定数という値の定まった定数である。おもしろいことに、(9.1) 式の n は整数 ($n = 1, 2, 3, \dots$) で、 n' も整数 ($n' = n, n+1, n+2, \dots$) なのだ。J.R. リュードベリは、多電子原子のスペクトルも似たような形に書けることを示した。すなわち上の式で、2つの整数 n と n' を $n+a$ と $n'+a'$ のような実数にずらした形をしているのである。そして W. リッツは、一般に原子のスペクトルの振動数 ν が $\nu = T_{n'} - T_n$ の形をしていることを指摘した。

ボーアの水素原子模型

水素原子がこんな単純な線スペクトルを出すということは、水素原子の状態が何か単純な規則によって決まっているにちがいない。N.H.D. ボーアがその鍵を見つけた。原子核の外の電子が、円運動する人工衛星のようだとしてみよう。円運動する電子は、陽子から電気力 ke^2/r^2 で引かれて飛び出さない。電気力のポテ

ンシャル・エネルギー U は、49 ページを参照すると、電子が無
限遠方にある場合を基準に $U = -ke^2/r$ と書ける。ニュートン
力学の描像では、電子は、図 9.2 のようなポテンシャルの井戸の
壁に沿う円軌道を描いているのだ。図に描かれている水平な線は
円軌道を真横から見たものである。壁の傾斜がきつく描かれてい
るけれど、もっと緩やかな斜面を周回していて、いわゆる遠心力
で落ちていかないとイメージしよう。

運動方程式の見方だと、
電気が中心向きの加速
度を生みだして、電子は外
へ飛び出さないで円運動
するのである。中心向きの
力の大きさは、円運動の速
さ v を用いて $m_e v^2/r$ と表
わせる。それが電気に等

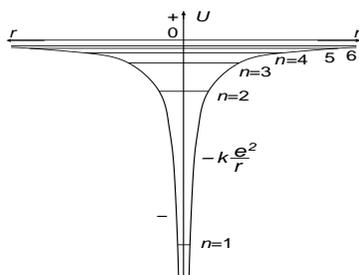


図 9.2: ボーアの原子模型.

しいのだから、 $m_e v^2/r = ke^2/r^2 \dots$ が成り立つ。ここまではニュートン力学の帰結だ。ボーアはさらに 44 ページに出た角運動量 $rm_e v$ に注目して、それがプランク定数 h を 2π で割った量 $\hbar = h/2\pi$ の整数倍である状態だけが許されるとした。 $rm_e v = n\hbar$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) ... という条件を付加したのである。ところで、電子の全エネルギー E 、すなわち運動エネルギーとポテンシャル・エネルギーの和は $E = \frac{1}{2}m_e v^2 - ke^2/r$ と書ける。この中の v と r は、とを解いて求めることができ、結局電子のエネルギー E は次のように表わせる。

$$\text{水素原子中の電子のエネルギー} \quad E_n = -W \frac{1}{n^2}. \quad (9.2)$$

ここで、 $W = k^2 m_e e^4 / 2\hbar^2$ である。正確には電子は陽子と電子

の重心のまわりを回っていることを考慮すると、 W の値が補正される。それでも $E_n = -W'/n^2$ という形はそのままである。

原子が光を出すのはある状態 $E_{n'}$ からそれよりもエネルギーの低い状態 E_n に変わるときで、光は $E_{n'} - E_n$ ほどのエネルギーを持ち出すのである。ところで光のエネルギーは振動数 ν を用いて $h\nu$ と書けるから、光は持ち出したエネルギーが $h\nu$ に等しくなるような振動数をもつことになる。次の関係である。

$$\text{光のエネルギー} \quad h\nu = E_{n'} - E_n = W' \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right). \quad (9.3)$$

振動数 ν は波長 λ と光速 c を用いて $\nu = c/\lambda$ と表わせるから、(9.3) 式はたしかに観測される (9.1) 式を説明する。リュードベリ定数 R_H を計算してみると、それは観測値に等しい。

水素原子の許された状態のエネルギー E_n を図示すると、図 9.3 のようになる。このように描いた原子のエネルギーの位置をエネルギー準位と呼ぶ。補足すれば、図 9.2 の水平な線の位置は、それぞれの状態 ($n = 1, 2, 3, \dots$) のポテンシャル・エネルギーを示していた。図 9.3 のエネルギー準位は、ポテンシャル・エネルギーに運動エネルギーを加えたものである。

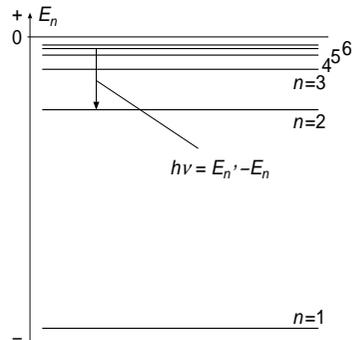


図 9.3: H のエネルギー準位。 $n \geq 7$ は描かれていない。

ボーアの原子模型は、水素原子のスペクトルを説明するのに成功した。その鍵は、角運動量が番号づけ可能なとびとびの値をもつ状態だけが許される—という付加条件にあった。人工衛星

に対して図 9.2 と同じものを描くとすると、衛星は地球の外側のどんな半径 r の円軌道でも回すことができ、エネルギーも連続的に変化させることができる。ところがボーアの課した条件は、原子中の電子は図 9.2 の水平線で描かれたような半径の特別な軌道だけが許される—とするのである。その特別に許された軌道のエネルギーは、図 9.3 のように番号づけ可能なとびとびの値をとることになる。

そういうことはニュートン力学から出てこない。ニュートン力学は古典力学と呼ばれる地位に後退して、新しい力学が誕生することになった。分子や原子のようなミクロの世界では、エネルギーや角運動量などの物理量が、連続的に値を変えうるのではなく、0 でない量ずつ離れたとびとびの値しかとれないのである。量子という言葉がそういう意味で使われ、新しい力学は量子力学と呼ばれる。その量子力学が完成するのに 1926 年まで待たなければならなかった。次節では量子力学の知見を加えて一般の原子の構造と性質を見て、量子力学は第 2 節で素描しよう。

9.1 原子の構造と性質

原子番号 Z の原子は Z 個の電子をもつから、ある 1 つの電子は、原子核に集中した陽電気から引力で引かれるだけでなく、他の電子から斥力を受ける。本来原子核と多電子が相互作用している複雑な力学系と言える。ところが、そういう原子も水素原子と同じようなやり方でスペクトルを出すということは、「それぞれの電子が、水素原子中のただ 1 つの電子のようにほぼ独立な運動をしていて、どれか 1 個の電子が運動状態を変えるときに光を放出する」という近似的な猫像が成り立つことを示している。

すると、「原子の状態は、中心にある原子核と近似的に独立な 1 つ 1 つの電子の運動状態の和として記述できる」ことになる。ところが原子核は、3 節で見るように非常に強い核力で構成されているので、原子の状態が変化する程度のエネルギーのやり取りでは変化せず、眠っている。つまり、原子の構造を考えると、原子核はその陽電気で電子を拘束する以上の動的な働きをしない。原子の状態を知るには、それぞれの電子がどういう運動状態にあるか、電子のエネルギー準位はどうなっているかを知るだけでよい。原子のエネルギーは、1 つ 1 つの電子のエネルギーの和として与えられるのである。

原子中電子の量子力学的状態

こうしてわれわれの考えるべきことは、1 つの電子がある力の場でどのような運動をするかという問題になる。結論的に言えば、多電子原子中のそれぞれの電子は、水素原子中の電子に似て、平均的な中心向きの力の場で運動していると記述できる。3 次元空間のその運動で 3 つ物理量が保存する。古典力学の惑星の運動で、引力の強さを決める中心からの距離と、公転速度と、3 次元空間に張り渡した (x, y, z) 座標軸に対して公転面がどの方向を向いているか、という 3 つが決まっているのに対応している。言い換えると、エネルギー E と、角運動量の大きさ L と、その z 成分 L_z が保存しているのである (44 ページ参照)。量子力学に従う原子中電子の運動でもこれら 3 つの物理量が保存し、電子の運動状態はこれら 3 つの物理量 (E, L, L_z) で規定される。

原子中電子の量子力学的な運動を知るには、次節で見るシュレーディンガー方程式を解かなければならない。ここではその結論だけを話そう。シュレーディンガー方程式は、エネルギー E と、角運動量の大きさ L と、その z 成分 L_z がとびとびの離散的

な値をもつ解を与える。それら3つの物理量 (E, L, L_z) のとびとびの値は3つの整数で決まり、それぞれ主量子数、方位量子数、磁気量子数という名が付けられている。

エネルギー E は、主に主量子数 n で決まるが、方位量子数 l の値が小さいほど低くなる。このことを $E = E_{nl}$ と書いて表現しておこう。電子が1個しかない水素原子では、エネルギー E が l の項を含まず、 n の値だけで決まっていたのである。ボーア模型と同じく、 n は1よりも大きい整数値 ($n = 1, 2, 3, \dots$) をとる。角運動量の大きさ L は方位量子数 l を用いて $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ で与えられ、角運動量の z 成分 L_z は磁気量子数 m を用いて $L_z = m\hbar$ で与えられる。角運動量 (L, L_z) は、 $\hbar (=h/2\pi)$ を単位量 (量子) として数えるとびとびの値しかとれない。主量子数 n が決まると、方位量子数 l は $l = 0$ から $(n-1)$ までの整数値 ($0, 1, 2, \dots, (n-1)$) をとることができる。方位量子数 l がきまると、磁気量子数 m は、 $-l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, 2, \dots, l$ の $2l+1$ 通りの値のどれかをとる。この量は角運動量ベクトルの方角を決めていて、量子力学ではその方角も量子化され連続的に方角を変えないことができないのだ。このように、原子中電子の3次元空間での運動状態を特徴づける3つの物理量 (E, L, L_z) が、3つの量子数 (n, l, m) で指定される。

ところで惑星は公転運動をしながら自転し、自転の角運動量をもつ。電子も同じく内部状態に由来する角運動量をもつ。それは自転との類似からスピンという名で呼ばれるが、電子のスピンを文字通り自転の意味にとってはいけない。むしろ電子を含むある種類の素粒子を特徴づける物理量である。電子のスピン大きさ s は $s = \frac{1}{2}\hbar$ と決まっていて、その z 成分が $s_z = -\frac{1}{2}\hbar$ か $s_z = \frac{1}{2}\hbar$ のいずれかの値をとる。時計回りか反時計回りかの区別

に当たる。したがって電子のスピンを指定するスピン量子数 m_s は、 $m_s = -\frac{1}{2}$ または $m_s = \frac{1}{2}$ である。この量子数は整数ではないけれども、間隔はやはり整数 1 である。

以上を要約すれば、原子中電子は物理量 (E, L, L_z, s_z) がとびとびの値の状態だけを取り、それらは 4 つの量子数 (n, l, m, m_s) で指定される—ということである。表にして整理しておこう。

$$\begin{aligned} \text{エネルギー} \quad E &= E_{nl} & n: \text{主量子数} & \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ \text{角運動量} \quad L &= \sqrt{l(l+1)}\hbar & l: \text{方位量子数} & \quad l = 1, 2, \dots, n-1 \\ \text{角運動量の } z \text{ 成分} \quad L_z &= m\hbar & m: \text{磁気量子数} & \\ & & m &= -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, 2, \dots, (l-1), l \\ \text{スピンの } z \text{ 成分} \quad s_z &= m_s\hbar & m_s: \text{スピン量子数} & \\ & & m_s &= -1/2, 1/2. \end{aligned}$$

本当は電子の空間運動の角運動量 L とスピン s とは共に角運動量であるから、電子の全角運動量 J が L と s のベクトル和として保存量になっている。全角運動量の大きさ J を決める量子数 j が、 $j = l - 1/2$ か $j = l + 1/2$ のいずれかをとるのだ。実際に観測される原子のスペクトルは、 L と s の間に相互作用があって、 j の大きさが $l - 1/2$ か $l + 1/2$ かでエネルギーに微小な差があることを教える。だから原子中電子のエネルギーを精確には E_{nlj} と書いて、 j 依存性も考えるべきなのだ。しかし以下では簡単のために、上の表を見ながら E_{nl} で話をし、必要なときだけ j のちがいがから来る効果にふれよう。

原子中の電子のふるまいを決定づける重要な規則がもう一つあることを W. パウリが発見した。「量子数 (n, l, m, m_s) で指定される状態の 1 つを電子が占有すると、他の電子はそれ以外の状態にならなければならない」というパウリの原理である。この性質は、電子などスピン $\frac{1}{2}\hbar$ をもつ素粒子多数から成る系の、量子

力学的状態を記述する波動関数の性質から来る。原子核でも陽子と中性子それぞれに対してパウリ原理が成り立つ。1つの状態を複数の同種粒子が占めることはできないのだ。したがって多電子から成る原子では、電子は量子数 (n, l, m, m_s) で番号づけられた状態の、エネルギーの低い状態から順に占有していこうとする。

原子の殻構造

われわれは、多電子原子でも1つ1つの電子はある平均的な中心向きの力の場を運動している、と考えてよいのであった。ボーア模型(図9.2)から類推して、エネルギーの高い状態の電子は、おおざっぱに言って原子核からより遠いところを運動しているだろう。パウリの原理と合わせて考えると、電子は原子核のまわりの空間を内側から外側へ順に占める傾向をもつことになる。仮に Z 個の電子が原子核を取り囲んで層をなすように分布しているとすると、電場に関するガウスの定理(??)から、ある電子はそれよりも内側にある電荷による電場から力を受ける。すると外側の電子ほど、それよりも内側にある電子の負電荷によってシールドされて、正電荷の原子核の引力が弱まることになる。つまり、内側の電子ほど強い力でポテンシャルの井戸深く束縛され、外側の電子はゆるく束縛されているであろう。

それゆえ一般の原子では、図9.2は次のように変更されることになる。原子番号 Z が増えて原子核の正電荷が大きくなるにつれて原子核の引力は強くなり、エネルギー準位はどんどんポテンシャルの井戸深く落ち込んでいく。ただし上に考えたことから、エネルギーの高い“外側の”電子ほど引力はシールドされて落ち込みは小さくなる。主量子数 n の小さい状態ほど深く落ち込むのである。その際、原子のスペクトルが教えるところによれば、同じ主量子数 n でも方位量子数 l が小さいほど深く落ち込む。た

たとえば、水素原子で同じエネルギーであった主量子数 $n = 2$ の状態は、 $l = 0$ と $l = 1$ の 2 本のエネルギー準位に分かれる。それよりも上のエネルギー準位も l の値によって何本かに分かれる。精確には先ほど言ったように、さらに全角運動量を決める量子数 j の値によってわずかに差が生じる。それを無視すれば、1 つ 1 つの電子のエネルギーは n と l で決まり、磁気量子数 m とスピン量子数 m_s の値がちがっても同じエネルギーをもつ。これをエネルギー的に縮退しているという。

そこで、原子中電子のエネルギー準位を n と l で組み分けして、惑星の場合のように軌道という言葉を使うのが慣例となっている。方位量子数 l の値には次のようなニックネームが付けられている。

$$l = 0, 1, 2, 3, 4 \cdots \rightarrow \quad s, p, d, f, g, \cdots$$

例えば、 $n = 1, l = 0$ を 1s 軌道と呼び、 $n = 2, l = 1$ を 2p 軌道と呼ぶ。化学で習った 1s, 2p, 3d といった名称は、主量子数 n と方位量子数 l の値を言っているのだ。s 軌道は $l = 0$ だから m の値も 0 に限られ、 m_s が $-1/2$ か $+1/2$ の 2 つの状態がある。そこには 2 個の電子が存在できる。同様に p 軌道には、 $l = 1$ 、 $m = -1, 0, 1$ 、 $m_s = -1/2, 1/2$ の組み合わせでつごう 6 つの状態があり、6 個の電子が存在できる。d 軌道は 10 個の電子を受け入れる。

ある原子の性質は、電子のエネルギー準位を図 9.3 のように描くとき、それらの電子軌道がどのようなエネルギー間隔で並ぶかによって決まる。上で話したことを軌道という言葉を使って言うと、ポテンシャルの井戸の深いところから 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \cdots という順にエネルギー準位が並ぶということである。下の方のエネルギー間隔は、水素原子の電子のエネルギー準位に似てい

る。2s 軌道と 2p 軌道、および 3s 軌道と 3p 軌道は比較的近接していて大局的には束になっていて、1s, (2s,2p), (3s,3p) の間が大きく開いている。これよりも上の軌道では、方位量子数 l の値によるエネルギーの移動が大きくなるが、やはり比較的近接した軌道の束があり、それらの束の間のエネルギー間隔は大きいという特徴がある。

電子軌道のエネルギー間隔の特徴を繰り返せば、近接した軌道の束に分かれていて、束と束の間隔が大きいということである。おおざっぱに言うと、電子は原子核を中心に貝殻が層をなして取り巻くように運動している、と見なすことができる。この構造を原子の殻構造と呼び、エネルギー的に近接した軌道の束を殻(かく)と呼ぶ。また、ある殻のすべての状態が電子で満たされた状態を閉殻という。以上を整理すると、電子軌道はエネルギーの低い方から次のような殻を構成している。

$$1s \quad (2s,2p) \quad (3s,3p) \quad (4s,3d,4p) \quad (5s,4d,5p) \quad \dots$$

原子の原子番号が増えると電子の数が増えて、パウリ原理に従って下の軌道から順に占めていこうとする。電子が下から順序よくつまった状態のエネルギーが最も低く、その状態を基底状態と呼ぶ。基底状態にある原子は安定である。その電子の配置から1つ以上の電子が上の軌道に移ると、原子全体としてエネルギーの高い状態にあることになる。そういう状態を励起状態と呼ぶ。基底状態にある原子で、電子がどのような電子軌道を占めているか、いくつかの典型例を表にしてみよう。それぞれの軌道に何個の電子を入れるかは、先ほどすでに見た。2p 軌道に電子が3個あれば、 $(2p)^3$ のような書き方をしよう。また、殻が満席になったら記号 | で閉殻を強調しておく。

C	$(1s)^2 (2s)^2(2p)^2$	閉殻 + 4 電子
Ne	$(1s)^2 (2s)^2(2p)^6 $	閉殻
Na	$(1s)^2 (2s)^2(2p)^6 (3s)^1$	閉殻 + 1 電子
Cl	$(1s)^2 (2s)^2(2p)^6 (3s)^2(3p)^5$	閉殻 - 1 電子

原子番号ほどの電子がパウリ原理に従って順に 4 つの量子数 (n, l, m, m_s) で指定される状態を占有していくようすは、あたかも劇場の番号をふられた座席が最前列から埋まっていくようすに似ている。軌道名 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$ はその列を仕分け、殻はエネルギーの高低によってそれらをランク付けているのである。原子中の電子の数が増えていくと、ある殻まで満席になり、さらに次の殻に 1 個、2 個と電子が入っていくことを周期的に繰り返す。

上に示した $1s, (2s, 2p), (3s, 3p), \dots$ という殻にそれぞれ何個の電子が入れるか数えてみると、2, 8, 8, 16, \dots になっている。下から順に入った電子数を全部足せば、2, 10, 18, 36, \dots になる。この数字の原子番号の原子は、閉殻になっているのである。Ne のような閉殻原子では、電子のつまった一番上の軌道もポテンシャルの井戸のかなり深いところにあり、その上の空いた軌道までのエネルギー差がとて大きいので、下の軌道の電子が上の軌道に励起しにくい。だから閉殻原子は単独で安定だろう。原子番号 2, 10, 18, 36, \dots の原子とは、周期表の一番右側の列にある不活性ガス原子のことだ。それらが化学的に不活性で、単原子で分子としてふるまうことが理解できる。

次に閉殻+1 電子の原子を考えてみよう。閉殻の上のいくつもの電子軌道はポテンシャルの井戸の浅いところにあり、基底状態では最後の 1 個の電子はそのうちで最もエネルギーの低い軌道にいる。その電子は、エネルギー的にすぐ近くの空いた軌道に

たやすく飛び移って、励起しやすい。また、最後の1個の電子はポテンシャルの井戸の浅いところを運動しているので、原子から離脱しやすい。こうしてNa原子のような閉殻+1電子の原子は、化学的に活性で1価の陽イオンになりやすいことが理解できる。

そこから原子番号が増えて原子核の陽電荷が増えれば、原子核が電子を引き付ける力もしだいに強くなって、一番外側を運動している電子の軌道もしだいにポテンシャルの井戸の深い方へ降りて行く。Clのような閉殻-1電子の原子は、もう1個電子を受け入れれば擬似的に閉殻原子のようになって安定に近づく。それで、それらの原子は1価の陰イオンになりやすい。

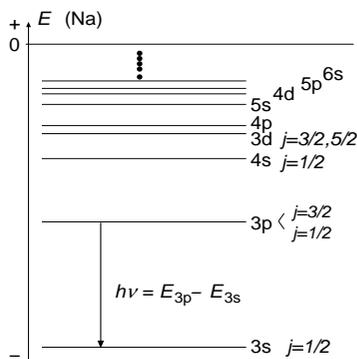
原子は閉殻になりたがり、閉殻の外の電子(最外殻電子)が原子の化学的性質を決定し、化学反応の主役だ—と言えるだろう。こうして、原子の殻構造が、「原子を軽い順(陽子数すなわち原子番号の順)に並べると性質の似た原子が周期的に現われる」という周期律を生み出すことが分かる。原子中電子の量子力学的な運動を解いて、周期表を説明できるようになったのである。

一般の原子のエネルギー準位と光の放出・吸収

ここで多電子原子のエネルギー準位がどんなものか、Na原子の例を図9.4に示しておこう。もしこの図に並べてNe原子のエネルギー準位を描くと、Neの最も低い第1励起状態はこのページをはみ出すほど上になってしまう。Ne原子がどんなに励起しにくく安定であるか分かるだろう。図9.4には、閉殻 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ の外の1個の電子がどの軌道にあるかが示してある。基底状態は最後の電子が3s軌道にいる状態で、第1励起状態は3s軌道にいた電子がすぐ上の3p軌道に上がった状態である。この第1励起状態から基底状態への遷移は、電子が3p軌道から3s軌道に戻ることによって起きる。そのとき放出する光が、Naの炎色反

応で観察されるあの明るい黄色の光で、NaのD線と呼ばれる。通常示される物質の屈折率はこのD線についての値である。

ところで先にふれたように、
 正確に言うと、 $l = 0$ のs軌道以外の軌道のエネルギーは、全角運動量の量子数 j が $l - 1/2$ と $l + 1/2$ とで微妙に違う。3p軌道のエネルギー準位も $j = 1/2$ と $j = 3/2$ との2本に分かれている。だからNaのD線を分光器で見ると、振動数がわずかに異なる2本の線スペクトルとして観測される。図



9.4に示されている上の励起状態についても同様である。

図 9.4: Naのエネルギー準位。

個々の原子はこのように、それぞれの原子ごとに固有のエネルギー準位をもつ。それらの原子がスペクトルを放出するしくみは、図9.4のNaのD線の放出と同じである。原子がエネルギーの異なる状態へ遷移するとき、そのエネルギー差が光のエネルギー $h\nu$ に等しくなるような振動数 ν の光を放出するのである。原子が光を吸収するやり方はその逆だ。ある状態の電子のもらうエネルギー $h\nu$ が、ちょうど別の状態とのエネルギー差に等しい場合に、光を吸収する。だから、原子が固有の振動数の線スペクトルを放出したり吸収したりするのを観測すれば、物質中にどのような原子が含まれるかを知ることができる。そのとき光の強度を測定すれば、その原子の量まで分かるだろう。物質分析に用いられる分光計はこの原理に基づいている。遠くの星から来る光の

中で特定の線スペクトルが抜けていれば、その星にそれを吸収する原子があることを告げているのだ。

原子の結合と分子

原子の構造を見てきたが、原子が集まるとさらに構造を組み立てて物質を構成する。原子は電気的な力で結びつき、そこで主役を果たすのが閉殻の外の最外殻の電子だということは見てきた通りである。第2章で話した粗筋に肉付けが必要なところだけけれども、二三補足するだけにとどめる。

まず、原子が物質を構成するときの力学は量子力学だということだ。分子の構造は量子力学的に説明されなければならない。最も単純な水素分子の例を見ておこう。水素分子は水素の原子核2個と電子2個から成る力学系である。2つの引力中心のある場での電子の運動に対するシュレーディンガー方程式を解いて記述できる。共に+電気を帯びて反発する2つの原子核を適当な距離に隔て、2個の電子が両者のまわりを運動してとりもって、水素原子が2つあるよりもエネルギー的に低い状態が得られるのだ。これは共有結合の典型で、電子は分子軌道を形成して原子を結合させる。メタン CH_4 でも、C原子の閉殻の外の4個の電子が、波動関数の重ね合わせの性質に基づいて、2sと2pの電子軌道から対称性のよい sp^3 混成軌道を形作り、4個のHの電子を受け入れやすくする—ということが化学で習うことだ…。

このようにエネルギーが低くなるように原子が結びつくと、3次元空間で立体的な構造をとろうとする。分子は物質構成の2次的単位となる。分子のエネルギーは原子と同じように量子化されて、とびとびの離散的な値をとることになる。そこで、分子は原子と同様に、固有の振動数の線スペクトルを放出・吸収する。分光計で物質中にどういう分子が含まれ、どのくらいの量あるか

を分析できるのだ。ここで重要なことは、原子を結合させて分子を構成する力は、原子核に電子を引き付ける力よりも弱いということである。それゆえ分子は壊れやすい。DNAの2重らせんを形成する結合は水素結合と呼ばれるもので、もっと弱い力だ。生体を構成する物質が弱い結合で結びついていて、小さなエネルギーの外的作用で全体の機構が安定を失うことが理解できよう。あなたは絶妙に創られているのだ。われわれはそのことを大切に受け止めなくてはならない。

分子が空間的構造をもつということが、原子には見られないおもしろいエネルギー準位を生み出す。一例として今度は2酸化炭素 CO_2 に注目してみよう。 CO_2 分子の基底状態では、2つの酸素は炭素の両側に直線状の配置をとっている。この棒状の分子は力学的に回転運動をし、運動エネルギーが量子化されて、とびとびのエネルギー準位を生み出す。そのエネルギー間隔は小さくて、振動数の小さい光の放出・吸収を起こす。さらに、Cの両側にいる2つのOが直線方向に伸び縮みする運動と、2つのOが直線方向と垂直な方向に腕を振る振動運動もある。それらの運動は、回転運動よりも大きいエネルギーの、とびとびのエネルギー準位となる。特に腕振り運動のエネルギー準位が放出・吸収する光は赤外線で、地表からの熱放射の電磁波の重要な振動数領域に当たる。それで、地球がこれまで以上の CO_2 の衣を着ると、より多くの CO_2 がその赤外線の吸収・放出を繰り返して、地球の外への熱放射を減らして熱の出入りのバランスを崩す。地球の温暖化を防ぐために CO_2 放出を減らそうという環境問題は、 CO_2 分子の腕振り運動に関係しているのである。

地上の千変万化する物質がヒトの生活にかかわっている。残念ながら、この本でこれ以上話を展開することができない。

9.2 量子力学

物質波

電磁波である光は粒子のようにもふるまい、波動と粒子を区別する古典的な猫像は変更を迫られた—という話を第7章でした。第8章の相対論では、光子の運動量が $p = h\nu/c$ と書けることを見た。すると、光に対するフェルマーの原理 $\delta \int \frac{1}{c} ds = 0$ は、粒子に対する最小作用の原理 $\delta \int p ds = 0$ に統一される。このことに気づいた L.V. ド・ブロイは、電子や陽子や中性子などが、光と同じように、粒子性と波動性を併せ持つ存在であると考えた。光の波長を λ と書けば $\lambda\nu = c$ だから、光子の運動量は $p = h/\lambda$ と書け、運動量 p の光の波長は $\lambda = h/p$ で与えられる。そこで、運動量 p の電子も波長が $\lambda = h/p$ の波としてふるまうと考えるのである。物質波 (ド・ブロイ波) という概念の登場である。

この考えをボーア模型に適用してみよう。電子の運動量 p を質量 m_e と速さ v を用いて $p = m_e v$ と書けば、電子の波の波長は $\lambda = h/m_e v$ ということになる。水素原子中の電子の波は、1周 $2\pi r$ (半径 r) がちょうど波長 λ の整数倍に等しくなれば、あたかも定常波ができたように安定して存在するだろう。整数を n と表わすと、その条件は $2\pi r = n\lambda$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) である。 $\lambda = h/m_e v$ を代入すると $2\pi r = nh/m_e v$ となる。この定常波の条件は、162 ページのボーアの課した量子条件に等しい。物質波の概念はたしかにミクロなモノの本質についているようだ。実際、電子線が波の特徴である回折・干渉を起こすことが実験的に検証され、電子が波動性をもつことが確認された。第7章の分解能の話のところ、ミクロの世界を観察する電子顕微鏡があるのではないかとあなたに促されたけれども、電子が非常に短い波長の波動性をもつから、分解能のよい顕微鏡として働くのである。

シュレーディンガー方程式

というわけで、電子のようなミクロなモノに対する力学は、物質波の概念を含んだものにちがいない。1926年にE. シュレーディンガーが、波としてふるまうモノの運動を記述する波動方程式を見出した。その波動力学はW. ハイゼンベルグ等によって発展させられた行列力学と同等であることが証明されて、ここに量子力学が誕生した。さっそくそのシュレーディンガー方程式を見よう。波としてのモノのふるまいが、次の運動方程式で決定されるのである。

$$\text{シュレーディンガー方程式} \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi. \quad (9.4)$$

Ψ (ブサイ)を波動関数と呼び、右辺の \hat{H} をハミルトニアンと呼ぶ。 \hbar はこれまでと同じ $\hbar = h/2\pi$ である。 \hat{H} は、後で見えるように、波動関数 Ψ にかかって数学的演算を行なう形に表現される。シュレーディンガー方程式(9.4)は、モノの波動表現である波動関数 Ψ が時間 t と伴にどのように変化するかを規定し、右辺のハミルトニアン \hat{H} が対象とする物理系の具体的な運動の仕方を規定して、それを表現する波動関数の形を決定する。方程式(9.4)を解いて得られる波動関数 Ψ に、モノがどのような運動状態にあるかのすべての情報が書き込まれることになる。 \hat{H} は、古典力学のハミルトニアンと同じく、ポテンシャル関数で書ける力の場では全エネルギーを意味する。

シュレーディンガー方程式をよく見ると、数学の虚数 i が出現している。 i は2乗して -1 になるという例のものだ。すなわち $i^2 = -1$ 。したがって、モノの運動状態を表現する波動関数は一般に複素数になる。前に「観測される物理量は実数だ」と言ったことと矛盾するようにあなたは思うかもしれないけれど、そのこ

と矛盾しないことが追いついて分かるだろう。

ミクロなモノは粒子性と波動性をもち、素朴なイメージの粒子ではない。これまで出てきた「粒子」という言葉は、捉え直されなければならない。しかし、今でも素粒子や反粒子などという呼び名が使われている。これから使う「粒子」という言葉は、そのような量子力学的にふるまうモノを指す。

調和振動子の例

第4章で見た1次元の単振動を例にとりて考えよう。単振動をする粒子を調和振動子と呼ぶ。第4章で話したように、復元力があって粒子が平衡点付近で微小な周期運動する場合、その運動はこの調和振動子で近似することができる。結晶を組んでいる原子の熱運動や、光子などの素粒子の存在する場合は、近似的に調和振動子の集まりとして記述することができるので、この例はとても有用だ。古典力学では調和振動子の全エネルギーを意味するハミルトニアン H は、(??) 式のように書けた。量子力学ではそのハミルトニアンが、次のように数学的な演算を命じる演算子というものに変身する。

$$1 \text{次元調和振動子} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_o} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2. \quad (9.5)$$

この式を古典論の(??)式と比べれば、第1項が運動エネルギーを表現していることが分かる(ここで m_o は調和振動子の質量)。その $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ は右にくる波動関数を x で2度微分しなさいという指示を与えている。だから、 x 方向の運動量 \hat{p}_x が次のような演算子(x での1次微分)で与えられるのである。

$$x \text{方向の運動量} \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}. \quad (9.6)$$

量子力学の特徴は、このように物理量が演算子で書かれるところにある。1次元調和振動子のシュレーディンガー方程式を書けば、 $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_o} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \Psi$ となる。波動関数は座標 x と時間 t を変数とする関数 ($\Psi(x, t)$) である。右辺には、 $\partial^2 \Psi(x, t) / \partial x^2$ という項が出てくる。これは第4章の波動方程式(??)の右辺と同じ形だ。シュレーディンガー方程式は、左辺が t について1次の微分になっているけれども、やはり波動方程式なのだ。

それを具体的に見ていこう。ハミルトニアン第2項の k を0としてポテンシャルの井戸をなくすと、力が働かなくて、粒子は自由に運動することになる。エネルギー E を保存する粒子は、一定の大きさの運動量 p で飛んで行かろう。シュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_o} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ は、時間についての式 $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi$ と座標 x についての式 $-\frac{\hbar^2}{2m_o} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi$ とに分かれる。ここで $\frac{\partial e^{at}}{\partial t} = ae^{at}$ を思い出せば、 $\Psi = e^{-i(E/\hbar)t}$ なら前の式を満足する。後ろの式は $p^2/2m_o = E$ という関係を表現しているわけで、 $\Psi = e^{i(p/\hbar)x}$ であればよい。すなわち、自由運動をしている粒子の波動関数 $\Psi(x, t)$ が $e^{-i\{(E/\hbar)t - (p/\hbar)x\}}$ と得られた。

物質波の波長 λ は $\lambda = h/p$ であったから、 $p/\hbar = 2\pi/\lambda$ となる。この物質波の振動数 ν を使ってエネルギーは $E = h\nu$ と書けるであろう。 ν の代わりにその逆数である周期 T で表わせば、 $E/\hbar = 2\pi/T$ が得られる。結局、波動関数は $e^{-i2\pi(t/T - x/\lambda)}$ と表わすことができる。ここでもう一度数学の教科書の助けを借りると、 $e^{-ix} = \cos x - i \sin x$ と書けることが知られる。波動関数 $\Psi(x, t)$ は \cos 波と \sin 波の和で表わせ、(??)と同じく $\sin\{2\pi(t/T - x/\lambda)\}$ のような波の形をしているのだ。

こうして、一定の運動量で飛んでいる粒子の波動関数が波であることが確かめられた。ここまでの話をがまん強く聞いたあな

たは、シュレーディンガー方程式の1つを解いたことになる。

1次元調和振動子の話に戻ろう。粒子が2次曲線 $\frac{1}{2}kx^2$ で表わせるポテンシャルの井戸の中に閉じ込められている場合には、粒子は井戸の斜面のあるところまで登ると勢いが尽きて、また底の方へ戻る往復運動をすることになる。振動である。この振動は、波動関数 $\Psi(x,t)$ で井戸の中に局在する波として記述される。ちょうどギター弦で波が定常波になって振動しているように似ている。その定常波は、弦の長さや質量および弦の張り具合に応じた固有の振動数で振動するのであった。同じように調和振動子の物質波は、質量 m_0 と井戸の斜面の傾斜を表現する k の値とで決まる固有の振動数 ν の振動をする。そのエネルギーは光子と同じように $h\nu$ と表わされ、倍振動は整数 n を用いて n 倍のエネルギー $nh\nu$ をもつ。ただし量子力学的な補正が必要である。ミクロな調和振動子は、振動が止んでもじっとしていることができず、平衡点付近で揺らぐような運動をする。その運動エネルギーは $\frac{1}{2}h\nu$ である。運動エネルギーが0の静止状態になれないということだ。だから、絶対0度の物質も揺らぎの運動エネルギーをもつ。ということで、1次元調和振動子のエネルギーは、正しくは $(n+1/2)h\nu$ ということになる。一般には、粒子の状態は多数の固有振動の重ね合わせとして表現される。波動関数が文字通り波の形をしていることが効果をもつのである。

シュレーディンガー方程式とそれが与える波動関数についてある程度感触がつかめただろう。ミクロなモノがポテンシャルの井戸の中に閉じ込められた場合、シュレーディンガー方程式は、波動関数が固有振動の定常波に相当して、エネルギーがとびとびの固有の値をとるときに成り立ち、それ以外の解をもたない。連続的などんな値のエネルギーでも解があるのではない。

原子中電子に対するシュレーディンガー方程式

ここで原子中電子の運動の話に帰ろう。個々の電子は平均的なポテンシャルの井戸の中を運動しているのであった。そのポテンシャル関数は、近似的に中心の原子核からの距離 r の関数 $U(r)$ として表現できる。電子は 3 次元空間を運動するから 3 つの位置座標 (x, y, z) が必要になり、ハミルトニアンは次のように表わされる。

$$\text{原子中の電子} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(r). \quad (9.7)$$

ポテンシャルが r だけで書かれているので、第 1 項も 4 ページの球座標 (r, θ, ϕ) に変換すればシュレーディンガー方程式が解きやすい。この電子はエネルギー E_{nl} の定まった定常状態にあるのだった。すると上の例で見たように、波動関数の時間 t に関する部分は、 $e^{-i(E_{nl}/\hbar)t}$ のように書いて、空間座標から切り離すことができる。すなわち、波動関数を $\Psi = \psi(r, \theta, \phi)e^{-i(E_{nl}/\hbar)t}$ のように書くことができる。

原子中電子の定常状態に対するシュレーディンガー方程式は、次のような位置座標に関する方程式になる。

$$\hat{H} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = E_{nl} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi). \quad (9.8)$$

この型の方程式は固有値方程式と呼ばれ、とびとびの固有の値の解(固有値)を与える。今の場合、固有値 E_{nl} はエネルギーである。方程式(9.8)を解くと、一連のとびとびのエネルギー固有値 E_{nl} と、それぞれの固有値に対応する波動関数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ の形が得られるのである。その上この方程式は、波動関数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ の形を自動的に 3 つの整数 (n, l, m) で表現するようにできている。しかも、エネルギー E_{nl} と角運動量 (L, L_z) が (n, l, m) で決

まるようになっているのである。それらがどのような値をとるかは既に前節で話した。波動関数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ が複素数でも、観測量 (E_{nl}, L, L_z) が実数であることに注意しよう。

波動関数の解釈

量子力学が教えるモノのふるまいは、古典力学で培われたわれわれの常識とちがう奇妙なものである。ここでは上に出た波動関数をどう解釈すればよいかを簡単に話そう。

シュレーディンガー方程式 (9.8) は、電子の位置をどのように決めているのであろうか。複素数 $\psi = A + iB$ から実数値を得るのに、絶対値の2乗 $|\psi|^2 = A^2 + B^2$ を計算するやり方がある。同じやり方で、波動関数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ は、電子を位置 (r, θ, ϕ) に見出す確率をその絶対値の2乗 $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ で与えるのである。そして、 $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ を空間全体に渡って足し上げれば1個の電子の見つかる確率が1になるように、関数の係数を決める。量子力学は確率的な解釈を伴うことになる。しかし、原子中電子を電子雲でイメージするのは正しくない。教科書に描かれている1sや2pといった軌道の図は、それぞれの位置に電子を見つける確率を表現しているにすぎない。陽子と中性子は内部構造をもつことが知られている。他方、電子は内部構造をもたないと通常考えられていて、観測によれば、水素の原子核となる陽子の電荷の広がりが 10^{-15}m 程度であるのに対して、電子のそれは 10^{-18}m 程度より小さい。電子は、極めて小さなモノとして空間を運動していることになる。

電子の位置を確定することの困難さは、ハイゼンベルグの見つけた不確定性関係から来ている。運動量 p を $p \pm \Delta p$ の範囲に、位置座標 x を $x \pm \Delta x$ の範囲に確定しようとしても、積 $\Delta p \Delta x$

を $\hbar/2$ よりも小さくすることはできないのである。

$$\text{不確定性関係 } \Delta p \Delta x \geq \hbar/2. \quad (9.9)$$

ミクロの世界で運動量と位置とを同時に確定することはできないのだ。先ほど自由運動をしているモノ考えた際、運動量の確定した波動関数を得たが、そこではモノの存在確率は広い空間全体に散らばっていて、どこにいるか言えないのである。原子中電子もエネルギーと角運動量の確定した軌道を考えているとき、その位置座標は確定できない。しかし、古典力学的現象では、ここで問題になっているスケールは、測定する位置座標の誤差に隠れてしまうほど小さい。だから古典力学では、運動量と位置とを同時に確定できるのである。

一般に量子力学的状態はさまざまな状態の重ね合わせとして記述できるが、観測するとそのうちのどれか 1 つの状態に収束するということが起きる。ヤングの実験で干渉縞ができるのは、電磁波が波として同時に 2 つのスリットを通過するからである。もし 1 つずつの光子についてどちらのスリットを通ったか測定すれば、干渉縞は生じない。観測がミクロな量子力学的な状態に影響するという、それまで考えられなかった新しい事態がここにある。観測の問題は精妙な議論の必要な問題であり、現在も議論が重ねられている。これ以上深入りすることは控えよう。

相対論的量子力学

ここまで原子中電子の運動を考えるのに相対論を考慮に入れなかった。それは、電子ぐらいの質量のものが 10^{-10}m 程度の空間を運動する速さは光速 c に比べて小さいからであった。しかし水素原子のスペクトルを精密に測定すると、相対論的な効果が工

エネルギーを微妙に変えていることが分かる。一般的な記述には当然相対論的な量子力学が必要である。

電子を記述する相対論的な波動方程式を導いたのは、P.A.M. ディラックである。ディラック方程式は、電子が $\frac{1}{2}\hbar$ のスピンをもつことを記述しているなど、成功を収めた。ところがディラック方程式は、自由電子に対して、正のエネルギー準位と同時に負のエネルギー準位も解として与える。最初これは難点だと考えられたが、真空とはこれら負のエネルギー準位が埋め尽くされた状態だというアイデアが生まれ、むしろ積極的な意味をもつことになった。電子で埋め尽くされた負のエネルギー準位から1つの電子が正のエネルギー準位に移れば、その空孔は正のエネルギーと正の電荷をもつ粒子として観測されるはずなのだ。実際に電子とその粒子の対生成が観測される。その粒子は電子の反粒子、すなわち陽電子である。陽電子は、原子核が陽子数を減らす β 崩壊でも観測される。その後、電子と同じくスピン $\frac{1}{2}\hbar$ の陽子や中性子などでも反粒子が見つかり、反粒子の存在が一般的なことになった。

こうして、真空が何もない状態ではないこと、むしろ粒子と反粒子を生み出す可能性をもつ場であることが明らかになった。今日では、相対論的量子力学は相対論的な場の量子論へと発展して、素粒子研究の手段となっている。

9.3 原子核から素粒子へ

・原子核

既に見たように、原子の構成要素である原子核はそれ自身内部構造をもつ。ここまで眠っていた原子核に起きてもらって話

を聴こう。原子の原子番号 Z は原子核にある陽子の数のことであつた。中性子の数 N を加えた $Z + N$ をその原子核の質量数という。原子核を特定するのに、原子番号の代わりに元素記号を用い、左肩に質量数を書くのが習慣である。例えば、陽子数 6 で中性子数 8 の原子核を ^{14}C と書く。陽子数が等しく中性子数の異なる原子核を同位体という。ある元素が何個の中性をもつかには自由度があるけれども、結合エネルギーを最も得する同位体の存在比率が大きい。炭素元素の場合 99% 近くが ^{12}C で、1% 余りの ^{13}C とごく微量の ^{14}C などが存在する。

陽子と中性子は同じくらいの質量をもち、量子数が違うだけの同じ粒子と見る見方が近似的に成り立つ。原子核を構成する粒子という意味で、その粒子を核子と呼ぶ。 10^{-14}m 程度の大きさの原子核に核子を閉じ込めるのは、核子間に働く核力であり、近接する陽子間に働く電氣的斥力を圧倒するほど強い。核力の特徴は、強くて力の及ぶ距離が短いことである。原子核は、まわりを運動している電子に電気力だけを及ぼす。

原子核はもちろん量子力学的な物理系だ。それゆえ、原子核も原子や分子と同じように、とびとびのエネルギーの状態をとる。違いは、核力が大変強く原子核の結合エネルギーが原子のそれに比べて圧倒的に大きく、エネルギー準位を測る単位が 10 万倍も大きいことである。原子核を励起させるには、原子を励起させるエネルギーの 10 万倍ものエネルギーが要る。だから、原子が励起したり、別の原子と反応するぐらいの現象では、原子核は眠っているのである。

原子核の結合エネルギーが大きいことは、アインシュタインのあの静止エネルギーと質量の関係式 $E_0 = mc^2$ を通して、質量に現われる。原子核が、強い結合をして低いエネルギー状態にあれ

ば、静止エネルギー E_0 が小さいということである。結合によるエネルギーの低下が ΔE_0 あれば、原子核の質量は $\Delta m = \Delta E_0/c^2$ ほど小さくなる。原子核は、陽子と中性子の集合体であるが、陽子と中性子の質量の総和よりも小さい質量になるのである。これを原子核の質量欠損という。その質量欠損は、実際に観測にかかるほど大きい。他方、原子や分子では、問題にするほどの質量欠損はない。

おもしろいことに、原子における原子核のような中心力を及ぼすモノは何もないのに、原子核のエネルギー準位のおおよそが殻模型で理解できることである。原子の場合とちがう効果があって、軌道は全角運動量 $J = L + s$ の大きさごとに分かれ、軌道の順番が異なるけれども、とにかく $1s_{j=1/2}$, $2p_{j=3/2}$, $2p_{j=5/2}$ といった軌道を考えることができる。原子核でもパウリの原理が成り立ち、陽子と中性子はその軌道を下から順番に占有しようとするのである。原子核で殻模型が成立するのは、多数の核子が相互作用する多体系を平均的な力の場での運動として近似できるからである。ただし、平均的な力の場にとり込めなかったかなり強い核子間相互作用が残っていて、原子核はなおその残留相互作用を及ぼしあう核子の多体系である。原子核が全体として変形して回転したり振動したりする運動が現われる。

α 崩壊と β 崩壊

原子核のあるものは放射線を発してその存在をアピールする。3種を区別するために名づけられた α 線・ β 線・ γ 線という呼び名が今でも使われる。原子核から出てくる光の振動数は非常に大きく高エネルギーである。その電磁波が γ 線だ。 α 線が ${}^4\text{He}$ の原子核だという話は既にした。有名なのは原子番号が 84 で質量数が 210 の ${}^{210}\text{Po}$ である。キュリー夫妻がこの原子核が α 崩壊

して鉛 ^{206}Pb になることを見つけて、この原子番号 84 の元素をキュリー夫人の故国ポーランドにちなんでポロニウムと名付けた。原子核反応として書くと $^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + ^4\text{He}$ である。

原子核の β 崩壊で放射される β^- は電子 e^- にはかならない。 β^- 崩壊にはニュートリノ $\bar{\nu}_e$ という極めて質量の小さい素粒子が伴う。これは中性子 n が陽子 p に変化する素粒子反応、すなわち $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ である。この反応で、陽子数 Z で中性子数 N の原子核は、陽子数 $Z+1$ で中性子数 $N-1$ の原子核に変わる。例えば、 $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + e^- + \bar{\nu}_e$ がある。 ^{14}C は非常に小さい確率で β 崩壊するので、物質中の ^{14}C の半分が ^{14}N に変わるのに 5730 年かかる。植物にとり込まれた ^{14}C の β 崩壊を利用して年代測定ができる—という話を耳にしたことがあるだろう。 β 崩壊には陽子が中性子に変わる反応もある。 $p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$ だ。ここで e^+ と書いたのは電子の反粒子つまり陽電子で、上で $\bar{\nu}_e$ と書いたのはニュートリノ ν_e の反粒子である。

核分裂と核融合

あなたはもう 2 つ目覚ましい核反応を知っているだろう。原子爆弾と水素爆弾の核反応のことだ。ここまでの話からあなたは、原子核で起きることだから、原子爆弾とか原子力という言い方よりも、核兵器や核エネルギーという言葉の方が適切なことに気づくだろう。

いわゆる原子力発電は、核分裂の際に解放されるエネルギーを利用する。第 2 次世界大戦の直前 1938 年に、原子番号 92 のウラン元素 U に中性子を当てると、原子番号 56 のバリウム (Ba) 元素が生成することが発見された。この反応で出来る片割れのクリプトン (Kr) と何個かの中性子まで含めて反応式を書けば、 $\text{U} + n \rightarrow \text{Ba} + \text{Kr} + n + n + \dots$ である。この核分裂で生成さ

れる Ba と Kr の原子核と出てくる中性子の質量を合計したものは、元の U の質量よりも小さい。先ほど話した質量欠損が顔を出しているのだ。静止エネルギーと質量の等価関係 $E_0 = mc^2$ によって、今度は、質量差がエネルギーとして出現する。核分裂で質量が Δm ほど減少すれば、 $\Delta m \times c^2$ のエネルギーが生成物の運動エネルギーになる。

この核分裂の主演は ^{235}U である。1 個の ^{235}U の核分裂で解放されるエネルギーは、1 個の炭素原子を燃やして得られるエネルギーの 5000 万倍もある。核エネルギーが化学エネルギーに比べてどんなに大きいものか分かる。化学反応では質量変化は問題にならないが、核反応ではエネルギー差が質量差として観測されるほどになることを確認しておこう。 ^{235}U などの核分裂で実用的に重要なことは、核分裂で出る中性子が別の核の分裂を次々に引き起こすという連鎖反応である。中性子は、電荷を持たないので、力を受けずに別の核に近づけるのである。核エネルギーを平和的に利用するには、核分裂の連鎖反応を安全に制御し、生成される放射性原子核をどのように処理するかという問題を解決しなければならない。しかし、その核分裂を利用してヒトは原子爆弾を作り、20 万人もの人命を奪った。

不幸な水爆の話はやめて、自然界で起きる核融合を語ろう。陽子と中性子が集まってしだいに核子数の多い原子核をつくるとき、鉄の原子核付近で核子が最も強く結合し、1 核子当たりの結合エネルギーが最も大きくなる。それよりさらに核子数が増えると、陽子間の斥力によるエネルギー損失も増えて、1 核子当たりの結合エネルギーが減少するようになる。だから、ウランのような重い原子核が中ぐらいの重さの 2 つの原子核に分裂すると、より低いエネルギー状態になって余分のエネルギーが解放され

るのである。逆に軽い原子核が鉄ぐらいまでの原子核に融合していく場合にも、余分になったエネルギーが運動エネルギーとして現われる。原子番号の初めの方では、 ${}^4\text{He}$ で核子の結合が特に強く、 ${}^4\text{He}$ が最も質量の減った原子核である。それで、 ${}^4\text{He}$ を生じる ${}^2\text{H} + {}^3\text{H} \rightarrow {}^4\text{He} + \text{n}$ などの核融合反応で大きなエネルギーが解放される。しかし核融合反応は、+電荷をもつ原子核どうしを衝突させて反応させなければならないので、高温高密度にしなければならない。大量の質量の集中した星では、重力のエネルギーによって内部にちょうどそのような炉が形成され、核融合反応が始まる。それによって質量としてあったエネルギーの一部が解放され、われわれの太陽表面を絶対温度 6000 度の高温にする。そうして放射される光が地球に到達してヒトは生かされている。

・素粒子

原子や分子を対象としているときは原子核と電子だけを考えればよかった。ところが原子核をよく観察すると、ニュートリノや陽電子などそれまで知られていなかった素粒子の存在が明らかになってきた。そういう中で 1935 年湯川秀樹は、核子間の核力がまだ見つからない粒子 (中間子) の媒介によって生み出される—という中間子論を発表した。この頃から中間子をはじめ新しい素粒子が続々と発見され、素粒子の数が増加していった。そして多数になった素粒子を分類することが行われ、素粒子の間に働く力も整理して理解されるようになった。重力と電磁気力に加えてあと 2 つの力がある。陽子や中性子などの素粒子に働く力を、強い力と呼んでいる。核子を結合させて原子核を形成する核力はこの力だ。電子はまた別種の弱い力で相互作用する素粒子の仲間である。 β 崩壊はこの弱い力によって起きる。

間もなく素粒子もまた内部構造をもつという議論になり、それ

が洗練されていった。多種の素粒子が少数の基本粒子から構成されていると理解されるようになった。6種のクォークと呼ばれる基本粒子があるという話は、小林誠・益川敏英理論の話聞いてあなたの記憶に新しいだろう。さらに、4つの基本的な力を統一して理解できるように、素粒子の描像を組み立てることが進んでいる。それが宇宙論と密接に関連していることを前章で見た。そこでは真空の相転移という話も出たが、それは南部陽一郎の、素粒子の質量の生成を説明する「自発的対称性の破れ」という理論に端を発している。現代の素粒子物理学がこのように理論を発展させつつある一方で、素粒子を実験的に観測するには、高エネルギーの素粒子反応を起こさなければならない。そのために粒子を高エネルギーつまり高速で飛ばす加速器が建設されてきた。スイスとフランスの国境にある CERN 研究所の加速器は円周 27km もある巨大なもので、新しい実験結果が期待をもって待たれている。

素粒子物理学はこのように、理論と実験の両面から進展中である。しかしここでも、その最近の成果を適切に語ることは浅学の身には荷が勝ちすぎる。この辺でペンを擱こう。