

第3回 基本編3/構造論¹

3次元の定常波をなす電子で周期表と化学結合を理解する

目次

物質の粒子性と波動性	1
水素原子の中の電子は3次元の定常波として理解される	2
水素原子以外の原子の中の電子	9
共有結合と金属結合	11
金属結合結晶の構造	14
X線と結晶との相互作用	15
結晶内のイオン結合と共有結合	16
〔発展〕特殊な原子配置の金属結合結晶	19
〔発展〕分子の中での金属結合	19
Appendix	21
演習問題	46

今回のチェックリスト

- 原子における電子の運動は3次元の定常波（原子軌道とよぶ）で表され、そのエネルギーはとびとびの値であり、電子は確率的にふるまっている。原子における2個以上の電子は、構成原理、パウリの排他律、フントの規則という3つのルールで各原子軌道を占める。
- 原子間の化学結合には、2個の原子どうしで原子軌道を重ね合わせてできる分子軌道（同位相で重ね合うことで安定化した軌道と逆位相で重ね合うことで不安定化した軌道）に上記の3ルールで全電子が占めることで安定化する共有結合、多数の原子軌道が原子間で重ね合わさりその軌道を全電子が占めることで全原子が安定化する金属結合、2個の原子間で片方の原子からもう片方の原子に電子が完全に移動してイオンが生じ静電相互作用（クーロン引力）でイオンが近接して安定化するイオン結合がある。それぞれの化学結合でできた結晶を、共有結合結晶、金属結合結晶²、イオン結晶³とよぶ。
- 結晶にX線⁴を照射してできる回折像から原子間距離や原子配置を測定できる。多くの金属結晶が最密充填構造となるのは、最外殻の ns 軌道（ $n:2\sim6$ ）の電子が最近接原子（12個）すべてを安定化するため。
- 金属結合結晶ではない結晶内の原子の化学結合がイオン結合性か共有結合性かは、熱量を測定する実験と静電引力の数値シミュレーションのそれぞれで算出した格子エンタルピーを比較して評価できる。

物質の粒子性と波動性

電子（ e^- と表す）は、 $-1.602\times10^{-19}\text{C}$ の電荷と $9.109\times10^{-28}\text{g}$ の質量をもち、レプトンに分類される素粒子⁵として知られている。古典論においては粒子として扱うことができる。しかし、陰極線管という実験装置（図3-1）で、電子線の進路に2重スリットを置き、スクリーンに衝突する電

¹ 基本編の最後は、「構造化学」および「化学熱力学／熱力学」の振り返りにあてよう。大沢文夫先生流の、自然科学を極める三つの極意のうちの一つ「構造論」の基本を解説する。「じっと対象を動かさないで」思考し、現象の中で対象がどのような形を成しているかを追求するという姿勢である。

大沢文夫「手作り統計力学」（名古屋大学出版会）p.66（2011）



² 金属結合結晶（金属結晶）：

全体にいきわたる非局在化した電子（自由電子とよぶ）により原子が周期構造をもって配列した固体。特定の原子間に局在した電子により原子が規則的に配列した固体である共有結合結晶とは区別される。

⁴ イオン結晶：

陽イオンと陰イオンが静電相互作用（クーロン力）により交互に周期構造をもって配列してできた固体。

⁴ X線：

波長が数 pm ～数 nm の光（電磁波の一つ）。原子径と同じかそれ以下なので物質中の原子の配列を計測できる。

⁵ 素粒子は17種類見つかっており、標準模型で整理されている。電子はフェルミオンで、強い相互作用をしない素粒子。光子はゲージ粒子のうちで質量をもたない素粒子。

⁶ 電子線の2重スリット実験の様子（動画）はYouTubeで視聴できる。

https://www.youtube.com/watch?v=PxNMW4kHr_k&index=1&list=RDPxNMW4kHr_k



子の跡を観測すると、観測時間を変えた場合に、スクリーンに干渉縞の模様があらわれるという実験結果が報告された⁶。複スリットを通じて干渉縞をつくるのは波の性質である。したがって、電子は（観測される状況に依って）粒子としてふるまったり、波としてふるまったりすると理解されるようになった。

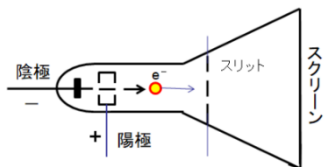


図 3-1 電子線の 2 重スリットの実験

このような理解は光にも当てはめられた。光は従来、波としてふるまうと考えられている。電磁気学によれば、光とは、空間内で電場と磁場が直交するように伝播する電磁波⁷であると導かれる（図 3-2）。

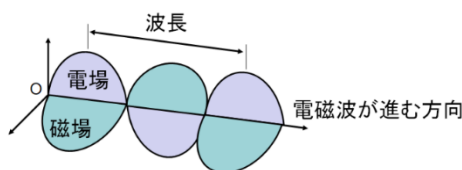


図 3-2 電場と磁場が直交しながら進行する電磁波

そして、光路に 2 重スリットを置くと、スクリーンには干渉縞の模様があらわれる。しかし、光量を下げると、スクリーンには、うすい干渉縞の模様ではなく、斑点がまばらに映ることが報告された（図 3-3）⁸。よって、光も（観測される状況に依存して）波としてふるまったり、粒子（光子とよぶ）としてふるまったりすると理解されるようになった。



図 3-3 光が 2 重スリットを通過した後にスクリーンに映し出される様子。極めて小さい光量の場合（左）と光量を増した場合（右）。

この実験結果の他にも、光子は実験で確かめられている。^{コンプトン}Compton は、標的物質にビーム状の X 線を照射したときに、標的から飛び出す電子と、標的から散乱されてくる X 線について、照射前後で全運動量と全エネルギーは保存することを報告した（図 3-4）。これはコンプトン散乱⁹とよばれ、光が粒子としてふるまう性質の一つである。

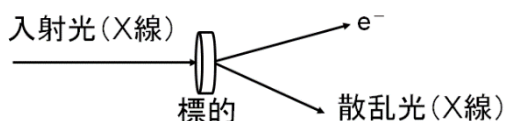
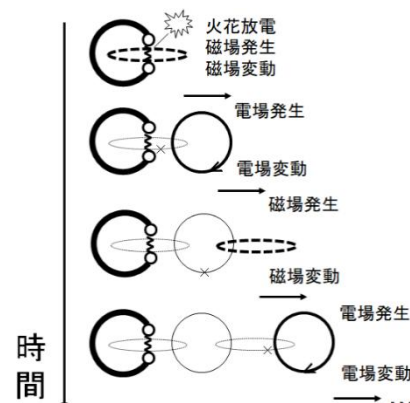


図 3-4 コンプトン散乱の模式図。

近年では、^{アシュキン}Ashkin が、強度の大きい光をビーム状（例：レーザー）にしてからレンズで集光して球形の物体に照射すると、物体中を通過する光によ

⁷ 電磁気学は、電場の発生・変動と磁場の発生・変動が、アンペールの法則とファラデー（電磁誘導）の法則によって、空間的に伝播するという過程が光の本質であることを教えてくれる（Appendix 3.A）。



⁸ 光の 2 重スリット実験の様子（動画）は YouTube で視聴できる。

https://www.youtube.com/watch?v=ImknFucHS_c

=ImknFucHS_c



⁹ コンプトン散乱の理論的説明は Appendix 3.B を参照。

って物体が力積を受けることを導いた。特に、集光の焦点にむかって力がかかるので、物体の中心が照射光の焦点に至るとその後、物体は動きにくくなる。これは光ピンセット（またはレーザートラップ）¹⁰ とよばれる。

ド・ブローイは、このような光や電子の特異な性質を結びつけて理解するため、

「すべての物質（光を含む）は粒子性と波動性の二重性をもち、その運動量 p と波長 λ の間に、 $p\lambda = \text{プランク定数 } h$ という関係が成り立つ」という仮説¹¹を提案した。

アインシュタインの相対性理論によると、静止質量 m 、運動量 p の物体が運動しているときのエネルギー E は

$$p^2 c^2 + m^2 c^4 = E^2 \quad (3.1)$$

を満たす¹²。例えば光子は静止質量がゼロ ($m = 0$) であり、Planckの仮説¹³によれば、振動数 ν の光子のエネルギーは $E = h\nu$ であるので、

$$E = h\nu = pc \quad (3.2)$$

が成り立つ。 $c/\nu = \lambda$ であるから、

$$p\lambda = h \quad (3.3)$$

が導かれる（波動に関わる物理量は、SI単位で常にチェックしておこう。光の速度である c の単位は $[\text{m s}^{-1}]$ である。振動数 ν と波長 λ の単位はそれぞれ $[\text{s}^{-1}]$, $[\text{m}]$ である。運動量 p の単位は $[\text{kg m s}^{-1}]$ だから、プランク定数 h の単位は $[\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}]$ つまり $[\text{J s}]$ である。 $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2}$)。

水素原子の中の電子は3次元の定常波として理解される

上記のド・ブローイの仮説は、それまで観測されていた原子の中の電子の性質にも明解な説明を与えることができた。その性質とは

(i) 原子の中の電子は、特定のエネルギーしかとることができない。

(ii) エネルギーのやりとりは、特定のエネルギー間のみで起こる。

である。ド・ブローイの仮説により、これらの実験結果に対して、「原子の中の電子は、（観測される状況によって）原子核から引力を受けてその周囲に存在する3次元の定常波としてふるまう」と説明できるのである。つまり、もし進行波として原子核の周囲にさまざまな振幅や位相の電子が存在しても、エネルギーが同じならば波どうしが打ち消し合うことで、定常波のみが原子核周囲に残るということである（図3-5）。

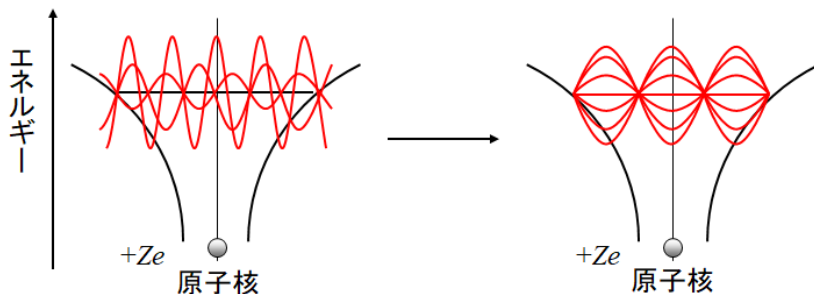


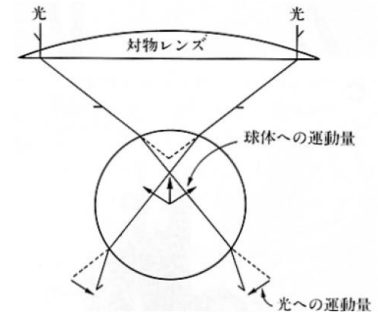
図3-5 原子核周囲の電子の波が干渉しあう結果、定常波のみが残る模式図 (Z は原子番号)。

一般に、定常波には以下の性質がある。

- ・波長の半整数倍の空間でのみ振動状態が許容される。
- ・時空間的に振動しない領域（節とよぶ）と振幅が最大の領域（腹とよぶ）が存在する。

¹⁰ 物体中を光が入射・出射する際に屈折して方向が変わるので運動量が変化する。運動量保存のため物体には逆向きの運動量（力積）が生じる。その結果、物体は光の焦点に捕捉される。

鈴木、木下、生体の科学、44、159-165 (1993)



¹¹ ド・ブローイの仮説を覆す実験や理論の報告はこれまでに無いとされている。

¹² c は真空中の光の速度。式(3.1)の説明は Appendix 3.C。

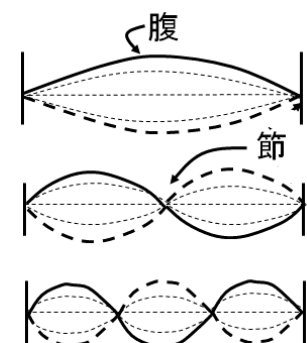
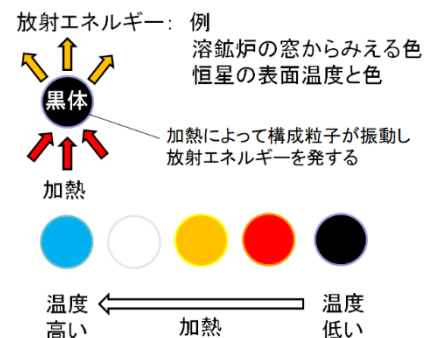
¹³ プランクは、溶鉱炉の窓からの光など、熱せられた物体から発せられた光は、物体内の電子の励起された振動（振動数 ν ）に由来し、そのエネルギー E はとびとびの値となるはずと仮説を立てた。つまり、

$$E \propto n\nu$$

$$= h\nu$$

(h は比例定数、 n は整数)。この仮説から得られる式のグラフを実験データにフィッティングして比例定数 h (プランク定数) を求めたという。

$$h = 6.626 \times 10^{-34} [\text{J s}]$$



例えば 1 次元の定常波の例として、ギターの弦の振動¹⁴を考えよう。弦の両端は固定されており、そこで許容される定常波の振動状態は、腹が 1 つの振動、腹が 2 つで中心に節が 1 つの振動、腹が 3 つで節が 2 つの振動というようになる。

2 次元の定常波の例として、ドラムの膜の振動¹⁵を考えよう。膜の周囲は固定されており、そこで許容される振動状態は、腹が 1 つの振動、腹が 2 つで中心に節が 1 つの振動、と続く。ただし、2 次元なので、節が入る方向には、動径方向と方位方向の 2 種類¹⁶がある。さらに腹が 3 つで節が 2 つの振動状態の場合には、動径方向に 2 つ、動径方向と方位方向に 1 つずつ、方位方向に 2 つ、という 3 種類の振動状態が許容されることになる(図 3-6)。

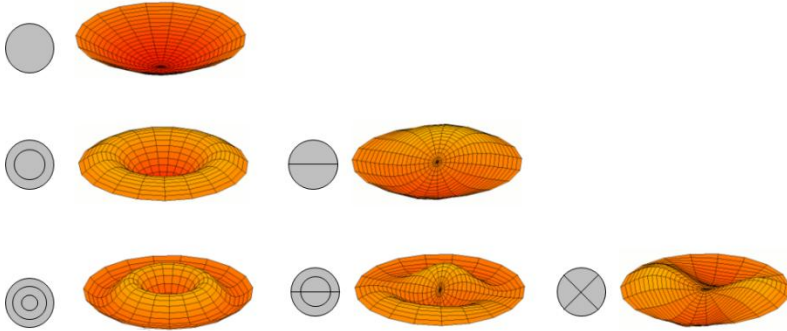


図 3-6 ドラムの膜の振動状態 (灰色の円における実線が節を示す)

3 次元の定常波として、原子の中の電子を考えよう。最も簡単な例として、陽子 1 個の周りに電子 1 個が運動している状態を挙げる (いわゆる水素原子)。3 次元空間の動径方向と方位方向について¹⁷、定常波として電子がふるまう状態 (波動関数とよぶ) の一例を図 3-7 に示す。動径方向では、節と腹が原点 (原子核) から無限遠方向へと順次足されてゆく。方位方向での節は、原点を通る平面であり、節で区分された空間に腹ができる。

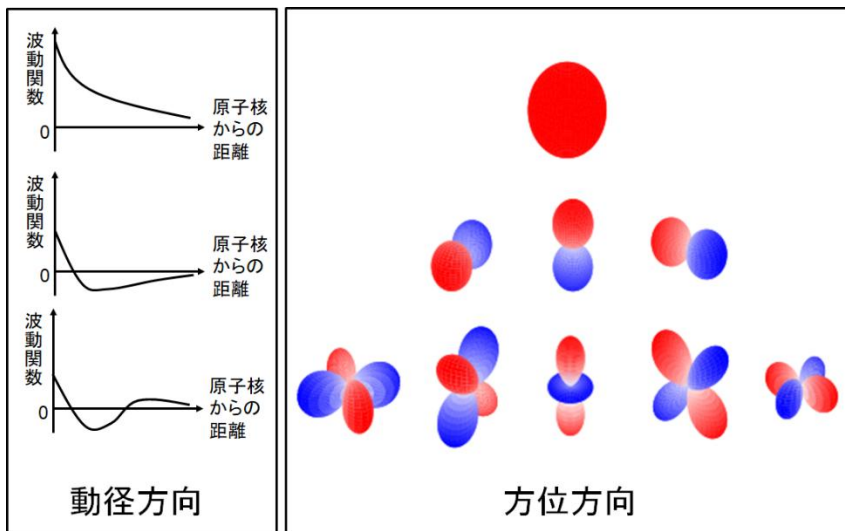


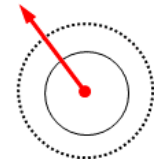
図 3-7 原子における電子の波動関数の一例を動径方向と方位方向で分離して示したグラフ (方位方向の色は符号の違いを示す)¹⁸

実際、電子の運動状態を扱う波動方程式 (シュレーディンガー方程式とよぶ) によれば、陽子 1 個 (電荷: $+e$) のまわりの電子 1 個 (電荷: $-e$) の波動関数 ψ と電子のエネルギー E は次のように一意に定まる^{19,20}。

¹⁴ 1 次元の波動方程式の解き方は波動のテキストを参照しよう。

¹⁵ 円形状の境界がある 2 次元の波動方程式の解き方は波動のテキストを参照。

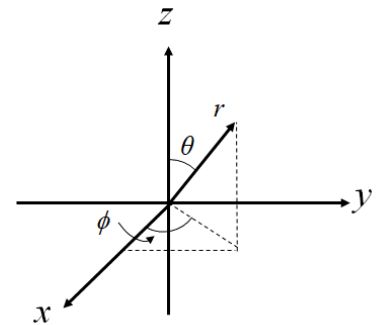
¹⁶ 動径方向:



方位方向:



¹⁷ 下図の 3 次元極座標表示 (原子核の位置を原点とする) で、 r が動径方向、 θ, ϕ が方位方向のパラメータである。



¹⁸ 方位方向のグラフは、境界が有限のようにみえるが、実際には無限遠まで伸びていることに留意しよう (電子の存在確率 60% 程度の範囲が明示されている)。以降の各軌道の模式図も同様。

¹⁹ e は電気素量とよばれ、電子の電荷の大きさ (1.602×10^{-19} C) に相当する。

²⁰ シュレーディンガー方程式の中で、水素原子モデルは、解析解が求まる数少ない例の一つ。方程式と式(3.4)~(3.10)の導出は Appendix 3. D を参照。なお、ラゲールの陪多項式の定義が、テキストによってはここの定義と異なる場合がある。その場合、そのテキストでの $R_{n,l}(r)$ は

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l \times \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

となっている。

$$\Psi = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \equiv \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \quad (3.4)$$

$$E = E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.5)^{21}$$

ただし, m_e は電子の質量, ϵ_0 は真空の誘電率であり, また式(3.4)において

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \quad (3.6)$$

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \exp(im\phi) \quad (3.7)$$

であり, L_{n-l-1}^{2l+1} はラゲール (Laguerre) の陪多項式, $P_l^{|m|}$ はルジャンドル (Legendre) の陪関数 (ルジャンドルの陪多項式ともよばれる) という微分方程式の解の関数である。 Y_l^m は球面調和関数である。この波動方程式を解くときの級数展開法で導入される n, l, m は整数であり, 量子数 (n : 主量子数, l : 方位量子数, m : 磁気量子数) とよばれ, それぞれが

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.8)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (3.9)$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 1, 0, 1, \dots, l-1, l \quad (3.10)$$

を満たす。また,

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 5.292 \times 10^{-11} [\text{m}] \quad (3.11)$$

は Bohr 半径とよばれる²²。図 3-8 は, 水素原子の電子のふるまいについて, 例として, エネルギーが 1 番目に小さいものから 3 番目に小さいものまでを表している。

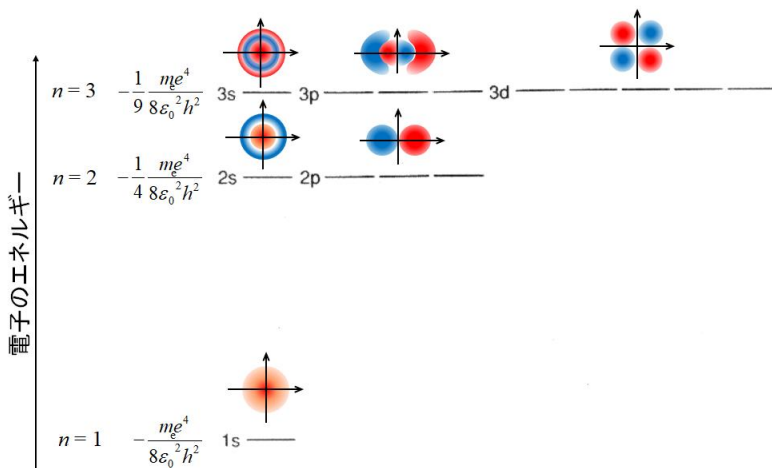


図 3-8 水素原子における電子のエネルギーと波動関数の例 (色の違いは方位方向の関数の符号を表す)

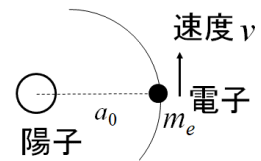
(i) $n = 1, l = 0, m = 0$ のときの波動関数を, 1s 軌道とよぶ。

$$\Psi_{1,0,0} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \equiv \Psi_{1s} \quad (3.12)$$

これは, 原点 (原子核) を腹とする球対称な定常波である。

²¹ 原子の中の電子のエネルギーは負の値をとる。 E_n のエネルギーをもつ電子は, $|E_n|$ のエネルギーを吸収すると, $E = 0$ となり (真空準位とよぶ), 原子核からの引力に打ち勝って自由に運動できるようになり, 結果, 陽子数に対して電子数が不足した陽イオンが残る。この $|E_n|$ をイオン化エネルギーとよぶ。

²² ボーアは, 水素原子において, 電子が粒子として陽子を周回 (半径 a_0) する等速円運動 (速度 v) をしているという模型を提案していた。



陽子と電子の間には静電引力

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2}$$

がはたらき, これが遠心力

$$m_e \frac{v^2}{a_0}$$

とつりあう。つまり,

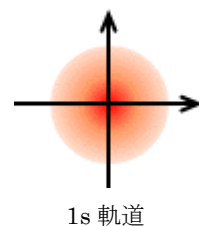
$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = m_e \frac{v^2}{a_0}$$

が成り立つ。すると, この電子の全エネルギーは, 運動エネルギーと静電エネルギーの和であり

$$\frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

$$= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$

と求まる。 a_0 が式(3.11)を満たすとき (Appendix 3.E), 式(3.5)に $n=1$ を代入したものと一致する。



1s 軌道

(ii) $n = 2, l = 0, m = 0$ のときの波動関数を, $2s$ 軌道とよぶ。

$$\Psi_{2,0,0} = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \equiv \Psi_{2s} \quad (3.13)$$

これは, 動径方向で節が 1 つあり ($r = 2a_0$), 腹が 2 つある球対称な定常波である。

(ii) $n = 2, l = 1, m = 0$ のときの波動関数を, $2p_z$ 軌道とよぶ²³。

$$\Psi_{2,1,0} = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos \theta \equiv \Psi_{2p_z} \quad (3.14)$$

これは, xy 平面 ($\theta = \pi/2$) が節となって, 腹が 2 つあり ($r = 2a_0$ で波動関数は極大である), z 軸対称である。

(iii) $n = 2, l = 1, m = \pm 1$ のとき,

$$\Psi_{2,1,1} = \sqrt{\frac{1}{64\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \theta \exp(i\phi) \quad (3.15)$$

$$\Psi_{2,1,-1} = \sqrt{\frac{1}{64\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \theta \exp(-i\phi) \quad (3.16)$$

これら波動関数は虚数を含み実空間では表せない。そこでこの 2 つの関数を組み合わせて, 虚数部分を消去するように定まる定数倍して加算した結果 (線形結合もしくは一次結合とよぶ) を用いる^{24,25}。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2,1,1} + \Psi_{2,1,-1}) &= \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \theta \cos \phi \\ &\equiv \Psi_{2p_x} \end{aligned} \quad (3.17)$$

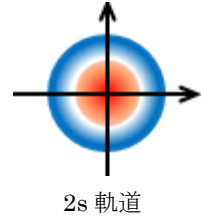
$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}i} (\Psi_{2,1,1} - \Psi_{2,1,-1}) &= \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \theta \sin \phi \\ &\equiv \Psi_{2p_y} \end{aligned} \quad (3.18)$$

これらを $2p_x$ 軌道, $2p_y$ 軌道とよぶ²⁶。それぞれ, yz 平面および xz 平面が節となって, 腹が 2 つある ($r = 2a_0$ で波動関数は極大である)。さらに x 軸対称, y 軸対称である。

(iv) $n = 3, l = 0, m = 0$ のときの波動関数を, $3s$ 軌道とよぶ。

$$\begin{aligned} \Psi_{3,0,0} &= \frac{1}{81} \sqrt{\frac{1}{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \\ &\equiv \Psi_{3s} \end{aligned} \quad (3.19)$$

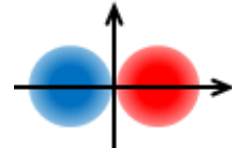
これは, 動径方向で 2 つの節があり ($r = \frac{9 \pm 3\sqrt{3}}{2} a_0$), 腹が 3 つある球対称な定常波である。



2s 軌道

²³ 3 次元極座標表示を直交座標に変換し直すと名前の由来になる。

$$\cos \theta = \frac{z}{r}$$



2p 軌道

軌道の形状のグラフィックは次の website で公開されている。

<https://elearning.rutgers.edu/orbitalexplorer/tools/tool1.php>



²⁴ オイラーの公式

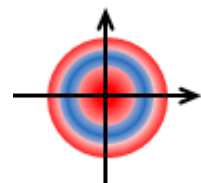
$$\exp(i\phi) = \cos \phi + i \sin \phi$$

²⁵ 式(3.17), 式(3.18)は, 規格化条件を満たし, さらに式(3.14)も含めて互いに直交していることも満たす (十分性チェック)。

²⁶ 3 次元極座標表示を直交座標に変換し直すと名前の由来になる。

$$\sin \theta \cos \phi = \frac{x}{r}$$

$$\sin \theta \sin \phi = \frac{y}{r}$$



3s 軌道

(iv) $n = 3, l = 1, m = 0, \pm 1$ のとき, (ii),(iii)と同様にして,

$$\begin{aligned}\psi_{3,1,0} &= \frac{2}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \cos\theta \\ &\equiv \psi_{3p_z}\end{aligned}\quad (3.20)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{3,1,1} + \psi_{3,1,-1}) &= \frac{2}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \sin\theta \cos\phi \\ &\equiv \psi_{3p_x}\end{aligned}\quad (3.21)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2}i}(\psi_{3,1,1} - \psi_{3,1,-1}) &= \frac{2}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \sin\theta \sin\phi \\ &\equiv \psi_{3p_y}\end{aligned}\quad (3.22)$$

として得られる波動関数をそれぞれ $3p_z$ 軌道, $3p_x$ 軌道, $3p_y$ 軌道とよぶ。節はそれぞれ, xy 平面, yz 平面, xz 平面, および動径方向の $r = 6a_0$ と 2 つであり, それらで区切られた 4 つの空間に腹が 1 つずつある。そして, z 軸対称, x 軸対称, y 軸対称である。

(v) $n = 3, l = 2, m = 0$ のときの波動関数を, $3d_{z^2}$ 軌道とよぶ²⁷。

$$\begin{aligned}\psi_{3,2,0} &= \frac{1}{81} \sqrt{\frac{1}{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) (3\cos^2\theta - 1) \\ &\equiv \psi_{3d_{z^2}}\end{aligned}\quad (3.23)$$

これは, 動径方向には節をもたないが, 方位方向に 2 つの節 ($\theta = 54.7^\circ, 125.3^\circ$) をもち, それらで区切られた空間に腹がある。 z 軸対称。

(vi) $n = 3, l = 2, m = \pm 1, \pm 2$ のときも, (iii)と同様にして, 実空間で表せるように線形結合を考えて,

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{3,2,1} + \psi_{3,2,-1}) &= \frac{1}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \sin 2\theta \cos\phi \\ &\equiv \psi_{3d_{zx}}\end{aligned}\quad (3.24)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2}i}(\psi_{3,2,1} - \psi_{3,2,-1}) &= \frac{1}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \sin 2\theta \sin\phi \\ &\equiv \psi_{3d_{yz}}\end{aligned}\quad (3.25)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{3,2,2} + \psi_{3,2,-2}) &= \frac{1}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \sin^2\theta \cos 2\phi \\ &\equiv \psi_{3d_{x^2-y^2}}\end{aligned}\quad (3.26)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2}i}(\psi_{3,2,2} - \psi_{3,2,-2}) &= \frac{1}{81} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right) \sin^2\theta \sin 2\phi \\ &\equiv \psi_{3d_{xy}}\end{aligned}\quad (3.27)$$

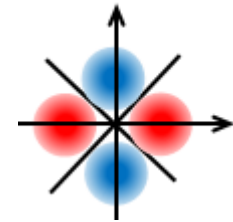
で表す波動関数を $3d_{zx}$ 軌道, $3d_{yz}$ 軌道, $3d_{x^2-y^2}$ 軌道, $3d_{xy}$ 軌道とよぶ²⁸。



3p 軌道

²⁷ 3次元極座標表示を直交座標に変換し直すと名前の由来になる。

$$\cos^2\theta = \frac{z^2}{r^2}$$



$3d_{z^2}$ 軌道

²⁸ 3次元極座標表示を直交座標に変換し直すと名前の由来になる。

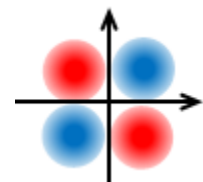
$$\sin 2\theta \cos\phi = 2 \sin\theta \cos\theta \cos\phi = 2 \frac{zx}{r^2}$$

$$\sin 2\theta \sin\phi = 2 \sin\theta \cos\theta \sin\phi = 2 \frac{yz}{r^2}$$

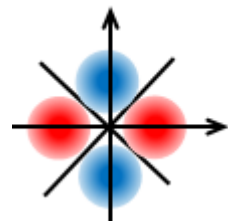
$$\sin^2\theta \cos 2\phi$$

$$= \sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi) = \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

$$\sin^2\theta \sin 2\phi = 2 \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi = 2 \frac{xy}{r^2}$$



$3d_{zx}$ 軌道, $3d_{yz}$ 軌道, $3d_{xy}$ 軌道



$3d_{x^2-y^2}$ 軌道

これらは方位方向に直交する 2 つの平面を節にもつ。

以上のように、陽子の周囲での電子のふるまいは、負の飛び飛びのエネルギー（離散したエネルギーとよぶ）をもつ定常波であり、その定常波は波動関数で表される。定常波の節の数が増えるほど、電子のエネルギーは大きくなる。ただし、同じエネルギーで、同じ数の節をもつ水素原子の電子の波動関数は複数ある（“エネルギー準位が縮重（または縮退）²⁹ している”という）。そして、陽子から電子が無限遠に離れると、引力によるエネルギーはゼロ（真空準位とよぶ）になる。

波動関数は電子の位置を表しているのだろうか？それは違う。
ハイゼンベルグ
Heisenbergによれば、物体の存在は一意に決まらず確率的なふるまいが支配し、電子の位置は精確に定まらない（ハイゼンベルグの不確定性原理）³⁰。そこでボルン
Bornは、波動関数 Ψ に対して、 $|\Psi|^2$ がある座標に電子を観測しうる確率（確率密度とよぶ）となることを提示した。これより、波動関数 Ψ は確率的にふるまう波の振幅（確率振幅とよぶ）とみなせる。そして、電子の存在確率は、波動関数 Ψ から $|\Psi|^2$ を計算して求めることになる。例えば、1s 軌道の電子は中心から平均してどのくらい離れたところに存在するかという問題は、電子の位置 r の期待値である $\langle r \rangle$ を求めればよく、

$$\begin{aligned}\langle r \rangle &= \iiint r |\Psi_{1s}|^2 dx dy dz = \iiint r |\Psi_{1s}|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{3}{2} a_0 \quad (3.28)\end{aligned}$$

となる。また、核からの距離 $r \sim r + dr$ の位置に電子が存在する確率 $P(r)$ は、方位方向 θ, ϕ には一様に積分するため³¹,

$$\begin{aligned}P(r)dr &= \iint |\Psi|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \iint |R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi \\ &= |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.29)\end{aligned}$$

である。これを動径分布関数とよぶ。1s 軌道の電子の動径分布関数は、

$$P_{1s}(r)dr = \left| 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right|^2 r^2 dr = \frac{4r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr \quad (3.30)$$

であり、 $r = 0$ ではゼロで、 $r = a_0 (= 0.0529 \text{ nm})$ で極大をとることがわかる（図 3-9）³²。

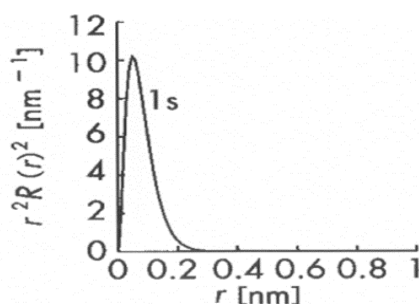
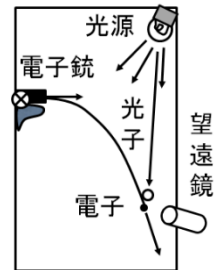


図 3-9 水素原子の電子の 1s 軌道の動径分布関数

²⁹ 岩波理化学辞典第 5 版によれば、「一般に線形関係の存在による自由度の減少、あるいはいくつかの自由度に対応する量が同等の関係になること」を縮退とも縮重ともいう。一方で、縮退のみが指す現象として、「ボース統計あるいはフェルミ統計に従う粒子の集団は、粒子の質量が小さく、単位体積当たりの粒子数が大きく、温度が低い場合は古典統計法に従う場合と著しく異なる現象を生じる。例えば、比熱は古典的な場合に比べて小さくなり、絶対零度では 0 になる。これは力学系の自由度の一部が退化しているようであるので、この粒子集団は縮退しているという。」とある。

³⁰ ハイゼンベルグの不確定性原理を「ガモフの仮想実験装置」で説明する。



電子銃から打ち出された電子は放物線を描くはずである。光が電子に限りなく影響を与えないように弱い光を用いて時折フラッシュにして電子を測定する。しかし、光は光子として電子に衝突するため、運動量 h/λ だけ電子は力積を受けとってしまう。そこで光の波長 λ をできるだけ大きくする。望遠鏡の長さよりも波長が長くなると、電子の位置を測定できなくなる。これを回折限界とよぶ。望遠鏡が識別可能な最小の構造の大きさを(角)分解能と呼び、この分解能の理論的な最小値が回折限界である。回折限界（ここではレイリー限界を紹介する）は、 $1.22\lambda/D$ (λ は波長、 D はレンズ口径)であり、観察する光の波長に比例して、レンズ口径を無限大に大きくできない限り（現在の最大の望遠鏡でも口径 11 m ほどで、2027 年製造予定の Thirty Meter Telescope（計画）で口径 30 m）、電子という極微小粒子の位置を観測できない。

よって、電子の位置のあいまいさ（誤差 Δx ）は光の波長 λ 程度であり、電子の運動量のあいまいさ（誤差 Δp ）は、

$$\Delta p = h/\lambda \sim h/\Delta x$$

$$\therefore \Delta x \cdot \Delta p \sim h$$

³¹ 式(3.29)の結果を $|R_{n,l}(r)|^2 dr$ として間違えやすいので注意。

水素原子以外の原子の中の電子

陽子 1 個と電子 1 個の組み合わせ（水素原子）から、原子核の方で、陽子や中性子の数を増やしてみる³³。原子番号 Z である原子の原子核の電荷は $+Ze$ であるので、電子 1 個が原子核から受けるクーロン力は

$$\frac{(-e)(+Ze)}{4\pi\epsilon_0 r^2} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3.31)$$

となり、水素原子のその Z 倍となる。よって、軌道のエネルギーは、シュレーディンガー方程式³⁴を解くことで

$$-\frac{m_e(-e)^2(+Ze)^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.32)$$

と求まる。つまり、水素原子の軌道のエネルギーの Z^2 倍となり、電子の軌道はより安定化することがわかる。

この次に、電子の数を 2 個以上にして考える。この場合、陽子 1 個に電子 2 個の H^- イオンでさえ、シュレーディンガー方程式を厳密に解くことができないため、近似的に扱う。

手順 1: 電子 1 個がすでに 1s 軌道にあるとき、2 個目の電子も 1s 軌道となる際、すでに電子 1 個が原子核周囲に存在する分、2 個目の電子が受けるクーロン力が弱まるとみなす（遮蔽とよぶ）。つまり、見かけ上の原子核の電荷は $+Ze \rightarrow +Z_{eff}e$ ($Z > Z_{eff}$) に減少したとみなす ($Z_{eff}e$ を有効核電荷とよぶ) ことになる

手順 2: 同じ軌道で運動できる電子は 2 個までであり、それらは互いに異なる電子特有の定常波となる（Pauli の排他律）。これは、電子がフェルミオンという素粒子であるためである。古典論では、電子は、電荷をもつ粒子として自転しており、原子核の周りでの運動と同じ方向の自転と逆方向のそれという 2 つの状態 (α スピンと β スピン) に相当するとみなす。量子論では、この電子特有の定常波は、量子数 s が $1/2$ (α スピン) と $-1/2$ (β スピン) の 2 つのみと定義される（それぞれ $\uparrow$ と $\downarrow$ と表す）。電子は、4 つの量子数 n, l, m, s で指定される状態には 1 個しか存在できない（図 3-10）。

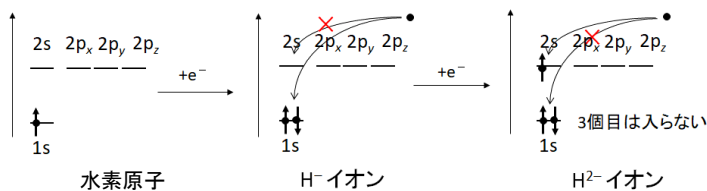


図 3-10 パウリの排他律

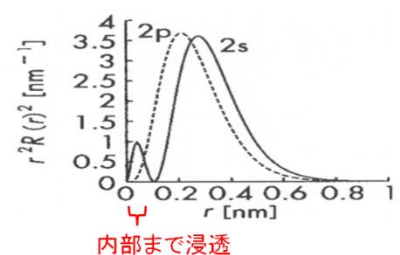
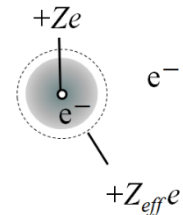
手順 3: 3 個目の電子は、エネルギーが 1s 軌道の次に低い $n=2$ の軌道となる。このときのクーロン引力は、すでに 2 個分の電子の遮蔽があつて有効核電荷 $Z_{eff}e$ がより一層小さくなるため、軌道エネルギーそのものも不安定化しているが、2s 軌道と 2p 軌道の動径分布関数を見比べると、電子は 2s 軌道となる方が、2p 軌道となるよりも原子核に近い領域に存在確率が高くなり遮蔽を受けにくい。つまり、2s 軌道と 2p 軌道のエネルギーは同じでなくなる（“エネルギー準位の縮重が解ける” という）

（図 3-11）。その結果、3 個目の電子は、より安定な 2s 軌道となる（構成原理とよぶ）。

³² 1s 軌道の波動関数は動径方向 r に対して単調減少して 0 に収束し（図 3-7）、一方で、厚み dr の卵の殻の積分領域は r に対して 0 から単調に増加する。動径分布関数はこれらの積なので、 r に対して 0 が始点となり、極大をもち、無限遠で 0 に収束する。

³³ 宇宙誕生以降における原子や星の（化学）進化は、電子そして陽子や中性子が複雑に反応し合った結果である（Appendix 3.F を参照）。

³⁴ $+Ze$ の電荷をもつ原子核と電子 1 個で構成される仮想的な原子を水素“様”原子とよぶ。



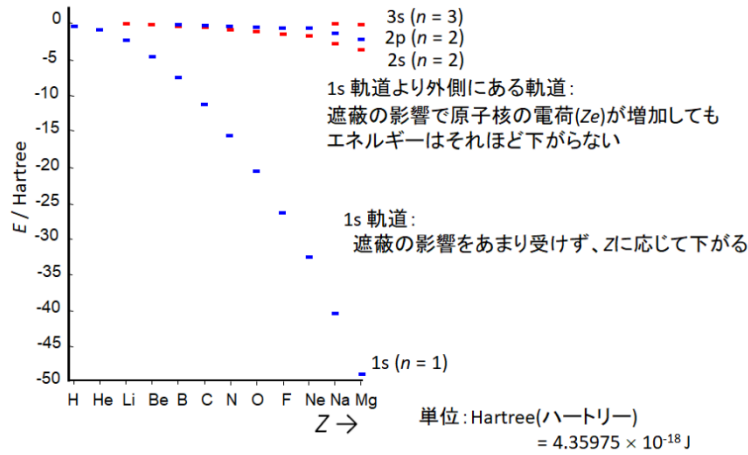
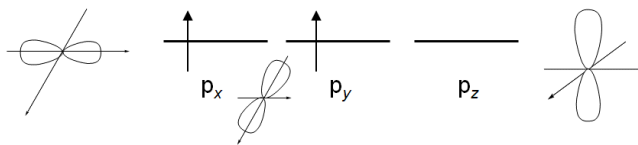


図 3-11 遮蔽によって縮重が解けた軌道のエネルギー

手順 4: 4 個目の電子が、(手順 2) と同様にして、2s 軌道となった後に、5 個目の電子は 2p 軌道となる。6 個目の電子の状態は、5 個目の電子と同じ 2p 軌道で異なるスピンとなるか、同じエネルギーで異なる 2p 軌道となり同じスピンとなるか、同じエネルギーで異なる 2p 軌道となりスピンも異なるか、という 3 通りとなる。図 3-12 のように、この中で最も安定なのは、同じエネルギーで異なる 2p 軌道において、5 個目の電子と同じスピンとなる状態(“スピンの向きが平行である”という)であることが知られている(Hundの規則とよぶ)。

エネルギーの等しい軌道に2個の電子が入る場合、電子はスピンを平行に、それぞれ1個ずつ占有する。



このような配置の時、電子間の反発がもっとも小さくなる

不安定な配置

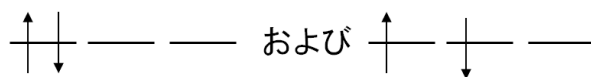


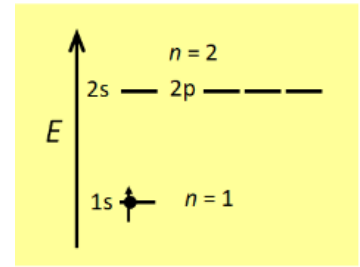
図 3-12 フントの規則

以上のようにして、水素原子以外の原子やイオンにおけるすべての電子の状態(電子配置とよぶ)をほぼ説明できる。メンデレーエフが発表した周期律は、通常の実験環境における原子やイオンの性質が、上記のルールでふるまう電子の状態で理解されることをまるで予見していたようにもみえる。

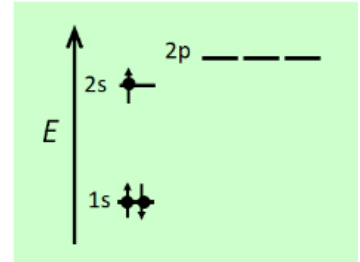
- ・周期には、電子がとりうる軌道(“電子は軌道を占める”という)の量子数 n が同じである原子が配列されている。
- ・化学的性質の近い族とは、特に、エネルギーの高い(不安定な)軌道(最外殻の軌道とよぶ)における電子の配置が同じ原子である。
- ・極めて化学変化しにくい元素として知られる貴ガスは、s 軌道と p 軌道の電子がそれぞれ 2 個、6 個という電子配置(He のみ 1s 軌道に電子 2 個が占める)である(閉殻とよぶ)。

図 3-13 には、第 2 周期元素までの原子の電子配置図を示す。

水素様原子(電子一個)の場合



多電子原子の場合



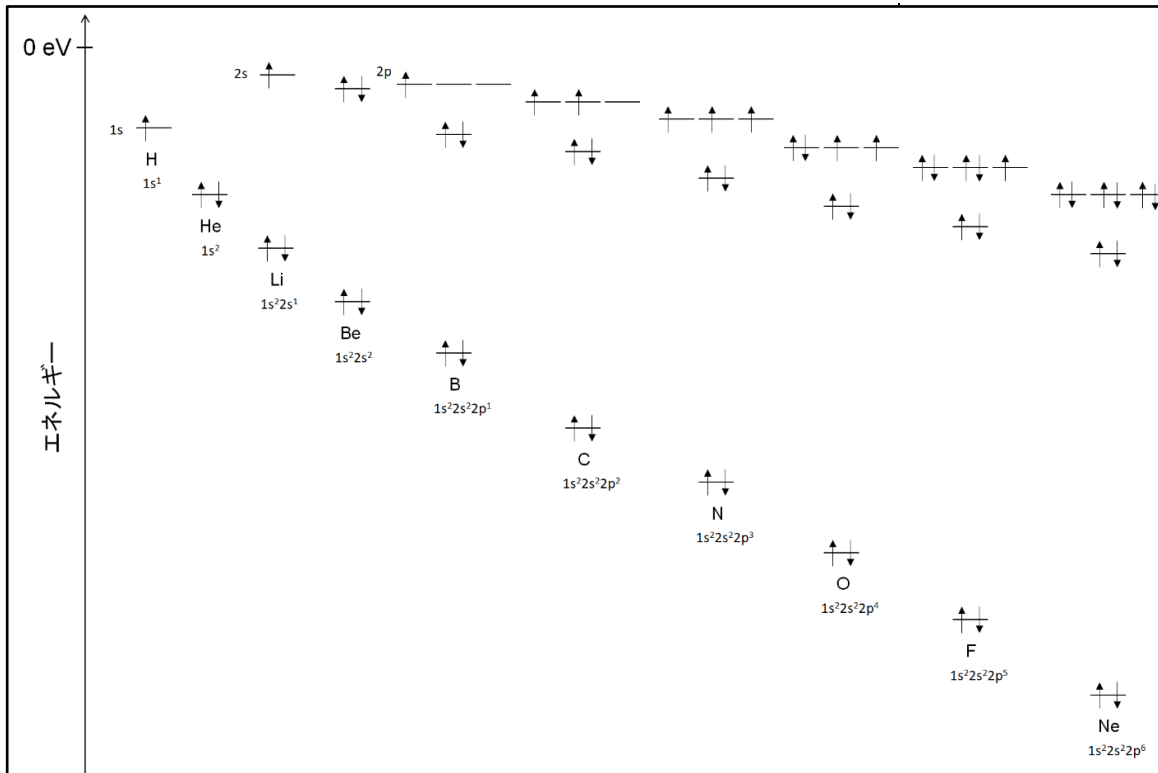


図 3-13 第2周期元素までの原子の電子配置図 ³⁵

また、第4周期 ³⁶ については、3d 軌道と 4s 軌道の電子を比べると、4s 軌道の電子は遮蔽を受けにくいいため、3d 軌道よりも 4s 軌道のエネルギー準位は低くなる。ゆえに、K と Ca では 3d 軌道ではなく 4s 軌道を電子が占める。Sc から電子は 3d 軌道も占めるようになる。しかし、4s 軌道を電子が閉殻にする安定化の効果と、4s 軌道を1個の電子が占めて残りが 3d 軌道を占めてスピンの向きを平行にするフントの規則による安定化の効果は原子に依存し（詳細は第11回で説明する）、Cr は後者の効果が大きくなる結果、4s 軌道に電子1個のみ占める電子配置となる（図 3-14）。Cu は、有効核電荷 $Z_{eff} e$ が大きく 4s 軌道が一層安定化するが、4s 軌道を電子2個が占めた場合には電子-電子間反発も大きくなり、電子-原子核間引力の効果を弱めてしまう結果、4s 軌道に電子1個、3d 軌道に電子が10個占める方が原子は安定化する ³⁷。

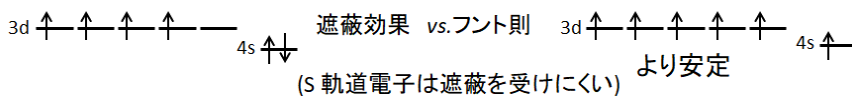


図 3-14 Cr 原子の電子配置 (1s, 2s, 2p, 3s, 3p 軌道は省略)

共有結合と金属結合

分子とは原子が結合したものであり、負の電荷をもつ電子の定常波のおかげで、2個以上の正電荷をもつ原子核が空間的にとどまっている状態である（電子が無ければ静電反発により原子核は互いに遠のいてしまう）。陽子2個に電子2個の H_2 分子でさえ、シュレーディンガー方程式を厳密に解くことができないため、近似的に扱う。

手順1：分子を構成する原子核をまず並べる。これら2個の原子核からクーロン力を受けて定常波として安定に運動し続ける電子は、各原子での定常波を重ね合わせた結果であるとみなす。すると、各々の定常波が原子核

³⁵ 軌道のエネルギーは相対的な位置で表してある。いずれも負であることに注意。

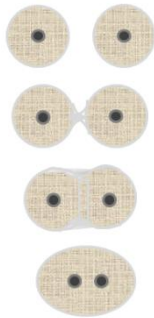
³⁶ 第3周期と第4周期の原子の電子配置は下の表の通り。

元素	主量子数	K	L	M	N
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p
Na	2	2	6	1	
Mg	2	2	6	2	
Al	2	2	6	2 1	
Si	2	2	6	2 2	
P	2	2	6	2 3	
S	2	2	6	2 4	
Cl	2	2	6	2 5	
Ar	2	2	6	2 6	
K	2	2	6	2 6	1
Ca	2	2	6	2 6	2
Sc	2	2	6	2 6 1	2
Ti	2	2	6	2 6 2	2
V	2	2	6	2 6 3	2
Cr	2	2	6	2 6 5	1
Mn	2	2	6	2 6 5	2
Fe	2	2	6	2 6 6	2
Co	2	2	6	2 6 7	2
Ni	2	2	6	2 6 8	2
Cu	2	2	6	2 6 10	1
Zn	2	2	6	2 6 10	2
Ga	2	2	6	2 6 10	2 1
Ge	2	2	6	2 6 10	2 2
As	2	2	6	2 6 10	2 3
Se	2	2	6	2 6 10	2 4
Br	2	2	6	2 6 10	2 5
Kr	2	2	6	2 6 10	2 6

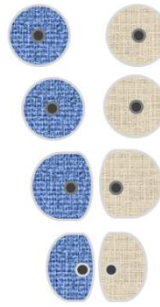
³⁷ 第5周期以降では、5s 軌道と 4d, 4f 軌道の電子は、より複雑なエネルギー準位の大小関係を成す。

の間で強め合った新しい定常波、もしくは、原子核の間で弱め合うことで節をもつ新しい定常波のいずれかのみが残ることになる。これは、各原子の定常波が同位相で重ね合った結果、もしくは、逆位相で重ね合った結果に相当するとみなせる (図 3-15)。

同位相の定常波どうし



逆位相の定常波どうし



中央部でゼロ(不連続)となる

図 3-15 定常波どうしの重ね合わせの模式図

手順 2: 原子核の間で強め合った定常波は、原子核を引き留めることになるため、そのエネルギー準位は低い (安定)。一方、原子核の間で節をつくる定常波は、原子核を強くは引き留められないため、エネルギー準位は高い (不安定)。この新しい定常波の波動関数 (分子軌道とよぶ) に、分子を構成するすべての電子を配置する。配置の方法は、原子の電子配置と同じく、構成原理、パウリの排他律、フントの規則を適用する (図 3-16)。

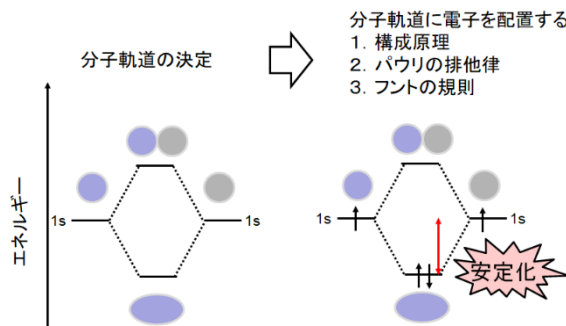
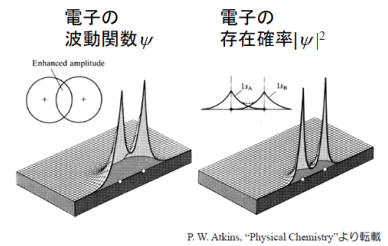


図 3-16 H₂ 分子の分子軌道と電子配置

手順 3: 分子軌道に電子を配置した場合の全電子のエネルギーの和と、原子軌道ごとに電子を配置した場合の全電子のエネルギーの和を比べて、前者の方が小さい (電子は安定である) ならば、分子は安定な共有結合を形成できるとみなせる。

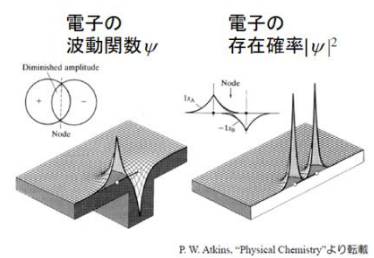
この手順により、H₂ 分子が天然で安定に存在できるのみならず、H₂⁺ イオンも安定に存在できることがわかる (図 3-17)。He₂ 分子は安定に存在できない。一方で、宇宙で最初に生成した化合物と考えられている水素化ヘリウムイオン (HeH⁺) は実験的に生成されていたが、2019 年に初めて天然 (宇宙空間) でみつかった。また、ジリチウム (Li₂) も天然で安定に存在できることがわかる (金属リチウムを気化させた気相の中にわずかに存在する)。

同位相の定常波どうし

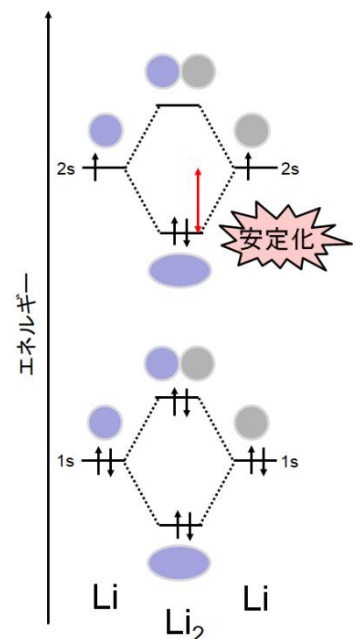
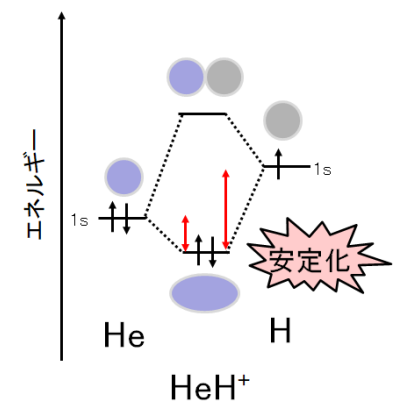


電子が原子核の間をつなぎとめる
平衡位置 (中央) に存在できる
↓
エネルギー的に安定な波 (ψ_+)

逆位相の定常波どうし



電子は原子核の間をつなぎとめる
平衡位置 (中央) に存在しにくい
↓
エネルギー的に不安定な波 (ψ_-)



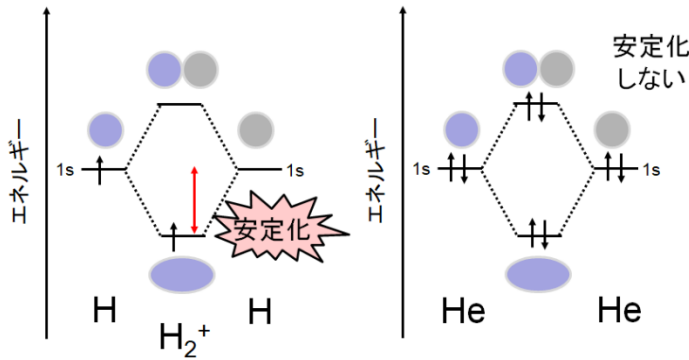


図 3-17 H_2^+ イオンと He_2 の分子軌道 (He_2 は安定に存在できない)

では、多数の金属原子を並べたときに、電子が新たに定常波はどのようなものだろうか？例えば、Na 原子を並べよう。Na 原子では、1s, 2s, 2p 軌道の電子は閉殻になっており、極めて安定なので、複数の原子核をわたって存在する定常波をつくらず（この場合の 1s, 2s, 2p 軌道を内殻とよぶ）、最外殻の 3s 軌道の電子が新たな定常波をなす。Na 原子を 2 個、3 個、4 個と増やして一次元に並べると（図 3-18）、分子軌道が 2 つ、3 つ、4 つと増えていき、その最低エネルギー準位は下がり、最高エネルギー準位は上がり、最低エネルギー準位と最高エネルギー準位の間にエネルギー準位をもつ分子軌道の数も増して、エネルギー準位の間隔も小さくなるのがわかる。すべての電子を、構成原理、パウリの排他律、フントの規則を満たすように分子軌道に配置すると、電子が占めて密に詰まった低エネルギー準位の分子軌道の束（エネルギーバンドとよぶ）と、電子で占められていない空の高エネルギー準位のエネルギーバンドに区分される³⁸。電子に占有されたエネルギーバンドの内の最高のエネルギー準位とそのエネルギーをそれぞれフェルミ準位、フェルミエネルギーとよぶ。

³⁸ 図 3-18, 3-19 では電子スピンを示す矢印が省略されている。

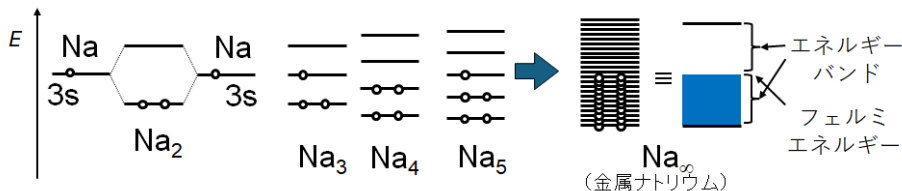


図 3-18 Na 原子を並べたときの分子軌道の模式図。

このとき、Na の原子間距離が 0.373 nm と近い距離にあると、低いエネルギー準位のバンドでは、フェルミ準位やその近傍のエネルギー準位にある電子の軌道が、個々の Na 原子核に局在せず、Na 原子の 1 次元空間全体にひろく存在する定常波をなすようになる。このような電子を自由電子とよぶ（図 3-19）。自由電子によって、1 次元に配列したすべての Na 原子の原子核が結合した状態が全体として安定になる。これを金属結合とよぶ。

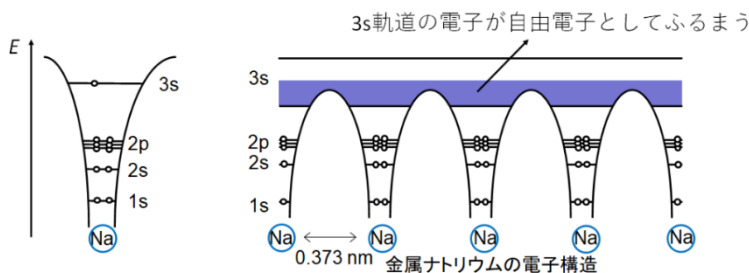


図 3-19 Na 結晶における自由電子の模式図

金属結合結晶の構造

Na 原子の $3s$ 軌道は球対称であるため、Na 原子が 2 次元の正方構造に並べられると (図 3-20)、1 次元に並べられたときよりも、最近接の原子が単純に 2 倍の 4 個になり、エネルギーバンドの最低のエネルギー準位とフェルミ準位との差が 2 倍になって、全体として Na 原子はより安定化する。さらに、Na 原子が 3 次元の単純立方構造 (最近接原子数は 6) になれば、1 次元に配列したときよりも、エネルギーバンドの最低のエネルギー準位とフェルミ準位との差が 3 倍になって、全体として Na 原子はより一層安定化する。実際、常温常圧の Na 固体は体心立方構造 (最近接原子数は 8) である。これは単純立方構造よりもさらに、全ての Na 原子が全体として安定になる構造といえる。

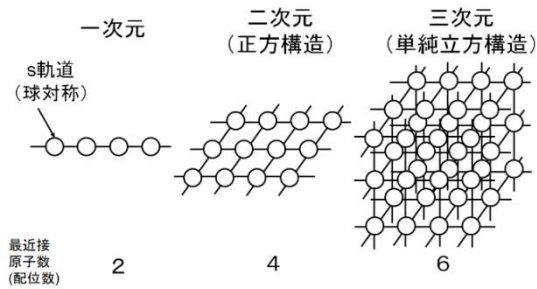


図 3-20 原子の配列の次元性

最近接原子数が最も大きい結晶構造は、六方最密充填構造および立方最密充填構造であり、最近接原子数は 12 である。実際、常温常圧での単体の金属結合結晶の大半はこのいずれかであることがわかっている。図 3-21 に示すように、六方最密充填構造では 2 層の積層が 1 周期となっており、立方最密充填構造は 3 層の積層が 1 周期をなしている。

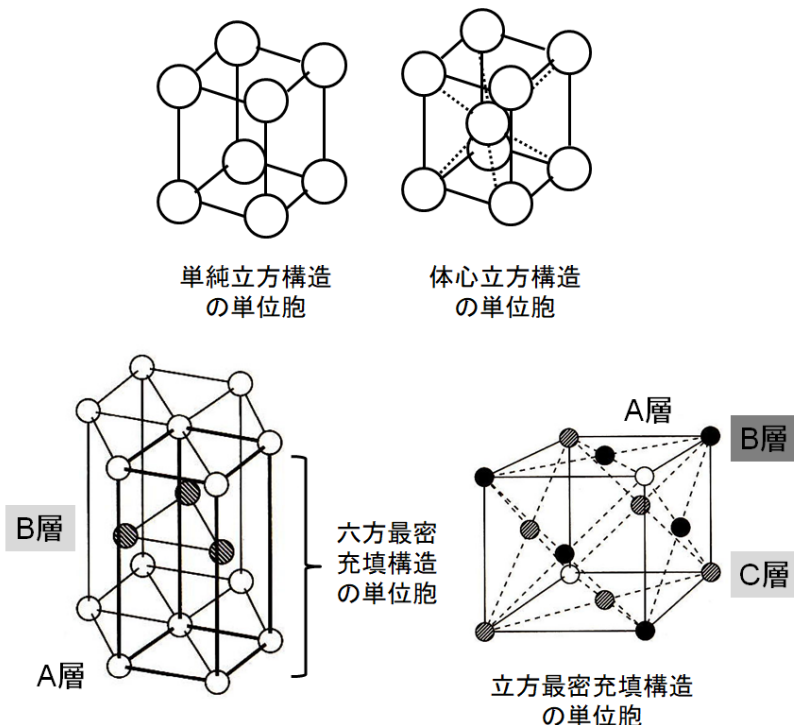


図 3-21 金属結合結晶における主な結晶構造の単位胞

一方で、Na 原子のように、常温常圧で最密充填構造にならない金属結合結晶も知られている (図 3-22)。特にアルカリ金属の結晶の場合、 ns 軌道 ($n=2\sim6$) のエネルギーバンドの上部と np 軌道のバンドの下部が重なるために、電子は np 軌道のバンドも占めるようになる。 np 軌道は球対称

ではなく方向性のある軌道であるため³⁹，体心立方構造をとることで，原子核の間で電子の定常波が強め合う重ね合わせ領域を広げ，その結果，すべてのアルカリ金属の原子が全体としてより一層安定化するようになるのである。

□ 立方最密充填構造

△ 体心立方構造

□ 六方最密充填構造

☆ 歪んだ単純立方構造

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112						

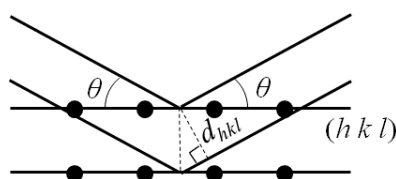
 図 3-22 金属単体の常温常圧付近での結晶構造⁴⁰

X線と結晶との相互作用

原子の大きさや原子間の距離を測定するには，同じ程度の波長をもつ電磁波である X 線が必要である。入射 X 線の標的が結晶である場合，コンプトン散乱のようなエネルギー（波長）が変化した散乱 X 線の他に，エネルギー（波長）が入射時とほぼ変わらない散乱 X 線も生じており，それが回折することでスクリーンに斑点のパターンがあらわれる。これは **Bragg** が精力的に研究を行い，ブラッグの回折条件として知られている。結晶の格子面間隔を d_{hkl} ，X 線の波長を λ ， n を整数として（図 3-23），

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.33)$$

が成り立つ⁴¹。

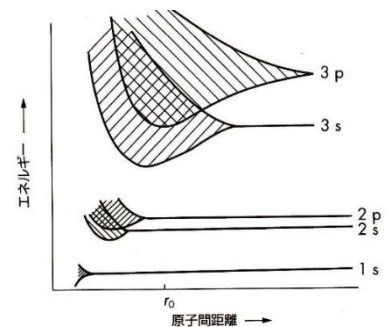

 図 3-23 ブラッグの回折の条件⁴²

結晶を粉末にして標的試料とし，そこへ X 線を入射すると，様々な角度で X 線が散乱し回折するため，標的試料をとりまくようにスクリーンを設置すれば，さまざまな格子面間隔を，スクリーンに現れるパターンから読み取ることができる⁴³。図 3-24 に体心立方構造（Fe の α 型結晶）と立方最密充填構造（Cu 結晶）の粉末 X 線回折パターンを示す。

³⁹ np 軌道どうしは，軸方向からの方が，節面方向からよりも定常波が強め合いやすく，安定化しやすい。原子全体にいきわたった定常波として結晶内原子全体を安定化する電子はフェルミ準位のもののなので，フェルミ準位が np 軌道のエネルギーバンドのそれへ部分的にうつっていることで， ns 軌道の電子の数に比べて np 軌道の電子の数が少なくとも，結晶の安定化に影響を与えると解釈できる。なお，圧力を 65GPa まで加えると，Na 固体は立方最密充填構造に相転移する。

Ma et al., *Nature* **458**, 182 (2009)

小川圭一郎，小島憲道，「現代物性化学の基礎 第3版」（講談社）p.207



⁴⁰ ある金属元素の固体単体が常温常圧で立方最密充填構造と六方最密充填構造のいずれであるかについて，原子の電子構造から明確な説明を与えることは難しく，現在も議論されている。「キッテル固体物理学入門 第8版」丸善（2005年）p.19では，「もし結合エネルギー（あるいは自由エネルギー）が1原子当たりの最近接原子数だけで定まるならば，六方最密構造と立方最密構造との間に結合エネルギーの差はないであろう」と述べられている。「s 軌道の重ね合わせに対して，p 軌道や d 軌道の寄与の違いが六方最密構造をとるか立方最密構造をとるかに影響をあたえる」という記述もある（「現代物性化学の基礎 第3版」（小川桂一郎，小島憲道，講談社（2021））が，統一的な理解はいまだなされていない。

⁴¹ 上の格子面と下のそれとで X 線の光路差が $2d_{hkl} \sin \theta$ であり，それが波長の整数倍であれば，散乱 X 線は波として強め合い，検出器に届く。

⁴² $(h k l)$ とは格子面での原子の配列のよび方であり，ミラー指数という。まず，直交座標系で面と軸の交点（各軸での単位周期を1とする）を考える。 ↓

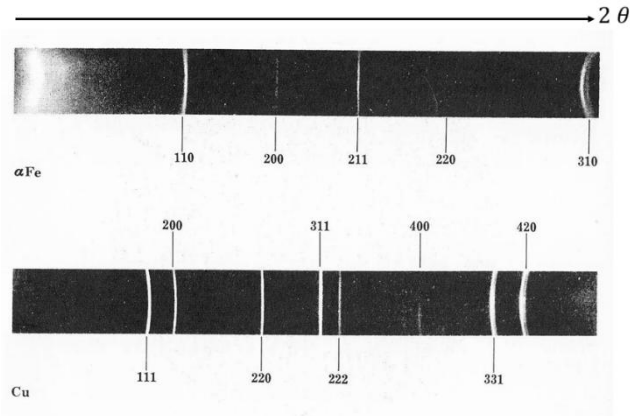


図 3-24 α 型 Fe 結晶と Cu 結晶の粉末 X 線回折パターン

図 3-25 には、NaCl 結晶と KCl 結晶の粉末 X 線回折パターンを示す。

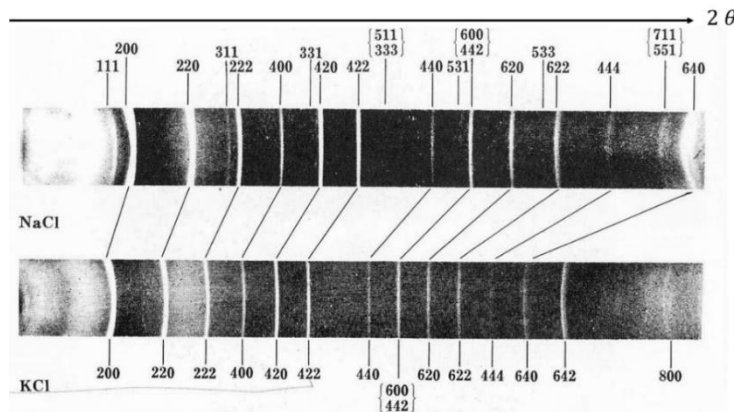


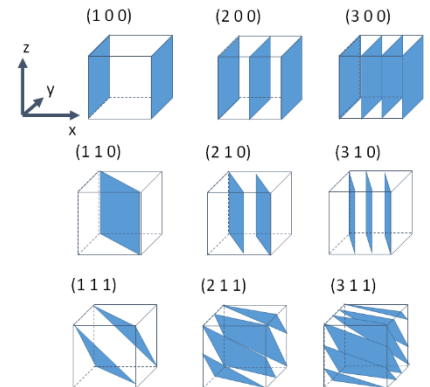
図 3-25 NaCl 結晶と KCl 結晶の粉末 X 線回折パターン

ブラッグらは、図 3-25 および他のハロゲン化アルカリ (KBr, NaBr) の結晶の X 線回折パターンの実験結果から、ハロゲン化アルカリは金属結合結晶でも共有結合結晶でもなく、イオン結晶であることを主張した。それは、これらの結晶のうち、KCl 結晶が特に単純立方構造の X 線回折パターンと類似したことによる。つまり、(311)や(331)や(531)といった格子面に由来する輝線が検出されなかった。また、KCl の X 線回折パターンの周期単位が、他のハロゲン化アルカリのそれよりも小さかった。つまり、KCl 結晶は他のハロゲン化アルカリの結晶と異なり、X 線では K と Cl の区別がつかず、X 線散乱能が同等の粒子が配列した単純立方構造であると観測されたわけである。このことは、K の原子番号が 19 で電子数が 19 個、Cl の原子番号が 17 で電子数が 17 個であることから、仮に K から Cl に電子が 1 個移ったとすれば、どちらも電子数が 18 個 (Ar と同じ電子配置) となる。すなわち、結晶中では K は K^+ 、Cl は Cl^- と完全にイオン化していると導くことができる。メンデレーエフの周期律から、この結晶の化学的性質はハロゲン化アルカリに共通するとブラッグらは説明したのである。

結晶内のイオン結合と共有結合

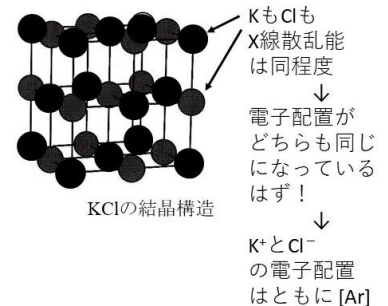
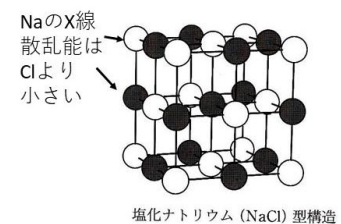
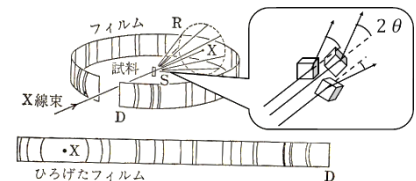
ハロゲン化アルカリに限らず、固体の中の化学結合を調べることは固体の性質を理解する上で重要である。結晶が得られれば X 線回折パターンから極めて有力な情報が得られるが、結晶が容易に得られないことや精緻な X 線回折パターンがあらわれにくい結晶 (水素化物など) であることも

次に、各交点の逆数を求める。そして、その逆数の比が整数比になるように最小公倍数を乗じる。例えば(311)の面とは、今の操作を逆にたどって、x 軸で 1, y 軸で 1/3, z 軸で 1/3 に交点をもつ面で、その面と平行に周期的な格子面があることを意味する。



43 スクリーンと粉末試料の設置は下図の通りである。

C.W.Bunn 「化学結晶学」(培風館), 1970.



しばしばある。ここでは、結晶における化学結合を調べるために実験と理論を組み合わせた手法を説明する⁴⁴。

まず、結晶中ですべての原子は完全にイオン化していると仮定する。このとき、構成粒子のイオン化のエネルギーや生成エンタルピーの実験値を測定し、格子エンタルピー E_c （結晶格子のイオンを無限遠に引き離す際に必要なエネルギー）を算出する。これはボルン・ハーバーサイクルとよばれる。例えば NaCl は図 3-26 の通りである。

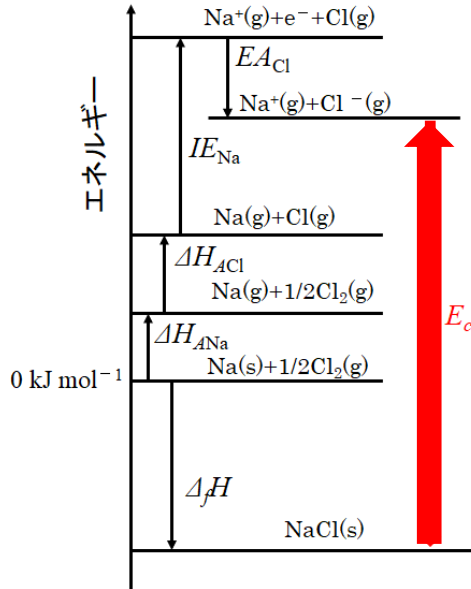


図 3-26 NaCl のボルン・ハーバーサイクル⁴⁵

次に、シミュレーションによって格子エンタルピーを計算する。結晶中で各イオンが安定して存在するには、隣接するイオンの静電引力に由来するエネルギー E_e と、あるイオンの最外殻電子が隣接イオンの電子の軌道に割り込むことに反発するエネルギー E_R との和 $E_e + E_R$ が極小となる必要があり、その極小値が格子エンタルピーに相当する。

静電引力（クーロン引力）に由来するエネルギー E_e は、例えば NaCl 結晶中の Na^+ であれば、 Na^+ と Cl^- のイオン間距離を r として

$$E_e = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right) = -\frac{1.74756 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.34)$$

となる。この無限級数をマデルング定数と呼び、結晶構造に特有の値に収束する⁴⁶ことが知られている。

一方の反発のエネルギー E_R は

$$E_R \propto \frac{e^2}{r^n} \quad (3.35)$$

とおく（整数 n は9もしくは10にするとシミュレーションがうまくいくことが知られている）⁴⁷。一般に、マデルング定数 M 、陽イオンの価数の絶対値 Z_A 、陰イオンの価数の絶対値 Z_X を用いて、 $E_e + E_R$ は

$$E_e + E_R = -\frac{MN_A Z_A Z_X e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + BN_A \frac{e^2}{r^n} \equiv E_U(r) \quad (3.36)$$

と表せる（ N_A はアボガドロ数、 B は正の定数）。格子エンタルピーは、 $E_U(r)$

の極小値に相当するため、 $\frac{dE_U}{dr} = 0$ となる $r = r_0$ を計算し、 $E_c = E_U(r_0)$ と

求めればよい。

⁴⁴ 水への溶解実験でも結晶内の化学結合について調べることができる。詳細は Appendix 3.G を参照。

⁴⁵ 各実験値は以下の通り。

EA_{Cl} : Cl の電子親和力
（中性原子が陰イオンになるときに放出されるエネルギー）

-354 kJ mol^{-1}

IE_{Na} : Na のイオン化エネルギー

502 kJ mol^{-1}

ΔH_{ACl} : Cl の原子化エンタルピー

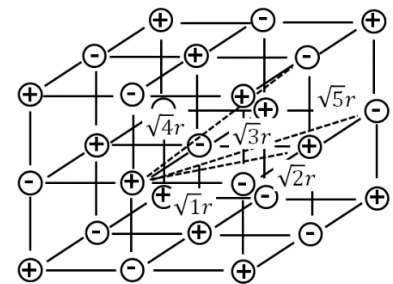
121 kJ mol^{-1}

ΔH_{ANa} : Na の原子化エンタルピー

108 kJ mol^{-1}

ΔH : NaCl の生成エンタルピー

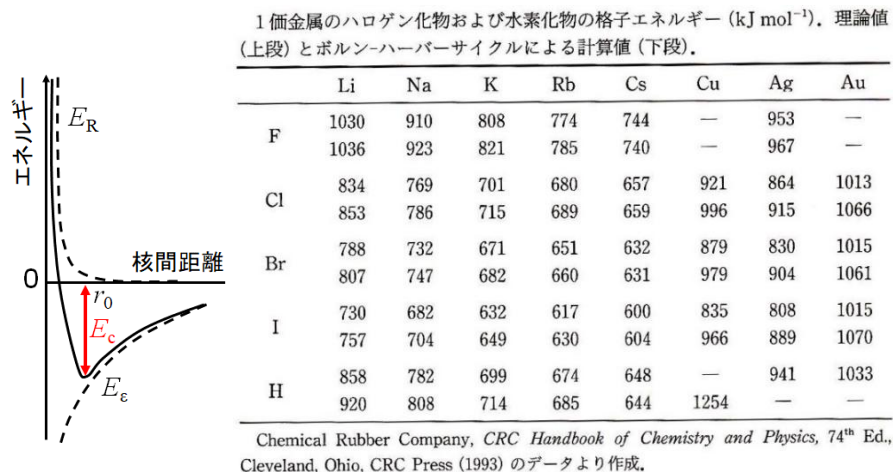
-411 kJ mol^{-1}



⁴⁶ この無限級数がどのように収束するかは Appendix 3.H を参照。

⁴⁷ 反発のエネルギー項に指数関数 $\exp(-r/\rho)$ を用いるモデルもある（ ρ は定数）。

これら 2 つの異なる手法で求められた格子エンタルピーの値が近い場合、その結晶はイオン結晶であるといえる。一方で、著しく異なる場合には、イオン結合性は弱く共有結合性の高い結晶ということができる。実際のところ、図 3-27 のように、NaCl 結晶は、実験値から算出された格子エンタルピーは理論値に近くイオン結晶である。一方で AgCl 結晶は著しく異なる値となっており、共有結合性の高い結晶であることがわかる。


 図 3-27 結晶の格子エンタルピー E_c の代表例 ⁴⁸

このハロゲン化物の化学結合の違いは、化学結合に寄与する原子軌道でも説明を与えることができる ⁴⁹。化学結合に関与する電子が占める Cl の 3p 軌道のエネルギー準位は -13.78 eV であり ⁴⁸，Na の 3s 軌道のそれは -4.95 eV とそれらのエネルギー差が 8.83 eV である。この場合、原子軌道を重ね合わせてできる新たな分子軌道は、もとの原子軌道とほぼ変わらない。一方で、Ag の 4d 軌道のそれは -14.61 eV であり、Cl の 3p 軌道のエネルギー準位とのエネルギー差は 0.83 eV と小さく、さらに動径分布関数で比較して、4d 軌道は 3s 軌道よりも広い。これより、Na と Cl の間には、分子軌道を電子が占めることなく、電子は Cl の 3p 軌道を占めてクーロン引力で Na^+ と Cl^- が結合し結晶が安定化する一方で、Ag と Cl の間には原子軌道が重ね合っできる分子軌道のエネルギー準位が十分に低く、それを電子が占めることで結晶が安定化する、と理解できる。

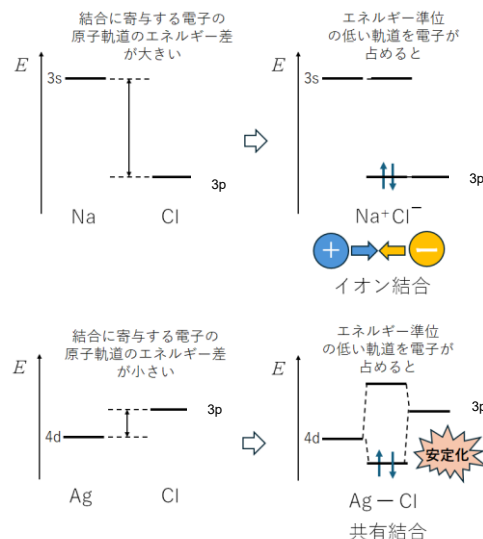


図 3-28 化学結合のイオン結合性と共有結合性の原子軌道による理解

⁴⁸ 出典：

東京大学教養学部化学部会、『化学の基礎77講』，
東京大学出版会（2003）

⁴⁹ 錯体（第 10 回 Appendix10.C で後述）
における配位結合でも同様に議論される。

【発展】特殊な原子配置の金属結合結晶

第13族～第17族の典型元素の単体の結晶は、常温常圧で、金属結合結晶、共有結合結晶、分子結晶⁵⁰に分類される。温度や圧力を変えることで、原子間の化学結合が変化し、これらの結晶の間を相転移することもある（第12回で後述する）。その中でもガリウム（Ga）単体の結晶では、常温（25℃程度）常圧（1気圧）で、近接するGa原子の間の距離が短いものと長いものの2種類が測定されている（ α -Gaとよぶ）⁵¹。これは、固体中でGa原子どうしが共有結合をつくりGa₂分子となり（図3-29）、その分子どうしが固体全体で金属結合性をもつようになるためだと考えられている（第12回で後述するように、金属結合結晶なのか共有結合結晶なのかは、その結晶の電気伝導率を測定することで判断する）。常圧での α -Ga結晶の融点が30℃であり、遷移元素の金属結合結晶と比較すると低い理由が、この結晶構造にもとづくものと理解されている。また、 α -Ga結晶を加圧すると、Ga-IIとよばれる、体心立方構造に相転移し、原子間距離も1種類のみが測定される。 α -Gaは、ヒトの体温でGa₂分子が解離して原子間で金属結合性を保つ液体になるだけでなく、反応性が高く、合金もつくりやすい。常温で液体の金属として反応性が高い水銀（Hg）⁵²は生体有害性が強いことで忌避されている（法令で厳しく管理が求められている）ため、現在のところ強い生体有毒性は認められていないGaの有用性が注目されている。

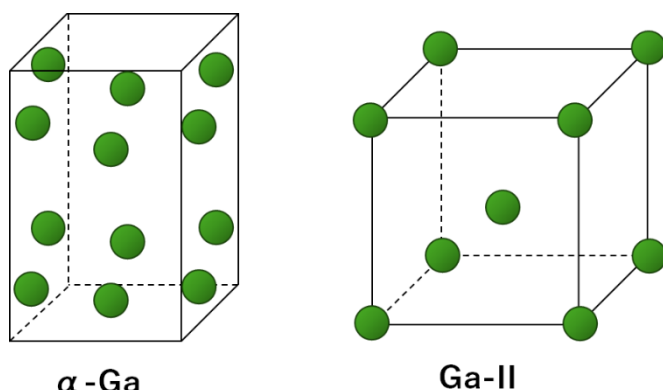


図3-29 ガリウムの α -Ga結晶とGa-II結晶。

【発展】分子の中での金属結合

近年、金属原子を2個の有機分子ではさみ込む合成法によって、数個の金属原子だけがつくる金属結合を包含した新規の分子またはイオン（錯体に分類される）が報告されるようになり、注目されている（多核サンドイッチ化合物とよぶ）。村橋の研究グループは、図3-30に示すように⁵³、2個の β カロテンが10個のPd原子をはさみ込んだ1次元の金属結合鎖（全体では2価の陽イオン）や、2個のシクロヘプタトリエンイオンが3個のPd原子をはさみ込んだ2次元の金属結合シート（全体で1価の陰イオン）の合成を報告してきた。

⁵⁰ 分子結晶：

分子間相互作用で分子が集合してできた結晶。第12回、第13回で後述する。

⁵¹ 出典：

Gong et al. *Physical Review B*, 43(17), 14277 (1991).

Niu et al. *Nat. Commun.* 11, 2654 (2020).

Ga原子が共有結合をつくるのは、電子配置[Ar](3d)¹⁰(4s)²(4p)¹のうち4p軌道が開殻であることが挙げられる。ただし、常温常圧において、同族のAl結晶は立方最密充填構造であり、In結晶は正方晶系である。したがって、原子の電子配置だけでなく、原子半径などの幾何的な条件とフェルミ準位とその近傍での電子のエネルギー安定化の寄与が重要である（第5回で後述）。

⁵² 常温近傍で液体である金属は、原子番号の大きなアルカリ金属（Rb, Cs, Fr）の他は、HgとGaのみが知られている。Hgのみが25℃で液体である（融点は−38℃であり、他の元素の単体の固体よりも著しく低い）理由は、6s軌道の著しいエネルギー安定化によるものと考えられている（P.23欄外）。

⁵³ 合成法の出典：

Horiuchi et al., *Nat. Commun.* 6, 6742 (2015).

Murahashi et al., *Science* 313, 1104 (2006).

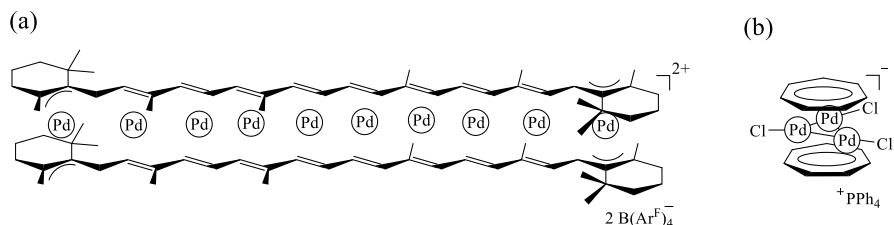


図 3-30 村橋の研究グループの 1 次元の金属結合鎖(a)と 2 次元の金属結合シート(b)の多核サンドイッチ化合物の構造式。

この研究グループは最近、最小サイズの立方最密充填構造の Pd 原子（13 個）の金属結合系が 6 個のトロピリウムイオンにはさま込まれた 3 次元のコアーシェル型構造体をもあらたに合成した（図 3-31）⁵⁴。これら多核サンドイッチ化合物は、錯体全体がいかに安定化されているのかという観点で興味深いだけでなく、金属原子間の電子（フェルミ面に相当するエネルギー準位）の起源を実験と理論の両面からアプローチ可能な分子として期待されている。

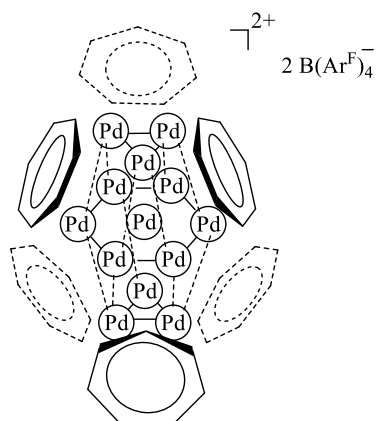
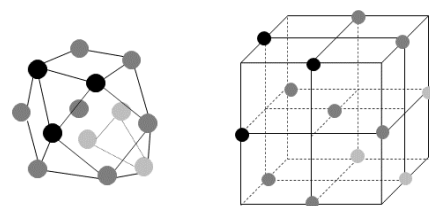


図 3-31 村橋の研究グループによるコアーシェル型の多核サンドイッチ化合物の構造式。

⁵⁴ 合成法の出典：

Teramoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 12682 (2018).



Appendix 3. A 真空中の電磁波の伝播

マクスウェル
Maxwell方程式 ($\vec{H}$: 磁場, $\vec{D}$: 電束密度, $\vec{J}$: 電流密度, $\vec{E}$: 電場, $\vec{B}$: 磁束密度, ϵ_0 : 真空の誘電率, μ_0 : 真空の透磁率, ρ : 自由電荷密度)

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{J}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \epsilon_0 \nabla \cdot \vec{E} = \rho$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = \mu_0 \nabla \cdot \vec{H} = 0$$

において, 真空中の電磁波の伝播 (z 軸方向に進むとする) を考える。まず $\rho = 0, \vec{J} = \vec{0}$ なので

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \epsilon_0 \nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = \mu_0 \nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (4)$$

である。xy 平面内では $\vec{E}, \vec{H}$ は一定であるため ($i = x, y, z$)

$$\frac{\partial E_i}{\partial x} = \frac{\partial E_i}{\partial y} = \frac{\partial H_i}{\partial x} = \frac{\partial H_i}{\partial y} = 0$$

となることから, ①②は

$$\epsilon_0 \frac{\partial E_x}{\partial t} = -\frac{\partial H_y}{\partial z}, \quad -\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{\partial E_x}{\partial z} \quad (5)$$

$$\epsilon_0 \frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{\partial H_x}{\partial z}, \quad \mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial z} \quad (6)$$

また③④より,

$$\epsilon_0 \frac{\partial E_z}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0$$

つまり, 時間によらず E_z, H_z は一定なので, ここではともに 0 とみなす。

⑤の2式から, E_x, H_y について

$$\epsilon_0 \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial H_y}{\partial z} \right) = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial H_y}{\partial t} \right) = \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2}$$

$$\mu_0 \frac{\partial^2 H_y}{\partial t^2} = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} \right) = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial E_x}{\partial t} \right) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2}$$

という2階の微分方程式が得られる。これらの一般解は

$$E_x = A \exp(i(\omega t - kz)) + B \exp(i(\omega t + kz))$$

$$H_y = A' \exp(i(\omega t - kz)) + B' \exp(i(\omega t + kz))$$

である (A, A', B, B' は定数, ω は角振動数, k は波数)。ただし

$$\frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}, \quad \frac{A'}{A} = \frac{B'}{B} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}$$

である。これらの式の第1項は z の正の向きに進行する平面波であり, 第2項は z の負の向きに進行する平面波を表しており、それらの位相速度 ω/k

はまさに

$$\frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = \text{真空中の光の速度 } c$$

に相当する。 z の正の向きに進行する平面波だけを考えると図 3-2 のようになる。⑥の 2 式からも E_y, H_x について同様の結果を得る。これら平面波は横波であり、 (E_x, H_y) 波と直交する (E_y, H_x) 波は独立に存在する。その位相が偏光の性質（第 5 回で述べる）をもたらす。

Appendix 3.B コンプトン散乱

コンプトンは、入射 X 線を標的に照射したとき、散乱角 θ が大きくなると散乱 X 線の波長が長くなる（エネルギーが低くなる）ことを見つけ、標的から飛び出した電子と入射 X 線と散乱 X 線とがエネルギー保存と運動量保存を満たしていることでこの現象を説明できるとした。入射 X 線と散乱 X 線の振動数をそれぞれ ν, ν' とおく。標的から飛ばされた電子（反跳電子とよぶ）の質量を m_e 、速度を v とすると、エネルギー保存は

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_e v^2 &= h\nu - h\nu' \\ \nu - \nu' &= \frac{m_e v^2}{2h} \quad \text{①} \end{aligned}$$

と表せる。運動量保存については、

$$\begin{aligned} (m_e v)^2 &= \left(\frac{h\nu'}{c} \sin \theta \right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c} - \frac{h\nu'}{c} \cos \theta \right)^2 \\ \therefore m_e^2 v^2 &= \frac{h^2}{c^2} (\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \cos \theta) \end{aligned}$$

となる。ただし、 $\nu \sim \nu'$ であるので

$$\begin{aligned} (\nu - \nu')^2 &= \nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \sim 0 \\ \nu^2 + \nu'^2 &\sim 2\nu\nu' \end{aligned}$$

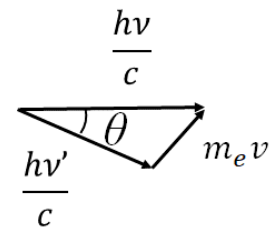
を利用し、

$$\begin{aligned} m_e^2 v^2 &= \frac{2h^2 \nu \nu'}{c^2} (1 - \cos \theta) \\ \therefore \nu \nu' &= \frac{c^2 m_e^2 v^2}{2h^2 (1 - \cos \theta)} \quad \text{②} \end{aligned}$$

となる。入射 X 線と散乱 X 線の波長をそれぞれ λ, λ' とするとき、①と②を用いて、

$$\lambda' - \lambda = \frac{c}{\nu'} - \frac{c}{\nu} = c \frac{\nu - \nu'}{\nu \nu'} = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta)$$

つまり、散乱角 θ が大きくなれば、散乱 X 線の波長は入射 X 線よりも長くなる導かれる。



Appendix 3.C 運動している物体の静止質量とエネルギー

エネルギーを時間で微分すると（仕事率とよぶ）、力 F に速度 v を乗じたものに等しくなる。速度 v で運動する物体の質量を m_v とおくと

$$\frac{dE}{dt} = v \cdot F = v \frac{d(m_v v)}{dt}$$

アインシュタインの特殊相対性理論によれば、

$$E = m_v c^2$$

であることから、

$$\frac{d(m_v c^2)}{dt} = v \frac{d(m_v v)}{dt}$$

と書ける。この両辺に $2m_v$ をかけると ⁵⁵

$$\begin{aligned} c^2 \cdot 2m_v \frac{d(m_v)}{dt} &= 2m_v v \frac{d(m_v v)}{dt} \\ \therefore c^2 \cdot \frac{d(m_v^2)}{dt} &= \frac{d(m_v^2 v^2)}{dt} \end{aligned}$$

よって、定数を I として

$$m_v^2 c^2 = m_v^2 v^2 + I$$

が成り立つ。今、 $v = 0$ のとき、質量 m_v は静止質量 m そのものであるから、

$$I = m^2 c^2$$

これと、 $m_v v = p$ を用いて

$$m_v^2 c^2 = m^2 c^2 + p^2$$

が導かれる。よって、

$$E^2 = m_v^2 c^4 = m^2 c^4 + p^2 c^2$$

となる ⁵⁶。

Appendix 3.D 水素原子の（時間に依存しない）シュレーディンガー方程式の解

まず、（時間に依存しない）シュレーディンガー方程式を偏微分方程式として導出する。次に、この微分方程式を変数分離法と級数展開法などを駆使して解く。

単純な一次元の波を表す関数は、位置 x 、時刻 t において、波の振幅 A 、速さ $|\vec{v}|$ 、振動数 $\nu (= |\vec{v}|/\lambda, \lambda$ は波長) であるとき、

$$u(x, t) = A \sin 2\pi \frac{x - |\vec{v}|t}{\lambda} = A \sin 2\pi \nu \left(\frac{x}{|\vec{v}|} - t \right)$$

と表される。このとき、定常波 $u^+(x, t)$ は、正の方向に進行する波 $u^+(x, t)$ と負の方向に進行する波 $u^-(x, t)$ との重ね合わせ（図 3-32）であるので、

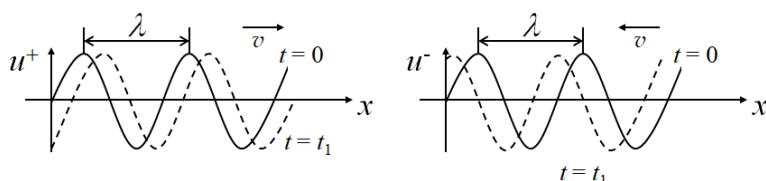


図 3-32 逆平行に進行する 2 つの波

⁵⁵ ここでは

$$2m_v = \frac{d(m_v^2)}{dm_v}$$

$$2m_v v = \frac{d(m_v^2 v^2)}{dm_v v}$$

を利用している。

⁵⁶

$$m_v^2 c^2 = m_v^2 v^2 + m^2 c^2$$

を式変形すると、

$$m_v = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

が得られる。 ns 軌道の電子は原子核と接触できるゆえに、速度が光速に近づいて、その結果、電子の質量は大きくなる。すると、式(3.11)より軌道は収縮し、式(3.32)よりエネルギーが一層安定化することになる。 Hg が比較的不活性で、常温常圧で液体なのは、極めて安定な閉殻構造 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(4f)^{14}(5s)^2(5p)^6(5d)^{10}(6s)^2$ で、大きな有効核電荷のおかげで原子半径も著しく収縮しており、貴ガスに準じているためである。 Pt や Au が化学的に安定な金属であることも、 $6s$ 軌道の著しいエネルギー安定化に要因がある。

$$u^*(x, t) = u^+(x, t) + u^-(x, t) = A \sin 2\pi v \left(\frac{x}{|\vec{v}|} - t \right) + A \sin 2\pi v \left(\frac{x}{|\vec{v}|} + t \right)$$

$$= 2A \sin 2\pi v \left(\frac{x}{|\vec{v}|} \right) \cos 2\pi v t$$

とかける。いま、一般的な定常波の関数 $u^*(x, t)$ として、時間に依存しない波動関数 $\Psi(x)$ を用いて、

$$u^*(x, t) = \Psi(x) \cos 2\pi v t$$

が一次元の波動方程式⁵⁷を満たすとする、

$$\frac{\partial^2 u^*(x, t)}{\partial x^2} = \cos 2\pi v t \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 u^*(x, t)}{\partial t^2} = -(2\pi v)^2 \Psi(x) \cos 2\pi v t$$

とかけるため、

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{(2\pi v)^2 \Psi(x)}{|\vec{v}|^2} = 0$$

が成り立つ。電子が波としてふるまっていると $|\vec{v}| = \lambda v$ であるから、

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{(2\pi)^2 \Psi(x)}{\lambda^2} = 0$$

となる。電子の運動量を p 、質量を m_e とおくと、電子の1個のエネルギー E は、ポテンシャルエネルギー $V(x)$ とド・ブロイの仮説 $p\lambda = h$ を用いて

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 + V(x) = \frac{p^2}{2m_e} + V(x) = \frac{h^2}{2m_e \lambda^2} + V(x)$$

であるから、上式に代入して、 $\Psi(x)$ についての方程式は

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m_e (E - V(x)) \Psi(x)}{h^2} = 0$$

となる。ここで、エネルギー E は常に実数であること⁵⁸に注目して、

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x)$$

$$\therefore \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \Psi(x) = E \Psi(x)$$

とみなす。これを時間に依存しない一次元のシュレーディンガー方程式とよぶ。同様にして、時間に依存しない三次元のシュレーディンガー方程式は、

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 + V(x, y, z) \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

であり、ラプラシアン ∇^2 とは

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

である。

具体的に水素原子を考えよう。電子と陽子にはたらくポテンシャルエネルギーは、電子と陽子の間の距離 r と真空の誘電率 ϵ_0 を用いると

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

⁵⁷ 一次元の波動方程式：

$$u(x, t) = A \sin 2\pi v \left(\frac{x}{|\vec{v}|} - t \right)$$

両辺を位置 x で2階偏微分すると、

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = -\left(\frac{2\pi v}{|\vec{v}|} \right)^2 \sin 2\pi v \left(\frac{x}{|\vec{v}|} - t \right)$$

一方、両辺を時刻 t で2階偏微分すると、

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = -(2\pi v)^2 \sin 2\pi v \left(\frac{x}{|\vec{v}|} - t \right)$$

であり、

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2}$$

が導かれる。

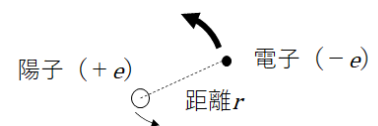
⁵⁸ この微分方程式の一般解は、複素数を含むが、エネルギー E は測定できる実数でなければならない。この時、

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

は演算子(オペレーターともいう)の一つであり、 $\hat{H}$ と表してハミルトニアンとよぶ。

演算子の他の例は次の通り。

$\int_0^1 dx$ 「0~1の区間で積分する」演算子
 $\ln$ 「自然対数をとる」演算子
 d^n/dx^n 「n回微分する」演算子



⁵⁹ 偏微分方程式の変数分離法：

多元の偏微分方程式を解くときのテクニックの一つで、まず、導出したい関数を独立した変数の関数の積とみなす。次に、等式の左辺と右辺がそれぞれの変数の関数の形で分離して表されるとき、変数が任意でも等合が成立するには両辺が定数値をとらねばならない、と導き、できるだけ変数が少ない微分方程式へと変形する。必要性だけで議論するのが特徴で、最後に十分性をチェックする(第2回 P.2)。

と表されるので、時間に依存しない三次元のシュレーディンガー方程式は、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2m_p}\nabla_p^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

である (∇_e^2 と ∇_p^2 はそれぞれ電子と陽子の運動エネルギーのラプラシアンを表す)。このままでは解くことができないので、ラプラシアンおよび波動関数を 3 次元極座標表示し (第 1 回 Appendix 1. I を参照)、さらに、陽子の質量は電子のその 1840 倍大きいので、陽子は電子に対してほぼ静止していると近似する (Born-Oppenheimer 近似とよぶ)。すると、

$$\left\{-\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\right)\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right\}\Psi(r,\theta,\phi) = E\Psi(r,\theta,\phi) \quad (1)$$

となる。

この偏微分方程式①を、偏微分方程式の変数分離法⁵⁹と常微分方程式の級数展開法⁶⁰などを駆使して解こう。動径方向 r と 2 つの方位方向 θ, ϕ とは独立であるとして、

$$\Psi(r,\theta,\phi) = f(r)g(\theta,\phi)$$

という 2 つの関数 $f(r)$ と $g(\theta,\phi)$ の積を考える。すると、①は

$$\begin{aligned} &\left\{-\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\right)\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right\}f(r)g(\theta,\phi) = Ef(r)g(\theta,\phi) \\ \Leftrightarrow &-\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\right)g(\theta,\phi)\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f(r)}{\partial r}\right) - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\right)f(r)\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial g(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 g(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right\} - f(r)g(\theta,\phi)\left\{r^2E + \frac{e^2r}{4\pi\epsilon_0}\right\} = 0 \end{aligned}$$

両辺を $f(r)g(\theta,\phi)$ で割ると、

$$\begin{aligned} &-\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\right)\frac{1}{f(r)}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f(r)}{\partial r}\right) - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\right)\frac{1}{g(\theta,\phi)}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial g(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 g(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right\} - \left\{r^2E + \frac{e^2r}{4\pi\epsilon_0}\right\} = 0 \\ \Leftrightarrow &\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\right)\frac{1}{f(r)}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f(r)}{\partial r}\right) + \left\{r^2E + \frac{e^2r}{4\pi\epsilon_0}\right\} \\ &= -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\right)\frac{1}{g(\theta,\phi)}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial g(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 g(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right\} \end{aligned}$$

⁶⁰ 常微分方程式の級数展開法：

新田英雄『物理と特殊関数入門セミナー』共立出版, 1977.

ここではシンプルな常微分方程式

$$\frac{dy}{dx} + y = 0$$

の解法として説明する。求める解が x のべき級数

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} C_n x^n$$

にかけるとする。これを上記の微分方程式に代入すると、

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n n x^{n-1} + \sum_{n=0}^{\infty} C_n x^n = 0$$

$$\Leftrightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \{C_{n+1}(n+1) + C_n\} x^n = 0$$

これが恒等的に成り立つためには

$$C_1 \cdot 1 + C_0 = 0$$

$$C_2 \cdot 2 + C_1 = 0$$

$$C_3 \cdot 3 + C_2 = 0$$

⋮

とならなければならない。つまり漸化式

$$C_n = \frac{-1}{n} C_{n-1} \quad (n \text{ は自然数})$$

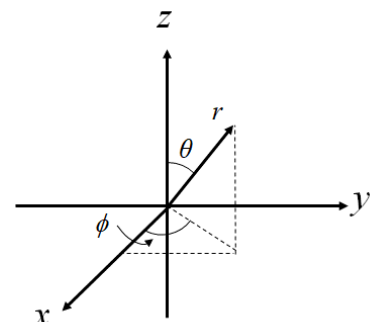
を得る。これは

$$\begin{aligned} C_n &= \left(\frac{-1}{n}\right) \cdot \left(\frac{-1}{n-1}\right) C_{n-2} = \dots \\ &= \frac{(-1)^n}{n!} C_0 \end{aligned}$$

と解くことができ、

$$\begin{aligned} y &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} C_0 x^n = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-x)^n \\ &= C_0 \exp(-x) \end{aligned}$$

と導出される。最後の式変形はテイラー展開を利用した (第 1 回 P.16 欄外)。十分性チェックを兼ねて定数 C_0 を初期条件から導く。全ての常微分方程式が級数展開法で解けるわけではない。



これは左辺と右辺とで独立した変数の関数が一致しなければならないことを意味しており、いずれも定数 (c とおく) となる必要がある。つまり、

$$-\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\right) \frac{1}{g(\theta, \phi)} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial g(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 g(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right\} = c \quad (2)$$

$$\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\right) \frac{1}{f(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) + \left\{ r^2 E + \frac{e^2 r}{4\pi \epsilon_0} \right\} = c \quad (3)$$

である。最初に②について解こう。2つの方位方向 θ, ϕ が互いに独立であるとして、

$$g(\theta, \phi) = F(\theta)G(\phi)$$

という2つの関数 $F(\theta)$ と $G(\phi)$ の積を考える⁶¹。すると②は

$$\frac{\sin \theta}{F(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial F(\theta)}{\partial \theta} \right) + c \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \right) \sin^2 \theta = -\frac{1}{G(\phi)} \frac{\partial^2 G(\phi)}{\partial \phi^2}$$

となり、これは左辺と右辺とで独立した変数の関数が一致しなければならないことを意味するため、いずれも定数 (a とおく) となる必要がある。つまり、

$$-\frac{1}{G(\phi)} \frac{d^2 G(\phi)}{d\phi^2} = a \quad (4)$$

$$\frac{\sin \theta}{F(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dF(\theta)}{d\theta} \right) + c \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \right) \sin^2 \theta = a \quad (5)$$

となる⁶²。

そこで、④の常微分方程式を解こう。 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ で $G(\phi)$ は波動関数の角度成分であることから、 $a \leq 0$ では意味のある解にならないので、 $a > 0$ であり、一般解は、 A を定数として

$$G(\phi) = A \exp(i\sqrt{a}\phi)$$

であり、境界条件は

$$G(0) = G(2\pi)$$

となる。よって⁶³、

$$A = A \exp(2\pi i \sqrt{a})$$

$$\therefore 2\pi \sqrt{a} = 2m\pi \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

ゆえに

$$G(\phi) = A \exp(im\phi)$$

であり、さらに規格化条件を用いて A を求める。

$$\int_0^{2\pi} |G(\phi)|^2 d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} \exp(-im\phi) \exp(im\phi) d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi A^2 = 1$$

$$\therefore A = \pm \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

今、波動関数としては A が正負どちらでも $G(\phi)$ の形は変わらないので、わかりやすいように A が正として

$$G(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi) \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

とし、定数 a も

$$a = m^2 \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

と導かれる⁶⁴。

⁶¹ もう一度、 θ, ϕ の偏微分方程式に変数分離法を適用する。

⁶² 変数一つに絞られた微分方程式が得られたことから、偏微分方程式ではなく常微分方程式 (∂ ではなく d と表記) として扱えるようになった。

⁶³ オイラーの公式から
 $\exp(2\pi i \sqrt{a})$
 $= \cos(2\pi \sqrt{a}) + i \sin(2\pi \sqrt{a}) = 1$
 $\therefore \cos(2\pi \sqrt{a}) = 1$ かつ $\sin(2\pi \sqrt{a}) = 0$

⁶⁴ 整数 m を磁気量子数とよぶ。これは、原子に外部磁場をかけると、角度 ϕ と外部磁場の向きに応じて原子のエネルギー準位の縮重が解ける (Zeeman 分裂とよぶ) ことが観測されているためである (第11回で後述)。

次に、⑤の常微分方程式を解こう。

$$\frac{\sin \theta}{F(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dF(\theta)}{d\theta} \right) + c \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \right) \sin^2 \theta = m^2 \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$\Leftrightarrow \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dF(\theta)}{d\theta} \right) + \left\{ c \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \right) \sin^2 \theta - m^2 \right\} F(\theta) = 0$$

式を簡潔にするため、 $c \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \right) = \beta$ として、

$$x = \cos \theta, P(x) = F(\theta)$$

とあらためて変数変換すると、

$$\frac{dx}{d\theta} = -\sin \theta, \quad \frac{dF(\theta)}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{dF(\theta)}{dx} = -\sin \theta \frac{dF(\theta)}{dx},$$

$$\frac{d^2 F(\theta)}{d\theta^2} = \frac{d}{d\theta} \left(\frac{dx}{d\theta} \frac{dF(\theta)}{dx} \right) = -\cos \theta \frac{dF(\theta)}{dx} + \sin^2 \theta \frac{d^2 F(\theta)}{dx^2}$$

を用いて⁶⁵,

$$(1-x^2) \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - 2x \frac{dP(x)}{dx} + \left(\beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P(x) = 0$$

となる (ルジャンドルの陪微分方程式とよぶ)。

$m=0$ のとき、級数展開法で取り組む。

$$(1-x^2) \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - 2x \frac{dP(x)}{dx} + \beta P(x) = 0 \quad \text{⑤'}$$

を満たす $P(x)$ が x のべき級数

$$P(x) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i$$

でかけるとする。これを⑤'の微分方程式に代入すると、

$$(1-x^2) \sum_{i=2}^{\infty} a_i i(i-1) x^{i-2} - 2x \sum_{i=1}^{\infty} a_i i x^{i-1} + \beta \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i = 0$$

$$\Leftrightarrow (2a_2 + 3 \cdot 2a_3 x + 4 \cdot 3a_4 x^2 + 5 \cdot 4a_5 x^3 + 6 \cdot 5a_6 x^4 + \dots)$$

$$-(2a_2 x^2 + 3 \cdot 2a_3 x^3 + 4 \cdot 3a_4 x^4 + \dots)$$

$$-2x(a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2 + 4a_4 x^3 + 5a_5 x^4 + \dots)$$

$$-\beta(a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 + \dots)$$

$$= 0$$

$$\Leftrightarrow 2a_2 - \beta a_0 + (3 \cdot 2a_3 - 2a_1 - \beta a_1)x$$

$$+(4 \cdot 3a_4 - 2a_2 - 2 \cdot 2a_2 - \beta a_2)x^2$$

$$+(5 \cdot 4a_5 - 3 \cdot 2a_3 - 2 \cdot 3a_3 - \beta a_3)x^3$$

$$+(6 \cdot 5a_6 - 4 \cdot 3a_4 - 2 \cdot 4a_4 - \beta a_4)x^4$$

$$+\dots = 0$$

これが恒等的に成り立つためには

$$2a_2 - \beta a_0 = 0$$

$$3 \cdot 2a_3 - 2a_1 - \beta a_1 = 0$$

$$4 \cdot 3a_4 - 2a_2 - 2 \cdot 2a_2 - \beta a_2 = 0$$

$$5 \cdot 4a_5 - 3 \cdot 2a_3 - 2 \cdot 3a_3 - \beta a_3 = 0$$

$$6 \cdot 5a_6 - 4 \cdot 3a_4 - 2 \cdot 4a_4 - \beta a_4 = 0$$

$$\vdots$$

⁶⁵ $\sin^2 \theta$ は次の通りに変数変換する。

$$\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 1 - x^2$$

とならなければならない。よって、漸化式

$$a_{i+2} = \frac{i(i+1) - \beta}{(i+2)(i+1)} a_i \quad (i = 0, 1, 2, \dots)$$

が導かれる。ただし、上記の微分方程式で $x = \pm 1$ でも $P(x)$ が発散⁶⁶しないように、この漸化式がどこかで 0 になればよい。そこで、 l を整数として、

$$\beta = l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

とおけば $a_l \neq 0$ で、 $a_{i+2} = a_{i+4} = \dots = 0$ となる。

整数 l が奇数の場合、

$$P_l(x) = a_1 \left\{ x + \frac{1 \cdot 2 - l(l+1)}{3 \cdot 2} x^3 + \frac{3 \cdot 4 - l(l+1)}{5 \cdot 4} \frac{1 \cdot 2 - l(l+1)}{3 \cdot 2} x^5 + \dots \right\}$$

整数 l が偶数の場合、

$$P_l(x) = a_0 \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{2} x^2 - \frac{2 \cdot 3 - l(l+1)}{4 \cdot 3} \frac{l(l+1)}{2} x^4 - \dots \right\}$$

となる⁶⁷。定数 a_0, a_1 は $P_l(1) = 1$ となるように求める。

$m \neq 0$ のとき、 $\beta = l(l+1)$ を代入した微分方程式

$$(1-x^2) \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - 2x \frac{dP(x)}{dx} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P(x) = 0 \quad (5'')$$

を解こう⁶⁸。(5') に立ち返って

$$(1-x^2) \frac{d^2 P_l(x)}{dx^2} - 2x \frac{dP_l(x)}{dx} + l(l+1) P_l(x) = 0$$

この両辺を $-l \leq m \leq l$ のもとで $|m|$ 回微分すると、

$$(1-x^2) \frac{d^{|m|+2} P_l(x)}{dx^{|m|+2}} - 2(m+1)x \frac{d^{|m|+1} P_l(x)}{dx^{|m|+1}} + \{l(l+1) - m(m+1)\} \frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}} = 0 \quad (5''')$$

となる。(5''') と (5'') を比較すると (5'') を満たす解 $P(x)$ の一つは

$$P(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}} \equiv P_l^{(|m|)}(x)$$

であり⁶⁹、 $P_l^{(|m|)}(x)$ をルジャンドルの陪関数（もしくはルジャンドルの陪多項式）とよぶ。

以上より、規格化定数 C を用いて

$$F(\theta) = C P_l^{(|m|)}(\cos \theta)$$

とおくことができる。規格化条件⁷⁰

$$\int_0^\pi |F(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = 1 \Leftrightarrow C^2 \int_{-1}^1 |P_l^{(|m|)}(x)|^2 dx = 1$$

から定数 C を求めよう。(5'') を変形して

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_l^{(|m|)}(x)}{dx} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_l^{(|m|)}(x) = 0$$

ここから（やや技巧的だが）、両辺に左から $P_k^{(|m|)}(x)$ を乗じる（ k は整数で $k \neq l$ ）と

⁶⁶ $i \rightarrow \infty$ のとき、 $\frac{a_{i+2}}{a_i} \rightarrow 1$ となり級数が収束しないことをさす。

⁶⁷ まとめると

$$P_l(x) = \sum_{k=0}^{[l/2]} \frac{(-1)^k (2l-2k)!}{2^l (l-k)! (l-2k)! k!} x^{l-2k}$$

と表すこともある（ルジャンドル多項式とよぶ（陪多項式ではない））。これは l が偶数の場合は $l/2$ まで、奇数の場合は端数を切り捨て $(l-1)/2$ まで総和をとることを示す。

⁶⁸ 級数展開法で解くことも可能。ここでは微分方程式の変形によって導く。

新田英雄『物理と特殊関数－入門セミナー』共立出版、1977。

⁶⁹ この解が (5'') を満たすことは下記の通りである。

$$\frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}} = \frac{P(x)}{(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}}$$

により、

$$\frac{d^{|m|+1} P_l(x)}{dx^{|m|+1}} = \frac{1}{(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}} \left\{ \frac{dP(x)}{dx} + \frac{|m|x}{1-x^2} P(x) \right\}$$

$$\frac{d^{|m|+2} P_l(x)}{dx^{|m|+2}}$$

$$= \frac{1}{(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}}$$

$$\times \left[\frac{d^2 P(x)}{dx^2} + \frac{2|m|x}{1-x^2} \frac{dP(x)}{dx} + \frac{m\{1+(m+1)x^2\}}{(1-x^2)^2} P(x) \right]$$

を (5''') に代入すると (5'') が得られる。

⁷⁰ $d\theta$ ではなく $\sin \theta d\theta$ で積分することに注意。変数変換により積分区間は、

$\theta: 0 \rightarrow \pi$, $x: 1 \rightarrow -1$ となる。さらに

$$dx = -\sin \theta d\theta$$

を利用する。

$$P_k^{[m]}(x) \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_l^{[m]}(x)}{dx} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_k^{[m]}(x) P_l^{[m]}(x) = 0$$

が得られる。同様のことを $P_k^{[m]}(x)$ で成り立つ微分方程式に左から $P_l^{[m]}(x)$ を乗じると

$$P_l^{[m]}(x) \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_k^{[m]}(x)}{dx} \right\} + \left\{ k(k+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_l^{[m]}(x) P_k^{[m]}(x) = 0$$

も得ることができ、これらの両辺で差をとり積分区間 $x: -1 \rightarrow 1$ で積分すると⁷¹,

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dx \left[P_k^{[m]}(x) \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_l^{[m]}(x)}{dx} \right\} - P_l^{[m]}(x) \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_k^{[m]}(x)}{dx} \right\} \right] \\ + \{ l(l+1) - k(k+1) \} \int_{-1}^1 dx P_l^{[m]}(x) P_k^{[m]}(x) = 0 \\ \therefore \int_{-1}^1 dx P_l^{[m]}(x) P_k^{[m]}(x) = 0 \quad (k \neq l) \end{aligned}$$

となる。得られた結果はルジャンドルの陪関数が直交条件を満たすことを示している。

次に、ルジャンドルの陪関数が次の漸化式⁷²を満たすことを利用する。

$$(l - |m| + 1) P_{l+1}^{[m]}(x) - (2l + 1) x P_l^{[m]}(x) + (l + |m|) P_{l-1}^{[m]}(x) = 0$$

この漸化式の l を $l-1$ に置き換えて左から $P_l^{[m]}(x)$ を乗じると

$$\begin{aligned} (l - |m|) P_l^{[m]}(x) P_l^{[m]}(x) - (2l - 1) x P_l^{[m]}(x) P_{l-1}^{[m]}(x) \\ + (l + |m| - 1) P_l^{[m]}(x) P_{l-2}^{[m]}(x) = 0 \end{aligned}$$

となるが、上記の漸化式を用いて $x P_l^{[m]}(x)$ を消去すると

$$\begin{aligned} (l - |m|) P_l^{[m]}(x) P_l^{[m]}(x) - \frac{(2l - 1)(l - |m| + 1)}{2l + 1} P_{l+1}^{[m]}(x) P_{l-1}^{[m]}(x) \\ - \frac{(2l - 1)(l + |m|)}{2l + 1} P_{l-1}^{[m]}(x) P_{l-1}^{[m]}(x) + (l + |m| - 1) P_l^{[m]}(x) P_{l-2}^{[m]}(x) = 0 \end{aligned}$$

を得る。これを積分区間 $x: -1 \rightarrow 1$ で積分して、ルジャンドルの陪関数の直交条件を反映させると、

$$(l - |m|) \int_{-1}^1 dx P_l^{[m]}(x) P_l^{[m]}(x) - \frac{(2l - 1)(l + |m|)}{2l + 1} \int_{-1}^1 dx P_{l-1}^{[m]}(x) P_{l-1}^{[m]}(x) = 0$$

$$\Leftrightarrow \int_{-1}^1 dx P_l^{[m]}(x) P_l^{[m]}(x) = \frac{(2l - 1)(l + |m|)}{(2l + 1)(l - |m|)} \int_{-1}^1 dx P_{l-1}^{[m]}(x) P_{l-1}^{[m]}(x)$$

という $\int_{-1}^1 dx P_l^{[m]}(x) P_l^{[m]}(x)$ の漸化式となる。したがって

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dx P_l^{[m]}(x) P_l^{[m]}(x) \\ = \frac{(2l - 1)(l + |m|)}{(2l + 1)(l - |m|)} \cdot \frac{(2l - 3)(l - 1 + |m|)}{(2l - 1)(l - 1 - |m|)} \cdots \\ \cdot \frac{(2|m| + 1)(2|m| + 1)}{(2|m| + 3) \cdot 1} \int_{-1}^1 dx P_{|m|}^{[m]}(x) P_{|m|}^{[m]}(x) \\ = \frac{(2|m| + 1)(l + |m|)!}{(2l + 1)(l - |m|)! (2|m|)!} \int_{-1}^1 dx P_{|m|}^{[m]}(x) P_{|m|}^{[m]}(x) \end{aligned}$$

⁷¹ 第1項は部分積分をするとゼロになる。

⁷² 証明は Appendix 3. I を参照。

ここで

$$P_{|m|}^{(l)}(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|} P_{|m|}(x)}{dx^{|m|}} = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \frac{(2|m|)!}{2^{|m|} \cdot |m|!}$$

であるので⁷³,

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dx P_{|m|}^{(l)}(x) P_{|m|}^{(l)}(x) &= \left(\frac{(2|m|)!}{2^{|m|} \cdot |m|!} \right)^2 \int_{-1}^1 dx (1-x^2)^{|m|} \\ &= \left(\frac{(2|m|)!}{2^{|m|} \cdot |m|!} \right)^2 \cdot \frac{2(2|m| \cdot |m|!)}{(2|m|+1)!} \\ &= \frac{2\{(2|m|)!\}^2}{(2|m|+1)!} \end{aligned}$$

となる。したがって,

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 dx P_l^{(l)}(x) P_l^{(l)}(x) &= \frac{(2|m|+1)(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!(2|m|)!} \cdot \frac{2\{(2|m|)!\}^2}{(2|m|+1)!} \\ &= \frac{2(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!} \end{aligned}$$

規格化条件に立ち戻って,

$$\begin{aligned} C^2 \int_{-1}^1 |P_l^{(l)}(x)|^2 dx &= 1 \\ \Leftrightarrow C^2 \frac{2(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!} &= 1 \\ \therefore C &= \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} \end{aligned}$$

(波動関数としては C が正負どちらでも $F(\theta)$ の形は変わらないので, わかりやすいように C を正とする)。以上から $F(\theta)$ は

$$F(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{(l)}(\cos\theta) \quad (-l \leq m \leq l)$$

となる。さらに $g(\theta, \phi)$ は

$$\begin{aligned} g(\theta, \phi) &= F(\theta) G(\phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{(l)}(\cos\theta) \exp(im\phi) \\ &\equiv Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned}$$

と求まる。 $Y_l^m(\theta, \phi)$ を球面調和関数⁷⁴とよぶ。また定数 c については

$$\begin{aligned} c \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \right) &= \beta = l(l+1) \\ \therefore c &= \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} l(l+1) \end{aligned}$$

となる⁷⁵。

最後に, ③の常微分方程式を解こう。

$$\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \right) \frac{1}{f(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) + \left\{ r^2 E + \frac{e^2 r}{4\pi\epsilon_0} \right\} = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} l(l+1)$$

⁷³ 2番目の式変形は次の通り。ルジャンドル多項式

$$\begin{aligned} P_{|m|}(x) &= \sum_{k=0}^{\lfloor |m|/2 \rfloor} \frac{(-1)^k (2|m|-2k)!}{2^{|m|} (|m|-k)! (|m|-2k)! k!} x^{|m|-2k} \end{aligned}$$

の最高次の項 ($k=0$) は

$$\frac{(-1)^0 (2|m|)!}{2^{|m|} (|m|)! (|m|)!} x^{|m|} = \frac{(2|m|)!}{2^{|m|} \{(|m|)!\}^2} x^{|m|}$$

である。よって

$$\begin{aligned} \frac{d^{|m|} P_{|m|}(x)}{dx^{|m|}} &= \frac{(2|m|)!}{2^{|m|} \{(|m|)!\}^2} \cdot (|m|)! \\ &= \frac{(2|m|)!}{2^{|m|} \cdot |m|!} \end{aligned}$$

⁷⁴ 球面調和関数は規格化されており直交条件も満たすことになる。

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_k^m(\theta, \phi)^* Y_l^m(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = 0$$

($k \neq l$)

ここまでで注目すべきは,

$$\begin{aligned} - \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \right) \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\} Y_l^m(\theta, \phi) \\ = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned}$$

が成り立つことである。このとき,

$$- \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \right) \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\}$$

は角運動量の大きさの2乗 $\hat{L}^2$ のハミルトニアンに対応しており, 球面調和関数がその固有関数となり, 固有値は

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} l(l+1)$$

である。 m_e の代わりに回転の慣性モーメントを適用すると, 分子の回転運動のシュレーディンガー方程式そのものに対応する (第4回 P.23)。

⁷⁵ 整数 l を方位量子数とよぶ。

簡潔にするため,

$$f(r) = \frac{\chi(r)}{r}$$

として

$$\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \right) \frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} + \left\{ E + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} - \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \chi(r) = 0 \quad (3')$$

を解くことにする⁷⁶。まず極端な場合として、境界条件として $r \rightarrow \infty$ のとき $f(r) = 0$ であることを考える。

$$\eta = -\frac{8\pi^2 m_e E}{h^2}$$

とおくと、この微分方程式は

$$\frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} = \eta \chi(r)$$

であり、この一般解は (A, B は定数)

$$\chi(r) = A \exp(\sqrt{\eta} r) + B \exp(-\sqrt{\eta} r)$$

である。境界条件を満たすには (つまり収束するには),

$$\eta > 0 \text{ かつ } \chi(r) \sim \exp(-\sqrt{\eta} r) \quad (r \rightarrow \infty)$$

となるべきである。これを踏まえて、あらためて

$$\chi(r) = \exp(-\sqrt{\eta} r) X(r)$$

とおく (定数倍の未定係数は後ほど規格化条件によって一括して求めるので、ここでは省く)。これを③'に代入すると

$$\begin{aligned} & \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \right) \frac{d^2}{dr^2} (\exp(-\sqrt{\eta} r) X(r)) \\ & + \left\{ E + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} - \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} (\exp(-\sqrt{\eta} r) X(r)) = 0 \\ & \frac{d^2 X(r)}{dr^2} - 2\sqrt{\eta} \frac{dX(r)}{dr} + \left\{ \frac{2\pi m_e e^2}{\epsilon_0 h^2} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} X(r) = 0 \end{aligned}$$

さらに

$$\alpha = \frac{2\pi m_e e^2}{\epsilon_0 h^2}, \quad 2\sqrt{\eta} r = x, \quad X\left(\frac{r}{2\sqrt{\eta}}\right) = y(x)$$

とおくことにすれば

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} - \frac{dy(x)}{dx} + \left\{ \frac{\alpha}{2\sqrt{\eta}} \frac{1}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right\} y(x) = 0 \quad (3'')$$

という常微分方程式が導かれる。ここから級数展開法を適用しよう。整数 (方位量子数) l が x のべき乗の指数にあたえる影響を考えるため、 k を整数の変数として

$$y(x) = \sum_{m=0}^{\infty} b_m x^{m+k}$$

でかけるとして ($D_0 \neq 0$)、この常微分方程式に代入する。

$$\begin{aligned} & \sum_{m=0}^{\infty} (m+k+l)(m+k-l-1) b_m x^{m+k-2} \\ & + \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\eta}} \right) - (m+k) \right\} b_m x^{m+k-1} = 0 \end{aligned}$$

⁷⁶ 変数が一つに絞られた微分方程式が得られたことから、偏微分方程式ではなく常微分方程式 (∂ ではなく d と表記) として扱えるようになった。

これが恒等的に成り立つためには $m = 0$ のときに

$$(k+l)(k-l-1) = 0$$

でなければならない。よって

$$k = -l \text{ または } l+1$$

$k = -l$ のときは, $y(x) = b_0 x^{-l} + b_1 x^{-l+1} + \dots$ となるが, これは原点で発散してしまうので適さない。よって,

$$k = l+1$$

と求まる。これを用いて係数の漸化式を導くと

$$b_m = \frac{(m+l) - \frac{\alpha}{2\sqrt{\eta}}}{m(m+2l+1)} b_{m-1} \quad (m = 1, 2, \dots)$$

m が大きい場合には,

$$\frac{b_m}{b_{m-1}} \sim \frac{1}{m} \quad (m \gg 1)$$

であるので, $x \rightarrow \infty$ では

$$\begin{aligned} y(x) &= \dots + b_{m-1} x^{m-1} + \frac{b_{m-1}}{m} x^m + \frac{b_{m-1}}{m(m+1)} x^{m+1} + \dots \\ &\sim x^{l+1} \exp(x) \end{aligned}$$

となる⁷⁷。よって

$$\chi(r) = \exp(-\sqrt{\eta} r) X(r) = \exp\left(-\frac{x}{2}\right) y(x) \sim x^{l+1} \exp\left(-\frac{x}{2}\right)$$

となるため, $\chi(r)$ は発散してしまう。そこで, b_m の漸化式において, ある m の値からは 0 になればよい。そのときの値を N とすると,

$$(N+l) - \frac{\alpha}{2\sqrt{\eta}} = 0 \quad (N = 1, 2, \dots)$$

が成り立つことになる (無限級数ではなく $(N+l)$ 次の多項式となる)。

$N+l = n$ としてエネルギー E についてこの式を解くと,

$$\begin{aligned} n &= \frac{2\pi m_e e^2}{\epsilon_0 h^2} \bigg/ \sqrt{-\frac{8\pi^2 m_e E}{h^2}} \\ \therefore E &= -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \end{aligned}$$

となる。これが水素原子のエネルギーであり, n を主量子数とよぶ。

さらに, b_m の漸化式は

$$b_m = \frac{-(N-m)}{m(m+2l+1)} b_{m-1} \quad (m \leq N)$$

となるから, これを解くことができ

$$\begin{aligned} b_m &= \frac{(-1)^m (N-m)(N-m-1) \dots (N-1)}{m! (m+2l+1)(m-1+2l+1) \dots (1+2l+1)} b_0 \\ &= \frac{(-1)^m (N-1)! (2l+1)!}{m! (m+2l+1)! (N-1-m)!} b_0 \end{aligned}$$

⁷⁷ 最後の近似は $\exp(x)$ のテイラー展開を利用した (第1回 P.16 欄外)。

が得られる。

したがって、

$$y(x) = x^{l+1} b_0^{l+1} b_0 (N-1)! (2l+1)! \sum_{m=0}^{N-1} \frac{(-1)^m}{m! (m+2l+1)! (N-1-m)!} x^m$$

となる。ここで多項式

$$L_n^k(x) \equiv \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m (n+k)!}{m! (m+k)! (n-m)!} x^m$$

と表すすると ($L_n^k(x)$ をラゲールの陪多項式とよぶ), $y(x)$ は

$$y(x) = c_{n,l} x^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$$

とかける。ただし, $c_{n,l}$ とは, $b_0^{l+1} b_0 (N-1)! (2l+1)!$ を含む各 x^m 項の係数にかかる定数である。よって、

$$\chi(x) = c_{n,l} \exp\left(-\frac{x}{2}\right) x^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$$

である。そこで規格化条件⁷⁸

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r^2 dr |f(r)|^2 &= \int_0^\infty \frac{dx}{2\sqrt{\eta}} |\chi(x)|^2 \\ &= |c_{n,l}|^2 \int_0^\infty \frac{dx}{2\sqrt{\eta}} \exp(-x) x^{2l+2} |L_{n-l-1}^{2l+1}(x)|^2 = 1 \end{aligned}$$

から、定数 $c_{n,l}$ を求めよう。ラゲールの陪多項式は一般に

$$x \frac{d^2}{dx^2} L_n^k(x) + (k+1-x) \frac{d}{dx} L_n^k(x) + n L_n^k(x) = 0$$

という微分方程式 (ラゲールの微分方程式とよぶ) を満たすことが知られている⁷⁹。これを用いると、やや技巧的だが

$$\begin{aligned} &\frac{d}{dx} \left(\exp(-x) x^{k+1} \frac{d}{dx} L_n^k(x) \right) \\ &= x^{k+1} \exp(-x) \frac{d^2}{dx^2} L_n^k(x) + (k+1-x) \exp(-x) x^k \frac{d}{dx} L_n^k(x) \\ &= -n \exp(-x) x^k L_n^k(x) \end{aligned}$$

が成り立つので、

$$\frac{d}{dx} \left(\exp(-x) x^{k+1} \frac{d}{dx} L_n^k(x) \right) + n \exp(-x) x^k L_n^k(x) = 0$$

が得られる。この式の左側から $L_m^k(x)$ を乗じて積分すると

$$\int_0^\infty dx \left[L_m^k(x) \frac{d}{dx} \left(\exp(-x) x^{k+1} \frac{d}{dx} L_n^k(x) \right) + \exp(-x) x^k L_m^k(x) L_n^k(x) \right] = 0$$

である。まったく同じ形の式で n と m を入れ替えた積分

$$\int_0^\infty dx \left[L_n^k(x) \frac{d}{dx} \left(\exp(-x) x^{k+1} \frac{d}{dx} L_m^k(x) \right) + \exp(-x) x^k L_n^k(x) L_m^k(x) \right] = 0$$

も考えて、これら両辺で差をとると

⁷⁸ dr ではなく $r^2 dr$ で積分 (全空間積分の動径方向成分) することに注意。

⁷⁹ 証明は Appendix 3. J を参照。

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dx \left[L_m^k(x) \frac{d}{dx} \left(\exp(-x) x^{k+1} \frac{d}{dx} L_n^k(x) \right) \right. \\ & \quad \left. - L_n^k(x) \frac{d}{dx} \left(\exp(-x) x^{k+1} \frac{d}{dx} L_m^k(x) \right) \right] \\ & \quad + (n-m) \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k L_m^k(x) L_n^k(x) = 0 \\ & \therefore \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k L_m^k(x) L_n^k(x) = 0 \quad (n \neq m) \end{aligned}$$

となる。得られた結果はラゲールの陪多項式に $\exp\left(-\frac{x}{2}\right) x^{k/2}$ を乗じたもの

が直交条件を満たすことを示している。

ここで、ラゲールの陪多項式の母関数⁸⁰ $G_{LA}(x, t)$

$$G_{LA}(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^n = \frac{1}{(1-t)^{k+1}} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right) \quad (|t| < 1)$$

を用いる。この両辺を2乗したものに $\exp(-x) x^k$ を乗じて積分すると

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k \left[\sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^n \right]^2 \\ & = \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k \left[\frac{1}{(1-t)^{k+1}} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right) \right]^2 \end{aligned}$$

となる。これの左辺は、上記の直交条件を利用して式変形して、

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k \left[\sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^n \right]^2 \\ & = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} t^{n+m} \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k L_n^k(x) L_m^k(x) \\ & = \sum_{n=0}^{\infty} t^2 \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k [L_n^k(x)]^2 \end{aligned}$$

となる。右辺は、部分積分を繰り返した後（第2回 Appendix 2.D を参照）に一般化二項定理⁸¹を利用して式変形して、

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k \left[\frac{1}{(1-t)^{k+1}} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right) \right]^2 \\ & = \frac{1}{(1-t)^{2k+2}} \int_0^\infty dx x^k \left[\exp\left(-\frac{1+t}{1-t} x\right) \right]^2 \\ & = \frac{1}{(1-t)^{2k+2}} k! \left(\frac{1-t}{1+t} \right)^{k+1} \\ & = \frac{k!}{(1-t^2)^{k+1}} \\ & = k! \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\{-(k+1)\} \{-(k+1)-1\} \cdots \{-(k+1)-n+1\}}{n!} (-t^2)^n \\ & = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(k+n)!}{n!} t^{2n} \end{aligned}$$

⁸⁰ ラゲールの陪多項式の母関数は Appendix 3.J を参照。

⁸¹ 一般化二項定理：

$|u| < 1$ となる複素数 u と任意の複素数 s について

$$(1+u)^s = \sum_{n=0}^{\infty} F(s, n) u^n$$

ただし、

$$F(s, 0) = 1$$

$$F(s, n)$$

$$= \frac{s(s-1)(s-2) \cdots (s-n+1)}{n!} \quad (n \geq 1)$$

である。証明は省略。

となる。したがって両辺を比較すれば,

$$\int_0^\infty dx \exp(-x) x^k [L_n^k(x)]^2 = \frac{(k+n)!}{n!}$$

が得られる。さらに

$$\int_0^\infty dx \exp(-x) x^{k+1} [L_n^k(x)]^2 = (2n+k+1) \frac{(k+n)!}{n!}$$

となる⁸²。これより規格化条件に立ち戻ると

$$\begin{aligned} |c_{n,l}|^2 \int_0^\infty \frac{dx}{2\sqrt{\eta}} \exp(-x) x^{2l+2} |L_{n-l-1}^{2l+1}(x)|^2 \\ = |c_{n,l}|^2 \frac{1}{2\sqrt{\eta}} \cdot \{2(n-l-1) + (2l+1) + 1\} \frac{\{(n-l-1) + (2l+1)\}!}{(n-l-1)!} \\ = |c_{n,l}|^2 \frac{1}{2\sqrt{\eta}} \cdot (2n) \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \\ = 1 \end{aligned}$$

$$\therefore c_{n,l} = \sqrt{(2\sqrt{\eta})} \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}$$

(波動関数としては $c_{n,l}$ が正負どちらでも $\chi(x)$ の形は変わらないので, わかりやすいように $c_{n,l}$ を正とする)。ここでボーア半径

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2}$$

を用いると,

$$\sqrt{\eta} = \frac{1}{na_0}$$

となるため, ③の常微分方程式の解 $R_{n,l}(r)$ は

$$\begin{aligned} R_{n,l}(r) &= \frac{1}{r} \exp(-\sqrt{\eta}r) X(r) \\ &= (2\sqrt{\eta}) c_{n,l} \exp(-\sqrt{\eta}r) (2\sqrt{\eta}r)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2\sqrt{\eta}r) \\ &= \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) r^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \end{aligned}$$

と求まる⁸³。ここで, $n = N + l$ としていることから

$$n = 1, 2, \dots$$

であり, l も整数で, $n-l-1 = 0, 1, 2, \dots$ であるので

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

である。

以上のようにして偏微分方程式①を, 偏微分方程式の変数分離法と常微分方程式の級数展開法などを駆使して解くことができた。

⁸² ラゲールの陪多項式が満たす漸化式 (Appendix 3. I を参照) より

$$\begin{aligned} (n+1)L_{n+1}^k(x) - (2n+k+1-x)L_n^k(x) \\ + (n+k)L_{n-1}^k(x) = 0 \\ \Leftrightarrow xL_n^k(x) = -(n+1)L_{n+1}^k(x) \\ + (2n+k+1)L_n^k(x) \\ - (n+k)L_{n-1}^k(x) \end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx \exp(-x) x^{k+1} [L_n^k(x)]^2 \\ = \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k \{xL_n^k(x)\} L_n^k(x) \\ = \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k \{-(n+1)L_{n+1}^k(x) \\ + (2n+k+1)L_n^k(x) \\ - (n+k)L_{n-1}^k(x)\} L_n^k(x) \\ = \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k \{(2n+k+1)L_n^k(x)\} L_n^k(x) \\ = (2n+k+1) \frac{(k+n)!}{n!} \end{aligned}$$

$$\therefore \int_0^\infty dx \exp(-x) x^k L_m^k(x) L_n^k(x) = 0 \quad (n \neq m)$$

⁸³ ラゲールの陪多項式の定義について, 量子化学のテキストによっては

$$L_{n+k}^k(x) = (-1)^k (n+k)! L_n^k(x)$$

という関係にある $L_{n+k}^k(x)$ をラゲールの陪多項式としてしていることがある。その場合, 規格化条件が

$$\begin{aligned} |c_{n,l}|^2 \int_0^\infty \frac{dx}{2\sqrt{\eta}} \exp(-x) x^{2l+2} |L_{n-l-1}^{2l+1}(x)|^2 \\ = |c_{n,l}|^2 \frac{1}{2\sqrt{\eta}} \cdot (2n) \frac{\{(n+l)\}^3}{(n-l-1)!} \\ = 1 \end{aligned}$$

となり, $R_{n,l}(r)$ が

$$\begin{aligned} R_{n,l}(r) &= \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)\}^3}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) r^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \end{aligned}$$

となることに注意する。

Appendix 3. E 水素原子におけるボーアの量子論

ボーアによれば、水素原子の中で電子は静止している陽子の周りで、クーロン力で引っ張られながら運動している。簡単のために電子は円軌道をえがいているとする。そのときの運動量 $m_e v$ は一定である。ボーアは、周回した軌跡で物体の運動量を積分したときに、それがプランク定数の自然数倍になるときのみが定常状態として許容される（ボーアの量子条件とよぶ）と提案した。つまり、円軌道の半径を a とおくと

$$m_e v \cdot 2\pi a = nh \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

となる。遠心力とクーロン力がつりあっているので、

$$m_e \frac{v^2}{a} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2}$$

となる。これらを組み合わせると、

$$a = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

となる。この最小の半径 $a(n=1)$ をボーア半径 a_0 とよぶ。

Appendix 3. F 原子と星の誕生

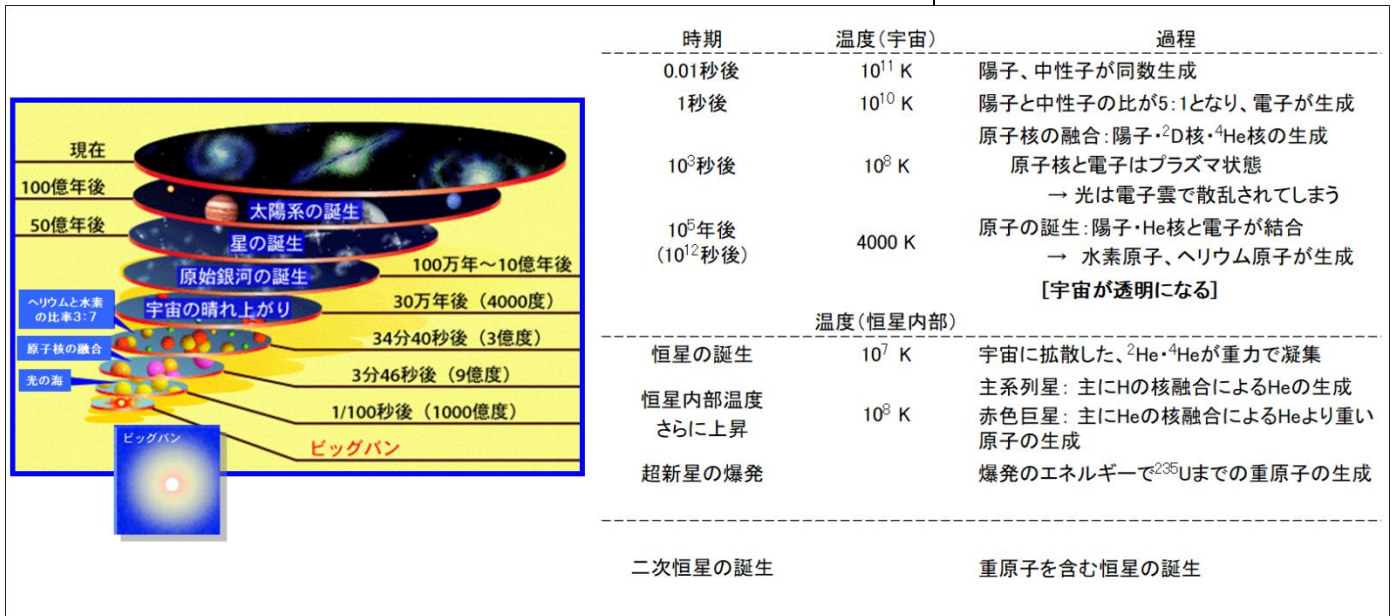
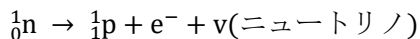
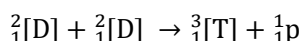
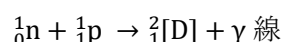


図 3-33 宇宙の年表⁸⁴

図 3-33 に、約 150 億年前に起こったビッグバンから現在にいたるまでの年表と温度を示した。宇宙は、超高温・超高密度の火の玉宇宙から膨張を開始し、150 億年かけて 3 K まで冷えたと解釈されている。0.01 秒後には 10^{11}K という超高温（現在の太陽の表面温度は $6 \times 10^3\text{K}$ 弱）であり、陽子（p）と中性子（n）がほぼ同数だけ超高密度に存在したとされる。1 秒後には、 10^{10}K に冷却される中でも、中性子から電子が生成する反応⁸⁵が起こり、陽子と中性子の数の比は 5 : 1 ほどになったと考えられている。



一方で、中性子と陽子が反応して、重水素原子核 $^2_1[\text{D}]$ や三重水素原子核 $^3_1[\text{D}]$ が生じ始め（ $[\]$ は電子を捕捉していない原子核を表す）、



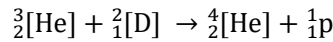
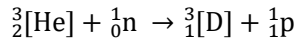
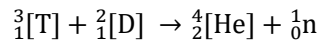
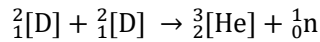
⁸⁴ 出典：

田中、佐野、『原子・分子の現代化学』学術図書出版社、1990、p.1-16.

⁸⁵ ニュートリノ：

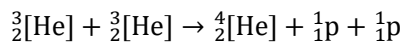
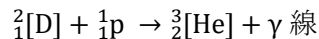
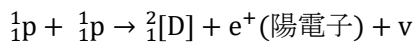
レプトンに分類され、電荷をもたないが質量はもっている（著しく小さく、ニュートリノ振動の観測によって質量がゼロでないことが示された）素粒子。岐阜県神岡に設置された核子観測装置カムイオカンデによってニュートリノ観測に成功した小柴昌俊は、ノーベル物理学賞を 2002 年に受賞した。後継のスーパーカムイオカンデによって、宇宙線と大気との衝突で生じるニュートリノ振動を観測することに成功した研究グループの梶田隆章も、ノーベル物理学賞を 2015 年に受賞した。

さらに、ヘリウム原子核 ${}^3_2[\text{He}]$, ${}^4_2[\text{He}]$ が誕生するようになった（ビッグバンから 10^3 秒までの間とされ、温度は 10^8K まで冷えた）。

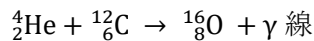
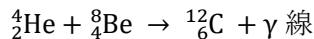
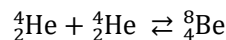


原子が誕生できるようになるには、宇宙の温度が $4 \times 10^3\text{K}$ ほどに冷える必要があり、それには 10 万年がかかったとされている。これによってようやく、 p や ${}^4_2[\text{He}]$ が電子と結合して ${}^1\text{H}$ 原子やヘリウム原子 (${}^3\text{He}$ と ${}^4\text{He}$) が誕生した（ガモフの宇宙・原子の生成起源説）。

こうして誕生した原子は、電荷反発がなくなったので、質量によって重力で凝集するようになった。これが星の誕生となる。星が徐々に質量を増すほど、重力が増し、原子の運動エネルギーも増大する結果、星における温度が上昇するようになる。 10^7K にまで星の内部の温度が上昇すると、再び原子は原子核と電子に分離（プラズマ状態）して高密度状態になっているため、核融合反応が引き起こされた⁸⁶。



これらが電子と結合することで、 ${}^4\text{He}$ 原子が増量していった。星内部の温度が 10^8K にまで達すると、原子どうしの反応によって、 ${}^8\text{Be}$ 原子、 ${}^{12}\text{C}$ 原子、 ${}^{16}\text{O}$ 原子も生成するようになった。



ここで生じた ${}^{12}\text{C}$ 原子などが触媒となって連鎖反応が起きて、 ${}^1\text{H}$ 原子から ${}^4\text{He}$ 原子がさらに加速的に生成されるようになった（図 3-34）。これを CN サイクルとよぶ。

星の内部

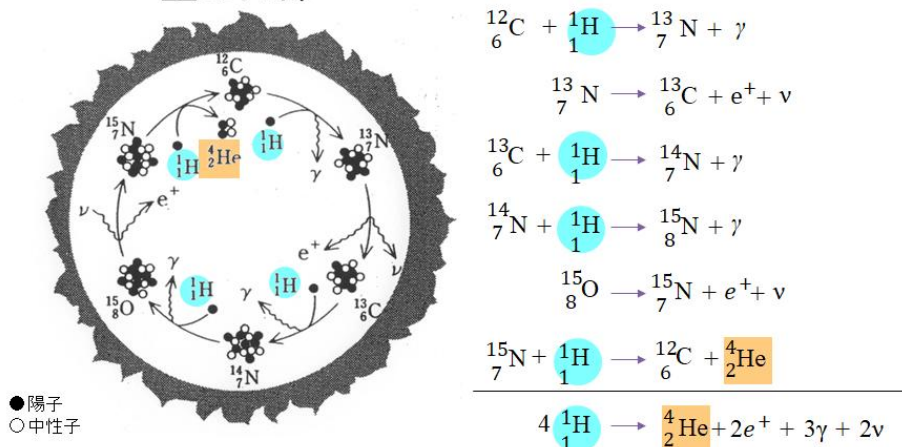


図 3-34 CN サイクル

このような星は恒星であり、恒星内で ${}^4\text{He}$ 原子が増えることで、 ${}^4\text{He}$ 原子を出発材料とする核融合反応が主に起こるようになり、恒星そのものは赤色巨星へと成長する。核子 1 個あたりの結合エネルギーは図 3-35 の通りであり、結合エネルギーの大きな原子核ほど安定で、その原子の恒星内で

⁸⁶ 陽電子：

電子の反物質。負の電荷をもつ電子とは逆の正の電荷をもつが、それ以外のあらゆる性質（質量など）は、電子と同じである。陽電子は電子と衝突すると対消滅し、 γ 線を放出する。一方で、原子核などの標的に入射する γ 線のエネルギーが 1.02MeV 以上、すなわち電子と陽電子の質量の和に相当するエネルギーを超えると、電子と陽電子が対生成する。陽電子の寿命は電子に比べはるかに短く、対称性の破れのひとつと考えられている（対称性の破れに関する理論の功績により南部陽一郎、益川敏英、小林誠は 2008 年にノーベル物理学賞を受賞した）。陽電子は原子核と同じ正電荷をもつので、原子核周辺に近づくことができず、物質中で原子核のないところに取り込まれやすい。陽電子顕微鏡は、電子顕微鏡では観ることのできない空孔や欠陥観察に適している。

藤浪真紀，顕微鏡，43，292-295（2008）

の存在比は高くなる。特に、 ${}^4\text{He}$ 原子、 ${}^{12}\text{C}$ 原子、 ${}^{16}\text{O}$ 原子は、第2周期の他の原子よりも存在比が高い。最も核子1個あたりの結合エネルギーが高いのは ${}^{56}\text{Fe}$ 原子である。赤色巨星ほど大きくない星では、 ${}^{56}\text{Fe}$ 原子が生成する前に、 ${}^1\text{H}$ 原子や ${}^4\text{He}$ 原子が宇宙空間に発散し、核融合反応は停止する。 ${}^{56}\text{Fe}$ 原子より重い原子は超新星爆発や超重力天体（ブラックホールや中性子星）の合体によって生成すると考えられており、これらの重力波⁸⁷観測の研究は、同時に、重元素の起源を明らかにできるものと期待されている。

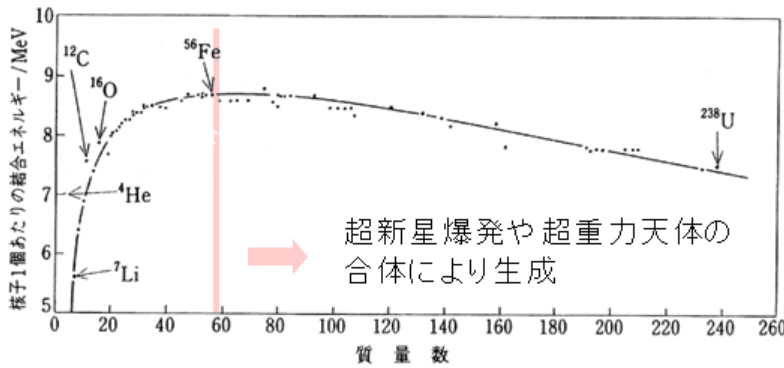
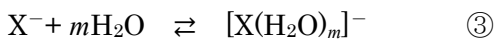


図 3-35 核子1個あたりの結合エネルギー

Appendix 3. G 水への金属塩結晶の溶解

NaCl 結晶は水に易溶だが、 AgCl 結晶は水に難溶である。このように、水への溶解の実験から、金属塩の結晶中の化学結合について考察することが可能である。イオン結晶の水への溶解しやすさは、溶解の標準ギブス自由エネルギー変化量に基づく。組成式 MX の結晶がイオンとして水に溶解する過程は、



反応①では、格子エンタルピーに相当するエンタルピー増大とイオンがバラバラになるエントロピー増大（エントロピー変化量を $\Delta_c S^\circ$ とする）が伴う。反応②③では、各イオンの水和によるエンタルピー減少（標準状態での水和熱を $\Delta_w H_M^\circ, \Delta_w H_X^\circ$ とする）とエントロピー減少（エントロピー変化量を $\Delta_w S_M^\circ, \Delta_w S_X^\circ$ とする）が伴う。溶解熱は、格子エンタルピーの大きさと各イオンの水和熱の和の収支で決まる。なお、水和熱が大きいイオンでは、水和によるエントロピー変化量も大きいことが実験的に知られている。これは、水和の程度が強くなるほど、水和構造がより秩序立ってくるためである。

以上より、溶解の標準ギブス自由エネルギー変化量 ΔG° は、格子エンタルピー E_c が温度に依存しないとき、

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

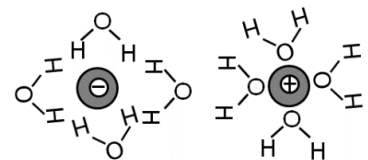
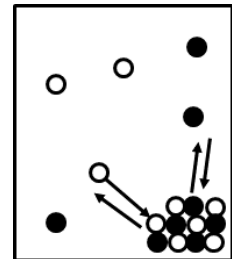
$$= -E_c + \Delta_w H_M^\circ + \Delta_w H_X^\circ - T(\Delta_c S^\circ + \Delta_w S_M^\circ + \Delta_w S_X^\circ)$$

である。そこで、定温（例：常温）で定圧（例：大気圧）の条件で、イオン結晶の溶解の可逆反応について、質量作用の法則に基づいてギブス自由エネルギー変化量を計算しよう。溶液中の溶質のギブス自由エネルギー変化量 ΔG_{aq} は、溶解における物質変化量 Δn_{aq} に比例するため、

$$\Delta G_{aq} = \mu_{aq} \Delta n_{aq}$$

⁸⁷ 重力波：

重力場のひずみの時間変動が光速で伝搬する現象。アインシュタインの一般相対性理論より予言されていたが、2015年にレーザー干渉型の重力波望遠鏡 LIGO によって直接観測された。Weiss と Barish と Thorne はその功績により2017年にノーベル物理学賞を受賞した。電磁波やニュートリノに加えて重力波の観測による新しい天文学が注目されている。



とかける。 μ_{aq} は溶液状態の溶質の化学ポテンシャルであり、溶解反応の反応指数を x とおくと、 μ_{aq}° をその溶質のみが溶解している際の化学ポテンシャルとして

$$\mu_{aq} = \mu_{aq}^\circ + RT \ln x$$

が成り立つ。一方で、固体のギブス自由エネルギー変化量 ΔG_{sol} は、固体の物質変化量 Δn_{sol} に比例するため、

$$\Delta G_{sol} = \mu_{sol} \Delta n_{sol} = \mu_{sol}^\circ \Delta n_{sol}$$

である。 μ_{sol} は固体の化学ポテンシャルであり、それ自身は固相として純物質であるため、 μ_{sol}° としてよい。このとき系の全体のギブス自由エネルギー変化量は、 $\Delta n_{aq} = -\Delta n_{sol}$ を考慮して

$$\Delta G = \Delta G_{aq} + \Delta G_{sol} = (\mu_{aq}^\circ - \mu_{sol}^\circ + RT \ln x) \Delta n_{aq}$$

となる。これが平衡に達する時、溶解の平衡定数 $L = [M^+][X^-]/[MX]$

を用いれば、 $\frac{\Delta G}{\Delta n_{aq}} = 0$ および $x=L$ なので、 $\mu_{aq}^\circ - \mu_{sol}^\circ = \Delta G^\circ$ とおくと

$$\ln L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

となる。難溶性の結晶の場合は、 $\mu_{sol} = \mu_{sol}^\circ$ より MX の活量は 1 とみなせるため⁸⁸、温度一定であれば平衡定数を $[M^+][X^-] = K_{sp,MX}$ とあらためておくことができる ($K_{sp,MX}$ を溶解度積とよぶ)。

$$\ln K_{sp,MX} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

つまり、金属塩結晶の溶解の平衡定数や溶解度積を実験的に測定することで、 ΔG° を求め、その値の大小から結晶がイオンとして溶解しやすいかを調べることができ、結晶においてイオン結合性が強いのか、もしくは共有結合性が強いのかを判断することが可能になる。

Appendix 3. H マーデルング定数

マーデルング定数は無限級数の数値解で求めることが多い。この場合には、数値シミュレーションを行うとよい。以下は、C++によるもの（空白や tab 空白や改行は正確に打ち込むこと）である⁸⁹。

- ① 下記の通りにエディタ上に書き込んで（空白や改行も正確に）、同じく C:/Cygwin64/ に保存する。いったん、保存ファイルの拡張子を.pcc などにして保存し、保存が終わったら、ファイルを右クリックしてファイル名変更で、「(ファイル名).c」と拡張子を変更しておく。

=====

```
#include <stdio.h>
```

```
#include <math.h>
```

```
int main(int argc, const char * argv[]) {
```

```
    int size;
```

```
    int max;
```

```
    int min;
```

```
    int i, j, k;
```

```
    double A = 0.0;
```

⁸⁸ ここでの L や $K_{sp,MX}$ において、溶液はイオン M^+ , X^- の理想溶液であることを仮定している。つまり、イオンは溶液中で十分に希釈されている状況に限定される。電解質溶液の濃度が高い場合（実在溶液とよぶ）では、異種イオン間では引力、同種イオン間では反発力があるため、活量係数 $f_i (= a_i/x_i)$ が重要となる（第 1 回 Appendix 1. E を参照）。

⁸⁹ このプログラムは <http://solidstatephysics.blog.fc2.com/blog-entry-11.html> を引用し、ファイル出力用に変更を加えた（最終確認日 2021/03/20）。Python3 によるプログラムは <https://github.com/kkirsche/python-MadelungConstant> で公開されている。Microsoft Excel の VBA によるプログラムは <http://kitir.kanazawa-it.ac.jp/infolib/cont/01/G0000002repository/000/000/000000179.pdf> で公開されている（いずれも最終確認日 2021/03/20）。

```

int sgn;
double r = 0;
int count = 0;
char filename[256] = "result.txt";
FILE *fp;
fp = fopen(filename, "wt");

for (size=2; size < 150 ; size++){
    max = size;
    min = (-1)*size;
    A = 0.0;
    r = 0;
    count = 0;
    for (i=min; i <= max; i++) {
        for (j=min; j <= max; j++) {
            for (k=min; k <= max; k++) {
                sgn = i + j + k;
                r = (i * i) + (j * j) + (k * k);
                if (i==0&&j==0&&k==0) {
                }
                else if (sgn%2) {
                    A = A + (1/sqrt(r));
                    count++;
                } else {
                    A = A - (1/sqrt(r));
                    count++;
                }
            }
        }
    }

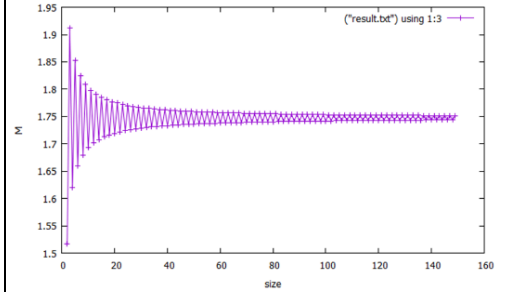
    fprintf(fp,"%d %d %f¥n", size, count, A);
}

printf("Madelung_constant=%f¥n", A);
fclose(fp);
return 0;
}

```

- =====
- ② Cygwin を立ち上げる。「\$」とあるところで、「gcc (ファイル名).c」と入力して enter (この操作をコンパイルとよぶ)。C:/Cygwin64/ のフォルダを見て、a.exe という実行ファイルがでてくるのを待つ。
 - ③ Cygwin 上でも\$マークがでてきたら、「./a.exe」と入力(最初のピリオドに特に注意)して実行する。

- ④ Cygwin 上に計算結果があらわれると、同時に、C:/Cygwin64/のフォルダに「result.txt」というファイルが作成されることを確認する。
「result.txt」のファイルを開いて、Cygwin 上と同じ結果が保存されていることを確認する。
- ⑤ gnuplot を立ち上げる→「移動」をクリックして C:/Cygwin64/のフォルダを指定する→「set xlabel “size”」と入力して enter, その後、「set ylabel “M”」と入力して enter, 最後に、「plot (“result.txt”) using 1:3」と入力して enter→あらわれたウィンドウのグラフについて、「export plot to file」をクリックして、ファイル名を指定して、保存する。



Appendix 3.1 ルジャンドルの陪関数の3項間漸化式⁹⁰

ルジャンドル多項式

$$P_l(x) = \sum_{k=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} \frac{(-1)^k (2l-2k)!}{2^l (l-k)! (l-2k)! k!} x^{l-2k}$$

は、ある関数 $G_L(x, t)$ (母関数とよぶ) を級数展開したときにあらわれる (ルジャンドル多項式の定義の一つでもある)。

$$G_L(x, t) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l$$

$G_L(x, t)$ とは何かを調べるため、ひとまず候補を挙げてテイラー展開してみる。ここでは (天下りのように与えることになるが) $\frac{1}{\sqrt{1+x}}$ をテイラー展開しよう。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{1+x}} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}-1\right)\cdots\left(-\frac{1}{2}+1-n\right)}{n!} x^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n 1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^n n!} x^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n 1 \cdot 3 \cdots (2n-1) \cdot 2 \cdot 4 \cdots 2n}{2^n n! \cdot 2 \cdot 4 \cdots 2n} x^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n)!}{(2^n)^2 (n!)^2} x^n \end{aligned}$$

ここで、 x を $-t(2x-t)$ に置き換えてみよう。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{1-t(2x-t)}} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n)!}{(2^n)^2 (n!)^2} (-1)^n t^n (2x-t)^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n)!}{(2^n)^2 (n!)^2} (-1)^n t^n \cdot \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k! (n-k)!} 2^{n-k} x^{n-k} (-1)^k t^k \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (2n)!}{2^{n+k} n! k! (n-k)!} x^{n-k} t^{n+k} \end{aligned}$$

を得る。さらに $n+k=l$ と置き換えることで (このときの k の和の上限が n から $\lfloor l/2 \rfloor$ ($l/2$ を超えない最大の整数) となることに注意)

⁹⁰ 出典：

新田英雄『物理と特殊関数入門セミナー』共立出版, 1977.

$$\frac{1}{\sqrt{1-t(2x-t)}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^k (2n-2k)!}{2^n (n-k)! (n-2k)! k!} x^{n-2k} t^k$$

となる。つまり、

$$G_L(x, t) = \frac{1}{\sqrt{1-t(2x-t)}}$$

と求まる。

この母関数を t で偏微分してみると

$$\frac{\partial G_L(x, t)}{\partial t} = \frac{-(t-x)}{1-t(2x-t)} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-t(2x-t)}} = \frac{-(t-x)}{t^2-2xt+1} G_L(x, t)$$

という偏微分方程式を得る。これにルジャンドル多項式による級数展開

$$G_L(x, t) = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l$$

を代入すると

$$\begin{aligned} (1-2xt+t^2) \sum_{l=0}^{\infty} l P_l(x) t^{l-1} + (t-x) \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l &= 0 \\ \Leftrightarrow \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) P_l(x) t^{l+1} - x \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(x) t^l + \sum_{l=0}^{\infty} l P_l(x) t^{l-1} &= 0 \end{aligned}$$

ゆえに

$$(l+1)P_{l+1}(x) - (2l+1)lP_l(x) + lP_{l-1}(x) = 0$$

というルジャンドル多項式が満たす漸化式が得られる。この漸化式の両辺を x で $|m|$ 回微分すると

$$\begin{aligned} (l+1) \frac{d^{|m|} P_{l+1}(x)}{d^{|m|} x} - |m|(2l+1) \frac{d^{|m|-1} P_l(x)}{d^{|m|-1} x} - (2l+1)x \frac{d^{|m|} P_l(x)}{d^{|m|} x} \\ + l \frac{d^{|m|} P_{l-1}(x)}{d^{|m|} x} = 0 \end{aligned}$$

この両辺に $(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}$ を乗じてルジャンドルの陪関数に書き直すと

$$\begin{aligned} (l+1)P_{l+1}^{[m]}(x) - |m|(2l+1)\sqrt{1-x^2}P_l^{[m|-1]}(x) - (2l+1)xP_l^{[m]}(x) \\ + lP_{l-1}^{[m]}(x) = 0 \quad \textcircled{1} \end{aligned}$$

というルジャンドルの陪関数の漸化式を得る。

一方、母関数 $G_L(x, t)$ を x で偏微分してみると

$$\frac{\partial G_L(x, t)}{\partial x} = \frac{t}{t^2-2xt+1} G_L(x, t)$$

という偏微分方程式を得る。これにルジャンドル多項式による級数展開を代入すると

$$(1-2xt+t^2) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{dP_l(x)}{dx} t^l - t \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l = 0$$

となって

$$lP_l(x) = x \frac{dP_l(x)}{dx} - \frac{dP_{l-1}(x)}{dx}$$

というルジャンドル多項式が満たすもう一つの漸化式が得られる。

この漸化式の両辺を x で $|m|-1$ 回だけ微分して、さらに $(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}$ を乗じてルジャンドルの陪関数に書き直すと

$$(l-|m|+1)\sqrt{1-x^2}P_l^{|m|-1}(x) = xP_l^{|m|}(x) - P_{l-1}^{|m|}(x) \quad (2)$$

というルジャンドルの陪関数のもう一つの漸化式が得られる。

ルジャンドルの陪関数が満たす漸化式①②から $P_l^{|m|-1}(x)$ を消去することで

$$(l-|m|+1)P_{l+1}^{|m|}(x) - (2l+1)xP_l^{|m|}(x) + (l+|m|)P_{l-1}^{|m|}(x) = 0$$

が導かれる。

Appendix 3. J ラゲールの陪多項式の3項間漸化式⁹¹

ラゲールの陪多項式

$$L_n^k(x) \equiv \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m (n+k)!}{m! (m+k)! (n-m)!} x^m$$

はある関数 $G_{LA}(x, t)$ (母関数とよぶ) を級数展開したときにあらわれる (ラゲールの陪多項式の定義の一つでもある)。

$$G_{LA}(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^n$$

$G_{LA}(x, t)$ とは何かを調べるため、ひとまず候補を挙げて級数展開してみる。ここでは (天下りの的に与えることになるが)

$$\frac{1}{(1-t)^{k+1}} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right)$$

を (指数関数の部分について) 級数展開してみよう。

$$\begin{aligned} \frac{1}{(1-t)^{k+1}} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right) &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{-xt}{1-t}\right)^m (1-t)^{-(k+1)} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} x^m t^m (1-t)^{-(m+k+1)} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (m+k+1)!}{m! (m+k)! l!} x^m t^{l+m} \end{aligned}$$

ここで、 $n = l + m$ と置き換えて l の和を n の和になおす。 $l \geq 0$ なので $m \leq n$ と制限されることに注意して

$$\frac{1}{(1-t)^{k+1}} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m (n+k)!}{m! (m+k)! (n-m)!} x^m t^n$$

が得られる。つまり、

$$G_{LA}(x, t) = \frac{1}{(1-t)^{k+1}} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right)$$

としてよい。

この母関数を t で偏微分してみると

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{LA}(x, t)}{\partial t} &= \frac{-x + (k+1)(1-t)}{(1-t)^2} \cdot \frac{1}{(1-t)^{k+1}} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right) \\ &= \frac{-x + (k+1)(1-t)}{(1-t)^2} G_{LA}(x, t) \end{aligned}$$

⁹¹ 出典：

新田英雄『物理と特殊関数入門セミナー』共立出版, 1977.

という偏微分方程式を得る。これにラゲールの陪多項式による級数展開

$$G_{LA}(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^n$$

を代入すると

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n L_n^k(x) t^{n-1} &= \frac{-x + (k+1)(1-t)}{(1-t)^2} \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^n \\ \Leftrightarrow (1-t)^2 \sum_{n=1}^{\infty} n L_n^k(x) t^{n-1} - \{-x + (k+1)(1-t)\} \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^n &= 0 \\ \Leftrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} n L_n^k(x) t^{n-1} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} n L_n^k(x) t^n + \sum_{n=1}^{\infty} n L_n^k(x) t^{n+1} \\ &\quad - (k+1-x) \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^n + (k+1) \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^{n+1} = 0 \\ \Leftrightarrow \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) L_{n+1}^k(x) t^n - 2 \sum_{n=1}^{\infty} n L_n^k(x) t^n + \sum_{n=2}^{\infty} (n-1) L_{n-1}^k(x) t^n \\ &\quad - (k+1-x) \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^n + (k+1) \sum_{n=1}^{\infty} L_{n-1}^k(x) t^n = 0 \end{aligned}$$

ゆえに

$$\begin{aligned} (n+1) L_{n+1}^k(x) - 2n L_n^k(x) + (n-1) L_{n-1}^k(x) \\ - (k+1-x) L_n^k(x) + (k+1) L_{n-1}^k(x) = 0 \end{aligned}$$

$$\therefore (n+1) L_{n+1}^k(x) - (2n+k+1-x) L_n^k(x) + (n+k) L_{n-1}^k(x) = 0$$

というラゲールの陪多項式が満たす漸化式が得られる。

そこで、この漸化式を x で微分すると

$$(n+1) \frac{dL_{n+1}^k(x)}{dx} - (2n+k+1-x) \frac{dL_n^k(x)}{dx} + L_n^k(x) + (n+k) \frac{dL_{n-1}^k(x)}{dx} = 0 \quad ①$$

となる。母関数 $G_{LA}(x, t)$ を x で偏微分したときに

$$\frac{\partial G_{LA}(x, t)}{\partial x} = -\frac{t}{1-t} \cdot \frac{1}{(1-t)^{k+1}} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right) = -\frac{t}{1-t} G_{LA}(x, t)$$

となることから

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dL_n^k(x)}{dx} t^n &= -\frac{t}{1-t} \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^n \\ \Leftrightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dL_n^k(x)}{dx} t^n - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dL_n^k(x)}{dx} t^{n+1} + \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(x) t^{n+1} &= 0 \\ \Leftrightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dL_n^k(x)}{dx} t^n - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{dL_{n-1}^k(x)}{dx} t^n + \sum_{n=1}^{\infty} L_{n-1}^k(x) t^n &= 0 \end{aligned}$$

ゆえに

$$\frac{dL_n^k(x)}{dx} - \frac{dL_{n-1}^k(x)}{dx} + L_{n-1}^k(x) = 0 \quad ②$$

という微分を含むもう一つの漸化式を得る。この漸化式②を利用して、①

から $\frac{dL_{n+1}^k(x)}{dx}$ を消去すると

$$(n+1) \left\{ \frac{dL_n^k(x)}{dx} - L_n^k(x) \right\} - (2n+k+1-x) \frac{dL_n^k(x)}{dx} + L_n^k(x) \\ + (n+k) \frac{dL_{n-1}^k(x)}{dx} = 0$$

$$\Leftrightarrow -(n+k-x) \frac{dL_n^k(x)}{dx} - nL_n^k(x) + (n+k) \frac{dL_{n-1}^k(x)}{dx} = 0 \quad (3)$$

この漸化式から、再び②を用いて $\frac{dL_{n-1}^k(x)}{dx}$ を消去して x で微分すると

$$x \frac{d^2 L_n^k(x)}{dx^2} + (1-n) \frac{dL_n^k(x)}{dx} + (n+k) \frac{dL_{n-1}^k(x)}{dx} = 0 \quad (4)$$

となる。③と④をつかって $\frac{dL_{n-1}^k(x)}{dx}$ を消去すると、ラゲールの微分方程式

$$x \frac{d^2}{dx^2} L_n^k(x) + (k+1-x) \frac{d}{dx} L_n^k(x) + nL_n^k(x) = 0$$

が得られる。

演習問題

光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$, アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

[3-1]

H 原子の $1s$ 軌道と $2p_x$ 軌道は直交することを示せ。それぞれの軌道の波動関数は、3次元極座標表示で次の通りである (a_0 はボーア半径)。

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

$$\psi_{2p_x} = \sqrt{\frac{1}{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin\theta \cos\phi$$

[3-2]

H 原子, He 原子から電子 1 個を無限遠に引き離すために必要なエネルギー (第一イオン化エネルギー) はそれぞれ 13.6 eV, 24.6 eV である。He 原子から電子 2 個を無限遠に引き離すために必要なエネルギーを求めよ。

[3-3]

以下の問(i)~(iii)に答えよ。

(i) 以下の測定値を用いて, 酸化マグネシウム MgO の格子エンタルピーを求めよ。

Mg の昇華熱 ; 147 kJ mol^{-1} , Mg のイオン化エネルギー ; $737.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, Mg^+ のイオン化エネルギー ; $1450.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, O_2 の解離熱 ; $494.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, O の電子親和力 ; $141.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, O^- の電子親和力 ; $-740.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, MgO の生成熱 : $-598.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

(ii) 今, シミュレーションにより 1 mol あたりの MgO の格子エンタルピー $U(d)$ が次のように与えられるとする。

$$U(d) = M_q \frac{N_A |Z_{\text{Mg}} Z_{\text{O}}| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} - B N_A \exp\left(-\frac{d}{\rho}\right)$$

ただし, d はイオン間距離, M_q はマーデルング定数 (1.76 としてよい), N_A はアボガドロ数 (6.02×10^{23}), Z_{Mg} と Z_{O} はそれぞれ Mg と O のイオンの価数, e は電気素量 ($1.60 \times 10^{-19} \text{ [C]}$), ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ [C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}\text{]}$), ρ は定数 (0.029 [nm] としてよい), B は定数である。 $U(d)$ が平衡イオン間距離 $d_0 = 0.21 \text{ [nm]}$ で極小値をとるときの格子エンタルピーを求めよ。

(iii) (i)(ii)の結果に基づいて, MgO の化学結合はイオン結合性と共有結合性のどちらがより強いと考えられるか, 答えよ。

[3-4]

Na 単体の金属結合結晶は, 常温常圧下で体心立方構造であるが, 65 GPa の圧力をかけると立方最密充填構造に相転移する。この相転移を, Na の原子軌道に由来するフェルミ準位と原子間距離に基づいて説明せよ。

[3-1]の略解 :

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{1s}^* \psi_{2p_x} dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{2p_x}^* \psi_{1s} dx dy dz = 0 \end{aligned}$$

[3-2]の略解 :

79.0 eV

[3-3]の略解 :

(i) $2.58 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$

(ii) $4.0 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$

(iii) 共有結合性が強い。

[3-4]の略解 :

原子間距離が短くなりフェルミエネルギーの準位が $3s$ 軌道由来のエネルギーバンドの中にあられるため。