

4月27日 第3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

10・2原子オービタルとそのエネルギー

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。

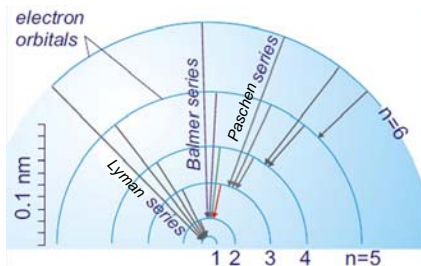
担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 教授  
前田史郎  
E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp  
URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

- |                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| 1. 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            |                   |

4月20日

(1)パッシェン系列( $n_1=3$ )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。

[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。

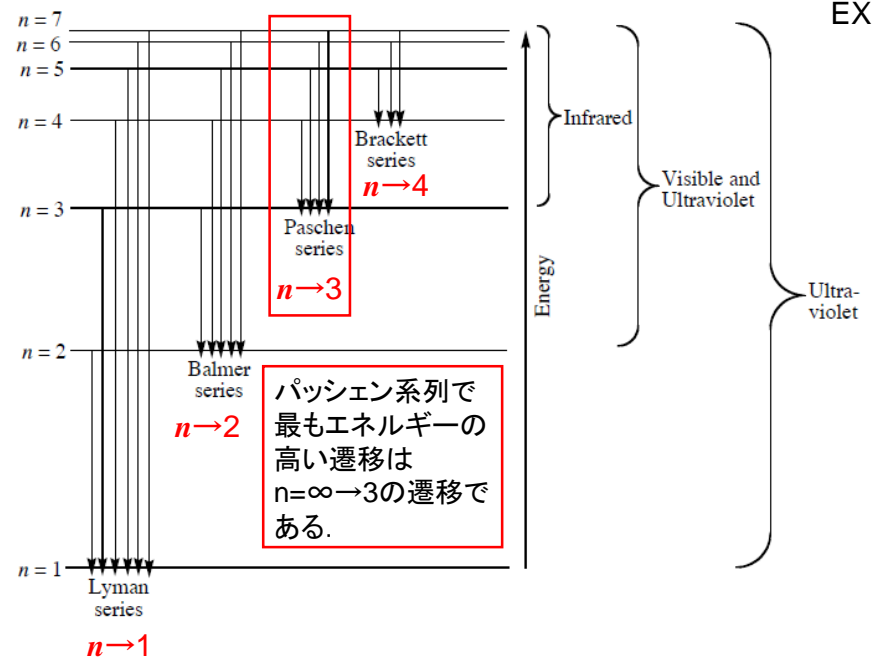


$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{109677}{9} (\text{cm}^{-1})$$

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

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

波長821 nmで、スペクトルの赤外領域にある。



EX

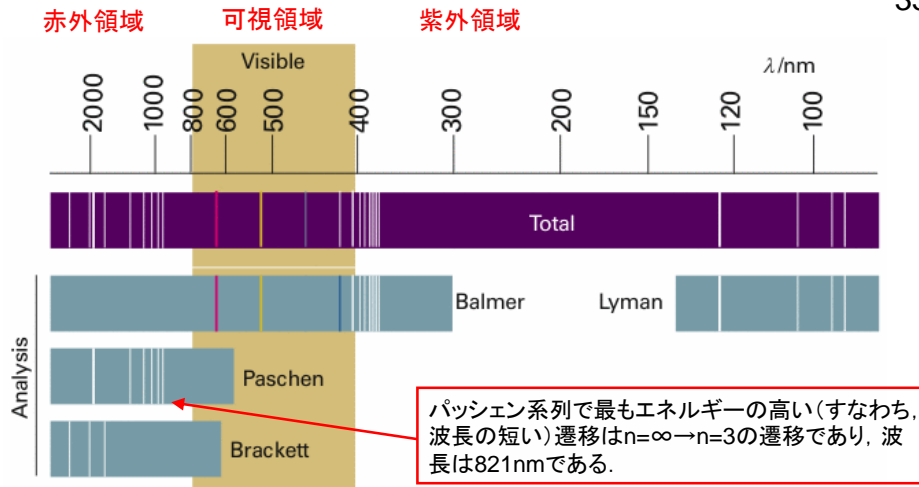


図10.1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと、これを系列ごとに分解したもの。

(1) 最短波長  $n_1=3$  のとき  $n_2=\infty$

100に近い数値を3桁に丸めたので誤差が大きくなった。

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

$= 1.10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty} \right)$

$\lambda = 9.09 \times 10^6 \times 9 \text{ cm} = 81.81 \times 10^{-6} \text{ m} = 818 \text{ nm}$

1.10 × 10<sup>5</sup> は 1.097 × 10<sup>5</sup> と近似

$\lambda = 9.116 \times 10^6 \times 9 \text{ cm} = 8.204 \times 10^{-5} \text{ cm} = 820 \text{ nm}$

金太郎の計算 +1桁にする。

$R = 109,677 \text{ cm}^{-1}$

11, 12, 13... 系列では  $n_1 = 3$  ... ②

最も波長が短くなるのは、①式で  $n_2 = \infty$  としたときである。

$\frac{1}{\lambda} = 109,677 \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty} \right) \text{ cm}^{-1}$

$\lambda = \frac{9}{109,677} \text{ cm}$

$\lambda = 8.21 \times 10^{-4} \text{ [m]}$

$= 8.21 \times 10^{-5} \text{ cm}$

$= 8.21 \times 10^{-9} \text{ m}$

$= 821 \times 10^{-9} \text{ m} = 821 \text{ nm}$

$\lambda = 821000 \text{ [nm]}$

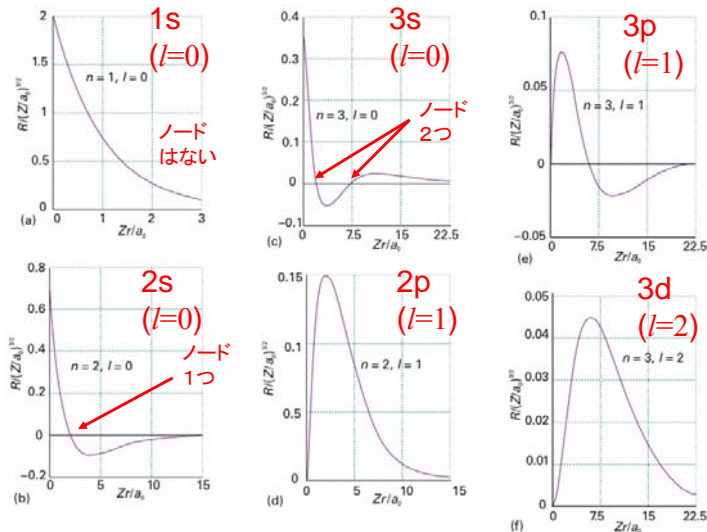


図10.4 原子番号Zの水素型原子の最初の数個の状態の動径波動関数。

- (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

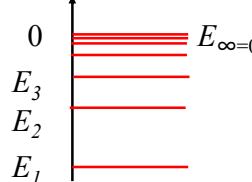
### (a) エネルギー準位

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:

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



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、

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

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

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

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

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

$$L_{n,l} \quad \text{: ラゲール陪多項式}$$

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	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
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	$\pm 2$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

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

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。

(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。

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

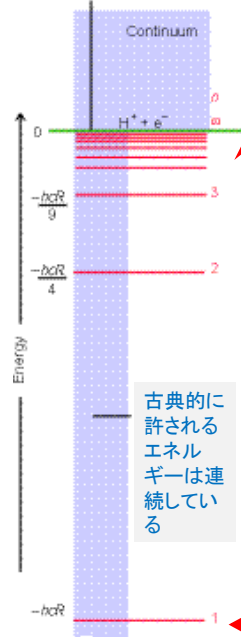
水素原子では、 $Z=1$  であるから、 $n=1$  のときの最低エネルギーは、

$$E_1 = -hcR_H$$

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、

$$I = hcR_H$$

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。

(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, ±1, ±2	5

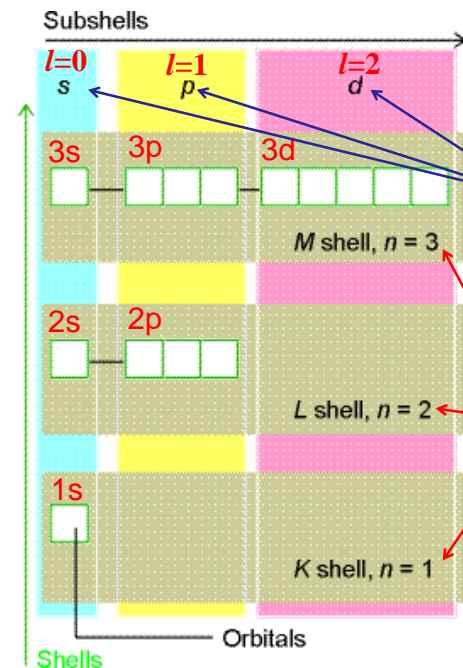
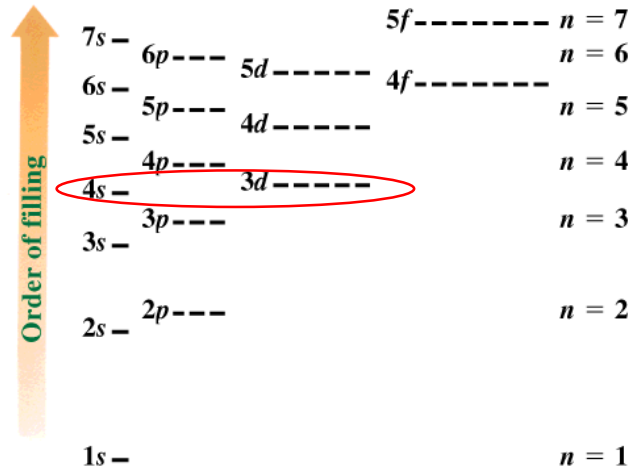


図10・8 オービタルを( $l$ で決まる)副殻と( $n$ で決まる)殻にまとめた図

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。

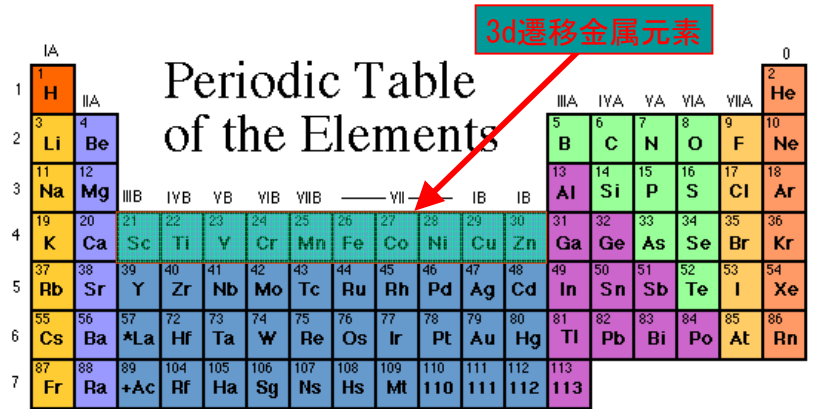
## Order of subshell filling for many electron atoms



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company  
MR08\_13.PIC

17

## 元素の周期表



\* 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

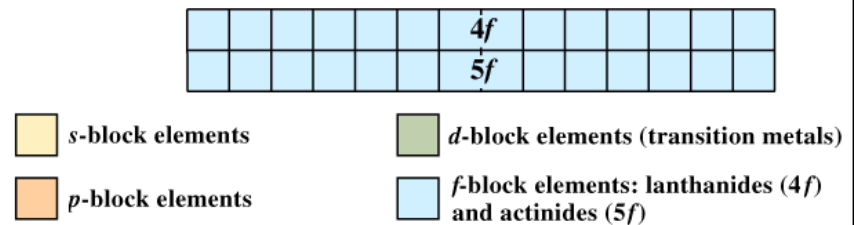
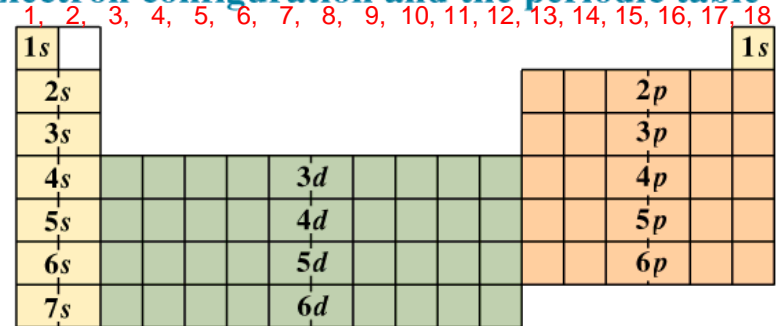
## 3d遷移元素

<p>スカンジウム</p> <p>Sc</p> <p>[Ar].3d<sup>1</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>チタン</p> <p>Ti</p> <p>[Ar].3d<sup>2</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>バナジウム</p> <p>V</p> <p>[Ar].3d<sup>3</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>クロム</p> <p>Cr</p> <p>[Ar].3d<sup>5</sup>.4s<sup>1</sup></p>	<p>マンガン</p> <p>Mn</p> <p>[Ar].3d<sup>5</sup>.4s<sup>2</sup></p>
<p>鉄</p> <p>Fe</p> <p>[Ar].3d<sup>6</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>コバルト</p> <p>Co</p> <p>[Ar].3d<sup>7</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>ニッケル</p> <p>Ni</p> <p>[Ar].3d<sup>8</sup>.4s<sup>2</sup></p>	<p>銅</p> <p>Cu</p> <p>[Ar].3d<sup>10</sup>.4s<sup>1</sup></p>	

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

19

## Electron configuration and the periodic table



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company  
MR08\_14.PIC

20



(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<sub>l</sub>=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、rだけの関数である。θとφを含まないので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、|ψ|<sup>2</sup>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。

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。 341

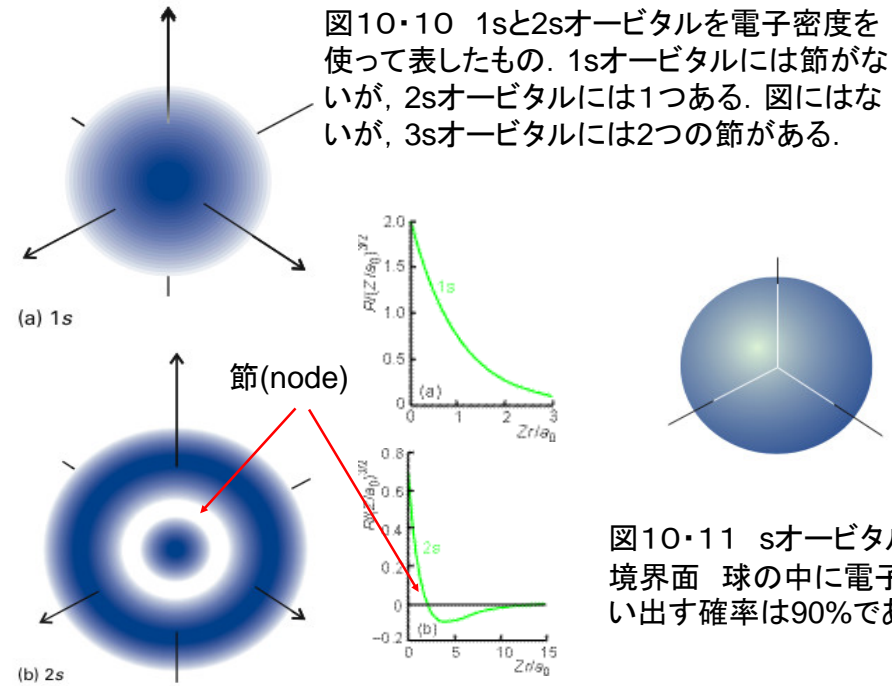


図10・11 sオービタルの境界面 球の中に電子を見出す確率は90%である。 22

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  $\psi$  とし、その動径部分をR、角度部分をYとすると、

$$\Psi = RY$$

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

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

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

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

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \\ d\tau &= dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \end{aligned}$$

球調和関数は規格化されているので1である

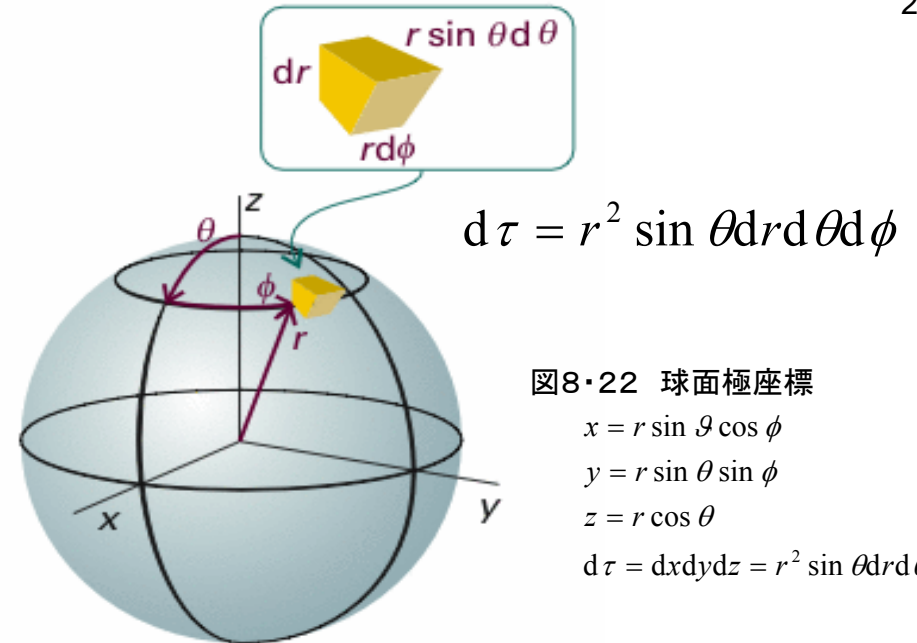


図8・22 球面極座標

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \\ d\tau &= dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \end{aligned}$$

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。

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

1sオービタルの平均半径 $\langle r \rangle$ は、

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

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

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

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

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

積分公式

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

25

(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。

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

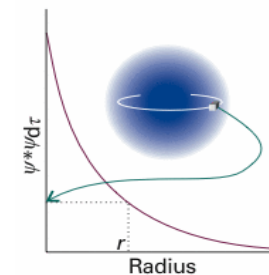
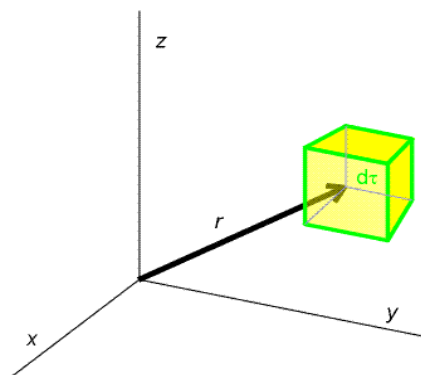


図10・13

26



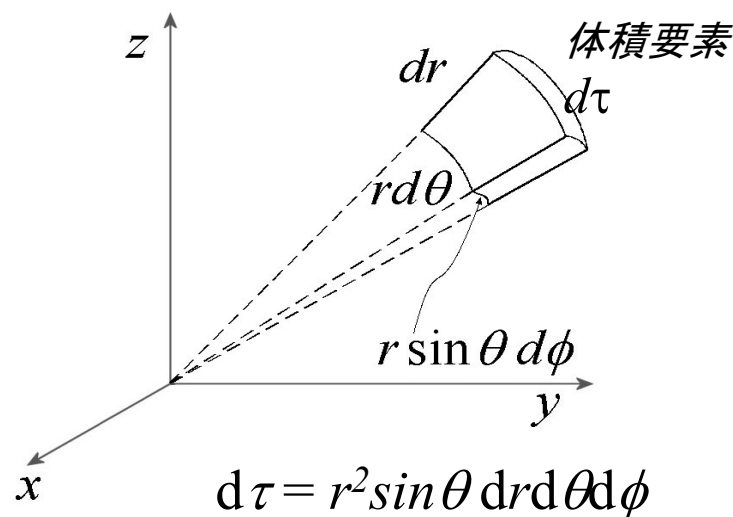
[復習]

265

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。

27

極座標の体積要素 $d\tau$



[復習]

28

1sオービタルの動径分布関数

342

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、

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

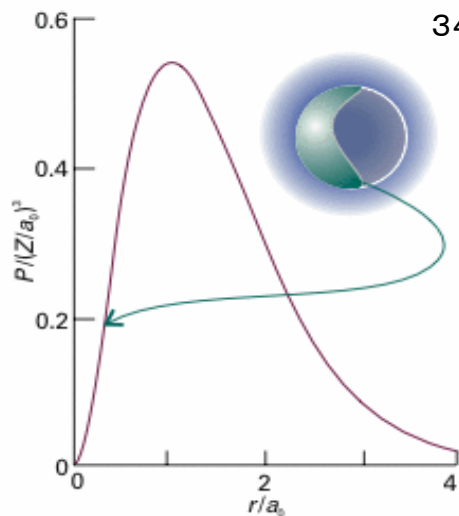
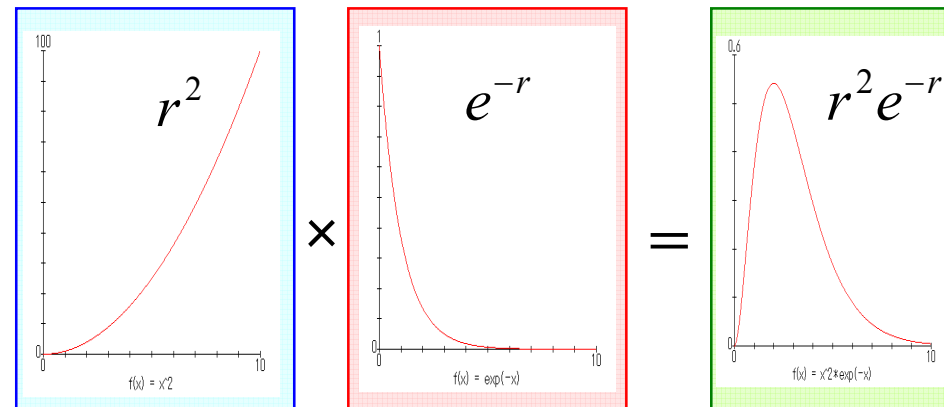


図10・14 動径分布関数P

$r^2$ 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。

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

343

極大点では  $\frac{dP(r)}{dr} = 0$  である。

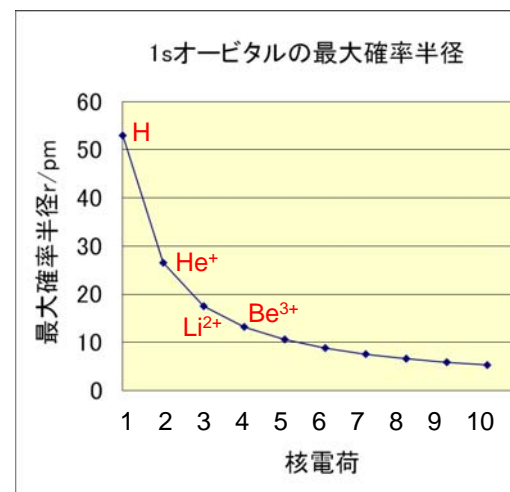
$$\begin{aligned} \frac{dP(r)}{dr} &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \left( 2re^{-\frac{2Zr}{a_0}} + r^2 \left( -\frac{2Z}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) \\ &= \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} 2r \left( 1 - \frac{Z}{a_0} r \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

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

343



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、

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

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

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

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。

すなわち、 $\theta$ と $\phi$ について積分すると、

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

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。

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。

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

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

ここで、

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

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

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

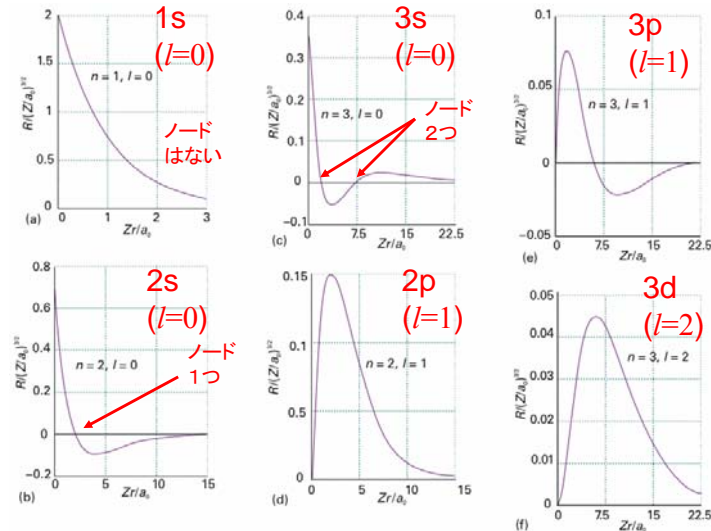


図10・4 原子番号 $Z$ の水素型原子の最初の数個の状態の動径波動関数。

- (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。

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。

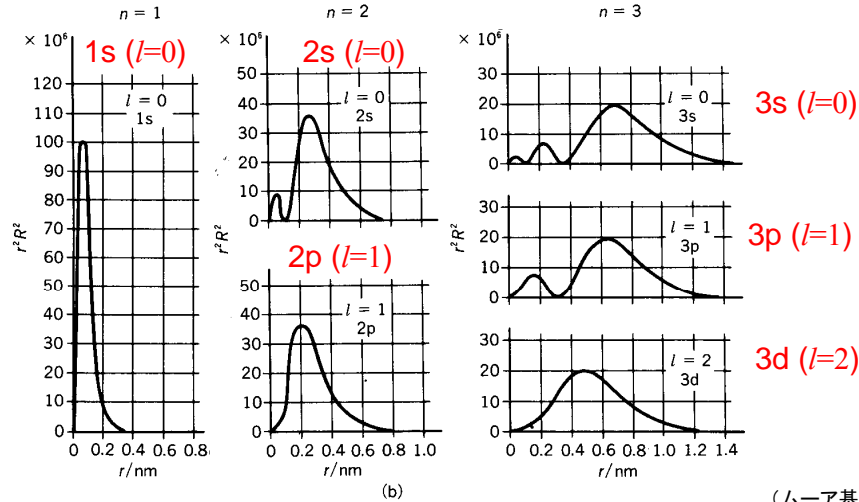


図 21-6 (a) 水素原子の波動関数の動径部分  $R(r)$ 。(b) 動径分布関数  $r^2R^2$ 。電子が核から距離  $r$  と  $r+dr$  の間にある確率 (角度変数について平均化した後の) は  $4\pi r^2R^2 dr$  である [G. Herzberg, "Atomic Spectra", Dover, New York (1944)]

(ムーア基礎物理化学)

(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

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

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

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。

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

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

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

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、

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

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

をとるのが普通である。

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

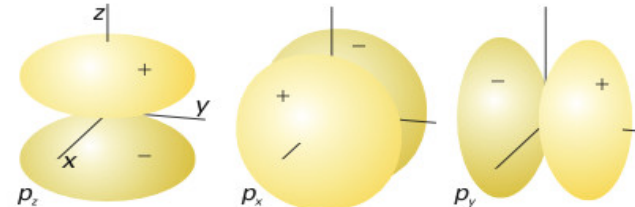
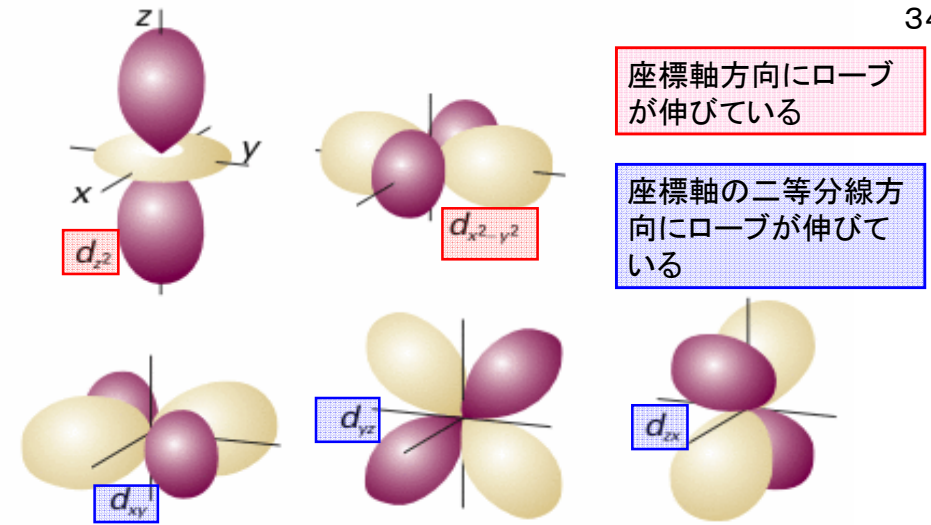


図10-15 pオービタルの境界面。節面は原子核をよぎり、それぞれのオービタルの2つのローブを分断する。暗い部分と明るい部分は、波動関数の符号が互いに反対の領域を表している。

(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.



座標軸方向にローブが伸びている

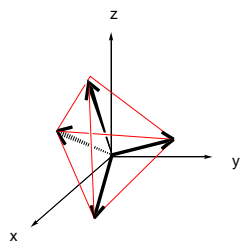
座標軸の二等分線方向にローブが伸びている

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.

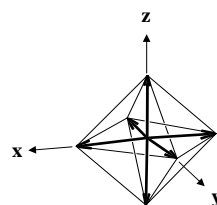
### 結晶場中の電子エネルギー状態の分裂

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 ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ) および ( $d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$ ) の2つに分裂する.

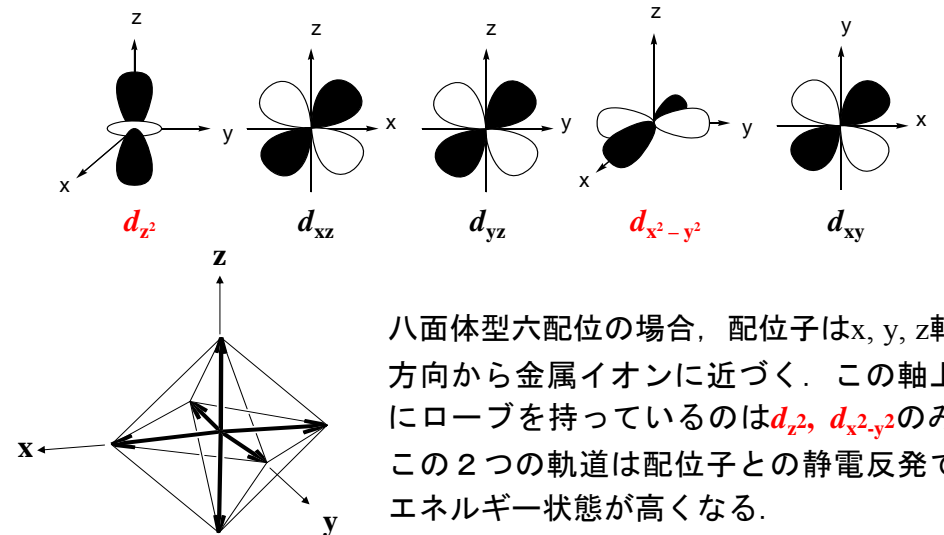


正四面体型四配位錯体



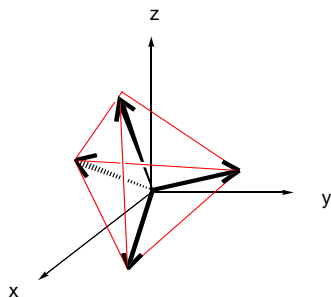
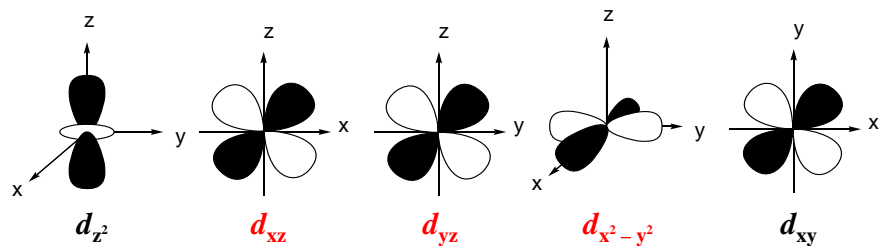
正八面体型六配位錯体

### 結晶場におけるエネルギー準位 (1)



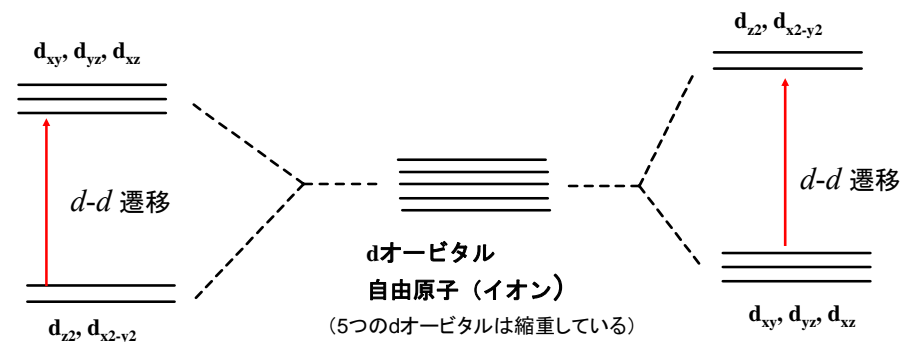
八面体型六配位の場合, 配位子はx, y, z軸方向から金属イオンに近づく. この軸上にローブを持っているのは  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  のみ. この2つの軌道は配位子との静電反発でエネルギー状態が高くなる.

## 結晶場におけるエネルギー準位 (2)

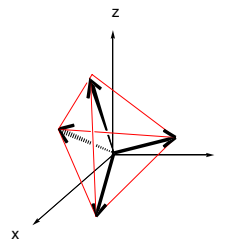


正四面体型四配位の場合、配位子はx, y, z軸方向からは近づかない。よって $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  オービタルの方がエネルギーが高くなる。

45

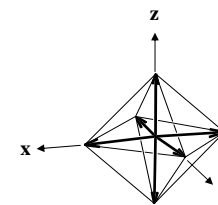


### 正四面体型四配位



$d-d$  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。

### 八面体型正六面体



46

4月27日, 学生番号, 氏名

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。

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

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

(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。

47