光化学　RS まとめ 20170508　(1)

● $p_x = f(r) \times \sin\theta$, $p_y = f(r) \times \sin\theta$ の f(r) って何ですか。
→ r のみを引数とする関数です。
　教科書 p29 の表 2.1 の軌道関数を見ていただいて分かるように、極座標（r, θ, ϕ）系において、波動関数は r を引数とする関数（動径分布関数、表 2.1 では R(r) と表示している）と、θ, ϕ を引数とする関数（球面調和関数。表 2.1 では Y(θ, ϕ) と表示されている）との積の形になっています。授業でも実施に表 2.1 の式について、定数部分を確認しながら、どこからどこまでが動径分布関数であり、どの部分が球面調和関数であるのかを確認しましたね。

● 本当に軌道に形ってあるんですか。ものすごい顕微鏡とかでみたら、(軌道の形の図) こんなのですか？
→ 軌道の形とは、その軌道の中で（対応する量子数の状態で）電子という波が作っている定常波の形です。だから、軌道の形はその軌道に入る電子が作る波の形そのものと言ってよいでしょう。なので、軌道の形があるというイメージでも大体あっていると思いますが、軌道が空の時に形があるのかと問われるとなんとも言えません。なお、電子も光と同じように（粒子、波の）二面性をもつ量子です。ここまでの文脈では、電子は点で表されるような粒じゃなく軌道の中一杯に広がっている波であるわけです。従って、いま原子の中に居る電子の大きさはどのくらいですかと聞かれたら、一つずつの電子が原子のサイズ（したがって原子核の数千倍の大きさ）の空間に広がっています（波なので）と答えることになります。
　しかし、ものすごい顕微鏡で見るとしたらどうなるのかというと、軌道の形が見えるわけではありません。電子は観測されるとき、その電子の波が広がっている空間の中のどこかで無限に小さい点として観測されるからです。なお、波の式を二乗したものが実際にその空間において電子が見つかる確率になっています。

● 軌道の ＋ と － の意味がよくわかりません。結合性、反結合性みたいなものですか？
→ 両端を抑えてピンと張った弦をはじいてできる定常波を考えてください。一番エネルギーの低い基準の振動として、弦の長さが「波長の 1/2」（一山分）であり、その弦の中央付近において、ある瞬間に上方に変位していた部分は、また次の瞬間に下方に変位し、また次の瞬間には上方に、ということを繰り返して振動していますね。では、この定常波の波長がさらに半分になったとしましょう。すなわち、弦の長さと波長が等しいわけなので、瞬間写真を撮ったとすると、ある瞬間に左半分が上にあり、右半分が下にあります。次の瞬間には左半分が下、右半分が上になり、また左右の上下が逆転し、ということを繰り返して振動していますね。いわば、倍音の振動ということになります。基準の振動が 1s 軌道のイメージです。倍音の振動が 2s や 2p 軌道のイメージになります。この倍音の振動を関数で表してみましょう。弦の左端（x=0）から右端（x=L）までの範囲において、最大振幅となったある瞬間の波の形は $f(x) = \sin(2\pi x/L)$ で計算できますね。x が 0 ～ L/2 の範囲では、正の符号を持ち、x が L/2 ～ L の範囲では負の符号を持っています。この符号が正であるのか負であるのかは、ある瞬間にどう振れていたのかという程度の意味合しかありません。これが軌道（を記述する波動関数）の ＋ と － の符号の意味です。
　なので、＋ と － の符号（位相）が同じ場合は、２つの波が重なりあうときに強めあい、逆の場合は２つの波が重なりあうときに弱めあって間に節が生じます。つまり、２つの軌道が、同位相（＋と＋、または－と－のどちらでも結構です）で重なっている場合に結合性となり、逆位相（＋と－、または－と＋）で重なっている場合に反結合性になります。

● フレームワークについてもっと知りたい
→ 単に σ 結合による分子の構造をフレームワークと呼んだだけです。

● クーロン積分のところの α と β はなに？
→ α がクーロン積分です。β は共鳴積分です。教科書では、式 2.39、2.40 で定義しています。

光化学　RS まとめ 20170508 (2)

● 重なり積分がゼロになるイメージがあんまりわからない。

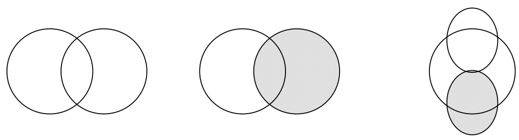
●（2s 軌道と 2p 軌道の重なりの説明の図で）＋と－でゼロになるのはわかるが、＋と＋でゼロになるがなぜだかわからない。垂直だからなのか？

→ 2 つの波動関数を掛けて空間全体に亘った積分を取ることを考え、これを次式で表します。 $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j \, d\tau$

添え字 i と j が同じ場合には、$\phi_i \phi_j = \phi_i \phi_i = \phi_i^2$ なので、ある波動関数を二乗しているわけです。つまりその波動関数が表している量子の存在確率を与えているものであり、すべての座標空間内の点においてゼロまたはゼロ以上の値を持っており、これを座標空間内全体に亘って足し合わせる（積分）してやると必ず 1 になる（規格化されている式であれば、これを満たす）はずです。

この式において、i と j が同じではない場合、S_{ij} を 重なり積分と定義します。$\phi_i \phi_j$ について調べるとき、組み合わせが、ともに＋である、ともに－である場合、つまり同符号である場合、この積は正の値を与えます。しかし、波動関数の組み合わせがその位置において異符号である場合、その積は負の値を与えます。また、一方の波動関数がゼロである（限りなく近い）ような領域では、この積はゼロになり重なり積分に寄与しません。

ここで、軌道の組み合わせ（板書したようなもの）を再び右に図示しました。白い部分が波動関数の符号が＋の部分、斜線の部分が－の部分（＋と－については逆でも一緒ですが）だと思ってください。極端な近似ですが、軌道の円の外側はすべて、その対応する波動関数がゼロだと思ってください。



図の一番左のパターンは、結合性の軌道が作られる場合のイメージです。2 つの円の重なっている領域内のみで重なり積分に寄与があり、正の値です。図の中央のパターンは反結合性の軌道が作られる場合です。2 つの円が重なっている領域でのみ重なり積分に寄与があり、負の値になります。一番右側は直交した軌道のイメージです。白同士の重なりと、白と斜線の重なりがありますが、全領域に亘って足し合わせると、打ち消してしまうので、全体として重なり積分がゼロになります。

● ハミルトン演算子を波動関数で挟んで空間全体を積分すると E になる理由

→ シュレディンガーの波動方程式を式変形して導かれた結論です。教科書 p33 を参照してください。書いてある通りですし、これ以上平易には説明できませんので、教科書の式変形を追いかけて、なお、読んでも理解できないなら、個別に対応しますので聞きにくること。ただし、シュレディンガーの波動方程式 2.31 式は受け入れてください。

● 規格化がよくわからない。

→ $\Psi(x)$ は、x を引数とする関数です。これが波動関数であるということは、空間座標 x においていま着目している量子が粒子として見つかる確率（存在確率）が、$(\Psi(x))^2$ で与えられるということを意味します。

いま、電子が 1 つありますがどこにあるかわからないものとしましょう。右手の中にあるかもしれないし、左手の中にあるかもしれない。目の前のコップの中かもしれないし、隣の教室かもしれない。でもはっきりしているのは、この宇宙空間の中をすべて探してやれば、かならずどこで見つかるということです。今、積分範囲を x について $-\infty$ から $+\infty$ までとします。つまり宇宙空間全体に亘るということです。この条件で次の積分をしましょう。$\int (\Psi(x))^2 \, dx$ 。この値は 1 になるはずですね。

では、いま $\Psi(x)$ が、例えば x が 0～L の範囲では $\Psi(x) = A \sin(x)$ 、それ以外の範囲では $\Psi(x) = 0$ であると書くことが最も尤もらしいと考えたとしましょう。0 から L の範囲以外には、その量子は絶対に見つからないということですね。ここで、A の値を決めてやれば、波動関数が決まるわけです。規格化の条件を用いましょう。つまり、$\int (\Psi(x))^2 \, dx = 1$ となるように A の値を定める、ということになるわけです。

教科書の説明では、$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$ と置いて、この軌道係数 c_1 と c_2 を決めるために規格化条件を使っています。式 2.53 です。