＋＋土壇場の構造化学Ver．3＋＋　　しけたい：たいぞう

　試験範囲のプリントを作ったものの、教科書読めと丸投げするのもよくないと思ったので、結局シケプリを作りました。手持ちの授業ノートを参考にしながら一通り復習してみます。清水明大先生の量子論の立場からすると粗くて粗くて見てられないような説明だと思いますが、時間の制約上許してください。というか授業こんなもんです。テキストと合わせて読んでください。

　あと、最後の方に章末問題について載せてあるので見てみてください。

第１章：黒体輻射と電磁波

　この章では主に黒体輻射についての話でした。電磁波の詳しい性質については電磁気学に任せて、歴史的にどのように考えられてきたのかを紹介します。

> ★黒体とは？
> ……すべての色を完全に吸収することのできる理想的な物体こと。また黒体は、逆に、すべての波長の電磁波を輻射する。ただし輻射する電磁波の強度分布は一定ではなく、黒体の温度に依存する。例えば電熱線に電流を流した時、色が　赤黒→赤→黄色→青（赤過ぎたくらいで電熱線切れるけど・・・）のように温度によって変化するのは黒体輻射の強度分布が温度依存している例である。

　輻射する光の強度分布を当時の**古典論**を用いて理解しようとしたレイリーとジーンズは次の式を導き出した(1・2)

$$\text{電磁波の強度} = \left(\frac{8\pi k t}{c^3}\right)v^2$$

　ここでνは振動数、ｋはボルツマン定数、Tは黒体の絶対温度、cは光速である。

　しかし、**この式は振動数の小さな領域のみでしか観測結果を上手く再現できなかった**（ν→∞なら強度→∞はおかしいですよね！）

　一方プランクは振動数νの電磁波のエネルギーの最小単位が振動数に比例するという仮説を立てた。（電磁波のエネルギーの最小単位はhνに比例するってやつですね。）これを用いると、黒体の電磁波の放射を上手く説明できる以下の式を導くことができた。（1・4）

$$\text{電磁波の強度} = \left(\frac{8\pi h v^3}{c^3}\right)\left\{\exp\left(\frac{hv}{kT}\right)-1\right\}^{-1}$$

これなら計算値が観測値と近い値が出ることが分かっている。

第２章：光電効果とコンプトン効果

★光電効果とは？
……ある一定以上の振動数の電磁波を金属板にあててやると電子（反跳電子）が飛びだしてイオン化する。振動数が足らない場合、いくら光の強さを強くしてもむだ。

仕組みに関してはとても簡単なので、図2・1の説明ぐらいを付け加えておきます。

①ある振動数νの光を小窓からいれてやる。

②金属板から何やら怪しげな反跳電子が飛び出してくる

③反跳電子はかけられた電場に従って運動する。

ここで、反跳電子の運動エネルギー ε_{kin} は $\varepsilon_{kin}=h\nu-W$ としてあらわされる。ここでWは金属板固有の値で、仕事関数という。イオン化エネルギーが大きい物質の方がこの値が大きい（＝電子を強く原子核の周りにひきつけている）

case1　電極間の電位差が ε_{kin} より大きいとき

電子はいくら頑張っても電場に押し返されるので電流は流れない

case2　電極間の電位差が ε_{kin} より小さい時

一部の電子が電場の壁を突破して電極にたどりつくため、電流が流れる

さまざまな振動数νに関して、可変抵抗で電場を調節してギリギリ電流が流れない電位差（Iとおく）を観測する。観測を行うと、教科書の図2・2のようなグラフになる。（このとき $\varepsilon_{kin}=I$ となっているため、縦軸が飛び出す電子のエネルギーになっている。）

仕事関数Wの値は金属の種類によって変化するため、金属を変えると別の比例関係ができる。

★コンプトン効果とは？
……X線など、エネルギーの大きな光子を金属板に飛ばすと、反跳電子と散乱し、波長が若干伸びてエネルギーが下がった散乱X線が観測される。X線の散乱角をθ、散乱後の波長をλ'、電子の質量を m_e とすると、次の関係式が成り立つ（2・7）

$$\lambda'-\lambda=2\left(\frac{h}{m_e c}\right)\sin^2\frac{\theta}{2}$$

＜考え方・求め方＞（問題2・2）

当てる電磁波のエネルギーが大きいので、特殊相対性理論の範囲で考える必要がある。粒子のもつエネルギーは、 $E=(m^2c^4+p^2c^2)^{\frac{1}{2}}$ で与えられる。（つまり、静止質量はかの有名な $E=mc^2$ になっている。）光子は振動数に応じたエネルギー $h\nu$ と運動量 $\frac{h\nu}{c}$ を持つ。ということから運動量保存則・エネルギー保存則の式を立てて上手く式変形を行うと、上の2・7式が出てくる。結構大変。出ないことを祈る。

第３章：原子スペクトルとリッツの結合則

　水素原子に高電圧をかけると、発光します。水素ガスを放電することによって、電子が励起され、再び元の準位に戻るときに、その準位のエネルギー差分のエネルギーの光を出す。その光の波長について分析してみたのがバルマーである。原子スペクトルの数字をずーっと見続けたらこんな定式化ができた。

$$\frac{\lambda}{365}=\frac{n^2}{n^2-4}$$

この人、なんとなくλを365で割ってるところがスゴイ。。。実は後で365よりも364.56の方が実験結果を上手く表すことがわかったらしい。

★リッツの結合則とは？
……バルマーが考え出した可視光の領域で水素原子から出る電磁波の波長を言い当てていた。さらにライマン・パッシェンらは紫外・赤外領域の光に関しても同様の定式化を行ったが、それらをより一般的に記述する式として、リュードベリとリッツは、波長の逆数である波数 $\tilde{v}$ を用い、

$$\tilde{v}=\frac{1}{\lambda}=R_\infty\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

と表した。（ R_∞ はリュードベリ定数）

　各系列とは次のような関係がある。
　覚える必要があるかは謎。多分バルマーがn'=2以外覚えなくていい気がするのだが。

系列名	電磁波の領域	n'	n
ライマン	紫外線	1	２，３，４…
バルマー	可視光線	2	３，４，５…
パッシェン	近紫外線	3	４，５，６…
ブラケット	赤外線	4	５，６，７…

ただ、この段階では単なる経験的な式でしかない。

第４章：原子の模型とボーアの理論

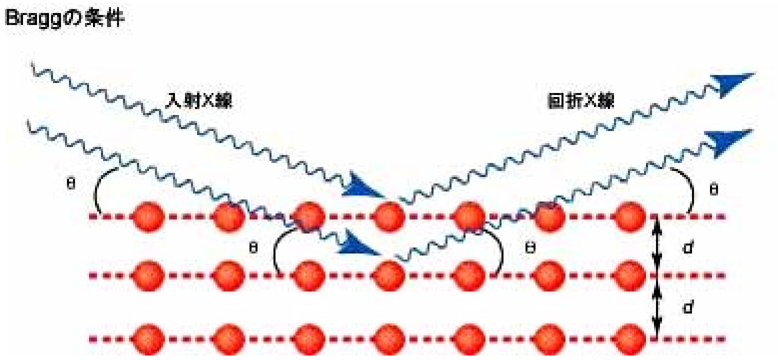
　電子は真空管の放電等で観測されれていた。原子は正の電荷と負の電荷が電気的に結びついているものではないかと考えられた。では実際原子核がどのくらいのサイズなのかを調べる実験がラザフォードの実験である。ラザフォードは、金箔にラジウムから発せられるアルファ粒子を当てて、一部大きく散乱されることを確認した。金箔が1000原子層だとして、 10^5 個アルファ粒子を入射すると、約1個だけ大きく散乱される。もし1原子層の場合だと、その跳ね返される確率が1000分の1になるとして、跳ね返されるアルファ粒子の割合が、原子断面積の割合に比例するとすると、

$$\text{断面積の比} = \frac{(\text{原子核の半径})^2}{(\text{原子の半径})^2} = \frac{1}{10^8}$$

$$\therefore \text{半径の比} = \frac{1}{10^4}$$

として求めた。実際は求めた結果に少しずれがあったらしい。。

で、実際に原子核のサイズを測るのに必要な原子の大きさを測るのに、金箔にＸ線を当てて回折させる実験がある。Ｘ線が回折するとき、行路差があるので、干渉を起こして輪ができる。それをデバイ・シューラー環という。その輪のでき方によって格子の幅ｄがわかります。



といった感じです。粉末を使ったりするため、結晶はさまざまな方向を向いているので回折光が当たるところが輪になります。

★長岡半太郎の土星モデル

日本の物理学者、長岡半太郎は原子核の周りを電子が円運動している土星モデルを提唱した。しかし、古典論を考えると、電子が円運動をしているということは電磁波を放出しているということを意味するので、エネルギーを失ってそのうち原子核に衝突してしまうのではないかという結論に至ってしまう。

★ボーアの仮説

なぜ原子核に電子が衝突しないかを、同じく電子が原子核の周りを円運動していると考えたボーアは、古典論を用いて求めた角運動量を量子化することによって説明しようとした（教科書 P34~35）。原子の角運動量の最小単位が h/2π（＝ħ)（←ｈバーがうまく表現できませんでした。。）であるとして、角運動量の式 $m_e v r = \left(\frac{h}{2\pi}\right) n$ を導き、クーロン力＝遠心力の式に代入して軌道半径を求めた。

求めたｒの式に、ｎ＝１を代入してボーア半径=原子核の最小半径=それ以上内側に電子が入れない半径を求めた。（実際には違います。）

次に、電子のエネルギーも量子化しました。エネルギーは教科書の通り、(全エネルギー)＝(運動エネルギー)＋(クーロン力による位置エネルギー)として計算します。その結果を使って、n 番目のエネルギーと n'番目のエネルギーを引き算すると、放出される電磁波のエネルギーになり、その振動数の逆数である波数を求めると、なんとリッツの式と同じ形をしているのです！そこから求めたリュードベリ定数の値は、経験則と理論を結びつける重要な式となりました。

第５章：物質波と電子回折

（電磁）波が運動量・エネルギーを持って粒子のようにふるまうということを説明してきました。逆に質量をもつ物質も波長を持ちます。その波長は、電磁波の時運動量 $p=\frac{h\nu}{c}$ と表せたことを用いて、 $\lambda=\frac{h}{m\nu}$ と表せる。この波長は、電子を加速すればするほど短くなるので、可視光線の限界以上の小さな物体を見ることができます。それが電子顕微鏡です。

波で量子化条件を表すと、電子回転の円の一周分が波長の整数倍の時に強めあうということを利用する。

第６章：シュレディンガーの波動方程式

弦の振動をこまごまと授業で扱いました。テキストとほぼ同じ式をひたすら授業で板書していました。気になる人はテキストを見てください。

偏微分方程式 $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}=\left(\frac{1}{v^2}\right)\left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right)$ は一般的には解けないが、u (x , t) = X(x) T(t) とおいて、変数分離を用いると解くことが可能です。また、今までの量子化条件を用いて式変形を行うと、（テキスト・授業では 1 次元の）シュレディンガー方程式を導けます。

シュレディンガー方程式中の波動関数 Ψ(x)は、粒子の振幅（＝個数）を表す。しかし。一般に Ψ(x)は複素数であるため、実数化するために複素共役をとって、Ψ*(x) Ψ(x)をつくり、実数化して考える（ボルンの考え方）。

また、シュレディンガー方程式を演算子 $\hat{H}$ を用いることでもっと簡単に表せる。そうして固有値・固有関数問題に持ち込む。（(演算子)×(関数)＝(同じ関数の定数倍)　の形）

第７章：水素原子の波動関数

先の章で導いたシュレディンガー方程式を３次元で適用します。∇^2の部分を３次元にするのですが、原子核中心の極座標表示にすると都合がいいため、変形をします。試験に出ないので割愛。

まさか変数分離とか陪多項式を解かせるなんてアドバンストな問題出さないはずなのでそれも割愛。

ルジャンドルの陪関数の性質も授業でやったけど出さないと公言したので割愛。

★量子数について

量子数には主量子数・磁気量子数・方位量子数がある。

・**主量子数**：４章で角運動量を量子化したために出てくる数。主に n であらわす。

・**方位量子数**：ルジャンドル・ラゲールの陪多項式から出てくる。主に ℓ であらわす。

・**磁気量子数**：波動関数が一周すると元の値になる周期的境界条件からでてくる。主に m であらわす。

それぞれ全く自由な整数をとるわけではなく、

ｎ＝１，２，３，４，……

ℓ＝０，１，２，３，……，ｎ－１

　m＝０，±１，±２，±３，……，　±ℓ

といった範囲の値しかとらない。

具体的に原子にあてはめてみると、ｎ、ℓ、ｍは次のような意味がある。

　ｎ：（ｎ＝１から順に）K , L , M・・・殻

　ℓ：（ℓ＝０から順に）s , p , d , f・・・軌道　（ｓ、ｐ、ｄまで覚えればOK）

　ｍ：波動関数の方向（例えばｐ軌道のような方向性のある軌道の場合、向いている向きがx,y,z軸方向の３つがある）

Ｐ７６の波動関数の形は覚えていった方がいいかもしれません。

★波動関数の規格化条件

波動関数の絶対値の二乗（＝複素共役との積）は、電子の存在確率を表す。したがって、全空間で積分をすると、１になる（＝電子が全空間のどこかにいる）

Ｐ７８の下の部分は出そうです。

・・・メモ７・２のように、rとr+dr、θとθ+dθ、φとφ+dφの間に挟まれた体積dvが、

$dv = r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$ と表されるため、後ろに $r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$ がついている。

そうやって求めた動径分布関数の極大値がボーア理論で求めた軌道半径に一致している。

★線形性（ノートより）

ハミルトニアン $\hat{H}$ が独立なパラメータの演算子の和（ $\hat{h}_1 + \hat{h}_2$ ）で表されるとき、各々の演算子と固有関数の関係は、

$$\hat{h}_1 = e_1 \varphi_1 \quad 、 \quad \hat{h}_2 = e_2 \varphi_2$$

と表される。このとき $\hat{H}$ の固有関数Ψは、 $\Psi = \varphi_1 \varphi_2$ で表される。

具体的なシュレディンガー方程式は、

$$\hat{H}\Psi = (\hat{h}_1 + \hat{h}_2)\varphi_1\varphi_2 = \hat{h}_1 \varphi_1 \varphi_2 + \hat{h}_2 \varphi_1 \varphi_2 = \varepsilon_1 \varphi_1 \varphi_2 + \varepsilon_2 \varphi_1 \varphi_2$$

$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = E$ とすると、これは $E\Psi$ と等しくなる。

★遮蔽（ノートより）

水素原子、ヘリウムイオンのような１個の電子の系では、前述の通り主量子数ｎの値が決まれば全エネルギーが分かる。つまり、ｎが決まればℓ、ｍの値にかかわらず軌道エネルギーが等しい。このことを縮退しているという。

しかし、電子は単純な円運動ではなく、動径分布関数からもわかる通り、かなり内側まで電子が存在している。２電子以上になると、内側にいる電子のせいで、軌道の電子と核との間の静電引力が弱められて、不安定化している。そのため、ℓの値が変化すると、全エネルギーが変化する。（ｍは波動関数の方向が変わるだけなので、全エネルギーが変化しないと考えてよい）

第８章：角運動量とゼーマン効果

７章で、１電子系の場合ｍの値が変化しても全エネルギーが変化しないと書きました。しかし電子が原子核のまわりを角運動量を持って運動しているので、小さな磁石のようになっていて原子は磁気モー

メントをもつ。したがって水素原子を磁場中にほうりこむと、mの値によって受ける力の方向が変わるためエネルギーが分裂する。それをゼーマン効果という。

この場合、水素発行のスペクトルが２ｎ－１本に分裂する。

第９章：電子スピンと核スピン

太陽系で地球や太陽が自転しているように、電子や原子核も自転しています。つまり磁気双極子モーメントをもちます。磁気双極子を均一磁場においても方向が変わるだけで全体では力がかかりません。しかし、不均一磁場に置くと、全体として力を受けます（図９・２）。さっきの章でやったよりよってもっとたくさーんに分裂します。

しかし質問しに行くと「かなりアドバンストな内容ですね～一年生に理解させるのは難しいでしょう」と言っていたのでその言葉を信じて割愛。

第10章：ヘリウム原子とイオン化エネルギー

今度は２電子系になります。何が変わるかというと、電子同士の相互作用が加わります。また多体問題になるので一般的には解けません。ということで He＋イオンや、Li^{2+}、Be^{3+}などの水素類似原子を用いて考える。そうすると静電相互作用の大きさは、

$$静電相互作用 = \frac{Z_1 e Z_2 e}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

（ここで Z_1 Z_2 は正負を含んだ価数）

したがって

$$位置エネルギーU = -\frac{Z_1 e Z_2 e}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

と表される。これを使っていろいろ書き変えてやると、（10・８）とかいろいろな式が出てきます。

水素類似原子の場合、Ｚの値は遮蔽の効果も含めてＺ'＝１＋~２＋の間になります。

10・４の図を見ると、水素原子の準位の４倍のところにヘリウムイオンがあります。これは原子核の価数が 4 倍だからです。

そしてヘリウム原子の場合は、 $(Z')^2$ 倍になっています。

第11章：パウリの排他原理とフントの規則

電子はフェルミ粒子であり、フェルミ粒子は、1 つの状態には 1 つの粒子しか入れない。電子スピンには＋1/2 とー 1/2 の二種類があるため、入るときに同じ準位にその２種類が入っていきます。

＋とーの電子を便宜上↑と↓で表す。と図の 11・2 のように電子がたくさんあるときには 1 対を作りながら入っていく（他にも入り方に条件がたくさんあるが割愛（２ｐ軌道の入り方とか））

ヘリウム原子の電子状態の項では、合成軌道角運動量ベクトルとか長ったらしい名前が出てきますが、出さないと明言されているので割愛します。

第12章：水素分子イオンと LCAO 近似

今まで原子核が一つの系を扱ってきました。今度は分子ということで原子核が二つあります。

水素分子の場合、二つの電子がどのようにふるまうかが主に考えるところですが、多体問題のため近似を用いて考えます。LCAO 近似とは、″Liner Combination”と名のつくように、二つの水素原子の波動関数の線形結合だと考えます。波動関数をプラス同士で重ね合うと結合性の軌道（＝電子が原子核の間にあるため、エネルギーが最小の平衡核間距離がある）。要するに位相が重なっている方が結合しやすいってことです。例えば N_2 分子も、σ、π 両方の結合の位相がそろっているものが安定です。また、プラスとマイナスで重ね合うと、間に波動関数がゼロの場所ができ（＝電子が存在しない）、エネルギーが二つの原子が離れるほど安定に向かうため結合できない反結合性軌道がある。

具体的な計算は問 12・1 のようにエネルギー固有値を求めるのですが、P134~P135 のような計算で出てきた共鳴積分とクーロン積分を用いて表せます。

第 13 章以降

授業でも適当にしか扱っていません。sp3 混性軌道とかやりましたが微妙です。（笑）です。

これより前に扱った内容の具体的系での適用です。

＜教科書章末問題について＞

せっかくなのでゆるーく解説してみます。問題数少ない上に、サルでもわかる問題もあるので全部やってみてはいかがでしょうか。一応大切っぽいところは赤字で書いておきます。

問題 1・1

電磁波が太陽の周りをとりまく水素などの物質に吸収されている。可視領域の太陽の吸収線をフラウン・ホーファー線という。（ちなみに地表に届く光は大気の窒素・酸素・水・オゾンなどの物質によってさらに吸収されている。）

問題 1・2　←個人的に出てもおかしくない予感

もうヒントが答えですね。exp(x) ≒ 1 + x もうそれだけ。

問題 2・1

解説がしっかりしているので教科書読めばわかると思います。光電効果は出すと公言しているので、必ずみておいてください。

問題 2・2

興味ある人はシケプリ 2 章の下の方を読んでください。優を取りたい人は一回やっとく価値はあるかも。

問題 3・1

黒体輻射は物質によらない理想形。さまざまな状態が熱平衡の状態で混在しているため連続的スペクトルができる。水素放電管の色はある限られた電子状態だけが遷移して発光を起こしているため、連続的ではない。

問題 3・2

リッツの結合則の式に n'に 4 を代入して波数なので逆数をとれば終わり。なんですかこの問題

ちなみに n は 5 以上です

問題 4・1　←個人的に出てもおかしくない予感

これぐらいなら出題の可能性があります。

しかし問題文で与えられた通りに式変形をすると答えが出ます。

問題 4・2

水素原子の電子は厳密には原子核を中心とする円運動ではなく、原子核と電子の重心の周りの円運動になっています。つまり全運動エネルギーは、原子核の運動エネルギーも考える必要があります。しかし、実際電子の質量は陽子の 1/1800 倍ほど違うのでほとんど無視できます。

計算方法は、r を重心からの原子核・電子までの距離をそれぞれ r_1　r_2 とおいて、重心の条件式からそれぞれの値を求めて終わりです。

問題 5・1

あほすぎる問題です。代入して終了。

多分現実的に目に見える物体はドブロイ波長が短すぎて波として扱えないことが言いたいのかとおもいます。

問題 5・2

電子は負の電荷をもっている粒子であるので、電子回折は原子核近くを通った電子が電気的な力で散乱をしているとも考えられる。結局なんかよくわからない。

問題 6・1

次元式を解きます。S は力(N = kg m s^{-2} :運動方程式からわかると思います)　ρ は密度(kg m^{-1})です

問題 6・2

現実の物理量と対応させるためには複素共役関数をとってかけ合わせる必要がある。そのため波動関数の段階でどちらを用いても現実問題変化はない。慣例でマイナスをつけることになっている。あんまり触れてないから出ないと思う。

問題 7・1

解説する意義を感じないので割愛。というか筆者の技量不足でよく変数分離がわからないため下手なことを書けないのです。

問題 7・2

動径分布関数を微分してください。単なる予想ですがＰ７８の下の部分と合わせて試験に出るかも？！

問題 8・1

ボーアの量子化では角運動量がゼロになることがないが、実際はm＝０の場合は角運動量はゼロであるためそこが違う。

問題 8・2

一番エネルギー差の小さいｎ＝３からｎ＝２への遷移である。ｎ＝３のエネルギーは全部で５本、

ｎ＝２のエネルギーは全部で３本にわかれる。分かれる幅は一定の幅なので、６本にわかれる。

　と言いたいところだが、遷移の選択律があり、ｍはｍかｍ±１に、ℓはℓ±１にしか変われないため、３本にしか分かれない（気がする）。しかしこのことをやるのは１１章なのでなぜここでこんな問題が出ているのかは不明。

問題 9・1

　出ないでしょう。

問題 9・2

^{12}Ｃやｄ（＝^{2}Ｈ）は核スピンが 1/2 にならない。（Ｄは全体で+1、^{12}Ｃは 0 である。そもそも陽子・中性子のスピンが 1/2 なので、質量数が偶数の核種全体におけるスピンは半整数にならない。）

てかさすがに出ないって。

問題 10・1

なぜここにこの問題を配置しているのかが不明すぎる問題。ドブロイ波長を公式に従って求めてください。

問題 10・2

なんかもうふぅーんって感じです。試験に出るか的な意味ではかなりの確率で理解する必要ないです。

問題 11・1

フェルミ粒子は同じ状態を複数の粒子がとれない。ボーズ粒子はとれる。そこが大きな違いです。授業でやってないです。

問題 11・2

出さないと公言しているので割愛。

問題 12・1

出ます。しかし解答がしっかりしているため解説は不要でしょう

問題 12・2

　$\chi_A \chi_B$ を積分したγが重なり積分です。必要な変換は与えてくれるので演算自体はできるかと思います。