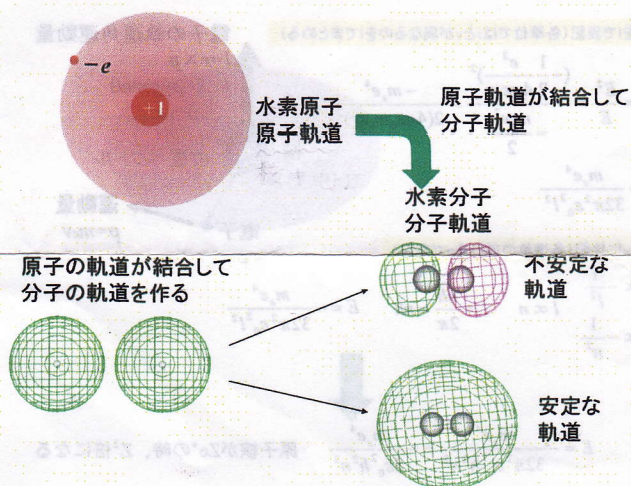


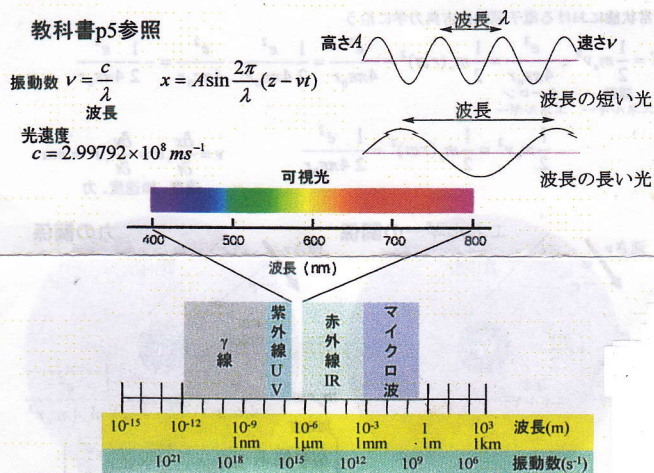
構造化学

理科一類 第2学期 金曜日 4限
科目番号20972
12号館1225

東京大学生産技術研究所
石井 和之



教科書p5参照



黒体輻射

18世紀末 ドイツ重工業—鉄鋼産業
溶鉱炉の温度の測定→重要
光の周波数の分布 (光のスペクトル分布と云う) から調べる研究が強く望まれた
温度が高くなると、赤外線 → 赤 → 白 → 青

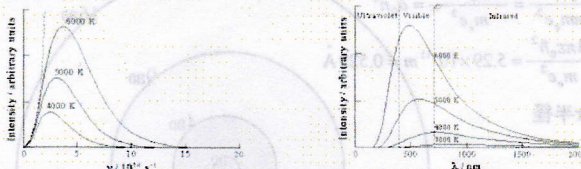


図1 黒体輻射強度のスペクトル (波数)

図2 黒体輻射強度のスペクトル (波長)

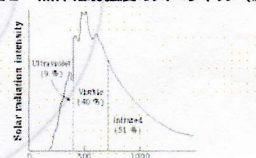
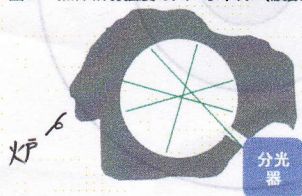


図3 太陽光のスペクトル→約6000度

参考図書の例

化学の基礎77講
(東京大学教養学部化学部会編)
アトキンス 物理化学
量子化学 (原田義也/著)

授業の進め方

1. 量子論の必要性
 - ・原子の発光スペクトル
 - ・電子の粒子性と波動性
2. 量子論の基礎
 - ・Schrödinger方程式
 - ・1次元箱中の電子
 - ・2原子分子の振動
3. 原子の構造と性質
 - ・水素原子
 - ・Pauliの排他原理
 - ・多電子原子
4. 化学結合と分子
 - ・水素分子イオン
 - ・等核、異核2原子分子

授業

出欠、小テスト、宿題

評価

試験

黒体輻射の古典論の仮定

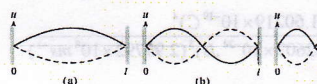
エネルギー等分配則: 1自由度あたり

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.3806503 \times 10^{-23} JK^{-1}$$

$\frac{k_B T}{2}$

k_B : ボルツマン定数
 R : 気体定数
 N_A : アボガドロ数

偏光の種類2
電場・磁場の振動2



長さlの立方体の空洞に閉じ込められた輻射
→定在波

$$n\lambda_n = 2l, \lambda_n = \frac{c}{\nu_n}$$

$$n = \frac{2l\nu_n}{c}$$

$$dn = \left(\frac{2l}{c}\right) d\nu$$

一次元の定在波条件

$$4 \left(\frac{k_B T}{2} \right) \left(\frac{dn}{l^3} \right) = \left(\frac{8\pi k_B T}{c^3} \right) \nu^2 d\nu$$

体積 l^3 で割る
→ 単位体積当り

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{1}{8} \int_0^\infty 4\pi n^2 dn$$

3次元へ
1/8=+の部分だけで1/2→x,y,zで3乗

レーリー-ジーンズの式
エネルギー ν 増大に従い
大きくなっていく

プランクの法則

振動数 n の振動子が吸収・発散できるエネルギーは $h\nu$ の整数倍に限られる(量子仮説)。
 $nh\nu$ のエネルギーを持つ励起状態の個数 N_n はボルツマン則により以下の式で与えられる。

$$\frac{N_n}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_n - E_0}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right)$$

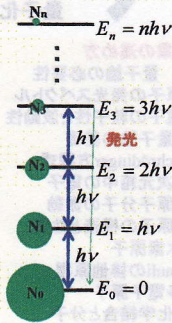
ボルツマン定数 $k_B = 1.3806503 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

プランク定数 $h = 6.62606876 \times 10^{-34} \text{ Js}$

そのため、全ての個数の総和 Z は

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right) = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad 0 < x < 1 \text{ の時}$$



$nh\nu$ のエネルギーを持つ励起状態の確率は、

$$P_n = \frac{\exp(-nh\nu/k_B T)}{Z}$$

電磁波エネルギーは

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{nh\nu \exp(-nh\nu/k_B T)}{Z} = \frac{h\nu}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n \exp(-nh\nu/k_B T)$$

$$= h\nu(1 - \exp(-h\nu/k_B T)) \frac{\exp(-h\nu/k_B T)}{[1 - \exp(-h\nu/k_B T)]^2} = \frac{h\nu \exp(-h\nu/k_B T)}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)}$$

$$= \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}$$

定在波の条件
 $\left(\frac{4\pi^2 \nu^2}{c^3}\right) d\nu$

偏光の種類2
 体積 l^3 で割る

$$\frac{8\pi h}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \nu^3 d\nu$$

$$\sum_{x=0}^{\infty} x \exp(-xy) = -\frac{d}{dy} \sum_{x=0}^{\infty} \exp(-xy) = -\frac{d}{dy} \left(\frac{1}{1 - \exp(-y)} \right) = \frac{\exp(-y)}{[1 - \exp(-y)]^2}$$

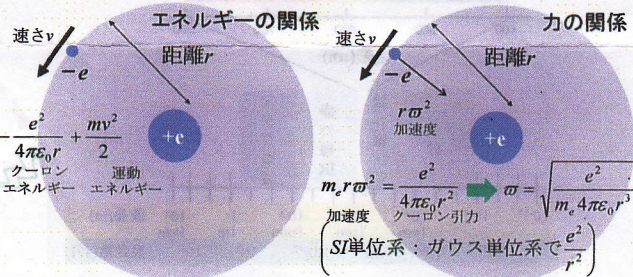
定常状態における電子運動は古典力学に沿う

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2} m_e (r\omega)^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} m_e (r\omega)^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$v = \frac{\partial x}{\partial t}, a = \frac{\partial v}{\partial t}, F = ma$$

速度、加速度、力



r, v を l で表記(各単位では r と v が異なるのを l でまとめる)

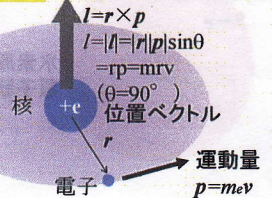
$$E = \frac{E^2}{E} = \frac{\left(-\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)^2}{-\frac{m_e v^2}{2}} = \frac{-m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0 m_e r v)^2} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 l^2}$$

l は n に比例(各単位の違いを n で表記)

$$E \propto -\frac{1}{l^2}, \quad l \propto n, \quad l = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar, \quad E = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 l^2}$$

$$E = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad \text{原子核が } Ze^+ \text{ の時、} Z^2 \text{ 倍になる}$$

電子の軌道角運動量



R(リュドベリ定数)を決めてみましょう

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{Rhc}{n^2}$$

$$R = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 c}$$

$$J = m^2 \text{ kgs}^{-2}$$

$$= \frac{(9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.60219 \times 10^{-19} \text{ C})^4}{8 \times (8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1})^2 \times (6.62607 \times 10^{-34} \text{ Js})^3 (2.99792 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})}$$

$$= 1.0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$R = 1.09678 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad \text{観測値と良く一致} \rightarrow \text{理論正しい}$$

$$\begin{aligned} E_4 &= -Rhc/16 \\ E_3 &= -Rhc/9 \\ E_2 &= -Rhc/4 \end{aligned}$$

$$E_1 = -Rhc$$

r を決めてみましょう

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

$$r_n = \frac{\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{m_e e^2} = a_0 n^2$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$$

Bohr半径

