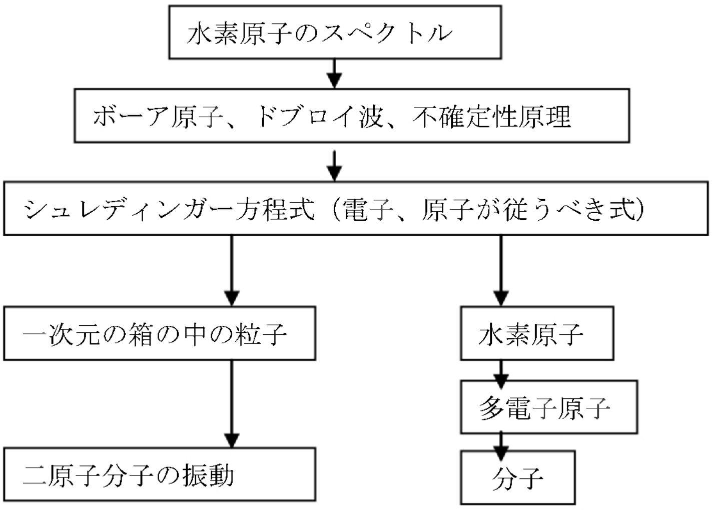
タモリでも分かる石井和之の構造化学

編集：タモリ　　　　校正：エド

講義の流れ



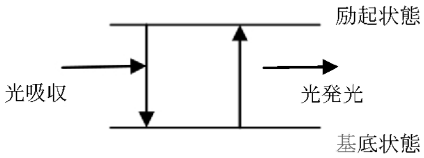
水素原子の発光スペクトル→とびとびのエネルギー＝量子化

電磁波

$$v = \frac{c}{\lambda} = c\bar{v} \qquad (C=2.998\times 10^{8}\,ms^{-1})$$

振動数　　波数

吸収発光



発光が連続的でない→とびとびの値

経験則　$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$　　R(リュードベリ定数)=$1.6974\times 10^{7}\,m^{-1}$

$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$　　(h はプランク定数(JS),v は振動数(Hz)，振動数 v の光子エネルギーを示す)

$hv = \left(-\frac{Rhc}{n^2}\right) - \left(-\frac{Rhc}{m^2}\right)$　　（上の二式より）

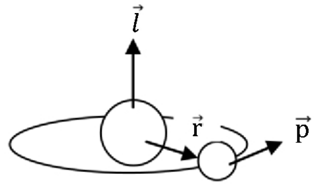
$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$　　(1)

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

$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\times\frac{1}{2}$　　$\left(\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(r\omega)^2 = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)$（プリント参照）　(3)

$E = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ or $E = -\frac{1}{2}mv^2$　　（(3)、（2）より）　　(4)

軌道角運動量　　　　　　$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$



$\vec{p} = \vec{m}\vec{v}$

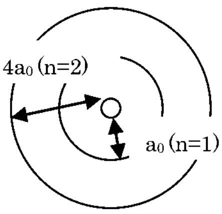
$E = \frac{E^2}{E} = \frac{\left(-\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)^2}{-\frac{1}{2}mv^2} = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0 mrv)^2} = \frac{-me^4}{32\pi^2\epsilon_0{}^2 l^2}$　　　（（4）より）

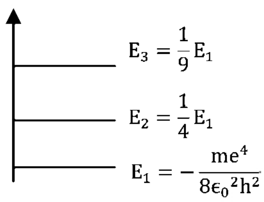
$E \propto -\frac{1}{l^2}$　（∝は比例の意）$E \propto -\frac{1}{n^2}$

$l = \frac{h}{2\pi}n$　（☆）（定常状態（観測にかかる性質が時間で普遍）であることを示す）

$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0{}^2h^2}\frac{1}{n^2} \Leftrightarrow -Rhc\frac{1}{n^2}$

ここで$\frac{h}{2\pi} = \hbar$と置く





$r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2 n^2}{me^2} = a_0 n^2$

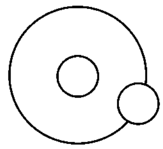
↑ ボーア半径、5.29×10^{-11}=0.529Å

とびとびの量子条件←→電子は波

	電子	光
粒子性		光電効果
波動性	ドブロイ波	回折、干渉

$2\pi r = n\lambda$　　　（5）

$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$　　　（6）（**ドブロイの式**・通常の粒子も波動性を持つことを示す。mが大きければほぼ無視できる）



(6)を(5)へ代入して

$l = \frac{h}{2\pi}n$　　前頁の（☆）と同じ

不確定性原理

電子(9.109×10^{-28})のように質量が小さい粒子では位置と運動量を度維持に正確に測定できない。

$\Delta x\Delta p \geq$ **h**

Δx（位置の不確定さ（ゆらぎ））とΔp（運動量の不確定さ）の積には０でない下限があることを示している。

不確定性原理があるため新しい運動方程式を用いる必要がある。

古典的な電子のエネルギー

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

定常波　$\psi = \phi(r)\exp(-i\omega t)$　　　（←波動関数）

振幅が満たすべき波動方程式

$\Delta\phi(r) + k^2\phi(r) = 0\ (k = \frac{2\pi}{r})$

波動方程式から得られる関係　　$p^2 = -\hbar^2\Delta\ (\hbar = \frac{h}{2e})$

波動関数Ψの解釈
ΨとΨ*の積、Ψ*Ψdxdydz＝|Ψ|²dv　はある特定の場所に粒子を見出す確率に結び付けられる。

水素原子の中の電子エネルギー　　　　　　　　　　　　　$\left(\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$\downarrow$ 両辺に波動関数を作用

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\phi(r) = E\phi(r)$$

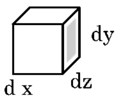
$$\hat{H}\phi = E\phi$$

ハミルトン演算子（ポテンシャルエネルギーのもとで運動する、一粒子の全エネルギーに対応する）

こういうのを時間に依存しないシュレディンガー方程式という⇒微視的粒子の振る舞いを説明

（例：回折の実験）

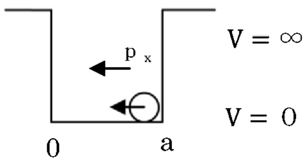
強度＝振幅 ^{2}＝粒子を見出す確率＝｜$\phi(r)$｜^{2}



の中に粒子を見出す確率　$\iiint |\phi| dxdydz = 1$

（粒子は全空間のどこかには必ず見出されなければならないから）

一次元の箱の中の粒子



$$\frac{p_x^2}{2m} + V$$

箱の中のポテンシャルエネルギーは箱の外部（$x \leqq 0$,　$x \geqq a$）では無限大、箱の内部では（$0 \leqq x \leqq a$）V=0 とする。

このとき波動方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right]\phi = E\phi$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\phi = 0$$

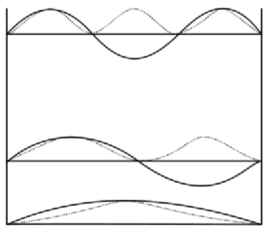
一般解は　$\varphi = c_1\, exp\left(i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) + c_2\, exp\left(-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right)$で与えられる(プリント参考)

$$\varphi = \beta \sin\frac{n\pi x}{a}$$

$\downarrow$ 規格化

固有関数　$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$　(n=1,2,3…)

固有値　$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2$



n=2, E_2=4E_1

n=1, E_1

箱の中のエネルギー準位と存在確率。
点線は存在確率分布（固有関数の二乗）

２次元では

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2}\right) + V_x + V_y\right]X_{(x)}Y_{(y)} = EX_{(x)}Y_{(y)}$$

$\downarrow$ 変数分離

$$-\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2}{dy^2}Y(y)+\frac{2m}{\hbar^2}V_y=E_y$$

$$-\frac{1}{X(x)}\frac{d^2}{dx^2}X(x)+\frac{2m}{\hbar^2}V_x=E_x$$

$$\phi_{xy}=\sqrt{\frac{2}{a_x}}\sin\frac{n_x\pi}{a_x}x\sqrt{\frac{2}{a_y}}\sin\frac{n_y\pi}{a_y}y$$

$E=\left(\frac{{n_x}^2}{{a_x}^2}+\frac{{n_y}^2}{{a_y}^2}\right)\frac{\hbar^2\pi^2}{2m}$　縮重（縮体）←２つ以上の異なった物理的状態が同じエネルギー準位をとること

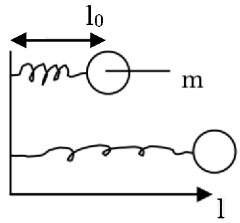
調和振動子

粒子が x 軸に沿って復元力−kx を受けて、すなわち、ポテンシャルエネルギー$V=\frac{1}{2}kx^2$の元で往復運動しているとき、その粒子を調和振動子という。

$$V(x)=\frac{k}{2}(l-l_0)^2 \quad l-l_0=x$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\phi=E\phi$$



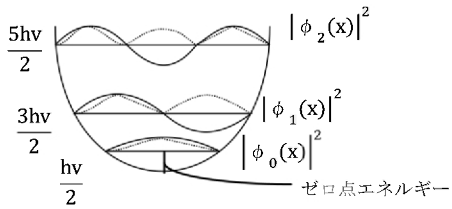
k=mω より

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi+\left[E-\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^2\right]\phi=E\phi \qquad (7)$$

（７）式を満足する波動関数及び対応するエネルギーは

$$\begin{cases} E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu \quad (n=0,1,2\ldots) \\ \phi_n=\left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\frac{1}{n!2^n}\right)^{\frac{1}{2}}e^{\left(\frac{-\beta x^2}{2}\right)}H_n(\sqrt{\beta}x) \end{cases}$$

となる$(\beta=\frac{m\nu}{\hbar})$　　H_nはエルミート関数



点線は$|\phi_n(x)|^2$（存在確率）を示している。

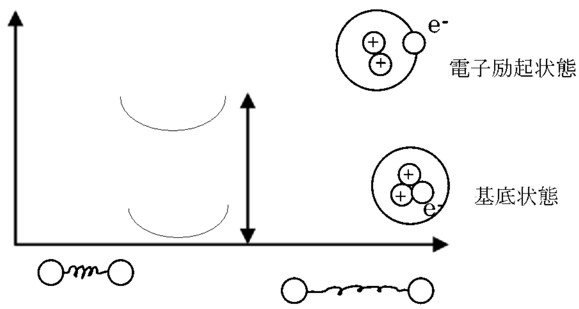
２原子分子の振動子

$$m_1: \frac{d^2x_1}{dt^2}=k(x_2-x_1-l_0)$$

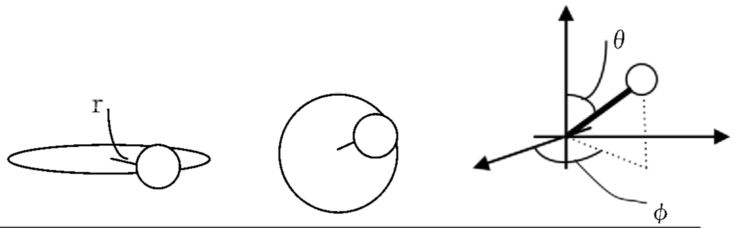
$$m_2: \frac{d^2x_2}{dt^2}=-k(x_2-x_1-l_0)$$

$$\frac{d^2}{dt^2}(x_2-x_1)=-k(x_2-x_1-l_0)\left(\frac{1}{m_2}+\frac{1}{m_1}\right)$$

$$\underbrace{\left(\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\right)}_{\mu=\text{換算質量}}\frac{d^2x}{dt^2}+kx=0$$

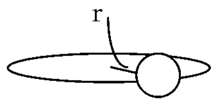


今後の展望



r	一定	一定	可変
θ	なし	可変	可変
ϕ	可変	可変	可変

環状の粒子



$E = \frac{p^2}{2m} + V$　（ただし、ここでは v(ポテンシャルエネルギー)=0)

$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ より

$E = \frac{l^2}{2mr^2}$ と変形でき　（８）

$l=n\hbar$　(∵（５）、（６）)　（９）

（８）（９）式より

$$E = \frac{n^2\hbar^2}{2mr^2}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2}\right]$$

これを r，θ，ϕ で表現すると、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d}{dr} + \frac{1}{r^2}\frac{d^2}{d\varphi^2}\right]$$

ここで

$$\hat{H}\Phi(\varphi) = E\Phi(\varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \times \frac{d^2}{d\varphi^2}\Phi(\varphi) = E\Phi(\varphi)$$

$$\frac{d^2}{d\varphi^2}\Phi(\varphi) = -n^2\Phi(\varphi)$$

$\Phi(\varphi) = C\exp(\alpha, \varphi)$　（αは虚数)

$$\alpha^2\Phi(\varphi) = -n^2\Phi(\varphi)$$

$$\Phi(\varphi) = Ce^{(in\varphi)}$$

規格化してＣの値を求める　←こういう感じの がテストに出る

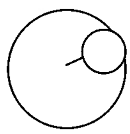
$$\int_0^{2\pi}\left|\Phi(\varphi)\right|^2 d\varphi = \int_0^{2\pi}\Phi(\varphi)^*\,\Phi(\varphi)d\varphi$$
$$= C^2\int_0^{2\pi} e^{(-in\varphi)}e^{(in\varphi)}\,d\varphi$$

$= 1$（規格化の条件）

上を解いて

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{(in\varphi)}$$

球面上の粒子



$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}\right] + V$　(v=0)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)+\frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{d^2}{d\varphi^2}\right)\right]$$

$$\hat{H}Y(\theta,\varphi) = EY(\theta,\varphi)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{d^2}{d\varphi^2}\right]Y(\theta,\varphi) = EY(\theta,\varphi)$$ ← r は一定なので微分すると消える

エネルギー　$\frac{p^2}{2m} = \frac{L^2}{2mr^2}$

軌道角運動量演算子

$$\frac{L^2}{2mr^2}Y(\theta,\varphi) = EY(\theta,\varphi)$$

角運動量の大きさは$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}Y(\theta,\varphi) = EY(\theta,\varphi)$$

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

この方程式の解は以下の形で書ける

$$Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}(\Theta(\theta)\Phi(\varphi))\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{d^2}{d\varphi^2}(\Theta(\theta)\Phi(\varphi)) = -\frac{2mr^2}{\hbar^2}E(\Theta(\theta)\Phi(\varphi))$$

α

両辺を$\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$で割り、$\sin\theta$をかけると

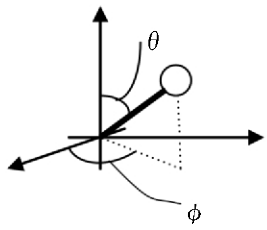
$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{1}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}+\alpha\sin^2\theta = \frac{-1}{\Phi(\varphi)}\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -n^2$$

$Y_{l,m}(\theta,\phi)$

ここで、関数Θは二つの量子数に依存する。第一の量子数はｍ１で、第二の量子数は方位量子数と知られる１である。また、｜ｍ｜≦１が成り立つ。

方位量子数（ｌ）	磁気量子数（ｍ）	
0	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{z}{r}$ ←Pz 軌道
1	±１	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\exp(\pm i\varphi)$ $\Rightarrow\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\varphi = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{x}{r}$ $\Rightarrow\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\theta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{y}{r}$

水素類似原子



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}\right)+V$$

$\sin\theta\frac{d}{d\theta}$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)+\frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{d^2}{d\varphi^2}\right)\right\}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r}$$

$-\frac{\ell^2}{\hbar^2}$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)-\frac{l^2}{r^2\hbar^2}\right\}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r}$$

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

ここで変数分離系にして

$\phi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$　←変数 r 、Θ、Φのみの関数である３つの関数の積で表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)\Theta\Phi + R(r)\frac{l^2\Theta\Phi}{2mr^2}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r}R\Theta\Phi = ER\Theta\Phi$$

$R\Theta\Phi \approx -\frac{\hbar^2}{2m}$

$$\frac{r^2}{R}\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2r}{R}\frac{\partial R}{\partial r}+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r}\right)=\frac{l^2\Theta\Phi}{\hbar^2\Theta\Phi}=\alpha$$

＼r に関わる式

Laguerre の陪多項式

$$= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{d^2}{d\varphi^2}\right]\Theta\Phi = \hbar^2\alpha\Theta\Phi$$

$$\frac{\mathrm{Sin}\,\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\alpha\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=m^2$$

$$E_n = \frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2} = -\varepsilon_H\frac{Z^2}{n^2}$$

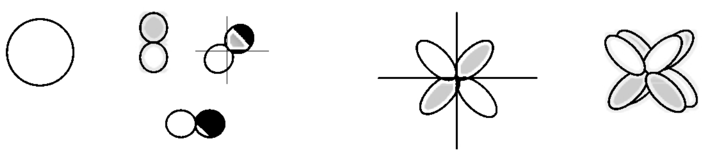
n=4　$-\frac{\varepsilon_H z^2}{16}$　— 4s　≡ 4p　≡ 4d　≡ 4f

n=3　$-\frac{\varepsilon_H z^2}{9}$　— 3s　≡ 3p　≡ 3d

n=2　$-\frac{\varepsilon_H z^2}{4}$　— 2s　≡ 2p

n=1　$-\frac{\varepsilon_H z^2}{1}$　— 1s

方位量子数	l=0	l=-1	l=2	l=3
磁気量子数	m=0	m=-1,0,1	m=-2,-1,0,1,2	m=-3,…,+3



電子の詰め方―電子配置

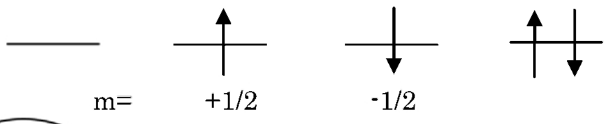
電子スピン

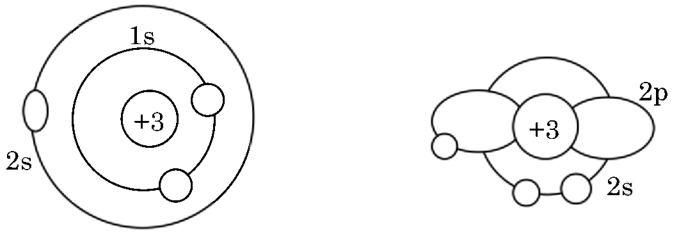
電子は固定点周りの回転運動からもたらされる角運動量（$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$）のほかに自転に由来すると考えられる±1/2 の角運動量を持っている。電子はどうやらスピンしているらしい

電スピン角運動量 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ とあらわせる。

パウリの原理

1s, 2px といった各軌道に、電子は２つまでしか収容されない。２つ収容される場合、互いにスピンの向きが逆でなければいけない。(よって s,p,d,f 軌道に収容できる電子の数はそれぞれ２、６、１０、１４個。)

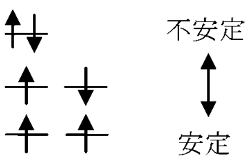




フント則

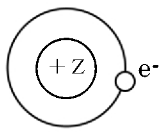
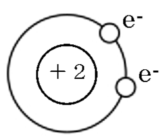
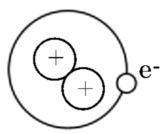
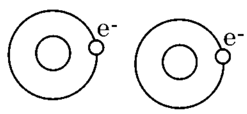
エネルギーの等しいいくつかの軌道（例：2px, 2py, 2pz）に複数電子が入る場合、

できる限り別々の軌道に、なるべくスピンの向きをそろえて入る。



構成原理　　　　電子が埋まるまで、エネルギーの低い方から埋めていく手続きのこと

今後の流れ

水素類似原子	He 原子	H_2^+分子イオン	水素分子
			
電子の運動エネルギー① 核と電子間の相互作用①	電子の運動エネルギー② 核と電子間の相互作用② 電子と電子の相互作用①	電子の運動エネルギー① 核と電子間の相互作用② 核と核①	電子の運動エネルギー② 核と電子間の相互作用④ 電子と電子① 核と核①