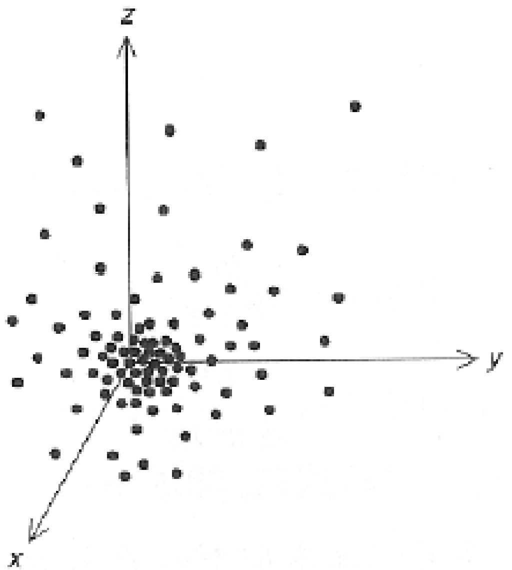
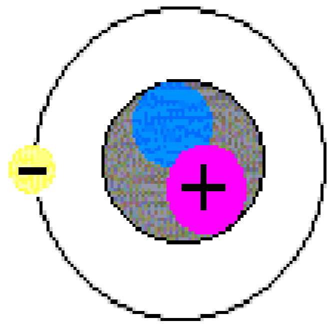
大阪大學

2008/5/22

化学概論　第６回

水素原子の電子構造、原子軌道

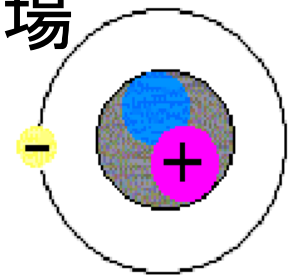




水素原子の波動関数

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

中心力場



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

Schrödingerの波動方程式

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

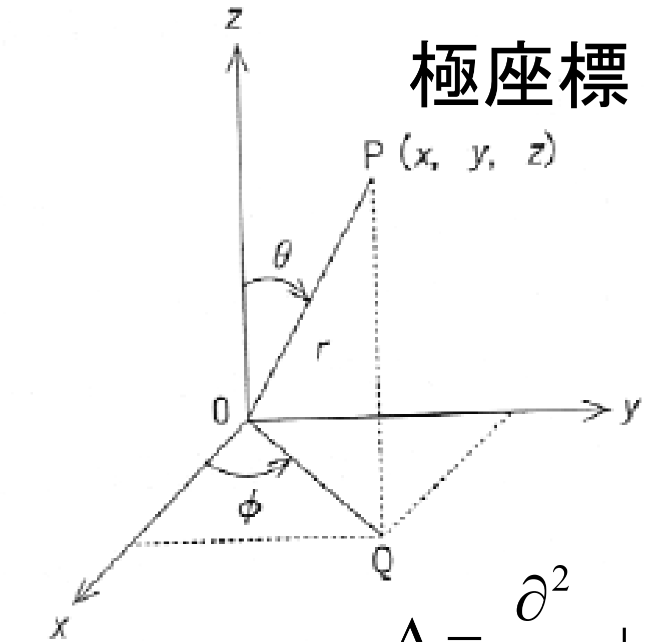
換算質量: $\mu = \dfrac{mM}{m+M}$

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



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

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\phi \end{cases}$$

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)

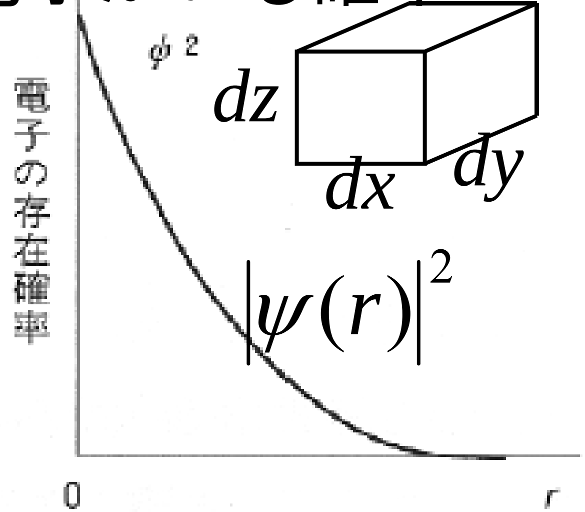
$$\psi(r) = \mathrm{e}^{-ar} \qquad a = \frac{\pi \mu e^2}{h^2 \varepsilon_0} \qquad E = -\frac{\mu e^4}{8{\varepsilon_0}^2 h^2}$$

1/a: ボーア半径

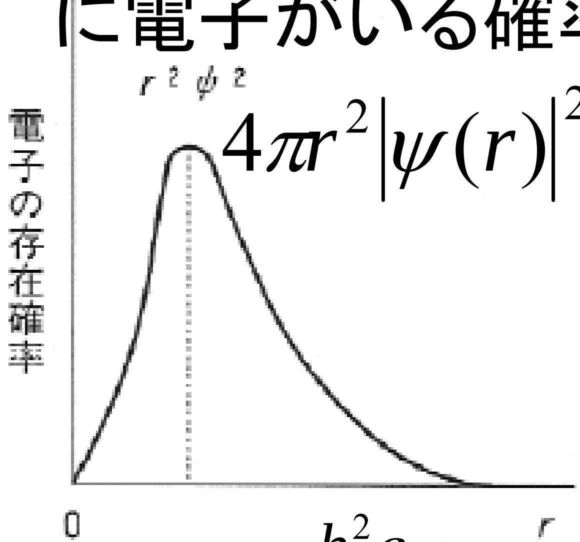
E: イオン化ポテンシャル

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

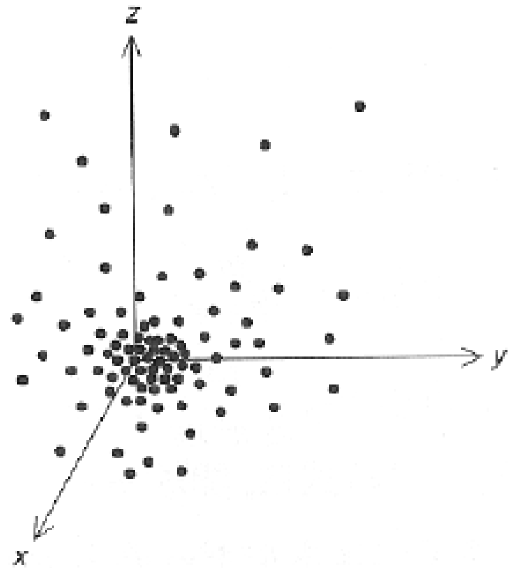


$$\left|\psi(r)\right|^2$$



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

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



一般の動径波動関数R(r)

$$\psi(r,\theta,\phi)=\boxed{\mathrm{R}(r)}\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$$

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

の一般解**R$_n$(r)**は、$E_n=-\dfrac{\mu e^4}{8{\varepsilon_0}^2h^2}\dfrac{1}{n^2}$ を固有値とする

水素原子軌道の動径成分を表す。

離散的なエネルギーレベル $E_n=-\dfrac{\mu e^4}{8{\varepsilon_0}^2h^2}\dfrac{1}{n^2}$

(n=1,2,3...を主量子数という**)**

ボーアの原子模型

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

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

物理量と演算子

$$p = h/\lambda$$

定常波の波動関数:複素関数表示

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta \qquad \psi(x,t) = A e^{2\pi i(x/\lambda - \nu t)}$$

$$= A e^{2\pi i(p_x x/h - \nu t)}$$

演算子　　固有値

$$-i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} = p_x\psi(x,t) \qquad \hat{p}_x = -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}$$

物理量を、状態から求めるために対応する演算子がある

状態 $\psi(x,t)$ では運動量 p_x がずっと変化しない

系の状態はいつも固有状態とは限らない

➡ その場合、物理量は常に同じ値をとらない

例えば $\psi(x,t) = A(e^{2\pi i(p_1 x/h - \nu t)} + e^{2\pi i(p_2 x/h - \nu t)})$

ϕ成分:磁気量子数

角運動量のz成分

$$L_z = -xp_y + yp_x$$

$$\Downarrow$$

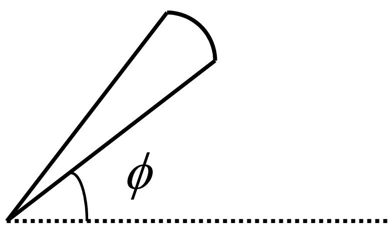
角運動量演算子のz成分

$$\hat{L}_z = \frac{h}{2\pi i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$(xd\phi = dy, -yd\phi = dx)$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{L}_z = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \phi}$$



ϕ成分：磁気量子数

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

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

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

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

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

ϕ成分：磁気量子数

$$\frac{\dfrac{\partial^2}{\partial \phi^2}\Phi(\phi)}{\Phi(\phi)} = \text{定数}$$

$\Phi(\phi) = A\mathrm{e}^{im\phi}$　が解となり、　$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots$

磁気量子数

波動関数 $\Phi(\phi)$ の意味は？

$$\hat{L}_z \Phi(\phi) = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \phi} A\mathrm{e}^{im\phi} = m\frac{h}{2\pi}\Phi(\phi)$$

⇨ $m\dfrac{h}{2\pi}$ を固有値とする、
演算子 $\hat{L}_z$ の波動関数

⇨ 角運動量が一定の状態

θ成分:方位量子数

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

角関数成分

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

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

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

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

θ成分:方位量子数

$$\frac{1}{\mathrm{R}(r)}\left\{-\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{\partial \mathrm{R}(r)}{\partial r}\right)-\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\right\}$$

$$\boxed{-\left\{\frac{1}{\Theta(\theta)}\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\,\Theta(\theta)}{d\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right\}}$$

$$=0$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\,\Theta(\theta)}{d\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta(\theta)+\beta\,\Theta(\theta)=0$$

$$\beta=l(l+1) \qquad m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$$

方位量子数

θ成分:方位量子数

$$\hat{L}\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi) = \frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$$

$$(l = 0,1,2,3,\cdots)$$

$\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$ は

全角運動量演算子 $\hat{L}$

の固有関数

全角運動量 $\dfrac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$

は、固有値なので保存される

表 3-1　$\Theta(\theta)$関数

l	m	$\Theta(\theta)$
0 (s 軌道)	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
1 (p 軌道)	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$
	± 1	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$
2 (d 軌道)	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}(3\cos^2\theta - 1)$
	± 1	$\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$
	± 2	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$

前半プログラム（仮）

1．原子の構造
2．ミクロな粒子の振る舞い　－波動性と粒子性－
3．波動方程式とは何か
4．ポテンシャル中の電子の性質
5．箱の中の粒子、水素原子核の周りの電子
6．水素原子の電子構造　－原子軌道－

中間テスト

原子の構造:現在の理解

原子は電子、陽子、中性子から構成され、電荷素量を $e=1.6\times10^{-19}$ C とすると、電子 1 個の電荷は、$-e$ また、陽子 1 個の電荷は、$+e$ である。陽子や中性子の質量は電子の質量 $m=8.9\times10^{-31}$ kg より約 1800 倍重く、陽子と中性子は原子の中央に位置して原子核を構成する。原子核と距離 r 離れた電子の間には、静電引力 $\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$ が働くため（$\varepsilon_0=8.9\times10^{-12}\ \mathrm{CV^{-1}m^{-1}}$ は真空の誘電率)、原子核から距離 r のところにいる電子の位置エネルギーは無限遠にいる場合より、$\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ だけ低い。

詳しくは後半の講義で出てくるが、化学結合は電子の状態が再構成されることに由来し、化学反応は分子間の電子のやり取りによって引き起こされる。原子や分子の化学的な特徴は、静電引力によって原子核に引き寄せられながら運動している電子の状態が担っている。要するに、物質化学の理解は電子の軌道（原子核の周りのどこにどのくらいの密度の電子が存在するか）とエネルギー（原子核の周りから外に取り出すのにどのくらいの仕事をしないといけないのか）に基づいている。遠く広がった軌道にいる電子は隣の原子に飛び移りやすく、エネルギーの高い電子は外に取り出しやすい（つまり酸化しやすい）。

電子は軽く、（静電引力が強いために）分布範囲（原子の大きさ）が狭いので粒子として取り扱うのは最早適当ではなく、波としての状態を波動関数によって記述するのが適当である。例えば x 方向の定常波は、$\Psi(x)=2A\sin(2\pi x/\lambda)\cdot\cos(2\pi\nu t)$ などと表される。（λ は波長、ν は振動数、t は時間、$\psi(x)=2A\sin(2\pi x/\lambda)$ は振幅成分）。原子における電子のように定常的に変化しない状態を表す波動関数は定常波となり、時間的に振動する成分を除いた振幅成分 $2A\sin(2\pi x/\lambda)$ は電子の分布を表す。振幅が大きいところは、電子の存在確率（密度）が他の場所より大きいので、蛍光板のような電子密度を可視化する装置を用いると、より多くの電子が観測される（参考：電子波の回折実験）。

このψ(x)をxについて2回微分した関数と、ψ(x)の間には $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 p^2}{h^2}\psi(x)$ という比例関係があることがわかる。ここで、ドブロイの物質波の関係式 $p = \frac{h}{\lambda}$ を用いた。$h = 6.6\times10^{-34}$ Js はプランク定数である。さらに、より一般的に位置エネルギー $V(x)$ がある場合にも問題を拡張して、運動エネルギー $\frac{p^2}{2m}$ と $V(x)$ の和が全エネルギー E に等しいとすると、一次元のシュレーディンガー方程式 $\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi(x) = E\psi(x)$ が得られる。また、三次元では、ラプラシアン $\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ を用いて、

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

となる。

従って、位置エネルギーが与えられたときに、電子の状態を求める手続きとしては、シュレーディンガー方程式を満たすEを含む関数の形を決定して、境界条件などから実際に取りうるとびとびのEの値（固有値）とそれぞれに対応する波動関数$\psi(x)$を決定することになる。

水素原子の場合、中心力による位置エネルギー$-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$を考慮して、シュレーディンガー方程式は換算質量$\mu = 8.9\times10^{-31}\ \mathrm{kg}$を用いて$\left(-\dfrac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta - \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi$と表されるので、極座標$(r,\theta,\phi)$を利用してその解を求めればよい。

結果は、$\psi(r,\theta,\phi)=\mathrm{R}(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ のように、動径成分 $\mathrm{R}(r)$ と角度成分 $\Theta(\theta)$ 及び $\Phi(\phi)$ に分離される。動径成分に関しては、$E_n=-\dfrac{\mu e^4}{8\varepsilon_0{}^2h^2}\dfrac{1}{n^2}$ $(n=1,2,3,\cdots)$ の離散的なエネルギーに対応する動径波動関数 $\mathrm{R}_n(r)$ が解となる。n は主量子数と呼ばれる。一般の n に対しては $\mathrm{R}_n(r)$ は複雑な関数になるが、最もエネルギーの低い $n=1$ の解は、$\mathrm{R}_1(r)=\mathrm{e}^{-ar}, a=\dfrac{\pi\mu e^2}{h^2\varepsilon_0}$ のように簡単な形で表される。このとき、多くの電子と原子核の距離はおおよそ $1/a$ 程度になるので、水素原子の原子半径（ボーア半径）は $1/a=$ 　　　　　　　　となる。

角度成分のうち$\Theta(\theta)$は、角運動量演算子$\hat{L}$の固有関数であって、固有値（固有角運動量）$\dfrac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$は保存される。即ち、$\hat{L}\,\Theta(\theta)=\dfrac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}\,\Theta(\theta)$が成り立つ。但し、$l$は方位量子数と呼ばれ、$l=0,1,2,3,\cdots,n-1$の値しか許されない。角度成分のうち$\Phi(\phi)$については、解は簡単に$\Phi(\phi)=A\,\mathrm{e}^{im\phi}$と表される。但し、$m$は磁気量子数と呼ばれて、$m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$の値しか許されない。

水素原子の場合には、全エネルギー $E_n = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\frac{1}{n^2}$ は主量子数 n のみによって決まり、m や l にはよらない。従って、水素ガスの離散的な発光スペクトルは、これらのエネルギーレベルのみで説明されなければならない。例えば、$n=2$ の状態から $n=1$ の状態に移るときには、光の（放出・吸収）が起こり、その波長と波数とエネルギーを、nm、cm^{-1}、J及びeV の単位で表すと、・・・となる。