化学第一（4）

大学院理工学研究科
物質科学専攻
理学部化学科兼担
教授　市村　禎二郎

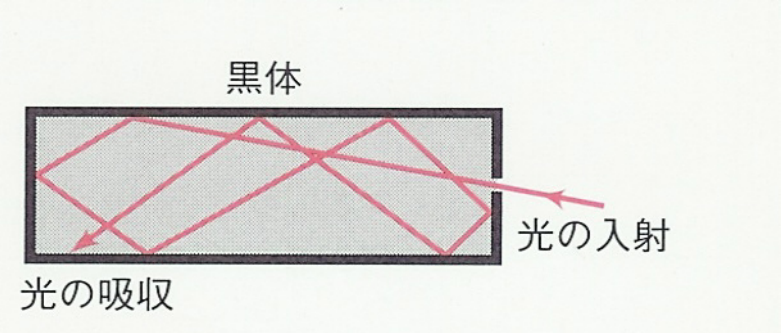
古典力学の破綻

Newton力学（古典力学）では説明できない実験事実の観測

- 原子の線スペクトル
- 原子の核構造
- 光の性質
- 黒体放射
- 光電効果

黒体放射（ Blackbody radiation ）

- 黒体は100%吸収し放射する物体のこと。
- この吸収と放射の分布は絶対温度にだけ依存してその物体の材料には依らない。



黒体放射のスペクトル分布を表す式

$$\rho = 2 \times \frac{4\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

ここで、各項は以下のものを表している。

ρ : 光のエネルギー密度

ν : 光の振動数

c : 光の速さ

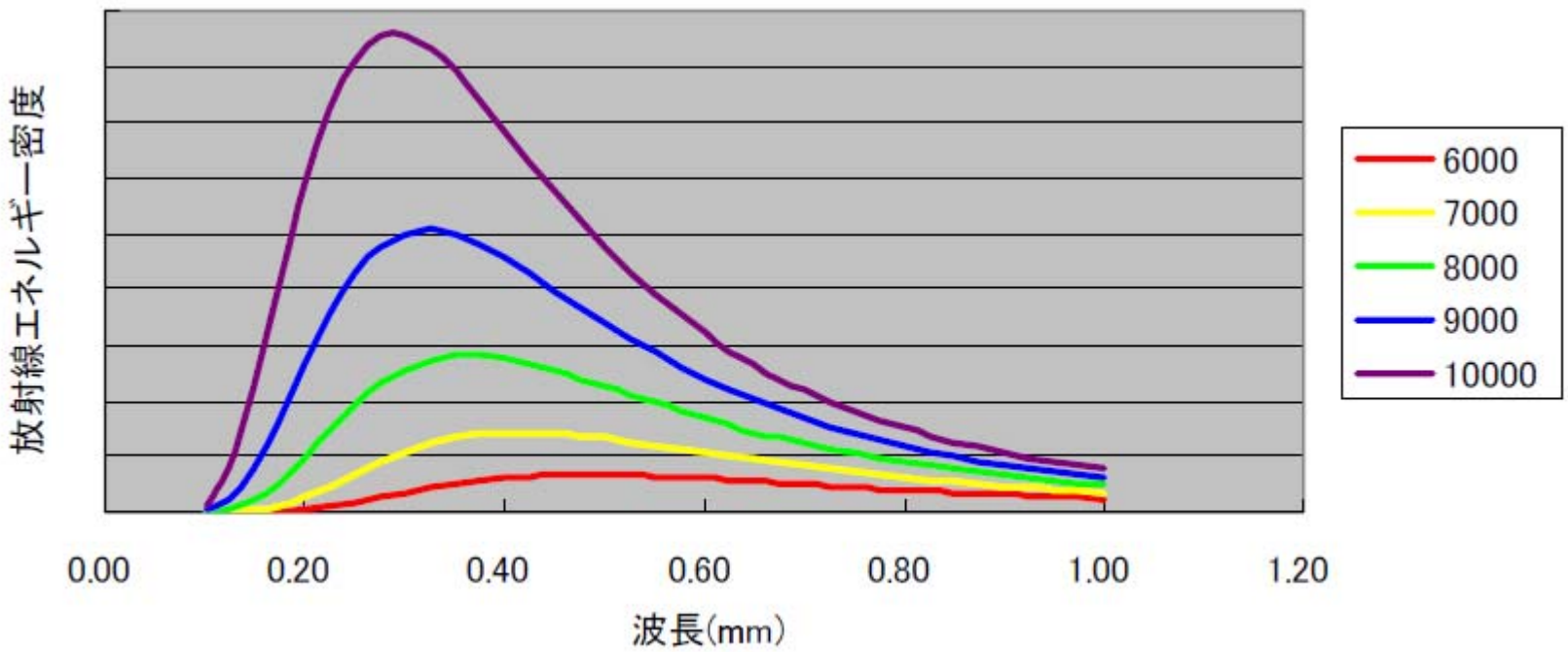
h : プランク定数

k_B : ボルツマン定数

T : 絶対温度

黒体放射（Blackbody radiation）

温度のみで決まる光の放出



実験的に求められた黒体のふるまい。この図は異なる温度の黒体から放出されるいろいろな波長の光の強度を示したものである。これらの曲線を理論的に説明することは古典力学にとって大きな問題だった。

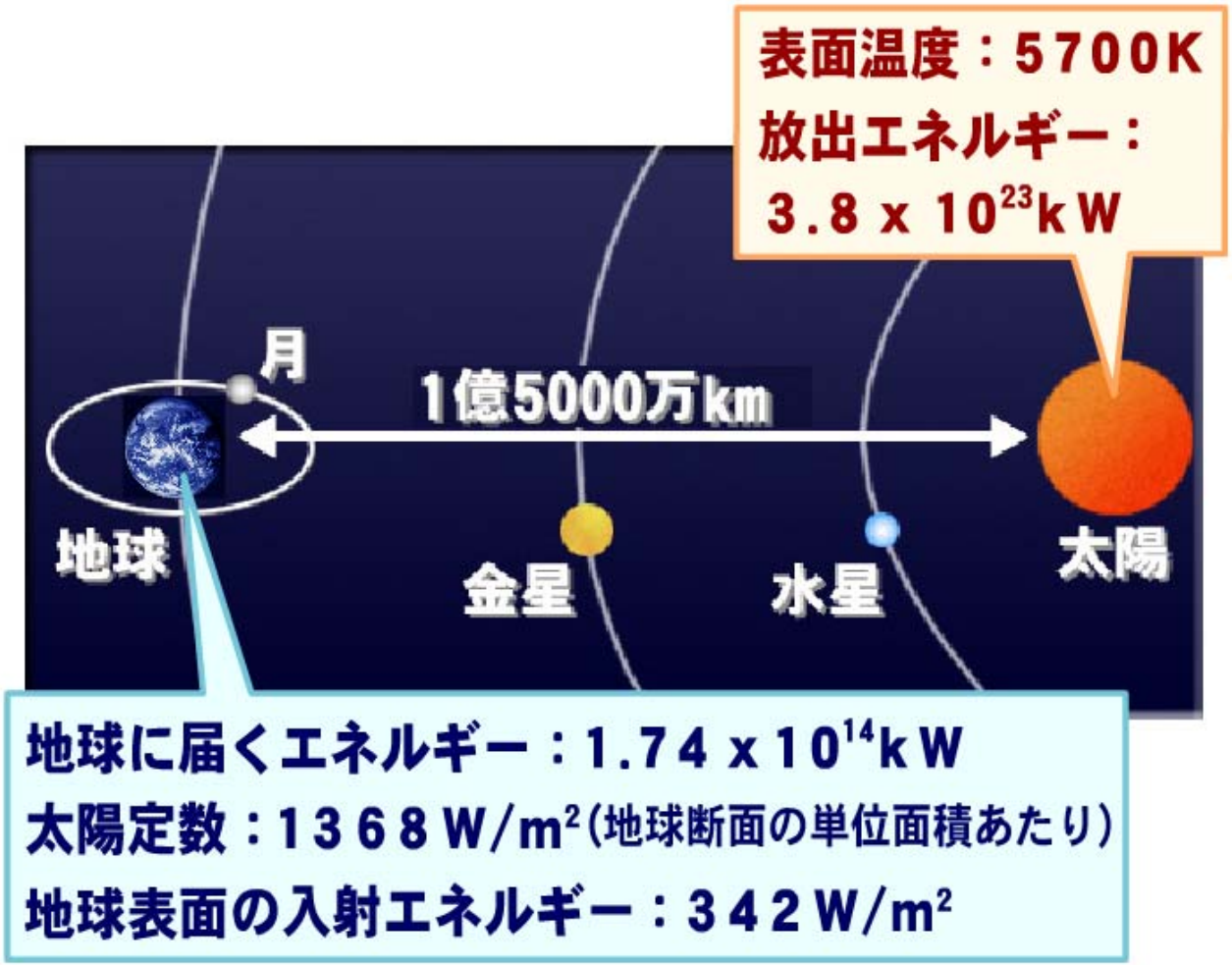
Stefan-Boltzmannの法則

1879年オーストリアの物理学者J. StefanとL.Boltzmannは黒体からの全放出エネルギー（E：全エネルギー密度で、単位はWm^{-2}）は絶対温度Tの４乗に比例することを見出した。

$$E = \sigma \cdot T^4$$

ここで σ はｽﾃﾌｧﾝ-ﾎﾞﾙﾂﾏﾝ定数で、実験的に$5.67 \times 10^{-8}\ Wm^{-2}K^{-4}$ である。

太陽の黒体放射


表面温度：5700K
放出エネルギー：
3.8 x 10^23 kW
月
1億5000万km
地球
金星
水星
太陽
地球に届くエネルギー：1.74 x 10^14 kW
太陽定数：1368 W/m^2（地球断面の単位面積あたり）
地球表面の入射エネルギー：342 W/m^2

太陽から地球に届くエネルギー

黒体放射の式にT ＝5700 K とσの値を代入

$E = \sigma \cdot T^4$

（ σ :ｽﾃﾌｧﾝ-ﾎﾞﾙﾂﾏﾝ定数, $5.67 \times 10^{-8} \mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}$ ）

$E = 3.8 \times 10^{23}$ **kW**　(太陽の全放射エネルギー)

地球に届く太陽エネルギーは、この
全エネルギーを22億で割り算する（距離の効果）

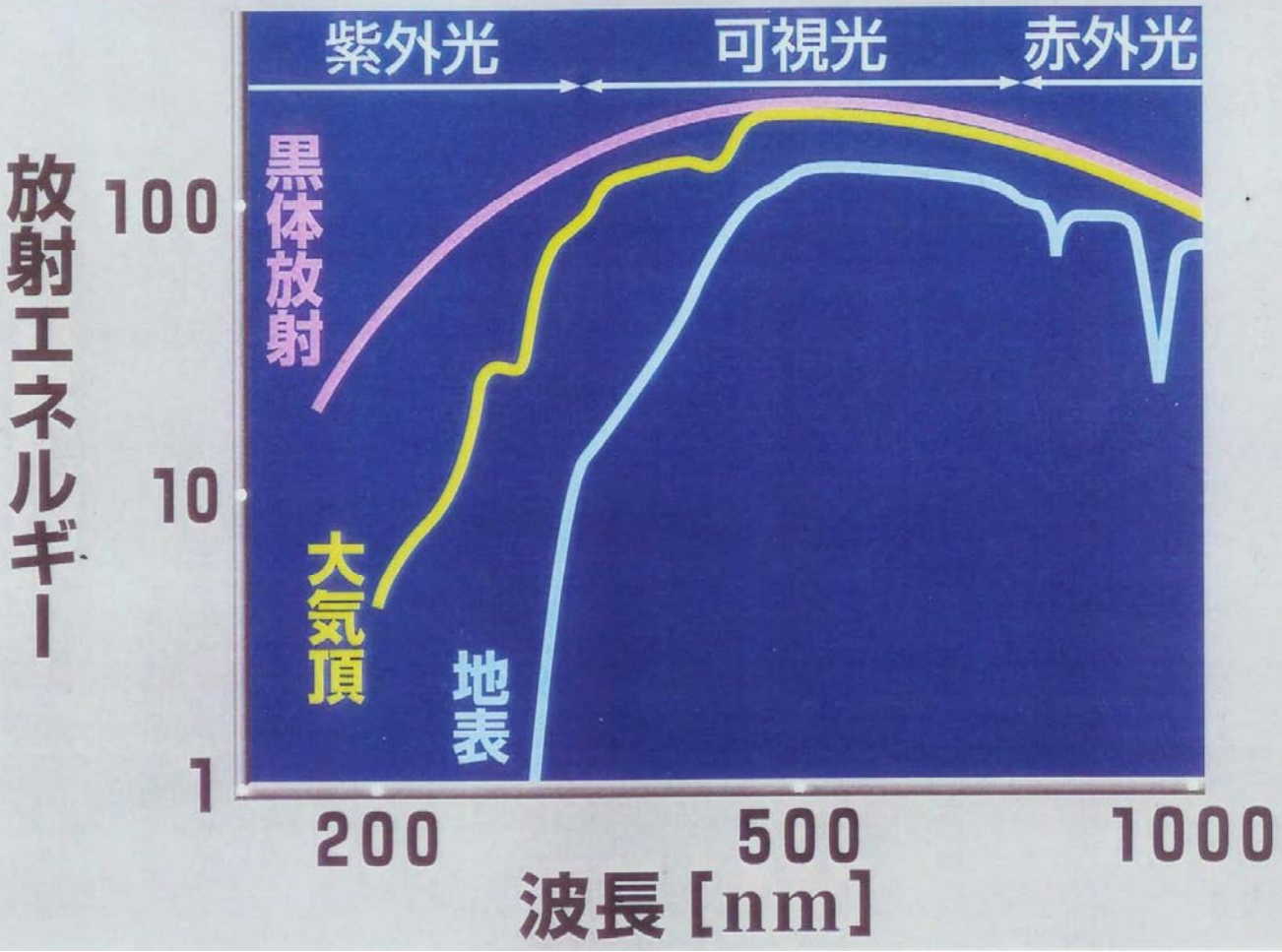
1.74×10^{14} **kW**

この地球に届いた太陽エネルギーを地球の断面積

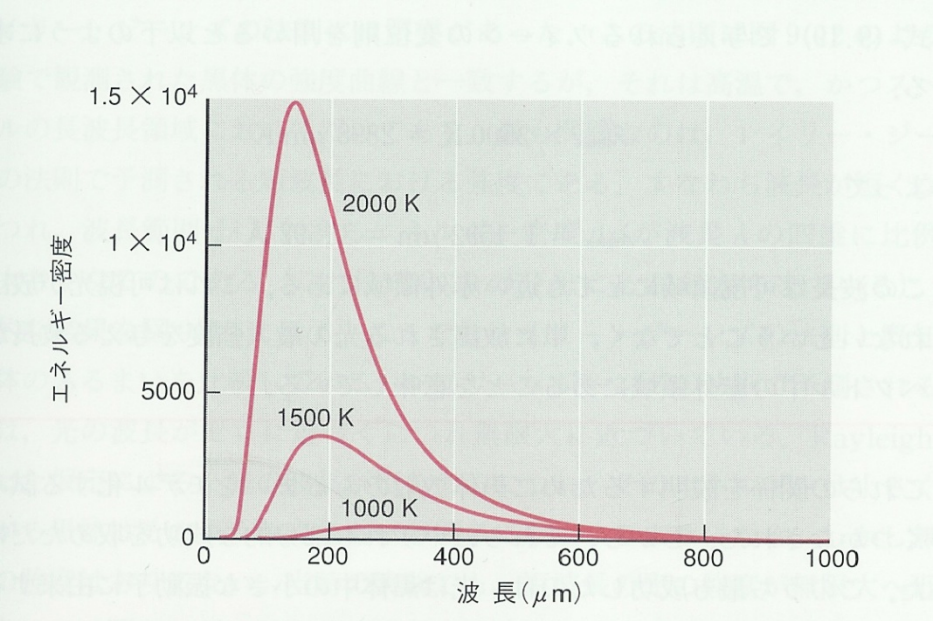
$\pi r^2 = 3.14 \times (6.37 \times 10^6)^2 = 1.27 \times 10^{14}\ \mathrm{m^2}$

で割り算して求まった値1368 $\mathrm{W/m^2}$を太陽定数と呼ぶ。

太陽光エネルギーの波長分布



ｽﾃﾌｧﾝ-ﾎﾞﾙﾂﾏﾝの式を使っての演習



$E = \sigma \cdot T^4$ とσ（ｽﾃﾌｧﾝ-ﾎﾞﾙﾂﾏﾝ定数, $5.67 \times 10^{-8}\ \mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}$）の関係を用いると、$T$＝1000K（約700℃）の黒体は、1 $\mathrm{cm^2}$当たり約6 Wのエネルギーを放出していることがわかる。

Lord Rayleigh・ Sir James H. Jeans

レイリー卿
John William Strutt
（イギリスの物理学者）
1842/11/12～1919/6/30

ジェームズ・ホップウッド・ジーンズ
（イギリスの物理学者）
1877/9/11～1946/9/16

Railiergh-Jeansの式

真空中の電磁場において、振動数がνと$\nu+d\nu$の間の**固有振動の数**(N)は，　マクスウェルの電磁気学を使うと，単位体積当たり次式になる。

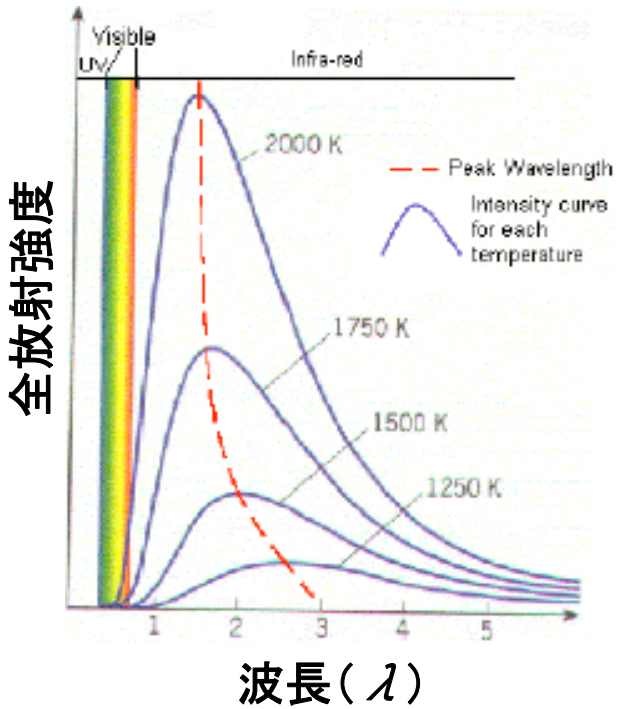
$$N(\nu)=\frac{8\pi}{c^3}\nu^2\mathrm{d}\nu$$

これらの固有振動の全てが k_BT のエネルギーをもつとすると，単位体積当たり，これらの振動による光 (放射) のエネルギー $N(\nu)d\nu$ は

$$N(\nu)\mathrm{d}\nu=U(\nu)\mathrm{d}\nu=\frac{8\pi}{c^3}\nu^2k_BT\mathrm{d}\nu$$

これをレーリー・ジーンズの式という。

Wienの式



黒体放射光の最大強度を与える波長（λ_{max}）は絶対温度（T）と反比例の関係を満たすように変化する。（λ_{max}の値は短波長側にずれる）

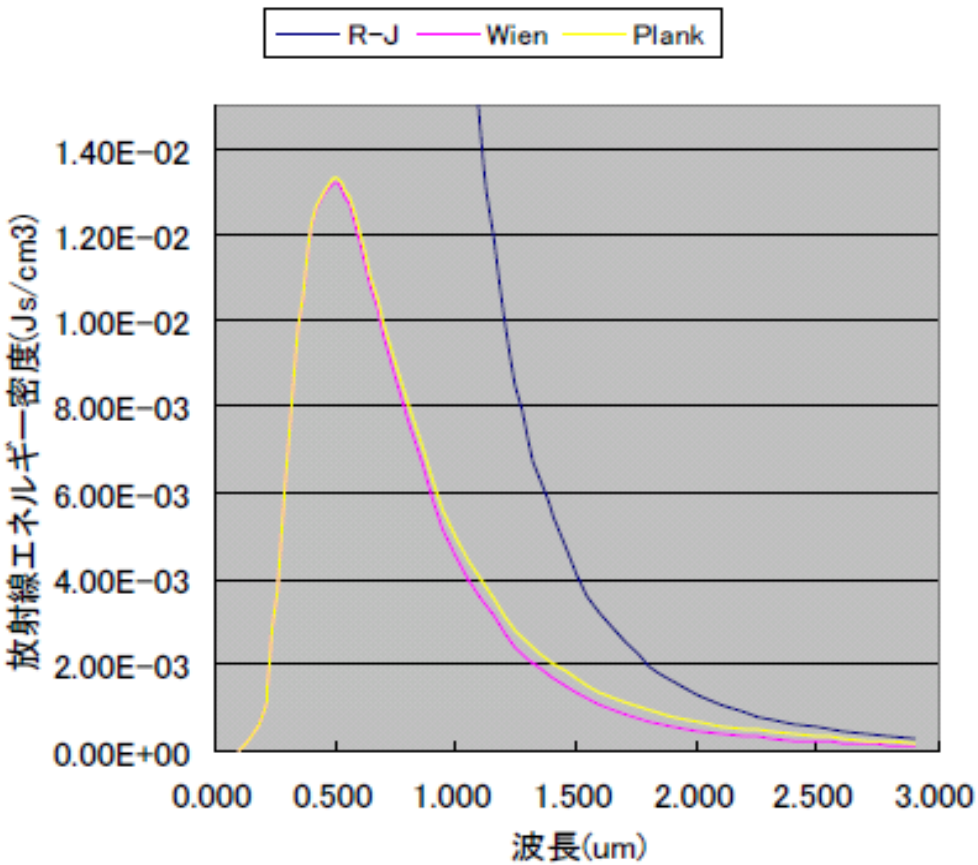
$$\lambda_{max} T = \frac{1}{5} c_2$$

ここで定数c_2は第二放射定数で、

c_2 =1.44 cmK である。

この式は1893年ウィーンによって提唱され、ウィーンの変位則とよばれている。

黒体放射



Railiergh-Jeans の式

$$u(\nu,T)=\frac{8\pi k_B \nu^2}{c^3}T$$

W. Wien の式

$$u(\nu,T)=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$$

M. Plank の式

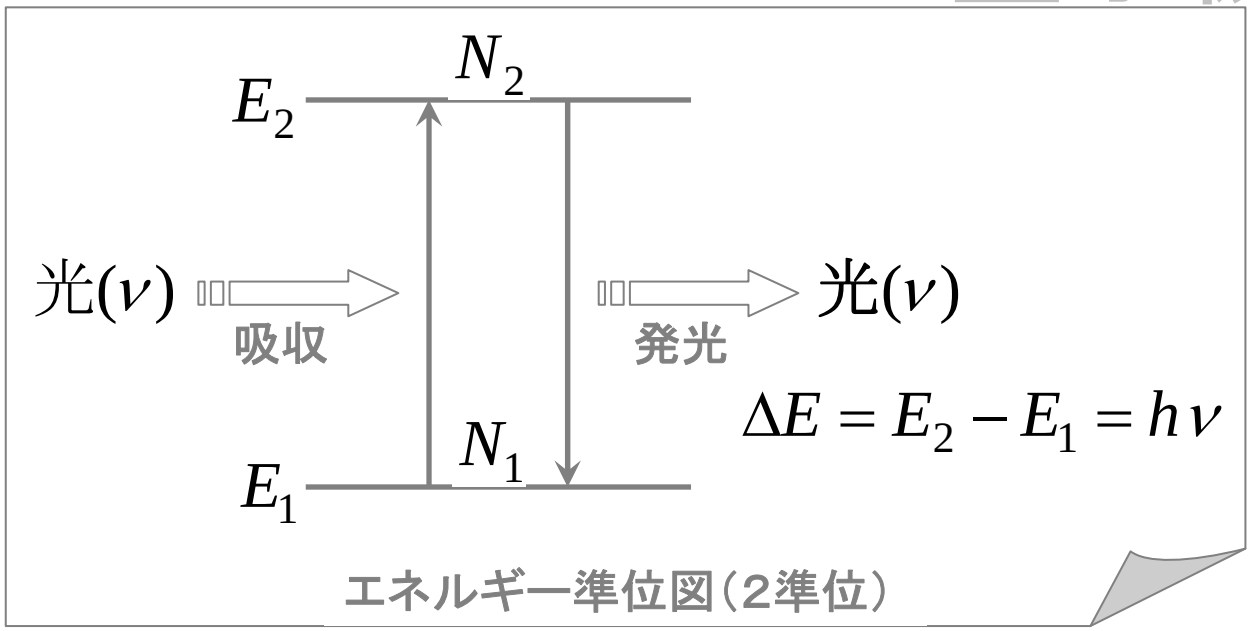
$$u(\nu,T)=\frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T}-1}$$

Max Karl Ernst Ludwig Planck

キルヒホッフに師事し、彼の量子仮説は現代科学の幕開けを告げた。熱力学者であった彼は熱力学的議論を基礎とした。1938年、彼を称えカイザー・ウィルヘルム協会はマックス・プランク研究所と改名された。この研究所は現在、ドイツで最も有力な研究所である。1918年、彼は60歳でノーベル物理学賞が授与された。

マックス・カール・エルンスト・ルートヴィヒ・プランク
（ドイツの物理学者）
1858/4/23～1947/10/4

Planckの量子仮説



プランクは1900年、熱力学的観点から黒体放射の研究をし、線形調和振動子を仮定した。

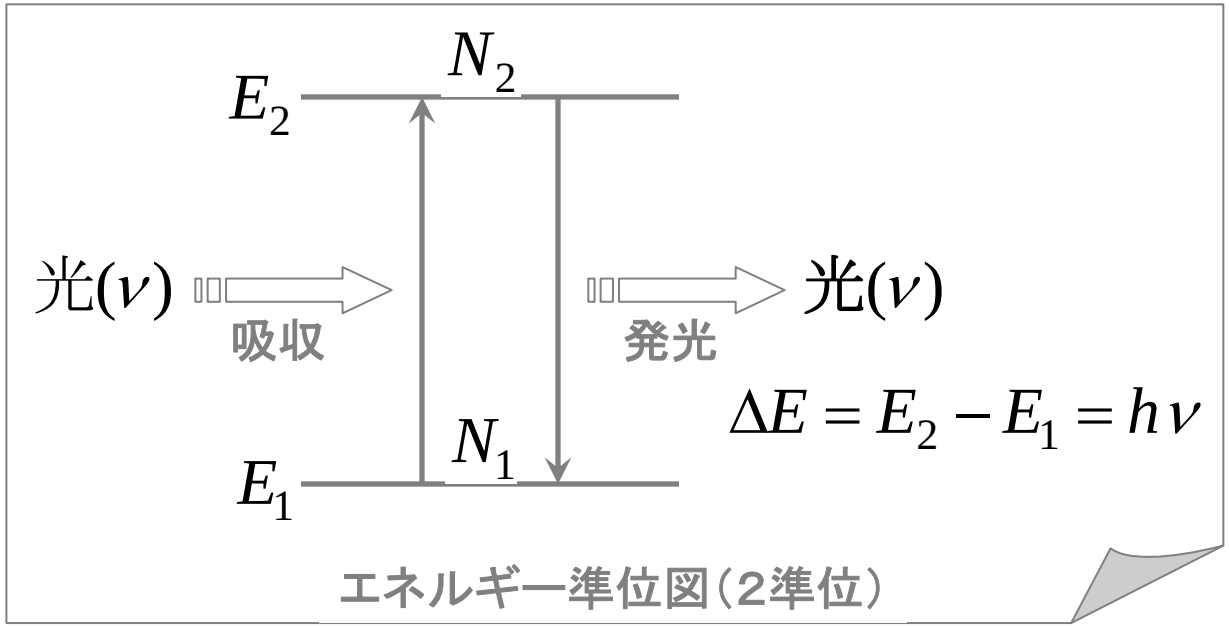
すなわち、振動数νの電磁振動子に許されるエネルギーは$h\nu$の整数倍であると仮定することにより、黒体放射スペクトル分布の式を見事に導出した。

$$E = nh\nu$$

原子や分子がとり得るエネルギー状態は上図に示すように特定の準位のみ許されると仮定した。

$$\Delta E = \left|E_n - E_m\right| = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

プランクの式の導出



上に示す二準位を考え、プランクの式を導いてみよう。
状態1と状態2のエネルギーをE_1, E_2、各状態にある分子の数をN_1, N_2とする。$E_2-E_1=h\nu$を満足する振動数（ν）の光を照射すると状態1にある分子はこの光を吸収して、状態2に移る。
ここで照射光の強度を$\varepsilon(\nu)$とする。
Bは状態1から状態2へ吸収する確率または、状態2から1へ誘導放出する確率である。Aは自発的に放出する確率である。

系に一定強度の光を放射し続けると平衡状態、すなわち光を吸収する分子数と光を放出する分子数が等しくなる。

$$B_{21}\varepsilon(\nu)N_1 = A_{12}N_2 + B_{12}\varepsilon(\nu)N_2$$

A_{12}とB_{21}の間には次の関係式が成り立つ。

$$A_{12} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}B_{21}$$

さらにB_{21}とB_{12}が等しいと仮定し、この式を上に代入すると、次式が得られる。

$$N_2\left\{\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} + \varepsilon(\nu)\right\}B_{12} = B_{12}\varepsilon(\nu)N_1$$

これを変形すると、次式になる。

$$\varepsilon(\nu) = \frac{\dfrac{8\pi h\nu^3}{c^3}\dfrac{N_2}{N_1}}{1-\dfrac{N_2}{N_1}}$$

さらにN_2とN_1の比を次式のBoltzmann分布で置き換えると、

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)$$

黒体放射の強度$\varepsilon(\nu)$は次式で与えられる。

$$\varepsilon(\nu) = \frac{\dfrac{8\pi h \nu^3}{c^3}\exp\left(-\dfrac{h\nu}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\dfrac{h\nu}{k_B T}\right)}$$

ここで、振動数νを波長λに変換すると（ν=c/λ）、

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{8\pi h}{\lambda^3}\left\{\frac{1}{\exp(hc/\lambda k_B t) - 1}\right\}$$

この式は、黒体放射スペクトル分布をものの見事に説明できた。
なお、Planckはこれより比例定数h（プランク定数という）を導出した。

プランクの式はレーリー・ジーンズの法則やステファン－ボルツマンの法則、ウィーンの変位則を説明できる。

- レーリー・ジーンズの法則との相似
  指数因子を除くと両式は似ている。
  短波長では、$hc/\lambda k_B T$ の値は大きく、$\lambda^5 \to 0$ になるよりも速く $e(hc/\lambda k_B T) \to \infty$ となる。
  したがって $\lambda \to 0$、すなわち $\nu \to \infty$ であり、$\varepsilon(\nu) \to 0$ になる。すなわち高振動数でエネルギー密度は0に近づき、実験結果と一致する。
  長波長では、$hc/\lambda k_B T \ll 1$ でプランクの式の分母は
  $e(hc/\lambda k_B T) - 1 = (1 + hc/\lambda k_B T + \cdots) = hc/\lambda k_B T$
  と置き換えられる。この近似をプランク式に代入するとプランクの式はレーリー・ジーンズの法則になることがわかる。

プランクの式はレーリー・ジーンズの法則やステファンーボルツマンの法則、ウィーンの変位則を説明できる。

- ステファンーボルツマンの法則との相似
  プランクの式の $\varepsilon(\nu)$を $\lambda=0$から $\lambda=\infty$までの全波長領域にわたって積分すると、ステファンーボルツマンの法則が得られる。

$$E=\int_0^\infty \varepsilon(\lambda)\mathrm{d}\lambda = aT^4, \quad a=\frac{4\sigma}{c}, \quad \sigma=\frac{2\pi^5 k^4}{15c^2h^3}$$

基本定数の値を代入すると、

$\sigma=5.6704\times10^{-8}\ \mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}$

となり実験値と一致する。

プランクの式はレーリー・ジーンズの法則やステファン－ボルツマンの法則、ウィーンの変位則を説明できる。

- ウィーンの変位則との相似

ウィーンの変位則を得るためには黒体放射のスペクトル分布の強度が極大になる波長を求めればよい。
すなわち、$d\varepsilon(\lambda)/d\lambda = 0$ を満足する波長 λ を計算すればよい。プランクの式を波長で微分し、それを0とおく。その際、波長 λ は非常に短いので、$hc/\lambda \gg kT$ と近似すると、

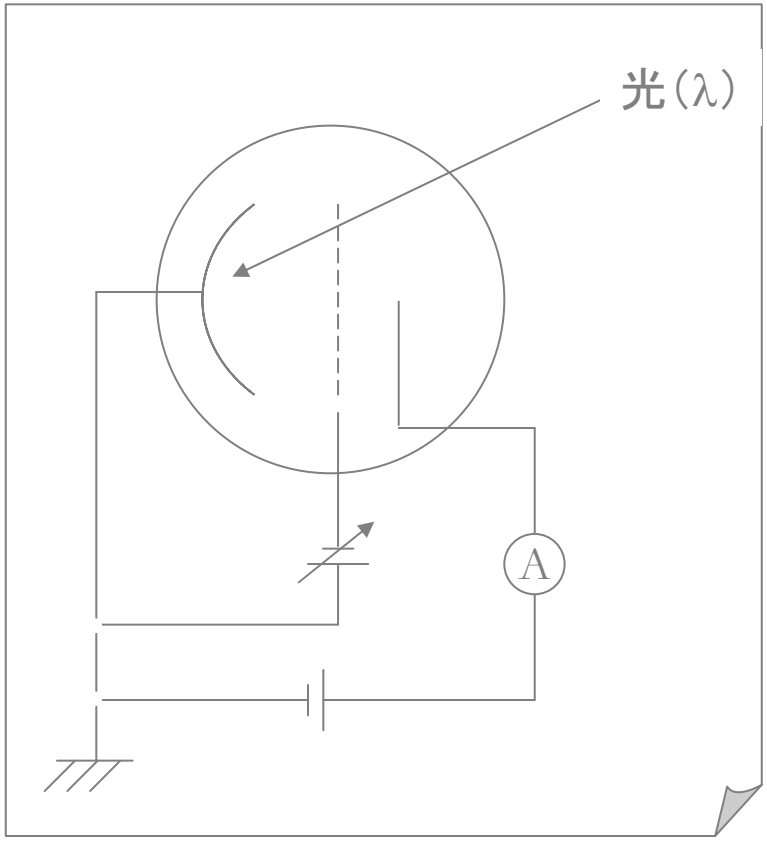
$$T\lambda_{max} = hc/5k$$

が得られる。
これより第二放射定数 $c_2 = hc/k = 1.439$ cmK となり、これも実験とよく一致する。

レーリー・ジーンズの式とプランクの量子仮説の比較

- 黒体の壁の内部にある原子の熱運動は電磁場の運動を励起する。古典力学によると場の全ての振動子は壁から供給されるエネルギーを等しく受け取るので、最高の振動数であっても励起される。高振動数の振動子の励起は、紫外部破綻を生じる。
- しかし、プランクの量子仮説では、振動子は$h\nu$の共鳴エネルギーに限って励起される。非常に高い振動数の振動子の場合、このエネルギーは壁が供給するには高すぎるので、そのような振動子は励起されない。すなわち、黒体から供給されるエネルギーでは高振動数の振動子は十分に励起されないので、量子化の効果はこのような高振動数の振動子の寄与を減らすことになる。

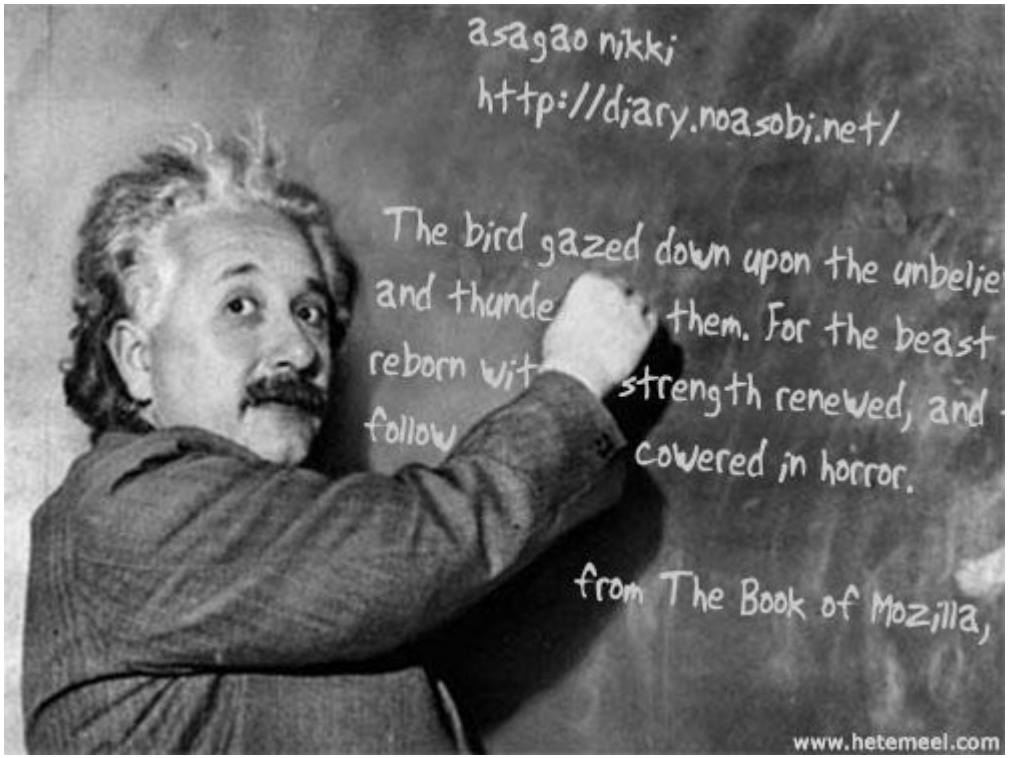
光電効果



1902年、P.E.A. von Lenardは真空中で金属に光照射をすると電子（光電子, Photoelectron）が放出されることを確認した。

照射する光の振動数（c/λ）がしきい値（threshold）以下だと光電子は放出されなかった。また、照射光の強度は光電子の速さとは無関係であった。

Albert Einstein



アルベルト・アインシュタイン
（ドイツ出身の物理学者）
1879/3/14～1955/4/18

1905年

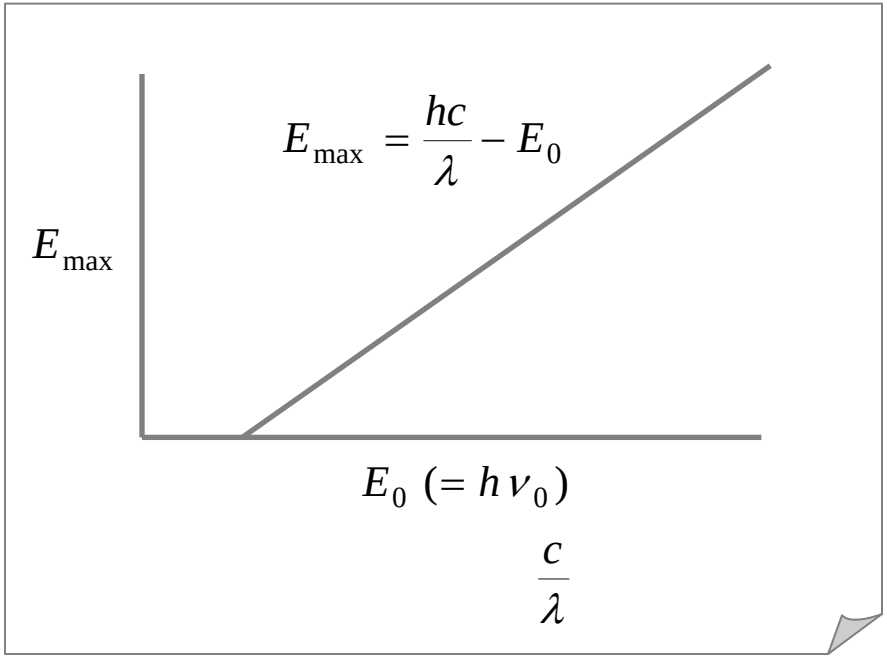
- 特殊相対性理論
- ブラウン運動の理論
- 光量子仮説

1921年、光電効果の理論的解明（光量子仮説）の業績により、32歳でノーベル物理学賞を受賞した。

Einsteinの光量子説

- 1905年、A. **Einsteinは光電効果を光の粒子性、すなわち光子（Photon）で説明した。**
- **つまり、Planckの量子仮説を線形振動子ではなく光自身に適用した。**
- **光は量子という粒子であり、そのエネルギーは振動数νに比例する。（$E=h\nu$）**

Einsteinの光電効果の説明



放出された光電子のエネルギーは照射光の振動数とともに直線的に増加してその傾きはプランク定数に等しい。

光は$h\nu$というエネルギーを持った粒子で、金属表面から束縛された電子を取り出すために必要なエネルギー(仕事関数、$h\nu_0$)を差し引いた余剰のエネルギーが放出電子の運動エネルギー($E_{\max}$)になる、と解釈した。

$$E_{\max} = h\nu - h\nu_0 = \frac{1}{2}m\upsilon^2$$

金属の仕事関数

金属の仕事関数（$h\nu_0$）（しきい値エネルギーeV）

金属	Li	Na	K	Ca	Fe	Cu	Ag	Cs	Au
eV	2.9	2.5	2.2	2.7	4.3	4.4	4.7	1.9	4.9

- 演習問題
  今、振動数ν＝4.77×10^{15} s^{-1}の光が吸収されたとき、Liから放出される光電子の速度υはいくつになるか。

■ 式 $E_{\max} = h\nu - h\nu_0 = \frac{1}{2}m\upsilon^2$ を使って

υ＝2.43×10^6 ms^{-1}になることを確かめよう。

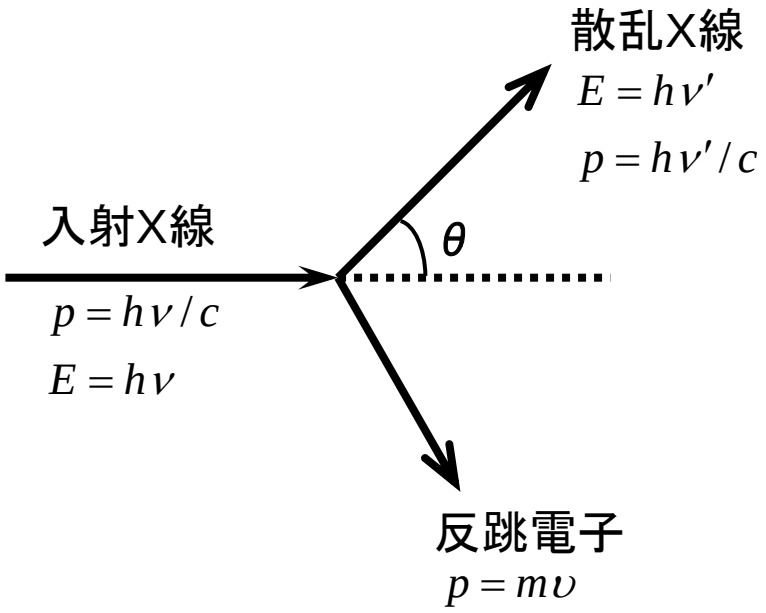
この値は光速度の約1%にあたる。

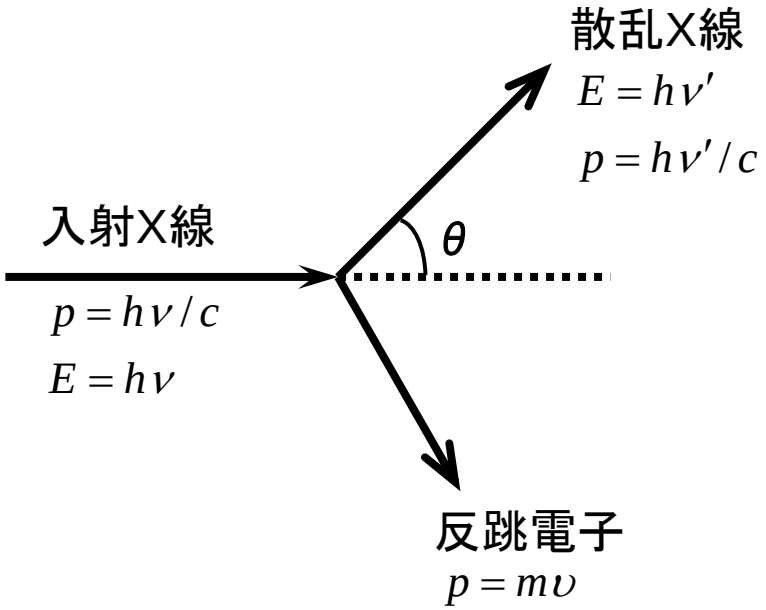
光の粒子性

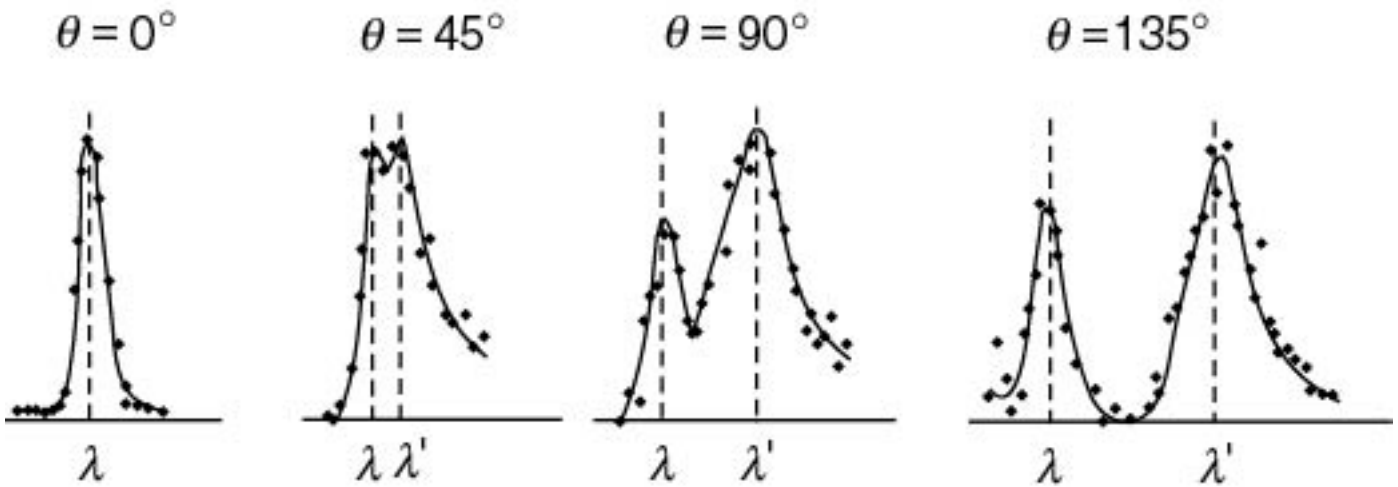
- 黒体放射スペクトル分布を見事に説明したPlanckの量子仮説（$E=nh\nu$）とEinsteinの光量子説（$E=h\nu$）によって、振動数νの単色光は$h\nu$というエネルギーをもつ粒子であると考えられるようになった。

コンプトン効果（Compton Effect）

- Arthur Compton　1923年
- X線が電子で散乱されるとその波長がわずかに増大する現象




散乱X線
$E = h\nu'$
$p = h\nu'/c$
入射X線
θ
$p = h\nu/c$
$E = h\nu$
反跳電子
$p = m\upsilon$


$\theta = 0°$
$\theta = 45°$
$\theta = 90°$
$\theta = 135°$
λ
λ λ'
λ λ'
λ λ'

$$\delta\lambda = \lambda_c(1-\cos\theta)$$

λ_c : 電子のコンプトン波長（$= 2.43\,\mathrm{pm}$）

$\theta = \pi$ のとき（すなわち光源に向かって散乱）

$\delta\lambda = 4.86\,\mathrm{pm}$（入射光の λ に関わらず）

$$P = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

エネルギーと運動量の保存より

$$\lambda_c = \frac{h}{m_e c}$$

となり、定数を代入すると

$$\lambda_c = 2.426\,\mathrm{pm}$$

この値は実験で求まった電子のコンプトン波長とよく一致する。