

生命環境化学特別演習 (物理化学)

2025.5.19

原子モデル (波動性・粒子性)

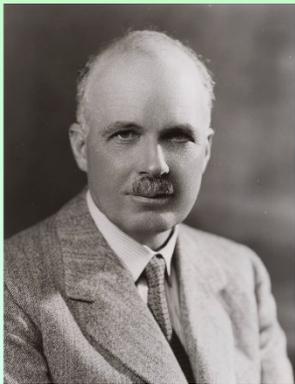
授業予定(全8回)

原子モデル (波動性・粒子性)
波動方程式・波動関数(1) 電子の波動
波動方程式・波動関数(2) シュレーディンガー方程式
井戸型ポテンシャル・規格化と存在確率
電子と軌道・水素原子モデル(1)
電子と軌道・水素原子モデル(2)
化学結合と軌道
分子軌道

有谷 博文

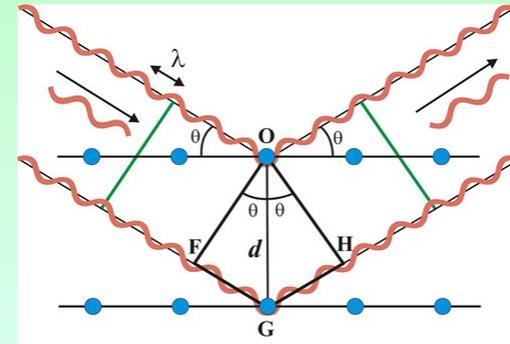


W. Lawrence Bragg (AUS)

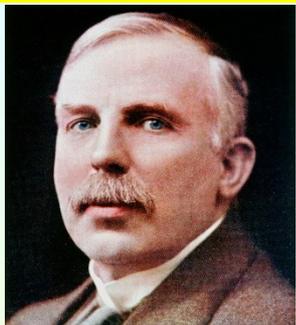


1915年・ノーベル物理学賞を受賞
(父 W. Henry Braggと共同)

父はX線分光計の発明、共同でブラッグの法則《X線回折の基本式》を発見



Ernest Rutherford (NZ)

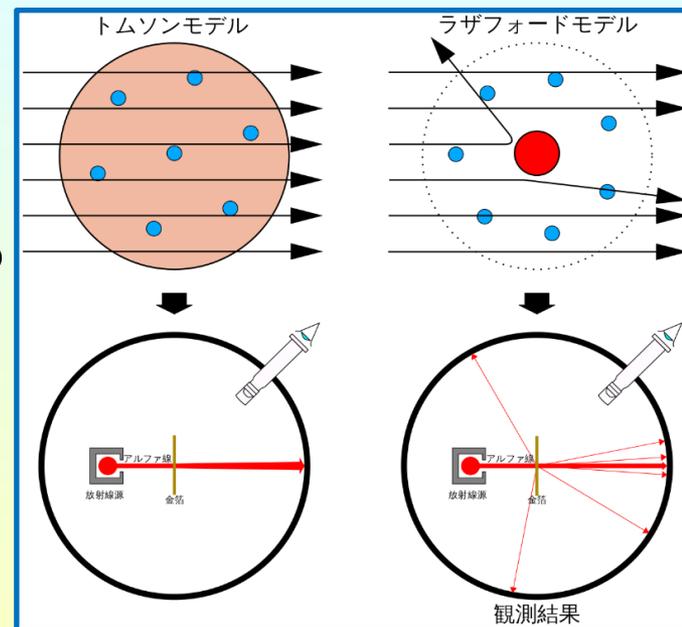


「原子物理学の父」

1908年・ノーベル化学賞を受賞

・放射能は物質の崩壊により起こる
「原子崩壊説」を提唱

- ・ γ 線が電磁波であること、 α 線がHe原子核であることを証明
- ・ラザフォードの散乱実験より、原子の中に「原子核」があることを証明



ノーベル物理学賞 (1935まで)

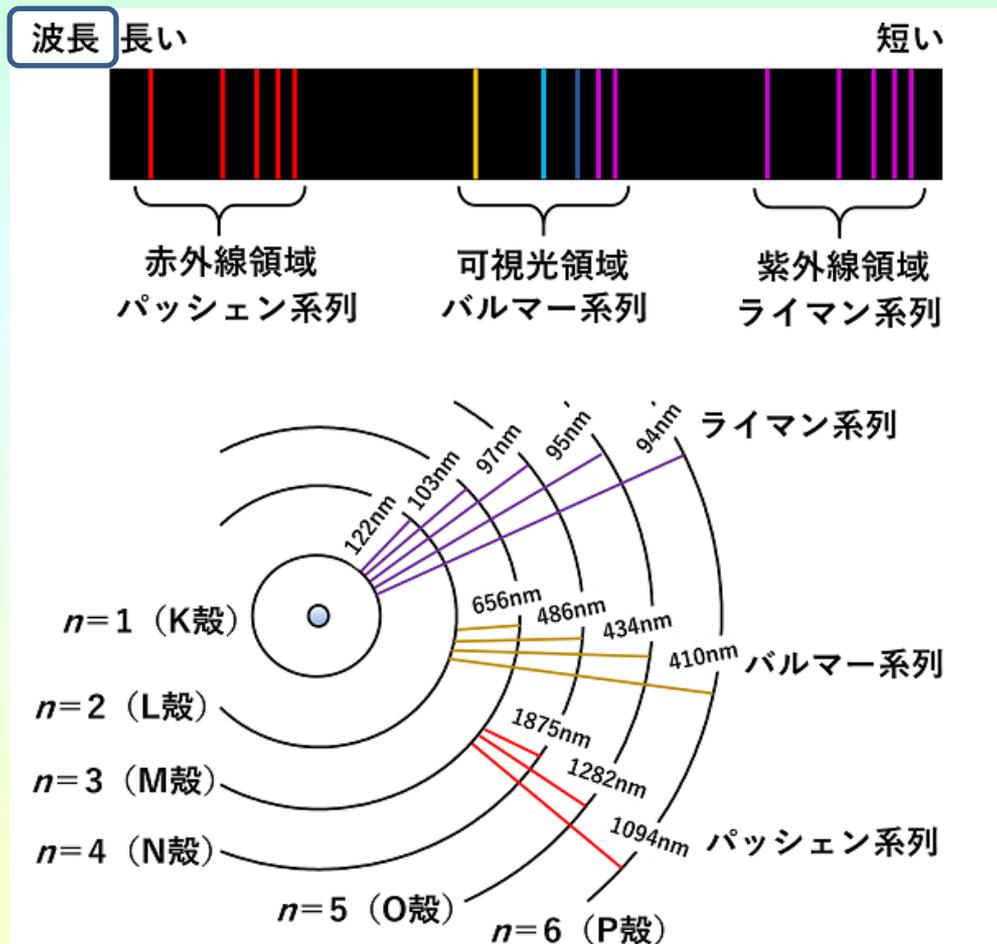
年度	学賞者	国	研究概要
1901	W.C.レントゲン	ドイツ	X線の発見
1902	H. ローレンツ	オランダ	放射に対する磁場の影響の研究
	P. ゼーマン	オランダ	
1903	ピエール・キュリー	フランス	放射能の研究
	マリー・キュリー	フランス	放射能の発見
	A. H. ベクレル	フランス	
1904	J. W. レイリー	イギリス	気体の密度に関する研究とアルゴンの発見
1905	P. レーナルト	ドイツ	陰極線の研究
1906	J. J. トムソン	イギリス	気体の電気伝導に関する理論的および実験的研究
1907	A. A. マイケルソン	アメリカ	干渉計の考案とそれによる分光学およびメートル原器に関する研究
1908	G. リップマン	フランス	光の干渉を利用した天然有色写真の研究
1909	G. マルコーニ	イタリア	無線電信の開発に対する貢献
	K. F. ブラウン	ドイツ	
1910	J. D. ファン・デル・ワールス	オランダ	気体および液体の状態方程式に関する研究
1911	W. ヴィーン	ドイツ	熱放射に関する法則の発見
1912	N. G. ダレーン	スウェーデン	灯台用ガスアキュムレーターの自動調節器の発明
1913	H. カメルリン・オネス	オランダ	液体ヘリウムの製造に関する低温現象の研究
1914	M. von ラウエ	ドイツ	結晶によるX線回折研究
1915	W. H. ブラッグ	イギリス	X線による結晶の構造解析に関する研究
	W. L. ブラッグ	イギリス	
1917	C. G. バークラ	イギリス	元素の特性X線の発見
1918	M. K. E. L. プランク	ドイツ	量子論による物理学進歩への貢献
1919	J. シュタルク	ドイツ	陽極線のドップラー効果およびシュタルク効果の発見
1920	C. E. ギヨーム	フランス	インヴァールの発見とそれによる精密測定の開発
1921	A. アインシュタイン	アメリカ	理論物理学の諸研究,特に光電効果の法則の発見
1922	N. H. D. ボーア	デンマーク	原子構造とその放射に関する研究
1923	R. A. ミリカン	アメリカ	電気素量および光電効果に関する研究
1924	K. M. G. シーグバーン	スウェーデン	X線分光学における発見と研究
1925	J. フランク	ドイツ	原子に対する電子衝突に関する法則の発見
	G. ヘルツ	ドイツ	
1926	J. B. ペラン	フランス	物質の不連続的構造に関する研究と,特に沈殿平衡に関する発見
1927	A. H. コンプトン	アメリカ	コンプトン効果の発見
	C. T. ウィルソン	イギリス	霧箱による荷電粒子の観察に関する研究
1928	O. リチャードソン	イギリス	熱電子現象の研究とリチャードソン効果の発見
1929	L.V.ド・ブロイ	フランス	電子の波動性の発見
1930	C. ラマン	インド	光の散乱に関する研究とラマン効果の発見
1932	W. ハイゼンベルク	ドイツ	量子力学の創始ならびにパラ,オルト水素の発見
1933	P. A. M. ディラック	イギリス	新しい形式の原子理論の発見
	E. シュレディンガー	オーストリア	
1935	ジェームズ・チャドウィック	イギリス	中性子の発見

これら研究業績は必ずしも「系統的」ではない

水素原子の線スペクトル(実験)

水素(H₂)の高電圧下での放電

(励起水素原子からの発光を、
回折格子を通した光検出で解析)



この結果から、導かれた規則性

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

n_1, n_2 は自然数、 $n_1 > n_2$

$R = 1.10 \times 10^7 \text{ [m}^{-1}\text{]}$

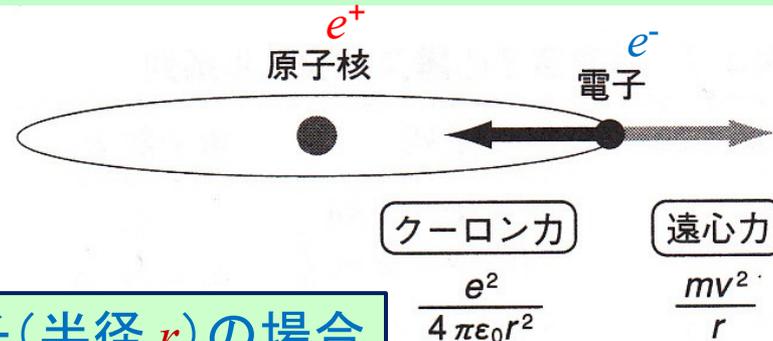
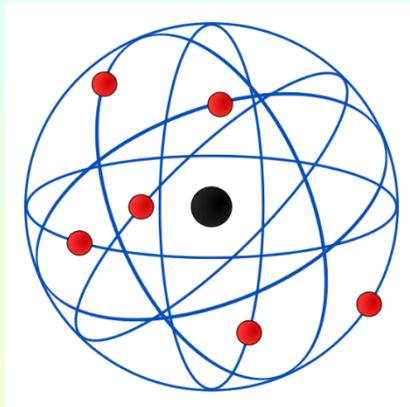
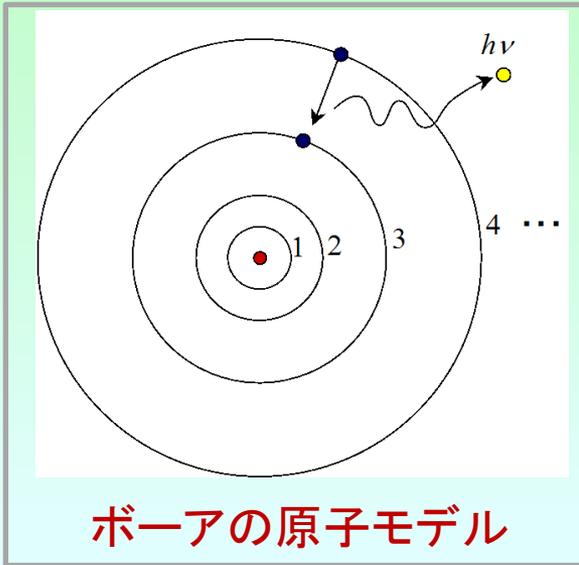
リュートベリ定数

光の放出が

「量子化」された、規則的な過程であることを推定 (1890)

「Plankの量子仮説」(1900)でも、熱輻射の理論を導く仮説で、エネルギーは連続的な値をとらず、一定の極微の単位量(量子)の整数倍になる「量子論」を提唱。

ボーア(Bohr)原子



H 原子(半径 r) の場合

ボーアの原子モデルによる水素原子中の電子の運動
電子は原子核に対してクーロン力で引きつけられ、一方、運動による遠心力で離れようとする。これらがつり合うことで、安定な円軌道を描く。

(寺嶋ら「現代物理化学」化学同人より)

(クーロン力) = (遠心力) より、

$q_1 q_2 = |e| |e| = e^2$ を代入して

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad \text{より、} \quad r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} \quad \dots (1)$$

よって、

電子は原子核の周りを半径 r の円軌道で回転して安定となり、その半径 r は速度 v によって変わる。

電子の全エネルギー E は、

(電子の全エネルギー) = (運動エネルギー) + (位置エネルギー) より、

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \cdots(2) \quad \text{これに(1)式より} \quad mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{を代入して}$$

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad \cdots(3) \quad \text{となる。}$$

よって、電子の全エネルギー E は負の値をとり、
半径 r が小さいほどエネルギーも小さい(=安定)

半径 r も、電子の全エネルギー E も、任意の値をとりうる。
では、水素原子がああ「線スペクトル」の特徴を示すのはなぜ？

ボーアの量子条件

「電子の円運動に伴う角運動量 (mvr) が、
 $h/2\pi$ の正の整数倍のみを運動すると仮定」
(円運動において、エネルギーは回転速度に比例定数 $h/2\pi$ で比例する)

Plankの量子仮説をヒント: h はPlank定数 (6.626×10^{-34} [J s])

ボーア(Bohr)の仮説

ボーアの量子条件

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

より、 $\frac{1}{v} = \frac{2\pi mr}{nh}$

これを先の (1)式

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

に代入

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m} \left(\frac{2\pi mr}{nh} \right)^2 = \frac{\pi e^2 m r^2}{n^2 h^2 \epsilon_0}$$

より、

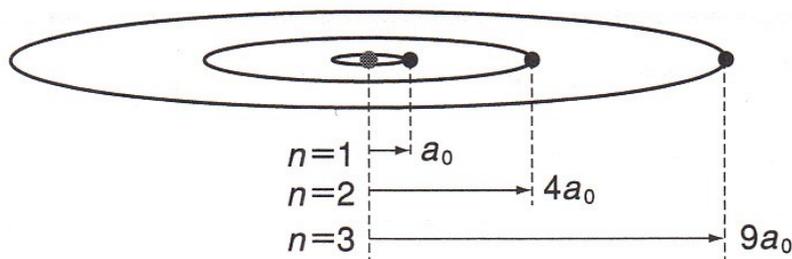
$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}$$

となる。

この r について、 $n=1$ のときの半径を ボーア半径とよび、 a_0 として示す。

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = 0.053 \text{ [nm]} \quad (n=1)$$

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = 0.053 n^2 \text{ [nm]} \quad (n \geq 1)$$



ボーア原子の軌道半径

n が大きくなるにしたがって、軌道半径も大きくなる。

ボーア半径は原子単位系における 長さの単位であり、長さの原子単位で表した値は $a_0 = 1 \text{ Bohr} = 1 \text{ a.u.}$

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = 0.053 n^2 \text{ [nm]} \quad (n \geq 1)$$

を用いてエネルギー E を求めると、

(3)式 $E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$ に代入して

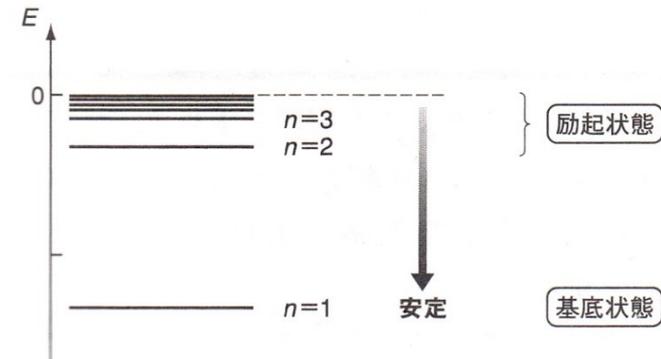
$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{\pi m e^2}{n^2 h^2 \epsilon_0} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

と求められる。

よって、量子数 n に従って軌道半径 r が大になると同時に、 E も大になる。

ボーア原子の量子数に対する軌道半径とエネルギーの関係

量子数 n	軌道半径 r_n	エネルギー E_n	
1	a_0	$-\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$	基底状態 (最安定状態)
2	$4a_0$	$-\frac{1}{4} \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$	励起状態
3	$9a_0$	$-\frac{1}{9} \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$	励起状態
⋮	⋮	⋮	⋮
∞	∞	0	イオン化状態



ボーア原子のエネルギー準位図

ボーアの振動数条件

放出される光エネルギーは、量子数 n_1 から n_2 ($n_1 > n_2$) への状態間の変化
その際に変化するエネルギー ΔE に相当する。(仮説、後に立証)

$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} = \left(-\frac{1}{n_1^2} \cdot \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) - \left(-\frac{1}{n_2^2} \cdot \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \right) = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

波数 ν [s^{-1}] と波長 λ [m] を用いた、エネルギー E との関係式

$$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda}$$

を適用すると、

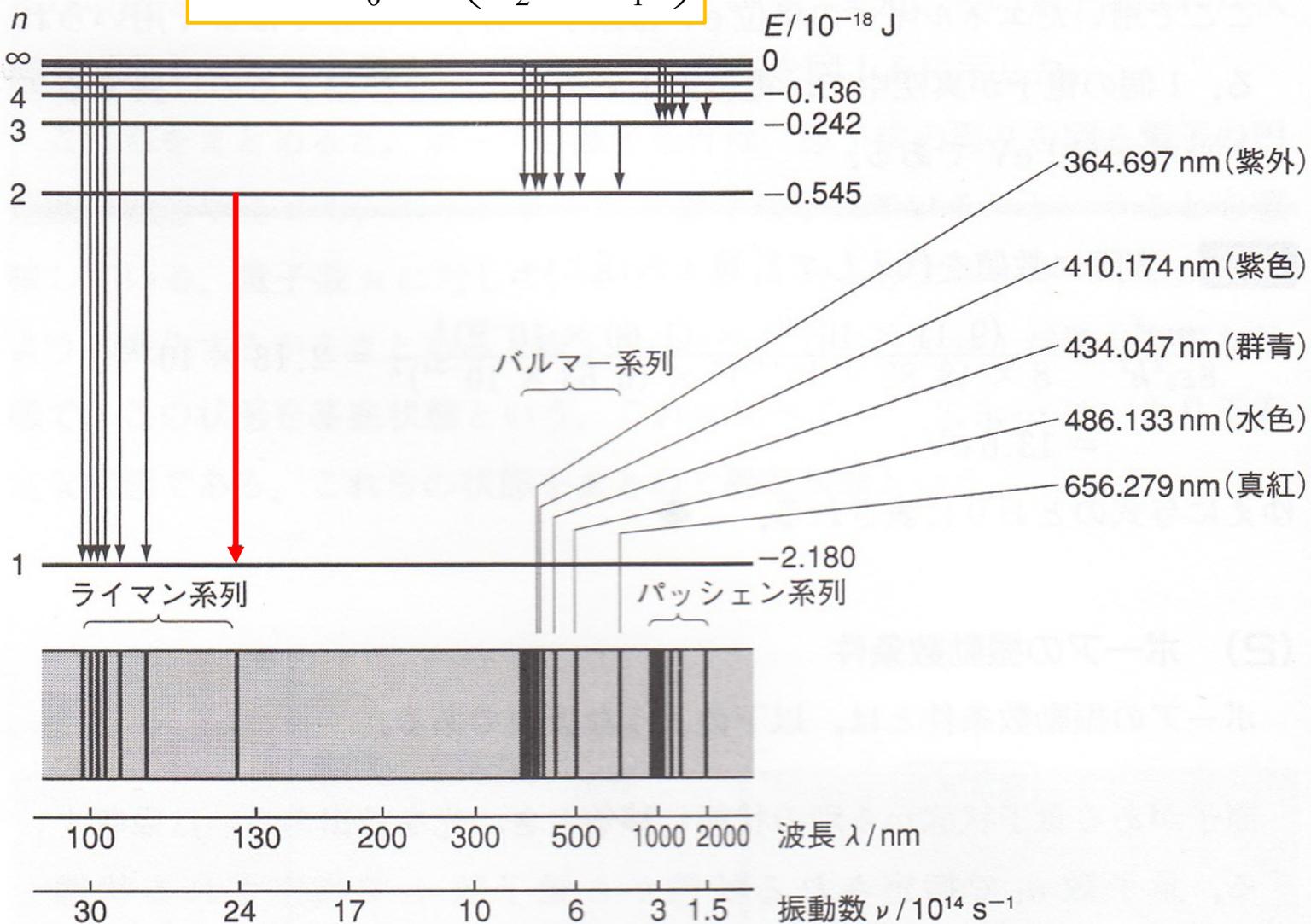
プランク定数: $h = 6.626 \times 10^{-34}$ [J s]
光速: $c = 2.998 \times 10^8$ [m s $^{-1}$]

$$\nu = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8c\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8c\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

実際の計算の際は、
「単位」に注意



水素原子のエネルギー準位と線スペクトルの関係

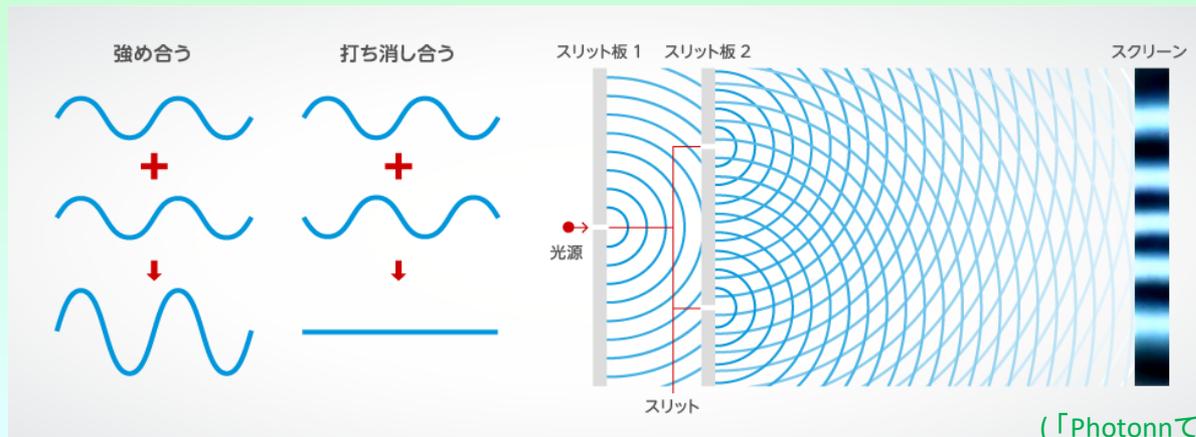
(寺嶋ら「現代物理化学」化学同人より)

光の波動性・粒子性（二重性）

ヤングの実験 (1897)

二つのスリットを通過した光(波)が、強め合ったり、打ち消し合ったりして干渉縞が現れることから、

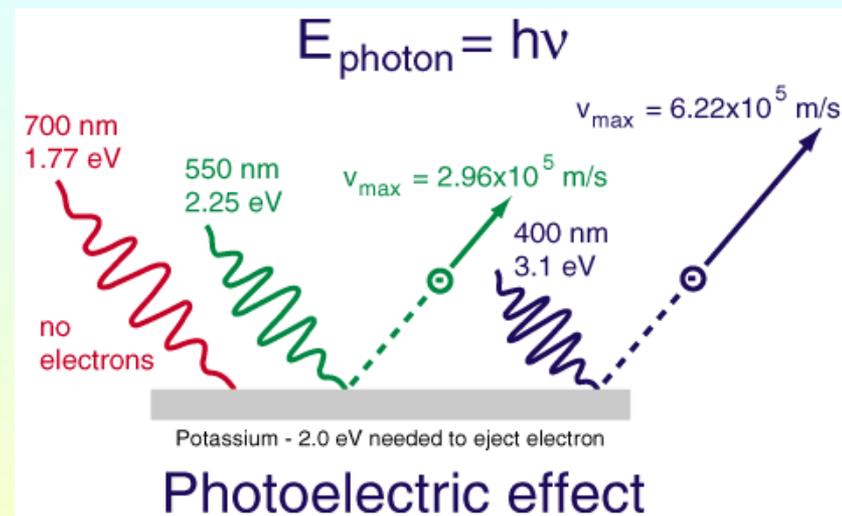
光の波動性を提唱



(「Photonてらす」Hamamatsu Photonics より)

アインシュタインの光電効果 (1905)

ナトリウム板の光電効果から、光電子は光のエネルギーに対し、一定の閾(しきい)値(W)をもって光電子エネルギーに比例して飛び出す($E_p = h\nu - W$)現象を実験的に説明。これを基に、**光の粒子性**(質量0)に関する理論を展開。



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

光のエネルギー

$$p = h/\lambda$$

光子の運動量

(From: "Advanced Physics for the Advanced")

<<https://sites.google.com/site/advancedphysicsfortheadvanced/>>

課題です

- 1) ボーア原子モデルで、 $n = 1$ (1s軌道) および $n = 2$ (2s軌道) の場合の電子の速度 v [m s^{-1}]を、それぞれ有効数字3桁で求めよ。
- 2) 量子数 n における軌道のエネルギー E の関係を示す次式の、定数 A の値を有効数字3桁で求めよ。なお、エネルギー E の単位は **eV** であり、 **$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$** を用いてよい。
- 3) ライマン系列で、 $n = 2$ (励起状態) から $n = 1$ (基底状態) への発光の波長 λ [m]を、有効数字3桁で求めよ。

$$E \text{ [eV]} = \frac{A}{n^2}$$

定数 A の値を有効数字3桁で求めよ。なお、エネルギー E の単位は **eV** であり、 **$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$** を用いてよい。

プランク定数(h): $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ [J s]} = [\text{N m s}] = [\text{kg m}^2 \text{ s}^{-1}]$
 (1 N \cdots 1 kgの質量を持つ物体に1 m s^{-2} の加速度を生じさせる力)
 電気素量(e): $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ [C]}$
 真空の誘電率(ϵ_0): $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ [J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}]$
 電子の静止質量(m): $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ [kg]}$

