

基礎量子化学

2011年4月～8月

4月15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

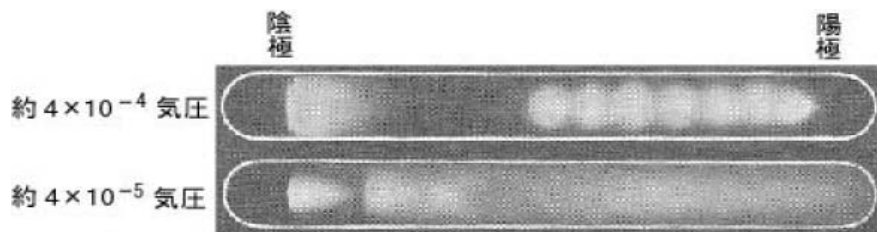
2011年度 授業内容

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

「真空放電, 陰極線」

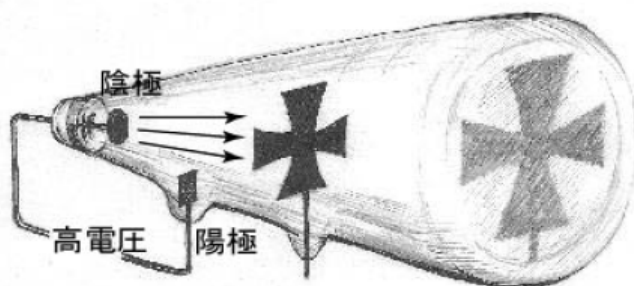
ガラス管の中に1対の電極を入れ, その間に数 kVの高電圧をかける. 管内の気体が低圧 (0.1 気圧以下) になると放電が起こる. これを真空放電という. このとき管内には下図のように縞模様が見られる.



圧力が 0.000001 (10^{-6}) 気圧くらいになると, 縞模様が消えて, 管内が暗くなるが, 放電が止まったわけではなく, 電流は依然として流れている. つまり電極間に何かが流れていることになる.

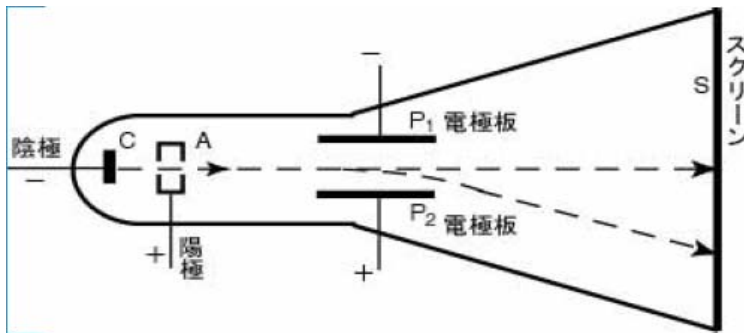
この放電管内を流れている何物かが**陰極線**と呼ばれるものである. この陰極線をつくる装置を, その発明者クルックス(イギリス: 1832-1919)にちなんで, クルックス管という.

陰極線の性質を調べるため, 下図のように, クルックス管の中に十字の板を置き, 管の反対側に蛍光物質のスクリーンを張っておくと, その上に影ができる. このことから, 陰極線は陰極から陽極へ向かって発射され, 直進する性質があることが分かった.



「陰極線の正体」

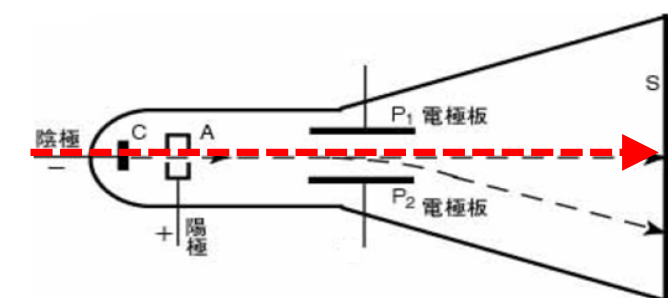
陰極線の正体が何であるか、J.J. トムソン（イギリス: 1856 ~ 1940）によって研究された(1897). J.J. トムソンが用いた実験装置の概要は下図のように、基本的にはクルックス管と同じ原理である。トムソンは、陰極から発射される陰極線はマイナスの電荷を帯びた同一粒子の集まり（粒子の束）ではないか、と推定した。



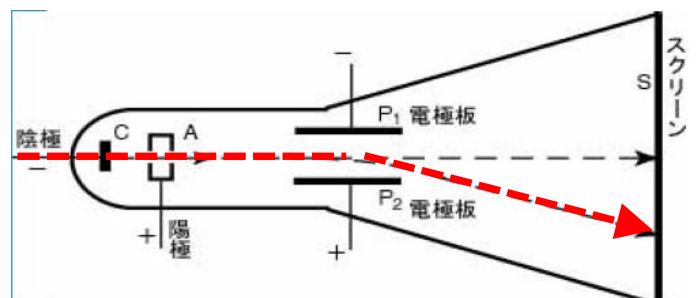
陰極から出たこの「粒子」は陽極に引っ張られて加速し、陽極の中央に開けられた孔を通過して直進し、1対の電極板（P1とP2）の間を通る。

5

電極板P1とP2に間に電圧がかかっていなければ、「粒子」はそのまま直進し、蛍光物質を塗布したスクリーンSにあたって中心点に小さなスポットを作る。上側の電極板P1がマイナス、下側の電極板P2がプラスになるように電圧をかけると、「粒子」は下に曲げられて、スポットは下方へ動く。しかし、スポットは大きく広がったり、ボケたりはしない。陰極線がマイナスの電荷を持ち、同一粒子からなるというトムソンの推定は正しかった。



電極板に電圧がかかっていないとき



電極板に電圧がかかっているとき

6

「陰極線の比電荷」

トムソンは陰極線の実験装置で、陰極線の中の「粒子」の比電荷 e/m を測定した (e は「粒子」の電荷, m は質量). 電極板間に電場を加えることによって陰極線は下に曲がる(図A). そこで, 図Bのように, さらに磁場を加えることによって, 陰極線を上方に曲げて, 電場がかかっていないときにスポットができる中心点に到達するようにした.

図 (A) 電場の効果

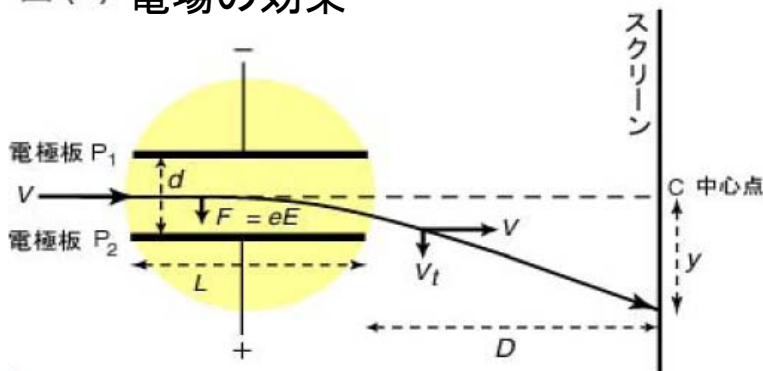
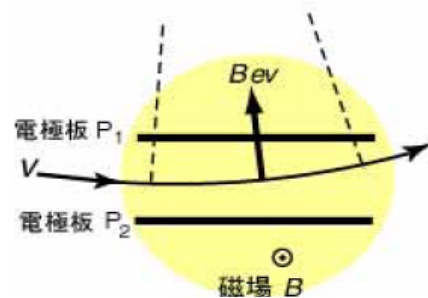


図 (B) 磁場の効果



7

電場と磁場の効果が相殺する条件から比電荷 e/m を求めることができる. トムソンは, 陰極線中の「粒子」の比電荷を測定し, $e/m = 1.76 \times 10^{11} \text{ C/kg}$ という値を得た. さまざまな条件のもとで, いつもほぼ一定の比電荷が得られることから, 陰極線は同一粒子の集まりであることが分かった.

「陰極線の本性, 電子の発見」

上で得られた陰極線中の「粒子」の比電荷の測定値を, ファラデーの電気分解の法則から求められた水素イオンの比電荷と比べてみる. 水素イオンの比電荷は約 $9.65 \times 10^7 \text{ C/kg}$ である.

(陰極線の比電荷(e/m)) \div (水素イオンの比電荷)

$$= (1.76 \times 10^{11}) \div (9.65 \times 10^7) \doteq 1800$$

となる. 水素イオンの原子量はほぼ1であるから, 陰極線中の

8

「粒子」の質量が極めて軽く水素原子に比べて約 $1/1800$ であるか、あるいは陰極線の「粒子」が水素イオンより1800 倍も多くの荷電を運ぶことができることを意味する。J.J.トムソンは、後者はありそうにもないので、前者の考えを取り、陰極線の「粒子」は最も軽い元素である水素より、さらに約 $1/1800$ 軽い微小な粒子であると考え、これを電子 (electron) と名付けた。

「電子は原子の共通の構成要素」

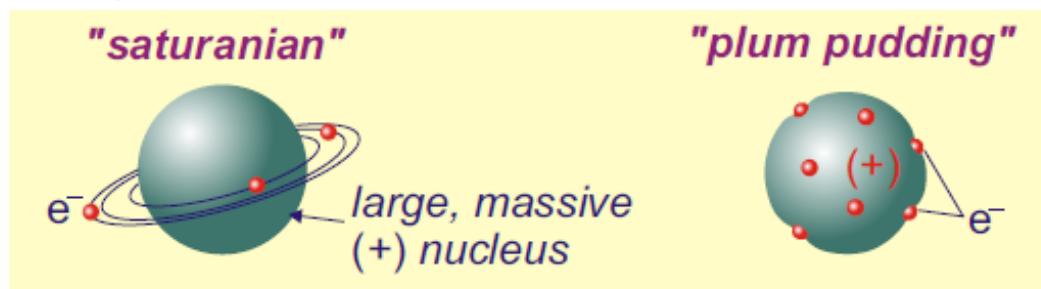
さまざまな実験の結果、陰極線の性質は放電管の中のガスの種類によらないことが分かった。また、金属を 2000°C 近くまで熱すると、おびただしい数の電子が放出されることも分かった。これは熱電子と呼ばれている。リチャードソン (イギリス: 1879-1959) はこの熱電子の詳しい研究をして、原子の中の電子が高熱によって激しく運動して原子から飛び出してくるのだと考え、電子が全ての原子に共通の構成要素の1つであることを確かめた。

「ミクロの世界」—その1, その2—

<http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld/MicroWorld.html>

(九州大学名誉教授 高田健次郎)

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



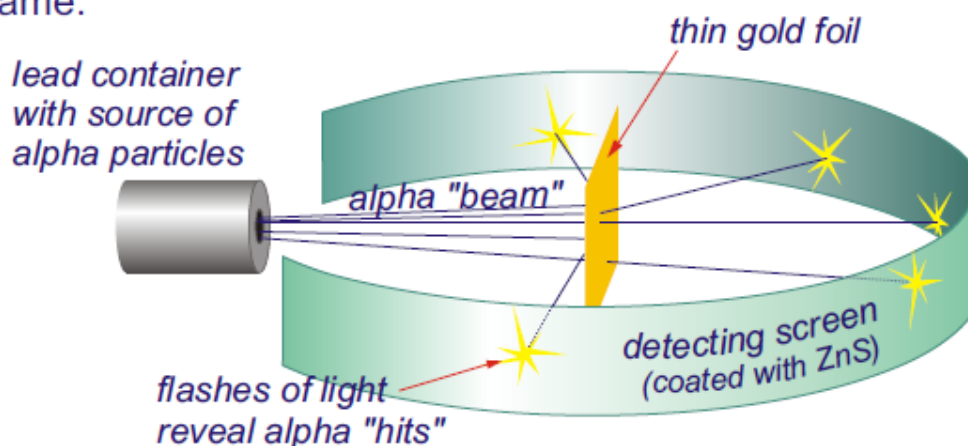
原子の中に電子が存在することが分かった. しかし, 原子の構造については, トムソンらのプディングモデルか, ラザフォード・長岡半太郎らの惑星モデルのどちらが正しいのかという議論があったが, ラザフォードの散乱実験の結果, 惑星モデルが正しいことが証明された.

11

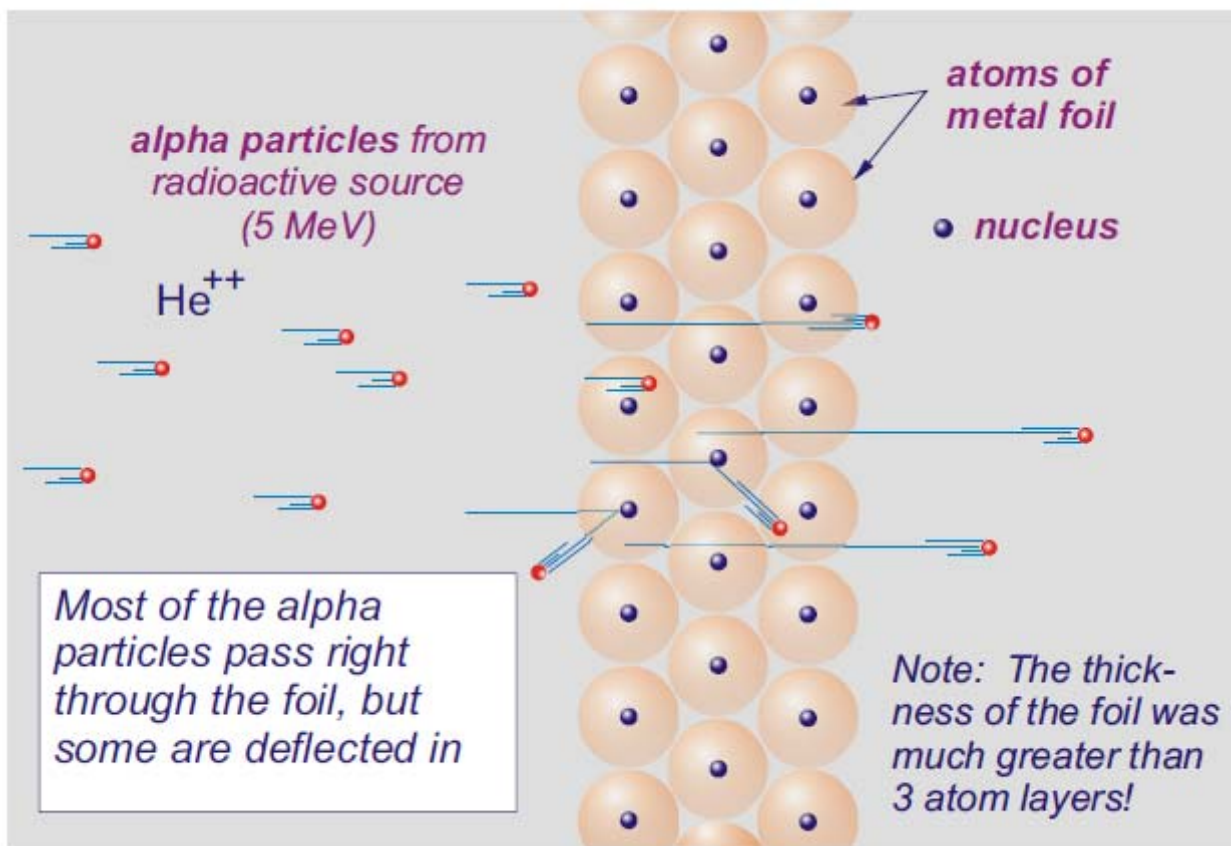
ラザフォードの実験

α 粒子 (ヘリウム原子核 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 α 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:



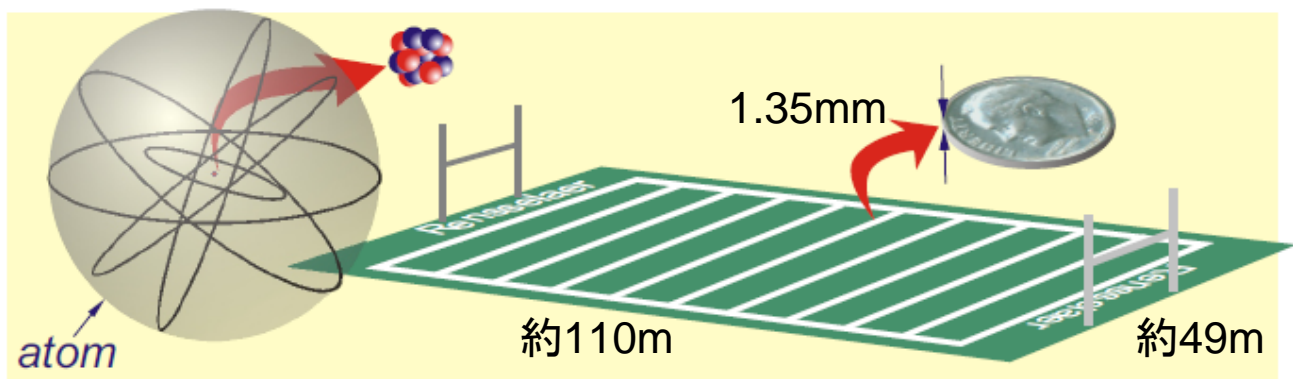
12



ラザフォードモデルによる説明

13

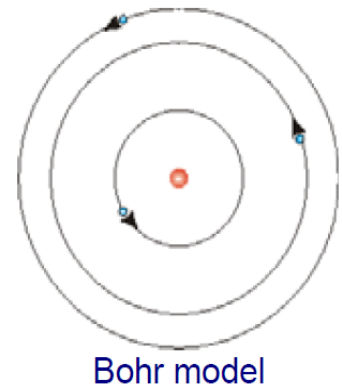
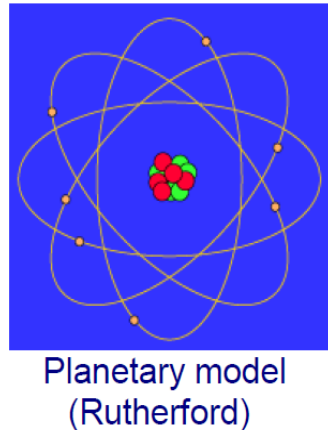
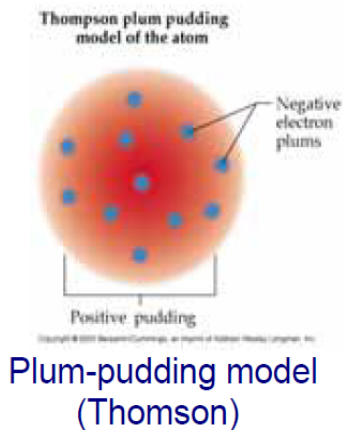
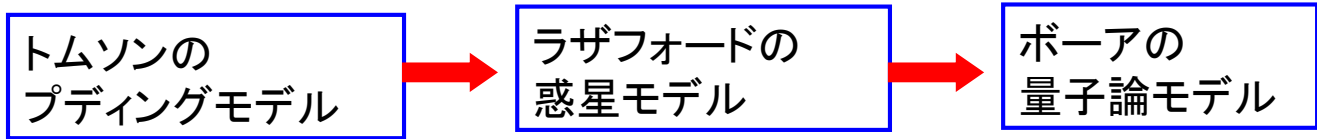
On the basis of his alpha-scattering results, Rutherford concluded that the nucleus is tiny in comparison with the overall size of the atom: the size difference is about the same as that between the thickness of a dime and a football field (a factor of 100,000)!...So, in a way, the atom is mostly empty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



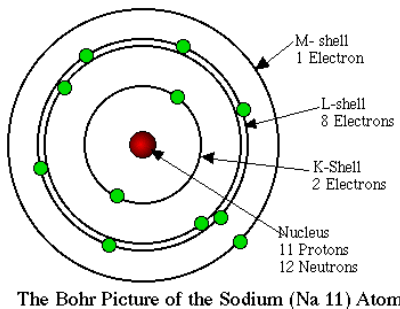
ラザフォードは、散乱実験の結果から、原子核は原子の大きさと比べると非常に小さいと結論した。原子核の大きさを10セント硬貨の厚さ(1.35mm)だとすると、原子の大きさはフットボール場(約110m×49m)の広さくらいの大きさである。つまり、原子はほとんど空の空間である。原子は小さいけれども中心に原子の質量のほとんどが集中した非常に重い原子核を持つ。

14

原子モデルの発展



15



Na原子のボーアモデル

ラザフォードの惑星型モデルとボーアモデルは同じように見えるが、どこが違うのか。

- (1)ラザフォードモデルでは、原子核からの半径 r の値を規定する条件がないので任意の値を取ることができる。
- (2)古典電磁気学にしたがうと電子は電磁波を放射しながらエネルギーを失って行き原子核に落ち込んでしまうはずである。原子が安定に存在できることを保証していない。

ボーアは、プランクの量子仮説にしたがって、次の(1)量子条件、(2)振動数条件を取り入れた。

(1)電子の角運動量 $L = mvr$ はプランク定数 h の $n/2\pi$ 倍でなければならない。

$$mvr = nh/2\pi$$

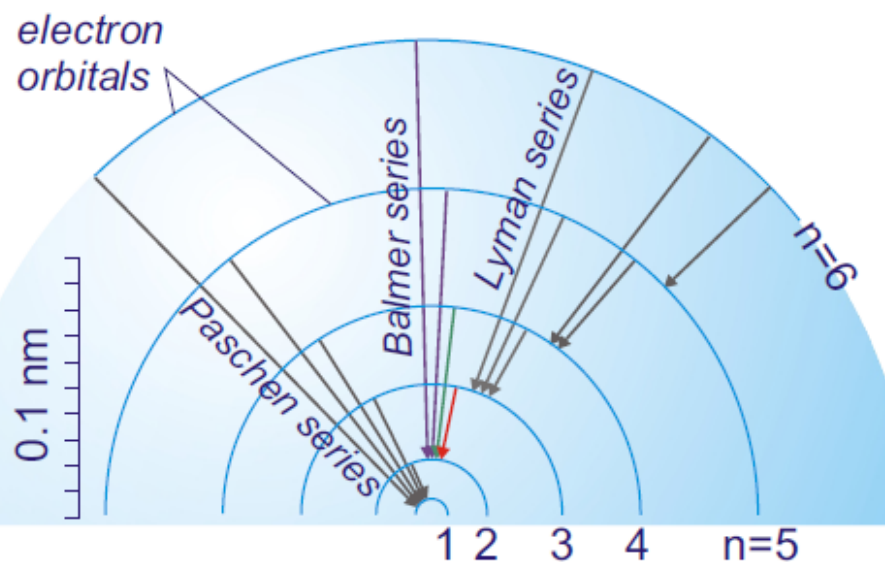
(2)エネルギー E_m の軌道から E_n の軌道($E_m > E_n$)へ遷移する際に振動数 ν の電磁波を放出する。

$$h\nu = E_m - E_n$$

16

The scale of Bohr's hydrogen atom

Note: Photons of appropriate energy are emitted during electron transitions with arrows as shown. Photons of the same energy can be absorbed during an "up-energy" transition as well.



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。

17

10章 原子構造と原子スペクトル

この章では、8・9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。

18

10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。

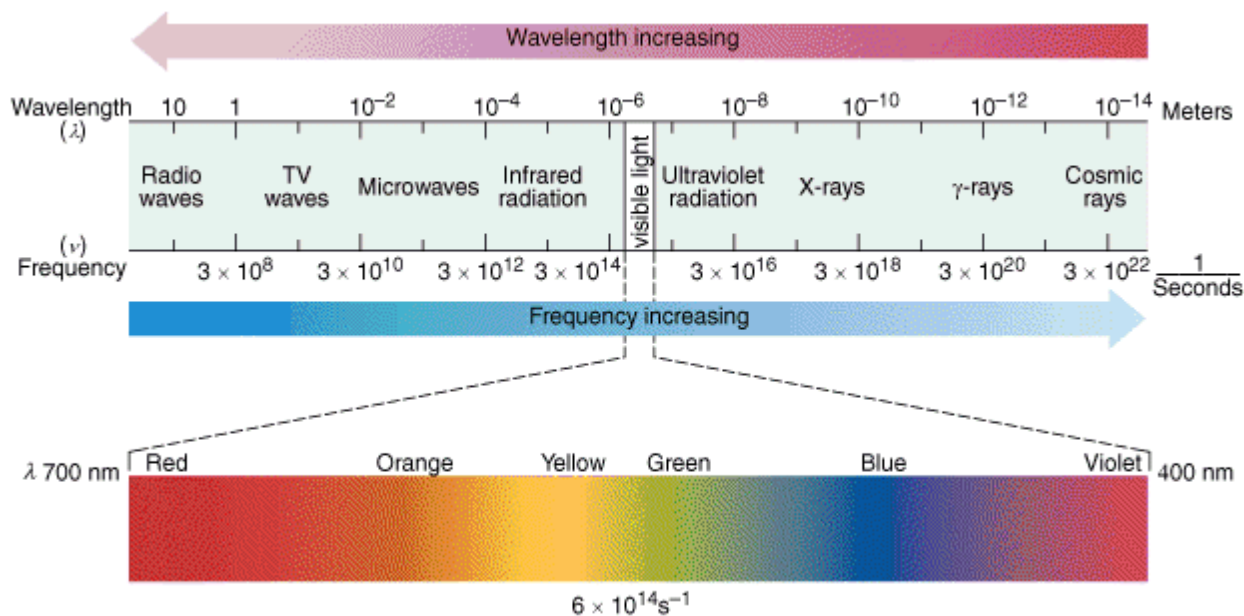
原子の2つの型

- 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⁺(Z=2), Li²⁺ (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。

19

電磁波スペクトル

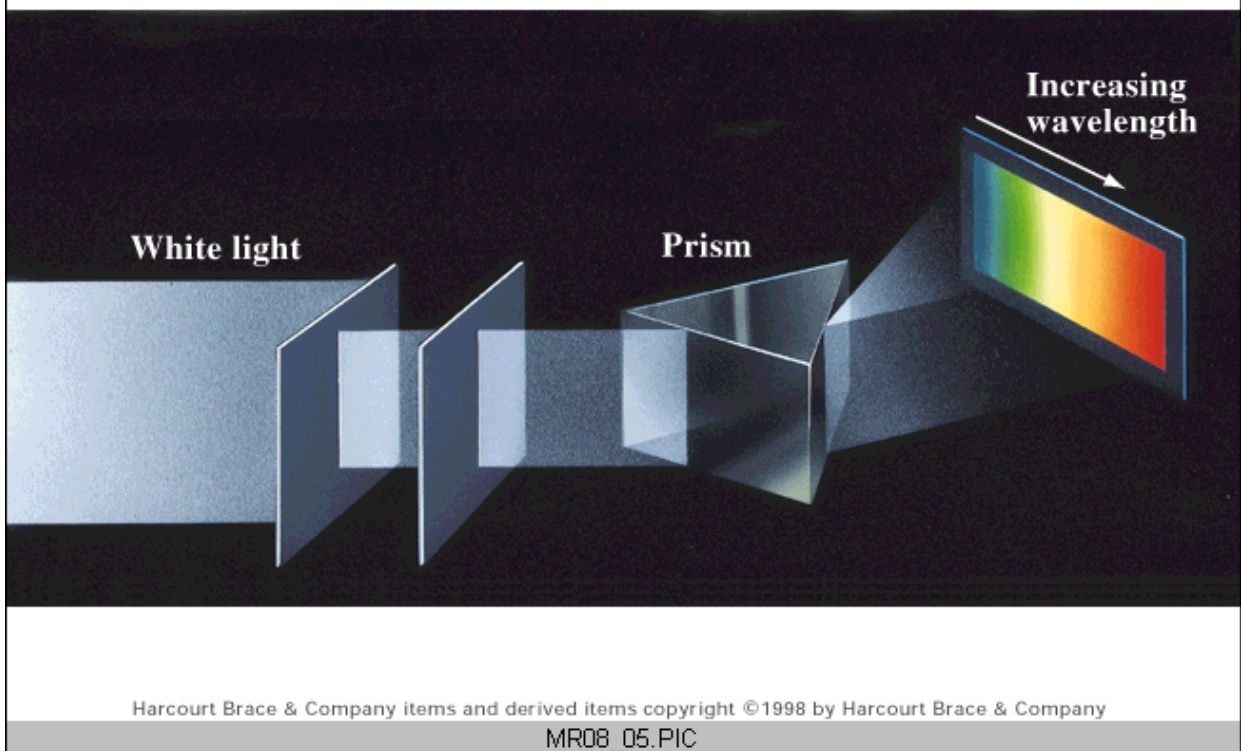
電磁波は、波長の短い、宇宙線、 γ 線から、波長の長いマイクロ波、ラジオ波まで広く分布している。可視領域の電磁波を光という。



20

A spectrum of white light

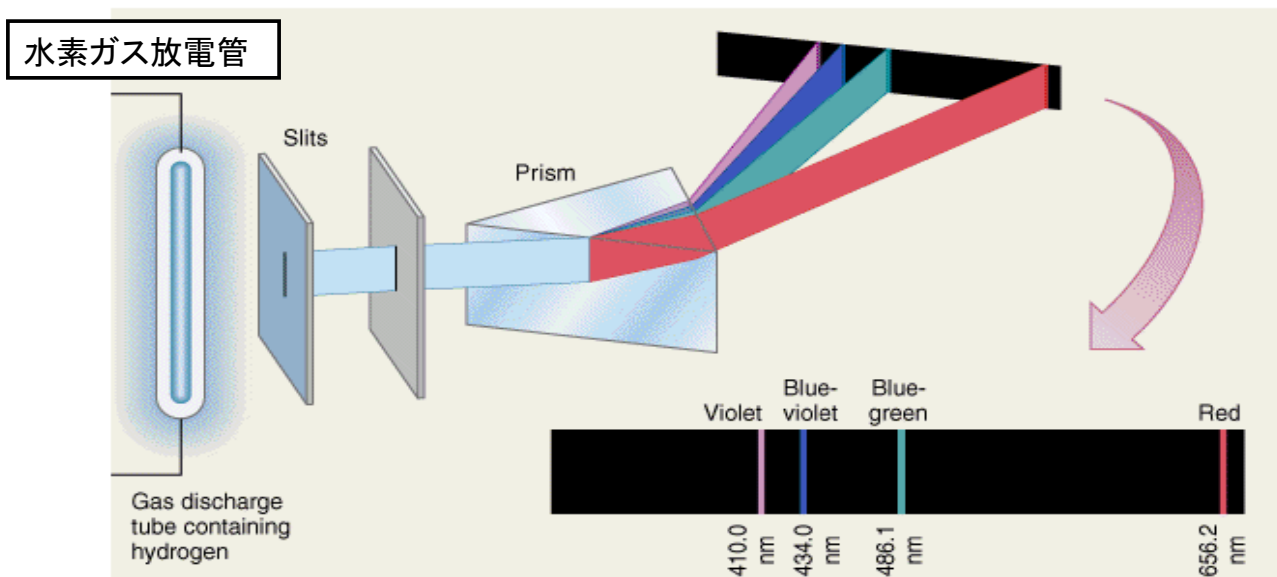
白色光は赤, 橙, 黄, 緑, 青, 紫の光が重なり合ったものである。



21

水素型原子の構造とスペクトル

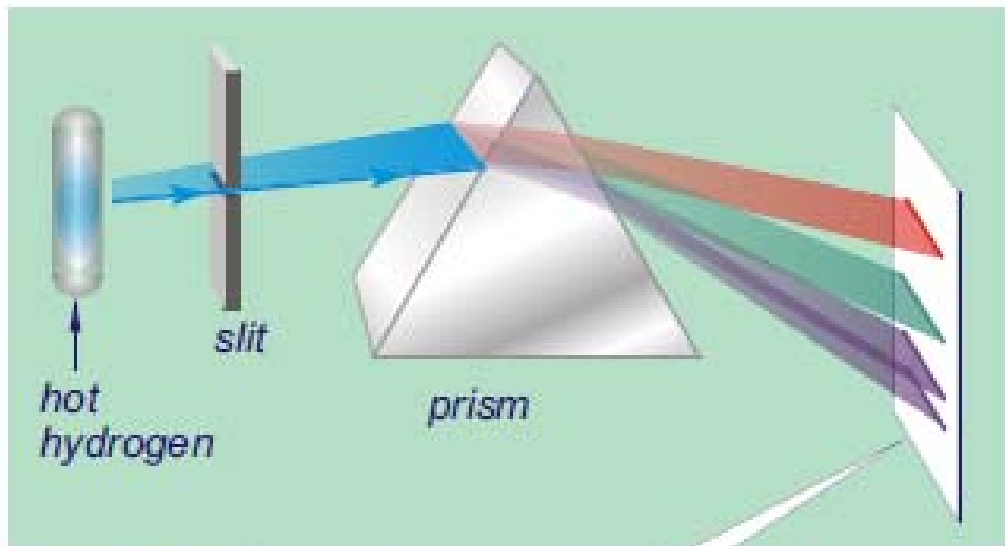
気体水素を通して放電を行うとき, H_2 分子が解離してエネルギー的に励起したH原子ができて, これは離散的な振動数の光を放出する. 可視領域では $\lambda = 656, 486, 434, 410 \text{ nm}$ である.



Copyright 1999 by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

可視領域スペクトル

22



23

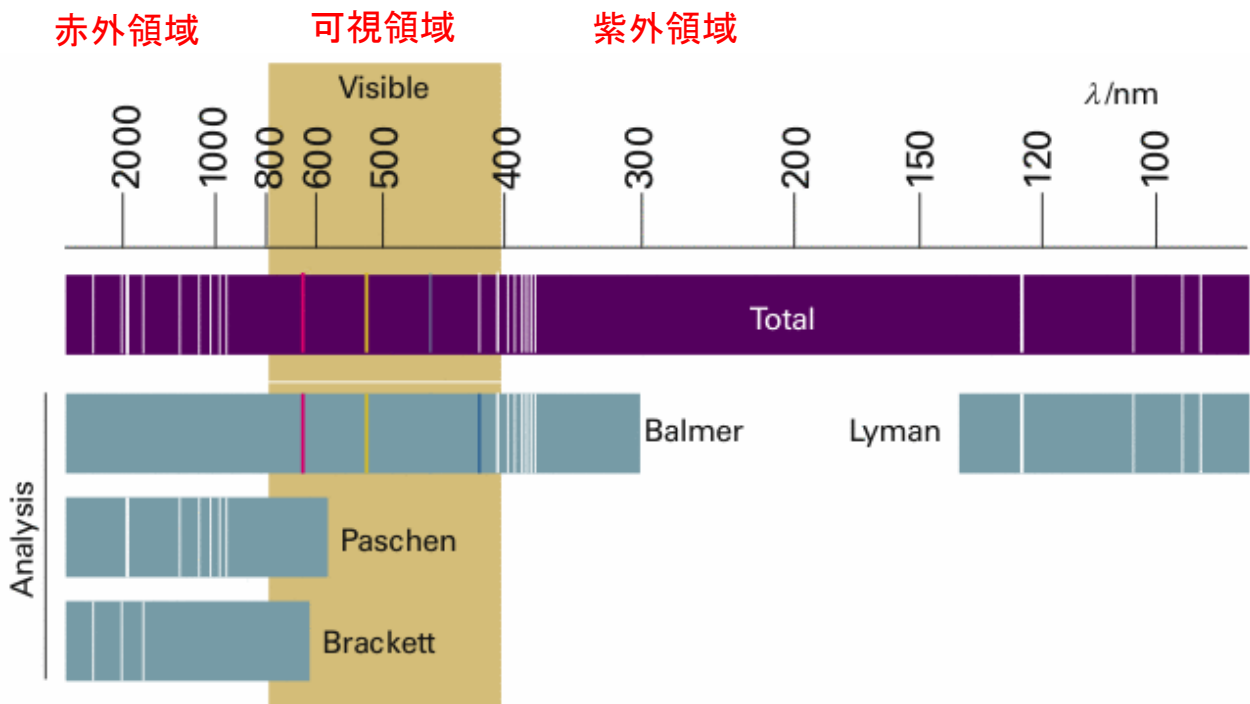
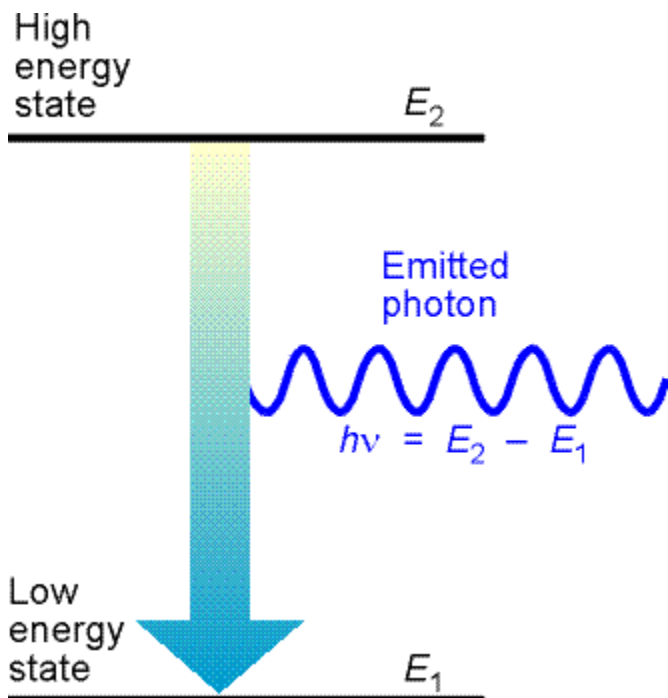


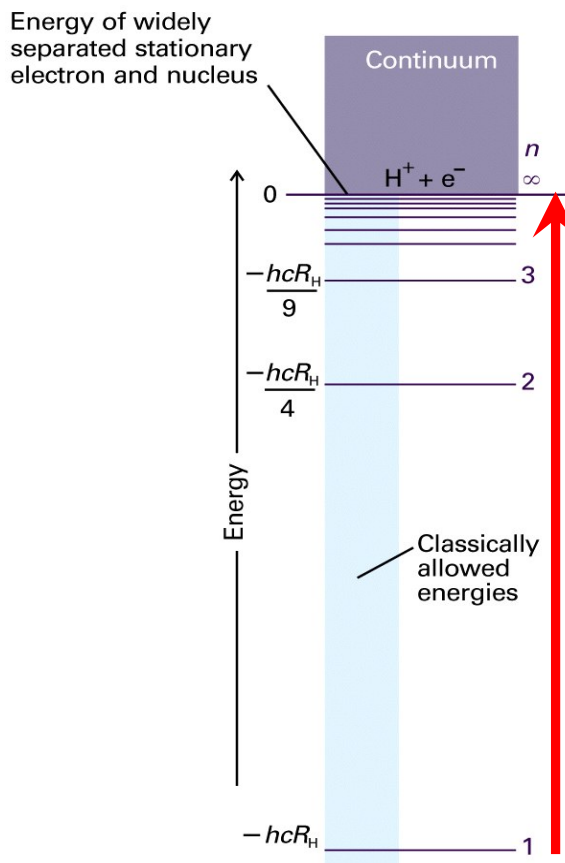
図10・1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと、これを系列ごとに分解したもの。バルマー系列の線は可視領域にある。

24



⑥ 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。

⑥は第6版の図であることを示す。



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。
 $H \rightarrow H^+ + e^-$

イオン化エネルギー
 $I = hcR_H$

図10・5 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。

Figure 10-5
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

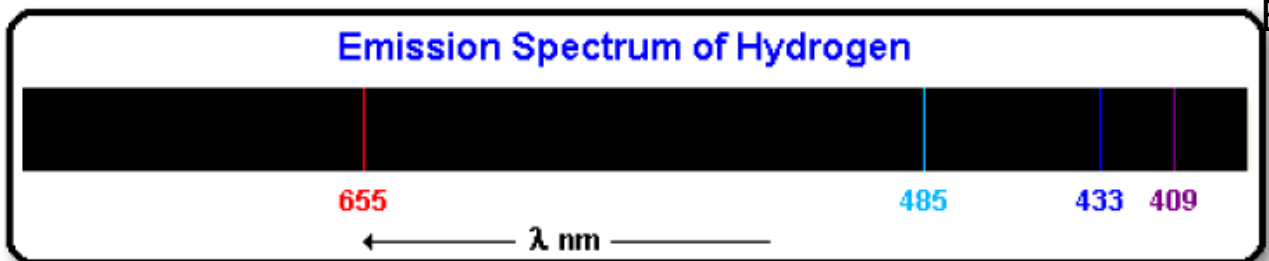
The Balmer series (see bottom of page 5) gets its name from a Swiss mathematician who figured out some regularities in the spacing of the lines:

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

wavelength
a constant
an integer

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

27



EX

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

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

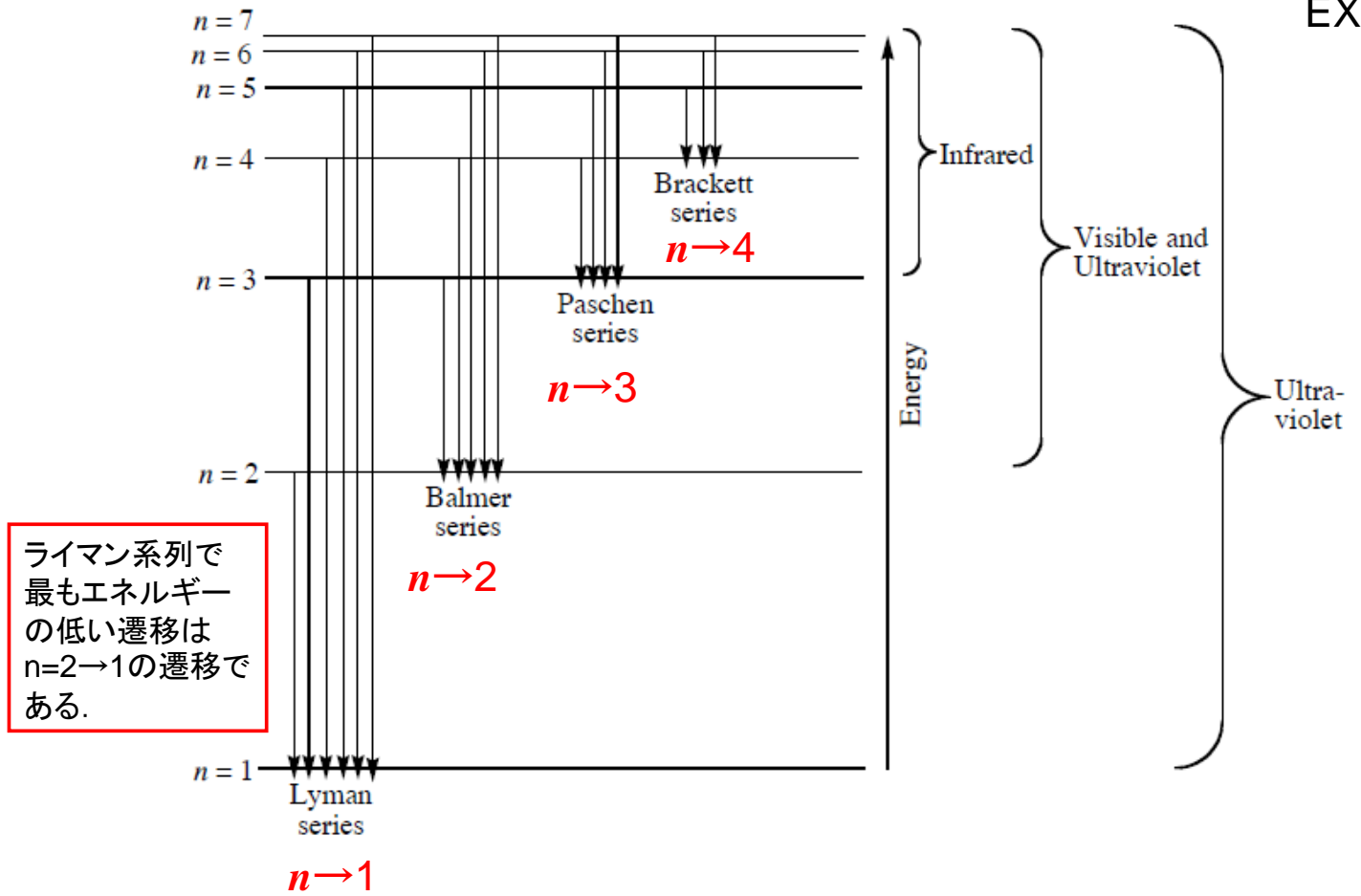
 $n_1=2, n_2=\infty$ のとき,

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

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

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

28



数値例

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.

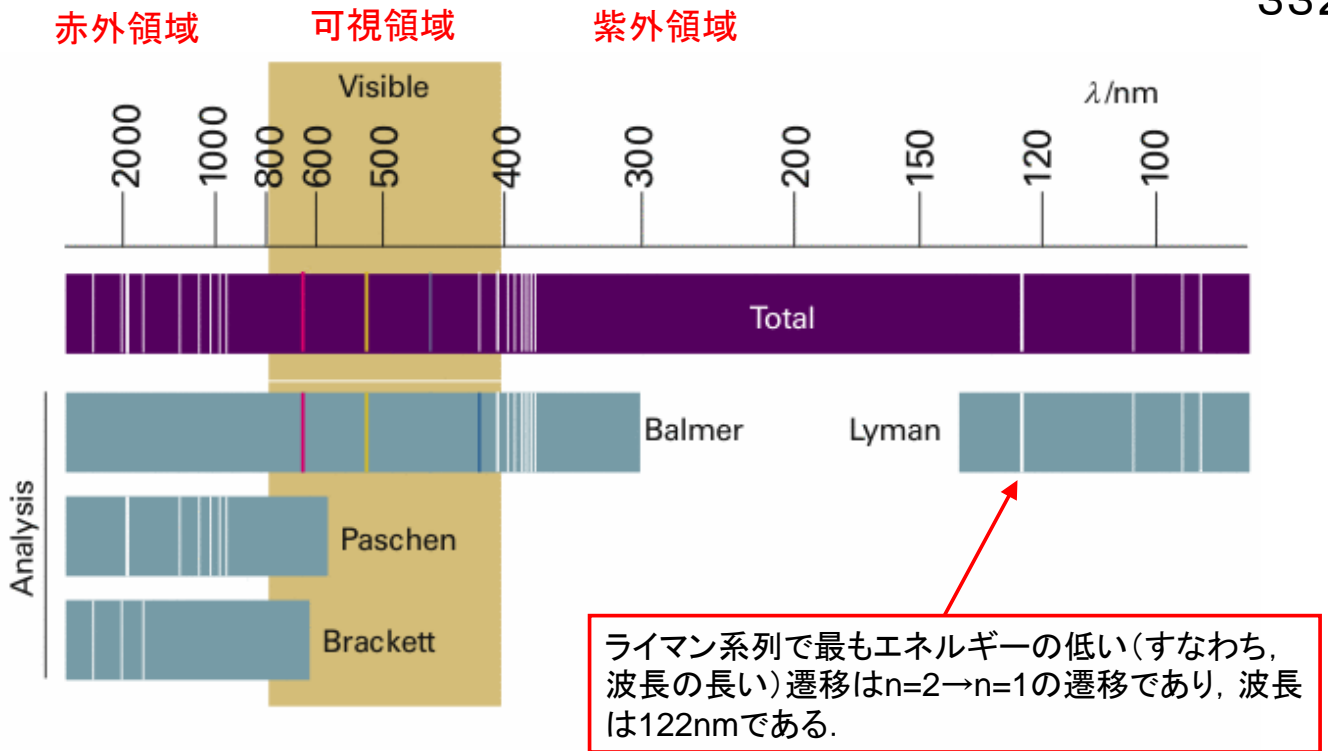
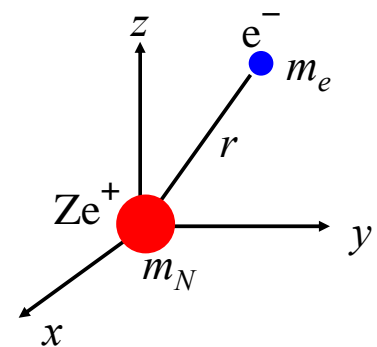


図10・1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと、これを系列ごとに分解したもの。

31

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。

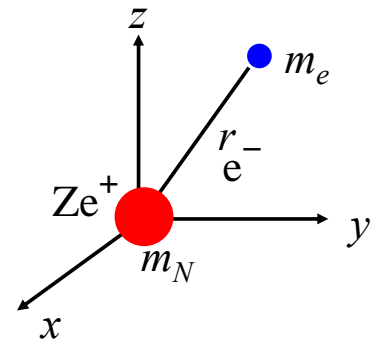
32

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

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



復習 EX

回転運動と水素原子の電子の運動

	半径 r	ポテンシャル エネルギー	波動関数 $\psi(r, \theta, \phi)$		
			動径部分 $R_{n,l}(r)$	角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$	
				$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
平面上の 2次元回転運動	一定	ゼロ	$e^{\pm im_l \phi}$		
球面上の 3次元回転運動	一定	ゼロ			
水素原子の 電子の運動	変数	クーロン引力 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$			

$L_{n,l}$: ラゲール多項式
 $P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$: ルジャンドル多項式

$n = 1, 2, 3, \dots$
 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
 $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

(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)

35

(1)重心のまわりのモーメントの釣り合いから

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

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

$$m_1 + m_2 = m \quad \text{とすると}$$

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

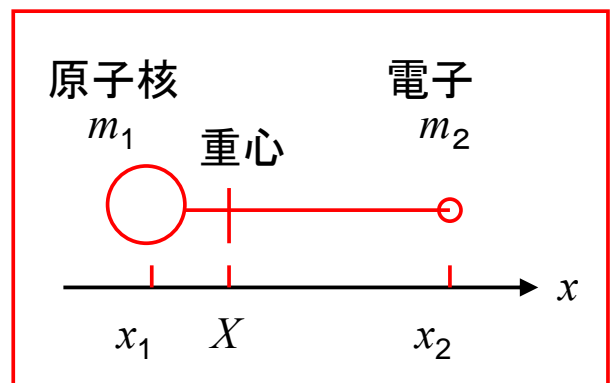
粒子の間隔を, $x_2 - x_1 = x$ とすると,

$$mX = m_1 x_1 + m_2 (x_1 + x)$$

$$= (m_1 + m_2) x_1 + m_2 x$$

$$= m x_1 + m_2 x$$

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



同様に,

$$mX = m_1 (x_2 - x) + m_2 x_2$$

$$= (m_1 + m_2) x_2 - m_1 x$$

$$= m x_2 - m_1 x$$

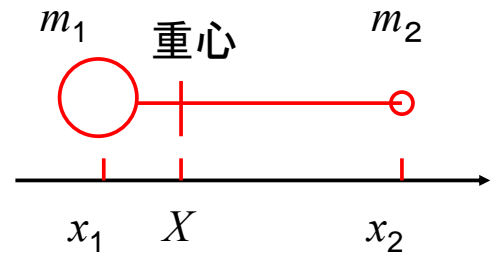
$$\therefore x_2 = X + \left(\frac{m_1}{m} \right) x$$

36

原子核と電子の座標を求めることができた

$$\text{原子核} \quad x_1 = X - \left(\frac{m_2}{m} \right) x$$

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



上の2式を時間 t で微分すると、原子核と電子の速度が求まる。

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

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

37

運動量 $p = \text{質量}m \times \text{速度}v$ 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

内部運動

(重心座標に関する項)

(相対座標に関する項)

実効質量 μ の定義

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

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

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。

38

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,

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

全波動関数は,

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

(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.

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

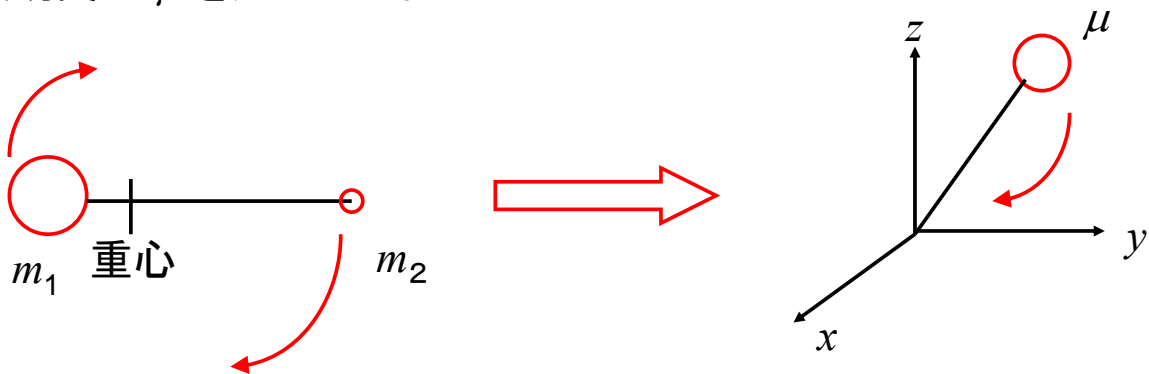
[証明]

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

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。

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

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。

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

動径分布関数 球面調和関数

43

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

動径波動関数 球面調和関数

水素型原子の電子のシュレディンガー方程式を解くために、**動径部分** $R_r(r)$ と **角度部分** $Y_{lm}(\theta, \phi)$ に変数分離する。

- 角度部分のシュレ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** **意味している**。3次元の剛体回転子の問題は2010年5月26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。

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。

44

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。

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

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。

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

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

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

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

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

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

47

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

(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、有効ポテンシャルエネルギー V_{eff} は、

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

48

(b) 動径部分に対する解

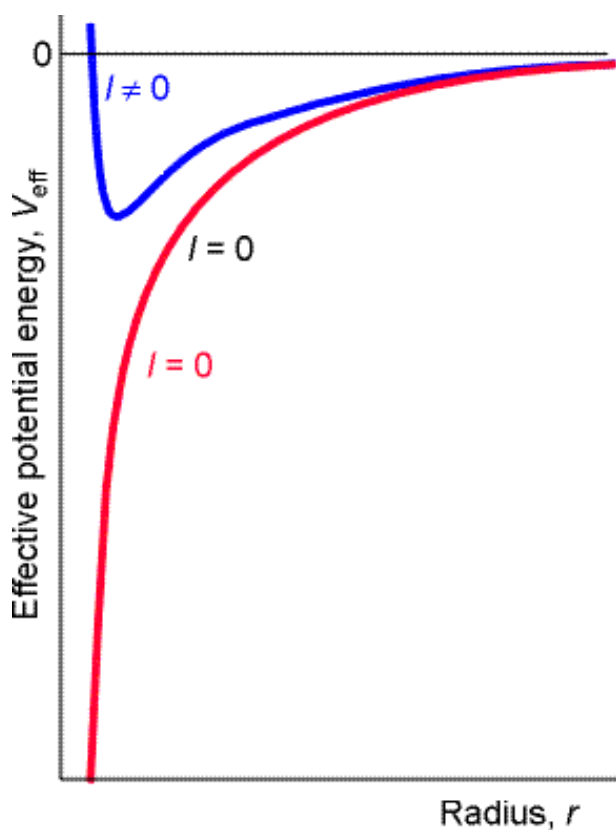
動径部分の解はラゲールの陪多項式を用いて取り扱うことができる。

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

ここで,

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

49



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。

334

50

○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、

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

51

○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 $R_{n,l}$ は原子核の位置 ($r=0$) 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。

52

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。

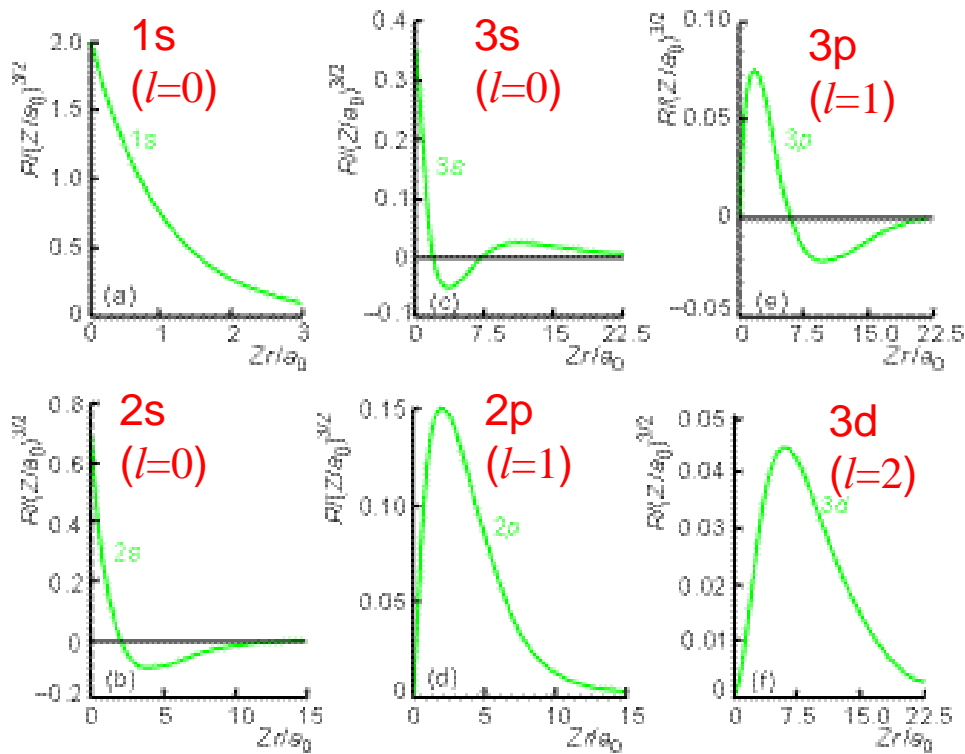


図10・4 原子番号 Z の水素型原子の最初の数個の状態の動径波動関数.

- (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.

55

4月15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.

56