

【極端条件の解①:r⇒∞】

先週まで、水素原子にとらえられた1個の電子について、シュレジンガー波動方程式を立て、Φ方向とΘ方向の波動関数を求めてきました。全体の波動関数は、これに加えて半径方向(これを動径方向という)の波動関数 R を求めて、全体として

$$\psi(r, \varphi, \theta) = R(r) \times \Phi(\varphi) \times \Theta(\theta)$$

の形で求まることとなります。これを「変数分離型」と言います。

最後に残ったr方向の波動関数が満たすべき波動方程式は、

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} + E \right) = \lambda, \quad \Phi \text{ や } \Theta \text{ の、角度に関する波動方程式には、水素原子}$$

核と水素のプラスとマイナスの電荷によるクーロンポテンシャルの項が入って来ていませんでしたが、これはクーロンポテンシャルが、角度には関係しないで、半径方向の距離rにだけ関係するためでした。rに対する波動方程式で初めてポテンシャルの影響が入って来ました。

最初の極端条件は、電子が離れている場合、つまり $r \Rightarrow \infty$ の時。この場合は、先ほどのrについての波動方程式を、第1項目を微分して展開して、更に $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ という定数がたびたび出てきますからこれを k_0 とおくと、

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2mk_0 q^2}{\hbar^2} r + \frac{2mE}{\hbar^2} r^2 - l(l+1) \right] R = 0 \text{ となりますが、} r \text{ が大きいときに何が無視できるかを見}$$

$$\text{やすくするために、} r^2 \text{ で割っておくと、} \frac{d^2 R}{dr^2} + 2 \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2mk_0 q^2}{\hbar^2} \frac{1}{r} + \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

となります。もし $r \Rightarrow \infty$ でrがとても大きければ、 $1/r$ とか、 $1/r^2$ の項は限りなくゼロに近づきますから、これら

は無視できるので、結局 $\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} R = 0$ という、非常に単純な微分方程式になります。

この答えは、 $R = e^{\alpha r}$ という形の解がありますので、これを微分方程式に代入して α を決めてやると

$$\alpha^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0 \text{ ですから}$$

$$\alpha = \pm \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \text{ となります。} E \text{ は負の数ですから、これは実数の形の解となります。しかし、この } \alpha \text{ の}$$

符号がプラスの場合には、指数関数が無限大になってしまいますから、この符号は物理的にはマイナスと

考えられ、結局、rが大きい場合、つまり電子が原子核から遠く離れている場合には、 $R(r) = e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r}$ というrについての波動関数が求められます。

【極端条件の解②:r⇒ゼロ】

次は、rがゼロに近い場合、つまり電子が水素原子核の非常に近くにある場合の極端例です。動径方向、r方向のシュレジンガーの波動方程式をもう一度書きますと、

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2mk_0 q^2}{\hbar^2} r + \frac{2mE}{\hbar^2} r^2 - l(l+1) \right] R = 0, \quad r=0 \text{ の場合} \dots$$

この場合は、rについての波動方程式で、rをゼロにすればよいように思いますが、そうすると微分項までゼロになってしまいますから、波動を表す方程式ではなくなってしまいます。そのため、そのほかの項だけを

$$=0 \text{ にすると } r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} - l(l+1)R = 0 \text{ となります。つまり電子が水素原子核にとっても近いところにある}$$

場合には、クーロンポテンシャルを感じない。この形の微分方程式は、べき乗の形の解を持っています。 μ を正の定数として $R = r^\mu$ という形の解を仮定して、微分方程式に代入してみると、

$$r^2 \mu(\mu-1)r^{\mu-2} + 2r\mu r^{\mu-1} - l(l+1)r^\mu = 0 \text{ が得られますから、} r \text{ の項は全て } \mu \text{ 乗となりますから、これは消えて、}$$

結局 $\mu(\mu-1) + 2\mu - l(l+1) = 0$ だけが残ります。因数分解すると $(\mu+l+1)(\mu-l) = 0$ なので、

$\mu = \text{エル}$ つまり $R = r^l$ という、とても簡単な形の答えが得られます。

【極端条件の解③: 中間まとめ】

これらの両極端なrの条件で得られた答えを掛け合わせると、電子が水素原子核の近くに居るときと、ずっ

と遠くに居るときの電子の波動関数が求められて $R = r^l e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r}$ という解が得られます。

【エネルギー固有値】

rが中間的な場合、この形の解は適用できませんが、一応この形のr方向(動径方向)の波動関数を持った

場合の、水素原子のエネルギー準位を求めてみます。それは、 $R = r^l e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r}$ という動径方向の波動関数

を、 $r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2mk_0 q^2}{\hbar^2} r + \frac{2mE}{\hbar^2} r^2 - l(l+1) \right] R = 0$ という波動方程式に具体的に代入します。ここで

$$k_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \text{ としています。途中経過を全て省いて、結果だけを示すと、 } \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} = \frac{mk_0 q^2}{(l+1)\hbar^2}$$

の関係が得られますから、これをEについて解いて

$$E = -\frac{mk_0^2 q^4}{2(l+1)^2 \hbar^2} = -\frac{mq^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \times \frac{1}{(l+1)^2} \equiv -\frac{mq^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \times \frac{1}{n^2} \text{ が得られます。ここで } n \equiv (l+1) \text{ とおいてみまし}$$

た。

【電子の存在確率】

この動径方向の波動関数を用いて、電子のr方向の存在確率分布を求めてみます。つまり、水素原子にと

らえられている1個の電子の存在する場所を求めることを行ないます。存在確率分布は、1次元の問題で

は、単に $P = \psi^* \times \psi = |\psi|^2$ で与えられました。しかし3次元の問題で、球座標系では半径rが大きくな

るに従って、電子が存在する場所が球の表面積 $4\pi r^2$ に比例して大きくなりますから、電子がrと $r + \Delta r$ の間

に存在する確率 ρ は $\rho = \psi^* \times \psi \times r^2 = |\psi|^2 \times r^2$ で与えられることとなります。つまり、電子の存在確率の面

密度は $P = \psi^* \times \psi = |\psi|^2$ なのですが、球座標系ですので r が大きくなるにつれて、その表面積に比例して存在確率も大きくなるので $\rho = \psi^* \times \psi \times r^2 = |\psi|^2 \times r^2$ となる。これを具体的に、動径方向の波動関数

$R = r^l e^{-\frac{\sqrt{-2mE}r}{\hbar}}$ を用いて、確率密度分布を計算すると、 $\rho = R^2 r^2$ に代入して計算します。そして、この ρ が最大値をとる r を求めると、これは水素原子の電子の古典的な軌道半径を与えることとなります。最大値を求めるのは、もちろんこの ρ の微分がゼロという解を求めることとなりますから、

$$\frac{d\rho}{dr} = 2(l+1)r^{2l+1}e^{-2\alpha r} - 2\alpha r^{2l+2}e^{-2\alpha r} = 0 \text{ つまり } l+1 - \alpha r = 0, \quad r = \frac{l+1}{\alpha} \text{ ここで、 } \alpha \text{ と } E \text{ を代入すると、結局}$$

$r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mq^2} \times (l+1)^2$ となります。ここで、 l は方位量子数で、 $l = 1, 2, 3, \dots$ です。ここで、 $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mq^2}$ をボア半径と言います。つまり方位量子数 l がゼロの場合、水素原子の基底状態の電子軌道半径に対応する値となります。これを図示します。

ここまでの議論は、非常に単純化した極端条件で、動径方向の波動方程式を解いた結果でしたが、中間的な r については、このままでは考察できません。

【中間的な r の解】

中間的な r の場合には、 $r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2mk_0 q^2}{\hbar^2} r + \frac{2mE}{\hbar^2} r^2 - l(l+1) \right] R = 0$ の形の微分方程式をそのまま

解く必要があるのですが、これは数学の演習になるので結果だけを示します。一般に、ラゲールの多項式

と呼ばれる $y = L_p(x)$ は、ラゲールの微分方程式 $x \frac{d^2 y}{dx^2} + (1-x) \frac{dy}{dx} + py = 0$ を満たすことが知られて

ています。ここでラゲールの多項式 $L_p(x)$ は、 $L_p(x) = \frac{e^x}{p!} \times \frac{d^p}{dx^p} \times e^{-x} \times x^p$ で定義される x の p 次多項式です。

このラゲールの微分方程式の形は、動径方向の波動方程式

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2mk_0 q^2}{\hbar^2} r + \frac{2mE}{\hbar^2} r^2 - l(l+1) \right] R = 0 \quad \text{動径方向の波動方程式}$$

と見比べると、微分の次数

$$x \frac{d^2 y}{dx^2} + (1-x) \frac{dy}{dx} + py = 0 \quad \text{ラゲールの微分方程式}$$

系列が似通っていることが分かります。さらに、ラゲールの陪多項式 $y = L_p^q(x)$ は、上のラゲールの多項式

$L_p(x)$ を用いて $L_p^q(x) \equiv \frac{d^q}{dx^q} L_p(x)$ で定義される $p-q$ 次の多項式です。 $y = L_p^q(x)$ はラゲールの陪微分方程式

式 $x \frac{d^2 y}{dx^2} + (q+1-x) \frac{dy}{dx} + (p-q)y = 0$ の解となります。このようなラゲールの陪多項式は、具体的に書くと

参考書160ページに書いてあるように、二つの整数 n とエルで決まる(上の式の p と q に対応する)多項式で、

$$n=1, l=0: L(x)=-1, \left(x=\frac{2r}{a_B}\right)$$

$$n=2, l=0: L(x)=-2!(2-x), \left(x=\frac{r}{a_B}\right)$$

$$l=1: L(x)=-3!$$

$$n=3, l=0: L(x)=-3!\left(3-3x+\frac{1}{2}x^2\right), \left(x=\frac{2r}{3a_B}\right) \quad x \text{ の二次多項式}$$

$$l=1: L(x)=-4!(4-x) \quad x \text{ の一次多項式}$$

$$l=2: L(x)=-5! \quad x \text{ のゼロ次多項式}$$

整数 n とエルの間には単純な関係

があります。物理的には、**n は電子のエネルギー準位を決めるので、「主量子数」と呼ばれています。**また**エルは同じエネルギー準位の中に、n 個**あります。このように、違うエルという複数の状態が、同じ一つのエネルギー値を持つことを、「**縮退**している」といいます。Degenerate といいます。例えば、主量子数 n が3の時、エルは0, 1, 2の三種類をとることができます。

そのとき、磁気量子数mはそれぞれ、±エルを取れますから、

エルが0に対して、m=0 の1種類

エルが1に対して、m=-1, 0, 1 の3種類

エルが2に対して、m=-2, -1, 0, 1, 2, の5種類

で合計、9種類の電子状態を取ることができます。さらに、**電子自身の回転運動によるスピンの種類**があるので、×2倍の18種類の状態が、同じ1つのエネルギーを持つこととなります。縮退していることとなります。結局、求めたい動径方向、つまり水素原子の半径方向rの波動関数 R は $R(r) = r^l \times L(r) \times e^{-ar}$ の形で与えられます。最後に言葉の定義ですが、よく化学の講義などで、化学結合の説明で、s軌道とかp軌道といった言葉が出てきますが、これは方位量子数エルに関係するものです。化学あるいは物理の世界で、慣例

l = 0の場合、 s 軌道

l = 1の場合、 p 軌道

的に・・・といってもそれなりの意味がありますが、**l = 2の場合、 d 軌道** と呼んでいます。これは例えば

l = 3の場合、 f 軌道

...

方位量子数エルがゼロである場合は、角度 Θ と Φ 方向に偏りが無い球対称な電子の分布をもっていることを示しているので、「球」つまりspherical のsをとって、s軌道と呼んでいます。あるいは、分光測定、発生する光をエネルギーごとに分けてその強度を測定する方法ですが、その性質から、エル=0の軌道が関係する光は鋭い・つまりエネルギーが広がっていないのでsharpということでs軌道と言っています。そして、それ

ぞれ**エルが増えるごとに、Sharp s軌道、Principal p軌道、Diffuse d軌道、Fundamental f軌道** となります。エルが4以上では、gからアルファベット順に付きます。しかし原子軌道で現れるのは、エル=3までのf軌道までです。更に、電子のエネルギーを決めている主量子数 n が1の場合、方位量子数と

組み合わせて、1s軌道などと言っています。つまり(n=1、エル=0です)。主量子数 n が2の場合、エルはゼロと1の2つの状態が取れますから、2s(n=2、エル=0) そしてm=0、 2p(n=2、エル=1) そしてm=-1, 0, 1 の3種類、などと、電子の波動状態に名前を付けています。それぞれ**一つの状態には、1個の電子だけが存在することができる**条件を、「**パウリの排他律**」と呼ばれています。