

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

シュレディンガー方程式 (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）

※実際には数学的に等価である「ハイゼンベルグの行列力学」や、「ファインマンの経路積分」による表現も良く用いられます。

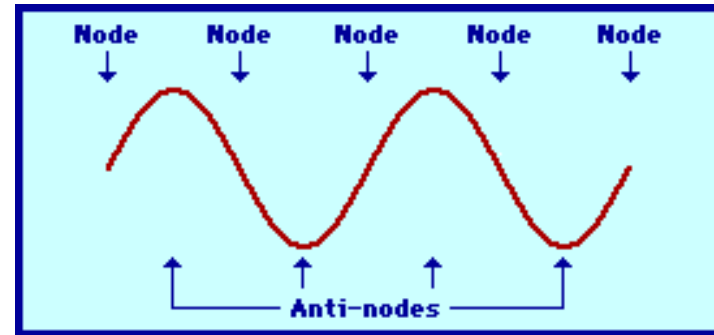
シュレディンガーの発想：

「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）

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

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



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

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

得られた波長と運動量の関係を，定在波の式に代入

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



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



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「状態」を表す関数
(「状態」が何かは後述)
※「波の形」に相当する

電子のエネルギー

この式は、電子の状態を表す『関数』というものが、

『位置エネルギーと二階微分を足すと、元の定数倍になるような式でないといけない (それ以外の形の解は定常状態ではない) 』

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」を知りたいのなら……

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）
※具体的に知りたい人は，線形代数などをしっかり勉強しましょう．

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）存在できない．

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.

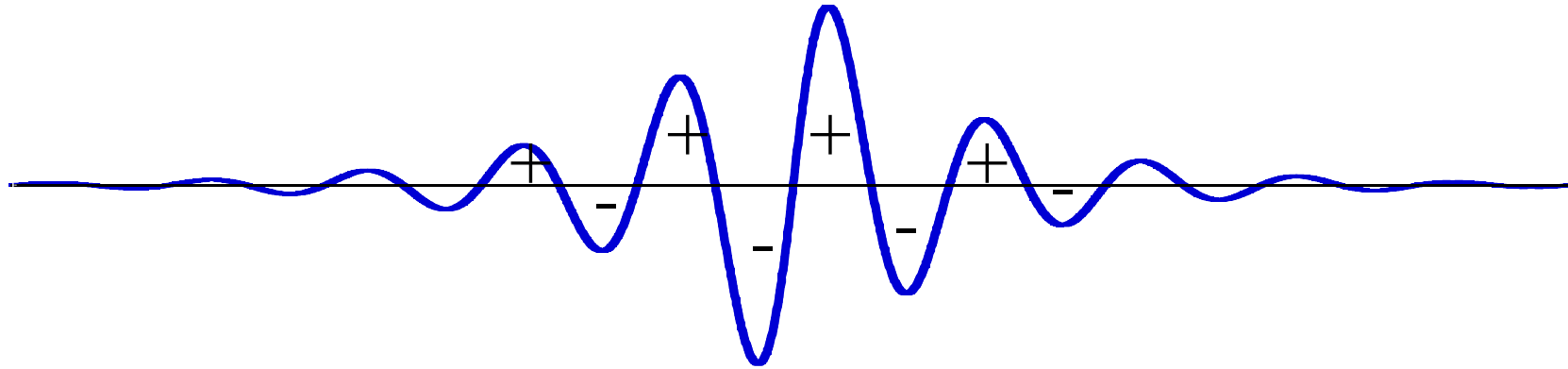
そもそも、電子の「状態」と呼んでる $\psi(r)$ って何？

$\psi(r)$: 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で, 空間的に値が振動するような式になっている.



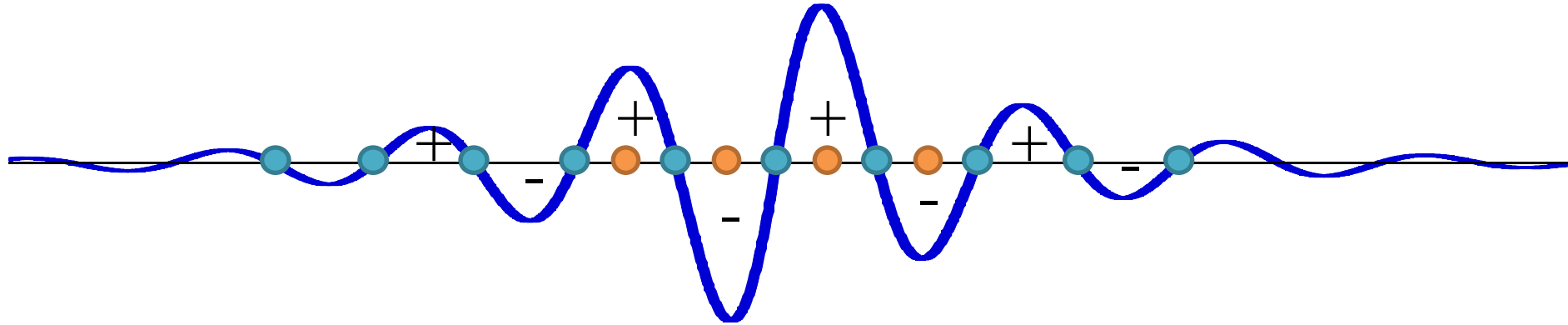
古典論の波 : 振幅を二乗すると, その点での波の強度

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とみなせる?

(ボルの解釈) ※ 正しいかどうかは実験で検証

- 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.

*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
(そのように式全体が定数倍されて, 波動関数として完成する).

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、そういうわけではない.

「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）

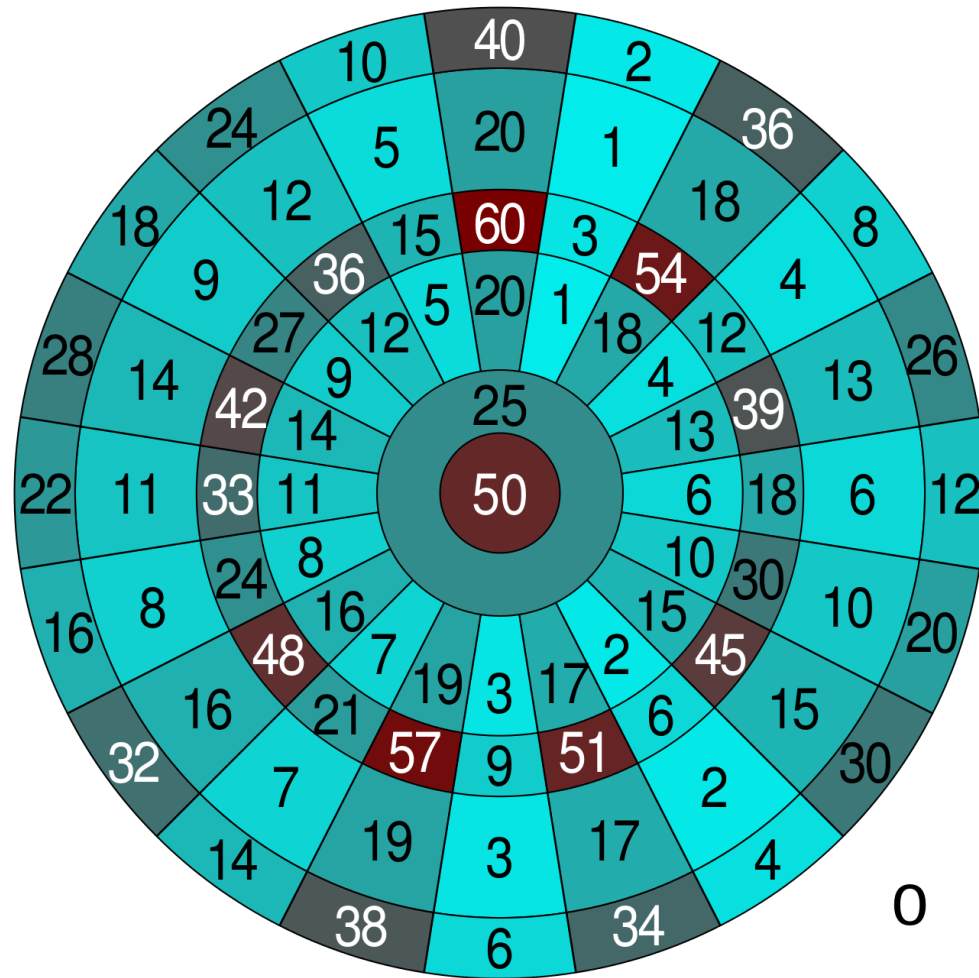
※そして、時には「値」がマイナスになることもある.

例えば、ダーツ板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、ダーツ板がブルブル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、「この場所の値は -0.092 」等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、得点は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 」もほぼ同じ意味、という点です.

※ある点の波動関数の値が「0」だとそこ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「電子がどこにいろのかを測定」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。
では観測してないときは粒子はどうなっているのか？というと、量子論はそれに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、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、我々の常識とかけ離れていても仕方がない事である。

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（電子以外も）全部がそんなものなので、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。よくわかりません。

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、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ありますが、

- ・ 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

には何の関係也没有ありません．「波動関数という式の値が『+』とか『-』」になっているだけで、電荷などとは関係ありません．

軌道のある部分が「+」だとしても、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. ある点での波動関数の二乗は，その点に電子を見つける確率に比例．（当初は仮定だったが，その後の膨大な実験結果と矛盾しない）
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（二乗するので）プラス も マイナス も 同じ．

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

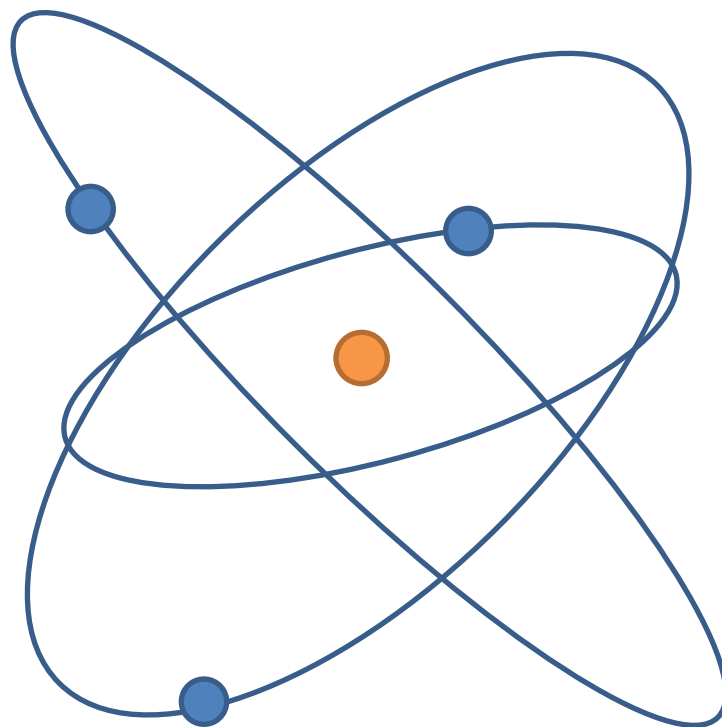
とは言っても水素原子のシュレディンガー方程式を解くのはかなり面倒なので、ここでは結果のみを示す.

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（定常状態）になる.

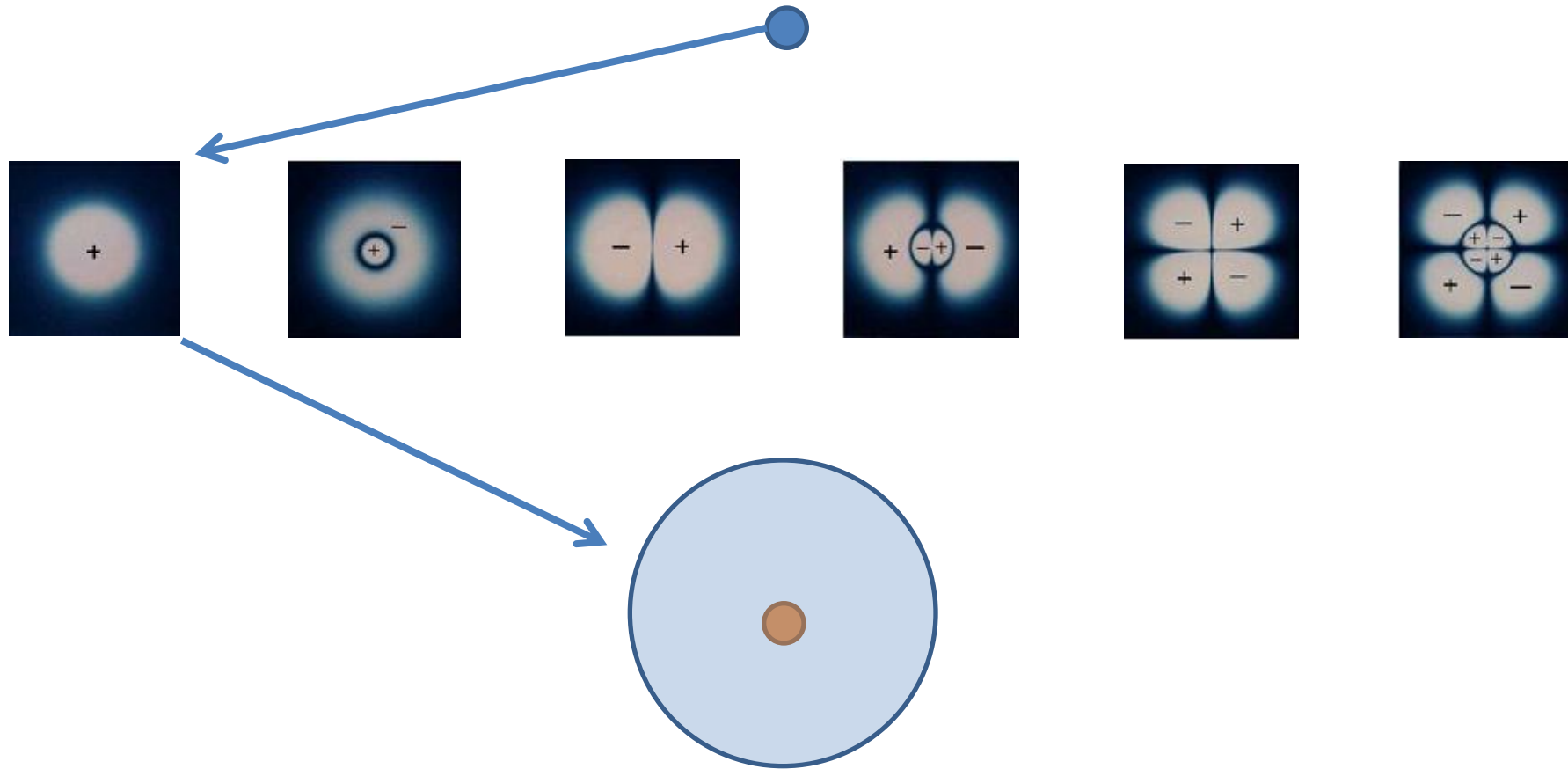
（電子は既に置いてある空席に座ることしか出来ない）

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.

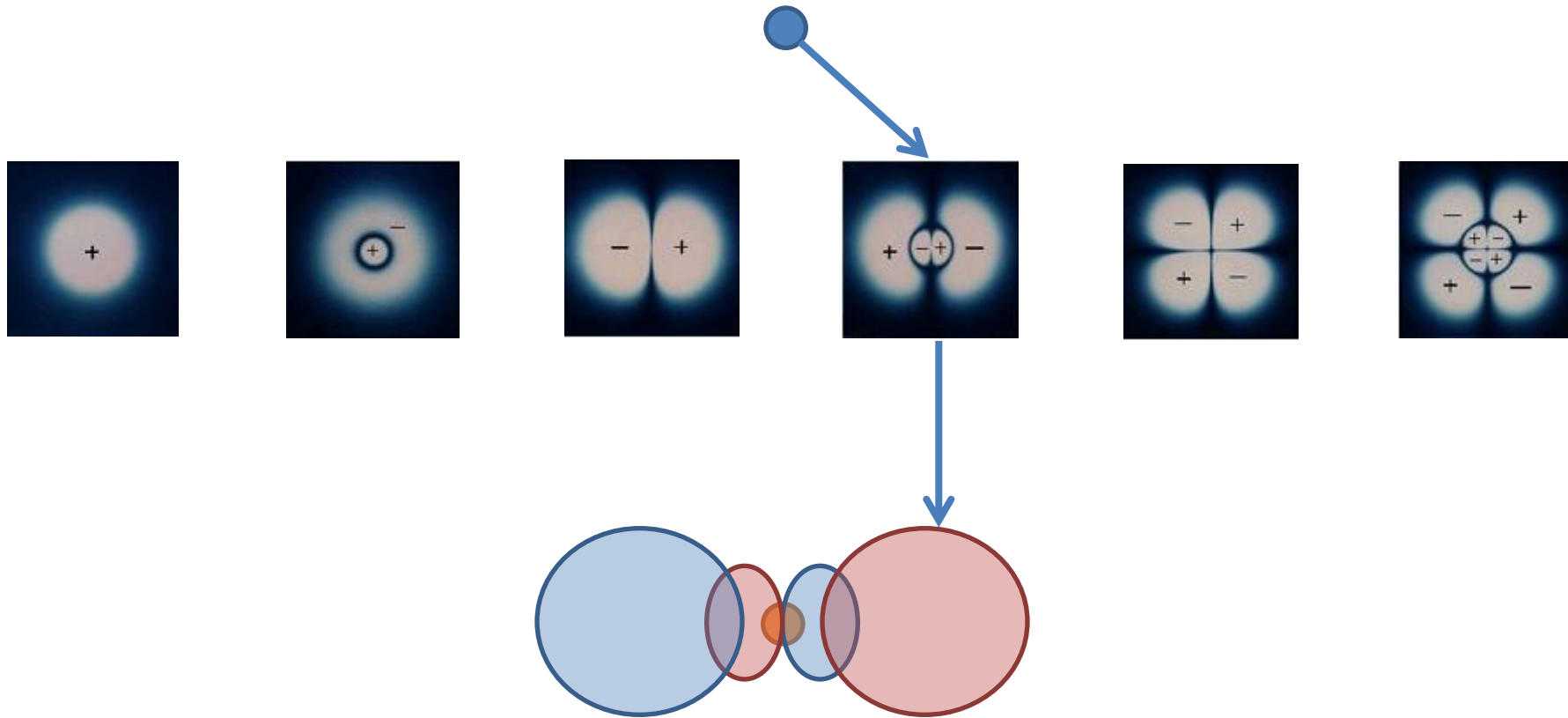
古典力学：電子は好きな軌道で運動して良い
(野原で、好きな場所に居て良いようなもの)



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.

主量子数が大きいの = 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

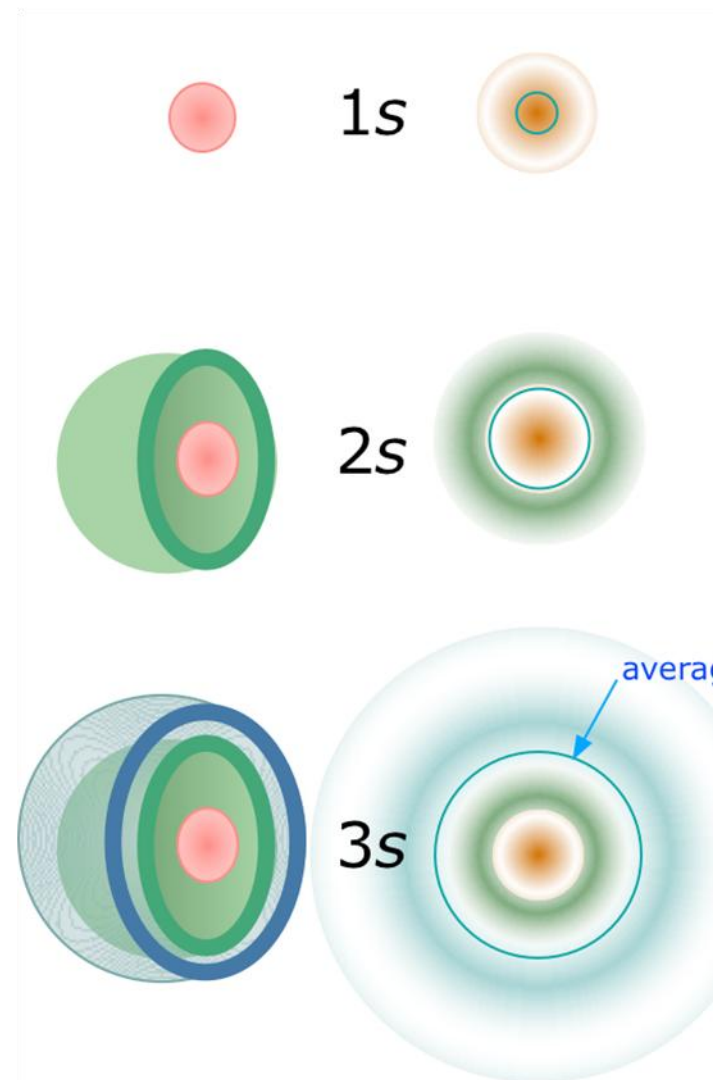
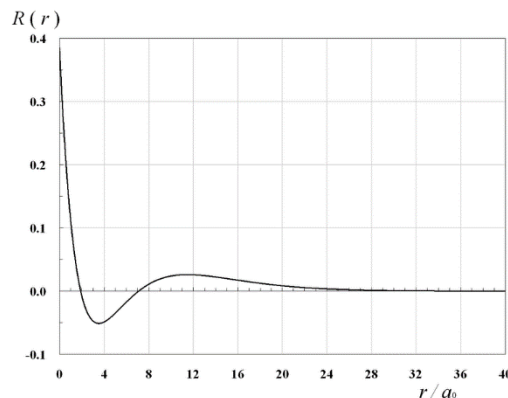
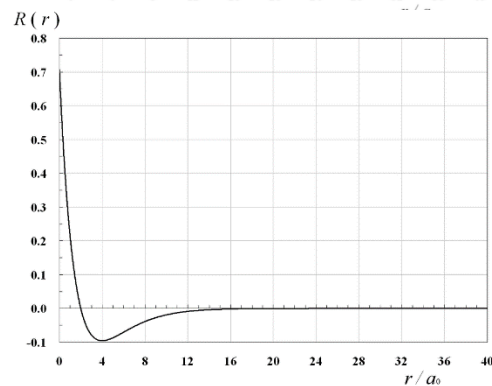
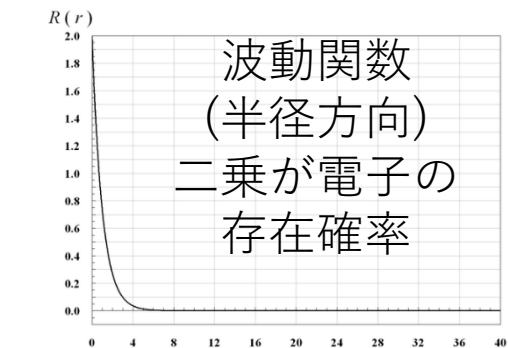
方位量子数が0, 1, 2, 3の軌道を、それぞれs, p, d, f 軌道と呼ぶ
(軌道の形による分類)

いくつかの主量子数と，それぞれの主量子数に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

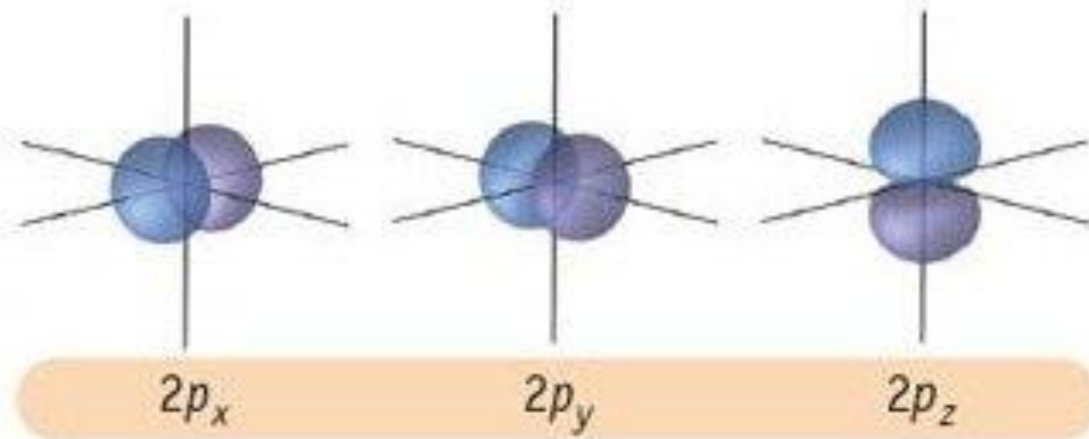


<http://www.chem1.com/acad/webtext/atoms/atpt-4.html>

具体例：p軌道 ($l = 1$, 2方向に伸びる)

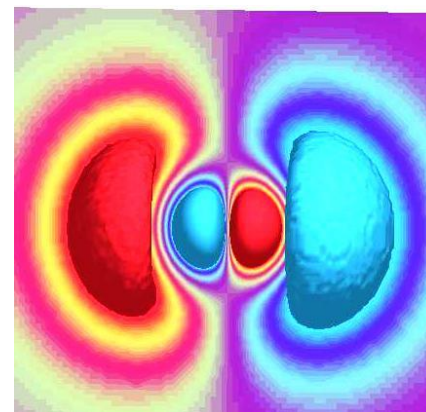
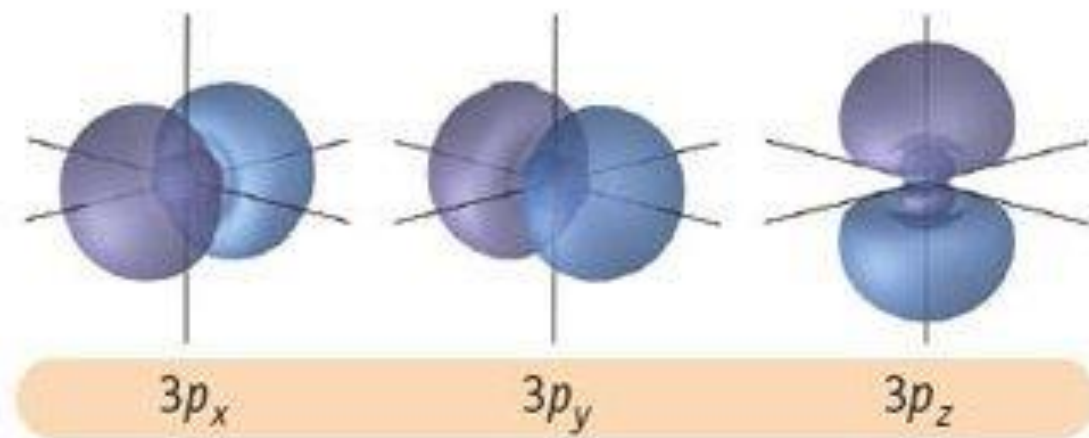
なおこういった軌道の形（曲面）は，その内側で電子を見つける確率が75%だとか90%だとかになるように描かれている。

（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)

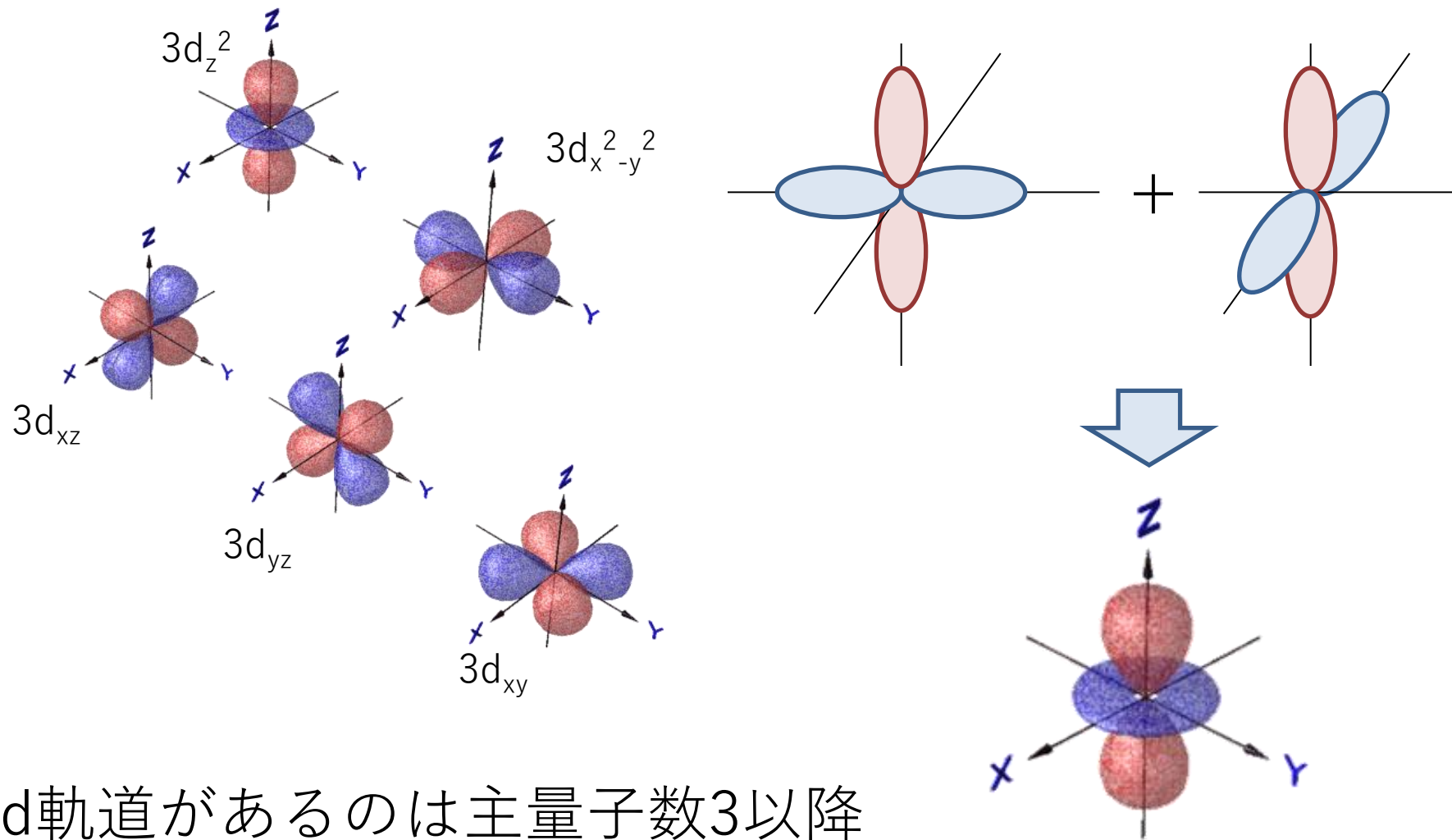
← 磁気量子数の違い



(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)

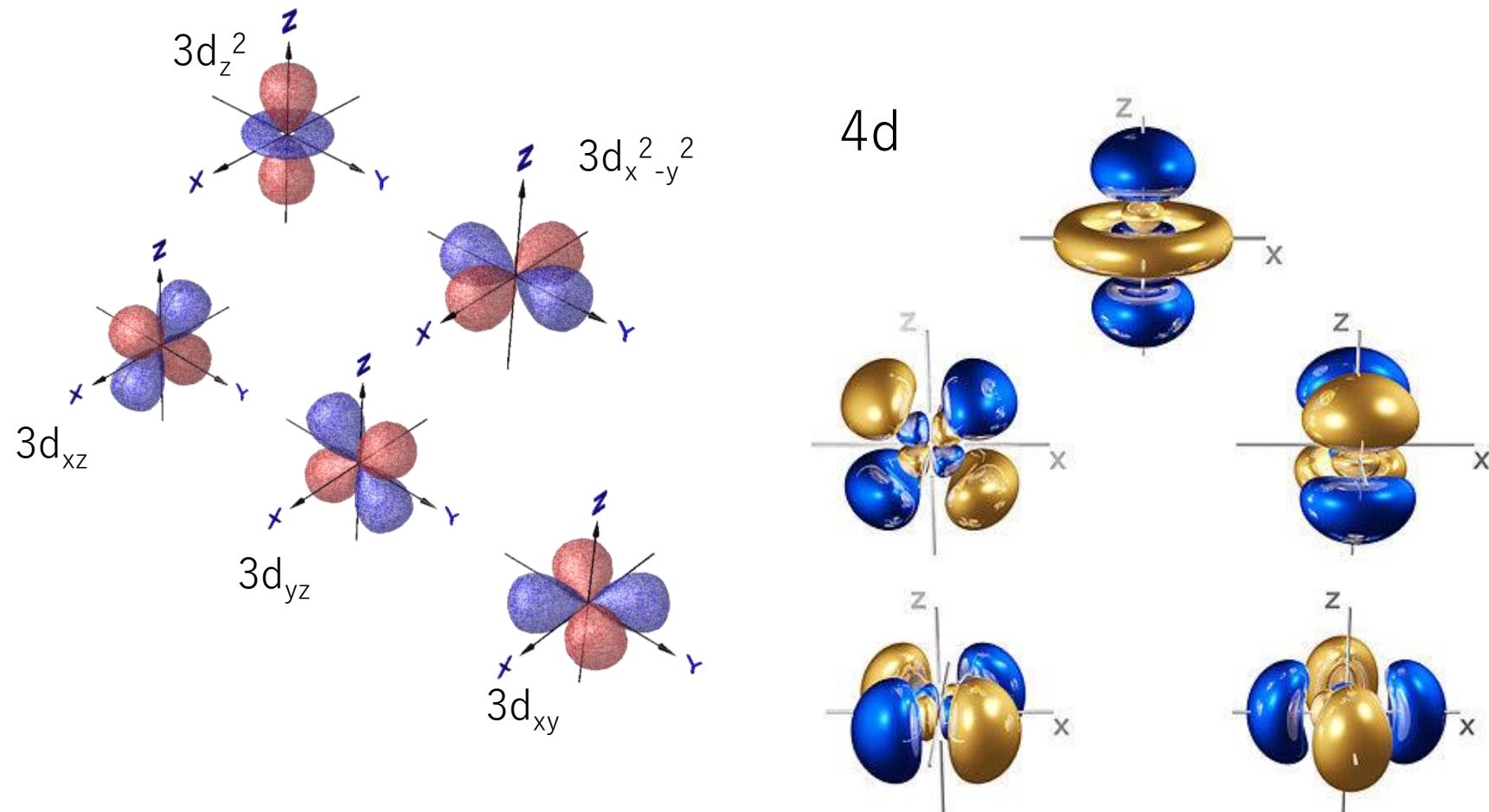


d軌道があるのは主量子数3以降

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

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

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

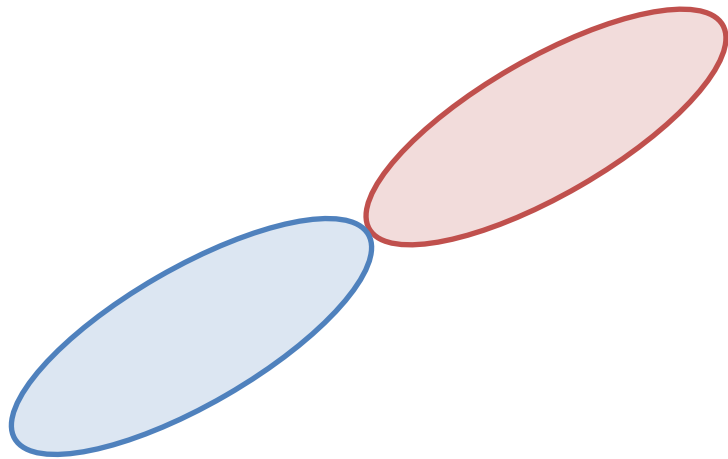
SCIENCEPHOTOLIBRARY

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

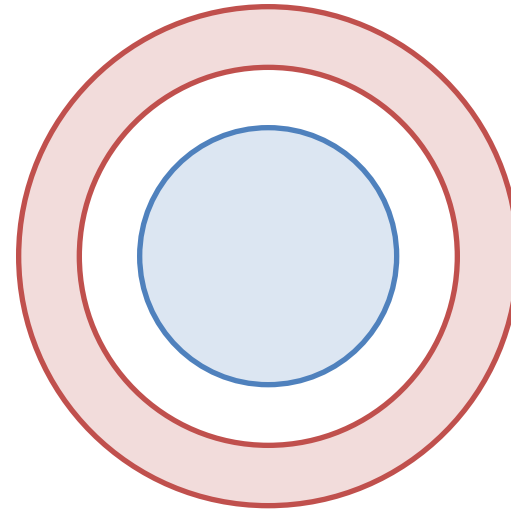
(4d) <http://www.sciencephoto.com/media/2190/enlarge>

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

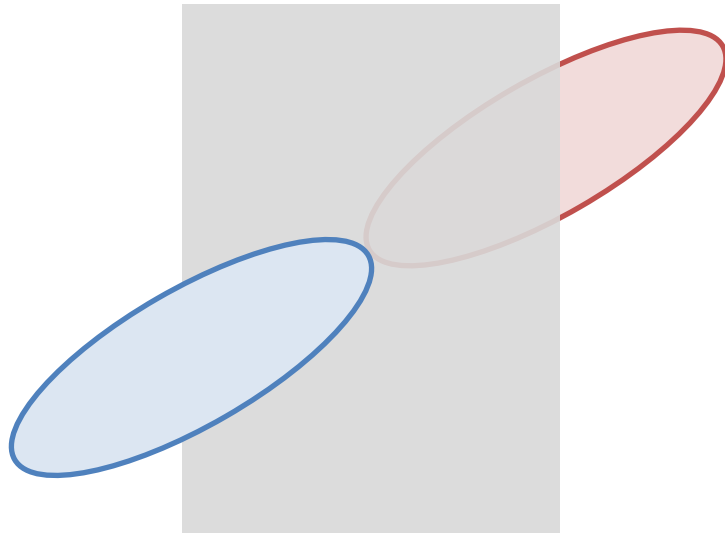


例：2s軌道（断面）

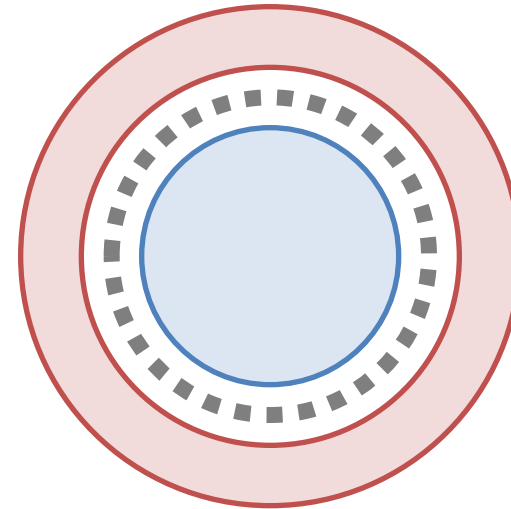


軌道の+と-が入れ替わる面 → 節面（せつめん）
（節面では電子の存在確率がゼロ）

例：2p軌道



例：2s軌道（断面）

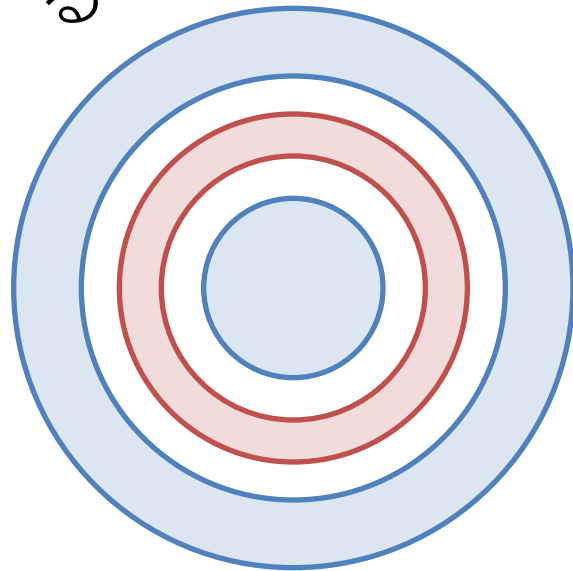


もしかしたら気づいた人もいるかも知れないが、
節面の数 = 主量子数 - 1

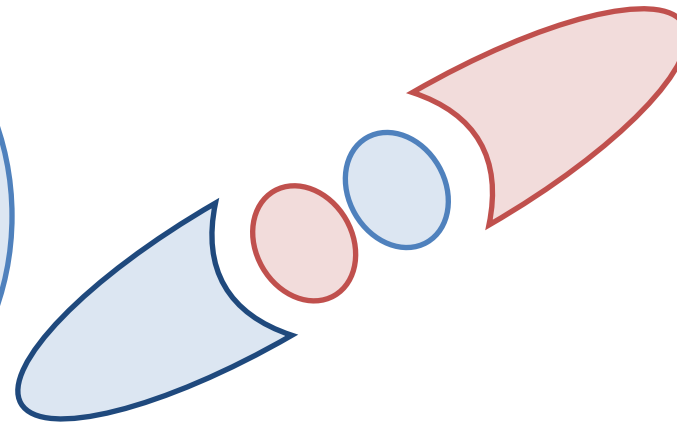
例： 1s軌道 → 0 2s, 2p軌道 → 1
3s, 3p, 3d軌道 → 2

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

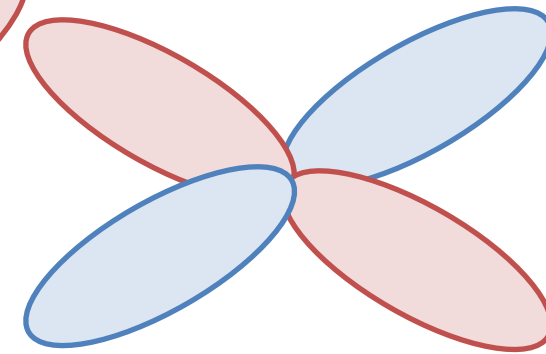
る



3s軌道（断面図）



3p軌道



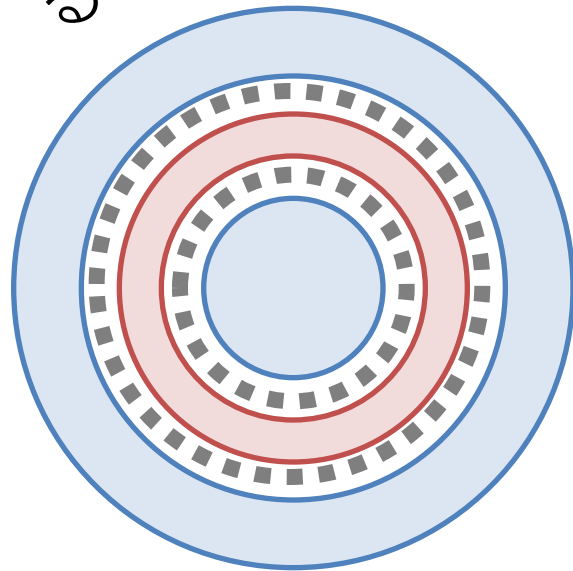
3d軌道

もしかしたら気づいた人もいるかも知れないが、
節面の数 = 主量子数 - 1

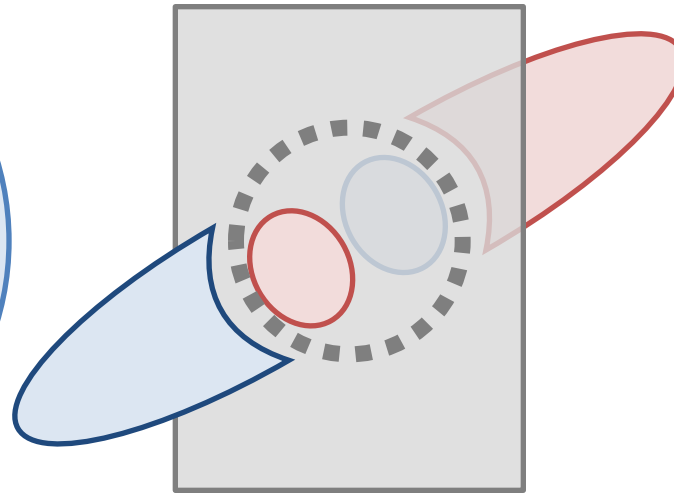
例： 1s軌道 → 0 2s, 2p軌道 → 1
3s, 3p, 3d軌道 → 2

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

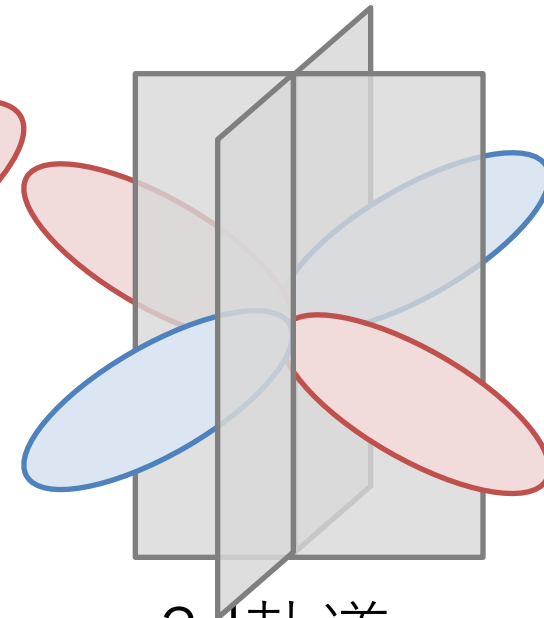
る



3s軌道（断面図）



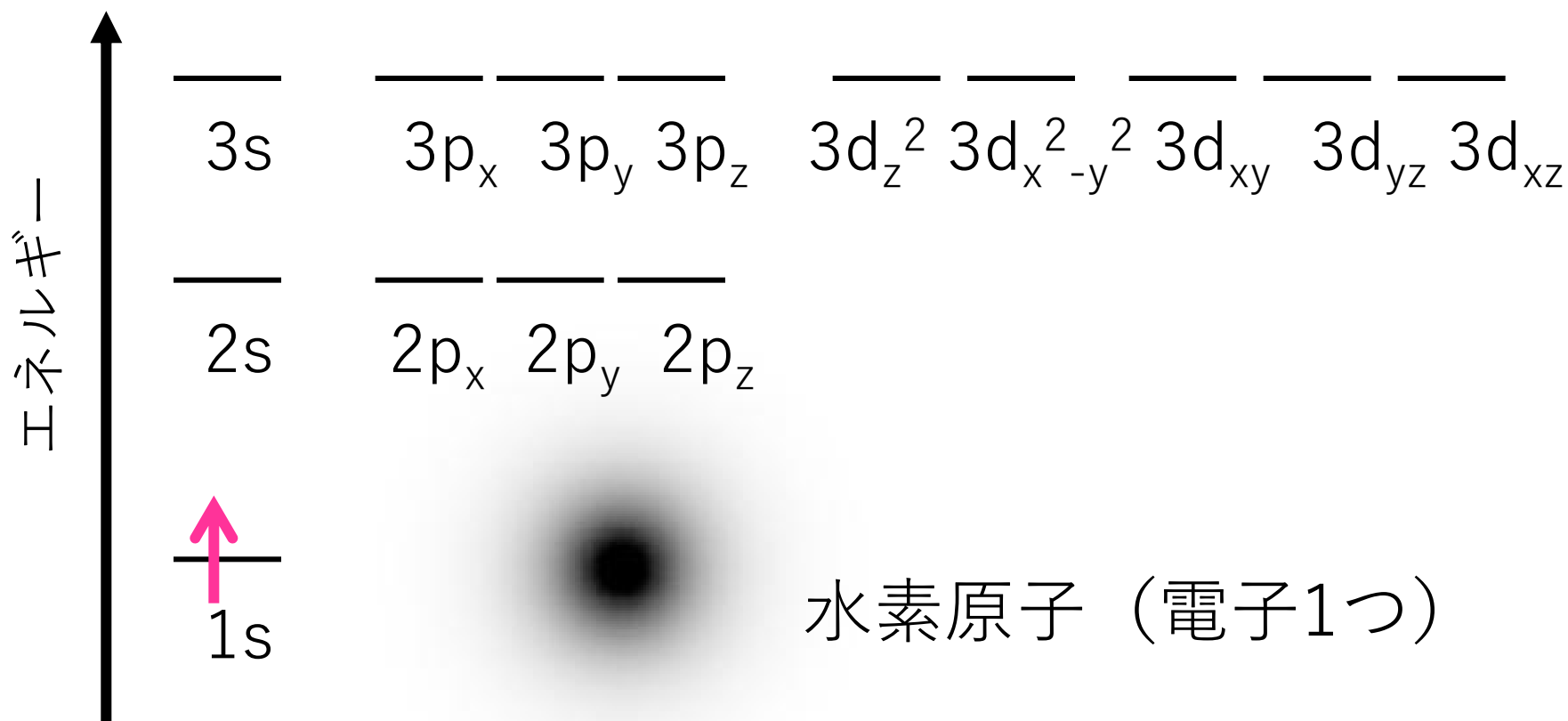
3p軌道



3d軌道

原子核 + 電子1個の範囲 (= 水素原子) では

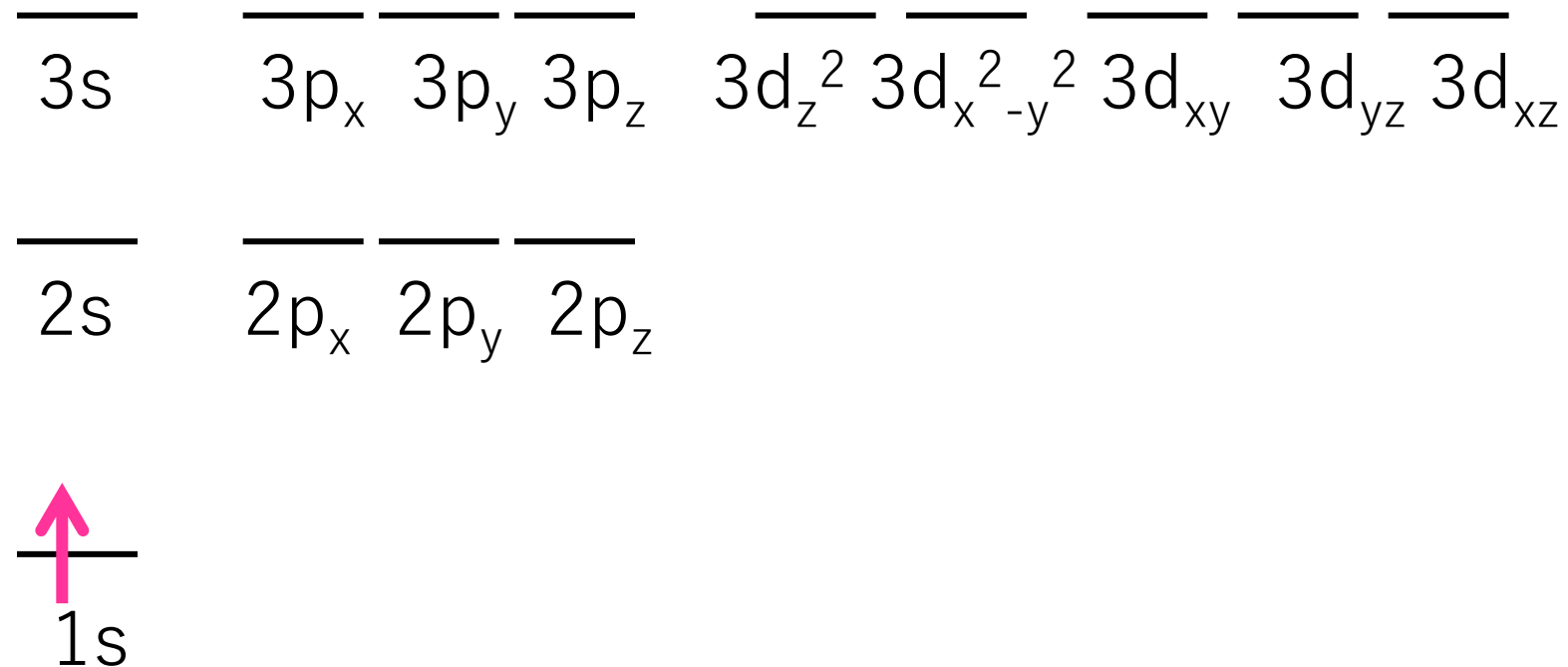
主量子数が同じなら、エネルギーも同じ
(他の原子では変わってくる → 次回)



また、この図のように

- ・ 上側にエネルギーの高い軌道
- ・ 下側にエネルギーの低い軌道

を書いて、軌道のエネルギーの上下関係をわかりやすく示したものを、「準位図」と呼ぶ。

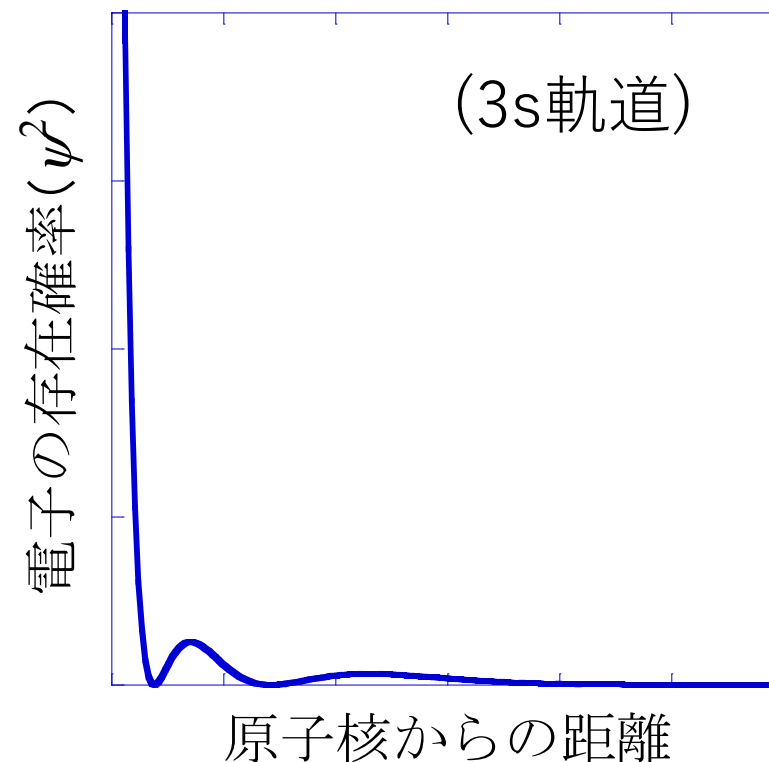
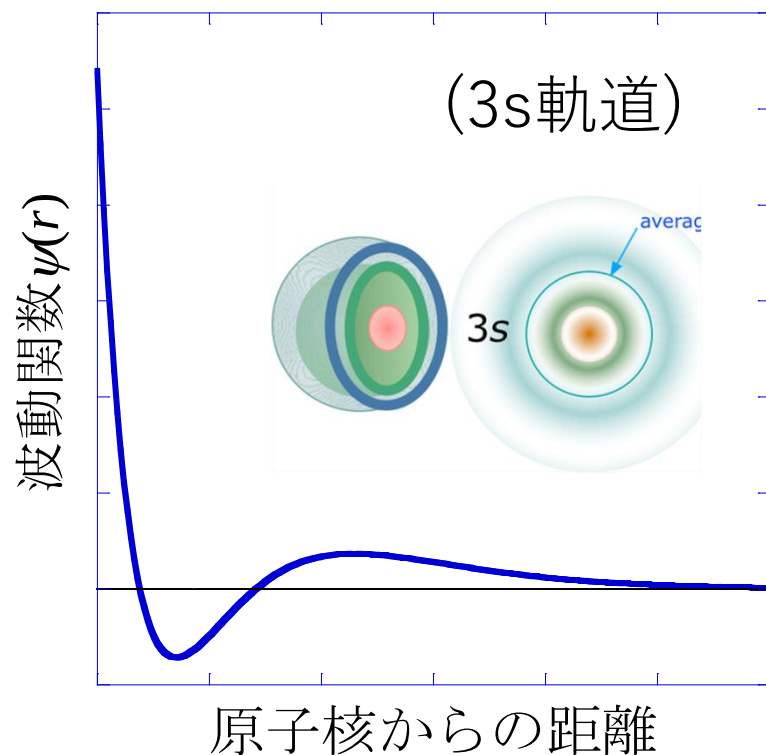


原子核からどのぐらいの距離に電子がいるのか？

「動径分布関数」

「電子が一番見つかりやすい距離」はどこか？

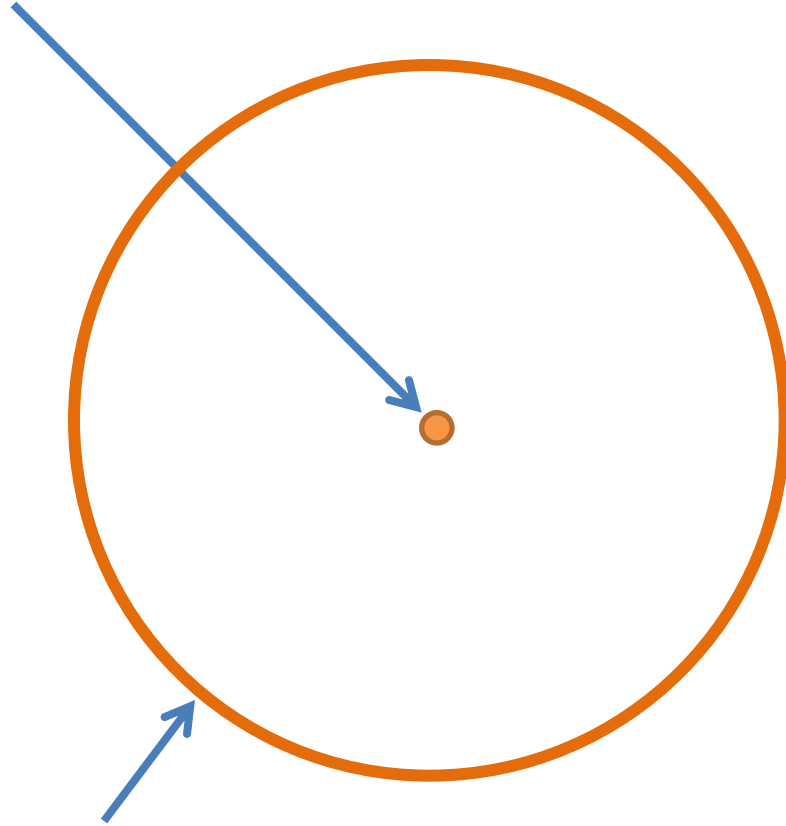
3s軌道（主量子数 $n = 3$ ，方位量子数 $l = 0$ ）
の波動関数と電子の存在確率



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。
つまり電子を見つける可能性が一番高いのは，距離ゼロ？

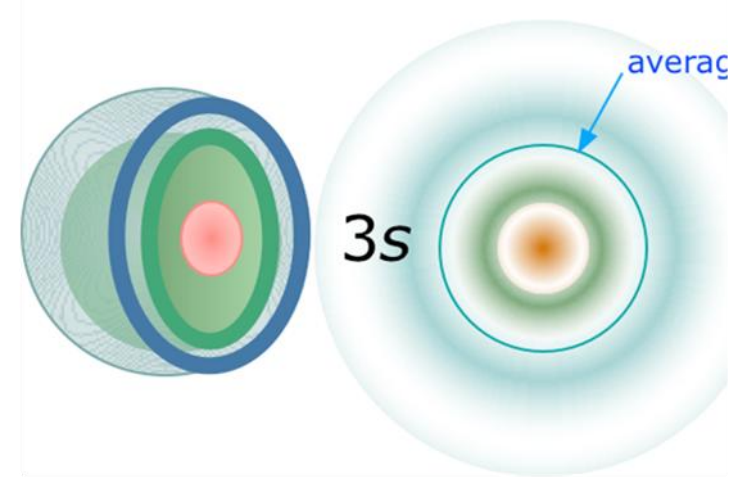
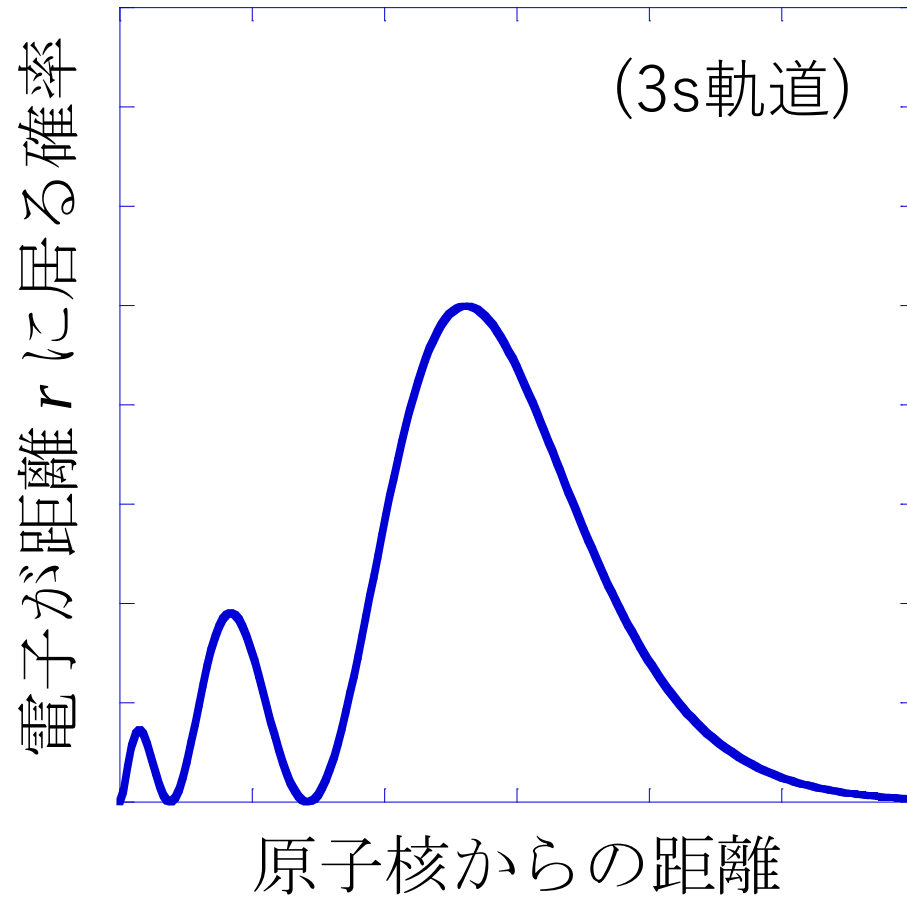
「原子核から距離 r の点」というのは沢山ある。
全部足さないと、「距離 r に電子が居る確率」は出ない。

距離ゼロ： ψ^2 （＝その点での存在確率）は大きいけど、1か所しか無い。



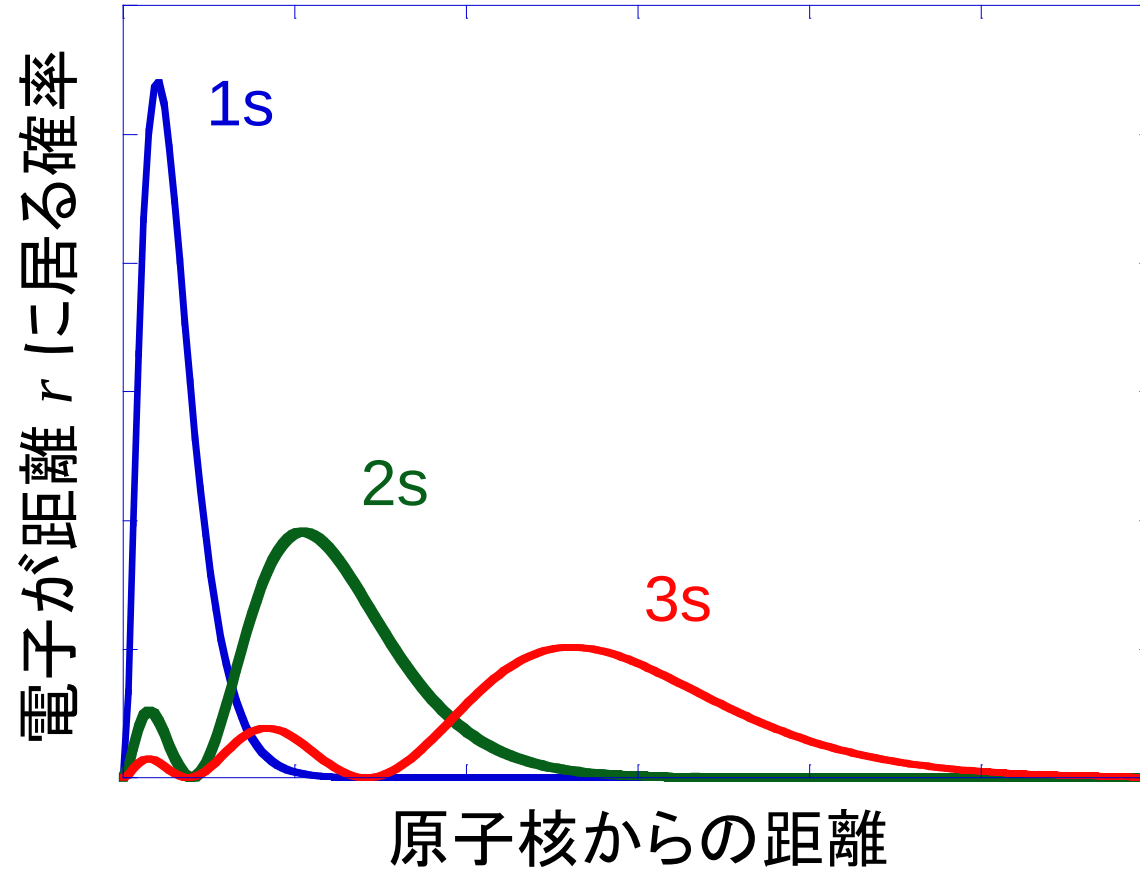
距離 r の点： ψ^2 はあまり大きくないが、
該当する位置は $4\pi r^2$ 個（球面の面積分）存在する。

「電子が距離 r に居る確率」
= 「距離 r の1点に居る確率」 $\times$ 「 $4\pi r^2$ 」



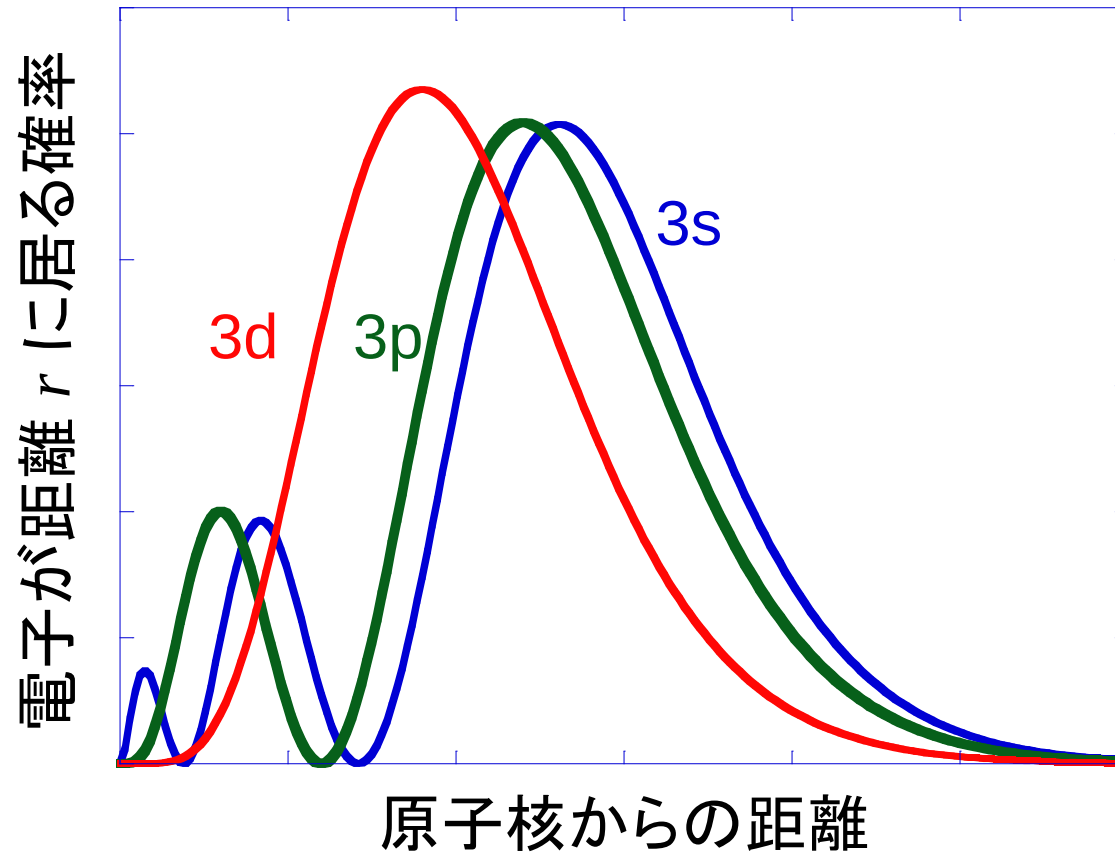
距離 r の確率を足し合わせたこれを、**動径分布関数**と言う

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これらすべてでほぼ同じ
- 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。

例えば単純な平均位置（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。

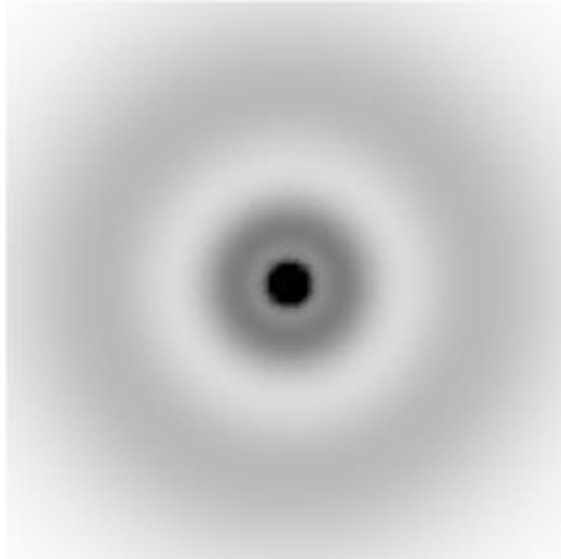
（例えば[IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 546 052002](#)などを参照）

一方、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って、話は単純ではない。

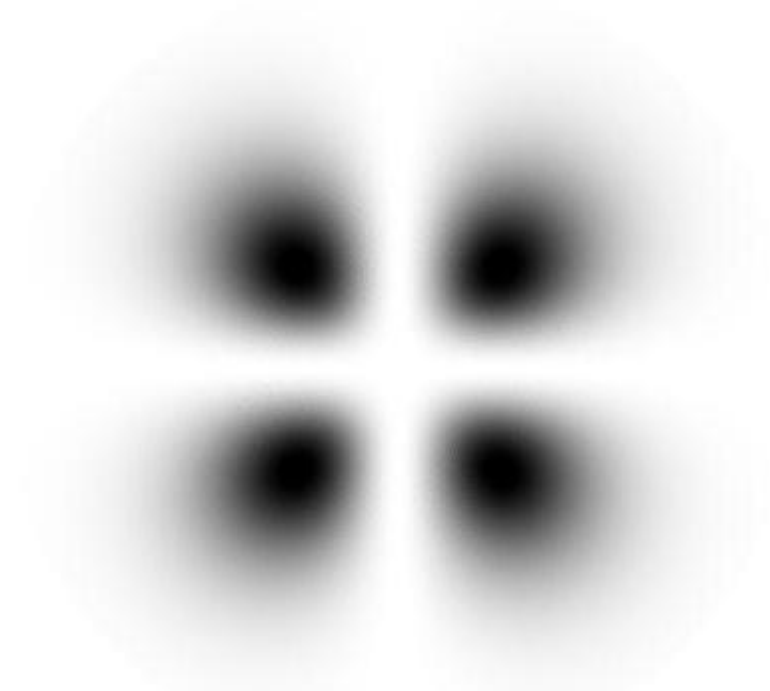
そういったいろいろな効果があるにせよ、精度を必要としない範囲では、「主量子数が同じなら軌道半径は（だいたい）同じ」と思ってよい。

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