

# 基礎量子化学

2015年4月～8月

担当教員:  
 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 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

4月17日-1 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

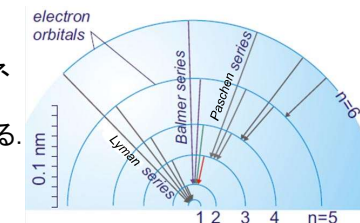
休講・補講通知	休講	補講		
	5月15日	4月17日(金)	3時間目	118M
	5月22日	6月5日(金)	3時間目	118M

1

4月10日

(1) パッシェン系列( $n_1=3$ )の最短波長の遷移にもなって放射される電磁波の波長 $\lambda$ /nmを計算せよ。

[例解] 最短波長ということは最もエネルギーが大きいことを意味しており、 $n_2=\infty$ から $n_1=3$ の準位への遷移である。



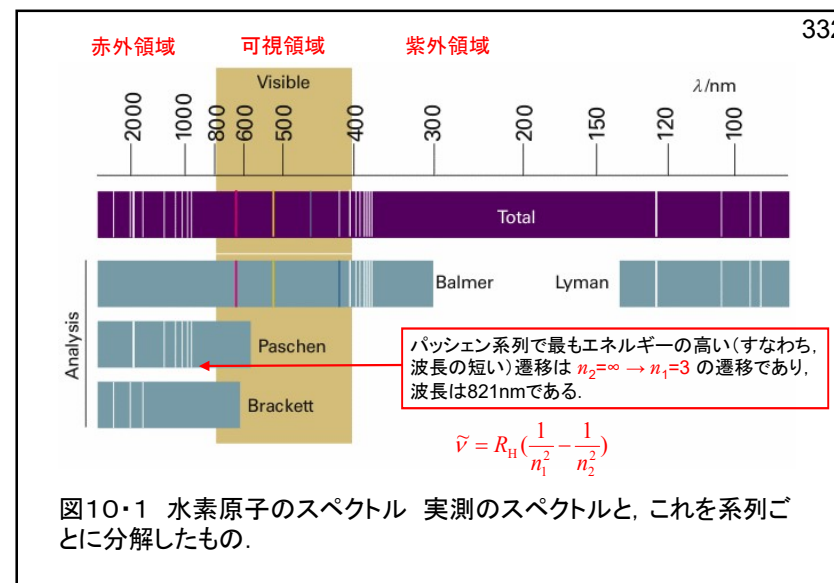
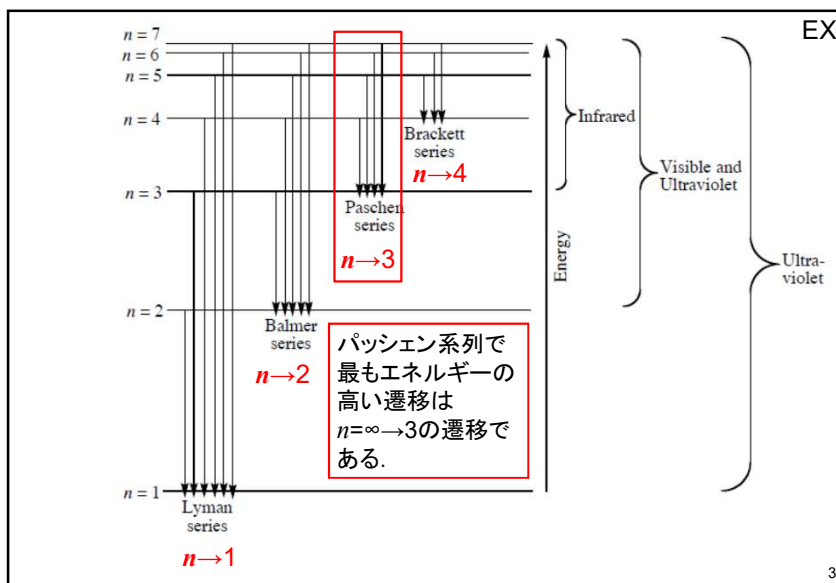
$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{109677}{9} (\text{cm}^{-1})$$

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

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{9}{109677 \times 10^2} (\text{m}) = 8.21 \times 10^{-7} (\text{m}) = 821 (\text{nm})$$

波長821 nmで、スペクトルの赤外領域にある。

2

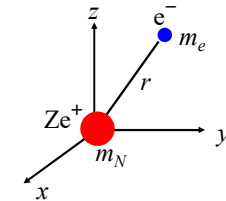


2015年度 授業内容

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

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

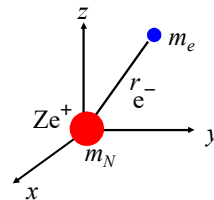
の和である。

クーロンポテンシャルは、

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

ハミルトニアンは

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



[ハミルトニアン(ハミルトン演算子)は全エネルギーの演算子である]

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			
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 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$	$N_{n,l} \left(\frac{\rho}{n}\right)^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$	$P_l^{ m_l }(\cos \theta)$	$e^{\pm i m_l \phi}$

$L_{n,l}$  : ラゲール多項式  $n = 1, 2, 3$   
 $P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$  : ルジャンドル多項式  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$   
 $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

(a)内部運動の分離

333

(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)

9

(1)重心のまわりのモーメントの釣り合いから

373

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

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

$$m_1 + m_2 = m \quad \text{とすると}$$

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

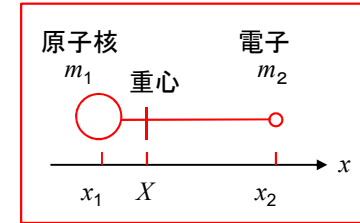
粒子の間隔を、 $x_2 - x_1 = x$  とすると、

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

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

$$= m x_1 + m_2 x$$

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



同様に、

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

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

$$= m x_2 - m_1 x$$

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

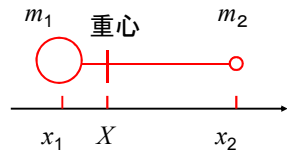
10

原子核と電子の座標を求めることができた

373

原子核の位置  $x_1 = X - \left(\frac{m_2}{m}\right)x$

電子の位置  $x_2 = X + \left(\frac{m_1}{m}\right)x$



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。

原子核の速度  $\dot{x}_1 = \dot{X} - \left(\frac{m_2}{m}\right)\dot{x}$

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

11

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。

373

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

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

したがって、運動エネルギーは、

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{1}{2} m \dot{X}^2 + \frac{m_1 m_2}{2m} \dot{x}^2$$

$$= \frac{1}{2} m \dot{X}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2$$

実効質量  $\mu$  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 (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。

12

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

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

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

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

全波動関数は,

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

と書ける. ここで,  $\Psi_{c.m.}$  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.

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

波動関数  $\Psi_{total} = \Psi_{c.m.} \Psi$  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.

$$\begin{cases} -\frac{\nabla_{c.m.}^2}{2m} \Psi_{c.m.} = E_{c.m.} \Psi_{c.m.} & \text{系全体の並進運動} \\ -\frac{\nabla^2}{2\mu} \Psi + V\Psi = E\Psi & \text{内部運動} \end{cases}$$

[証明]

$$H\Psi_T = E_T\Psi_T$$

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

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

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

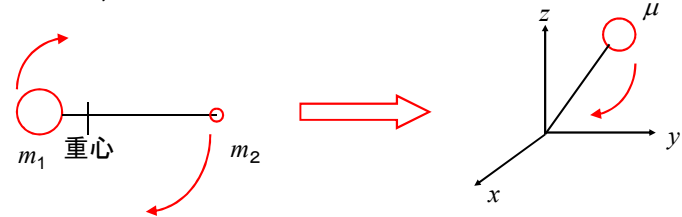
$$\Psi \left(-\frac{\nabla_{c.m.}^2}{2m} \Psi_{c.m.} - E_{c.m.} \Psi_{c.m.}\right) = -\Psi_{c.m.} \left\{ \left(-\frac{\nabla^2}{2\mu} + V\right) \Psi + E \Psi \right\}$$

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

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.

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

実効質量  $\mu$  を用いる理由



重心の回りを2つの質点が回転している

原点の回りを実効質量  $\mu$  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  $\longrightarrow$  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  $(\theta, \phi)$  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。

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

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  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  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次元における  $\nabla^2$  は、次のようにルジャンドル演算子  $A^2$  を含んだ形で表される。

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

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。

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

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

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

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

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

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。

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

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 $(\theta, \phi)$ 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 $(r, \theta, \phi)$ 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。

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

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

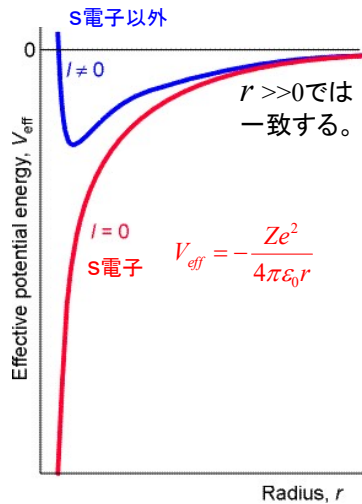
(B)はすでに解いてあり、解は球面調和関数 $Y(\theta, \phi)$ である。

(A)は次のように書き直すことができる。

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

ここで、有効ポテンシャルエネルギー $V_{eff}$ は、

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



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。

$l \neq 0$  (s電子以外) のとき $V_{eff}$ の第2項はプラス(反発力)の寄与をするので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。

(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。

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

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、

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

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

ここで,

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

$R_{n,l}$ 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、 $l=0$  (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。

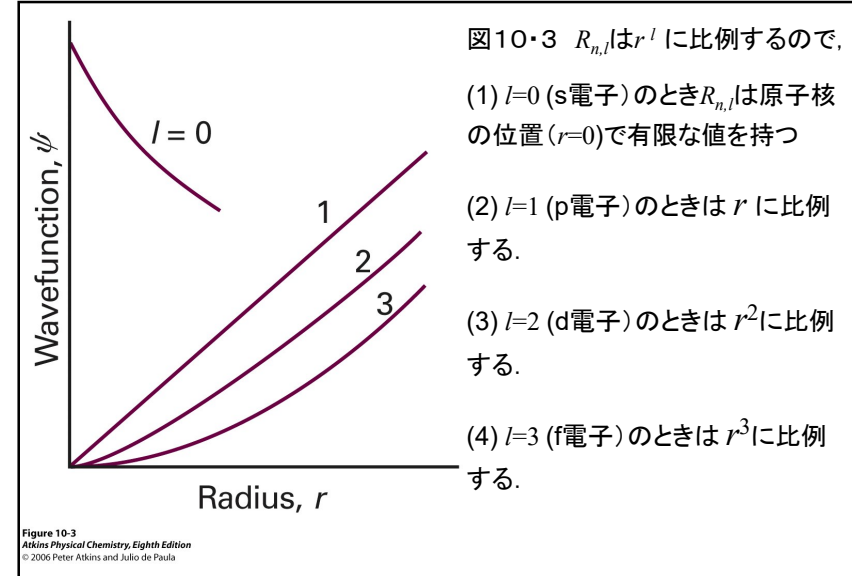


表10-1 水素型原子の動径波動関数

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	$\frac{1}{81(30)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/6}$

[1] 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。[2] 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。

## 数値例10-1 確率密度の計算

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

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

球面調和関数 $Y_{l,m}$ は表9-3(p312)をみよ。

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。

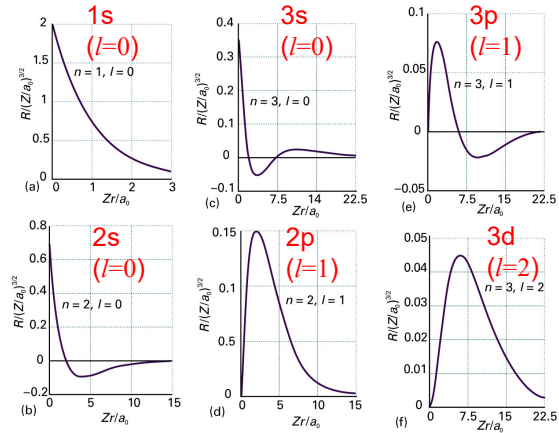


Figure 10-4  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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.

29

4月17日-1, 学生番号, 氏名

(1) 自習問題10・2  $n=2, m_l=0$ をもつ電子の原子核位置における確率密度を計算せよ.

(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.

30