生物応用化学演習 I

無機化学演習　その２

2014年5月8日

レポート課題の解答例

(1)自習問題8・1～8・4を解答せよ。
(2)理論的問題8・9（p284)を解答せよ。

例題8・1　フォトンの数の計算

$1W=1Js^{-1}$

100Wの黄色のランプから1.0sの間に放出されるフォトンの数を計算せよ．黄色の光の波長λを560nmとし，効率は100%とする．

［解答例］フォトンの数をN，黄色の光の振動数をνとする．

フォトンは1個当たり$h\nu$のエネルギーを持つ．黄色ランプの出力をP/Wとすると，時間t/sの間に放出されるエネルギーE/Jは次のように表わされる．

$E=Pt=Nh\nu$=（フォトンの数）×（フォトン１個当たりのエネルギー）

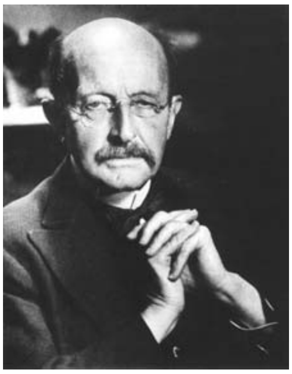
したがって，光の速度をc/ms^{-1}とすると，$c=\lambda\nu$であるから，

$$N=\frac{E}{h\nu}=\frac{Pt}{h\nu}=\frac{Pt}{h}\cdot\frac{1}{\nu}=\frac{Pt}{h}\cdot\frac{\lambda}{c}=\frac{\lambda Pt}{hc}$$

$$=\frac{(5.60\times10^{-7}\,\mathrm{m})\times(100\,\mathrm{Js}^{-1})\times(1.0\,\mathrm{s})}{(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{Js})\times(2.998\times10^{8}\,\mathrm{ms}^{-1})}=2.8\times10^{20}$$

（1）自習問題8・1
　出力1mWで波長が1000nmの単色（単一の振動数の）赤外距離計は0.1sの間にフォトンをいくつ放出するか．

プランク定数　$h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js.
光の速度　$c = 3.0 \times 10^{8}$ ms^{-1} .
仕事率1W=1Js；1Wは1秒間に1Jの仕事をする仕事率である．
　したがって，出力をP/Wとすると，時間t/sの間に放出されるエネルギーE/Jは，$E=Pt$と表わせる．


Max Karl Ernst Ludwig Planck
(1858.4.23 - 1947.10.4)

　出力1mWで波長が1000nmの単色（単一の振動数の）赤外距離計は0.1sの間にフォトンをいくつ放出するか．
[解答例]フォトンの数をN，光の振動数をνとする．フォトンは1個当たり$h\nu$のエネルギーを持つ．赤外距離計の出力をP/Wとすると，時間t/sの間に放出されるエネルギーE/Jは次のように表わされる．

$$E=Pt=Nh\nu$$

したがって，光の速度をc/ms^{-1}とすると，$c=\lambda\nu$であるから，

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{Pt}{h\nu} = \frac{\lambda Pt}{hc}$$
$$= \frac{(1000\times10^{-9}\,\mathrm{m})\times(10^{-3}\,\mathrm{Js}^{-1})\times(0.1\mathrm{s})}{(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{Js})\times(2.998\times10^{8}\,\mathrm{ms}^{-1})} = 5\times10^{14}$$

有効数字に注意！出力1mWの有効数字は1桁しかないので，最終的な答の有効数字も1桁しかない．

〇ド・ブローイの物質波の仮説

フランスの物理学者ド・ブローイは1924年に，フォトンに限らず，直線運動量pで走る粒子は，次の**ド・ブローイの関係式**で与えられる波長を持つはずであると提案した．

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}}$$

ここで，hはプランク定数である．

Louis de Broglie (1892.8.15 -1987.3.19)

つまり，大きな直線運動量を持つ粒子は短い波長を持つ．
巨視的な物体は，大きな直線運動量を持つので，その波長は検出できないくらい小さくて，波の性質は観測できない．

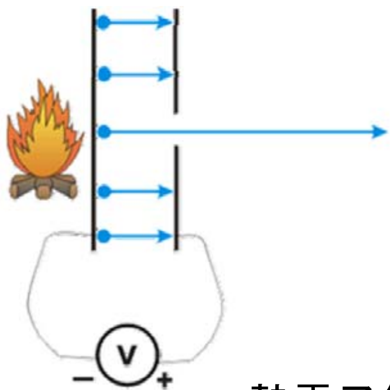
例題8・2（⑥11・2） ド・ブローイの波長を求めること

静止状態の電子が40kVの電位差で加速された場合の、この電子の波長を求めよ。

[解答例]電位差Vで加速された電子が獲得するエネルギーはeを電子の電荷とするとeVである。電子の質量をmとする．運動量をpとし，eVのエネルギーが全て電子の運動エネルギーに変換されると次式が成り立つ．

$$\frac{p^2}{2m} = eV$$

$$\therefore p = \sqrt{2meV}$$



熱電子銃の概念図

http://www.upscale.utoronto.ca/GeneralInterest/Harrison/DoubleSlit/DoubleSlit.html#ElectronGun

ド･ブローイの物質波の式λ＝h/pを用いると，電子の波長λは次式で表わされる．

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{\left(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{Js}\right)}{\left\{2\times\left(9.109\times10^{-31}\,\mathrm{kg}\right)\times\left(1.609\times10^{-19}\,\mathrm{C}\right)\times\left(4.0\times10^{4}\,\mathrm{V}\right)\right\}^{1/2}}$$

$$= 6.1\times10^{-12}\,\mathrm{m} = 6.1\,\mathrm{pm}$$

6.1pmという波長は、分子における代表的な結合長（約100pm）よりも短い。このやり方で加速される電子は、分子構造を決定するための電子顕微鏡で使われる。

単位の接頭語（教科書の裏表紙）

p	n	μ	m	c	d
ピコ	ナノ	マイクロ	ミリ	センチ	デシ
10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}

便利メモ:

まるめや数値計算の間違いを避けるには、まず代数計算を行ってから最後の式に数値を代入するのが最善である。また、解析結果の式を使って他のデータを求めるようにすれば、全部の計算を繰り返す必要はなくなる。

$$p = \sqrt{2meV} \quad (1)$$

(1)式からpを計算し、この数値を

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (2)$$

(2)式に代入するのではなく、

(2)式にh、m、e、Vの数値を代入する方が良い。

（2）自習問題8・2(a)　300K でkTに等しい並進エネルギーを持つ中性子の波長を計算せよ.

[解答例]中性子の質量をmとする. 運動量をpとし, kTのエネルギーが全て中性子の運動エネルギーに変換されると次式が成り立つ.

$$\frac{p^2}{2m} = kT$$
$$\therefore p = \sqrt{2mkT}$$

ド・ブローイの物質波の式$\lambda = h/p$を用いると, 中性子の波長λは次式で表わされる.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} = \frac{\left(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{Js}\right)}{\left\{2\times\left(1.675\times10^{-27}\,\mathrm{kg}\right)\times\left(1.381\times10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}}\right)\times\left(300\,\mathrm{K}\right)\right\}^{1/2}}$$
$$= 1.78\times10^{-10}\,\mathrm{m} = 178\quad\mathrm{pm}$$

（2）自習問題8・2(b)80km/hで動いている質量が57gのテニスボールの波長を計算せよ.　［5.2×10^{-34}m］

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$
$$= \frac{6.6\times10^{-34}\,\mathrm{Js}}{57\times10^{-3}\,\mathrm{kg}\cdot 22.2\,\mathrm{ms^{-1}}}$$
$$= 5.22\times10^{-34}\,\mathrm{m}$$
$$\therefore 5.2\times10^{-34}\,\mathrm{m}$$

80km/h=80×10^3/3600m/s
=22.2m/s
計算過程では有効数字+1桁で計算して、最後に有効数字を適用する。

8・4　波動関数のボルンの解釈

１次元の系において、位置xにおける領域dxに粒子を見出す確率は$|\psi|^2$dxに比例する.

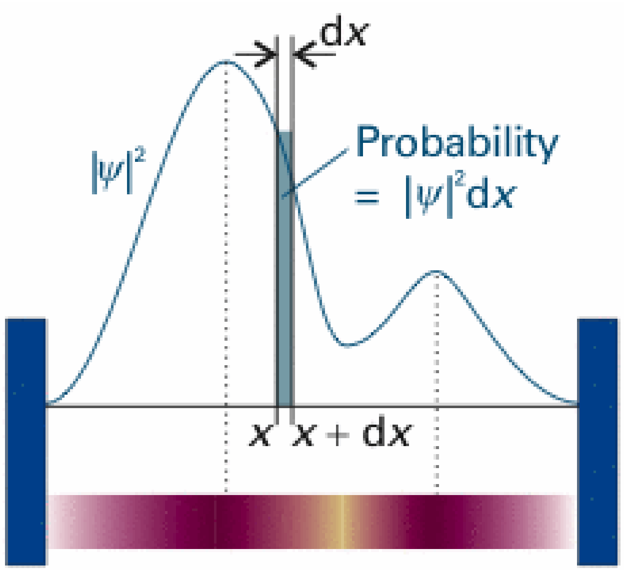
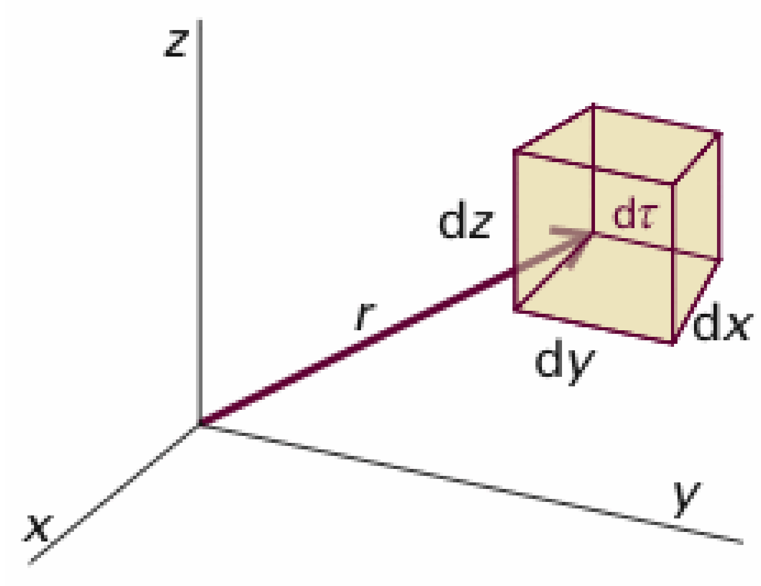


図8・19　波動関数ψは,その絶対値の自乗$\psi^*\psi$または$|\psi|^2$が確率密度であるという意味で確率振幅である.

位置xにおける領域dxに粒子を見出す確率は$|\psi|^2$dxに比例する.



$$d\tau = dxdydz$$

8・20　3次元空間における波動関数のボルンの解釈.

3次元の系において、位置rにおける領域$d\tau = dxdydz$に粒子を見出す確率は$|\psi|^2 d\tau$に比例する.

265

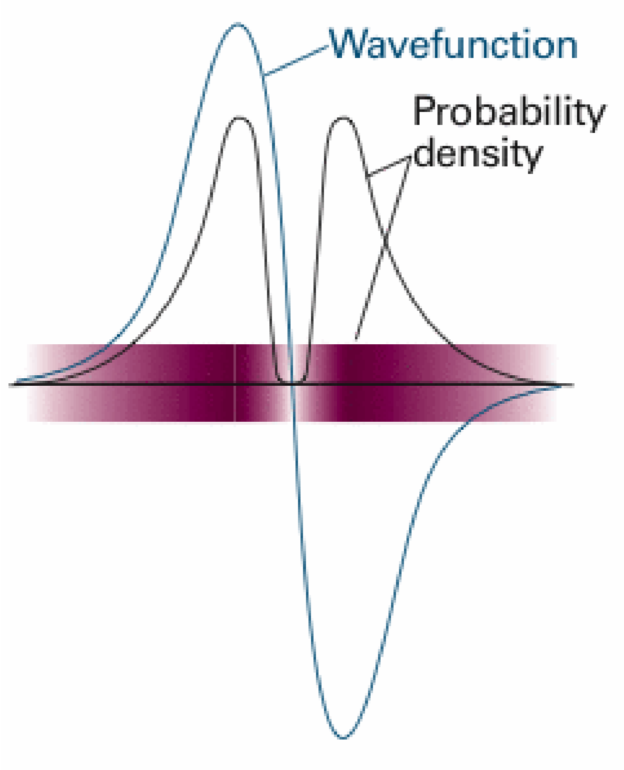


図8・21　$|\psi|^2$は実数で，負になることはないから，ボルンの解釈によるとψの負の値には直接の意味はない．正の量である絶対値の自乗だけが直接に物理的に意味がある．

波動関数の負の領域と正の領域は，どちらもある領域に粒子を見出す確率が高いことに相当している．

277

例題8・3　波動関数の解釈

１０章で導かれるように，水素原子の1sオービタルの波動関数ψ_{1s}は　e^{-r/a_0}　に比例する

$$\psi_{1s} \propto e^{-r/a_0}$$

ここで，a_0はボーア半径52.9pm（52.9×10^{-12}m）である．

この電子を，(a)核の位置，(b)核からa_0 離れた位置にある，体積がδV=1.0pmの，原子のスケールで見ても小さな領域に見出す相対的な確率を計算せよ．

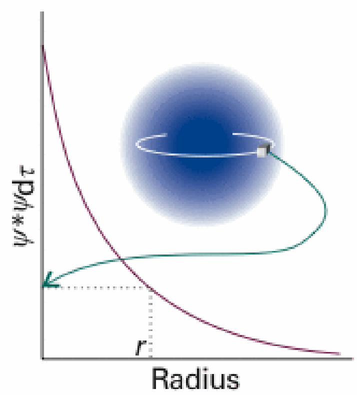


図10・13

［解答］ どちらの場合もδV=1.0pmである。

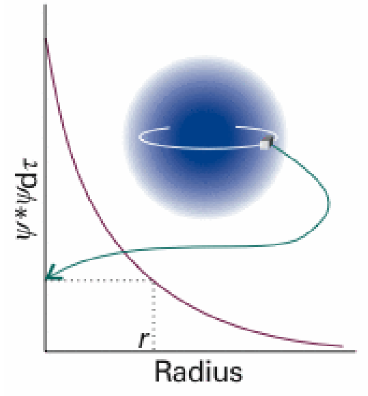


図10・13

(a)原子核の位置，つまり $r = 0$では，

$$P \propto e^{0} \times \left(1.0\mathrm{pm}^{3}\right) = (1.0) \times \left(1.0\mathrm{pm}^{3}\right) = 1.0$$

となる。

(b)任意の方向で距離 $r = a_0$のところでは，

$$P \propto e^{-2} \times \left(1.0\mathrm{pm}^{3}\right) = (0.14) \times \left(1.0\mathrm{pm}^{3}\right) = 0.14$$

したがって，確率の比は 1.0 / 0.14 = 7.1 となる．電子が核の位置に見出される確率の方が，核から距離a_0の位置にある同じ体積素片の中に見いだされる確率よりも，7倍も高いことに注意せよ．

（3）自習問題8・3　He^{+}イオンにおける最低エネルギー状態の波動関数Ψはe^{-2r/a_0}に比例する．このイオンについて同じ計算を行え．何か気が付いたことがあれば，それを書け．

［例解］ $\delta V = 1.0\mathrm{pm}^3$，　$\Psi^2 = e^{-4r/a_0}$である．

(a)原子核の位置では，

$P \propto e^{0} \times (1.0\mathrm{pm}^3) = (1.0) \times (1.0\mathrm{pm}^3)$

(b)任意の方向で距離r= a_0（ボーア半径）のところでは，

$P \propto e^{-4} \times (1.0\mathrm{pm}^3) = (0.018) \times (1.0\mathrm{pm}^3)$

したがって，確率の比は　　1.0/0.018=56

（3）自習問題8・3　He^+イオンにおける最低エネルギー状態の波動関数Ψはe^{-2r/a_0}に比例する．このイオンについて同じ計算を行え．何か気が付いたことがあれば，それを書け．

［例解］

原子核の位置とボーア半径a_0の位置において，電子を見いだす確率比は，水素原子Hの場合は，7.1であるが，He^+では56である．つまり，He^+では原子核から離れるにつれて電子を見いだす確率は急速に減少する．波動関数は水素に比べて詰まっている(more compact wave function)．これはHe^+ではHに比べて核の電荷が2倍大きいからである．

(a)規格化

シュレディンガー方程式においては，もしψがその解であれば，Nを任意の定数とするとき$N\psi$もその方程式の解である．

$\mathcal{H}\psi = E\psi$　ならば　$\mathcal{H}(N\psi) = E(N\psi)$

定数因子分だけ波動関数を変える自由度があることから，ボルンの解釈の比例を等式に変えるような規格化因子Nをいつでも見つけることができる．

ある粒子を見いだす確率を全空間にわたって加え合わせたものは1でなければならないので，

$$N^2 \int \psi^* \psi \, \mathrm{d}x = 1$$

である．波動関数が規格化されていれば，

$$\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}\tau = 1$$

（4）自習問題8・4　自習問題8・3で与えられた波動関数を規格化せよ.

$$\Psi = Ne^{-\frac{2r}{a_0}}$$

N:規格化定数

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{4r}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$= N^2 \cdot \frac{2!}{(4/a_0)^{2+1}} \cdot 2 \cdot 2\pi$$

$$= N^2 \cdot \frac{2a_0^{\ 3}}{64} \cdot 4\pi$$

$$= N^2 \cdot \frac{\pi a_0^{\ 3}}{8}$$

$$= 1$$

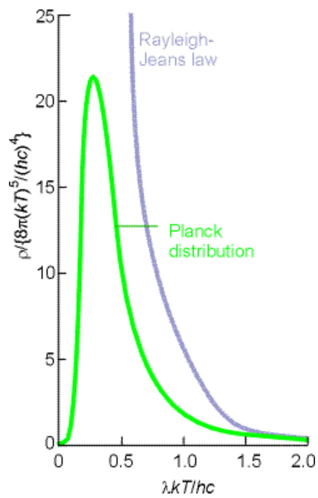
$$\therefore N = \left(\frac{8}{\pi a_0^{\ 3}}\right)^{1/2}$$

理論的問題8・9

Q. プランク分布は，長波長のところでレイリー・ジーンズの法則に帰着することを式で示せ。

A. プランクは，エネルギーの量子化を導入することによって，黒体放射のエネルギー密度を正しく示すことができた。

エネルギーの量子化とは，エネルギーが離散的な値に限られており、任意に変化させることができないことである。



11・1　古典物理学の破綻

(a)黒体放射

色が着いて見える物体は当たった光のうち、特定の波長の光を吸収し、その他の光を反射する。すなわち、選択反射している。一方、黒体(black body)とは、すべての波長の熱エネルギーを完全に吸収する物質のことをいう。黒体では、選択反射することはなく、全ての波長の光を吸収する代わりに、自身が熱いときには一定の法則にしたがって熱(および光)のエネルギーを放出する。

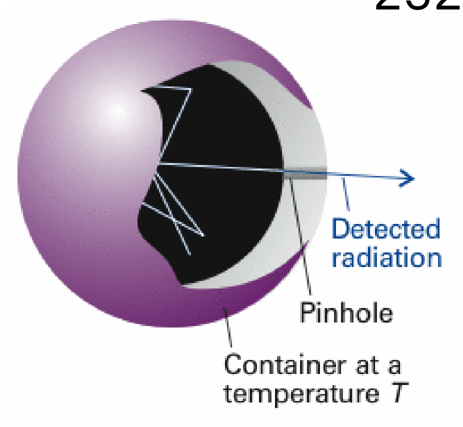


図8・4　黒体の実験では密閉容器にピンホールをあけた系を使う. 放射線は容器内部で何回も反射して, 温度Tの壁と熱平衡になる. ピンホールを通って漏れ出てくる放射線は, 容器内部の放射線の特性を示す.

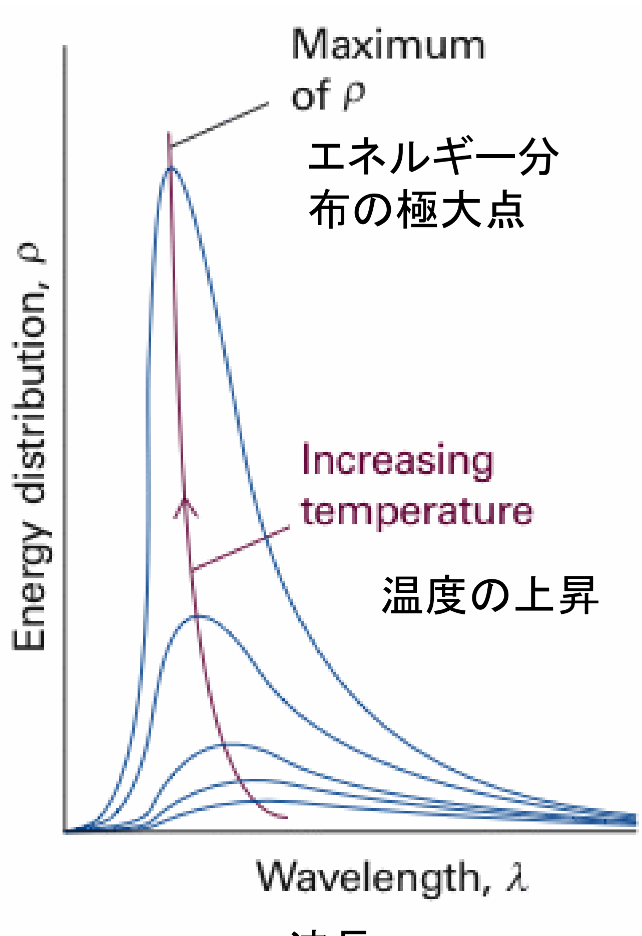


図8・3　種々の温度における黒体空洞内のエネルギー分布. 温度が上がるにつれて, 低波長領域におけるエネルギー密度は短波長側にずれていく(ウィーンの変位法則). 全エネルギー密度(曲線の下の面積)は温度が上がるにつれて(T^4に比例して)増加する(シュテファン・ボルツマンの法則).

◎レイリー･ジーンズの法則

電磁波はあらゆる可能な振動数の振動子の集団であると考えた.

$dE = \rho\, d\lambda$， $\rho = 8\pi kT/\lambda^4$ (8･3)

ここで，ρ は比例定数である. この式にしたがうと,

$\lambda \to 0$で，$\rho \to \infty$，$E \to \infty$

すなわち波長が短くなるとエネルギー密度Eが無限大になってしまう. これを**紫外部破綻**という.

長波長では良く合っているが，短波長では全く合わない.

紫外部破綻

短波長でρが無限大になる

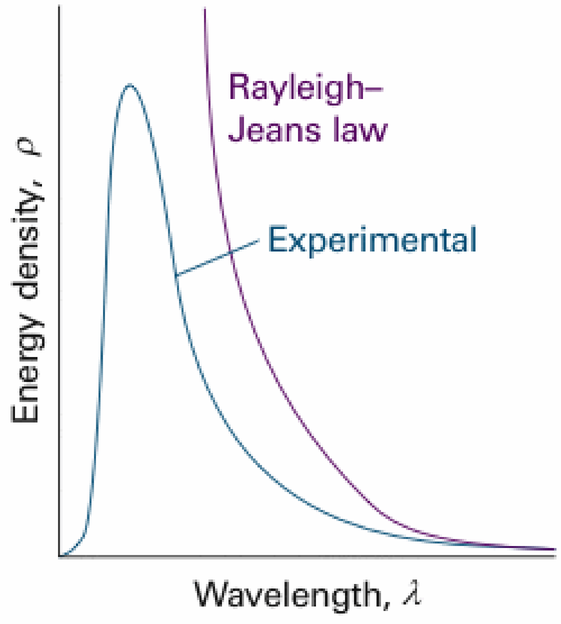


図8･6 レイリー･ジーンズの法則

(b)プランク分布

プランクは、電磁振動子のエネルギーが離散的な値に限られており、任意に変化させることができないと考えた。

これを**エネルギーの量子化**という。

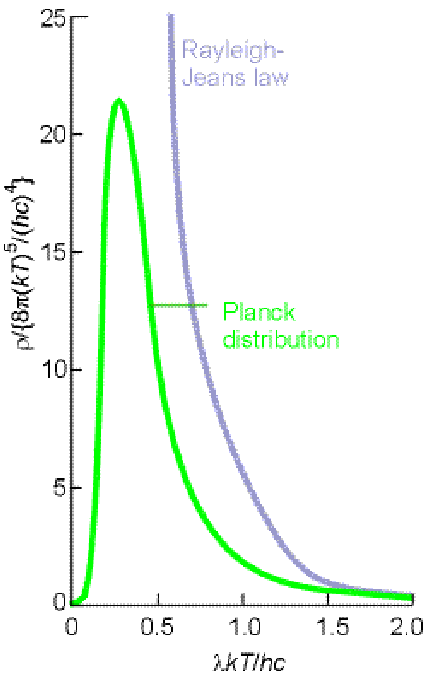
$$\boxed{E = nh\nu, \quad n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots} \quad (8･4)$$

この仮定に基づいてプランク分布を導いた.

$dE = \rho\, d\lambda$,

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}\right) \qquad (8･5)$$

この式は、全波長で実測曲線に良く合う。



⑥図11･5 プランク分布

255

レイリー・ジーンズの法則

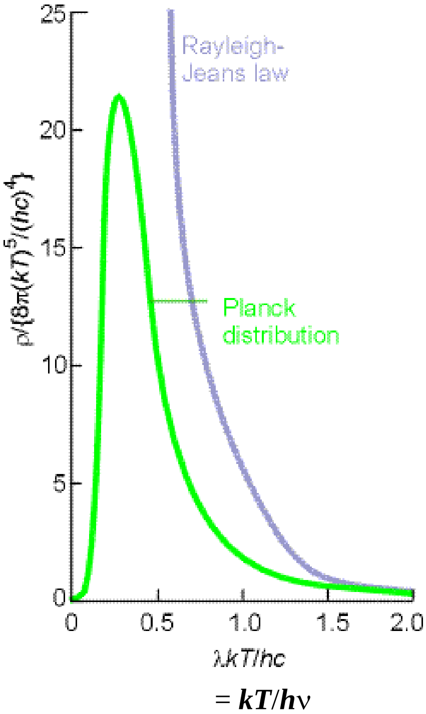
電磁波はあらゆる可能な振動数の振動子の集団であると考え，エネルギー等分配則を適用すると，振動数の高い振動子の寄与が大きくなり，エネルギー Eは無限大になる。

$$\rho = 8\pi kT/\lambda^4 \qquad (8 \cdot 3)$$

プランク分布

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}\right) = \left(\frac{8\pi}{\lambda^4}\right)\left(\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right)$$

振動子のエネルギーが離散的な値に限られており，振動数の高い振動子の寄与が小さいと考えれば，各振動モードに与えられる平均のエネルギーは，振動数が高くなると小さくなる.



⑥図11･5　プランク分布

255

プランク分布：短波長側

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}\right)$$

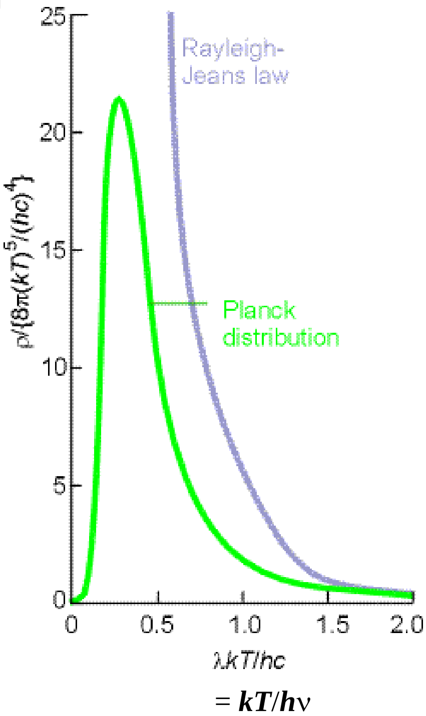
短波長側では，1/λ→大となるので，

$e^{hc/\lambda kT} >> 1$　であり，$\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}\right) \cong e^{-hc/\lambda kT}$

と近似できるので，

$$\rho = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\right)\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}\right) = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\right)e^{-hc/\lambda kT}$$

$1/\lambda^5 \to \infty$となるよりも，指数関数の減衰 $e^{-hc/\lambda kT} \to 0$ の方が速いので，$\lambda \to 0$，すなわち$\nu \to \infty$で発散せずに$\rho \to 0$となる.



⑥図11･5　プランク分布

プランクの式は，短波長側でも実測曲線に良く合う.

プランク分布：長波長側

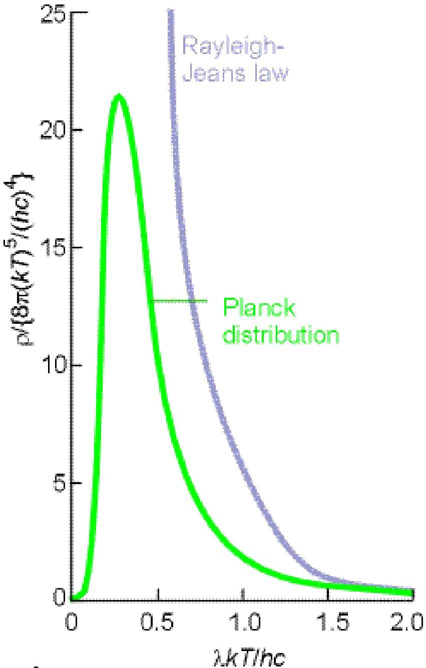
$$\rho=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1}\right)=\left(\frac{8\pi}{\lambda^4}\right)\left(\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right)$$

長波長側では，ν→小となるので，

$$e^{h\nu/kT}-1=\left(1+h\nu/kT+\cdots\right)-1$$
$$=h\nu/kT$$

したがって，

$$\rho=\left(\frac{8\pi}{\lambda^4}\right)(kT)=8\pi kT/\lambda^4$$



⑥図11･5 プランク分布

プランクの式は，長波長側でレイリー・ジーンズの式と一致し，実測値と良く合う．　すなわち，

プランクの式は全波長領域で実測曲線に良く合う．