

# 基礎量子化学

2009年4月～8月

4月17日 第2回

## 13章 原子構造と原子スペクトル

### 水素型原子の構造とスペクトル

#### 13・1水素型原子の構造

#### 13・2原子オービタルと そのエネルギー

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

学科の公式ホームページから授業資料のページへリンクしてあります

「学科公式ホームページーカリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページー前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

教科書:

アトキンス物理化学(第6版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

14章 分子構造

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

14章 分子構造

1

## 13・2 原子オービタルとそのエネルギー

### (a)エネルギー準位

原子オービタルは原子内の電子に対する1電子波動関数である。

水素型原子オービタルは、 $n$ 、 $l$ 、 $m_l$ という3つの量子数で定義される。

主量子数:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

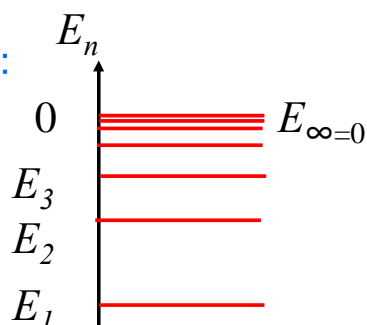
角運動量量子数(方位量子数):

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

磁気量子数:

$$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

エネルギー:



$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

水素型原子オービタルの1電子波動関数は,

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \underline{R_{n,l}(r)} \underline{Y_{l,m}(\theta, \phi)}$$

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta) \quad : \text{球面調和関数}$$

$$P_l^{|m_l|}(\cos \theta) : \text{ルジャンドル陪多項式}$$

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{a_0}\right)^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2a_0}} \quad : \text{動径波動関数}$$

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

$$L_{n,l} : \text{ラゲール陪多項式}$$

球面調和関数  $Y_{lm}(\theta, \phi)$

$l$	$m_l$	$Y_{lm}$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
1	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$
2	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	$\pm 2$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

球面調和関数の規格化と直交性

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

ここで、クロネッカーの  $\delta$  関数は、

$$\delta_{l'l} = \begin{cases} 0 & l' \neq l \\ 1 & l' = l \end{cases}$$

第4の量子数であるスピン量子数  $m_s$  は  $\pm \frac{1}{2}$  である。

水素型原子の中の電子の状態を指定するためには、4つの量子数、つまり、 $n$ 、 $l$ 、 $m_l$ 、 $m_s$  の値を与えることが必要である。

また、電子のオービタル角運動量の大きさは  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$  であり、その任意の軸上の成分は  $m_l\hbar$  である。すなわち、 $m_l$  は角運動量の  $z$  成分の値を決める量子数である。座標軸は空間に固定されていない。電場や磁場をかけたときに自動的に空間軸が決まり、それを  $z$  軸とすることができる。つまり、 $m_l$  は電場や磁場が原子にかかったときに重要な働きをする量子数である。

### (b)イオン化エネルギー

元素のイオン化エネルギー  $I$  は、その元素のいろいろな原子のうちの一つの基底状態、すなわち最低エネルギー状態から電子を取り除くのに必要な最小のエネルギーである。

水素型原子のエネルギーは次式で表される。

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} hcR_H$$

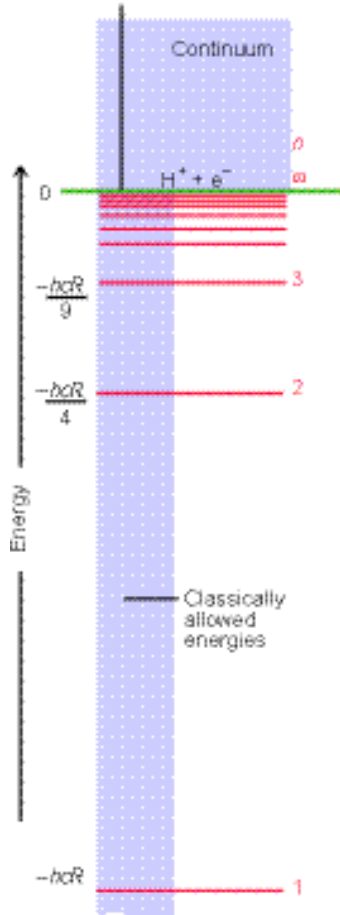
水素原子では、 $Z=1$  であるから、 $n=1$  のときの最低エネルギーは、

$$E_1 = -hcR_H$$

したがって、電子を取り除くのに必要なイオン化エネルギー  $I$  は、

$$I = -hcR_H$$

Energy of widely separated stationary electron and nucleus



イオン化エネルギー

$$I = -hcR_H$$

図13・6 水素原子のエネルギー準位.

準位の位置は、プロトンと電子が無限遠に離れて静止している状態を基準にした、相対的なものである。

7

(c) 殻と副殻(shell and subshell)

$n$ が等しいオービタルは1つの副殻を作る.

$$n=1, 2, 3, 4, \dots$$

K L M N

$n$ が同じで、 $l$ の値が異なるオービタルは、その殻の副殻を形成する.

$$l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

s p d f g h i

s, p, d, fの記号は、それぞれスペクトルの特徴を表わす英単語のイニシャルから取られており、順番に意味はない。

s ←sharp, p←principal, d←diffuse, f←fundamental

$0 \leq l \leq n-1$ であるから,  $n, l, m_l$ , の組み合わせは次の表のようになる.

$n$	$l$	副殻	$m_l$	副殻の中のオービタルの数
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
2	1	2p	0, $\pm 1$	3
3	0	3s	0	1
3	1	3p	0, $\pm 1$	3
3	2	3d	0, $\pm 1, \pm 2$	5

#### (d) sオービタル

水素型原子の基底状態で占有されるオービタルは1sオービタルである.  $n=1$ であるから, 必然的に $l=m_l=0$ となる.  $Z=1$ の水素原子の場合, 次のように書ける.

$$\Psi = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0}$$

この関数は角度に無関係であって, 半径一定のあらゆる点で同じ値を持つ, つまり球対称である.

電子の確率密度を描写する方法の一つは,  $|\psi|^2$ を影の濃さで表現することであるが, 最も単純な手法は境界面だけを示す方法である. この境界面の形は, 電子をほぼ90%以上の確率で含むものである.

### 例題13・2 オービタルの平均半径の計算

位置(動径) $r$ を求めるための演算子は  $\hat{r}$  である. 平均値を求めるためには, 期待値を計算すればよい. 期待値は(1)式で表される.

$$\langle r \rangle = \int \Psi^* \hat{r} \Psi d\tau = \int r |\Psi|^2 d\tau \quad (1)$$

波動関数を  $\psi$  とし, その動径部分を  $R$ , 角度部分を  $Y$  とすると,

$$\Psi = RY$$

$$\langle r \rangle = \int r |\Psi|^2 d\tau$$

$$= \int r R^2 |Y|^2 d\tau$$

$$= \int_0^\infty r R^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y|^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

$$= \int_0^\infty r^3 R^2 dr$$

球調和関数は規格化されているので1である

水素型原子の1sオービタル動径波動関数はつぎのようである.

$$R_{1s} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{\rho}{a_0}} \quad \text{ここで, } \rho = \frac{2Zr}{a_0}$$

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 r^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr \quad \frac{2Z}{a_0} = \alpha$$

$$= \frac{\alpha^3}{2} \int_0^\infty r^3 e^{-\alpha r} dr$$

$$= \frac{\alpha^3}{2} \frac{3!}{\alpha^4}$$

$$= \frac{3}{\alpha}$$

$$= \frac{3a_0}{2Z}$$

積分公式

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

## (e) 動径分布関数

半径 $r$ で厚さ $dr$ の球殻上のどこかに電子を見いだす確率は、球対称な1sオービタルの場合、

$$P(r) dr = \Psi^2 4\pi r^2 dr$$

である。この関数 $P(r) = 4\pi r^2 \Psi^2$ を動径分布関数という。

$4\pi r^2 dr$ は半径 $r$ で厚さ $dr$ の球殻の体積 $dV$ である。

$$\begin{aligned} dV &= \iint r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= r^2 dr [-\cos \theta]_0^\pi [\phi]_0^{2\pi} \\ &= r^2 dr (-)(-1-1)(2\pi) \\ &= 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

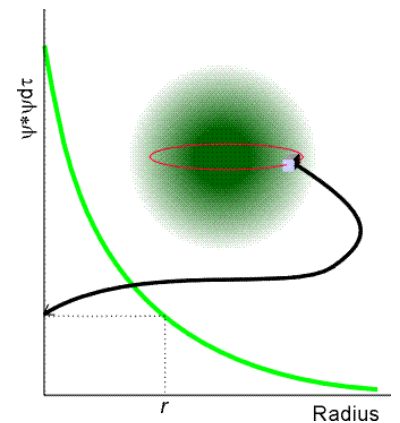


図13・14

13

## 1sオービタルの動径分布関数

1sオービタルは

$$\Psi_{1s} = \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

であるから、

$$P_{1s}(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

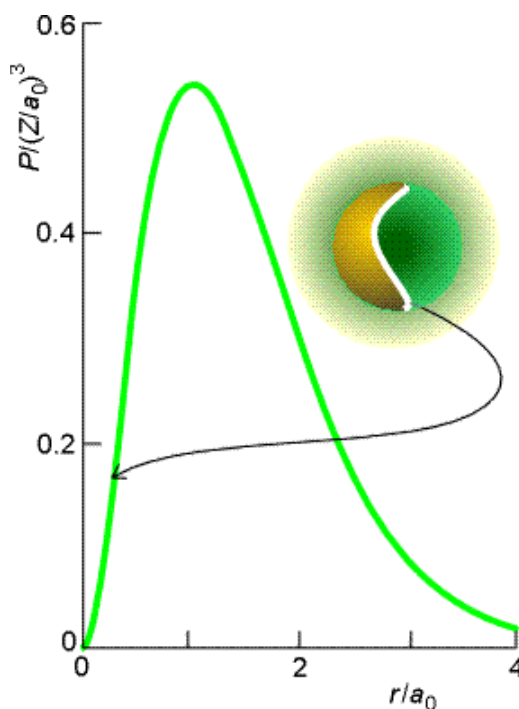
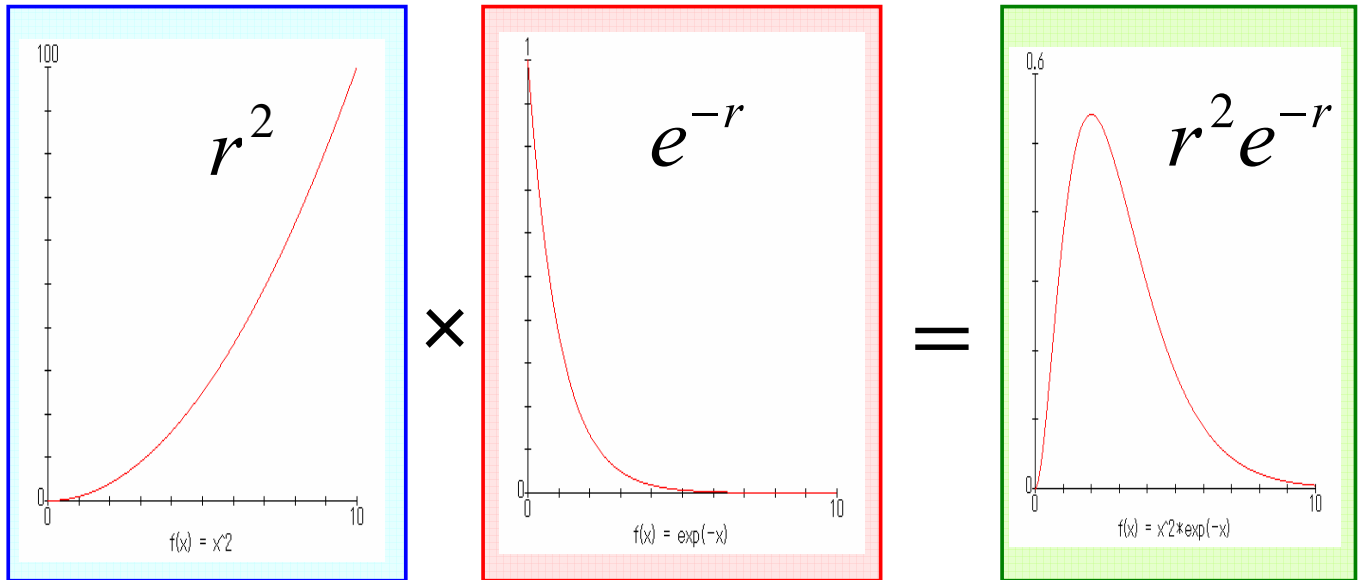


図13・15

$r^2$ の項は $r \rightarrow$ 大で増大するが、

指数関数項 $\exp(-2Zr/a_0)$ は $r \rightarrow$ 大で急速に減少し、 $r \rightarrow \infty$ でゼロとなる。

14



$r^2$ の項は $r \rightarrow$ 大で増大するが、

指数関数項 $\exp(-2Zr/a_0)$ は $r \rightarrow$ 大で急速に減少し、 $r \rightarrow \infty$ でゼロとなる。

したがって、これらの積 $r^2 \exp(-2Zr/a_0)$ は極大値をもつ。

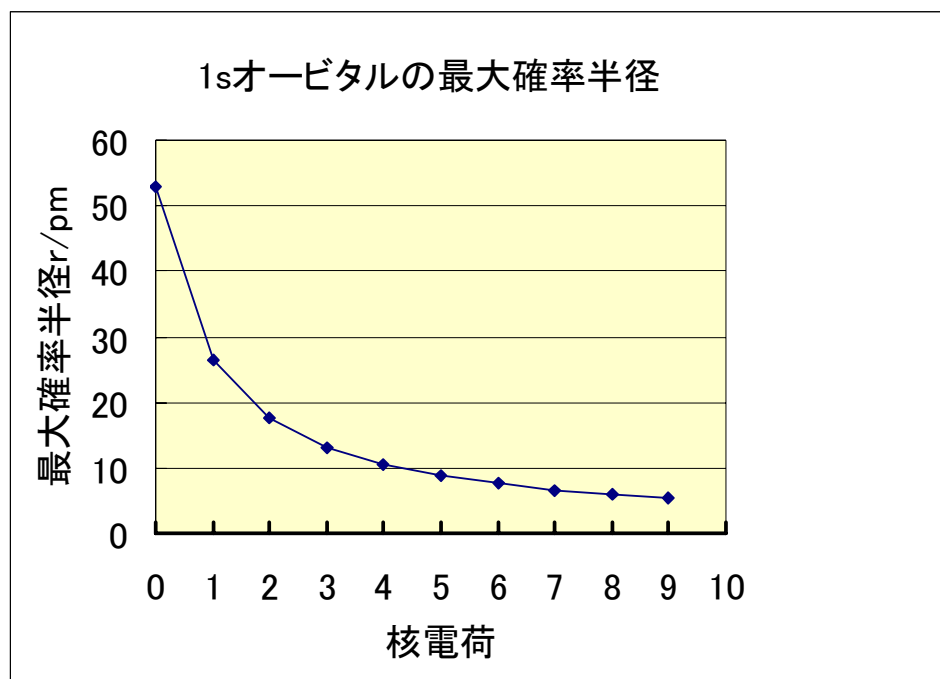
極大点では  $\frac{dP(r)}{dr} = 0$  である。

$$\begin{aligned} \frac{dP(r)}{dr} &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \left( 2r e^{-\frac{2Zr}{a_0}} + r^2 \left( -\frac{2Z}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) \\ &= \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} 2r \left( 1 - \frac{Z}{a_0} r \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

水素原子、すなわち $Z=1$ のときは  $r=a_0$  (ボーア半径)で極大となる。

基底状態の水素原子で、電子が見い出される確率が最も高い最大確率の半径はボーア半径 $a_0$ である。[例題13・3]





### 例題13・3 最大確率半径の計算

水素型原子において, 1sオービタルは原子核の電荷が増加するにつれて原子核に引き寄せられ最大確率半径は小さくなる.

17

APR17

1sオービタルではなく, 一般的なオービタルについては,

$$P(r) = r^2 R(r)^2$$

となる. ここで  $R(r)$  は動径波動関数である.

[根拠13・3] ある電子の波動関数が  $\Psi = RY$  であるときに, この電子を体積素片  $d\tau$  の中に見出す確率は

$$|\Psi|^2 d\tau = |RY|^2 d\tau$$

である. ここで,  $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$  である.

角度に関係なく, 一定距離  $r$  の位置に電子を見出す全確率は半径  $r$  の球の表面全体にわたってこの確率を積分したものであり  $P(r)dr$  と書かれる.

18

すなわち

$$\begin{aligned}
 P(r)dr &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R(r)^2 |Y(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= r^2 R(r)^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= r^2 R(r)^2 dr
 \end{aligned}$$

球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は規格化されているので、 $\iint |Y(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1$ である。したがって、動径分布関数 $P_{n,l}(r) = r^2 R(r)^2$ である。

1sオービタルの場合も同様に、 $P(r) = r^2 R(r)^2$ と書き表せる。しかし、球面調和関数 $Y_{0,0}(\theta, \phi) = (1/4\pi)^{1/2}$ は定数であるから、上式1行目において、波動関数 $\Psi^2 = (RY)^2$ を積分の外に出せる。すると、残りの積分は $\iint r^2 \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi r^2$ である。そのため、 $P(r) dr = |\Psi|^2 4\pi r^2 dr$ と書くのが一般的である。

19

2sオービタル( $l=1, m_l=0$ )の動径分布関数は $P(r) = r^2 R(r)^2$ である。

$$\begin{aligned}
 Y_{1,0}(\theta, \phi) &= (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta \\
 P(r)dr &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_{1,0}^2(r) |Y_{1,0}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= R_{1,0}^2(r) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_{1,0}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= R_{1,0}^2(r) r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (3/4\pi) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= R_{1,0}^2(r) r^2 dr (3/4\pi) (2/3) (2\pi) \\
 &= R_{1,0}^2(r) r^2 dr
 \end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta &= \left[ -\cos^3 \theta \right]_0^\pi - 2 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\
 3 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta &= 2 \\
 \therefore \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta &= \frac{2}{3}
 \end{aligned}$$

20

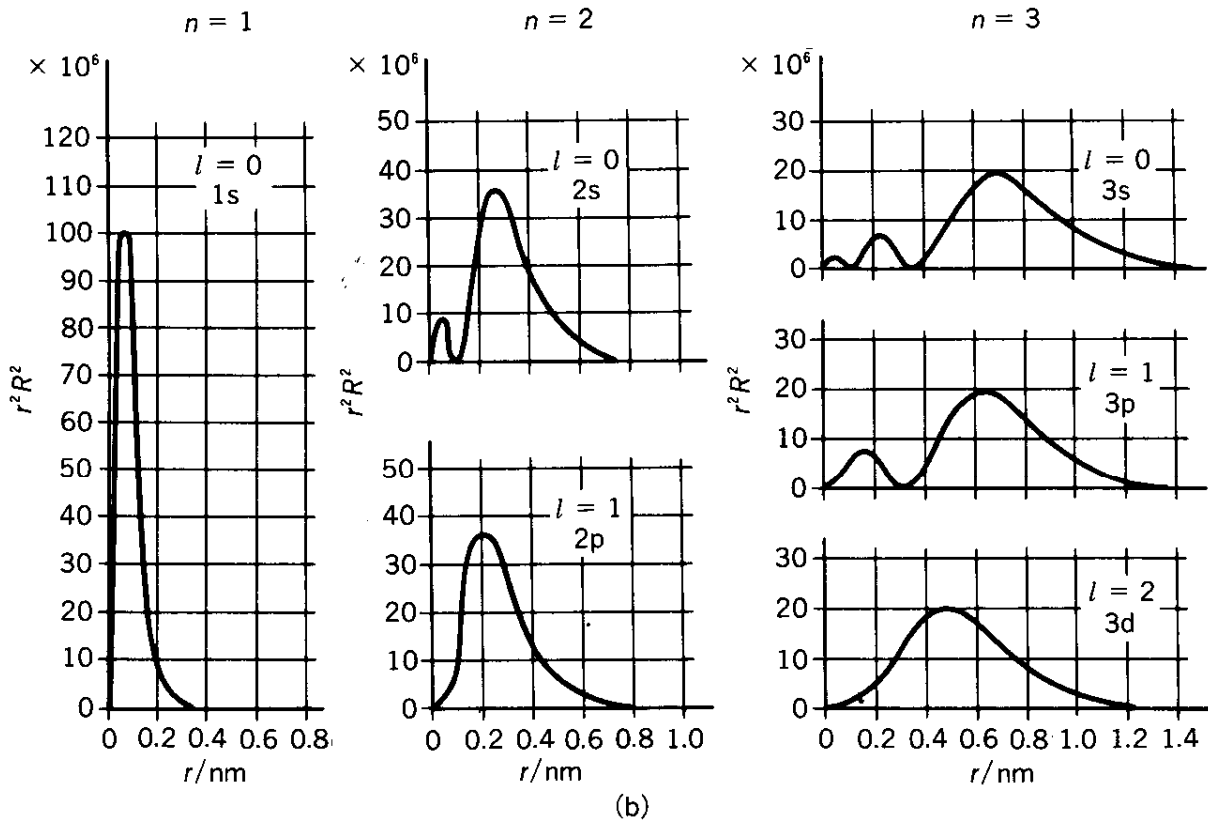


図 21・6 (a) 水素原子の波動関数の動径部分  $R(r)$ . (b) 動径分布関数  $r^2 R^2$ . 電子が核から距離  $r$  と  $r+dr$  の間にある確率 (角度変数について平均化した後の) は  $4\pi r^2 R^2 dr$  である [G. Herzberg, "Atomic Spectra", Dover, New York (1944)]

21

### (f) $p$ オービタル

$n$	$l$	副殻	$m_l$	副殻の中のオービタルの数
2	1	2p	0, $\pm 1$	3

$2p$  電子では,  $l=1$  であり, その成分は  $m_l = -1, 0, 1$  の3通りがある.

$l=1, m_l=0$  の  $2p$  オービタルの波動関数は

$$\begin{aligned}
 p_0 &= R_{2,1}(r) Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r \cos \theta e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \\
 &= r \cos \theta f(r)
 \end{aligned}$$

極座標では  $r \cos \theta = z$  であるから, このオービタルは  $P_z$  軌道ともいう.

22

$l = 1, m_l = \pm 1$  の2pオービタルの波動関数は次の形を持つ.

$$p_{\pm 1} = R_{2,1}(r)Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{8\pi^{1/2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{2/5} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$= \mp \frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta e^{\pm i\phi} f(r)$$

このf依存性をもつ波動関数はz軸のまわりに時計回りか、反時計回りの角運動量をもつ粒子に対応する. これらの関数を描くには, 実関数になるように一次結合,

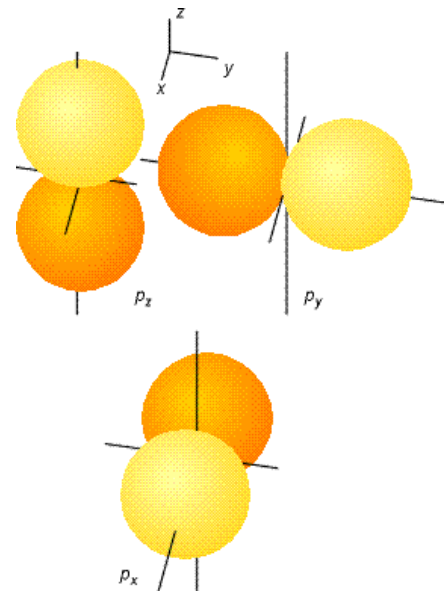
$$p_x = -\frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} - p_{-1}) = r \sin \theta \cos \phi f(r) = x f(r)$$

$$p_y = \frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} + p_{-1}) = r \sin \theta \sin \phi f(r) = y f(r)$$

をとるのが普通である.

$$\left\{ \begin{array}{l} p_x = -\frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} - p_{-1}) = r \sin \theta \cos \phi f(r) = x f(r) \\ p_y = \frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} + p_{-1}) = r \sin \theta \sin \phi f(r) = y f(r) \\ p_z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r \cos \theta e^{-\frac{Zr}{2a_0}} = r \cos \theta f(r) = z f(r) \end{array} \right.$$

$p_x$ と $p_y$ は, 大きさが等しく符号が反対の $m_l$ から合成されているから定在波を与え, z軸のまわりに正味の角運動量をもたない.



## (g) dオービタル

$n$	$l$	副殻	$m_l$	副殻の中のオービタルの数
3	0	3s	0	1
3	1	3p	0, $\pm 1$	3
3	2	3d	0, $\pm 1$ , $\pm 2$	5

$n=3$ のとき,  $l=0,1,2$ を取ることができ, このM殻は, 1個の3s  
オービタル, 3個の3pオービタル, 5個の3dオービタルから成る.

## 13.3 スペクトル遷移と選択律

原子オービタルは原子内の電子に対する1電子波動関数である。  
水素型原子オービタルは,  $n, l, m_l$ という3つの量子数で定義される。

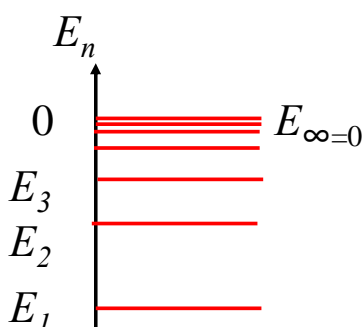
主量子数:  $n = 1, 2, 3, \dots$

角運動量子数(方位量子数):  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

磁気量子数:  $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

エネルギー:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$



エネルギーは主量子数 $n$ だけで決まっている。  
2sと2pオービタルのエネルギーは同じである。  
3s, 3p, 3dオービタルでも同様である(多電子  
原子ではこれらのエネルギーは同じではない)。

高いエネルギー準位  $E_2(n_2, l_2, m_2)$  から低いエネルギー準位  $E_1(n_1, l_1, m_1)$  へ遷移するときには、過剰なエネルギー  $\Delta E = h\nu$  を振動数  $\nu$  の電磁波の光子(光子)として放出する。

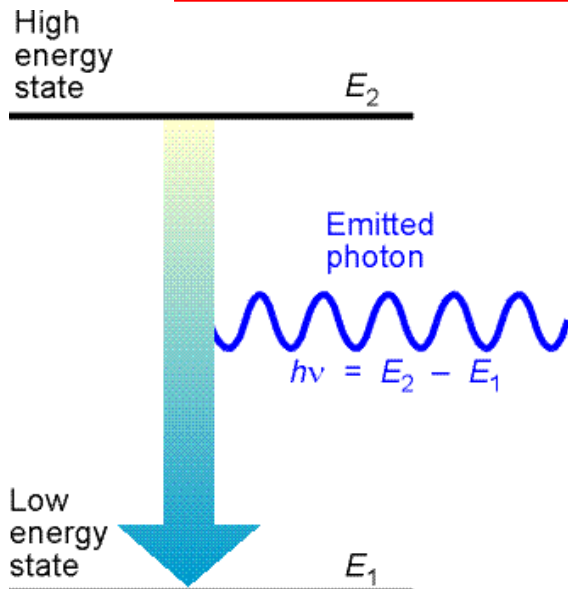


図13・2 フォトンが放出されるときにエネルギーが保存されるので、放出の前後の原子のエネルギーの差は、放出される光子のエネルギーに等しくなければならない。

27

しかし、あらゆる状態間の遷移が許容されるわけではない。

遷移によって角運動量が保存されなければならない(角運動量保存則)。

**2s**にいる電子は光を放出して**1s**に落ちる( $\Delta l = 0$ )ことはできない。

同様に、**1s**にいる電子に光をあてて励起すると**2s** ( $\Delta l = 0$ )ではなく**2p** ( $\Delta l = 1$ )へと遷移する。

一般的に水素原子における光学遷移は  $l$  が1だけ変化するオービタルの間で起こる( $m_l$ は、0もしくは $\pm 1$ だけ変化する)。

$n$	$l$	副殻	$m_l$	副殻の中のオービタルの数
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
2	1	2p	0, $\pm 1$	3

28

これは、**光がスピン角運動量1を持つ**素粒子であることに起因する。角運動量保存則より、光吸収により電子が励起するとき光が消滅すると同時に軌道角運動量が1だけ変化しなければならないためである。

水素原子に対する選択律

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1$$

主量子数  $n$  は角運動量には直接関係していないので、上記の選択律さえ満足していれば、いくらでも変化できる。

数値例 4d電子はどのオービタルに放射遷移を起こすか。

(手順1)最初に  $l$  の値を決める。

(手順2)この量子数に対する選択率を当てはめる。

4d電子は  $l = 2$  である。 $\Delta l = \pm 1$  であるためには、 $l = 3$  (nf)または  $l = 1$  (np)のオービタルにしか遷移することはできない。nsやndのオービタルへの遷移は禁制である。

## 水素型原子における選択律

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1$$

素粒子	スピン	例
フェルミ粒子	半整数	電子, 陽子, 中性子
ボース粒子	整数	光子

## 光子(フォトン)

質量は0, スピンは1, 振動数  $\nu$  の光子はエネルギー  $h\nu$  を持つ.

31

APR17

4月17日, 入学年度, 学生番号, 氏名

(1)ライマン系列の最短波長の遷移にともなって放射される電磁波の波長  $\lambda$  /nmを計算せよ.

(2)換算質量  $\mu$  を用いることの利点を簡単に説明せよ.

(3)本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.

32