

第1章 粒子と波の二重性

1.1 物質の性質を決めているのは何か

世の中には様々な物質がある。物質の中で、固体で人類の役に立つ用途に使われる物が材料である¹。より優れた材料を作り出し、材料の隠れている性質を明らかにして新たな用途を開拓するためには、物質の性質を深く理解する必要がある。

多様な視点から物質を捉えることができるが、その中で材料という観点からみて重要な物質の性質に、

- 機械的性質（密度・強度）
- 熱的性質（耐熱性、熱伝導性）
- 電氣的性質
- 光学的性質
- 磁氣的性質

などがある。用途に応じてこれらの中の一つ、または複数の特性が問題となる。

例えば、電線に使う材料を考える。まず問題になるのは、物質の電気伝導性だ。周期律表に物質の電気伝導率を書き込んだものを見ると、元素の中で最も伝導率が高いのが銀、次が銅、そして、金、アルミと続いている。電線用の材料は電気抵抗が小さく電流を流したときの発熱が小さいことが要求される。従って電線の材料としては銀が最も望ましい物質となる。しかし、銀を導線として用いると製品が非常に高価になってしまう。このため、伝導率と価格のバランスがよい銅が電線として多用されている。

銅の次に電気伝導率が高い金は、銀よりもさらに高価格だけれども空気中で酸化されないという特徴がある。このため、コンピュータ部品の接点など、少量でよいが長期間の信頼性が必要な部分にメッキ材料として使われている²。金の次に

¹例外はもちろん、存在する。例えば、液晶は固体ではないが立派な材料だ。

²空気中で安定な材料には金の他にプラチナなどの白金属もある。これらは、電気リレーの接点などに使われていることもある。

伝導率がよいアルミは、家庭内部の配線材料としては使われていないが、高圧送電線などには使われている。これは、アルミが銅よりはるかに低密度で、同じ抵抗の導線とした場合に重さが軽くなるので、鉄塔の間隔を長くすることが出来るためである³。

電気抵抗率 / $10^{-6} \Omega \text{ cm}$

電氣抵抗率 /10 ⁻⁶ Ω cm																	1 H		2 He			
3 Li 9.32		4 Be 3.25															5 B	6 C 44G	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na 4.75		12 Mg 4.30															13 Al 2.74	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K 7.19	20 Ca 3.35	21 Sc 66.6	22 Ti 43.1	23 V 19.9	24 Cr 12.9	25 Mn 136	26 Fe 9.8	27 Co 5.80	28 Ni 7.04	29 Cu 1.70	30 Zn 5.92	31 Ga 14.85	32 Ge	33 As 29	34 Se	35 Br	36 Kr					
37 Rb 12.51	38 Sr 21.5	39 Y 57	40 Zr 42.4	41 Nb 14.5	42 Mo 5.33	43 Tc	44 Ru 7.37	45 Rh 4.78	46 Pd 10.6	47 Ag 1.61	48 Cd 7.27	49 In 8.75	50 Sn 11.0	51 Sb 41.3	52 Te	53 I	54 Xe					
55 Cs 20.0	56 Ba 39		72 Hf 30.6	73 Ta 13.1	74 W 5.33	75 Re 18.6	76 Os 4.55	77 Ir 5.07	78 Pt 10.42	79 Au 2.20	80 Hg 96	81 Tl 16.4	82 Pb 21.0	83 Bi 116	84 Po	85 At	86 Rn					
87 Fr	88 Ra		104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Hf	109 Mt														
			57 La 56.8	58 Ce 75.3	59 Pr 68	60 Nd 64	61 Pm	62 Sm 90	63 Eu 81	64 Gd 140	65 Tb 116	66 Dy 91	67 Ho 94	68 Er 86	69 Tm 90	70 Yb 27	71 Lu 68					
			89 Ac	90 Th 15	91 Pa	92 U 25.7	93 Np 118	94 Pu 143	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr					

図 1.1: 伝導率周期律表

アルミが銅よりも低密度であることが出てきたので、続いて周期律表に密度を書き込んだものを示すことにする。同じ固体でも、水の半分程度の密度しかないリチウムから、20 倍以上の白金やオスミウムまで随分と差がある。一般論として周期律表の下の方の方が密度が高けれども、同じ列でも白金の 5 つ右のビスマスは密度が 10 以下で一つ上の段の銀より低密度の物質だ。単純に原子番号が大きな元素ほど密度が高いわけではない。

物質の電気伝導率や密度の違いは、物質中の電子状態の違いから生じている。電気伝導はともかく、電子の質量は陽子や中性子の質量の 1/200 程度で、物質の質

³ここでは、元素の性質に電子が関与していることを示すのが目的なので、元素単体に絞って話を進めているが、実際の用途では元素単体だけではなく複数の元素からなる材料にも目を配らなければならない。例えば、化合物の中には液体窒素温度で電気抵抗が 0 となる超伝導状態となるものがあり、これが実用化されれば送電線も今とは随分と違った物になる可能性がある。

量の大半は陽子や中性子が担っているので電子の寄与があるのか疑問もあろうかと思う。確かに物質の質量に対する電子の寄与はほとんどない。しかし、物質の密度は原子1個の質量と、その原子が占めている体積の比で定まっている。

原子の質量が質量数に比例している（ということは、原子番号にほぼ比例している）にも係わらず、密度が質量数には比例していないことは、原子の体積が質量数に対して単純な変化をしていないことを意味している。そして、原子の占める体積、すなわち原子の大きさは単純には一番大きな軌道を描く電子の軌道半径で決まっている⁴。物質の質量にはほとんど寄与していない電子も密度に対しては大きな役割を果たしている。

密度 g/cm ³																1 H 0.076		2 He 0.19	
3 Li 0.53	4 Be 1.85											5 B 2.54	6 C 3.5/2.3	7 N 1.14	8 O 1.57	9 F 1.5	10 Ne 1.2		
11 Na 0.97	12 Mg 1.74											13 Al 2.70	14 Si 2.42	15 P 1.8/2.7	16 S 2.1/2.0	17 Cl 2.2	18 Ar 1.65		
19 K 0.87	20 Ca 1.55	21 Sc 2.99	22 Ti 4.5	23 V 5.87	24 Cr 7.14	25 Mn 7.3	26 Fe 7.86	27 Co 8.71	28 Ni 8.8	29 Cu 8.93	30 Zn 6.92	31 Ga 5.93	32 Ge 5.46	33 As 5.73	34 Se 4.82	35 Br 4.2	36 Kr 3.4		
37 Rb 1.53	38 Sr 2.60	39 Y 4.48	40 Zr 6.44	41 Nb 8.4	42 Mo 9.01	43 Tc ---	44 Ru 12.1	45 Rh 12.44	46 Pd 12.16	47 Ag 10.49	48 Cd 8.65	49 In 7.28	50 Sn 7.30	51 Sb 6.62	52 Te 6.25	53 I 4.94	54 Xe 3.54		
55 Cs 1.87	56 Ba 3.5		72 Hf 13.3	73 Ta 16.6	74 W 19.3	75 Re 20.53	76 Os 22.5	77 Ir 22.42	78 Pt 21.37	79 Au 18.88	80 Hg 14.20	81 Tl 11.86	82 Pb 11.34	83 Bi 9.78	84 Po ---	85 At ---	86 Rn ---		
87 Fr ---	88 Ra ---		104 Du	105 Jo	106 Rf	107 Bh	108 Hf	109 Mt											
57 La 6.17	58 Ce 6.6/6.8	59 Pr 6.77	60 Nd 7.02	61 Pm ---	62 Sm 7.54	63 Eu 5.25	64 Gd 7.90	65 Tb 8.25	66 Dy 8.56	67 Ho 8.80	68 Er 9.01	69 Tm 9.31	70 Yb 6.96	71 Lu 9.84					
89 Ac 10.07	90 Th 11.0	91 Pa ---	92 U 18.7	93 Np ---	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr					

図 1.2: 密度周期律表

三番目の例として物質の融点と沸点を見てみよう。これも、密度以上に傾向が読み取りにくい。希ガスでは、周期表を下がるにつれて融点が上がっていく。アルカリ金属では周期表を下がると融点が低下する。周期表の両端で逆の傾向にある。周期表を縦方向ではなく横方向に比べてみても傾向を見つけ出すことは困難

⁴軌道半径という概念は素朴な物で、実際の原子はもっと複雑怪奇なものであることは、半年後には明確になっていて欲しいと思っている。しかし、とりあえず、ここでは素朴なところから話を始めることにする

だ。融点が 1000℃を越す金と 300℃のタリウムの中に-38.9℃の水銀がいる。決して周期表を左から右に行くに従って融点が単調に減少するという具合にはなっていない。また、一つ上の周期を見ると、961℃の銀と、156℃のインジウムの間には 321℃のカドミウムがいる。この3つの組み合わせでは右に行くほど融点が下がっており、一つ下の列とは順番が違っている。周期表を眺めていても、物質の融点が何で定まっているのかを理解は出来ない。

沸点/融点 °C

沸点/融点 ℃																		1 H -252.9 -259.3		2 He -268.9 -272.2									
3 Li 1347 180.5		4 Be 2970 1278																5 B 2550 2300		6 C 4827 3550		7 N -195.8 -209.9		8 O -183.0 -218.4		9 F -188.1 -219.6		10 Ne -246.0 -248.7	
11 Na 882.9 97.8		12 Mg 1090 648																13 Al 2467 660.4		14 Si 2355 1410		15 P 280 44.1		16 S 444.7 119.0		17 Cl -34.6 -101.0		18 Ar -185.7 -189.2	
19 K 774 63.7		20 Ca 1484 839		21 Sc 2832 1539	22 Ti 3287 1660	23 V 3380 1890	24 Cr 2672 1857	25 Mn 1962 1244	26 Fe 2750 1535	27 Co 2870 1495	28 Ni 2732 1453	29 Cu 2567 1983	30 Zn 907 419.6	31 Ga 2403 29.8	32 Ge 2830 937.4	33 As 613 217	34 Se 684.9 217	35 Br 58.78 -7.2	36 Kr -152.3 -156.6										
37 Rb 688 38.89		38 Sr 1384 769		39 Y 3337 1523	40 Zr 4377 1852	41 Nb 4742 2468	42 Mo 4612 2617	43 Tc 4877 2172	44 Ru 3900 2310	45 Rh 3727 1966	46 Pd 3140 1552	47 Ag 2212 961.9	48 Cd 765 320.9	49 In 2080 156.6	50 Sn 2270 232.0	51 Sb 1750 630.7	52 Te 989.8 449.5	53 I 184.4 113.5	54 Xe -107.1 -111.9										
55 Cs 678.4 28.4		56 Ba 1640 725		72 Hf 4602 2227		73 Ta 5425 2996	74 W 5660 3410	75 Re 5630 3180	76 Os 5027 3045	77 Ir 4130 2410	78 Pt 3827 1772	79 Au 2807 1064	80 Hg 356.6 -38.9	81 Tl 1457 303.5	82 Pb 1740 327.5	83 Bi 1560 271.3	84 Po 962 254	85 At 337 302	86 Rn -61.8 -71										
87 Fr 667 27		88 Ra 1140 700																											

図 1.3: 融点周期律表

物質の結合様式には、金属結合、イオン結合、共有結合がある。そして、それぞれの結合様式により結合強度が異なるために、物質の融点もそれによって異なっている⁵。これらの結合にはいずれも電子が関与している。化学結合や反応の理解にも電子の挙動を知ることが重要だ。

以上で見てきたように、物質の性質は電子によって定まっている部分が大きい。もちろん、核分裂や核融合反応の主役は原子核なのだけれども、それ以外の、放

⁵それは、大筋では正しいけれども、水銀とタングステン(タングステン)は両方とも金属であるのに、水銀の融点が 234K であるのに対してタングステンの融点は約 3700K である。融点が絶対温度で 15 倍違うということは、それぞれの原子が固体を保つ力も 15 倍程度違うことを示唆している。こうしてみると、金属結合の中にも随分と違いがありそうな気がしてくる。

射線とは無縁な用途においては物性の主役は電子である⁶。電子の挙動を正確に理解することが材料工学の根本だ。

1.2 電子

1.2.1 粒子としての電子

電子は質量 9.1×10^{-31} kg、電荷 1.6×10^{-19} C の粒子である⁷。電子は、現在の物理学の枠組みでは、内部構造を持たず、それ以上細分化できない基本的な粒子であるとされている。このような粒子を素粒子と言う。

電子が発見されたのは1897年のことだ。もっとも、後に電子線であることが明らかになった陰極線の発見はそれより40年も前のことであった。陰極線の発見当初は、陰極線が波であるのか粒子であるのかについては意見が分かれていた⁸。粒子と波動を識別する実験として提案されたのが、陰極線が磁場や電場により曲がるかというもので、1897年になって磁場や電場により陰極線が曲がるのが実験により確証され、負の電荷をもった粒子であることが判明した⁹。その後、ミリカンの油滴の実験により電子の電荷素量がもとまり、電子の質量を計算で求められるようになった。

1.2.2 電子線の干渉性

電子は定まった質量と電荷を持つことから明らかなように粒子である。ところが、電子線には干渉性という驚くべき性質があることが実験的に確かめられている。図1.4は普通のフタロシアニンと周辺の水素をフッ素に置換したフタロシアニ

⁶電子が関係する化学反応と原子核反応に係わるエネルギーの違いを考えると、材料化学で核反応を考慮する必要がないことが納得できる。水素分子の結合解離エンタルピーは436 kJ/molで化学反応により生じる熱も同じ程度の数字となる。結合エネルギーを1分子あたりに直すと 7.24×10^{-19} J となる。一方、ウラン235の $^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{95}\text{Y} + ^{139}\text{I} + 2n$ という核分裂反応によって生じるエネルギーはWikipediaによるとウラン原子1個あたり、おおよそ 3.2×10^{-11} J 程度で、これは水素分子の結合エネルギーより4000万倍程度大きな数値である。1回の核反応で4000万個もの化学反応相当のことがおこるのであり、これは同列には扱えない現象だ。

⁷電子の大きさについては、後で扱うので、それまで待っていて欲しい。

⁸陰極線が発見された当初は、まだ商用の電気は世の中に存在していない。これらの時代の実験は現在の目から見ると素朴なものかも知れないが、コンセントから電気を得ることが出来ないような状況で再現しようとする、とてつもなく困難なものだろうと思う。

⁹陰極線を用いた実験では、電子の電荷と質量の比を求める事はできる。このあたりは、ワインバーグの「電子と原子核の発見に解説付きで説明されている。電気の正負は、摩擦電気の現象を説明する過程で定められた。この定義に従うと、電子の電荷は負となってしまう。このため、電気回路では、電気は正から負へと流れるように表記する一方で、電子の流れは負から正となってしまう、初学者に混乱を与える理由の一つとなっている。

ンがアルカリハライド上でどのような格子構造をとるかを調べた実験だ。右側の白黒画像はフタロシアニン薄膜の回折像で、この像をもとに左側に示した基板上の分子配置を決定出来る¹⁰。

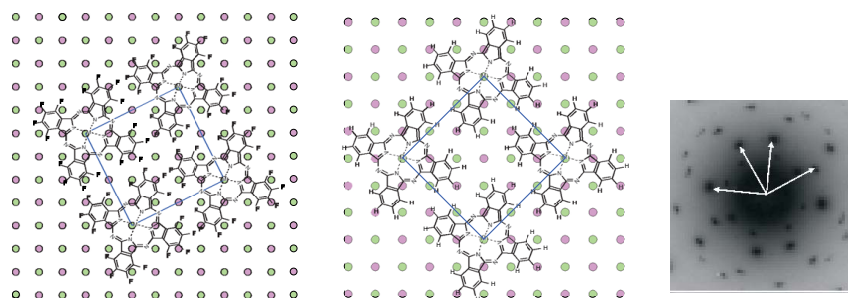


図 1.4: フタロシアニンおよび誘導体の配向と電子線回折

図 1.4 の回折像は 2 次元的なものだが、原理は回折格子による回折と同じである。入射する波の波長を λ 、周期構造の間隔を d とすると、 $d \sin \theta = n\lambda$ の方向では分子で散乱された波が強め合う干渉となり、その方向にピークが出現する。回折格子は 1 次元の周期構造なので、スポットも 1 次元的に発生するが、2 次元的に配置した周期構造では回折パターンも 2 次元的になる。

図 1.4 に見られる周期構造はフタロシアニン分子の大きさ程度で、ナノメートル (nm: 10^{-9} m) 程度である。回折の式より、波の波長は構造周期よりは短い必要がある。回折像を作り出した電子線はナノメートル程度以下の波長を持つ波であることになる¹¹。

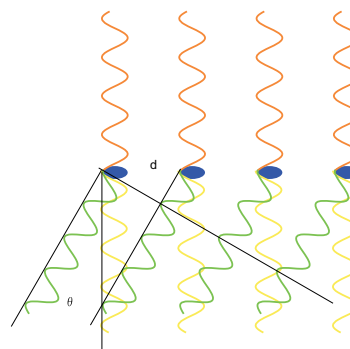


図 1.5: 格子点による回折 (1 次元)

¹⁰ この実験は有機物を使った太陽電池の効率向上につながる研究の一環である。フタロシアニンは有機太陽電池に使われている材料であるが、平板状の分子で分子の積み重なり方により大きく性能が変わるので、積み重なり方を制御する必要がある。それには、まず、どのような条件でどのような配置になるかを調べる必要がある。

¹¹ 同程度の波長を持つ波に X 線がある。実際、結晶構造を決めるのには X 線を使った回折実験の方が一般的である。ただし、X 線は物質との相互作用が強いと、測定対象が薄膜だと回折像が出現しにくい。この点、電子線は物質との相互作用が強いため、薄膜でも回折像が観察される。逆に、測定対象が厚くなると電子線は物質に阻まれてしまって回折像が観察されなくなる。

1.2.3 電子の波動性

電子線で回折像が生じることから、電子線には波としての性質があることが分かる¹²。続いて問題となるのは、電子線の波動性は、集合体としての電子線で生じる現象なのか、それとも1個の電子が持っている電子固有の性質なのかということである。

図1.4のような回折像が生じるためには、複数のフタロシアニン分子で散乱された電子が干渉する必要がある¹³。電子線が回折していると考えたら、異なるフタロシアニン分子で散乱された、異なった電子が干渉を起こして回折像を作り出していると理解できる。一方、1個の電子が波動性を持っていると考えると、1個の電子

が複数のフタロシアニン分子で散乱されて回折像を作ったと理解しなければならなくなる。

フタロシアニン分子の大きさが、原子より大きいことを考えると、1個の電子が波動性を持つというアイデアはばかげたものと思えない。何故なら電子は原子の中に存在するものなので、そんな小さな物体が複数のフタロシアニン分子をカバーできるような大きさに広がることなどは考えられないことだからである。

集合体としての電子線で初めて干渉効果が出現するのか、1個の電子の波動性が干渉を引き起こしているのかは実験的に確かめることができる。電子線の強度をうんと弱くして、一度に一つの電子しか試料に当たらない条件で干渉が見られるかの実験を行えばよい。集合体で初めて干渉効果が出現するのなら、この条件下では干渉パターンは見られなくなるはずだ。

図1.7に示すような、電子線回折実験を行ったとする。議論を簡単にするために、単純な二重スリットを使い、電子が当たると光るような蛍光物質が塗ってある蛍光スクリーンを使ってやってきた電子を検出することにする¹⁴。

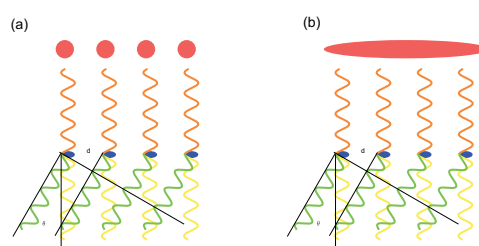


図 1.6: (a) 複数の電子が相互に干渉するイメージと (b) 1 個の電子が複数の粒子で回折されるイメージ

¹²これは実験から導かれる結論で、事実として受け入れざるを得ない事柄である。たとえ、なんで粒子が波動性を持ちうるのかを理解できなかったとしても、電子はそうに振る舞っているのである。

¹³散乱スポットの広がりから、いくつ程度以上の粒子からの回折かを見積もることができる。より多くの粒子からの干渉であるほど散乱スポットはシャープになる。写真で示した電子線回折は、それなりの数のフタロシアニンからの回折が関与していることを示している。

¹⁴20 世紀後半には、電子があたると光るスクリーンは、どこの家庭にもあるようなものだった。

蛍光スクリーンを見ていると、ある瞬間にどこかが光るのが見える。これは、電子が波でなく粒子としてスクリーンのある場所に衝突したことを示している。もし、電子が波だとしたら、スクリーンの一点ではなく、干渉パターンの形状で全体がぼやっと光るはずだからである。続いて、別の場所が光る。やはり、電子は粒子としてスクリーンのある場所に衝突する。光った場所を書き留めておくと、図1.8の上段左側のようにランダムに点が打たれていく。この結果は、電子1個には波としての性質がなく、完全に粒子として振る舞っていることを示していることを示しているように見える。

しかし、点の数が増えて行くに従って、点の密度が高い場所と低い場所のパターンが現れてくる。横軸にスクリーン上の場所、縦軸にその場所で光った数をプロットすると、最初はランダムに見えるようなグラフが、十分な数の点が打たれた後には、ななめらかな分布となっていく。

最終的に得られる分布はある波長の波がスリットを通ったあとの干渉パターンを計算したものと正確に一致する。もし、実験のやりかたを知らずに最終的なグラフだけを見せられたら、二重スリットによる波の干渉の実験結果として素直に受け入れるものである。

この結果は、一つの電子が波として両方のスリットを通過して干渉したとしない限りは出てこない。その一方で、実験途中のスクリーンの光り方からは、電子は粒子として認識できるものであったことも否定できない。何故そうなのかという疑

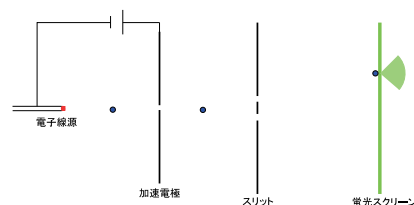


図 1.7: 電子線回折実験

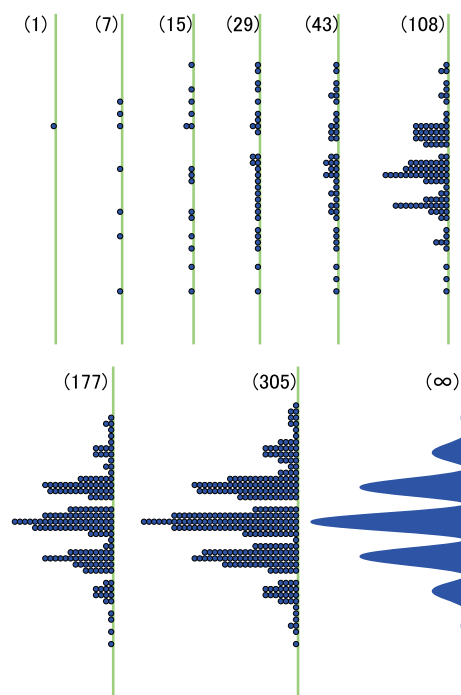


図 1.8: 電子線による点の数の変化とグラフ化したもの。最初はランダムに見える点も、発光数が増えたと、徐々に分布が現れ、無限個になると完全な干渉パターンとなる

それは、CRT (Cathod ray tube) と呼ばれて、テレビの画像表示の一般的な装置であった。

問をひとまず棚上げして、生じていることを人間の言葉で記述するなら¹⁵、「1 個の電子は粒子としての性質も、波としての性質も持っている」ことになる。

電子線回折の実験結果は、電子の大きさという概念にも大きな困難を投げかける。一個の電子が回折像を作るということは、電子の大きさがスリット間隔（分子間隔）よりも大きいことを意味している。分子のサイズは原子より大きい。よって電子のサイズは原子よりも大きくなければならない。しかし、その一方で、電子が原子に含まれているのも（それも複数個が）確かだ。この場合には、電子の大きさは原子の大きさ以下でなければならなくなる。電子は時と場合によって、実効的な大きさを変えていることになる。電子に対しては、定まった大きさという概念は適用出来ない気分になってこないだろうか。

電子が波と粒子としての性質を持つというだけで十分にややこしいのに、その上で大きさすら状況により変化するならば、電子をどのような物理理論で取り扱えばよいのだろうか。19 世紀までの物理学の枠組みでは、物理学は粒子を扱うニュートン力学と、波としての光や電波を扱う電磁気学に分かれている。しかし、どちらにしても、粒子としても波としても振る舞うものを扱うことができない。粒子と波という 2 面性を扱える新しい物理の枠組みが必要になる。その物理学は 20 世紀になって発達した「量子力学」という名前で行われているものだ¹⁶。量子力学を使うと電子の挙動を数学的に扱うことのできる。ただし、だからといって、人間が電子の振る舞いをすっきりと認識できるようになるわけではない。電子は、というより、自然はと言った方がよいかもしれないけれども、人間の日常的な感覚とは相容れない構造を持っている¹⁷。

¹⁵ここで、「何故電子には粒子性を波動性があるのか」を考えようとしても何も生み出さないだろう。何故なら、電子が粒子性と波動性を持っているように見えるのは実験結果であって、理論から演繹的にもたらされたものではないからである。とりあえず、出来ることは、粒子と波動という 2 面性を持った電子（を含む粒子）の挙動を記述する理論を作ることなのである。

¹⁶量子力学という名称の中に力学という言葉があるけれども、とりあえず、今までにならった力学とはまったく無縁の物であると考えておいて欲しい。昔に聞いた話で、真偽は定かではないのだけれども、ニュートンの「力学」にあやかって、その後に提唱された物理理論体系には「なんたら力学」という感じで力学という文言をつけるようになったらしい。

もう一方の量子の方は quantum の訳語である。もともとはラテン語起原で、定量的なものを表す用語のようだ。これから出て来る話で、エネルギーなどが連続量ではなく、ある一定の量の整数倍となることから、使われるようになったようだ。

¹⁷場合によって大きさが変わるような訳の分からない実体を取り扱う理論だから、量子力学が訳の分からない話になってしまうのも避けがたいことだ。しかし、物質の性質を理解するためには、物質中の電子の挙動を理解する必要がある、そのためには量子力学を理解する必要があるのも、同じぐらいに避けがたい話だ。

1.3 波の粒子性

前の章で取り上げたように、電子は粒子と波動の2重性を持っている。そのような2重性を持った対象を扱うのに必要となる量子力学は、電子の波動性が実験により確証されるよりも四半世紀前に、電子とはまったく関係無い場面で産声を上げた。ひとまず時計の針を四半世紀ほど遡のぼって、量子論がどんなところから生まれてきたのを眺めてみることにしよう。

1.3.1 均分定理

熱は分子や原子といった粒子の運動と密接に関わりがある。粒子の運動は温度と共に激しくなる。運動が激しいということは、粒子の持っているエネルギーが上がっていくことである。均分定理¹⁸はこれを、定量的に示す物で、それによると、ある温度 T において、粒子は1つの自由度あたり平均 $kT/2$ の熱エネルギーを持っている。ただし k はボルツマン定数で $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ という値を持つ¹⁹。

均分定理の応用として空気中の窒素分子の平均速度を求める。窒素分子の運動には x 、 y 、 z 方向の進行の自由度があるので、均分定理より全運動エネルギーは $3/2kT$ となる。 $T = 300 \text{ K}$ として $6.2 \times 10^{-21} \text{ J}$ だ。一方、窒素分子の重さは $4.67 \times 10^{-26} \text{ kg}$ なので、これより平均速度は 515 m/s となる。これは、室温における窒素分子の速度として妥当な値である。

もう一つの応用として固体の比熱を求めてみる。結晶は、単純には四方八方をバネで固定された粒子が周期的に並んでいるものと考えることができる。この時に分配されるエネルギーは、 x 、 y 、 z の運動エネルギーに加えて、バネのポテンシャルエネルギーとなる。バネの振動も3方向にあるので、合計で $(3+3)kT/2 = 3kT$ のエネルギーが分配される。分配されるエネルギーが1原子あたり $3kT$ と温度に比例しているので、1原子を1 K 昇温するのには $3k$ だけのエネルギーが必要である。物質1モルあたりに直すとアボガドロ数をかけて $3R$ となる。ただし、 R は気体定数である。つまり、単原子固体のモル比熱は $3R \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ であるはずである。実際に、いくつかの物質の比熱データを調べてみると、亜鉛： $25.48 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 、アルミニウム： $24.34 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 、鉄： $25.23 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ と気体定数のおおよそ3倍の値になっている。

均分定理は1自由度あたり平均 $kT/2$ のエネルギーを粒子が持っていることを主張しているが、すべての粒子がある自由度に関して同じエネルギーを持っている

¹⁸等分配則と呼ばれることもある。これは、「統計力学」という物理理論を使わないと導き出せないものだが、知っていると非常に便利な道具である。

¹⁹ k はボルツマン定数の他に、波数、バネ定数などとしても使われる。 k が出てきたら、何を意味する k かを考えるようにして欲しい。

わけではない。多くの粒子が存在している時に、それぞれの自由度毎に最低エネルギー状態に対して ΔE だけエネルギーの高い粒子の割合は $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ で減少する。これがボルツマン分布だ²⁰。図 2.12 に 3 つの温度でのボルツマン分布の変化を示した。いずれの温度でも、最低エネルギーの状態数が一番多く、より高いエネルギーの状態数は指数関数で減少するが、温度の上昇とともに、相対的に高エネルギーの状態の割合が増えていく。

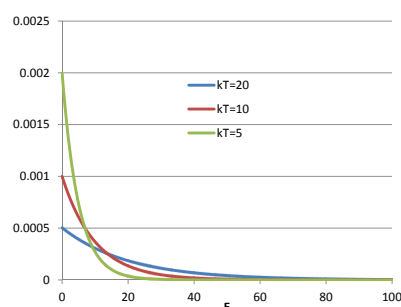


図 1.9: いくつかの温度によるボルツマン分布の変化。温度が高いほど高いエネルギーの粒子の割合が相対的に高くなっていく。図は全粒子数が同じになるように規格化してある。

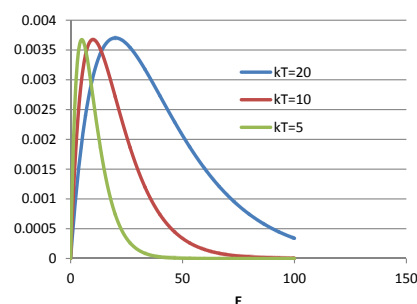


図 1.10: ボルツマン分布に各々の状態のエネルギーを掛け合わせたもの。エネルギーが 0 の状態はもっとも状態数は大きいですが、エネルギー値が 0 であるため全エネルギーにはまったく寄与しない。このグラフの面積が、その状態の全エネルギーになる。

均分定理は熱平衡状態では、様々な局面で使う事ができる。そして、上に示した例のように、気体の平均速度や固体の比熱などに、簡単な考察で、だいたいは正しい値を導き出すことが出来る。ところが、均分定理を使った計算が、観測結果と食い違ってしまふことが見つかるようになってきた。

²⁰ ボルツマン分布が出て来るメカニズムは統計物理学の授業で習うことになるので、2 年次以降の話になる（かならずしもきちんと説明されないかもしれない）。とはいえ、気持ち悪い人もいるかと思うので、その背景の考え方をざっくりと説明しておこう。今、 n 個の粒子からなる系を考える。有る温度で、この系には全体で W のエネルギーが与えられているものとする。この時、 n 個の粒子それぞれに、どの程度のエネルギーが分け与えるかを考えるとところからボルツマン分布は出て来る。 n 個の粒子に分け与えられるエネルギーの総和は W である。単純に全ての粒子に均等に W/n のエネルギーを与えると、この与え方の場合の数は 1 となる。一方、一つの粒子に W のエネルギーを与えて、残りの粒子のエネルギーが 0 だとすると、場合の数は n になる。分け方毎に場合の数も異なってくるけれども、その中で一番場合の数の多い分け方がもっとも高い頻度で出現することが期待できる。そこで、いろいろな分け方での場合の数を数えた結果として、もっとも場合の数が多かったのがボルツマン分布である。ただし、あるエネルギーの粒子数は、ボルツマン分布に、そのエネルギーを取れる場合の数を掛け合わせたものになる。このため、1 次元方向に運動が制限されている粒子系ではとまっている粒子が一番多いけれども、3 次元空間では、ある有限速度の粒子が数として一番多いという状況も発生する。

1.3.2 均分定理による予想からのずれ

話の発端は、物質の温度と物質から放射される光の関係である。加熱された物の温度が上がると、赤みをおびてきて、さらに温度が高くなると光り輝くようになる。それを利用したのが図 1.11 の放射温度計と呼ばれる装置で、ものの表面温度を非接触で測定できる²¹。



図 1.11: 放射温度計と温度計を用いた測定。家庭用の伝熱ヒーターの表面温度の測定を行っている。見た目は冷えた状態とかわりがないが、すでに 200℃を越える温度となっている。

19 世紀の物理学者は、温度と放射される光の分布についての一般ルールを理論的に導き出すために、黒体という概念を考え出した。「黒体」とは一言でいうと、光と 100 % の確率で相互作用を行うものである。光がやってきた時に 100 % の確率で光を吸収したら、反射光は一切発生しない。つまり、この物質はとても黒く見える。光を吸収して温度は上昇していく。一方、白い物体では光はほとんど吸収されず、たまに吸収が起こるだけである。ところで、物理学の法則は時間を逆回りにしても同じように成り立つ。そこで、時間を逆にすると、黒体からは光がどんどんと放出され、温度が低下していくけれども、白い物体からは光はほ

²¹ただし、この装置の注意書きをきちんと読むと透明な液体や金属では誤差が大きいと記してある。つまり、物質から放出される光の波長分布には物質依存性が有るのだけれど、大きな傾向として温度が上がると、赤みをおび、やがて黄色く、最後は白く光り輝くという方向性はすべての物質に共通であるということだ。太陽からやってくる光のスペクトルも、ある温度の物質から放出される黒体のスペクトルであり、スペクトルから太陽表面（あくまでも表面だ、太陽内部の温度は遙かに高い）の温度は約 5000 K であると求められている。実際の太陽からのスペクトルはもっと複雑なものだ。一つは地球の大気による吸収の影響がある。それ以外に、太陽からのスペクトルには数多くの暗い線状の構造（暗線）が含まれていることが知られている。これらの暗線を調べることでより太陽の表面から中級までの間にどのような元素があるかを知ることができる。ついでに、放射温度計を使って青空の温度を測ってみるのは面白い実験だ。実験は雲の無い空気の澄んだ日に行うとよい。さて、どんな値が出て来るだろうか。

とんど放出されず、その結果として温度も変化しないことになる。つまり、相互作用が強いということは、光を吸収するだけでなく光をよく放出することも意味している²²。

ところで、世の中に本当に黒いものはほとんどない。黒く見えるものでも、レーザー光線を当てれば、大概是当たったところの確認できる。反射率が0の完全に黒いものをモデル化するにあたって、物理学者は黒く塗った箱にあげた小さな穴という、一見するとかなり奇妙なものを思いついた。小さな穴から箱に入った光は、中で散乱され、穴から外に再び出て来る可能性は非常に小さくなる。外からこの穴を見ると、光を完全に吸収するものに見える²³。物体自体ではなく箱に開いた穴を考えるとと言われると、少しばかり奇妙に感じられるかもしれない。しかし、この問題の歴史的背景を考えると、実に自然に出てきたものであることが理解できる。ある温度の黒体からどのような光が放出されるかという問題の背景には、工業用炉の効率向上があったのである。

工業用に限らず、炉というものは、燃料を燃して高温を作り、そこで、何らかの事柄を行う。そのときに炉から出てしまう光は、燃料の無駄遣いを引き起こすために、なんとか低減しなければならない。そのためには、まず、炉からどのような波長分布の光が出ているかを知る必要がある。そこで、炉に小さな穴を開けて、そこから出て来る光の波長分布を測定したのである。これは、まさに上に記した黒体そのものである。

物理学者は黒体からの光の放出を理論的に定式化するにあたって、箱の中では電磁波が定常波として存在していると仮定した。この仮定は、限られた空間の中に波を閉じ込める場合には、妥当なものである。すると、炉の中に存在出来る定常波の波長は、炉の一辺の長さを L としてその方向の定常波のみを考えると、 $2L, 2L/2, 2L/3, 2L/4, \dots, 2L/n, \dots$ となる。均分定理によれば、これらの定常波に単位体積あたり $kT/2$ のエネルギーが分配されている。今、箱に空いた穴から、それぞれの定常波のエネルギーの一部が漏れ出してくるとしよう。その割合は、定常波の波長には依存せずに、(穴の面積)/(壁の面積) 程度になるはずである。この仮定の下に穴から出てくる光のスペクトルを計算する。それぞれの定常波から出てくるエネルギーは同じなので、ある波長範囲 $\lambda + \Delta\lambda$ から放出される光のエネルギーはその範囲に含まれる定常波の数に比例する。

²² この説明は微妙に狡をしている。室温付近の黒い物は可視光を吸収するけれども、可視光ではなく遠赤外光しか放出していない。温度が上がってから光を止めて降温する状況を見ても、決して可視光は出てこないの、時間反転とは異なった状況にしかない。どうやったら、納得できる説明になるかは模索中。

²³ これに類するものはオプティカルトラップとしてレーザーを使う実験で用いられることがある。レーザーを試料にあてて試料からの微弱な光を測定するときにもとのレーザー光が邪魔になる。そこで、試料の後ろにオプティカルトラップをおいてレーザー光を吸収して測定系に余計な光が行かないようにするのである。

n 番目の定常波と $n+1$ 番目の定常波の波長間隔は

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

$$\Delta\lambda = \frac{2L}{n} - \frac{2L}{n+1} = \frac{2L}{n(n+1)} \sim \frac{2L}{n^2} = \frac{\lambda^2}{2L} \quad (1.1)$$

である。ある一定の波長間隔の中に存在する定常波の数は $\Delta\lambda$ の逆数に比例するので、

$$D \propto \frac{1}{\Delta\lambda} = \frac{2L}{\lambda^2} \quad (1.2)$$

という式に従って、 λ が短くなるほど一定の波長間隔の中に含まれる定常波の数は大きくなり、 λ が 0 になる極限では発散する。

きちんとした計算をやるのには、3次元空間で波の数を数える必要がある。それを行ったのがレイリーとジーンズという物理学者で、かれらの求めたレイリー・ジーンズの式は

$$dE = \rho d\lambda$$

$$\rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (1.3)$$

である。

この式の意味するところを普通の言葉で書き表すと、「温度によらず、より短波長（紫外線やX線）の方が黒体から放出される光強度は強く、波長が 0 に近い光は無限の強度で光が出て来る。」ことになる。

これが本当なら、エネルギー問題は一気に解決する。なにしろ、中を黒く塗った箱を作って、そこに穴を開けるだけで無限のエネルギーが取り出せるのだから。しかし、実際の世

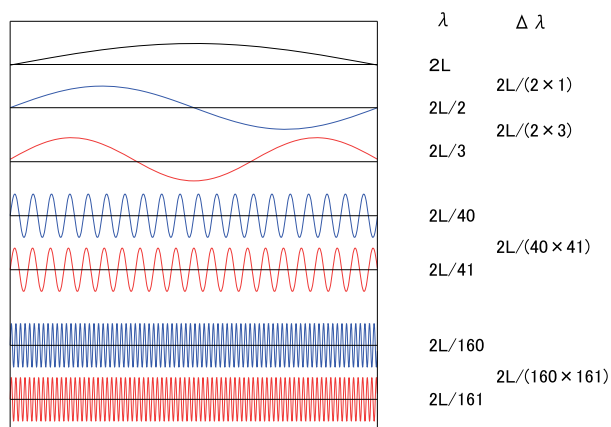


図 1.12: 黒体の中に生じるモードと、モード間の間隔

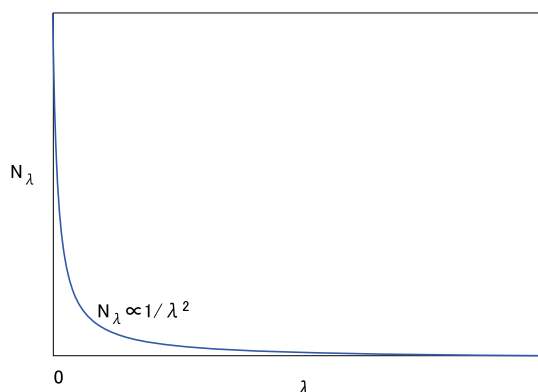


図 1.13: 黒体の中に生じるモード数の波長依存性

界で、穴から無限のエネルギーが出て来ることはない。何かが決定的に間違っているのである。

実際に箱に開けた穴から出て来るスペクトル²⁴は図 1.3.2 のようになる²⁵。

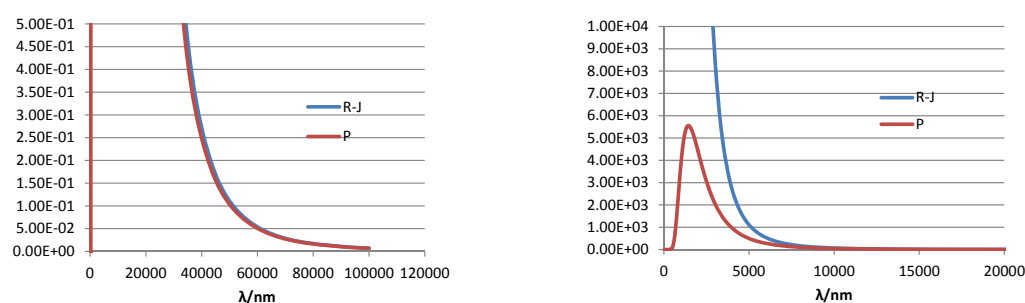


図 1.14: レイリージーンズの式による放射分布と、実際の放射分布左の図は長波長側しか見せていないので、両者はかなり一致しているように見えるが短波長側まで描いた右の図では差が明らかになる。(実際の分布はプランクの式を用いて描いている)。

実際のスペクトルとレイリージーンズの式を比べてみると、長波長側の落ち方はそれほど悪くはない。問題は短波長側の発散挙動なのである。長波長側については均分定理が当てはまっているけれども、短波長側は均分定理で予想されるようなエネルギーを持っていないように見えるのである。だから、短波長側のエネルギーを抑制するようなメカニズムを考えないといけない。

1.3.3 プランクの放射式

実際のスペクトルを再現できる理論式を最初に提唱したのは独逸人のプランクで、彼によって提案された式は

$$dE = \rho d\lambda$$

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad (1.4)$$

である。レイリージーンズの式と比べると、 λ の次数やらなにやらが違っているけれど、最大の違いは h という新しい物理常数が入ったことだ。 h はプランク定

²⁴横軸に波長、縦軸にその波長での放射強度をとった図を「放射スペクトル」という。縦軸が吸収や透過光量ならそれぞれ吸収スペクトル、透過スペクトルと呼ばれるものになる。

²⁵図はエクセルを使ってレイリージーンズ式とプランク式を計算したものである。プランク式は指数関数を含んでおり、短波長側では数値がエクセルの計算範囲を超えるために #NUM! エラーになってしまう。そのままだとグラフに欠損点が出てしまうので、IF と ISERROR 関数を用いてのエラー処理を行っている。

数と呼ばれ、 $6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ というとてつもなく小さな値の定数である²⁶。

プランク定数を含む項が本当に小さいと指数関数の展開式 $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} \dots$ の1次の項まで取れば

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)} \approx \frac{8\pi hc}{\lambda^5(1 + \frac{hc}{\lambda kT} - 1)} = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (1.5)$$

とレイリージーンズの式に帰着する。

プランクの式で初めて導入されたプランク定数 h の物理的な意味を眺めることにしよう。プランクが式を導出するにあたって、彼が行った仮定は、定常波のエネルギーは連続的に変化するのではなく $\Delta E = h\nu$ という単位でしか変化できないというものであった。これは、きわめて奇妙な考えである。波のエネルギーは振幅と対応しているので、プランクの仮定に従うと、波の振幅は不連続にしか変化できないことになる²⁷。

この仮定をすると、高振動数側のエネルギー放出がどのように抑制されるのかを具体的に調べてみよう。図 1.15 は、そのために用いた表計算ソフトの画面である²⁸。

表計算ソフトで扱える数は離散的なものなので、厳密には古典的な連続分布は取り扱えない。しかし、 E/kT が 10^{-4} と十分に小さい場合には、大きな状態番号まで分布が存在し、図 1.16 (A) のような実質的に連続的と見なせる分布を作り出せる。プランクの仮定に従えば、光が放出される時には、あるエネルギーを持った状態数が1減って、それより $h\nu$ だけ小さなエネルギーを持った1つ下の状態数が1増えることになる。この仮定に従うと、1番エネルギーの低い状態は、 $h\nu$ のエネルギーを放出してより低いエネルギー状態になることができないので光の放出は出来ない。そこで、この状態を赤く塗り分けた。全状態数の中で光の放出が可

	B	C	D	E	F	G
1	黒体放射用励起状態番号	相対占有数	比率			
2	$\Delta E/kt$	0	1	0.999955		
3	10	1	4.54E-05	4.54E-05		
4		2	2.0612E-09	2.06E-09		
5		3	9.3576E-14	9.36E-14		
6		4	4.2484E-18	4.25E-18		
7		5	1.9287E-22	1.93E-22		
8		6	8.7565E-27	8.76E-27		
9		7	3.9754E-31	3.98E-31		
10		8	1.8049E-35	1.8E-35		
11		9	8.194E-40	8.19E-40		
12		10	3.7201E-44	3.72E-44		
13		11	1.6889E-48	1.69E-48		
14		12	7.6676E-53	7.67E-53		
15		13	3.4811E-57	3.48E-57		
16		14	1.5804E-61	1.58E-61		
17		15	7.1751E-66	7.17E-66		
18		16	3.2575E-70	3.26E-70		

図 1.15: 計算に用いた表計算ソフトのキャプチャー画面

²⁶とてつもなく小さなと記したけれど、 $\lambda = 500\text{nm}$ (青緑の光) に対して室温程度で指数の肩の数値を計算すると 100 近い値になってしまい、分母は 1×10^{40} 程度というものすごく大きな数となり、放射量はほぼ 0 になる。500nm の緑色の光に対して無視できない放射が生じる条件として、指数部分が 2 になる温度を求めてみると 4000K 程度になる。これは太陽の表面温度に近い。確かに太陽光には青緑成分が豊富に含まれている

²⁷波の振幅が不連続にしか変化できないというのは、波に関する常識に反することである。しかし、その過程によってのみ黒体放射を再現できる式が得られるのだとしたら、仮定にはなんらかの物理的な真実が含まれている可能性が高い。

²⁸計算式は D2 セルの内容で、指数関数を計算するときの要素として、B3 の内容が使われている。

能な割合は (青く塗り分けた領域の面積/全面積) で与えられる。図 1.16 (A) では赤い部分はほぼ無視でき、ほとんどすべての状態から光の放出が可能である。これは、古典的な状況に対応する。

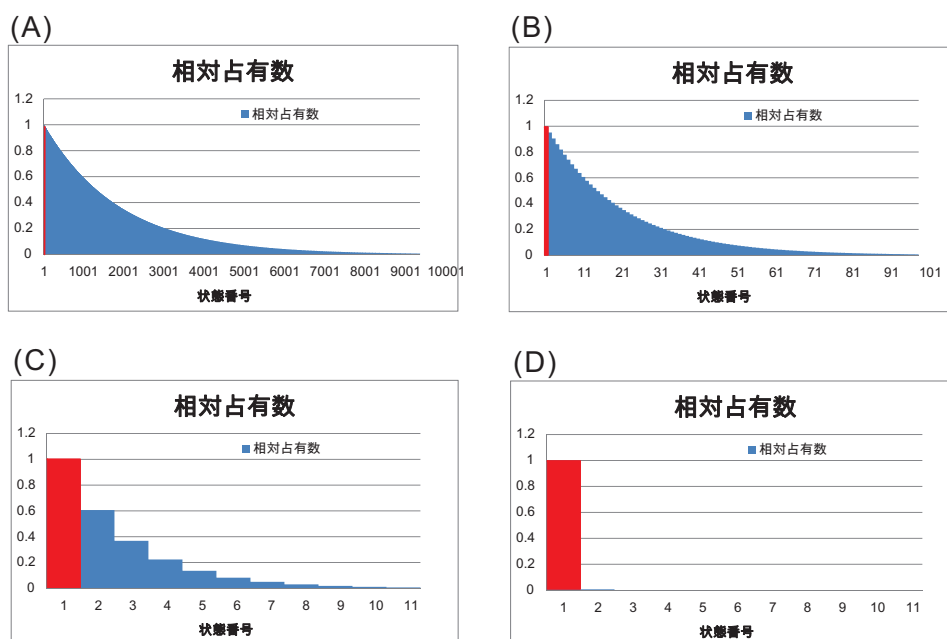


図 1.16: (A) $E/kt = 5 \times 10^{-4}$ 、(B) $E/kt = 5 \times 10^{-2}$ 、(C) $E/kt = 5 \times 10^{-1}$ 、(D) $E/kt = 5 \times 10^0$ の場合の離散的なボルツマン分布

E/kT が 5×10^{-2} となると、図 1.16 (B) のように離散性が目立つようになる。それでも、赤い領域は全体の中で僅かで、光の放出可能な状態は十分に大きな割合となっている。 E/kT が 5×10^{-1} と、 kT に比べて無視できない大きさになると図 1.16(C) のように、なめらか曲線で近似できない分布となり、赤く塗られた割合が有意に大きくなる。この段階では、放出される光の強度は古典的な計算から求められる物より低くなる。そして、 E/kT が 5×10^0 と、 kT に比べて大きな数になると、図 1.16(D) に示されるようにほとんど全ての状態が最低状態となってしまふ。この段階では、も

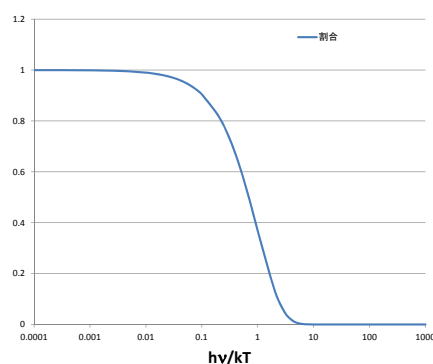


図 1.17: 横軸を E/kt として縦軸に最低次以上のエネルギーを持つ割合をプロットした物

はや光の放出はほとんど生じない。

全体の中での光の放出が可能である最低状態ではないものの割合を E/kT を軸に図示 (図 1.17) すると E/kT が 1 程度になる前後で急激に 1 から 0 へと落ち込んでいく。この結果は E/kT が大きくなると、有限温度でも最終的には総ての粒子が一番エネルギーの低い状態となって、エネルギーの放出が不可能になることを示している。

1.3.4 単振動の波も数えられる

プランクは、ある周波数の波は周波数毎に定まったエネルギー単位の倍数の値しか取れないという「量子化仮説」を定常波の電磁場 (光) にのみ当てはめたが、その後になって、この仮説は機械的な振動にも当てはまることが示された。

均分定理の例として固体の比熱が $3R$ 程度の値になるという話をしたけれども、実は温度を下げていくと固体の比熱は小さくなっていき、絶対 0K ではほぼ 0 になることが実験的に見つかっている。このような比熱の温度依存性は古典物理からは説明不可能だ。

アインシュタインはバネの振動も $E = h\nu$ 単位でしか変化しないと考えれば、低温における比熱の低下が説明できること示した。ここでは、黒体放射の場合と同じように、表計算ソフトを使って、振動のエネルギーが $h\nu$ 単位でしか変化できないと比熱の温度依存性にどのような影響が出るかを検討する。

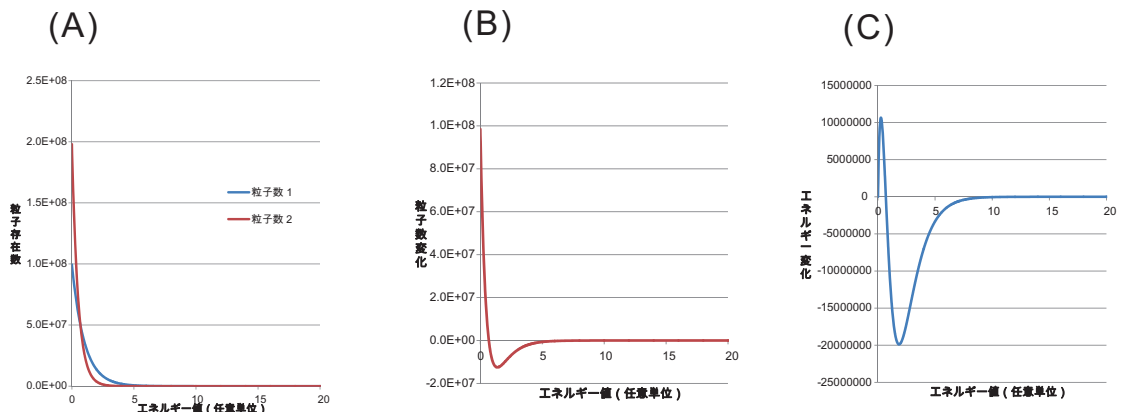


図 1.18: (A)2 つの温度でのボルツマン分布、(B)2 つの温度でのボルツマン分布の差、(C)2 つの温度でのエネルギー分布変化

比熱は、微小な温度変化があった場合のエネルギー差に比例する量である。そ

ここで、ある温度と、それから僅かに異なった温度でのエネルギー差を求める。温度が変わると、ボルツマン分布に従って状態の分布が変化する。2つの温度での状態数の差を取れば、2つの温度での分布変化が求められる。これに、それぞれの状態数のエネルギーを掛けたものを足しあわせれば、温度変化にともなうエネルギー変化が求められる (図 1.18(A)-(C))。

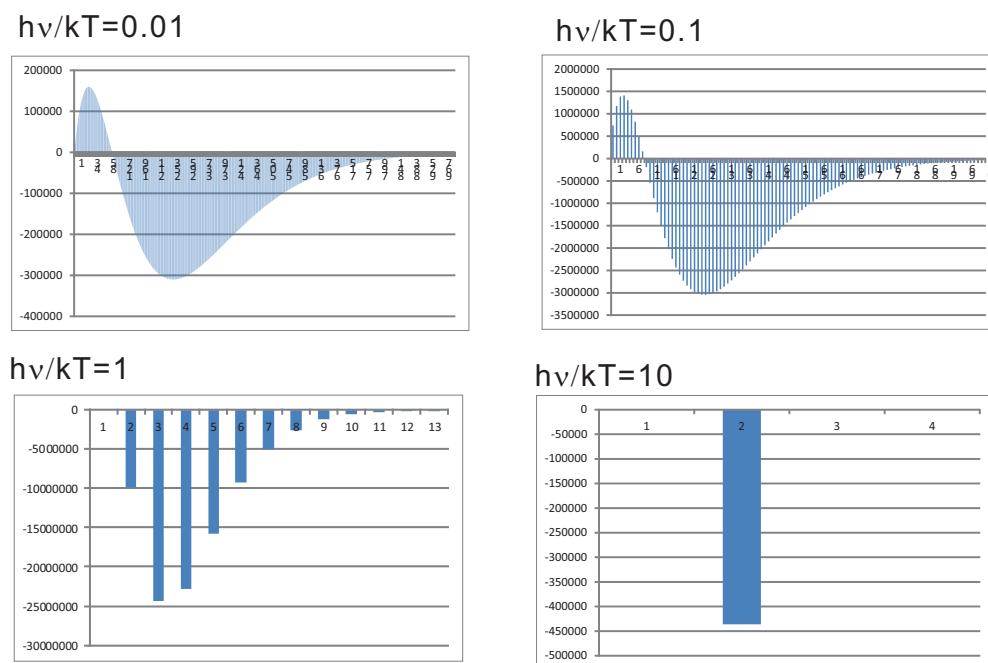


図 1.19: $h\nu/kt = 0.01$ の場合、およそ 1000 個の状態分布変化が生じる。それが $h\nu/kt = 0.1$ の場合はおよそ 100 個、 $h\nu/kt = 1$ だと 10 個、 $h\nu/kt = 10$ だと 1 個と状態数変化が起きる状態数が減少し、その結果として比熱が低下する。

温度が低下し、 kT に比べて $h\nu$ が相対的に大きくなって行くと、黒体放射の離散的なボルツマン分布の図 (図 1.16) で示したように、より高いエネルギーを持つ状態の数は急速に 0 となる。元々状態として存在しない高いエネルギーの粒子はそれ以上に減りようがないから、温度変化に対して状態を変えられる粒子

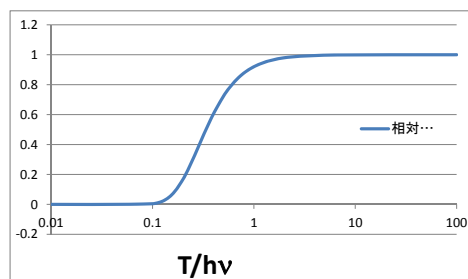


図 1.20: 比熱の $h\nu/kt$ 依存性

の割合が減っていく。このため微小な温度変化に対する状態数変化をグラフ化すると図 1.19 に示すように $h\nu/kT$ が大きくなっていくと、変化する状態の数が減少する。そして、これにともない比熱が図 1.20 のように小さくなる²⁹。

現在では、 $E = h\nu$ という関係式は、全ての振動運動に対して成立するものであると理解されている。

1.3.5 光電効果

黒体も比熱も波として扱われてきたものが、ある単位でしかエネルギー変化ができず、この点において数を数えられるという粒子的側面を持っているという話であった。これらの波はいずれも定常波であり、議論で出てきた粒子という言葉は、あくまでも数えられるということから粒子との類似性があるというレベルにとどまっていた。それに対して光電効果という現象を説明するに当たって、アインシュタインは空間を進む光が粒子として振る舞うという、一段飛躍した説明を行った³⁰。

図 1.21 の写真は光電管と呼ばれる真空管の一種で、内部に半円筒状と棒状の 2 本の電極がある。2 本の電極は接していないから普通に考えると外から二つの電極間に電圧を加えても電流は流れない。しかし、棒電極を正にした状態で、光を半円筒電極にあてると電



図 1.21: 光電管

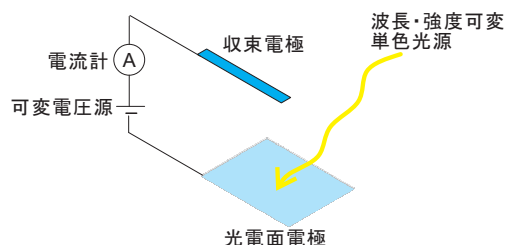


図 1.22: 光電効果の実験セットアップ

²⁹ このモデルでは原子は独立に振動していて、振動数は同じであるとしている。低温での比熱低下は説明できるが、実験で得られる温度依存性との合致はよくない。その後デバイにより実験結果とよりよく一致する改良されたモデルが提案された。アインシュタインのモデルでも、デバイのモデルも格子振動のみを扱ったものである。金属のように自由電子がある物質では自由電子に由来する比熱 ($3kT/2$) が存在するはずだ。しかし、金属の比熱も低温では 0 に近づくし、室温付近でも $3R + 3R/2$ ではなく $3R$ 程度の値しか持たない。室温付近でも自由電子の運動が比熱に寄与していないということは、室温での自由電子の運動も古典的な物理学ではなく、量子力学で記述されなければならないことを意味している。金属で自由電子由来の比熱が観察されない理由は、この授業の範囲を超えていて、2 年生か 3 年生の固体物理学の話題となる。

³⁰ このアイデアは提案当時はプランクからさえ評判が悪かった。その後実験的に確証され、この理論によりアインシュタインはノーベル賞を受賞した。

流が観測される³¹。光電管の半円筒状電極に光を照射すると電流が観測されるということは、光照射により電極から電子が放出されたことを意味している。光による電子放出なので光電効果と呼ばれている³²。

光電効果の特徴を調べるためには図 1.22 のような実験装置が必要になる。まず、光源として、波長と光強度が調整可能なものがある。実験室では適当な光源と分光器の組み合わせでセットアップすることが出来る。光電面となる電極と出てきた電子を集める収束電極を結ぶ回路に、電流計と電圧源がある。電流計により収束電極に到達した電子の数（に比例する値）が計測できる。そして、測定される電流量は電圧源により二つの電極間に加えられた電位差にも依存する。

電子は負の電荷を持っているので、収束電極側を正にすれば電子は引き寄せられて電流は素直に流れる。ただし、電圧を大きくしても電流量は照射光量に比例する一定値で収束し、それ以上に大きくはならない。これは、光電管を光センサーとして用いる時の標準的な電場のかけ方である。しかし、光電効果の実験の時には収束電極側を負にする。もし、光電面から放出される電子の初速度が 0 なら収束電極側を負にすると電流は一切観察されなくなる。しかし、実際には収束電極側を負にしても、電圧が低い時には電流が観測される。これは、光電面から放出された電子が有限の速度を持っていることを意味している。

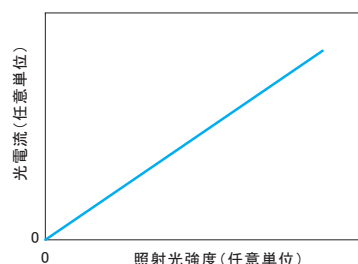


図 1.23: 光電流の強度依存性電場依存性

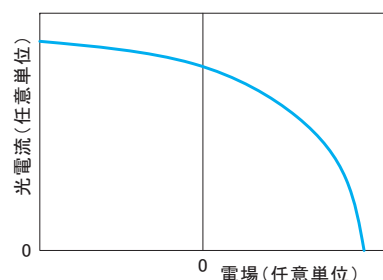


図 1.24: 光電流の電場依存性

ある波長で一定の照射強度の光を光電面に照射し、収束電極側にマイナスの電圧をかけていくと、電圧が高まるにつれて電流値は減少し、ある電圧で光電流が見られなくなる（図 1.24）。この実験結果は、光電面から出て来る電子の初速度には分布があるが、ある最大値があって、それより早い速度の電子が出てきてはいないことを示している。この電圧を阻止電圧と呼ぶ。

³¹ 光電管は光センサーとして使われていたがその感度は高くはない。真空管の中に光により出てきた電子を増幅する機能を組み込んだものが光電子増倍管で、これはニュートリノで有名になったカミオカンデでも光検出器として使われている。また、それほどの感度を必要としない用途では、シリコンフォトダイオードなどの固体光検出素子が使われているようになっている。

³² 電極からの電子放出には、この他に熱電子放出と電界による電子放出がある。

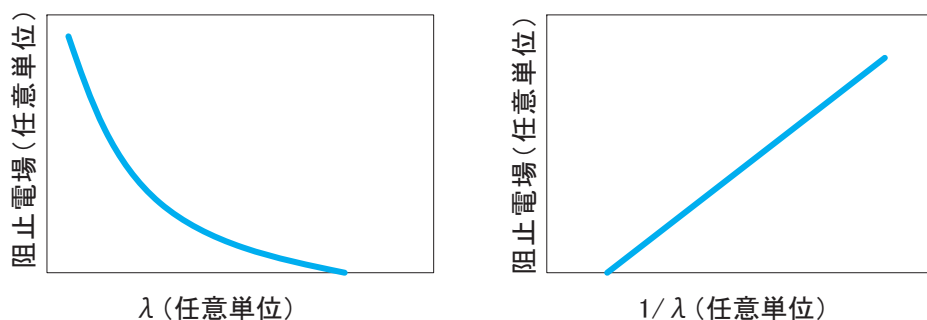


図 1.25: 阻止電場の波長依存性

阻止電圧の大きさは、照射する光の波長に依存し、図 1.25 のように波長が長波長になるほど、阻止電圧はひくくなり、ある波長では 0V となってしまう。この閾値より長い波長の光では、収束電極に正の電圧をかけたところで、電流は観察されない。光電面から電子が放出されなくなるのである³³。

光電効果に関する重要な実験結果をまとめると、

- 電子の放出が起こるためには、照射光がある波長より短波長でなければならない。それより長波長の光はどんなにつよくとも電流は観察されないし、短波長なら弱くとも電流が観察される。
- 閾値より短波長の光を当てた時に出てくる電子の量は、当てた光の強度に比例する。
- 閾値より短波長の光をあてた時に出てくる電子の、運動エネルギーの最大値は、照射した光の波長の逆数と線形な関係がある。

この現象を波動説に基づいて説明しようとする、いくつかの困難がある。波動もエネルギーを運べる物だけれど、電磁気学によると電磁波のエネルギーは

$$I = \frac{1}{2} n \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |E_0|^2 \quad (1.6)$$

と、振幅 $|E_0|^2$ にのみ依存するので、長波長の光と短波長の光を区別する理由がない。もちろん、光電子が放出される場合の最大運動エネルギーと波長の関係も説明できない。実際、黒いもので光を吸収したときの温度上昇を見ると、波長によらず同じエネルギーを受ければ同じだけ温度があがる。この場合には光は波長によ

³³厳密には、ある程度の電流は観察される。電子の熱励起による離脱が主な原因である。

らず同様に振る舞うのである。また、波動は広がった物なので電子のように小さいものを物質から放出するためには、エネルギーが集中しなければならない。しかし、その機構を考えるのは困難である³⁴。

これに対して、アインシュタインは、光を $h\nu$ のエネルギーを持つ粒子と考えれば、光電効果の特徴が説明できると主張した³⁵。アインシュタインは放出された電子の運動エネルギーの最大値と照射波長の関係として

$$E_{max} = h\nu - W \quad (1.7)$$

という式を提案した³⁶。ここで W は仕事関数と呼ばれ、金属毎に定まった値である³⁷。

光が当たって電子が飛び出して来る時に、すべての電子が、何かに邪魔されずにまっすぐ上に出て来るわけではない。それどころか、奥に走って行って出てこないものや、一端奥に行って何かにぶつかって出てくるものとかいろいろある。まっすぐ出なかったものは、衝突でエネルギーを失っているので、出てきた後は、電子に衝突した光子の持っていたエネルギーよりも低いエネルギー（速度）になっている。出てきた電子のエネルギーは決して決して単一の値ではなく分布を持っている。このため収束電極側に負の電圧をかけていくと、図 (1.24) のように電圧の増加とともに電流値が減少していく。電流値が 0 となる電圧は、放出される電子の最大運動エネルギーに対応する。そして、その最大エネルギー値は式 (1.7) で規定された値を超えることは出来ない。照射する光の波長を変えると、電場に対する応答の傾向は似ているが、阻止電場値が変化する。阻止電場が 0 となる波長が仕事関数に対応する。一方、光量子の考えによれば、光のエネルギーは

$$\text{光量子 1 個のエネルギー} \times \text{光量子の数} \quad (1.8)$$

³⁴ 同じ振幅なら振動数が高い方が、電子が電場の変化に追随するなら、電子の最大速度は速くなるであろうから、短波長で光が放出されるのは説明出来そうな印象を受けるかもしれないけれど、もし、光の電場による電子の最大速度が問題なら、低周波の波でも振幅を大きくすればいずれは条件を満たす状態が出現するはずである。

³⁵ 粒子としての光は光子 (Photon) と呼ばれている。

³⁶ この式は、非常に簡単なもので、光電効果の事を知っていたら誰でも思いつきそうなぐらいに感じるかもしれない。しかし、1905 年にアインシュタインが光電効果の理論を発表した時には、上の式を推定できるようなきちんとした実験結果は存在していなかった。アインシュタインは実験結果からではなく頭の中から理論を作り上げたのである。これは、同じ年に発表された特殊相対性理論にも共通する特徴であろう。光電効果の式はだいたい後になって米国の実験物理学者であるミリカンによって実証された。ちなみに、ミリカンがこの実験を行った動機は「アインシュタインの理論の間違いを実証するため」だったらしい。

³⁷ 仕事関数はイオン化傾向の高い金属ほど小さくなる。これは考えてみれば当たり前のことで、イオンになるということは金属から電子を抜き取ることであるか、イオンになりやすい金属では引き抜きに要するエネルギーも小さく、仕事関数も小さくなる。金属の仕事関数は、可視光から紫外光の範囲にある。また、より正確には同じ金属でも結晶面の方位により仕事関数は微妙に異なっている。

となる。同じ波長で光が強ければ、それだけ光量子の数も多いので、たたき出される電子の数もそれに比例して増加する。

現代の物理学では光子は振動数で定まるエネルギーを持っているが質量を持たず、真空中は一定速度 c で運動する粒子であるとされている。質量はないけれども

$$P = \frac{h}{\lambda} \quad (1.9)$$

で規定される運動量を持っている³⁸。ここから強引に光子の質量を考えると、光速は c で一定なので、質量は波長 λ に反比例することになる。粒子としての大きさは波長程度と見なすことが出来る³⁹。この二つを合わせると、短波長の光子が小さくて重たい粒子であるのに対して、長波長の波が大きくて軽い粒子であると思なせる。図 1.26 に幾つかの波長での光子に対応する球のイメージを示した。

異なる波長に対応する玉を同じ速度でガラス板にぶつけることを想像してみよう。大きな軽い球の方は、非常に多数の玉をガラスにぶつけてもガラス板が割れることはない。玉の数が多ければ全エネルギーはいくらでも大きくなるけれども、それによってガラス板を割ることはできない。一方、小さくて重たい球は、ただ1つだけでガラス板を割ることができる。粒子1個が持っているエネルギーによって発生する事象は質的に異なったものになる。

光の振動数が、300nm の紫外光の場合には、 $\nu = c/\lambda =$

$3 \times 10^8 / 300 \times 10^{-9} = 10^{15}$ Hz である。従って、光子1個のエネルギーは 6.6×10^{-19} J となる。一方、波長の長い 600nm の光の持つエネルギーは 300nm の光の半分で

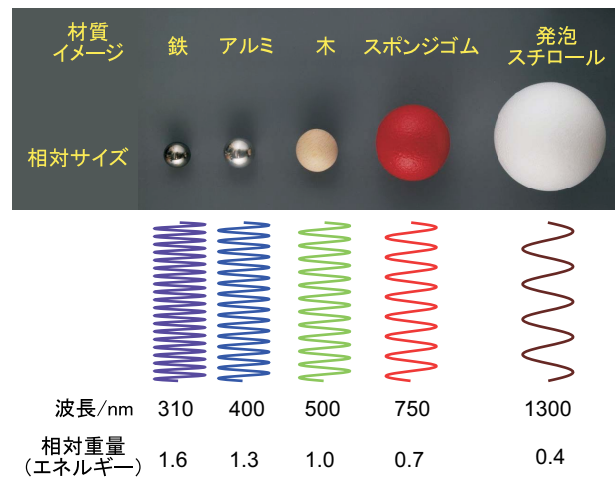


図 1.26: 波長毎の光子のイメージ。波長が短くなるほど大きさは小さく密度は高く相対的に重たくなる。木製のボールを 500nm (緑) とした場合に、アルミ製は 400nm (青紫)、鉄製は 310nm (紫外)、スポンジゴムボールは 750nm (赤)、発泡スチロール製は 1300nm (近赤外) の光子に対応する。

³⁸ 古典的な運動エネルギーの $E = 1/2mv^2$ と $E = h\nu$ を組み合わせると、運動量は $P = h/\lambda$ と係数 1/2 だけ異なる結果となる。これは、光子が特殊相対論的な粒子であることと関係している ($E = 1/2mv^2$ は v が c 程度になるとそのままでは成立しない) のだけれど感覚的な説明ができないので、事実だけ記すことにする。

³⁹ この章の最後のところに説明がある。

3.3×10^{-19} J 程度である。1 個の光子のエネルギーは非常に小さいと感じられるだろうと思う。しかし、これは 1 個の値であり、アボガドロ数個集まると大きな値になる。300nm の光は $6.6 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = 397$ KJ/mol であり、これは化学結合のエネルギーに匹敵する値である⁴⁰。

光のエネルギーの単位として、J ではなく、電子ボルト (eV) という単位がよく用いられている。1 電子ボルトは、電子の電荷を持った粒子を 1V の電位差に逆らってポテンシャルの高い方に行くのに必要なエネルギーで $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19}$ J である。この表記を使えば、300 nm の光のエネルギーは 4.4 eV となる。eV は光電子デバイスを扱う時に非常に便利な単位である。例えば 1 eV の光は電子を 1 V だけエネルギーの高い状態に持って行けるので、1 eV の光を吸収した場合に電子に生じる最大の電位差は 1 V であるとすぐに理解できる。

光電効果の理論により、光の波動性が否定されたのではないことには注意を払わなければならない。干渉や回折、偏光の存在など、光量子仮説では決して説明できず、波動論でしか説明できない現象も依然として存在する。その上で、光を粒子と考えなければ説明が出来ない現象の存在が示されたのである。つまり、光は波動性と粒子性を兼ね備えた物であるという具合に人類の認識が変化した。これを波動性と粒子性の二重性と呼ぶ。

人間の直感からは粒子と波動性は相容れないものである。あるものが粒子であって、かつ、波であるなどということは考えられないことである。しかし、微小な世界では、人間の直感は当てはまらない。電子も、光も粒子性と波動性を兼ね備えるという直感に反することを受け入れないと説明できないことが起こっているのである。

演習

1. 結合エネルギーから分解に必要な光の波長
2. 緑色発光の LED の発光閾値電圧

1.4 ふたたび粒子の波動性

アインシュタインにより光が粒子性を示すことが提唱されてから、20 年ほど後になって、ようやく粒子としてしか考えられていなかったものが波動性を持つ

⁴⁰そして、紫外線で有機物が劣化する理由もここから理解できる。空気中で有機物に紫外線をあてると電子が飛び出す代わりに結合が一旦切れ、それが他の分子や空気中の酸素と反応すると不可逆に別のものになってしまうのである

ではないかという逆のアイデアが出てきた。このアイデアを出したのはフランスのドブロイである。それまでの間にボーアの水素原子模型など、それまでの物理では理解できなかった現象を説明する理論はあったけれども、その物理的な背景というのは分からずに、いくつかのガイドラインに沿った経験的な議論が展開されているに過ぎなかった⁴¹。ドブロイの提案の後に、2種類の量子論が発表され、それまでは半経験的に行われていたことがきっちりとした理論にまとめられ量子力学は物理学の体系となった⁴²。

ドブロイは、アインシュタインによる

$$\begin{aligned} E &= h\nu \\ E &= mc^2 \end{aligned} \tag{1.10}$$

という2つの式を結びつけることを考えた⁴³。2つの式は何れもエネルギーに関する式なので、両方を統合で結ぶと

$$h\nu = mc^2 \tag{1.11}$$

と置くことができる。この式の両辺を c で割り

$$h\nu/c = h/\lambda = mc \tag{1.12}$$

を得る。 c は光の速度であるので、光の質量が小さくても有限の値なら、速度の質量 m をかけた物は光の運動量と考えて良い⁴⁴。そこで、 mc を p と置き換えると

$$\lambda = h/p \tag{1.13}$$

とな⁴⁵。この式は光より導かれたものであるが、ドブロイはこの式は普遍的なものであり、電子などの粒子に対しても成立すると主張し、これに物質波という名称を与えた⁴⁶。

⁴¹ この期間を前期量子論と呼ぶことがある

⁴² 2種類の量子論は数学的には同じなのだけれども、見た目は大きく異なっている。以下、粒子の波動性を前面に出した量子論(波動力学)に限定して話を進める。取り上げられない方の量子論は行列力学と呼ばれるものである。波動力学はドブロイの物質波がもとになり構築されたと思うが、行列力学はそれとは独立に構築されたと思う。

⁴³ $E = mc^2$ は質量とエネルギーの換算に係わる式で、原子核の崩壊など、量子力学的で扱われる現象にも適用できるものである。ただし、この式は非量子論である相対性理論から出てきたもので、古典物理学の範疇に含まれるものである。この授業では、この部分でしか出てくることはないだろう。

⁴⁴ 前に記したように現在では光は質量を持たないと考えられている。しかし、ドブロイの時代には光が質量を持たないかは完全には明らかにはなっていなかった。

⁴⁵ この式は先ほど光の運動量を示す式として出した物だ。途中の仮定には怪しいところがあるけれども、結果は少なくとも光に対しては合っているのだ。

⁴⁶ 先ほどは電子に波動性があると定性的な表現をしたが、ここで、ようやく電子(だけでなく他の物質も含めて)どのような波動性があるのかをより定量的に扱える用になった。

もちろん、この主張は一つの仮説でしかない。しかし、仮説が示されることにより粒子の波動性を確認する実験が行われるようになった。そして、金属による電子線の回折が確認され、粒子も波動性を持つことが明らかになった⁴⁷。電子以外の陽子や中性子なども波動性を持っていることが実験的に確認されている⁴⁸。

演習

1. 速度が光速の $1/100$ の電子線の物質波長を計算せよ。
2. 10KV の電位差により加速された電子の物質波長を計算せよ。

1.5 古典的な世界と量子論的な世界のつながり

ドブロイの考えに従えば、総ての粒子は波としても振る舞うはずである。それにもかかわらず、我々の日常生活では、波と粒子はきっちりと区別されており、物質の波動性を認識することはない。これを理解するためには、波と粒子がどの様に移りかわっていくのかについて、考えて見ることにしよう。

1.5.1 波長による違い

最初に波の波長が変化すると何が変わるかを調べることにする。光が粒子であるか波動であるかが問題になった時代に、光が粒子であるという根拠の一つとして光の直進性が上げられていた。1点から出た光はきっちりとした影を作り、水波のように回折で影を作る物体の後ろ側に回り込むことがないように見える。

しかし、これは見かけのことであり、光の波長に比べて障害物が非常に大きいので、回折効果が顕著に見られないからにすぎない。光の場合でも、波長程度の障害物に対しては回り込みの効果が顕著に出て来るし、光の波長程度のスリットを通した場合には回折による広がりが見える。

直進性という観点から見ると、波の幅と波長の関係が重要になる。波の幅と波長が同程度の場合には、波としての性質が顕著になるけれども、幅が波長よりも十分に大きければ、回折効果は観察されず、粒子のように直進するものと認識さ

⁴⁷余談になるけれども、光電効果の実験や電子線回折の実験で実験対象が金属であるのは意味のあることである。というのは、光電効果においては電子の放出が起きるので、もし基板が絶縁体だと表面に電荷が生じて測定結果に狂いが生じる。電子線回折の実験でも、同様に表面の帯電が起こり、回折パターンがきちんと観察出来なくなるであろう。この点、金属は導電性があるので、アースをきちんととることにより、帯電の問題を回避できるのである。

⁴⁸フラーレン（サッカーボール分子）までは波動性を持つことが実験的に確認されている。

れるようになる。もう少し定量的に扱うなら、単一スリットの第1暗部の角度は、 $\theta = \arcsin \lambda/d$ であたえられる。回折波の強度は第1暗部より内側が、その外側に比べてはるかに強いので、この角度を波としての広がりと考えることにしよう。すると、 $\lambda/d = 0.001$ の時に回折広がりとは 0.06° 程度となる。物質波の波長は極めて短いために、普通の障害物を通過する場合には回折の効果はほぼ観察されないと考えられそうである。このような条件下では、二重スリットや回折格子での回折も実質的に観察出来なくなっていく。

ドブロイの式より波長は運動量に反比例して小さくなっていく。速度が同じなら物質の質量に反比例する。日常的なものの例として、霧の水滴を取り上げると、平均粒径が8ミクロン程度なので、1つあたりの質量は約 $2.6 \times 10^{-16} \text{kg}$ で、これが秒速1cmで運動しているとすると、物質波の波長は $2.3 \times 10^{-16} \text{m}$ となる。これは原子よりもはるかに短い波長で、日常的に回折や干渉は観察されない長さである。

1.5.2 波束

電子が粒子としても振る舞うように見えるためには、粒子としての電子を表す波動は単純な三角関数で表記できるような連続した波ではなくて、振幅の極大を持つような「波束」と呼ばれるような状況になっているだろうと想像できる。波束は電子に限ったものではなく、拍手をした時の音も波束として伝わる。波束は図1.27に示す、うなりの兄貴分的なイメージのものである。

量子論的なイメージでは、1個の粒子に対応する波束は平均して $E = h\nu$ に対応したエネルギーを持っていて⁴⁹、それが寄り集まって集団的にも波に見える状態になっている⁵⁰。

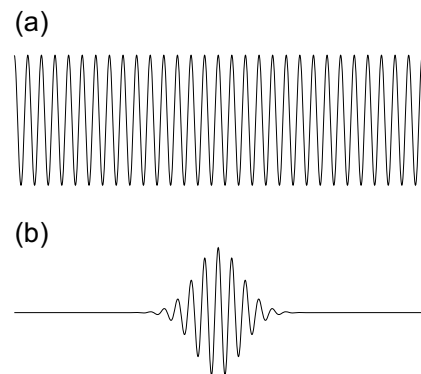


図 1.27: (a) 無限に続く波と (b) 波束

⁴⁹ 平均してという文言が入っているのは、波束の場合には、一つあたりのエネルギーが数学的な厳密さでは定まらないためである。この事情は後に、時間とエネルギーの不確定性として説明する。

⁵⁰ 集団として集まるときに、ここの波束の位相が集団としてはばらばらな場合もあるし、揃っている場合もある。光では、白熱電球、蛍光灯、LED、太陽などの普通の光源から出て来る光は位相はばらばらなものである。それに対してレーザー光線は(程度はあるけれども)位相の揃った波になっていて、これがレーザー光線の最大の特徴となっている。

この波束は波ではあるが、ひとかたまりの同じエネルギーをもった振動という意味では粒子として数えられる。粒子としての波束は粒子の種類毎に定まった物性値を持つ。特徴のうち、質量は測定されるもので頭を悩ますことなく定められる。電子の電荷も実験で定められるものである。しかし、粒子の幅は簡単には定められないところがある。

図 1.27 からは波束の振幅が波束の幅のような印象になってしまうが、そもそもドブロイ波の振幅を実空間で計測する方法はなく、振幅をもって幅とすることは不可能だ。実際の粒子としての波束の振る舞いをみて、その大きさを決めなければならない。ここで重要になるのが波の波長だ。波はその波長よりも十分に小さな穴を通り抜けることが出来ない⁵¹。穴と同程度の波長になると通り抜けられるようになる。これは、粒子としての波の大きさが波長程度であると考えられることを示している。

粒子の大きさが対応する波の波長程度であるとするなら、地球は非常に小さな粒子であることになる。何しろ地球は質量 6×10^{24} kg、太陽に対する公転速度約 30km/s の物体であり、これら 2 つから地球のドブロイ波長を求めると $\lambda = 6.6 \times 10^{-34} / (6 \times 10^{24} \times 30 \times 10^3) = 3.7 \times 10^{-63}$ m になる。これは、12742 km という実測された地球の直径とはまったく異なったものである。

地球の大きさが計算されたドブロイ波長よりはるかに大きいのは、地球が単一粒子ではなく複合粒子であるためである。内部に構造を持っている粒子は、その複合構造に依存する最小サイズがあり、たとえドブロイ波長がそれより小さな値となっても、最小サイズ以下になることはない。複合粒子でも、ドブロイ波長が粒子固有の大きさより長くなる場合には、より大きな粒子のごとく振る舞う。

電子に関しては、今の所、実験的に最小のサイズには行き着いていない。電子は素粒子実験で弾丸代わりに用いられており、あまり大きくない速度で、陽子や中性子にぶつけると、陽子や中性子は一つの玉であるかのように見える。しかし、速度を大きくして、ドブロイ波長を陽子や中性子の大きさよりも短くすると、陽子や中性子の中には 3 つの球体が存在しているのが見えるようになる。電子の実効的な大きさが小さくなって、より細かい構造が見られるようになったのである。こうして、陽子や中性子は単一粒子ではなく何かの複合体であり、最小のサイズを持つものであることが明らかになった。現在では陽子の直径は 1.8×10^{-15} m と見積もられている。

波束としての粒子の長さは波束の包絡線の半値幅程度と考えればよい。半値幅は実験的には干渉実験により定められる。干渉する 2 つの経路の経路長を変えいくと包絡線の長さよりも経路長が長くなれば干渉は見られなくなる。どこまで経

⁵¹ これを利用したのが電子レンジの扉だ。電子レンジ内部の電磁波は 12cm 程度の電磁波で扉の金属製メッシュ構造の間隔より。このため内部の電磁波は外に出てこれられないが、同じ電磁波でも可視光の波長はメッシュに比べてはるかに短いためにメッシュの隙間から内部を見ることができる

路長を変えても干渉構造が見られるかを確かめば、波束の長さを実験的に決定できる⁵²。

光や電子を粒子として扱うか、波動として扱うかは人間側の都合に大きく依存する。可視領域の光を考えると、太陽電池など、光が吸収されてエネルギーを生み出すプロセスを考えると、1個の波束が吸収されると、電子が1個励起されるので、間違いなく粒子として扱う方がよい。一方で、虹や回折などの光学現象を考えると、波動として考えないと話がややこしすぎることになる⁵³。同じ波長の光でも、時と場合により二つの面のどちらかを主流にして考えるかが異なってくる。

エネルギーのやりとりがあるときは粒子として考えると言ったけれども、テレビやラジオで電場を受信する場合には、電波を粒子としてではなく波として扱っている。これには二つの因子が絡んでいる。一つ目は光子エネルギーで、光の場合は、可視光で 3×10^{-19} J 程度あり、 kT に比べて大きいものに対して、電磁波だとたとえば携帯の 2GHz の周波数帯では光子エネルギーは 1.3×10^{-33} J と kT に比べてはるかに小さい。このためエネルギーは連続的に変化できると考えて問題ないし、先ほどの太陽電池とは違って、一つの光子が何かを引き起こすのではなく、光子が莫大な数集まった集団として生じる電場が物事を引き起こしている。。そして二つ目は波長が日常的なスケールのものでどういう関係にあるかだ。2 GHz の電波の波長は 0.15 m 程度であり、身の回りの物体で回折やら干渉を引き起こすような波長にある。このような時には波として考える方がよいことは言うまでもない。

1.6 物理の統一理論への道

古典的な物理では波として扱われていた光も、粒子として扱われるべき存在だった電子を初めとする素粒子も、いずれも粒子と波動の二重性を有するものである。このことは、両者がおんなじ物理理論の枠組みで取り扱える可能性を示している。実際、量子力学を深めることにより、両者を統一した、究極の物理理論への挑戦が始まることになった。この挑戦は、その後、素粒子間の他の二つの相互作用も取り扱える形に拡張している。ただし、重力を量子力学的に取り扱うことは、非常に難しく、標準的な手法では、重量も含めた統一理論は構築されていない。数

⁵²光を用いた実験では、用いる光源により干渉を起こす経路差は数 μm から数 km まで様々だ。数 km の長さを持つ光子などというものはとても想像が出来ないのだけれども、確かに数 km の光路長があっても干渉が生じてしまう。ただし、その時には波束の時間幅が数 km/30 万 km 程度より長くなければならない。

⁵³ただし、光学現象といっても、単純な屈折によるレンズの集光などでは、波動性を考えずに計算をおこなっても大丈夫である。もっとも、この場合には粒子として扱っているわけでもなく、さらに簡素化して考えていることになるのだけれど

学的には、超弦理論なら重力も取り込めるとされているけれども、理論から現実世界へのつながりが取れておらず、現時点では物理理論というより、数学体系と呼んだ方が適切な状況にある。