

1 原子、分子とそれらの集合体

filename=atom141008.tex

1.1 原子分子の要点

1. すべての（生物を含む）物質は原子からできている。
2. 二つ以上の原子が結合して分子がつくられる。原子の種類は 100 以下しかないが、組み合わせかたによりたくさんの違う分子がつくられ、別の種類の物質になるので、莫大な種類の物質がつくられる。
3. 原子は中心部にあるプラス電荷を帯びた原子核と周辺の電子（の集団）からなっている。通常の状態では、原子は電氣的に中性になっている。すなわち、電子 1 個の電氣量（素電荷という）の単位で考えると、周辺の電子のマイナス電荷の数と中心の原子核のプラス電荷の数は同じになっている。
4. 元素の化学的性質は、その原子の電子の数、特に、最も外側の電子の配置によって決まる。
5. 原子の「大きさ」は 1 億分の 1cm くらいで、原子核の「大きさ」はその 1 万分の 1 以下である。また電子 1 個の「大きさ」は原子核の「大きさ」よりもはるかに小さい。
6. 原子の質量の 99% 以上が原子核に集中している。電子の質量は原子核の 2000 分の 1 以下である。
7. 原子の中の電子は猛烈な速さで「(原子核の周りを) 回っている」。(量子力学によれば、このような描写は正しくないが、ここでは原子核との比較のために、あえて簡単化する。) 原子の中の電子の平均速度は秒速 2300 キロメートル（水素原子の基底状態の場合、 $v = 2.3 \times 10^6 \text{m/s}$, 光速の約 137 分の 1）、平均の周波数は 10^{16}Hz （同前、周期 $T = 1.6 \times 10^{-16} \text{s}$ ）ともなる。
8. 原子の芯とも言える原子核と周辺の電子の集団との間は真空になっているが、強力な電氣力が働いている空間である。したがって、電氣を帯びた粒子（荷電粒子）や光（電磁波）は簡単には侵入できない。荷電粒子を進入させるためには高いエネルギーが必要である。しかし、電氣を帯びない粒子（例えば、中性子）は高エネルギーでなくても侵入できる。

1.2 アボガドロ数

原子の質量の大部分を占める原子核には陽子数が同じで、中性子数が異なる同位核があることが知られている。炭素の同位核 $^{12}_6\text{C}$ の中性原子が集まって 12 グラムの質量になっ

たとすると、このときの炭素原子の数を アボガドロ数 (Avogadro number、ここでは N_A と表す) という。

$$N_A \equiv 6.0221367 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \quad (1.1)$$

1.3 原子質量と原子質量単位

原子1個の質量は非常に小さな値であるから、原子分子の世界では、通常の単位を使用することは不便である。また、原子の質量の大部分を占める原子核には陽子数が同じで、中性子数が異なる同位核があることが知られている。そのために、炭素の同位核 ^{12}C の中性原子の1個の質量の12分の1とする原子質量単位 (atomic mass unit, 略称 amu, 1u) が使用される。炭素原子1モル (=アボガドロ数個の原子) の質量が 12.000000g であるから

$$\begin{aligned} 1\text{amu} &\equiv \frac{(\text{同位核}^{12}\text{C} \text{ の中性原子の質量})}{12} \\ &= \frac{12\text{g}}{6.0221367 \times 10^{23}} \\ &= 1.6605402 \times 10^{-27}\text{Kg}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$1\text{amu} \times N_A = 1.00000 \text{ g}. \quad (1.3)$$

となる。この単位では、炭素 12 原子の1個の質量は 12.000000amu であり、炭素の他の同位核 ^{13}C の中性原子の1個の質量は 13.003355 amu である。

1.4 原子質量とモル質量 (またはグラム原子量)

原子質量は個々の核種の中性原子の質量である。原子量は各元素の同位体 (同位核) の中性原子の原子質量 M_i と同位体存在比 a_i を用いて、

$$\frac{\sum_i a_i M_i}{\sum_i a_i} \quad (1.4)$$

で計算される同位体の平均値である。例えば、天然の炭素元素には2種の同位元素が含まれている。すなわち、 ^{12}C が 98.89%, ^{13}C が 1.11% 存在する。炭素原子の原子質量は

$$12.000000\text{amu} \times 0.9889 + 13.003355\text{amu} \times 0.0111 = 12.011\text{amu} \quad (1.5)$$

となる。

原子の量を表わすために、原子1個の質量の代わりにもっと大きな量として、アボガドロ数個の原子できていてる元素の質量をモル質量 (またはグラム原子量) という。例えば炭素 12 のモル質量 (またはグラム原子量) は 12g である。天然の炭素では 12.011g である。

1.5 原子(核)数と原子(核)数密度

すべての元素について、物質量 1 モル当たりの原子の数(原子核の数)は 6.0221367×10^{23} ($=N_A$ アボガドロ数, Avogadro number) である。したがって、モル質量(またはグラム原子量) M の物質の質量 m の中に含まれる原子数 N は次のように求められる。

$$N = \frac{m}{M} N_A. \quad (1.6)$$

また、この物質の密度が ρ であるとすれば単位体積中の原子数 n も同様にして求められる。

$$n = \frac{\rho}{M} N_A. \quad (1.7)$$

[例題: 銀 ^{107}Ag の原子(核)数密度]

グラム原子量 $M = 106.90509\text{g}$, 密度 $\rho = 10.5\text{g}/\text{cm}^3$ であるから

$$\begin{aligned} (^{107}\text{Ag} \text{ の } 1\text{g} \text{ 当たりの原子(核)数}) &= \frac{1\text{g}}{106.90509\text{g}} \times (6.022 \times 10^{23}) \\ &= 5.64 \times 10^{21}/\text{g}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (^{107}\text{Ag} \text{ の } 1\text{cm}^3 \text{ 当たりの原子(核)数}) &= \frac{10.5\text{g}/\text{cm}^3}{106.90509\text{g}} \times (6.022 \times 10^{23}) \\ &= 5.93 \times 10^{22}/\text{cm}^3. \end{aligned}$$

[例題: 原子の「大きさ」の推定]

つぎのような手順で原子の「大きさ」を推定してみよう。

1. すべての元素についてグラム原子量 (M) あたりの原子の個数は一定であり、アボガドロ数 (N_A) と呼ばれる。この元素から構成される物質の密度 ρ であるとして、原子を一辺の長さが R の立方体とみなして、この R を M, ρ, N_A で表わす関係式を求めよ。
2. ある元素から構成されている物質について、 $M = 107.8\text{g}$, $\rho = 10.5\text{g}/\text{cm}^3$, $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ であるとして、この元素の原子 1 個の大きさ R を $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ 単位で計算せよ。

[解答例]

1. 原子がアボガドロ数だけ集まって、その合計質量がグラム原子量になると考えて

$$\begin{aligned} (R^3 \times N_A) \times \rho &= M \\ \rightarrow R &= \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{1/3}. \end{aligned}$$

2. 題意より

$$\begin{aligned} R &= \left(\frac{107.8\text{g}}{10.5\text{g}/\text{cm}^3 \times 6.0 \times 10^{23}} \right)^{1/3} \\ &= 1.2 \times 10^{-8}\text{cm} \\ &= 1.2\text{\AA}. \end{aligned}$$

1.6 原子の構造

ここでは陽子1個と電子1個から構成されている、最も単純な原子である水素原子を主として考える。

軌道電子は原子核の向きに電気力を受けているが、定常的には原子核には近づかず、原子核の周りの特定の軌道上を高速で周回している。(量子力学によれば、このような描写は正しくないが、あえて簡単化する。)このような状態を定常状態という。原子番号 Z の原子の場合、軌道電子と原子核の間に働く電氣的引力の大きさ F は次のように表わされる。

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}, \quad (1.8)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電荷素量、 r は電子と原子核の間の距離であり、次のように具体的な値は次のように与えられる。

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.98755 \times 10^9 \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{Coul}^2, \quad (1.9)$$

$$e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{Coul}. \quad (1.10)$$

ここで、具体的な計算に便利な量を紹介する。[例題：電気力と重力]

原子の体積の大部分は真空であると説明されることがある。しかし、その領域は力が働かない自由空間だろうか、水素原子の場合に具体的に調べてみる。電子と陽子はいずれも電荷と質量を持っているので、電気力と重力の大きさを比較してみよう。ただし、陽子と電子の間の距離を r 、それぞれの質量を M, m とし、 $M = 1.6726231 \times 10^{-27} \text{kg}$, $m = 0.91093897 \times 10^{-30} \text{kg}$ 、電荷素量 $e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{Coul}$ 、重力定数 $G = 6.67259 \times 10^{-11} \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{Kg}^2$ 、真空の誘電率 ϵ_0 は $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.98755 \times 10^9 \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{Coul}^2$ とし与えられる値を用いてよい。

解答例

電気力の大きさ F_{elec} 、重力の大きさ F_{grav} と、それらの比は次のように表わされる。

$$F_{\text{elec}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}, \quad (1.11)$$

$$F_{\text{grav}} = G \frac{Mm}{r^2}, \quad (1.12)$$

$$\frac{F_{\text{elec}}}{F_{\text{grav}}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{GMm}. \quad (1.13)$$

このように、比は距離に依存しない。ここで具体的な値を代入すると

$$\frac{F_{\text{elec}}}{F_{\text{grav}}} = 0.22 \times 10^{40}. \quad (1.14)$$

このように、原子の原子核と電子の間隙は自由真空ではなく、強い電気力が働いているので、荷電粒子は容易には貫通できない。ただ、電氣的に中性の粒子（例えば、中性子）

にはこのような制約はない。

(追加予定)

(量子力学によれば、水素原子の定常状態は電子の軌道半径などを決める主量子数や軌道角運動量やスピン (spin) という量子数の 1 組で定常状態が指定される。例えば、軌道角運動量の値は量子化されていて、 $\hbar(\equiv h/(2\pi))$ を単位として、 $0, 1, 2, 3, \dots$ という整数値のみが許されて、それぞれ、s 状態、p 状態、d 状態、f 状態などと呼ばれる。さらに、主量子数まで考慮する $1s, 2s$ 状態、 $2p, 3p$ 状態、 $4d, 4d$ 状態、 $4f$ 状態などと呼ばれる。)

1.7 電離 (イオン化)

軌道電子が外部から電磁波などを受けて原子から飛び出し、原子が電氣的に正の電荷を帯びたときには原子は電離 (またはイオン化) されたという。ある原子を電離するのに必要なエネルギーを電離エネルギー (イオン化エネルギー) という。例として、アルカリ金属

	Li	Na	K
族の電離エネルギーを示す。			
最外殻の電子	5.37eV	5.12eV	4.32eV
最外殻より 2 番目の電子	75.28eV	47.06eV	31.66eV

このように、各元素について、最外殻の電子を取り除くのが最も容易であり、次の殻の電子を取り除くはより困難になる。

1.8 電子の軌道遷移と電磁波

原子にエネルギーが加えられ、より内側の軌道にある電子がより外側の軌道に遷移した場合に、その原子の状態は励起状態になる。この状態にある原子は電氣的には中性のままである。内側および外側の電子のエネルギーをそれぞれ、 E_1, E_2 とすれば、この電磁波のエネルギーはエネルギー保存則か

$$E = E_2 - E_1 \quad (1.15)$$

と表わされる。この電磁波のエネルギー E はその周波数 (振動数) f とプランク定数 h と次の関係がある。

$$E = hf. \quad (1.16)$$

軌道電子のうち、より内側の軌道にある電子が、何らかの原因で外に飛び出し、次にその電子のなくなった軌道に、その外側の軌道 (より大きなエネルギーの軌道) の電子が落ちこんだ場合 (脱励起という) には、X 線などの電磁波が放出され、励起の場合と同様の関係が成立する。

脱励起における電子の遷移が比較的 inner shell に起こった場合には X 線という電磁波が放出され、比較的 outer shell に起こった場合には紫外線または可視光などのより低い振動数の電磁波が放出される。(一方、ガンマ線はこのような原子の軌道電子の遷移によって起こ

るのではなく、原子核内部のエネルギー変化が生じた場合に発生する。(ガンマ線は一般に X 線よりも高いエネルギーと高い振動数をもっている。)

1.9 元素の周期律表

水素原子よりも重い原子の場合にも、水素原子と同じような定常状態がある。この場合には、軌道電子は原子核からの電氣的引力だけではなく、他の電子からの電氣的斥力を受ける。原子核のまわりの電子は相互に接近したり離れたりしているので、電子間の斥力は複雑に変化する。しかし、近似的に考えて、この斥力を無視して平均化すると、水素原子よりも重い原子の中の軌道電子も水素原子の軌道電子と同様に、ひとつひとつが定常状態になる。

電子配置における周期律は、量子力学によって次のように理解される。電子のとり得る上体は量子数の組 (n, ℓ, m, s_z) によりきまり、量子数はそれぞれ離散的な値のみが許される。

1. 主量子数 $n = 0, 1, 2, \dots$ (1 から始まる表現を採用することも可能)
2. 軌道角運動量 $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$
3. 磁気量子数 $m = -\ell, -(\ell - 1), \dots, 0, 1, 2, \dots, \ell$
4. スピン量子数 $s_z = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

歴史的な事情で軌道角運動量の値ごとの異なる名前が付けられている。 $\ell = 0$ は s 状態、 $\ell = 1$ は p 状態、 $\ell = 2$ は d 状態など。

このような定常状態には、水素原子の場合と同じように、 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, \dots$ という記号をつける。ただ、水素原子の場合よりも原子核からの電氣的引力が強いので、定常波(波動関数)は原子核のそばにより引き寄せられている。さらに、パウリ原理により「ひとつの定常状態にはただ1個の電子しか存在できない」。s 状態には電子2個、p 状態には電子6個、d 状態には電子10個、f 状態には電子14個が入れることになる。

電子のエネルギーは主量子数 n 、軌道角運動量量子数 ℓ そのものではなく、 $(2n + \ell)$ により決まる。すなわち、異なる n, ℓ でエネルギーが同じになることが可能である。(これを縮退という。)このような、異なる量子数の組で同じエネルギーの定常状態群を殻(shell)と呼び、エネルギーの低い順にそれぞれ、 K, L, M, N, \dots という記号をつける。それぞれの殻に配分される電子の最大個数は K 殻には $1s$ 状態分の2個、L 殻には $2s$ 状態2個と $2p$ 状態分6個の合計8個、M 殻には $3s$ 状態分2個、 $3p$ 状態分6個、 $3d$ 状態分の10個の合計18個などと、各殻は電子数の定員をもっている。

電子の配置について最も重要なことは元素の化学的および物理的な性質を決めるは最外殻の電子の数であることである。この事実により周期律表では電子の数により元素を分類している。元素の周期律は量子力学の建設以前の1869年にメンデレーエフ(Mendeleev)により発見された。

(周期律表または電子配置表)

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	LAN	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	ACT	Rf	Ha	Sg	Ns											

LAN=ランタナイド系:(La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu)

ACT =アクチナイド系:(Ac,Th,Pa,U,Np,Pu,Am,Cm,Bk,Cf,Es,Fm,Md,No,Lw)

(関連用語のまとめ)

1. 原子核 (単数 = nucleus, 複数 = nuclei) : 原子の中心にある複合粒子で、半径 10^{-15}m 程度の大きさをもつ。陽子と中性子から構成され、陽子の数に等しい正電荷をもち、含有する陽子と中性子の総質量にほぼ等しい質量をもつ。
2. 核種 (nuclid) : 陽子数 Z , 中性子数 N で同定される原子核の種類を核種とよぶ。ある元素のそれぞれ同位体はそれぞれ特有な核種を含む。
3. 同位体または同位元素 (isotope) : 同一核種をもつ原子の包括的な集合名詞である。核種と違ってまわりの電子まで含めた概念である。(注意: 同一の原子番号 (陽子数) をもち、中性子数の異なる、すなわち、質量数の異なる各種の一方を他方の同位体 (同位核) とよぶ表現もある。)
4. 原子 (atom) : 原子核とその原子番号に等しい電子からなる複合粒子で、半径 10^{-10}m 程度の大きさをもつ。ある元素の原子という場合には、通常、同位体のことを考慮せず、陽子数の等しい原子核をもつ原子を一括していう。
5. 元素 (element) : 陽子数 Z の等しい原子核をもつ原子の包括的な名称であり、抽象的な概念である。その種類は陽子数 Z 、すなわち原子番号により同定される。
6. 単体 : 同一元素の原子が集合してできる物質を単体という。具体的な概念である。

2 気体、液体、固体

2.1 気体の状態方程式

2.2 気体のマックスウェル分布則

3 核分裂生成物の中で重要な元素の巨視的性質

4 巨大分子としてのDNAとその2重らせん構造