化学概論第一　5 月 21 日出題　略解

例題 3.7

（1s 軌道の場合）

原子核の中心から距離 r ~ r + dr における電子の存在確率を $D(r)\mathrm{d}r$ とすると、$D(r)\mathrm{d}r = r^2 R(r)\mathrm{d}r$ と考えることが出来る(4πは省略)。教科書表 3.2 において $R(r) = \phi_{1s} = \exp(-r/a_0)$とする。よって $D(r)$は

$$D(r) = r^2\left(e^{-\frac{r}{a_0}}\right)^2 = r^2\left(e^{-\frac{2r}{a_0}}\right)$$

ゆえに

$$\frac{dD(r)}{dr} = 2r\cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} + r^2\cdot\left(-\frac{2}{a_0}\right)e^{-\frac{2r}{a_0}} = 2r\left(1-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$D(r)$が極値をとる r の値を$\frac{dD(r)}{dr} = 0$として求めると、$e^{-\frac{2r}{a_0}} > 0$より $r = 0, a_0$

増減表は以下のように表される。

r	0	…	a_0	…
$\mathrm{d}D(r)/\mathrm{d}r$	0	+	0	−
$D(r)$	極小	↗	極大	↘

よって 1s 軌道での極大となる r の値は（答）$\boldsymbol{r = a_0}$

（2s 軌道の場合）

教科書表 3.2 において、$R(r) = \phi_{2s} = \left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}$ とする。よって 1s 軌道の場合と同様にして $D(r)$は

$$D(r) = r^2\left\{\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\right\}^2 = r^2\left\{\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}\right\}$$

と表すことが出来る。

ゆえに

$$\frac{dD(r)}{dr} = 2r\left\{\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}\right\}$$
$$+r^2\left\{2\left(-\frac{1}{a_0}\right)\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{a_0}}+\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2\left(-\frac{1}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{a_0}}\right\}$$

式を整理すると

$$\frac{dD(r)}{dr} = \frac{r}{a_0}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)(r^2-6a_0r+4{a_0}^2)e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$D(r)$が極値をとる r の値を$\frac{dD(r)}{dr}=0$として求めると、$e^{-\frac{2r}{a_0}}>0$より

$r=0, 2a_0, (3\pm\sqrt{5})a_0$

増減表は以下のように表される。

r	0	⋯	$(3-\sqrt{5})a_0$	⋯	$2a_0$	⋯	$(3+\sqrt{5})a_0$
$dD(r)/dr$	0	+	0	−		+	0
$D(r)$	0	↗	極大	↘	極小	↗	極大

したがって、2s 軌道での極大となる r の値は（答）$\boldsymbol{r=(3\pm\sqrt{5})a_0}$