

1章 電磁波

原子や分子の性質を観測するときには、その原子や分子と電磁波との相互作用で起こる現象を観測することが多い。それゆえ、電磁波の性質を知っておくことが必要である。電磁波は波長によって慣習的な呼び名がある。光(可視光)は電磁波の一種である。下図に示すように電磁波は種々の分野で利用されている。

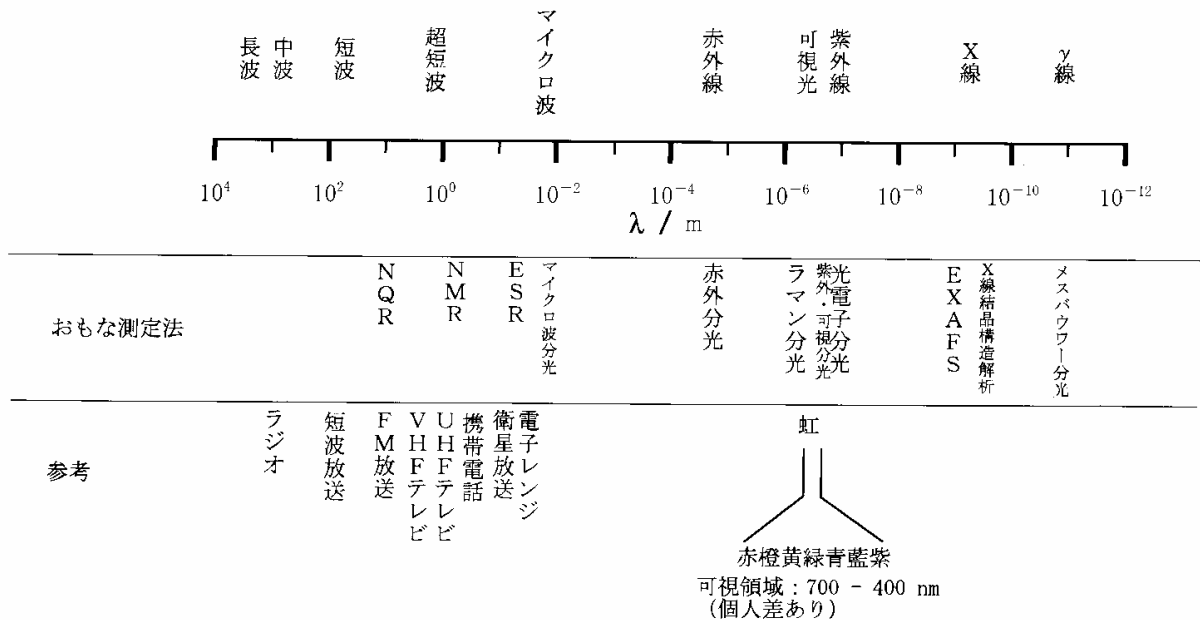
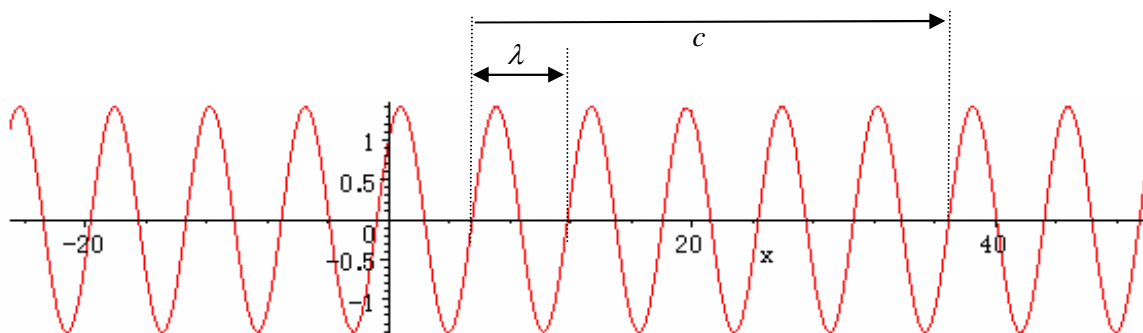


図 電磁波の分類 (化学の基礎 7 7 講、東京大学教養部化学部会編、より抜粋)

電磁波は「電場」と「磁場」の振動が伝わる現象であると考えられる。周期的な波動の性質を表現する基本的な量は、波長 λ と振動数 ν である。波長 λ と振動数 ν と波形の進行速度 c (光速)の関係は、波長 λ を ν 回繰り返すと速度 c に対応する距離を与えることから次式を得る。

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$



電磁波(光)の進行速度は、

$$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$$

である。秒速で約30万キロメートル、1秒間に地球を凡そ7.5周回することができる。

周期 T は振動数の逆数となる。

$$T = \frac{1}{\nu} \quad (2)$$

次の2式は、一種類の波長 λ と一種類の振動数 ν から成り、周期的形状を保って進行する波動の典型例である。 x, t は位置と時間である。

$$y_+(x, t) = A \cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \quad (3)$$

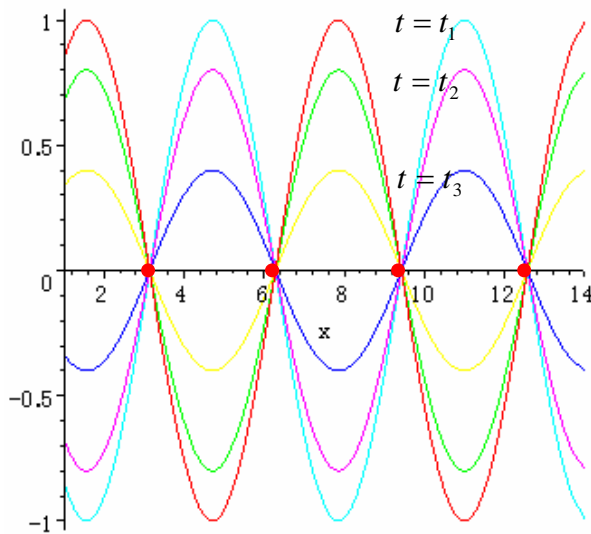
$$y_-(x, t) = B \cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} + \nu t\right) \quad (4)$$

(1)式は x 軸を $+$ 方向に、(2)式は $-$ 方向に進行する波動である。変位 y は、電磁波の場合には、電場と磁場の強度である。 A と B は波動の最大振幅となる。

次式は進行しない波(定在波)と呼ばれる。波長は λ 、振動数は ν である。

$$y(x, t) = C \cos\left[2\pi\frac{x}{\lambda}\right] \cdot \cos[2\pi\nu t] \quad (5)$$

(5)式を図示すると下図のようになる。波動の形状は進行せず、振幅だけが時間に応じて変化する。このとき、変位が常にゼロである点(節:node)が発生し、その位置は変化しない。下図では節を赤い点で示した。



(縦横の単位は任意である)

図 . 定在波の時間変化

問題[1]

- 第三世代携帯電話が使う電磁波の周波数(振動数)は 2GHz 帯である。 $2.0 \text{ GHz} = 2.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ の電磁波の波長を計算せよ。この電磁波は上図の分類では何と呼ばれるかを記せ
- 分子サイズは数 \AA である ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)。分子サイズの波長をもつ電磁波は上図の分類では何と呼ばれるかを記せ。
- He-Ne レーザーの波長は 632.8 ナノメートル $= 632.8 \times 10^{-9} \text{ m}$ である (コンビニにあるバーコード読み取り機の赤色発光である: 上図で色を確認せよ)。この光の振動数を計算せよ。
- (3)(4)式を $A = B$ として足し合わせると、(5)式を得ることを示せ。

圧力換算因子

| | Pa | bar | atm | Torr |
|----------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 Pa = | 1 | 10^{-5} | $9.869\ 23 \times 10^{-6}$ | $7.500\ 62 \times 10^{-3}$ |
| 1 bar = | 10^5 | 1 | 0.986 923 | 750.062 |
| 1 atm = | $1.013\ 25 \times 10^5$ | 1.013 25 | 1 | 760 |
| 1 Torr = | 133.322 | $1.333\ 22 \times 10^{-3}$ | $1.315\ 79 \times 10^{-3}$ | 1 |

よく使われる非 SI 単位

| 単位 | 量 | 記号 | SI 値 |
|----------|----------|-----|------------------------------|
| オングストローム | 長さ | Å | 10^{-10} m = 100 pm |
| ミクロン | 長さ | μ | 10^{-6} m |
| カロリー | エネルギー | cal | 4.184 J (定義) |
| デバイ | 双極子モーメント | D | 3.3356×10^{-30} C m |
| ガウス | 磁場の強さ | G | 10^{-4} T |

ギリシャ文字

| | | | | | | | | |
|-------|---|---|-------|---|---|-------|---|---|
| アルファ | A | α | イオタ | I | ι | ロー | P | ρ |
| ベータ | B | β | カッパ | K | κ | シグマ | Σ | σ |
| ガンマ | Γ | γ | ラムダ | Λ | λ | タウ | T | τ |
| デルタ | Δ | δ | ミュー | M | μ | ウプシロン | Υ | υ |
| イプシロン | E | ε | ニュー | N | ν | ファイ | Φ | φ |
| ゼータ | Z | ζ | グザイ | Ξ | ξ | カイ | X | χ |
| イータ | H | η | オミクロン | O | ο | プサイ | Ψ | ψ |
| シータ | Θ | θ | パイ | Π | π | オメガ | Ω | ω |

物理定数

| 定数 | 記号 | 値 |
|---------------------------|--|--|
| 原子質量単位 | m_u | $1.660\,540\,2 \times 10^{-27} \text{ kg}$ |
| アボガドロ定数 | N_A | $6.022\,136\,7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| ボーア磁子 | $\mu_B = e\hbar/2m_e$ | $9.274\,015\,4 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ |
| ボーア半径 | $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ | $5.291\,772\,49 \times 10^{-11} \text{ m}$ |
| ボルツマン定数 | k_B | $1.380\,658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ $0.695\,038 \text{ cm}^{-1}$ |
| 電子の静止質量 | m_e | $9.109\,389\,7 \times 10^{-31} \text{ kg}$ |
| 重力定数 | G | $6.672\,59 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$ |
| 気体定数 | R | $8.314\,510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $0.083\,145\,1 \text{ dm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $0.082\,057\,8 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| 理想気体のモル体積 (1 bar, 0°C) | | $22.711\,08 \text{ L mol}^{-1}$ |
| (1 atm, 0°C) | | $22.414\,09 \text{ L mol}^{-1}$ |
| 核磁子 | $\mu_N = e\hbar/2m_p$ | $5.050\,7866 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ |
| 真空の誘電率 | ϵ_0 | $8.854\,187\,816 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ |
| | $4\pi\epsilon_0$ | $1.112\,650\,056 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ |
| プランク定数 | h | $6.626\,075\,5 \times 10^{-34} \text{ J s}$ |
| | \hbar | $1.054\,572\,66 \times 10^{-34} \text{ J s}$ |
| プロトンの電荷 | e | $1.602\,177\,33 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| プロトンの磁気回転比 | γ_p | $2.675\,221\,28 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ |
| プロトンの静止質量 | m_p | $1.672\,623\,1 \times 10^{-27} \text{ kg}$ |
| リュードベリ定数(ボーアの式) | $R_\infty = m_e e^4 / 8\epsilon_0^2 h^2$ | $2.179\,873\,6 \times 10^{-18} \text{ J}$ $109\,737.315\,34 \text{ cm}^{-1}$ |
| リュードベリ定数(実験値) | R_H | $109\,677.581 \text{ cm}^{-1}$ |
| 真空中の光の速度 | c | $299\,792.458 \text{ m s}^{-1}$ (定義) |
| シュテファン-ボルツマン定数 | $\sigma = 2\pi^5 k_B^4 / 15h^3 c^2$ | $5.670\,51 \times 10^{-8} \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-4} \text{ s}^{-1}$ |

数学公式

$$\sin(x \pm y) = \sin x \cos y \pm \cos x \sin y$$

$$\cos(x \pm y) = \cos x \cos y \mp \sin x \sin y$$

$$\sin x \sin y = \frac{1}{2} \cos(x - y) - \frac{1}{2} \cos(x + y)$$

$$\cos x \cos y = \frac{1}{2} \cos(x - y) + \frac{1}{2} \cos(x + y)$$

$$\sin x \cos y = \frac{1}{2} \sin(x + y) + \frac{1}{2} \sin(x - y)$$

$$e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$$

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} \quad \sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$$

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \quad \sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

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

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

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots$$

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

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad -1 < x \leq 1$$

$$\frac{1}{1 - x} = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots \quad x^2 < 1$$

$$(1 \pm x)^n = 1 \pm nx \pm \frac{n(n-1)}{2!} x^2 \pm \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} x^3 + \dots \quad x^2 < 1$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \text{ は正の整数})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \quad (n \text{ は正の整数})$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (n \text{ は正の整数})$$

$$\int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{m\pi x}{a} dx = \int_0^a \cos \frac{n\pi x}{a} \cos \frac{m\pi x}{a} dx = \frac{a}{2} \delta_{nm}$$

$$\int_0^a \cos \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{m\pi x}{a} dx = 0 \quad (m \text{ と } n \text{ は整数})$$

平面極座標

$$x = r \cos \theta \quad 0 \leq r < \infty$$

$$y = r \sin \theta \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi$$

$$d\tau = r dr d\theta$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

極座標

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad 0 \leq r < \infty$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad 0 \leq \theta \leq \pi$$

$$z = r \cos \theta \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$\int_0^\pi \cos^n \theta \sin \theta d\theta = \int_{-1}^1 x^n dx = 0 \quad n \text{ は奇数}$$

$$= \frac{2}{n+1} \quad n \text{ は偶数}$$

$$\int_0^\pi \cos^n \theta \sin^3 \theta d\theta = \int_{-1}^1 x^n (1-x^2) dx = 0 \quad n \text{ は奇数}$$

$$= \frac{4}{(n+1)(n+3)} \quad n \text{ は偶数}$$

SI 接頭語

| 倍数 | 接頭語 | 記号 | 倍数 | 接頭語 | 記号 |
|------------|------|-------|-----------|-----|----|
| 10^{-1} | デシ | d | 10 | デカ | da |
| 10^{-2} | センチ | c | 10^2 | ヘクト | h |
| 10^{-3} | ミリ | m | 10^3 | キロ | k |
| 10^{-6} | マイクロ | μ | 10^6 | メガ | M |
| 10^{-9} | ナノ | n | 10^9 | ギガ | G |
| 10^{-12} | ピコ | p | 10^{12} | テラ | T |
| 10^{-15} | フェムト | f | 10^{15} | ペタ | P |
| 10^{-18} | アト | a | 10^{18} | エクサ | E |

エネルギー単位の換算因子

| | J | kJ mol ⁻¹ | eV | cm ⁻¹ | Hz |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 J | 1 | | | | |
| 1 kJ mol ⁻¹ | 1.660 540 × 10 ⁻²¹ | 6.022 137 × 10 ²⁰ | 6.241 506 × 10 ¹⁸ | 5.034 11 × 10 ²² | 1.509 189 × 10 ³¹ |
| 1 eV | 1.602 177 × 10 ⁻¹⁹ | 96.4853 | 1.036 427 × 10 ⁻² | 83.5935 | 2.506 069 × 10 ¹² |
| 1 E _h | 4.359 748 × 10 ⁻¹⁸ | 2625.500 | 27.2114 ⁻¹⁷ | 8065.54 | 2.417 988 × 10 ¹⁴ |
| 1 cm ⁻¹ | 1.986 447 × 10 ⁻²³ | 1.196 266 × 10 ⁻² | 1.239 842 × 10 ⁻⁴ | 1 | 6.579 684 × 10 ¹⁵ |
| 1 Hz | 6.626 076 × 10 ⁻³⁴ | 3.990 313 × 10 ⁻¹³ | 4.135 669 × 10 ⁻¹⁵ | 3.335 64 × 10 ⁻¹¹ | 1 |

2章 光の波動性と粒子性

前章では光(電磁波)を波動として扱った。一方、現在では、光(電磁波)はエネルギーを持った粒子として扱うことが多い。このような光の粒子性を考えるに至った経緯を、化学に必要な範囲で、説明しておく必要がある。

光が粒子であるか波動であるかはニュートン以来の長い議論があった。古くはニュートンによって光は「粒子的なもの」と解釈されたが、その後に「干渉」や「回折」など、光を波動と考えないと解釈できない現象が強調されて 18 世紀には光の波動論が確立した。18 世紀末に再び光の粒子説が唱えられた。現在では光は粒子と波動の両方の性質を持つと考えられている。

波動と粒子の例と特徴を次行に羅列しておこう。

波動：水面の波、音波、変形の移動(物質の移動ではない)、エネルギーの移動、

重ね合わせが可能 回折、干渉

粒子：投石、弾丸、物質の移動 + エネルギーの移動、

直進性、衝突して散乱する(跳ね返る)。

光の波動論が確立した後に起こった矛盾 (準備段階)

18 世紀末『ドイツ重工業の華である鉄鋼産業に於いて、炉の温度の正しい測定は、最重要な課題であった。高温の炉の温度を直接測る方法はない。そこで、炉の中の温度をその光の周波数の分布(光のスペクトル分布と云う)から調べる、という研究が、工業的にも純理論的にも強く望まれたのである。』(「虚数の情緒」より)

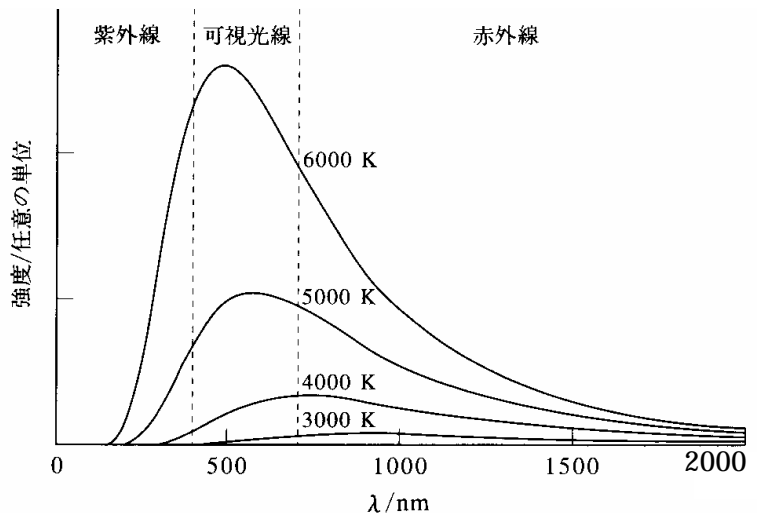


図 1-2 いろいろな温度における黒体輻射の強度の波長依存性。温度上昇とともに、放出される全輻射(曲線の下面積)が増加する。

(マッカ - リ・サイモン物理化学 - 分子論的アプローチ)

加熱された物体からは電磁波(光)が輻射される。上図は輻射される電磁波の波長分布(スペクトル分布と云う)である。輻射は温度が低いと暗赤色であり、温度が高くなると白色となり、さらに温度が上昇すると青色を帯びてくる。振動数で言うと、物体からの輻射される周波数の成分は、温度の上昇とともに低振動数から高振動数へ変化する：波長で言えば、長波長から短波長へ変化する。

余談：ずいぶん昔に「いま捨てたタバコの温度が 800 度」という標語がありましたが(900 度だったかも)、その標語が示すように 800 度のタバコの発熱部は薄暗い赤色となります。太陽の表面温度が 6000K ぐらいです。上図を見ると、6000K の輻射強度は可視光全体をカバーしているので、太陽光が白色であることが解ります。太陽よりもずっと高温(10000K 以上)である星からの輻射は短波長の成分が増えるために青みを帯びます。衣服のしわをとるために使うアイロンの温度は ~ 300K 程度でしょう：アイロンからは可視光より波長の長い赤外線という電磁波が輻射されています。アイロン

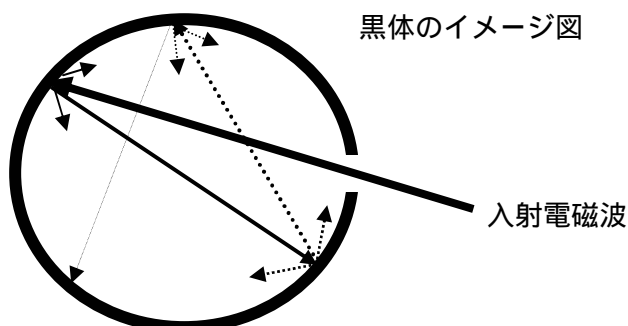
に手をかざすと、少し離れていても暖かさだけが伝わってきます。

黒体輻射の古典論

上図 1・2 の説明には「黒体輻射」の実験結果だと書かれている。「黒体」とは全ての波長(振動数)の電磁波を吸収・放出する理想的な物体を指し、輻射を理論的に扱う際に登場する。実験室で作れる黒体として『空洞』がある。大きな空洞に小さな穴をあけると、

その穴から入射した電磁波は何度も壁に反射して弱まり、再び穴から出てくることは無い(つまり黒体である)。

この空洞を熱したときに穴から発する電磁波が黒体輻射となる(空洞輻射とも云う)。



18 世紀末～19 世紀始の多くの科学者が黒体輻射を電磁波の古典的波動論にもとづいて説明しようとして失敗した。この頃の解析は以下の 2 つの仮定に基づいていた。

(i) エネルギーの均分則：1 自由度あたり $k_B T/2$ (k_B はボルツマン定数)

(ii) エネルギーは連続的に変化して任意の値をとる(波動のエネルギーは振幅の 2 乗に比例する)。

(i) の例として高校で習った気体分子運動論の結果があります。x, y, z の 3 方向の並進運動の自由度にそれぞれ $k_B T/2$ づつ与えることによって、気体分子の運動エネルギーが $3 \times k_B T/2$ であることを得ます。重い分子や軽い分子に関係無く、エネルギーは均等に分配されます。エネルギー均分則は並進運動の自由度だけでなく、「連続に任意の値をとる」とどんな自由度にも適用できます。(ii) は砲丸の速度と運動エネルギーを考えれば当然でしょう。

これら 2 つの仮定はあまりにも当たり前で誰も疑いを挟む余地はなかった。従って、もし、箱の中に 100 個の振動が存在し、20 個が 10^{10} (1/s) の振動数で振動しており、80 個が 10^{14} (1/s) の振動数で振動しているとすると、エネルギー均分則から 20% のエネルギーは 10^{10} (1/s) の振動に分配され、80% のエネルギーは 10^{14} (1/s) の振動に分配されるはずである。黒体輻射を解析するには、空洞の中にどんな振動数の電磁波が幾つあるかを数えればよい。

長さ L の 1 次元領域に存在する波動の数を数えてみよう。次図から明らかなように、存在できる波長 λ は、整数 n を用いて、

$$n \times \frac{\lambda}{2} = L$$

を満たさねばならない。

波長 λ が長さ L に比べて十分に小さい領域では

$$n = \frac{2L}{\lambda}$$

である整数 n が連続であるとしてよい。或る波長領域 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ にある電磁波の数 dn は、上式を微分した次式で与えられる。 λ の増加に伴

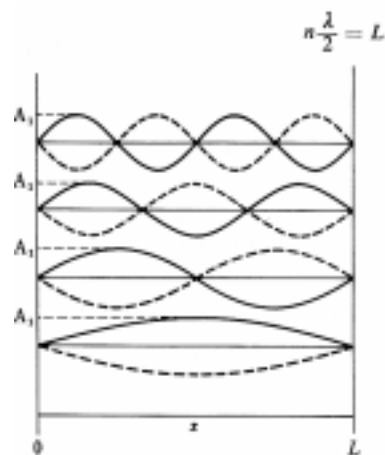


図 13・8 長さ L の弦上の許される定常波の例。振動の末端は実線と破線で示される。すべての許される波は条件 $n\lambda/2=L$ に従う。ただし n は整数である

い電磁波の数が減るのでマイナス符合となる。

$$dn = -\frac{2L}{\lambda^2} d\lambda$$

3次元の場合は次式を得る(補足を参照のこと)。

$$dn = -\frac{4\pi V}{\lambda^4} d\lambda$$

波長を振動数 $\nu = c/\lambda$ に置き換えると次式となる。

$$dn = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \tag{3}$$

上式の1個の電磁波に対してエネルギー $(k_B T/2) \times 4$ を与える(z方向に進む電磁波は、xとy方向に偏光した2種類が存在し、それぞれが電場と磁場の振動をもつため、4個の自由度を持つ)。さらに、単位体積Vあたりに換算すると次式のRayleigh-Jeans式を得る。

$$d\rho(\nu, T) = \rho(\nu, T) d\nu = \frac{dn}{V} \times \frac{1}{2} k_B T \times 4 = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu \tag{4}$$

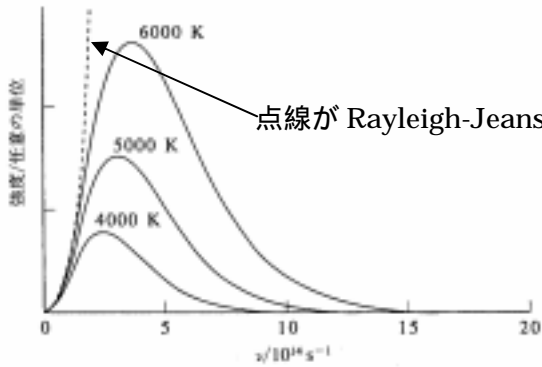


図 1-1 二、三の温度における黒体放射強度のスペクトル分布の振動数依存性。強度は任意の単位でプロットしてある。破線は古典物理学による予想曲線。温度上昇につれて極大が高振動数側にシフトし、全放射エネルギー(それぞれの曲線の下面積)が著しく増大する。横軸が $\nu/10^{14} \text{ s}^{-1}$ であることを注意しよう。この表記法は、横軸上の無次元の数が振動数を 10^{14} s^{-1} で割ったときの値に等しいことを表している。誤解がなく計算にも簡単なため、以後、表の列と図の軸を表示する際にこの表記法を使うことにする。

マッカーリー・サイモン物理化学
(振動数で表示)

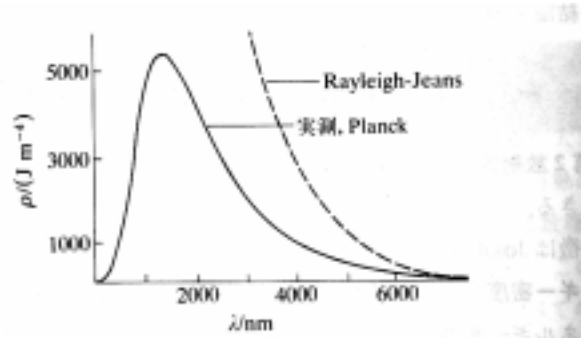


図 11-2 黒体放射を説明する理論的な試み、Rayleigh-Jeans の法則(式 10)によると、短波長でエネルギー密度は無限大になる。これを紫外部破綻という。Planck の分布(式 12)は実験とよく合う。

アトキンス物理化学
(波長で表示)

Rayleigh-Jeans の式は振動数 ν の 2 乗の関数であり、波長の長い領域では実験スペクトルと良好な一致を示す。一方、紫外線領域では、Rayleigh-Jeans の式は発散してしまい、短波長側で放射強度が自然に減少するという実験結果と一致しない(上図)。当時の科学者はこれを、紫外破綻、紫外部の悲劇、と呼んだ。

光の粒子論を使った黒体放射

プランク(1858-1947)は放射のエネルギー分布を解析するために大胆な仮説を導入した。即ち(ii)の仮説を完全に捨てて、

- (i) 振動数 ν の電磁波のエネルギーは $h\nu$ を単位として不連続に変化する。

(II) 振動はそのエネルギーに応じて Boltzmann 則に従って分布する。

とした。即ち、振動数 ν の電磁波に許されるエネルギーは、 0 、 $h\nu$ 、 $2h\nu$ 、 $3h\nu$ 、 \dots である、と考えたのである。そして、電磁波の状態はこれらのエネルギーに渡って熱的平衡を保って分布する。ここで(i)の仮説に代わって Boltzmann 分布が必要となる。

温度 T で平衡状態にある系で、エネルギーが最低の状態(基底状態)が N_0 個ある。基底状態よりも ε だけエネルギーの高い状態の個数 N は次式となる。

$$N = N_0 \exp(-\varepsilon / k_B T),$$

$$k_B = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K} : \text{ Boltzmann 定数}$$

振動数 ν の電磁波の熱平衡状態では、 $h\nu$ 、 $2h\nu$ 、 $3h\nu$ 、 \dots をもつ状態の個数は、

$$N_1 = N_0 \exp(-h\nu / k_B T),$$

$$N_2 = N_0 \exp(-2h\nu / k_B T),$$

$$N_3 = N_0 \exp(-3h\nu / k_B T), \dots$$

となる。振動数 ν の電磁波の全部の個数 N_T は次式となる。

$$N_T = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + \dots$$

$$= N_0 + N_0 \exp(-h\nu / k_B T) + N_0 \exp(-2h\nu / k_B T) + N_0 \exp(-3h\nu / k_B T) + \dots$$

$$= N_0 \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu / k_B T) = \frac{N_0}{1 - \exp(-h\nu / k_B T)}$$

$$\text{公式: } S = \sum_{k=1}^{\infty} a^{k-1} = 1 + a + a^2 + a^3 + \dots = \frac{1}{1-a} \quad (|a| < 1)$$

振動数 ν の電磁波の全エネルギー E_T は、(個数) \times (エネルギー) の総和と考えて次式となる。

$$E_T = 0 \times N_0 + h\nu N_1 + 2h\nu N_2 + 3h\nu N_3 + \dots$$

$$= N_0 \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-nh\nu / k_B T) = h\nu N_0 \sum_{n=0}^{\infty} n \exp(-nh\nu / k_B T)$$

$$\text{公式: } Q = \sum_{k=1}^{\infty} ka^k = a + 2a^2 + 3a^3 + \dots = \frac{a}{(1-a)^2} \quad (|a| < 1)$$

振動数 ν の電磁波の平均のエネルギー \tilde{E} は、

$$\tilde{E} = E_T / N_T = \frac{h\nu}{\exp(h\nu / k_B T) - 1}$$

となる。(3)式に \tilde{E} (振動数 ν の電磁波の平均のエネルギー) を乗じ、 x と y 方向に偏光した 2 種類の光が存在することを考慮する。

$$\tilde{E} \times dn \times 2 = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \times \frac{h\nu}{\exp(h\nu / k_B T) - 1} \times 2$$

光エネルギー密度 $E(\nu, T)d\nu$ を、Rayleigh-Jeans の式のように、 $\nu \sim \nu + d\nu$ の範囲にある単位体積中の輻射エネルギーとすると次式を得る。

$$E(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (5)$$

この式は上図の実験スペクトルと良好に一致し、紫外破綻は解決された。ここで、導入された定数 h はプランク定数と呼ばれ、精密なスペクトル分布の測定からその値を求めることができる。

プランク定数 : $h = 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ Js}$

プランクによる不連続エネルギー(エネルギー量子)の仮説は、古典物理学の常識をもつ当時の科学者には受け入れ難い理論であった。この不連続なエネルギーの仮説とプランク定数は、次項に説明する光電効果から再発見されることになる。光電効果に理論的解釈を与えたのはアインシュタインである。これによって不連続なエネルギーの仮説はエネルギー量子として確立した。

光電効果

金属表面(金属ターゲット)に光を照射すると電子(光電子)が放出される。収集板に加えた電位 Φ を変化させると、

$$e\Phi = \frac{1}{2} m_e v^2$$

よりも小さな運動エネルギーを持つ光電子を追い払うことができ(収集板に到達できないようにすることができ)、光電子の最大の運動エネルギーが上式を使って測定できる。

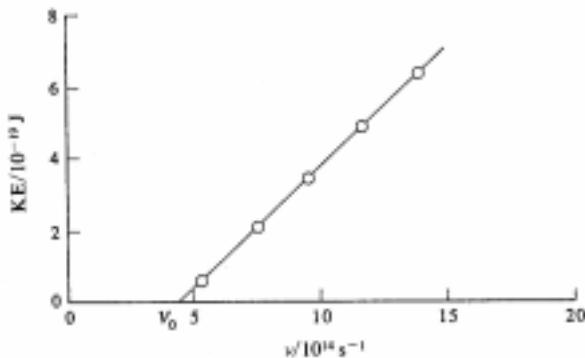


図 1-4 入射紫外線の振動数に対する金属ナトリウムの表面から放出される電子の運動エネルギー。ここでのしきい振動数は $4.40 \times 10^{14} \text{ Hz}$ である ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$)。

ために必要なエネルギーである。

この式は光が波動であると考えると解釈できない。光が波動であり、エネルギーが振幅の 2 乗に比例するならば、振動数 ν に関係なく「強い」光を照射すれば光電子が放出されるはずである。もし、エネルギーが振動数 ν に関係あるとしても、「長時間に渡って光を照射」すれば、いくらでも大きな運動エネルギーをもった電子が放出される、と考えるのが妥当なはずである。

アインシュタインは、飛来する電磁波(光)がエネルギー $h\nu$ をもった粒子(photon: **光子**)であり、金属中の電子はこの photon と 1 対 1 でエネルギーを交換すると仮定し、この実験を説明した(光量子仮説(1905 年))。

『黒体輻射』と『光電効果』という 2 つの全く異なる実験から得た定数 h は見事に一致し、光量子仮説は疑いのないものとなった。

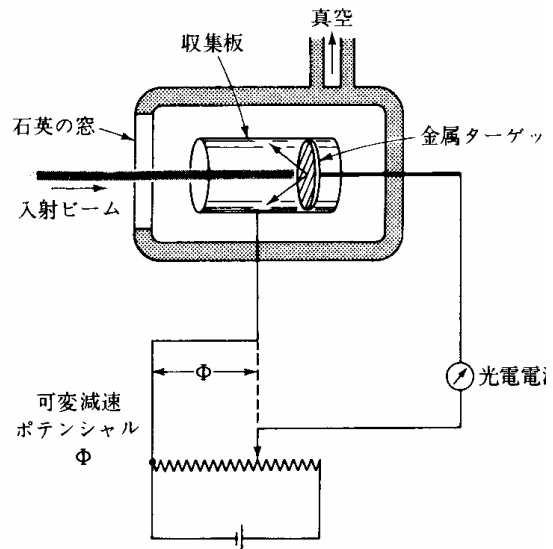


図 13・6 光電効果を測定する装置

(ムーア物理化学)

(マッカーリ・サイモン物理化学)

光の振動数が一定の閾値を越えないと電子は放出されない。光の振動数が一定の閾値を越えると直ちに電子が放出される。照射した光の振動数 ν と光電子の運動エネルギーの関係は、

$$h\nu = \frac{1}{2} m_e v^2 + W \quad (6)$$

となった。 W は金属表面に固有な値で仕事関数と呼ばれ、電子が金属表面の拘束から脱出する

3章 粒子の波動性

ルイ・ド・ブロイ(1892-1987)は**物質波**(material wave)を提唱した。彼の主張は『プランクによる光の不連続性とアインシュタインの光量子仮説、これらから導かれる光の「波動と粒子の二重性」が正しいなら、物質(例えば電子)も波動ではないか』である。これは1924年の彼の学位論文となった。ド・ブロイは相対性理論も含めた考察から、物質波の波長 λ は、その物質の運動量 p によって決まり、次式であることを示した。

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (7)$$

h は勿論プランク定数である。

運動する粒子には波動(物質波)が付随する

この結果は原子・分子の様々な現象を理解するうえで必須の考え方である。物質波のことをド・ブロイ波、その波長をド・ブロイ波長とも云う。

表1 いろいろな運動物体のド・ブロイ波長

| 運動物体 | 質量 (kg) | 速さ (ms ⁻¹) | ド・ブロイ波長 (pm) |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| 100 V で加速された電子 | 9.109×10^{-31} | 5.93×10^6 | 123 |
| 10 kV で加速された電子 | 9.284×10^{-31} | 5.85×10^7 | 12.2 |
| 野球のボール | 0.142 | 25.0 | 1.87×10^{-22} |
| 時速 100 kmh ⁻¹ で走る自動車 | 1000 | 27.8 | 2.38×10^{-26} |

(「化学の基礎77講」より)

(7)式より、運動量が大きいと物質波の波長は短くなる。日常的なサイズの物体に付随する物質波は、あまりにも短くて観測できない。

この理論は、電子が「波動」のように回折現象する事を予見させる。電子顕微鏡はこの現象を利用している。シュレーディンガーは、ド・ブロイの理論を基礎にして完全な原子の理論を構築した。次章で紹介する『シュレーディンガー方程式』はその一部である。

コンプトン効果 (講義では省略: 余力があればフォローしておくこと)

コンプトン(1892-1962) (エックス線と電子の衝突実験: コンプトン効果) 1919年-

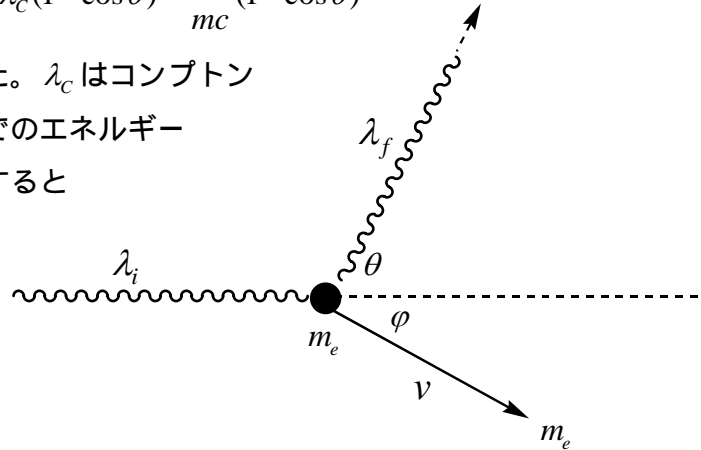
電磁波は粒子のような挙動で電子を弾き飛ばすことができる: 次式のエネルギーと運動量を持つ

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}, \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

波長 λ_i の X 線が電子(質量 m) によって散乱されるとき、散乱後の X 線の波長を λ_f 、散乱した角度を θ とすると、波長の変化 $\Delta\lambda$ は、

$$\Delta\lambda = \lambda_f - \lambda_i = \lambda_c(1 - \cos\theta) = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta)$$

であることが実験的に示された。 λ_c はコンプトン波長と呼ばれる。散乱の前後でのエネルギー保存則と運動量保存則を利用すると上式が導出される。



衝突前

$$\text{エネルギー: } E = h\frac{c}{\lambda_i}, \quad \text{運動量: } p = \frac{h}{\lambda_i}$$

衝突後

$$\text{エネルギー: } E = h\frac{c}{\lambda_f} + \frac{1}{2}m_e v^2$$

$$\text{運動量: } p_x = \frac{h}{\lambda_f} \cos\theta + m_e v \cos\varphi, \quad p_y = \frac{h}{\lambda_f} \sin\theta - m_e v \sin\varphi$$

衝突前後のエネルギーと運動量が保存される式を作り、速度 v と角度 φ を消去すると、

$$\lambda_f - \lambda_i = \frac{h}{2m_e c} \left[\frac{\lambda_f^2 + \lambda_i^2}{\lambda_f \lambda_i} - 2 \cos\theta \right]$$

を得る。 $\lambda_f \approx \lambda_i$ であり、 $(\lambda_f - \lambda_i)/\lambda_i \ll 1$ とすれば実験結果と同じ式を得る。

問題[1]

- (a) 可視光の波長は 700nm - 400nm である。700nm と 400nm の光の光子エネルギーを計算せよ。
(b) He-Ne レーザー光(波長は 632.8nm)の光子エネルギーを計算せよ。

問題[2]

(a) 金属ナトリウムで光電効果の実験をした。入射光の波長と放出電子の最大運動エネルギーのデータは以下ようになった。 λ の逆数と電子のエネルギーをプロットして、直線の傾きと y 切片の値をもとめよ。この結果からプランク定数 h を求めよ。

| 波長 λ / nm | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
|-------------------|------|------|------|-------|-------|
| 電子の最大エネルギー / eV | 10.1 | 3.94 | 1.88 | 0.842 | 0.222 |

単位 nm はナノ(10^{-9})メートル。1 電子ボルトは 1 個の電子が 1 V の電位差を移動する際に得る(失う)エネルギー：エネルギー単位の換算表を参照のこと。

問題[3]

- (a) 100V の電位差で加速された電子の速度とド・ブロイ波長(物質波の波長)を求めよ。
(b) 100V の電位差で加速された陽子(プロトン)の速度とド・ブロイ波長(物質波の波長)を求めよ。
(c) 1 kg の粒子が 20 m/s の速度で直線運動しているとする。(7)式を使ってこの粒子のドブロイ波長を計算してみよ。水素原子の直径を凡そ $1 \text{ (} 10^{-10}\text{m)}$ とすると、このド・ブロイ波長は水素原子の直径の何分の 1 であるかを示せ。

問題[4]

$h\nu \ll k_B T$ であるとき、即ち、振動数が十分に小さいとき、式(5)は式(4)と同等であることを示せ。但し、 $|x| \ll 1$ のときに $e^x \approx 1+x$ であることを使う。次に、 $T = 600\text{K}$ かつ赤外線領域で、この条件 $h\nu \ll k_B T$ が満たされているかどうかを確認せよ。