

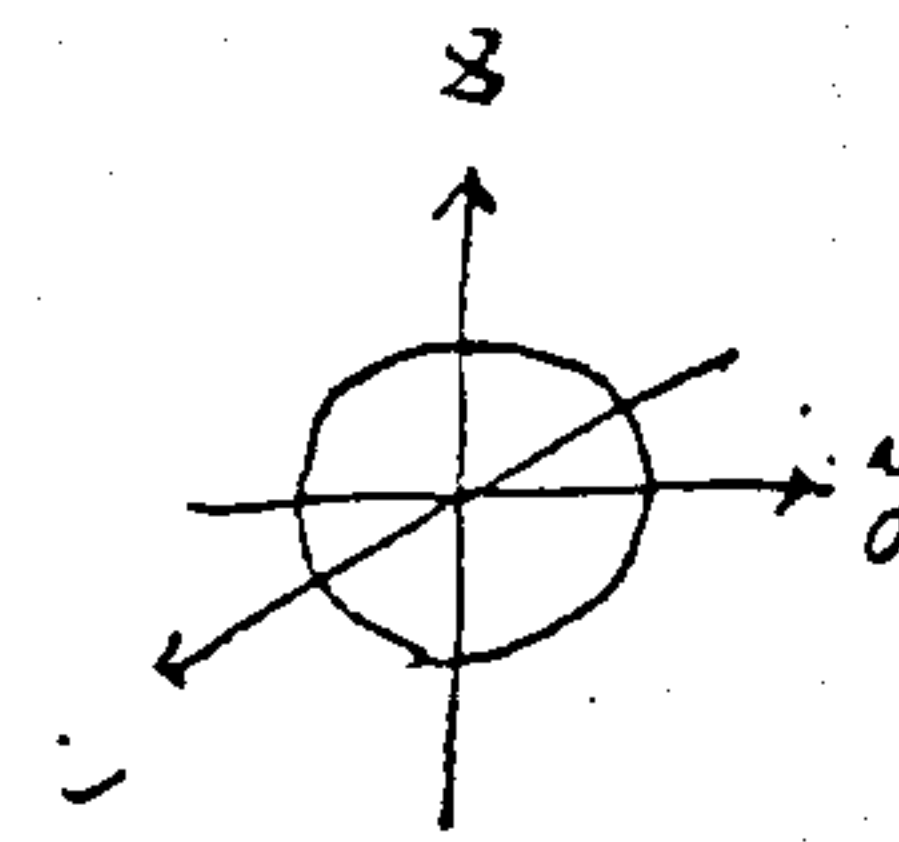
表 8.1 s, p, d, f 軌道関数の角部分波動関数 (1 に 規 定 する)

軌道		A(θ, φ)	
軌道のタイプ	完全な多項式 <sup>a</sup>	規格化定数	角関数
s		$\frac{1/\sqrt{\pi}}{2}$	
p	z	$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	cos θ
	x	$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	sin θ cos φ
	y	$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	sin θ sin φ
d	$2z^2 - x^2 - y^2$ z <sup>2</sup>	$\frac{\sqrt{5/\pi}}{4}$	(3 cos <sup>2</sup> θ - 1)
	xz	$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	sin θ cos θ cos φ
	yz	$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	sin θ cos θ sin φ
	x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	sin <sup>2</sup> θ cos 2φ
	xy	$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	sin <sup>2</sup> θ sin 2φ
	xyz	$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	sin <sup>2</sup> θ cos θ sin 2φ
f <sup>b</sup>	x(z <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> )	$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	sin θ cos φ (cos <sup>2</sup> θ - sin <sup>2</sup> θ sin <sup>2</sup> φ)
	y(z <sup>2</sup> - x <sup>2</sup> )	$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	sin θ sin φ (cos <sup>2</sup> θ - sin <sup>2</sup> θ cos <sup>2</sup> φ)
	z(x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> )	$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	sin <sup>2</sup> θ cos θ cos 2φ
	x(5x <sup>2</sup> - 3r <sup>2</sup> )	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	sin θ cos φ (5 sin <sup>2</sup> θ cos <sup>2</sup> φ - 3)
	y(5y <sup>2</sup> - 3r <sup>2</sup> )	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	sin θ sin φ (5 sin <sup>2</sup> θ sin <sup>2</sup> φ - 3)
	z(5z <sup>2</sup> - 3r <sup>2</sup> )	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	5 cos <sup>3</sup> θ - 3 cos θ

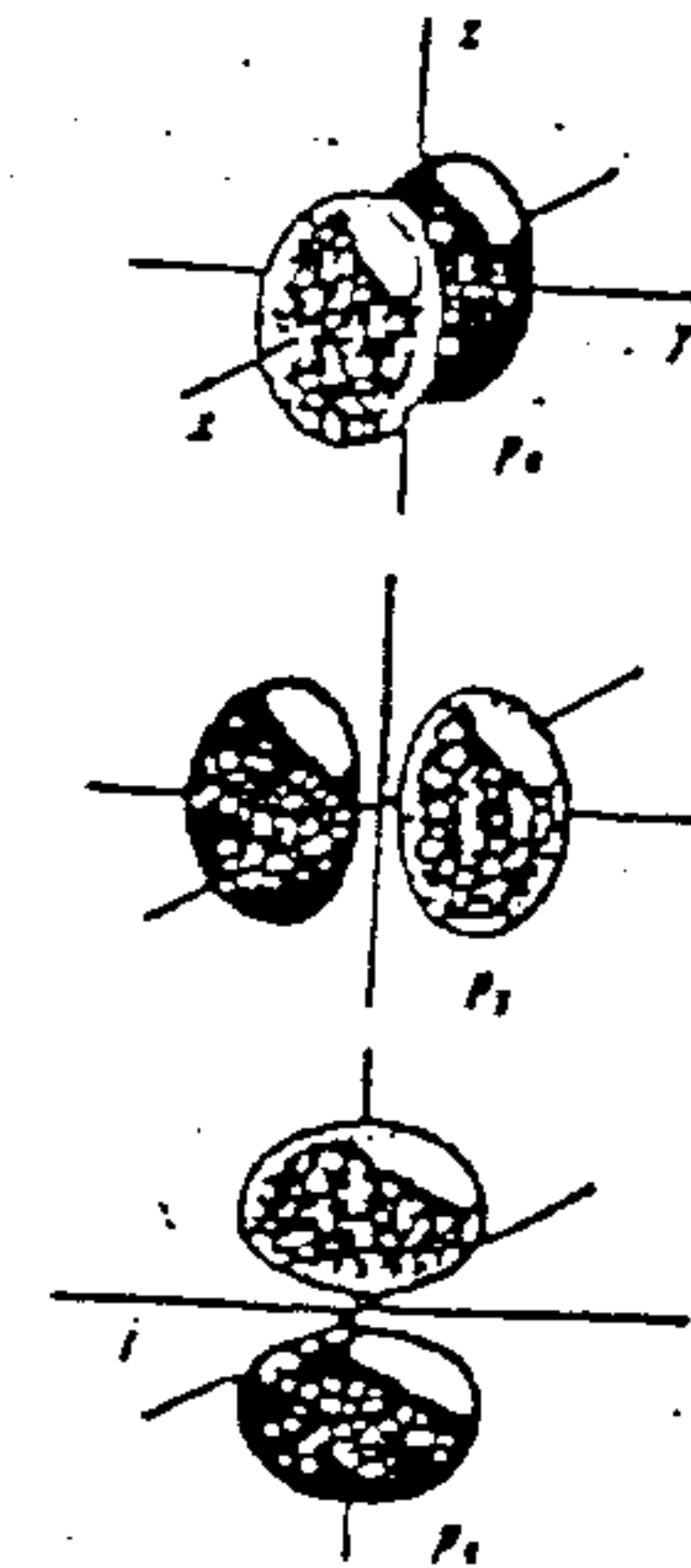
a r<sup>2</sup> = x<sup>2</sup> + y<sup>2</sup> + z<sup>2</sup>

b f 軌道についてのこれ以上の説明は付録 V を参照.

オ-ビタルの形 (Real Form)

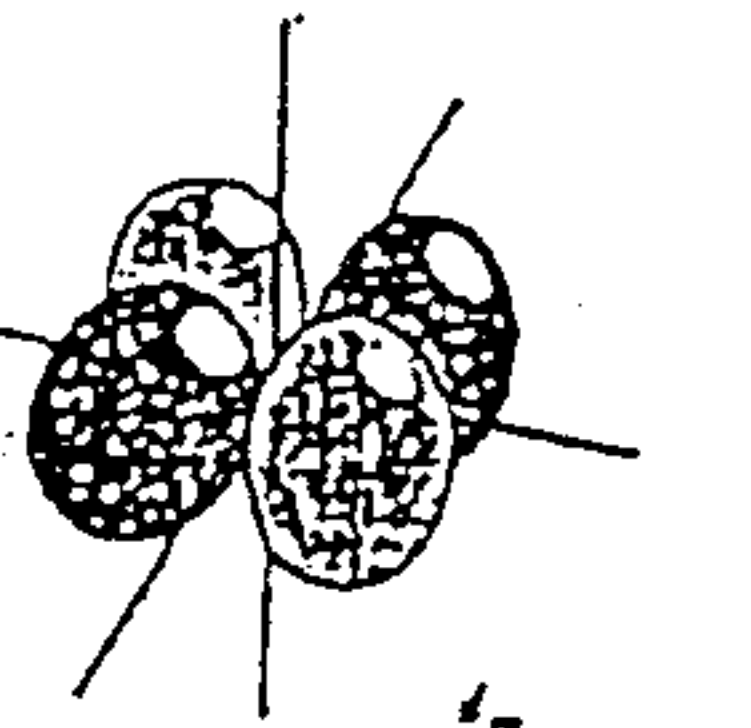
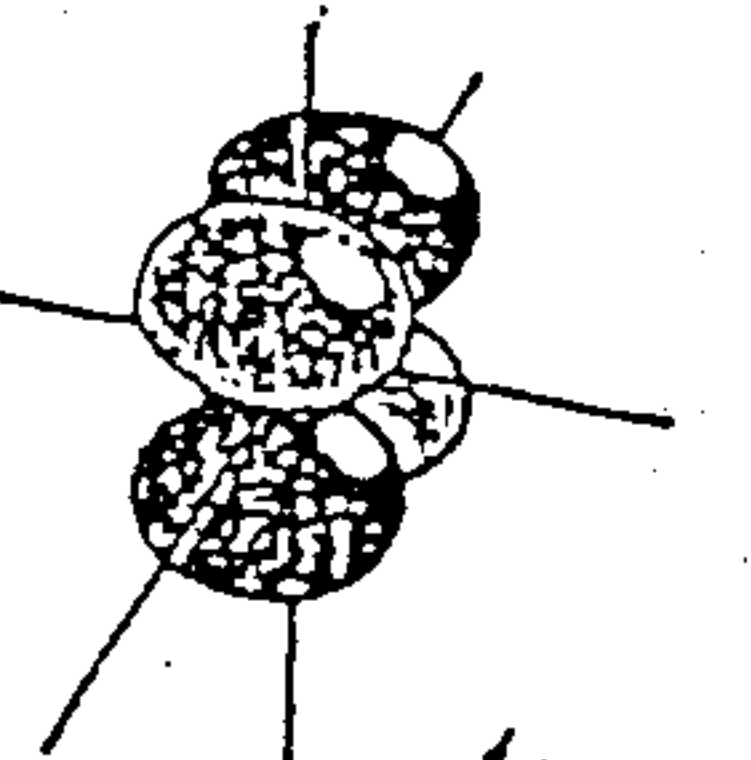
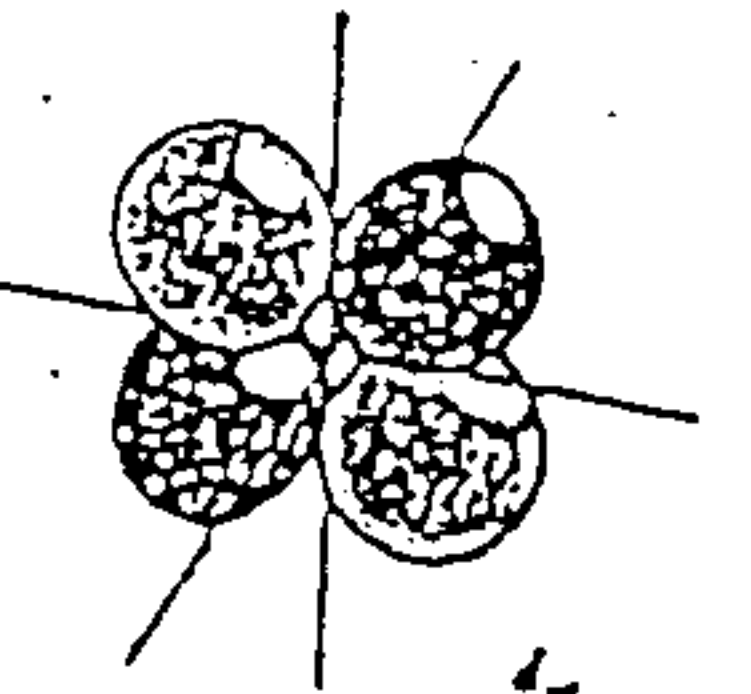
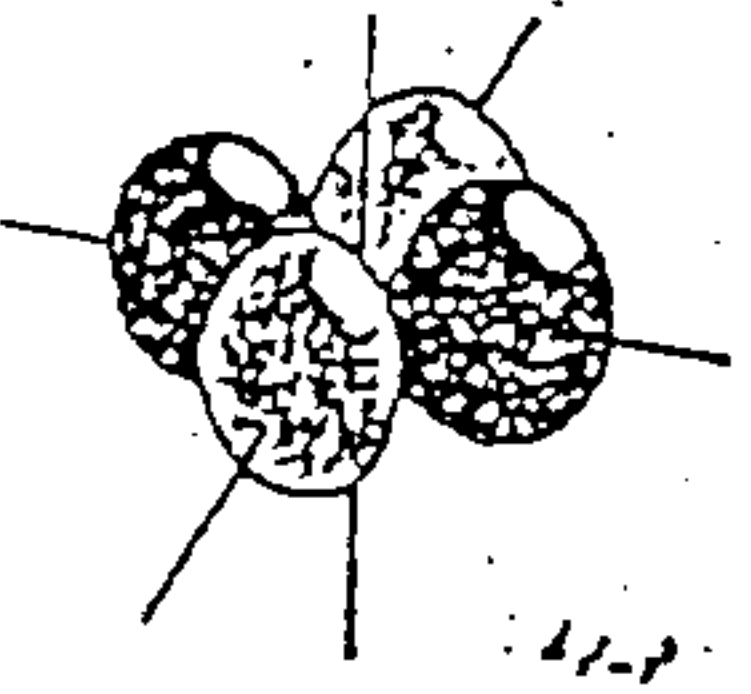
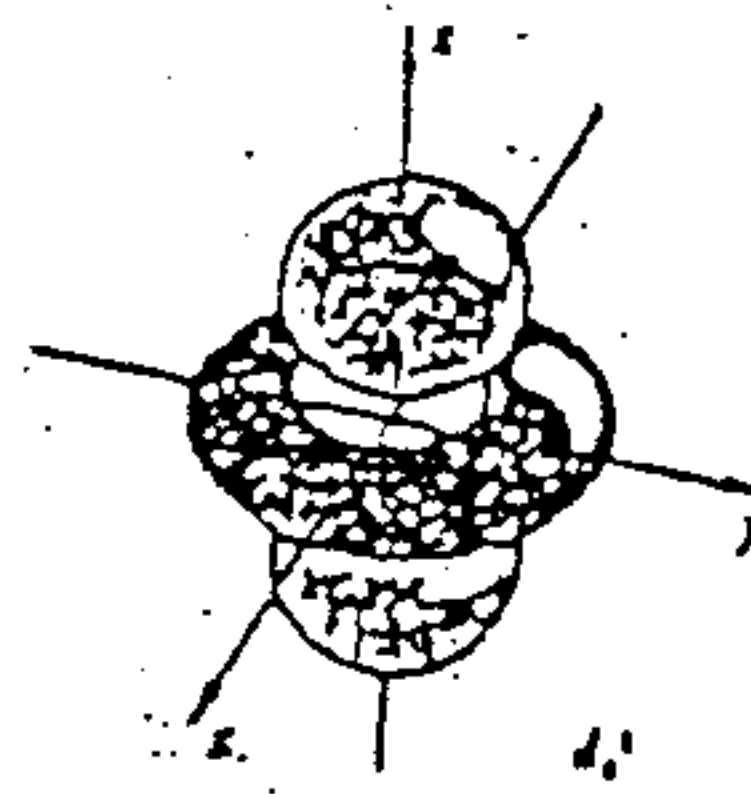


S



P

Fig. 1.14 The boundary surfaces of p orbitals. Each orbital has one nodal plane running through the nucleus. For example, the nodal plane of the p<sub>z</sub> orbital is the xy plane. The lightly shaded lobe has a positive amplitude, the darker shaded one is negative.



d

Fig. 1.15 The five real forms of d orbitals. Four of the orbitals have two perpendicular nodal planes that intersect in a line passing through the nucleus. In the d<sub>z</sub><sup>2</sup> orbital, the nodal surface forms two cones that meet at the nucleus.

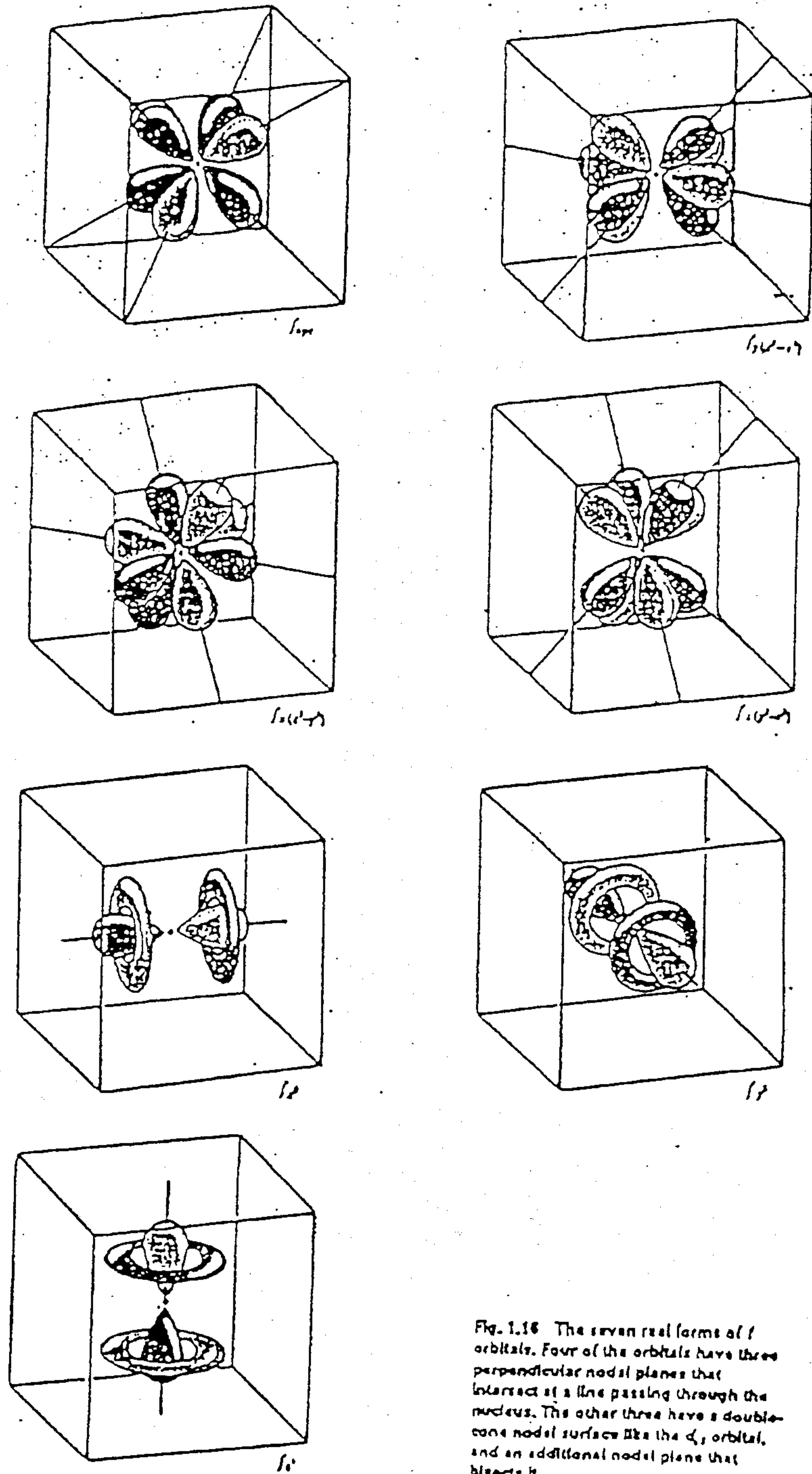
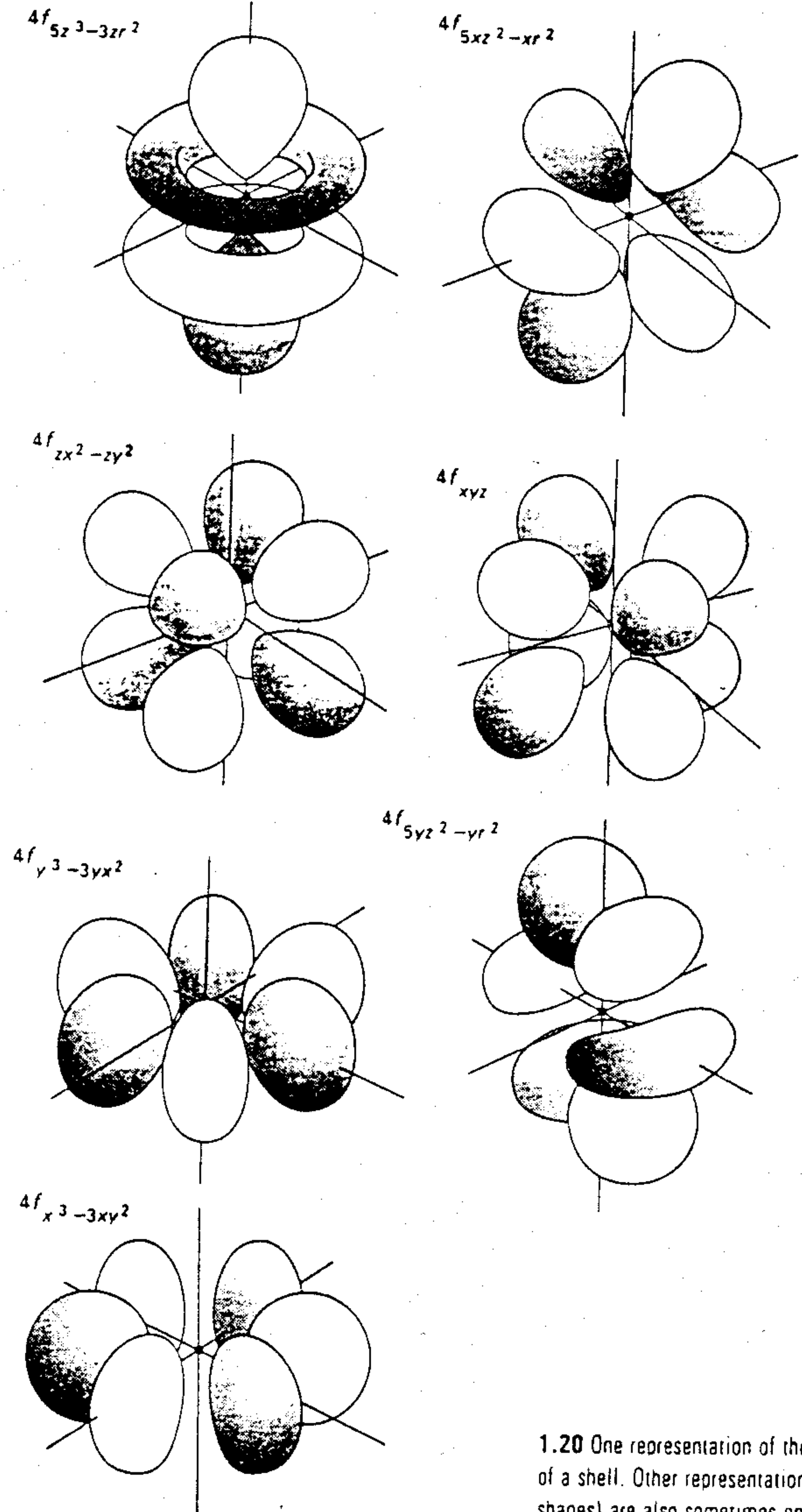


Fig. 1.18 The seven real forms of  $f$  orbitals. Four of the orbitals have three perpendicular nodal planes that intersect at a line passing through the nucleus. The other three have a double-cone nodal surface like the  $d_{z^2}$  orbital, and an additional nodal plane that bisects it.

f

1 Atomic structure



1.20 One representation of the seven  $f$  orbitals of a shell. Other representations (with different shapes) are also sometimes encountered.

distribution. According to classical electrostatics, the field that arises from a spherical distribution of charge is equivalent to the field generated by a point charge at the center of the distribution. The magnitude of the point charge is equal to the total charge within a sphere with a radius equal to the distance of the point of interest to the center of the distribution. In the orbital approximation, we assume that each elec-

付録 V

f 軌道の形

$$T_{2u}: \begin{cases} f_{z(x^2-y^2)} = f_{z(x^2-y^2)} \text{ (前にあげてある)} \\ f_{x(z^2-y^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{10} f_{xz^2} + \sqrt{6} f_{x(x^2-3y^2)}] \\ f_{y(z^2-x^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{10} f_{yz^2} - \sqrt{6} f_{y(3x^2-y^2)}] \end{cases}$$

水素類似原子の波動方程式を、角運動量子数  $l$  が 3 の軌道に対し最も直接的な方法で解くと、純粋に角部分では次のような結果が得られる (係数はすべて省略してある)。

$$\begin{aligned} \psi_0: & (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) & m_l = 0 \\ \psi_{\pm 1}: & \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi} & m_l = \pm 1 \\ \psi_{\pm 2}: & (\sin^2 \theta \cos \theta) e^{\pm 2i\phi} & m_l = \pm 2 \\ \psi_{\pm 3}: & (\sin^3 \theta) e^{\pm 3i\phi} & m_l = \pm 3 \end{aligned}$$

この七つの関数は、 $z$  軸上への軌道角運動量の投影が 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 3$  を有する組に組分けされる。  $m_l$  が  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 3$  の対になっている関数のそれぞれは、上に書いてあるように複素数であるが、それぞれの対の線形結合をとることによって、たとえば

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+3} + \psi_{-3}) \text{ および } \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{+3} - \psi_{-3})$$

とすることによって複素部分を消去することができる。この方法で、表 AV.1 にリストした七つの関数の、1 に規格化された軌道が得られる。表にあげたようにこれらの  $f$  軌道は、単一の高次対称軸のみが入ってくる問題では便利な形である。たとえば、点群が  $D_{3h}$  のビス(シクロオクタテトラエン)金属化合物を取扱うのには、これらの軌道は表現  $A_{2u}$ ,  $E_{1u}$ ,  $E_{2u}$ ,  $E_{3u}$  に属する組にすでに組分けされている。しかし多面体対称を含む問題に対しては、表 AV.1 に与えた関数は、用いるのが難しい。これは  $f$  関数の全体の組が群  $O_h$  の表現  $A_{2u}$ ,  $T_{1u}$ ,  $T_{2u}$  を張るという事実にもかかわらず、それらの関数が直接的に 3 重縮重の組をつくらないからである。

多面体対称での問題において直接的に有用な一組の関数は、表 AV.1 の関数の次のような線形結合によって得ることができる。

$$\begin{aligned} A_{2u}: & f_{xyz} = f_{xyz} \text{ (前にあげてある)} \\ T_{1u}: & \begin{cases} f_{x^3} = -\frac{1}{4}[\sqrt{6} f_{xz^2} - \sqrt{10} f_{x(x^2-3y^2)}] \\ f_{y^3} = -\frac{1}{4}[\sqrt{6} f_{yz^2} + \sqrt{10} f_{y(3x^2-y^2)}] \\ f_{z^3} = f_{z^3} \text{ (前にあげてある)} \end{cases} \end{aligned}$$

表 8.1 にあげてあるのはこれらの関数である。

表 AV.1

真の多項式	単純化した多項式	規格化定数	角関数
$z(5z^2 - 3r^2)$	$z^3$	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta$
$x(5z^2 - r^2)$	$xz^2$	$\frac{\sqrt{42/\pi}}{8}$	$\sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \cos \phi$
$y(5z^2 - r^2)$	$yz^2$	$\frac{\sqrt{42/\pi}}{8}$	$\sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \phi$
$z(xy)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi$
$z(x^2 - y^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi$
$x(x^2 - 3y^2)$		$\frac{\sqrt{70/\pi}}{8}$	$\sin^3 \theta \cos 3\phi$
$y(3x^2 - y^2)$		$\frac{\sqrt{70/\pi}}{8}$	$\sin^3 \theta \sin 3\phi$