

化学

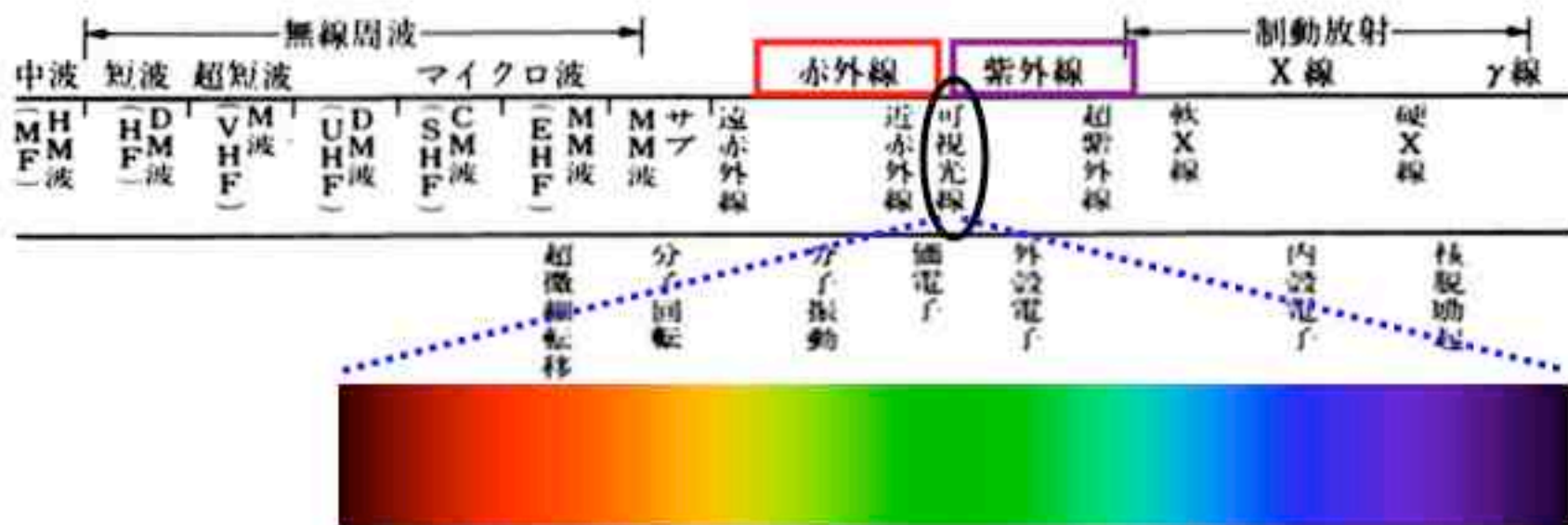
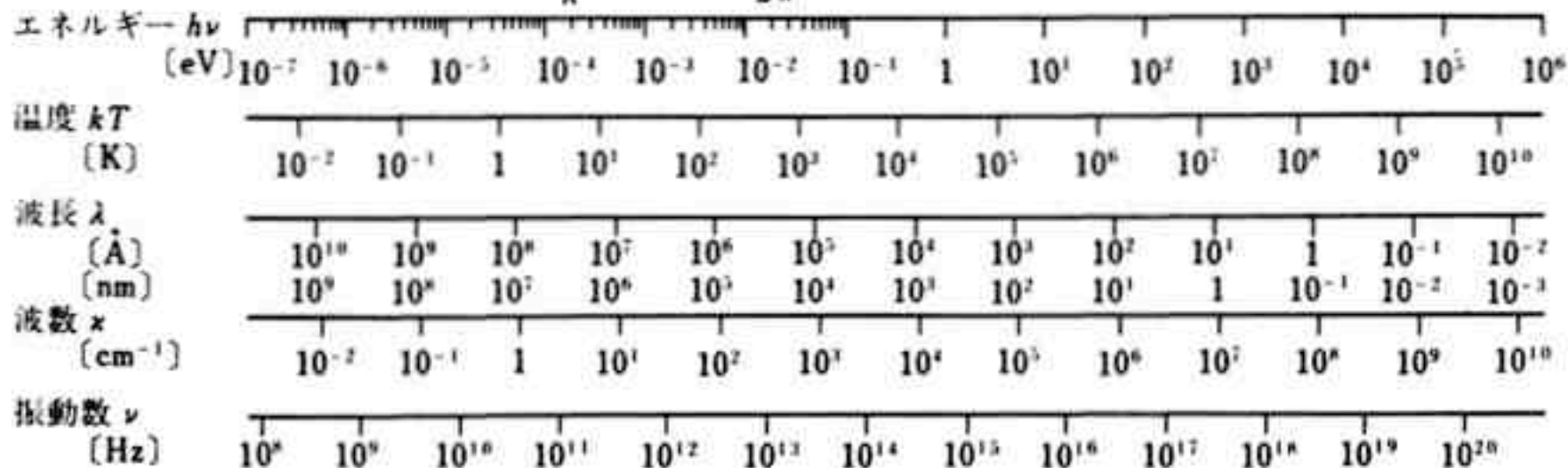
(化学結合論)

平成19年 5月24日

津田 栄

温度、波長、周波数と電磁波の関係

$$E = h\nu = kT = \frac{hc}{\lambda} = h\nu_c, \quad \lambda = \frac{h}{2\pi}$$



あらゆる物質が電磁波を発している。太陽光はすべての電磁波が混ざったもの。

リモコン

～赤外線光電効果の応用～



ちなみに・・・

赤外線は不可視光線。しかし、デジカメには写る



プランクの式とボルツマン分布の関係

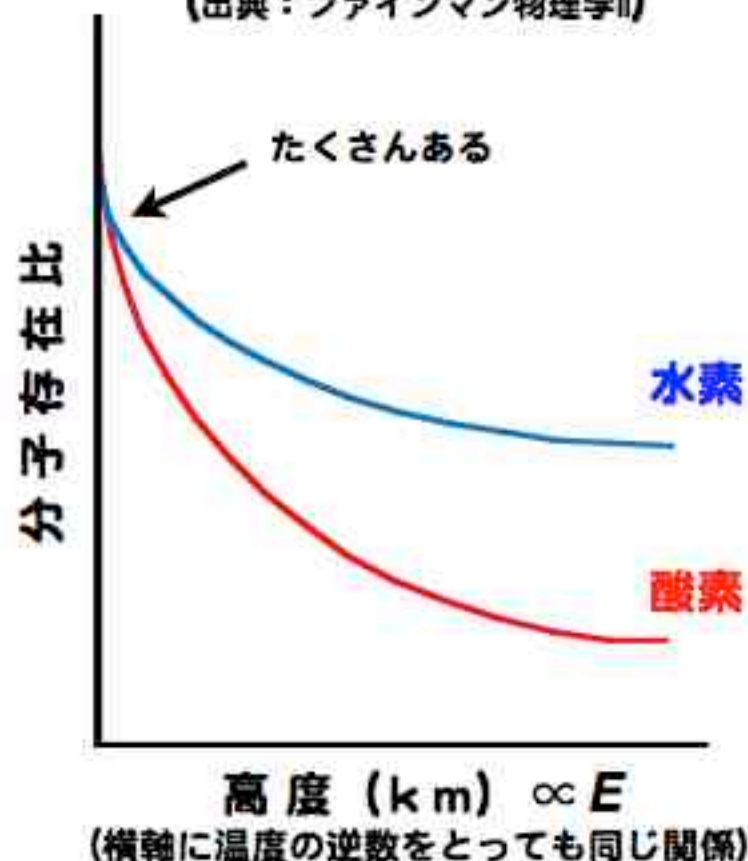
～ボルツマン分布関数～

膨大な数の分子が空間を自由に運動出来る状態にあるとして、その空間の温度が絶対温度 T の平衡状態 (熱平衡) にあるときに、1 個の分子が位置エネルギー $E (= mgh)$ の状態にある確率 (P) を表す関数のこと。

$$P \propto e^{-E/kT}$$

k をボルツマン定数 (1.38×10^{23} J/K) という。

ボルツマン分布を示す例
(出典: ファインマン物理学II)



水素の分子量が酸素の $1/8$ なので、水素分子の位置エネルギーも酸素の $1/8$ になる。故に水素の方が高いところにもよく存在する。

ボルツマン分布は、一様な重力場すなわち地球上にあるさまざまな”状態”の分布をあらわす普遍的な分布関数と言える。

プランクの式が黒体放射スペクトルの実験値に合うということは、エネルギー量子 ($h\nu$) がボルツマン分布則に従うことを意味する (1)

～その説明～

プランクが考えた振動数 ν の電磁波のエネルギー E は $E = nh\nu$ で表される。
 E の平均値 $\langle E \rangle$ は

$$\langle E \rangle = \frac{\sum \{(\text{各状態のエネルギー}) \times (\text{各状態をとる確率})\}}{\sum (\text{各状態をとる確率})}$$

規格化して確率の和を 1 にするための分母

と書ける。ボルツマン分布則をあてはめて書くと、

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}}$$

となる。分母の $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}$ は、初項 1、公比 $e^{-nh\nu/kT}$ の無限等比級数であり

$\frac{e^{h\nu/kT}}{e^{h\nu/kT} - 1}$ に収束する。また、分母 $\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT}$ は

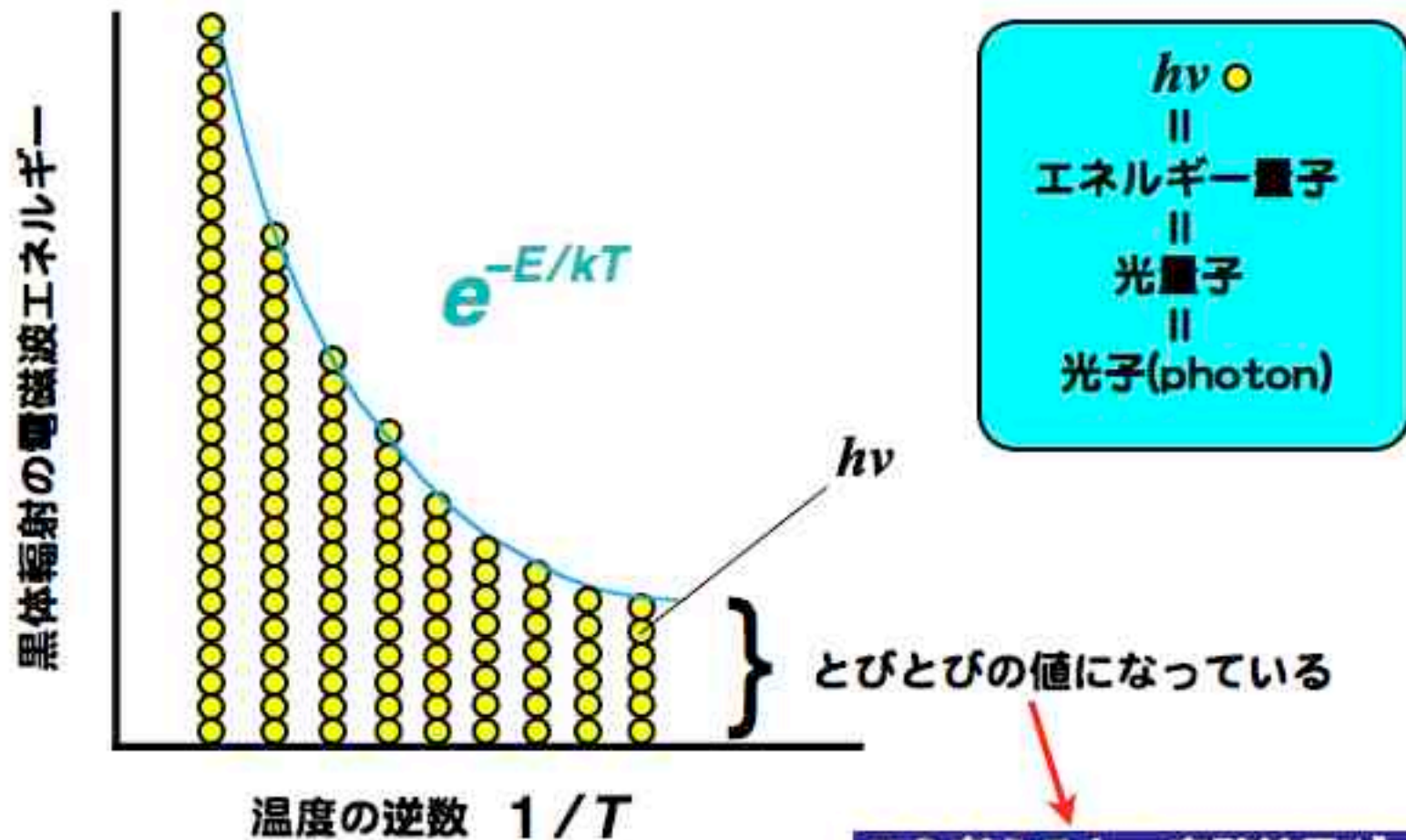
$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT} &= -\frac{d}{d(1/kT)} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} \right) \\ &= -\frac{d}{d(1/kT)} \frac{e^{h\nu/kT}}{e^{h\nu/kT} - 1} \\ &= \frac{h\nu e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \end{aligned}$$

よって、
$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

これに状態の数をかけるとプランクの式が得られる。

プランクの式が黒体放射スペクトルの実験値に合うということは、エネルギー量子 ($h\nu$) がボルツマン分布則に従うことを意味する (2)

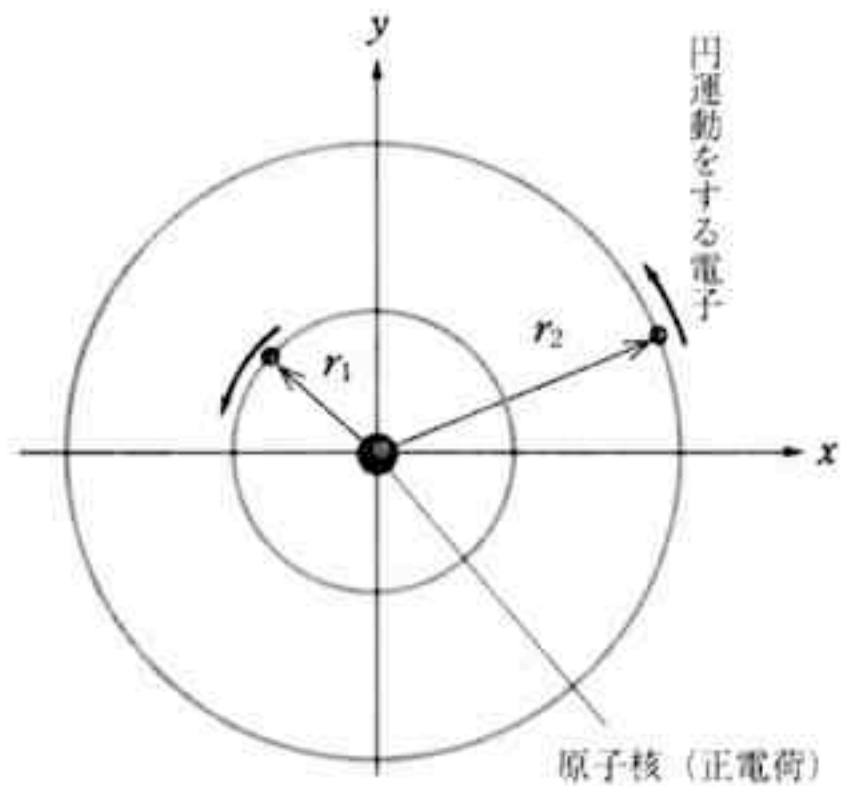
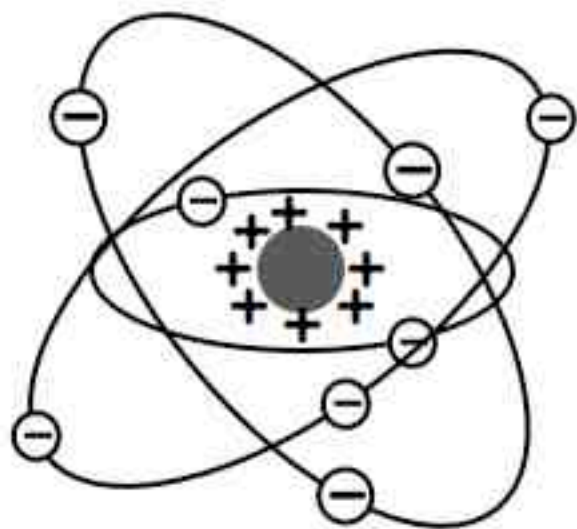
プランクの結論を表す図 ~その2~



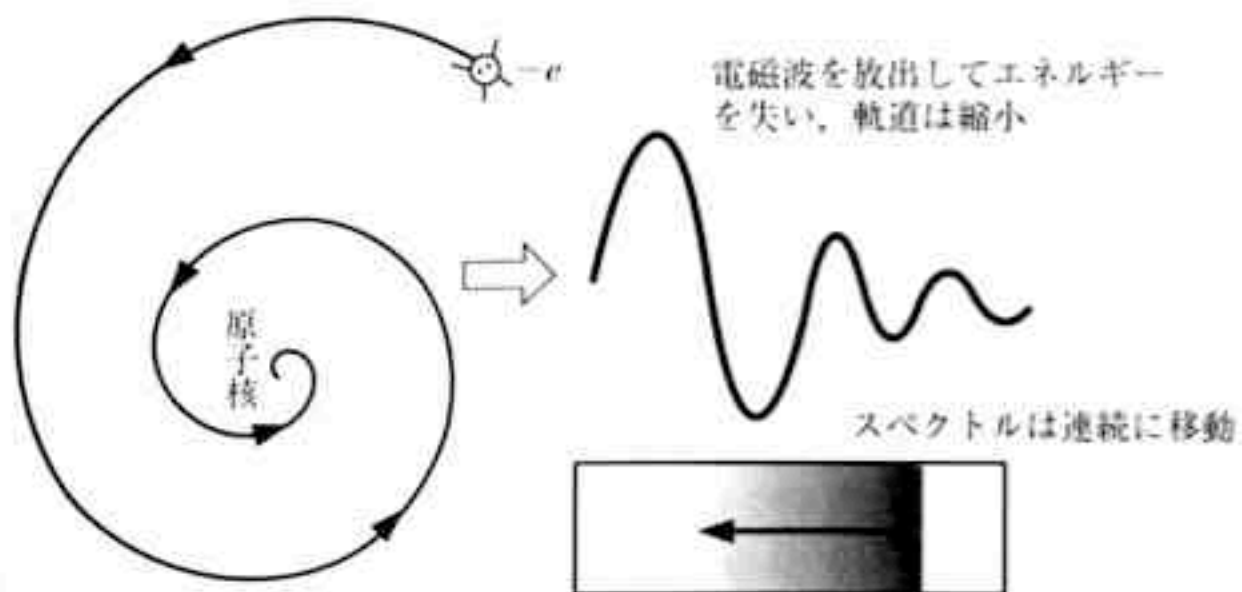
光 (電磁波) は粒子であることが分かった。しかし、今後は「実は粒子ではない。」という話が展開されていく・・・。

こう考えると、実験結果が非常に良く説明される。
by プランク

ラザフォードモデル (1911)



ラザフォード・モデルの問題点



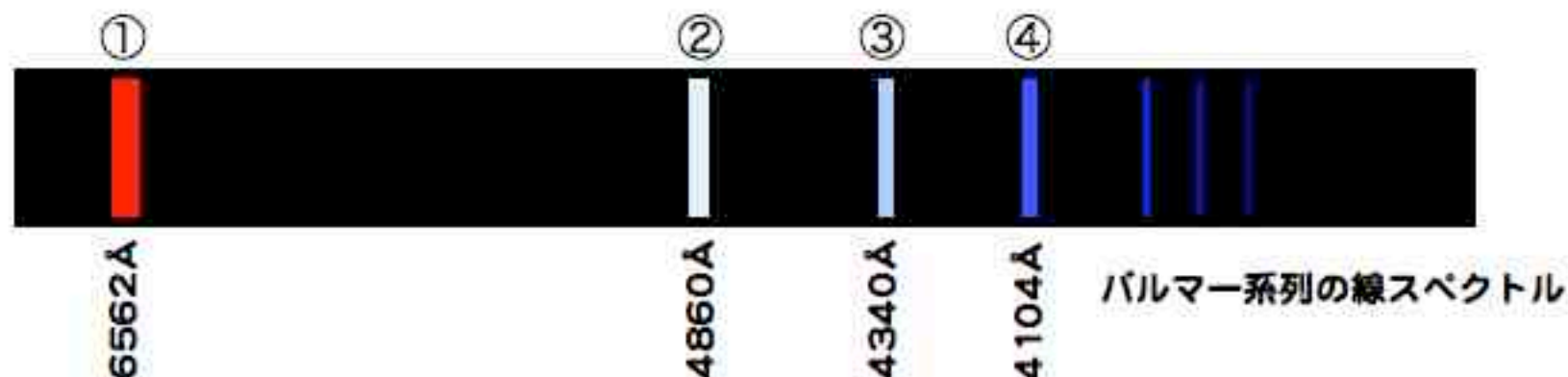
問題点：電磁気学によれば、加速度運動する電荷は電磁波(エネルギー)を放出し続ける。従って、電子は電磁波を放出しながら中心に落ちていってしまうはず。仮に水素原子の半径を $0.5 \times 10^{-10} \text{m}$ とすると、わずか 1.4×10^{-11} 秒で半径ゼロになる。

たいてい、黒体放射の次に原子スペクトルの説明がくる。

水素原子のスペクトル



電極を封入したガラス管の中を真空にし、微量の気体を入れる。電極間に電圧をかけると、真空放電により、その気体特有の光が放出される。分光器などを用いて、光をその波長または振動数によって分解したものを原子スペクトルという。

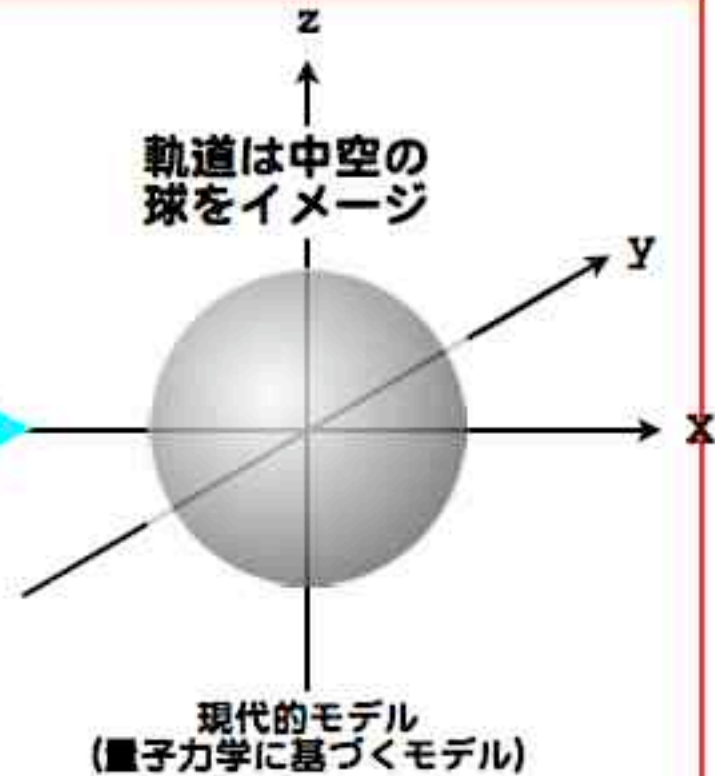
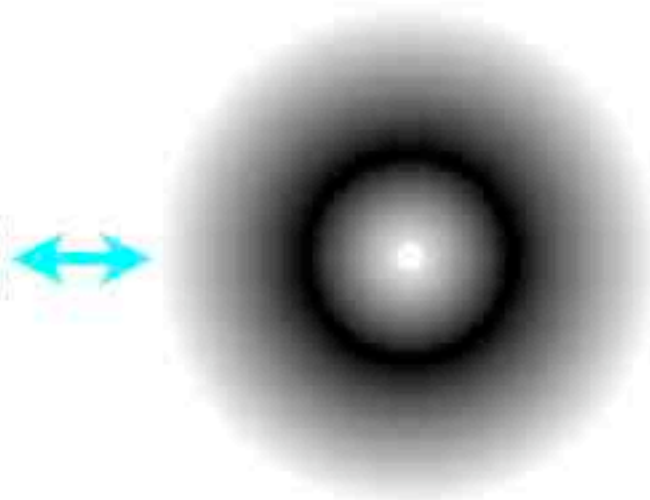
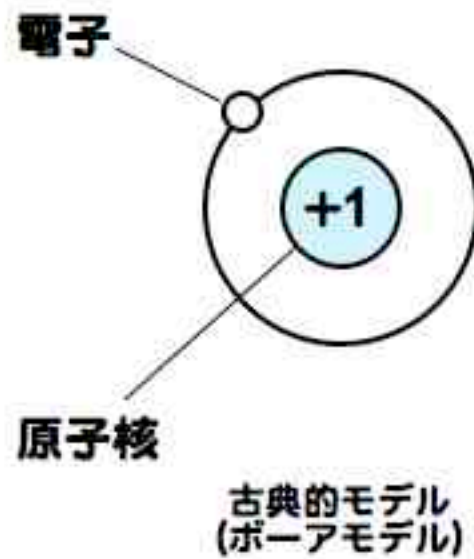


水素原子に限らず多くの物質の原子の放電光は、その物質固有の線スペクトルに分解される。しかしなぜ、原子の放電光が連続的ではないとびとびの線スペクトルになるのかが、1900年頃は全く分からなかった。

原子スペクトルの項を読んでいて 分からなくなる事

- 水素原子の電子は、 $1s$ 軌道($n=1$)にいるんでしょう？

水素原子

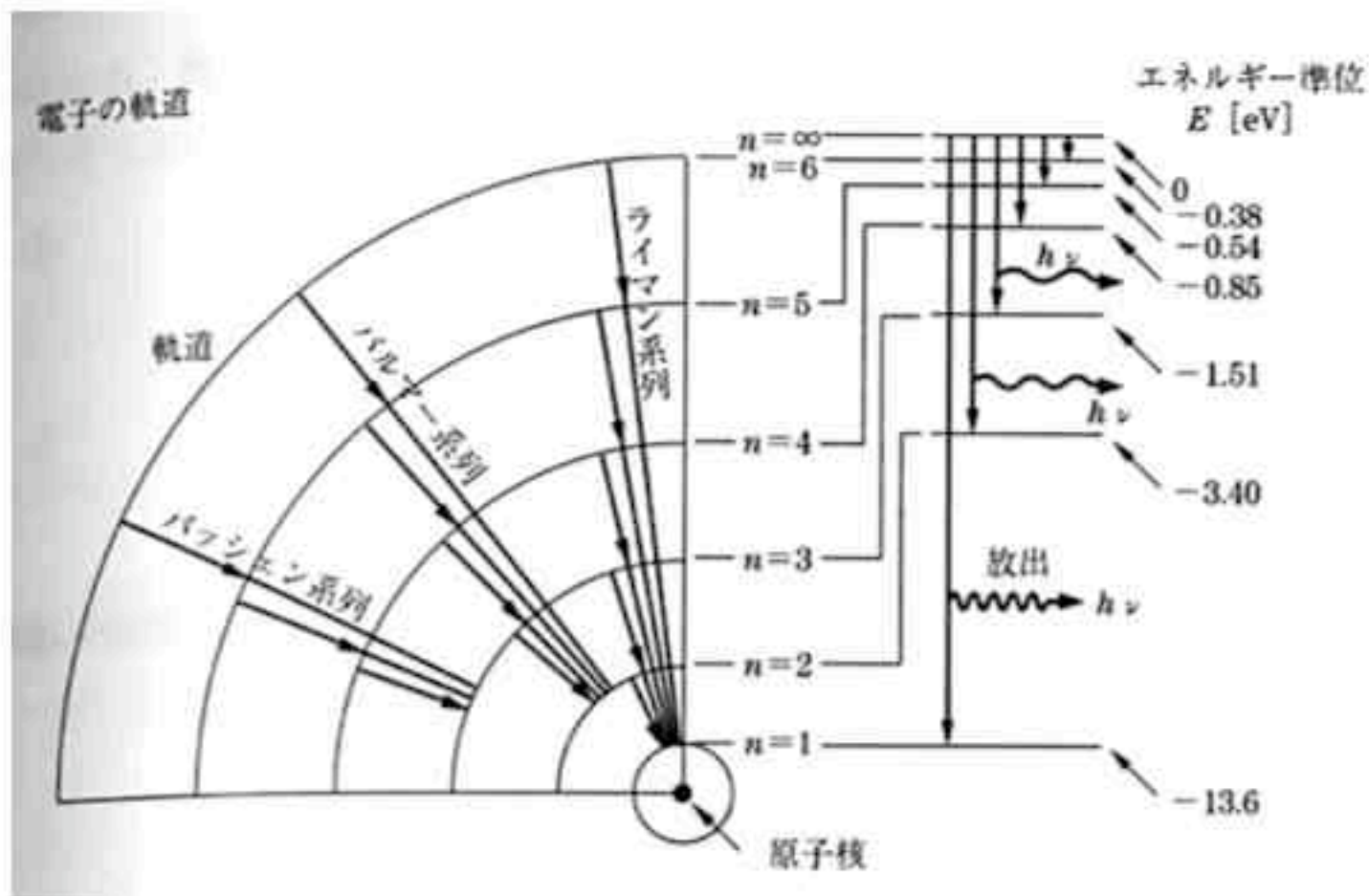


- じゃあ、次のページの図はなに？

水素原子の電子の軌道とエネルギー準位 (教科書51頁、図3.9に相当)



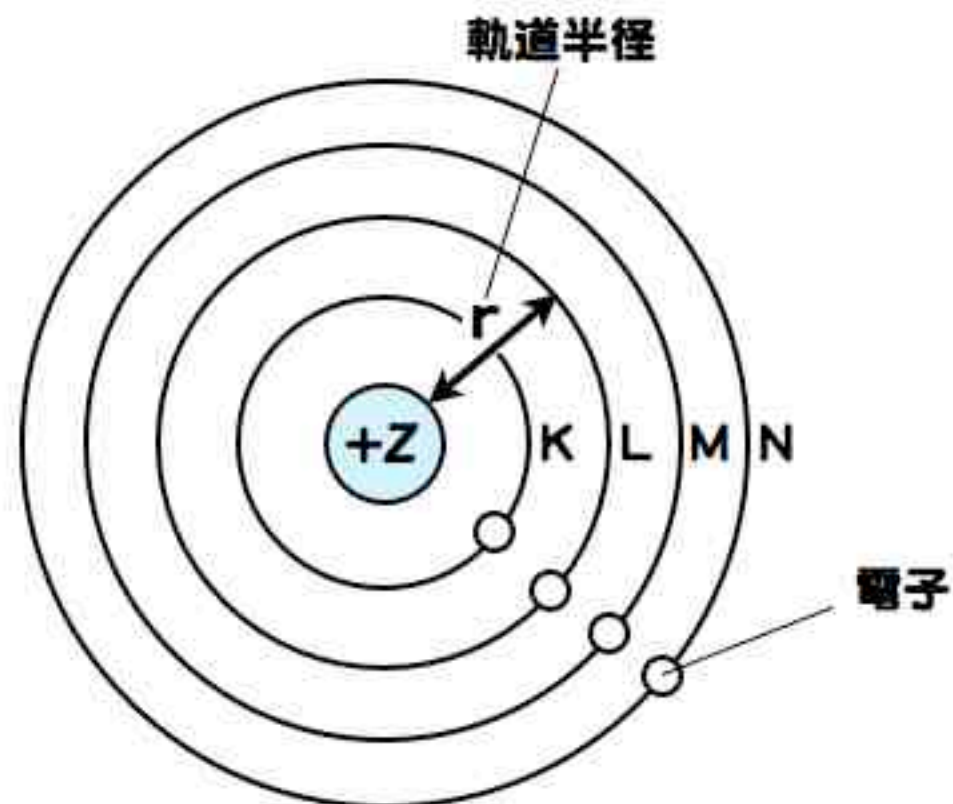
ボーア (1885-1962)
原子モデルに基づいて
原子スペクトルを初めて
合理的に説明した。



原子の中の電子って電圧をかけると $n=2,3,4\dots$ の軌道に移ることができるようなモノなの？そこを明確にして欲しい。

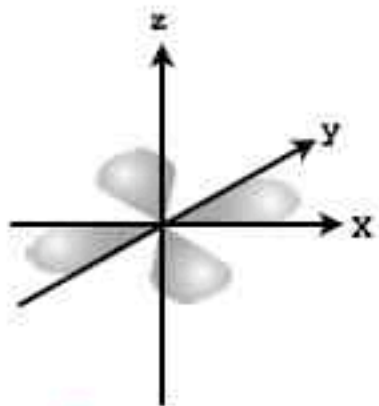
電子軌道とはどんなイメージか (1)

古典的原子モデル (ボーアモデル)

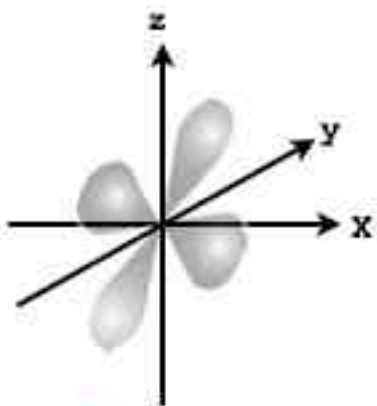


電子軌道とはどんなイメージか (2)

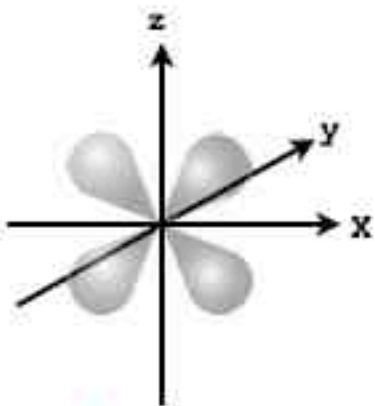
現代的原子モデル (量子力学に基づくモデル)



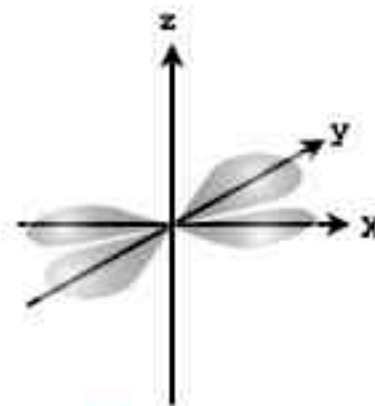
d_{xy} 軌道



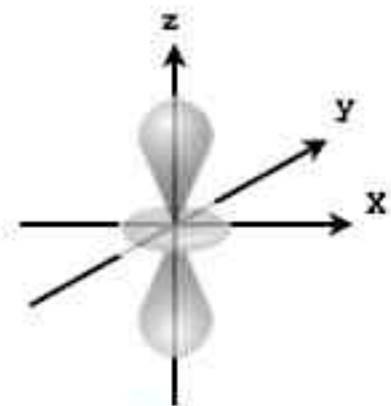
d_{yz} 軌道



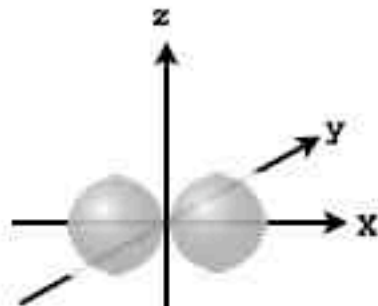
d_{zx} 軌道



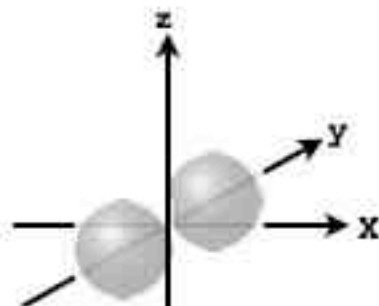
$d_{x^2-y^2}$ 軌道



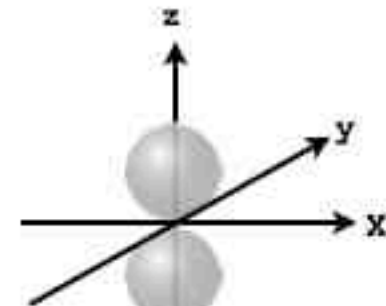
d_{z^2} 軌道



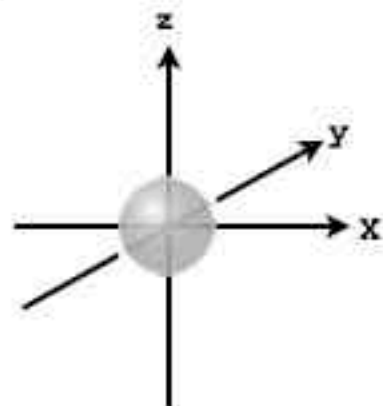
p_x 軌道



p_y 軌道



p_z 軌道



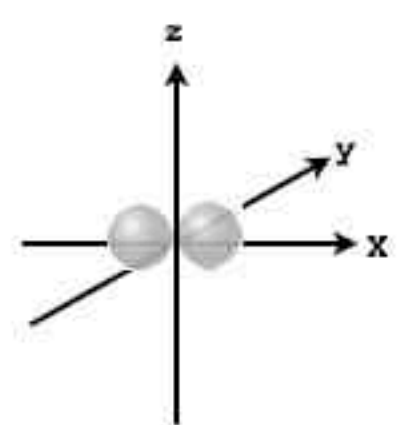
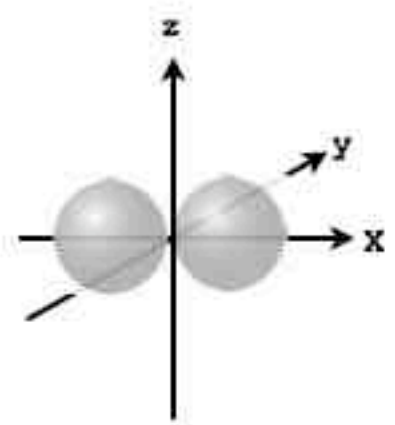
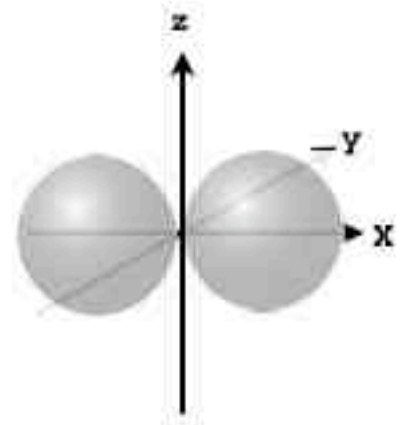
s軌道

1つの軌道に入れる電子は2個

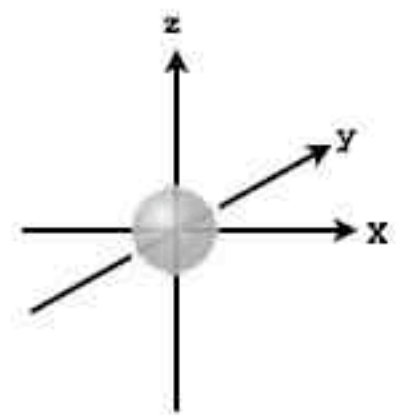
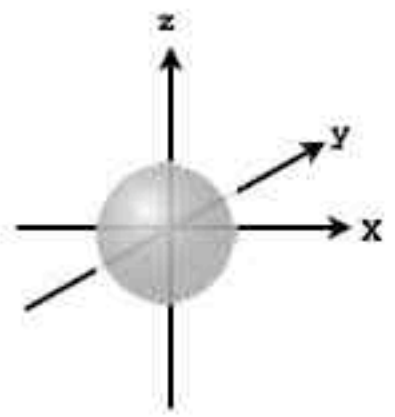
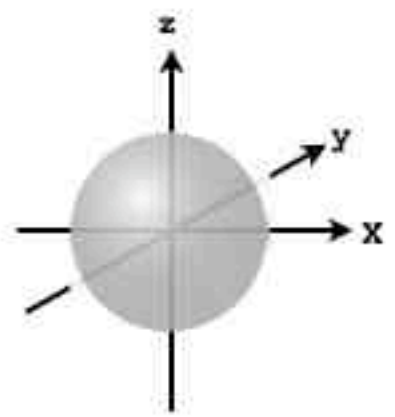
電子軌道とはどんなイメージか (3)

軌道半径は原子番号とともに小さくなる

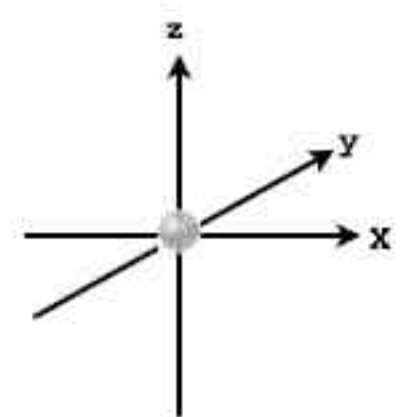
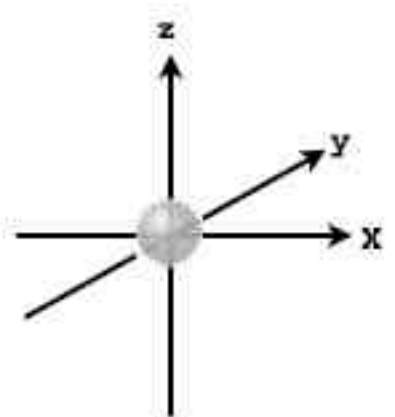
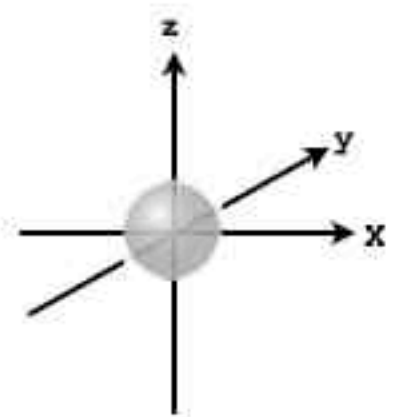
2p_x軌道



2s軌道



1s軌道



H

He

Li

電子軌道に関するルール

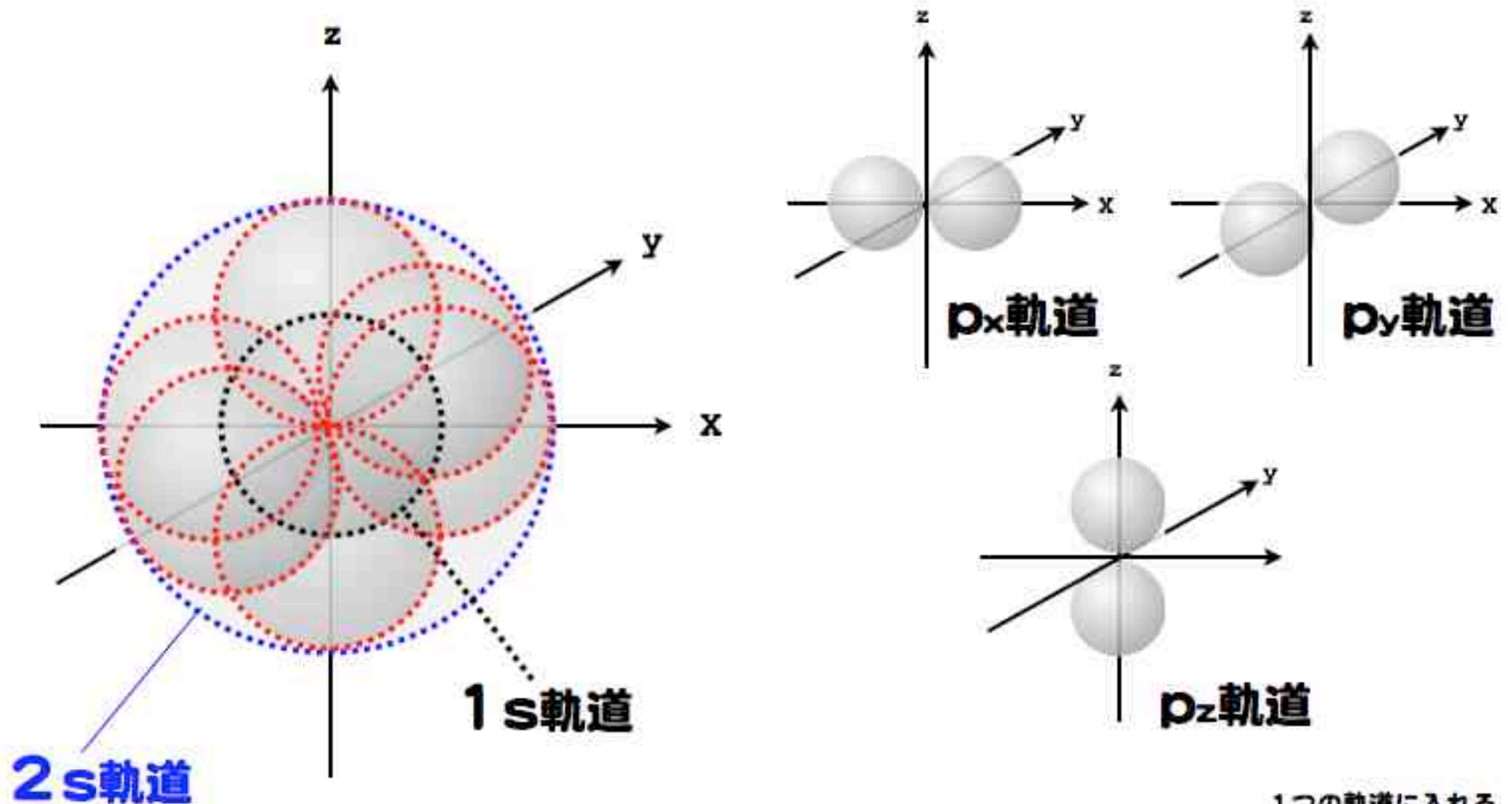
量子数	名称	収容可能電子数 ($2n^2$ 個)
$n = 4$	N 殻 4 s 軌道 4 p 軌道 4 d 軌道 4 f 軌道	32個
$n = 3$	M 殻 3 s 軌道 3 p 軌道 3 d 軌道	18個
$n = 2$	L 殻 2 s 軌道 2 p 軌道	8個
$n = 1$	K 殻 1 s 軌道	2個

2 p 軌道 (2px軌道、2py軌道、2pz軌道)

1つの軌道に入れる電子は2個

～感覚的に原子を知る～

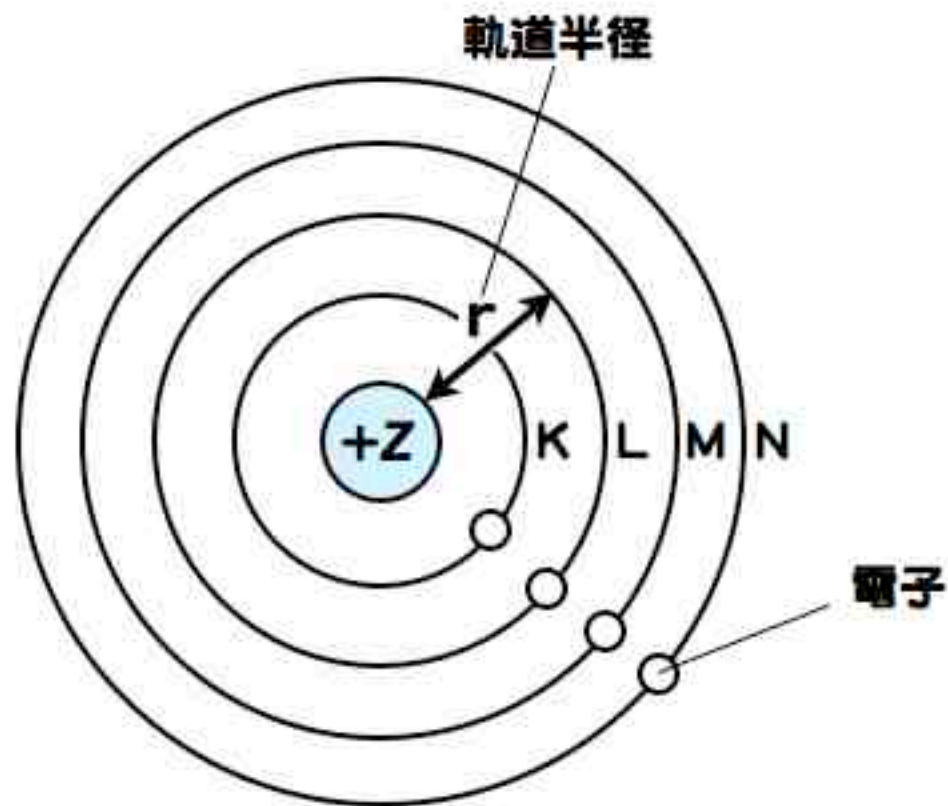
チツソ ($7N$) の電子軌道 (φ^2)



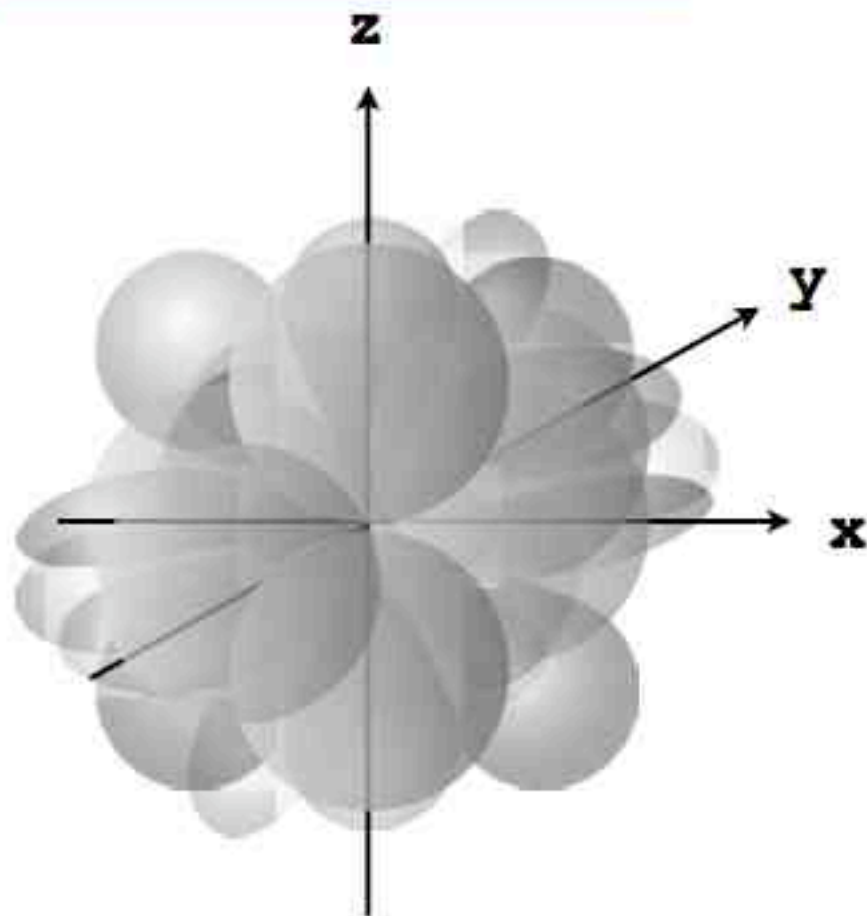
1つの軌道に入れる
電子は2個まで!

電子軌道 (ψ^2)

古いイメージ

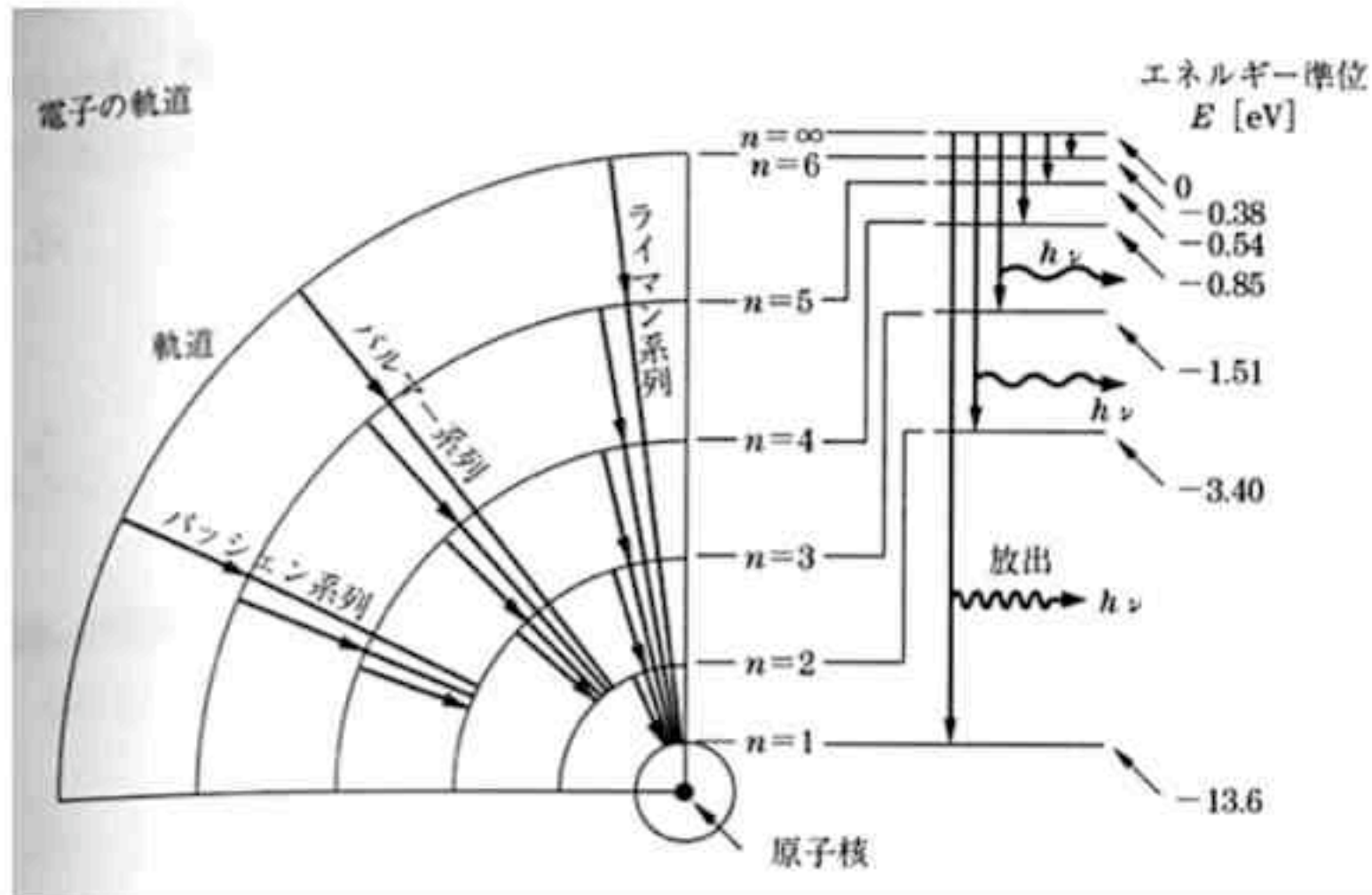


新しいイメージ



原子の中の電子は、電圧をかけると $n=2,3,4$ (k殻, L殻, M殻,) ... と、どんどんエネルギー準位の高い軌道に移って行く。

つまり、 下の絵はあくまでも古典的モデル（ボーアモデル）に基づいた原子スペクトルの説明図。前頁までのスライドに描いたように、 $n=2,3,4,\dots$ の軌道の実態は下の図とはまるで異なることに注意。



水素原子の原子スペクトルとは、1個の電子を無理やり $n=2,3,4,\dots$ の軌道に乗せたあと、下位の軌道に落ちこちてくるときに発する電磁波のことである。