# 化学第一（3）

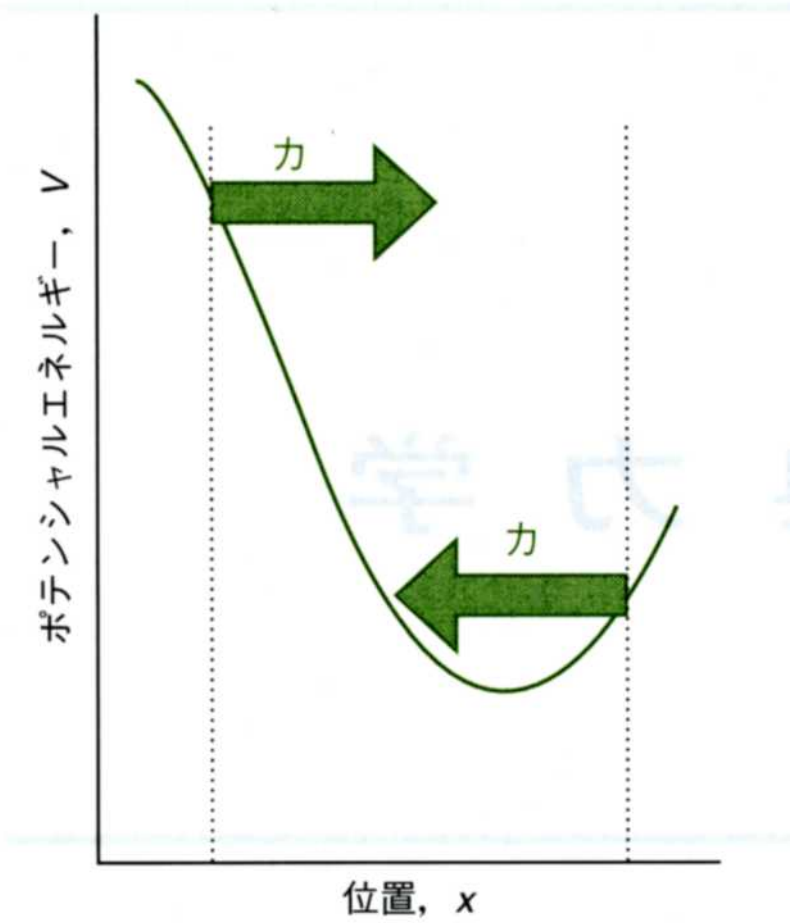
大学院理工学研究科
物質科学専攻
理学部化学科兼担
教授　市村　禎二郎

# 古典力学の破綻

Newton力学（古典力学）では説明できない実験事実の観測

- 原子の線スペクトル
- 原子の核構造
- 光の性質
- 黒体放射
- 光電効果

# 古典力学の復習




$$E = E_{\mathrm{k}} + V(x) \quad (1)$$

粒子の全エネルギー　運動エネルギー　ポテンシャル（位置）エネルギー

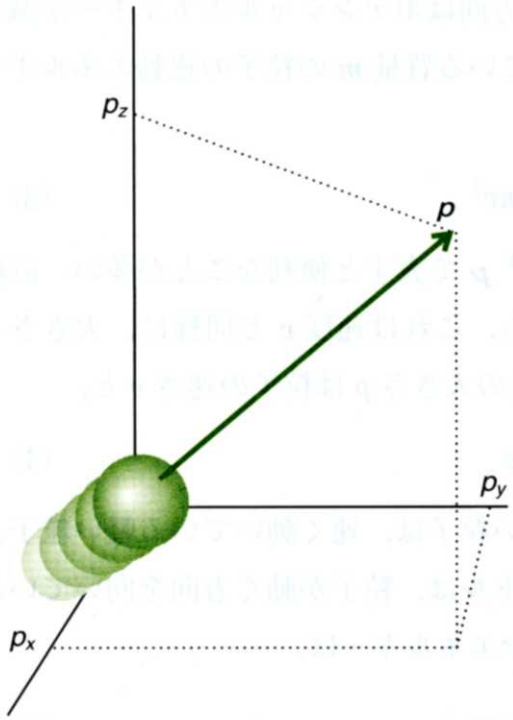
$$F = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \quad (2)$$

力はポテンシャルエネルギーが減少する方向を向く。

$$E_k = \frac{1}{2} m \upsilon^2 \quad (3)$$

速さ $\upsilon$ で動いている質量 $m$ の粒子がもつ運動エネルギーは(3)式の右辺。

# 古典力学の復習




粒子の運動量はベクトルで表され、大きさと方向をもつ

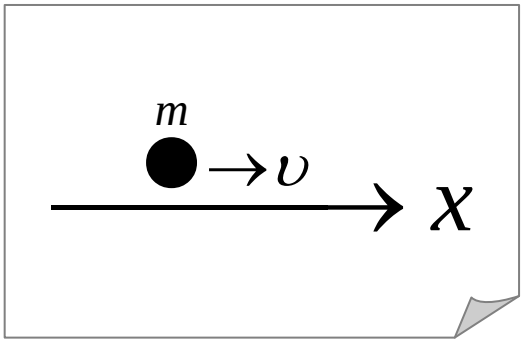
運動エネルギーは（直線）運動量（***p***）で表わす。
***p*** はベクトル量で速度 $\upsilon$ と同じく、大きさと方向をもつ。***p*** の大きさ $p$ は粒子の速さ$\upsilon$ と次の関係にある。

$$p = m\upsilon \tag{4}$$

(4)式を(3)式に代入して、(1)式を書き換えると、

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \tag{5}$$

# 古典力学の復習




粒子はある瞬間に決まった位置と運動量をもつこと、すなわち粒子の軌跡を予測できる。

$x$軸に沿って（ $V(x)=0$ ）質量 $m$ の粒子が速さ $\upsilon$ で動いていると考える。速さは位置が変化する速度（ $\upsilon = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ ）なので、(4)式と(5)式より、次式が導かれる。

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{2E_k}{m}\right)^{1/2} \qquad (6)$$

# 古典力学の復習

(6)式の方程式の解は、次式である。

$$x(t) = x(0) + \left(\frac{2E_k}{m}\right)^{1/2} t \qquad (7)$$

この式より粒子の位置は予測できる。
また、運動量は次式で示すように一定である。

$$p(t) = m\upsilon(t) = m\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = (2mE_k)^{1/2} \qquad (8)$$

すなわち、位置と運動量の初期値がわかれば、その後の位置と運動は予測できる。

# 古典力学の復習

運動量が変化する速度は粒子に働く力に等しい。
（ニュートンの運動の第二法則）
一次元（直線）の運動を考えると

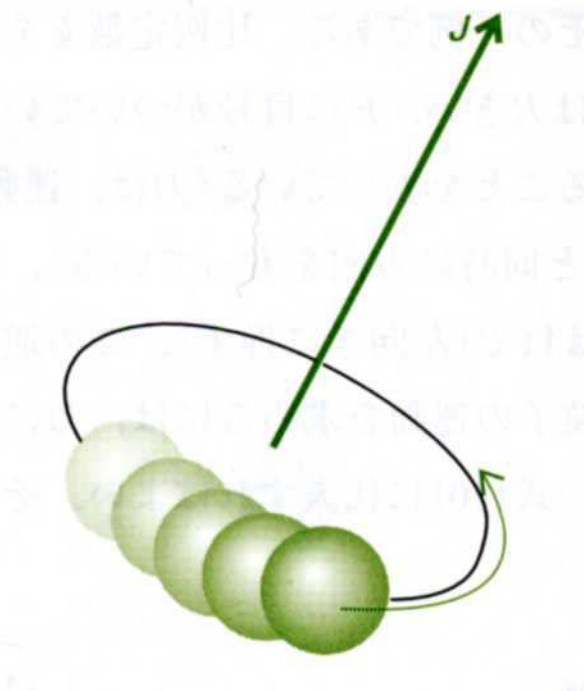
$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = F \tag{9}$$

また、$p = m\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ であるので、(9)式は次式に書き換えられる。

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = F \tag{10}$$

(10)式の左辺 $\mathrm{d}^2x/\mathrm{d}t^2$ は粒子の加速度であり、つまり速度 $\upsilon$ が時間的に変化する割合である。すなわち、**粒子の加速度はそれが受ける力に比例するということである。**

# 古典力学の復習




粒子の角運動量は、回転軸に沿っており、回転面に垂直なベクトルで表せる。

| 直線（並進）運動 | 回転運動 |
|---|---|
| $m$ | $I$: 慣性モーメント |
| $\upsilon$ | $\omega$: 角速度 |
| $p$ | $J$: 角運動量 |

中心点のまわりの粒子の回転運動はその角運動量$\boldsymbol{J}$（ベクトル）で表される。その大きさ$J$は粒子が円運動する速度を与える。その方向は回転の軸を示す。

$$J = I\omega \qquad (11)$$

半径rの円周上を動いている質量mの粒子では慣性モーメントは次式で表される。

$$I = m\,r^2 \qquad (12)$$

# 古典力学の復習

- 粒子が大きな慣性モーメントをもつ

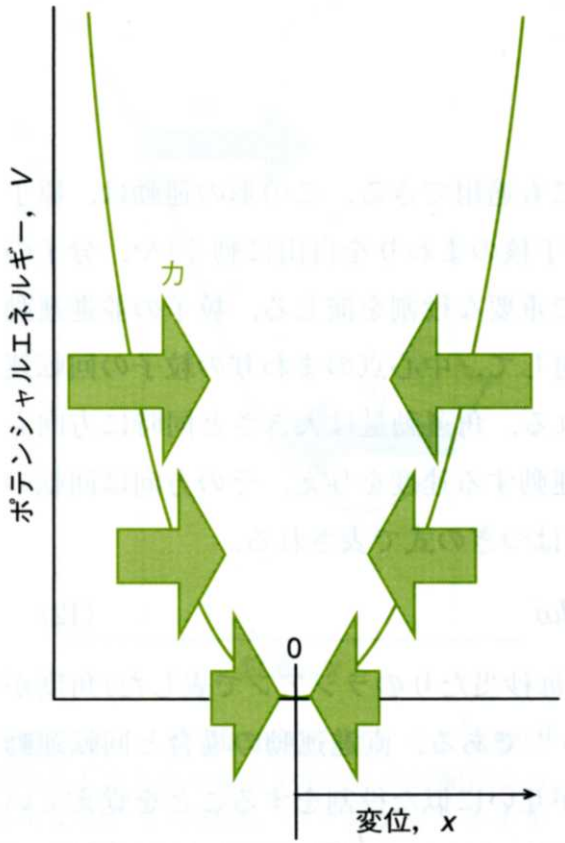
➡ 粒子が重くて大きな半径の円周上を動いている。

- 角速度が大きい

➡ 粒子が円周上を高速で動いている

➡ 角運動量が大きい

# 調和振動




単振動の運動をする粒子に働く力

元の平衡位置からの変位に比例する（復元）力を受けている粒子を考える。
質量 m の粒子が単振動していると、それに働く力は次式で表される。 $k$: 力の定数

$$F = -kx$$

ここで、働く力 $F$ は(10)式と同じなので、粒子の単振動の運動が満足する方程式は次式となる。

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -kx$$

この方程式の解の一つは、次式である。

$$x(t) = A\sin\omega t \quad p(t) = m\omega A\cos\omega t \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$$

$$x(t) = A\sin\omega t \quad p(t) = m\omega A\cos\omega t \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$$

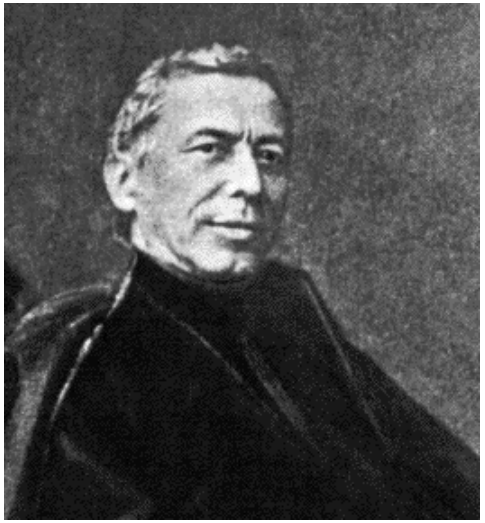
これらの式から粒子の位置が振動数

$$\nu = \omega / 2\pi$$

で調和的に変化（つまり、$\sin\omega t$ に従って）することがわかる。

また変位 *x* がその最大値 *A*（運動の振幅という）に達したときに止まる（*p*=0）こともわかる。

# 天文学の黎明期



**Angelo Secchi**
**1818/6/18～1878/2/26**
**プリズム眼視観測**
**約4000星をⅠ-Ⅳに分類**

**Henry Draper**
**1837/3/7～1882/11/20**
**写真を導入**
**HDカタログとして名を残す**

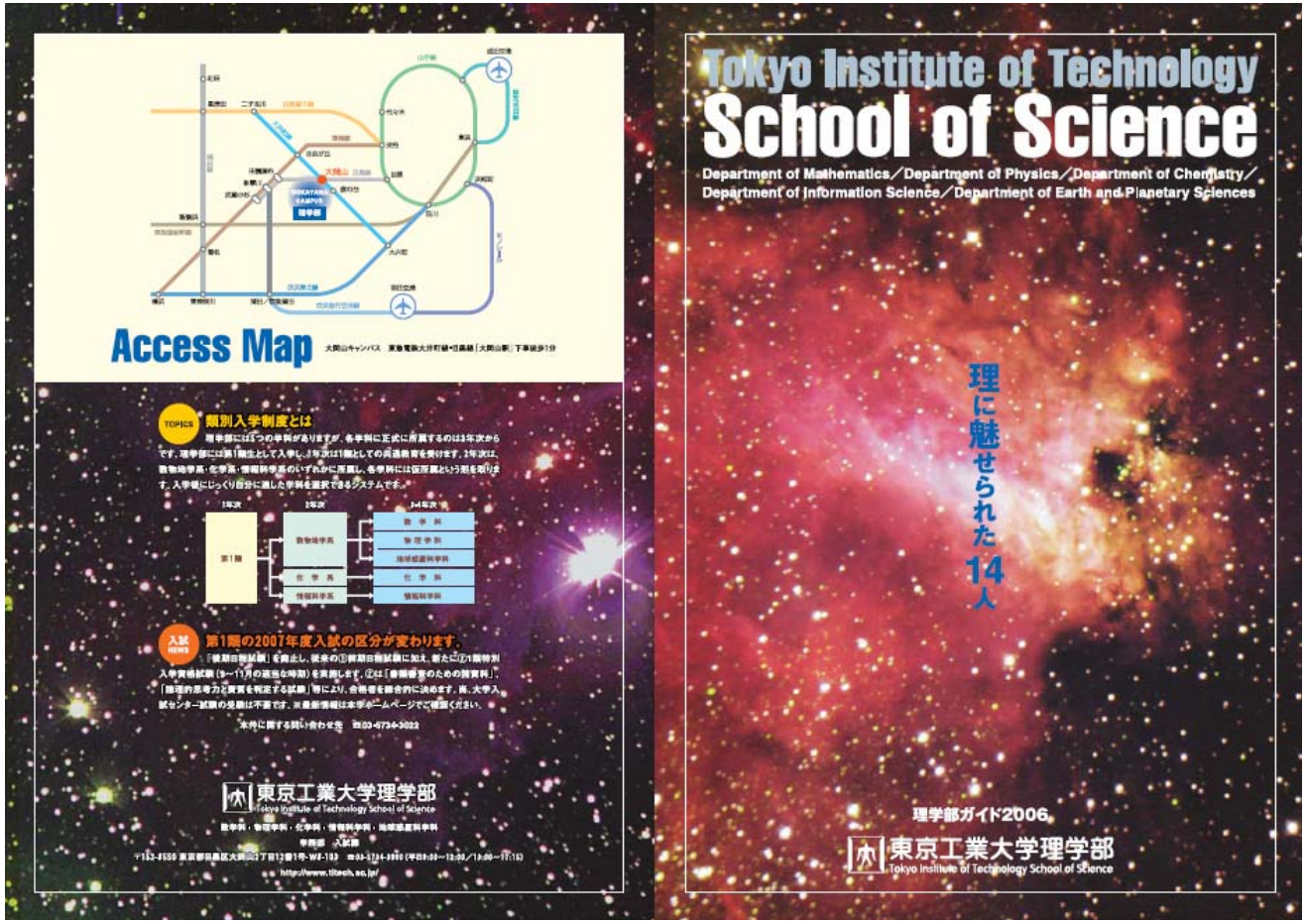
**Edward C Pickering**
**1846/7/19～1919/2/3**
**HDカタログを作成**
**1万個の恒星スペクトル分類**
**水素線の強い順にA,B,C,…**

**Willemina Fleming**
**1857/5/15～1911/5/21**
**Pickeringと共に**
**スペクトル分類**

**Annie Jump Cannon**
**1863/12/11～1941/4/13**
**スペクトルは温度系列**
**ＯＢＡＦＧＫＭ**

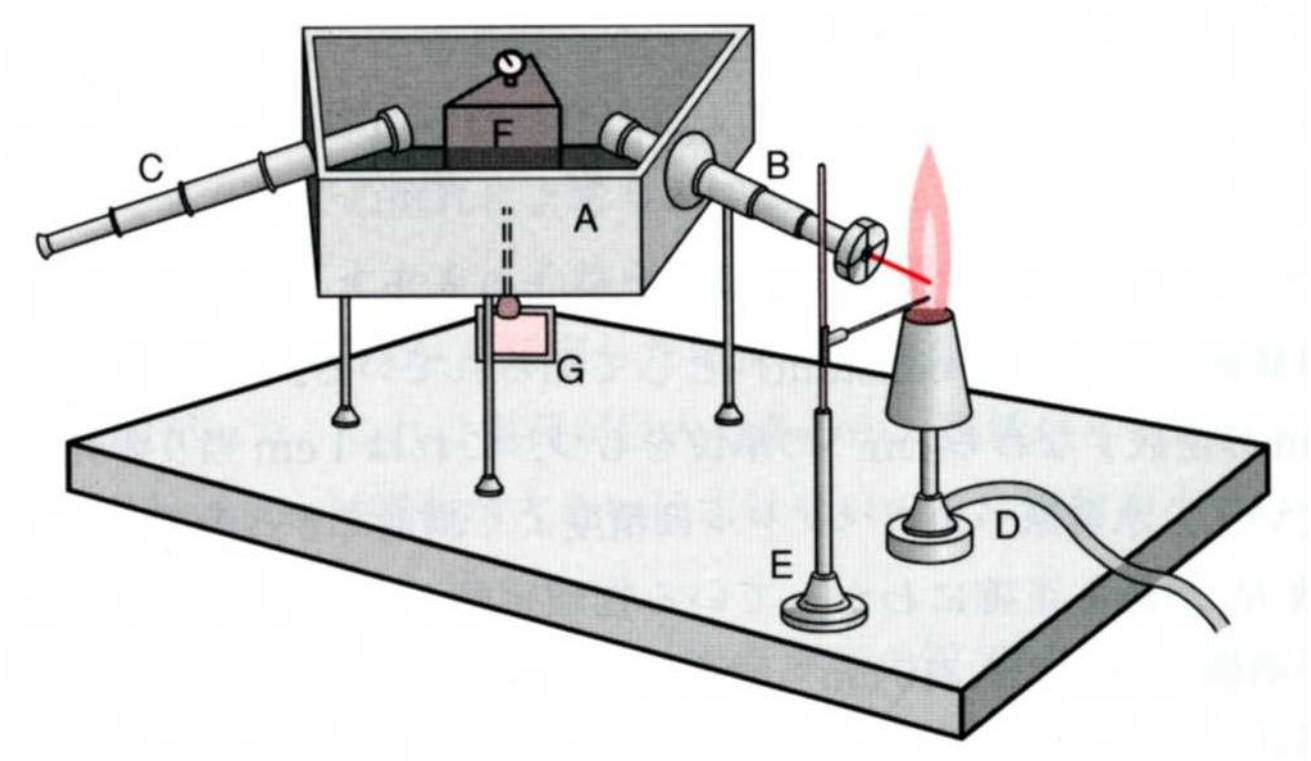
# 星の色と温度

| Sp型 | 温度 (K) | 色 | 水素線 | 特徴 | $M/M_{sun}$ | $R/R_{sun}$ | 寿命 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 28000-50000 | 青 | 弱 | 電離ヘリウム線 | 20-60 | 9-15 | 1-10 Myr |
| B | 10000-28000 | 青白 | 中 | 中性ヘリウム線 | 3-18 | 3-9 | 10-400 Myr |
| A | 7500-10000 | 白 | 強 | 水素バルマー線 | 2-3 | 1.6-3 | 0.4 - 3 Gyr |
| F | 6000-7500 | 薄黄 | 中 | 弱い電離Ca線 | 1.1-1.6 | 1.2-1.6 | 3 - 7 Gyr |
| G | 4900-6000 | 黄 | 弱 | 電離Ca線 | 0.85-1.1 | 0.85-1.1 | 7 - 15 Gyr |
| K | 3500-4900 | 橙 | 極弱 | 金属元素吸収線 | 0.65-.85 | 0.65-.85 | 17 Gyr |
| M | 2000-3500 | 赤 | 極弱 | 分子吸収線 | 0.08-.65 | 0.17-.65 | 56 Gyr |




東京工業大学が各観測所に設置した、ガンマ線バースト観測用望遠鏡にて撮影。
表表紙：いて座の散光星雲M17(オメガ星雲)。大量のガスが集まって新しく星が生まれている領域。ここで生まれた若い星から放射された紫外線によって電離された水素ガスが赤く光っている。暗く見える部分はチリが集まって光を吸収している暗黒星雲。（撮影：国立天文台岡山天体物理観測所）
裏表紙：ぎょしゃ座の散光星雲IC405（まがたま星雲）。青色巨星（AE Aur：画像右側）の周辺はこの星の光を反射して青く光り,その外側はこの星の紫外線によって電離された星間ガスの中の水素が赤い光を出している。（撮影：山梨県明野観測所にて、東工大・谷津陽一）

# 分光計の発明

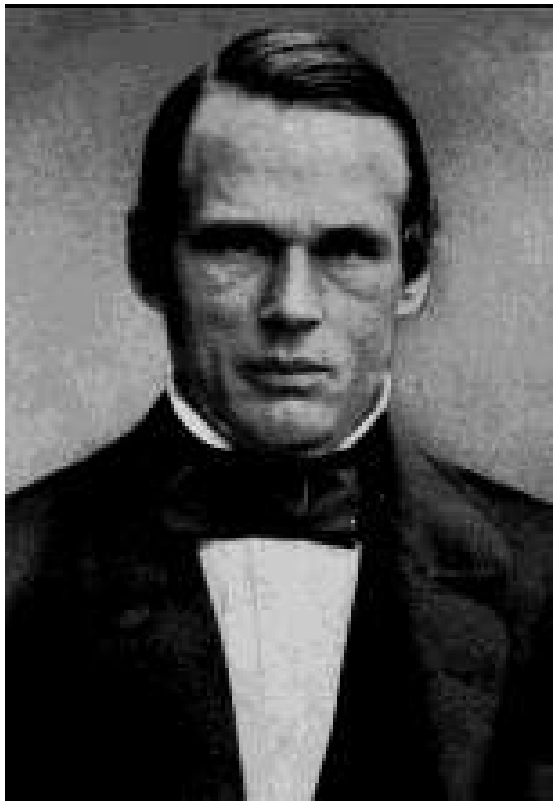



**BunsenとKirchhoffによって発明された初期の分光計**

**A:分光計箱，B:入力光学系，C:観測光学系，D:励起源（ブンゼンバーナー），E:試料ホルダー，F:プリズム，G:プリズムの回転装置**

ボール物理化学（化学同人）p.281 図9.4より

# Anders Jonas Ångström



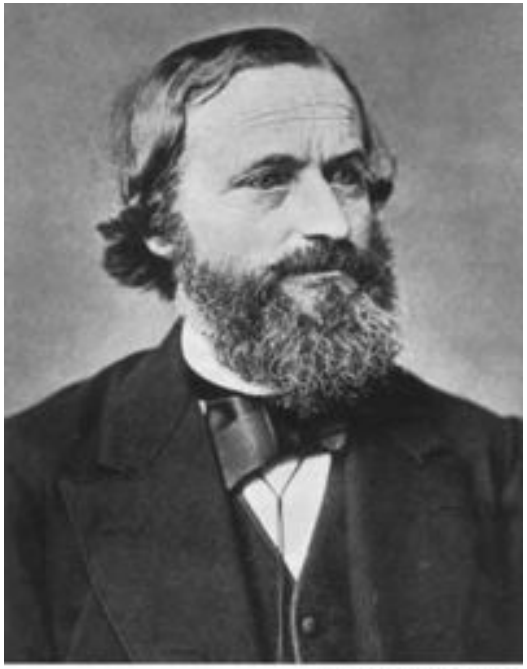
アンデルス・オングストローム
（スウェーデンの天文学者・物理学者）
**1814/8/13～1874/6/21**

**波長の単位をオングストローム（Å）と呼ぶ。**
**1 nm = 10 Å**

# Robert Wilhelm Bunsen

ローベルト・ヴィルヘルム・ブンゼン
（ドイツの化学者）
**1811/5/31～1899/8/16**

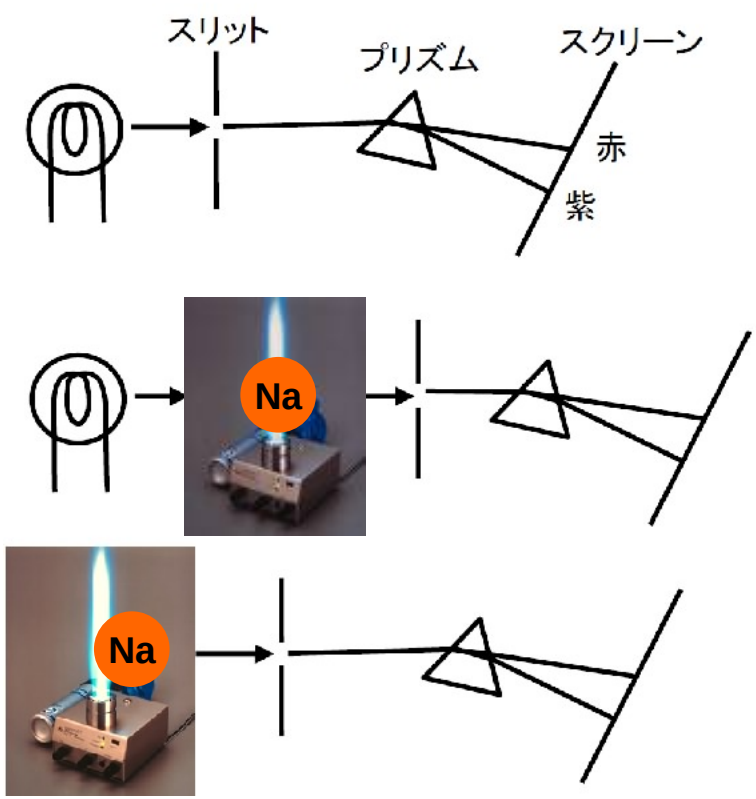
# Gustav Robert Kirchhoff

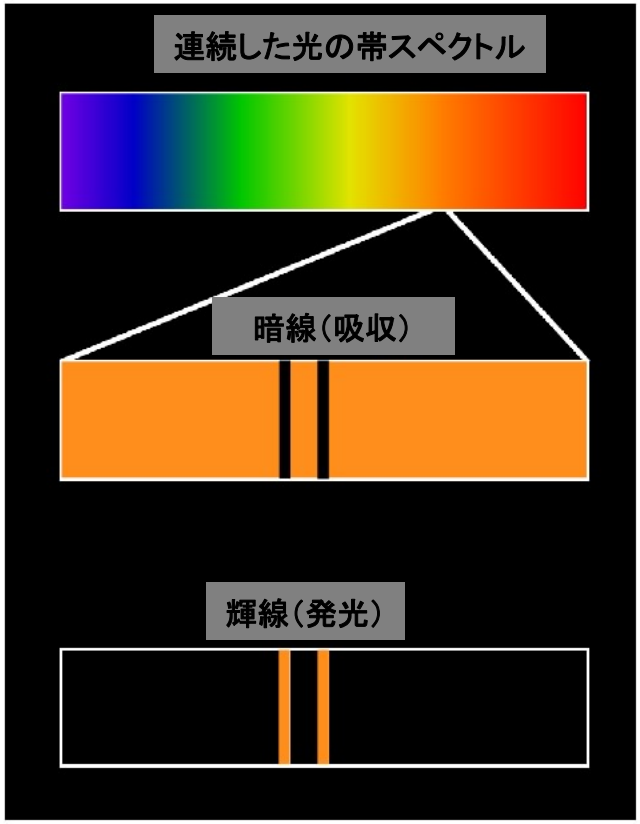


Library of Congress

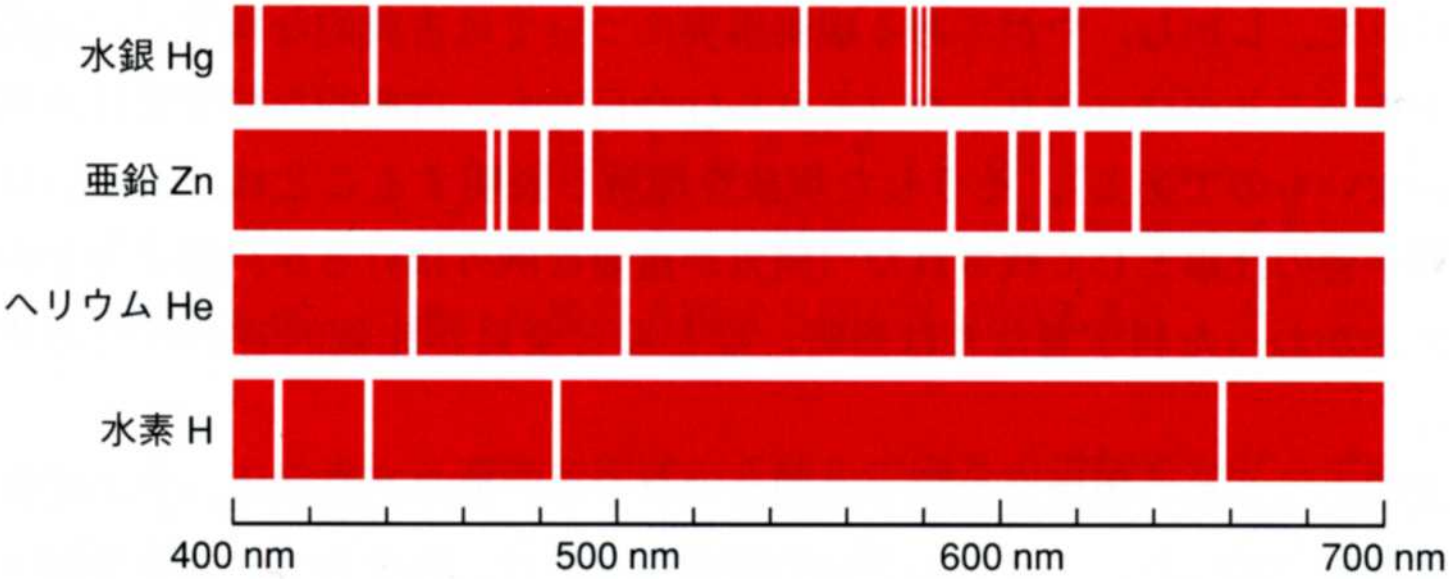
グスタフ・ローベルト・キルヒホッフ
（ロシアの物理学者）
**1824/3/12～1887/10/17**

# ナトリウムの暗線（吸収）と輝線（発光）



# 元素が示す線スペクトル




ボール物理化学（化学同人）p.282 図9.5より

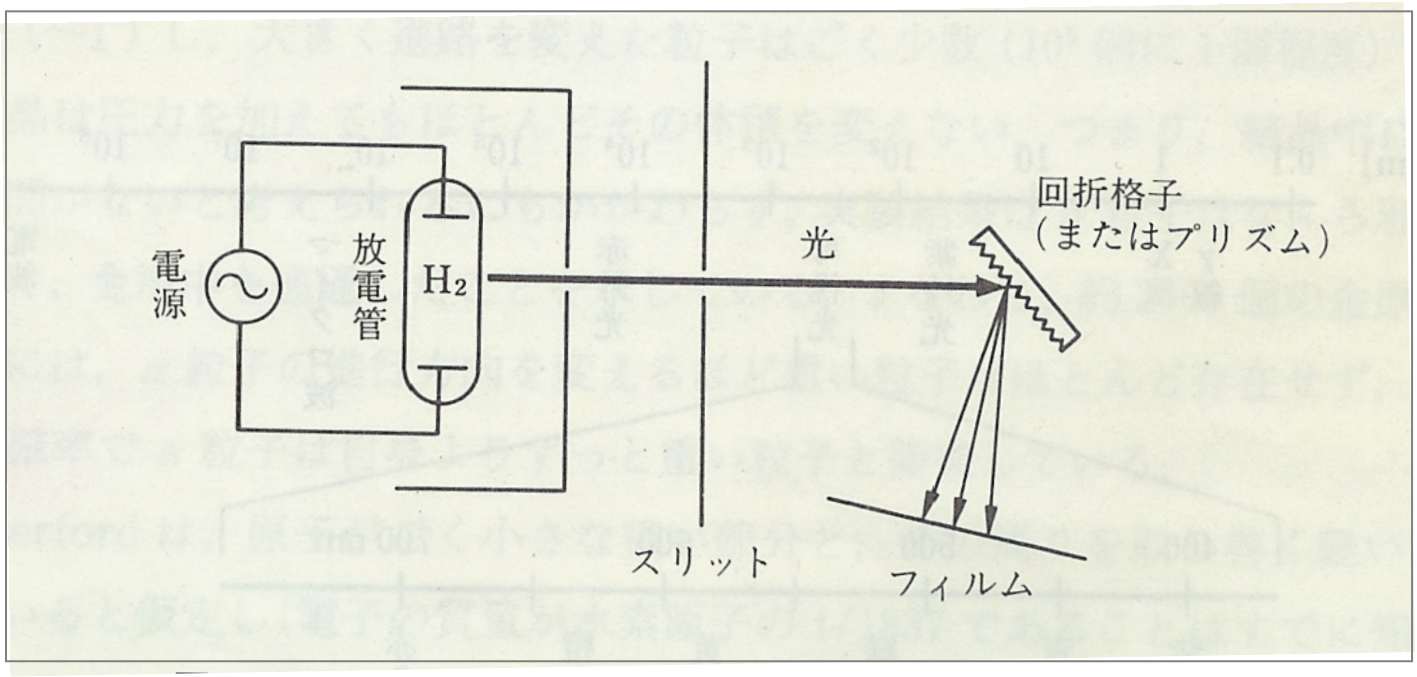
# 新元素の発見

- セシウム（Cs）とルビジウム（Rb）
  Bunsen と Kirchhoff が発見

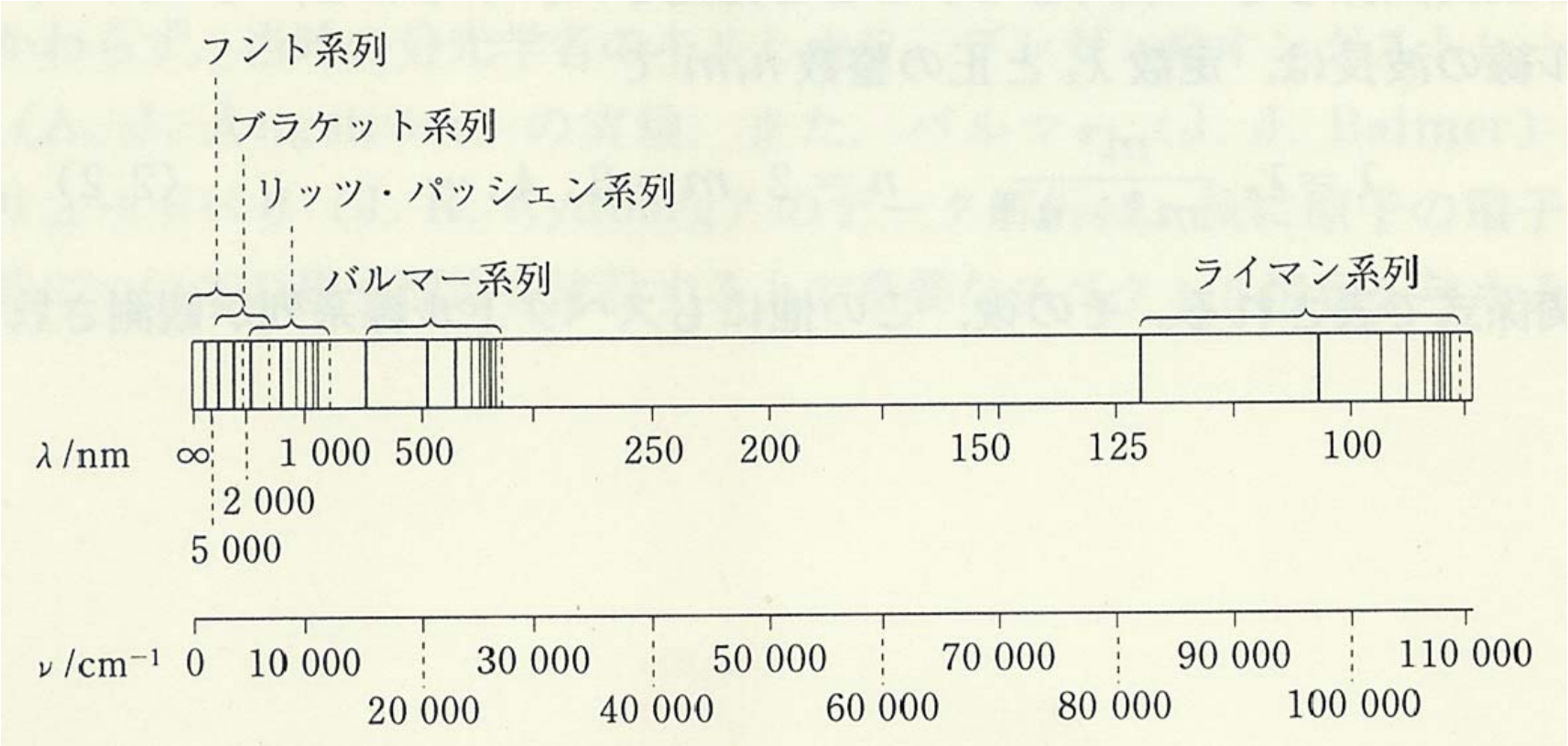
- タリウム（Tl）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、スカンジウム（Sc）などの新元素の発見

- しかし、原子のスペクトルのメカニズムはわからなかった。

# 水素原子の発光スペクトルの測定装置（概略図）



# 水素原子の発光スペクトル系列



# 1885年　J. J. Balmer
# バルマー(スイスの数学者）

観測された線スペクトルの波長を単純で規則的な関係式で表した。

$$\frac{1}{\lambda} = R' \frac{m^2 - n^2}{m^2} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \qquad n = 2,\ m = 3, 4, \cdots \qquad (1)$$

$$\frac{1}{\lambda} = R' \frac{m^2 - n^2}{m^2} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \qquad n = 2,\ m = 3, 4, \cdots \qquad (1)$$

分光学では波長の代わりにその逆数である波数を使う。

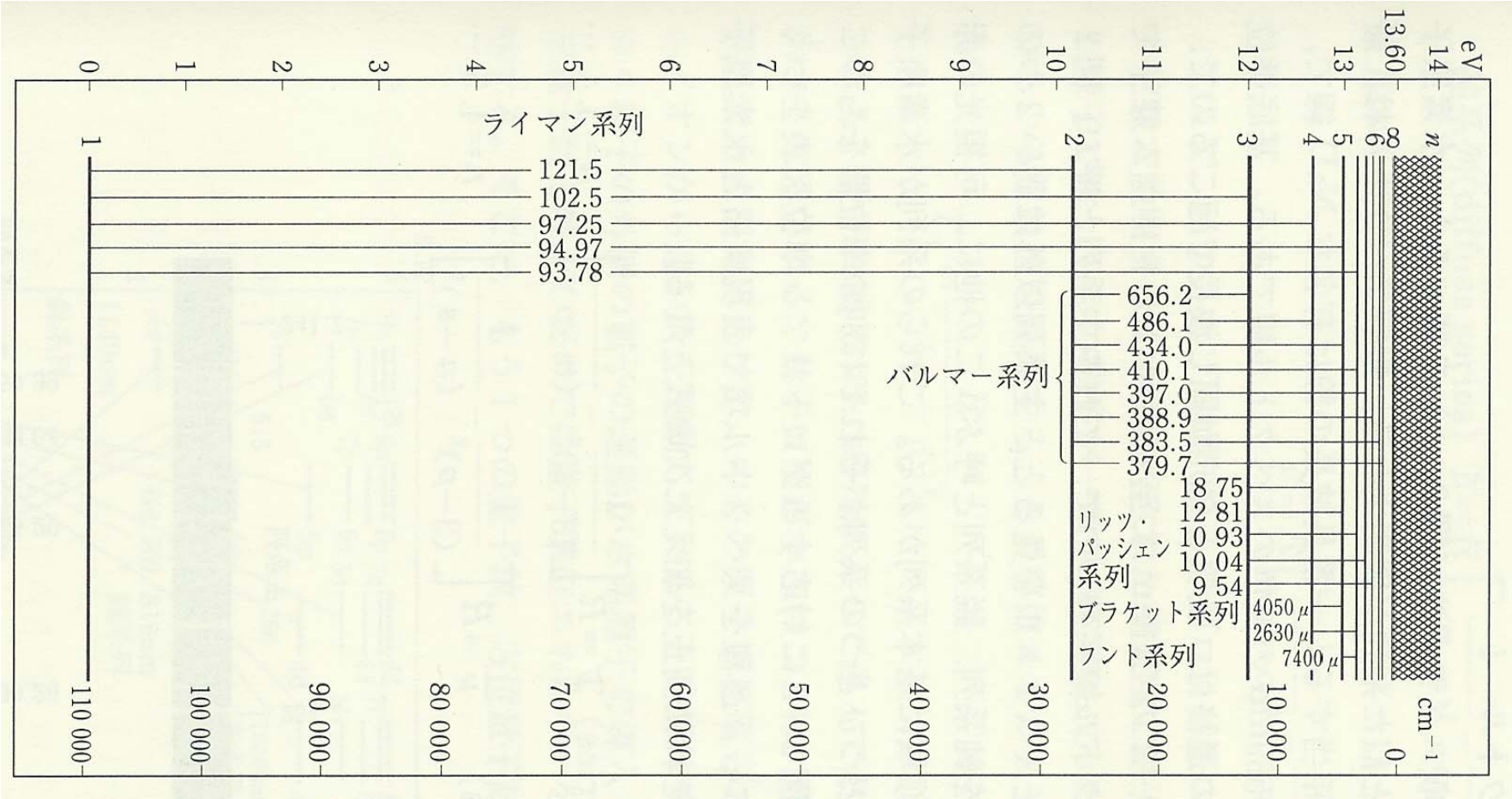
$$\tilde{\nu}\left[\mathrm{cm}^{-1}\right] = \frac{1}{\lambda[\mathrm{nm}]} = \frac{\nu}{c} \qquad (2)$$

したがって、(2)式の関係を(1)式に代入すると、次式になる。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \qquad R_H : 109677.576\,\mathrm{cm}^{-1} \qquad (3)$$

リュードベリ定数

# 水素原子のエネルギー準位と発光の遷移

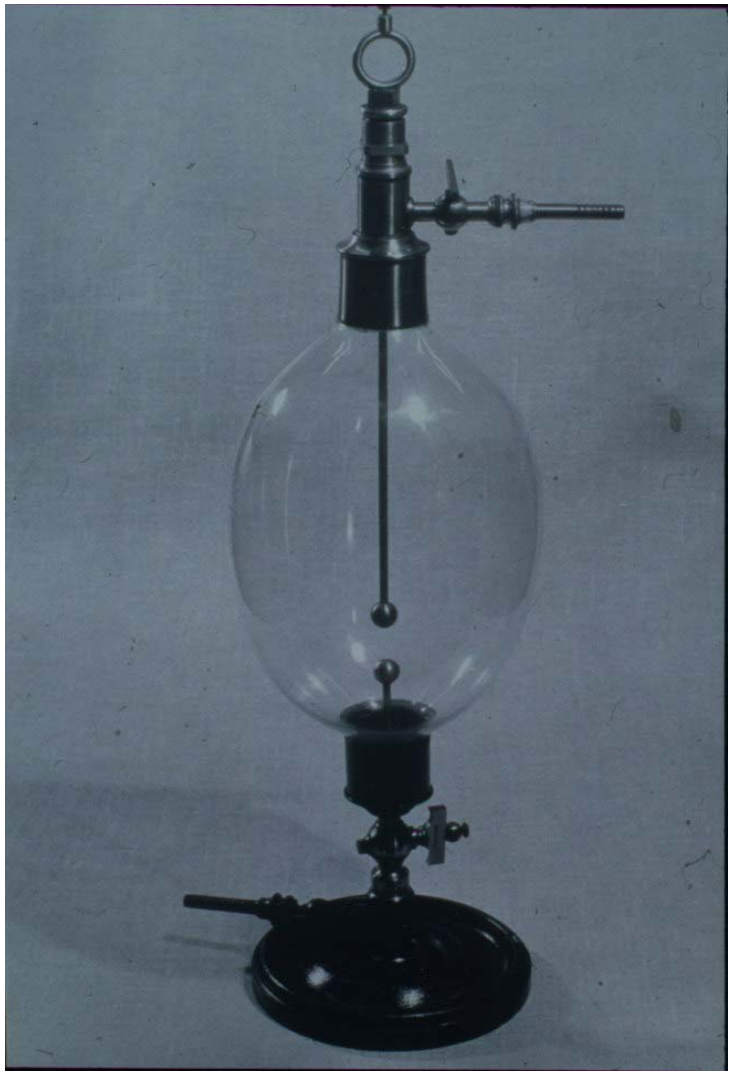



波　数

# 水素原子のスペクトル系列

| | | |
|---|---|---|
| ライマン（Lyman）系列 | $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2}\right)$ | $m = 2, 3, \cdots$ |
| バルマー（Balmer）系列 | $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right)$ | $m = 3, 4, \cdots$ |
| リッツ－パッシェン（Ritz-Paschen）系列 | $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2}\right)$ | $m = 4, 5, \cdots$ |
| ブラケット（Brackett）系列 | $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2}\right)$ | $m = 5, 6, \cdots$ |
| フント（Pfund）系列 | $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{m^2}\right)$ | $m = 6, 7, \cdots$ |

# 電子の存在の予言



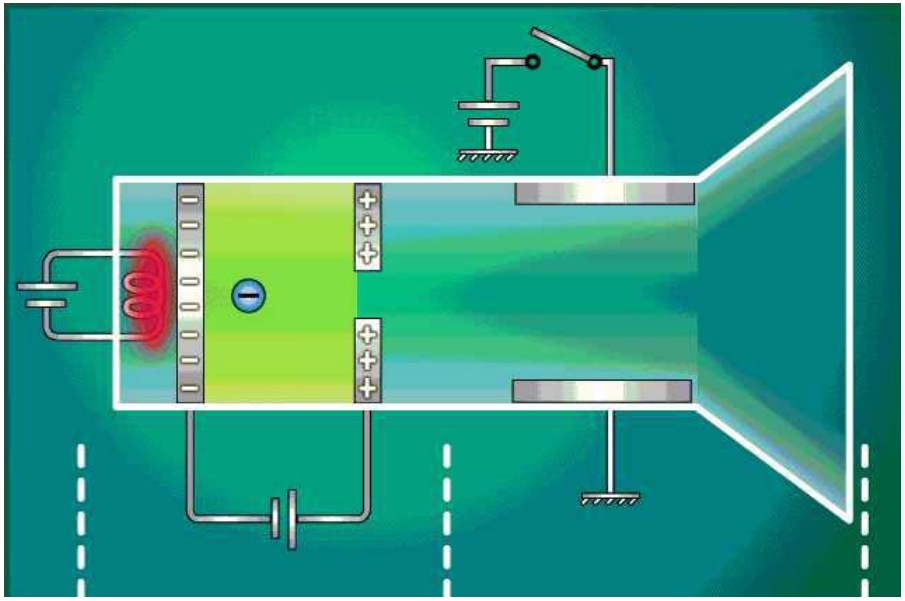
Faraday が使った放電管

Faraday は放電をしたときに電極のまわりに暗い部分があることに気が付いた。
電荷を帯びた粒子があるためで、電子の存在を予言する現象であった。

# Sir Joseph John Thomson

ジョゼフ・ジョン・トムソン（イギリスの物理学者）
**1856/12/18～1940/8/30**

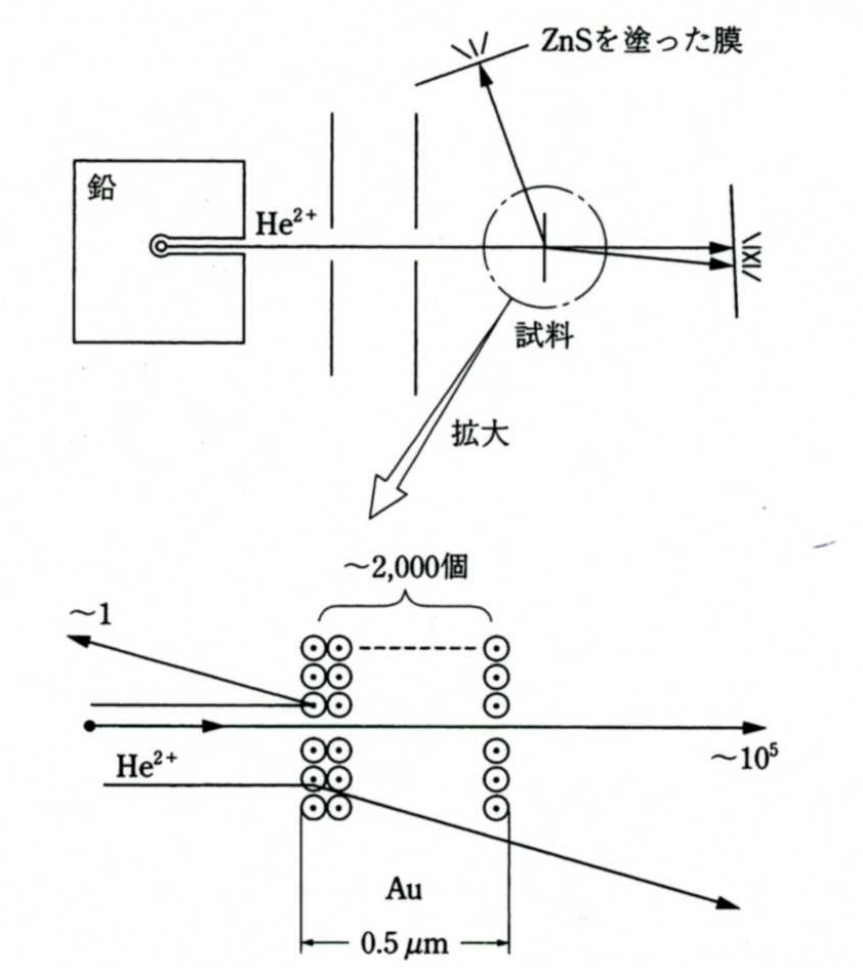
真空のガラス管中の放電現象を研究して、1897年に電子を発見した。
さらに電子の質量を水素原子の質量の千分の一以下と推定した。



# Ernest Rutherford

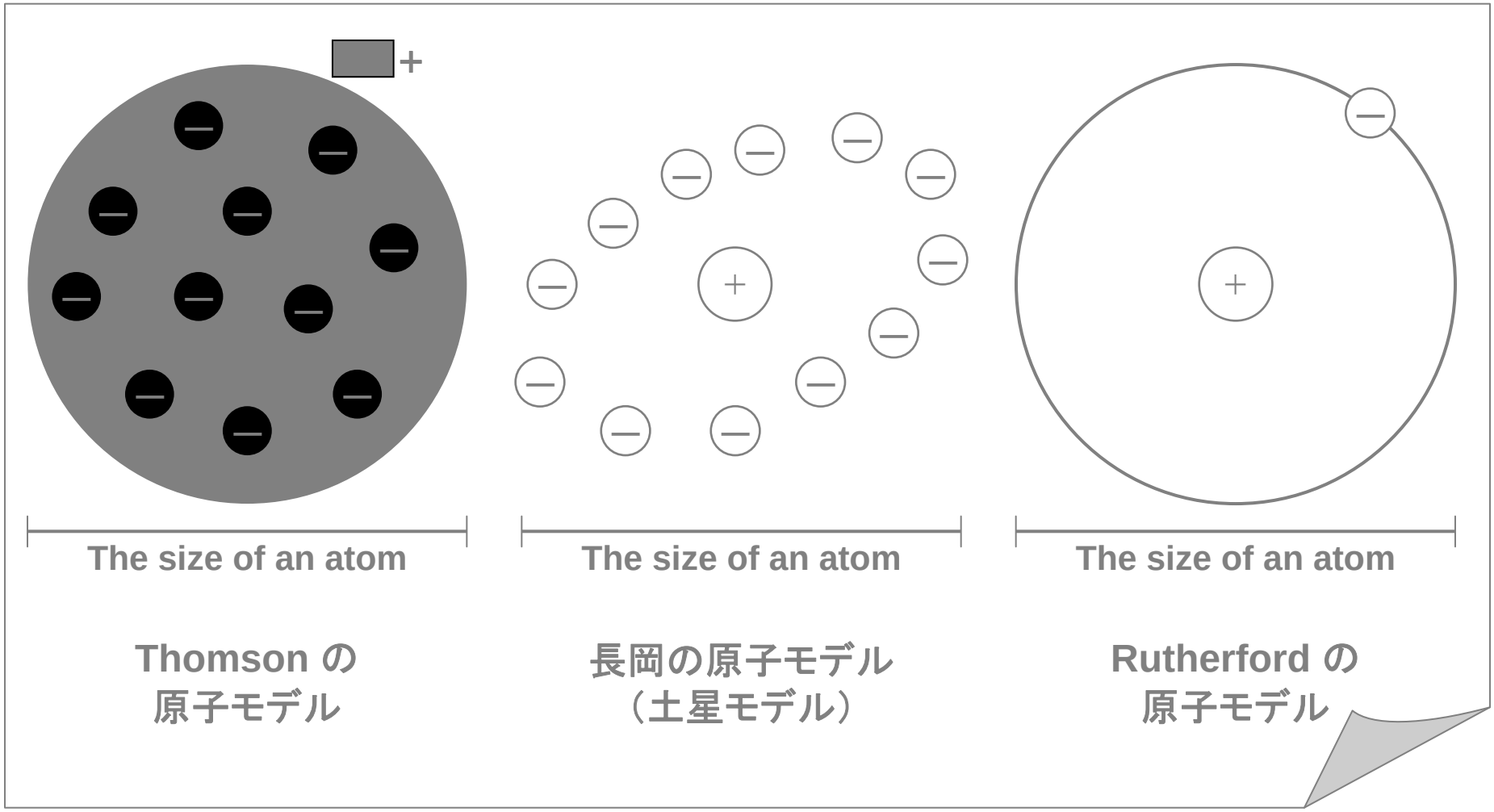
**アーネスト・ラザフォード**
**（ニュージーランド出身イギリスで活躍した物理学者）**
**1871/8/30～1937/10/19**

# 原子核の発見
# 1901年Rutherfordの実験




理工系基礎化学（講談社サイエンティフィク）p.10 図1.4より

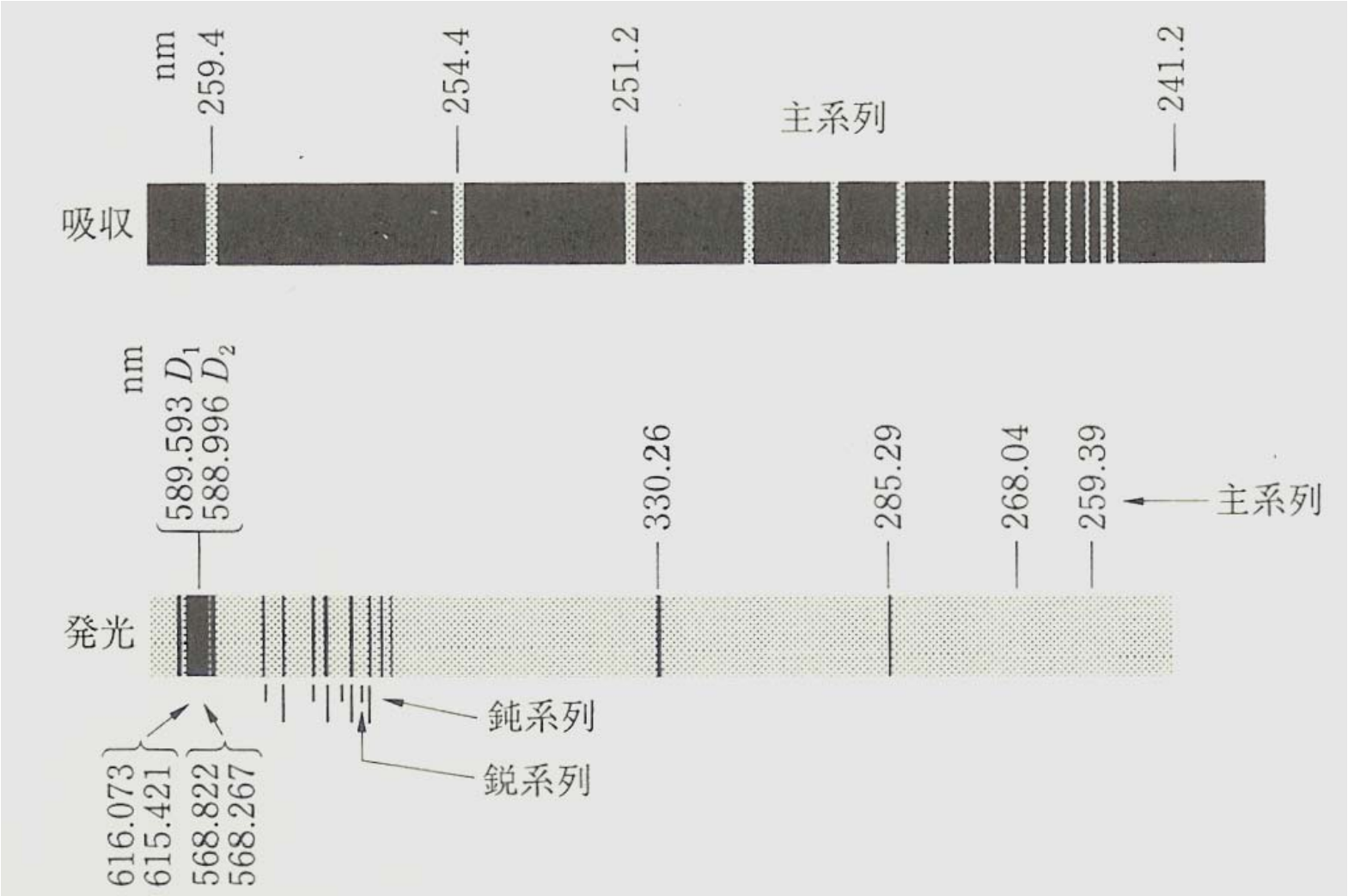
# 水素原子のモデル


+
The size of an atom
The size of an atom
The size of an atom
Thomson の
原子モデル
長岡の原子モデル
（土星モデル）
Rutherford の
原子モデル

# 長岡半太郎

ながおかはんたろう（日本の物理学者）
1865/8/15～1950/12/11

# ナトリウム原子の吸収と発光のスペクトル



主系列（principal series）

$$\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{(3-s)^2} - \frac{1}{(n-p)^2}\right] \qquad n = 3,4,\cdots$$

鋭系列（sharp series）

$$\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{(3-p)^2} - \frac{1}{(n-s)^2}\right] \qquad n = 4,5,\cdots$$

鈍系列（diffuse series）

$$\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{(3-p)^2} - \frac{1}{(n-d)^2}\right] \qquad n = 4,5,\cdots$$

基本系列（fundamental series）

$$\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{(4-d)^2} - \frac{1}{(n-f)^2}\right] \qquad n = 4,5,\cdots$$

$$E(n,l) = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(n-\delta)^2 h^2}, \qquad l = s, p, d, \cdots$$

$\delta_l$ : 量子欠損

$$\delta_s = 1.378, \quad \delta_p = 0.889, \quad \delta_d = 0.009$$

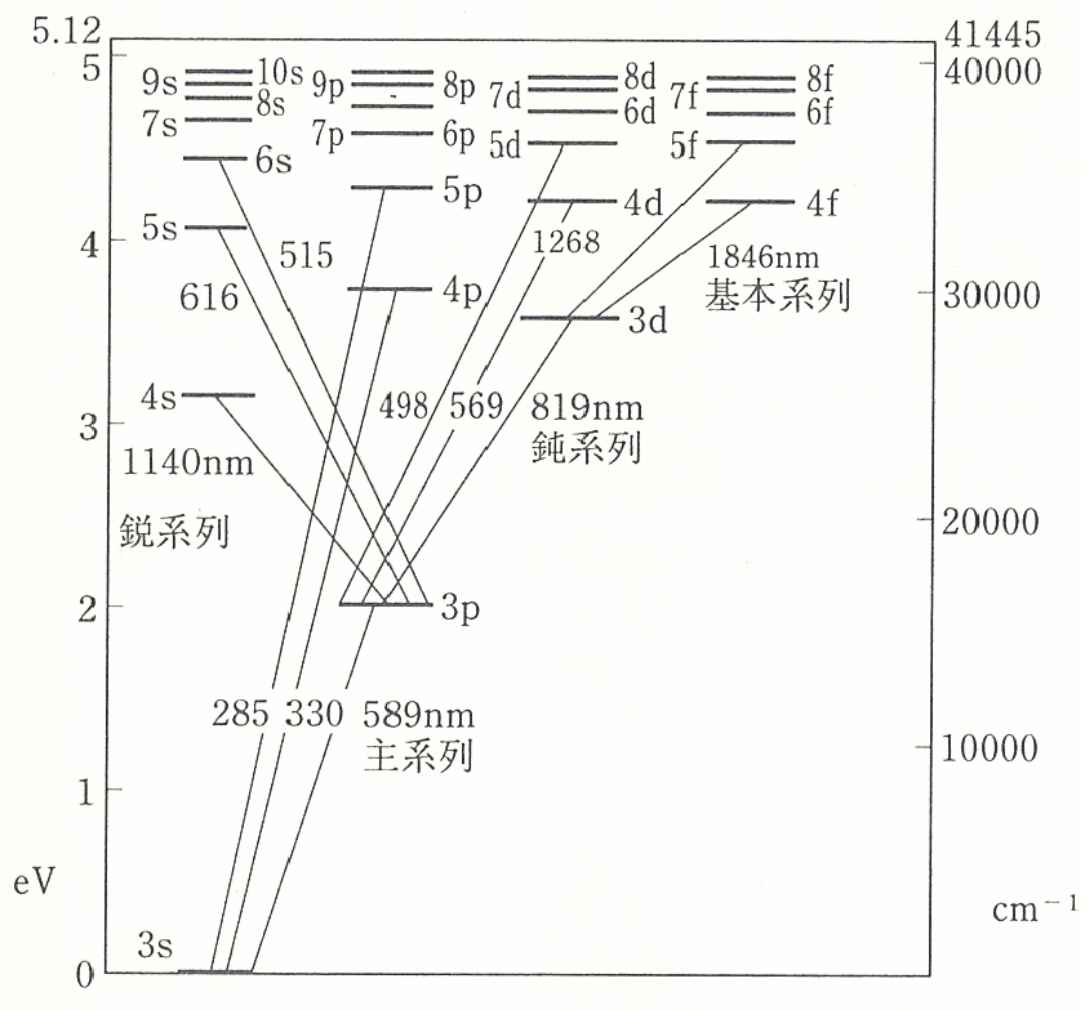
水素原子で導入した量子数 $n$ : 主量子数

$n$ だけでは準位エネルギーを規定できないので

もう一つの量子数 $l$ を定義した。

- 鋭系列　sharp series　$l = 0$ （s軌道）
- 主系列　principal series $l = 1$ （p軌道）
- 鈍系列　diffuse series　$l = 2$ （d軌道）
- 基本系列　fundamental series　$l = 3$ （f軌道）

# ナトリウム原子の発光の遷移



# 古典力学の破綻の例

原子の発光（線スペクトル）の観測により、原子中の電子の遷移は連続ではなく、とびとび（離散）の準位間で起こる。

➡ 古典力学では説明できない現象