構造化学　No.3　解答

理学部化学科　岡林潤
（スペクトル化学研究センター）
平成 27 年 1 月 30 日

【17】

1. 電子密度は　$|\psi|^2$で表される.$|\psi|^2 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2r}{a_0}}$
   この関数は　$r = 0$ で最大となるので　$\boldsymbol{r = 0}$

2. 動径分布関数

$$\begin{aligned} P(r) &= \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\psi|^2 r^2 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\psi \\ &= 4\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 \end{aligned}$$

$$\frac{\mathrm{d}P(r)}{\mathrm{d}r} = 4\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2r}{a_0}}\left(2r - \frac{2r^2}{a_0}\right) \quad = 0 \text{ より} \quad \boldsymbol{r = a_0}$$

3. 期待値を求める

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int \psi_{1s}^*(r,\theta,\phi) r \psi_{1s}(r,\theta,\phi)\mathrm{d}\tau \\ &= \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\psi|^2 r^3 \sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\ &= 4\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^3 \mathrm{d}r \\ &= 4\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(\frac{a_0}{2}\right)^4 3! = \boldsymbol{\frac{3}{2}a_0} \end{aligned}$$

4. $$\boldsymbol{\left(-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + U(r)\right)\psi_{1s}(r) = E\psi_{1s}(r)}$$

5. Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi_{1s} = E\psi_{1s}$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

$\psi_{1s} = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{r}{a_0}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ と分かっているので、

$$\mathcal{H}\psi_{1s} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi_{1s}}{\partial r}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi_{1s}$$

$$
\begin{aligned}
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\left(\frac{-1}{a_0}\right)\psi_{1s}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi_{1s}\\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\left(2r\left(\frac{-1}{a_0}\right)\psi_{1s}+r^2\left(\frac{-1}{a_0}\right)^2\psi_{1s}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi_{1s}\\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{2}{r}\frac{-1}{a_0}\psi_{1s}-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{-1}{a_0}\right)^2\psi_{1s}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi_{1s}
\end{aligned}
$$

ボーア半径　$a_0=\dfrac{h^2\varepsilon_0}{\pi m e^2}$　を第一項に代入すると第三項とキャンセルし、

$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{\pi m e^2}{h^2\varepsilon_0}\right)^2\psi_{1s}=-\dfrac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2h^2}\psi_{1s}=-\dfrac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2}\psi_{1s}=E_H\psi_{1s}$

よって、1s の固有エネルギーは $\boldsymbol{E=E_H=-\dfrac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^2}}$

【18】

x の平均 $\langle x\rangle=\sum_i x_iP(x_i)$

$(x_i-\langle x\rangle)^2=x_i^2-2x_i\langle x\rangle+\langle x\rangle^2$　　$\langle x\rangle$ は i によらない

$\sum_i P(x_i)(x_i-\langle x\rangle)^2=\sum_i P(x_i)\left(x_i^2-2x_i\langle x\rangle+\langle x\rangle^2\right)=\langle x^2\rangle-2\langle x\rangle^2+\langle x\rangle^2=\langle x^2\rangle-\langle x\rangle^2$

よって　$\Delta x=\sqrt{\sum_i P(x_i)(x_i-\langle x\rangle)^2}=\sqrt{\langle x^2\rangle-\langle x\rangle^2}$

【19】

$l=0$ の時、

$\sum_{m=0}^{0}Y_0^{m*}(\theta,\phi)Y_0^m(\theta,\phi)=Y_0^{0*}(\theta,\phi)Y_0^0(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\times\sqrt{\frac{1}{4\pi}}=\boldsymbol{\frac{1}{4\pi}}$

$l=1$ の時、

$\sum_{m=-1}^{1}Y_1^{m*}(\theta,\phi)Y_1^m(\theta,\phi)=Y_1^{-1*}(\theta,\phi)Y_1^{-1}(\theta,\phi)+Y_1^{0*}(\theta,\phi)Y_1^0(\theta,\phi)+Y_1^{1*}(\theta,\phi)Y_1^1(\theta,\phi)$

$=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\phi}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\phi}+\left(\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\right)^2+\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\phi}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\phi}=\boldsymbol{\frac{3}{4\pi}}$

$l=2$ の時、

$\sum_{m=-2}^{2}Y_2^{m*}(\theta,\phi)Y_2^m(\theta,\phi)$

$=Y_2^{-2*}(\theta,\phi)Y_2^{-2}(\theta,\phi)+Y_2^{1*}(\theta,\phi)Y_2^1(\theta,\phi)+Y_2^{0*}(\theta,\phi)Y_2^0(\theta,\phi)+Y_2^{1*}(\theta,\phi)Y_2^1(\theta,\phi)+Y_2^{2*}(\theta,\phi)Y_2^2(\theta,\phi)$

$=\frac{15}{16\pi}\sin^4\theta+\frac{15}{4\pi}\sin^2\theta\cos^2\theta+\frac{5}{16\pi}(9\cos^4\theta-6\cos^2\theta+1)=$

$=\frac{15}{16\pi}(\sin^2\theta+\cos^2\theta)(\sin^2\theta+3\cos^2\theta)+\frac{15}{16\pi}(-6\cos^2\theta+1)$

$=\frac{15}{16\pi}(\sin^2\theta+\cos^2\theta)+\frac{5}{16\pi}=\boldsymbol{\frac{5}{4\pi}}$

一般に、$\sum_{m=-l}^{l}Y_l^{m*}Y_l^m=\dfrac{2l+1}{4\pi}$が成り立つ (ウンゼルトの定理)

この結果の物理的な意味は**「完全に詰まった副殻の電荷分布は球対称 (θ,ϕ によらない) である」**ということ

【20】

$R_{nl}(r)$ に対する方程式

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\varepsilon\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0 \tag{1}$$

に $R_{nl}(r)=r^l e^{-\alpha r}$ を代入すると

$$\begin{aligned}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R_{nl}}{\mathrm{d}r}\right) &= \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2(lr^{l-1}-\alpha r^l)e^{-\alpha r}\right)\\ &= \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(lr^{l+1}-\alpha r^{l+2}\right)e^{-\alpha r}\\ &= \frac{1}{r^2}\left(l(l+1)r^l-\alpha(l+2)r^{l+1}-\alpha l r^{l+1}+\alpha^2 r^{l+2}\right)e^{-\alpha r}\\ &= \left(\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2\alpha(l+1)}{r}+\alpha^2\right)R_{nl}(r)\end{aligned}$$

(1) と比較すると

$$\varepsilon=-\frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2 \tag{2}$$

$2\alpha(l+1)=\dfrac{2mZe}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}$

$l+1=n$ より　$\boldsymbol{\alpha=\dfrac{mZe^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\dfrac{1}{n}}$

(2) に代入して $\boldsymbol{\varepsilon_n=-\dfrac{Z^2me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2}\dfrac{1}{n^2}}$ これより、$E_n=-13.6\dfrac{1}{n^2}[eV]$ が導かれる

【21】

$1s, 2p, 3d$ 軌道では　$n=l+1$ となっている.

$$R_{nl}(r)\propto r^l e^{-\alpha r},\quad \alpha=\frac{me^4}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\frac{1}{n}(\text{[20] より})$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2|R_{nl}(r)|^2 &= C\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^{2l+2}e^{-2\alpha r}\right)\\ &= C\left((2l+2)-2\alpha r\right)r^{2l+1}e^{-2\alpha r}\end{aligned}$$

極大点は　$((2l+2)-2\alpha r)=0$ つまり

$r_{\max}=\dfrac{l+1}{\alpha}=\dfrac{n}{\alpha}=\dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}n^2$ Bohr 半径と一致する

【22】

1.　$1s$ では r に関する 0 次式　$\to$ 定数

$$\varphi_{1s}(r)=Ce^{-\frac{r}{a_0}}$$

規格化すると、

$$\begin{aligned}1 &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}C^2e^{-\frac{2r}{a_0}}r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi\\ &= 4\pi C^2\int_0^{\infty}e^{-\frac{2r}{a_0}}r^2\mathrm{d}r\\ &= 4\pi C^2\times\frac{a_0^3}{4}\to C=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\end{aligned}$$

よって、$\boldsymbol{\varphi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-\frac{r}{a_0}}}$

2. $\varphi_{2s}(r) = (Ar - B)e^{-\frac{r}{2a_0}}$ とおく、
直交性より、

$$
\begin{aligned}
0 &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\varphi_{2s}^*(r)\varphi_{2s}(r)\mathrm{dd}\theta\mathrm{d}\phi \\
&= 4\pi\int_0^{\infty}C(Ar-B)e^{-\frac{3r}{2a_0}}r^2\mathrm{d}r \\
&= 4\pi C\left(A\frac{6}{\left(\frac{3}{2}\sqrt{a_0}\right)^4} - B\frac{2}{\left(\frac{3}{2}\sqrt{a_0}\right)^3}\right)
\end{aligned}
$$

よって、 $B = 2a_0A$ となる $\rightarrow \varphi_{2s}(r) = A(r - 2a_0)e^{-\frac{r}{2a_0}}$
さらに規格化条件より、
$1 = 4\pi\int_0^{\infty}A^2(r-2a_0)^2e^{-\frac{r}{a_0}}r^2\mathrm{d}r$ から $\boldsymbol{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\frac{1}{\sqrt{8a_0^5}}(r-2a_0)e^{-\frac{r}{2a_0}}}$

【23】

1. 直交座標系では $\mathcal{L} = \mathbf{r}\times\mathbf{p} = \hat{r}\times(-i\hbar\nabla)$ より、

$$\hat{\mathcal{L}}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{\mathcal{L}}_y = -i\hbar\left(-x\frac{\partial}{\partial z} + z\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$\hat{\mathcal{L}}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

2.

$$
\begin{aligned}
\hat{\mathcal{L}}_z\phi(r) &= -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\phi(r) \\
&= -i\hbar x\frac{\partial\phi(r)}{\partial y} + i\hbar y\frac{\partial\phi(r)}{\partial x} \\
&= -i\hbar x\frac{\partial\phi(r)}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + i\hbar y\frac{\partial\phi(r)}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} \qquad (3)
\end{aligned}
$$

ここで、$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}(x^2+y^2+z^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(x^2+y^2+z^2)^{-\frac{1}{2}}2x = \frac{x}{r},$ 同様にして、$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r}$ より、

(3) $\rightarrow \hat{\mathcal{L}}_z\phi(r) = 0 = 0$ 　　$\phi(r) \rightarrow$ 固有関数$\phi(r)$ 固有値 0

3. 同様にして$\hat{\mathcal{L}}_x\phi(r), \hat{\mathcal{L}}_y\phi(r) = 0$ より、$\hat{\mathcal{L}}\phi(r) = (\hat{\mathcal{L}}_x^2 + \hat{\mathcal{L}}_y^2 + \hat{\mathcal{L}}_z^2)\phi(r) = 0$

4.

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{L}}_z[x\phi(r)] &= -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)[x\phi(r)] \\
&= -i\hbar y\phi(r) - i\hbar x\left(x\frac{\partial\phi(r)}{\partial y} - y\frac{\partial\phi(r)}{\partial x}\right) \\
&= i\hbar y\phi(r) - i\hbar x\hat{\mathcal{L}}_z\phi(r) \\
&= i\hbar y\phi(r) = i\hbar\psi_{p_y}
\end{aligned}$$

5.

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{L}}_x[x\phi(r)] &= -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)[x\phi(r)] \\
&= -i\hbar xy\frac{\partial\phi(r)}{\partial z} + i\hbar zx\frac{\partial\phi(r)}{\partial y} \\
&= -i\hbar x\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\phi(r) \\
&= -i\hbar x\hat{\mathcal{L}}_z\phi(r) \\
&= 0 \times x\phi(r)
\end{aligned}$$

ψ_{p_x}は$\hat{\mathcal{L}}_x$の固有関数であり、固有値は**0**

6. 4. より $\hat{\mathcal{L}}_z[x\phi(r)] = i\hbar\psi_{p_y}$で　同様に、$\hat{\mathcal{L}}_z[y\phi(r)] = -i\hbar x\phi(r) = -i\hbar\psi_{p_x}$
これらを用いて、$\hat{\mathcal{L}}_z(x \pm iy)\phi(r) = \pm\hbar(x \pm iy)\phi(r)$ となるよって、$(x \pm iy)\phi(r)$ は固有値 $\pm\boldsymbol{\hbar}$ をもった$\hat{\mathcal{L}}_z$ の固有関数である.