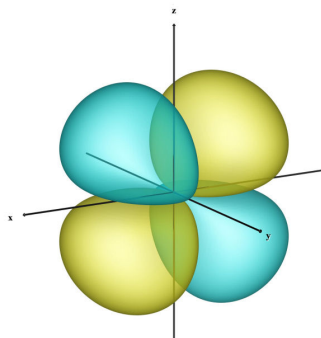


【前回 (第 8 回(6/23)) の Quiz の答え】

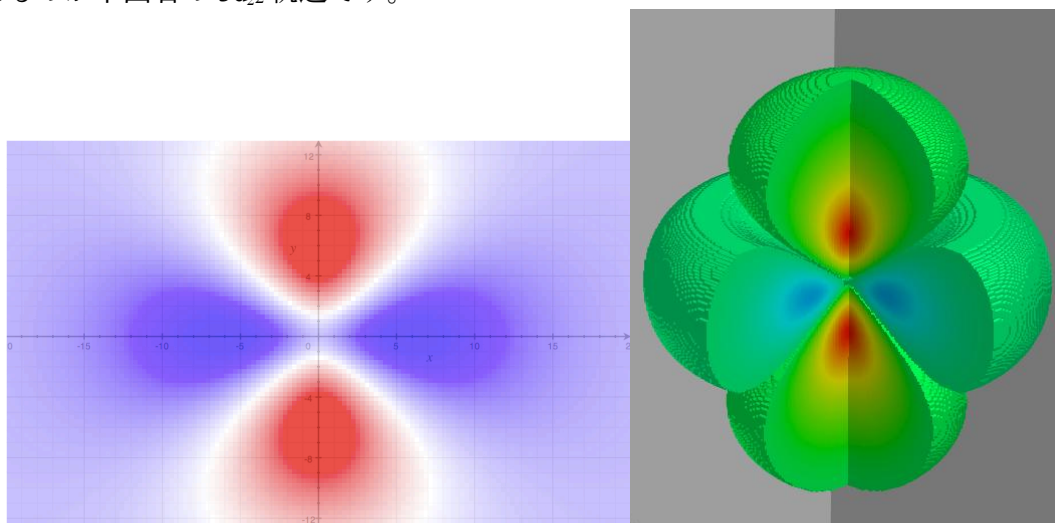
1. 2s 軌道では、1つの節面 (節球面) で空間が2つに分割されている。3s 軌道ではいくつに分割されているか。
2. 教科書の図 4.8 の 3d 軌道のうち、 $3d_{xz}$ 軌道と $3d_{z^2}$ 軌道は、それぞれどんな節面を持ち、いくつに空間が分割されているか。
3. 次の各原子について、スピンの向きも含めた電子配置を示せ。
(a) S (b) Cr

【答】

1. 教科書 p.43 の図 4.3 あるいは p.45 の式(4.12)より、3s 軌道の波動関数 Ψ_{3s} は動径 r に対して正→負→正と 2回 0 を横切ります (節が 2つ)。 Ψ_{3s} は動径 r だけの関数なので球対称ですから、この節は節球面で、2つの節球面によって空間が3つに分割されています。
2. $3d_{xz}$ 軌道は xy 平面と yz 平面の 2枚の直交する節面を持ち、これらによって空間は4つに分割されています。

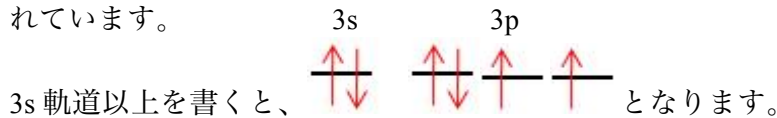


$3d_{z^2}$ 軌道はちょっと悩ましいですが、アイスクリームのコーンを 2つ持ってきて、尖った方を原点で突き合わせて中心軸を z 軸に揃えたような円錐状の節面を持ちます。この節面は $r^2(3\cos^2\theta - 1) = 3z^2 - r^2$ が 0 となる面なので、 $z = \pm \frac{r}{\sqrt{3}}$ という円柱対称性を持つ円錐面で、これにより空間は3つに分割されています。 z 軸上に伸びた 2つのローブはコーンの内側に、コーンとコーンの間の空間にはドーナツ状のローブが位置します。 z 軸を含む面で切った断面は下図左のようになっています。これを z 軸まわりに回転させたものが下図右の $3d_{z^2}$ 軌道です。



ローブ (電子の存在確率の等値面 = 電子雲) と節面 (電子の存在確率が 0 の位置) を混同している答えがいくつかありました。

3. (a) S：教科書 p.53 の表 4.3 より、電子数は 16、電子配置は $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^4$ です。L 殻までは閉殻なので、2p 軌道までの全ての軌道は反平行のスピンの持つ電子 2 つずつで満たされています。



- (b) Cr：同様に、電子数は 24、電子配置は $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^6(3d)^5(4s)^1$ です。



【質問】「水素の固有関数（補足プリント 04 の表 4.1）は実験と理論のどちらから得られたものか？これらは覚えるべきか？」

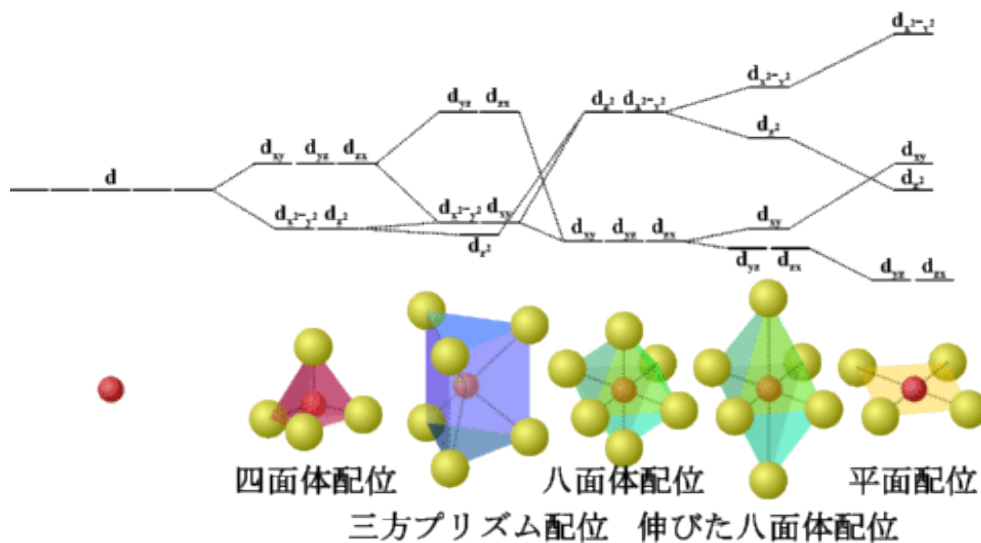
【回答】これらは水素原子のシュレーディンガー方程式の厳密解として解析的に求められるもので、純粋に理論的なものです。この講義のレベルでは波動関数の式そのものを覚える必要はありませんが、「どんな種類がいくつあるか、どういう形式になっているか（球対称の指数関数に方向性や節の情報を持つ関数がかかっている）」という情報は、認識しておいて欲しいです。

【質問】「1 電子原子と水素様原子は全く同義のものか？」

【回答】同じです。水素原子の原子核である陽子を一般的な価数の原子核に置き換えた 1 電子系多価イオンの総称です。「原子」と言っていますが、水素原子以外はイオンであることには注意して下さい。

【質問】「d 軌道は形の違うものが 5 つあるが、電子の配置に優先度はあるのか？」

【回答】孤立原子では、5 つの d 軌道は全てエネルギーが等しい（縮退している）ので、区別がありません。軌道の形は違いますが、周囲の環境が完全に等方的な場合は、これらを見分ける方法がないのです。しかし、原子に光を当てたり磁場をかけたり、化合物中の原子のように他の原子が周囲に存在する場合は、その方向性に応じて各軌道のエネルギーが異なってくるので、軌道の縮退が解けていくつかに分裂します。その場合は、エネルギーの低い方から電子が詰まっていきます。3d 軌道を持つ原子が結晶中などでさまざまな配位状態にあるときの d 軌道の分裂のしかたを下図に示しておきます。一番左が孤立原子で、環境の対称性が下がるほど分裂は複雑になります。



第8回(6/30)

第5章 二分子原子の化学結合

5.2 s軌道の重なり：水素とヘリウムの分子

【補足】量子力学的期待値（平均値）

一般的な確率密度分布関数 $P(x)$ について、ある物理量 $B(x)$ の期待値（平均値）を求めたいときには、

$$\langle B \rangle = \frac{\int P(x)B(x)dx}{\int P(x)dx}$$

とすればよい。量子論では $|\psi(r)|^2 = \psi^* \psi$ が確率密度関数なので、 $B(r)$ が普通の関数なら

$$\langle B \rangle = \frac{\int \psi^* \psi B(r) dr}{\int \psi^* \psi dr}$$

とすればよい。しかし、 $B(r)$ が微分演算子を含むようなものの場合、これでは計算できない。

そこで、量子力学では物理量を演算子で表すことと、上記の期待値の求め方との対応に注意して、シュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ の両辺に左から ψ^* をかけて全空間で積分すると、

$$\int \psi^* \hat{H} \psi dr = \int \psi^* E \psi dr$$

E は定数なので、積分の外に出すと、

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dr}{\int \psi^* \psi dr}$$

となり、 ψ が固有関数の場合はこうしてエネルギー固有値 E を求めることができる。

ψ が固有関数ではない任意の関数の場合でも値を計算できるが、それは必ずしも固有値であるとは限らない。しかし、上記の期待値の求め方からの類推から、その値は状態 ψ で測定したときに得られるエネルギーの値の平均値に相当すると仮定して、この値を**エネルギー期待値**とよぶ。 ψ が規格化された関数であれば、上式の分母は 1 になるので、エネルギー期待値は $E = \int \psi^* \hat{H} \psi dr$ で与えられる。

$$\text{結合次数} = [(\text{結合性電子の数}) - (\text{反結合性電子の数})] / 2 \quad (5.3)$$

【本日の Quiz】

1. 水素分子イオン H_2^+ のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (S6.1)$$

右辺の各項の物理的意味を説明しなさい。ただし、 r_{AB} は陽子間の距離である。

2. 次の各分子（イオン）の結合次数を求めなさい。
(a) H_2^- (b) He_2^+ (c) Li_2

以上。