

基礎現代化学（菅原） 試験対策教科書2008一学期

目次

1-概要 P02~18

授業の内容をなるべく分かりやすくまとめたもの。
基本的な内容の確認やテスト前の最終確認にご利用ください。

2-参考 P19~26

概要では記載しなかった詳細やより踏み込んだ解説。
概要で分からなかった場合や興味がある方はご利用ください。

3-用語 P27~33

概要や参考で出てきた単語の解説。
専門用語が分からない場合にご利用ください。

4-問題 P34~42

過去の問題を通して実践的な力をつけるための解説。
時間をかけない実質の試験対策としてご利用ください。

1 一概要

基礎編 1-1 宇宙の歴史

1-1-1 ビックバン後続過程

1-1-2 質量欠損

1-2 原子1 (量子論)

1-2-1 量子論への道のり

1-2-2 波動関数

1-3 原子2 (電子)

1-3-1 軌道

1-3-2 電子配置の規則

1-4 分子1 (結合)

1-4-1 分子軌道

1-4-2 混成軌道

1-5 分子2 (性質)

1-5-1 異性体

1-5-2 双極子モーメント

発展編 1-6 光と運動

1-6-1 π 電子

1-6-2 光と色

1-6-3 ダイナミクス

1-7 反応

1-7-1 気相反応

1-7-2 液相反応

1-7-3 合成反応

1-1 宇宙の歴史

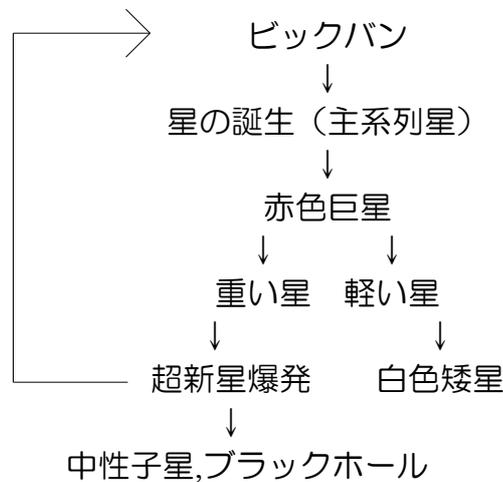
1-1-1 ビックバン後続過程

ビックバンにより宇宙誕生後、以下のように様々な粒子、星が誕生した。

時期	宇宙温度	過程
0.01 秒後	10^{11} K	陽子と中性子が同数生成
1 秒後	10^{10} K	陽子:中性子=5:1 となり、電子, 2D 核, 4He 核生成
10^3 秒後	10^8 K	原子核と電子はプラズマ状態。光は電子雲で散乱
10^5 秒後	4000 K	水素,ヘリウム原子生成

時期	恒星内部温度	過程
恒星誕生	10^7 K	$^2He, ^4He$ が重力で凝縮
恒星内部温度上昇	10^8 K	主系列星:H核融合でHe生成 赤色巨星:He核融合でHeより重い原子生成
超新星爆発		爆発エネルギーで ^{235}U までの重原子生成

現在、宇宙は150億年をかけ膨張し、3Kにまで冷えている。
元素の存在比としては水素が最も多く、次にヘリウムが続いている。



1-1-2 質量欠損

アインシュタインが発表したエネルギーと質量の関係を用いて、各粒子が反応したときに放出されるエネルギー、すなわち生成熱 (→核子の結合エネルギー) が計算できる。

$$E = mc^2$$

$$\text{エネルギー [J]} = \text{質量 [kg]} \times \text{光速の二乗 [m}^2/\text{s}^2]$$

1-2 原子1 (量子論)

1-2-1 量子論への道のり

原子が物質の最小単位であるように、実は連続であると考えられていたエネルギーにも最小単位がある。このような「エネルギーも最小単位の整数倍、飛び飛びの値をとる」と概念化することを「エネルギーの量子化」と呼ぶ。以下のような経緯で、この量子論が誕生することとなった。

ニュートン力学による古典的な原子モデル (図1) は遠心力とクーロン力のつりあい (図2) により、通常状態では円運動を保ち続けることができる。

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

遠心力 [N] = クーロン力 [N]

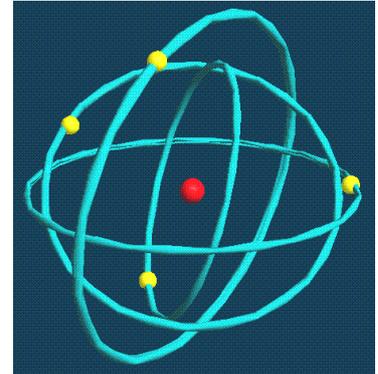


図1:古典的モデル

しかし、このモデルに矛盾する現象がいくつか見つかった。例えば、

- 1) 半径 r は連続的に変化できるので、あらゆるエネルギーの光を吸収できるはず。
→実際は特定のエネルギーの光しか吸収しない。(矛盾)
- 2) 電場の中で電子が動くとき仕事をしたこととなり、エネルギーが減少、電子は原子核に引き込まれて原子はつぶれるはず。
→実際は原子はつぶれない。(矛盾)

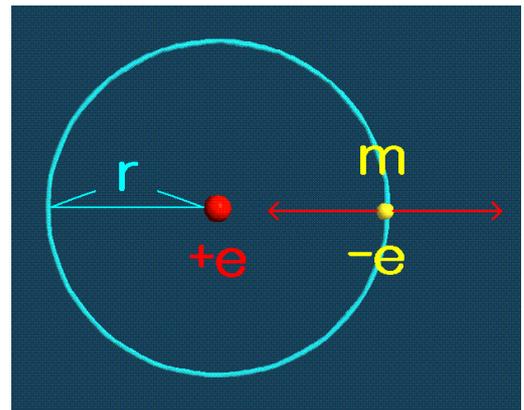


図2:つりあい

完全と思われていたニュートン力学でも説明のつかない現象が生じたため、新たな理論が必要となった。それが「量子論」である。

ボーアは角運動量も量子化できる (飛び飛びの値をとる) と考え、以下の三つを仮定した。

- 1) 原子中の電子は特定のエネルギーしかとれない。(量子仮説)
- 2) エネルギーのやりとりは特定のエネルギー間のみで起こる。(振動数条件)
- 3) 原子中の電子は、定常状態では古典的に振舞う。



図3:ニュートン



図4:ボーア

ボーアの仮定により多くの矛盾点は解決したものの、その理論には根拠がなかった。ドブロイは「すべての物質は粒子と波動の二重性を持つ。」と考え、ボーアの仮定に根拠を与えた。

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

波長 [m] = プランク定数 / 運動量 [kg·m/s]

波としての電子が定常波として存在するためには

$$2\pi r = n\lambda$$

円周 [m] = 波長の整数倍 [m]

が必要となり、その条件を満たしたのが図6であり、これを満たさなければ図7のようになり、波は打ち消しあい、存在できなくなる。（ただし、この図は電子の波動性を可視的に表したものであり、実際にこのように運動しているわけではない。）この条件を用いて、電子のエネルギーを計算すると、

$$E_n = \frac{-me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

E_n :エネルギー m:電子の質量 e:電気素量 n:自然数

となり、確かにエネルギーは量子化されている（飛び飛びの値をとる）ことが分かった。



図5:ドブロイ

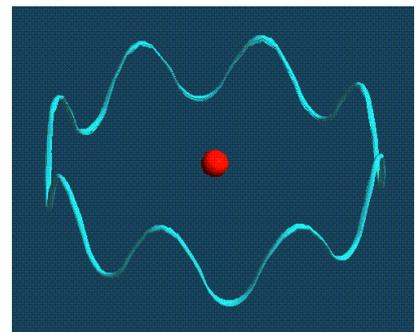


図6:存在できる

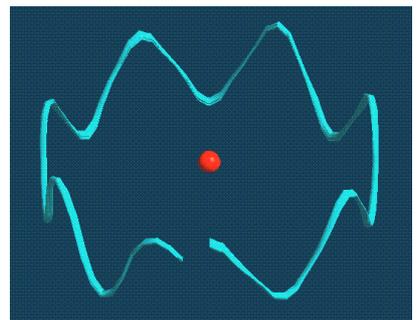


図7:存在できない

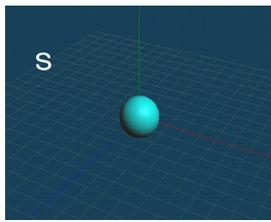
1-2-2 波動関数

波動性を持つ電子は原子内でどのような振る舞いをしているのだろうか。

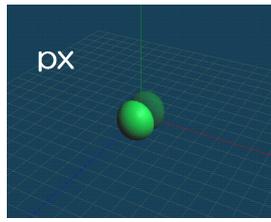
これを物理(数学)的に表したのがシュレーディンガーの波動方程式である。この波動方程式を解いて得られる波動関数 Ψ (プサイ)は、どうやら電子のある位置での存在確率を表すようだ。しかし、波動関数 Ψ には虚数が含まれているため、現実的には直接結び付けられない。そこでボルンは Ψ を実数の存在確率として見るために、 $|\Psi|^2$ を考えることにした。これにより量子の世界での電子の確率的居所が見えてくる。軌道関数は4変数なので空間内で等高線のように、同じ絶対値の Ψ をつないだ曲面で Ψ の形を可視的に表現することにする。波動関数には文字 n,l,m が含まれ、その値の変化により以下のような様々な形を表す。n,l,m については[参考](#)で詳しく述べる。



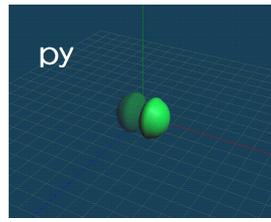
図8:シュレーディンガー



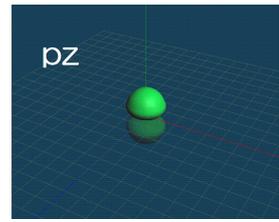
s軌道



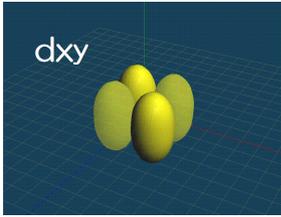
p_x 軌道



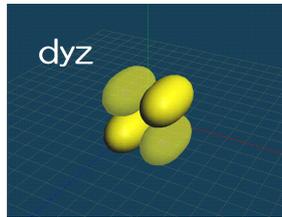
p_y 軌道



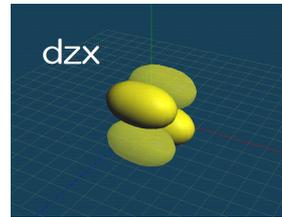
p_z 軌道



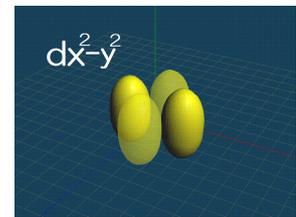
d_{xy} 軌道



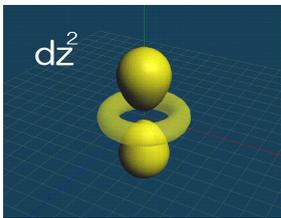
d_{yz} 軌道



d_{zx} 軌道



$d_{x^2-y^2}$ 軌道



d_{z^2} 軌道

これらの空間(軌道)に電子は高い確率で存在する。上の図は正確には 1 s 軌道、2 p 軌道、3 d 軌道のものである。アルファベットが同じでも前に付く数字で形状が若干異なる。他にも f 軌道、g 軌道などがある。半透明のところは負の値で、 $|\Psi|^2$ を考えれば確率として捉えられる。アルファベットの添え字=0とした時の解となる平面は「節」と呼ばれ、電子が全く存在しない空間である。この節には距離による動径節と、角による方位節がある。これについても[参考](#)で述べる。

1-3 原子2 (電子)

1-3-1 軌道

[1-2-2](#)では電子が高い確率で存在する軌道を描いた。その軌道の特徴を確認しよう。例えば、

$3d_{xy}$ 軌道 とあるとき、

数字の 3 は三番目にエネルギーの低い軌道 (実はM殻、第3周期)

アルファベットの d は波動関数が表す立体の形が d ([1-2-2](#)参照)

添え字の xy は $x y = 0$ の解、 $x = 0$ 又は $y = 0$ が節平面

であることを表している。

数字が何であろうと、pには x,y,z、dには xy,yz,zx...の添え字の軌道があるが、どの数字にどのアルファベットの軌道があるかは波動関数により決められている。

E	上	に	続	く	
	:	:	:	:	:
	4 s	4 p	4 d	4 f	...N殻
	3 s	3 p	3 d		...M殻
	2 s	2 p			...L殻
	1 s			...K殻	

電子がどこにも配置されていない場合、数字が同じであればエネルギー準位は等しい。p,d,fにはそれぞれ添え字があるが、エネルギー準位が等しいため省略した。このように同じエネルギー固有値を持つとき、これらの状態は「縮退している」という。

1-3-2 電子配置の規則

電子が存在する確率の高い空間、「軌道」があるのは分かった。しかしその軌道の中で電子はどのように存在してもいいというわけではない。実は電子配置には以下に挙げる三つの規則がある。

1) 構成原理

電子はエネルギー固有値(エネルギー準位)の低い軌道から順番に配置する。つまり、電子は安定な状態を求めて動く。

2) パウリの排他律(禁制律)

同じ軌道に入れる電子は二個まで。(スピンの逆平行な二つの電子)

3) フントの規則

エネルギーの等しい軌道に複数の電子が配置する場合、電子は可能な限りスピンを平行に、他電子と異なる軌道を占有する。

ここで「遮蔽効果」と、上の規則に出てきた「スピン」について述べておく。

1) 遮蔽効果

電子が配置されていったとき、外側の電子は陽子との間にある内側の電子が電氣的反発によって障害となり、陽子との引力が弱まる(遮蔽される)。

2) スピン

電子は自転しており、これを「スピン」と呼ぶ。右回りと左回りがあり、それぞれを「 α スピン」(記号： \uparrow)、「 β スピン」(記号： \downarrow)と呼ぶことにする。 α スピンと β スピンの数が等しくない場合、常磁性体となる。

3つの規則と遮蔽効果の関係で以下の順番に電子が埋まっていく。

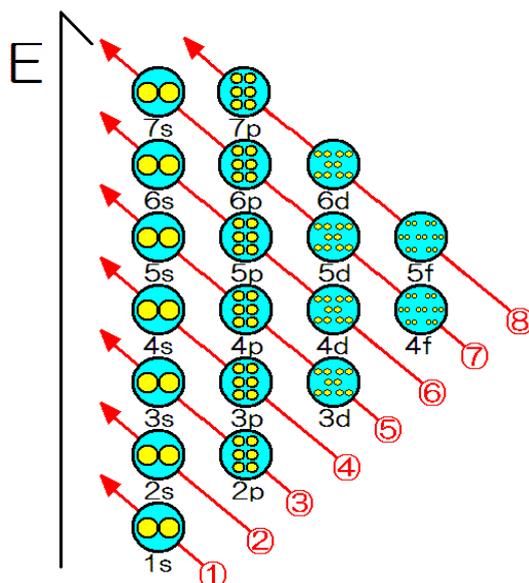


図9:パウリ

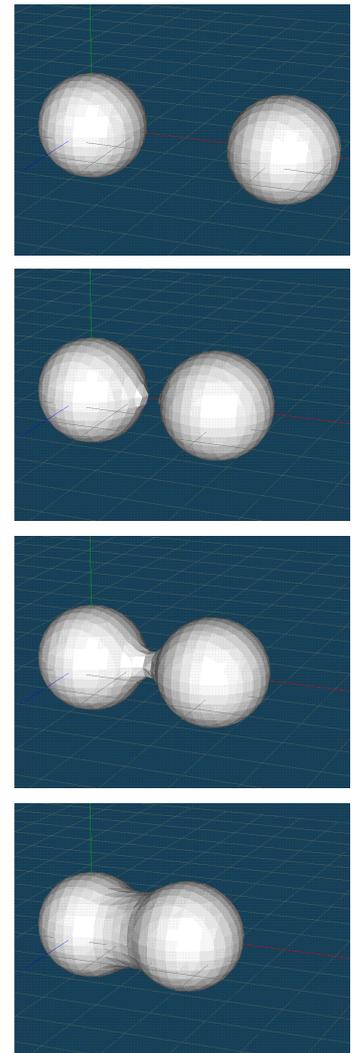
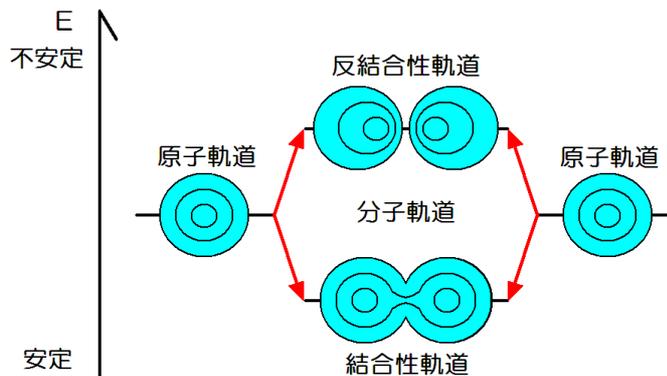
1-4 分子1 (結合)

1-4-1 分子軌道

量子論の立場では電子は波として見れるから、当然位相というのがあり、化学結合で分子が生成するときに関係してくる。同位相で結合した場合、結合性軌道という安定した軌道をとる。逆位相で結合した場合、反結合性軌道という不安定な軌道をとる。軌道があって電子が入るのではなく、電子があって軌道ができることに注意したい。結合性軌道は安定なため、そのまま結合するが、反結合性軌道はその名の通り不安定で、この軌道だけで結合してもすぐ解離してしまう。ただし先に結合性軌道が形成されていて、結合が強固なときは結合力を低下させるものの、反結合性軌道に電子が存在する状態で留まることができる。ここで結合の強固さを知る値として、「結合次数」というものがある。

$$\text{結合次数} = \frac{\text{結合性軌道の電子数} - \text{反結合性軌道の電子数}}{2}$$

先程述べた「結合が強固なとき」というのは、その反結合性軌道の電子を受け入れても結合次数が正であるときのことである。0になる場合は解離してしまうようである。反結合性軌道を記号「*」で表すことがある。



他にも分子軌道を分類する方法がある。

結合軸について回転させて分子軌道が対称ならば σ 軌道(シグマ)

逆対称ならば π 軌道(パイ)

二つの核の中心に対して分子軌道が点対称ならば gerade(グラーデ g)

逆点対称ならば ungerade(ウンゲラーデ u)

これらの分類によって具体的に s 軌道と p 軌道の結合を考察してみる。

一般に結合に関わるのは外側にある軌道（最外殻電子、価電子）だけである。

1) s 軌道が結合に関わる場合

図10のように結合し、 σ 軌道である。
 結合性軌道ならば $gerade(\sigma_g)$
 反結合性軌道ならば $ungerade(\sigma_u^*)$ である。

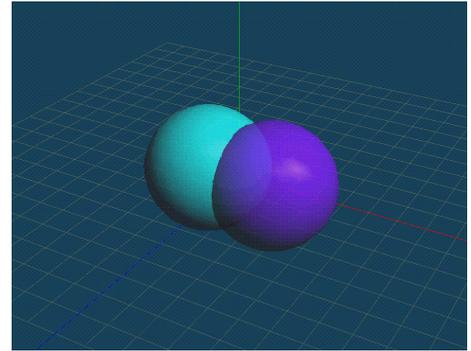


図10: s 軌道の結合

2) p 軌道が結合に関わる場合

p 軌道には x, y, z があり、すべてひとまとまりに見ると図11のようになる。
 一般的に結合軸の方向を z 軸とする。ここで結合軸方向の軌道である p_z 軌道だけを見ると、図12のように結合し、 σ 軌道である。
 結合性軌道ならば $gerade(\sigma_g)$
 反結合性軌道ならば $ungerade(\sigma_u^*)$ である。

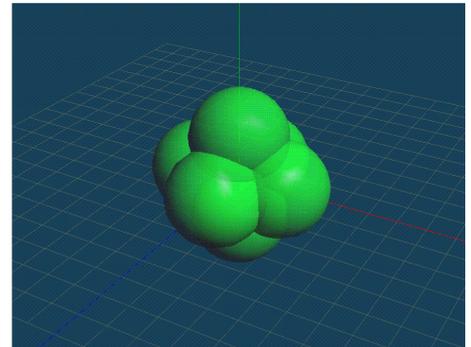
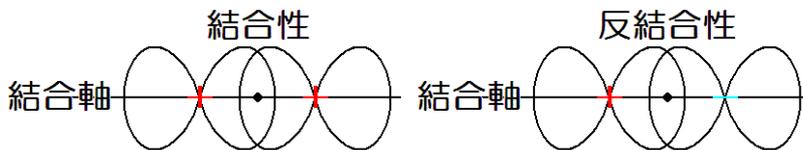


図11: p (x, y, z) 軌道

また、結合軸方向ではない軌道の p_x, p_y 軌道を見てみると、図13のように結合し、これは π 軌道である。

(図13は p_x, p_y の一方を表している。)
 結合性軌道ならば $ungerade(\pi_u)$
 反結合性軌道ならば $gerade(\pi_g^*)$ である。

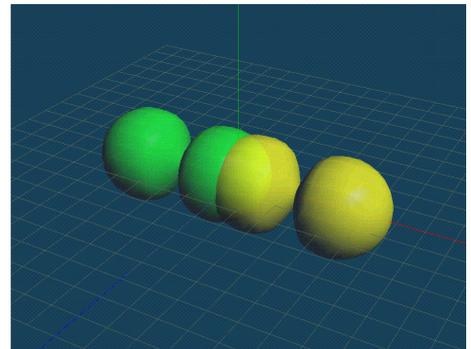


図12: p (z) 軌道 (結合軸方向)

異なる種類の p 軌道同士が重なっても分子軌道は生成されない。

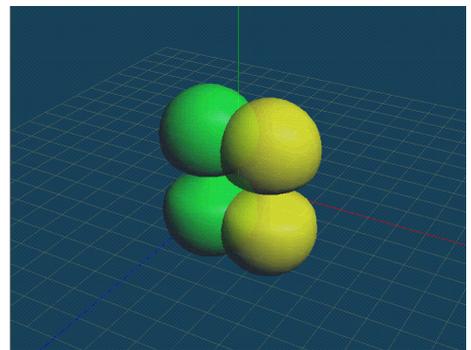


図13: p (x または y) 軌道

d, f, g 軌道については教養の範囲を超えるので記述しない。(菅原氏によると、この概要のレベルも今の段階では完璧に理解する必要はないらしい。)

1-4-2 混成軌道

1-4-1で示した軌道の結合方法のみでは分子の立体構造を説明することはできない。実は他の結合方法がある。

1) s p 混成軌道

1つのs軌道と1つのp軌道を数学的処理により重ね合わせる(混成する)ことによってできる直線形の σ 軌道。(図14)混成に使われなかった残りの2つのp軌道が1-4-1で示した結合法で π 結合し、 σ 結合1つ、 π 結合2つの三重結合となる。

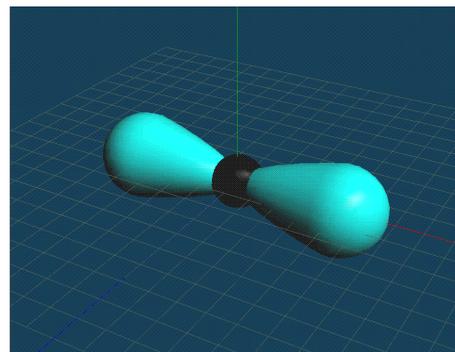


図14: s p 混成軌道

2) s p² 混成軌道

1つのs軌道と2つのp軌道を数学的処理により混成することによってできる正三角形の σ 軌道。(図15)混成に使われなかった残りの1つのp軌道が π 結合し、 σ 結合1つ、 π 結合1つの二重結合となる。

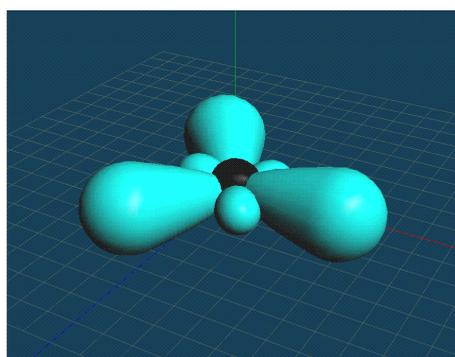


図15: s p² 混成軌道

3) s p³ 混成軌道

1つのs軌道と3つ全てのp軌道を数学的処理により混成することによってできる正四面体形の σ 軌道。(図16) σ 結合1つの一重結合(単結合)である。

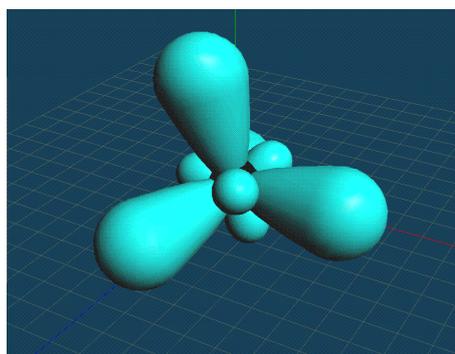


図16: s p³ 混成軌道

このような軌道を作るのは元の軌道よりも結合の結果、エネルギーが低くなる(安定になる)からであり、結合電子間の反発が最も小さくなるように形成されていることもわかる。混成した結果、元のs軌道とp軌道は等価となり、エネルギー固有値は元のs軌道の値とp軌道の値の間をとる。

1-5 分子2 (性質)

1-5-1 異性体

相互作用により分子が形成され、立体的な構造が見えてきた。ここではその構造により生じる様々な異性を挙げる。高校でも学ぶことはいづらか簡略化させていただく。(化学を選択履修しなかった方は[用語解説](#)を参照されたい。)

1) 構造異性体

炭素骨格、o,m,p、官能基など、結合の仕方(順番)が異なることにより生じる異性体。性質が多少なりとも異なってくるので、単離可能である。

2) 立体異性体

①配座異性体

単結合している原子間の回転により生じる異性体。一例として、図17にあるエタン（C：黒色、H：水色）ではC-Cの結合軸まわりの回転により異性体が生じる。図の目線から見ると下段の図のように見え、これを模式的に表したのが下段の白黒の図で、これを「Newman投影式」(ニューマン)と呼ぶ。このような配座異性体は従来、単結合まわりの回転が自由だと思われていたため等しいものと考えられていたが、後に固体では自由回転が行われていないことが判明した。配座異性体は振動スペクトルで区別できる。

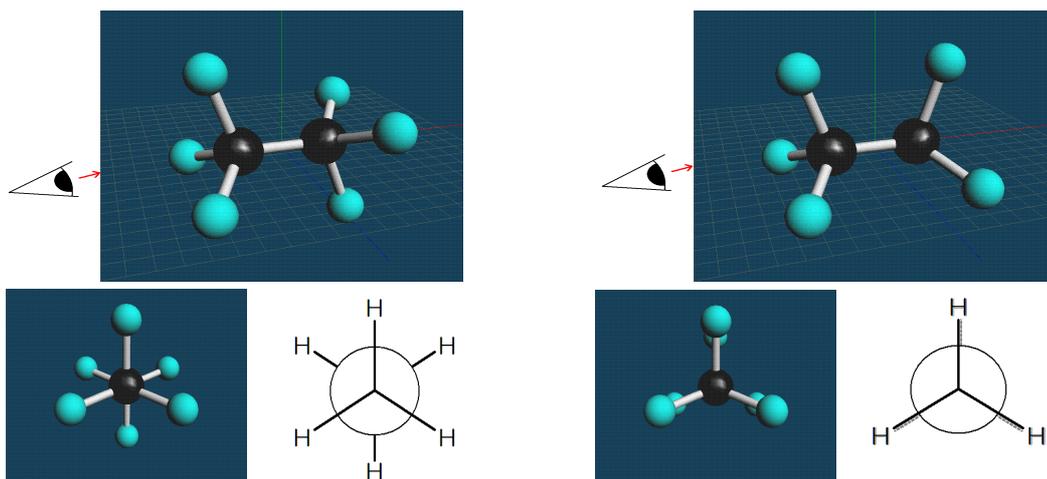


図17:配座異性体とNewman投影式

②幾何異性体

正式には「シス - トランス異性体」という。二重結合の回転障害により生じる異性体。この回転障害は π 結合の存在によるものである。

③鏡像異性体

キラリティー(不斉)により生じる異性体。旋光性(光学活性)と生理活性が異なる。右旋光と左旋光の等量混合物を「ラセミ体」という。この対掌体を区別するのに使われるのが「Fischer投影式」(フィッシャー)である。注目している不斉炭素の4つの置換基の結合が前後左右に向くように分子を置く。(左右方向へ出ている結合は上向きに、前後方向へ出ている結合は下向きに出るようにする。)これを下に向かって投影するとFischer投影式が得られる。(図18)ただし同じ分子でも最初の置き方により投影式が異なるので注意が必要である。(結局意味する分子は同じ。)

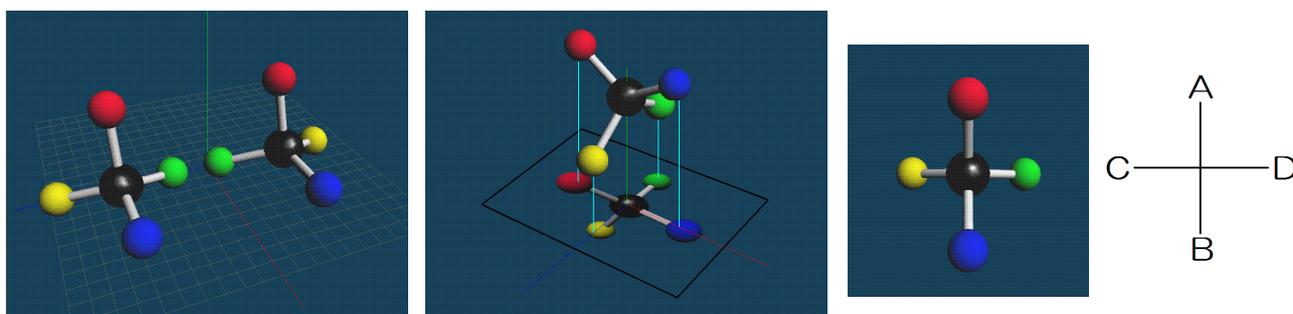


図18:鏡像異性体とFischer投影式

1-5-2 双極子モーメント

分子を極性という観点から見てみる。ここでも高校でも学ぶことは簡略化させていただく。(化学を選択履修しなかった方は[用語解説](#)を参照されたい。)

分子は電気陰性度の違いから生じる極性によって極性分子と非極性分子に大別されるが、その極性の尺度を表すのに「双極子モーメント」というベクトル量を導入する。

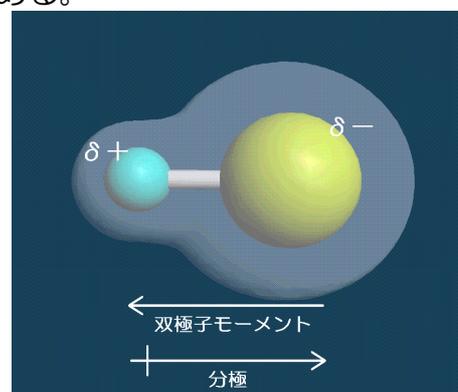
$$\mu = eql$$

$$\text{双極子モーメント [C}\cdot\text{m]} = \text{電気素量 [C]} \times \text{部分電荷} \times \text{結合距離 [m]}$$

実際に双極子モーメントをこの式で求めることはほとんどなく、むしろ部分電荷を求める場合に用いる。電場をかけると偶力により回転し、配向する極性分子の性質を利用して双極子モーメントは求められる。一般に、双極子モーメントは-から+方向に \longrightarrow で、分極は+から-方向に \longleftarrow で表されるのが正式であるようだが、混同されることが多いため適宜読み取ることが必要である。

Paulingの電気陰性度(ポーリング)

H								He
2.1								
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0		



分子全体としての双極子モーメントは各結合の双極子モーメントのベクトル和で表される。メタンなどの特殊な構造ではH-C間の結合に電子分布の偏りがあるにも関わらず、分子全体の双極子モーメントは $\vec{0}$ となる。(図19)

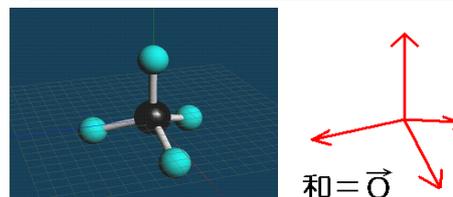


図19:双極子モーメント

1-6 光と運動

1-6-1 π 電子

σ 結合で分子骨格を作る σ 電子や孤立電子対として電子を貯蔵する n 電子と異なり、 π 結合の π 電子は非局在化(存在しうる範囲が広がる)しやすい。非局在化している π 電子を共役 π 電子と呼び、多くは一重結合と二重結合が交互に存在することで非局在化(共役)が起こる。図20は1,3-ブタジエンの結合を表したもので、炭素(黒色)は s 軌道1つ、 p 軌道2つを使った sp^2 混成軌道(半透明水色)で σ 結合(白色)を、残りの p 軌道(半

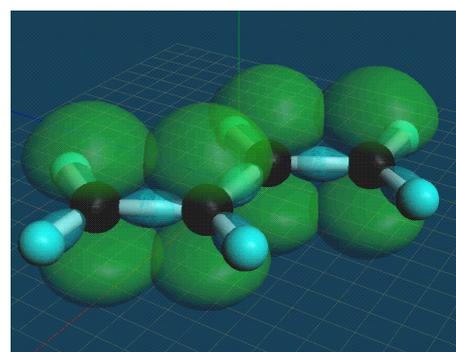


図20:1,3-ブタジエンの結合

透明緑色)1つで π 結合をしている。(p軌道の上下の重なり一組で π 結合ひとつ分であることに注意。)図21はこの分子を上から見たもので、よく見てみると4組のp軌道が重なり合って全てのC-C結合上に広がり、電子を非局在化して分子構造を安定化させている。ブタジエンなどの分子は共鳴により他の構造と混成体をつくっているが、一番安定である図21の構造が主である。また、多くの π 電子を持ち、共鳴している構造も安定であるベンゼンは特に安定であり、芳香族性をもつ。(図22,式①)不安定な反芳香族性とは異なり、芳香族性をもつ構造は安定であるので付加反応ではなく、置換反応が主に起こる。外部磁場により環電流が誘起されることもこの芳香族性による性質である。

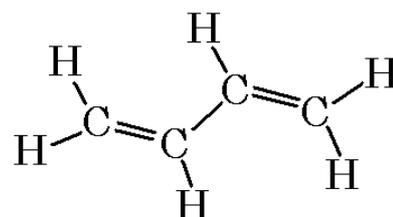
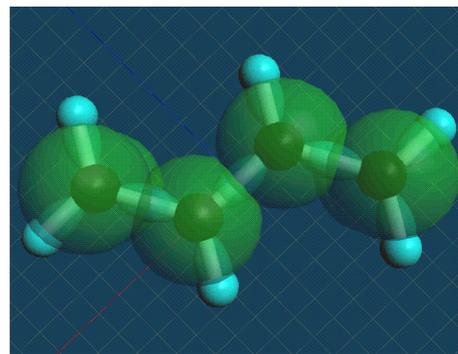


図21:1,3-ブタジエンの共役

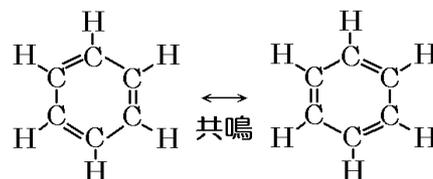
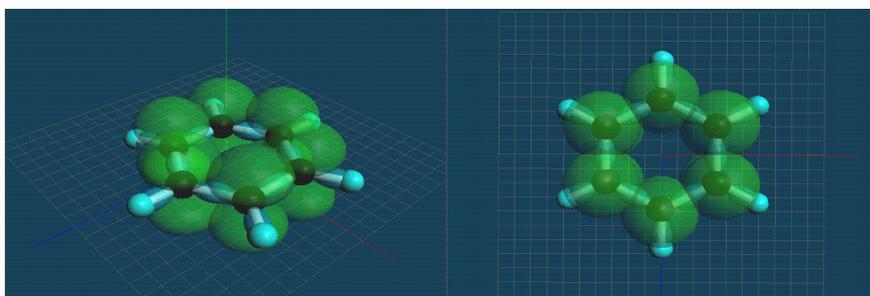
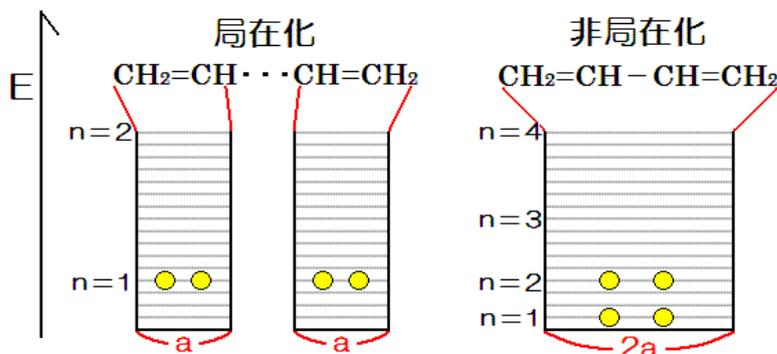


図22:ベンゼンの共役と共鳴

$$\text{ヒュッケル則} : \pi\text{電子数} = \begin{cases} 4n+2 & \text{芳香族性} \\ 4n & \text{反芳香族性} \end{cases} \dots \textcircled{1}$$

共鳴 \longleftrightarrow と平衡 \rightleftharpoons は全く異なる状態であり、共鳴は複数の状態が混成(同時に存在)されているのに対し、平衡は化学変化により完全に構造を変える(その時々で違う)ものである。また、 π 電子の非局在化できる距離を l とおくと、その電子1つのエネルギーは式②のように表せて、非局在化したほうがより安定であることが分かる。

● π 電子



$$E = \frac{h^2}{8ml^2} n^2 \dots \textcircled{2}$$

π 電子の数が一定(左図は4つ)ならば非局在化距離(左図は $a, 2a$)が長くなるほど安定(低エネルギー準位)となる。(下式)

$$E_{total}^{局在} = 4 \left(\frac{h^2}{8ma^2} \right) 1^2 = 4 \left(\frac{h^2}{8ma^2} \right)$$

$$E_{total}^{非局在} = 2 \left\{ \frac{h^2}{8m(2a)^2} \right\} 1^2 + 2 \left\{ \frac{h^2}{8m(2a)^2} \right\} 2^2 = \frac{5}{2} \left(\frac{h^2}{8ma^2} \right)$$

1-6-2 光と色

電磁波は図23のように分類され、眼に見える領域は可視光線と呼ばれている。色がついて見えるというのは大きく分けて二通りの場合があり、例えば赤色に見える場合、

- 1) 物体が赤く光る
- 2) 物体が赤の補色を吸収する
という現象が起きている。

光は赤(R)・青(B)・緑(G)の加色法で考えられ、赤と青でマゼンタ(M)、青と緑でシアン(C)、緑と赤でイエロー(Y)、赤青緑すべて合わせると白(W)に見える。

(図24)

1) 物体が光る 場合はその色の波長の電磁波を発しているということであり、2) 物体が補色を吸収する 場合は様々な波長を含む白色光から吸収されなかった色が見えるということである。例えば赤と青が(つまりマゼンタが)吸収された場合、残った緑が見え、青のみが吸収された場合、残った赤と緑によりできるイエローが見える。全て吸収された場合は黒に見える。このような光を吸収するという現象は吸収された光のエネルギーが電子を励起(元々のエネルギー準位より高い準位に移ること)させるために使われたということである。これは電子のない空軌道のうち最も準位の低いLUMO(最低空軌道)と電子の入った軌道のうち最も準位の高いHOMO(最高被占軌道)の間で行われる特定の励起によるもので、①式を満たす光のみが吸収される。(図25)

$$h\nu = \Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \dots \textcircled{1}$$

1-6-1の②式から、非局在化距離(共役長)が変化するとその電子のエネルギーが変化し、上の ΔE も変化することとなるので、その物質の示す色が変わる。フェノールフタレインなどはこのような変化により変色しているのである。また、配位結合した場合、その配位子による静電場によって軌道の縮退が解けて準位に差が生じて変色することもある。(コバルトのd軌道など)

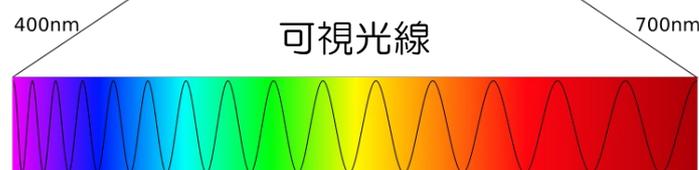
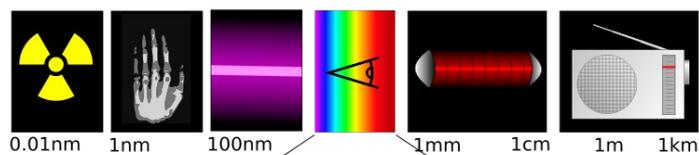


図23:電磁波と波長

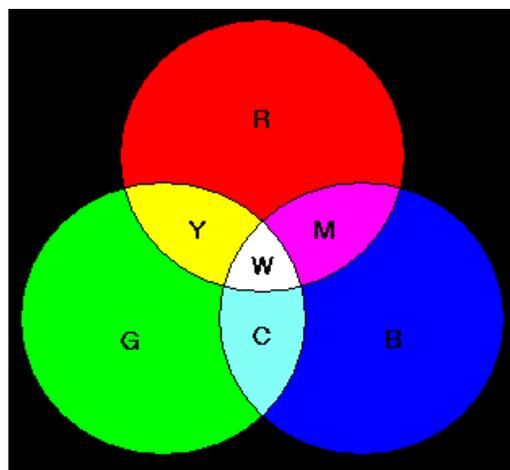


図24:色の三原色と加色法

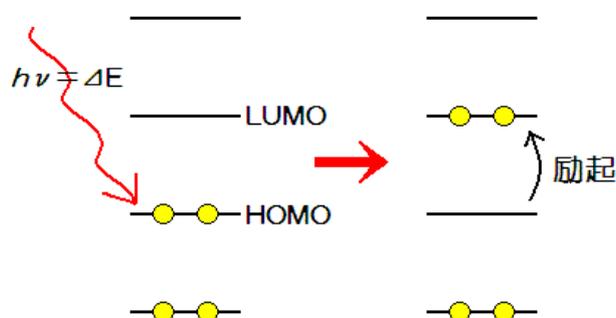


図25:LUMO-HOMO間の励起

1-6-3 ダイナミクス

分子は回転・振動（ダイナミクス）しながら存在している。この運動により双極子モーメントが変化する場合に、電磁波(光など)とダイナミクスが相互作用する。分子は固有の周波数で振動しているが、この周波数と電磁波の振動数(周波数)が一致する場合にエネルギーのやりとりが行われるのである。

二原子分子の振動をばねモデルで考えてみる。古典物理を用いれば、各原子の質量 m_1, m_2 , 結合距離 r , 自然長 r_e , ばね定数 k のとき、位置エネルギー V は

$$V = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2$$

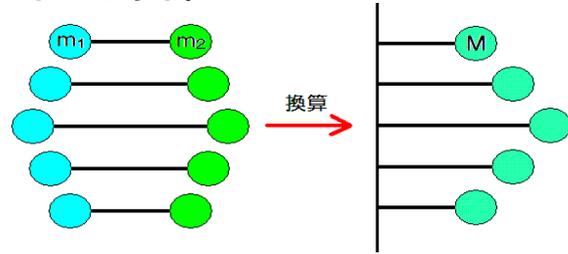


図 26: 換算

と表される。また、振動エネルギーも量子化されていて、換算質量 M を用いると

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v: \text{振動の量子数}$$

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

と書ける。つまりこの飛び飛びのエネルギーを持つ電磁波としか相互作用しないのである。次に振動の種類を示す。

- 1) 異核二原子分子 変化:有 相互:有
振動に伴う双極子モーメントの変化があるので電磁波と相互作用する。(図 27)

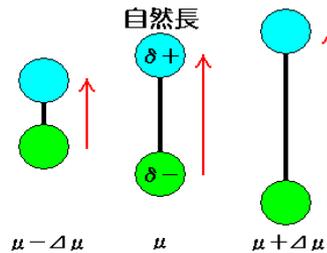


図 27: 異核二原子分子

- 2) 等核二原子分子 変化:無 相互:無
自然長においても双極子モーメントは 0 で、振動に伴う双極子モーメントの変化もないので電磁波と相互作用しない。(図 28)

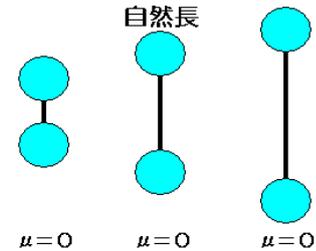


図 28: 等核二原子分子

- 3) 直線型三原子分子
ここでは CO_2 のような静止状態で双極子モーメントが 0 のようなものを扱う。

- ① 対称伸縮 変化:無 相互:無
一方の結合が伸びているとき、もう一方も伸びている振動。(図 29 左上)

- ② 逆対称伸縮 変化:有 相互:有
一方の結合が伸びているとき、もう一方は縮んでいる振動。(図 29 右上)

- ③ 変角伸縮(紙面内) 変化:有 相互:有
紙面の平面内で折れ曲がって「<」の字になる振動。(図 29 左下)

- ④ 変角伸縮(紙面に垂直) 変化:有 相互:有
紙面に垂直な平面内で折れ曲がって「<」の字になる振動。(図 29 右下)

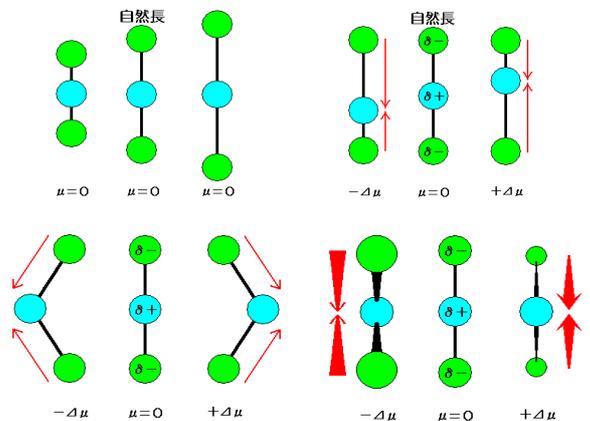


図 29: 直線型三原子分子

(他にも屈曲型三原子分子等があるが、複雑なので省略させていただく。)
 原子が重くなるにつれ、振動数は低下する。原子数が多くなれば振動の種類(モード)が増え、複雑になる。しかしこの振動数は分子に固有のものであるので、吸収するエネルギー(スペクトル)を調べることにより、分子の形や種類を推測することができる。また、地球温暖化で話題の CO_2 の熱吸収はこのダイナミクスによるものとされている。しかし本当に CO_2 が原因であるかは未だ議論の域を出ない。

1-7 反応

1-7-1 気相反応

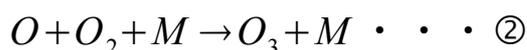
気相反応の例として、オゾン層破壊問題で有名な成層圏でのオゾンの生成・分解・再生・消失サイクルをとりあげる。

1) オゾンの生成

高度30 km以上の成層圏で242 nmより短い波長の紫外光により酸素が解離する。(①式)



生成した酸素原子はただちに酸素分子と反応してオゾンを生じる。(②式)



ここでMは第3体(媒介,ミディエーター)と呼ばれ、生成した O_3 の内部エネルギーを奪い、安定化する役割を担う。(この反応では酸素または窒素が第3体となる。)

2) オゾンの分解・再生

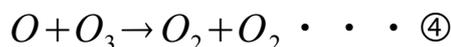
オゾンは240~320 nmの紫外光により解離する。人体に有害な紫外線を吸収する反応である。(③式)



この反応で生成した酸素原子は②式の反応によりオゾンを再生させる。このため、紫外光によるオゾン分解はオゾン濃度を減少させない。

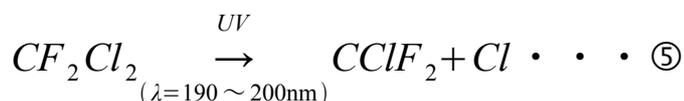
3) オゾンの消失

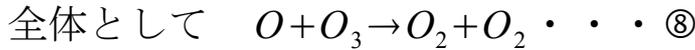
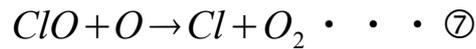
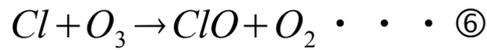
酸素原子との反応によりオゾンが消失し、酸素へと変化する。(④式)



以上の①~④式により成層圏のオゾン濃度が一定に保たれていると考えられていたが、実際はフロンガスによる ClO_x サイクル、排ガスによる NO_x サイクルにより、より多くのオゾンが消失している。(オゾン層破壊問題)

化学的に安定で無毒・不燃性のフロンガスは⑤式により塩素を発生させ、 ClO_x サイクル(⑥~⑧式)を促進させる。





Cl は水溶性の HCl 等に変化し成層圏から消失するが、この反応が遅いため、成層圏にある間に Cl 原子ひとつで約 10 万個もの O_3 を破壊する。オゾン層が破壊されることで有害な紫外線が地表まで届き、核酸塩基の互変異性を起こして遺伝子に深刻な障害を与える。

1-7-2 液相反応

液相反応の例として、脂肪酸をとりあげる。二重結合を含む不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸よりも代謝されやすく、血管にたまりにくいので健康に良いと注目されている。不飽和脂肪酸の反応性を酸化・臭素化について見てみる。

1) 酸化

二重結合の隣のメチレンは反応性に富み、図 30 のように酸化される。

- ① 初期状態
- ② 水素脱離, 酸素結合
- ②' 共鳴している構造
- ③ 水素結合
- ④ 過酸化水素, 水酸基脱離
- ⑤ C - C 結合切断
- ⑥ 酸素二重結合, 比較的低級なカルボン酸が生成

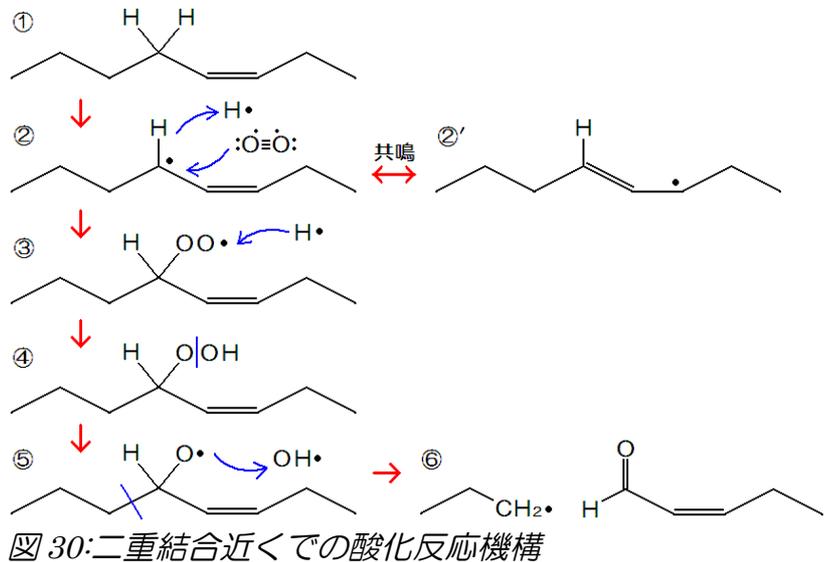


図 30: 二重結合近くでの酸化反応機構

炭素数の少ない低級カルボン酸は飽和脂肪酸と異なり、体内酵素で代謝されやすく、高血圧などを起こしにくい。(図は分子の一部分だけを描いていることに注意。)

2) 臭素化

図 31 のように二重結合をもつ炭化水素は臭素との付加反応によりジブロモ体を作る。

- ① 初期状態
- ② 臭素原子結合
- ③ π 錯体形成
- ④ 三員環状プロモニウムイオン生成
- ⑤ ジブロモ体生成 (トランス付加)

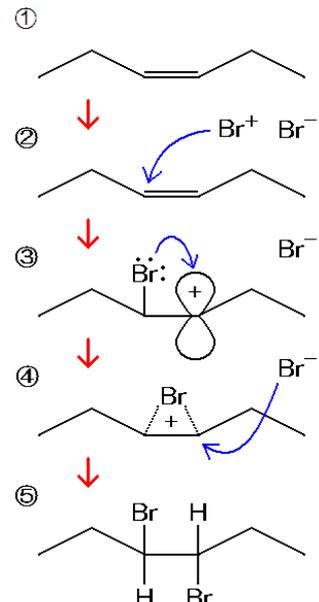


図 31: 二重結合における臭素化

ベンゼンは安定な芳香属性を残すために置換反応を行う。付加反応によるジブロモ体は作らない。

1-7-3 合成反応

経験的、理論的に得られた様々な反応機構を用いて必要な分子を合成することができる。簡単な分子から複雑なものに至るまで、多くの化学者の努力によってその合成経路が確立されてきた。目的分子の一部に注目し、逆算して合成経路を考える方法を逆合成という。生体内で重要な役割を果たす分子（ポルフィリンなど）や、自然界に存在しない大きく歪んだ分子（キュバンなど）もこの逆合成によって作ることができる。図32にはポルフィリン、ポルフィリン環を一部に持つクロロフィルa、キュバン、歪みとニトロ基の効果で理論上最強の爆薬とされるオクタニトロキュバン（爆薬としては実用的ではない）また、分子内の歪みに蓄えられたエネルギーを利用できる化合物としてノルボルナジエン、クアドリシクランを示す。

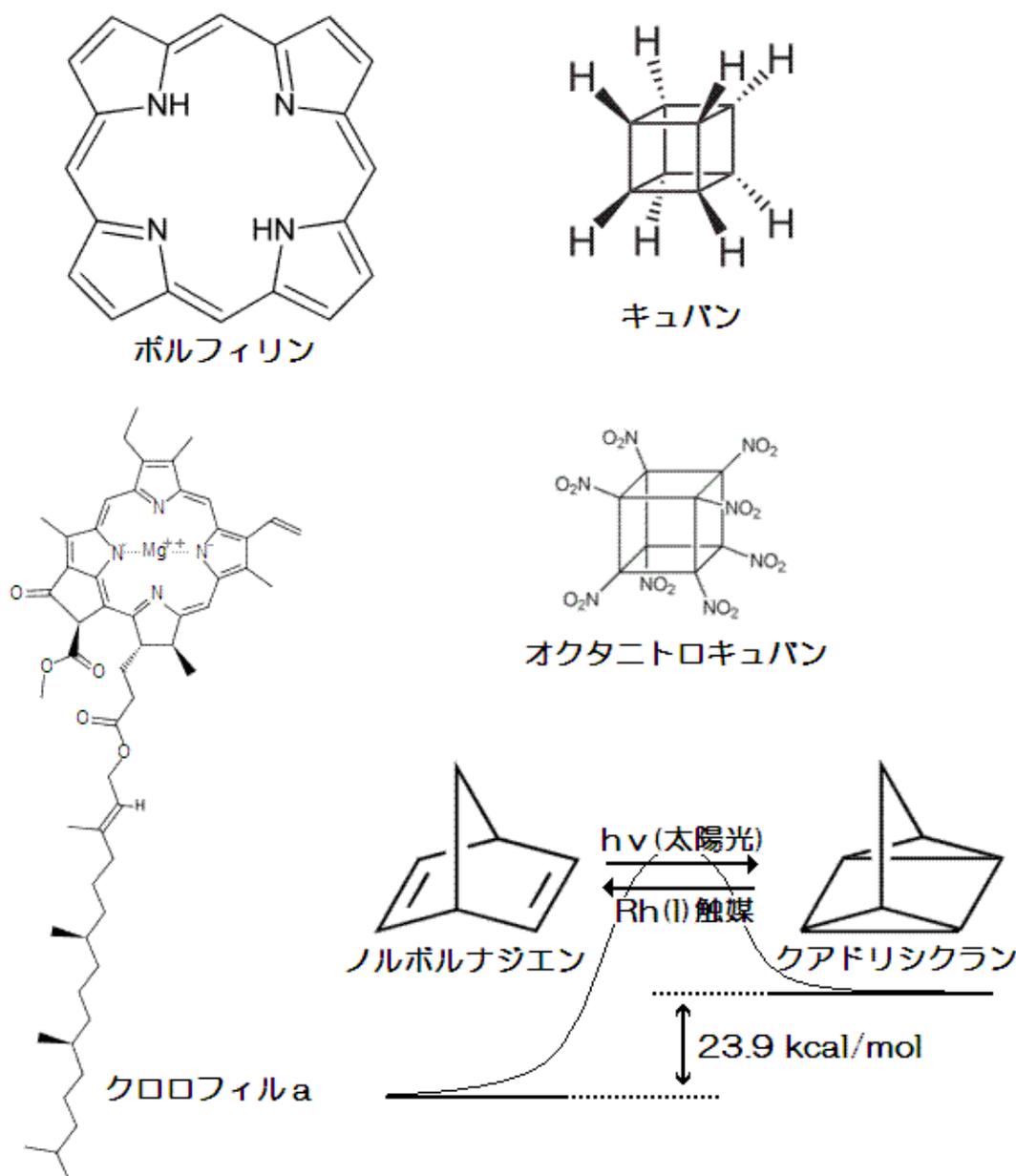


図32:合成できる様々な化合物

2-参考

2-1 宇宙の歴史

2-1-1 各粒子の誕生

2-2 原子

2-2-1 原子モデル

2-2-2 量子論

2-2-3 波動方程式

2-1 宇宙の歴史

2-1-1 各粒子の誕生

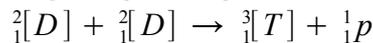
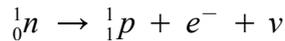
ビッグバン発生後

0.01 秒後 10^{11} K

1 秒後 10^{10} K

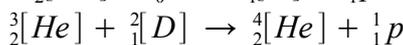
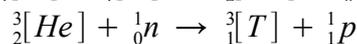
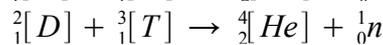
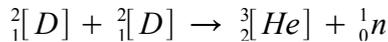
陽子(proton; p)と中性子(neutron; n)がほぼ同数存在。

電子(electron; e^-)とニュートリノ(neutrino; ν)の生成反応により、陽子:中性子 $\approx 5:1$ となる。また核融合により二重水素(deuterium; D)の原子核(${}^2_1[D]$)と γ 線(γ)、三重水素(tritium; T)の原子核(${}^3_1[T]$)が生成。



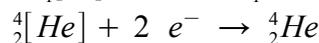
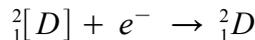
10^3 秒後 10^8 K

He の原子核が以下の諸反応で生成。

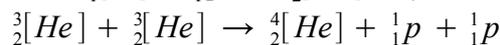
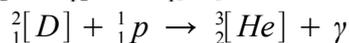
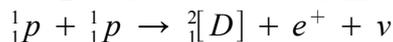


10^5 秒後 4000 K

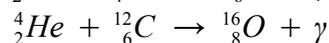
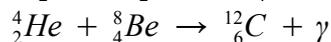
各原子核が電子を捕捉して水素原子やヘリウム原子となり、宇宙は透明になった。



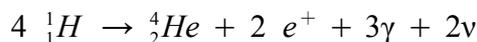
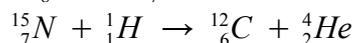
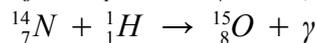
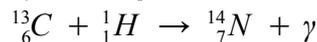
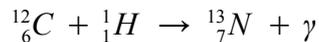
これら原子のガスが重力により凝集され、星が形成された。重力場のエネルギーは原子の運動エネルギーに変わり、恒星（主系列星）の内部温度が 10^7 K 程度に上昇し、高温高压のプラズマ状態となり以下の核融合反応で陽電子(e^+)などが生成。



恒星内部温度が 10^8 K 以上になると 4_2He から ${}^{12}_6C$ や ${}^{16}_8O$ が生成。



生じた ${}^{12}_6C$ などが触媒となり以下の CN サイクルにより 1_1H から 4_2He が効率よく生成。



赤色巨星のうち、重い星では He を原料として核融合反応により最も結合エネルギーの大きい、つまり最も安定な元素である ${}^{56}Fe$ までの元素が生成し、軽い星では ${}^{56}Fe$ ができる前に物質が宇宙空間に発散、核融合停止後に白色矮星となる。

重い星は更に超新星爆発を起こして中性子捕獲によりU(ウラン)までの原子を生成後、ブラックホールへと進化したり中性子星等の新しい星として誕生する。地球にUが存在することから地球もこの過程を辿ったと思われる。現在の宇宙では諸説あるものの、水素の存在比が7割～9割以上、次にヘリウムが続いている。

2-2 原子

2-2-1 原子モデル

ドルトンによる原子説が確立し、トムソンは「ぶどうパン型」原子モデル、長岡半太郎は「土星型」原子モデルを考案した。しかしラザフォードの実験により「ぶどうパン型」モデルは否定され、「土星型」モデルに似たラザフォードモデルが確立した。(図33)

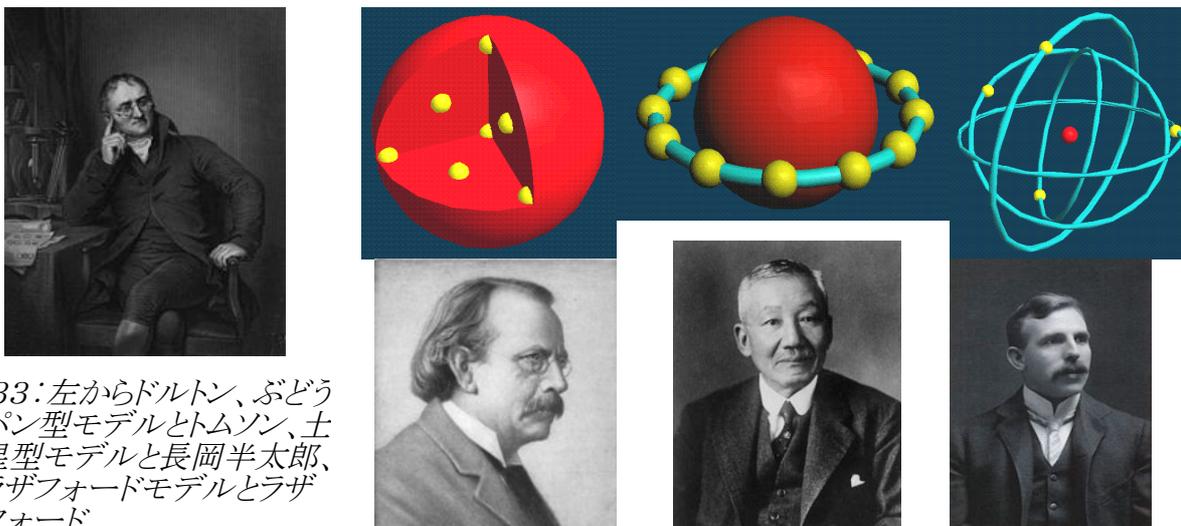


図33: 左からドルトン、ぶどうパン型モデルとトムソン、土星型モデルと長岡半太郎、ラザフォードモデルとラザフォード

ラザフォードの実験(ラザフォード散乱)(図34)は金箔に α 線(正電荷を持つヘリウム原子核)をあてる実験である。「ぶどうパン型」であれば α 線は直進、あるいは僅かに方向が変化するだけであるはずだが、実際は一部で大きな角度で散乱したので「ぶどうパン型」は否定され、ラザフォードモデルが考案されることとなった。この実験により原子核のおおよその大きさも導かれた。

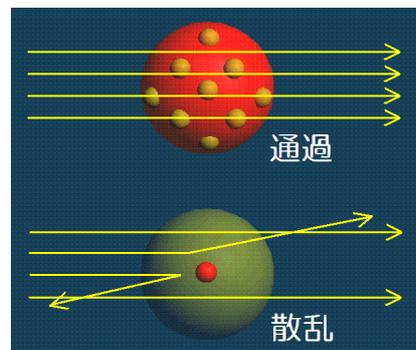


図34: ラザフォード散乱

原子の構造が見えてきたかのように思えたが、ここで多くの矛盾を抱える現象が発見された。代表的には以下の3つである。

- 1) 原子の大きさ: 古典物理学でラザフォードモデルを扱う場合、構造を決める要素は電荷と質量のみとなり、どう組み合わせても長さの次元(ディメンション)が作れず、原子の大きさが決定されない。
- 2) 原子の安定性: 電子はその加速度運動により絶えずエネルギーを電磁波の放射によって失い、微小な時間で原子核に落ち込み、原子はつぶれるはずである。
- 3) 原子のスペクトル: 原子は連続的な光を吸収し得るはずだが実際は特定の波長しか吸収しない。

2-2-2 量子論

2-2-1ではラザフォードモデルに矛盾する現象がいくつか発見された。この矛盾を解決し、より良いモデルを得るには量子論の登場が必要であった。量子論の誕生の流れとともにこの矛盾を解決しよう。

1) 黒体放射

原子モデル以外にも古典物理論では説明のつかない現象が発見されていた。この黒体放射もそのひとつである。星をあらゆる色の光を完全に吸収し、またあらゆる色の光を放射する理想的な物体（黒体）として、完全な理論とされていた古典物理論によりその温度と放射される光の強度分布の関係が調べられた。しかしどうやっても実際とは異なる結果しか導けないでいた。そこでプランクは「エネルギーの量子化」、つまり電磁波のエネルギーにも最小単位があると考えたところ、実際にうまく説明できる式が導かれることを発見した。

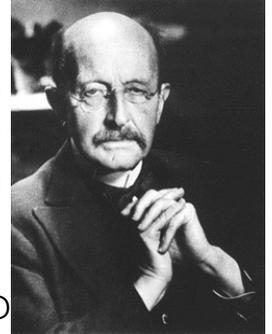


図 35: プランク

電磁波のエネルギーの最小単位 $= h\nu$

2) 光電効果・コンプトン効果

光電効果は金属の表面に光を当てると電子が飛び出す現象である。アインシュタインは波動である光にも粒子としての性質があると考え、またプランクと同じように「エネルギーの量子化」をもってこの現象を説明した。また、コンプトンは金属に X 線を当てた時により長い波長の X 線が飛び出すコンプトン効果という現象をアインシュタインと同じ考え方でもって説明した。どうやら古典論の連続的な、また粒子と波といった考え方では通用しなくなってきたようだ。

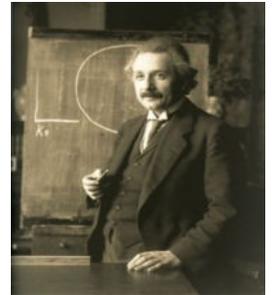


図 36: アインシュタイン

$$\cdot \text{波動における運動量} \quad p = \frac{h\nu}{c}$$

3) 原子スペクトル・リッツの結合則

水素放電管から出る光をプリズムで分散させ写真乾板に焼きつけると特定の波長の光のみ数本の線(線スペクトル)として現れていることが分かる。なぜ連続スペクトルではなく線スペクトルなのだろうか。バルマーはこれを不思議に思い、何日も波長の数字とにらみ合った結果、これらの波長を美しく示す式を導いた。その後パッシェン、ライマン、ブラケットがそれぞれ異なる波長領域にある線スペクトルを発見し、リッツとリュードベリはこれらをリッツの結合則として統一的に表した。

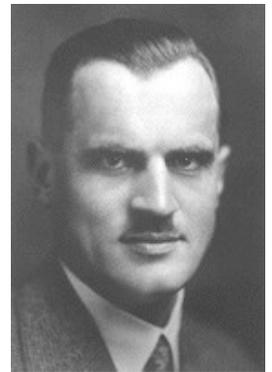


図 37: コンプトン

$$\cdot \text{リッツの結合則} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (R_{\infty} : \text{リュードベリ定数})$$



図 38: バルマー

4) ボーアの理論

ボーアもまた角運動量を量子化し、角運動量も最小単位を持つと考えた。

$$\text{角運動量の最小単位} = \frac{h}{2\pi}$$

遠心力とクーロン力のつりあいから①式、電子の角運動量から②式を得、

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \dots \textcircled{1} \qquad m_e v r = \left(\frac{h}{2\pi}\right)n \dots \textcircled{2}$$

②式を①式に代入して軌道半径 r を求めると③式、 n に 1 を代入して最小の軌道半径(ボーア半径 a_0) を求めると④式を得る。

$$r = \left(\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}\right)n^2 \dots \textcircled{3} \qquad a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \dots \textcircled{4}$$

また電子の全エネルギーは平面内の円運動として考えると、

$$E_{total} = K + U = \frac{1}{2}m_e v^2 + \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

であり、ここに①式③式を代入して⑤式を得る。

$$E_{total} = -\left(\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right) \dots \textcircled{5}$$



図 39:ボーア

この⑤式によって線スペクトルは異なる状態(異なる n)のエネルギー差分に対応するエネルギーを持つ電磁波が出ていたと説明できる。さらにこのエネルギー差分を用いればリッツの結合則もリュードベリ定数を他の文字で設定するだけで導くことができる。この⑤式、つまりエネルギーを量子化した式がいかに強力か分かるだろう。

5) 物質波

ドブロイは波である光が粒子としての性質を持つと同じように、電子にも更には物質全てに波としての性質があると考えた。ドブロイが導いた運動量と波長の関係より⑥式、⑥式を角運動量の量子化条件である②式に代入して⑦式を得る。

$$\lambda = \frac{h}{mv} \dots \textcircled{6} \qquad 2\pi r = n\lambda \dots \textcircled{7}$$

(ただし②式は電子についての条件なので⑥式の m を m_e として代入している。) この⑦式より角運動量の量子化条件は実は電子が定常波となる条件であったことが分かる。(図 41)



図 40:ドブロイ

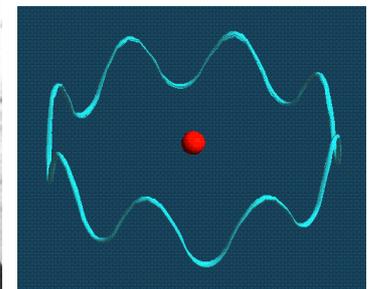


図 41:定常波の電子

古典物理学の中でのみ通用するような「粒子」や「波」ではなく、両方の性質を併せ持つ「量子」として考えるべきであることが見えてきた。この量子に共通することは古典論では当たり前のように連続と考えられて

ていた物理量が不連続、つまり量子化されているということである。ここで誕生した量子論はラザフォード達が思い描いていた原子モデルを一変させることとなる。

2-2-3 波動方程式

電子を粒子として捉えるときはニュートンの運動方程式を使うが、波動として捉える場合に必要となるのがシュレーディンガーの波動方程式(①式)である。波動方程式の導出については長くなるので省略させていただく。

$$\left\{ \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) + U(x) \right\} \Psi(x) = E\Psi(x) \cdots \text{①} \quad \Psi(x): \text{波動関数} \quad E = K + U \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

この波動方程式は二階の微分方程式であり、これを解くと波動関数 $\Psi(x)$ が求められる。この波動関数 $\Psi(x)$ は位置 x における電子の振幅を表すが、量子論において波動の振幅は粒子の個数と対応する概念と考えることができ、結局位置 x における電子の存在個数を表す。(この方が理解しやすい。)しかし、この波動関数は複素関数であるため直接存在個数と結びつけることは難しい。そこでボルンは $|\Psi(x)|^2$ を考えることで現実の物理量に対応させ、また電子の存在個数を電子の総数で割ることによって電子の存在確率というものを考えた。数学的には条件式②である。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 \cdots \text{②}$$

また、①式の演算子を \hat{H} (ハミルトン演算子, ハミルトニアン) とおいて③式のように見やすくすることもできる。

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \cdots \text{③} \quad \hat{H} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) + U(x)$$

(ただし \hat{H} は演算子、 E は変数であるので、 $\hat{H} = E$ とはできない。)つまりこの \hat{H} は全エネルギー E を演算子としてあらわしたものであることがわかる。同じように運動量を演算子としてあらわすと④式のようになる。(詳細略)

$$p_x \xrightarrow{\text{対応}} -i\hbar \left(\frac{d}{dx} \right) \cdots \text{④} \quad \text{下で } p_k \xrightarrow{\text{対応}} -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial k} \right) \quad (k=x, y, z) \text{ として用いる。}$$

ここで実際に波動方程式を解いて波動関数を求めてみることにする。電子の全エネルギー(運動エネルギーと位置エネルギー)を古典論で求め(⑤式)、演算子として表してハミルトン演算子を求め(⑥式)、シュレーディンガー方程式を立てて(⑦式)、運動エネルギーを極座標系に変換後(⑧式)、変数分離により二つの微分方程式に分け(⑨式)、多項式で展開し(⑩式)、波動関数が求まる(⑪式)。(詳細略)

$$E = K + U = \frac{1}{2m_e} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdots \text{⑤}$$

$$\hat{H} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdots \text{⑥}$$

$$\left\{ \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Psi = E\Psi \cdots \text{⑦}$$

$$\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left\{ \left(\frac{1}{r^2} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \left(\frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \left(\frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi) \cdots \text{⑧}$$



図 42: ボルン

$$-\hbar^2 \left\{ \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \left(\frac{1}{\sin \theta} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} Y(\theta, \phi) = \beta Y(\theta, \phi) \quad \dots \textcircled{9} \quad \beta : \text{共通固有値}$$

$$\left\{ \hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + 2m_e r^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \right\} R(r) = \beta R(r)$$

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = N_{l,m} P_l^m(\cos \theta) \exp(im\phi)$$

$N_{l,m}, N_{n,l}$: 規格化条件定数

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} r^l \exp\left(\frac{-r}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \dots \textcircled{10} \quad P_l^m(\cos \theta): \cos \theta \text{ を変数とするルジャンドルの陪多項式}$$

$$\beta = \hbar^2 l(l+1) \quad L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right): r \text{ とボーア半径の比を変数に含むラゲールの陪多項式}$$

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{n,l,m} r^l \exp\left(\frac{-r}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) P_l^m(\cos \theta) \exp(im\phi) \dots \textcircled{11}$$

添え字(n,l,m)の組み合わせによって変わる固有関数(今の場合は波動関数)を1つの式で表現しようとしているために複雑に見えるが、個々の固有関数はそれほど複雑ではなく、添え字(n,l,m)も任意ではない。それぞれの添え字(n,l,m)に対する波動関数(オービタル,軌道関数)の一部を下の表に示す。関数の名前はn(主量子数)が最初の数字(軌道のエネルギー準位)を決め、l(方位量子数)がその次のアルファベット(大まかな軌道の形)を、m(磁気量子数)が軌道の向き(節面、x,y,zなど)を決める。

n	l	m	名称	原子軌道関数
1	0	0	1s	$(1/\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{3}{2}} \exp(-r/a_0)$
2	0	0	2s	$(1/4)(1/2\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{3}{2}}(2-r/a_0) \exp(-r/2a_0)$
2	1	0	2p _z	$(1/\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{3}{2}} \exp(-r/a_0)$
2	1	1	2p _x	$(1/4)(1/2\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{5}{2}} x \exp(-r/2a_0)$
2	1	-1	2p _y	$(1/4)(1/2\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{5}{2}} y \exp(-r/2a_0)$
3	0	0	3s	$(1/81)(1/3\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{3}{2}} \{27-18(r/a_0)+2(r/a_0)^2\} \exp(-r/3a_0)$
3	1	0	3p _z	$(2/81)(1/2\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{5}{2}}(6-r/a_0) z \exp(-r/3a_0)$
3	1	1	3p _x	$(2/81)(1/2\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{5}{2}}(6-r/a_0) x \exp(-r/3a_0)$
3	1	-1	3p _y	$(2/81)(1/2\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{5}{2}}(6-r/a_0) y \exp(-r/3a_0)$
3	2	0	3d _{z²}	$(1/81)(1/6\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{7}{2}}(3z^2-r^2) z \exp(-r/3a_0)$
3	2	1	3d _{yz}	$(1/\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{3}{2}} \exp(-r/a_0)$
3	2	-1	3d _{zx}	$(2/81)(1/2\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{7}{2}} zx \exp(-r/3a_0)$
3	2	2	3d _{xy}	$(2/81)(1/2\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{7}{2}} xy \exp(-r/3a_0)$
3	2	-2	3d _{x²-y²}	$(1/81)(1/2\pi)^{\frac{1}{2}}(1/a_0)^{\frac{7}{2}}(x^2-y^2) \exp(-r/3a_0)$

代表的な軌道の形は1-2-2を参照。すべての軌道の形を見たい場合は <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/> を参照。(English)

波動方程式を解いて得られるものは波動関数だけではない。固有値として、

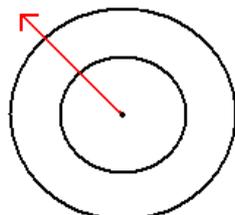
$$E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

つまり、エネルギー固有値(2-2-2 ⑤式と同じことに注目)が得られる。

以上の結果からある空間における電子の存在確率がわかった。これはラザフォード達が思い描いていた原子モデルとは異なり、電子はほぼ全ての空間に存在できるのであり、ただその存在確率の大小があるだけなのである。確率最大の空間がボーアの理論での軌道半径であったのだ。しかし電子が全く存在できない、つまり存在確率が0であるような空間も存在する。この空間を「節」などと呼ぶ。節は以下のように分類される。

1) 動径方向

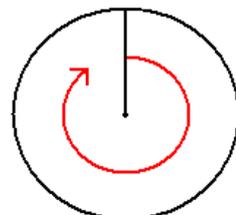
方向角 θ を固定して、原点からの距離 r を変化させたときに通る節平面を動径節と呼ぶ。(図43左)



動径方向(r 変化)

2) 方位方向

原点からの距離 r を固定して、方向角 θ を変化させたときに通る節平面を方位節と呼ぶ。(図43右)



方位方向(θ 変化)

図43:節の分類

これにより節を分類すると下のようになり、規則性が見えてくる。(節は平面であるので、同じ平面を重複して数えないように注意。)

主量子数 n	軌道名	動径節	方位節	節の合計 ($=n-1$)
1	1s	0	0	0
2	2s	1	0	1
2	2p	0	1	1
3	3s	2	0	2
3	3p	1	1	2
3	3d	0	2	2
以下省略				

3 一用語

五十音順に用語を並べる。アルファベットは読みを五十音内に配置する。

あ か さ た な は や ら

あ行

アインシュタイン (あいんしゅたいん)

アルベルト・アインシュタイン (Albert Einstein) は、ドイツ出身の理論物理学者。20 世紀に於ける物理学史上の 2 大革命として”量子力学”及び”相対性理論”が挙げられるが、相対性理論の基礎をほぼ独力で築き上げたその業績から、20 世紀最大の理論物理学者と目されている。光子説に基づく光電効果の理論的説明によって 1921 年のノーベル物理学賞を受賞。従弟に音楽学者でモーツァルト研究者のアルフレート・アインシュタインがいる。数多くの業績のほか、特異な風貌とユーモアあふれる言動によって、専門分野を超え世界中に広くその存在が認知されており、しばしば天才の例としてひきあいに出される。

異性体 (いせいたい)

分子式は同一だが構造が異なる分子、またはそのような分子からなる化合物を異性体(isomer)と呼ぶ。分子 A1 と分子 A2 が同一分子式で構造が異なる場合、A1 は A2 の異性体であり、A2 は A1 の異性体である。また同一分子式の一群の化合物を A と総称した場合、A1 も A2 も A の異性体である。「ジエチルエーテルはブタノールの異性体である」というのが前者の使い方であり、「ブタノールの構造異性体は 4 種類ある」というのが後者の使い方である。

位相 (いそう)

位相 (いそう、英語:phase) は、波動などの周期的な現象において、ひとつの周期中の位置を示す無次元量で、通常は角度 (単位は「度」または「ラジアン」) で表される。

右旋光 (うせんこう)

直線偏光がある物質中を通過した際に右側に回転する性質である。この性質を示す物質や化合物は旋光性あるいは光学活性を持つといい、不斉な分子 (糖など) の溶液や、偏極面を持つ結晶 (水晶) などの固体、偏極したスピンをもち気体原子・分子で起こる。糖化学ではシロップの濃度を求めるのに、光学では偏光の操作に、化学では溶液中の基質の性質を検討するのに、医学においては糖尿病患者の血中糖濃度を測定するのに用いられる。

エックス線 (えっくすせん)

X 線 (エックスせん、英:X-ray) は、物理学では波長が 1pm~10nm 程度の電磁波のこと。放射線の一種。レントゲンが 1895 年末に発見した。このためレントゲン線と呼ぶこともある。波長のとりうる領域 (エネルギーのとりうる領域) がガンマ線のそれと一部重なっている。X 線とガンマ線との区別は波長ではなく発生機構による。軌道電子の遷移を起源とするものを X 線、原子核内のエネルギー準位の遷移を起源とするものをガンマ線と呼ぶ。

n 電子 (えぬでんし)

孤立電子対として存在する電子。n は nonbonding の略。

エネルギー固有値 (えねるぎーこゆうち)

線型代数学において、線型変換の特徴を表す指標として固有値や固有ベクトルがある。与えられた線型変換の固有値および固有ベクトルを求める問題のことを固有値問題(Eigenvalue problem)という。量子力学においては固有値問題がシュレーディンガー方程式 (時間に依存しないとすると) に帰着される。これを解くことで固有値 ϵ が求められる。この ϵ をエネルギー固有値、またはエネルギー準位と呼ぶ。この時、同時に得られる固有ベクトル x は、系の波動関数 ψ に相当する。エネルギー固有値が求まった場合、波動関数はエネルギー固有状態になっているという。また、異なる固有値に対応する固有ベクトルは互いに直交している。ハミルトニアンのかわりに任意の物理量の演算子を作用させてよく、もし固有値が得られたならば、それがこの状態での物理量の値となる。

エネルギー準位 (えねるぎーじゅんい)

エネルギー固有値参照。

か行

角運動量 (かくうんどうりょう)

角運動量（かくうんどうりょう、angular momentum）とは、運動量のモーメントを表す力学の概念のひとつである。位置 r において、速度 v で運動している質量 m の質点の、原点のまわりの角運動量 L は、 $L = r \times m v$ で定義される。（ r と v はベクトル）ここで、 \times は外積を表す記号である。

核酸塩基（かくさんえんき）

核酸塩基 (nucleobase) は核酸 (DNA, RNA) を構成する塩基成分で、主なものにアデニン、グアニン、シトシン、チミン、ウラシルがあり、それぞれ A, G, C, T, U と略す。構造の骨格からプリン塩基 (A, G) とピリミジン塩基 (C, T, U) とに分けられる。

核子（かくし）

核子（かくし、英 nucleon）は、原子核を構成する陽子と中性子の総称。原子の原子核は陽子と中性子により構成されていることにより、これらを総称して核子と呼ぶ。陽子も中性子もバリオン的一种であるため、核子もまたバリオン的一种である。

過酸化物（かさなかぶつ）

無機化合物では①形式的に過酸化水素の金属塩の化学式をとる無機過酸化物、②無機のペルオキシ酸化合物、有機化合物では①官能基としてペルオキシド構造 (-O-O-) を有する化合物②官能基として過カルボン酸構造 (-C(=O)-O-O-) を有する化合物。

γ 線（がんません）

ガンマ線(γ 線、ガンマせん)は、放射線の一種。その実体は、波長がおおよそ 10pm よりも短い電磁波である。X 線とは波長領域(エネルギー領域)の一部が重なっており、ガンマ線と X 線との区別は波長ではなく発生機構によっている。正式には、原子核内のエネルギー準位の遷移を起源とするものをガンマ線と呼び、軌道電子の遷移を起源とするものを X 線と呼ぶ。波長だけに着目し X 線よりも高いエネルギー領域(短い波長領域)の電磁波をまとめてガンマ線と呼ぶ場合もある。ガンマ線が消滅するときに、電子と陽電子が対生成される。逆に、電子と陽電子が対消滅する際、ガンマ線が発生する。

幾何異性体（きかいせいたい）

幾何異性体（きかいせいたい、geometrical isomer）は有機化合物や錯体の立体異性体の一種である。有機化合物の場合 正式にはシス・トランス異性体 (cis-trans isomer) と呼び、幾何異性体という言葉は IUPAC では推奨されていない。しかし日本の高校の化学ではまだ使われている。幾何異性体と呼ばれるものは①有機化合物の二重結合への置換によるシス・トランス異性、②シクロ化合物の環への置換によるシス・トランス異性、③錯体配位子の位置の違いによる異性。シス・トランス異性以外も含む。

軌道（きどう）

電子軌道(でんしきどう、electron orbital)とは、電子の状態を表す波動関数のことを指す。波動関数のことを「軌道」と呼ぶのは歴史的な経緯による。量子力学が成立する以前に、長岡半太郎、アーネスト・ラザフォード、ニールス・ボーア、アルノルト・ゾンマーフェルトらによって提唱されていた原子模型では、電子は原子核の周りを古典力学に従ってある軌跡を描いて運動している粒子であった。古典力学によればこの軌跡(軌道、orbit)が分かれば、電子のある時刻における位置や運動量といった物理量を計算することができると考えられていた。しかし、量子力学成立後、電子は粒子と波動の二重性を持ち、このような特定の軌道を運動しているわけではないことが明らかとなった。その代わりに電子の状態は波動関数によって表されることが示された。波動関数からは電子の位置や運動量などの物理量の期待値を計算することができる。（つまり、電子の位置や運動量などは確率的にしか知りえない。）そのため、古典的な電子の軌道に対応する量子力学的な概念として波動関数を「軌道」と呼ぶようになったのである。なお英語においては、古典的な軌道 orbit と区別するために量子力学的な軌道は orbital(軌道のようなもの)と呼んでおり、日本語でも量子力学的な軌道をオービタルと呼んで区別することがある。また、s 軌道以外の電子軌道はその形状からローブ (lobe) と呼ばれることがある。

鏡像異性体（きょうざうせいいたい）

キラルな分子は、ちょうど右手と左手のように互いに鏡像である 1 対の立体異性体を持ち、これら 2 つは互いにエナンチオマー (enantiomer)、対掌体 (たいしょうたい。対称体は誤り)、あるいは鏡像異性体 (きょうざうせいいたい) であるという。

キラリティー（きらりていー）

キラリティー (chirality) は、3 次元の図形や物体や現象が、その鏡像と重ね合わせるできない性質。キラリティーがあることをキラル (chiral) という。

恒星（こうせい）

恒星（こうせい）とは、主に水素、ヘリウムの核融合エネルギーにより自ら輝く天体。太陽も恒星の一つである。

構造異性体（こうざうせいいたい）

構造異性体（こうざうせいいたい、structural isomer）とは、化学における異性体の分類のひとつで、組成式は等しいが原子の

間の結合関係が異なる分子のこと。すなわち、トポロジカル構造が異なる異性体にあたる。

互変異性（ごへんいせい）

互変異性（ごへんいせい、tautomerism）は互変異性体（ごへんいせいたい、tautomer）を生じる現象である。互変異性体とはそれらの異性体同士が互いに変換する異性化の速度が速く、どちらの異性体も共存する平衡状態に達しうるものを指す。異性化の速度や平衡比は温度や pH、液相か固相か、また溶液の場合には溶媒の種類によっても変化する。平衡に達するのが数時間から数日の場合でも互変異性と呼ぶことが多い。互変異性と共鳴は表現は良く似ているもののまったく別の概念である。

コンプトン（こんぷとん）

アーサー・コンプトン(Arthur Holly Compton,1892年9月10日 - 1962年3月15日)は、アメリカの実験物理学者。兄のカール・テイラー・コンプトンも物理学者。コンプトンは自由電子によって散乱された X 線の波長が長くなっていることを実験によって発見した(コンプトン効果)。これは X 線の持つエネルギーが、散乱される前に比べて減少したことを意味している。つまり電磁波が持っていたエネルギーの一部が自由電子に移ったと解釈できる。コンプトン効果は光の粒子性を証明する実験の一つとされた。第二次世界大戦期は、原子爆弾の開発のために尽力した。

さ行

左旋光（させんこう）

右旋光の逆（左側）。右旋光を参照。

三重水素（さんじゅうすいそ）

三重水素（さんじゅうすいそ、トリチウム (Tritium)）は水素の同位体の1つ。放射性をもつ。原子核は陽子1つと中性子2つから構成され、略号として T が使用されることが多い。

σ（しぐま）

ギリシア文字の一つ。伝統的な配列では 18 番目にくる。ラテンアルファベットの S はこの文字に由来する。つまり s 軌道絡みということである。

縮退（しゅくたい）

縮退（しゅくたい、Degeneracy）は、固有値問題を解くことにより得られる固有値 ϵ において、ある固有値 ϵ_i に対応する固有ベクトル（固有関数）が複数存在する状態を言う。対応する固有ベクトルの個数が n の場合、 n 重に縮退していると言う。 n のことを縮退度、縮重度という。縮退のことを縮重と言う場合がある（ごく稀）。

主系列星（しゅけいれつせい）

主系列星（しゅけいれつせい）とは、HR 図上で、左上（明るく高温）から図の右下（暗く低温）に延びる線である主系列 (Main Sequence) に位置する恒星をいう。質量の大きく明るい星は主系列上で左上、質量の小さく暗い星は主系列上で右下に位置する。主系列星はしばしば、恒星の一生において、人間で言えば働き盛り、壮年期にあたる星とされる事があるが、厳密には正しくない。誕生した恒星は、主として重力による位置エネルギーによって輝く原始星の段階を急速に通過し、主系列に入って、太陽のように水素の核融合反応が安定に進行している状態で生涯の大部分を過ごし、進化の最終段階で急速に膨張して赤色巨星または赤色超巨星となり一生を終える。従って、巨大な質量を持ち誕生後数百万年で超新星となるようなものを除けば、大多数の恒星は生涯のほとんどの時間を主系列に位置する事になり、人間の場合とは異なった経過をたどる。また、そうした理由により全天の恒星の大部分は、この主系列星に属する。恒星は、星雲から原始星として誕生し、この段階で、HR 図上で表すと、最も右下から左上に向かって移動していくことになる。原始星は表面温度は低い直径が主系列星よりも大きいので絶対等級は明るく、HR 図上では主系列の右上、赤色巨星の下部に位置する。やがて収縮し、中心核の温度が上昇し、核融合反応が始まると星は原始星から主系列星となり、その質量に応じて、質量の大きなものは左に、質量の小さなものは右下に、いずれも主系列上の位置に移動する。主系列上に位置する時間の長さは恒星の質量による。質量が大きい星ほど核融合反応が激しく進行するので水素の枯渇が早く主系列上に位置する時間が短い。つまり質量の大きいスペクトル型が O 型、B 型のような主系列星は、寿命が短いといえる。

シュレーディンガー（しゅれーでいんがー）

エルヴィン・ルドルフ・ヨーゼフ・アレクサンダー・シュレーディンガー (Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger, 1887年8月12日 - 1961年1月4日、ウィーン生まれ) は、オーストリアの理論物理学者。波動形式の量子力学である「波動力学」を構築した。量子力学の基本方程式であるシュレーディンガー方程式やシュレーディンガーの猫などにより一般にも広く知

られている。

常磁性体（じょうじせいたい）

常磁性（じょうじせい、Paramagnetism）とは、外部磁場が無いときには磁化を持たず、磁場を印加するとその方向に弱く磁化する磁性を指す。熱ゆらぎによるスピンの乱れが強く、自発的な配向が無い状態である。

成層圏（せいそうけん）

成層圏（せいそうけん、stratosphere）とは、地球の大気の鉛直構造において対流圏と中間圏の間に位置する。対流圏と成層圏との境目は対流圏界面（高度約 9~17km）、成層圏と中間圏との境目は成層圏界面（高度約 50km）と呼ばれる。

生理活性（せいりかつせい）

生理活性（せいりかつせい、physiologically activity, bioactivity）とは、化学物質が生体の特定の生理的調節機能に対して作用する性質のことである。また、生理活性を持つ化学物質は生理活性物質（せいりかつせいぶっしつ、physiologically activity substance, bioactivity substance）と呼ばれる。

赤色巨星（せきしよくきょせい）

赤色巨星（せきしよくきょせい）とは、恒星が主系列星を終えたあとの進化段階である。大気が膨張し、その大きさは地球から火星の軌道半径に相当する。肉眼で観察すると赤く見えることから、「赤色」巨星と呼ばれる。厳密には「赤色巨星」と「漸近赤色巨星（あるいは漸近巨星分岐星）」と二つの進化段階に分かれている。赤色巨星という言葉は時によって、狭義の赤色巨星のみを指す場合と、漸近赤色巨星も含めた広義を指す場合とがある。

旋光性（せんこうせい）

旋光（せんこう）とは、直線偏光がある物質中を通過した際に回転する現象である。この性質を示す物質や化合物は旋光性あるいは光学活性を持つ、と言われる。不斉な分子（糖など）の溶液や、偏極面を持つ結晶（水晶）などの固体、偏極したスピンをもつ気体原子・分子で起こる。糖化学ではシロップの濃度を求めるのに、光学では偏光の操作に、化学では溶液中の基質の性質を検討するのに、医学においては糖尿病患者の血中糖濃度を測定するのに用いられる。

た行

対掌体（たいしょうたい）

鏡像異性体を参照。

中性子（ちゅうせいし）

中性子（ちゅうせいし、neutron）は、バリオン的一种。原子核の構成要素の一つ。陽子 1 個でできている水素の最も一般的な同位体 ^1H を唯一の例外として、すべての原子の原子核は、陽子と中性子だけから構成されている。陽子と中性子を核子と呼ぶ。質量数は 1、電荷は 0、 $1/2$ のスピン、 $-1/2$ のアイソスピン、0 のストレンジネス、 $1/2$ の超電荷を持つ。我々の身近に存在するすべての物質のうち、約半数を中性子が占める。

中性子星（ちゅうせいしせい）

中性子星（ちゅうせいしせい）とは、質量の大きな恒星が進化した最晩年の天体の一種である。中性子星は質量が太陽程度、半径 10km 程度、大気の厚さは 1m 程度で、中性子が主な成分の天体である。密度は太陽の密度の 10^{14} 乗倍以上もあるとされている。具体的な数値で表すと 1cm^3 当たりで 10 億 t。富士山一つという表現もされることがある。その桁外れに大きい密度のため、中性子星表面での重力は地球の重力の 2×10^{11} 乗倍もの大きさがあり、脱出速度は光速の $1/3$ に達する。中性子星は大質量の恒星の超新星爆発によってその中心核から作られるが、中性子星として存在できる質量には上限があり、それを超えるとブラックホールとなる。上限の質量は、太陽質量の 1.5 倍から 2.5 倍の範囲にあると考えられている。中性子星は、中性子から成る大きな原子核のような物である。原子核では、陽子と中性子がだいたい自由に動ける状態のため、液体といってもそれほど間違いはないような状態である。したがって中性子星では、その兆大な密度のため液体状態を超えた超流動状態になっていると考えられている。

超新星爆発（ちょうしんせいばくはつ）

超新星（ちょうしんせい、supernova）は恒星がその一生を終えるときに引き起こす大規模な爆発現象である。「超新星」という名称は、夜空に明るい星が突如輝き出すように見え、まるで星が新しく生まれたように見えることに由来する。発する光は $13 \sim 19$ 等級増加し、この明るさは新星を格段に凌駕する。爆発によって星の本体は四散するが、爆発後に中心部に中性子星やブラックホールが残る場合もある。

電気陰性度（でんきいんせいど）

電気陰性度（でんきいんせいど、Electronegativity）は、分子内の原子が電子を引き寄せせる力。異種の原子同士が化学結合しているとする。このとき、各原子における電子の電荷分布は、当該原子が孤立していた場合と異なる分布をとる。これは結合の相手の原子からの影響によるものであり、原子の種類により電子を引きつける強さに違いが存在するためである。この電子を引きつける強さは、原子の種類ごとの相対的なものとして、その尺度を決めることができる。この尺度のことを電気陰性度と言う。一般に周期表の左下に位置する元素ほど小さく、右上ほど大きくなる。ポーリングやマリケンなど、数種類の数値化法がある。

電子雲（でんしうん）

電子雲（でんしうん）とは原子において電子がそれぞれの位置に存在する確率の高い領域を示したものである。一般には電子は太陽の周囲を回る惑星のように原子核の周囲を回っているものと思われている。しかし量子力学的な解釈をとればハイゼンベルグの不確定性原理より、粒子は観測されるまで明確な位置に存在せずそれぞれの位置に対して確率的に存在するものとされている。

ド・ブロイ（ど・ぶろい）

ルイ=ヴィクトル・ピエール・レイモン・ド・ブロイ (Louis-Victor Pierre Raymond, 7. duc de Broglie（ド・ブロイ公爵7代公）、1892年8月15日 - 1987年3月19日）は、フランスの物理学者。物質波の提唱者。フランス名門貴族であるド・ブロイ家の出身。はじめ、歴史学を専攻していたが、第一次世界大戦に電波技術者として従軍する。このことで物理学に興味を持ち、物理学に転向。物質波の提唱当時はそのあまりにも常識はずれの説のゆえに無視されていたが、以前から指摘されてたハミルトンのアナロジーと相俟ってシュレディンガーによる波動方程式として結実する。

トムソン（とむそん）

サー・ジョゼフ・ジョン・トムソン (Sir Joseph John Thomson, 1856年12月18日-1940年8月30日) は、イギリスの物理学者。しばしば「J.J.トムソン」と呼ばれる。1906年にノーベル物理学賞を受賞した。1884年にケンブリッジ大学キャヴェンディッシュ研究所の3代目の所長に就任。陰極線管を改良し、陰極線の研究をおこない、陰極線が荷電粒子であることを証明し、電子の電荷と質量の比の測定（トムソンの実験：1897年）、電子の電荷（1899年）を測定するなど、電子の存在を示した。1904年、原子核をもたない原子モデルを提案した。息子のジョージ・パジェット・トムソンも1937年にノーベル物理学賞を受賞。質量分析器の発明者でもある。

ドルトン（どるとん）

ジョン・ドルトン (John Dalton, 1766年9月6日 - 1844年7月27日) は、イギリスの化学者、物理学者ならびに気象学者。原子説を提唱したことで知られる。また、2型2色覚であり、赤緑色覚異常（ドルトニズム）の語源となった。

な行

長岡半太郎（ながおかはんたろう）

長岡 半太郎（ながおか はんたろう、1865年8月15日（慶応元年旧暦6月28日） - 1950年（昭和25年）12月11日）は、日本の物理学者。土星型原子モデル提唱などの学問的業績を残した。また、東京帝国大学教授として多くの弟子を指導し、初代大阪帝国大学総長や日本学士院院長などの要職も歴任した。1937年、初代文化勲章受章。

二重水素（にじゅうすいそ）

重水素（じゅうすいそ、deuterium（デューテリウム））は水素の安定同位体の1つ。原子核は陽子1つと中性子1つから構成され、略号としてDやdで表記されることが多い。

ニュートリノ（にゅーとりの）

ニュートリノ (Neutrino) は、素粒子のうちの中性レプトンの名称。中性微子とも書く。電子ニュートリノ・ミューニュートリノ・タウニュートリノの3種類もしくはそれぞれの反粒子をあわせて6種類あると考えられている。ヴォルフガング・パウリが中性子のβ崩壊でエネルギー保存則が成り立つようにその存在仮説を提唱した。「ニュートリノ」の名はβ崩壊の研究を進めたエンリコ・フェルミが名づけた。フレデリック・ライネスらの実験によりその存在が証明された。

ニュートン（にゅーとん）

サー・アイザック・ニュートン（英：Sir Isaac Newton, ユリウス暦：1642年12月25日 - 1727年3月20日、グレゴリオ暦：1643年1月4日 - 1727年3月31日）はイングランドの科学者。古典物理学および数学において極めて大きな業績を残した。

は行

配位子（はいいし）

配位子（はいいし、リガンド、ligand）とは、金属に配位する化合物をいう。

配座異性体（はいざいせいだい）

単結合についての回転や孤立電子対を持つ原子についての立体反転によって相互に変換可能な空間的な原子の配置（立体配座）が異なるだけの2つの分子の関係は配座異性体（はいざいせいだい）あるいはコンフォーマー（conformer）という。二重結合についての回転や不斉炭素についての立体反転のように通常の条件では相互に変換不可能な空間的な原子の配置は立体配置という。

パウリ（ぱうり）

ヴォルフガング・エルnst・パウリ（Wolfgang Ernst Pauli, 1900年4月25日 - 1958年12月15日）はオーストリア生まれのスイスの物理学者。スピンの理論や現代化学の基礎となっているパウリの排他律の発見などの業績で知られる。

白色矮星（はくしょくわいせい）

白色矮星（はくしょくわいせい、white dwarf stars）は、恒星が進化の終末期にとりうる形態の一つ。質量は太陽と同程度から数分の1程度と大きい、直径は地球と同程度かやや大きいくらいに縮小しており、非常に高密度の天体である。シリウスの伴星（シリウスB）やヴァン・マーン星など、数百個が知られている。

ビッグバン（びっぐばん）

ビッグバン（Big Bang）とは、宇宙の成立に関する仮説（理論）のひとつである「ビッグバン理論」において想定されている、宇宙の最初期の状態、とてつもなく高い密度と温度の状態のこと。あるいはその状態からの膨張（一種の爆発）のこと。ビッグバンは約137億年前にあったとされている。

ヒュッケル（ひゅっける）

エーリヒ・アルマント・アルトゥール・ヨーゼフ・ヒュッケル（Erich Armand Arthur Joseph Hückel, 1896年8月9日 - 1980年2月16日）はドイツの化学者、物理学者である。

プラズマ（ぷらずま）

プラズマ（plasma）はその歴史的な背景から、一般には気体が電離したものとして認知されている。身近にある炎の中では通常の気体を構成する中性分子が電離して、正の電荷をもつイオンと負の電荷をもつ電子とに別れて自由に飛び回っている。全体として電気的に中性な系であるが、構成粒子が電荷をもつため、粒子運動がそれ自身のつくり出す電磁場と相互作用を及ぼしあうことにより、通常の中性分子からなる気体とは大きく異なった性質をもつ。そこで気体とは別の物質状態であるとして、これにプラズマの名が与えられている。

ブラックホール（ぶらっくほーる）

ブラックホール（Black hole）は、重力が強く、光さえも抜け出せない時空の領域のことを指し、その中心に特異点が存在する。大質量の恒星が超新星爆発した後、自己重力によって極限まで収縮することによって生成したり、巨大なガス雲が収縮することで生成すると考えられている。ブラックホールの境界は、事象の地平面（event horizon）と呼ばれる。一般相対性理論では、厳密にはブラックホールは、『時空の他の領域と将来的に因果関係を持ち得ない領域』として定義される。

プランク（ぷらんく）

マックス・カール・エルnst・ルートヴィヒ・プランク（Max Karl Ernst Ludwig Planck, 1858年4月23日 - 1947年10月4日）はドイツの物理学者で量子論の創始者の一人である。「量子論の父」とも呼ばれている。科学の方法論に関して、エルnst・マッハらの実証主義に対して、实在論的立場から、激しい論争を繰り広げたことでも知られている。1918年にノーベル物理学賞を受賞。

フロン（ふろん）

フロン類（ーるい）とは、フルオロカーボン（FC）、クロロフルオロカーボン（CFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、ハイドロフルオロカーボン（HFC）といった化学物質の総称である。単にフロンという場合には、クロロフルオロカーボン（CFC）の事を指す場合が多い。フロン類は炭素、水素、塩素、フッ素などからなる化合物群であり CFCs と略される。フロンという呼び方は、日本でつけられた俗称であり、世界ではデュボン社の商標名であるフレオン®（freon）と呼ばれている

ボーア（ぼーあ）

ニールス・ヘンリック・ダヴィド・ボーア（Niels Henrik David Bohr デンマーク語ではネルス・ボアと発音, 1885年10月7

日・1962年11月18日)は、デンマークの理論物理学者。量子論の育ての親として、前期量子論の展開を指導、量子力学の確立に大いに貢献した。

ポーリング (ぼーりんぐ)

ライナス・カール・ポーリング (Linus Carl Pauling, 1901年2月28日 - 1994年8月19日)は、アメリカ合衆国の量子化学者、生化学者。彼自身は結晶学者、分子生物学者、医療研究者とも自称していた。20世紀における最も重要な化学者として広く認められている。量子力学を化学に応用した先駆者であり(原理上、量子力学は化学と分子生物学の全情報を記述出来る)、化学結合の本性を記述した業績により1954年にノーベル化学賞を受賞した。また、結晶構造決定やタンパク質構造決定に重要な業績を残し、分子生物学の祖の一人とされる。ワトソンとクリックが1953年にDNAの超微細構造である「二重らせん」を発見した時に、ポーリングはほぼそれに近い形を発見していた。多方面に渡る研究者としても有名で、量子力学と分子生物学に加え、無機化学、有機化学、金属学、免疫学、麻酔学、心理学、弁論術、放射性崩壊、原水爆戦争の影響などを究めた。

ボルン (ぼるん)

マックス・ボルン (Max Born, 1882年12月11日 - 1970年1月5日)は、ドイツ生まれのイギリスの理論物理学者。量子力学の初期における立役者の1人である。1954年ノーベル物理学賞を受賞。

や行

陽電子 (ようでんし)

陽電子 (ようでんし、ポジトロン、positron)は、電子の反粒子。絶対量が電子と等しいプラスの電荷を持ち、その他の電子と等しいあらゆる特徴(質量やスピン角運動量(1/2))を持つ。

ら行

ラザフォード (らざふおーど)

アーネスト・ラザフォード (Ernest Rutherford, 1st Baron Rutherford of Nelson (初代ネルソンのラザフォード男爵)、1871年8月30日 - 1937年10月19日)はニュージーランド出身のイギリスで活躍した物理学者。マイケル・ファラデーと並び称される実験物理学の大家である。α線とβ線の発見、ラザフォード散乱による原子核の発見、原子核の人工変換などの業績により「原子物理学(核物理学)の父」と呼ばれる。1908年にノーベル化学賞を受賞した。また、ラザフォードの指導のもとにチャドウィックが中性子の発見で、コッククロフトとウォルトンが加速器を使った元素変換の研究で、アップルトンが電離層の研究で、それぞれノーベル賞を受賞している。ニュージーランドの銀行券100ドル紙幣の肖像に採用されている。

ラセミ体 (らせみたい)

ラセミ体とは、立体化学の用語で、キラル化合物の2種類の鏡像異性体(エナンチオマー)が等量存在することにより旋光性を示さなくなった状態の化合物のこと。日本語の「ラセミ体」は、ラセミ混合物(racemic mixture)を表す場合と、ラセミ化合物(racemic compound, racemate)を表す場合とがある。キラル化合物の2つのエナンチオマーをそれぞれR体およびS体とすると、ラセミ混合物とはR体とS体とを等モル量混合したもののことであり、ラセミ化合物とはR体とS体の分子が、分子間力や水素結合などの分子間相互作用により1:1、あるいはn:nの数比でつくった会合体のことである。ラセミ体では各分子の旋光性が互いに打ち消し合い、観測されなくなる。

リュードベリ (りゅーどべり)

ヨハネス・リュードベリ (Johannes Rydberg、ヤンネ・リュードベリ:Janne Rydberg、1854年11月8日-1919年12月28日)は、スウェーデンの物理学者。分光学に関するリュードベリの式で知られる。

4—問題

4—1 演習問題

4—1—1 演習問題1

4—1—2 演習問題2

4—1—3 演習問題3

4—1—4 演習問題4

4—1—5 演習問題5

4—1—6 演習問題6

4—1—7 演習問題7

4—1—8 演習問題8

4—1—9 演習問題9

4-1 演習問題

4-1-1 演習問題 1

1. ビッグバンから重原子の生成に至る壮大なドラマを時間軸に沿って並べよ。
- ①ビッグバンで生成した中性子が陽子に変換されると共に電子が誕生した。
 - ②超新星爆発と共に Fe より重い元素が生成し、その後再び星の生成が起こり、重元素を含む星が誕生した。
 - ③星の内部温度が高まり、炭素や窒素原子が生成すると、連鎖反応によりヘリウム原子が効率よく生成されるようになった。
 - ④宇宙の温度が 4000[K] くらいに低下し、ガス状に分布していた電子が陽子（水素の原子核）に捕捉され、水素原子が誕生した。
 - ⑤宇宙の温度が 10^8 [K] とまだ高く、重水素の核が核融合を起こし、三重水素（トリチウム）やヘリウムの原子核が誕生した。

答：①→⑤→④→③→②

解説：大きな流れを覚えることも必要だが、宇宙の温度と、小さく軽いもの（電子）から大きく重いものが順にできていくことを合わせて考えれば見当がつく。（[参照](#)）

2. 温度 10^8 [K]、4000[K] に相当するエネルギーを [eV] および [kJ/mol] の単位で表せ。またそれらの値を水素のイオン化ポテンシャル(13.6[eV])と比較し、宇宙温度と原子の生成の関係について説明しなさい。

答： 10^8 [K] $\cdots 1.38 \times 10^{-15}$ [J] = 8.56×10^3 [eV]

4000[K] $\cdots 5.52 \times 10^{-20}$ [J] = 3.42×10^{-1} [eV]

10^8 [K] という温度に相当するエネルギーは水素のイオン化ポテンシャルに比べ圧倒的に大きいため、原子状態の水素は存在できない。一方、4000[K] という温度に相当するエネルギーは水素のイオン化ポテンシャルよりも十分に小さいため、水素原子は安定に存在できる。

解説：温度 T[K] に相当するエネルギーは k をボルツマン定数 = 1.38×10^{-23} [J/K] とすると、kT[J] と表せる。あとは $1[\text{J}] = 6.2 \times 10^{18}$ [eV] を用いて計算すればよいのだが、これらは本文では触れていない。ここで確認しておいてほしい。

3. 次の核融合反応が将来のエネルギー源として候補に挙げられている。それぞれの原子量 (${}^6_3\text{Li}$:6.01506, ${}^2_1\text{H}$:2.01407, ${}^4_2\text{He}$:4.00263) と光速 ($c = 2.9979 \times 10^8$ [m/s]) を使って、1mol の ${}^2_1\text{H}$ を使ったときに放出されるエネルギー[J]を [J/mol] および [kcal/mol] で示せ。
- $${}^6_3\text{Li} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He}$$

答： 2.15×10^{12} [J/mol], 5.13×10^8 [kcal/mol]

解説：質量欠損分のエネルギーが放出される。あとは $1[\text{J}] = 2.39 \times 10^{-4}$ [kcal] を用いて計算すればよい。（[参照](#)）

4-1-2 演習問題2

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ [Js]}, \quad e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ [C]}$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ [C}^2/\text{Jm]}, \quad m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ [kg]}$$

1. 電子は円軌道の中心にあるプロトンから大きさ $e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ のクーロン引力を受け、等速円運動の遠心力 mv^2/r とつりあっている。このつりあった電子を引き剥がすのに必要なエネルギーがイオン化ポテンシャルに相当し、次式で表される。水素のイオン化ポテンシャルを $E_i = 2.18 \times 10^{18} \text{ [J]}$ としたとき、これを[eV]単位で表し r を求めよ。

$$-E_i = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

答: $E_i = 13.6 \text{ [eV]}, \quad r = 0.0529 \text{ [nm]}$

解説: [eV]単位は[J]単位を電気素量 e で割ると得られる。 r も式変形後に数値を代入するだけである。(参照)

2. Hの発光スペクトルで3番目のライマン系列 ($n=4 \rightarrow n=1$ の遷移) の光の波長を計算せよ。ただしHの軌道エネルギー $E_n \text{ [J]}$ は主量子数 n だけで決まり、主量子数 $n=1$ から $n=n'$ の励起状態へ励起したときのエネルギー差 $\Delta E \text{ [J]}$ は次式で与えられる。

$$\Delta E = 2.18 \times 10^{-18} \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

答: 97.2 [nm]

解説: n' に 4 を代入し、ライマン線の光のエネルギー ΔE を求め、 $\Delta E = h\nu$ を変形してプランク定数を代入すれば波長 ν が求められる。(参照)

4-1-3 演習問題3

1. 水素原子における $n=3$ までの波動関数 Ψ について、波動関数の形、節面の数を記し、 $E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\right)\left(\frac{1}{n^2}\right)$ を用いて

各軌道のエネルギーを求めよ。

答: 右図 (1, 赤・緑線は書かなくて良い。)

解説: 形は l の値により大体の形が決まっているので覚える。節の数は赤・緑線のように数えても良いが、規則性をつかむと楽に把握できる。エネルギーは代入しただけ。節は本文で具体的に扱っていないのでここで確認しておいてほしい。(参照)

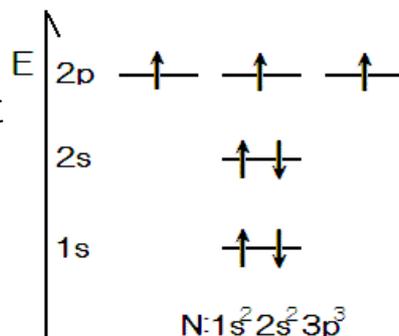
n	l	形	節面の数 (動径、方位、合計)	エネルギー-[J]
1	0		0, 0, 0	$-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{1^2}$
2	0		1, 0, 1	$-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{2^2}$
	1		0, 1, 1	
3	0		2, 0, 2	$-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{3^2}$
	1		1, 1, 2	
	2		0, 2, 2	

2. 占有する電子が1個の場合、2s, 2p軌道エネルギーは縮退しているが、 $^{14}_7\text{N}$ ではどのようにになっているか。理由と共に説明せよ。また、 $^{14}_7\text{N}$ の原子軌道(1s, 2s, 2p)のエネルギー準位を定性的に示し、スピンの向きも含め電子で充填せよ。

答：窒素原子は二個以上の電子が存在するため、核の陽電荷の遮蔽が生じる。その際方位量子数が大きい方が大きな遮蔽を受けるため、2s軌道のエネルギーより2p軌道のエネルギーの方が高くなる。(2sと2pの縮退が解ける。) エネルギー準位は右の図。

解説：電子7つであるので、構成原理より1s, 2sに充填した後、フントの規則より2pに3電子別々平行に充填する。(参照)

3. 次の多電子原子の基底状態(最もエネルギーの低い状態)の電子配置を示せ。Ne Mg Al Si Ca Fe Au



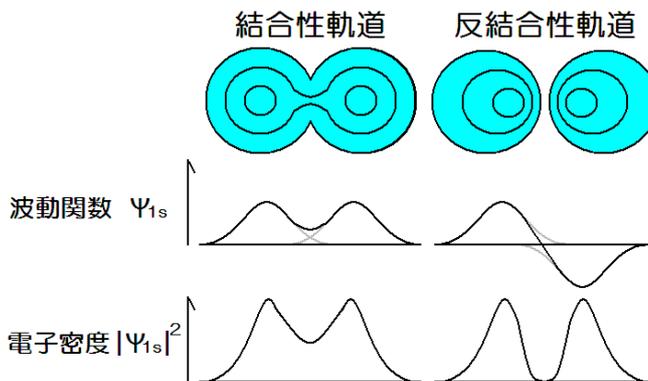
答：Ne: $[\text{He}]2s^2 2p^6$, Mg: $[\text{Ne}]3s^2$, Al: $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$, Si: $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$, Ca: $[\text{Ar}]4s^2$
 Fe: $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$, Au: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

解説：丹念に電子の個数を数えて充填しても良いが、近くの閉殻元素を用いて答のように表すのが適当である。(参照)

4-1-4 演習問題4

1. 水素分子を例にとって、化学結合を軌道の概念を利用して分かりやすく記せ。

答：結合性軌道では2つの陽子の中央に電子密度が存在するのに対し、反結合性軌道では節となっている。(右図を参考に)

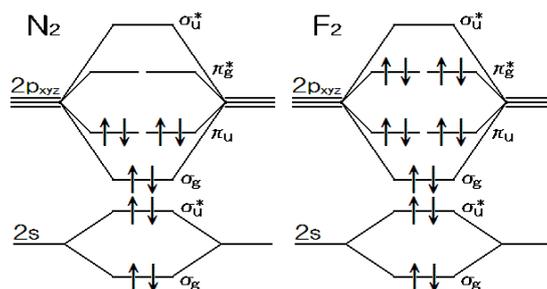


解説：どこまで書くべきかはっきりしない問題だが、上記文と右図が模範解答。(参照)

2. 窒素分子、フッ素分子の価電子の数を求め、それぞれの結合次数を計算せよ。

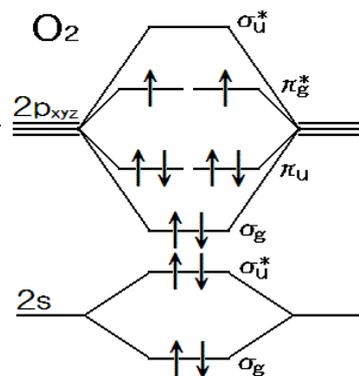
答：窒素：10個、結合次数3
 フッ素：14個、結合次数1

解説：二分子原子なので価電子は原子時の2倍、右図のように電子軌道の充填図を描いて公式に当てはめればよい。(参照)



3. 酸素分子について各軌道を(σ, π), (g, u), (結合性, 反結合性*)に分類し、酸素分子の性質・反応性を電子構造に基づき説明せよ。

答：右図のように分類でき、二重に縮退した π_g^* 軌道に2つの電子が電子スピンの向きをそろえて1つずつ入るため、ビラジカルの電子構造を持つ。そのため、磁石に引き寄せられる常磁性を示す。また、不対電子を持つために反応性に富む。



解説：重要な問題。実際に電子の充填図を書いてみるとよい。電子スピンの打ち消し合わず磁性が残る。不対電子をひとつ持つとラジカル、二つ持つとビラジカルと呼ばれ、いずれも反応性に富む。(参照)

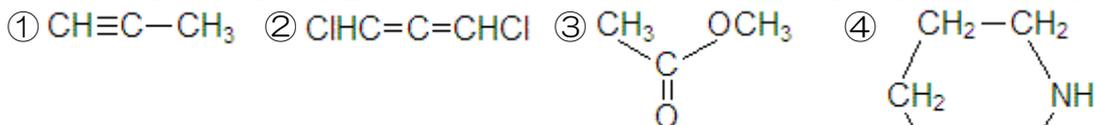
4-1-5 演習問題5

1. 次の語句を説明せよ。①縮退(縮重)、②結合次数、③フント則、④結合性軌道と反結合性軌道、⑤ σ 軌道と π 軌道

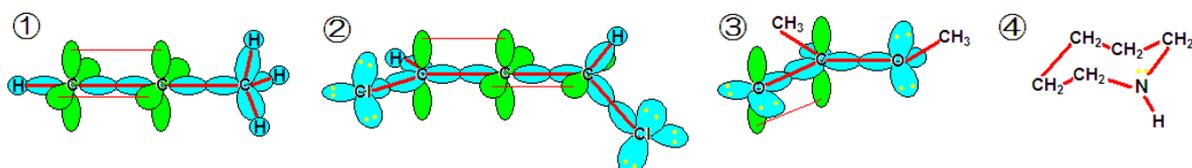
答：①縮退：同一の原子または分子において同じ軌道エネルギーを持つ軌道が複数存在すること。②結合次数：結合性軌道の電子数と反結合性軌道の電子数の差を2で割ったもので、結合の強さの指標となる。③フント則：縮退した軌道への電子の充填はできる限り電子スピンの向きが互いに同じ向きになるように行われるという法則。④結合性軌道と反結合性軌道：結合性軌道とは、結合する原子の原子軌道の重なりが同位相になっている分子軌道。この軌道のエネルギーは元の原子軌道より低く、この軌道を電子(結合性電子)が占有することによって分子内に結合が形成され、分子が安定化する。一方、反結合性軌道とは、原子軌道の重なりが逆位相になっている分子軌道。この軌道に電子(反結合性電子)が入ると分子のエネルギーが不安定化される。⑤分子の結合軸について回転対称になるのが σ 軌道、逆対称になるのが π 軌道である。

解説：定義のようなものであり、覚えるほかない。 σ 軌道、 π 軌道はそれぞれs軌道、p軌道によって形成されるため、ギリシャ文字でs、pにあたる σ 、 π で名づけられている。

2. 次の分子を混成軌道を用いて表し、分子の形を孤立電子対も含め示せ。



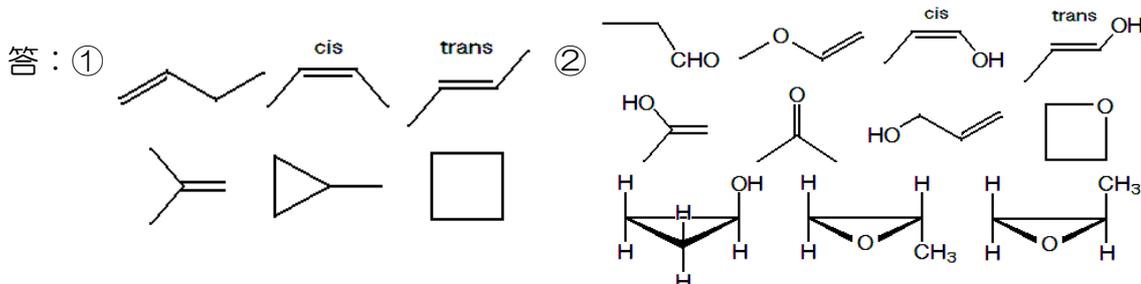
答：下図(一部略)



解説：①三重結合部位 sp 混成・直線,メチル基 sp^3 混成・正四面体②中央炭素 sp 混成・直線,両端炭素 sp^2 混成・正三角形（右半分のなす平面と左半分のなす平面が直行している。）③二重結合炭素酸素 sp^2 混成・正三角形,その他 sp^3 混成④全て sp^3 混成・正四面体（いす型、ふね型が存在し、図はいす型）（[参照](#)）

4-1-6 演習問題6

1. 次の分子の異性体の構造を全て示せ。また、シス-トランス異性体(cis-,trans-)がある構造はどれか。① C_4H_8 、② C_3H_6O

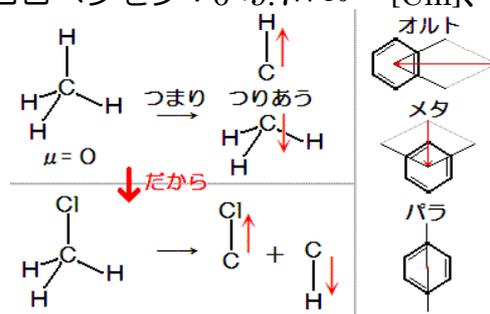


解説：高校の知識で解ける。順序良く異性体を書いていくことが大事。

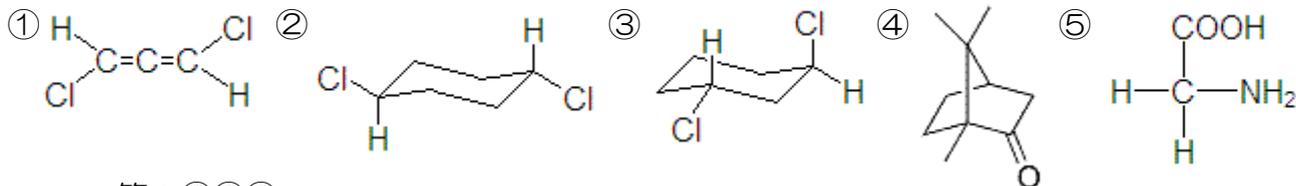
2. 次の分子の双極子モーメントを計算せよ。①塩化メチル、②ジクロロベンゼン（o-,m-,p-各々について）ただし、 $\overrightarrow{Cl-C} = 4.9 \times 10^{-30}$ [Cm], $\overrightarrow{C-H} = 1.3 \times 10^{-30}$ [Cm] $\overrightarrow{Cl-C_6H_6} = 5.6 \times 10^{-30}$ [Cm]とする。

答：①塩化メチル： 6.2×10^{-30} [Cm]、②ジクロロベンゼン：o-： 9.7×10^{-30} [Cm]、m-： 5.6×10^{-30} [Cm]、p-： 0 [Cm]

解説：①はそのまま計算することは困難であるので右図のような考え方をつかう。ベクトルの足し算であることに注意。（[参照](#)）



3. 次の化合物のうち、鏡像異性体が存在するものを選び。



答：①③④

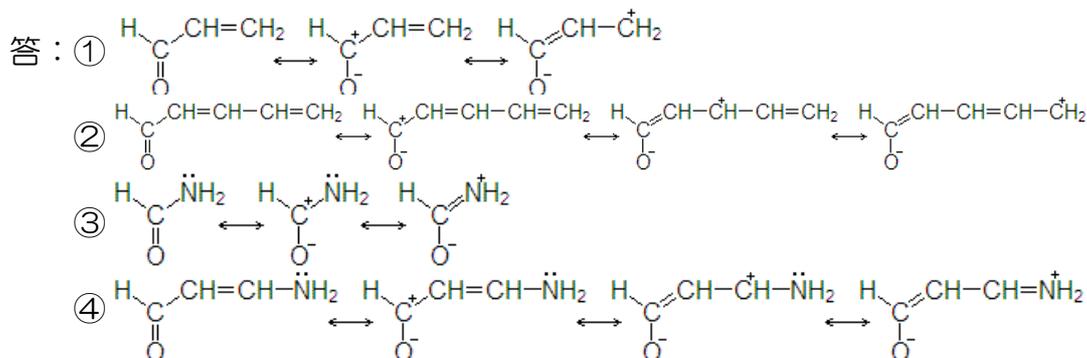
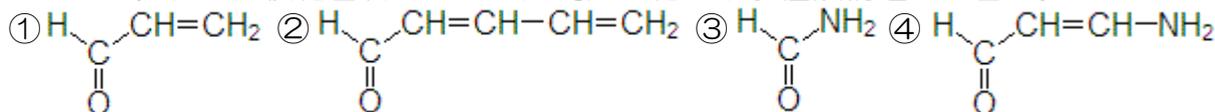
解説：高校の知識で解ける。不斉炭素を持たないこと以外にも環状で対称性をもつことで鏡像異性体が存在しないことがある。よく考えることが大事。

4-1-7 演習問題7

1. π 電子4個からなる一次元の箱モデルにおける HOMO-LUMO の軌道エネルギー差(ΔE)は箱の長さ (π 共役長に相当) が a から $2a$ に伸張したとき、何分の一になるか計算せよ。

4-1-8 演習問題8

1. 次の共役化合物について共鳴安定化を示す極限構造式を書け。



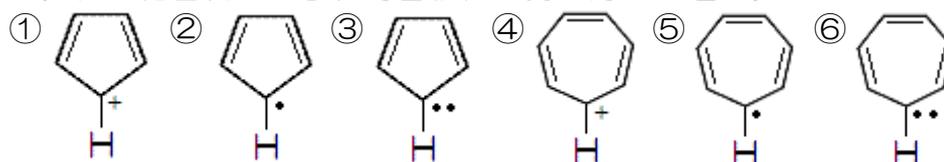
解説：答のように共鳴している構造を書き挙げたものを極限構造式という。わざと二重結合を切断し、電荷を持つ部位をずらしていくとよい。本文ではあまり触れていないのでここで確認しておいてほしい。

2. 赤と紫の光（それぞれ $\lambda=750[\text{nm}]$, $\lambda=380[\text{nm}]$ ）の波長[Å]、振動数[Hz]、波数[1/m]、エネルギー[J][eV][kJ/mol]を求めよ。

答：赤：7500[Å], 4.0×10^{14} [Hz], 1.3×10^6 [1/m], 2.6×10^{-19} [J], 1.7[eV], 160[kJ/mol]
 紫：3800[Å], 7.9×10^{14} [Hz], 2.6×10^6 [1/m], 5.2×10^{-19} [J], 3.3[eV], 315[kJ/mol]

解説：n(ナノ) = 10^{-9} であり、Å(オングストローム) = 1.0×10^{-10} [m] である。また波数とは単位長あたりに含まれる波の数で、波長の逆数となる。

3. 次の化合物のうち、芳香族性を持つ分子を選べ。



答：③④

解説：ヒュッケル則を用いる。π 電子の数は左から 4, 5, 6, 6, 7, 8 であり、このうち芳香族性をもつ条件 $4n+2$ に該当するものを選べばよい。（参照）

4-1-9 演習問題9

1. オゾンの成層圏での反応について200字程度で記せ。

答：成層圏において、紫外光により酸素分子が光解離し、酸素原子が生成する。これが他の酸素分子と反応してオゾンとなり、別の波長の紫外光で光解離して酸素原子と酸素分子に分解する。また、オゾンは酸素原子とも反応して酸素分子に戻る。この

四つの反応をまとめて Chapman サイクルといい、オゾンの濃度は一連の反応のつりあいによって保たれるというモデルである。オゾンの光解離過程での吸収により有害な紫外線がブロックされている。

解説：Chapman サイクルという名称については本文で触れていないので確認しておいてほしい。（[参照](#)）

2. 二酸化炭素の基準振動の様子をそれぞれ略記し、赤外光で振動スペクトルが観測できるものとできないものがある理由を述べ、温室効果との関連について記せ。

答：基準振動の様子：[1-6-3](#)の図29を参照。

理由：赤外線で観測できるのは双極子モーメントに変化をもたらす振動である。二酸化炭素の逆対称伸縮(2350[1/cm])および変角伸縮(667[1/cm])は双極子モーメントが変化する振動であるから、赤外線を吸収する(赤外活性)。一方、対称伸縮(1340[1/cm])は双極子モーメントが変化しないため吸収が起こらない(赤外不活性)。

温室効果との関連：二酸化炭素の基準振動の一つである変角振動は 667[1/cm] に吸収を示す。この吸収帯は地球の黒体放射の波長領域のうち最も輝度（単位面積あたりのワット数）が高い波長域に重なっている。このため、地球から放出するエネルギーの一部を大気中の二酸化炭素が効率よく吸収し、熱に変えて地表温度を上昇させることになる。

解説：基準振動の種類を覚えておくことが重要。[1/cm]をカイザー(Kayser)と呼ぶことがある。

3. シクロヘキセンの臭素化ではシス体が生成しない。この理由を説明せよ。

答：シクロヘキセンに臭素を作用させると、まず Br^+ (ブロモニウムイオン)が電子の豊富な二重結合に配位して π 錯体が生じる。このとき反応部位炭素の p_z 軌道の上方がブロモニウムイオンの電子対で遮蔽されるせいで Br^- (ブロマイドイオン)が分子の上方から近づくことができず、シス体が生成されない。（[1-7-2](#)の図31を参照。）

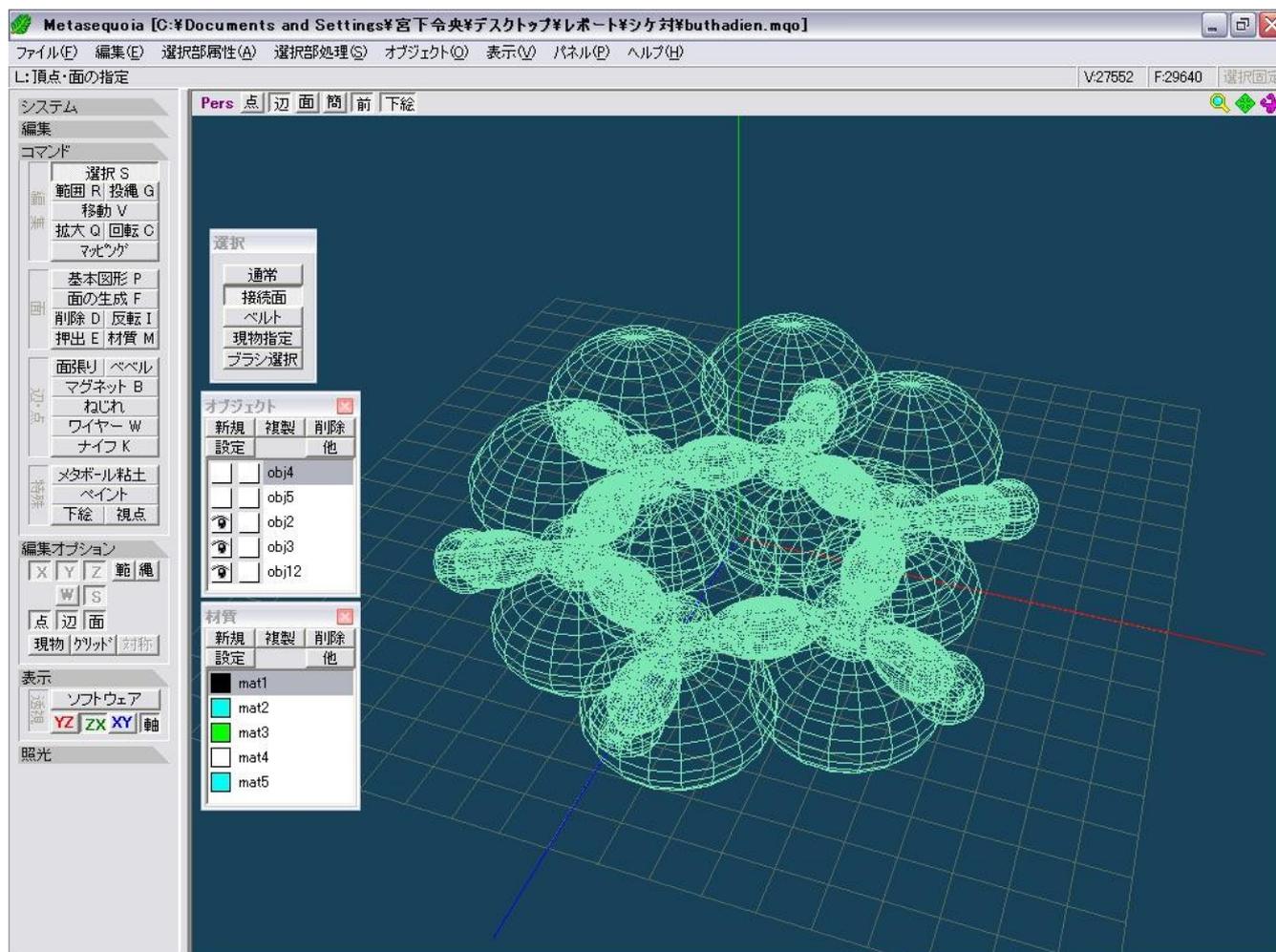
解説：これはトランス付加と呼ばれる。反応機構は見慣れないが臭素の付加は確認しておくといよい。（[参照](#)）

使用ソフト

OpenOffice

Metasequoia LE

ペイント



参考

量子化学 基本の考え方 16章 中田宗隆著

Wikipedia

化学 I・II の新研究 ト部吉庸著

有機化合物の命名 畑一夫著

有機化学美術館へようこそ 佐藤健太郎著