

# 基礎量子化学

2009年4月～8月

4月10日 第1回

(1)授業の目標・内容

(2)授業方法

(3)13章 原子構造と原子スペクトル

水素型原子の構造とスペクトル

13・1水素型原子の構造

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

学科の公式ホームページから授業資料のページへリンクしてあります

「学科公式ホームページーカリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページー前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

教科書:

アトキンス物理化学(第6版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

14章 分子構造

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

14章 分子構造

1

# 基礎量子化学

## この授業の目標

現代の化学, 生物化学においては, 分子レベルでの自然現象の理解や生物機能の解明が不可欠であり, 原子構造および分子構造を学ぶことは生命現象に対する理解を深めるという観点からも有意義である.

原子・分子の世界を支配する量子力学によって解き明かされた原子スペクトルおよび原子構造を学習し, 分子構造への応用として原子価結合法, 分子軌道法を理解する.

担当: 前田史郎

基礎量子化学は

「アトキンス物理化学」(第6版) 13・14章

(「アトキンス物理化学」(第8版)では10・11章)

を取り扱う

### 13. 原子構造と原子スペクトル

原子核と1つの電子から構成される水素型原子の電子エネルギーを量子力学を用いて求める。

### 14. 分子構造

化学結合の理論を展開し、水素分子イオンや二原子分子に適用する。ヒュッケル分子軌道法による取り扱い

## 2009年度 授業内容

- |                    |             |
|--------------------|-------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル  | 8. 水素分子     |
| 2. 原子オービタルとそのエネルギー | 9. 等核二原子分子  |
| 3. スペクトル遷移と選択律     | 10. 多原子分子   |
| 4. 多電子原子の構造        | 11. 混成オービタル |
| 5. 一重項状態と三重項状態     | 12. 分子軌道法   |
| 6. ボルン・オッペンハイマー近似  | 13. 水素分子イオン |
| 7. 原子価結合法          | 14. ヒュッケル近似 |

## 授業方法

教科書に沿って主に講義形式で授業を進める。講義資料のプリントを配布する。黒板を使用した板書とプロジェクタを併用する。また、毎回授業の終わりにクイズ形式の小テストを行なう。授業内容に関する質問や授業の進め方に対する意見・感想などを書いてもらい、次回に回答する。

(1)0-10分: 前回までの授業内容に関する質問や意見に回答する。

(2)10- 75分: プロジェクタを用いて、授業内容を解説する。

授業内容のうち重要な課題について、板書しながら解説する。

(3)75-90分: 小テストを行う。教室内を巡回するので直接質問などに回答する。

## 学生の目標

数学的な困難さから量子化学を学ぶことを避けようとするかも知れないが、現代の化学、生物化学においては、分子レベルでの自然現象の解明や生物機能の理解が不可欠である。分子科学の初歩を学ぶことによって自然に対する理解を深めることを目標とする。

## 評価の方法

2/3以上の出席がないと期末試験を受けることができない。

評価に占める演習の割合: 20%

評価に占める試験の割合: 80%

## 教科書・参考書

教科書:アトキンス物理化学(上)第6版(東京化学同人)13・14章  
(アトキンス物理化学(上)第8版(東京化学同人)10・11章)

授業資料(PowerPointファイル)はpdf文書に変換して担当教員のホームページに公開するので、都合の良い時間に予習・復習できる。

URL: <http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda/kougi/>

授業資料のページは学科の公式ホームページからリンクしている。「学科公式ホームページーカリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページー前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

アトキンス物理化学は世界中の主要大学で教科書として採用されているので、インターネット上に多数の授業資料を見付けることができる。本授業でも海外の大学の授業資料を紹介する。

7

## 13章 原子構造と原子スペクトル

この章では、11・12章で導入した量子力学の原理を使って原子の内部構造を説明する。

水素原子のスペクトル



水素型原子の電子波動関数についてシュレディンガー方程式をたてる



方程式を解いて、1電子波動関数を求める。

8

## 13章 原子構造と原子スペクトル

原子の電子構造は、原子・分子の構造や反応を理解するために重要であり、広い範囲にわたって化学・生化学の分野に応用できる。

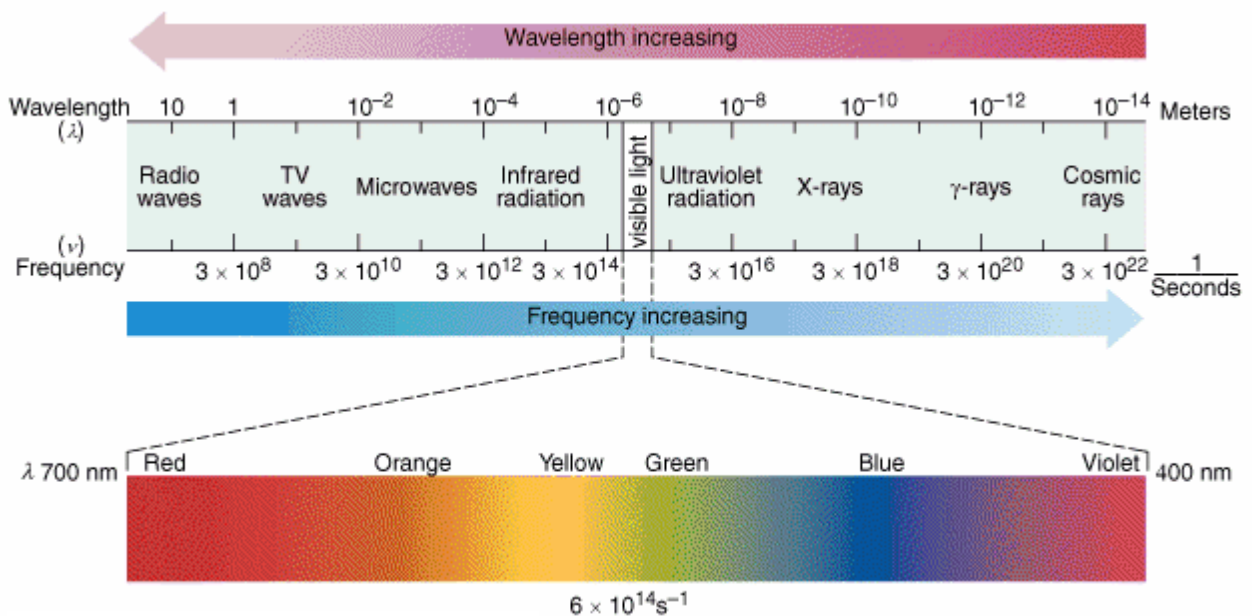
### 原子の2つの型

- 1) **水素型原子**・・・原子番号がZの1電子原子またはイオン  
 例えば, H(Z=1), He<sup>+</sup>(Z=2), Li<sup>2+</sup> (Z=3)  
 シュレディンガー方程式が厳密に解ける.
- 2) **多電子原子**・・・2個以上の電子を持つ原子またはイオン  
 H以外のすべての中性原子が含まれる  
 シュレディンガー方程式は近似的にしか解けない.

9

## 電磁波スペクトル

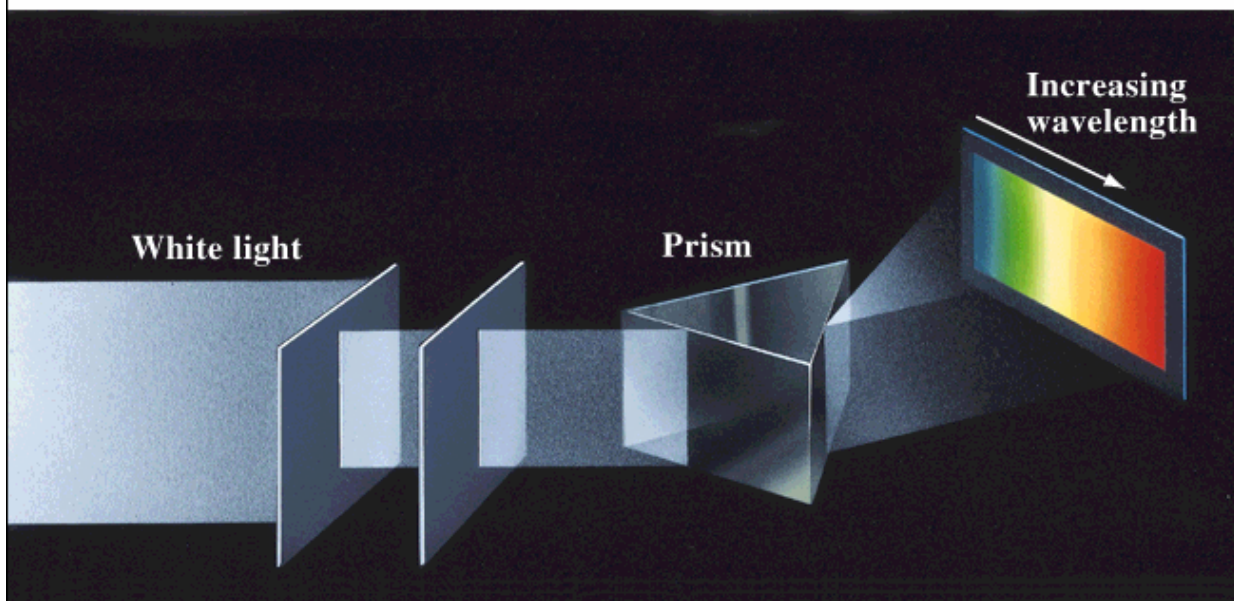
電磁波は、波長の短い、宇宙線、 $\gamma$ 線から、波長の長いマイクロ波、ラジオ波まで広く分布している。可視領域の電磁波を光という。



10

## A spectrum of white light

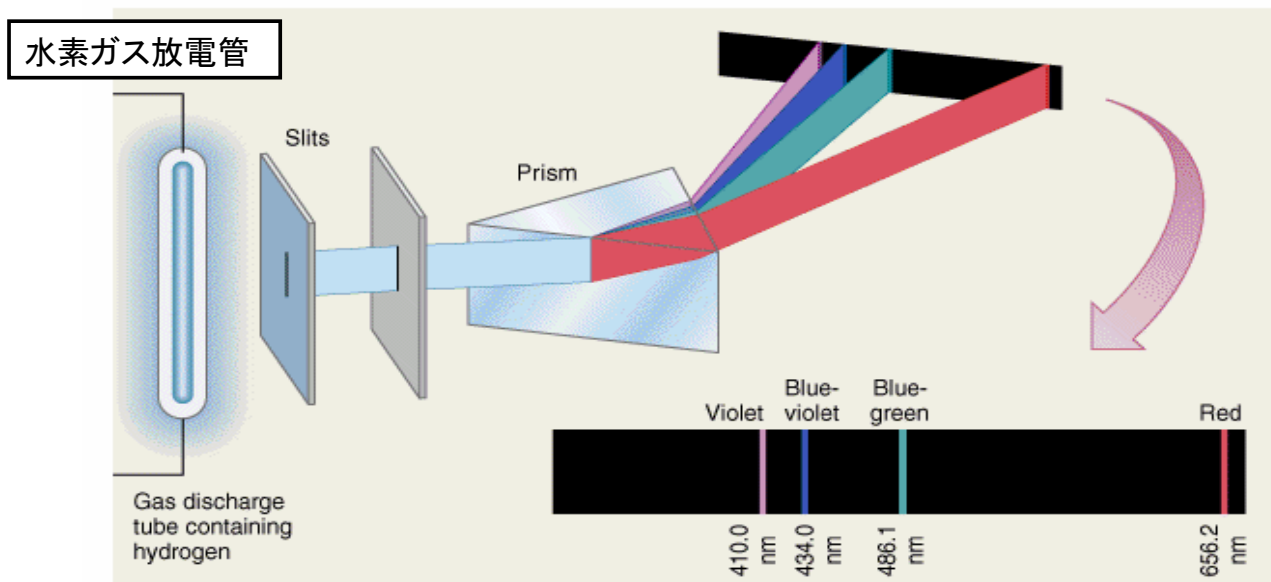
白色光は赤, 橙, 黄, 緑, 青, 紫の光が重なり合ったものである。



11

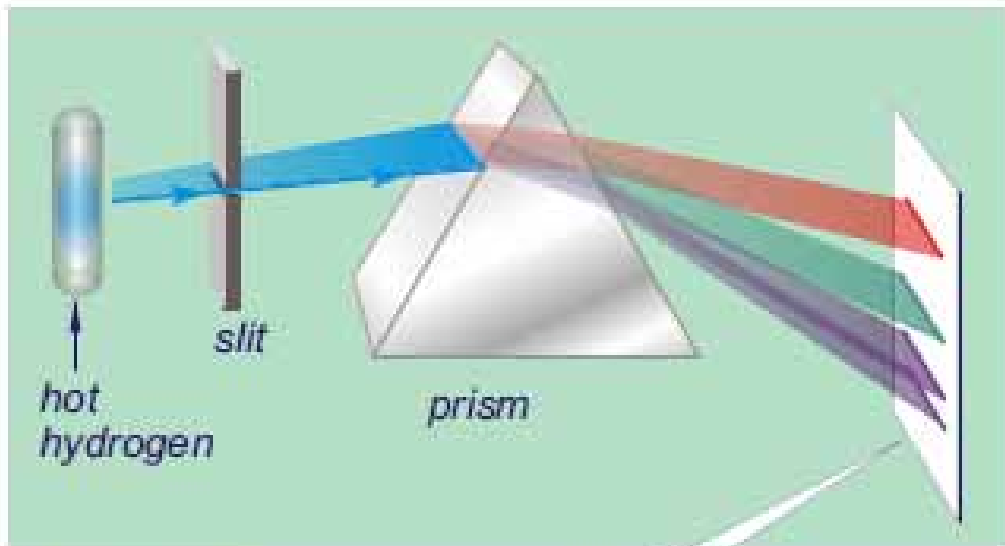
## 水素型原子の構造とスペクトル

気体水素を通して放電を行うとき,  $H_2$ 分子が解離してエネルギー的に励起したH原子ができて, これは離散的な振動数の光を放出する。可視領域では  $\lambda = 656, 486, 434, 410, 397 \text{ nm}$  である。



可視領域スペクトル

12



A Line Spectrum

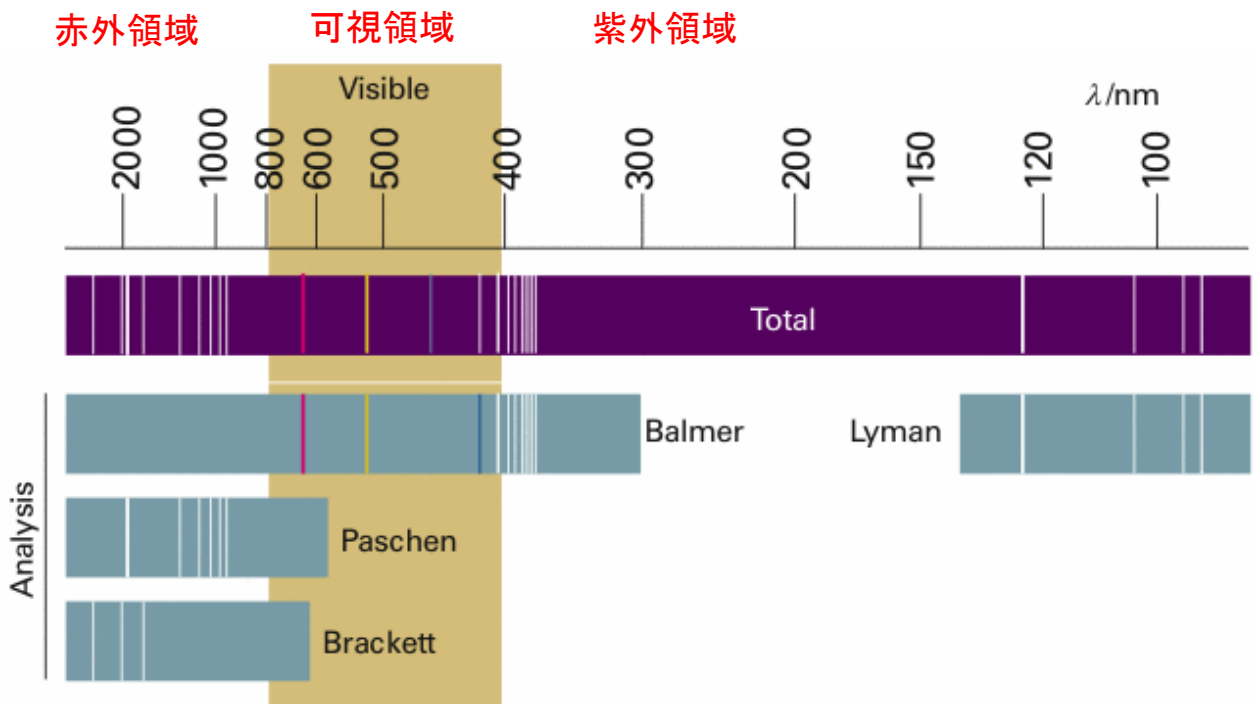


図13・1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと、これを系列ごとに分解したもの. バルマー系列の線は可視領域にあることに注意せよ.

スイスのバルマーは、1885年に、可視領域のスペクトル線の波数が  
下の式に合うことを指摘した。定数  $R_H$  をリュードベリ定数という。

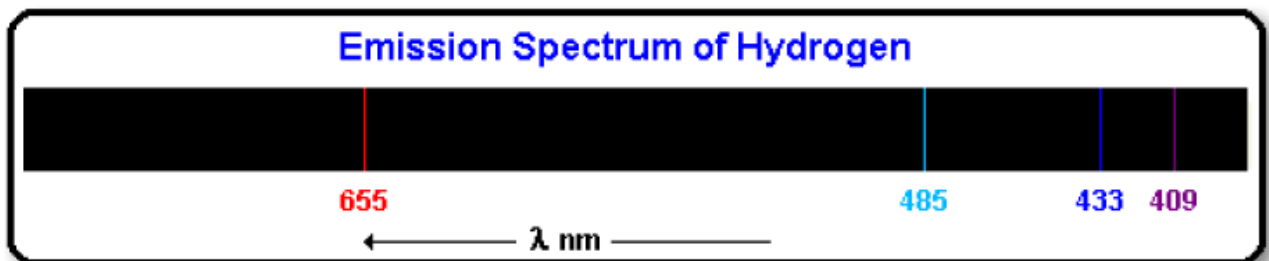
The Balmer series (see bottom of page 5) gets its name from a Swiss mathematician who figured out some regularities in the spacing of the lines:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

*wavelength* →  $\lambda$ 
↑ *a constant*
↑ *an integer*

<i>line color</i>	<i>n</i>
<i>violet</i>	6
<i>violet</i>	5
<i>blue-green</i>	4
<i>red</i>	3

15



バルマー系列

 $n \rightarrow 2$ 

Transition	Wavelength $\lambda$ (nm)
$n = \infty$ to $n = 2$	361
$n = 7$ to $n = 2$	396
$n = 6$ to $n = 2$	409
$n = 5$ to $n = 2$	433
$n = 4$ to $n = 2$	485
$n = 3$ to $n = 2$	655

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$n_1=2, n_2=\infty$  のとき,

$$1/\lambda = 1.10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} (1/2^2 - 1/\infty)$$

$$\therefore \lambda = 9.09 \times 10^{-6} \times 4 \text{ cm} = 3.63 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$= 363 \times 10^{-9} \text{ m} = 363 \text{ nm}$$

16



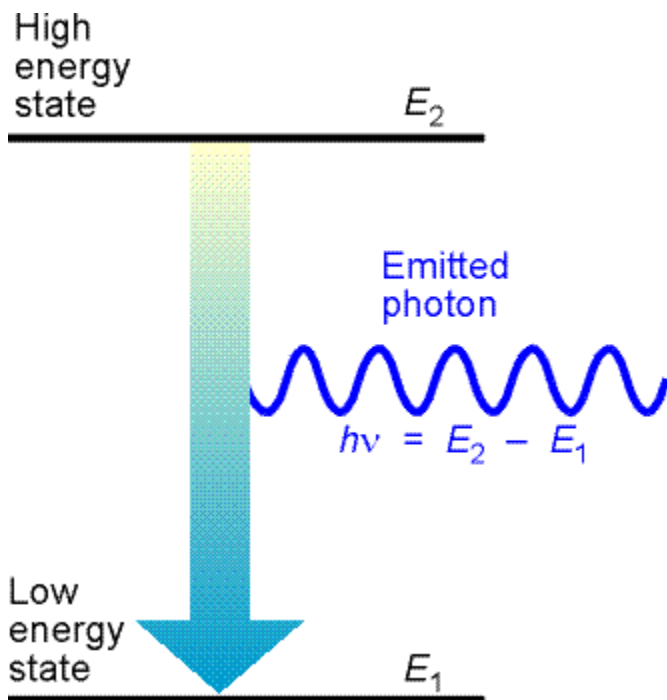
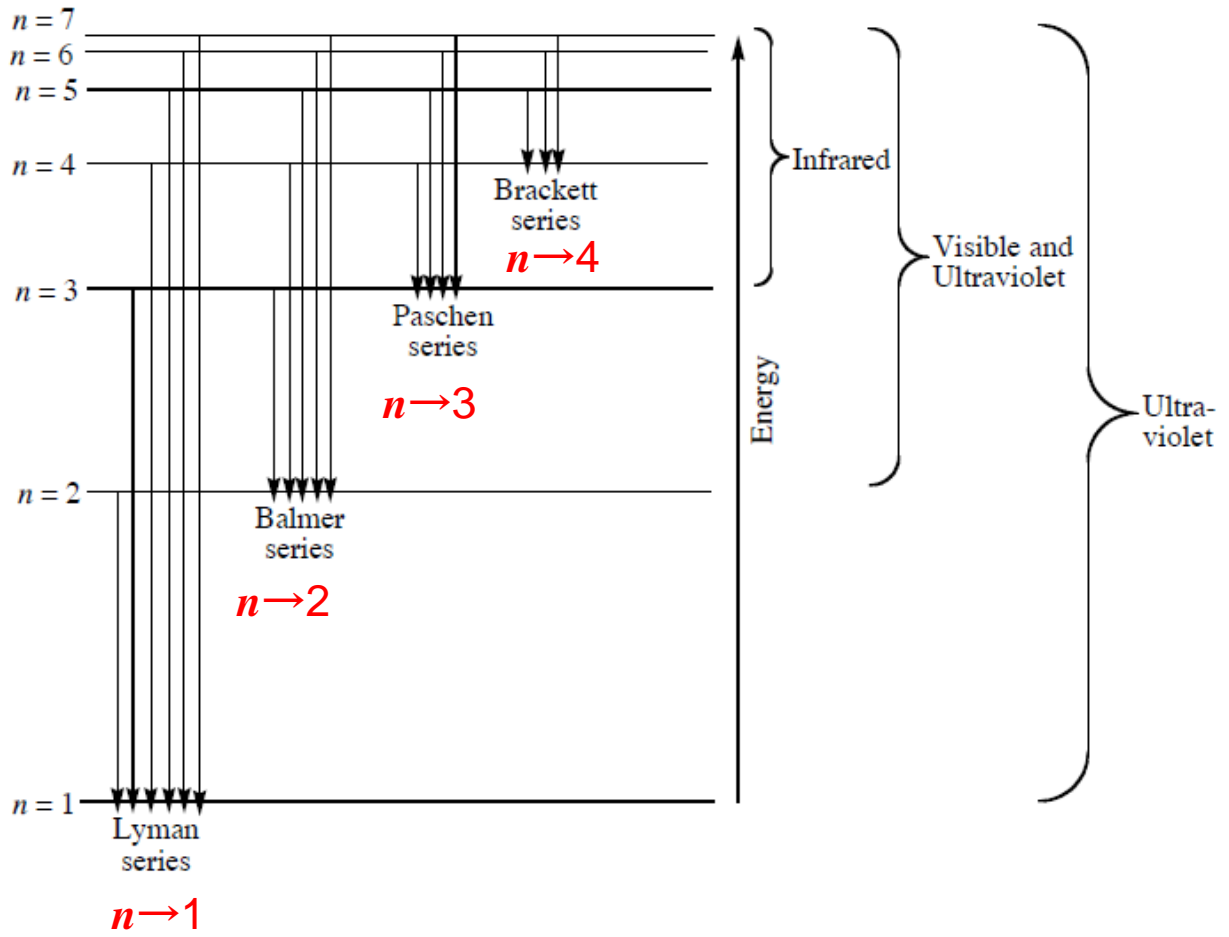
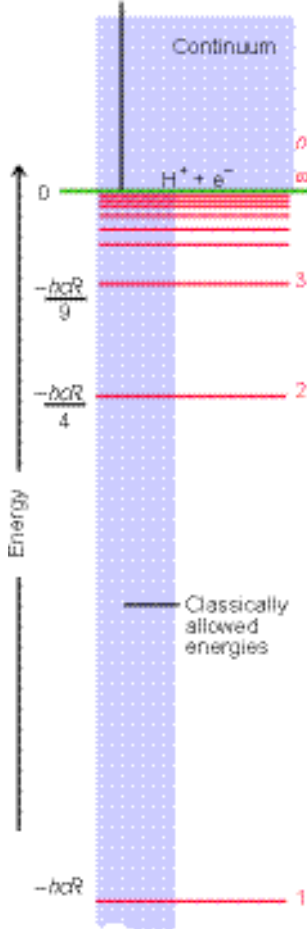


図13・2 フォトンが放出されるときにエネルギーが保存されるので、放出の前後の原子のエネルギーの差は、放出されるフォトンのエネルギーに等しくなければならない。

Energy of widely separated stationary electron and nucleus

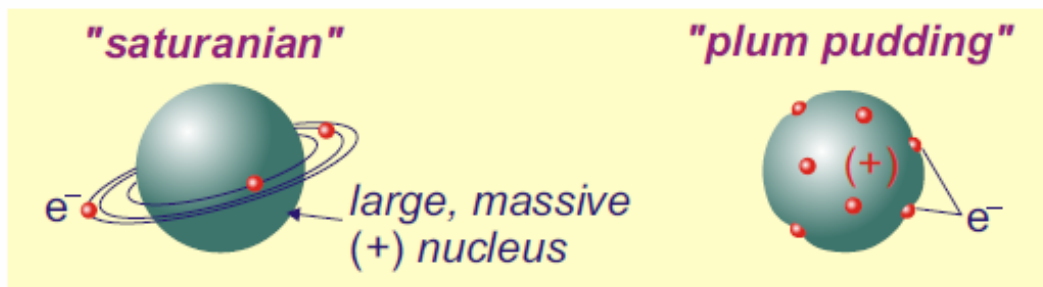


電子が陽子(水素原子核)から無限遠に離れたとき(全く相互作用がないとき)のエネルギーをゼロとする.  $H \rightarrow H^+ + e^-$  のときを  $E=0$  とする.

図13・6 水素原子のエネルギー準位 準位の位置は、プロトンと電子が無限遠に離れて静止している状態を基準にした相対的なものである。

水素原子Hのときが最もエネルギーが低い.

Two models had been put forth prior to Rutherford's experiments. Which do you now think is "correct"?

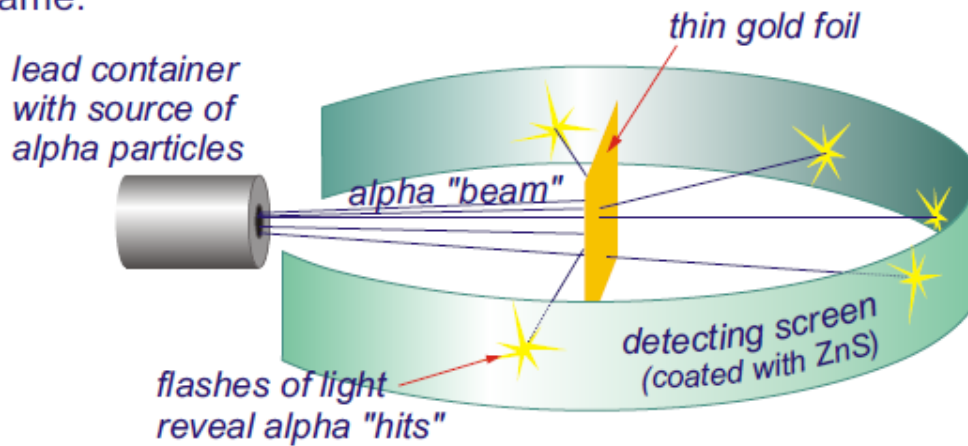


原子の中に電子が存在することが分かった. しかし, 原子の構造については, トムソンらのプディングモデルか, ラザフォード・長岡半太郎らの惑星モデルのどちらが正しいのかという議論があったが, ラザフォードの散乱実験の結果, 惑星モデルが正しいことが証明された.

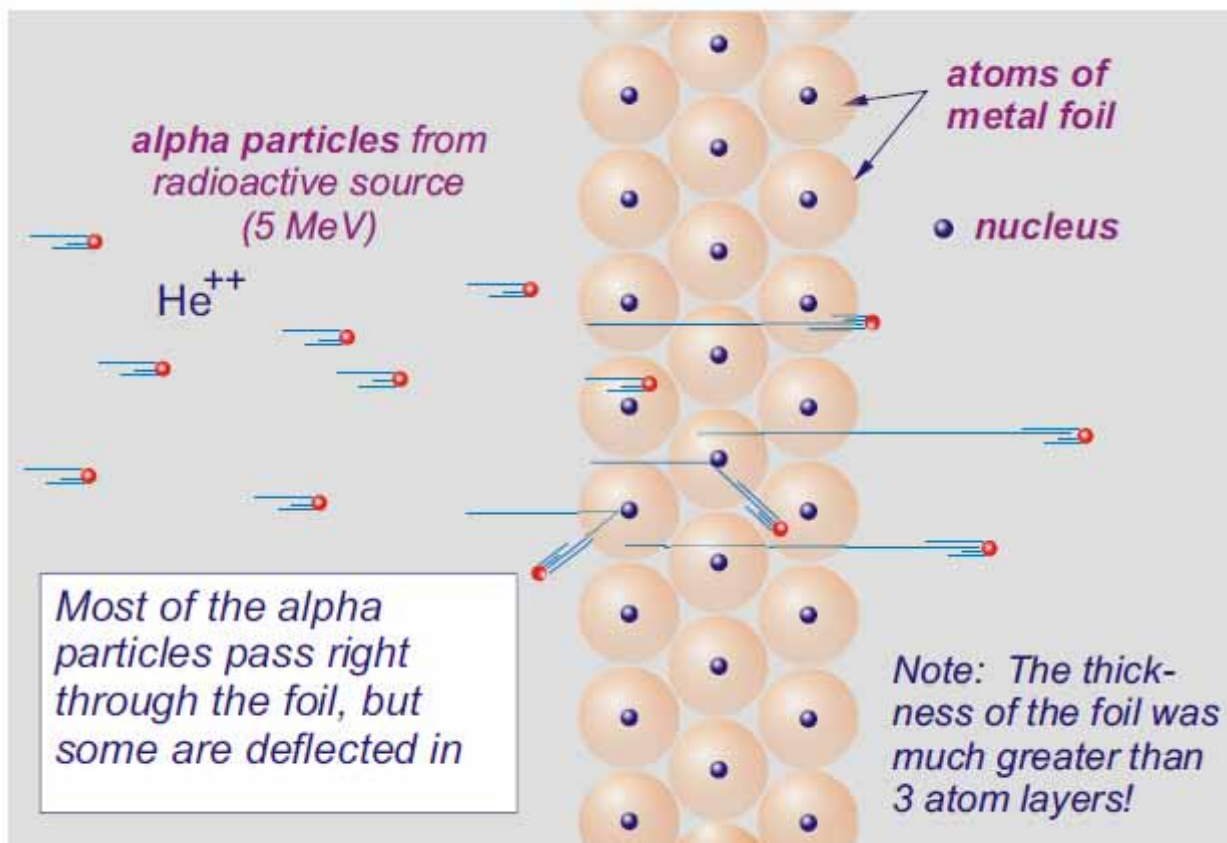
## ラザフォードの実験

$\alpha$  粒子 (ヘリウム原子核  $\text{He}^{2+}$ ) を薄い金箔に照射すると、ほとんどは真っ直ぐ進むが、直角あるいはそれ以上の角度に散乱される  $\alpha$  粒子もあることが分かった。

Rutherford's experiment a little more sophisticated, but the principle is the same:



21

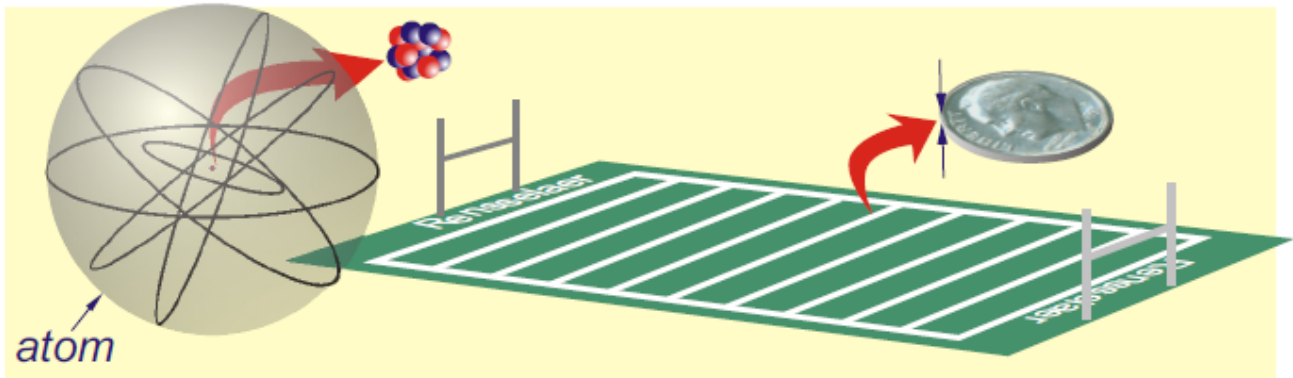


APR10

## ラザフォードモデルによる説明

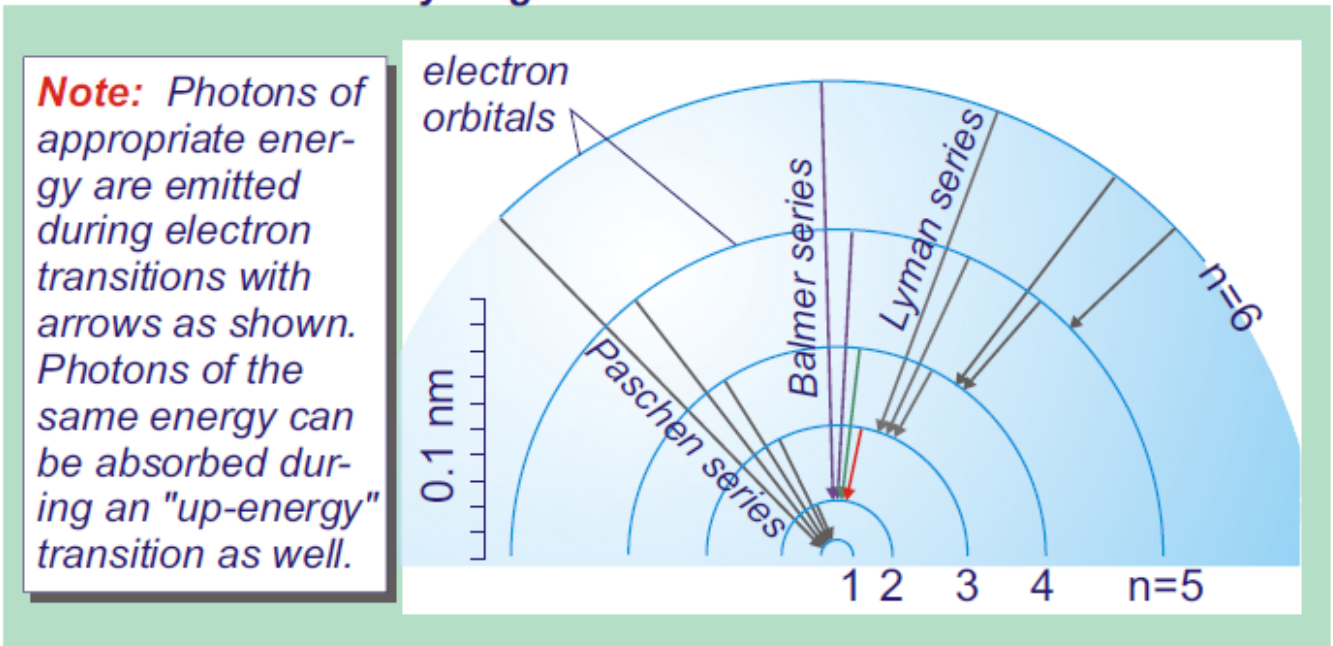
22

On the basis of his alpha-scattering results, Rutherford concluded that the nucleus is tiny in comparison with the overall size of the atom: the size difference is about the same as that between the thickness of a dime and a football field (a factor of 100,000)!...So, in a way, the atom is mostly empty space. It has a tiny but very massive nucleus at its center in which almost all of the mass of the atom is concentrated.



ラザフォードは、散乱実験の結果から、原子核は原子の大きさと比べると非常に小さいと結論した。原子核の大きさを10セント硬貨の厚さだとすると、原子の大きさはフットボール場の広さくらいのものである。つまり、原子はほとんど空の空間である。

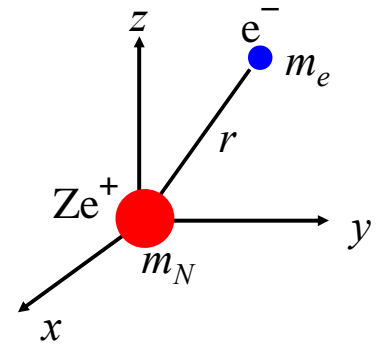
### The scale of Bohr's hydrogen atom



注意：図に示された矢印の電子遷移にともなって適当なエネルギーを持った光子が放出される。それと同じエネルギーを持った光子が、逆向きの遷移にともなって吸収される。

### 13・1 水素型原子の構造

原子番号が $Z$ の水素型原子を考えよう。この原子は、質量が $m_N$ 、電荷が $Ze^+$ の原子核と、質量が $m_e$ 、電荷が $e^-$ の電子から構成されている。この原子の持つエネルギーは、



(1)質量が $(m_N + m_e)$ の原子全体の並進運動エネルギー

(2)原子核と電子の重心の周りの回転運動エネルギー

(3)原子核と電子の間に働くクーロン引力エネルギー

の和である。

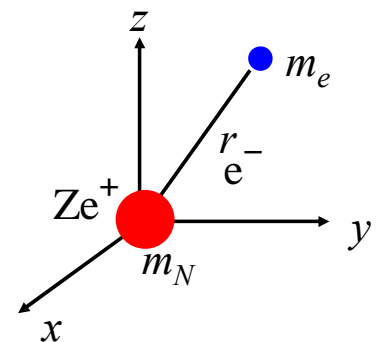
25

クーロンポテンシャルは、

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= E_{k核} + E_{k電子} + V \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned}$$



26

## (a)内部運動の分離

(原子のエネルギー)=

(原子全体の並進運動)+(原子の内部エネルギー)

シュレディンガー方程式も2つの項の和に分離して書くことができる.

## 1) 原子全体の並進運動

質量  $m = m_N + m_e$  の粒子の自由並進運動

この問題は, すでに1次元の自由粒子の問題として解いてある

## 2) 原子の内部エネルギー

①重心のまわりの回転運動エネルギー

②核-電子間クーロンエネルギー(クーロン引力)

27

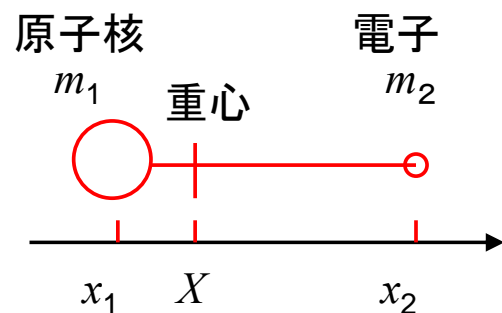
## (1)重心のまわりのモーメントの釣り合いから

$$(x_2 - X)m_2 = (X - x_1)m_1$$

$$x_2 m_2 + x_1 m_1 = X(m_1 + m_2)$$

$$m_1 + m_2 = m$$

$$X = \frac{m_1}{m} x_1 + \frac{m_2}{m} x_2$$

換算質量  $\mu$  は次のように定義される.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

$$\therefore \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 m_2}{m}$$

28

粒子の間隔は,  $x_2 - x_1 = x$  であるから,

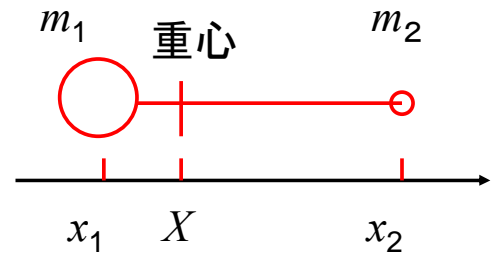
$$\begin{aligned} mX &= m_1x_1 + m_2(x + x_1) \\ &= (m_1 + m_2)x_1 + m_2x \\ &= mx_1 + m_2x \end{aligned}$$

$$\therefore x_1 = X - \left(\frac{m_2}{m}\right)x$$

同様に,

$$\begin{aligned} mX &= m_1(x_2 - x) + m_2x_2 \\ &= (m_1 + m_2)x_2 - m_1x \\ &= mx_2 - m_1x \end{aligned}$$

$$\therefore x_2 = X + \left(\frac{m_1}{m}\right)x$$



左の2式を時間  $t$  で微分すると,

$$\dot{x}_1 = \dot{X} - \left(\frac{m_2}{m}\right)\dot{x}$$

$$\dot{x}_2 = \dot{X} + \left(\frac{m_1}{m}\right)\dot{x}$$

運動量  $p$  は次のように表すことができる.

$$p_1 = m_1\dot{x}_1 = m_1\dot{X} - \left(\frac{m_1m_2}{m}\right)\dot{x}$$

$$p_2 = m_2\dot{x}_2 = m_2\dot{X} + \left(\frac{m_1m_2}{m}\right)\dot{x}$$

したがって, 運動エネルギーは,

$$\begin{aligned} \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} &= \frac{1}{2}m\dot{X}^2 + \frac{m_1m_2}{2m}\dot{x}^2 \\ &= \frac{1}{2}m\dot{X}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 \end{aligned}$$

系全体の並進運動 (重心座標に関する項)      内部運動 (相対座標に関する項)

系全体の並進運動の運動量を  $P = m\dot{X}$  と書き,  $p = \mu\dot{x}$  と定義する.

系全体の並進運動の運動量を  $P = m\dot{X}$  と書き,  $p = \mu\dot{x}$  と定義すると,

$$E = \frac{P^2}{2m} + \frac{p^2}{2\mu} + V$$

したがって,  $p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  などと書き換えると, 3次元ハミルトニアンは,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\text{c.m.}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V$$

全波動関数は,

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{c.m.}} \Psi$$

と書ける. ここで,  $\Psi_{\text{c.m.}}$  は重心座標だけ,  $\Psi$  は相対座標だけの関数である.

シュレディンガー方程式は次のように書ける.

$$H\Psi_{\text{total}} = E_{\text{total}}\Psi_{\text{total}}$$

波動関数  $\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{c.m.}} \Psi$  を代入すると, 左辺に重心座標だけの項, 右辺に相対座標だけの項を含む等式が導かれる. この等式が任意の  $X$  と  $x$  について常に成り立つためには, 両辺がゼロに等しくなければならない. したがって, 次のように系全体の並進運動(重心座標だけの式)と内部運動(相対座標だけの式)の2つのシュレディンガー方程式が成り立つ.

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\text{c.m.}} \Psi_{\text{c.m.}} = E_{\text{c.m.}} \Psi_{\text{c.m.}} \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi \end{cases}$$



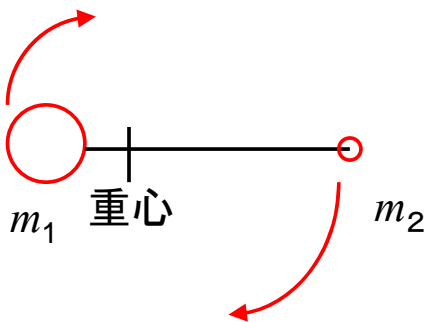
[証明]

$$\begin{aligned}
 H\Psi_T &= E_T\Psi_T \\
 \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{c.m.}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V\right)\Psi_{c.m.}\Psi &= E_T\Psi_{c.m.}\Psi \\
 -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{c.m.}^2\Psi_{c.m.}\Psi + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V\right)\Psi_{c.m.}\Psi &= (E_{c.m.} + E)\Psi_{c.m.}\Psi \\
 \Psi\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{c.m.}^2\Psi_{c.m.}\right) + \Psi_{c.m.}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V\right)\Psi &= E_{c.m.}\Psi_{c.m.}\Psi + E\Psi_{c.m.}\Psi \\
 \Psi\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{c.m.}^2\Psi_{c.m.} - E_{c.m.}\Psi_{c.m.}\right) &= -\Psi_{c.m.}\left\{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V\right)\Psi + E\Psi\right\} \\
 \frac{1}{\Psi_{c.m.}}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{c.m.}^2\Psi_{c.m.} - E_{c.m.}\Psi_{c.m.}\right) &= -\frac{1}{\Psi}\left\{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V\right)\Psi - E\Psi\right\}
 \end{aligned}$$

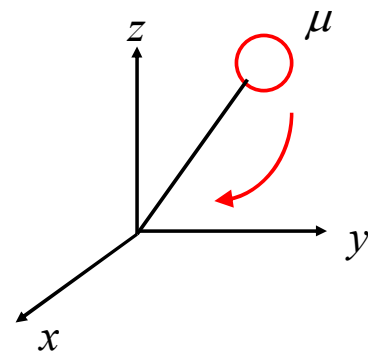
左辺は重心座標だけの項、右辺は相対座標の項だけを含む。任意のXとxについて等式が成り立つためには両辺がともにゼロでなければならない。

$$\begin{cases}
 -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{c.m.}^2\Psi_{c.m.} - E_{c.m.}\Psi_{c.m.} = 0 \\
 \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V\right)\Psi - E\Psi = 0
 \end{cases}$$

### 換算質量 $\mu$ を用いる理由



重心の回りを2つの質点が回転している



原点の回りを換算質量  $\mu$  の質点が回転している

$(m_1 \gg m_2$  だと,  $\mu \approx m_2$ )

2体問題 1体問題

換算質量を用いると運動を簡単に表すことができる。

これ以降は、内部相対座標だけを考えることにする。

シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

ここで、 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  である。

ポテンシャルエネルギー  $V$  は  $r$  だけの関数であり、角度  $(\theta, \phi)$  には無関係である。  $\Psi$  を半径  $r$  だけの関数  $R(r)$  と角度だけの関数  $Y(\theta, \phi)$  に変数分離できる。

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_r(r)}_{\text{動径分布関数}} \underbrace{Y_{l,m}(\theta, \phi)}_{\text{球面調和関数}}$$

動径分布関数      球面調和関数

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_r(r)}_{\text{動径波動関数}} \underbrace{Y_{l,m}(\theta, \phi)}_{\text{球面調和関数}}$$

動径波動関数      球面調和関数

水素型原子の電子のシュレーディンガー方程式を解くために、動径部分と角度部分に変数分離する。

角度部分のシュレーディンガー方程式は、3次元の剛体回転子の問題と同じであり、すでに § 12・7 で解が球面調和関数になることがわかっている。ここで、剛体回転子というのは、回転半径が固定されていること、つまり、半径  $r$  の球の表面ではポテンシャルエネルギーがゼロであるが、それ以外の領域ではポテンシャルエネルギーが無限大であることと意味している。

一方、動径部分については新たに解を求めなければならない。

3次元における  $\nabla^2$  は、次のようにルジャンドル演算子  $\Lambda^2$  を含んだ式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \end{aligned}$$

剛体回転子と違って  $r = \text{一定}$  ではないので、第1項を無視できない。

ここで、ルジャンドル演算子  $\Lambda^2$  は次式で表される。

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

波動関数  $\Psi(r, \theta, \phi) = R_r(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$  を、次のシュレディンガー方程式に代入すれば良い。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi$$

波動関数  $\Psi(r, \theta, \phi) = R_r(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$  を、シュレディンガー方程式に代入する。

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi &= E\Psi \\ \nabla^2 RY &= -\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V)RY \\ \frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2} \Lambda^2 Y &= -\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V)RY \\ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{1}{Y} \Lambda^2 Y &= -\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + (V - E)r^2 &= \frac{\hbar^2}{2\mu Y} \Lambda^2 Y \end{aligned}$$

そうすると、左辺に $R(r)$ だけ、右辺に $Y(\theta, \phi)$ だけを含む式の形に書くことができる。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \left( r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} \right) + (V - E)r^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu Y} \Lambda^2 Y$$

この式が、任意の $(r, \theta, \phi)$ に対して、常に成り立つためには両辺が定数でなければならない。この定数を

$$-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu}$$

と書くと、次の式が得られる。

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} \right) + (V - E)r^2 R = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} R \quad (\text{A}) \\ \frac{\hbar^2}{2\mu} \Lambda^2 Y = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} Y \quad (\text{B}) \end{array} \right.$$

(B)はすでに解いてあり、解は球面調和関数 $Y(\theta, \phi)$ である。

(A)は次のように書き直すことができる。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + V_{\text{eff}} R = ER$$

ここで、

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Zr^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

## (b) 動径部分に対する解

動径部分の解はラゲールの陪多項式を用いて取り扱うことができる。

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{n}\right)^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$$

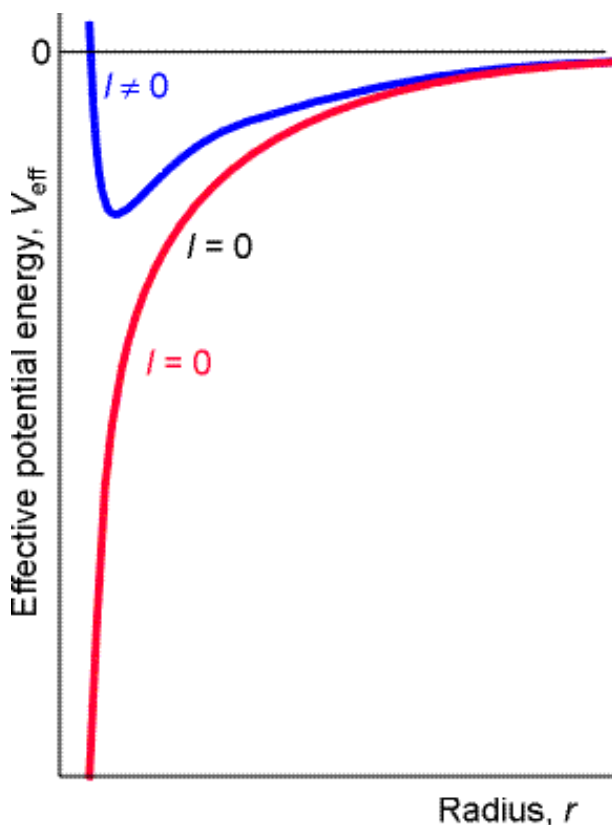
ここで,

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

$R$ は $\rho^l$ に比例するので、 $l=0$ のとき(s軌道)以外は原子核の位置でゼロになる。

電子と原子核の相互作用を考えると、s電子以外は原子核と相互作用を持たないことになる。

41



有効ポテンシャルエネルギー

$$V_{eff} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

図13・4 水素原子の有効ポテンシャルエネルギー  $V_{eff}$

$l=0$ のとき(s電子)  $V_{eff}$ はクーロンポテンシャルエネルギーである。 $l \neq 0$ のとき  $V_{eff}$ は原子核の近傍で非常に大きな値となる。s電子とs電子以外では原子核近傍で波動関数の形が大きく違うことが予想される。

APR10

42

## (b) 動径部分に対する解の性質(1)

動径部分の解はラゲールの陪多項式を用いて取り扱うことができる。

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{a_0}\right)^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2a_0}}$$

ここで,

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

量子数  $n$  は整数であり, 許されるエネルギーは,

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

## ○ 動径部分に対する解の性質(2)

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{a_0}\right)^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2a_0}}$$

ここで,

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

$R_{n,l}$  は  $r^l$  に比例するので,  $l=0$  (s電子) のとき原子核の位置 ( $r=0$ ) で有限な値を持つが,  $l \neq 0$  (s電子) 以外の場合は原子核の位置でゼロになる。

s電子は原子核との相互作用を持つが, s電子以外は原子核と相互作用を持たないので, 電子と原子核の相互作用を考えると, s電子だけを考慮すれば良い。

## 数値例

原子核の位置における1s電子の確率密度を計算するには、

$$n=1, l=0, m_l=0$$

とにおいて、 $r=0$ における波動関数 $\psi$ の値を計算する。すなわち、

$$\Psi_{1,0,0}(0, \theta, \phi) = R_{1,0}(0)Y_{0,0}(\theta, \phi) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

そうすると、確率密度は

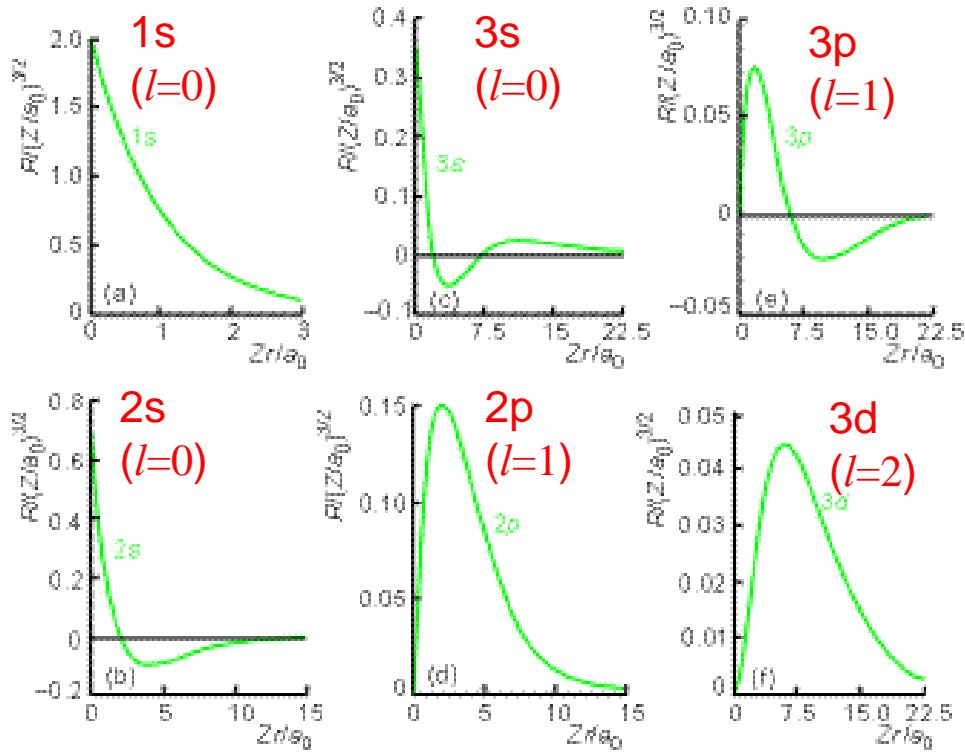
$$\Psi^2_{1,0,0}(0, \theta, \phi) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}$$

で、これを計算すると、 $Z=1$ のとき  $2.15 \times 10^{-6} \text{pm}^{-3}$  となる。

表 13・1 水素型原子の動径波動関数

オービタル	$n$	$l$	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{2(2)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \frac{1}{2}\rho) e^{-\rho/4}$
2p	2	1	$\frac{1}{4(6)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/4}$
3s	3	0	$\frac{1}{9(3)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 2\rho + \frac{1}{9}\rho^2) e^{-\rho/6}$
3p	3	1	$\frac{1}{27(6)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \frac{1}{3}\rho)\rho e^{-\rho/6}$
3d	3	2	$\frac{1}{81(30)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/6}$

p電子とd電子は、関数の中に  $r$  を含んでおり、 $r=0$ の原点(原子核の位置)で存在確率がゼロになる。2sは1次関数、3sは2次関数を含んでいるので、それぞれ1つまたは2つの節面を持つ。



- (1) s電子 ( $l=0$ ) は原子核の位置で有限の値. 他の電子 ( $l \neq 0$ ) ではゼロ.
- (2) 1sには節面はない. 2s, 3sはそれぞれ1つまたは2つの節面を持つ.

47

4月10日, 入学年度, 学生番号, 氏名

(1) 水素型原子とはどういうものか.

(2) 原子のプディングモデルと惑星型モデルについて簡単に説明せよ.  
原子構造が惑星型モデルであることを証明したラザフォードの散乱実験について簡単に説明せよ.

(2) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.

48