

量子力学に関する 2, 3 の考案

武 田 泰 宏

Summary

Some Theoretical Considerations on Quantum Mechanics

TAKEDA Yasuhiro

Some theoretical ideas are given to understand easily the uncertainty principle, the imaginary operator in Schrödinger's wave equation and the wave-mechanical treatment of the covalent bond in hydrogen molecule. In particular, using the ellipsoidal coordinates, the functions of the Coulomb integral J and the exchange integral K in the variation treatment of hydrogen molecule-ion have been derived as the variable of inter-nuclear distance, and the formulas in the reference have been verified to be essentially correct. Total energy and its components values of hydrogen molecule in the ground state has been also calculated according to the references by using BASIC soft for a personal computer, and found to be very similar with each other. In this connection, a simple method of the so-called ΔR approximation has been tried to get a expression of the overlap integral of hydrogen molecule-ion. In addition, a new idea on the nuclear binding force is briefly described, which is based on the electro-magnetic interactions between proton and neutron with a electron in a nucleus.

著者は大学の一般教養の化学の授業を長年、担当してきたが、その中で難解で理解しにくかった量子力学とその原子構造論、化学結合論への応用に関していくつかの考案と考察を行ったので、講義用ノートを整理しその要点を以下に記して報告する。

(1) Heisenberg の不確定性原理

電子や原子のような微視的粒子の運動も光の速さに近づくと波動性を示す。この微視的粒子の運動に伴う波動は de Broglie 波といい、その波長はプランク定数を h 、粒子の質量を m 、速度を v として $\lambda = h/mv$ で与えられる¹⁻²⁾。

ところが、この微粒子は質量が余りにも小さく運動が余りにも速いために、ある時刻におけるその位置 q と運動量 p を同時に正確に知ることが不可能になり、2次元、3次元の観測に際して、 $(\Delta q \times \Delta p) \approx h/2\pi$ の不確定性が伴う。これは次の思考実験により推論することができる²⁾。即ち、顕微鏡で電子の位置を観測するために光を当てると、光は電子に運動量 ($\Delta p_x = ha/\lambda L$, L : 粒子からレンズ端への距離) を与えることになり、位置に関しても光はレンズ (半径 a) により回折をうけて点が広がりをもつ ($\Delta q_x \approx L'\lambda/a$, L' : レンズ中心から像の端への距離, $L' \approx L$) ので分解能に限界が生ずる³⁾。これはある時間 Δt の間に粒子のエネルギー E を測定する場合、次の関係が伴うと言いかえることができる: $\Delta t \times \Delta E \approx h/2\pi$ 。

この粒子的記述の限界を理解するための不確定性原理に基づいて、ある位置の近傍に電子を見いだす確率を知るために Schrödinger の波動方程式が考案された。

(2) Schrödinger の波動方程式

波動方程式におけるハミルトニアン H は運動エネルギー $T (=p^2/2m)$ と位置エネルギー V の項からなるが、 Δq を最大 $1m$ とすると Δp は $h/2\pi$ ($\text{kg} \cdot \text{ms}^{-1}$) になるので、これを微視的運動量の単位とする。上述の第1項の p をこの複素数オペレーター (演算子) $\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q}$ で置き換え、その2乗が確率を表す波動関数 ψ を導入すると波動方程式が得られる。これは1次元の場合、次のようになり、これを解くと固有関数 ($\pm\psi$) と固有値 (全エネルギー E) が得られる¹⁾。ここで、 $\frac{h}{2\pi} \cdot \frac{\partial}{\partial q}$ は運動量の次元をもっているため、 ψ は無次元である。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$

しかし、複素演算子の物理的意味が不明瞭で理解しにくい。そこで不確定性原理に基づいて、1次元の自由電子、井戸形ポテンシャル中の電子の系などについて次の実数演算子による波動方程式の解を検討した。

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - V_c)\psi = k\psi \quad (E - V_c > 0)$$

この微分方程式は $k > 0$ の場合、実数指数関数の解を与えるが、これは今の場合、物理的には受け入れ難い。そこで、相対的な量である位置エネルギーに対してある一定の大きさ、 $2(E - V_c)$ の引き上げ操作を行うと右辺は $-k\psi$ となり、これより複素演算子の場合と同じく正弦関数（積分定数が0の場合は複素指数関数）の妥当な解が得られる。従って、ハミルトン複素演算子は位置エネルギーと意味のある解の関数形に関係した演算上の便宜的操作であると思われる。また、水素原子の中心力場の場合の固有関数は指数関数と正・余弦関数他の組合せとなる。但し、極座標によるラプラス演算子に関しては、単位ベクトルに基づいた表記法を更に検討する必要がある⁴⁾。

尚、水素原子の全エネルギー $E_H (= -e^2/2a_0 \text{ or } -13.6\text{eV})$ と $1s$ 軌道の波動関数 $\psi_{1s} = Ne^{-r/a_0}$ ($N = 1/\sqrt{\pi a_0^3}$, a_0 : Bohr 半径) を用いて計算した平均の位置エネルギー $\bar{V} (= -2e^2/2a_0)$ との差から求めた運動エネルギー \bar{T} は $e^2/2a_0$ となった。この運動量 p は $\Delta q = 1\text{\AA}$ とした時の $\Delta p (= 1.054 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{ms}^{-1})$ の約2倍である。この中には軌道角運動量とスピン角運動量が含まれるが、 $1s$ 軌道の場合、前者は0になる。

(3) Heitler-London の共有結合理論

水素分子の共有結合に関する厳密な量子力学的な取り扱いには Heitler-London によりなされたが、その基礎は水素分子イオンにある¹⁾。2つの原子核 a と b の距離を R_{ab} 、電子と両核との距離を r_a , r_b とするとこの系のハミルトニアン H は次の如くなる。

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial q^2} + V(q) ; V(q) = -\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R_{ab}}$$

また、2つの水素原子の $1s$ 軌道の波動関数を ϕ_a , ϕ_b として変分法における近似分子軌道を次の如くとする。

$$\psi = c_a \phi_a(1) + c_b \phi_b(1)$$

この係数は次式で与えられる系のエネルギーが最小になるように定めるが、その永年方程式を

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau}$$

解くと次の固有エネルギー E と固有関数 $\psi = N' \{ \phi_a(1) + \phi_b(1) \}$; $N' = 1/\sqrt{2 + 2S}$ が得られる。その際、水素原子エネルギー E_H と核間反発力 e^2/R_{ab} を分離して扱う。

$$E_+ = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} = E_H + \frac{J + K}{1 + S_{ab}} + \frac{e^2}{R_{ab}}$$

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau ; H_{aa} = \int \phi_a H \phi_a d\tau ; H_{ab} = \int \phi_a H \phi_b d\tau$$

この E の大きさとその核間距離 ($R_{ab} = a_0 D$) 依存性を知るためには永年方程式の要素である重なり積分 S_{ab} , H_{aa} 中のクーロン積分項 J , H_{ba} 中の交換積分項 K の計算が必要である。そこで、これらの積分を長球面座標 (ellipsoidal coordinates) を用いて実行して R_{ab} を変数とす

る関数を導き、文献の関数形が近似的に正しいことを確認した¹⁾。

これは長球面の長軸（回転軸）の長さ a を任意定数とし ($a \approx R_{ab}/2$)、この面上の座標の各点に重みをつけて加算し、この長球の大きさを空間全体にわたって伸縮して合算する方法である。この場合、長球を全体的に $1/a_0$ に縮小したものを考え、変数 r_a, r_b を次の ξ, η, ϕ (長球面切り口の円周上の回転角) に変換して行った。

$$(r_a + r_b)/2 = (a/a_0)\xi \quad ; \quad (r_a - r_b)/2 = (a/a_0)\eta \quad ; \quad a/a_0 = a'$$

$$dr = a_0^3 (a')^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

例として交換積分 K について示す。

$$\begin{aligned} K &= \int \phi_b \left\{ -\frac{e^2}{r_b} \right\} \phi_a dr = N^2 \int e^{-\frac{r_b}{a_0}} \left\{ -\frac{e^2}{r_b} \right\} e^{-\frac{r_a}{a_0}} dr \\ &= -N^2 e^2 \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-a'(\xi-\eta)} \frac{1}{a_0 a' (\xi-\eta)} e^{-a'(\xi+\eta)} a_0^3 a'^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\ &= -2\pi N^2 e^2 a_0^2 a'^2 \left\{ \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2a'\xi} \xi d\xi d\eta + \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-2a'\eta} \eta d\xi d\eta \right\} \\ &= -2\pi N^2 e^2 a_0^2 a'^2 \left\{ \frac{2e^{-2a'}}{(2a')^2} (1 + 2a') \right\} \approx -\frac{e^2}{a_0} e^{-D} (1 + D) \end{aligned}$$

同様に、 H_{aa} 中の J 項も文献と同じ結果になったが、 $-e^2/r_a$ 項と $-e^2/r_b$ 項を一体にして扱った場合は下記の J_{a+b} となる。この第2項がいわゆるクーロン積分 J に相当する。

$$J_{a+b} \approx -\frac{e^2}{a_0} \left[1 + \frac{1}{D} \left\{ 1 - e^{-2D} (1 + D) \right\} \right]$$

$$S_{ab} \approx e^{-D} (1 + D + D^2/3)$$

以上の結果は重なり積分 S_{ab} を含め文献の関数形と同一である。この系の基底状態の全エネルギー E_+ の算出は関数電卓カシオ fx-61F を用いて行ったが、 $D=2.50$ ($R_{ab}=1.32A$) において極小 ($=-1.130e^2/2a_0$) になることが確認された¹⁾。

水素分子の場合には電子を2個含むが、Heitler-Londonの方法に従い系の波動関数は $\phi_a(1)\phi_b(2)$ と $\phi_a(2)\phi_b(1)$ の線型結合で近似する。この系のクーロン積分と交換積分は水素分子イオンの J 項と K 項 (水素分子では $K \cdot S$ 項) の2倍になるが、電子間反撥力 e^2/r_{12} に対応する J' 項と K' 項を別に考慮する必要がある^{1,5)}。この中の指数積分 (exponential integral) $E_i(-x)$ の定義は当初とは異なり、文献⁴⁾に従って行った。

$$E_i(-x) = -E_1(x) = \gamma + \ln(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n x^n}{n \cdot n!} \quad (x > 0)$$

$$\gamma = 0.5772156 \dots \quad (\text{Euler's constant})$$

Table 1 Total energy and its components values of hydrogen molecule in the ground state calculated according to quantum-mechanical treatment (in e^2/a_0 units). *¹⁾

| D | JA | KA | J'R | K'R | NR | EH | E+ |
|------|----------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|
| 1.50 | -0.76505 | -0.53021 | 0.32135 | 0.19453 | 0.66667 | -1.00000 | -1.11272 |
| 1.65 | -0.74561 | -0.47411 | 0.32085 | 0.17685 | 0.60606 | -1.00000 | -1.11596 |

*¹⁾ JA = $2J/(1+S^2)$; KA = $2KS/(1+S^2)$; J'R = $J'/(1+S^2)$; K'R = $K'/(1+S^2)$; NR = e^2/a_0D ; EH = $2E_H$;
 E+(kcal/mol) = $E_+ (e^2/a_0) \times 2 \times 13.6 \times 23.06$

計算は BASIC ソフトを作成して日立パソコン MB16001 を用いて行った。その結果、基底状態 E_+ の位置エネルギー曲線の極小付近は幅広いが、極小値は $D=1.65$ ($R_{ab}=0.87A$) において $-0.232e^2/2a_0$ ($=-72.7\text{kcal/mol}$) となった⁵⁾。Table 1 に全エネルギー中の各成分項の値を示す。これより共有結合に対する電子の往来に伴う共鳴エネルギーの寄与は明らかである。但し、この計算値と観測値 ($R=0.74A$, 104kcal/mol) との差異の一因は変分関数の近似性だけでなく、長球座標法の近似性にもあると考えられる。

一方、最近ある人から示唆を受けて知った簡便な ΔR 近似法 ($r_a+r_b=R_{ab}+\Delta R$) により重なり積分を試行したが、その結果は次の如くなった。

$$S_{ab} \approx e^{-D}(1 + D + D^2/2)$$

(4) 核力に関する考察

現在の原子モデルによると原子は中心部の原子核とその周りを運動する電子からなり、全体として電氣的に中性である。原子核は正電荷をもった陽子と電荷のない中性子からなり、これらは中間子の媒介する強い核力により結合し狭い空間 (約 $10^{-5}A$ 以内) に閉じ込められている。しかし、核力の本質は電荷をもたない中間子の介在による結合力であるという理論や不確定性原理に基づいて核内に短時間、存在する余剰エネルギー粒子の交換に帰因させる理論は化学的には理解しにくいので、独自に次の如く考えた。

即ち、核内の陽子と中性子は各々、主にスピン運動による符号の異なる磁気モーメントをもっており、これらの電磁相互作用に基づく引力が核力の根源であると考えられる。中性子は粒子全体として電氣的に中性であるが、磁気モーメントを生ずる電気又は電気双極子をもっており、恐らく陽子とそれに付着した電子からなっているものと思われる。この核内電子が陽子間で交換され、いわば共鳴状態にあると思われる。従って、ここでは中間子は中性子の電磁的性質をもった部分とみなすことができる。実際、陽子と中性子の磁気モーメントは各々、 $2.79\mu_N$ 、 $-1.91\mu_N$ であり²⁾D の磁気モーメントは $0.86\mu_N$ で 2 つの核子の磁気モーメントの差にほぼ等しく、これらは逆平行になっていると考えられる。³⁾T の磁気モーメントの値 $2.98\mu_N$ についても同様にして理解することができる。更に陽子と中性子の数が共に奇数である場合を除いて、原子核の核子数が偶数ならば全ての核の磁気モーメントの値は 0 である⁶⁾。従って、核内ではいわば核子の磁気モーメント逆平行の原則性が成り立っていると考えられる。

陽子と中性子による核の形成の定量的な理解については、今後の研究成果を待つことにする。

本研究の一部は、東京大学薬学部在職中（1969-1975）に行ったものであり、その他は神戸女学院大学在職中（1976-2006）に個人研究費の援助を受けて行ったものであることを付記する。

参考文献

- 1) Pauling, L. and Wilson, E. B. Jr. (1935) "Introduction to Quantum Mechanics", p 1-468, Dover Pub., New York.
- 2) Schiff, L. I. (1968) "Quantum Mechanics", 3rd ed., p 1-544, Macgraw-Hill, New York.
- 3) 石黒浩三著 (1953) 「光学」, p 1-256, 共立出版, 東京.
- 4) Arfken, G. B. and Weber, H. J. (1995) "Mathematical Methods for Physicists", 4th ed., p 1-1029, Academic Press, New York.
- 5) Sugiura, Y. (1927) ZS. für Phys. 45, 484-492.
- 6) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋編 (1991) 「理化学辞典」第4版, p 1-1629, 岩波書店, 東京.

(原稿受理 2005年4月6日)