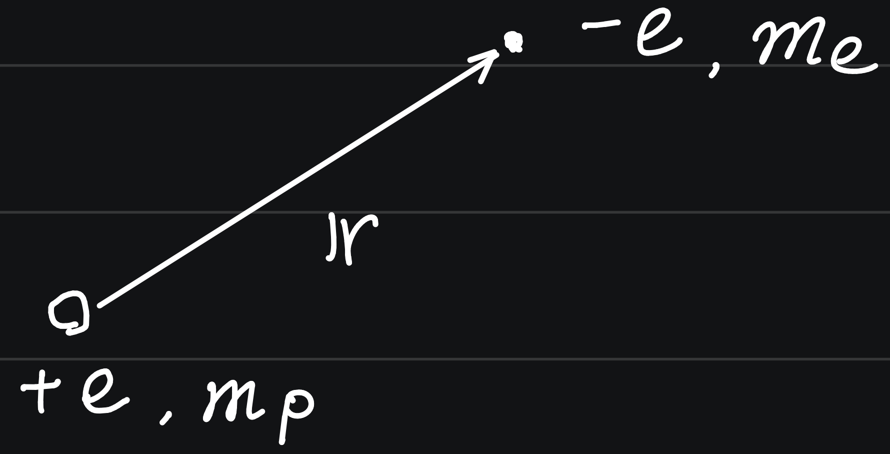
化学基礎論 C

第4回

第2章　原子

2-1 水素原子のSchrödinger方程式



㊟ e 電気素量 elementary charge
e 自然対数の底

$$m_e = 9.11 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$$

$$m_p = 1.67 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$$

$$m_p \approx 1836\ m_e$$

陽子の位置を原点とする

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}|} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

電子のハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(\mathbf{r})$$

$$\left(V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \right)$$

Schrödinger 方程式

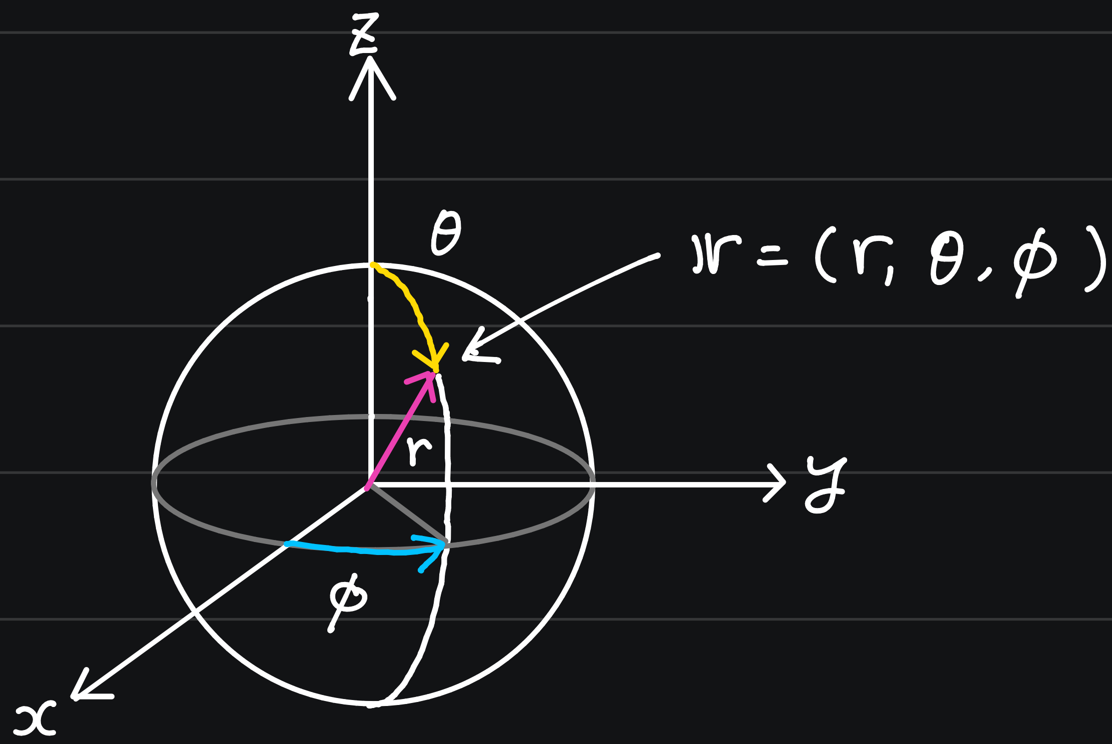
$$\hat{\mathcal{H}}\Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r})$$

このままでは解けないので極座標に変換

$$(x, y, z) \longrightarrow (r, \theta, \phi)$$

極座標でのハミルトニアン

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] + V(r)$$



$$\left(V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)$$

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi)$$ を解く

変数分離(その1)

$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,Y(\theta,\phi)$ とする

$$\hat{\mathcal{H}} R(r) Y(\theta,\phi) = E R(r) Y(\theta,\phi)$$

$\hat{\mathcal{H}}$ を作用させた後 両辺に左から $\dfrac{2m_e r^2}{\hbar^2 R(r) Y(\theta,\phi)}$ をかけ、
左辺に r に関する項、右辺に θ と ϕ に関する項を移項すると

$$(\text{左辺}) = \frac{1}{R(r)}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)R(r)\right] = \beta \quad ①$$

$$(\text{右辺}) = -\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right] = \beta \quad ②$$

変数分離(その2)　式②について

$$Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$$ とする.

これを代入し, 左から $\dfrac{\sin^2\theta}{\Theta\Phi}$ をかけ, 左辺に θ に関する項,
右辺に ϕ に関する項を　　移項すると,

$$(\text{左辺}) = \frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \beta\sin^2\theta = m^2 \qquad ③$$

$$(\text{右辺}) = -\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = m^2 \qquad ④$$

これで r のみの式①, θ のみの式③, ϕ のみの式④が得られた。
次に, 方程式①, ③, ④をそれぞれ解く.

式④を解くと

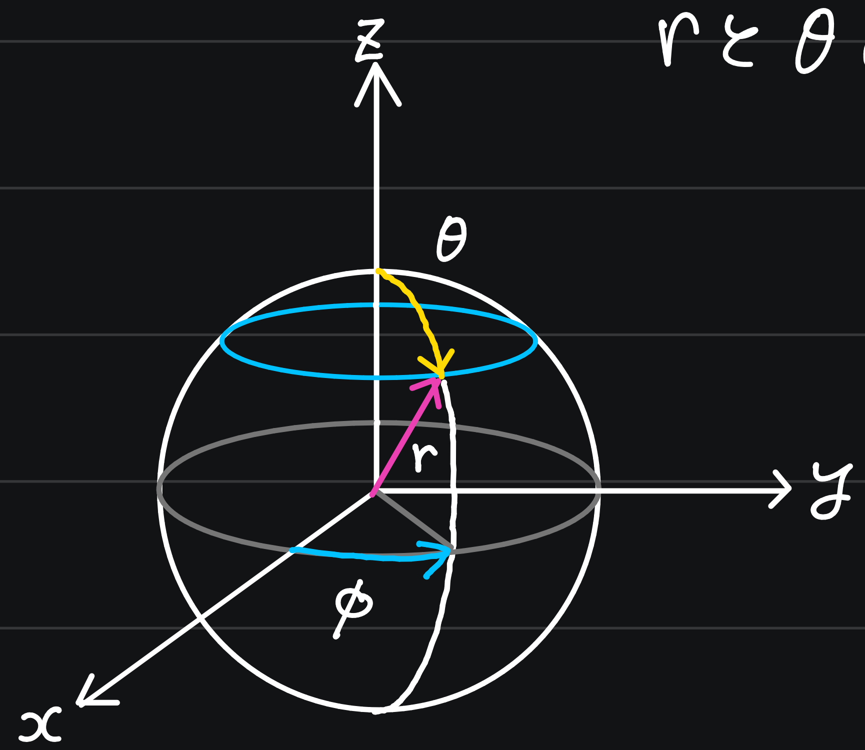
$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

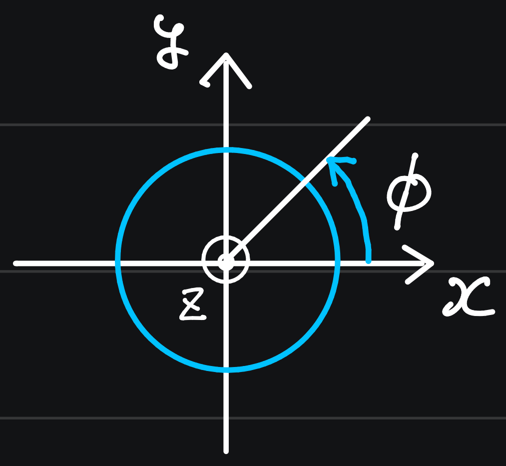
自然対数の底

m は整数

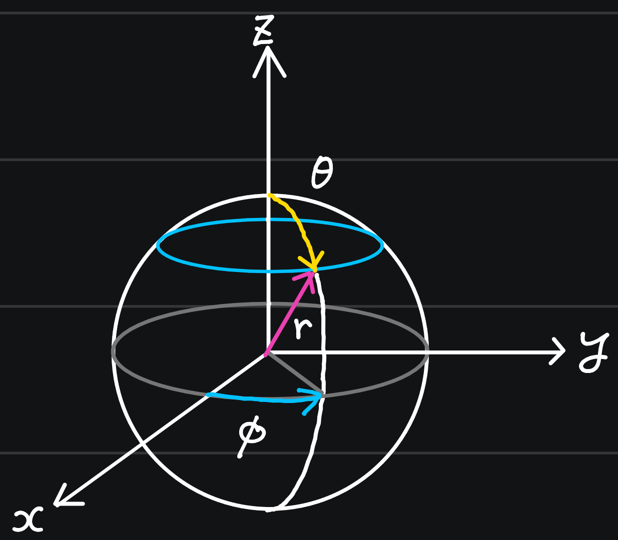
これは ϕ についての関数

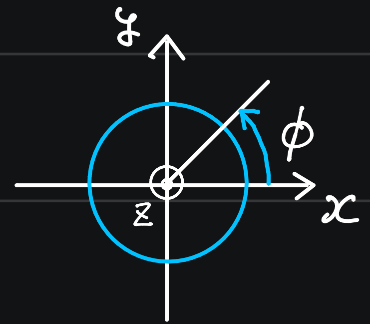
r と θ に依らない





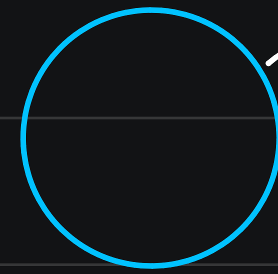
北極から見る





北極から見る

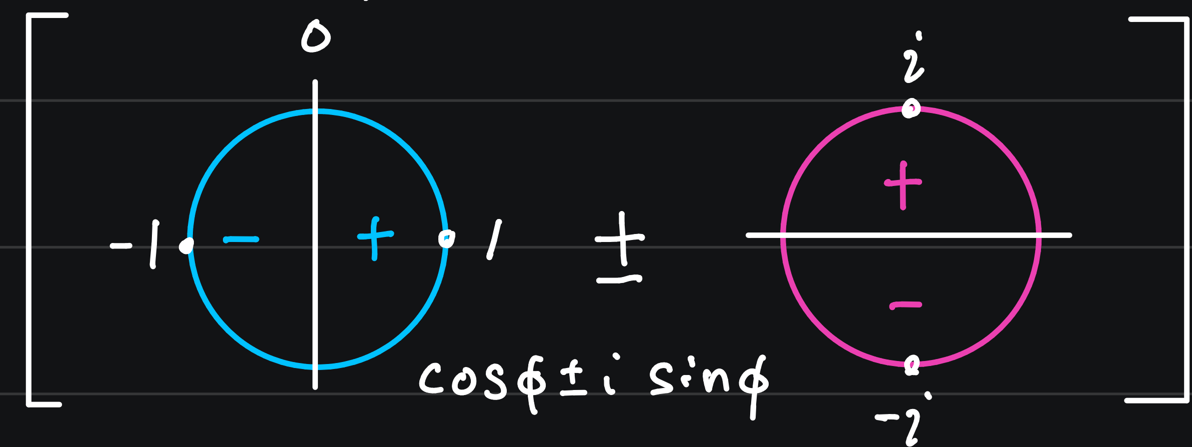
$m = 0$ $\quad \Phi_0(\phi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \times$



すべての ϕ で 1

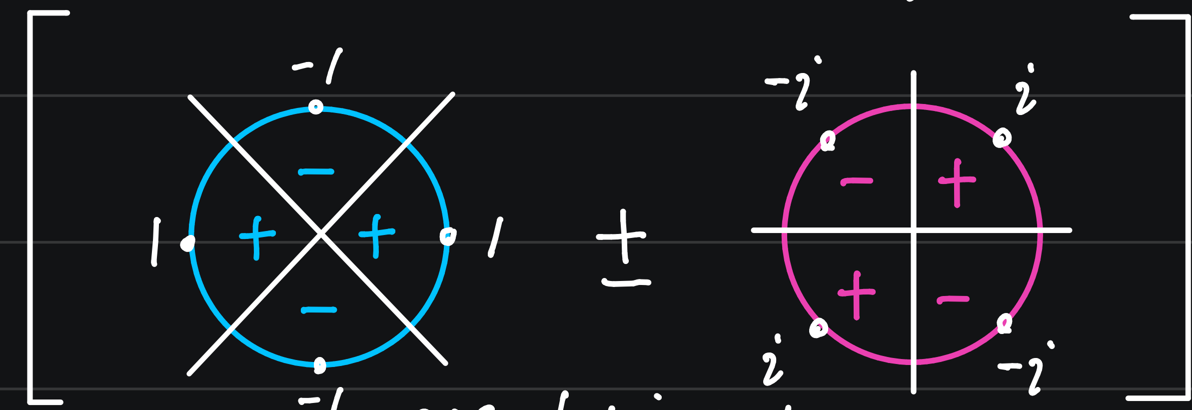
実部 虚部

$m = \pm 1$ $\quad \Phi_{\pm 1}(\phi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}$



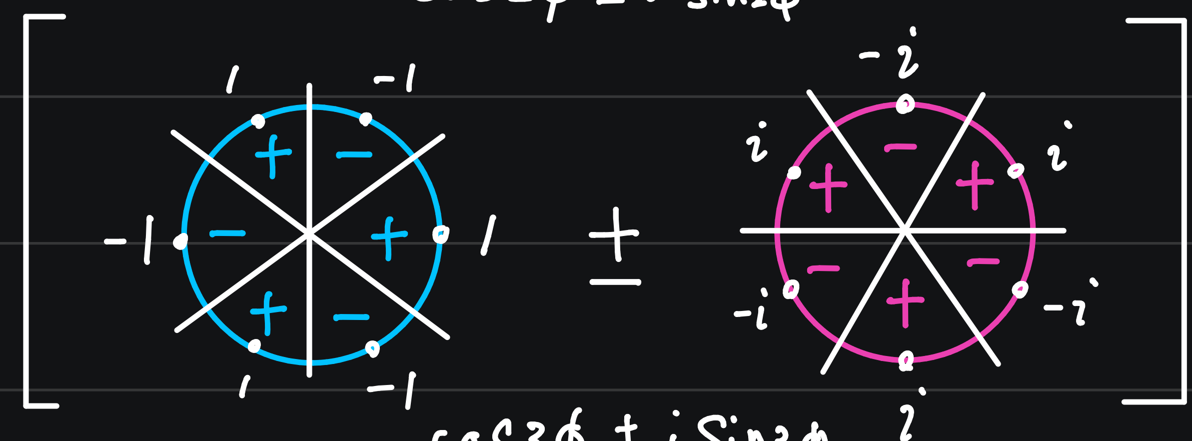
$\cos\phi \pm i \sin\phi$

$m = \pm 2$ $\quad \Phi_{\pm 2}(\phi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}$



$\cos 2\phi \pm i \sin 2\phi$

$m = \pm 3$ $\quad \Phi_{\pm 3}(\phi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}$



$\cos 3\phi \pm i \sin 3\phi$

次に式③を解く

$\beta = l(l+1)$ とおくと

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

規格化定数

ルジャンドル陪関数

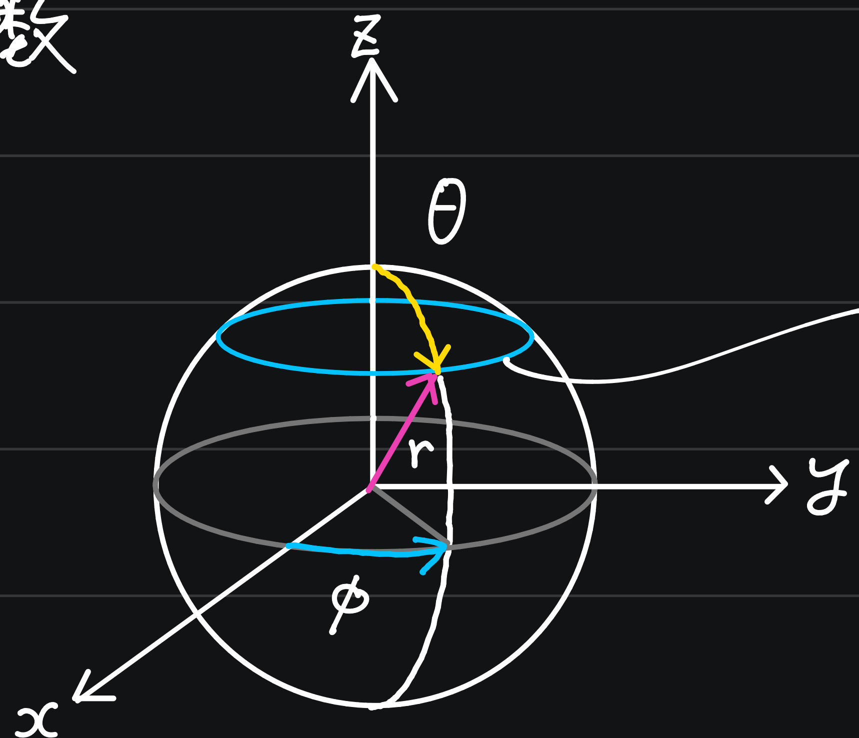
$P_l^{|m|}(x)$ （特殊関数）

$l = 0, 1, 2, \cdots$

0以上の整数

m は $-l \leq m \leq l$

の整数



この線上ですべて同じ値

r と ϕ に依らない

$l=0$ のとき

$m=0$ のみ　$\Theta_{00}(\theta)=\frac{1}{\sqrt{2}}$

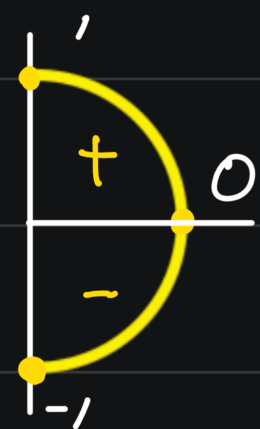
$\frac{1}{\sqrt{2}}\times$

すべてのθで 1

$l=1$ のとき

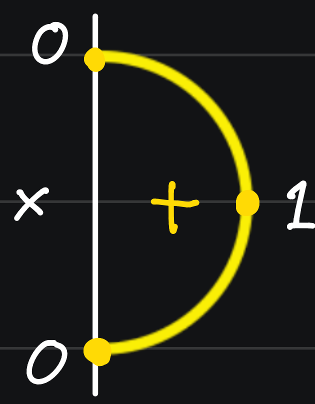
$m=0$　$\Theta_{10}(\theta)=\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$

$\sqrt{\frac{3}{2}}\times$



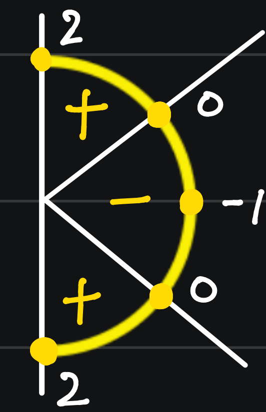
$m=\pm 1$　$\Theta_{1\pm1}(\theta)=\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta$

$\sqrt{\frac{3}{2}}\times$

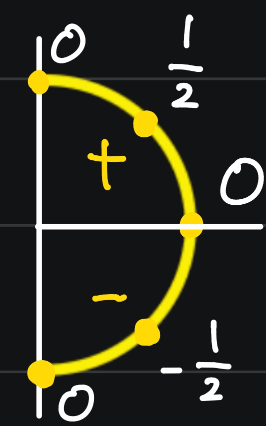


$l=2$ のとき

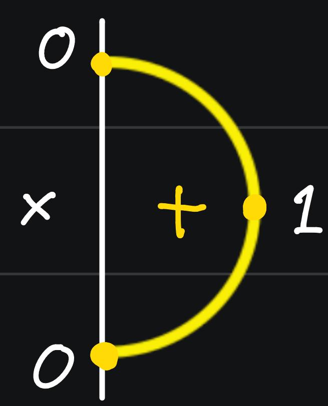
$m=0$ $\qquad \Theta_{20}(\theta)=\sqrt{\frac{5}{8}}\,(3\cos^2\theta-1)$ $\qquad \sqrt{\frac{5}{8}}\times$



$m=\pm 1$ $\qquad \Theta_{2\pm1}(\theta)=\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$ $\qquad \frac{\sqrt{15}}{2}\times$



$m=\pm 2$ $\qquad \Theta_{2\pm2}(\theta)=\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$ $\qquad \frac{\sqrt{15}}{4}\times$



最後に式①を解く

$$\frac{1}{R(r)}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)\right]=\beta$$

$\beta = l(l+1)$ とおくと

$$R_{nl}(r) = -\left\{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

r^l　　e^{-r}　　ラゲールの陪多項式 $L_a^b(x)$

$n = 1, 2, 3 \cdots$　1以上の整数

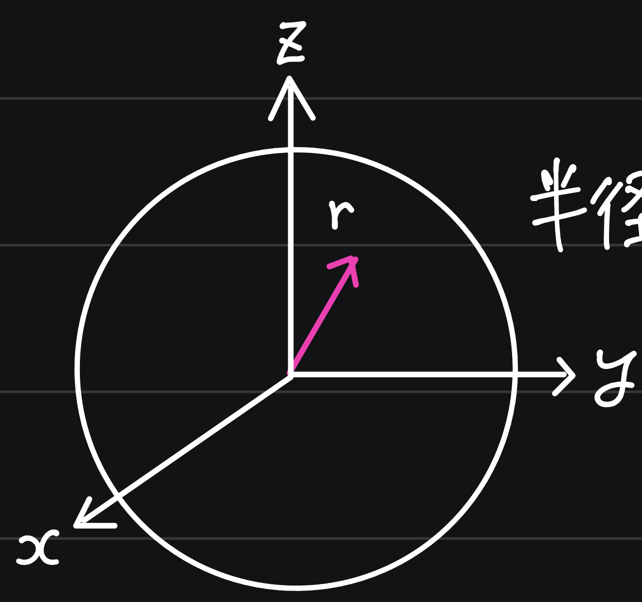
l は $0 \leqq l \leqq n-1$ の整数

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2}$$

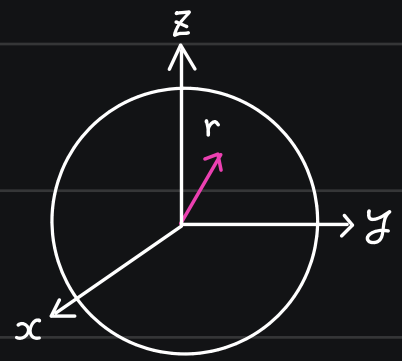
a_0 = ボーア半径 $= \dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$

r の関数

θ, ϕ に依らない



半径 r の球面上で同じ値



$n=1$ のとき

$l=0$ のみ　(1s軌道)

$$R_{10}(r) = -\left\{\frac{(1-0-1)!}{2\cdot 1\,[(1+0)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2}{1a_0}\right)^{0+\frac{3}{2}} r^0 e^{-\frac{r}{1a_0}} L_{1+0}^{2\cdot 0+1}\left(\frac{2r}{1\cdot a_0}\right)$$

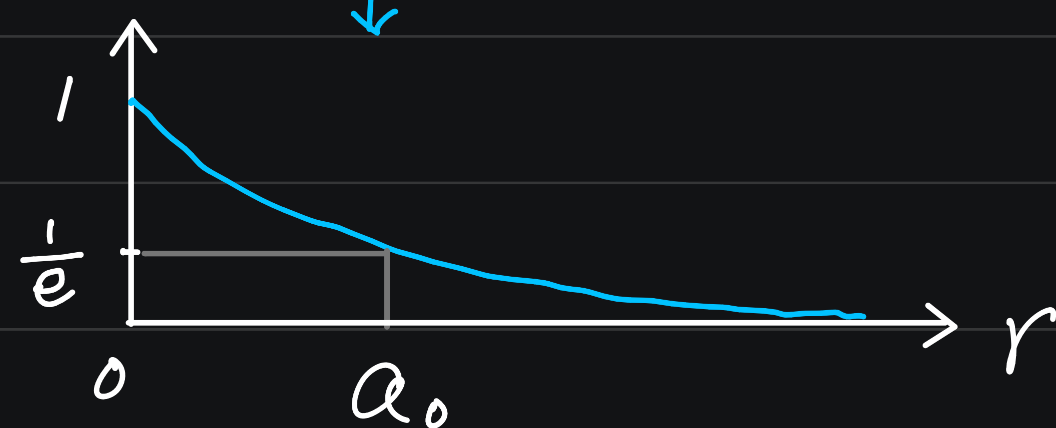
$$= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{2}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} L_1^1\left(\frac{2r}{a_0}\right)$$

$L_1^1(x) = -1 \longrightarrow$

$$= 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \underline{e^{-\frac{r}{a_0}}}$$

$\downarrow$

$2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \times$



$n=2$ のとき　　$l = 0, 1$

$l=0$　(2s軌道)

$$R_{20}(r) = -\left\{\frac{(2-0-1)!}{2\cdot 2\left[(2+0)!\right]^3}\right\}^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2}{2a_0}\right)^{0+\frac{3}{2}} r^0 e^{-\frac{r}{2a_0}} L_{2+0}^{2\cdot 0+1}\left(\frac{2r}{2\cdot a_0}\right)$$

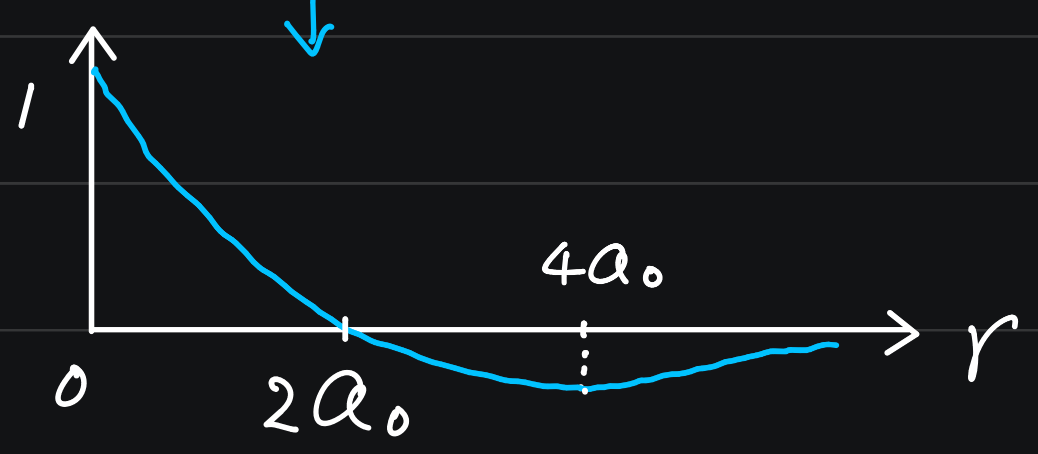
$$= -\frac{1}{4\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{2a_0}} L_2^1\left(\frac{r}{a_0}\right)$$

$L_2^1(x) = -2!(2-x) \rightarrow$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \underline{e^{-\frac{r}{2a_0}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)}$$

$\downarrow$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \times$$



$n=2$

$l=1$ (2p軌道)

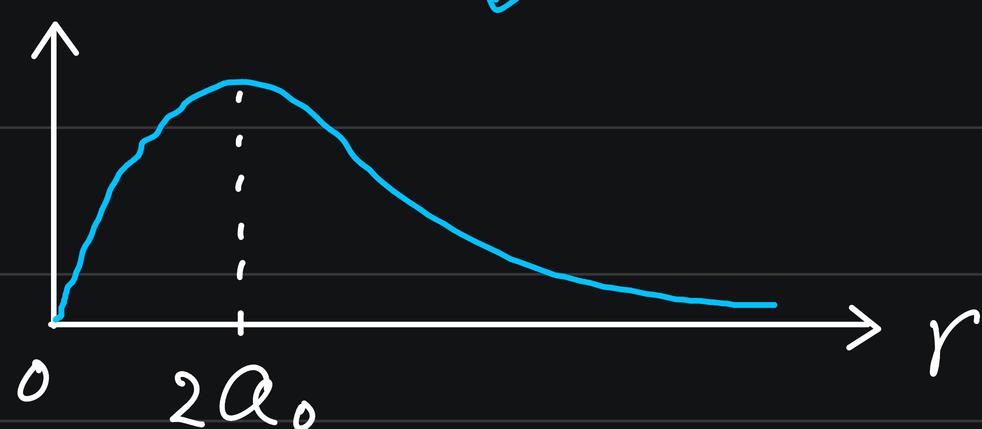
$$R_{21}(r) = -\left\{\frac{(2-1-1)!}{2\cdot 2[(2+1)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2}{2a_0}\right)^{1+\frac{3}{2}} r^1 e^{-\frac{r}{2a_0}} L_{2+1}^{2\cdot 1+1}\left(\frac{2r}{2\cdot a_0}\right)$$

$$= -\frac{1}{12\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{r}{2a_0}} L_3^3\left(\frac{r}{a_0}\right)$$

$L_3^3(x) = -3!$ $\rightarrow$

$$= \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} \underline{r e^{-\frac{r}{2a_0}}}$$

$\downarrow$



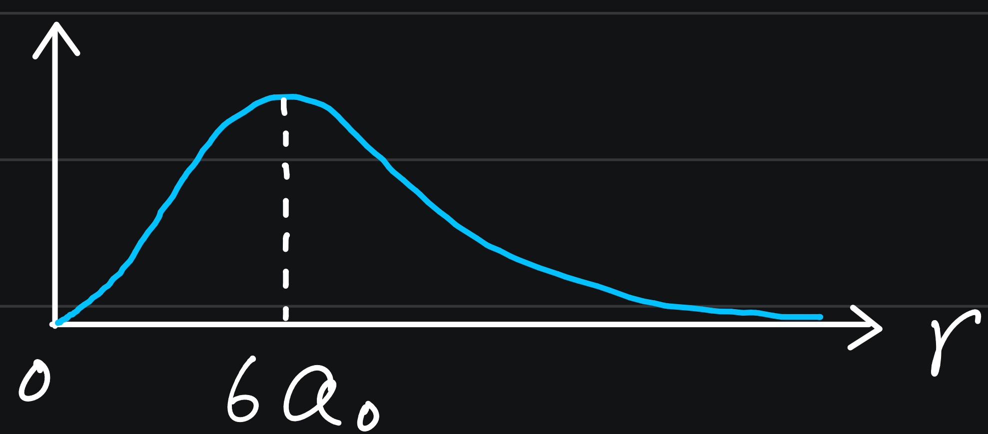
$n=3 \quad l=0.1.2$

$l=2$ のとき (3d 軌道)

$$R_{32}(r) = -\left\{\frac{(3-2-1)!}{2\cdot 3[(3+2)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2}{3a_0}\right)^{2+\frac{3}{2}} r^2 e^{-\frac{r}{3a_0}} L_{3+1}^{2\cdot 2+1}\left(\frac{2r}{3\cdot a_0}\right)$$

$$= \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \underline{\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{3a_0}}}$$

$\downarrow$



原子中の電子の波動関数 = 「原子軌道」

atomic orbital ≠ orbit

「軌道のようなもの」　「軌道」

日本語だと両方とも「軌道」

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi) = R_{n\ell}(r)\underbrace{\Theta_{\ell m}(\theta)\Phi_{m}(\phi)}_{Y_\ell^m(\theta,\phi)}$$

「球面調和関数」

$n\ell m$ ↓

3つの量子数で指定する

n　主量子数　軌道の広がりを表す

ℓ　方位量子数　軌道の形　（軌道角運動量の大きさ）

m　磁気量子数　軌道の向き　（軌道角運動量の向き）

（教科書では m_ℓ ）

原子軌道の種類

n	l	m	名称	個数	殻 Shell
1	0	0	1s	1	K
2	0	0	2s	1	L
	1	-1, 0, 1	2p	3	
3	0	0	3s	1	M
	1	-1, 0, 1	3p	3	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d	5	
4	0	0	4s	1	N
	1	-1, 0, 1	4p	3	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	4d	5	
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f	7	

副殻 subshell

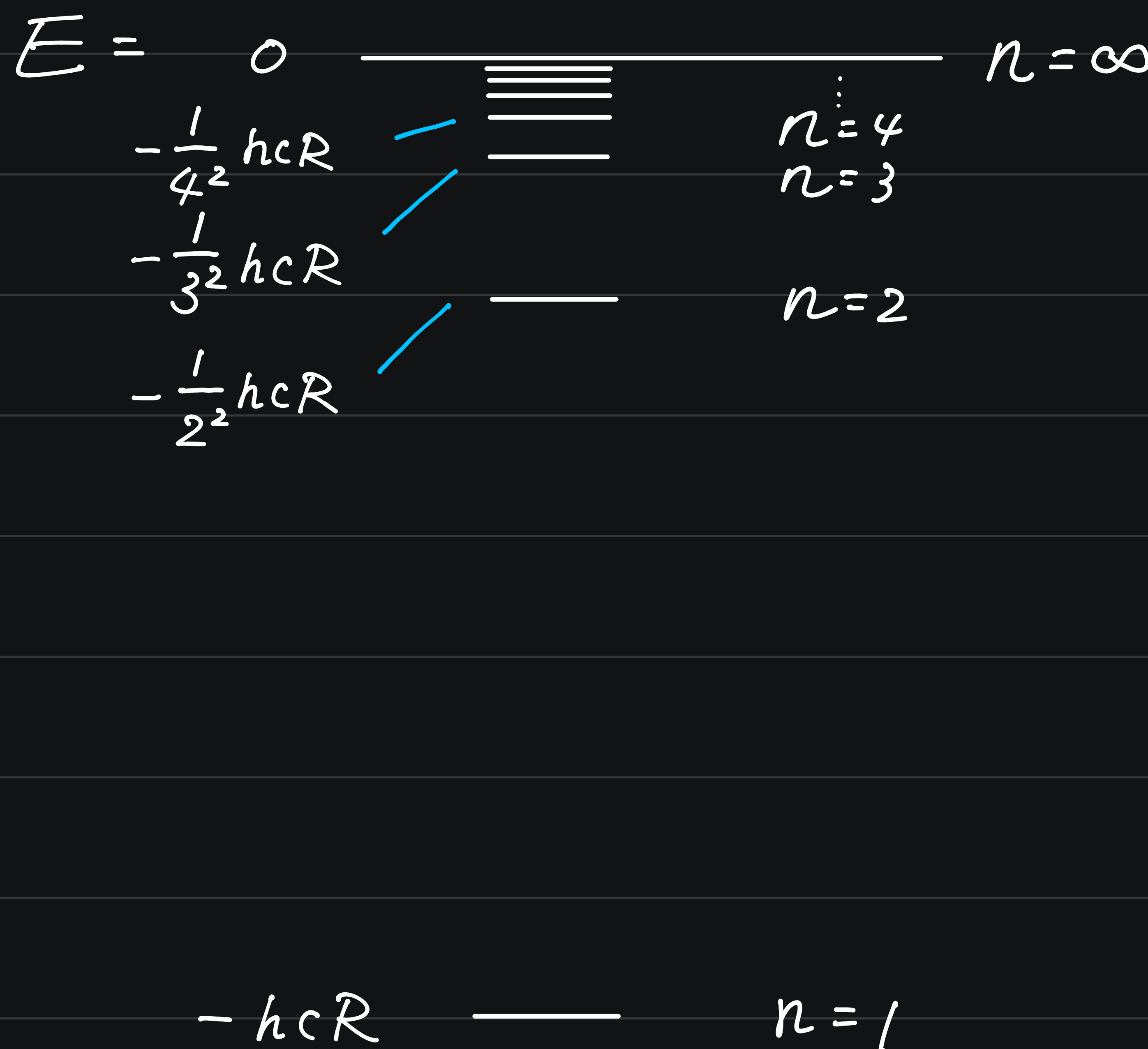
水素原子の原子軌道のエネルギー

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 \, n^2}$$

hcR

教科書ではhR

（一般書 cR = 教科書の R）



クイズ

(1) 水素原子の 1s 軌道の波動関数を書け

$n=1.\quad l=0,\quad m=0$

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\Theta_{00}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\Psi_{100}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

(2) 水素原子の 2p 軌道の波動関数を書け

$n=2$, $l=1$, $m=1, 0, -1$ のこと.

$$2p_1 \quad 2p_0 \quad 2p_{-1}$$ と書く.

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$\Theta_{10}(\theta) = \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta \qquad \Theta_{1\pm1}(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$$

$$\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \qquad \Phi_{\pm1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\phi}$$

$$2p_0 = \Psi_{210} = R_{21}\Theta_{10}\Phi_0 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r\cos\theta\, e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$2p_1 = \Psi_{211} = R_{21}\Theta_{11}\Phi_1 = \quad ?$$

$$2p_{-1} = \Psi_{21-1} = R_{21}\Theta_{1-1}\Phi_{-1} = \quad ?$$

宿題

1 教科書 p83 ～ p87 を読む.

2 復習問題 2.1A, 2.1B を解く

3 水素原子の $2p_1$ 軌道と $2p_{-1}$ 軌道の波動関数を書く

2と3の解答を CLE に提出する.