

7.5 原子の波動力学的見方

第一次世界大戦後のデンマーク、コペンハーゲンでニールス・ボーアは、原子中の電子の振る舞いを電子を粒子としての見方から、包括的な理論を導こうとする物理学者達の会議を主催しました。オーストリア人の Erwin Schrödinger は、それとは無関係に同じゴールに向かって研究を進めていました。彼は原子中の電子は、波動式によって記述できるとするド・ブロイの仮説を用いました。ボーアとシュレーディンガーは、共に電子の振る舞いのいくつかの特徴の予測に成功はしましたが、シュレーディンガーの方法はボーアの出来なかったある種の性質に対して正しい結果を与えました。従って今日、理論家はシュレーディンガー概念を主に用います。いずれにせよボーア、シュレーディンガー、その共同研究者らによって発展させられた、原子の挙動を理解するための一般の理論的な手法を、**量子力学 (quantum mechanics)**とか**波動力学 (wave mechanics)**と言います。

不確定性原理

原子中の電子の振る舞いについてのシュレーディンガーのモデルを評価する前に、20 世紀の始めに物理学で盛んであった大きな論争にふれる必要があります。電子が波動性を持つとして記述出来るとするド・ブロイの考え方は、実験により確認されました(7.4 章参照)。J.J. Thomson の電子の電荷対質量の比を測る実験は、電子の粒子的な性質を示しました(Fig. 2.5)。しかしどのように電子を粒子と波として記述したらよいのでしょうか？ただ電子は両方の性質を持つとしか、結論するしかありません。ある一つの実験の結果は、波か粒子の物理の何れかで記述することが可能です；電子が波と粒子として同時に振る舞うことを示す実験は一つもありません。

この波と粒子の二重性が原子中の電子と関係づけるものは何でしょうか？Werner Heisenberg(1901-1976)と Max Born(1882-1970)が答えを示しました。原子中の電子の挙動を説明するためには、電子が波の性質を持っていると考えるのが最も合理的と思えます。もしそうならば、ハイゼンベルグは原子中の電子の位置とそのエネルギーの両方を正確に決めることは不可能であると結論しました。電子の位置かエネルギーのどちらかを正確に決めようとすると、他方は不正確になります。対照的に、あなたの身の回りの世界はそうにはなっていません。例えば、極めて正確に走っている車のエネルギーと位置を決めることが出来ます。

今では**不確定性原理 (uncertainty principle)**と呼ばれるハイゼンベルグの考え方に基づいて、マックス・ボルンは量子力学の結果は次のように解釈されねばならないと提案しました：原子中の電子のエネルギーを正確に知ろうとするならば、原子核の空間にあるその電子の位置の対応した不正確さを受け入れなければならない。実際的な言葉では、私たちに出来ることは、ある空間に、あるエネルギーの電子を見つける見込みもしくは**確率 (probability)**を計算することです。次の節で、この考え方に触れます。

水素原子のシュレーディンガーのモデルと波動関数

水素原子に対するシュレーディンガーのモデルは、電子が物質波として記述され、核の軌道を回る微小な粒子としてではないという前提に基づいています。ボーアのモデルと違い、シュレーディンガーの方法は単純な場合以外では、複雑で、数学的に解くことの難しい式になります。数学にではなく、その式の解に関心を持つ必要があります。すなわち**波動関数 (wave function)**で、化学的に重要です。これらの波動関数の意味するところを理解すれば、原子についての現在の見方を理解することになります。

波動関数はギリシャ文字 Ψ (プサイ)で表記され、電子を物質波として特徴づけます。重要な点は次のようなことです。

1. 定在波と呼ばれる振動のみが振動する弦に見出されます(Fig. 7.4 参照)。同様に、原子中の電子の振る舞いも、定在波として巧く記述できます。電子の運動は振動する弦の運動ほど単純ではありませんが、それでもある種の**波動関数**が利用できます。
2. 各波動関数 Ψ は、電子に対して許容されるエネルギーに対応します。これは水素原子についてのボーアの結果に似ています($E_n = -Rhc/n^2$)。各整数 n について、それ固有の波動関数 Ψ とエネルギー E_n によって特徴づけられる原子状態があります。
3. 第 1、2 点は電子のエネルギーは量子化されているということに相当します。量子化の概念は、電子の物質波としての基本的な仮定をもとにシュレーディンガーの理論に組み込まれます。この点は、出発点で量子化が前提として組み込まれたボーアの理論とは対照的です。
4. 各波動関数 Ψ は確率論によってのみ解釈されます。 Ψ の自乗は、ある空間領域に電子を見出す確率を示します。科学者は、これをある領域における**電子密度 (electron density)**を表すものとします。

理論が電子の正確な位置を予測するものでないことを、正しく理解して下さい。シュレーディンガーの

理論は電子のエネルギーを正確に規定することを選択するので、ハイゼンベルグの不確定性原理から電子の位置は非常に不正確になるということです。電子があるエネルギー状態の時に、空間のある点の電子の存在を確率として記述するのは、これが理由です。

5. 許容されたエネルギー状態の物質波を**軌道 (orbital)**とも呼びます。軌道についてはもう少し後で述べます。
6. 3次元空間における電子に関するシュレーディンガー式を解くには、3種の整数-量子数 n , l と m_l が導入されねばなりません。これらの量子数は、以下概略を示すように、各値のある組み合わせのみを取ります。これらの組み合わせを、電子が利用できるエネルギー状態や軌道を規定するのに利用します。

量子数

3次元空間では、空間の物体の位置を記述するのに3種の数を必要とします(Fig. 7.15)。原子中の電子を波として記述するには、この要請に従って3種の量子数 n , l , と m_l が必要になります。**3種の量子数 (three quantum numbers)**の意味に関わる前に、次のことを知っていることが重要です。

Fig. 7.15 デカルト座標系。点 P の空間での位置は x -, y -, z -座標あるいは座標系の中心とその緯度と経度を使って表すことが出来ます。

- ・量子数 n , l , と m_l は全て整数ですが、その値を無秩序に選択出来ません。
- ・3種の量子数(及びその値)は、科学者が考え出した架空のパラメータではありません。水素原子の電子の振る舞いを物質波として記述する場合、量子数がその理論の当然の結果だということです。

n , 主量子数=1,2,3,..... ∞

主量子数 n は1から無限までの整数値を取ることが出来ます。名前が示すように、 n の値は電子のエネルギーを決定する主要な因子であるという理由で、最も重要な量子数です。H 原子に関しては電子エネルギー E と n の関係はボーア式で与えられるものと同じです。この式の全ての量は n 以外は一定で、H 原子中の電子のエネルギーは n の値だけで変わります。

n の値は、電子の核からの最も可能性の高い距離の物差しでもあります： n の値が大きくなると、電子が核から遠くにある可能性がより大きくなります。

各電子はその n の値に従ってラベルされます。1個以上の電子を持つ原子では、2個もしくはそれ以上の電子が同じ n の値を持ちます。この時、これらの電子は同じ**電子殻(electron shell)**にあると云います。

1, 角運動量(方位)量子数=0, 1, 2, 3, $n-1$

ある決まった核の電子は**副殻(subshell)**に分類されます。各副殻は量子数 l の異なる値と特有な型で特徴づけられます。 n 番目の殻では、 n 個の副殻が可能です。各副殻は n 個の値の1つを l の値として取ります。各 l の値は違った軌道の形、あるいは軌道型に対応します。

n の値は n 番目の殻に可能な副殻の数を限定します。なぜなら、 l は決して $n-1$ よりは大きくならないからです。このようにして、 $n=1$ では、規則から l は0に等しく、0のみです。 $n=1$ では l はただ1つの値しか取りませんから、ただ1つの副殻が $n=1$ に対して帰属される電子に可能です。 $n=2$ の場合、 l は0か1です。 l は2種類の値が可能ですから、 $n=2$ 電子殻には二つの副殻が存在します。

l の値は通常次のスキームに示すような s , p , d , f のコードを使って表されます。

l の値	対応する副殻の記号
0	s
1	p
2	d
3	f

$l=1$ の副殻は p 副殻と呼ばれことを意味します、そしてその副殻が見出される軌道を p 軌道と呼びます。逆に p 副殻に帰属された電子は l の1値を持っています。

余談になりますが、副殻を示すのに用いられた文字の起源に、注目すべき面白いことがあります。水素以外の元素のスペクトルを初期に研究していた頃、ボーアの理論によって説明される以上の線が観測されていました。例えばナトリウム原子のスペクトルを研究している科学者は4種の異なった型の線を観測していました、そして sharp, principle, diffuse, fundamenntal とラベルしました。この余分な線の説明に、電子に対してエネルギーの副殻を含むような原子の理論が必要だと確信しました。副殻の概念がシュレーディンガーモデ

ルから出たとき、副殻を s, p, d, f とラベルしました。

m_l , 磁気量子数=0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , ..., $\pm l$

磁気量子数、 m_l は副殻内のどの軌道に電子を帰属するか決めます。ある決まった副殻の軌道は空間での配向だけが異なり、形では変わりません。 l の値は m_l に帰属する整数値を規定します： m_l は0を含めて+ l より- l の範囲を占めます。例えば $l=2$ の時、 m_l は5つの値を取ります：+2, +1, 0, -1, -2。ある副殻の m_l の値の数($=2l+1$)はその副殻の軌道にある配向の数を示しています。

量子数からの役に立つ情報

このように紹介した3つの量子数は、一種の電子的な郵便番号です。その郵便番号は電子がどの殻(n)に帰属され、その殻のどの副殻(l)に、そして副殻のどの軌道(m_l)にあるかを教えてくれます。それらの許容される値を Tab. 7.1 にまとめて示しました。

$n=1$ の時、 l の値は0だけで、よって m_l も0の値を持ちます。この意味は、核に最も近い電子殻では、ただ1つの型の軌道または副殻が存在し、副殻はただ一つの軌道からなるということです。この軌道を"1s"と表し、"1"は n の値を引き継ぎ、"s"は $l=0$ を示します。 $l=0$ の時、 s 軌道を示し、そしてただ1つの s 軌道だけが、ある決まった殻に存在します。

$n=2$ の時、 l は2つの値(0と1)を取り、2つの副殻又は2つの型の軌道が2番目の殻に現れます。その1つが2s副殻($n=2$ と $l=0$)と他方は2p副殻($n=2$ と $l=1$)です。すべて m_l の値は $l=1$ の時、+1, 0, -1となるので、3つの p 型軌道が存在します。全て3つは $l=1$ ですから、同じ形です。空間での配向のみが異なり、1つは $m_l=1$ 、もう1つは $m_l=0$ 、3番目は $m_l=-1$ です。つまり $l=1$ では p 軌道が示唆され、それら3つは常に存在します。逆も同様に正しく：どの殻でも p 軌道では l は1です。

$n=3$ の時、3つの副殻又軌道が電子に対して可能です、なぜなら l は0, 1, 2の値を持つからです。 l 値が0と1を取るので、 $n=3$ 殻の副殻の2つは3s(1つの軌道)および3p(3つの軌道)であると分かります。3番目の副殻は d で、 $l=2$ として示されます。 m_l は5つの値(+2, +1, 0, -1, -2)を取るで、5つの d 軌道(これ以上でも以下でもない)が $l=2$ の副殻に生まれます。このように電子が $n=3$ あるいはそれ以上大きい値を持つ時は、いつも l 値の1つは2で、その組は5個の nd 軌道を含みます。

s, p, dの外に、時として f 電子軌道に言及することがあります。すなわち $l=3$ に対する軌道で、7つの軌道があります、なぜなら m_l では7つの値が $l=3$ (+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3)について有り得るからです。

練習問題 7.7 量子数を使って