

第 1 章 原子の構成

1.1 原子を構成する粒子

原子は原子核と電子(e^-)からなり、原子核はさらに陽子(p)と中性子(n)からなる(表 1.1)。陽子と中性子は核子とよばれる。

表 1.1. 電子, 陽子, 中性子の基本的な物理量。

	質量(kg)	電気量(C)	磁気モーメント(J/T)
電子	9.10938×10^{-31}	-1.6022×10^{-19}	9.2848×10^{-24}
陽子	1.67262×10^{-27}	$+1.6022 \times 10^{-19}$	1.4106×10^{-26}
中性子	1.67493×10^{-27}	0	9.6624×10^{-27}

注 1. C: クーロン, J: ジュール(エネルギーの単位), T: テスラ(磁束密度の単位)。

注 2. 磁気モーメントとは磁気双極子の強さのこと。磁気単極子は存在しないので、磁気モーメントが物質の磁氣的性質を表す基本的な量となる。

1.2 元素と原子

原子は電氣的に中性であるため、原子に Z 個の陽子があると、電子も Z 個存在する。この Z を原子番号といい、 Z で分類される各原子を元素という。

陽子や中性子は電子に比べて約 1840 倍の質量をもつため、原子の質量は陽子の個数 Z と中性子の個数 N の和によってほぼ決まる。 $Z+N$ を質量数とよび、記号 A で表す。原子は元素記号の左上に質量数、左下に原子番号を付して表す。

[問 1] $^{235}_{92}\text{U}$ は原子力発電の燃料に用いられる。陽子および中性子の個数はいくらか。

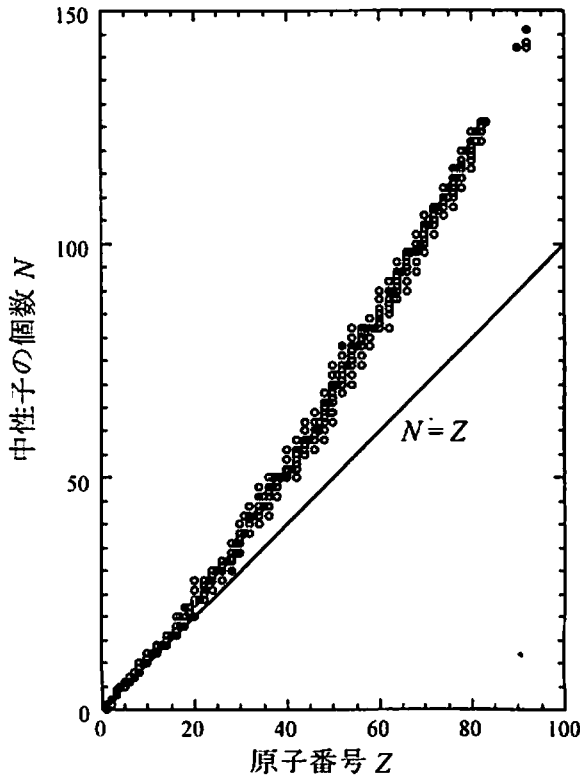
1.3 同位体

陽子の個数が同じで、中性子の個数が異なる原子核(または原子)を同位体という。同位体には安定な安定同位体と不安定な放射性同位体(1.5 参照)がある。

図 1.1. 自然界に存在する同位体における陽子数(Z)と中性子数(N)の関係。

●印は存在比が最も多いものを表す。

- $Z=1\sim19$: N/Z 比はほぼ 1. $Z\geq 20$ では N/Z 比が増大。陽子数が多くなると、原子核内でクーロン斥力が増大し、これを緩和する中性子が必要になるため。
- 放射性元素: 安定な同位体が存在しない元素。 $Z=43$ (Tc: テクネチウム) や $Z\geq 84$ の大部分の元素。



原子の質量は ^{12}C 原子を基準にして定める。

- ^{12}C 原子 1 個の質量の $1/12$ を原子の質量の単位とする。この単位を原子質量単位 (amu) といい、
 $1 \text{ amu} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。すなわち、 ^{12}C 原子 1 個の質量は 12 amu 。
- 12 g の ^{12}C に含まれる原子の数をアヴォガドロ定数と定義し、その値は 6.0221×10^{23} 。また、アヴォガドロ定数と同数の単位粒子 (原子、分子、イオン等) を含む系の物質量を 1 mol と定義する。
 すなわち、 ^{12}C 原子 1 mol の質量は 12 g 。

自然界に存在する元素はいくつかの同位体を含むため、その存在比で加重平均した原子質量 (または 1 mol 当りの質量を g 単位で表した量) を原子量という。

[問 2] Ar と K の同位体の相対質量と存在比を下表に示す。これらの元素の原子量を求めよ。

	原子質量	存在比 (%)		原子質量	存在比 (%)
^{36}Ar	35.968	0.34	^{39}K	38.964	93.26
^{38}Ar	37.963	0.06	^{40}K	39.964	0.01
^{40}Ar	39.962	99.60	^{41}K	40.962	6.73

1.4 原子核の安定性

原子の質量は、陽子、中性子、電子の質量の単純な和にはならない。次式で定義される量を質量欠損という。

$$\Delta M = Z(m_p + m_e) + (A - Z)m_n - M \quad (1.1)$$

ここで、 m_p , m_n , m_e は陽子、中性子、電子の質量、 M は原子の質量を表す。質量とエネルギーの等価性より、質量欠損は原子核の結合エネルギー E に相当する。

$$E = \Delta M c^2 \quad (1.2)$$

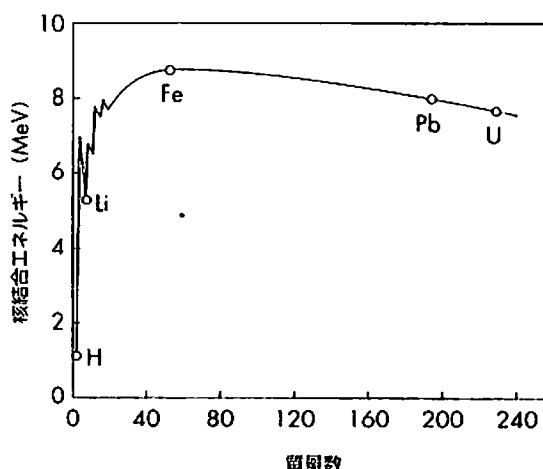
ここで、 c は真空中の光の速さ ($= 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$) を表す。原子核の結合エネルギーとは、陽子と中性子が結合して原子核を形成する際に放出されるエネルギーを表す。

[問 3] ^4He 原子の質量は 4.00260 g/mol である。表 1.1 を参照して、この原子の質量欠損 ΔM を $[\text{g/mol}]$ で求めよ。また原子核の結合エネルギー E を求めよ。なお、アヴォガドロ定数は、 $6.0221 \times 10^{23} / \text{mol}$ である。

図 1.2. 自然界に存在する同位体における質量数 A と核子 1 個当たりの結合エネルギー E との関係。

$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ J}$ 。

- E は $A=20$ くらいまで急激に増加し、 ^{56}Fe で極大。その後、徐々に減少する。
- 大雑把に言えば、軽い原子核は融合することで、また重い原子核は分裂することで、最終的には最も安定な Fe に変わる。



「物性化学」 小島・下井編 (講談社) より。

1.5 放射性同位体の半減期(参考)

放射性同位体は自発的に放射線(α線, β線, γ線)を放出する. 放射性同位体 A が崩壊して B が生成する過程を考えよう.



B が生成する速度は A が消費される速度に等しい. また B が生成する速度は A の濃度に比例すると仮定すると, 次式が成り立つ.

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (1.3)$$

ここで, $[A]$, $[B]$ は A, B の濃度, t は時間, k は比例定数を表す. 変形すれば,

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad (1.4)$$

となり, 両辺を積分して,

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t kdt \text{ より, } [A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (1.5)$$

となる. ここで, $[A]_0$ は $t=0$ における A の濃度を表す. 濃度が半分になる時間を半減期($\tau_{1/2}$)という.

$$\frac{1}{2}[A]_0 = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}} \text{ より, } \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (1.6)$$

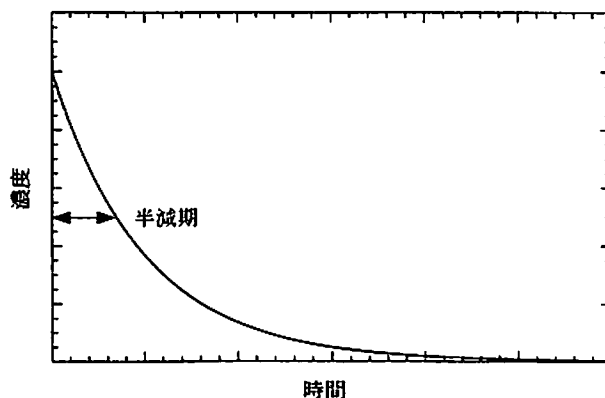


図 1.3. 反応生成物の濃度の時間変化.

例. ^{14}C による年代測定.

木造の遺跡の年代を割り出すには, 以下の核反応を利用する.



^{14}C は大気上層で窒素原子が宇宙線にさらされることによって生成する($^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + ^1_1\text{H}$). 生きた木は ^{14}C を含む二酸化炭素を生命活動によって取り込む. しかし伐採により木が生命活動を停止すれば, 大気を細胞内に取り込むことがなくなるため, 当初, 木に含まれていた ^{14}C は 1000 年後には 88.6%, 5730 年後には 50.0% に減少する. 逆に言えば, 遺跡の材木中に含まれる ^{14}C 濃度を測定すれば, 木が材木になった年代が判る. ただし, ^{14}C 濃度は今も昔も変わらないことを前提としているため, 不確定さは残る.

問題解答

[問 1] $Z=92$ より, 陽子の数は 92 個. $N=A-Z=235-92$ より, 中性子の数は 143 個.

[問 2] $\text{Ar} : 35.968 \times 0.0034 + 37.963 \times 0.0006 + 39.962 \times 0.9960 = 39.95$. 同様に, $\text{K} : 39.10$.

注. 一般に原子番号とともに原子量は大きくなるが, この間のように例外もある.

[問 3] (1.1), (1.2) 式に代入して, $\Delta M = 0.03035 \text{ g/mol}$, $E = 2.728 \times 10^{12} \text{ J/mol}$.

注. $2p + 2n + 2e^- \rightarrow \text{He}$ において各粒子が独立して存在するよりも, He 原子を形成した方が安定になる. すなわち, この核融合反応が進行すると, エネルギー E が熱として放出される.

なお, $\text{He}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{He}$ の反応で放出される熱は高々 $7.6 \times 10^6 \text{ J/mol}$ なので, 上記の値のほとんどは原子核の生成による.

参考 原子力発電

■核燃料

表 1.2. U の同位体と存在比.

同位体	存在比 (%)	原子質量 (amu)
^{234}U	0.0055	234.040947
^{235}U	0.7200	235.043925
^{238}U	99.2745	238.050786

ウラン鉱石

↓ 精錬(鉱石を硫酸などで溶解して U を取り出す)

イエローケーキ

↓ 転換(固体 U を気体 UF_6 に変える)

六フッ化ウラン

↓ 濃縮(^{235}U と ^{238}U の質量の違いを利用して分離. 遠心分離・ガス拡散法など)

^{238}U (96~97 %) + ^{235}U (3~4 %), 残り(^{238}U (~100 %)) : 劣化ウラン)

↓ 再転換(UF_6 を粉末状 UO_2 に変える)

酸化ウラン

↓ 成形加工

酸化ウランペレット(核燃料)

↓ 軽水炉(低速の中性子を使用)

使用済核燃料

^{235}U + ^{238}U + ^{239}Pu (~1%) + 核分裂生成物

Memo プルトニウム

- ・ ^{239}Pu の半減期(α 崩壊) : 2.41×10^4 年.
- ・ 原子炉で多量につくられる.
- ・ 元素中で最も毒性が高い物質.
- ・ 強力な発ガン物質.

(1) プルサーマル

使用済核燃料

↓ 再処理(^{235}U と ^{239}Pu を取り出す)

ウラン・プルトニウム混合酸化物

軽水炉(熱中性子すなわち低速の中性子を使用)

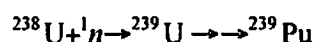
(2) 高速増殖炉

使用済核燃料

↓ 再処理(^{235}U と ^{239}Pu を取り出す)

ウラン・プルトニウム混合酸化物

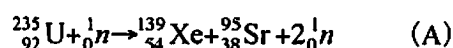
高速増殖炉(高速の中性子を使用)



によって, ^{239}Pu が反応前より増える(増殖)

■核反応とエネルギー

軽水炉で生じる代表的な反応(図 1.4 参照) :



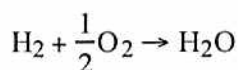
反応(A)では, 質量[g/mol]は以下のように変化する.

	$^{235}_{92}\text{U}$	${}^1_0\text{n}$	$^{139}_{54}\text{Xe}$	$^{95}_{38}\text{Sr}$	$2{}^1_0\text{n}$	
質量	235.0439	1.0087	138.9188	94.9205	2×1.0087	
合計	236.0526		235.8567			$\Delta m = 0.1959$

相対性理論によれば, 質量の減少分(Δm)がエネルギーに変わるため,

$$E = \Delta mc^2 = 0.1959 \times 10^{-3} \times (2.998 \times 10^8)^2 = 1.76 \times 10^{13} \text{ J}$$

となる. これは, 水素の燃焼反応,



で得られるエネルギー ($E=2.86 \times 10^5 \text{ J/mol}$) の何と 6.2×10^7 倍に等しい。重さで換算すれば、U 1g で得られる核エネルギーは水素 530 kg の燃焼熱に相当する。

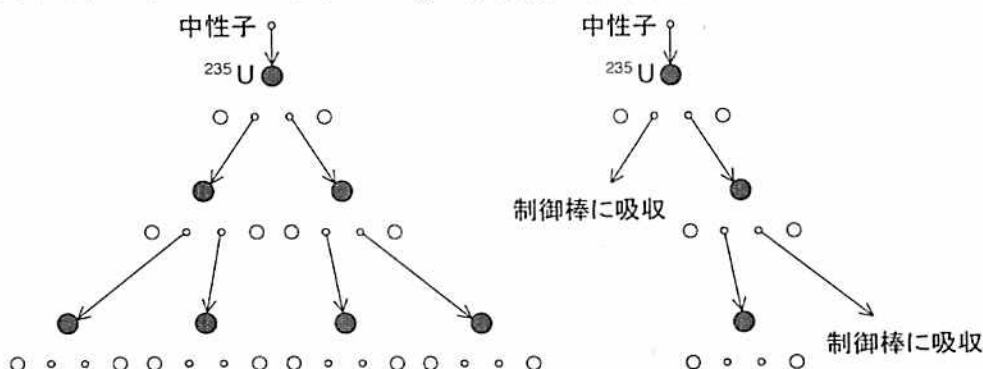


図 1.4. 爆発的連鎖反応(左)と制御された連鎖反応(右)。

■原子力発電

表 1.3. 軽水炉と高速増殖炉。

	軽水炉	高速増殖炉
燃料	^{235}U	^{239}Pu
制御棒(中性子を吸収)	ホウ素など	ホウ素など
減速剤(中性子を減速)	水, グラファイトなど	不要
冷却剤(熱を外部に運搬)	水など	ナトリウムなど

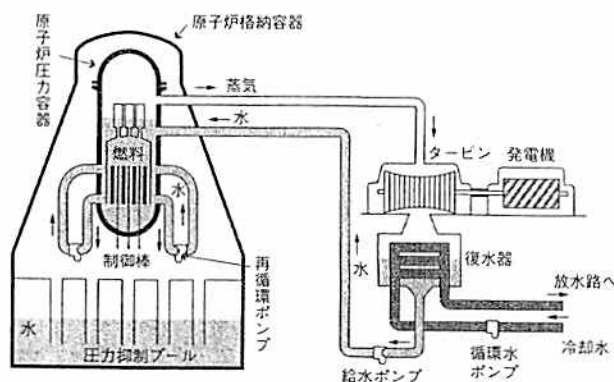


図 1.5. 軽水炉の基本構成。

「原発革命」古川和男著(春秋新書)より。

■原子力発電の歴史

- 1953. 12 アイゼンハワー米大統領が国連総会で原子力の平和利用推進の演説
- 54. 3 日本初の原子力予算 2 億 3500 万円が国会で急浮上
- 3 ビキニの水爆実験で第五福竜丸が被曝
- 55. 8 ジュネーブで第 1 回原子力平和利用国際会議
- 12 原子力基本法が制定される
- 56. 1 原子力委員会が発足
- 3 日本原子力産業会議が設立される
- 5 科学技術庁が発足
- 6 日本原子力研究所がスタート
- 57. 8 原研第 1 号炉が「臨界」
- 63. 10 原研の動力試験炉が初の発電。その日が「原子力の日」となる
- 66. 7 日本原子力発電会社の東海原発が初の商業用発電開始
- 69. 6 原子力船「むつ」が進水式
- 73. 8 四国電力伊方原発の建設をめぐる初の訴訟
- 74. 9 「むつ」が洋上試験で放射線漏れ
- 75. 8 京都で「反原発全国集会——生存をおびやかす原子力」開く
- 77. 4 高速増殖実験炉「常陽」が臨界
- 9 茨城県東海村の核燃料再処理工場をめぐる日米紛争ようやく解決
- 78. 11 オーストリアで国民投票、完成直後の原発を凍結。のちに解体
- 79. 3 アメリカのスリーマイル島原発で事故
- 80. 3 スウェーデンで国民投票、脱原発へ踏み出す
- 81. 8 日本原電、敦賀原発で放射能漏れ事故
- 86. 4 ソ連(当時)のチェルノブイリ原発で事故
- 87. 11 イタリアで国民投票、新規の原発建設禁止へ
- 89 カリフォルニア州サクラメントで住民投票、操業中のランチェコ原発の運転停止へ
- 90. 9 スイスで 10 年間、新規原発の建設禁止
- 91. 1 ドイツが原発の新規建設を禁止
- 94. 4 動燃、高速増殖原型炉「もんじゅ」臨界
- 95. 12 「もんじゅ」で事故
- 97. 3 動燃、東海再処理施設で事故と事故隠し
- 6 フランスが高速増殖実証炉スーパーフェニックスの廃止を表明
- 7 日本の原発 53 基、総発電容量 4500 キロワットに
- 99. 2 東京電力で原発の発電量が火力発電を超える
- 9 東海村のウラン加工工場で臨界事故

科学事件」柴田鉄治著(岩波新書)より。

第2章 原子と電子

2.1 電磁波と太陽光

電磁波は電場と磁場が振動しながら空間を伝わる波である。波長 λ 、振動数 ν 、速さ c の間には、 $c=\lambda\nu$ の関係がある。また、電磁波は光子と呼ばれる粒子の集まりである。光子は質量0、エネルギー $h\nu$ 、進行方向に運動量 $h\nu/c$ をもつ。

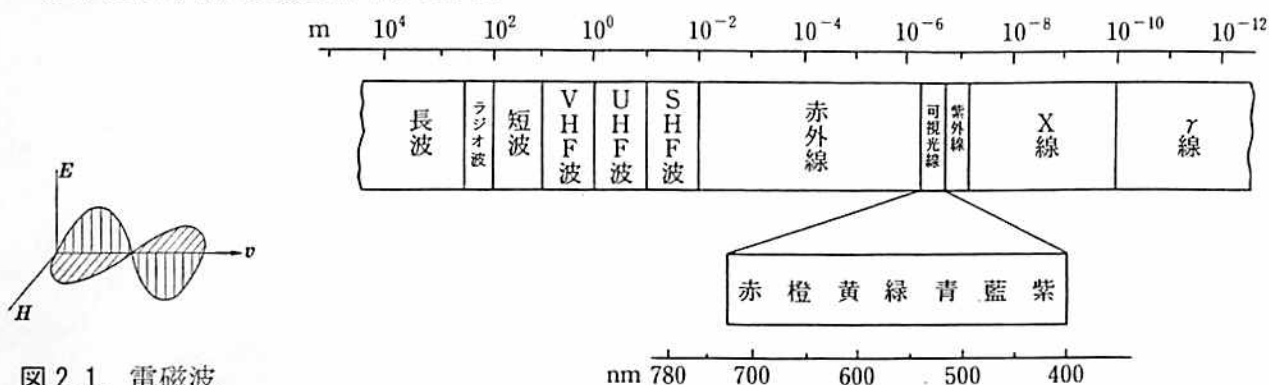


図 2.1. 電磁波.

表 2.1. 可視光の色と補色.

波長(nm)	色	補色
380~400	すみれ	黄緑
400~435	紫	緑
435~480	青	黄
480~490	緑青	橙
490~500	青緑	赤
500~560	緑	紫
560~580	黄緑	すみれ
580~595	黄	青
595~650	橙	緑青
650~780	赤	青緑

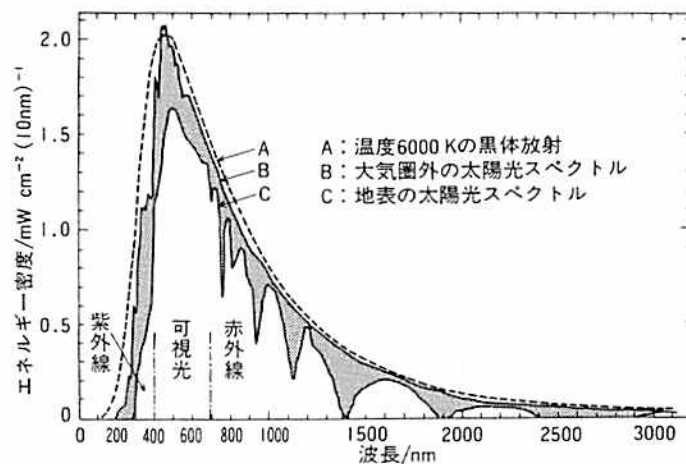


図 2.2. 太陽光(白色光)の波長分布.

2.2 水素原子の発光スペクトル

水素の気体を放電させると、特定の波長をもつ光が放出される。

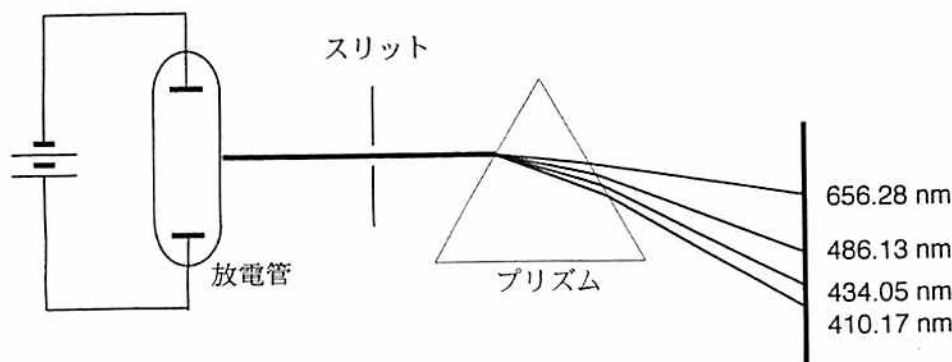


図 2.3. 水素原子の発光スペクトル.

Balmer は最初の 4 本の輝線の波長 λ が次式で表されることを見出した(1885 年)。

$$\lambda = 364.7 \times \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ [nm]} \quad (n=3, 4, 5, 6) \quad (2.1)$$

Rydberg は波長の逆数すなわち波数 $\bar{\nu}$ をとって次式の形に一般化した(1890 年)。

Rydberg の式：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.2)$$

ここで、 R はリュドベリ定数 ($=1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$)、 m, n は $m < n$ の正の整数である。式(2.2)を満たす一群の発光を系列といい、発見者の名前をとって、Lyman 系列 ($m=1$)、Balmer 系列 ($m=2$)、Paschen 系列 ($m=3$)、Brackett 系列 ($m=4$) と呼ばれる。

[問 1] Balmer 系列において最初の 4 本の輝線はどのような色をしているか。可視光の波長と色の関係は表 2.1 を参照。

2.3 水素原子と Bohr 理論

Rutherford は α 粒子(${}^4_2\text{He}$ の原子核)の散乱実験から、原子が重くて小さい原子核とその周りで回転運動する電子からできていることを示した(1910 年)。

この原子模型に基づいて、まず古典論の枠内で水素原子内の電子の運動を考えてみよう。図 2.4 に示したように、原子核(陽子)は原点に固定し、電子は半径 r の円周上を速度 v で回転するものとする。陽子は $+e$ の電荷をもち、電子は $-e$ の電荷をもつので、電子が原子核から受けるクーロン引力は、

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

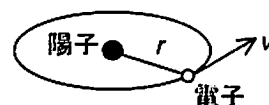


図 2.4. 水素原子。

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率である ($1/4\pi\epsilon_0 = 9.0 \times 10^9 \text{ [Nm}^2\text{C}^{-2}]$)。また電子の円運動に伴う遠心力はこのクーロン引力と逆方向を向き、その大きさは、

$$\frac{m_e v^2}{r} = m_e r \omega^2$$

ここで、 m_e は電子の質量、 $\omega (=v/r)$ は角速度を表す。したがって、クーロン引力と遠心力が釣り合う条件は次式で与えられる。

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} = m_e r \omega^2 \quad (2.3)$$

このとき、全エネルギー E は、運動エネルギー T と位置エネルギー V の和であるから、

$$E = T + V = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2.4)$$

となる。

このような釣り合いの条件が満たされると、電子は原子核の周りで安定した円軌道を描くように見えるが、実はそうではない。電磁気学によると、円運動する電子はその回転振動数 $\nu (= \omega/2\pi)$ の電

磁波を出してエネルギーを失うからである。その結果、

ある回転半径での円運動→電磁波の放出→全エネルギーの減少→回転半径の減少→
という連鎖の末に、電子は原子核と合体してしまう。つまり、水素原子は安定に存在することができない。また、この過程で回転半径は連続的に小さくなるから、水素原子から放出される電磁波の振動数も(したがって波長も)連続的に変わる。これは図 2.3 の実験結果とは相容れない。

この古典論では説明できなかった問題に解答を与えたのが Bohr である。彼は次の 2 つの仮定を設けた。

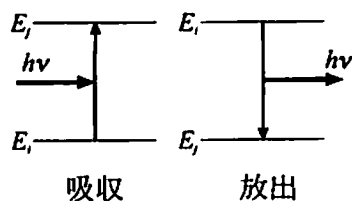
仮定 1 電子の角運動量は不連続的な値しかとることができず、次の関係を満たす場合に限られる。

$$m_e v r = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (2.5)$$

ここで、 n は量子数と呼ばれる。この状態(定常状態という)では、電子は円運動しているにもかかわらず、電磁波を放出しない。

仮定 2 電子がエネルギー E_i の定常状態から、エネルギー E_j の定常状態に移るとき、電磁波を放出または吸収する。このとき、次式が成り立つ。

$$|E_j - E_i| = h\nu \quad (2.6)$$



このように仮定すると、(2.3)、(2.5)式から、円軌道の半径は、

$$r_n = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} n^2 \quad (2.7)$$

$n=1$ のときの半径 r_1 を Bohr 半径といい、記号 a_0 で表す。

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = 0.0529 \text{ nm} \quad (2.8)$$

(2.7)式から、電子が許される円軌道の半径は、 $r_1 = a_0$, $r_2 = 4a_0$, $r_3 = 9a_0$, ----と離散的になる。また(2.4)、(2.7)式より、水素原子のエネルギーは、

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -13.606 \times \frac{1}{n^2} \text{ eV} \quad (2.9)$$

となり、不連続になる。さらに、(2.6)、(2.9)式より、

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_i - E_j}{hc} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (2.10)$$

を得る。これを(2.2)式と比較すると、リュドベリ定数は、

$$R = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} = 1.0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (2.11)$$

となり、理論値と実測値が極めてよく一致する。

図 2.5 に水素原子のエネルギー準位とスペクトルの系列を示す。エネルギーの最も低い $n=1$ の状態を基底状態、 $n \geq 2$ の状態を励起状態という。なお、 $n=\infty$ では、水素原子はイオン化状態にある。このとき、電子は原子核から無限遠方に離れて静止しているため、電子の運動エネルギーと位置エネルギーはともに 0 になり、したがって全エネルギーも $E_\infty = 0$ になる。

以上のように、Bohr 理論は水素原子のスペクトルを見事に説明したが、電子を 2 個以上もつ原子には適用できないことが欠点である。これはその後発展した量子力学によって解決された。

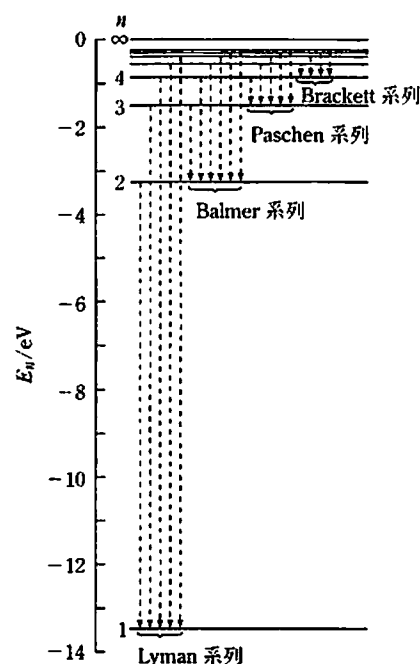


図 2.5. 水素原子のエネルギー準位.

〔問 2〕 $n=1$ および $n=2$ の状態にある水素原子のイオン化エネルギー I_1 , I_2 を求めよ。

問題解答

〔問 1〕 $\lambda=656.5 \text{ nm}$ (赤色), 486.3 nm (緑青色), 434.2 nm (紫色), 410.3 nm (紫色)。

〔問 2〕 $I_1 = E_\infty - E_1 = 13.606 \text{ eV}$, $I_2 = E_\infty - E_2 = 3.402 \text{ eV}$ 。

参考 1 光と物質の色

物質の色は光と密接な関係がある。われわれが感じるのは可視光であるが、物質の色の起源は以下の 4 つに分けられる。

■発光

物質に熱、電気、光などのエネルギーを外部から与えると、物質から光が放出される。ある。放射、輻射ともいう。

- ・ 単一の波長をもつ光 (単色光という) が放出されたとき、光の波長と物質の色の間には対応関係が成り立つ (表 2.1 参照)。

例. Na を炎の中に入れると、 $589.0, 589.6 \text{ nm}$ の光が放出されて黄色く輝く。

- ・ 複合色の場合には、物質の色から波長を推定することは困難である。

例. 赤色光と緑色光が混じれば黄色く見える。また太陽光のように様々な波長の光が混じると白色に見える。

- ・ 黒体放射 (参考 2 参照)

■透過

太陽光 (白色光) が吸収されることなく物質を透過すると、物質は透明に見える。

例. ダイヤモンド。

■反射(散乱)

太陽光(白色光)が吸収されことなく物質で反射されると、物質は白色に見える。

- Rayleigh 散乱：大気中の水滴や塵などの微粒子によって光が散乱される現象。

散乱強度は波長の 4 乗に逆比例する。空が青く見えるのは、波長の短い青い光が大気中の微粒子によって散乱されて地表に到達するからである。また夕日が赤く見えるのは、太陽光が大気中を長い距離通過するとき、波長の短い青い光はその途中で散乱してしまい、波長の長い赤い光が残るため。

■吸収

太陽光(白色光)の内、ある波長の光が物質に吸収されると、その光の色の補色を物質の色として感じる(表 2.1 参照)。

例. β カロテンは波長 400-500 nm (吸収極大は ~ 450 nm) の光を吸収する。ニンジンが橙色に見えるのはこの吸収のためである。

例. グラファイトのようにあらゆる波長の光を吸収する物質は黒く見える。

参考 2 黒体放射

物質が一定温度に保たれているとき、物質から電磁波が放出される現象。

Planck の放射法則(1900 年)：

$$E(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

h ：プランク定数($=6.63 \times 10^{-34}$ Js)

k ：ボルツマン定数($=1.38 \times 10^{-23}$ JK $^{-1}$)

c ：真空中での光の速さ($=3.00 \times 10^8$ ms $^{-1}$)

T ：絶対温度

$\exp x = e^x$

電子励起

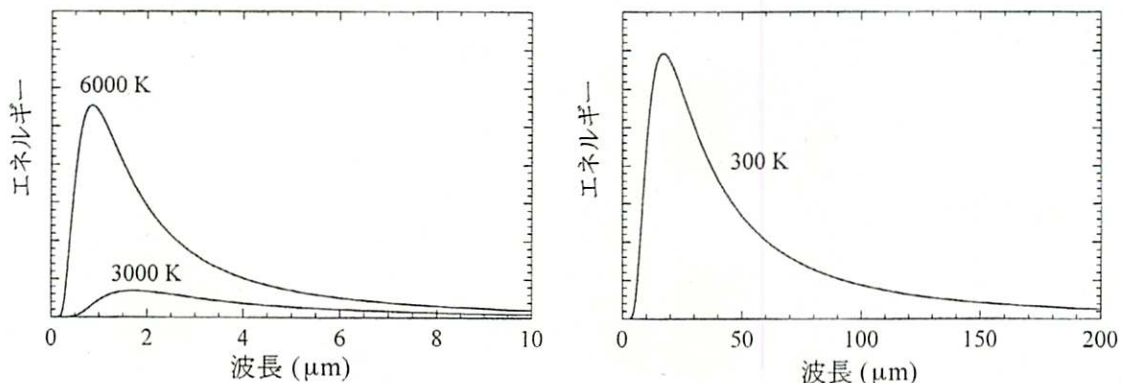


図 2.6. 絶対温度 T の物質から放射される電磁波の波長分布(右図の縦軸は 10000 倍に拡大されている)。

- 太陽の表面温度は約 6000 K. 太陽光には紫外光, 可視光, 赤外光が含まれる(図 2.2).
- 地球の表面温度が 300 K とすれば, 地球は赤外光の形でエネルギーを宇宙に放出する。大気中の CO_2 濃度が増すと, この赤外光が CO_2 に吸収されやすくなり, 地球に温暖化をもたらす。

2.4 物質波と波動方程式

電磁波は、「波」としての性質と「粒子」としての性質を併せもつ。de Broglie は電子のような粒子にも波動性があると考えた(1924 年)。すなわち、粒子の運動状態はエネルギー E と運動量 $p(=mv)$ によって、波の状態は振動数 ν と波長 λ によって表されるが、両者の間に次の関係が成り立つとした。

$$E = h\nu \quad (2.12)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2.13)$$

粒子の運動にともなう波動は物質波(またはド・ブローイ波)とよばれる。プランク定数 $h(=6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})$ は極めて微小な量であるが、 $h \rightarrow 0$ とすると、上記の関係は消失する。

電子の波動性は、Davisson と Germer による Ni 単結晶の電子回折によって実証された(1927 年)。

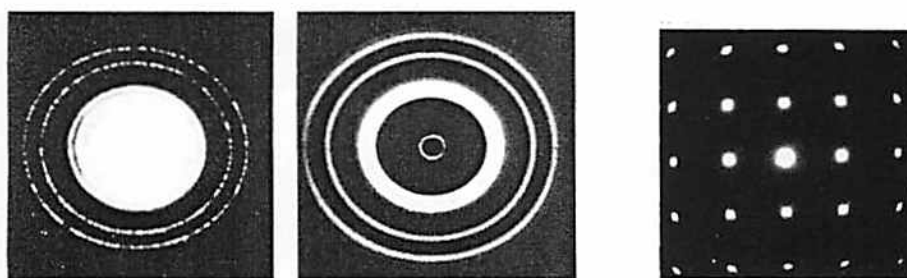


図 2.7. Al 箔(多結晶)に X 線を照射して得られる回折像(左)と電子を照射して得られる回折像(中央). Au 単結晶における電子回折像(右).

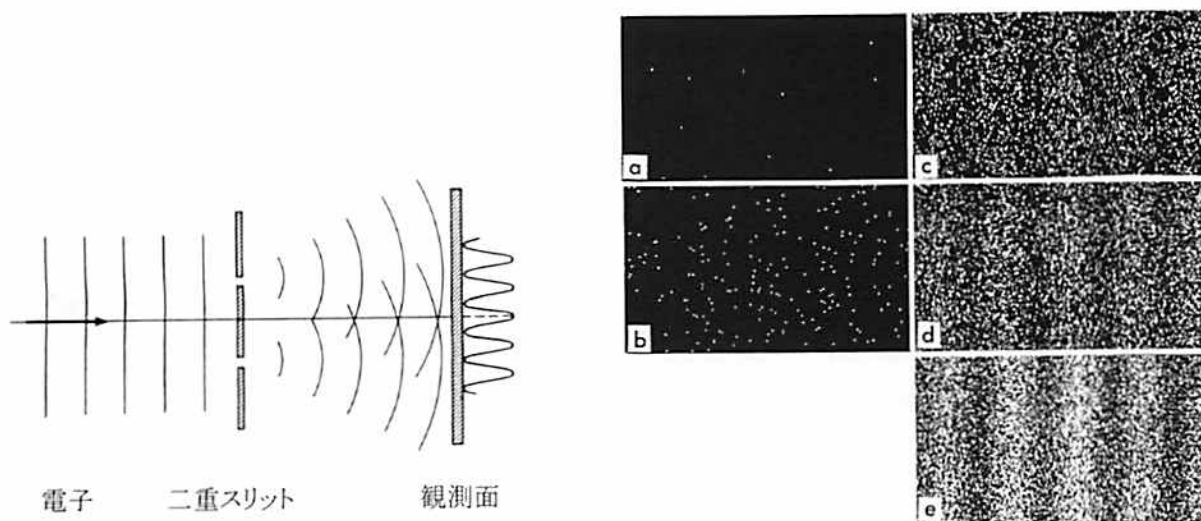


図 2.8. 二重スリットによる干渉実験. 外村彰編「電子顕微鏡技術」丸善(1989).

右図は干渉縞の形成過程. 画面中の電子数: (a) 10 個, (b) 100 個, (c) 3000 個, (d) 10000 個, (e) 70000 個.

[問 3] 150 eV の運動エネルギーの波長を求めよ. 電子の質量 m は, $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ であり, $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ の関係がある.

両端が固定された弦に生じる定在波を考えよう(図 2.9). 弦の長さを L とすると, この波の変位は,

$$\Psi(x, t) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \cos(2\pi\nu t) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \cos(2\pi\nu t) \quad (n=1, 2, \dots) \quad (2.14)$$

で与えられる. 時間によらず変位が常に 0 になる点を節, 変位が最大になる点を腹という. 任意の点 x では, 変位は,

$$-A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \sim A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$$

の値をとるため, $\psi(x) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$ は点 x における振幅を表す. $\psi(x)$ を 2 回微分すると,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi \quad (2.15)$$

となる. この微分形で書かれた方程式を波動方程式という. Schrödinger は「電子の振る舞いを波で表現する」ことによって新しい波動方程式を導いた(1926 年). 量子力学の誕生である.

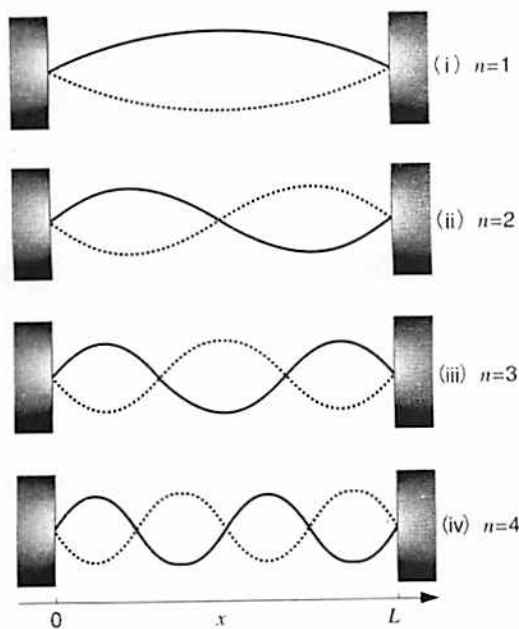
Schrödinger の波動方程式は, 一般に,

$$H\psi = E\psi \quad (2.16)$$

と記される. H はハミルトニアンと呼ばれる演算子, E はエネルギーを表す. ψ は波動関数と呼ばれる. ちなみに水素原子内の電子では,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (2.17)$$

となる(参考 1 を参照).



定在波の特徴

- ・ 波長 λ は離散的な値しかとれない.

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad (n=1, 2, \dots) \quad (2.18)$$

- ・ 節の数は, $n-1$ である.
- ・ 節の数が多いほど, 波長は短くなる.

図 2.9. 1 次元の定在波.

参考 1 Schrödinger の波動方程式とは何か？

- ・ 原子や分子、電子など微視的な粒子の運動や状態を記述する基礎方程式.
- ・ 古典的な波動方程式(2.15)との関係

電子の全エネルギー E は、運動エネルギー T と位置エネルギー V の和であり、(2.13)式を考慮すると、

$$T = E - V = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2$$

これを(2.15)式に代入すると、

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi$$

整理すると、

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \psi = E \psi \quad (2.19)$$

これが 1 次元の Schrödinger の波動方程式. 3 次元では、微分を 3 次元のものに置き換えて、

$$\left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + V \right\} \psi = E \psi \quad (2.20)$$

となる. 水素原子内の電子の問題では、

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

であるため、(2.17)式が得られる. このように、Schrödinger の波動方程式とは、古典的な波動方程式に物質波の考えを導入したものといふことができる.

- ・ Schrödinger の波動方程式を解くと、全エネルギー E と波動関数 ψ が同時に得られる.

参考 2 波動関数とは何か？

- ・ Born によると、波動関数を 2 乗したものは、空間のある点において電子を見出す確率に比例する. すなわち、波動性を取り込んだ Schrödinger 方程式では、もはや電子の正確な位置や速度を同時に与えることができず、空間のある位置に電子を見出す確率を与えるにすぎないというのである. つまり、波動関数とは電子の存在確率を与える波の振幅に相当する.
- ・ このような確率解釈からすると、波動関数は、次の条件を満たす必要がある.
 - (1) 電子は空間のどこかに存在するから、 $|\psi(x, y, z)|^2$ を全空間にわたって積分すると、1 でなければならない.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (2.21)$$

これを波動関数の規格化条件という.

- (2) $|\psi(x, y, z)|^2$ が確率を表すことから、波動関数は全空間にわたって有限、連続、一価でなければならない.

2.5 水素原子

水素原子内に束縛された電子に関する情報は、Schrödinger 方程式 (2.17) を解くことによって得られる。(2.17) 式は、直交座標 (x, y, z) の代わりに極座標 (r, θ, ϕ)

$$x=r \sin \theta \cos \phi, \quad y=r \sin \theta \sin \phi, \quad z=r \cos \theta \quad (2.22)$$

を用いることによって正確に解くことができる。ここでは、数学的な解法については省略し、波動関数とエネルギーについて、その特徴をまとめておこう。

波動関数

極座標で表した波動関数 $\psi(r, \theta, \phi)$ は、 r のみを含む関数 $R(r)$ 、 θ のみを含む関数 $\Theta(\theta)$ 、 ϕ のみを含む関数 $\Phi(\phi)$ の積の形、

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (2.23)$$

で表わされる(具体的な関数は参考 3 参照)。ここで、 n, l, m は、それぞれ主量子数、方位量子数、磁気量子数と呼ばれ、以下の値をとる。

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \infty \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l \end{aligned} \quad (2.24)$$

$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ は、原子軌道(atomic orbital)と呼ばれる。

エネルギー

エネルギー E は、

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (2.25)$$

となり、Bohr 理論で得られた式と一致する。エネルギーは主量子数 n によって決まり、方位量子数 l や磁気量子数 m には依存しない。

[問 4] $n=1, 2, 3$ のとき、 (n, l, m) の組み合わせを求めよ。

・原子軌道の分類

原子軌道は、量子数 (n, l) の組み合わせによって分類する。 $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ に対応する原子軌道をそれぞれ s 軌道、 p 軌道、 d 軌道、 f 軌道、 \dots と言い、これに n の数を付けて軌道を分類する。例えば、 $n=1, l=0$ で指定される原子軌道は $1s$ 軌道、 $n=2, l=1$ の場合は $2p$ 軌道、 $n=3, l=2$ の場合は $3d$ 軌道と呼ばれる。また、 $n=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ をそれぞれ K 殻、 L 殻、 M 殻、 N 殻、 \dots という。

・原子軌道の特徴

まず動径部分 $R_{n,l}(r)$ に注目すると、これは原子核からの距離 r の関数であるから、原子軌道の空間的な大きさを表す(図 2.11)。半径が r と $r+dr$ の間の球殻に電子を見出す確率を動径分布関数と言い、

$$D_{n,l}(r) = r^2 R_{n,l}^2 \quad (2.26)$$

で定義される。いくつかの $D_{n,l}(r)$ を図 2.11 に示す。方位量子数が同じ軌道では、主量子数の増加とともに電子分布が原子核から離れていく。また、主量子数が同じ軌道では方位量子数の増加とともに

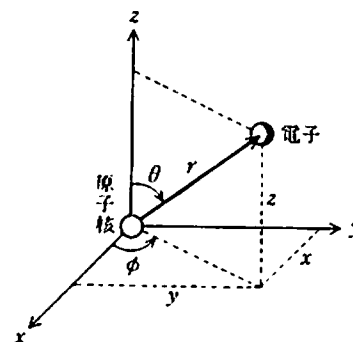


図 2.10. 極座標.

に電子分布が収縮していく。 $n=1$ の場合、 $D_{n,l}(r)$ は $r=0.0529 \text{ nm}$ で極大値をとり、この値は Bohr 半径 a_0 に一致する。

[問 5] 動径分布関数 $D_{1,0}(r)$ は $r=a_0$ で極大値をもつことを示せ。ただし、動径関数は

$$R_{1,0}(r) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

である。

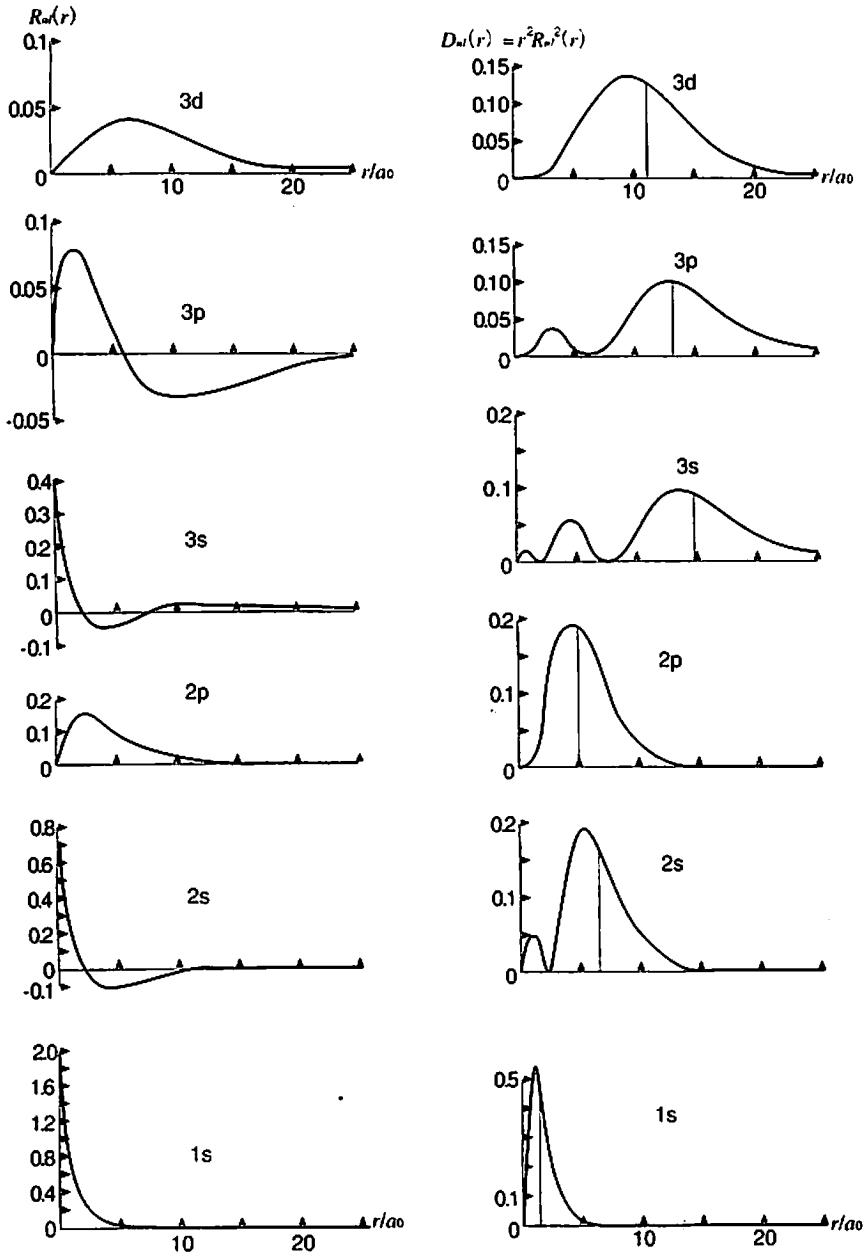


図 2.11. 水素原子の動径波動関数(左)と動径分布関数(右).

波動関数の角度部分 $\Theta_{l,m}(\theta)$ $\Phi_m(\phi)$ のいくつかを図 2.12 に示す。 s 軌道は θ , ϕ に依存しないので、球対称である。それ以外の軌道では、 θ , ϕ を変数とする三角関数からなっているので方向性が現れる。 $2p_z$ 軌道を例にとると、その角度依存は $\cos \theta$ である。 ϕ を含まないことから、 z 軸の周りで軸対称であること、 $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ で符号が正、 $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ で符号が負であるため、1 つの節面 (xy 面) をもつこと

がわかる。すなわち、 $2p_z$ 軌道のいう関数は xy 面に関して奇関数であり、この性質が、原子が化学結合を形成する際に極めて重要な役割を果たす。

・原子軌道の表示法

原子軌道を表示するには幾通りかの方法がある。 $2p_x$ 軌道を例にとりて図 2.13 に示す。(a)は原子軌道の立体図とよばれ、原子軌道が一定の値をとる点を立体的に表したものである。(b)はその簡略図である。(c)は原子軌道の xy 面における断面図で、原子軌道が一定の値をとる点を描いたもので、等高線図と呼ばれる。

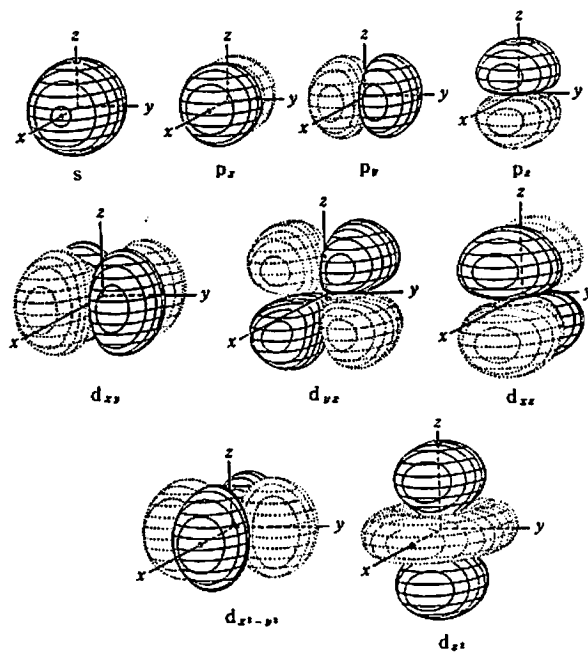


図 2.12. 水素原子の角度部分の波動関数。

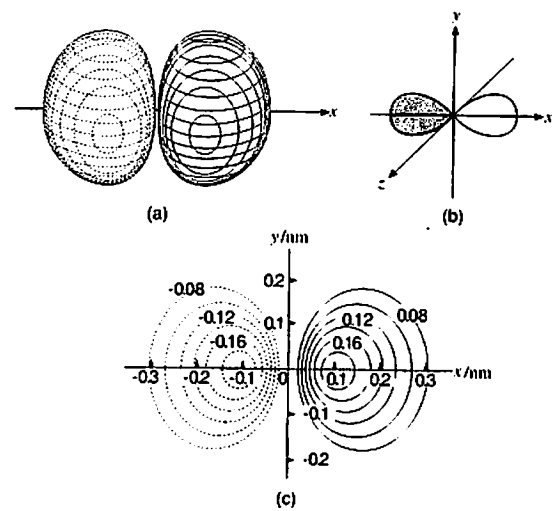


図 2.13. $2p_x$ 軌道の表示法。

問題解答

[問 3] $\frac{1}{2}mv^2 = eV$ より, $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$. 代入して, $\lambda = 0.1 \text{ nm}$.

ちなみに光学顕微鏡に比べて、電子顕微鏡の分解能が高いのは、電子を高電圧で加速することによって、その波長を可視光の波長よりもはるかに短くすることができることによる。

[問 4] $n=1$ のとき、 l のとりうる値は $l=0$ のみである。また、 $l=0$ のとき、 m のとりうる値は $m=0$ のみである。したがって (n, l, m) の組み合わせは、 $(1, 0, 0)$ の 1 通りである。

同様に、 $n=2$ では、 $(2, 1, -1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, 1)$, $(2, 0, 0)$ の合計 4 通り、 $n=3$ のでは、 $(3, 2, -2)$, $(3, 2, -1)$, $(3, 2, 0)$, $(3, 2, 1)$, $(3, 2, 2)$, $(3, 1, -1)$, $(3, 1, 0)$, $(3, 1, 1)$, $(3, 0, 0)$ の合計 9 通りの組み合わせがある。

このように主量子数 n に対して、 (n, l, m) の組み合わせは n^2 通りできる。

[問 5] $D_{1,0}(r) = r^2 \{R_{1,0}(r)\}^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} \exp(-\frac{2r}{a_0})$ より, $\frac{dD_{1,0}(r)}{dr} = \frac{4}{a_0^3} (2r - \frac{2r^2}{a_0}) \exp(-\frac{2r}{a_0})$.

したがって、 $r=a_0$ で極値をもつ。

参考3 水素原子の原子軌道.

n	l	m	名称	原子軌道
1	0	0	1s	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp(-\frac{r}{a_0})$
2	0	0	2s	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) \exp(-\frac{r}{2a_0})$
2	1	0	2pz	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^5}} r \exp(-\frac{r}{2a_0}) \cos\theta$
2	1	± 1	2px	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^5}} r \exp(-\frac{r}{2a_0}) \sin\theta \cos\phi$
2	1	± 1	2py	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^5}} r \exp(-\frac{r}{2a_0}) \sin\theta \sin\phi$
3	0	0	3s	$\frac{1}{81} \sqrt{\frac{1}{3\pi a_0^3}} \{27 - 18(\frac{r}{a_0}) + 2(\frac{r}{a_0})^2\} \exp(-\frac{r}{3a_0})$
3	1	0	3pz	$\frac{2}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^5}} (6 - \frac{r}{a_0}) \exp(-\frac{r}{3a_0}) \cos\theta$
3	1	± 1	3px	$\frac{2}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^5}} (6 - \frac{r}{a_0}) \exp(-\frac{r}{3a_0}) \sin\theta \cos\phi$
3	1	± 1	3py	$\frac{2}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^5}} (6 - \frac{r}{a_0}) \exp(-\frac{r}{3a_0}) \sin\theta \sin\phi$
3	2	0	3dz ²	$\frac{1}{81} \sqrt{\frac{1}{6\pi a_0^7}} r^2 \exp(-\frac{r}{3a_0}) (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	± 1	3dyz	$\frac{2}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^7}} r^2 \exp(-\frac{r}{3a_0}) \sin\theta \cos\theta \sin\phi$
3	2	± 1	3dzx	$\frac{2}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^7}} r^2 \exp(-\frac{r}{3a_0}) \sin\theta \cos\theta \cos\phi$
3	2	± 2	3dxy	$\frac{2}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^7}} r^2 \exp(-\frac{r}{3a_0}) \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi$
3	2	± 2	3dx ² -y ²	$\frac{1}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^7}} r^2 \exp(-\frac{r}{3a_0}) \sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi)$

第3章 元素の周期律

3.1 多電子原子と有効核電荷

水素以外の原子は、2 個以上の電子をもつため、多電子原子とよばれる。

多電子原子内の 1 つの電子に注目すると、その電子は原子核からクーロン引力と、ほかの電子からクーロン反発力を受ける(図 3.1)。したがって、電子のポテンシャルエネルギーは球対称ではなく、Schrödinger 方程式を厳密に解くことができない。そこで、注目する電子は、ほかの電子によって遮蔽された原子核のクーロン引力を受けて運動すると考える。言い換えれば、原子番号 Z の原子の場合、注目する電子に対するポテンシャルエネルギーを、

$$V = -\frac{(Z-\sigma)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.1)$$

と近似する。ここで、 σ は原子核の電荷 $+Ze$ に対する遮蔽定数、 $+(Z-\sigma)e$ は有効核電荷とよばれる。このように近似すると、多電子原子内の電子の状態も、水素原子の場合と同様に、電子 1 個の問題として扱えるようになる。

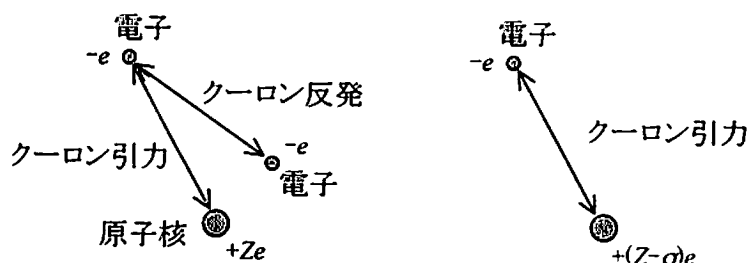


図 3.1. 有効核電荷.

なお、原子の外側に分布する電子は、内側に分布する電子によって原子核からのクーロン引力が弱められるため、有効核電荷は小さい。逆に、原子の内側に分布する電子は、外側に分布する電子の影響を受けないので、有効核電荷は大きい(補足 1 参照)。

上記の近似を取り入れると、各電子の原子軌道は、

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (3.2)$$

の形で表され、主量子数 n と方位量子数 l の組合せによって、 $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$ と分類される。

前章で述べたように、水素原子では、原子軌道のエネルギーは主量子数 n で決まり、 n の等しい原子軌道はすべて同じエネルギーをもつ。多電子原子では、主量子数 n が同じであっても方位量子数 l が異なると、原子軌道のエネルギーも違ってくる。一般の原子に対して、原子軌道のエネルギーは、

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < (4s, 3d) < 4p < (5s, 4d) < 5p < (6s, 4f, 5d) < 6p \dots \quad (3.3)$$

であることが知られている。ここで、() 内の原子軌道はエネルギー差が小さく、順序が逆転することがある。主量子数 n が同じなら、方位量子数 l が小さいほど、エネルギーが低くなる。例えば、 $2s$ 軌道 ($l=0$) と $2p$ 軌道 ($l=1$) を比べると、 $2s$ 軌道の方がエネルギーが低い。 $2s$ 電子は $2p$ 電子に比べて原子核のより近傍に分布するため、有効核電荷が大きくなり、強く束縛されるからである。

3.2 多電子原子の電子配置

一般の原子では、量子数 (n, l, m) で指定される原子軌道に電子が収容されるが、その際にもう一つの量子数を考慮しなければならない。電子の自転運動すなわちスピン (spin) に基づくもので、スピン量子数 m_s と呼ばれる。電子は固有の磁気モーメントをもち、磁石としての性質をもつ (表 1.1 参照)。磁気モーメントが上を向くような自転と下を向くような自転に対応して、 $m_s = +1/2, -1/2$ の 2 つの状態をとる。上向きスピン状態を α スピン、下向きスピン状態を β スピンと呼ぶ。これらは \uparrow, \downarrow と記号で表されることもある。

基底状態における原子の電子配置は、以下の規則によって決まる。

- (1) (3.3) 式に従って、電子はエネルギーの低い軌道から入る。
- (2) 4 つの量子数 (n, l, m, m_s) で指定される状態には、電子は 1 個しか入れない。
すなわち、電子は 1 つの原子軌道に α スピンと β スピンの 2 個までしか入れない。これを Pauli の排他原理という。
- (3) エネルギーが同じ軌道が複数存在するときには、電子は電子間のクーロン反発のエネルギーが小さくなるようになるべく別々の軌道に入る。また、スピンの向きができるだけそろうように電子が入る。これを Hund の規則という。

一例として、Ne の電子配置を求めてみよう。Ne は原子番号 Z が 10。したがって、10 個の電子をもつ。まずエネルギーの最も低い $1s$ 軌道から電子が入る。 $1s$ 軌道は 2 個の電子が収容されると満杯になる。次にエネルギーが低いのは $2s$ 軌道。この原子軌道に 2 個の電子が入る。次の $2p$ 軌道は 3 つあるので、各軌道に 2 個ずつ計 6 個電子が入る。

電子配置を表記するには、エネルギーの低い順に軌道を書き、その右上に電子の個数をつけて表す。Ne の場合、電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ と表す。また電子配置は図 3.2 のように表すこともできる。図の \uparrow, \downarrow は上向きスピン、下向きスピンを表し、原子全体のスピン状態を表示することができる。

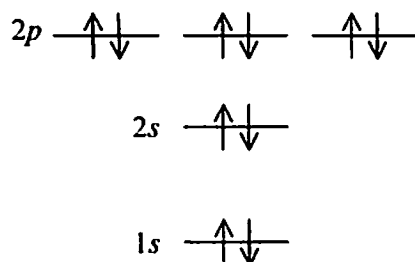


図 3.2. Ne の電子配置。

[問 1] Ar ($Z=18$) の電子配置を記せ。

主量子数 n の等しい軌道の集合を電子殻といい、 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ に対して K 殻, L 殻, M 殻, N 殻, \dots と呼ぶ。また、 (n, l) の等しい軌道の集合を副殻という。

図 3.3 に Na 原子の電子分布 (動径分布という) を原子核からの距離の関数として示す。 $1s$ 電子の分布は原子核のごく近傍に集中し、K 殻を形成する。 $2s, 2p$ 電子は原子核の近くに分布し、L 殻

を形成する。3s 電子は原子核から最も離れて分布し、M 殻を形成する。この図から分かるように、Na 原子の電子分布は動径方向で濃淡があり、3 つの濃い部分が層をなして原子核を覆っているように見える。これが殻(shell)という名前の所以である。Na 原子は 3s 電子の空間的拡がりによって大きな原子半径(0.186 nm)をもつが、Na⁺イオンでは、3s 電子を失うので、イオンの半径(0.095 nm)は半分程度になってしまう。

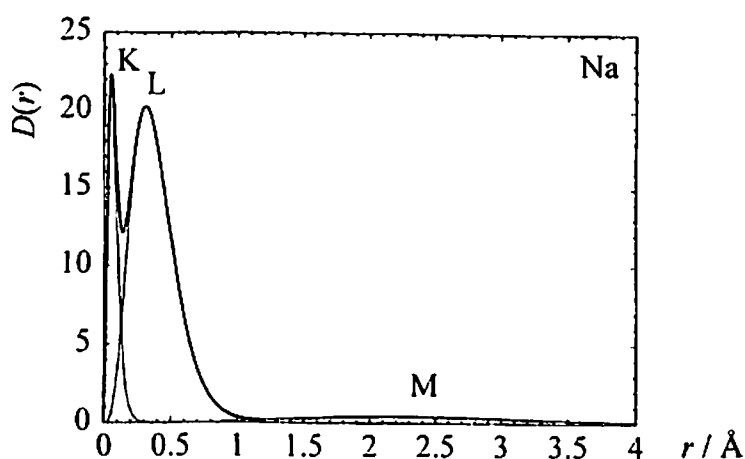


図 3.3. Na の電子分布.

3.3 周期律

原子の基底状態における電子配置を表 3.1 に示す。原子の最外殻の電子配置は、周期的に変化していることがわかる。最外殻にある電子は原子の原子価を決定し、その振る舞いが化学反応を支配するので、元素の化学的性質も周期的に変わる。この法則が元素の周期律である。

元素の周期表は第 1 周期から第 7 周期まであり、その特徴を簡単にまとめておこう。

第 1 周期 ($Z=1\sim 2$): H では、1 個の電子がエネルギーの最も低い 1s 軌道に入る。He では、1s 軌道に 2 個の電子が入る。これによって、K 殻が満たされた閉殻構造をとる。

第 2 周期 ($Z=3\sim 10$): 最初、2s 軌道に電子が入り、続いて 2p 軌道に電子が入る。Ne で L 殻が満たされる。

第 3 周期 ($Z=11\sim 18$): 第 2 周期と同様に、電子はまず 3s 軌道を、続いて 3p 軌道を占める。Ar で M 殻が満たされる。

第 4 周期 ($Z=19\sim 36$): 4s 軌道、3d 軌道、4p 軌道の順に電子が入る。ただし、 $_{24}\text{Cr}$ は $---(4s)^2(3d)^4$ でなく、 $---(4s)^1(3d)^5$ の電子配置をとる。これは、4s 軌道と 3d 軌道のエネルギーが接近しているためであり、 $_{29}\text{Cu}$ においても $(4s)^2(3d)^9$ でなく、 $(4s)^1(3d)^{10}$ と逆転する。3d 軌道が満たされていく $_{21}\text{Sc}\sim_{29}\text{Cu}$ の各元素を第一遷移元素という。これらの元素は最外殻に 4s 電子をもち、3d 電子はその内側に分布する。その結果、遷移元素の化学的性質は原子番号とともに緩やかに変わっていく。 $_{29}\text{Ga}$ 以降は 4p 軌道が順次占有されて、 $_{36}\text{Kr}$ で閉殻となる。

第 5 周期 ($Z=37\sim 54$): 第 4 周期と同様、5s 軌道、4d 軌道、5p 軌道の順に電子が入る。4d 軌道が順次占められていく $_{39}\text{Y}\sim_{47}\text{Ag}$ の各元素を第二遷移元素という。

第 6 周期 ($Z=55\sim 86$): $_{56}\text{Ba}$ で 6s 軌道が満杯となり、 $_{57}\text{La}$ で 5d 軌道に電子が 1 個入る。次の $_{57}\text{Ce}$ から $_{71}\text{Lu}$ まで 4f 軌道に電子が入っていき、希土類元素あるいはランタノイドととばれる。

表 3.1 原子の電子配置

[illegible]

周期	元素	K	L	M	N				O				P				Q
	轨道				4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s...
6	55 Cs	18	8	18	2	6	10		2	6			1				
	56 Ba	18	8	18	2	6	10		2	6			2				
	57 La	18	8	18	2	6	10	1	2	6	1		2				
	58 Ce	18	8	18	2	6	10	3	2	6			2				
	59 Pr	18	8	18	2	6	10	4	2	6			2				
	60 Nd	18	8	18	2	6	10	5	2	6			2				
	61 Pm	18	8	18	2	6	10	6	2	6			2				
	62 Sm	18	8	18	2	6	10	7	2	6			2				
	63 Eu	18	8	18	2	6	10	7	2	6	1		2				
	64 Gd	18	8	18	2	6	10	9	2	6			2				
	65 Tb	18	8	18	2	6	10	10	2	6			2				
	66 Dy	18	8	18	2	6	10	11	2	6			2				
	67 Ho	18	8	18	2	6	10	12	2	6			2				
	68 Er	18	8	18	2	6	10	13	2	6			2				
	69 Tm	18	8	18	2	6	10	14	2	6			2				
	70 Yb	18	8	18	2	6	10	14	2	6			2				
	71 Lu	18	8	18	2	6	10	14	2	6	1		2				
	72 Hf	18	8	18	2	6	10	14	2	6	2		2				
73 Ta	18	8	18	2	6	10	14	2	6	3		2					
74 W	18	8	18	2	6	10	14	2	6	4		2					
75 Re	18	8	18	2	6	10	14	2	6	5		2					
76 Os	18	8	18	2	6	10	14	2	6	6		2					
77 Ir	18	8	18	2	6	10	14	2	6	7		2					
78 Pt	18	8	18	2	6	10	14	2	6	9		1	1				
79 Au	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2				
80 Hg	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2				
81 Tl	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2	1			
82 Pb	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2	2			
83 Bi	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2	3			
84 Po	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2	4			
85 At	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2	5			
86 Rn	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2	6			
7	87 Fr	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
	88 Ra	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
	89 Ac	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
	90 Th	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
	91 Pa	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6			2
	92 U	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6			2
	93 Np	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6			2
	94 Pu	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			2
	95 Am	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2
	96 Cm	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6			2
	97 Bk	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6			2
	98 Cf	18	8	18	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6			2

4f 電子は 6s や 5d 電子に比べて原子の内側に分布するため、希土類元素の化学的性質はよく似ている。5d 軌道が順次占められていく $_{72}\text{Hf} \sim _{79}\text{Au}$ は、第三遷移元素とよばれる。

第 7 周期 ($Z=87 \sim 103$): 5f 軌道が電子で占められていく $_{89}\text{Ac}$ から $_{103}\text{Lr}$ までの各元素をアクチノイドという。

以下に元素の諸性質の周期性について説明しておこう。

(A) イオン化エネルギー

原子から 1 個の電子を取り去り、陽イオンにするために必要なエネルギーをイオン化エネルギーという。図 3.4 に原子のイオン化エネルギーを示す。特徴は以下の通り。

- (1) 同一周期では、イオン化エネルギーは希ガス元素で最大になる。これは、希ガス原子が $(ns)^2(np)^6$ という最も安定な閉殻構造をとるためである。
- (2) 同一周期では、イオン化エネルギーはアルカリ金属元素で最小になる。アルカリ金属原子において、最外殻の電子配置は $(ns)^1$ である。これは、 ns 電子に対する有効核電荷が小さく、クーロン引力による束縛が弱いことによる。
- (3) アルカリ金属元素から希ガス元素へ原子番号が増加すると、イオン化エネルギーは次第に大きくなる。

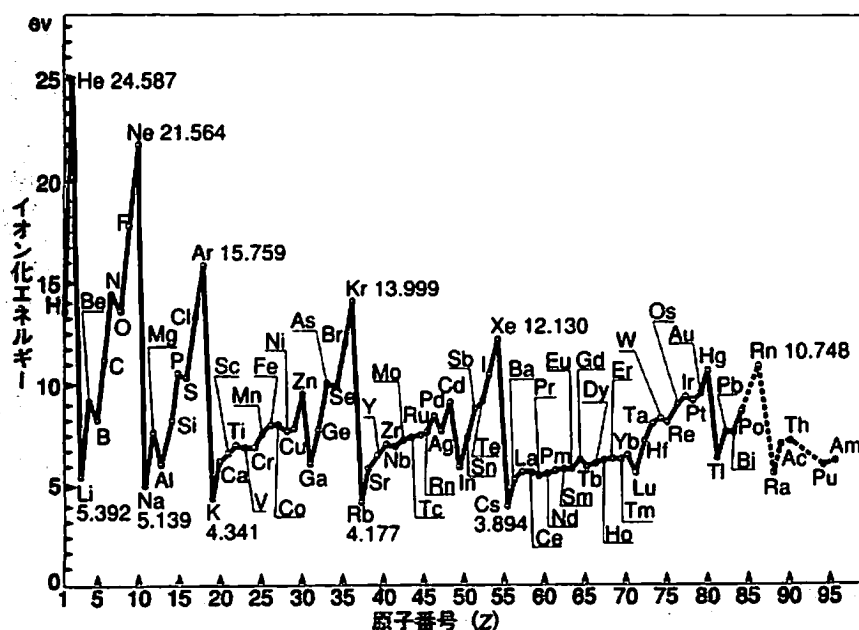


図 3.4. 原子のイオン化エネルギー。

(B) 電子親和力

原子が 1 個の電子を取り込んで陰イオンになったとき、放出されるエネルギーを電子親和力という。言い換えれば、原子の電子親和力は陰イオンのイオン化エネルギーに等しい。表 3.2 に原子の電子親和力を示す。ハロゲン元素の電子親和力が特に大きいことがわかる。これは、ハロゲン原子の電子配置が $(ns)^2(np)^5$ であり、電子を 1 個取り込むことによって、希ガス原子と同様に閉殻構造になるため。一方、希ガス原子やアルカリ土類原子は閉殻あり、電子親和力は負の値をもつ。

表 3.2. 原子の電子親和力.

H																	He
0.75																	<0
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.62	<0											0.28	1.27	-0.11	4.6	3.40	<0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.55	<0											0.46	1.39	0.74	2.08	3.62	<0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.50	<0	<0	0.2	0.5	0.66	<0	0.25	0.7	1.15	1.23	~0	0.30	1.2	0.80	2.02	3.36	<0

(C) 電気陰性度

電気陰性度は原子が電子を引き寄せる尺度であり, Pauling によるものと Mulliken によるものがある. Mulliken が定義した電気陰性度 χ_M は, 原子のイオン化エネルギー I と電子親和力 A を用いて,

$$\chi_M = \frac{I + A}{2} \quad (3.4)$$

と表される. 一般に, 同一周期では右側に行くほど, 同一族では上に行くほど電気陰性度は大きくなり, 電子を強く引きつける.

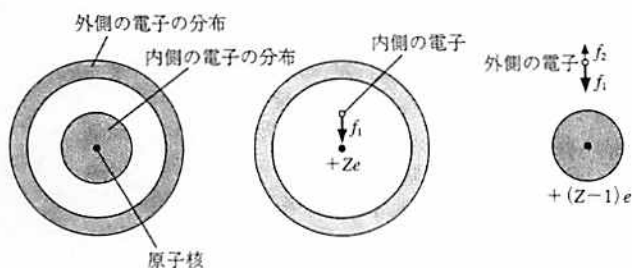
問題解答

[問 1] Ar には 18 個の電子がある. したがって, エネルギーの低い順に電子を詰めていくと, 電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$ となる.

補足 1 有効核電荷

核近傍に分布する電子(内側の電子)と核から離れた位置に分布する電子(外側の電子)からなる 2 電子原子を考えよう. 各々の電子の分布が球対称であるとする. 電磁気学より, 以下のことが結論される.

- 内側の電子は, 外側の電子の影響を受けない(クーロン力を積分すればゼロになる). したがって, 内側の電子には, 核電荷 $+Ze$ がそのまま作用する.
- 外側の電子は, 核によるクーロン引力と内側の電子によるクーロン斥力を受ける. その結果, 外側の電子には, 核の位置に $+(Z-1)e$ の電荷を置いたときと同じクーロン引力が作用する.



Slater によって見積もられた有効核電荷.

1s	H									He
	1									1.70
1s	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
	2.70	3.70	4.70	5.70	6.70	7.70	8.70	9.70		
2s/2p	1.30	1.95	2.60	3.25	3.90	4.55	5.20	5.85		
1s	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
	10.70	11.70	12.70	13.70	14.70	15.70	16.70	17.70		
2s/2p	6.85	7.85	8.85	9.85	10.85	11.85	12.85	13.85		
3s/3p	2.20	2.85	3.50	4.15	4.80	5.45	6.10	6.75		

第4章 化学結合

4.1 イオン結合

イオン結合は、陽イオンと陰イオン間の静電的な引力による結合である。イオン結合の典型は岩塩(NaCl)にみられるが、以下では、Na原子とCl原子からNaCl分子が生成する反応、



を調べてみよう。この反応はLiとFの距離 R によって次の3つの領域に分けて考えることができる(図4.1)。

(I) $R=\infty$ では、NaとCl間に相互作用はなく、系の全エネルギー $E(R)$ は個々の原子のエネルギーの和に等しい。

(II) NaとClが距離 R_{CT} まで接近すると、Naから1個の電子がClに移動する。

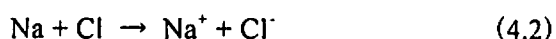


図4.1 NaCl分子の全エネルギー。

この過程を電荷移動(charge transfer, CT)という。Naから電子を取り出すには、Naのイオン化エネルギー(I_{Na})が必要であり、Clに電子を与えると、Clの電子親和力(A_{Cl})のエネルギーが放出される。したがって、陰陽イオンの生成には、 $I_{Na}-A_{Cl}$ のエネルギーが必要となる。陰陽イオンが生成すると、両イオン間には静電引力が働き、系の全エネルギー $E(R)$ は、

$$E(R) = I_{Na} - A_{Cl} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4.3)$$

となる。位置エネルギーによる安定化が、陰陽イオンの生成に必要なエネルギーより大きくなると、 $E(R)<0$ 。すなわち、Na原子とCl原子として存在するよりも Na^+ イオンと Cl^- イオンとして存在する方が安定になる。

(III) このように生成した陰陽イオンがさらに接近すると、静電引力のほかに、陰陽イオンの電子雲の重なりによる反発力がはたらく。この反発力によるエネルギーは近似的に R^{-n} ($n=9\sim 12$)に比例するため、 R の減少とともに急激に大きくなる。その結果、系のエネルギーはある核間距離 R_0 で極小値 $E(R_0)$ をとる。この R_0 を結合距離、 $E(R_0)$ を結合エネルギー(または解離エネルギー)という。NaCl分子では、 $R_0=0.236\text{ nm}$ 、 $E(R_0)=-4.22\text{ eV}$ であることが実験でわかっている。

(4.3)式から、陰陽イオンが生成するのに必要なエネルギーが小さいとき、イオン結合は形成されやすいことがわかる。この条件を満たすのは、アルカリ金属ようにイオン化エネルギーの小さい原子と、ハロゲンのように電子親和力の大きい原子の組合せである。

【問1】 実測値 $I_{Na}=5.14\text{ eV}$ 、 $A_{Cl}=3.61\text{ eV}$ から、電荷移動が生じる距離 R_{CT} を求めよ。

4.2 共有結合

Lewis による電子対結合の理論(1916 年)では, 化学結合は隣接した原子間で 2 個の電子(電子対)を共有することによって生じる. たとえば, 反応



では, 水素原子の未対電子が 2 つ集まって電子対を形成し, これが 2 個の水素原子に共有されて安定な水素分子ができる. このような結合を共有結合という. Heitler と London は水素分子に対して量子論を初めて適用し, 共有結合の本質を明らかにした(1927 年). 彼らの理論的方法は原子価結合(valence bond, VB)法とよばれる. VB 法では, 原子に局在した原子軌道や混成軌道で分子の波動関数を表現するが, 最初から分子全体に広がった軌道を考える理論も発展した. 分子軌道(molecular orbital, MO)法である. 以下では, 取扱いが簡単な MO 法に基づいて共有結合を調べてみよう.

まず, 水素分子イオン(H_2^+)を例にとって, 共有結合の定性的なイメージを描いておこう. 図 4.2(a)は 2 個の原子核(陽子)だけが存在する場合である. 原子核の電荷を $+e$, 核間距離を R とすると, 位置エネルギーは,

$$V(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4.5)$$

この場合, 原子核が無限に離れた状態($V=0$)の方が安定であり, 2 個の原子核は互いに離れてしまう. ところが, 図 4.2(b)のように, 2 つの原子核の中央に電子が入ると, 位置エネルギーは,

$$V(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R} = -\frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4.6)$$

電子と 2 個の原子核が無限に離れた状態よりも安定になる. つまり, 2 個の原子核の間に入った電子は原子核を引きつける接着剤の役割を果たす. この古典的な静電力が共有結合の本質である. ただし, 古典的な粒子と異なり, 電子は狭い空間内で静止することができず, しかも空間を狭くするほど運動エネルギーは増加してしまう. その結果, 電子の運動する空間が 2 つの原子核の中央だけでなく原子核の周囲にも広がることで運動エネルギーの増加が抑えられ, また電子の存在確率(すなわち, 電子密度)が核間で高くなることで位置エネルギーが低下しているのである.

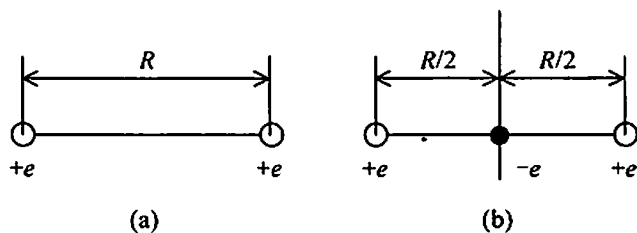


図 4.2 水素分子イオンの古典的模型.

[問 2] 水素分子イオン(H_2^+)において, 2 つの原子核が $(-R/2, 0, 0)$, $(R/2, 0, 0)$ にあるとき, 電子がどのような領域に存在すると, 系の位置エネルギーが負になるか.

4.3 水素分子イオン

一般の分子は2個以上の電子を含む(多体問題になる)ため, Schrödinger 方程式を解析的に解くことができない. そこで, 以下の近似を導入する.

(近似1) 原子核の運動は無視する. つまり, 原子核は静止させて, 電子の運動のみ注目する.

(近似2) 分子軌道 ψ を原子軌道 ϕ_i の線形結合で表す. LCAO-MO (linear combination of atomic orbital) 法とよばれる.

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (4.7)$$

すなわち, 未知の関数である分子軌道 ψ を, 既知の関数系である原子軌道 ϕ_i で展開し, 展開係数 c_i を調整することによって最良の近似解を得ようという訳である.

水素分子イオン (H_2^+) の場合, 最も単純な分子軌道 ψ は, 原子核 A, B を原点とする水素原子の 1s 軌道 ϕ_A と ϕ_B によって,

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B \quad (4.8)$$

$$\phi_A = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_A}{a_0}\right), \quad \phi_B = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_B}{a_0}\right)$$

と表される. a_0 は Bohr 半径 (0.0529 nm), c_A と c_B は展開係数である.

分子軌道として結合性軌道と反結合性軌道が得られる.

(1) $c_A = c_B$ のとき, ψ を結合性軌道という.

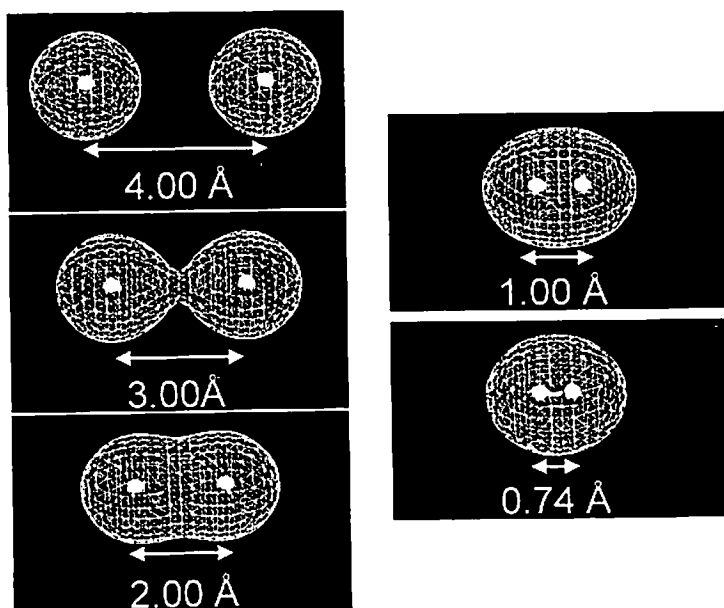


図 4.3 水素原子が接近したときの原子軌道の変化.

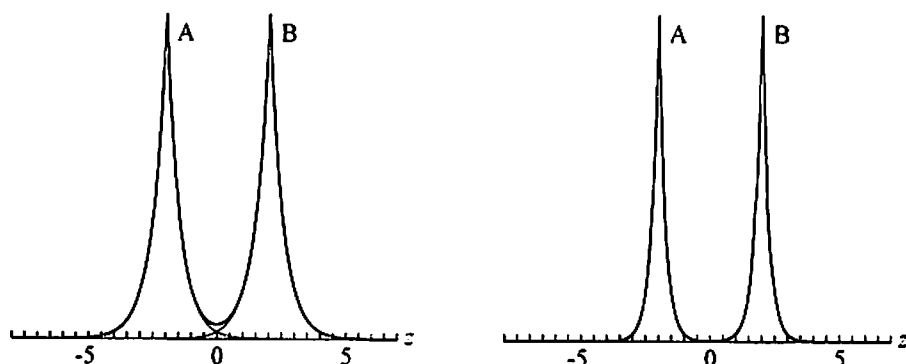


図 4.4 2 個の H 原子が 4 Å まで接近したときの 1s 軌道の変化(左)と電子密度の変化(右).

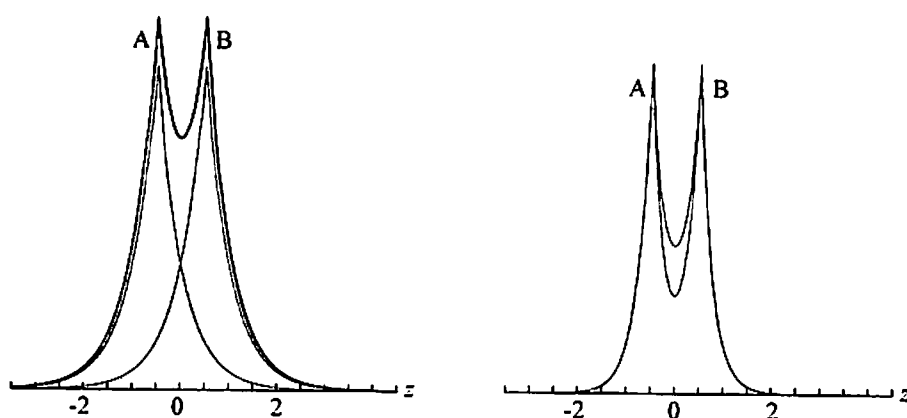


図 4.5 2 個の H 原子が 1 Å まで接近したときの 1s 軌道の変化(左)と電子密度の変化(右).

電子が結合性軌道にあるとき、電子密度は、

$$\psi^2 = N(\phi_A^2 + 2\phi_A\phi_B + \phi_B^2) \quad (4.9)$$

で与えられる。 N は規格化定数を表す。これを図示すると、図 4.4 および図 4.5 のようになる。比較のために、原子軌道間の相互作用がない場合の電子分布、

$$\psi^2 = \frac{1}{2}(\phi_A^2 + \phi_B^2) \quad (4.10)$$

も図に示した。結合性軌道における電子の密度は、原子核 A の 1s 軌道による電子密度 $N\phi_A^2$ 、原子核 B の 1s 軌道による電子密度 $N\phi_B^2$ 、および干渉項 $2N\phi_A\phi_B$ の和からなる。この干渉項は、原子核 A, B の中間領域の電子密度に相当する。結合性軌道では、原子核間で電子密度が増大するため、原子核間のクーロン反発が弱められて、全エネルギーが安定化するのである。

(2) $c_A = -c_B$ のとき、 ψ を反結合性軌道という。

反結合性軌道に電子が収容されると、電子密度は、

$$\psi^2 = N'(\phi_A^2 - 2\phi_A\phi_B + \phi_B^2) \quad (4.11)$$

となる。 N' は規格化定数を表す。反結合性軌道では、干渉項が負であるため、原子核間で電子密度が減少する。特に原子核 A, B を結ぶ軸の垂直 2 等分面では、電子密度はゼロになる。そのため、原子核間のクーロン反発が打ち勝って、全エネルギーは不安定化することになる。以上のように、共有結合の本質は、隣接する 2 個の原子の間に電子の密度が増すことに起因する。

結合性軌道および反結合性軌道のエネルギーを図 4.6 に示す。結合性軌道では、 $R=0.132\text{ nm}$ で極小値 -15.37 eV をもつ。水素原子(H)と水素イオン(H^+)のエネルギーの和($E_{1s}=-13.606\text{ eV}$)を基準にとると、水素分子イオンのエネルギーは 1.76 eV 低くなっている。このエネルギーが結合エネルギー D_e である。実験結果および正確な計算結果によると、 $R_e=0.106\text{ nm}$, $D_e=-2.79\text{ eV}$ であることが知られている。一方、反結合性軌道では、極小値をもたない。したがって電子がこの軌道に入ると、水素分子イオンは不安定になり、水素原子と水素イオンに解離してしまう。

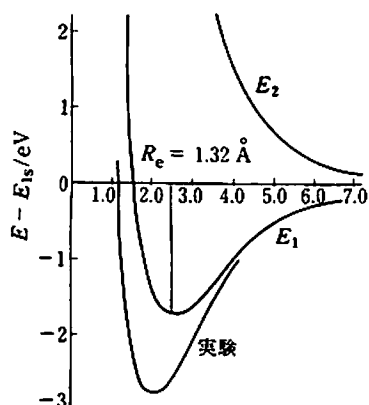


図 4.6 水素分子イオンのエネルギー。

4.4 等核 2 原子分子

水素分子イオンで述べた分子軌道の考え方は、一般の分子においても拡張することができる。分子軌道を組み立てる規則は、以下の 3 点にまとめることができる。

軌道相互作用の原理

- (1) 2 個の原子軌道の線形結合によって、2 個の分子軌道ができる。
- (2) 原子軌道間の重なりが大きいほど、結合性軌道は安定化し、反結合性軌道は不安定化する。これを最大重なり原理という。
- (3) 原子軌道間のエネルギーが近いほど、結合性軌道は安定化し、反結合性軌道は不安定化する。

N_2 分子のように同じ元素の原子からなる 2 原子分子を等核 2 原子分子という。上述の規則にしたがって、このような 2 原子分子の分子軌道を組み立てよう。

まず、原子軌道がともに $1s$ 軌道である場合、この組み合わせから結合性軌道と反結合性軌道が形成される。これらの軌道をあらためて σ_g と σ_u と表すと、

$$\sigma_g = c_{1sA}\phi_A + c_{1sB}\phi_B \quad (4.12)$$

$$\sigma_u = c_{1sA}\phi_A - c_{1sB}\phi_B \quad (4.13)$$

記号 σ は波動関数が軸対称 (z 軸の周りの任意の回転に対して関数形が変わらない) であることを示す。また、添字 g と u は、分子の中心(原点)での反転に対し、

g : 偶関数 $\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$

u : 奇関数 $\psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z)$

を満たす. 図 4.7 に σ_g 軌道と σ_u 軌道の概形を示す. なお, $2s, 3s, \dots$ 軌道の組み合わせからも結合性軌道 σ_g と反結合性軌道 σ_u ができる.

図 4.7 s 軌道由来の結合性軌道と反結合性軌道.

次に $2p$ 軌道の組み合わせを考えよう. 規則(1)から, 各原子につき $2p_x, 2p_y, 2p_z$ と 3 個の原子軌道があるから, 合計 6 個の分子軌道ができる. 図 4.8 に示したように, $2p_z$ 軌道の組み合わせから 2 個の分子軌道,

$$\sigma_g \propto c_{2pzA}\phi_A - c_{2pzB}\phi_B \quad (4.14)$$

$$\sigma_u \propto c_{2pzA}\phi_A + c_{2pzB}\phi_B \quad (4.15)$$

が形成される. σ_g 軌道は, $2p_z$ 軌道が結合領域で同位相で混じった結合性軌道であり, σ_u 軌道は逆位相で混じった反結合性軌道である. σ_g 軌道は結合領域で電子密度が高くなるが, σ_u 軌道は結合領域で節をもち, 結合領域で電子密度が低くなる.

$2p_x$ 軌道の組み合わせからも 2 個の分子軌道,

$$\pi_u \propto c_{2pxA}\phi_A + c_{2pxB}\phi_B \quad (4.16)$$

$$\pi_g \propto c_{2pxA}\phi_A - c_{2pxB}\phi_B \quad (4.17)$$

が形成される. π_u 軌道は, $2p_x$ 軌道が同位相で混じるため, 結合領域で電子密度が高く結合性軌道である. 一方, π_g 軌道は $2p_x$ 軌道の位相が逆になるため, 原子核 A, B の中央で節をもち, その結果, π_g 軌道は結合領域で電子密度が低く, 反結合性軌道となる. 分子軌道の記号 π は分子軸の周りで 180° 回転すると波動関数の符号が変わることを意味する. なお, $2p_y$ 軌道の組み合わせからも同様な 2 個の分子軌道 π_u, π_g ができる. これらの軌道は, $2p_x$ 軌道由来の π_u および π_g 軌道を分子軸の周りに 90° 回転させたただけなので, 同じエネルギーをもつ.

図 4.8 p 軌道由来の結合性軌道と反結合性軌道.

$2p_z$ 軌道は分子軸 (z 軸) 方向に大きな拡がりもち、 $2p_x$ 軌道や $2p_y$ 軌道は分子軸の垂直方向 (x 軸および y 軸) に大きな分布をもつ。したがって、 $2p_z$ 軌道間の重なりは、 $2p_x$ 軌道間および $2p_y$ 軌道間の重なりよりも大きい。その結果、規則 (2) より、 $2p_z$ 軌道からできた結合性軌道 σ_g は、 $2p_x$ 軌道や $2p_y$ 軌道からできた結合性軌道 π_u に比べて大きく安定化する。一方、 $2p_z$ 軌道由来の反結合性軌道 σ_u は、 $2p_x$ 軌道や $2p_y$ 軌道由来の反結合性軌道 π_g に比べて大きく不安定化する。ゆえに、各分子軌道のエネルギー準位は、 $\sigma_g < \pi_u < \pi_g < \sigma_u$ の順になる。

以上のように、 $1s$, $2s$, $2p$ 軌道の組み合わせから、 (σ_g, σ_u) , (σ_g, σ_u) , $(\sigma_g, \pi_u, \pi_g, \sigma_u)$ の分子軌道が得られる。 $1s$, $2s$, $2p$ 軌道のエネルギー準位が互いに十分離れている時、分子軌道のエネルギー準位は、

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 3\sigma_g < 1\pi_u < 1\pi_g < 3\sigma_u \quad (4.18)$$

となる。ここで、同じ対称性をもつ分子軌道はエネルギーの低い順に 1, 2, 3, --- と番号をつけた。各原子軌道のエネルギーが接近してくると、同じ対称性をもつ原子軌道 ($2s$, $2p_z$) 間の相互作用も考慮しなければならない (規則 (3))。

等核 2 原子分子の電子配置を求めるには、Pauli の原理に従って、エネルギーの低い分子軌道から 2 個ずつ電子を収容していけばよい。その際、同じエネルギーをもつ分子軌道が 2 個ある場合、スピンのそろうように電子が入る (Hund の規則)。代表的な等核 2 原子分子の結合距離 (R_e)、結合エネルギー (D_e) を表 4.1 に示す。

H_2 分子は結合性軌道 $1\sigma_g$ に電子が 2 個入り、反結合性軌道 $1\sigma_u$ には電子がない。このとき、電子配置を $(1\sigma_g)^2$ と表わす。化学結合の相対的な強さは、

$$\{(\text{結合性軌道内の電子数}) - (\text{反結合性軌道内の電子数})\} / 2 \quad (4.19)$$

で定義される結合次数を用いて評価することができる。 H_2 分子の場合、結合次数は $(2-0)/2=1$ であり、単結合 (一重結合) に相当する。 He_2 分子では、結合性軌道 $1\sigma_g$ 、反結合性軌道 $1\sigma_u$ に電子が 2 個ずつ入る。その結果、結合次数は 0 になり、化学結合はできない。なお、 $1\sigma_u$ 軌道から電子が 1 個抜けた He_2^+ イオンは実在し、 $R_e=1.08 \text{ \AA}$ 、 $D_e=2.46 \text{ eV}$ であることが知られている。この事実は、 $1\sigma_u$ 軌道が確かに反結合性軌道であることを示す。

[問 3] H_2^+ , H_2 , H_2^- 分子の結合次数を求めよ。また、これらのうち最も強い結合をもつ分子はどれか。

第 2 周期の 2 原子分子の化学結合は、以下の通り。

[Li_2] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$ 。 $1\sigma_g$ と $2\sigma_g$ は結合性軌道、 $1\sigma_u$ は反結合性軌道であるから、結合次数は $(4-2)/2=1$ となり、単結合を生じる。

[Be_2] $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$ の電子配置をもつ。結合次数は 0 となり、安定な化学結合はできない。

[B_2] (4.18) 式を適用すると、この分子の電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2$ と期待される。このとき B_2 分子は閉殻構造となるが、実際には開殻構造であることが実験でわかっており、電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$ とされている。

$3\sigma_g$ 軌道と $1\pi_u$ 軌道のエネルギー準位の逆転は、B 2s と B 2p 準位が接近していることによる。このとき、B 2s 軌道と B 2p_z 軌道間の相互作用によって、 $2\sigma_g$ 軌道はより安定化し、 $3\sigma_g$ 軌道はより不安定化するからである。このような $3\sigma_g$ 軌道と $1\pi_u$ 軌道のエネルギー準位の逆転現象は、C₂ や N₂ 分子においても見られる。O₂ や F₂ 分子では、2s と 2p 準位のエネルギー間隔が広がるため、4.18 式の順序にしたがう。

[C₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$ 。閉殻分子であり、結合次数は 2。

[N₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ 。結合次数は 3 に達し、第 2 周期の中で最も安定な分子が形成される。結合エネルギーは最も大きく、核間距離も短い。

[O₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ 。O₂ 分子は開殻構造をとり、結合次数は 2。

[F₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$ 。結合次数は 1 に低下し、結合エネルギーはさらに減少する。

[Ne₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(3\sigma_u)^2$ 。結合次数は 0 であり、安定な分子として存在しない。

表 4.1 2 原子分子の結合距離 (R_e) と結合エネルギー (D_e)。

	R_e (Å)	D_e (eV)
B ₂	1.59	3.0
C ₂	1.24	6.2
N ₂	1.10	9.76
O ₂	1.21	5.08
F ₂	1.44	1.6
Ne ₂	-	-

問題解答

[問 1] 4.3 式より、

$$I_{Na} - A_{Cl} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = 5.14 - 3.61 - \frac{1.44}{R} = 0$$

$$R_{Cl} = 0.94 \text{ nm}.$$

[問 2] 略。

[問 3] H₂⁺, H₂, H₂⁻ の結合次数は、0.5, 1, 0.5 である。したがって、H₂ 分子が最も強い結合をもつ。

第5章 光と分子

5.1 分子の運動

分子を構成する原子の座標の数を運動の自由度という。

(1) 単原子分子

Arのように原子1個からなる分子を単原子分子という。単原子分子の位置は、原子の重心の座標 (x, y, z) を指定すれば決まる。したがって、運動の自由度は3。重心の位置が時間とともに変化する運動は並進運動と呼ばれる。言い換えれば、単原子分子は x, y, z 軸方向に3つの並進運動の自由度をもつ。

(2) 2原子分子

2原子分子の位置を指定するには、2つの原子の座標 $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2)$ を指定すればよいので、運動の自由度は6。個々の原子の座標の代わりに、 $(X, Y, Z, \theta_1, \theta_2, r)$ と6個の座標を導入すると、以下のように見通しがよくなる。

X, Y, Z : 重心座標

θ_1, θ_2 : 重心を通り、分子軸に直交する軸の周りの回転角 → 分子の向き

r : 原子間距離 → 分子の形

重心の周りで、分子の向きが時間とともに変化する運動は回転運動、原子間距離が変化する運動は振動運動と呼ばれる。このように、2原子分子は、並進運動、回転運動、振動運動の自由度を各々3, 2, 1個もつ。

(3) 多原子分子

原子数が N 個の分子は、 $3N$ 個の自由度をもつ。内訳は下表の通り。

	並進運動	回転運動	振動運動	合計
直線分子	3	2	$3N-5$	$3N$
非直線分子	3	3	$3N-6$	$3N$

[問1] CO_2 (直線分子)、 H_2O (非直線分子)はどのような運動の自由度を何個もつか。

5.2 分子運動のエネルギー

分子運動の全エネルギー E は、次式で与えられる。

$$E = (\text{並進エネルギー}) + (\text{回転エネルギー}) + (\text{振動エネルギー}) \quad (5.1)$$

一般的に、 $(\text{並進エネルギー}) < (\text{回転エネルギー}) < (\text{振動エネルギー})$ が成り立つ。

また、各々の運動は、物質の特性を支配する(下表参照)。

	並進運動	回転運動	振動運動
気体の圧力	○		
気体の比熱	○	○	
電磁波との相互作用		○*	○**

* 極性分子のみ。

** 振動運動によって電気双極子に変化する場合のみ。

5.3 分子振動と赤外吸収

分子振動とは分子が変形する運動である。2 原子分子では、原子間の距離が伸び縮みする振動(伸縮振動)だけであるが、3 原子以上の原子からなる多原子分子では、結合角が変わる振動(変角振動)も現れる。

例. CO_2 と H_2O

分子の振動運動は量子化されており、振動のエネルギー準位は離散的な値をとる。2 原子分子では、振動のエネルギー準位は次式で与えられる。

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (v = 0, 1, 2, \dots) \quad (5.2)$$

ここで、 v は振動運動の量子数、 h はプランク定数、 $\nu (= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}})$ は振動数を表す。 μ は換算質量、 k

は力の定数である。振動のエネルギー準位の間隔と赤外光のエネルギー $h\nu_{\text{photon}}$ が一致したとき、分子は赤外光を吸収し、励起状態に遷移する。

$$h\nu_{\text{photon}} = h\nu \quad (5.3)$$

また、分子が振動の励起状態にあるとき、準位間隔に等しいエネルギーをもつ赤外光を放出し、より低い励起状態または基底状態に遷移する。前者を赤外吸収、後者を赤外発光という。

補足 1 CO_2 と地球温暖化