原子の電子構造（I）

—— 新しい教育（授業）プログラム ——

佐　藤　　　均

Ein neuer Herstellungsversuch zum Unterrichtprogramm für *Elektronkonfiguration der Atomen,* entwickelt und empfolt an der Universität Stockholm. von H. Satô

(Electronstructure of the atoms—
—one education program)

はじめに。化学も含めて物理史全体にわたり広く妥当する思想に要素論がある。広義の原子論もその内の一つである。要素は粒子の他に場が考えられる。今日化学結合はすべて電磁理論に還元されそこでの要素は電子と電磁場であり電子はも早，古典的な粒子でも波動でもないが量子力学ではこれは現象を成す要素である。ここでは核外電子配列を学ぶ前段階としての初歩的なテーマ「原子の電子構造」つまり化学結合で必須な「電子の属性」についての議論をとり上げた次第である。

要　　旨

原子の電子構造つまり核外電子配列は化学元素の周期律系における規則性えの背景であるが当然どの化学のテキストや場合によっては物理の教科書にも含まれるものである。しかしながら通常この個所を研究するには或る補助的学習が必要である。本文はありふれたテキスト形式を取らない。これは最近注目されはじめた所謂プログラム化されたものですなわち教師と学生との間の絶えざる相互作用つまり「対話に基ずくゼミ講義」なるアイデイアの上に築かれている。紹介される各々の新しい事実或いは概念に対し教師の質問に対する学生の回答と云う形で話が進められて行く。上述のやり方は10年以前から実際に Stockholm 大学の化学科で一部採用されておりかなりの成果をもたらしていると聞いている。これは自習やゼミの際にも使え，ギムナジウムの化学教育を補完するのにも利用できる長所がある。しかしこのプログラムは決して最終的に完成されたものと見るべきではなく引続き工夫と改良の余地があると思われる。例えばもっと elegant なフローチャート方式には出来ないだろうかの疑問も生じる。プログラム中でフィードバックの必要性からどうしても頁順には書けない所もやや気になるが今回はやむを得ない。

本プログラムについて　　S-1

本文は所謂高等教育の「授業プログラム」であり，その題は「原子の電子構造」で元来はStockholm 大学での2単位用の化学の為に書かれたのがきっかけである。当プログラムは学生（読者）に対し或るなにがしかの予備知識を前提とし化学を修得しようとする学生に広くマスターされるべき内容を有する。これは化学的に重要な事実，その事実からスタートした理くつ，更に必要ならばそれに対する十分に詳細な説明解説及び知識を習得する為記憶の為の反覆事項について扱っている。このプログラムは補講や初歩的なゼミにも適している。これは頁の順に読むのではなく指定された如く各頁に様々な回答の択一をのせた質問があり正しい答と間違った答をした場合では進み方もおのずと異ってくる。前者のケースでは新しい項目へ進み後者ではすでに扱ったテーマを更に突っ込んで検討することになる。従ってこのプログラムは各人各様の進み方で行くことになり予備知識の豊かな学生（読者）にはそのプログラムは早く短かく終了しそうでない読者にはより多くの論議を含んだ長いものになろう。この本来的プログラムを start する為 S-4 から開始すべきである。（S-2 は省く）

S-4 より　　S-3

あなた（学生）の答：或る元素の一つの原子中の二つの特別な軌道の間で一個の電子が遷移する為には一つのユニヴァーサルな定数であるエネルギー量子を必要とする。＝＝

正しい，同じ元素のすべての原子ではその原子核は同じ電荷をもつ，従ってその電場は同じでありすなわちこれらの許容された電子エネルギーも同じである。一個の電子を一つの特別な軌道から別のそれへ移す事はつまり或る一定の差を有する二つのエネルギーレベル間の遷移を意味している。＝＝　分光学においてフリーの原子が専らエネルギー量子なる或る定数値によりエネルギーを放出したり又は摂取する事が観測されると云う事実は 1913 年に Niels Bohr をして原子に対する量子説を建設せしめた。その理論は原子の為の可能なエネルギー状態に表式を与えることを目標とし一つのすばらしい系統的な仕方で少くとも H 原子（最も単純な一電子系）に対して記述することが可能となった，Bohr はこの場合これらの許容された電子エネルギー E_n が n なる整数をもつ一連の美しい数列をつくることを示した：$E_n=-\frac{\text{定数}}{n^2}$ （$n=1, 2, \cdots\infty$）。ここで定数＝Rydberg const × h である。

量子数 n が整数でなくてはならない事は一つの確立された事柄でこれに対しては何らそれ以上の深い説明はなされなかった。更に複雑な原子におけるエネルギーレベルの説明の為にはそれ以外の他の整数である量子数を多少とも任意に導入しなくてはならない。その理論は原子の或る他の性質については適正には予言できなかった。科学は常に出来る丈多くの自然現象により多くの局面を同時に記述する為簡潔な式を求めるものである（それは必ずしも初歩的な数式である必要はないが）。そこでこの場合 Bohr の理論を修正する為次の a. b. c. の性質の

内いずれの数学的表現を有すべきかを選べ！

a）　一つの原子におけるすべての許容されたエネルギー状態をかぞえ上げなくてはならない。……S-5

b）　それは或るエネルギー状態のみが許容され且すべてのその他のものを除外することへの一つの合理的な説明を与えるものでなくてはならない。……S-8

c）　それは一つの与えられた原子におけるすべての性質を正確に予言しなくてはならない。……S-6

S-1より（S-4より Program スタート）　　S-4

学校教育でよく見かける様な原子構造についてのイメージは Niels Bohr や Sommerfeld の理論と関連したものでありそこでは原子をミニチュアの太陽系としてわかり易く記述されている。すなわちミクロな負に帯電した電子が一つの小さな正の電荷の原子核のまわりに円又は楕円軌道を画いてまわっている。その説が更に前提としている事は電子の円軌道半径がどんな長さでも良いのではなくその逆で，一連の許容された半径値に対しいくつかの正確に決った値のみを取ることであった。同様なルールはこれら楕円軌道での軸の長さについてもあてはまる。例えば一つのその様な原子における電子の円軌道について考えよう！　原子核から或る一定の距離上では電子は原子核の電場内で全く確定したポテンシャルエネルギーを占める。（位置のエネルギー）。更にその電子が原子核に落ち込まない為にはその軌道を一定の速度つまり一定の運動エネルギーを占めることにより運動しなくてはならない。すなわちこの電子は Bohr のモデルによれば或る軌道に存在する為には完全に確定した全エネルギーを有する。この事は楕円軌道についても妥当する。さて，そこで一つの或る元素の原子において二つの特別な軌道の間で一個の電子を遷移させる為には次のどの様な事柄が必要であるか？

a）　今観測される様な個々の原子に依る一つのエネルギー量……S-7

b）　一つのユニヴァーサルなエネルギー量子なる定数……S-3

c）　エネルギーは全く必要としない……S-9

S-3 より　　S-5

あなた（学生）の答：Bohr の理論を改良する為にはその式が或る原子のすべての許容されたエネルギー状態をかぞえ上げることが出来るべきである――　外見上はそれで正しい，しかしすべてに関する限りそれはまさに Bohr がもたらしたものである，ところがより多数のルールや規制の形においてはこれ等は相互に独立的なものである。つまり本質的なことはエネルギー状態をかぞえ上げることではなくそれはすでに行われている。それに反し若し我々がどの様に一つの電子が挙動するかについての一つの簡潔な式を見出すことが出来たならこれは自動的にどの様に一個の電子が挙動できないかについても示すことが出来るべきであろう。S-3へ

戻って別の択一を探す事／

S-3 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-6

あなた（学生）の答：Bohr の理論を改良する為にはその式が正確に一つの原子におけるすべての性質を予言しなくてはならない。——　若し我々が一般に原子における或る性質を正しく表わす様な式を見出すことができるならばこれは確かに多数の他の性質を予言すべく多くの情報を含むであろう。この最終目標はそれが正確にすべての原子の観察可能な性質を反映するような一つの式を見出すことでなくてはならない。 我々が見て来た如く Bohr 理論の第一段階ではその目標は達せられていない。しかも本質的な進歩にも拘わらずその理論が常に実験よりも正確であると云える程には到達していない。S-3 へ戻り又別のものを探せ／

S-4 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-7

あなた（学生）の答：或る元素の一つの原子において一個の電子を一つの可能な軌道から別のそれへと移すためには観測される個々の原子に応じて一つのエネルギー量を要する——
この問題をより詳しく扱ってみよう／「或る一つの元素の一つの原子」とはこの関連では一定数の電荷をもつ原子核プラスそれと同数の電子による一つの系を意味する。この系は外界から遊離しておりはじめから一つの与えられたエネルギー内容を有する。それでは二つのその様な原子の間の相異は何んの為であろうか？ 恐らく原子核の質量における相異である。すなわちこれらの原子はアイソトープであるべきであろう。この関連においてはこれはきわめてわずかな影響しかもたない。我々はこの問題を又同一の原子核質量をもつ原子にのみあてはまるものとして数式化できるであろう。 S-4 へ戻って別の択一回答を探せ／

S-3 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-8

あなた（学生）の答：この表現は或るエネルギー状態のみが許され他のものは除外されるべき事に対する一つの合理的な説明を与えるものでなくてはならない——　正しい，Bohr はいずれが許容されるかに関し多少とも独立的な主張を与えたが，いずれが許されないかについての一般的な主張は行わなかった——　電子の挙動を記述する様な一つの簡潔な数式及びそれにより一つの原子におけるすべての許容された電子のエネルギーが計算できるがこれのみが原子における他の性質を予言できる様な多くの情報を含まなくてはならない。一つのその様な式は1926年に Erwin Schrödinger によって創られたいわゆる波動関数の等式で Schrödinger の方程式とも呼ばれるがこれらの数学的詳細部分は相当こみ入っているので本プログラムでは大々的には扱わないでおこう。そこで次の択一の内から一つを選べ／

a）　数学的表現及びその取扱いについてより詳しく知りたい……S-10

b）　これらの計算結果を知りたい……S-12

S-4 より S-9

あなた（学生）の答：一つの原子内で一個の電子を可能な一つの軌道から他のものへ移すためには何らのエネルギーも要しない―― 我々はすでに或る一つの軌道にある一個の電子が一つの良く定義されたエネルギーを有することを見て来た，これを別の半径を持つ他の軌道に移してやれば又別の速度を得ることになろう。そうすると電子は全く別の様に運動し別のエネルギーを占めることになる（たしかに原理的には同じトータルエネルギーをもつ異った軌道が存在し得る，しかし我々はそれについては何も言及しなかった)。S-4 へ戻り又別の答を選べ!。

S-8 より S-10, S-11

あなたの選択：その数学的表現と処理について知りたい―― 議論を簡単にする為，一個の電子について扱うことにしよう。古典物理学では各瞬間で空間中のどこに電子が存在するかを正確に示したかった（適当な座標系で点 x, y, z として）がこの願望はとても満たせないことが判った。その代わり Schrödinger は一つの関数 $\psi(x, y, z)$ を導入しその値の自乗が (x, y, z) なる点の近くに電子を見出すべき確率に比例する様な波動関数を導いた，別の表現をすれば $|\psi(x, y, z)|^2$ は点 (x, y, z) での電荷密度を表わすと云える。この事は更に本プログラムで引続き前提とされるものである。古典物理学では或る物体のエネルギーを次の様にして計算する。$mv^2/2+V=E$ つまり全エネルギー E は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である。今運動量 $p=mv$ を導入すると $p^2/2m+V=E$ 或いは $\frac{1}{2m}(p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2)+V(x, y, z)=E$ …………① となる。Schrödinger はインパルス p の代わりに次の operator を導入した：$p_x \leftrightarrow \frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial x}$ 等々 これは ψ に影響する，そうすると ① は

$$\frac{1}{2m}\left(-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+V(x, y, z)\,\psi=E\psi$$

となる。これを $\left(-\frac{8\pi^2 m}{h^2}\right)$ なる因子で整頓し移項すると有名な Schrödinger の方程式になる。この等式は一つの必要条件として把握され，すなわちミクロ物体の挙動を良く記述するものとして又マクロ粒子の運動と波動のひろがりの間の類似性を示すルールと解釈することができる。しかしそれを何か別の道程から論理的に導くことはできない。この等式を解くには問題の関数 $V(x, y, z)$ を原子核の電場での電子のポテンシャルエネルギーに代入する：つまり $V(x, y, z)=-\frac{e^2}{r}$ ここで $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$，e は電子の荷電を示す。（但し一つの H の原子核が当面の座標系の原点にあると仮定すれば）この場合は等式は近似的ではなく正確に解ける。この各々の解は一部はその自乗が原子核のまわりの空間の電荷分布をあらわす様な一つの ψ なる関数から，又一部は電子の全エネルギー E において帰属する値と云う二つから成立つ，S-12 へ進め

S-8 と S-11 より S-12

あなたの choice：これらの計算結果を見たい。

この理論は第一に電子の外見と云うべき所のものについて全く新しいイメージを与える。電子は原子核のまわりをまわる様なミクロな球ではなく負の電気量によるかなり大きな雲でありこの小さなプラスの原子核のまわりにひろがる。多電子系の原子ではその雲は一つに融合しそしてこれらの電子はその個別性を失う。しかしその電気は一つの或る定まった量子の整数倍にてその電子雲に供給又は除去される。そこでこの量子はどんな大きさをもつかを下記のものから選べ！

a）　$1.60210.10^{-19}$ クーロン（電荷）である……S-18

b）　1クーロンである……S-14

c）　先刻の等式から導くことのできる何か別の量である……S-16

S-18 より　　　　S-13

あなた（学生）の答：或るきまった容積中に 0.2 個の電子を見出すと云う事はその電子が分割し得ることを示唆する＝＝　間違い，電子は不可分でありこの事実に反するいかなる実験観測も決してなされなかった。例えば今 1kg の目方の物体について実際にその物体を分割することなく「この物体の10分の1が 100 グラムだ」と主張できるであろう。 S-18 へ戻り又別の答を選べ！

S-12 より　　　　S-14

あなた（学生）の答：その量子は1クーロンである＝＝　間違い，1クーロンとはあく迄一つの実用単位であり何等原子又は電子を考慮することなしに定義されたものである。 S-12 へ戻り我々が扱う物理的内容と何らかの関係のある別の択一を探せ！

S-18 より　　　　S-15

あなた（学生）の答：0.2Å^3 内に 0.8 個の電子があると云うことは考えている所の電子雲の容積が 0.2Å^3 より大きい事を意味する＝＝　正しい，我々は電子を「電気的ガス集団」と見做すことができ，正確に一定の電荷をもってのみあらわれる様な性質をそなえていると見る。たとえ「ガス集団」全体が不変である様な或る一定のトータル電荷をもつにせよ当然その内の一部分はより低目の電荷をもつことはあり得る。しかしこの部分は残余のものから排除することはできない。＝＝　電気的ガス集団との類推を更に進めよう。この電荷密度は一つの「電子雲」中の各点に応じて変わり得る。電子密度つまり荷電密度は従来の ρ なる記号すなわち電子数 /Å^3 の単位で表わすことにしよう。

更に dV つまり Å^3 の単位を用いるがそれは内部密度が ρ である様なミクロな容積要素をあらわす。さてそうすると電子が存在する様な空間全体にわたる次の積分の結果はいかなるものか？ $\int_V \rho dV = \cdots\cdots ?$

a）　その問の主旨がのみ込めない……S-17

b）　その積分結果は $1.60210 \cdot 10^{-19}$ ……S-19

c）　その結果は1となる……S-21

S-12 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-16

あなたの答：問題の量子はこれらの示されたもの以外の他の量で，その量は Schrödinger の方程式から計算できる――　間違い，この電気的素量子は一つの観測された量で以前からすでに知られている。この値は電場における電子のポテンシャルエネルギーの計算の為に Schrödinger の等式中に用いられる，S-12へ戻り別の答を選べ／

S-15 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-17

あなたの choice: $\int_V \rho dV$ が何を意味するかよくわからない――　このシンボルの内容をより詳しく眺めて見よう／　電子密度 ρ は空間中の各点で異っているがその変動は連続的でありその為非常にミクロな容積 dV 内では ρ は殆んど一定である。$\rho \cdot dV$ つまり電荷密度 × 容積はこのミクロな空間内での電荷である。$\int_V$ なる記号すなわち積分記号はそのマクロな空間全体でのすべてのこれらミクロな電荷をトータルすることを意味する。S-15 へ戻りもう一度試みよ／

S-12 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-18

あなた（学生）の答：$1.60210.10^{-19}$ クーロン又は1電子電荷である――　正しい，電子は電気的素量子でありこれは実験的な事実でありとりわけ一個の原子に対する Schrödinger の等式を考える上でも用いられる――　電子雲の内部構造を記述する為により小さな電荷の値を考慮することができる。我々は荷電密度又は電子密度を電子数/Å^3 なる次元であらわす。この密度は連続的にどんな値でも取ることができる。そこで今 0.2A^3 なるミクロ容積内での電子密度が一定で，4電子 /Å^3 であると仮定する。今問題の容積全体において，つまり $0.2 \times 4 = 0.8$ 個の電子があるべきであろう。これは次のいずれの事柄を意味するか？

a）　電子が物理的に分割可能な事もある……S-13

b）　問題の電子雲は 0.2A^3 より大きな容積をもつ……S-15

c）　上述の計算は間違いである……S-20

S-15 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-19

あなた（学生）の答：$\int_V \rho dV = 1.60210.10^{-19}$ である――　誤り，ρ は電子数 /Å^3 の次元で又 dV は A^3 の次元であらわされると考えられる，従って $\rho \cdot dV$ なる積は電子数の次元を得その積分値も電子数のトータルとなるべきである。S-15 へ戻り正しいものを選

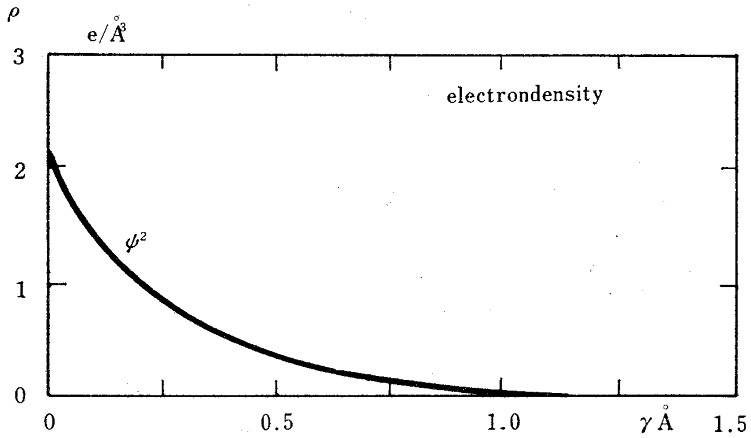
べ／。

S -18 より　　　　S -20

あなた（学生）の答：この計算結果がはんぱな電子数を与えると云うことは計算にミスがあるからである——　　間違い，この問題は唯一の電子に関するものでありそれ程むつかしいものではない。原子の世界においても容積×物質密度＝質量であり且容積×電荷密度＝電荷　である。S -18 へ戻り別の択一を探せ／

S -15 より　　　　S -21

あなた（学生）の答：計算結果は1になる——　　正しい，この答は要するに一個の電子についてのトータル電荷が1であることを意味する（その次元：電子数又は電子電荷）——
この事実を理解した後次に我々は一つの電子が一個のH原子に結ばれている際どの様になっているかを伺がい知ることができる。基底状態つまり出来る丈低いエネルギーをH原子が持つ時には原子核からの色々な距離rでの電子密度は次の図表から判断される。



さてそのH原子においてどこが最大の電子密度か？　又そこではどの位の大きさか？　上の質問に答えたらS -23 へ進め／

S -31 より　　　　S -22

あなた（学生）の答：Hの基底状態での電子は大気に類似した地球の様なもので原子核から密度が外側に向って減少して行く——　　正しい，この模様は電子密度が大気の如く球対称でしかも先刻の図により密度（電子数 /Å³）が減少する——　　この「電子の大気」も又地球の大気も何か或る特定の距離rで終りになると云うことはできない。密度はそこから遠くへ行く程段々と小さくなって行くが決して正確には0にはならない。しかし例えば他の電子や電磁波と強い相互作用をする様な一つの近似的な有効半径を述べることはできる（流星や人工衛星の再突入が大気圏に影響される大気の何か一定の高さがあることと比べてみるとよい）。基底状

態での H 原子の有効表面はほぼ 1Å の作用半径をもつ球面である。これが一個のH原子中の一個の電子に対し唯一の可能な大きさであるか？　Yes, No で答えよ（その理由も）

a）Yes, ……S-29　　　b）No, ……S-33

S-21 と S-28 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-23

あなた（学生）の答：多分この電子密度は原子核において 2.2 ヶ電子 /Å^3 の所が max である。若し別の答をしたならもう一度先刻の図表を眺めよ：――　原子核の近くではどの様にして電子密度が1よりも大きくなり得るか？

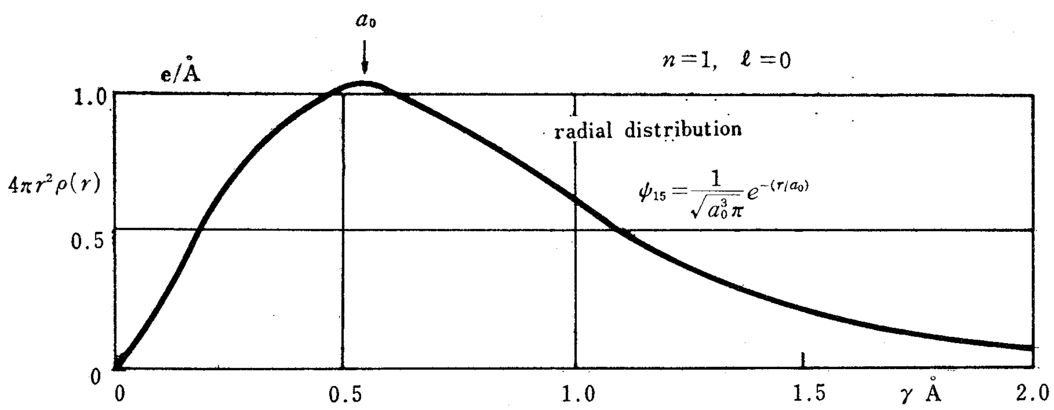
a）H 原子が1つ以上の電子を含む……S-26

b）電子密度が1よりも大きい様な所の原子核のまわりの容積は非常に小さくそこでは電荷が1よりも小さくなる……S-24

S-23 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-24

あなた（学生）の答：b）が正しい――　正しい，この事は又別の図表で判然とさせることができる，この場合電子は球対称であるので原子核からの或る距離の所に存在するトータルの電荷のどの位の部分に当るかを算出することができる。原子核から r と $r+dr$ の距離にある二つの球殻の間の dV なる容積は $dV=4\pi r^2dr$ となる。若し dQ を dV中の電荷，そして $\rho(r)$ を原子核からの距離 r 上の電子密度をあらわすとすれば次式が得られる。

$dQ=\rho(r)\cdot dV=4\pi r^2\rho(r)dr$ これを dr で割れば $dQ/dr=4\pi r^2\rho(r)$ 電子 /Å となる。これはいわゆる動径分布関数である。 $4\pi r^2\rho(r)=4\pi r^2\psi_{1s}{}^2$ である。



そこで上図から，原子核から いずれの距離で最大の電荷を見出すか？　回答した後に更に S-31 へ進め！

S-31 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-25

あなた（学生）の答：H 原子の基底状態での電子は平均半径 0.53Å をもつ電気の「霧状のsausage 状のリング」である――　この sausage 形のものは恐らく Bohr の円形軌道が

反映したのであろう。しかしこの電子密度分布それ自身 Bohr のモデルを連想させる様な何らのはっきりした外形を持つわけではない。原子核から眺めた電子密度はあらゆる方向に等しいのである。S-31 へ戻り別の択一を探せ！

S-23 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-26

あなた（学生）の答：この電子密度は1以上である，と云うのは H 原子は1個以上の電子も含み得るからである＝＝　間違い，我々は電荷密度＝電子（密度）と電荷の二つの概念を正確に区別すべきである。定義的に考えれば，電子密度＝荷電/体積 である。若し容積がきわめて小さければその電子密度は非常に大きくなるが荷電量は必ずしもそうではない。この場合では 0.2Å の半径内で $\rho>1$ でありつまり $V=(4\pi/3)\cdot0.2^3=0.034$Å^3 の体積内で $\rho>1$ となる。又この容積での電荷は $\rho_{max}\cdot V=2.2\times0.034=0.074$ 個の電子よりも小でなくてはならない。S-23 へ戻り図表を検とうし上述の計算が合っているかをチェックし同時に別の択一を選らべ！

S-38 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-27

あなたの choice: 「本質的に異る」電子雲の量子力学的意味とは何か知りたい＝＝
この表現はこれらの異ったタイプが Schrödinger 方程式への数学的に独立な解（ψ）と云う意味において記述できることを明瞭にするために用いられる。数学の教える所によればこれらの解は相互にオルトゴナルでありその事は若し ψ_1 と ψ_2 が違った解であれば積分値は $\int\psi_1\psi_2 dV=0$ であることを意味する。このオルトゴナルな性質は ψ_1 と ψ_2 が異った動径電子分布（様々な n）又は異った角度分布（例えば s とか p のタイプ）或いは同様な空間的分布での異った配向により記述され得る事に基ずく。ここで我々が分布の本質的に異るタイプと云う意味は $\int\psi_1\psi_2\,dV=\int\psi_1\psi_3\,dV=\int\psi_2\psi_3\,dV=\cdots\cdots=0$ なる性質をもつような関数 $\psi_1\,\psi_2\,\psi_3\cdots\cdots$ により記述される電子の異った可能な角度分布なのである。S-38 へ戻り別のものを探せ！

S-31 から　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-28

あなた（学生）の答：H の基底状態での電子は原子核から 0.53Å の所で最大の密度を有しその密度はそれより内側および外側の両方に向って減少する様な一つの「霧雲状の殻」である＝＝　$r=0.53$Å の所に maximum を有する様な動径分布関数と混同してはならない。この関数は電子密度について何も表明してない。S-23 へ戻りそこにあるダイヤグラムを複習せよ。

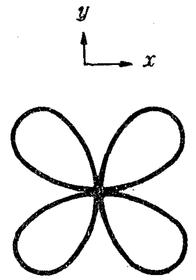
S-22 より　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　S-29

あなた（学生）の答：その通りである。これが唯一の可能な寸法である＝＝　若し電子が常に同じ構造しか持たないならば電子の各ミクロな部分は原子核の電場の中でいつも一定のポテンシャルエネルギーを有するにちがいない。従って電子は全体としては常に同一のエネルギ

ーを占めることになろう。所が我々は一個の原子内での電子の可能な異ったエネルギー状態を記述する為の理窟からスタートしたのである。S-22 へ戻って別の択一を探せ！

S-30

下に画いた電子雲は普通どの様に表記されるか？
答えてから
S-32 へ進め



(フォトⅡ参照)

$(x^2+y^2)^3=4a^2x^2y^2$

バラ型

S-24 より　　S-31

あなた（学生）の答：恐らくこの電荷は核から約 0.53Å の所で最大となろう——　若し別の答をしたならば S-24 の図表を詳しく眺めよ，どこに関数のマキシマムがあるか，——0.53Å なる距離は大切である，これは正に Bohr が H の基底状態において電子が運動する円軌道の半径として示したものと一致する。すなわち Bohr の原子モデルと現代のそれとの間に関連性が存在する。所がそれらの相異は更に著しいものがある。Bohr の電子軌道が土星状に一平面上にあるのに対し我々のモデルでの電子は核のまわりの空間に一様にすべての方向に分布する。そこでここで論じられた状態での明白な電子へのイメージを形成すべく試みよう！　次の内最も良く適合するイメージを選択せよ。

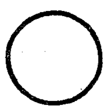
a）　大気に似た地球の様でありその密度は核から外へ向って減少する……S.22

b）　核から 0.53Å の所で最大密度をもつ霧状の shell でありそれより内と外では密度が減少して行く……S-28

c）　平均半径が 0.53Å である一つの霧状の Sausage 型の電気的性格をおびる……S-25

S-30 から　　S-32

あなた（学生）の答：d と表記される（複亜鈴）——　次の外見を呈する一つの電子雲はどの様に表記されるか。
S-34 へ行け



S-22 より　　S-33

あなた（学生）の答：否，これが唯一の可能なものではない——　正しい，我々が論じて来た電子密度分布はその基底状態たる最低エネルギー状態での H 原子にあてはまる——

その用語が示す如くこの原子はそれ以下のエネルギーを含むことはできない：それに反してそれ以上のエネルギーはとり得る。もし我々が原子に例えば電磁波や光の形にてエネルギーを供給すれば，又若しそのエネルギープロセスが十分大きいならば原子はこれを吸収し，外界に対し又別の有効表面を示す様な別の電子密度分布を取る。そこでこの原子がエネルギーを摂取する時次の内いずれになるか？

a）　より大きくなる……S-38　　　c）　不変である……S-31

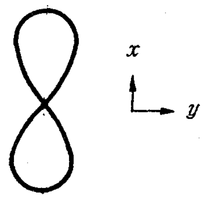
b）　より低く（小さく）なる……S-37

S-32 より　　　S-34

あなた（学生）の答：s と表記される(s phere)

それでは次の外見の電子雲はどの様に記すべきか？

S-36 へ進め



$(x^2+y^2)^2=a^2(x^2-y^2)$

レミニスケート形

S-38 より　　　S-35

あなたの選択：「励起状態」とはどうゆう意味か？　　基底状態では原子はなるべく小さなエネルギーを含む，その電子雲は性質が許す限り原子核のなるべく近くに集まる。原子がエネルギーを摂取する時，励起されたという。基底状態の次に許されたより高いエネルギーを持つ状態を第一励起状態その次に高い状態を第二励起状態と呼ぶ。S-38 へ戻り別のものを選べ！

S-34 より　　　S-36

あなた（学生）の答：p と表記する（pair)。更にもう一つフリーな原子にある電子雲形態があるがどう表記すべきか？　S-39 へ行け。

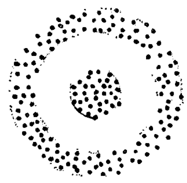
S-33 より　　　S-37

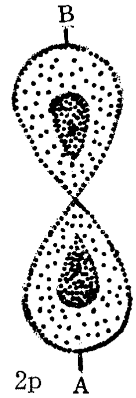
あなた（学生）の答：エネルギー摂取により小さくなる　　原子が小さくなるという事は電子が落ち込むことを意味しすなわち負の電荷が原子核に対し降下する。そうするとこの電子はポテンシャルエネルギーを失いそれを外部に放出しなくてはならない。しかしこれは我々が期待する所のものとは逆になりはしないか？　S-33 へ戻り別の択一を選べ！

S-33 より　　　S-38

あなた（学生）の答：原子がエネルギーを摂取すると大きくなる　　正しい，2個の反対の電荷を分離する為には一つの或る力を要しすなわちエネルギーを消もうする。エネルギー

の供給によりつまり負電荷の電子を正の原子核からより遠く迄上昇させることができる――H 原子がその第一励起状態をこえることができる為に十分なエネルギーを摂取する時，その有効半径は約 5Å に増加する。ここに我々は種々の形態の Bohr，Sommerfeld の楕円電子軌道への対応性をみとめる。この状態では電子はつまり二つの本質的に異る外見をとることが出来る。次の図は二つの異るタイプの電子密度を通しての断面図を示す：


2s



2p

s と呼ばれる一方のタイプは球対称分布であり p と表記される他のタイプは上図の A-B 軸のまわりに回転対称的分布である。何か依然として不明な点はないか？

a） 励起状態とは何の意味か？…… S-35

b） 電子雲の本質的に異るタイプの量子力学的意味は何か？…… S-27

c） 何故 s，p の記号で表わすのか？

d） プログラムを進みたい…… S-40

S-36 より　　　　S-39

あなた（学生）の答：この記号は f である――　以下の有効面の断面図を画け。

1） 1個の s- 電子　2） 1個の p 電子　3） 1個の d- 電子（フォトⅡ参照）

S-38 より　　　　S-40

以上を次の様にまとめてみよう。

1） H- 原子中の電子は或る特定のエネルギーのみをもち得ると仮定できる。原子のエネルギーの中味は大きく眺めて電子雲の寸法をきめる。

2） 或る与えられた各エネルギーに対しその電子は一連の異る外見を取り得る（但し基底状態では一つだけ）。この電子雲の最大の有効なひろがりは或る程度その形によるがしかしそのエネルギー内容にはそれ程強く依存しない。

次にごく初歩的なゼミ演習課題を掲げておこう。先刻 S-3 で言及したが H- 原子における $KJ\text{mol}^{-1}$ なる次元で示した電子の可能なエネルギーは $E_n=-1313/n^2$ で計算され下記の尺度に目盛られる。そこで1モルの H-原子を基底状態から第一励起状態にエクサイトする為にはどの位のエネルギーが消費されるか（例えば原子1個当りの光量子の形にて）を下記の alternative から選べ！

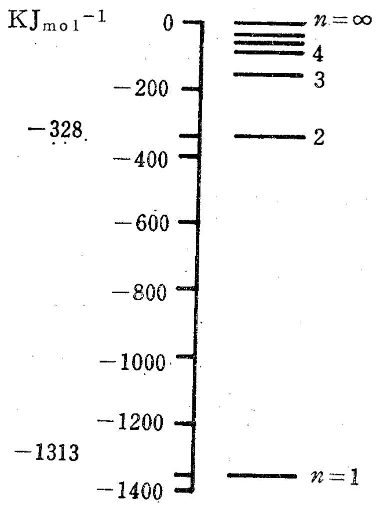
Ⅰ. a） 1313KJ　b） 985KJ　c） 328KJ　d） 90KJ

又そこでは何故すべてのエネルギー値が負になるかを下記のものから選べ！

Ⅱ. a） 何故なら H- 原子は他の原子より低いエネルギーを含むから。

b） 一つの原子に結合した電子はフリーの電子よりも低い全エネルギーを占めるから。

c） 何故なら我々はエネルギー尺度の為に任意に一つのゼロ点を導入し（頂度 Celsius 温度尺に対する様に）水素原子のエネルギーはこのゼロ点以下にあることになるから。



Ⅲ. 1925年に W. Pauli は H- 原子よりも複雑な原子中の電子構造を規制する一つのきわめて重要な原理にいどんだ，その主張は『同一原子での二つの電子の場所は四つの量子数 n，l，m，s の同じ値を持ち得ない』とするものでこのルールは二つの物体が同時に同一の場所には存在し得ないとする古典物理学の主張に対する一つの量子力学的対応性である。そこで次の主張は正しいかどうか又それぞれの理由はいかなるものか。つまり：「一個の原子内の電子はその性質を記述する４個（４種）の量子数により特徴ずけられそれによりその電子は他の電子から識別できる」。a）yes，b）No，c）不明である。（hint: 我々がオービタル概念を導入した理由を考えると判るであろう）。S-12 参照せよ。

副量子数 l の各々に対し（s，p，d……）$2l+1$ 個の異った電子雲の配向が存在する。そこで量子数 l，m，電子雲の形とその配向との間の数学的関連性を簡単に知りたい（あなたの選択）＿＿

その疑問は正当なものだが電子雲の色々な形態や配向に対応する様な波動関数 ϕ_{nlm} を列記するだけでは内容が乏しくなる。量子数の関数についての何らかの示唆は次の様な説明をすることができよう：原子核のまわりの空間にある一つの点の位置は極座標（オイラーの）によって示すこともできる。つまり原子核からの距離 r，その緯度 θ，及び経度 ϕ，この波動関数値 ϕ は三つの factor の積で第一項は r に第二項は θ に第三項は ϕ に依存する。第一の因子は本質的に電子雲の寸法を，第二，第三の因子はそれらの形態を決める。第二の因子は $\cos\theta$ と $\sin\theta$ を含むような一つの度数 l による三角関数である。第三の因子は $\cos(m,\phi)$ 型である。例えば $l=3$，$|m|=2$ に対しては次式が生ずる。

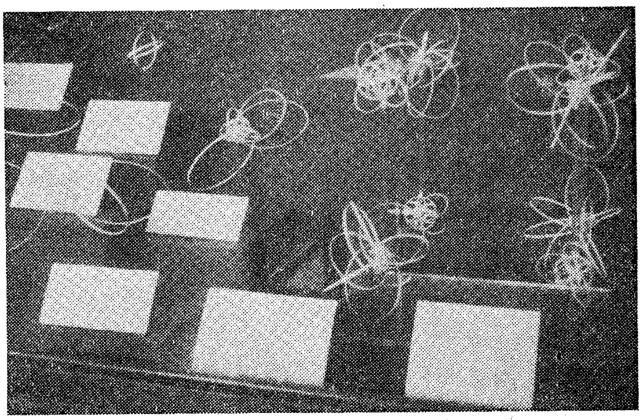
$$\left(\frac{\sqrt{105}}{4}\sin^2\theta\cos\theta\right)\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos 2\phi\right) \text{ 及び}$$

$$\left(\frac{\sqrt{105}}{4}\sin^2\theta\cos\theta\right)\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin 2\phi\right) \text{ を得る。}$$

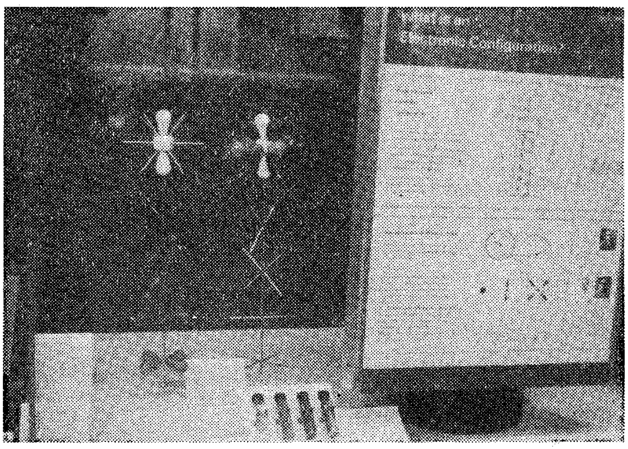
m- 値を許容する様な同様に多くの配向がある。所が我々は次にこれに帰属する m をもつ配向に番号付ける様な理由動機はないであろう。関数 ϕ_{nlm} はオービタルと呼ばれ英語の

orbital wave function から由来した。オービタルは現代の Bohr 理論の軌道を補完する役目がある。そしてこれも純粋な数学的概念であるそしてその中に何ら電子がなくても記述が可能である。

写真説明　いずれも London の Science Museum より（1977年撮る）



Electron Configuration
Science museum, London 1977



Ⅰ. 核のまわりのバラ型電子軌道（Sommerfeld による才差楕円的オービット）で電子質量が相対論的に変わることを説明しその運動は２重周期的であるのが見られる。

Ⅱ. ５種類の d- オービタルを示す（３種の $d\varepsilon$ と２種の $d\gamma$- オービタル）

プログラムは本来はここで終了するのではなく様々な元素の核外電子配列やエネルギー図式(Pauli や Hund ルールによる）が続くがあまり長くなるので一応割あいすることにした。最終的には電子配列表無しに表記できる所迄を目標にしている。

(例　$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^x ns^2$　($x=1\sim10$) 等)

—以　上—

Appenndix: Table

◎ 球面関数（角度分布）：ラプラスの球関数

l	m	$Y_{lm}(\theta,\varphi)$
0	0	$Y_{00}=1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$Y_{10}=\sqrt{3/4\pi}\ \cos\theta$
1	±1	$Y_{1\pm1}=\pm\sqrt{3/8\pi}\ \sin\theta\ e^{\pm i\varphi}$
2	0	$Y_{20}=\sqrt{5/16\pi}\ (3\cos^2\theta-1)$
2	±1	$Y_{2\pm1}=\mp\sqrt{15/8\pi}\ \sin\theta\ \cos\theta e^{\pm i\varphi}$
2	±2	$Y_{2\pm2}=\sqrt{15/32\pi}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$

◎水素類似原子に対する動径波動関数

n	l	$R_{nl}(r)$　　$\rho=2Zr/na_0$
1	0	$R_{10}(r)=2(Z/a_0)^{\frac{3}{2}}e^{-\rho/2}$
2	0	$R_{20}(r)=\dfrac{1}{2\sqrt{2}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	1	$R_{21}(r)=\dfrac{1}{2\sqrt{6}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho e^{-\rho/2}$
3	0	$R_{30}(r)=\dfrac{1}{9\sqrt{3}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3	1	$R_{31}(r)=\dfrac{1}{9\sqrt{6}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho(4-\rho)e^{-\rho/2}$
3	2	$R_{32}(r)=\dfrac{1}{9\sqrt{30}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho^2e^{-\rho/2}$

引用文献

1. ヘッグの化学結合論（Almquist & Wiksell）Gunnar Hägg（佐藤均訳）
2. Atomernas elektronstruktur—Programmerad, Sven Westman.（Almquist & Wiksell）ストックホルム大学（化学科）
3. 物理哲学史 p. 139-142. T. R. Gerholm 著。特に「化学結合と交換力」の項目。
4. 「物理と人間」Ⅳ章，佐藤均（1978年）
5. Strukturbestämning. Färg, magnetiska egenskaper（物質の構造決定，色，磁性）佐藤均訳（1975年）Gunnar Hägg. Uppsala（A/W Verlag）
6. Valence theory, J. N. Murrell, 1965（London）
7. Fysik Handbok, Carl Nordling（A&W Fysik）ウプサラ，スウェーデン。