

原子オービタルの概形 (基礎物理化学 A、補助資料)

課題 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d の各オービタルの関数形を調べ、概形について考察せよ。

コツは、定数係数に惑わされないこと。係数は規格化を保障するが、概形には関係ない。係数を無視すれば、 $\rho = Zr/a_0$ として、

$$\psi(1s) \propto e^{-\rho}$$

$$\psi(2s) \propto (2 - \rho)e^{-\rho/2}$$

$$\psi(3s) \propto (27 - 18\rho + 2\rho^2)e^{-\rho/3}$$

s オービタルは角度に依存せず、球対称。 $n = 1, 2, 3$ と進むにつれ、指数関数の前にかかる多項式の次数が 0, 1, 2 と上がり、節の数が増えることが分かる。

p オービタルには角度依存部分が現れる。

$$\begin{aligned} \psi(2p_x) &\propto \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \cos \phi \\ \psi(2p_y) &\propto \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \sin \phi \\ \psi(2p_z) &\propto \rho e^{-\rho/2} \cos \theta \end{aligned} = e^{-\rho/2} \begin{cases} \rho \sin \theta \cos \phi & \propto x \\ \rho \sin \theta \sin \phi & \propto y \\ \rho \cos \theta & \propto z \end{cases}$$

すなわち、角度部分が極座標で表されると一見複雑に見えるが、要は例えば

$$\psi(p_x) = x \times (r \text{ の関数})$$

であり、 x 軸方向に沿って見ると、原点を境に符号(位相)が変わる、すなわち yz 平面が節平面になっている。

3p オービタルになると、角度部分は 2p と同じで、動径部分に節が増える。

$$\psi(3p_x) \propto (6\rho - \rho^2)e^{-\rho/2} \sin \theta \cos \phi \propto (6 - \rho)e^{-\rho/2}x$$

$$\psi(3p_y) \propto (6\rho - \rho^2)e^{-\rho/2} \sin \theta \sin \phi \propto (6 - \rho)e^{-\rho/2}y$$

$$\psi(3p_z) \propto (6\rho - \rho^2)e^{-\rho/2} \cos \theta \propto (6 - \rho)e^{-\rho/2}z$$

3d オービタルは、

$$\psi(3d_{xy}) \propto \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta \sin 2\phi$$

$$\psi(3d_{xz}) \propto \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$$

$$\psi(3d_{yz}) \propto \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$

$$\psi(3d_{z^2}) \propto \rho^2 e^{-\rho/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\psi(3d_{x^2-y^2}) \propto \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta \cos 2\phi$$

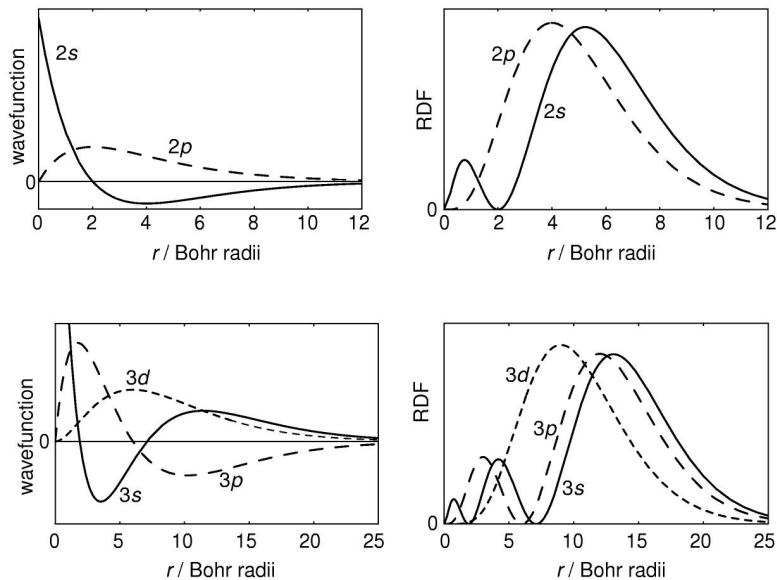
であるが、要は

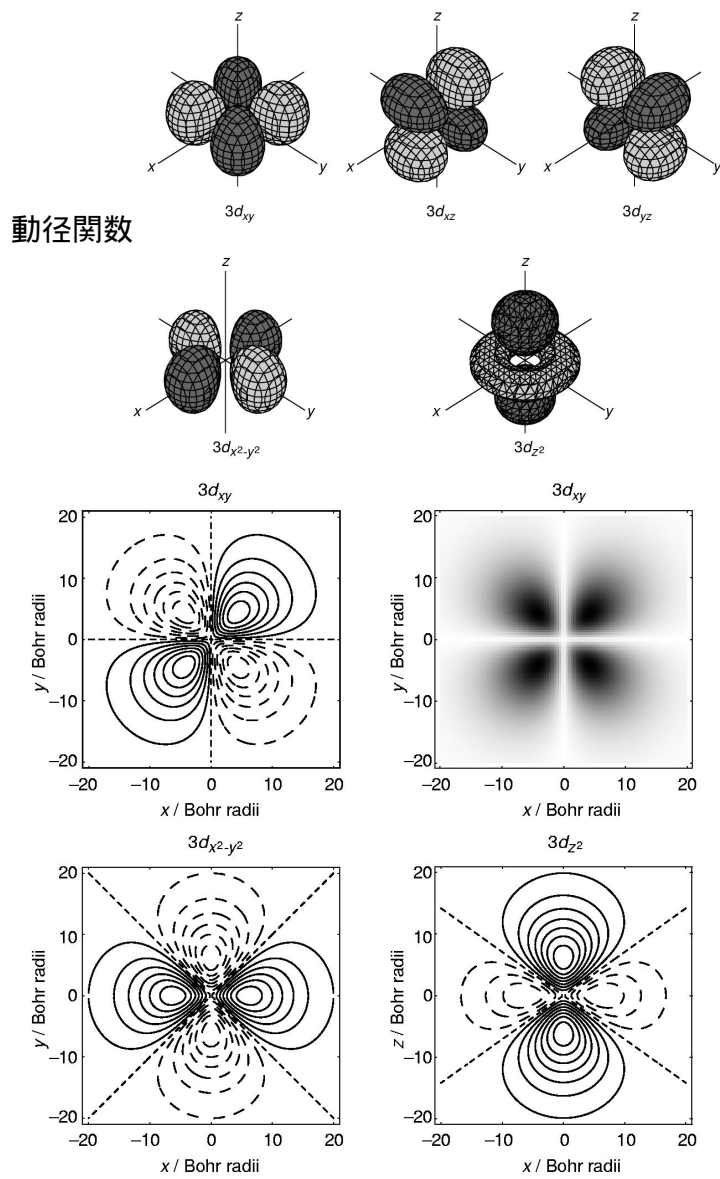
$$\psi(d_{xy}) = xy \times (r \text{ の関数})$$

$$\psi(d_{x^2-y^2}) = (x^2 - y^2) \times (r \text{ の関数})$$

$$\psi(d_{z^2}) = (3z^2 - r^2) \times (r \text{ の関数})$$

などとなり、これらがオービタルの概形を決めている。例えば、 d_{xy} は xy に比例するので、 xy 平面上の第1, 3象限で正、第2, 4象限で負の位相を持つ。また、 $d_{x^2-y^2}$ については、 $x^2 - y^2 = (x+y)(x-y)$ であるから、 xy 平面上の二直線 $y = \pm x$ が境界（すなわち節面）となって、オービタルの位相が決まる。





3d オービタル。概形と節構造

図の出典： Keeler and Wothers, Why Chemical Reactions Happen, Chapter 4, Oxford.