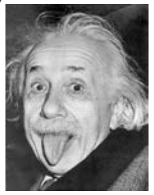


光の速度は
観測する人の速度によらず一定
特殊相対性理論

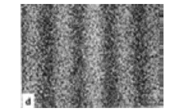
$E=(m^2c^4+p^2c^2)^{1/2}$

＊光に質量はない

$m=0, E=h\nu$
を代入

光の波動性：干渉
光の速度＝電磁波の速度➔ 波
光の粒子性
光電効果　光のエネルギー　$E=h\nu$
コンプトン効果　光の運動量　$p= h\nu/c= h/\lambda$

二重スリット実験



電子の波動性：干渉に似た現象
電子の粒子性：1粒子の弾道が見える

観測問題：“観測してない状態“は観測できない
光や電磁波が当たって状態が変わる
観測されるまでが波、観測されると粒子？

物質波：ドブロイ波
物質にも波長が定義できる

$mv=p= h\nu/c= h/\lambda$

電子も波
なんじゃないかな？

運動方程式
F=ma
目に見えるぐらい
大きな物質での法則

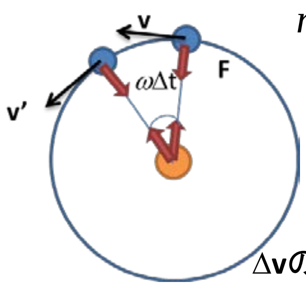
位置で積分

エネルギー保存則
E＝T＋U
運動エネルギー＋位置エネルギー

時間で積分

力積(FΔt)
運動量保存則(p=mv)

円運動に適応



$$mr\omega^2=F$$

速度は接線方向
加速度(dv/dt)は中心方向

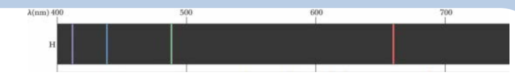
Δvの向きと
大きさは？

$$\text{運動エネルギー}\ T=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}mr^2\omega^2$$

$$\text{位置エネルギー}\ U=-\frac{k}{r}=-mr^2\omega^2$$

$$\text{エネルギー（和）}\ E=-\frac{1}{2}mr^2\omega^2$$

水素原子の中の電子



410 nm　434 nm　486 nm　656 nm

$$\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{m^2}\right)$$

惑星のように原子核周りを円運動？
✓ 電荷をもつ粒子の加速運動
➔電磁波を放出、エネルギー減る
速度が下がり原子核にくっつく

✓ エネルギーがとびとびにはならない

実験事実と**矛盾**
水素原子から出る
光の波長は**とびとび**

ボーアモデル

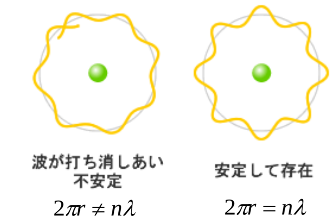
電子は原子核の周りを円運動するが、

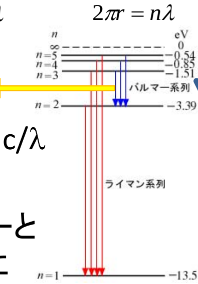
角運動量 $|\mathbf{l}|=|\mathbf{r}\times\mathbf{p}|=\dfrac{h}{2\pi}n,\ n=1,2,3,..$

の値がとびとびにしかとれないと仮定しよう。

(量子化)

$$E_n=-\left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\right)\frac{1}{n^2}\qquad r_n=\left(\frac{h^2\varepsilon_0}{\pi me^2}\right)n^2$$



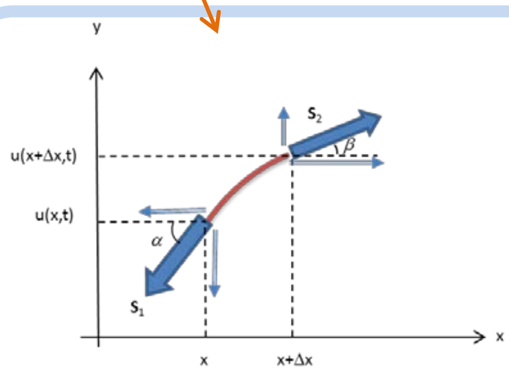


光
$h\nu=hc/\lambda$

結果的に、エネルギーと
軌道半径も**とびとび**に

水素原子にしか
当てはまらない残念理論！

波動の問題に適応



弦が振動している運動の一部

波の運動方程式から

$$\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2u(x,t)}{\partial t^2}=\frac{\partial^2u(x,t)}{\partial x^2}\quad \text{微分方程式}$$

$$u(x,t)=\Theta(t)X(x)=A\cos\omega t\cdot\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$$

$$-\frac{\omega^2}{v^2}X(x)=\frac{\partial^2}{\partial x^2}[X(x)]$$

時間に依存しない
波の式

エネルギー保存則
E＝T＋U
運動エネルギー＋位置エネルギー

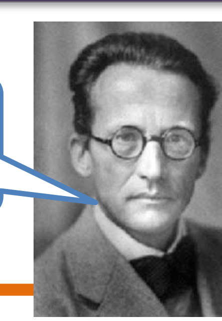
波の式

$$-\frac{\omega^2}{v^2}X(x)=\frac{\partial^2}{\partial x^2}[X(x)]$$

物質波：ドブロイ波
物質にも波長が定義できる
$mv=p= h\nu/c= h/\lambda$

シュレディンガー方程式

Good job guys!



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x)+U(x)\Psi(x)=E\Psi(x)\qquad \textbf{(1次元)}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(x,y,z)+U(x,y,z)\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)\qquad \textbf{(3次元)}$$

波動関数とは何か？
電子の性質すべてを握る謎の関数　Ψ

波動関数の大きさの二乗
➔電子のある位置での**確率密度**　$\rho(x)=\Psi^*(x)\Psi(x)$

確率の和＝1
波動関数の規格化条件　$\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\rho(x)dx=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x)\Psi(x)dx=1$

何をすべきか？

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

すでに分かっている
$\hat{H}$（演算子）の
Ψ と E（定数）を求める。

E➔吸収光、放出光の波長がわかる

シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x)+U(x)\Psi(x)=E\Psi(x) \qquad \text{(1次元)}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(x,y,z)+U(x,y,z)\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z) \qquad \text{(3次元)}$$

波動関数とは何か？
電子の性質すべてを握る謎の関数 Ψ

波動関数の大きさの二乗
➔電子のある位置での**確率密度** $\rho(x)=\Psi^*(x)\Psi(x)$

確率の和＝1
波動関数の規格化条件 $\int_{-\infty}^{\infty}\rho(x)dx=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x)\Psi(x)dx=1$

一価、有限、連続

何をすべきか？

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

すでに分かっている
$\hat{H}$（演算子）の
Ψ と E（定数）を求める。

E➔吸収光、放出光の波長がわかる

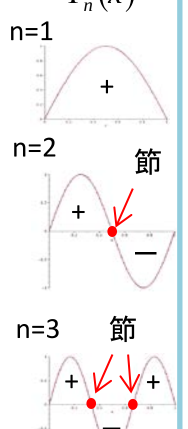
1次元井戸型ポテンシャル問題

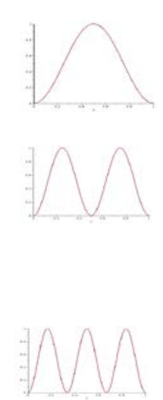
・簡単に解ける唯一の問題
・境界条件から**量子化**される
・π共役系直線分子のモデル

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x)=E\Psi(x) \\ \Psi(x)=0 \quad (x\le 0, x\ge L)\end{cases}$$

$$\Psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad \rho_n(x)=\Psi_n^2(x)=\frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad E_n=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad \text{n=1,2,3,...}$$

波動関数 $\Psi_n(x)$　　電子密度 $\rho_n(x)$





波動関数が負でも電子密度は正

2次元井戸型ポテンシャル問題

1次元井戸型の波動関数の積、エネルギーの和

$$\Psi_n(x)\Psi_{n'}(y)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\sqrt{\frac{2}{L'}}\sin\left(\frac{n'\pi y}{L'}\right)$$

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2+\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n'\pi}{L'}\right)^2$$

3次元も同様

電子スピン(永久磁石のもと)

・不均一磁場中で原子が2つに分かれて飛んでいく
　➔電子は2種類の磁石の性質(上向き、下向き)
・パウリの排他原理
　一つの軌道に異なるスピンで2つまで電子が入る
・フントの規則
　同じエネルギーの軌道が複数ある場合は、
　スピンをそろえて、別の軌道に入りたがる

水素原子のシュレディンガー方程式

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

・そのままでは解けない➔変数分離をするため極座標で解く

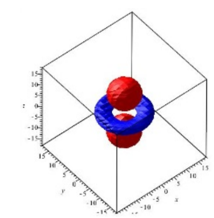
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0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

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

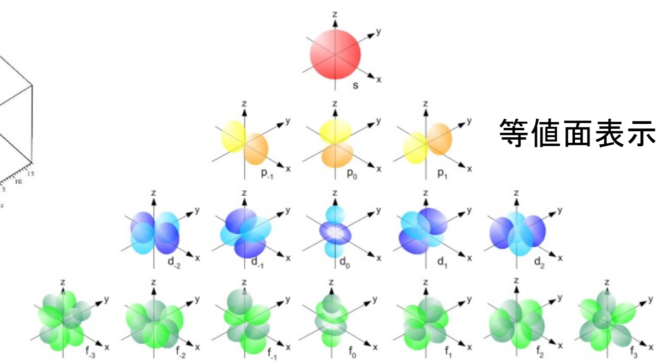
・例えば$3d_0$関数なら

$$R_{3d}=A_{3d}r^2\exp(-r/3a_0)$$

$$Y_{l,m}(\theta,\phi)=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$$



なぜかドーナッツをお腹に巻いている...



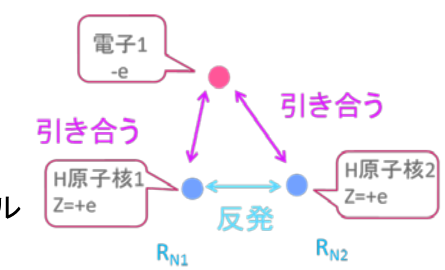
・n.l.mの3種の量子数
　mが2l+1個存在しエネルギーは縮退
　（s,p,d,fの数を与える）
・動径関数、角度の関数（球面調和関数）

s,p,d,f軌道(軌道といっても円運動ではない)

分子のシュレディンガー方程式

・ハミルトニアンは簡単に作れるが
　絶対に解けない(3角関係に解なし)
・近似(妥協)するしかない

H_2^+分子の例



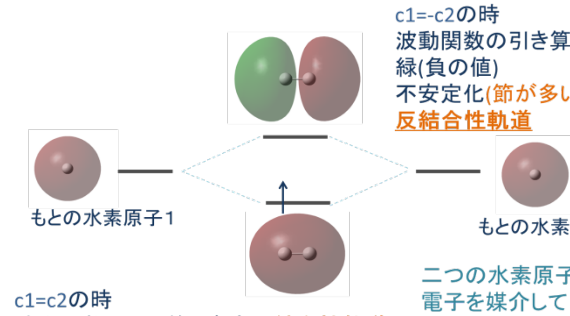
運動エネルギー演算子

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\boxed{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{AB}}}$$

ポテンシャルエネルギー演算子

近似法
・原子核を固定
　（ボルンオッペンハイマー近似）
・変分原理
　（エネルギー最小が真の解）
・**原子軌道**の**線形結合**で
　分子軌道を記述
　$\Psi(\mathbf{r})\approx c_1\Psi_{1s,N1}+c_2\Psi_{1s,N2}$

結局解くのは
行列問題

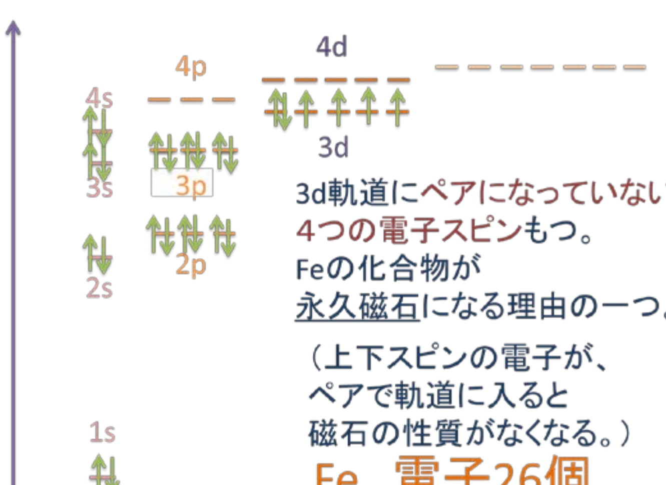


c1=-c2の時
波動関数の引き算
緑(負の値)
不安定化(節が多い)
反結合性軌道

c1=c2の時
波動関数の足し算　安定化結合性軌道

二つの水素原子核が
電子を媒介して
くっつきより安定化する

原子における電子の詰まり方がわかる



3d軌道にペアになっていない
4つの電子スピンもつ。
Feの化合物が
永久磁石になる理由の一つ。
（上下スピンの電子が、
ペアで軌道に入ると
磁石の性質がなくなる。）

Fe　電子26個

周期表の謎がわかる

2･1, 2･3, 2･5, 2･7: 2×奇数

（スピンの数）×（s, p, d, f軌道の数）