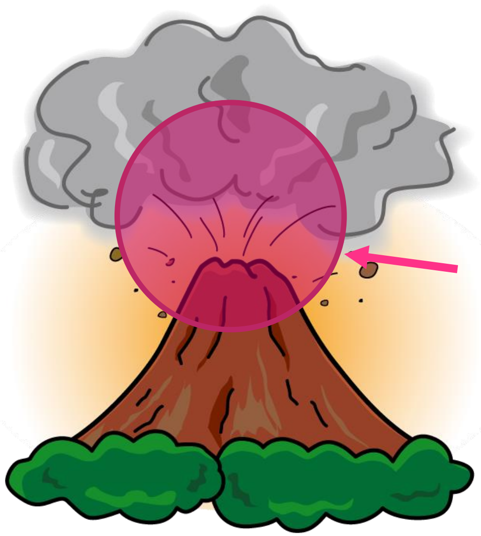
質問より

水素原子の電子波動関数の等値面の図は、つまり、何を図式化して可視化したものか？

等値面図のイメージ

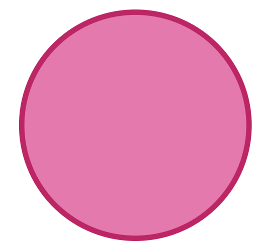
例：火山噴火時の有毒ガス



致死レベルの濃度のところをプロットする（閉局面ができる）

➔その内側にいたら死ぬ

水素原子1sの場合



波動関数の値が0.1の時の場所をプロットする
(その内側に
電子が存在しやすい）

p_1, p_{-1}軌道は、複素数関数なので、そのままではプロットできない。
p_1, p_{-1}軌道を足したり引いたりすることで (線形結合で）、新しい実数関数p_x, p_y軌道を作る。
これを図示している。なぜか？分子の波動関数は、原子の波動関数の足し合わせで表現する
足し合わせの材料として、p_1, p_{-1}軌道の代わりに、p_x, p_y軌道を使うが、縮退した軌道であれば
別の線形結合をとっても構わないため、化学者はp_1, p_{-1}軌道よりp_x, p_y軌道を好んで使う。

質問より

運動量演算子の定義はどこから来るのか？
第4回のオンライン講義資料(New)というところを見てください。

補足　3

なぜ運動量演算子$\hat{p}$の定義

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

にマイナスが付くか？

時間に依存する
シュレディンガー方程式の導出(別のやり方)

進行波は $A\sin(kx-\omega t)$のように書ける

複素数の波はオイラーの定理を使い

$$\Psi(x,t) = A\exp(i(kx-\omega t)) \quad \text{…①と表す}$$

波数kと波長、およびドブロイ波の条件より

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar} \quad \text{…②}$$

周波数と振動数、
および光子のエネルギーの式より

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu = \frac{2\pi E}{h} = \frac{E}{\hbar} \quad \text{…③}$$

②, ③を①に代入して

$$\Psi(x,t) = A\exp\left(i\left(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t\right)\right) \quad \text{…④}$$

④をx, tでそれぞれ偏微分した式から

$$\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t) = i\frac{p}{\hbar}\Psi(x,t)$$

$$\therefore -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t) = p\Psi(x,t) \quad \text{…⑤}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = -i\frac{E}{\hbar}\Psi(x,t)$$

$$\therefore i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = E\Psi(x,t) \quad \text{…⑥}$$

⑤より運動量pを固有値に与える演算子は

$$\hat{p} \equiv -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$ と定義すると自然。

エネルギー保存則より
Eの固有値を与える演算子は

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U \qquad \therefore i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = \hat{H}\Psi(x,t)$$

ポテンシャルや$\hat{H}$が時間に依存しないときは

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

質問より

井戸型ポテンシャルのところで、
小テストに面白い質問を書いていただいたのですが、
回答を今考えているところです。
お待たせしてすいません。

講義が終わる前には、なにがしかの回答をいたします。

水素原子の波動関数（復習）

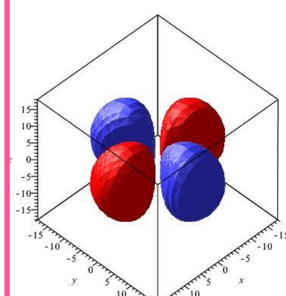
動径関数　　球面調和関数

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

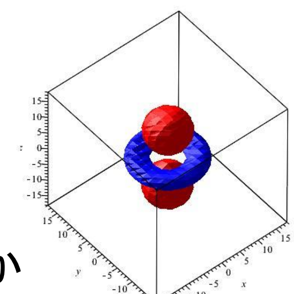
$$\Psi_{3d_1} = A_{3d}\,\frac{r^2}{a_0^2}\exp\left(-r/3a_0\right)\left[\frac{1}{2}\sqrt{15}\left(\sin\theta\cos\theta\right)\right]\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(i\phi\right)\right)$$

動径関数は
核と電子の距離rが
どのぐらいのとき
電子が存在
しやすいかを示唆

球面調和関数(角度の関数)が
波動関数の（面白い）形を決める



か

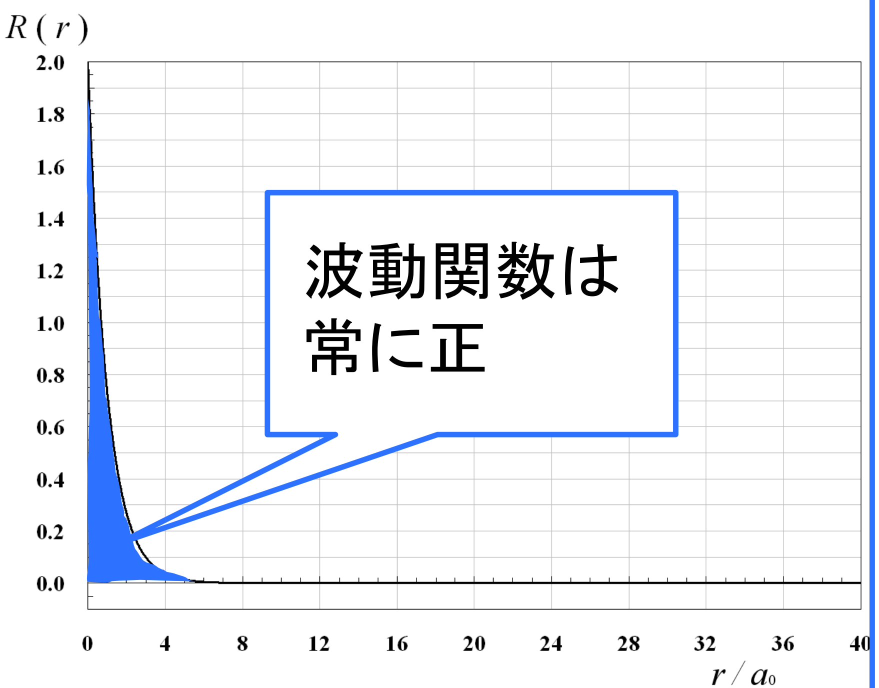


かは $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 次第

水素原子の動径関数

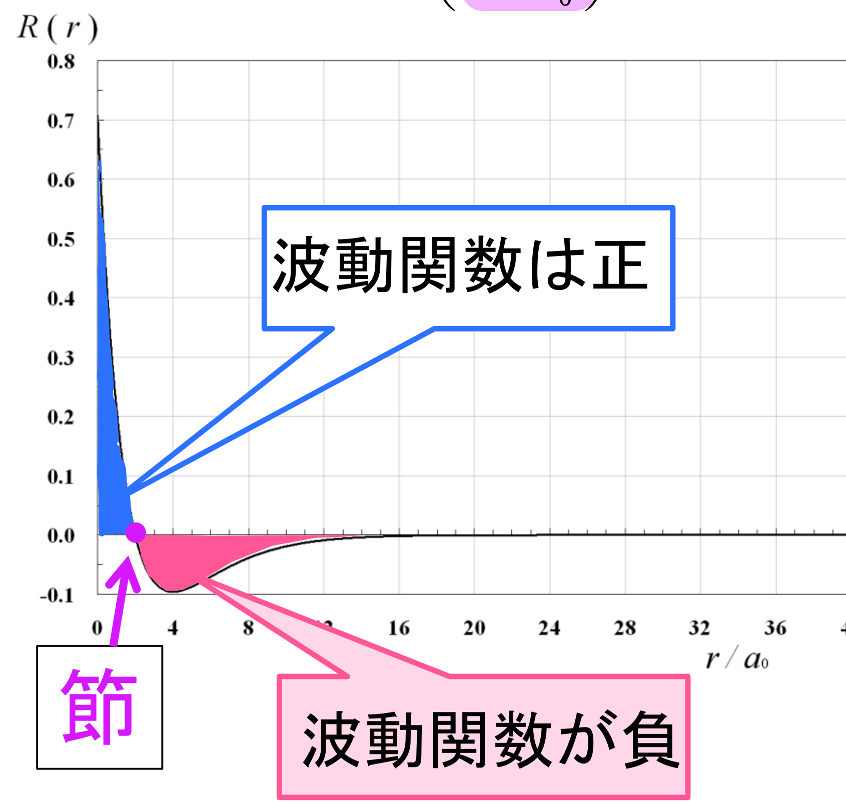
1s関数

$$R_{1s}(r) = R_{1,0}(r) = A_{1s}\exp(-r/a_0)$$



2s関数

$$R_{2s}(r) = R_{2,0}(r) = A_{2s}\left(\boxed{2-\frac{r}{a_0}}\right)\exp(-r/2a_0)$$



主量子数nの数が増えると、節が増える。➔$\boxed{\text{不安定}}$

水素原子の動径分布関数 $P(r)$

電子が
半径rの球面上で
見つかる確率密度

$$P(r) = 4\pi r^2 \left[R(r) \right]^2$$

半径rの球の表面積

動径関数の2乗

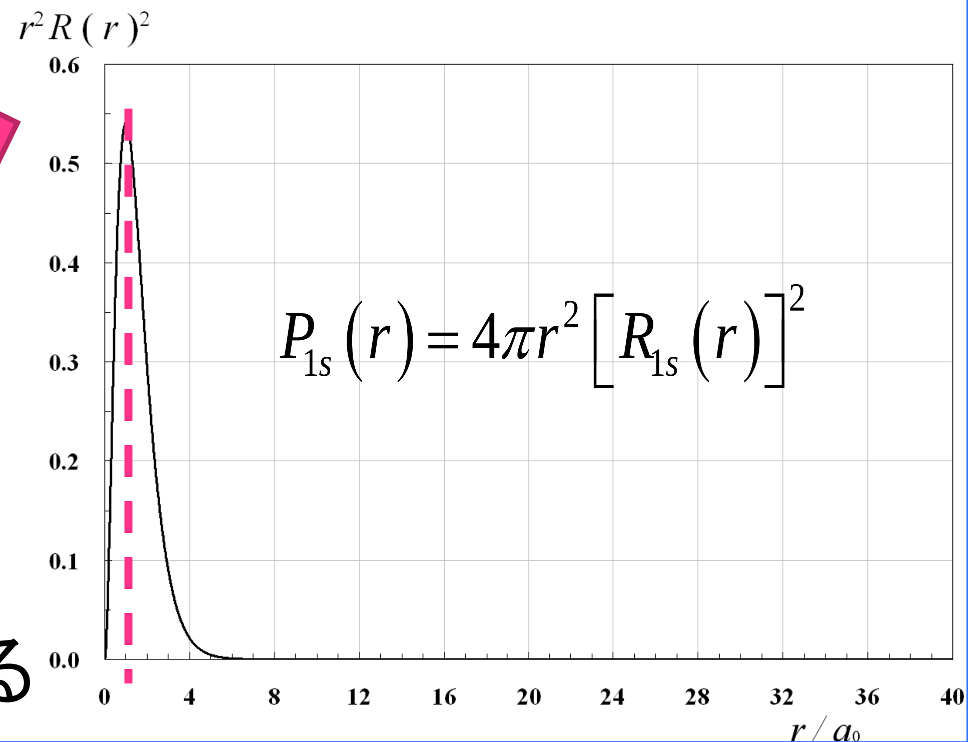
1s関数の動径分布関数

$r = \boxed{a_0}$で極大値

(a_0 は約0.5Å。ボーアモデルの
n=1の時の半径に等しい)

電子の居心地の良い距離

➔ 原子の大きさがわかる



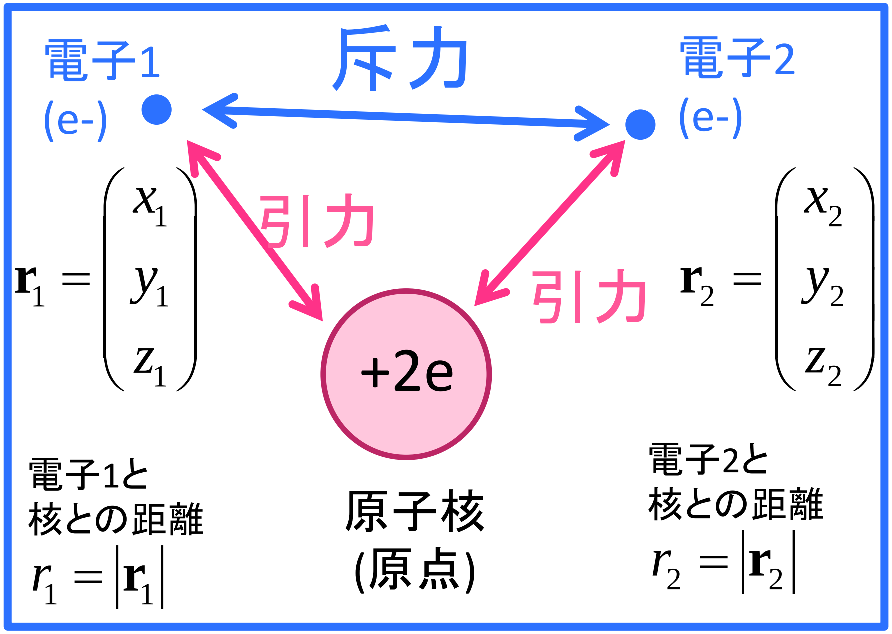
まとめ（動径関数&動径分布関数）

- 動径関数：距離の関数（例 $R_{1s}(r) = A_{1s}\exp(-r/a_0)$ ）

- 動径分布関数：$P(r)$
（動径関数の2乗×球の表面積）
電子が存在しやすい核からの距離を示す

- 1s軌道ならボーア理論の半径 a_0 と一致
- 原子や分子のだいたいの大きさを与える

He原子のシュレディンガー方程式を立てる



1. 電子の数だけ
$\boxed{\text{運動エネルギー演算子}}$を
足す

2. 存在する力の数だけ
$\boxed{\text{ポテンシャルエネルギー項}}$
を足す

シュレディンガー方程式は $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$$\hat{H} = \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 \underset{\text{引力}}{-} \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \underset{\text{引力}}{-} \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \underset{\text{斥力}}{+} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}$$

多電子原子の波動関数

3体問題：3粒子以上の相互作用問題は解なし

しかしGaussianのようなもので近似解は計算可能

原子の場合：n,l,mという量子数の分類はそのまま

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

動径関数は

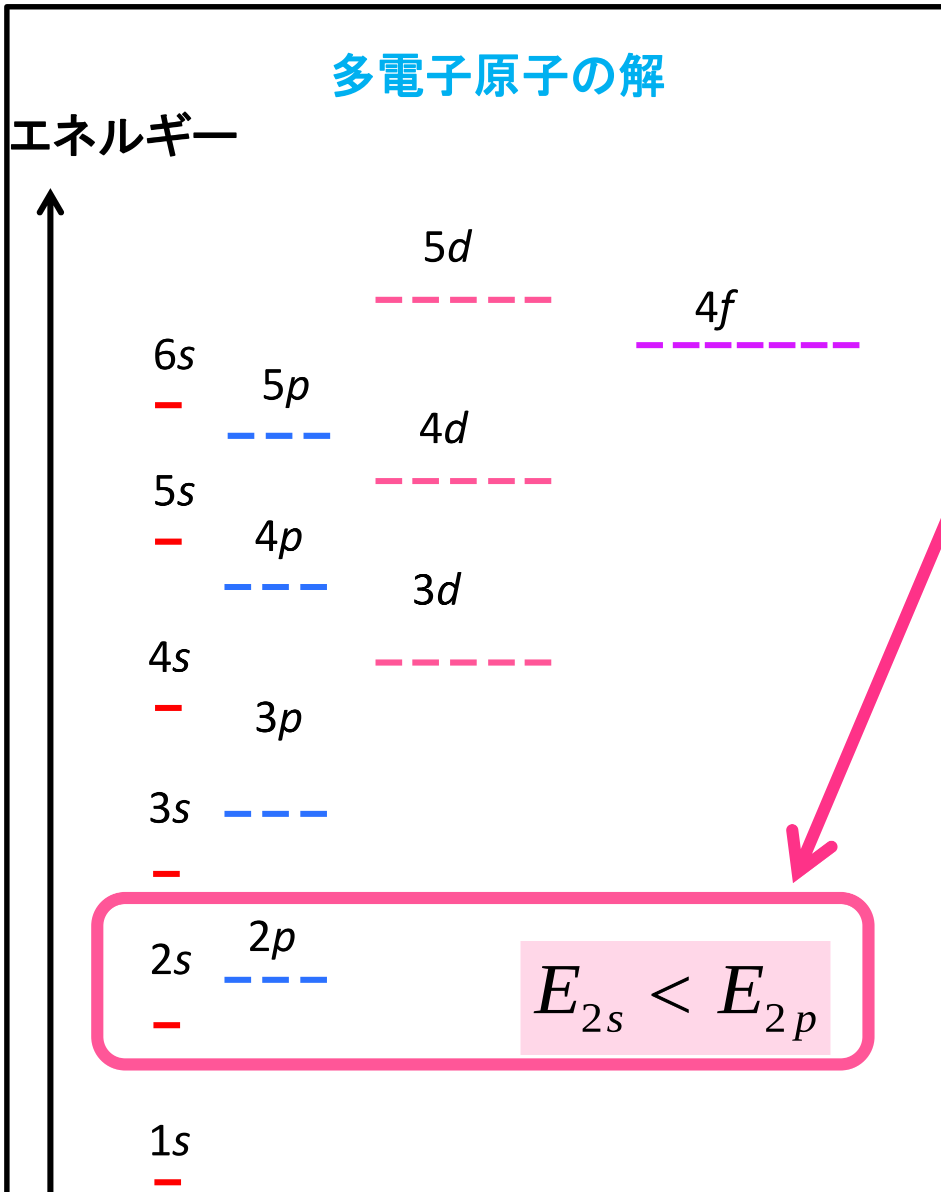
原子によって異なる

球面調和関数は

水素原子解と全く同じ

（s,p,dの名前も数もそのまま）

多電子原子のエネルギー準位



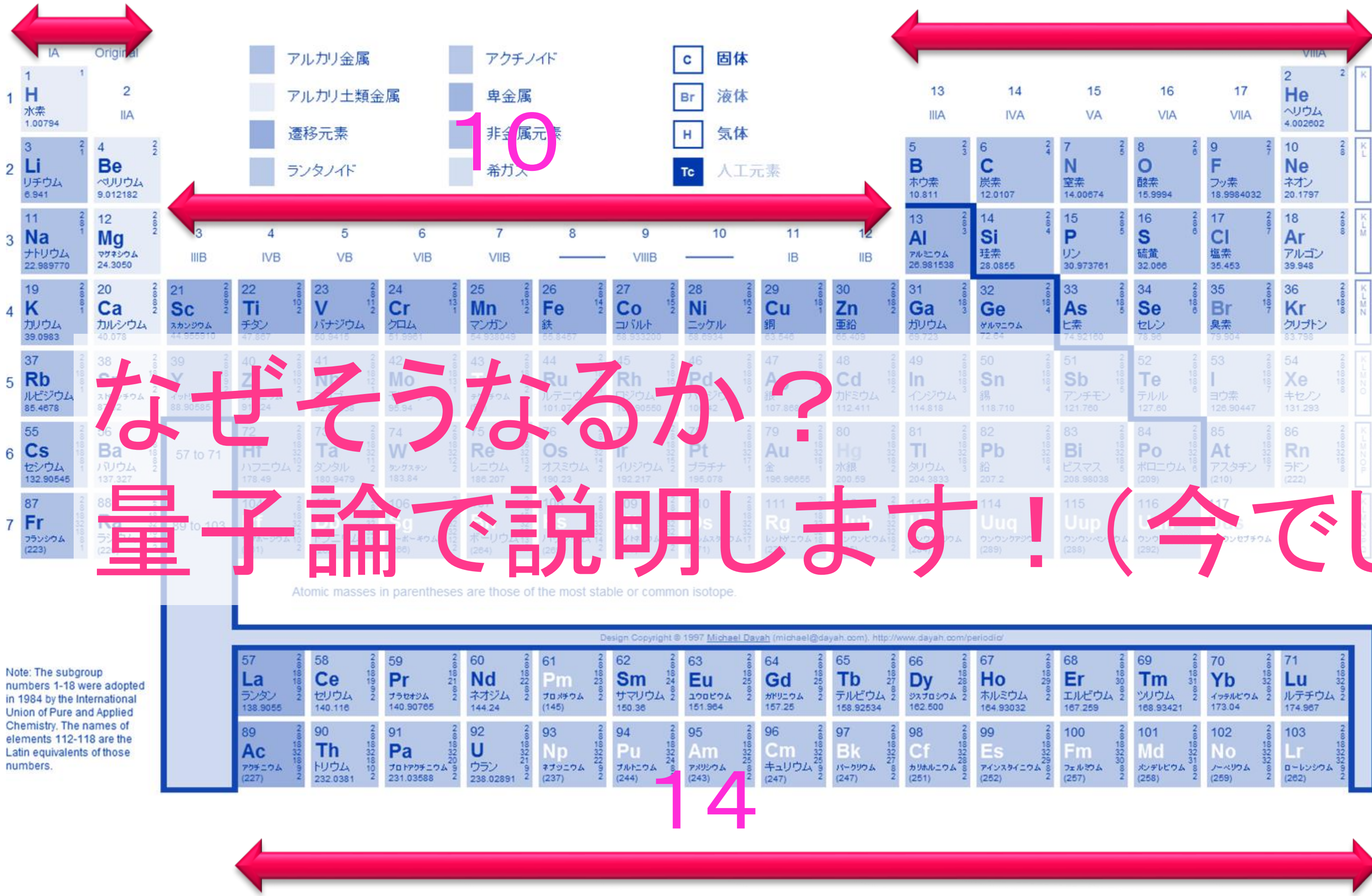
水素原子とは異なる
<u>一般の原子の持つ</u>性質

同じ主量子数nでも
lの値(s,p,d,..)によって
エネルギーが異なる
($\boxed{s < p < d < f}$の順に安定)

➔4sが3dより安定化
（安定化の度合いは
原子によって異なる）

第1回のスライドより

周期表の数字の規則



2･1, 2･3, 2･5, 2･7：2×奇数

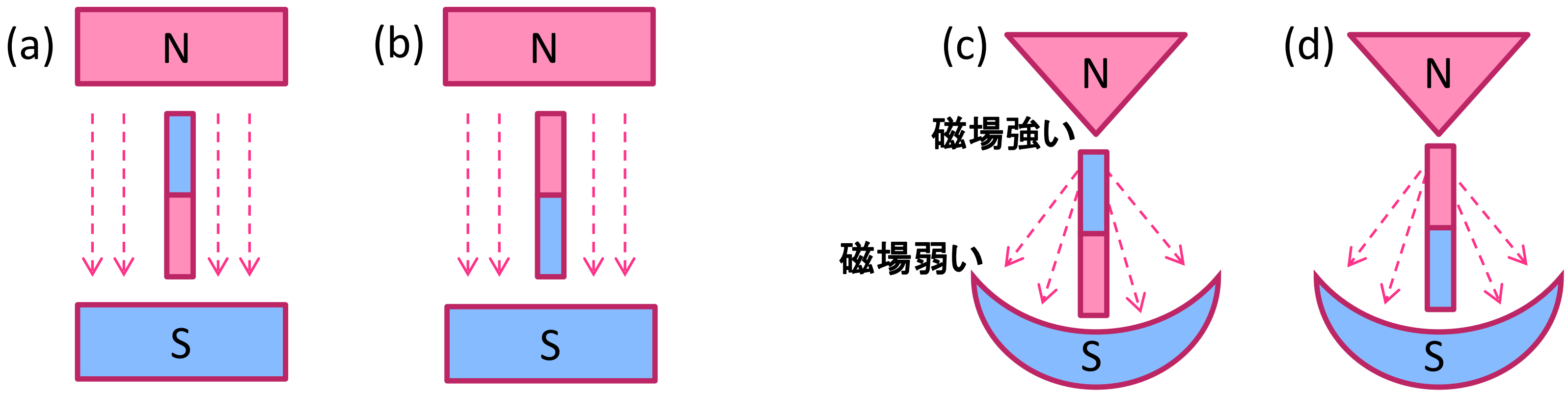
周期表のすばらしさ

- 周期表は、量子力学ができるよりも前に、原子の質量の順に並べて作られた。
- 性質が類似するものが、縦に並ぶように適当に改行してある。

（量子力学とは異なる経験に基づく表）

- ２×奇数というブロックが見られる。
- 奇数というのは、s、p、d、f軌道の数に対応
- では2は？
- 一つの軌道に、2電子ずつ詰まっていることを示唆している。（スピンという概念の予言）

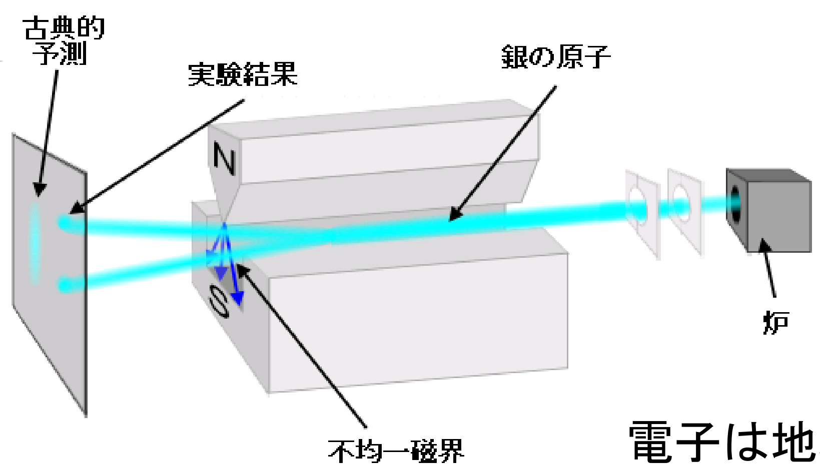
電子は磁石だ



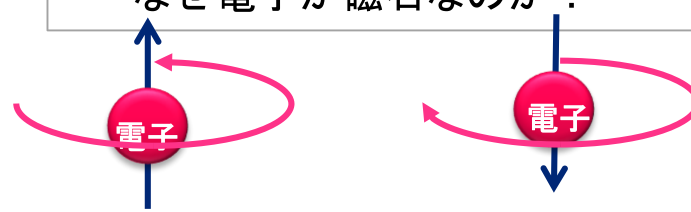
均一磁場　　　　　　　　　　　　不均一磁場

Q. 小さい磁石はどう動く？ (a) 安定につりあう (b)不安定につりあう (c)上に行く (d)下に行く

シュテルン-ゲルラッハの実験

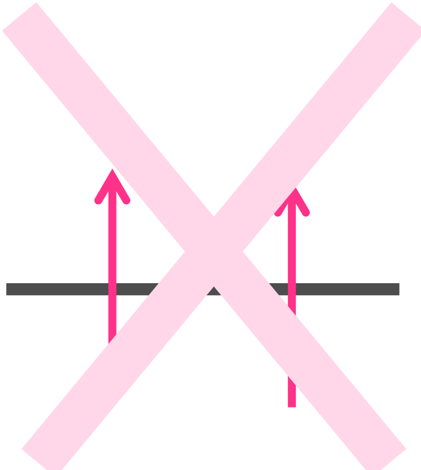


銀原子：磁石の性質を持っている
➔ つきつめると一つの**電子**が
小さな磁石になっていないとおかしい
なぜ電子が磁石なのか？

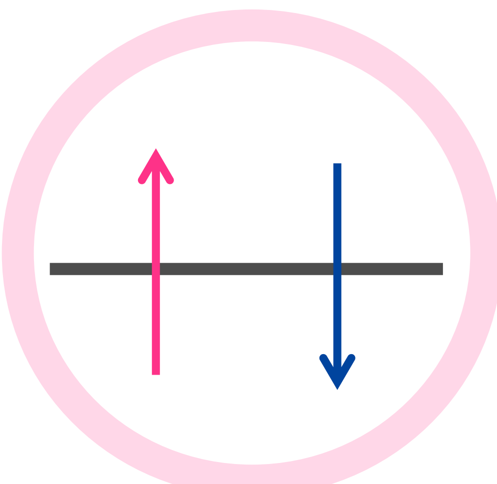


電子は地球みたいに自転していて磁場を発生させている！？
(ほんとは自転などはしていないが)
このニつの電子の性質を区別して**上スピン・下スピン**と呼ぶ。

パウリの排他原理

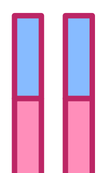


一つの空間軌道(波動関数)には
同じ向きのスピンをもつ電子は
一緒に入れない。

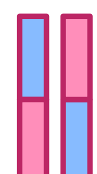


異なるスピン状態の時のみ、
電子が2つまで入ることができる。

同じ向きに
磁石を並べる
不安定

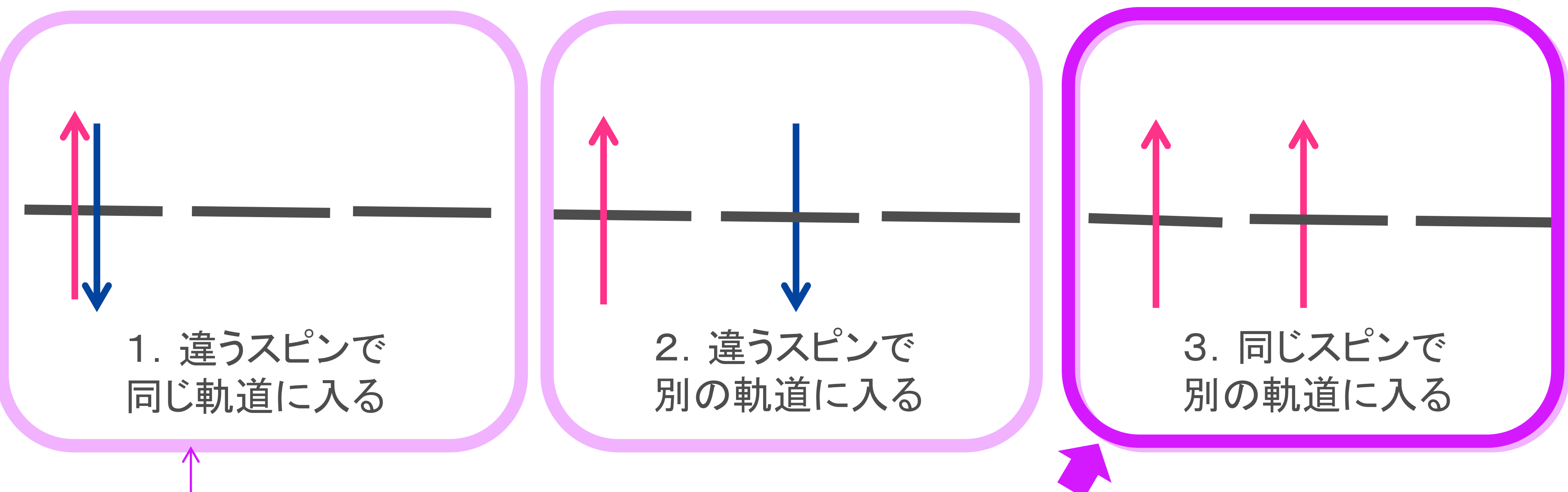


逆向きに
磁石を並べる
安定



フントの規則

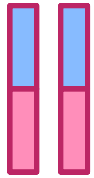
同じエネルギーをもつ空間軌道（波動関数）が
複数ある場合はどうするか？（例：p軌道に2電子詰める）



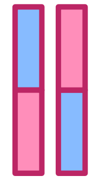
実はこっちの方が（一般に）安定

電子が同じ軌道にいると、
クーロン反発が起こる。一緒にいなくてよければ一緒にいたくない。

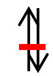
同じ向きに
磁石を並べる
不安定



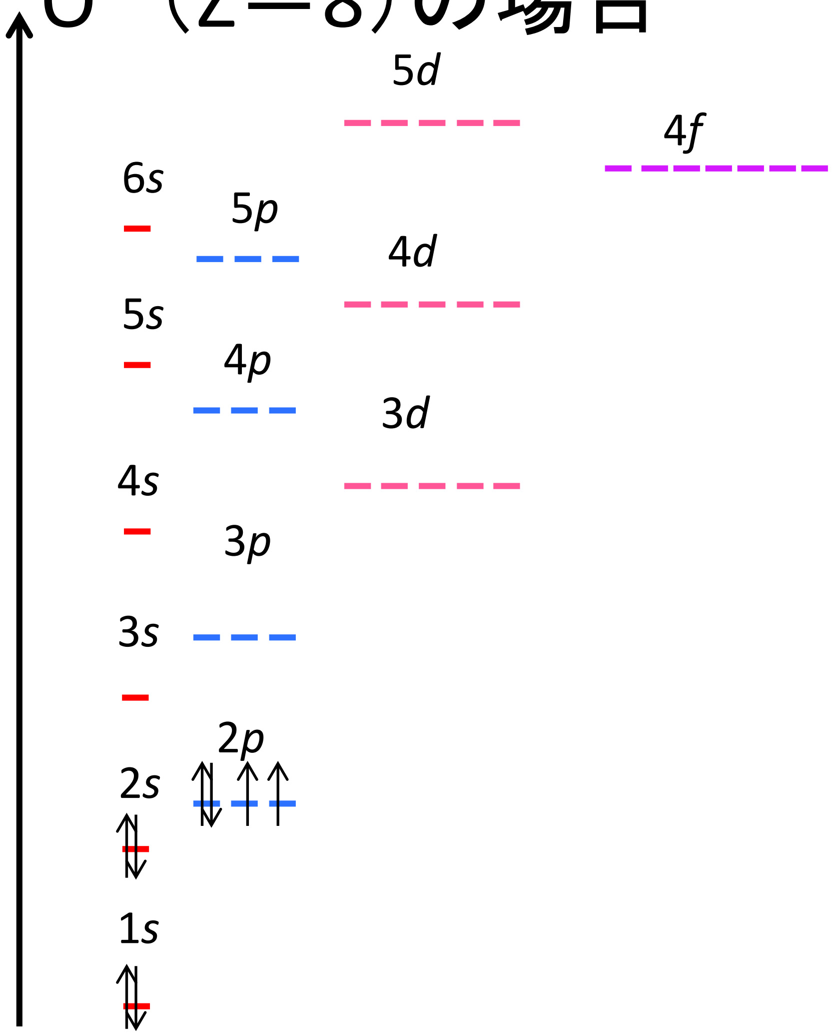
逆向きに
磁石を並べる
安定



電子もスピンを逆向きにすると、
同じ軌道の準位に入る



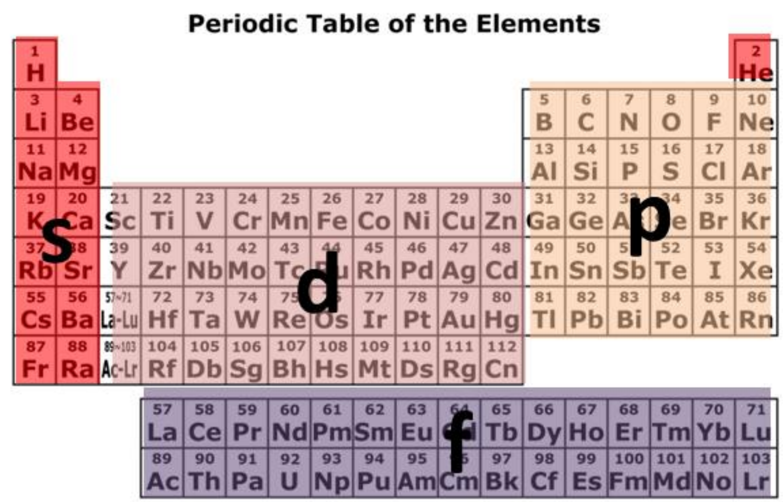
O （Z＝8）の場合



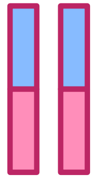
ポイント

・電子はエネルギーの低い軌道から
 2個ずつスピンを逆にして入る。
・縮退する軌道に関しては、
 フントの規則を
 満たすように詰まっていく。

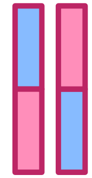
周期表



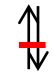
同じ向きに
磁石を並べる
不安定



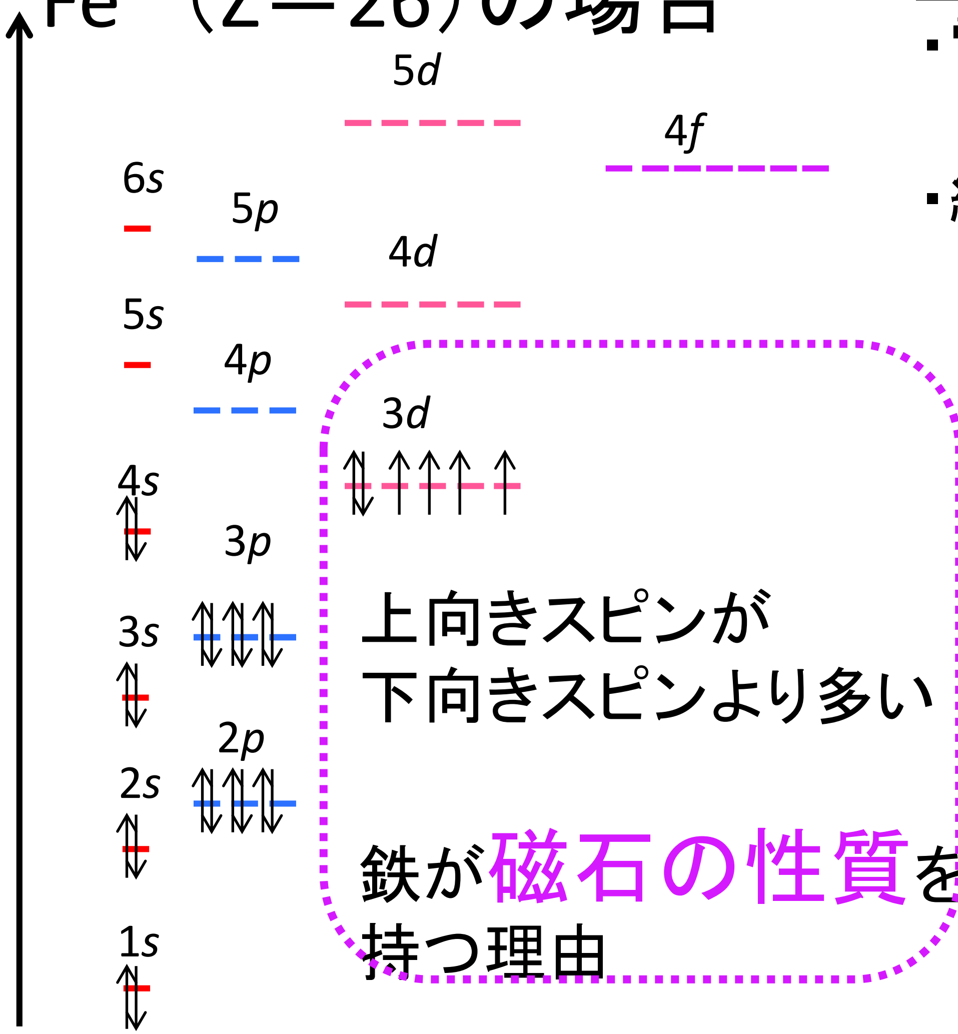
逆向きに
磁石を並べる
安定



電子もスピンを逆向きにすると、
同じ軌道の準位に入る



Fe （Z＝26）の場合



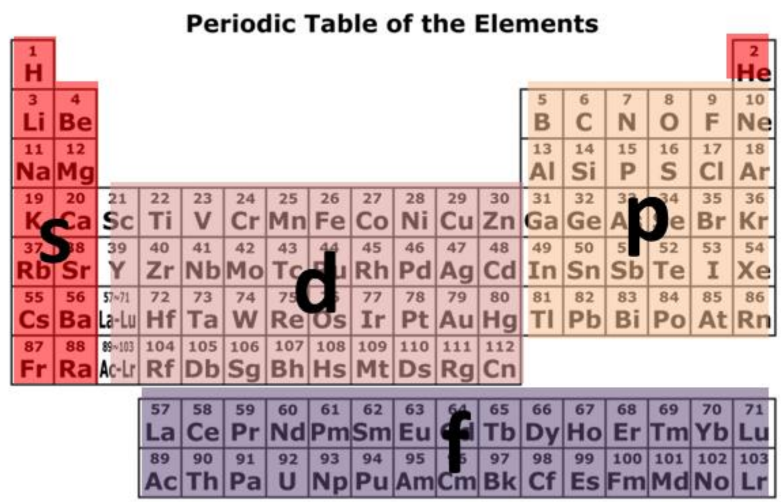
上向きスピンが
下向きスピンより多い

鉄が磁石の性質を
持つ理由

ポイント

・電子はエネルギーの低い軌道から
2個ずつスピンを逆にして入る。
・縮退する軌道に関しては、
フントの規則を
満たすように詰まっていく。

周期表



まとめ

・多電子原子のシュレディンガー方程式の(近似)解
・パウリの排他原理
・フントの規則

を用いて最外殻電子で分類すると
周期表の並びを再現できる

➔ シュレディンガー方程式は
水素原子だけでなく
一般の原子の性質を予言する力がある