プリント NO.8

8　水素原子の原子軌道

水素原子では核が十分重く電子が軽いので，その波動関数はほぼ電子の動きを表していると解釈できる．量子力学では波動関数の絶対値の二乗が粒子の存在確率を表すので，水素原子の波動方程式を解いて得られた波動関数は，核の周りの電子の存在確率と解釈してよい．これを原子軌道とよぶ．

動径関数 $R_{nl}(r)$ の具体的なかたちは，

$$n=1 \quad l=0 \qquad \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0}$$

$$n=2 \quad l=0 \qquad \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$$

$$l=1 \qquad \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}$$

$$n=3 \quad l=0 \qquad \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}}\left\{1-\frac{2}{3}\frac{Zr}{a_0}+\frac{2}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right\}e^{-Zr/3a_0}$$

$$l=1 \qquad \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}}\frac{Zr}{a_0}\left\{1-\frac{1}{6}\frac{Zr}{a_0}\right\}e^{-Zr/3a_0}$$

$$l=2 \qquad \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

ここで，

$$a_0=4\pi\varepsilon_0\hbar^2/\mu e^2 \quad \text{（ボーア半径）}$$

これを r に対して図示すると図1のようになる．$l=0$ の関数を除いて原点 $(r=0)$ で関数の値が0になっている．また，それぞれの関数は，$r>0$ で $n-1$ 回 r 軸と交差している（$n-1$ 個の節が存在する）．一方，角度部分の関数はさらに，

$$Y_{lm}(\theta,\phi)=P_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

と書ける．ここで $P_{lm}(\theta)$ はルジャンドルの陪関数 (associated Legendre functions) とよばれる．また，$\Phi(\phi)$ は

$$\Phi_m(\phi)=e^{im\phi}$$

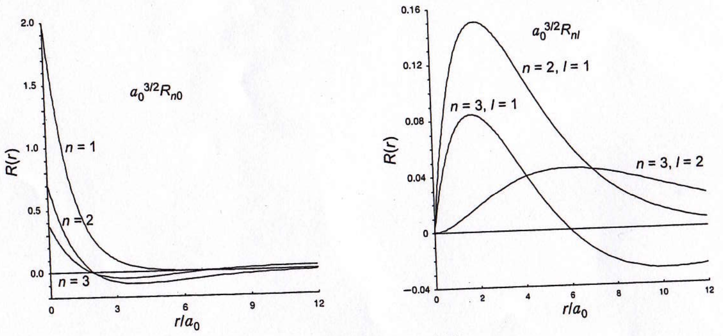

図1　波動関数の動径部分

というかたちをしている．角度部分の関数の特徴は量子数 l で最もよく表されるので，それぞれの l に対して以下のように名前が付けられている．

$l=0$	s
$l=1$	p
$l=2$	d
$l=3$	f
$l=4$	g
⋮	

この記号の前に主量子数をつけて，たとえば $n=2, l=1$ の関数を 2 p などとよぶ．

あらわな式のかたちは下の式のようになる．

$$l=0 \quad m=0 \qquad \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$l=1 \quad m=0 \qquad \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$$

$$m=\pm1 \qquad \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$l=2 \quad m=0 \qquad \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$$

$$m=\pm1 \qquad \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\theta\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$m=\pm2 \qquad \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$$

角度部分の関数は，$\Phi(\phi)$ の部分のために一般には複素関数となっており，波動関数の様子を図示するのが困難であるが，m の絶対値の等しい関数どうしが複素共役になっているので，それらの和あるいは差をとることによって実数関数にすることができる．実際に分子の結合を考えるときは，この実数形に直した関数の方が有用である．

$l=1$（p 軌道）の関数を実数形に直したものを図2に示す．このうち p_z は $m=0$ の関数そのものである．これらの3つの関数はその向きが違うだけで，すべて同じかたちをしている．

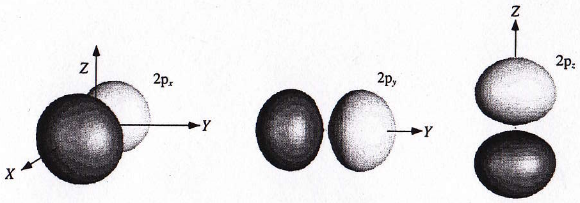

図2　水素原子の 2 p 軌道の形