

5月2日 第4回 10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

3. スペクトル遷移と選択律

4. 多電子原子の構造

この授業では出席管理システムによる出席を取ります。
各自学生証をカードリーダーに通してから、着席すること。

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 教授
前田史郎

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

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

1

2012年度 授業内容

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

2

4月27日

344

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

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

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

p_+ と p_- の一次結合, つまり $p_+ + p_-$ と $p_+ - p_-$ をとることによって実数関数として,
 p_x と p_y を導け。

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

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

3

344

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

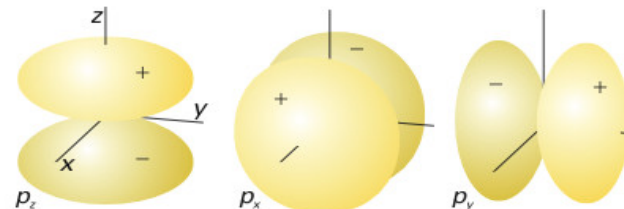


図10・15 pオービタルの境界面. 節面は原子核をよぎり、それぞれのオービタルの2つのローブを分断する. 暗い部分と明るい部分は、波動関数の符号が互いに反対の領域を表している。

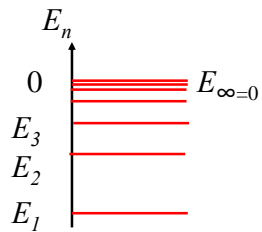
4

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、

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

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

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

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

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

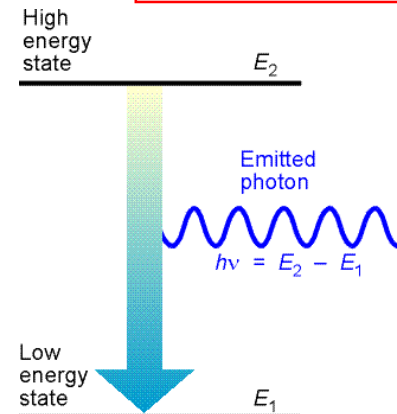
$$L_{n-l}^l \quad \text{: ラゲール陪多項式}$$

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るわけではない。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。

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。

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

9

これは、**光子がスピン角運動量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。

10

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。

11

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。

12

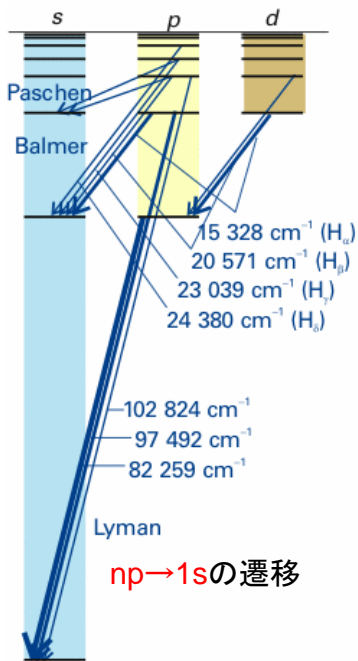
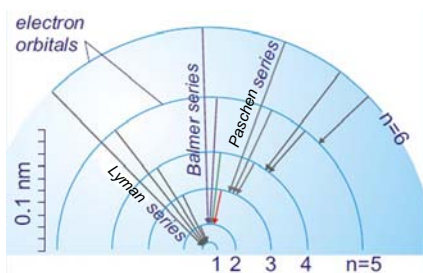


図10・17 グロトリアン図 これは水素原子のスペクトルの全容と分析の結果をまとめたものある。線が太いほど遷移が強い。

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。



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、スピンスが1/2と-1/2の対になっていなければならない。



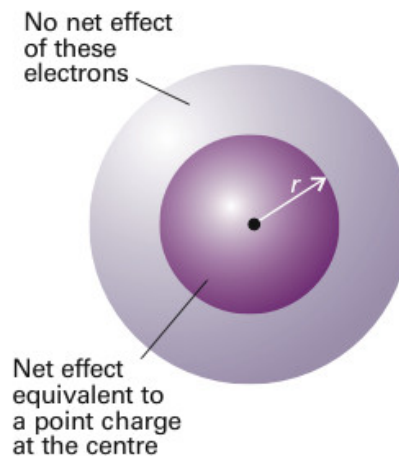
(c) 浸透と遮蔽

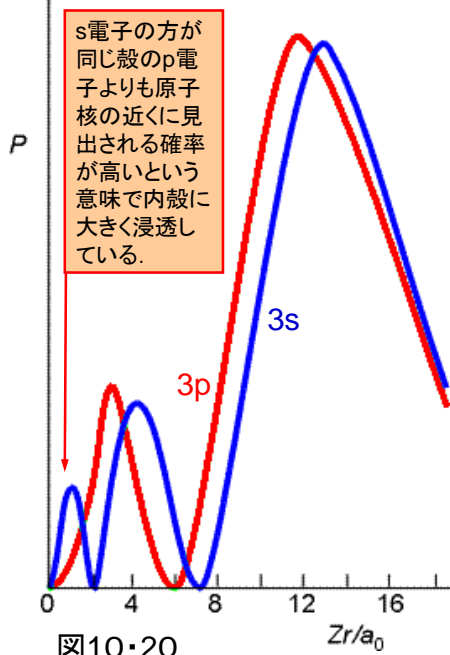
多電子原子では、2sと2pは縮退していない($E_{2s} < E_{2p}$)。電子は他の全ての電子からクーロン反発を受ける。

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ZeからZ_{eff}e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。





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。

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、

$$s < p < d < f$$

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。

(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 ...

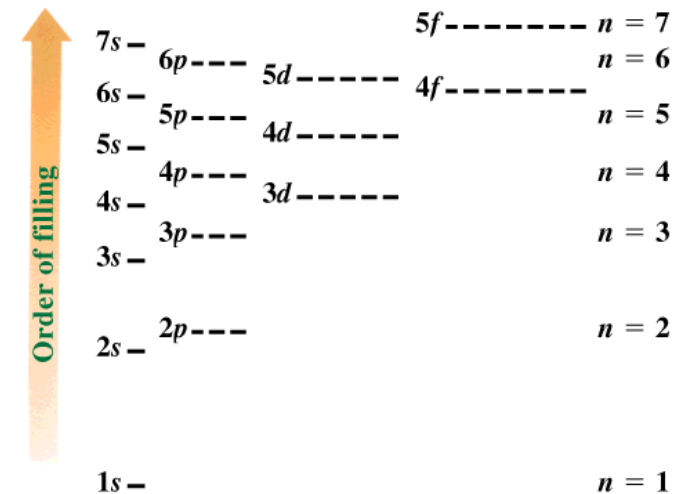
(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に、まず異なるオービタルを占める。

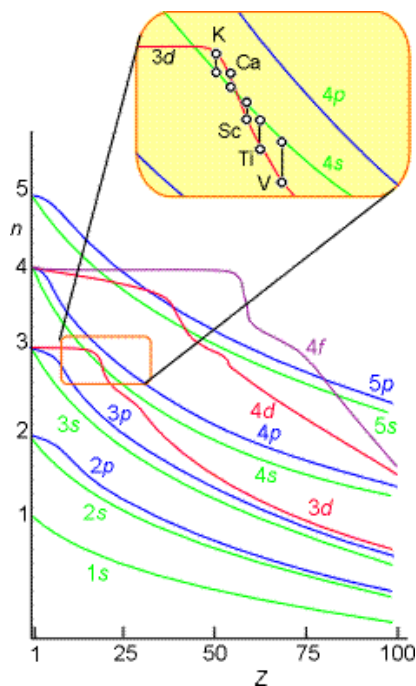
(3)基底状態にある原子は、不対電子の数が最高になる配置をとる。

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

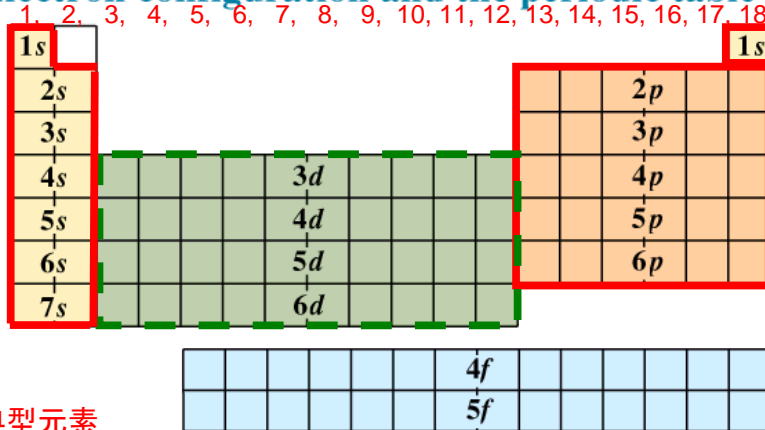
Z	元素	電子配置	状態	Z	元素	電子配置	状態
1	H	1s	² S _{1/2}	54	Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	¹ S ₀
2	He	1s ²	¹ S ₀	55	Cs	[Xe]6s	² S _{1/2}
3	Li	1s ² 2s	² S _{1/2}	56	Ba	[Xe]6s	¹ S ₀
4	Be	1s ² 2s ²	¹ S ₀	57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	² D _{3/2}
5	B	1s ² 2s ² 2p	² P _{1/2}	58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	¹ G ₄
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	³ P ₀	59	Pr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

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]3d ¹ 4s ²	39	Y	[Kr]4d ¹ 5s 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 ¹	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



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)

25
 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、

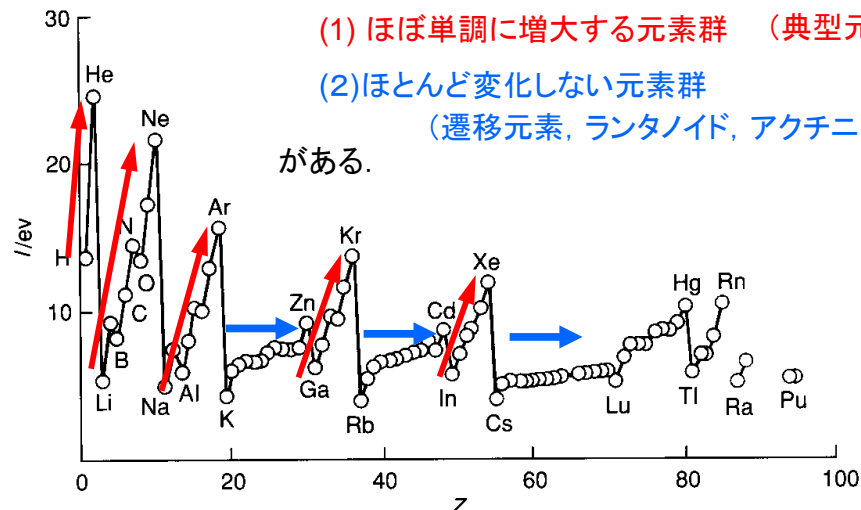


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

- (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, アクチノド) がある。

原子番号 元素記号 電子配置

1	H	1s	電子はsオービタルに 順番に入る
2	He	1s ²	
3	Li	1s ² 2s	電子はsオービタルに 順番に入る
4	Be	1s ² 2s ²	
5	B	1s ² 2s ² 2p	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。
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	

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	電子はsオービタルに 順番に入る
2	He	1s ²	
3	Li	1s ² 2s	電子はsオービタルに 順番に入る
4	Be	1s ² 2s ²	
5	B	1s ² 2s ² 2p	電子はpオービタルに 順番に入る N(2p ³)は球対称であり、O(2p ⁴)よりも第1イオン化エネルギーが高い。
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	

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	電子はsオービタルに 順番に入る
2	He	1s ²	
3	Li	1s ² 2s	電子はsオービタルに 順番に入る
4	Be	1s ² 2s ²	
5	B	1s ² 2s ² 2p	電子はpオービタルに 順番に入る N(2p ³)は球対称であり、O(2p ⁴)よりも第1イオン化ポテンシャルが高い。
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	

N(2p³)は、O(2p⁴)よりも第1イオン化ポテンシャルが高い。

- (1)O(2p⁴)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持ち、エネルギーが低い。

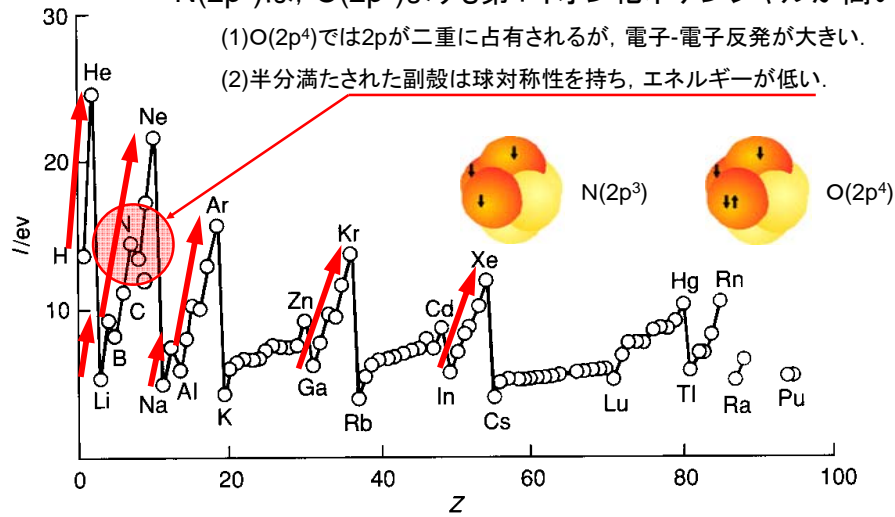


図13・24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

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のでイオン化エネルギーが大きくなる。

29

原子番号 元素記号

11	Na
12	Mg
13	Al
14	Si
15	P
16	S
17	Cl
18	Ar

電子配置

[Ne] 3s	↓ 電子はsオービタルに 順番に入る
[Ne] 3s ²	
[Ne] 3s ² 3p	↓ 電子はpオービタルに 順番に入る
[Ne] 3s ² 3p ²	
[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。
[Ne] 3s ² 3p ⁴	
[Ne] 3s ² 3p ⁵	
[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のでイオン化エネルギーが大きくなる。

30

P(3p³)は、S(3p⁴)よりも第1イオン化ポテンシャルが高い。

- (1)S(3p⁴)では3p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持ち、エネルギーが低い。

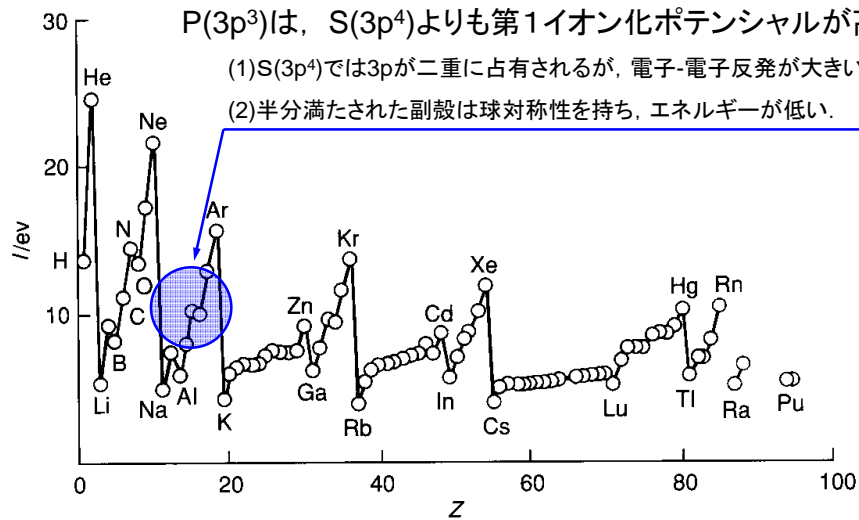


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

31

3d遷移元素 (Sc-Zn)

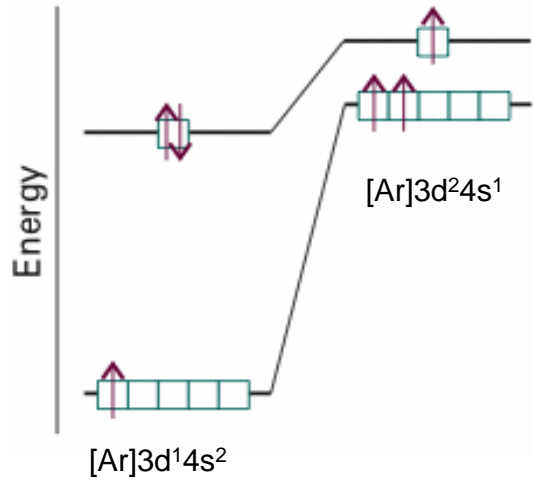
原子番号 元素記号

19	K
20	Ca
21	Sc
22	Ti
23	V
24	Cr
25	Mn
26	Fe
27	Co
28	Ni
29	Cu
30	Zn

電子配置

[Ar] 4s	↓ 電子は4sオービタルに順 番に入る
[Ar] 4s ²	
[Ar] 3d 4s ²	↓ 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
[Ar] 3d ² 4s ²	
[Ar] 3d ³ 4s ²	例外: d ⁵ とd ¹⁰ 電子 配置は球対 称であり、 d ⁴ 4s ¹ とd ⁹ 4s ¹ よりも安定に なる。
[Ar] 3d ⁵ 4s	
[Ar] 3d ⁵ 4s ²	
[Ar] 3d ⁶ 4s ²	
[Ar] 3d ⁷ 4s ²	
[Ar] 3d ⁸ 4s ²	
[Ar] 3d ¹⁰ 4s	
[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	

32



Sc : [Ar]3d¹4s²

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。

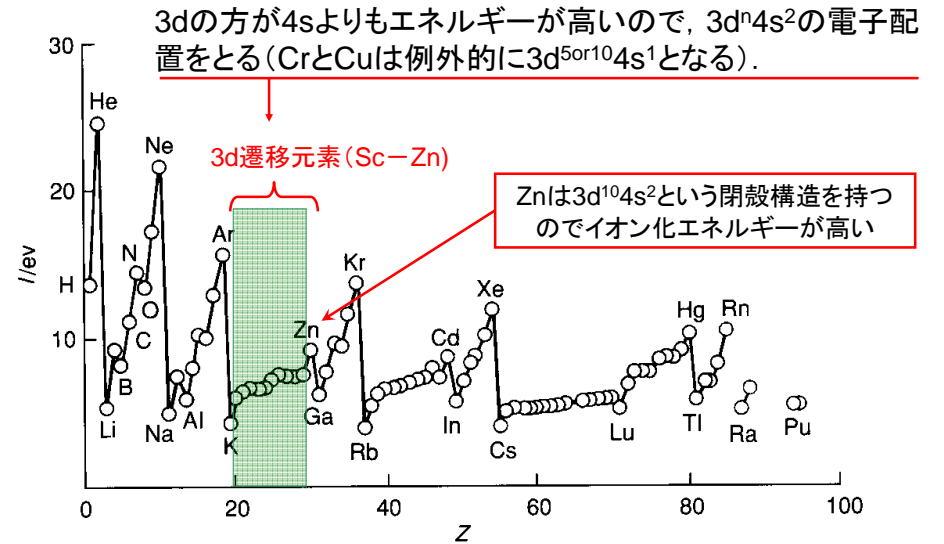


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

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

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。

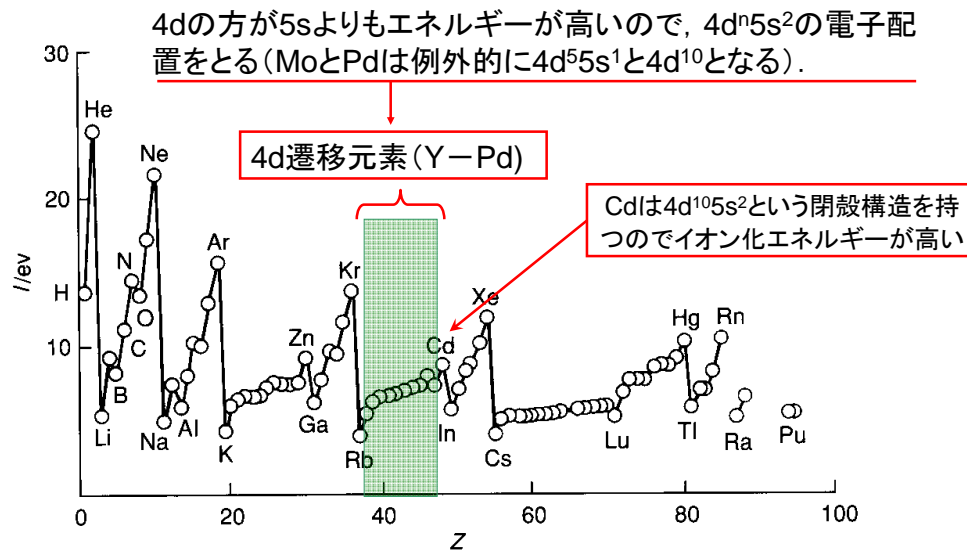


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

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:
f⁷電子配置は球対称であり、4f⁸よりも安定になる。

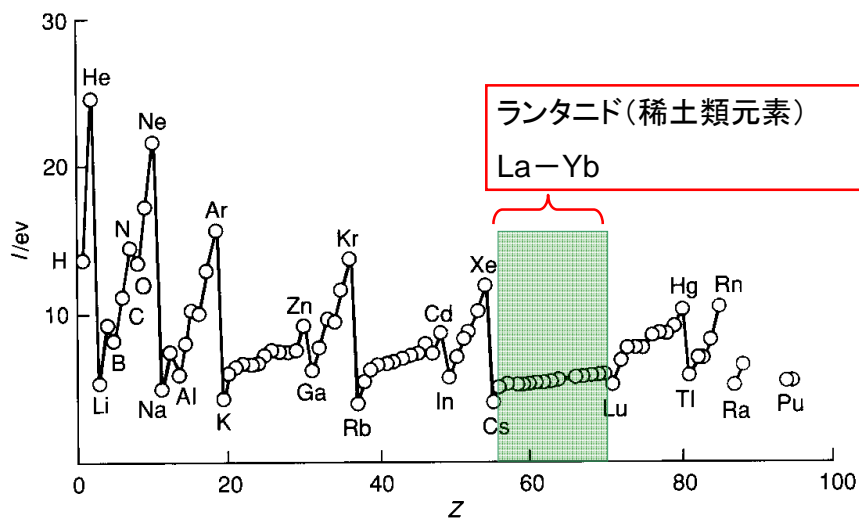


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

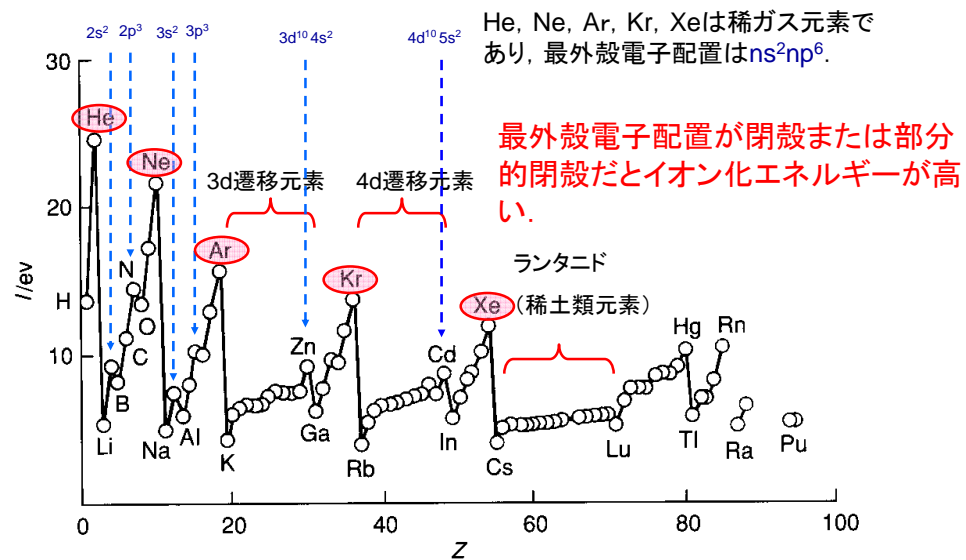


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

元素の周期表

3d遷移金属元素

Periodic Table of the Elements

1	2											10					
3	4											10					
11	12											18					
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118

* Lanthanide 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


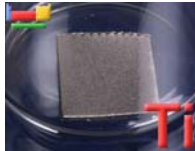
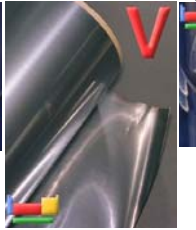


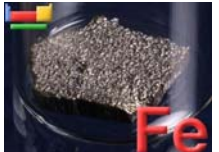


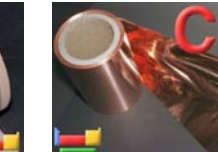
ランタノイド

+ Actinide Series

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

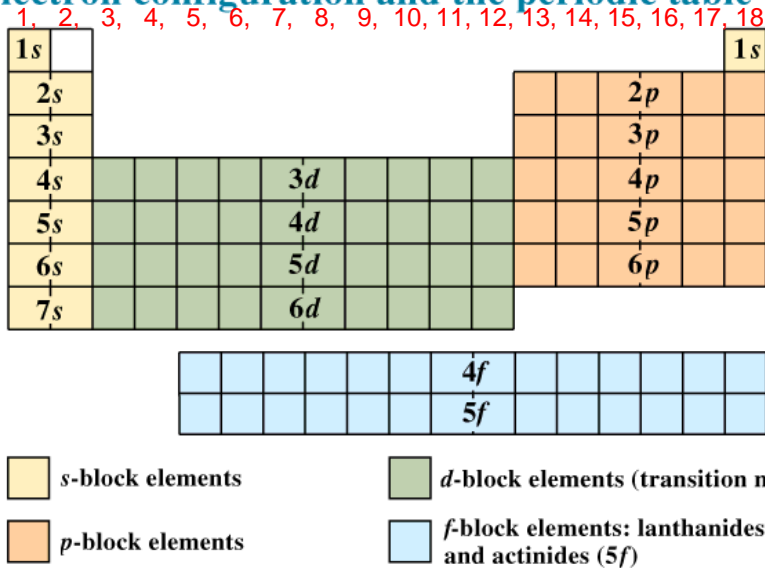
アクチノイド

3d遷移元素

<p>スカンジウム</p>  <p>Sc</p> <p>[Ar].3d¹.4s²</p>	<p>チタン</p>  <p>Ti</p> <p>[Ar].3d².4s²</p>	<p>バナジウム</p>  <p>V</p> <p>[Ar].3d³.4s²</p>	<p>クロム</p>  <p>Cr</p> <p>[Ar].3d⁵.4s¹</p>	<p>マンガン</p>  <p>Mn</p> <p>[Ar].3d⁵.4s²</p>
<p>鉄</p>  <p>Fe</p> <p>[Ar].3d⁶.4s²</p>	<p>コバルト</p>  <p>Co</p> <p>[Ar].3d⁷.4s²</p>	<p>ニッケル</p>  <p>Ni</p> <p>[Ar].3d⁸.4s²</p>	<p>銅</p>  <p>Cu</p> <p>[Ar].3d¹⁰.4s¹</p>	

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

Electron configuration and the periodic table



5月2, 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。