

1章 量子論の夜明け

19世紀末の科学の状況

化学 { 原子量と元素の周期表の完成
化合物の分子構造
化学反応の理論

物理 { ニュートン力学の一般化(解析力学)
熱力学とエントロピーの概念
光学と電磁気学の完成

光の物理学: マクスウェル方程式
ヘルツの実験(放電) } → 光は電磁波である

20世紀初頭

相対性理論 } → それまでの物理学をひっくり返した
量子論

→ 化学に与えたインパクトは大きい

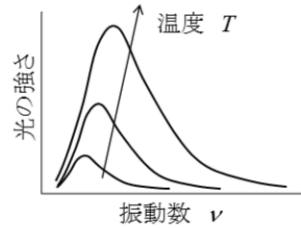
{ 原子構造
化学結合
分光学

1. 1 黒体輻射は古典力学では説明できなかった

熱した物質は光を出す(輻射)
黒体輻射の法則

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

(古典的・レイリー-ジーンズの法則)
→ 紫外域では破綻する



1. 2 プランクは黒体輻射の法則を導くのに量子仮説を使った

プランク(1900年):物質中の電子の振動が量子化されているという仮定($E = h\nu$)

$$\Rightarrow d\rho(\nu, T) = \rho_\nu(T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu$$

$\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$ のとき、レイリー-ジーンズの式に一致

ウィーンの変位則(経験則): $\lambda_{\max} T = 2.90 \times 10^{-3} \text{ mK}$

プランクの式からは係数 $2.899 \times 10^{-3} \text{ mK}$ が出る

太陽光のスペクトルは6000 Kの黒体輻射とほぼ同じ

1.3 アインシュタインは量子仮説を使って光電効果を説明した

ヘルツ(1887年):金属表面に光を照射すると
電子が放出される(光電効果)

└─┬─┘
└──┬──┘ [運動エネルギーは光の強さに依らない
振動数の閾値がある]

アインシュタイン(1905)

- プランクの式を使って光電効果を説明
- 放たれた後の光のエネルギーも量子化されている(→光子)

$$KE = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi$$

(ϕ は仕事関数)

仕事関数の表

物質	ϕ / eV
Na	1.82
Au	4.69
GaAs	4.6
アントラセン	4.71
銅フタロシアニン	4.56

1 eV = 1.602×10^{-19} J

1.6 ド・ブロイは物質が波動性をもつと仮定した

光の物理的記述: 波動的側面
粒子的側面 } → 二重性

アインシュタイン(相対性理論)

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \left(p = \frac{h}{\lambda} = \frac{k}{2\pi} \quad h = k\hbar \right)$$

ド・ブロイの式

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{ド・ブロイ波長})$$

運動している粒子	λ / pm
100 Vの電子	120
Ra α 線	6.6×10^{-3}
ゴルフボール	4.9×10^{-22}

1.7 ド・ブロイ波は実験的に観測できる

X線ビーム → X線回折

電子ビーム → 電子(線)回折 → TEM

電子の物理的記述: 粒子的側面(J.J.トムソン, 1906年ノーベル賞)

波動的側面(G.P.トムソン, 1937年ノーベル賞)

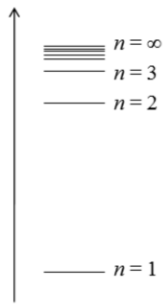
1. 8 水素原子のボーア理論を使ってリュードベリの式が導ける

ボーアの水素原子モデル

クーロン力と遠心力のつりあい

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow \text{古典的には禁止 (継続できない運動)}$$

非古典的条件の採用



$2\pi r = n\lambda$ (λ : ド・ブROI波長)
 $mvr = n\hbar$ (角運動量の量子化)
 $r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{me^2} = 5.292 \times 10^{-11} \text{ m}$ (ボーア半径(a_0))
 $E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8\pi\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$
 $\Delta E = \frac{me^4}{8\pi\epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = h\nu$ (ボーアの振動条件)
 $\rightarrow 109737 \text{ cm}^{-1} \equiv R_\infty$ (cf. $R_H = 109680 \text{ cm}^{-1}$)
 ($2R_\infty$ はエネルギーの原子単位)

1.9 ハイゼンベルグの不確定性原理によると粒子の位置と運動量を同時に厳密に決めることは不可能である

顕微鏡の分解能

$$\Delta x \cong \lambda \quad (\text{光の波長})$$

光の運動量

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

⇒一部は電子に移動する

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h \quad \text{不確定性原理}$$

↓
ボーアのモデルとは矛盾

↓
新しい量子論の構築へ