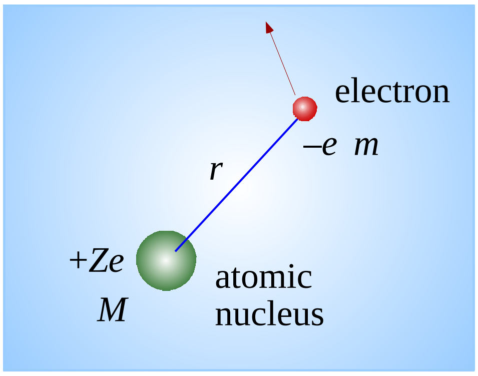
水素原子

シュレーディンガー方程式の解が軌道の概念となる

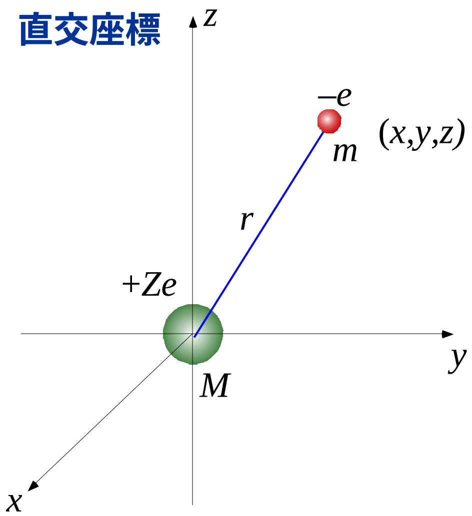
水素原子モデル（シュレーディンガー方程式をたてる）



$$\hat{H}\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r)]\Psi(x,y,z) = E\,\Psi(x,y,z)$$

直交座標



$$[-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}]\Psi(x,y,z)$$

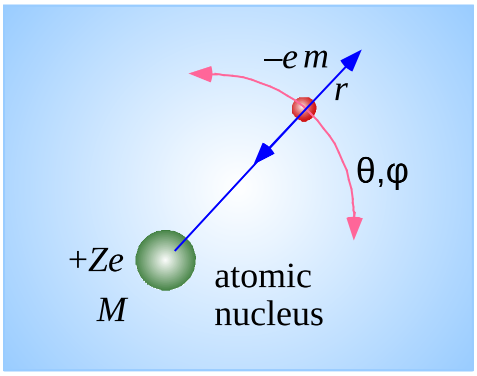
$$= E\,\Psi(x,y,z)$$

直交座標系ハミルトニアン

$$\hat{H}_{x,y,z}$$

このままでは微分方程式を解くことができない！

水素原子モデル（極座標系に変換する）



$$\hat{H}_c \Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z) \qquad (1)$$

極座標に変換

$$\hat{H}_p \Psi(r,\theta,\varphi) = E\,\Psi(r,\theta,\varphi) \qquad (2)$$

変数分離

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

とおくと(2)は以下の三つの互いに関連した波動方程式（固有値問題）に分解することができる

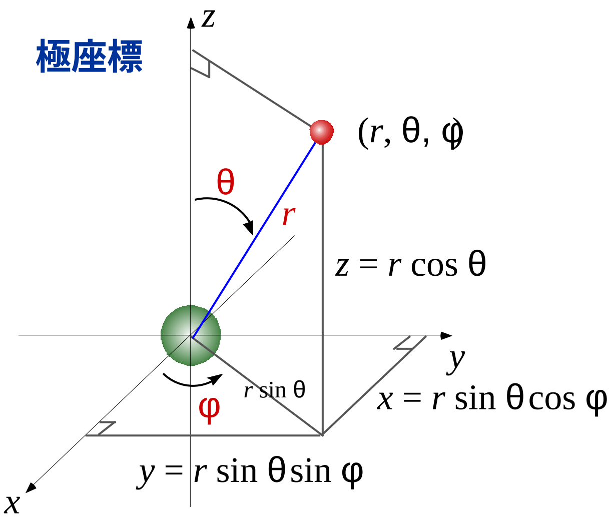
$$\hat{E}_r R(r) = E\,R(r) \qquad (3)$$

$$\hat{L}^2 \Theta(\theta) = \lambda\,\Theta(\theta) \qquad (4)$$

$$\hat{L}_z \Phi(\varphi) = \mu\,\Phi(\varphi) \qquad (5)$$

(3)(4)(5)は厳密に解くことができる

極座標



水素原子モデル（シュレーディンガー方程式の解）

極座標系方程式 $\hat{H}_p \Psi(r,\theta,\varphi) = E\,\Psi(r,\theta,\varphi)$

波動関数（固有関数） $\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

変数分離型方程式	固有値	量子数	固有関数
$\hat{E}_r R(r) = E\,R(r)$	$E = -\dfrac{me^4Z^2}{8e_0^2h^2}\dfrac{1}{n^2}$ エネルギー	n 主量子数 $n = 1,2,3,\cdots$	$R_{n,l}(r)$
$\hat{L}^2\Theta(\theta) = \lambda\,\Theta(\theta)$	$\lambda = l(l+1)\hbar^2$ 角運動量の二乗 $\lvert \boldsymbol{L}^2 \rvert$	l 方位量子数 $l = 0,1,2,\cdots n\text{-}1$ 一つのnに対してn個のl	$\Theta_{l,m}(\theta)$
$\hat{L}_z\Phi(\varphi) = \mu\,\Phi(\varphi)$	$\mu = m\hbar$ 角運動量のz成分 L_z	m 磁気量子数 $m = -l,\cdots,0,\cdots l,$ 一つのlに対して2l+1個のm	$\Phi_m(\varphi)$

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi) = \boxed{R_{n,l}(r)} \times \boxed{Y_{l,m}(\theta,\varphi)}$$

(１電子)波動関数

動径波動関数
（動径部分）

角波動関数
（角部分）

水素原子モデル（軌道の概念）

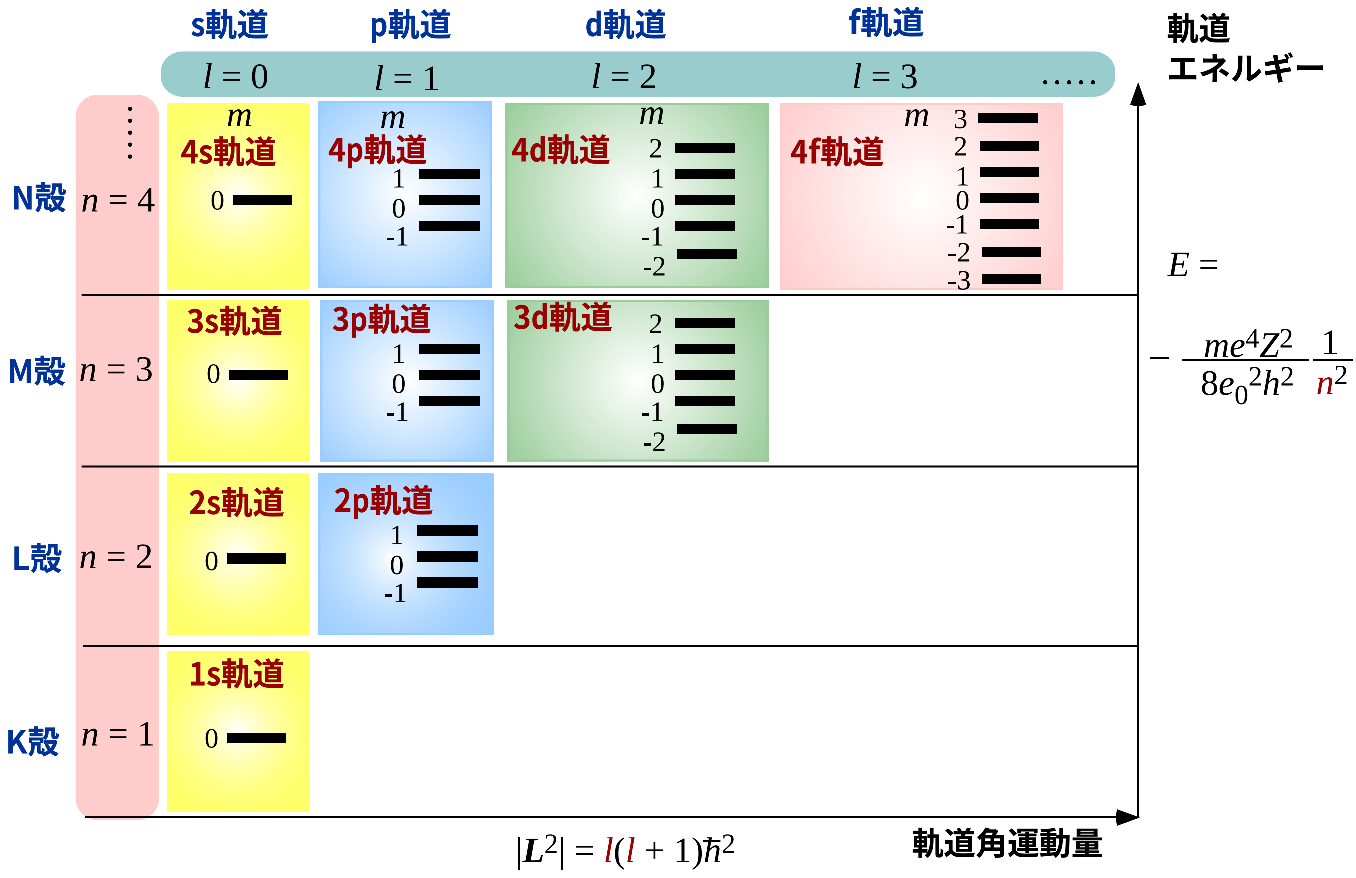
（1電子)波動関数 $\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ が電子のふるまいのすべてを表現している。個々の波動関数を電子の軌道という。

（動径部分）（角部分）

energy	主量子数	方位量子数	磁気量子数	波動関数（軌道）	軌道名
$-E_0/16$	$n = 4$	$l = 0$	$m = 0$	Ψ_{400}	Ψ_{4s} x1
		$l = 1$	$m = -1, 0, 1$	Ψ_{410} Ψ_{41-1} Ψ_{411}	Ψ_{4p} x3
		$l = 2$	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	Ψ_{420} Ψ_{42-1} Ψ_{421} Ψ_{42-2} Ψ_{422}	Ψ_{4d} x5
		$l = 3$	$m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	Ψ_{43m}	Ψ_{4f} x7
$-E_0/9$	$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$	Ψ_{300}	Ψ_{3s} x1
		$l = 1$	$m = -1, 0, 1$	Ψ_{310} Ψ_{31-1} Ψ_{311}	Ψ_{3p} x3
		$l = 2$	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	Ψ_{320} Ψ_{32-1} Ψ_{321} Ψ_{32-2} Ψ_{322}	Ψ_{3d} x5
$-E_0/4$	$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	Ψ_{200}	Ψ_{2s} x1
		$l = 1$	$m = -1, 0, 1$	Ψ_{210} Ψ_{21-1} Ψ_{211}	Ψ_{2p} x3
$-E_0$	$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	Ψ_{100}	Ψ_{1s} x1

$$E_0 = \frac{me^4Z^2}{8e_0^{\,2}h^2}$$

水素原子の軌道の概略



s軌道
p軌道
d軌道
f軌道
l = 0
l = 1
l = 2
l = 3
.....
軌道エネルギー
N殻 n = 4
M殻 n = 3
L殻 n = 2
K殻 n = 1
m
4s軌道
4p軌道
4d軌道
4f軌道
3s軌道
3p軌道
3d軌道
2s軌道
2p軌道
1s軌道
$E = -\frac{me^4Z^2}{8e_0{}^2h^2}\frac{1}{n^2}$
$|\boldsymbol{L}^2| = l(l+1)\hbar^2$
軌道角運動量

軌道（波動関数）の形を調べる（動径部分）

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r)\ Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

$$R_{n,l}(r) = A_{n,l}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}\left(\frac{2Zr}{na_o}\right)^{l}\left[\mathrm{Laguerre}_{n,l}\left(\frac{2Zr}{na_o}\right)\right] \times \exp -\left(\frac{Zr}{na_o}\right)$$

参考（一般式）

動径波動関数

具体的には

$n = 1 \quad l = 0 \qquad R_{10} = R_{1s} = 2\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-\rho_o}$

$n = 2 \quad l = 0 \qquad R_{20} = R_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}(2 - \rho_o)\ e^{-\rho_o/2}$

$l = 1 \qquad R_{21} = R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}(\rho_o)\ e^{-\rho_o/2}$

$n = 3 \quad l = 0 \qquad R_{30} = R_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}(27 - 18\rho_o + 2\rho_o^2)\ e^{-\rho_o/3}$

$l = 1 \qquad R_{31} = R_{3p} = \frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}(6\rho_o - \rho_o^2)\ e^{-\rho_o/3}$

$l = 2 \qquad R_{32} = R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}(\rho_o^2)\ e^{-\rho_o/3}$

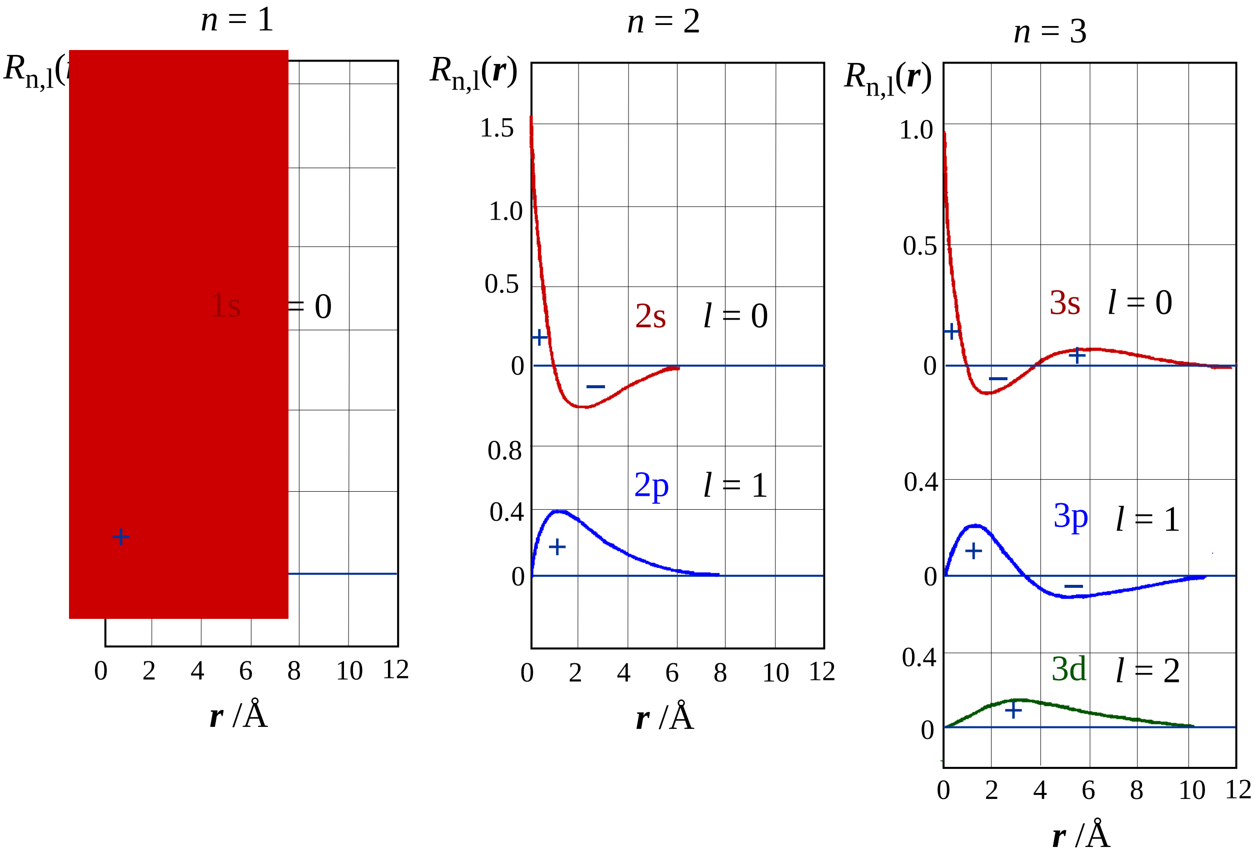
$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$

$$\rho_o = \frac{Zr}{a_o}$$

$a_o = 0.53$ Å
（ボーア半径）

軌道（波動関数）の形を調べる（動径部分）

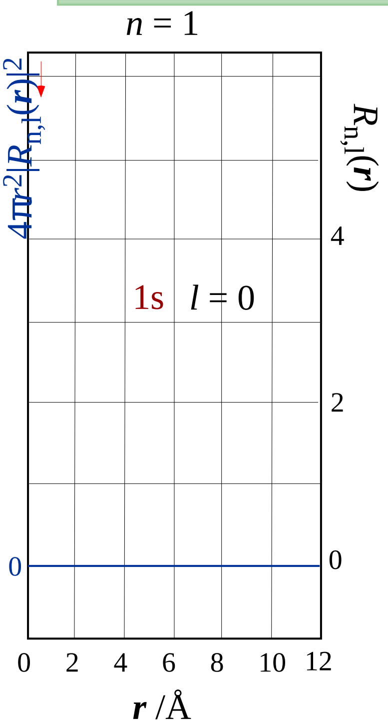
$R_{n,l}(r)$ は動径（r）のみを変数とする、三次元的には球対称関数

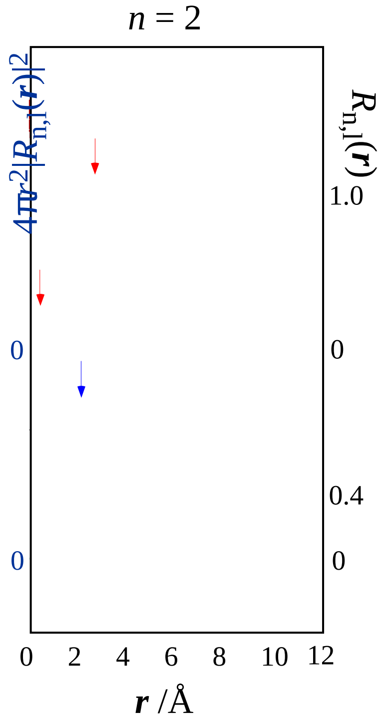


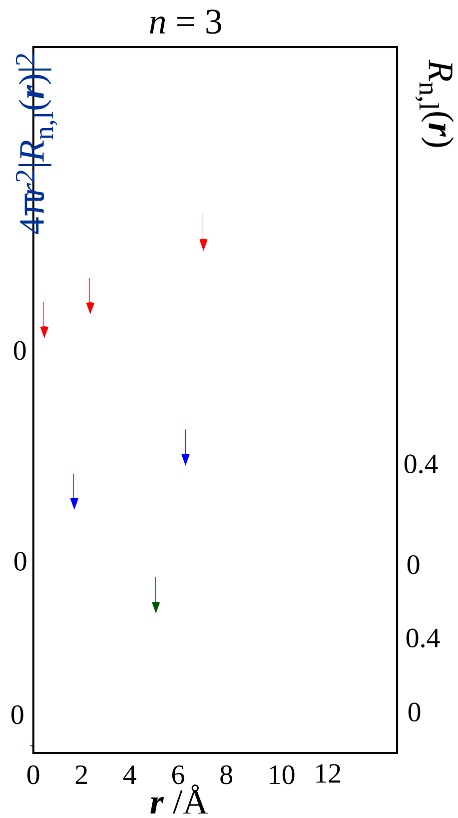
軌道（波動関数）の形を調べる（動径部分）

$|R_{n,l}(r)|^2$　**確率密度関数**　　$4\pi r^2|R_{n,l}(r)|^2$　**動径分布関数**

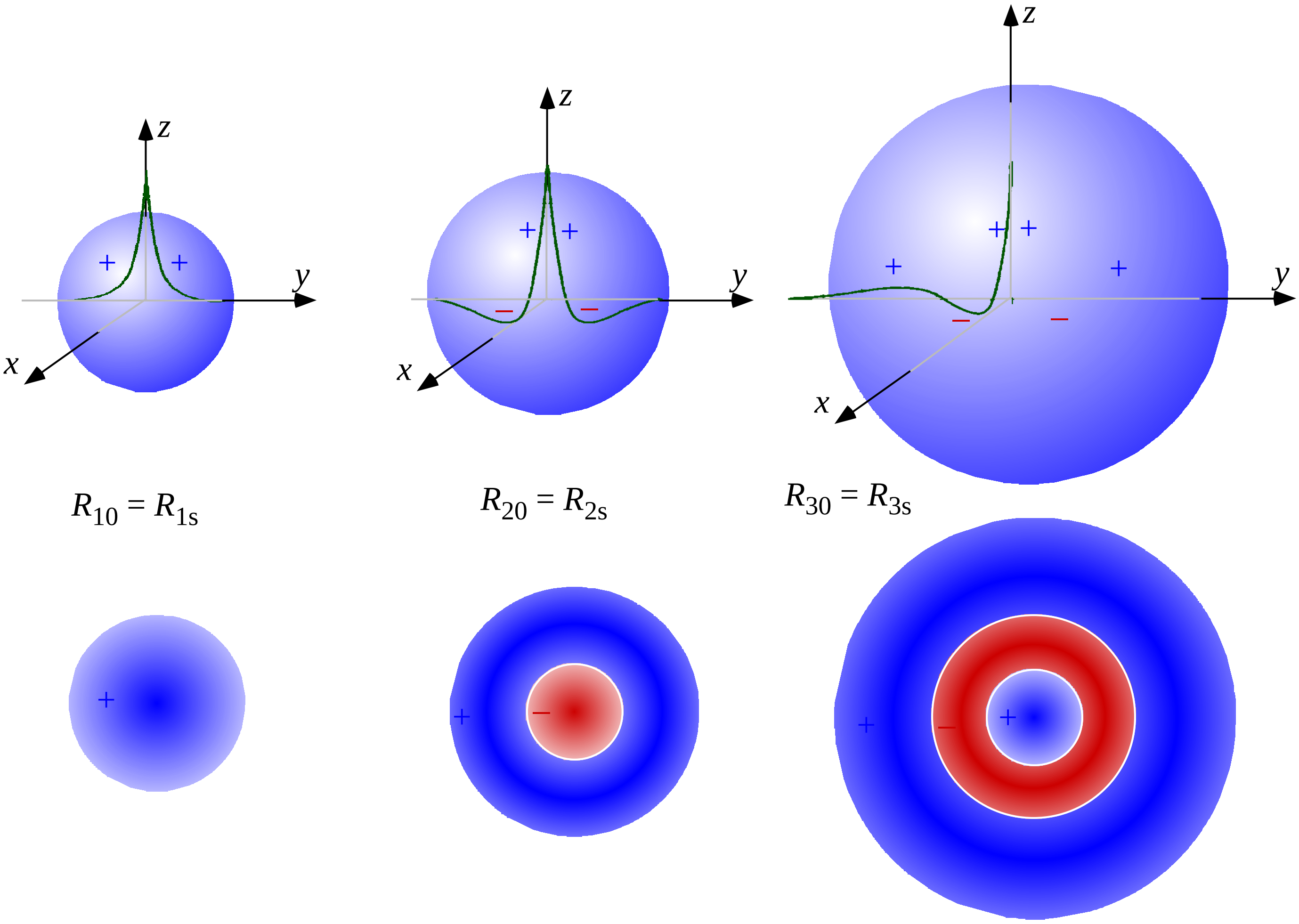
$$\int |R_{n,l}(r)|^2 dv = \int 4\pi r^2 |R_{n,l}(r)|^2 dr = 1$$ **（規格化）**



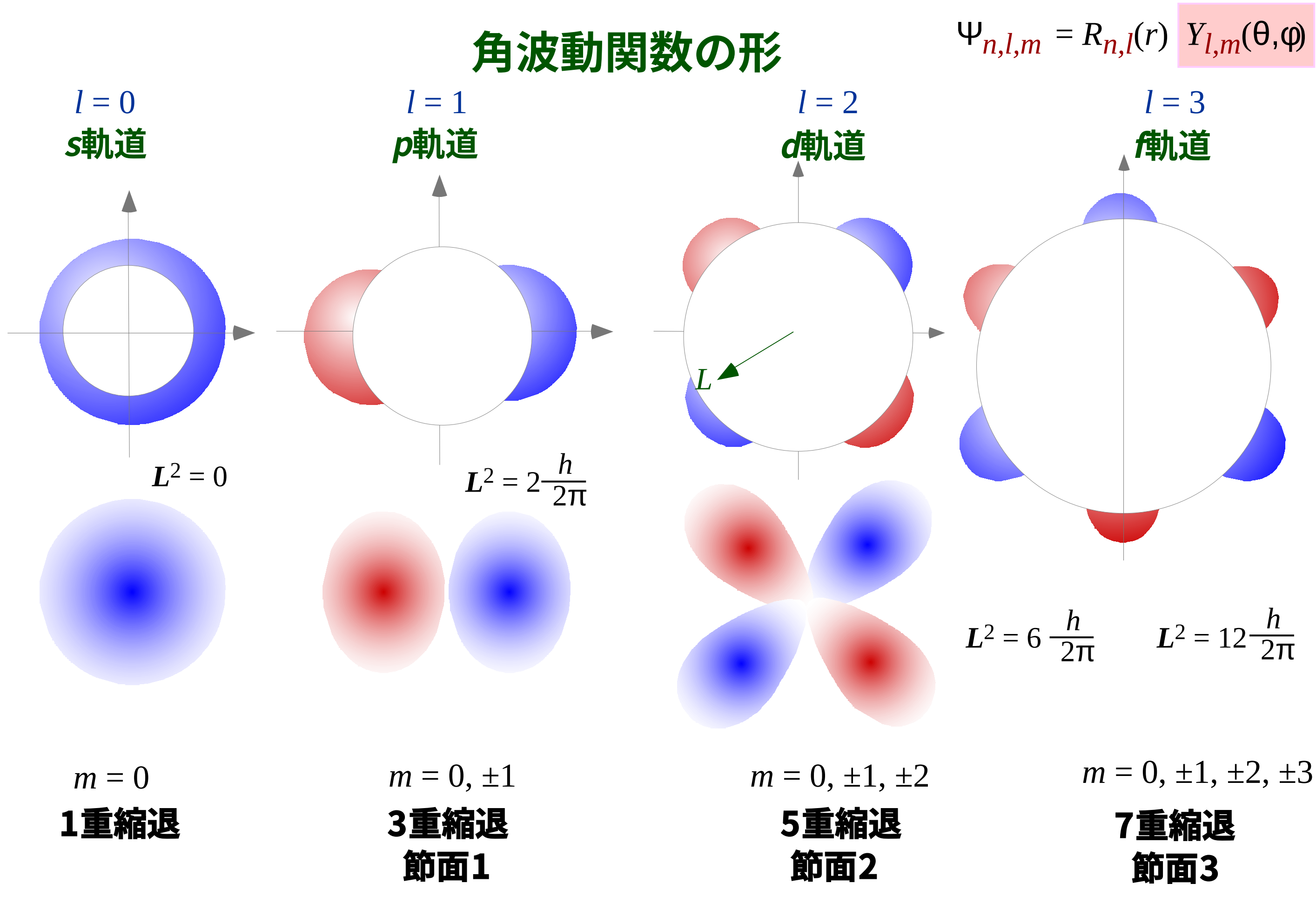




軌道（波動関数）の形を調べる（動径部分）



式を使わずに軌道（波動関数）の形を調べる（角部分）



軌道（波動関数）の形を調べる（角部分）

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r)\ Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

$$Y_{l,m}(\theta,\varphi) = B_{l,m}\ [\mathrm{Legendre}_{l,m}(\theta)]\ e^{im\varphi}$$

参考（一般式）

角波動関数　具体的には

s	$l = 0$	$m = 0$	$Y_{00} = Y_{s0} = \sqrt{\dfrac{1}{4\pi}}$	
p	$l = 1$	$m = 0$	$Y_{10} = Y_{p0} = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta$	
		$m = \pm1$	$Y_{11} = Y_{p1} = \sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\ e^{i\varphi}$	$Y_{1-1} = Y_{p-1} = \sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\ e^{-i\varphi}$
d	$l = 2$	$m = 0$	$Y_{20} = Y_{d0} = \sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$	
		$m = \pm1$	$Y_{21} = Y_{d1} = \sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta\ e^{i\varphi}$	$Y_{2-1} = Y_{d-1} = \sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta\ e^{-i\varphi}$
		$m = \pm2$	$Y_{22} = Y_{d2} = \sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\ e^{2i\varphi}$	$Y_{2-2} = Y_{d-2} = \sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\ e^{-2i\varphi}$
	⋮	⋮		

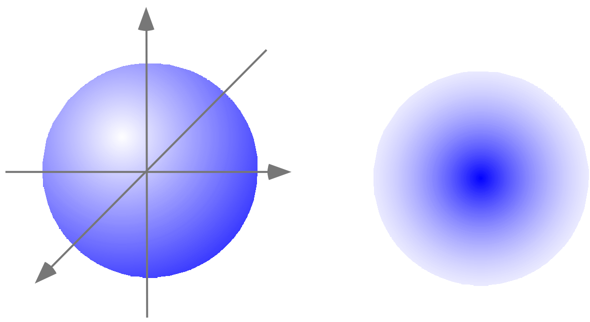
角波動関数の形を調べる

s軌道　$l = 0$　　$m = 0$　**1重縮退**

$$Y_{00} = Y_{s0} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

θ,φ **に全く関係しない球対称関数**

$L^2 = 0$　**角運動量は0**



p軌道　$l = 1$　　$m = 0, \pm 1$　**3重縮退**

角波動関数の形を調べる

１次独立な３つの複素関数

$$Y_{10} = Y_{p0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \cos\theta$$

$$Y_{11} = Y_{p1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\ \sin\theta\ e^{i\varphi}$$

$$Y_{1-1} = Y_{p-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\ \sin\theta\ e^{-i\varphi}$$

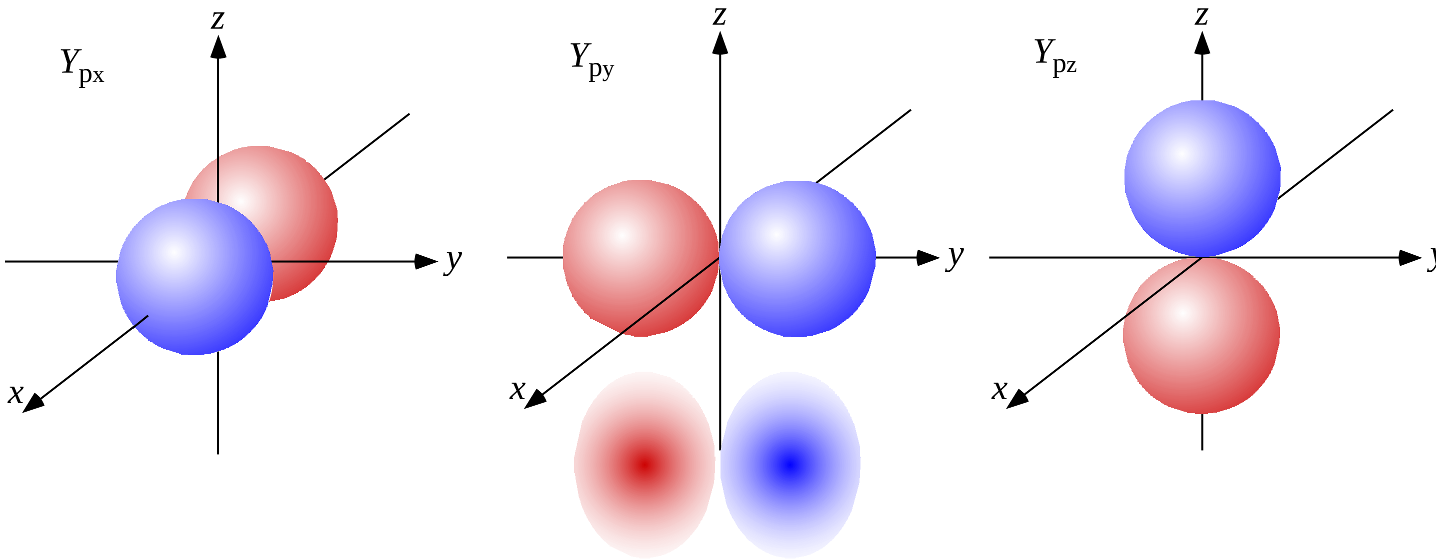
変換 →

１次独立な３つの実関数

$$Y_{10} = Y_{pz} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \underbrace{\cos\theta}_{z/r}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = Y_{px} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \underbrace{\sin\theta\ \cos\varphi}_{x/r}$$

$$\frac{-i}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = Y_{py} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \underbrace{\sin\theta\ \sin\varphi}_{y/r}$$



角波動関数の形を調べる

d 軌道　$l = 2$　$m = 0, \pm1, \pm2$　5重縮退

1次独立な5つの複素関数

$$Y_{20} = Y_{d0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{21} = Y_{d1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta\, e^{i\varphi}$$

$$Y_{2-1} = Y_{d-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta\, e^{-i\varphi}$$

$$Y_{22} = Y_{d2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{2i\varphi}$$

$$Y_{2-2} = Y_{d-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{-2i\varphi}$$

変換 →

1次独立な5つの実関数

$$Y_{20} = Y_{dz^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \qquad 3\frac{z^2}{r^2} - 1$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{21} + Y_{2-1}) = Y_{dxz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\cos\theta\sin\theta\cos\varphi \qquad \frac{z}{r}\,\frac{x}{r}$$

$$\frac{-i}{\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1}) = Y_{dyz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\cos\theta\sin\theta\sin\varphi \qquad \frac{z}{r}\,\frac{y}{r}$$

$$\frac{-i}{\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2}) = Y_{dxy} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\ \sin 2\varphi \qquad \frac{x}{r}\,\frac{y}{r}$$

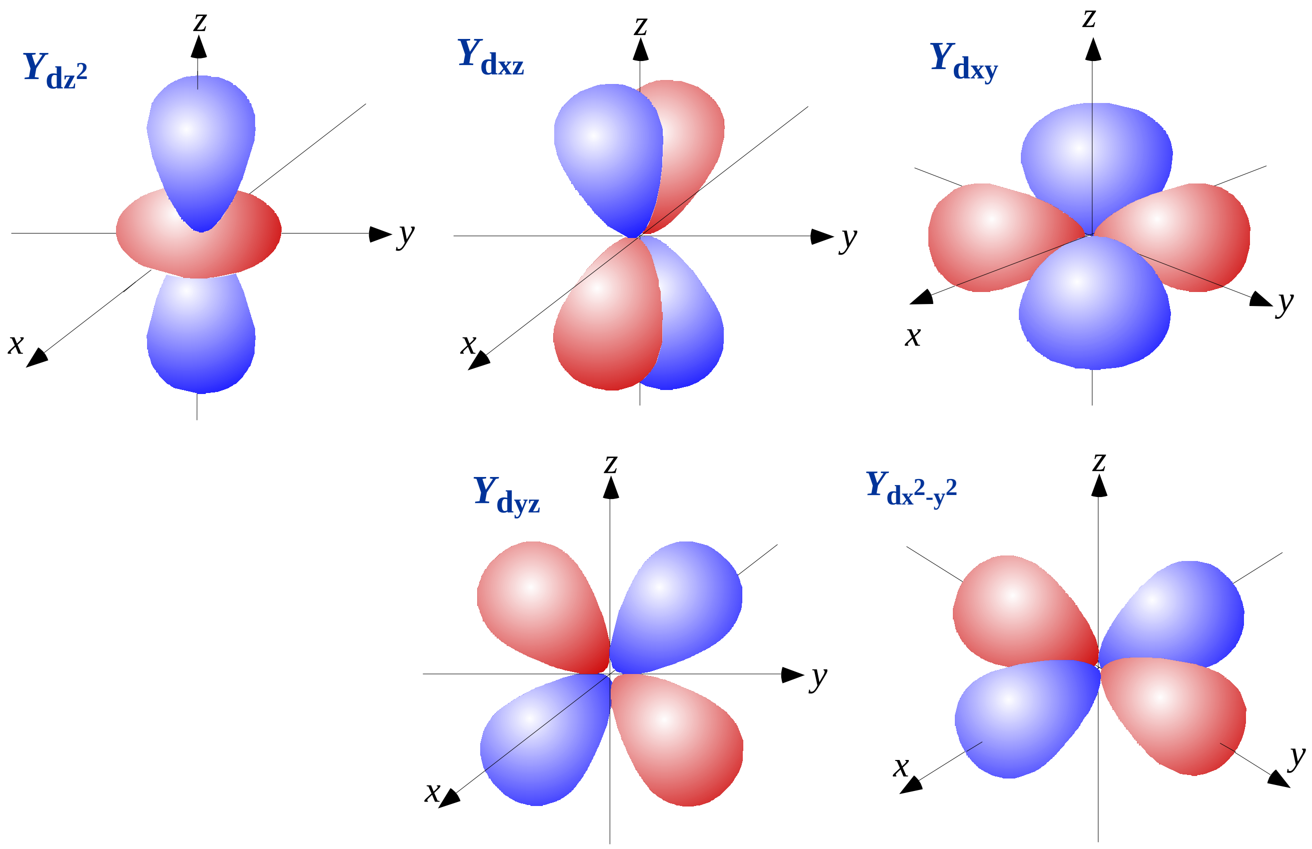
$$= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\ (2\cos\varphi\sin\varphi)$$

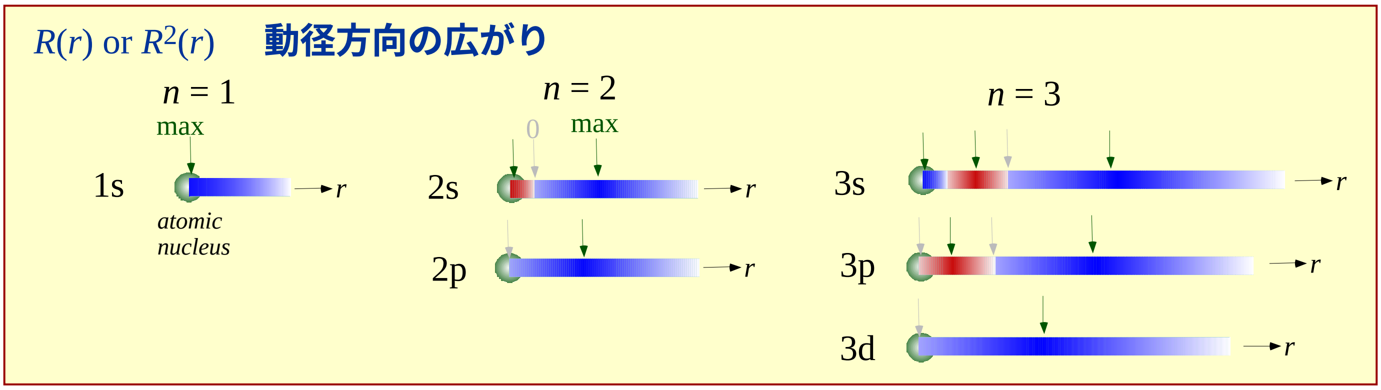
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2}) = Y_{dx^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\ \cos 2\varphi \qquad \frac{x^2}{r^2} - \frac{y^2}{r^2}$$

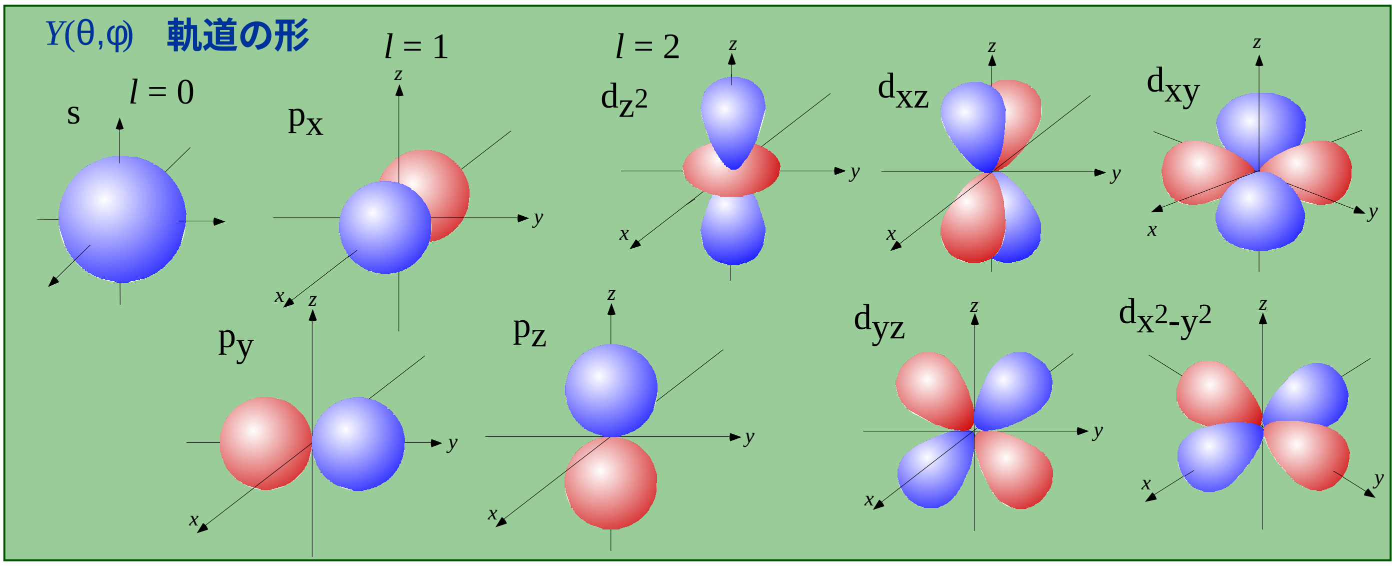
$$= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\ (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)$$

角波動関数の形を調べる

***d* 軌道**　$l = 2$　　$m = 0, \pm1, \pm2$　　**5重縮退**




R(r) or R2(r)
動径方向の広がり
n = 1
n = 2
n = 3
max
0
max
1s
2s
2p
3s
3p
3d
atomic
nucleus
r


Y(θ,φ)
軌道の形
l = 0
l = 1
l = 2
s
px
py
pz
dz2
dxz
dxy
dyz
dx2-y2
x
y
z