

1280：原子軌道の形

(原子軌道の形を決める要因と、原子軌道の数学的表現を示します)

キーポイント：波動関数の位相変化；量子数と波動関数の節；位相の変化とエネルギーとの関係；原子軌道の関数形；主量子数；方位量子数；磁気量子数；原子核から電子までの平均距離

原子軌道の形は波動関数のそれのことです。誰も見たことがありませんが数学的関数として表されますので、その形を図示することができます。

波動関数の形は次元と量子数によって決まります。波動関数と量子数の関係について、1次元の波動関数についてみましょう。x座標上の原点0からLの間に閉じ込められている粒子の波動関数は

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad \text{エネルギーは } E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

与えられます。ここで、nは量子数、hはプランク定数、mは電子の質量です。波動関数をn=1~3について図示すると下図のようになります。上の部分を+位相とすると、下の部分は-位相です。

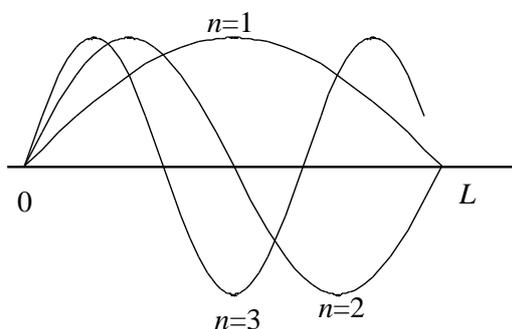


図 1. 1次元の波動関数の形状

[位相の逆転はエネルギーの増加を伴う]

最低のエネルギーの波動関数には位相の逆転（節）がありません（これは原子軌道でも同じで、1s軌道には節がありません）。そして、重要なことは、座標についての量子数が一つ上がることで、位相が逆転し節が一つ増えることとエネルギーが高くなることです。

[水素原子の波動関数（原子軌道）]

水素原子の原子軌道を見ましょう。水素原子の原子軌道の波動関数を次の表に示します（求め方等は本講座の目的外ですので省略。当HPの“量子有機化学の第5章を参照。”）。

表 1. 水素原子軌道関数 ($\rho = (Z/a_0)r$) a_0 はボーア半径 0.52918\AA , 水素原子の場合は $Z=1$. H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, "Quantum Chemistry", John Wiley & Sons, NY, p.85.)

n	l	m	
1	0	0	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho}$
2	0	0	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2	1	0	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \theta$
2	1	± 1	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \cos \phi$ $\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \sin \phi$
3	0	0	$\psi_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$
3	1	0	$\psi_{3p_z} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3} \cos \theta$
3	1	1	$\psi_{3p_x} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \phi$ $\psi_{3p_y} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3} \sin \theta \sin \phi$
3	2	0	$\psi_{3d_{x^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} (3\cos^2 \theta - 1)$

3	2	± 1	$\psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$ $\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$
3	2	± 2	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2\theta \cos 2\phi$ $\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2\theta \sin 2\phi$

1s 原子軌道 ($n=1, l=m=0$) は e の前にかかる部分は定数ですので、 $e^{-\rho}$ は、 ρ すなわち r のみの関数です。原点からの距離 r が 0 のとき最大値 1 となります。つまり原点を中心とした球状の関数であることがわかります。

同様に 2s 原子軌道 ($n=2, l=m=0$) をみましょう。整数部分を除くと $(2-\rho)e^{-\rho/2}$ です。 $\rho=2$ のところで位相が逆転し、節が一つ出てきます。3s 軌道では $2\rho^2-18\rho+27=0$ の解、 ρ が約 1.91、と 7.10 の 2 か所で節が出ます。

2p 原子軌道 ($n=2, l=1$) の形をみましょう。まず $m=0$ の場合、定数項を除いた部分の波動関数は $\rho e^{-\rho/2} \cos\theta$ です。原点 ($\rho=0$) のところに節があります。 θ は z 軸となす角ですので、 $\theta=90^\circ$ すなわち xy 平面上で波動関数はゼロとなります。 $\rho e^{-\rho/2}$ は球状の関数で、 $\cos\theta$ がかかっていますので $\theta=90^\circ$ ところでくびれています。つまり、この軌道の形は z 軸にそって亜鈴状に広がる関数であることがわかります。

同様に $m=-1$ と 1 の場合をみます。それぞれ $\sin\theta\cos\phi$ と $\sin\theta\sin\phi$ がかかっています。前者は x 軸、後者は y 軸を表しそれぞれ yz 平面と xz 平面に節のあることわかります。

このような手順で原子軌道の形を推定しますが、各量子数が多くなるに従い波動関数の形は極端に複雑になります。

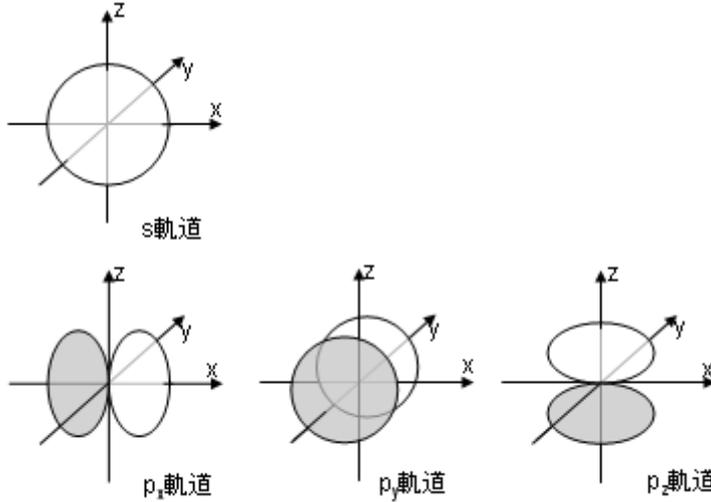
[原子核から電子までの平均距離]

求め方は省略しますが、角から電子までの平均距離 (\bar{r}) は次の式で与えられます。方位量子数 (l) が関与します。同じ主量子数でも、方位量子数が大きくなると原子核からの距離が小さくなります。

$$\bar{r} = \frac{a_0 n^2}{z} \left\{ \frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right\}$$

[原子軌道の概観]

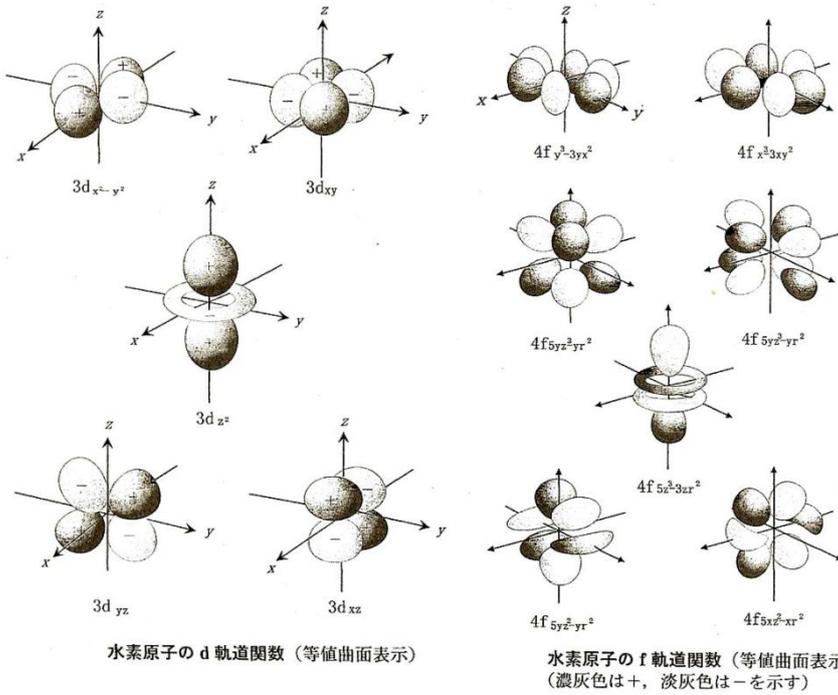
いくつかの原子軌道の形を以下に図2に示します。



原子軌道

図2. s 軌道と p 軌道の大まかな形. $2s$ 軌道では一つの球の上にかぶさる形 (2重構造) となる. $3p$ 軌道は2重亜鈴構造となる]

次の図3は, d 軌道と f 軌道です.



水素原子の d 軌道関数 (等値曲面表示)

水素原子の f 軌道関数 (等値曲面表示)
(濃灰色は+, 淡灰色は-を示す)

図3. d 軌道と f 軌道の形状