2008/5/8

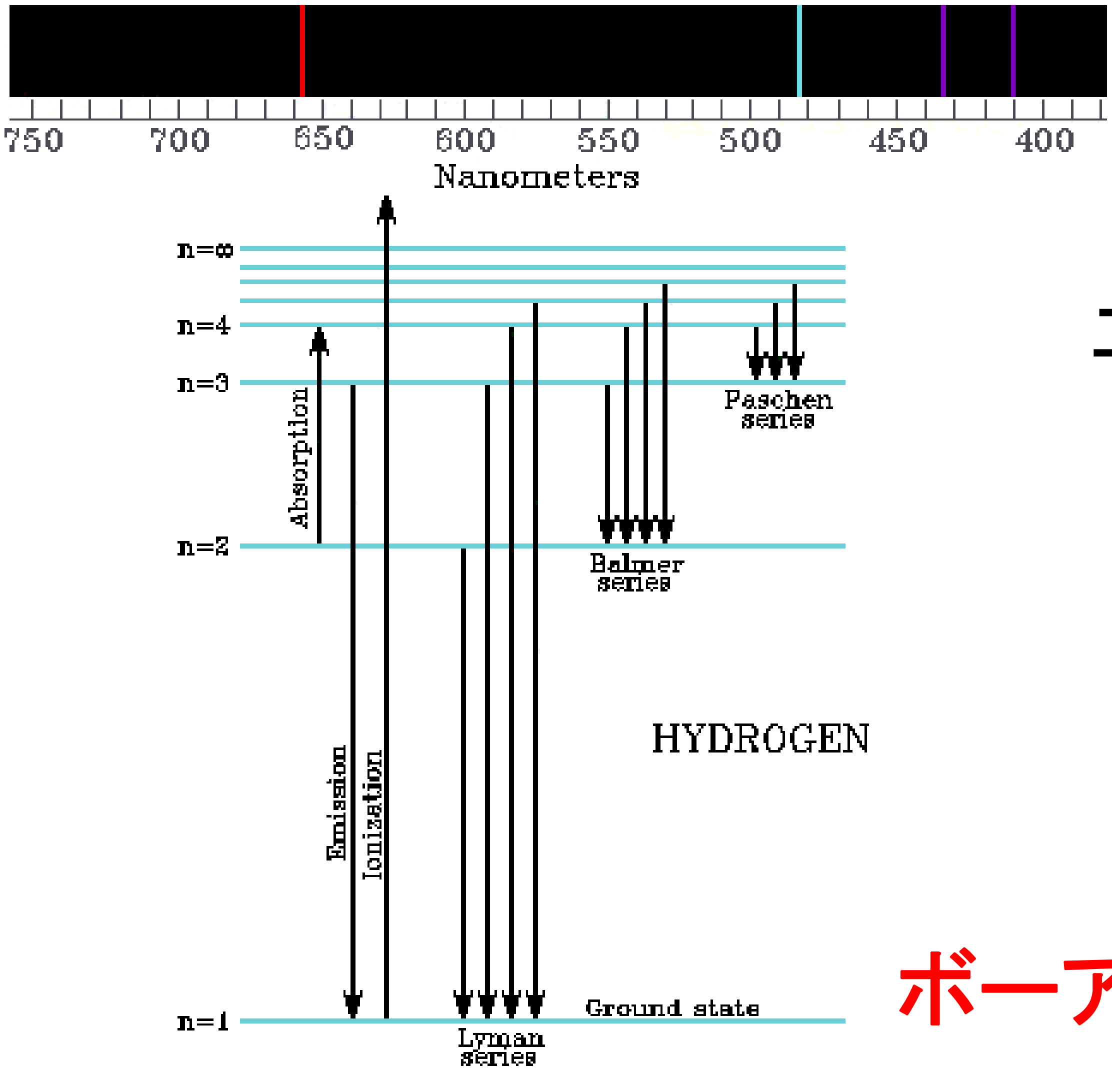
化学概論　第４回

ポテンシャル中の電子の性質

http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/nakazawa/takeya/Top.html

http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/nakazawa/takeya/lectures2008.html

水素原子の離散的エネルギー準位



エネルギー保存則

$$h\nu = E_1 - E_2$$

(h: プランク定数)

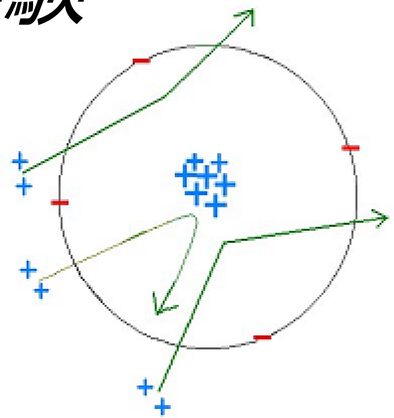
ボーアの水素原子模型

ボーアの水素原子模型

1913年　N. Bohr

仮定1. <u>電子に働く力は原子核からの静電的な力である。</u>

Rutherfordの実験



原子の半径:

$10^{-10} \sim 10^{-11}$ m

ボーアの水素原子模型

仮定2. 電子の速度v円運動の半径rとしたとき、
角運動量は不連続な値をとる。

Bohrの量子条件 $m_e v\, r = n\dfrac{h}{2\pi}$

電子におけるつりあい
（遠心力＝静電引力）

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

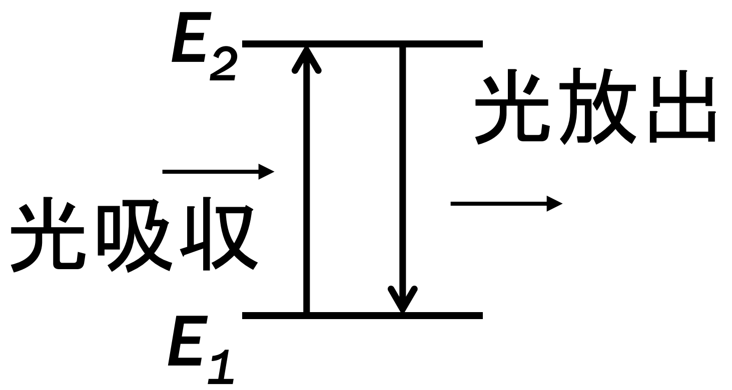
⇩

2つの式からvを消去し、電子のエネルギーEを求める

$$E = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} = \frac{-m_e e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\,\frac{1}{n^2}$$

ボーアの水素原子模型

仮定3. <u>光の放出や吸収はエネルギー状態の差によって起こる。</u>



エネルギー保存則

$$h\nu = E_2 - E_1$$

$$= \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

即ち、

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = R_H(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

ボーアの水素原子模型

水素原子のスペクトルを非常によく説明できる。

水素原子の原子半径：

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_e e^2}$$ においてn=1とすると

$r = a_0$ = 0.5292x10^{-10} m (ボーア半径)

原子の半径：10^{-10}～10^{-11} m

残った問題

仮定2の根拠は？

仮定2. 電子の速度v、円運動の半径rとしたとき、角運動量は不連続な値をとる。

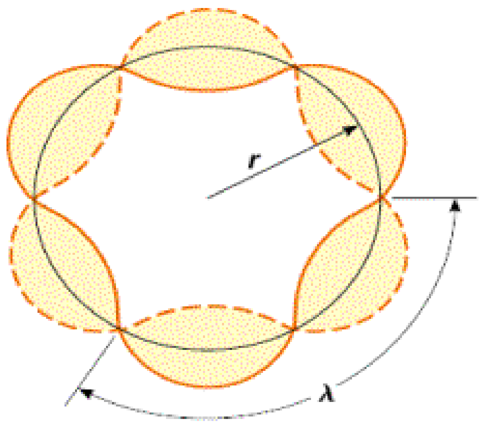
水素原子以外の原子のスペクトルについてはよく説明できない。

量子力学

ボーアの量子条件

仮定2. <u>電子の速度v、円運動の半径rとしたとき、角運動量は不連続な値をとる。</u>

$$2\pi r = n\lambda$$



(a)

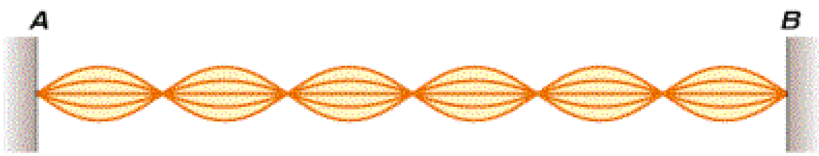
ドブロイの式

$$\lambda = \frac{h}{p}$$ より

角運動量は

$$mvr = pr = n\frac{h}{2\pi}$$

ボーアの量子条件



(b)

Harcourt Brace & Company

例題

例題：水素原子の電子が**n=1**から**n=2**の状態に遷移するとき光の吸収か放出かいずれが起こるかを答えよ。
また、その光の波長、波数、エネルギーを、**nm, cm^{-1}, J**及び**eV**の単位で表せ。
リュウードベリ定数R_Hを**1.1X10^{7} m^{-1}**とする。

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = R_H(1/1^2-1/2^2) = 8.3X10^{6}\ m^{-1} = 8.3X10^{4}\ cm^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{8.3X10^{6}} = 0.12X10^{-6}\ m = 120\ nm$$

$$h\nu = h\tilde{\nu}c = 6.6X10^{-34}\ X\ 8.3X10^{6}\ X\ 3.0X10^{8}$$
$$= 1.6X10^{-18}\ J$$

$$h\nu/e = \frac{1.6X10^{-18}}{1.6X10^{-19}} = 10\ eV$$

Schrödingerの波動方程式:なぜ必要か

ボーアの量子条件:直感的に理解可能

電子の波としての性質

↓

より一般的、数学的に考える

<u>Schrödingerの波動方程式、量子力学</u>

↓

水素原子以外の原子スペクトルも説明可能に

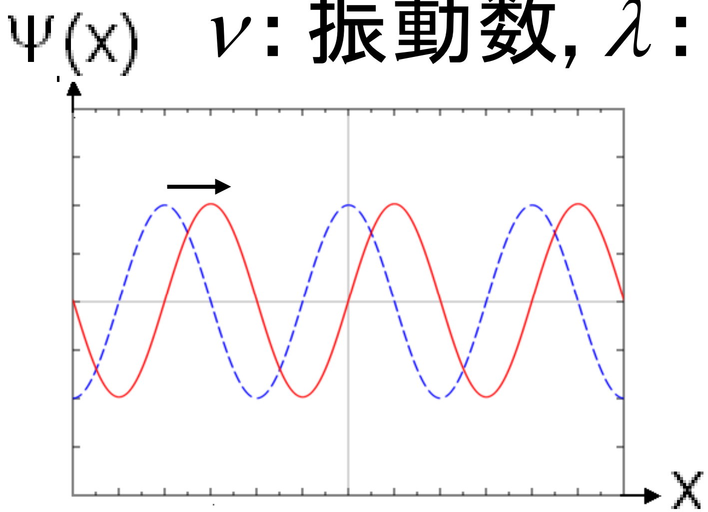
それ以外の現象の発見、説明

波動を記述する微分方程式

右方向に進む波

$$\psi_1(x,t) = A\sin 2\pi(x/\lambda - \nu t)$$

ν: 振動数, λ: 波長



左方向に進む波

$$\psi_2(x,t) = A\sin 2\pi(x/\lambda + \nu t)$$

両者の重ね合わせ、どちらにも進まない波：定常波

$$\begin{aligned}\psi(x,t) &= \psi_1(x,t) + \psi_2(x,t)\\ &= A\sin 2\pi(x/\lambda - \nu t) + A\sin 2\pi(x/\lambda + \nu t)\\ &= 2A\sin(2\pi x/\lambda)\cdot\cos(2\pi\nu t)\end{aligned}$$

これらを解とする微分方程式

$$\boxed{\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\mathrm{v}_p{}^2}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial t^2}}$$

$$\mathrm{v}_\mathrm{p} = \lambda\nu$$

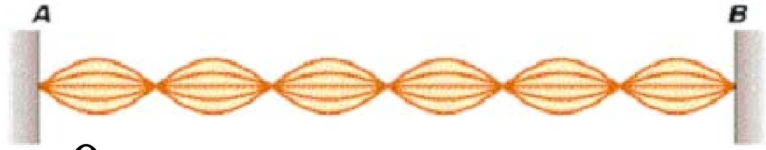
微分方程式から求められる電子の波:一般化

波動を表す微分方程式

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\mathrm{v_p}^2}\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2}$$

波の速度 $\mathrm{v_p} = \lambda\nu$ が与えられている

$\psi(x,t) = 0 \quad (x = 0, a)$ 境界条件



$x = 0$ $\qquad$ $x = a$

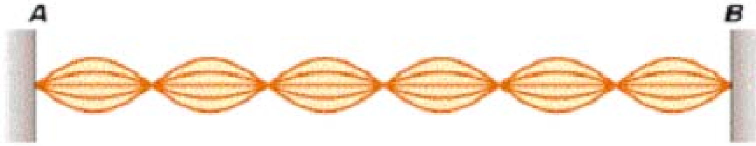
微分方程式+境界条件:電子の置かれている状況、電子が従わなければいけないルール

⇩ *解を求める*

定常波:電子の状態を表すもの、電子状態の表現
微分方程式の解

定常波の従う方程式：固有値問題

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\mathrm{v_p}^2}\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2}$$



電子の定常状態：定常波

$$\psi(x,0) = \psi(x)$$

$$\psi(x,t) = \psi(x)\cdot\cos(2\pi\nu t)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = \cos(2\pi\nu t)\cdot\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial t^2} = -\psi(x)4\pi^2\nu^2\cos(2\pi\nu t)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2\nu^2}{\mathrm{v_p}^2}\cdot\psi(x)$$

$\mathrm{v_p} = \lambda\nu$ なので

$$\boxed{\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\cdot\psi(x)}$$

定常波の従う方程式:固有値問題

de Broglieの関係式

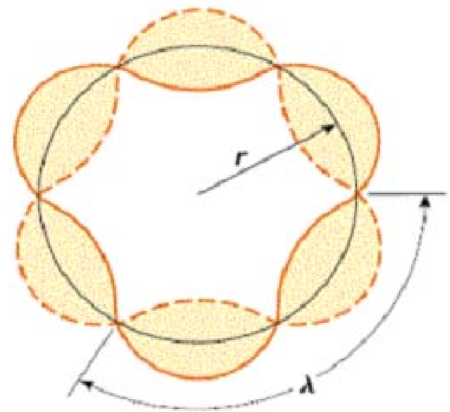
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\mathrm{v_g}} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 p^2}{h^2}\cdot\psi(x)$$

電子の運動エネルギー＝全エネルギー(E)
ーポテンシャルエネルギー(V)

$$\frac{1}{2}m\mathrm{v_g}^2 = E - V \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\cdot\psi(x) = 0}$$

定常波の従う方程式:固有値問題

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 p^2}{h^2}\cdot\psi(x)$$



*p*は与えられていない!

固有値問題: 演算子x関数=数値x関数

まず $\psi(x)$の関数形を求める$\psi(x) = A\sin\left(\frac{2\pi p}{h}x\right)$など

境界条件から可能なパラメータの条件を決める

一般に$\psi(a) = \psi(2\pi r + a)$

$\psi(\pi/2) = \psi(2\pi r + \pi/2) \Rightarrow \frac{2\pi p}{h} 2\pi r = 2\pi n \Rightarrow$

ボーアの量子条件

$$mvr = pr = n\frac{h}{2\pi}$$

定常波の従う方程式:固有値問題

ラプラシアン

3次元:

$$\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial z^2}\equiv\Delta\psi(x,y,z)$$

$$\equiv\nabla^2\psi(x,y,z)$$

<u>Schrödingerの波動方程式</u>

$$\Delta\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\cdot\psi=0 \quad \textbf{or} \quad \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta+V\right)\psi=E\psi$$

$$\mathrm{H}\equiv\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta+V\right)$$:ハミルトニアン $\mathrm{H}\psi=E\psi$