

基礎無機化学 第4回
水素原子の原子軌道, 量子数

本日のポイント

『シュレディンガー方程式』

原子軌道(原子中で電子がとれる状態)

量子数

原子軌道を特徴付けるいくつかの整数
この数値で原子軌道のエネルギー, 位置,
形, 向いている方向が特定出来る.

主量子数が増える

→ エネルギー高い, 原子核から遠い

s, p, d軌道

s軌道は原子核の近くにも電子が分布

シュレディンガーの波動方程式

前回話したボーアの原子模型は水素原子を良く説明出来たが、それ以上の発展はもたらさなかった。

以後の物理は、古典物理を根底から書き換え、全く新しい原理によって自然を記述し直す新たな力学である

『シュレディンガーの波動方程式』

をきっかけに大きく発展を遂げることとなる。

(以下、数学的な部分は聞き流しても良い)

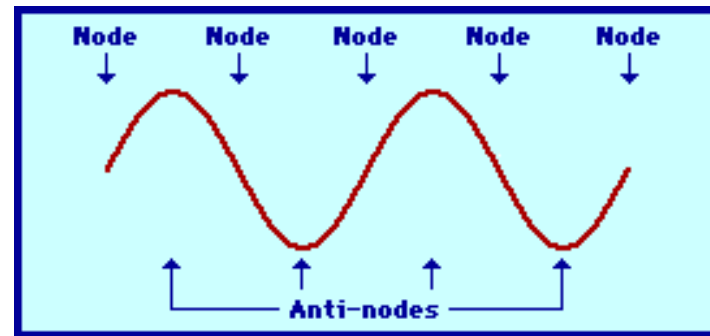
シュレディンガーの発想：

「粒子が波としての性質も持つというのなら、
いっそ最初から完全に波だとしてみたらどうか？」

理論のスタートは、古典的な波の方程式。
(定在波の振幅部分を表す式)

$$\nabla^2 \psi(r) + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(r) = 0$$

$$\left(\psi(r) \equiv \psi(x, y, z), \nabla \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$



まずは完全な波から始め、そこに運動方程式を混ぜ込む。

古典的な運動方程式

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(r) = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

$$\therefore p = \sqrt{2m\{E - V(r)\}}$$

ド・ブロイの関係式(粒子の運動量と波長の関係)

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

ド・ブロイの関係に, 粒子の運動方程式の運動量を代入

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\{E - V(r)\}}}$$

定在波の式に，波長と運動量の関係を代入

$$\nabla^2\psi(r) + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(r) = 0 \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\{E - V(r)\}}}$$



$$\nabla^2\psi(r) + \frac{2m}{\hbar^2}\{E - V(r)\}\psi(r) = 0 \quad (\hbar = h/2\pi)$$



項を入れ替え

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \right\} \psi(r) = E\psi(r)$$

『シュレディンガーの波動方程式』

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \psi(r) = E \psi(r)$$

二階微分

ポテンシャルエネルギー
(原子核からの引力等)

電子のエネルギー

電子の「状態」を表す関数
(「状態」が何かは後述)
※「波の形」に相当する

電子は、

『関数の位置エネルギーと二階微分を足すと、元の定数倍になる「状態」しかとれない』

という事を意味している(とれる状態が限定される).

例えば水素原子の電子の状態を計算しようと思うと.....

1. ポテンシャルの部分に, 原子核と電子との引力を代入

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi(r) = E\psi(r)$$

2. 方程式が解を持つ条件から, エネルギー E が決まる.
(詳細は省略)

3. ある特定の E の値に対し, その時に方程式を満たす $\psi(r)$ を求める. これが電子に許される「状態」となる.
それ以外は(少なくとも定常状態としては)許されない.

ただし、厳密に解くのは非常に難しい。

それどころか、電子の数が2個以上になると厳密解を求めることは出来なくなる(電子間の反発があるとダメ)。

ただし全く役に立たないわけでは無く、「近似解」を求める手法が多数開発されており、「実際の状態に近い解」は求められるようになってきている。

数学的な話はとりあえずここまで。

ここで根本的な疑問が存在する.

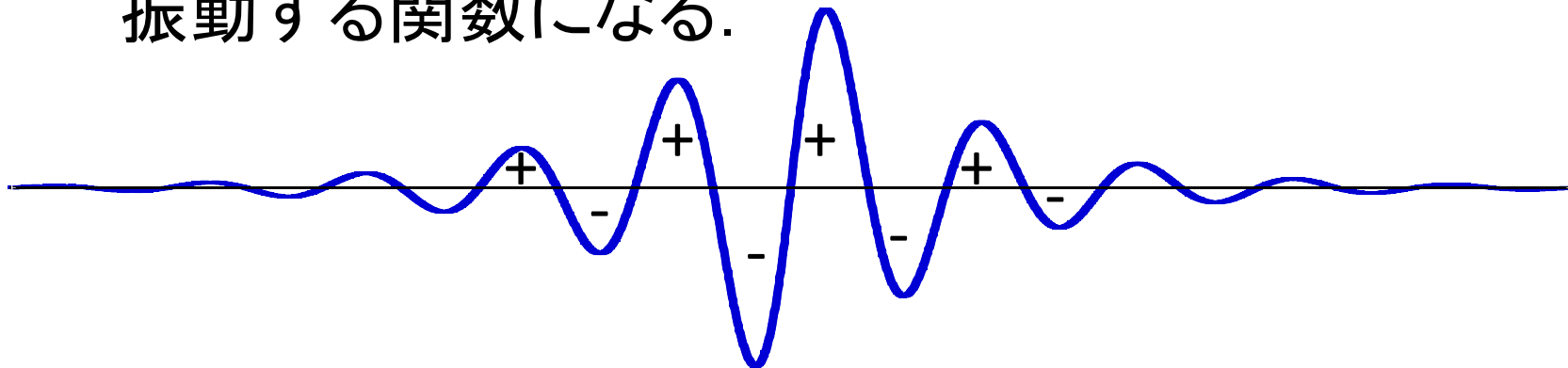
そもそも、電子の「状態」と呼んでる $\psi(r)$ って何？

$\psi(r)$: 波動関数と呼ばれる.

粒子に関する「全ての情報」を含んでいる.

(空間分布, エネルギー, 運動量, etc.)

波を表す方程式からスタートしているのので, 空間的に振動する関数になる.



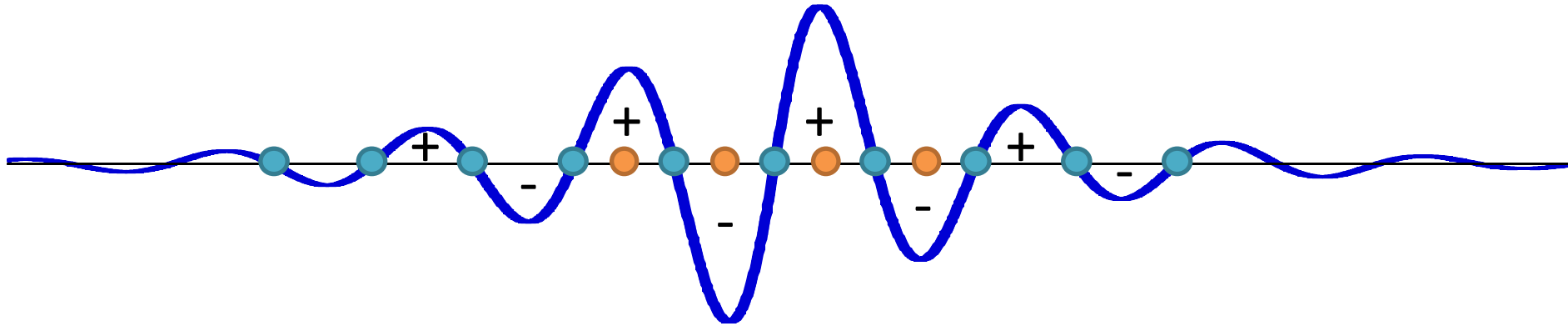
※縦軸方向は「波動関数という式の値」が増えたり減ったりしている様子なので, 電子が上下に振動しているわけではない. この図では, 電子は左右にのみ動く.

古典論の波: 振幅を二乗すると, その点での波の強度

類推: 波動関数を二乗すると, 粒子の強度になる

粒子の強度 = その点に粒子が存在する確率
(ボルの解釈)

- このあたりで電子を見つける可能性が高い
(二乗するので, + でも - でも関係無い)



- この点で電子を見つける可能性はゼロ
(二乗した値がゼロ = 存在確率がゼロ)

その他の点は, 確率は低いけど
電子を見つける可能性が少しはある.

*なお, 確率なので, 波動関数の二乗を全空間で足し
合わせると1になる(そのように比例定数を決める).

ちょっと補足説明.

波動関数の「振動している図」を見ると、電子がブルブルと振動しながら動いているように思えるかもしれませんが、そういうわけではありません.

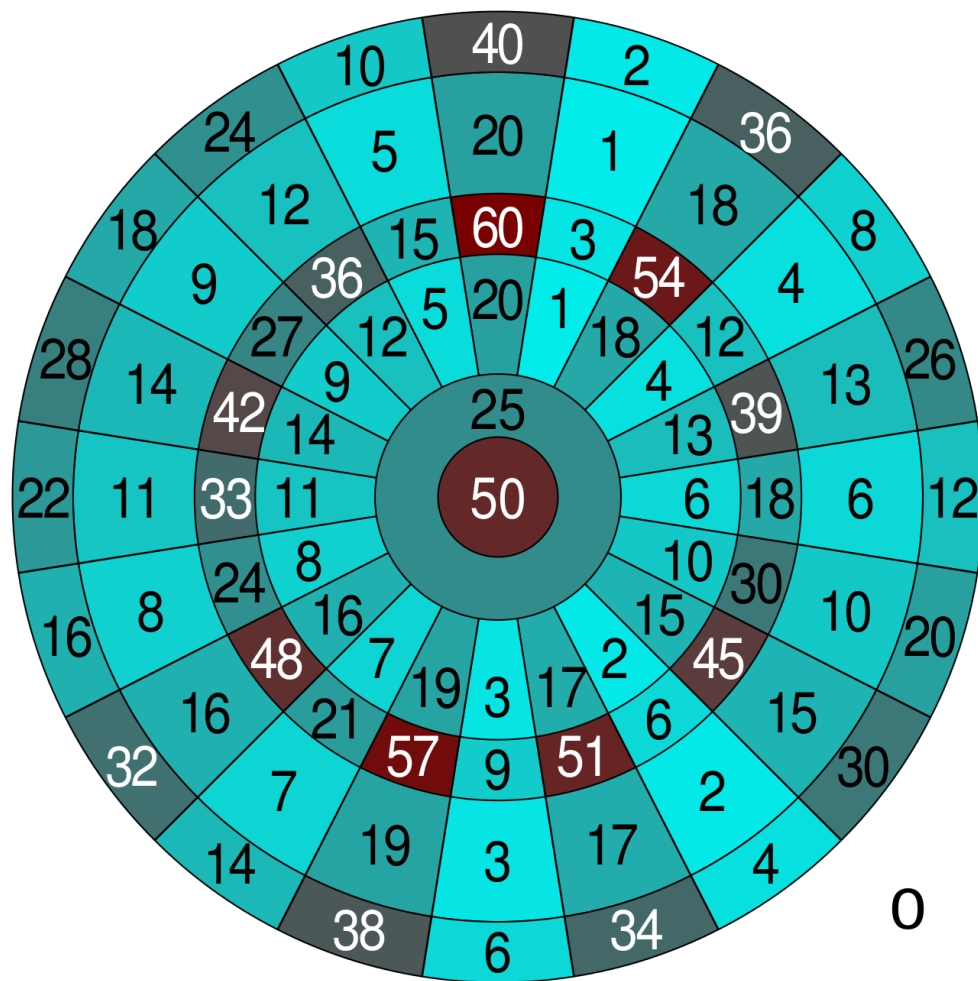
「波動関数」という全世界に広がるものがあり、その「値」が増えたり減ったり、プラスになったりマイナスになったりしています(「値」のみが振動)

※そして、時には「値」がマイナスになることもある.

例えば、ダーツの的を考えてみてください.

「場所ごとに得点が違う」=「得点という値が振動」しているわけですが、ダーツの的自体がブルブルと振動しているわけではありません.

的の場所ごとに違う得点なので、得点を色分け(色が赤っぽいほど高得点)すると、ぐるっと一周回る間に色が振動している。しかし、的自体が振動しているわけではない。



波動関数もこういったゲームの標的の得点(を表す式)と似たようなもので、「この場所の値(得点)は+0.103」とか「この場所の値(得点)は-0.092」とかを、見渡す限りの全空間の一つ一つの位置ごとに決めている式、のようなものです。

得点と違うのは、得点だとマイナスされると嬉しくないのですが、波動関数の場合、「値を2乗したものが電子の存在確率」なので、「+0.5」も「-0.5」もだいたい同じ意味、という点です。

※ある場所の波動関数の値が「0」だと、そこには電子が存在しないことを意味する。

シュレディンガー自体は、
「波動関数の形に、電子自体がぼやけて広がっている」
と考えていたようである。

しかし、「電子がどこにいるのかを測定」すると、必ず一点に1個の電子が見つかるだけで、「1/10個の電子」などは見つからない。そのため「波動関数の二乗は電子を見つける確率を表す」というボルンの解釈が主流になっている。

観測した瞬間、その場に「粒子」が出現する、と言っても良い。では観測していないときは粒子はどうなっているのか？
というと、それに対しては量子論は何も答えてはくれない。
(シュレディンガー風に、「相互作用してないときは粒子が空間中にぼやけて広がる。相互作用した瞬間に、粒子が一瞬にして一点に集結する」としても同じ結果にはなる)

確率(の分布)だけがきっちり決まっていて、粒子がどこにいるのかがよくわからない、というのは我々の日常の常識には反している。

しかしそもそも、「日常の常識」などというのはごく限られた範囲を観測して得られた情報に過ぎない。

それとは大きく異なる微小な世界(=量子論の世界)での物質の振る舞いが、我々の常識と同じで無ければならない理由はどこにも無い。

量子論(や、そこでの電子の挙動)には奇妙な特徴が沢山あるが、最終的には無理に日常的なものに当てはめようとせず、「そういうものだ」と理解するしかない。

結局、電子は波なのか粒子なのか？

→ どちらでもありません。粒子と波の性質を併せ持った何かです。そんなものは身の回りにはありませんが、量子の世界は全部そんなものなので諦めてください。

波動関数のプラスとかマイナスとかは何を意味してる？

→ 不明です。よくわかっていません。

物理的に測定できる量は、全て波動関数の二乗に関係しているのです。プラスとかマイナス(位相と呼ぶ)がそのまま見えることはありません。

ただし、二つの波動関数が相互作用するときには、互いの「位相の差」は意味を持ち、測定出来ます。

(ただし、物理的意味は不明なまま)

注意！

時々勘違いする学生がいますが、

・波動関数(軌道)のプラスとマイナス

と、

・電氣的なプラスとマイナス

には何の関係もありません。ちょっと前に書いたように、「得点」と似たようなものなので、電氣的なプラスマイナスとは無関係。

軌道のある部分が「+」だったとしても、そこに正電荷が存在したりするわけではないので、勘違いしないように。

また、エネルギーの大小とも直接は関係しません。軌道のある部分が「+」でも、そのエネルギーが高かったりはしません。

取りあえず覚えておくべき事:

1. 電子の状態は, 波動関数という波っぽい関数で書ける.
ただし「何が振動しているのか?」は不明
2. 特定のエネルギー & 波動関数だけがシュレディンガー方程式の解になれる. つまり, そういう特定の状態以外を(定常状態の)電子はとることが出来ない.
(数学的に許されない)
3. ある位置での波動関数の二乗は, その点で電子を見つける確率に比例する.
4. 波動関数には位相があり, +になったり-になったりする.
ただし, 存在確率に対しては+も-も関係無い.

水素原子中の電子の波動関数

水素原子中の電子の運動

→ 数少ない「厳密に解ける」系

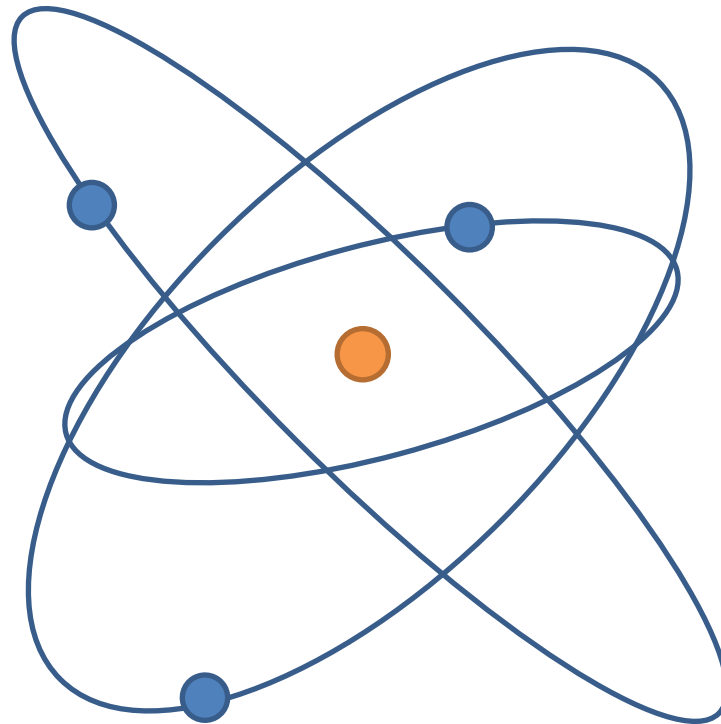
とは言っても水素原子のシュレディンガー方程式を解くのはかなり面倒なので、ここでは結果のみを示す.

ポイント1: 電子に許された「状態」を、「軌道」と呼ぶ.
電子は自由な状態をとれるわけではなく、どれかの「軌道」に入ったときだけ安定になる.

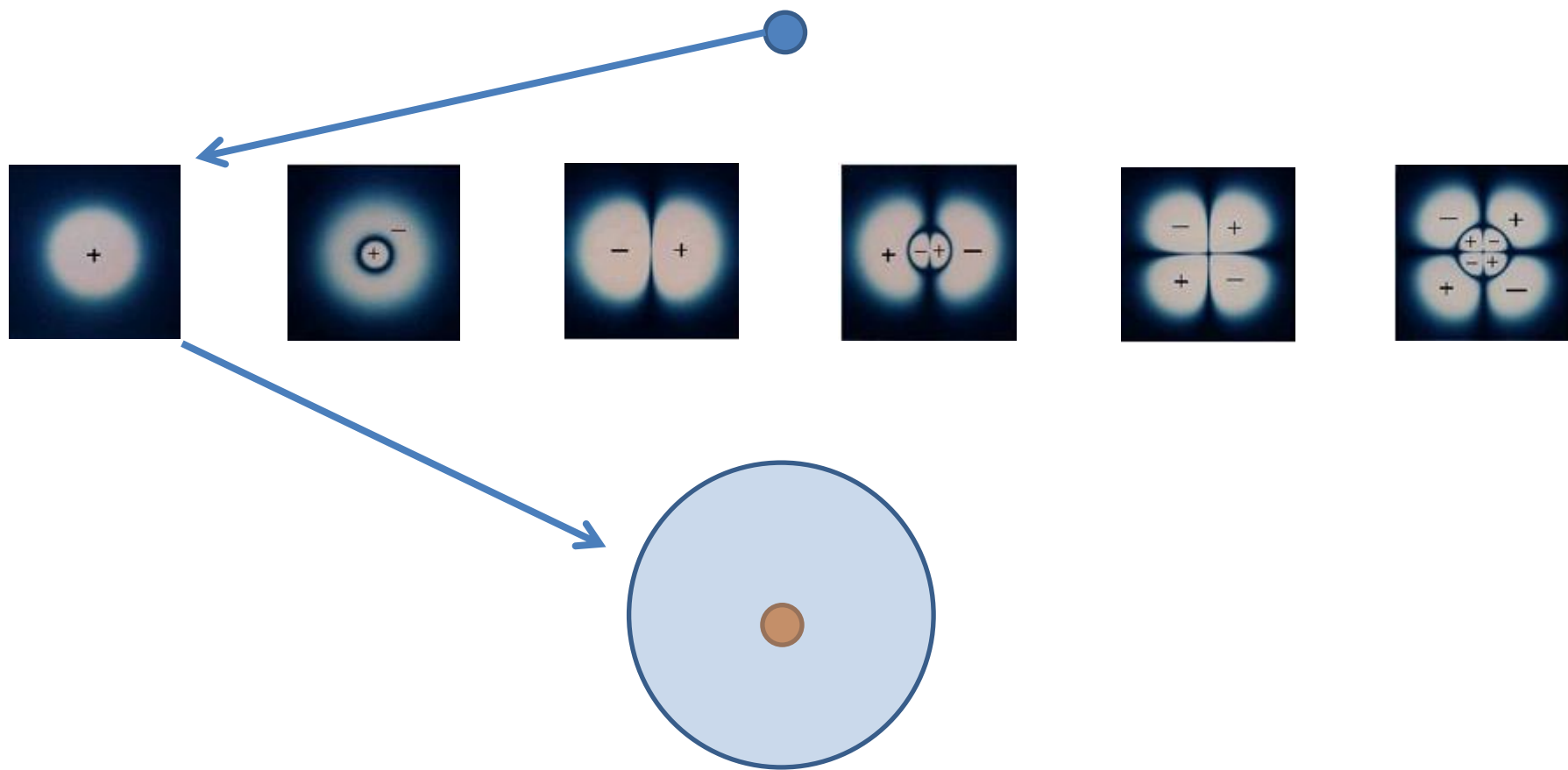
(電子は既に置いてある空席に座ることしか出来ない)

これは、波動方程式においては、特定の関数しか解になれない事に由来する.

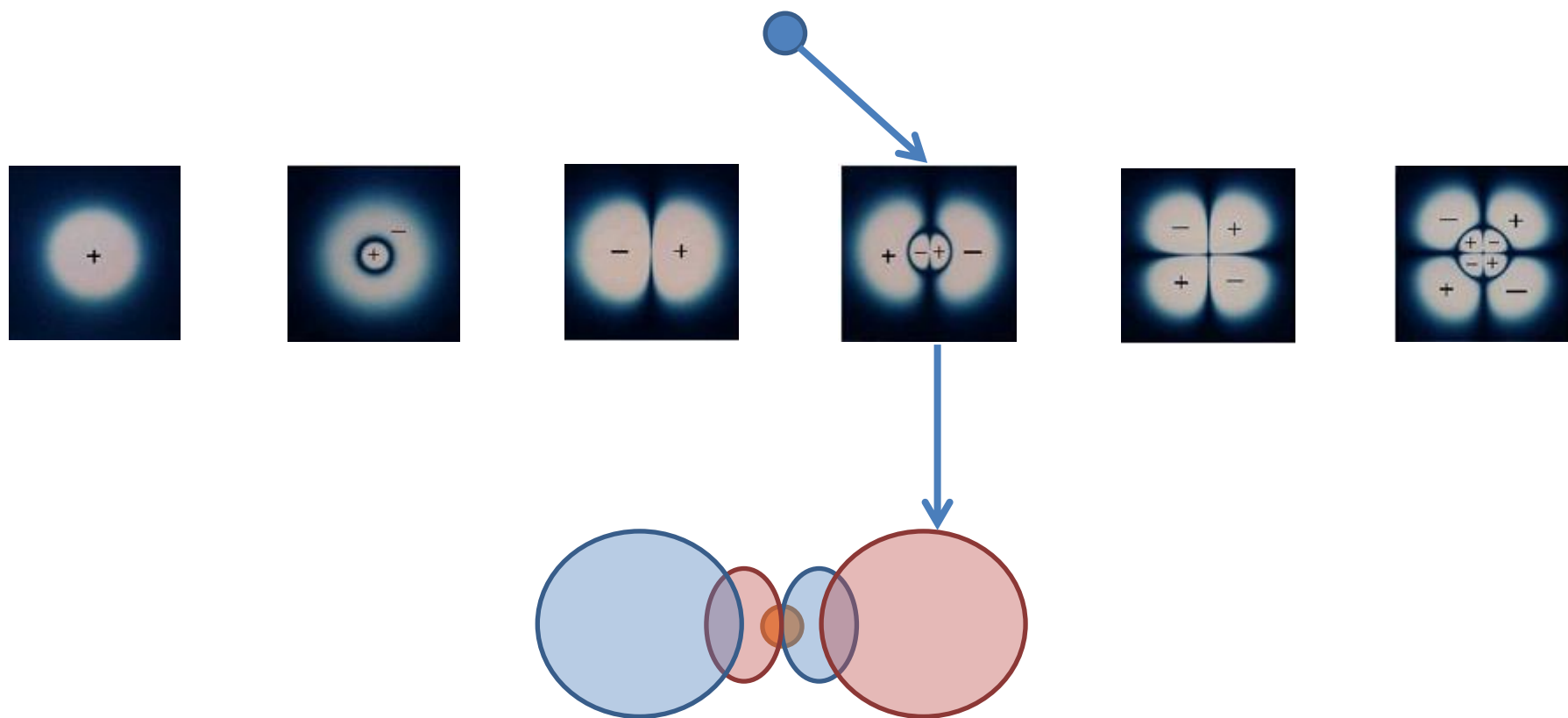
古典力学：電子は好きな軌道で運動して良い
(野原で、好きな場所に居座って良いようなもの)



量子力学: 決められた配置に入ることしか出来ない
(既に椅子が置いてあって, そのどれかに座る事しか
出来ないようなもの)



量子力学: 決められた配置に入ることしか出来ない
(既に椅子が置いてあって, そのどれかに座る事しか
出来ないようなもの)



ポイント2: 方程式の解は3つの整数で特徴付けられる
(ボーア模型で, $1/n^2$ の離散的な状態が出たのと類似)

→ 主量子数, 方位量子数, 磁気量子数

主量子数: 核との平均距離&エネルギーがほぼ決まる.

主量子数が大きい = 核から遠く, エネルギーは高い

※高校化学で言う「電子殻」を表す数

トータルの節面の数も主量子数で決まる(後述)

方位量子数: 軌道の形を決める. 電子の周回に対応.

方位量子数 0 → 丸い(等方的)

方位量子数 1 → 2方向に直線状に延びる

方位量子数 2 → 4方向に十字型に延びる etc.

磁気量子数: 軌道の向きに対応.

X方向を向くのか, Y方向を向くのか etc.

これら量子数には、上下関係がある。

主量子数 n : 好きな正の整数 (1, 2, 3.....)

ただし n が小さい方がエネルギーが低く安定なので、通常は小さな n をとる。

方位量子数 l : 0 から $n-1$ までの整数。

$n = 1$ なら $l = 0$ (丸い) だけ

$n = 2$ なら $l = 0$ (丸い) または $l = 1$ (棒状)

$n = 3$ なら $l = 0$ (丸い) または $l = 1$ (棒状)

または $l = 2$ (十字型) までOK。

磁気量子数 m : $-l$ から $+l$ まで。例えば

$l = 1$ なら $m = -1, 0, 1$

$l = 2$ なら $m = -2, -1, 0, 1, 2$ が許される。

例1: 主量子数 n が1の軌道

方位量子数 l は0しか許されない($\because l \leq n-1$)

磁気量子数 m も0しか許されない($\because |m| \leq l$)

従って, 主量子数 n が1の軌道は1つしかない.

この軌道を1s軌道, と呼ぶ

(1が主量子数を表し, sが方位量子数が0を意味する)

例：主量子数 n が2の軌道

方位量子数 l は1か0 ($\because l \leq n-1$)

磁気量子数 m は1か0 ($\because |m| \leq l$)

$\{ n, l, m \}$ の組み合わせとしては、

$\{2, 1, 1\}$, $\{2, 1, 0\}$, $\{2, 1, -1\}$, $\{2, 0, 0\}$

の4つがある。

$\{2, 0, 0\} \rightarrow 2s$ 軌道と呼ばれる

$\{2, 1, 1\}$, $\{2, 1, 0\}$, $\{2, 1, -1\} \rightarrow 2p$ 軌道と呼ばれる

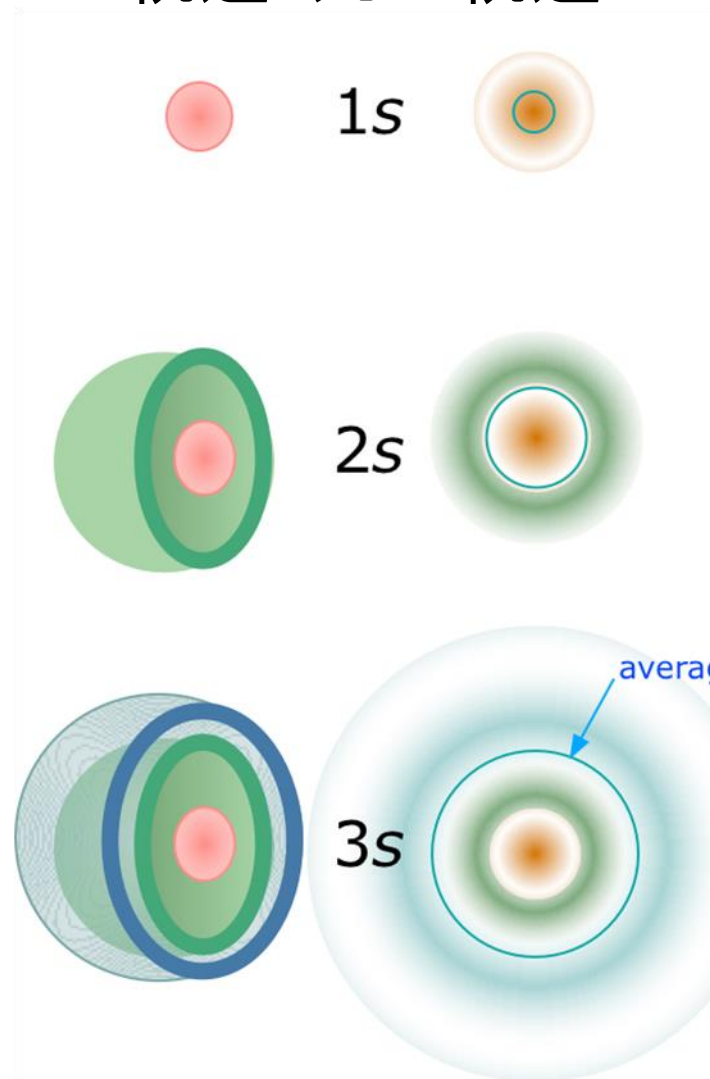
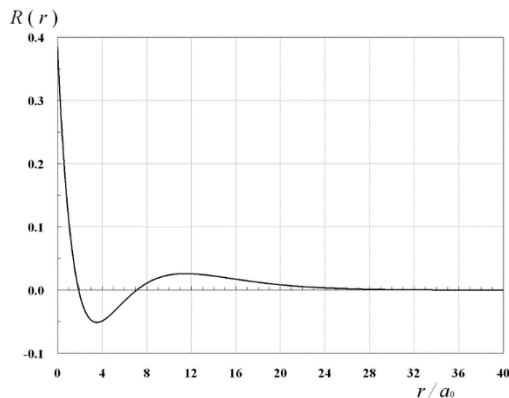
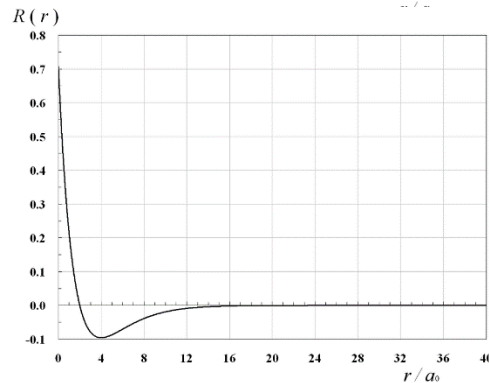
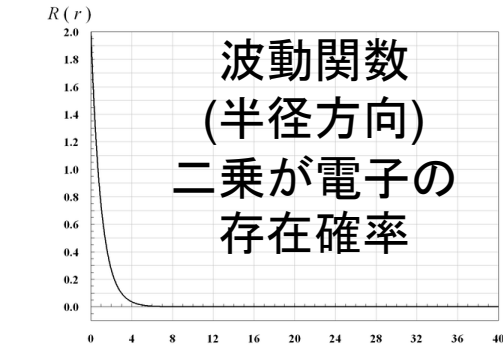
方位量子数が0, 1, 2, 3の軌道を, s, p, d, f 軌道と呼ぶ
(軌道の形による分類)

主量子数と、存在する軌道の一覧

主量子数	方位量子数	軌道
1	0	1s (球形)
2	0	2s (球形)
	1	2p _x , 2p _y , 2p _z (棒状)
3	0	3s (球形)
	1	3p _x , 3p _y , 3p _z (棒状)
	2	3d _{xy} , 3d _{yz} , 3d _{xz} , 3d _{x²-y²} , 3d _{z²} (十字)
4	0	4s (球形)
	1	4p _x , 4p _y , 4p _z (棒状)
	2	4d _{xy} , 4d _{yz} , 4d _{xz} , 4d _{x²-y²} , 4d _{z²} (十字)
	3	4f _{5z³-3zr²} , 4f _{5xz²-3xr²} , 4f _{y³-3yx²} , 4f _{5yz²-yr²} , 4f _{zx²-zy²} , 4f _{xyz} , 4f _{x³-3xy²}

軌道の形 = 電子の確率分布を見た方がわかりやすい。

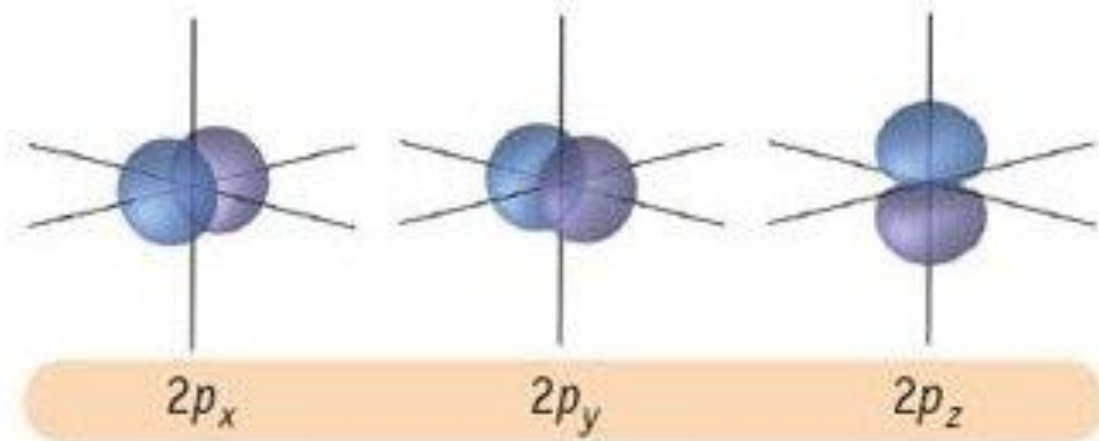
s軌道：丸い軌道



具体例：p軌道 ($l = 1$, 2方向に伸びる)

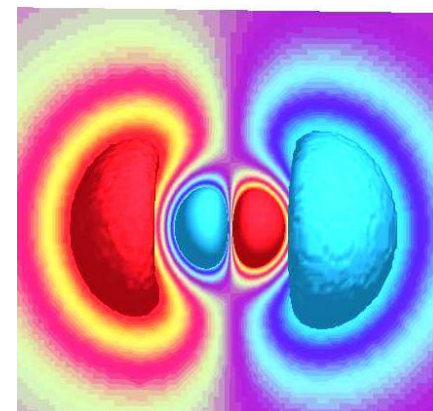
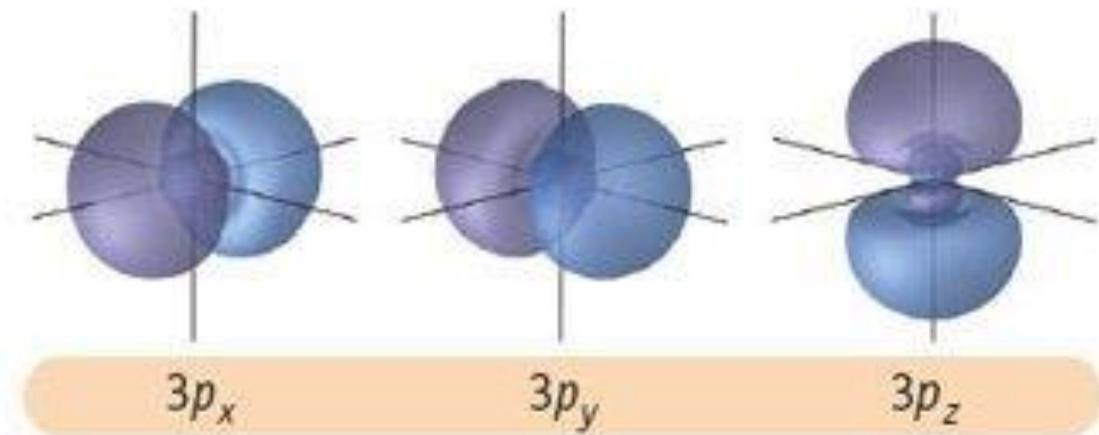
なおこういった軌道の形(曲面)は, その内側で電子を見つける確率が75%だとか90%だとかになるように描かれている.

(波動関数自体は, 無限に遠くまで薄く広がっている)



※ 1p軌道は存在しない
($l < n$ だから)

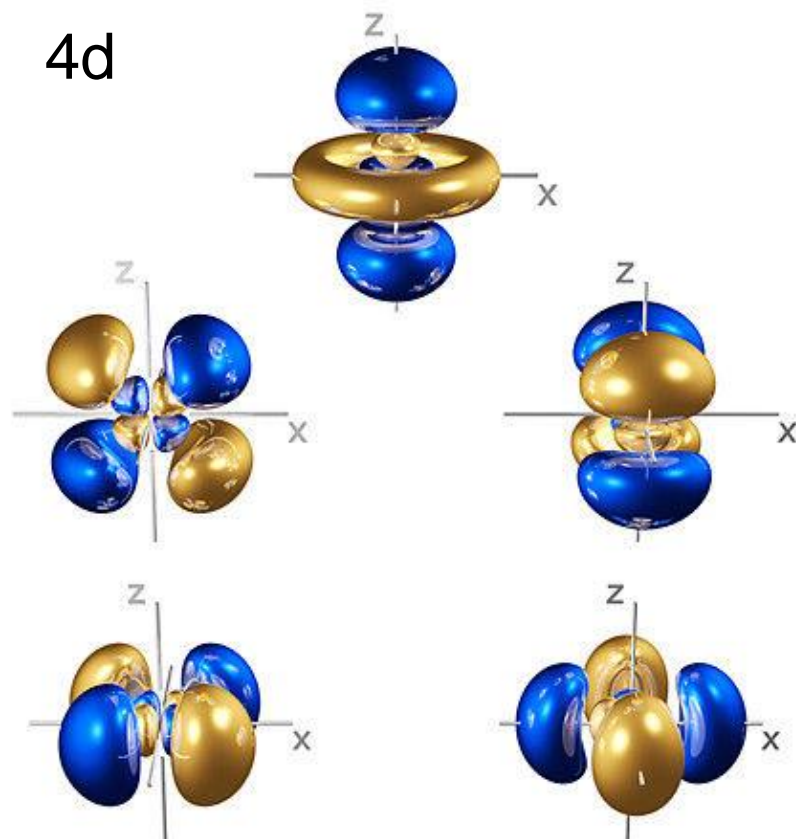
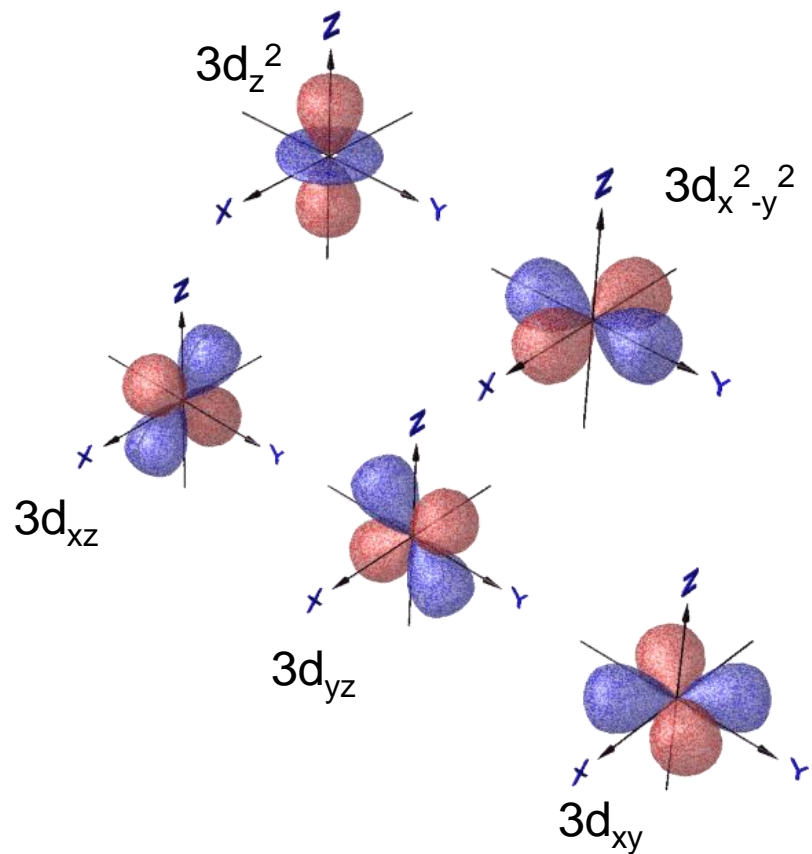
← 磁気量子数の違い



(左) http://www.fccj.us/e_config/movies/3pxYMov.html

(右) <http://faculty.ycp.edu/~jforesma/educ/pchem/chm344.htm>

具体例：d軌道 ($l = 2$, 4方向に伸びる)



d軌道があるのは主量子数3以降

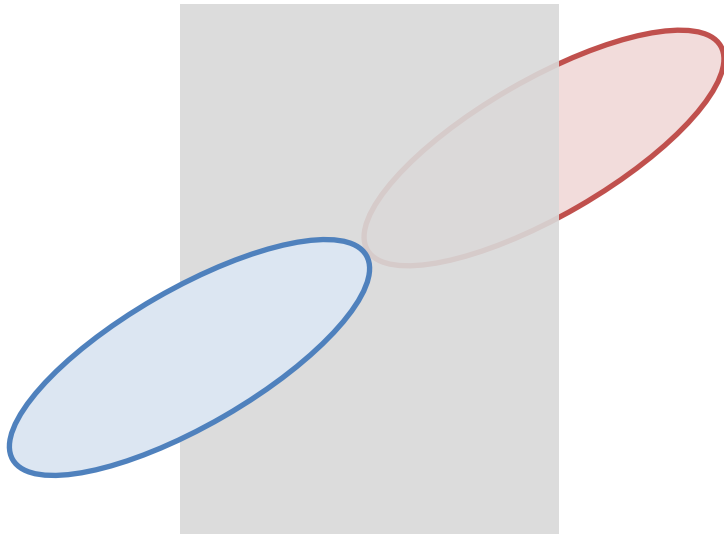
SCIENCEPHOTOLIBRARY

(3d) http://faculty.concordia.ca/bird/c241/notes_ch2-cwp.html

(4d) <http://www.sciencephoto.com/media/2190/enlarge>

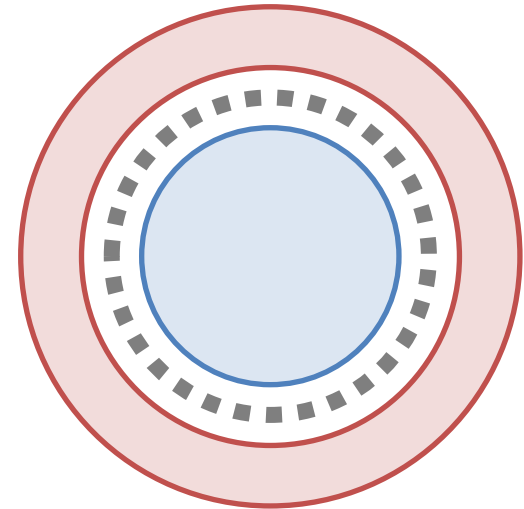
軌道の+と-が入れ替わる面 → 節面(せつめん)
(節面では電子の存在確率がゼロ)

例: 2p軌道



板状の節面

例: 2s軌道(断面図)

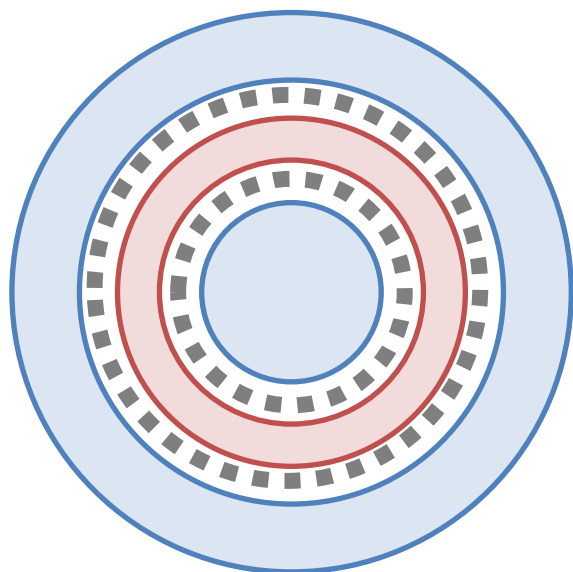


球状の節面

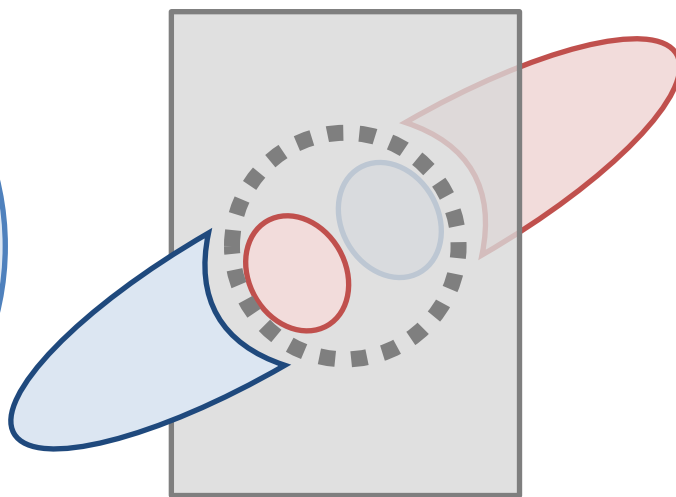
気づいた人もいるかも知れないが、
節面の数 = 主量子数 - 1

例: 1s軌道 → 0 2s, 2p軌道 → 1
3s, 3p, 3d軌道 → 2

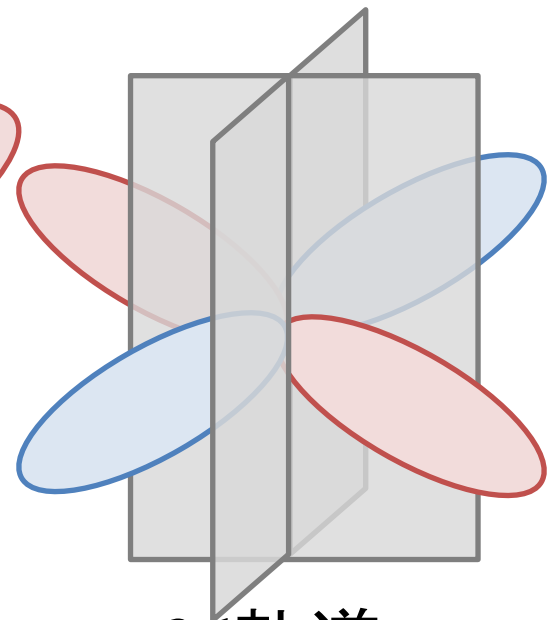
方位量子数が増える → 球面状の節面が減る
非球面の節面が増える



3s軌道(断面)

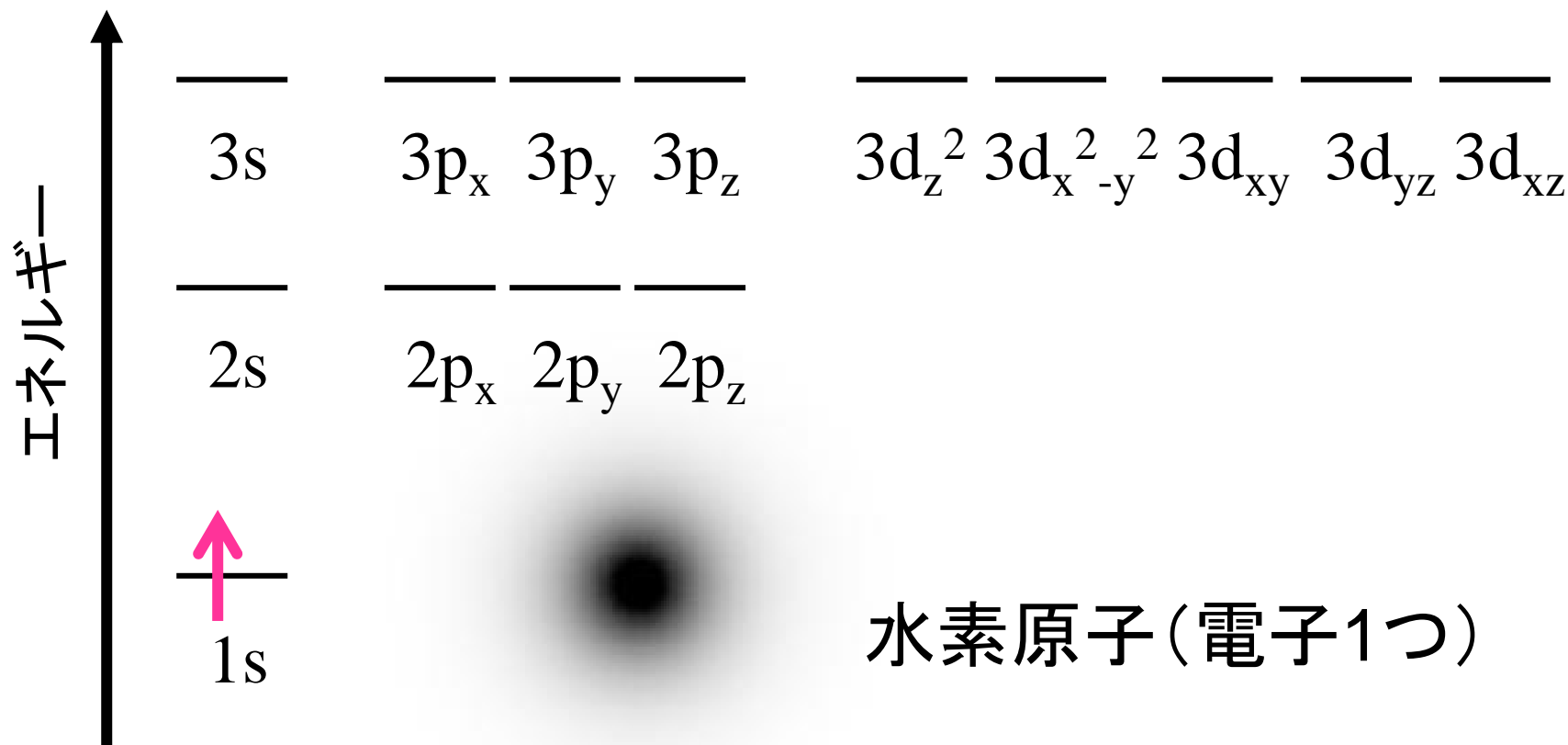


3p軌道



3d軌道

なお、原子核 + 電子1個の範囲 (= 水素原子) では
主量子数が同じなら、エネルギーも同じ
(他の原子では変わってくる → 次回)



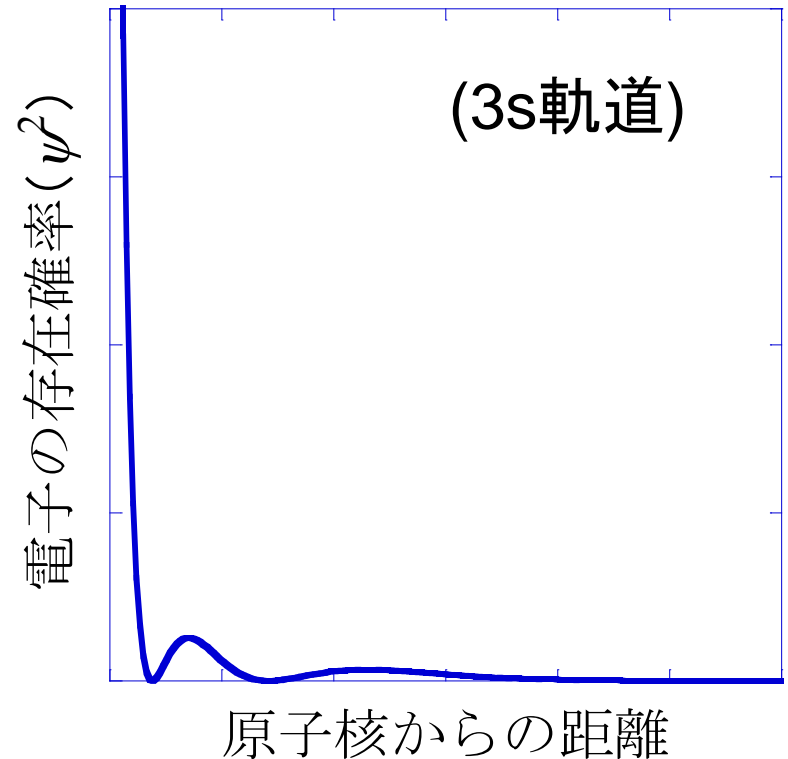
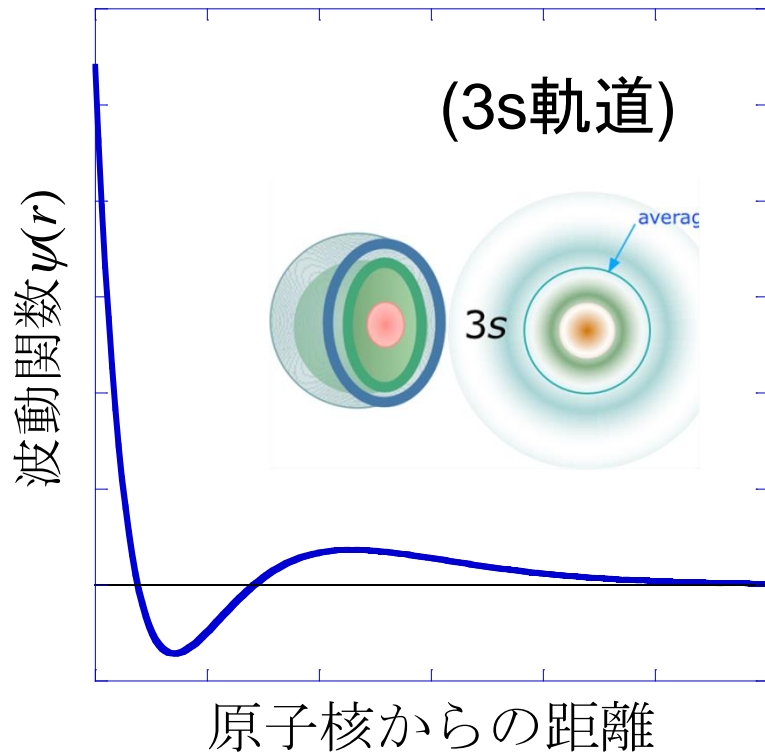
原子核からどのぐらいの距離に電子がいるのか？

「動径分布関数」

「電子が一番見つけやすい距離」はどこか？

3s軌道 (主量子数 $n = 3$, 方位量子数 $l = 0$)

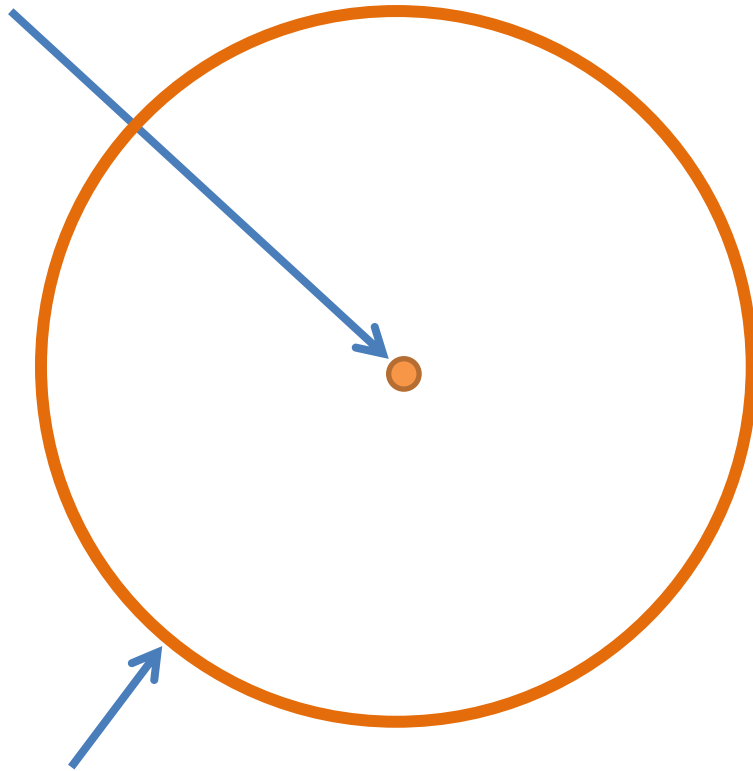
の波動関数と電子の存在確率



電子の存在確率は距離ゼロ, つまり原子核の上が最も大きい. つまり電子が一番見つかるのは距離ゼロの点?

「原子核から距離 r の点」というのは沢山ある。
全部足さないと、「距離 r に電子が居る確率」は出ない。

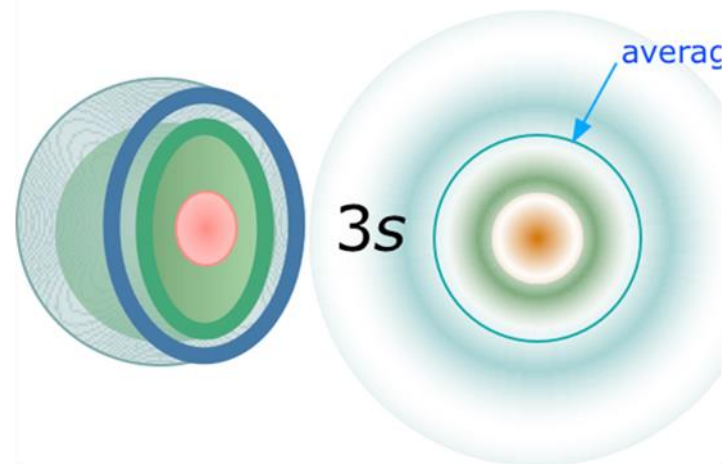
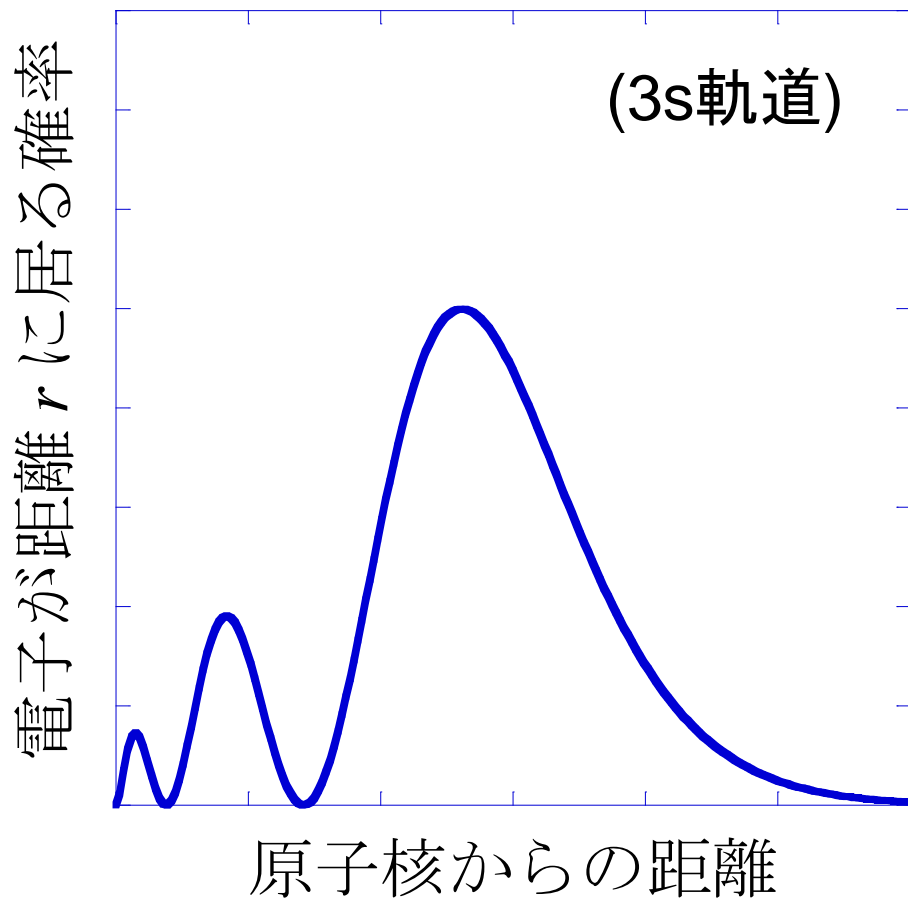
距離ゼロの位置: ψ^2 (=その点での存在確率)
は大きいですが、点は1つしか無い。



距離 r の点: ψ^2 はあまり大きくないが、
該当する位置は $4\pi r^2$ 個 (球面の面積分) 存在する。

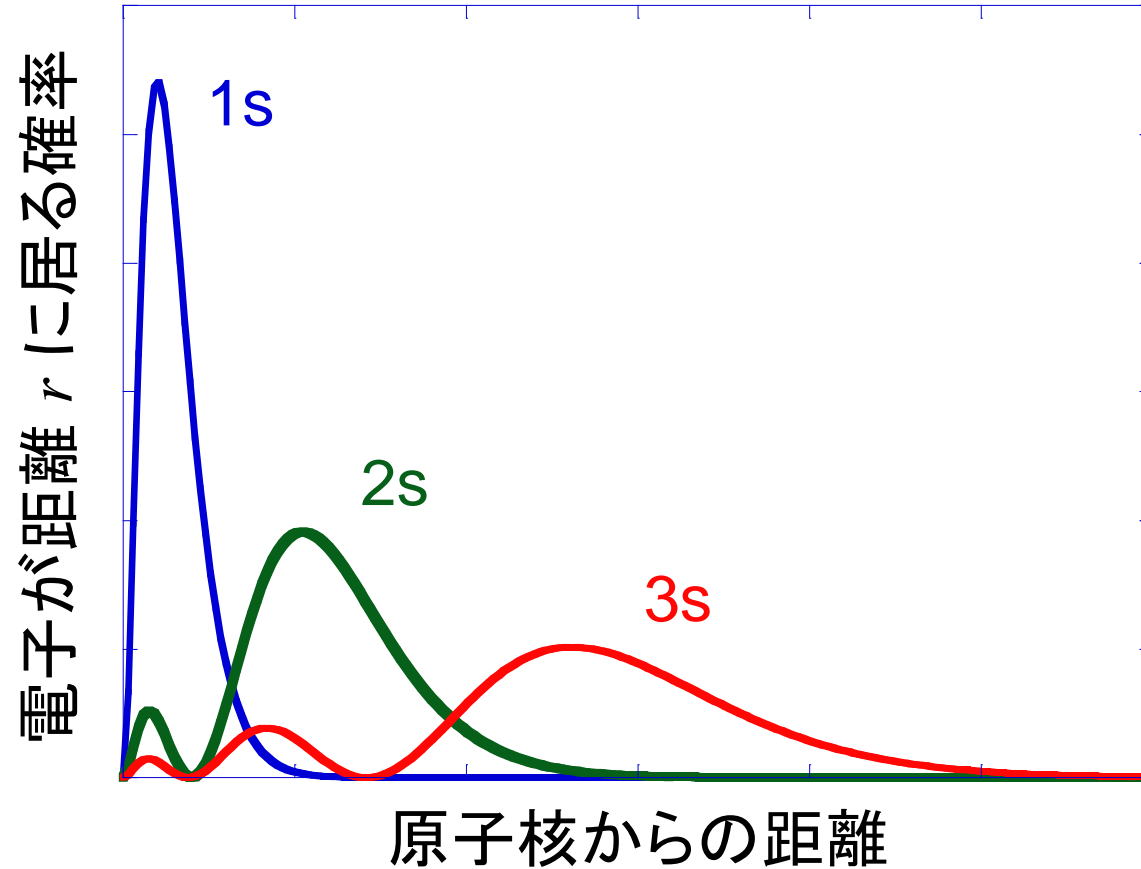
「電子が距離 r に居る確率」

$$= \text{「距離 } r \text{ の1点に居る確率」} \times \text{「} 4\pi r^2 \text{」}$$



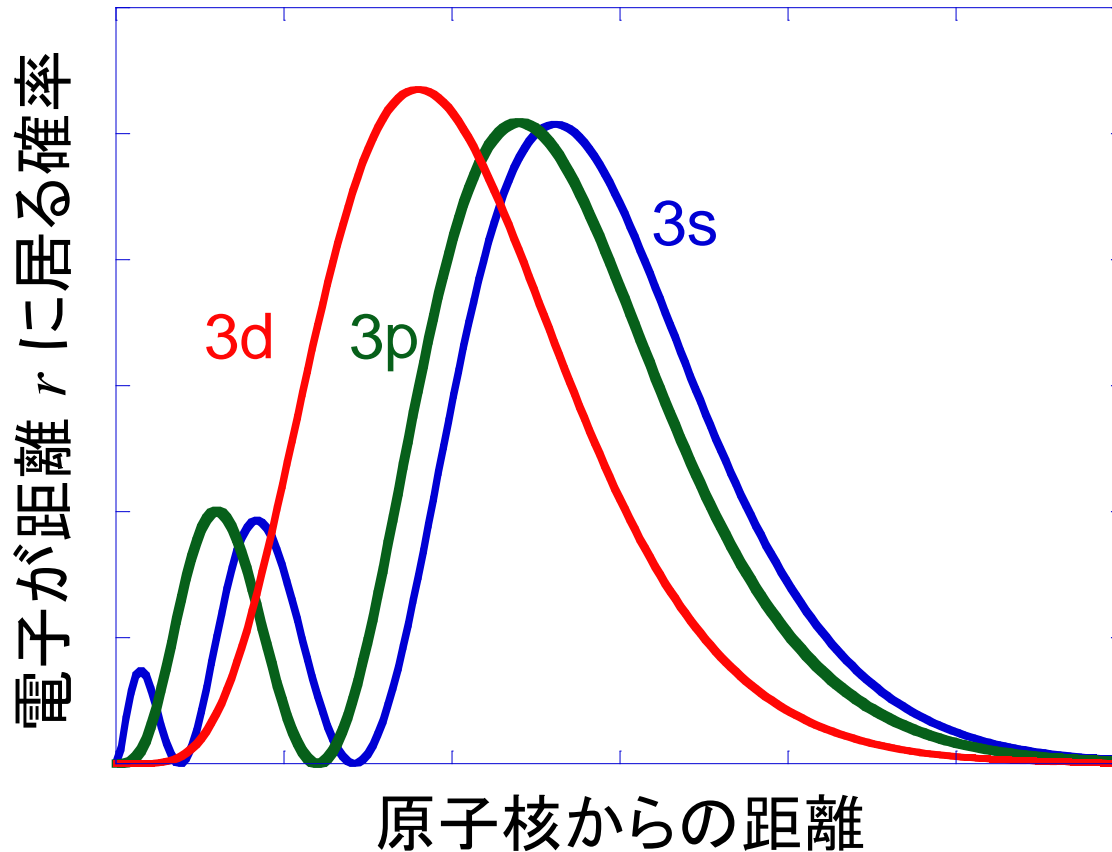
距離 r の確率を足し合わせたこれを、**動径分布関数**と言う

s軌道の動径分布関数



- ・主量子数が増えるごとに、山が一つ増える.
- ・主量子数が大きいほど、原子核から遠くに電子が居る.
- ・主量子数が大きくても、原子核の近くに少しは存在する.

主量子数3の軌道の動径分布関数



- (図ではわかりにくいですが)核からの平均距離はすべての軌道でほぼ同じ(*)となっている.
- s軌道は原子核の近くに少し, 遠くに沢山.
- p, d軌道に行くほど, 原子核のそばには存在しない.

*細かい補足(あまり気にしなくてもよい)

原子軌道の、核からの平均距離は、きちんと計算すると方位量子数により少し異なってくる.

例えば単純な位置の平均(位置 r と波動関数の積を、全空間で積分したもの)で比べると、2s軌道の平均半径は2p軌道の平均半径のおよそ1.2倍になる(2p軌道の方が核にやや近い)など、方位量子数が大きいほうが核との距離は近くなる.

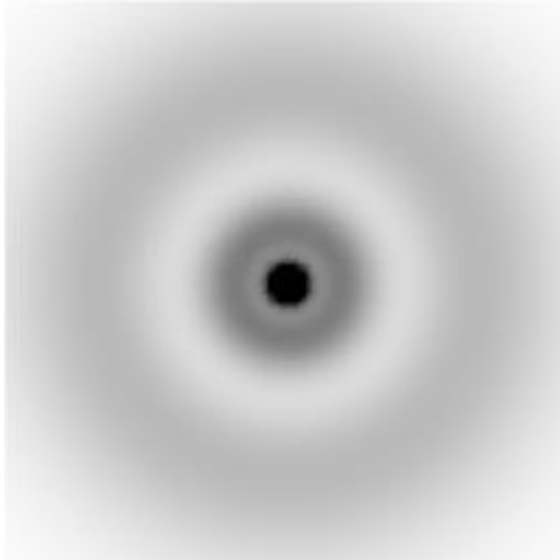
(例えば[IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 546 052002](#)などを参照)

一方で、多電子原子では方位量子数が小さいほうが遮蔽を受けにくく、その分だけ強い引力で核に引き寄せられるため軌道が縮む効果もあり、話は単純ではない.

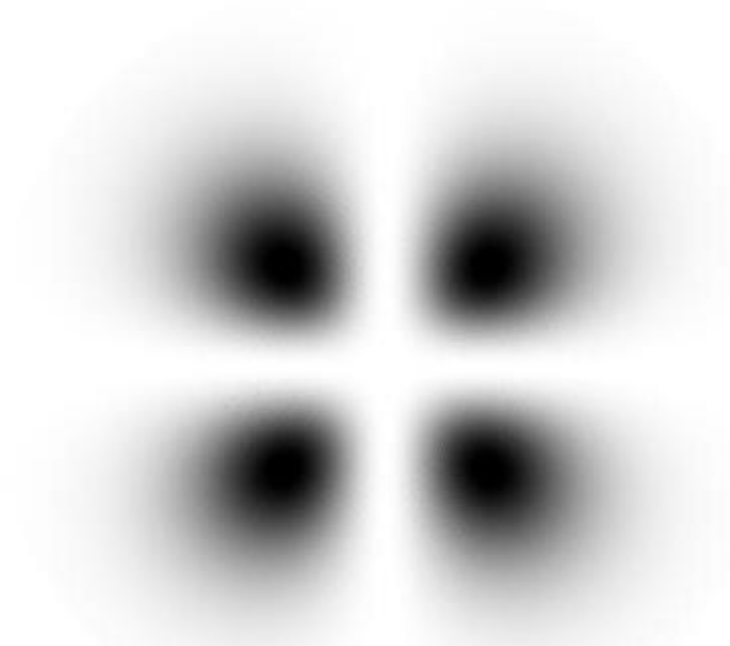
そういったいろいろな効果があるにせよ、精度を必要としない範囲では、「主量子数が同じなら軌道半径は(だいたい)同じ」と思ってよい.

断面図で書くと, こんな感じ.

3s軌道



3d軌道



繰り返しになるが, s軌道は原子核の近くにも(少しだけ)電子の存在確率がある.

これが, 水素以外の原子では効いてくる(次回に解説).

本日のポイント

『シュレディンガー方程式』

原子軌道(原子中で電子がとれる状態)

量子数

原子軌道を特徴付けるいくつかの整数
この数値で原子軌道のエネルギー, 位置,
形, 向いている方向が特定出来る.

主量子数が増える

→ エネルギー高い, 原子核から遠い

s, p, d軌道

s軌道は原子核の近くにも電子が分布