

基礎量子化学

2010年4月～8月

4月16日 第2回

10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

10・1 水素型原子の構造

10・2 原子オービタルと
そのエネルギー

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.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造

1

2010年度 授業内容

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

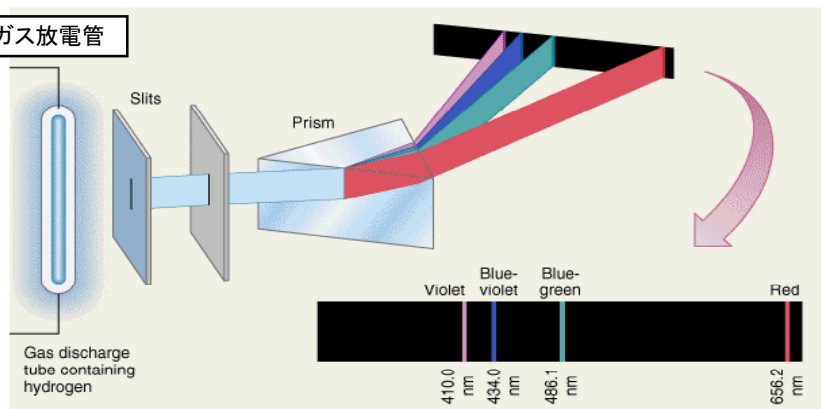
2

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 $\lambda = 656, 486, 434, 410, 397$ nm である。

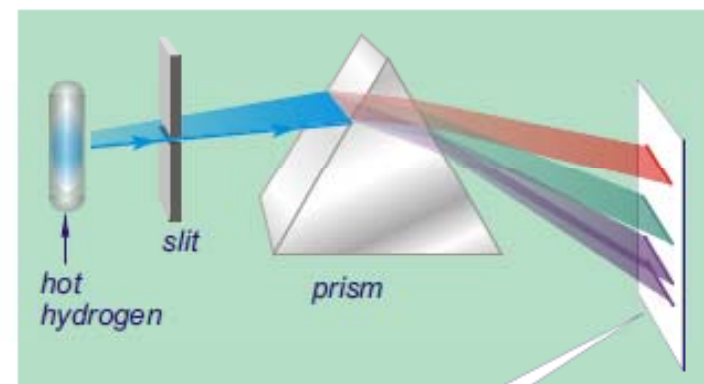
EX

水素ガス放電管



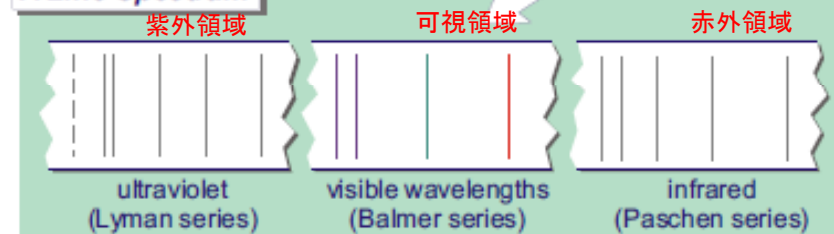
可視領域スペクトル

3



EX

A Line Spectrum



4

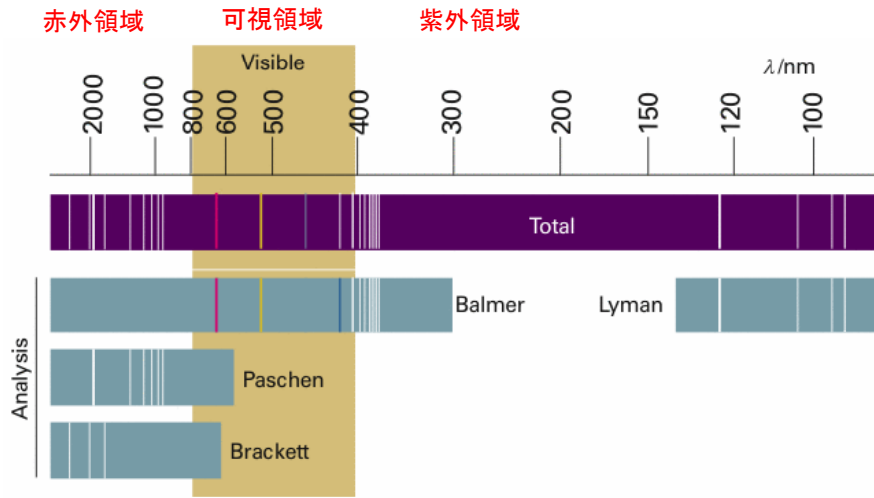


図10・1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと、これを系列ごとに分解したもの。バルマー系列の線は可視領域にあることに注意せよ。

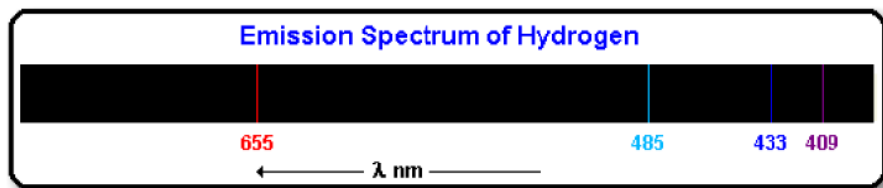
スイスのバルマーは、1885年に、可視領域のスペクトル線の波数が下の式に合うことを指摘した。定数 R_H をリュードベリ定数という。

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
a constant
an integer

line color	n
violet	6
violet	5
blue-green	4
red	3



バルマー系列

$n \rightarrow 2$

Transition	Wavelength λ (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

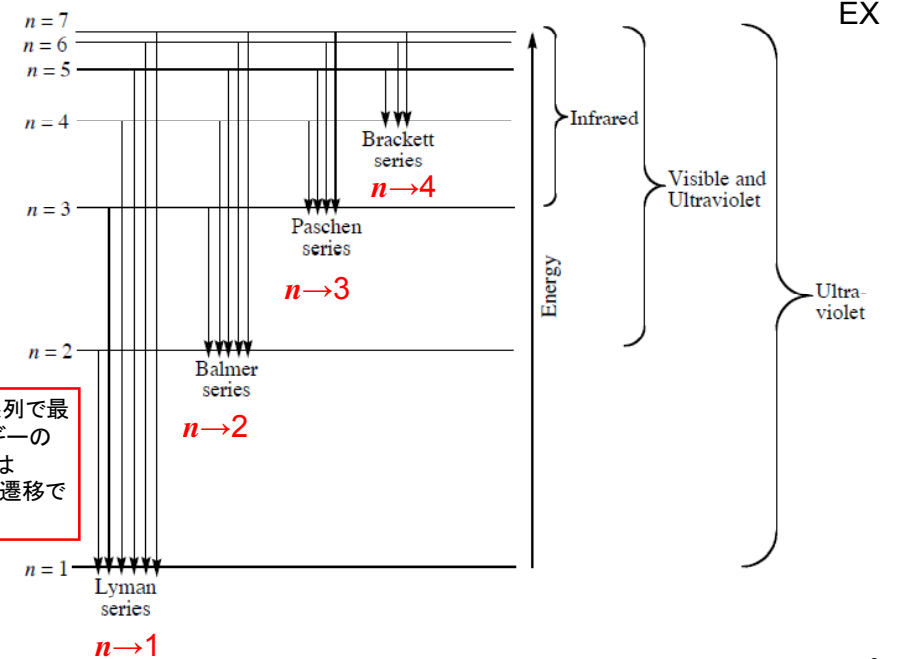
$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$n_1=2, n_2=\infty$ のとき,

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

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

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



ライマン系列で最もエネルギーの低い遷移は $n=2 \rightarrow 1$ の遷移である。

ライマン系列($n_1=1$)で最長波長(最もエネルギーの低い遷移, つまり1つ上のエネルギー状態への遷移である)を持つ遷移は $n_2 = 2$ への遷移である。この遷移の波数は,

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = (109,677 \text{ cm}^{-1}) \times \frac{3}{4} = 82,258 \text{ cm}^{-1}$$

である。したがって、波長は,

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{8.2258 \times 10^6 \text{ m}^{-1}} = 1.2157 \times 10^{-7} \text{ m}$$

つまり、122 nmで、スペクトルの紫外領域にある。

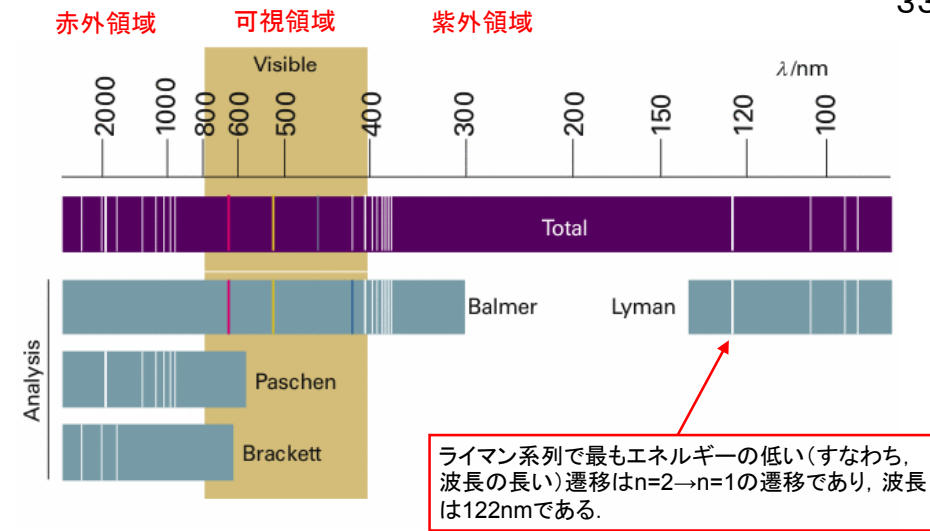
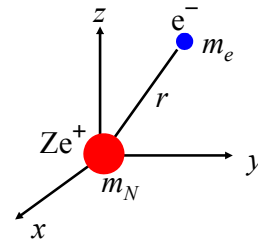


図10・1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと、これを系列ごとに分解したもの。

10・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

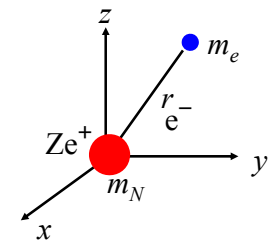
の和である。

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

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



(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)

13

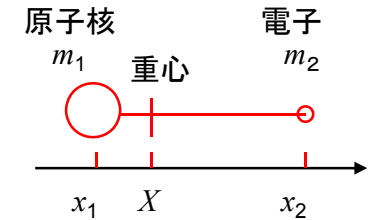
(1)重心のまわりのモーメントの釣り合いから

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

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

$$m_1 + m_2 = m$$

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

実効質量 μ は次のように定義される。

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

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

14

粒子の間隔は、 $x_2 - x_1 = x$ であるから、

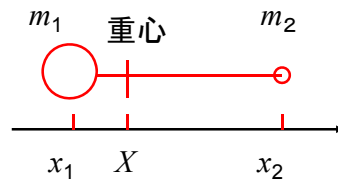
$$\begin{aligned} mX &= m_1 x_1 + m_2 (x + x_1) \\ &= (m_1 + m_2) x_1 + m_2 x \\ &= m x_1 + m_2 x \end{aligned}$$

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

同様に、

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

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

左の2式を時間 t で微分すると、

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

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

15

運動量 p は次のように表すことができる。

$$p_1 = m_1 \dot{x}_1 = m_1 \dot{X} - \left(\frac{m_1 m_2}{m} \right) \dot{x}$$

$$p_2 = m_2 \dot{x}_2 = m_2 \dot{X} + \left(\frac{m_1 m_2}{m} \right) \dot{x}$$

したがって、運動エネルギーは、

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

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。

16

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,

$$E = \frac{1}{2}m\dot{X}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 = \frac{P^2}{2m} + \frac{p^2}{2\mu} + V$$

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,

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

全波動関数は,

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{c.m.}} \Psi \quad (\text{c.m.:center of mass})$$

と書ける. ここで, $\Psi_{\text{c.m.}}$ は重心座標だけ, Ψ 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.

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

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.

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

[証明]

$$H\Psi_T = E_T\Psi_T$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\text{c.m.}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V\right)\Psi_{\text{c.m.}}\Psi = E_T\Psi_{\text{c.m.}}\Psi$$

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

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

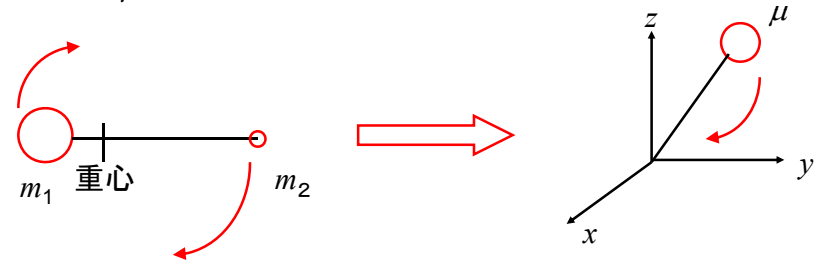
$$\Psi\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\text{c.m.}}^2\Psi_{\text{c.m.}} - E_{\text{c.m.}}\Psi_{\text{c.m.}}\right) = -\Psi_{\text{c.m.}}\left\{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V\right)\Psi + E\Psi\right\}$$

$$\frac{1}{\Psi_{\text{c.m.}}}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\text{c.m.}}^2\Psi_{\text{c.m.}} - E_{\text{c.m.}}\Psi_{\text{c.m.}}\right) = -\frac{1}{\Psi}\left\{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V\right)\Psi + E\Psi\right\}$$

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.

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

実効質量 μ を用いる理由



重心の回りを2つの質点が回転している

原点の回りを実効質量 μ 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 \longrightarrow 1体問題

実効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 (θ, ϕ) には無関係である。 Ψ 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。

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_r(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

動径分布関数 球面調和関数

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_r(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

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 § 9・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を意味している。

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次元の剛体回転子の問題は2009年6月3日に「無機化学」で取り扱っています。

9章「量子論：手法と応用」の9・7です。

では、復習に入ります。

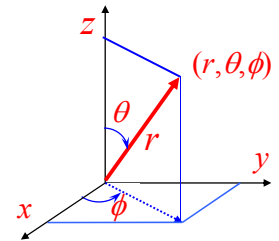
9・7 三次元の回転：球面上の粒子

(a)シュレーディンガー方程式

ハミルトニアン

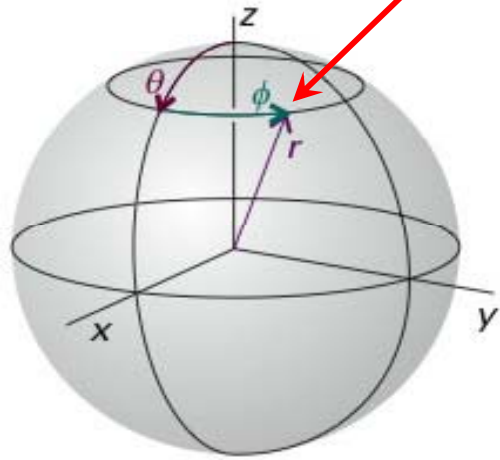
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$$

半径 r の球面を自由に運動する粒子の場合、ポテンシャルエネルギー $V=0$ であり、半径 r は定数であるから、波動関数は θ と ϕ の関数 $\Psi(\theta, \phi)$ である。



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

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



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

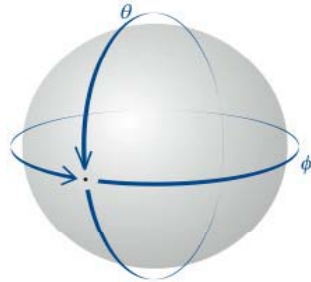
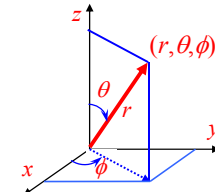


図9・35 球面極座標

三次元デカルト座標→三次元極座標

$$\begin{cases} \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta \\ \frac{\partial \theta}{\partial \theta} = -\frac{\sin \theta}{r} \\ \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} = -\frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases}$$



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

根拠9・7 変数分離法の球面上の粒子への応用

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

三次元デカルト座標→三次元極座標

球面上を運動する粒子の場合は、 r =定数であるから r に関する微分の項はゼロになるので、ルジャンドル演算子の部分だけを考えれば良い。

三次元剛体回転子の場合: $\frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z} = \frac{1}{r^2} A^2$

ここで、ルジャンドル演算子 A^2 は

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

シュレディンガー方程式はポテンシャルエネルギー $V=0$ として

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} A^2 \Psi = E \Psi$$

$$\begin{aligned} A^2 \Psi &= -\frac{2E}{\hbar^2} m r^2 \Psi \\ &= -\frac{2E}{\hbar^2} I \Psi \\ &= -\varepsilon \Psi \end{aligned}$$

ここで、 $I = m r^2$, $\varepsilon = \frac{2EI}{\hbar^2}$

$\Psi(\theta, \phi)$ は、さらに変数分離することができる

$$\Psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

$\Psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ をシュレディンガー方程式に代入する,

311

$$\left\{ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} \Theta \Phi = -\varepsilon \Theta \Phi$$

$$\frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + \frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = -\varepsilon \Theta \Phi$$

両辺を $\Theta\Phi$ で割り, $\sin^2 \theta$ をかけると,

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \varepsilon \sin^2 \theta$$

左辺は ϕ だけ, 右辺は θ だけの関数であり, この等式がなりたつためには, 両辺が定数でなければならない. 定数を $-m_l^2$ とすると,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_l^2 \quad (\text{A}) \\ \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \varepsilon \sin^2 \theta = m_l^2 \quad (\text{B}) \end{array} \right.$$

29

(A)は, 二次元の回転運動で既に解いたものと同じである

312

$$\Phi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i m_l \phi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

(B)は物理学でよく知られた方程式であり, ルジャンドル方程式とよばれる. 解はルジャンドル陪多項式で表される.

$$\Theta(\theta) = P_J^{|m_l|}(\cos \theta)$$

ルジャンドル陪多項式

ここで,

$$\varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2} = J(J+1)$$

でなければならない.

$J = 0, 1, 2, \dots, J \geq |m_l|$ である.

J	m	$P_J^{ m }(\cos \theta)$
0	0	1
1	0	$\cos \theta$
1	± 1	$\sin \theta$
2	0	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$3 \sin \theta \cos \theta$
2	± 2	$3 \sin^2 \theta$

30

波動関数 $\Psi(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$ (N は規格化定数)

312

は 球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ とよばれる.

ここで量子数 m_l と l が現れる.

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

これらは, 水素原子の波動関数にも現れ, l は方位量子数, m_l は磁気量子数とよばれる.

エネルギー E は,

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

であり, 量子化されている.

31

球面調和関数 $Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$

312

球面調和関数には, 2つの量子数 m_l, l が現れる.

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

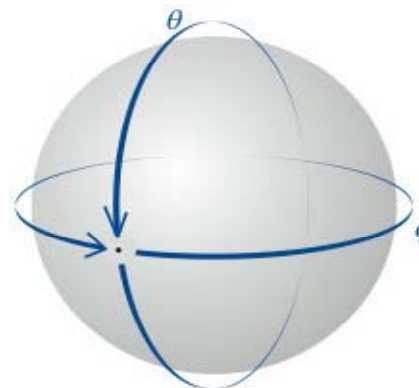


図9・34 球面上の粒子の波動関数は2つの境界条件を満たさなければならない. この要請から, 粒子の回転状態を表す角運動量状態に対して2つの量子数が生じる.

32

三次元の回転のまとめ

EX

(1)シュレディンガー方程式の解(つまり波動関数)

球面調和関数

$$Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

(2)エネルギー準位と多重度

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

多重度 $g_l = 2l + 1$

l の与えられた値に対して, m_l の許される値が $2l + 1$ 個ある。
すなわち, 各エネルギー準位の多重度は $2l + 1$ である。

33

表9・3 球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

EX

l	m_l	$Y_{l,m}$
0	0	$(\frac{1}{4\pi})^{1/2}$
1	0	$(\frac{3}{4\pi})^{1/2} \cos \theta$
1	± 1	$\mp (\frac{3}{8\pi})^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$(\frac{5}{16\pi})^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\mp (\frac{15}{8\pi})^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$(\frac{15}{32\pi})^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

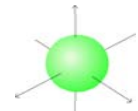
34

量子数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

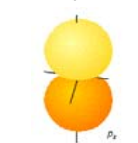
概形

EX

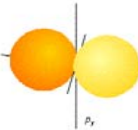
l, m
0 0 定数



1 0 $\cos \theta$

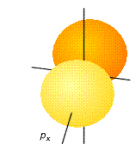


1 ± 1 $\sin \theta \sin \phi$



1, ± 1 は有理化して,
 $\frac{1}{2}(Y_{1,1} + Y_{1,-1})$
と
 $\frac{i}{2}(Y_{1,1} - Y_{1,-1})$
を示してある。

1 ± 1 $\sin \theta \cos \phi$



35

剛体回転子の問題は, 分子の回転スペクトルから, 原子の質量や結合長を決定するときに応用できる。 469

回転スペクトルでは, 量子数 J を用いるのが普通である。

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

回転定数 B

$$\Delta E_{J \leftarrow J-1} = E_J - E_{J-1} = hc 2BJ$$

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$\Delta E_{J+1 \leftarrow J} = E_{J+1} - E_J = hc 2B(J+1)$$

$$\therefore B = \frac{\hbar}{4\pi I}$$

$$\therefore \Delta(\Delta E) = \Delta E_{J+1 \leftarrow J} - \Delta E_{J \leftarrow J-1} = hc 2B$$

$$\Delta(\Delta \tilde{\nu}) = 2B$$

回転スペクトルの吸収線は等間隔(2B)である。

$$\left[\begin{array}{l} E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = hc \cdot \frac{1}{\lambda} = hc \tilde{\nu} \\ \frac{E}{hc} = \tilde{\nu} \end{array} \right]$$

36

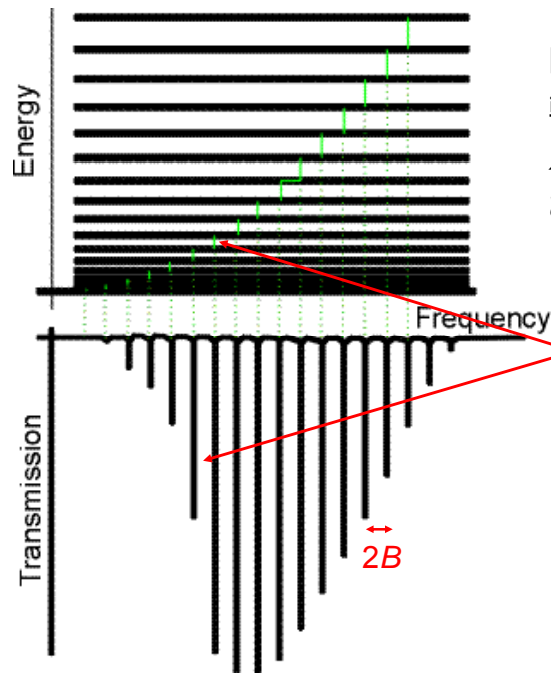


図13・19 直線回転子の回転エネルギー準位と、選択律 $\Delta J = \pm 1$ によって許される遷移、および代表的な純回転スペクトル。

エネルギー準位が高くなるに連れて、占拠数は指数関数的に減少するはずだが途中まで強度が増大している。回転準位の場合は各準位の多重度は $2J+1$ である。高いエネルギー準位ほど多重度が増すので、収容できる粒子の数は増えるので、吸収強度はどこかで極大になり、その後は単調に減少する。

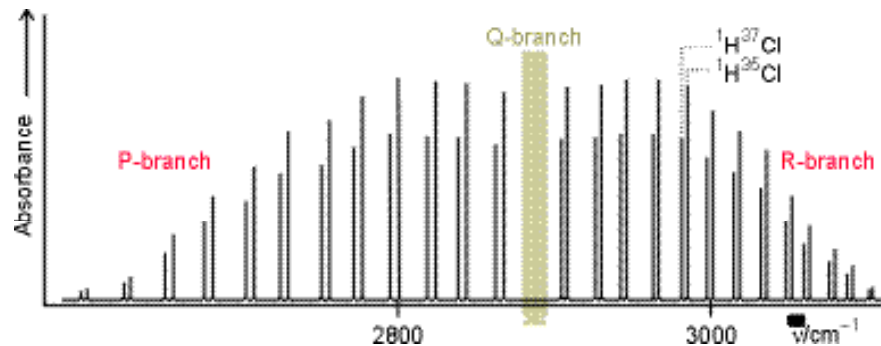


図13・34 HClの高分解能振動回転スペクトル。 $H^{35}Cl$ と $H^{37}Cl$ の両方が寄与するので(天然存在比は3:1である), 吸収線は対になって現れる。

「三次元回転運動」の復習から、「水素型原子の構造」へ戻ります。

水素型原子のシュレディンガー方程式の角度部分の解である。三次元剛体回転子の復習が終わりました。

次は、動径部分についての取り扱いです。

水素原子の電子は半径が一定の球面上を運動するわけではないので半径 r は一定ではない。したがって、ハミルトニアン の動径部分をきちんと計算しなければならない。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta^2 \right\} \end{aligned}$$

内部相対座標だけを考えた水素原子のシュレ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 (θ, ϕ) には無関係である。したがって、 Ψ 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。

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

動径分布関数 球面調和関数

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

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

ここで、ルジャンドル演算子 A^2 は次式で表される。

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

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。

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

41

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。

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

$$\nabla^2 RY = -\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V)RY$$

$$\frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2} A^2 Y = -\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V)RY$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{1}{Y} A^2 Y = -\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - V)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + (V - E)r^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu Y} A^2 Y$$

42

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。

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

左辺 $\{R(r) \text{ だけを含む関数} \} = \text{右辺} \{Y(\theta, \phi) \text{ だけを含む関数} \}$

r と (θ, ϕ) の間には関係がなく自由な値をとることができる。

この式が、任意の (r, θ, ϕ) 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。

43

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

$$\left. \frac{\hbar^2}{2\mu} A^2 Y = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} Y \right. \quad (\text{B})$$

(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、

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

44

(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、

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

$R(r)$ は ρ^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。

有効ポテンシャルエネルギー

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

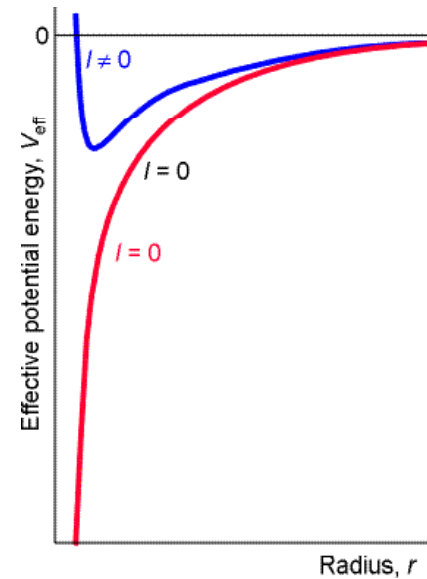


図10・2 水素原子の有効ポテンシャルエネルギー V_{eff}

$l=0$ (s電子) のとき 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。

○ 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。

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

ここで、

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

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)

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

ここで、

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

$R_{n,l}$ 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、 $l=0$ (s電子) 以外のとき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10・1 (p337)

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 ψ 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10・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。

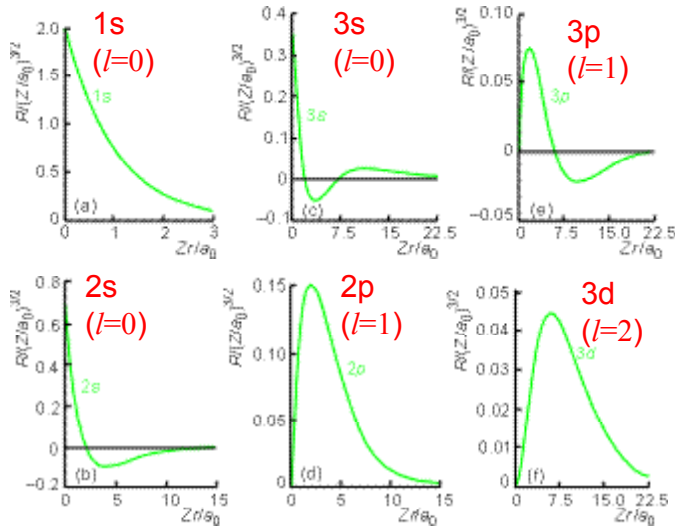


図10・4 原子番号Zの水素型原子の最初の数個の状態の動径波動関数。

- (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。

4月16日, 学生番号, 氏名

(1) 自習問題10・1 パッシェン系列の最短波長の線の波長を計算せよ(遷移にともなって放射される電磁波の波長 λ /nmを計算せよ)。

(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。