

原子物理学的世界像

佐 藤 均

—Quantenphysik—

Irgendeine denkökonomische Beschreibung zur
mikroskopischen Weltanschauung

von Hitoshi Sato

17世紀にすでに Isaac Newton は「光学」の中で彼の物質哲学的統一像を打ち出し次の様に述べている¹⁾：「自然界には物体粒子を非常に強いけん引により密着させうる作因が存在するがそれを見出すのが実験哲学の任務である。

物質の最小粒子は最強のけん引によって凝集しており、それよりも性能の弱いもっと大きい粒子を構成しよう。そして後者の多くが凝集して、さらに性能の弱いより大きい粒子を構成するであろう。この様にして何段階も経てついに化学結合的力や自然物が依存し、凝集することによって感知し得る大きさの物体をつくる最大粒子に至って終わるのである」。

この引用文には偉大な予言者としてのひらめきが感じられる。続けて次の様に彼は主張している²⁾：「諸物体が重力、磁気および電気のけん引によって相互作用することはよく知られている。そしてこれらの例は自然の行程と進路とを示し更にこれ等以外にも別の多くのけん引能力が存在することをさまたげはしない。何故なら自然は極めてよく自らに調和し自らに相俟するからである」。この驚胆すべき考えは現代物理学での“四種の相互作用”と比べて見ても大変興味深いものがある。³⁾ 本論文の目標はこの素粒子の相互作用の内特に物質世界と深くかわる電磁的相互作用を考慮しながら従来私がしばしば扱った原子力学的世界像をなるべく思惟経済的に簡潔に記述することを意図とするものである。大統一理論によれば電磁的相互作用は一番遅く他の三つの相互作用から対称性の自発的破れから分化したとされる。(表参照)

◇ 原子物理学に到る迄の道 (序論)

19世紀においては急速に物理学の諸分野の分化と進展が見られそれ以前には多少とも別々に見做された領域間の関連性への統合的見解が高まる。早くも17世紀に Huygens^{ホイヘンス}により仮説的に提示されしかも Newton の粒子説の為に後退を余儀なくされた所の光の波動説は19世紀初頭に回折、干渉に関する Young と Fresnel の実験により最終的に立証された。一方電気と磁気の現象間の関係は系統的に Örsted, Ampère, Weber, Faraday 等により解明されこ

の発展は1865年に Maxwell の等式中に全理論が集積された。同理論は電磁波の存在を予測し1880年代に Hertz により実現された。その理論は光も一種の電磁波であるとの見解を導くに至った。他方熱の性質に関する疑問は19世紀前半にその解答を得たがこれは Mayer, Joule, Kelvin, Helmholtz 等により, エネルギー 原理又は熱力学第一法則へと導いた。まもなく Carnot, Clausius, Gibbs 等により熱力学第二法則へと 発展し最後に熱力学は Maxwell と Boltzmann の統計力学において原子論と直結した。当時劣勢であった原子論もBrown運動, 電気素量, 放射能の発見後には有利に展開し Maxwell は平均自由行程から原子のサイズする算定するに到った。様々な物理的実験から Avogadro 数 N_A が計算された (例えば測高の法則やX線結晶回折)。統計力学はかくして古典物理と新力学たる原子力学の橋わたしをする重大な役をになった。

本 論 I. 物質の原子論的構成

物質の原子論的構成についての最初の刺激は正に近代化学からもたらされる。化学反応での化学量論的諸法則は気体物理学と共に近代最初の原子説たる Dalton のモデルへと導く。この仮定はすべての物質が元素の原子種から成るものであった。前述の如く Maxwell-Boltzmann の統計力学の成功は19世紀後半の原子論の最終的な進出をもたらしブラウン運動は正に分子実在への決定的証拠の一つを示した。気体法則と共にその統計的処理はやがて Avogadro 数を与え, 他方 Faraday の電気分解の法則は物質も又電荷と共に量子化されうるとする強い示唆を与えた。気体の真空放電や陽極線の研究により1897年に最初の素粒子たる電子が発見されその電荷が Millikan により決められたがそれと Faraday の法則を組合わせ N_A のより正確な値が決まった。原子の内部構造への知識の第一段階は Thomson につづき Rutherford による1911年の原子核の発見であった。中性子, 陽子はハドロン族に属し電子はレプトン族である。原子核のサイズは 10^{-14}m で一方原子のそれはほぼ 10^{-10}m である。原子核の電荷はほぼ周期律の原子番号 Z に等しいことが判かりやがて Bohr の定常的原子モデルへの発展する。その特徴は質点たる電子が orbit* に沿って回周する所にあった (trajectory の許容)。

II. フォトンと物質の相互作用

フォトンニュートリノとは正反対にあらゆる素粒子と相互作用をするのでかなりなじみの深い粒子である。Kirchhoff 等の分光学以来人々は原子が何か振動現象の本質であることに気づき, Stokes は1850年に構成粒子がその中に調和振動子を含むことを示唆し又 Ladenburg は原子に仮想振子を対応させた。今日では原子は一種の静電場と見做されその構成粒子はいずれも $\frac{1}{2}$ のスピンをもつフェルミオンに帰属される (スピンと統計)。さて量子的現象を呈する大切な実験にX線回折があるがその様な電磁波が物質原子に当たった時原則的には次の三つのプロセスが生じる筈である。

1) 光電効果, 2) Compton 散乱, 3) e^- と e^+ の対形成。これらの過程の多くは並発的に起り得るがそれらが起る相対的確率はフォトンのエネルギーにより強く依存する。フォトンのエネルギーが電子の結合エネルギーと同程度の時は光電効果は確率が最大となる。特に重い元素に対しては電子の結合エネルギーは最高で 100keV 位であり, それ以上では従って光電効果の生ずる確率は急に減少する。同じ理由で Compton 散乱の起る確率もフォトンエネルギーの増加と共に少くなる。しかしこの場合フォトンがそのエネルギーの一部分のみを電子に与える時はその減少はかなりわずかである。ペアの形成は約 1 MeV 以上のエネルギーになってはじめて生ずる。それ以上ではこの起る確率はエネルギーと共に急にふえる。以上の理由から全体の吸収曲線には一つのみニмумが出現する。物質の集合状態, 化学結合は一重に電磁的相互作用であり Coulomb 力は電子間での仮想フォトンの交換と見做される。

Ⅲ. エネルギーの量子化とスペクトル分解

古典物理学では一つの系が任意なエネルギー E や角運動量 L を取り得たが一連の実験的結果を説明する為には, これらの量は原子の系では量子化されると仮定しなくてはならない ($E \rightarrow i\hbar \partial/\partial t$, $L \rightarrow -i\hbar r \times \nabla$)¹⁾。電磁波は輻射量子たるフォトンの形で現われそれは粒子に似た性質をもつ, この想定への最も重要な根拠は, 1 黒体輻射, 2 光電効果, 3 連続 X 線 (制動輻射), 4 Compton 散乱, 5 ペアの形成と消滅等であった。更に以下の実験項目を説明する為には原子のエネルギーレベルは量子化されると仮定しなくてはならない。6 光学スペクトル中の不連続な線の出現, 7 Franck-Hertz の臨界電圧 4.9V の出現。黒体, 黒体輻射からの熱輻射の古典論は実験的に見出された事実からの大きな相異としていわゆる紫外部のカタストロフをもたらす分布を呈する。輻射が量子の形で放出されるとの仮定のもとに Planck は正確な輻射法則を導き ($E=h\nu$ 又は $E=h\omega$), Einstein は光電効果に正当な解釈を与えた ($E_{\max} = h\nu - W = eV_s$)。Bragg, von Laue, de Broglie 等により 20年代に X-ray の実験が盛んになった。高速電子が X-線管の陽極で制動される時連続 X-線つまり制動輻射が起る。この最大振動数 ν_{\max} は電子の全運動エネルギーが唯一の輻射量子中へ移行することに対応する。つまり, $\nu_{\max} = eV/h$, ここで V 加速電圧でありこの X 線の端は実験的に観測可能である。先述の如く X-線が物質と相互作用すると光電効果と Compton 散乱とペアの形成が起る。最初のものはフォトンエネルギーの一部分は電子に移り, 後の二つはより低い周波数のフォトンの形で放出される。この実験はフォトンが運動量 $p = h\nu/c_0$ をもつことを確証する。今電子の静止質量を m_e とすればフォトンのエネルギーが $2m_e c_0^2$ を超えると物質とフォトンの相互作用の際に e^- と e^+ のペア形成がおこる。それと同時に γ -線つまり消滅輻射線が出る。Bohr の原子モデルは一応原子の安定性と不連続スペクトル線の発生を説明する。これらのスペクトル線は原子に於る異ったエネルギーレベル間の遷移に帰因され又その振動数は彼の振動条件 $h\nu = E_1 - E_2$ によって決まる。更に線スペクトル形成と Franck Hertz の実験が原子に対し或る

特定のエネルギーレベル（固有値）のみが許容されることを保証する。所が Bohr のモデルは多電子系では妥当しないばかりか異なるスペクトル線での様々な強度の変動については全く説明できない。これを救済する為に登場したのが de Broglie の「物質波」や Schödinger の「波動力学」であった。

IV. 粒子と波動のジレンマ

古典物理学では粒子と波動現象の間を非常にはっきり区別して考えたが新力学では粒子と波動の局面を二つの相補的記述として扱う。

この二重性は必然的に不確定性へと導くが今波の位相の不確定性を $\Delta\phi$ 、粒子の個数のそれを ΔN とすれば $\Delta\phi \cdot \Delta N \geq h$ の式が成立つ筈である。光や粒子線の回折は波動的局面から出発してのみ解釈可能であり一方 Compton 散乱や光電効果の理解には粒子的解釈が必要であるがこの波動粒子の二重性は明白に de Broglie の関係式 ($E = h\nu = \hbar\omega$, $p = h/\lambda = \hbar k$) に現われ両方の局面の特徴的量の間の関係を規定する。^{1b)} 圧倒的に多数な実験材料は、重畳原理が電磁波にも物質波にも当てはまるとの仮定を支持する。従って平面調和波からスタートして我々は overlap に依り、より一般的な波動場を得ることが出来るのだがこれは空間のごく限定された領域に極在しなくてはならない。この重畳原理は若し波動場が $H\phi(r, t) = i\hbar\partial\phi(r, t)/\partial t$ の如く一次の微分方程式により支配されるならば常に妥当する。波動方程式の正確な形は分散法則つまり角周波数と波数又はエネルギーと運動量との間の関係式により決定される。(例えば非相対論的粒子では $E = p^2/2m + mC_0^2$)。これがすべての波動現象に対する一つの特性でありつまり空間中で或る限定された領域での極在は色々な波数の波の overlap によってのみ得られる。若し分散則 $\omega = \omega(k)$ が波動ベクトルの一義的関数ならば波動場 ϕ つまり光子場は $\phi(r, t) = \int d^3k a(k) \exp[i(kr - \omega(k)t)]$ と記述される。^{1b)} 極在での不確定性が小さい程それ丈波数での不確定性は大きくなる。尚対応原理から物質波はいつも共役複素数で与えられる。

V. 基礎的量子物理学, Wave Mechanics

自由に運動するか又は一つのポテンシャル外部力の影響下にあるミクロな系は一つの波動関数 $\phi(r, t)$ により記述されそれは Schrodinger の等式 $\nabla^2\phi + 8\pi^2m/h^2(E - V)\phi = 0$ を満たす。時刻 t で体積要素 dV 中に粒子を見出す確率は ϕ が規格化され得るとの前提でつまり $\int dV |\phi(r, t)|^2 = 1$ では $|\phi(r, t)|^2 dV$ によって与えられるがどんな波動関数でもこのように規格化できるとは限らない。この ϕ の確率解釈から出発して我々は H , r , p , $L = r \times p$ 等の各種の dynamic 演算子の平均値又は期待値を算出できる。

これらすべての演算子はいわゆるエルミット演算子でこの事はこれらが実数の固有値を持つ且様々に異った固有値に対応する固有関数が直交性をもつべきことを意味する。任意な規格化可能な ϕ_1 と ϕ_2 に対し $\int_V dV \phi_1^* (\Omega\phi_2) = \int_V dV (\Omega\phi_1)^* \phi_2$ の条件を満たす演算子 Ω はエル

ミットのである。これら dynamic 演算子 (オブザーバブル) の中においてハミルトニアン H は特殊な立場をとる。(自己随伴的性格)。若し或る系の波動関数 ϕ が H への一つの固有状態であればこれはこの系が一つの sharp な良く定義されたエネルギー E を有しその時間依存項は $\exp[-(i/\hbar)Et]$ の形を持つ。 H と交換する observable は運動恒量 Ω に対応し、それらの期待値は時間に依存しない。或る運動定数 Ω に対する固有関数を時間について展開しそれにより不変な固有値をもつ Ω への固有関数ができる。

すなわち: $\Omega\phi_\omega(r, t_0) = \omega\phi_\omega(r, t_0)$

$$\phi_\omega(r, t_0 + \Delta t) = \phi_\omega(r, t_0) + \Delta t \cdot \partial\phi(r, t) \partial t |_{t=t_0} + \dots = [1 - i/\hbar H \Delta t] \phi_\omega(r, t_0) + \dots$$

一般に一つの任意な波動関数は H に対する固有関数に展開できる: $\phi(r, 0) = \sum_E \alpha_E \phi_E(r)$

および $\phi(r, t) = \sum_E \alpha_E \phi_E(r) \exp[-\frac{i}{\hbar}Et]$ 。この展開係数 α_E は系の為のエネルギー測定が E なるエネルギー値を与える為の確率振幅であり測定値 E が $|\alpha_E|^2$ によって与えられるべき確率を示す。この事は不連続的固有値に対しても妥当する。これらの固有関数 ϕ_E は時間に依らない Schrödinger の等式 $H\phi_E(r) = E\phi_E(r)$ への解である。一般にこの等式の解はこの系の可能なエネルギーレベルに対応する E について或る特定の値つまり離散値に対してのみ存在する。以前から「測定或いは観測の哲学」は大変我々にとって不思議で重要であることが指摘されて来た。我々が一つの系を測定する時常に何らかの仕方で対象と相互作用させることを意味する。若し測定が信頼すべきものならその相互作用はこの系が乱されない様に出来る丈弱くさせるべきであろう。古典物理ではどの位わずかな作用を及ぼし得るかの限界は存在しなかった。一方量子論ではその様な下限があることを意味する。若し一つの系の波動関数 ϕ が observable Ω の測定以前に $\phi = \sum_W \alpha_W \phi_W$ の如くスペクトル分解に従って表記できるならば、ここで ϕ_W は固有値 ω をもつ Ω への一つの固有関数であるが、そして又若しその測定が測定値 $\hat{\omega}$ を与えるならばこの事はその直後に新しく測定をくり返すならば同じ $\hat{\omega}$ を与えることを意味する。その最初の測定の際に $\hat{\omega}$ を得る確率は $|\alpha_W|^2$ であり一方他のケースでは 1 である。この最初の測定は系に 1 つの固有状態中で Ω に対応した実測された固有値 $\hat{\omega}$ を与えて来た。この測定手順の解釈は波動関数又は波束の収縮と称し古典物理では思いもつかないもので何か非連続的不可逆的な事柄が起ることを意味する。物理的測定は常に実数をもたらしその様な測定は従ってエルミット演算子 Ω により表わされその理由から dynamic 演算子を observable と呼んで来たがその例は $E, r, p, L = (-i\hbar r \times \nabla)$ 等である。その結論は「観測」は「状態」を破かいすると言える。

IV. 一電子系の原子

一電子系の原子では重心の座標ベクトル R と相対座標ベクトル r を導入することにより問題を 1 つの中心ポテンシャルを有する Schrödinger 方程式に帰着させそのポテンシャルは r の大きさのみに依り、その方向には依存しない、つまり:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{r^2} + E_p(r) \right\} \phi(R, r) = E \phi(R, r)$$

一中心ポテンシャルに対しては交換関係 $[H, L] = HL - LH = 0$ が妥当しそこで L は角運動量演算子を示す。従って水素原子に対する解は L^2 と例えば L_z の固有関数の助けにより表わすことができる。 L^2 と L_z への固有解は球面関数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ により決まるがここで

$L^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 及び $L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi)$ が成立つ。これらの固有関数は空間鏡像反転の操作 ($r \rightarrow -r$) に対し l が偶数か奇数かに依り夫々偶数と奇数になる。(球関数では $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$, $r \rightarrow r$ の反転になりかくして $Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$ となり Parity は $(-1)^l$ である。) 前者のケースではこの解は even parity な又後者では odd parity をもつと言える。さて, $[H, L] = 0$ と言う事は Schrödinger の方程式が変数に分離できる事を意味し従って厳密に解ける。故にこれらの解は角度依存部 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ と座標ベクトルの長さに依存する $R_{nl}(r)$ の積として表記される。関数 $R_{nl}(r)$ は r の有限な $(n-1)$ 次の多項式と減少的指数関数 $\exp[-kr]$ との積である⁴⁾:

$$R_{nl}(r) = (\alpha r^{n-1} + \alpha' r^{n-2} + \dots + \alpha^\nu r^{n-\nu-1}) \times \exp[-kr] \quad \text{ここで } 0 \leq \nu \leq n-1.$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) = \{ [\alpha n(n-1)r^{n-3} + \dots - 2k[\alpha n r^{n-2} + \dots] + k^2[\alpha r^{n-1} + \alpha' r^{n-2} + \dots] \} e^{-kr}$$

$$\frac{1}{r} R_{nl} = [\alpha r^{n-2} + \dots] e^{-kr}, \quad \frac{1}{r^2} R_{nl} = [\alpha r^{n-3} + \dots] e^{-kr}$$

k を消去し E_n を出すには, 代入後に $r^{n-1}e^{-kr}$ や $r^{n-2}e^{-kr}$ の項の係数を比べればよい。結局 $k^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E_n$ (E_n : エネルギー固有値) さて結合状態をあらわすすべての波動関数はこの形をしておりこれらは皆規格化可能である。水素原子の可能な状態は $\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ で与えられこれに属するエネルギーレベルは l と m に関して縮退しており故にこれらのエネルギー値は n のみに依存しその縮重度は n^2 である。 $\left(\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \right)$ H -原子の量子力学的扱いは Bohr の原子モデルでのエネルギーレベルに対し全く同一の結果を与える。異った許容されたレベル間の遷移ではこれら2つのレベル間のエネルギー差に対応する1つのエネルギーにより光(電磁波)が放出されるか(発光スペクトル)又は吸収される(吸収スペクトル)。水素のスペクトルでの測定線は実験的にかなり良く H -原子の量子力学的処理からの諸前提と一致するがやがてより高い解像度の精密なスペクトル線の解析の結果偏差があることが判った。つまり理論的に単一な線の線は実際には多数のごく接近した線から成ることが判った。これらの偏差は早くも電子の spin (内部固有角運動量) の仮定をもたらず。その完全な説明は量子電気力学迄待たなくてはならなかった。

Ⅶ. 電子のスピン

常識的に考えれば質点たる電子が有限の角運動量を有するのは実に不思議である。ハドロン族と違い電子はレプトン族^(註1)で明らかに粒子半径 $r_0 = 0$ でなくてはならないからである。相対

性原理が結局 spin の正しい解釈を与えてくれた。さて一中心場での一電子系に対する Schrödinger の等式の解は三つの量子数 n, l, m_l によって特徴付けられる。だがその様な記述はとりわけ次の実験的観測を説明する為には欠かぬがある。1) Zeeman 効果, 2) 光学スペクトル中の微細構造, 3) Stern-Gerlach の実験。

この事態は電子の spin 仮定の導入を余儀なくさせた。これによれば電子は軌道角運動量 l 以外にスピン角運動量 s を有しなくてはならない。後者には軌道運動の為の量子数 l と m_l と同様に 2つの量子数 s と m_s が追加された。 l とは異なり s は常に $1/2$ の値を有しその事から spin の一成分はある方向 z では $s_z = m_s, \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$ のみを取る。従って電子状態は明らかに 4つの量子数 n, l, m_l, m_s によって完全に決まる。軌道並びにスピン運動の間には「スピン・軌道結合」なる磁氣的相互作用が支配する。がこれは l と s がそれ自身では一定でなく電子の全角運動量のみが保存される。ベクトル表記では $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ 。スピン軌道カップリングの為に m_l と m_s は良い量子数とは言えない。これに対し頂度 j に対応する量子数 j と m が良い量子数である様に n と l は依然として良い量子数である。つまり「良い」とは固有状態が近似的に定常状態になる時である。4つの量子数 n, l, j, m は一義的に電子状態 ψ をきめる。

或る与えられた $l (\neq 0)$ に対して j は 2つの値 $l \pm \frac{1}{2}$ を取り得る。これに対応する状態は若干異ったエネルギーに分裂しこれを微細構造と言っている。この事は光学スペクトルでの観測線の分裂をよく説明する。かようにしてフェルミオンに対する修正された Pauli の原理は「1つの量子状態には 2つではなく 1個のフェルミオンしか入れない」となる。電子の軌道運動もスピン運動と共に磁気双極子能率への原因となるがこれは対応する角運動量に正比例する。この比例定数つまり gyro 磁気状態 γ_s は古典モデルとは異りスピン運動の為の大きさは軌道運動のその約 2倍大きい。 $(\gamma_s = -e/m_e)$

従ってこの全磁気能率は l と s の相対的配向に依存しその事は 1つの外部磁場に於るエネルギーレベルの分裂が相当こみ込んだものとなりこれが一般 Zeeman 効果又は異常 Zeeman 効果である。銀の原子ビームを真空下で不均一のかさび型磁場に通過させた時磁場内の Ag の磁気双極子能率での各種の配向可能性に応じて beam の分裂が生じた (Stern-Gerlach⁴⁾)。これは直かに空間量子化の存在を示唆する。水素原子はその基底状態では軌道角運動量を欠くがその実験では二本の線に分裂しそれはこのスピンが 2つの配向可能性を持つことを示し従って 1つの角運動量量子数 $s=1/2$ に対応する。これが電子 spin の存在の最も直接的な証拠である。電子の spin は $\chi_{ms}(\sigma)$ なる固有関数をもち次の性質をそなえている。

$$s^2 \chi_{ms}(\sigma) = s(s+1) \hbar^2 \chi_{ms}(\sigma) = 3/4 \hbar^2 \chi_{ms}(\sigma)$$

$$s_z \chi_{ms}(\sigma) = m_s \hbar \chi_{ms}(\sigma) = \pm \frac{1}{2} \hbar \chi_{ms}(\sigma)$$

σ は spin 変数で $\pm \frac{1}{2}$ の 2つの値のみを取る。かくして一中心場での電子の為の完全な波動関数は相対論的なもので次の形を呈する。

$$\psi_{n j m_l m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{l m_l}(\theta, \varphi) \chi_{ms}(\sigma)$$

ψ はスカラーでもベクトルでもなく $|\psi|^2$ ではじめてスカラーになる。 ψ 関数をスピノルと云いテンソルよりもっと基本的である。

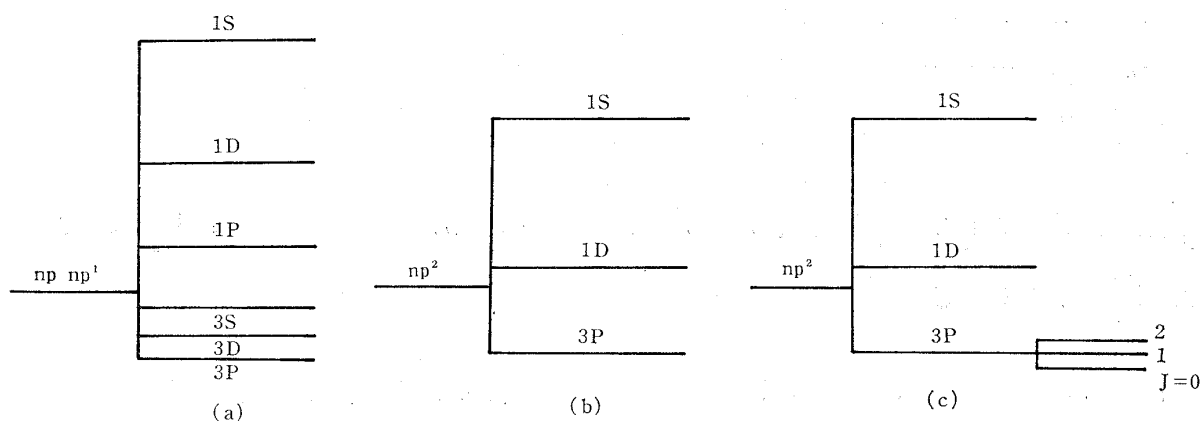
VIII 多電子系の原子

多電子系の原子の波動関数 ψ はおびただしい項と variable から成り例えば ${}^2\text{He}$ で6個、 ${}^{80}\text{Hg}$ では何んと240個の variable があり近似なしにはとても手に負えない感じがする。一電子系との本質的な相異は原子核の電場が多電子系では距離によりもっと急激に減少しいわゆるしゃへい効果が生ずることである。原子を原子番号(Z)順に並らべると周期的に物理諸性質がくり返されるが各周期の終りは $Z=2, 10, 18, 36, 54, 86$ の rare gas によってきまる。これらは高いイオン化ポテンシャルと反応への強烈な抵抗性により特徴付けられる。上の数列は頂度原子核の核殻モデルでの魔法の数と類似する。さて1個の原子を数学的に記述する為には我々は原子核と多数の電子から生み出された1つの中心電場中を電子が互いに独立に運動するとの仮定から出発すると電子状態は n, l, m_l, m_s 又は n, l, j, m の助けにより記述することができる。原子の性質の周期的変動は順に段階的に原子を組立てる際にこれらの電子がオービタル中により高目のレベルを占めると仮定すれば説明がつく、と云うのは物質の性質が先ず最もゆるく結合された価電子によって決まるからである。1つの電子殻におさまる電子数は n と l により特徴付けられ Pauli の排他原理により支配されそれは1つの原子の2つの電子は同一の量子状態を取り得ない。これは数字的には2個の電子が波動関数 ψ 中で場所を交換した時それが不変(対称的)か又は符号を変える(非対称的)かのいずれかにさせる。今 P_{12} を交換演算子とすれば次の様に見える。

$$P_{12} \psi^s_{ab}(1,2) = \psi^s_{ab}(1,2), \quad P_{12} \psi^a_{ab}(1,2) = -\psi^a_{ab}(1,2)$$

所が後者では Pauli の原理が満たされない。何故ならば電子の系は常に1つの反対称的波動関数によって記述されなくてはならないからである。これ等電子間の静電的反発の為個々の電子の角運動量は保存されず単にトータルの軌道並びにスピン角運動量 $L = \sum_i l_i$ と $S = \sum_i s_i$ のみが不変に保存される。これに対応する量子数 L, M_L, S, M_S が良い量子数つまり運動恒量となる。一電子系の量子数 n と l は多電子原子内でもやはり意味をもつが球対称からの偏りはかなり小さい。これら電子間の静電的相互作用はエネルギーレベル、スペクトル項 (${}^{2S+1}L_J$) での電子配列のエネルギーレベルの分裂をもたらし量子数 L と S により特徴づけられるがこれが正常 LS 結合である。ここでも再びスピン軌道結合を考慮に入れれば角運動量 \vec{L} と \vec{S} は決してそれ自身では一定とはならず原子の全角運動量 $\vec{J}\hbar = (\vec{L} + \vec{S})\hbar$ だけが保存される。このスピン軌道結合は更にエネルギーレベルでのスペクトル項の分裂をひきおこし量子数 J つまり微細構造によって特徴づけられる。 \vec{L} は必ず整数だが \vec{S} と \vec{J} は整数と半整数の両方を取り得る。電子スペクトルの selection rule⁴⁾ は $\vec{L}, \vec{S}, \vec{J}$ に対し $\Delta L = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1$ のみが許され $J=0$ から $J=0$ の遷移は禁じられる。

2つの非同等な p -電子をもつ配列に対するスペクトル項分裂(a)と2つの同等な p 電子に対するそれ(b)並びに微細構造と項分裂(c)を画いてみた。⁴⁾ (確認の為に書けば基底状態でのス



ペクトル項は $^{2S+1}L_J(L+S)$, $L=0, 1, 2, 3 \dots$ である)

XI 分子と原子価力

原子は完全に電氣的に中性であるにも拘わらず十分近くに2個以上の原子を近づければ共有結合が作用するのだが厳密に中性であっても電気力がトンネル効果で滲み出ている。

前回の論文¹⁾で化学結合の物理的基礎として **exchange interaction** に言及したがこれは純粹に量子力学的効果であり、粒子が **Fermi-Dirac** の統計に従うとすると **exchange interaction** は **Pauli** の原理の直接的帰結である。同原理は同一方向のスピンのもつ粒子が近づくのを妨げ実効的には **de Broglie** 波長か又はそれ以下の距離において粒子同士が反発することに現われる。さて任意の分子中での化学結合の記述は本質的にはその分子での電子密度の表現である。二原子分子を考える際原子核間の空間での電子密度が増して以前より全エネルギーが減れば原子は化学結合する。この様な電子雲の濃縮の可能性は先述の電子の **exchange action** により説明でき結合をひきおこす力は電氣的 **Coulomb** 力にもとづくのだがこれは現在分子軌道法で最もよく描出される。頂度原子の価電子がある様に分子の価電子に当るものが最高被占軌道(HOMO)であろう。2個の異なる分子からより大きい分子が形成される時 **donor-acceptor** 結合の概念が有用となる。つまりカチオンの HOMO とアニオンの LUMO との間に結合がおこってより大きな分子が出来ることになる。Hückel 近似つまり LCAOMO 法の原理と応用を **flow sheet** にして見た²⁾が最初に永年方程式を立てることからスタートしている。H をハミルトニアン, S を重り積分, E を求めるエネルギー固有値とすれば **secular equation** は $\sum(H_{ij} - S_{ij}E) = 0$ となるがオービタルの規格化直交性を仮定し ($S_{ij} = 0$ or 1) とすればその行列は結局次の様に表現される。これは最も素雑な近似だが

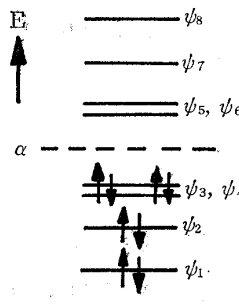
$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & \cdots & H_{2n} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & \cdots & H_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & \cdots & H_{nn}-E \end{vmatrix} = 0$$

とりわけ σ と π の直交独立性が仮定されている。

$$\int \chi_{2S} \chi_{2P} d\tau = 0 \quad \left(\because \int_0^\infty \chi_{2S} \chi_{2Pz} d\tau = N_{2S} N_{2P} \int_0^\infty r^4 e^{-cr} dr \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 0 \right)$$

$$\therefore \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = 0$$

例えばアズレン $C_{10}H_8$ ^{註3)} では 10×10 行列になるが $6 \cdot 6$ 行列と $4 \cdot 4$ 行列の積となりナフタリンよりも対称性が悪いので計算は困難を極める。炭化水素たる toluene に対し永年方程式を立

$$\begin{vmatrix} x-0.5 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & x & 0.8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.8 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$


てれば今 $\alpha - E/\beta = x$ とおき積分値を適当に選べば,

$$(\alpha_C - 0.5\beta_{CC}, \beta_{CH} = 3\beta_{CC}, 0.8\beta_{CC}), \quad 8 \times 8 \text{ 行列}$$

を得又エネルギーレベルは 8 段階で ψ_4 迄電子 \uparrow が入る ψ_4 が HOMO である。又前回のブタジエン^{1a)} に対しても cis-trans 異性を考慮すればその永年方程式は $\alpha - E/\beta = x$ と置き

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \cos \theta & 0 \\ 0 & \beta \cos \theta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & \cos \theta & 0 \\ 0 & \cos \theta & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$x^4 - x^2(2 + \cos^2 \theta) + 1 = 0$ ($0 < \theta < 90^\circ$) から x が求まるであろう。 $\psi_1 \sim \psi_4$ の内 ψ_2 が HOMO となる。ホルマリンなら一層単純で

$$\begin{vmatrix} x & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x+2 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{から } E_1 = \alpha + 2.7\beta \text{ と } E_2 = \alpha - 0.7\beta \text{ が求まり } E_1 \text{ つまり } \psi_1 \text{ が HOMO}$$

である。8 π 系のシクロオクタテトラエンでは共役化合物と考えるよりは 4 個の独立した二重結合の連結したものと考えるとその方程式は

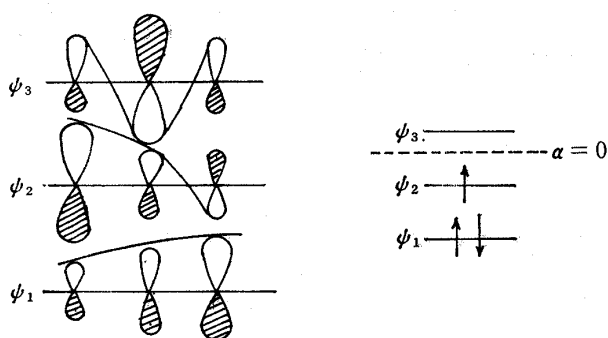
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \dots\dots\dots 0 \\ 1 & x & 1 & \\ \vdots & & x & 1 \\ \vdots & & 1 & x \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & x & 1 \\ 0 & & & 1 & x \end{vmatrix} = \left\{ \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} \right\}^4 = 0 \quad \text{としても良い近似であろう。}$$

最近分子の回転スペクトルから宇宙に数十も単純な分子が見つげられたことは驚胆すべきである。^{註4)} フォルムアミド $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{O}$ もあるとされる。終わりにその永年方程式を立てると、

$$\begin{vmatrix} x+0.6 & 1 & 0 \\ 1 & x+0.3 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & x+2 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{となりその結果}$$

$$E_1 = \alpha + 2.916\beta, \quad E_2 = \alpha + 0.98\beta, \quad E_3 = \alpha - 0.995\beta$$

となり、振動パターンは次の様になった。



この様に現在の理論では MO法の範囲で最もよく描出されるが分子を全体として取囲む局在分子軌道を使って多原子分子の化学結合を記述することは計算が繁雑で扱い難い。従って最近の化学結合論では多原子分子の構造を個々の断片のトータルとして記述する可能性に論拠を与えることに多くの注意が払われており、厳密に言えば **diatomic** な分子に対してのみ物理的意味をもつものと簡単な概念を用いなくてはならない。化学結合の概念は数学的厳密さを持たず **Born-Oppenheimer** ^{註2)} 近似の元で H_2^+ 1つしか解けず又 CO , C_2 , CS 等二原子分子つまり $\lambda=0$ の分子しか厳密な物理的意味をもたない。 ($\psi = F(r, \theta)e^{\pm i\lambda\phi}$, $\lambda=0, \pm 1, \dots$) 普遍近似の考えが分子軌道論であった。

— 文 献 —

1. 本学紀要 No.14 (a), No.15 (b), No.16 (c), No.17, (d) 佐藤 均
2. ヘッグの化学結合論 G.Hägg (Sweden), Uppsala
3. 物理学公式集 (1980.1) A/W社版, 佐藤 均編 (中日文化)
4. 量子物理学 Fysik 3. A/W社 (Stockholm)
5. 物理学事典 (ソ連科学アカデミー版) 明治図書 1981.

- 6. 電子生化学 (La biochimie électronique) B. Pullman. (Paris)
- 7. Biblioteca Scientiae 6. Isaac Newton 「光学」
- 8. Das neue Denken der modernen physik. A. March. (Darmstadt)

註

註 1) ハドロン, レプトンは元来ギリシャ語で夫々「強い」, 「軽い」から由来している。

註 2) 分子中の核⁽ⁿ⁾と電子^(el)の座標を X, x とすれば

$$\begin{cases} H(x, X) = H_{el}(x, X) + H_n(X) \\ H_{el}(x, X) \psi_{el}(x, X) = E_{el}(X) \psi_{el}(x, X) \end{cases} \quad \text{と書ける。}$$

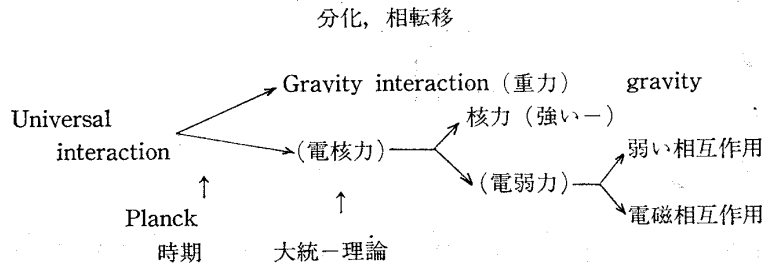
近似で H はハミルトンニアンである。

註 3) Azulene は非交互炭化水素で $700 \text{ m}\mu$ に吸収があるため紺色をしており大きな双極子能率をも

つ。エネルギー固有値は $\alpha=0$ レベルに対しナフタリンとは反対に非対称になる。その永年方程式は次の様だが因数分解が至難である。 \oplus の 7 員環から \ominus の 5 員環に電子が移り 6π づつになり芳香族性をとりもどして安定化している。 ψ_5 が HOMO なことは確かである。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

註 4) 星間分子イオンには CH^+ , N_2H^+ , HCO^+ が, 分子には H_2S , OCS , SO_2 , NH_3 , HCN , エタノール等の存在も報告されている。



Table

四種の相互作用と性質

強い相互作用	相対的強度	場の量子	ポテンシャルの距離依存性と及ぶ範囲	実例	作用粒子	反応断面積(b)	平均寿命(s)	部分対称性	相転移の順序
① 強い相互作用 Yukawa (1935)	1	π (メソン グルオン)	$\frac{1}{r}e^{-r/r_0}$ $r_0=1.4 \cdot 10^{-15}m$	核力	{ バリオン メソン ハドロン	mb	10^{-23}	良い	2
② 電磁的相互作用 Coulomb (1776)	10^{-2} (1/137)	γ 光子	$\frac{1}{r}, \infty$	{ Coulomb力 化学結合 原子価力	ニュートリノ 以外のすべての荷電粒子	μb	$10^{-21} \sim 10^{-19}$	良い	4
③ 弱い相互作用 Fermi (1934)	10^{-14}	{ W? Z	? (ごく短い) $10^{-16}m$	β -decay	光子 以外のすべて	$10^{-12}mb$	$>10^{-10}$	悪い	3
④ 重力相互作用 Newton (1666) Einstein (1916)	10^{-40}	Graviton ?	$\frac{1}{r}, \infty$	重力	すべてのマクロ物体	—	—	悪い	1

Flow sheet for LCAO.MO. approximation & applications

