

構造化学シケプリ

ヤスミン構造化学



こんじょだこんじょ！ 構造化学はへんなもん

2004年度理23 - 15組
構造化学試験対策委員会 編

構造化学

2004年度理23 - 15組
構造化学試験対策委員会 編

第8改訂によせて

早いものであれからもう 7 年が経つのか、と思いながら自分たちのクラスページを訪れたところ、ページがなくなっていることに気がつきました。どうやら infoseek が izweb（無料サーバー）サービスを廃止したためようです。ということは・・・、すべてのシケプリや過去問は消えてしまっているってこと？！ どれも古い情報ではありますが、システムが大きく変わらない限り※、古い物もそれなりに価値があると思います。とりあえずは自分が作った分だけでも再掲載することにしました。ついでに、誤植もちょっと直しました。

※テキストが変わってしまった英語や情報処理のシケプリは、再公開しなくても差し支えありませんよね？

- ・ The Ghost of English
- ・ The Vanishing Ghost of English
- ・ The Ascending Ghost of English
- ・ 情処 DNA

このシケプリはあくまで「素人」が作成したものです。量子化学についての根本的な誤りが含まれている可能性もあります。もし発見なさった場合は、下記までご連絡ください。

1154b@infoseek.jp

・ひとりごと

私の思い込みだと思いますが、分厚いシケプリを作り理化（理学部化学科）に進学した人はひと味違った進路を歩むような気がします。「構造化学 試験対策」の作者である Limit さんにしろ、私にしろ。決して悪い意味ではありませんよ(笑)。理化進学者に限らず、もし分厚いシケプリをお作りになった方がいらっしゃいましたら、メールをください。一緒にお茶でもしましょう。

なお、Limit さんがお作りになったすばらしいシケプリは、彼の経歴とともに <http://all-todai.com/study/limit/> で公開されています。「ヤスミン」とはちがい、厳密で抜け目のない内容となっています。是非ご一読ください。

- ・「構造化学 試験対策」 2002 年 5 月 15 日 50 ページ
- ・「化学補遺」 2002 年 10 月 6 日 173 ページ

2011 年 10 月 15 日

第6改訂によせて

おかげさまでこのシケプリも第 6 版になりました。厚さも版を重ねるごとに増し、ここまでくると(自分で言うのも何ですが)シケプリというよりは問題集といった方がいいのかもしれませんが。改めて内容を見返してみると、書いたときの気分によって重点の置き方が変わっていることに驚きました。作り始めの頃は、ふつうの参考書が軽く流してしまうような式の導出を細かに記述し、読んで納得のいくような冊子にしようと思っていました。特に第 3 章まではそうで、どちらかというと「物理屋」的な書き方といえるかもしれません。でもだんだん、式のこまごまとした部分は省略し、構造化学とそれ以外の化学の関連を意識するようになりました。特に 4 章以降がそうです。3 章までに対して、こちらは「化学屋」的な姿勢といえるかもしれません。

構造化学には有名なシケプリが結構あるのですが、私が読んだ限り「物理屋」的な書き方をしているものが多いように思えます。なので、このシケプリのように「化学屋」的なシケプリにも、それなりの存在価値はあるんじゃないかと、ちょっぴり自負しています。

かくいう私は理学部化学科に進学しました。別に最初から化学が好きだったわけじゃありません。高校の頃はむしろ物理の方ができました。大学に入ってから、1 学期に取った基礎現代化学は睡眠時間でし、テスト直前の授業で先生がおさらいをしてくださったのですが、そのとき「結合性軌道」とか「反結合性軌道」という言葉を聞いて、「ええ、それって覚えなきゃいけないの?」と言ってしまったほどでした。でも、2 学期に構造化学が始まってからは変わりました。高校では学ばなかった、物理的な観点からの化学へのアプローチ、そしてそれにより、分子の様々な性質が説明されていく。はまりましたよ。たまたまシケ対だったのでシケプリを作りましたが、どんどん分厚くなりました。(クラスの皆さんごめんなさい m(_ _)m)それにほぼ毎週レポートが出たので、レポ対もやりました。(先生ごめんなさい。でもあなたはおそらく誰が情報の発信源だったのかを突き止めていらっやっただしょう。もう時効ですので言いますが。)レポートの内容もシケプリに取り込み、試験前には 72 ページのシケプリができあがっていました。その名は「ヤスミン構造化学」。ヤスミンとは、表紙のカスミンと自分の名字を掛け合わせて作った名前でした。だんだんこの名前に愛着がわいてきたので、自分の HN の一つにしました。ところで、ヤスミンって漢字にすると安眠ですよ。そういう名前の睡眠薬があったんですねえ。あ、あと、カスミンって言う名前の農薬がありましたねえ。正式名称はカスガマイシンですが。

まあそれはいいとして、試験の日の朝、会場のドアを開けたら、なぜか他のクラスの人(かなり大勢)がこのシケプリを印刷して、読んでくださっていました。かなり驚きましたが、すごくうれしかったです。自分の書いた冊子が、他の人の役に立っている。この実感がたまらなくて、試験が終わった後もシケプリの改訂を続けているのだと思います。

さて、ここまで読んでこれられてもうおわかりでしょうが、私は雑談が大好きです。そして幸いにも、理学部化学科の先生方には、雑談が好きな方々が多いです。一方個人的な感触では、物理系の先生は雑談を余りなさらないような気がします。つまり・・・物理系はまじめ、化学系はテキト

一^(※)ということでしょうか。いずれにせよ、^{りばけ}理化学は楽しいところです。おすすめですよ。関心を持たれたあなた、是非いらしてください。

そろそろ雑談をやめましょう。この冊子は、試験対策には向かないかもしれませんが、参考書の端くれとして読者に「構造化学」全体を見渡す視点を提供できることは確かだと自負しています。皆さんが化学を学ぶ一助として本書を役立てていただければ、とてもうれしいです。

2006/05/06 安塚孝治

※ちなみに、地学系はもっとカジュアルです。学会発表でスーツを着ません。

はじめに(初版)

構造化学の「問題付き説明書」的なシケプリを作ってみようと思いました。言ってみれば、ふつうのシケプリっていうことですね。

とはいえ、

- ・図版がカラーで、
- ・説明が細かく、そのせいで無駄に分厚く、
- ・全てのクラスに対応し、
- ・しかも表紙(^_^)にここまでこだわったシケプリ

は、駒場でも珍しいのではないかと自負しております。

お役立ていただければ嬉しいです。

2004 年度理 23-15 組 安塚孝治 著

解答作成協力: トミー・のぼ

このシケプリの内容

このシケプリは、次の6つの章と「おまけ」からなっています。

1. シュレーディンガー方程式と演算子
 2. 調和振動子
 3. 水素原子
 4. 多電子原子と周期律
 5. 水素分子と軌道間相互作用
 6. 一般の2原子分子
- おまけ

おまけ以外の章は、それぞれ「説明」と「問題編」に分けられます。

「説明」の部分はふつうのシケプリと同じような感じです。

「問題編」には、本文の内容を確認、あるいは補足する問題を載せました。

掲載した問題のほとんどは自作問題です。

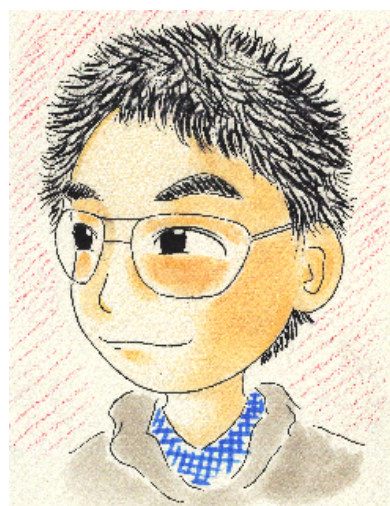
従っていないように偏りがあり、全て解いたとしても万全というわけではないのですが、試験対策の一環としてお役立ていただけたら幸いです。

このシケプリの作者

安塚孝治（やすづか たかはる）

略歴

1984 年 栃木県に生まれる
2003 年 駿台予備校 お茶の水校 3 号館 入学
2004 年 理科 II 類 15 組 入学
2006 年 理学部化学科 進学
2007 年 有機化学の研究室に配属
2008 年 理学系研究科化学専攻 入院^(※)
地球化学系の研究室に配属



2010 年 大学院修士課程修了
その後いろいろあり、
現在に至る

そういえば、大学院時代の学生証まだ返してないけど、まいった。期限きれてるし。

(※) 化学専攻の入学式において、山内薫専攻長(当時)曰く、「入学おめでとうございます。あ、でもここは大学院ですから、入院と言うべきですね。皆さん、入院おめでとうございます！」

〈自慢〉

駒場、本郷ともに、自宅から通いました。だって定期券がものすごく安いんだもん。(私鉄、地下鉄をあわせても月 12,000 円くらい。)←時々是新幹線通学もしましたけどねw。

第1章 シュレーディンガー方程式と演算子

・シュレーディンガー方程式

シュレーディンガー方程式は、古典的な波動方程式にド・ブロイの関係を適応して導き出された方程式で、前期量子論では説明のつかなかった様々な現象を解き明かす鍵となりました。その形は一般に $\hat{H}\Psi = E\Psi$ と表され^{*1}、数学的には固有値方程式(eigenvalue equation)と呼ばれます。解である Ψ は波動関数と呼ばれ、一般に複素数も含んでいます、一価の有限な連続関数になっています。

なお、構造化学で話題となる「定常状態でのシュレーディンガー方程式」は、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E \psi$$

という格好をしています。

・規格化

波動関数は確率振幅とも呼ばれ、それ自体は観測も出来ず、得体の知れないものです。しかし、絶対値をとって2乗してやると、粒子がその地点で見出される確率に比例した量になります^{*2}。確率を p とすると、 kp といったところでしょう。しかし、私たちが知りたいのは kp ではなく p そのものです。^{*3} そこで、 k を求めてみようということになります。その手段として、「粒子は全空間のうち必ずどこかにある」という事実、すなわち、「全空間に渡って確率を足し合わせてやれば1になる」ということを使います。数式で書くと、

$$\sum_{\text{全空間}} kp = \int_{-\infty}^{\infty} kp(x) dx = 1 \quad \dots \textcircled{1}$$

という感じです^{*4}。ここで、 p は確率振幅 Ψ の絶対値の2乗でしたから、

$$kp = |N\Psi|^2 = (N\Psi)^*(N\Psi)$$

*1 こうなるのは定常状態の場合です。非定常の場合(時間に依存する)場合は

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \text{ となります。}$$

*2 正確には、「粒子が微小空間に見出される確率に比例した量」です。微小空間とは、たとえば「地点 x と地点 $x+dx$ の間」のことです。(・量子力学の仮定 を参照)

*3 持ち株数ではなく、株の占有率といったところでしょうか。(ニッポン放送株における、フジテレビと livedoor の闘争……。ちょうど初版を改訂中に話題になったニュースです。(^^))

なお、第5版を執筆中には社長が捕まりました。

*4 やや不正確です。

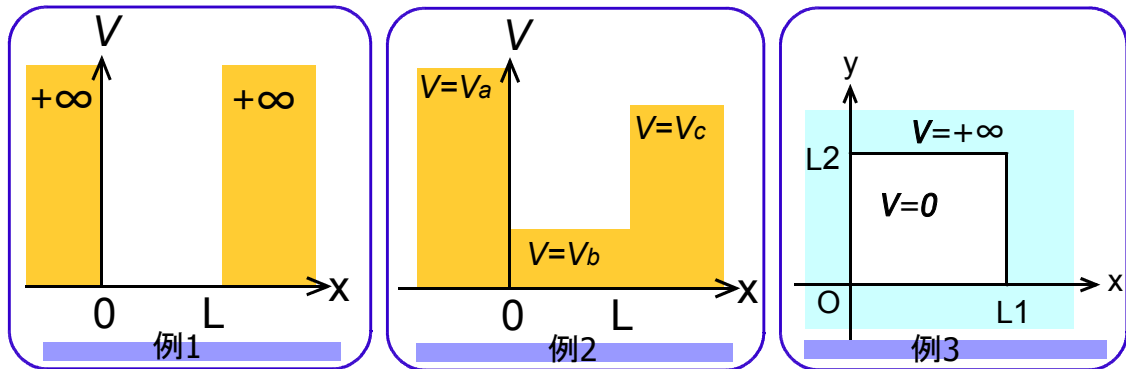
と書くことができるでしょう。($(N\psi)^*$ は $(N\psi)$ の複素共役を表します。)これを用いると①は

$$\int_{-\infty}^{\infty} |N\psi(x)|^2 dx = 1$$

と書き直せます。これが規格化条件の式です。

・井戸型ポテンシャル

ある場所でのポテンシャルが他の場所でのそれよりも低いようなポテンシャルの分布を井戸型ポテンシャルといい、たとえば下の図のようなものがあります。



例1と例2は1次元の場合で、例3は2次元の場合です。ここで、例1では井戸の外のポテンシャルが ∞ なので、井戸の中の粒子は外に出て行きません。(これは、境界条件を考慮することでわかります。) いきなり結果を書いてしまうと、波動関数とエネルギーは

$$\psi = \pm \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2$$

となります。一方例2では粒子は井戸の外に「しみ出し」てしまい、こちらの波動関数はシンプルな形では書けません。(基本的には $\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ 、 $k = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar}$ という形をして

いるのですが、 A と B に複雑な条件が付きます。しかも、 V が変わるとこの条件も変わってしまいます。相当複雑になってしまい面倒なので、条件は省略します。)

また、例3のような2次元の場合は、求める波動関数とエネルギーを x, y それぞれの方向に分割して別々に解き、後で統合することで求められます。すなわち、

$$\psi(x, y) = X(x)Y(y) \quad E = E_x + E_y$$

のようにするわけです。その結果、

$$\psi(x, y) = XY = \frac{2}{\sqrt{L_1 L_2}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2}$$

$$E = E_x + E_y = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right)$$

と求められます。

3次元以上の場合も、同じようにすれば波動関数とエネルギーを求めることができます。

・量子力学の仮定

ところで、量子力学は、様々な仮定の上に成り立っています。(仮定とは言っても、それに反する現象は未だに観測されていないので、原理といってもよいのかもしれませんが。)

その仮定とは次のようなものです。

仮定1 波動関数 Ψ は位置座標 x と時刻 t の関数になっている。また、粒子が座標 x と $x + dx$ の間にある確率は $|\Psi|^2 dx$ である。(ボルの解釈)

仮定2 状態は重ね合わせることができる。(重ね合わせの原理)
数学的に書くとこんな感じです：

『 $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ が系の状態であるとき、それらの線形結合

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots + c_n \Psi_n$$

もその系の状態である。』

カラオケ(=系)で BGM (= Ψ_1) に合わせて歌(= Ψ_2) を歌う。そのとき聞こえる音
(= $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$) もまた音(=系の状態)である。

・・・こんな感じがなあ…………？

仮定3 量子力学では、物理量は必ず線形演算子で表される。また、物理量 F に対する演算子が \hat{f} (エフ・ハット) であるとき、 F の観測量 f と \hat{f} の間には $\hat{f}\Psi = f\Psi$ という関係がある。(シュレーディンガー方程式と似ていますね。)

主な演算子をまとめておきます。

古典物理量	演算子	演算(1次元)	演算(3次元)
座標 $\vec{q} = (x, y, z)$	x	$x \times$	$\vec{q} \cdot$
時刻 t	t	$t \times$	$t \times$
運動量 p	\hat{p}	$-i\hbar \frac{d}{dx}$	$-i\hbar \nabla$

角運動量 L	\hat{L} など	なし	$\hat{l}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$ $\hat{l}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$ $\hat{l}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
運動エネルギー T	T	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
位置エネルギー	$V(\vec{q})$	$V(x)$	$V(\vec{q})$
全エネルギー E	E	$E \times$ (定常状態) $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ (非定常状態)	$E \times$ (定常状態) $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ (非定常状態)

∇ (nabla とか altad [delta の反対]とよばれる) は、 $\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ のことです。

∇^2 (ラプラシアン) は $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ をまとめたものです。

仮定4 演算子はすべてエルミート演算子である。

数学的に書くと：

『 Ψ_1, Ψ_2 が系の異なる状態であるとき、演算子 \hat{f} は

$$\int \Psi_1^* \hat{f} \Psi_2 dx = \int \Psi_2 \hat{f}^* \Psi_1^* dx$$

をみたす。(* は共役複素数を表します。) 』

ぱっと見何を言っているのか意味不明ですが、これは、観測される量が実数になるための条件なのです。(証明は問題[1-6]を参照)

なお、波動関数どうしは直交しています。これは幾何学的にどうこうというわけではなく、お互いに影響を及ぼし合わないという意味です。数式で書くと：

$$\int \Psi_n^* \Psi_m dx = 0$$

でした。

・演算子の交換関係

どうでもいいことかもしれませんが、関数 Ψ と演算子 \hat{f}, \hat{g} の間に

$$(\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f})\Psi = 0$$

が成り立つとき、 \hat{f} と \hat{g} はお互いに可換であるといいます。(上の式は、 $\{\hat{f}, \hat{g}\} = 0$ のように簡略化することもあります。) ことばにすると、『同じ関数 Ψ に二つの演算子を逆の順で作用させても同じ結果になる』ということです。

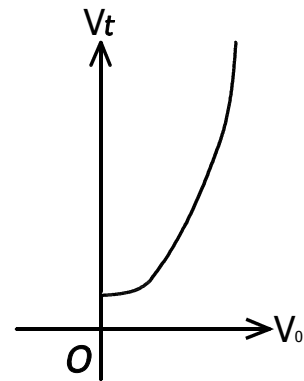
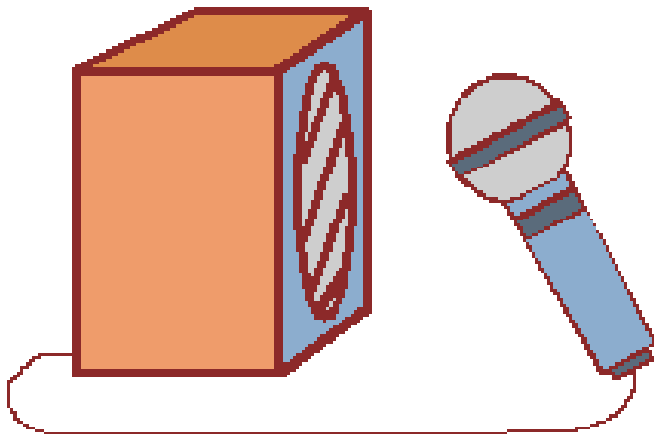
で、これの何が重要かというと、もし \hat{f} と \hat{g} はお互いに可換であれば、それに対応する物理量 F と G は、同時に厳密に測定できるのです。逆に \hat{f} と \hat{g} が互いに可換でない場合、 F と G は同時に厳密に決定できません。これ、どこかで聞いたことがありますか？ そう、不確定性原理です。

すなわち、「演算子どうしが可換でない」ことを表す式

$$\{\hat{f}, \hat{g}\} \neq 0$$

は、不確定性原理を数学的に表現したものだったです。

・おまけ



V_t :一定時間後の音量
 V_0 :一定時間後の音量

これは非線形 (by 高塚先生)

※線形な場合、 V_t は V_0 に比例する。

・おまけ ～線形と非線型 その2～



[トップページ](#)
[情報欄](#)
[試験関係](#)
[掲示板](#)
[Gallery](#)
[ひとりごと](#)
[リンク](#)
[メール](#)
[アクセス解析](#)
019378
since
2004/06/15

UDON 投稿者: 今日うどんを食べたい人 投稿日: 11/10(木) 02:07 PC [返信](#) [削除](#)
高塚先生のうどんって非線形なのかなあ？

Re: UDON 今日うどんを食べたい人 11/10(木) 18:02 PC [削除](#)
小木曾先生のうどんはきっと線形だよ。

Re: UDON 当分うどんは食べたくない人 11/10(木) 20:08 PC [削除](#)
↑
ツツコミどころが多すぎてどうしようもないんですが。。

Re: UDON うどんに魅せられた人 11/10(木) 21:40 PC [削除](#)
UDON = Ultimate Dream of Nihon-jin
うどんは日本人の夢なのだ。

Re: UDON うどんを普及させた人 11/10(木) 23:02 PC [削除](#)
↑
そういうことです。

Re: UDON うどんにウンザリな人 11/10(木) 23:28 PC [削除](#)
っていうか、何でこのスレこんなに伸びてるんだと小一時間(ry

Re: UDON 昨日うどんを結局食べなかった人 11/11(金) 01:19 PC [削除](#)
よし、今日はパスタにしよう。←しつこい

補足

高塚先生 : 私たちの構造化学の担当だった先生。非線形現象がご専門。
小木曾先生 : 私たちに線形代数を教えてくださいました先生。

クラスの一部の人(自分を含む)の間でうどんを食べに行くのがはやった時期がありました。(今も続いています。2006 年現在。) 上は、そのころにクラス掲示板に書き込まれた書き込みです。
なお、日付は 2005 年のものです。

●練習問題●

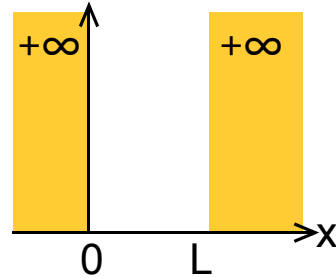
[1-1] 一次元井戸型ポテンシャル (I)

図のような井戸型ポテンシャルの中を、質量 m の粒子が運動している。

(ポテンシャル $V(x)$ は

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L) \\ +\infty & (x < 0, L < x) \end{cases}$$

である。)



このとき、

- (1) 波動関数とエネルギー固有値を求めよ。
- (2) 「異なるエネルギー固有値に属する固有関数は互いに直交する」ことを示せ。
- (3) m, L とエネルギー固有値の関係を述べよ。

【解答】

シュレーディンガー方程式をたてると $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$ である。

(i) $x < 0, L < x$ のとき:

$\psi(x) = 0$ としないと、右辺が有限であるにもかかわらず左辺が無大になってしまう。

よって $\psi(x) = 0$

(ii) $0 \leq x \leq L$ のとき:

解くべきシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi$$

であり、これを解くと ψ は

$$\psi = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (A, B \text{ は複素数}), \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

となる。ここで境界条件は

$$\psi(0) = A + B = 0 \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\psi(L) = A e^{ikL} + B e^{-ikL} = 0 \quad \dots \textcircled{2}$$

であり、これらより

$$A(e^{ikL} - e^{-ikL}) = 0 \quad \Leftrightarrow 2Ai \sin kL = 0 \quad \dots \textcircled{3}$$

の関係が得られる。ここで、 $A=0$ とすると①式より B も 0 となってしまう、結局波動関数自体

が0となってしまう。これはそもそも粒子が存在しないことを表しており、今回求める答えではないので、 $A \neq 0$ とする。

従って③より

$$kL = n\pi \quad (n \text{ は整数})$$

$$\Leftrightarrow k = \frac{n\pi}{L}$$

以上より ψ は

$$\psi = A \left(e^{i\frac{n\pi x}{L}} - e^{-i\frac{n\pi x}{L}} \right) = 2Ai \sin \frac{n\pi x}{L} \quad \dots \textcircled{4}$$

である。ここで規格化条件より、 $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = 1$ 。この左辺を計算すると、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx &= \int_{-\infty}^0 0 dx + \int_0^L \left(-4A^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} \right) dx + \int_L^{+\infty} 0 dx \\ &= -4A^2 \int_0^L \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) dx \\ &= -2A^2 \left[x - \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{L} \right]_0^L \\ &= -2A^2 L \quad (\because n \text{ は整数なので } \sin \frac{2n\pi a}{L} = \sin 2n\pi = 0) \end{aligned}$$

従って $-2A^2 L = 1$ だから、 $A = \pm i \sqrt{\frac{1}{2L}}$ と求まる。これを④に代入すると

$$\psi = \pm 2i^2 \sqrt{\frac{1}{2L}} \sin \frac{n\pi x}{L} = \pm \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad \dots (\text{答})$$

だとわかる。

また、固有エネルギー E_n は

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left(\pm \sin \frac{n\pi x}{L} \right) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \left(\mp \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \right) = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2 \psi \text{ より} \\ E_n &= \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2 \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

である。

ここで上の結果より、

$$\Phi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

$$\Phi_m = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{m\pi x}{L}$$

とおくと、

$n \neq m$ のとき、 Φ_n と Φ_m はエネルギー準位が異なる。

ここで

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_n(x) \Phi_m(x) dx$$

を計算すると、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_n(x) \Phi_m(x) dx &= \int_{-\infty}^0 0 dx + \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{m\pi x}{L} dx + \int_L^{+\infty} 0 dx \\ &= \int_0^L \frac{2}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{m\pi x}{L} dx \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L \left(\cos \frac{(n-m)\pi x}{L} - \cos \frac{(n+m)\pi x}{L} \right) dx \\ &= \frac{2}{L} \left[\frac{L}{(n-m)\pi} \sin \frac{(n-m)\pi x}{L} + \frac{L}{(n+m)\pi} \sin \frac{(n+m)\pi x}{L} \right]_0^L \\ &= 0 \end{aligned}$$

これは、波動関数 Φ_n と Φ_m が直交していることを示している。

よって、異なるエネルギー固有値に属する波動関数は互いに直交する。

(3) エネルギー固有値は、 m と L が大きくなるほど小さくなる。

(これは、電子が閉じこめられた空間が狭いほど、すなわち L が小さいほど、系のエネルギーが高くなることを意味する。)

[1-2] 一次元井戸型ポテンシャル (2)

一次元空間を、保存力を受けながら運動する粒子の運動を考える。この粒子の質量を m 、位置座標を x 、運動量を p 、保存力のポテンシャルを $V(x)$ とすると、古典的ハミルトニアンは、次のようになる。

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + V(x)$$

(1) これを正準量子化する際に用いる演算子 \hat{x} 、 \hat{p} の交換子を計算せよ。

(2) ハミルトニアン \hat{H} を書け。

(3) それを用いて、ポテンシャルが次のような「井戸型」である場合に、 \hat{H} の固有値と規格化された固有関数を求めよ。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq |a/2|) \\ +\infty & (x > |a/2|) \end{cases}$$

【解説】

(1) 正準量子化とは、位置座標 x や運動量 p を

$$x \rightarrow \hat{x} = x \qquad p \rightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

のようにして、演算子に置き換えることです。こうして量子化することにより、古典力学におけるハミルトニアンが量子力学でも通用するようになるそうです。

なお、この問題は1次元なので、 ∂ ではなく d を用います。

(3) そのままだと大変なので、ちょっと一工夫・・・。

【解答】

$$(1) \{\hat{x}, \hat{p}\}\psi = x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi - \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} (x\psi) = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{d}{dx} \psi - \psi - x \frac{d}{dx} \psi \right) = \frac{\hbar}{i} (-\psi) = i\hbar \psi$$

$$\text{よって} \qquad \{\hat{x}, \hat{p}\} = i\hbar$$

$$\text{同様に} \quad \{\hat{x}, \hat{x}\} = 0 \qquad \{\hat{p}, \hat{p}\} = 0 \qquad \dots (\text{答})$$

(2) $\frac{1}{2m} p^2$ について $p \rightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ と置き換えると、

$$\frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} \frac{\hbar^2}{i^2} \frac{d^2}{dx^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\text{従って、} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

(3)

解くべきシュレーディンガー方程式は $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$ である。

(一次元なので ∂ を d にした。)

(i) $x > |a/2|$ のとき:

$\psi(x) = 0$ としないと、右辺が有限であるにもかかわらず左辺が無限大になってしまう。

よって $\psi(x) = 0$

(ii) $x \leq |a/2|$ のとき:

解くべきシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

であり、これを解くと ψ は

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (A, B \text{ は複素数}), \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

と求まる。ここで境界条件は

$$\psi\left(-\frac{a}{2}\right) = Ae^{-\frac{ika}{2}} + Be^{\frac{ika}{2}} = 0$$

$$\psi\left(+\frac{a}{2}\right) = Ae^{\frac{ika}{2}} + Be^{-\frac{ika}{2}} = 0$$

であるが、これをそのまま解くのは大変なので、少し工夫をします。

この系は、 $V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq a) \\ +\infty & (x < 0, a < x) \end{cases}$ を平行移動させたものであるから、こちらで計算し

て、最後にずらし戻せばよい。となると境界条件は

$$\psi(0) = A + B = 0 \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\psi(a) = Ae^{ika} + Be^{-ika} = 0 \quad \dots \textcircled{2}$$

であり、この条件で方程式を解くと、(詳細は[1-1]を参照)

$$\psi = \pm \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

だとわかる。

よって、求める波動関数は、これを x 軸方向に $-\frac{a}{2}$ だけ平行移動させて、

$$\psi = \pm \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} \left(x + \frac{a}{2} \right) \quad \dots (\text{答})$$

である。

また、固有エネルギー E_n は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left(\pm \sin \frac{n\pi}{a} \left(x + \frac{a}{2} \right) \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \left(\pm \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} \left(x + \frac{L}{2} \right) \right) = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{a} \right)^2 \psi$$

より $E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{a} \right)^2$ である。 …(答)

○上の(3)を実直にとくとこうなります。暇で仕方がなくなったらチャレンジしてみてください。

[1-3] 一次元井戸型ポテンシャル(3)

井戸が $-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$ にある場合実直に解け。

【解答】

問題の系に対するシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} = E\Phi$$

であり、これを解くと Φ は

$$\Phi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (A, B \text{ は複素数}), \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

と求まる。ここで境界条件は

$$\Phi\left(+\frac{L}{2}\right) = Ae^{\frac{ikL}{2}} + Be^{-\frac{ikL}{2}} = 0 \quad \cdots \textcircled{2}$$

である。 $e^{\pm\frac{ikL}{2}} \neq 0$ であるから、 $\textcircled{1} \times e^{-\frac{ikL}{2}}$ 、 $\textcircled{2} \times e^{\frac{ikL}{2}}$ より、上の条件は

$$Ae^{-ikL} + B = 0 \quad \cdots \textcircled{1}'$$

$$Ae^{ikL} + B = 0 \quad \cdots \textcircled{2}'$$

と同値である。ここで $A = 0$ とすると $B = 0$ となり、 $\Phi = 0$ となってしまうので無意味である。

$B = 0$ としても同様である。よって、 $A \neq 0$ 、 $B \neq 0$ であり、 $\textcircled{1}'$ 、 $\textcircled{2}'$ より

$$A(e^{ikL} - e^{-ikL}) = 0$$

$$\Leftrightarrow A \cdot 2i \sin kL = 0$$

$$\Leftrightarrow kL = n\pi \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots)$$

従って、 Φ は改めて

$$\begin{aligned} \Phi &= Ae^{\frac{i\pi}{L}x} - Ae^{ikL} e^{-\frac{i\pi}{L}x} \\ &= Ae^{\frac{i\pi}{L}x} - A(-1)^n e^{-\frac{i\pi}{L}x} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= A \left\{ \left(\cos \frac{n\pi x}{L} - (-1)^n \cos \frac{n\pi x}{L} \right) + i \left(\sin \frac{n\pi x}{L} + (-1)^n \sin \frac{n\pi x}{L} \right) \right\} \\
 &= \begin{cases} 2A \cos \frac{n\pi x}{L} & (n \text{ が奇数のとき}) \\ 2A \sin \frac{n\pi x}{L} & (n \text{ が偶数のとき}) \end{cases}
 \end{aligned}$$

となる。ここで、規格化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} \Phi^* \Phi dx = 1$ より、

n が奇数のとき:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^* \Phi dx &= \int_{-\infty}^{-L/2} 0 dx + \int_{-L/2}^{L/2} 4A^2 \cos^2 \frac{n\pi x}{L} dx + \int_{L/2}^{\infty} 0 dx \\
 &= 4A^2 \int_{-L/2}^{L/2} \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) dx \\
 &= 2A^2 \left[x - \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{L} \right]_{-L/2}^{L/2} \\
 &= 2A^2 \left[\frac{L}{2} + \frac{L}{2n\pi} \sin n\pi - \left(-\frac{L}{2} \right) - \frac{L}{2n\pi} \sin(-n\pi) \right] \\
 &= 2A^2 L \quad (\because \sin n\pi = 0, \sin(-n\pi) = 0)
 \end{aligned}$$

$$\text{これが } 1 \text{ に等しいから, } 2A^2 L = 1 \quad \Leftrightarrow A = \pm \sqrt{\frac{1}{2L}}$$

n が偶数のとき:

同様の結果を得る。

$$\text{よって, } \Phi = \begin{cases} \pm \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi x}{L} & (n \text{ が奇数のとき}) \\ \pm \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} & (n \text{ が偶数のとき}) \end{cases}$$

となる。ここで、 n を自然数に限定すると、 Φ は

$$\Phi = \begin{cases} \pm \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi x}{L} & (n = 1, 3, 5, \dots) \\ \pm \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} & (n = (0), 2, 4, \dots) \end{cases}$$

となる。ここでさらに、

$$\cos \frac{n\pi x}{L} = \begin{cases} \sin\left(\frac{n\pi x}{L} + \frac{n\pi}{2}\right) & (n=1,5,9,\dots) \\ -\sin\left(\frac{n\pi x}{L} + \frac{n\pi}{2}\right) & (n=3,7,11,\dots) \end{cases}$$

$$\sin \frac{n\pi x}{L} = \begin{cases} -\sin\left(\frac{n\pi x}{L} + \frac{n\pi}{2}\right) & (n=2,6,10,\dots) \\ \sin\left(\frac{n\pi x}{L} + \frac{n\pi}{2}\right) & (n=4,8,12,\dots) \end{cases}$$

なので結局

$$\Phi = \pm \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L} + \frac{n\pi}{2}\right) = \pm \sin \frac{n\pi}{L} \left(x + \frac{L}{2}\right) \quad \dots (\text{答})$$

となる。

また、固有エネルギー E_n は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left(\pm \sin \frac{n\pi}{L} \left(x + \frac{L}{2}\right) \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \left(\mp \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} \left(x + \frac{L}{2}\right) \right) = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2 \Phi$$

$$\text{より } E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2 \text{ である。} \quad \dots (\text{答})$$

[1-4] 一次元井戸型ポテンシャル(4) ～円周上の粒子～

半径 R の円の中に閉じこめられた粒子の運動を考える。円の中のポテンシャルはどの場所も V_0 であるとし、粒子の位置を角度の座標 ϕ ($0 \leq \phi \leq 2\pi$) で表すものとする。

このときのシュレーディンガー方程式を

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mR^2} \frac{d^2}{d\phi^2} + V_0 \right) \psi(\phi) = E \psi(\phi)$$

と書ける。このとき次の問に答えよ。

- (1) この方程式の解の一般形を書け。
- (2) 問題の状態に適切な境界条件を書け。
- (3) 固有値と固有関数を求めよ。固有関数は規格化せよ。
(固有関数は虚数を含んでいてもよい。)

【解答】

(1)

$E > V_0$ とすると,

$$\psi(\phi) = Ae^{ik\phi} + Be^{-ik\phi} \quad k = \frac{\sqrt{2mR^2(E - V_0)}}{\hbar} \quad (\text{ただし } A, B \text{ は任意の複素数})$$

(2) 求める固有関数は, 1周して元に戻り, かつなめらかにつながるから, 境界条件は

$$\psi(0) = \psi(2\pi) \cdots \textcircled{1} \quad \text{かつ} \quad \psi'(0) = \psi'(2\pi) \cdots \textcircled{2}$$

である。

①を計算すると

$$\begin{aligned} A + B &= Ae^{i\pi \cdot 2k} + Be^{-i\pi \cdot 2k} \\ \Leftrightarrow A + B &= A(-1)^{2k} + B(-1)e^{-2k} \quad (\because e^{i\pi} = -1) \\ \Leftrightarrow A + B &= (-1)^{2k} (A + B) \\ \Leftrightarrow 2k &= 0, \pm 2, \pm 4, \cdots \quad \text{または } A + B = 0 \\ \Leftrightarrow k &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \quad \text{または } A + B = 0 \quad \cdots \textcircled{3} \end{aligned}$$

を得る。

②を計算すると, 同様にして

$$k = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \quad \text{または } A - B = 0 \quad \cdots \textcircled{4}$$

を得る。

求める条件は③かつ④であるから, 結局

$$k = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

あるいは

$$k = n \quad (n \text{ は整数})$$

である。

(3)

$$\text{規格化条件より } \int_0^{2\pi} \psi(\phi)^* \psi(\phi) d\phi = 1$$

$$\begin{aligned} \text{ここで, } \int_0^{2\pi} \psi(\phi)^* \psi(\phi) d\phi &= \int_0^{2\pi} (Ae^{in\phi} + Be^{-in\phi})(\bar{A}e^{-in\phi} + \bar{B}e^{in\phi}) d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} (A\bar{A} + B\bar{B} + A\bar{B}e^{2in\phi} + \bar{A}B e^{-2in\phi}) d\phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left[(A\bar{A} + B\bar{B})x + \frac{A\bar{B}}{2in} e^{2in\phi} - \frac{\bar{A}B}{2in} e^{-2in\phi} \right]_0^{2\pi} \\
 &= (A\bar{A} + B\bar{B}) \cdot 2\pi + \frac{1}{2in} \{A\bar{B}(e^{4i\pi} - 1) - \bar{A}B(e^{-4i\pi} - 1)\} \\
 &= (A\bar{A} + B\bar{B}) \cdot 2\pi + \frac{1}{2in} \{A\bar{B}((-1)^4 - 1) - \bar{A}B((-1)e^{-4} - 1)\} \\
 &\quad (\because e^{i\pi} = -1) \\
 &= (A\bar{A} + B\bar{B}) \cdot 2\pi
 \end{aligned}$$

であり、これが 1 に等しいから、 A および B の満たすべき条件は

$$A\bar{A} + B\bar{B} = \frac{1}{2\pi} \text{ である。}$$

従って、求める固有関数は

$$\begin{cases} \psi(\phi) = Ae^{in\phi} + Be^{-in\phi} \\ n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ A\bar{A} + B\bar{B} = \frac{1}{2\pi} \end{cases} \quad \dots (\text{答})$$

である。

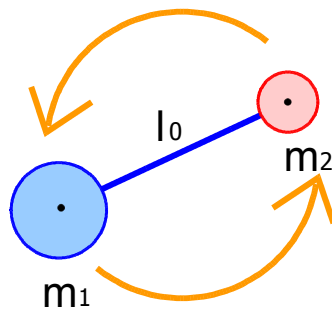
また、固有値 E_n は

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2mR^2} \psi + V_0 \psi &= -\frac{\hbar^2}{2mR^2} \{(in)^2 Ae^{in\phi} + (-in)^2 Be^{-in\phi}\} + V_0 \psi \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2mR^2} (-n)^2 \{Ae^{in\phi} + Be^{-in\phi}\} + V_0 \psi \\
 &= \frac{\hbar^2 n^2}{2mR^2} \psi + V_0 \psi \\
 &= \left(\frac{\hbar^2 n^2}{2mR^2} + V_0 \right) \psi
 \end{aligned}$$

$$\text{より, } E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2mR^2} + V_0 \quad \dots (\text{答})$$

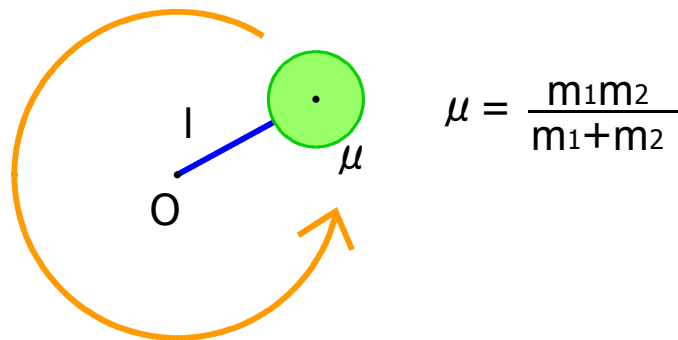
である。

COMMENT : この問題を解くことにより、2 次元の剛体回転子の運動がわかったことになります。剛体回転子とは、両端に 2 つの粒子がついている一定の長さの棒が回転運動している系のことです。(下の図を参照)



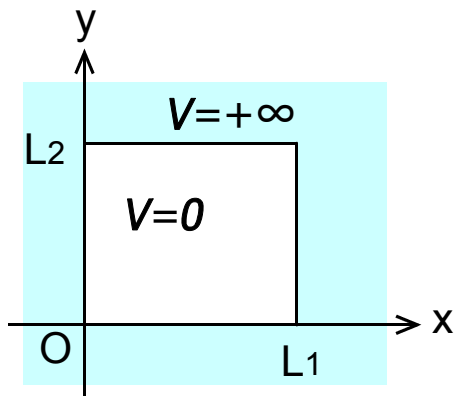
剛体回転子の例

回転は重心を中心として起こるので、上の運動は、質量 μ (換算質量) の粒子が原点を中心にして回転している運動と同じように取り扱うことができます。



3次元空間内での剛体回転子の運動は、水素原子を扱う際に出てきます。(水素原子は、核の回りを電子がぐるぐる回っている系ですから。)しかし3次元の場合は2次元の場合よりもはるかに複雑になるので、3章で水素原子を扱うときも結果だけですませていただきました。m()m

[1-5] 二次元井戸型ポテンシャル (1)



図のような2次元井戸型ポテンシャル

$$V = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L_1, 0 \leq y \leq L_2) \\ +\infty & (\text{上以外の範囲}) \end{cases}$$

を考え、

系の波動関数を $\psi(x, y)$ 、

エネルギーを E

とする。このとき次の問に答えよ。

ただし、定数などは適当に導入してください。

(1) シュレーディンガー方程式を書け。

(2) $\psi(x, y) = X(x)Y(y)$ とすると、(1) の式を2つの方程式に分けることができ、

$E = E_x + E_y$ と書ける。このことを確かめよ。

- (3) $\psi(x, y)$ と E を求めよ。ただし、1次元の井戸型ポテンシャルの結果を利用して良い。
- (4) $L_1 = L_2 (= L)$ のとき、一つのエネルギーに対応する波動関数がいくつか現れる。この現象を何というか。

[的中] (「前日特集」に掲載した自作問題)

【解答】

$$(1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + 0 \right) \psi(x, y) = E \psi(x, y) \quad \Leftrightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y) = E \psi(x, y)$$

(2) シュレーディンガー方程式に $\psi(x, y) = X(x)Y(y)$ を代入すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) X(x)Y(y) = EX(x)Y(y) \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\text{となるが、} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (X(x)Y(y)) = Y(y) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} (X(x)Y(y)) = X(x) \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2}$$

なので、

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \right) &= EXY \\ \Leftrightarrow Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} &= -\frac{2m}{\hbar^2} EXY \quad \dots \textcircled{2} \end{aligned}$$

となる。ここで、両辺を XY で割ると、②式は

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E \quad \dots \textcircled{3}$$

となる。ここで③式をよく見ると、左辺の第1項、第2項はそれぞれ x , y だけの関数になっており、それらの和は一定値となっていることがわかる。そこで

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_x \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_y \quad \dots \textcircled{4}$$

とおくことで、③2つの方程式に分けることができる。

(確認終)

※ ∂ が d になったのは解きやすくなった証です。

(3)

④式はそれぞれ

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_x X \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_y Y$$

と同値であり、1次元の井戸型ポテンシャルの結果より、これらの解と、対応するエネルギー

は

$$X = \sqrt{\frac{2}{L_1}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1} \quad Y = \sqrt{\frac{2}{L_2}} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2}$$

$$E_x = \frac{1}{2m} \left(\frac{n_1 \pi \hbar}{L_1} \right)^2 \quad E_y = \frac{1}{2m} \left(\frac{n_2 \pi \hbar}{L_2} \right)^2$$

である。

従って、系全体の波動関数とエネルギーは

$$\psi(x, y) = XY = \frac{2}{\sqrt{L_1 L_2}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2}$$

$$E = E_x + E_y = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right)$$

と求まる。

(4) 縮退

[コメント]

$L_1 = L_2 (= L)$ では $\psi_{n_1, n_2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L}$ 、 $E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m} \cdot \frac{n_1^2 + n_2^2}{L^2}$ となりますが、

たとえば $E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m} \cdot \frac{5}{L^2}$ に対応する波動関数には

$$\psi_{1,2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{2\pi y}{L} \quad \text{と} \quad \psi_{2,1}(x, y) = \frac{2}{L} \sin \frac{2\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L}$$

の2つがあります。これは正方形の対称性によるものです。

[1-6] エルミート演算子

演算子 \hat{A} が任意の2つの関数 f_1 と f_2 に対して

$$\int f_1^* \hat{A} f_2 d\tau = \int f_2 \hat{A}^* f_1^* d\tau$$

であるとき、演算子 \hat{A} をエルミート演算子という。このことをふまえてつぎの問に答えよ。

- (1) 座標演算子 x がエルミート演算子であることを示せ。
- (2) 運動量演算子 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ がエルミート演算子であることを示せ。
- (3) エルミート演算子の固有値は実数となることを示せ。
- (4) エルミート演算子の異なる固有値に対応する固有関数は互いに直交することを示せ。

【コメント】

構造化学の試験では出題されないと思いますが、本文で証明を省略してしまいましたし、むしろ量子論で役に立つかもしれないので掲載します。

【解答】

(1) x は実数であるから、 $\hat{A} = x$ とすると、

$$\int f_1^* \hat{A} f_2 dx = \int f_1^* x f_2 dx = \int f_2 x f_1^* dx = \int f_2 x^* f_1^* dx = \int f_2 \hat{A} f_1^* dx$$

よって 座標演算子 x はエルミート演算子である。

(2)

$$\int f_1^* \hat{p} f_2 dx = \int f_2 \hat{p}^* f_1^* dx \text{ を示せばよい。}$$

この式の左辺を計算すると、

$$\begin{aligned} \int f_1^* \hat{p} f_2 dx &= \int f_1^* (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) f_2 dx \\ &= -i\hbar \int f_1^* \frac{\partial f_2}{\partial x} dx \\ &= -i\hbar \left[f_1^* f_2 \right]_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar \int \frac{\partial f_1^*}{\partial x} f_2 dx \quad (\leftarrow \text{部分積分}) \\ &= 0 + i\hbar \int \frac{\partial f_1^*}{\partial x} f_2 dx \end{aligned}$$

(\because 波動関数の性質より $f_1(\pm\infty) = f_2(\pm\infty) = 0$)

$$\begin{aligned} &= \int f_2 \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) f_1^* dx \\ &= \int f_2 \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^* f_1^* dx \\ &= \int f_2 \hat{p}^* f_1^* dx \end{aligned}$$

よって $\int f_1^* \hat{p} f_2 dx = \int f_2 \hat{p}^* f_1^* dx$ が成り立つので、運動量演算子 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ はエルミート演算子である。

(3)

\hat{A} をエルミート演算子とし、関数 f に \hat{A} を作用させたときの固有値を A とする。

固有方程式は

$$\hat{A}f = Af$$

であるから、この両辺に左から f^* をかけて全区間にわたり積分すると、

$$\begin{aligned} \int f^* \hat{A}f d\tau &= \int f^* Af d\tau \\ \Leftrightarrow \int f^* \hat{A}f d\tau &= A \int f^* f d\tau \end{aligned} \quad \dots \textcircled{1}$$

一方①より

$$\hat{A}^* f^* = A^* f^*$$

も成り立ち、この両辺に左から f をかけて全区間にわたり積分すると

$$\int f \hat{A}^* f^* d\tau = A^* \int f f^* d\tau \quad \dots \textcircled{2}$$

を得る。ここで \hat{A} はエルミート演算子だから、

$$\int f^* \hat{A}f d\tau = \int f \hat{A}^* f^* d\tau$$

が成り立ち、これと①②をあわせると

$$\begin{aligned} A \int f^* f d\tau &= A^* \int f^* f d\tau \\ \Leftrightarrow A &= A^* \end{aligned}$$

が導き出される。

よってエルミート演算子の固有値は実数となる。

(4)

f_1, f_2 に \hat{A} を作用させたときの固有値をそれぞれ A_1, A_2 とする。

(ただし問題文中の仮定より $A_1 \neq A_2$ である。)

さて、固有方程式は

$$\begin{cases} \hat{A}f_1 = A_1 f_1 \\ \hat{A}f_2 = A_2 f_2 \end{cases}$$

であり、上の式の複素共役をとると2式は

$$\begin{cases} \hat{A}^* f_1^* = A_1^* f_1^* & \dots \textcircled{1} \\ \hat{A}f_2 = A_2 f_2 & \dots \textcircled{2} \end{cases}$$

となる。ここで①に f_2 、②に f_1^* を左からかけて両者の差をとると

$$f_2 \hat{A}^* f_1^* - f_1^* \hat{A} f_2 = (A_1^* - A_2) f_1^* f_2$$

となり、これを積分すると

$$\int (f_2 \hat{A}^* f_1^* - f_1^* \hat{A} f_2) d\tau = (A_1^* - A_2) \int f_1^* f_2 d\tau \quad \dots \textcircled{3}$$

を得る。ここで \hat{A} はエルミート演算子であるから、

$$\int f_1^* \hat{A} f_2 d\tau = \int f_2 \hat{A} f_1^* d\tau \quad \dots ④$$

であり、また、エルミート演算子の固有値は実数であることから

$$A_1^* = A_1 \quad \dots ⑤$$

である。③④⑤を合わせると

$$0 = (A_1 - A_2) \int f_1^* f_2 d\tau$$

となるが、 $A_1 \neq A_2$ であつたから

$$\int f_1^* f_2 d\tau = 0$$

がいえろ。

よってエルミート演算子の異なる固有値に対応する固有関数は互いに直交する。

[1-7] 期待値と不確定性原理

量子力学において波動関数 ψ で表される状態での物理量 A の期待値 $\langle A \rangle$ は

$$\int \psi^* A \psi d\tau$$

で計算される。

また、物理量 A の不確定性 ΔA を、 A の分散として定義する。すなわち

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

とする。

このとき、長さ L の1次元の井戸型ポテンシャル中を運動している粒子について以下の問に答えよ。

ただし粒子は最もエネルギーの低い状態にあり、その波動関数は

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (0 \leq x \leq L)$$

で表されているとする。

必要があれば以下の公式を用いてよい。

$$\int x \sin x dx = \sin x - x \cos x \quad \int x \cos x dx = \cos x + x \sin x$$

- (1) 粒子の位置と運動量の期待値 $\langle x \rangle$ と $\langle p \rangle$ を求めよ。
- (2) 粒子の位置の2乗の期待値 $\langle x^2 \rangle$ と、運動量の2乗の期待値 $\langle p^2 \rangle$ を求めよ。
- (3) (1)と(2)の結果より、 Δx と Δp を求めよ。
- (4) $\Delta x \Delta p$ を求め、それが $\hbar/2$ よりも大きいことを確かめよ。
- (5) 量子力学では、粒子の位置と運動量を同時に正確に決定することができない。こ

れを何と呼ぶか。

【解答】

$$\begin{aligned}
 (1) \langle x \rangle &= \int_0^L \psi_n^* x \psi_n dx = \int_0^L \frac{2}{L} x \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx \\
 &= \frac{2}{L} \int_0^L x \cdot \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) dx \\
 &= \frac{1}{L} \int_0^L x \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) dx \\
 &= \frac{1}{L} \int_0^L x dx - \int_0^L \cos \frac{2n\pi x}{L} dx \\
 &= \frac{1}{L} \left[\frac{x^2}{2} \right]_0^L - \left[\frac{L}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{L} \right]_0^L \\
 &= \frac{1}{L} \cdot \frac{L^2}{2} - \frac{1}{2n\pi} (\sin 2n\pi - \sin 0) \\
 &= \frac{L}{2} - \frac{1}{2n\pi} (0 - 0) \\
 &= \frac{L}{2}
 \end{aligned}$$

※井戸の真ん中ですね。

...(答)

同様に、

$$\begin{aligned}
 \langle p \rangle &= \int_0^L \psi_n^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_n dx = -i\hbar \int_0^L \frac{2}{L} \cdot \frac{n\pi}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx \\
 &= -\frac{n\pi\hbar i}{L^2} \int_0^L 2 \sin \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx \\
 &= -\frac{n\pi\hbar i}{L^2} \int_0^L \sin \frac{2n\pi x}{L} dx \\
 &= -\frac{n\pi\hbar i}{L^2} \left[-\frac{L}{2n\pi} \cos \frac{2n\pi x}{L} \right]_0^L \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

...(答)

※ $\langle p \rangle = 0$ となったのは、右方向の運動量と左方向の運動量が打ち消しあったからです。

$$\begin{aligned}
 (2) \langle x^2 \rangle &= \int_0^L \psi_n^* x^2 \psi_n dx = \int_0^L \frac{2}{L} x^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx \\
 &= \frac{2}{L} \int_0^L x^2 \cdot \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) dx \\
 &= \frac{1}{L} \int_0^L x^2 dx - \frac{1}{L} \int_0^L x^2 \cos \frac{2n\pi x}{L} dx \\
 &= \frac{1}{L} \left[\frac{x^3}{3} \right]_0^L - \frac{1}{L} \left\{ \left[x^2 \cdot \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{L} \right]_0^L - \int_0^L 2x \cdot \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{L} dx \right\} \\
 &= \frac{1}{L} \cdot \frac{L^3}{3} - \frac{1}{L} \left(L^2 \cdot \frac{L}{2n\pi} \sin 2n\pi - 0 \right) \\
 &\quad + \frac{2}{L} \left[-x \cdot \left(\frac{L}{2n\pi} \right)^2 \cos \frac{2n\pi x}{L} \right]_0^L + \frac{2}{L} \int_0^L \left(\frac{L}{2n\pi} \right)^2 \cos \frac{2n\pi x}{L} dx \\
 &= \frac{L^2}{3} - \frac{1}{L} (0 - 0) + \frac{2}{L} \left(-L \left(\frac{L}{2n\pi} \right)^2 \cos 2n\pi + 0 \right) + \frac{2}{L} \int_0^L \left(\frac{L}{2n\pi} \right)^2 \cos \frac{2n\pi x}{L} dx \\
 &= \frac{L^2}{3} + \frac{2}{L} \left(-L \left(\frac{L}{2n\pi} \right)^2 + 0 \right) + \frac{2}{L} \left[\left(\frac{L}{2n\pi} \right)^3 \sin \frac{2n\pi x}{L} \right]_0^L \\
 &= \frac{L^2}{3} - 2 \left(\frac{L}{2n\pi} \right)^2 + \frac{2}{L} \left(\frac{L}{2n\pi} \right)^3 (0 - 0) \\
 &= \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2n^2 \pi^2} \quad \dots(\text{答})
 \end{aligned}$$

$\langle p^2 \rangle$ について:

E, p の観測値(すなわち期待値) $\langle E \rangle, \langle p \rangle$ の間には

$$\langle E \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m}$$

の関係が成り立つから、

$$\langle p^2 \rangle = 2m \langle E \rangle = 2m \cdot \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2 = \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2 \quad \dots(\text{答})$$

(3)

$$\begin{aligned}\Delta x &= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2n^2\pi^2} - \left(\frac{L}{2}\right)^2} = L\sqrt{\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2}} \\ &= \frac{L}{2n\pi} \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{3} - 2} \quad \dots(\text{答})\end{aligned}$$

$$\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \sqrt{\left(\frac{n\pi\hbar}{L}\right)^2 - 0^2} = \frac{n\pi\hbar}{L} \quad \dots(\text{答})$$

(4)

$$\Delta x \Delta p = \frac{L}{2n\pi} \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{3} - 2} \cdot \frac{n\pi\hbar}{L} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{n^2\pi^2}{3} - 2} \quad \dots(\text{答})$$

$n=1$ のときに $\Delta x \Delta p$ は最小になる。従って、 $\Delta x \Delta p$ の最小値は

$$\begin{aligned}(\Delta x \Delta p)_{\min} &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\pi^2}{3} - 2} \approx \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{3.14^2}{3} - 2} \\ &\approx \frac{\hbar}{2} \sqrt{2.865 - 2} \approx \frac{1.366}{2} \hbar = 0.683\hbar > \frac{\hbar}{2}\end{aligned}$$

よって $\Delta x \Delta p > \frac{\hbar}{2}$ である。

(5) 不確定性原理

第2章 調和振動子

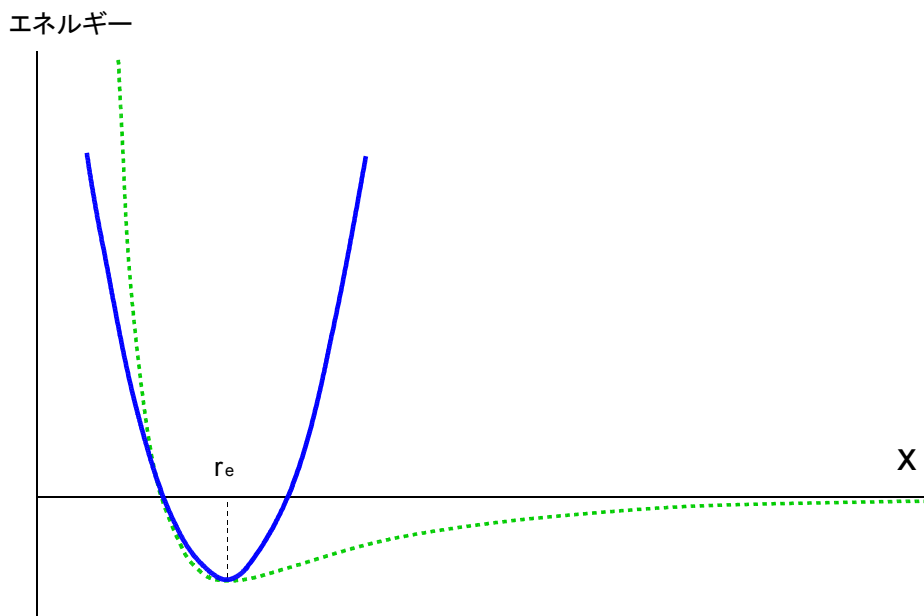
構造化学の試験にはあまり出ないと思いますが、やっておくと何かと役に立つので、一応やっておきます。

・分子の振動

分子は様々な運動をしています。例をあげろと言われるとまず直進運動が思い浮かぶことでしょう。まあ、分子が他の分子と衝突せずに直進し続けることはまずあり得ないのですが、直進運動の「速さ」は、主に温度に影響を与えます。

他にも何か例をあげろといわれると、回転運動が思い浮かぶかもしれません。第1章でも出てきましたね。これは直進運動とは違い、分子内での運動です。従って、量子力学的に取り扱う必要があり、またうまく利用することで、分子の性質(この場合は原子間の距離)を調べることができます。

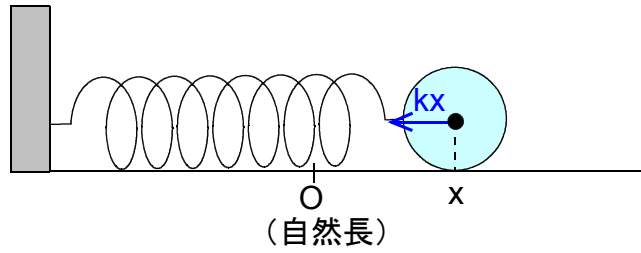
しかし、分子の運動にはもう一つあります。それがこの章で取り扱う「振動」です。実は、二原子分子(二つの原子が結合してできている分子)において、原子間の距離が x のときに生じるポテンシャルは、下の図の点線のようにになっています。(詳しくは5章で扱います。)結構複雑です。しかし、この点線の下に凸の部分は、何となく放物線に似ています。(少々強引ですが・・・)



放物線は、バネの伸びに対応するポテンシャルを表します。従って、もしポテンシャルを放物線と見なすことができれば、2つの原子の振動を、バネ振動として扱うことができるようになります。そして、もし k (バネ定数、力の定数)がわかれば、バネの固さ、すなわち、原子間の結合の固さがわかるというわけです。

・調和振動子

物理学では、いわゆるバネ運動をしている系のことを調和振動子(harmonic oscillator)と
いいます。



話を1次元に限定すると、古典物理学では、この系の方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$

で、一般解は

$$x = a \cos(\omega t - \delta)$$

でした。(ただし $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ であり、 δ は初期条件による位相差。)

また、振動子のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2} k a^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 a^2$$

でした。

では、これを量子力学的に扱うとどうなるのでしょうか。問題を解きながら探ってみることに
しましょう。

[2-1] 1次元調和振動子

1次元の調和振動子の量子力学的扱いについて、次の問に答えよ。

(1) シュレーディンガー方程式を求めよ。

(2) (1)で得られた式を、 $\beta = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$ 、 $\varepsilon = \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} E$ を用いて書き換えよ。

(3) $y = \sqrt{\beta} x$ として、(2)で得られた式を書き換えよ。

(4) $\psi = e^{-y^2/2} H(y)$ なる $H(y)$ を導入すると(3)はどうなるか？

(5) $H(y) = \sum a_i y^i$ とおくことにより $H(y)$ を求めよ。

(6) この系のエネルギーの値を求めよ。

(7) (6)で得られたエネルギーの特徴を、井戸型ポテンシャルの場合と比べながら2つ述べよ。

【解答・解説】

(1)

ポテンシャルエネルギーは $\frac{1}{2}kx^2$ なので、シュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\psi = E\psi \quad \dots (\text{答})$$

(2)

(1)の結果を変形すると

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\psi = 0$$

この式の両辺に $\frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}}$ をかけると

$$\frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} E - \frac{\sqrt{km}}{\hbar} x^2\right)\psi = 0$$

これに $\beta = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$ 、 $\varepsilon = \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} E$ を用いると

$$\frac{1}{\beta} \frac{d^2\psi}{dx^2} + (\varepsilon - \beta x^2)\psi = 0 \quad \dots \textcircled{1}$$

を得る。

(3)

$y = \sqrt{\beta}x$ とすると、

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{d\psi}{dy} \cdot \frac{dy}{dx} = \sqrt{\beta} \frac{d\psi}{dy}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d}{dy} \left(\sqrt{\beta} \frac{d\psi}{dy} \right) \cdot \frac{dy}{dx} = \beta \frac{d^2\psi}{dy^2}$$

従って①は

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} + (\varepsilon - y^2)\psi = 0 \quad \dots \textcircled{2}$$

となる。

(4)

ここでさらに $\psi = e^{-y^2/2} H(y)$ なる $H(y)$ を導入して、②に代入すると、

$$e^{-y^2/2} \left(H(y) + y^2 H(y) - 2y \frac{dH}{dy} + \frac{d^2 H}{dy^2} \right) + (\varepsilon - y^2) H(y) e^{-y^2/2} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{d^2 H}{dy^2} - 2y \frac{dH}{dy} + (\varepsilon - 1) H(y) = 0 \quad \dots \textcircled{3}$$

を得る。

これはエルミートの微分方程式というもので、級数によって解くことができます。

(5)

$$H(y) = \sum a_i y^i = a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + \dots$$

とおくと、

$$\frac{dH}{dy} = a_1 + 2a_2 y + 3a_3 y^2 + \dots = \sum i a_i y^{i-1}$$

$$\frac{d^2 H}{dy^2} = 2a_2 + 6a_3 y + \dots = \sum i(i-1) a_i y^{i-2}$$

となるので、これを③式に代入すると、

$$\begin{aligned} & 1 \cdot 2a_2 & + 2 \cdot 3a_3 y & + 3 \cdot 4a_4 y^2 & + \dots \\ & & - 2 \cdot 1a_1 y & - 2 \cdot 2a_2 y^2 & + \dots \\ & + (\varepsilon - 1)a_0 & + (\varepsilon - 1)a_1 y & + (\varepsilon - 1)a_2 y^2 & + \dots & = 0 \end{aligned}$$

この式がいかなる場合にも成立するから、

$$\begin{aligned} 1 \cdot 2a_2 + (\varepsilon - 1)a_0 &= 0 \\ 2 \cdot 3a_3 + (\varepsilon - 1 - 2 \cdot 1)a_1 &= 0 \\ 3 \cdot 4a_4 + (\varepsilon - 1 - 2 \cdot 2)a_2 &= 0 \\ &\dots \dots \dots \\ (n+1)(n+2)a_{n+2} + (\varepsilon - 1 - 2n)a_n &= 0 \end{aligned}$$

従って、

$$a_{n+2} = -\frac{\varepsilon - 2n - 1}{(n+1)(n+2)} a_n$$

という関係が成立する。これを $H(y) = \sum a_i y^i$ に代入すると、

$$H(y) = a_0 \left(1 - \frac{\varepsilon - 1}{2!} y^2 + \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon - 5)}{4!} y^4 - \dots \right)$$

$$+ a_1 \left(y - \frac{\varepsilon - 3}{3!} y^3 + \frac{(\varepsilon - 3)(\varepsilon - 7)}{5!} y^5 + \dots \right) \quad \dots (\text{答})$$

となる。

ここで、 ψ は有限であるから、 $H(y)$ は発散してはならない。それには

$$\varepsilon = 1, 3, 5, 7, \dots = 2n + 1 \quad (n \text{ は } 0 \text{ 以上の整数})$$

とすればよい。

(6)

$\varepsilon = \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} E$ であったから、これと $\varepsilon = 2n + 1$ を連立させると、

$$\frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} E = 2n + 1 \quad \Leftrightarrow \quad E = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} (2n + 1)$$

$$\therefore E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \dots (\text{答})$$

である。

(7)

①井戸型ポテンシャルの場合、エネルギー準位の間隔は $\frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar^2}{L} \right) (2n - 1)$ であり、 n に

よって変化したが、調和振動子の場合は一一定である。

② $n = 0$ のとき、井戸型ポテンシャルのエネルギーは 0 であるが、調和振動子では $\frac{1}{2} \hbar \omega$ で

あり、 0 ではない。(このエネルギーのことをゼロ点エネルギーといい、不確定性原理に起源を持つ。)

【コメント】

とまあ、こんな感じです。めんどくさいです。

なお、2階の微分方程式は、ある特定の形のものしか解けません。(2)と(3)で行った置き換えは、問題の方程式をエルミートの微分方程式に帰着させるための操作だったのです。(この置き換え方に特定のルールはありません。)

ところで、 $H(y)$ はエルミートの多項式(Hermite Polynomial)と呼ばれるもので、 $\varepsilon = 2n - 1$ に対するものを $H_n(y)$ と書くと、

$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

$$H_5(y) = 32y^5 - 160y^3 + 120y$$

となります。

[2-2] 演算子法

前問と同じ問題を、演算子法で解いてみましょう。

前問の(3)において、解くべき方程式は

$$\left(y^2 - \frac{d^2}{dy^2}\right)\psi = \varepsilon\psi$$

と変形された。ここで

$$\hat{H} = y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \quad \hat{a} = y + \frac{d}{dy} \quad \hat{a}^\dagger = y - \frac{d}{dy}$$

とおくとき、次の問に答えなさい。(\hat{a}^\dagger は “ a ダガー ” と読みます。)

- (1) $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ と $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ を、 \hat{H} を用いて表せ。
- (2) ψ が ε に対応する固有関数のとき、 $\hat{a}^{\dagger n}\psi$ および $\hat{a}^n\psi$ はどんな固有値に対応する固有関数か。また、 n に制限はあるか。ただし、 n は正の整数とする。
- (3) E の取り得る値を求めよ。
- (4) n 番目の励起状態に対応する波動関数を ψ_n と書くとき、 ψ_0 、 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 を求めよ。ただし、規格化定数は考えなくてよい。
- (5) 波動関数の概形を描け。
- (6) $|\psi_n|^2$ ($n = 0, 1, 2, 3$) の概形を描け。

【解答】

$$\begin{aligned} (1) \hat{a}\hat{a}^\dagger\psi &= \left(y + \frac{d}{dy}\right)\left(y - \frac{d}{dy}\right)\psi = y^2\psi - y\frac{d\psi}{dy} + \frac{d}{dy}(y\psi) - \frac{d^2\psi}{dy^2} \\ &= y^2\psi - y\frac{d\psi}{dy} + \psi + \frac{d\psi}{dy} - \frac{d^2\psi}{dy^2} = y^2\psi + \psi - \frac{d^2\psi}{dy^2} = \left(y^2 - \frac{d^2}{dy^2} + 1\right)\psi \end{aligned}$$

$$= (\hat{H} + 1)\psi$$

よって $\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{H} + 1$ …(答)

同様に $\hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{H} - 1$ …(答)

(2) ε は E (調和振動子のエネルギー) に比例する量なので、負になることはない。 n が満たすべき条件は、 ε が負にならないことである。

$\hat{a}^{\dagger n}$ について:

$\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{H} + 1$ より $\hat{a}\hat{a}^\dagger\psi = (\hat{H} + 1)\psi$ であり、これに $\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$ を用いると、

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger\psi = (\varepsilon + 1)\psi$$

となる。この両辺に左から \hat{a}^\dagger をかけると、

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\psi = (\varepsilon + 1)\hat{a}^\dagger\psi$$

$$\Leftrightarrow (\hat{H} - 1)\hat{a}^\dagger\psi = (\varepsilon + 1)\hat{a}^\dagger\psi \quad (\because \hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{H} - 1)$$

$$\Leftrightarrow \hat{H}\hat{a}^\dagger\psi = (\varepsilon + 2)\hat{a}^\dagger\psi$$

となる。

よって、 $\hat{a}^\dagger\psi$ を一つの固有関数と見なすことができ、

ψ に対応する固有値が ε のとき、 $\hat{a}^\dagger\psi$ に対応する固有値は $\varepsilon + 2$ である

といえる。同じ操作を何度も繰り返せば、 $\hat{a}^{\dagger n}\psi$ に対応する固有値は $\varepsilon + 2n$ だとわかる。

この場合、固有値が負になることはないので、 n に制限はない。

$\hat{a}^n\psi$ についても同様である:

$\hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{H} - 1$ より $\hat{a}^\dagger\hat{a}\psi = (\hat{H} - 1)\psi$ であり、これに $\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$ を用いると、

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}\psi = (\varepsilon - 1)\psi$$

となる。この両辺に左から \hat{a} をかけると、

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\psi = (\varepsilon - 1)\hat{a}\psi$$

$$\Leftrightarrow (\hat{H} + 1)\hat{a}\psi = (\varepsilon - 1)\hat{a}\psi \quad (\because \hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{H} + 1)$$

$$\Leftrightarrow \hat{H}\hat{a}\psi = (\varepsilon - 2)\hat{a}\psi$$

となる。

よって、 $\hat{a}\psi$ を一つの固有関数と見なすことができ、

ψ に対応する固有値が ε のとき、 $\hat{a}\psi$ に対応する固有値は $\varepsilon - 2$ である

といえる。同じ操作を何度も繰り返せば、 $\hat{a}^n \psi$ に対応する固有値は $\varepsilon - 2n$ だとわかる。

ただし、こちらには n に制限がある。固有値 $\varepsilon - 2n$ は負になってはならない。この条件を最も自然に作り出すには、固有値が最も 0 に近い固有関数 ψ_0 において、 $\hat{a}\psi_0 = 0$ が満たされるようにすればよい。というのも、 $\hat{a}\psi_0 = 0$ の両辺に何度 \hat{a} をかけても、固有値は 0 のままだからである。(これ以外の場合はいまきません。たとえば $\hat{a}\psi = 0.1\psi$ のように、右辺が「残って」しまうと、固有値はいくらでも小さくなり続けてしまうからです。)

(3) (2) より、 $\hat{a}\psi_0 = 0$ です。このときの固有値 ε_0 を求めると、

$$\hat{a}\psi_0 = 0 \text{ の両辺に } \hat{a}^\dagger \text{ をかけて } \hat{a}^\dagger \hat{a}\psi_0 = 0. \text{ これに } \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{H} - 1 \text{ を用いると}$$

$$(\hat{H} - 1)\psi_0 = 0 \Leftrightarrow \hat{H}\psi_0 = 1 \cdot \psi_0 \quad \text{よって } \varepsilon_0 = 1$$

従って、 ψ_0 を基準に考えると、 $\varepsilon - 2n = 1$ の関係が満たされる。(ただし n は正の整数)。これより

$$\varepsilon = 2n + 1$$

ここで、 $\varepsilon = \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} E = \frac{2}{\hbar\omega} E$ であったから、

$$\frac{2}{\hbar\omega} E = 2n + 1$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{\hbar\omega}{2} (2n + 1) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \dots (\text{答})$$

と求まる。

(4) ψ_0 (基底状態) の波動関数は $\hat{a}\psi_0 = 0$ すなわち $\left(y + \frac{d}{dy}\right)\psi_0 = 0$ を解くことで求められる。

$$\left(y + \frac{d}{dy}\right)\psi_0 = 0 \text{ を変形すると } \frac{d\psi_0}{dy} = -y\psi_0 \quad \text{この両辺を } \psi_0 \text{ で割ると}$$

$$\frac{1}{\psi_0} \frac{d\psi_0}{dy} = -y$$

両辺を積分すると

$$\log |\psi_0| = -\frac{y^2}{2} + c_1 \quad (c_1 \text{ は積分定数})$$

従って

$$\psi_0 = \pm e^{-\frac{y^2}{2} + c_1} = C e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (\pm e^{c_1} = C \text{とした})$$

出題条件より、規格化定数は考えなくてよいから、 $C = 1$ とおくと、求める ψ_0 は

$$\psi_0 = e^{-\frac{y^2}{2}} \quad \dots(\text{答})$$

である。

ψ_1 は $\hat{a}^\dagger \psi_0$ を計算することで求められる。さっき求めた ψ_0 を用いると、

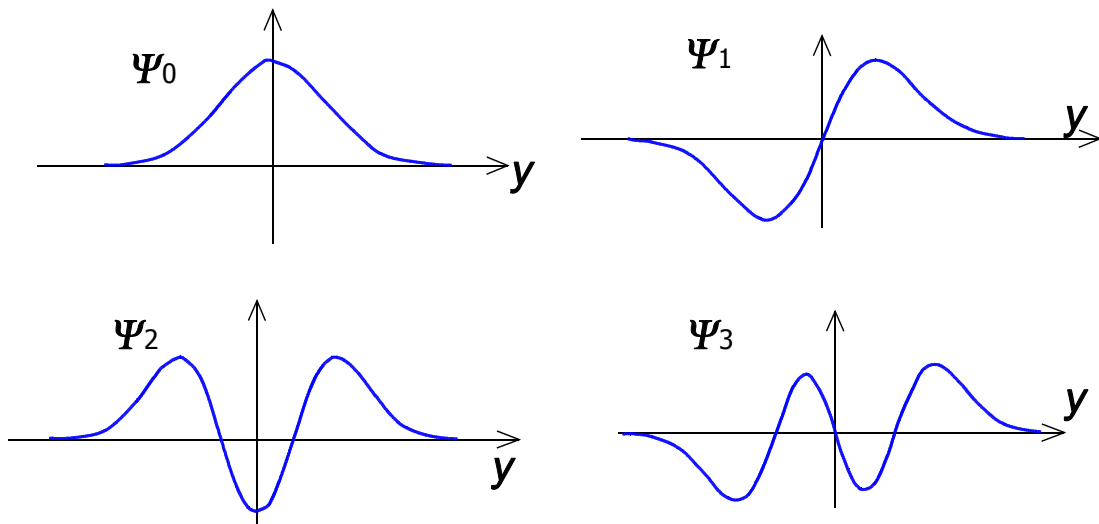
$$\psi_1 = \hat{a}^\dagger \psi_0 = \left(y - \frac{d}{dy} \right) \left(e^{-\frac{y^2}{2}} \right) = (y + y) e^{-\frac{y^2}{2}} = 2y e^{-\frac{y^2}{2}} \quad \dots(\text{答})$$

同様にして、

$$\psi_2 = \hat{a}^\dagger \psi_1 = \left(y - \frac{d}{dy} \right) \left(2y e^{-\frac{y^2}{2}} \right) = (4y^2 - 2) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad \dots(\text{答})$$

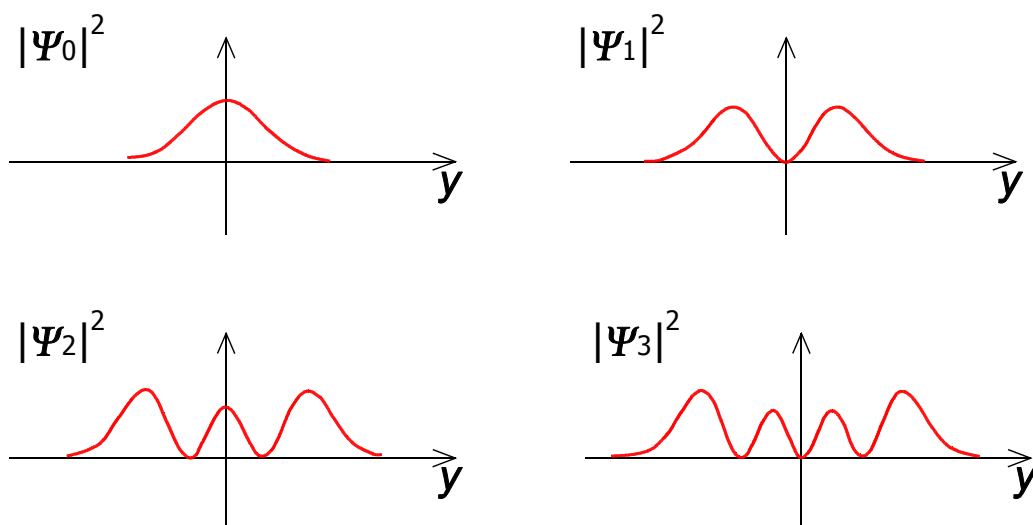
$$\psi_3 = \hat{a}^\dagger \psi_2 = \left(y - \frac{d}{dy} \right) \left((4y^2 - 2) e^{-\frac{y^2}{2}} \right) = (8y^3 - 12y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad \dots(\text{答})$$

(5)



※ $y \rightarrow \pm\infty$ で 0 に収束する。偶関数・奇関数の順に繰り返す。節(y 軸との交点)の数は、添え字と同じ。

(6)



粒子が存在する確率は、こんな風に分布しているのですね。

[2-3] 結合の固さ

調和振動子にはいくつものエネルギー準位があるが、その差のエネルギーに相当する波長の光を吸収すると、分子の振動は励起される。この現象は、赤外線吸収として観測される。いま、 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, $^1\text{H}^{81}\text{Br}$, $^1\text{H}^{127}\text{I}$ の赤外吸収を測定したところ、ピークの波数 $\tilde{\nu}$ はそれぞれ 2990 cm^{-1} , 2650 cm^{-1} , 2310 cm^{-1} であった。このとき、HCl, HBr, HI を力の定数 k が大きい順に並べよ。なお、このピークは隣接する準位間の吸収により生じたものとする。

【解答】

第 n 励起状態のエネルギーは $\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ なので、隣接する準位間のエネルギーの差は $\frac{1}{2}\hbar\omega$ である。これが吸収のピークの光のエネルギーと等しい。

ここで、 $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ 、 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ である。また、 ω は別の方法でも表せて、

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{c}{\lambda} = 2\pi c \cdot \frac{1}{\lambda} = 2\pi c \tilde{\nu}$$

従って

$$\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi c \tilde{\nu} \quad \Leftrightarrow k = (2\pi c)^2 \mu \tilde{\nu}^2$$

である。

これに観測値を代入してみよう。(換算質量 μ はどれも 1 に近いので、 $\tilde{\nu}$ だけから予想できて

しまいそうですが、いちおう・・・。）

$$^1\text{H}^{35}\text{Cl} : \quad k = (2\pi c)^2 \frac{35}{36} \cdot 2990^2 = (2\pi c)^2 \cdot 8691763$$

$$^1\text{H}^{81}\text{Br} : \quad k = (2\pi c)^2 \frac{81}{82} \cdot 2650^2 = (2\pi c)^2 \cdot 6936859$$

$$^1\text{H}^{127}\text{I} : \quad k = (2\pi c)^2 \frac{127}{128} \cdot 2310^2 = (2\pi c)^2 \cdot 5294411$$

よって、これを k が大きい順に並べると、

$$\text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$$

となる。

【コメント】

ハロゲン化水素は、ハロゲンの原子番号が大きいほど結合がゆるくなるようですね。HF の場合は水素結合が生じる関係で、ピークが少しずれ、幅も広がってしまいます。(この辺の話は基礎実験でやと思います。) おたのしみに！(^_^)

【補足】

等核二原子分子(同じ原子が 2 つ組み合わさってできた分子)は赤外線を吸収しません。これは、分子の対称性のせいで、原子核間の距離が変わっても、電荷の「重心」が変わらないことによります。

[2-4] 関数からエネルギーを求める

調和振動子の古典的ハミルトニアン H は、 $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2$ と表される。ただし q は

座標、 m は振動子の質量、 k は力の定数である。

(1) このハミルトニアンを量子化せよ。

(2) 固有関数 $\Psi = A\alpha q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2}$ のエネルギーを求めよ。

ただし A は定数、 $\alpha^2 = \frac{m\omega}{\hbar}$ 、 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ である。

【コメント】

ハミルトニアンとそれに対応する波動関数がわかっているときに固有エネルギーを求める問題です。ここで取り上げたわけは、3 章で水素原子の動径波動関数からエネルギーを求める際に、ここでの計算法がヒントになるからです。

ところで、量子力学の基礎となった解析力学では座標を q で表すそうです。これには理由があります。解析力学では一般化・抽象化がキーワードとなっているのですが、その一環として座標も一般化されます。具体的には、座標系にこだわらないようにするということです。そのことをはっきりと意識し、直交座標系への未練を断ち切るために、座標を表す文字として q を用いるのです。

【解答】

$$(1) \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dq} \text{ を代入すると } H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2 \text{ となる。}$$

$$(2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2 \right) \Psi = E\Psi \text{ に } \Psi = A\alpha q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} \text{ を代入して、}$$

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2 \right) (A\alpha q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2}) = E(A\alpha q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2}) \\ \Leftrightarrow & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2 \right) (q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2}) = E(q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2}) \\ \Leftrightarrow & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} (q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2}) + \frac{1}{2}kq^3 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} = E q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} \\ \Leftrightarrow & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dq} (e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} - q \cdot \alpha^2 q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2}) + \frac{1}{2}kq^3 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} = E q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} \\ \Leftrightarrow & -\frac{\hbar^2}{2m} (-\alpha^2 q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} - 2\alpha^2 q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} + \alpha^4 q^3 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2}) + \frac{1}{2}kq^3 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} = E q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} \\ \Leftrightarrow & -\frac{\hbar^2}{2m} (-3\alpha^2 q + \alpha^4 q^3) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} + \frac{1}{2}kq^3 e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} = E q e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 q^2} \\ \Leftrightarrow & -\frac{\hbar^2}{2m} (-3\alpha^2 q + \alpha^4 q^3) + \frac{1}{2}kq^3 = Eq \\ \Leftrightarrow & \left(-\frac{\alpha^4 \hbar^2}{2m} + \frac{1}{2}k \right) q^3 + \left(\frac{3\alpha^2 \hbar^2}{2m} - E \right) q = 0 \end{aligned}$$

これが常に成立するから、

$$\begin{cases} -\frac{\alpha^4 \hbar^2}{2m} + \frac{1}{2}k = 0 \\ \frac{3\alpha^2 \hbar^2}{2m} - E = 0 \end{cases}$$

である。よって、

$$E = \frac{3\alpha^2 \hbar^2}{2m} = \frac{3\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar}$$

$$= \frac{3}{2} \hbar \omega \quad \dots (\text{答})$$

である。

【コメント】

調和振動子のエネルギー $E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$ において、 $n=1$ としたときの値になっていますね。

[2-5] 2次元調和振動子

質量 m の粒子が xy 平面内で原点からの距離 r に比例した力 $\vec{F} = -k\vec{r}$ を受けながら振動運動している。このような2次元の調和振動子に対する Schrödinger 方程式は、1次元の調和振動子の解を用いて解くことができる。以下にその固有値と固有関数を示す。

$$E_{n_x, n_y} = (n_x + n_y + 1) \hbar \omega$$

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = H_{n_x}(\sqrt{\alpha}x) H_{n_y}(\sqrt{\alpha}y) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} e^{-\frac{\alpha y^2}{2}}$$

$$n_x = 0, 1, 2, \dots \quad n_y = 0, 1, 2, \dots \quad \omega = \sqrt{k/m} \quad \alpha = m\omega/\hbar$$

ここで、 $H_{n_x}(\sqrt{\alpha}x)$ および $H_{n_y}(\sqrt{\alpha}y)$ は

$$H_0(\xi) = 1 \quad H_1(\xi) = 2\xi \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2 \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

で与えられる。以下の問に答えよ。

- (1) この系の Schrödinger 方程式を、座標 (x, y) をあらわに含む形で記せ。
- (2) (1) で得た方程式を変数分離せよ。
- (3) エネルギー準位を低い方から5つ求め、それぞれについて縮重度を求めよ。

【コメント】

- (1) ψ は x と y 両方の関数なので、 d ではなく ∂ を使います。
- (3) 1次元ではあり得ませんでした、2次元以上だとエネルギーは同じなのに波動関数が違うということが起こります。これを縮退(あるいは縮重)(degenerate)といいます。

なお、問題に与えられているエネルギーの $E_{n_x, n_y} = (n_x + n_y + 1) \hbar \omega$ は

$$E_{n_x} + E_{n_y} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

を計算したものです。

【解答】

(1)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \frac{1}{2}k(x^2 + y^2)\right]\psi = E\psi \quad \dots(\text{答})$$

あるいは

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\psi + \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}ky^2\right)\psi = E\psi \quad \dots(\text{答})$$

(2)

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\psi = E_{n_x}\psi \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}ky^2\right)\psi = E_{n_y}\psi \end{cases}$$

(3)

エネルギー準位	縮重度
$E_{0,0} = \hbar\omega$	1
$E_{1,0} = E_{0,1} = 2\hbar\omega$	2
$E_{2,0} = E_{1,1} = E_{0,2} = 3\hbar\omega$	3
$E_{3,0} = E_{2,1} = E_{1,2} = E_{0,3} = 4\hbar\omega$	4
$E_{4,0} = E_{3,1} = E_{2,2} = E_{1,3} = E_{0,4} = 5\hbar\omega$	5

第3章 水素原子

さて、いよいよ水素原子の話にうつりましょう。もちろん、3次元空間での話になります。

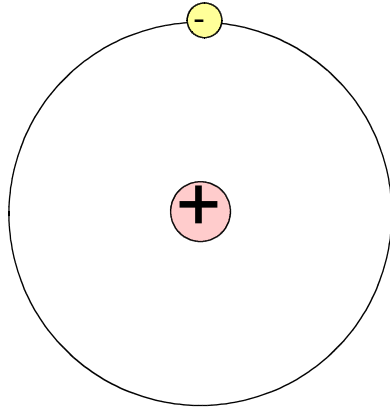


図3-1
水素原子

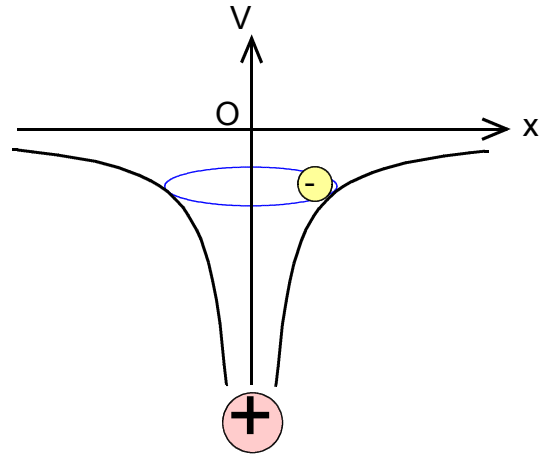


図3-2
クーロン力のポテンシャルエネルギー

・水素原子のシュレーディンガー方程式

水素原子の核と電子の関係は上の図3-1のようになっており、このときのクーロン力によるポテンシャルエネルギーは図3-2のようになっています。従って、シュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = E\Psi \quad \dots \textcircled{1}$$

です。(∇^2 は $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ をまとめたもので、ラプラシアンといいます。)

で、この方程式を解くことになるわけですが、方程式の中に中心からの距離 r が含まれています。そこで、方程式をデカルト座標で解くか、それとも極座標で解くかのどちらかを選ばなければならないのですが、ここでは極座標を選ぶことにします。(水素原子内でのポテンシャルエネルギーは球対称なので、波動関数も球対称になっていると予想できますからね。まあ、あくまで予想ですが…。)

そんなわけで①を極座標表示にすると

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

となります。(ラプラシアンの変形については、付録をご覧ください)

で、これを解けというわけです。とりあえずこの方程式は変数分離できるのではないかと予想

して、 $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ を代入します。すると、

$$\frac{\partial RY}{\partial r} = Y \frac{\partial R}{\partial r} \quad \frac{\partial RY}{\partial \theta} = R \frac{\partial Y}{\partial \theta} \quad \frac{\partial RY}{\partial \phi} = R \frac{\partial Y}{\partial \phi}$$

の関係がありますから、式は

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

となります。さらに両辺に $-\frac{2mr^2}{\hbar^2}$ をかけ、おまけに RY で割ってやると、

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

すなわち

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = 0 \quad \dots \textcircled{2}$$

となります。

この式をよく見ると、 r だけに関する部分と、 θ および ϕ だけに関する部分に分かれていることがわかります。予想通り、うまく変数分離できたのです。

そこで、②を次のように分解してみましょう。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = l(l+1) \quad \dots \textcircled{3} \\ \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = -l(l+1) \quad \dots \textcircled{4} \end{array} \right.$$

なぜそれぞれの式の値を $l(l+1)$ だなんてわけのわかんない値にしたかといいますと、そうした方があとで楽だからです。いわゆる「後知恵」なので、あまり気にしないでください。

(③で ∂ が d にかわっているのは、③が1変数に関する方程式だからです。まあ、解きやすくなった証とでもいうところでしょうか。)

さて、改めて③と④を見ると、③は r だけに関する式なのに、④は θ と ϕ 両方に関する式になっています。そこで、④について、もう一度変数分離をやってみます。

さっきと同じように

$$Y(\theta, \phi) = T(\theta)F(\phi)^{*1}$$

とおき、④式に代入します。すると、

$$\frac{\partial Y}{\partial \theta} = F \frac{\partial T}{\partial \theta} \quad \frac{\partial Y}{\partial \phi} = T \frac{\partial F}{\partial \phi}$$

ですから、④は

$$\frac{1}{T} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{F} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} + l(l+1) = 0$$

となります。仕上げるに両辺に $\sin^2 \theta$ をかけてやると、

$$\frac{1}{T} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{F} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} + l(l+1) \sin^2 \theta = 0$$

よく見ると、うまく θ だけにに関する部分と ϕ だけにに関する部分に分かれています。ということは・・・

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta = m^2 \quad \dots \textcircled{5} \\ \frac{1}{F} \frac{d^2 F}{d\phi^2} = -m^2 \quad \dots \textcircled{6} \end{array} \right.$$

と分けられるのです。

(例によって、 $\frac{1}{F} \frac{d^2 F}{d\phi^2} = -m^2$ とおいたのは後知恵です。)

以上より、解くべき方程式①は

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = l(l+1) \quad \dots \textcircled{3} \\ \frac{1}{T} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta = m^2 \quad \dots \textcircled{5} \\ \frac{1}{F} \frac{d^2 F}{d\phi^2} = -m^2 \quad \dots \textcircled{6} \end{array} \right.$$

の3つに分解できました。これらを解いて掛け合わせれば、水素原子の波動関数が求まるのです。

*1 普通は $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ とおきますが、わかりにくいので $Y(\theta, \phi) = T(\theta)F(\phi)$ としました。T は Theta 頭文字のつもりです。F については、本当は P (Psi の頭文字) にしようと思ったのですが、あとで P (ルジャンドルの多項式) が出てくるので、気持ち悪いですが F にしました。

・ ϕ についての解

これから③⑤⑥を別々に解くわけですが。まずは一番簡単な⑥から解くと、その解(の一例)は

$$F(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

となります。実数部分だけを描くと、円周上の定常波のような感じになります。(下图参照)

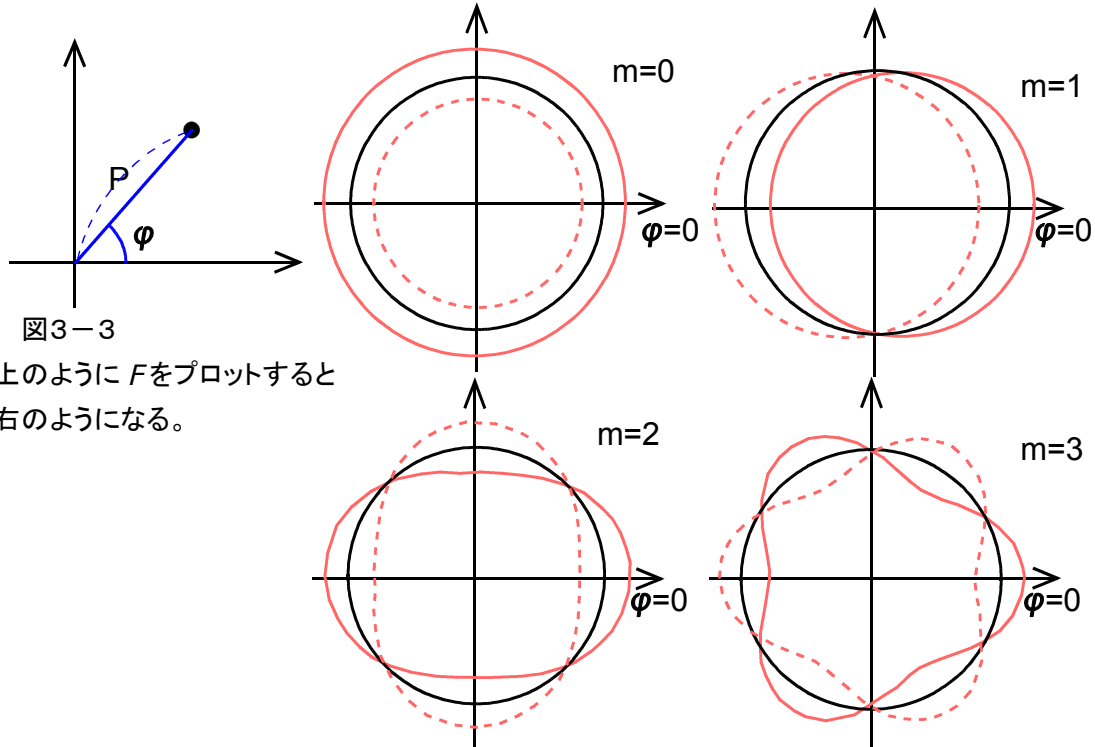


図3-3

上のように F をプロットすると
右のようになる。

(図:「単位が取れる量子力学ノート」より)

・ θ についての解

⑤の両辺に $\frac{T}{\sin^2 \theta}$ を掛けると

$$\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + l(l+1)T = \frac{m^2}{\sin^2 \theta} T$$

$x = \cos \theta$ と置くと、

$$\frac{dT}{d\theta} = \frac{dt}{dx} \cdot \frac{dx}{d\theta} = -\sin \theta \frac{dT}{dx}$$

だから、上の式は

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{dx} \left(-\sin^2 \theta \frac{dT}{dx} \right) \frac{dx}{d\theta} + l(l+1)T = \frac{m^2}{1-x^2} T$$

$$\begin{aligned}
 &\Leftrightarrow \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{dx} \left(-\sin^2 \theta \frac{dT}{dx} \right) (-\sin \theta) + l(l+1)T = \frac{m^2}{1-x^2} T \\
 &\Leftrightarrow \frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{dT}{dx} \right) + l(l+1)T = \frac{m^2}{1-x^2} T \\
 &\Leftrightarrow (1-x^2) \frac{d^2 T}{dx^2} - 2x \frac{dT}{dx} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} T = 0 \quad \dots \textcircled{7}
 \end{aligned}$$

⑦において $m = 0$ とした式

$$(1-x^2) \frac{d^2 T}{dx^2} - 2x \frac{dT}{dx} + l(l+1)T = 0$$

はルジャンドルの方程式というもので、調和振動子で出てきたエルミートの微分方程式と同じように、級数を用いて解くことができます。

ルジャンドルの方程式は、一般に

$$(1-x^2)y'' - 2xy' + l(l+1)y = 0 \quad \dots (*)$$

と表されますが、これは次のようにして導き出すことができます：

$$y = (1-x^2)^l$$

を微分すると

$$\frac{dy}{dx} = -2lx(1-x^2)^{l-1}$$

この両辺に $(1-x^2)$ を掛けると

$$(1-x^2) \frac{dy}{dx} = -2lx(1-x^2)^l$$

故に

$$(1-x^2) \frac{dy}{dx} = -2lxy$$

同様にして $(n+1)$ 回微分を繰り返すと

$$(1-x^2) \frac{d^{n+1}y}{dx^{n+1}} + 2(l-n)x \frac{d^n y}{dx^n} + 2 \left\{ nl - \frac{n(n-1)}{2} \right\} \frac{d^{n-1}y}{dx^{n-1}} = 0 \quad \dots (*_*)$$

この式において $n = l+1$ とおくと

$$(1-x^2) \frac{d^{l+2}y}{dx^{l+2}} + 2(l-n)x \frac{d^{l+1}y}{dx^{l+1}} + l(l+1) \frac{d^{n-1}y}{dx^{n-1}} = 0$$

となり、 $(*)$ と同じ式になる。従って、

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

なる関数群 $P_l(x)$ が(*)の解であるといえます。この $P_l(x)$ ^{*2} はルジャンドルの多項式と呼ばれています。(なお、係数の $\frac{1}{2^l \cdot l!}$ は $P_l(1) = 1$ にするために付けたものです。)

$P_l(x)$ の例をいくつか示すと、

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_3(x) = \frac{3x^2 - 1}{2}$$

$$P_4(x) = \frac{35x^4 - 30x^2 + 3}{8}$$

$$P_5(x) = \frac{63x^5 - 70x^3 + 15}{8}$$

となります。これらを用いれば、⑦において $m = 0$ としたときの解が求まります。

では、 m が 0 でない場合はどうすればよいのでしょうか？ そのときは、ルジャンドルの^{ばい}陪多項式なる関数群を用いれば表せます。(「陪」は「付随する」という意味です。)

さっきの(*)式をさらに m 回微分すると、

$$(1-x^2) \frac{d^{m+2}y}{dx^{m+2}} + 2(m+1)x \frac{d^{m+1}y}{dx^{m+1}} + (m+l+1)(l-m) \frac{d^m y}{dx^m} = 0 \quad \cdots \langle _ \rangle$$

となります。ここで

$$\frac{d^m y}{dx^m} = (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} u(x)$$

とおき、 $\langle _ \rangle$ 式に代入して整理すると、(かなり面倒です)

$$(1-x^2) \frac{d^2 u}{dx^2} - 2 \frac{du}{dx} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} u = 0$$

となる。この式は(*)式と同じ形ですね。

したがって、 $\langle _ \rangle$ 式の解は

$$u(x) = (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^m y}{dx^m} = (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} P_l(x)$$

*2 何で P なのでしょうね？ L が既に使われていたからかなあ・・・？ (L は、後で出てくるラゲール陪多項式を表す記号です。)

となります。この式を、ルジャンドルの陪多項式といい、 $P_l^m(x)$ と書いたりします。

なお、 l と m の間には $|m| \leq l$ という条件があります。さっき並べた $P_l(x)$ の例を見ればわかるように、添え字 l は $P_l(x)$ の最高次数と等しく、その l 次式を l 回以上微分しても意味がないからです。

・球面調和関数

今までの話をまとめると、 $Y(\theta, \phi)$ は次のようになります。

$$Y(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot L_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

わけのわからない係数は規格化のためについているものです。

この関数のことを球面調和関数といいます。

なお、球面調和関数は剛体回転子の解でもあります。(水素原子は原子核の回りを電子がぐるぐる回っている系なわけですから、剛体回転子が出てくるのも当然といえば当然ですね。)

またこの関数は、原子や分子の軌道の形を決めています。

もちろん、次にでてくる動径波動関数も少しは関与しますが、球面調和関数だけでほぼ決まってしまう。

・ R についての解

最後に③式を解きましょう。今度はラゲールの陪多項式を利用します。

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = l(l+1)$$

$$\text{こんどは } \epsilon^2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} E, \lambda = \frac{mZe^2}{\hbar^2 \epsilon} \text{ などとおいて解きます。}$$

・・・でも、この解き方は、2章でやったエルミートの多項式解き方の繰り返しに近い上、もういい加減面倒になってきたので、結果だけ記します。m()m

規格化条件などを考慮すると、 R についての解は結局

$$R(r) = -\sqrt{\frac{4 \cdot (n-l-1)!}{n^4 \{(n+l)!\}^3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z}{na_0} r \right)$$

となります。ここの L はラゲールの陪多項式です。

なお、この解のことを動径波動方程式といいます。

※ L について:

L は一般に

$$L_i^j(x) = \frac{d^j}{dx^j} \left\{ e^x \frac{d^i}{dx^i} (x^i e^{-x}) \right\}$$

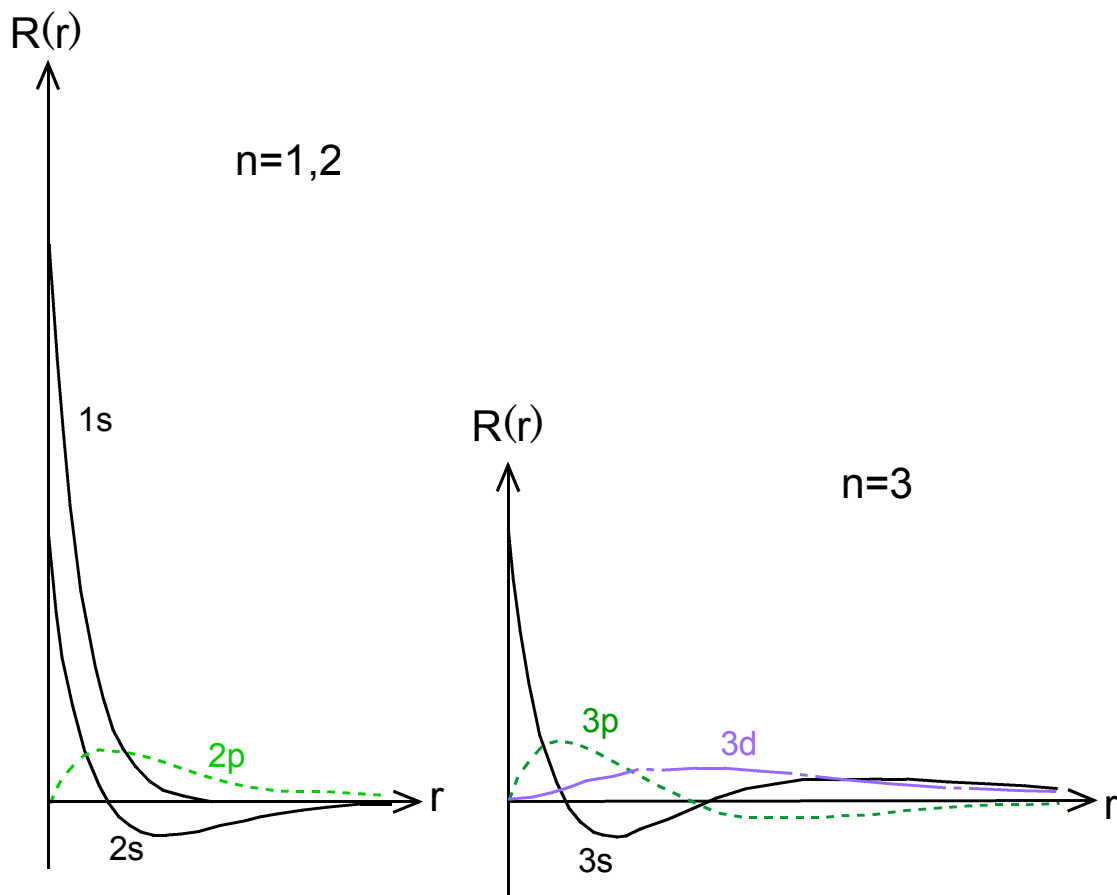
と表され、すぐ後に出てくる n, m, l を考慮すると

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}} \left\{ e^x \frac{d^{n+l}}{dx^{n+l}} (x^{n+l} e^{-x}) \right\}$$

となります。具体例を並べると、次のようになります。

	$l=0$	$l=1$	$l=2$
$n=1$	$L_1^1(x) = -1$		
$n=2$	$L_2^1(x) = 2x - 4$	$L_3^3(x) = -6$	
$n=3$	$L_3^1(x) = -3x^2 + 18x - 18$	$L_3^3(x) = -6$	$L_1^1(x) = -1$

以上より、 R についての解を描くと、こんな感じになります。



1s とか 2p というのは、すぐ後に出てくる電子軌道の名前です。これらの数字とアルファベットの組み合わせと n, l の対応は次の表の通りです。

	$l=0$	$l=\pm 1$	$l=\pm 2$
$n=1$	1s	--	--
$n=2$	2s	2p	--
$n=3$	3s	3p	3d

なお、 $R(r)$ は「原点からの距離 r の位置にある微小空間内に電子が存在する確率」に比例するものであり、 $4\pi r^2$ をかけると「原点からの距離 r の場所に電子が存在する確率」になります。

・水素原子のエネルギー

ところで、さっき

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = l(l+1) \quad \dots \textcircled{3}$$

を解くときに

$$\epsilon^2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad \lambda = \frac{mZe^2}{\hbar^2 \epsilon}$$

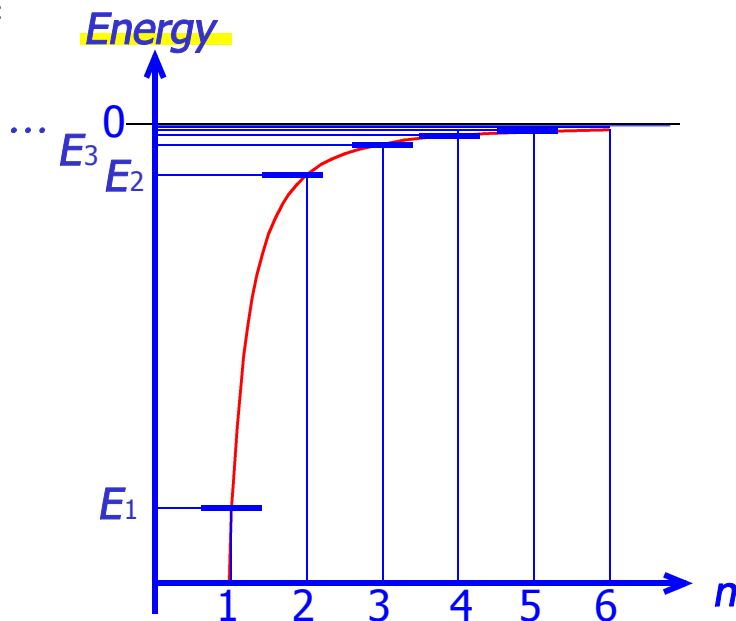
などとおきましたが、議論を進めていくうちに λ が整数であることが判明します。

すなわち、

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \epsilon^2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{mZe^2}{\lambda\hbar^2} \right)^2 = -\frac{mZ^2e^4}{8\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

となります。

注目すべきは、 Z の2乗に比例し、 n の2乗に反比例するという点でしょう。図にするとこんな感じになります：



なお、この結果はボーアモデルのものと一致します。

$Z=1$, $n=1$ としてこの式を計算すると、基底状態の水素原子のエネルギーが求まりますが、その値は $-13.61[\text{eV}]$ ほどです。

・解を統合→水素原子の波動関数

以上より、水素原子の波動関数は

$$\Psi(r, \theta, \phi) = N \cdot r^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z}{na_0} r \right) P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

ただし L_{n+l}^{2l+1} はラゲールの陪多項式、 $P_l^{|m|}$ はルジャンドルの多項式である。

と求まります。 r, θ, ϕ それぞれについての解をかけあわせればよいのですね。

(なお、この場合 $\Psi(r, \theta, \phi)$ は大抵 $\Psi_{n,m,l}(r, \theta, \phi)$ と書かれます。)

・水素原子の原子軌道

さて、シュレーディンガー方程式を解いて得られた水素原子の波動関数は、3つの整数 n, m, l によって決まる複素関数でした。この3つの整数には名前が付いており、それぞれ

	名称	範囲
n	主量子数	$1, 2, 3, \dots$
l	方位量子数	$0, 1, \dots, (n-1)$
m	磁気量子数	$-l, -l+1, \dots, 0, \dots, (l+1), l$

です。とりうる範囲にも気を付けてください。

・原子軌道のビジュアル化

せっかく波動関数を求めたのですから、その形を見てみたいものです。しかし、求まった波動関数は一般に複素数を含むので、そのままでは見ることはできません。

そこで、ちょっと工夫をします。

量子力学の仮定の一つに、「重ね合わせの原理」というものがありました。これは、「一つの系の異なる状態を足し合わせてたものもまた、その系の状態である。」というものでした。このことを利用するのです。

すなわち、いくつかの波動関数をうまく足し合わせて、虚数部分が消えるものを探し出せば、それも波動関数の1つであるということです。

一例を挙げると：

$$\Psi_{3,2,1} = \frac{1}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

であり、この波動関数は虚数部分を持っていますが、

$$\Psi_{3,2,-1} = \frac{1}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$$

と足しあわせれば、

$$\Psi_{3,2,1} + \Psi_{3,2,-1} = \frac{1}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \cdot 2 \cos \phi$$

となり、虚数が消えます。これなら目で見ることができます。

まあ、別にこのままでもいいのですが、ふつうは規格化のために $\sqrt{2}$ で割って

$$\begin{aligned} \psi_{3,2,\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{3,2,1} + \Psi_{3,2,-1}) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \end{aligned}$$

とします。

こうして求まった実部だけの関数には、次のようなものがあります。(これらは一般に「軌道」と呼ばれています。でも、電子の位置を正確に決めることはできませんから、「軌道」という呼び方は、本当はおかしいんですよ…。)

軌道	波動関数
1s	$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2s	$\psi_{2,0,0} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2p _z	$\psi_{2,1,0} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta$

$$\begin{aligned}
 \left. \begin{matrix} 2p_x \\ 2p_y \end{matrix} \right\} & \psi_{2,1,\pm 1} = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \begin{cases} \cos \phi \\ \sin \phi \end{cases} \\
 3s & \psi_{3,0,0} = \frac{1}{9\sqrt{3}\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + 2 \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \\
 3p_z & \psi_{3,1,0} = \frac{\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{3a_0} \right) \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cos \theta \\
 \left. \begin{matrix} 3p_x \\ 3p_y \end{matrix} \right\} & \psi_{3,1,\pm 1} = \frac{\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{3a_0} \right) \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \begin{cases} \cos \phi \\ \sin \phi \end{cases} \\
 3d_{z^2} & \psi_{3,2,0} = \frac{1}{9\sqrt{6}\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 \left. \begin{matrix} 3d_{xz} \\ 3d_{yz} \end{matrix} \right\} & \psi_{3,2,\pm 1} = \frac{\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \begin{cases} \cos \phi \\ \sin \phi \end{cases} \\
 \left. \begin{matrix} 3d_{x^2-y^2} \\ 3d_{xy} \end{matrix} \right\} & \psi_{3,2,\pm 1} = \frac{1}{9\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2 \theta \begin{cases} \cos 2\phi \\ \sin 2\phi \end{cases}
 \end{aligned}$$

なお、それぞれの副殻を表すアルファベットは、スペクトル線の特徴に由来しています。

l	アルファベット	由来	意味
0	s	sharp	周波数の範囲が非常に狭い
1	p	principal	中心的な
2	d	diffuse	ぼやけた
3	f	fundamental	基本的な

※軌道名の添え字は、各波動関数の最後の部分にちなんでいます。例えば $3d_{yz}$ では、

$$\begin{aligned}
 \psi_{3,2,\pm 1} &= \frac{\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi \\
 &= \frac{\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \phi
 \end{aligned}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (r \sin \theta \sin \phi)(r \cos \theta)$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} yz$$

というわけです。

めでたく実数部のみの波動関数も求まったことすし、これをビジュアル化しま〜す！

(補足1)

波動関数を軌道として考える場合、その符号の決め方には一定のルールがあります。

たとえば、

- ・ s 軌道では、外側が正になるようにする
- ・ p 軌道では、軸方向(px なら x 方向)が正になるようにする

といったものです。

そのため、たとえば 2s 軌道の波動関数は

$$\psi_{2,0,0} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

ですが、軌道として描く場合は

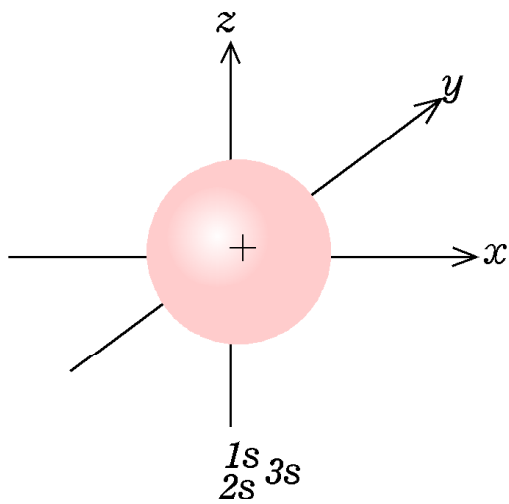
$$\psi_{2,0,0} = -\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

とします。

波動関数の符号は、分子を扱う際に出てくる様々なパラメーターの符号に影響するので、一定のルールを定めることは大切なことなのです。

(補足2)

波動関数は無限の彼方にまで広がっています。ここで波動関数として描いているものは、波動関数の値が同じになる部分を結んだもの(等高線のようなもの)です。また、波動関数とは電子が存在する確率の分布と関係したものであり、電子が雲のように薄く広がっているわけではありません。



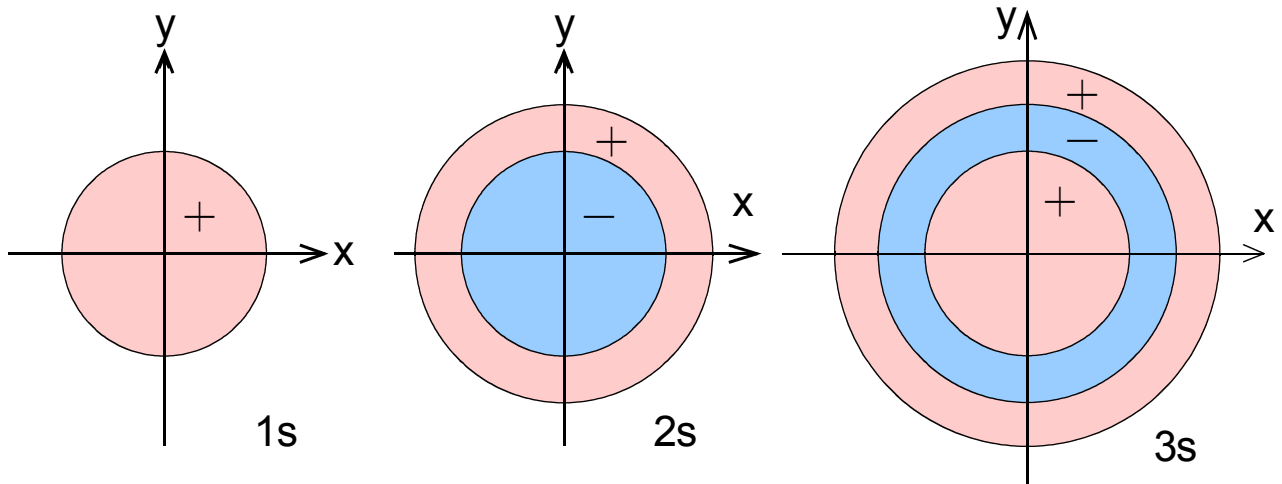
s 軌道:

外側から見ると+に見える。

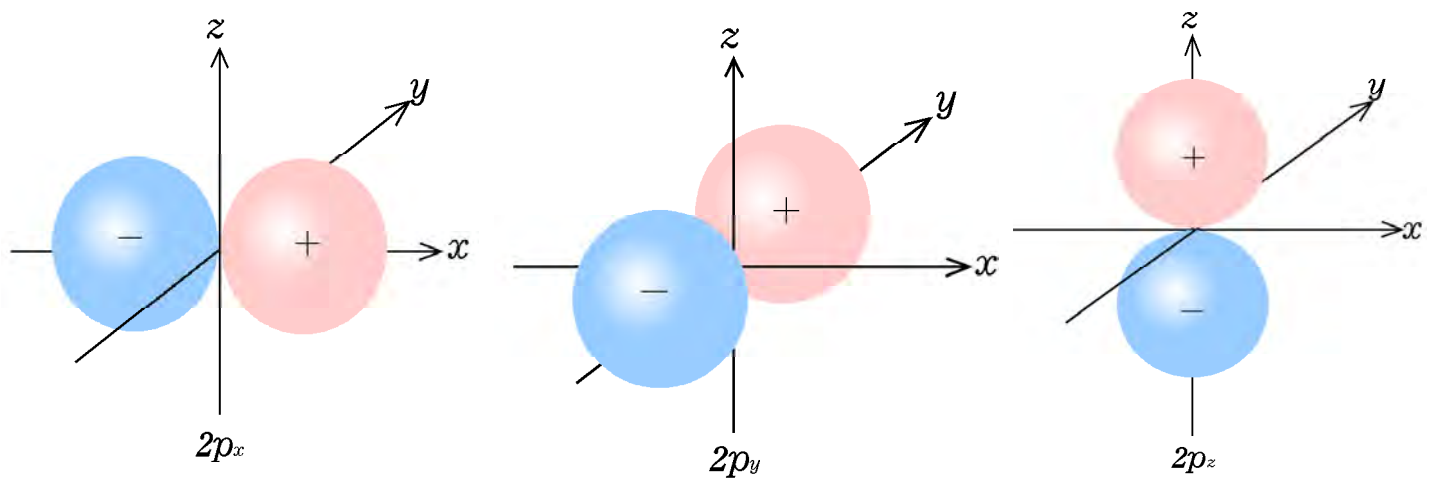
ns 軌道には(n-1)個の節面があり、おもてから見ることはできない。

なお、節面は $\psi = 0$ を解くことで求められる。

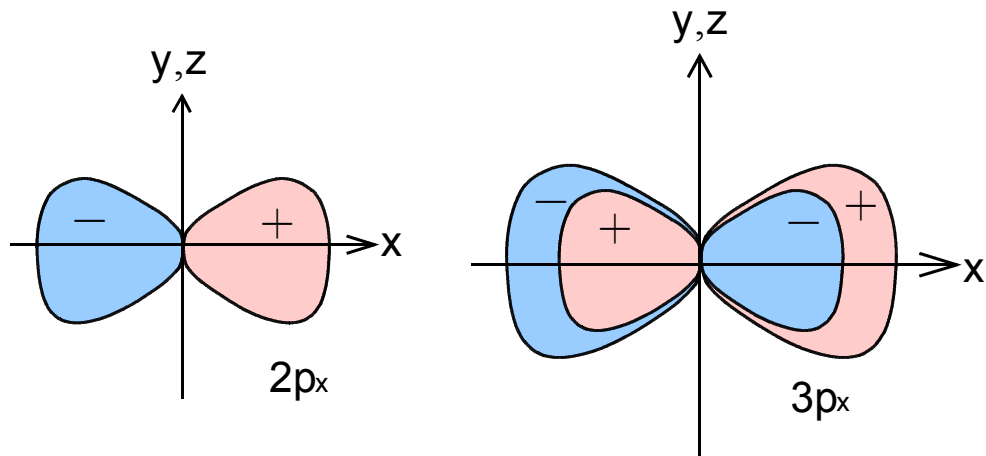
↓ 断面図



p 軌道



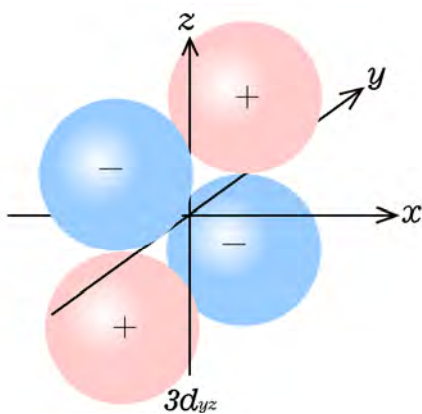
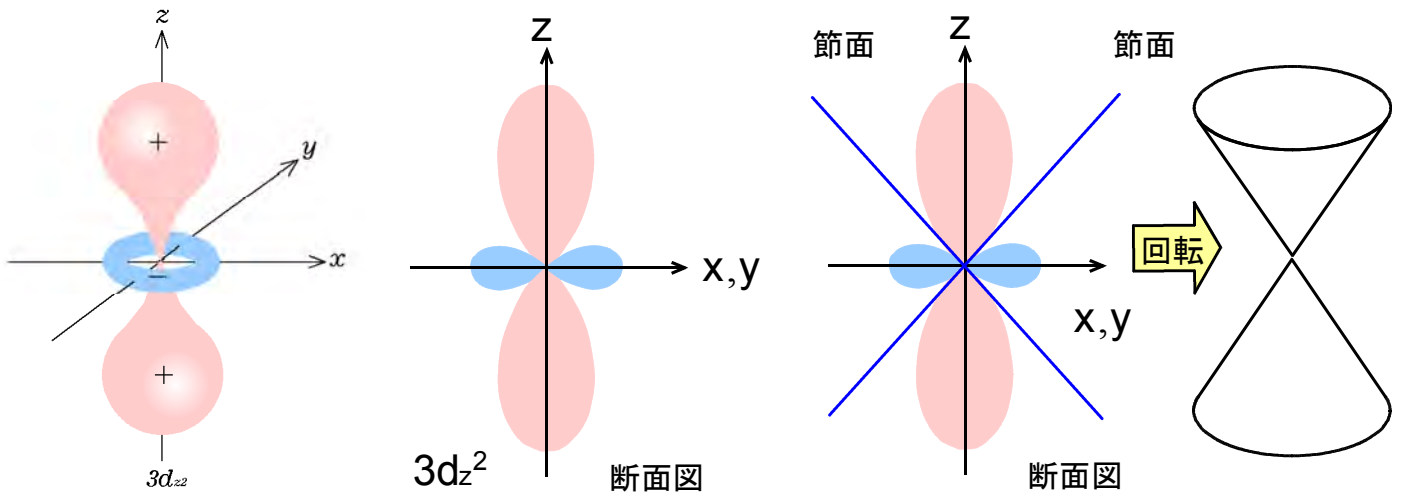
アレイ型をしており、正の部分は、 p_x 軌道では x 軸方向、 p_y 軌道では y 軸方向、 p_z 軌道では z 軸方向にある。



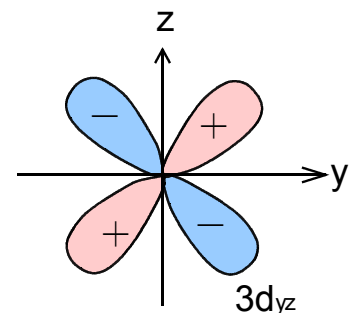
2p 軌道の節は、アレイ型の対称面となっている平面のみ。3p 軌道、4p 軌道などでは、それに加えてアレイ内に節面が加わる。

d 軌道

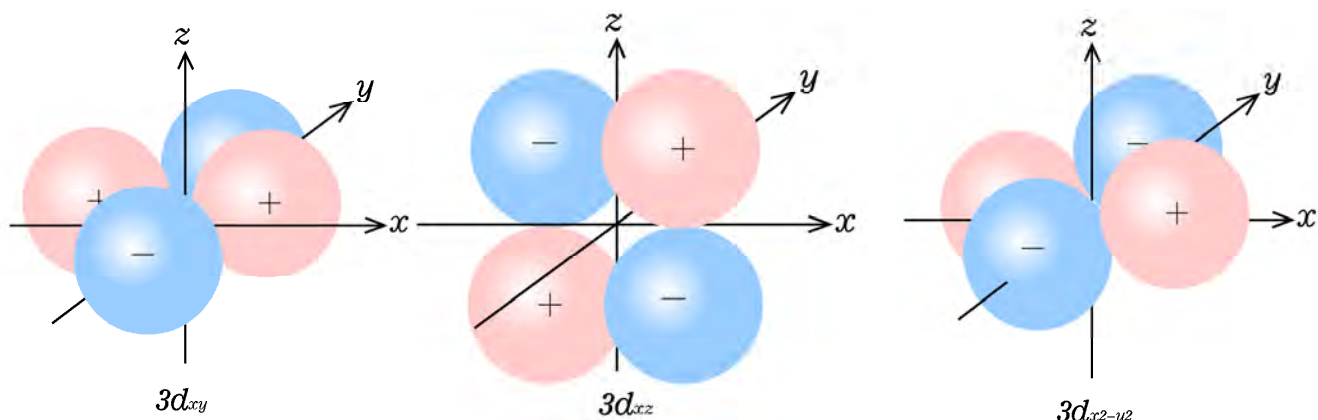
$3d_{z^2}$ は z 軸方向に伸びる軌道で、不思議な形をしている。円錐状の節面を持つ。



$3d_{yz}$ 軌道は y 軸が正かつ z 軸が正の方向に正の部分を持つ。
節面は xy 平面と xz 平面。



そのほかの軌道についてはご覧の通り。



節面は

$3d_{xy}$: xz 平面と yz 平面

$3d_{xz}$: xy 平面と yz 平面

$3d_{x^2-y^2}$: 直線 $y=x$ を含み xy 平面に垂直な平面と、直線 $y=-x$ を含み xy 平面に垂直な平面

なお、4d 軌道、5d 軌道となると、ふくらみの内部にも節面が出現するようになります。

これらが、今まで頑張って求め続けてきた水素原子の軌道の形なのです。

※非常に恐縮ながら、これらの形はそれほど正確ではありません。正確に描けるようなソフトをあいにく持っておりませんので……。(>_<)

・節面の数とエネルギー

さて、今まで節面節面と結構言ってきましたが、お気づきのように、一般に節面が増えるほど軌道のエネルギーが高くなる傾向があります。これは、電子が非局在化できなくなることによるものだと思います。(井戸型ポテンシャルの時もそうでしたね。)

・電子のスピン

今までは扱ってきませんでしたが、相対論を考慮すると、電子にはスピン^{*1} という性質があることがわかります。そのスピンのに対応する量子数(スピン磁気量子数)は $+\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2}$ の2種類で、原子核の周りを回る電子を考える際には、 n, l, m の他にこの s もセットで考えなければなりません。このことは、電子を複数持つ原子を考えるとときに重要になってきます。

*1 スピンとはいってもふつう頭に浮かぶような回転運動とは違っているらしいのですが、わかりやすいのでふつうにスピンと呼ばれています。

●問題編●

[3-1] 量子数の確認

- (1) 水素原子の電子の波動関数は、量子数 n, l, m を用いて $\Psi_{nlm}(r)$ と表されるが、これはまた、1s, 2p, 3d などと表される。1s, 2p, 3d のそれぞれに対応する量子数を示せ。
- (2) 電子の状態を完全に指定するためには他の量子数も必要である。どのような量子数が必要か挙げよ。

【解答】

- (1) 下の表の通り。

軌道名	n	l	m
1s	1	0	0
2p	2	1	-1, 0, 1
3d	3	2	-2, -1, 0, 1, 2

- (2) スピン磁気量子数 s

s がとりうる値は $-1/2$ および $1/2$

[3-2] 原子の軌道のエネルギー

- (1) 水素原子の中の電子のエネルギーは、主量子数 n にのみ依存している。エネルギーが n に対してどのように変化するか答えよ。
- (2) エネルギーが等しい異なる状態が複数存在することをなんと呼ぶか。また、 $n = 3$ に対してはいくつの異なる状態が存在しているか。
- (3) 多電子原子の原子軌道エネルギーは n が等しくても、すべて同じエネルギーにはならない。どのように変化するか簡単に説明せよ。

【解答】

- (1) 比例定数を E_1 とすると、エネルギー E_n は

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1$$

と表される。

(2)縮退 (degenerate)

$n=3$ に対して存在する状態の数:18

[解説]

$l=0$ のとき: m は 1 つ、 s は 2 つなので、2 個

$l=1$ のとき: m は 3 つ、 s は 2 つなので、6 個

$l=2$ のとき: m は 5 つ、 s は 2 つなので、10 個

全体では $2+6+10=18$ 個

(3) l の値が大きい順にエネルギー順位が高くなる。

[3-3] 水素原子(1)

基底状態にある水素原子の波動関数とエネルギーは、

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = Ne^{-\frac{r}{a_0}} \quad E_n = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2 n^2}$$

である。ここで、 a_0 は Bohr 半径である。このとき以下の設問に答えよ。

(1) n, l, m の名称と値を記せ。

(2)規格化定数 N を求めよ。ただし、必要なら公式 $\int_0^{+\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ を用いてよい。

(3) $r \sim r + dr$ の領域で電子を見いだす確率 $P(r)$ が最大になるような r が求めよ。

(4)水素原子のイオン化エネルギーを求めよ。

(5)水素原子を励起状態へ遷移させる方法について述べよ。

【解答】

(1)表の通り:

	名称	値
n	主量子数	1
l	方位量子数	0
m	磁気量子数	0

基底状態ですから $n=1$ です。

(2)電子は必ずどこかに存在するから、 $|\psi_{n,l,m}|^2$ を全空間にわたって積分した値は 1 になる。

すなわち

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{n,l,m}|^2 r^2 \sin \theta d\phi d\theta dr = 1 \quad (\times)$$

である。ここで、この式の左辺を計算すると、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{n,l,m}|^2 r^2 \sin \theta d\phi d\theta dr &= N^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \\ &= 4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \\ &= 4\pi a_0^3 N^2 \int_0^\infty \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \end{aligned}$$

ここで $x = \frac{r}{a_0}$ とおくと $dr = a_0 dx$ だから、上の式は

$$\begin{aligned} &4\pi a_0^3 N^2 \int_0^\infty x^2 e^{-2x} dx \\ &= 4\pi a_0^3 N^2 \frac{2!}{2^{2+1}} \\ &= \pi a_0^3 N^2 \end{aligned}$$

となる。

これが 1 に等しいから、 $N > 0$ とすると

$$\pi a_0^3 N^2 = 1 \quad \Leftrightarrow \quad N = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \dots (\text{答})$$

と求まる。

(※) いきなり $\int_0^\infty 4\pi r^2 N^2 |\psi_{n,l,m}|^2 dr$ と書いてもいいと思います。半径 r の球が広がっていき、全空間を呑み込んでいくイメージです。

(3) $\frac{dP}{dr} = 0$ となる r (ただし $r \neq 0$) を求めればよい。

$$P(r) = 4\pi r^2 |\psi_{n,l,m}|^2 = 4\pi r^2 \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

だから、

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \left(2r - \frac{2}{a_0} r^2 \right) e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{8}{a_0^3} \frac{r(a_0 - r)}{a_0} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

従って、

$$\frac{dP}{dr} = 0 \quad \Leftrightarrow r = a_0 \quad (\because r \neq 0) \quad \dots(\text{答})$$

である。

[コメント] $P(r)$ は r が Bohr 半径 a_0 にのときに最大になるんですね。

(4) 求める値は $-E_1 = \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \quad \dots(\text{答})$ である。

[コメント] 水素原子内の電子が持つエネルギーを 0 にしてしまうようなエネルギーを与えれば、その電子を無限遠方まで連れ去ることができる。この問題では基底状態のイオン化エネルギーを求めるので、 $n=1$ 。

(5) 基底状態と励起状態のエネルギーの差に対応する波長の光を当てればよい。

その波長を ν とすると、

基底状態から第 n 番目の励起状態にまで励起させる場合、エネルギーの差 ΔE_{1n} は

$$\Delta E_{1n} = \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

であり、これが $h\nu$ と等しいから、

$$\nu = \frac{me^4}{8h^3\epsilon_0^2} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

である。

[3-4] 水素原子(2) ～動径波動関数～

水素様原子の動径方向についての波動関数 $R(r)$ は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V(r) \right\} R(r) = ER(r)$$

$$\text{ただし } V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

と書くことができる。

ここで、1s 軌道の動径方程式の解は定数 α を用いて $R(r) = Ae^{\alpha r}$ と表せる。このとき以下の問に答えよ。ただし、定数 A は規格化定数である。

(1) α を求めよ。

- (2) E を求めよ。
 (3) $1s$ 軌道の固有エネルギーを求めよ。
 (4) 水素様原子が $1s$ の状態にあるとき、 $r \sim r + dr$ に電子を見出す確率を式で表せ。
 ただし、規格化定数 A はそのままよい。
 (5) (4) の確率が最大となる r の値を式で表せ。

【解答】

(1) (2) s 軌道では $l = 0$ だから、 $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ である。

$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} R(r) = ER(r)$ に $R(r) = Ae^{\alpha r}$ を代入すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} (Ae^{\alpha r}) \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} Ae^{\alpha r} = EAe^{\alpha r}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (\alpha r^2 e^{\alpha r}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{\alpha r} = Ee^{\alpha r} \quad (\because A \neq 0)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \alpha (2re^{\alpha r} + r^2 e^{\alpha r}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{\alpha r} = Ee^{\alpha r} \quad (\because e^{\alpha r} \neq 0)$$

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

$$-\frac{\alpha \hbar^2}{\mu} \frac{1}{r} - \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E$$

$$-\frac{\alpha \hbar^2}{\mu} \frac{1}{r} - \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E$$

$$\left(\frac{\alpha \hbar^2}{\mu} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} + \left(\frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} + E \right) = 0$$

これが常に成立するから、

$$\begin{cases} \frac{\alpha \hbar^2}{\mu} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} = 0 \\ \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} + E = 0 \end{cases}$$

である。

よって、

$$\alpha = -\frac{Z\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \quad \dots(1)の答え$$

$$E = -\frac{\alpha^2\hbar^2}{2\mu} = -\frac{Z^2\mu^2e^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^4} \frac{\hbar^2}{2\mu} = -\frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \quad \dots(2)の答え$$

である。

(3) 水素原子の 1s 軌道において、球面調和関数は常に一定値をとるので、1s 軌道の波動関数は r のみの関数である。したがって、求める 1s 軌道のエネルギーは、(2) で求めた E と等しい。よって

$$-\frac{\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \quad \dots(答)$$

である。

[コメント]これを原子単位系に直すと $-\frac{1}{2}$ になります。原子単位系については 5 章を参照してください。

(4)

$$r^2 |R(r)|^2 dr = A^2 r^2 e^{-\frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}r} dr \quad \dots(答)$$

※原点からの距離が r の微小空間内に電子がある確率は $|R(r)|^2$ であるが、そのような微小空間は球の表面上に分布しているので、原点からの距離が r の地点に電子が存在する確率は

$$4\pi r^2 |R(r)|^2 dr = A^2 r^2 e^{-\frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}r} dr$$

と表される。

(5)

$$\frac{d}{dr} \left(4\pi A^2 r^2 e^{-\frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}r} \right) = 4\pi A^2 \left(2r - \frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} r^2 \right) e^{-\frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}r}$$

$r^2 |R(r)|^2$ が極値をとるとき、上の式の値は 0 となるから、

$$4\pi A^2 \left(2r - \frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} r^2 \right) e^{-\frac{Z\mu e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}r} = 0 \quad \Leftrightarrow r = 0, \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Z\mu e^2}$$

このうち $r = 0$ のときは $r^2 |R(r)|^2 = 0$ なので、不適当。

よって、 $r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{Z\mu e^2}$ のとき(4)の確率は最大となる。

[3-5] 3d軌道の形

$3d_{z^2}$ 関数 $\psi(\theta)$ は、規格化定数 N を用いて

$$\psi(\theta) = \frac{N}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

と表される。ここで θ は方位角である。このとき次の問に答えよ。

- (1) N を求めよ。
- (2) $3d_{z^2}$ 軌道のおおよその形を描け。
- (3) 残りの 4 つの 3d 軌道のおおよその形を描け。

【解答】

(1) 規格化条件より

$$\int_0^{2\pi} \psi^*(\theta)\psi(\theta)d\theta = 1$$

であるから、この式の左辺を計算すると、

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \psi^*(\theta)\psi(\theta)d\theta &= \int_0^{2\pi} \frac{N^2}{4}(9\cos^4\theta - 6\cos^2\theta + 1)d\theta \\ &= \frac{N^2}{4} \int_0^{2\pi} \left\{ 9\left(\frac{1+\cos 2\theta}{2}\right)^2 - 6\frac{1+\cos 2\theta}{2} + 1 \right\} d\theta \\ &= \frac{N^2}{4} \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{9}{4}(\cos^2 2\theta + 2\cos 2\theta + 1) - 3 - 3\cos 2\theta + 1 \right\} d\theta \\ &= \frac{N^2}{4} \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{9}{4} \cdot \frac{1+\cos 4\theta}{2} + \frac{3}{2}\cos 2\theta + \frac{1}{4} \right\} d\theta \\ &= \frac{N^2}{4} \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{9}{8}\cos 4\theta + \frac{3}{2}\cos 2\theta + \frac{11}{8} \right\} d\theta \\ &= \frac{N^2}{4} \left[\frac{9}{32}\sin 4\theta + \frac{3}{4}\sin 2\theta + \frac{11}{8}\theta \right]_0^{2\pi} \end{aligned}$$

$$= \frac{N^2}{4} \cdot \frac{11}{8} \cdot 2\pi$$

$$= \frac{11\pi N^2}{16}$$

となる。これが1に等しいから、 $N > 0$ とすると

$$\frac{11\pi N^2}{16} = 1 \quad \Leftrightarrow N = \frac{4}{\sqrt{11\pi}}$$

である。よって

$$N = \frac{4}{\sqrt{11\pi}} \quad \dots\dots(\text{答})$$

である。

(2)

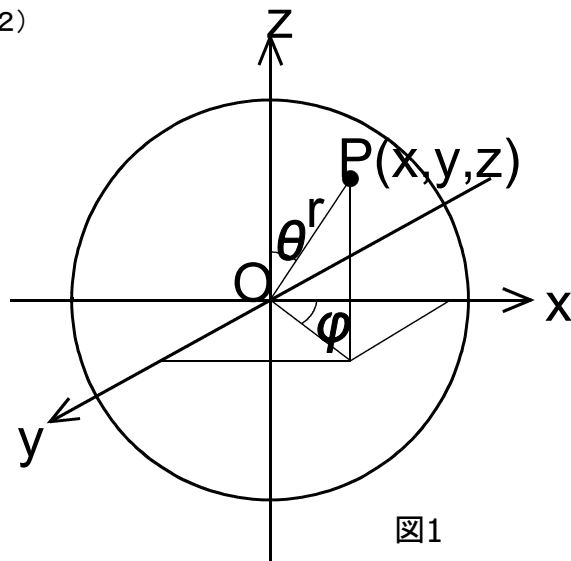


図1

θ は左図1のように定義した座標であるが、与えられた $\psi(\theta)$ は θ のみの関数で、 ϕ に依存しない。従って $3d_{z^2}$ 軌道は z 軸に対して円筒対称になっているといえる。

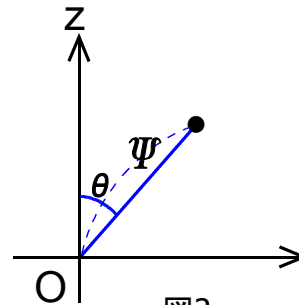


図2

従って図2のように ψ と θ をとってグラフを描くと、図3を得る。

(ここで横軸は、原点を通り z 軸に垂直の任意の直線である。)

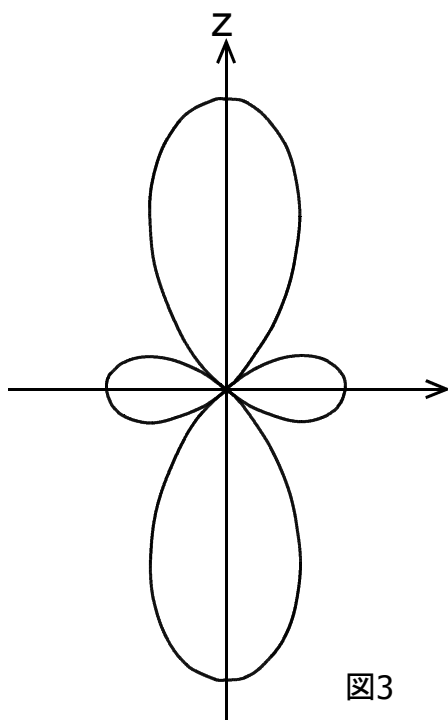
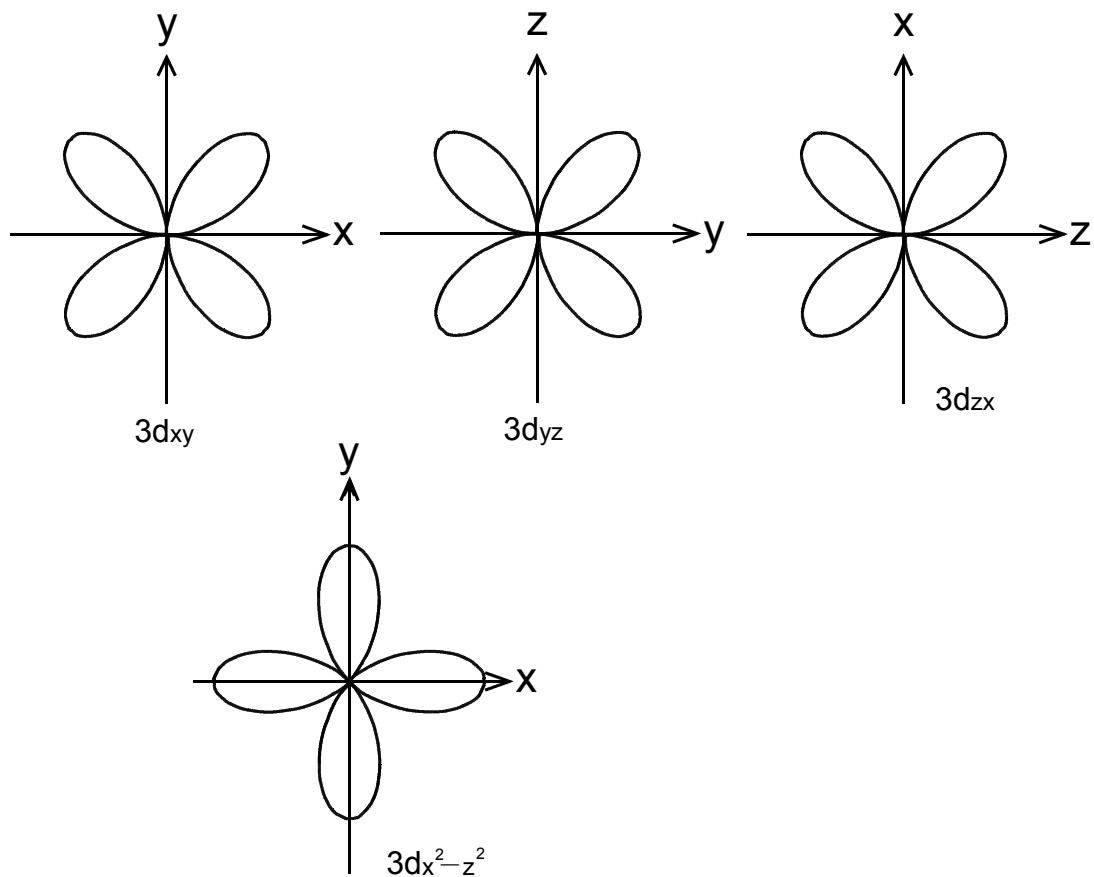


図3

この図3を z 軸を中心にして回転させたものが求める軌道の形である。

(3) (本文も参考にしてください。)



[3-6] 3d軌道の節面

本文に書いてある 3d 軌道の波動関数を用いて、3d 軌道の節面を求めよ。

【解答】

3d 軌道の波動関数はそれぞれ

$$\begin{aligned}
 3d_{z^2} \quad \psi_{3,2,0} &= \frac{1}{9\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (3\cos^2 \theta - 1) \\
 \left. \begin{array}{l} 3d_{xz} \\ 3d_{yz} \end{array} \right\} \psi_{3,2,\pm 1} &= \frac{\sqrt{2}}{9\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \begin{cases} \cos \phi \\ \sin \phi \end{cases} \\
 \left. \begin{array}{l} 3d_{x^2-y^2} \\ 3d_{xy} \end{array} \right\} \psi_{3,2,\pm 1} &= \frac{1}{9\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2 \theta \begin{cases} \cos 2\phi \\ \sin 2\phi \end{cases}
 \end{aligned}$$

であり、こまごまとした係数を無視すると、次のように簡略化される。

$$\begin{aligned}
 3d_{z^2} & r^2 e^{-r/3} (3\cos^2 \theta - 1) \\
 3d_{xz} & \sin 2\theta \cos \phi \\
 3d_{yz} & \sin 2\theta \sin \phi \\
 3d_{x^2-y^2} & \sin^2 \theta \cos 2\phi \\
 3d_{xy} & \sin^2 \theta \sin 2\phi
 \end{aligned}$$

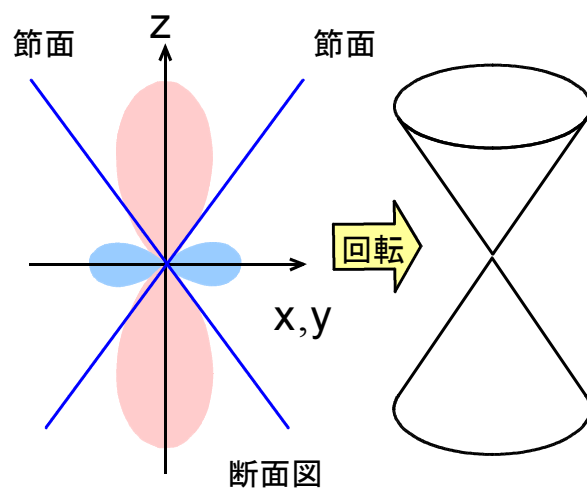
それぞれの軌道について $\psi = 0$ を解くと、

$$3d_{z^2}: \quad r = 0 \text{ および } \cos \theta = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} (\Leftrightarrow \theta = 54.7^\circ, 125.3^\circ) \text{ となる。}$$

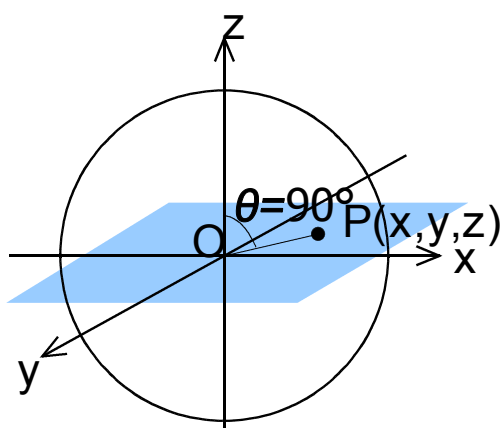
このうち $r = 0$ は原点を表す。

また、 $\cos \theta = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} (\Leftrightarrow \theta = 54.7^\circ, 125.3^\circ)$ は、円錐の側面を表す。

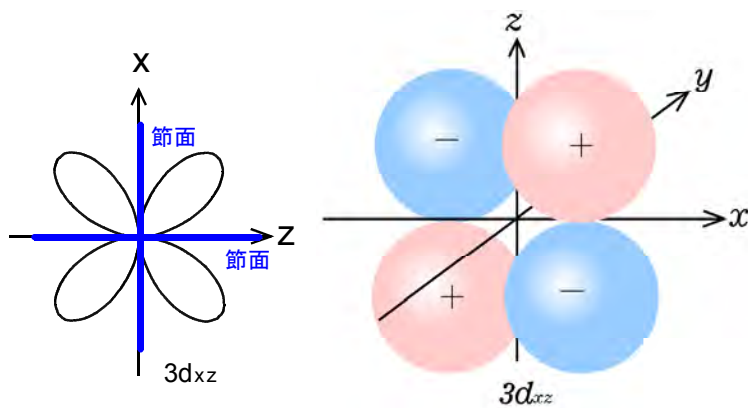
以上をあわせると、 $3d_{z^2}$ は図のような円錐状の形の表面であることがわかる。



$3d_{xz}$: $\psi = 0$ を解くと、 $r = 0$ および $\sin 2\theta \cos \phi = 0$ すなわち $\theta = 0^\circ, 90^\circ / \phi = 90^\circ, 270^\circ$ となる。このうち $\theta = 0^\circ$ は z 軸そのもの、 $\theta = 90^\circ$ は xy 平面、 $\phi = 90^\circ, 270^\circ$ は yz 平面を表すから、結局 $3d_{xz}$ 軌道の節面は xy 平面と yz 平面になる。



$\theta = 90^\circ$ の場合、
 ϕ がどんな値でも、
点 P は xy 平面上にある。



$3d_{yz}$: 同様に、 $\sin 2\theta \sin \phi = 0$ より $\theta = 0^\circ, 90^\circ / \phi = 0^\circ, 180^\circ$ となる。

このうち $\theta = 0^\circ$ は z 軸そのもの、 $\theta = 90^\circ$ は xy 平面、 $\phi = 0^\circ, 180^\circ$ は xz 平面を表すので、 $3d_{yz}$ 軌道の節面は xy 平面と xz 平面になる。

$3d_{x^2-y^2}$: $\psi = 0 \Leftrightarrow r = 0, \sin^2 \theta \cos 2\phi = 0 \Leftrightarrow r = 0 / \theta = 0^\circ, 180^\circ / \phi = 45^\circ, 135^\circ$

よって節面は直線 $y=x$ を含み xy 平面に垂直な平面と、直線 $y=-x$ を含み xy 平面に垂直な平面。

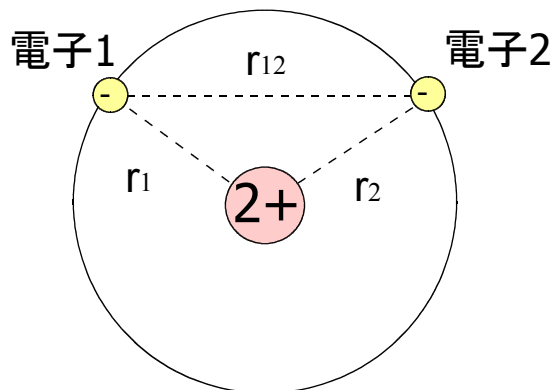
$3d_{xy}$: 同様に $\sin^2 \theta \sin 2\phi = 0$ より $\theta = 0^\circ, 180^\circ / \phi = 0^\circ, 90^\circ$

よって節面は xz 平面と yz 平面

第4章 多電子原子と周期律

さて、今度は電子が複数個ある原子の話に移りましょう。はじめはヘリウム原子です。

・ヘリウム原子を近似したモデルにおけるシュレーディンガー方程式



ヘリウム原子

ヘリウム原子の核と電子の関係は上の図のようになっています。電子は本当は区別できないのですが、便宜上名前を付けておきます。すると、ヘリウム原子は原子核と2つの電子が関わり合う「3体問題」になってしまい、厳密な解を得ることはできなくなってしまいます。

しかしそれでは困るので、ちょっとした近似をします。まず、原子核が電子に比べて非常に重いことに注目し、原子核は動かないと仮定します。すると、ヘリウム原子の波動関数は電子1と電子2によって決まります。これなら何とか解けそうです。

今の状態で、ヘリウム原子の波動関数は6つの変数を持っています。

すなわち、 $\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ 、簡単に書くと $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ です。すると、シュレーディンガー方程式はこうなります。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \Psi = E\Psi$$

...①

(ここで、 $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$ 、 $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$ はそれぞれ電子1、電子2と核の相互作用によるポテンシャル

で、 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ は電子同士の反発によるポテンシャルの上昇分です。)

①式はこのままでは見にくいので、

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} = \nabla_1^2, \quad \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} = \nabla_2^2$$

とまとめると、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \Psi = E\Psi \quad \dots \textcircled{2}$$

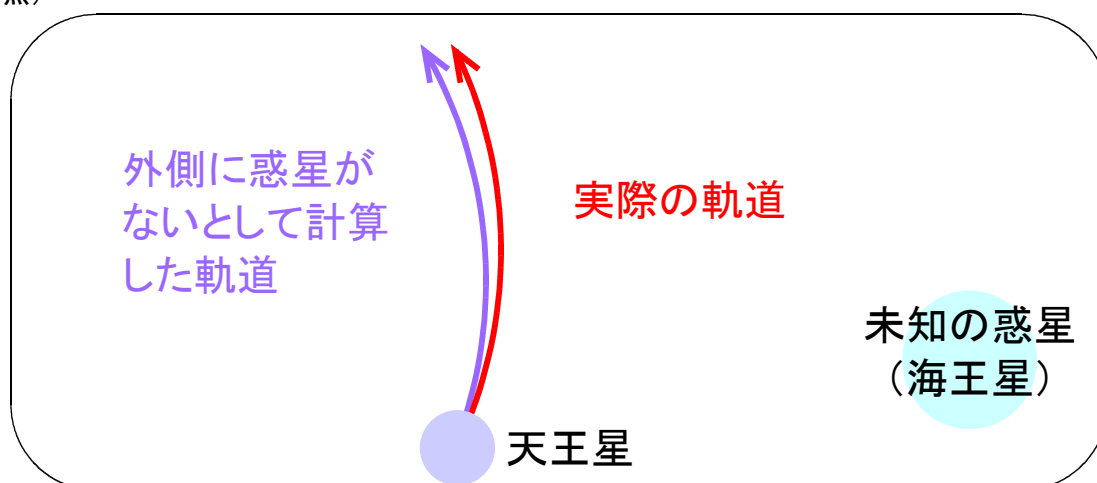
となります。これを解くわけです。

・さらなる近似

しかしながら、②もそう簡単には解けません。そこで、新たな近似を考えるわけです。ここでは「摂動法」と「変分法」を用いることにしましょう。

・摂動法

摂動法とは、物体の運動を「メジャー」な部分と「マイナー」な部分に分けて考える方法です。惑星の運動を計算するときにもよく使われます。海王星を発見する決め手にもなりました。(囲み参照)



この場合、計算された軌道と実際の軌道のずれを、未知の惑星による摂動と考えたわけです。

ヘリウム原子では、電子間の反発を摂動と考えます。

もし電子間の反発がなかった場合、②式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] \Psi = E\Psi$$

となります。(これがメジャーな部分です)。この式のハミルトニアンは、は電子1についての部分と電子2についての部分に分けることができますので、

$$\begin{cases} \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \psi_1(x_1, y_1, z_1) \psi_2(x_2, y_2, z_2) \\ E = E_1 + E_2 \end{cases}$$

とすると、

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] \Psi_1 = E_1 \Psi_1 \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] \Psi_2 = E_2 \Psi_2 \end{array} \right.$$

という2つの式に分けられます。これらはどちらも水素様原子のシュレーディンガー方程式と同じものです。従って、(波動関数は省略しますが、)

$$E = -\frac{2^2 m e^4}{8\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} - \frac{2^2 m e^4}{8\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} = -8 \cdot \frac{m e^4}{8\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}$$

となります。

次に摂動部分(電子間の反発)を計算すると、 $\Delta E = +\frac{5}{2} \cdot \frac{m e^4}{8\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}$ と求められます。(面倒な

ので結果のみ。1次摂動という、最も簡単で大雑把な摂動法を用いた結果です)。

結局、ヘリウム原子のエネルギーを摂動法で求めると

$$\left(-8 + \frac{5}{2} \right) \cdot \frac{m e^4}{8\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} = -\frac{11 m e^4}{16\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} = -74.83 [\text{eV}]$$

となります。

実際に測ってみると-79.00[eV]なので、まあまあの精度があるといえるでしょう。(摂動法の精度をもっと上げることもできますが、そうすると計算が面倒になります。)



海王星の発見

18世紀頃、天王星の動きはいつも予報からずれていました。それまで見つかったすべての惑星の影響を考えても、実際の観測結果と一致しないのです。このような状態が50年以上続きました。そして1843年、このずれの原因が未知の惑星にあると考えたイギリスのアダムス(当時24歳)は、2年以上の歳月をかけて、その未知の惑星の位置を逆算しました。しかし、当時のグリニッジ天文台長エアリはその結果を軽く考え、観測すらしませんでした。3年後の1846年、フランスのルベリエも、(アダムスのことは知らずに)未知の惑星の位置を求めました。彼もほうぼうの天文台に観測を依頼したのですが、いずれも断られてしまいました。しかし彼は積極的で、ベルリン天文台のダレとガレに、観測をしてもらえることになりました。そして、望遠鏡をのぞいてまもなく、ダレとガレは惑星らしきものを発見しました。その後数日間にわたり観測を続けたところ、その天体は動いていました。新惑星の発見です。まさに科学の勝利といえる出来事でした。

なお、新惑星発見の栄誉はアダムス・ルベリエ・ダレの3人に与えられました。また、海王星という名前は、ベルリン天文台長のエンケがつけました。

・変分法

メジャーな部分から波動関数を求めてそれにマイナーチェンジを加える摂動法とは違ってかわって、変分法でははじめから「正解の波動関数」を掘り当てようとしています。とはいえ、何もない状態から正解を探し当てるのはあまりに非効率的なので、ある程度目星をつけておきます。具体的には、摂動を無視して

$$\psi = \phi_{1s}(1) \cdot \phi_{1s}(2)$$

とおき、摂動を考える代わりに核電荷を変化させます。(このとき核電荷を Z' とおきます。)そしてその中から「正解の波動関数」に最も近いものを探し出します。(これらの ψ は試行関数とよべれます。)

それでは、どうやって試行関数の中から正解を見つけ出すのでしょうか？ それには、変分原理といわれる原理を利用します。これは、「物理現象は、それに対応する特定の量が極値(ふつうは最小値)をとるような起こり方をする。」というものです。要は、数ある選択肢のうち、もっとも安定なものを選ぶということです。たとえば川の水は谷間を流れますし、光は直進しますよね(ただしゆがんでいない空間において)。

同じように、選択肢(試行関数)がたくさんある場合、自然は、そのエネルギーが最も小さくなるものを選ぶのです。

ではそのエネルギーはどうやって求めるのでしょうか。シュレーディンガー方程式を解いてもよいのですが、次のような公式もあります：

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

ψ が規格化されていれば、上の式は単に

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$$

となります。この式を使って E が最低になる試行関数を見つけてやればいいのです。

※公式の求め方

シュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

の両辺に左から ψ^* をかけて全空間において積分すると、

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = E \int \psi^* \psi d\tau$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

ここで、変分の計算を進めると、

$$E = 2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 E_H$$

という結果を得ます。 $Z=2$ であり、 E_H は水素原子のエネルギーですから、結局

$$E = -\frac{729}{128} \frac{me^4}{8\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} = -77.49[eV]$$

となります。(実測値は-79.00[eV]です)。こちらは摂動法よりもだいぶ精度が高いといえるでしょう。しかも計算が摂動法よりも楽ですから、よく使うのは変分法のほうです。

WARNING

ついさっき、エネルギーを求める公式

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

が出てきましたが、このめんどくさい式を見てこう思った方はいないでしょうか？

「 $\hat{H}\psi = E\psi$ なんだから、両辺を ψ で割って $E = \frac{\hat{H}\psi}{\psi}$ でいいんじゃない？」

たしかに、言いたいことはごもっともなのですが、そうしてはいけません。

なぜかという、シュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ は、ただの等式ではなく、 ψ という「状態」をあつかった方程式だからです。

ここでちょっと強引なたとえ話をしましょう。たとえば ψ をあなた自身(という状態)、 E をあなたの体重としましょう。すると、 ψ^* はあなたのドッペルゲンガーで、 $\hat{H}\psi$ はあなたを「目盛りのな

い体重計に乗せる」ことに相当するでしょう。すると、 $E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ ではドッペルゲンガー

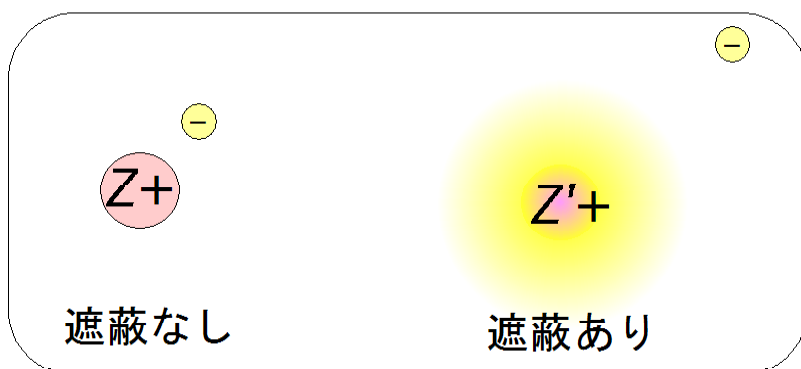
に協力してもらって $\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$ 、 $\int \psi^* \psi d\tau$ という値を出し、体重 E を求めています、

$E = \frac{\hat{H}\psi}{\psi}$ では、体重計に乗ったあなたをあなた自身で割ってしまっています。そんな演算は不可能です。

そんなわけで、エネルギーを求める公式は $E = \frac{\hat{H}\psi}{\psi}$ ではなく $E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ なのです。

・遮蔽効果

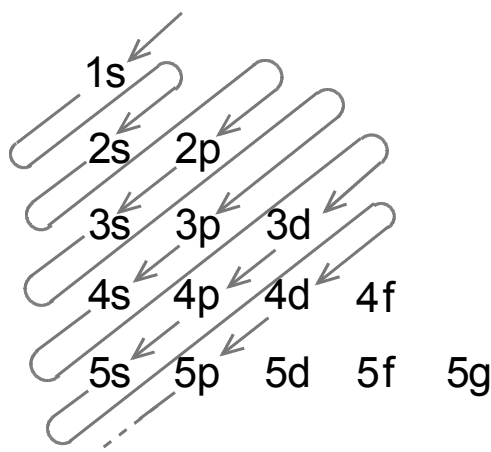
これまでの話から、ヘリウム原子のエネルギーは水素様原子 He^+ のエネルギーの 2 倍よりも少し高いことが分かりました。この差はもちろん電子間の反発に由来するものですが、見方を変えて、「外側の電子が内側の電子に遮蔽され、その分外側の電子が核に引きつけられる力が弱くなったからだ。」と説明することもできます。これを「遮蔽効果」といい、He よりももっと電子が多い原子を扱うときに有効です。



この遮蔽効果があるために、 n が同じ軌道同士でも、外側に大きく張り出している軌道ほどエネルギー準位が高くなります。その結果、軌道のエネルギー準位は次のようになります。

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < \dots$$

赤字のところが逆転していることに注意してください。(場合によっては元に戻ることもあります)。この順序を覚える方法に Madelung の規則というものがあります。



あるいは、「 $n+l$ が小さい順。 $n+l$ が同じ場合は、 n が小さい方が下」と覚えてもよいでしょう。

なお、この遮蔽効果の大きさを見積もる方法に、スレーターの方法というものがあります。それについては問題[4-5]を参照してください。

・電子配置

水素原子の場合は電子が1つしかないので、その電子はおのずからエネルギーの最も低い1s軌道に入りました。それでは、電子が複数個ある場合はどうなのでしょう。

まず、なるべく安定した軌道、すなわちエネルギーの低い軌道から順に入ることが予想されます。

しかし、電子はフェルミ粒子の一種なので、他の電子と同じ状態を共有する(同じ状態に重なり合う)ことができません[パウリの排他原理]。ここでいう「状態」とは、量子数(n, l, m, s)の組み合わせと考えてください。従って、同じ軌道に2つずつ電子が入ることになります。

また、もし同じエネルギー準位の軌道が複数あった場合、電子はなるべく反発が少なくなるような入り方します。具体的には、

・なるべく別々の軌道に入ろうとします。[フントの規則(1)]

そして、

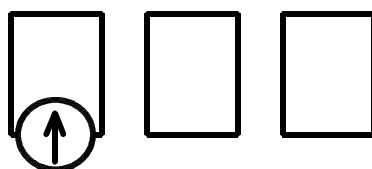
・なるべくスピンの向きをそろえて入ろうとします。[フントの規則(2)]

これらの波線のルールがあれば、実際の観測結果と合致する電子配置を組み立てることができます。そのことから、これらはまとめて「構成原理」と呼ばれています。

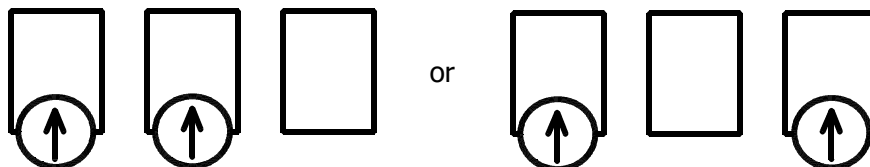
フントの規則に従って p 軌道に電子が入っていく様子をたとえたとしたら、ファーストフード店での人の座り方がいいでしょう。

店の中に、2人座れるテーブルが3つ並んでいて、そこに、互いに全く知らない人同士6人が座っていくとします。

まず一人目は、別にどこに座ってもいいんですが、右側の席の手前側に座ったとします。

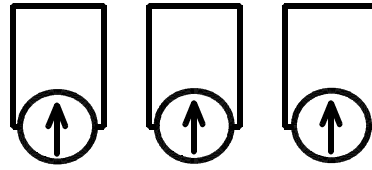


すると二人目は、同じテーブルに座るのは嫌なので、別のテーブルに座ることになります。しかも、互いの顔が見えないような座り方をする(スピンをそろえる)でしょう。



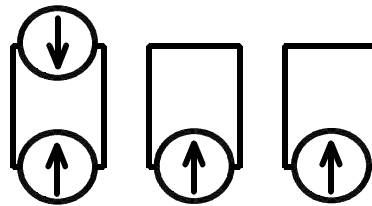
実際に人が座っていく様子を観察したら右のようになるのですが、3つの p 軌道は互いに直交しているので、左のような座り方もあり得ます。電子配置図を描くときは左の方が見やすいので、ここでは左のようになるものとします。

この状態にもう一人はいるとしたら、必然的に次のようになります。



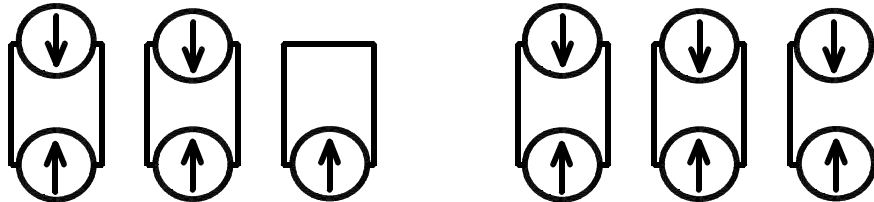
いわゆる^{へいかく}半閉殻の状態です。

さらにもう一人来る場合。どこも嫌ですねー。でもどうしても座らなければならない。どこも条件は同じなので、どこかに座ります。ここでは見やすさの都合から、一番左に座ることにします。



なお、新たに座った4人目は、この席から離れたくて仕方がありません。したがってこの席にいる理由がなくなったら、たやすくその席を離れてしまいます。事実、このような電子配置になっている原子のイオン化エネルギーは、予想される値よりも小さくなります。人の感覚をそのまま当てはめられる例の一つですね。

5人目、6人目も同じようにして席を埋めていきます。



閉殻状態

ただし、席が全部埋まった状態は閉殻状態とよばれ、化学的に非常に安定です。これはなぜかといいますと、実は、座る人数が増えるほど椅子の座り心地がよくなるからなのです。混乱を避けるために考えていませんでしたが、原子番号が増えるに従い、中心核の電荷も大きくなります。従って、電子との間の引力も大きくなり、より安定になるわけです。そんなわけで閉殻状態は(意外と)安定なわけです。

ちょっと変なたとえでしたが、いろいろと考えておけば、フントの規則で躓くことは絶対にはないと思います。(^^)

構成原理(まとめ)

①電子は、エネルギー準位の低い軌道から順に入る。(1つの軌道に2個まで。)

エネルギー準位は順に:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < \dots$$

赤字の部分に注意。ただし、これらは元に戻ることもある。

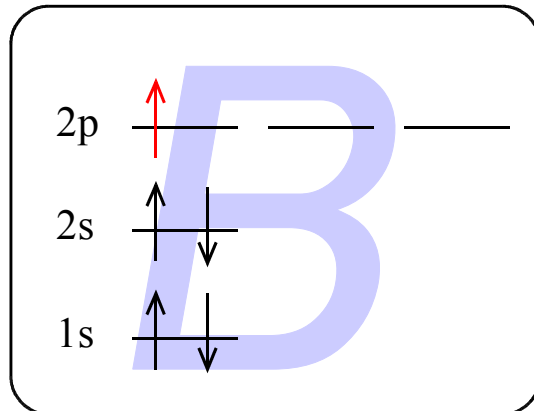
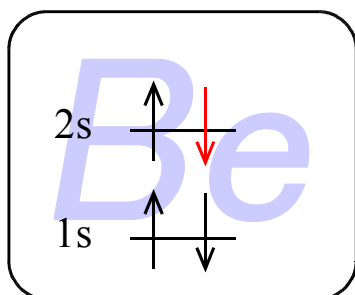
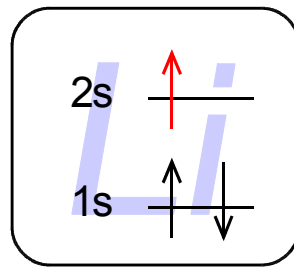
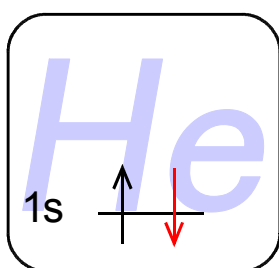
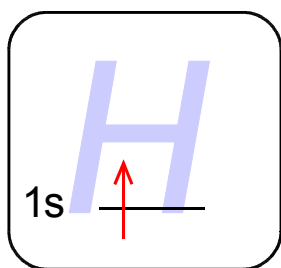
②同じ軌道に入る場合、電子はスピンの向きを逆にして入る。

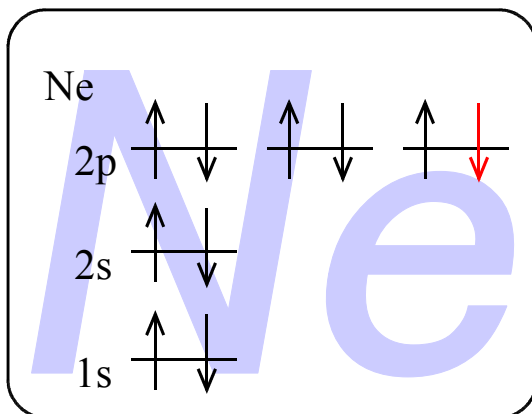
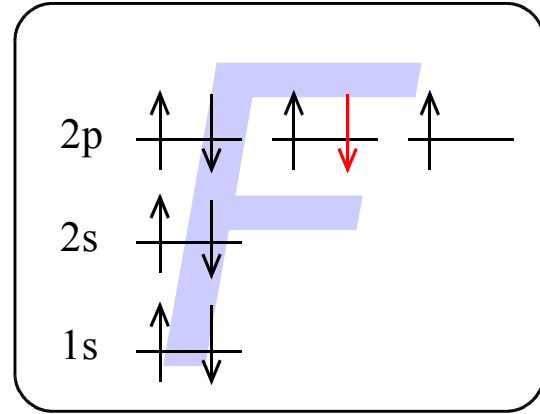
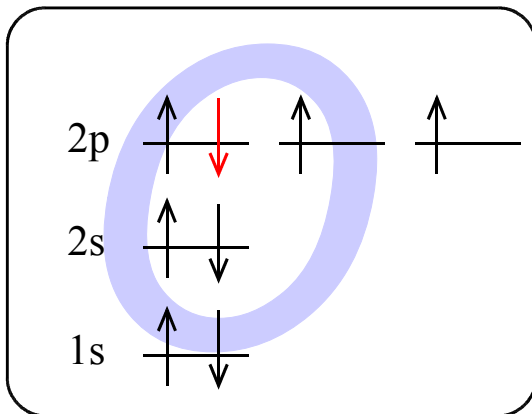
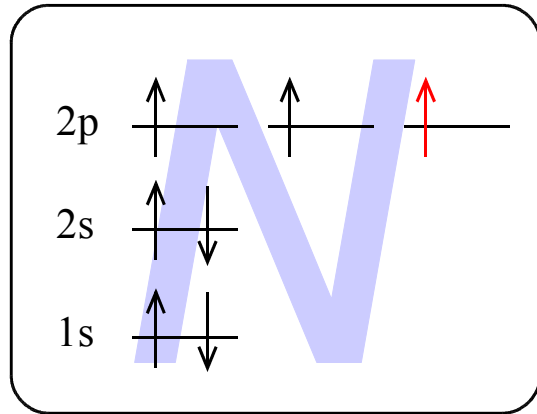
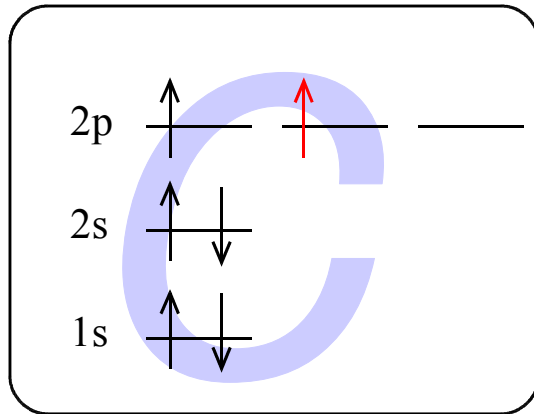
③エネルギー準位が等しい軌道が複数ある場合、電子は

- ・なるべく別の軌道に
- ・スピンの向きをそろえて

入る。

この原理をもとにしてネオンまでの電子配置図を描くと、次のようになります。(新しく入った電子は赤くなっています。)

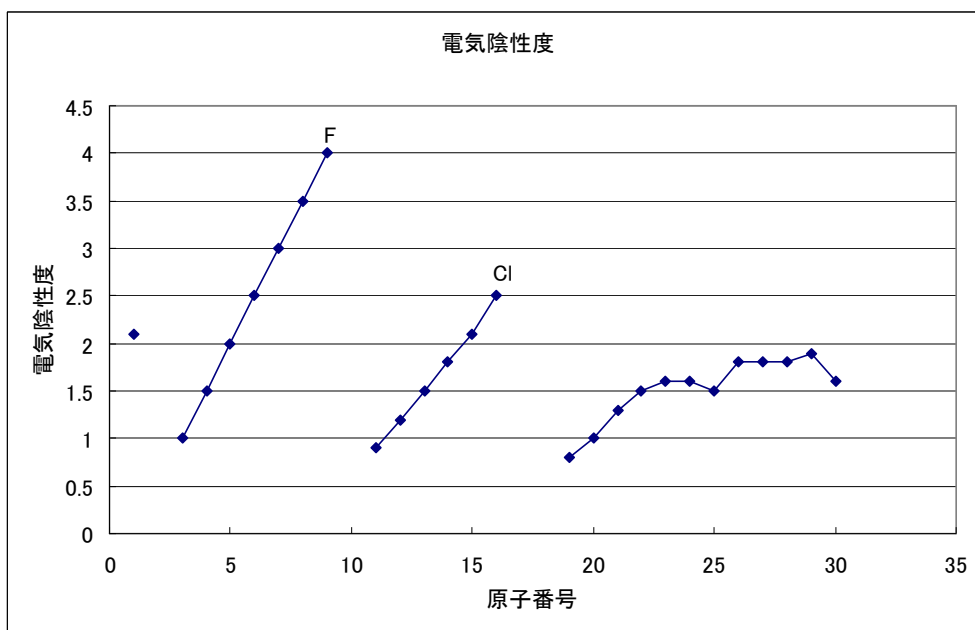
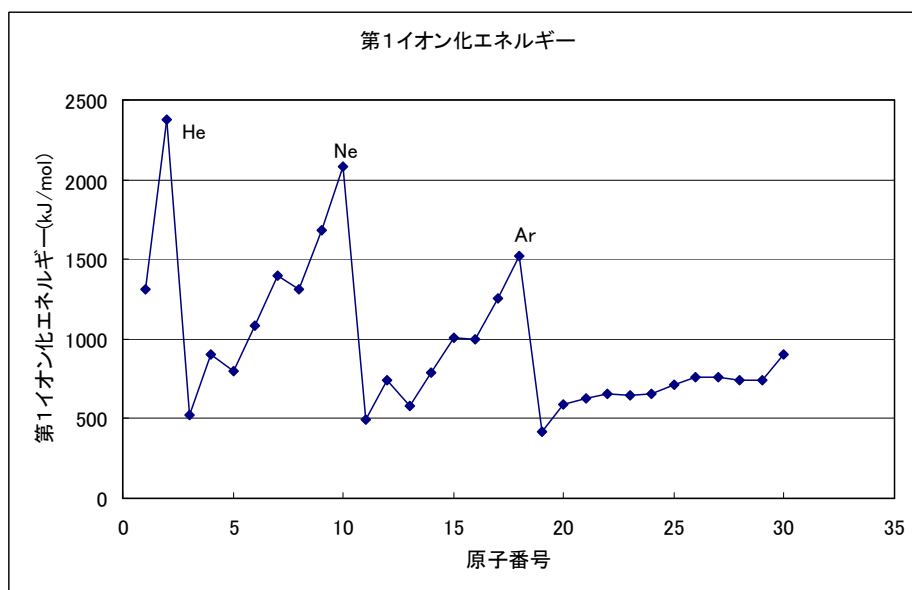


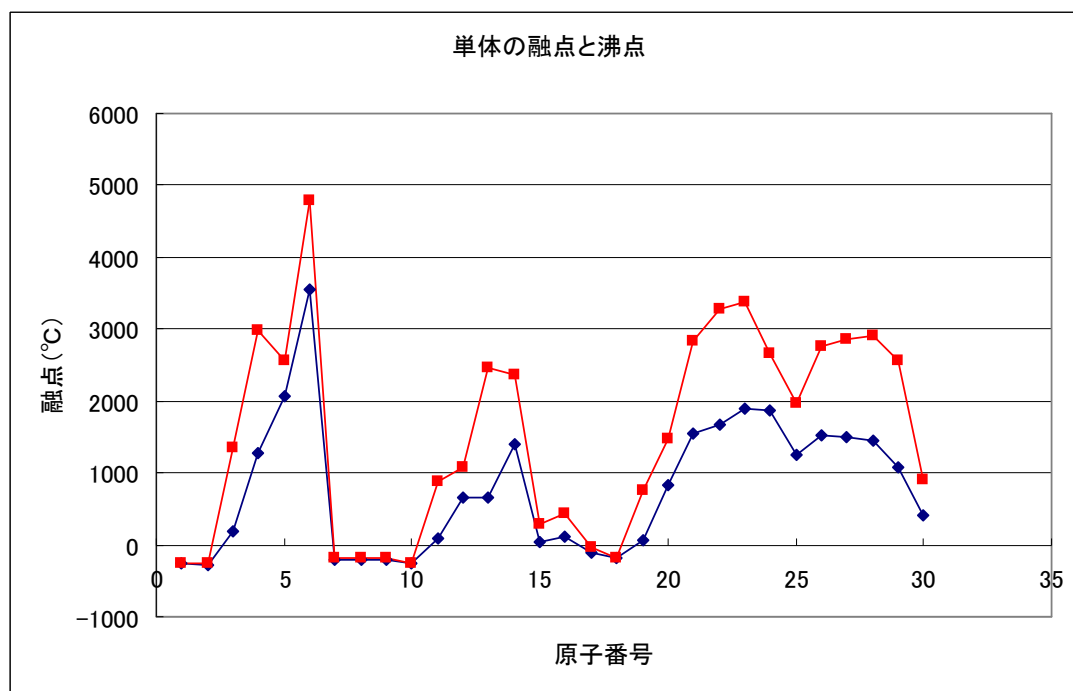
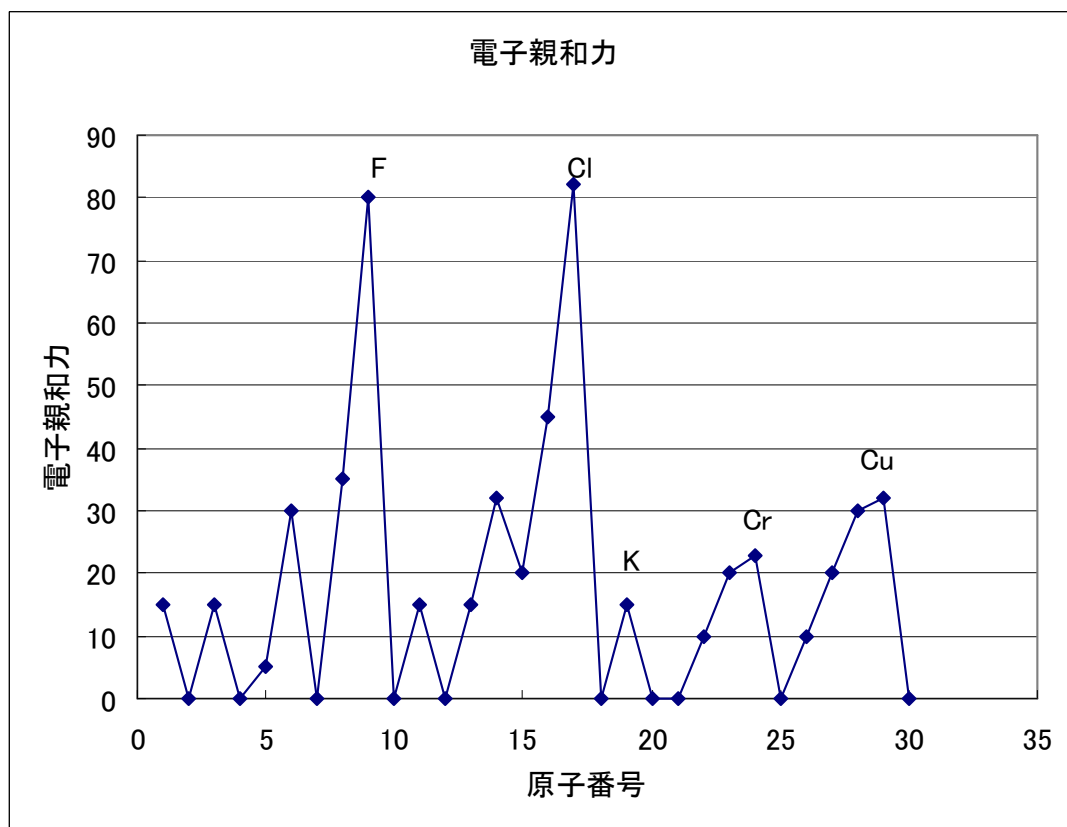


・周期律

さて、このように電子が埋まっていくことにより、最も外側の軌道に入っている電子の状態に周期性が現れます。そしてその状態は、元素の化学的性質に大きく影響します。たとえば第1イオン化エネルギーや電気陰性度、さらには化学反応性がこれに当たります。みなさんおなじみの周期律ですね。

H から Zn までの第1イオン化エネルギー、電気陰性度、電子親和力、単体の融点と沸点は次のようになります。



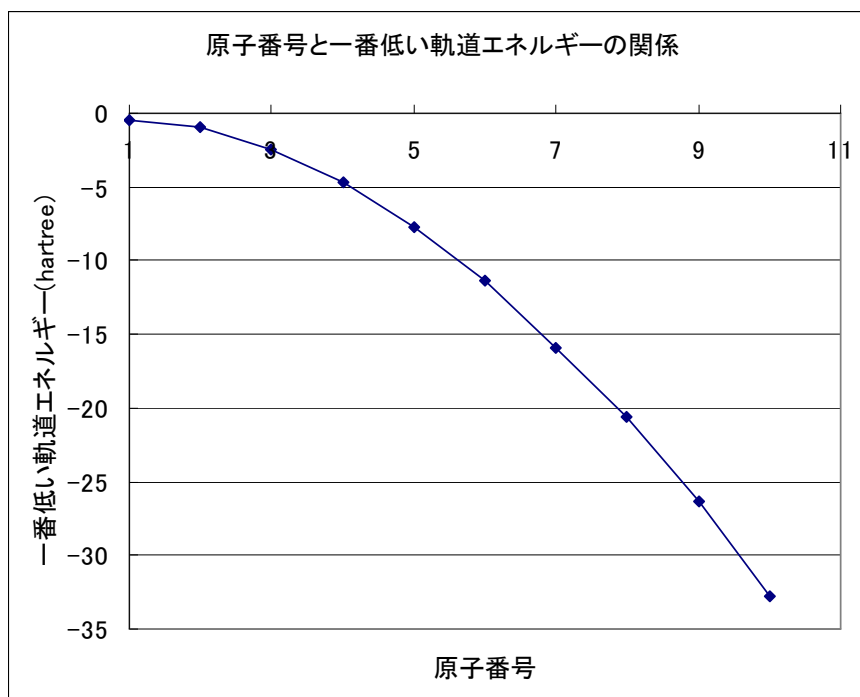


・軌道のエネルギー

話は戻りますが、以前紹介した変分法を応用して多電子原子の軌道エネルギーを計算すると次のようになります。(単位は hartree (原子単位系でのエネルギーの単位)で、 $1[\text{hartree}] = 27.2114[\text{eV}]$ です。)

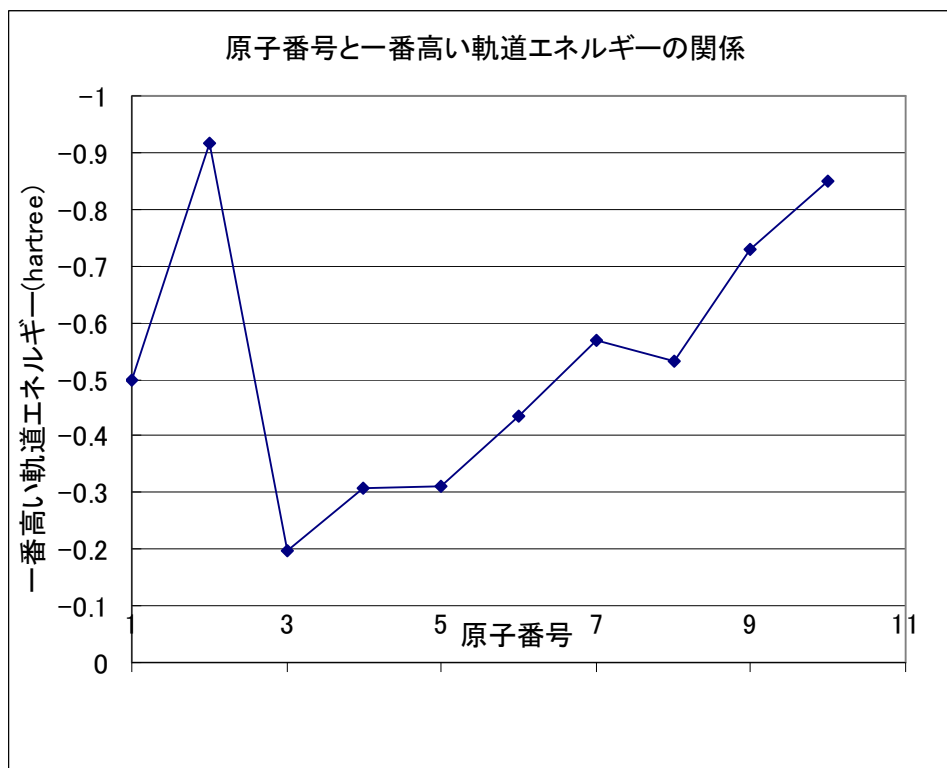
	1s	2s	2p
H	-0.5		
He	-0.91795		
Li	-2.47774	-0.19632	
Be	-4.73255	-0.30927	
B	-7.69533	-0.49470	-0.30983
C	-11.3255	-0.70562	-0.43333
N	-15.6290	-0.94528	-0.56754
O	-20.6686	-1.24427	-0.63186
F	-26.3827	-1.57245	-0.72994
Ne	-32.7723	-1.93031	-0.85034

このうち、一番エネルギーが低い軌道、すなわち 1s 軌道の軌道エネルギーを、原子番号を横軸にとってプロットするとこうなります。



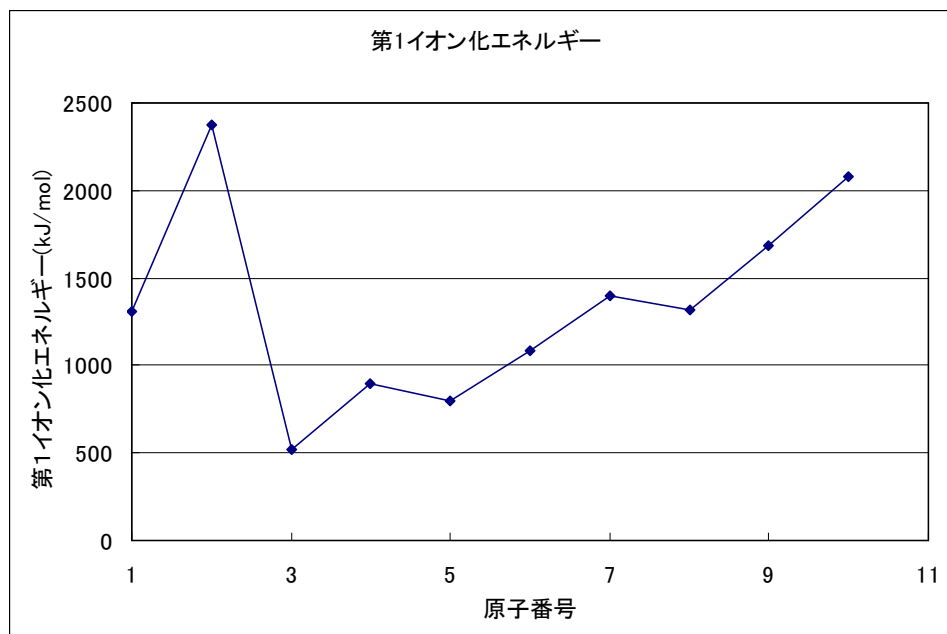
見ての通り、2 次関数的に変化しています。これは、ボーアモデルの水素様原子の結果と一致しています。

まあそれはいいとして、重要なのは「エネルギーが一番高い軌道」の方です。
今度は、あえて縦軸を上方向を負にしてプロットすると、



となります。

これ、どこかで見たことがあるような……。そう、第1イオン化エネルギーの変化とそっくりですね。(微妙に違っているのは近似が不十分だったせいです。)



でもよく考えてみると、これって当然ですよ。「エネルギーが一番高い軌道」とは「最も外側の

軌道」、すなわち電子が出入りする軌道であることが多いですし、原子核に「捕まって」いる電子に、その束縛と同じ大きさのエネルギーを与えれば、束縛エネルギーが 0 になって、その結果外に出て自由に動き回るようになるわけですから。[第 1 イオン化エネルギー] = $-1 \times$ [軌道エネルギー]という関係が成り立つことは、直感的に明らかですね。

ここで、B と O で減少している理由は先ほど説明したとおりです。

●練習問題●

[4-1] 確認問題

原子軌道に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 水素原子の電子の波動関数は、量子数 n, l, m を用いて $\Psi_{nlm}(r)$ と表されるが、これはまた、1s, 2p, 3d, 4f などと表される。1s, 2p, 3d, 4f のそれぞれに対応する量子数を示せ。
- (2) 水素原子の 2s と sp 軌道の軌道エネルギーは等しいが、多電子原子では、この二つの軌道の軌道エネルギーには差が現れる。その理由を簡単に説明せよ。
- (3) ${}_8\text{O}, {}_{16}\text{S}, {}_{24}\text{Cr}, {}_{26}\text{Fe}, {}_{54}\text{Xe}, {}_{57}\text{La}, {}_{64}\text{Gd}, {}_{71}\text{Lu}, {}_{118}\text{Uuo}$ の電子基底状態の電子配置を示せ。

【解答】

(1)

軌道名	n	l	m
1s	1	0	0
2p	2	1	-1, 0, 1
3d	3	2	-2, -1, 0, 1, 2
4f	4	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3

(2)

外側の軌道の電子は、内側の軌道の電子と反発するため、原子核との間に働く引力が小さくなる。これを内側の電子による遮蔽効果と呼ぶ。その結果 l が大きい軌道ほどエネルギー準位が高くなる。

(3) ひたすら練習問題です。

マデルングの規則によると、電子が入る軌道は

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p 8s

の順だから、各原子において軌道に入る電子の数は次の通り。

軌道名	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f
定員	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6	2	14
${}_8\text{O}$	2	2	4										
${}_{16}\text{S}$	2	2	6	2	4								
${}_{24}\text{Cr}$	2	2	6	2	6	1	5						
${}_{26}\text{Fe}$	2	2	6	2	6	2	6						
${}_{54}\text{Xe}$	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6		

軌道名	[Xe]	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	7p	8s
定員	54	2	14	10	6	2	14	10	6	2
${}_{57}\text{La}$	54	2	0	1						
${}_{64}\text{Gd}$	54	2	7	1						
${}_{71}\text{Lu}$	54	2	14	1						
${}_{118}\text{Uuo}$	54	2	14	10	6	2	14	10	6	

※ Cr, La, Gd は不規則な入り方をします。たとえば Cr では、4s に 2 個、3d に 4 個入りそうなものですが、3d に 5 個入ってしまった方が 3d が半閉殻になるので、かえって安定なのです。これは、4s と 3d のエネルギー準位が非常に近いことが原因です。

この表を元に各原子の電子配置を書くと、次のようになる。(電子配置は n が小さい順に書きます)

O: $1s^2 2s^2 2p^4$

S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 4p^4$

Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^5 4s^1 4p^6$

Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^6 4s^2 4p^6$

Xe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

以降、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 = [\text{Xe}]$ と略記する。

La: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$

軌道に電子がない場合は書きません。(4f 軌道)

Gd: $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$

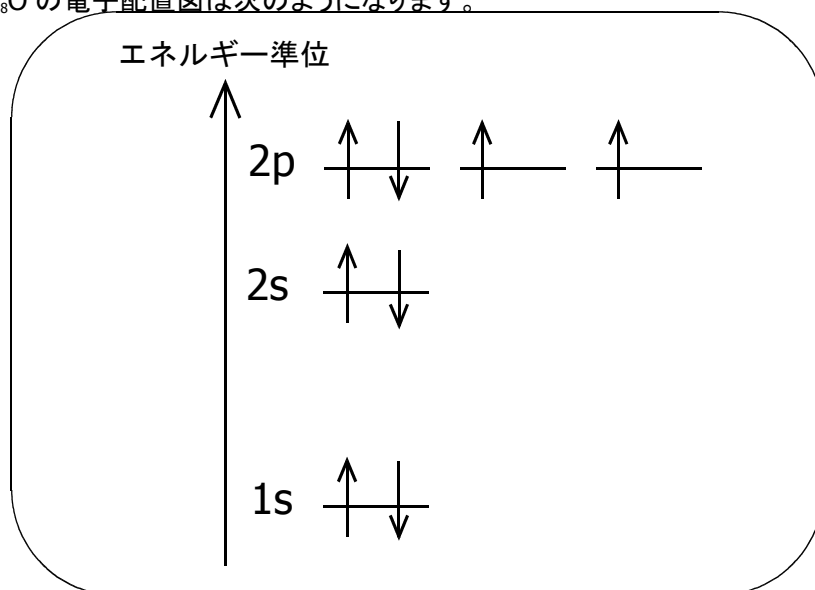
Lu: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$

Uuo: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^{10} 7s^2 7p^6$

La(ランタン)はランタノイドの最初の元素で、Lu(ルテチウム)ランタノイド最後の元素です。間の Gd(ガドリニウム)は、元素占いで私の元素です。Uuo(ウンウンオクテウム)は 2003 年に発見

されたばかりの最も重い元素です。

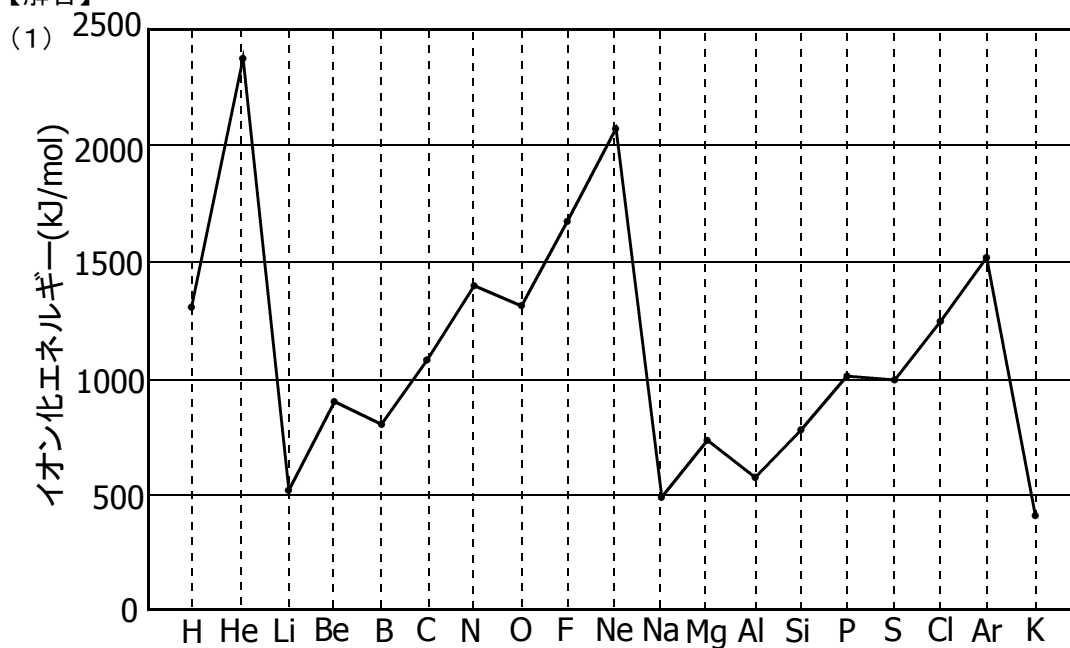
蛇足ですが、 ${}_8\text{O}$ の電子配置図は次のようになります。



[4-2] イオン化エネルギーと電子親和力

- (1) 水素原子からカリウム原子までのイオン化エネルギーを図示せよ。
- (2) 第3周期の元素について、イオン化エネルギーがこのような傾向にあることを、原子の電子構造をもとに説明せよ。
- (3) 第3周期の元素の中で電子親和力が最も大きいものを予測せよ。

【解答】



(2)

第1イオン化エネルギー

原子番号が1増えたときの、最外殻電子の配置の変化に注目する。

Na → Mg: 3s 軌道に入る電子は1つ増え、原子間に反発が起きるが、原子核の電荷も1増加するので、結局電子が受ける原子核からの引力は大きくなる。従って第1イオン化エネルギーは増加する。

Mg → Al: 3p 軌道に1つ電子が増えるが、3p 軌道は3s 軌道に比べて核から遠く、内側の電子による遮蔽効果も受けるので、新しく加わった電子が受ける引力は、3s 軌道の電子が受ける引力よりも小さい。従って第1イオン化エネルギーは減少する。

Al → Si → P: 3p 軌道に電子が入っていく。中心核の正電荷が増加するにつれ、電子が受ける引力は大きくなる。従って第1イオン化エネルギーは増加する。

P → S: 3つの3p 軌道に電子が1つずつ入っているところに新たに電子が加わるので、電子間の反発が増大する。従って第1イオン化エネルギーは減少する。

S → Cl → Ar: Al → Si → P の過程と同じ理由で、第1イオン化エネルギーは増加する。

(3)

電子親和力

電子が1つ増えることで安定した電子配置になる元素の電子親和力は大きい。従って、与えられた元素の中で最も電子親和力が大きいものは、電子が1つ増えることでAr型の電子配置を得るClである。

[4-3] イオン化ポテンシャル

(1) 原子単位系について説明せよ。

(2) ヘリウム原子の原子軌道のエネルギーは、 -0.918 [hartree] である。一方、全エネルギーは -2.862 [hartree] である。軌道エネルギーを電子の個数分だけ足しても、全エネルギーにはならない。その差は、主に何に由来するか、説明せよ。

(3) 上の解答を利用して、ヘリウム原子の第2イオン化ポテンシャルの値を推定せよ。

(4) 水素原子の軌道エネルギーは-0.5 [hartree]である。ボーアの原子模型を使って、ヘリウム原子の第2イオン化ポテンシャルの値を計算せよ。

【解答】

(1) 長さの単位として Bohr 半径 a_0 、質量の単位として電子の質量 m_e 、エネルギーの単位として $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$ (水素原子のイオン化エネルギーの2倍)を採用した単位系のこと。この単位系を

用いると $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ 、 $\hbar = 1$ となり、シュレーディンガー方程式およびそこから導き出されるエ

ネルギーの表記が煩雑にならずにすむ。なお、エネルギーの単位は hartree と呼ばれ、これを eV に変換するには 27.2114 を掛ければよい。また、1[hartree]=2625.5[kJ]である。

(2) 電子間の反発に由来する。

【解説】

ヘリウム原子の原子軌道エネルギー(-0.918hartree)は、ヘリウム原子から電子を1つ取り去るのに必要なエネルギー、すなわち第1イオン化ポテンシャルである。

ヘリウム原子において電子が2個ある場合、電子間に反発が生じているので、1つ目の電子は本来よりも小さいエネルギーで取り去ることができる。

(3) 上の議論より、

$$2.862 - 0.918 = 1.944 \quad [\text{hartree}]$$

(4) ボーアモデルにおいて、電子の持つエネルギーは原子核の電荷の2乗に比例するから、

水素原子の電子が持つエネルギーを E_1

ヘリウムイオンの電子が持つエネルギーを E_2

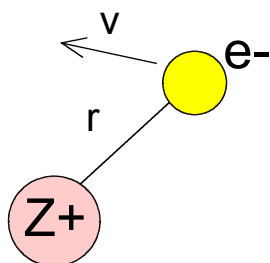
とすると、

$$E_2 = 2^2 E_1 = -2.0 \quad [\text{hartree}]$$

である。よって求めるイオン化エネルギーは

$$2.0 \quad [\text{hartree}]$$

である。



[4-4] マリケンの電気陰性度

原子 A のイオン化エネルギーを I_A 、電子親和力を E_A

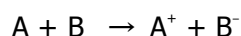
原子 B のイオン化エネルギーを I_B 、電子親和力を E_B

とする。

(I は ionization energy の頭文字で、E は electronic affinity の頭文字です。)

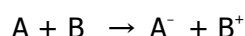
このとき次の問に答えよ。

(1) 2個の中性原子 A, B からイオン A^+ , B^- を作る過程



で必要とされるエネルギーを、イオン化エネルギーと電子親和力を用いて表せ。

(2) 今度は(1)とは反対に、2個の中性原子 A, B からイオン A^- , B^+ を作る過程



で必要とされるエネルギーを、イオン化エネルギーと電子親和力を用いて表せ。

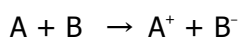
(3) B の方が A よりも電子を引きつけやすい(電気陰性度が大きい)とする。このとき、イオン化エネルギーと電子親和力の和を、その原子の電気陰性度と見なせることを示せ。

[コメント]

軌道間相互作用(5章でできます)云々をあまり考えないで解くのがポイントです。

【解答】

(1)



という変化を起こすには、A から電子1個を無限遠に取り去ったあと、それを B に付加すればよい。このときに必要なエネルギーは、A のイオン化エネルギーから B の電子親和力を引いたものである。(電子親和力とは、原子に無限の彼方から電子を1つ付加したときに得られるエネルギーだから。)

従って求めるエネルギーは

$$I_A - E_B$$

である。

(2)

(1)と同様に考えると、求めるエネルギーは

$$I_B - E_A$$

である。

(3)

「Bの方がAよりも電子を引きつけやすい」とすると、「(1)の変化の方が(2)の変化よりも容易に起きる」はずである。また、「容易に起きる」とは、「必要とされるエネルギーが小さい」ことに対応する。従って、

$$I_A - E_B < I_B - E_A$$

の関係が成り立つ。これを変形すると

$$I_A + E_A < I_B + E_B$$

となる。このことから、電子を引きつけやすい原子ほど $I+E$ の値が大きいといえる。従って、イオン化エネルギーと電子親和力の和を、その原子の電気陰性度と見なしてよい。

[4-5] 遮蔽効果とその影響

有効核電荷 Z^* を見積もる方法に、スレーターの方法というものがある。この方法によると Z^* は $Z^*=Z-S$ と表され、 S は次の方法で見積もられる。

まず、軌道を次のようなグループに分ける。

$$1s / 2s \ 2p / 3s \ 3p / 3d / 4s \ 4p / 4d / 4f / 5s \ 5p / 5d / 5f / \dots$$

①問題の電子よりも高順位の軌道の電子は遮蔽に寄与しない。

②問題とする電子が s 軌道または p 軌道にある場合、

- ・同じグループの電子 1 つにつき 0.35 (ただし $1s$ の場合は 0.30)
- ・手前のグループの電子 1 つにつき 0.85
- ・2 つ以上手前のグループの電子 1 つにつき 1.0 (完全に遮蔽)

③問題とする電子が②以外のグループにある場合

- ・同じグループの電子 1 つにつき 0.35
- ・内側のグループの電子 1 つにつき 1.0 (完全に遮蔽)

これらの和を S とする。

この規則を用いて、次の問に答えよ。

(1) ナトリウムのそれぞれの殻の電子について、 Z^* を求めよ。

(2) ランタノイドの3価のイオンでは、原子番号の増加に伴い、 $4f$ 軌道に電子が追加される。このことにより、イオン半径にどのような影響が現れるだろうか。なお、ランタノイドとは $_{57}\text{La}$ から $_{71}\text{Lu}$ までの元素のことをいう。

【解答】

(1) $_{11}\text{Na}$ の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ だから、

$$1s: 11 - 0.30 \times 1 = 10.7$$

$$2s: 11 - (0.85 \times 2 + 0.35 \times 1) = 11 - 2.05 = 8.95$$

$$2p: 11 - (0.85 \times 2 + 0.35 \times 7) = 11 - 4.15 = 6.85$$

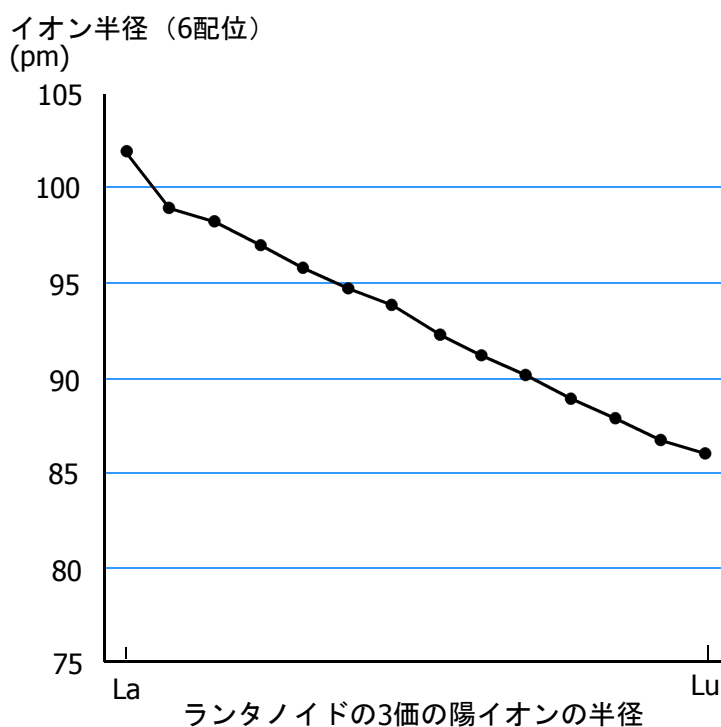
$$3s: 11 - (1.0 \times 2 + 0.85 \times 8) = 11 - 8.8 = 2.2$$

(2)ランタノイドの3価のイオンでは4f軌道が最外殻であり、4f軌道に電子が1つ追加されるごとに、4f軌道の電子に対する有効核電荷は $1 - 0.35 = 0.65$ ずつ増加する。これにより、原子番号の増加に伴い、イオン半径が減少することが予想される。

【解説】

(2)ランタノイドの元素において、原子番号の増加に伴いイオン半径が小さくなる現象をランタノイド収縮といいます。この現象のため、ランタノイドの次の元素であるHf（ハフニウム）のイオン半径は、Zr（ジルコニウム）のそれとほぼ同じになってしまいます。ZrとHfは同じ属に属しており、化学的性質が似ています。その上両者は混ざった状態で産出されます。ZrとHfの分離は、数ある分離の中でも最も難しい分離だと言われています。

※ Zr^{4+} のイオン半径は72pmで、 Hf^{4+} のイオン半径は71pm。



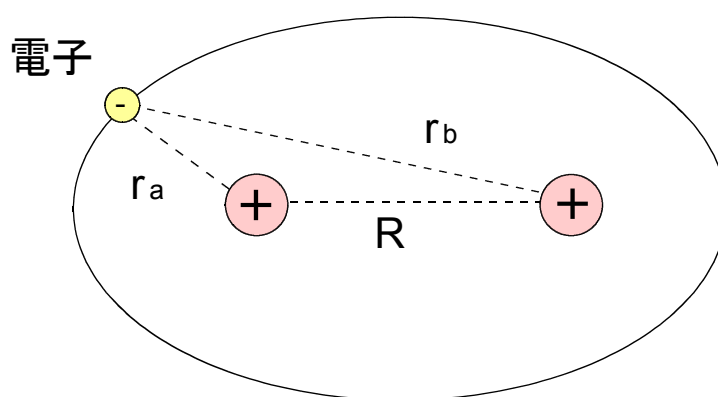
ZrとHfでは核の性質は全く異なっており、Zrの核は中性子を最も吸収しにくく、Hfの核は中性子を最も吸収しやすいそうです。そのためZrは原子炉の制御棒、Hfは原子炉の燃料棒を包む金属に使われています。それぞれをこの用途で使うためには、両者の徹底的な分離が必要となります。

なお、ランタノイド収縮と同じ現象は、アクチノイド（5fに電子が入っていく）や、普通の遷移金属（d軌道が電子で満たされていく）でも起きています。

第5章 水素分子と軌道間相互作用

いよいよ分子を扱うところまでできました。ここからが量子化学の山場です。とはいってもいきなり電子がいくつもあるような分子を扱うのは難しいので、例によって一番簡単な分子「水素分子イオン」から始めましょう。

・水素分子イオン



水素分子イオン

一番簡単な分子は水素分子かと思いきや、実は違うんですね。ちょっとセコイような気もしますが、上の図のような水素分子イオンが一番簡単な分子です。シュレーディンガー方程式をたてると

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \Psi = E\Psi \quad \dots \textcircled{1}$$

となります。

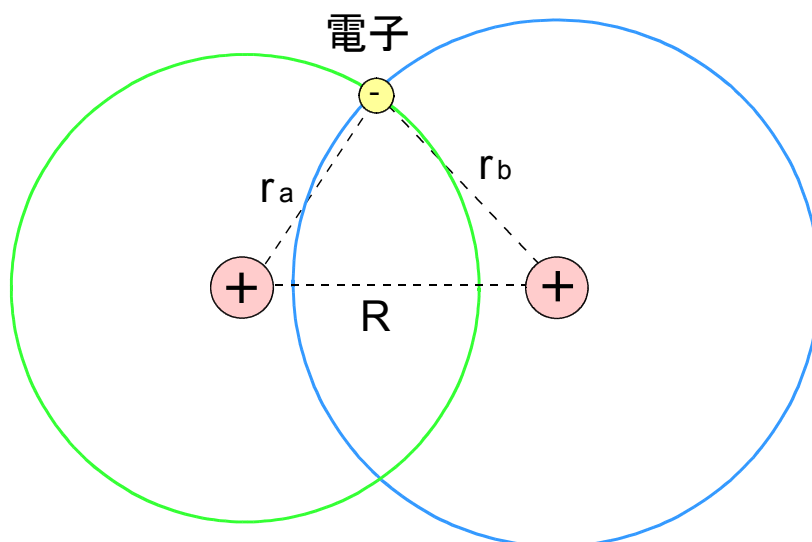
しかし、このままでは3体問題になってしまい解けません。そこで、またちょっとした近似をします。今度もまた原子核が動かないものとし、 $R=(一定)$ とおくのです。(Born-Oppenheimer 近似)。そうすればいちおう解けます。^{*1} 今度はその手段として変分法を用いましょう。

・変分法から永年方程式へ

さて、変分法で計算を行うには試行関数を仮定しなければなりません。今度はどういう関数を仮定すればよいのでしょうか？

^{*1} 原子核の運動は、電子についてのシュレーディンガー方程式を解いた結果を用いて原子核に対する方程式を解けば求められます。(問題[5-1]を参照。)

そう考えつつもう一度水素分子イオンをみてみると、なんだか2つの水素原子が合わさっているように見えませんか？（次の図を見てください。）



そこで、試行関数 ψ を

$$\psi = c_1 \chi_a + c_2 \chi_b \quad \text{--- ②}$$

とおいてみます。ここで、 χ_a と χ_b は水素原子の 1s 軌道の波動関数で、それぞれ

$$\begin{cases} \chi_a = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_a}{a_0}} \\ \chi_b = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_b}{a_0}} \end{cases}$$

です。

ここで、 ψ として目に見える関数、つまり実数関数のみを考えましょう。目に見えない虚数部分を含む関数が出てきても、どうせあとで重ね合わせて実数化する事になって、2度手間だからです。すると、係数の c_1 と c_2 はどちらも実数になります。

*1 こうおいたのにも一応理由があります。R が大きい場合、電子が原子核 A の近くにあると R と r_b は r_a に比べて大きくなり、原子核 B の影響はだいぶ小さくなります。シュレーディンガー方程式で言えば、 $-e^2/r_b + e^2/R \approx 0$ です。逆の場合も同じです。従って、電子が2つの原子核の間にある場合はどうか知りませんが、どちらか一方の近くにある場合は良い近似になるだろうということで、試行関数を $\psi = c_1 \chi_a + c_2 \chi_b$ とおいたわけです。

さて、エネルギー E は

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

でした。これに②を代入すると

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b) \hat{H} (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b) d\tau}{\int (c_1 \chi_a + c_2 \chi_b)^2 d\tau} \\ &= \frac{\int (c_1^2 \chi_a \hat{H} \chi_a + 2c_1 c_2 \chi_a \hat{H} \chi_b + c_2^2 \chi_b \hat{H} \chi_b) d\tau}{\int (c_1^2 \chi_a^2 + 2c_1 c_2 \chi_a \chi_b + c_2^2 \chi_b^2) d\tau} \end{aligned}$$

となります。

ここで、 χ_a と χ_b は規格化されていますから、

$$\begin{cases} \int \chi_a^2 d\tau = 1 \\ \int \chi_b^2 d\tau = 1 \end{cases}$$

です。

また、式をわかりやすくするために

$$\begin{aligned} \int \chi_a \hat{H} \chi_a d\tau &= H_{aa} & \int \chi_a \hat{H} \chi_b d\tau &= H_{ab} & \int \chi_b \hat{H} \chi_b d\tau &= H_{bb} \\ \int \chi_a \chi_b d\tau &= S \end{aligned}$$

とおくと、 E は

$$E = \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2} \quad \dots \textcircled{3}$$

となります。

(実は、 H や S は R の関数です。逆に言うと、 R が固定されている場合、 H や S は定数になります。)

さて、変分法の考えによると、試行関数 ψ が実際の水素分子イオンの波動関数に最も近くなるとき、 E は極小値をとります。ここでその条件は

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \quad \text{かつ} \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

と書けます。

③式をそのまま偏微分するのは大変なので、

$$(c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2) E = c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}$$

と変形してから両辺を c_1 で偏微分すると、

$$(2c_1 + 2c_2S)E + (c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2) \frac{\partial E}{\partial c_1} = 2c_1H_{aa} + 2c_2H_{ab}$$

となります。ここで $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ とすると、

$$\begin{aligned} (2c_1 + 2c_2S)E &= 2c_1H_{aa} + 2c_2H_{ab} \\ \Leftrightarrow (c_1 + c_2S)E &= c_1H_{aa} + c_2H_{ab} \\ \Leftrightarrow c_1(H_{aa} - E) &= c_2(SE - H_{ab}) \end{aligned} \quad \dots \textcircled{4}$$

を得ます。

$\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ についても同様に計算すると

$$c_1(H_{ab} - SE) = c_2(E - H_{bb}) \quad \dots \textcircled{5}$$

という関係を得ます。

④と⑤を辺々割って c_1 、 c_2 を消去すると

$$(H_{aa} - E)(H_{bb} - E) - (H_{ab} - SE)^2 = 0 \quad \dots \textcircled{6}$$

という式が出てきます。行列式の形で書くと

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

となりますが、これを永年方程式といいます。

また、④と⑤を行列式にまとめると

$$\begin{pmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{bb} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

となり、 $\begin{pmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{bb} - E \end{pmatrix}$ の部分をハミルトニアン行列といいます。この行列式が 0 と

なる条件が、永年方程式と同じになっていますね。

・水素分子イオンにおける各パラメーターの計算

まあそれはいいとして、⑥式において $H_{aa} = \int \chi_a \hat{H} \chi_a d\tau$ 、 $H_{bb} = \int \chi_b \hat{H} \chi_b d\tau$ でしたが、

$\chi_a = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_a}{a_0}}$ と $\chi_b = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_b}{a_0}}$ は変数が違うだけで、他は全く同じ形をしています。従って

これらに $\chi_a \hat{H}$ および $\chi_b \hat{H}$ を作用させて全空間にわたり積分した値は等しくなります。すなわち

$$H_{aa} = H_{bb}(= H)$$

です。

⑥式にこの条件を加えると、

$$\begin{aligned}(H - E)^2 - (H_{ab} - SE)^2 &= 0 \\ \Leftrightarrow (H - E) &= \pm(H_{ab} - SE)^2 \\ \Leftrightarrow E &= \frac{H + H_{ab}}{1 + S}, \frac{H - H_{ab}}{1 - S}\end{aligned}$$

となります。

ここで、 E の値を改めて④式に代入すると、

$$E = \frac{H + H_{ab}}{1 + S} \text{ のとき } c_1 = c_2^{*1} \quad \therefore \psi_+ = c_1(\chi_a + \chi_b)$$

$$E = \frac{H - H_{ab}}{1 - S} \text{ のとき } c_1 = -c_2 \quad \therefore \psi_- = c_1(\chi_a - \chi_b)$$

を得ます。

ψ_+ と ψ_- について規格化を実行すると、

$$\psi_+ : \quad \int \psi_+^2 d\tau = c_1^2 \int (\chi_a^2 + 2\chi_a\chi_b + \chi_b^2) d\tau = c_1^2 (1 + 2S + 1) = 2c_1^2 (1 + S)$$

$$\text{これが1に等しいから、} c_1 > 0 \text{ とすると } 2c_1^2 (1 + S) = 1 \Leftrightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}$$

$$\text{よって } \boxed{\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}(\chi_a + \chi_b)}$$

$$\psi_- : \quad \int \psi_-^2 d\tau = c_1^2 \int (\chi_a^2 - 2\chi_a\chi_b + \chi_b^2) d\tau = c_1^2 (1 - 2S + 1) = 2c_1^2 (1 - S)$$

$$\text{同様に、} \boxed{\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}}(\chi_a - \chi_b)}$$

となります。

*1 高塚先生のテキストでは、「電子が片方の原子核の近くに偏って存在することはないから $c_1^2 = c_2^2$ である。」としていました。

・ H や S について

ところで、積分を実行して H や S を計算すると、次のようになります。

E_H を水素原子のエネルギーとすると、

$$S = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right) e^{-\frac{R}{a_0}} \quad H = E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{2R}{a_0}}$$

$$H_{ab} = \left(E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right) e^{-\frac{R}{a_0}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{R}{a_0}}$$

結構煩雑なので、これを原子単位系にするとこうなります。

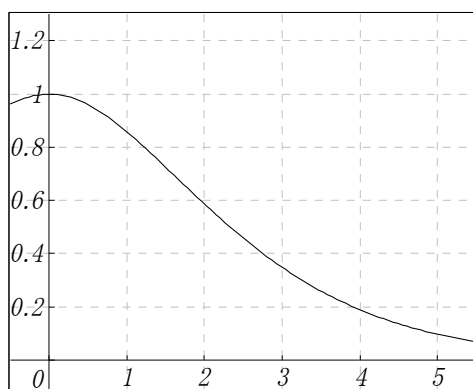
$$S = \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) e^{-R} \quad H = -\frac{1}{2} + (1 + R)e^{-2R}$$

$$H_{ab} = \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{R} \right) \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) e^{-R} - (1 + R)e^{-R}$$

見やすいでしょ？

(ただし、ここでの R はボーア半径を基準にしたものにな変わっていることに注意しなければなりません。また、原子単位系においては $E_H = -\frac{1}{2}$ です。)

さて、せっかく H や S を計算してみたのですから、これらが何なのかを考えてみましょう。まずは S ですが、これは重なり積分と呼ばれ、原子軌道同士の重なりを表します。

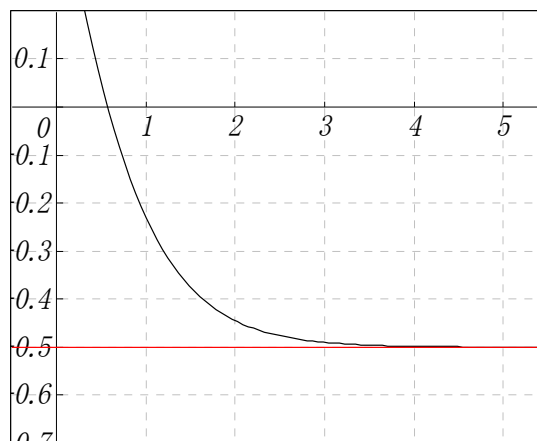


核間距離 R と重なり積分 S の関係

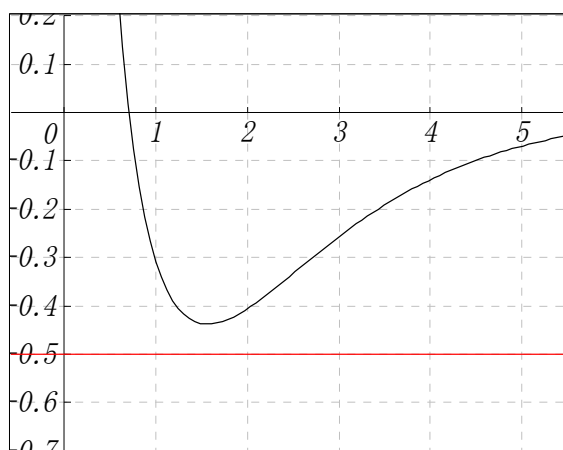
左のグラフは R に対して S をプロットしたものです。核間距離がゼロ、すなわち 2 つの原子が完全に重なっているときには $S=1$ であり、核間距離が大きくなるにつれて S は小さくなっていきます。なお、 S は常に正の値をとります。

次に H ですが、これはクーロン積分と呼ばれ、できた分子軌道への電子の入りやすさを表します。

右に示したとおり、 R が大きいときは H はもとの原子軌道のエネルギーとほぼ等しくなります。
(単純ヒュッケル法という近似法を用いるときは完全に同じものだと見なされます。)



核間距離 R とクーロン積分 H の関係



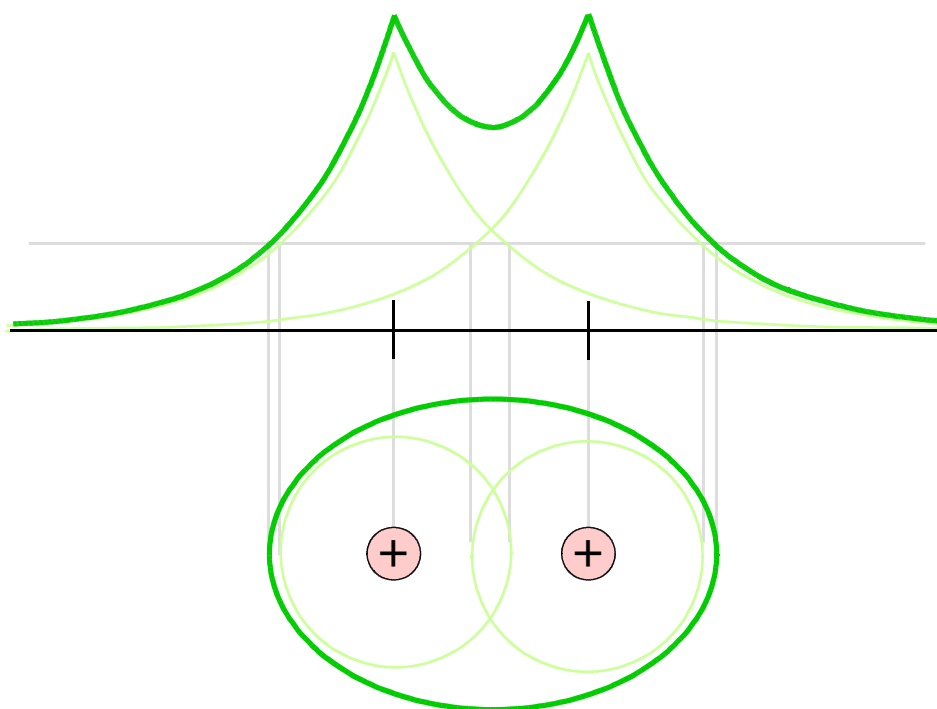
核間距離 R と共鳴積分 H_{ab} の関係

最後に H_{ab} ですが、これは共鳴積分とか交換積分と呼ばれ、2つの原子が電子を交換したことによって得られた安定化の度合いを表します。

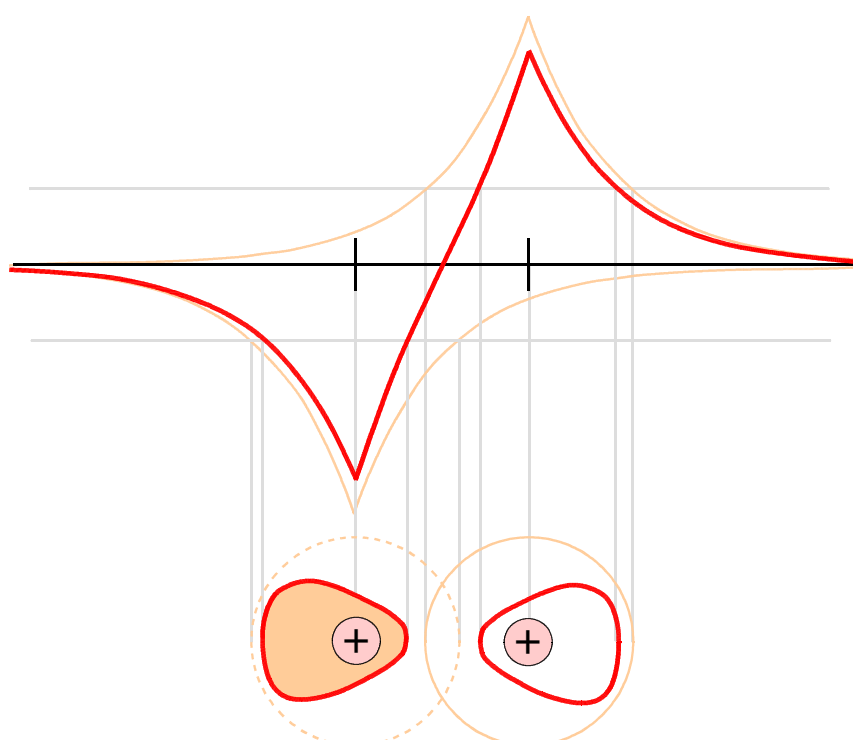
・結合性軌道と反結合性軌道

話は戻りますが、以上から、水素分子イオンでは2種類の異なる軌道ができることがわかりました。

1つめは χ_a と χ_b が同じ位相で重なり合わさる軌道、2つめは逆位相で重なり合う軌道です。
それぞれの波動関数を図にすると次のようになります。



同じ位相で重なり合う軌道の波動関数
(結合性軌道)

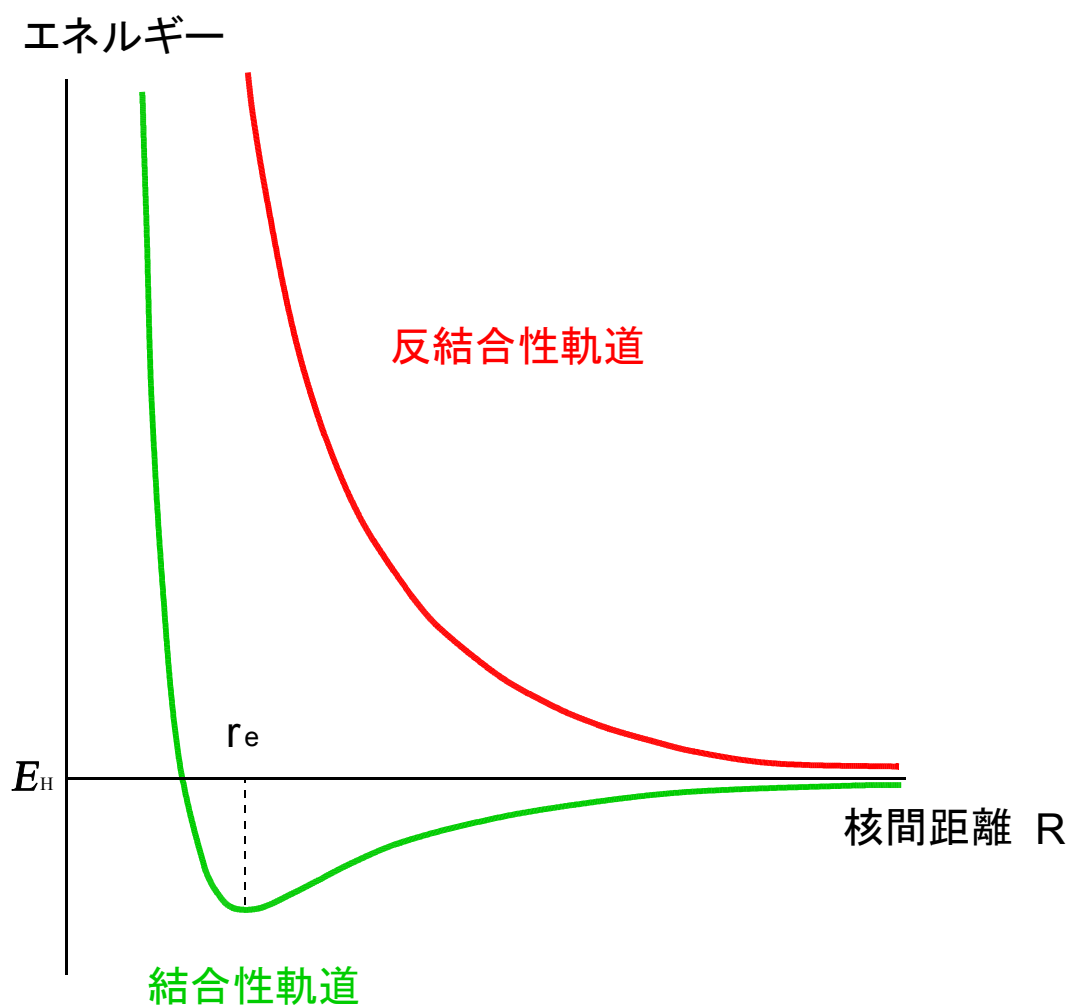


逆の位相で重なり合う軌道の波動関数
(反結合性軌道)

この2つのうち、同じ位相で重なり合う軌道では、電子が原子核の間に存在する確率が高くなります。一方逆の位相で重なり合う場合、電子が原子核の間に存在する確率はかえって低くなってしまいます。このことから、

同じ位相で重なり合う軌道は結合性軌道、
逆の位相で重なり合う軌道は反結合性軌道
と呼ばれています。

また、核間距離 R とこれらの軌道のエネルギーの関係をグラフにすると次のようになります。



結合性軌道と反結合性軌道

ただし、結合性軌道のエネルギー E_b と反結合性軌道のエネルギー E_a は次の通り。

(添え字の b は bonding の頭文字、a は antibonding の頭文字です。)

$$E_b = \frac{H - H_{ab}}{1 - S} = -\frac{1}{2} + \frac{e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right) - e^{-R}\left(\frac{1}{R} - \frac{2}{3}R\right)}{1 - e^{-R}\left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right)}$$

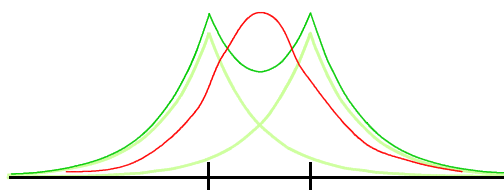
$$E_a = \frac{H + H_{ab}}{1 + S} = -\frac{1}{2} + \frac{e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right) + e^{-R}\left(\frac{1}{R} - \frac{2}{3}R\right)}{1 + e^{-R}\left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right)}$$

水素分子イオンは電子が1つしかありませんから、電子はエネルギーが低い軌道である結合性軌道に入ります。また原子核どうしの距離は、エネルギーが最も低くなる r_e に落ち着くと考えられます。

さっき用いた E_b を微分して、 E_b が最小値を取るときの R を求めると $R = 2.49 = 1.32[\text{\AA}]$ となります。(実測値は $1.06[\text{\AA}]$ 。)*1 これが r_e なわけですが、普通の水素分子の核間距離が $0.74[\text{\AA}]$ であることを考えると、ずいぶん離れているといえます。普通よりも電子が少ない分、結合が弱く、その結果核間距離が広がったと解釈できます。

それはさておき、電子が1つしかなくても共有結合を作れるんですね。
(このような結合を2中心1電子結合といいます。)

*1 計算値と実測値の差は、LCAO 近似が本当は正しくなかったから生じたものです。たしかに、2つの波動関数の線形結合で表される状態はごく限られていますものね。(↓例)



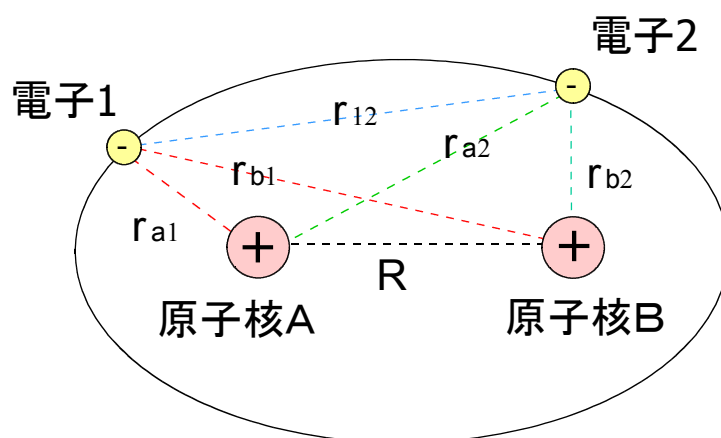
もとにする波動関数が2つの1s軌道では、いくら頑張っても赤線の様な状態は表せない。

ここで、「真の波動関数」を表すための方法は2つあります。

- ① また新しい分子軌道をいろいろ考え、「真の波動関数」が見つかるまで探し続ける。
 - ② ほかの軌道も一次結合に加えて、「真の波動関数」に近づくことを期待する。
- ①は大変なうえ非効率的なので、ふつうは②の方針をとります。これを配置間相互作用 (configuration interaction; CI) といいます。

・水素分子 (MO 法)

いよいよ水素分子に取りかかりましょう。今度は電子2つに原子核2つ。ヘリウム原子と水素分子イオンをあわせたような感じです。



水素分子

上の図を頼りにシュレーディンガー方程式をたてると、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \right) \Psi = E\Psi$$

となります。(原子核は固定してあります。)

これを解くことになるのですが、ここではちょっと楽をして、水素分子イオンの結果を利用して波動関数を求めることができます。

さて、1つの軌道には2つまで電子を入れることができましたから、水素分子では、電子は両方とも結合性軌道に入ると予想できます。そこで、

電子1の結合性軌道を $\psi(1)$

電子2の結合性軌道を $\psi(2)$

として、分子全体の結合性軌道 Ψ を

$$\Psi = \psi(1)\psi(2)^{*1}$$

とおくことができます。

*1 このようにおけるのは、互いに影響 $\psi(1)$ と $\psi(2)$ が互いに影響し合わない場合でした。(2次元井戸型ポテンシャルの x 方向と y 方向のように。)しかし今は、電子は反発しあっていますから、 $\psi(1)$ と $\psi(2)$ は明らかに影響し合うはずですが、(一応ハミルトニアンには電子間反発の項が入っていますが、それだけでは不十分です。)そこで、正確に計算するために、波動関数の中に電子の配置に関する項を加え、 $\Psi = \psi(1)\psi(2) \cdot f(1,2)$ とすることがあります。これを電子相関 (electron correlation) といいます。しかし、 $f(1,2)$ の形は全く未知であり、しかも計算が非常に煩雑になります。そのためふつうは、例によって CI (配置間相互作用) によって実測のエネルギーに近い固有関数を持つ Ψ を見つけることになります。

そうすると、

$$\psi(1) = \frac{1}{\sqrt{1+S}} \{\chi_a(1) + \chi_b(2)\}$$

$$\psi(2) = \frac{1}{\sqrt{1+S}} \{\chi_a(2) + \chi_b(1)\}$$

でしたから、

$$\psi = \frac{\{\chi_a(1) + \chi_b(1)\} \{\chi_a(2) + \chi_b(2)\}}{1+S}$$

となりますね。

このような軌道を仮定した上で水素分子イオンの場合と同じようにしてシュレーディンガー方程式を解いてゆくと、水素分子の核間距離と結合エネルギーを求めることができます。その値はだいたい

核間距離	: 0.85 [Å]	(実測値は 0.74 [Å])
結合エネルギー	: 2.68 [eV]	(実測値は 4.74 [eV])

になるそうです。

(結合エネルギーの精度が悪い理由は後で考察します。)

・水素分子 (VB 法)

先ほどは分子全体に広がる結合性軌道を考え、それを

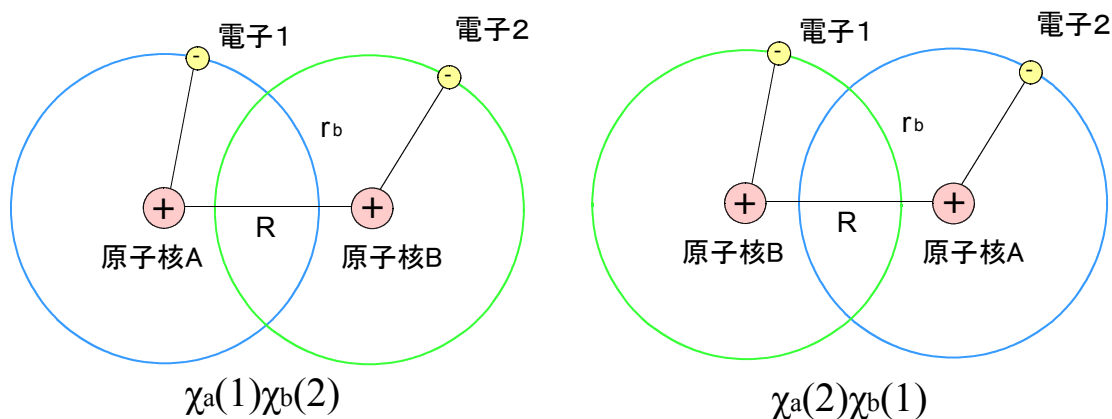
$$\psi = \psi(1)\psi(2)$$

と表しましたが、この方法を分子軌道法(Molecular Orbital method、MO 法)といいます。

とわざわざ書くきましたが、実は水素分子のとらえ方にはもう一つの方法があり、原子価結合法 (Valence bond method、VB 法) といいます。

VB 法では、結合は双方の原子が電子を出し合うことにより作られると考えます。(いわゆる共有結合の考え方そのままですね。)

具体的には、共有の仕方には下の図に示す 2 種類があり、それぞれは区別できないと考えます。



そこで、結合性軌道の波動関数 ψ を、 $\chi_a(1)\chi_b(2)$ と $\chi_a(2)\chi_b(1)$ の線形結合とします。

すなわち

$$\psi = c_1 \chi_a(1)\chi_b(2) + c_2 \chi_a(2)\chi_b(1)$$

です。

ψ をこう仮定した上で $E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ より求められる E が最小になるような条件を求めると、

$$E^1 = 2E_H + \frac{J+K}{1+S^2} \quad \psi^1 = \frac{1}{\sqrt{1+2S^2}} \{ \chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_a(2)\chi_b(1) \}$$

$$E^3 = 2E_H + \frac{J-K}{1-S^2} \quad \psi^3 = \frac{1}{\sqrt{1-2S^2}} \{ \chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_a(2)\chi_b(1) \}$$

となります。

ただし

$$J = \iint \chi_a(1)\chi_b(2) \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{R} \right) \chi_a(1)\chi_b(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$K = \iint \chi_a(1)\chi_b(2) \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{R} \right) \chi_a(2)\chi_b(1) d\tau_1 d\tau_2$$

です。

(E や ψ の右肩についている 1 と 3 は、それぞれスピン一重項、スピン三重項を表しています。ここではあまり気にしないで大丈夫です。)

これを計算すると、

核間距離	: 0.86 [Å]	(実測値は 0.74 [Å])
結合エネルギー	: 3.14 [eV]	(実測値は 4.74 [eV])

となるそうです。

実測値との一致は、分子軌道法よりもよいといえます。

・ MO 法と VB 法 長所と短所

それでは先ほど先送りにした、MO 法の精度があまりよくなかった理由と、ついでに VB 法の結果が割とよかった理由を考えてみましょう。

さて、MO 法では分子の結合性軌道を

$$\psi = \psi(1)\psi(2)$$

とおきました。これを展開すると

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{\{\chi_a(1) + \chi_b(1)\} \{\chi_a(2) + \chi_b(2)\}}{1 + S} \\ &= \frac{1}{1 + S} \{\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_a(2)\chi_b(1)\} + \frac{1}{1 + S} \{\chi_a(1)\chi_a(2) + \chi_b(1)\chi_b(2)\}\end{aligned}$$

となります。

VB 法では結局

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{1 \pm 2S^2}} \{\chi_a(1)\chi_b(2) \pm \chi_a(2)\chi_b(1)\}$$

でしたから、規格化定数の違いを無視すれば、MO 法では

$$\chi_a(1)\chi_a(2) + \chi_b(1)\chi_b(2)$$

という項がよけいにくっついていることになります。これは何かというと、

どちらの電子も同じ原子核に属する状態

すなわち 2 種類のイオン

$$H_a^- \cdots H_b^+ \text{ と } H_a^+ \cdots H_b^-$$

の状態を表したものです。

従って MO 法の式では、

$$\text{共有結合} \quad \chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_a(2)\chi_b(1) \quad \text{と}$$

$$\text{イオン結合} \quad \chi_a(1)\chi_a(2) + \chi_b(1)\chi_b(2)$$

が同じ重さで評価されていることになります。

しかし水素分子にイオン結合性はないので、このように置いてしまうと必然的に誤差が大きくなってしまいます。これが MO 法で誤差が大きかった理由です。

水素分子では VB 法に軍配が上がりました。しかしだからといって常に VB 法の方が優れているというわけではありません。特に分子が複雑になった場合はそうです。というのも、VB 法は結合に関与する電子を選ぶ基準を設けておらず、その選択に恣意性が入ってしまうからです。一方分子軌道法ではそのようなことはありません。

そこで、「分子軌道法を改良して実測値に近い値が求められるようにしようではないか！」ということになります。

すでに少し出てきましたが、その方法としては次の 2 つがあります。

- ① 計算に用いる原子軌道の数を増やす (配置間相互作用)。
- ② 電子相関を考慮する。

このような努力の甲斐あって、分子軌道法でもだいたい精度よく計算ができるようになりました。その結果 MO 法のほうがよく使われるようになりました。

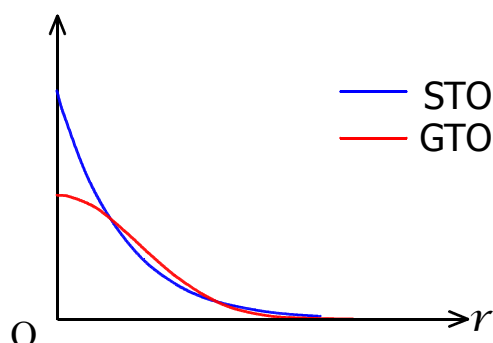
とはいえ、VB 法には「共有結合の概念に近く、直感的にわかりやすい」という利点があり、計算結果からは MO 法では得られないような知見を得ることができる可能性があります。

VB 法と MO 法、互いのよいところをうまく利用するのが賢い方法だと思います。

・補足1: 基底の選び方

計算に用いる原子軌道のことを基底関数と呼ぶことがあります。この章で水素分子をあつかったときには双方の原子の 1s 軌道を計算に用いましたが、このような基底の選び方を「最小基底」といいます。基底関数は多いほど正確な結果が得られるので、実際にコンピュータで計算するときにはほかの軌道も用いるのですが、基底の選び方にはよく使われるものがいくつかあります。ここでは HF 分子を例にして、STO-3G, 4-31G, 6-31G*, 6-31G**を紹介することにします。

とその前に、まず STO についてちょっと説明しておきましょう。STO とは Slater Type Orbital の略で、 $\psi = Ae^{-ar}$ という形の軌道のことです。実はこれに対して GTO (Great Teacher Onizuka) じゃなくって Gaussian Type Orbital というのがあって、こちらは $\psi = Be^{-br^2}$ という形をしています。



もちろん、実在する軌道はすべて STO です。しかし計算の都合上、GTO がよく用いられます。(STO の積分計算はものすごく大変らしいです。一方 GTO ならばすぐ。)しかし、上のグラフを見れば分かるように、STO と GTO の形はあまり似ていません。特に

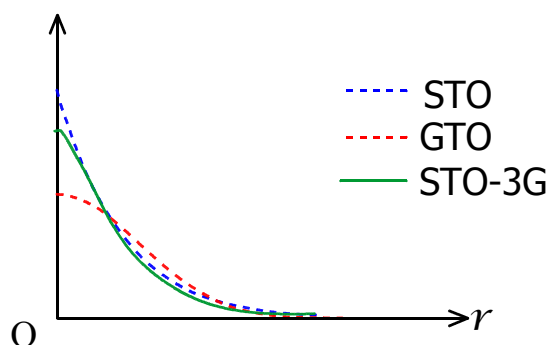
- ① $r=0$ 付近での傾き
- ② r が大きいときの減少の具合

に大きな違いがあります。従って、ただ単に STO の代わりに GTO で計算するだけでは、正確な結果は期待できません。

そこで、ちょっと工夫をします。GTO をいくつか組み合わせれば、STO にだんだん似てくるように見えます。そして実際にいろいろやってみた結果、

$$\psi = 0.0604e^{-0.109r^2} + 0.1939e^{-0.405r^2} + 0.2010e^{-2.23r^2}$$

とおけば、だいぶよい結果が得られることが分かりました。(上の式は、「1s 軌道との重なり積分の値が大きいほど“似ている”」として求めたそうです。)



このように、いくつかの GTO を組み合わせて STO に近づけることを、STO-LG (L は整数) といいます。ですから上の場合は STO-3G です。

さて、軌道の選び方についての話に戻ります。HF 分子を例にした場合、最小基底では H の 1s 軌道と F の 1s, 2s, 2p 軌道(px, py, pz すべて)をもちいます。^{*1}STO-3G ではそれぞれが 3 つの GTO で表されます。次に 4-31G では、内殻の波動関数を 4 つの GTO で表すほか、最外殻の波動関数を、ふつうの STO3 つと、広がりの大きい STO (diffuse 関数) 1 つの和として表します。少し変な言い方でしたが、具体的には、

$$\text{H: } 1s \text{ その } 1 = \text{GTO}(1) + \text{GTO}(2) + \text{GTO}(3)$$

$$1s \text{ その } 2 = \text{GTO}(4)$$

$$\text{F: } 1s = \text{GTO}(1) + \text{GTO}(2) + \text{GTO}(3)$$

$$2s \text{ その } 1 = \text{GTO}(1) + \text{GTO}(2) + \text{GTO}(3)$$

$$2s \text{ その } 2 = \text{GTO}(4)$$

$$2p \text{ その } 1 = \text{GTO}(1) + \text{GTO}(2) + \text{GTO}(3)$$

$$2p \text{ その } 2 = \text{GTO}(4)$$

という具合です。4-31 の 4 とは内殻軌道を表すのに使う GTO の数であり、31 (さんいち) とは外殻軌道を表すのに 3 つの GTO と 1 つの GTO を使うという意味だったのです。

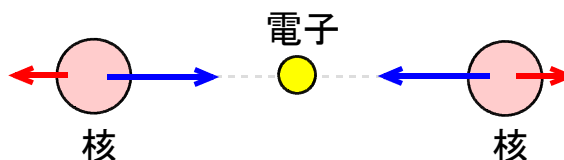
同じように、6-31G とは、内殻に 6 つの GTO を用い、外殻に 3 つの GTO および 1 つの GTO を用いるという意味です。で、*は何かといいますと、*が 1 つの場合は重い方の原子(F)の外殻軌道にさらに外側(この場合は d 軌道。分極関数と呼ばれる)の影響を加味するという意味です。二つ**の場合は H にも同じことをする(p 軌道の影響を加える)ということです。

このようにして用いる基底関数を増やすとより正確な結果を得ることができます。しかし計算にかかる時間は 4 乗に比例して増えてゆきます。コンピュータの処理能力が上がってきた時代だとはいえ、数の増やしすぎにはご注意ください。

・補足2: 結合領域と反結合領域

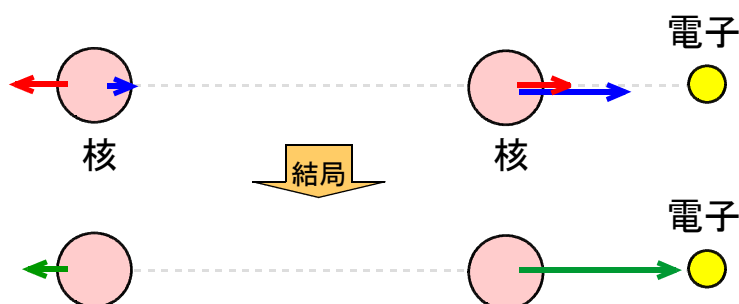
*1 s 軌道と p 軌道はまとめて扱われます。従って、たとえば 2s 軌道に電子が 1 つ入っていた場合は、2s 軌道だけでなく 3 つの 2p 軌道も計算に用います。

結合の形成が電気に関する現象である以上、電子と原子核の位置関係により、原子核どうしがより近づくような力が働く場合と、より遠ざかるような力が働く場合があります。たとえば下の図のような場合、



核には電子との引力(青色)と核どうしの反発による斥力(赤色)がかかりますが、相手の核よりも電子のほうが近くにあるので、引力の方が強くなります。その結果核どうしには互いをより近づけるような力がかかり、結合が形成されます。

一方、下のような場合は、核どうしをより遠ざけるような力が働きます。

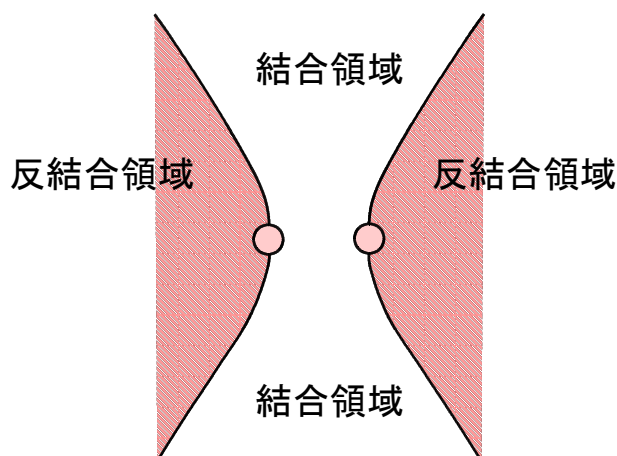


このように、

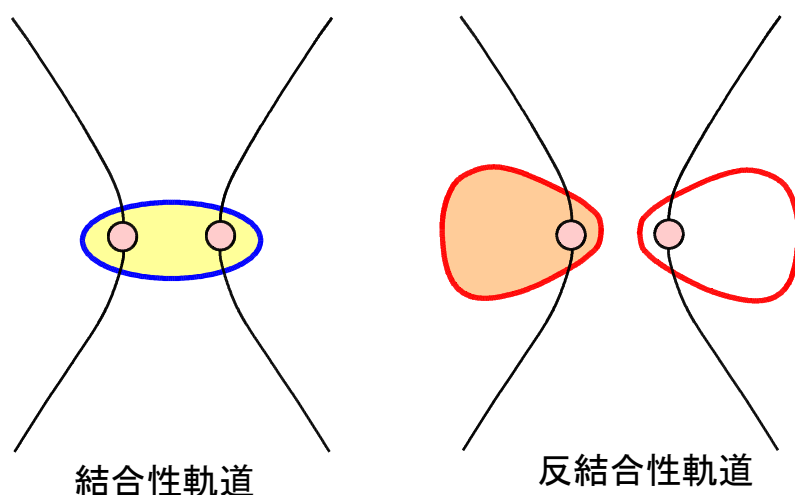
- ・原子核間に引力を生じさせるような電子の存在範囲を結合領域といい、
- ・斥力を生じさせるような電子の存在範囲を反結合領域

といいます。

この領域の概形は、等核 2 原子分子の場合は次のようになっています。



結合性軌道の大部分は結合領域にあり、反結合領域の大部分は反結合領域にあります。



だから結合性軌道は結合の形成に寄与し、反結合性軌道は結合を打ち消す性質がある、と考えることもできるのです。

●問題編●

[5-1] 近似法の確認

2 個の核と 1 個の電子からなる系を考える。このとき、次の問に答えよ。

- (1) ハミルトニアンを書け。
- (2) 断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似) を用いて核間距離 R とエネルギー E を求める手順を説明せよ。

M 個の核と N 個の電子からなる系を考える。

- (3) ハミルトニアンを書け。
- (4) Born-Oppenheimer 近似を用いて原子核の安定な配置を決定する方法を説明せよ。その際、ポテンシャル曲面について言及せよ。

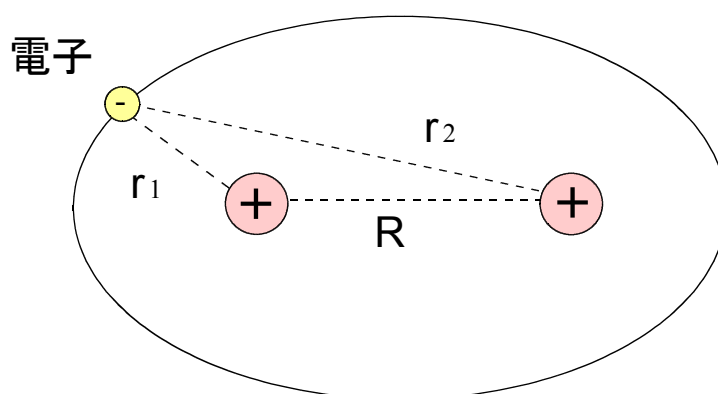
【ポイント】

R を固定

→ 電子についての方程式を解き、実際の R を求める

【解答】

(1)



水素分子イオン

上の図より、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R}$$

(2)

解くべき Schrödinger 方程式

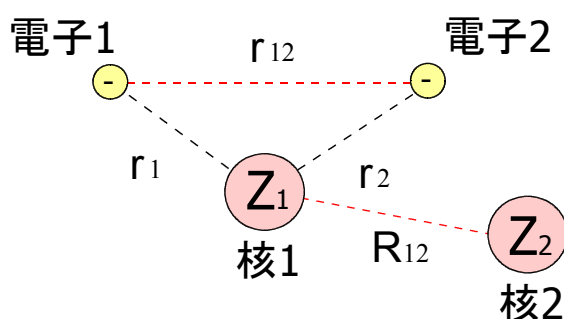
$$\hat{H}(\vec{r}, R)\psi(\vec{r}, R) = E\psi(\vec{r}, R)$$

は電子の配置 \vec{r} のみならず原子核の核間距離 R にも依存しているので、一気に解くことは難しい。そこで、原子核が電子に比べて非常に重いことに注目して、原子核の運動は電子のそれに比べて無視できるほど小さいと仮定する。すなわち、原子核を固定する。すると、先ほどの方程式は

$$\hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

となり、これを解くとエネルギー E は核間距離 R の関数となる。この E が最も小さくなるときの R を実際の核間距離だとみなす。

(3)



$$\text{電子の運動: } -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

$$\text{原子核の運動: } -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2} \nabla_A^2$$

$$\text{電子と核の相互作用: } -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}$$

$$\text{電子間反発: } \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\text{核間反発: } \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$$

以上を足しあわせると

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$$

$$\ast \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \text{ は } \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \text{ としてもよい。 } \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \text{ についても同様。}$$

(4)

まず、分子全体に対するハミルトニアン \hat{H} を、原子核間の反発に関する部分 \hat{H}_N と、それ以外の部分（電子と核の引力の項を含む） \hat{H}_{elec} に分ける。すると、 $\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_{elec}$ と書ける。ここで、原子核の配置 \vec{R} を固定すると \hat{H}_N は定数になるので、分子全体のエネルギー $E(\vec{R})$ は、 $\hat{H}_{elec} \psi = E_{elec} \psi$ を解くことで得られる $E_{elec}(\vec{R})$ に、核間の反発分 $E_N(\vec{R})$ を加えたものになる。（ $\because \hat{H} \psi = E \psi \Leftrightarrow (\hat{H}_N + \hat{H}_{elec}) \psi = E \psi \Leftrightarrow \hat{H}_{elec} \psi = E_{elec} \psi, \hat{H}_N \psi = E_N \psi$ ）

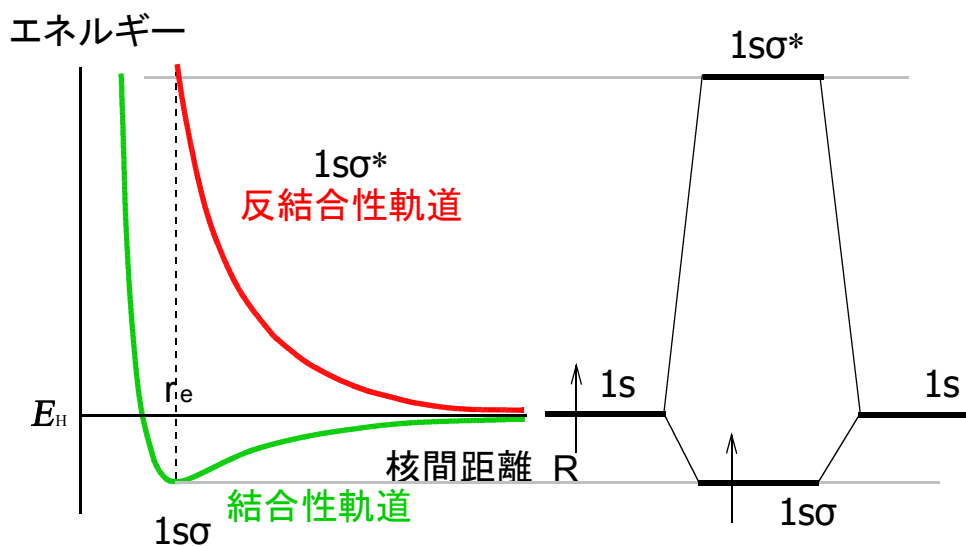
この $E(\vec{R})$ がポテンシャルエネルギー曲面である。

原子核は、ポテンシャル曲面が極小値を取る位置に配置する。これにより、原子核の安定な配置を求めることができる。

[5-2] 結合性軌道と反結合性軌道(1)

水素分子イオンの電子軌道のうち、 $1s\sigma$ 軌道と $1s\sigma^*$ 軌道のエネルギーを 2 つの原子核の間の距離の関数として図示せよ。また、このときの電子配置図を描け。

【解答】



(図は少し誇張して描いてあります。)

[5-3] 結合性軌道と反結合性軌道 (2)

(1) 水素分子イオンにおいて、安定化エネルギー Δ は不安定化エネルギー Δ^* よりも小さいことをたしかめよ。ただし水素原子の軌道エネルギーはクーロン積分の値と等しいと見なしてよい。

(2) 水素分子イオンの核間平衡距離 r_e を 2.49 (原子単位系) とする。このとき結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー準位、および安定化エネルギー Δ と不安定化エネルギー Δ^* を [eV] 単位で求めよ。ただし、 $e^{-2.49} = 0.08291$ である。

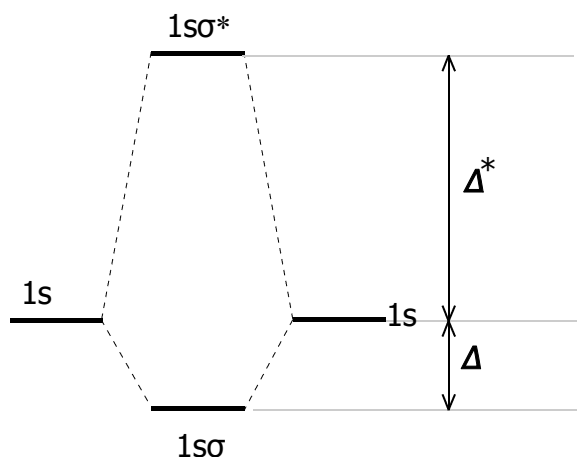
[コメント]

$$E_{\text{bonding}} = \frac{H + H_{ab}}{1 + S}, \quad E_{\text{anti}} = \frac{H - H_{ab}}{1 - S}$$

$$S = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)e^{-R}, \quad H = -\frac{1}{2} + (1 + R)e^{-2R}, \quad H_{ab} = \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{R}\right)S - (1 + R)e^{-R}$$

です。

安定化エネルギーと不安定化エネルギーは図の通り。



原子単位系のエネルギーの単位[hartree]で表した量に 27.2114 を掛ければ[eV]単位に変換できます。また、2625.5 を掛ければ[kJ/mol]になります。

【解答】

(1)

$$\Delta = H - E_b = H - \frac{H + H_{ab}}{1 + S} = \frac{H + HS - H - H_{ab}}{1 + S} = \frac{HS - H_{ab}}{1 + S}$$

$$\Delta^* = E_a - H = \frac{H - H_{ab}}{1 - S} - H = \frac{H - H_{ab} - H + HS}{1 - S} = \frac{HS - H_{ab}}{1 - S}$$

ここで、 $0 < S < 1$ より $0 < 1 - S < 1$ 、 $1 < 1 + S < 2$ であり、(すなわち分母は正)

また題意より明らかに $\Delta = H - E_b > 0$ 、 $\Delta^* = E_a - H > 0$ であるから、

$$\frac{HS - H_{ab}}{1 + S} < \frac{HS - H_{ab}}{1 - S}$$

すなわち $\Delta < \Delta^*$ である。

(2)

$$S = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)e^{-R} = \left(1 + 2.49 + \frac{2.49^2}{3}\right)e^{-2.49} = 0.4907$$

$$H = -\frac{1}{2} + (1 + R)e^{-2R} = -\frac{1}{2} + (1 + 2.49)e^{-2 \times 2.49} = -0.4760$$

$$H_{ab} = \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{R}\right)S - (1 + R)e^{-R} = \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2.49}\right) \times 0.4907 - (1 + 2.49)e^{-2.49} = -0.3346$$

より

$$E_{bonding} = \frac{H + H_{ab}}{1 + S} = \frac{-0.4760 - 0.3346}{1 + 0.4907} = -0.5437 \text{ [hartree]} = -14.79 \approx -14.8 \text{ [eV]}$$

$$E_{anti} = \frac{H - H_{ab}}{1 - S} = \frac{-0.4760 + 0.3346}{1 - 0.4907} = -0.2776 \text{ [hartree]} = -7.562 \approx -7.56 \text{ [eV]}$$

$$\Delta = 0.5437 - 0.5 = 0.0437 \text{ [hartree]} = 1.189 \approx 1.19 \text{ [eV]}$$

$$\Delta^* = -0.2776 - (-0.5) = 0.2224 \text{ [hartree]} = 6.052 \approx 6.05 \text{ [eV]}$$

【補足】

しつこいようですが、 $\Delta^* > \Delta$ ですね。

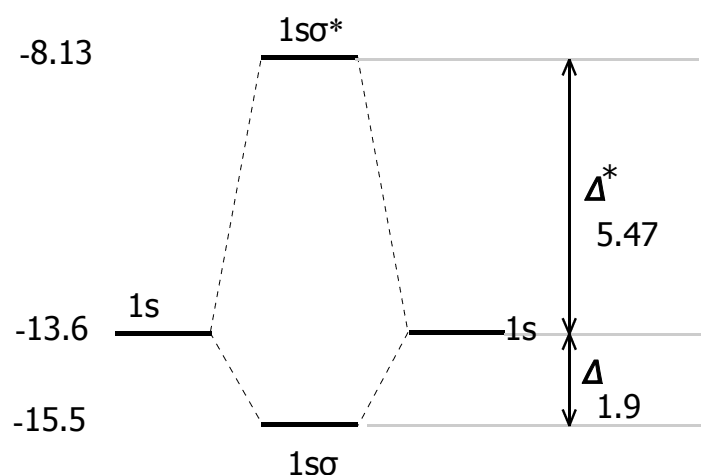
なお、有効数字を十分にとって計算すると、

$$E_{bonding} = -15.46 \text{ [eV]}$$

$$E_{anti} = -8.134 \text{ [eV]}$$

となります。

$E_H = -0.5 \approx -13.6 \text{ [eV]}$ とあわせて軌道のエネルギーを図に示すようになります。



[5-4] 結合性軌道と反結合性軌道 (3) ～エネルギーが異なる場合～

エネルギー準位の異なる 2 つの 1s 軌道 χ_1 と χ_2 が相互作用した結果、

$$\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$$

で表される軌道が形成されたとする。このとき次の問に答えよ。

ただし、

$$a_i = \int \chi_i \hat{H} \chi_i d\tau \quad \beta = \int \chi_1 \hat{H} \chi_2 d\tau = \int \chi_2 \hat{H} \chi_1 d\tau \quad S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$$

とし、 $\alpha_1 < \alpha_2$ 、 $\beta < 0$ であるものとする。

(1) $\Delta^* - \Delta$ を文字式で表せ。

(2) $\alpha_1 S - \beta > 0$ 、 $\alpha_2 S - \beta > 0$ だとすると、 $\Delta^* > \Delta$ であることを示せ。

(3) $S=0$ としたとき、 $\Delta^* = \Delta$ であることを示せ。また、 c_1 と c_2 の関係を求め、結合性軌道 ψ_b および反結合性軌道 ψ_a を求めよ。ただし、規格化はしなくてよい。

【解答】

(1) $\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$ とすると、永年方程式は

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha_2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

であり、これが自明の解以外の解を持つ条件は

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

である。これを展開して E について整理すると、

$$\begin{aligned} (\alpha_1 - E)(\alpha_2 - E) - (\beta - SE)^2 &= 0 \\ \Leftrightarrow (1 - S^2)E^2 - (\alpha_1 + \alpha_2 - 2\beta S)E + \alpha_1\alpha_2 - \beta^2 &= 0 \quad \dots \textcircled{1} \end{aligned}$$

ここで①の2つの解を ε_1 、 ε_2 ($\varepsilon_1 < \varepsilon_2$)とすると、

$$\Delta^* - \Delta = (\varepsilon_2 - \alpha_2) - (\alpha_1 - \varepsilon_1) = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - (\alpha_1 + \alpha_2)$$

であり、解と係数の関係より

$$\Delta^* - \Delta = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 - 2\beta S}{1 - S^2} - (\alpha_1 + \alpha_2) = \frac{S}{1 - S^2} [S(\alpha_1 + \alpha_2) - 2\beta] \dots (\text{答})$$

となる。

(2) $\alpha_1 S - \beta > 0$ 、 $\alpha_2 S - \beta > 0$ なので $S(\alpha_1 + \alpha_2) - 2\beta > 0$

よって

$$\Delta^* - \Delta = \frac{S}{1 - S^2} [S(\alpha_1 + \alpha_2) - 2\beta] > 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta^* > \Delta$$

である。

(3) $S=0$ のとき、 $\Delta^* - \Delta = \frac{S}{1-S^2} [S(\alpha_1 + \alpha_2) - 2\beta] = 0$ 。よって $\Delta^* = \Delta$ である。

$S=0$ のとき、永年方程式は

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

となる。これより c_1 と c_2 の関係は

$$\begin{cases} c_2 = -\frac{\alpha_1 - E}{\beta} c_1 = \frac{\alpha_1 - E}{|\beta|} c_1 \\ c_1 = -\frac{\alpha_2 - E}{\beta} c_2 = \frac{\alpha_2 - E}{|\beta|} c_2 \end{cases} \quad \dots \textcircled{2}$$

である。

②の第1式において $E = \varepsilon_1$ とすると、 $c_2 = -\frac{\alpha_1 - \varepsilon_1}{\beta} c_1 = \left| \frac{\alpha_1 - \varepsilon_1}{\beta} \right| c_1$ となる。従って

$$\psi_b = c_1 \left(\chi_1 + \left| \frac{\alpha_1 - \varepsilon_1}{\beta} \right| \chi_2 \right) \quad \dots (\text{答})$$

である。

同様に、②の第2式において $E = \varepsilon_2$ とすると $c_1 = -\frac{\alpha_2 - \varepsilon_2}{\beta} c_2 = -\left| \frac{\varepsilon_2 - \alpha_2}{\beta} \right| c_2$ なので、

$$\psi_a = c_2 \left(-\left| \frac{\varepsilon_2 - \alpha_2}{\beta} \right| \chi_1 + \chi_2 \right) \quad \dots (\text{答})$$

となる。

【補足】

なお、 $S=0$ とした場合は $\Delta^* = \Delta$ ($\Leftrightarrow \varepsilon_2 - \alpha_2 = \alpha_1 - \varepsilon_1$) なので $\left| \frac{\varepsilon_2 - \alpha_2}{\beta} \right| = \left| \frac{\alpha_1 - \varepsilon_1}{\beta} \right|$ で

あり、これを t (一般に $0 < t < 1$ が成り立つ) とおくと

$$\psi_b = c_1 (\chi_1 + t\chi_2) = \frac{1}{\sqrt{1+t^2}} (\chi_1 + t\chi_2)$$

$$\psi_a = c_2 (-t\chi_1 + \chi_2) = \frac{1}{\sqrt{1+t^2}} (-t\chi_1 + \chi_2)$$

となる。

ここでさらに

$$\frac{1}{\sqrt{1+t^2}} = \sin \theta, \quad \frac{t}{\sqrt{1+t^2}} = \cos \theta$$

とおくと

$$\psi_b = \chi_1 \sin \theta + \chi_2 \cos \theta$$

$$\psi_a = -\chi_1 \cos \theta + \chi_2 \sin \theta$$

となる。

軌道のエネルギーについても、

$$\frac{t}{\sqrt{1+t^2}} = \cos \theta \Leftrightarrow t^2 = (1+t^2) \cos^2 \theta \Leftrightarrow t = \frac{\cos \theta}{\sqrt{1-\cos^2 \theta}} (\because t > 0) \Leftrightarrow \frac{\cos \theta}{\sin \theta} = \cot \theta$$

および

$$\left| \frac{\alpha_1 - \varepsilon_1}{\beta} \right| = -\frac{\alpha_1 - \varepsilon_1}{\beta} = t \quad \Leftrightarrow \varepsilon_1 = \alpha_1 + \beta t$$

$$\left| \frac{\varepsilon_2 - \alpha_2}{\beta} \right| = -\frac{\varepsilon_2 - \alpha_2}{\beta} = t \quad \Leftrightarrow \varepsilon_2 = \alpha_2 - \beta t$$

より

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \alpha_1 + \beta \cot \theta \\ \varepsilon_2 = \alpha_2 - \beta \cot \theta \end{cases} \quad \Leftrightarrow \begin{cases} \varepsilon_1 = \alpha_1 - |\beta| \cot \theta \\ \varepsilon_2 = \alpha_2 + |\beta| \cot \theta \end{cases}$$

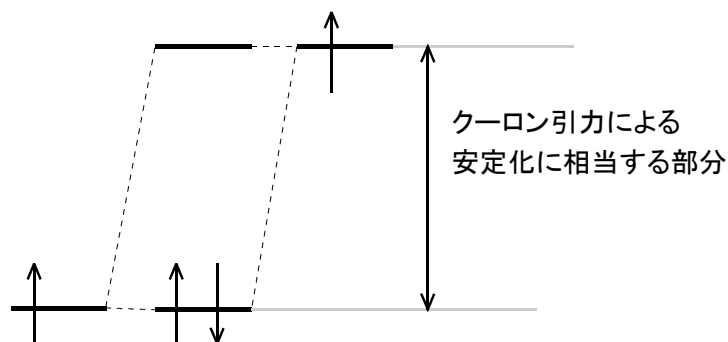
と表せる。

多くの参考書ではいきなり $\tan 2\theta = \frac{2|\beta|}{\alpha_1 - \alpha_2}$ なる θ が出てきて、それをもとに式を変形し

てゆくが、ここに書いたように t を持ち出してから θ の式に変形する方がわかりやすいと思う。

【補足 2】

2 つの軌道のエネルギーの差があまりに大きい場合で、かつ、それぞれの軌道に電子が 1 つずつ入っていた場合は、イオン結合が形成される。



[5-5] 結合性軌道と反結合性軌道 (4)

電子は狭い空間に閉じこめられるとエネルギーが高くなる。この事実と、Pauli の排他原理、差密度、分子軌道の結合性、結合次数などの考え方を援用しながら、化学結合の強さが電子数に比例しないことを説明せよ。

[的中] (高塚和夫教官の授業にヒントを得て)

【解答例 1】

パウリの排他原理により、1つの軌道に電子をいくつも入れ続けることは不可能であり、電子は次々に新しい軌道に入っていかななくてはならない。化学結合は、原子核の間に入り込んだ電子により形成されるが、狭い空間に電子を押し込めるとエネルギーが高くなってしまい、不安定になる。そこで、一部の電子は原子核よりも外側に移動し、結合を打ち消しながらも、分子全体の安定性に寄与することとなる。その結果、結合性軌道と反結合性軌道が形成され、化学結合の強さはこれらの作用の兼ね合いによって決まる。従って化学結合の強さは分子内の電子数に比例しない。

【解答例 2】

化学結合は原子核の間に入り込んだ電子により形成されるが、多くの電子が狭い空間に押し込められるとエネルギーが高くなり、結合は不安定になってしまう。そこで、一部の電子は原子核よりも外側に移動し、結合を打ち消しながらも、分子全体の安定性に寄与することとなる。化学結合の強さはこれらの作用の兼ね合いによって決まる。従って、化学結合の強さは電子の数に比例しない。

[5-6] 軌道の大きさと相互作用

次の軌道どうしの相互作用の大きさを、大きいと思われる順に並べよ。

- (1) 1s-1s 1s-2s 1s-3s 1s-4s
- (2) 1s-1s 1s-2pz 1s-2px 1s-2py
- (3) 1s-2p 1s-3p 1s-4p 1s-5p

【解答】

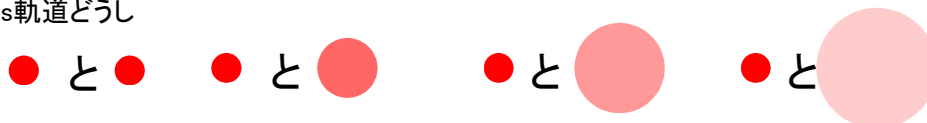
- (1) $1s-1s > 1s-2s > 1s-3s > 1s-4s$
- (2) $1s-1s > 1s-2pz > 1s-2px = 1s-2py = 0$
- (3) $1s-2p > 1s-3p > 1s-4p > 1s-5p$

【解説】

厳密な計算をすると非常に大変ですが、相互作用の大きさには、関与する軌道の大きさが近

いほど大きくなるという性質があります。

(1) s軌道どうし



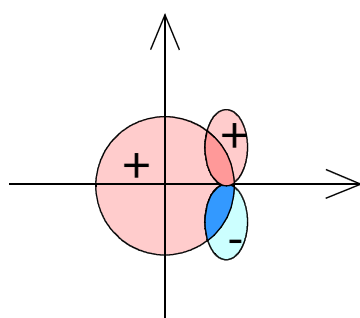
従って(1)は

$$1s-1s > 1s-2s > 1s-3s > 1s-4s$$

という順になります。

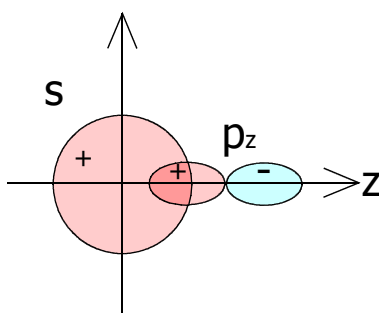
※とくに s 軌道の波動関数には負になる部分が存在するため、その部分と正の部分の重なり合いにより重なり積分の値が小さくなる場合もあります。

(2)も基本的に同じなのですが、今度は軌道の向きに注意が必要です。



左のような場合は

の部分との部分
打ち消しあって、
重なり積分Sは0になる。
従って相互作用も0となる。



s軌道とp_z軌道は
相互作用しますが、
s軌道どうしのそれに比べると
小さいです。

従って(2)は

$$1s-1s > 1s-2p_z > 1s-2p_x = 1s-2p_y = 0$$

となります。

最後に(3)ですが、(1)と(2)の結果をあわせると

$$1s-2p > 1s-3p > 1s-4p > 1s-5p$$

となります。

実は(3)の軌道は、それぞれ HF, HCl, HBr, HI の最外殻にあたります。従って、最外殻どうしの相互作用だけを考えた場合、結合エネルギーは HF > HCl > HBr > HI の順で大きくなるということになります。逆に言えば、HF < HCl < HBr < HI の順で H が解離しやすくなる、すなわち酸性が強くなるということです。実際それぞれの pK_a は HF: 3, HCl: -7, HBr: -9, HI: -10 で、今の話と一致しています。このへんの話は、無機化学で学ぶ HSAB 理論に発展していきます。

第6章 一般の2原子分子

水素分子のところで使った方法を応用すれば、一般の分子についても波動関数やエネルギーを求めることができます。この章では一般の分子のうち2原子分子を扱うことにします。

・ Hartree-Fock の SCF 法

一般の分子では結合に関与する電子が多くなり、それらの反発を計算するのは非常に大変です。そこで平均場近似を行うこととなります。これは、「ある一つの電子に注目した場合、その電子は自分以外の電子が作り出す球対称のポテンシャルの中を運動しているとみなす」*1 というものです。別名「Hartree-Fock 法」*2 と呼ばれます。

具体的には、先の水素分子と同じように波動関数 ψ を適当な方法で仮定したうえで、原子核間の反発を無視し、電子間の反発によるポテンシャル上昇分を

$$\sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{|\phi(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j$$

とおきます。すると N 個の電子からなる分子の場合、ハミルトニアンは

$$\begin{cases} \hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \cdots + \hat{h}_N \quad *3 \\ \hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + V(r_i) \\ V(r_i) = \sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{|\phi(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j \end{cases}$$

となり、波動関数 ψ とエネルギー E は

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad *4$$

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_N$$

と表されます。こうして ψ を求めるのです。

*1 ということは、ポテンシャルが球対称じゃなかったり、ポテンシャルにでこぼこがある場合はうまくいかないということですね。

*2 1927 年に Hartree が提唱し、その 3 年後に Fock が改良したそうです。

*3 \hat{h}_i は一電子ハミルトニアンと呼ばれることがあります。

*4 こうおくのは、軌道の反対称性(電子とスピンを入れ替えると符号が逆になる)という性質を満たさなくてはならないからです。細かいことは気にしないで大丈夫です。

(実際は第1回目の計算で求めた波動関数を元に第2回目の計算を行い、それを元に第3回目の計算をし、・・・というように、同じ作業を、波動関数およびエネルギーが一定の範囲内に落ち着くまで何度も繰り返します。この計算法を「つじつまの合う場の方法」とか「自己無撞着の場の方法」、あるいは「SCF 法」とかいうのですが、このようにして精度を上げていくわけです。*)

摂動法いろいろ

なお、電子間の反発を摂動としてさらに考慮する方法もあります。代表的なものは Møller と Plesset により考案された方法で、2 次の摂動として扱う場合を MP2 法、3 次の場合を MP3 法などといいます。たしか基礎実験で量子計算をやるときは、MP3 法を用いたと思います。(^^)

・軌道間相互作用から分子軌道へ

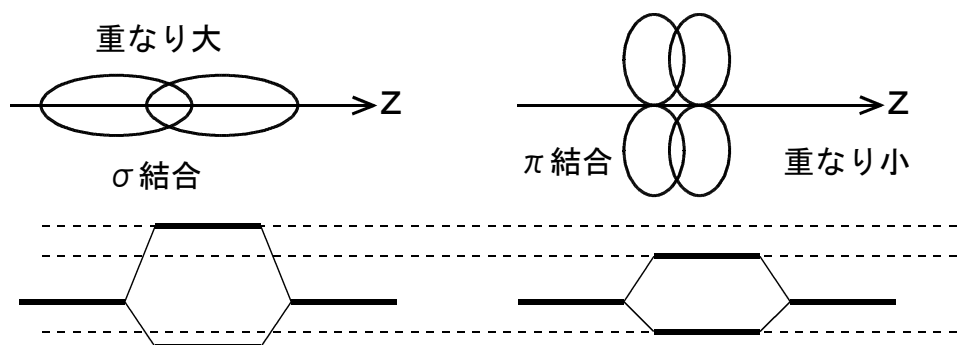
コンピュータで計算するときにはこれらの計算をまともにやりますが、手計算ではそんなことは不可能です。しかしながら、定性的な結果でよいのなら次の方法で導き出すことができます。

(1) まず、相互作用する軌道はエネルギーが最も近い軌道だけだと見なす。

(2) (1) で選んだ軌道同士を実際に相互作用させる。

[1] その際、エネルギーの分裂幅は、軌道のエネルギーが近いほど、また、重なり積分 S が大きいほど大きくなる。

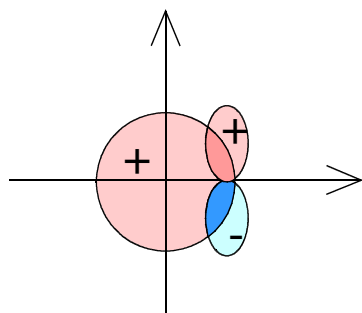
(エネルギーが同じ軌道どうしても、 S の値が異なれば分裂後のエネルギー準位も異なる。その例として、 σ 軌道(S が大きい)と π 軌道(S が小さい)がある。)





*1 これと同じような方法が、月の出・月の入りの時刻を計算するときに用いられます。月は動きが速いので、まず月の位置を固定し、その場合の月の出入りの時刻を求めます。しかし、実際はその時月は違う場所に動いていつてしまっています。そこで、月の出入りの時刻での月の位置を計算し、その位置を使ってもう一度出入りの時刻を計算します。以下同じことを繰り返せば、出入りの時刻と月の位置は、ほとんどの場合ある値に収束します。

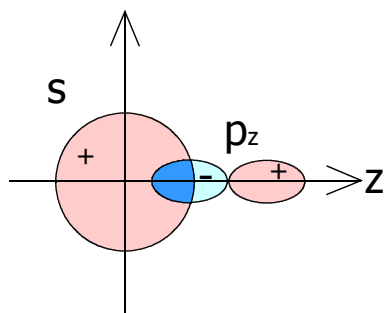
アバウトな計算を繰り返して正解に迫るという点で、ニュートン法にも何となく似ているような気がします。

[2]軌道の対称性および相互作用の方向によっては $S=0$ となり、相互作用しない場合がある。(相互作用する部分が対称的で、しかもそれぞれの部分において、符号の積が逆符号になる場合。)



左のような場合は
 の部分と  の部分が
 打ち消しあって、
 重なり積分 S は 0 になる。

この例としては s 軌道と p_x, p_y 軌道の組み合わせがあります。
 (s 軌道と p_z 軌道は相互作用するのでご注意を。)



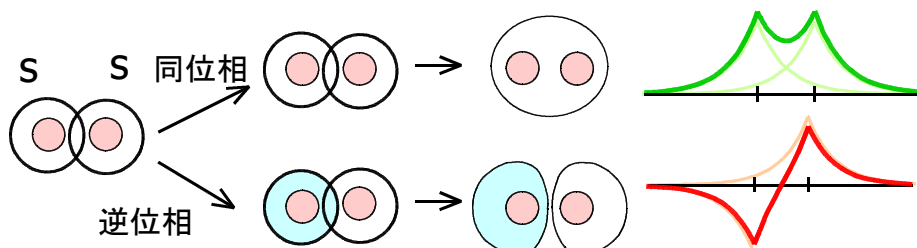
s 軌道と p_z 軌道は
 相互作用します

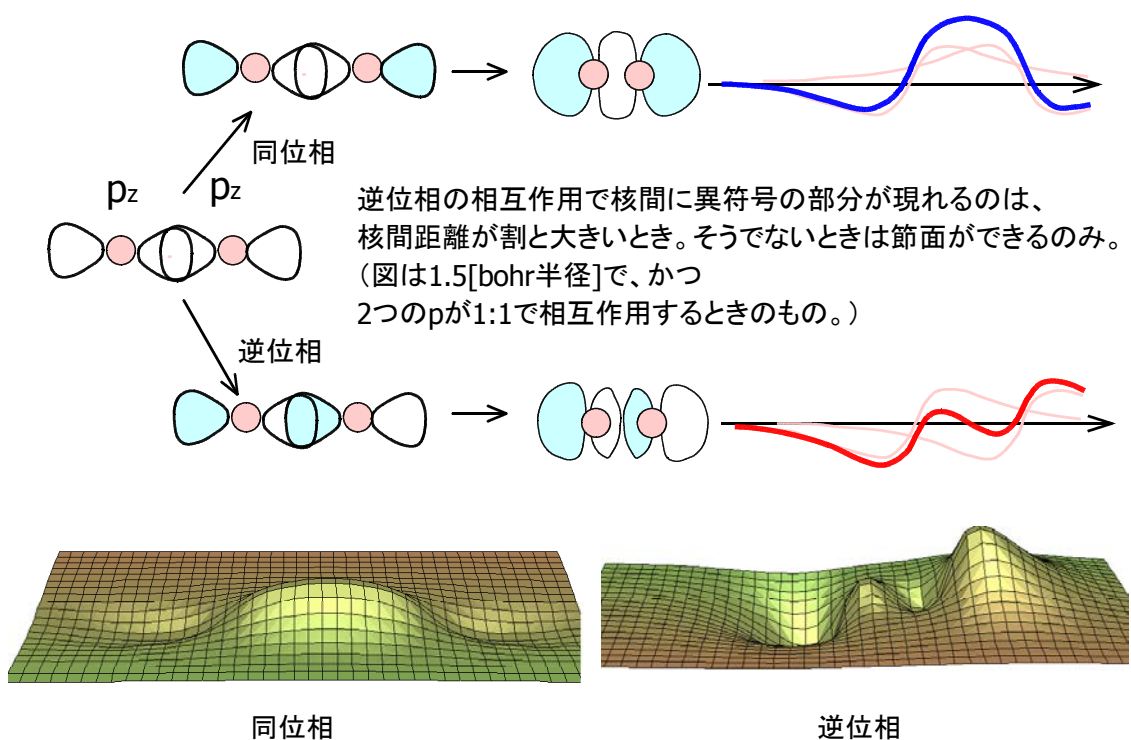
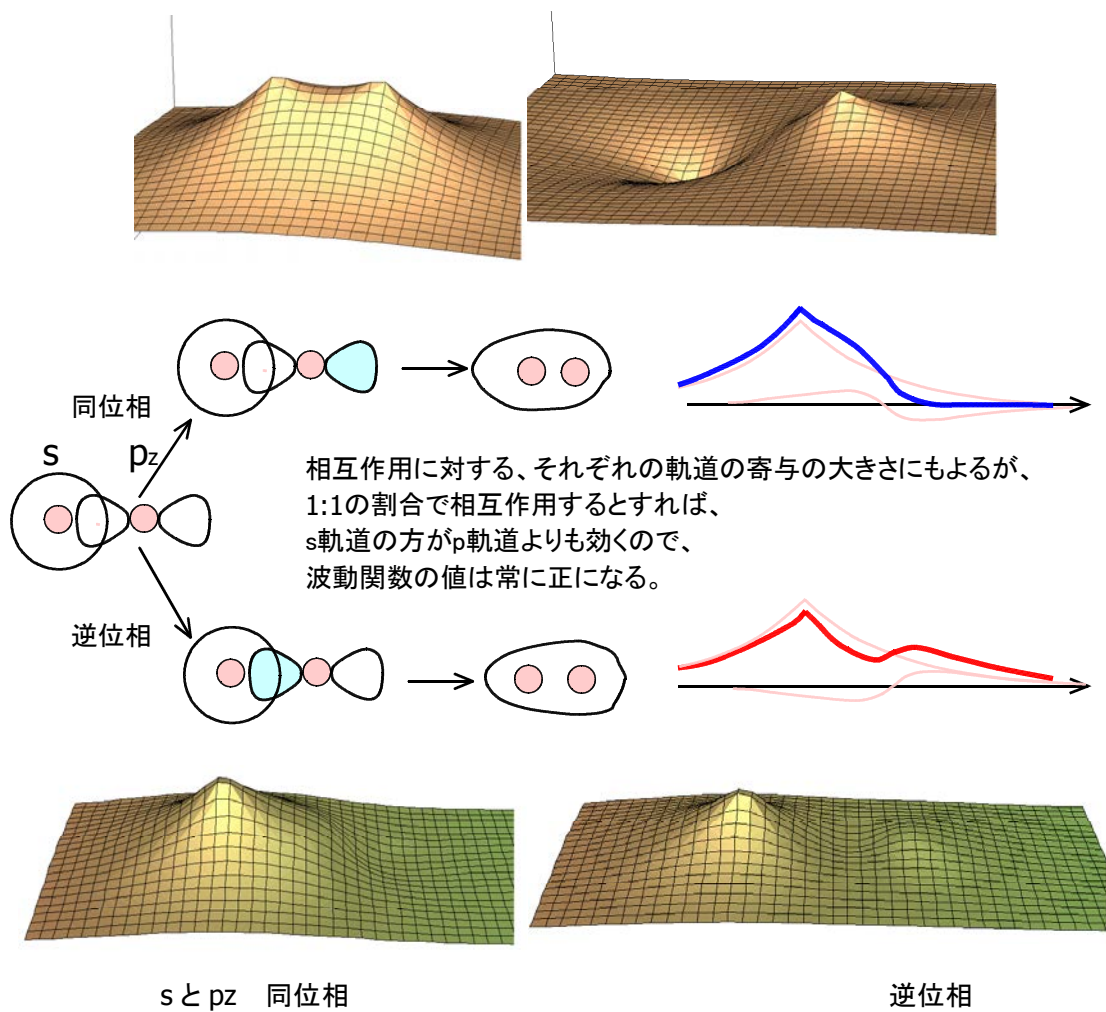
なお、 $\Delta^* > \Delta$ である。

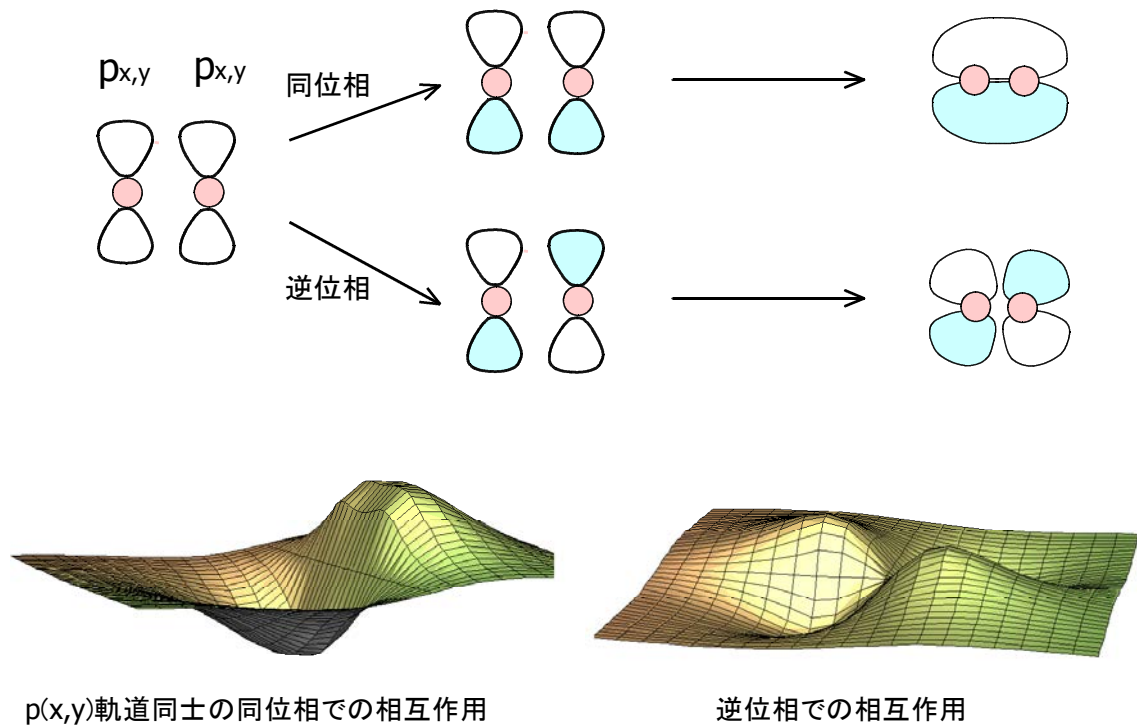
(3) エネルギー準位が近い他の軌道との相互作用も考慮し、得た結果を修正する。

こうして得られた軌道に、エネルギーが低い順に電子を入れていけばいいのです。

(4) また、分子軌道軌道の形は、原子軌道の重ね合わせから予想する。







・等核二原子分子の分子軌道

それでは実際に、水素からネオンの等核二原子分子を例にして、相互作用の様子を再現してみましょう。

まず(1)により相互作用する軌道を1つに絞ります。等核二原子分子の場合は相手側の原子に同じエネルギー準位の軌道があるので、相手はそれで決まります。

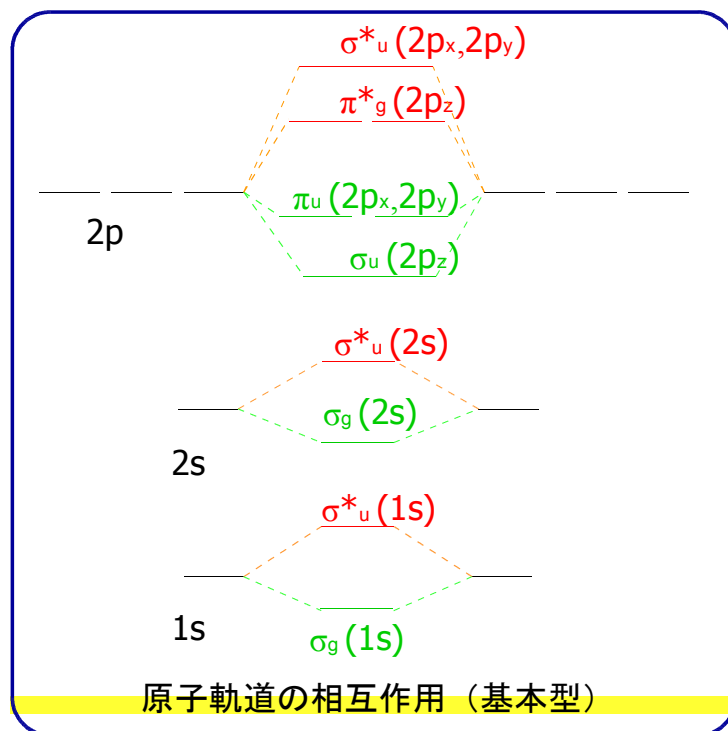
(2)つぎに、実際に相互作用をさせます。

その際、

- ・ s 軌道どうしからは σ 軌道、
- ・ pz 軌道どうしからも σ 軌道、
- ・ px, py 軌道どうしからは π 軌道

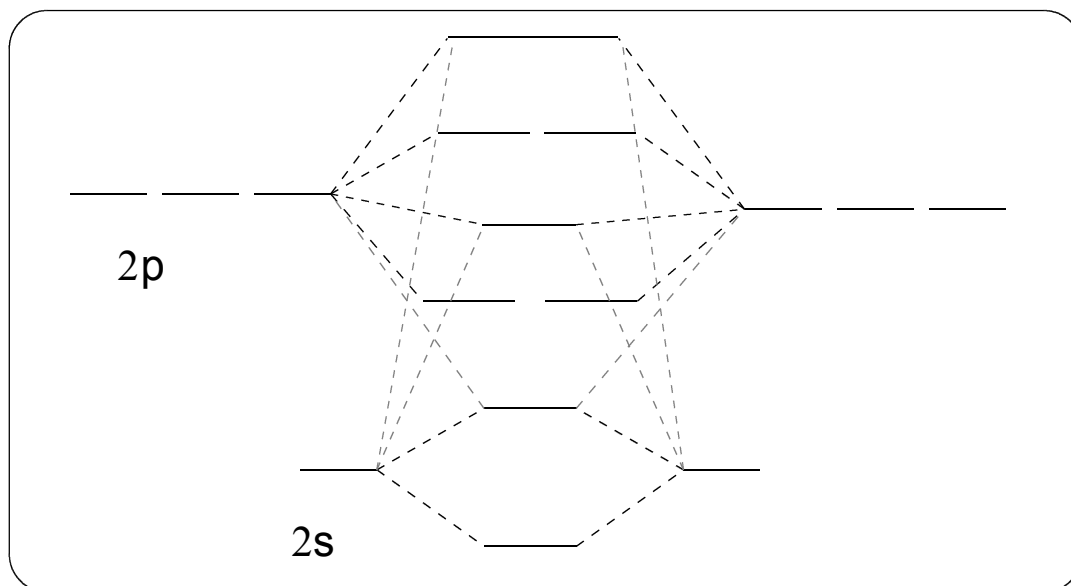
ができることに注意してください。

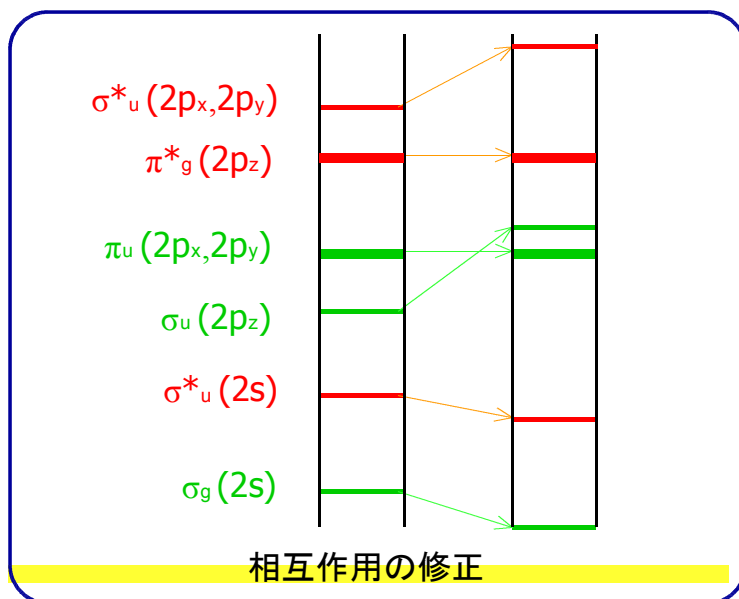
すると、次のような軌道ができあがります。



そして(3)です。(1)で考えた軌道以外に相互作用する軌道がないかどうかを考えます。1s 軌道のエネルギー準位は(上の図で描いているよりも)とても低いので、2s や 2p 軌道とはほとんど相互作用しません。また、1s 軌道どうし軌道の重なりが小さいため、あまり相互作用をしません。考えるべきは 2s と 2p の相互作用です。

もし 2s と 2p が相互作用するとしたらどうなるでしょうか。基本的には、低いものはより低く、高いものはより高くなります。しかし π 軌道のうち 2 つはもともと相互作用しないので、変化しません。図にするとこんな感じです。





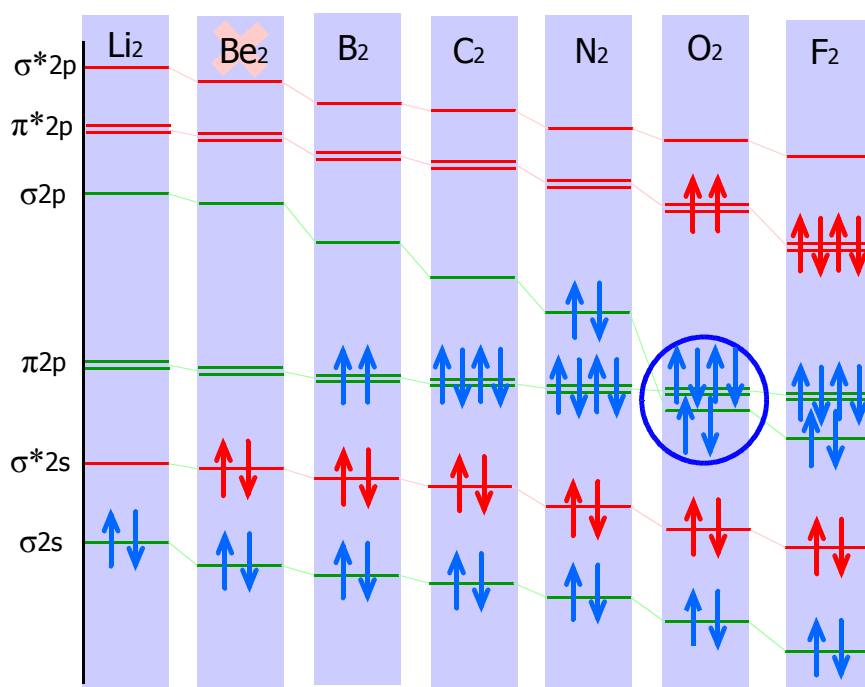
(※ここに描いたエネルギーの変化はあくまで相対的な上下関係の変化であって、実際のエネルギーの変化ではありません。)

それでは、一体どの分子でこの「修正型」を使わなければならないのでしょうか？

相互作用があるのですから、2s 軌道と 2p 軌道のエネルギーが近い分子ということになるのですが、実はこのような分子は、電子が少ない分子なのです。なぜかといいますと、電子が多い分子では遮蔽効果により 2p 軌道の電子が感じる有効核電荷は小さく、2p 軌道のエネルギー準位は 2s に比べて結構高くなっています。しかし電子が少ない分子では遮蔽効果が十分に現れず、2s と 2p のエネルギーが近くなってしまいます。

となると、一体どの分子が「2s と 2p のエネルギーが近い分子」なのでしょうか。また、どの分子がそうではないのでしょうか。これ以上定性的な議論をしても結果は出ないので、実際にコンピュータで計算した結果を見てみましょう。

(σ2p が π2p を下に追い抜く様子をご覧ください。)



おおのの分子の軌道エネルギー

すると、どうやら $\text{Li}_2 \sim \text{N}_2$ では「修正型」、 O_2 と F_2 では「基本型」を用いればよいとわかってきます。

こうしてできあがった軌道に、エネルギーが低い軌道から順に電子を入れていけばよいわけです。(もうすでに上の図には入れてありますが・・・。)

その際入り方やスピンの向きなどはパウリの排他原理およびフントの規則に従います。

※結合名の右下に書いてある g と u は結合を形作る波動関数の対称性を表しています。

対称の中心となる点から \vec{r} 移動した点での関数の値 $\psi(\vec{r})$ と

同じ点から $-\vec{r}$ 移動した点での関数の値 $\psi(-\vec{r})$

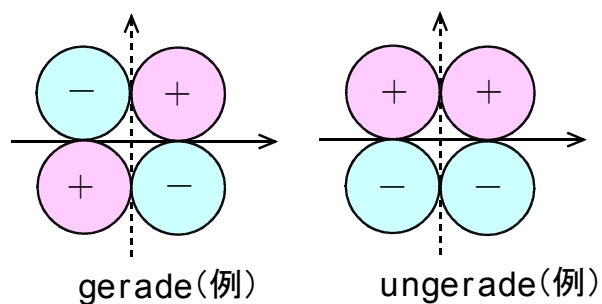
の間に

$\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$ の関係があれば g

$\psi(\vec{r}) = -\psi(-\vec{r})$ の関係があれば u

をつけます。

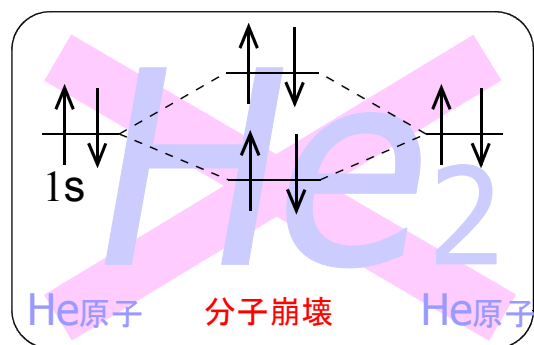
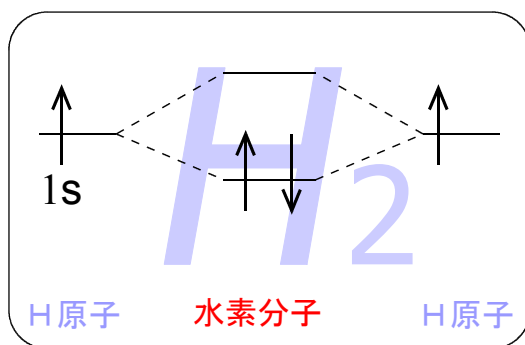
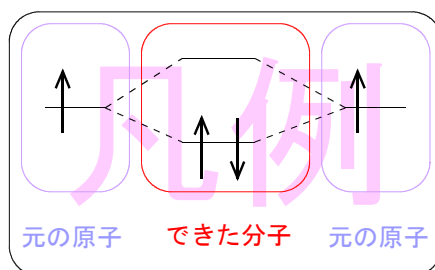
どちらのアルファベットもドイツ語が元になっており、 g は gerade (偶)、 u は ungerade (奇) の頭文字です。



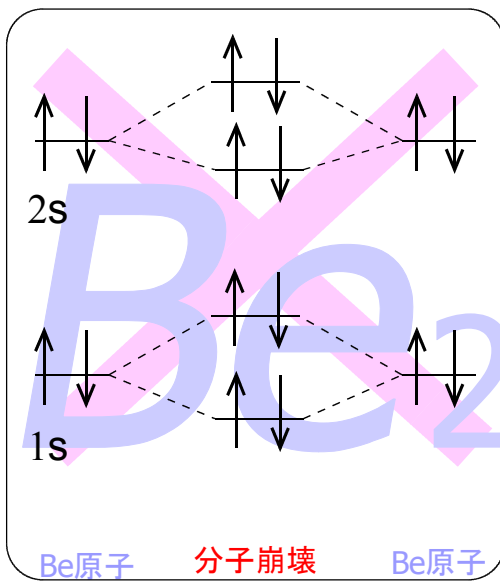
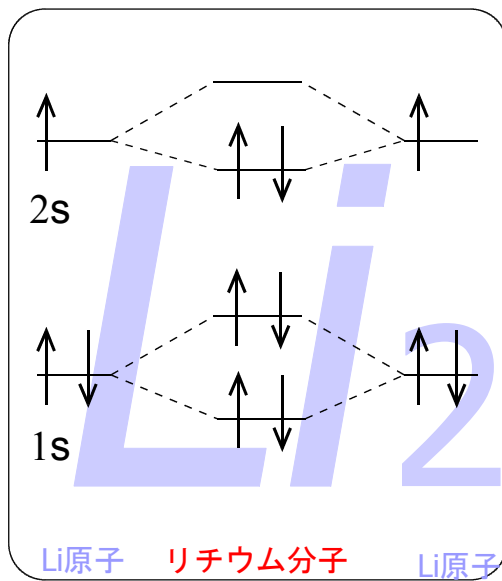
なお、異核二原子分子などではそもそも対称性がなくなるので、これらのアルファベットはつかなくなります。

・等核二原子分子の電子配置

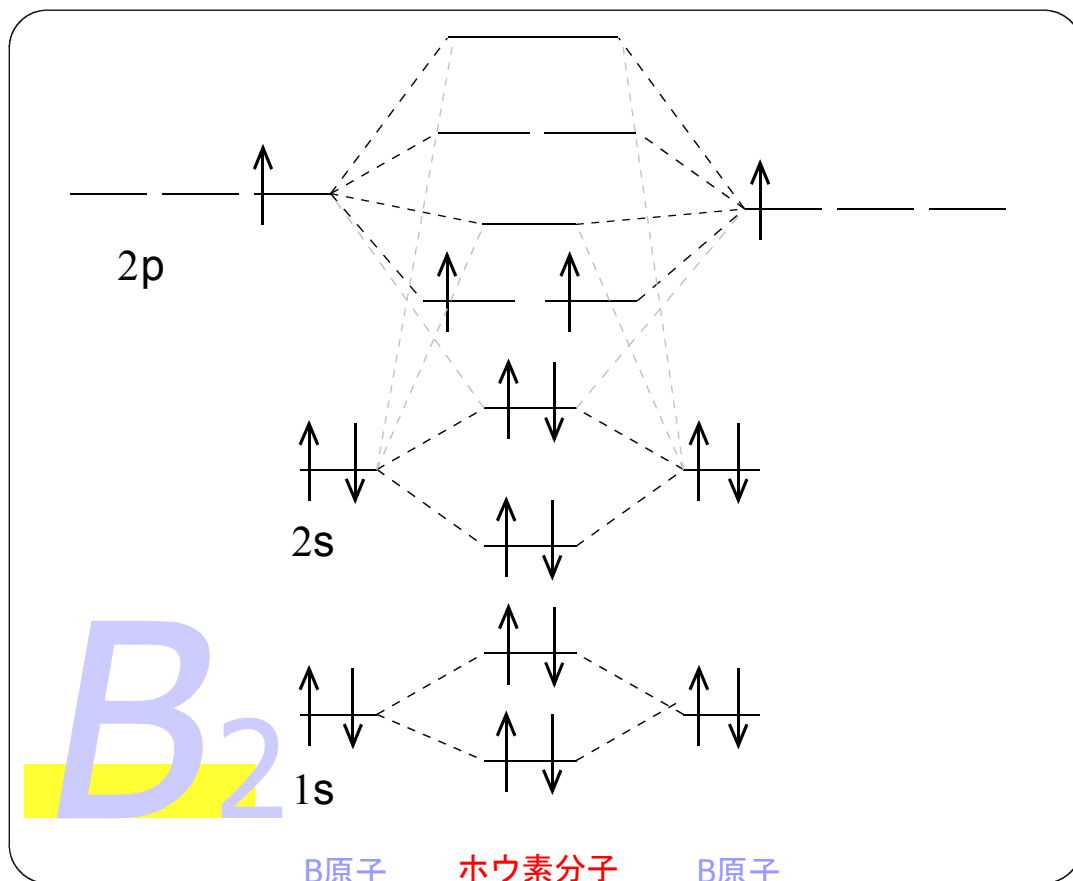
以上をふまえて、等核二原子分子の結合軌道のエネルギー準位を描いてみます。

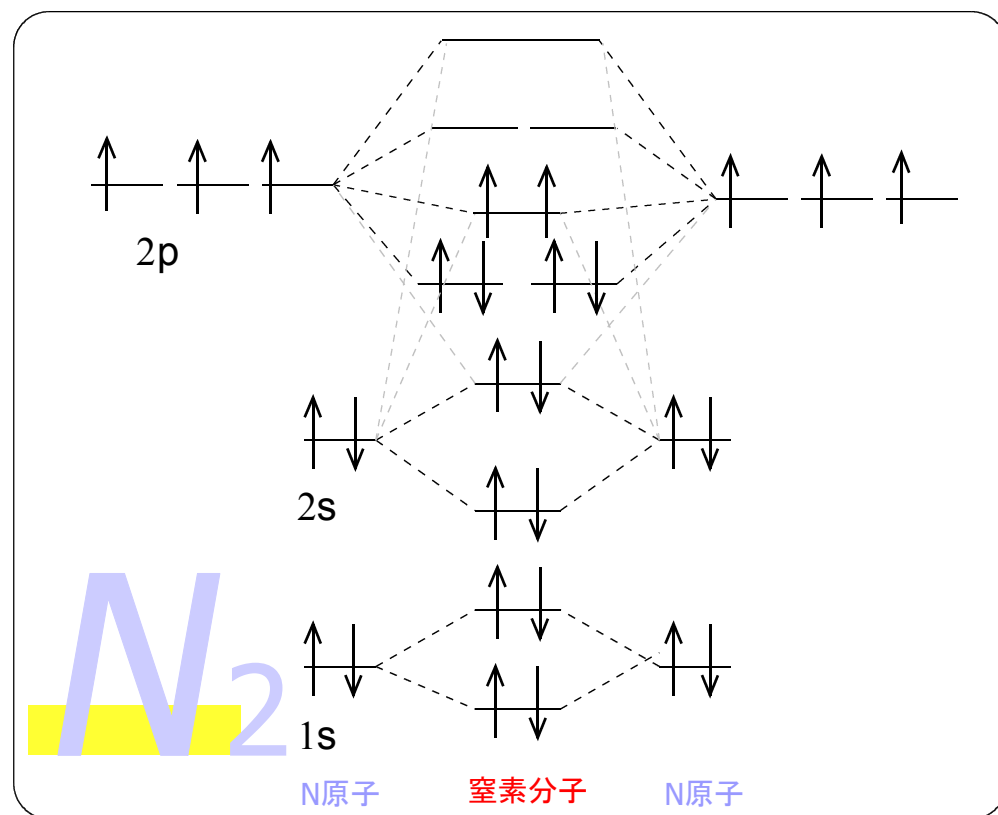
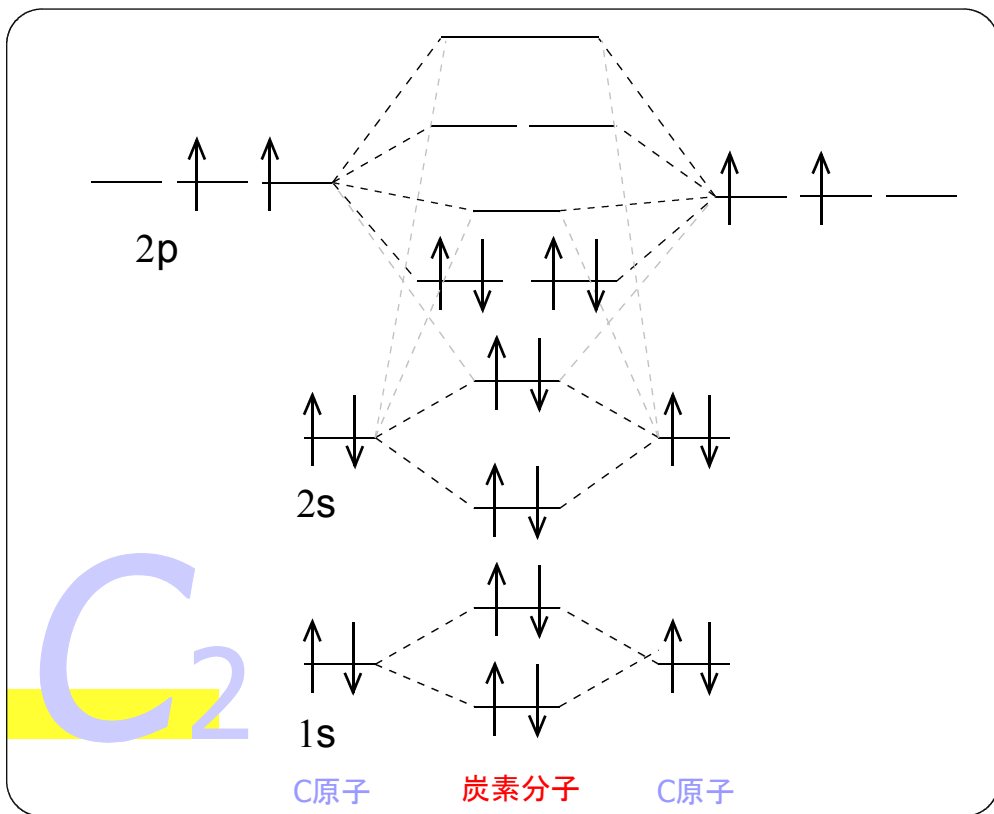


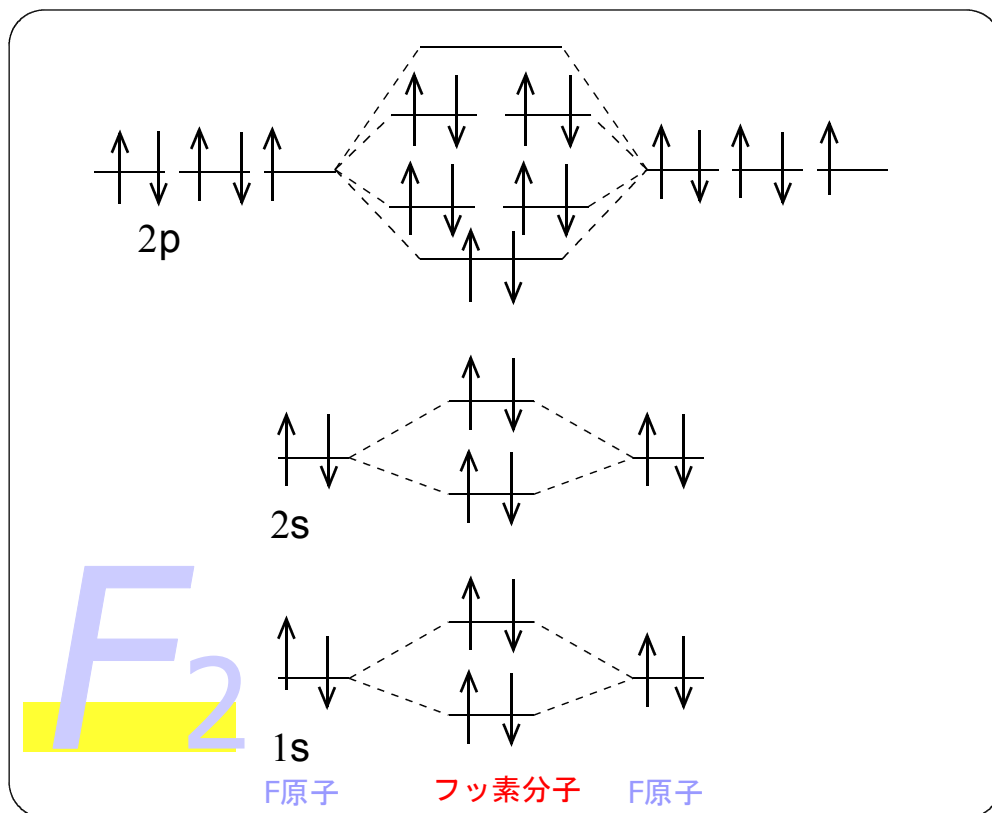
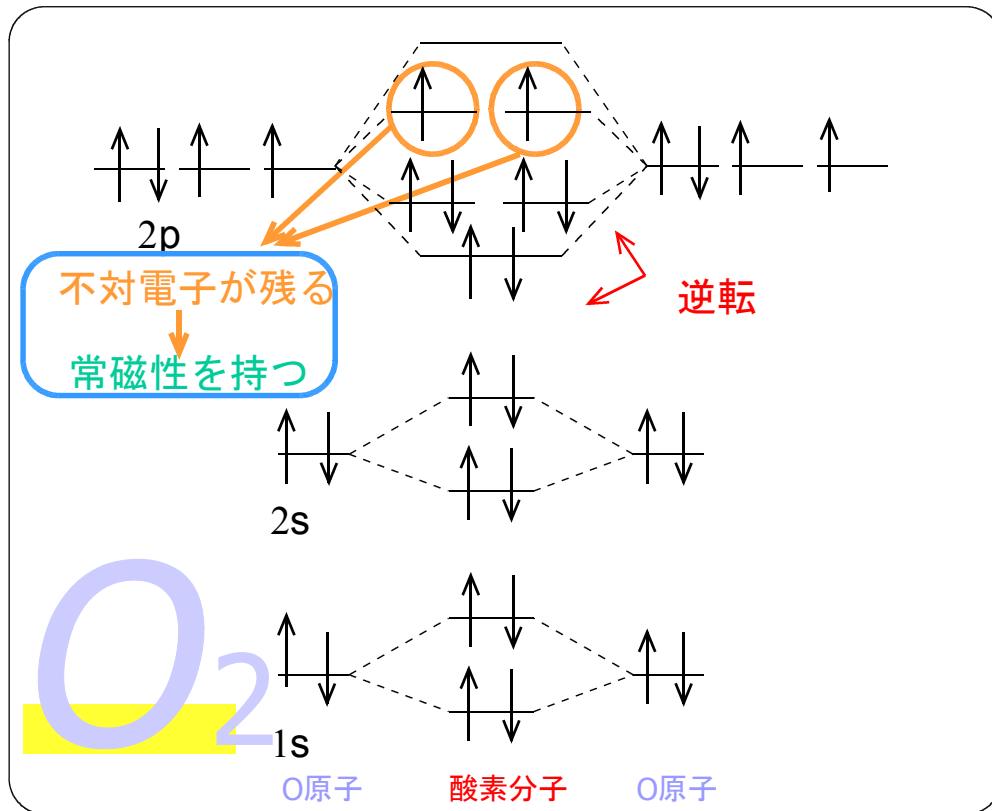
※ヘリウム分子が作られないのは、結合性軌道と反結合性軌道に入っている電子の数が等しいので不安定化の度合いが安定化の度合いを上回ってしまい、全体として不安定になってしまうからです。あとででてくるベリリウム分子とネオン分子についても同様です。

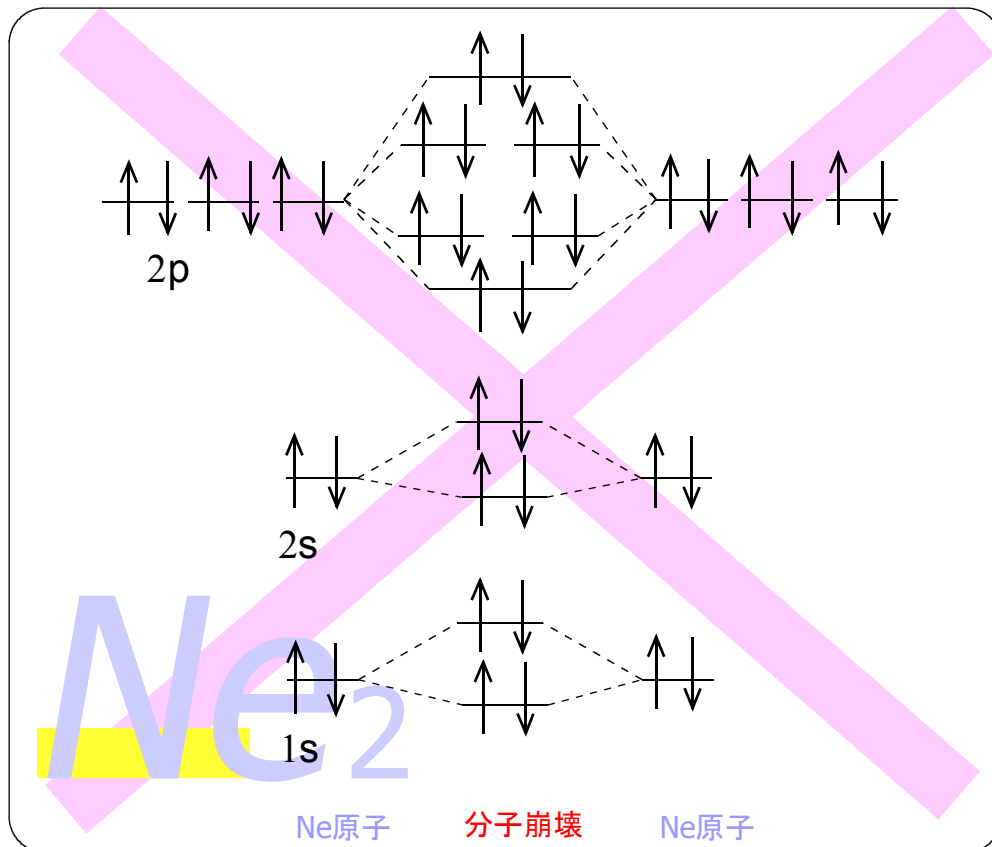


※単体のベリリウムは金属です。









なお、酸素分子では2つの $2\pi^*$ 軌道に1つずつ電子が残っているので、磁性が打ち消しあわされず、結果として酸素分子は常磁性をもちます。

・結合次数

上の図およびその前の電子配置図を見てこられて気づいたでしょうが、せっかく電子が結合性軌道に入っている、その寄与は反結合性軌道に入っている電子により打ち消されてしまいます。従って、分子に含まれる電子が多ければ結合は強いかというと、そうではないのです。そこで、正味何個の電子により結合が作られているのか、そして、結合の強さはどのくらいなのかを定性的に表す指標として、結合次数というものが定義されています。

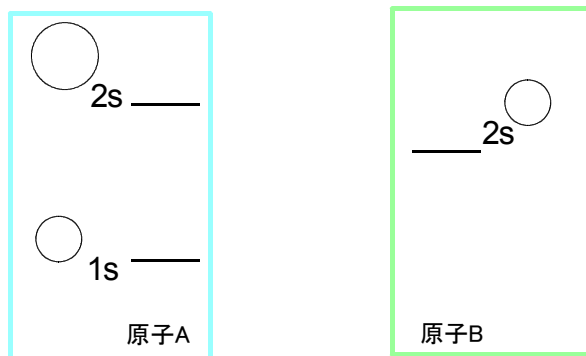
$$(\text{結合次数}) = \frac{(\text{結合性軌道の電子の数}) - (\text{反結合性軌道の電子の数})}{2}$$

この値は、今まで使ってきた「二重結合」とか「三重結合」の数字と一致します。

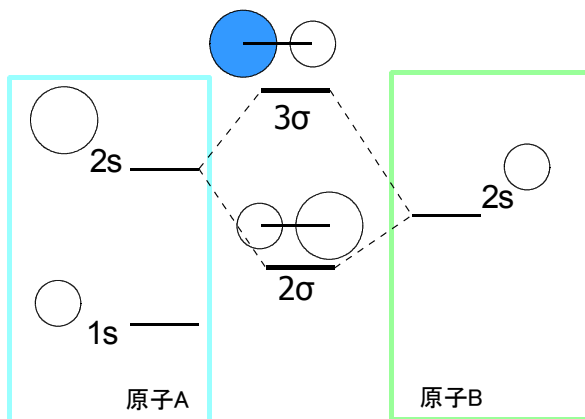
・ 2 対 1 の相互作用

異核二原子分子の話に入る前に、一方の原子の 2 つの軌道と、もう一方の原子の軌道 1 つが相互作用するとどのようなになるか考えてみましょう。(本当は等核二原子分子の「修正型」を扱うときに考えておけばよかったのですが、話が複雑のを避けるために後回しにしました。)

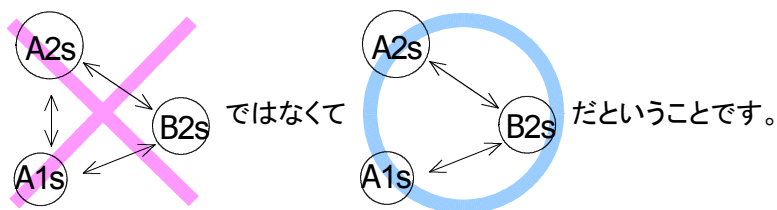
さて、図のような軌道の相互作用を考えてみましょう。



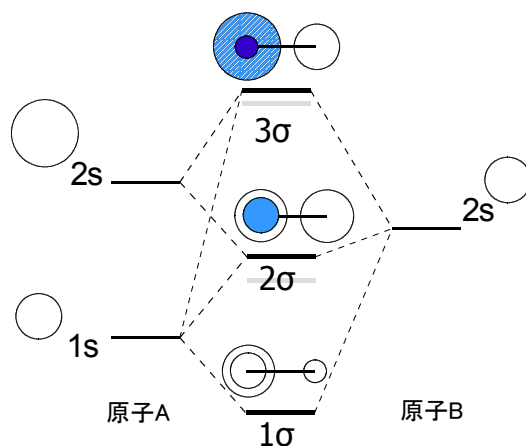
一度に相互作用させると難しいので、まずは上の 2 つを相互作用させてみます。このとき、右側の原子(原子 B)の軌道の位相が常に+になることに決めておきます。



次に、できた 2 つの軌道に原子 A の 1s 軌道を相互作用させましょう。このとき、原子 A に属する 2 つの軌道は(直交しているので)互いに相互作用はしないことに注意してください。



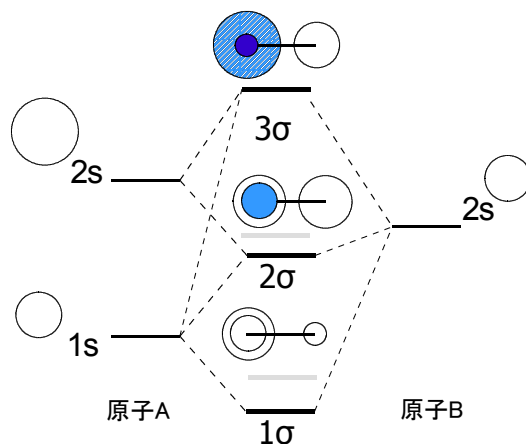
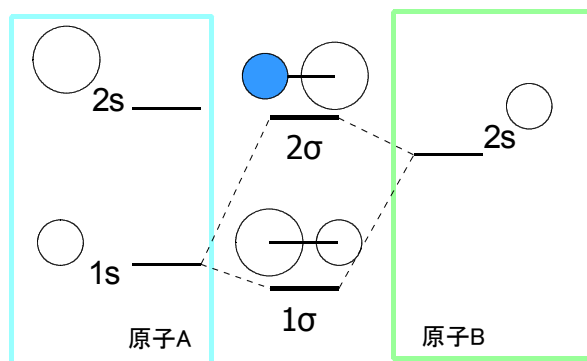
いずれにせよ、3 つの軌道が相互作用するわけですから、結果として 3 つの軌道ができるはずです。もとの軌道のうち 1σ と 2σ の 2 つはどちらも 1s の上にありますから、どちらも 1s とは (B2s に対して)逆位相で相互作用し、エネルギー準位は押し上げられます。同時に、全ての軌道が同位相で相互作用した、最もエネルギーの低い軌道も作られます。



ちょっと複雑に見えますが、要は

B2s 軌道と逆位相で相互作用している軌道が多いほどエネルギーが高くなるということです。

これは、先に A1s と B2s を相互作用させ、その後 A2s を相互作用させても同じになります。



エネルギーの低い A1s 軌道が、2σ 軌道に逆位相(－)で参加していることは、注目に値します。なお、p 軌道が相互作用に加わる場合は、「強め合い」や「弱め合い」に相当する符号が s 軌道の相互作用とは逆になる場合があるので、注意が必要です。

・異核二原子分子

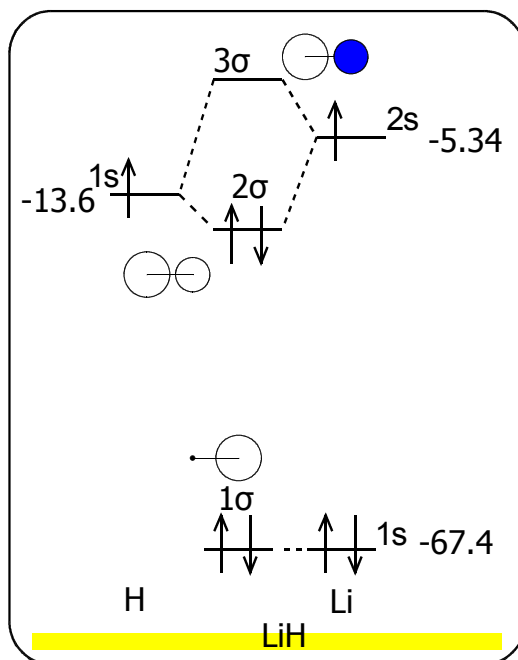
異核二原子分子も、今までと同じ方法で分子軌道やエネルギーを計算することができます。しかし今度は等核二原子分子とは違って、相互作用は複雑です。相互作用する軌道の組み合わせやその度合いなどを見極められるようになるには、ある程度慣れが必要です。

ここでは例として LiH と HF について考えてみましょう。

まず LiH ですが、Li 原子と H 原子の軌道のエネルギーは右の図に書き込んである通りです。

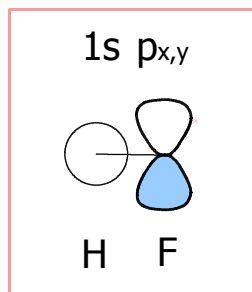
Li と H が結合を作る場合、相互作用する軌道はどれも s 軌道なので、すべての軌道が相互作用しあいます。しかし Li の 1s 軌道は他の2つと比べてあまりにエネルギーが低いので、ほとんど相互作用しないと考えてよいでしょう。(相互作用するとしたら、もとの 1s よりもほんの少しだけ低くなります。)

以上より、LiH の軌道間相互作用の様子は右図のようになります。なお、軌道の形については、原子軌道の形を描きました。また、 1σ などの記号は軌道の名前を表し、 1σ の場合は「1 番目の σ 性の軌道」という意味です。

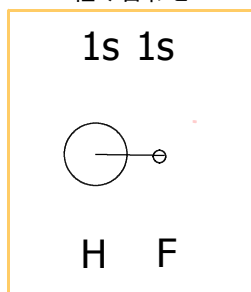


次に HF ですが、この場合はちょっと複雑で、対称性のあわない軌道は相互作用しません。また、エネルギーがあまりに離れている軌道どうしの相互作用は無視できます。具体的に言うと、相互作用をするのは H の 1s, F の 2s, F の 2p_z の3つで、F の 1s, 2p_x, 2p_y 軌道は相互作用をせずにそのまま残ります。

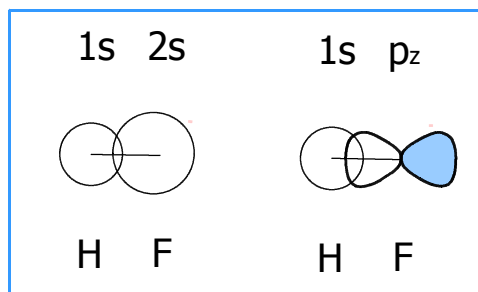
相互作用しない組み合わせ



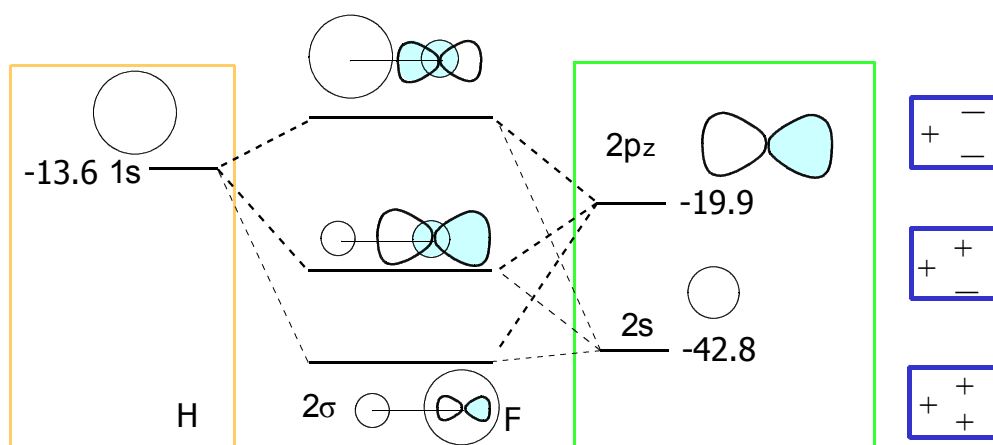
相互作用を無視する組み合わせ



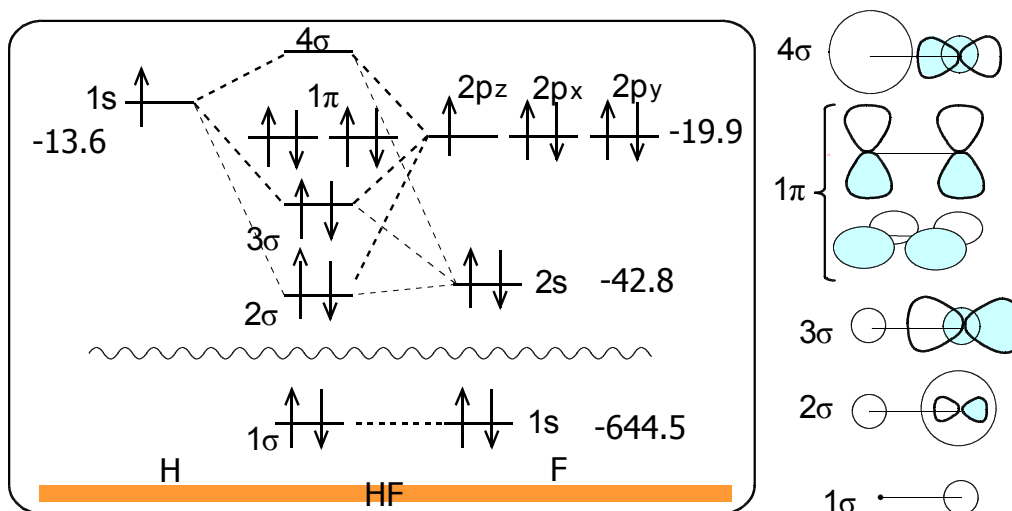
相互作用する組み合わせ



H1s, F2s, F2p_z 軌道の相互作用は、先ほど述べた 1 対 2 の相互作用です。これらの相互作用は次のようになります。

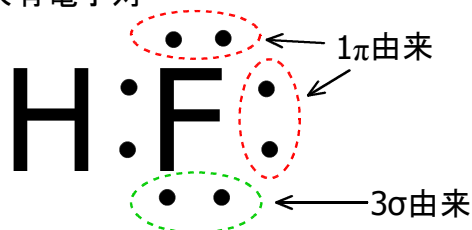


これに、その他の軌道および電子を付け加えると、HF の分子軌道図ができあがります。



なお、1π の電子は、非共有電子対と呼ばれているものです。

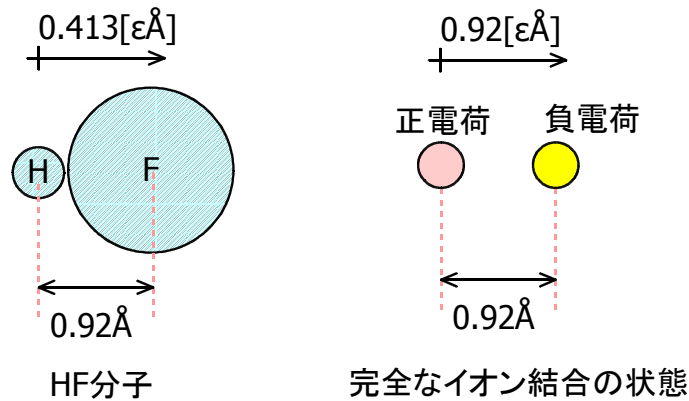
非共有電子対



実際に ^{ルイス} Lewis 構造式で HF を描くと非共有電子対(lonepair, lp)は 3 対現れますが、先ほど描いた分子軌道図と照らし合わせると、この 3 対の lp のうち 2 対は 1π に由来し、もう 1 対は 3σ に由来しているということがわかりますね。

・双極子モーメント

異核二原子分子の場合、電子が入る軌道がどちらか一方の原子に偏っています。これは、偏りの大きい方の原子に電子が引き寄せられたと解釈できます。すると、分子全体で、正電荷の中心と負電荷の中心が一致しなくなり、双極子モーメントが生じます。これは測定可能な量で、たとえば HF の双極子モーメントの大きさは $0.413[\text{e}\text{\AA}]$ です。

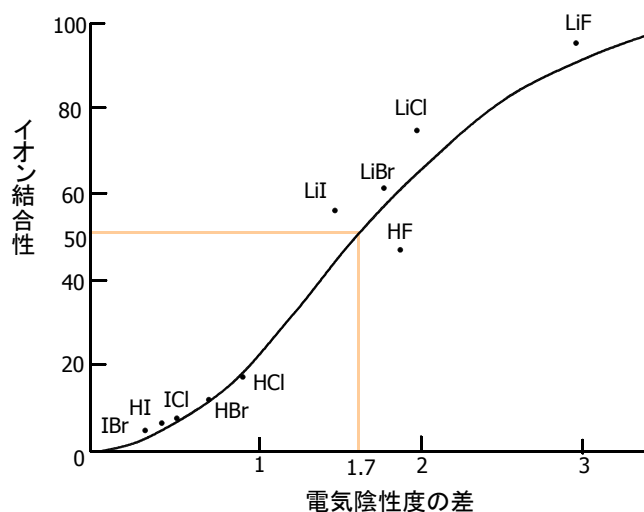


これの何が面白いかと言いますと、これをもとにして結合へのイオン結合の寄与の大きさが求められるのです。

もし仮に 1 価の正電荷と 1 価の負電荷が 0.92\AA 隔てて配置していたとすると、そのときに生じる双極子モーメントは $0.92 \times 1 = 0.92[\text{e}\text{\AA}]$ で、これは HF のその $0.413/0.92 \times 100 = 44.9\%$ に相当します。このことから、HF の結合に対してイオン結合が占める割合は 44.9% だといえるのです。案外大きいんですね。

・電気陰性度の差とイオン結合性

このようにして様々な二原子分子について電気陰性度の差とイオン結合性を調べてプロットすると次のようになります。



この結果から、電気陰性度の差がおよそ 1.7 をこえるとイオン結合性が大きくなるといえます。

●練習問題●

[6-1] 電子配置図

炭素分子、窒素分子、酸素分子の電子配置図を描け。また、これらの分子の中で磁性を持つものはどれか、答えよ。

【解答】電子配置図は本文を参照してください。

磁性を持つのは酸素分子。

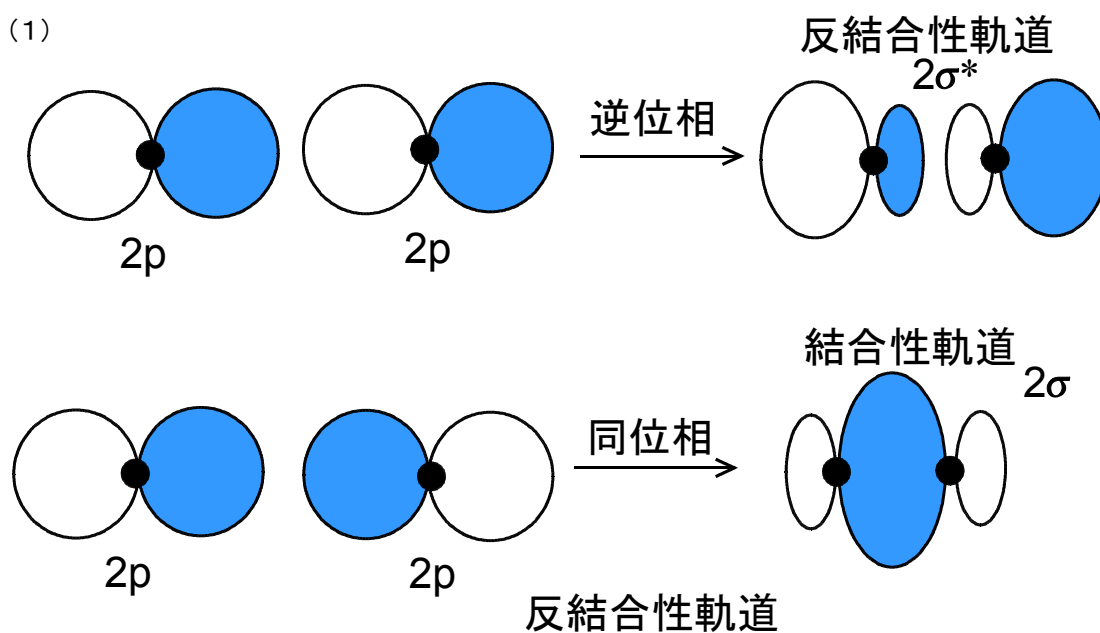
[6-2] 軌道の相互作用

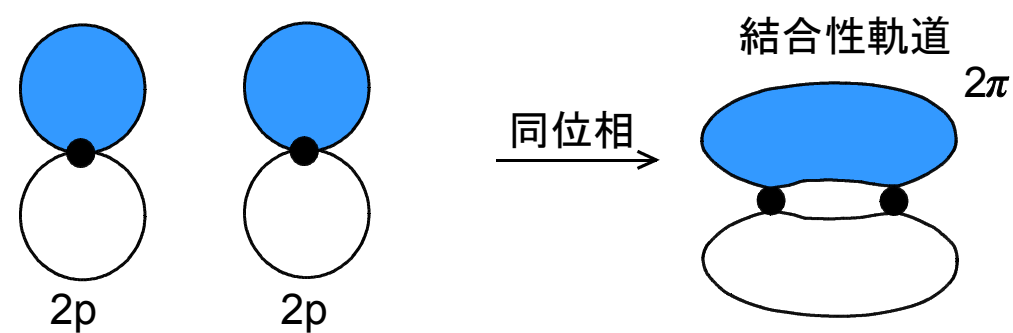
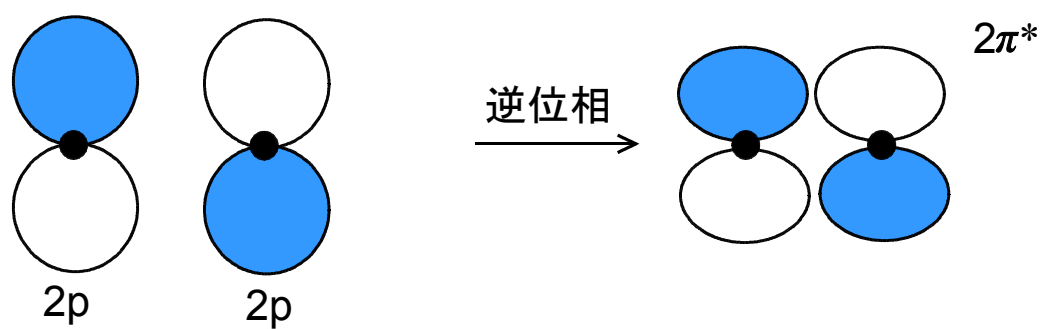
等核 2 原子分子の化学結合を考える。以下の問に答えよ。

- (1) 2p 軌道どうしの重なりの様子を図示せよ。
- (2) 2つの 2p 軌道から生じる分子軌道のエネルギー準位を図示せよ。2s 軌道の影響は考えなくてよい。
- (3) 2s 軌道も考慮する必要がある場合、2p 軌道から生じる上の分子軌道の相対的な順番にはどのような影響が現れるか。
- (4) 上の結論を考慮して、窒素分子の電子配置を図示せよ。また、窒素分子の結合次数は求めよ。

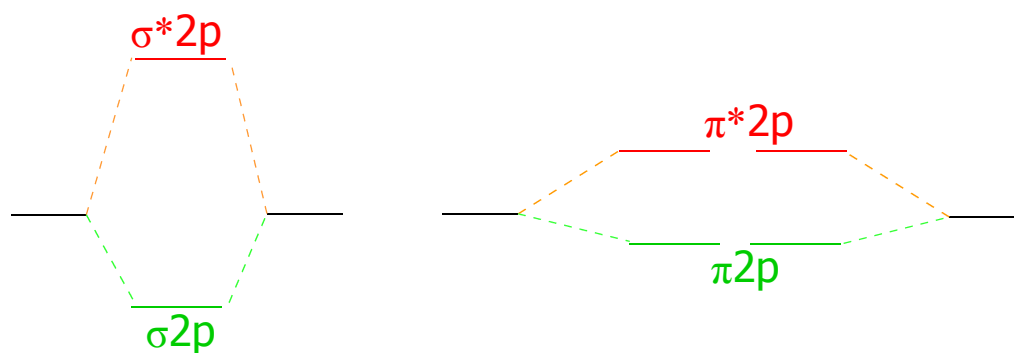
【解答】

(1)





(2)



(3) 窒素分子以前の分子で 2π 軌道と 2σ 軌道のエネルギー準位が入れ替わる。

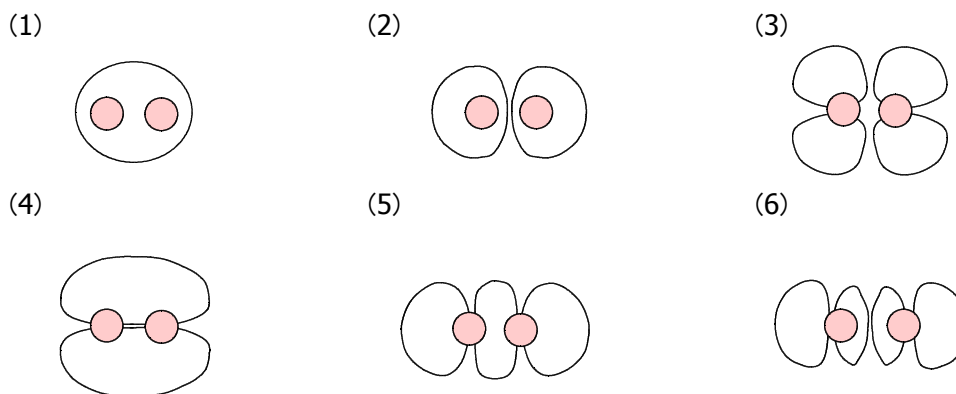
(4) 電子配置は本文を参照

結合次数は

$$\frac{10-4}{2} = 3$$

[6-3] 分子軌道の形

図は F_2 分子の分子軌道のおおよその形を表す。2つの丸はFの原子核を表す。こととき、(1)～(6)の軌道の名前を答えよ。



【解答】

(1) $\sigma 2s$ (2) $\sigma^* 2s$ (3) $\pi^* 2p$ (4) $\pi 2p$ (5) $\sigma 2p$ (6) $\sigma^* 2p$

【解説】

1つの「雲」の中に両方の電子が入っていれば結合性軌道。そうでなければ反結合性軌道。

[6-4] 分子イオンに現れる電子配置の影響

次の分子および分子イオンの組について、それぞれの結合次数を求め、結合距離および結合エネルギーの大小を比較せよ。

(1) H_2^+, H_2, H_2^- (2) $O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-}$ (3) N_2^+, N_2, N_2^-

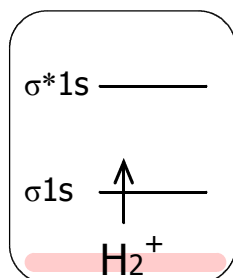
【解説】

- ・軌道エネルギーを $-E$ とすると、結合エネルギーは $+E$ に当たるものです。
- ・一般に結合エネルギーが大きいほど結合距離は小さいという傾向があります。
- ・結合次数は軌道に入っている電子の数から導き出されるので、結合エネルギーと緊密な関係があります。(ほぼ比例します。)
- ・(1)の H_2^+ と H_2^- のような電子配置の結果、結合次数が等しくなった分子同士では、反結合性軌道に電子がない方が結合エネルギーが大きい。(反結合性軌道は軌道エネルギーが高いため、 H_2^- の軌道エネルギーの総和は H_2^+ のそれよりも小さくなる。したがって、結合エネルギー

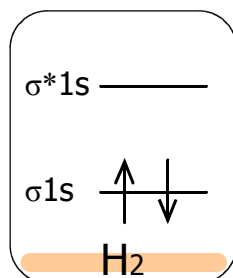
一も小さくなる。)

【解答】

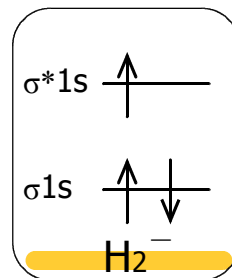
(1)電子配置図は次の通り



結合次数: 0.5



1

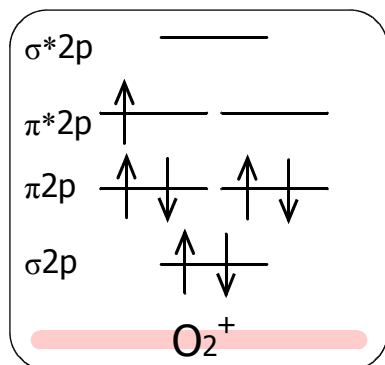


0.5

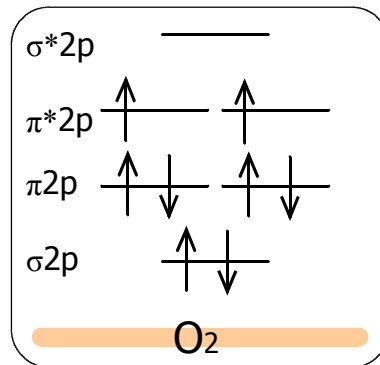
結合エネルギー: $H_2^- < H_2^+ < H_2$

結合距離: $H_2^- > H_2^+ > H_2$

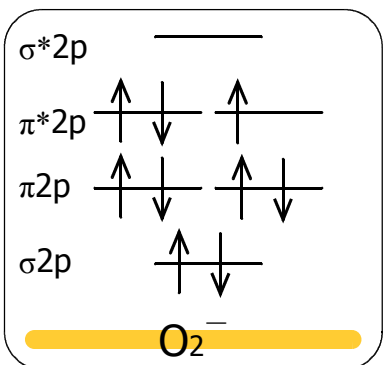
(2)



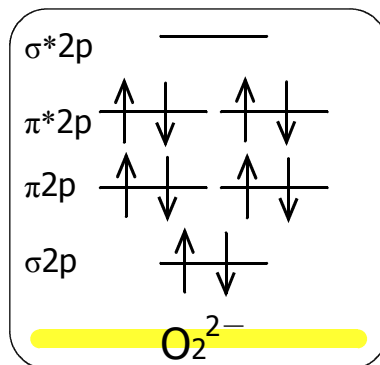
結合次数: 2.5



結合次数: 2



結合次数: 1.5

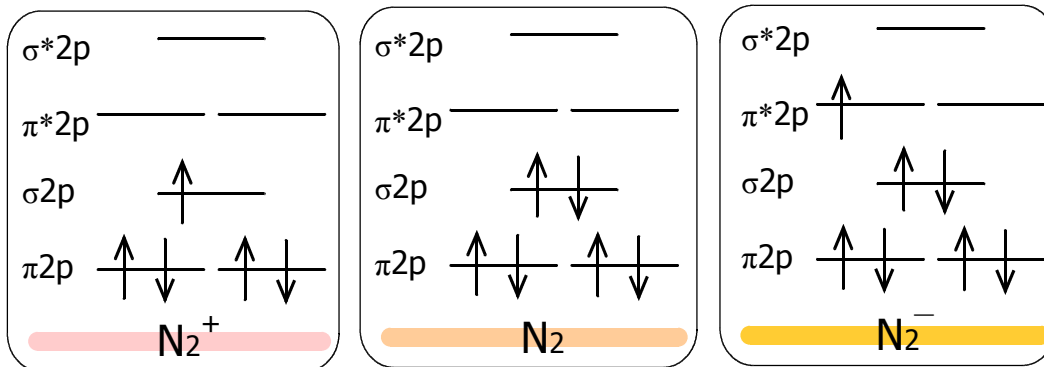


結合次数: 1

結合エネルギー : $O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$

結合距離 : $O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$

(3)



結合次数: 2.5

3

2.5

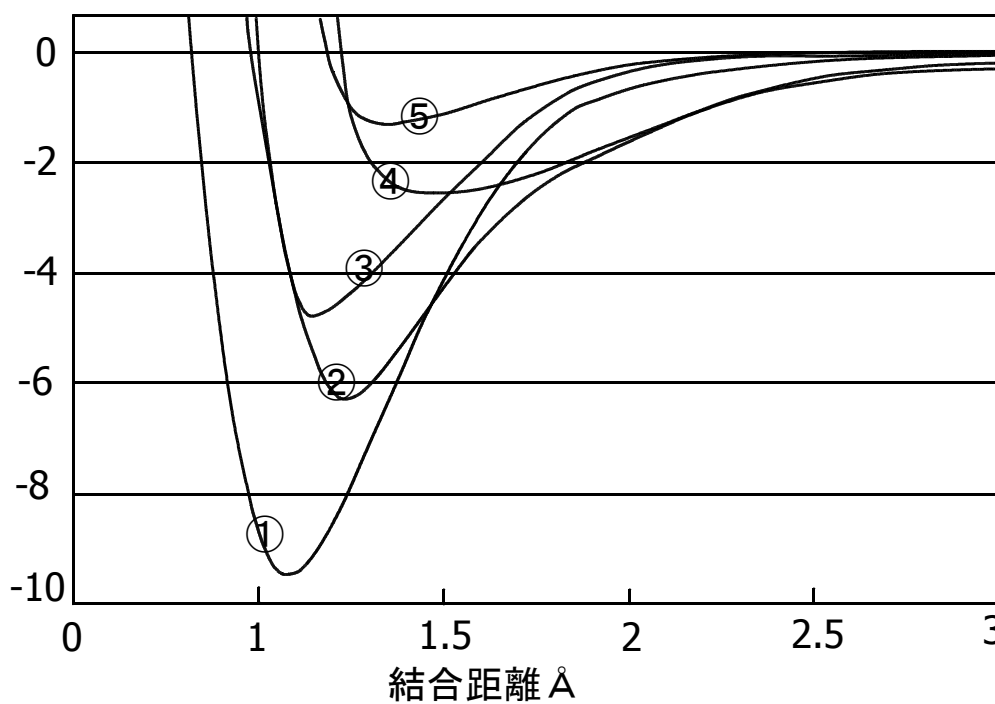
結合エネルギー : $N_2^- < N_2^+ < N_2$

結合距離 : $N_2^- > N_2^+ > N_2$

[6-5] 等核2原子分子の応用問題 (遠藤先生の過去問)

等核 2 原子分子の結合に関する以下の問いに答えよ。

主な2原子分子の結合のポテンシャル曲線



- (1) 上の図は等核2原子分子 B_2 、 C_2 、 N_2 、 O_2 、 F_2 の結合ポテンシャル曲線である。それぞれどの分子に対応するか、理由をつけて示せ。
- (2) 上の5つの分子のうち、電子基底状態で常磁性を示すものを挙げよ。
- (3) 常磁性を示す分子には電子配置にどのような特徴があるか。また、そのときに考慮すべき原理(規則)を何と呼ぶか。
- (4) 上の分子のうち、1価の陽イオンになったときに中性分子のときよりも結合が強くなると考えられるものを挙げよ。

(2001 年度 遠藤泰樹教官 構造化学・一部改変)

【解答】

(1)

結合次数が大きいほど結合ポテンシャルは低いと考えられるから、

①は N_2

②③は C_2 か O_2

④⑤は B_2 か F_2 と予想できる。

さらに、電子の数が多いほど分子全体は大きくなり、従って結合距離も大きくなると予想できるから、

②③のうち②が O_2 で③が C_2

④⑤のうち④が F_2 で⑤が B_2

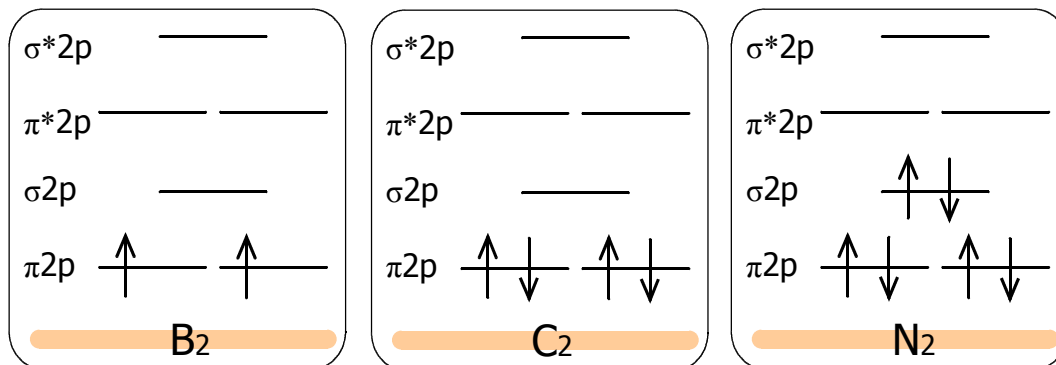
と絞り込むことができる。

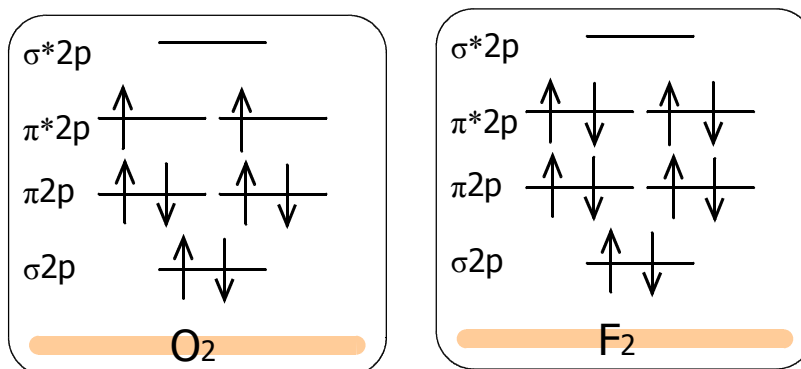
以上より

①: N_2 ②: O_2 ③: C_2 ④: F_2 ⑤: B_2
 ~~~~~  
 である。

(2)  $B_2$  と  $O_2$

それぞれの分子の電子配置図は次の通りである。





これらの図から、問題の分子のうち常磁性を持つもの、すなわち不対電子が残っているものは  $B_2$  と  $O_2$  であるとわかる。

(3)

電子配置の特徴：不対電子が残っている。

考慮すべき規則：構成原理（パウリの排他原理とフントの規則）

（「電子を配置する際に考慮すべき規則を答えよ」という意味なのでしょう、たぶん。）

(4)  $O_2$  と  $F_2$

反結合性軌道に電子が入っているものを答えればよいでしょう。

### [6-6] 異核2原子分子

(1) HF 分子の電子配置図を描け。ただし、各原子軌道のエネルギーは次の通り。

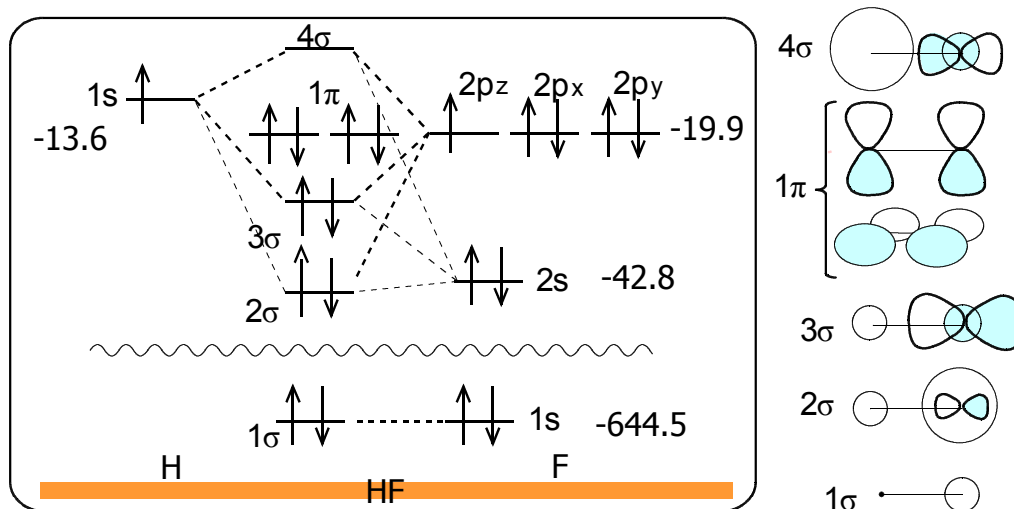
|    | H     | F      |
|----|-------|--------|
| 2p | --    | -19.9  |
| 2s | --    | -42.8  |
| 1s | -13.6 | -644.5 |

(2) CO 分子の分子軌道とそのエネルギー準位を定性的に組み立てよ。



## 【解答】

(1)



(2)

OはCよりも核の電荷が大きいので、おのこの軌道のエネルギーはCよりも低くなります。

その度合いは、遮蔽効果がない場合、電荷の2乗に比例します。(第3章を参照)

従って、Oの1sはCの1sよりもかなり低くなり、この2つはほとんど相互作用しません。

一方、明らかに相互作用をする組み合わせは2p軌道同士とCの2sです。Oの2sは微妙ですが、相互作用するにはエネルギーが低すぎるようです。

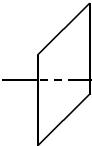
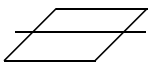
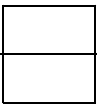




従って、相互作用に酸化する軌道は

C: 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

O: 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

と決まりました。

次に、実際にこれらのどれとどれが相互作用するかを決めなければなりません。いちいち図を描いてもいいのですが、もっと簡単に決める方法もあります。実はCO分子の場合、相互作用するかどうかの決め手になるのは、結合軸を含む平面に対する対称性です。とくに、それが対称的(Symmetric)なのか反対称的(Antisymmetric)なのかが重要です。それぞれの軌道についてこの対称性を調べると、次のようになります。

|     |                                                                                   |  |  |  |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| s   |  | S                                                                                 | S                                                                                 | S                                                                                  |
| 2px |  | S                                                                                 | A                                                                                 | S                                                                                  |
| 2py |  | S                                                                                 | S                                                                                 | A                                                                                  |
| 2pz |  | A                                                                                 | S                                                                                 | S                                                                                  |

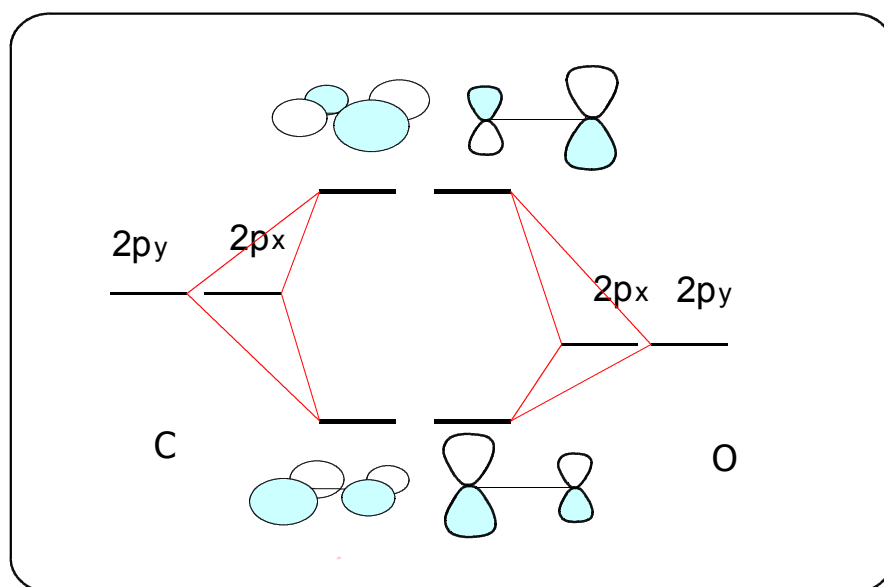
すると、s と 2pz は同じ対称性を持つことがわかります。

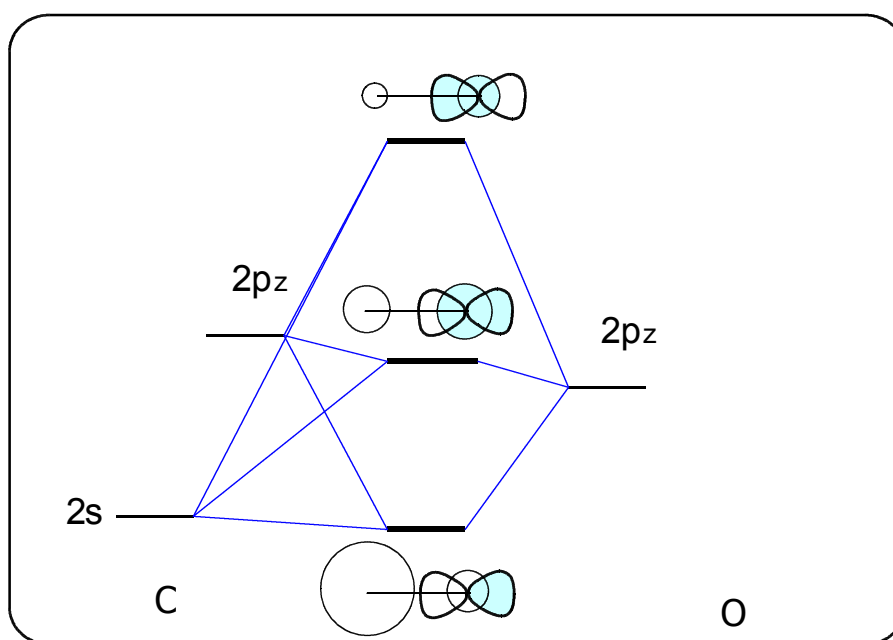
従って、相互作用する軌道の組は

- ・ C2s 、 O2pz, O2pz
- ・ C2px 、 O2px
- ・ C2py 、 O2py

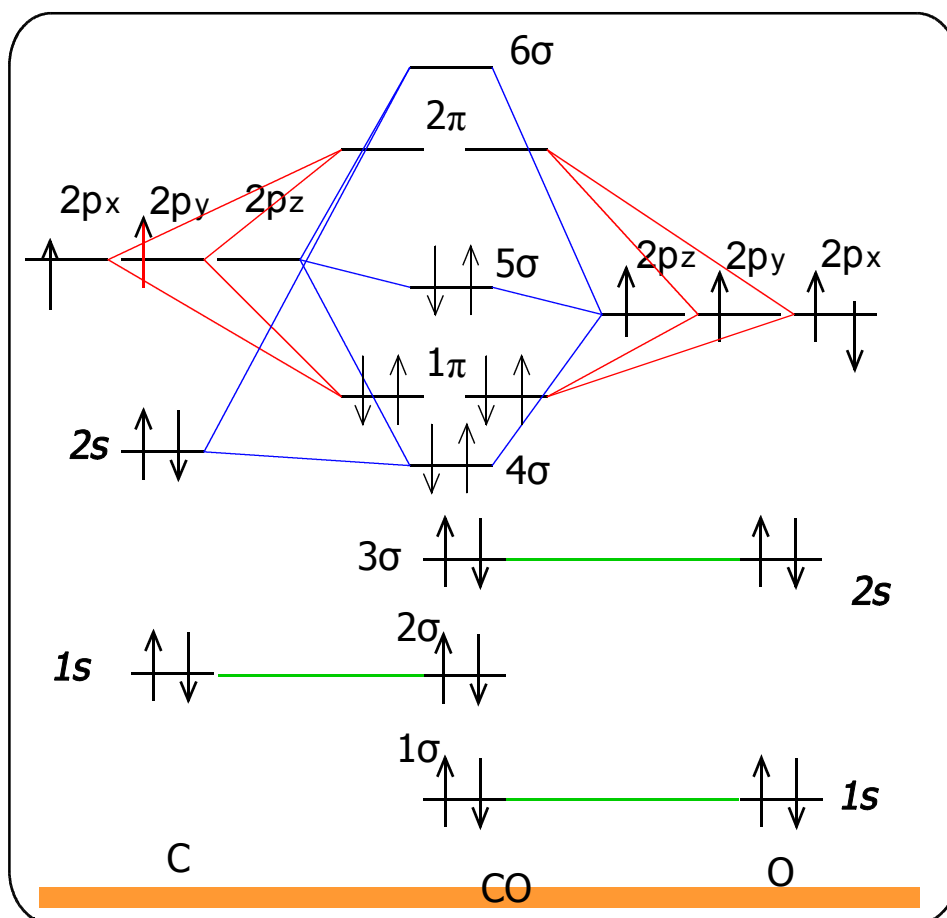
と決まります。

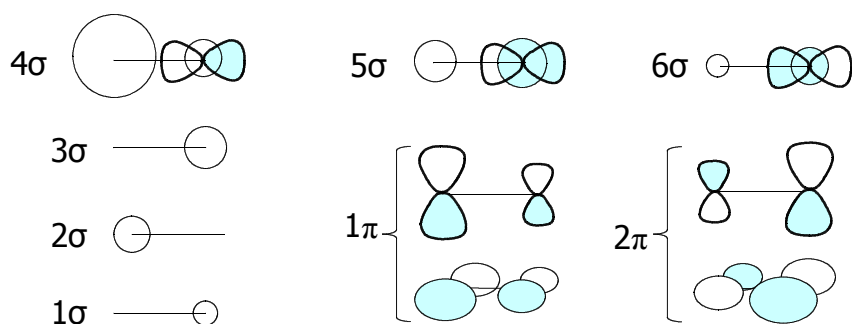
そしてこれらを実際に相互作用させるとこうなります。





これらを重ね合わせて、軌道に名前を付け、電子を入れると、次のようになる。





### ・ちょっとひとこと

さて、この問題では HF と CO を取り上げましたが、どちらも毒性の強い危険な分子です。CO はまあいいとして、HF はやばいです。もうほんと、このシケプリにも何度か出てきましたが、こんなに気安く例に出していいのかというくらい危険です。

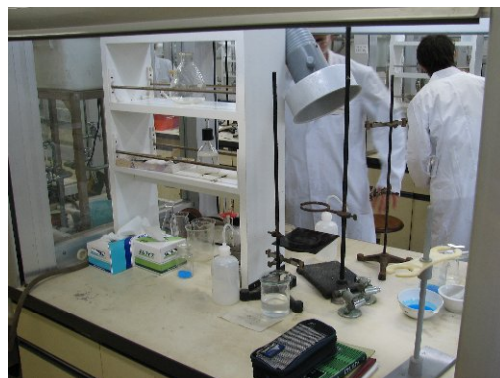
別に酸性が強いから危険な訳ではありません。HF 水溶液は酸としてはむしろそれほど強い方ではなく、HCl や HI のほうが相当強いです。しかし HF 水溶液は(たとえ飛沫であっても)皮膚に付着すると強烈な痛みを生じ、どんな濃酸よりも激しい薬傷を引き起こします。さらに体内にはいると体の組織を荒らし回り、放っておくと壊疽させてしまいます。また、体内のカルシウムと反応して、低カルシウム血症によるショック死を引き起こすこともあります。心室細動や不整脈を引き起こすという報告もあるそうです。

そんなわけで、HF 水溶液を扱うときには厚手のゴム手袋を着け、ドラフト(有毒ガスが室内に流れ出さないようにする装置)の中で作業をしなければなりません。ガラス器具は使えないから、スポイトはプラスチック、皿は白金。(←場合によりますが。)また、万が一皮膚に付いてしまったらすぐに洗浄し、医師の診療を受ける必要があります。(その際、フッ化水素酸による薬傷であると伝えるのを忘れなく。グルコン酸カルシウムを投与してもらいましょう。)もちろん、HF ガスを扱うときにも細心の注意が必要ですので、お気をつけて。

何でこんなに HF を熱く語っているかというと、理学部化学科の無機分析化学実験で、この HF を扱うんですよ。だいたい 3 年の 4 月後半～5 月前半くらいに、岩石を HF と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  でとかして成分を分析するという、結構面白い実験があるんです。幸い今年は今のところ被害者はまだ出ていませんが、怖かったです。

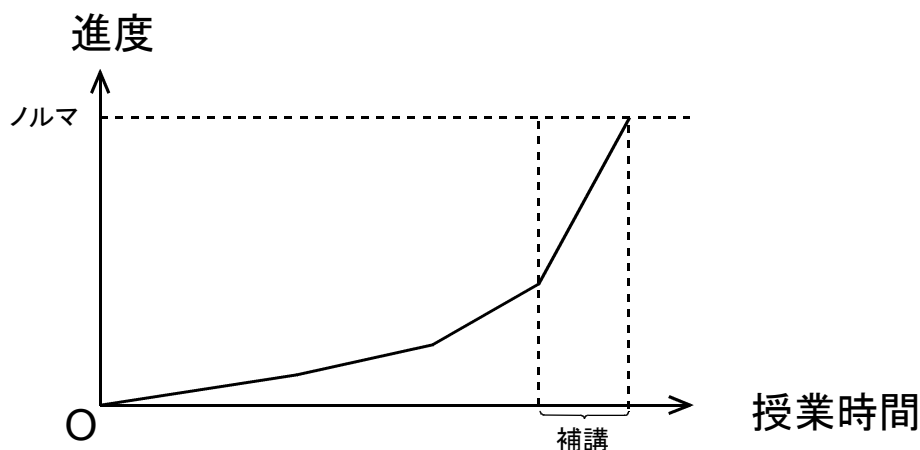
というわけで、来年 HF を扱いなくなった人は是非理学部化学科にいらしてください。世界最高水準(?)と教員が自負する)学生実験室で実験できます。床は汚いけど、結構快適です。それに 1 人 1 つ実験機をもらえます。写真を載つけちゃったりします。ちなみに、キムワイプと JK ワイパーは自前だったりします。

では、来年あえることを楽しみにしつつ☆



## おわりに(初版)

あ～、やっと終わりました。なんだかシケブリの完成が試験ぎりぎりになってしまい、すみませんでした。それにしても、高塚先生の授業スピードはこんな感じでしたよね。



ほんとありえないですよ……。小学校6年3学期の歴史の授業(通称新幹線授業)よりもすごかったですね。



まあ、でも、二次元井戸型ポテンシャルを出すって前バラシしてくれたからいいかなあ……。(?).

それはいいとして、あと試験までには是非やった方がいいことといったら、よく寝ることと、朝ご飯を食べることでしょうか(笑)。それでは、当日はがんばりましょう！

15 組シケ対 高塚さんの反対語(＝安塚)

解答作成協力 トミー・のぼ(五十音順)

### [問題]

この講義の感想を述べよ。

(2001 年度 小倉尚志教官 構造化学)

講義や試験について、良い点・悪い点・感想を述べよ。**3 行以上あれば**内容の如何に関わらず、一律に**多少の点を与える**ので、自由に思った通りに書くこと。

(2002 年度 清水教官 量子論)

### 【解答例】

私は、先生の授業を受けてとてもた

### 【コメント】

常識の範囲内で、好きに書いていいと思います。

[参考文献]

- ・基礎量子化学 大岩正芳著 化学同人  
量子化学の計算や式の導出の詳細が載っている希な本。
- ・単位が取れる量子化学ノート 福岡智人著 講談社サイエンティフィック  
ポーアモデルからヒュッケル法までをわかりやすくまとめた良書。
- ・単位が取れる量子力学ノート 橋本淳一郎著 講談社サイエンティフィック  
水素原子 +  $\alpha$  しか扱っていないので、量子化学を学ぶ際に一助となる。
- ・Atkins' Physical Chemistry P. Atkins など著 Oxford  
言わずと知れた有名な本。かなりたくさんの内容を記述しているので、量子化学の扱いはちょっと軽め。しかも、一度別の本で学んでから読まないともあまり理解できない。
- ・Organic Chemistry Warren など著 Oxford  
最近出版されたばかりの有機化学の本。カリスマ的。
- ・Inorganic Chemistry Atkins & Shriver Oxford  
無機化学で登場する様々な理論が結構詳しく書いてある。結合に関する記述も割と多い。
- ・Chemistry of the Elements Greenwood など Elsevier  
無機化学の各論の本で、何でも載っている。邦訳はされていないが、すばらしい本。2007 年 4 月に第 3 版が出版される。
- ・Modern Quantum Chemistry Szabo and Neil Dover  
Hartree-Fock 法についてかなり詳しく書いてある本。おもに前半を参考にした。
- ・General Chemistry Pauling Dover  
古い本ながら、ページをめくるごとに新しい発見がある。
- ・新カスミン vol.4 本郷みつる監督 **NHK**
- ・構造化学 (化学結合論入門) 高塚和夫著 生協? 備考: お世辞です  
構造化学の授業で指定された教科書。
- ・量子化学入門 (上) 諸熊奎治など著 化学同人  
量子化学の計算法について詳しく書いてある本。高くて上巻しか買えなかった。orz
- ・量子化学 原田義也著 裳華房  
記述はかなり詳しく、難しい。
- ・基本無機化学 荻野博など著 東京化学同人  
無機化学の参考書。是非おすすめ。
- ・無機化学 その現代的アプローチ 平尾一之など著 東京化学同人  
固体化学の分野から無機化学に迫る新しいタイプの本。
- ・図解雑学 元素 富永裕久著 ナツメ社  
おもしろい。
- ・おはなし天文学2 斉田博 地人書館  
天体観測の技術の歴史やエピソードなどをまとめた本。ほかの天文の本とは一線を画す。
- ・実験室の笑える? 笑えない! 事故実例集 田中陵二、松本英之 著 講談社  
駒場の基礎実験を含め、薬品を扱うようになると読みたくなる本です。
- ・友田修司先生のレジュメ 友田修司著 印刷機?

物性化学でお世話になった先生のレジュメ。全部で 200 ページ近い。

[利用ソフト]

- ・文章入力 : 一太郎 2005
- ・数式入力 : Microsoft 数式 3.0  
Justsystem 数式エディタ
- ・ラインアートなどの作成 : 花子 2005
- ・ 2D グラフの作成 : Microsoft Excel 2003
- ・ 2D, 3D グラフの作成 : カルキング 6.0
- ・画像編集 : Jasc Paint Shop Pro 6.0J  
Adobe Photoshop 7.0
- ・ PDF への変換 : Just PDF 2.0  
Adobe Acrobat X Pro

# おまけ

●内容●

1. 極座標ラプラシアンへの変換
2. 解析力学をちょっと



なんとかなるさ、構造化学！



## おまけの説明

おまけの章の内容は次の通りです。どちらもクラスページ上で公開されているものとほぼ同じものですが、1 つのファイルにまとめてあると便利かもしれないので載せることにしました。

- ・ 極座標のラプラシアン

ラプラシアンを極座標に変換する計算過程を、省略せずに載せてあります。

## 極形式のラプラシアン

ラプラシアンとは演算子の一種で、

$$1 \text{ 次元の場合 } \frac{d^2}{dx^2}$$

$$2 \text{ 次元の場合 } \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$3 \text{ 次元の場合 } \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

です。△や▽<sup>2</sup>のように略記されることもあります。2次元以上で $d$ が $\partial$ になっているのは、変数が増えたために偏微分をする必要が出てきたからだけのことで、あまり気にする必要はありません。今はラプラシアンをデカルト座標（ふつうの直交座標系のこと）で表しましたが、実際の計算では極座標を用いた方が便利な場合が多々あります。これから授業で扱う水素原子のように、空間全体が原点に対して対称的な構造を有している場合などです。このような場合、デカルト座標のラプラシアンで計算を進めようとしてもすぐに行き詰まってしまいます。そこで、前もってラプラシアンを極座標形式に変換しておこうということになります。

はじめから3次元の極座標ラプラシアンを求めるのは難しいので、練習も兼ねて、まずは2次元から始めましょう。

## 求め方の大筋

さて、 $x$ と $y$ の関数 $\Psi(x, y)$ の偏微分は、それぞれ

$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \\ \frac{\partial \Psi}{\partial y} = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} \end{cases}$$

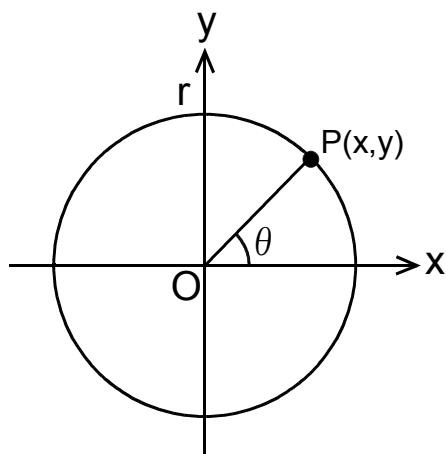
と書けます。 $\Psi$ を取り去って演算子の部分だけを書けば

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} \end{cases}$$

となります。（かけ算の順番がかわっているのは、 $\frac{\partial}{\partial r}$ や $\frac{\partial}{\partial \theta}$ （どちらも演算子）の後にくるものがあると不都合が生じるからです。）

もしここで  $\frac{\partial r}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial \theta}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial r}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial \theta}{\partial y}$  の4つを  $r$  と  $\theta$  だけで表すことができれば, 演算子  $\frac{\partial}{\partial x}$  と  $\frac{\partial}{\partial y}$  は  $r$  と  $\theta$  だけで表されます。すなわち, 偏微分演算子を極座標形式に変換できたということです。そのうえで  $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$  と  $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$  を求めてやれば, 極座標形式のラプラシアンが得られます。具体的には  $\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} \right)$  と  $\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial}{\partial y} \right)$  を計算すればよいわけです。それでは実際に計算してみましょう。

## ひたすら計算



左の図からわかるように, 点Pのデカルト座標  $(x, y)$  と極座標  $(r, \theta)$  の間には

$$\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases}$$

という関係があります。

別にこのままでも良いのですが, 後で計算しやすいように, これらを

$$\begin{cases} x^2 + y^2 = r^2 \\ \frac{y}{x} = \tan \theta \end{cases}$$

と書き換えます。

そして第1式を  $x$  で偏微分すると,  $2x = 2r \frac{\partial r}{\partial x}$  となるので,

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \frac{r \cos \theta}{r} = \cos \theta$$

です。同様に第1式を  $y$  で偏微分すると

$$2y = 2r \frac{\partial r}{\partial y} \Leftrightarrow \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \frac{r \sin \theta}{r} = \sin \theta$$

第2式を  $x$  で偏微分すると

$$-\frac{y}{x^2} = \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \Leftrightarrow \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{r \sin \theta}{r^2 \cos^2 \theta} \cos^2 \theta = -\frac{\sin \theta}{r}$$

第2式を  $y$  で偏微分すると

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos^2 \theta}{r \cos \theta} = \frac{\cos \theta}{r}$$

となるので、結局

$$\begin{cases} \frac{\partial r}{\partial x} = \cos \theta \\ \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{\sin \theta}{r} \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta}{r} \end{cases}$$

です。従って、

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} = \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \end{cases}$$

を得ます。見事(?),  $\frac{\partial}{\partial x}$  と  $\frac{\partial}{\partial y}$  を極座標形式に変換できたわけです。

さて、これからが大変です。 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$  と  $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$  を計算するわけですが、 $\frac{\partial}{\partial x}$  と  $\frac{\partial}{\partial y}$  は演算子を含んでいるため、普通の数式のつもりで計算してはいけません。つまり、演算子が出てきたら後ろの数式を微分しなければならないため、次のような計算をしてはいけないわけです。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) = \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ &= \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 \\ &= \cos^2 \theta \left( \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - 2 \cos \theta \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 \end{aligned}$$

(2行目までは正しいのですが、3行目が間違っています。)

正しくはこうです。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) = \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \end{aligned}$$

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

※普通は  $\frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} = \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial r}$  です。

※  $\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}$  としたのは、 $\frac{\partial}{\partial \theta}$  の中に  $r$  が含まれている可能性があるからです。

万が一含まれていなくても  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r \partial \theta} = 0$  となって消えてしまうので、問題はありません。

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

※参考書によっては  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left( \frac{\partial}{\partial x} \right)^2$  となっている場合がありますが、これは正しい表記

です。同様に  $\left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2$  も正しいです。しかし計算の際に誤解を生じる

可能性があるので、 $\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} \right)$  や  $\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$  と

書くことをおすすめします。

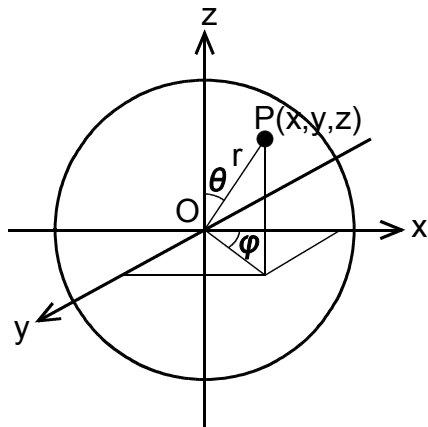
以上より

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \cos \theta \left( \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \right)$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\sin \theta}{r} \left( \underbrace{-\sin \theta \frac{\partial}{\partial r}}_{\text{red}} + \underbrace{\cos \theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}}_{\text{green}} - \underbrace{\frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}}_{\text{orange}} \underbrace{-\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}}_{\text{blue}} \right) \\
& + \sin \theta \left( \underbrace{\sin \theta \frac{\partial^2}{\partial r^2}}_{\text{black}} - \underbrace{\frac{\cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta}}_{\text{orange}} + \underbrace{\frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}}_{\text{green}} \right) \\
& + \frac{\cos \theta}{r} \left( \underbrace{\cos \theta \frac{\partial}{\partial r}}_{\text{red}} + \underbrace{\sin \theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}}_{\text{green}} - \underbrace{\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}}_{\text{orange}} + \underbrace{\frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}}_{\text{blue}} \right) \\
& = \underbrace{(\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \frac{\partial^2}{\partial r^2}}_{\text{black}} + \underbrace{\left( \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} + \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} \right) \frac{\partial}{\partial \theta}}_{\text{orange}} \\
& \quad + \underbrace{\left( -\frac{\sin \theta \cos \theta}{r} - \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} + \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} + \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \right) \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}}_{\text{green}} \\
& \quad + \underbrace{\left( \frac{\sin^2 \theta}{r} + \frac{\cos^2 \theta}{r} \right) \frac{\partial}{\partial r}}_{\text{red}} + \underbrace{\left( \frac{\sin^2 \theta}{r^2} + \frac{\cos^2 \theta}{r^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}}_{\text{blue}} \\
& = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}
\end{aligned}$$

と求まりました。

## 3次元空間でのラプラシアン



2次元のときと同じように計算を進めましょう。さっきの数倍は大変です。

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

これを書き換えると

$$\begin{cases} x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \\ \frac{x^2 + y^2}{z^2} = \tan^2 \theta \\ \frac{y}{x} = \tan \phi \end{cases}$$

それぞれの式を  $x, y, z$  で微分すると

第1式：

$$2x = 2r \frac{\partial r}{\partial x} \Leftrightarrow \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \phi$$

$$2y = 2r \frac{\partial r}{\partial y} \Leftrightarrow \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \phi$$

$$2z = 2r \frac{\partial r}{\partial z} \Leftrightarrow \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos \theta$$

第2式：

$$\frac{2x}{z^2} = 2 \tan \theta \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \Leftrightarrow \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{r \sin \theta \cos \phi}{r^2 \cos^2 \theta} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cos^2 \theta = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}$$

$$\frac{2y}{z^2} = 2 \tan \theta \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{r \sin \theta \sin \phi}{r^2 \cos^2 \theta} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cos^2 \theta = \frac{\cos \theta \sin \phi}{r}$$

$$-2 \frac{x^2 + y^2}{z^3} = 2 \tan \theta \frac{1}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{r^2 \sin^2 \theta}{r^3 \cos^3 \theta} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cos^2 \theta = -\frac{\sin \theta}{r}$$

第3式：

$$-\frac{y}{x^2} = \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{r \sin \theta \sin \phi}{r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi} \cos^2 \phi = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta}$$

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{r \sin \theta \cos \phi} \cos^2 \phi = \frac{\cos \phi}{r \sin \theta}$$

$$0 = \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$$

以上より,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} = \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} = \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \end{array} \right.$$

となります。

さて、ここからが大変です。まずは計算が楽な  $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$  から計算します。



$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial z^2} &= \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
&= \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
&= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
&= \cos \theta \left( \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) - \frac{\sin \theta}{r} \left( -\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} + \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} - \frac{\cos \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \\
&= \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\sin^2 \theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2 \sin \theta \cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{2 \sin \theta \cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}
\end{aligned}$$

次に  $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) \\
&= \left( \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left( \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left( \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&\quad + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
& + \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
& = \sin \theta \cos \phi \left( \sin \theta \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\cos \theta \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \frac{\sin \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \right) \\
& + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \left( \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} - \frac{\sin \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\sin \phi}{r \sin^2 \theta} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\
& + \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \left( -\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} - \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} - \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\
& = \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\sin^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \left( \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{r} + \frac{\sin^2 \theta}{r} \right) \frac{\partial}{\partial r} \\
& + \left( -\frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r^2} - \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r^2} + \frac{\cos \theta \sin^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left( \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} + \frac{\cos^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} \\
& + \left( \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} + \frac{\sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} \right) \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \left( -\frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} - \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \right) \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \\
& + \left( -\frac{\sin \phi \cos \phi}{r} - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \right) \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \\
& = \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\sin^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \left( \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{r} + \frac{\sin^2 \theta}{r} \right) \frac{\partial}{\partial r}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left( -\frac{2 \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r^2} + \frac{\cos \theta \sin^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{2 \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{2 \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \\
& - \frac{2 \cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} - \frac{2 \sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi}
\end{aligned}$$

最後に  $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
&= \left( \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left( \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left( \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&\quad + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&\quad + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
&= \sin \theta \sin \phi \left( \sin \theta \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\cos \theta \sin \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} - \frac{\cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \right) \\
&\quad + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \left( \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} - \frac{\sin \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{\cos \phi}{r \sin^2 \theta} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \left( \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\
& = \sin^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \left( \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r} + \frac{\cos^2 \theta}{r} \right) \frac{\partial}{\partial r} \\
& + \left( -\frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r^2} - \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r^2} + \frac{\cos \theta \cos^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left( -\frac{\sin \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} - \frac{\cos^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} \\
& + \left( \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} + \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} \right) \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \left( \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} + \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \right) \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \\
& + \left( \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \right) \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} \\
& = \sin^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \left( \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r} + \frac{\cos^2 \theta}{r} \right) \frac{\partial}{\partial r} \\
& + \left( -\frac{2 \sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r^2} + \frac{\cos \theta \cos^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{2 \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{2 \sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} \\
& + \frac{2 \cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} + \frac{2 \sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi}
\end{aligned}$$

そしてこれらを足し合わせます。

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

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

これが、3次元空間におけるラプラシアン of 極座標形式です。

なお、数学的な厳密さを求めなければ、これらを簡単に求める方法があります。

(知りたい方は「単位が取れる量子力学ノート」(橋本淳一郎著)の巻末をご覧ください。)

また、もっと高度な求め方(曲線座標を用いた方法)が、「量子力学Ⅰ」(猪木慶治・河合光著)の巻末付録Bに載っていますが、私には理解不能です。

それでは、おつかれさまでした。

# 解析力学をちょっと

2004 年 10 月 30 日版  
理ⅡⅢ 15 組 安塚孝治

このごろ構造化学とか振波論でちょくちょく解析力学が顔を出すので、簡単な部分をまとめてみました。とはいえ、書いている側が解析力学の完全理解にはほど遠い状態ですので、この文書の内容がすべて正しいという保証はありません。あくまで、現時点までの「解読」結果なのです。(市販の本って、1 ページにΣや∫がいくつも出てきて、読みにくいんですね・・・。) したがって、これから何度か改訂されると思います。また、もし誤りを見つけた場合は連絡をいただくと幸いです。

## 0. 解析力学って何？

あまり厳密な説明は出来ませんが、解析力学とは、「複雑な物理の問題を機械的に解く手段を体系化させた学問」といったところだと思います。そしてその手段には、大きく分けて2つの流儀があります。1つめはラグランジアンによるもので、2つめはハミルトニアンによるものです。(ラグランジアン流は座標と速度を基盤としており、ハミルトニアン流は座標と運動量を基盤としています。また、ラグランジアンとハミルトニアンはルジャンドル変換により結びついています。) とまあ、こんな感じなのでしょうが、言葉を並べても説明にならないので、本題に入ります。

## 1-A. ラグランジュ方程式の導出

直交座標におけるニュートンの運動方程式は

$$F = m\ddot{x}$$

でしたが、これを極座標での表記に直すと

$$\begin{cases} a_r = \ddot{r} - r\dot{\theta}^2 \\ a_\theta = \frac{1}{r} \frac{d}{dt}(r^2\dot{\theta}) \end{cases}$$

という、非常に複雑な形になってしまいます。(導出方法はのちほど)

もし、直交座標系でも極座標系でも同じ形をとる運動方程式が導き出せたら、どんなに素晴らしいことでしょうか。いや、素晴らしいかどうかは分からないけど、とりあえず見てみたい気はするでしょう。そこで、ニュートンの運動方程式を改良することにしましょう。(本当は、ここに示す議論よりもっと複雑な議論を経て導き出されます。これからする話に一般性はありませんのでご注意を。)

さて、改めまして、ニュートンの運動方程式は

$$F = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad \dots (1-1)$$

です。この左辺は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = m \frac{d}{dt} \frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \left( m \frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} (mv) = \frac{dp}{dt} \quad (= \dot{p})$$

と書き換えられるので、(1-1) は

$$F = \frac{dp}{dt} \quad \dots (1-2)$$

となります。これは、「運動量の変化は力に等しい」という意味ですが、実はこちらの運動方程式の方が、ニュートンの運動の第2法則に忠実なのです。また、この式を使うと、質量が時間により変化する物体の運動を扱えるようになります。(たとえば燃料をもして前進するロケットの運動など。) これは便利ですね。

次は右辺についてです。

ポテンシャルエネルギー (または位置エネルギー)  $U$  を用いると、(1-1) 式の右辺の  $F$  は

$$F = -\frac{dU}{dx} \quad \dots (1-3)$$

と表されます。位置の変化に対するポテンシャルの変化は、力の大きさと等しく、向きが逆であるということです。(当然ながら、 $U$  は位置エネルギーですから、座標のみに依存します。)

この時点で、(1-2) および (1-3) より、(1-1) 式は

$$-\frac{dU}{dx} = \frac{dp}{dt} \quad \dots (1-4)$$

と書き換えられることが分かりました。しかしこれで終わりではありません。右辺をさらに書き換えてみましょう。

さて、運動エネルギー  $T$  は質量  $m$  と速度  $v$  を用いて

$$T = \frac{1}{2} mv^2$$

と表せますが、これを  $v$  について微分すると

$$\frac{d}{dv} \left( \frac{1}{2} mv^2 \right) = mv = p$$

すなわち運動量になります。従って、

$$\frac{dT}{dv} = p \quad \dots (1-5)$$

という関係が得られます。この式を用いると (1-4) 式の右辺を書き換えることができ、結局

$$-\frac{dU}{dx} = \frac{d}{dt} \left( \frac{dT}{dv} \right) \quad \dots (1-6)$$

を得ます。ここまで変形しただけでも上等なのですが、あとひと工夫します。

唐突ですが、 $L = T - U$  なる量  $L$ (ラグランジアン)を定義します。すると、 $T$ が  $v$  の関数で、 $U$ が  $x$  の関数ですから、 $L$ は  $x$ と  $v$ の関数になります。ここで  $L$ を偏微分すると、

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial(T-U)}{\partial x} = -\frac{dU}{dx}$$

$$\frac{\partial L}{\partial v} = \frac{\partial(T-U)}{\partial v} = \frac{dT}{dv}$$

です。これらを(1-6)式に代入すると、

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial v} \right)$$

を得ます。たいていの場合、この式は  $v = \frac{dx}{dt} = \dot{x}$  を用いて

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) \quad \dots (1-7)$$

と書かれます。これがラグランジュの方程式、すなわちニュートンの運動方程式の新しい形です。

※ラグランジュ方程式は、本来は最小作用の原理から導き出されます。

## 1-B. 極座標における運動方程式

はじめに示唆したように、(1-7)式は座標系によらず同じ形をしています。極座標を例にとると、

$$\frac{\partial L}{\partial r} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} \right)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} \right)$$

が運動方程式となります。えっ、こんな簡単なもの？！と思われるでしょうが、だまされたつもりで検算してみてください。きっと驚くと思います。

## 2. ルジャンドル変換

さて、次に、座標と運動量を土台にした力学へと進むわけですが、それにはラグランジアンの中の変数  $v$  を  $p$  に変換してやる必要があります。普通に考えたら

$$p = mv$$

で済みそうですが、ハミルトニアンによる力学は  $m$  を基盤としていないのでこれではいけません。そこで活躍するのがルジャンドル変換という手法です。



## ルジャンドル変換の説明

いま、関数  $f(x, y)$  があるとすると、この関数の全微分は

$$df = adx + bdy \quad \dots (2-1)$$

と書けます。(もちろん  $a = \frac{\partial f}{\partial x}$ 、 $b = \frac{\partial f}{\partial y}$  ですが、話を簡単にするために略記します。)

ここで、 $g = ax - f$  なる関数を定義すると、 $g$  の全微分は

$$dg = adx + xda - df \quad \dots (2-2)$$

となります。これを  $df = adx + xda - dg$  と整理して (2-1) の左辺に代入すると、

$$adx + xda - dg = adx + bdy$$

$$\Leftrightarrow xda - dg = bdy$$

$$\Leftrightarrow dg = xda - bdy \quad \dots (2-3)$$

のようになり、 $adx$  が消えてしまいます。

さて、ここで  $g$  を (強引ですが)  $a$  と  $y$  の関数だとすると、 $g$  の全微分は定義より

$$dg = \frac{\partial g}{\partial a} da + \frac{\partial g}{\partial y} dy \quad \dots (2-4)$$

とも書けます。ここで (2-3) 式と (2-4) 式を比較すると、

$$\begin{cases} x = \frac{\partial g}{\partial a} \\ b = -\frac{\partial g}{\partial y} \end{cases}$$

という関係を得ます。これの第1式と  $a = \frac{\partial f}{\partial x}$  の関係から、

$$\begin{cases} a = \frac{\partial f}{\partial x} \\ x = \frac{\partial g}{\partial a} \end{cases}$$

という、何となく対称性の良さそうな  $a$  と  $x$  の関係式が得られます。実を言うと、これを得ることがルジャンドル変換の目的だったのです。

※もともと  $a$  と  $x$  には密接な関係があったことを忘れてはなりません。すなわち、 $f$  を全微分したとき、 $adx$  という項に現れた関係です。これを満たさない変数どうしはルジャンドル変換できません。たとえば  $a$  と  $y$  はダメです。しかし  $b$  と  $y$  なら OK です。

## 3. ハミルトンの正準方程式の導出

それでは、前の節で行ったのと同じことをしましょう。ここでは  $f(x, y)$  は  $L(x, \dot{x})$  であり、 $g$  は  $H(x, p)$  です。

さて、 $L$  の全微分  $dL$  は

$$dL = \frac{\partial L}{\partial x} dx + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} d\dot{x} = \dot{p}dx + pd\dot{x} \quad \dots (3-1)$$

$$\left( \begin{array}{l} \frac{\partial L}{\partial x} = -\frac{\partial V}{\partial x} = F = m \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left( m \frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} (mv) = \frac{dp}{dt} = \dot{p} \\ \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = \frac{d}{d\dot{x}} \left( \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \right) = m\dot{x} = mv = p \\ \qquad \qquad \qquad \text{※これらはあくまで確認用} \end{array} \right)$$

第2項が  $pd\dot{x}$  なので、さっきと同じ方法で  $p$  と  $\dot{x}$  を入れ替えることができます。

$$H = p\dot{x} - L$$

とおくと、 $H$  の全微分は

$$dH = p d\dot{x} + \dot{x} dp - dL \quad \dots (3-2)$$

であり、これを  $dL = p d\dot{x} + \dot{x} dp - dH$  と整理して (3-1) 式に代入すると

$$p d\dot{x} + \dot{x} dp - dH = \dot{p}dx + pd\dot{x}$$

$$\Leftrightarrow \dot{x} dp - dH = \dot{p}dx$$

$$\Leftrightarrow dH = \dot{x} dp - \dot{p}dx \quad \dots (3-3)$$

ここで、 $H$  を(強引に)  $p$  と  $x$  の関数だと見なすと、 $H$  の全微分は定義より

$$dH = \frac{\partial H}{\partial p} dp + \frac{\partial H}{\partial x} dx \quad \dots (3-4)$$

とも書ける。ここで (3-3) 式と (3-4) 式を比較すると

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} \end{array} \right.$$

を得る。これがハミルトンの正準方程式です。

(途中でさりげなく導入した  $H$  がハミルトニアンです。)

なお、調和振動子の場合

$$L = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2, \quad H = p\dot{x} - \left( \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}kx^2 \right) = p \cdot \frac{p}{m} - \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

となります。

さて、ここまで来てこんなことを書くのも何なのですが、力学をハミルトン形式で表してもそんなに便利なことはないのだそうです。しかしながら、ハミルトン形式の力学は次なる量子力学への飛躍の礎となったため、それなりに大切なのだそうです。

＜解説を終えたのはここまで＞

物性化学シケプリ

# ヤスミン物性化学

暫定版



安塚孝治

---

# 物性化学

---

## はじめに

構造化学と同じノリで作り始めてはみましたが、先生のレジュメが超絶に充実していたため、執筆は途中でストップしています。おそらく今後数年間は書きかけのままだと思います。続きを書いてくれる人募集中。

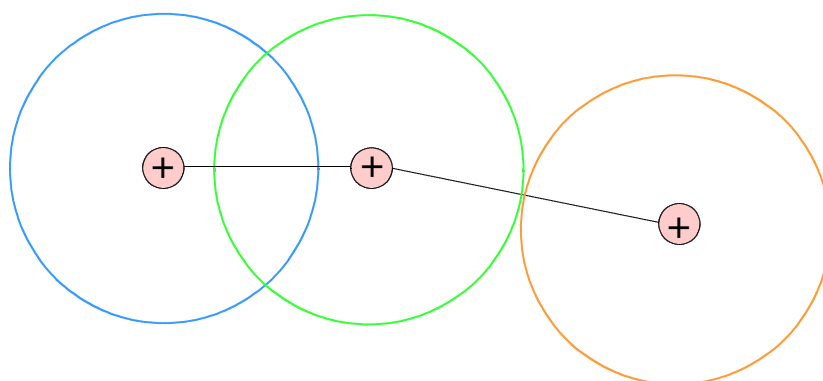
さしあたりは、構造化学編の補遺という位置づけにしておきます。

## 第1章 多原子分子とそのモデル

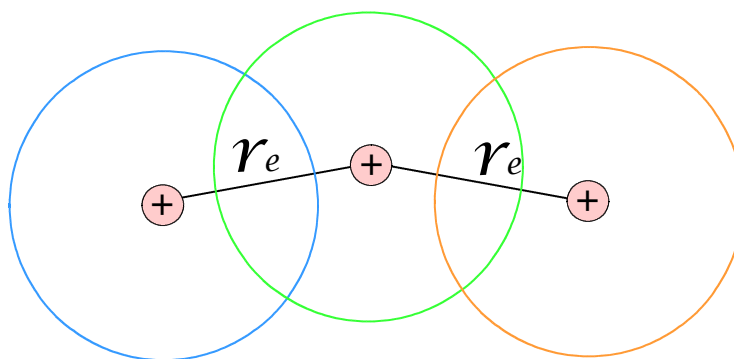
いよいよ多原子分子を扱うことにしましょう。多原子分子は2原子分子以外の分子全てのことですから、まじめに計算することはもちろん不可能です。そこで、分子の種類によって、いくつかの近似やモデルを導入することになります。その代表がヒュッケル法や混成軌道です。この章では、簡単な3原子分子から混成軌道、そしてアルカンの回転障壁までを扱うことにします。

### ・ $\text{H}_3^+$ イオン

もっとも簡単な3原子分子の一つに $\text{H}_3^+$ イオンがあります。



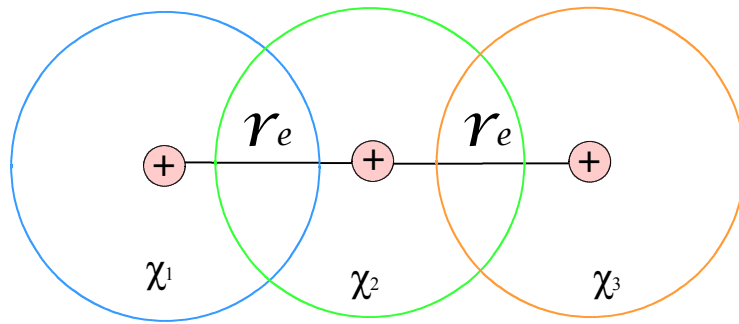
しかし、この分子イオンの3つの原子核は、あらゆる配置を取り得ます。計算は非常に複雑です。そこで、ちょっとした仮定をすることしましょう。「きっとこの分子は左右対称になる。」  
「中央の核と両端の核との距離は、常に平衡核間距離になっている。」



すると話はだいぶ簡単になります。まず直線形の場合について考察した後に、間の角度をどんどん縮めていけばよいのです。

それでは、直線形の場合について考察することしましょう。

### ・直線形 $\text{H}_3^+$ イオンの分子計算



まず、例によって、できあがる分子軌道を3つの原子軌道の一次結合で近似します。

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3$$

これを変分法で計算すると、軌道のエネルギーが極値を取る条件は、

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta_{12} - S_{12}E & \beta_{13} - S_{13}E \\ \beta_{12} - S_{12}E & \alpha - E & \beta_{23} - S_{23}E \\ \beta_{13} - S_{13}E & \beta_{23} - S_{23}E & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

となります。ここで $\alpha$ はクーロン積分、 $\beta$ は共鳴積分、 $S$ は重なり積分です。

しかし、これを計算するのは非常に大変です。

そこで、ひとまず $\chi_1$ と $\chi_3$ の相互作用を無視してしまいましょう。また、隣り合う軌道の相互作用が同じであることにも注目しましょう。すると $\beta_{13} = 0$ 、 $S_{13} = 0$ 、 $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta$ 、 $S_{12} = S_{23} = S$ とおけますから、上の永年方程式は

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - SE & 0 \\ \beta - SE & \alpha - E & \beta - SE \\ 0 & \beta - SE & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \dots \textcircled{1}$$

となります。これなら解けそうです。

では、①から $E$ および $c_1 \sim c_3$ を求めてみましょう。

①が自明な解 $c_1 = c_2 = c_3 = 0$ 以外の解を持つ条件は

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - SE & 0 \\ \beta - SE & \alpha - E & \beta - SE \\ 0 & \beta - SE & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

と書けます。これを展開すると、

$$(\alpha - E)^3 - 2(\alpha - E)(\beta - SE)^2 = 0$$

$$(\alpha - E)\{(\alpha - E)^2 - 2(\beta - SE)^2\} = 0$$

$$(\alpha - E)\{\alpha - E - \sqrt{2}(\beta - SE)\}\{\alpha - E + \sqrt{2}(\beta - SE)\} = 0$$



$$(\alpha - E)\{(\sqrt{2}S - 1)E + \alpha - \sqrt{2}\beta\}\{-(\sqrt{2}S + 1)E + \alpha + \sqrt{2}\beta\} = 0$$

$$(2S^2 - 1) \cdot (\alpha - E) \left( E + \frac{\alpha - \sqrt{2}\beta}{\sqrt{2}S - 1} \right) \left( -E + \frac{\alpha + \sqrt{2}\beta}{\sqrt{2}S + 1} \right) = 0$$

$$(E - \alpha) \left( E - \frac{\alpha - \sqrt{2}\beta}{1 - \sqrt{2}S} \right) \left( E - \frac{\alpha + \sqrt{2}\beta}{1 + \sqrt{2}S} \right) = 0$$

従って、

$$E = \alpha, \frac{\alpha - \sqrt{2}\beta}{1 - \sqrt{2}S}, \frac{\alpha + \sqrt{2}\beta}{1 + \sqrt{2}S}$$

となります。

次に、 $c_1 \sim c_3$  については、

(i)  $E = \alpha$  のとき

①は

$$\begin{pmatrix} 0 & \beta - SE & 0 \\ \beta - SE & \alpha - E & \beta - SE \\ 0 & \beta - SE & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

となり、これより

$$c_2 = 0, c_1 = -c_3$$

従って波動関数は

$$\psi = c_1(\chi_1 - \chi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3)$$

(ii)  $E = \frac{\alpha - \sqrt{2}\beta}{1 - \sqrt{2}S}$  のとき

①より

$$c_1 = c_3, c_2 = -\frac{\alpha - E}{\beta - SE} c_1$$

である。2 番目の式に  $E = \frac{\alpha - \sqrt{2}\beta}{1 - \sqrt{2}S}$  を代入すると、

$$c_2 = -\frac{\alpha(1 - \sqrt{2}S) - (\alpha - \sqrt{2}\beta)}{\beta(1 - \sqrt{2}S) - S(\alpha - \sqrt{2}\beta)} c_1 = -\frac{-\sqrt{2}(\beta - S\alpha)}{\beta - S\alpha} c_1 = -\sqrt{2}c_1$$

従って

$$\psi = c_1(\chi_1 - \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3) = \frac{1}{2}(\chi_1 - \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)$$

$$(iii) E = \frac{\alpha + \sqrt{2}\beta}{1 + \sqrt{2}S} \text{ のとき}$$

同様に①より

$$c_1 = c_3, c_2 = -\frac{\alpha - E}{\beta - SE} c_1$$

であり、2 番目の式に  $E = \frac{\alpha + \sqrt{2}\beta}{1 + \sqrt{2}S}$  を代入すると、

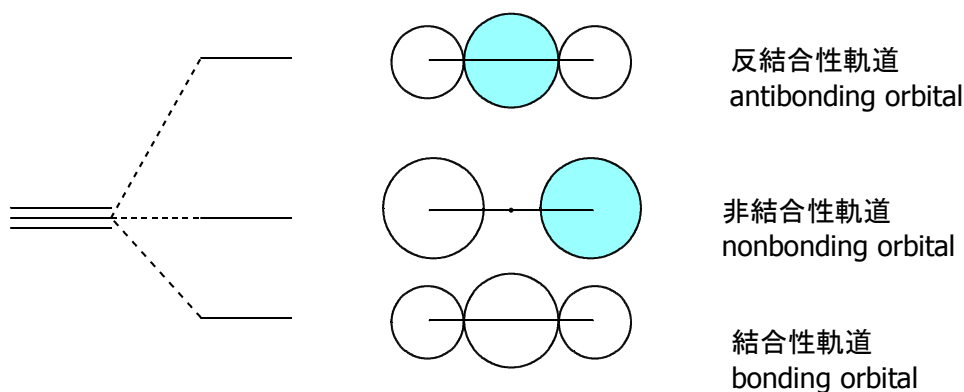
$$c_2 = -\frac{\alpha(1 + \sqrt{2}S) - (\alpha + \sqrt{2}\beta)}{\beta(1 + \sqrt{2}S) - S(\alpha + \sqrt{2}\beta)} c_1 = -\frac{\sqrt{2}(S\alpha - \beta)}{-S\alpha + \beta} c_1 = \sqrt{2}c_1$$

従って

$$\psi = c_1(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3) = \frac{1}{2}(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)$$

以上より、

新しくできる軌道の形およびエネルギーは次のようになります。



※両端の原子軌道どうしの相互作用を考慮した場合、非結合性軌道のエネルギーは、実際はもう少し高くなります。(2 軌道の反結合性相互作用と等しいですから。)また、結合性軌道はもっと低く、反結合性軌道はもっと高くなります。なお、くだいですが  $\Delta^* > \Delta$  です。

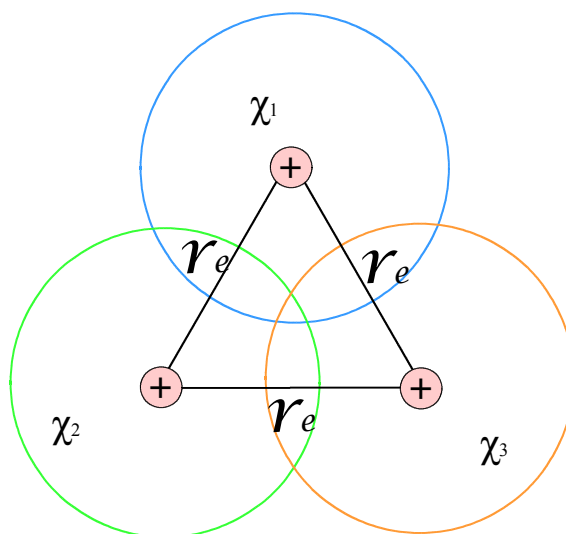
※節の数が多いほどエネルギーが高くなっていることに注目してください。

#### ・正三角形 $\text{H}_3^+$ イオンの分子計算

次に、閉じた形の  $\text{H}_3^+$  イオンについて考えてみましょう。今度は両端の相互作用も考慮しないといけないので、あまり闇雲にいろんな場合を計算するわけにはいきません。そこで、「閉じて閉じていきつく先」についてのみ計算をし、半端な閉じ方の部分については直線形の場合と比較することで予想をする、ということにしましょう。

では、この分子はどこまで「閉じる」のでしょうか？それはおそらく正三角形まででしょう。核間距離が平衡核間距離であると仮定したことを思い出してください。もしこれ以上閉じてしまうと、両

端の原子どうしの間に反発力が生じてしまいます。ですので、結局正三角形に落ち着くと考えられるのです。



さて、これに対する永年方程式は次のようになります。

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - SE & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \beta - SE & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

しかし、実はこれをそのまま計算するとかなりえらいこっちゃになります。(解が2行でも書ききれないくらい。)そこで、 $S=0$  とすることにします。すると上の式は

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \dots \textcircled{2}$$

となり、自明の解以外の解を持つ条件は

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

です。これを展開すると

$$(\alpha - E)^3 + 2\beta^3 - 3\beta^2(\alpha - E) = 0$$

$$(\alpha - E)\{(\alpha - E)^2 - \beta^2\} + 2\beta^2\{\beta - (\alpha - E)\} = 0$$

$$(\alpha - E)(\alpha - E + \beta)(\alpha - E - \beta) + 2\beta^2(\beta - \alpha + E) = 0$$

$$(\alpha - E - \beta)\{(\alpha - E)(\alpha - E + \beta) - 2\beta^2\} = 0$$

$$- \{E - (\alpha - \beta)\} \{E^2 + (-2\alpha - \beta)E + \alpha^2 + \alpha\beta - 2\beta^2\} = 0$$

$$\{E - (\alpha - \beta)\} \{E^2 - (2\alpha + \beta)E + (\alpha + 2\beta)(\alpha - \beta)\} = 0$$

$$\{E - (\alpha - \beta)\} \{E - (\alpha + 2\beta)\} \{E - (\alpha - \beta)\} = 0$$

$$\{E - (\alpha - \beta)\}^2 \{E - (\alpha + 2\beta)\} = 0$$

従って

$$E = \alpha - \beta, \alpha + 2\beta$$

となります。

次に、 $c_1 \sim c_3$  については、

(i)  $E = \alpha + 2\beta$  のとき

②は

$$\begin{pmatrix} -2\beta & \beta & \beta \\ \beta & -2\beta & \beta \\ \beta & \beta & -2\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} -2 & 1 & 1 \\ 1 & -2 & 1 \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\because \beta \neq 0)$$

となるから、

$$c_1 = c_2 = c_3$$

従って波動関数は

$$\psi = c_1(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$$

(ii)  $E = \alpha - \beta$  のとき

②は

$$\begin{pmatrix} \beta & \beta & \beta \\ \beta & \beta & \beta \\ \beta & \beta & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\because \beta \neq 0)$$

となるので、 $c_1 \sim c_3$  の組み合わせは無数に存在します。ここでは、説明の都合上

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

の2つを解とします。

すると、波動関数は

$$\psi = c_1(\chi_1 - \chi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3)$$

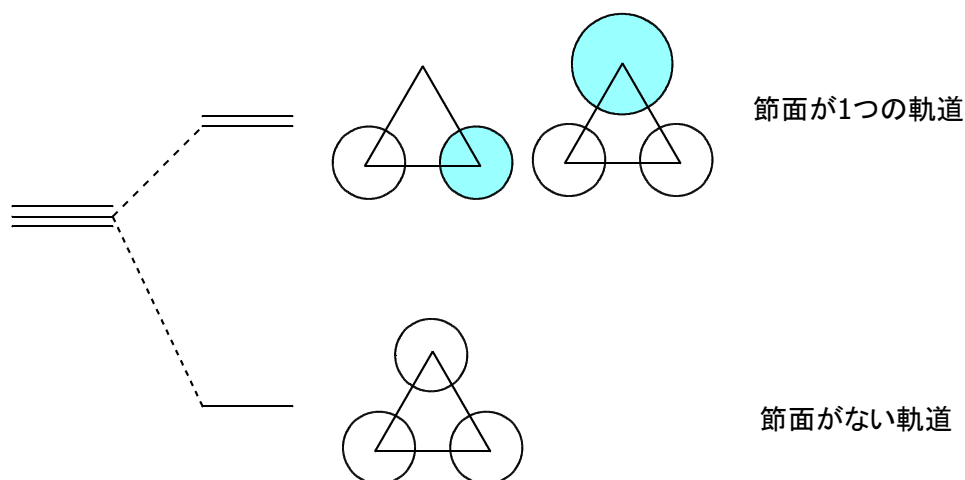
および

$$\psi = c_1 \left( \frac{1}{2} \chi_1 - \chi_2 + \frac{1}{2} \chi_3 \right) = \frac{\sqrt{3}}{2} \left( \frac{1}{2} \chi_1 - \chi_2 + \frac{1}{2} \chi_3 \right) = \frac{\sqrt{3}}{4} (\chi_1 - 2\chi_2 + \chi_3)$$

になります。

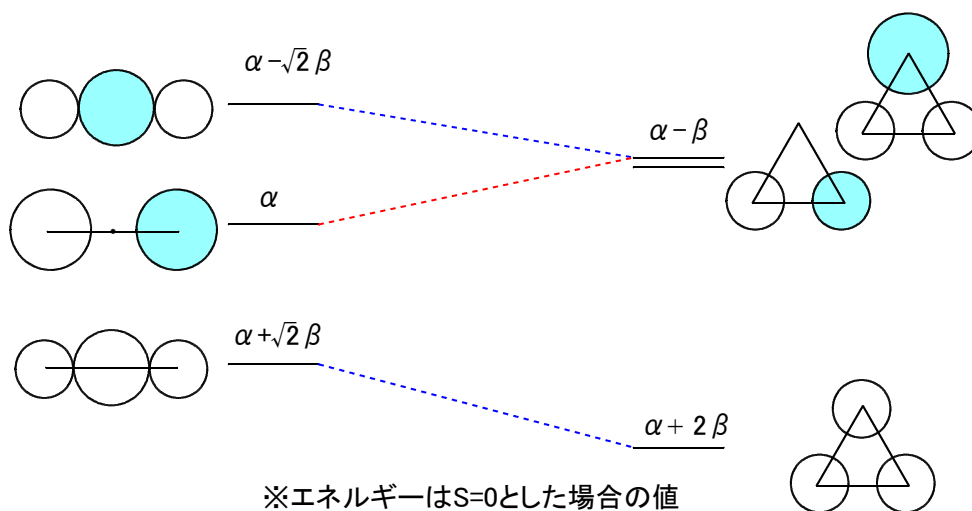
以上より、

新しくできる軌道の形およびエネルギーは次のようになります。



### ・ $\text{H}_3^+$ イオンの実際の形

それでは、 $\text{H}_3^+$  イオンを直線形から正三角形まで押し曲げたときの様子をシミュレートしてみましょう。



$\text{H}_3^+$  イオンでは電子は 2 個で、これらの電子は、エネルギーの総計が最も低くなるような軌道に入ると考えられます。従って、2 つの電子は正三角形型の結合性軌道に入り、イオンは正三角形であると予想されます。これは、観測結果と一致するそうです。(上のような図を Walsh ダイアグラムといいます。)

なお、このように3つの核が2つの電子で結ばれているような結合様式を3中心2電子結合といいます。また、 $\text{H}_3^+$ イオンは $\text{H}_2$ のジハプト化合物( $\eta^2\text{-H}_2$ )の最も簡単なモデルでもあります。

[1-1] 節の数と分子軌道 ～ $\text{H}_3^+$ イオン～

一般に分子軌道の節の数が多くなるとエネルギーは高くなり、この法則を用いると分子軌道の形や相対的なエネルギー準位を予想することができます。先ほど計算により求めた

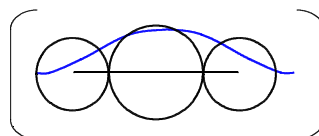
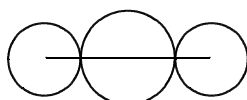
- ・直線型  $\text{H}_3^+$ イオン
- ・正三角形型  $\text{H}_3^+$ イオン

の分子軌道とその準位を、この方法を使って予想してみてください。

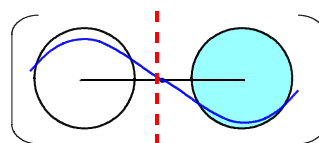
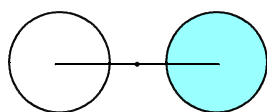
【解答】

・直線形  $\text{H}_3^+$ イオン

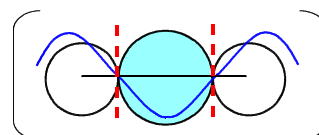
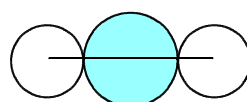
節の数が0( $n=0$ )の場合:



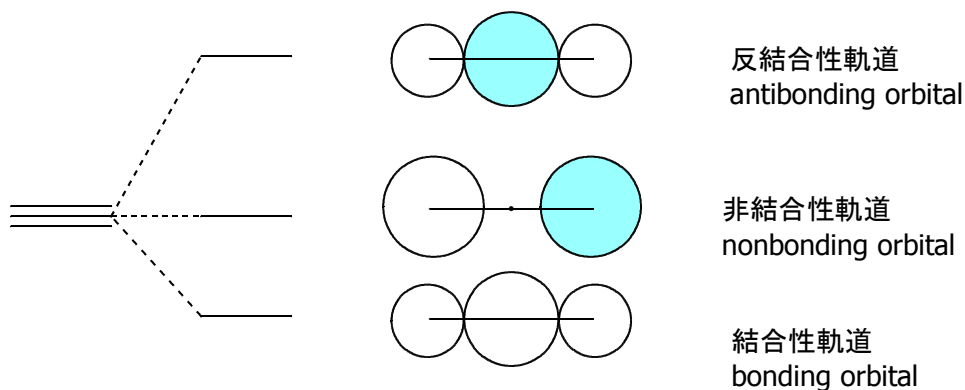
節の数が1( $n=1$ )の場合:



節の数が2( $n=2$ )の場合:

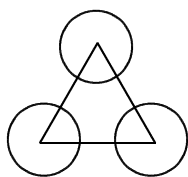


エネルギー準位は  $n$  が大きいほど高くなるので、次のようになる。



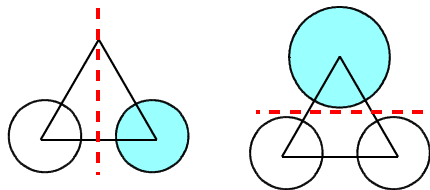
・直線形  $\text{H}_3^+$  イオン

節の数が 0( $n=0$ )の場合:



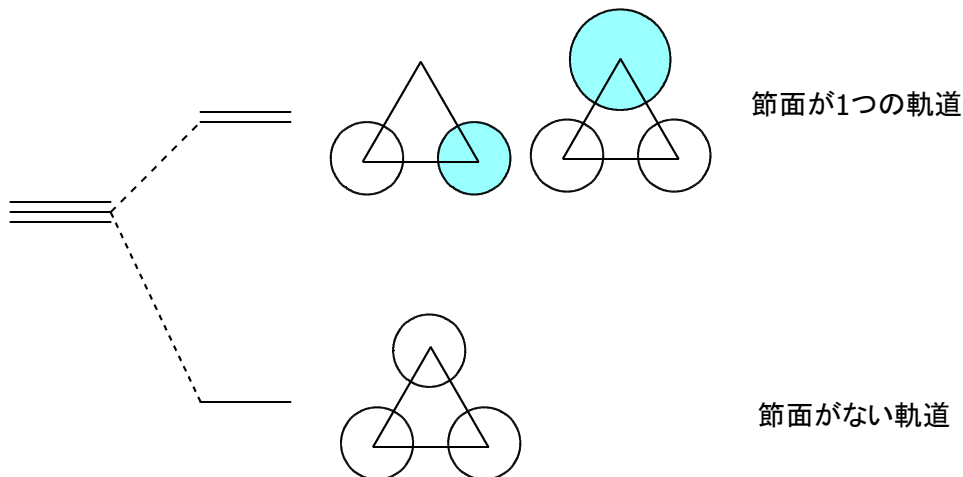
節面がない軌道

節の数が 1( $n=1$ )の場合:



節面が1つの軌道

エネルギー準位は  $n$  が大きいほど高くなるので、次のようになる。



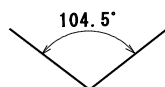
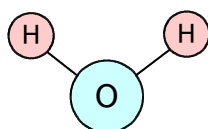
節面が1つの軌道

節面がない軌道

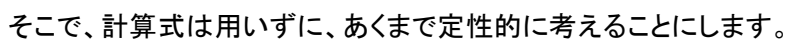
というわけで、同じ結果を得ることができました。もちろん、この法則だけで全ての分子軌道を予想できるわけではありませんが、かなり有用な方法であることには違いありません。

・水分子

さて、次は水分子について考えてみましょう。ご存じの通り、水分子は屈曲した分子です。



それを確認した上で、直線形  $\text{H}_2\text{O}$  分子と屈曲型  $\text{H}_2\text{O}$  分子の分子軌道を考え、Walsh ダイアグラムを使って安定な形を見つけることにします。



3つの原子の軌道が相互作用する場合、ちょっと面白い方法を用います。HOHの相互作用を左から順に考えるのではなく、まず両端のH---Hの軌道を相互作用させておき、あとで間にOを挟むという方法です。これはHOH分子の対称性を利用した、うまい方法だといえます。

The diagram shows two hydrogen atoms on the left and right, each with a single 1s orbital at an energy level of -13.6 eV. In the center, two molecular orbitals are formed: a lower-energy bonding orbital labeled  $1s\sigma$  and a higher-energy antibonding orbital labeled  $1s\sigma^*$ . Dashed lines connect the atomic orbitals to the molecular orbitals, showing the overlap of the atomic wavefunctions to form the bonding and antibonding states.

すると、 $\text{H}_2$  分子の時ほどではありませんが、エネルギーの低い軌道と高い軌道ができあがります。ここではそれらを仮に  $1s\sigma$  および  $1s\sigma^*$  と呼ぶことにしましょう。これらの 2 つの軌道は異なる対称性を持っていることに注意してください。

- 183 -



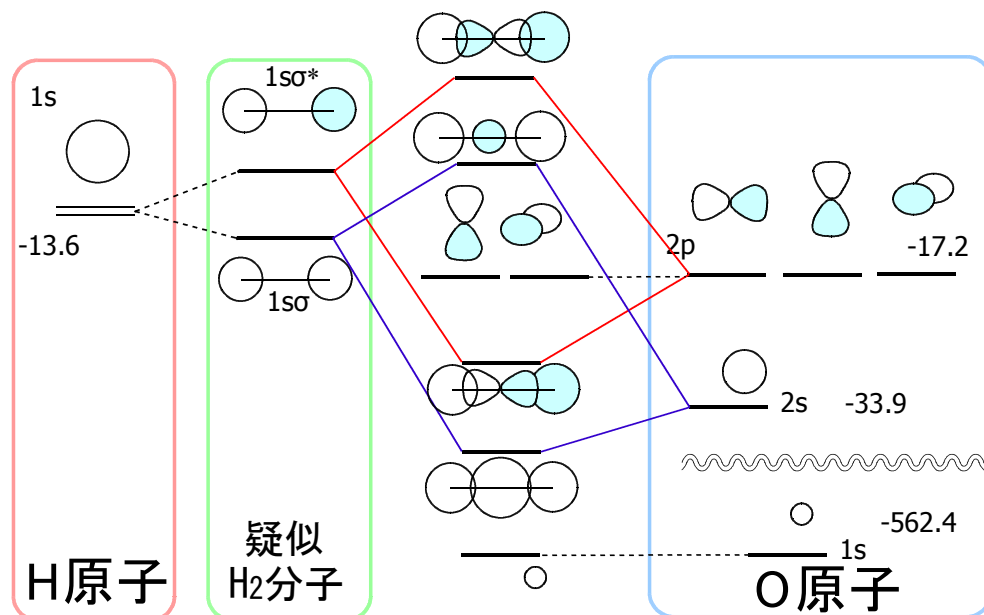
実際には相互作用しない組もあります。(正の部分と負の部分が打ち消し合って、重なり積分が0になるから。)実際に図を描いて考えるとこうなります。

|     | $1s\sigma$ | $1s\sigma^*$ |
|-----|------------|--------------|
| s   |            |              |
| 2px |            |              |
| 2py |            |              |
| 2pz |            |              |

従って、相互作用する組はこう決まります。

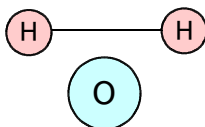
- $1s\sigma, 1s, 2s$
- $1s\sigma^*, 2p_z$

このうち  $1s$  軌道のエネルギーはあまりに低いため、これの相互作用は事実上無視できます。その結果、直線型 HOH 分子の軌道相互作用はきっと次のようになります。



・屈折型  $\text{H}_3^+$  イオン

考え方は直線形の場合と同じです。今度は O 原子を少しずらした場所に配置します。



この場合、相互作用する軌道の組を考えると、次のようになります。

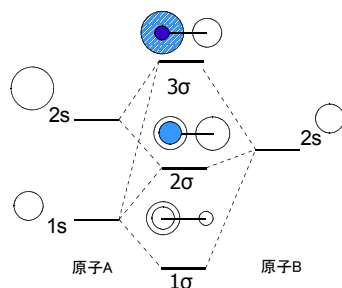
|     | 1s $\sigma$ | 1s $\sigma^*$ |
|-----|-------------|---------------|
| s   |             |               |
| 2px |             |               |
| 2py |             |               |
| 2pz |             |               |

→ ・ 1s $\sigma$ , 1s, 2s, 2px

・ 1s $\sigma^*$ , 2pz

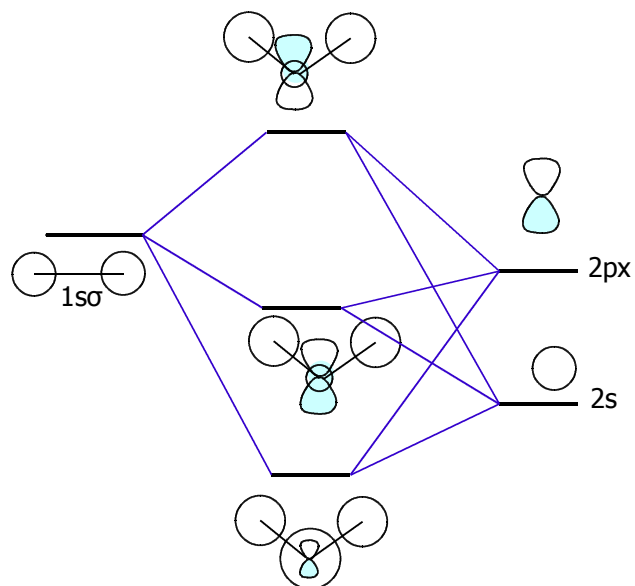
例によって 1s 軌道の寄与を無視した場合、前者の相互作用は 2 対 1 の相互作用になります。

このような場合、構造化学編の 6 章に書きましたように、相互作用はこうなるのです。

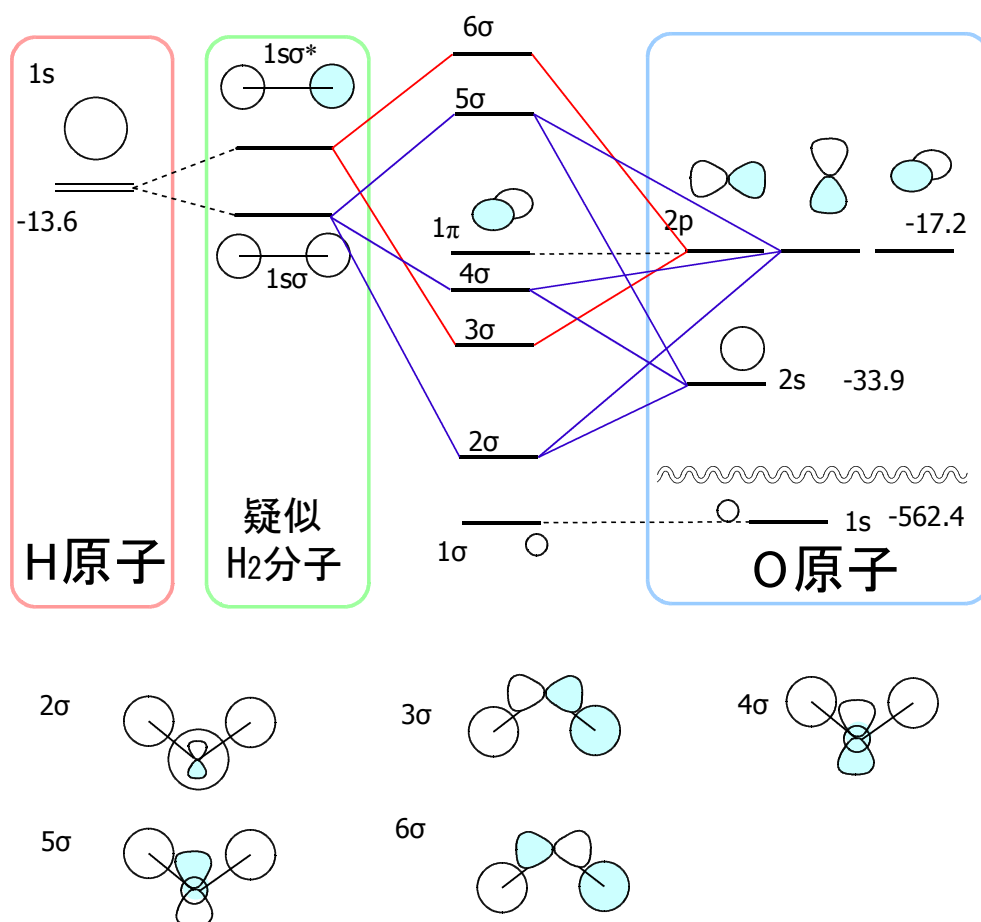


(詳しいことは構造化学編をご覧ください。)

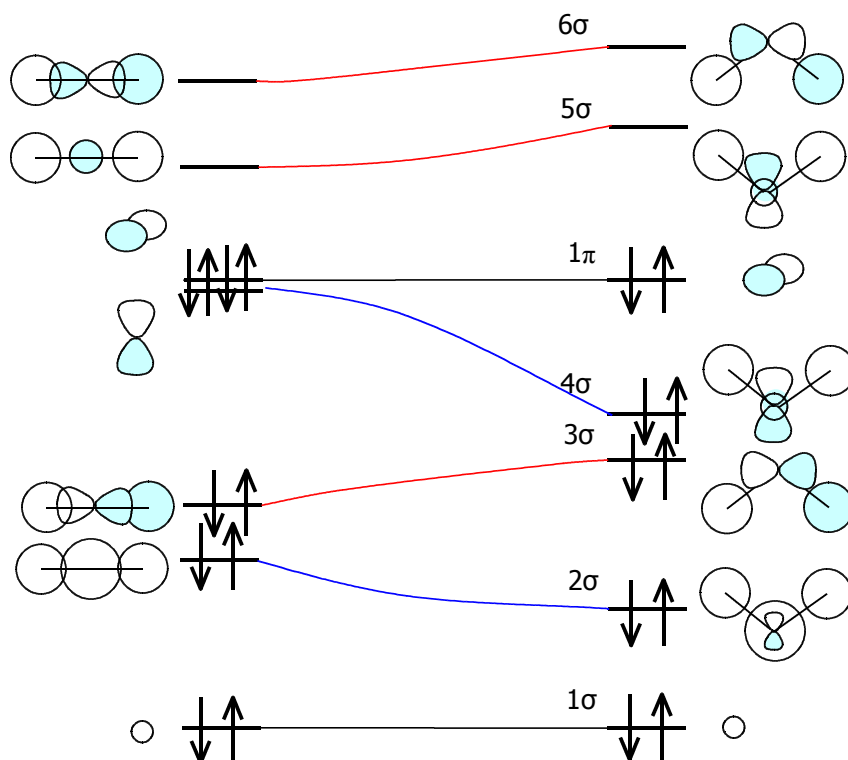
これを今考えている話に当てはめると、こうなります。



これに、もう一つの相互作用を合わせると、屈曲型 HOH 分子の軌道の様子は次のようになります。



そんなわけで、Walsh ダイアグラムはこうなります。



HOH 分子には 10 個の電子があるので、電子の入りは上の図に書き込んであるとおりです。それによると、屈曲型の方が全エネルギーが低くなります。従って水分子は屈曲型になります。

というわけで、水分子の形がめでたく求まりました。しかし、具体的にどれくらい屈曲しているのかを知るには、コンピュータで精密に計算しなくてはなりません。そしてご存じのように、その値は  $104.5^\circ$  とのことです。

なお、Lewis 式で非共有電子対に当たるものは  $4\sigma$  と  $1\pi$  に入っている電子です。



Lewis 式上だと等価に見えますが、実はそうではなかったのですね。

#### ・ $\text{BeH}_2$ の構造

ところで、上の Walsh ダイアグラムを用いると、 $\text{H}_2\text{O}$  以外の分子の形も予想できる場合があります。たとえば  $\text{BeH}_2$  がいい例です。 $\text{BeH}_2$  は  $\text{H}_2\text{O}$  と同じ三原子分子で、原子の配列は  $\text{H-Be-H}$  です。すなわち  $\text{HOH}$  と同じです。そのため軌道相互作用も  $\text{HOH}$  と同じになり、Walsh ダイアグラム上で考慮する電子の数だけが異なります。実際に上のダイアグラムに電子を 6 個入れてみると、分子は直線形の方が安定だということがわかります。そして実際、 $\text{BeH}_2$  分子は直線

形です。

なお、 $\text{BeH}_2$  は空気や水に対してまあまあ安定だそうです。

**[1-2] アンモニア分子の分子軌道**

水分子と同じやり方で、

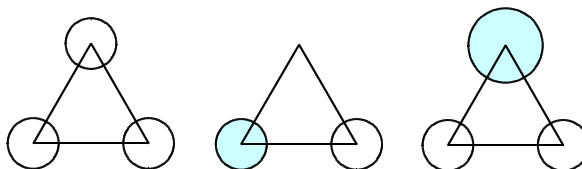
- ・平面形アンモニア分子 と
- ・三角錐型アンモニア分子

の分子軌道を組み立ててください。そして Walsh ダイアグラムを使って、どちらが安定化を決めてください。

**【解答】**

こんどは3つのH原子を相互作用させておき、あとからその間にNを挿入します。

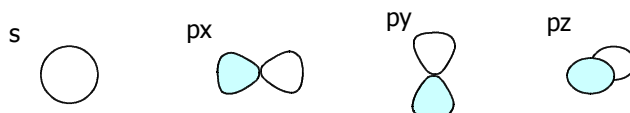
3つのH原子の相互作用は、 $\text{H}_3^+$ イオンの場合と同じです。従って



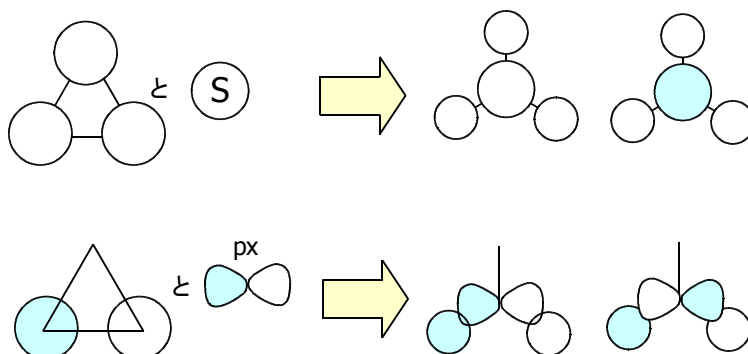
の3つです。これにs, px, py, pz の各軌道を相互作用させると、次のようになります。

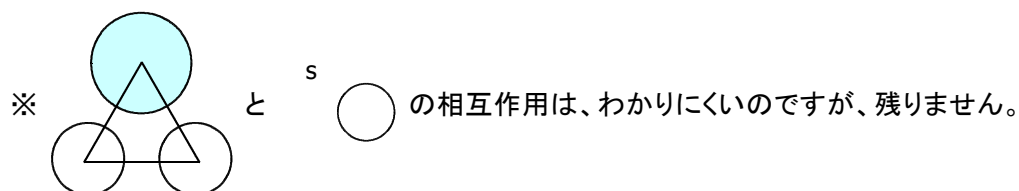
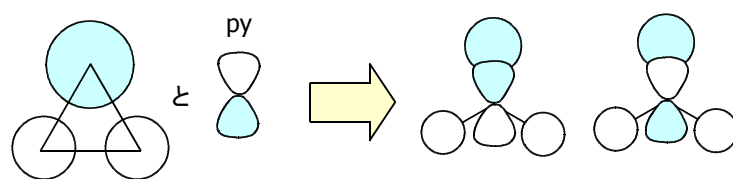
**・平面形  $\text{NH}_3$  の場合**

N原子のそれぞれの軌道を

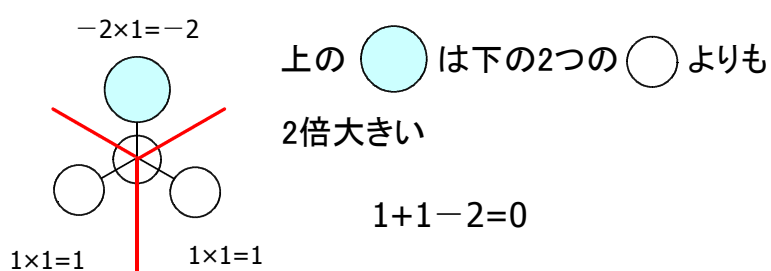


のように取ると、結局次の相互作用だけが残ります。

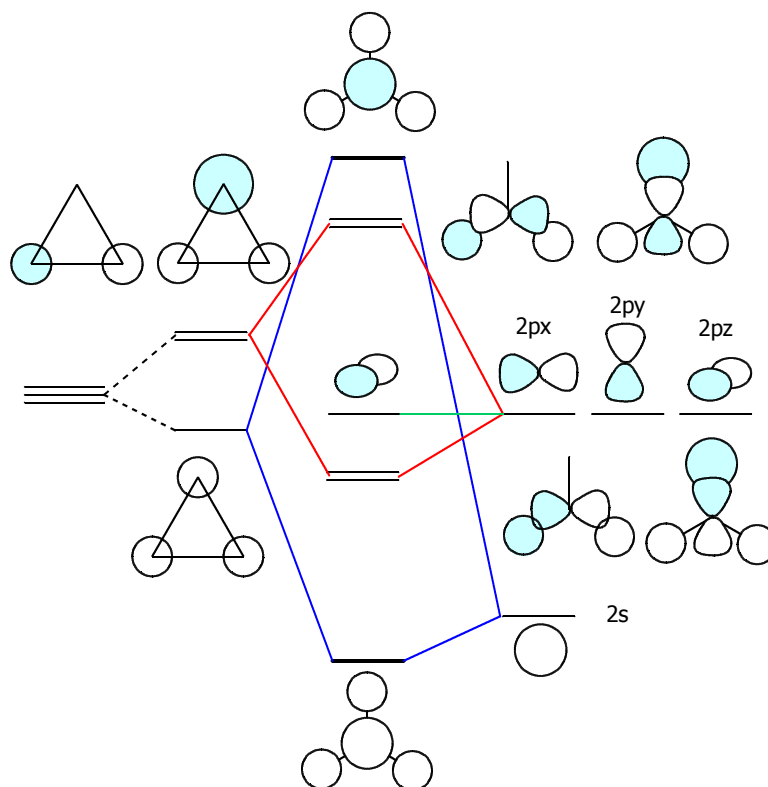




これは、分子全体を次のように3つに分けてみると少しわかりやすくなります。

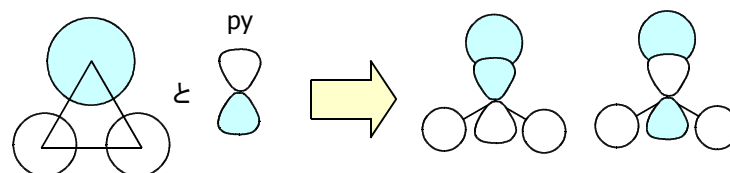
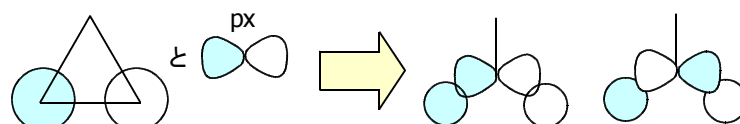
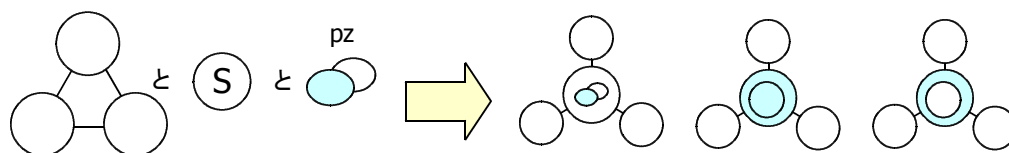


従って、平面形  $\text{NH}_3$  分子の分子軌道は次のようになる。

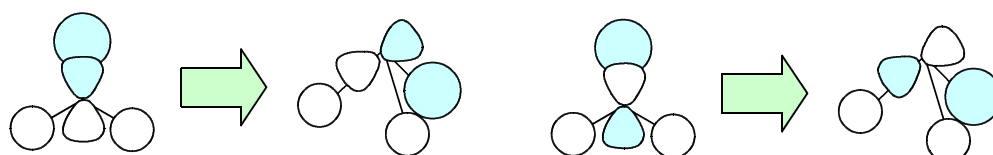
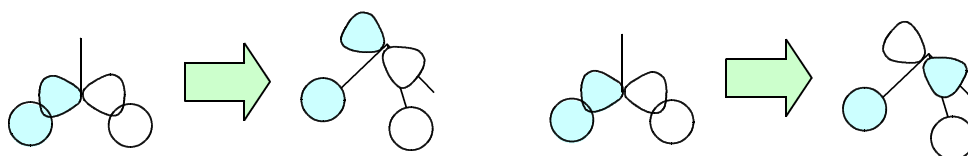
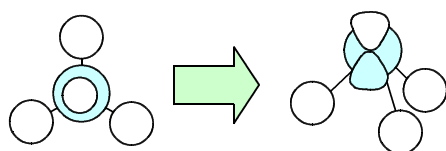
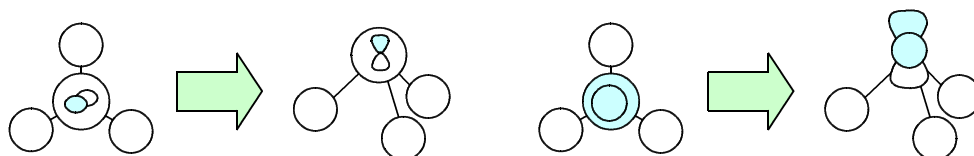


・三角錐型  $\text{NH}_3$  の場合

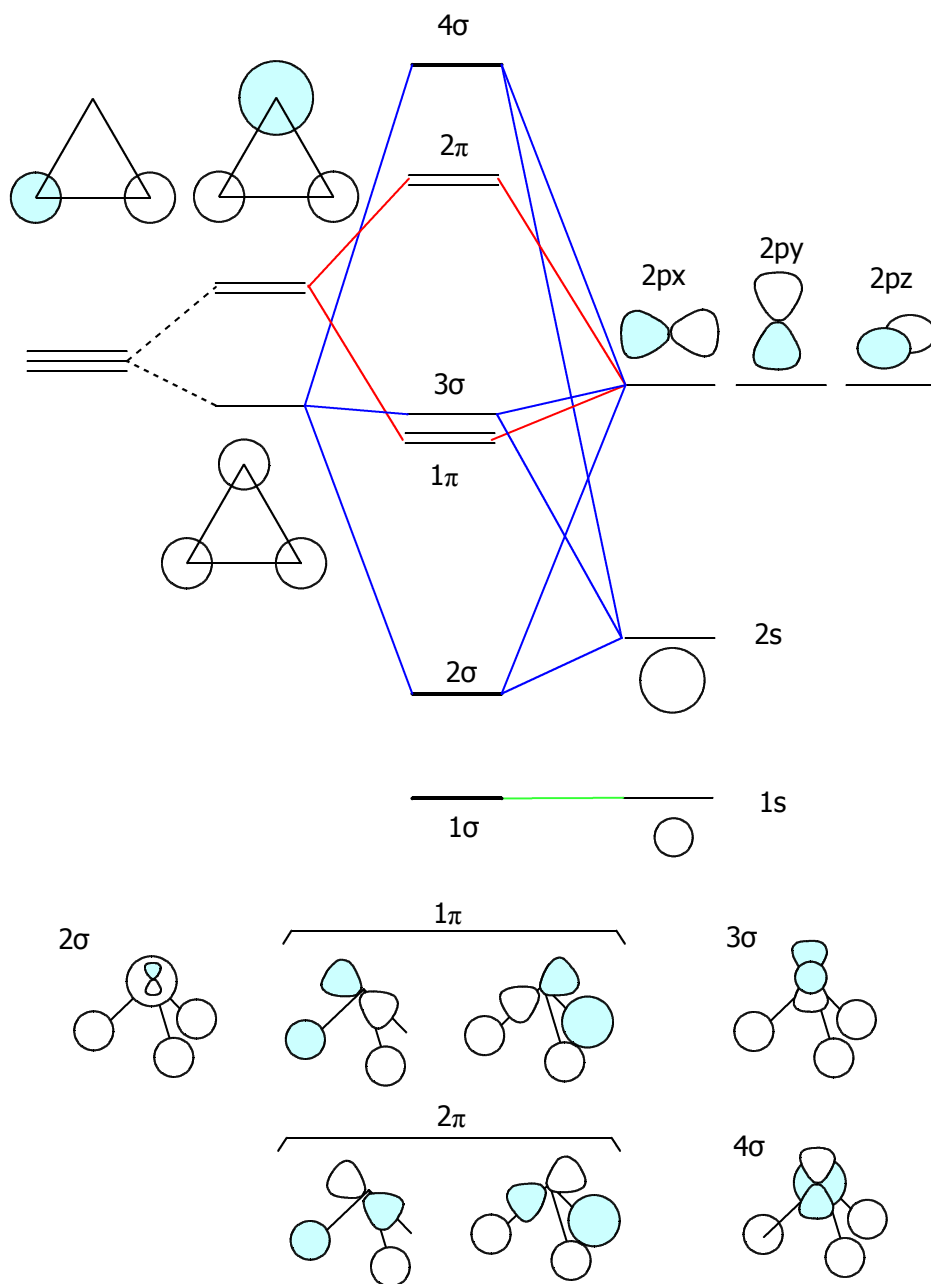
次に、三角錐型  $\text{NH}_3$  についても同じように相互作用する軌道を考えます。すると今度は、  
(↓上から見たところ)



の3つの相互作用が生じます。立体的に描くようになります。

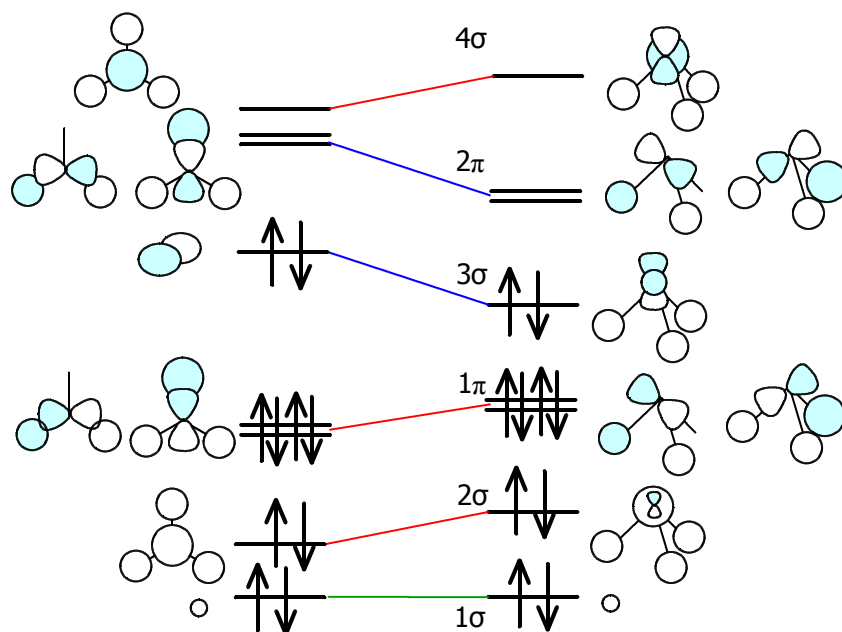


よって、三角錐型  $\text{NH}_3$  の軌道相互作用は次のようになります。



従って Walsh ダイアグラムはこうなり、



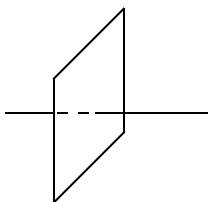
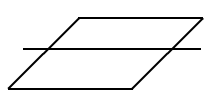
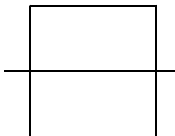



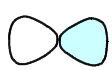
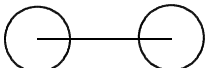
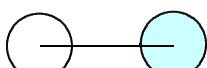


三角錐型の方が安定であることがわかります。  
よって  $\text{NH}_3$  は三角錐型の分子です。

なお、 $\text{BH}_3$  は平面分子です。

次に、これら2つの軌道とO原子の軌道との相互作用を考えます。ただし、構造化学編の第6章にも書いたように、対称性が異なる軌道同士は相互作用しません。(符号が異なる部分同士が打ち消し合い、重なり積分が0になってしまうため。)そこでまず、相互作用する軌道の組を見つけ出すことにしましょう。

今考えている直線型  $\text{HOH}$  分子の場合、相互作用するかどうかの決め手になるのは、結合軸を含む平面に対する対称性です。とくに、それが対称的(Symmetric)なのか反対称的(Antisymmetric)なのかが重要です。それぞれの軌道についてこの対称性を調べると、次のようになります。

|                 |                                                                                     |  |  |  |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| s               |    | S                                                                                 | S                                                                                  | S                                                                                   |
| 2p <sub>x</sub> |    | S                                                                                 | A                                                                                  | S                                                                                   |
| 2p <sub>y</sub> |    | S                                                                                 | S                                                                                  | A                                                                                   |
| 2p <sub>z</sub> |    | A                                                                                 | S                                                                                  | S                                                                                   |
| 1s $\sigma$     |    | S                                                                                 | S                                                                                  | S                                                                                   |
| 1s $\sigma^*$   |  | A                                                                                 | S                                                                                  | S                                                                                   |

現時点ではとりあえずここまで