

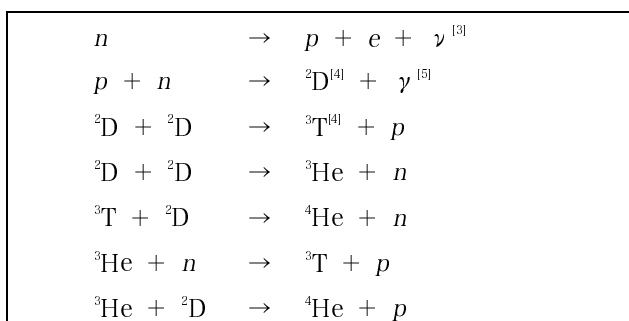
1 原子

1.1 原子の誕生

太陽系には約 90 種類の元素が存在している、その存在量は**多い順に水素 H, ヘリウム He, 酸素 O, 炭素 C, ネオン Ne, 窒素 N, …**となっている (ただし水素の存在量が圧倒的に多い)、生物体はこの中でも主に C, H, N, O を利用している。

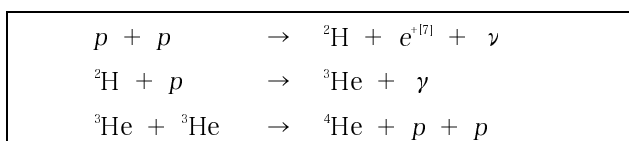
1965 年に 3 K の宇宙**黒体輻射** (または**黒体放射**)^[1]の存在が発見された、これによってガモフ Gamov らが提唱した**ビッグバン** Big Bang の正しさが証明され、また現在に至るまでの過程が明らかとなった。

ガモフらによれば、ビッグバンから 1 秒後に宇宙の温度が 10^{10} K まで冷えたところで、陽子 p と中性子 n が約 5:1 の比で生成した^[2]、以降 He の原子核が形成されるまで、以下のような反応が起こったと考えられている、これは膨張開始から 10^3 秒での出来事で、宇宙の温度は 10^8 K まで冷えた。



その後 10^6 年後までに宇宙の温度は 4000 K まで下がり、He 核は陽子や電子と結合して中性の原子となった、この温度では核反応が進まないの、He よりも重い元素はビッグバンでは生成しない。

宇宙は**断熱膨張**^[6]しているためその温度は低下し続けているが、一方で宇宙に広く分布していた物質が万有引力によって集合すると、**断熱圧縮**^[6]によって温度が上昇する、したがって、新たに誕生した星は非常に高温であり、ここで He より重い元素が生成される、まず、新たに誕生した星の内部の温度が 10^7 K まで上昇すると、以下のような反応により He 原子が生成する。



さらに収縮が進むと星の温度は 10^8 K を超え、He 核が核融合反応を起こすようになり、ビッグバン時には生成しなかった炭素原子 C や酸素原子 O が生成するようになる、これはビッグバンが一瞬の出来事であったのに対して、新しい星では高温状態がより長く保たれるためである。

炭素原子が生成すると、炭素原子が触媒となって水素がヘリウムとなる反応 (これを水素の燃焼という) が効率的に起こるようになる、炭素および窒素が大きくかわっていることからこの一連の反応を **CN サイクル**^[8]という、また、CN サイクルで放出されるエネルギーによって輝き続けている星のことを**恒星**という、太陽が常に明るく光っているのも、CN サイクルによって生じるエネルギーによる。

[1] 黒体とは、すべての波長の放射を完全に吸収・放出すると仮想された物体のこと、宇宙誕生時の黒体放射スペクトルが 3 K にまで冷やされたものが 1965 年に観測されたことが、ビッグバン説の最大の証拠となっている。

[2] 中性子は n 、陽子は p 、電子は e で表される、 p の相対質量を 1、相対電荷を +1 とすれば、
 p : 相対質量 1 相対電荷 +1
 e : 相対質量 1/1837 相対電荷 -1
 n : 相対質量 1 相対電荷 0
である。

[3] γ はニュートリノという素粒子を表す、ニュートリノは電子と似たような性質をもつが、電荷をもたないという点で異なっている。

[4] D と T はいずれも水素の同位体を表す (順に中性子数が 2, 3)。

[5] γ は γ 線 (光子) を表す。

[6] とともに外部との熱の出入りがない変化なので、熱力学第一法則より気体のなされた仕事が全て内部エネルギーの増分となる。

[7] e^+ は陽電子と呼ばれ、電子の反粒子である (電荷が正でその他の性質がすべて同一)。

[8] 授業プリントの図の通り、このサイクルでは酸素原子 O も登場するので、CNO サイクルとも呼ばれる。

さて、ある原子についてその原子番号を Z 、質量数を A 、原子の質量を M とする、このとき電子数および陽子数は Z 、また中性子数は $A-Z$ である。陽子、電子、中性子の質量を順に m_e 、 m_p 、 m_n とし、 ΔM を次式で定義する、

$$\Delta M = Z(m_e + m_p) + (A - Z)m_n - M \quad (1)$$

質量が保存されていれば $\Delta M = 0$ となるはずだが、実際には $\Delta M > 0$ となっている。この ΔM を **質量欠損** という。アインシュタイン Einstein の相対性理論によれば、この質量欠損は原子核の結合エネルギー

$$E = \Delta M c^2 \quad (c \text{ は光速}) \quad (2)$$

に用いられたために生じたものである（よって、核反応では、厳密には質量保存則は成り立っていない）。

図 1 は、質量数と、核子 1 個あたりの結合エネルギーとの関係を表したものの^[9]で、図より鉄 Fe が もっとも安定な原子である と分かる。よって、恒星の中で生成する元素の中で最も重いものは鉄である。鉄より重い元素は **超新星爆発**^[10] によってのみ生成するため、その存在量は極めて少ない。

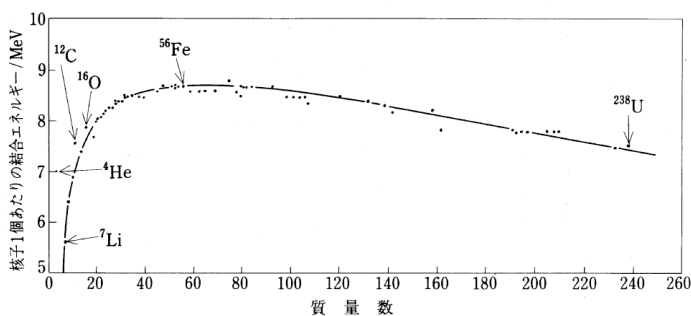


図 1 核子 1 個あたりの結合エネルギーの質量数による変化

1.2 原子と電子

・ボーアの量子条件

1890 年に **リュードベリ** Rydberg は、水素原子の発光スペクトル^[11]の波長 λ が次式で与えられるという経験則を実験により導いた^[12]。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_1, n_2 \text{ は整数, } n_1 \geq 1, n_2 \geq n_1 + 1) \quad (3)$$

ここで R は **リュードベリ定数** と呼ばれ、 $R = 1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ である^[13]。このことは、電子の運動によって放出される光が特定の波長の光のみであることを表している。

また、1911 年にラザフォード Rutherford の実験によって原子核の存在が確かめられた。これを基に 1913 年、**ボーア** Bohr は陽子のまわりを電子がまわっているという **ボーアのモデル** を考えた。質量 m 、電荷 $-e$ の電子が、電荷 $+Ze$ の原子核を中心に半径 r 、速さ v で等速円運動していると仮定すると、電子の運動方程式は

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (4)$$

となる^[14]。ここでプランク Planck の仮説^[15]より、ボーアは電子の軌道角運動量が $h/2\pi$ (h はプランク定数) の整数倍のみをとると仮定した。

[9] 式(2)より、質量数と質量欠損の関係を表しているとも言える。

[10] 太陽の数倍以上（一説には 8 倍）の天体が著しく膨張したのち、中心部が重力崩壊を起こし、その反動で最終的に著しい衝撃波を伴って爆発すること。地球からは、星が突如として明るくなったかのように観測される。

[11] 水素の発光スペクトルとは、水素原子中の電子の運動によって放出される光の配列のこと。

[12] $n_1 = 1$ をライマン Lyman 系列、 $n_1 = 2$ をバルマー-Balmer 系列、 $n_1 = 3$ をパッシェン Paschen 系列、 $n_1 = 4$ をブラケット Brackett 系列という。

[13] 当時は MKS 単位系での表記が統一されていなかったため、単位 cm で求められた。

[14] 質量 m の質点が半径 r 、速さ v の等速円運動をしているとき、質点が円の中心方向に受けている一定の力を F とすると、質点の運動方程式は

$$m \frac{v^2}{r} = F$$

である。

[15] 振動数 ν の電磁波のエネルギーは $\epsilon = h\nu$ の整数倍しか認められないとする仮定のこと。黒体放射（→[1]）が波長に依存していることを十分に説明できたことから一般に認められた。

プランク定数の値は
 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$

つまり、

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (n \text{は整数}) \quad (5)$$

と仮定した。一方、電子のエネルギー E はクーロン力によるポテンシャルエネルギー^[16]と運動エネルギーの和で表わされるはずだから、

$$E = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{2}mv^2 \quad (6)$$

であり、式(6)に式(4)と式(5)を代入すると、**ボーアの量子条件**

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{8\epsilon_0^2h^2n^2} = -\frac{mZ^2e^4}{8\epsilon_0^2h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (7)$$

が得られる。 n 以外は定数で、 n は実数ではなく自然数なので、水素原子の電子のエネルギーは、 n^2 に反比例した、飛び飛びの値をとることが分かる（任意の値をとれるわけではない）。

このようにボーアは、水素原子の構造として、陽子のまわりを電子が回っているというモデルを考えたが、このモデルにはいくつかの欠点があった。たとえば、負の電荷をもつ電子が高速に回転すると、光を放出してエネルギーを失い核に捉えられてしまう、と予想される点である^[17]。

この点は、電子が粒子としての性質のほかに、波としての性質を持ち合わせていること（後述）から解決される。電子を波動と考え、定在波の存在条件を課すことで、水素原子の電子のエネルギーは飛び飛びの値をとると言える。このように、飛び飛びの値しか許さないことを「**量子化**」という。

・波動関数

電子は、粒子としての性質のほかに、波としての性質を持ち合わせている（前者の根拠としては光電効果^[18]が、後者の根拠としては電子の**回折**が挙げられる）。そこで、電子の波動的な振る舞いを表現する**波動関数**というものが考案された。ただし、波動関数 $\Psi(x, y, z)$ 自体は物理的な意味をもたず^[19]、 $|\Psi(x, y, z)|^2$ が点 (x, y, z) での電子の存在確率を表すものと捉える（これをボルンによる**波動関数の確率解釈**という）。

また、波動関数はシュレディンガー方程式という微分方程式を満たす。理論的には、考えている系のシュレディンガー方程式を解き、境界条件のような物理的制約を満たす波動関数 Ψ_n と、それに対応するエネルギー E_n を求めれば、電子の存在できる軌道とその軌道のエネルギーが分かる。

参考までに水素原子のシュレディンガー方程式^[20]を下に記す。

$$\left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right\} \Psi = E_n \Psi \quad (8)$$

シュレディンガー方程式を考える際によく用いられるモデルが、次ページ図2の**井戸型ポテンシャル**である。

[16] 距離 r だけ離れている二つの電荷 Q_1, Q_2 に作用する電磁力 f は、 ϵ_0 を真空の誘電率として

$$|f| = \frac{|Q_1 Q_2|}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

で、向きは二つの電荷が同符号ならば反発する向き、異符号なら引き合う向き。

また、電荷 Q_1 が電荷 Q_2 から受ける電磁力による電荷 Q_1 のポテンシャルエネルギー E は、無限遠点を基準として

$$E = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

[17] 水素原子に限らなければ、この他にもたとえば、正電荷をもった陽子が核として集合できるはずがない、という問題点もあった。これは基本相互作用の一つである「強い相互作用」（＝「核力」、重力相互作用の 10^{48} 倍の強さの相互作用）によって今日では解決されている。

[18] 真空中で金属板にある一定以上のエネルギーをもつ光をあてると、そのエネルギーに比例したエネルギーをもつ光電子が飛び出すこと。この現象は粒子の衝突と捉えるとうまく説明することができる。

[19] ただし、波動関数の重ね合わせを考える上では $\Psi(x, y, z)$ 自身も重要である。

[20] 式(8)の左辺を展開すれば分かる通り、シュレディンガー方程式は Ψ についての微分方程式である（波動を表す関数なので、単振動を表す運動方程式に形が似ていることから納得できる）。だから、式(8)の両辺を Ψ で割ることは当然できない。

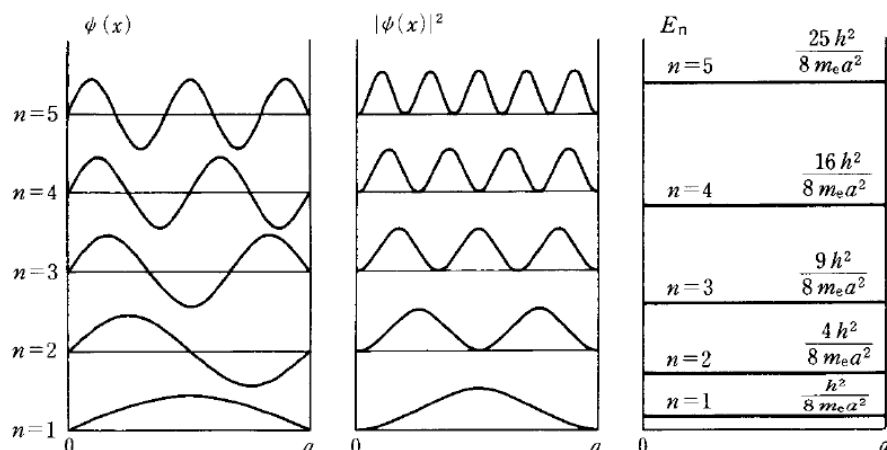


図2 井戸型ポテンシャル^[21]

[21] 井戸型ポテンシャルとは、図の $0 \leq x \leq a$ の部分のポテンシャルエネルギーを 0、それ以外の部分のポテンシャルエネルギーを ∞ とした仮想的な空間の中に電子を閉じ込めたとき、電子がどのような運動をするかを考えるための例題である。図2に示したのは1次元の場合である。

・多電子原子の構造

多電子原子の場合も同様に、多電子原子についてのシュレディンガー方程式を解き、電子の軌道を表す波動関数を求めることで、その構造を調べることができる。以上で述べてきたのは水素原子の構造であり、その他多くの原子には複数個の電子が存在しているため、電子の運動を考える際には核だけでなく他の電子から受ける力も考えなければならない（図3）ため、シュレディンガー方程式は複雑になる。

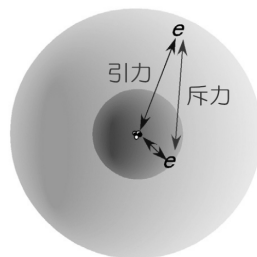


図4 多電子原子

多電子原子中の電子の運動を考える上で重要な要素は以下の2つである。

- ・ **遮蔽**：内側の殻にある電子の影響によって、外側の殻にある電子が核から受ける力が弱まること。
- ・ **浸透**：同じ殻にある電子でも、方位量子数（後述）の大きい軌道の電子のほうが、遮蔽の影響をより強く受けること。

これらの影響を考慮するのは極めて困難であるため、ある電子の運動を考える際には他の電子からの影響を平均的なものと近似（**平均場近似**）したシュレディンガー方程式をつくることが多い。

さて、波動関数を決定するためには、その波動関数の示す軌道に関する以下の3種類の数値（**量子数**）を定めなければならない（逆に、これらの量子数を定めることで、波動関数を1つに決定することができる）。

- ・ **主量子数 n** ：今までの議論の n に対応する。 $n = 1, 2, 3, \dots$ に対応する軌道の総称をそれぞれ **K 殻**、**L 殻**、**M 殻**、 \dots という。
- ・ **方位量子数 l** ： $l = 1, 2, 3, \dots, n-1$ の n 個の値をとる。 $l = 1, 2, 3, 4, \dots$ に対応する軌道をそれぞれ **s 軌道**、**p 軌道**、**d 軌道**、**f 軌道**、 \dots ^[22] という。主量子数が同じ軌道（すなわち、同じ殻に存在する軌道）であれば、 l の値が大きいほどエネルギーが大きい（＝電子が入りにくい）。
- ・ **磁気量子数 m** ： $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ の $2l + 1$ 個の値をとる。

[22] それぞれ、sharp, principal, diffuse, fundamental の頭文字。

以上より、K 殻には 1 種類の s 軌道、L 殻には 1 種類の s 軌道と 3 種類の p 軌道、M 殻には 1 種類の s 軌道、3 種類の p 軌道、5 種類の d 軌道があるといえる。それぞれの軌道を図示すると、図 4 のようになる。

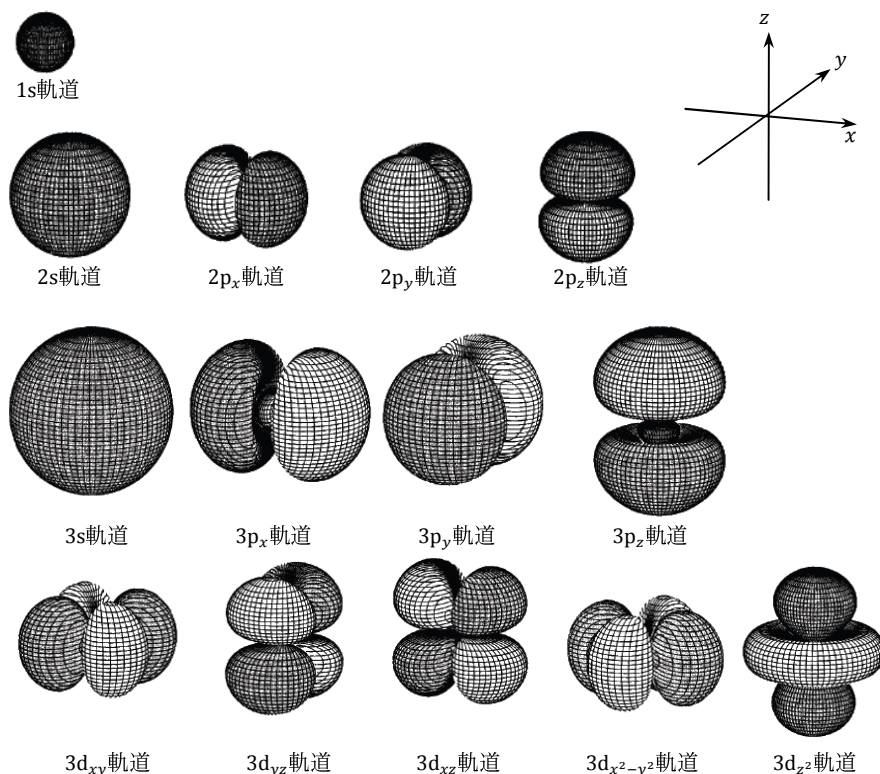


図 4 電子軌道

それぞれの軌道への電子の配置には以下の 3 つのルールがある。

- ・構成原理 : 電子はエネルギーの低い軌道から順番に入っていく。軌道のエネルギーについては注[23]を参照。
- ・パウリの排他律 : 一つの軌道に入ることのできる電子は二つまでで、それらの電子のスピン^[24]の向きは異なる。
- ・フントの規則 : 同じエネルギーの軌道が複数個存在し、そこに入りうる電子も複数個あるとき、電子はなるべくスピンを揃えて異なる軌道に入ろうとする。

—— 例題 1 ——

リチウム原子は、1s 軌道に電子が 2 つ、2s 軌道に電子が 1 つ入っている。この電子配置を $1s^2 2s^1$ と書く。

- (1) フッ素原子と塩素原子の電子配置をそれぞれ例にならって記せ。
- (2) フッ素原子と塩素原子のうち、電子親和力（電子を 1 つ受け取って陰イオンとなるのに要するエネルギー）が大きいのはいずれか、理由とともに記せ。

※ この図で注意すべきなのは、図に示されている曲面がそのまま軌道を表していない点である。図 4 に示してある球面は、 $|\Psi(x,y,z)|^2$ の値が同じ値となる (x,y,z) を描いたもの、すなわち電子が等確率で存在する点の集合である。

[23] エネルギーが低い順に軌道を並べると、 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < \dots$ となる。主量子数が大きいほど（すなわち、外側の殻へ行くほど）、単調にエネルギーが増加するわけではないことに注意（ただし、4s と 3d は入れ替わることもある）。

[24] スピンも量子数の一つである（先の 3 つの量子数にスピン量子数を加えた 4 つの量子数によって、ある 1 つの電子を特徴づけることができる）。電子は磁石のような性質をもっていて、同じ軌道にありスピンの向きが異なる電子同士はその性質を打ち消しあう。+1/2 と -1/2 の 2 つの量子数によってスピンの向きを表す。