（第5講）
電子の波動性

教養教育研究院
秋山　好嗣

170

ボーアのモデルの適応範囲

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\upsilon}{C_o} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

R_H: 1.096776 x 10^7 m^{-1}
リュードベリ定数

$$\upsilon = C_o \times R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = 3.29 \times 10^{15}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) s^{-1}$$

C_o = 2.998 x 10^8 ms^{-1}　　($n_1 < n_2$)

ボーアの理論は、水素原子スペクトルだけでなく、He^+やLi^{2+}のような電子が１個のイオンのスペクトルも説明可能

注目点：
- なぜ角運動量$m_e vr$がｈ/2πの整数倍になるのか
- 電子が２個もつ原子スペクトルは説明できない

171

電子の波動性

光は、一定のエネルギーをもつ粒子（光子）と考える

$E = mC_o^2$　　$E = h\upsilon$

C_o:真空中の光速度（ms^{-1}）

$mC_o^2 = h\upsilon$

h:プランク定数（Js）

$C_o = \lambda\upsilon$　より　$\lambda = \dfrac{h}{mC_o}$

もし、電子のように小さな質量をもつものは、粒子であると同時に波でもあると考えると次式に置き換えることができないか

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

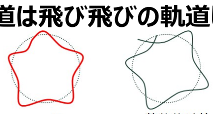
172

ド・ブロイ波

ルイ・ド・ブロイ(1892-1987)
デンマークの物理学者

- 物質は波の性質と粒子の性質の両方の性質をもつ
  物質波(ド・ブロイ波)　二重性
- 電子も波の性質を持ち、原子核の周りを定常波として存在するならば、電子軌道は飛び飛びの軌道しかとれない

$\boxed{2\pi r = n\lambda}$



n = 5　n = 整数倍以外 定常波にならない

173

ボーアの式の実証

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

$$\boxed{m_e v r = \frac{nh}{2\pi}}$$

<u>ド・ブロイの関係式</u>：

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{P} \qquad (2\pi r = n\lambda)$$

電子が波であることは実験的に実証されている。よって、水素原子中の電子の角運動量についてボーアが必要とした仮定の意味が明らかとなった。

174

例題

質量mの電子に電圧Vをかけて加速させて速度がvになったときの電磁波の波長λを求める式をド・ブロイの関係式を用いて導出しなさい

電子の電気量：$-e$ C
陽極に到達する直前の速さ：v ms^{-1}
電子の波長：λ m

運動量は $p = mv$より　$\lambda = \dfrac{h}{mv}$　①

電子の位置エネルギー$QE = eV$より

$$(1/2)mv^2 = eV \qquad ②$$

式①と式②より

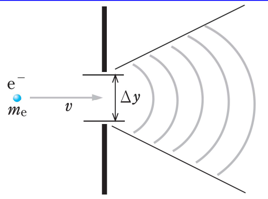
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

175

物体の位置と速度について

■ 原子の中の電子については多くの知見が得られてきた。しかし、もう1つ根本的な問題があった。

通常、われわれの日常では物体の位置と速度を正確に求めることができる。しかし、<u>原子の世界では電子の位置と速度を同時に正確に決定することが原理的に不可能</u>である。



<u>スリット前</u>：
y軸方向の運動量をもたない

<u>スリット後</u>：
波に特有の回折現象からy軸方向の運動量をもつ可能性がでてくる

⇩

<u>ある位置でその電子がy軸方向にどのような速度で動いているかを知ることができない</u>

176

ハイゼンベルグの不確定性原理

■ ニュートンの運動方程式：
時刻の物体の位置xや運動量$p=mv$を規定

■ 量子力学：
$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geqq \frac{1}{2\pi}h$$

X座標の誤差：Δx

運動量の誤差：Δp_x

エネルギー/波長とド･ブロイの関係式より

ド･ブロイの式

$$2\pi x = n\lambda \qquad \lambda = \frac{h}{mV}$$
（λ消去）

$$\Delta E \cdot \Delta t \geqq \frac{1}{2\pi}h$$

$$\hbar = \frac{1}{2\pi}h$$

微視的な粒子の世界では2つの量を同時に決定することはできない（=ハイゼンベルグの不確定性原理）

177

原子中の電子状態を記述できる理論

ボーアが考えた原子構造は電子と核の距離ならびに速度を同時に正確に求められることが前提で、このことは不確定性原理に反している

⇩

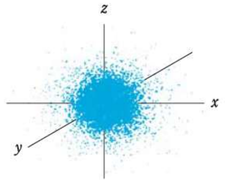
原子の中に存在する電子を波として表現する波動方程式が1925年に発表され、原子中の電子状態を記述する標準的な理論となっている

<u>古典力学</u>		<u>量子力学</u>
ニュートンの運動方程式	⟺	シュレディンガーの波動方程式

178

電子の存在確率

ハイゼンベルグの不確定性原理により、2つの量（位置と運動量 or エネルギーと時間など）を同時に決定することができない



化学では、電子のエネルギー状態から分子の構造安定性や反応性を考察する。エネルギー状態の正確性を高めるため、電子の位置に関する情報は曖昧なものとなってしまう。

量子化学の世界では、電子の位置情報を正確には規定しないため、1個の電子が存在しうる位置を存在確率（確率密度）という言葉で表現する

179

物理量の単位

物理量	物理量の記号	数値	単位
アボガドロ定数	N_A	6.0221×10^{23}	$\mathrm{mol^{-1}}$
真空中の光速度	c_0	299 792 458	$\mathrm{m\,s^{-1}}$
真空の誘電率	ε_0	8.8542×10^{-12}	$\mathrm{F\,m^{-1}}$
電気素量（陽子の電荷）	e	1.6022×10^{-19}	C
プランク定数	h	6.6261×10^{-34}	J s
ボルツマン定数	k	1.3807×10^{-23}	$\mathrm{J\,K^{-1}}$
気体定数	R	8.3145	$\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$
ファラデー定数	F	9.6485×10^{4}	$\mathrm{C\,mol^{-1}}$
電子の静止質量	m_e	9.1094×10^{-31}	kg
陽子の静止質量	m_p	1.6726×10^{-27}	kg
中性子の静止質量	m_n	1.6749×10^{-27}	kg

180

演習1

波長λ= 30.0 μmの赤外線の周期*T*を求めなさい。

光の速度（$C_0 = 2.998 \times 10^8$ m/s）

$T = 1/\nu = \lambda/c = (3.00 \times 10^{-5}\,\mathrm{m})/(2.998 \times 10^{8}\,\mathrm{m/s})$

$= 1.001 \times 10^{-13}$ s

$= 1.00 \times 10^{-13}$ s

181

演習2

ヘリウム-ネオン（He-Ne）レーザー光の波長は632.8 nmである。このときの光子エネルギー（eV）を求めなさい。ただし、エネルギーEは$h\nu$に従うものとする。

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$$= 6.6261\times10^{-34}\ \mathrm{Js}\times2.9979\times10^{8}\ \mathrm{ms^{-1}}/(632.8\times10^{-9}\ \mathrm{m})$$

$$= 3.139\times10^{-19}\ \mathrm{J}$$

$$= 3.139\times10^{-19}\ \mathrm{eV}/(1.6022\times10^{-19})\quad (1\ \mathrm{eV} = 1.6022\times10^{-19}\ \mathrm{J})$$

$$= \underline{1.959\ \mathrm{eV}}$$

182

演習3

加速電圧が300k eVの電子銃から出てくる電子線（線状の電子の流れ）の波長（pm）を求めなさい。

1 eV は、電気素量（電子1個の電荷の絶対値）をもつ荷電粒子が、1 V の電位差を抵抗なしに通過するときのエネルギーのこと

$$\lambda = h/(2m\cdot eV)^{1/2}$$

$$= 6.6261\times10^{-34}\ \mathrm{Js}/(2\times9.1094\times10^{-31}\mathrm{kg}\times300000\times1.6022\times10^{-19}\ \mathrm{J})^{1/2}$$

$$= \underline{2.2391\ \mathrm{pm}}$$

1 eV =1.6022 × 10^{-19} J

1 J = 1 $\mathrm{kgm^2s^{-2}}$

1 J = 1 CV

加速電圧が300keVのとき実際の電子の波長は

$\lambda = \underline{1.9687\ \mathrm{pm}}$である。なぜか？

183

加速電圧の補正

- **加速電圧を大きくすると、加速のためのエネルギーを増やしてもスピードが上がらず、波長が短くならない。このため高電圧の領域になると相対論的な補正が必要になってくる。**

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meE^*}} = \frac{1.23\times10^{3}}{\sqrt{E(1+9.78\times10^{-7}E)}}$$

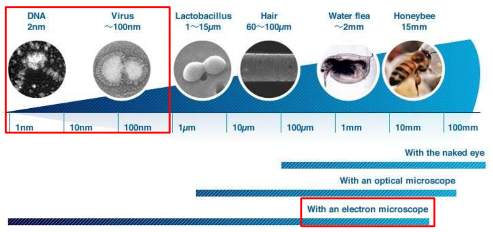
300kVの以上でEとE^*の差が拡大する傾向になる

Accelerating voltage E[kV]	Relativistically corrected accelerating voltage E*[kV]	Wavelength of electron λ[pm]
1	1.0010	38.764
10	10.098	12.205
20	20.391	8.5885
30	30.881	6.9791
40	41.566	6.0155
60	63.523	4.8661
80	86.262	4.1757
100	109.78	3.7014
120	134.09	3.3492
160	185.05	2.8510
200	239.14	2.5079
300	388.06	1.9687
400	556.56	1.6439
500	744.62	1.4213
1000	1978.5	0.87192
1250	2778.9	0.73571
2000	5913.9	0.50432
3000	11806	0.35693

JEOL 日本電子株式会社

184

小さなものを拡大してみる装置



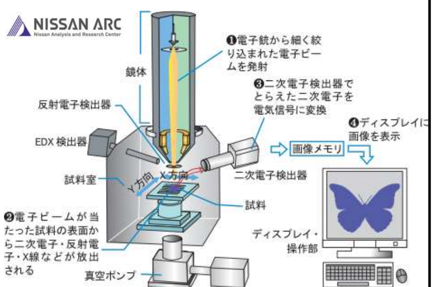
例）**走査型電子顕微鏡（SEM）**
透過型電子顕微鏡（TEM）など

分解能について：
顕微鏡の性能をあらわす指標の一つに「分解能」がある。これは、異なる位置にある２つの点を見分けられる最小の距離のこと。たとえば、分解能が100nm/15kVのTEMは電子線の加速電圧が15kVの時、100nm離れていれば２つの点を見分けられることを意味している。

185

走査型電子顕微鏡(SEM)の原理

日本電子(株)(抜粋)

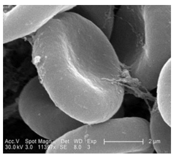


特徴：
SEMは、試料の表面に電子線を照射し、反射してくる二次電子を検出・結像する。このため、ナノ・マイクロメートルの大きさで試料表面の凹凸を観察できる。一方で、内部構造を観察することはできない。
➡内部構造をSEMより高倍率・高分解能で観察できる装置に透過型電子顕微鏡（TEM）がある

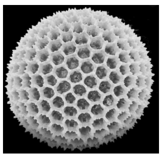
186

SEMの観察例

赤血球

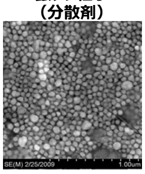


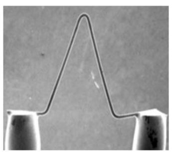
花粉



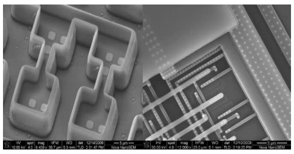
大腸菌

銀ナノ粒子
（分散剤）

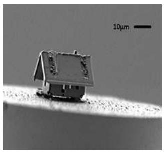




タングステンフィラメント



半導体デバイス



シリコン膜製の家

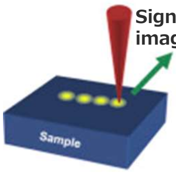
187

SEM vs TEM

SEM（走査型電子顕微鏡）

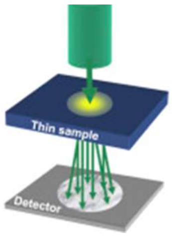
Focused e-beam

Signal modulates image pixel



TEM（透過型電子顕微鏡）

Focused e-beam

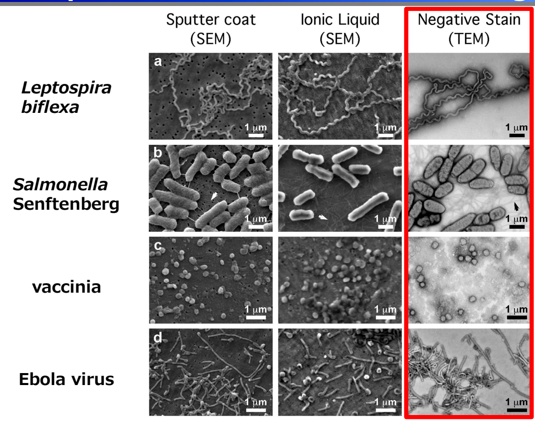


Transmitted electrons modulate image pixels

Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods discusses NDT methods, G. Hübschen *et. al.*, Elsevier, 2016.(with slight modification by YA)

188

Comparission of SEM with TEM Images



J. A. Syed *et al. Scientific reports*, **6**, 26516 (2016)

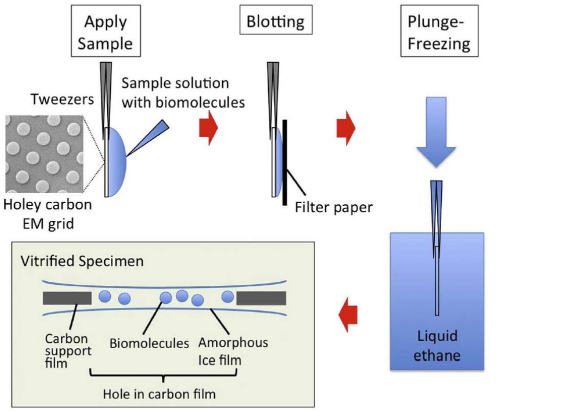
189

クライオ電子顕微鏡（cryo-EM）の開発

通常、電子顕微鏡は真空化で電子線を照射する必要があるため、生物試料の画像化には工夫がいる。
TEMの場合、タンパク質などの生体試料は、水で水和された立体構造をとっているため、装置内の高真空な環境では脱水した（乾きもののような）構造体を観察していることになり、実際の構造を反映しているとは言い難い。そこで、サンプルを瞬間凍結して画像化する技術が開発された。

190

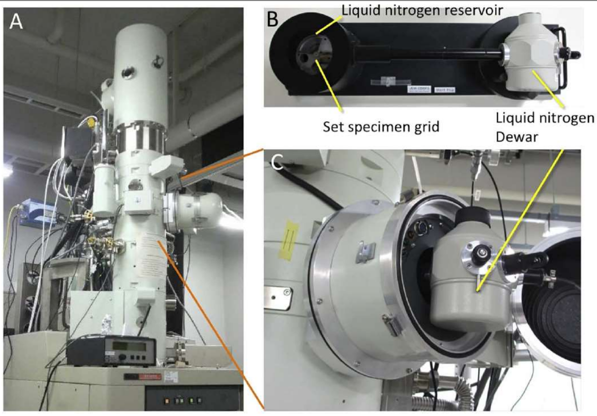
サンプルの調製



K. Murata and M. Wolf, *BBA - General Subjects* **1862**, 324–334 (2018)

191

装置へのサンプルの挿入

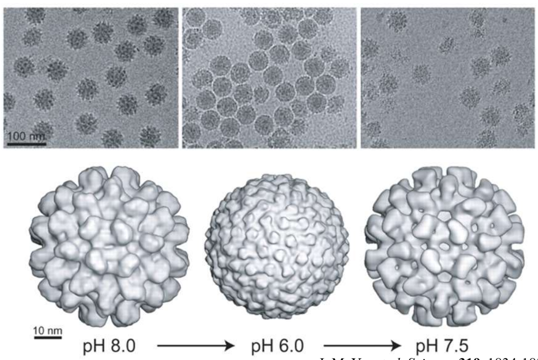


K. Murata and M. Wolf, *BBA - General Subjects* **1862**, 324–334 (2018)

192

Cryo-EM Images for Structure Changes in Virus

デング熱ウイルス



I. M. Yu, *et al*, *Science*, **319**, 1834-1837 (2008)

pH変化に対して可逆的にウィルスの表面構造を変えることができる

193

分解能を計算してみよう

透過型電子顕微鏡（TEM）の分解能dについては、以下の計算式が適用できる。加速電圧が300k eVの電子銃から出てくる電子線（線状の電子の流れ）の分解能を求めなさい。ただし、球面収差係数C_sは0.50mmとする。

$$d = 0.65(C_s\lambda^3)^{\frac{1}{4}}$$

d:分解能
C_s:球面収差係数
λ:電子線の波長

$$d = 0.65((0.50\times10^{-3}\,\mathrm{m}\times(1.9687\times10^{-12}\,\mathrm{m})^3)^{1/4}$$

$$= 0.16\ \mathrm{nm}$$

加速電圧を300kVまで上げれば分解能は0.2nmを切るので
わずか0.2nm離れている2つの点を見分けることができる

194