

気体 ⇔ 液体 ⇔ 固体
高温 低温
乱れた構造 秩序構造
(エントロピー S が高い) (内部エネルギー U が低い)
自由エネルギー $F = U - TS$ F が低い相が出現

図 3.1 物質の三態と自由エネルギーの関係.

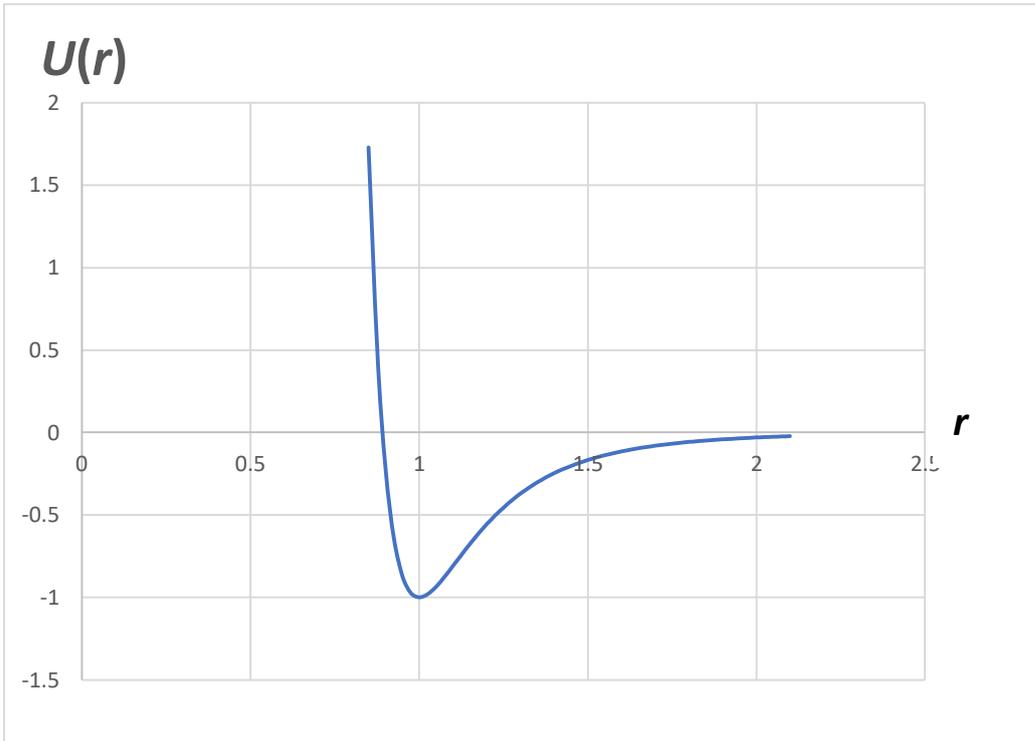


図 3.2 レナードジョーンズポテンシャル, $U(r) = \frac{1}{r^{12}} - 2\frac{1}{r^6}$ のプロット.

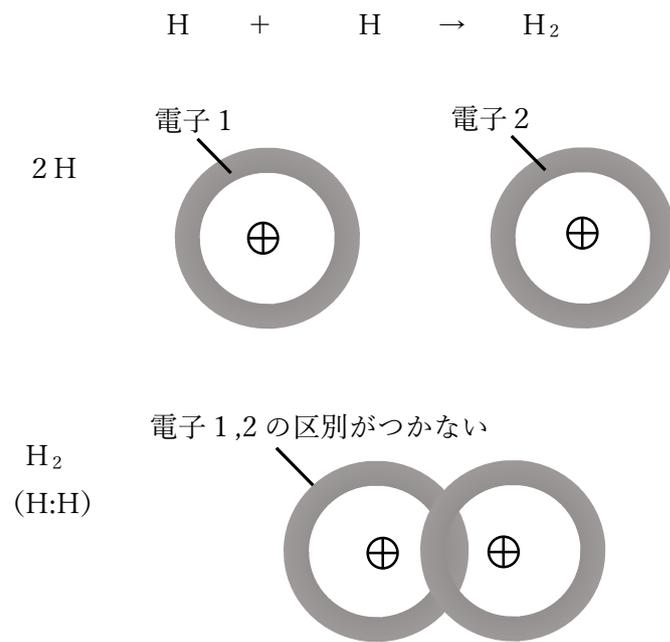


図 3.3 共有結合により、2つの水素原子から1つの水素分子ができる様子.

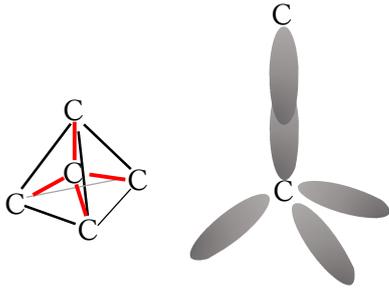


図 3.4 sp^3 混成軌道の模式図.

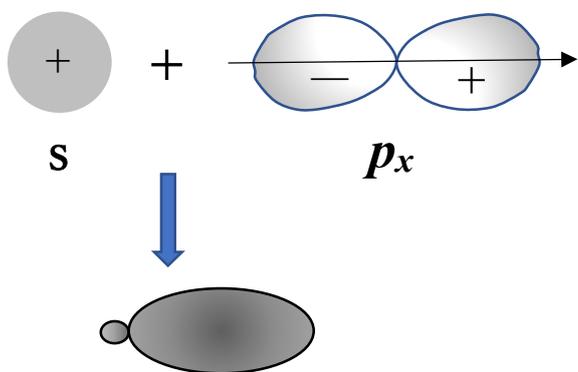


図 3.5 sp 混成軌道の模式図.

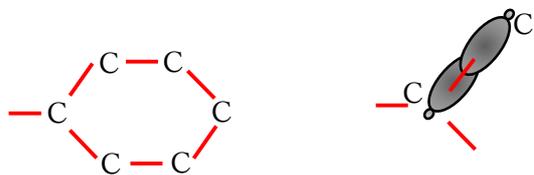
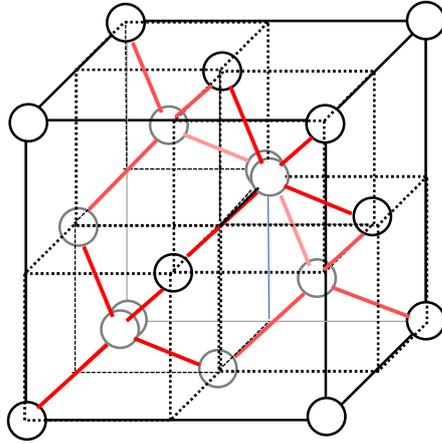


図 3.6 sp^2 混成軌道の模式図.

ダイヤモンド



グラファイト

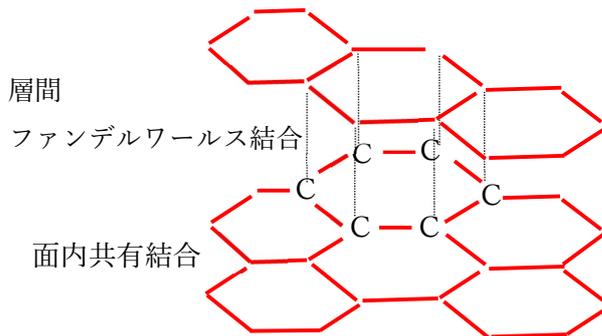
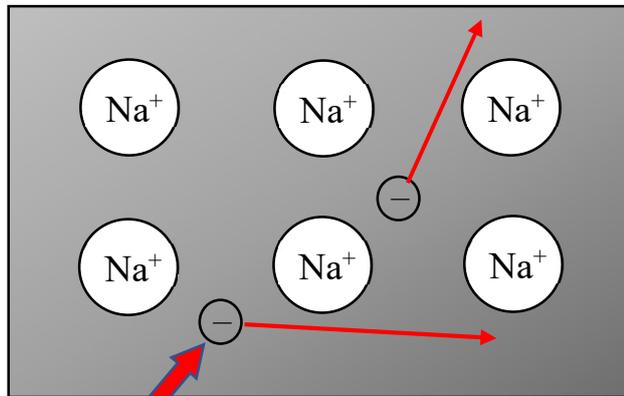


図 3.7 C 原子の作るダイヤモンド構造とグラファイト構造.



自由電子

- 電子が系全体に広がりエネルギーを低下させる
- 電子が自由に運動しているように振る舞う。

図 3.8 金属結合の模式図.

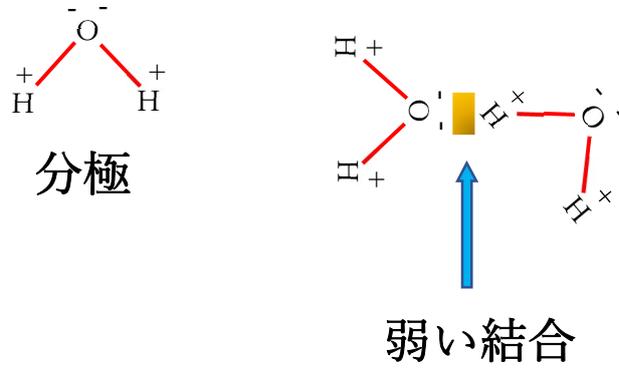
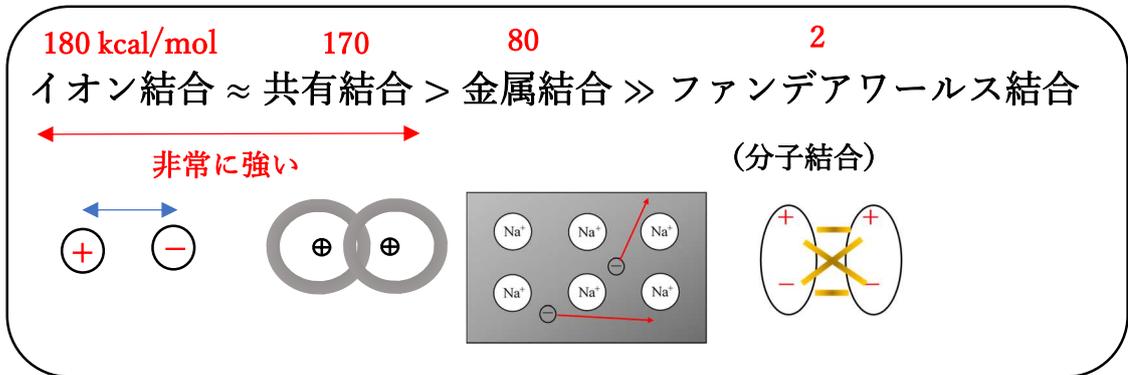


図 3.9 水素結合の模式図.

結合様式



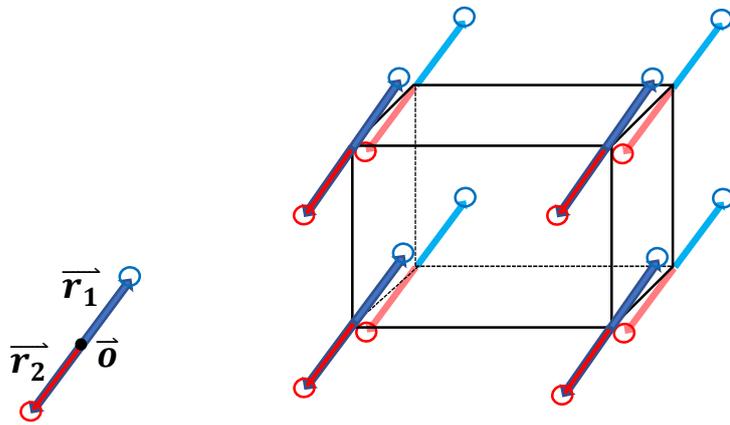


図 3.10 格子点と原子位置。ユニットセル内に独立な原子が 2 個ある場合の例.

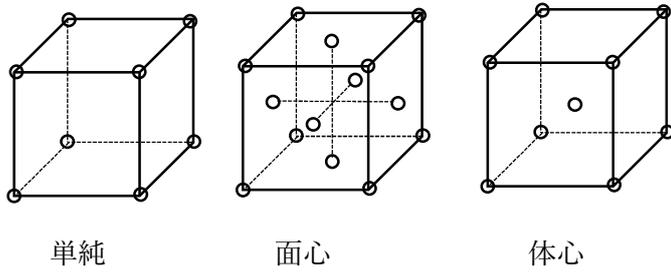
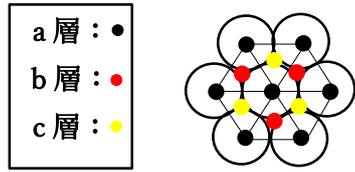
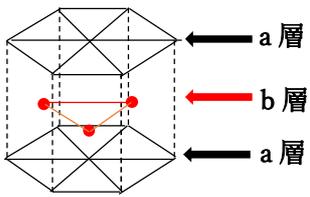


図 3.11 立方晶のブラベー格子.

最密面の積層位置



六方最密構造



面心立方構造

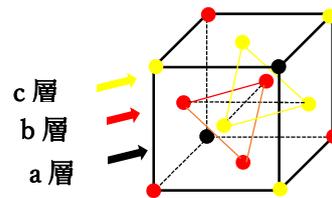


図 3.12 2つの最密充填構造の積層の様子.

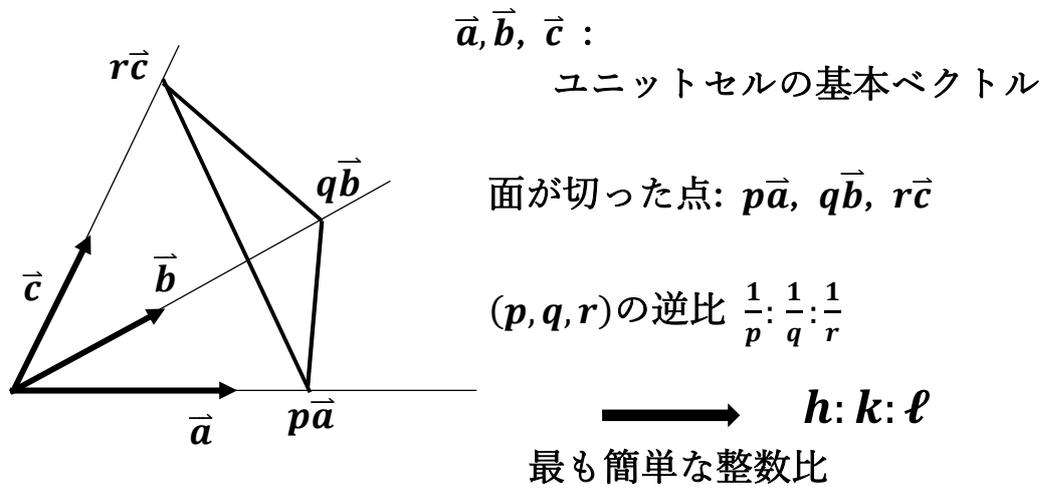
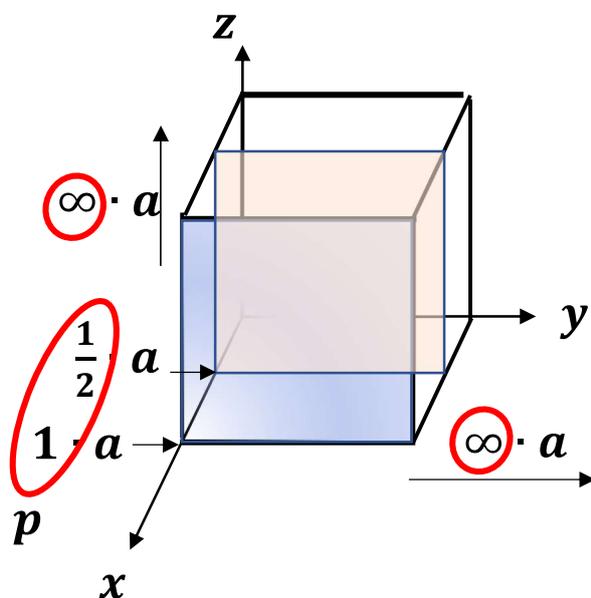


図 3.13 $(h k \ell)$ 面決定の手続き,

格子定数 a の立方格子



(100)面 : $p = 1, q = \infty, r = \infty$
 $\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = 1 : 0 : 0 = h : k : l$

(200)面 : $p = \frac{1}{2}, q = \infty, r = \infty$
 $\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = 2 : 0 : 0 = h : k : l$

図 3.14 (100)面、(200)面決定の手続き. 軸を切る点から面指数を出す

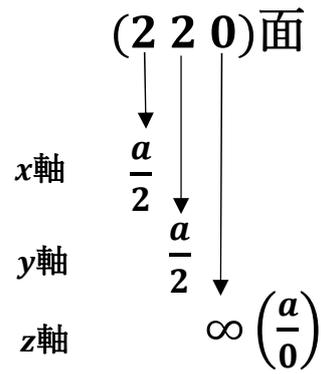
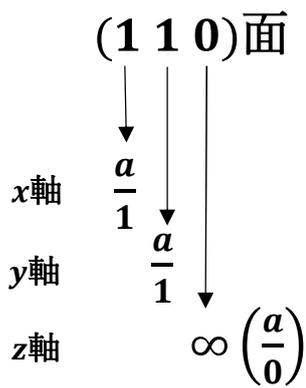
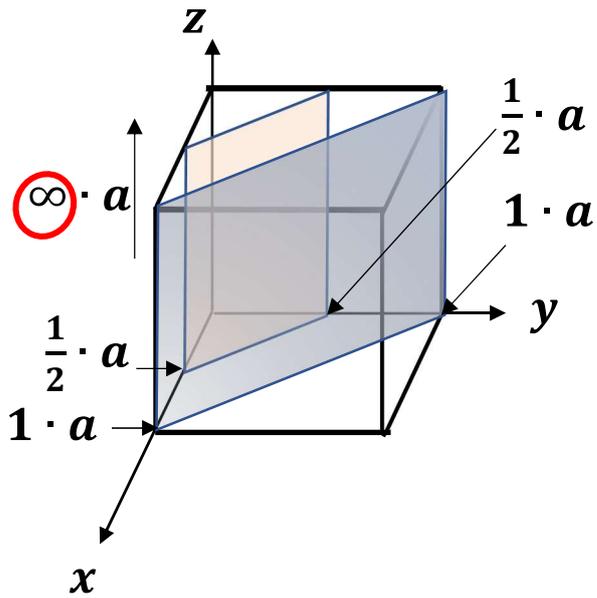


図 3.15 (1 1 0)面、(2 2 0)面決定の手続き. 面指数から軸を切る点を出す

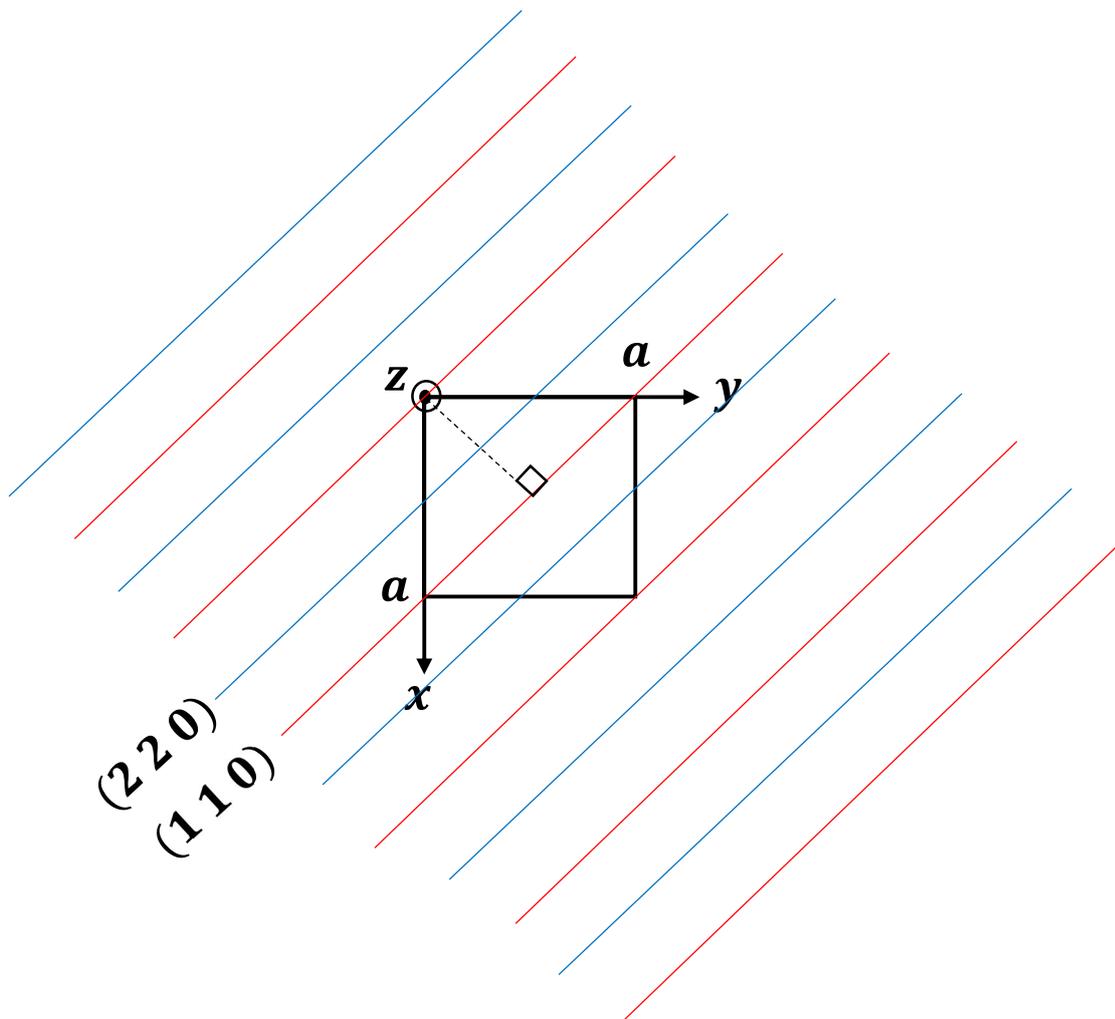


図 3.16 (110)面、(220)面の面間隔の決定。面間隔は、等価な面が原点を通ることから、原点からその面への距離で求められる。よって

$$d_{(110)} = \frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad d_{(220)} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

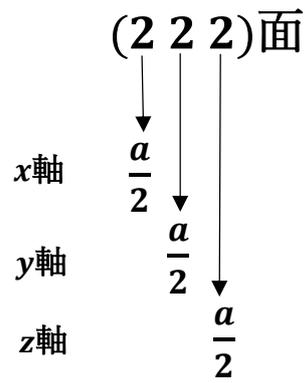
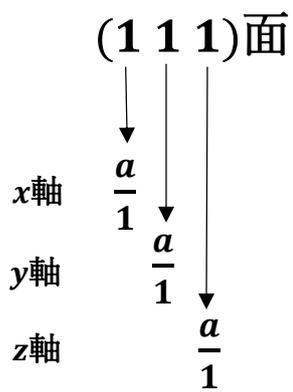
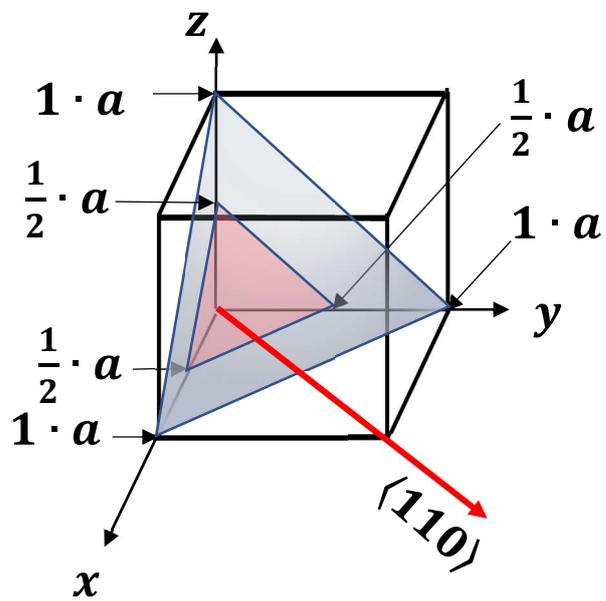


図 3.17 (1 1 1) 面、(2 2 2) 面の面間隔の決定

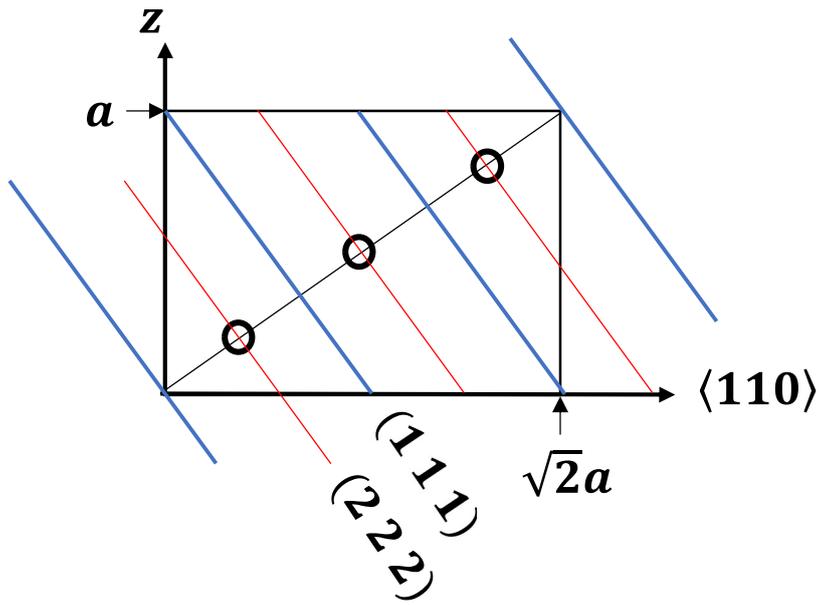
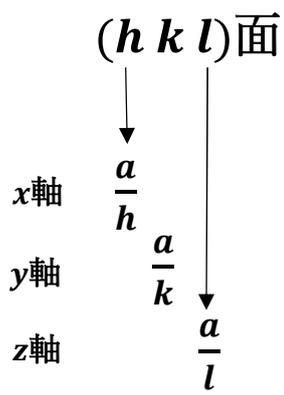
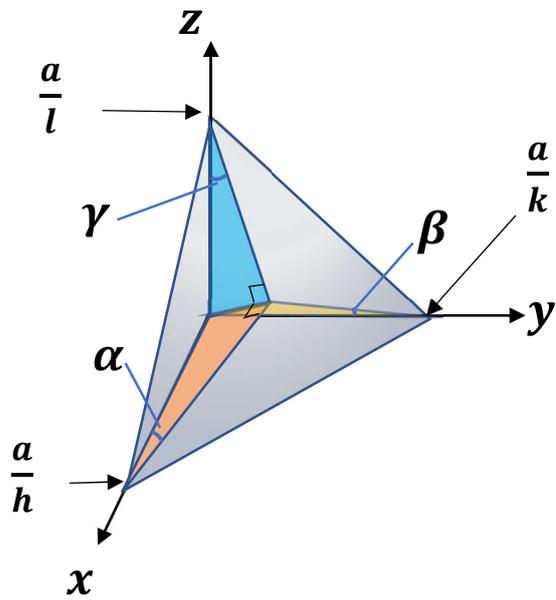


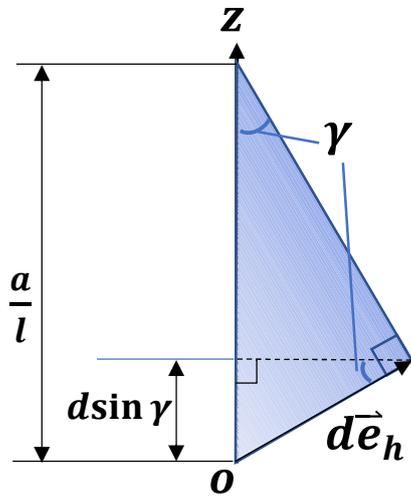
図 3.18 (1 1 1) 面、(2 2 2) 面の、z 軸と <1 1 0> 方向で作る面で切った断面図。図から

$$d_{(111)} = \frac{1}{3} \sqrt{(\sqrt{2})^2 + 1^2} a = \frac{\sqrt{3}}{3} a = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad d_{(220)} = \frac{d_{(111)}}{2} = \frac{a}{2\sqrt{3}}$$



$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

図 3.19 格子定数 a の立方晶における($h k l$)面.



$\sin \gamma$ は \vec{e}_h の z 方向の射影

$$\sin \gamma = \frac{d}{a/l}$$

図 3.20 $\sin \gamma$ の求め方

ダイヤモンド構造 = $fcc + fcc \left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4} \right) shifted$

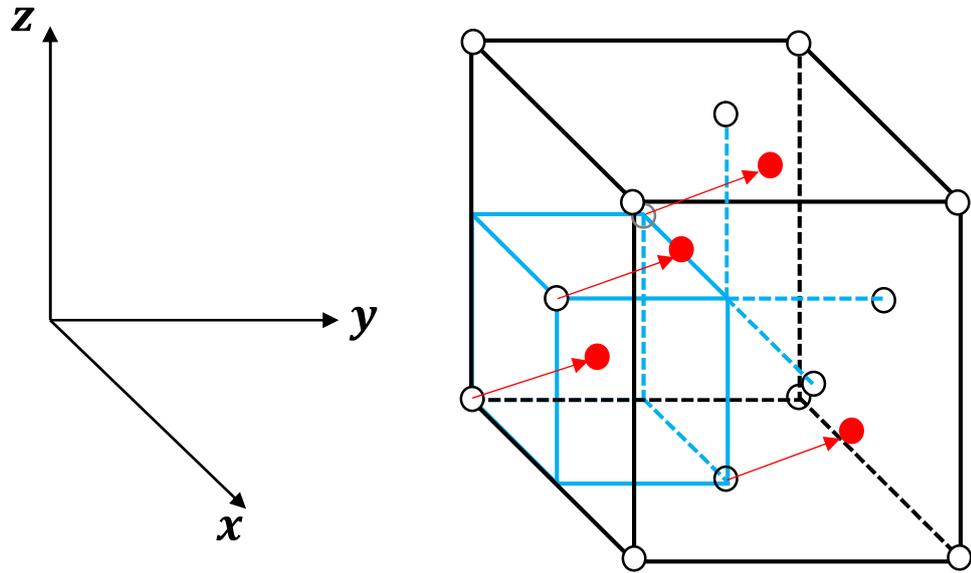


図 3.21 ダイヤモンド構造は、2つの fcc 構造をずらして重ね合わせて作られる。図 3-7 も参照のこと

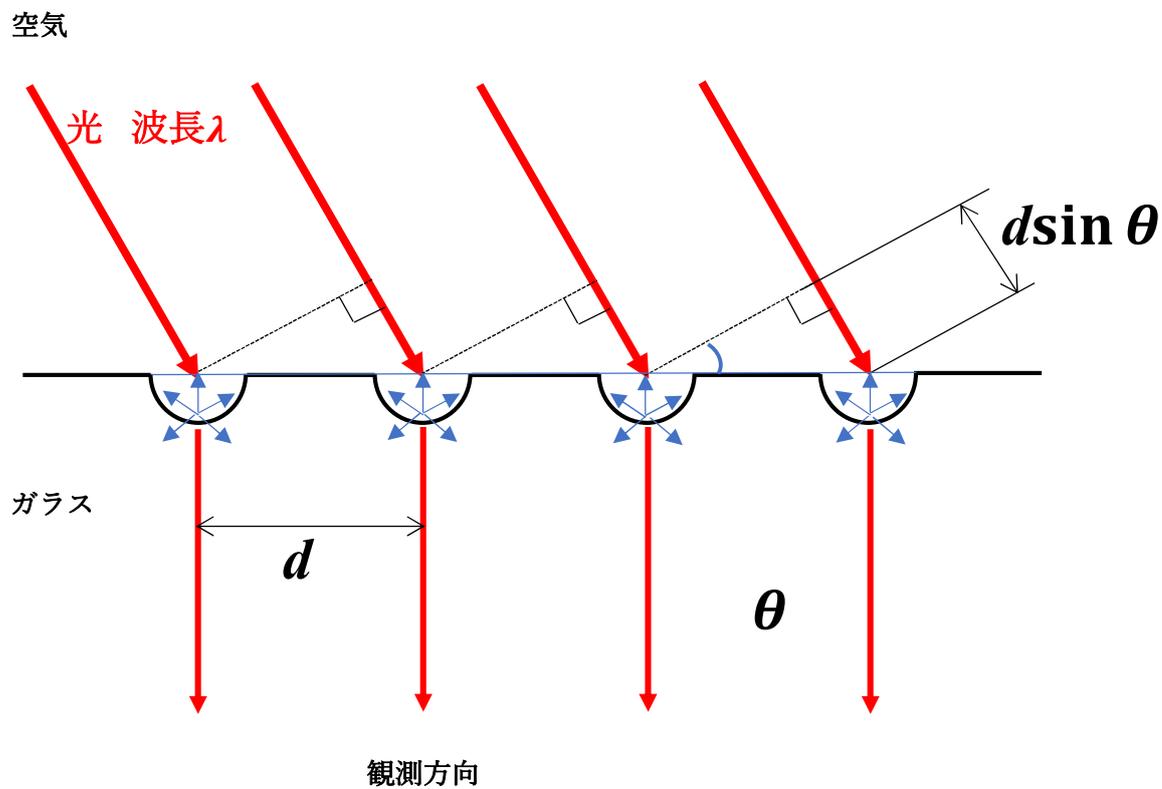


図 3.22 光の回折実験。 $d \sin \theta = n\lambda$ のときに強い光を観測する。光の干渉が起こるために、回折格子の間隔 d は光の波長 $\lambda \sim 500 \text{ nm}$ と同程度にする必要がある。

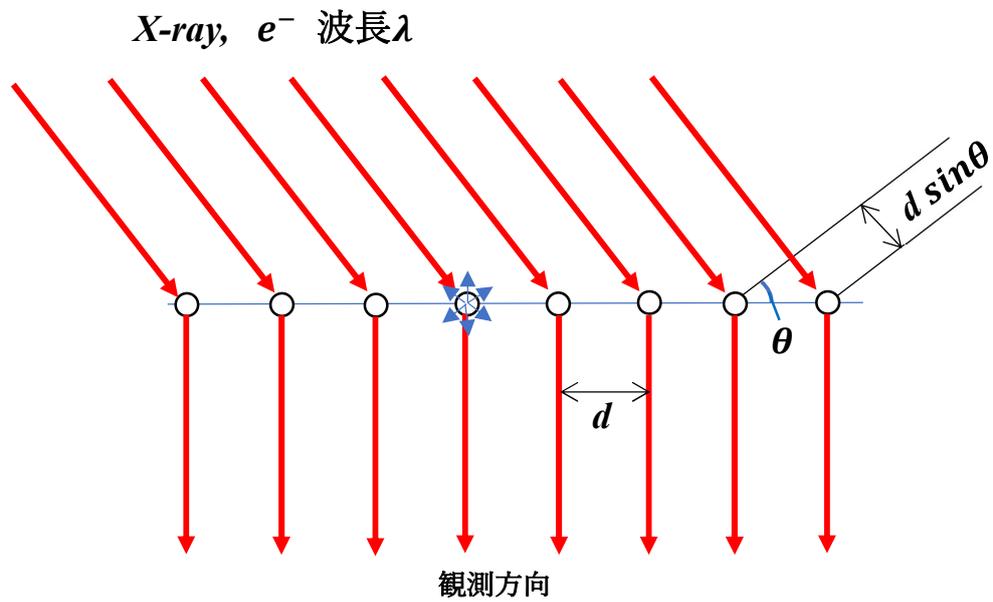


図 3.23 等間隔 d で並んでいる原子が回折格子として働く。 $d \sin \theta = n\lambda$ のときに強い散乱波を観測する。波の干渉が起こるために、波の波長は原子の間隔 $d \sim 0.3 \text{ nm}$ と同程度にする必要がある。

X-ray, e^- 波長 λ

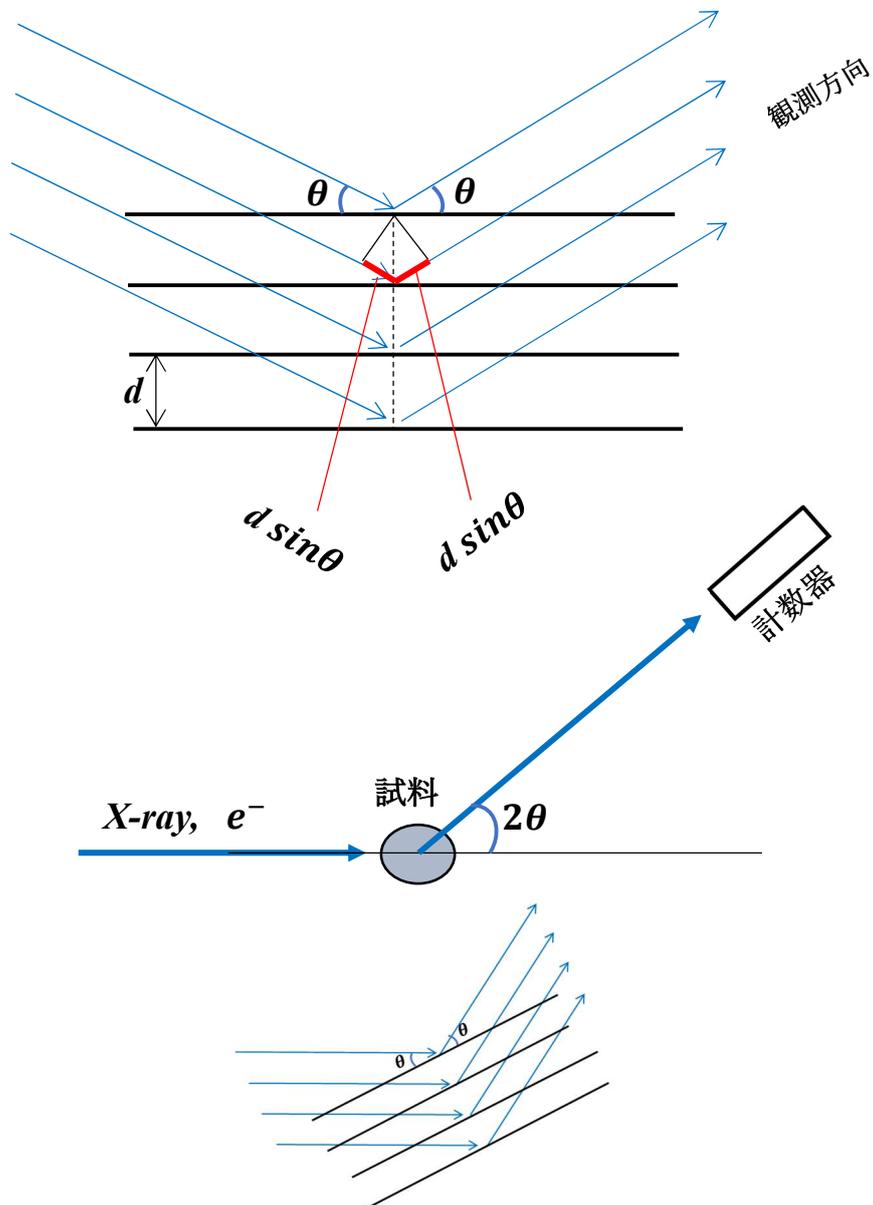


図 3.24 ブラッグの回折条件。 $2d \sin \theta = n\lambda$ のときに強い散乱波を観測する。

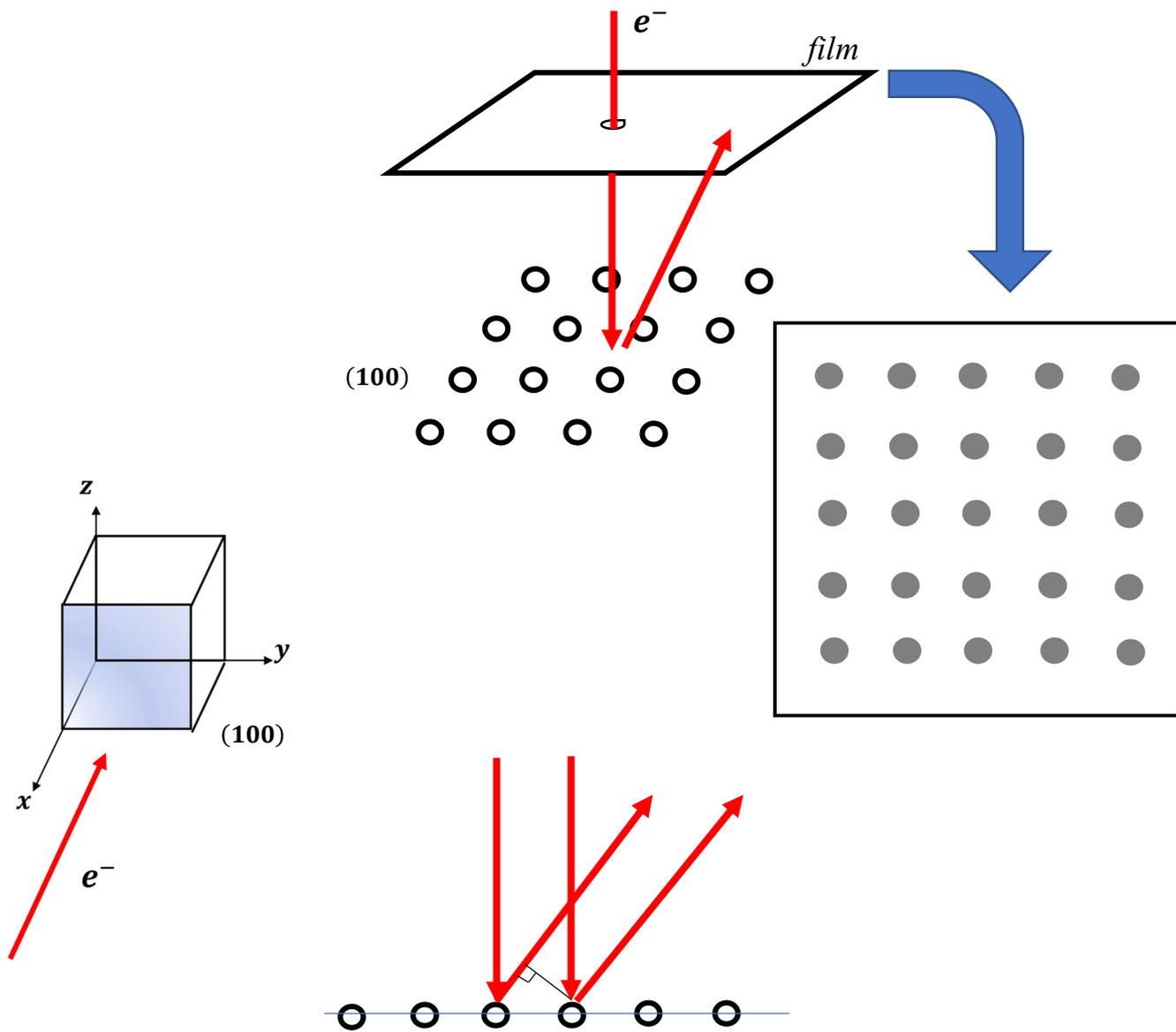


図 3.25 波長が一定の電子線を単結晶表面に当て、その散乱波をフィルムに記録する実験

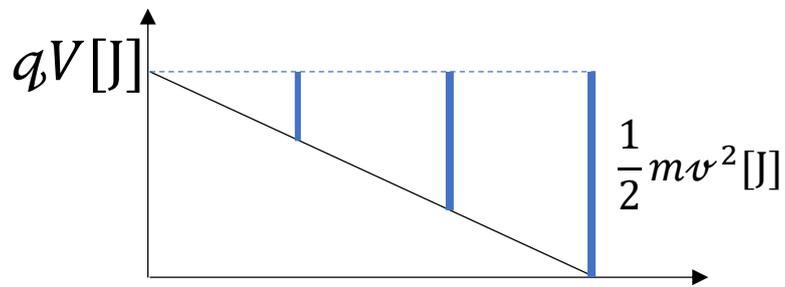
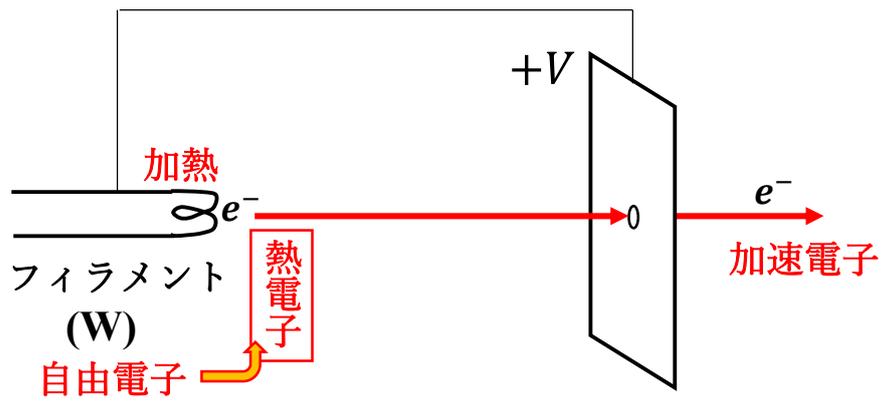


図 3.26 電子銃の模式図

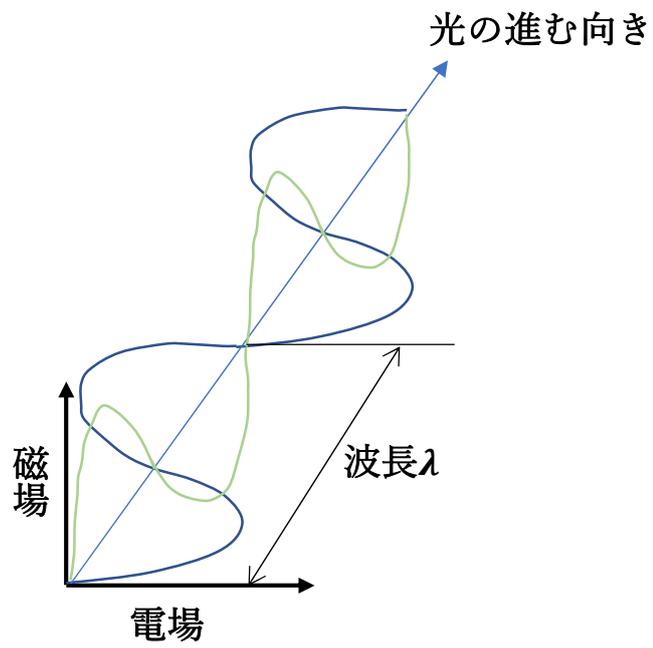
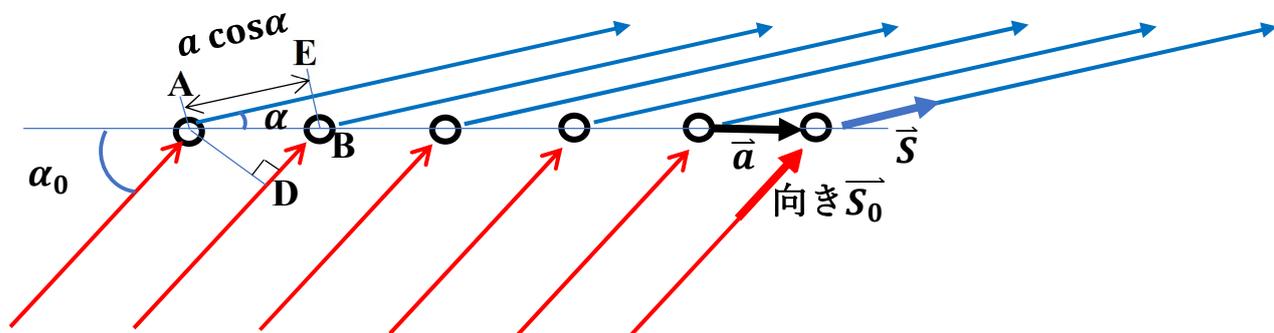


図 3.27 電磁波は、波の進む向きに直角の面内に磁場と電場が直交して波動的変化をする（つまり横波）。



$$\text{行路差} = \overline{AE} - \overline{DB} = a \cos \alpha - a \cos \alpha_0$$

$$= \vec{a} \cdot \vec{S} - \vec{a} \cdot \vec{S}_0 \quad (= e\lambda \text{ のときに強め合う: } e \text{ 整数})$$

図 3.28 格子間隔 a で一直線に並んだ原子列へ、 α_0 の角度で入射した X 線（もしくは電子線）が α の角度に散乱される波

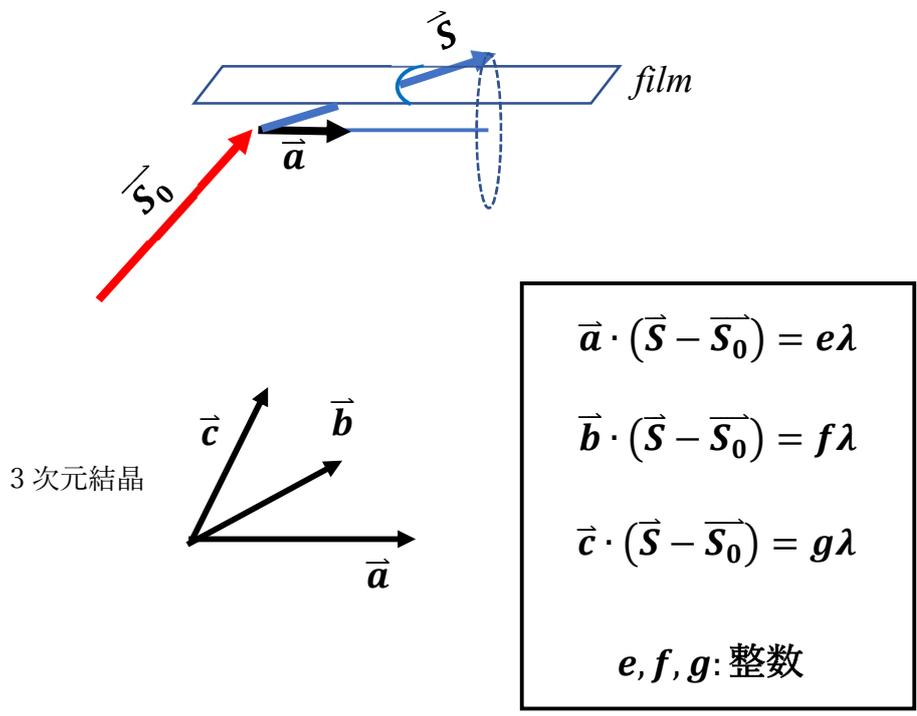


図 3.29 ラウエの回折条件

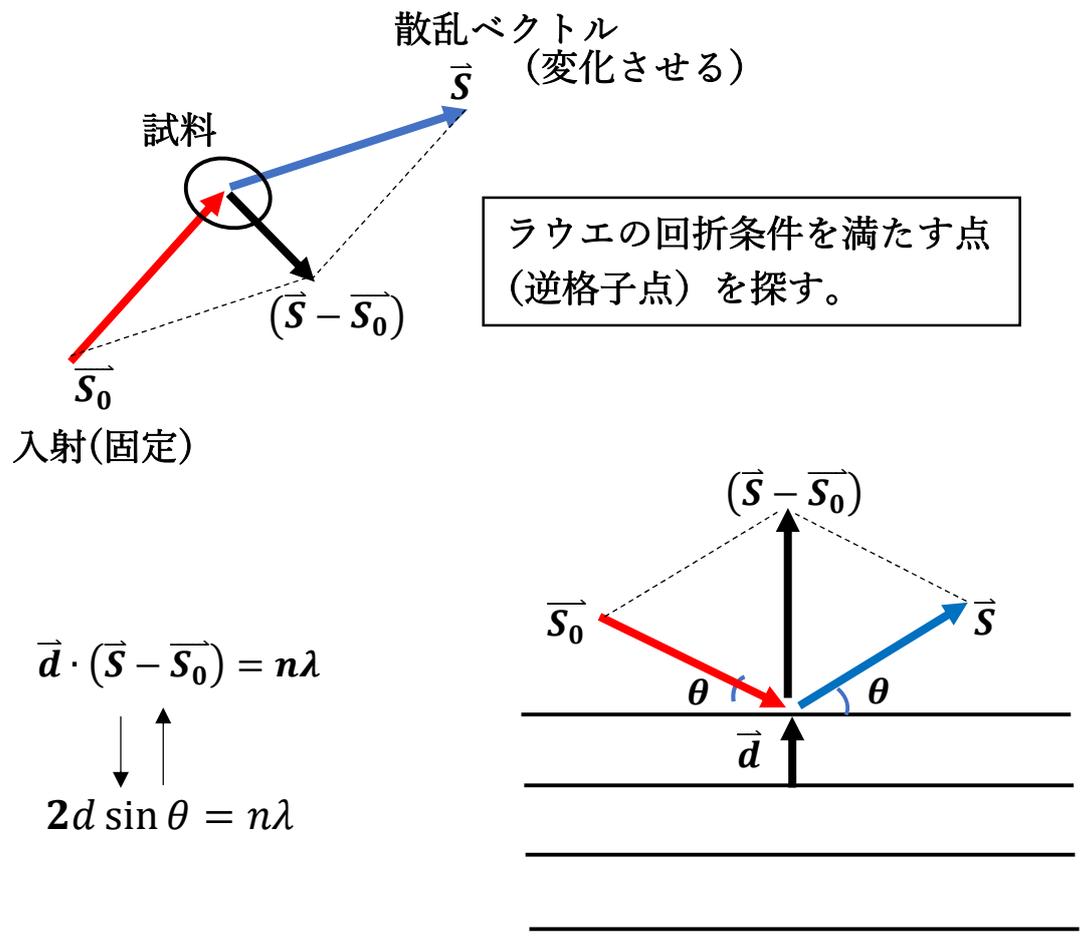


図 3.30 ブラッグの回折条件はラウエの回折条件の特殊な場合である

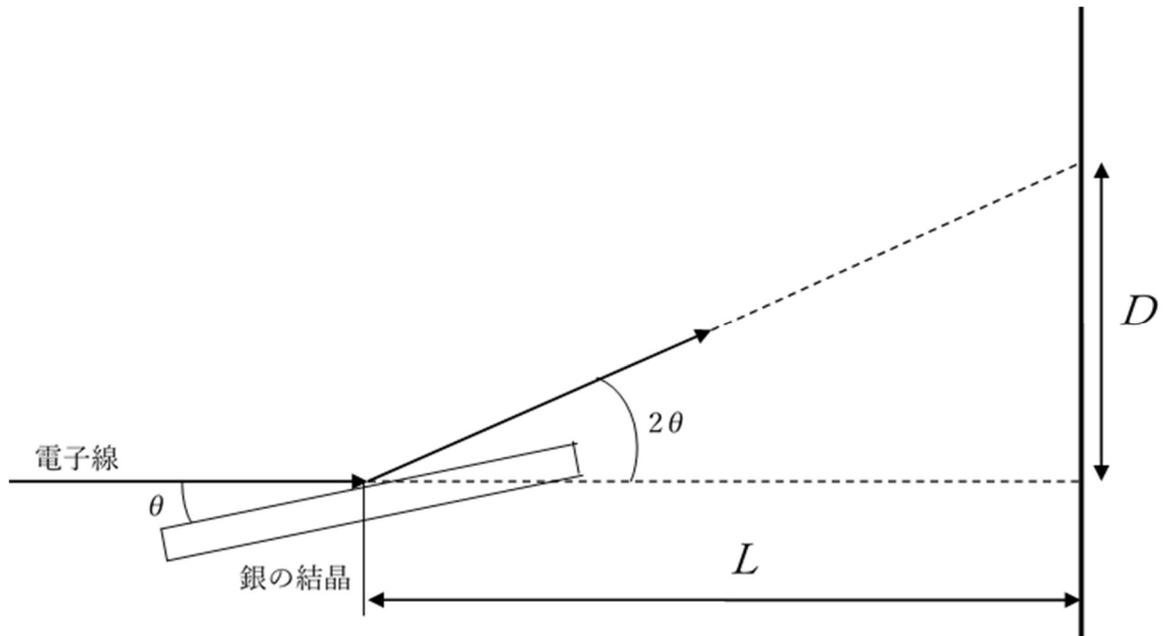
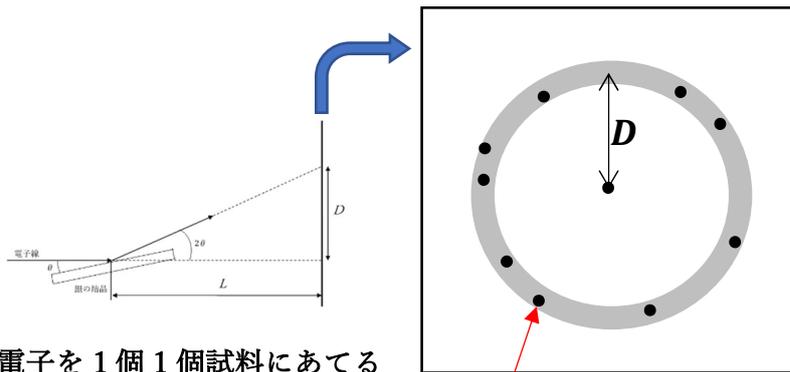


図 3-31 電子線による結晶の回折実験



電子を1個1個試料にあてる
フィルムへの現れ方は？

1個1個粒子として出現



積算するとリング状になる



波の回折パターンになる

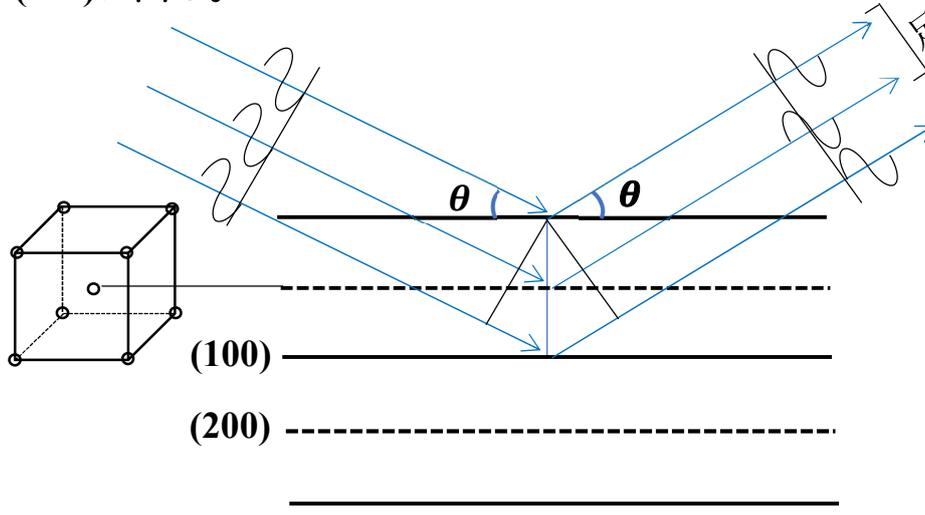
図 3.32 電子の波動性と粒子性

bcc(100)は出ない。

bcc(200)は出る。

$2a \sin \theta = \lambda$ の時

足してゼロ



bcc の(hkl)面： $h + k + l =$ 偶数 は出る。= 奇数 は出ない。

fcc の(hkl)面： h, k, l すべて偶数 or 奇数 は出る。それ以外は出ない。

図 3.33 bcc の(100)面は「消滅」する

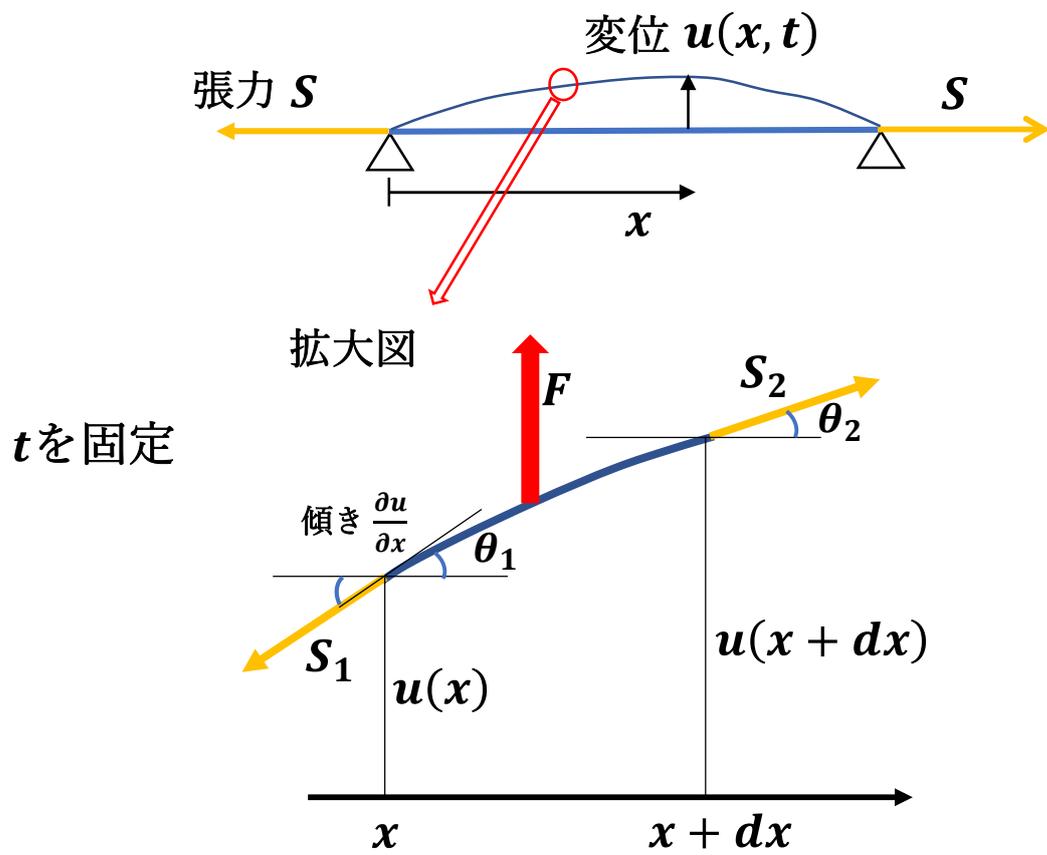
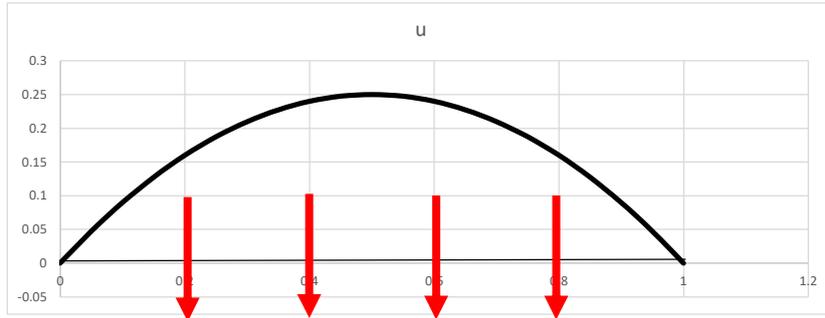


図 3.34 弦の運動

$A > 0$



$$F \propto \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 2A$$

$A < 0$

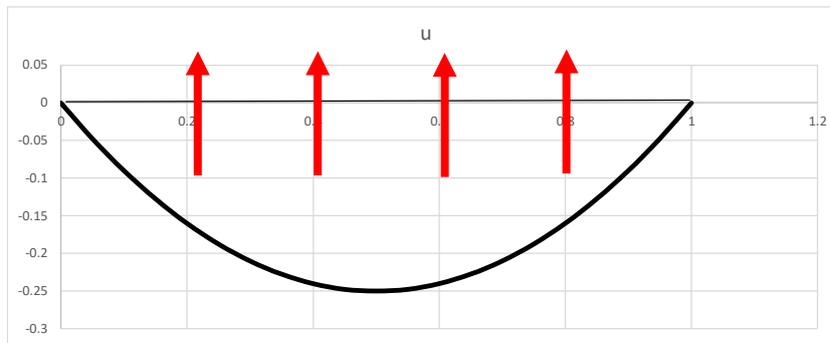
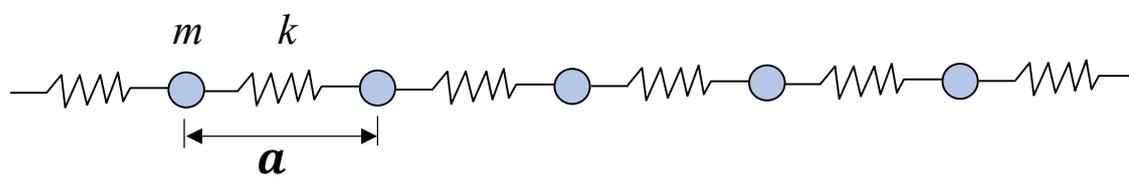


図 3.35 弦の復元力。変位が $u(x) = -Ax(x-L)$ である場合。

質点・ばねモデル



連続体モデル(弦)

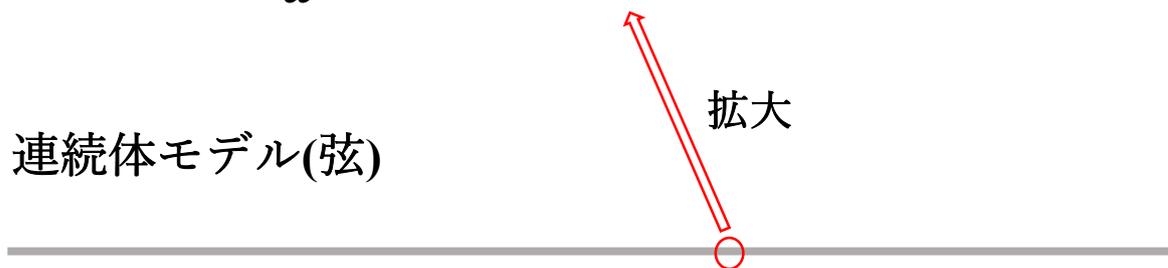


図 3.36 質点・ばねモデルと連続体

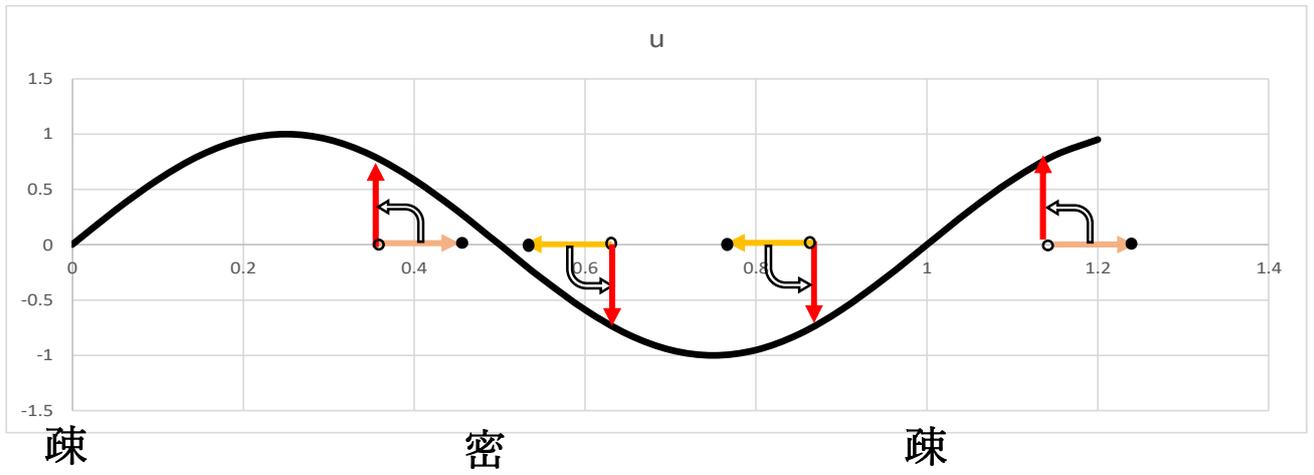
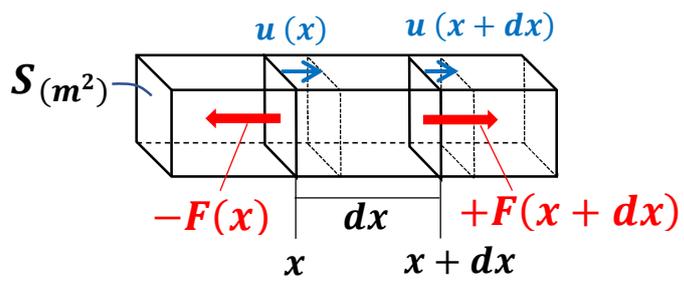


図 3.37 縦波の横波表示(縦方向の変位を 90° 回転して表示)



$$+F(x + dx) = F(x) + \frac{\partial F}{\partial x} dx$$

$$\therefore \text{正味の力} = \frac{\partial F}{\partial x} dx$$

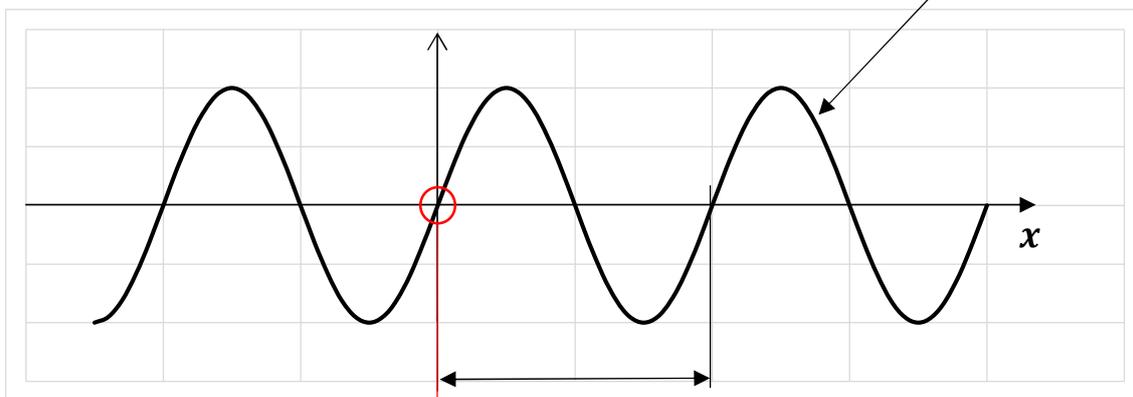
図 3.38 縦波における波動方程式の導出

$$f(x, t) = -\sin\left\{\frac{2\pi}{T}t - \frac{2\pi}{\lambda}x\right\}$$

$T(s)$ で1周期進む



$$f(x, 0) = \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}x\right\}$$



$T(s)$ で1周期振動

$$f(0, t) = -\sin\left\{\frac{2\pi}{T}t\right\}$$

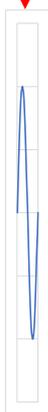


図 3.39 $T[s]$ で1周期 λ だけ正方向に進む波

$\nu \sim \nu + d\nu$ の間にある
振動モード(様式)の数 $Z(\nu)d\nu$

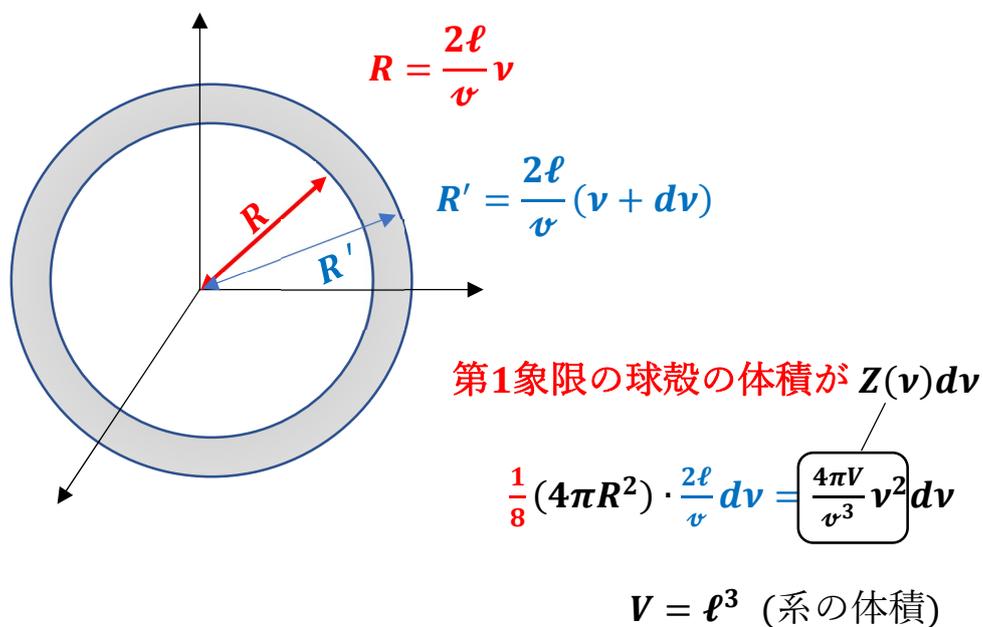
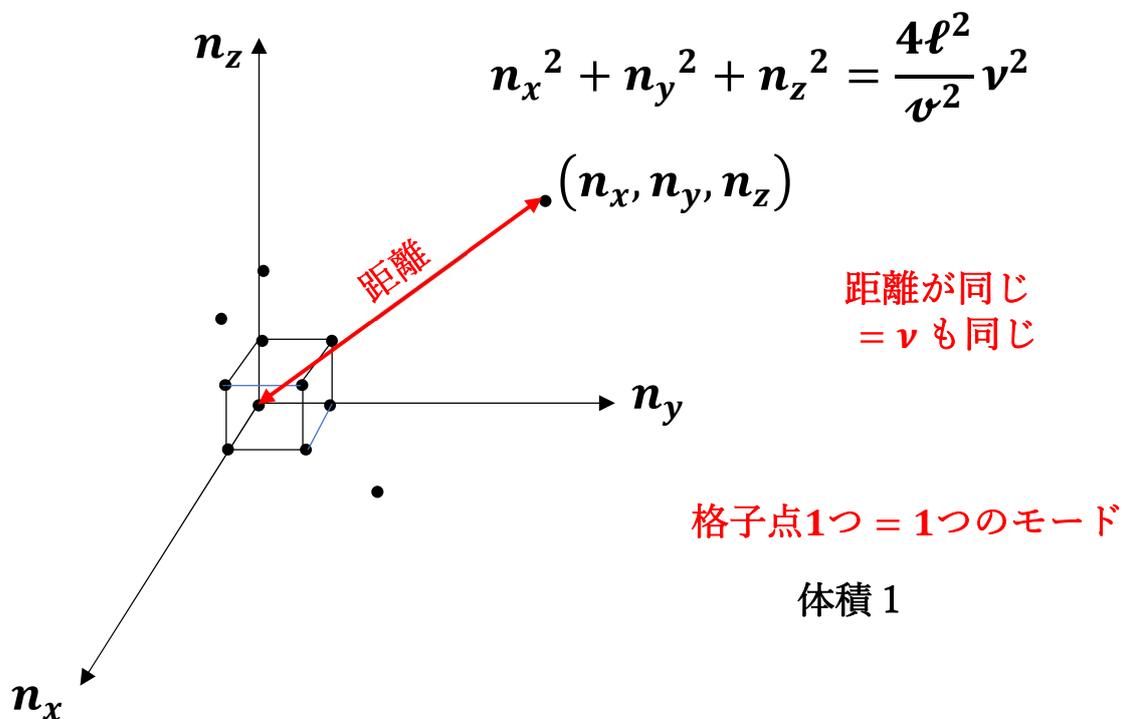
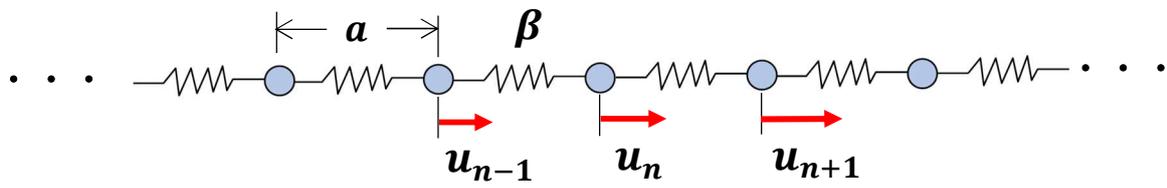


図 3.40 状態密度 $Z(\nu)$ の導出



仮に $u_{n-1} < u_n < u_{n+1}$ として考える。

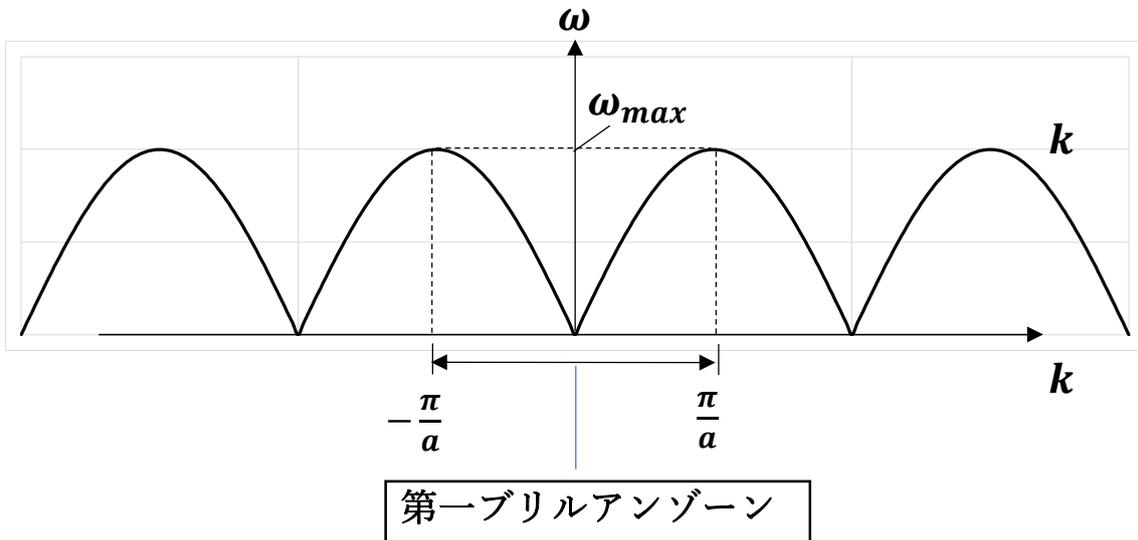
力の大きさは $\beta \cdot (\text{伸び})$

図 3.41 1次元単純格子を構成する原子の連成振動

(a)

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

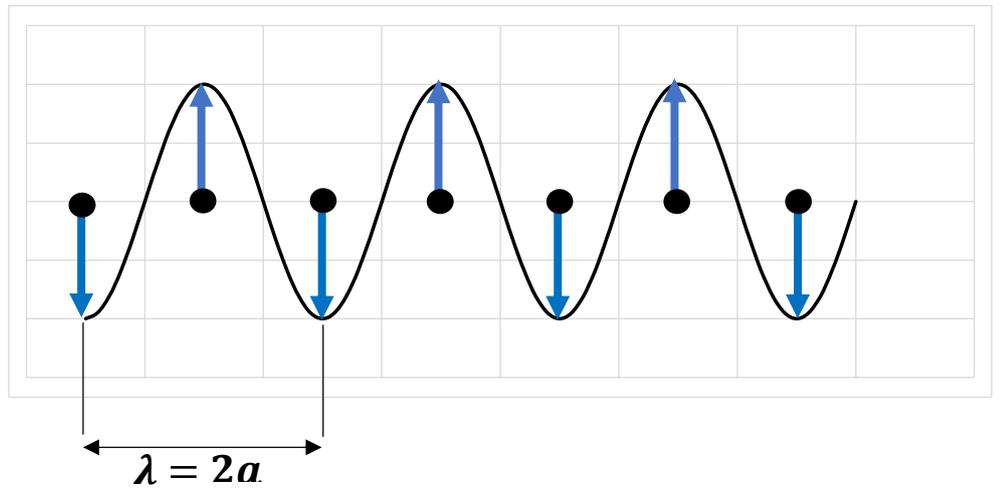
$$\omega_{max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$$



(b)

$$k = \frac{\pi}{a} \quad \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{a}$$

$$\lambda = 2a$$



$$\lambda \rightarrow \infty$$

$$k \rightarrow 0$$

$\omega \propto k$ 連続体

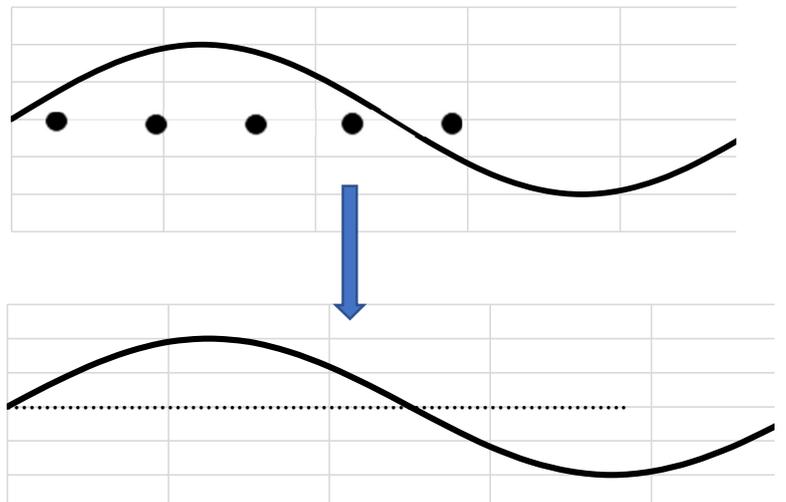
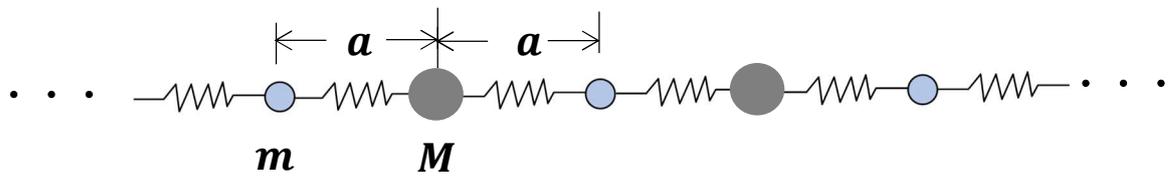


図 3.42 (a)分散関係 $\omega(k)$ と第一ブリルアンゾーン (b)最小の $\lambda = 2a$ と連続体近似



運動方程式をたてる \longrightarrow 同じ 違う

重い原子の変位の波	波長 $\lambda \rightarrow k \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)$	振幅 ξ, η
軽い原子の変位の波	振動数 $\nu \rightarrow \omega (2\pi\nu)$	

図 3.43 単位格子中に質量の異なる 2 個の原子がある場合の格子振動

解の形： $Ae^{-i\omega t+ikx}$

振幅 ξ $x = 2na$

振幅 η $x = (2n+1)a$

(2重のなわ跳びのなわ)



運動方程式に代入して
 ξ, η に関する連立一次方程式

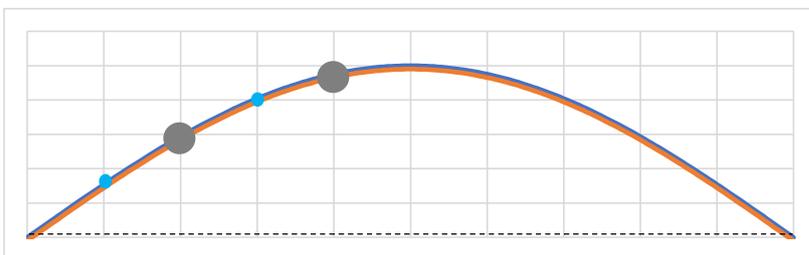
$$a\xi + b\eta = 0$$

$$c\xi + d\eta = 0$$

$\xi = \eta = 0$ は意味がない

$\longrightarrow ad - bc = 0 \longrightarrow \omega(k)$ 分散関係を得る

① 音響モード 折れ曲がり小 \rightarrow 復元力小 $\rightarrow \omega$ 小



② 光学モード 折れ曲がり大 \rightarrow 復元力大 $\rightarrow \omega$ 大

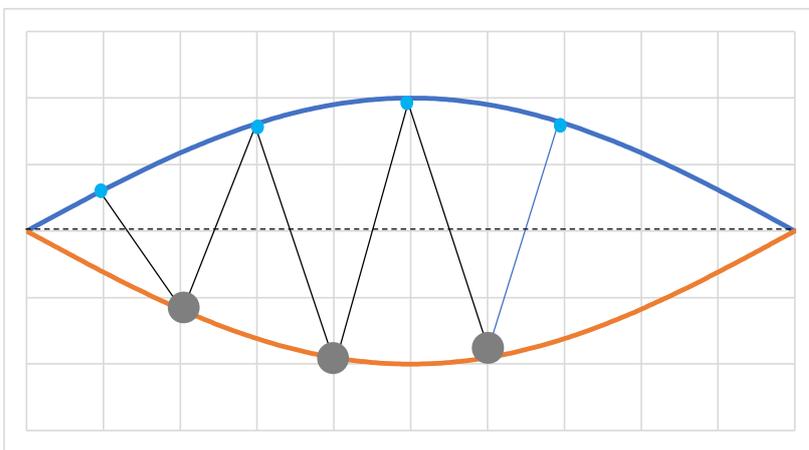
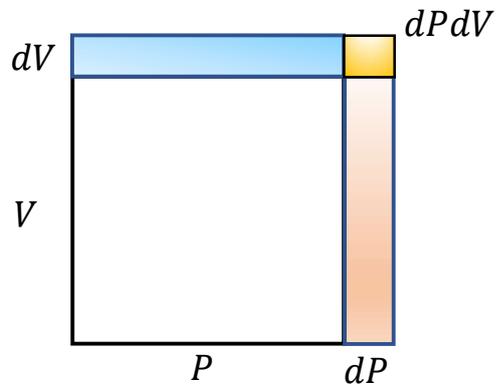


図 3.44 重い原子の波 (振幅 ξ) と軽い原子の波 (振幅 η)、音響モードと光学モード。

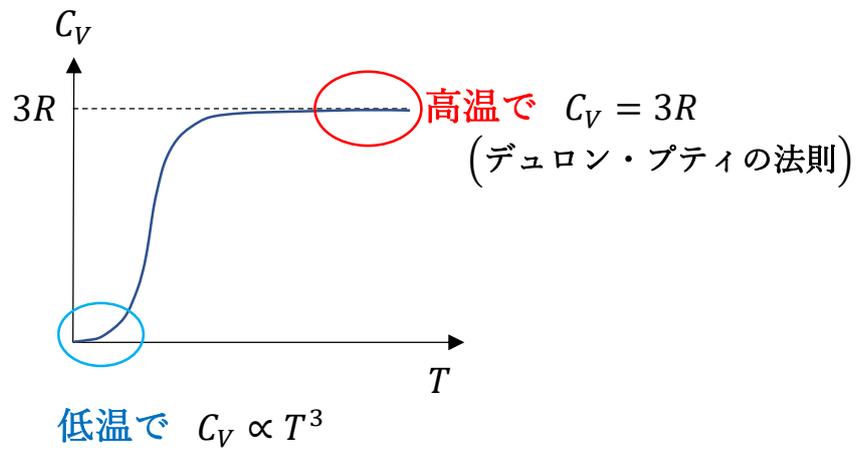


$$\underline{d(PV)} = PdV + VdP + \underline{dPdV}$$

焔の増えた面積

二次の微小量で無視できる

図 3.45 $d(PV) = PdV + VdP$ の計算



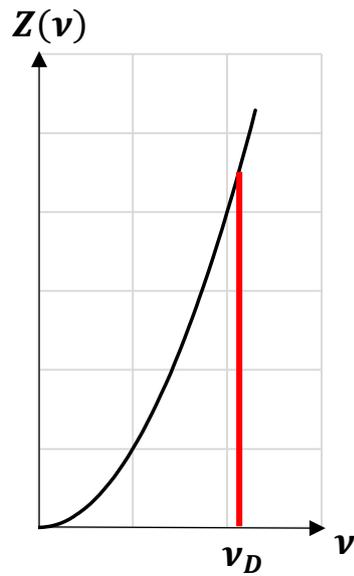
量子効果 $h\nu$ 単位でエネルギーをやりとり
 原子振動 $\nu \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$

図 3.46 固体の比熱の温度変化

弾性体の場合

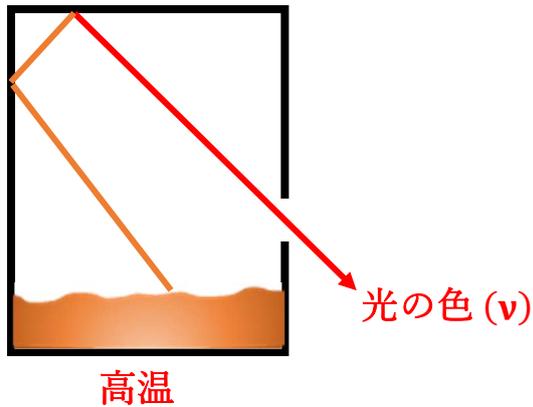
$$Z(\nu) = 4\pi V \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^2} \right) \nu^2$$

$Z(\nu)d\nu$ $\nu \sim \nu + d\nu$ の間にある振動モードの数



$$\int_0^{\nu_D} Z(\nu) d\nu = 3N$$

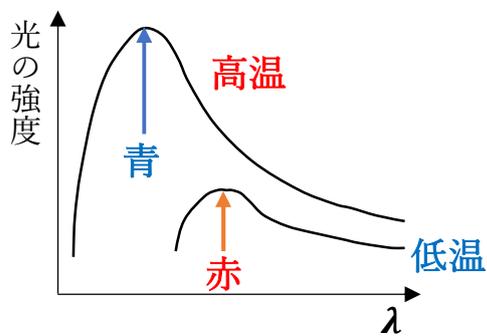
図 3.47 デバイ近似



光 (波) の振動数 ν (ニュー)
 光の色 (ν) から温度を知りたい

古典論では実験を説明できない ➡

$h\nu$ 単位でエネルギーをやりとり
 エネルギー量子 (プランク)



	λ	ν
青	400 nm	高い
緑	500 nm	↕
赤	700 nm	低い

$$\lambda\nu = c$$

図 3.48 炉から出てくる光の色と温度の関係

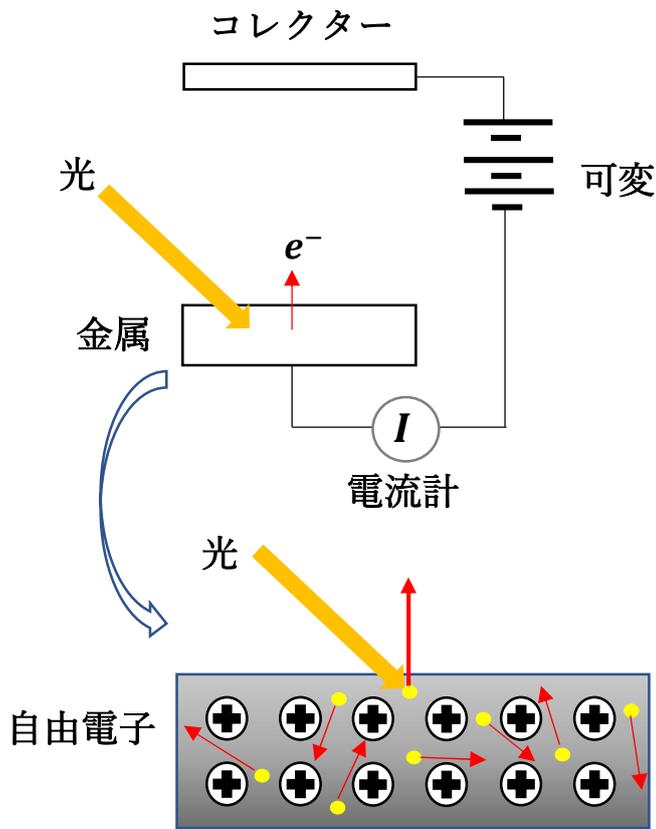
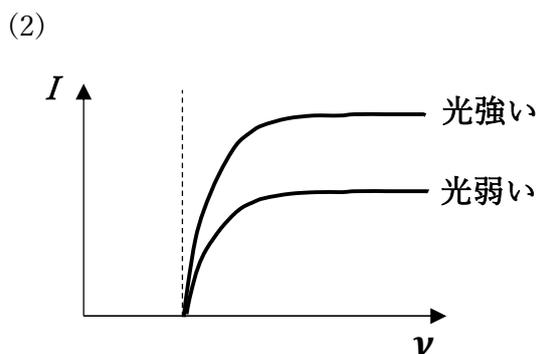
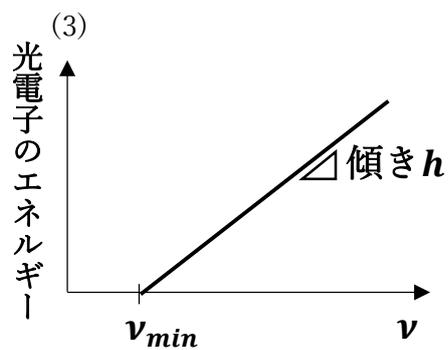
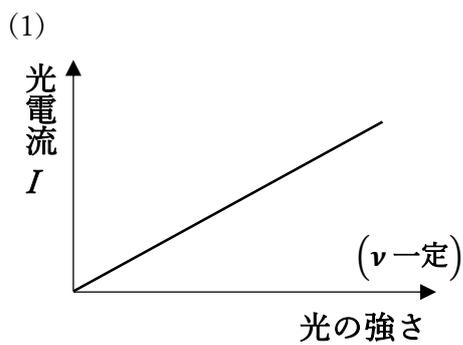


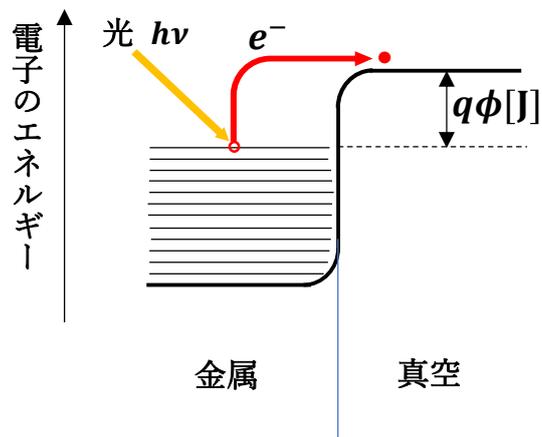
図 3.49 光電効果の測定装置の模式図と実験結果。



(2)(3)は光子 $h\nu$ を考えないと説明できない。



光電子を出す最小に振動数 ν_{min} が存在



$\phi[V]$: 仕事関数

$$q = 1.6 \times 10^{-19}[C]$$

$$q\phi = h\nu_{min}$$

$\nu > \nu_{min}$ のとき

$$E = h\nu - q\phi$$

$q\phi$ を使って外に出る
残りが電子のエネルギー

図 3.50 仕事関数による光電効果の説明。

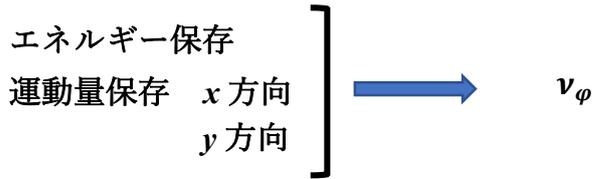
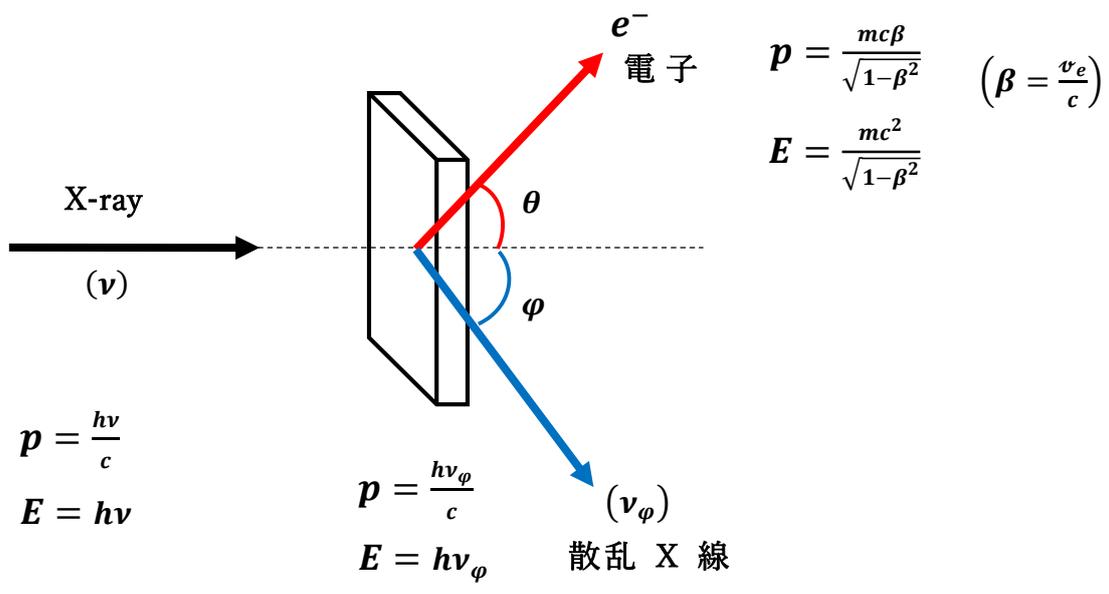


図 3.51 コンプトン効果の模式図

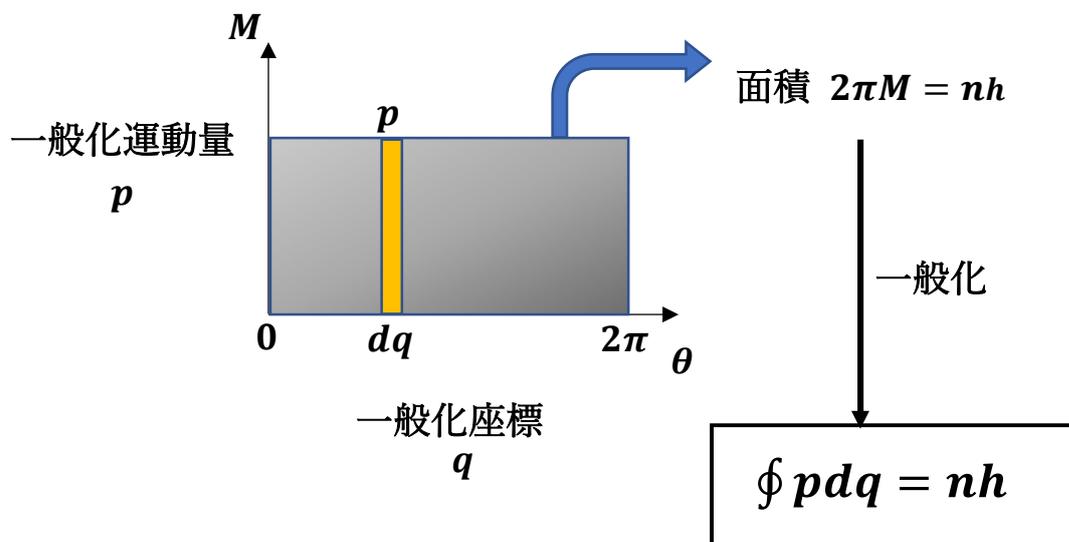
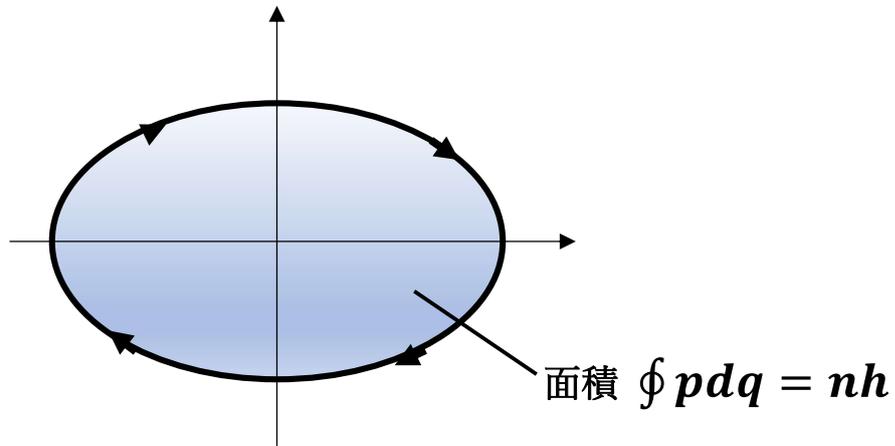


図 3.52 量子化条件の一般化



エネルギー保存則

$$\frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2m}p^2 = E \left(= \frac{1}{2}kA^2 \right)$$

→ 楕円

$$\left(\frac{x}{a}\right)^2 + \left(\frac{y}{b}\right)^2 = 1 \quad (\text{面積 } \pi ab)$$

図 3.53 振動子の量子化

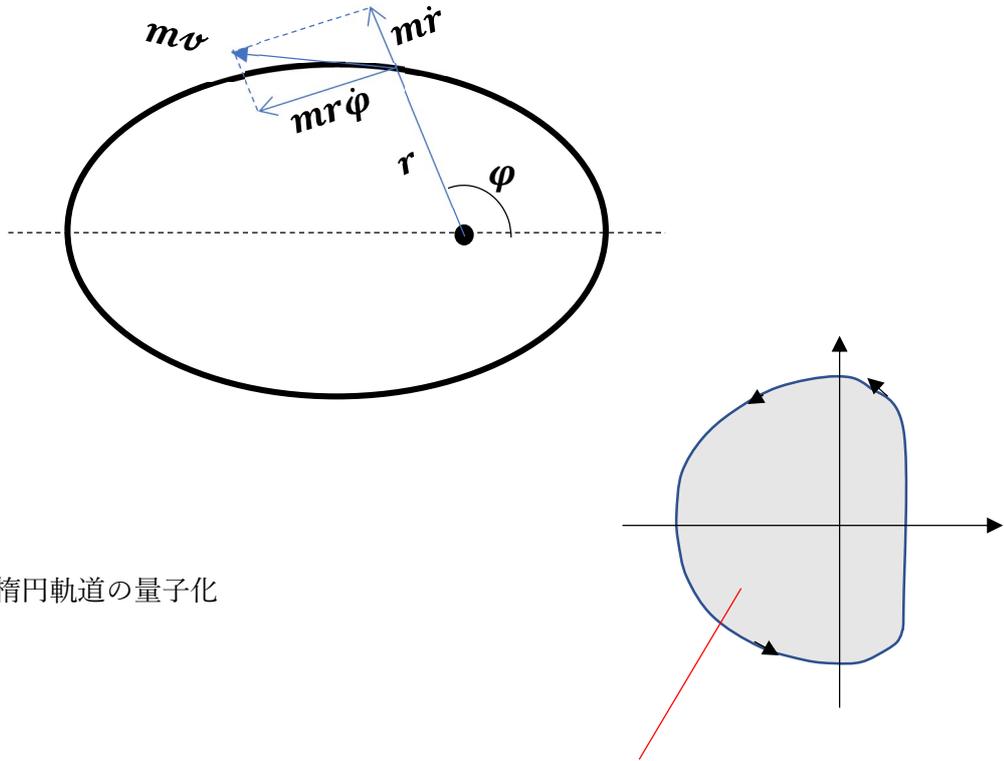
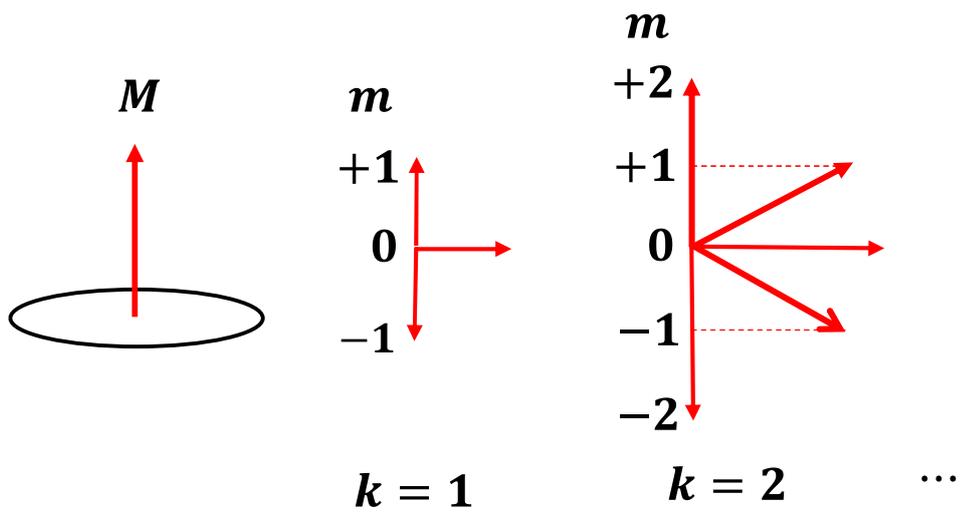


図 3.54 楕円軌道の量子化

面積 $S_r = n'h$

同様に面積 $S_\phi = kh$

→
$$E_n = -\frac{mq^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{(n'+k)^2}$$



(n, k, m) 量子数 \longleftrightarrow 電子の状態

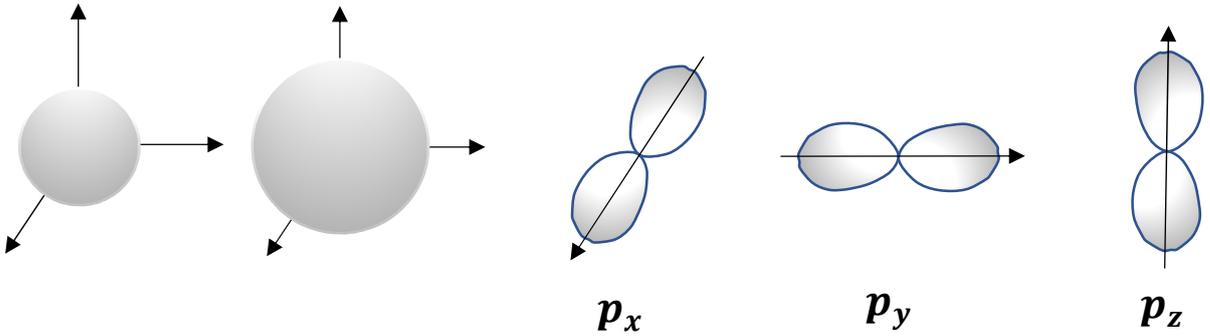
図 3.55 角運動量ベクトルの方向量子化

電子の状態を決める方程式
(シュレーディンガー方程式)

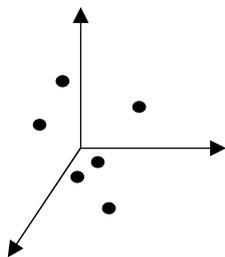
その解を量子数(n, ℓ, m)で表す。

→ 電子軌道

1s軌道	2s軌道	2p軌道(3種類)
$\begin{cases} n = 1 \\ \ell = 0 \\ m = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} n = 2 \\ \ell = 0 \\ m = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} n = 2 \\ \ell = 1 \\ m = -1, 0, +1 \end{cases}$



電子軌道の形 : s, p, d, f, g, ...



電子軌道の二乗が電子存在の確率分布を表す

電子は1個1個粒子として出現

→ 積算すると電子軌道の二乗が現れる

スピン : 電子の内部自由度
磁場をかけると同じ量子数を持つ
電子のエネルギーが分裂

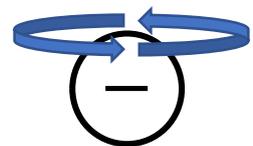
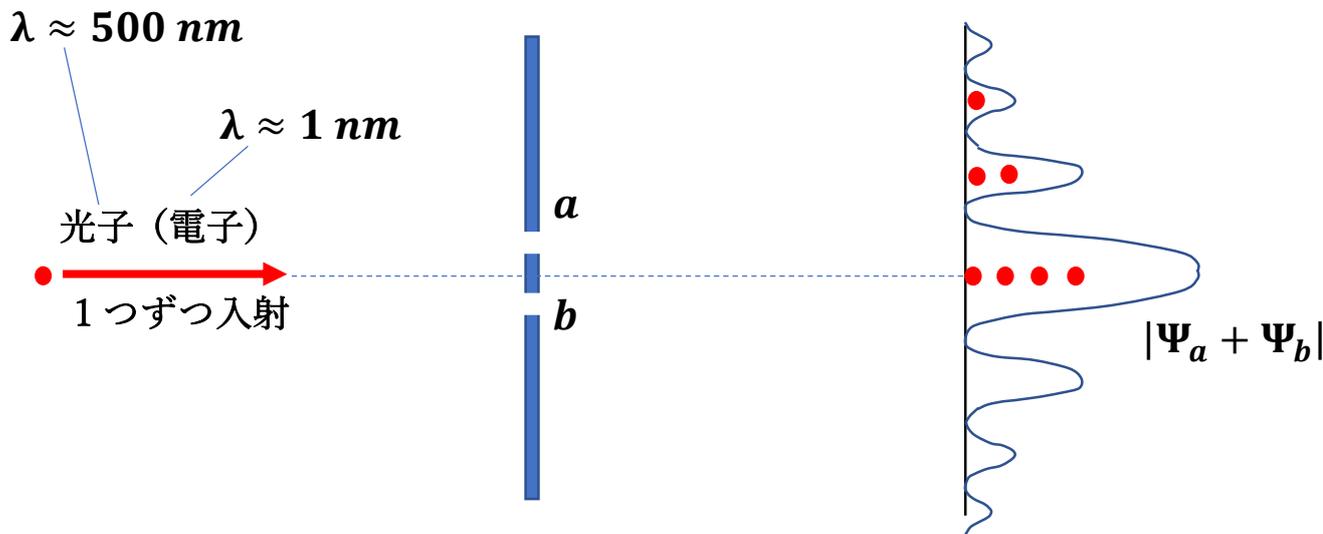


図 3.56 電子軌道の概形

スピンの素朴なイメージ



光子 (電子) は

1個1個粒子として出現

出現場所は確率的にしかわからない

$$|\Psi|^2$$

2重スリット: $|\Psi_a + \Psi_b|^2 \longrightarrow$ 干渉パターン

どちらを通るか明らかにする: $|\Psi_a|^2 + |\Psi_b|^2 \longrightarrow$ 干渉なし

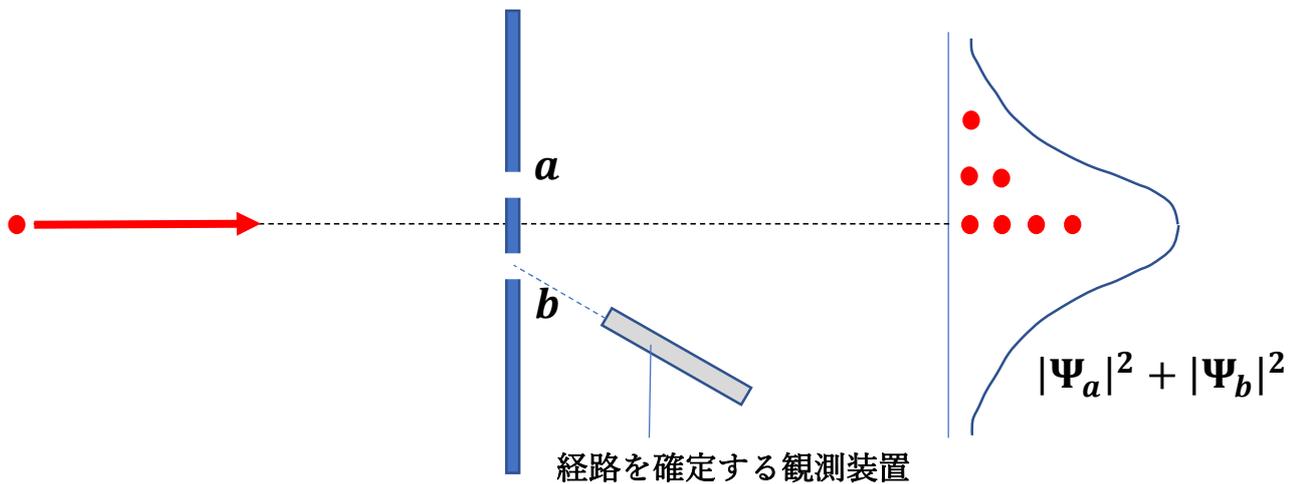


図 3.57 光および電子の波動性・粒子性

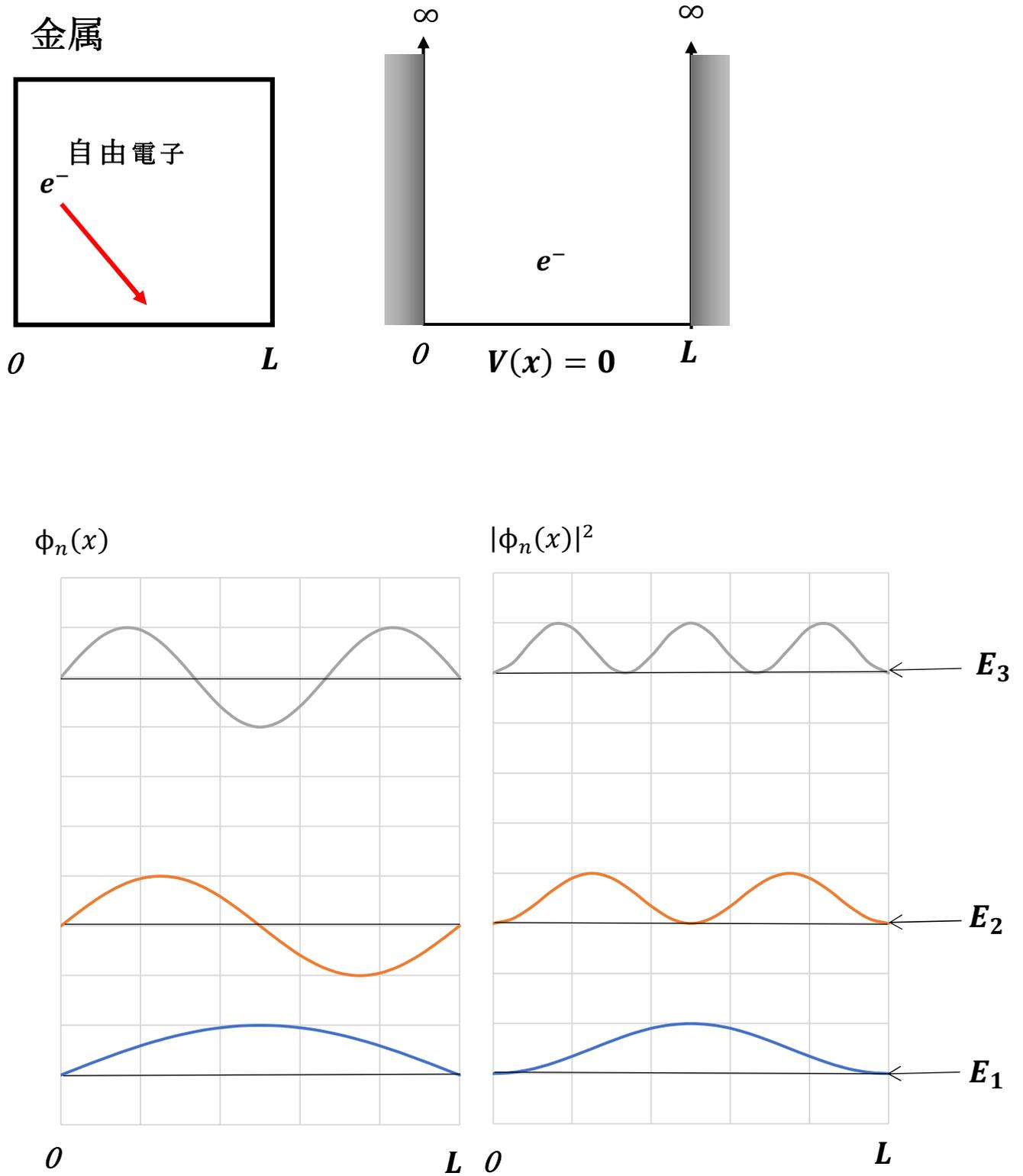


図 3.58 ゼンマーフェルトの金属模型とその解