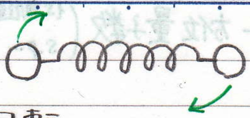
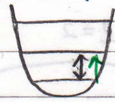
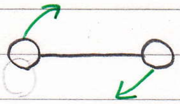
Date . . No.

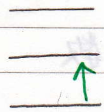
11/27(金)




IRスペクトルをとれば分かる

回転



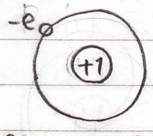


回転も
角運動量によって
量子化される

$E = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1)$ （J:角運動量）

マイクロ波の分光で回転の様子が分かる

12/11(金)



$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{mv^2}{2}$

Bohrモデル

不確定性原理

↓

シュレディンガー方程式 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\phi(r) = E\,\phi(r)$

波動性+粒子性 $\mathcal{H}\phi(r) = E\,\phi(r)$

箱の中の粒子　分子振動　水素原子

$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]}_{x.y.z}\ \underbrace{\phi} = E\phi$

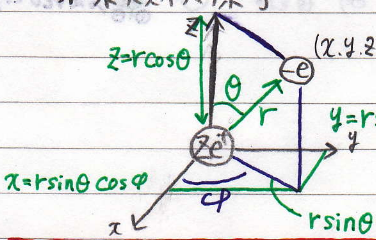
cf)化学者のための数学十講
（化学同人）

↓ 極座標 r.θ.φ変換

↓ $R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$ 変数分離

$R(r)$: Laguerreの陪多項式
$\Theta(\theta)$: Lagendreの 〃
$\Phi(\varphi)$:

水素類似原子



極座標

$\boxed{r^2 = x^2+y^2+z^2,\ \tan^2\theta = \frac{x^2+y^2}{z^2},\ \tan\varphi = \frac{y}{x}}$

x.y.zで
偏微分

↓実際計算してみよう（H.W.）

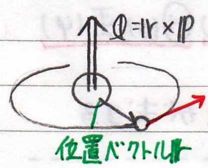
$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\ell}{\hbar^2 r^2}$

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

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

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

ℓ:軌道角運動量

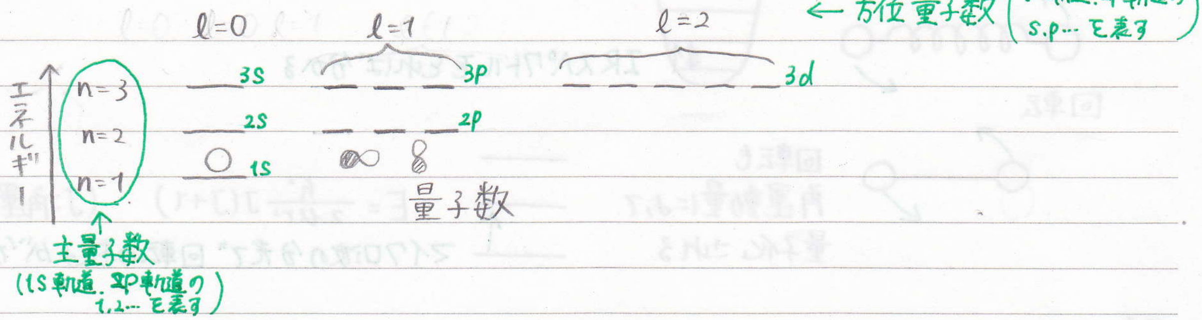


$\ell_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$

$\downarrow$ y → z, z → x, x → y

$\ell^2 = \ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$

12/11 (金)



水素類似原子

Δに r.θ.φ 変換したものを代入してやると.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\ell^2}{2mr^2}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\phi = E\phi$$

$$\downarrow \ \phi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$\underbrace{\frac{r^2}{R}\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2r}{R}\frac{\partial R}{\partial r}+\frac{2m}{\hbar^2}r^2\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)}_{①} = \underbrace{\frac{\ell^2\Theta\Phi}{\hbar^2\Theta\Phi}}_{②} = \alpha$$

① = α → Laguerre の陪多項式

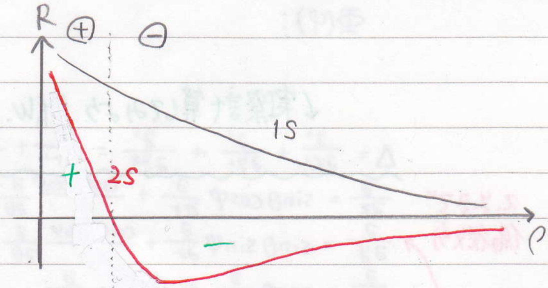
② = α →

軌道　どっちも球形

Rの関数　1s　$R = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\rho)$

2s　$R = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(2-\rho)\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$

$\left(\rho = \frac{Zr}{a_0},\ a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}\right)$



複素共役

$\int \phi_{1s}^{*}\phi_{2s}\, d\tau = 0$　直交

ex)　1sと2p　1s　2p　→足すと0 … 直交

12/18(金)

水素類似原子

e^-　$+Ze$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\phi = E\phi$$　極座標 $x.y.z \to r.\theta.\varphi$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\ell^2}{2mr^2}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\phi = E\phi$$　変数分離

rだけの関数　左辺　$\frac{r^2}{R}\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2r}{R}\frac{\partial R}{\partial r}+\frac{2m}{\hbar^2}r^2\left[E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]=\alpha$　　$\phi(r.\theta.\varphi) = R(r)\underbrace{\Theta(\theta)\Phi(\varphi)}_{Y(\theta.\varphi)}$

θ.φだけの関数　右辺　$\alpha = \frac{\ell^2\Theta\Phi}{\hbar^2\Theta\Phi}$

→ $E = -\frac{Z^2me^4}{2\hbar^2n^2}$ とおいて、Laguerre の陪多項式を解く ⇒ R(r) が求まる

12/18(金)

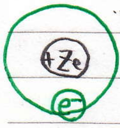
$$\underbrace{\hat{l}^2}_{\mathcal{H}} \Theta \Phi = \underbrace{\hbar^2 \alpha}_{固有値} \Theta \Phi \qquad \mathcal{H}\phi = E\phi$$

$$\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Theta\Phi = \hbar^2\alpha\,\Theta\Phi \quad (\hat{l}:\text{軌道角運動量})$$

左辺 $\frac{\hbar^2\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\hbar^2\alpha\sin^2\theta = m^2\hbar^2$ θだけの関数

右辺 $-\frac{\hbar^2}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = m^2\hbar^2$ φだけの関数

→ $\hbar^2\alpha = l(l+1)\hbar^2$とし、Legendreの陪多項式を解く ⇒ $\Theta(\theta)$が求まる。



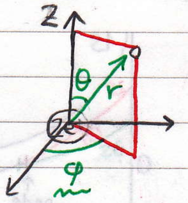
$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = -m^2\Phi$$

$\Phi = C\exp(\alpha\varphi)$とおく

$$\frac{\partial^2 C\exp(\alpha\varphi)}{\partial\varphi^2} = -m^2 C\exp(\alpha\varphi)$$

$$C\alpha^2\exp(\alpha\varphi) = -m^2 C\exp(\alpha\varphi)$$

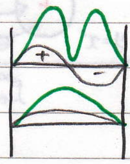
$$\Phi = C\exp(\underbrace{im}_{\alpha}\varphi)$$



規格化 ↗確率

$$\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}|\phi|^2\, r^2 dr\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

$$= \underbrace{\int_0^\infty|R(r)|^2 r^2 dr}_{1}\ \underbrace{\int_0^\pi|\Theta(\theta)|^2\sin\theta\, d\theta}_{1}\ \underbrace{\int_0^{2\pi}|\Phi|^2 d\varphi}_{1} = 1$$



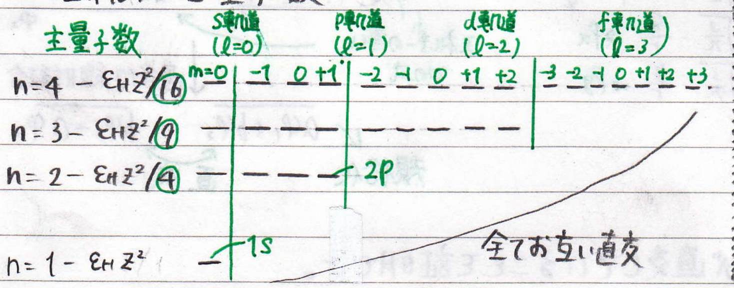
$$\int_0^{2\pi}|\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = \int_0^{2\pi} C\exp(-im\varphi)\, C\exp(-im\varphi))\, d\varphi = 1$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}},\quad \Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(im\varphi)$$

水素原子のエネルギー

エネルギー $\varepsilon_n = -\frac{\boxed{me^4}\,Z^2}{\boxed{2\hbar^2}\,n} = -\frac{\varepsilon_H Z^2}{n^2}$

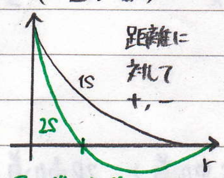
エネルギーと量子数



l:方位量子数 m:磁気量子数

軌道の形と量子数

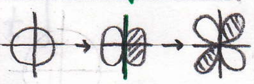
1s↔2s (主量子数)



主量子数が増えるごとに +, − 反転回数が増える

ノード(node) 節面

1s → 2s → 3d

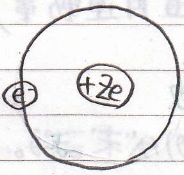


x, y, zに対して +, −

cf) 4f

1/8(金)

水素原子
様, 類似



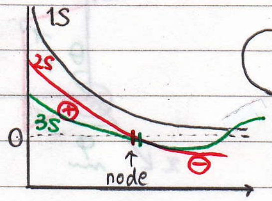
$\mathcal{H}\varphi = E\varphi$ → R(r) Θ(θ) Φ(φ)

x.y.zをr.θ.φで表記

変数分離により求めた

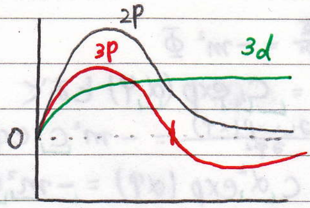
R(r) 具体的な関数

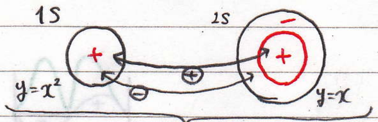
図1



直交

$\int \phi_{1s}^* \phi_{2s} d\tau = 0$





$\int_{-\infty}^{\infty} x^3 dx = 0$

$\Theta(\theta)\Phi(\varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$l=0 \quad m=0$ S orbital $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

$l=1 \quad m=0$ P orbital $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\theta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{z}{r} \Rightarrow P_z$

$m=\pm 1$ $P_x . P_y . P_z$ $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin\theta \exp(\pm i\varphi)$ ②?

$\Phi(\varphi) \propto \exp(im\varphi)$

$(e^{im\varphi} + e^{-im\varphi})/\sqrt{2} = \sqrt{2}\cos m\varphi$

$(e^{im\varphi} - e^{-im\varphi})/(i\sqrt{2}) = \sqrt{2}\sin m\varphi$

$$\begin{cases} \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin\theta\cos\varphi = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{x}{r} \Rightarrow P_x \\ \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin\theta\sin\varphi = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{y}{r} \Rightarrow P_y \end{cases}$$

$l=1 \quad m=+1$ φ_1 $\quad$ $l=1, \ m=-1$ φ_2

エネルギーの等しい2つの式

↓適当な線形結合

$a\varphi_1 + b\varphi_2$ $\quad$ $b\varphi_1 - a\varphi_2$

規格化 $\quad$ 直交

宿題 1S軌道と2P軌道が直交していることを証明せよ。

Hint

$\phi_{1s} \ \phi_{2p}$ → r.θ.φの関数

$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \phi_{1s}^* \phi_{2pz} \ r^2 dr \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$

1/8 (金)

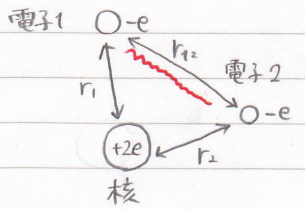
水素様原子　Schrödinger方程式解けた

電子がたくさんある
近似法

多電子原子　　　　分子

水素様原子の波動関数で
おおよそ説明できる → 例: ヘリウム

例: He原子



$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\overset{\text{運動}}{\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1} - \overset{\text{核-電子}}{\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}}_{\text{電子1}} \underbrace{- \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}_{\text{電子2}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}}_{\text{電子1-2}}$$

$$= \hat{\mathcal{H}}_1(1) + \hat{\mathcal{H}}_2(2) + \hat{\mathcal{H}}'$$

・$\mathcal{H}\varphi = E\varphi$ ← 後でこの表し方はやる

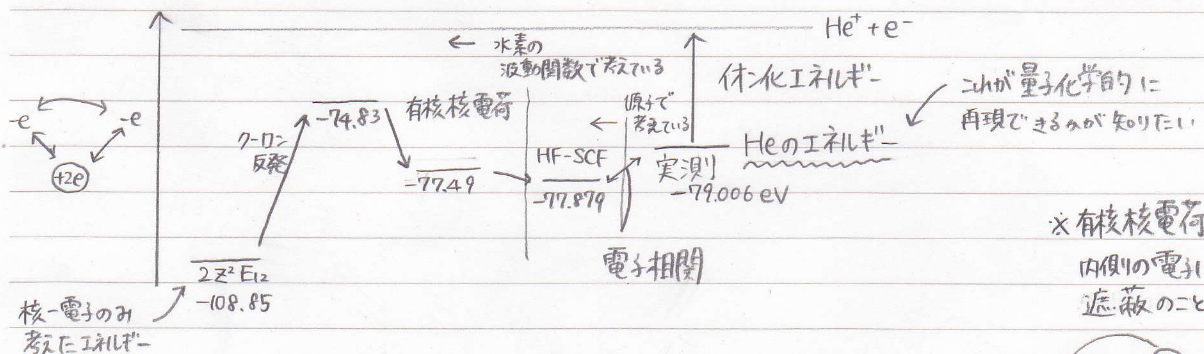
$\varphi^*\mathcal{H}\varphi = \varphi^* E\varphi$

$\int\varphi^*\mathcal{H}\varphi\, d\tau = E\underbrace{\int\varphi^*\varphi\, d\tau}$

↳ 規格化されている ⇒ 1

$E = \int\varphi^*\mathcal{H}\varphi\, d\tau = \langle\varphi|\mathcal{H}|\varphi\rangle$ と表記

面倒なので…　ブラ　ケット



※有核核電荷
内側の電子による遮蔽のこと