

基礎量子化学

2011年4月～8月

4月22日 第3回

10章 原子構造と原子スペクトル

10・2 原子オービタルと
そのエネルギー

10・3 分光学的遷移と選択律

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.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造

1

2011年度 授業内容

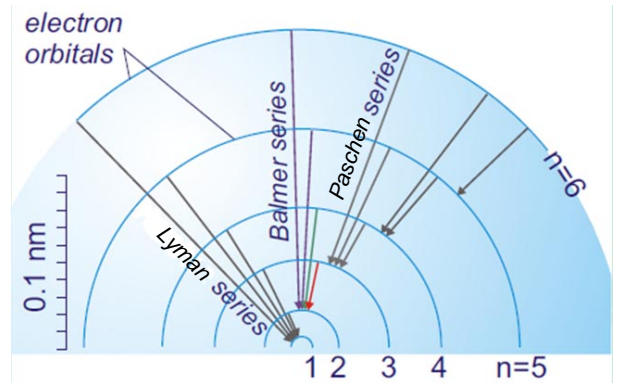
1. 水素型原子の構造とスペクトル
2. 原子オービタルとそのエネルギー
3. スペクトル遷移と選択律
4. 多電子原子の構造
5. 一重項状態と三重項状態
6. ボルン・オッペンハイマー近似
7. 原子価結合法
8. 水素分子
9. 等核二原子分子
10. 多原子分子
11. 混成オービタル
12. 分子軌道法
13. 水素分子イオン
14. ヒュッケル分子軌道法(1)
15. ヒュッケル分子軌道法(2)

2

4月15日

(1) パッシェン系列 ($n_1=3$) の最短波長の遷移に伴って放射される電磁波の波長 λ /nm を計算せよ。

[例解] 最短波長ということは最もエネルギーが大きいことを意味しており、 $n_2=\infty$ から $n_1=3$ の準位への遷移である。



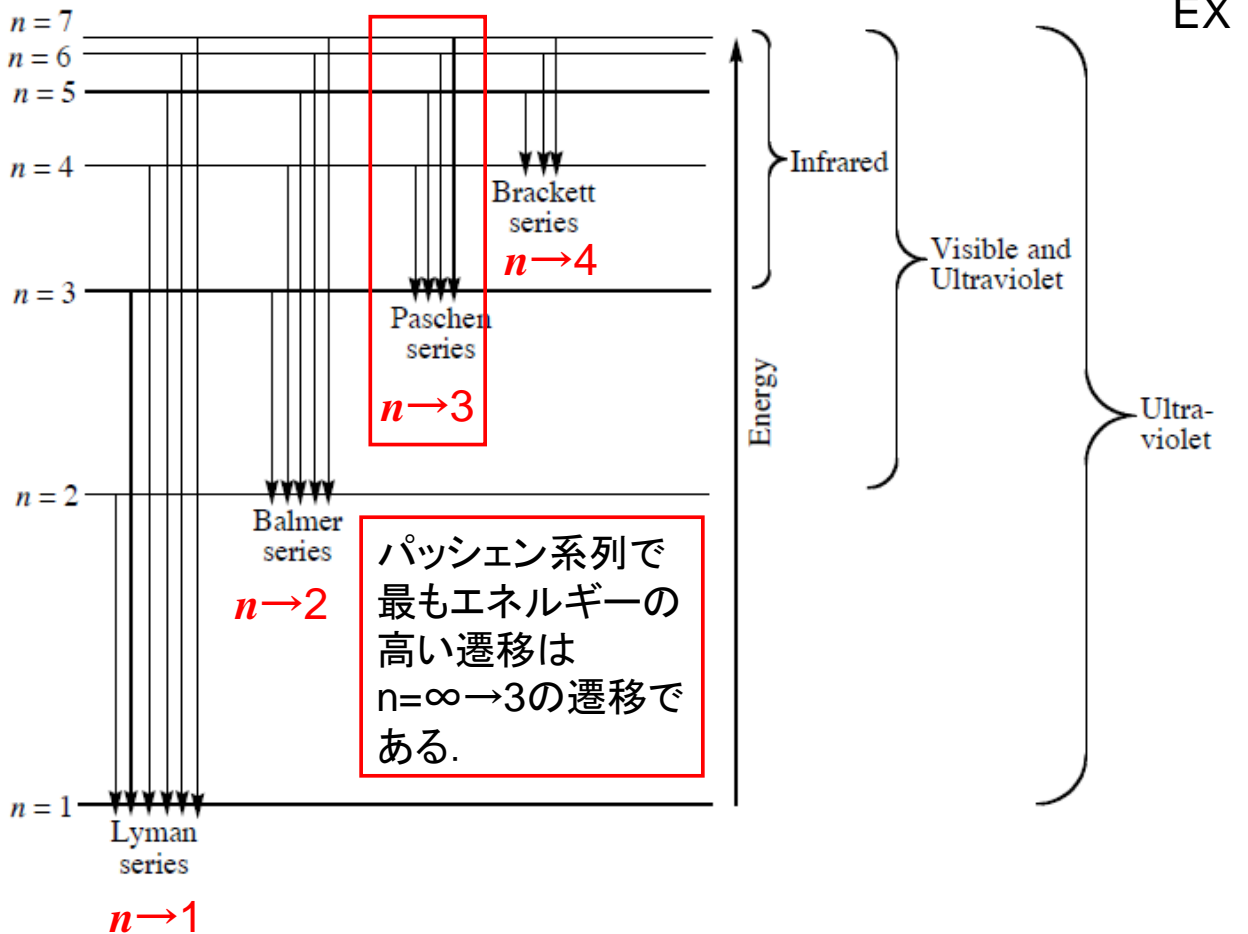
$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{109677}{9} (\text{cm}^{-1})$$

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{9}{109677 \times 10^2} (\text{m}) = 8.21 \times 10^{-7} (\text{m}) = 821 (\text{nm})$$

波長821 nmで、スペクトルの赤外領域にある。

3



4

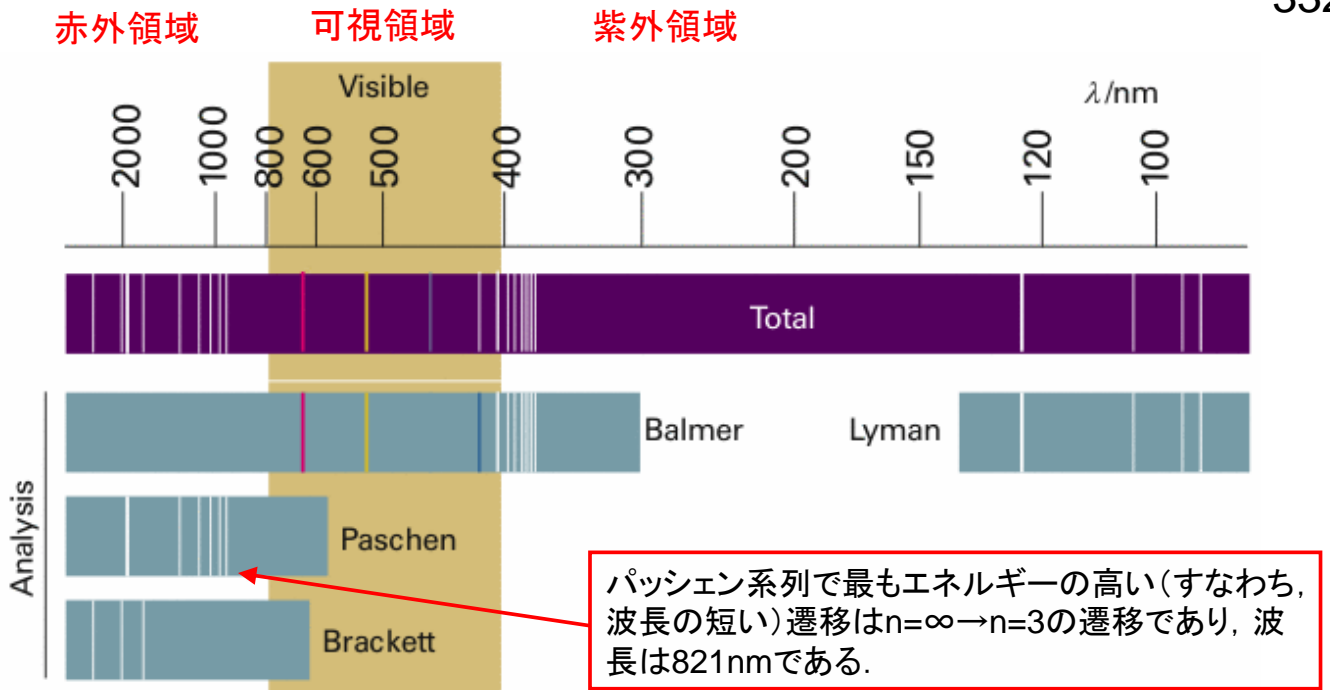


図10・1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと、これを系列ごとに分解したもの。

5

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= (109677 \text{ cm}^{-1}) \times \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) \\ &= 12186.333 \dots \text{ cm}^{-1} \approx 12186.33 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{\tilde{\nu}} \\ &= \frac{1}{12186.33} \\ &= 8.2059 \times 10^{-7} \text{ m} \\ &= 820.59 \times 10^{-9} \text{ m} \\ &\approx 820.59 \text{ nm} \\ &\therefore 821 \text{ nm} // \end{aligned}$$

正解です。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= 1.0 \times 10^5 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty} \right) \\ &= 1.0 \times 10^5 \times \frac{1}{9} \quad \text{有効数字2桁} \\ &= 0.1222 \dots \times 10^5 \quad \text{4桁に増えた} \\ \lambda &= 8.182 \times 10^{-5} \text{ (cm)} \\ &= 818 \times 10^{-9} \text{ (m)} \\ &= 818 \text{ nm} // \quad \text{3桁に減った。本当は2桁!} \end{aligned}$$

不正解です。有効数字の取扱いが間違っています。

6

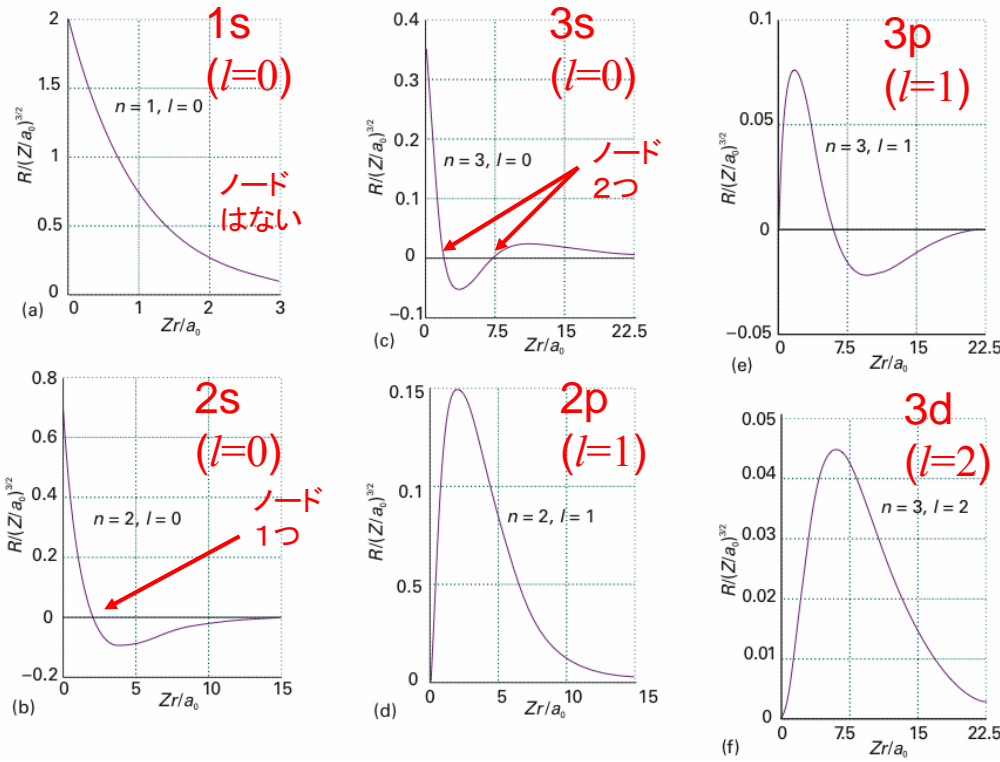


図10・4 原子番号Zの水素型原子の最初の数個の状態の動径波動関数.

- (1) s電子($l=0$)は原子核の位置で有限の値. 他の電子($l \neq 0$)ではゼロ.
- (2) 1sには節面はない. 2s, 3sはそれぞれ1つまたは2つの節面を持つ.

10・2 原子オービタルとそのエネルギー

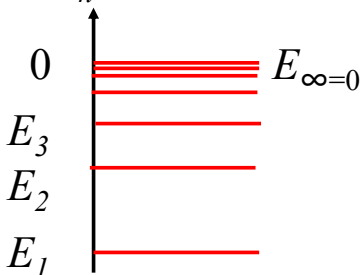
(a) エネルギー準位

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).

水素型原子オービタルの1電子波動関数は,

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

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

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

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

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

$$L_{n,l} : \text{ラゲール陪多項式}$$

表9・3 球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$

球面調和関数の規格化と直交性

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	± 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	± 1	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

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

ここで、クロネッカーの δ 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。

11

338

(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、

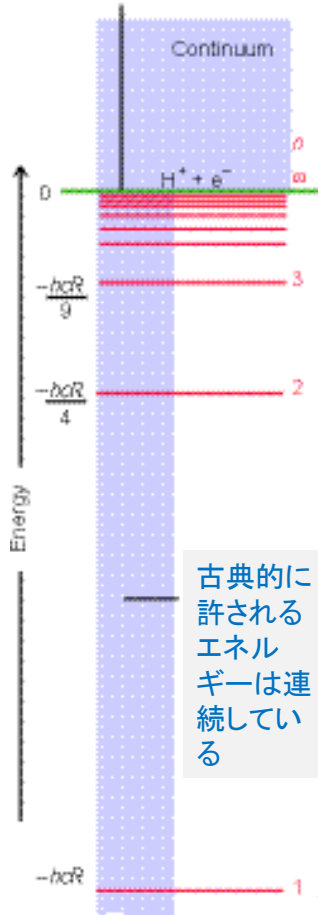
$$E_1 = -hcR_H$$

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、

$$I = hcR_H$$

12

Energy of widely separated stationary electron and nucleus



電子が陽子(水素原子核)から無限遠に離れたとき(全く相互作用がないとき)のエネルギーをゼロとする。 $H \rightarrow H^+ + e^-$

イオン化エネルギー

$$I = hcR_H$$

図10・5 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.

水素原子Hのときが最もエネルギーが低い.

13

(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, ± 1	3
3	0	3s	0	1
3	1	3p	0, ± 1	3
3	2	3d	0, $\pm 1, \pm 2$	5

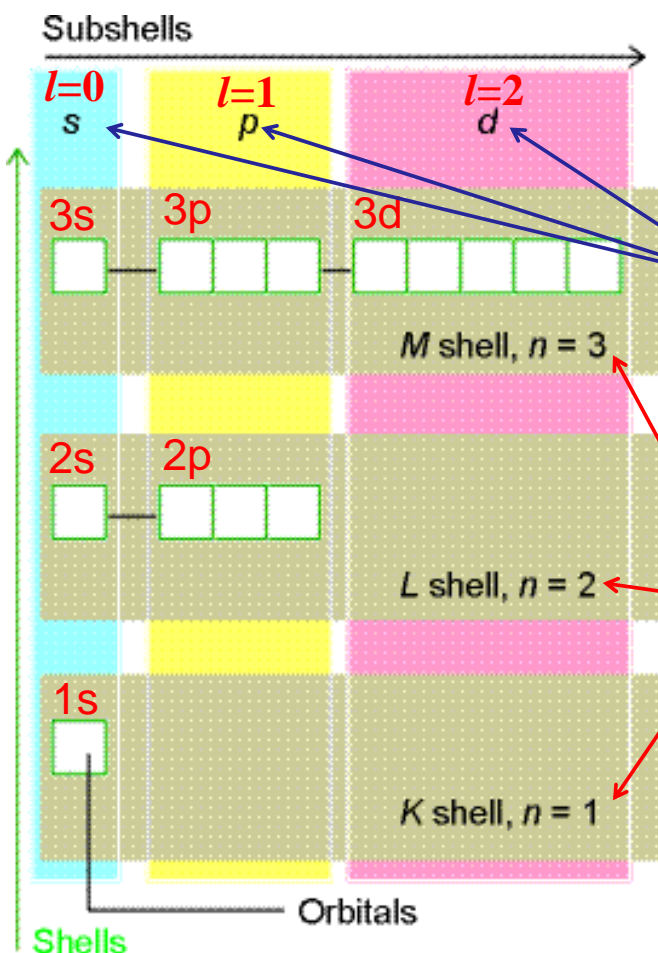
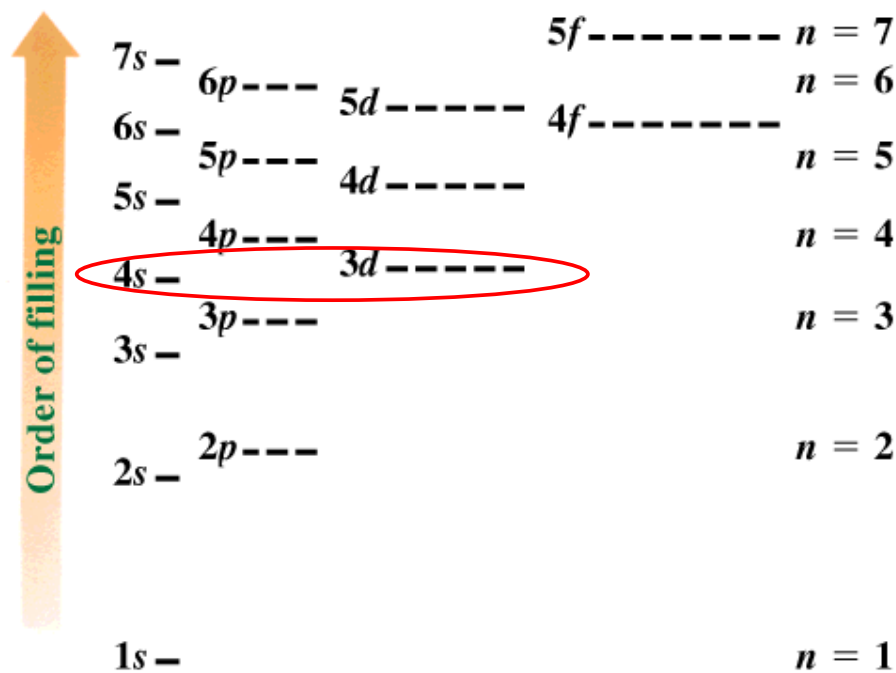


図10・8 オービタルを(l で決まる)副殻と(n で決まる)殻にまとめた図

副殻(subshell)は l で決まる.
副殻の中のオービタルの数は $2l+1$ 個である.

殻(shell)は n で決まる.

Order of subshell filling for many electron atoms



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MRO8_13.PIC

17

元素の周期表

Periodic Table of the Elements

3d遷移金属元素

1	IA	1	H	IIA	2	He	0
2		3	Li	4	Be		
3		11	Na	12	Mg	13	14
4		19	K	20	Ca	21	22
5		37	Rb	38	Sr	39	40
6		55	Cs	56	Ba	57	72
7		87	Fr	88	Ra	89	104


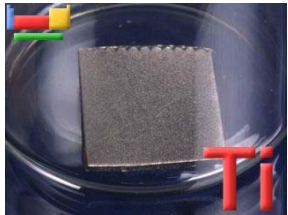







* Lanthanide Series
 + Actinide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ランタニド
 アクチニド

18

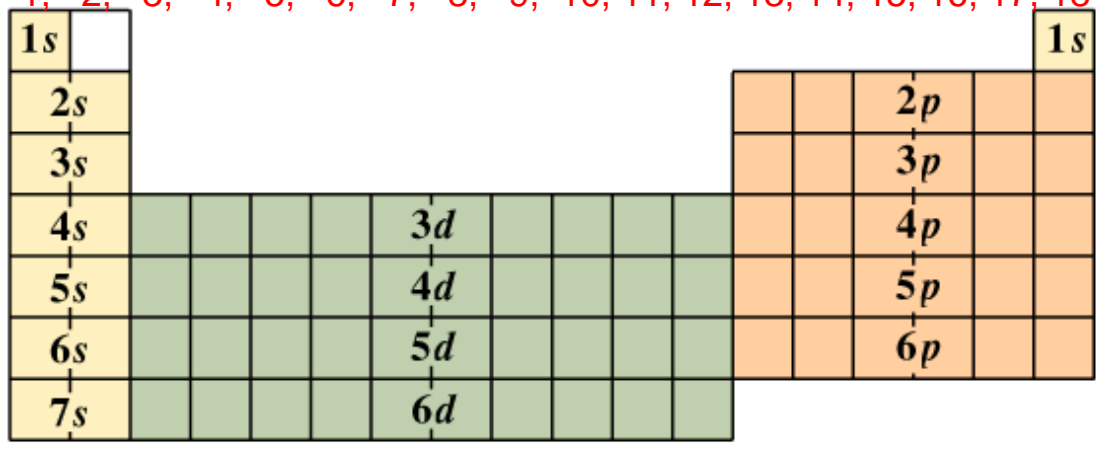
3d遷移元素



<p>スカンジウム</p>  <p>Sc</p> <p>$[\text{Ar}].3d^1.4s^2$</p>	<p>チタン</p>  <p>Ti</p> <p>$[\text{Ar}].3d^2.4s^2$</p>	<p>バナジウム</p>  <p>V</p> <p>$[\text{Ar}].3d^3.4s^2$</p>	<p>クロム</p>  <p>Cr</p> <p>$[\text{Ar}].3d^5.4s^1$</p>	<p>マンガン</p>  <p>Mn</p> <p>$[\text{Ar}].3d^5.4s^2$</p>
<p>鉄</p>  <p>Fe</p> <p>$[\text{Ar}].3d^6.4s^2$</p>	<p>コバルト</p>  <p>Co</p> <p>$[\text{Ar}].3d^7.4s^2$</p>	<p>ニッケル</p>  <p>Ni</p> <p>$[\text{Ar}].3d^8.4s^2$</p>	<p>銅</p>  <p>Cu</p> <p>$[\text{Ar}].3d^{10}.4s^1$</p>	

• WebElementsTM Periodic table (<http://www.webelements.com/>)より

Electron configuration and the periodic table

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18



 s-block elements	 d-block elements (transition metals)
 p-block elements	 f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)

(d) 原子オービタル

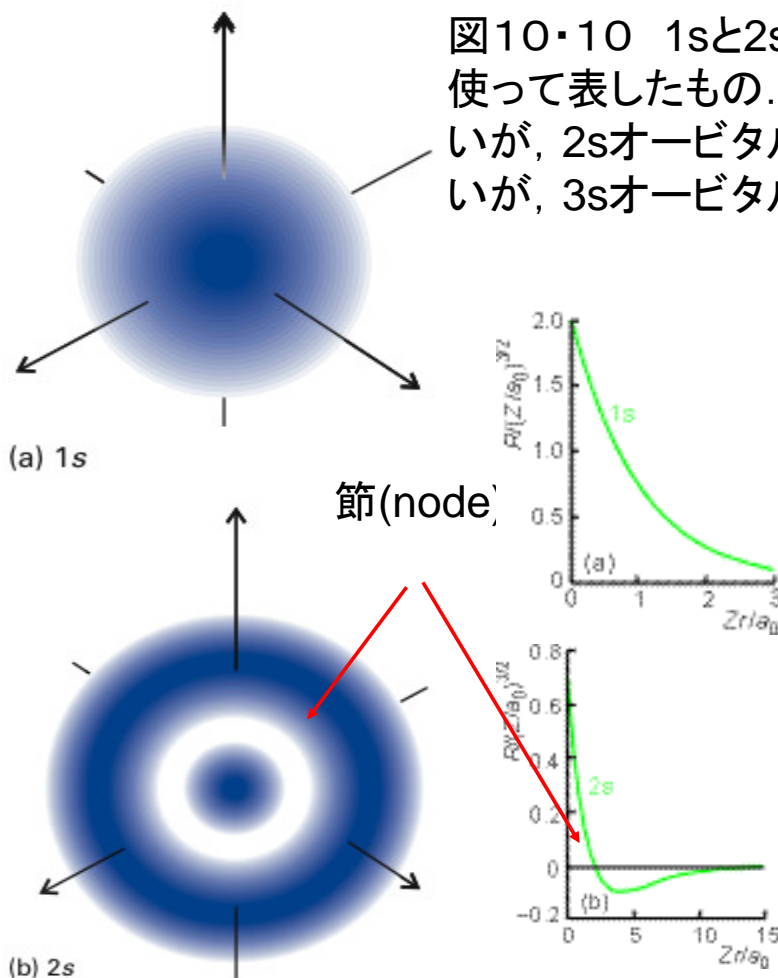
水素型原子の基底状態で占有されるオービタルは1sオービタルである。 $n=1$ であるから、必然的に $l=m_l=0$ となる。 $Z=1$ の水素原子の場合、次のように書ける。

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

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。

21



341

図10・10 1sと2sオービタルを電子密度を使って表したもの。1sオービタルには節がないが、2sオービタルには1つある。図にはないが、3sオービタルには2つの節がある。

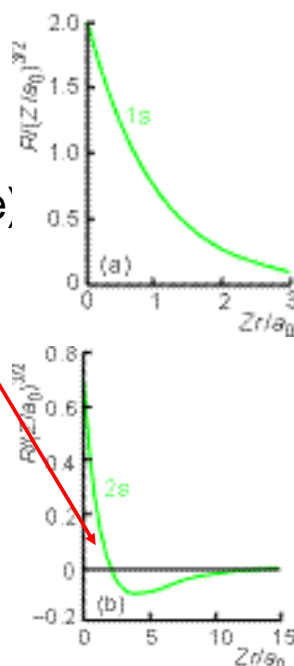


図10・11 sオービタルの境界面 球の中に電子を見出す確率は90%である。

22

例題10・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 ψ とし, その動径部分を R , 角度部分を Y とすると,

$$\Psi = RY$$

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

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

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

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

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

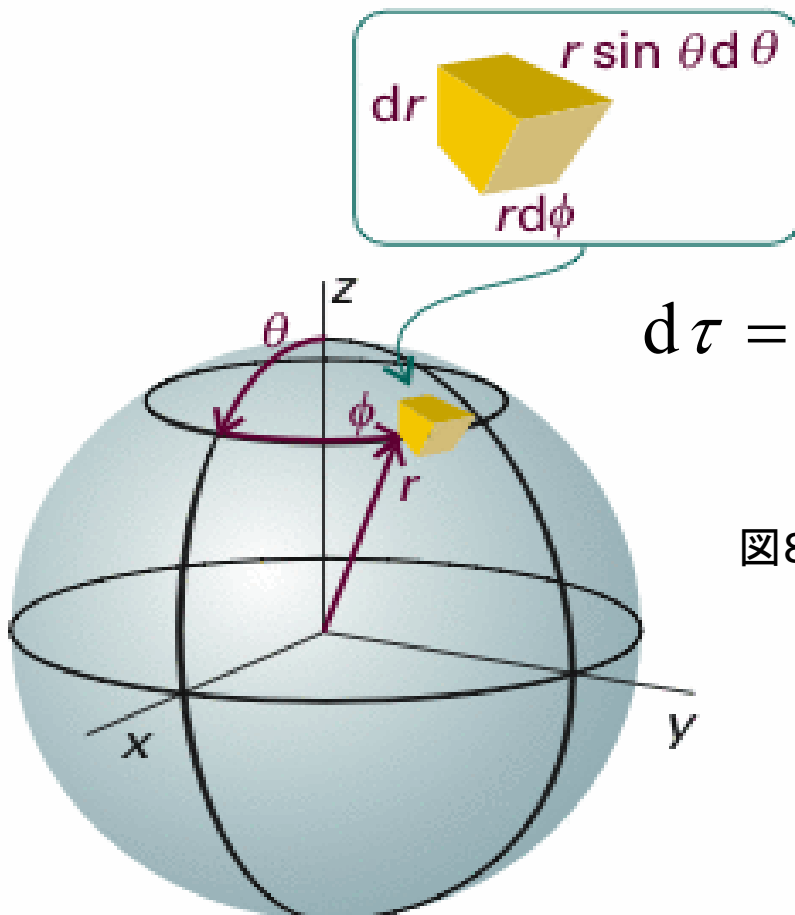
$$z = r \cos \theta$$

$$d\tau = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

球調和関数は規格化されているので1である

23

267



$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

図8・22 球面極座標

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$d\tau = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

24

水素型原子の1sオービタル動径波動関数 R_{1s} は次式で表される。

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

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

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

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

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

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

積分公式

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

25

342

(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、

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

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。

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

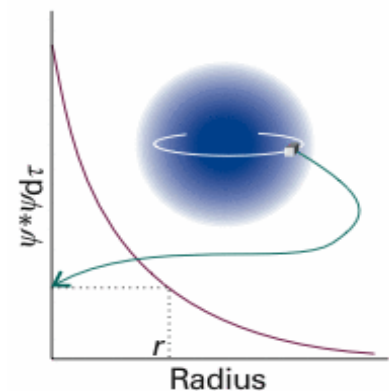


図10・13

26

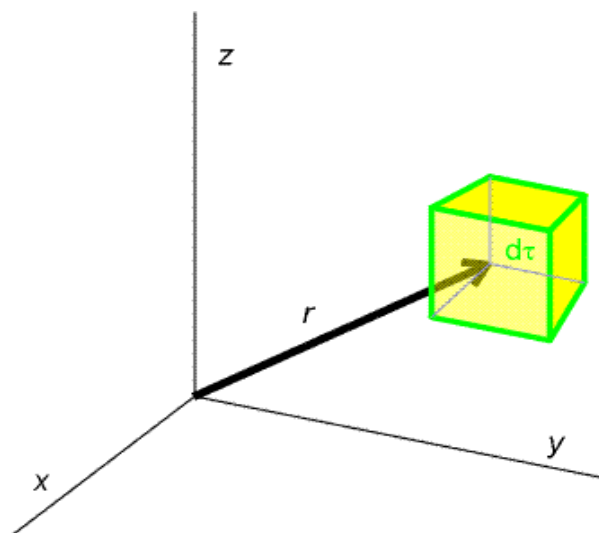
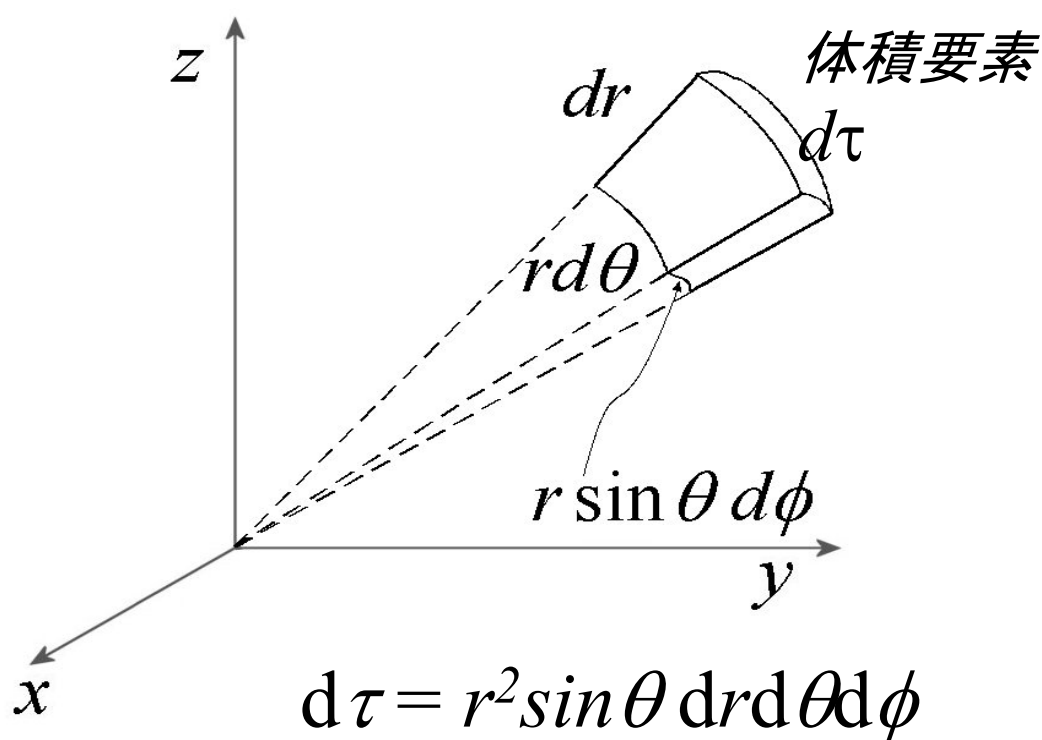


図8・20 3次元空間における波動関数のボルの解釈.
3次元の系において、位置 r における領域 $d\tau = dx dy dz$ に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 d\tau$ に比例する。

極座標の体積要素 $d\tau$



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、

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

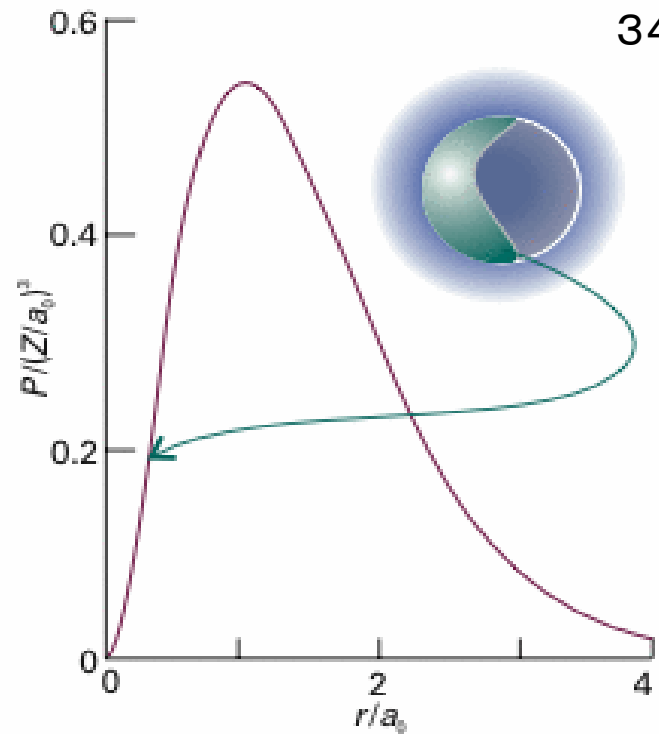
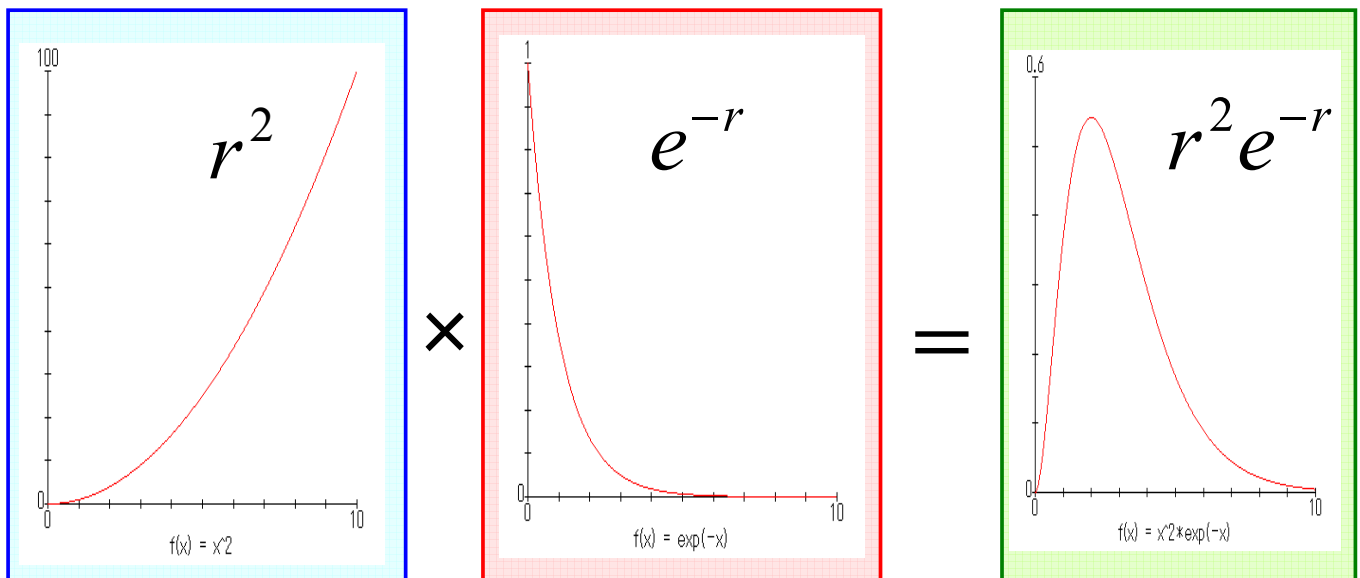


図10・14 動径分布関数P

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。

29



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。

30

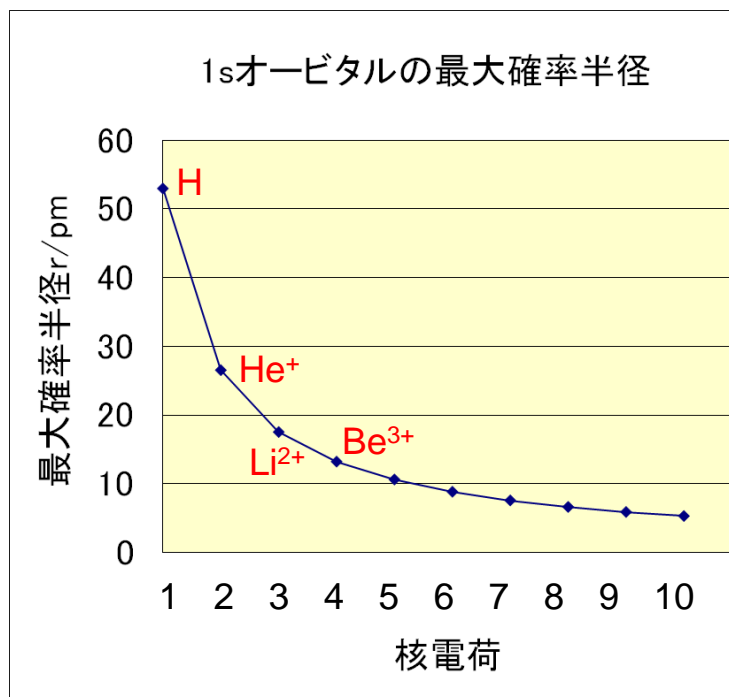
極大点では $\frac{dP(r)}{dr} = 0$ である.

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

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10・3]

31



例題10.3 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.

32

1sオービタルではなく、球対称でない一般的なオービタルについてもあてはまるより一般的な式は、

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

となる。ここで $R(r)$ は動径波動関数である。

[根拠10・2] 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

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

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

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 $P_{n,l}(r)=r^2R(r)^2$ である。

1sオービタルの場合も同様に、 $P(r)=r^2R(r)^2$ 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。

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

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$$

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

ここで,

$$\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \left[-\cos^3 \theta \right]_0^\pi - 2 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta$$

$$3 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = 2$$

$$\therefore \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{2}{3}$$

一般的な動径分布関数は、 $P(r)=r^2R(r)^2$ で表される。ここで、 $R(r)$ は動径波動関数である。

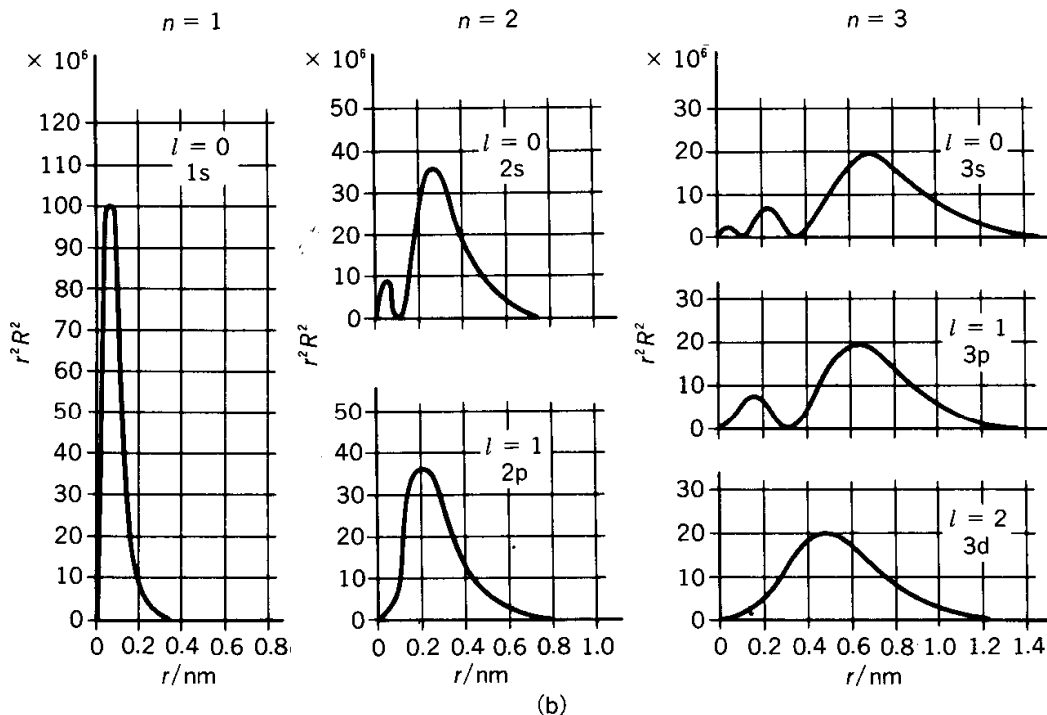


図 21・6 (a) 水素原子の波動関数の動径部分 $R(r)$. (b) 動径分布関数 r^2R^2 . 電子が核から距離 r と $r+dr$ の間にある確率 (角度変数について平均化した後の) は $4\pi r^2R^2 dr$ である [G. Herzberg, "Atomic Spectra", Dover, New York (1944)]

(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, ± 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

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

$$= r \cos \theta f(r)$$

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.

37

344

$l = 1, m_l = \pm 1$ 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.

38

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

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。

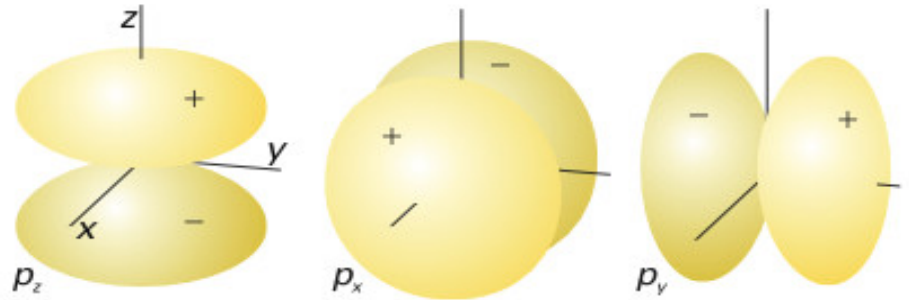


図10・15 pオービタルの境界面

39

(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, ± 1	3
3	2	3d	0, ± 1 , ± 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。

40

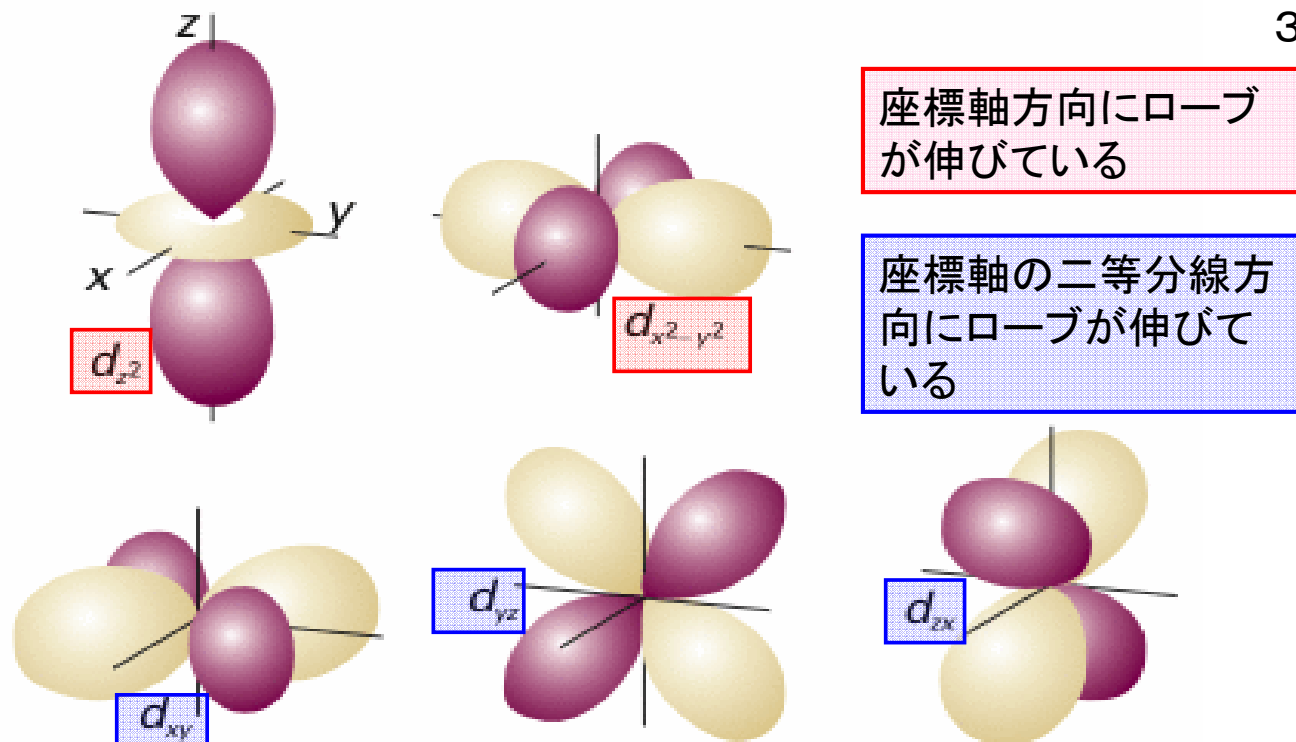


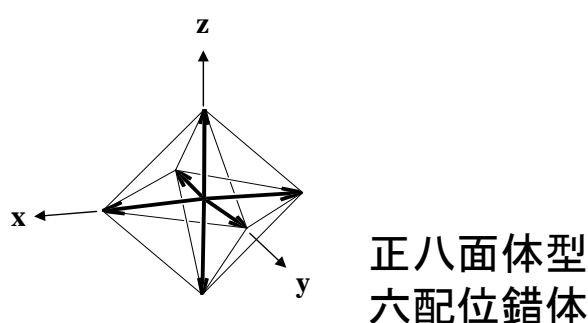
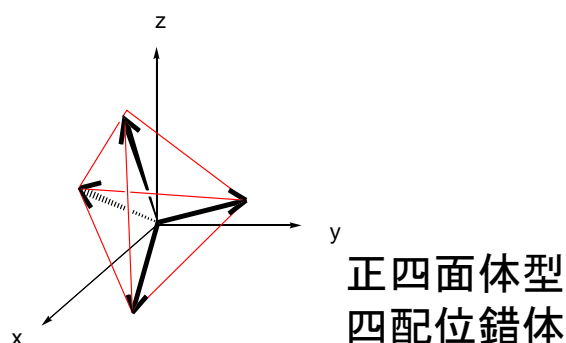
図10・16 d オービタルの境界面. 2つの節面が原子核の位置で交差し、ローブを分断する. 暗い部分と明るい部分は波動関数の符号が互いに反対であることを示している.

41

結晶場中の電子エネルギー状態の分裂

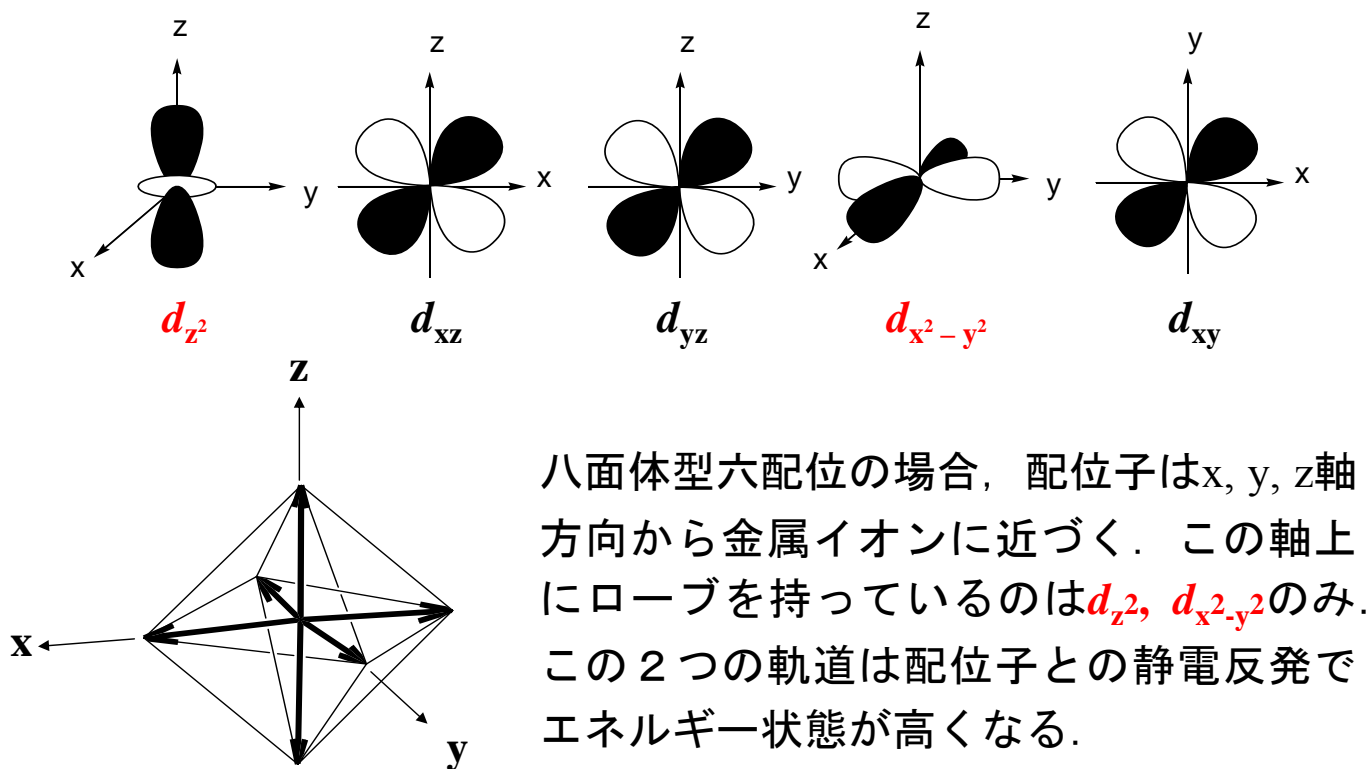
遷移金属原子が配位子によって取り囲まれている状態、すなわち金属錯体を考えよう.

中心原子の電子状態は、周りの配位子の静電場の影響を受ける. そのために d オービタルのエネルギー状態の縮重が解けて E_g ($d_z^2, d_{x^2-y^2}$) および T_{2g} (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) の2つに分裂する. ここで, E_g および T_{2g} はオービタルの対称性を表わす記号である.



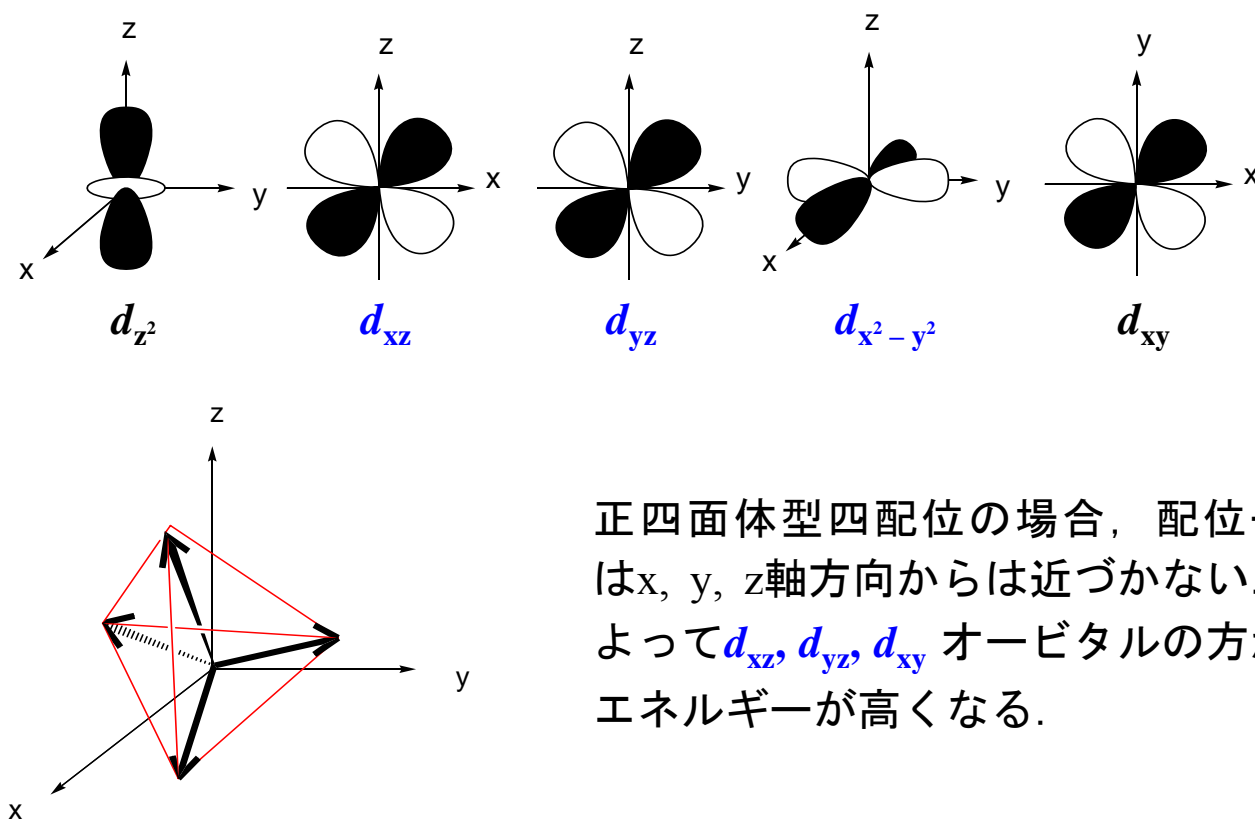
42

結晶場におけるエネルギー準位 (1)

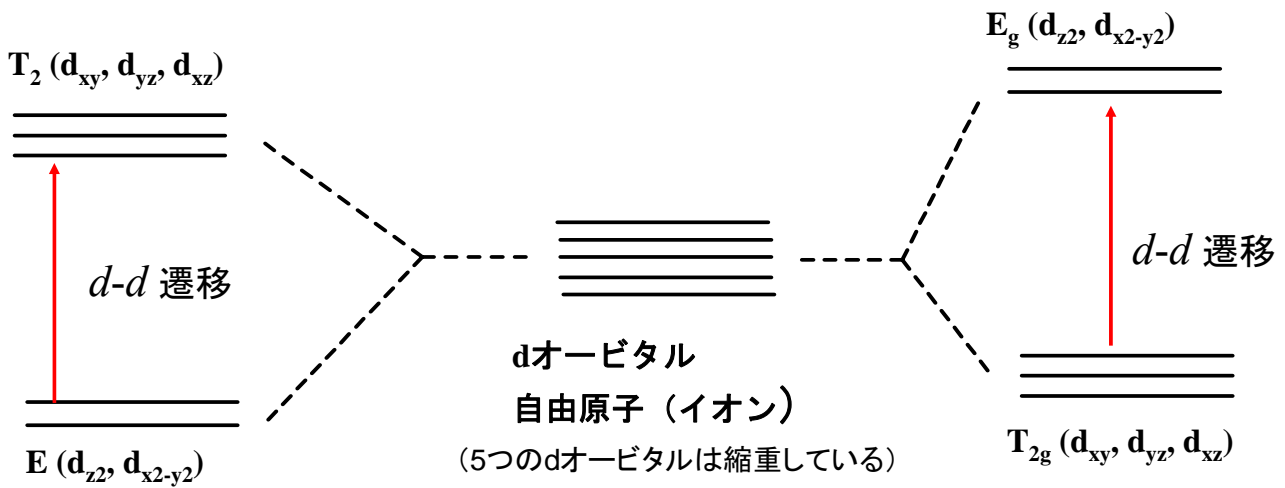


43

結晶場におけるエネルギー準位 (2)

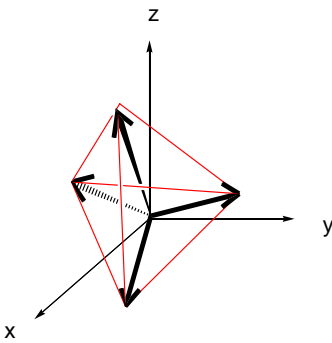


44

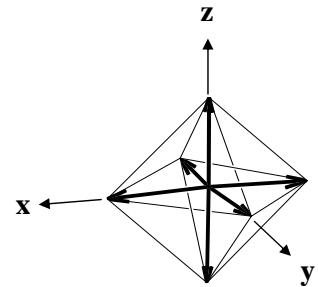


正四面体型四配位

八面体型正六面体



d-d 遷移のエネルギー差は可視光領域にあることが多い。金属イオン自身は無色であっても、遷移金属錯体は色が着いていることが多い。

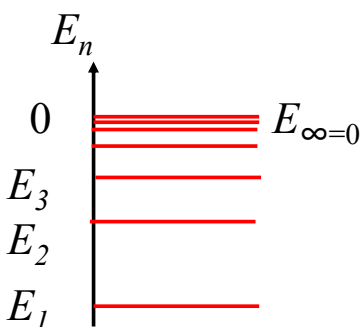


10・3 分光学的遷移と選択律

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)。

水素型原子オービタルの1電子波動関数は,

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

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

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

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

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

$$L_{n,l} : \text{ラゲール陪多項式}$$

47

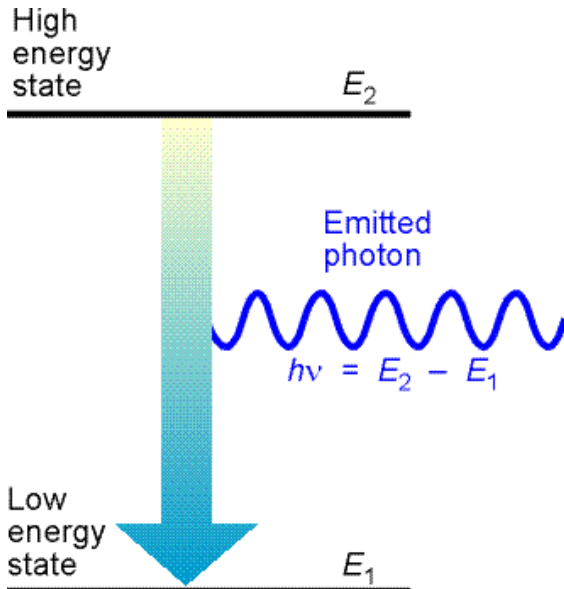
第4の量子数であるスピン量子数 m_s は $\pm \frac{1}{2}$ である.

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.

48

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 ν の電磁波の光子(光子)として放出する。



⑥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。

49

346

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 ± 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, ± 1	3

50

これは、**フォトンがスピン角運動量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。

51

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) ($\Delta l = 1$) または $l = 1$ (np) ($\Delta l = -1$) のオービタルにしか遷移することはできない。ns ($l = 0$; $\Delta l = -2$) や nd ($l = 2$; $\Delta l = 0$) のオービタルへの遷移は禁制である。

52

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 ν の光子はエネルギー $h\nu$ を持つ.

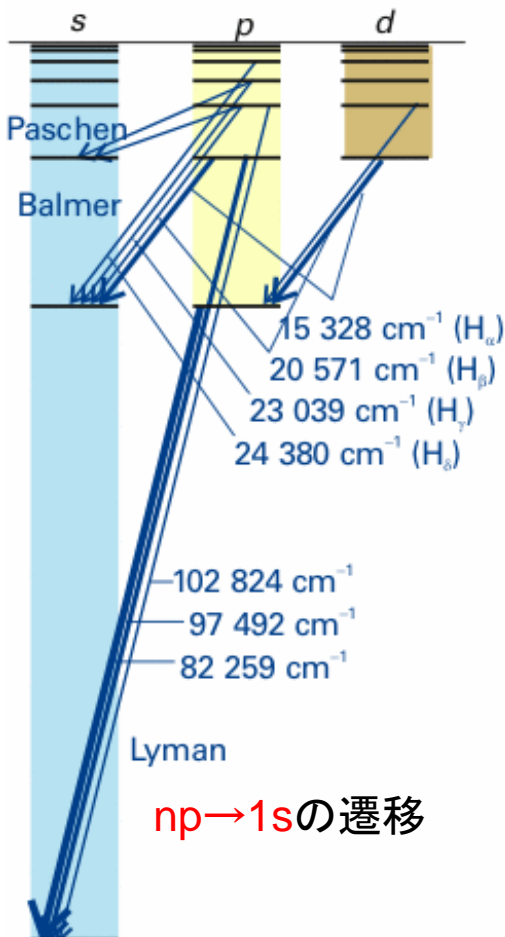
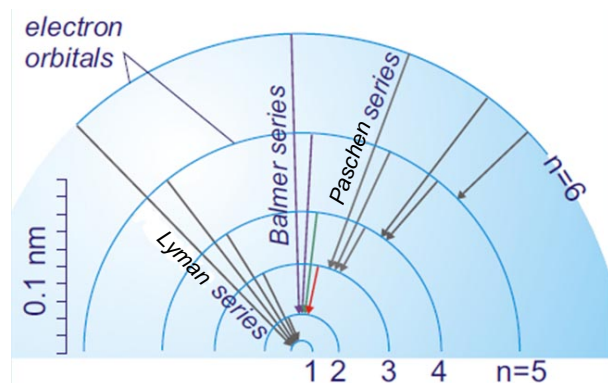


図10・17 グロトリアン図 これは水素原子のスペクトルの全容と分析の結果をまとめたものある. 線が太いほど遷移が強い.

水素型原子の電子エネルギー準位は主量子数 n だけで決まるので, $2s$, と $2p$ のエネルギー準位, また $3s$, $3p$, $3d$ のエネルギー準位は等しい.



4月22, 学生番号, 氏名

(1) 自習問題10・7

4s電子はどのオービタルへ電気双極子許容の放射・吸収遷移を起こせるか. 答えだけでなく, その理由も述べよ. [npオービタルのみ]

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