

水素様原子／多電子原子

エネルギー固有値・波動関数・主量子数・角運動量・
方位量子数・磁気量子数
パウリの排他律・原子の周期律表

重要

水素様原子のまとめ

重要

$$\mathcal{H}\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = E_n\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi)$$

$$\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$$

$$E_n = -\frac{E_R Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad \text{主量子数 } n^2 \text{重縮退}$$

$$E_R = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_B} = 13.6[\text{eV}] \quad \text{ボーア半径 } a_B = 0.053[\text{nm}] = 0.53[\text{\AA}]$$

$$\vec{L}^2\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = \hbar^2\ell(\ell+1)\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi)$$

$$L_z\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = \hbar m\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi)$$

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \quad \text{副量子数 (方位量子数) } 2\ell+1 \text{重縮退}$$

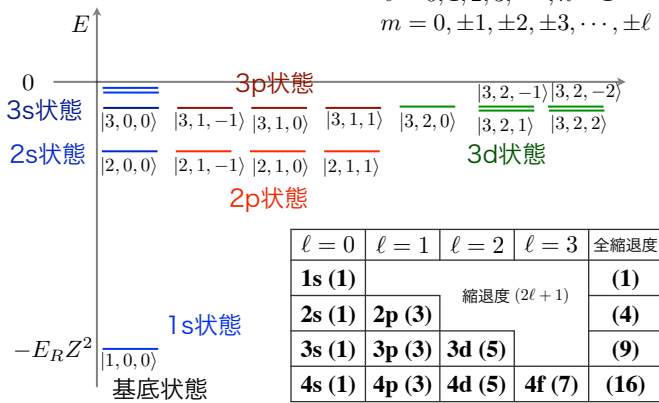
重要

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \ell \quad \text{磁気量子数}$$

重要

$$E_n = -\frac{E_R Z^2}{n^2}$$

$$|n, \ell, m\rangle \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \\ \ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \ell$$



波動関数の例

○ 水素(Z=1)の場合

$$|1, 0, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}} \equiv |1s\rangle$$

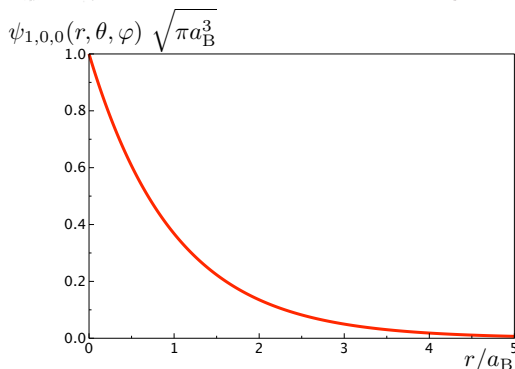
$$|2, 0, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{32\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{2a_B}} \left(2 - \frac{r}{a_B}\right) \equiv |2s\rangle$$

$$|2, 1, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{32\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{2a_B}} \frac{r}{a_B} \cos\theta \equiv |2p_z\rangle$$

$$|2, 1, 1\rangle = \sqrt{\frac{1}{64\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{2a_B}} \frac{r}{a_B} \sin\theta e^{i\varphi} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 1, 1\rangle + |2, 1, -1\rangle) \equiv |2p_x\rangle$$

$$|2, 1, -1\rangle = \sqrt{\frac{1}{64\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{2a_B}} \frac{r}{a_B} \sin\theta e^{-i\varphi} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 1, 1\rangle - |2, 1, -1\rangle) \equiv |2p_y\rangle$$

波動関数 (Z=1の場合)



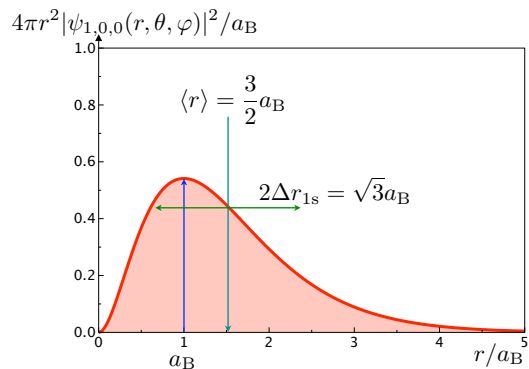
基底状態での平均値(Z=1)

$$\begin{aligned} \langle 1s|r|1s\rangle &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \sqrt{\frac{1}{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}} r \sqrt{\frac{1}{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_B^3} r^3 e^{-\frac{2r}{a_B}} dr \quad \left[x = -\frac{2r}{a_B} \right] \\ &= 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_B^3} \left(\frac{a_B}{2}x\right)^3 e^{-x} \frac{a_B}{2} dx \\ &= \frac{1}{4} a_B \int_0^\infty x^3 e^{-x} dx = \frac{3}{2} a_B \quad \left[\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n! \right] \end{aligned}$$

基底状態での平均値(Z=1)

$$\begin{aligned} \langle 1s|r^2|1s \rangle &= 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_B^3} r^4 e^{-\frac{2r}{a_B}} dr \\ &= 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_B^3} \left(\frac{a_B}{2}x\right)^4 e^{-x} \frac{a_B}{2} dx \\ &= \frac{a_B^2}{8} \int_0^\infty x^4 e^{-x} dx = 3a_B^2 \\ \Delta r_{1s} &= \sqrt{\langle 1s|r^2|1s \rangle - \langle 1s|r|1s \rangle^2} = \sqrt{3a_B^2 - \left(\frac{3}{2}a_B\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_B \end{aligned}$$

確率密度 (Z=1の場合)



基底状態での平均値(Z=1)

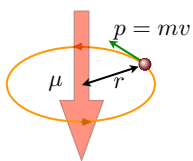
$$\begin{aligned} \langle 1s|\frac{1}{r}|1s \rangle &= 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_B^3} r e^{-\frac{2r}{a_B}} dr \\ &= 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_B^3} \left(\frac{a_B}{2}x\right) e^{-x} \frac{a_B}{2} dx \\ &= \frac{1}{a_B} \int_0^\infty x e^{-x} dx \\ &= \frac{1}{a_B} \end{aligned}$$

基底状態での平均値(Z=1)

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} \frac{1}{n^2} \\ \mathcal{H}|1s \rangle &= E_1|1s \rangle \\ \langle E \rangle_{1s} &= \langle 1s|\mathcal{H}|1s \rangle = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} \\ \langle V \rangle_{1s} &= \langle 1s|-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}|1s \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle 1s|\frac{1}{r}|1s \rangle = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_B} \\ E &= T + V \\ \langle T \rangle_{1s} &= \langle E \rangle_{1s} - \langle V \rangle_{1s} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_B} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} \end{aligned}$$

電子の磁気モーメント

$|\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = mrv$ 電子の運動による磁気モーメント



$$\begin{aligned} \mu &= IS = \frac{-ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{e|\vec{L}|}{2m} \\ \vec{\mu} &= -\frac{e\hbar}{2m} \frac{\vec{L}}{\hbar} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \\ \mu_B &\equiv \frac{e\hbar}{2m} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ [J/T]} \end{aligned}$$

ボア磁子

$\vec{\mu} // z$ 軸とすると

$$\mu = -\frac{\mu_B}{\hbar} L_z \quad \langle \mu \rangle = -\frac{\mu_B}{\hbar} \langle n, \ell, m | L_z | n, \ell, m \rangle = -\mu_B m$$

軌道磁気モーメント

スピン磁気モーメント

軌道磁気モーメント

$$\mu = -\frac{\mu_B}{\hbar} L_z \quad \langle \mu \rangle = -\mu_B m$$

$\ell = 0 \quad m = 0$ (s状態) のとき、磁気モーメントをもたない

相対論的量子論
実験結果



s状態の電子も μ_B と $-\mu_B$ の二種類の磁気モーメントをもつ

スピン磁気モーメント

$$\mu_s = -\frac{2\mu_B}{\hbar} S_z$$

スピン角運動量

$\ell = \frac{1}{2}$ の場合に相当する角運動量

$$m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

スピン磁気量子数

(アップスピン/ダウンスピン)

水素様原子のまとめ

$$|n, \ell, m\rangle \rightarrow |n, \ell, m, m_s\rangle$$

$$\mathcal{H}|n, \ell, m, m_s\rangle = E_n|n, \ell, m, m_s\rangle \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\vec{L}^2|n, \ell, m, m_s\rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1)|n, \ell, m, m_s\rangle \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$$L_z|n, \ell, m, m_s\rangle = \hbar m|n, \ell, m, m_s\rangle \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

$$\vec{S}^2|n, \ell, m, m_s\rangle = \hbar^2 s(s + 1)|n, \ell, m, m_s\rangle \quad s = \frac{1}{2}$$

$$S_z|n, \ell, m, m_s\rangle = \hbar m_s|n, \ell, m, m_s\rangle \quad m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

多電子原子-水素以外の原子-

- 水素原子

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{|\vec{r}|}$$

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$
- ヘリウム原子

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{|\vec{r}_1|} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$
- 一般に

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_j^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_j|} \right) + \sum_{j=2}^Z \sum_{j'=1}^{j-1} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|}$$

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$$

多電子原子

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_j^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_j|} \right) + \sum_{j=2}^Z \sum_{j'=1}^{j-1} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|}$$

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$$

$$\Rightarrow \mathcal{H} = \sum_{j=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_j^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_j|} + V_{\text{SC}}(\vec{r}_j) \right)$$

$$\left(\frac{\vec{p}_j^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_j|} + V_{\text{SC}}(\vec{r}_j) \right) \psi(\vec{r}_j) = \epsilon \psi(\vec{r}_j)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_Z(\vec{r}_Z)$$

$V_{\text{SC}}(\vec{r}_j)$: 他の電子の効果を平均化したポテンシャル

多電子原子

スピン-軌道相互作用
スピン-スピン相互作用

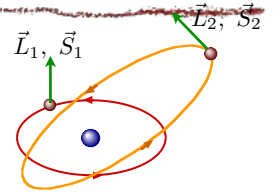
一つの電子のエネルギー

$$E \neq E_n \left(= -\frac{E_R Z^2}{n^2} \right)$$

$$E = E_{n, \ell, (m)}$$

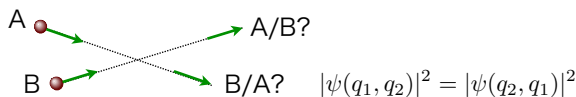
$$E_{1s} < \begin{bmatrix} E_{2s} \\ E_{2p} \end{bmatrix} < \begin{bmatrix} E_{3s} \\ E_{3p} \\ E_{3d} \end{bmatrix} < \begin{bmatrix} E_{4s} \\ E_{4p} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < \begin{bmatrix} E_{4s} \\ E_{3d} \end{bmatrix}$$



パウリの排他律 (原理)

- 量子力学では二つの電子を区別することができない



波動関数は (スピン変数まで含めて) 座標の入れ替えに対して反対称でなければならない

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$$

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(q_1)\phi_b(q_2) - \phi_a(q_2)\phi_b(q_1))$$

スレーター行列式

パウリの排他律 (原理)

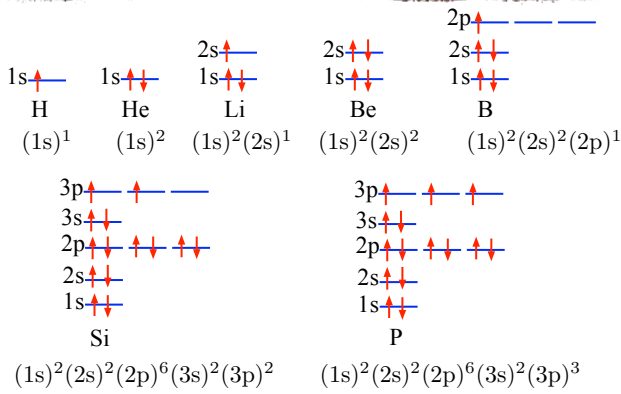
$$\psi(q_1, q_2) = \phi_a(q_1)\phi_b(q_2) - \phi_a(q_2)\phi_b(q_1)$$

$$\phi_a = \phi_b \Rightarrow \psi(q_1, q_2) = \phi_a(q_1)\phi_a(q_2) - \phi_a(q_2)\phi_a(q_1) = 0$$

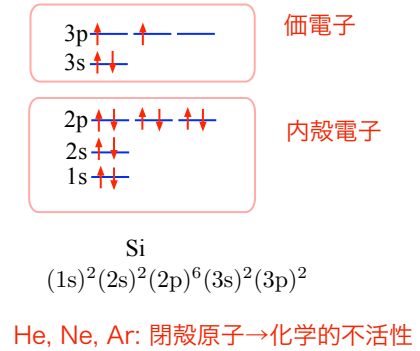
二つの電子は (スピン変数まで含めて) 全く同じ状態 (波動関数) になることはできない

- ひと組の $\{n, \ell, m, m_s\}$ で表される状態を占めることができる電子はただひとつだけである
- ひと組の $\{n, \ell, m\}$ で表される状態をスピン磁気量子数の異なる二つの電子が占めることができる

電子配置



電子配置



元素の周期表

原子番号 (電子数) B → $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ $2+2+1=5$

1	H	2	He
3	Li	4	Be
11	Na	12	Mg
19	K	20	Ca
27	Co	28	Ni
35	Br	36	Kr
53	I	54	Xe
85	At	86	Rn

状態 s p d f
最大電子数 (縮退度) 2 6 10 14

準位順 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d \sim 4s < 4p < 4d \sim 5s < 5p < 5d \sim 6s < 4f \sim 5d < 6p$

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p
2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6
-2	-4	-10	-12	-18	21~30	19~20	31~36	39~48	57~70	37~38	49~54	71~80	55~56	81~86

元素の周期表

I族 II 軽元素, 典型元素 III IV V VI VII VIII

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg
Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
Sb	Te	I	Xe	Ba	La	Hf	Ta	W	Re
Bi	Po	At	Rn	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr

準位順 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d \sim 4s < 4p < 4d \sim 5s < 5p < 5d \sim 6s < 4f \sim 5d < 6p$

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p
2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6
-2	-4	-10	-12	-18	21~30	19~20	31~36	39~48	57~70	37~38	49~54	71~80	55~56	81~86

元素の周期表

I族 II 閉殻原子 (不活性ガス) III IV V VI VII VIII

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg
Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
Sb	Te	I	Xe	Ba	La	Hf	Ta	W	Re
Bi	Po	At	Rn	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr

準位順 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d \sim 4s < 4p < 4d \sim 5s < 5p < 5d \sim 6s < 4f \sim 5d < 6p$

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p
2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	0	2	6
-2	-4	-10	-12	-18	21~30	19~20	31~36	39~48	57~70	37~38	49~54	71~80	55~56	81~86	

元素の周期表

I族 II アルカリ金属 アルカリ土類金属 III IV V VI VII VIII ハロゲン

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg
Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
Sb	Te	I	Xe	Ba	La	Hf	Ta	W	Re
Bi	Po	At	Rn	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr

準位順 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d \sim 4s < 4p < 4d \sim 5s < 5p < 5d \sim 6s < 4f \sim 5d < 6p$

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p
2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	0	2	6
-2	-4	-10	-12	-18	21~30	19~20	31~36	39~48	57~70	37~38	49~54	71~80	55~56	81~86	

元素の周期表

1 H	II 真性半導体																2 He														
3 Li	4 Be	n型不純物 → III IV V VI VII																10 Ne													
11 Na	12 Mg	p型不純物 →																18 Ar													
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tm	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
III-V化合物半導体 ex) GaAs																															

元素の周期表

1 H	遷移金属																2 He														
3 Li	4 Be	単純金属																10 Ne													
11 Na	12 Mg																	18 Ar													
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tm	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn