

5 水素様原子

現在、実際の化学問題を検討する立場にいます。最も単純な実際のシステムは、単一の電子が一つの原子を周回している水素様原子です。この解法は、任意の原子核電荷にも適用され、時折水素様系と呼ばれます。このような系には H, He^+, Li^{2+} , などが含まれます。水素様系には電子間の反発相互作用が含まれていないため、この章ではこれらの系の解析的な解を取得しようとしています。

5.1 水素原子の波動関数の球状部分

5.1.1 \hat{L}^2 演算子と固有値

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

球面座標を使用

$\hat{H}\psi = E\psi$ ここで $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$

\downarrow

$\frac{1}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R(r) \right] = 0$

$= \frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] \dots 2$

$= \beta$ ($\leftarrow \text{const}$) なぜなら L.H.S. と R.H.S. はまったく独立しているからです。

$\otimes Y \sin^2 \theta$ を最後の式に適用すると、

$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y = 0$

\uparrow

剛体回転体と同じですので、 $\beta = \frac{2IE}{\hbar^2}$ 前のページと同じです。

$$2 \otimes \hbar^2, \\ -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y = \beta \hbar^2 Y$$

この $\left[\quad \right]$ は、1 で $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\quad \right]$ と全く同じです。

$$= \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

ですので、
 $\hat{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)$
 Y_l^m は $\psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ の一部であることを覚えてください。
 ですので、
 $\hat{L}^2 \psi = \hat{L}^2 RY = R \hat{L}^2 Y = R \hbar^2 l(l+1) Y = \hbar^2 l(l+1) \psi$

水素波動関数の \hat{L}^2 演算子の固有値。

5.1.2 \hat{L}_z 演算子と量子数の関係 $|m| \leq l, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

思い出してください、

Calc III \rightarrow

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial\phi} \right)\end{aligned}$$

唯一役立つのは \hat{L}_z であり、その一部を示します。

全ての $Y(\theta, \phi)$ は $Y(\theta, \phi) = W(\theta)e^{im\phi}$ という形を持っており、 $m = \pm 0, \pm 1, \dots$ です。

$$\begin{aligned}\hat{L}_z\psi &= \psi \hat{L}_z e^{im\phi} = \psi (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial\phi} e^{im\phi} \\ &= \psi (-i\hbar) ime^{im\phi} \\ &= m\hbar\psi\end{aligned}$$

ψ から \hat{L}^2 と \hat{L}_z の固有値を取得できるので、

それらは交換しなければなりません。

したがって、

$$\hat{L}_z^2\psi = m^2\hbar^2\psi$$

また、

$$\hat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi$$

なぜなら、

$$\hat{L}^2 = (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2)$$

$$(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2)\psi = (l(l+1) - m^2)\hbar^2\psi$$

$$\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \quad \text{どちらも正である必要があります。}$$

$$l(l+1) - m^2 \geq 0 \quad m \text{ と } l \text{ はどちらも整数です。}$$

$$|m| \leq l, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

これは一般化化学 I から期待される通りです。

実験 3

付録を参照してください

5.2 水素様原子の放射部

5.2.1 量子数の関係 $1 \leq n$ & $0 \leq l \leq n-1$

Eq 2 & $\beta = l(l+1)$ から、次の方程式が導かれます。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] R = 0$$

これらの解はすでに数学者によって表を作成されています。

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{l+3/2} r^l e^{-\frac{rZ}{na_0}} \underbrace{L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2rZ}{na_0} \right)}$$

ここで、 $a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2}$ は関連ラゲール多項式を表します。

この解を用いると、 n は正の整数でなければならず、 $1 \leq n$ です。

この解を使って、以下のエネルギー固有値が導かれます。

$$E_n = \frac{-Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2}$$

放射部の解には関連ラゲール多項式が含まれているため、量子数 l は整数で、 $0 \leq l \leq n-1$ と制約されます。

これにより、一般化学 I の別のトピックが確認されます。

実験 4

付録を参照してください。

実験 5

付録を参照してください。

5.3 無次元方程式 (原子単位)

水素原子のシュレディンガー方程式を思い出しましょう。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right] \psi = E\psi \dots \textcircled{1}$$

① に使用されている座標は (x, y, z) です。

今、次のように設定しましょう。

$$\begin{pmatrix} x = \lambda x' \\ y = \lambda y' \\ z = \lambda z' \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} x' = \frac{x}{\lambda} \\ y' = \frac{y}{\lambda} \\ z' = \frac{z}{\lambda} \end{pmatrix}$$

すると、 $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial x'}$ 、 $\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2} \frac{\partial^2}{\partial x'^2}$ 、 $\frac{1}{r} = \frac{1}{\lambda} \frac{1}{r'}$ となります。

① は以下のようにになります。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} \frac{1}{r'} \right] \psi(x', y', z') = E\psi(x', y', z')$$

λ を選び、次のようにします。

$$\underbrace{\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2}}_{\text{次元はエネルギー}} = \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda}}_{\text{これを } E_a \text{ と呼びます}} \Rightarrow \lambda = \underbrace{\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}}_{\text{距離の単位}} = \underbrace{a_0}_{\text{ボーア半径}}$$

これを②に代入しましょう。

$$E_a \left[-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] = E \psi$$

↓

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \psi(x', y', z') = \frac{E}{\epsilon_a}(x', y', z') \cdots \textcircled{3}$$

注意： $\frac{E}{\epsilon_a}$ は次元を持っていません。

また、 x', y', z' および $\frac{d}{dx'}$ など次元を持ちません。

||

したがって、 $\frac{x}{\lambda}$ ③ はまったく次元を持たないです。 //

★ これらの単位 $\begin{pmatrix} a_0 (\text{ボーア半径}) \\ \epsilon_a (\text{原子単位}) \end{pmatrix}$

コンピュータプログラムを簡略化します。

(物理問題を数学問題に変換)

宿題

原子単位のエネルギー式を導出し、原子単位を kJ/mol に変換します。これはボーアのモデルとどのように比較されますか？

次の2つの章では、双原子系について取り上げます。これらの複雑な問題を解決しようとはしませんが、原子単位を使用することで、特にコンピュータプログラムを記述する際に問題を単純化できることを知ることは良いことです。ここでは、 H_2 分子と H_2^+ イオンのハミルトニアン演算子をのぞいて es ます。

■ 最も簡単な多原子系 H_2 および H_2^+ のハミルトニアン演算子
(H_2^+ は下線付きの項を含みません)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\overbrace{\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}}^{\nabla_1^2} + \nabla_2^2 \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} \\ - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} \\ + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

(原子単位において)

$$= -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

(ボーン・オッペンハイマー近似により、核間相互作用は一定です)

$$= -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{\underline{r_{12}}}$$