

生命環境化学特別演習 (物理化学)

2025.6.23 (第6回)
電子と軌道・水素原子モデル(2)

有谷 博文



おさらいです

水素原子のシュレーディンガー方程式

角度成分

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)$$

波動関数(固有関数) $Y_l^m(\theta, \phi)$ は、
量子数 l ($0, 1, 2, \dots$)、および量子数 m ($-l, -l+1, \dots, l-1, l$) に支配される。

距離(動径)成分

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

波動関数(固有関数) $R_{n,l}(r)$ は、
量子数 n ($1, 2, 3, \dots$)、および量子数 l ($0, 1, 2, \dots$) に支配される。

水素原子の 固有関数

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$$

n : 主量子数

l : 方位量子数

m : 磁気量子数

この3つの量子数により、
水素原子における波動関数
が決定することになる。

角度成分に対しては l, m 、
距離成分に対しては n, l
が関与。

(寺嶋ら「現在物理化学」より)

軌道	n	l	m	$R_{n,l}(r)$	$Y_l^m(\theta, \phi)$
1s	1	0	0	$2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2s	2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} a_0^{-3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2p _z	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
2p _y	2	1	± 1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$
2p _x	2	1	± 1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$
3s	3	0	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}} a_0^{-3/2} \left(27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
3p _z	3	1	0	$\frac{4}{81\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
3p _y	3	1	± 1	$\frac{4}{81\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$
3p _x	3	1	± 1	$\frac{4}{81\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$
3d _{z²}	3	2	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3d _{yz}	3	2	± 1	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
3d _{xy}	3	2	± 1	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
3d _{x²-y²}	3	2	± 2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
3d _{xy}	3	2	± 2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

水素原子の軌道(モデル)

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$$

原子軌道関数 動径波動関数 球面調和関数

この波動関数が、電子のふるまいを表現している。
 = 電子の「軌道」を表す。(個々の波動関数が、各々の軌道)

固有値(エネルギー固有値)

角度成分 $E(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1)$ 軌道角運動量

距離(動径)成分 $E(r) = \frac{-m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$ 軌道エネルギー

n : 主量子数
 l : 方位量子数
 m : 磁気量子数

$n = 1, 2, 3, \dots$ (自然数)

$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ (n 個の l)

$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ ($2l+1$ 個の m)

軌道のエネルギー

$$E(r) = \frac{-m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \approx -\frac{13.6}{n^2} [\text{eV}]$$

$n \rightarrow \infty$ のとき、 $E(r) \rightarrow 0$

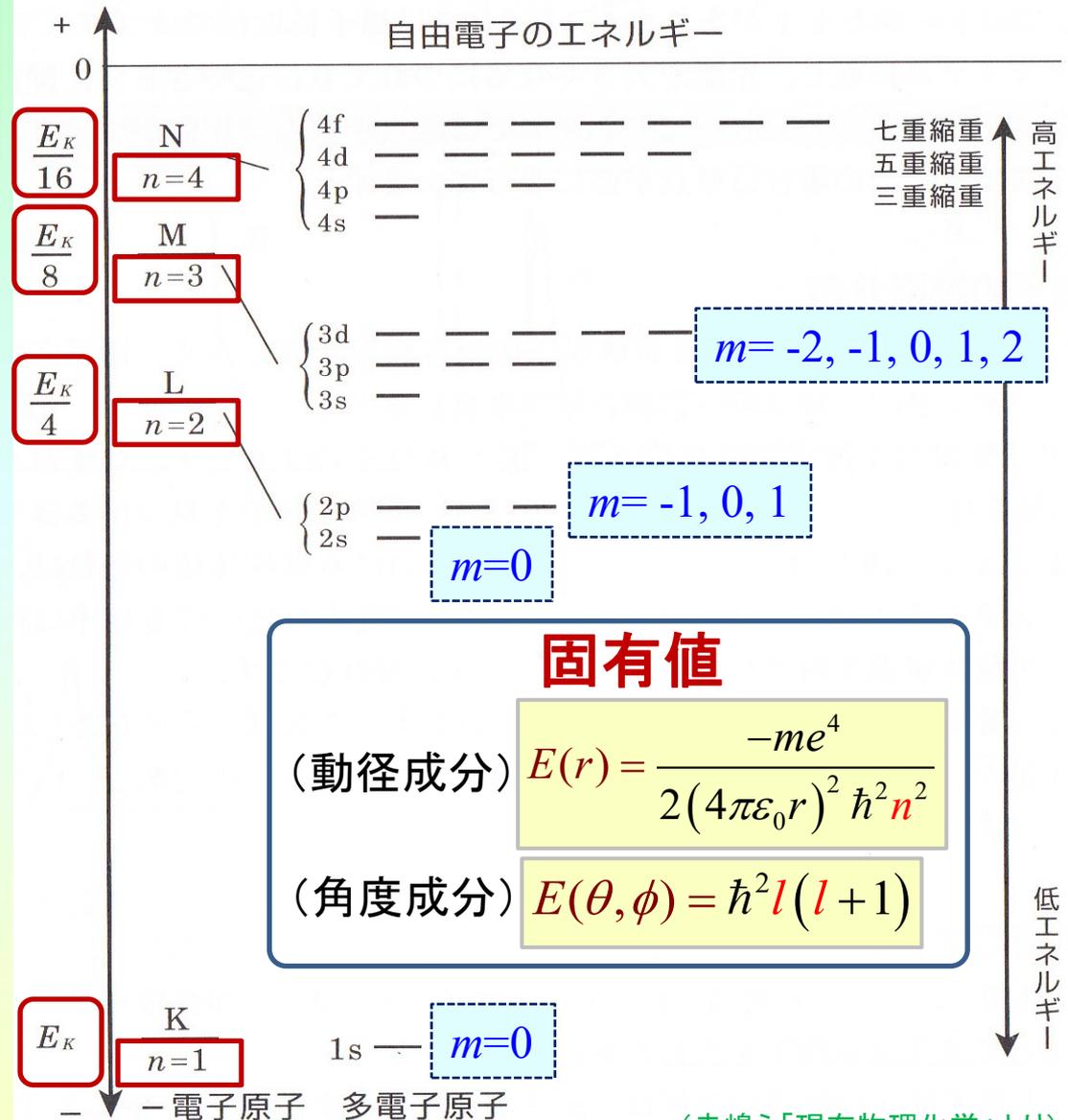
$n = 1$ $l = 0, m = 0$ のみ

$n = 2$ $l = 0, 1$
 $m = -1, 0, 1$

$n = 3$ $l = 0, 1, 2$
 $m = -2, -1, 0, 1, 2$

- $l = 0$: s 軌道
- $l = 1$: p 軌道
- $l = 2$: d 軌道

電子のない状態では「縮重」



(寺嶋ら「現在物理化学」より)

《参考》水素原子の波動関数の詳細

$$\psi(r, \theta, \phi) = f(r) \cdot g(\theta, \phi)$$

距離(動径)成分 $f(r)$ の方程式

角度成分 $g(\theta, \phi)$ の方程式

固有関数

$$f(r) = R_{n,l}(r)$$

固有関数

$$g(\theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi)$$

実際に水素原子のシュレーディンガー方程式 $\psi(r, \theta, \phi)$ を厳密に解くと、
 $R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$ は次のような一般式で示される。

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

P はルジャンドル陪多項式

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2-1)^l$$

$(-1 \leq x \leq 1)$ で示される関数

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

L はラゲール陪多項式

$$L_k^m(\rho) = \frac{d^m}{d\rho^m} e^\rho \frac{d^k}{d\rho^k} (e^{-\rho} \rho^k)$$

$(k = 0, 1, 2, \dots)$ $(m = 0, 1, 2, \dots, k)$ で示される関数

水素の s 軌道

1s軌道

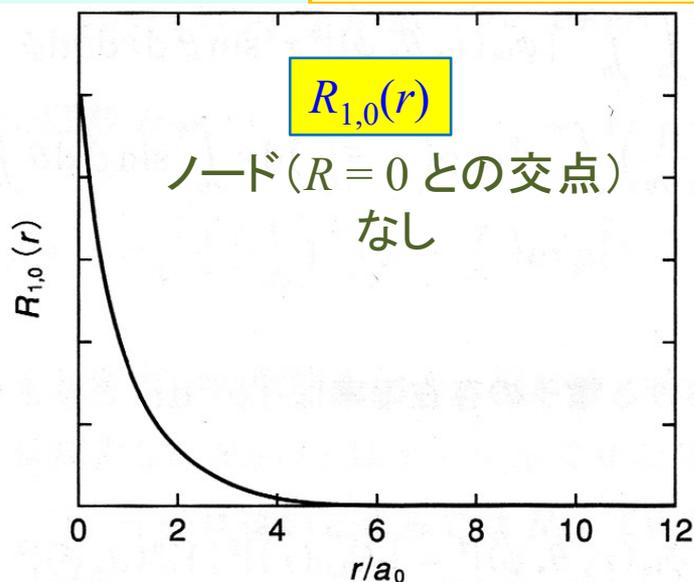
$$n = 1, l = 0, m = 0$$

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right)$$

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

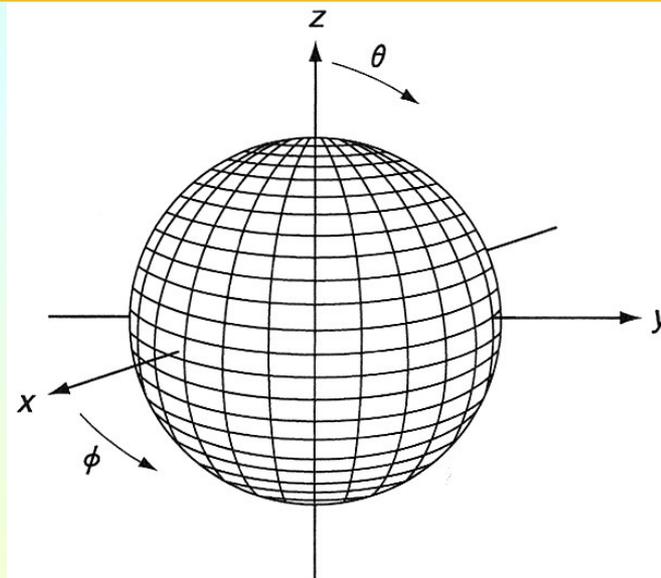
原子軌道関数

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{1,0}(r) \cdot Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right)$$



水素原子の 1s 軌道の動径成分

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right)$$



水素原子の 1s 軌道の角度成分

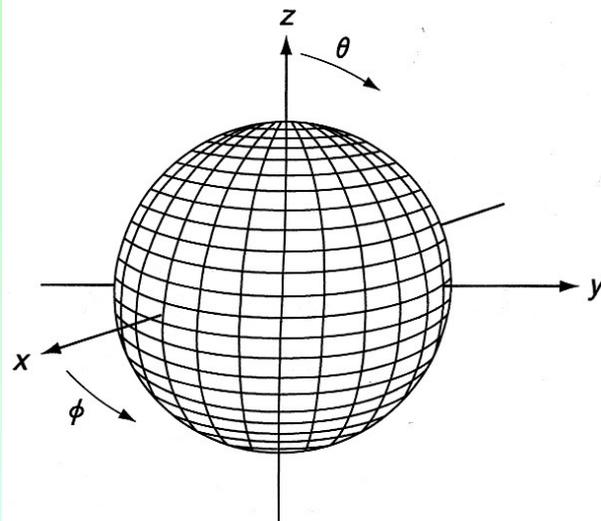
$$Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \text{ の三次元極座標表示}$$

2s軌道

$$n = 2, \quad l = 0 \quad m = 0$$

$$R_{2,0} = \sqrt{\frac{1}{8}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0} \right)$$

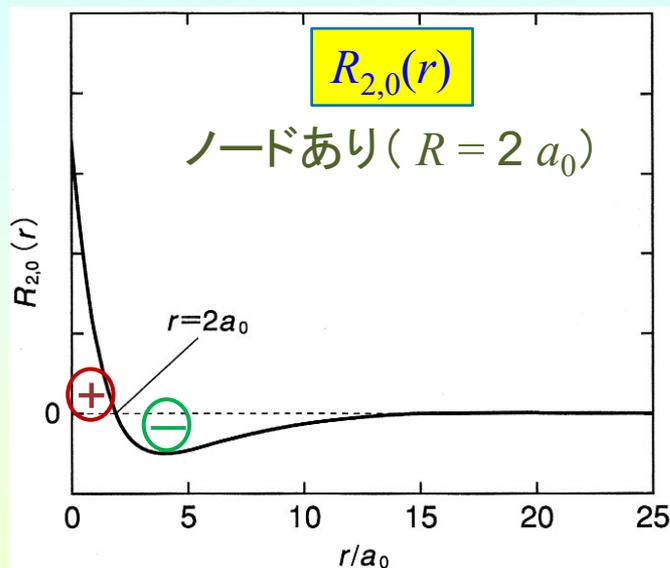
$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$



水素原子の 2s 軌道の角度成分

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \text{ の三次元極座標表示}$$

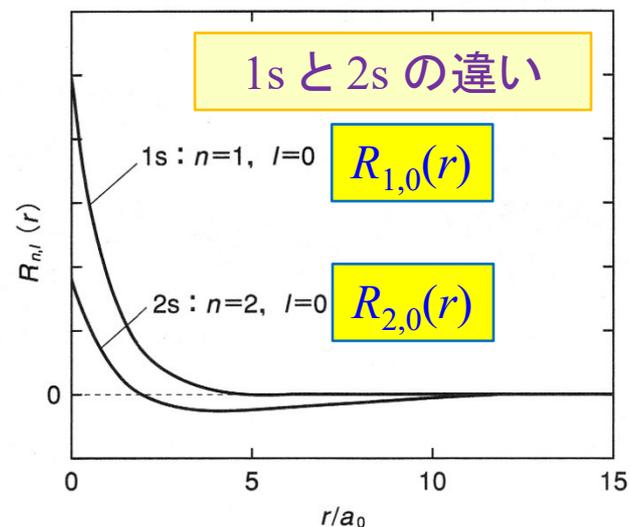
$R_{2,0}(r)$ には、
+と-の2つの位相が存在



水素原子の 2s 軌道の動径成分

$$R_{2,0}(r) = \sqrt{\frac{1}{8}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0} \right)$$

$r = 2a_0$ で節をもつ。



水素原子の波動関数の動径成分 $R_{1,0}(r)$ と $R_{2,0}(r)$ の比較
 $R_{2,0}(r)$ は $r=2a_0$ で 0. これが動径方向に節面をつくる。

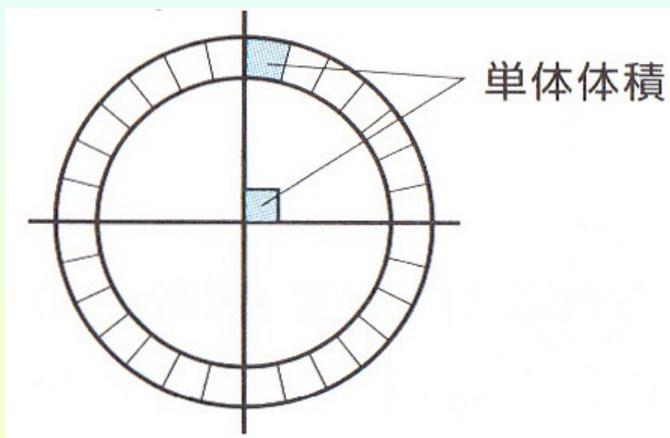
動径分布関数（ s 軌道）

固有関数 $\psi(r)$ が定まると、その二乗 $\psi^2(r)$ が **電子の存在確率**を示す。【ボルンの解釈・第9回スライド5】

電子の総数（動径分布関数）は、その確率と球面積 $4\pi r^2$ で与えられる。

動径分布関数 ($P(r)$)

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r)$$



(長谷川正ら「理科教育力を高める基礎化学」より)

$\psi(r)$ は、距離 r での電子分布を示す。

$P(r)$ は、距離 r での球殻上に位置する電子の存在確率を示す。

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を意味する。

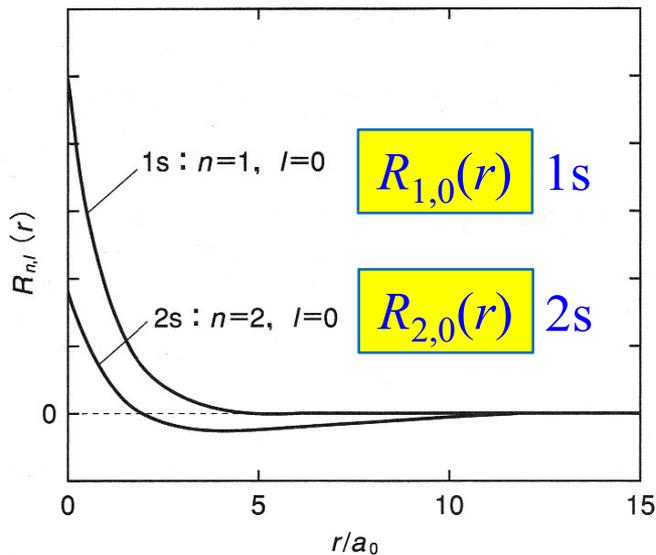
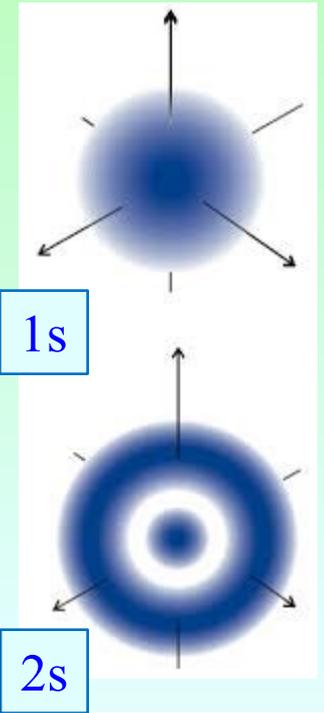
1s 軌道の動径分布関数 ($P(r)$)

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r) = 4\pi r^2 \left\{ \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cdot \frac{2}{a_0^{3/2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right\}^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

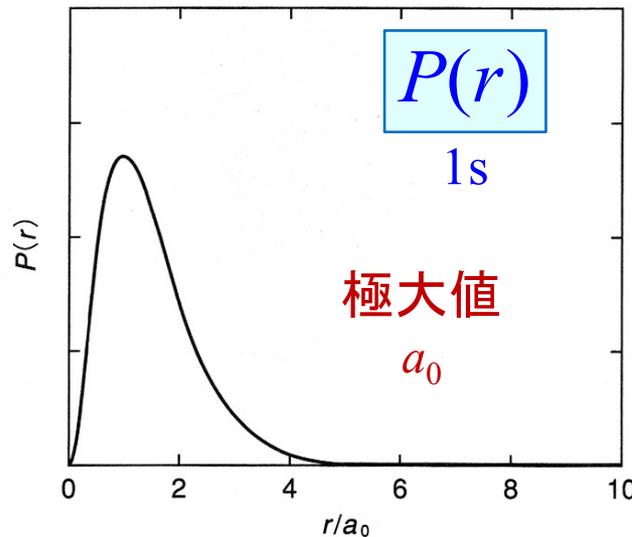
極大となる r は、 $\frac{dP(r)}{dr} = 0$ より、

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \cdot 2r \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) = 0$$

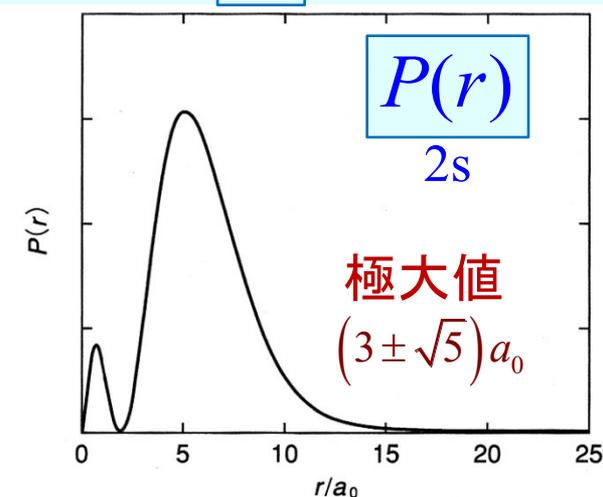
$r > 0$ なので $r = a_0$ となる。《ボア半径と一致》



水素原子の波動関数の動径成分 $R_{1,0}(r)$ と $R_{2,0}(r)$



水素原子の 1s 軌道の動径分布関数
 $r = a_0$ で極大値をとる。



水素原子の 2s 軌道の動径分布関数

水素原子の 2s 軌道の電子は、核の近傍と $5a_0$ の付近で存在確率が極大を示す。

水素の p 軌道

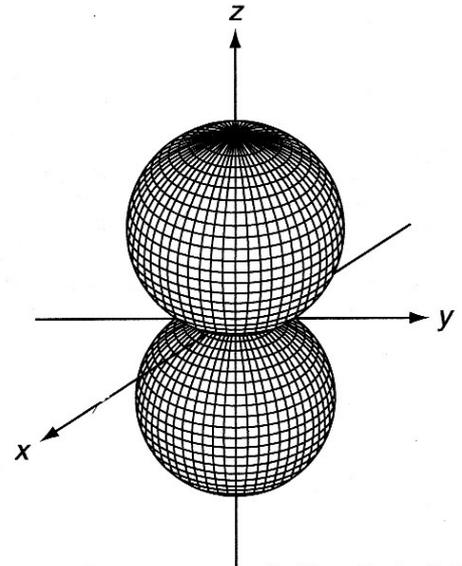
2p軌道

$$n = 2, \quad l = 1 \quad m = -1, 0, 1$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0} \right)$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

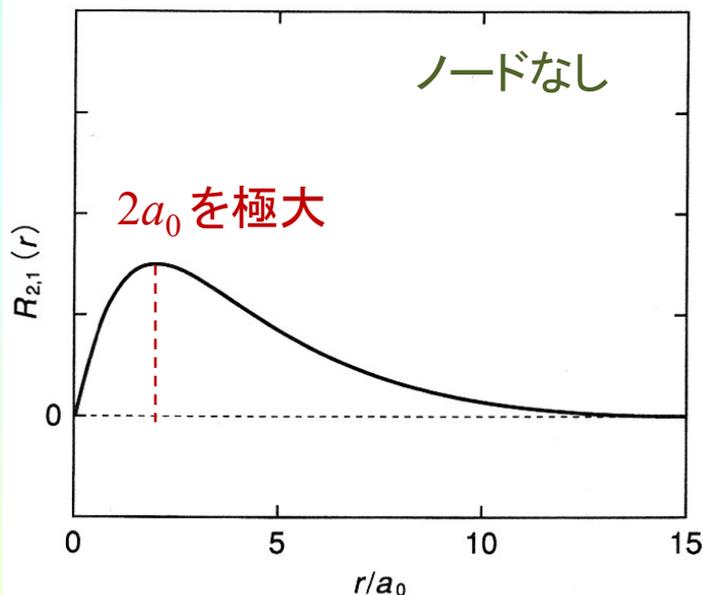
(極座標) (直交座標)



水素原子の 2p_z 軌道の角度成分

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

の三次元極座標表示



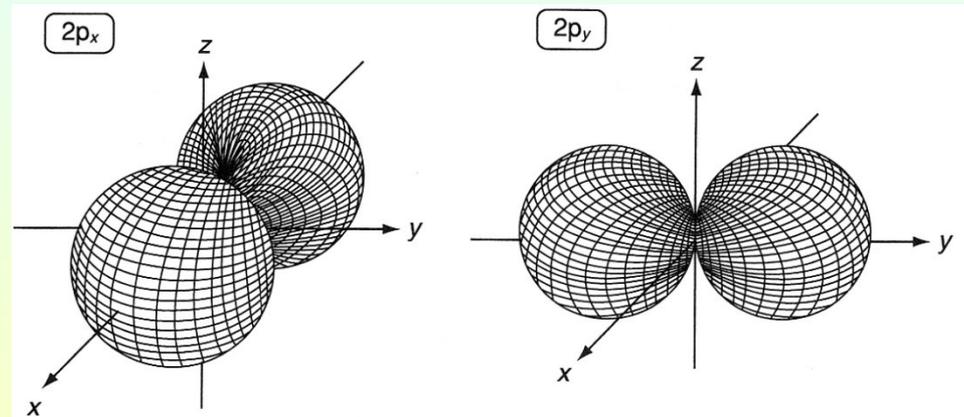
水素原子の 2p 軌道の動径成分

$$R_{2,1}(r) = \sqrt{\frac{1}{24}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0} \right)$$

$r = 2a_0$ で極大。

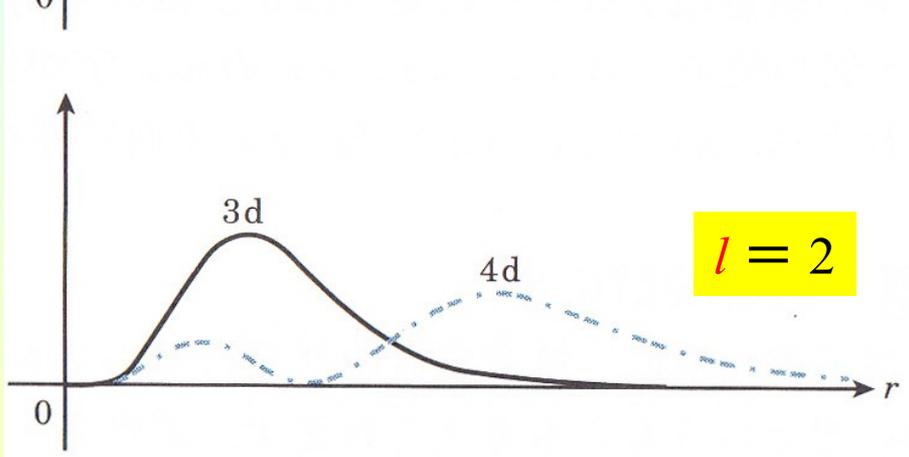
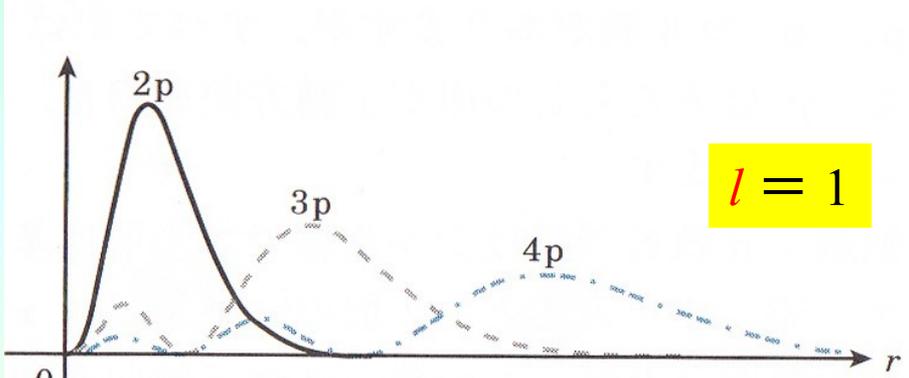
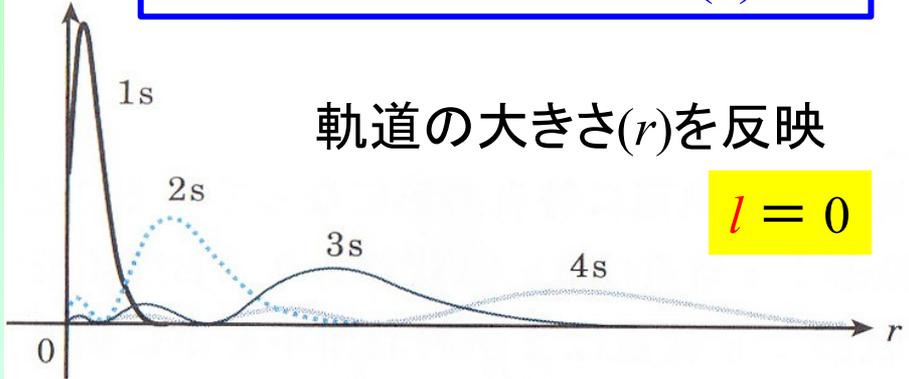
$$Y_1^{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$$

$$Y_1^{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$$

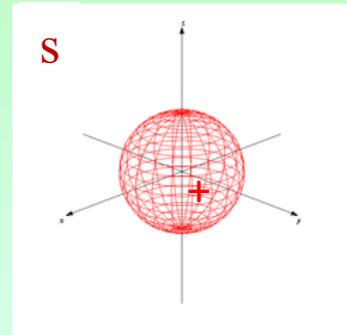


水素原子の 2p_x 軌道と 2p_y 軌道の角度成分の三次元極座標表示

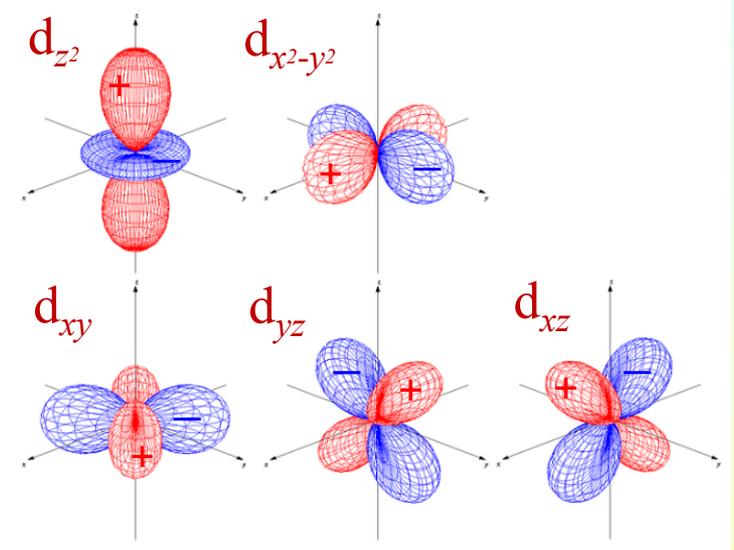
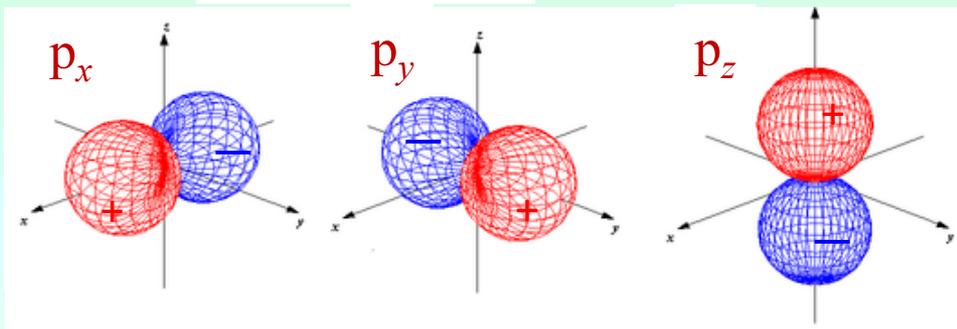
動径分布関数 ($P(r)$)



軌道の形 ($\psi(r, \theta, \phi)$)



+ (赤) - (青) の位相に注意



電子の「期待値」

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)

電子の **期待値** という。

ある粒子の状態が、固有関数 ψ で表されるとき、その状態における物理量 A の「期待値」 $\langle A \rangle$ は、対応する演算子 \hat{A} を用いて、

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dx \quad \text{【期待値の求め方】}$$

これを用いて、1s軌道の「期待値」 $\langle r \rangle$ を求めると、

$$\langle r \rangle = \int \psi(r, \theta, \phi) r \psi(r, \theta, \phi) dx \quad \text{の形で求めることができる。よって}$$

$$\langle r \rangle = \int r \psi^2(r, \theta, \phi) dx = \int_0^\infty r |R_{1,0}(r)|^2 r^2 dr \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_0^0(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

$$= \int_0^\infty |R_{1,0}(r)|^2 r^3 dr$$

$$\therefore \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi = \left[\frac{-\cos \theta}{4\pi} \right]_0^\pi [\phi]_0^{2\pi} = -\frac{1}{4\pi}(-1-1)2\pi = 1$$

課題です

【一つ前のスライドから続きます】

1s 軌道の「期待値」 $\langle r \rangle$ は、 $\langle r \rangle = \int_0^{\infty} |R_{1,0}(r)|^2 r^3 dr$

で求められる。 $R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ より、 $\langle r \rangle$ を

(a_0 を用いた) 簡単な式で示せ。

なお、 $\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

の関係式を用いてよい。

