第 11 回化学基礎補足資料(6 月 24 日)

水素原子のシュレディンガー方程式

阿部穣里

原子核は電子より 2000 倍重たいので固定して考える。原子核を原点として、電子のシュレディンガー方程式のハミルトニアンは

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

と表される。この場合、井戸型の時と異なり、x, y, z に関して演算子が和の形で書けず、変数分離を行って 1 次元ずつ解くことができない。そこで発想を変えて、極座標 $r,\ \theta,\ \phi$ を用いる。ラプラシアン（二次微分の x,y,z の和の演算子のところ）が余計複雑になった気もするが、とにかくこの方針で進めると変数分離が行えて固有関数を求めることができる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{1}{r^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

得られる波動関数は r のみの関数 $R(r)$，θ のみの関数 $\Theta(\theta)$，ϕ のみの関数 $\Phi(\phi)$ の積となる。また波動関数は、3 次元井戸型ポテンシャル問題がから類推されるように、3 つの整数(n, l, m)で分類される。しかし井戸型の時とは異なり、3 つの整数は独立に変化せず規則性を持つ必要がある。(数学的に解いていくとそういう要請が生じてくる)

n(主量子数)　= 1, 2, …　　高校で習うところの K 殻、L 殻、M 殻を表す。

l(方位量子数) = 0, …, n-1　　軌道角運動量の量子数。それぞれ *s, p, d, f* と軌道と呼ばれる。

m(磁気量子数) = - l, - l+1, …, l - 1, l　　2l+1 個存在。磁場や電場をかけない限り縮退する。

また $R(r)$ は n と l に依存する関数、$\Theta(\theta)$ は l と m に依存する関数、$\Phi(\phi)$ は m にのみ依存する関数となっている。

距離の関数 $R_{n,l}(r)$ は**動径関数**とよばれ、

角度の関数をかけてまとめたもの $Y_{l,m}(\theta,\phi)\equiv\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$ は**球面調和関数**とよばれる。

n, l に関して、例えば n=3, l=2 の場合を 3*d* 軌道のように表現する。m の値はさらに下付き文字で書くこともある。（例：n=3, l=2, m=0 の場合 $3d_0$）

軌道と言っているが、確率密度に対応する波動関数が空間に漂っている感じであり、ボーアモデルのように電子が特定の周回軌道を走っているわけではない。

動径関数(距離の関数)

規格化定数は A として省略

$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}\frac{\hbar^2}{m}$　はボーア半径という定数　(ボーアモデルで n=1 の時の半径 r)

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

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

$$R_{2p} = A_{2p}\frac{r}{a_0}\exp(-r/2a_0)$$

$$R_{3s} = A_{3s}\left(27-\frac{18r}{a_0}+\frac{2r^2}{a_0^2}\right)\exp(-r/3a_0)$$

$$R_{3p} = A_{3p}\left(6-\frac{r}{a_0}\right)\frac{r}{a_0}\exp(-r/3a_0)$$

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

$$R_{4s} = A_{4s}\left(192-\frac{144r}{a_0}+\frac{24r^2}{a_0^2}-\frac{r^3}{a_0^3}\right)\exp(-r/4a_0)$$

$$R_{4p} = A_{4p}\left(80-\frac{20r}{a_0}+\frac{r^2}{a_0^2}\right)\frac{r}{a_0}\exp(-r/4a_0)$$

$$R_{4d} = A_{4d}\left(12-\frac{r}{a_0}\right)\frac{r^2}{a_0^2}\exp(-r/4a_0)$$

$$R_{4f} = A_{4f}\frac{r^3}{a_0^3}\exp(-r/4a_0)$$

角度の関数表　$Y_{l,m}(\theta,\phi)\equiv\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$

（実数関数

l	m	$\Phi(\phi)$	$\Theta(\theta)$	$\Theta(\theta)\Phi(\phi)$（極座標）	$\Theta(\theta)\Phi(\phi)$（直交座標）	記号
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	s
1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{z}{r}$	p_z
1	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(i\phi)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{x}{r}$	p_x
1	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(-i\phi)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{y}{r}$	p_y
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}(3\cos^2\theta-1)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\frac{2z^2-x^2-y^2}{r^2}$	$\mathrm{d}_{3z^2-r^2}$
2	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(i\phi)$	$\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{zx}{r^2}$	d_{zx}
2	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(-i\phi)$	$\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{yz}{r^2}$	d_{yz}
2	+2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(2i\phi)$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2}$	$\mathrm{d}_{x^2-y^2}$
2	-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(-2i\phi)$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\sin 2\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{xy}{r^2}$	d_{xy}
3	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{2}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}\frac{z(2z^2-3x^2-3y^2)}{r^3}$	$\mathrm{f}_{z(5z^2-3r^2)}$
3	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(i\phi)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{2}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{2\pi}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\cos\phi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{2\pi}}\frac{x(5z^2-r^2)}{r^3}$	$\mathrm{f}_{x(5z^2-r^2)}$
3	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(-i\phi)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{2}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{2\pi}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\sin\phi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{2\pi}}\frac{y(5z^2-r^2)}{r^3}$	$\mathrm{f}_{y(5z^2-r^2)}$
3	+2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(2i\phi)$	$\frac{\sqrt{105}}{4}\cos\theta\sin^2\theta$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\cos\theta\sin^2\theta\cos 2\phi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\frac{z(x^2-y^2)}{r^3}$	$\mathrm{f}_{z(x^2-y^2)}$
3	-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(-2i\phi)$	$\frac{\sqrt{105}}{4}\cos\theta\sin^2\theta$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\cos\theta\sin^2\theta\sin 2\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\frac{xyz}{r^3}$	f_{xyz}
3	+3	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(3i\phi)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{2}}\sin^3\theta$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\sin^3\theta\cos 3\phi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\frac{x(x^2-3y^2)}{r^3}$	$\mathrm{f}_{x(x^2-3y^2)}$
3	-3	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(-3i\phi)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{2}}\sin^3\theta$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\sin^3\theta\sin 3\phi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\frac{y(3x^2-y^2)}{r^3}$	$\mathrm{f}_{y(3x^2-y^2)}$

波動関数の図示

3 次元の井戸型で説明したように、等値面として波動関数を表すのが一般的。
ただし、m＝0 以外の原子軌道では、得られた波動関数は複素数になっている。
例えば p_1 と p_{-1} では

$$p_1 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\exp(i\phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta(\sin\phi + i\cos\phi)$$

$$p_{-1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\exp(-i\phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta(\sin\phi - i\cos\phi)$$

この場合、図示するときは、

$$p_x = -\frac{i}{2}(p_1 - p_{-1}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\phi$$

$$p_y = \frac{1}{2}(p_1 + p_{-1}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\phi$$

という関数を用いる。極座標は直交座標にも変換できるので、(昔の小テスト：極座標を参照）　x,y,z で上の関数を表現すると、

$p_x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{x}{r}$, $p_y = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{y}{r}$　となる。

Maple でのプロットの方法

例　$d_{x^2-y^2} = -\frac{i}{2}(d_2 - d_{-2}) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2}$　これに動径関数 $R_{3d} = A_{3d}\frac{r^2}{a_0^2}\exp(-r/3a_0)$

もかける。そして定数項は無視し、a_0 を1としたスケールで図示してみる。

$$with(plots) : implicitplot3d\left(\left[(x^2-y^2)\exp\left(-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{3}\right) = -1,\ (x^2-y^2)\exp\left(-\frac{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{3}\right) = 1\right], x = -18..18, y = -18..18, z = -18..18, numpoints = 6000, color = [blue, red], style = surface\right)$$