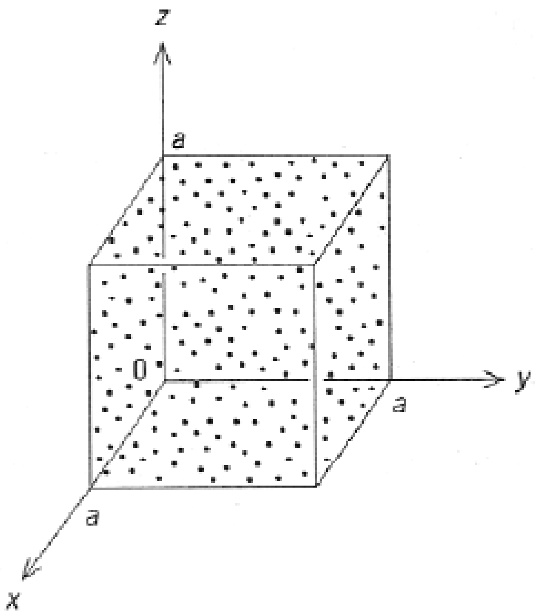
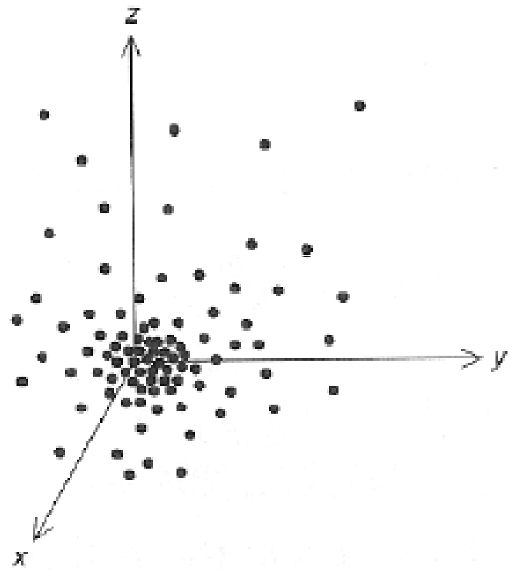
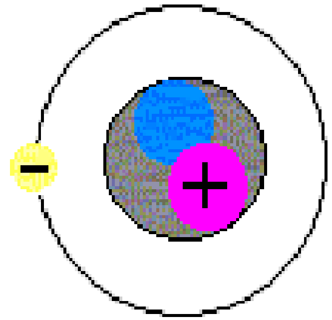
2008/5/15

化学概論　第５回

箱の中の粒子、水素原子核の周りの電子







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

Schrödingerの波動方程式、量子力学

↓

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

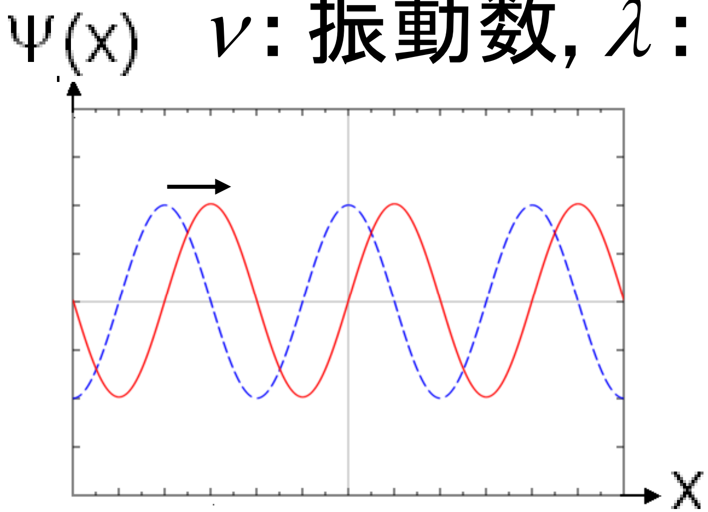
右方向に進む波

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

左方向に進む波

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

ν: 振動数, λ: 波長



両者の重ね合わせ、どちらにも進まない波：定常波

$$\psi(x,t) = \psi_1(x,t) + \psi_2(x,t)$$
$$= A\sin 2\pi(x/\lambda - \nu t) + A\sin 2\pi(x/\lambda + \nu t)$$
$$= 2A\sin(2\pi x/\lambda)\cdot\cos(2\pi\nu t)$$

これらを解とする微分方程式

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

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

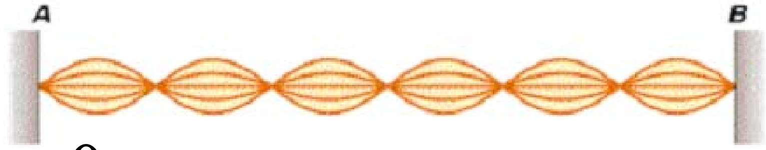
微分方程式から求められる電子の波:一般化

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



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

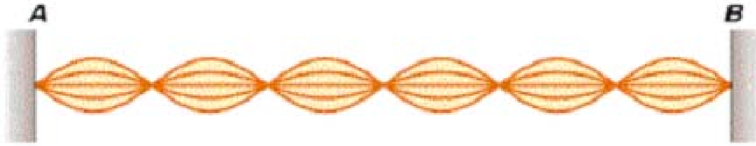
微分方程式+境界条件:電子の置かれている状況、電子が従わなければいけないルール

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

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



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

電子の定常状態:定常波

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

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

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

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

$\mathrm{v_p}=\lambda\nu$ 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

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

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)

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

定常波の従う方程式:固有値問題

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>

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

or

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

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

電子状態を表す関数(定常波の波動関数)が従う方程式

Schrödingerの波動方程式

$$\mathrm{H}\psi = E\psi \qquad \mathrm{H} \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + V$$

電子の状態を表す関数(波動関数)が
従わなければならないルール

Eは分かっていない

① 固有値問題: 演算子x関数=数値x関数

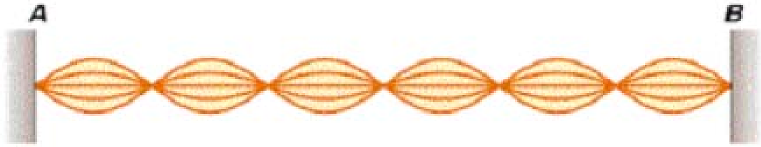
⇩

② Eを含んだ関数の形を決める

⇩

③ 境界条件から可能なEを決める

波動関数(電子の状態関数)の表すもの



$\psi(x)$ は電子状態を表す

具体的に: $|\psi(x)|^2$ は電子の分布を表す

$|\psi(x)|^2$ が大きい場所xでは電子が多い

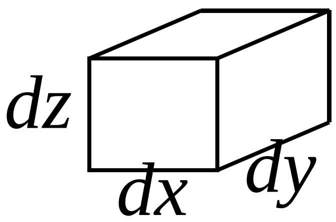
あるいは電子の存在確率が高い

$x \sim x + dx$ に電子がいる確率: $\dfrac{|\psi(x)|^2 dx}{\int |\psi(x)|^2 dx}$

3次元の場合:

$$x_0 < x < x_0 + dx, y_0 < y < y_0 + dy, z_0 < z < z_0 + dz$$

の体積要素(体積dxdydz=dv)に電子がいる確率:

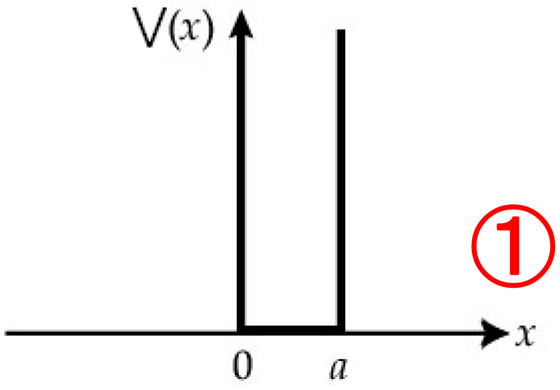


$$\frac{|\psi(x,y,z)|^2 dxdydz}{\int |\psi(x,y,z)|^2 dxdydz}$$

箱の中の自由な粒子(一次元)

井戸型ポテンシャル

$$\mathrm{H}\psi = E\psi \qquad \mathrm{H} \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + V$$



①
$$\begin{cases} \psi(x) = 0 & x \geq a, x \leq 0 \\ -\dfrac{h^2}{8\pi^2 m}\dfrac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) & 0 \leq x \leq a \end{cases}$$

境界条件 $\psi(x) = \psi(a) = 0$

② 微分方程式の解 $\psi(x) = A\sin\left(\dfrac{n\pi x}{a}\right)$

③ 可能なEは？

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(-\frac{n^2\pi^2}{a^2}\right)A\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = EA\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

量子化条件

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

$$n = 1, 2, 3, \cdots$$

箱の中の自由な粒子（一次元）

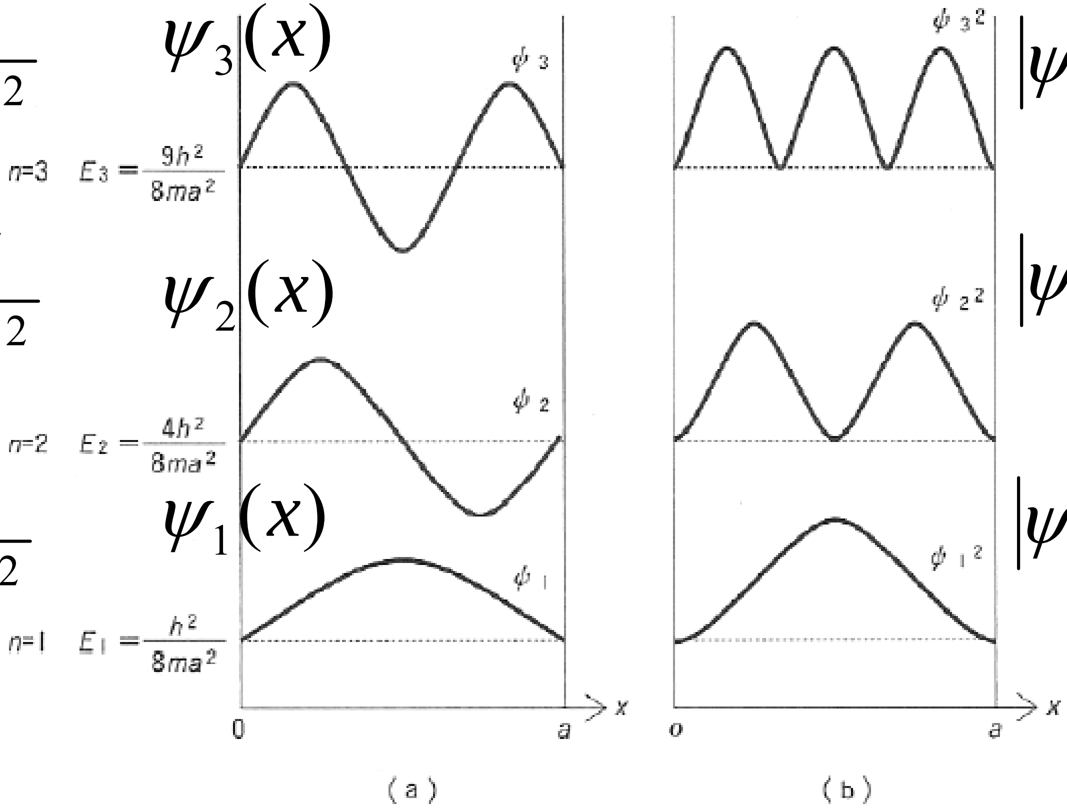
$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \qquad \psi(x) = A\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \qquad n = 1,2,3,\cdots$$

粒子の存在割合

$$E_3 = \frac{9h^2}{8ma^2} \qquad \psi_3(x) \qquad |\psi_3(x)|^2 \quad n = 3$$

$$E_2 = \frac{4h^2}{8ma^2} \qquad \psi_2(x) \qquad |\psi_2(x)|^2 \quad n = 2$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} \qquad \psi_1(x) \qquad |\psi_1(x)|^2 \quad n = 1$$



箱の中の自由な粒子(一次元)

規格化 (normalization)

$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$ となるようにAを決めること

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a \left| A\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \right|^2 dx$$

$$= \frac{A^2}{2}\int_0^a \left(1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\right) dx = \frac{A^2}{2} a$$

$$\frac{A^2}{2} a = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$|\psi(x)|^2$ は粒子の存在確率

箱の中の自由な粒子（三次元）

$$\mathrm{H}\psi = E\psi \qquad \mathrm{H} \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + V$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial z^2}\right) = E\psi(x,y,z)$$

$$0 \le x \le a, 0 \le y \le a, 0 \le z \le a$$

$$\psi(x,y,z) = \phi(x)\phi(y)\phi(z)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\phi(y)\phi(z)\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \phi(x)\phi(z)\frac{d^2\phi(y)}{dy^2} + \phi(x)\phi(y)\frac{d^2\phi(z)}{dz^2}\right) = E\phi(x)\phi(y)\phi(z)$$

$$\Downarrow$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{1}{\phi(x)}\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \frac{1}{\phi(y)}\frac{d^2\phi(y)}{dy^2} + \frac{1}{\phi(z)}\frac{d^2\phi(z)}{dz^2}\right) = E$$

箱の中の自由な粒子(三次元)

x, y, zが互いに独立 ⇨

$$\begin{cases} -\dfrac{h^2}{8\pi^2 m}\dfrac{d^2\phi(x)}{dx^2} = E_x\phi(x), \\ -\dfrac{h^2}{8\pi^2 m}\dfrac{d^2\phi(y)}{dy^2} = E_y\phi(y), \\ -\dfrac{h^2}{8\pi^2 m}\dfrac{d^2\phi(z)}{dz^2} = E_z\phi(z) \end{cases}$$

$$E_x + E_y + E_z = E$$

$$\psi(x, y, z) = \phi(x)\phi(y)\phi(z)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right)\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n_z \pi z}{a}\right)$$

$$E_x = \frac{n_x{}^2 h^2}{8ma^2}, \quad E_y = \frac{n_y{}^2 h^2}{8ma^2}, \quad E_z = \frac{n_z{}^2 h^2}{8ma^2}$$

量子化条件 ⇨

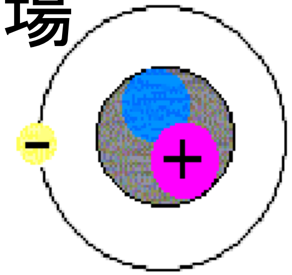
$$E = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x{}^2 + n_y{}^2 + n_z{}^2\right)$$

$\left(n_x, n_y, n_z = 1,2,3,\cdots\right)$量子数

水素原子の波動関数

$$\mathrm{H} \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + V \qquad V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

中心力場



$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Schrödingerの波動方程式

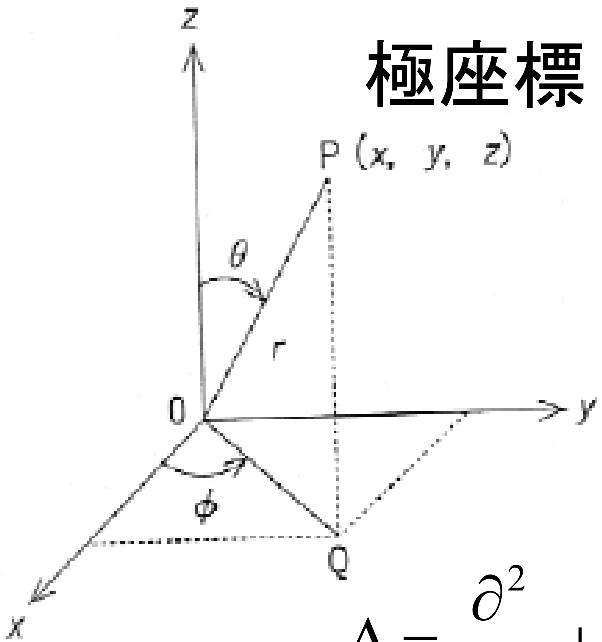
$$\mathrm{H}\psi = E\psi \qquad \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi$$

換算質量:　$\mu = \dfrac{mM}{m+M}$　**M:** 原子核の質量、**m:** 電子の質量

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 \mu}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi$$

極座標の導入

極座標: 中心対称な系の問題を考えるのに便利



$$(x, y, z) \Rightarrow (r, \theta, \phi) \qquad \begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\phi \end{cases}$$

ラプラシアン

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

動径成分の分離

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=E\psi$$

動径部分

$$\boxed{\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}\psi(r,\theta,\phi)}$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\psi(r,\theta,\phi)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi)$$

変数の分離： $\psi(r,\theta,\phi)=\boxed{\mathrm{R}(r)}\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

球対称な波動関数

$$\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}\psi(r)=E\psi(r)$$

$\psi(r)=\mathrm{e}^{-ar}$ の形の解は？

$$\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(-ar^2\,\mathrm{e}^{-ar}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\mathrm{e}^{-ar}\right\}=E\,\mathrm{e}^{-ar}$$

$$\Downarrow$$

$$\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2}(-2ar\,\mathrm{e}^{-ar}+a^2r^2\,\mathrm{e}^{-ar})-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\mathrm{e}^{-ar}\right\}=E\,\mathrm{e}^{-ar}$$

$$\Downarrow$$

$$\left(\frac{ah^2}{4\pi^2\mu}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{1}{r}=E+\frac{a^2h^2}{8\pi^2\mu}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{a=\frac{\pi\mu e^2}{h^2\varepsilon_0}\quad E=-\frac{a^2h^2}{8\pi^2\mu}=-\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0{}^2h^2}}$$

球対称な波動関数：最安定軌道(1s波動関数)

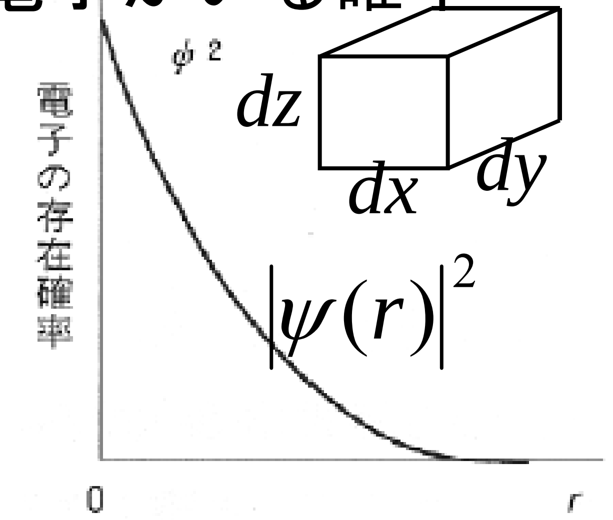
$$\psi(r) = \mathrm{e}^{-ar} \qquad a = \frac{\pi\mu e^2}{h^2\varepsilon_0} \qquad E = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}$$

1/a: ボーア半径

E: イオン化ポテンシャル

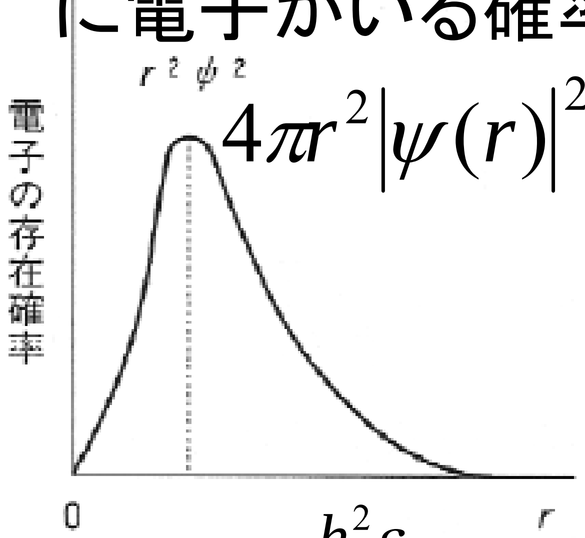
体積要素dv=dxdydzに電子がいる確率

中心から半径rの球殻$4\pi r^2 dr$に電子がいる確率



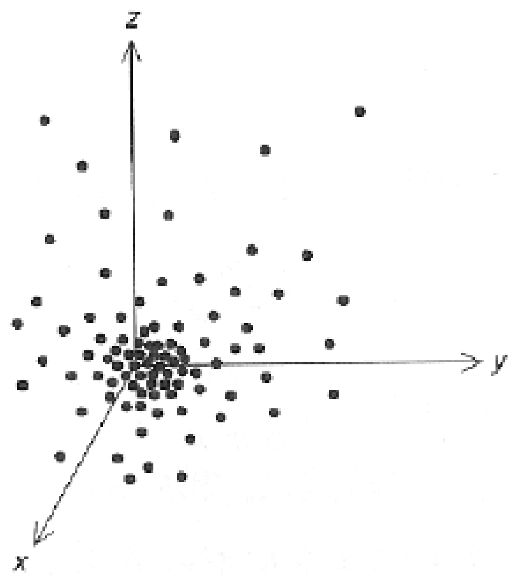
dz dx dy

$$|\psi(r)|^2$$



$$4\pi r^2 |\psi(r)|^2$$

$$1/a = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi\mu e^2}$$



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

（遠心力＝静電引力）

2つの式からvを消去し、電子のエネルギーEを求める

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