ボーアの原子模型
－革命からの百年－

江沢　洋

1900	M. Planck	光の吸収・放出、エネルギー量子
1905	A. Einstein	光量子、光電効果
1911/5	N. Bohr	学位論文・固体電子論、**理論の限界**
/5	E. Rutherford	原子核発見、原子の太陽系モデル
/9	Bohr	ケンブリッジ大学へ、失望
1912/3	Bohr	マンチェスターの Rutherford のもとへ
/6	C.G. Darwin	α 粒子の減速、Bohr 異論
	Bohr	**原子構造**に関心、原子内電子数、実験
1913/2	M. Hansen	Balmer 公式の検討を促す
1913/4	Bohr	第 1 論文を提出、**原子と分子の構造**
1913/7		第 1 論文刊行,　/11, 第 3 論文刊行

	生年月日	1913 年には	没年
H.A. Lorentz	1853	60 歳	1928
M. Planck	1858	55	1947
長岡半太郎	1865	48	1950/12/11
A. Sommerfeld	1868	45	1951
寺田寅彦	1878/11/28	35	1935/12/31
A. Einstein	1879	34	1955
石原 純	1881/1/15	32	1947
N. Bohr	1885/10/7	**28**	1962/11/18
E. Schrödinger	1887/8/12	26	1961/1/4
仁科芳雄	1890/12/6	23	1951
W. Heisenberg	1901/12/5	12	1976/2/1
朝永振一郎	1906/3/31	7	1978/7/8
湯川秀樹	1907/1/23	6	1981/9/8

1913 年　日本では 大正 2 年

2/10　護憲派の民衆が議会をとりまく. 桂首相は内閣総辞職を決意

3/16　関西連合憲政擁護大会、大阪で。会衆 5 万人。

6/15　H.A. Lorentz『物理学』、翻訳刊行

6/23　高嶺譲吉：国民科学研究所の設立を提唱、後の理化学研究所

12/27　長岡半太郎：Bohr に書簡： Bohr の原子模型は長岡模型の発展

寺田寅彦：結晶による X 線の干渉（*Nature* に発表）

石原 純：新しい重力場の理論（Sci. Rept. Tohoku Univ.）

運動物体中の電磁場に対する最小作用の原理（Ann. Phys.）

1915　作用量子の普遍的意味（量子条件, Tokyo Math.-Phys. Soc.）

量子の法則と水素原子（Tokyo Math.-Phys. Soc.）

同僚 M. Hansen:　**Balmer 公式**（1884）は出るか？　調べてみたら？

$$\lambda = B\frac{n^2}{n^2-4}, \quad B = 3.6456 \times 10^{-7}\,\mathrm{m}$$

W. Ritz の変形 (1908)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B}\left(1-\frac{4}{n^2}\right) = \frac{4}{B}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) \quad (n = 3, 4, \cdots)$$

Ritz の予想：　結合原理 (1908)

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right) \qquad (n = m+1, m+2, \cdots)$$

$$m = \begin{cases} 1 & \text{未発見 — 紫外部,} \quad \text{Lyman 系列} \\ 2 & \text{Balmer 系列} \quad (1884) - \text{可視部} \\ 3 & \textbf{Paschen 系列} \quad (1908) - \text{赤外部} \\ 4 & \text{未発見 — 赤外部,} \quad \text{Blacket 系列} \end{cases}$$

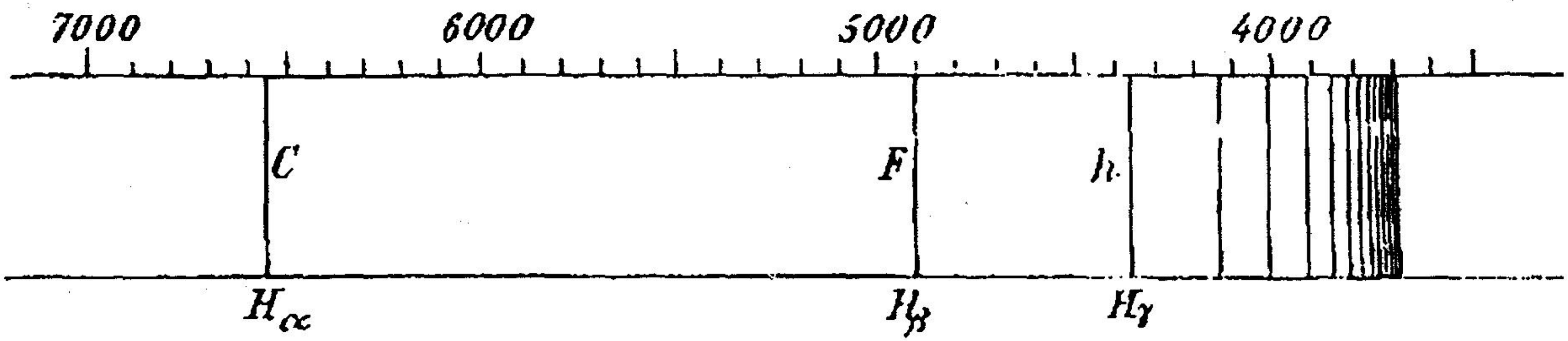
同僚 M. Hansen:　**Balmer 公式**（1884）は出るか？調べてみたら？

Ritz 結合原理 (1908)　**項**の差

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (n = m+1, m+2, \cdots)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \qquad cR = c\frac{2^2}{B} = 3.290 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-1}$$

Bohr の教科書に載っていた.　**Bohr**：Hansen に言われ初めて.



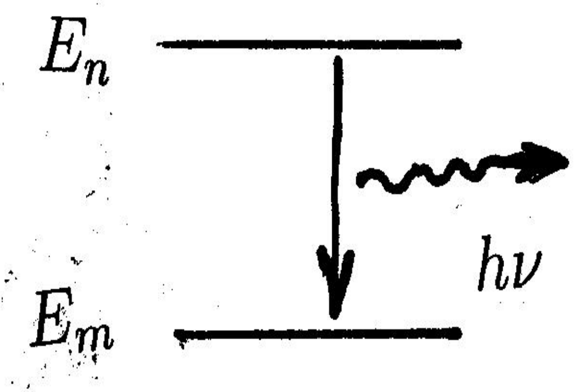
Bohr の使った教科書（ただし、1910 年版）の図

Ritz の結合原理 (1908):

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{cR}{m^2} - \frac{cR}{n^2} \qquad (n = m+1, m+2, \cdots)$$

光量子 $h\nu$ と結びつけた:

(*) $$h\nu = E_n - E_m = -E_m + E_n$$



こうすると

$$E_n = -\frac{hcR}{n^2}, \quad \textbf{原子内の電子のエネルギー} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

トビトビ

(*) は Planck も考えた

水素原子の電子：　原子核のまわりを**円運動**、等速

仮定：

1. **定常状態:**

   Newton の運動法則に従う,

   量子条件で選ばれる,　$E_n = -hcR\frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \cdots)$,

   加速度運動でも光は出さない.

2. **量子遷移**

   状態　$n \longrightarrow m$ ：　$E_n - E_m = h\nu$.

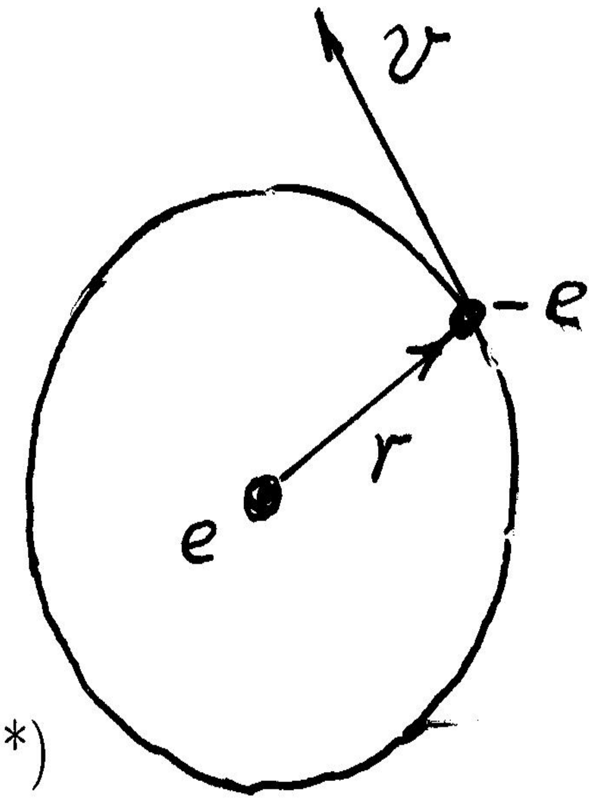
どう考えたか.

定常状態：$\boxed{E_n = -hcR\frac{1}{n^2}}\ (n=1,2,\cdots).$ (*)

(1) **運動方程式**: $\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r^2},$

エネルギー： $E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}mv^2$

$$= -\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}.$$



角運動量： $L = mvr,$

エネルギーは：$\boxed{E = -\frac{m}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\frac{1}{L^2}.}$ (**)

(*) と (**) を比べて

(2) **量子条件**： $L = nA, \qquad hcR = \frac{m}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\frac{1}{A^2}$

$$L = nA, \qquad hA^2 = \frac{m}{2cR}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2.$$

$cR = 3.290 \times 10^{15}\ \mathrm{s}^{-1}$ から $\boldsymbol{A}$ **をもとめる。**

Bohr の用いた値： $\dfrac{e}{m} = 5.31 \times 10^{17}\ \mathrm{e.s.u./g}$

$$e = \begin{cases} 4.65 \times 10^{-10}\,\mathrm{e.s.u.} & \text{(Rutherford)} \\ 4.87 \times 10^{-10}\,\mathrm{e.s.u.} & \text{(Millikan)} \end{cases} \Longrightarrow A = \frac{h}{2\pi}$$

$$h = \begin{cases} 6.26 \times 10^{-27}\,\mathrm{erg\cdot s} \\ 6.76 \times 10^{-27}\,\mathrm{erg\cdot s} \end{cases}$$

Planck (1906) $\quad h = 6.548 \times 10^{-27}\ \mathrm{erg\cdot s.}$ （『熱輻射論』）

量子条件 $\quad L = \dfrac{h}{2\pi}n = n\hbar \qquad (n = 1, 2, \cdots)$

原子の大きさ： $\quad a_n = 4\pi\epsilon_0\dfrac{\hbar^2}{me^2} = (0.53 \times 10^{-10}\mathrm{m}) \cdot n^2$

Bohr が 1913 年の論文で用いた値：

$$e = 4.7 \times 10^{-10}\,\text{c.g.s.esu}, \qquad \frac{e}{m} = 5.31 \times 10^{17}\,\text{c.g.s.esu/g},$$
$$h = 6.5 \times 10^{-27}\,\text{erg sec.}$$

Bohr は $E_0 = -13$ eV としている:

$$E_0 = \frac{4.7 \times 10^{-10}}{0.1 \times (3 \times 10^{10})} \cdot 13 \times 10^7\,\text{erg} = 2.04 \times 10^{-11}\,\text{erg}$$

となるが、$E_0 = -\dfrac{me^4}{2}\dfrac{1}{L^2}$ なので

$$L = \sqrt{\frac{1}{5.31 \times 10^{17}}(4.7 \times 10^{-10})^5 \frac{1}{2 \cdot 2.04 \times 10^{-11}}} = 1.03 \times 10^{-27}\,\text{erg sec.}$$

これを $h/2\alpha$ とおくと

$$\alpha = \frac{h}{2L} = \frac{6.5}{2.06} = 3.16.$$

これを　π と見た？

革命的！

定常状態：

×初期条件に応じて運動はさまざま。Newton 力学を否定

量子条件:　恣意的

×電荷が加速度運動すれば輻射を出す。Maxwell 否定

量子遷移：

×輻射の振動数＝波源の力学的振動数、Maxwell の否定

Planck も　$h\nu = E_n - E_m$　としたが, 調和振動子

×因果律, 電子は予め行き先を知って輻射の振動数を選ぶ？

どの準位に行くという理由がない。

Rutherford（1913）, 寺田寅彦（1924）

1913 年, Bohr 理論の全体に対して,

H.A. Lorentz:

あまりに投機的（speculative） 冒険的. 将来に期待.

P. Ehrenfest:

これが理論なら. 私は物理をやめる. これは怪物だ（1916）.

A. Sommerfeld:

R が出せたのは大成功だが, この理論には疑問がある.

ゲッチンゲンでは, Hilbert を別として,

若者たち — M. Born など — は Bohr 理論を信じていない.

1913,　Maxwell 電磁気理論を信奉.

M. von Laue：

すべてナンセンス．Maxwel 理論は正しい.

C.W. Oseen：

原子が存在するためには Maxwell 理論をどう変更する？

W. Wien（1915）：

加速度運動しても輻射しないなんて Maxwell 理論に矛盾.

G.N. Lewis（1916）：

何も引き起こさない運動状態は, 静止状態と同じだ.

原子の多面体モデルを提案.

Bohr 支持

A. Einstein：

R が正しく出たのは偶然とは思えない。He スペクトルの導出は偉大.

A. Sommerfeld（1914）：

興味が日に日に増している. Bohr 理論を楕円軌道に広げる（1916）.

E. Rutherford（1914）：

将来に期待できる第一歩が踏み出された.

R. Millikan（1916）：

定常状態では輻射しないとは，事実を言ったにすぎない.

P. Ehrenfest（1918）：

Bohr 理論の熱烈な支持者となる.

1896, E. Pickering, ξ Puppis から $\lambda = 5411, 4686, 4200$ A

水素原子のスペクトル： 量子数 が 分数？

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{(n_1/2)^2} - \frac{1}{(n_2/2)^2}\right), \quad (7 \to 4), (3 \to 4), (11 \to 4)$$

1912, A. Fowler, 実験室で 4686 A を発生、H と He の混合気体

1913, N. Bohr, **He のスペクトルだ：** $\displaystyle \frac{1}{\lambda} = 4R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$,

E. J. Evans, 純粋の He で実験、4686 A を検出（1913 秋）

Fowler: λ が **Balmer 線 とわずかに違う**

Bohr : $\displaystyle cR = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}$ で $m \to$ **換算質量** $\displaystyle = \frac{m}{1 + (m/M)}$

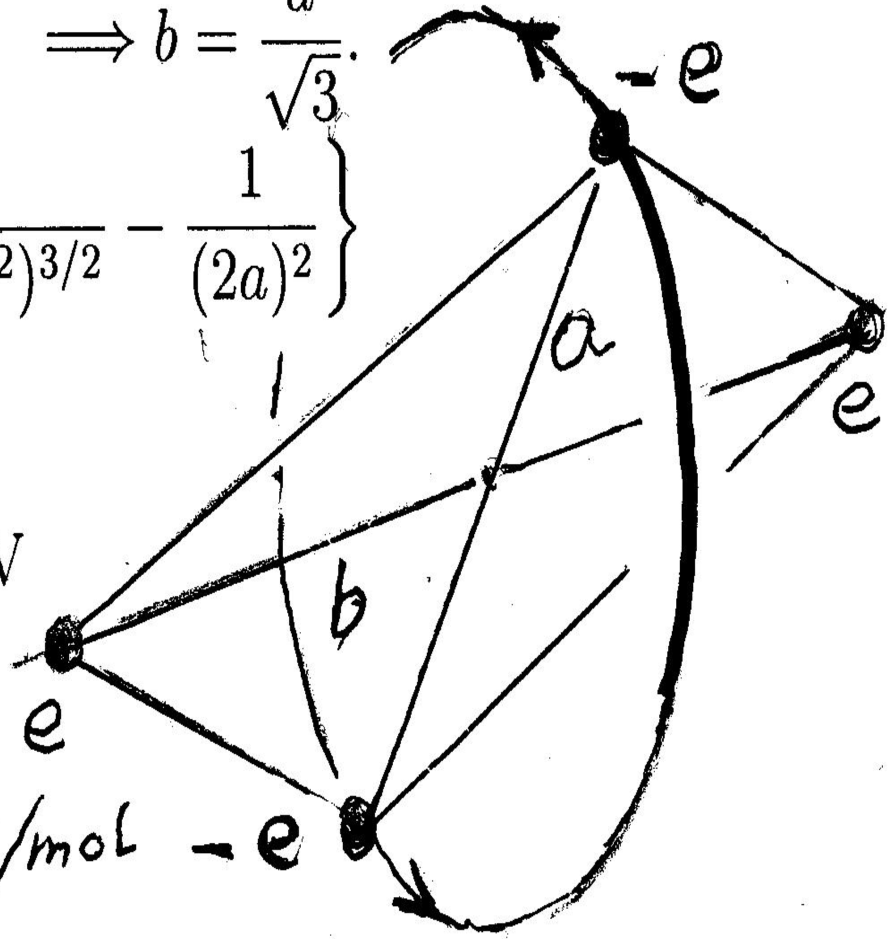
Einstein, Bohr 理論に信頼、深める

水素分子の理論

力の釣合: $$\frac{2b}{(a^2+b^2)^{3/2}} = \frac{1}{(2b)^2}, \quad \Longrightarrow b = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

運動方程式： $$\frac{mv^2}{a} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left\{\frac{2a}{(a^2+b^2)^{3/2}} - \frac{1}{(2a)^2}\right\}$$

量子条件: $L = mva = n\hbar$



$\Rightarrow$ 結合エネルギー： $B = 2.70\,\mathrm{eV}$

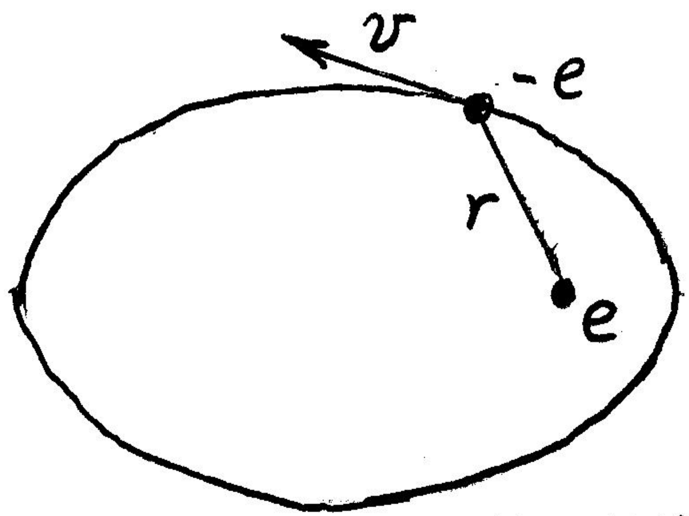
化合熱： $W = 62\ \mathrm{kcal/mol}$

Langmuir の実験値: $W = 130\ \mathrm{kcal/mol}$

Bohr 論文の後、 **再測定:** 76 kcal/mol. **Bohr を賞賛**

今日の値： $B = 4.74\,\mathrm{eV}$, $W = 109\ \mathrm{kcal/mol}$

Sommerfeld, 量子条件の拡張 (1916 年 7 月)



楕円軌道

$$\oint p_\phi d\phi = 2\pi L = n_\phi h, \qquad \oint p_r dr = n_r h.$$

水素原子の電子に適用

$$E_{n_r,n_\phi} = -\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m}{\hbar^2}\frac{1}{(n_r+n_\phi)^2} \quad (n_r, n_\phi = \text{整数})$$

これは. Bohr の E_n で $n \longrightarrow n_r + n_\phi$ としたもの。

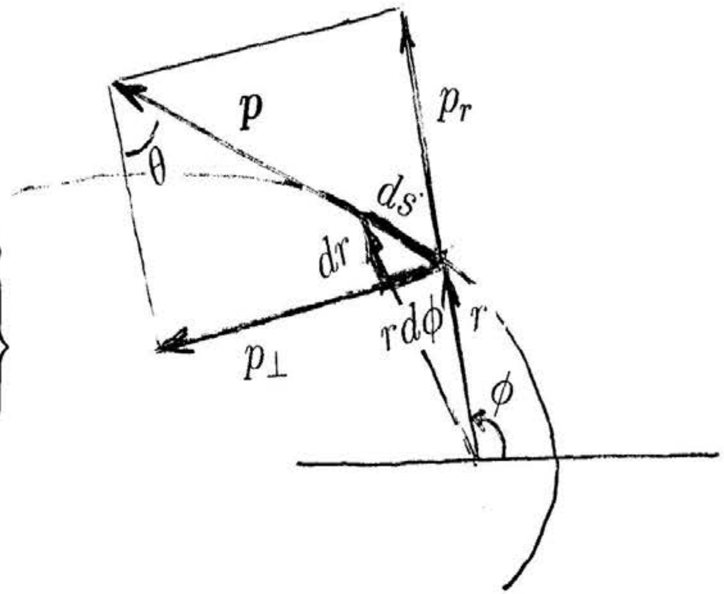
Bohr が 円運動だけ考えて正しい E_n を得た理由. 自然は教育的。

Franck - Hertz の実験 (1916)

X 線分光学 (H.G.J. Mosely, 1913-14), Stark 効果, Zeeman 効果

1916 秋, Bohr → Rutherford: ドイツから絶え間ない論文の流れ

楕円軌道の量子化：　量子条件



$$\oint p_r dr = n_r h, \quad \oint p_\phi d\phi = n_\phi h, \quad p_\phi = L$$

$$L = pr\sin\theta, \quad p_r = p\cos\theta, \quad dr = ds\cos\theta,$$

故に $p_r dr = pds\cos^2\theta = pds\left\{1 - \left(\frac{L}{pr}\right)^2\right\}$

また, $ds = \frac{1}{\sin\theta} r d\phi = \frac{pr^2}{L} d\phi$

$$\oint p_r dr = \int_0^{2\pi} \frac{(pr)^2}{L}\left\{1 - \left(\frac{L}{pr}\right)^2\right\} d\phi = \frac{1}{L}\int_0^{2\pi} (pr)^2 d\phi - L\int_0^{2\pi} d\phi$$

ここで　$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}$ を用いて

$$(n_r + n_\phi)h = \frac{2m}{L}\int_0^{2\pi}\left(Er^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r\right) d\phi, \qquad r = \frac{(1-\epsilon^2)a}{1+\epsilon\cos\phi}$$

積分して

$$\boxed{E = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{\hbar^2}\frac{1}{(n_r + n_\varphi)^2}.}$$

Franck - Hertz の実験 (1914 から)

V を増加させながら I を測った:

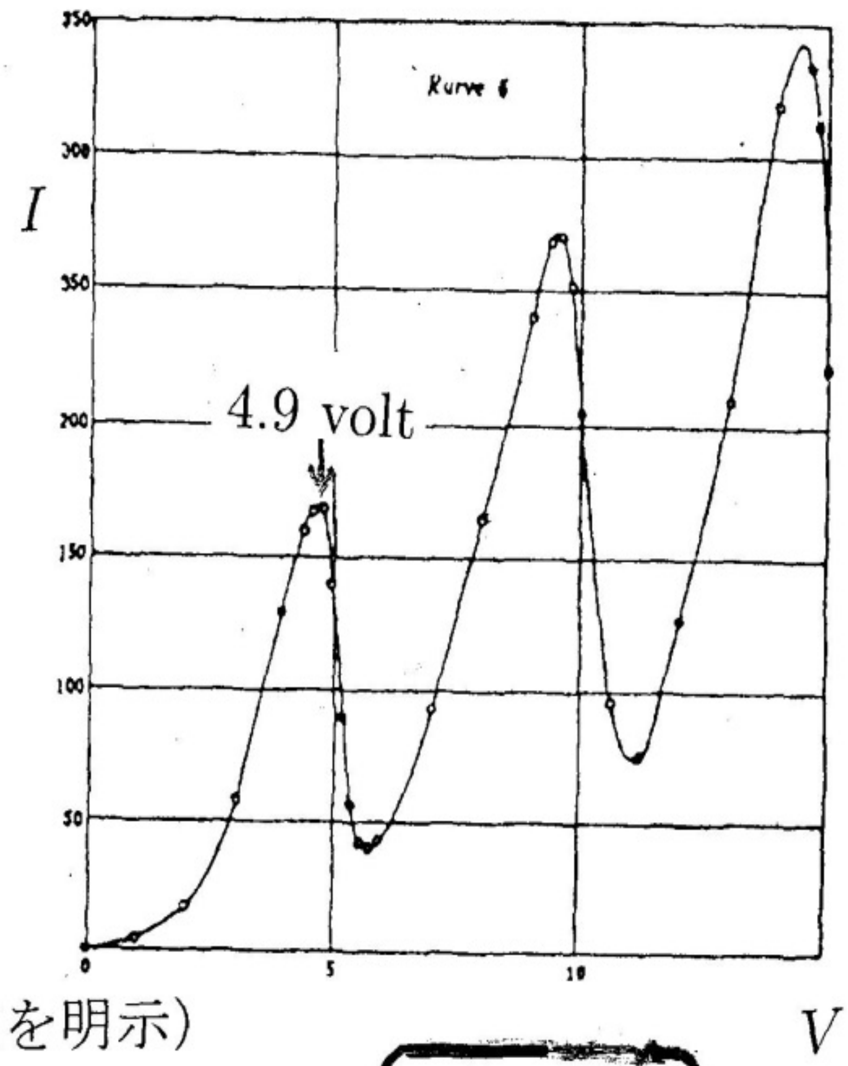
4.9 eV の整数倍にピーク

$\lambda = 2536$ A の光, $\frac{hc}{\lambda} = 4.9$ eV

電子の衝撃により Hg がイオン化

Bohr の論文 (1913) 知らなかった

Berlin のコロキュウムでも話題 X

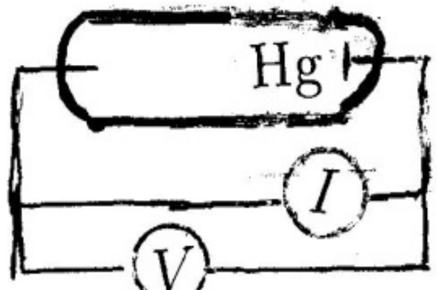


Bohr (1915)

エネルギー準位間の遷移(準位の存在を明示)

反対: Franck, Hertz, McLannan

賛成: Millikan 2536 A は Hg の最長の線



1919 Frank, Hertz: Bohr に賛成、 1925 にノーベル賞

Bohr の理論, 認知される — 方法論： 新しい世界へ！

1916 『Bohr 論文集』, ドイツ語訳 刊行

1918 P. Ehrenfest の弟子, 学位論文に Bohr 理論

1919 A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*,

1922 Bohr に **ノーベル賞**, 1921, Einstein,

1923 *Naturwissenschaften*, 特集：Bohr 理論の 10 年,

M. Planck: 理論物理学の比類なき一里塚

一般向けにも

1918 『原子理論』, ドイツの教授, 任意的な仮定, 実験支持

1922 Kramers and Holst, 『原子とその構造の Bohr 理論』

1925 スペイン語, オランダ語, 英語 訳

1924 B. Russel, 『原子の ABC』

日本における Bohr 理論の受容

長岡半太郎

1915　量子論 (Quantum Theory) について　「東洋学芸雑誌」

1920　原子の構造,　「哲学雑誌」

1924　懇親会で Kramers-Holst を紹介,　寺田寅彦, 因果律？

石原 純　「思想」

1922　原子の電子的構造論, Bohr により基礎

1923　原子番号 72 の新元素,　Bohr の理論で構造を予言

1925　Bohr の原子構造論,　自然の極致に到達, X 線スペクトル

1925　原子内における電子分布,　Bohr 理論, 周期律

1926　N. Bohr, 原子理論と力学（*Nature*）の訳

1927　A. Sommerfeld, 原子物理学に関する 3 つの講義

革命後の力学 = 量子力学

電子には 行き先 をきめる理由がない:

行き先は**確率**できまる – Einstein (1916), 遷移確率

定常状態では輻射しない:

基底状態： 輻射できない, エネルギーのより低い状態がない

励起状態： 時刻 t に輻射しないでいる確率 $e^{-\lambda t}$

輻射の振動数 $\neq$ 波源の 力学的振動 の振動数:

定常状態： エネルギーの定まった状態, $e^{-iEt/\hbar}$ で振動

$\Longrightarrow$ 遷移要素は $e^{-i(E_m-E_n)t/\hbar}$ で振動

軌道運動： $u_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$ の重ね合わせ。

対応原理： $\nu = \dfrac{E_n - E_{n-\tau}}{h} \xrightarrow[n\to\infty]{}$ (古典力学的な基本振動数)τ

Heisenberg：運動学的および力学的関係の量子力的な読みかえ (1925)

古典量子論	量子力学
$x_n(t) = \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} X(n,\tau) e^{i\omega(n,\tau)t}$	$X_{n,n-\tau} \exp\left[i \frac{W_n - W_{n-\tau}}{\hbar} t\right]$
n 番目の軌道	$n \to n-\tau$ への **遷移** n と $n-\tau$ は **状態** を表す

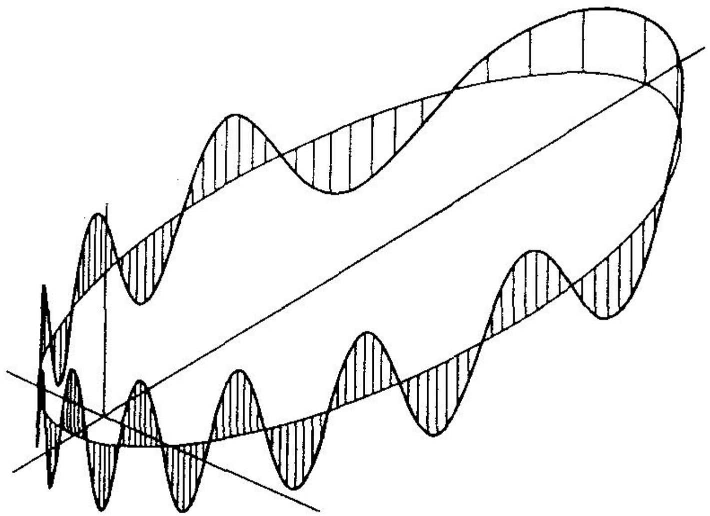
掛け算の規則— 行列算

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} X_{nk} e^{2\pi i (W_n - W_m)t/\hbar} Y_{km} e^{i(W_k - W_m)t/\hbar} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} X_{nk} Y_{km} e^{-(W_n - W_m)t/\hbar}$$

量子条件： $\oint p dq = nh$ | $\hat{X}\hat{P} - \hat{P}\hat{X} = i\hbar\hat{I}$

L. de Broglie: 物質の波動性 (1924)

光の粒子性	物質の波動性
$\varepsilon = h\nu, \quad p = \dfrac{h}{\lambda}$	$\nu = \dfrac{E}{h}, \quad \lambda = \dfrac{h}{p}$



量子条件: $$nh = \oint p ds = h \oint \frac{ds}{\lambda}$$

波動関数 $\psi(x,t)$

運動量 $\hat{p} = -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial x}$: $\qquad \hat{p}\psi(x,t) = -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial x}\psi(x,t)$

$$\exp\left[2\pi i \left\{\frac{x}{\lambda} - \frac{Et}{h}\right\}\right] = \exp\left[\frac{i}{\hbar}\{px - Et\}\right], \qquad \hat{p}\exp[\cdots] = p\exp[\cdots]$$

座標 $\hat{x} = x$ をかける : $\qquad \hat{x}\psi(x,t) = x\psi(x,t)$

交換関係 : $\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$

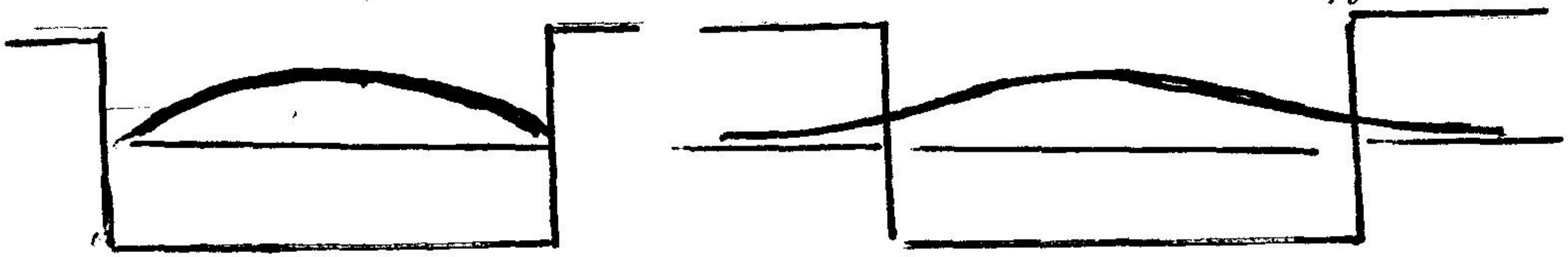
Schrödinger の波動方程式 (1926) : $$\left\{\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})\right\} u_n(x) = E_n u_n(x)$$

井戸型ポテンシャル

定常状態： Bohr によれば

① 古典力学に従う $\Longrightarrow$ 運動量　$p =$ 一定，壁で反射

② 量子条件：$\oint p\,dx = nh$，よって $\Longrightarrow \lambda = \dfrac{2a}{n}$



量子条件による　　　　量子力学による

合わない

水素原子の電子、もし、井戸型ポテンシャルだったら？

自然は教育的である！