

5. 水素原子

この章では4章で得た量子力学の方程式（波動方程式）を使って、最も簡単な原子である水素原子について取り扱ってみる。波動方程式を完全に解くことはしないが、最低エネルギーなどいくつかの状態について方程式の解（波動関数）を具体的に求めて性質を調べるとともに、次章の多電子原子についての準備を行う。

5. 1 方向に依存しない解

■水素原子の波動方程式 普通の水素原子は、単独の陽子（プロトン）からなる原子核と電子（エレクトロン）1個からなる二体系である。二体系の方程式は、付録Aにある通り、重心の運動と相対運動を表す独立な方程式に書き換えることができる。重心の運動は水素原子の並進運動を表すだけであるから、ここで興味があるのは相対運動にかかる部分である。前章の結果に依れば、波動方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right)\Psi = E\Psi \quad (5.1.1)$$

と書くことができる。ここでは Ψ は波動関数、 E はエネルギーである。 μ は換算質量であり、陽子と電子の大きな質量比のため、電子の（静止）質量にほぼ等しい。そこで以下ではこの差を無視して m を使う。 $V(r)$ は原子核と電子の静電相互作用によるポテンシャルエネルギーであり、相対距離 r を使うと

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (5.1.2)$$

である。以下、簡単のために $k = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$ を使うことにする。すると、調べるべき波動方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - k \frac{e^2}{r}\right)\Psi = E\Psi \quad (5.1.3)$$

である。

■方向に依存しない波動方程式 水素原子には特別な方向が無いと考えられる

から、始めに方向に依存しない解を求めてみる。方向に依存しない図形は球であるから、「方向に依存しない」ことを**球対称**という。関数が球対称であるとは、原子核からの距離 r だけの関数になっているという意味である。このような性質を持つ解を考えるので、 r の関数 $f(r)$ を x で偏微分する事を考える。合成関数の微分によって

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{df}{dr} \frac{\partial r}{\partial x} \quad (5.1.4)$$

である。 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ であるから

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \quad (5.1.5)$$

であり、

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{df}{dr} \frac{x}{r} \quad (5.1.6)$$

となる。これをもう一度 x で偏微分するので

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{df}{dr} \frac{x}{r} \right) = \frac{d^2 f}{dr^2} \left(\frac{x}{r} \right)^2 + \frac{df}{dr} \frac{1}{r^2} \left(r - \frac{x^2}{r} \right) \quad (5.1.7)$$

となる。したがって

$$\begin{aligned} \nabla^2 f(r) &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f(r) \\ &= \frac{d^2 f}{dr^2} + (3r - r) \frac{1}{r^2} \frac{df}{dr} = \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df}{dr} \end{aligned} \quad (5.1.8)$$

である。結局、調べる方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) - k \frac{e^2}{r} \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (5.1.9)$$

となる。これは**極座標** (付録 C) を使ってラプラシアンを表し、角度依存性を無視した場合に一致している。

■**球対称な解** 水素原子の状態を表す波動関数は、それが方向に依存しない場合、式(5.1.9)を満たさなければならない。波動関数は、1度か2度微分すると基の関数形に戻るか、その変数で割った形とならなければならない。前者の条件を満たす関数としては三角関数や指数関数があり、後者の例としてはべき関数

がある。実際には、有限項のべき関数や三角関数は方程式(5.1.9)を満たすことは無く、指数関数はパラメータをうまく選べば方程式(5.1.9)を満たす。

試しに式(5.1.9)に $\Psi(r) = A \exp(-ar)$ を代入してみる。

$$\frac{d}{dr} \Psi(r) = -aA \exp(-ar) = -a\Psi(r) \quad \text{および} \quad \frac{d^2}{dr^2} \Psi(r) = a^2 \Psi(r) \quad (5.1.10)$$

であるから

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(a^2 - \frac{2a}{r} \right) - k \frac{e^2}{r} = E \quad (5.1.11)$$

となる。これは

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} a^2 \quad \text{かつ} \quad ke^2 = \frac{\hbar^2}{m} a \quad (5.1.12)$$

のときに成立する。これから

$$a = \frac{mke^2}{\hbar^2} \quad (5.1.13)$$

となりボーア半径の逆数に等しいことがわかる。一方、エネルギーは

$$E = -\frac{mk^2 e^4}{2\hbar^2} \quad (5.1.14)$$

と求められる。このエネルギーはボーア模型で $n=1$ とした結果と一致している。この解を **1s** 波動関数という。この解は最低のエネルギーを持ち、また、このエネルギーを持つ解はこの解に限られる。

1s 波動関数は **1s オービタル**あるいは **1s 軌道**ということもある。オービタルはオービット [(古典的) 軌道に対応する英単語] から作られた単語で、原子や分子の内部における電子の波動関数を表す意味で使われる。(古典的) 軌道に対応するオービットではなくオービタルという語が使われていることにも表されている通り、軌道という語は古典的な電子の軌跡を表しているのではないので注意が必要である。

ボーア模型で $n=2$ とした波動関数の一つ (**2s** 波動関数) は、 $\Psi(r) = B(1-br)\exp(-cr)$ という形を持つ。実際、これを式(5.1.9)に代入すると b , c , E が決定される。

1s 波動関数と 2s 波動関数は原子核と電子の距離だけの関数であり、特別な方

向を持たない。回転運動は必ず回転軸を持つから、距離だけの関数で表される状態は角運動量を持たないことがわかる。つまり、1s 波動関数と 2s 波動関数は、ボーア模型と同じエネルギーを与えるが、角運動量は 0 の状態を表している。この意味で、角運動量の量子化によって離散的なエネルギー状態を導入したボーア模型には大きな欠陥があったといえる。

■ **波動関数の意味** 波動方程式(5.1.9)から波動関数を求めてみると、 A や B は 0 でさえ無ければどんな数でも良かった。それでは A や B はどのように決まるだろうか。

波動関数は物質の波（物質波）を表す関数である。波の強さが波の振幅の二乗に比例したことを思い出すと、波動関数の二乗が物質の存在確率と考えるのが良さそうである。これを波動関数の確率解釈という。現在では、実験との比較によりこの解釈が完全に正しいことが確認されている。

波動関数の二乗がその位置における物質の存在確率に比例するなら、係数の A や B は次のようにして決定される。位置 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ の近くの体積 $dV = dx dy dz$ の中に電子が存在する確率は

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 dx dy dz \quad (5.1.15)$$

と表されることになる。全確率を足し合わせれば必ず 1 であるから

$$\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 dx dy dz = 1 \quad (5.1.16)$$

でなければならない。ただし積分は全空間にわたってとる。このように波動関数の二乗の積分が 1 になるように係数（ここでは A や B ）を決定することを（波動関数の）**規格化**という。

先の求めた 1s 波動関数を規格化してみる。距離だけの関数を全空間にわたって積分するには極座標（付録 C）を利用する方が簡単である。極座標の体積素片は

$$dV = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr \quad (5.1.17)$$

と表されるから、規格化の条件は

$$1 = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty dr \left[r^2 \sin\theta \cdot A^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \right]$$

$$= 4\pi \int_0^\infty dr \left[r^2 A^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \right] \quad (5.1.18)$$

となる．積分を実行すると A が

$$A = \pm \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \quad (5.1.19)$$

と決定できる(付録 D)．こうしても符号をどうとるかについては任意性がある．これは，波動関数の符号そのものには物理的な意味が無いことを表している．

規格化した 1s 波動関数と 2s 波動関数を距離 r に対して描くと図 5.1 になる．1s 波動関数は距離によらず符号が一定であるが，2s 波動関数は一度だけ符号を変える．符号を変える位置を波動関数の節という．これを使うと，1s 波動関数は節を持たず，2s 波動関数は節を一つ持つということができる．最低のエネルギーの波動関数が節を持たず，エネルギーが大きくなるにつれて節の数が増えるのは波動方程式の解（波動関数）の一般的性質である．

原子核からの距離 r の位置における電子の存在確率を比較するには，波動関数の二乗そのものではなく，これに $4\pi r^2$ をかけた量を比べなければならない．波動関数の二乗そのものは，その位置での存在確率に比例していて，同じ距離の場所は半径 r の球面上に存在するからである．1s 波動関数と 2s 波動関数について原子核からの距離の関数として電子密度を描くと図 5.2 が得られる．1s 波動関

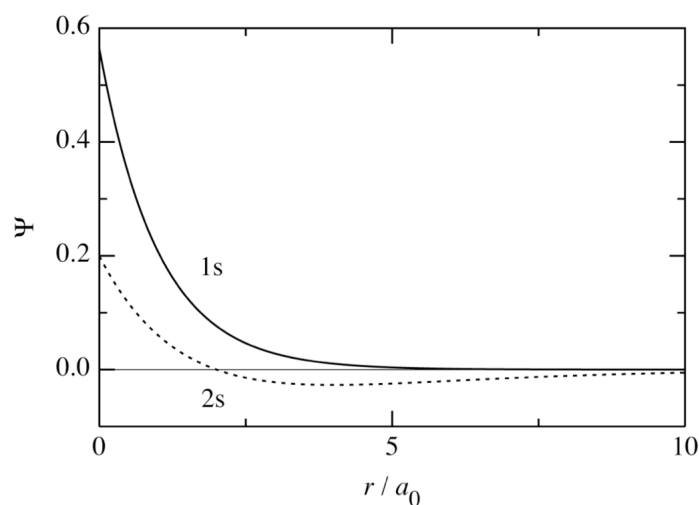


図 5.1 水素原子の 1s 波動関数と 2s 波動関数.

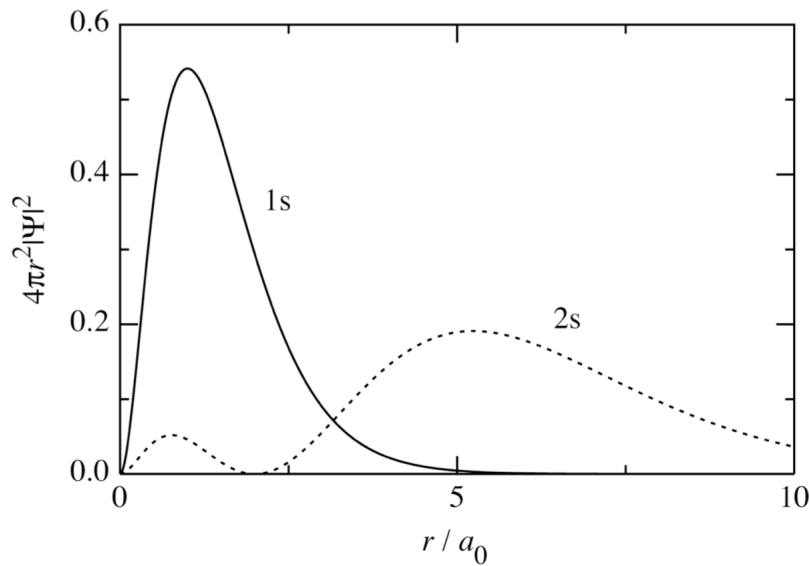


図 5.2 水素原子の 1s 波動関数と 2s 波動関数に対応する電子の存在確率.

1s 波動関数はボーア半径のところで存在確率が最大になっている。ボーア半径はボーア模型では電子の円軌道の半径であったが、正しくは電子密度が最大の距離だったのである。いずれにしても、ボーア半径は水素原子の大きさの目安になる長さである。

5. 2 量子数

■球対称で無い解 波動方程式(5.1.3)には球対称で無い解も存在する。たとえば $\Psi(x, y, z) = Cz \exp(-dr)$ (ただし $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$) は、ボーア模型の $n = 2$ に対応する 2s 波動関数とは別の解である。まず

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = -dCz \exp(-dr) \frac{\partial r}{\partial x} = -d \frac{x}{r} \Psi \quad (5.2.1)$$

である。もう一度 x で微分すると

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -d \left[\frac{x}{r} \left(-d \frac{x}{r} \Psi \right) + \frac{1}{r^2} \left(r - x \frac{x}{r} \right) \Psi \right] = \frac{d}{r^3} [x^2(dr+1) - r^2] \Psi \quad (5.2.2)$$

となる。 y での偏微分では x を y に変えたものになる。 z での偏微分は別に計算しなければならない。同様に計算をすると

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = \left(\frac{1}{z} - d \frac{z}{r} \right) \Psi \quad (5.2.3)$$

から

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{d}{r^3} [z^2(dr+1) - 3r^2] \Psi \quad (5.2.4)$$

である。したがって、

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = (dr-4) \frac{d}{r} \Psi \quad (5.2.5)$$

となる。これを式(5.1.3)に代入し、1s波動関数の場合と同様に係数比較を行うと

$$d = \frac{mke^2}{2\hbar^2} = \frac{1}{2a_0} \quad (5.2.6)$$

および

$$E = -\frac{mk^2e^4}{8\hbar^2} \quad (5.2.7)$$

となる。このエネルギーは確かにボーア模型で $n=2$ とした場合と一致している。この解を $2p_z$ 波動関数という。このように複数の解が同じエネルギーを持つとき、それらは縮重しているという。縮退ということもある。

$2p_z$ 波動関数では z が特別な方向であったが、 z を x や y に取り替えても同じように波動方程式(5.1.3)を満たすことは明らかである。しかも、これらは元の $2p_z$ 波動関数とは明らかに異なる。したがって、 z を他の変数に変えた二つの解は $2p_z$ 波動関数とは独立な解であることがわかる。これらをそれぞれ $2p_x$ 波動関数および $2p_y$ 波動関数という。また、これら三つの解をまとめて $2p$ 波動関数という。 $2p$ 波動関数はどれも同じエネルギーを持ち、縮重している。このように三つの $2p$ 波動関数が縮重するのは三次元空間の対称性に由来している。このことから、どのような原子においても $2p$ 波動関数に対応する波動関数が存在すれば必ず縮重することがわかる。つまり、縮重には必然性がある。これに対し、 $2s$ 波動関数と $2p$ 波動関数の縮重は水素原子に特有であり、偶然縮重ということもある。

$2p_z$ 波動関数は、 z が正であるか負であるかによって符号が変わる。つまり $z=0$ の平面が節面になっている。また、原子核からの距離が同じなら z の絶対値が

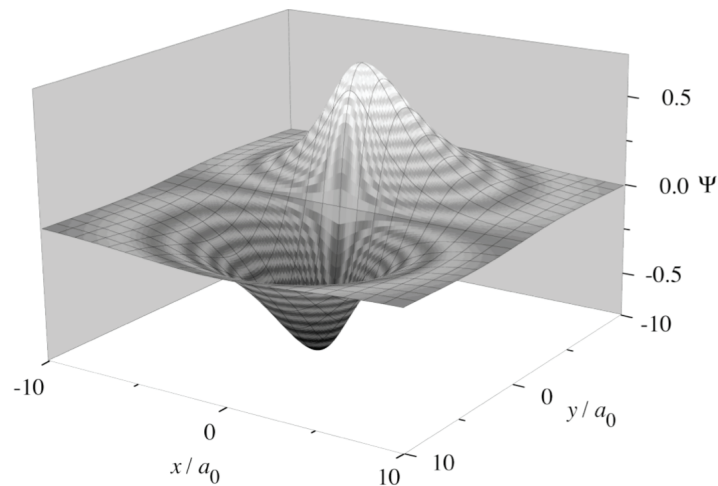


図 5.3 xy 平面 ($z=0$) 上における水素原子の p_y 波動関数

大きいほど波動関数の値（の絶対値）も大きい。この意味で、 $2p_z$ 波動関数は z 軸の方向に伸びた波動関数である。 $2p_y$ 波動関数を図 5.3 に示す。 y 軸の方向に伸びていることがわかる。

■量子数 波動方程式(5.1.3)は完全に解くことができ、ボーア模型と同じエネルギーの状態が水素原子には存在することを教えてくれる。これらの状態はそれぞれ異なった波動関数に対応している。波動関数は三つの整数で指定することができる。これらを量子数という。

バルマーの式やボーア模型に現れた整数は電子のエネルギーを区別していた。水素原子においてエネルギーを区別する量子数を主量子数という。主量子数は自然数であり、通常、 n であらわす。主量子数 n の波動関数のエネルギーは、ボーア模型と同じく

$$E = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (5.2.8)$$

と表される。

n によらずエネルギーは負であり、 $n = \infty$ でエネルギーが 0 になる。これは自然数 n で指定できる状態は、電子が原子核に束縛された状態であることを意味している。いうまでもなく束縛されていない状態も可能であるが、自然数の主量子数ではそのような状態を指定できないのである。

最低エネルギーの水素原子から電子を取り去ってイオン化するのに必要な最小のエネルギー（イオン化エネルギーあるいはイオン化ポテンシャル）は

$$E_{\infty} - E_1 = \frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} \quad (5.2.9)$$

で与えられることになる。

2s 波動関数と 2p 波動関数は同じエネルギーを持っていたが、前者は特別の軸を持たないのに対し、後者は特別な軸を持っている。前者は角運動量が 0 であり、後者は 0 でない。このように軌道に付随する角運動量（軌道角運動量）を区別する量子数を方位量子数（あるいは軌道量子数）という。方位量子数は通常 l で表し、0 から $n-1$ までの整数である。方位量子数 l の波動関数（状態）は、軌道角運動量 $\sqrt{L^2} = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ を持つ。

歴史的な理由から、方位量子数を

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$
$$s, p, d, f, g \dots$$

という対応関係によりアルファベットで表す習慣がある。これが 1s, 2s, 2p という波動関数の名称の内容である。すなわち、1s 波動関数は $n=1, l=0$ であり、2p 波動関数は $n=2, l=1$ である。

2p 波動関数は 3 種類あった。したがって、これらを区別する量子数が必要である。これを磁気量子数という。磁気量子数は角運動量の方向を区別する量子数であり、通常、 m で表す。磁気的な性質と関係しているのでこの名称を持つ。 $-l$ から l までの整数をとる。p 波動関数は $l=1$ であるから、 $m=-1, 0, 1$ の 3 種があることになる。先に求めた p_x, p_y, p_z 波動関数はこれに相当する。（実は少し複雑な事情がある。詳しくは適当な量子力学の教科書を参照せよ。）d 波動関数 ($l=2$) は 5 種類あることになる。

5. 3 原子の大きさ

■ファン・デル・ワールズ半径 水素原子の量子力学的な取り扱いによってボーア半径という原子の大きさについての目安が得られた。物理定数を代入する

表 5.1 ファン・デル・ワールス半径 (nm)

H	0.11	N	0.15	O	0.140	F	0.135
		P	0.19	S	0.185	Cl	0.180
		As	0.20	Se	0.200	Br	0.195
		Sb	0.22	Te	0.220	I	0.216

と 0.053 nm ほどである。しかし、1s 波動関数は無限遠方まで（小さいとはいえ）有限の値をもつ。これでは原子の大きさを考えることに意味があるかという疑問がわく。

結晶内の原子・分子の配列を調べてみると、異なる分子に属する原子の間の距離には原子の種類毎に決まった最小値が見出される。つまり、原子毎に決まった、これ以上は近づけない距離がある。この原子間距離の最小値は、各原子に固有の半径を割り振るとおおよそ再現される。このようにして決めた原子の半径を**ファン・デル・ワールス半径**という。決め方によって多少の任意性があるので、別の表からとった半径を混在して使うと、不都合が生じる可能性がある。現在では実験的に求めた結晶中の電子密度分布からファン・デル・ワールス半径を見積もることも行われている。

ファン・デル・ワールス半径の一例を表 5.1 に示す。炭素原子は分子の表面に露出することがないので、表には含まれていない。ベンゼン環の厚みの半分は 0.170 nm である。同じ周期では原子番号が大きいほど小さくなり、同じ族では原子番号が大きいほど大きくなっている。

■**イオン半径** イオン結晶についても、原子間距離について原子の種類毎に決まった最小値が見出される。この原子間距離の最小値は、ファン・デル・ワールス半径の場合と同じく、各原子に固有の半径を割り振るとおおよそ再現される。このようにして決めた原子の半径を**イオン半径**という。決め方によって多少の任意性があるので、別の表からとった半径を混在して使うと、不都合が生じる可能性がある。

イオン半径の一例を表 5.2 に示す。概して陰イオンのイオン半径は陽イオンのそれより大きい。単原子イオンは同じ原子のファン・デル・ワールス半径と同じ

表 5.2 ポーリングのイオン半径 (nm)

				Li ⁺	0.060
O ²⁻	0.140	F ⁻	0.136	Na ⁺	0.095
S ²⁻	0.184	Cl ⁻	0.181	K ⁺	0.133
Se ²⁻	0.194	Br ⁻	0.195	Rb ⁺	0.148
Te ²⁻	0.221	I ⁻	0.216	Cs ⁺	0.169

程度の大きさを持つことがわかる。同じ周期では原子番号が大きいほど小さくなり、同じ族では原子番号が大きいほど大きくなっているのもファン・デル・ワールス半径の傾向と同じである。

■ **共有結合半径** 共有結合をしている原子間の距離（結合の長さ）から経験的に原子の大きさを決めることができる。すなわち、実験によれば、A と B という異なる原子からなる二原子分子（異核二原子分子）AB の結合長は、等核二原子分子 A₂ と B₂ の結合長の平均に（ほぼ）等しい。そこで、等核二原子分子の結合長の半分を共有結合している原子の半径と考えることができる。このようにして決定した原子半径を**共有結合半径**という。実際には、等核二原子分子の結合長の半分を機械的に共有結合半径とするわけではないので、別の表からとった半径を混在して使うと、不都合が生じる可能性がある。

共有結合半径の一例を表 5.3 に示す。同じ周期では原子番号が大きいほど小さくなり、同じ族では原子番号が大きいほど大きくなっているのは、ファン・デル・ワールス半径の傾向と同じである。

表 5.3 共有結合半径 (nm)

H	0.030	C	0.077	N	0.070	O	0.066	F	0.064
		Si	0.117	P	0.110	S	0.104	Cl	0.099
		Ge	0.122	As	0.121	Se	0.117	Br	0.114
		Sn	0.140	Sb	0.141	Te	0.137	I	0.133

参考書

菊池 修, 「基礎量子化学」, 朝倉書店, 1976 年.

D.A. マッカーリ, J.D. サイモン「物理化学 (上) -分子論的アプローチ-」
(千原・齋藤・江口 訳), 東京化学同人, 1999 年.

L. ポーリング, 「一般化学 (原書第 3 版) 上・下」(関・千原・桐山 訳),
岩波書店, 1974 年.