

2021/10/6

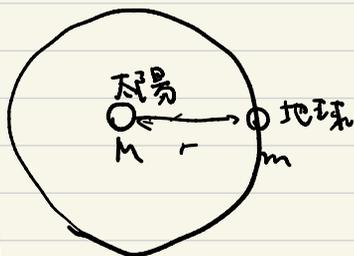
構造化学 (1回目)

13:20
- 13:29

授業の目的

物質の多様な構造、性質、反応と体系的に理解するには、原子や分子に基づいた化学的な考察が必要となる。これをなるべく仮定をしないで、つまり、なるべく少数の実験的事実から、論理的に、理解する。この初歩を行う。

古典力学



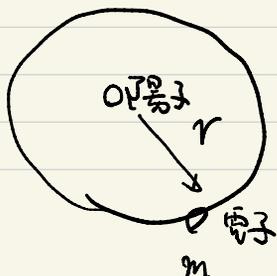
第1, 第2 第3 + 万有引力

$$F = G \frac{Mm}{r^2}$$

量子力学

化学の基礎

水素原子



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

\hbar : プランク定数/ 2π
 m : 電子の質量
 ϵ_0 : 真空の誘電率
 ψ : 波動関数

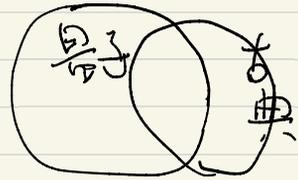
◎ 高校化学で学んだことはまちがっている?

炭素には、手が4本、水素からは1本、酸素からは2本

⇒ **まちが**い

正しくは構造化学を学べばわかる。議論は単純ではない。

量子力学が必要。



• **線形重ね合わせの原理**

ψ と ϕ が波動関数 $\Rightarrow \alpha\psi + \beta\phi$ も波動関数
 α, β は任意数

• **観測したら、波動関数が収縮する。**

- **観測するまで、ヤ行きの目は定まらない**
- **どんなに精密に測っても正確な値が得られない**
- **確率的な存在はない**

• “理解” せ “系内保” しつらぬ (シュレディンガーの猫)

• 古典力学の知識が必要! (量子力学単独では定式化不能)

• 数学的には、線形代数と微分積分を

• せいで上澄みのおな論を使う。 \Rightarrow Hilbert空間論

線形代数は、超重要なのでしっかり他で学んでほしい

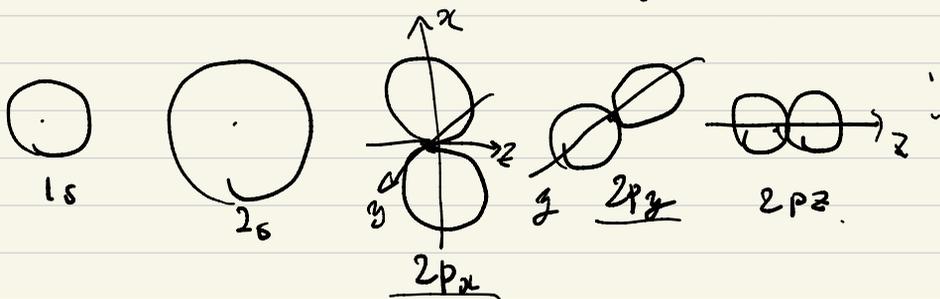
13:34-

13:41

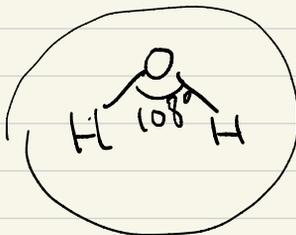
量子化学を化学に応用すると...

- 軌道という概念ができる: ψ_A
- 原子の周りにいくつかの箱のようなもの = 軌道ができる

ψ_{A1s} , ψ_{A2s} ψ_{A2p_x} ψ_{A2p_y} , ψ_{A2p_z} など

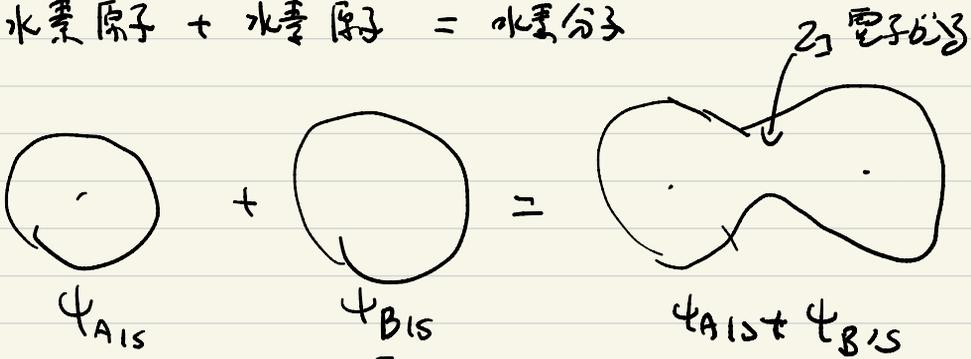


- 軌道には、2つまで電子が入ることができる。



13:41
- 13:48

水素原子 + 水素原子 = 水素分子



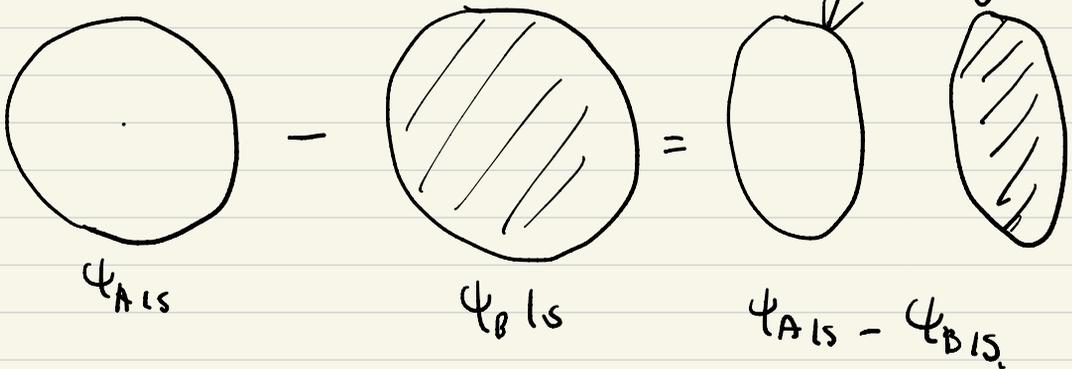
$\psi_{A1s} + \psi_{B1s}$ に電子が入ると.

核間反発を打ちけし. 安定化.

結合が強い

合計2つの電子が

入る



$\psi_{A1s} - \psi_{B1s}$ に電子が入ると.

核間反発を打ちけしが少ない.

結合が弱い...

ここまでとまでを大まかに理解するのが
この授業の目的!!

13:48
- 13:55

授業の概要.

- 1 水素原子のスペクトル
- 2 光の粒子性・波動性.
- 3 物質の粒子性・波動性. 高校までの復習
↑ × ↑
- 4 波動方程式. 量子力学はここから
- 5 シュレーディンガー方程式. と箱の中の粒子.
- 6 量子化学の基礎 抽象的
- 7 水素原子 I (重要!) 1s, 2s
2p 軌道.
- 8 水素原子 II
- 9 多電子原子 パウリ則.
- 10 分子軌道論 I 線形代数, 固有値.
- 11 II 固有ベクトル
- 12 二原子分子 I 環状-図.
- 13 II

(教) 量子化学. 基礎からのア追加 直船文隆

13:55

-14:02

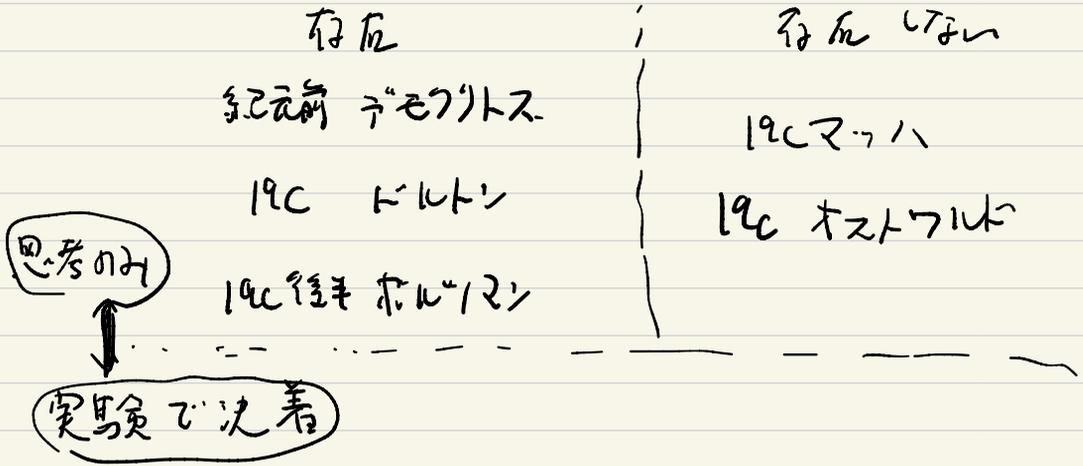
水素原子のスペクトル

- 1-1 物質の最小単位は存在する。: 原子の存在。
- 1-2. 原子はさらに内部構造をもつ: 電子・核の存在。
- 1-3. 水素原子のスペクトル。エネルギーはとびとび
- 1-4. ボーアの仮説。初期量子論。

14.02
-14.09

1-1. 原子は存在する.

原子の存在?



ブラウン . アインシュタイン . ペラン

ブラウン: ブラウン運動の発見.

水に浮かんだ花粉がランダム運動をする

外力がないにもかかわらず

アインシュタイン: 理論的に考察.

$$(1905) D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta a} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

D: 拡散係数. a: 直径, η : 液体の粘性

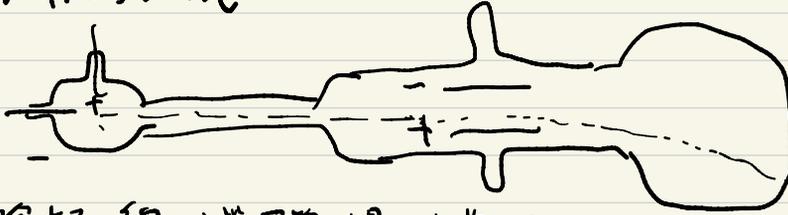
$$\lambda = \langle (x-x_0)^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{2Dt}$$

ペラン: 精密な実験により N_A を求めた. \Rightarrow 他の方法での
(1908-1913) N_A と $1/R^2$ 一致 \Rightarrow 原子の存在の証明

1-2. 原子の内部構造. 電子. 原子核.

電子の存在. 1897 トムソン 陰極線の発見.

原子は内部構造 = 電子 + 核. というのは. 原子の存在の証明前
にわがこりん



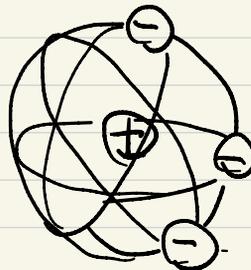
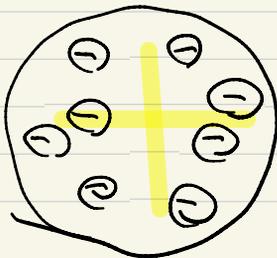
1. 陰極線が磁場で曲がる
2. 陰極線が電場で曲がる
3. まわり方を計算すると. 電子と核の質量比がわかる \Rightarrow 電子は軽い

原子核の存在.

トムソン. ラザフォード. 長岡喜太郎.

・トムソンのプドウパンモデル (1904)

・ラザフォード (1911) 長岡喜太郎 (1904) の土星モデル
の粒を用いた実験による散乱能しるはん.



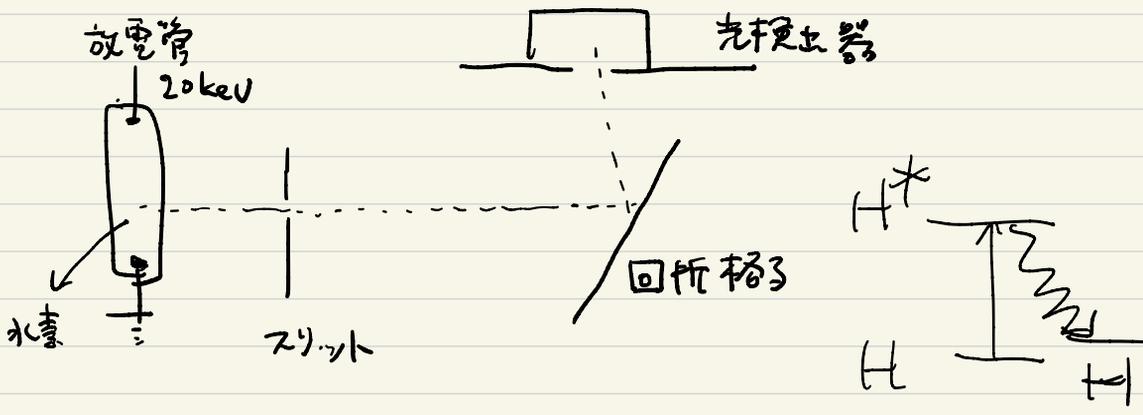
長岡はモデルのみ

- ・実験とあわず
- ・電子が核に落ちる
不安定性

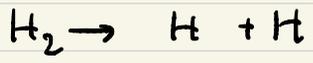
光輝線

14:16
- (4:23)

1-3, 水素原子のスペクトル. エネルギーはとびとび



電極を入れたガラス管を真空にして、水素ガスを少し入れる
電圧をかけると、水素分子が電離する



さらに、光 E を吸収しエネルギーの高い状態になる。
 $H + h\nu \rightarrow H^*$

これが光を放出する。このとき、出る光には規則性がある

$$H^* \rightarrow H + h\nu \quad \nu = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

n_1, n_2 は整数
 R : リドベリ定数,
 λ : 波長,

可能な λ の組を光輝線スペクトルという。
古典的には λ は連続的だが、実験は離散的

14:23
-14:30

1-4. ボーアの原子モデル. ボーアの仮説. 前期量子論.

ボーアは大胆な仮説を導入して. 水素原子の輝線の離散性. (不連続性)を説明し

まず, モデルを与える.

(A) 正電荷を持つ核と
負電荷を持つ電子が存在.



(B) r -オンカと遠心力が釣りあ.

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

これだけでは. 長岡のとほと同じように. 電子が核に電磁場を放射して
いざからおちてく.

ボーアの量子化条件.

- ①. 角運動量. mvr が $\frac{h}{2\pi}$ の整数倍のみになる
- ②. ①の場合を定常状態と呼び. 安定している.

定常状態

14:30
-14:37

③より.
$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{1}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

①より.
$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2}$$
$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

これらより.

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

が水素原子の半径といえる。

特に.
$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = 0.053 \text{ nm}$$
$$= 0.53 \text{ \AA}$$

をボーア半径とする。

このときの系のエネルギーは

$$E_n = \frac{1}{2} mv_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$
$$= - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$
$$= - \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

と、整数 n に依存する量となる。

③. ボーアの振動条件.

水素原子がエネルギー E_{n_1} の状態から E_{n_2} の状態に遷移する

このとき光子を放射または吸収されるエネルギーは

$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} \text{ である.}$$

これから光線線スペクトルの式を導出できる.

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{n_1} - E_{n_2} \\ &= \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \end{aligned}$$

$$\Delta E = h\nu \text{ より,}$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$\lambda\nu = c \text{ より.}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{me^4}{8c\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$R = \frac{me^4}{8c\epsilon_0^2 h^3}$$

水素原子の

となる。これで光線線スペクトルが離散的である、という説明が初めて
可能になった。年内得でよかったか？ 来月からはムリカリ感が強くなる
年内得で頑張ってください。