

無機化学 2013年4月～2013年8月

水曜日 1 時間 目 114M 講義室

第1回 4月10日 量子化学の基礎・古典物理学の破綻

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書: アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概説する

1

授業の目標

周期表や元素の成り立ちなど、無機化学の基礎を量子力学に基づいて学習する。化学の基本となる“周期表”を中心に、元素の性質(電子状態, 原子およびイオンの大きさ, イオン化エネルギー, 電子親和力, 電気陰性度など)を理解する。また, 簡単な分子および結晶の構造を理解する。初めに量子力学の考え方を学習し, 原子構造および周期表の成り立ちを理解する。その後典型元素の酸化物や水酸化物, そして遷移元素の電子状態とその錯体について学習する。

2

学生の目標

多様な無機化合物の性質や構造を量子力学的な観点から周期表と関連づけて系統だった理解ができるようにする。元素の電子状態，原子およびイオンの大きさ，イオン化エネルギー，電子親和力，電気陰性度などを理解する。また，簡単な分子および結晶の構造を理解する。そして，分析化学・有機化学・生物化学の基礎となる金属錯体の基本的な事項を理解する。

3

評価の方法

評価は，小テスト(各授業の最後に行なう小テストおよび数回の宿題)と(中間および)学期末の試験によって行う。授業回数の1/3以上(5回以上)欠席した場合期末試験を受けることができない(注:4回までは欠席可能ですが小テストの評点が低くなる)。

評価に占める小テスト・宿題の割合:40%

評価に占める試験の割合:60%

また、生物応用化学演習 I (金曜日2時間目)のうち3回をこの授業の無機化学演習に充てる。単位は独立しているが、演習内容はこの授業と関連している。

○無機化学演習 5月2日・6月14日・6月28日

4

出席の取り方等

- [1] 出席管理システムを利用します。
- [2] 本学学生は必ず学生証を携帯して、授業開始前にカードリーダーに読み取らせて下さい。
- [3] 出席管理システムに記録がない場合欠席とみなします。
実家に送っているところとか、再発行手続き中だというとき、客観的に証明できない場合は認めません。
- [4] 授業終了前に行う小テストでも出席を確認します。授業の始めにカードリーダーに登録した後、一旦教室を出て、終了前に教室に戻って来て小テストを提出したり、複数枚の小テストを提出するような場合は不正行為と見なして1回で関係者全員を不合格とします。

5

教科書および授業資料

アトキンス物理化学第8版(上)(東京化学同人)

第8章量子論: 序論と原理・第9章量子論: 手法と応用

について概説し、

第10章原子構造と原子スペクトル・第11章分子構造

の概要を簡単に解説する。また、

第12章分子の対称・第20章材料2: 固体

を簡単に解説する。典型元素の化学、そして遷移元素およびその錯体の電子状態についてはプリントを配布する。授業資料は次のURLに公開するので都合の良い時間に予習・復習できます。以前の物理化学Ⅱおよび基礎量子化学の講義資料も参考にして下さい。
<http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi/>

6

化学系なのになぜ量子力学を学ぶのか？

物質を構成している原子・分子の世界を支配するのは量子力学である。したがって、元素の周期表や性質を理解するためには、量子力学—特に波動力学—の基礎と化学への応用の初步を理解する必要がある。はじめに、

- (1) 粒子と波の二重性, 波動関数
- (2) シュレディンガー方程式, 不確定性原理
- (3) 並進, 回転, 振動運動の量子力学的取扱い

を学習し、原子構造や分子構造を解明する量子化学の基礎となる量子論を理解する。引き続いて、水素原子の構造と原子スペクトル、多電子原子の構造、分子軌道法など分子の構造を理解するために必要な基本的な事項を学ぶ。

7

無機化学はやらないのか？

原子構造および周期表の成り立ちを理解した後に、典型元素の酸化物や水酸化物、そして遷移元素の電子状態とその錯体について学習する。

- (1) 分子の対称性と結晶構造
- (2) 非金属元素の化学
- (3) 典型元素の化学
- (4) 遷移元素の化学
- (5) 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

8

量子化学を学ぶと何が理解できるようになるのか？

量子化学を勉強することによって、「どのように分子の構造、反応性や性質を理解すればよいか」を知ることができます。

これまで、化学 I・II で学んできた原子・分子の基本的な性質の多くが「量子化学」を用いて統一的に理解できます。その理解に基づいて、実際に実験することなく、新しい材料の開発や反応の設計に関する知見を得て、分子を設計することが可能になります。また、分子の構造や性質を実験的に調べるために、分子による光吸収や発光などをしらべる種々の分光学を利用しますが、それらの測定結果を解析するにも量子化学の知識が必要です。

9

量子力学を学ぶにあたって、最初に理解しなければならないのは、

(1) 原子や分子の世界を支配するのは、古典力学(ニュートン力学)ではなく、量子力学である。

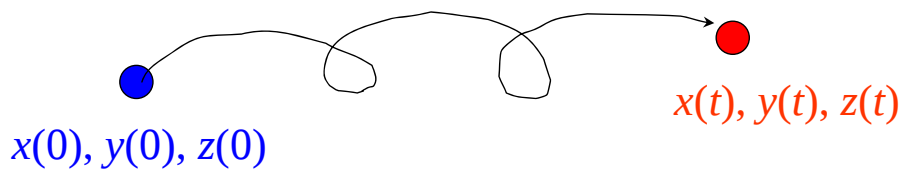
(2) 古典力学と量子力学では、**状態を記述する方法**が違う。

ということである。

それでは、系の状態はどのように表現されるか？

(1)古典力学(ニュートン力学)においては、系の状態はニュートンの運動方程式によって記述される。すなわち、位置と運動量の初期値 $x(0), y(0), z(0)$ が決まれば、任意の時間における位置と運動量 $x(t), y(t), z(t)$ を正確に知ることができる。

$$F_x(x, y, z) = m \frac{d^2 x}{dt^2}, \quad F_y(x, y, z) = m \frac{d^2 y}{dt^2}, \quad F_z(x, y, z) = m \frac{d^2 z}{dt^2}$$



11

(2)量子力学においては、

(1) 系の状態はその系の波動関数 Ψ によって完全に規定される

(2) 量子力学的演算子は古典力学の物理量を表す；

全エネルギーの量子力学的演算子はハミルトニアン $\mathcal{H}$ で表される

(3) 観測量は量子力学的演算子の固有値でなければならない；

ハミルトニアン $\mathcal{H}$ の固有値方程式は、シュレーディンガー方程式 $\mathcal{H} \Psi = E \Psi$ と呼ばれる

(4) 量子力学的演算子の固有関数は直交する

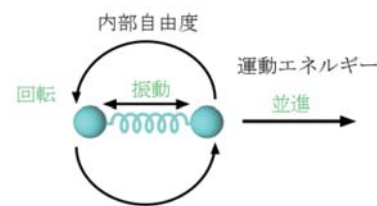
(5) 交換しない量子力学的演算子に対応した物理量は、任意の精度で同時に測定できない(ハイゼンベルグの不確定性原理)；例えば、位置と運動量

12

無機化学・基礎量子化学の両方併せて「アトキンス物理化学」8～11章を取り扱いますので、基礎量子化学も履修して下さい。

8. 量子論：序論と原理

ニュートンの古典力学から量子力学へ



9. 量子論：手法と応用

原子・分子の世界における並進・回転・振動運動に量子力学を適用する。

10. 原子構造と原子スペクトル

原子核と1つの電子から構成される水素型原子の電子エネルギーを量子力学を用いて求める。

11. 分子構造

化学結合の理論を展開し、水素分子イオンや二原子分子に適用する。ヒュッケル分子軌道法による近似的な取り扱い。

13

授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
- 3回 並進運動：箱の中の粒子・振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
- 4回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 5回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 6回 種々の化学結合：共有結合・原子価結合法と分子軌道法
- 7回 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
- 8回 分子の対称性(1) 対称操作と対称要素
- 9回 分子の対称性(2) 分子の対称による分類・構造異性と立体異性
- 10回 結晶構造(1) 7 晶系とブラベ格子・ミラー指数
- 11回 結晶構造(2) 種々の結晶格子・X線回折
- 12回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性
- 13回 非金属元素の化学
- 14回 典型元素の化学
- 15回 遷移元素の化学

14

授業方法

教科書に沿って主に講義形式で授業を進める。必要に応じて講義資料のプリントを配布する。黒板を使用した板書とプロジェクタを併用する。また、毎回授業の終わりに小テストを行なう。授業内容に関する質問や授業の進め方に対する意見・感想などを書いてもらい、次回に回答する。

(1)0-10分：前回までの授業内容に関する質問や意見に回答する。

(2)10-50分：プロジェクタを用いて、授業内容のレビューを行う。

(3)50-70分：授業内容のうち重要な課題について、板書しながら解説する。

(4)70-90分：小テストを行う。教室内を巡回するので直接質問などに回答する。

15

受講生の皆さんにお願い

授業中の私語は、皆さんの同級生である、他の学生が授業を受けるのを妨害することになりますので静かにお願いします。

予め注意しておきますが、授業中に私語をするなど騒がしい場合は教室から出ていただきます。授業中静かにできない一部の学生には非常に評判が良くないようですが、私語にはきびしく対処いたします。

16

8章 量子論:序論と原理

この章では、量子力学の基本原理を説明する。はじめに、古典物理学の概念を打ち壊すに至った実験結果を概観する。これらの実験では、

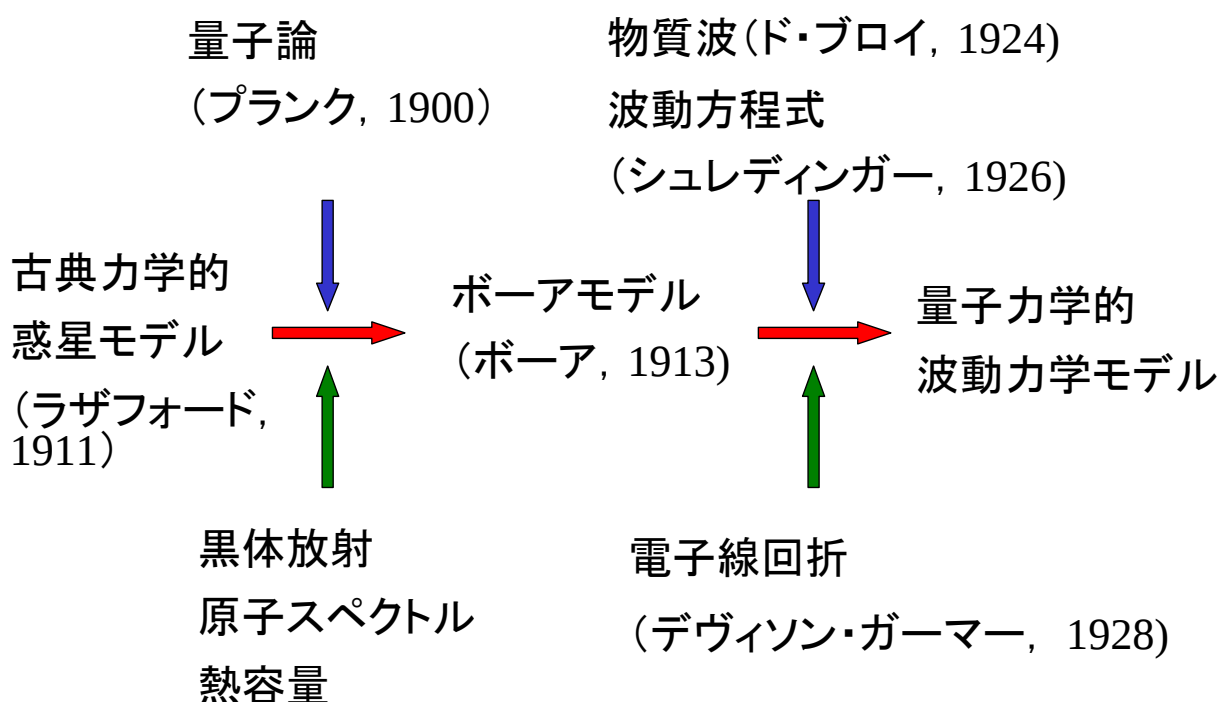
- ①粒子は任意の大きさのエネルギーを持ってない。
- ②“粒子”と“波”という古典的な概念が互いに融和する。

という結論に到達した。

量子力学においては、1つの系のあらゆる性質が、**シュレディンガー方程式**を解いて得られる**波動関数**によって表される。演算子を使う量子力学の手法を二、三導入し、古典力学から最もかけ離れたものの一つである**不確定性原理**が、そこから導かれることを学ぶ。

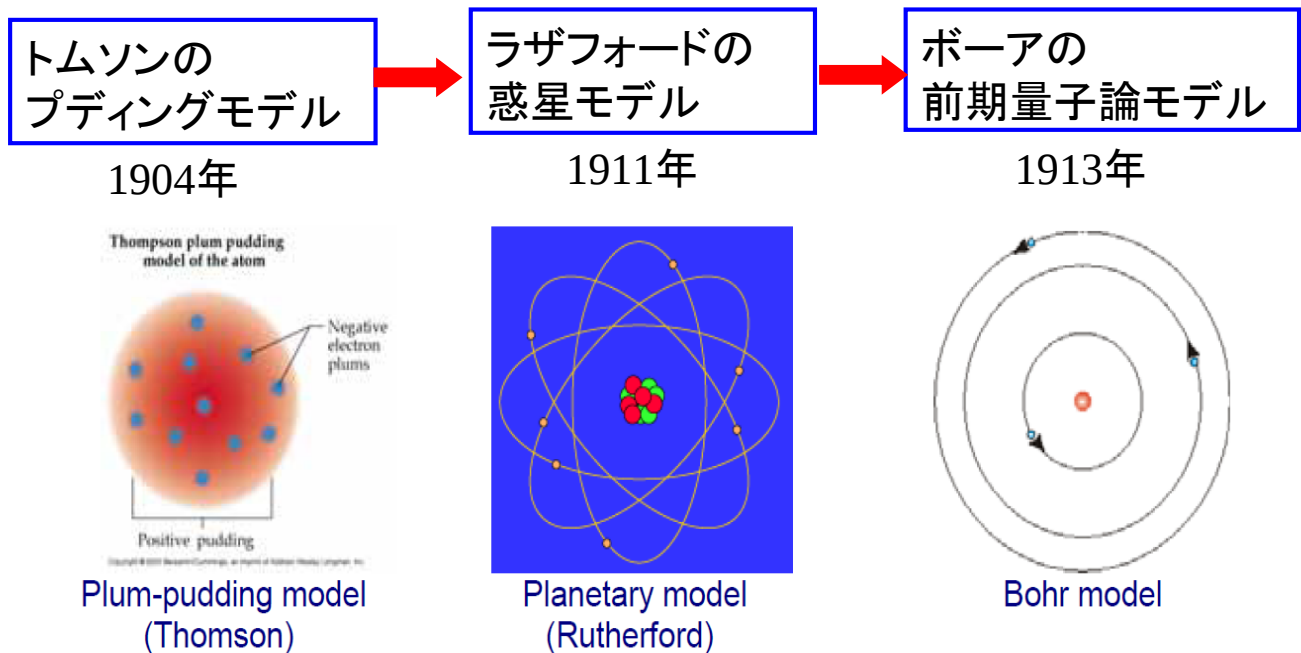
17

量子力学的原子モデルへの発展



18

原子モデルの発展



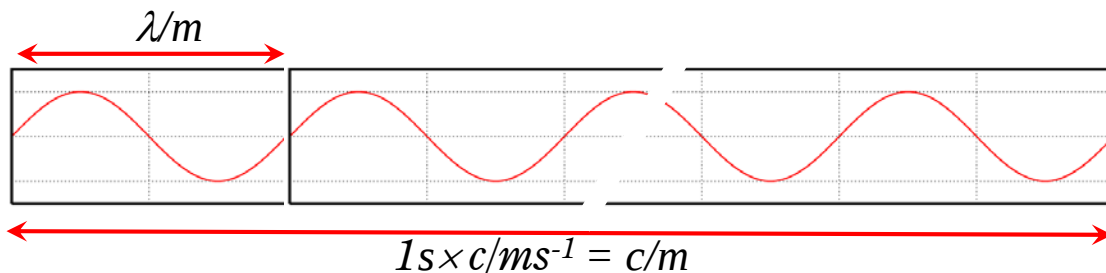
19

あらゆる波動は正弦波の重ねあわせで表わすことができる 252
 (フーリエ級数展開)ので、最も一般的な波動は正弦波である。
 波長 λ/m ，振動数 ν/s^{-1} ，周期 τ/s ，速度 c/ms^{-1} ，振幅 A/m とすると，

(距離に関して) $\lambda \nu = c$

(時間に関して) $\tau \nu = 1$

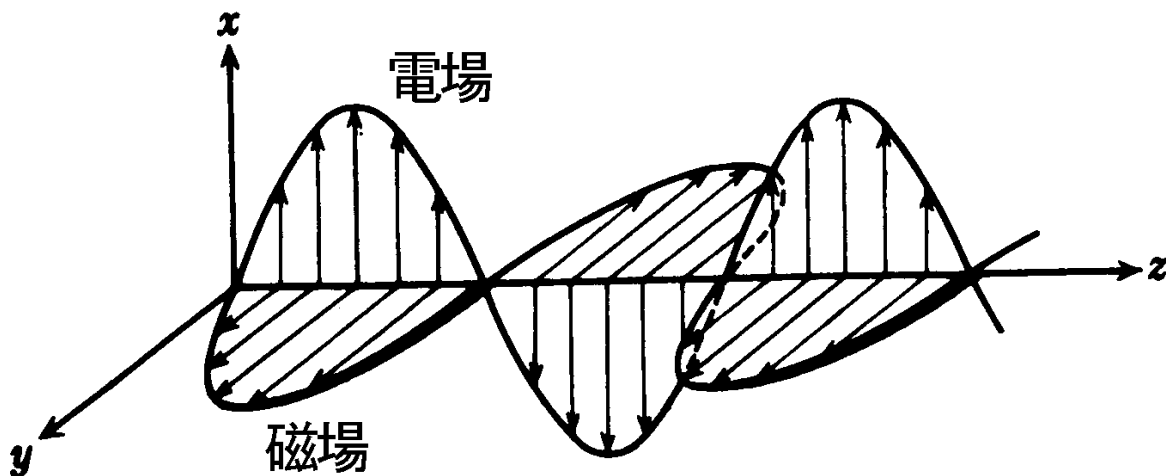
の関係がある。例えば、振動数を ν/s^{-1} とすると、 $\lambda \nu/ms^{-1} = c/ms^{-1}$



また、波動の特性は波数 $\tilde{\nu}$ でも表す。波数はふつうcmの逆数 cm^{-1} で表す。つまり、波数は1cmあたりの波の数を表している。

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

20



光は、その進行方向を含む互いに直交する2つの面の中で電場と磁場が同じ位相で振動して進む電磁波の一種である。波としての性質を考えるとときには、電場を取り上げても、磁場を取り上げても同じことであるが、習慣として電場を取り上げて説明されることが多い。

21

253

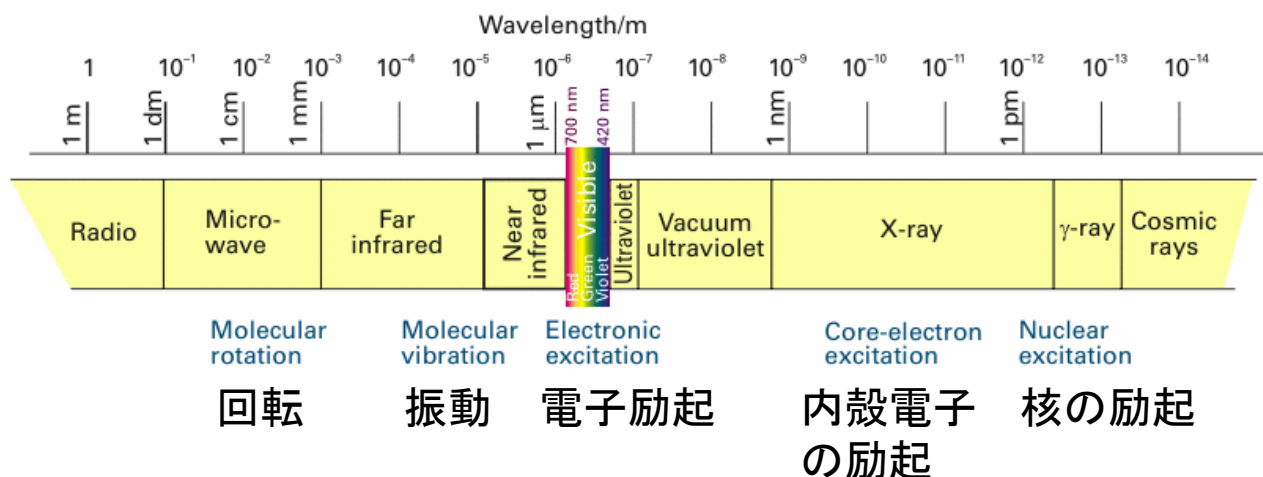


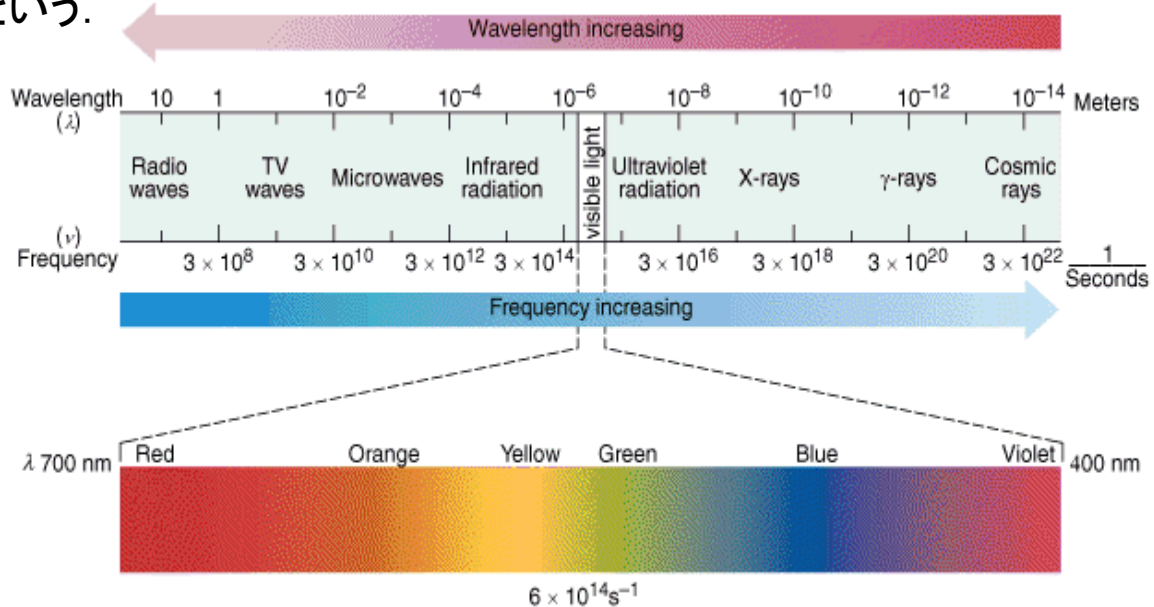
図8・2 電磁スペクトルとスペクトル領域の分類

γ 線とX線は単に波長の違いではない。原子核内部でのエネルギー準位間の遷移に伴って放射されるのが γ 線であり、原子核外の電子エネルギー準位の遷移に伴って放射されるのがX線である。

22

電磁波スペクトル

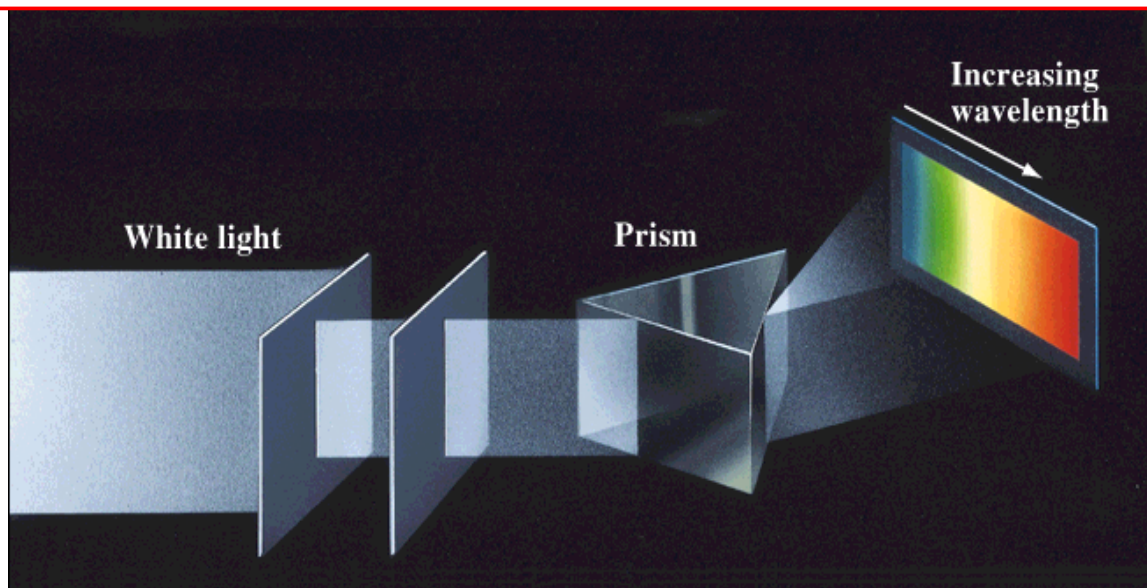
電磁波は、波長の短い、宇宙線、 γ 線から、波長の長いマイクロ波、ラジオ波まで広く分布している。可視領域の電磁波を光という。



23

A spectrum of white light

白色光は赤、橙、黄、緑、青、紫などすべての領域の光が重なり合ったものである。



24

量子力学の起源

古典物理学においては、

(1)瞬間瞬間の粒子の位置と運動量を精確に指定することによって、その粒子の精確な軌跡を予測し、

(2)並進、回転、および振動の運動モードは、加えられた力を制御しさえすれば任意の大きさのエネルギーに励起できる。

しかし、非常にわずかな量のエネルギー移動や非常に質量の小さい物体に当てはめるときには、古典力学は破綻することが明らかとなった。原子や分子の世界を支配しているのは**量子力学**である。

25

252

11・1 古典物理学の破綻

(a)黒体放射

色が着いて見える物体は当たった光のうち、特定の波長の光を吸収し、その他の光を反射する。すなわち、選択反射している。一方、**黒体(black body)**とは、**すべての波長の熱エネルギーを完全に吸収する物質のことをいう**。黒体では、選択反射することではなく、全ての波長の光を吸収する代わりに、自身が熱いときには一定の法則にしたがって熱（および光）のエネルギーを放出する。

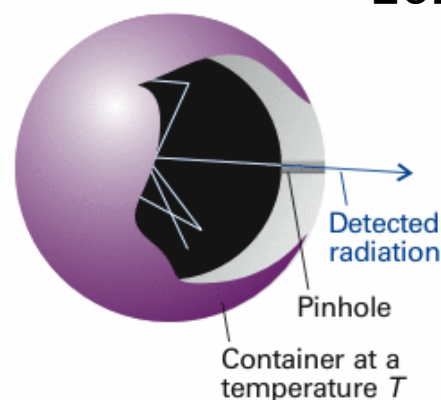


図8・4 黒体の実験では密閉容器にピンホールをあけた系を使う。放射線は容器内部で何回も反射して、温度 T の壁と熱平衡になる。ピンホールを通して漏れ出てくる放射線は、容器内部の放射線の特徴を示す。

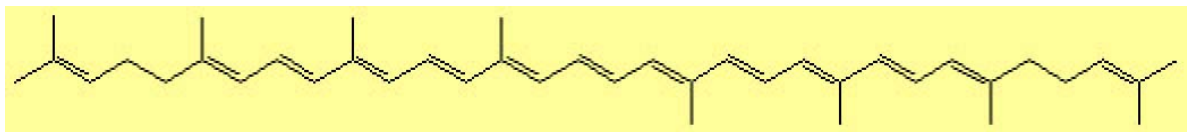
26

トマトはどうして赤く見えるの？



2004年度前期 「くらしの化学」より 27

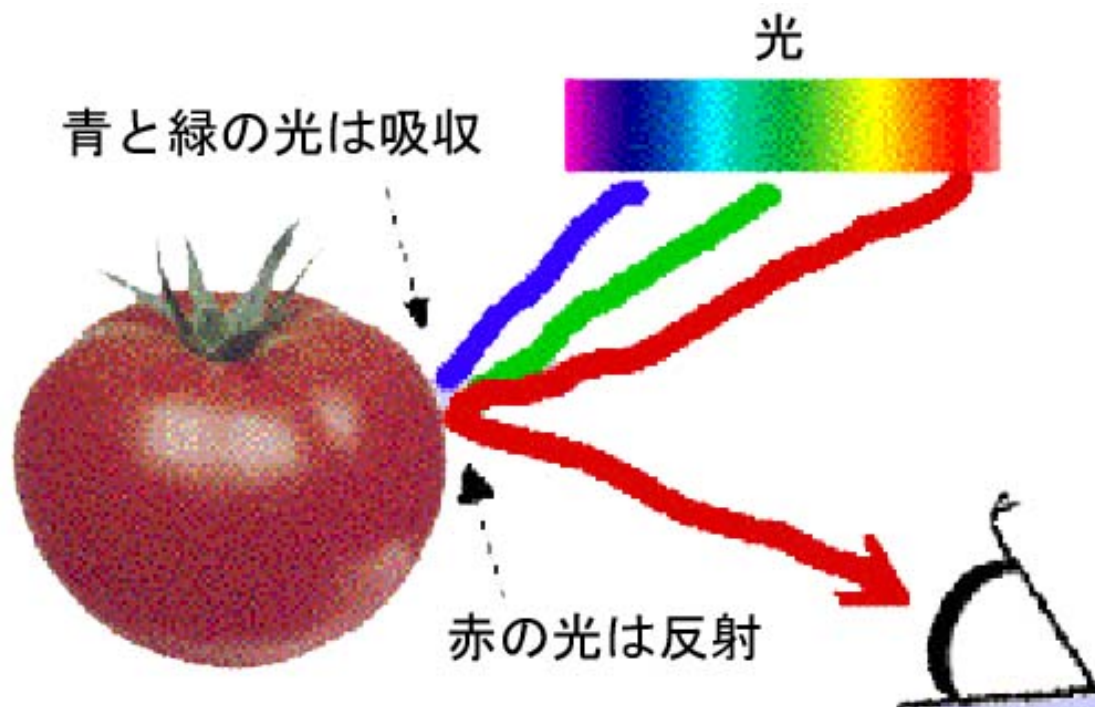
赤いトマトにはカロチノイド系色素のリコピンが含まれていて、赤く見えます。



リコピン

カロチノイドは二重結合が連なったポリエン構造をしています。

- ①ポリエンが長くなると青い光を吸収して、赤と緑の光を反射しますので、黄色に見えるようになります。
- ②ポリエンがさらに長くなってリコピンのようになると、青と緑の光を吸収して、赤い光だけを反射するようになり、赤く見えます。



29

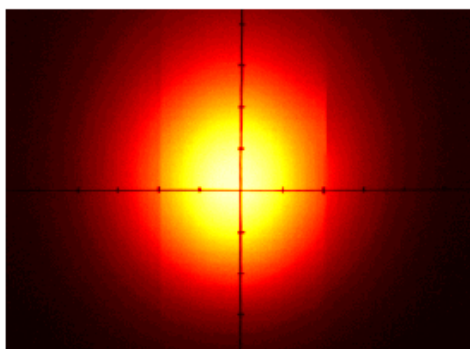
吸収される波長(色)と見える波長(色)の関係

吸収される色	吸収される波長/nm	見える色
紫	380 ~ 435	黄緑
青	435 ~ 480	黄
緑青	480 ~ 490	橙
青緑	490 ~ 500	赤
緑	500 ~ 560	赤紫
黄緑	560 ~ 580	紫
黄	580 ~ 595	青
橙	595 ~ 605	緑青
赤	605 ~ 750	青緑
赤紫	750 ~ 780	緑

可視光線

30

○色と温度の関係



色	温度/°C
暗い赤	500 ~ 700
明るい赤	900 ~ 1000
黄色	1100
まぶしい黄色	1200
白	1300
まぶしい白	1500~

物体の温度が上昇すると、しだいに「赤色→黄色→白色」へ（波長が長い→短い）へと変わっていく。

温度が高くなると、放出する光の中心波長は短くなり、可視領域の光が全部まじってくると白色光になる。

31

253

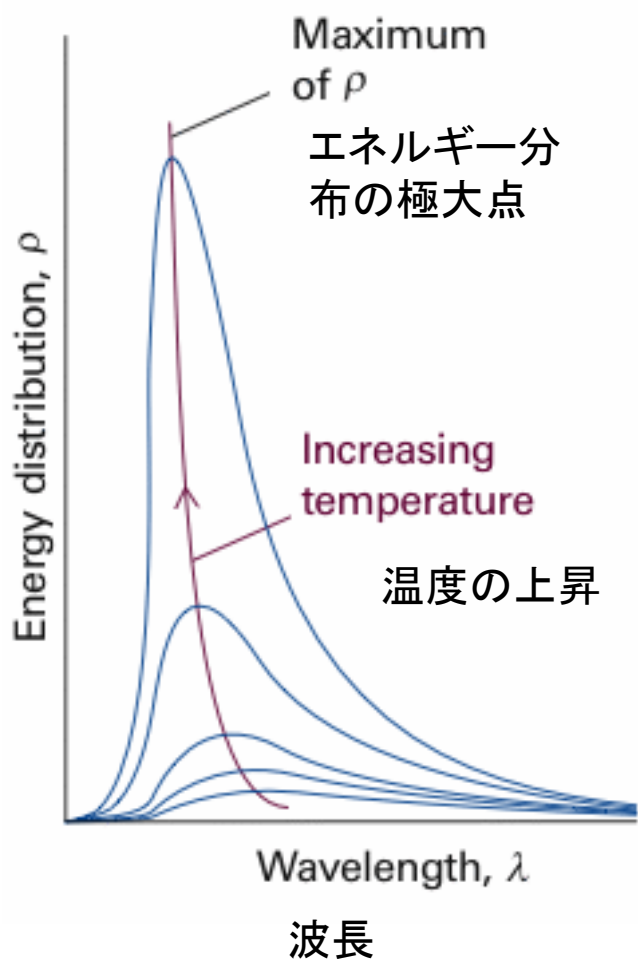


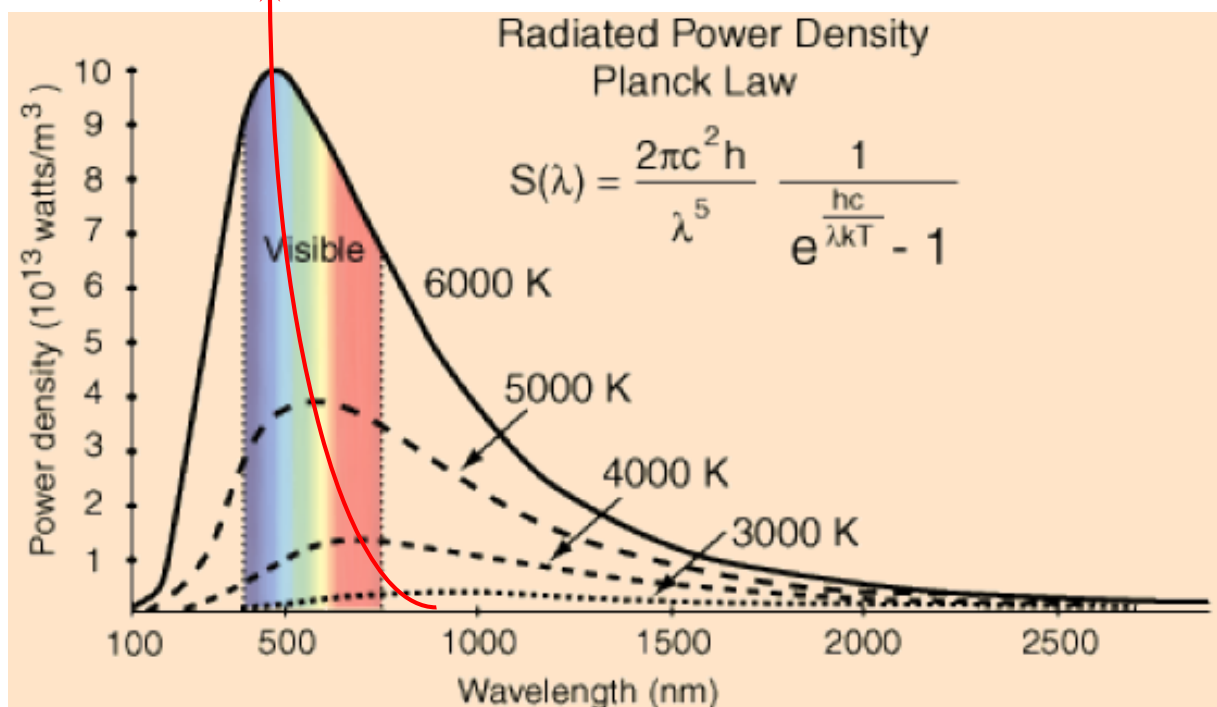
図8・3 種々の温度における黒体空洞内のエネルギー分布。温度が上がるにつれて、低波長領域におけるエネルギー密度は短波長側にずれていく（**ウィーンの変位法則**）。全エネルギー密度（曲線の下面積）は温度が上がるにつれて（ T^4 に比例して）増加する（**シュテファン・ボルツマンの法則**）。

32

6000K
-3000K

λ_{max}

温度が高くなると、放出する光の波長は短くなる。

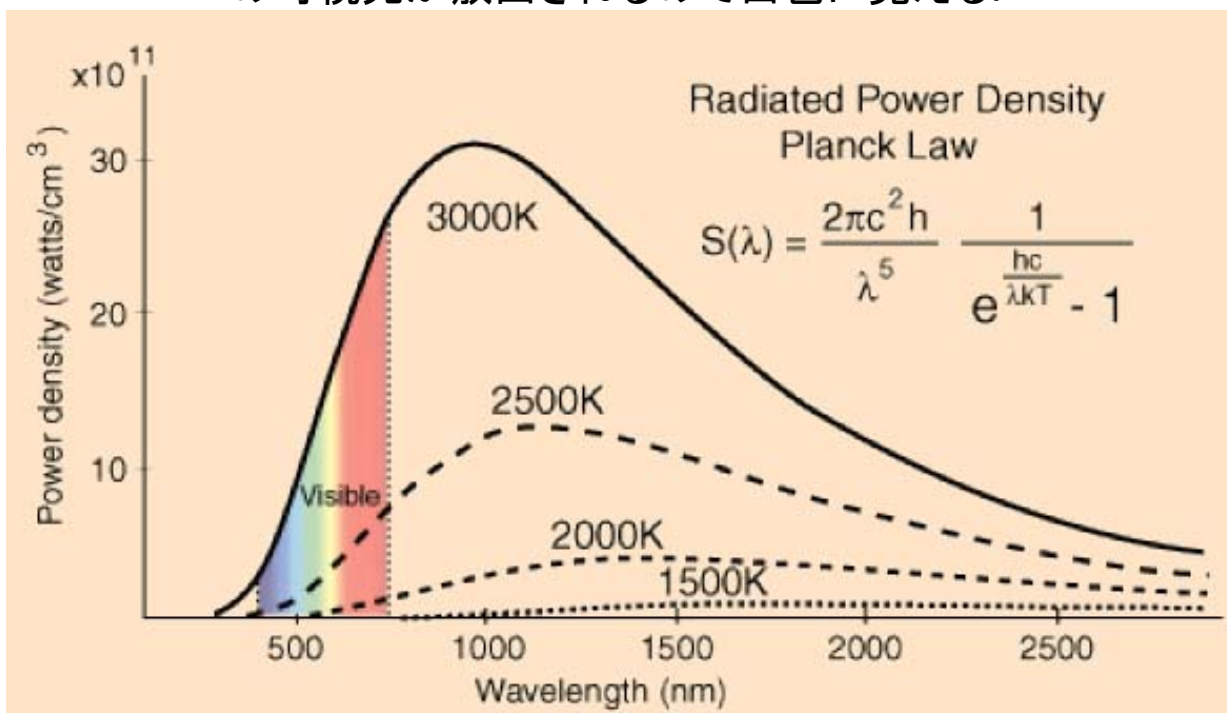


<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/bbrc.html#c2>

33

3000K
-1500K

数1000度の高温では、紫から赤までのすべての波長の可視光が放出されるので白色に見える。

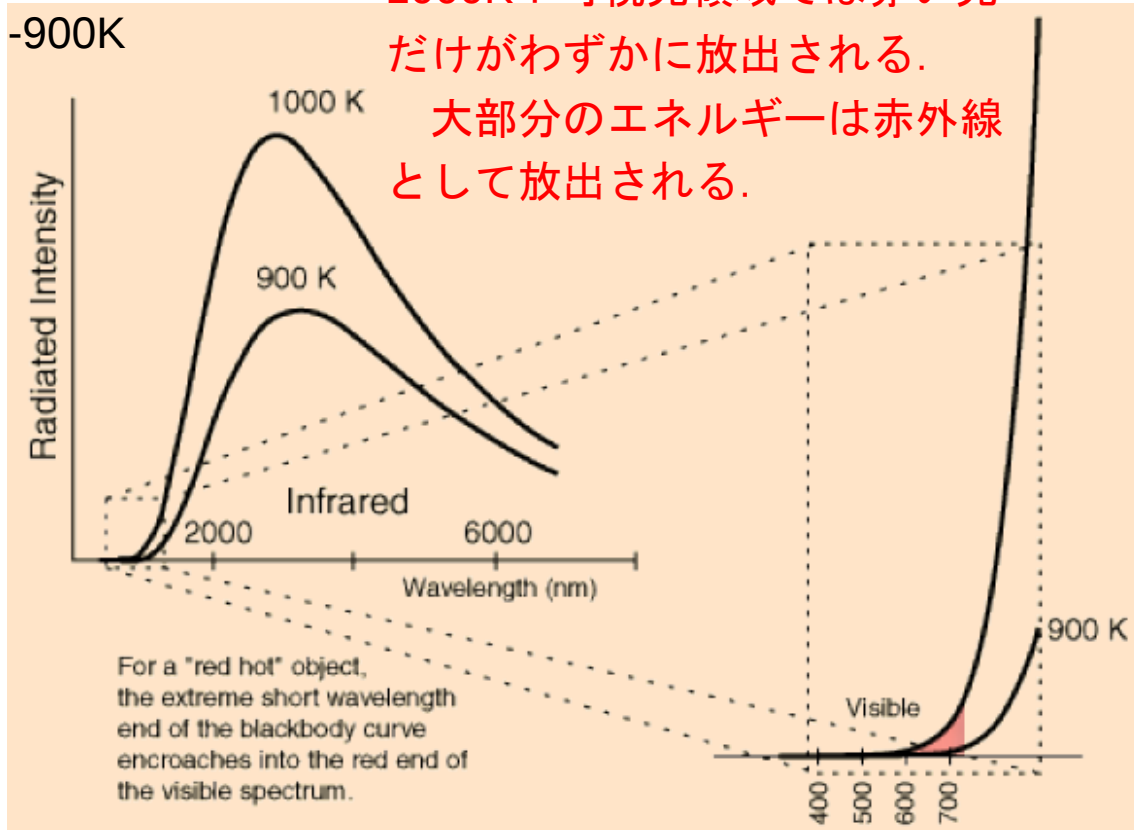


<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/bbrc.html#c2>

34

1000K
-900K

1000K : 可視光領域では赤い光
だけがわずかに放出される。
大部分のエネルギーは赤外線
として放出される。

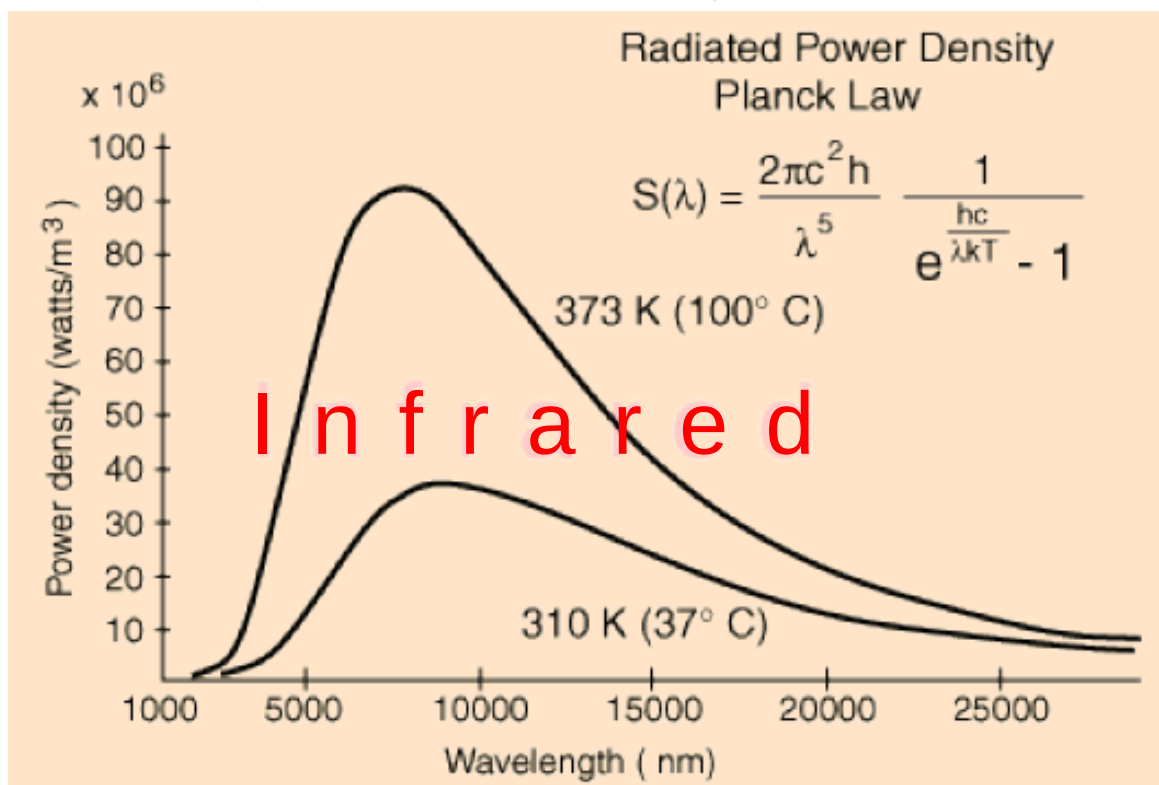


<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/bbrc.html#c2>

35

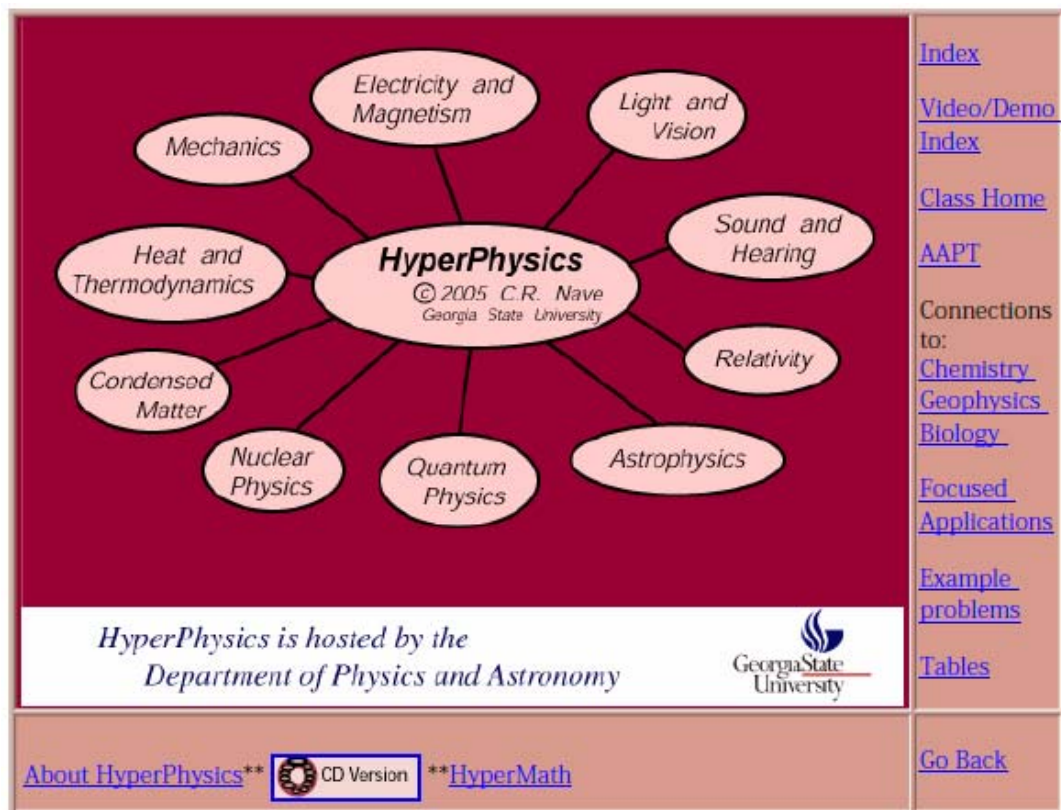
373K-310K

数100度の低温では赤外線だけが放出される。



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/bbrc.html#c2>

36



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html#hph>

37

◎レイリー・ジーンズの法則

電磁波はあらゆる可能な振動数の振動子の集団であると考えた.

$$dE = \rho d\lambda, \quad \rho = 8\pi kT/\lambda^4 \quad (8 \cdot 3)$$

ここで, ρ は比例定数である. この式にしたがうと,

$$\lambda \rightarrow 0 \text{ で, } \rho \rightarrow \infty, \quad E \rightarrow \infty$$

すなわち波長が短くなるとエネルギー密度 E が無限大になってしまう. これを **紫外外部破綻** という.

長波長では良く合っているが, 短波長では全く合わない.

紫外外部破綻

253

短波長で ρ が無限大になる

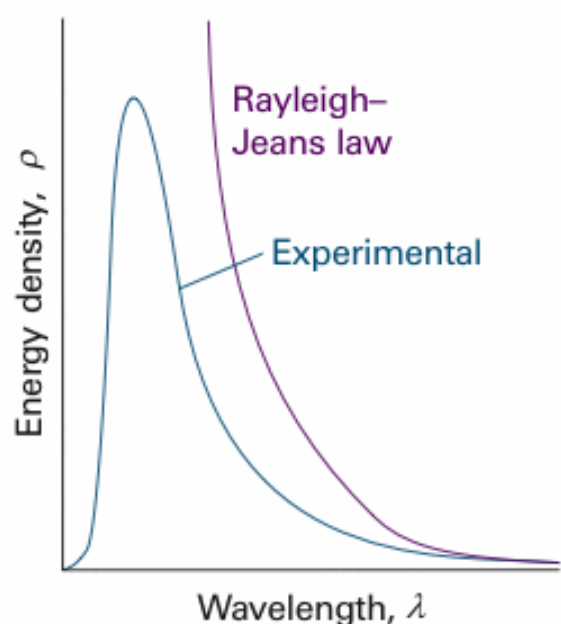


図8・6 レイリー・ジーンズの法則

38

(b) プランク分布

プランクは、電磁振動子のエネルギーが離散的な値に限られており、任意に変化させることができないと考えた。

これを**エネルギーの量子化**という。

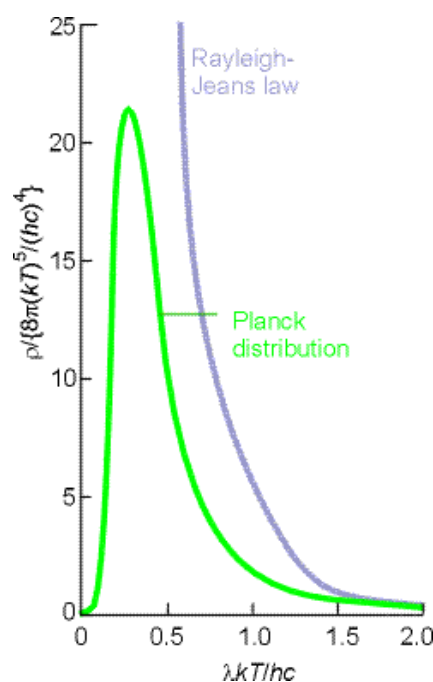
$$E = nh\nu, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (8.4)$$

この仮定に基づいてプランク分布を導いた。

$$dE = \rho d\lambda,$$

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) \quad (8.5)$$

この式は、全波長で実測曲線に良く合う。



⑥図11.5 プランク分布

レイリー・ジーンズの法則

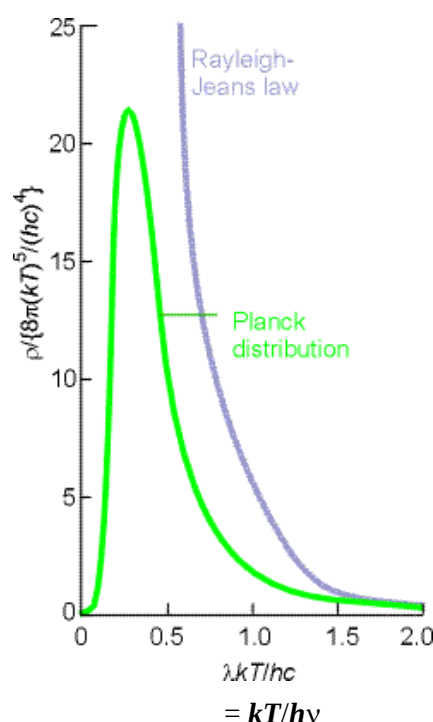
電磁波はあらゆる可能な振動数の振動子の集団であると考え、エネルギー等分配則を適用すると、振動数の高い振動子の寄与が大きくなり、エネルギー E は無限大になる。

$$\rho = 8\pi kT/\lambda^4 \quad (8.3)$$

プランク分布

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) = \left(\frac{8\pi}{\lambda^4} \right) \left(\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$$

振動子のエネルギーが離散的な値に限られており、振動数の高い振動数の寄与が小さいと考えれば、各振動モードに与えられる平均のエネルギーは、振動数が高くなると小さくなる。



⑥図11.5 プランク分布

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right)$$

短波長側では, $1/\lambda \rightarrow \text{大}$ となるので,

$$e^{hc/\lambda kT} \gg 1 \quad \text{であり,} \quad \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) \cong e^{-hc/\lambda kT}$$

と近似できるので,

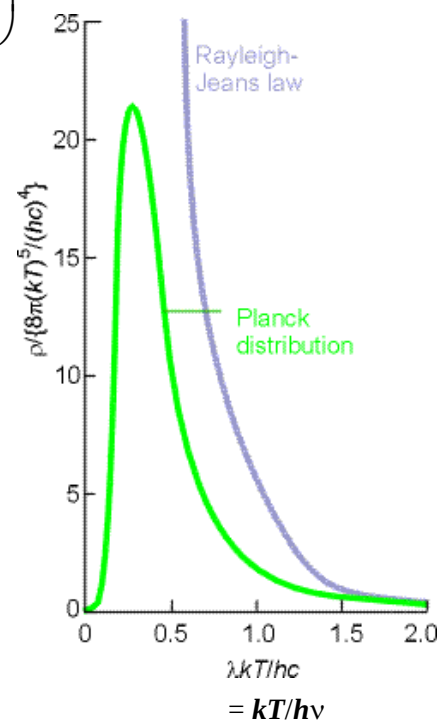
$$\rho = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \right) \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \right) e^{-hc/\lambda kT}$$

$1/\lambda^5 \rightarrow \infty$ となるよりも, 指数関数の減衰

$e^{-hc/\lambda kT} \rightarrow 0$ の方が速いので,

$\lambda \rightarrow 0$, すなわち $\nu \rightarrow \infty$ で発散せずに

$\rho \rightarrow 0$ となる.



⑥図11・5 プランク分布

プランクの式は, 短波長側でも実測曲線に良く合う.

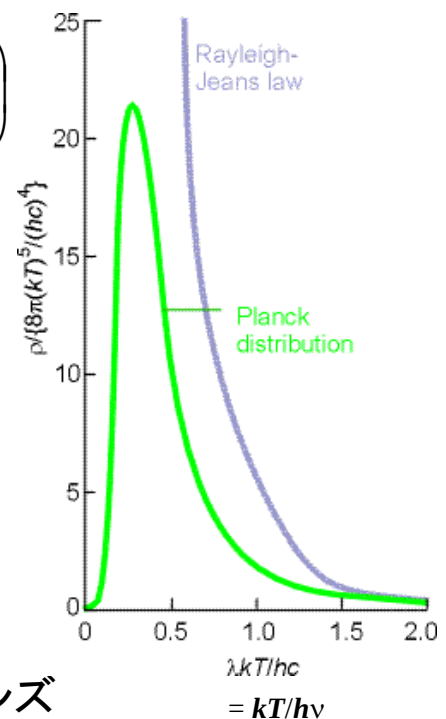
$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) = \left(\frac{8\pi}{\lambda^4} \right) \left(\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$$

長波長側では, $\nu \rightarrow \text{小}$ となるので,

$$\begin{aligned} e^{h\nu/kT} - 1 &= (1 + h\nu/kT + \dots) - 1 \\ &= h\nu/kT \end{aligned}$$

したがって,

$$\rho = \left(\frac{8\pi}{\lambda^4} \right) (kT) = 8\pi kT / \lambda^4$$



プランクの式は, 長波長側でレイリー・ジーンズ

の式と一致し, 実測値と良く合う. すなわち, ⑥図11・5 プランク分布

プランクの式は全波長領域で実測曲線に良く合う.

チェックリスト

□1 古典力学では, 放射線は真空中を一定の速さ $c=\lambda\nu$ で進む振動する電磁擾乱(じょうらん, disturbance)として表される.

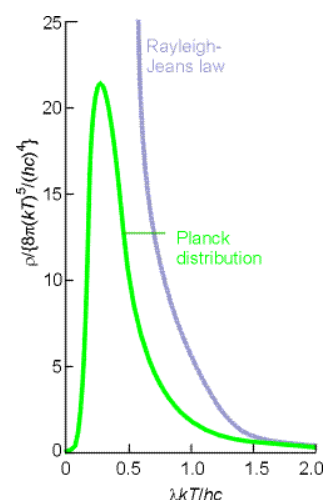
□2 黒体は, あらゆる振動数の放射線を一様に放出, 吸収する物体である.

□3 黒体のエネルギー出力の波長による変化は, エネルギーの量子化を実践することによって説明される. エネルギー量子化は, エネルギーを離散的な値に限ることで, これから(8・5)式のプランク分布が導かれる.

43

4月10日, 学生番号, 氏名

(1)レイリー・ジーンズの法則とプランクの分布式を示し, 前者は紫外外部破綻を起こすのに, 後者は黒体放射の短波長側のエネルギー密度を正しく示すことができた理由を説明せよ.



(2)本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.

44