

## 第5章 水素原子の Schrödinger 方程式の解と原子軌道

水素原子に関する Schrödinger 方程式を解くと、複数個の固有関数と固有値の組が得られます。固有値と固有関数は、電子がその関数を占めたときのエネルギーと電子の情報を持つ波動関数です。これらを**原子軌道 (atomic orbitals)** および**軌道エネルギー (orbital energy)** とよびます。

原子軌道は、ポテンシャルの中心が一つ (原子核のみ) です。H<sub>2</sub>のように、ポテンシャル中心が複数の場合、電子が占める軌道を**分子軌道 (molecular orbital)** といいます。分子の性質を調べるには、原子軌道に関係なく直接分子軌道を求めればよいことになります。

分子は原子からできているため、分子の性質を、分子を構成している原子に関連させて議論されてきました。これと同じように、分子軌道も構成する原子の**原子軌道から成り立つ**という考え方が、分子を理論的に理解する中心的方法となっています。したがって、分子を理論的に理解するには原子軌道に関する詳しい知識も必要です。

水素原子の Schrödinger 方程式を解いて得られた結果を、水素以外の原子の原子軌道にも適用します。ここでは水素原子の Schrödinger 方程式の解き方を示しますが、かなり高度な数学を用いることと、その方法は分子には適用できない (応用が利かない) ので、水素原子の Schrödinger 方程式の解き方に関しては深くは立ち入らないことにします。

### 5. 1. 水素原子の Schrödinger 方程式の極座標表現

水素原子は陽子 1 個と電子 1 個からなります。陽子の質量は電子のその約 1836 倍ですので、静止した陽子の廻りに電子がある (古典力学的には、陽子の廻りを電子が廻っている) と仮定しても、大きな誤りではないでしょう (Born-Oppenheimer 近似<sup>1</sup>)。この近似をいれると、水素原子に対する Schrödinger 方程式は、

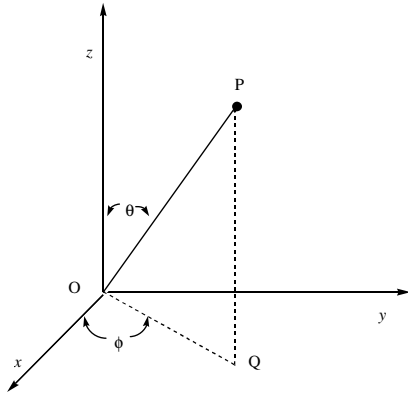
$$E\Psi = H\Psi \quad H \equiv \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - k \frac{e^2}{r} \quad 5-1$$

となります。μは換算質量 (第3章脚注5を参照) で電子の質量と考えて構いません<sup>2</sup>。ここで陽子は直交座標の原点 O (0, 0, 0)におくと陽子と原子間の距離 (r) は  $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$  です。

---

<sup>1</sup> 正確には、電子と陽子の重心を廻る。第3章、脚注5を参照。

<sup>2</sup> 電子の質量を  $m$  で表してきましたが、後に述べるように化学の分野では  $m$  は磁気量子数を表すのがより一般的です。ここでは、電子の質量  $m$  はギリシャ文字バージョンである  $\mu$  で表すことにします。



$$\begin{aligned}
 z &= r \cos \theta \\
 x &= r \sin \theta \cos \phi \\
 y &= r \sin \theta \sin \phi
 \end{aligned}
 \tag{5-2}$$

図 5-1. 空間の極座標表現.

5-1 式は、 $\frac{e^2}{r}$  の項があるため、解析的に<sup>3</sup>解くことは不可能ですが、直交座標から極座標

へ座標変換を行うと可能となります。

極座標とは、任意の空間の点 P を、直交座標の原点 O からの距離  $r$ 、 $z$  軸と OP のなす角  $\theta$ 、および OP を  $xy$  平面に投影した直線 OQ と  $x$  軸となす角  $\phi$  で表現する方法です。 $x$ 、 $y$  および  $z$  と  $r$ 、 $\theta$  および  $\phi$  との間には 5-2 式の関係があります。

5-2 式を用いて  $\nabla^2$  を極座標で表現しますと非常に複雑なハミルトニアンとなります。

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
 \tag{5-3}$$

これを用いると極座標表現の Schrödinger 方程式は 5-4 式のようになります。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E\Psi + \frac{e^2\Psi}{r} \right) = 0$$

5-4

この方程式は複雑ですが  $\Psi$  を  $r$  の関数： $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  の積<sup>4</sup>

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)
 \tag{5-5}$$

で表されると仮定し、5-4 式に代入することで以下に示すように 3 つの式に分離できます。

5-4 式の  $\Psi$  に  $R\Theta\Phi$  を代入し、全体に  $r^2 \sin^2 \theta / (R\Theta\Phi)$  を掛けると 5-6 式が得られます。

<sup>3</sup> 代数的に解くことを解析的に解くといいます。“解析的”に対し“数值的”方法があります。

<sup>4</sup> この表現はわかりやすくするための便法で必ずしも厳密とはいえません。正しくは、 $r$ 、 $\theta$  の関数  $Y(r, \theta) \cdot \Phi(\phi)$  として  $Y(r, \theta)$  と  $\Phi(\phi)$  に分離し、 $Y(r, \theta)$  を  $R(r) \cdot \Theta(\theta)$  として  $R(r)$  と  $\Theta(\theta)$  とに分離します。

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + r^2 \sin^2 \theta \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) = 0$$

5-6

$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2}$  は変数  $r$  と  $\theta$  には無関係ですので定数となります。この定数を  $-m^2$  とする（このよ

うにおくことで分離された方程式は容易に解けるようになります）。そして 5-7 式の微分方程式が得られます。

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 = 0 \quad 5-7$$

5-7 式を 5-6 式に代入し、全体を  $\sin^2 \theta$  で割ると、

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) = 0 \quad 5-8$$

第 2 項と第 3 項は  $r$  に無関係で、第 1 項と第 4 項は  $\theta$  に無関係です。 $r$  に無関係な項と  $\theta$  に無関係な項とに分け、これらを定数に等しいとおきます。 $r$  を含む式を  $\beta$  とおけば、5-8 式は、

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) = \beta \quad 5-9$$

と、

$$\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = -\beta \quad 5-10$$

となり、 $r$  と  $\theta$  は分離されます。

## 5. 2. $\Phi$ の式の解

5-7 式の解は 5-11 式となります（自分で確かめなさい。）

$$\Phi = A_m e^{\pm im\phi} \quad 5-11$$

$\phi$  の値のとりうる範囲は 0 から  $2\pi$  ですので、 $\Phi$  の規格化を行うと

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = A_m^2 \int_0^{2\pi} e^0 d\phi = A_m^2 2\pi = 1$$

より  $A = (2\pi)^{-1/2}$  となり、5-11 式は

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\phi} \quad 5-12$$

となります。5-12 式は三角関数表示を用いると<sup>5</sup>,

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (m=0 \text{ のとき})$$

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos m\phi \quad \Phi_{-m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin m\phi$$

となります。

ところで、 $\Phi_m$  は波動関数ですので、1 価関数です。また定在波<sup>6</sup>の条件を満たすためには  $m$  は整数でなければなりません。なぜなら、 $m$  が整数なら 1 価の安定な波動が得られるが、もし  $m$  が整数でなければ図 5-1 に示すように 1 周するごとに  $\Phi$  の値は変化し、波が干渉し合って結局  $\Phi=0$  となります。

$m$  は  $m=0, \pm 1, \pm 2 \dots$  の値をとる量子数で、**磁気量子数(magnetic quantum number)** とよびます。

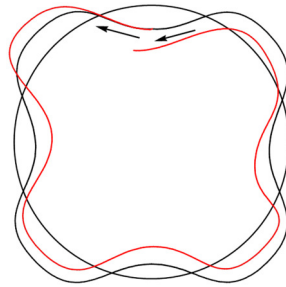


図 5-2. 定在波となる場合とそうでない場合。出発点と終点の位相が一致しないと、波は存在できなくなる。(  $m=2.0$  (黒線) および  $m=2.1$  (赤線) に 2 つの曲線が starting point から矢印の方向へ向かって進行した場合、 $m=2.0$  の場合は出発と帰りの位相が一致するが、 $m=2.1$  の場合はずれてしまう。位相がずれた波 (非定在波) は時間とともに消滅します。)

### 5. 3. $\Theta$ の式の解

$\Theta$  と  $R$  の式を解くことはずっと面倒ですので、ここでは結果だけを示します。 $\Theta$  の式で許される解は 5-13 式の関係が満たされる時のみとなります。

$$\beta = l(l+1) \quad 5-13$$

<sup>5</sup> 有名なオイラーの公式、 $e^{ix} = \cos x + i \sin x$  と “2 つの固有関数の和・差” は固有関数であるという性質を用い変換します。

<sup>6</sup> 定在波 (standing wave) : 定常波ともいう。安定に存在する (時間に不変な) 波。原子や分子は時間的に不変ですので、波動関数に定在波の条件を課す必要があります。

ここでは  $l$  は方位量子数 (azimuthal quantum number) とよばれ,  $m$  (磁気量子数) と  $l$  の間には,

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l \quad 5-14$$

の制限関係があります.

表 5-1 に  $l$  が 0~3 までの値についての解を示します.

表 5-1.  $l$  (方位量子数) の 1~3 までの  $\Theta$  の解

$l$ の値	$m$ の値	$\Theta$ の解 ( $l, m$ を添え字で示します)
0	0	$\Theta_{0,0}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}$
1	0	$\Theta_{1,0}(\theta) = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$
2	$\pm 1$	$\Theta_{1,\pm 1}(\theta) = \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$
2	0	$\Theta_{2,0}(\theta) = \sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	$\pm 1$	$\Theta_{2,\pm 1}(\theta) = \sqrt{\frac{15}{4}} \sin \theta \cos \theta$
2	$\pm 2$	$\Theta_{2,\pm 2}(\theta) = \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \theta$
3	0	$\Theta_{3,0}(\theta) = \sqrt{\frac{63}{8}} \left( \frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right)$
3	$\pm 1$	$\Theta_{3,\pm 1}(\theta) = \sqrt{\frac{21}{32}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta$
3	$\pm 2$	$\Theta_{3,\pm 2}(\theta) = \sqrt{\frac{105}{16}} \sin^2 \theta \cos \theta$
3	$\pm 3$	$\Theta_{3,\pm 3}(\theta) = \sqrt{\frac{35}{32}} \sin^3 \theta$

#### 5. 4. $R(r)$ の式の解

$R$  の解を求めるにはもう一つの量子数の導入が必要となります. この量子数は  $n$  で表され主量子数 (principal quantum number) とよばれます.  $n$  は自然数 (1, 2, 3, ...) を取りますが,  $l$  (方位量子数) とは,

$$n \geq l+1 \quad (\text{または } l \leq n-1) \quad 5-15$$

の制限関係があります.  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  に対し  $s, p, d, f, \dots$  の記号がつけられています (詳

細は後述) .  $n=3$  までの解を表 5-2 に示します.

表 5-2.  $n=3$  までの  $R(r)$  の解 ( $r = (Z/a_0)r$ ,  $Z$  は原子核の陽子数 ; 水素は 1)

$n$ の値	$l$ の値	$R(r)$ ( $n, l$ を添え字で示します)
1	0	$R_{1,s} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho}$
2	0	$R_{2,s} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2	1	$R_{2,p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$R_{3,s} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$
3	1	$R_{3,p} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3}$
3	2	$R_{3,d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$

## 5. 5. 原子軌道関数

水素原子の原子軌道関数  $\psi$  (これから原子軌道は  $\Psi$  の小文字  $\psi$  で表します) は  $r, \theta, \phi$  の変数の関数の積  $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  でしたので原子軌道の式を表 5-3 に示します.

$R(r), \Theta(\theta), \Phi(\phi)$  を解く過程でそれぞれに量子数,  $n, l, m$  が出現しました. これは前章で箱の中の電子を考えたとき, 波動関数を  $x, y, z$  それぞれの一変数関数の積  $X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$  で表し Schrodinger 方程式を解くと, それぞれの変数について量子数  $n_x, n_y$  および  $n_z$  が現れました. これと同様に  $R, \Theta, \Phi$  に対しそれぞれの量子数が現れたのです. ただし,  $x, y, z$  の座標はそれぞれ独立で同等な座標ですので, それらに対応する量子数も同じ形で独立の値をとりますが, 極座標では,  $r, \theta, \phi$  が互いに依存関係にあるので, 量子数も互いに依存します.  $n, l, m$  の意味を整理しておきましょう.

$n$  (主量子数) : この量子数は変数  $r$  に由来し,  $r$  は原子核からの距離を表します.  $n$  が大きくなると, 原子軌道の原子核からの距離が長くなります.

$l$  (方位量子数) :  $\theta$  に関する量子数で,  $\theta$  は  $z$  軸との角度を示します (5-2 式).  $l=0$  ( $s$  軌道) の場合, 関数の中に  $\theta$  が入らないので球形の原子軌道であることがわかります.  $l \neq 0$  の場合は  $\theta$  および  $\phi$  の変数が入りますので, 球形が変形されます.  $l$  は原子軌道の形状を表すこととなります.

$m$  (磁気量子数) : は  $l \neq 0$  のとき原子軌道に反映されます.  $l$  で示される形状を  $m$  でより具体的に表現されると理解できます. 電子は負の電荷をもちますので, 原子軌道の形状 ( $m$  の値) により磁場との相互作用が異なります. 磁気量

子の由来はそこから来ています。

表 5-3. 水素原子軌道関数 ( $\rho = (Z/a_0)r$ )

$n$	$l$	$m$	
1	0	0	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho}$
2	0	0	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2	1	0	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \theta$
2	1	$\pm 1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \cos \phi$ $\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \sin \phi$
3	0	0	$\psi_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$
3	1	0	$\psi_{3p_z} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3} \cos \theta$
3	1	1	$\psi_{3p_x} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \phi$ $\psi_{3p_y} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3} \sin \theta \sin \phi$
3	2	0	$\psi_{3d_{x^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	$\pm 1$	$\psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$ $\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
3	2	$\pm 2$	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta \cos 2\phi$ $\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

$n, l, m$  の値の取りうる制限を表 5-4 にまとめて示しました。

表 5-4 水素原子に現れる量子数

関数	記号	値の範囲	名称
$R(r)$	$n$	1, 2, 3, .....	主量子数 (principal quantum number)
$\Theta(\theta)$	$l$	$0 \leq l \leq n-1$	方位量子数 (azimuthal quantum number)
$\Phi(\phi)$	$m$	$-l \leq m \leq l$	磁気量子数 (magnetic quantum number)

原子軌道を簡潔に表すため記号が用いられます。方位量子数 0, 1, 2, 3 …… に対し,  $s, p, d, f \dots$  という記号が与えられます<sup>7</sup>。つぎに,  $s, p, d \dots$  の前に主量子数の数を付け,  $1s, 2s, 2p, 3s \dots$  のような略号が用います。さらに磁気量子数の示す各状態を  $x, y, z$  軸に投影し,  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  のように添字で磁気量子数の状態を示すのが (特に有機化学では) 普通です。

## 5. 6. 水素原子の各波動関数の形状

波動関数を電子が占める場合の電子の分布状況についていつか考察しましょう。原子核からの距離  $r$  を **動径 (radial vector)** といい, 電子の分布の  $r$  依存性を動径確率密度といいます。

水素原子の  $1s$  軌道を例に説明します。 $1s$  軌道は,  $r$  を用いて表すと

$$Z=1, n=1, l=0, m=0$$

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad 5-17$$

$$(\psi_{1s})^2 = \frac{1}{\pi} \left( \frac{1}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad 5-18$$

分布状況を示す関数 (電子の存在確率関数) はその波動関数の 2 乗 (一般的には  $\psi^* \psi$ ) です。原子核のところ ( $r=0$ ) が  $e^0 = 1$  となり最大分布するように見えますが間違いです。

原子核より距離  $r$  と  $dr$  との間, つまり半径  $r$  の球から (外側の) 半径  $r+dr$  の球に挟まれた空間に電子が存在する確率が動径確率密度なのです。空間は半径  $r$  の球の表面積  $\times dr$  より成る体積であり, 動径確率密度はそれに  $\psi^2$  を掛けたものとなります。つまり,

$$4\pi r^2 \psi^2 dr$$

よって, 変数  $r$  に対する確率関数 ( $P(r)$ )は,

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi(r)^2 \quad 5-20$$

<sup>7</sup>  $s$  (simple),  $p$  (principal),  $d$  (diffuse),  $f$  (fundamental) 等原子の発光・吸収スペクトルに由来する名称がつけられていましたが, 現在ではそれらは無意味で単に記号として受け入れられています。



となります。5-20 式の  $\psi(r)^2$  に 5-18 代入すれば、

$$P(r) = 4\pi r^2 \frac{1}{\pi} \left( \frac{1}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} = 4r^2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad 5-21$$

となります。原子核の位置の電子の存在確率 ( $P(0)$ ) は 0 となり、その位置には電子は存在しないこととなります。

それでは電子はどの位置に最大分布をするかという問題について考えましょう。 $e^{-r/a_0}$  関数は単調減少関数また  $r^2$  は単調増加関数ですのでそれらの積は  $r$  のある値で最大値を取ると予想されます。よって  $\frac{dP(r)}{dr} = 0$  の  $r$  のところで電子が最大分布することとなります。実際に計算すると、 $r = a_0$  が得られます (自分で計算してみなさい)。2, 3 の軌道に対する  $P(r)$  の形を図 5-2 に示します。

\*\*\*\*\*

動径方向の分布確率の一般方法を示します。電子の分布形状は  $dx dy dz$  の微小体積の中に電子が見いだされる確率で表されます。

$x, y, z$  座標系から変数  $r, \theta, \phi$  の極座標系に変換して波動関数も微小体積それらの変数で表現されています。解析力学によると<sup>8</sup>、 $dx dy dz$  と  $dr d\theta d\phi$  との間に、

$$dx \cdot dy \cdot dz = r^2 \sin \theta dr \cdot d\theta \cdot d\phi \quad 5-15$$

の関係があります。これを用いて、 $dx dy dz$  の微小体積中の電子の存在確率式を変換します。

$$\begin{aligned} \Psi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) dx \cdot dy \cdot dz &= \Psi^*(r, \theta, \phi) \Psi(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr \cdot d\theta \cdot d\phi \\ &= |R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)|^2 r^2 \sin \theta dr \cdot d\theta \cdot d\phi \end{aligned} \quad 5-16$$

次に、動径 ( $r$ ) 方向の分布を求めるため、 $\theta$  と  $\phi$  に関する部分は積分しておきます (それらの部分は規格化されているので 1 です)。

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)|^2 r^2 \sin \theta dr \cdot d\theta \cdot d\phi = |R(r)|^2 r^2 dr \quad 5-17$$

上式の右辺が電子の動径方向の分布確率を表す式となります。

<sup>8</sup>一般に直交座標系の  $x, y, z$  とそれとは異なる座標系の変数  $u, v, w$  の間に  $x=f(u, v, w)$ ,  $y=g(u, v, w)$ ,  $z=h(u, v, w)$  で関連づけられる場合、

$$dx \cdot dy \cdot dz = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial x}{\partial w} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial w} \\ \frac{\partial z}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial w} \end{vmatrix} du \cdot dv \cdot dw$$

の関係があります。(行列式はヤコビアンとよばれます。)

\*\*\*\*\*

$s$  軌道について電子分布状況を見ると、 $1s$  では  $a_0$  ところに極大値が 1 個あるのに対し  $2s$  軌道では 2 個の極大値を持ちます。さらに図では示されていませんが、 $3s$  では 3 個の極大値を持ちます。 $s$  軌道は球状ですので、それを、中心を通る面で輪切りにすると  $1s$  軌道は中心から距離  $a_0$  の殻の部分に電子が最大分布し、原子核の位置には分布しません。 $2s$  軌道は、殻が 2 つあり、 $3s$  軌道は 3 つあることになります。玉ねぎを横に輪切りにしたときの形を連想するとイメージがつかめます。

$s$  軌道は球対称ですが  $p$  軌道は座標軸にそった方向性を持ちます。 $s, p$  および  $d$  軌道の概形を図 5-3 に示します。

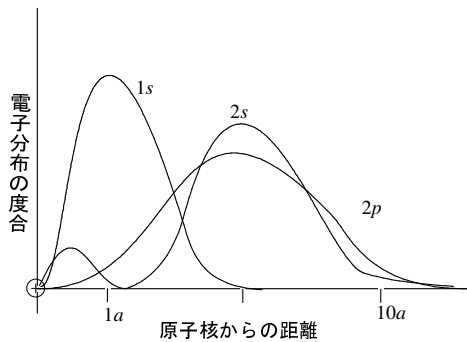


図 5-3.  $1s, 2s, 2p$  軌道の電子分布

$2p_z, 2p_x, 2p_y$  の関数の形をよく見ると、共通部分は、 $\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$  で、 $\rho$  は原子

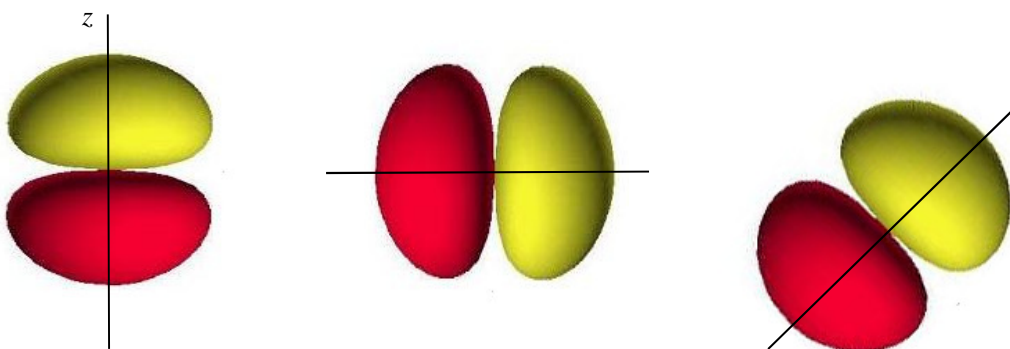


図 5-4.  $2p$  原子軌道。それぞれ  $z, x, y$  軸に沿った原子軌道である。色は位相を表す。

核からの距離ですので、この関数は球状をしています。それに  $2p_z$  は  $\cos\theta(=z)$ ,  $2p_x$  は

$\sin\theta\cos\phi(=x)$ ,  $2p_y$ は  $\sin\theta\sin\phi(=y)$ が掛かっています。  $2p_z$ を見ましょう。  $\theta=0$ で  $\cos\theta=1$ で  $\frac{1}{2}\pi$ のとき 0 となり、  $\pi$ のとき -1 です。 球を原点で  $x$ - $y$  平面に接するように関数の値が 0 となるように絞り込んだ形で、いびつな垂鈴状を呈しているといえます (図 5-4)。  $2p$  原子軌道は垂鈴状の形で、それらは直交座標の  $z$ ,  $x$ ,  $y$  軸に沿うことを示します。

### 5. 7. 軌道のエネルギーおよび平均半径

軌道のエネルギーおよび平均半径を求める式の求め方は省略し、結果のみを示します。 水素原子の軌道エネルギーは 5-18 式で与えられ、主量子数  $n$  にのみ依存し、 $l$ ,  $m$  とは関係ないことに注意してください。

$$E_n = -R(Z^2/n^2) \quad 5-18$$

$$R = 13.60 \text{ eV or } 1312.2 \text{ kJ/mol}$$

$Z$  は原子核の荷電子数です。 また原子核からの平均距離( $\bar{r}$ )は主量子数  $n$  と方位量子数  $l$  に依存し、5-19 式で与えられます。 水素原子の  $1s$  軌道を電子が占めると、電子の原子核からの平均距離は、 $Z=1, n=1, l=0$  を代入すると  $1.5a_0$  と求まります。  $a_0$  は最大分布密度の位置で、平均距離でないことに注意してください。

$$\bar{r} = \frac{a_0 n^2}{Z} \left\{ \frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right\} \quad 5-19$$

図 5-4 に、5-18 式によって計算された水素原子のエネルギー準位図を示します。 このような図は原子のスペクトルを議論するときに用いられます。 例えば水素原子の  $2p$  軌道に電子が入っている状態 (励起状態の一つ) を考えてみます。 この状態のエネルギーは  $-328.0\text{kJ/mol}$  ですから、 $2p \rightarrow 1s$  へ電子が移る (遷移するという) ときは、

$$-328.0 - (-1312.2) = 984.2 \text{ kJ/mol}$$

のエネルギーを光として放出します。 もちろんこれは観測される水素原子のスペクトルに一致します。 またもし、基底状態にある水素原子に  $984.2 \text{ kJ/mol}$  のエネルギーを有する光をあてると、光を吸収し電子は  $2p$  軌道に励起され、励起状態となります。

光の吸収、放出に関して注意しなければならないことは、任意の状態間で遷移が行われるのではなく、あるきまった規則に従って起こることです。 この説明は省略します。

図 5-6 に 5-19 式から求めた、 $\text{H}$ ,  $\text{He}^+$ , および  $\text{Li}^{2+}$  の  $1s$ ,  $2s$  および  $2p$  軌道の相対的な大きさを図示します。 核電荷  $Z$  が、原子軌道の大きさにどのような影響を与えるかがこの図から分かります。 このように  $Z$  の増加と共に急に原子軌道は縮小されます。 その理由は、 $\text{He}^+$  では 2 個のプロトンで電子を核の方へ引き、 $\text{Li}^{2+}$  では 3 個のプロトンが電子を “引っ張る” からです。

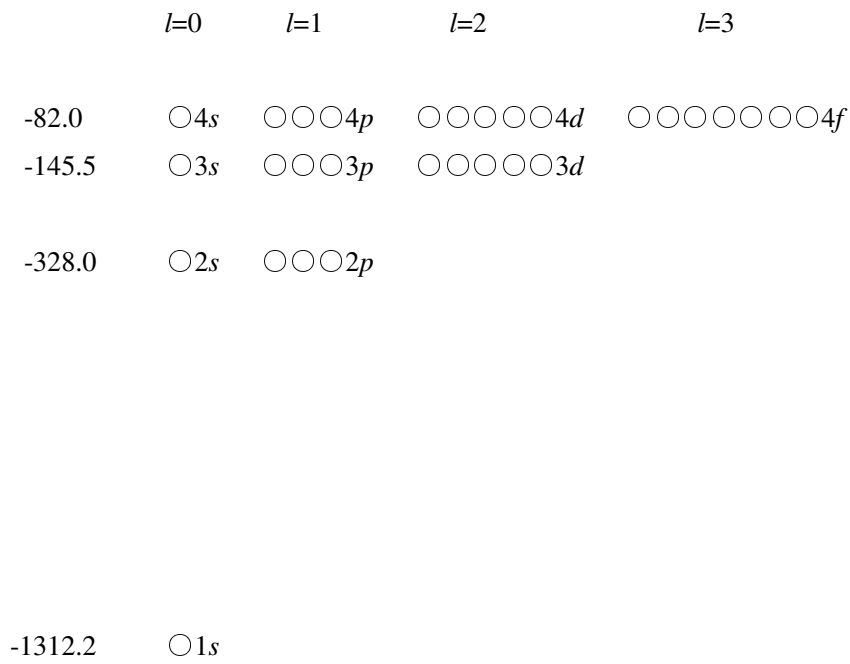


図 5-5. 水素原子のエネルギー準位

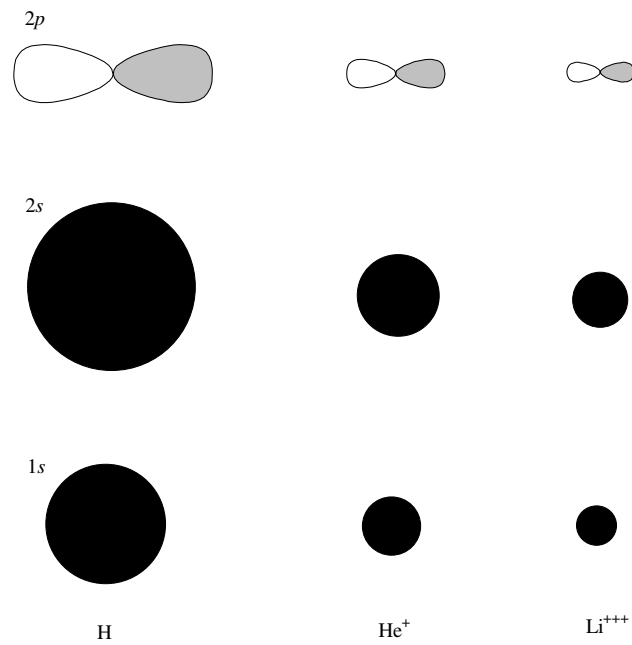


図 5-6. H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup>の軌道の相対的大きさ