

第2章 原子の構造と関連する物理量

2. 1. 原子を構成する粒子

原子は**原子核 (nucleus)** と **電子 (electron)** からできています. さらに, 原子核は, **陽子 (proton)** と **中性子 (neutron)** からできています. これらを**核子 (かくし: nucleon)** といいます (核子とは陽子と中性子のことをいいます).

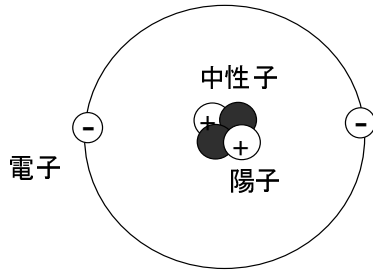


図 2-1. ヘリウム原子の構造

2. 2. 粒子の質量

核子と電子は質量を持っています. 核子の質量は約 $1.67 \times 10^{-27} \text{kg}$ ですが, 中性子のほうが陽子よりわずかに大きいことがわかっています (表 2-1). 電子の質量は陽子のその約 **1/1836** です. したがって, 原子の質量はほとんどが原子核にあるといえます.

表 2-1. 原子を構成する粒子の質量と電荷

粒子	質量	電荷
電子	$9.10938188 \times 10^{-31} \text{ kg}$	$-1.602176462 \times 10^{-19} \text{ C}$
陽子	$1.67262158 \times 10^{-27} \text{ kg}$	$1.602176462 \times 10^{-19} \text{ C}$
中性子	$1.67492716 \times 10^{-27} \text{ kg}$	0

2. 3. 粒子間に働く力

陽子は e [$= 1.6022 \times 10^{-19}$ クーロン (C)] を単位として+1の電荷を持ちますが, 中性子は電荷をもちません (0です). 核子同士は, **核力 (かくりょく: nuclear force)** という特別な力で結合しています. 核力は陽子間の正電荷同士の反発より強い力で陽子を結合しています.

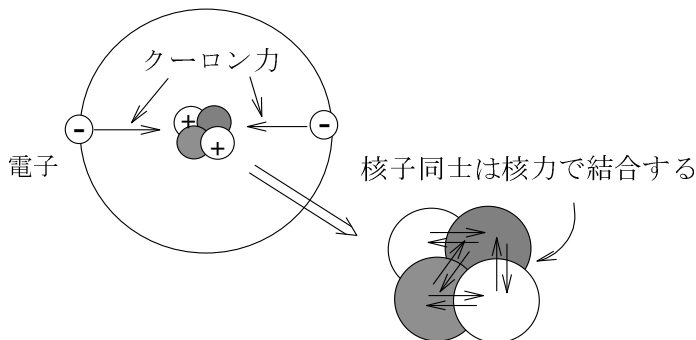


図 2-2. 原子内部の力

物理学の研究によると, 自然界には大きさの順に, **強い力 (strong force)**, **電磁気力 (electromagnetic force)**, **弱い力 (weak force)**, および**万有引力 (universal gravitation)** の4種の基本的な力が存在することがわかっています. 核力はそれらのうちの“強い力”に属します.

“強い力”は原子核の内部でのみ働き, 化学結合とは関係ありません. 電子と原子核は電磁気力(クーロン力)で結合しています.

原子は**電氣的に中性**です. つまり, 電子の数と原子核の中の陽子の数は等しい. また, 原子のほとんどの化学的性質は原子核の中の陽子の数で決まります. 同じ原子でも核の中性子の数が異なるものがあります. それらを**同位体 (アイソトープ: isotope)** といい, 同位体同士の化学的性質はほとんど等しいことが知られています.

2. 4. 原子の大きさ

核子の直径は約 10^{-15}m と見積もられています. 電子は原子核から約 $0.5 \sim 1.5 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{m}$) 離れたところにあります. したがって, 原子の大きさは約 $1 \sim 3 \times 10^{-10} \text{m}$ ($1 \sim 3 \text{ \AA}$) であるといえます. ただし, この表現は常識的な観点からのもので, 厳密なものではありません.

原子核と原子の大きさの割合を感じるため, 水素原子の 10^{-15}m の原子核 (陽子) を直径 10cm に拡大してみます. すると電子の位置は約 5.3km 離れたところになります. 東京の円形路線の山手線の中

心（総武線の水道橋付近）に、リンゴ大の陽子をおくと電子は山手線に沿って廻っているというイメージになります。原子核と電子の間は物質のない空間です。原子や原子が結合した分子は“スカスカ”なのです！

2. 5. クーロン力とは

クーロン力 (Coulombic force) は電磁気力、**静電気力**、あるいは**静電力 (electrostatic force)** ともよばれ、化学結合の原因です。ここからしばらく、この力について詳しく説明しましょう。

電子は負の電荷を持ちます。電子の質量は、陽子の約 **1/1836** ですが、電荷の絶対量は陽子に完全に等しくなっています (表 2-1)。電子と原子核の間にはクーロン力のみが働きます。重力等他の種類の力は関係ありません¹。

2. 6. クーロン力の大きさ

2つの電荷 Q_1 と Q_2 が距離 r だけ離れてあるとします。その間に働くクーロン力の大きさ $[F(r)]$ は r の関数となり、次の式で表されます。

$$F(r) = k \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad \epsilon_0 = 8.8537 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2} \quad 2-1$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率とよばれる定数です²。

電子の電荷は負の値、 $-1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$ 、陽子は正の値、 $1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$ を持っているので、 1 \AA はなれたそれらの粒子間に働く力は約 $-2.3 \times 10^{-8} \text{N}$ です。化学の基準となっている 1 モル当りの値へ換算すると [アボガドロ数 (6.0221×10^{23}) 倍すると求めることができます] 約 $-1.4 \times 10^{16} \text{N}$ となります (この値は膨大な量です。質量 1 kg の物体を持ち上げるのに必要な力はわずか 9.8N です！)。

負の値は引力を表します。逆に正の値は反発力を示します。電子と陽子の間は引力、電子と電子あるいは陽子と陽子の間は反発力になります。その大きさは、式 2-1 から、2つの粒子間の距離 r の2乗に反比例します。

2. 7. クーロンエネルギー

クーロン力は力ですので仕事をすることができます。正あるいは負の仕事をすれば系にエネルギーを与えたり、あるいは引いたりすることができます。その量を求めてみましょう。

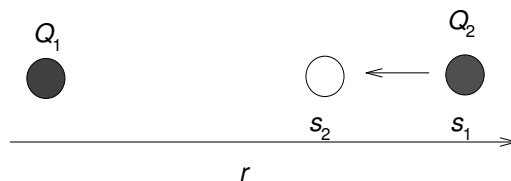


図 2-3. クーロン力の中での電荷の移動

図 2-3 に示すように電荷 Q_1 と Q_2 を持つふたつの物質からなる系で、距離 s_1 だけ離れてあったものが s_2 に移動するときのエネルギー (V) を求めます。力が一定な場合は単純に $W = F \cdot (s_2 - s_1)$ の式で求め

$$V = \int_{s_1}^{s_2} F(r) dr = \int_{s_1}^{s_2} k \frac{Q_1 Q_2}{r^2} dr = \left[k \frac{Q_1 Q_2}{r} \right]_{s_1}^{s_2} \quad 2-2$$

ることができます。クーロン力は電荷間の距離 r に依存するので V を 2-2 式で求めます。

2-2 式では相対的なエネルギー変化がわかりますが、絶対値はどうなるか？

1 正確にいうと、重力はわずかな力が働きますがその大きさはクーロン力の $1/10^{39}$ ですので完全に無視できるということです。

2 cgs 単位系では、 $k=1$ です。 $1/(4\pi\epsilon_0)$ は MKSA 単位系で表すため導入された定数です。

電荷間の距離が無限大のとき力は0ですから系には仕事をしません。よって、クーロンエネルギーは0、これを基準とします。2-2式に代入します。

$$V = \left[k \frac{Q_1 Q_2}{r} \right]_{\infty}^s = k \frac{Q_1 Q_2}{s} \quad \left(V(r) = k \frac{Q_1 Q_2}{r} \right) \quad 2-3$$

一般に、ふたつの電荷が距離 r 離れているときのエネルギーは2-3式の括弧で示した式を用います。これは、 r を与えると決定されるエネルギーですので位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー）です。

2. 8. 水素原子の中の電子のポテンシャルエネルギー

水素原子の原子核と電子の平均距離は約 0.53 \AA です。水素原子の位置エネルギー (V) は、

$$V = k \frac{Q_1 Q_2}{r} = \frac{1}{4 \times 3.14 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}} \frac{-1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}}{0.53 \times 10^{-10} \text{ m}} \\ = -4.35 \times 10^{-18} \text{ N} \cdot \text{m} (\equiv \text{J}) \quad 2-4$$

となります。1モルあたりに換算すると、 $-2.62 \times 10^6 \text{ J}$ あるいは -2620 kJ です。負の符号はその量だけ、外界（水素原子の外）に仕事をした（あるいはエネルギーを放出した）ことを示します。つまり、電子が陽子から無限遠離れた状態から 0.53 \AA に近づくとこの“陽子と電子”の系は2-4式に示された量のエネルギーを系の外に放出するのです³。

2. 9. 電子が原子核にめり込まない理由は？

原子核は正の電荷を、電子は負の電荷をもち、2-1式で表される引力が働きます。それではなぜ電子は原子核にめり込まないのでしょうか？その理由は**不確定性原理（uncertainty principle）**⁴によるのです。

2. 10. 不確定性原理とは？

不確定性原理は、“粒子（電子）の位置 (x) と粒子の持つ**運動量** (p : momentum : 質量×速度) を正確に求めることはできない”という量子力学の原理で、

$$\Delta p \times \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad 2-5 \\ \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

の関係式で表されます。この式で Δp は運動量の曖昧さ、 Δx は位置の曖昧さを示します。“曖昧さ”とは値のとりうる範囲をさします。また \hbar はプランクの定数 (h) を 2π でわったものです。プランクの定数は、 $6.62606876 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ という小さな値です。この関係式はいろいろな方法で導くことができますが、ここでは省略します。

不確定性原理から、“電子（粒子）を狭い空間に閉じこめるとき大きなエネルギーが必要である”ということが導かれます。

2. 11. 狭い空間に閉じ込められた電子はなぜ大きなエネルギーを持つのか？

わかりやすくするため、一次元の空間 (x 軸上) を運動している電子を考えましょう。

質量 m 、速度 u で運動する電子の運動エネルギー (T) は $(1/2)mu^2$ です。運動量 ($p = mu$) で書き直すと、 $(1/2m)p^2$ となります。“運動量の曖昧さ” (Δp) を用いて運動エネルギーを求めましょう。

3 放出するエネルギーを受け取る物質などが無い場合は、電子は陽子に近づけません(発生する位置エネルギーがすべて運動エネルギーとなり電子の運動がはげしくなるため)。宇宙空間では物質の濃度が非常に希薄なため原子核と電子が結合せず、分離した状態(プラズマ)となっています。

4 **不確定性関係**ともいう。“不確定性関係”が正式な名称です。

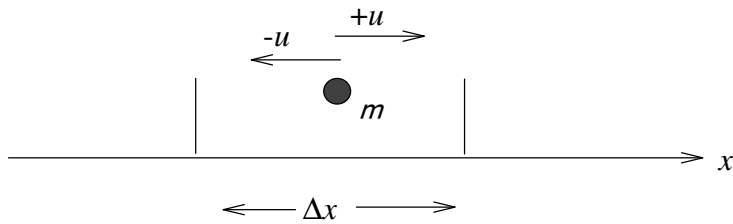


図 2-4. Δx の範囲を運動する質量 m の粒子

運動の範囲を Δx 、運動量は曖昧さ Δp を含む（正確な値を p とすると $p \pm \Delta p$ の範囲にある）ものとして扱います。正しい値は、曖昧さの含む運動量を平均すると求められます。面白いことに、粒子は右向きの運

$$p^2 = (p_{\text{aver}} \pm \Delta p)^2 = (\Delta p)^2$$

動を左向きの運動が同じ確率で起こりますので、運動量を平均すると 0 となります ($p_{\text{aver}} = 0$) .

$$p^2 = (p_{\text{aver}} \pm \Delta p)^2 = (\Delta p)^2 \quad 2-6$$

この関係を用いると、

$$T = \frac{1}{2m} (\Delta p)^2$$

となります。これに不確定性原理の関係式を導入します。

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta x}$$

$$T \geq \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2} \quad 2-7$$

2-7 式は粒子の運動範囲を狭くすると運動エネルギーは大きくなる ($\Delta x \rightarrow 0, T \rightarrow \infty$) ことを示しています。つまり、電子を狭い場所に閉じ込めるとおおきなエネルギーを必要になります。逆にいうと狭い空間に閉じ込められた電子は大きなエネルギーを持つことになり、この考え方は有機化学で非常に重要です。

具体的に、 1\AA^3 の中に入っている電子の運動エネルギー値はいくらか？ 答えは **シュレディンガー (Schrödinger) 方程式** (後述) を解いて求めることができます。その結果、この電子は約 10^4kJ/mol ($10,080 \text{kJ/mol}$) のエネルギーを有します (図 2-5) .

次になぜこんなことが起こるのかを説明しましょう。

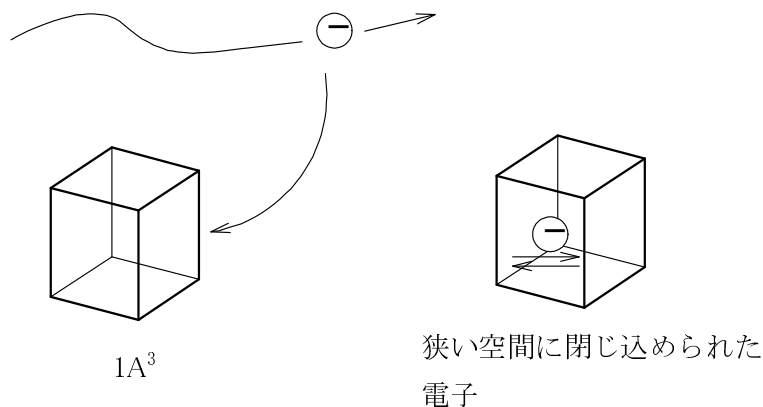


図 2-5. “自由に運動している”電子を 1\AA^3 の箱の中に閉じ込めるには大きなエネルギーが必要。狭い空間に閉じ込められた電子は大きな運動エネルギーを持つ。

2. 12. 物質波

1900 年のはじめごろ、当時、波（波動）と考えられている光に粒子の性質があることが A. Einstein

(アインシュタイン)⁵らの研究で明らかになりました。de Broglie (ド・ブロイ)⁶はそれに触発され、それまで粒子と考えられている電子には波動の性質があるかもしれないと考え、粒子の運動量 (p) と

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad 2-8$$

波長 (λ) の関係式 (2-8 式) を導きました。⁷

この考えの正しいことはすぐに実験で確かめられました。現在は“物質は必ず波の性質を持つ”という考えは物理学の常識となっています。この波を**物質波** [material wave : **ド・ブロイ波 (de Broglie wave)**]といいます。

2. 13. 波と波束

波は一定の波長をもっていて減衰も増加もせず無限に広がります。粒子が波の性質を持つとするとどのような波になるか? という疑問が起こります。粒子が運動しているなら、粒子の波はその付近に存在すると考えるのが自然です。つまり空間のある範囲にだけ存在する波です。

このような波を**波束 (wave packet)** といいます。実は、波束はいろいろな波長の波の重なり合いでできるのです。波には+と-の位相があり、同じ位相の波が重なれば増強され、異なる位相の波が重なれば相殺される性質があります。

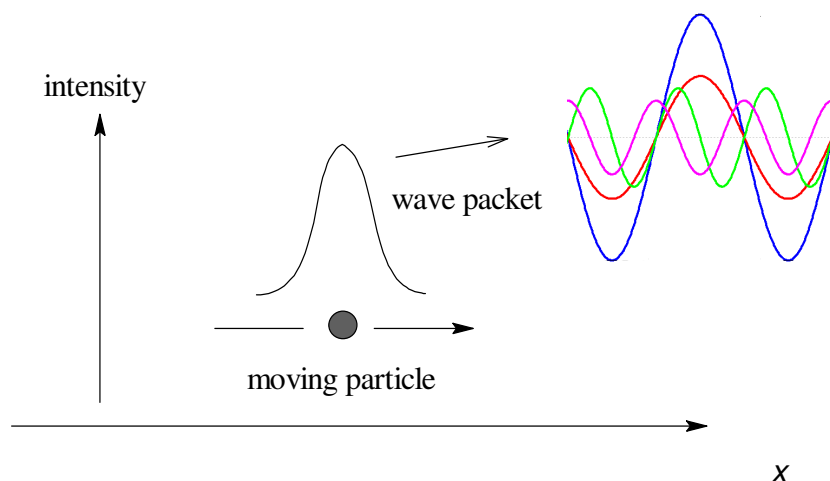


図 1-6. 運動する粒子の近くに波束がある (縦軸は波の強度)。そして、波束は複数の波長の波が重なったもの。

粒子がどこにあるか全く分からない場合、その粒子の波は一つの波長で表すことができます。粒子の位置がより明確になるほど粒子の波は波束の形をとります。そのとき波束は単一波長の波ではなく、複数の波長の波が重なったものです。

波束の幅が狭まるほど、より多くの波長の波が含まれることとなります。その粒子の波長を観測すると、多くの種類の波の一つが現れるのです。したがって、ある場合は短い波長のまたある場合は長い波長の波が観測されるということです。

2-8 式から、波長 λ の波は h/λ の運動量を持つことが分かります。よって、波束にはさまざまな運動量を持つ波が含まれる (運動量の曖昧さが大きくなる) ことになるのです。つまり、 $\Delta x \rightarrow 0$ のとき、 $\Delta p \rightarrow \infty$ 、およびその逆が成立するのです。これが 2-5 式の不確定性原理の意味です。

まとめると、

“物質には波動性がある ⇒ 不確定性原理が成立する ⇒ 狭い空間にある粒子は大きな運動エネルギー

5 Arbert Einstein (1879-1955) ドイツ→アメリカ。

6 Louis Victor de Broglie (1875-1970) フランス。

7 Einstein の導いた静止している物質の質量とエネルギーとの関係式、 $\epsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$ (c : 光速) で、光には質量がないので $m=0$ 、それにエネルギーと光の振動数 (ν) の関係式 $\epsilon=h\nu$ を用いると 2-8 式がえられます。

一をもつ”

ということになります。

2. 14. 水素原子の中の電子の位置エネルギーと運動エネルギー

狭い空間にある電子は大きな運動エネルギー (T) を持ち、そのエネルギーを低下させるため、電子はなるべく広がろうとする傾向があります。

一方、原子の中で電子が広がると、ポテンシャルエネルギーは上昇します。電子の広がりを抑えている原因は原子核の正の電荷です。

水素原子を例にもう少し詳しく調べましょう。電子が原子核の近くへ寄る（原子核から電子までの距離 r が小さくなる）と電子の運動範囲がせばまるので T は大きくなり、遠くに広がる（ r が大きくなる）と T は低下します。

T の大きさは r に依存するので、 $T(r)$ と書くことができます。 $T(r)$ は常に正の値となります（もちろん負の運動エネルギーは存在しません）。

位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー） V は、2-3 式で求められますので $V(r)$ と表します。 $V(r)$ は負の値をとります。

水素原子のエネルギー (E) は系（陽子と電子）の全エネルギーのことをいいます (1-15 式)。 E も r の関数となり、電子の運動エネルギー ($T(r)$) とポテンシャルエネルギー ($V(r)$) との和、 $E(r) = T(r) + V(r)$ です。

電子はどういう位置 (r) に存在するかという問題を考えましょう。電子がある位置に安定に存在するためには、 r が少し変化 ($r \pm \Delta r$) したら E が上昇するという条件があればよいことになります。それは、 $E(r)$ を r で微分し、それが 0 となる条件です。

$$\frac{dE(r)}{dr} = \frac{dT(r)}{dr} + \frac{dV(r)}{dr} = 0 \quad 2-9$$

エネルギーを位置で微分すると力となります。2-9 式の右辺第一項は電子が広がろうとする力を、第二項は原子核が電子を引き寄せる力を表し、それらが釣り合うところに電子が存在することを示します。

2. 15. 電子の“存在位置”とは

電子は質量を持つので粒子ですが、同時に波の性質も有します。電子の存在位置に関しては完全に“波”の性質が支配します。波は広がりを持ちますので、“存在位置”を求めることはできなくなります。では、電子の“存在”はどのように表されるのでしょうか？

電子の波を ψ で表します (sin や cos 関数のようなものを連想してください)。これを **波動関数 (wavefunction)** とよびます。波の振幅の大きいところに電子が見出される“確率”が高くなると理解されています。

振幅は正負の値をとる位相がありますので、 ψ そのままの形は用いられず、自乗 (ψ^2) して振幅の強度（波動関数の強度）とします。 ψ は必ずしも実数の関数とは限りませんので、一般的には $\psi^* \psi$ を波動関数の強度とします (ψ^* は ψ の複素共役関数です)。

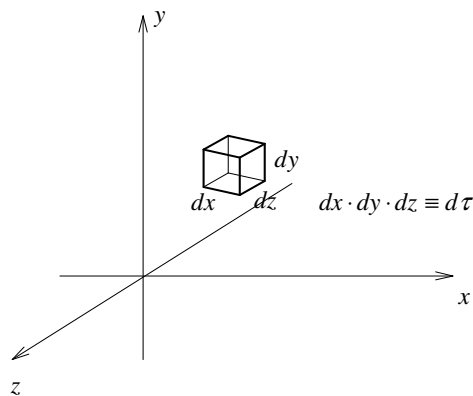


図 1-7. 空間の微小体積を $d\tau$ で表す。

空間の微小体積を $d\tau$ とすると、 $\psi^*\psi d\tau$ は箱 $d\tau$ の中に粒子を見出す確率と解釈するのです。

全空間を微小箱であらわし、すべての箱についての粒子の存在確率を足し合わせれば、（どこかには粒子はあるので）1 となります。このような条件を満たした波動関数は規格化されているといえます。規格化の操作を 2-10 式で表します。

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad 2-10$$

通常、波動関数は規格化されているものと仮定されています。

波動関数 ψ は位置 r の関数となっていますので、電子の分布状況は $\psi(r)^*\psi(r)$ を図示するとわかります。つぎに ψ の求め方です。いよいよ Schrödinger 方程式の登場ですが、その前に波動についての基本的知識を身につけましょう。