

無機化学 2015年4月～2015年8月

水曜日4時間目116M講義室

第2回 4月16日 古典力学の破綻・粒子の二重性

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章・20章を概説する

1

4月8日

(1)レイリー・ジーンズの法則とプランクの分布式を示し、前者は紫外部破綻を起こすのに、後者は黒体放射の短波長側のエネルギー密度を正しく示すことができた理由を説明せよ。

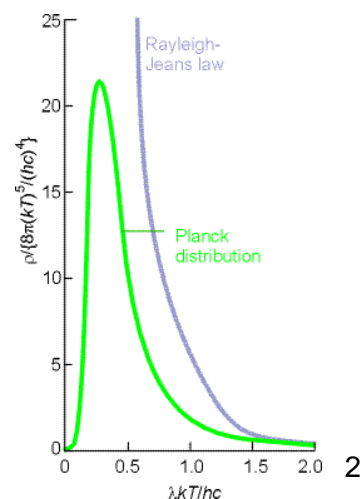
A. レイリー・ジーンズの法則 $\rho = 8\pi kT/\lambda^4$

プランクの分布式

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

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。

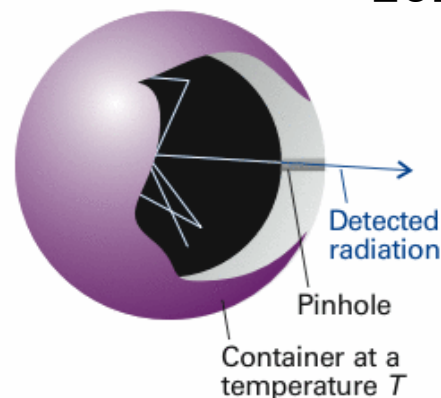


図8・4 黒体の実験では密閉容器にピンホールをあけた系を使う。放射線は容器内部で何回も反射して、温度 T の壁と熱平衡になる。ピンホールを通して漏れ出てくる放射線は、容器内部の放射線の特性を示す。

3

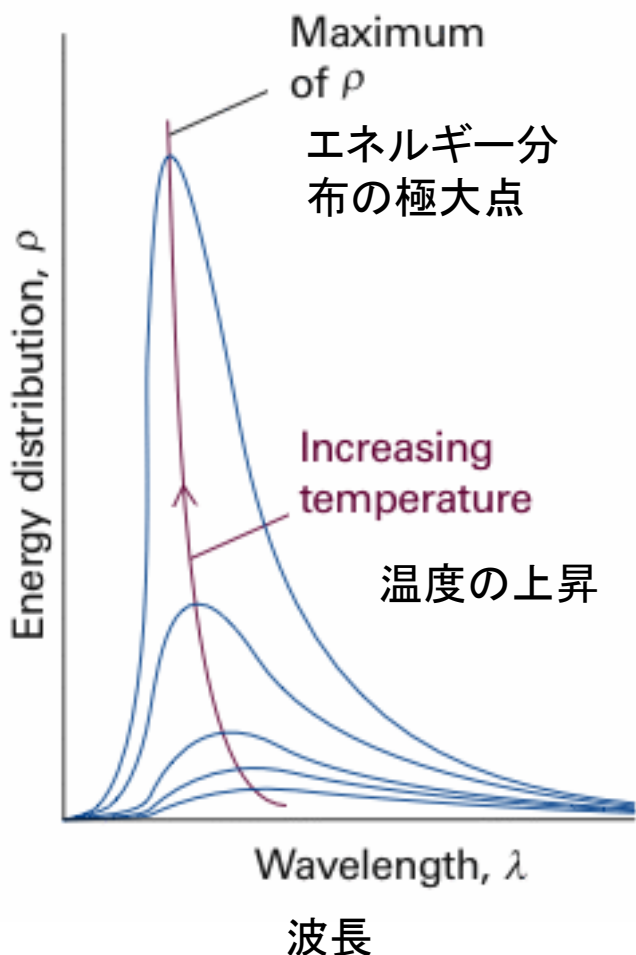


図8・3 種々の温度における黒体空洞内のエネルギー分布。温度が上がるにつれて、低波長領域におけるエネルギー密度は短波長側にずれていく(**ウィーンの変位法則**)。全エネルギー密度(曲線の下面積)は温度が上がるにつれて(T^4 に比例して)増加する(**シュテファン・ボルツマンの法則**)。

4

◎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。

$$dE = \rho d\lambda, \quad \rho = 8\pi kT/\lambda^4 \quad (8\cdot3)$$

ここで、 ρ は比例定数である。この式にしたがうと、

$$\lambda \rightarrow 0 \text{ で, } \rho \rightarrow \infty, \quad E \rightarrow \infty$$

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

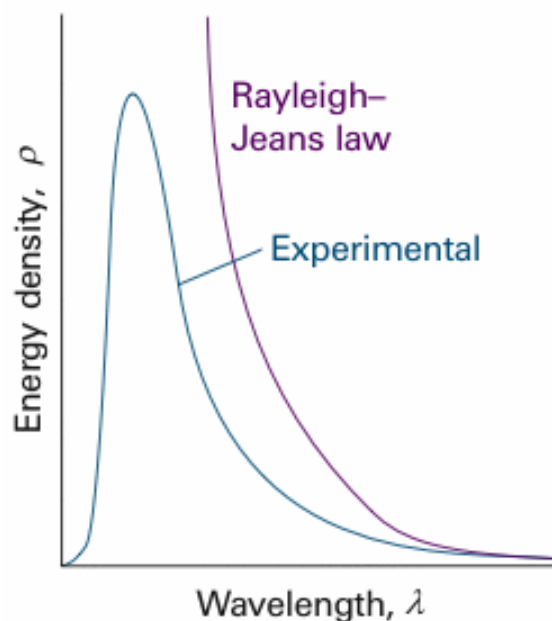


図8・6 レイリー・ジーンズの法則

5

(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。

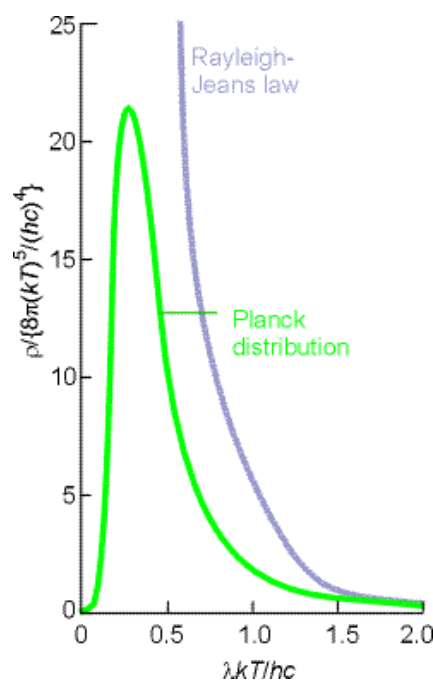
$$E = nh\nu, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (8\cdot4)$$

この仮定に基づいてプランク分布を導いた。

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

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) \quad (8\cdot5)$$

この式は、全波長で実測曲線によく合う。



⑥図11・5 プランク分布

6

レイリー・ジーンズの法則

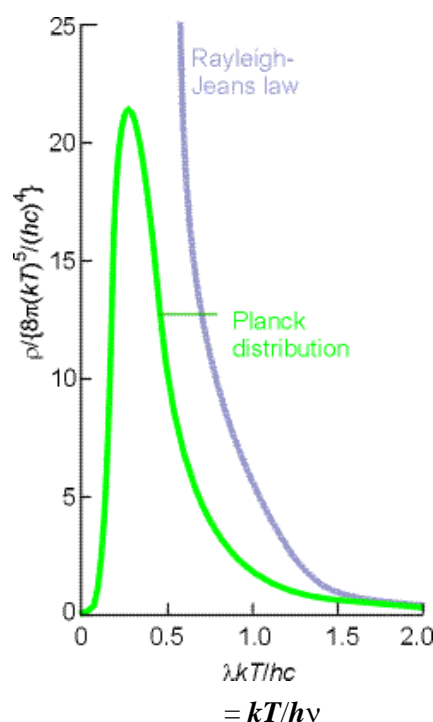
電磁波はあらゆる可能な振動数の振動子の集団であると考え、エネルギー等分配則を適用すると、振動数の高い振動子の寄与が大きくなり、エネルギー E は無限大になる。

$$\rho = 8\pi kT/\lambda^4 \quad (8.3)$$

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

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、 $1/\lambda \rightarrow$ 大となるので、

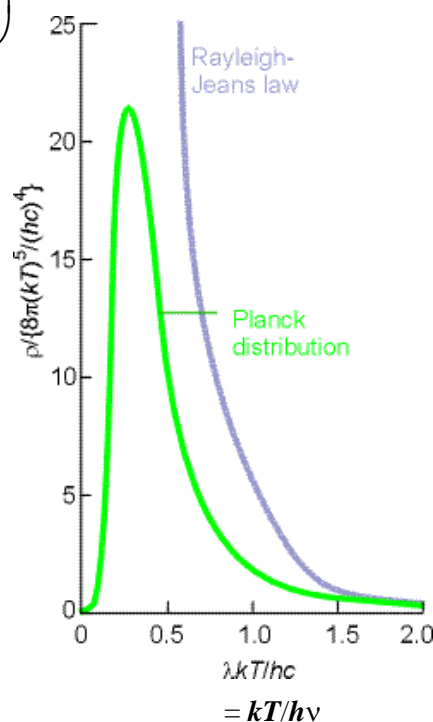
$$e^{hc/\lambda kT} \gg 1 \quad \text{であり、} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) \cong e^{-hc/\lambda kT}$$

と近似できるので、

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

$1/\lambda^5 \rightarrow \infty$ となるよりも、指数関数の減衰 $e^{-hc/\lambda kT} \rightarrow 0$ の方が速いので、

$\lambda \rightarrow 0$, すなわち $\nu \rightarrow \infty$ で発散せずに $\rho \rightarrow 0$ 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よく合う。

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、 $\nu \rightarrow$ 小となるので、

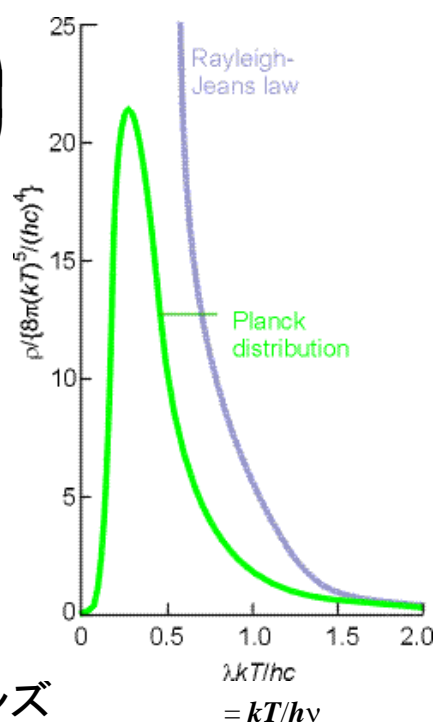
$$\begin{aligned} e^{h\nu/kT} - 1 &= (1 + h\nu/kT + \dots) - 1 \\ &= h\nu/kT \end{aligned}$$

したがって、

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

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、⑥図11・5 プランク分布

プランクの式は全波長領域で実測曲線に良く合う。



9

Q. $e^{h\nu/kT} - 1 = (1 + h\nu/kT + \dots) - 1$ となる理由は?
 $= h\nu/kT$

A. 無限回微分可能な関数 について、

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 + \dots$$

をマクローリン展開という。これはテイラー展開

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) \\ &\quad + \frac{1}{2!}f''(x_0)(x - x_0)^2 + \frac{1}{3!}f'''(x_0)(x - x_0)^3 + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

において、 $x_0=0$ としたものである。

[例] $e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \dots$

$$\sin x = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 - \frac{1}{7!}x^7 + \dots$$

4月8日 チェックリスト

□1 古典力学では、電磁波は真空中を一定の速さ $c=\lambda\nu$ で進む振動する電磁擾乱(じょうらん; disturbance)として表される。

□2 黒体は、あらゆる振動数の電磁波を一様に放出、吸収する物体である。

□3 黒体のエネルギー出力の波長による変化は、エネルギーの量子化を実践することによって説明される。エネルギー量子化は、エネルギーを離散的な値に限ることで、これから(8・5)式のプランク分布が導かれる。

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

Q. レイリー・ジーンズの法則は紫外線破綻を起こすのに、法則として成立している理由は？

A. 長波長側では実験結果と良く合っている。

Q. 医療用のMRIと核磁気共鳴NMRの関係は？

A. NMR(Nuclear Magnetic Resonance、核磁気共鳴)の応用例の1つがMRI(Magnetic Resonance Imaging、磁気共鳴イメージング)です。MRIは非侵襲の優れた測定方法であるが、“核”という言葉に「危険なもの」というイメージがあるため、NMRからNを取り去り、画像診断法なので“イメージング”を付けて、MRIと呼ばれます。

Q. 無機化学の演習ではレポートはありますか？

A. 3回の演習1回ごとにレポートを課します。1回目は、4月22日にレポート課題を配布し、5月7日締切で提出してもらいます。5月11日の演習で解説します。

Q. 教科書の例題からテストに出題されることはありますか.

A. あります。期末試験問題はホームページに公開してあります。

Q. 古典力学はエネルギーがわずかなときや質量が小さい物体のとき破綻するのはなぜですか？

A. 巨視的な物体の運動を取り扱うときや、温度が高いときといった特別な条件のときにのみ古典力学が成り立つからです。したがって、分子や原子のような小さな物体や温度が低いときには成り立ちません。

授業内容

1. 量子化学とは・量子力学の起源
2. 古典力学の破綻：波と粒子の二重性・熱容量
3. シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
4. 量子力学の基本原則・並進運動：箱の中の粒子
5. 振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
6. 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
7. 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
8. 異核二原子分子・種々の化学結合：共有結合・原子価結合と分子軌道法
9. 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
10. 分子の対称性（1）対称操作と対称要素
11. 分子の対称性（2）分子の対称による分類・構造異性と立体異性
12. 配位化合物の異性体：構造異性と立体異性
13. 結晶構造（1）7晶系とブラベ格子・ミラー指数
14. 結晶構造（2）種々の結晶格子・X線回折・ブラッグの法則
15. 分子性固体・セラミックス・ガラス
16. 期末試験

先週(4月8日)のポイント

- (1) 原子や分子の世界を支配するのは、古典力学(ニュートン力学)ではなく、**量子力学**である。
- (2) 古典力学と量子力学では、**状態を記述する方法が違う**。
- (3) **プランクの仮説**: エネルギーは連続的に変化することができない。任意の値を取ることができず、不連続な(離散的な)決められた値の一つを取ることしかできない。

本日(4月15日)のポイント

- (1) **波と粒子の二重性**: 電磁波のエネルギーや振動している原子のエネルギーは量子化されている(粒子である)。一方、電子のような粒子も波動としての性質を持っている(波である)。
- (2) **ド・ブローイの物質波の仮説**: 直線運動量 p で走る粒子は、ド・ブローイの関係式 $\lambda=h/p$ で与えられる波長 λ を持つ

15

8・1 古典物理学の破綻

255

(c) 熱容量

古典力学によると、モル内部エネルギー $U_m=3RT$ であり、固体の比熱は

$$C_v = 3R \quad (R: \text{気体定数 } 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$$

となり、あらゆる単原子固体のモル熱容量が同じであるというデュロン・プティの法則を説明できた。

表2・6 無機化合物の熱力学データ (データ部表2・5 p.A38)

物質	$C_{p,m}/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Zn(s)	25.4
Al(s)	24.4
Ag(s)	25.4
Cu(s)	24.4

$$C_v = 3R \\ = 24.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

16

1個の原子は平均の位置のまわりに振動する運動エネルギーの自由度3つ(x, y, zの3方向)とポテンシャルエネルギーの自由度3つの合計6つの自由度を持つ。エネルギー等分配則(1自由度あたり $\frac{1}{2}kT$)を用いると、平均エネルギーは $3kT$ となる。1モル当たりでは、

$$3NkT = 3RT \quad (Nk = R) \quad (Nはアボガドロ数)$$

したがって、モル内部エネルギー U_m は

$$U_m = 3NkT = 3RT$$

そして、モル定容熱容量は、 $3R$ となる。

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R \quad (8.6)$$

しかし、極低温で熱容量を測定できるようになるとデュロン・プティの法則からのずれが観測された。

$$T \rightarrow 0 \text{ で } C_V \rightarrow 0 \text{ となる}$$

アインシュタインは、各原子が単一の振動数で振動していると仮定し、プランクの仮説(エネルギーの量子化)を用いてモル内部エネルギーを導いた。

$$U_m = \frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

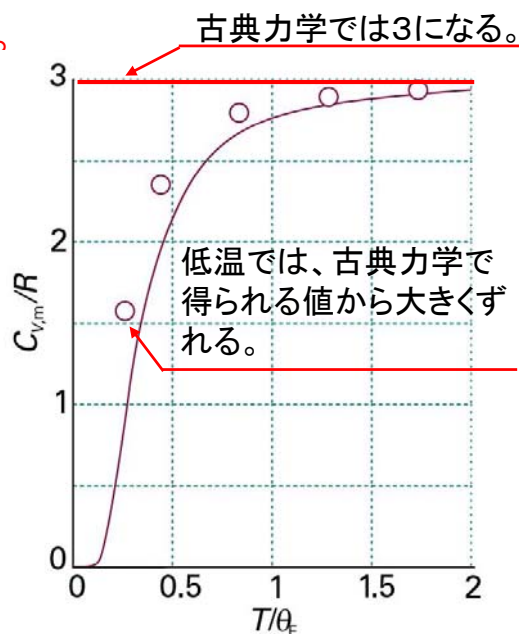


図8.8 低温モル熱容量 C_V/R の実験値およびアインシュタインの理論に基づいて予測した温度依存性

古典力学の式とアインシュタインの式の違い

$$kT \rightarrow \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$x \ll 1$ のとき

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots \approx 1 + x$$

$T \rightarrow \text{大}$ のとき, アインシュタインの式の分母は $h\nu/kT$ と近似できるので, 古典力学の式と同じ kT となる.

$$U_m = \frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \implies U_m = 3NkT = 3RT$$

長波長側で, 黒体放射のプランクの式がレイリー・ジーンズ則と一致したように, 高温では量子論によるモル内部エネルギーの式は古典論での値と一致し, 古典的なデュロン・プティの法則が成り立つことになる.

19

◎アインシュタインの比熱の式

モル内部エネルギー U_m を T で微分して比熱を求めよう.

ここで, アインシュタイン温度 $\Theta_E = \frac{h\nu}{k}$ とおく.

$$U_m = \frac{3Nk\Theta_E}{e^{\Theta_E/T} - 1}$$

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R\Theta_E \frac{-\Theta_E e^{\Theta_E/T} (-T^{-2})}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$

$$\left(\frac{y}{x} \right)' = \frac{xy' - x'y}{x^2}$$

$$= 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \cdot \frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right)^2$$

$$\therefore C_{V,m} = 3Rf^2, \quad f = \frac{\Theta_E}{T} \left(\frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right) \quad (8 \cdot 7)$$

20

アインシュタイン温度 $\Theta_E = \frac{h\nu}{k}$ は温度の次元を持つ。

プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$

ボルツマン定数 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

$$\therefore \left[\frac{h\nu}{k} \right] = \frac{\text{Js} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{JK}^{-1}} = \text{K}$$



Albert Einstein,
1879年3月14日 -
1955年4月18日

21

高温 ($T \gg \Theta_E$) のとき,

$$e^{\Theta_E/T} - 1 \cong 1 + \frac{\Theta_E}{T} - 1 + \dots = \frac{\Theta_E}{T}$$

$$e^{\Theta_E/2T} - 1 \cong 1 + \frac{\Theta_E}{2T}$$

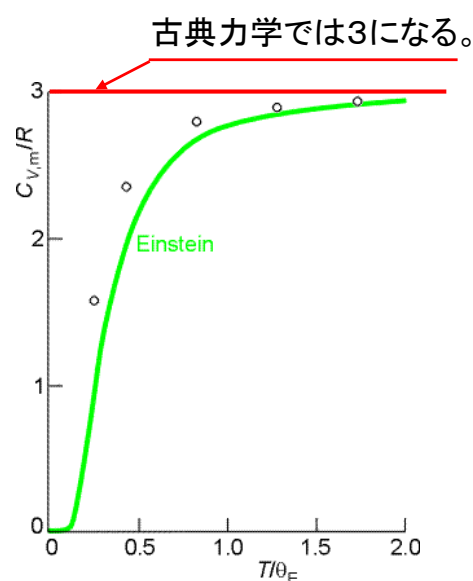
$$f = \frac{\Theta_E}{T} \left(\frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right)$$

$$f = \frac{\Theta_E}{T} \cdot \frac{1 + \frac{\Theta_E}{2T}}{\frac{\Theta_E}{T}} = 1 + \frac{\Theta_E}{2T}$$

$$f \cong 1$$

したがって、アインシュタインの式より、

$$C_{v,m}(\text{高温}) = 3R.$$



⑥ 図11・6 モル熱容量 C_v/R の温度依存性 曲線はアインシュタインの式

22

低温 ($T \ll \Theta_E$) のとき,

$$e^{\Theta_E/T} \gg 1$$

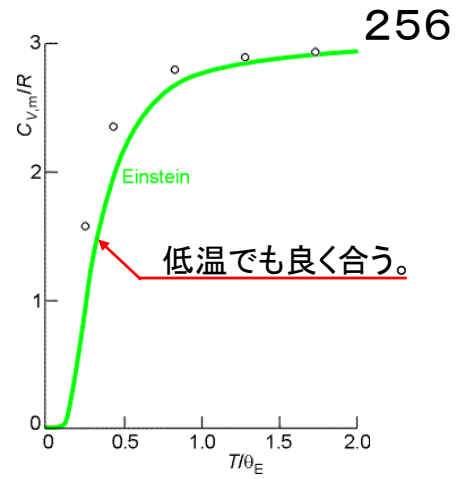
$$f = \frac{\Theta_E}{T} \left(\frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right)$$

$$f = \frac{\Theta_E}{T} \frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T}}$$

$$= \frac{\Theta_E}{T} \cdot e^{-\Theta_E/2T}$$

$$T \rightarrow 0 \text{ で } \infty \quad T \rightarrow 0 \text{ で } 0$$

指数関数の方が減衰が速い
 ので, $T \rightarrow 0$ で $C_{V,m} \rightarrow 0$



⑥ 図11・6 モル熱容量 $C_{V,m}/R$ の温度依存性 曲線はアインシュタインの式

アインシュタインの式は $T \rightarrow 0$ で $C_{V,m} \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$ で $C_{V,m} = 3R$ であることを証明できた. さらに, 振動数の分布を取り入れたデバイの式は低温でも非常に良く合う.

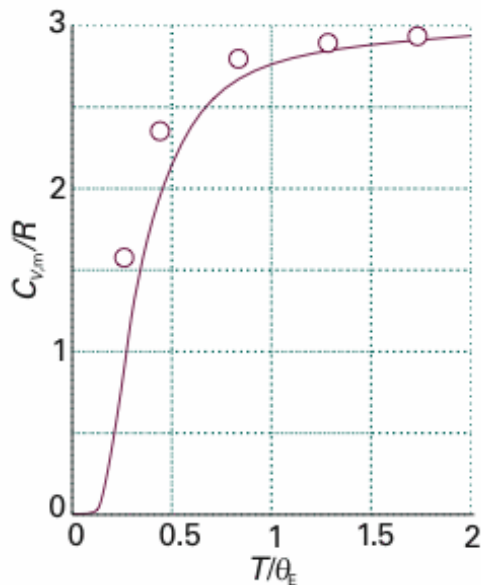


図8・8 アインシュタインの式

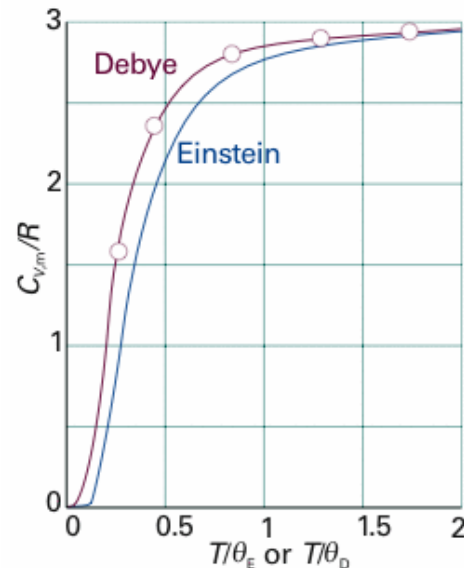
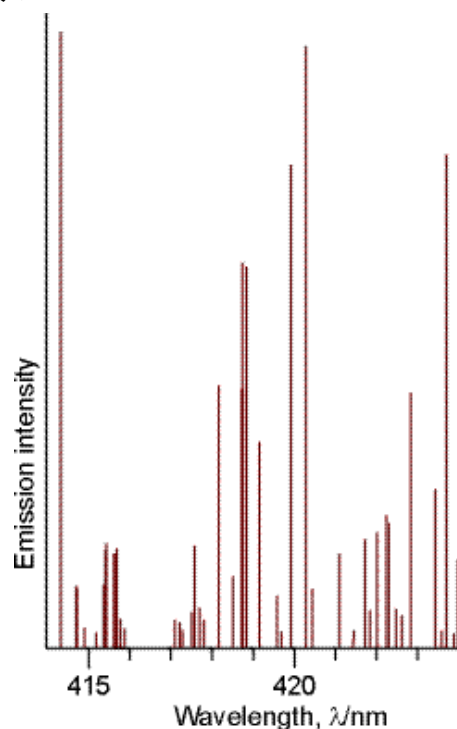


図8・9 アインシュタインの計算をデバイが修正した式

アインシュタインは単一の振動数を仮定したので実験値とあまり良く合わないが、振動数の分布を取り入れたデバイの式は非常に良く合う。

8. 1 (d)原子スペクトルと分子スペクトル

エネルギーの量子化に関する最も決定的な証拠は、分光学、つまり物質によって吸収、放出、散乱される電磁放射線の検出と分析から導かれた。分子中を通過したり、分子によって散乱された光の強度を振動数(ν)、波長(λ)、あるいは波数($\tilde{\nu} = \nu/c$)の関数として記録したものをその分子の**スペクトル**という。

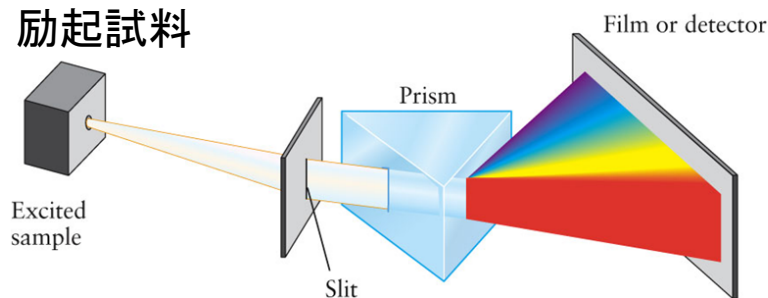


8・10 励起された鉄原子から放出される電磁波スペクトル

25

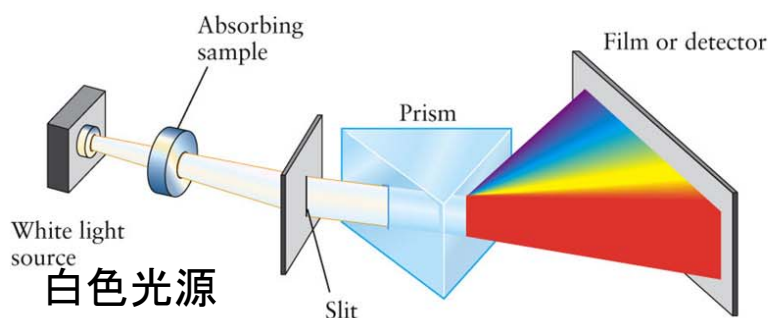
The spectrograph: emission and absorption spectra

励起試料

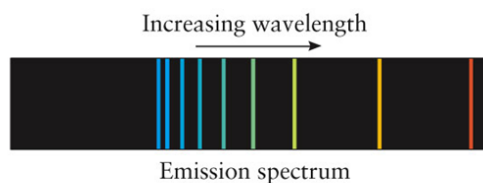


(a)

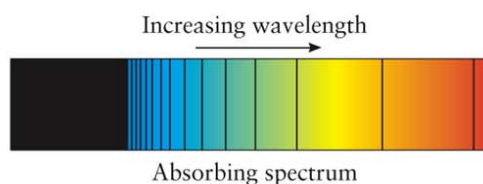
吸収試料



(b) (a)発光スペクトルと(b)吸収スペクトル



発光スペクトル



吸収スペクトル

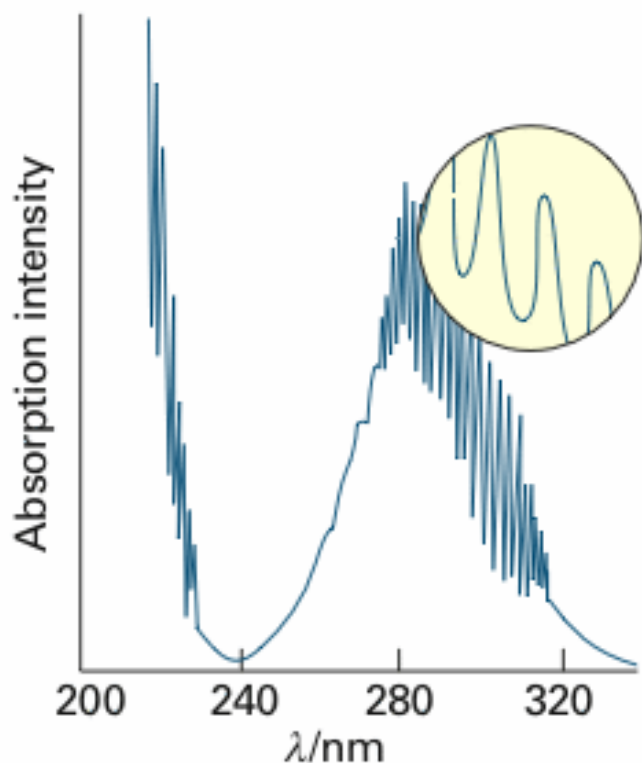


図8・11 分子がその状態を変えるときは、決まった振動数の放射線を吸収する。このスペクトルは二酸化硫黄(SO_2)分子の電子、振動、回転の励起によるものの一部である。この観測結果から、分子は任意のエネルギーではなく離散的なエネルギーしか持てないと考えられる。

27

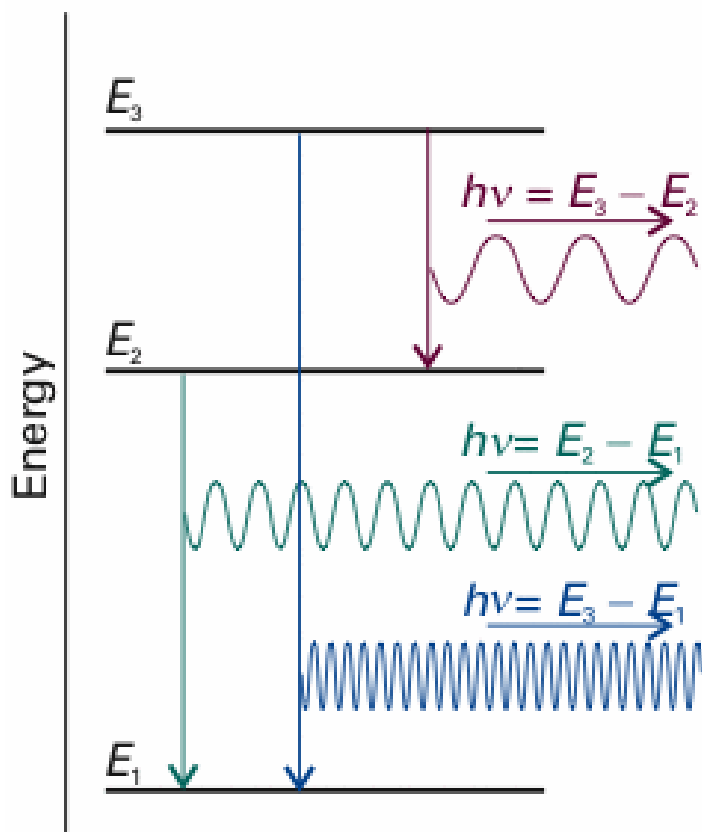


図8・12 分光的遷移は、分子が離散的なエネルギー準位の間で変化する際に光子を放出すると仮定すると説明できる。エネルギー変化が大きいときには、高い振動数の電磁波が放出されることに注意しよう。

28

電磁波のエネルギーや振動している原子のエネルギーが量子化されていることが実験的・理論的に明らかとなった。

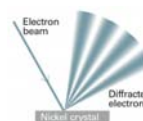
ここでは、古典力学の基本的概念を打ち破ることになった2つの実験について説明する。

[1] 光電効果・・・電磁放射線(電磁波)の粒子性

アインシュタインの光電効果の理論 金属を紫外線で照射したときに電子が放出される光電効果の現象は、入射電磁波がその振動数に比例するエネルギーを持つ光子からなると考えれば説明できる。

[2] 電子線回折・・・粒子の波動性

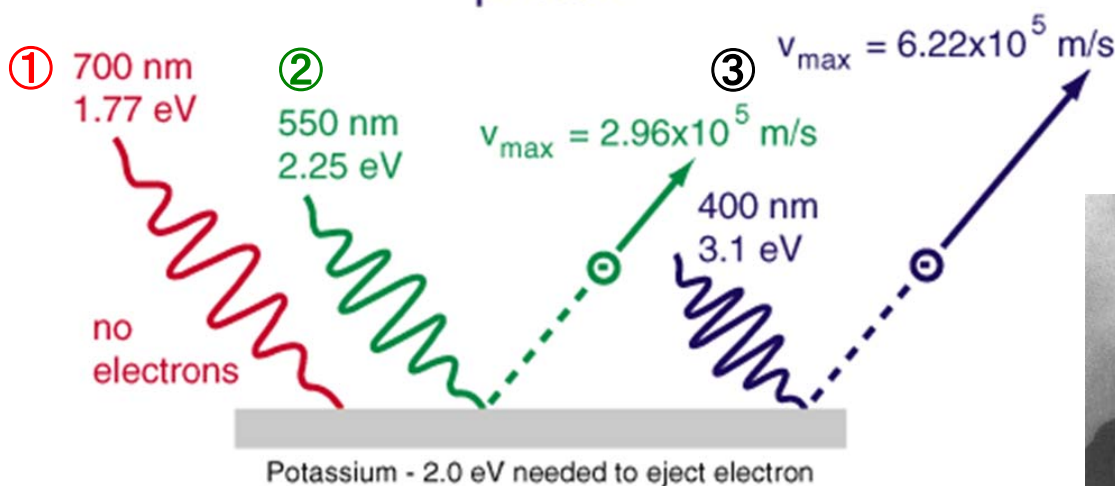
デヴィッソン・ガーマーによる電子線回折実験 Ni結晶からの電子線の散乱は、回折に特有な強度の変化を示したが、この現象は、電子が波の性質も持っていると考えれば説明できる。



29

[1] 光電効果

$$E_{\text{photon}} = h\nu$$



Photoelectric effect

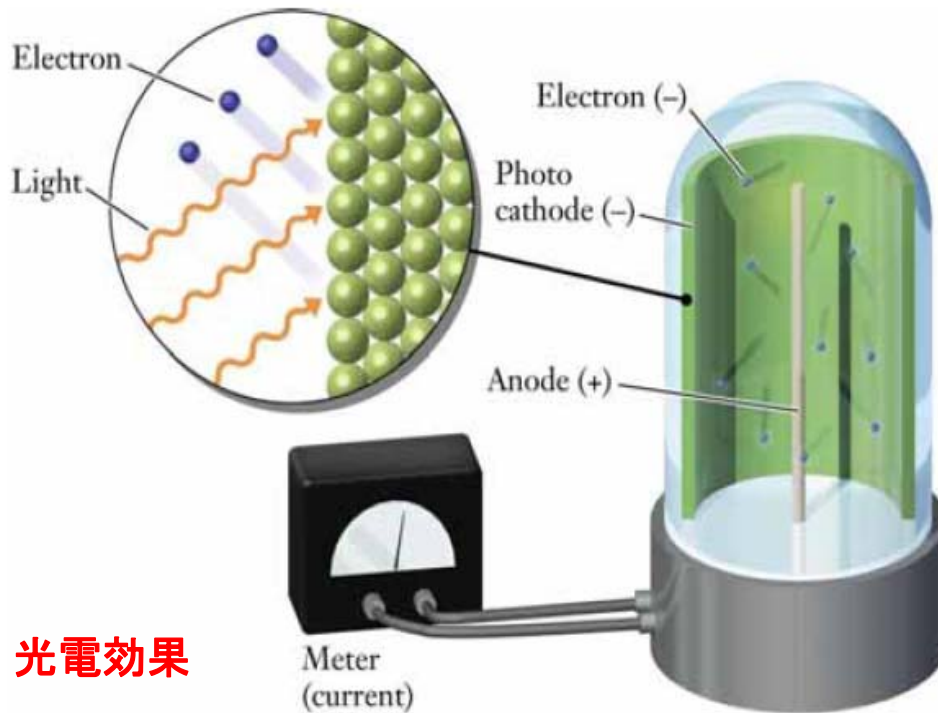


Albert Einstein,
1879年3月14日 -
1955年4月18日

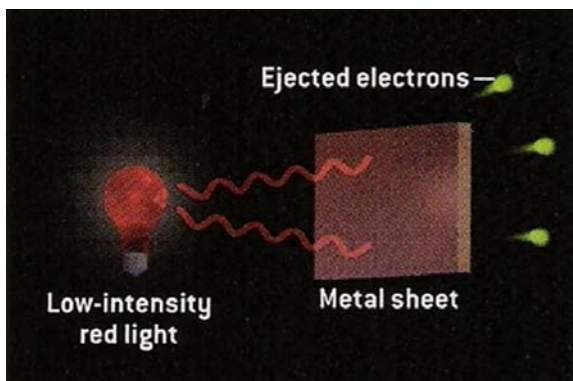
カリウムは電子を放出するのに2.0eV必要である。

- ① 700nmの赤色の光: 1.77eV・・・電子を放出しない
- ② 550nmの緑色の光: 2.25eV・・・ $2.96 \times 10^5 \text{ m/s}$ の電子を放出する。
- ③ 400nmの紫色の光: 3.1eV・・・ $6.22 \times 10^5 \text{ m/s}$ の電子を放出する。

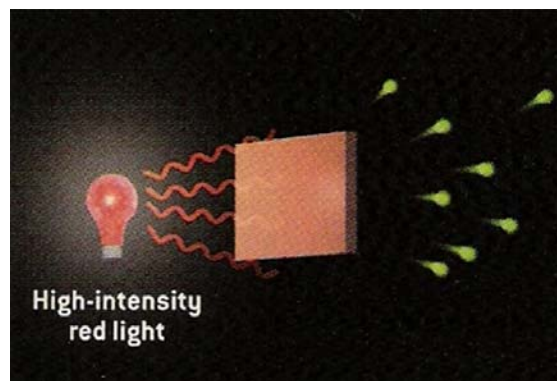
金属を紫外線で照射したときに電子が放出される。放出された電子が陽極に当たると電流が流れ、電流計が振れる。



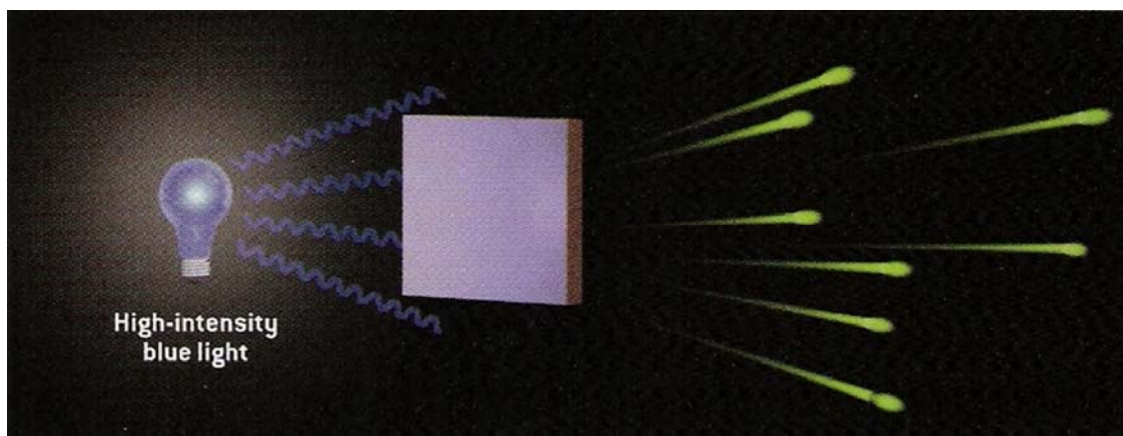
<http://cola.kaist.ac.kr/~buglass/CH101%20General%20Chemistry/index.html>



弱い赤色光



強い赤色光



強い青色光

<https://faculty.etsu.edu/gardnerr/einstein/quanta.htm>

(a) 電磁放射線（電磁波）の粒子性

振動数 ν の電磁波は、

$$nh\nu (n=0,1,2,\dots), \text{すなわち } 0, h\nu, 2h\nu, \dots$$

というエネルギーしか持てない(量子化されている)。

このことから、電磁波は0、1、2、 \dots 個の粒子から成っており、各粒子は $h\nu$ というエネルギーを持っていると考えられる。

もしこれらの粒子が1つ存在するなら、そのエネルギーは $h\nu$ であり、2つ存在すればそのエネルギーは $2h\nu$ である。現在は、これらの電磁波の粒子を **フォトン** という。

33

例題8・1 フォトンの数の計算

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

258

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。

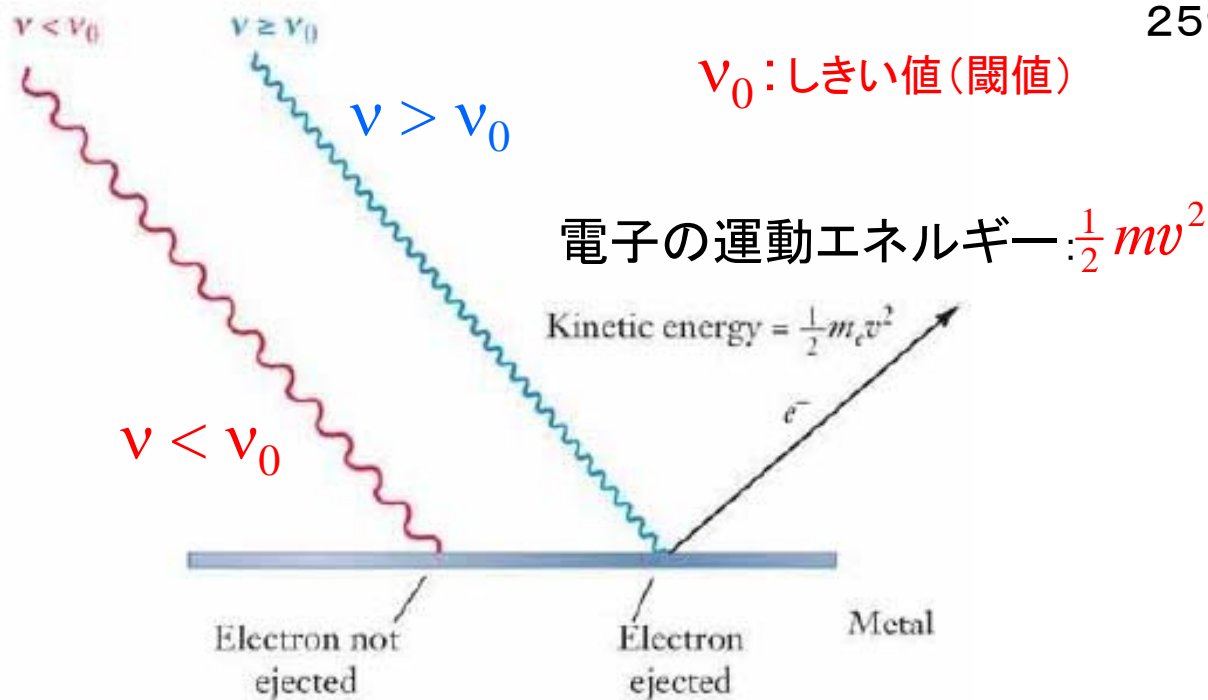
フォトン1個あたり $h\nu$ のエネルギーを持つ。黄色ランプの出力を P/W とすると、時間 t/s の間に放出されるエネルギー E/J は次のように表わされる。

$$E = Pt = N h \nu = (\text{フォトンの数}) \times (\text{フォトン1個当たりのエネルギー})$$

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、

$$\begin{aligned} N &= \frac{E}{h\nu} = \frac{Pt}{h\nu} = \frac{Pt}{h} \cdot \frac{1}{\nu} = \frac{Pt}{h} \cdot \frac{\lambda}{c} = \frac{\lambda Pt}{hc} \\ &= \frac{(5.60 \times 10^{-7} \text{ m}) \times (100 \text{ Js}^{-1}) \times (1.0 \text{ s})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})} = 2.8 \times 10^{20} \text{ 個} \end{aligned}$$

34

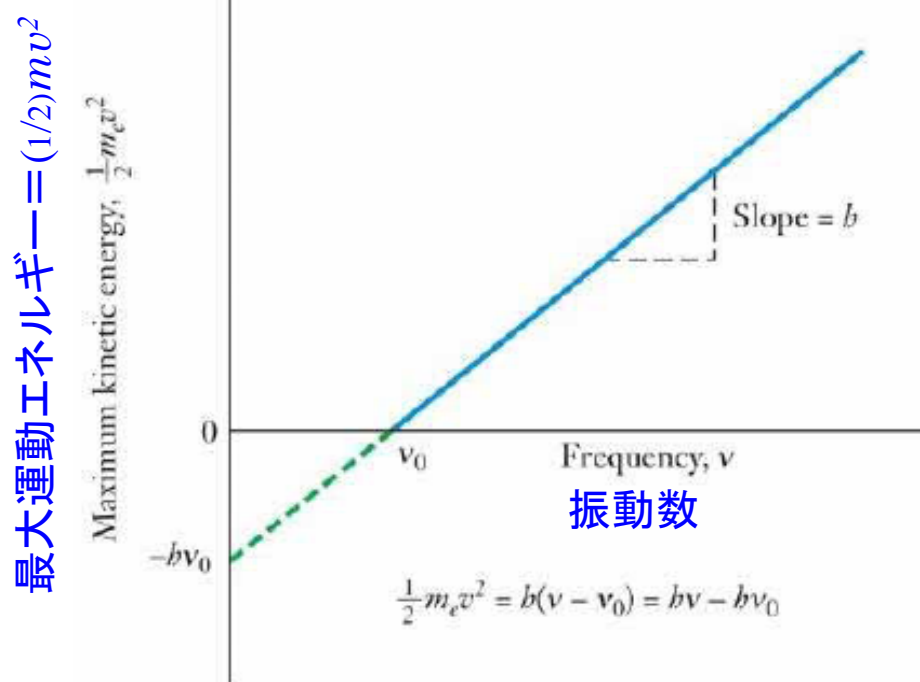


電子は放出されない 電子が放出される

①電磁波の振動数が、その金属に特有なしきい値を越えない限り、電磁波の強度にかかわらず、電子は放出されない。

http://cola.kaist.ac.kr/~buglass/CH101%20General%20Chemistry/CH101_Chap4_2014.ppt#506,29,スライド 29

35

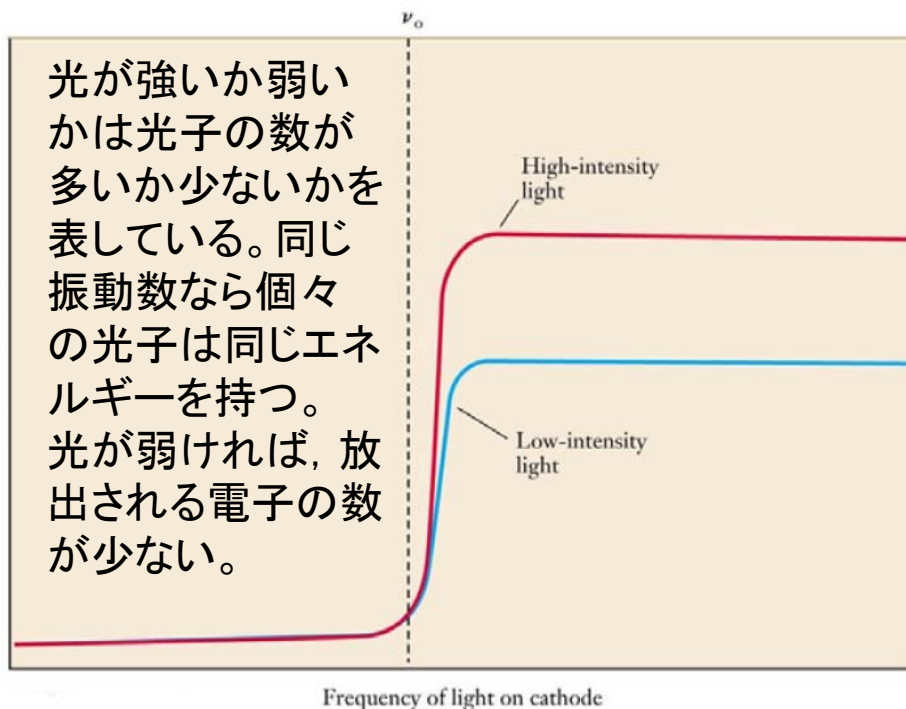


②放出された電子の運動エネルギーは、入射電磁波の振動数に対して直線的に増加するが、その強度には無関係である。

36

放出される電子数 (電流)

Number of ejected electrons (current)



カソード(陰極)に入射する光の振動数

③弱い光であっても、その振動数がしきい値以上ならば電子がただちに放出される。振動数がしきい値以下の光では、強い光であっても電子は放出されない。

37

◎光電効果の性質

259

- ①電磁波の振動数が、その金属に特有なしきい値を越えない限り、電磁波の強度にかかわらず、電子は放出されない。
- ②放出された電子の運動エネルギーは、入射電磁波の振動数に対して直線的に増加するが、その強度には無関係である。

これらの性質から、光電効果は電子を金属からたたき出すのに十分なエネルギーを持った粒子様の放射体との衝突が起こったときに、その電子が放出されるという現象であることが強く推察される。

③弱い光であっても、その振動数がしきい値以上ならば電子がただちに放出される。強い光は光子の数が多く、弱い光は光子の数が少ないだけであって、振動数が同じであれば個々の光子のエネルギーは同じであり、光の強さには無関係である。

38

Sodium(ソディウム): ナトリウム, Na
 Potassium(ポタシウム): カリウム, K
 Rubidium: ルビジウム, Rb

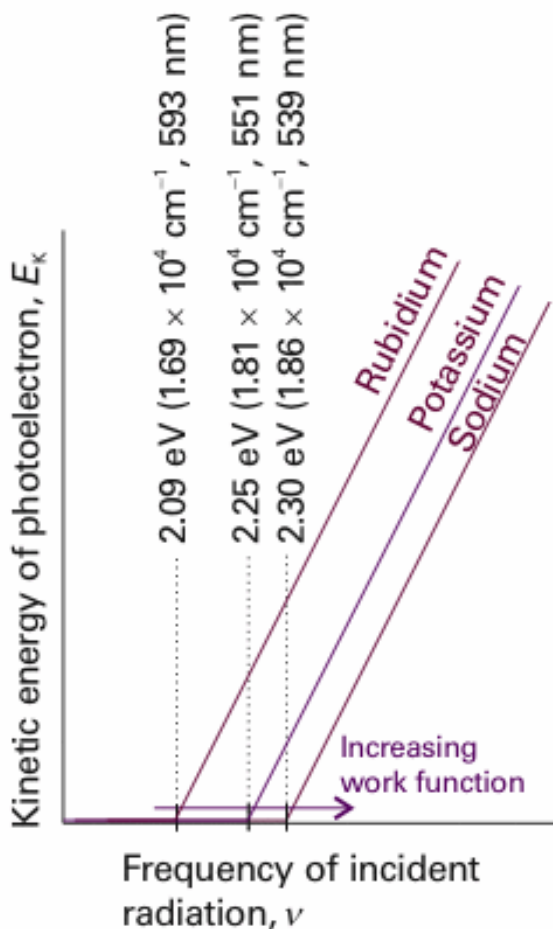
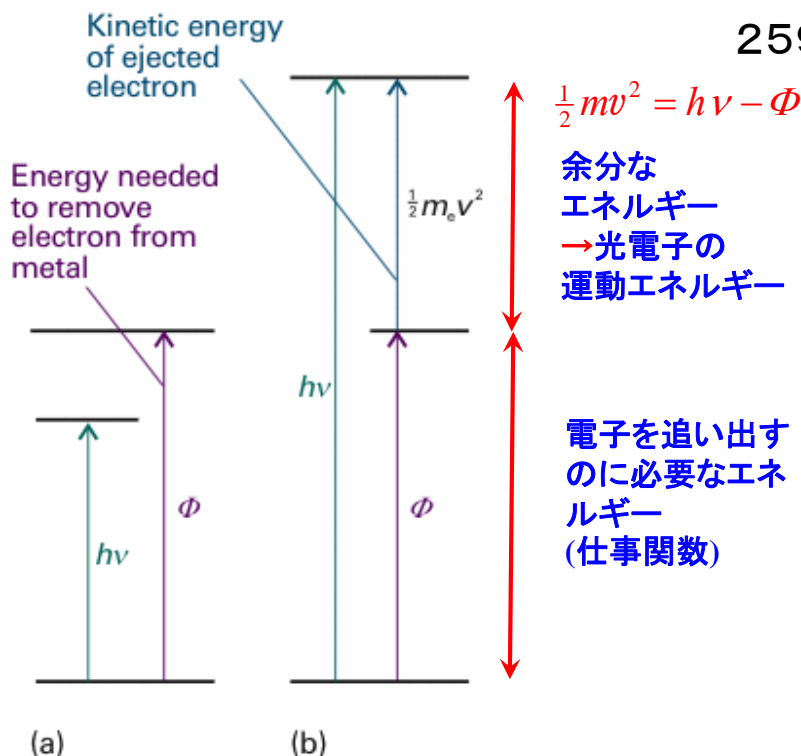


図8・13 光電効果では, 入射放射線が金属に固有のある値(しきい値; 閾値)より低い振動数をもつときには電子は放出されないが, その値より高いと, 光電子の運動エネルギーは入射放射線の振動数に対して直線的に変化する.

図8・14 光電効果は, 入射電磁波がその振動数に比例するエネルギーを持つ光子からなると考えれば説明できる.

電子を追い出すには
 足りないエネルギー
 $h\nu - \Phi < 0$



(a) フォトンのエネルギーが電子を追い出すのに不十分な場合

しきい値 Φ 以下のエネルギーしか持たない光子では電子は放出されない。

(b) フォトンのエネルギーが電子を追い出すのに必要とするよりも大きいので, 余分なエネルギーは光電子の運動エネルギーとして運び去られる。

(b) 粒子の波動性

光の粒子説と波動説は、長い間対立していたが、20世紀の初めころには波動説が有力であった。しかし、1925年に行われた電子線回折の実験(デヴィソン・ガーマー)によって、波動説を認めざるをえなくなった。

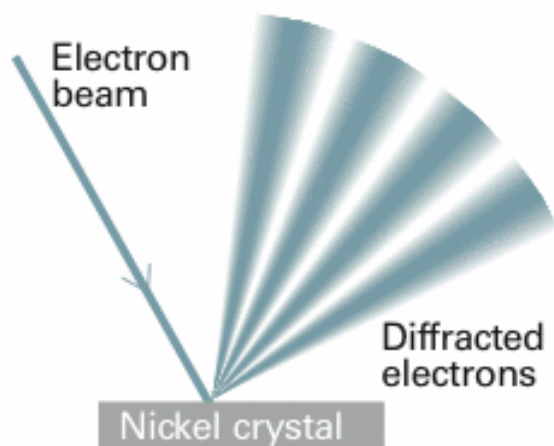


図8・15 デヴィソン・ガーマーによる電子線回折実験。Ni結晶からの電子線の散乱は、回折に特有な強度の変化を示した。

41

EX

光の波動性は ヤング (イギリス: 1773 - 1829) による二重スリットの実験で確かめられた。



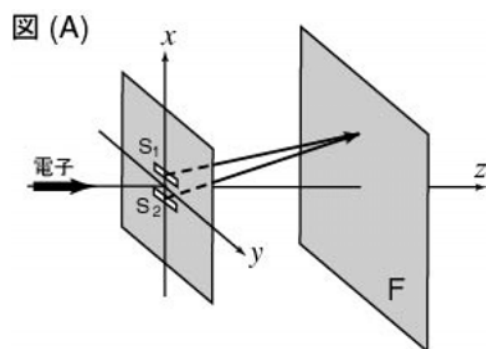
位相のそろった単色の光源からの光は 2つのスリット S_1 , S_2 を通って右の衝立 (ついでに) 上に干渉じま (縞) を生じる。



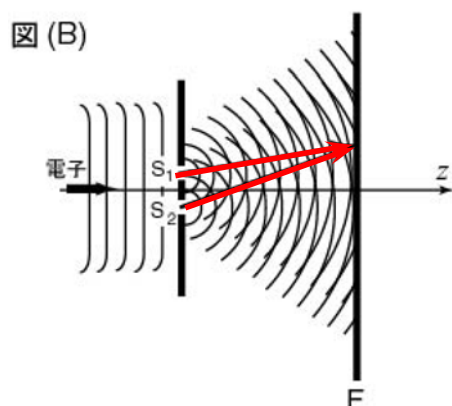
(A) 単スリット



(B) 複スリット



[図 (A)] 左遠方より電子線が進行して、2つのスリットを通過し、右の衝立 F の上のフィルムに感光するものとする。



[図 (B)] 2つのスリットを通った波は球面波状の波となって重なり合って干渉する。

この干渉じまの写真において、しま(縞)模様ができるのは光の波動性による。しかし、写真が撮れるのは光の粒子性があるからでもある。写真フィルムの感光物質に光が当たった場所が感光する(化学反応が起こる)。つまり、この干渉じまの写真は、いわば、光の波動性と粒子性の「共同作業」によるものである。

光の波動性は、ヤングによって確かめられたが、一方、光の粒子性は20世紀のはじめ、プランク(ドイツ: 1858 - 1947)のエネルギー量子仮説に基づき、アインシュタイン(ドイツ, アメリカ: 1879 - 1955)によって提唱された光量子(光子)仮説が光電効果の実験によって確かめられ、確立した。

○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、光子に限らず、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。

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



Louis de Broglie

1892年8月15日 - 1987年3月19日

ここで、 h はプランク定数である。

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。

45

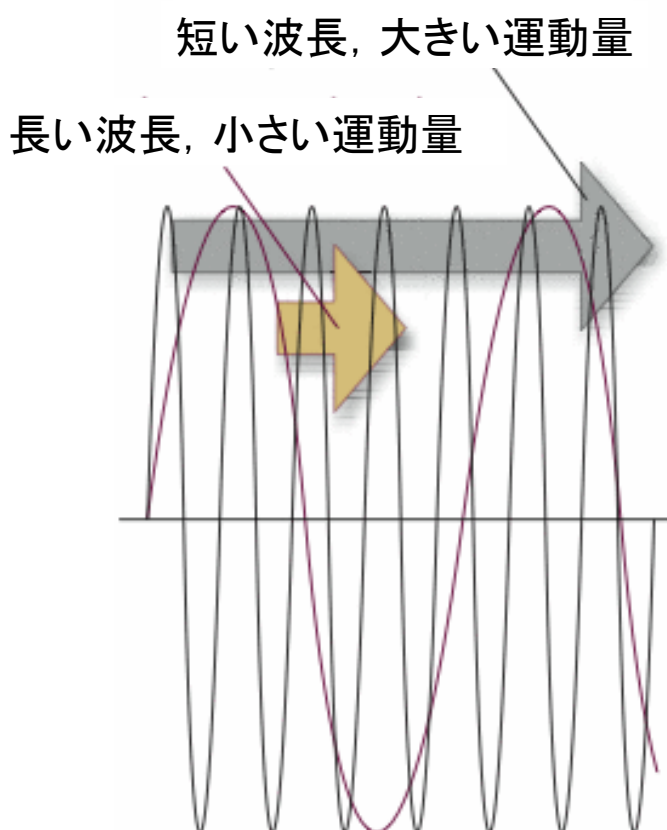


図8・16 運動量と波長の間
のドブローイの関係式を示した図。
波が粒子に伴う(この波は、粒
子の波動関数であることがすぐ
にわかる)。大きい運動量をも
つ粒子は波長の短い波動関数
をもっている。その逆も正しい。

ド・ブローイの関係式

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

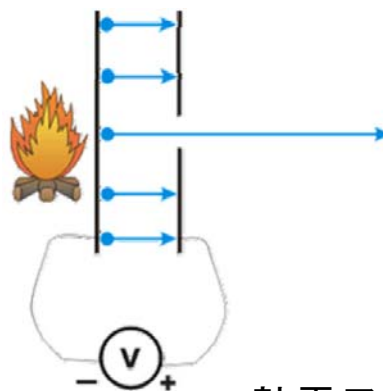
例題8・2(⑥11・2) ド・ブローイの波長を求めること

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> 47

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

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})}{\left\{ 2 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1.609 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (4.0 \times 10^4 \text{ V}) \right\}^{1/2}}$$

$$= 6.1 \times 10^{-12} \text{ m} = 6.1 \text{ pm}$$

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線回折の実験で使われる。

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。

$$p = \sqrt{2meV} \quad (1) \quad (1) \text{式から} p \text{を計算し、この数値を}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (2) \quad (2) \text{式に代入するのではなく、}$$

(2)式に h 、 m 、 e 、 V の数値を代入する方が良い。

49

281

4月15日 チェックリスト 1

□4 固体のモル熱容量の温度変化は、エネルギー量子化を実践することによって説明される。エネルギー量子化からアインシュタインとデバイの式、(8・7)式と(8・9)式が導かれる。

アインシュタインの式

$$C_{V,m} = 3Rf^2, \quad f = \frac{\Theta_E}{T} \left(\frac{e^{\Theta_E/2T}}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right) \quad (8\cdot7)$$

□5 分光学的遷移は電磁放射線の吸収、放出、散乱を含む系の量子化されたエネルギー準位の占有数の変化で、 $\Delta E = h\nu$ である。

50

4月15日 チェックリスト 2

□6 光電効果は、金属が紫外放射線にさらされたときにその金属から電子が放出されることである。 $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi$ で、 Φ は仕事関数、つまり金属から電子を無限遠まで引き離すのに必要なエネルギーである。

□7 光電効果と電子回折は波-粒子二重性、つまり物質と放射線が粒子性と波動性を共有することを確認する実験である。

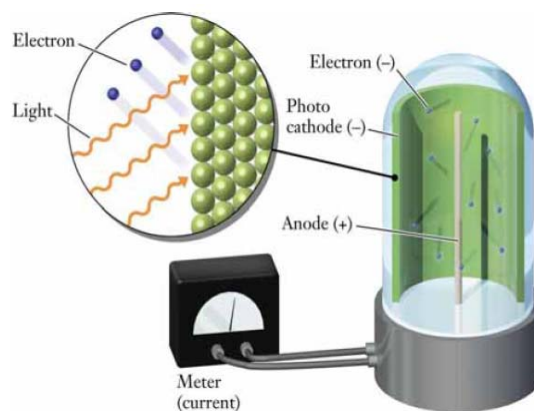
□8 ド・ブローイの式、 $\lambda = \frac{h}{p}$ は、粒子の運動量とその波長を結びつける式である。

51

4月15日, 学生番号, 氏名

(用紙は縦長に書いて下さい)

(1) 光電効果の実験から分かったこと3つを箇条書きで示し、その結果得られた結論は何か述べよ。



(2) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。

52