

構造化学 8回目

前回水素原子のシュレディンガー方程式をたてて、変数分離まで行った。
(3次元の極座標系から、 r を両辺にかけてやると、 $r/(0, \theta)$ で
変数分離される... というところまでできた。今日はそのつぎ。

- 8-0 水素原子のシュレディンガー方程式の変数分離
- 8-1 変数分離からシュレディンガー方程式を解く いたつものになる
- 8-2 原子単位
- 8-3 水素原子の基底状態, $1s$ 軌道.
- 8-4 水素原子の励起状態 $2s$ 軌道 $2p$ 軌道.
- 8-5 軌道の l の値の概略. 球面調和関数
- 8-6 水素原子のどこに電子は存在する?

① 水素原子の Schrödinger 方程式を解く。

② 水素は陽子と電子1つずつから成る。陽子の質量は電子の質量の 1840 倍もある。陽子は静止しているとして良い。(Hamiltonian だけ出す)

③ Hamiltonian は、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$ である。
 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{p}_x^2 \rightarrow (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, $\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$, $\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$ である

④ 極座標に変換する $\begin{cases} x = r \sin\theta \sin\phi \\ y = r \cos\theta \sin\phi \\ z = r \cos\phi \end{cases}$ である。[要] $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ を変換する。

$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}}_{r \text{ のみ}} + \underbrace{\frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)}_{\theta, \phi \text{ のみ}}$

次に、 $\hat{H}$ に代入し

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$
 $= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$
 定数 定数

⑤ $\hat{H}\psi = E\psi$ の両辺に r^2 をかけ、変数分離式を用いる。

$\Downarrow$ 同じ式
 $r^2 \hat{H}\psi = r^2 E\psi$

$= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] + \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$
 $r \text{ のみ} \quad \theta, \phi \text{ のみ}$

これ

$\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(r, \theta, \phi) \rightarrow R(r) Y(\theta, \phi)$ と変数分離できる。
 だね!!!

② 変数分離を完了させる。

$$r^2 \hat{H} \psi$$

$$= \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] + \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \right\} R(r) Y(\theta, \phi)$$

$$= r^2 E \psi = r^2 E R(r) Y(\theta, \phi)$$

r のみ θ, φ のみ

↓ 整理すると... β は定数として。

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{2mr^2}{\hbar^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R(r) \right] = -\rho \\ -\frac{\hbar^2}{Y(\theta, \phi)} \left(\frac{1}{\sin\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right) = \beta \end{cases}$$

③ まず、 θ, ϕ のみの $Y(\theta, \phi)$ を求める。

これ、 $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f = 0$ という微分方程式を解く。これは、

$\hat{H} \psi = e^2 = 0$ $E = 0$ と代入したものが成り立つ。同様に

変数分離して

$$-\left(\frac{\hbar^2}{Y(\theta, \phi)} \frac{1}{\sin\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right) = \beta \text{ の } Y \text{ は}$$

かゝるもの!

球座標偏微分方程式でかつ、
対称

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f(x, y, z) = 0 \text{ は簡単に与えられる.}$$

ただし

$$f(x, y, z) = \begin{cases} C \text{ (定数)} \\ x, y, z \text{ (3D)} \\ xy, yz, zx, x^2 - y^2, y^2 - z^2 \text{ (5D)} \\ xyz, z(x^2 - y^2), (x^2 - y^2)z \text{ (7D)} \end{cases}$$

\$z^2 - x^2\$ が \$f\$ の例
- 1 次独立である

7D 以下

$$\text{12. } \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f(x, y, z) = 0 \text{ を満たす (各変数独立)} \\ f(x, y, z) = \text{定数} \text{ は Laplace 方程式 } \nabla^2 f = 0 \text{ の解である.}$$

$$Y(\theta, \phi) = 1 \text{ とおくと, あとは規格化して } Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \text{ とする.}$$

\$Z = r \cos \theta\$ が与えられるので座標変換する.

$$\text{次に } \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}}_{\text{radial}} + \underbrace{\frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)}_{\text{angular}} \text{ と表す.}$$

$$\text{さらに } \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f(r) = 0 \text{ だと仮定して解く.}$$

$$Z = r \cos \theta \text{ と代入する}$$

$$\left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) r \cos \theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \cos \theta = \frac{2}{r} \cos \theta$$

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

$$= \frac{1}{r} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (-\sin^2 \theta) = \frac{-2 \sin \theta \cos \theta}{r \sin^2 \theta} = -\frac{2}{r} \cos \theta$$

とすると、たしかに $\nabla^2 \psi = 0$ とおける。 $z = r \cos \theta$ は

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \cdot r \cos \theta = 0 \text{ とおける。}$$

$$z = R(r) Y(\theta, \phi) \text{ とし } R(r) = r, Y(\theta, \phi) = \cos \theta$$

とすれば $Y(\theta, \phi)$ が一つおける。 $Y(\theta, \phi) = \frac{z}{r}$ と置くの
にかろう。

$$Y_0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_1(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}, \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}.$$

$$Y_2(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{xy}{r^2}, \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \frac{yz}{r^2}, \dots, \frac{yz}{r^2}.$$

⑨ 水素原子の Schrodinger 方程式の解。

つづく。

13:20

13:25

(2)

残念ながら、解を与えてしまいます。詳しくは **(教科)** の補遺 A 参照のこと

水素原子の Schrodinger 方程式は、極座標に

$$H\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$



$$r^2 H\psi = r^2 E\psi. \quad \text{とすると } (r | \theta, \phi) \text{ で変数分離できる}$$

方程式を解くと

$$\psi_{n, l, m} = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

と、 (n, l, m) の整数の組の添字がつく形になる

これは n : 主量子数

l : 方位量子数

m : 磁気方位量子数 とよばれる。

補遺 A 挿入

まず、角度方向の方程式と解 $Y_l^m(\theta, \phi)$ を見みる。

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\} Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2} l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)$$

と解かれる。 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は、球面調和関数 とよばれる

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

をとるこれが特徴である

$$(例). \begin{cases} l=0 \\ m=0 \end{cases} \begin{cases} l=1 \\ m=-1, 0, 1 \end{cases} \begin{cases} l=2 \\ m=-2, -1, 0, 1, 2 \end{cases} \dots$$

13:25

13:30

③

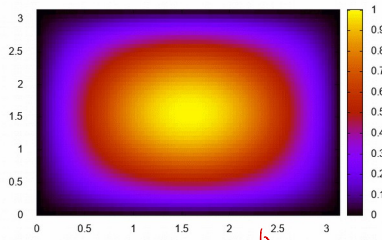
球面調和関数の具体的な形 $l=0, l=1, l=2$ まで

$$\begin{aligned}
 &S \quad Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
 &P \quad \left\{ \begin{aligned} Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \\ Y_1^{\pm 1} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(\pm i\phi) \end{aligned} \right. \quad \left\{ \begin{aligned} y_{pz} &= \sqrt{\frac{2}{4\pi}} \cos\theta \\ y_{px} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi \\ y_{py} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi \end{aligned} \right. \\
 &D \quad \left\{ \begin{aligned} Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) = y_{dz^2} \\ Y_2^{\pm 1} &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \exp(\pm i\phi) \\ Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(\pm 2i\phi) \end{aligned} \right. \quad \left\{ \begin{aligned} Y_{dxz} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \cos\phi \\ Y_{dyz} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \sin\phi \\ Y_{dx^2-y^2} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2\theta \cos 2\phi \\ Y_{dxy} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2\theta \sin 2\phi \end{aligned} \right. \\
 &\star \quad -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\} Y_l^m(\theta, \phi) \\
 &\quad \quad \quad = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)
 \end{aligned}$$

は、複雑な偏微分方程式だが、実は、2次元の ∇^2 の問題とほぼ同じ
 ただし、2次元の ∇^2 は、粒子は「平面にはりついている」が、
 これは、「球面にはりついている」という違いがある。

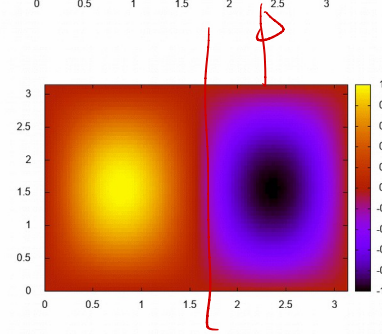
13:30 ④
13:32

二次元の箱の中の粒子の波動関数
真上から

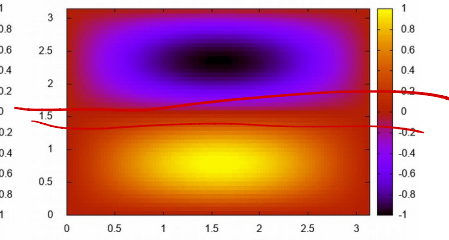


S

$$n_x = 1, n_y = 1$$

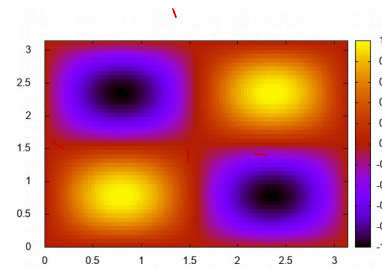


P

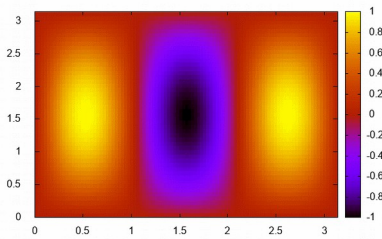
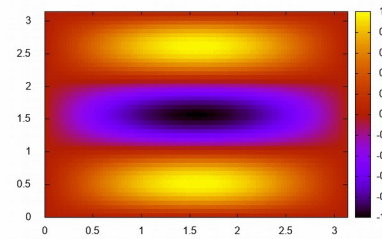


$$n_x = 1, n_y = 2$$

$$n_x = 2, n_y = 1$$

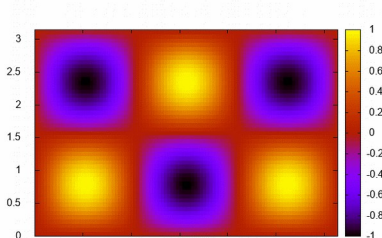
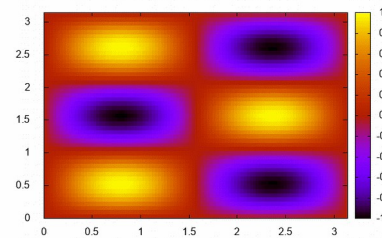


$$n_x = 2, n_y = 2$$



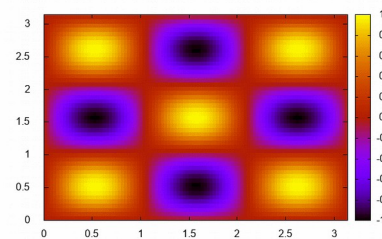
$$n_x = 1, n_y = 3$$

$$n_x = 3, n_y = 1$$



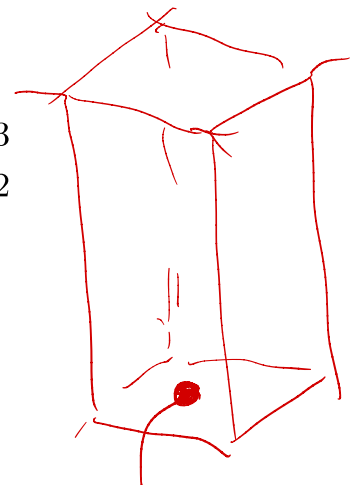
$$n_x = 2, n_y = 3$$

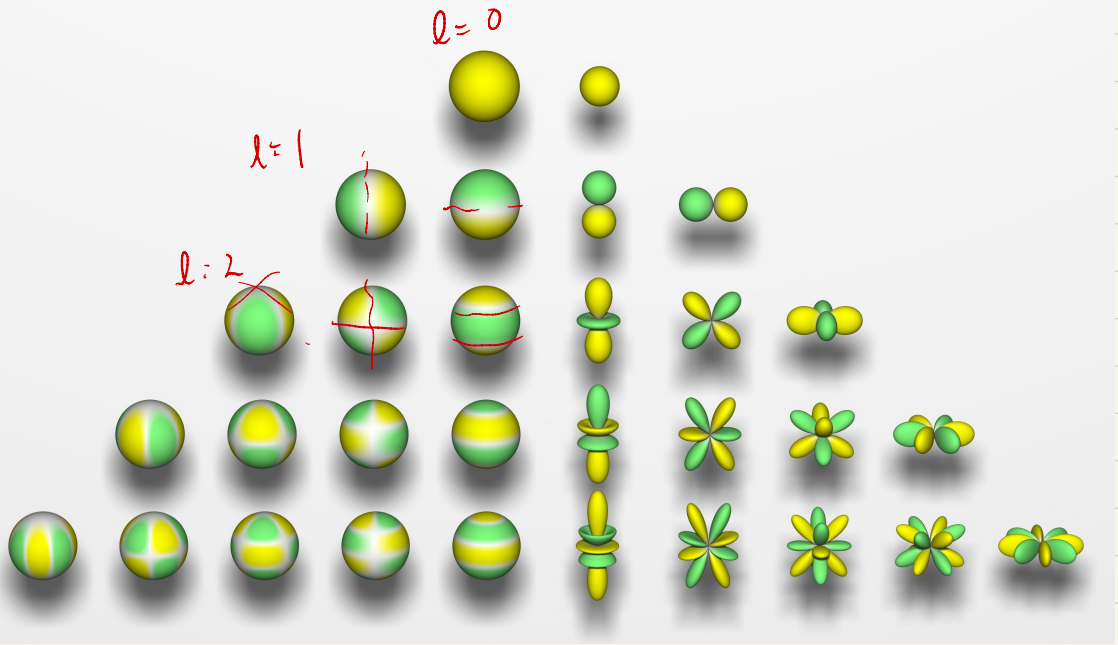
$$n_x = 3, n_y = 2$$



$$n_x = 3, n_y = 3$$

$$V(x) = \infty$$





球面調和関数は、2次元の世界の中の粒子の波動関数と似ている。

直観的には、

前ページの波動関数を球面上にのっけると、球面調和関数が得られる。

Y_l^m は、ポテンシャルがなく、球面上に貼った粒子を表す Hamiltonian を解いて得られるものである。

Wikipedia: 球面調和関数

半径方向の方程式と、 $R_{n,l}(r)$ を求めてみる。

(1) 35
13:40 (5)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(2 \frac{r}{r} + \frac{2}{r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \frac{1}{r} \right\} R_{n,l}(r) = E_n R_{n,l}(r)$$

となる。これを解くと

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \quad \text{エネルギー固有値が求まる。}$$

ボ-アモデルの
エネルギー一致

$R_{n,l}(r)$ の具体的な形は $n=1,2$ に対して

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

$$R_{2,0} = \sqrt{\frac{1}{8}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

指数関数

$$R_{2,1} = \sqrt{\frac{1}{24}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

となっている。ただし a_0 はボ-ア半径。(= 水素原子の半径)

シュレディンガー方程式の解としては

$$\hat{H} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = E_{n,l,m} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$$

を求めてみる。

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad \text{より}$$

基底状態

$(n, l, m) = (1, 0, 0)$ のとき

$$\psi_{(1,0,0)} = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad E_1 = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

$(n, l, m) = (2, 0, 0)$ のとき

$$\psi_{(2,0,0)} = \sqrt{\frac{1}{8}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad E_2 = -\frac{me^4}{8(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

励起状態

$(n, l, m) = (2, 1, 0)$ のとき

$$\psi_{(2,1,0)} = \sqrt{\frac{1}{24}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad E_2 = -\frac{me^4}{8(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

となっている。式がのまんま〜

8-2. 原子単位.

ボーアモデルでの水素原子の半径をボーア半径とよぶ. a_0 とも書かれる.

これを単位にすると, 長さ = 質量 = プランク定数 = 電気素量 = 1 となる.

$$a_0 = r_1 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} \quad \text{↑ 電子の}$$

この単位系を原子単位 (= atomic unit = a.u.), ボーア, ハートリー とよぶ.

① 水素原子のハミルトニアンは, SI 単位系では

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{だが}$$

原子単位を用いると.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}$$

② 水素原子の (シュレディンガー方程式の解としての) 波動関数,

$$\psi_{(1,0,0)} = 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

定数がたくさんついて複雑だが, 原子単位を用いると, E_n

$$\psi_{(1,0,0)} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} e^{-r} \quad \text{となる.}$$

③ 水素原子のエネルギー

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

⇒

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}$$

特に

$$E_1 = -\frac{1}{2}$$

④

$$0.5 a.u. = 13.6 \text{ eV}$$

水素原子の基底状態エネルギー.

13:45

15:50

(8)

導出 (2018年度 期末テスト 3-3.)

水素原子のシュレディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\phi = E\phi.$$

座標 $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ と λ 倍して $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial(\lambda x')} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial x'}$. 等しいことに注意して、この方程式に代入して、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'}\right] \phi' = E \phi' \quad \text{を得る.} \dots (*)$$

ここで、 $\frac{\hbar^2}{m\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = E_a$ とするように λ を選ぶ

つまり $\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = a_0$

と置くといふ、(*) に代入すると

$$E_a \left(-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'}\right) \phi' = E \phi' \quad \text{と書き換える.}$$

$$E/E_a = \varepsilon' \quad \text{と置く.}$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'}\right) \phi' = \varepsilon' \phi'.$$

と、次元のない方程式になる、右。

→ 原子単位になるよ!

8-3

水素原子の基底状態, 1s軌道

基底状態とは... (復習) $H\psi_n = E_n\psi_n$ としなす。

一番低いエネルギー E_0 = 基底状態のエネルギー。

このときの波動関数 ψ_0 = 基底状態

$$\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$$

$$E_0 < E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n \leq$$

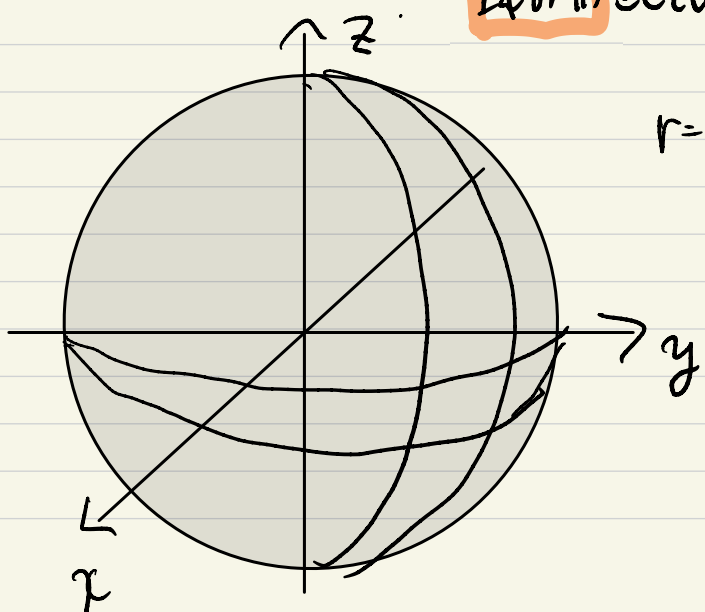
原子単位を用いると、水素原子の基底状態の波動関数は、

$$\psi_{(1,0,0)}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} e^{-r} \quad \text{となる。}$$

なお、エネルギー固有値は $E_{(1,0,0)} = -\frac{1}{2}$ である。

角度部分は $Y_0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$, (θ, ϕ) に依存しないので

球の形をしている



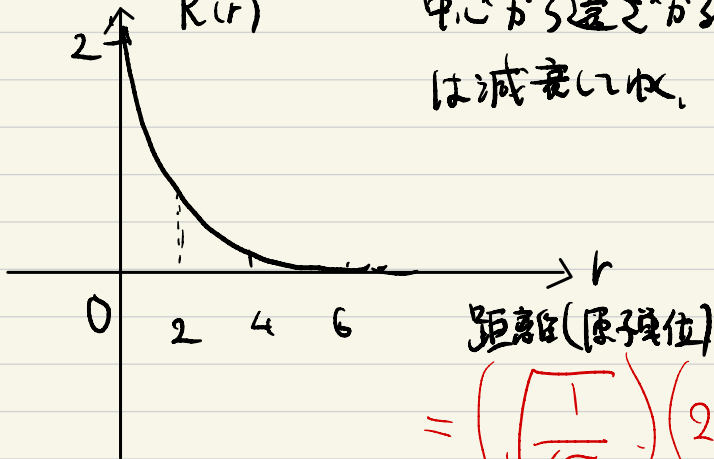
極座標
 $r = Y(\theta, \phi)$
↓
直交座標

13.53

13.55 (10)

軌道方向は.

$$R(r) = 2e^{-r}$$



中心から遠ざかると急速に波動関数は減衰してゆく。

$$= \left(\sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right) (2e^{-r})$$

$$\text{30. } \psi_{(1,0,0)}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} e^{-r}$$

を、慣例で $1s$ 軌道と呼ぶ

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{1}{2} \right)$$

13:55

(11)

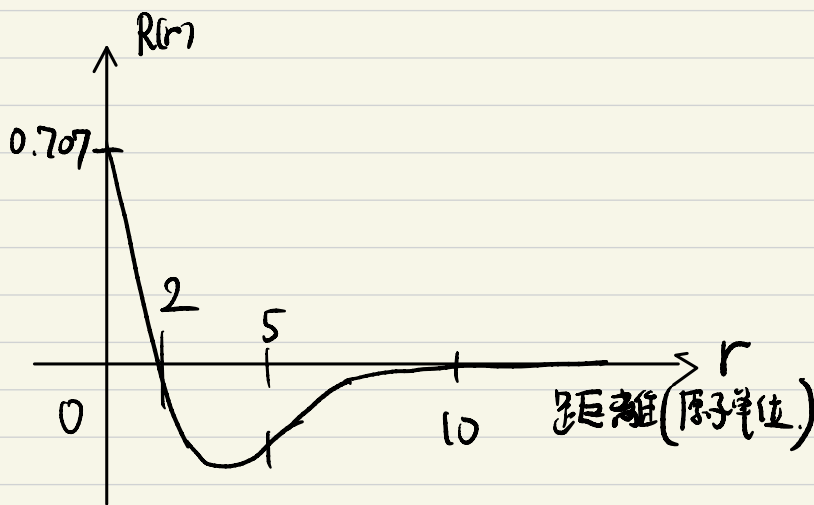
14:00

8-4 水素原子の励起状態 $2s, 2p$ 軌道

基底状態よりエネルギーの高い状態を励起状態とよぶ。エネルギーの低い順に $2s, 2p$ 軌道を見よう (水素原子では $E_{2s} = E_{2p}$ であるが他では $E_{2s} < E_{2p}$ となっている)

$$\textcircled{a} \psi_{(2,0,0)} = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} (2-r) e^{-r} = \underbrace{\left(\sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right)}_{Y_0^0(\theta, \phi)} \underbrace{\left(\sqrt{\frac{1}{8}} (2-r) e^{-r} \right)}_{R_{20}(r)}$$

この波動関数を $2s$ 軌道とよぶ。方位角部分 $Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ で、 (θ, ϕ) には依存していないので、 $1s$ 軌道の時と同じく球面となっている。動径部分は、 $R_{20}(r) = \sqrt{\frac{1}{8}} (2-r) e^{-r}$ となっている。plot すると



次に $2p$ 軌道.

$$\psi_{(2,1,0)} = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} r e^{-r} \cos \theta = \left(\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \right) \left(\sqrt{\frac{1}{24}} r e^{-r} \right)$$

を見る. 角度部分は $Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ とおける.

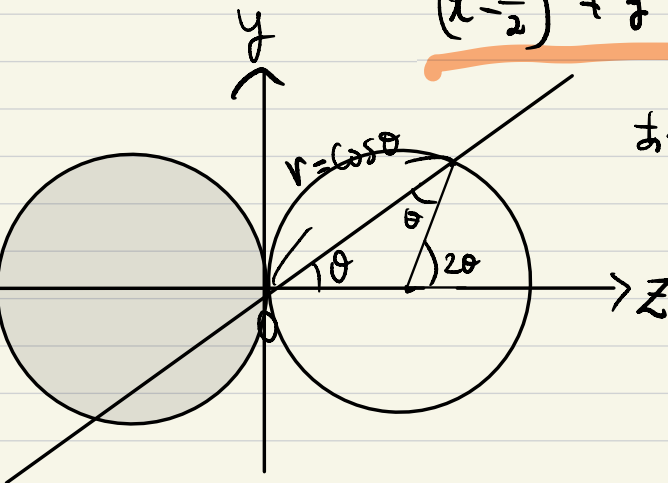
これを $r_1 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ と plot すると 球が 2つ 並んだ 形になる.

以下 $r = \cos \theta$ を (x, y) 座標系で plot する. $\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases}$ を思い出.

$r = \cos \theta$ を代入すると $(x, y) = (\cos^2 \theta, \sin \theta \cos \theta)$ 要するに θ を 変数として x, y を plot すればよい.

$$(x, y) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2\theta, \frac{1}{2} \sin 2\theta \right) \text{ より}$$

$$\left(x - \frac{1}{2} \right)^2 + y^2 = \frac{1}{4} \text{ を得る.}$$



あれ? 円は 1つではダメなの?
本来 $r > 0$ だし

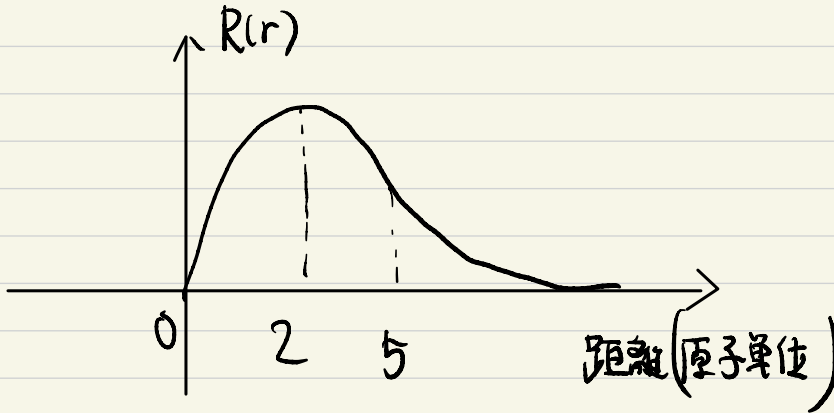
$$r = \cos \theta \text{ は } \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \pi \text{ で } r < 0$$

$r < 0$ は plot できないので左側に灰色で書いた.

ϕ 方向は 球対称なので z 軸で回転
させるとすれば OK.

動径方向

$$R(r) = \sqrt{\frac{1}{24}} r e^{-r} \quad \text{をplotすると}$$



水素原子の半径の2倍で、 $R(r)$ は極大となる。

14:06

c

14

14:07

8-S. 軌道の かけの 概略. 球面調和関数

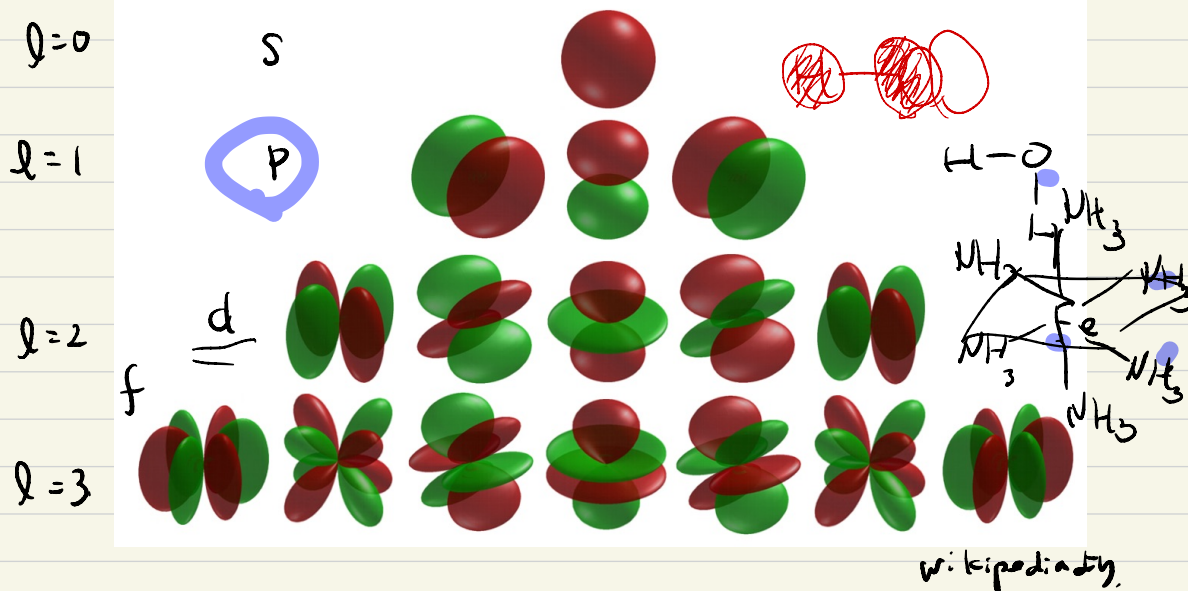
s, p, d, f, g

S, P. 軌道の 次は d 軌道 になる. これは. 方位量子数 $l=0, 1, 2, 3, 4$

に対応する. 化学では s, p, d, f まてしか出ていないといふ. (99% s, p, d まて)

これらの 概形 を 見て みよう. 球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ を plot すると

下の よう になる



s は 節が 0, p は 節が 1, d は 節が 2, f は 3...

となってる. 化学結合はこの軌道たちの方向を用いて作られる

$l = 0$ [編集]

$$Y_0^0(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$l = 1$ [編集]

$$Y_1^{-1}(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{x - iy}{r}$$

$$Y_1^0(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos \theta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{z}{r}$$

$$Y_1^1(x) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{x + iy}{r}$$

$l = 2$ [編集]

$$Y_2^{-2}(x) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{x^2 - 2ixy - y^2}{r^2}$$

$$Y_2^{-1}(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{xz - iyz}{r^2}$$

$$Y_2^0(x) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \frac{-x^2 - y^2 + 2z^2}{r^2}$$

$$Y_2^1(x) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{xz + iyz}{r^2}$$

$$Y_2^2(x) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cdot \frac{x^2 + 2ixy - y^2}{r^2}$$

$l = 3$ [編集]

$$Y_3^{-3}(x) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{-3i\varphi} \cdot \sin^3 \theta = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot \frac{x^3 - 3ix^2y - 3xy^2 + iy^3}{r^3}$$

$$Y_3^{-2}(x) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot \frac{x^2z - 2ixyz - y^2z}{r^3}$$

$$Y_3^{-1}(x) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot (5 \cos^2 \theta - 1) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot \frac{-x^3 + ix^2y - xy^2 + 4xz^2 + iy^3 - 4iyz^2}{r^3}$$

$$Y_3^0(x) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \cdot (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \cdot \frac{-3x^2z - 3y^2z + 2z^3}{r^3}$$

$$Y_3^1(x) = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot (5 \cos^2 \theta - 1) = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \cdot \frac{-x^3 - ix^2y - xy^2 + 4xz^2 - iy^3 + 4iyz^2}{r^3}$$

$$Y_3^2(x) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cdot \frac{x^2z + 2ixyz - y^2z}{r^3}$$

$$Y_3^3(x) = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{3i\varphi} \cdot \sin^3 \theta = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot \frac{x^3 + 3ix^2y - 3xy^2 - iy^3}{r^3}$$

$l = 4$ [編集]

$$Y_4^{-4}(x) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \cdot e^{-4i\varphi} \cdot \sin^4 \theta$$

$$Y_4^{-3}(x) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{-3i\varphi} \cdot \sin^3 \theta \cdot \cos \theta$$

$$Y_4^{-2}(x) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \cdot e^{-2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta \cdot (7 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_4^{-1}(x) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$Y_4^0(x) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cdot (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$$

$$Y_4^1(x) = -\frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta \cdot (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$Y_4^2(x) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \cdot e^{2i\varphi} \cdot \sin^2 \theta \cdot (7 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_4^3(x) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cdot e^{3i\varphi} \cdot \sin^3 \theta \cdot \cos \theta$$

$$Y_4^4(x) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \cdot e^{4i\varphi} \cdot \sin^4 \theta$$

14:09

15

14:12

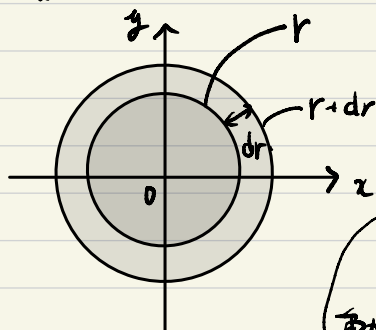
(こんな表がある、ぜひに 球のカタストロフィを思い出して)

8-6 水素原子のどこに電子は存在する?

水素原子の基底状態の波動関数は

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} e^{-r}$$

となっている。これからわかる通り $r=0$ で電子の存在確率が高そうに見えるが、それは早計である... 半径 $r \sim r+dr$ の中に電子が存在する確率を求めるのが正しい



$$x \sim x y dx \quad \text{存在確率} \quad | \psi |^2$$

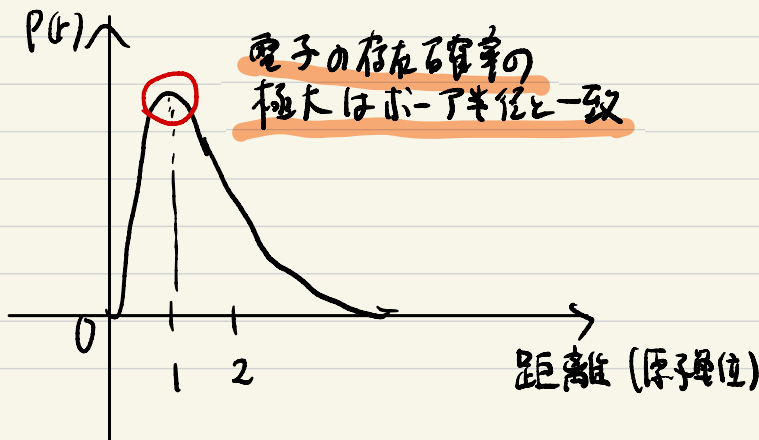
$$P(r) = \int |\psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

半径分布関数

体積素片 (r, \theta, \phi)

水素原子-1s 軌道では、

$$P(r) = \int \left| \sqrt{\frac{1}{4\pi}} e^{-r} \right|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\phi = 4 r^2 e^{-2r}$$



14:14

⑩

14:17

期待値

水素原子の1s軌道にある電子の位置を測定したときの原点からの距離はどうなるか?

= 水素原子の1s軌道にある電子は平均して原点から
どの程度離れているか

$$\langle r \rangle = \int \psi^*(r) r \psi(r) dr$$

$$\langle r \rangle = \int \psi_{100}^*(r, \theta, \phi) r \psi_{100}(r, \theta, \phi) \underbrace{r^2 \sin \theta}_{\text{}} dr d\theta d\phi$$

$$= \int \sqrt{\frac{1}{4\pi}} 2e^{-r} r \sqrt{\frac{1}{4\pi}} 2e^{-r} \underbrace{r^2 \sin \theta}_{\text{}} dr d\theta d\phi$$

$$= \left(\frac{1}{4\pi} \right) 4 r^3 e^{-2r} \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$= \int_0^\infty \underbrace{4r^3 e^{-2r} dr}_{\text{}}$$

$$= \frac{3}{2}$$

平均すると、ボーア半径の $\frac{3}{2}$ 倍の所で電子はみつきやすい。

構造化学 2018 年度 Quiz 8 回目 中田

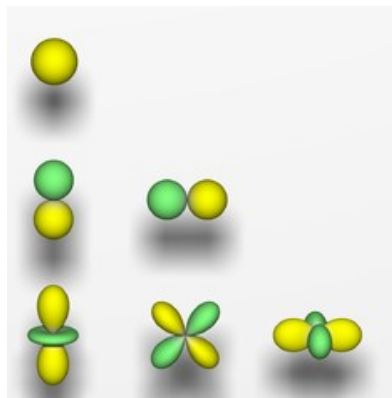
1. s, p, d 軌道の概形を示せ。それぞれの軌道の節面も概略の中にいれること。

cf. http://nakatamaho.riken.jp/kouzoukagaku/jsmol/atomic_orbital.html

3. 二次元の極座標 $r = Y(\theta)$ を考える。関数 $Y(\theta) = 1$ および、 $Y(\theta) = \cos \theta$ を $(0 \leq \theta < 2\pi)$ の範囲で図示せよ。
4. 水分子はなぜ H-O-H の角は約 90° (より正確には 108° だが) なのか説明せよ。
5. 1s 状態で、電子は平均して核からどの程度離れているかを求めよ(教科書 p.105)。ボーアの水素原子とどう違うか。
6. 感想、要望、質問など、なんでもどうぞ(コメント返し 100%)

構造化学 Quiz 8回目 中田

1. [必須] s, p, d 軌道の概形を示せ。節面について説明せよ。



s 軌道は節面を持たない。

p 軌道は節面を一つもつ。それぞれ x,y,z 平面。

d 軌道は節面を 2 つ持つ。dz²は、xz, xy 平面で、
2 つの節面が直角に交わっている

3. 関数 $Y(\theta) = 1$ は円となる $Y(\cos \theta)$ は原点を挟んで円 2 つ、だが、 $\cos \theta \leq 0$

のところ、つまり $\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{3\pi}{2}$ では $r \leq 0$ となる。そのため点線などでプロットするとよい。

4. p 軌道の形に由来している。酸素の px py, pz どこか 2 つの軌道に水素が結合するから。また、2p 軌道の動径関数の極大点は、2 ボーア=1.06Å。一方 H-O 距離は 0.957Å とかなり一致している(本当はもう少し真面目にやらなければならないが、だいたい ok)。

分子軌道は、以下の URL から。

http://nakatamaho.riken.jp/kouzoukagaku/jsmol/water_mo.html

5. 1s 状態で、電子は平均して核からどの程度離れているかを求めよ

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty |R_{1,0}|^2 r^3 dr = \frac{4}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr = \frac{3}{2} a_0$$

ボーア半径は a_0 で、それは電子の存在が極大になる半径
となっている。