生命環境化学特別演習
（物理化学）

2025.6.16 (第5回)
電子と軌道・水素原子モデル(1)

有谷 博文

おさらいです

$$\int |\psi(x)|^2 dx = 1$$

波動関数の規格化（粒子の存在確率を示す）

$$\int \psi_m(x) \cdot \psi_n(x) dx = 0$$

異なる演算子の波動関数の積は直交

三次元の井戸型ポテンシャル

【一次元の井戸型】

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U(x)$$

【三次元の井戸型】

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + U(x)$$

固有関数（波動関数）

$$\psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\frac{n_x \pi x}{a} \sin\frac{n_y \pi y}{b} \sin\frac{n_z \pi z}{c}$$

固有値（エネルギー固有値）

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x{}^2}{a^2} + \frac{n_y{}^2}{b^2} + \frac{n_z{}^2}{c^2}\right)$$

固有関数（波動関数）

$$\psi(x,y,z)=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c}$$

の規格化

$$\int_0^a\int_0^b\int_0^c|\psi(x,y,z)|^2 dxdydz=\frac{8}{abc}\cdot\int_0^a\sin^2\frac{n_x\pi x}{a}dx\cdot\int_0^b\sin^2\frac{n_y\pi y}{b}dy\cdot\int_0^c\sin^2\frac{n_z\pi z}{c}dz$$

$$=\frac{8}{abc}\cdot\frac{a}{2}\frac{b}{2}\frac{c}{2}=1$$

$\int\sin^2 ax\,dx=\frac{x}{2}-\frac{\sin 2ax}{4a}+C$ を用いて、sin項が $\sin 2n\pi=0$ の形となるため

よって、波動関数は規格化される。

エネルギー準位の「縮重」

三次元の井戸型ポテンシャルについて

固有値（エネルギー固有値）

$$E=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^{\,2}}{a^2}+\frac{n_y^{\,2}}{b^2}+\frac{n_z^{\,2}}{c^2}\right)$$

がどのようになるか、$a=b=c$（立方体の井戸型）の場合で考えます。

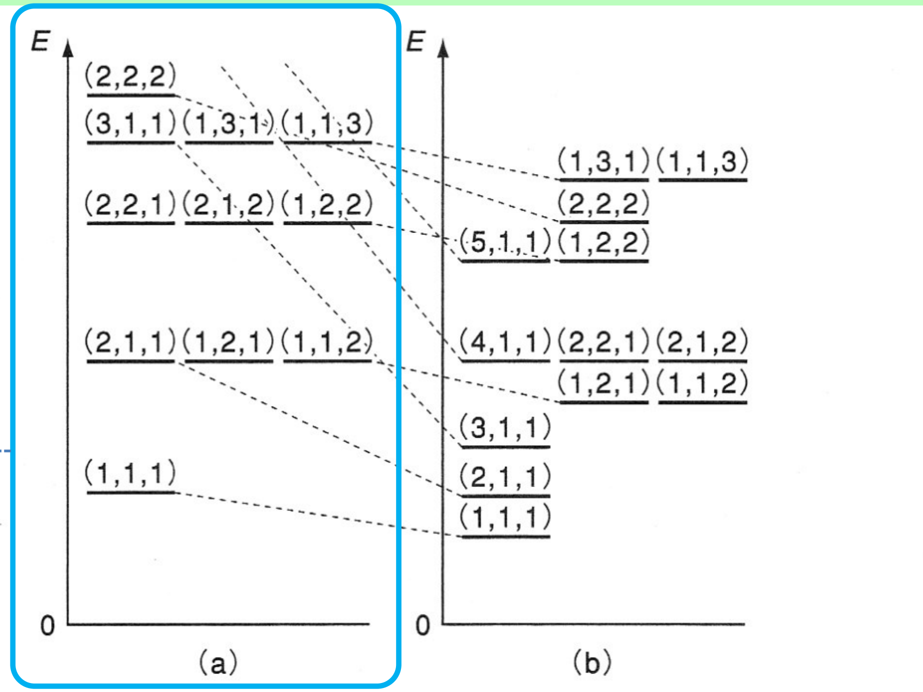
固有値（エネルギー固有値）

$$\boxed{E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^{\ 2}}{a^2} + \frac{n_y^{\ 2}}{b^2} + \frac{n_z^{\ 2}}{c^2}\right)}$$

$a = b = c$ の場合で考えると、

$$\boxed{E = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^{\ 2} + n_y^{\ 2} + n_z^{\ 2}\right)}$$

量子数　n_x, n_y, n_z
（いずれも自然数）



三次元の井戸型ポテンシャル中の自由粒子のエネルギー準位図

(a) 井戸の大きさが $a=b=c$ の場合と (b) 井戸の大きさが $a=2b,\ b=c$ の場合．(a) と比べると，(b) では $(n_x, 1, 1)$ の準位が下に下がっている．(b) の準位図では必ずしもすべての準位が描かれていないことに注意する．

(n_x, n_y, n_z) の二乗和を考えると、

$(n_x, n_y, n_z)^2 = 3$　　$(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 1)$

$(n_x, n_y, n_z)^2 = 6$　　$(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$

$(n_x, n_y, n_z)^2 = 9$　　$(n_x, n_y, n_z) = (2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2)$

$(n_x, n_y, n_z)^2 = 11$　　$(n_x, n_y, n_z) = (3, 1, 1), (1, 3, 1), (1, 1, 3)$

⋮

異なる状態が同じエネルギーの値にあるとき、
エネルギー準位が「縮重（または縮退）」している、という。

「極座標」について

極座標

変数 (r, θ, ϕ)

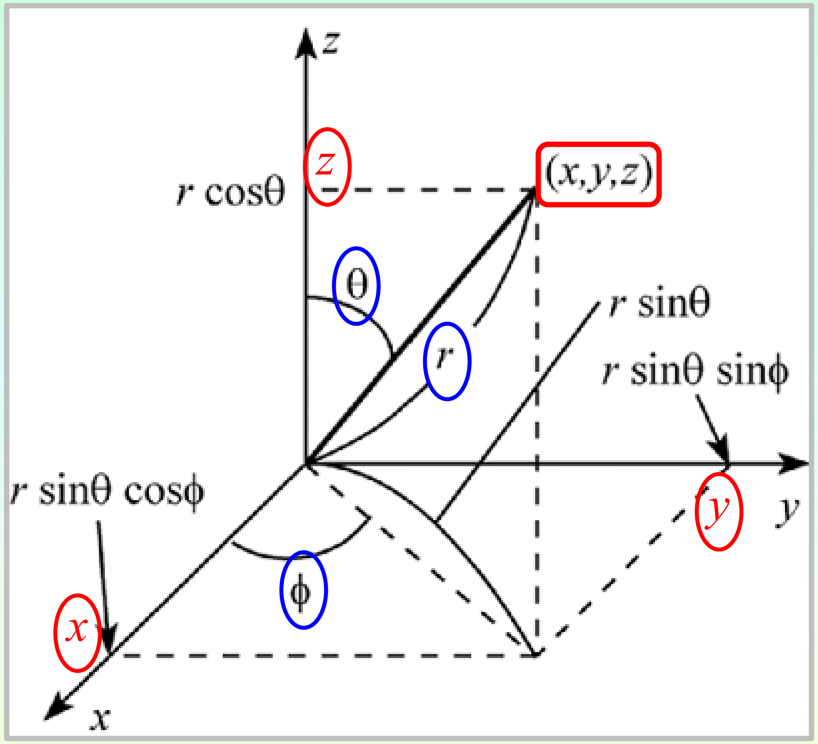
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\cos\theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\sin\phi = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

$$\cos\phi = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$



直交座標

変数 (x, y, z)

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi$$

$$z = r\cos\theta$$

円運動や球面の運動を示す場合、
直交座標よりも極座標の方が一般に便利

（例えば半径 r が一定の円運動の場合、
直交座標では x, y が変数となるが、極座標では ϕ のみ）

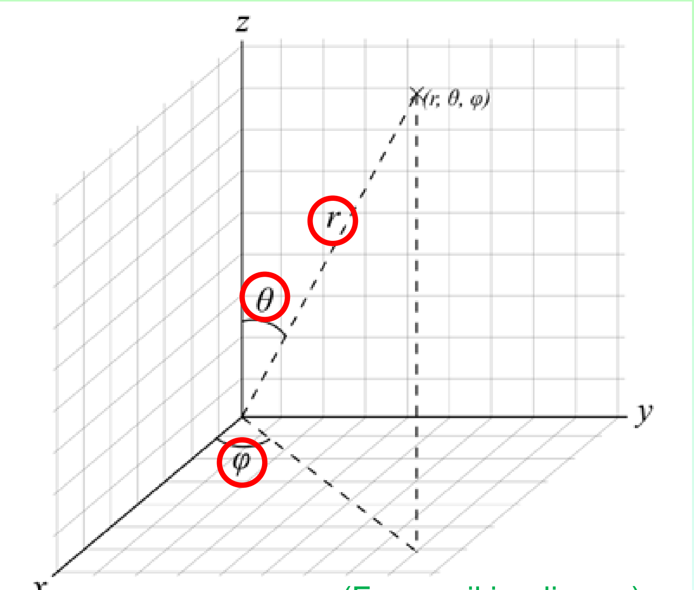
極座標(三次元)

変数 (r, θ, ϕ)

r : 動径(距離) 【$0 \leqq r \leqq \infty$】

θ : 極角(天頂角)【$0 \leqq \theta \leqq \pi$】

ϕ :方位角(偏角)【$0 \leqq \phi \leqq 2\pi$】



(From: wikipedia.org)

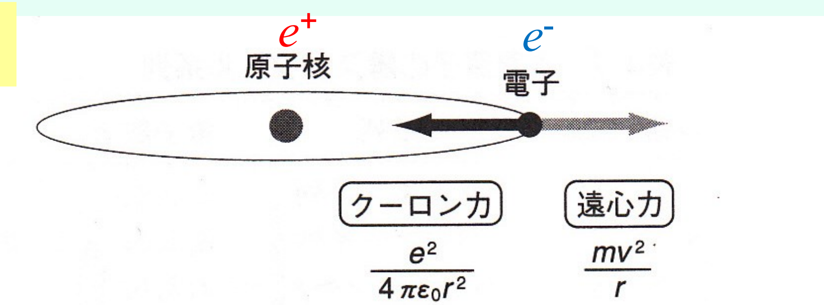
【本授業第6回・スライド6より】

H 原子(半径 r)の場合

(クーロン力)=(遠心力) $q_1 q_2 = |e||e| = e^2$

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$ より、 $$\boxed{r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mv^2}}$$

よって、
電子は原子核の周りを半径 r の円軌道で回転して安定となり、その半径 r は速度 v によって変わる。



ボーアの原子モデルによる水素原子中の電子の運動
電子は原子核に対してクーロン力で引きつけられ，一方，運動による遠心力で離れようとする．これらがつり合うことで，安定な円軌道を描く．

ラプラシアン（ラプラス演算子）：∇ナブラ

三次元の井戸型ポテンシャルのシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + U(x,y,z)$$

この微分演算子を、「∇」とおく。

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x,y,z)$$

と簡略化した演算子の式となる。

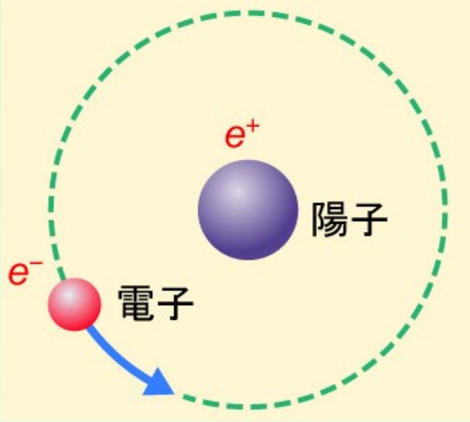
この∇^2を極座標にすると、次の式で示される。

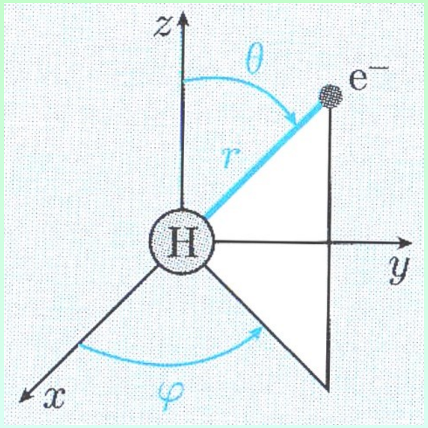
$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

水素原子(H)のシュレーディンガー方程式

水素原子

正の電荷をもつ陽子１個の周囲を
負の電荷をもつ電子１個が球面を周回





水素原子の全エネルギー ＝ 陽子の運動エネルギー ＋ 電子の運動エネルギー ＋ 電子と陽子の間のクーロンポテンシャルエネルギー

ハミルトニアン $\hat{H}$ は、原子の全エネルギーを演算子にしたもの
（ $\hat{H}\psi = E\psi$ ）と考えてよいので、

陽子の質量を M、電子の質量を m、
クーロンポテンシャルを $U(r)$ とすると、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_1{}^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2{}^2 + U(r)$$

と示すことができる。

陽子の運動エネルギー　電子の運動エネルギー　クーロンポテンシャル →

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

【第6回スライド6 】

ボルン-オッペンハイマー近似

「陽子の運動エネルギー」(の項) $-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_1^2$ について、

電子と比べて約1840倍の質量をもつことから、電子の運動に比べて十分遅い(=陽子の運動エネルギーは無視できるほど小さい)と仮定。

$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_1^2 = 0$

陽子は動いていないものとして座標の原点に置き、電子の運動を解釈することが可能であると近似。

よって、水素原子のハミルトニアンは、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)$ で示される。

水素原子のシュレーディンガー方程式(極座標を用いて)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}+U(r)\right]\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi)$$

ここから固有関数と固有値を求めますが、少し簡略化します (次のスライドへ)

両辺に $2mr^2$ をかけて整理すると、この3つの項となる。

$$\boxed{-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right)\psi}\boxed{-\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\psi+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\psi\right\}}\boxed{+2mr^2\left(U(r)-E\right)\psi}=0$$

（ψ 以外に関して）

動径 r のみの関数　　角度 θ, ϕ のみの関数　　動径 r のみの関数

であれば、波動関数を「距離の関数 $f(r)$」と、「角度の関数 $g(\theta, \phi)$」に分割して考えましょう。

$$\psi(r,\theta,\phi)=f(r)\cdot g(\theta,\phi)$$

これを上の式に代入し、両辺を $f(r)\cdot g(\theta,\phi)$ で割ると、

$$\boxed{-\hbar^2\frac{1}{f(r)}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f(r)}{\partial r}\right)}\boxed{-\hbar^2\frac{1}{g(\theta,\phi)}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial g(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 g(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right\}}\boxed{+2mr^2\left(U(r)-E\right)}=0$$

と完全に変数分離される。そこで、固有値を c として、

－「距離の方程式 $f(r)$」＝「角度の方程式 $g(\theta, \phi)$」＝ c　としてそれぞれ解く。

なお、このときの境界条件は、$r\to\infty$ のとき $\psi\to 0$ となる。

角度成分 $g(\theta, \phi)$ の方程式

角度成分のシュレーディンガー方程式

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

この式の
ハミルトニアンは、

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

で、これはよく知られている「三次元の角運動量演算子」。

その一般解は、

固有関数 $g(\theta,\phi)=Y_l^m(\theta,\phi)$

（ l, m は整数、具体的な式は右表）

固有値 $c=\hbar^2 l(l+1)$

水素原子の波動関数の角度成分

$$Y_0^0=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_1^0=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_1^{\pm1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(\pm i\phi)$$

$$Y_2^0=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$$

$$Y_2^{\pm1}=\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\exp(\pm i\phi)$$

$$Y_2^{\pm2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\exp(\pm 2i\phi)$$

固有関数 $g(\theta,\phi)=\boxed{Y_l^m(\theta,\phi)}$ （l, m は整数）

【例】$Y_0^0=\sqrt{\dfrac{1}{4\pi}}$

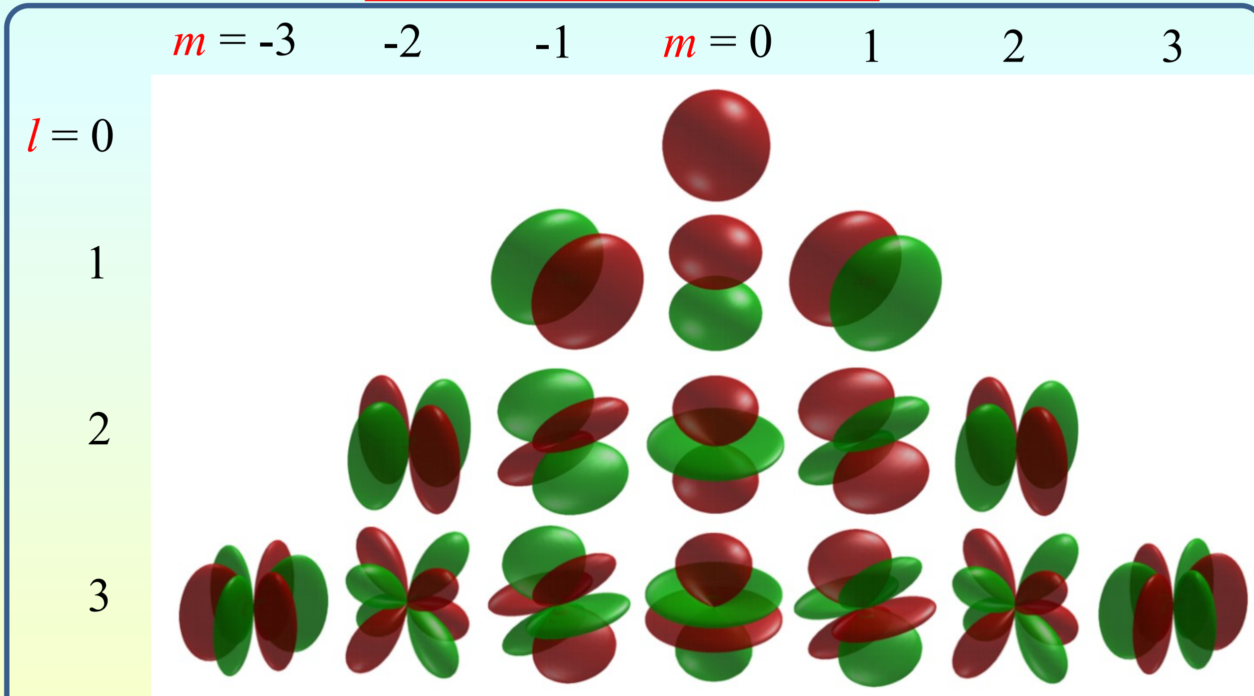
この $Y_l^m(\theta,\phi)$ は、「**球面調和関数**」といわれる。

球面調和関数の l, m はそれぞれ**量子数**で、

- l は 正の整数（0, 1, 2, ...）
- m は、$-l$ から l までの整数

n：主量子数
l：方位量子数
m：磁気量子数

球面調和関数の形



(From: wikipedia.org)

水素原子の波動関数の角度成分

$$Y_0^0=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_1^0=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_1^{\pm1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(\pm i\phi)$$

$$Y_2^0=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$$

$$Y_2^{\pm1}=\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\exp(\pm i\phi)$$

$$Y_2^{\pm2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\exp(\pm 2i\phi)$$

距離(動径)成分 $f(r)$ の方程式

距離(動径)成分の方程式

$$-\hbar^2 \frac{1}{f(r)} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) + 2mr^2 \left(U(r) - E \right) = -c$$

固有値 $c = \hbar^2 l(l+1)$ をこれに代入し、両辺を $\dfrac{f(r)}{2mr^2}$ 倍し変形すると、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right\} f(r) = Ef(r)$$

動径 (r) 方向の運動エネルギー

角度 (r, l) 方向の運動エネルギー

クーロンポテンシャル

その一般解は、

固有関数 $f(r) = R_{n,l}(r)$

（ n は自然数、l は整数。式の例は右表）

固有値 $E(= E_n) = \dfrac{-me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$

水素原子の波動関数の動径成分 [a)]

$$R_{1,0} = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

$$R_{2,0} = \sqrt{\frac{1}{8}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

$$R_{2,1} = \sqrt{\frac{1}{24}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

$$R_{3,0} = \frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$

$$R_{3,1} = \frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$

$$R_{3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r^2}{a_0^2} \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$$

a) a_0 はボーア半径を表す。

水素原子のシュレーディンガー方程式

角度成分 $g(\theta, \phi)$

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

波動関数(固有関数) $Y_l^m(\theta,\phi)$ は、
量子数 l (0, 1, 2, …)、および量子数 m (-l, -l+1, … l-1, l) に支配される。

距離(動径)成分 $f(r)$

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}+U(r)\right\}\boxed{R_{n,l}(r)}=\frac{-me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2 n^2}\boxed{R_{n,l}(r)}$$

波動関数(固有関数) $R_{n,l}(r)$ は、
量子数 n (1, 2, 3, …) 、および量子数 l (0, 1, 2, …) に支配される。

n：主量子数
l：方位量子数
m：磁気量子数

この3つの量子数により、水素原子における波動関数が決定することになる。
（角度成分に対しては l, m が、距離成分に対しては n, l が関与）

これらの波動関数が、いわゆる電子の軌道としてとりうる場となる。

水素原子の波動関数

《次回に続きます》

	n	l	m	
1s	1	0	0	$\psi=\sqrt{\frac{1}{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$
2s	2	0	0	$\psi=\sqrt{\frac{1}{32\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$
2p	2	1	0	$\psi=\sqrt{\frac{1}{32\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\cos\theta$
2p	2	1	±1	$\psi=\sqrt{\frac{1}{64\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\sin\theta\exp(\pm i\phi)$
3s	3	0	0	$\psi=\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{r}{a_0}+2\frac{r^2}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$
3p	3	1	0	$\psi=\frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{6r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)\cos\theta$
3p	3	1	±1	$\psi=\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{6r}{a_0}-\frac{r^2}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)\sin\theta\exp(\pm i\phi)$

本日の課題・極座標での「規格化」

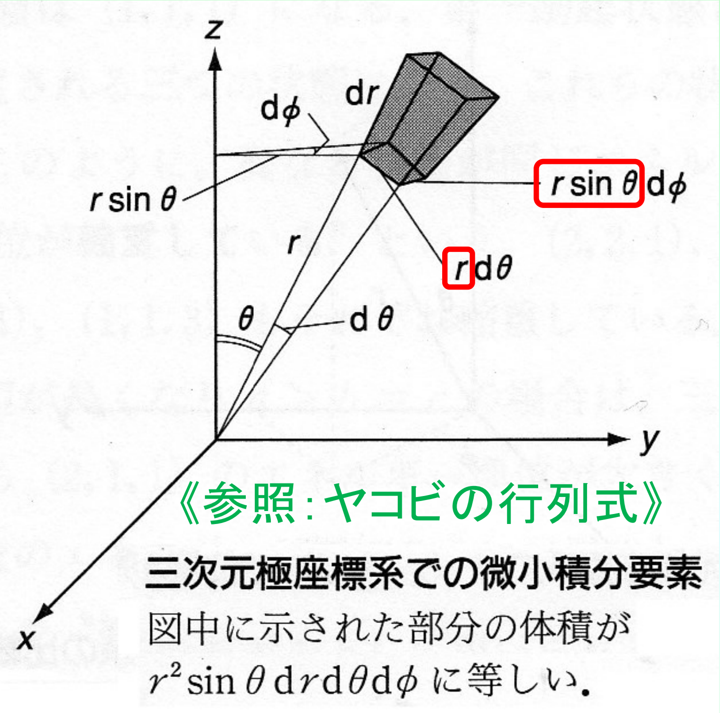
波動関数の規格化条件 $\int |\psi(x)|^2 \, dx = 1$

【前回授業スライド 6-7・12】

三次元での積分の場合

直交座標 $\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x,y,z)|^2 \, dxdydz$

極座標 $\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\psi(r,\theta,\phi)|^2 \, r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\phi$



角度成分の固有関数(波動関数) $Y_l^m(\theta,\phi)$ **の場合**

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta,\phi)|^2 \sin\theta \, d\theta d\phi$$

距離成分の固有関数(波動関数) $R_{n,l}(r)$ **の場合**

$$\int_0^{\infty} |R_{n,l}(r)|^2 r^2 \, dr$$

課題です

次の固有関数（波動関数）が規格化されている
かどうかを、積分の式とともに答えよ。

規格化の条件

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left|Y_l^m(\theta,\phi)\right|^2 \sin\theta \, d\theta d\phi = 1$$

解が 1 となること

$$\int_0^{\infty}\left|R_{n,l}(r)\right|^2 r^2 \, dr = 1$$

a_0 はボーア半径

$\exp x = e^x$

1) $Y_0^0(\theta,\phi) = \sqrt{\dfrac{1}{4\pi}}$ （ $l = 0, m = 0$ のとき）

2) $R_{1,0}(r) = 2\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\dfrac{r}{a_0}\right)$ （ $n = 1, l = 0$ のとき）

$$\int x^2 \exp(-ax) \, dx = -\frac{1}{a^3}\left(a^2x^2 + 2ax + 2\right)\exp(-ax)$$

の関係式を用いてよい。