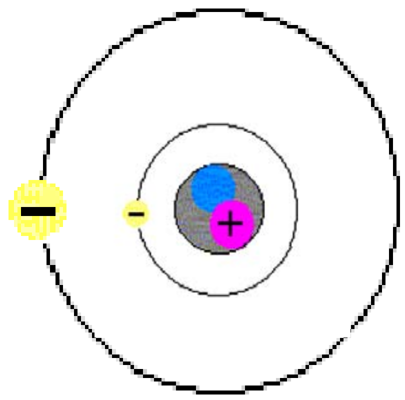
2008/6/5

化学概論　第８回

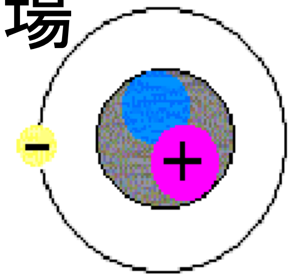
多電子原子の電子状態



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

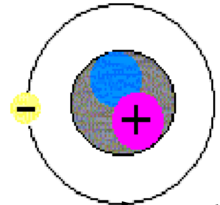
$$\mathrm{H}\psi = E\psi \qquad \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi$$

換算質量: $\mu = \dfrac{mM}{m+M}$

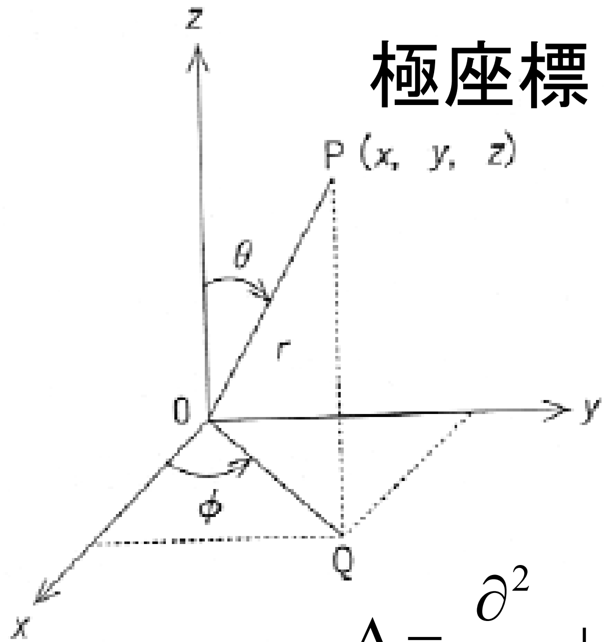
M: 原子核の質量、
m: 電子の質量

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

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

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

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

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

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:最安定軌道(1s波動関数)

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

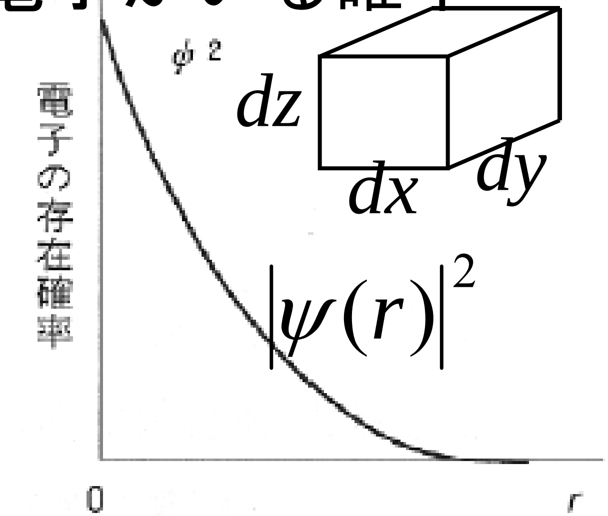
1/a: ボーア半径

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

E: イオン化ポテンシャル

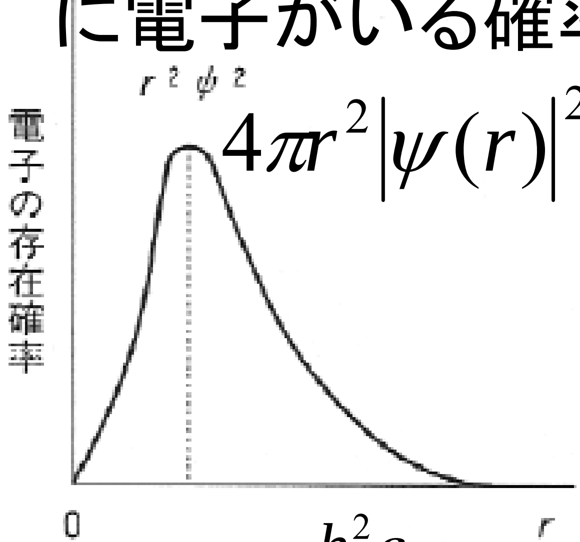
体積要素dv=dxdydzに電子がいる確率

中心から半径rの球殻$4\pi r^2 dr$に電子がいる確率



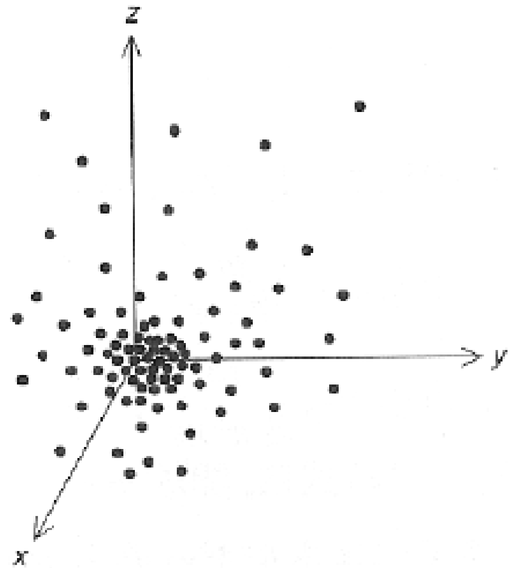
dz dx dy

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



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

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



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)

$\Updownarrow$

ボーアの原子模型

原子軌道を表す波動関数

シュレディンガー方程式 $$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=E\psi$$

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

$\Phi(\phi)=A\mathrm{e}^{im\phi}$ $\quad m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots$ 磁気量子数

$m\dfrac{h}{2\pi}$ は角運動量のz成分(の固有値)

$\Theta(\theta)$の満たす方程式

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

解 : $\Theta_{l,m}(\theta)$ $\quad \beta=l(l+1)$ $\quad l$:方位量子数

$l=0,1,2,3,\cdots$ $\quad m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$

全角運動量 $\dfrac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$

θ成分

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	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$

動径波動関数

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\,\mathrm{R}(r)}{dr}\right)+\left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\mathrm{R}(r)=0$$

水素様原子H, He^+, Li^{2+}
の場合

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\,\mathrm{R}(r)}{dr}\right)+\left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\mathrm{R}(r)=0$$

動径波動関数の解

$$\mathrm{R}_{n,l}(r)$$

$$E_n=-\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\frac{1}{n^2}$$

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

$$l=0,1,2,3,\cdots,n-1$$

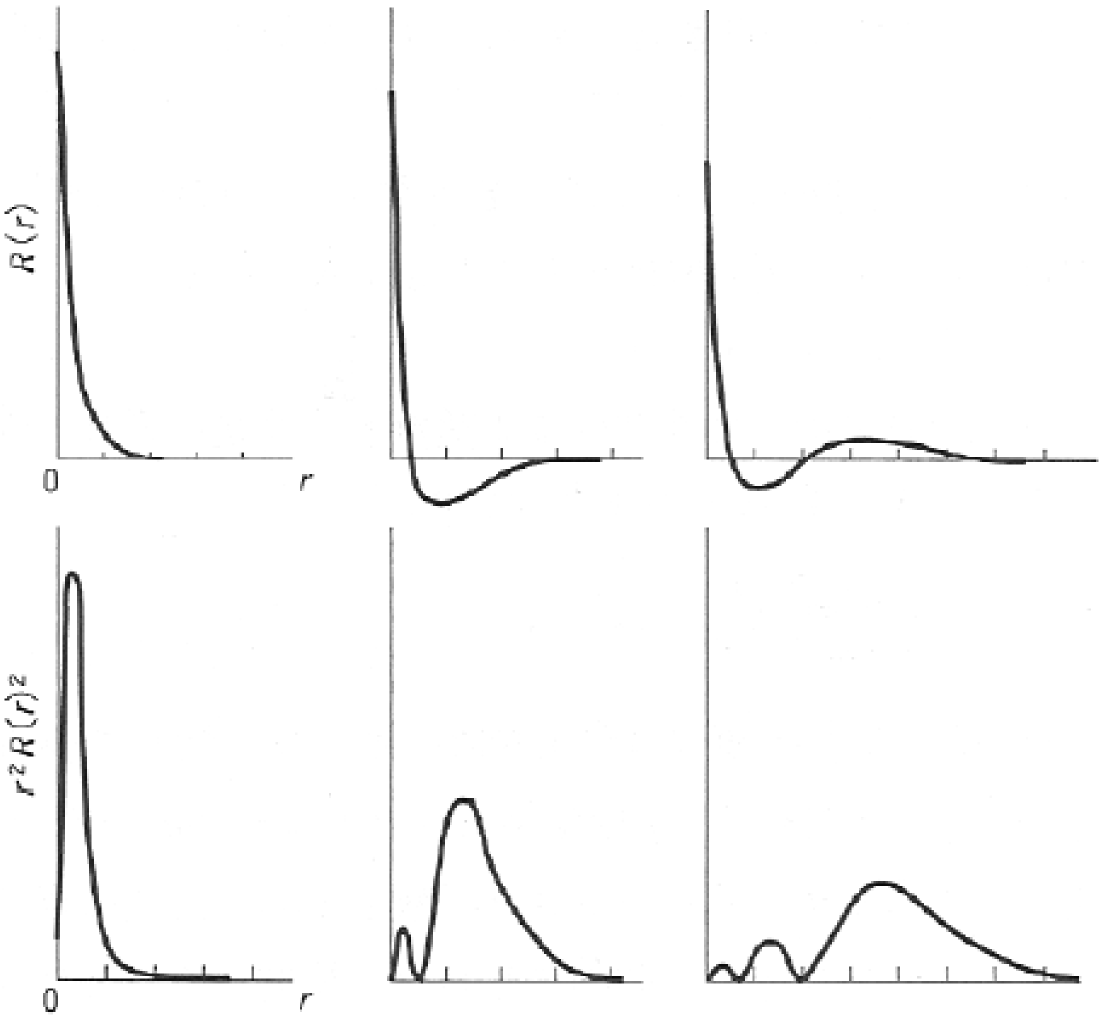
$$m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$$

表 3-2　水素様原子軌道関数の動径関数 $R(r)$

n	l	$R(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
	1	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$

表 3-2　水素様原子軌道関数の動径関数 $R($

n	l	$R(r)$
1	0	$2\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\dfrac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\dfrac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
	1	$\dfrac{1}{\sqrt{3}}\left(\dfrac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \dfrac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$



1s 軌道　2s 軌道　3s 軌道

節面の数: $n-l-1$

l	m	複素数関数	実関数	記号
0	0	$s=\dfrac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$s=\dfrac{1}{2\sqrt{\pi}}$	s

角関数

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\,\Phi_m(\phi)$$

l	m	複素数関数	実関数	記号
0	0	$s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	s
1	0	$p_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$p_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	p_z
	+1	$p_+ = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_+ + p_-) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\phi$	p_x
	−1	$p_- = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}$	$\frac{-i}{\sqrt{2}}(p_+ - p_-) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\phi$	p_y

ここで $\frac{e^{i\phi}+e^{-i\phi}}{2} = \cos\phi$, $\frac{e^{i\phi}-e^{-i\phi}}{2i} = \sin\phi$ の関係を用いている。

主量子数 $n = 1,2,3,\cdots$ K殻, L殻, M殻, N殻

方位量子数 $l = 0,1,2,3,\cdots,n-1$ s, p, d, f, ･･･軌道

sharp, principal, diffuse, fundamental

磁気量子数 $m = 0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$

角関数

$$p_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta \qquad \mathrm{p}_z$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_+ + p_-) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\phi \qquad \mathrm{p}_x$$

$$\frac{-i}{\sqrt{2}}(p_+ - p_-) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\phi \qquad \mathrm{p}_y$$

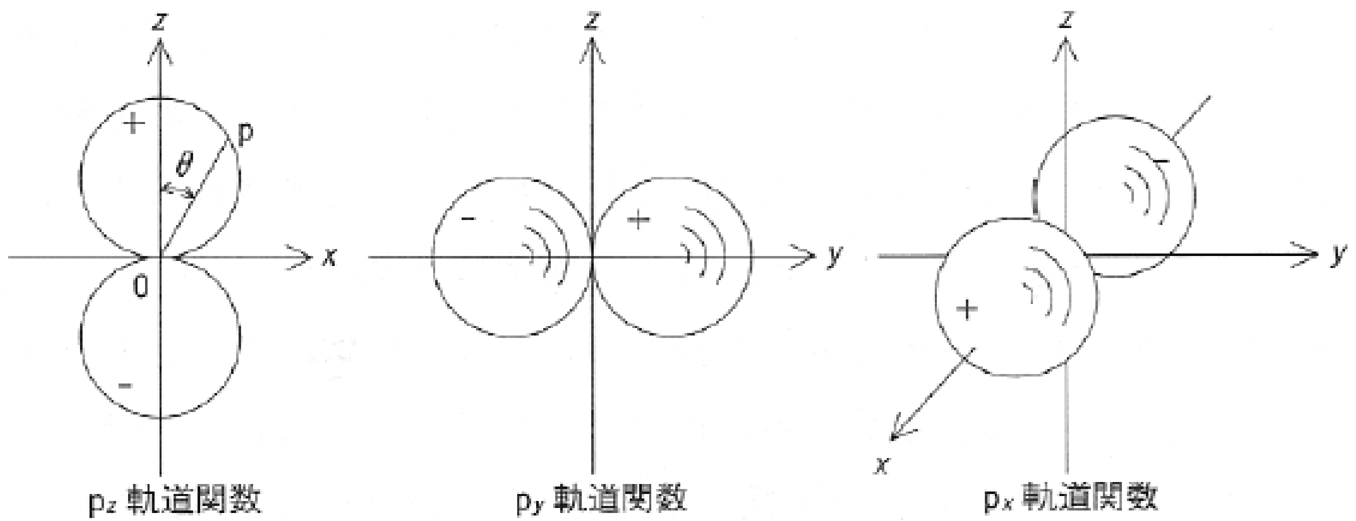


図 3-11　p 軌道関数の極座標表示。ただし，p_z 関数では θ を変数とした二次元的表示である。ϕ を0～360° 変化させれば p_y と p_x 関数で示される球となる。

角関数

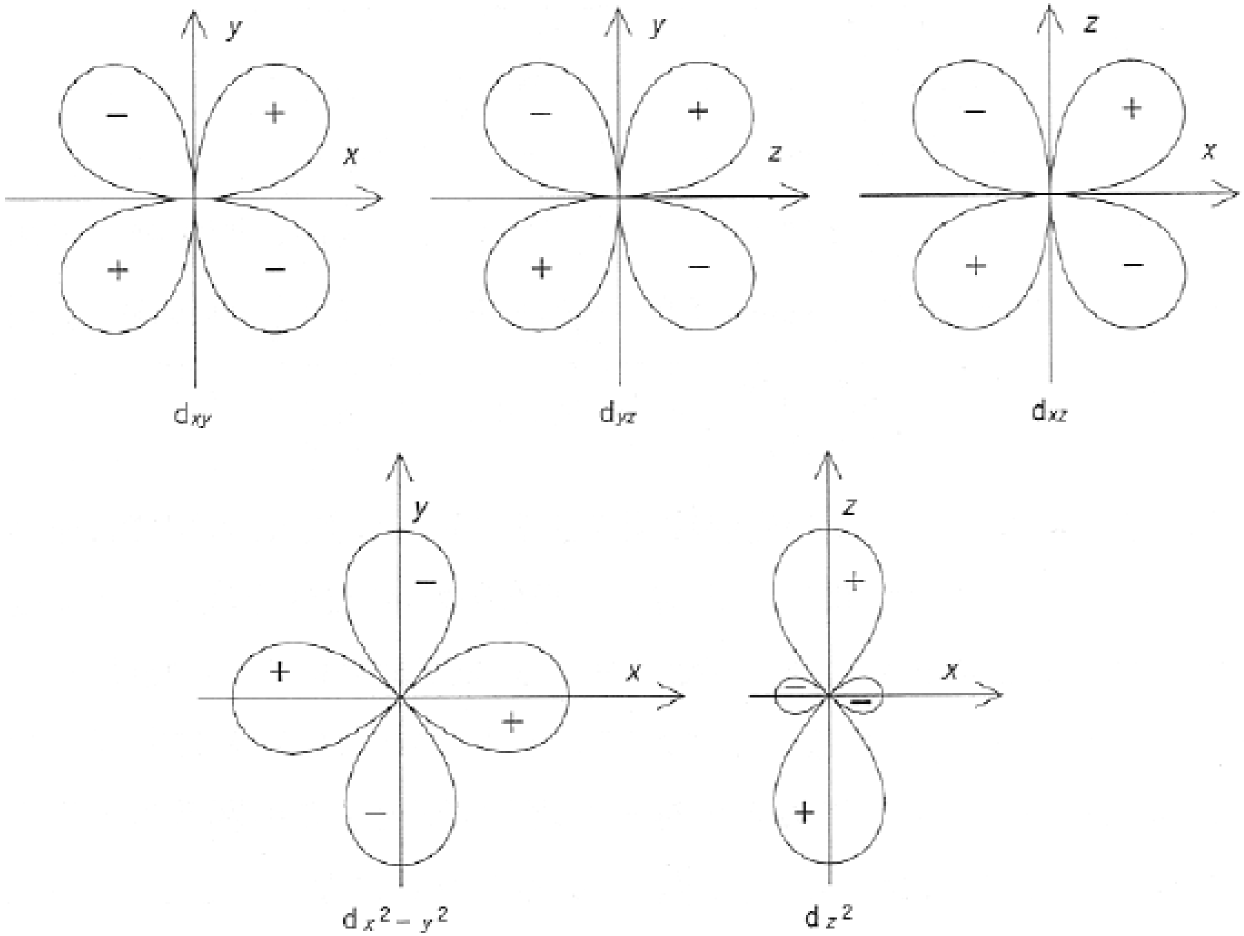


図 3-12　d 軌道関数の角度部分の図