元素と波動関数

波多腰玄一

1 はじめに

前回は，水素原子における電子の波動関数について紹介した。周期表[1, 2]に現れる水素以外の元素では波動関数はどうなるだろうか。今回は複数電子を持つ元素における電子の波動関数について述べる。

2 原子番号Zの元素における電子の波動関数

まず質量m_eの電子に対するシュレーディンガー方程式（前章の式(2)）を再掲する。

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})\right\}\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

原子番号Zの元素では，原子核にZ個の陽子があるので，その電荷はZe（eは電子の電荷）である。したがって原子核と電子との間に働くクーロン力は，以下で与えられる。

$$U_{\mathrm{nuc}}(\boldsymbol{r})=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{2}$$

もし式(1)のポテンシャルエネルギー$U(\boldsymbol{r})$が式(2)で与えられるとすると，式(1)は水素原子の場合と同様に解くことができて，固有値Eは以下で与えられる（前章の式(11)参照）。

$$E_n=-\frac{Z^2}{n^2}E_0 \tag{3}$$

$$E_0=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\cong 13.6\ \ \mathrm{eV} \tag{4}$$

式(3)で与えられるE_nを図1に示す。Z=1のH（水素）については，E_nがシュレーディンガー方程式の固有値を与えることは前章で述べた通りである。

それでは$Z\geq 2$の場合はどうだろうか。まず最外殻電子に対するE_nを図1では●で示した。このE_nと真空準位との差（$=|E_n|$）は（第1）イオン化エネルギーに相当するはずである。そこで元素のイオン化エネルギーを■で示した。図からわかるように，Z=1以外では，両者は明らかに異なる。例えばHe（ヘリウム）のイオン化エネルギーは約25 eVであるが，式(3)による$E_1(Z=2)$は−54.4 eVと約2倍の値になっている。この54.4 eVは実はHeの第2イオン化エネルギーに相当する。第2イオン化エネ

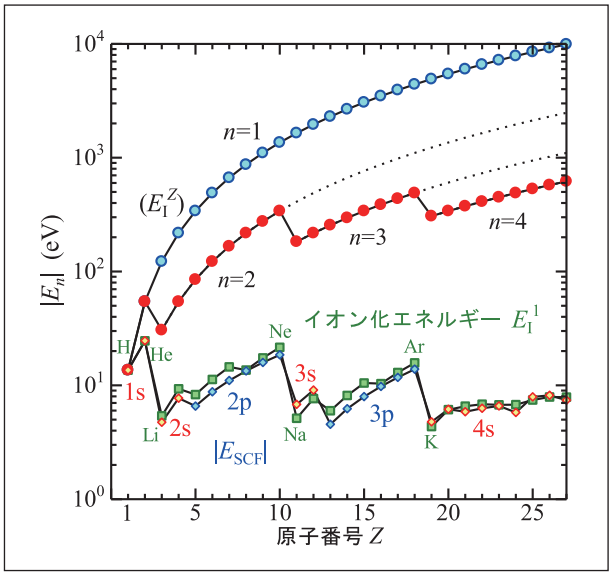

図1 E_nとイオン化エネルギー