

次に具体的な解を調べてみよう.

1. $n=1$ のとき

B20 式より,

$$E_1 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13.606 \text{ eV}$$

となり, Bohr model による結果や実験事実とも一致する. 一方, 原子軌道は, n だけでなく, l, m にも依存する. B22 式より,

$$l=0, m=0$$

となる. $n=1, l=0$ で指定される原子軌道を 1s 軌道という.

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{1,0}(r) \Theta_{0,0}(\theta) \Phi_0(\phi)$$

より具体的には,

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

と表される (print 表, 参考 3). この軌道は偏角 θ, ϕ を含まないので, 原点からの距離 r で値が決まる. つまり, 陽子から離れるに従って, 指数関数的に減少する. $r \sim r+dr$ で囲まれる球殻内で電子を見出す確率を動径分布関数 $D(r)dr$ といい, 原子軌道の 2 乗を偏角 θ, ϕ で積分して,

$$\begin{aligned} D(r)dr &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= 4\pi r^2 |\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi)|^2 dr \\ &= 4\pi r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr \end{aligned}$$

となる. $D(r)$ を r で微分すれば分かるように, 電子を見出す確率が最も大きな半径は, a_0 (Bohr 半径, 0.0529nm) となる. 以上のように, 1s 軌道に入った電子は原子核の周りに広がって分布しているが, その広がり具合によって原子のサイズが決まる.

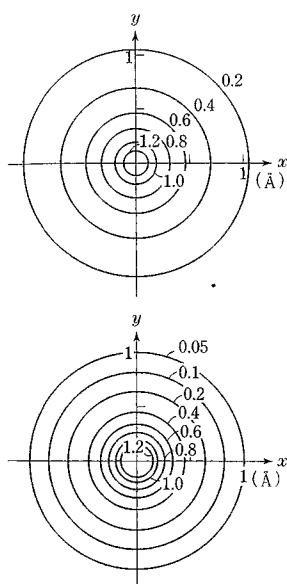


図 5. 水素原子の 1s 軌道 (上) とその 2 乗 (下).

2. $n=2$ のとき

B22 式より, $l=1, 0$. $l=1$ のとき, $m=-1, 0, 1$. $l=0$ のとき, $m=0$. 従って, (n, l, m) として, $(2, 1, -1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, 1)$, $(2, 0, 0)$ の 4 つ組合せがある. $n=2, l=1$ で指定される状態を $2p$ 軌道, $n=2, l=0$ で指定される状態を $2s$ 軌道という. 以下では, $2p_z$ 軌道の特徴を見てみよう.

$$\psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^5}} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos \theta$$

この軌道は, 偏角 θ を含むので, 方向性がある(図 6 参照). また, xy 平面 ($\theta=\pi/2$) では, $\cos \theta=0$ となるから, 節が現れる.

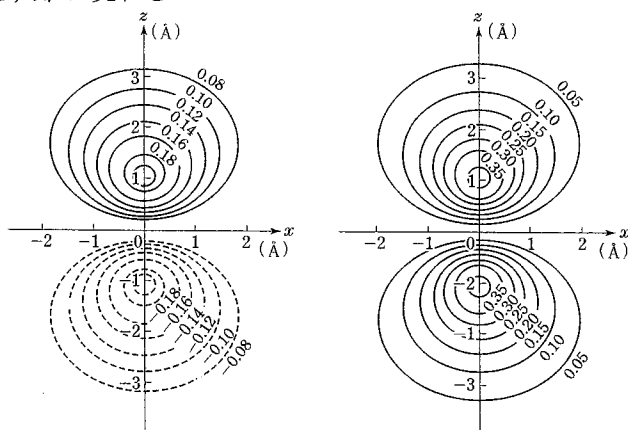


図 6. 水素原子の $2p_z$ 軌道(左)とその 2 乗(右).

蛇足ではあるが, 数学大好きの人のために, Schrödinger 方程式という微分方程式に $1s$ 軌道という関数を代入すれば, $1s$ 準位のエネルギーが得られることを確かめておこう. これには,

$$H\psi = E\psi$$

の両辺に左側から ψ を掛けて全空間で積分すると,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi H\psi dx dy dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi E\psi dx dy dz = E \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dx dy dz$$

より,

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi H\psi dx dy dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dx dy dz}$$

を計算すればよい. 全空間で積分するのは, $1s$ 軌道が規格化されていれば, 上の第 3 式が E になるから. 極座標で表すと,

$$E = \frac{\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi H\psi \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi}{\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^2 \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi}$$

となる. ちなみに, $1s$ 軌道,

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

を代入して積分を行うと、分母は、

$$\frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \cdot r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \frac{1}{\pi a_0^3} 4\pi \int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr = \frac{1}{\pi a_0^3} 4\pi \frac{a_0^3}{4} = 1$$

となって、確かに 1s 軌道が規格化されていることが分かる。なお、途中で脚注の積分公式を用いた。分子の積分は長くなるので、2 つに分けて記すと、以下ようになる。

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) \psi \cdot r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \cdot r \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi a_0^3} 4\pi \int_0^\infty r \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi a_0^3} 4\pi \frac{a_0^2}{4} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{me^4}{4\epsilon_0^2 h^2} \end{aligned}$$

ここでも、積分公式(脚注)と、

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$

を用いた(print 参照)。残りの部分は、

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) &= \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right\} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \\ &= -\frac{1}{a_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) = -\frac{2}{a_0 r} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) + \frac{1}{a_0^2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \end{aligned}$$

より、

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left\{ -\frac{2}{a_0 r} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) + \frac{1}{a_0^2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right\} \right] \cdot r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ = -\frac{1}{\pi a_0^3} \frac{h^2}{8\pi^2 m} 4\pi \int_0^\infty \left\{ -\frac{2r}{a_0} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) + \frac{r^2}{a_0^2} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \right\} dr \\ = -\frac{1}{\pi a_0^3} \frac{h^2}{8\pi^2 m} 4\pi \left(-\frac{2}{a_0} \frac{a_0^2}{4} + \frac{1}{a_0^2} \frac{a_0^3}{4} \right) = \frac{h^2}{8\pi^2 m a_0^2} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \end{aligned}$$

結局、

$$E = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} - \frac{me^4}{4\epsilon_0^2 h^2} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

となる。

以上のように、波動関数を直接 Schrödinger 方程式に入れて計算しても、正確なエネルギーが求められる。逆に言えば、一般原子(例えば、He 原子では、核と電子 2 個で 3 体問題となる)のように、解析的に解けない場合でも、何らかの方法で近似的な波動関数が求められれば、エネルギーを計算することができる(変分法と呼ばれ、2 学期の構造化学または 3 学期の物性化学で学ぶ)。

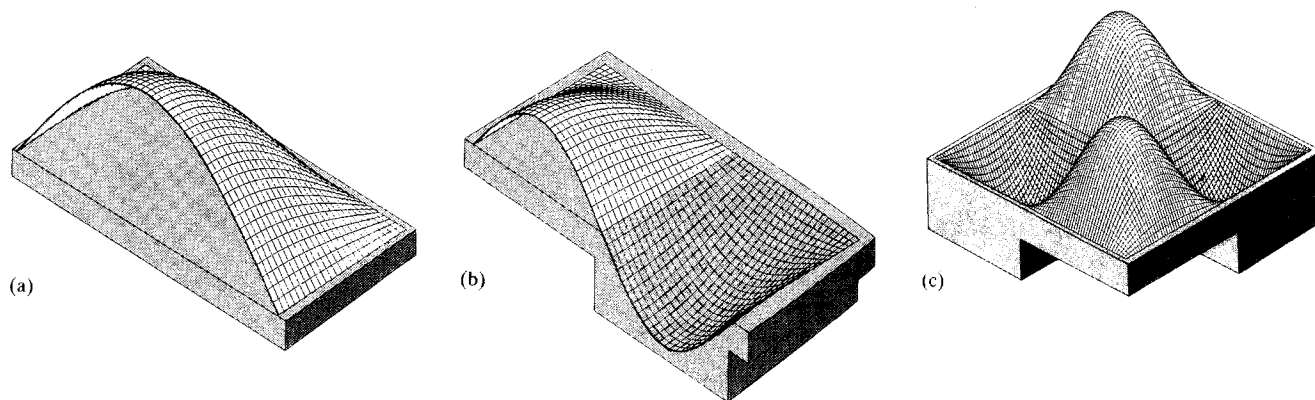
注. 積分公式

$$\int_0^\infty r^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

- ・ 正方形の箱に閉じ込められた粒子のエネルギーと波動関数.

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

$$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = \frac{2}{a} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{a}$$



波動関数 (a) $n_1=1, n_2=1$ の断面, (b) $n_1=2, n_2=1$ の断面, (c) $n_1=2, n_2=2$.

アトキンス「物理化学」より転載.

- ・ 立方体の箱に閉じ込められた粒子のエネルギーと波動関数.

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{a} \sin \frac{n_3 \pi z}{a}$$

参考 1 Schrödinger の波動方程式とは何か？

- ・ 原子や分子、電子など微視的な粒子の運動や状態を記述する基礎方程式.
- ・ 古典的な波動方程式(2.15)との関係

電子の全エネルギー E は、運動エネルギー T と位置エネルギー V の和であり、(2.13)式を考慮すると、

$$T = E - V = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2$$

これを(2.15)式に代入すると、

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\psi = -\frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\psi$$

整理すると、

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2} + V\right)\psi = E\psi \quad (2.19)$$

これが 1 次元の Schrödinger の波動方程式. 3 次元では、微分を 3 次元のものに置き換えて、

$$\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}\right) + V\right\}\psi = E\psi \quad (2.20)$$

となる. 水素原子内の電子の問題では、

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

であるため、(2.17)式が得られる. このように、Schrödinger の波動方程式とは、古典的な波動方程式に物質波の考えを導入したものともみなすことができる.

- ・ Schrödinger の波動方程式を解くと、全エネルギー E と波動関数 ψ が同時に得られる.

参考 2 波動関数とは何か？

- ・ Born によると、波動関数を 2 乗したものは、空間のある点において電子を見出す確率に比例する. すなわち、波動性を取り込んだ Schrödinger 方程式では、もはや電子の正確な位置や速度を同時に与えることができず、空間のある位置に電子を見出す確率を与えるにすぎないというのである. つまり、波動関数とは電子の存在確率を与える波の振幅に相当する.
- ・ このような確率解釈からすると、波動関数は、次の条件を満たす必要がある.

- (1) 電子は空間のどこかに存在するから、 $|\psi(x, y, z)|^2$ を全空間にわたって積分すると、1 でなければならない.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (2.21)$$

これを波動関数の規格化条件という.

- (2) $|\psi(x, y, z)|^2$ が確率を表すことから、波動関数は全空間にわたって有限、連続、一価でなければならない.

2.5 水素原子

水素原子内に束縛された電子に関する情報は、Schrödinger 方程式 (2.17) を解くことによって得られる。(2.17) 式は、直交座標 (x, y, z) の代わりに極座標 (r, θ, ϕ)

$$x=r \sin \theta \cos \phi, \quad y=r \sin \theta \sin \phi, \quad z=r \cos \theta \quad (2.22)$$

を用いることによって正確に解くことができる。ここでは、数学的な解法については省略し、波動関数とエネルギーについて、その特徴をまとめておこう。

波動関数

極座標で表した波動関数 $\psi(r, \theta, \phi)$ は、 r のみを含む関数 $R(r)$ 、 θ のみを含む関数 $\Theta(\theta)$ 、 ϕ のみを含む関数 $\Phi(\phi)$ の積の形、

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (2.23)$$

で表わされる(具体的な関数は参考 3 参照)。ここで、 n, l, m は、それぞれ主量子数、方位量子数、磁気量子数と呼ばれ、以下の値をとる。

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \infty \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l \end{aligned} \quad (2.24)$$

$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ は、原子軌道(atomic orbital)と呼ばれる。

エネルギー

エネルギー E は、

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (2.25)$$

となり、Bohr 理論で得られた式と一致する。エネルギーは主量子数 n によって決まり、方位量子数 l や磁気量子数 m には依存しない。

[問 4] $n=1, 2, 3$ のとき、 (n, l, m) の組み合わせを求めよ。

・原子軌道の分類

原子軌道は、量子数 (n, l) の組み合わせによって分類する。 $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ に対応する原子軌道をそれぞれ s 軌道、 p 軌道、 d 軌道、 f 軌道、---と言い、これに n の数を付けて軌道を分類する。例えば、 $n=1, l=0$ で指定される原子軌道は $1s$ 軌道、 $n=2, l=1$ の場合は $2p$ 軌道、 $n=3, l=2$ の場合は $3d$ 軌道と呼ばれる。また、 $n=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ をそれぞれ K 殻、 L 殻、 M 殻、 N 殻、---という。

・原子軌道の特徴

まず動径部分 $R_{n,l}(r)$ に注目すると、これは原子核からの距離 r の関数であるから、原子軌道の空間的な大きさを表す(図 2.11)。半径が r と $r+dr$ の間の球殻に電子を見出す確率を動径分布関数と言い、

$$D_{n,l}(r) = r^2 R_{n,l}^2 \quad (2.26)$$

で定義される。いくつかの $D_{n,l}(r)$ を図 2.11 に示す。方位量子数が同じ軌道では、主量子数の増加とともに電子分布が原子核から離れていく。また、主量子数が同じ軌道では方位量子数の増加とともに

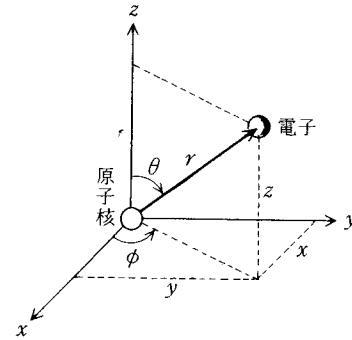


図 2.10. 極座標.

に電子分布が収縮していく。 $n=1$ の場合, $D_{n,l}(r)$ は $r=0.0529 \text{ nm}$ で極大値をとり, この値は Bohr 半径 a_0 に一致する。

[問 5] 動径分布関数 $D_{1,0}(r)$ は $r=a_0$ で極大値をもつことを示せ。ただし, 動径関数は

$$R_{1,0}(r) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

である。

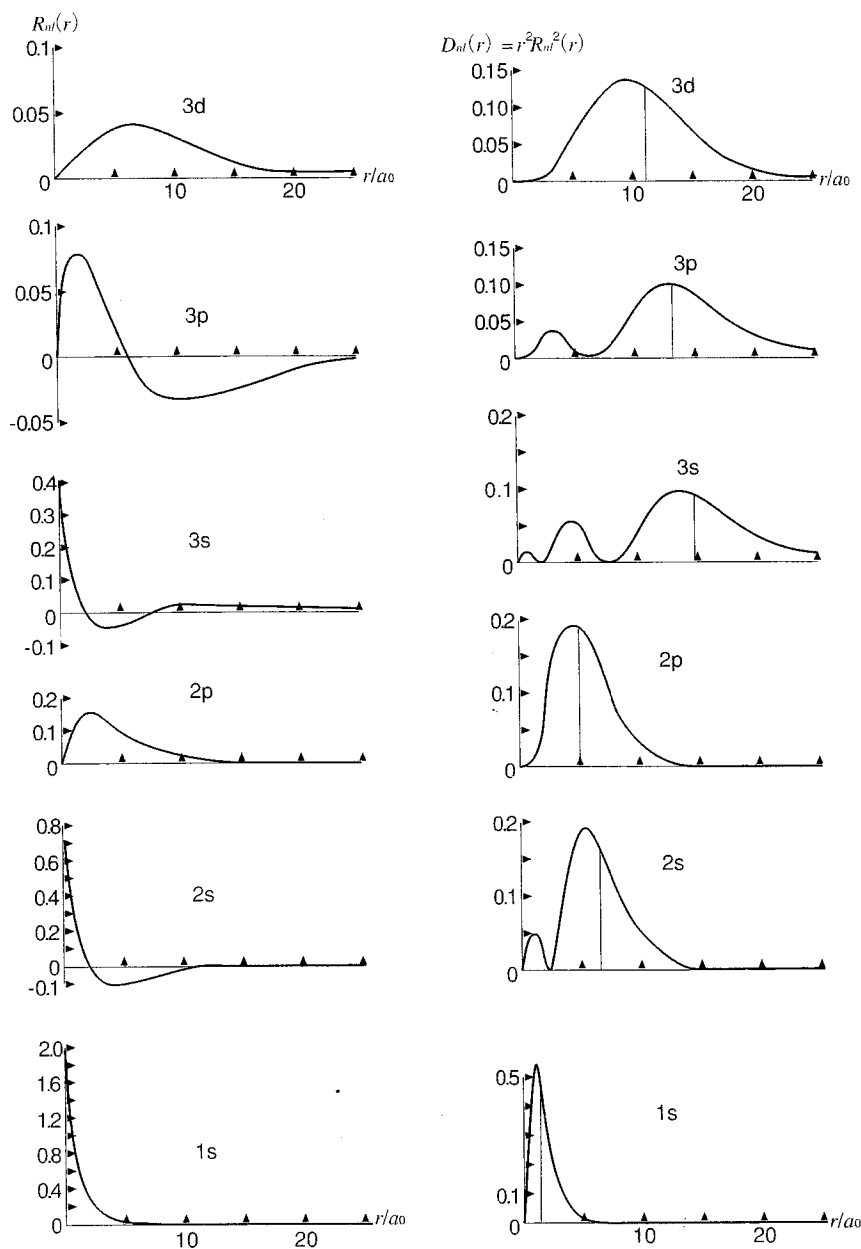


図 2.11. 水素原子の動径波動関数(左)と動径分布関数(右).

波動関数の角度部分 $\Theta_{l,m}(\theta)$ $\Phi_m(\phi)$ のいくつかを図 2.12 に示す。 s 軌道は θ, ϕ に依存しないので, 球対称である。それ以外の軌道では, θ, ϕ を変数とする三角関数からなっているので方向性が現れる。 $2p_z$ 軌道を例にとると, その角度依存は $\cos \theta$ である。 ϕ を含まないことから, z 軸の周りで軸対称であること, $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ で符号が正, $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ で符号が負であるため, 1 つの節面 (xy 面) をもつこと

がわかる。すなわち、 $2p_z$ 軌道のいう関数は xy 面に関して奇関数であり、この性質が、原子が化学結合を形成する際に極めて重要な役割を果たす。

・原子軌道の表示法

原子軌道を表示するには幾通りかの方法がある。 $2p_x$ 軌道を例にとって図 2.13 に示す。(a)は原子軌道の立体図とよばれ、原子軌道が一定の値をとる点を立体的に表したものである。(b)はその簡略図である。(c)は原子軌道の xy 面における断面図で、原子軌道が一定の値をとる点を描いたもので、等高線図と呼ばれる。

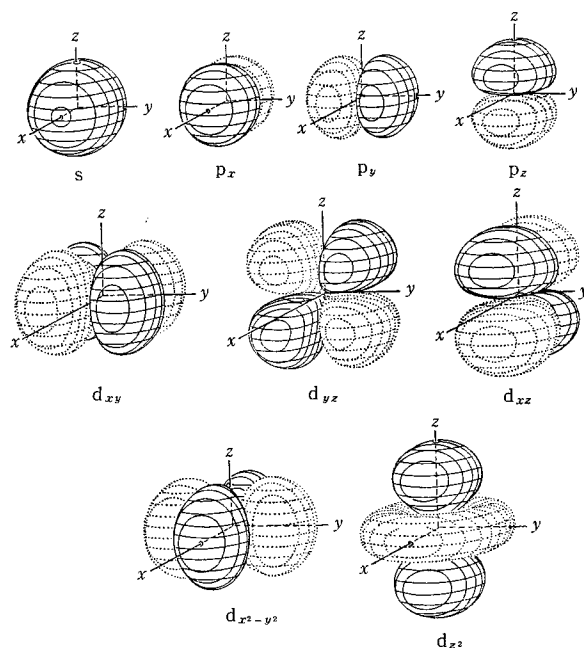


図 2.12. 水素原子の角度部分の波動関数.

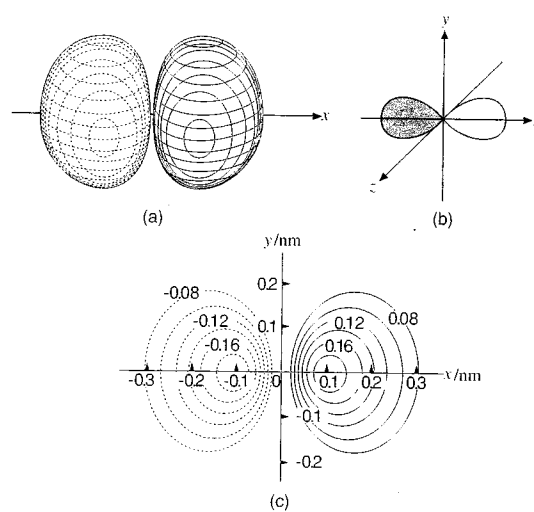


図 2.13. $2p_x$ 軌道の表示法.

問題解答

[問 3] $\frac{1}{2}mv^2 = eV$ より, $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$. 代入して, $\lambda = 0.1 \text{ nm}$.

ちなみに光学顕微鏡に比べて、電子顕微鏡の分解能が高いのは、電子を高電圧で加速することによって、その波長を可視光の波長よりもはるかに短くすることができることによる。

[問 4] $n=1$ のとき、 l のとりうる値は $l=0$ のみである。また、 $l=0$ のとき、 m のとりうる値は $m=0$ のみである。したがって (n, l, m) の組み合わせは、 $(1, 0, 0)$ の 1 通りである。

同様に、 $n=2$ では、 $(2, 1, -1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, 1)$, $(2, 0, 0)$ の合計 4 通り、 $n=3$ のでは、 $(3, 2, -2)$, $(3, 2, -1)$, $(3, 2, 0)$, $(3, 2, 1)$, $(3, 2, 2)$, $(3, 1, -1)$, $(3, 1, 0)$, $(3, 1, 1)$, $(3, 0, 0)$ の合計 9 通りの組み合わせがある。

このように主量子数 n に対して、 (n, l, m) の組み合わせは n^2 通りできる。

[問 5] $D_{1,0}(r) = r^2 \{R_{1,0}(r)\}^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$ より, $\frac{dD_{1,0}(r)}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \left(2r - \frac{2r^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$.

したがって、 $r=a_0$ で極値をもつ。