

基礎量子化学

2011年4月～8月

5月6日 第4回

10章 原子構造と原子スペクトル

10・3 分光学的遷移と選択律

多電子原子の構造

10・4 オービタル近似

(b) パウリの排他原理

(c) 浸透と遮蔽

(d) 構成原理(Aufbau principle)

(f) イオン化エネルギーと電子親和力

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

4月22日

(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]

[例解] (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律を当てはめる。

4s電子は $l = 0$ である。 $\Delta l = \pm 1$ であるためには、 $l = 1$ (np) ($\Delta l = 1$) のオービタルにしか遷移することはできない。 $l \geq 0$ であるから $\Delta l = -1$ のオービタルはない。したがって、npオービタルへのみ遷移を起こすことが可能である。

2

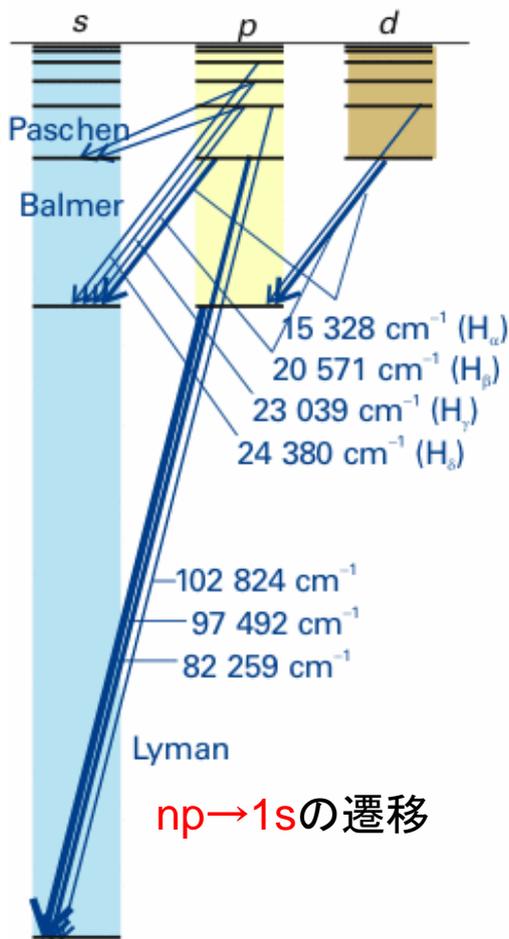
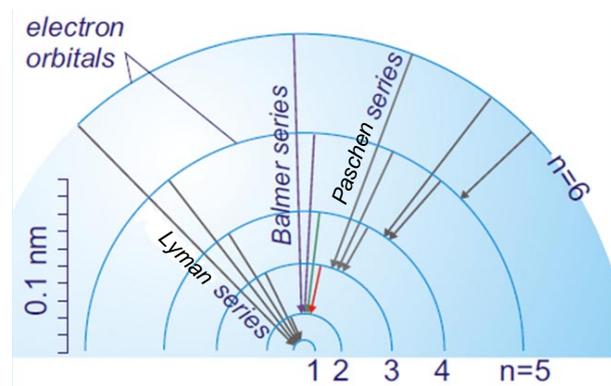


図10・17 グロトリアン図 これは水素原子のスペクトルの全容と分析の結果をまとめたものである。線が太いほど遷移が強い。

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。



337—338

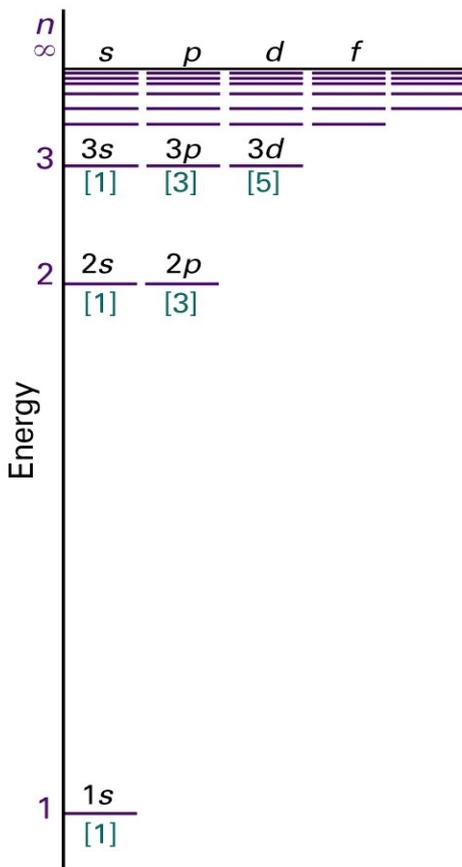


図10・7 水素型原子のエネルギーは主量子数 n だけで定義される。

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

主量子数が同じオービタルは全て同じエネルギーを持つ。

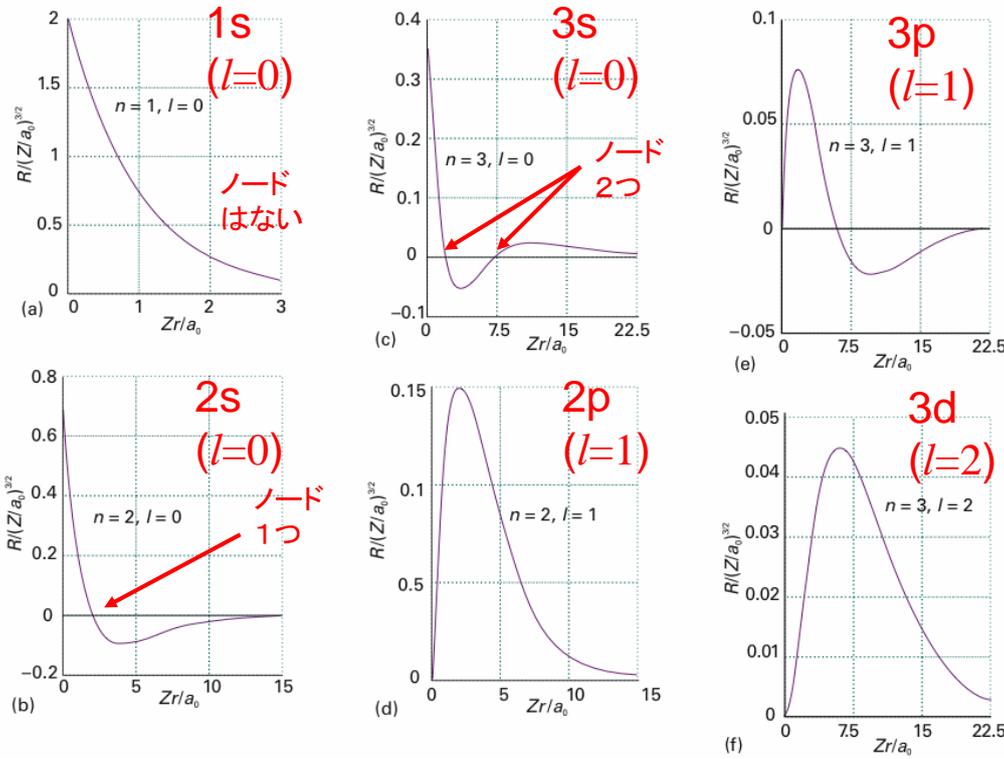


図10・4 原子番号Zの水素型原子の最初の数個の状態の動径波動関数.

- (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:

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

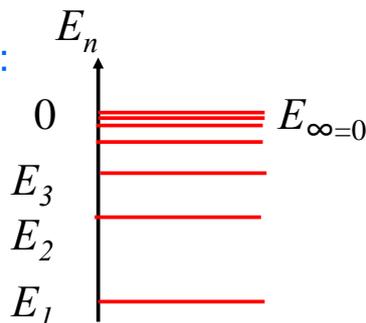
角運動量量子数 (方位量子数):

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

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、

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

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

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

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

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

$$L_{n,l} \quad \text{: ラゲール陪多項式}$$

7

312

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、

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

8

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。

9

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)

(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。

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

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、

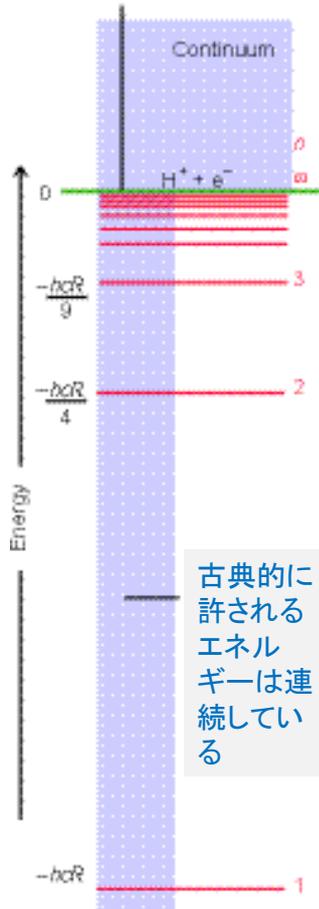
$$E_1 = -hcR_H$$

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、

$$I = hcR_H$$

11

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。

12

(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

13

$0 \leq l \leq n-1$ 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

14

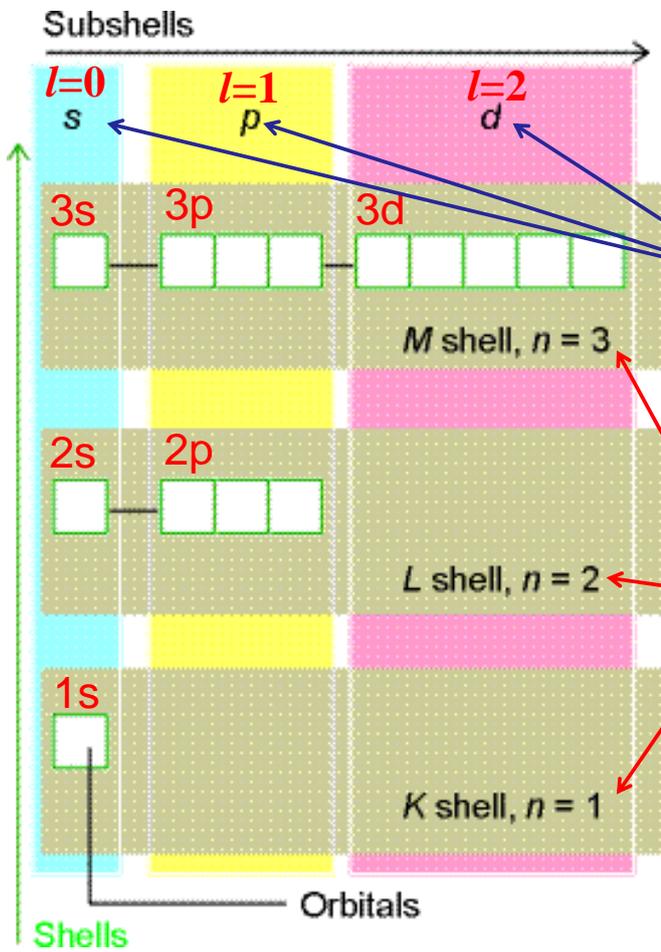


図10・8

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

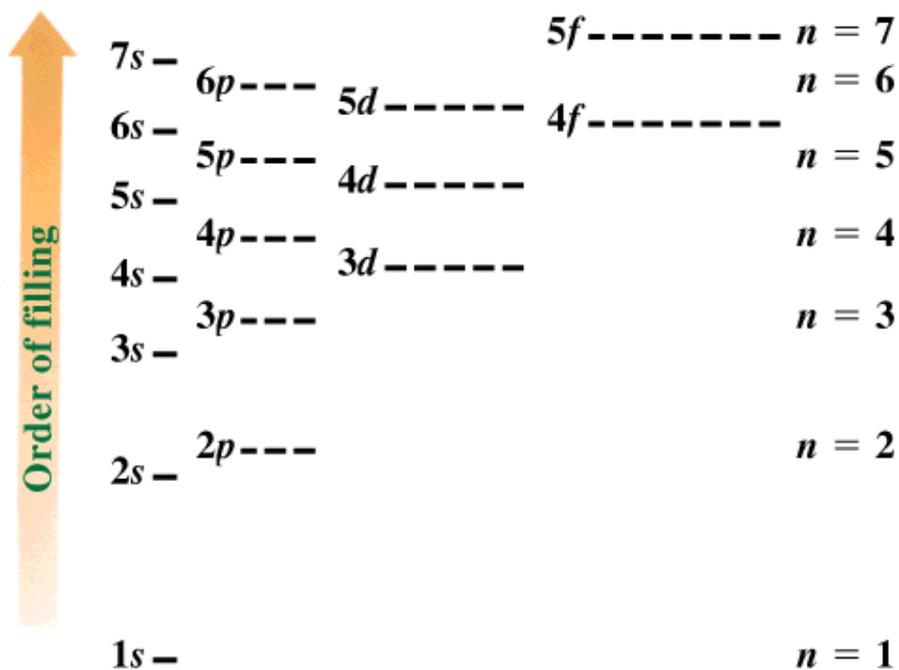


図10・10 1sと2sオービタルを電子密度を使って表したもの. 1sオービタルには節がないが, 2sオービタルには1つある. 図にはないが, 3sオービタルには2つの節がある.

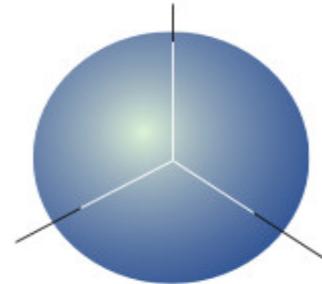
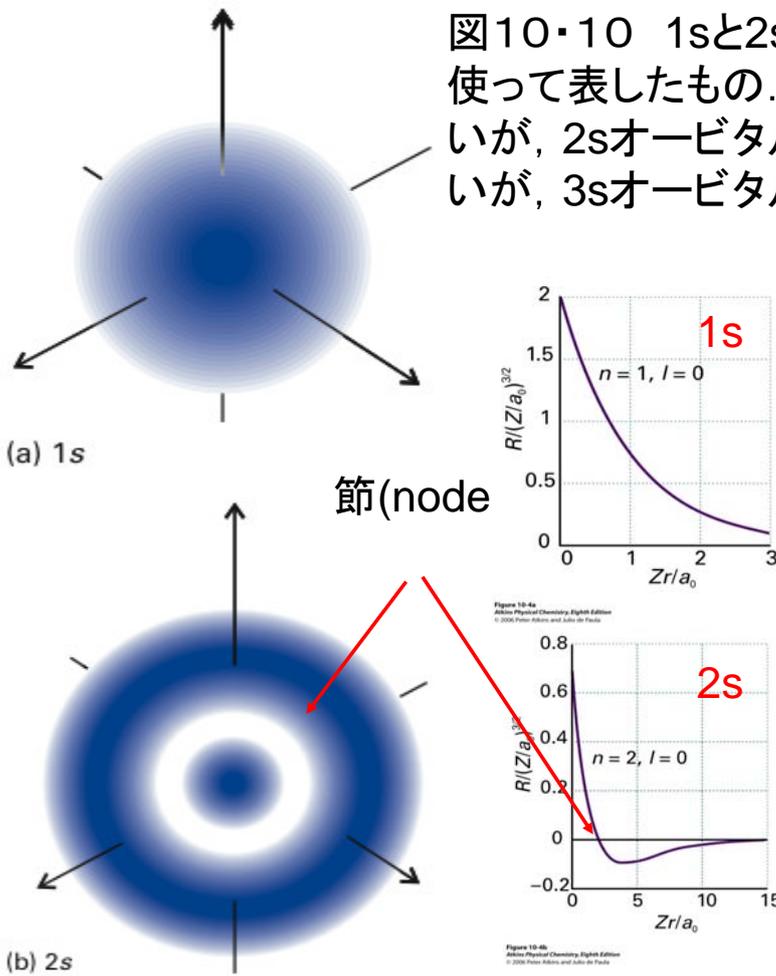


図10・11 sオービタルの境界面 球の中に電子を見出す確率は90%である.

(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出す確率は, 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.

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

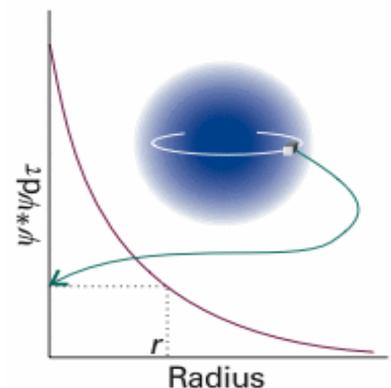


図10・13

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、

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

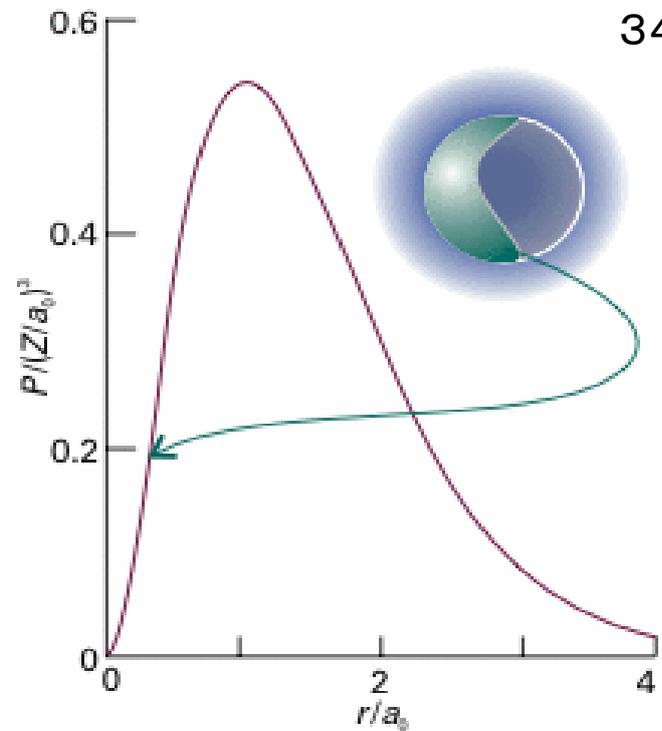
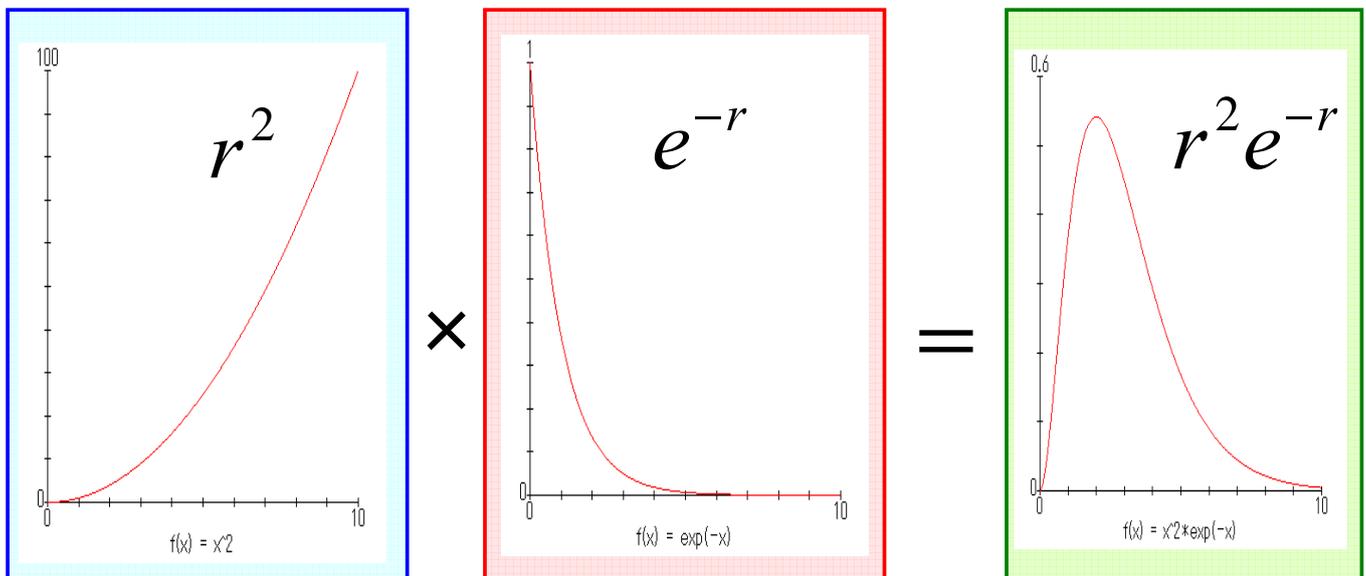


図10・14 動径分布関数P

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。

21



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。

22

極大点では $\frac{dP(r)}{dr} = 0$ である.

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

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

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10・3]

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

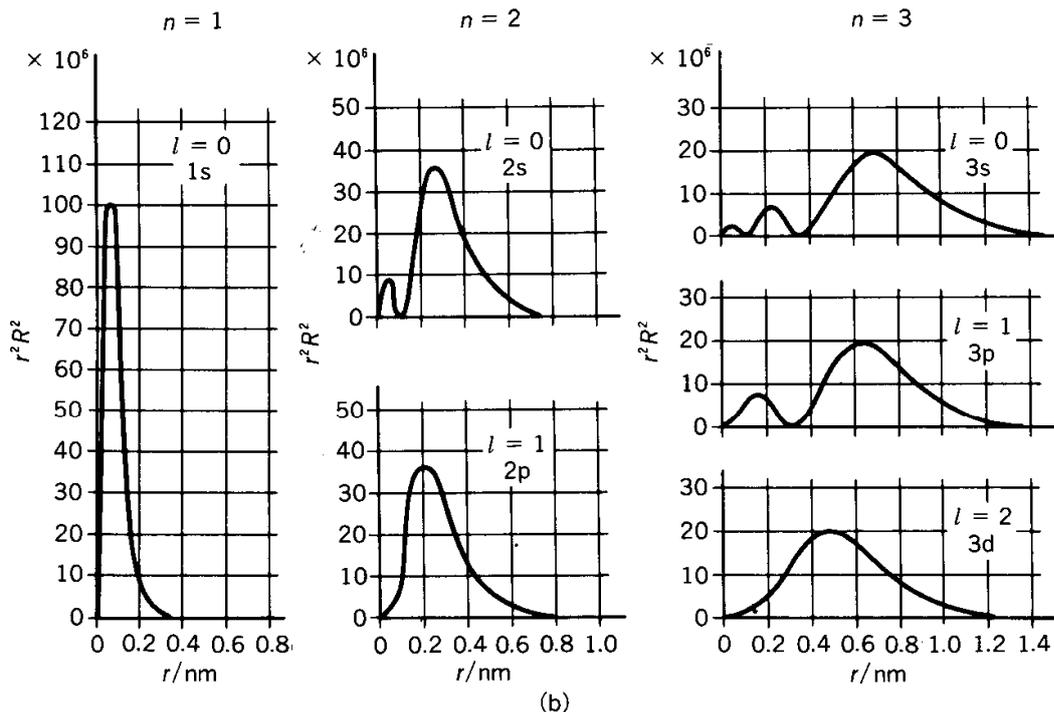


図 21・6 (a) 水素原子の波動関数の動径部分 $R(r)$. (b) 動径分布関数 $r^2 R^2$. 電子が核から距離 r と $r+dr$ の間にある確率 (角度変数について平均化した後の) は $4\pi r^2 R^2 dr$ である (G. Herzberg, "Atomic Spectra", Dover, New York (1944))

(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.

25

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.

26

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

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。

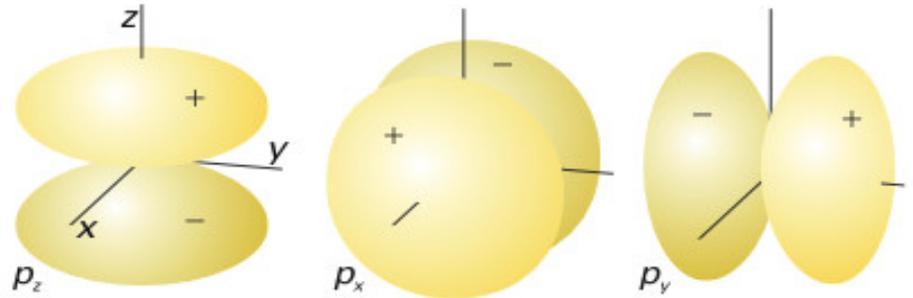


図10・15 pオービタルの境界面

27

(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.

28

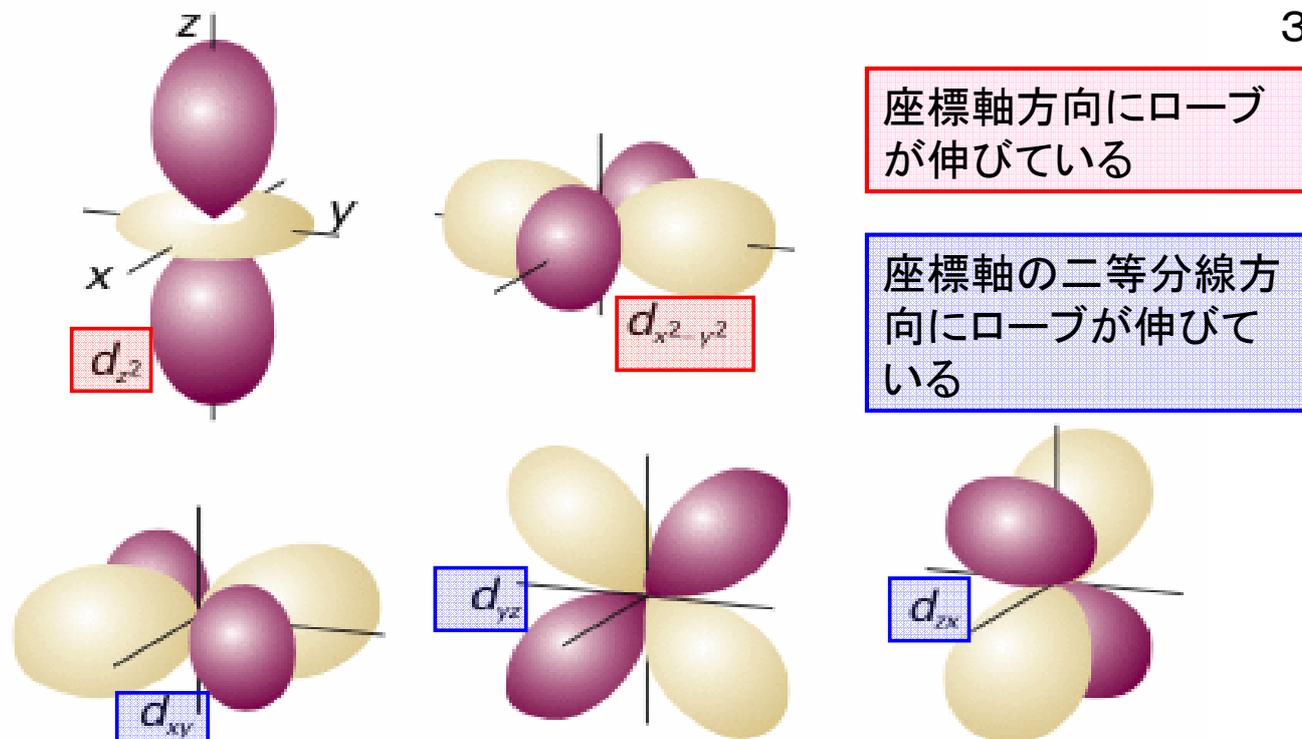


図10・16 d オービタルの境界面. 2つの節面が原子核の位置で交差し、ローブを分断する. 暗い部分と明るい部分は波動関数の符号が互いに反対であることを示している.

29

多電子原子の構造

10・4 オービタル近似

多電子原子の波動関数は、すべての電子の座標の非常に複雑な関数であるが、各電子が、“それぞれ自分の”オービタルを占めていると考えることによって、この複雑な波動関数を各電子の波動関数の積の形で近似することができる。これをオービタル近似という。

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) \cong \Psi(r_1)\Psi(r_2)\Psi(r_3)\dots$$

13・4 オービタル近似

(b) パウリの排他原理

2個よりも多くの電子が任意に与えられた1つのオービタルを占めることはできず、もし、2個の電子が1つのオービタルを占めるならば、そのスピンは対になっていなくてはならない。

すなわち、4つの量子数がすべて同じ状態を取ることはできない。 (n, l, m_l) が同じであれば、スピン s が $1/2$ と $-1/2$ の対になっていなければならない。



31

(c) 浸透と遮蔽

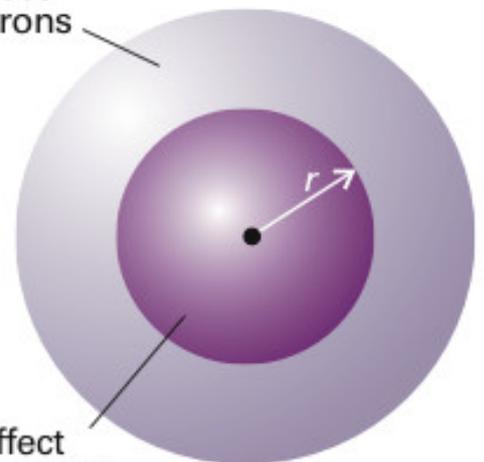
多電子原子では、 $2s$ と $2p$ は縮退していない($E_{2s} < E_{2p}$)。電子は他の全ての電子からクーロン反発を受ける。

図10・19原子核から r の距離にある電子は、半径 r の球の内部にある全ての電子によるクーロン反発を受けるが、これは原子核の位置に負電荷があることと等価である。この負電荷は、原子核の実効核電荷を Z から Z_{eff} に引き下げる。

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

Z と Z_{eff} の差を遮蔽定数 σ という。

No net effect
of these
electrons



Net effect
equivalent to
a point charge
at the centre

32

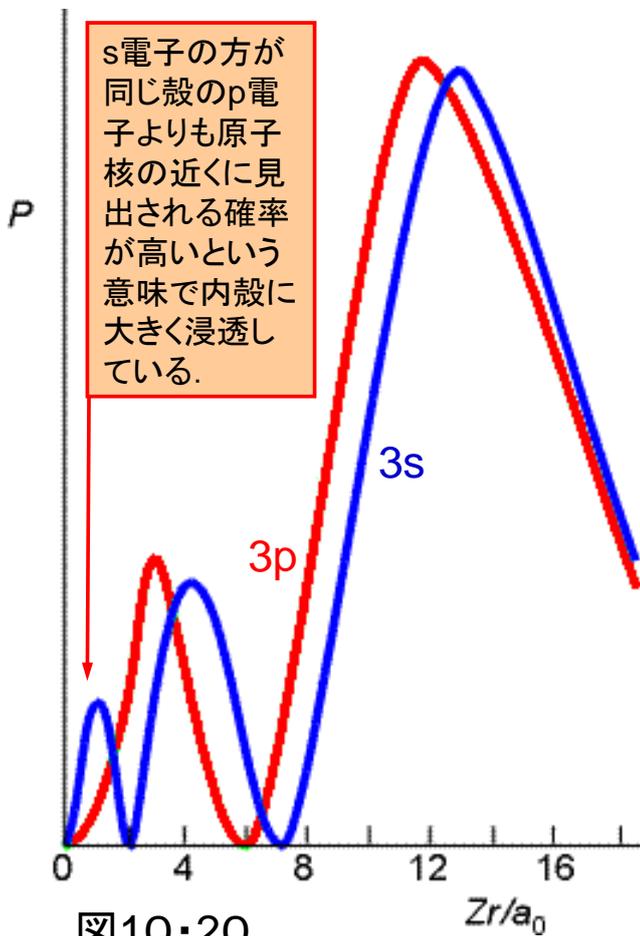


図10・20

遮蔽定数はs電子とp電子では異なる。これは両者の動径分布が異なるためである。

(1)s電子の方が同じ殻のp電子よりも原子核の近くに見出される確率が高いという意味で内殻に大きく浸透している。

(2)s電子はp電子よりも内側に存在確率が高いので弱い遮蔽しか受けない。

浸透と遮蔽の2つの効果が組み合わさった結果、s電子は同じ殻のp電子よりもきつく束縛されるようになる。

33

浸透と遮蔽の2つの効果によって、多電子原子における副殻のエネルギーが、一般に、

353

$$s < p < d < f$$

の順になるという結果がもたらされる。

表10・2 実効核電荷 $Z_{eff} = Z - \sigma$

元素	Z	オービタル	遮蔽定数 σ	有効核電荷 Z_{eff}
He	2	1s	0.3125	1.6875
C	6	1s	0.3273	5.6727
		2s	2.7834	3.2166
		2p	2.8642	3.1358

炭素原子の場合：1s電子は原子核に強く束縛されている。1sと2s, 2pとのエネルギー差は大きい。2p電子は、2s電子よりは原子核の束縛が強くない。したがって、各電子のエネルギーは $1s \ll 2s < 2p$ の順である。

34

(d)構成原理(Aufbau principle)

(1)オービタルが占有される順序は次の通りである.

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s ...

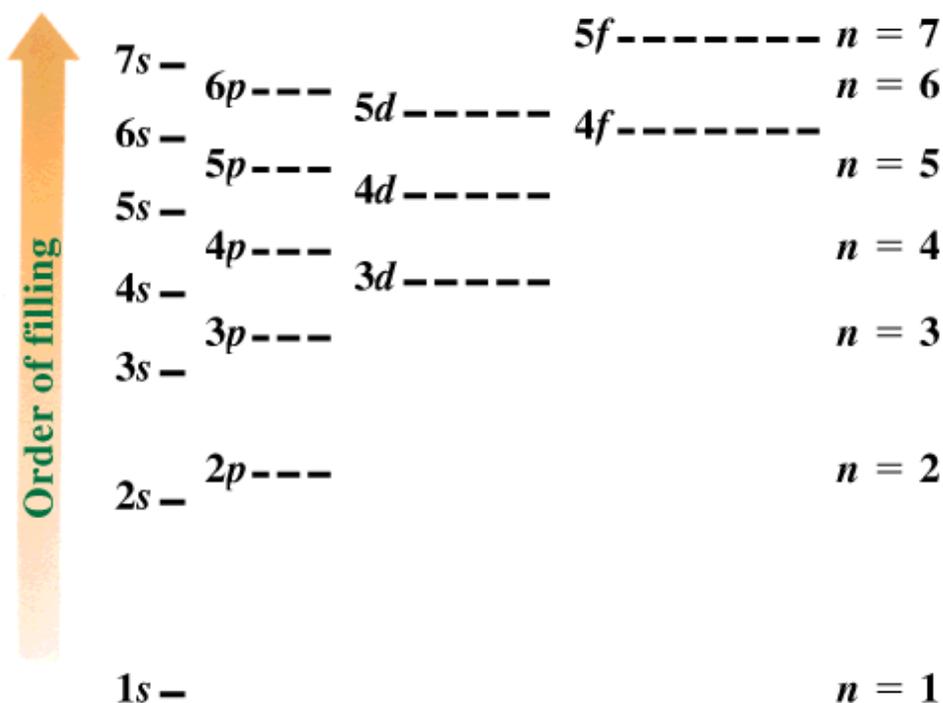
(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に、まず異なるオービタルを占める.

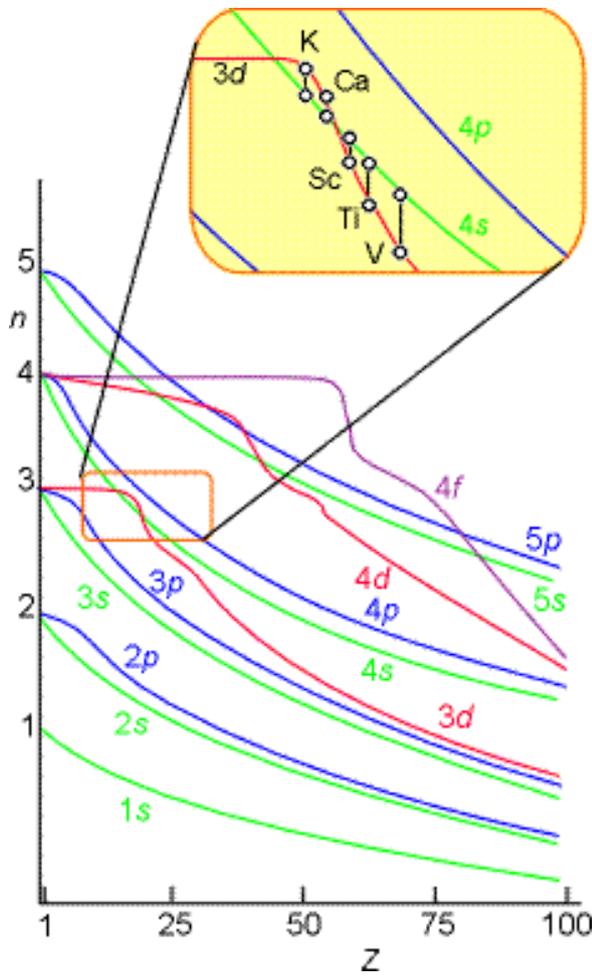
(3)基底状態にある原子は、**不対電子の数が最高になる配置をとる.**

N(Z=7):[He]2s²2p_x¹2p_y¹2p_z¹ 電子数=3, 不対電子数=3

O(Z=8):[He]2s²2p_x²2p_y¹2p_z¹ 電子数=4, 不対電子数=2

Order of subshell filling for many electron atoms





第6版図13・23 元素のオービタルエネルギー。

カリウム付近の3dオービタルと4sオービタルの相対的なエネルギーの大きさに注目すること。

基底状態にある元素の電子配置

Z	元素	電子配置	状態	Z	元素	電子配置	状態
1	H	1s	$^2S_{1/2}$	54	Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	$1S_0$
2	He	1s ²	$1S_0$	55	Cs	[Xe]6s	$^2S_{1/2}$
3	Li	1s ² 2s	$^2S_{1/2}$	56	Ba	[Xe]6s ²	$1S_0$
4	Be	1s ² 2s ²	$1S_0$	57	La	[Xe]5d6s ²	$^2D_{3/2}$
5	B	1s ² 2s ² 2p	$^2P_{1/2}$	58	Ce	[Xe]4f5d6s ²	1G_4
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	3P_0	59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	$^4I_{9/2}$
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	$^4S_{3/2}$	60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	5I_4
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	3P_2	61	Pm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	$^6H_{5/2}$
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	$^2P_{3/2}$	62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	7F_0
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	$1S_0$	63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	$^8S_{7/2}$
11	Na	[Ne]3s	$^2S_{1/2}$	64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d6s ²	8D_2
12	Mg	[Ne]3s ²	$1S_0$	65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	$^6H_{15/2}$
13	Al	[Ne]3s ² 3p	$^2P_{1/2}$	66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	5I_8
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	3P_0	67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	$^4I_{15/2}$
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	$^4S_{3/2}$	68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	3H_6
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	3P_2	69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	$^4I_{7/2}$
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	$^2P_{3/2}$	70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	$1S_0$
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	$1S_0$	71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d6s ²	$^2D_{3/2}$
19	K	[Ar]4s	$^2S_{1/2}$	72	Hf	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	3F_2
20	Ca	[Ar]4s ²	$1S_0$	73	Ta	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	$^4F_{3/2}$
21	Sc	[Ar]3d4s ²	$^2D_{3/2}$	74	W	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	5D_4
22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	3F_2	75	Re	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	$^6S_{5/2}$
23	V	[Ar]3d ³ 4s ²	$^4F_{3/2}$	76	Os	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	5D_4
24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s	7S_3	77	Ir	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	$^4F_{9/2}$
25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	$^6S_{5/2}$	78	Pt	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s	3D_1
26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	5D_4	79	Au	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s	$^2S_{1/2}$
27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	$^4F_{9/2}$	80	Hg	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	$1S_0$
28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	3F_4	81	Tl	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p	$^2P_{1/2}$
29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s	$^2S_{1/2}$	82	Pb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	3P_0
30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	$1S_0$	83	Bi	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	$^4F_{3/2}$
31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p	$^2P_{1/2}$	84	Po	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	3P_2
32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	3P_0	85	At	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	$^3P_{3/2}$
33	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	$^4S_{3/2}$	86	Rn	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	$1S_0$
34	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	3P_2	87	Fr	[Rn]7s	$^2S_{1/2}$
35	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	$^2P_{3/2}$	88	Ra	[Rn]7s ²	$1S_0$
36	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	$1S_0$	89	Ac	[Rn]6d7s ²	$^2D_{3/2}$
37	Rb	[Kr]5s	$^2S_{1/2}$	90	Th	[Rn]6d ² 7s ²	3F_2
38	Sr	[Kr]5s ²	$1S_0$	91	Pa	[Rn]5f ² 6d7s ²	$^4K_{11/2}$
39	Y	[Kr]4d5s ²	$^2D_{3/2}$	92	U	[Rn]5f ³ 6d7s ²	5L_4
40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²	3F_2	93	Np	[Rn]5f ⁴ 6d7s ²	$^6L_{11/2}$
41	Nb	[Kr]4d ⁴ 5s	$^6D_{1/2}$	94	Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²	7F_0
42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s	7S_1	95	Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²	$^8S_{7/2}$
43	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²	$^6S_{5/2}$	96	Cm	[Rn]5f ⁸ 7d7s ²	8D_2
44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s	5F_4	97	Bk	[Rn]5f ⁹ 6d7s ² (または5f ⁹ 7s ²)	
45	Rh	[Kr]4d ⁸ 5s	$^4F_{9/2}$	98	Cf	[Rn]5f ¹⁰ 6d7s ² (または5f ¹⁰ 7s ²)	
46	Pd	[Kr]4d ¹⁰	$1S_0$	99	Es	[Rn]5f ¹⁰ 6d7s ² (または5f ¹¹ 7s ²)	
47	Ag	[Kr]4d ¹⁰ 5s	$^2S_{1/2}$	100	Fm	[Rn]5f ¹¹ 6d7s ² (または5f ¹² 7s ²)	
48	Cd	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	$1S_0$	101	Md	[Rn]5f ¹² 6d7s ² (または5f ¹³ 7s ²)	
49	In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p	$^2P_{1/2}$	102	No	[Rn]5f ¹³ 6d7s ² (または5f ¹⁴ 7s ²)	
50	Sn	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	3P_0	103	Lr	[Rn]5f ¹⁴ 6d7s ²	
51	Sb	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	$^6D_{1/2}$	104		[Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	
52	Te	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	3P_2	105		[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	
53	I	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	$^2P_{3/2}$	106		[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	

Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置
1	H	1s	19	K	[Ar] 4s	37	Rb	[Kr] 5s
2	He	1s ²	20	Ca	[Ar] 4s ²	38	Sr	[Kr] 5s ²
3	Li	1s ² 2s	21	Sc	[Ar] 3d4s ²	39	Y	[Kr] 4d5s ²
4	Be	1s ² 2s ²	22	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²	40	Zr	[Kr] 4d ² 5s ²
5	B	1s ² 2s ² 2p	23	V	[Ar] 3d ³ 4s ²	41	Nb	[Kr] 4d ⁴ 5s
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	24	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s	42	Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	25	Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	43	Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	26	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	44	Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	27	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²			
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	28	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²			
11	Na	[Ne] 3s	29	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s			
12	Mg	[Ne] 3s ²	30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²			
13	Al	[Ne] 3s ² 3p	31	Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p			
14	Si	[Ne] 3s ² 3p ²	32	Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²			
15	P	[Ne] 3s ² 3p ³	33	As	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³			
16	S	[Ne] 3s ² 3p ⁴	34	Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴			
17	Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵	35	Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵			
18	Ar	[Ne] 3s ² 3p ⁶	36	Kr	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶			

赤線で囲った元素は ns^2np^x ($x=1 \rightarrow 6$) と規則的であるが、

緑線で囲った元素は nd^xns^2 ($x=1 \rightarrow 10$) にはなっていない。

Electron configuration and the periodic table

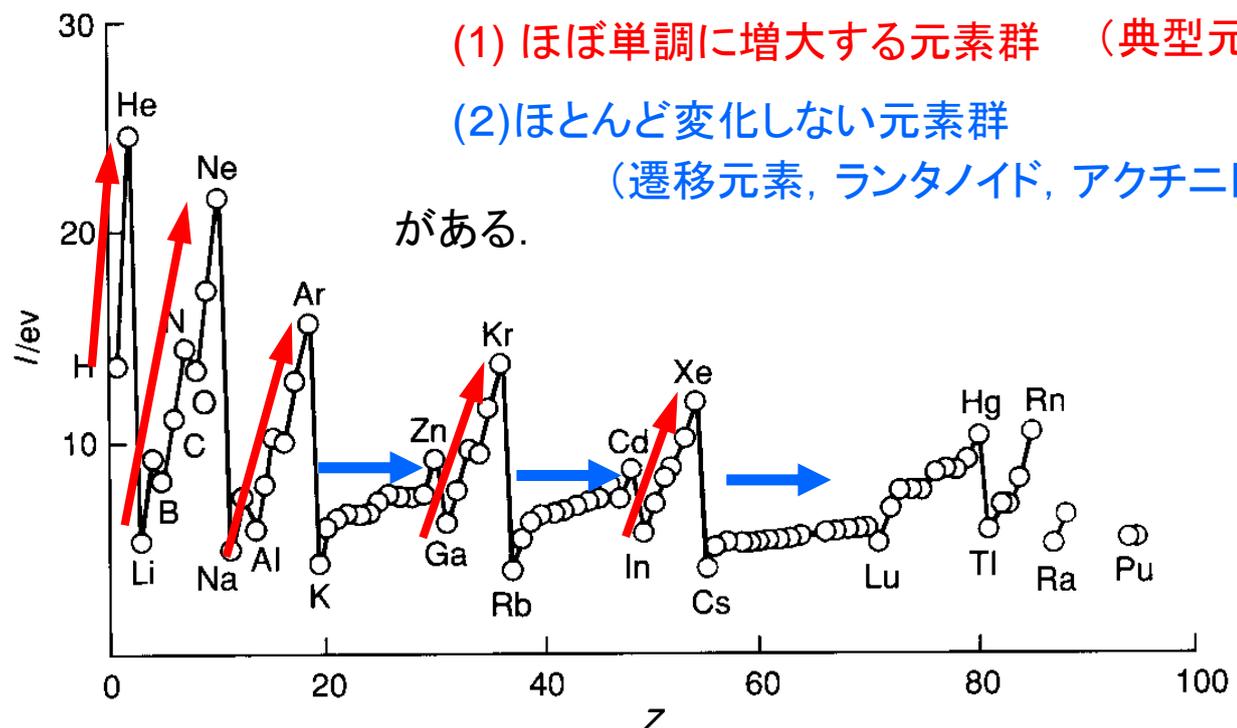
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18

典型元素

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

Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company
MR08_14.PIC

元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットすると、同一周期では右に行くほどイオン化エネルギーが、



- (1) ほぼ単調に増大する元素群 (典型元素),
- (2) ほとんど変化しない元素群 (遷移元素, ランタノイド, アクチノイド)

がある.

図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

原子番号 元素記号 電子配置

1	H	1s
2	He	1s ²
3	Li	1s ² 2s
4	Be	1s ² 2s ²
5	B	1s ² 2s ² 2p

1s
↓
1s²

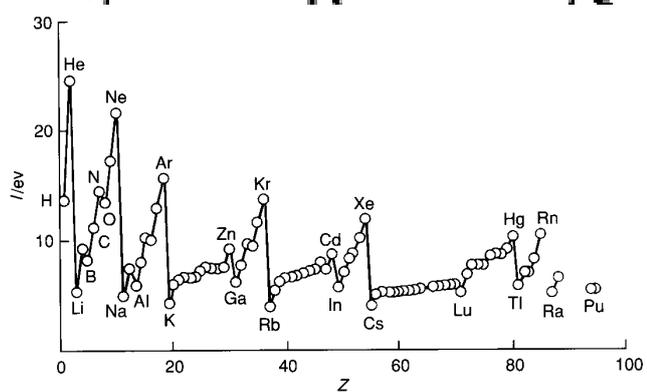
電子はsオービタルに
順番に入る

1s²2s
↓
1s²2s²

電子はsオービタルに
順番に入る

1s²2s²2p
↓
1s²2s²2p²
↓
1s²2s²2p³
↓
1s²2s²2p⁴
↓
1s²2s²2p⁵
↓
1s²2s²2p⁶

第1周期のHeから第2周期のLiへ移ると、イオン化エネルギーは小さくなる。また、Be→Bのように、最外殻電子がs電子からp電子に変わるところでもイオン化エネルギーは小さくなる。



同一周期の元素では、最外殻電子は同じである。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

原子番号	元素記号	電子配置
1	H	1s
2	He	1s ²
3	Li	1s ² 2s
4	Be	1s ² 2s ²
5	B	1s ² 2s ² 2p
6	C	1s ² 2s ² 2p ²
7	N	1s ² 2s ² 2p ³
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶

電子はsオービタルに順番に入る

電子はsオービタルに順番に入る

電子はpオービタルに順番に入る

N(2p³)は球対称であり、O(2p⁴)よりも第1イオン化エネルギーが高い。

同一周期の元素では、最外殻電子は同じである。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいののでイオン化エネルギーが大きくなる。

原子番号	元素記号	電子配置
1	H	1s
2	He	1s ²
3	Li	1s ² 2s
4	Be	1s ² 2s ²
5	B	1s ² 2s ² 2p
6	C	1s ² 2s ² 2p ²
7	N	1s ² 2s ² 2p ³
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶

電子はsオービタルに順番に入る

電子はsオービタルに順番に入る

電子はpオービタルに順番に入る

N(2p³)は球対称であり、O(2p⁴)よりも第1イオン化ポテンシャルが高い。

$N(2p^3)$ は、 $O(2p^4)$ よりも第1イオン化ポテンシャルが高い。

(1) $O(2p^4)$ では2pが二重に占有されるが、電子-電子反発が大きい。

(2)半分満たされた副殻は球対称性をもち、エネルギーが低い。

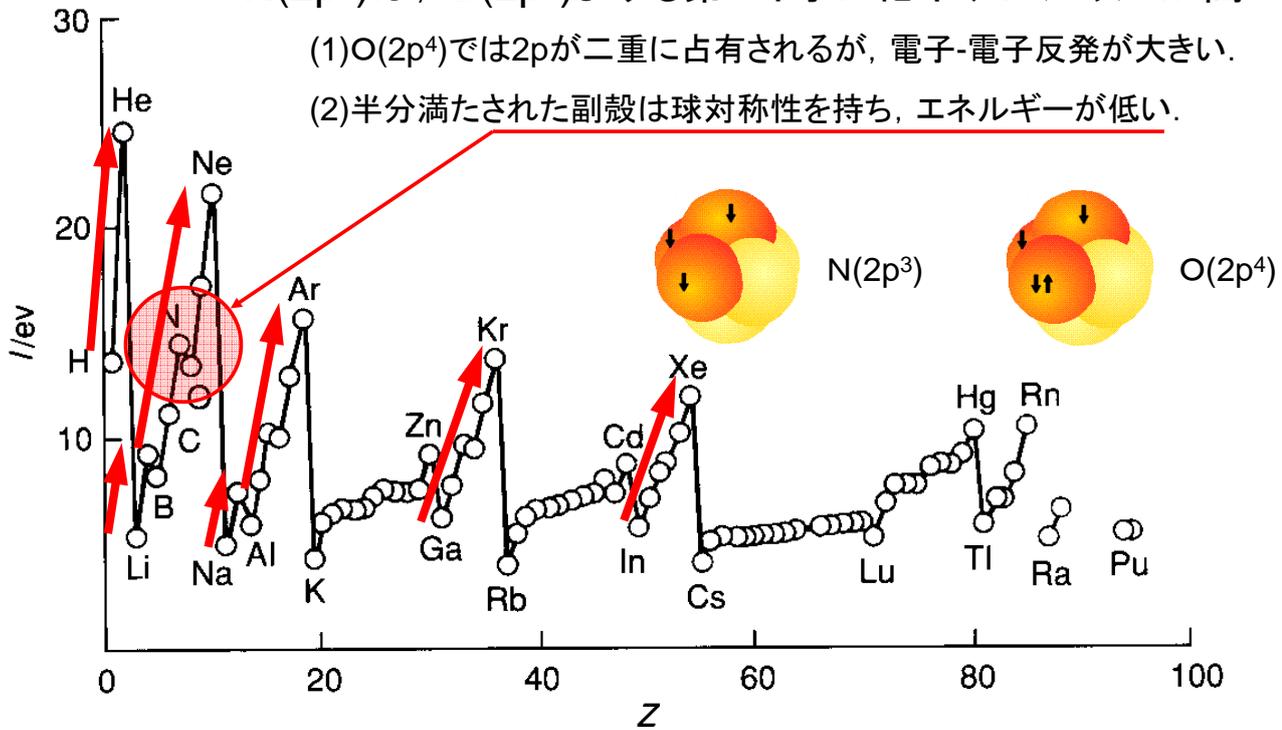


図13・24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

同一周期の元素では、最外殻電子は同じ副殻の電子である。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

原子番号	元素記号	電子配置	
11	Na	$[Ne] 3s$	電子はsオービタルに 順番に入る
12	Mg	$[Ne] 3s^2$	
13	Al	$[Ne] 3s^2 3p$	電子はpオービタルに 順番に入る
14	Si	$[Ne] 3s^2 3p^2$	
15	P	$[Ne] 3s^2 3p^3$	P($3p^3$)は球対称であ り、S($3p^4$)よりも第1 イオン化ポテンシャル が高い。
16	S	$[Ne] 3s^2 3p^4$	
17	Cl	$[Ne] 3s^2 3p^5$	
18	Ar	$[Ne] 3s^2 3p^6$	

同一周期の元素では、最外殻電子は同じ3p電子である。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

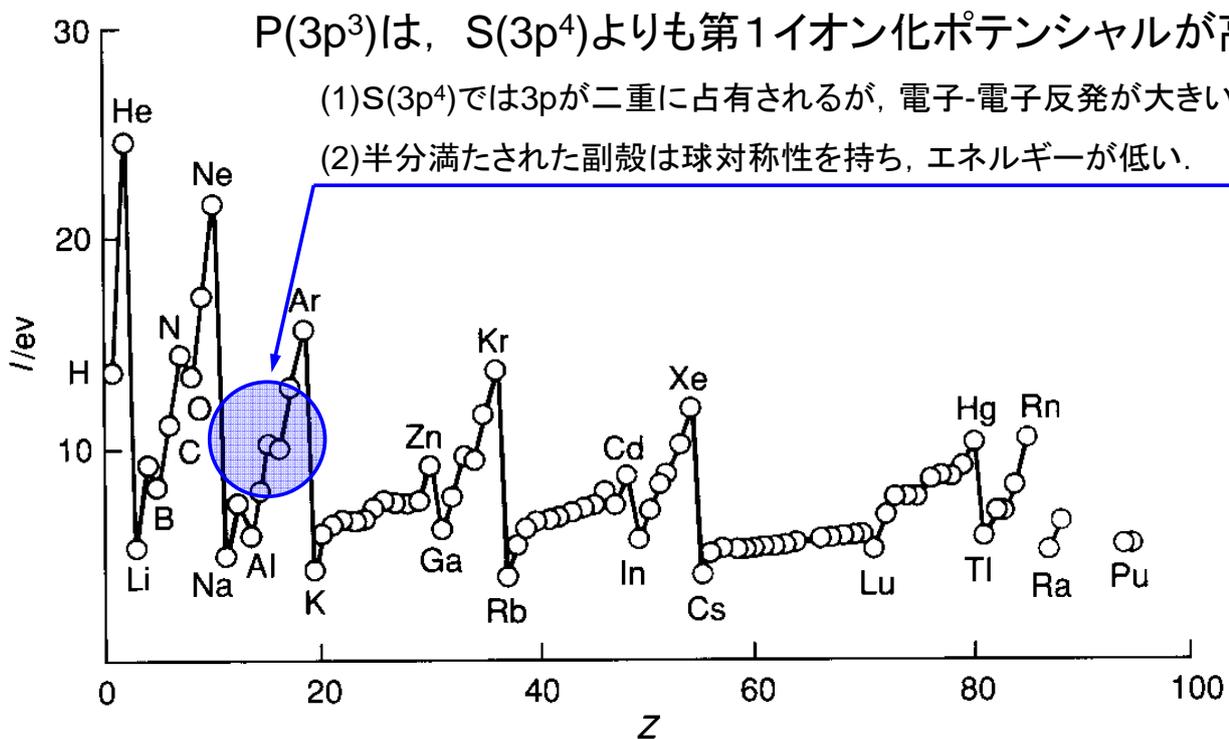


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

3d遷移元素 (Sc-Zn)

原子番号 元素記号

電子配置

19	K	[Ar] 4s
20	Ca	[Ar] 4s ²
21	Sc	[Ar] 3d 4s ²
22	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²
23	V	[Ar] 3d ³ 4s ²
24	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s
25	Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
26	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
27	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
28	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
29	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s
30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

電子は4sオービタルに順番に入る

4sオービタルが詰まった後、電子はdオービタルに順番に入る

例外:

d⁵とd¹⁰電子配置は球対称であり、d⁴4s¹とd⁹4s¹よりも安定になる。

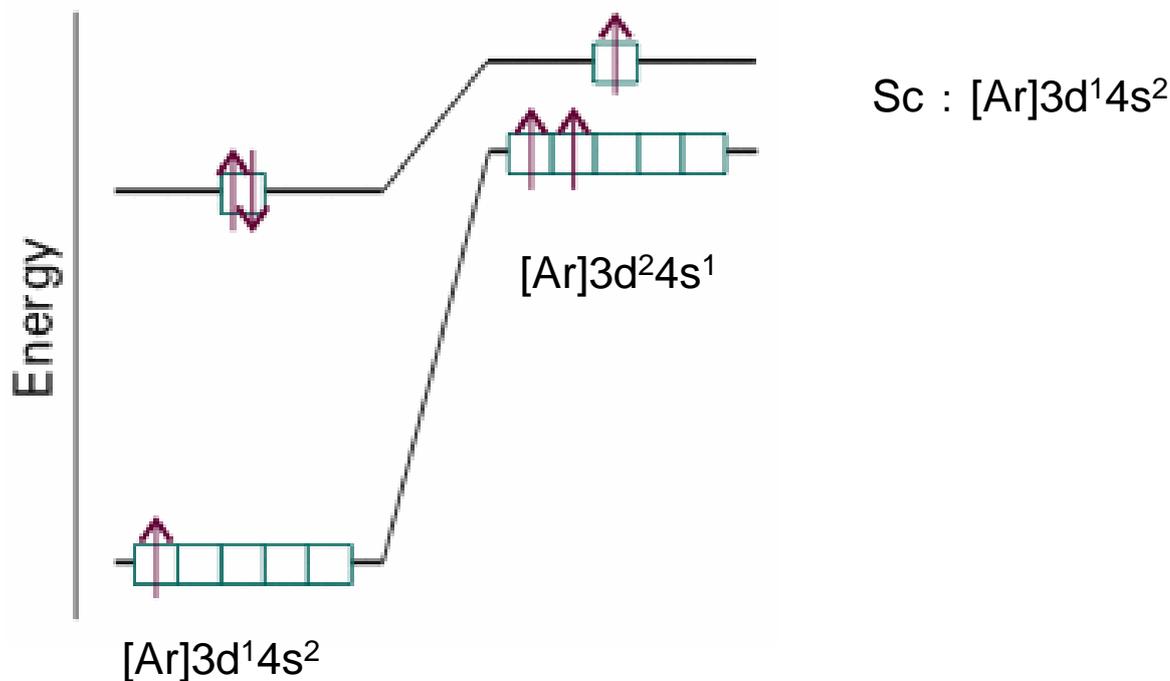


図10・21 Scの基底状態においては、もしこの原子が[Ar]3d²4s¹ではなく、[Ar]3d¹4s²という電子配置をとれば3dオービタル内の強い電子-電子反発が最小になる。

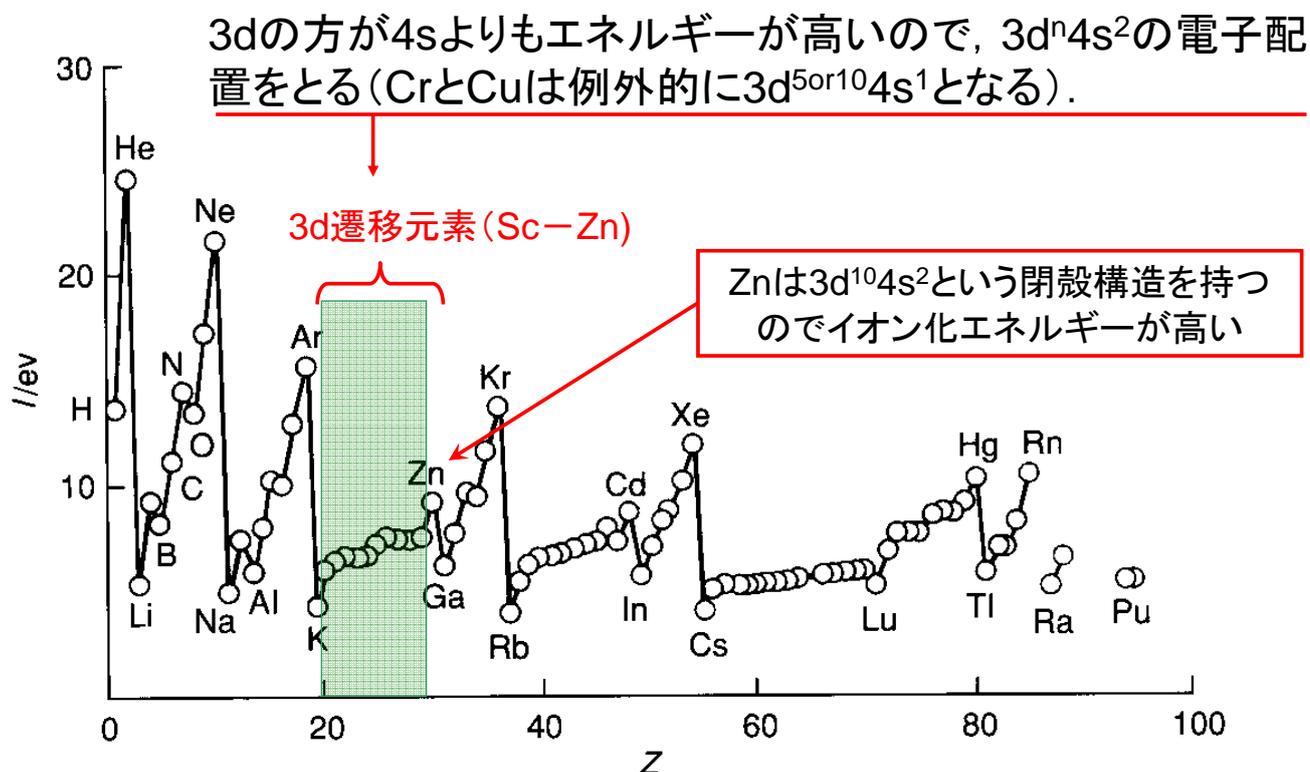


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

原子番号	元素記号	電子配置
31	Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
32	Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
33	As	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
34	Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
35	Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
36	Kr	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶

電子はpオービタルに
順番に入る

51

4d遷移元素 (Y-Pd)

原子番号	元素記号	電子配置
37	Rb	[Kr] 5s ¹
38	Sr	[Kr] 5s ²
39	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²
40	Zr	[Kr] 4d ² 5s ²
41	Nb	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹
42	Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹
43	Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²
44	Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹
45	Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹
46	Pd	[Kr] 4d ¹⁰
47	Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
48	Cd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²

電子は4sオービタルに順
番に入る

5sオービタルが詰まった
後、電子はdオービタル
に順番に入る

例外:
d⁵とd¹⁰電子
配置は球対
称であり、
d⁴4s¹とd⁹4s¹
よりも安定に
なる。

52

4dの方が5sよりもエネルギーが高いため、 $4d^n5s^2$ の電子配置をとる(MoとPdは例外的に $4d^55s^1$ と $4d^{10}$ となる)。

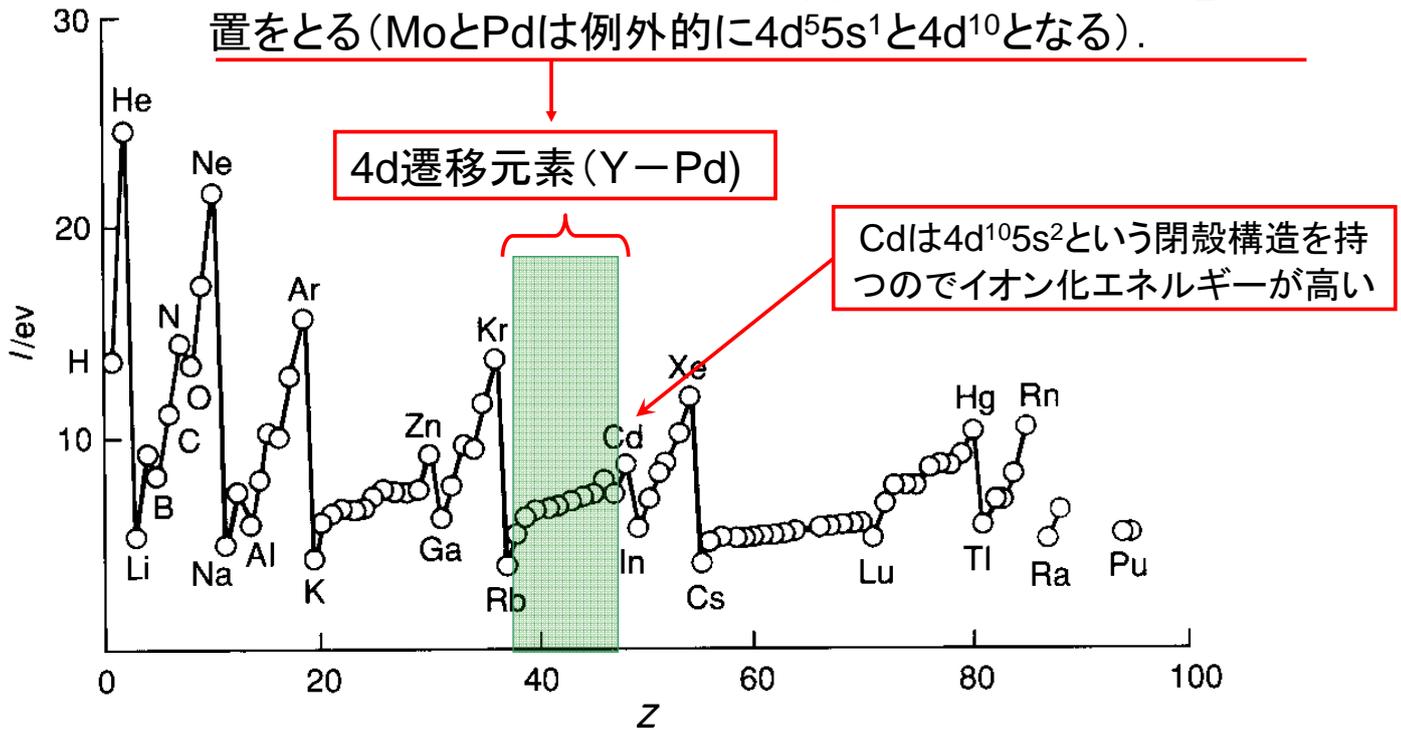


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

ランタニド(稀土類元素)La-Yb

原子番号	元素記号	電子配置
57	La	[Xe] $5d6s^2$
58	Ce	[Xe] $4f^15d6s^2$
59	Pr	[Xe] $4f^36s^2$
60	Nd	[Xe] $4f^46s^2$
61	Pm	[Xe] $4f^56s^2$
62	Sm	[Xe] $4f^66s^2$
63	Eu	[Xe] $4f^76s^2$
64	Gd	[Xe] $4f^75d6s^2$
65	Tb	[Xe] $4f^96s^2$
66	Dy	[Xe] $4f^{10}6s^2$
67	Ho	[Xe] $4f^{11}6s^2$
68	Er	[Xe] $4f^{12}6s^2$
69	Tm	[Xe] $4f^{13}6s^2$
70	Yb	[Xe] $4f^{14}6s^2$

6sオービタルが詰まった後、電子は4fオービタルに順番に入る

例外:

f^7 電子配置は球対称であり、 $4f^8$ よりも安定になる。

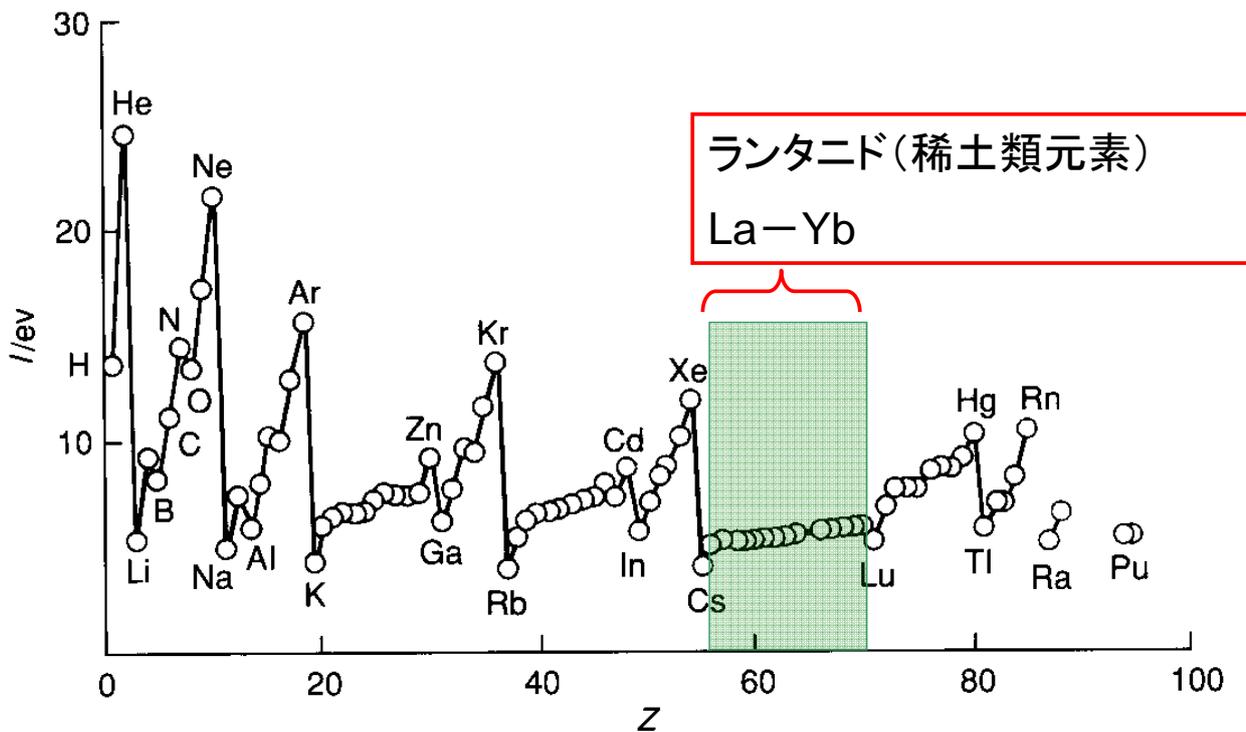


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

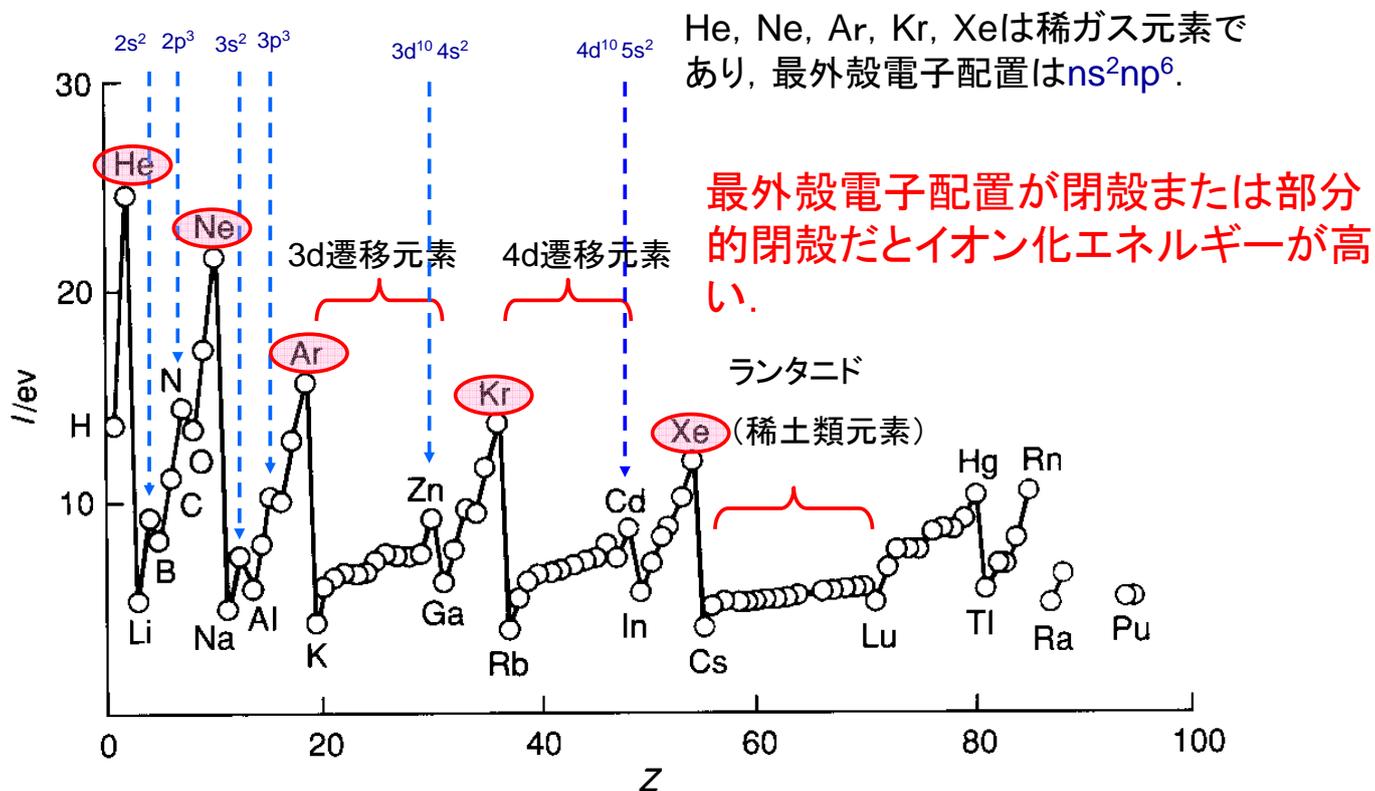


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

元素の周期表

3d遷移金属元素

Periodic Table of the Elements

1	2											10					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	+Ac	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113					
Fr	Ra		Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	110	111	112	113					

* 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

57

3d遷移元素

スカンジウム



チタン



バナジウム



クロム



マンガン



鉄



コバルト



ニッケル



銅



- WebElements™ Periodic table (<http://www.webelements.com/>) より

58

