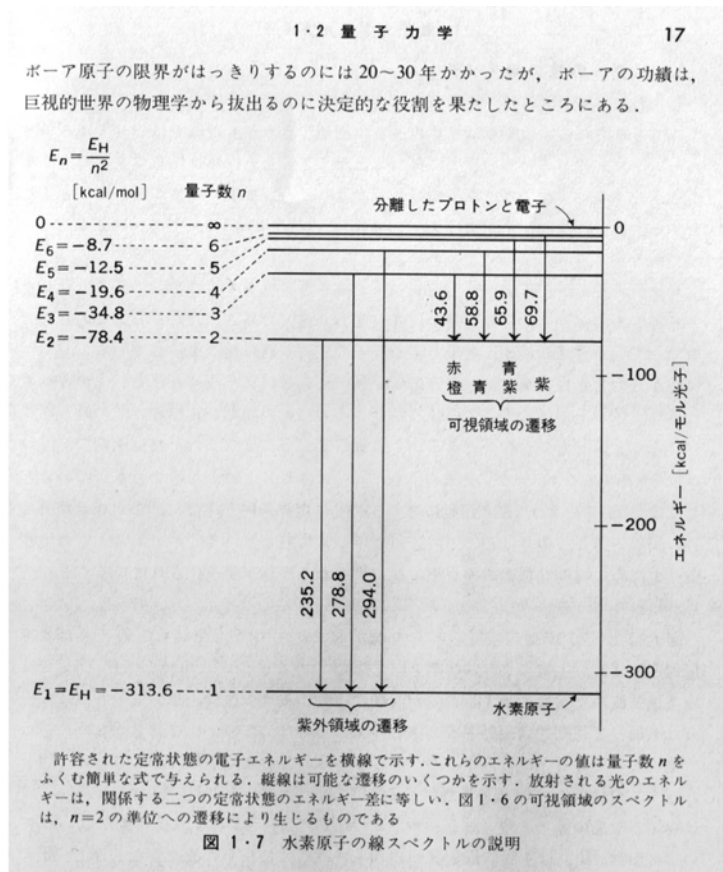


原子の惑星モデル

$E = h\nu$  ( $E$ : ポテンシャルエネルギー、 $h$ : プランク定数、 $\nu$ : 振動数)

惑星モデルの各軌道は固有のクーロンポテンシャルを有している。

ポテンシャルの高い軌道から低い軌道へ落ち込むときにあまったエネルギーが光として出てくる。



問題点：  
荷電粒子が円周軌道を運動するとエネルギーを放出する。

運動エネルギーの減少がおきる（速度減少）。

遠心力がクーロン力に負けて、電子が核に落ち込んでしまう。

これは原子の崩壊を意味する。

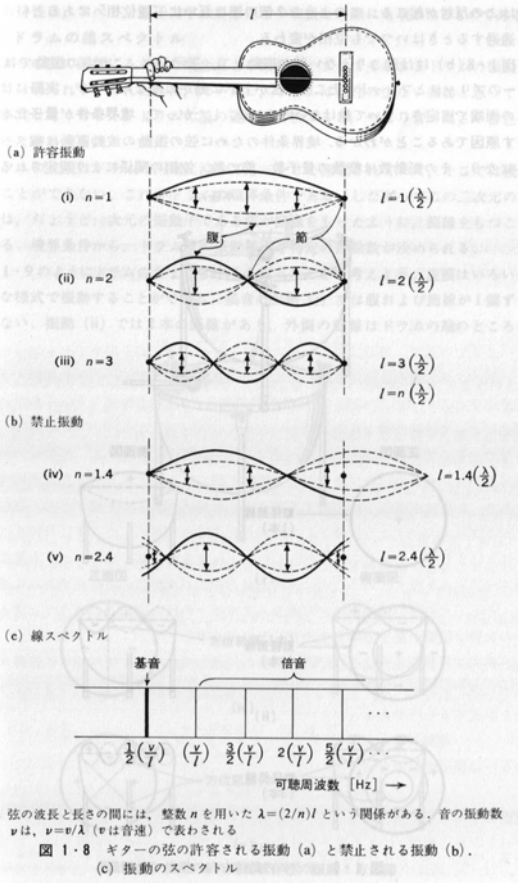
惑星モデルには問題がある！！

電子が核に落ち込まず（電子と核が独立に存在し）、電子のエネルギーが減衰せず存続し続けられる状態（定常状態）を出現させた物理的要因を探索する必要がある！！

「問題解決のキーとなる発見」

ドブロイの物質波（運動粒子の波動性）→ 電子も波である（波動性を有している）

外界から完全に隔離された領域内の定常波は減衰しない → 電子が軌道内で定常波となればいいのか？



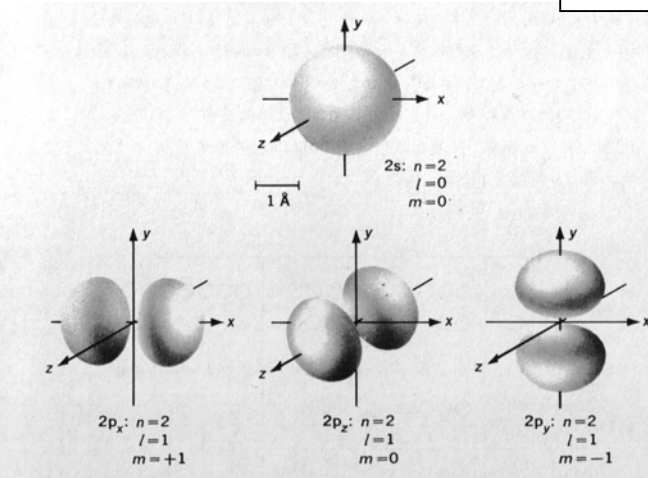
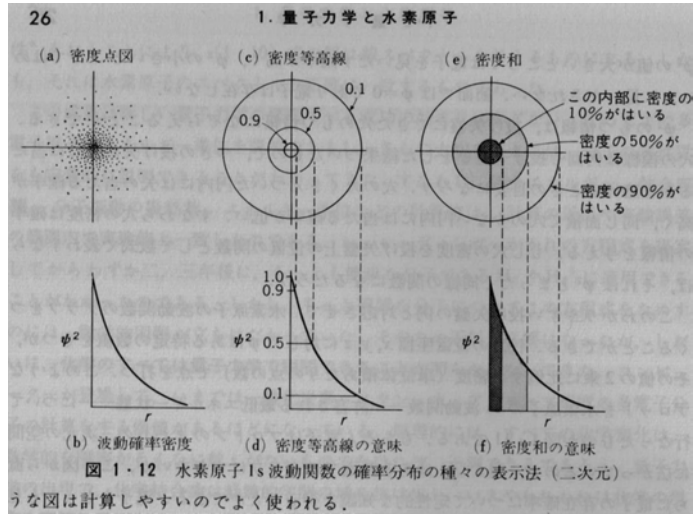
定常波の例) ギターの弦の振動 (一定の振動数:  $\nu$  (音階) を有した波動)  $E = h\nu$  のエネルギー

$$\text{シュレーディンガー方程式: } \left( \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} - \frac{e^2}{r} \right) \psi = E\psi$$

$\psi$  : 波動関数

軌道電子は定常波 (波) として原子内に存在している。

電子の存在位置の時間平均を取ると円周軌道ではなく三次元的に分布し、あたかも電子雲のように見える。



b. 水素原子のエネルギー準位図

これまでの話を要約すると、水素原子のエネルギー状態と、電子の確率分布あるいは軌道は、三つの量子数  $n, l, m$  により定められる。エネルギーの値とそのエネルギーをもつ軌道の数は  $n$  により、節面の形は  $l$  および  $m$  に依存する。

表 1-2 水素原子の量子数

$n$	$E = -\frac{313.6}{n^2}$ [kcal/mol]	$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ s, p, d, f, ...	$m = l, l-1, \dots, -l, 0, -1, \dots, -l$	軌道の数 $n^2$
1	$-\frac{313.6}{1^2} = -313.6$	0 (1s)	0	1
2	$-\frac{313.6}{2^2} = -78.4$	0 (2s) 1 (2p)	0 +1, 0, -1	1+3=4
3	$-\frac{313.6}{3^2} = -34.8$	0 (3s) 1 (3p) 2 (3d)	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2	1+3+5=9
4	$-\frac{313.6}{4^2} = -19.6$	0 (4s) 1 (4p) 2 (4d) 3 (4f)	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2 +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	1+3+5+7=16

$$E_n = -A \frac{Z^2}{n^2}$$

$n$ : 主量子数;  $Z$ : 核電荷;  $A$ : 313.6 kcalL<sup>-1</sup> (1モルの水素原子あたりのエネルギー);

$E_n$ : 主量子数  $n$  の軌道のポテンシャルエネルギー

$n$ : 主量子数

$l$ : 方位量子数 (0, 1, ..., n-1)

$m$ : 磁気量子数 (-l, -l+1, ..., -1, 0, 1, ..., l-1, l)

$n$	$l$	$m$	$n$	$l$	$m$
1s	1	0	4s	4	0
2s	2	0	4p	4	1
2p	2	1	4d	4	2
3s	3	0	4f	4	3
3p	3	1			
3d	3	2			

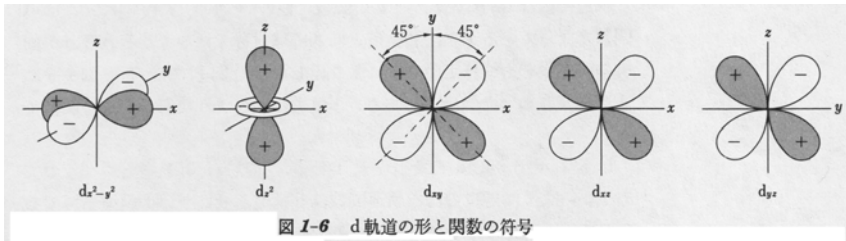


図 1-6 d 軌道の形と関数の符号

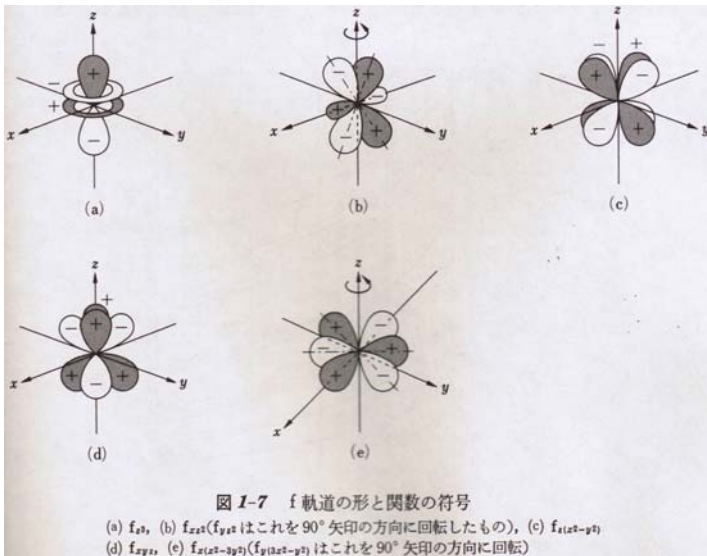


図 1-7 f 軌道の形と関数の符号

(a)  $f_{z^3}$ , (b)  $f_{x^2z}$  ( $f_{y^2z}$  はこれを  $90^\circ$  矢印の方向に回転したもの), (c)  $f_{x(x^2-y^2)}$   
 (d)  $f_{xy^2}$ , (e)  $f_{x(x^2-3y^2)}$  ( $f_{y(y^2-3x^2)}$  はこれを  $90^\circ$  矢印の方向に回転)

### ハイゼンベルグの不確定性原理

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \text{ または } \Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2}$$

(ただし  $h = \frac{h}{2\pi}$ 。  $\Delta x$ 、 $\Delta p_x$  はそ

れぞれ x 座標決定時の誤差、運動量決定時の誤差)

上式の関係から、運動量と位置(座標)を同時に正確に決定することができない。例えば、 $\Delta x$  が 0 に近づくと  $\Delta p_x$  が無限大に発散する。

**ポテンシャルエネルギー**：重力場における“位置エネルギー”などの、質点を持つ潜在的エネルギーのこと。

ここで原子軌道のポテンシャルエネルギーは核と電子が無限大の距離離れた（静電相互作用が 0）時のエネルギーレベルを 0 とした時の、各原子軌道の安定化の度合いを表すエネルギー（核が造る静電場において原子軌道が獲得するエネルギー）。

**励起**：原子や分子内部の電子が安定な軌道から順に（空気が無く）詰まっている状態を**基底状態**といい、いずれかの電子が一つでもより高エネルギーの軌道に遷移した（移動した）状態を励起状態という。またこのような電子の遷移のことを電子の励起という。

**問題）** 金属棒を切り出した時の各棒の規程長からの誤差が以下になる時、①～④の問いに答えよ。

0~2 mm: 10 本; 2~4 mm: 8 本; 4~6 mm: 6 本; 6~8 mm: 4 本; 8~10 mm: 2 本

- ① 誤差が 4~6 mm になる確率を求めなさい。
- ② 確率密度が一次関数に従うとすると、確率密度の理論式を求めなさい。
- ③ 誤差が 3~5 mm になる確率を求めなさい。
- ④ 誤差がちょうど 7 mm となる確率を求めることができるかどうか考察し、そう考えた理由を答えなさい。

解答&補助資料 URL : [http://www.pharm.tohoku.ac.jp/~henkan/lab/tanaka/lecture/lecture\\_index.html](http://www.pharm.tohoku.ac.jp/~henkan/lab/tanaka/lecture/lecture_index.html) (1. 化学 A)

参考書：

(メイン) 千原秀昭・大西俊一 訳 (ピメンテル著) 化学結合 -その量子論的理解- 東京化学同人

(サブ) 中原昭次・小森田精子・中尾安男・鈴木晋一郎 著 無機化学序説 化学同人