

原子構造 —スィハイリーベーぼくのふね—

多粒子系の取扱い

二つの粒子の運動を考える。それぞれの質量を m_1, m_2 , 座標を \vec{r}_1, \vec{r}_2 , 運動量を \vec{p}_1, \vec{p}_2 とし, 全体としての位置エネルギーを $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ と表せば, この系のハミルトニアンは

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

で与えられる。これを量子力学で考えるとハミルトニアン演算子は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \left(\Delta_{1,2} = \frac{\partial^2}{\partial x_{1,2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{1,2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{1,2}^2} \right)$$

となり, シュレーディンガー方程式が以下ようになる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{H} \Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

さらに粒子の数が N 個まで増えれば, ハミルトニアン演算子は

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \right) \Delta_k + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

で与えられ, 系を表す波動関数は一つの時間 t と N 個の座標ベクトル $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$, すなわち合計 $1+3N$ 個の変数を持つ複雑な関数になる, $\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. $N=2$ でも, 特殊な場合を除いて, シュレーディンガー方程式を数学的に解くことは困難であり, 一般の N では何らかの近似を導入せざるを得ない。シュレーディンガー方程式が解ける特殊な例を紹介する。

2 粒子で, かつ位置エネルギーが相対座標 $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ だけに依存する場合

まず, 古典力学の場合で, 重心座標 $\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}$ と相対座標 $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ を導入する。全質量 $M = m_1 + m_2$ と換算質量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ を定義すると, 運動エネルギーは

$$\begin{aligned} \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} &= \frac{m_1}{2}(\dot{\vec{r}}_1)^2 + \frac{m_2}{2}(\dot{\vec{r}}_2)^2 = \frac{m_1 + m_2}{2}(\dot{\vec{R}})^2 + \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)}(\dot{\vec{r}})^2 \\ &= \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \quad (\vec{P} = M\dot{\vec{R}}, \quad \vec{p} = \mu\dot{\vec{r}}) \end{aligned}$$

と書ける。これを量子力学に移行させれば, シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, \vec{R}, \vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r + V(\vec{r}) \right] \Psi(t, \vec{R}, \vec{r})$$

となり, $\Psi(t, \vec{R}, \vec{r}) = \psi(t, \vec{R})\phi(t, \vec{r})$ と変数分離して代入することで,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \phi(t, \vec{r}) + \psi(t, \vec{R}) i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R \psi \right] \phi + \psi \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r + V(\vec{r}) \right] \phi$$

が得られる。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R \psi = E_1 \psi, \quad i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r + V(\vec{r}) \right] \phi = E_2 \phi$$

を満たす ψ, ϕ から、全体のエネルギー $E_1 + E_2$ 、波動関数 $E_1 + E_2$ を得ることができる。それぞれは1粒子のシュレーディンガー方程式となっている。陽子と電子からなら水素原子を取り扱う際にも、実はこの操作を前提とした上で陽子の質量が電子の質量よりもはるかに大きい(約2千倍)ことを用い $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \cong m_e$ とした後者のシュレーディンガー方程式だけを考えた。(前者は自由粒子のシュレーディンガー方程式と一致し、水素原子全体としての運動を表す。)

粒子間に相互作用が働かない場合

このとき、位置エネルギーは個々の粒子の位置エネルギーの和で表される。

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) + \dots + V_N(\vec{r}_N)$$

シュレーディンガー方程式が変数分離できて、 $\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(t, \vec{r}_1)\phi_2(t, \vec{r}_2) \cdots \phi_N(t, \vec{r}_N)$ と置くと

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &= \left(i\hbar \frac{\partial \phi_1}{\partial t} \right) \phi_2 \cdots \phi_N + \phi_1 \left(i\hbar \frac{\partial \phi_2}{\partial t} \right) \phi_3 \cdots \phi_N + \dots + \phi_1 \phi_2 \cdots \phi_{N-1} \left(i\hbar \frac{\partial \phi_N}{\partial t} \right) \\ & \hat{H} \Psi(t_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \phi_1 + V_1 \phi_1 \right) \phi_2 \cdots \phi_N + \phi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \phi_2 + V_2 \phi_2 \right) \phi_3 \cdots \phi_N \\ & \quad + \dots + \phi_1 \phi_2 \cdots \phi_{N-1} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_N \phi_N + V_N \phi_N \right) \end{aligned}$$

これより、各 ϕ_k が1粒子のシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \phi_k}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_k \phi_k + V_k \phi_k = E_k \phi_k$$

の解ならば、系全体のエネルギーは

$$E_{tot} = E_1 + E_2 + \dots + E_N$$

で与えられ、波動関数は各々の積である $\phi_1(t, \vec{r}_1)\phi_2(t, \vec{r}_2) \cdots \phi_N(t, \vec{r}_N)$ となる。

スピンと統計の関係

複数個の同じ種類の粒子からなる系を考える。ここで同じ種類ということは質量や電荷、その他の性質が全く同じであることを意味する。例えば、ボールや石ころのようなマクロな粒子ではその形やキズなどによって区別することができる。しかし、電子のようなミクロな粒子は質量、電荷、スピンの大きさ、その他の数少ない性質しか持たないので、それらが全て同じであれば見分けが付かない。そのため、ある粒子と別の粒子を区別するには、その粒子の運動を時間とともに観測し続けなければならない。それは古典力学では原理的には可能であるが、量子力学では不確定性原理によって位置と運動量を同時に正確に測定することはできないため、同じ種類の粒子どうしを入れ替えても区別できない。

N 個の同種粒子からなる系の波動関数を $\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ とし、粒子 1 と 2 を入れ替える演算子を P_{12} とする。

$$P_{12}\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(t, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

量子力学では同じ種類の粒子どうしを入れ替えても区別できないので、ここで現れた波動関数は元の波動関数と同じ状態を記述するべきなので、元の波動関数の定数倍でなければならない。

$$\Psi(t, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = C\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

粒子 1 と 2 の入れ替えを 2 回行うことは、何もしないことと同じなので

$$P_{12}(P_{12}\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)) = P_{12}C\Psi(t, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = C^2\Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

この結果から $C = \pm 1$ 。すなわち、同種粒子の入れ替えによって波動関数は

$$\text{対称: } \Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(t, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

$$\text{反対称: } \Psi(t, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(t, \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

のいずれかになる。ここでは粒子 1 と 2 の入れ替えを考えたが、任意の二つの粒子の入れ替えで同様である。入れ替えで対称となる粒子をボーズ粒子、反対称となる粒子をフェルミ粒子という。粒子のスピンの固有角運動量が整数の場合はボーズ粒子、半奇数の場合はフェルミ粒子となることが相対論的場の量子論で証明されている。これをスピンと統計の関係という。

	粒子の入替	スピン	例
ボーズ粒子	対称	整数	光子, α 粒子 (質量数 4 のヘリウム原子核)
フェルミ粒子	反対称	半奇数	電子, 陽子, 中性子

電子などのフェルミ粒子の場合、この関係から重要な結果が出てくる。電子 2 個からなる系を考えてみよう。時間と位置以外に、その粒子の状態を指定する量子数 (スピンの z 成分など) も考慮して、それをまとめて λ と記す。この系の波動関数を

$$\Psi(t; \vec{r}_1, \lambda_1; \vec{r}_2, \lambda_2)$$

と表す。スピンと統計の関係により、粒子を入れ替えに対し波動関数は反対称なので

$$\Psi(t; \vec{r}_1, \lambda_1; \vec{r}_2, \lambda_2) = -\Psi(t; \vec{r}_2, \lambda_2; \vec{r}_1, \lambda_1)$$

ここで $\vec{r}_1 = \vec{r}_2, \lambda_1 = \lambda_2$ ならば、波動関数は自分自身にマイナスを掛けたものと等しいので 0 になる。これは、フェルミ粒子は位置や量子数が同じ状態には複数の粒子が存在できないことを意味する。これをパウリの排他律といい、原子、分子の性質を決定する上で重要な意味を持つ。

ボーズ粒子の場合は同じ位置、同じ状態にいくつでも粒子が存在することができる。非常に多数の粒子からなる系で、たとえば系の温度を下げていくと粒子は可能なかぎりエネルギーの低い状態に移ろうとするので、最もエネルギーの低い状態に多くの粒子が集中する。そのような状態をボーズ・アインシュタイン凝縮といい、低温物理などでは重要になる。

原子構造と周期律表

前章までに考察した水素型原子の系を復習すると、そのエネルギー固有状態の波動関数は球座標を用いて以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= C_{nlm} R_{nl}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) S(s_z) \\ &\quad (C_{nlm} \text{ は規格化定数, } Y_{\ell}^m \text{ は球面調和関数, } S \text{ は電子のスピン状態}) \\ \hat{s}_z &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ にとって } S(+\frac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad S(-\frac{1}{2}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ R_{nl}(r) &= e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{Zr}{na_0}\right)^{\ell} L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \quad (L_p^q \text{ はラゲールの陪多項式}) \\ E_n &= -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{(a_0/Z)} \frac{1}{n^2}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (Z \text{ は原子番号, } m \text{ は電子質量, } e \text{ は電気素量})\end{aligned}$$

系の状態は量子数 n, ℓ, m で決定され、 n を主量子数、 ℓ を方位量子数、 m を磁気量子数という。それぞれのとりうる範囲は以下のとおりである。

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, \dots \quad (\text{正の整数}) \\ \ell &= 0, 1, \dots, n-1 \quad (0 \text{ 以上 } n-1 \text{ までの整数}) \\ m &= -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell \quad (-\ell \text{ から } \ell \text{ までの整数})\end{aligned}$$

エネルギーの値は主量子数 n だけに依存している。一つの n につき ℓ が 0 から $n-1$ まで、各 ℓ の値につき m が $-\ell$ から ℓ までをとりうるので

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n(n-1) + n = n^2$$

さらに電子のスピン成分は $\pm 1/2$ のいずれかなので、主量子数の値 n に対して $2n^2$ 個の状態が縮退していることになる。方位量子数 ℓ の値によって電子の取る軌道に以下の名前がついている。

ℓ	0	1	2	3	4	...
軌道	s	p	d	f	g	...

これに主量子数を頭につけて、 $1s, 3p, 4d$ の様によばれる。エネルギーの低い状態から、並べていくと右の表のようになる。

原子番号 Z の原子核は $+Ze$ の電荷を持っている。これに電子を一つ一つ加えていくことを考えよう。まず第一近似として電子間の相互作用を無視することにする。電子はなるべく低いエネルギー状態になろうとするので、最初の電子は $1s$ 状態になる。2個目の電子は、スピンの向きを最初の電子と逆にとることで同じ $1s$ 状態に入ることができる。これを $(1s)^2$ と記す。(一つだけの場合は $(1s)$ 。)

n	ℓ	軌道名	状態数
1	0	$1s$	2
2	0	$2s$	2
	1	$2p$	6
3	0	$3s$	2
	1	$3p$	6
	2	$3d$	10
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

3個目の電子は、パウリの排他律によって $1s$ 状態に入ることはできないので、次にエネルギーの低い $n=2$ の状態に行かざるを得ない。 $2s$ と $2p$ は、ここまでの取扱いでは同じエネルギーの状態だが、ここで電子間の相互作用を考慮すると $2s$ の方がエネルギーが低くなる。一般に、 ℓ の大きな状態はそれだけ大きな角運動量を持つので ℓ がより小さい状態に比べて原子核の近くに存在しにくい。原子核を ℓ がより小さい状態の電子が取り囲むようになり、そのため原子核の電荷が部分的に遮蔽され、 ℓ の大きな状態に働く電気力は減少される。そのため ℓ の大きな状態がとりうるエネルギー

の値が大きくなるのである。よって、3個目の電子は $2s$ へ、4個目の電子は3個目の電子とスピンの向きを変えてやはり $2s$ へ入る。5番目の電子は次にエネルギーの低い $2p$ へ入る。 $l=1$ の p 状態は $2l+1=3$ 重に縮退しており、さらにスピンの向きによってそれぞれ2重の縮退があるので、計6個の電子が入ることができる。次はさらに $3s, 3p, 3d, \dots$ という順に電子が入り、電子の電荷の合計が $-Ze$ になって、原子全体で電氣的に中性になるまで電子を入れることができる。

このように考えていって $Z=18$ のArまでは周期律表の並びが上手く説明できる。しかし、 $Z=18$ のKは、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)$ と予想されるのに、実際は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)$ であって、 $3d$ よりも $4s$ の方に先に電子が入っている。これは $3d$ 状態と $4s$ 状態のエネルギーの値が非常に近く、かつ $4s$ の方がややエネルギーが低いためである。(これを定量的に説明するには複雑な計算を必要とするので、ここで詳細には立ち入らない。)この事実が周期律表の第4周期以降に遷移元素が入る原因となっている。

元素の化学的性質は、電子の結びつきによって概ね決まる。ある主量子数 n に対し、その n に関する軌道(ns, np など)が全て電子で詰まっている状態を閉殻というが、これは非常に安定な状態である。閉殻になっていない不完全な軌道にある電子が元素の化学的性質の大部分を決めると考えられる。このため、不完全な殻の状態が似ているLiとNa(ともに外の s 軌道に電子が一つ存在)、FとCl

(ともに外の p 軌道で電子が一つ埋まっていない)などが似たような化学的性質を示すことになる。周期律表は元々似たような化学的性質をもつ元素を分類したものであり、量子力学が生まれる以前から存在していたが、量子力学を用いることによって自然な説明を与えることができる。

Z	元素	電子の状態
1	H	$(1s)$
2	He	$(1s)^2$
3	Li	$(1s)^2(2s)$
4	Be	$(1s)^2(2s)^2$
5	B	$(1s)^2(2s)^2(2p)$
6	C	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
7	N	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
8	O	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
9	F	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
10	Ne	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$
11	Na	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)$
	⋮	⋮
18	Ar	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$
19	K	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)$
20	Ca	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2$
21	Sc	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)$
	⋮	⋮