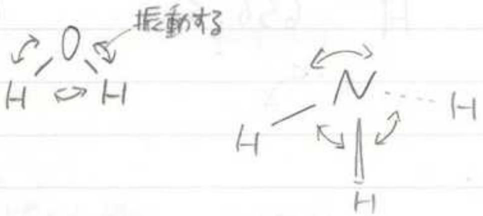
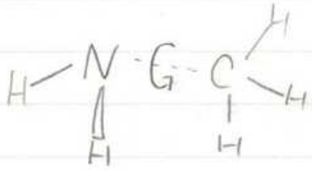
○ 分子科学
　物性　電磁波 ― 物性研究のプローブ

○ 電磁波の種類 (P4〜7)

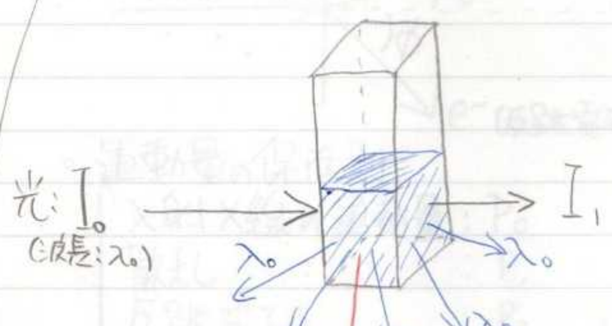
<使い道>

- X線 ― 硬X線 ― 結晶構造 (結晶中の原子・分子の配列・位置)
  - 軟X線 ― イオン化 (電子が束縛されているエネルギー)
- 紫外線 ― 遠紫外線 ― イオン化
  - 近紫外線 ― 電子状態・ラマン散乱 (振動・回転)
- 可視光線 ― 紫 〜 赤 ― 電子状態・ラマン散乱 (振動・回転)
- 赤外線 ― 近赤外線 ― 電子状態・ラマン散乱 (振動・回転)
  - 中 ― 振動
  - 遠 ― 回転
- 電波 ― マイクロ波 ― 回転
  - ラジオ波
  - ミリ波 ― 星間物質の振動・回転





※ラマン散乱



$I_1 < I_0$ (ΔIを測定)

光(電磁波)の周波数が
分子の振動等で変調

No.

Date

1 黒体放射

"黒体放射" 「電磁波を放出する」

どんな波長の電磁波も吸収(放出)

↓

太陽(恒星)
溶鉱炉 —— 鉄
炭
フラウンフォーファー線く

Fe 388nm
Na 589.6nm
Mg 518.4nm
H 656.3nm

太陽光線のスペクトル中に現れる無数の暗線く
太陽の光球層の原子、分子によって特有の波長が
吸収されるため
(太陽の中には 69元素)

2 光電効果とコンプトン効果

① 光電効果

電子がとび出す ……"イオン化"

↳ 反跳電子

エネルギー：$I = h\nu - \mathcal{E}_{kin}$

$h\nu$：入射光　$\mathcal{E}_{kin}$：反跳電子の運動エネルギー

・$\mathcal{E}_k = 0$ のとき

$I = h\nu$ ←『電子は放出されない ($\nu > \nu_0$)』

このとき I は材料に固有の値：仕事関数 ω

ω：電子が束縛されているエネルギー

⇓

$$\boxed{\mathcal{E}_{kin} = h\nu - \omega}$$

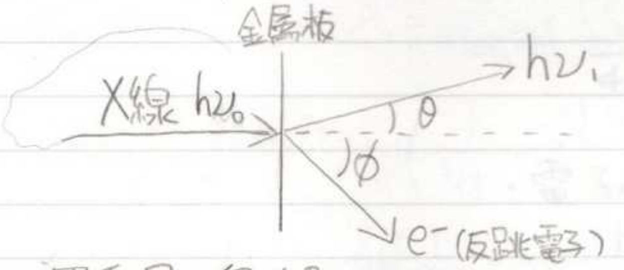
電磁波のエネルギー …… 運動量

↳ $h\nu = pc$

光電子分光 ― 紫外線 UPS／X線 XPS

Photoelectron Spectroscopy

② コンプトン効果



$\Rightarrow \nu_0 > \nu_1 \quad (\lambda_0 < \lambda_1)$

エネルギーの減り分，電子に与えられた

・運動量の保存則

入射X線の運動量：P_0
散乱　　　　　：P_1
反跳電子の　　：P_2 とすると

$$\begin{cases} 水平：\dfrac{h\nu_0}{c} = \dfrac{h\nu_1}{c}\cos\theta + P_2\cos\phi \\ 鉛直：0 = \dfrac{h\nu_1}{c}\sin\theta - P_2\sin\phi \end{cases}$$

$$\therefore \lambda' - \lambda = 2\left(\frac{h}{m_e c}\right)\sin^2\frac{\theta}{2}$$

No.

Date

3 原子スペクトルとリッツの結合則

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_\infty\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (3.5)$$

波数[cm⁻¹]　リュードベリ定数

n^2　（ブラケット系列 $n=4$）

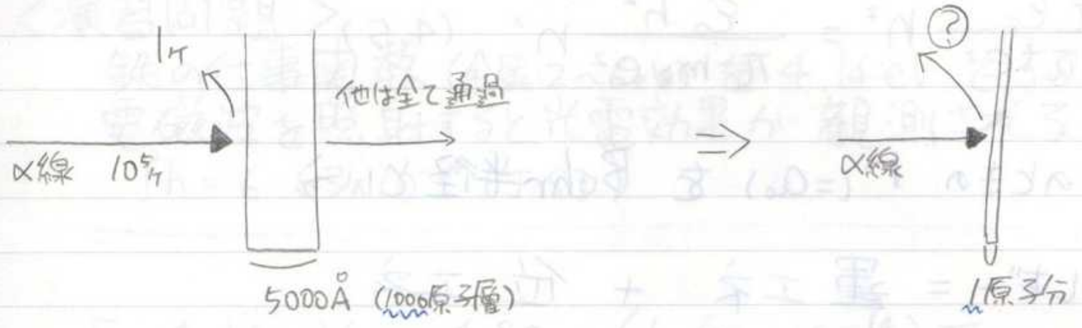
※ 放射壊変

・質量数 原子番号 ${}^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$　α線の壊変

中性子 ⟶ 陽子 + e^-

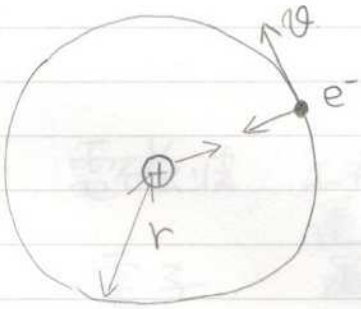
・${}^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + e^-$　β線の

4 原子の模型とボーアの理論



跳ね返される粒子の割合が原子の断面積に対する原子核の断面積に比例

$$(\text{断面積の比}) = \frac{(\text{原子核半径})^2}{(\text{原子半径})^2} = \frac{1}{10^8}$$



。静電相互作用

$$\text{クーロン力} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \quad (\varepsilon_0：\text{真空の誘電率})$$

$$\left(\text{一般には } \frac{ZeZ'e}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r^2} \quad Z, Z'：\text{価数} \quad \varepsilon_r：\text{比誘電率} \right)$$

。"クーロン力の遠心力が釣り合う" (円運動)

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \quad (4.3)$$

・電子の角運動量 量子化の仮定

$$m_e v r = \underbrace{\frac{h}{2\pi}}_{\text{仮定}} \cdot n \quad (4.4)$$

。(4.4)を(4.3)に代入して

$$(m_e v)^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{n^2}{r^2}$$

$$\therefore \frac{m_e v^2}{r} = \frac{1}{m_e r}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{h^2}{r^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

No.

Date

$$\therefore r = \frac{h^2 \pi \varepsilon_0}{m_e \pi^2 e^2} n^2 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} n^2 \quad (4.5)$$

$n=1$のときの $r_{(=a_0)}$ を Bohr半径という

・電子の全エネルギー = 運エネ + 位エネ

$$= \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (4.9)$$

(4.3)(4.5)より

$$\begin{cases} 運エネ = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2 r}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\pi m_e e^2}{\varepsilon_0 h} \\ \quad = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0 h^2} \\ 位エネ = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\pi m_e e^2}{\varepsilon_0 h} = -\frac{m_e e^4}{4\varepsilon_0 h^2} \\ 電子の全エネ = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0 h^2} \end{cases}$$

・n番目の準位を考える

$$エネルギー = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0 h^2} \cdot \left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (4.12)$$

・各系列で放出される光のエネルギーは

$$h\nu = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0 h^2}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (4.14)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

$$\therefore R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \quad (リードベリ定数)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_\infty\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

＜演習問題＞

鉄の仕事関数（金属2〜6eV）を4.14eVとすると、どの波長領域の電磁波を照射すると光電効果が観測される？
（$h = 6.63\times10^{-34}$ [J·S]）

$$E = 4.14\ \mathrm{eV} = 4.14 \times (1.60\times10^{-14})\ \mathrm{J}$$

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{4.14\ \mathrm{eV}}{6.63\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot S}} = \frac{4.14\times1.60\times10^{-14}\ \mathrm{J}}{6.63\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot S}}$$

$$= 1.00\times10^{15}\ \mathrm{S^{-1}}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.00\times10^{8}\ \mathrm{mS^{-1}}}{1.00\times10^{15}\ \mathrm{S^{-1}}} = 3.00\times10^{-7}\ \mathrm{m} = 300\ \mathrm{nm}$$

$\underline{300\ \mathrm{nm}}$ //

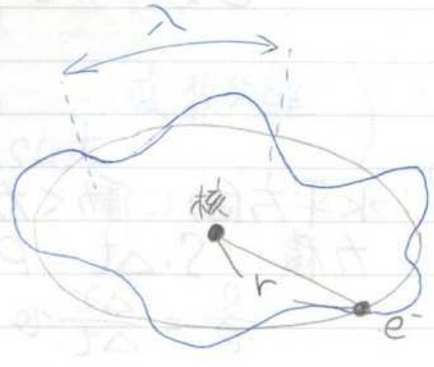
※ 電磁波　エネルギー　$h\nu$
　　　　　運動量　$\frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$
　電子　　運動量　$m_e v$
この関係が物質波（粒子線）にも成立すると考える

$$m_e v = \frac{h}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h}{m_e v} \quad (5.5)$$

$$\frac{h}{\lambda} r = \frac{h}{2\pi} \cdot n$$

$$\rightarrow \underline{2\pi r = n\lambda} \quad (5.9)$$

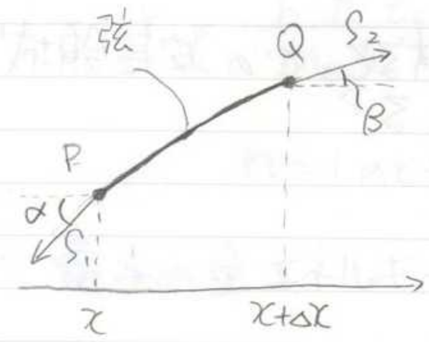
定常波の条件



No.

Date

6 シュレディンガーの波動方程式



- 水平：$S_1\cos\alpha - S_2\cos\beta = 0$
  $\therefore S_1\cos\alpha = S_2\cos\beta = S$（定数）
- 鉛直：$S_2\sin\beta - S_1\sin\alpha \neq 0$
- PQの質量：$m=\rho\Delta x$　（ρ：線密度）
- 加速度：$a=\dfrac{\partial^2 u}{\partial t^2}$　振幅

$$\underbrace{S_2\sin\beta - S_1\sin\alpha}_{} = \underbrace{\rho\Delta x}_{m}\,\underbrace{\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}}_{a} \quad (6.6)$$

- 両辺をSで割って

接線の傾き

$$\tan\beta - \tan\alpha = \frac{\rho}{S}\cdot\Delta x\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=x+\Delta x} - \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=x} = \frac{\rho}{S}\cdot\Delta x\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

- 両辺をΔxで割る

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\rho}{S}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (6.13)$$

- 弦の速度：$v=\left(\frac{S}{\rho}\right)^2$を代入

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (6.14)$$

- S：水平方向に動く力

力積：$S\cdot\Delta t = \rho\cdot\Delta x\cdot v$

$$\frac{S}{\rho} = \frac{\Delta x}{\Delta t}v = v^2$$

進行波：$u_1 = a\sin k(x-vt)$
逆進行波：$u_2 = a\sin k(x+vt)$
重ね合わせ：$u = u_1+u_2 = a\sin k(x-vt) + a\sin k(x+vt)$

No.

Date

xで偏ビブン

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial t}\{ka\cos k(x-vt)+ka\cos k(x+vt)\}$$
$$= -k^2 a\sin k(x-vt) - k^2 a\sin k(x+vt)$$
$$= -k^2\{a\sin(x-vt) + a\sin k(x+vt)\} \quad — ①$$

tで偏ビブン

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t}\{k(-v)a\cos k(x-vt) + kva\cos(x+vt)\}$$
$$= k^2(-v)^2\{-a\cos k(x-vt)\} - k^2v^2 a\sin k(x+vt)$$
$$= -v^2k^2\{a\sin k(x-vt) + a\sin k(x+vt)\} \quad — ②$$

①② は (6.14) を満たす

ブタジエン $\overset{1}{H_2C} = \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} = \overset{4}{CH_2}$

$$\psi = a\phi_1 + b\phi_2 + c\phi_3 + d\phi_4$$

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1 \quad (規格化)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (6.14)$$

("$u(x,t) = X(x)T(t)$ …変数分離"
$T(t) = \cos\omega t$)

$$(6.14)の(左辺) = \left(\frac{d^2X(x)}{dx^2}\right)\cos\omega t$$
$$(右辺) = \frac{1}{v^2}X(x)\frac{d}{dt}(-\omega\sin\omega t)$$
$$= \frac{1}{v^2}X(x)(-\omega^2\cos\omega t)$$
$$= -\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 X(x)\cos\omega t \quad (6.17)$$

No.

Date

$$\frac{d^2X(x)}{dx^2} = -\left(\frac{\omega}{v}\right)^2 X(x) \quad (6,18)$$

$\frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{\lambda}$ より $\quad \frac{d^2X(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot X(x) \quad (6,20)$

P59 ＜電子の波動方程式＞

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 + U(x)$$

$$= \frac{P_x^2}{2m_e} + U(x) = \frac{h^2}{2m_e\lambda^2} + U(x) \quad (6,23)$$

$\therefore \frac{h^2}{2m_e\lambda^2} = E - U(x) \qquad \therefore \frac{1}{\lambda^2} = \frac{2m_e}{h^2}\{E - U(x)\} \quad (6,24) \rightarrow (6,20)$ へ

$$\rightarrow \frac{d^2X(x)}{dx^2} = -\left(\frac{4\pi^2}{h^2}\right) \cdot 2m_e \{E - U(x)\} X(x) \quad (6,25)$$

ここで $X \rightarrow \Psi$：波動関数，$\frac{h}{2\pi} = \hbar$ として．

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{d^2\Psi}{dx^2} + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (6,26)$$

シュレディンガーの波動方程式

$|\Psi(x)|^2$ …… 電子の存在確率

$\Psi(x) = x + ib \quad \Psi^*(x) = x - ib$

$$\therefore \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x)\Psi(x)\,dx = 1 \quad (6,30)$$

$$\underbrace{\left\{\frac{-\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{d^2}{dx^2}\right) + U(x)\right\}}_{\text{演算子：ハミルトニアン } \hat{H}}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (6,31)$$

No.

Date

$$\hat{H}\Psi(x) = \underbrace{E}_{\text{固有値、エネルギー固有値}}\ \underbrace{\Psi(x)}_{\text{固有関数}}$$

※ $\dfrac{p_x^2}{2m_e} + U(x) \longrightarrow -\dfrac{\hbar^2}{2m_e}\dfrac{d^2}{dx^2}$

$$p_x \longrightarrow i\hbar\frac{d}{dx}$$

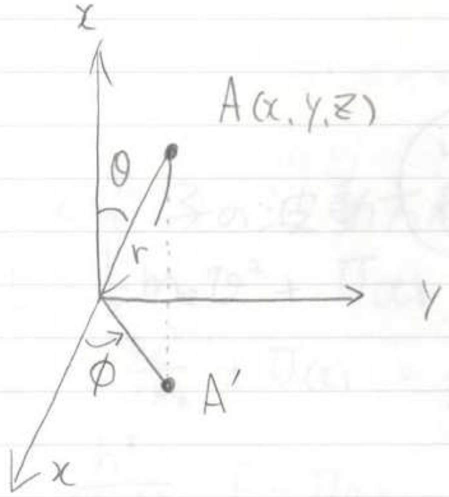
No.

Date

7 水素原子の波動方程式

$$\left\{\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}\Psi = E\Psi$$

・ハミルトニアン変換（直交座標系から極座標系へ）



$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi & \text{— ①} \\ y = r\sin\theta\sin\phi & \text{— ②} \\ z = r\cos\theta & \text{— ③} \end{cases}$$

$$x^2+y^2+z^2 = r^2 \quad \text{— ④}$$

$$(\text{④の左辺}) = r^2\sin^2\theta\cos^2\phi + r^2\sin^2\theta\sin^2\phi + r^2\cos^2\theta$$
$$= r^2\sin^2\theta + r^2\cos^2\theta$$

今、$\dfrac{y}{x} = \tan\phi$ — ⑤　$\dfrac{x^2+y^2}{z^2} = \tan^2\phi$ — ⑥

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial x} \quad \text{— ⑦}$$

・④をxで偏微分

$$2x = 2r\frac{\partial r}{\partial x} \quad \text{— ⑧} \quad , \quad \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin\theta\cos\phi \quad \text{— ⑨}$$

・⑤

$$-\frac{y}{x^2} = \frac{1}{\cos^2\phi}\frac{\partial \phi}{\partial x} \quad , \quad \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\cos^2\phi\cdot\frac{y}{x^2} = -\frac{\cos^2\phi\cdot r\sin\theta\sin\phi}{r^2\sin^2\theta\cos^2\phi} = -\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}$$

— ⑩

No.

Date

・⑥

$$\frac{2x}{z^2} = 2\tan\theta \frac{1}{\cos^2\theta}\frac{\partial\theta}{\partial x}$$

$$\therefore \frac{x}{z^2} = \frac{\sin\theta}{\cos^3\theta}\frac{x}{z^2} = \frac{\cos^3\theta \cdot r\sin\theta\cos\phi}{\sin\theta \cdot r^2\cos^2\theta} = \frac{\cos\theta\cos\phi}{r} \quad —⑪$$

$$\circ\ \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r}\sin\theta\cos\phi + \frac{\partial f}{\partial\theta}\cdot\frac{\cos\theta\cos\phi}{r} - \frac{\partial f}{\partial\phi}\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\circ\ \underset{\text{ラプラシアン}}{\nabla^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

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

$$\left\{\frac{-\hbar^2}{2m}\cdot\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}\Psi(r,\theta,\phi) = E\Psi(r,\theta,\phi) \quad (7.8')$$

・(7.8) $\times 2m_e r^2$

$$-\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}\Psi(r,\theta,\phi)$$

$$= \left\{\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + 2m_e r^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)\right\}\Psi(r,\theta,\phi) \quad (7.9)$$

$$(7.12)\quad \Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,Y(\theta,\phi)$$

・θ, φについて

$$-\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}Y(\theta,\phi) = \beta Y(\theta,\phi) \quad (7.10)$$

・rについて

$$\left\{\hbar\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + 2m_e r^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)\right\}R(r) = \beta R(r) \quad (7.11)$$

No.

Date

・(7.12) $\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\,Y(\theta,\phi)$

$$(7.10)\quad \hat{H}Y(\theta,\phi) = \beta Y(\theta,\phi)$$
$$(7.11)\quad \hat{A}R(r) = \beta R(r)$$

・(7.10)に $\frac{\sin^2\theta}{\hbar^2}$ をかけて

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

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

・共通のエネルギー固有値：m^2とする

$$\left\{\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right) + \frac{\beta\sin^2\theta}{\hbar^2}\right\}\Theta(\theta) = m^2\Theta(\theta)$$

$$-\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi(\phi) = m^2\Phi(\phi)$$

$\langle \cos(m2\pi) + i\sin(m2\pi) = 1 \rangle$

$$\Phi(\phi) = N_m \exp(im\phi)$$

N_m：規格化定数(因子)

$\Phi(\phi) = \Phi(\phi+2\pi)$ …… 周期的境界条件より

$$\begin{aligned}\Phi(\phi+2\pi) &= N_m\exp(im(\phi+2\pi))\\ &= N_m\exp(im\phi)\exp(im2\pi)\\ &= N_m\exp(im\phi)\\ &= \Phi(\phi)\end{aligned}$$

$= 1$

m：磁気量子数

$m = 0, \pm1, \pm2, \cdots$

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\underbrace{\Theta(\theta)\Phi(\phi)}_{Y(\theta,\phi)}$$

(7.13) $$\underline{Y_{l,m}(\theta,\phi)} = N_{l,m}\,\underset{\sim}{P_l^{|m|}(\cos\theta)}\cdot\exp(im\phi)$$

球面調和関数　　ルジャンドル

。規格化条件

$$\int \Phi^*(\phi)\Phi(\phi)\,d\phi = 1$$

$$(左辺) = N_m^2\int_0^{2\pi}\exp(-im\phi)\exp(im\phi)\,d\phi$$

$$= N_m^2\int_0^{2\pi}d\phi = N_m^2\cdot 2\pi$$

$$\therefore \Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(im\phi) \quad (m=0,\pm1,\pm2,\cdots)$$

。$$\left\{\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right) + \frac{\beta\sin^2\theta}{\hbar^2}\right\}\Theta(\theta) = m^2\Theta(\theta) \quad \times\frac{1}{\sin^2\theta}$$

$$\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right) + \frac{\beta}{\hbar^2}\right\}\Theta(\theta) = \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta(\theta)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right) + \left(\frac{\beta}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta(\theta) = 0 \quad (☆)$$

$z = \cos\theta$, $\Theta(\theta) = P(z)$ として

$$\frac{d}{d\theta}\Theta(\theta) = \frac{dP(z)}{d\theta} = \frac{dz}{d\theta}\frac{dP(z)}{dz} = -\sin\theta\frac{dP(z)}{dz}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(-\sin^2\theta\frac{dP(z)}{dz}\right)+\left(\frac{\beta}{\hbar^2}-\frac{m^2}{1-\cos^2\theta}\right)P(z)=0$$

$$-\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{dz}\cdot\frac{dz}{d\theta}\left\{(1-z^2)\frac{dP(z)}{dz}\right\}+\left(\frac{\beta}{\hbar^2}-\frac{m^2}{1-z^2}\right)P(z)$$

$$\frac{d}{dz}\left\{(1-z^2)\frac{dP(z)}{dz}\right\}+\left(\frac{\beta}{\hbar^2}-\frac{m^2}{1-z^2}\right)P(z)=0$$

(7.14) $\beta=\hbar^2 l(l+1)$ l:方位量子数

$$\frac{d}{dz}\left\{(1-z^2)\frac{dP(z)}{dz}\right\}+\left\{l(l+1)-\frac{m^2}{1-z^2}\right\}P(z)=0$$

$m=0$, $\frac{d}{dz}\left\{(1-z^2)\frac{dP(z)}{dz}\right\}+l(l+1)P(z)=0$ — ルジャンドルの微分方程式

→ ルジャンドルの多項式 $(l=0,1,2,\cdots)$

$$P_l(z)=\frac{1}{2^l\cdot l!}\frac{d^l}{dz^l}(z^2-1)^l \quad \text{“}-1\sim+1\text{”}$$

→ ルジャンドル陪関数の解

$$P_l^m(z)=(1-z^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^m}{dz^m}P_l(z)$$

$$\begin{cases} z=\cos\theta \\ l\geqq m\geqq 0 \\ l<m,\ P_l^m(z)=0 \end{cases}$$

$P_m^m(z)=(2m-1)!\,(1-z^2)^{\frac{m}{2}}$ ---- $P_0^0(z)$, $P_1^1(z)$, $P_2^2(z)$, …

$P_{m+1}^m(z)=(2m+1)\cdot z\cdot P_m^m(z)$ ---- $P_1^0(z)$, $P_2^1(z)$, $P_3^2(z)$, ….

$$(l-m)P_l^m(z)=(2l-1)zP_{l-1}^m(z)-(l+m-1)P_{l-2}^m(z)$$

No.

Date

○量子数のまとめ

n：主量子数　"K, L, M殻"　$n=1, 2, 3, \dots$

l：方位量子数　"s, p, d, f"　$l=0, 1, 2, \dots, n-1$

m：磁気量子数　$m=0$ … 波動関数は実関数

$m \neq 0$ … 〃 ：複素関数

p72

$$\psi_{211}^{+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{211} + \psi_{21-1})$$

$$\psi_{211}^{-} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(\psi_{211} - \psi_{21-1})$$

○2p の m=1 の関数

$$\psi_{211} = N_{211}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) r\sin\theta \exp(i\phi)$$

$$= \underline{N_{211}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) r\sin\theta(\cos\phi + i\sin\phi)$$

$$\psi_{21-1} = \underline{N_{21-1}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) r\sin\theta(\cos\phi - i\sin\phi)$$

等しい値

ψ_{211}^{+}　$r\sin\theta\cos\phi$ … xに対応　2px

ψ_{211}^{+}　$ir\sin\theta\sin\phi$ … yに対応　2py

$m=0$,　2pz

(2, 1, 0)

m_l：磁気量子数　$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

m_s：スピン 〃　$m_s = \pm\frac{1}{2}$

たとえば　Cは六番目なので　主量子数 n は　1 or 2

l は　0 or 1

m_l は　0 or ±1

※・パウリの排他原理 (p114)
4つの量子数で決まる1つの状態には1つの電子しか入ることができない

・フットの規則
電子は1つずつ等エネルギーで磁気量子数が異なる別々の軌道にスピンをそろえて入る

p72
(7.20) $E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$

(7.7) $\hat{H}\psi = E\psi$ $\qquad E = \int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau$

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

$$= E \underbrace{\int \psi^* \psi \, d\tau}_{=1} = E$$

(規格化条件より)

○ $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$, $\hat{H}$の固有関数ψは $\psi = \phi_1 \phi_2$

各々の関係は $\begin{cases} \hat{h}_1 \phi_1 = \varepsilon_1 \phi_1 \\ \hat{h}_2 \phi_2 = \varepsilon_2 \phi_2 \end{cases}$

したがって

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= (\hat{h}_1 + \hat{h}_2)\phi_1\phi_2 \\ &= \hat{h}_1 \phi_1 \phi_2 + \hat{h}_2 \phi_1 \phi_2 \\ &= \varepsilon_1 \phi_1 \phi_2 + \varepsilon_2 \phi_1 \phi_2 \\ &= (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\phi_1 \phi_2 \\ &= E\psi \end{aligned}$$

ここで存在確率 $|\psi|^2$ を用いて、

No.

Date

p77

$$(7.22)\quad \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx\,dy\,dz = 1$$

"$dx\,dy\,dz = d\tau = r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$"

$$(7.23)\quad \int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} |\Psi|^2 r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi = 1$$

rについて残すと、

$$D(r) = \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} |\Psi|^2 r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\phi \quad (7.25)$$ とおいて、

$$\int_{r=0}^{\infty} D(r)\, dr = 1$$ を計算することで、rの関数とみなせた。

『動径分布関数』

1s 軌道では、

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$$ なので、

$$D(r) = \frac{4}{a_0^3} \cdot r^2 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)$$ と求まる

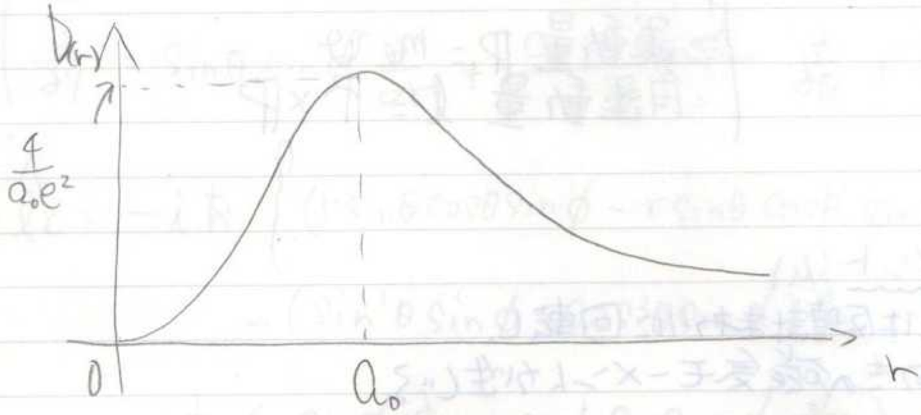
$$\rightarrow D'(r) = \frac{4}{a_0^3}\left\{2r\exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) + r^2 \cdot \frac{-2}{a_0}\exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)\right\}$$

$$= \frac{8r}{a_0^3}\exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)\cdot\left(1 - \frac{r}{a_0}\right)$$

したがって

r	0	…	a_0	…	∞
$D'(r)$	0	+	0	−	
$D(r)$	0	↗	$\frac{4}{a_0 e^2}$	↘	0

したがって



※問 7.2は頻出。

No.

Date 12・3・

8 角運動量とゼーマン効果

P82

電流は反時計まわりに回転し、
下向きの磁気モーメントが生じる

- 運動量 $\mathbb{p} = m_e \mathbb{v}$
- 角運動量 $\mathbb{l} = \mathbb{r} \times \mathbb{p}$

$$\mathbb{l} = (l_x, l_y, l_z)$$

$$l_x = y p_z - z p_y \quad (8.1)$$

$$\hat{l}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (8.4)$$

※ 運動量の演算子

"電子の全エネルギー = 運エネ + 位エネ"

$$E = \frac{1}{2} m_e v_x^2 + U(x)$$

$$= \frac{1}{2m_e} p_x^2 + U(x)$$

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U(x)\psi(x) \quad (6.26)$$

$$\therefore \frac{1}{2m_e} p_x^2 = \frac{-1}{2m_e} \hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\Leftrightarrow p_x^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} = i^2 \hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\Leftrightarrow p_x = i\hbar \frac{d}{dx} \;//$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

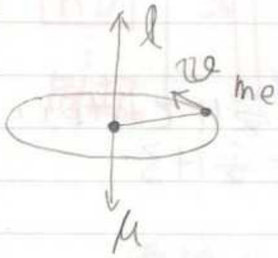
より

$$\hat{l}_x = -i\hbar\left\{(r\sin\theta\cos\theta\sin\phi - r\sin\theta\cos\theta\sin\phi)\frac{\partial}{\partial r} - (\sin^2\theta\sin\phi + \cos^2\theta\sin\phi)\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos\theta\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}\right\}$$

$$= -i\hbar\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial \phi}\right) \quad (8.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

P84



磁気モーメント μ は

$$\mu = IA \quad (A: \text{円軌道の面積}, \pi r^2)$$

$$I = -e\frac{v}{2\pi r} \text{ より}$$

$$\mu = -e\frac{v}{2\pi r}\cdot\pi r^2 = -\frac{e}{2}vr \quad (8.18)$$

$$\mu = -\frac{e}{2}r\times v = -\frac{e}{2m_e}r\times p = \boxed{-\frac{e}{2m_e}l}$$

$-\frac{e}{2m_e}r\times m_e v$ より

No.

Date

P87

外部磁場 $\mathbb{B} = (0, 0, B_z)$

これによる位置エネ： $U' = -\mu \cdot \mathbb{B}$

$$= \frac{eB_z}{2m_e} l_z \quad (8.23)$$

（∵ $\mathbb{B}$ の z 成分以外はゼロ）

今、外部磁場がないときのハミルトニアンを $\hat{H}_{B=0}$ とすると、

外部磁場があるときは

$$\hat{H} = \hat{H}_{B=0} + \frac{eB_z}{2m_e} l_z \quad (8.24)$$

同じくエネルギー固有値について

$$E = E_{B=0} + \frac{eB_z}{2m_e} m\hbar \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l) \quad (8.25)$$

$m = 0$ …… s軌道 …… 外部磁場からの変調を受けていない

$m \neq 0$ …… p, d 軌道 …… 〃 を受ける

『摂動』

② 量子数のまとめ

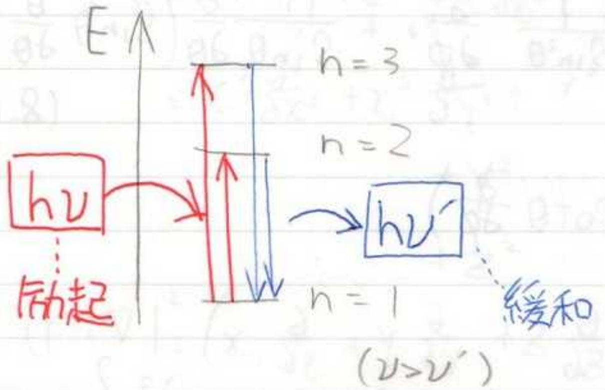
- 方位量子数 l …… 全角運動量 を表す

n =	1	2		3			4			
l =	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
軌道：	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f

- 磁気量子数 m …… 角運動量のz成分のみ を表す

$$m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots,\ \pm l$$

- 『遷移』 …… $n = 1 \longleftarrow n = 2, 3$



励起・緩和 を合わせて『遷移』と呼ぶ

遷移が可能な条件（選択律）

$$\begin{cases} \Delta m = 0 \\ \Delta m = \pm 1 \end{cases}$$

No.

Date 12．10．

(補足) シュレディンガーの波動方程式は

$$\left\{\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}\Psi = E\Psi \quad (7.7)$$

極座標へ

$$\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\left\{\underbrace{\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)}_{\text{キョリ}}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right] \quad (7.8)$$

$$\Downarrow$$

○ 角運動量の2乗の演算子

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2+\hat{l}_y^2+\hat{l}_z^2 = -\hbar^2 \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \quad (8.10)$$

$$\hat{l}_x = (-i\hbar)\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cos\phi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$= (-i\hbar)\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\therefore \hat{l}_x^2 = -\hbar^2\left\{y^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}-y\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial}{\partial y}\right)-z\frac{\partial}{\partial y}\left(y\frac{\partial}{\partial z}\right)+z^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right\}$$

$$= -\hbar^2\left(y^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}+z^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}-2yz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z}-y\frac{\partial}{\partial y}-z\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$r^2\Delta = (r\nabla)^2$$

以上より

$$\frac{\hat{l}_x^2+\hat{l}_y^2+\hat{l}_z^2}{\hbar^2} = -\left(y^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}+z^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}+z^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right.$$
$$\left.+x^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}+x^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}+y^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)$$
$$+2\left(yz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z}+zx\frac{\partial^2}{\partial z\partial x}+xy\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}\right)$$
$$+2\left(y\frac{\partial}{\partial y}+z\frac{\partial}{\partial z}+x\frac{\partial}{\partial x}\right) \quad \text{—(a)}$$

となる

今、$\Delta=\nabla^2$として

$$r^2\Delta=(x^2+y^2+z^2)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$
$$=x^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}+x^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}+x^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$
$$+y^2\cdots$$
$$+z^2\cdots$$

$$(r\cdot\nabla)^2=\left(x\frac{\partial}{\partial x}+y\frac{\partial}{\partial y}+z\frac{\partial}{\partial z}\right)^2$$
$$=2\left(xy\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}+yz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z}+zx\frac{\partial^2}{\partial z\partial x}\right)$$
$$+\left(x^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}+y^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}+z^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$
$$+\left(x\frac{\partial}{\partial x}+y\frac{\partial}{\partial y}+z\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

∴ (a)式は

$$\frac{\hat{l}^2}{\hbar^2}=-r^2\Delta+(r\nabla)^2+r\nabla$$

($r\nabla$は$r\frac{\partial}{\partial r}$と書ける)

$$\therefore \Delta=\frac{1}{r^2}\left\{(r\nabla)^2+r\nabla\right\}-\frac{\hat{l}^2}{r^2\hbar^2}$$

No.

Date

代入して、

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{l}^2}{r^2\hbar^2}$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{l}^2}{r^2\hbar^2}$$

(7.8)の r成分に対応している

No.

Date

9 電子スピンと核スピン

・スピン

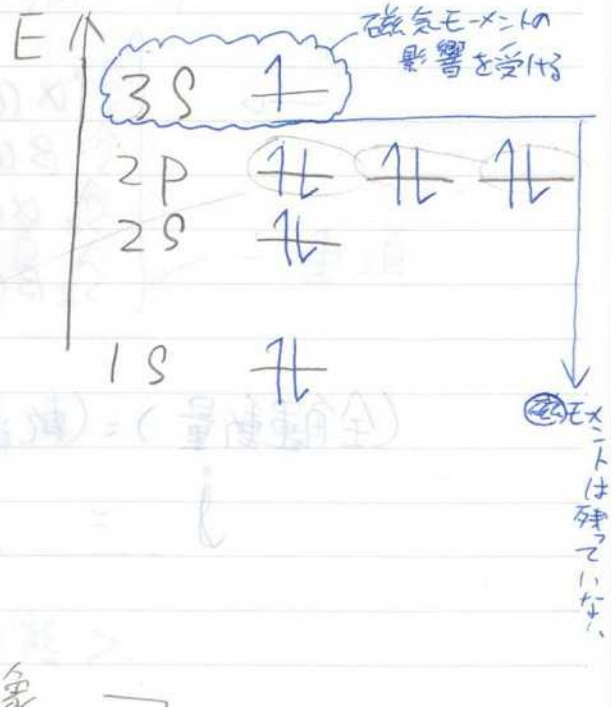
軌道角運動量 …… 公転
電子スピン角運動量 …… 自転

・シュテルンとゲルラッハの実験

		<電子配置>
銀	$_{47}Ag$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ $5s$
水素	$_1H$	$1s$
ナトリウム	$_{11}Na$	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s$

"軌道角運動量"
s軌道 …… 0
p 〃 …… $m = -1, 0, +1$

$$2(-1) + 2(0) + 2(+1) = 0$$



・不均一磁場中の原子ビームの分裂
s軌道に1ケの電子がある時に起こる現象

軌道運動による磁気モーメントはなし

磁気モーメントは電子の内在的性質
$\boxed{\text{電子スピン}}$と呼ぶ

○電子スピン

スピンの状態(2種) …… $\alpha(\omega)$, $\beta(\omega)$

↓

スピンに対する演算子 …… $\begin{cases} \circ\ \hat{S}^2\alpha(\omega) = S(S+1)\hbar^2\alpha(\omega) \\ \circ\ \hat{S}^2\beta(\omega) = S(S+1)\hbar^2\beta(\omega) \end{cases}$

スピン $\begin{cases} \circ\ \hat{S}_z\alpha(\omega) = m_s\hbar\,\alpha(\omega) \\ \circ\ \hat{S}_z\beta(\omega) = -m_s\hbar\,\beta(\omega) \end{cases}$

$\begin{cases} -m_s+1 = m_s \\ m_s = S \end{cases}$ より $\underline{m_s = S = \frac{1}{2}}$

$\longrightarrow \begin{cases} \hat{S}^2\alpha(\omega) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha(\omega) \\ \hat{S}^2\beta(\omega) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta(\omega) \\ \hat{S}_z\alpha(\omega) = \frac{1}{2}\hbar\,\alpha(\omega) \\ \hat{S}_z\beta(\omega) = -\frac{1}{2}\hbar\,\beta(\omega) \end{cases}$

(全角運動量) = (軌道角〜) + (電子スピン角〜)

$$\mathbb{j} = \mathbb{l} + \mathbb{s}$$

ex) 水素原子 2P

軌道角運動量 … $l = 1$

スピン量子数 … $\frac{1}{2}$

→ $\frac{1}{2}$ → $2\ {}^2P_{\frac{1}{2}}$

→ $\frac{3}{2}$ → $2\ {}^2P_{\frac{3}{2}}$

2重項ピー 2分の1

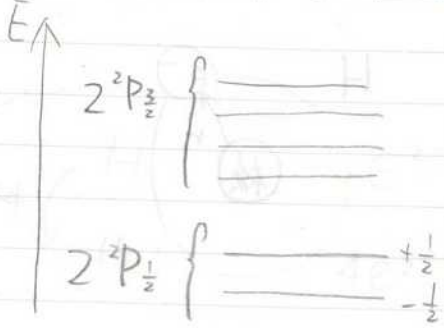
$② \ S\ \left(\frac{1}{2}\right)$

$\left[l \cdots \begin{array}{l} l=0 : s \\ l=1 : p \\ l=2 : d \end{array} \right]$

全角運動量の量子数に対応

[スピン多重度 … $2S+1$

$^2P_{\frac{1}{2}}$　$m_j = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ の2つに分裂
$^2P_{\frac{3}{2}}$　$m_j = +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ の4つに分裂

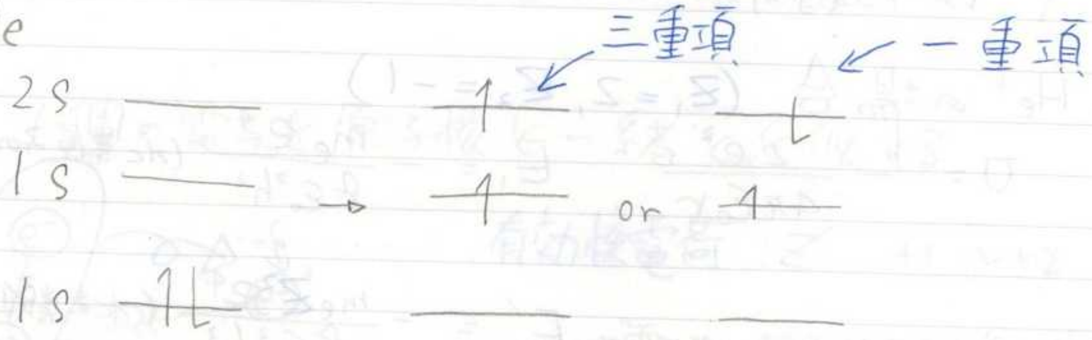


※ 水素原子以外（電子が複数）

$$^{2S+1}L_J \qquad J = L + S$$

$$S = \sum_{i=1}^{n} s_i \qquad L = \sum_{i=1}^{n} l_i$$

※ He



＜基底状態＞　＜励起状態＞

→ 遷移の選択律　許容…一重項間，三重項間はOK
禁制…一重～三重

＜例外＞

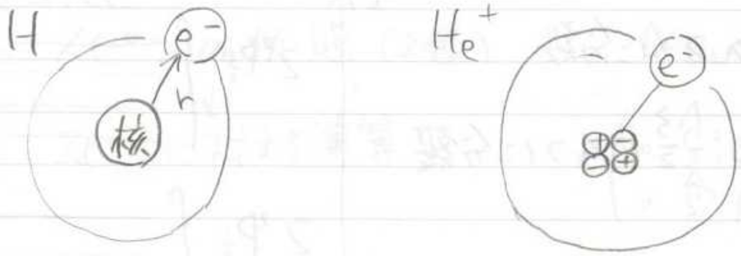
項間交差　リン光（ミリ秒～10秒）

励起一重項 → 励起三重項 → 基底一重項

No.

Date

10 ヘリウム原子とイオン化エネルギー



"三体問題"

← 厳密には解けない

周りに電子が1個 (He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, B^{4+})

→ "水素類似原子"

。静電相互作用 $= \dfrac{Z_1 e Z_2 e}{4\pi \varepsilon_0 r^2}$

による位置エネ $= \dfrac{Z_1 e Z_2 e}{4\pi \varepsilon_0 r} = U$

(Z_1, Z_2 : 価数

e : 電気素量

ε_0 : 真空の誘電率

r : キョリ)

→ He^+ の場合 ($Z_1 = 2$, $Z_2 = -1$)

$$U = -\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \quad E_1 = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \text{(水素原子の1s)}$$

$$E_1' = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \text{(水素類似原子の1s)}$$

- イオン化エネルギー

小さい … イオン化し易い

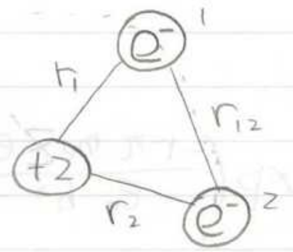
大きい … 〃 し難い

電子が強く束縛されている

$\times 4 \downarrow$ H: e^2

He: $4e^2$

- He のシュレーディンガー方程式

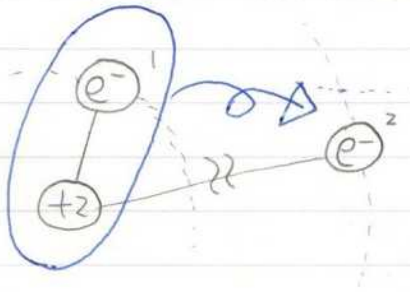


$$\left\{\underbrace{\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_1^2+\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_2^2}_{\text{運エネ}}\underbrace{-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}_{\text{核と電子の静電相互作用}}+\underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}}_{\text{電子間の静電〜}}\right\}\Psi$$

$$=E\Psi$$

〜厳密にはもとめられず〜

$\longrightarrow$ 1個の電子を原子核と一緒と近似する



有効核電荷：Z' … +1 〜 +2

$\longrightarrow$ "電子間の静電相互作用"の項が必要なくなる

$$\left\{\underbrace{\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_1^2-\frac{Z'e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}_{\text{電子1}}+\underbrace{\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_2^2-\frac{Z'e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}_{\text{電子2}}\right\}\Psi=E\Psi \quad (10.11)$$

これを $(\hat{H}_1+\hat{H}_2)\Psi=E\Psi$ とおくと、

No.

Date

変数分離が可能で

$$\hat{H}_1\Psi = E_1\Psi \quad \hat{H}_2\Psi = E_2\Psi$$

$$(E = E_1 + E_2 \ , \quad \Psi = \psi_1\psi_2) \quad \text{と書ける}$$

（※ Heの1s軌道に関して $Z' = 1.704$）

- 水素原子 $\Psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\pi m_e e^2}{\varepsilon_0 h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r\pi m_e e^2}{\varepsilon_0 h^2}\right)$

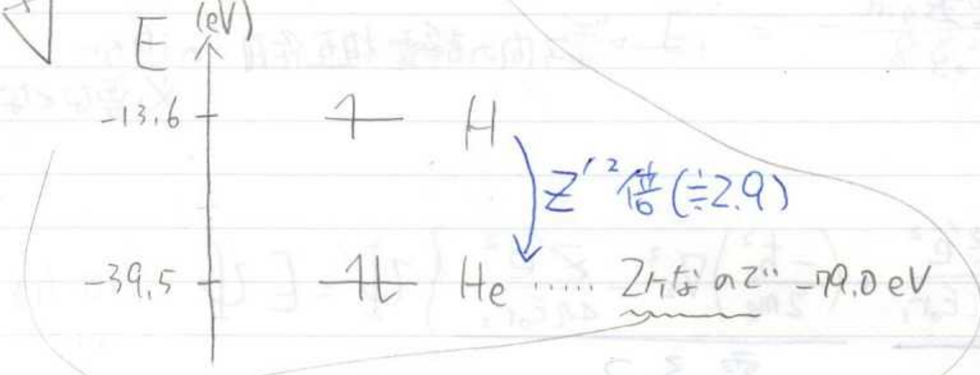
  $E_{1s} = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$

- 水素類似原子 $\Psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\pi m_e Z e^4}{\varepsilon_0 h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r\pi m_e Z e^2}{\varepsilon_0 h^2}\right)$

  $E_{1s} = -\frac{m_e Z e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$

- ヘリウム原子 $\Psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\pi m_e Z' e^4}{\varepsilon_0 h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r\pi m_e Z' e^2}{\varepsilon_0 h^2}\right)$

  $E_{1s} = -\frac{m_e Z' e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$



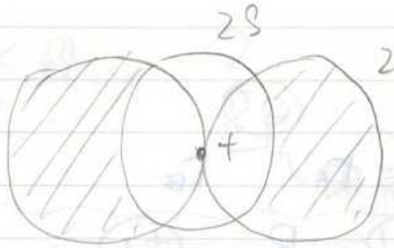
☆ しかし 実際には $He \longrightarrow He^{2+} + 2e^-$ …… イオン化エネルギー：79 eV

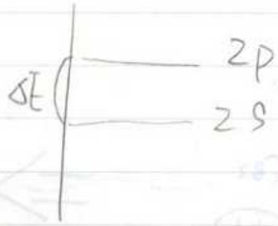
$He \longrightarrow He^{+} + e^-$ (24.6eV)
$He \longrightarrow He^{+} + e^-$ (54.4eV)

"2倍ではない"

No.

Date

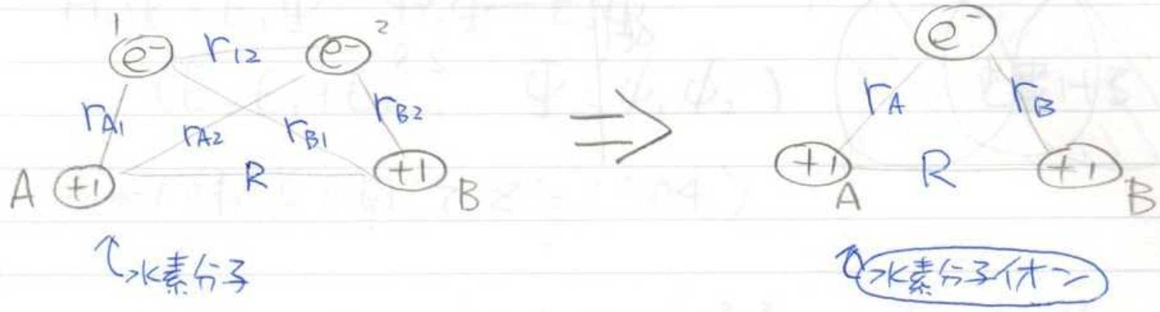




No.

Date

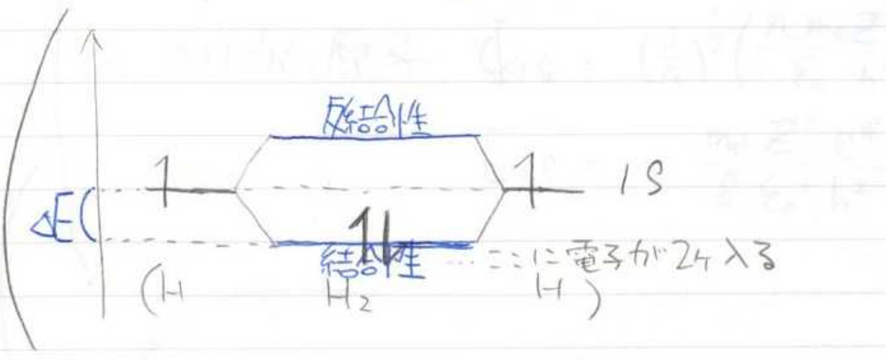
12 水素分子イオンと LCAO 近似



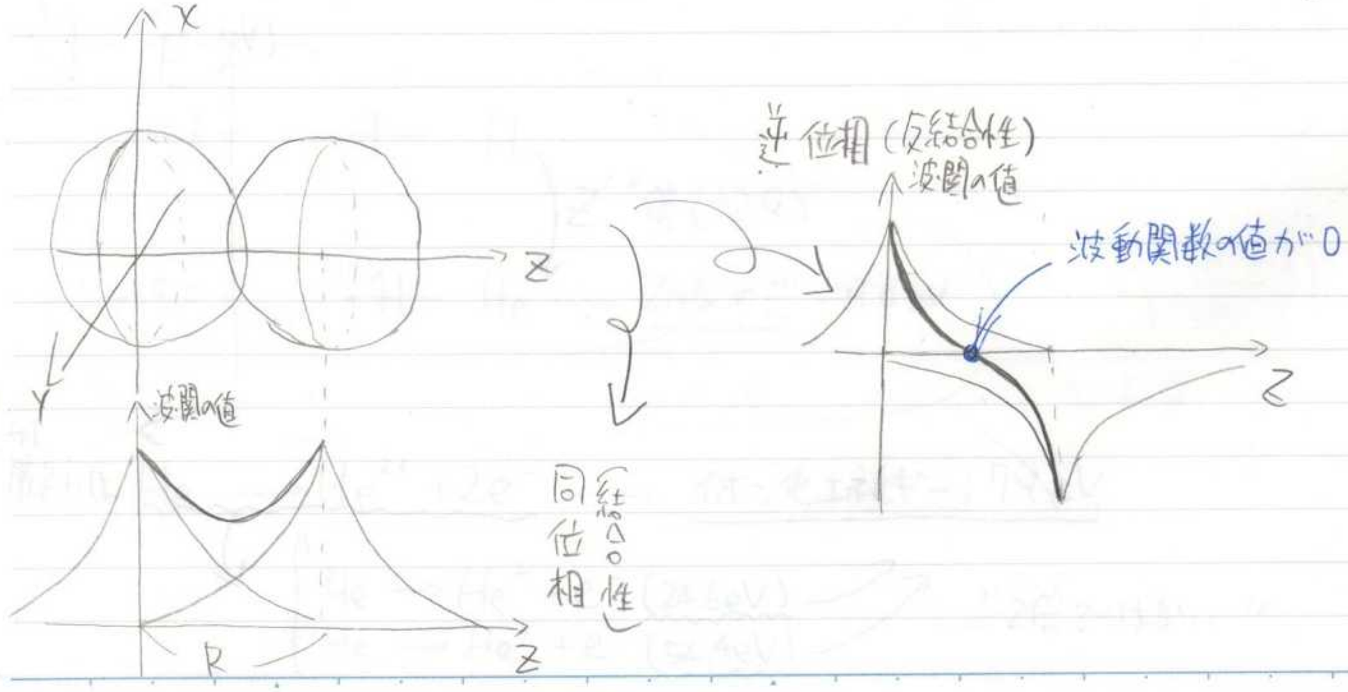
・原子軌道の線形結合

$$\Psi_+ = N_+ \{ \chi_A + \chi_B \} \quad \text{……結合性軌道}$$

$$\Psi_- = \underbrace{N_-}_{\text{規格化定数}} \{ \chi_A + (-\chi_B) \} \quad \text{……反結合性軌道}$$



ΔEの分だけ
安定化される

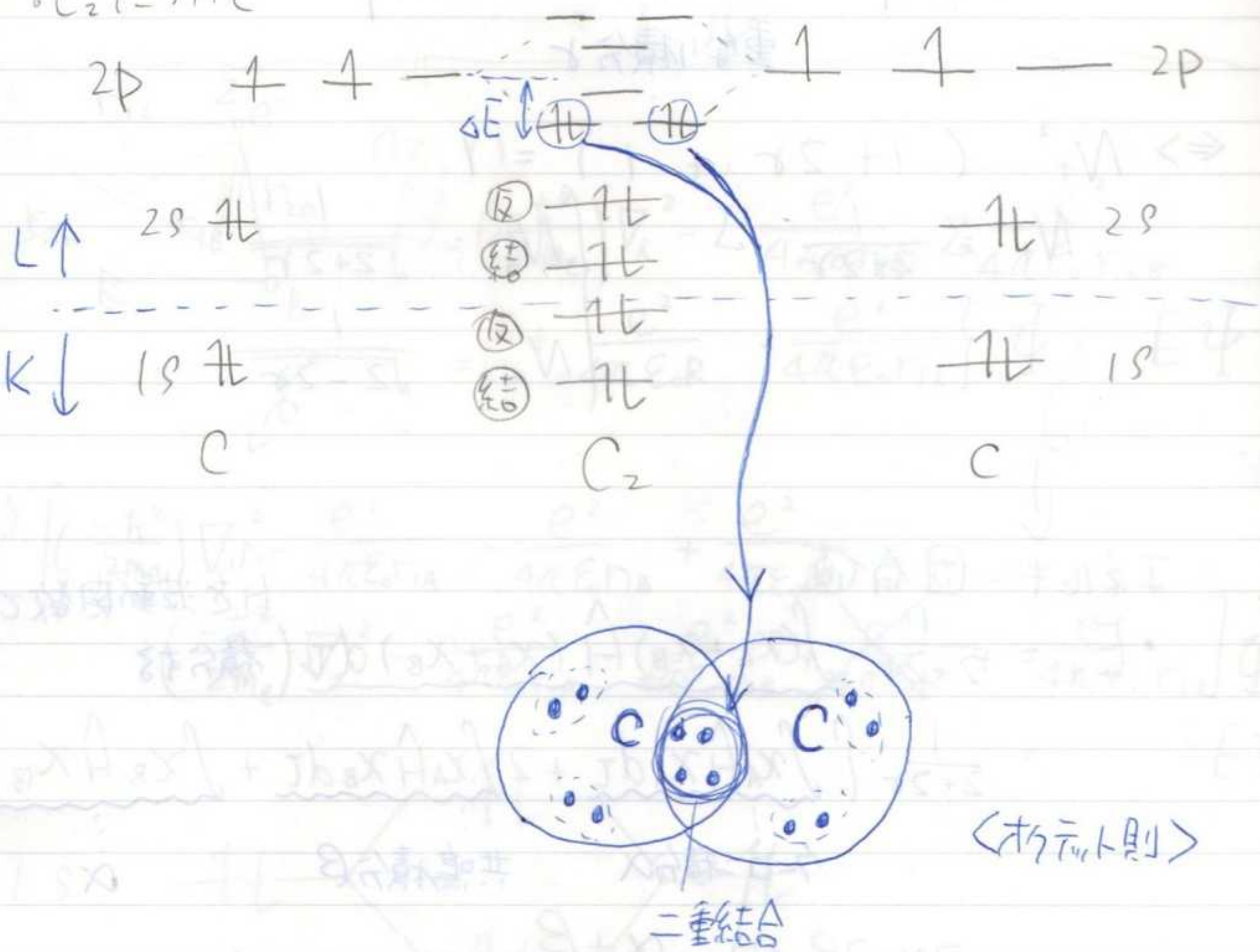


※ K殻 2 … 1s

L 8 … 2s, 2p

内殻

○ C_2について



No.

Date

・クーロン積分と共鳴積分

$$\int \Psi_+^* \Psi \, d\tau = 1$$

$$\Leftrightarrow N_+^2 \left\{ \underbrace{\int \chi_A^2 d\tau}_{=1} + 2 \underbrace{\int \chi_A \chi_B d\tau}_{\text{重なり積分}\,\gamma} + \underbrace{\int \chi_B^2 d\tau}_{=1} \right\} = 1$$

$$\Leftrightarrow N_+^2 (1 + 2\gamma + 1) = 1$$

$$\therefore N_+^2 = \frac{1}{2+2\gamma} \qquad \begin{cases} N_+ = \dfrac{1}{\sqrt{2+2\gamma}} \\ N_- = \dfrac{1}{\sqrt{2-2\gamma}} \end{cases}$$

エネルギー固有値

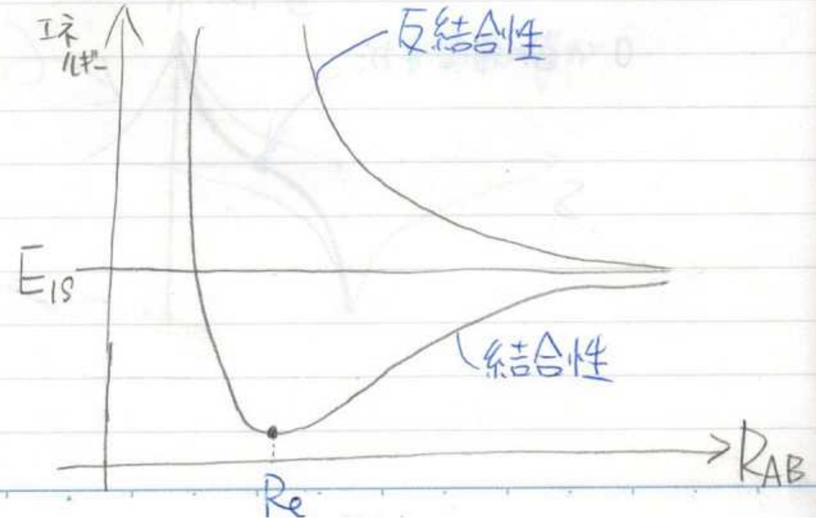
$$\bullet E_+ = \frac{1}{2+2\gamma} \int (\chi_A + \chi_B) \hat{H} (\chi_A + \chi_B) d\tau$$

$\hat{H}$を波動関数ではさんで積分する

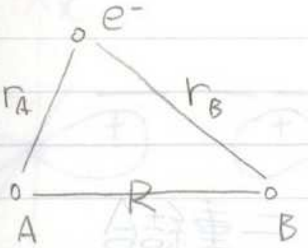
$$= \frac{1}{2+2\gamma} \left\{ \underbrace{\int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau}_{\text{クーロン積分}\,\alpha} + 2 \underbrace{\int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau}_{\text{共鳴積分}\,\beta} + \underbrace{\int \chi_B \hat{H} \chi_B d\tau}_{\alpha} \right\}$$

$$= \frac{2\alpha + 2\beta}{2+2\gamma} = \frac{\alpha + \beta}{1+\gamma}$$

$$\bullet E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - \gamma}$$

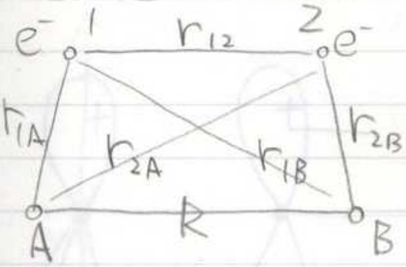


13 水素分子とヘリウム分子



(12,1)

$$\left\{\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\right\}\Psi = E\Psi$$

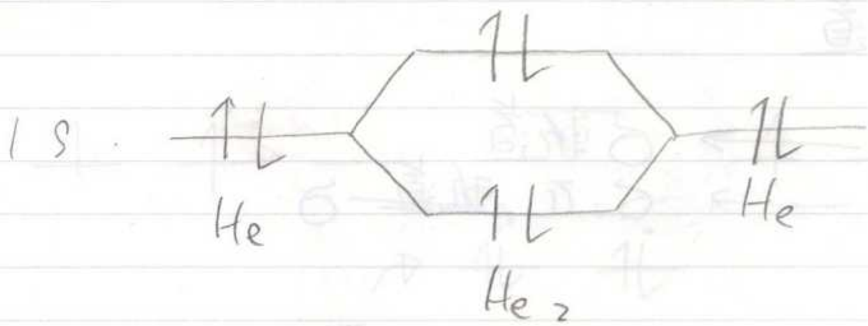


(13,1)

$$\left\{\sum_{i=1}^{2}\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_i^2 - \sum \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{iA}} - \sum \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{iB}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right\}\Psi = E\Psi$$

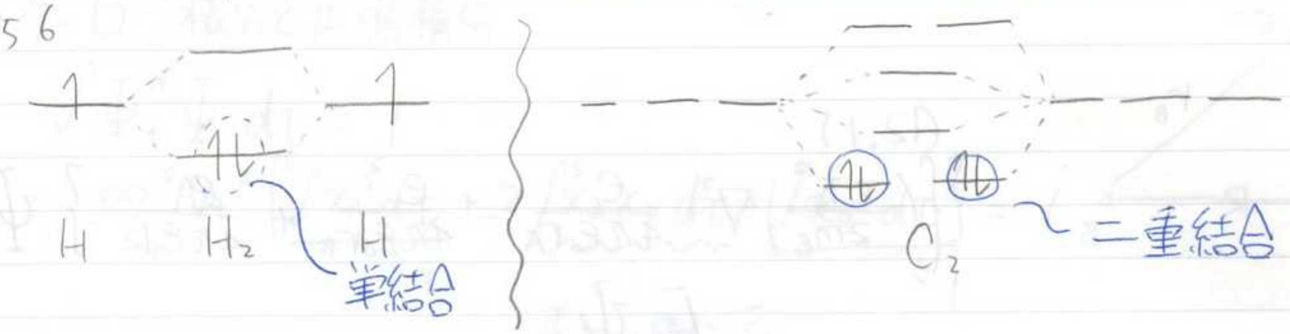
(13,2)

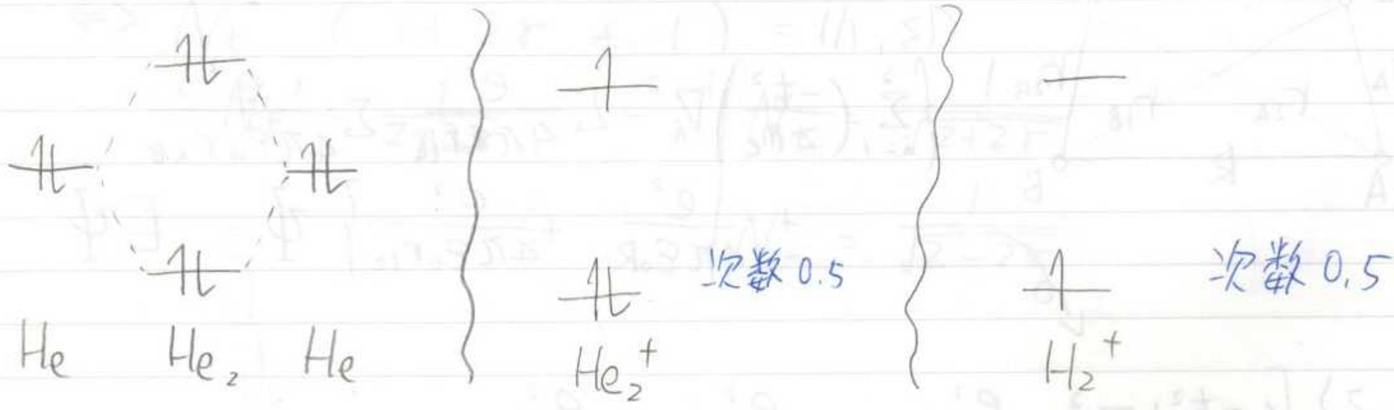
$$\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1B}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{2B}} + \cancel{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right]\Psi = E\Psi$$



14 等核二原子分子と結合次数

P156

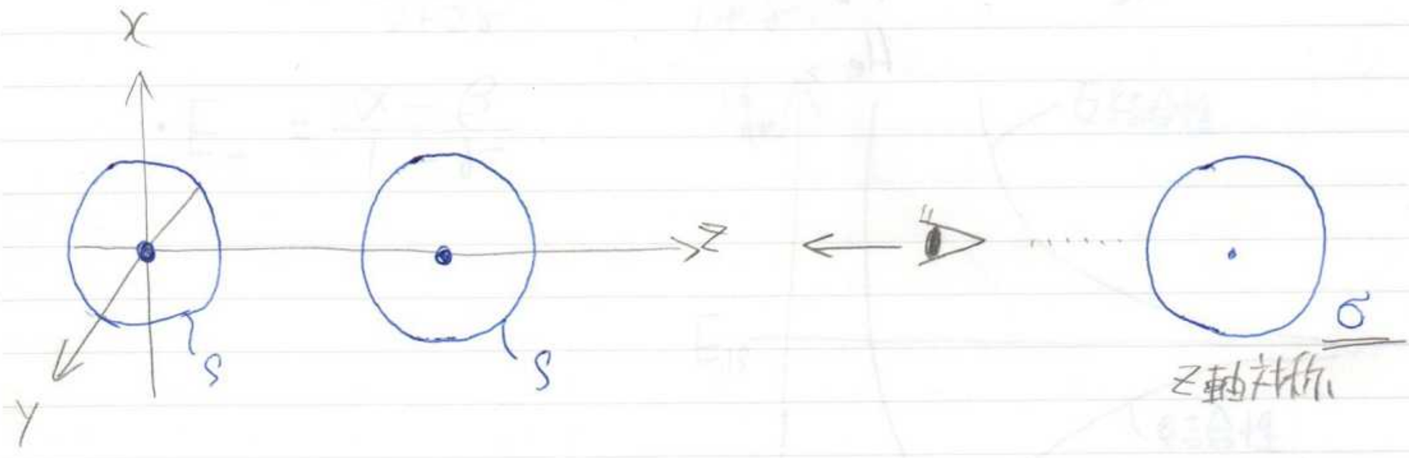


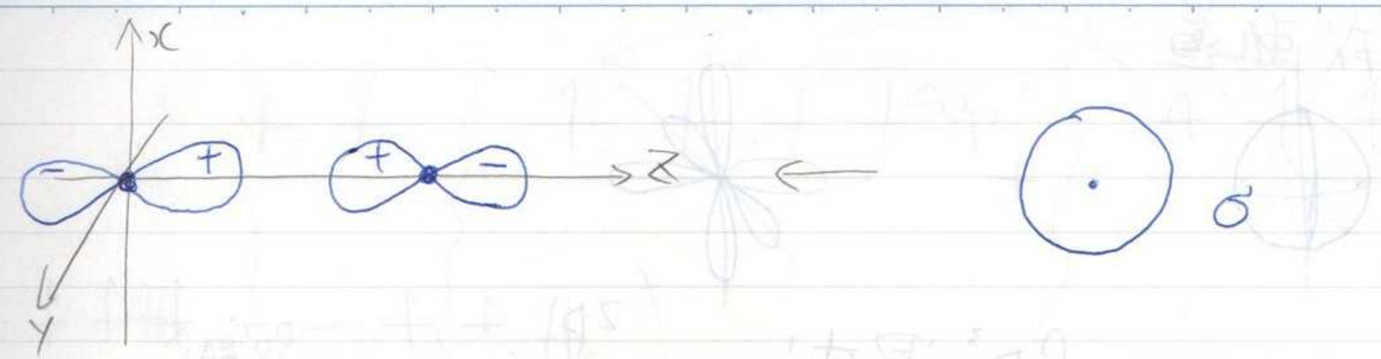


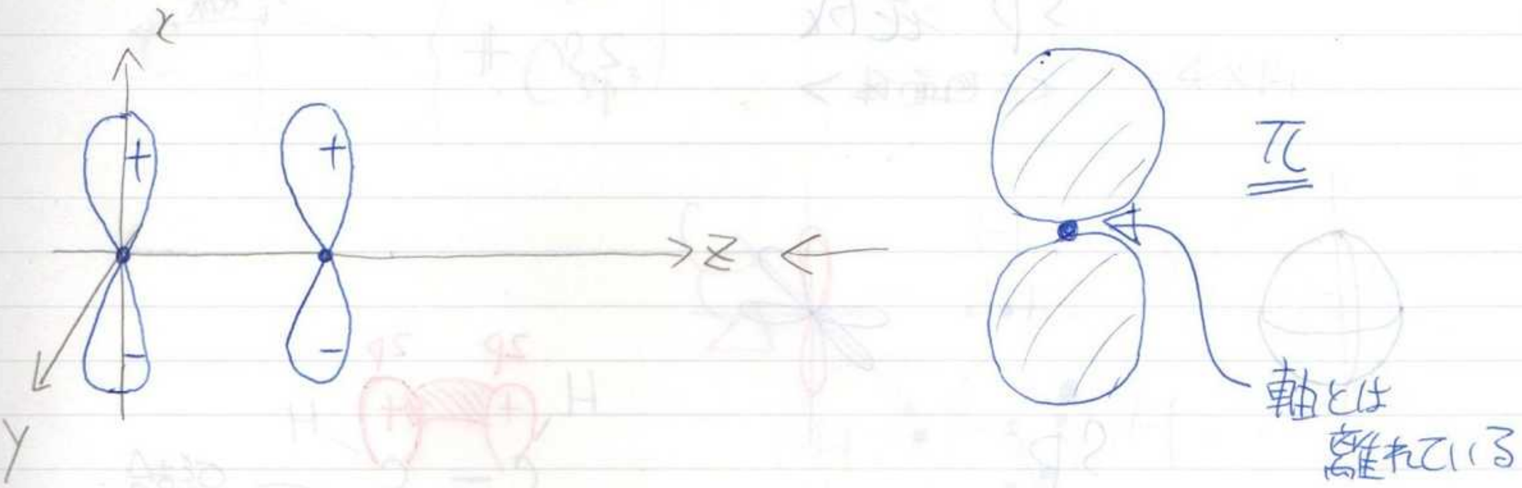
$$\boxed{\text{次数} = \frac{1}{2}\left(\text{結合性軌道の電子数} - \text{反結合性の〃}\right)}$$

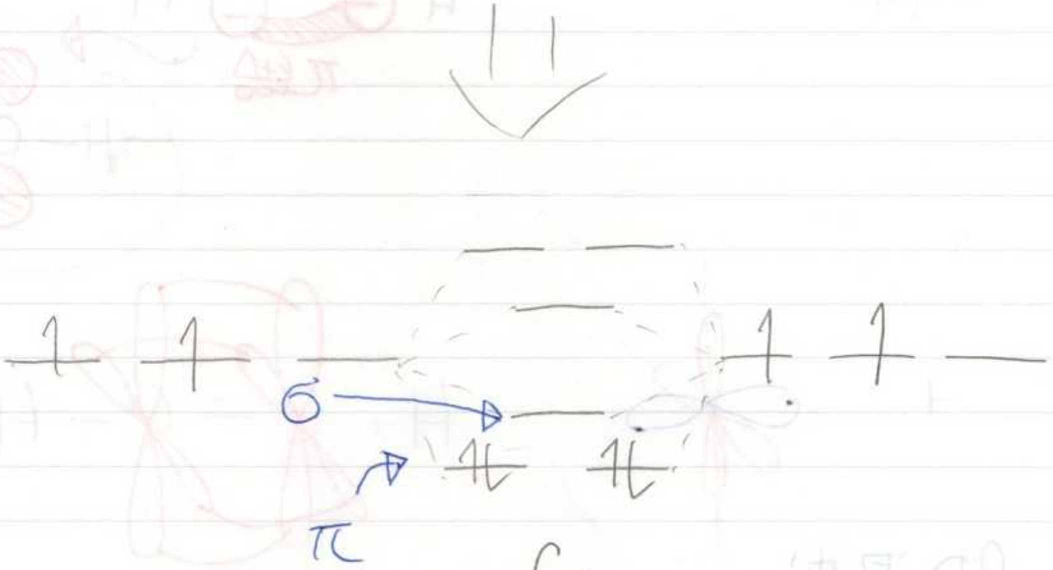
・σ軌道とπ軌道

$$\left(\begin{array}{l} \text{S 軌道} \longrightarrow \sigma\text{軌道} \\ \text{P 〃} \longrightarrow \sigma\cdot\pi\ \text{軌道} \end{array}\right.$$



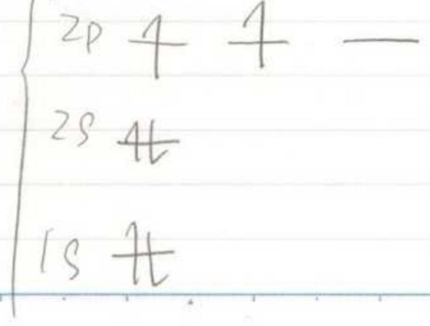


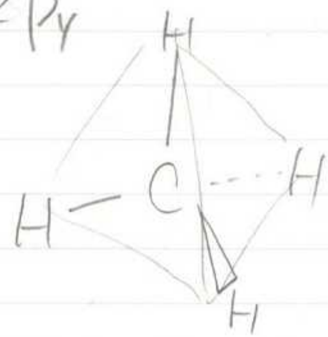




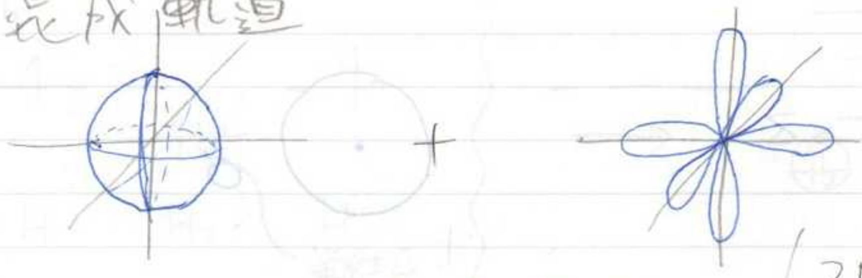
C_2

※ C 電子配置　$1s^2$　$2s^2$　$2p_x$　$2p_y$



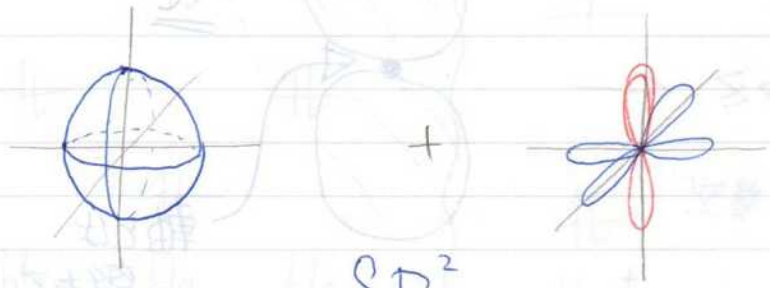


・混成軌道

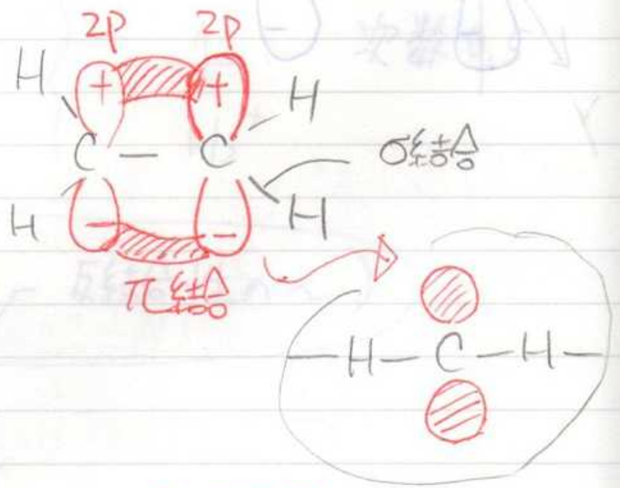


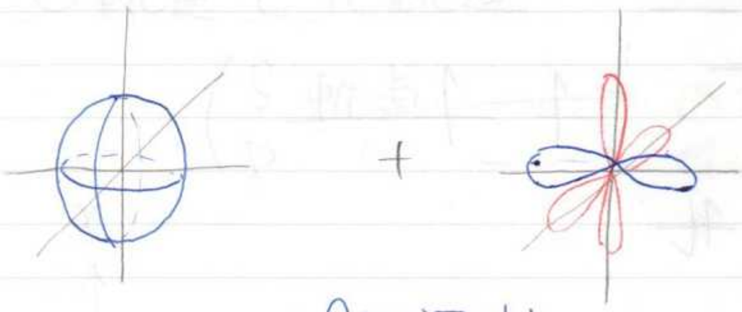
sp³混成
<正四面体>

2p ↑ ↑ —sp³混成→ ↑ ↑ ↑ ↑
2s ⇅

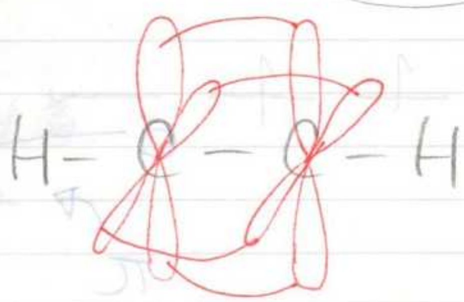


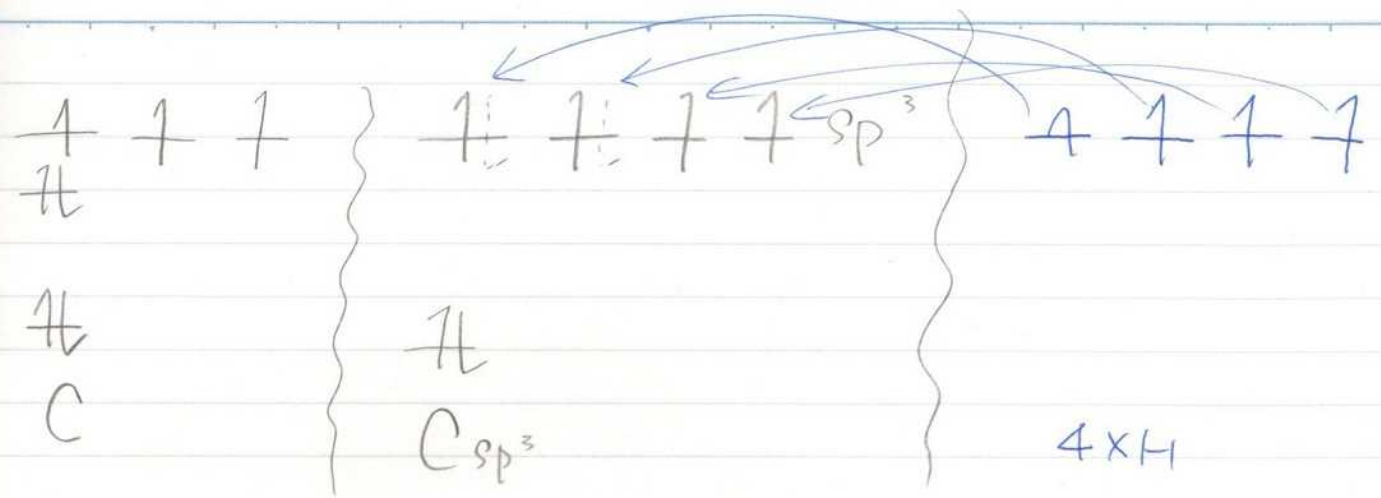
sp²
<平面>

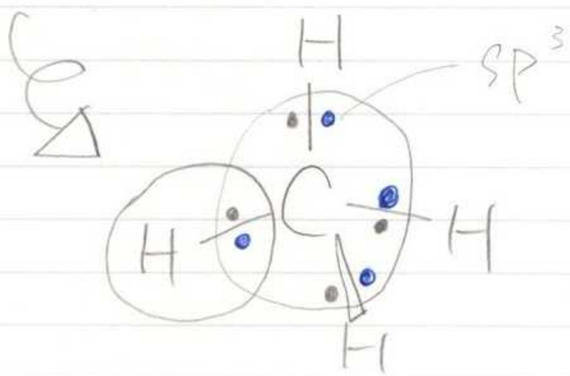




sp混成
<直線>




sp^3
C
C sp^3
4×H


H
sp^3
C
H
H
H