

多電子原子

多粒子に対するシュレーディンガー方程式

⇒ 多粒子に対するハミルトニアン

量子統計(量子粒子に対する入れ換え, その他)

多粒子状態関数の満たすべき条件

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi$$

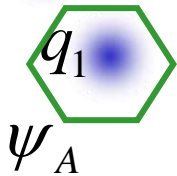
$$\psi = \psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n), \quad \hat{H} = \hat{H}(\hat{p}_1, q_1, \hat{p}_2, q_2, \hat{p}_3, q_3, \dots, \hat{p}_n, q_n)$$

1つの粒子

空間座標(3次元) + スピン(1次元) = 4次元

n 個 \rightarrow $4n$ 次元

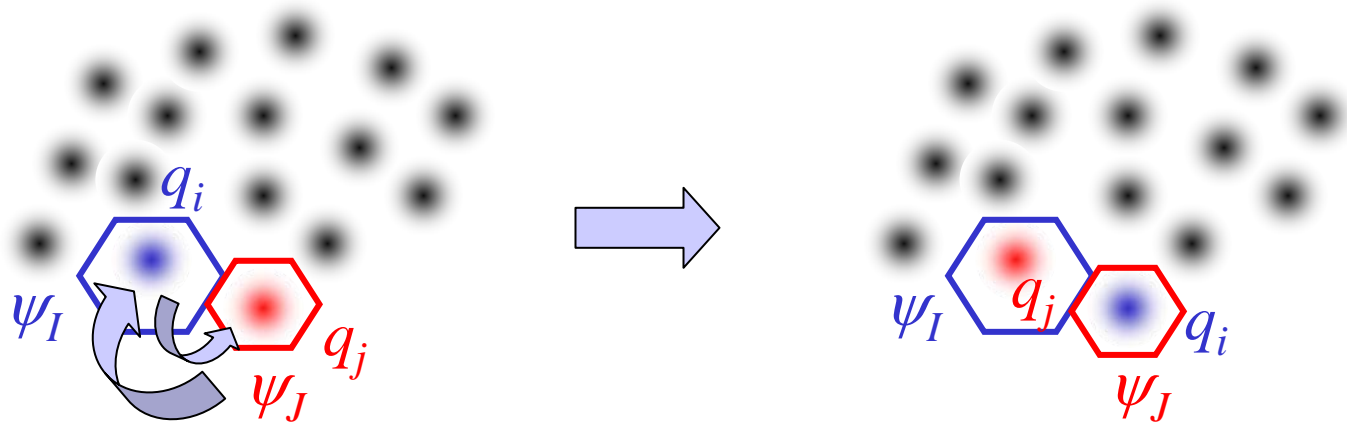
電子などの量子粒子: 識別不可能の同一性粒子



数値的に同一

$$\begin{aligned} \psi_{\text{before}} &= \psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_i, q_j, \dots, q_n) \\ &\Downarrow \text{入れ換え} \\ \psi_{\text{after}} &= \psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_j, q_i, \dots, q_n) \end{aligned}$$

粒子入れ換えに対する考察

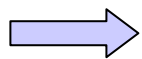


系の状態関数 = 各座標ごとの状態関数の積

一般に $\psi_I \neq \psi_J$

$$\psi_{\text{before}} = \psi_A(q_1)\psi_B(q_2)\psi_C(q_3)\cdots \psi_I(q_i) \psi_J(q_j) \cdots \psi_N(q_n)$$

$$\psi_{\text{after}} = \psi_A(q_1)\psi_B(q_2)\psi_C(q_3)\cdots \psi_I(q_j) \psi_J(q_i) \cdots \psi_N(q_n)$$



2粒子2状態で考察

対称関数 \Leftrightarrow 反対称関数

\hat{P} : 入れ換え演算子

$$\hat{P}\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1)$$

$\Rightarrow \hat{P}^2\psi(x_1, x_2) = \psi(x_1, x_2)$

$$[\hat{P}^2\psi(x_1, x_2) = \hat{P}\{\hat{P}\psi(x_1, x_2)\} = \hat{P}\psi(x_2, x_1)]$$

$$\hat{P}^2|\rangle = |\rangle \rightarrow \hat{P}^2 \text{ の固有値} = 1 \rightarrow \hat{P} \text{ の固有値} = \pm 1$$

$$\hat{P}\psi(x_1, x_2) = \pm\psi(x_2, x_1)$$

したがって

対称関数

$$\psi(x_2, x_1) = \psi(x_1, x_2)$$

または

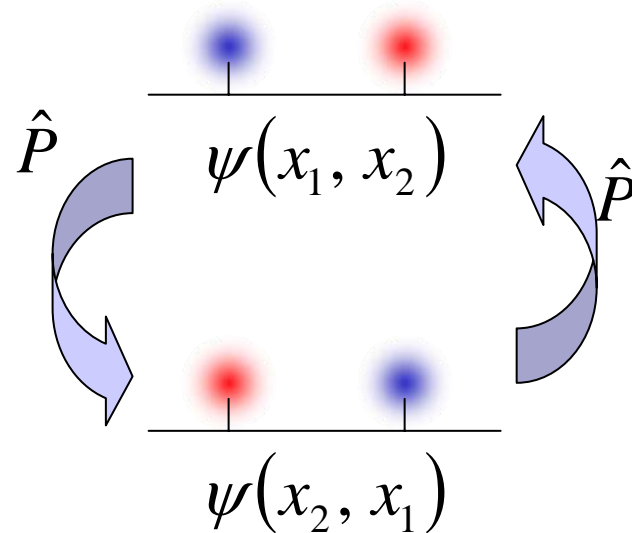
反対称関数

$$\psi(x_2, x_1) = -\psi(x_1, x_2)$$

両粒子とも同一座標 x_1 に入るとすると

$$\psi(x_1, x_1) = \psi(x_1, x_1)$$

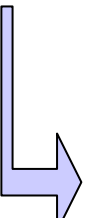
$$\psi(x_1, x_1) = 0$$



仮の全体系状態関数

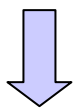
$$\psi_{test}(x_1, x_2) = \psi_A(x_1)\psi_B(x_2)$$

粒子の入れ換え

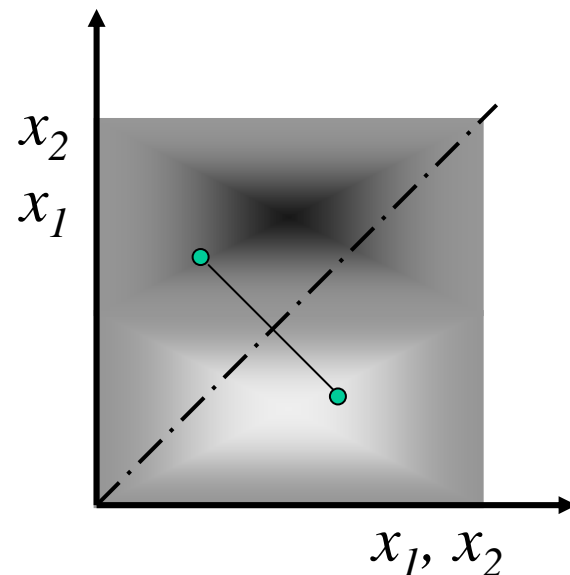
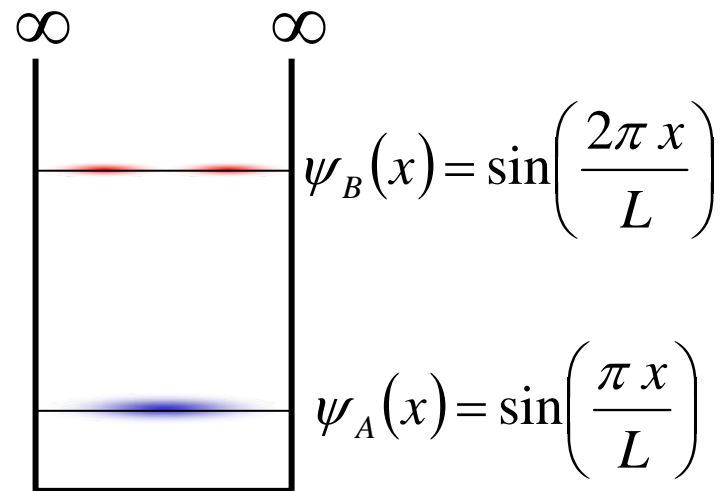
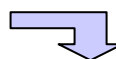

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_{test}(x_1, x_2) = \sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_2}{L}\right) \\ \psi_{test}(x_2, x_1) = \sin\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right) \end{array} \right.$$

$$\psi_{test}(x_1, x_2) \neq \pm \psi_{test}(x_2, x_1)$$

多粒子系の状態関数とならない



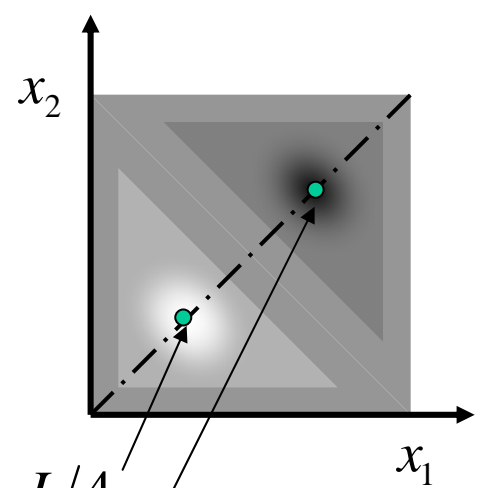
$\psi_A(x), \psi_B(x)$ の重ね合せ



和 \rightarrow 対称関数

$$\psi_s(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(x_1)\psi_B(x_2) + \psi_B(x_1)\psi_A(x_2)]$$

$$= \sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) \left[\cos\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) + \cos\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) \right]$$



$$x_1 = x_2 = L/4$$

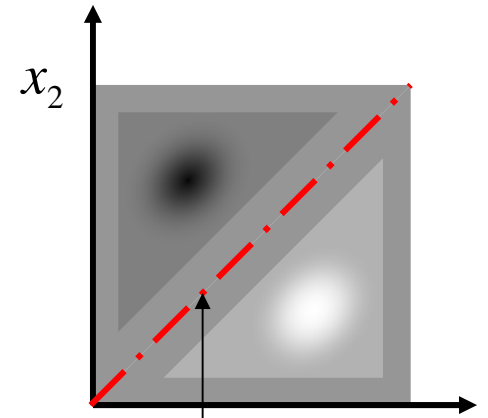
$$x_1 = x_2 = 3L/4$$

で確率最大

差 \rightarrow 反対称関数

$$\psi_a(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(x_1)\psi_B(x_2) - \psi_B(x_1)\psi_A(x_2)]$$

$$= \sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) \left[\cos\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) - \cos\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) \right]$$




$x_1 = x_2$ で確率零


対称関数で記述される粒子 \rightarrow 互いに同一状態になる性質


反対称関数で記述される粒子 \rightarrow 互いに反撥する性質
(1状態に1粒子)

スピン状態

α : 

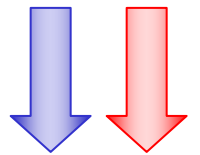
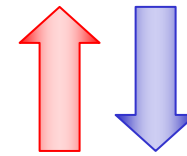
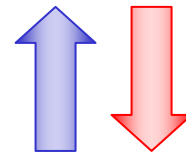
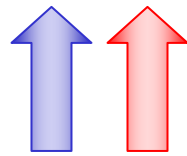
β : 

粒子1: 

粒子2: 

☆ 対称スピン関数 結合スピン量子数 $S=1$ 3重項 (triplet)

$$\chi_s = \alpha(1)\alpha(2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)], \quad \beta(1)\beta(2)$$



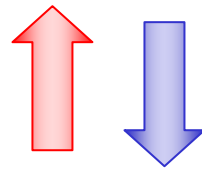
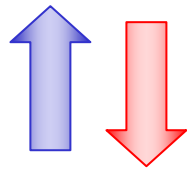
結合スピンの z 成分 +1

0

-1

☆ 反対称スピン関数

$$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$



結合スピン量子数 $S=0$

1重項 (singlet)

☆ 全体系状態関数 = 空間状態関数 × スピン状態関数

対称状態関数 $\psi_s \chi_s, \psi_a \chi_a$

反対称状態関数 $\psi_s \chi_a, \psi_a \chi_s$

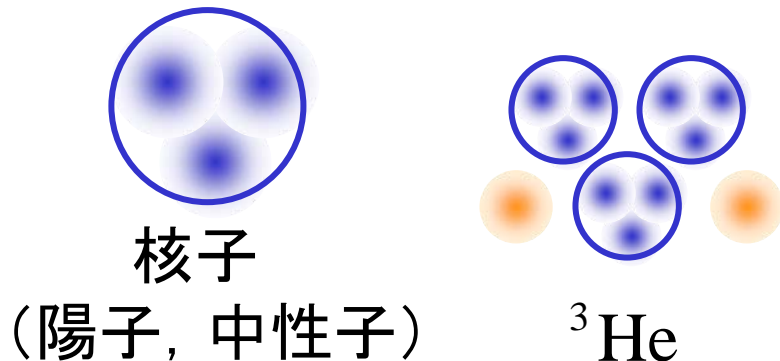
☆ フェルミ粒子 (fermions)

半整数スピン $\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \dots$

素粒子: 物質を構成する粒子



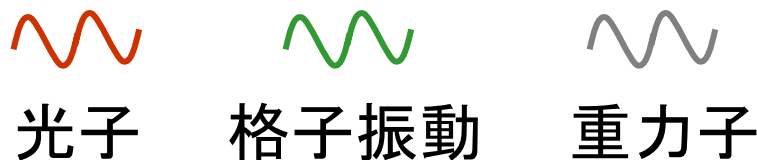
複合粒子: 奇数個のフェルミ粒子



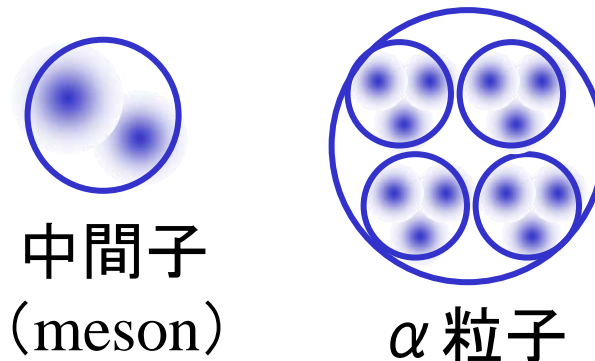
☆ ボース粒子 (bosons)

整数スピン $0, \hbar, 2\hbar, \dots$

相互作用を媒介する量子



偶数個のフェルミ粒子



“パウリの排他律”

2個以上のフェルミ粒子(電子など)が同一の量子数で表される状態に存在することはない

= 反対称状態関数で表示される

$$\psi_a(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(q_1)\psi_\beta(q_2) - \psi_\beta(q_1)\psi_\alpha(q_2)]$$

空間座標

$$q = (\mathbf{r}, \sigma)$$

スピン座標

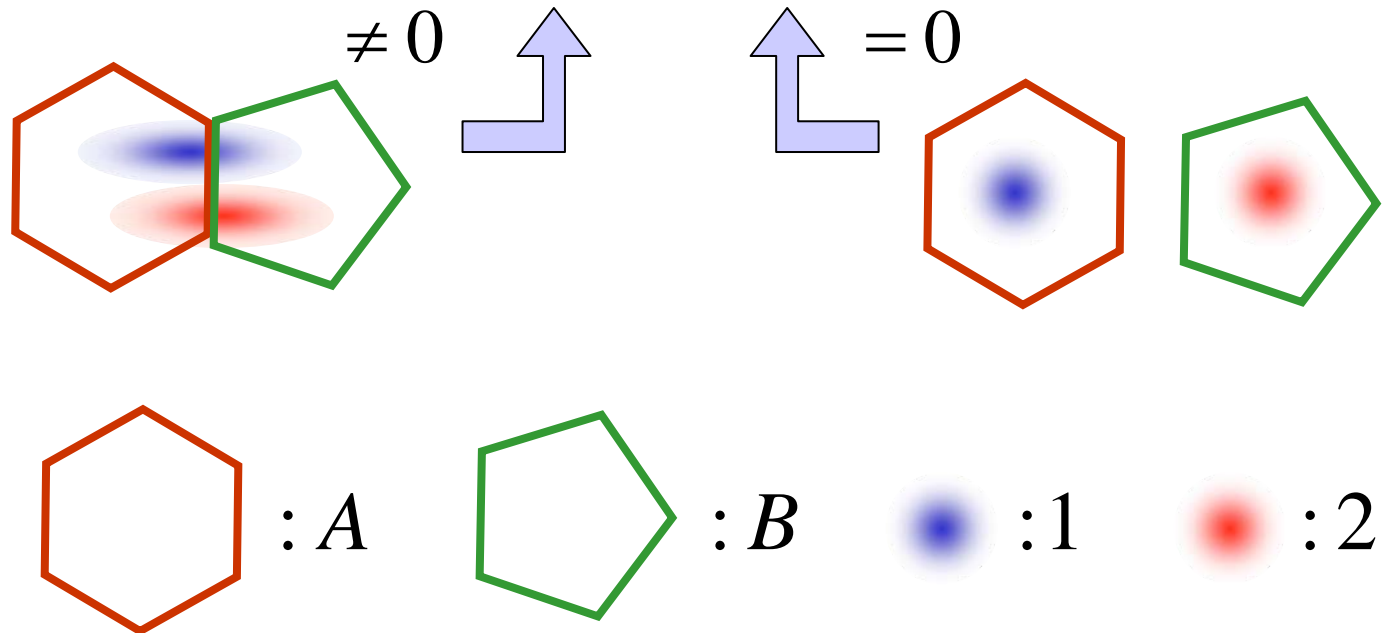
スレーター(Slater)行列式

$$\psi_a(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(q_1) & \psi_\beta(q_1) & \cdots & \psi_\gamma(q_1) \\ \psi_\alpha(q_2) & \psi_\beta(q_2) & \cdots & \psi_\gamma(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_\alpha(q_n) & \psi_\beta(q_n) & \cdots & \psi_\gamma(q_n) \end{vmatrix}$$

パウリの排他律について

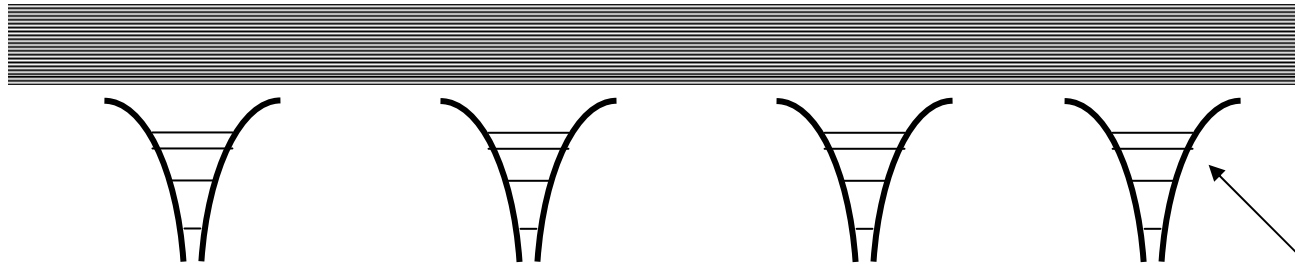
2電子系の全状態関数: $\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [|A, 1\rangle |B, 2\rangle \pm |B, 1\rangle |A, 2\rangle]$

確率密度: $|\psi(x_1, x_2)|^2 = \frac{1}{2} \langle A, 1 | B, 2 \rangle^2 + \frac{1}{2} \langle B, 1 | A, 2 \rangle^2$
 $\pm \frac{1}{2} [\langle A, 1 | B, 1 \rangle \langle A, 2 | B, 2 \rangle + \langle B, 1 | A, 1 \rangle \langle A, 2 | B, 2 \rangle]$



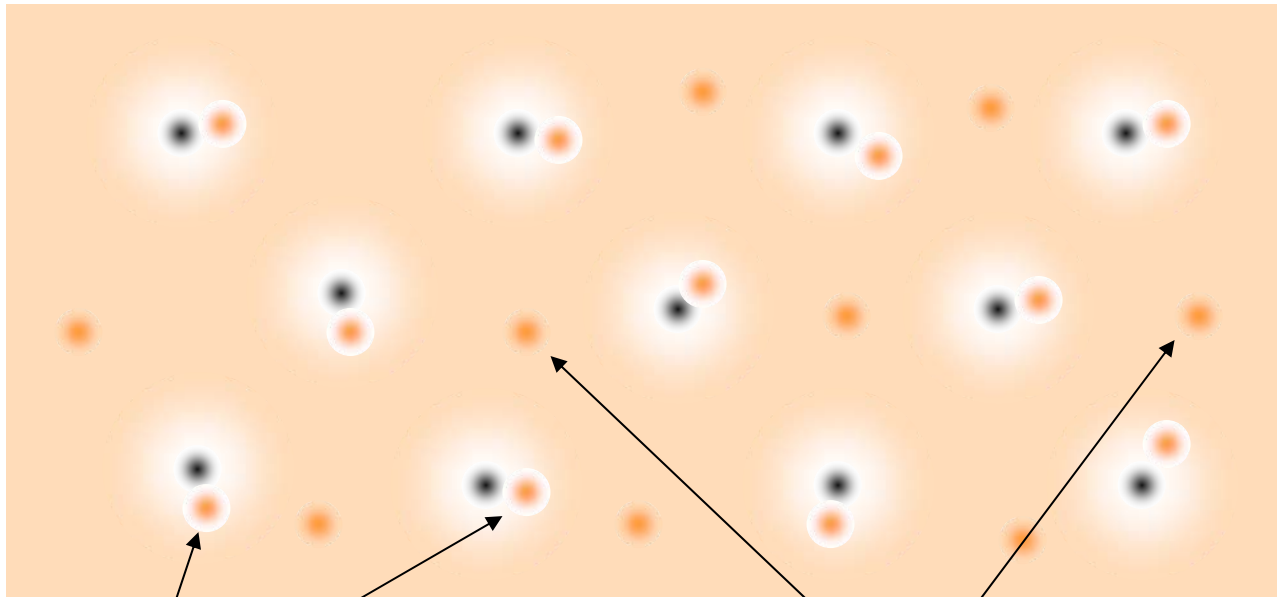
金属内の電子の準位

エネルギー準位



連続準位
(価電子)
非常に多くの
電子が全て異
なる準位

離散準位
(内殻電子)
同一準位をと
る多くの電子



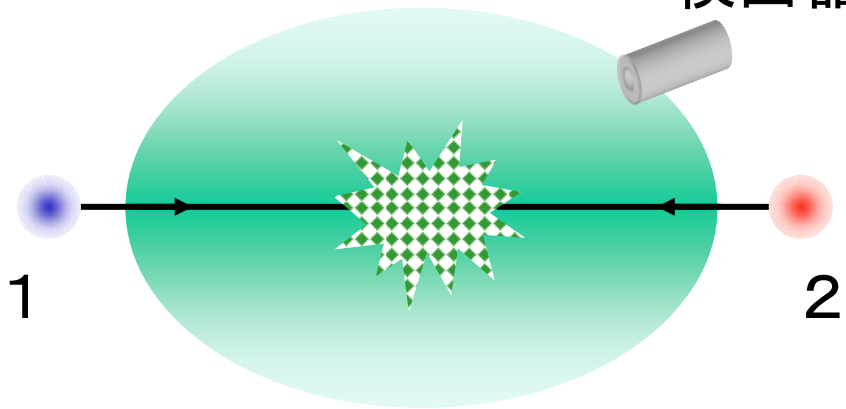
近くでも同一準位
をとる.

遠くでも同一準位
をとれない.

対称性の観測(散乱)

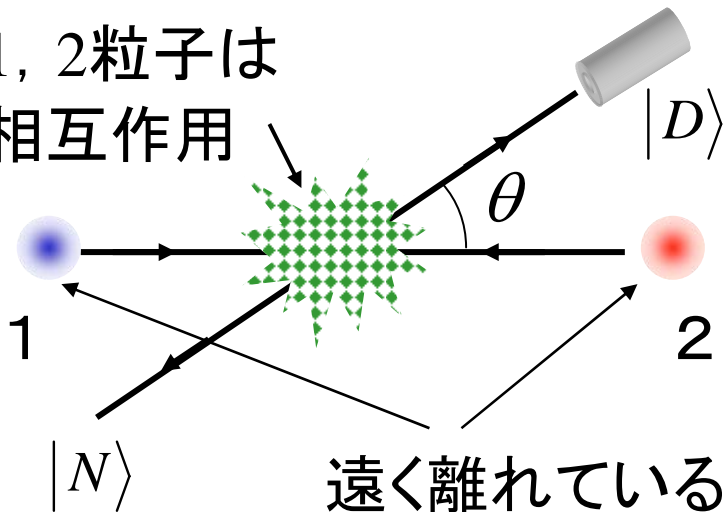
弾性衝突, 質量中心系

検出器



[θ 方向で検出した場合]

1, 2粒子は相互作用



遠く離れていると相互作用はない

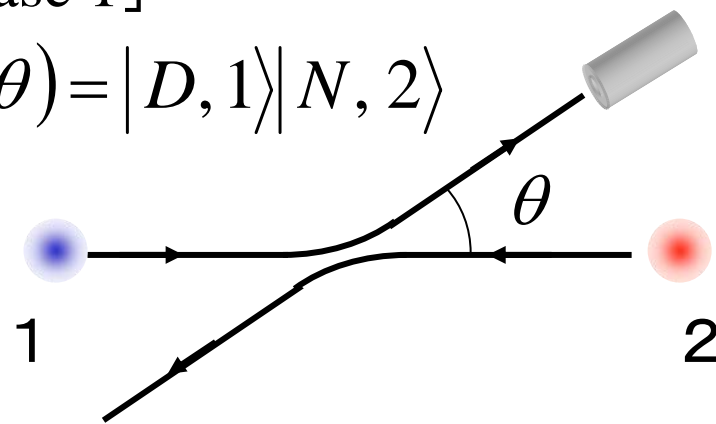
可能性の推論

[条件]

- (1) 1, 2 粒子は設定
- (2) 検出

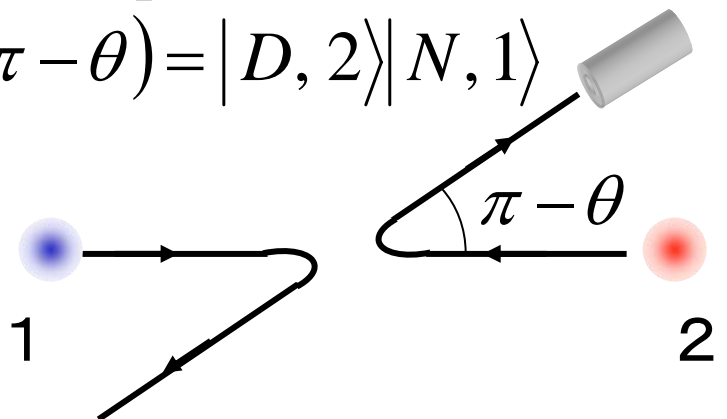
[case 1]

$$f(\theta) = |D, 1\rangle |N, 2\rangle$$



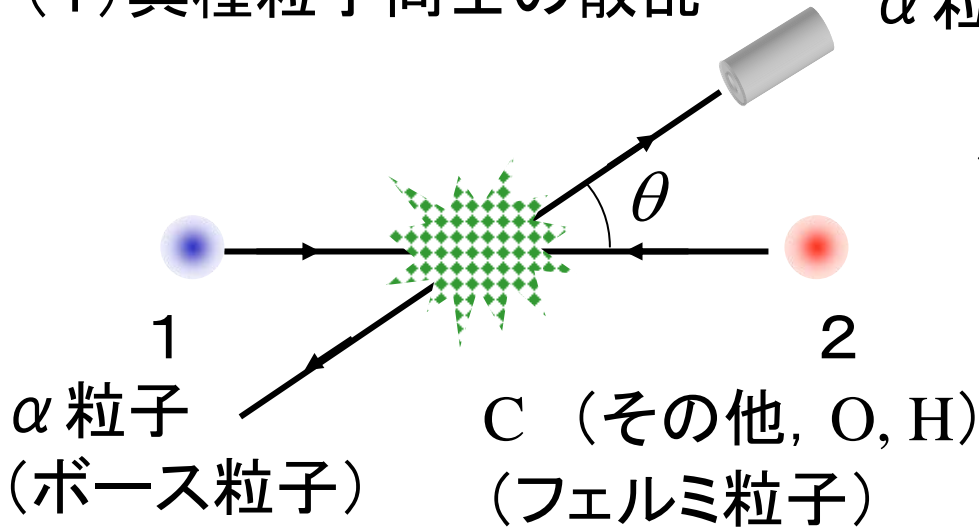
[case 2]

$$f(\pi - \theta) = |D, 2\rangle |N, 1\rangle$$



(1) 異種粒子同士の散乱

α 粒子もCも検出



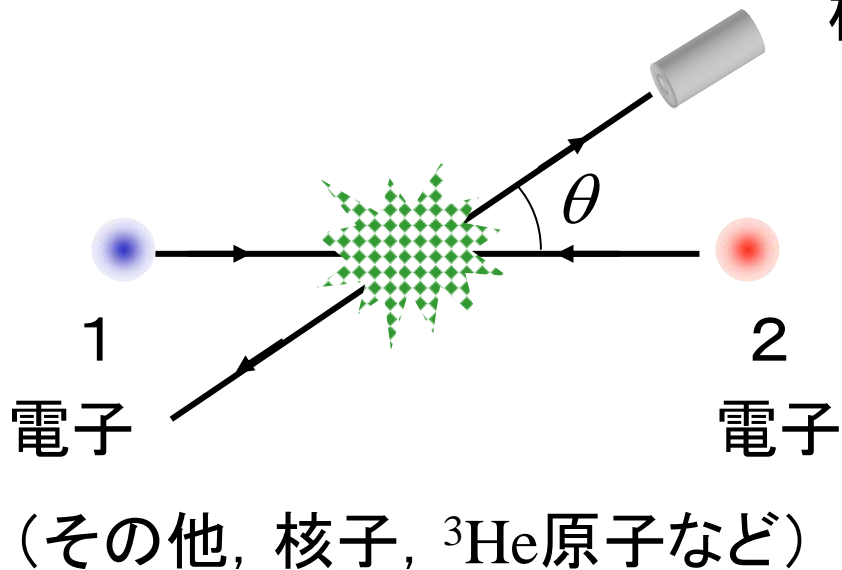
確率は古典粒子と一致

$$P_{classic} = P(\theta) + P(\pi - \theta)$$

$$= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2$$

(2) 同種でフェルミ粒子同士の散乱

検出電子が1, 2のいずれかは不明



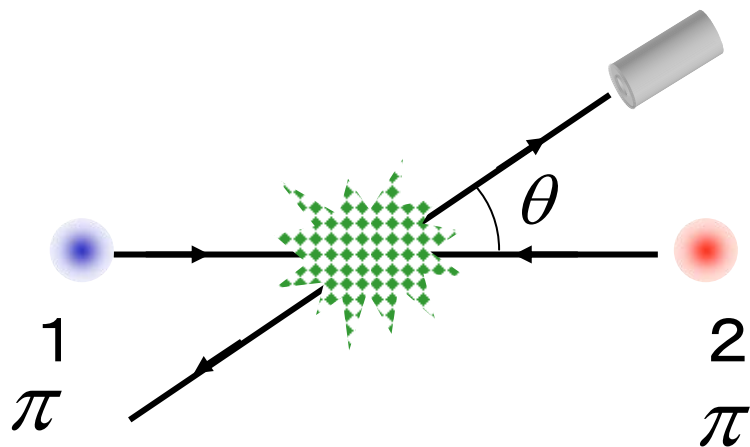
状態関数: 反対称関数

$$\psi = |D, 1\rangle |N, 2\rangle - |D, 2\rangle |N, 1\rangle$$

$$= f(\theta) - f(\pi - \theta)$$

確率: $P_{Fermi} = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2$

(3) 同種でボース粒子同士の散乱



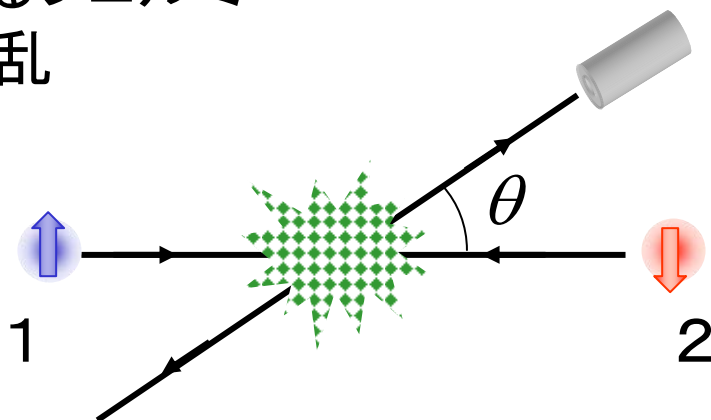
状態関数: 対称関数

$$\begin{aligned}\psi &= |D, 1\rangle|N, 2\rangle + |D, 2\rangle|N, 1\rangle \\ &= f(\theta) + f(\pi - \theta)\end{aligned}$$

確率: $P_{Bose} = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2$

$\theta = \pi/2$ のとき: $P_{classic} = 2|f(\pi/2)|^2$, $P_{Fermi} = 0$, $P_{Bose} = 4|f(\pi/2)|^2$

○ スピンが異なるフェルミ 粒子同士の散乱



$$P = P_{classic}$$

多電子原子の解析

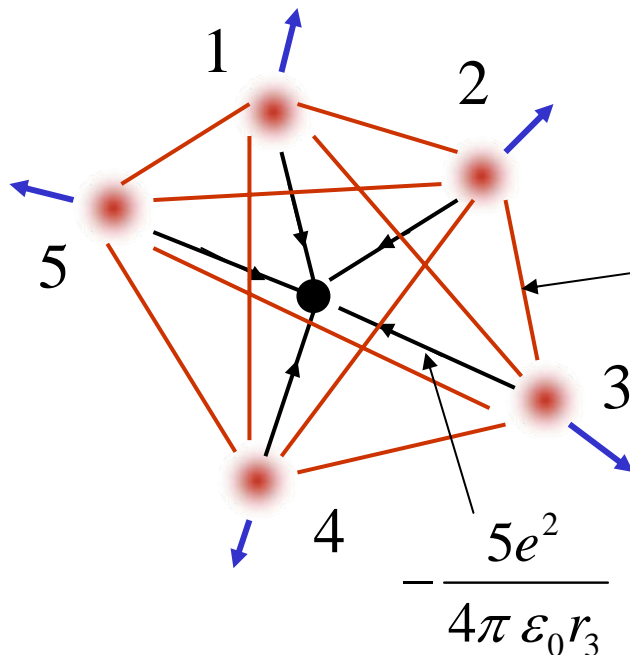
多電子原子の解析は不可能 \longrightarrow 近似解析

$$\hat{H}\psi = E\psi; \quad \psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_N), \quad r_j = (x_j, y_j, z_j)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r_j} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

核と電子の相互作用

電子間相互作用



$$\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{43}} + \frac{1}{r_{53}} \right)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_3^2$$

近似解法

(1) 独立電子模型

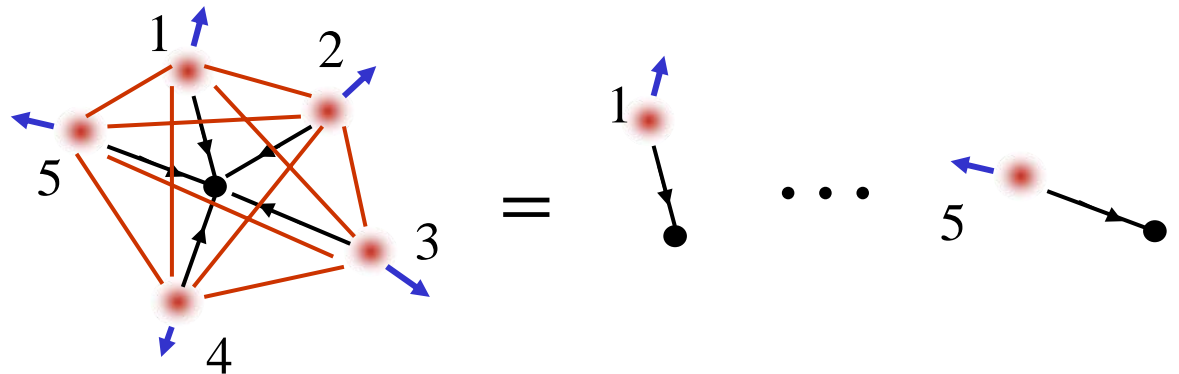
電子間相互作用を考慮しない

$$\hat{H}_0 \psi = E \psi; \quad \Phi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \cdots \phi_N(r_N)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{j=1}^N \hat{H}_j, \quad \hat{H}_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r_j}$$

$$\hat{H}_j \phi_j = \epsilon_{n_j} \phi_j, \quad \epsilon_n = -\frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

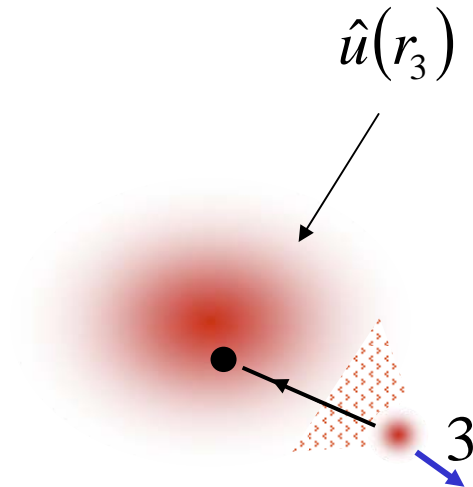
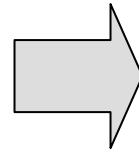
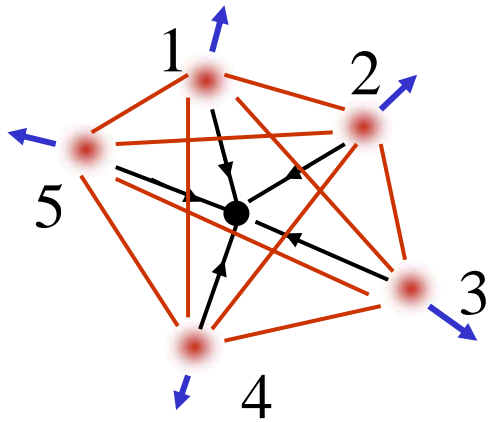
$$E = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \cdots + \epsilon_{n_N}$$



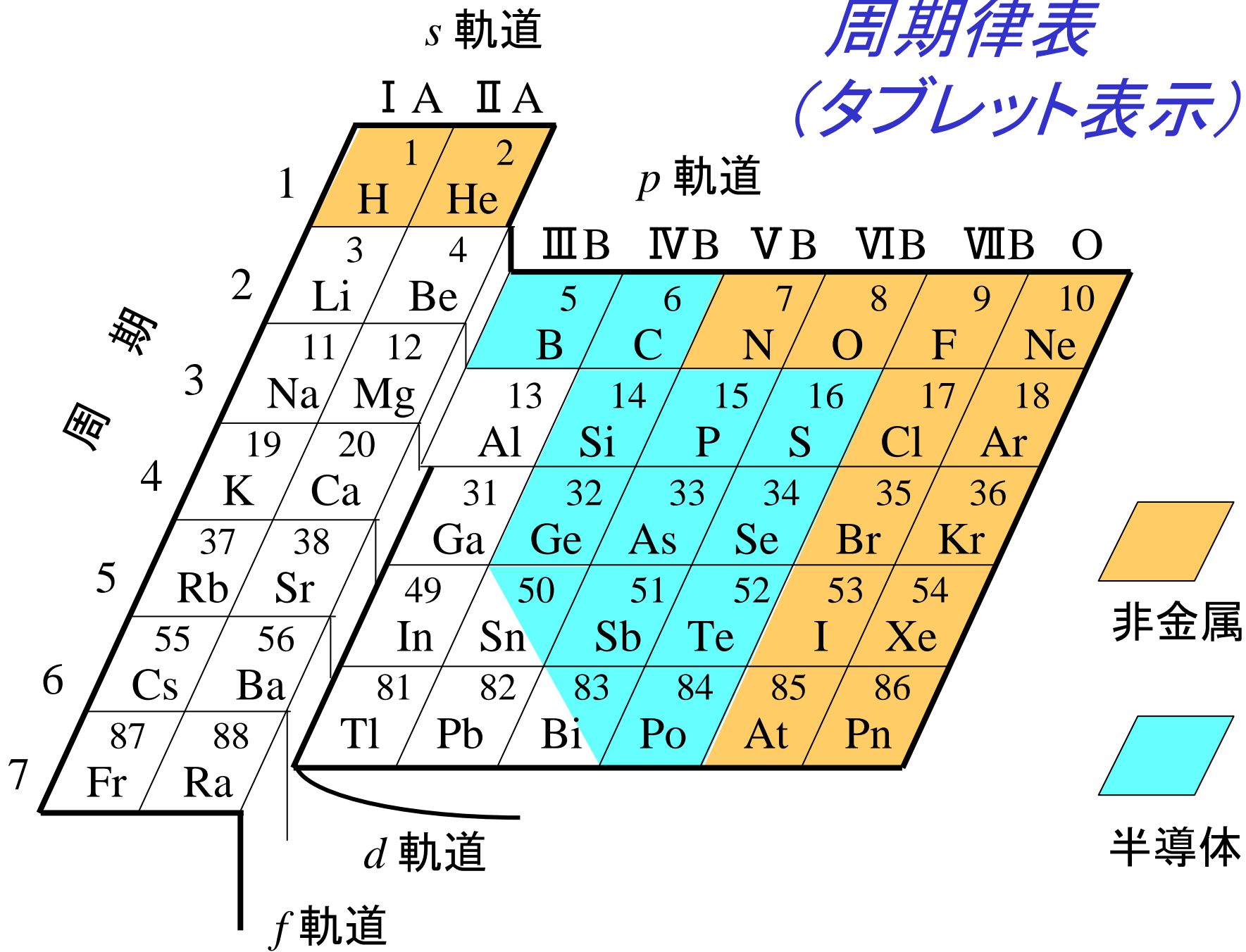
(2) ハートリー・フォック法 (Hartree-Fock)

$$\hat{H}_j \phi_j = \varepsilon_{n_j} \phi_j$$

$$\hat{H}_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi \varepsilon_0 r_j} + \hat{u}(r_j)$$



周期律表 (タブレット表示)



ⅢA ⅣA ⅤA ⅥA ⅦA VIII IB IIB

21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

103
Lr

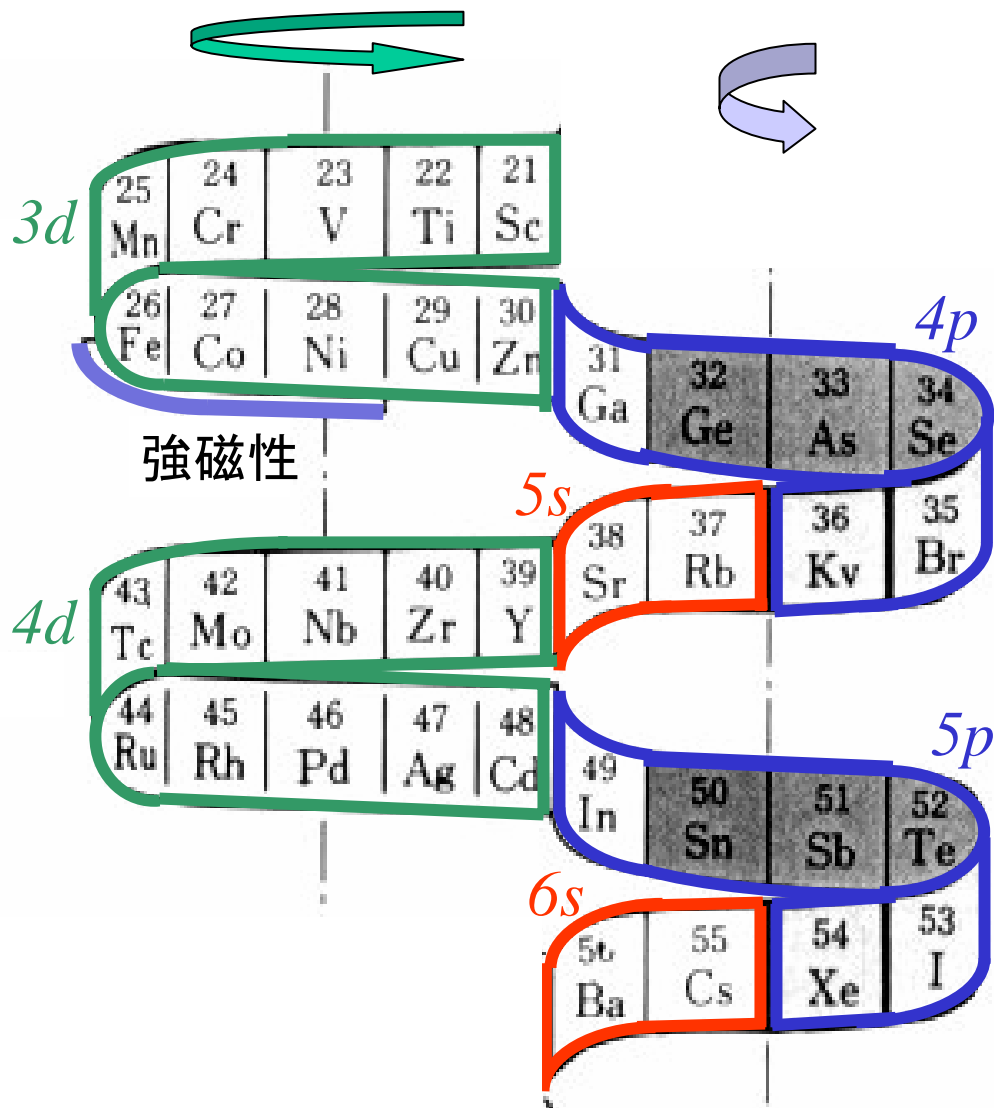
*f*軌道

ランタノイド

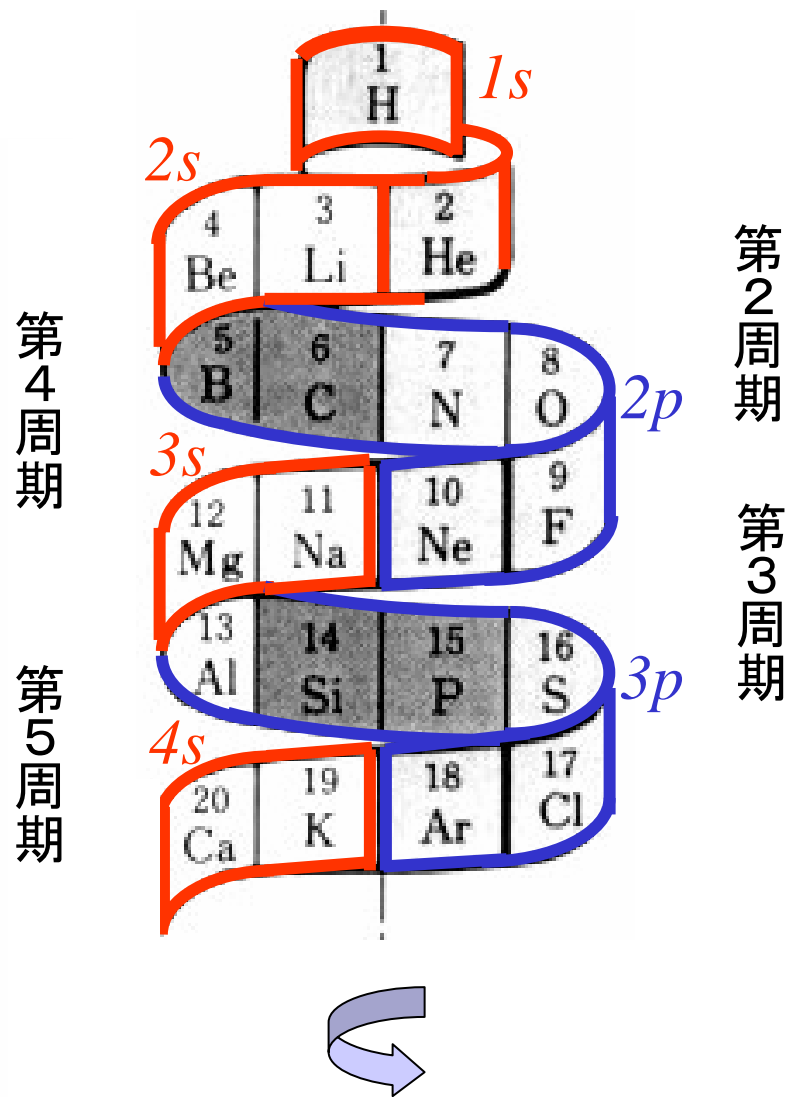
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

アクチノイド

遷移元素 (第1副周期:d軌道)



典型元素 (小周期:s, p軌道)



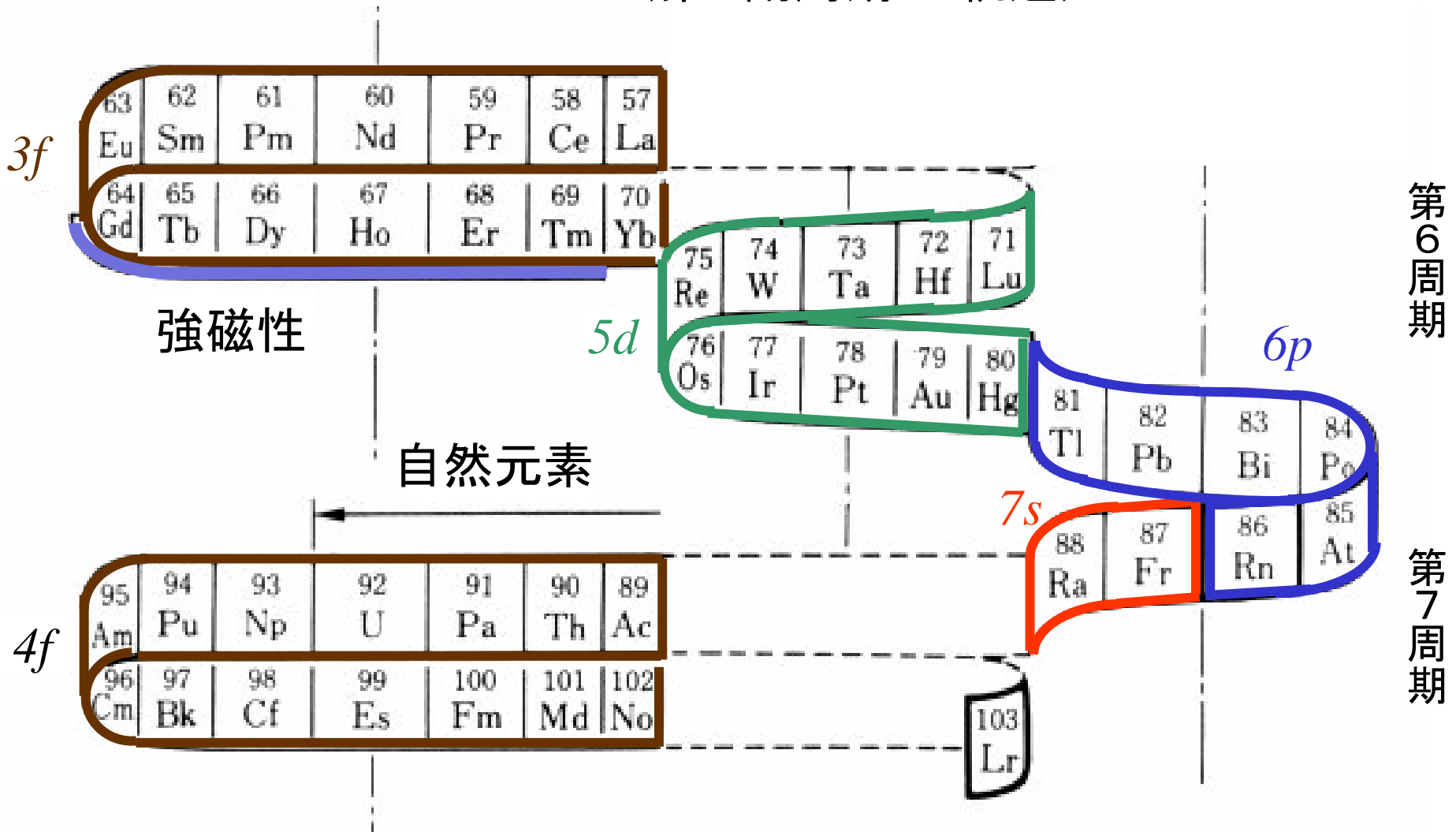
典型元素

(小周期: s, p 軌道)

遷移元素

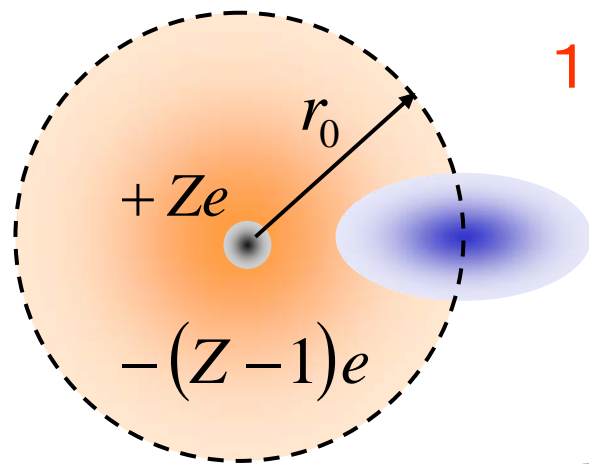
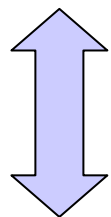
(第1副周期: d 軌道)

(第2副周期: f 軌道)



電子による遮蔽効果

量子力学



[中心の点正電荷の値]

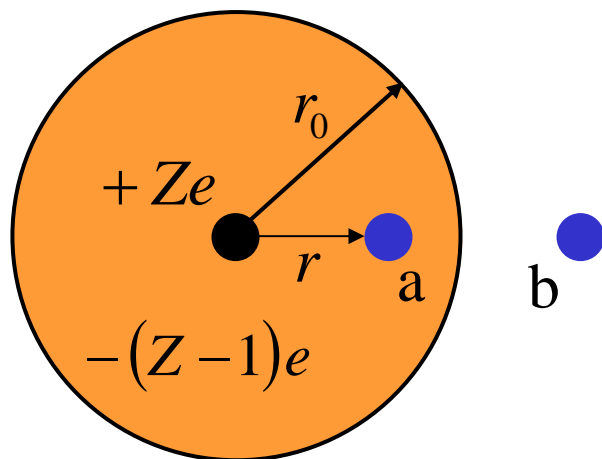
1つの電子が

$$\left\{ Z - (Z-1)f\left(\frac{r}{r_0}\right) \right\} e \quad : \alpha \text{ 領域}$$

$$+ e \quad : \beta \text{ 領域}$$

を見る.

古典電磁気学

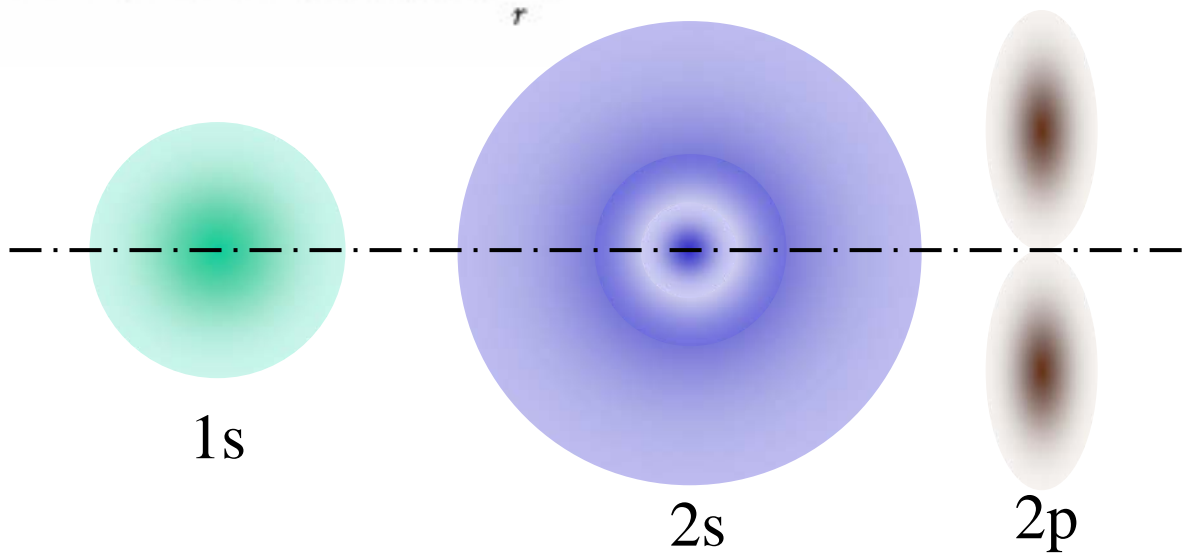
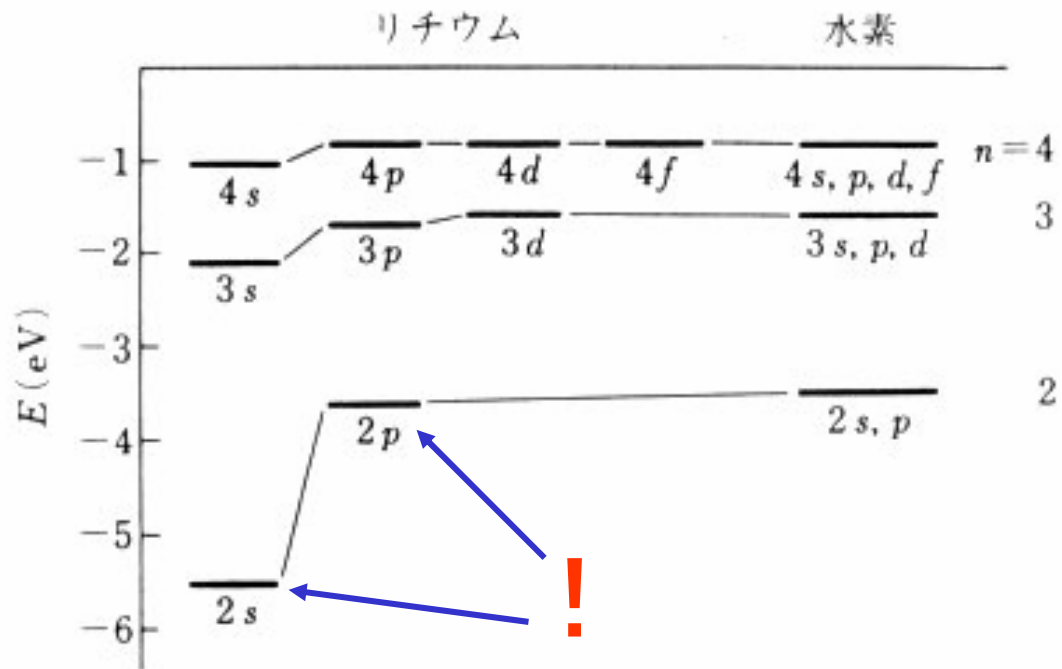
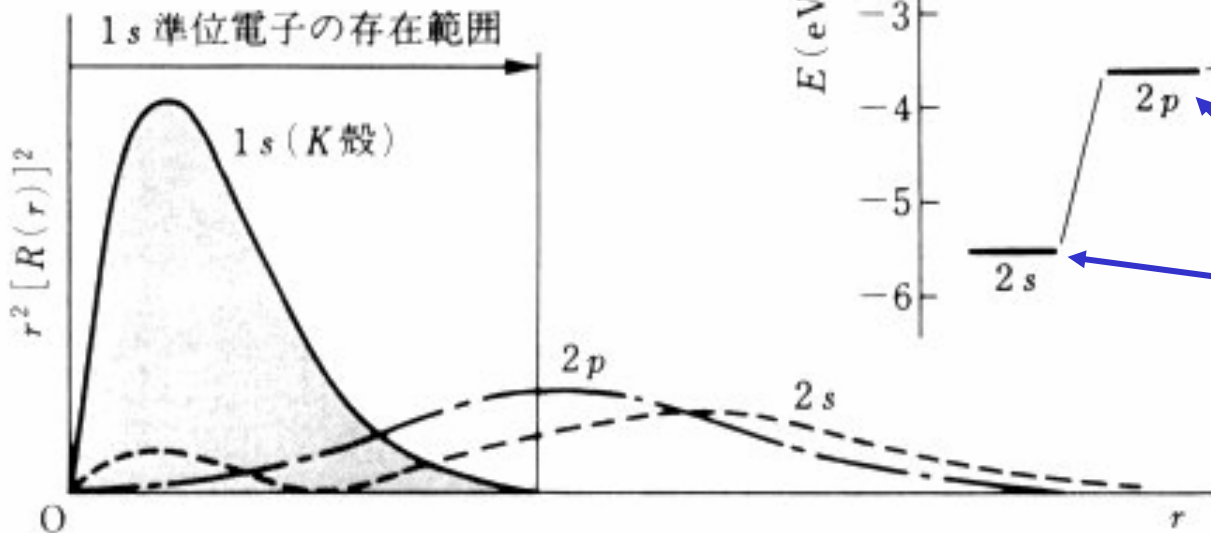


別々の電子が

$$\left\{ Z - (Z-1)\left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \right\} e \quad : a \text{ 点}$$

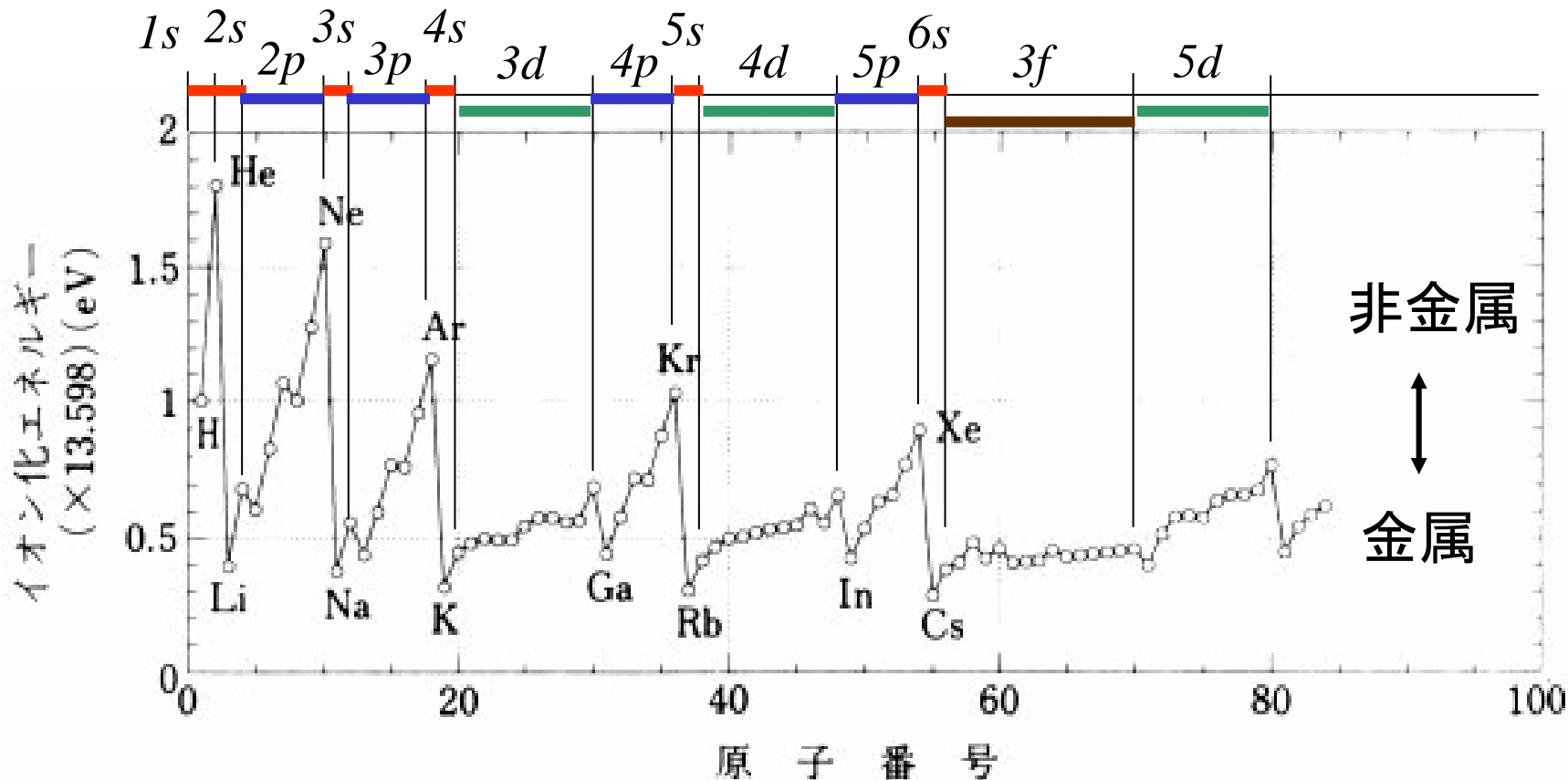
$$+ e \quad : b \text{ 点}$$

$$E_{2p} > E_{2s}$$

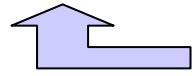


第1イオン化エネルギーの周期律性

第1イオン化エネルギー： 中性原子から価電子を1個取り去り、
1価の陽イオンをつくる際のエネルギー
電子授受のし易さ、化学的性質を類推する目安

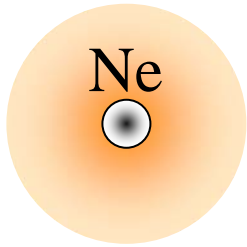


同一周期で第1イオン化エネルギーは I, II, ... で増加



核ポテンシャルは I, II, ... で増加

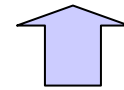
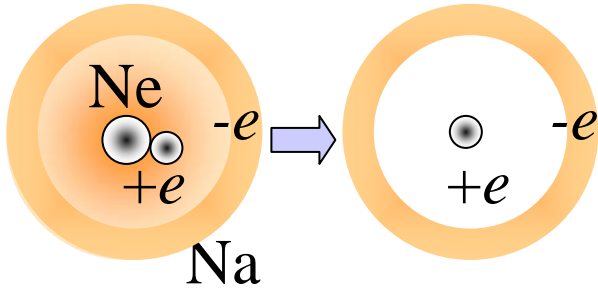
0族



ただし, n 族の価電子に対する
核ポテンシャルの正電荷
(有効核正電荷)

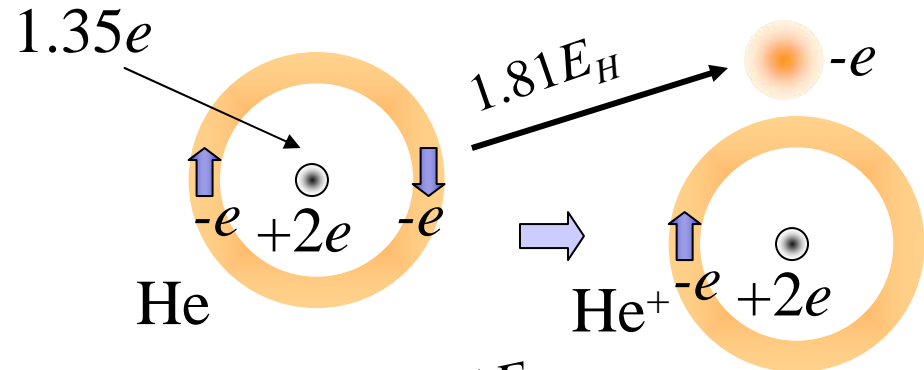
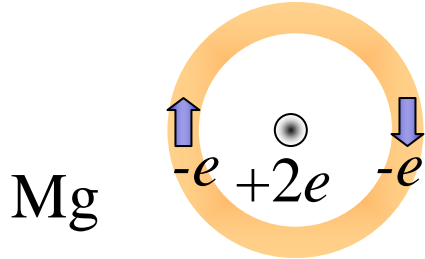
$$< ne$$

I 族

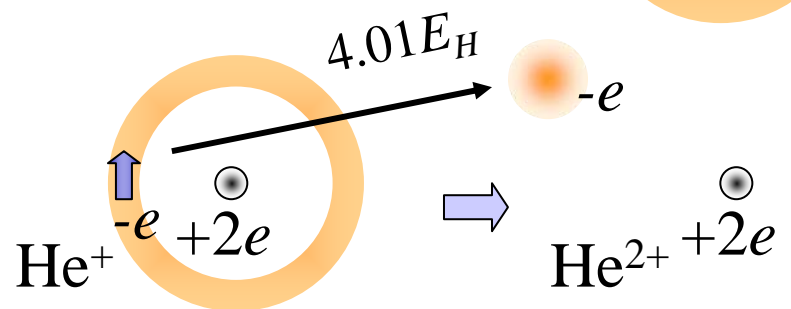
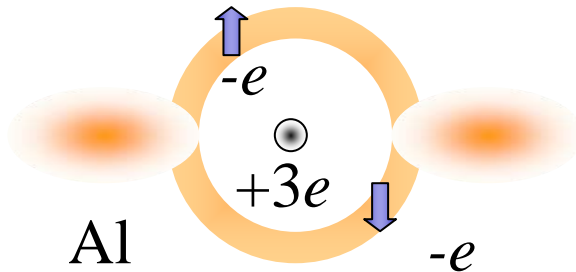


∴ 他電子による遮蔽効果

II 族

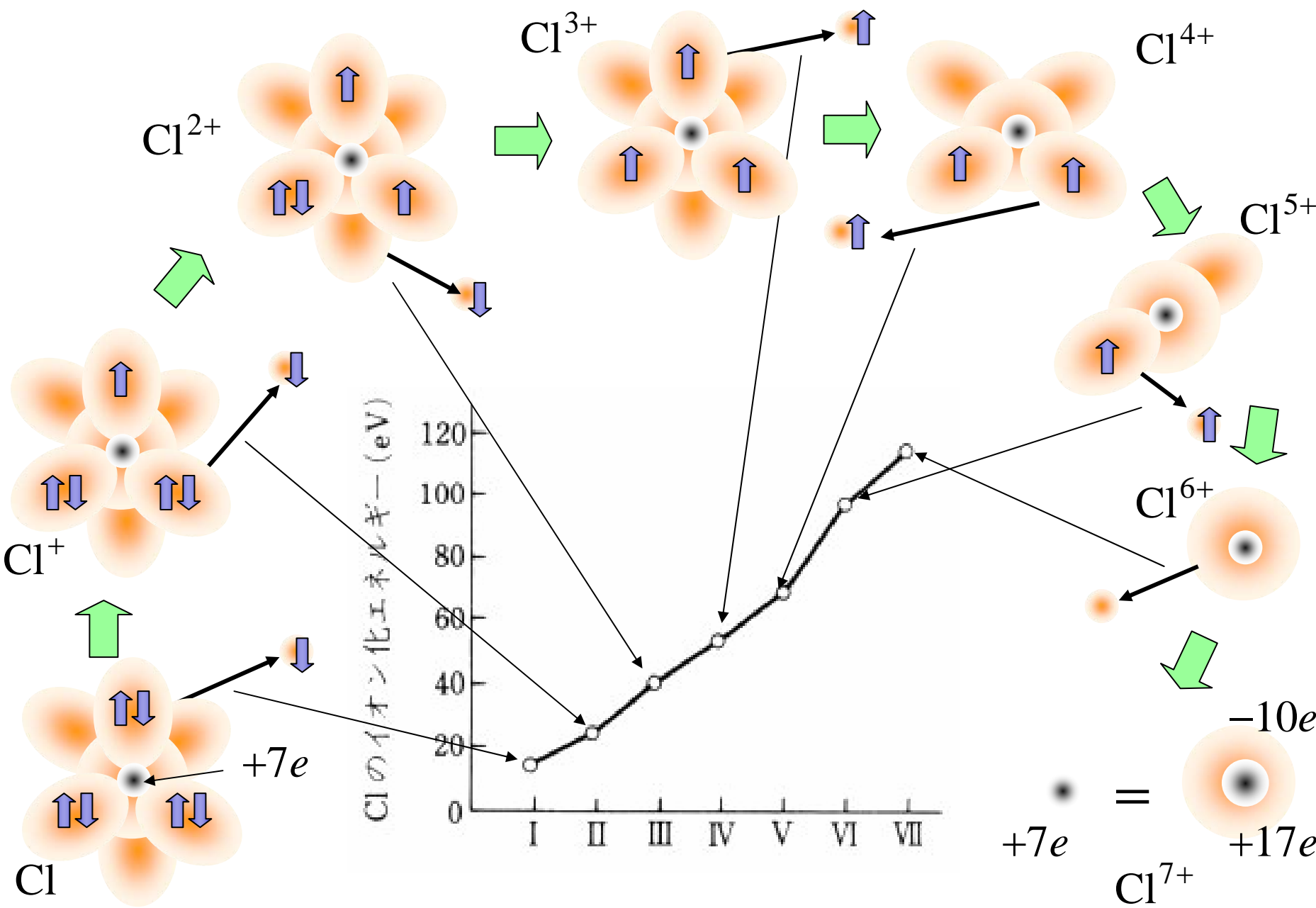


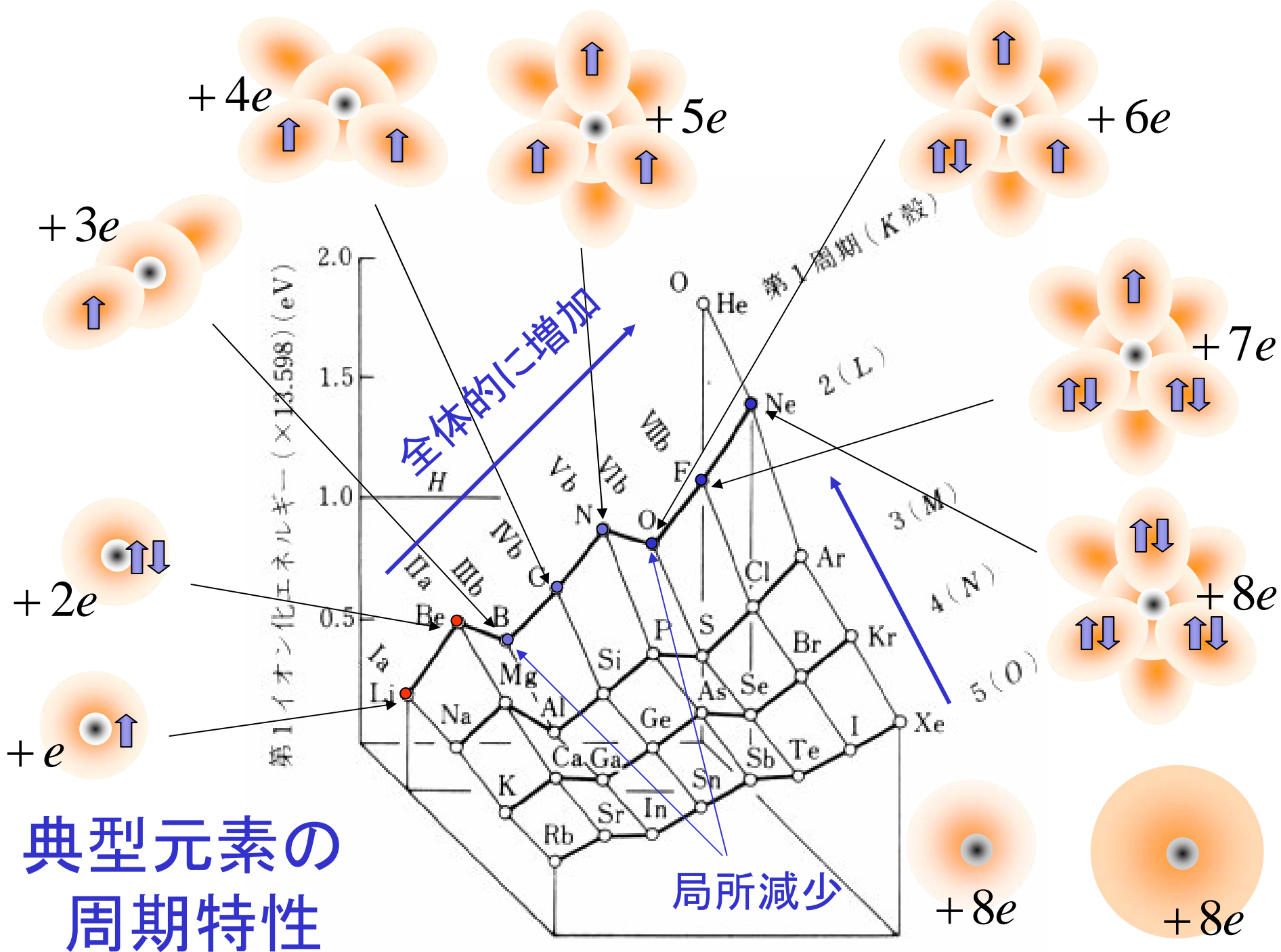
III 族



⋮

塩素, 塩素イオンのイオン化エネルギー





典型元素の 周期特性

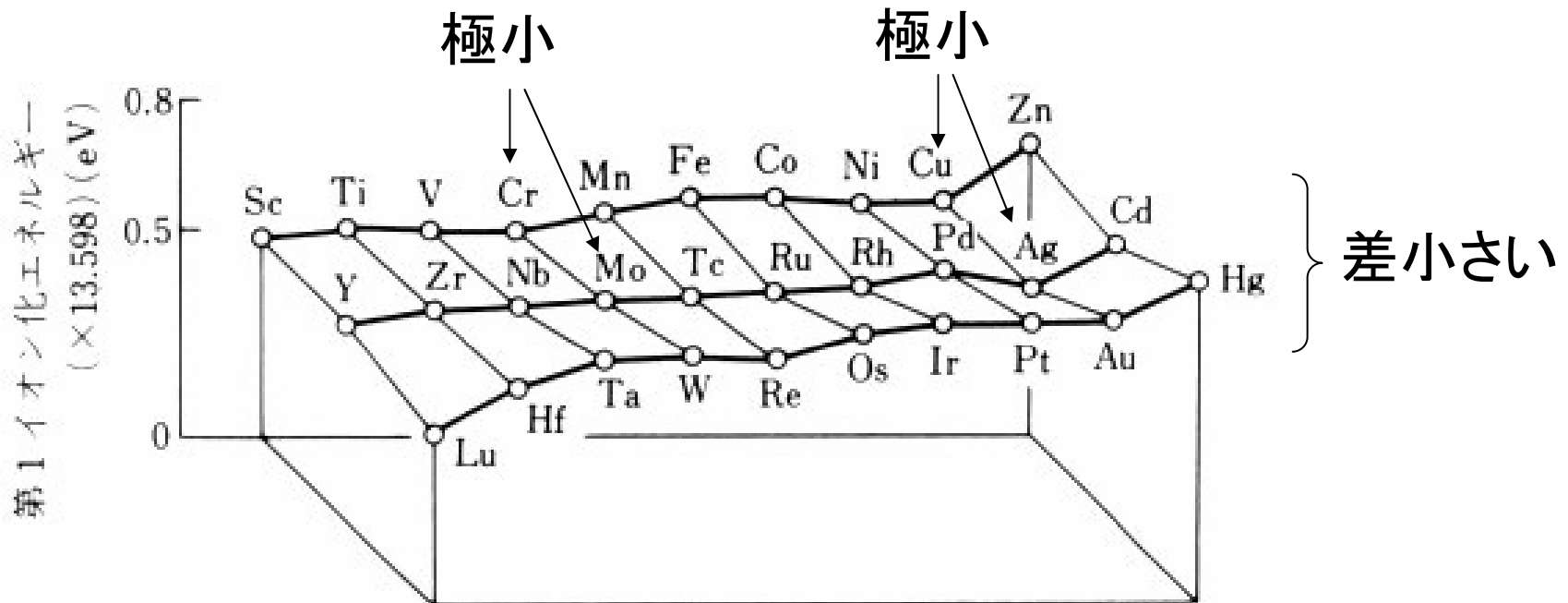
遷移元素の第1イオン化エネルギー

$(n-1)d$ 軌道が空軌道のまま $\Rightarrow n s$ 軌道が占有

原子番号が増えても

→ 最外殻電子に対する有効核正電荷 $\doteq +1.35e$

→ 第1イオン化エネルギーはほぼ同一



第4周期(N殻)の電子充填状態

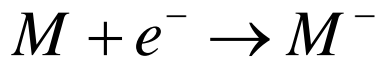
原子番号	原子記号	s 軌道	p 軌道
21	Sc	↑↓	↑
22	Ti	↑↓	↑↑
23	V	↑↓	↑↑↑
24	Cr	↑	↑↑↑↑↑
25	Mn	↑↓	↑↑↑↑↑
強磁性	26	↑↓	↑↑↑↑↑↓
	27	↑↓	↑↑↑↑↑↓↓
	28	↑↓	↑↑↑↑↑↓↓↓
29	Cu	↑	↑↑↑↑↑↓↓↓↓
30	Zr	↑↓	↑↑↑↑↑↓↓↓↓

第5周期(0 殻)の電子充填状態

原子番号	原子記号	s 軌道	p 軌道
39	Y	↑↓	↑
40	Zr	↑↓	↑↑
41	Nb	↑	↑↑↑↑
42	Mo	↑	↑↑↑↑↑
43	Tc	↑	↑↑↑↑↑↓
44	Ru	↑	↑↑↑↑↑↓↓
45	Rh	↑	↑↑↑↑↑↓↓↓
46	Pd		↑↑↑↑↑↓↓↓↓
47	Ag	↑	↑↑↑↑↑↓↓↓↓
48	Cd	↑↓	↑↑↑↑↑↓↓↓↓

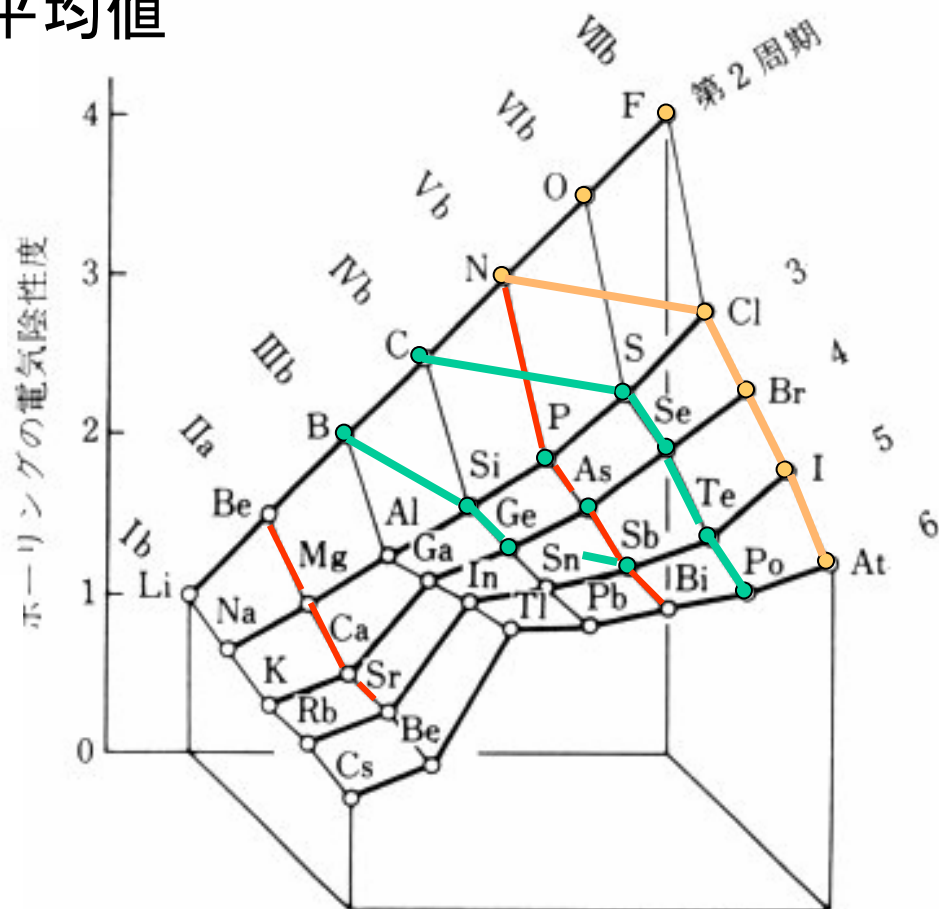
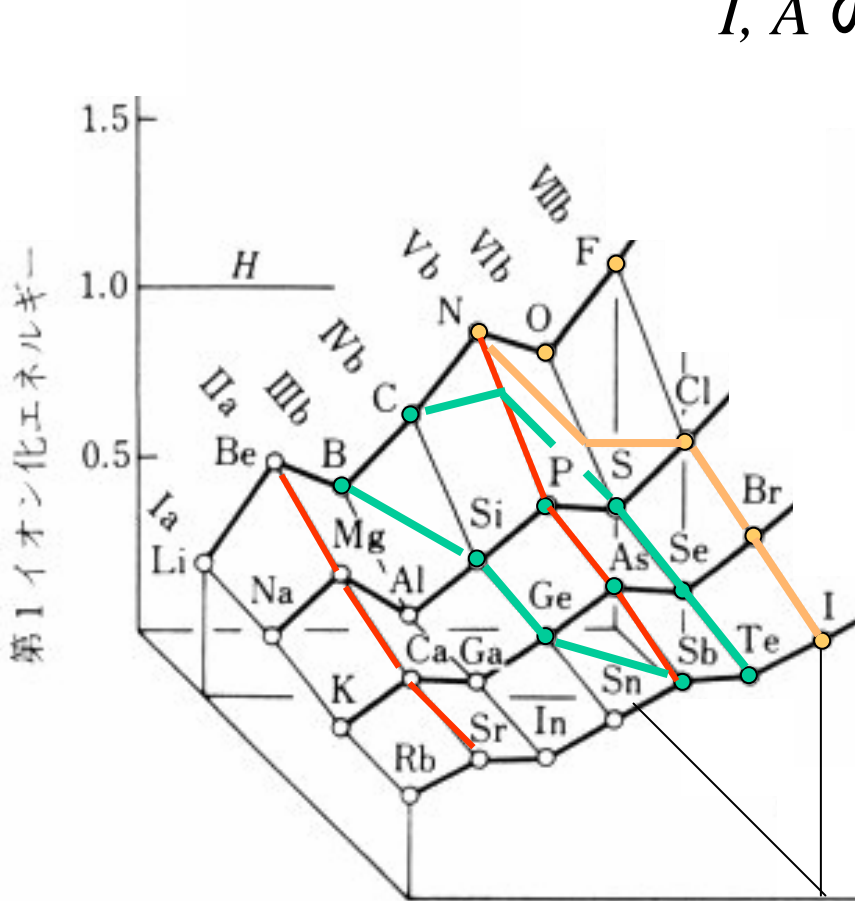
電気陰性度

電子親和力 A : 陰イオンになる過程で放出されるエネルギー



I, A が大きい原子ほど電子を束縛する性質が強い

→ 電気陰性度 χ : 電子を引き付ける能力を示す指標
 I, A の平均値



遷移元素の第一イオン化エネルギー，電気陰性度

