バーロー「物理化学」第四版（東京化学同人）
第１１章

11・4　水素原子の問題：ある方向の角運動量成分

さて水素原子の問題を解くために量子力学の方法を用いよう．Schrödinger の方程式，すなわちエネルギー-演算子の方程式，を解くと固有関数とそれに対応する固有エネルギーが得られ，このエネルギーを原子のエネルギーと見なすのである．また角運動量演算子は求められた固有関数の角運動量としての意味を示してくれる．

核からの距離だけに依存する中心場で動く電子のハミルトニアンはつぎのように書ける．

$$\mathcal{H} = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+U(r)\right] \qquad (11\cdot 29)$$

しかし系は本当は，系の重心のまわりを動く電子と核の二つの粒子からなっている．この場合の運動方程式は，3・1節に示したように，粒子の質量 m の代わりに換算

質量 μ を用いると定点のまわりを単一の粒子が動くのと同じになる．（ここでは μ はほとんど電子の質量に等しい．しかし m を μ で置きかえることは価値のあることである．というのは後ほど m は量子数として用いるので，ここでは除いておいた方がよいからである．）m の代わりに μ を用い，それに上記のハミルトニアンを入れると，水素原子，または任意の中心場の系，に対する Schrödinger の方程式はつぎのようになる．

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U(r)\psi=\epsilon\psi \qquad (11\cdot30)$$

かなりの操作をすると，この式は極座標（図3・2）で表わすことができ，つぎのようになる．

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\frac{1}{r^2\sin\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right]+U(r)\psi=\epsilon\psi \qquad (11\cdot31)$$

ここで方程式を，変数 r, θ, ϕ を別々に含む項に分離することを試みよう．つぎの形の関数を調べてみることにする．

$$\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \qquad (11\cdot32)$$

この式を（11・31）式に代入し，配列がえをするとつぎのようになる．

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}+\frac{8\pi^2\mu r^2\sin^2\theta}{h^2}[\epsilon-U(r)]=0 \qquad (11\cdot33)$$

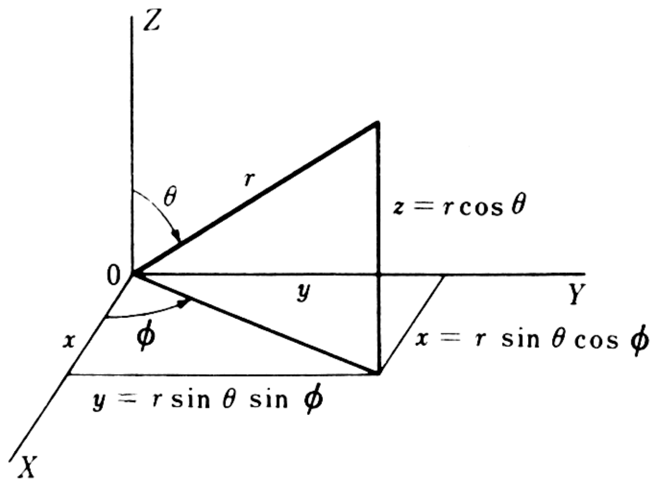


図 14・3　極座標

方程式のいくらか役に立つ分離がなされたことになる．特に第三項は変数ϕを含み，この変数はその他の項には現われない．したがってこの方程式がすべてのϕの値で成立するのは，第三項が一定になるときだけである．すなわち

$$\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{\Phi}/\mathrm{d}\phi^2}{\boldsymbol{\Phi}} = \mathrm{const} \tag{11・34}$$

とおくことができる．ここで$\boldsymbol{\Phi}$として，二度微分すると，もとの関数に多分ある定数を掛けたものにもどるような関数を求めたいのである．それに適当な関数は

$$\boldsymbol{\Phi} = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} \tag{11・35}$$

であって，この関数では

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\Phi}}{\mathrm{d}\phi} = \mathrm{i}mA\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} \tag{11・36}$$

および

$$\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{\Phi}}{\mathrm{d}\phi^2} = -m^2A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} = -m^2\boldsymbol{\Phi} \tag{11・37}$$

になるからである．すなわち$\boldsymbol{\Phi}$が（11・35）式の形であれば，（11・34）式の定数項は$-m^2$になる．

mを求めるには，z軸のまわりに何回転しようとϕの特定な値において$\boldsymbol{\Phi}$に同じ値をとってもらいたいことに気がつけばよい．たとえば

$$\boldsymbol{\Phi} = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m(\phi+2\pi)} = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\mathrm{e}^{2m(\mathrm{i}\pi)} \tag{11・38}$$

であってもらいたいのである．すなわち$(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi})^{2m}$と書ける$\mathrm{e}^{2m(\mathrm{i}\pi)}$が1でなくてはならない．$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi}=-1$であることを思いだして頂ければ，上の条件が成立するのはつぎの場合に限られる．

$$m = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots \tag{11・39}$$

11・5 水素原子の問題：全角運動量

前節の Φ の結果を用いると，(11・33) 式の第三項を $-m^2$ で置きかえることができ，方程式はつぎのように書きかえられる．

$$-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{m^2}{\sin^2\theta} = \frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}[\epsilon - U(r)] \tag{11・41}$$

この式の右辺は θ によって変化しない．また等号がすべての θ の値に対して成立するのは，左辺もまた θ によらない場合に限られる．すなわち θ が変化しても両辺とも一定値をとることになるが，これを β としよう．そうすると Θ が満たさなくてはならない方程式は

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta+\beta\Theta = 0 \tag{11・42}$$

となる．この方程式の解は，対応する Φ の方程式［(11・34) 式］の解ほど容易には求められない．解が求められるのは，β が $l(l+1)$ に等しい場合だけである．ただし l は m より大きいか，または等しい正の整数である．この l と m の関係はつぎのように表わされるのが普通である．

$$m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \cdots,\ \pm l \tag{11・43}$$

表 11・2　角関数 $\Theta(\theta)$ の例

l	m	Θ
0(s 軌道)	0	$\dfrac{1}{\sqrt{2}}$
1(p 軌道)	0	$\sqrt{\dfrac{3}{2}}\cos\theta$
	± 1	$\dfrac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$
2(d 軌道)	0	$\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{5}{2}}(3\cos^2\theta-1)$
	± 1	$\dfrac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$
	± 2	$\dfrac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$
3(f 軌道)	0	$\dfrac{3}{2}\sqrt{\dfrac{7}{2}}\left(\dfrac{5}{3}\cos^3\theta-\cos\theta\right)$
	± 1	$\dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{21}{2}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)$
	± 2	$\dfrac{\sqrt{105}}{4}\sin^2\theta\cos\theta$
	± 3	$\dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{35}{2}}\sin^3\theta$

なおこの方程式の解のいくつかを表11・2に示す.

11・6 水素原子の問題: 動径因子

最後に (11・33) 式を単一変数 r だけを含む式にかえてしまったわけである. この単一の変数の式を求めるには (11・41) 式の右辺を $\beta=l(l+1)$ に等しくおくとよい. このようにするとつぎの式が得られる.

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}[\epsilon-U(r)] = l(l+1) \qquad (11\cdot45)$$

さらに進めるには, $U(r)$ に関数を代入しなくてはならない. [いままでは U が r のみの関数であることを知るだけで充分であった. したがって角関数と角運動量は $U(r)$ の形に無関係である.]

いま特別に, 一電子原子 H, または He^+, Li^{2+} のような一電子イオンを考えることにしよう. この場合核電荷は $+Ze$ (Z は原子またはイオンの原子番号), $-e$ が電子の電荷である. 電子が核から r の距離にあるときのポテンシャルエネルギーは $-Ze^2/(4\pi\epsilon_0)r$ である. $U(r)$ としてこの式を用いると, (11・45) 式から動径方程式はつぎのように書きかえられる.

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left\{\epsilon+\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}\right\}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0 \qquad (11\cdot46)$$

ここでもこの導かれた方程式の解の関数は容易に得られないのである. (11・46) 式を満足することが証明されているいくつかの例を表 11・3 に示した. これらの動径

関数のそれぞれは, 量子数 n [主量子数 (principal quantum number) とよばれる] の値によって規定される. (11・46) 式に解が存在するのは, n が l より少なくとも 1 大きい整数をとるときに限られる. この制限は通常つぎのように表わされる.

$$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1 \qquad (11\cdot47)$$

表11・3　動径関数 $R(r)$ の例

n	l	$R(r)$
1	0	$R_{1s}=2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-Zr/a_0}$
2	0	$R_{2s}=\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-Zr/2a_0}$
	1	$R_{2p}=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}\mathrm{e}^{-Zr/2a_0}$
3	0	$R_{3s}=\frac{2}{27}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left(27-\frac{18Zr}{a_0}+\frac{2Z^2r^2}{a_0^2}\right)\mathrm{e}^{-Zr/3a_0}$
	1	$R_{3p}=\frac{1}{81\sqrt{3}}\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}\mathrm{e}^{-Zr/3a_0}$
	2	$R_{3d}=\frac{1}{81\sqrt{15}}\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\mathrm{e}^{-Zr/3a_0}$

表11・3の解の関数を（11・46）式に入れるとわかるように，エネルギー ϵ がつぎのように表わされる．

$$\epsilon = -\frac{2\pi^2\mu Z^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2h^2n^2} \qquad n=1,2,\cdots \qquad (11\cdot 48)$$

この結果は，11・2節のBohrの取扱いによって得られたものと同じである．したがって，Rydberg式でまとめられたスペクトルの結果と一致する水素型原子の状態のエネルギーの式に到達したことになる．しかしこれを導いてきたとき，原子中の電子の挙動をずっと詳しく明確なものにしたのである．

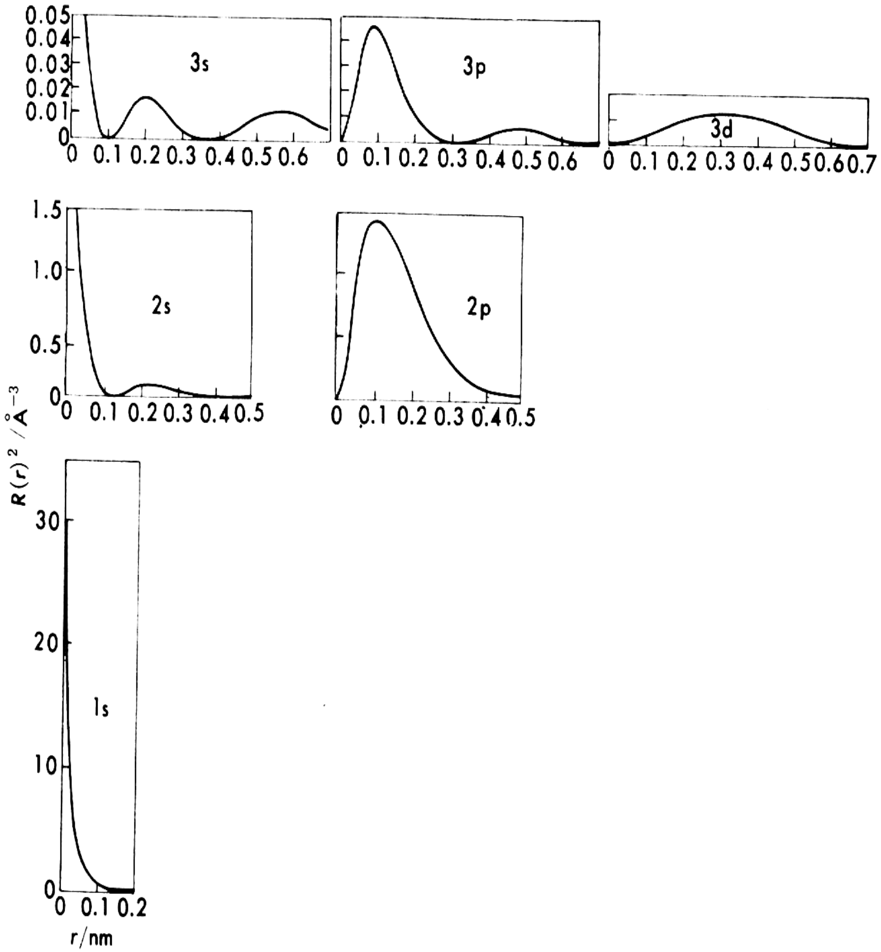


図11・5　水素原子の $n=1,2,3$ の状態の波動関数の動径部分の二乗

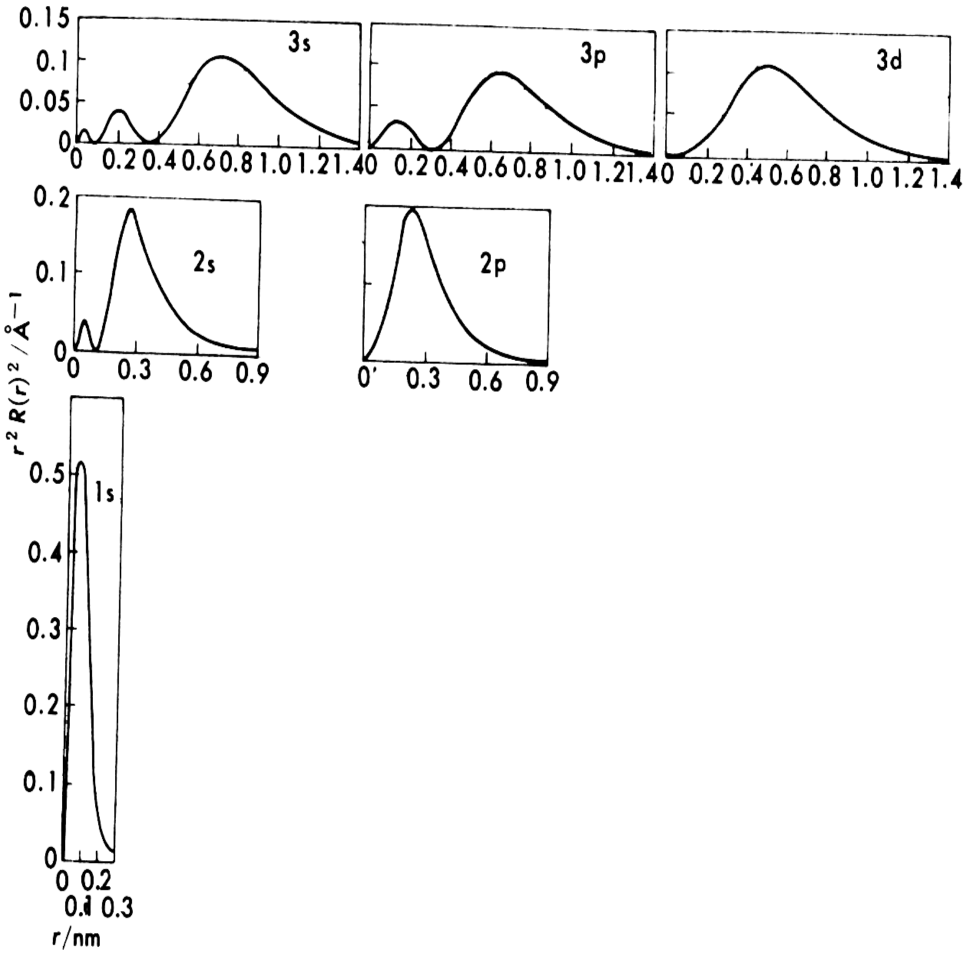
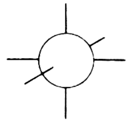
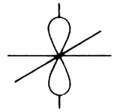
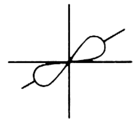
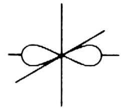
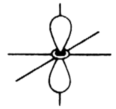
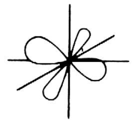
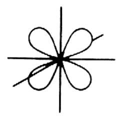
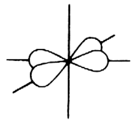


図11・6　水素原子軌道の動径分布関数 $r^2R^2(r)$

表11・5　極座標と直交座標で表わした水素原子関数の角因子

l	m	複素関数	極座標	直交座標	記号	図
0	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	s	
1	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{z}{r}$	p_z	
	+1	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{x}{r}$	p_x	
	−1	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{y}{r}$	p_y	
2	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\frac{2z^2-x^2-y^2}{r^2}$	d_{z^2}	
	+1	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{i\phi}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{xz}{r^2}$	d_{xz}	
	−1	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\phi}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{yz}{r^2}$	d_{yz}	
	+2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\, e^{2i\phi}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2}$	$d_{x^2-y^2}$	
	−2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\, e^{-2i\phi}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\sin 2\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{xy}{r^2}$	d_{xy}