材料の化学1

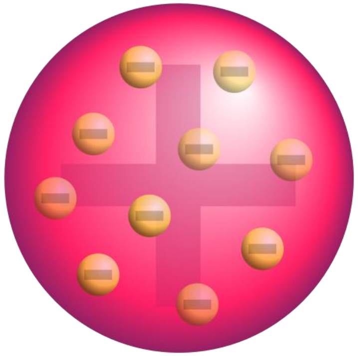
第3回

今回のポイント：
・Bohnの量子化条件
・電子エネルギー準位

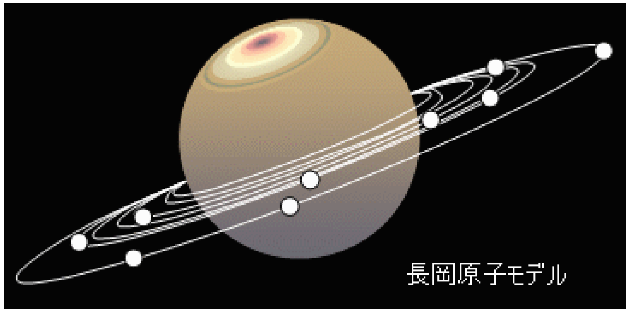
補足：　原子モデル確立までの流れ

1904年

→ J. J. Thomson：（電子の質量）
ブドウパンモデル

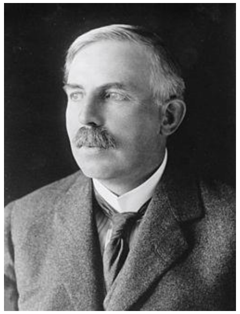


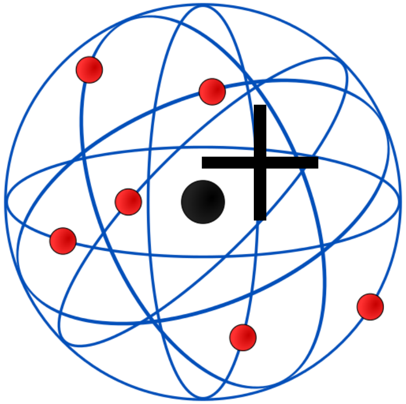
→ 長岡半太郎：
土星型モデル
（電子が環状に無数に存在）



1911年

→ A. Rutherford ：（α線散乱実験）
ラザフォードモデル
弟子：ガイガー、マースデンと共に。

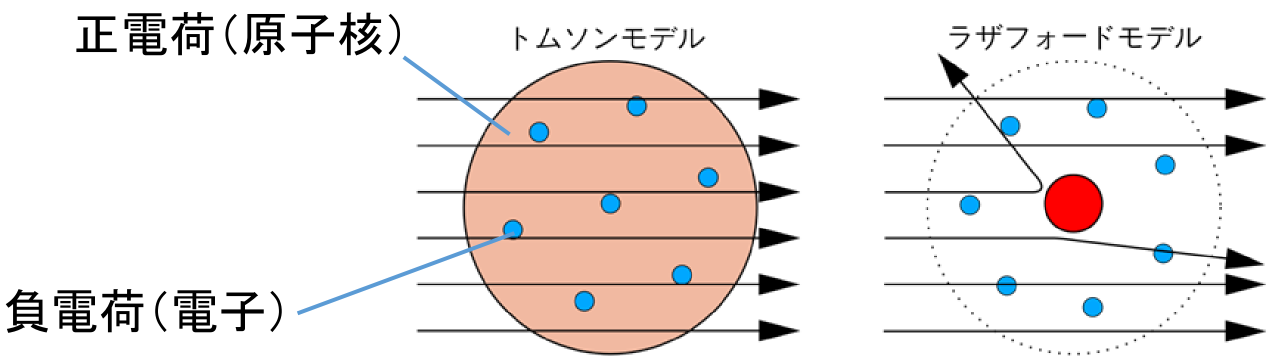




大きな問題：　電子が円運動すると、電磁波を放出

画像：Wikipedia

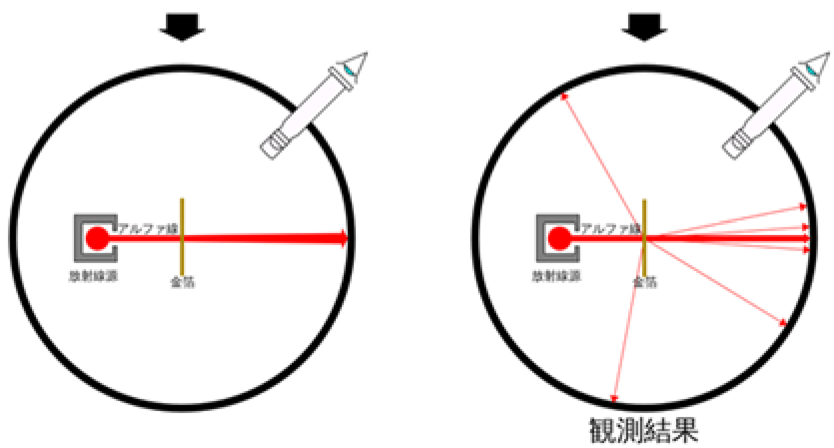
補足：　原子モデル確立までの流れ



◆　α粒子
高い運動エネルギーを持つHe4の原子核。
（陽子2個、中性子2個）

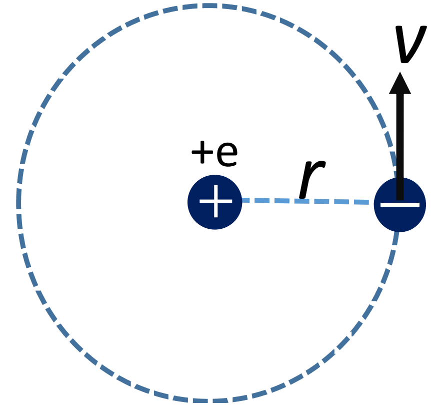
薄く広がった正電荷では十分な静電気力が働かないので、α粒子を止めることができない。
↓
α粒子がほとんど通る

正電荷がまとまっていれば、静電気力でα粒子の進路を曲げることができる。
↓
散乱するα粒子が観測される



Ⅰ　原子の電子構造の復習

1．量子論の創成



（３）「量子」の原子モデルへの導入の歴史

① 水素原子モデルの仮定：

1個の原子核（荷電：+e）と1個の電子（静止質量：m，荷電：-e）から構成

電子は円軌道（orbit，半径r）を等速周回運動（速度：v）

電子に働く遠心力と向心力（静電引力）の釣り合い

演習問題１

角速度：$\omega = v/r$

加速度：$\alpha = r\omega^2$

遠心力：$F = m\alpha = m r \omega^2 = m\frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r^2}$

静電引力

未知数は r と v

静電引力

$F = k\frac{e\cdot e}{r^2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r^2}$

ε_0：真空の誘電率

Ⅰ　原子の電子構造の復習

1. 量子論の創成

（３）「量子」の原子モデルへの導入の歴史

①　水素原子モデルの仮定：

電子の全エネルギーE：運動エネルギーと位置エネルギー（静電気力）の和

演習問題２

運動エネルギー：

前ページの運動方程式から

$mv^2 = r \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$ より $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$

位置エネルギー：

無限遠から距離 r までの
クーロン引力の積分

$\int_{\infty}^{r} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} dr = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} = \boxed{-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{2r}}$$

$$\int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1} + C$$

$$\int \frac{1}{x^2} dx = -x^{-1} + C$$

Ⅰ　原子の電子構造の復習

1. 量子論の創成

（３）「量子」の原子モデルへの導入の歴史

ニールス・ボーア

②　量子条件の導入

原子内の電子が安定に周回運動できる軌道が存在する条件

（電磁波を放射しない）

角運動量　$mvr = \frac{h}{2\pi} n$　$(n=1,2\cdots)$

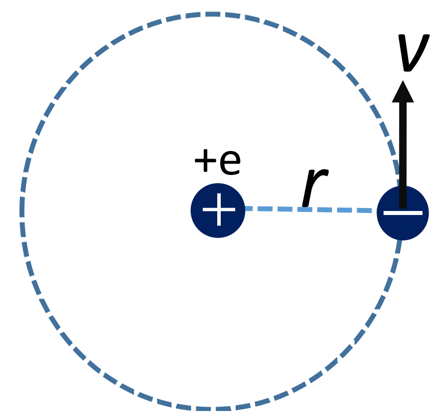
h: plank定数　$h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J·s

n: 主量子数

$2\pi r = \frac{\lambda}{2} \cdot 2n$

ここにド・ブロイ波長を代入すると

$2\pi r = n \cdot \frac{h}{mv}$



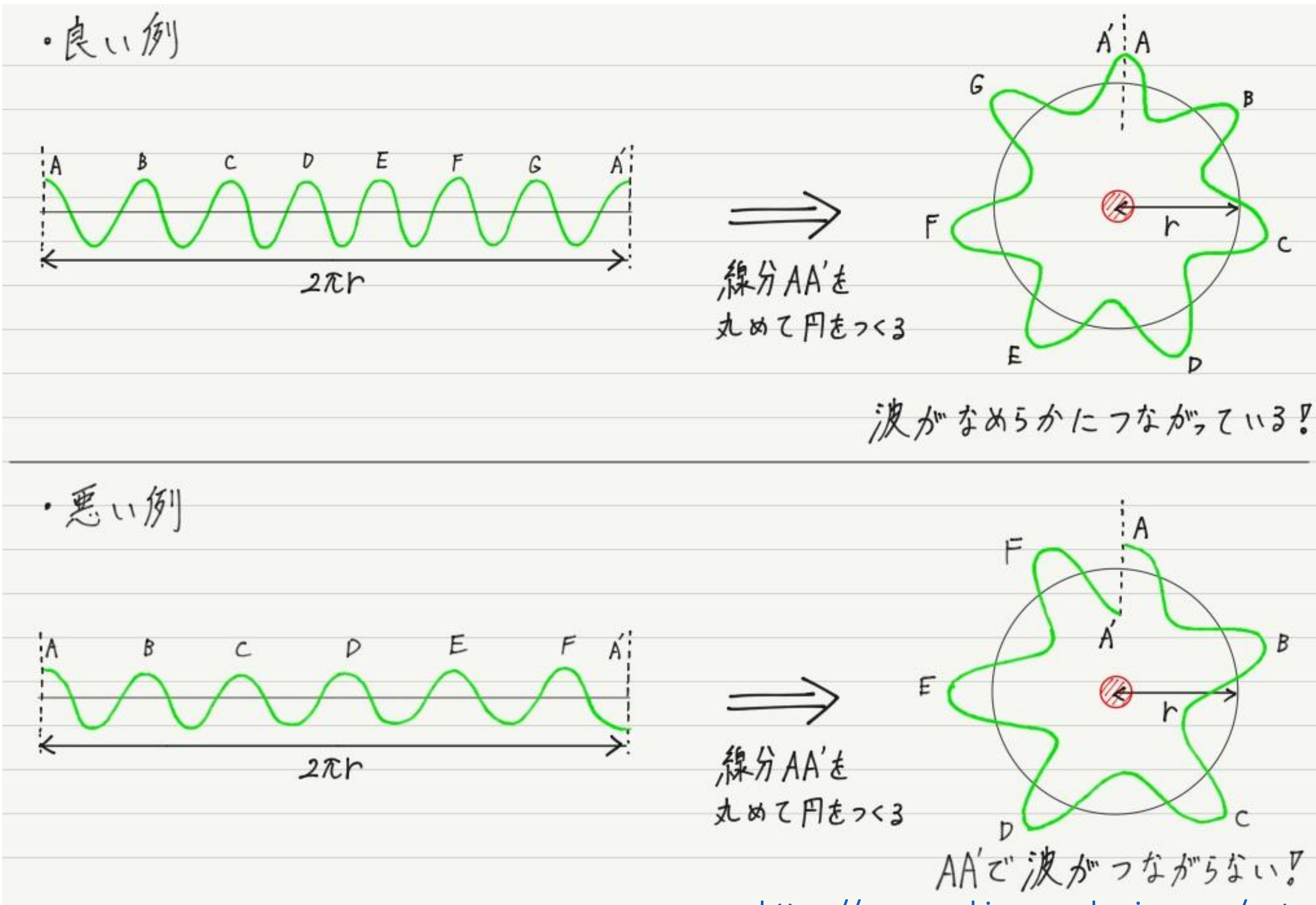
$2\pi r = n \cdot \lambda$

$\lambda = \frac{h}{p}$ (ド・ブロイ波)

$\lambda = \frac{h}{mv}$

Ⅰ　原子の電子構造の復習

1. 量子論の創成



https://www.yukimura-physics.com/entry/oqt09　より

円を作ったときに波がなめらからに繋がるためには、AとA'が同位相である必要がある。

Ⅰ　原子の電子構造の復習

1．量子論の創成

（３）「量子」の原子モデルへの導入の歴史

条件→ 角運動量：$mvr = \frac{h}{2\pi}n \quad n = 1, 2, \cdots$

r, vは　$(h/2\pi)$　の整数倍の不連続な値しか取れない　→

歴史的背景　「量子という概念の創出」

Plank（独）（1900年）　黒体放射への量子論の導入

・エネルギーは連続的に変化せず、離散的に変化する

・エネルギーは波の振動数に比例する

電子のエネルギー：　$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\cdot\frac{1}{n^2}$

m：電子の質量
e：電気素量
ε_0：真空の誘電率
h：Planck定数

Ⅰ　原子の電子構造の復習

1. 量子論の創成

（３）「量子」の原子モデルへの導入の歴史

演習問題３　Bohrの量子条件から、電子の安定な周回軌道の半径rを求めてみよう。

Bohrの量子条件： $mvr = \frac{h}{2\pi}n \quad n = 1, 2, \cdots$

力の釣り合い条件：$(F = m\alpha = mr\omega^2 =)\ m\frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r^2}$

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}\cdot n^2$$

演習問題４　電子のエネルギーEをrを用いずに表現してみよう。

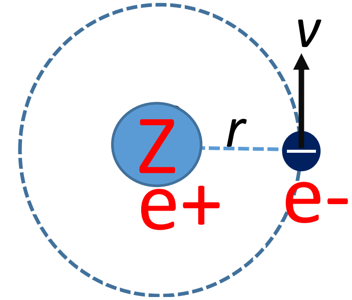
$$E = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{2r}$$

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}\cdot n^2$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\cdot\frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

Ⅰ　原子の電子構造の復習

1. 量子論の創成



（３）「量子」の原子モデルへの導入の歴史

演習問題５　電子の安定な周回軌道の半径rを求めてみよう。（一般化：原子番号Z）

Bohrの量子条件：$mvr = \frac{h}{2\pi} n \qquad n = 1, 2, \cdots$

力の釣り合い条件：$\left(F = m\alpha = mr\omega^2 = \right) m\frac{v^2}{r} = \frac{Z}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r^2}$

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{Z\pi m e^2}\cdot n^2$$

演習問題６　電子のエネルギーEを求めてみよう。（一般化：原子番号Z）

$$E = -\frac{Z}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{2r}$$

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{Z\pi m e^2}\cdot n^2$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\cdot\frac{Z^2}{n^2} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

Ⅰ　原子の電子構造の復習

1. 量子論の創成

（３）「量子」の原子モデルへの導入の歴史

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\cdot\frac{Z^2}{n^2}\quad n = 1, 2, \cdots$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\cdot\frac{Z^2}{n^2}\quad n = 1, 2, \cdots$$

教科書 pp.9, 式(1.2)
SI単位系→ガウス単位系で記述：$4\pi\varepsilon_0 = 1$

教科書 pp.9
単位に誤りあり

$Z = 1$, $n = 1$ の時の半径：a_0 (Bohr半径), $a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\cdot\frac{Z^2}{n^2}\quad n = 1, 2, \cdots$$

1 eV =1.6022×10^{-19} C × 1 V(=J/C)
= 1.6022×10^{-19} J

1 eV/mol = 1.6022×10^{-19} J × 6.022×10^{23} mol^{-1}
= 96.484 kJ/mol

1 J = 0.2389 calより96.484 kJ/mol = 23.06 kcal/mol

Ⅰ　原子の電子構造の復習

1. 量子論の創成

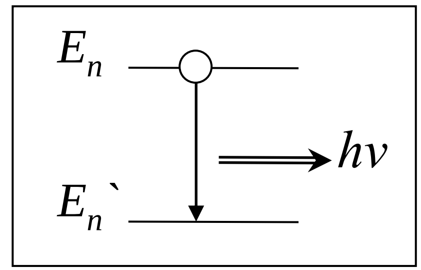
（３）「量子」の原子モデルへの導入の歴史

③　Bohrの振動数条件（1913）

電子がエネルギーE_nの定常状態

遷移 (transition)

それより低いエネルギーE_n`を持つ定常状態



原子：エネルギー差に比例した振動数νの電磁波(光)を放射

$$E_n - E_n' = h\nu$$

Ⅰ　原子の電子構造の復習

1. 量子論の創成

（３）「量子」の原子モデルへの導入の歴史

E_nの定定常状態 → $E_{n'}$の定常状態

演習問題７　放射する電磁波の振動数νを求めてみよう

$$h\nu = E_n - E_n' = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

Rydbergの式との比較

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_n - E_n'}{ch} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 c h^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \Leftrightarrow \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

実験値と理論値の一致：$R =$

実際にはmは核（陽子）と電子の換算質量

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_p}} = \frac{m_e}{1 + 0.000544}$$

参考：　アトキンスの物理化学(上) p.338

本日のまとめ

電子のエネルギーEは、

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\cdot\frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, \cdots$$

基本は力学！
運動方程式（力の釣り合い）＋エネルギー（保存則）
＋　量子条件（飛び飛びの条件）←New