

【スライドの解説】

● 2

まず、前回のおさらいです。

水素原子のシュレーディンガー方程式については、波動関数 $\psi(r, \theta, \phi)$ が「距離(動径)の関数 $R_{n,l}(r)$ (=動径波動関数(動径関数))」と「角度方向の関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ (=球面調和関数)」の積となるこ

とを用いて ($\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$)、それぞれのシュレーディンガー方程式を（固有値も含めて）次のように立てることができます。

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) \quad \text{「球面調和関数 } Y_l^m(\theta, \phi) \text{」}$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right\} R_{n,l}(r) = \frac{-me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} R_{n,l}(r) \quad \text{「動径関数 } R_{n,l}(r) \text{」}$$

うち、「球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 」は量子数 l, m に、「動径波動関数 $R_{n,l}(r)$ 」は量子数 n, l に、それぞれ支配される波動関数となります。

● 3

その続きとなりますが、前回授業でも出ました、水素原子の固有関数（波動関数） $\psi(r, \theta, \phi)$ についての詳細です。「動径波動関数 $R_{n,l}(r)$ 」および「球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 」は右表の通りですが、波動関数はその積 ($\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$) です。

動径関数 $R_{n,l}(r)$ は、2つの量子数 n, l に支配されていることは前回授業でも触れましたが、いずれの場合もその式は定数項である a_0 の $-\frac{3}{2}$ 乗を含んだ関数の積となり、それぞれの場合で一定の値

をとることがわかります。また 1s、2s、2p... で示される軌道ごとにそれぞれ固有の関数を有しますが、2p_x、2p_y、2p_z のような等価な軌道に対しては同じ動径関数をもつこともわかります。

これに対して、球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は、前回授業の通り2つの量子数 l, m に支配されています。

その式は、方位量子数 l によって変わりますが、主量子数 n には影響されていません。例えば、1s

の場合は $Y_l^m(\theta, \phi) = (\sqrt{4\pi})^{-1}$ と簡単な定数の式で、角度 θ, ϕ の項を含まないことから方向性のな

い球面の軌道の形となりますが、これは 2s でも 3s でも同様です。よって、s 軌道では球面調和関数は同一で、動径波動関数（動径関数）のみが異なることから、同じ形をしているが広がり（中心からの距離）の異なった軌道を形成することがわかります。この傾向は、方位量子数の異なる他の例でも同様で、2p 軌道・3p 軌道ではいずれも（軸方向は任意として）球面調和関数は、

$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$, $Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$, $Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$ の3通りで、いずれも角度 θ, ϕ を含みます。ここで、極座標と直交座標との関係式【前回授業スライド 5】（右の式）をもう一度確認しましょう。これを見ますと、p 軌道の3つの式は、いずれも直交座標の3つの軸方向に広がる位置となっていることがわかります。

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

3d 軌道についてはここでは詳細には触れませんが、図のような5つの方向性を有し、いずれも角度 θ, ϕ の項を含む、さらに複雑な方向性を有することがわかります。

● 4

前のスライドの繰返しですが、水素原子の固有関数（波動関数） $\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$ につい

て、 $R_{n,l}(r)$ 動径波動関数（動径関数）、 $Y_l^m(\theta, \phi)$ を球面調和関数といいます。なお、動径波動関数

（動径関数）と、この後で出てくる「動径分布関数」は別の関数ですので、念のため注意願います。これら波動関数が、電子のふるまいを表現するものとして位置づけられ、三次元的に電子が安定的に存在しうる（存在確率の高い）場所の空間的な広がりを示します。この空間的な形をなす位置のことを、電子の「軌道」として示され、個々の波動関数が各々の軌道を示すことになります。

では、固有関数ではなく、固有値（エネルギー固有値）の方を見ます。先週の授業でも示しましたが、角度成分の固有値は $E(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1)$ で l を含んだ値、動径成分の固有値は

$E(r) = \frac{-m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$ で n を含んだ値となります。既に量子数 (n, l, m) についてはこの授業でた

びたび登場していますが、 n は主量子数で自然数（0 を含まない）、 l は方位量子数で 0 から $n-1$ までの正の整数、 m は方位量子数で $-l$ から l までの正の整数の値をそれぞれとります。これは言うまでもありませんが、仮に水素原子（基底状態で 1s 軌道にしか電子がない）であっても、電子が存在出来る（1s よりもエネルギー準位の高い側に）軌道は存在します。実際、励起状態の 2s 軌道から基底状態の 1s 軌道への電子移動による発光（ライマン系列）については、ボーアの原子モデルの際に登場しました【初回スライド 8-10】。その際の、ボーアの原子モデルに基づくエネルギーに関する

式 $E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{\pi m e^2}{n^2 \hbar^2 \epsilon_0} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2}$ 【初回授業スライド 8】と、の水素原子モデルからのエネル

ギー $E(r) = \frac{-m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$ は基本的に一致するものですが、水素原子モデルのシュレーディンガ

一方程式からの解釈では電子の存在状態に広がりがある点が新たに加わったと考えることができます。これについては、後の「動径分布関数」のお話で触れます。

● 5

では、動径成分の固有値 $E(r) = \frac{-m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$ から求められる、エネルギーと軌道の関係について

を考えてみましょう。 $n=1$ のとき、最小のエネルギーとなります。この場合、 $E(r)$ はすべて定数項なのでエネルギーを求めると、 $E(r) \approx 2.18 \times 10^{-18} [\text{J}] = -13.6 [\text{eV}]$ となります。

このエネルギー $E(r)$ は、図のように主量子数 n の値に応じて離散値をとります。主量子数 n をもつ波動関数は n^2 個あるので、エネルギーは n^2 重に縮重していることになります。例えば $n=2$ の場合は 2s 軌道 $\times 1$ 、2p 軌道 $\times 3$ (計 $4 = n^2$) が縮重することになり、 $n=3$ の場合は 3s 軌道 $\times 1$ 、3p 軌道 $\times 3$ 、3d 軌道 $\times 5$ (計 $9 = n^2$) が縮重することになります。これらのうち、p 軌道のみについては三重縮重、d 軌道のみについては五重縮重という呼び方もあります。この縮重【前回授業スライド 4】している状態は、同一のエネルギー状態に複数の量子数の組み合わせがあることによって起こりますが、先の波動関数（固有関数）で示したように、軌道のエネルギーの値と軌道の方向性（角度成分）とは別の次元で扱う必要があります。

● 6

《参考》このスライドは、あくまで参考までに示します（この授業の対象外です）。

ここでやや複雑な話になりますが、スライド 3 で示しました、「動径関数 $R_{n,l}(r)$ 」および「球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 」のそれぞれについて、基となるいわゆる一般解があります。これは水素原子のシュレーディンガー方程式を厳密に解くと得られるのですが、ここではその解を例として示すのみと致します。

$$\text{【角度成分】 } Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi)$$

P はルジャンドルの陪多項式： $P_l^{|m|} = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)$ ($-1 \leq x \leq 1$) で示される式

$$\text{【動径成分】 } R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

L はラゲールの陪多項式： $L_k^m(\rho) = \frac{d^m}{d\rho^m} e^\rho \frac{d^k}{d\rho^k} (e^{-\rho} \rho^k)$ ($k=0, 1, 2, \dots$) ($m=0, 1, 2, \dots, k$) で示される式

その解き方の詳細については、別の量子化学または量子力学の書籍を参照されることを推奨いたします

ます（物理数学を必要とする内容も含まれます）。【例：真船文隆, 量子化学—基礎からのアプローチ, 化学同人, 2008】

● 7

それでは、電子はどこにいるのか。その振る舞いについて、動径波動関数から図で示すことにします。まず、最安定な 1s 軌道です。先述の通り、1s 軌道では量子数はそれぞれ $n=1, l=0, m=0$ で、

これ以外の値がありません。よって、 $Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$, $R_{1,0} = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ 【スライド 3】を用い

て、原子軌道関数 $\psi(r, \theta, \phi)$ は、 $\psi(r, \theta, \phi) = R_{1,0}(r) \cdot Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ となります。

この原子軌道関数 $\psi(r, \theta, \phi)$ の式でも、 r のみを変数となっていることがわかります。よって、以下、s 軌道の原子軌道関数については $\psi(r)$ ($r > 0$) と示します。

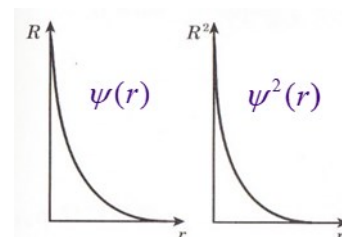
この 1s 軌道の、動径波動関数（距離 r に対する動径成分） $R_{1,0}(r)$ の関係をスライド左下の図に、

球面調和関数（角度 θ, ϕ に対する方向性成分） $Y_0^0(\theta, \phi)$ から与えられ

る軌道の形の模式図をスライド右下の図に示します。角度成分の球面

調和関数は $Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ と定数であることから、図のように方向

性のない、いわゆる球面の形をとります。これに対し、動径成分は先述



の通り $R_{1,0}(r) = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ の式で与えられ、原子核から電子までの距離(r)が長くなるに

従って一定の割合で低下することがわかります。なお、この波形にはマイナスの範囲はない (r 軸と交差する点、いわゆる「ノード」がない) ことも特徴です。

既にこの授業で触れましたが、波動関数の二乗の絶対値 $\psi^2(r)$ は電子の存在確率を示します (1s

軌道の $\psi^2(r)$ では、右図のように $\psi(r)$ と同様な波形となります)。しかしながら、ここでは三次

元空間を考えなくてはならないので、距離 r の空間に電子がどのように分布しているかも考慮しなくてはなりません。そのため、距離 r の関数だけで示すことが難しく、動径成分と角度成分の両方を含めた空間全体での電子密度を考える必要があります。これが、後で登場する「動径分布関数」を用いた解釈です。

● 8

1s 軌道と同様に、2s 軌道についても考えてみましょう。角度成分 $Y_0^0(\theta, \phi)$ は 1s 軌道の場合と同

様ですので、軌道の形（スライド右上）も 1s 軌道の場合と同様ですが、 $R_{2,0}$ ($n=2$) の場合の距離 r

に対する動径成分との関係の図（スライド左下）は 1s 軌道の場合（ $R_{1,0}(r)$ の波動関数の場合）と

異なります。この違いは、スライド右下の図でもわかります。つまり、 $R_{2,0}$ の波動関数ではマイナ

スとなる一定の範囲が（ r が小さい領域で）存在し、 r が大になると再び正の値をとります。そのためノードが二つ存在することになります。この特徴は、 $n \geq 2$ の場合の s 軌道 ($l=0$) で生じるもので、3s や 4s でも距離 r は異なりますが見られます。つまり、電子密度の範囲が一部の空間でいわゆる中空の状態になっていることを意味します。実際、1s 軌道の電子が高い密度で存在する範囲では 2s 軌道の電子密度が相対的に低くなる傾向を示すように、s 軌道が球形でありながらも多重に存在できる要因がこのようなと解釈頂いてもよいかと思えます。

● 9

では、スライド 7 で触れましたが、距離 r の空間に電子がどのように分布しているかを考えます。原子核から距離 r に電子が存在するということは、半径 r の球面にいる全ての電子のことを意味し、全体としての分布数は（その地点での）存在確率の総和（＝球面積分された値）となります。すなわち、距離 r が大になるほど、球殻の微小単位体積も大きくなり広く分散することになるため、それも加味した電子の存在確率が、「動径分布関数」となります。この関数を以下、 $P(r)$ で示します。

いま、1s 軌道は方向性のない球面ですので、球の表面積 $4\pi r^2$ に比例することになり、波動関数の二乗との積が動径分布関数に相当します。よって、 $P(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r)$ となります。

● 10

では、1s 軌道および 2s 軌道における動径分布関数を図に示します（スライド下中央が 1s 軌道、スライド右下が 2s 軌道。スライド左下はスライド 8 にも示した $R_{1,0}(r)$ と $R_{2,0}(r)$ の比較）。

1s 軌道では、一つの極大をもつピークを示し、距離 r が長いほど傾きの小さい曲線となります。この場合の動径分布関数（ $P(r)$ ）の式は、

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r) = 4\pi r^2 \left\{ \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cdot \frac{2}{a_0^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right\}^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \text{ となります。この極大となる}$$

$$\text{距離 } r \text{ を求めると、極大点では傾きが } 0 \text{ になることより、} \frac{dP(r)}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \cdot 2r \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) = 0$$

が成り立ちます。これを解くと、 r は 0 か a_0 か ∞ が与えられますが、距離 r は 0 を含まない正

の実数ですので、 $r = a_0$ と求められます。つまり、1s 軌道の電子の最も存在密度の高いところは

$r = a_0$ であると説明され、ボーアの原子モデルから求められた「ボーア半径 (a_0)」【初回授業スラ

イド 8】と一致することがわかります。ただし、ボーアの原子モデルでは周回軌道をボーア半径 (a_0)

と規定したのに対し、今回の（シュレーディンガー方程式を通じて量子化学的に導いた）水素原子モデルでは距離 r に図のような広い範囲が存在することを意味します。この点が重要です。

一方、2s 軌道の動径分布関数 ($P(r)$) については簡単に触れますが、1s 軌道の場合とは異なります。短距離に 1 つ、さらに長距離側にもう一つの極大をもつことがわかります。ここでは詳細を略しますが、この極大となる距離 r は、 $(3 \pm \sqrt{5})a_0$ の位置になります。よって $0.76a_0$, $5.23a_0$ の 2 つとな

り、1s 軌道で極大となる距離 $r = a_0$ では逆に小さな値となる傾向がここでもわかります。

● 11

2p 軌道についても、簡単に触れます。こちらは方向性を有する軌道ですので s 軌道に比べて複雑ですが、距離 r に対する動径成分 $R_{2,1}(r)$ の関係をスライド左下の図に、 Y_1^0 および $Y_1^{\pm 1}$ から与えられ

る軌道の形の模式図をスライド右下の図に示します。まず動径成分 $R_{2,1}(r)$ は、 $2a_0$ を極大とする

曲線となります（ここではその詳細を略します）。一方で、角度成分については Y_1^0 および $Y_1^{\pm 1}$ につい

て、それぞれ（軸方向は任意として） $Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$, $Y_1^{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$,

$Y_1^{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$ と示されます。これらの式は、極座標の変数 (θ, ϕ) をそれぞれ直交

座標に直した式にしており、いずれも x, y, z の直交軸の各方向に軌道の広がりがあることを示し、3 つの軌道が直交的に存在することが説明されます。

● 12

ここでは参考までに、各軌道の動径分布関数 ($P(r)$) の比較（スライド左）を示します。この算出についての詳細は省略いたしますが、ここまで示した 1s や 2s の動径分布関数 ($P(r)$) と同様の図を他の軌道でも示したものです。 r が大になると、軌道が原子核から長距離方向に広がっていることを意味します。 $l = 0$ (s 軌道) の場合、主量子数 n が大になるに従って極大となる距離 r も大となり、あわせてノードの数が増えることとあわせてピークが広がっている（＝電子密度が高い距離の範囲が広がる）傾向になることがわかります。このような傾向は $l = 1$ (p 軌道) および $l = 2$ (d 軌道) でも同様に見られます。あわせてスライド右には、電子密度の方向性もあわせた各軌道の形（原子軌道

関数 $\psi(r, \theta, \phi)$ の図形) を示します。これらは、各軌道が電子密度の極大を重なり合わないよう空間的に広がる傾向と解釈できましょう。

なお、各軌道の形では、+と-の「位相」があることを忘れないでください。これは、波動関数の二乗が電子の存在確率を示すことは前にも触れましたが、その基となる波動関数には正と負の値が存在することより、+と-の位相として現れるものです。これについては、次回以降の授業で（化学結合について触れる際には）必要な事項となります。

● 13（課題のヒントを含みます）

最後に、電子の「期待値」について今回の 1s 軌道を例に調べてみます。なお、実際に 1s 軌道の電子が平均したときにどのくらいの距離(r)にあるか、それ値を求めるのが今回の課題です。（実際に求めるとわかりますが、動径分布関数の極大にあたる a_0 ではない値をとります。）

まず、波動関数（固有関数）を用いた一般的な期待値の求め方です。ある粒子の状態が、固有関数（波動関数） ψ で表されるとき、その状態における物理量 A の「期待値」 $\langle A \rangle$ （期待値はこのように表記します）は、対応する演算子 $\hat{A}$ を用いて、 $\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dx$ で与えられます。この式のよう

に、期待値の求め方は波動関数（固有関数）2つに演算子 $\hat{A}$ をはさみこんで、全体の式を積分すると得られるというものです。

では、ここで「1s 軌道では、平均して電子がどの距離 (r) に存在するか？（幅広い分布がある電子の平均した距離を求める）」という問題です。この場合、演算子 $\hat{A}$ は単純に r になります。従って、求める期待値 $\langle A \rangle$ の式は、 $\langle r \rangle = \int \psi(r, \theta, \phi) r \psi(r, \theta, \phi) dx$ となります。

これを計算すると、 $\langle r \rangle = \int r \psi^2(r, \theta, \phi) dx = \int_0^\infty r |R_{1,0}(r)|^2 r^2 dr \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_0^0(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi$ （前回授業でもありましたが、極座標ですので r^2 と $\sin \theta$ の各項が加わります【前回授業スライド 16】）

となります。今日の授業で既出ですが、 $R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ 、また $Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ です。

まず、この球面調和関数（角度に関する式）の項は、 $Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ を代入すると

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi = \left[\frac{-\cos \theta}{4\pi} \right]_0^\pi \left[\phi \right]_0^{2\pi} = -\frac{1}{4\pi} (-1 - 1) 2\pi = 1 \quad \text{となり、消えてしまいます。よって、}$$

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty |R_{1,0}(r)|^2 r^3 dr \quad \text{という簡単な式にまとめることができます。}$$

● 14（課題のヒントを含みます）

【前のスライドから続きます】

では、以下は課題です。この $\langle r \rangle = \int_0^\infty |R_{1,0}(r)|^2 r^3 dr$ の式を用いて、 $R_{1,0} = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ を

代入して「期待値」 $\langle A \rangle$ を求めましょう。 a_0 を用いた簡単な式になります。

なお、 $\langle r \rangle = \int_0^\infty |R_{1,0}(r)|^2 r^3 dr = \int_0^\infty \left| 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right|^2 r^3 dr$ となりますので、関係式

$\int_0^\infty x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ を用いて解くことができます。（それほど難しくないと思います。）