化学基礎
第6回オンライン講義

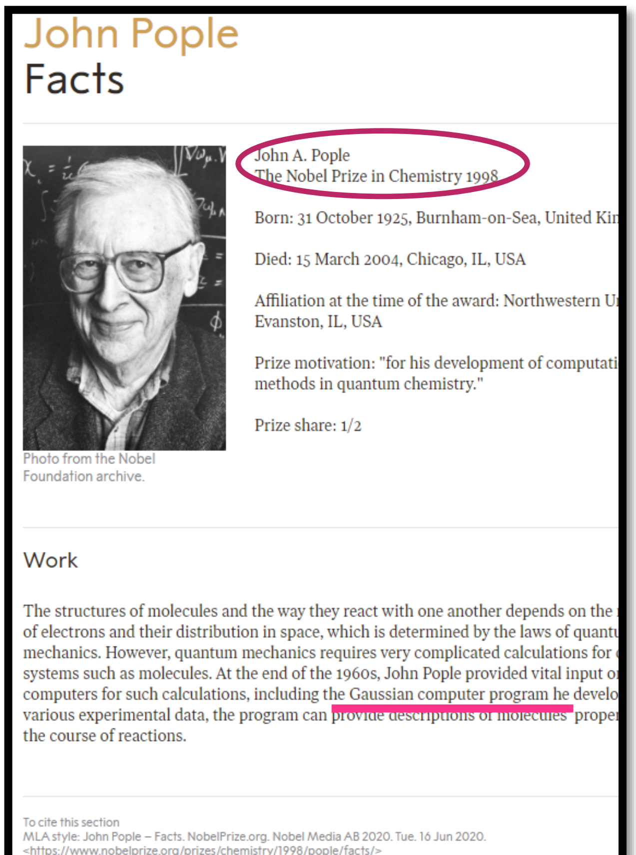
阿部穰里　2020年6月17日

出席チャット欄：

クイズの答え＋自分の名前

でお願いします。

レポートお疲れ様でした。
今日も動画に撮り忘れないように！
小テストの採点は滞ってます（すいません）
小テスト内、感想は必須ではないです。
感想やコメント質問はZoomチャットに
書いてもらえるとありがたいです。



John Pople
Facts

John A. Pople
The Nobel Prize in Chemistry 1998

Born: 31 October 1925, Burnham-on-Sea, United Kin

Died: 15 March 2004, Chicago, IL, USA

Affiliation at the time of the award: Northwestern U
Evanston, IL, USA

Prize motivation: "for his development of computati
methods in quantum chemistry."

Prize share: 1/2

Photo from the Nobel Foundation archive.

Work

The structures of molecules and the way they react with one another depends on the
of electrons and their distribution in space, which is determined by the laws of quantu
mechanics. However, quantum mechanics requires very complicated calculations for
systems such as molecules. At the end of the 1960s, John Pople provided vital input o
computers for such calculations, including the Gaussian computer program he develo
various experimental data, the program can provide descriptions of molecules' prope
the course of reactions.

To cite this section
MLA style: John Pople – Facts. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020. Tue. 16 Jun 2020.
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/pople/facts/>

クイズ：先週冒頭Gaussianという
プログラムの紹介をしました。
でもこの世にはGaussianを買う
お金があってもGaussianが
使えない人がいます。
どんな人でしょうか？

ちなみに、Gaussianの創始者、
J.Pople博士は
これでノーベル賞をとったんだって。

3次元のシュレディンガー方程式
（空間運動）

- 3次元のシュレディンガー方程式

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

- 3つの独立な1次元のシュレディンガー方程式に分離して解きたい　⇒ $\boxed{\qquad\qquad\qquad}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}\right]\Psi\left(x,y,z\right)$$

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

ポテンシャルが<u>和の形でかける時のみ</u>解ける

3次元のシュレディンガー方程式
（変数分離）

- x,y,zごとにハミルトニアンを分けて書き直す

$$\left[\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)+\boxed{}\right\}+\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\boxed{}\right\}+\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\boxed{}\right\}\right]$$

$$\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$ とおく。

xにのみ作用する演算子

yにのみ作用する演算子

zにのみ作用する演算子

$$\left(\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z\right)\Psi(x,y,z)=E\,\Psi(x,y,z)$$

3次元のシュレディンガー方程式
（変数分離）

$$\left(\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z\right)\Psi(x,y,z)=E\,\Psi(x,y,z)$$

1つ1つの固有方程式が解けているとき

$$\begin{cases}\hat{H}_x f(x)=E_x f(x)\\ \hat{H}_y g(y)=E_y g(y)\\ \hat{H}_z h(z)=E_z h(z)\end{cases}$$

固有関数（波動関数）

$$\left(\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z\right)\boxed{}$$

$$=\left(\boxed{}\right)\boxed{}$$

エネルギー固有値　　固有関数（波動関数）

小テスト　第8回 演算子　参照

⑥

$$\hat{H}_x f(x)=a_x f(x)$$

$$\hat{H}_y g(y)=a_y g(y)$$

を満たすとき、$\hat{H}_x+\hat{H}_y$ を

$f(x)g(y)$ に作用させると、

$$\left(\hat{H}_x+\hat{H}_y\right)f(x)g(y)$$

$$=\hat{H}_x f(x)g(y)+\hat{H}_y f(x)g(y)$$

$\hat{H}_x$ は $f(x)$のみに、$\hat{H}_y$ は$g(y)$のみに作用するので、第2項の $\hat{H}_y$ は$f(x)$を通過して$g(y)$に演算するため

$$=a_x f(x)g(y)+f(x)a_y g(y)$$

$$=\left(a_x+a_y\right)f(x)g(y)$$

したがって$f(x)g(y)$は固有値が a_x+a_y の固有関数になっていることが確かめられた。

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子）

水素原子中の電子のシュレディンガー方程式

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

ポテンシャルエネルギーは何？

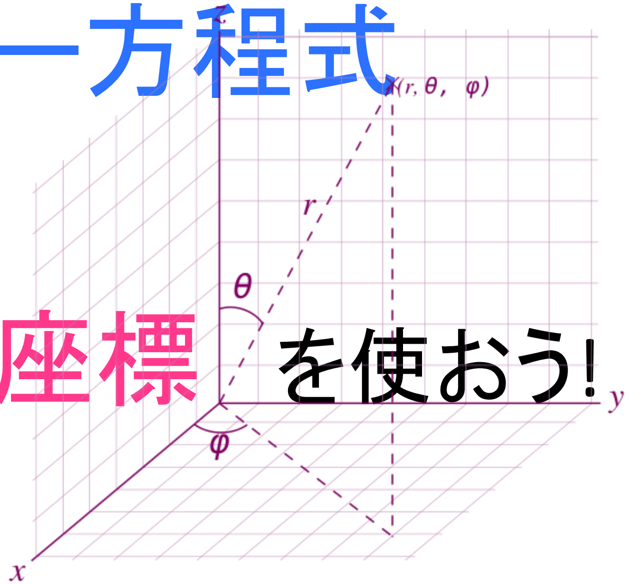
小テスト　ボーアモデルの
位置エネルギー参照

$$U(x,y,z)=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\boxed{}}$$

$$\neq U_x(x)+U_y(y)+U_z(z)$$

変数分離で解けない！

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子）



x,y,zで変数分離できないなら□座標を使おう!

直交座標

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

□座標

同じもの

同じもの

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{1}{r^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\Psi(r,\theta,\phi)$$

$$=E\Psi(r,\theta,\phi)$$

余計に複雑になっている...?

3次元のシュレディンガー方程式

（水素原子の変数分離）

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{1}{r^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\Psi\left(r,\theta,\phi\right)$$

$$=E\Psi\left(r,\theta,\phi\right)$$

両辺にr^2をかける

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の変数分離）

$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$ と書けるとして代入し、

両辺を $R(r)Y(\theta,\phi)$ で割る

$$\frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right\}\left(-\frac{e^2 r}{4\pi\varepsilon_0}-Er^2\right)\right]R(r)}{R(r)}$$

← r だけの関数(=λ)

どちらも同じ定数(λ)
のときのみ等号成立

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

← θ,ϕ だけの関数(=λ)

rについては変数分離できた！(θ,ϕも同様に分離可)

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の解の答え：波動関数）

この問題は数学が難しくて自力で解くのは厳しいです！
この先は得られた答えを見て理解しましょう。

波動関数

$$\Psi\left(r,\theta,\phi\right)=R_{n,l}\left(r\right)Y_{l,m}\left(\theta,\phi\right)=R_{n,l}\left(r\right)\Theta_{l,m}\left(\theta\right)\Phi_{m}\left(\phi\right)$$

関数　　関数

- 3次元井戸型ポテンシャル問題では、n_x, n_y, n_zという自然数で波動関数を分類できた。

- 水素原子では、n, l (エル), mの整数で分類される。
このような整数を、数という。

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の解の答え）

水素原子の量子数(次週のテスト範囲)

n([ ]量子数) = 1, 2, …
高校で習うところの[ ]を表す。

ℓ ([ ]量子数) = 0, …, n−1
軌道角運動量の量子数。
それぞれ[ ]軌道と呼ばれる。

m([ ]量子数) = $-\ell$, $-\ell+1$, …, $\ell-1$, ℓ
[ ]個存在。磁場や電場をかけない限り縮退している。

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の解の答え）

例　n=3のとき

□殻　を表す。

l（方位量子数）= □ まで取りうる

したがって □ 軌道が存在。

m(磁気量子数)

□軌道の時　m = □

□軌道の時　m = □　←3重縮退

□軌道の時　m = □　←5重縮退

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の解の答え）

例　n=3, l =2, m=1のとき　➔　$3d_1$軌道と表す

$$\Psi_{3d_1}(r,\theta,\phi)=R_{3,2}(r)Y_{2,1}(\theta,\phi)=R_{3,2}(r)\Theta_{2,1}(\theta)\Phi_1(\phi)$$

Q.　配布資料から$3d_0$軌道の波動関数を組み立てよう

$$\Psi_{3d_0}=\boxed{\phantom{R_{3,2}(r)}}\;\boxed{\phantom{\Theta_{2,1}(\theta)}}\,\boxed{}$$

$R_{3,2}(r)=R_{3d}(r)$	$\Theta_{2,1}(\theta)$	$\Phi_1(\phi)$

この後は、緊急課題へ！