

## 基礎現代化学 第二章まとめ

### コメント

最初に言っておくけど・・・全くまとまってません！ごめんなさい！

まとめというか解説として見ていただければいいんじゃないでしょうか；

講義内容すべてをプリントにするのはしんどいので、わかりづらいただろうなーという範囲しか書いてません。

一応増田さんのプリントを基に作っているので他の先生の授業とはズレているかもしれませんが、内容的には同じなので使っていただけるんじゃないかと思います。

あと口調に苛立った人はここでファイルを閉じるべし。そうじゃない人は下へどうぞ。おk？

### \*増田さんを取ってる人へ

ぶっちゃけ試験は簡単だと思います。教務課になんか書いて優3割規定も破つてくれちゃうらしいからみんな優めぞうぜ・・・！

勉強方法としてはプリントを読んで、補足として講義ノートを見て、分んなかったらこのプリントを見て、

章末問題[基本]とかプリントについてる問題を解いて、でいいと思います。

### 最初に：量子力学について

細かく説明していくとややこしくなると思うので、先にざっと量子力学について。

まず、量子力学によってどんな概念が得られたか？と言うと**電子の二重性**（粒子性と波動性）です。

簡単に言うと、通常粒子のように振舞っている物体が、時には（視点を変えると）波動のように振舞うということです。

（この波動性に由来する結合が共有結合です→4章）

もう一つ大切な概念としては **Pauli の原理**があげられます。詳しくは3章でまとめますが、要は一つの原子の中には同じ状態の電子は1個しか存在しないという原理です。電子は取り得る状態を規制されて秩序だった順序に配置されているので、周期律という法則が成り立つのです。

さて、このように化学の基礎理論を形作っている量子力学なのですが、現実には化学的現象は複雑な分子が関与しており量子力学でまともに取り扱うことはほとんどできません。そこで近似理論が出てくるのですね。（原子軌道法、分子軌道法）

んでは2章の内容を見ていきましょう。

### □Bohr 理論

古典論では説明できなかった現象の一つに水素原子のスペクトルの問題があります。水素原子のスペクトルはあらゆる値をまんべんなくとるのではなく、離散的な値しかとりません。これ如何に？

そこで Bohr は水素原子のスペクトルについて説明するに当たり、電子の運動に量子条件を課しました。

つまり電子の角運動量はとびとびの値しか取らないんじゃないの？って話です。式にするとこんな感じ。

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

$n$  は量子数と呼ばれ、1,2,3,...と離散的な値しかとりません。

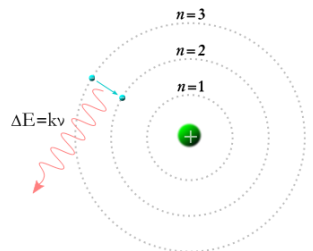
このように定義すると電子が存在できる円軌道は右図のように離散的になりますね。

すると、電子がある軌道から上の軌道に移る（遷移する）時、その分のエネルギーを吸収すると考えることができます。あ、図は逆ですねー

\*  $n = 1$  : 基底状態（エネルギー準位が最も低い状態）

$n = \infty$  : イオン化状態

当然この遷移に必要なエネルギーは離散的になり、水素原子の発光スペクトルが離散的になっていることの説明がつかわけです。



### □de Broglie の物質波動説

が示していることは、粒子が波動性を持つ、ということです。

式で見ると波の状態を表す振動数  $\nu$  と波長  $\lambda$  の間に下の2式が成り立っています。

（このことは電子線の回折の現象により証明される）

$$E = h\nu$$

$$p = h/\lambda$$

$E$  : 粒子のエネルギー       $h$  : プランク定数       $p$  : 運動量(=mv)

\*プランク定数とは

Planck が黒体放射の波長—エネルギー間の関係式（放射公式）を導く際に、**エネルギーが振動数に比例する量子**となるとして導入した比例定数。

プランク定数  $h$  は非常に小さな値ですがここで  $h \rightarrow 0$  とするかしないかが古典力学と量子力学の違いですね。

詳しくは→Heisenberg の不確定性原理

古典力学：物体はある時刻に、ある定まった位置と運動量を持つ。

量子力学：物体のある時刻の、位置  $x$  と運動量  $p$  を両方同時に正確に捉えることはできず、その不確定さを  $\Delta x$ 、 $\Delta p$  とすると  $\Delta x \Delta p \geq h$  ( $\Delta x \Delta v = h/m$ ) が成り立つ。  
(つまり質量  $m$  が非常に小さい場合この不確定さが問題になります。)

## □波動方程式

上で見たように量子力学では不確定さが問題となってくるので古典力学において 観測で得られる値=物理量 と見なしていたものを “ある状態で物理量を観測すれば、こういう値が得られる” と考える必要があります。  
この考えを取り入れたものが、波動関数 (状態関数)  $\Psi$  です。

一般に量子力学で  $\alpha \Psi = a \Psi$  という式は “ $\Psi$  という状態 で物理量  $\alpha$  を測定すれば  $a$  という一定値が得られる” という意味です。  
(線形代数で固有値問題というのができてきましたが、あんな感じですね。ここでは  $a$  が固有値です。)

ではここで粒子のエネルギーについて考えましょう。  
まず、古典力学において、粒子の運動エネルギーと位置エネルギーの和を  $H$  (ハミルトン関数) とすると、全エネルギー  $E$  との間には当然  $H=E$  (観測で得られる値=物理量) の関係が成り立ちます。  
量子力学では状態の概念が重要になってくるので、上式の両辺に状態関数  $\Psi$  をかけた  $H\Psi = E\Psi$  を考えればいい訳ですね。  
この時ハミルトン関数  $H$  は粒子の運動量  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$ 、運動エネルギー  $T$ 、ポテンシャルエネルギー  $V$  によって

$$H = T + V = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

と表されていますがこれは古典力学系の関数なので、量子力学系の演算子に直してあげる必要があります。  
え、なんでって? 難しいからわかんないよ。という訳でここはそうするものだと思ってください。  
さて、そんな置き換えをしてやると

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right\} \Psi = E\Psi$$
$$\left( \hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$$

というように、波動方程式  $H\Psi = E\Psi$  という微分方程式が導かれます。  
更にこの微分方程式を解くことで波動関数  $\Psi$  が求まります。  
ま、この辺の数学的操作についてはあーそうですかー程度で。興味がある人は量子力学の本を参照。

## ・波動関数

では、このようにして求められた波動関数から何がわかるのでしょうか?

### ① 粒子の存在確率

$|\Psi|^2$  は粒子を見いだす確率に比例する。というのが Born の実験から言われていることです。  
(実験より、でいまいちピンとこない人は 波動関数  $\Psi$  → 振幅と考えて  $|\Psi|^2$  → エネルギー (巨視的) = 粒子をどれだけ観測できるか (微視的) と考えると良いと思うよ。)

#### \*規格化

粒子は全領域内に必ず存在するはず。つまり存在確率を全区間で積分すると 1 にならなければいけません。  
(基礎統計とってる人はこんな話でてきたよね?)  
これより

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N |\Psi|^2 dv = 1$$

が満たされるように比例定数  $N$  が定められる必要があります。この  $N$  を規格化定数と言い、上式が成り立っているとき波動関数は規格化されていると言います。  
まあただの数学的操作なのでそれほど深く考えなくていいと思います。

### ② エネルギー

$H\Psi = E\Psi$  より全エネルギー  $E$  が求まることがわかると思います。  
また、このエネルギーの値も量子数  $n$  に依存しており、離散的な値しか取りません。

### ③ 重ね合わせ

波動関数は名前の通り波なので、重ね合わせの原理が成り立ちます。(逆にこれが成り立つから波動と呼ぶのかも?)  
古典力学ではこの重ね合わせがないんですね。この考えは結合を考える際、重要になります。

## □ 水素類似原子 (H, He+, Li2+ など)

これらの原子の電子は右図のように極座標で表せます。

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

このように置いてやると、

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad r: \text{動径} \quad \theta, \phi: \text{偏角}$$

と波動方程式が求まるのです。え、急すぎる？だってここ難しいんだもん。という訳で興味のある人は分厚い本を開いてね。それよりもいきなり  $n, l, m$  とは何ぞや！？という話ですが、これは省略した数学的な操作の中で出てくる値で量子数と呼ばれます。(3次元の系だから量子数が3つです)

$n$  (主量子数) : 1, 2, ...  
 $l$  (方位量子数) : 0, 1, ...  $n-1$   
 $m$  (磁気量子数) :  $-l, -l+1, \dots, l-1, l$

$l, m$  のとり得る値は  $n$  によって決まり、その組み合わせは  $n^2$  通りあります。

**\* 原子軌道の名前のつけ方**

原子軌道はこの  $n, l, m$  によって分類されます。  
 $l=0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow s$  軌道、 $p$  軌道、 $d$  軌道、 $f$  軌道、 $\dots$   
 これと  $n$  の値で  $1s$  軌道などと表します。

(原子軌道の名前ではありませんが、 $n=1, 2, 3, \dots \rightarrow K$  殻、 $L$  殻、 $M$  殻、 $\dots$ です)

では水素類似原子の波動関数の意味合いを考えましょう。

① 電子の存在確率

原子核から半径  $r \sim r+dr$  の間に電子を見いだす確率  $Dn, l(r)$  (動径分布関数) は、原子軌道  $\Psi$  の二乗を偏角  $\theta, \phi$  で積分してやることで以下のように表せます。

$$D(r) = r^2 R^2_{n,l}$$

具体的な式はプリント参照。覚えておくべきことは  $n, l$  の値の変化によって動径分布関数がどう変化するかですね。

$l$  が同じ軌道 :  $n \rightarrow$  大で  $D(r) \rightarrow$  大  
 $n$  が同じ軌道 :  $l \rightarrow$  大で  $D(r) \rightarrow$  小

② 電子のエネルギー

微分方程式を解くと下のようエネルギー  $E$  が求まります。

$$E = -\frac{me^4 Z^2}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{e^2 Z^2}{2a_0 n^2}$$

上の式からわかるようにエネルギーは  $n$  によってしか決まりません。  
 つまり  $n$  が同じなら  $l, m$  が違っていてもエネルギー値は同じになるのです。この時、エネルギーは  $(n^2)$  重に縮重していると言います。  
 ちなみに  $Z=1, n=1$  で基底状態の水素のエネルギー (-13.60eV) が求まりますが、何故負の値なのかと言うと、電子が原子に束縛されているからですね。

次は一般原子について考えますが、3章の内容だし疲れたので次回ということで！次回って、もう19日なんですけど！笑

\*原子軌道の形がよく分らない！という人は図書館で“コンピューターグラフィックスによる物理化学の理解”を借りれば良いと思うよ！あと他にも原子軌道でググればいろいろでてくんじゃないかな？