

原子軌道の角度依存性

Angular Dependence of Atomic Orbitals

児玉歩, 會澤重勝*, 小沼良雄**, 山下順三, 會川義寛

Ayumi KODAMA, Shigekatsu AIZAWA*, Yoshio ONUMA**, Junzo YAMASHITA, Yoshihiro AIKAWA

(お茶の水女子大学, 東京衛生学園*, 新光電気工業基盤技術研究所**)

1. はじめに

原子は Ze の電荷をもつ原子核とその周りを廻る Z 個の電子 e よりなるモデルで考えられる. しかし多くは原子核と内殻電子を一体とみてこれを原子芯とし, 原子を原子芯と価電子とからなるとも見做される. 原子核, 原子芯いづれも球対称なので, これが電子に及ぼす力やポテンシャルも球対称であり, 動径 r のみに依存して, 天頂角 θ , 方位角 φ などの角度依存性は示さない.

最も簡単な水素原子の場合は, 電子はクーロンポテンシャルの中で運動するが, 古典力学によればその軌道は楕円 (長半径 a , 短半径 b) をとり, エネルギー ϵ は a のみに依存し, 角運動量 l は (もし長径 a が同じならば) 短径 b に比例する. このとき, この比例関係を前期量子論では, $l/n = b/a$ と表わして, n を主量子数, l を方位量子数という. したがって, 主量子数 n は軌道の大きさやエネルギーを表わし, 方位量子数 l は軌道の形を表わしている.

ところが, 我々が日常用いる原子軌道は s 軌道や p 軌道, d 軌道などと称して, その形態は楕円軌道からは程遠い. 本稿ではこの原子軌道の形態に関して解説する.

2. 定係数 2 階線型偏微分方程式

一般に 2 変数, 斉次の定係数 2 階線型偏微分方程式は, 放物型, 双曲型, 楕円型の 3 つの型に分類される. すなはち,

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial y}\right)f = 0 \quad \text{[放物型]}$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)f = 0 \quad \text{[双曲型]}$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)f = 0 \quad \text{[楕円型]}$$

である. ここに放物型の変数 y を, $y = Dt$ とすれば,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (1)$$

となる. これを拡散方程式という. ここに D は拡散定数である.

次に, 双曲型の変数 y を, $y = ct$ とすれば, ここに c は波の速度である.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (2)$$

となる. これは波動方程式である.

最後の楕円型はこのままの形で平面 Laplace 演算子 ∇^2 なので,

$$\nabla^2 f = 0 \quad (3)$$

であり, いわゆる Laplace 方程式である.

物理や工学においてはこれらの(1), (2), (3)式は 3次元に拡張して

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \nabla^2 f \quad \text{[拡散方程式]}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 f \quad \text{[波動方程式]} \quad (4)$$

$$\nabla^2 f = 0 \quad \text{[Laplace 方程式]}$$

という形で頻出する. すなはちいづれも Laplace 演算子 ∇^2 が極めて重要な役割をすることになる. 原子軌道においても例外ではない.

3. 波動と粒子

微視的物質においては粒子性と波動性の両性質を兼有することが提唱され、両性質間には

$$\begin{aligned} p &= \hbar k \\ \epsilon &= \hbar \omega \end{aligned} \tag{5}$$

という Einstein-de Broglie の関係式が成り立つことが知られている。ここに p , ϵ はそれぞれ粒子の運動量とエネルギーであり、 k , ω は波動の角波数と角周波数である。比例定数 $\hbar = 10^{-34}$ J sec は Planck 定数である。

電子などのように質量を有する粒子の場合はエネルギー ϵ と運動量 p の間に

$$\epsilon = p^2/2m + V \tag{6}$$

の関係が成り立つ。 V はポテンシャルである。

4. 状態と測定

量子力学においてはある状態（ここでは電子の状態）を ket vector $|\Psi\rangle$ で表わす。この状態におけるある物理量 f を測定することは演算子 \hat{f} をこの ket vector $|\Psi\rangle$ に掛けることで表わされ、その測定結果の値 f は

$$\hat{f} |\Psi\rangle = f |\Psi\rangle \tag{7}$$

と表わされることになっている。これを数学的には固有方程式といい、スカラー f は演算子 \hat{f} の固有値、 $|\Psi\rangle$ は固有 ket vector という。但しこの固有 vector は規格化されている ($\langle \Psi^* | \Psi \rangle = 1$)。

電子の状態 $|\Psi\rangle$ が必ずしもある物理量 f の固有 vector であるとは限らないのでその場合は

$$\langle f \rangle = \langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle \tag{8}$$

を以てスカラー化し、この $\langle f \rangle$ を状態 $|\Psi\rangle$ における物理量 f の期待値という。

5. 微分演算子とそのエルミート性

ket vector $|\varphi\rangle$ の位置座標 r による表現を

$$\langle r | \varphi \rangle = \varphi(r)$$

と書く。一次元の場合は勿論

$$\langle x | \varphi \rangle = \varphi(x)$$

である。また微分演算子 $\frac{\hat{d}}{dx}$ を

$$\langle x | \frac{\hat{d}}{dx} | \varphi \rangle = \frac{d}{dx} \langle x | \varphi \rangle = \frac{d\varphi(x)}{dx}$$

で定義する。さらに

$$[\hat{f}, \hat{g}] = \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}$$

と定義して、これを Poisson の括弧式という。する

と微分演算子 $\frac{\hat{d}}{dx}$ と位置演算子 \hat{x} との括弧式は

$$[\frac{\hat{d}}{dx}, \hat{x}] = 1 \tag{9}$$

であることがすぐ分かる。この式の両辺の随伴 (*) をとれば

$$\begin{aligned} [\frac{\hat{d}}{dx}, \hat{x}]^* &= [\hat{x}^*, \frac{\hat{d}}{dx}^*] = [\hat{x}, \frac{\hat{d}}{dx}^*] \\ &= -[\frac{\hat{d}}{dx}^*, \hat{x}] = [-\frac{\hat{d}}{dx}^*, \hat{x}] = 1 \end{aligned}$$

であるから

$$\frac{\hat{d}}{dx}^* = -\frac{\hat{d}}{dx}$$

すなはち

$$\hat{k} = \frac{1}{i} \frac{\hat{d}}{dx}$$

がエルミートであることが分かる。

これから先すべての座標による微分演算子は、これを虚数単位 i で割ることによりエルミート演算子とし、その固有値を実数とすることができる事が分かる。

6. Hamilton 演算子と運動量演算子

ある電子の状態 $|\Psi\rangle$ のエネルギー ϵ を測定する演算子を Hamilton 演算子といい、 \hat{H} で表わす。すなはち、

$$\hat{H} |\Psi\rangle = \epsilon |\Psi\rangle \tag{10}$$

である。また波数 k を測定する演算子 \hat{k} は

$$\hat{k} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{i} \nabla \quad (11)$$

であることが知られており、これより Einstein-de Broglie の関係式から

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

が得られる。これを(6)式に対応させると、

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \quad (12)$$

となる。したがってエネルギーの定まる電子状態を求めるには(12)式を(10)式に代入した固有方程式を解いて $|\Psi\rangle$ を求めればよいことになる。すなはち

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}\right) |\Psi\rangle = \varepsilon |\Psi\rangle \quad (13)$$

である。

7. 波動関数

(13)式を座標表示すると、 $\Psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle$ であるから

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})\right) \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}) \quad (14)$$

となる。これを Schrodinger の波動方程式といい、 $\Psi(\mathbf{r})$ を波動関数という。元の $|\Psi\rangle$ は規格化されていたので、波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ も

$$\int \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) dV = 1$$

と規格化され、これより

$$\rho(\mathbf{r}) = \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (15)$$

は電子密度を表わすことが分かる。

ここでもしポテンシャルが中心力場ポテンシャル $V(r)$ ならば、球座標を用いて(14)式は

$$\left(\nabla^2 - \frac{2m}{\hbar^2} V(r) + \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right) \Psi(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (16)$$

と表わすことができる。

8. 角運動量演算子

元々、角運動量 l は

$$l = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

で定義されるので、その演算子も同様に

$$\hat{l} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

と定義される。早速座標表示にすれば、若干の計算の末

$$\begin{aligned} \hat{l}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \hat{l}_\pm &= \hat{l}_x \pm i \hat{l}_y \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{e^{\pm i\varphi}}{\sin\theta} \left(\cos\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \pm i \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

が得られる。さらにこれより

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \\ &= \frac{1}{2} (\hat{l}_+ \hat{l}_- + \hat{l}_- \hat{l}_+) + \hat{l}_z^2 \\ &= (\hbar/i)^2 \Lambda^2 \end{aligned} \quad (18)$$

となる。ここに

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta} \left[\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (19)$$

は Legendre 演算子である。

Laplace 演算子 ∇^2 は球座標で表現すれば

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \Lambda^2/r^2 \quad (20)$$

となることが知られている。ここに ∇_r は動径ナブラで、

$$\nabla_r = \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \quad (21)$$

であり、その自乗 ∇_r^2 は

$$\nabla_r^2 = \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}$$

である。

9. Laplace 演算子と Legendre 演算子

と φ 微分演算子

式(19), (20)を見れば、Laplace 演算子 ∇^2 の中に Legendre 演算子 Λ^2 が入っており(20)、その Legendre 演算子 Λ^2 の中にさらに φ 微分演算子 $(\partial/\partial\varphi)^2$ が入っている(19)構造になっている。すなはち、 ∇^2 が r, θ, φ が関与する演算子であったのに対し、 Λ^2 は θ, φ だ

けが関与する演算子となっており、ついには $(\partial/\partial\varphi)^2$ は φ だけが関与する演算子となっている。

第5節で述べたように、微分演算子は虚数演算子であるから、これを実数演算子すなはちエルミート演算子にするためには虚数単位 i で割らなければならない。すなはち (∇/i) , (Λ/i) , $[(\partial/\partial\varphi)/i]$ がエルミートであり、実数の固有値をもつ。

したがって、もし式(16)の $\Psi(r, \theta, \varphi)$ を

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \tag{22}$$

と表わして、 $\Phi(\varphi)$ が $(\partial/\partial\varphi)^2$ の固有函数となっていれば、すなはち

$$\begin{aligned} [(\partial/\partial\varphi)/i]\Phi_m &= m\Phi_m \\ \Phi_m(\varphi) &= (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi} \end{aligned} \tag{23}$$

となり、 $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ における周期性より、 m は整数しか取れない。この m を磁気量子数という。

すると、Legendre 演算子の中の φ 微分演算子はその固有値、磁気量子数 m に置き換えられてただの数となり、 θ だけを含んだ演算子となる。すなはち、

$$\Lambda_m^2 = \frac{1}{\sin^2\theta} \left[\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right)^2 - m^2 \right] \tag{24}$$

である。

10. Legendre 多項式

まづ

$$f_l(z) = (d/dz)^l (z^2-1)^l \tag{25}$$

という式を考える。ここで $g(z) = (z^2-1)^l$ とすれば、 $f_l = g^{(l)}$ である。ところが

$$g' = \frac{2lz}{z^2-1} g$$

なので、

$$(z^2-1)g' = 2lzg$$

が得られる。この式の両辺を z で l 回微分すると

$$[(z^2-1)g']^{(l)} = 2l(zg)^{(l)}$$

であるが、

$$\text{左辺} = (z^2-1)g^{(l+1)} + l2zg^{(l)} + [l(l-1)/2!]2g^{(l-1)}$$

$$\text{右辺} = 2l[zg^{(l)} + lg^{(l-1)}]$$

なので、

$$(z^2-1)g^{(l+1)} - l(l+1)g^{(l-1)} = 0$$

となる。この式をもう1度 z で微分すると

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{d}{dz} \right] f_l = -l(l+1) f_l \tag{26}$$

が得られる。この式を Legendre の微分方程式という。(26)式の左辺の z に $z = \cos\theta$ を代入すれば、

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{d}{dz} \right] = \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right)^2 = \Lambda_0^2$$

が得られるので、結局

$$(\Lambda_0/i)^2 f_l = l(l+1) f_l$$

であり、 f_l は(24)式の $m = 0$ の場合の解となっていることが分かる。 $f_l(z)$ に比例し $z = 1$ において値1を取る函数を $P_l(z)$ と書き、これを Legendre 多項式という。すなはち

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l l!} f_l(z)$$

である。すると簡単な計算により

$$P_0(z) = 1$$

$$P_1(z) = z$$

$$P_2(z) = (3z^2-1)/2$$

が得られる。この $P_l(z)$ は

$$\int_{-1}^1 [P_l(z)]^2 dz = \frac{2}{2l+1}$$

なので規格化定数 $(l+1/2)^{1/2}$ が必要である。すなはち

$$(l+1/2)^{-1/2} P_l(z)$$

は $-1 \leq z \leq 1$ の区間で正規直交系をつくる。

11. 球面調和函数

ここで(20)式に戻って Laplace 演算子

$$\nabla^2 = \left(\frac{d}{dx} \right)^2 + \left(\frac{d}{dy} \right)^2 + \left(\frac{d}{dz} \right)^2$$

を再び考えてみよう。ここで、

$$u = x + iy$$

$$u^* = x - iy \tag{27}$$

とすれば、

$$\nabla^2 = 4 \frac{\partial^2}{\partial u \partial u^*} + \left(\frac{d}{dz}\right)^2 \tag{28}$$

が得られる。ここで(28)式を掛けて0になる u, u^*, z の関数は、これらの変数の0次、1次、2次関数までを求め、 $t = \cos\theta$ とすれば

$$1 \left\{ \begin{array}{lll} u & = re^{i\varphi} \sin\theta & = re^{i\varphi}(1-t^2)^{1/2} \\ z & = r \cos\theta & = rt \\ u^* & = re^{-i\varphi} \sin\theta & = re^{-i\varphi}(1-t^2)^{1/2} \\ u^2 & = r^2 e^{i2\varphi} \sin^2\theta & = r^2 e^{i2\varphi}(1-t^2) \\ uz & = r^2 e^{i\varphi} \sin\theta \cos\theta & = r^2 e^{i\varphi} t(1-t^2)^{1/2} \\ z^2 - u^* u/2 & = r^2(3\cos^2\theta - 1)/2 & = r^2(3t^2 - 1)/2 \\ u^* z & = r^2 e^{-i\varphi} \sin\theta \cos\theta & = r^2 e^{-i\varphi} t(1-t^2)^{1/2} \\ u^{*2} & = r^2 e^{-i2\varphi} \sin^2\theta & = r^2 e^{-i2\varphi}(1-t^2) \end{array} \right. \tag{29}$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned} P_0^0(z) &= 1 \\ P_1^0(z) &= z \\ P_1^1(z) &= (1-z^2)^{1/2} \\ P_2^0(z) &= (3z^2-1)/2 \\ P_2^1(z) &= z(1-z^2)^{1/2} \\ P_2^2(z) &= (1-z^2) \end{aligned} \tag{30}$$

とすれば、これを Legendre 陪関数といい、 $P_l^m(t)$ と一般に表わすが、これを用いて(29)式は

$$r^l e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta) \tag{31}$$

と書くことができる。したがって

$$\nabla^2 [r^l e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta)] = 0 \tag{32}$$

である。

ところで、 φ に関する項 $e^{im\varphi}$ はこれを規格化して

$$\Phi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi} \tag{23}$$

とし、 $P_l^m(\cos\theta)$ も規格化して

$$\begin{aligned} \Theta_0^0(\theta) &= 1/2^{1/2} P_0^0(\cos\theta) \\ \Theta_1^0(\theta) &= (3/2^{1/2}) P_1^0(\cos\theta) \\ \Theta_1^1(\theta) &= (3/2) P_1^1(\cos\theta) \\ \Theta_2^0(\theta) &= (5/2)^{1/2} P_2^0(\cos\theta) \\ \Theta_2^1(\theta) &= (15/4)^{1/2} P_2^1(\cos\theta) \\ \Theta_2^2(\theta) &= (15/16)^{1/2} P_2^2(\cos\theta) \end{aligned} \tag{33}$$

とし、

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi) \tag{34}$$

とすれば、先ほどの式は

$$\nabla^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = 0 \tag{35}$$

のはずである。

さて、(21)式より

$$\nabla_r^l = (l+1) r^{l-1}$$

$$\nabla_r^2 r^l = l(l+1) r^{l-2}$$

であり、かつ(20)式より

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \Lambda^2/r^2$$

なので、

$$\begin{aligned} \nabla^2 [r^l Y_{lm}(\theta, \varphi)] &= (\nabla_r^2 + \Lambda^2/r^2)(r^l Y_{lm}) \\ &= (\nabla_r^2 r^l) Y_{lm} + (\Lambda^2 Y_{lm}) r^{l-2} \\ &= l(l+1) r^{l-2} Y_{lm} + r^{l-2} (\Lambda^2 Y_{lm}) \\ &= 0 \end{aligned}$$

より、

$$\Lambda^2 Y_{lm} = -l(l+1) Y_{lm} \tag{36}$$

すなはち

$$(\Lambda/i)^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

であることが証明された。この $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ を球面調和関数という。これを具体的に書けば、

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= 1/(4\pi)^{1/2} \\ \left\{ \begin{array}{l} Y_1^1 = 3/(8\pi)^{1/2} e^{i\varphi} \sin\theta \\ Y_1^0 = 3/(4\pi)^{1/2} \cos\theta \\ Y_1^{-1} = 3/(8\pi)^{1/2} e^{-i\varphi} \sin\theta \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} Y_2^2 = (15/32\pi)^{1/2} e^{i2\varphi} \sin^2\theta \\ Y_2^1 = (15/8\pi)^{1/2} e^{i\varphi} \sin\theta \cos\theta \\ Y_2^0 = (5/4\pi)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)/2 \\ Y_2^{-1} = (15/8\pi)^{1/2} e^{-i\varphi} \sin\theta \cos\theta \\ Y_2^{-2} = (15/32\pi)^{1/2} e^{-i2\varphi} \sin^2\theta \end{array} \right. \end{aligned} \tag{37}$$

である。そこでこの $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ に対応する状態を以下

$$|l, m\rangle$$

で表わすことにしよう。

12. 上昇下降演算子

(17)式で導入した

$$\hat{l}_z = \hat{l}_x \pm \hat{l}_y \quad (17)$$

を用いて, $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$ の3つの代わりに, $\hat{l}_+, \hat{l}_-, \hat{l}_z$ の3組の演算子でその交換関係を考えてみよう. 本来

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = -\frac{\hbar}{i} \hat{l}_z \quad (38)$$

であるから,

$$[\hat{l}_+, \hat{l}_-] = 2\hbar \hat{l}_z \quad (39)$$

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_\pm] = \pm \frac{\hbar}{i} \hat{l}_\pm \quad (40)$$

が得られる. したがって,

$$\hat{l}_z \hat{l}_\pm |l, m\rangle = (m \pm 1) \hbar \hat{l}_\pm |l, m\rangle \quad (41)$$

であるから $\hat{l}_z |l, m\rangle$ の \hat{l}_z に関する固有値が $\hbar(m \pm 1)$ であることが分かる. これは, 取りも直さず $\hat{l}_z |l, m\rangle$ が $|l, m \pm 1\rangle$ の定数倍であることを意味している.

すると m の最大値 l に対する状態 $|l, l\rangle$ は, もうこれ以上の \hat{l}_z 値を大きくすることができないので, すなはち上昇演算子 \hat{l}_+ を掛けてもそれ以上上昇できないので, $\hat{l}_+ |l, l\rangle = 0$ である. ここで,

$$\begin{aligned} \hat{l}_+ \hat{l}_- &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hbar \hat{l}_z \\ \hat{l}_- \hat{l}_+ &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 - \hbar \hat{l}_z \end{aligned} \quad (42)$$

なので,

$$\hat{l}_+ \hat{l}_+ |l, l\rangle = (\hat{l}_-^2 - \hat{l}_z^2 - \hbar \hat{l}_z) |l, l\rangle = 0$$

より,

$$\hat{l}_-^2 |l, l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, l\rangle$$

が得られる. \hat{l}_-^2 は角運動量の大きさを表わしているので, 大きさが同じでその z 成分だけが異なる $|l, m\rangle$ も $|l, l\rangle$ と同じ \hat{l}_-^2 の固有値をとるはずである. すなはち,

$$\hat{l}_-^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \quad (43)$$

ここで, 上昇下降演算子 \hat{l}_\pm の行列要素を求めておこう. (42)式を用いれば

$$\langle m, l | \hat{l}_\pm \hat{l}_\pm |l, m\rangle = \hbar^2 [l(l+1) - m(m \pm 1)]$$

なので, \hat{l}_\pm によって上昇下降した状態の大きさの補正は

$$\hat{l}_\pm |l, m\rangle = \hbar [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} |l, m \pm 1\rangle \quad (44)$$

となる. したがって上昇下降演算子 \hat{l}_\pm の 0 でない行列要素は

$$\begin{aligned} \langle m \pm 1, l | \hat{l}_\pm |l, m\rangle &= \hbar [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} \\ &= \hbar [(l \pm m + 1)(l \mp m)]^{1/2} \end{aligned} \quad (45)$$

であることが分かる.

13. 原子軌道の Hamiltonian

原子軌道 $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ 中の角度成分 $Y(\theta, \varphi)$ のみを考えてみよう.

すでにみたように, (36)式より

$$(\Lambda/i)^2 Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm} \quad (36)$$

であることが分かっているが, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ に対応する状態を $|l, m\rangle$ で表わし, (43)式より

$$\hat{l}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \quad (43)$$

であることが分かっているので, この両式を見比べれば,

$$\hat{l}^2 = \left(\frac{\hbar}{i} \Lambda\right)^2 \quad (46)$$

であることが分かる. すなはち(18)式である. そこで, (20)式

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \Lambda^2/r^2 \quad (20)$$

および

$$\begin{aligned} \hat{p} &= \frac{\hbar}{i} \nabla \\ \hat{p}_r &= \frac{\hbar}{i} \nabla_r \end{aligned} \quad (47)$$

とすれば,

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{l}^2}{r^2} \quad (48)$$

が得られる. したがって原子の Hamiltonian(12)式は

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + \hat{V} \quad (49)$$

となることが分かる.

14. 原子軌道

これより具体的な原子軌道 $|l, m\rangle$ に対し以下の記号を使うことにする. すなはち

$$\begin{aligned} |s\rangle &= |0, 0\rangle \\ |p_1\rangle &= |1, 1\rangle \\ |p_0\rangle &= |1, 0\rangle \\ |p_{-1}\rangle &= |1, -1\rangle \\ |d_2\rangle &= |2, 2\rangle \\ |d_1\rangle &= |2, 1\rangle \\ |d_0\rangle &= |2, 0\rangle \\ |d_{-1}\rangle &= |2, -1\rangle \\ |d_{-2}\rangle &= |2, -2\rangle \end{aligned} \quad (50)$$

である. この(50)式で表わされる原子軌道は $|s\rangle$, $|p_0\rangle$, $|d_0\rangle$ を除きみな角運動量の z 方向成分を持っているので, その角運動量に相当する廻轉運動をしており, これが磁気量子数 m に対応する $e^{im\phi}$ の項として入っている. この複素数を含む項は電子が廻轉運動をしていることに対応しているが, 磁気共鳴などの問題を扱うとき以外にはこの電子の廻轉運動はむしろ取り扱いにくい. したがって例えば $l = 1$ の p 軌道においては右廻り廻轉の $|p_1\rangle$ 軌道と左廻り廻轉の $|p_{-1}\rangle$ 軌道とを線形結合して (同時に規格化して),

$$\begin{aligned} |p_x\rangle &= (|p_1\rangle + |p_{-1}\rangle)/2^{1/2} \\ |p_y\rangle &= (|p_1\rangle - |p_{-1}\rangle)/(2^{1/2}i) \\ |p_z\rangle &= |p_0\rangle \end{aligned} \quad (51)$$

とすれば, 逆廻り廻轉を合わせているので, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$ はいずれも静止した状態となっている.

ここで(51)式を得る必然性を考えてみよう. 元々この $|l, m\rangle$ は(29)式を元に作ったのであった. そこでは

$$\begin{aligned} p_1 &\sim u \\ p_0 &\sim z \\ p_{-1} &\sim u^* \end{aligned}$$

の対応があったのであり,

$$\begin{aligned} x &= (u + u^*)/2 \\ y &= (u - u^*)/2i \end{aligned} \quad (52)$$

であるので,

$$\begin{aligned} p_x &\sim (p_1 + p_{-1})/2 \\ p_y &\sim (p_1 - p_{-1})/2i \\ p_z &\sim p_0 \end{aligned}$$

の対応がつくのである. すなはちここでは p_x , p_y , p_z は互いに同形となり, 単にその方向が x , y , z 方向と異なるだけの軌道となる.

次に, $l = 2$ の場合の d 軌道を考えてみよう. (29)式より見れば,

$$\begin{aligned} d_2 &\sim u^2 \\ d_1 &\sim uz \\ d_0 &\sim z^2 - u^*u/2 \\ d_{-1} &\sim u^*z \\ d_{-2} &\sim u^{*2} \end{aligned}$$

なので,

$$\begin{aligned} (3z^2 - 1)/2 &= z^2 - u^*u/2 \\ (x^2 - y^2)/2 &= (u^2 + u^{*2})/4 \\ xy &= (u^2 - u^{*2})/4i \\ xz &= (uz + u^*z)/2 \\ yz &= (uz - u^*z)/2i \end{aligned} \quad (53)$$

となり, 結局

$$\begin{aligned} |d_{zz}\rangle &= |d_0\rangle \\ |d_{x^2-y^2}\rangle &= (|d_2\rangle + |d_{-2}\rangle)/2^{1/2} \\ |d_{xy}\rangle &= (|d_2\rangle - |d_{-2}\rangle)/(2^{1/2}i) \\ |d_{xz}\rangle &= (|d_1\rangle + |d_{-1}\rangle)/2^{1/2} \\ |d_{yz}\rangle &= (|d_1\rangle - |d_{-1}\rangle)/(2^{1/2}i) \end{aligned} \quad (54)$$

が得られる.

以上の s 軌道, p 軌道, d 軌道を図示すれば Fig. 1 のようになる.

(37)式より見れば, s 軌道は角度依存性がなく球形で表わされる.

p 軌道は, p_z 軌道を例に取れば $\cos\theta$ の角依存性であり, これは $z = \pm 1/2$ を中心とする半径 $1/2$ の球に対応する. したがって p_z の波動関数は上下に連なる2つの球となるが, 電子密度は波動関数の自乗であるから $\cos^2\theta$ 依存性となり, 原点に近い側が小さく

絞られた形になる。

d 軌道に関しては, d_{z^2} 軌道は(53)式より z^2 依存性, すなはち $\cos^2\theta$ 依存性を示し, これは上述の通り瓢箪型を示すが, $P_2^0(z) = (3z^2-1)/2$ なので, $\theta = \pi/2$ 方向, すなはち xy 平面方向は 0 でなく $-1/2$ の値を持つ (Fig. 1 では波動が負値を持つ場合は白図で描いた). すなはち土星の円盤の様になっている。

$d_{x^2-y^2}$ 軌道は (x^2-y^2) 依存性を持つので, x 方向に正の, y 方向に負の瓢箪型となる。

d_{xy} 軌道は xy 依存性を持つので, yz 平面および zx 平面方向では 0 となり, xy 面内の第 1, 第 3 象限では正の, 第 2, 第 4 象限では負の値を取るが, 簡単な計算により, 実は $d_{x^2-y^2}$ を z 軸の廻りに $\pi/4$ だけ廻轉したものになっていることが分かる。

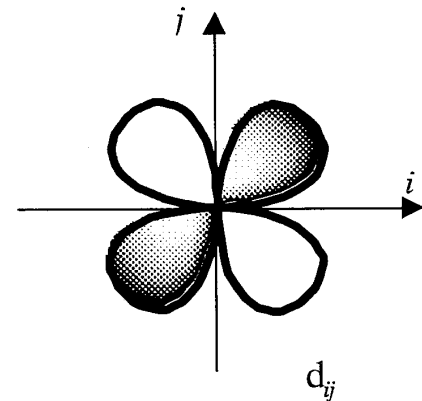
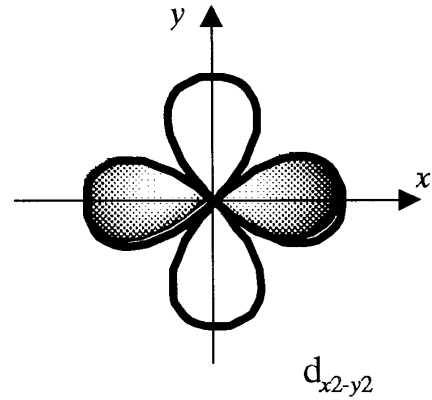
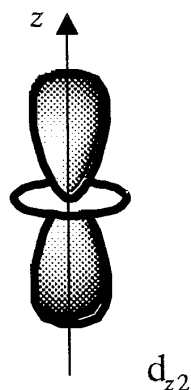
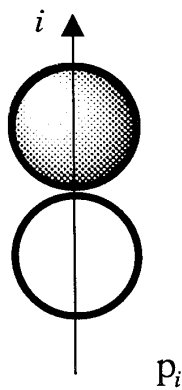
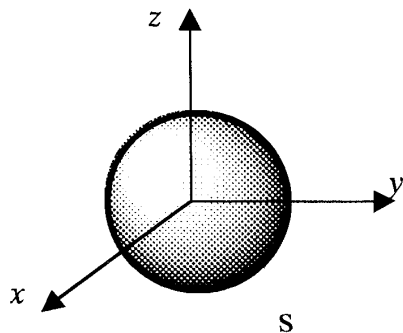


Fig. 1 Shapes of atomic orbitals for s, p, and d.

15. おわりに

原子軌道の Hamiltonian の角度部分を考え, s 軌道, p 軌道, d 軌道の角度対称性に関して述べた。

《参考文献》

1. E. シュポルスキー「原子物理学Ⅱ」東京図書
2. ランダウ=リフシツ「量子力学1」東京図書
3. ディラック「量子力学」岩波書店
4. メシア「量子力学1, 2」東京図書