

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

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

2014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. ボルン・オッペンハイマー近似
6. 原子価結合法
7. 水素分子
8. 等核二原子分子
9. 多原子分子
10. 混成オービタル
11. 分子軌道法
12. 水素分子イオン
13. ヒュッケル分子軌道法(1)
14. ヒュッケル分子軌道法(2)
15. ヒュッケル分子軌道法(3)

2

4月25日

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

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

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

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

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

3

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

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} r \sin \theta f(r) (e^{-i\phi} - e^{i\phi})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} r \sin \theta f(r) (\cos \phi - i \sin \phi - \cos \phi - i \sin \phi)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} r \sin \theta f(r) (-2i \sin \phi)$$

$$= -\sqrt{2} r i \sin \theta \sin \phi f(r)$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (p_{+1} + p_{-1})$$

$$= \frac{i}{\sqrt{2}} \left\{ -\sqrt{2} r i \sin \theta \sin \phi f(r) \right\}$$

$$= r \sin \theta \sin \phi f(r)$$

$$= yf(r)$$

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

344

4

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

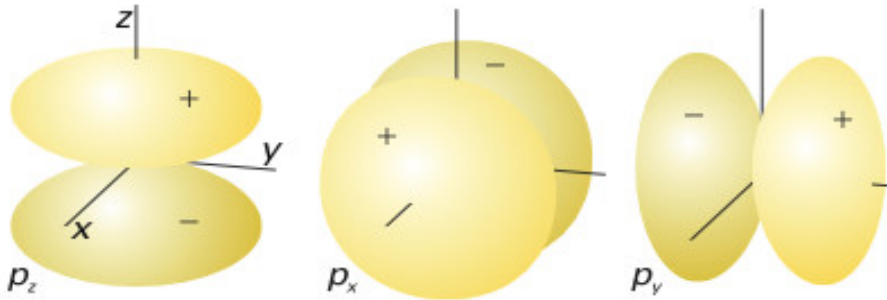


図10・15 pオービタルの境界面. 節面は原子核をよぎり、それぞれのオービタルの2つのローブを分断する. 暗い部分と明るい部分は、波動関数の符号が互いに反対の領域を表している.

5

10・3 分光学的遷移と選択律

346

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):

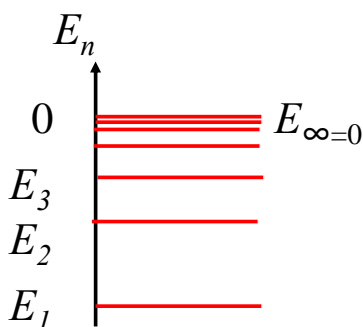
$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

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).

6

水素型原子オービタルの1電子波動関数は,

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

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

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

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

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

$$L_{n,l} : \text{ラゲール陪多項式}$$

7

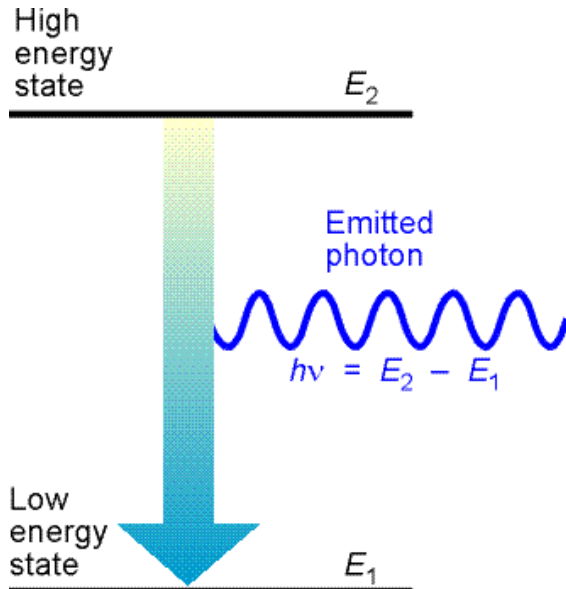
第4の量子数であるスピン量子数 m_s は $\pm \frac{1}{2}$ である.

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.

8

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.

9

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

10

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に、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。

11

数値例10・2 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律を当てはめる。

[解説]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。

[解答例] $\Delta m_l = 0$ または ± 1 の条件の下で、電子は4dオービタルから、任意のnpオービタルと任意のnfオービタルへ遷移する。

12

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.

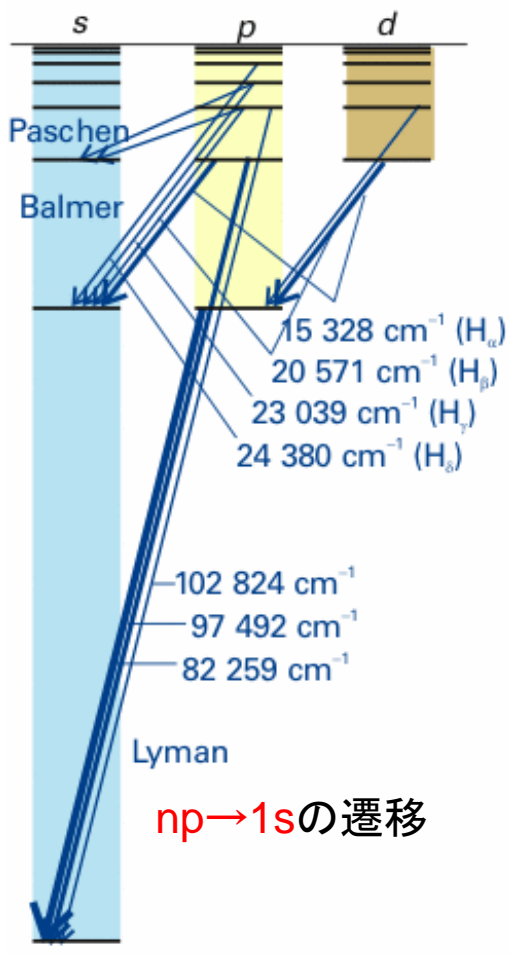
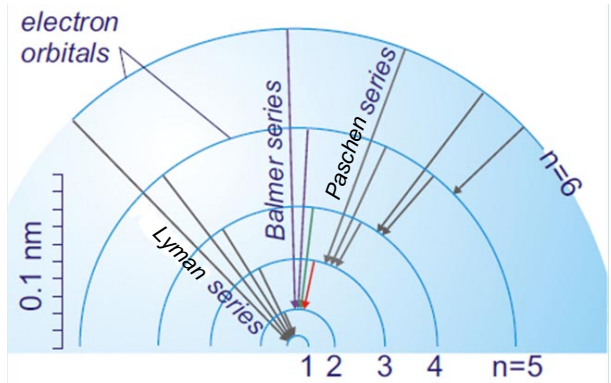


図10・17 グロトリアン図 これは水素原子のスペクトルの全容と分析の結果をまとめたものである. 線が太いほど遷移が強い.

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.



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。

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

15

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 $\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2}$ の対になっていなければならない。



16

(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。

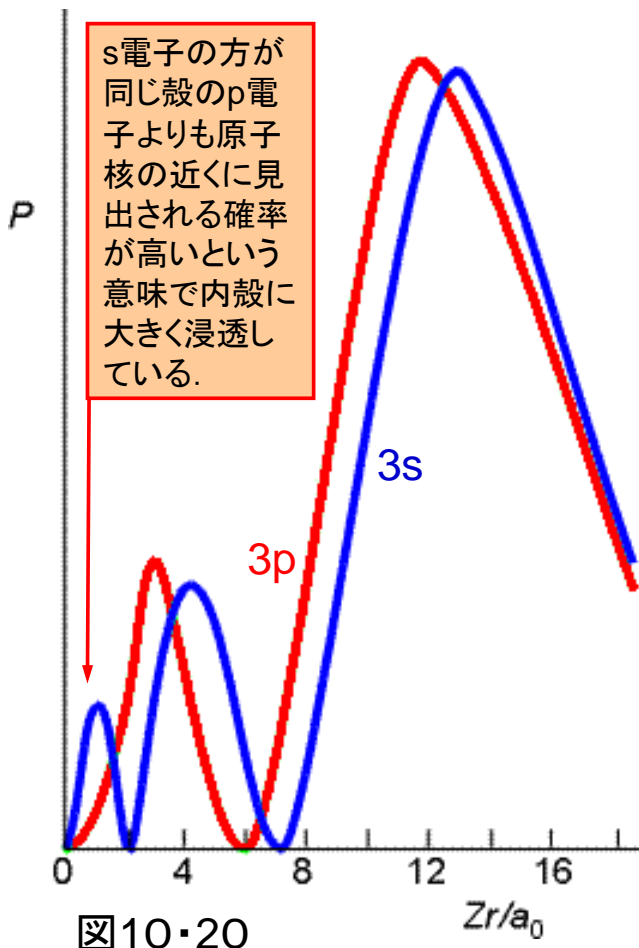
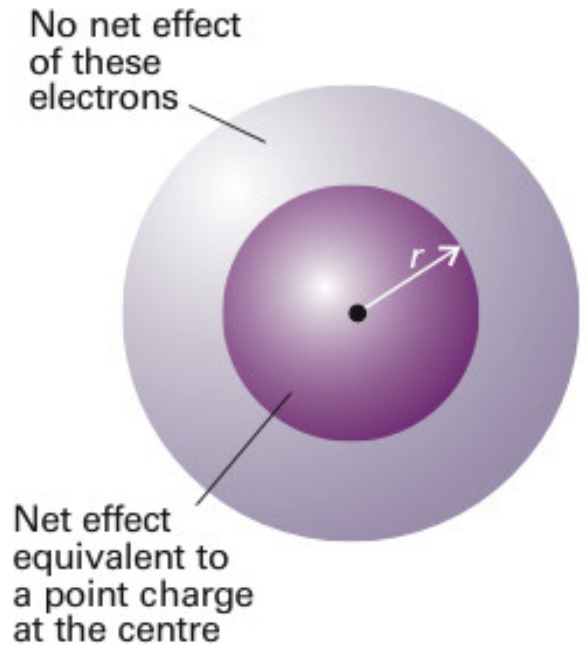


図10・20

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。

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

1s電子は、2s・2p電子に比べて、原子核に非常に強く束縛されている

2s電子は、2p電子に比べて、原子核に強く束縛されている

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 ...

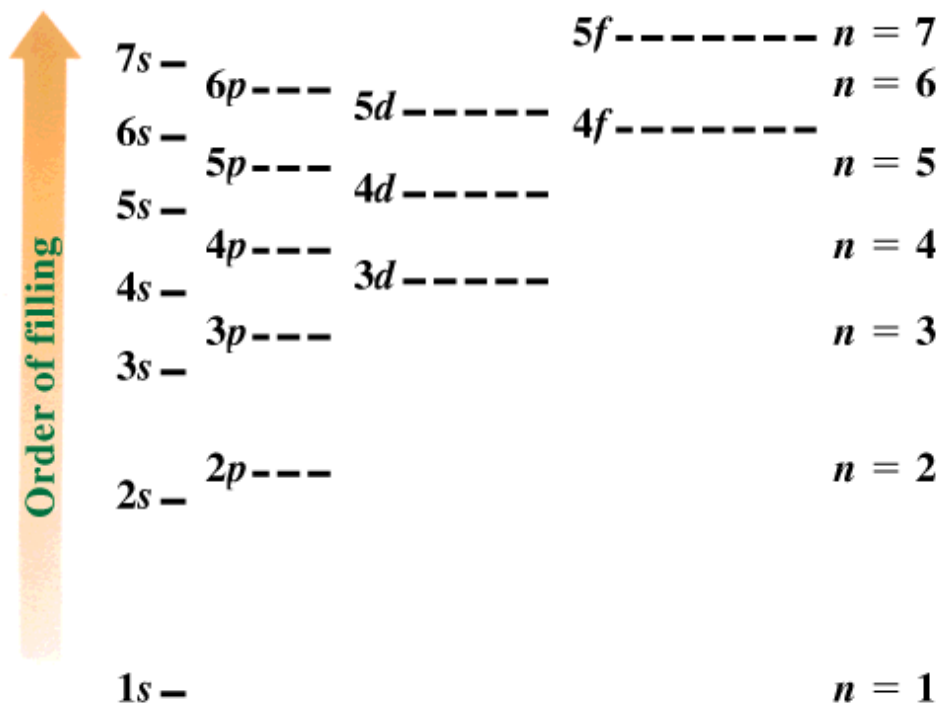
(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に、まず異なるオービタルを占める。

(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

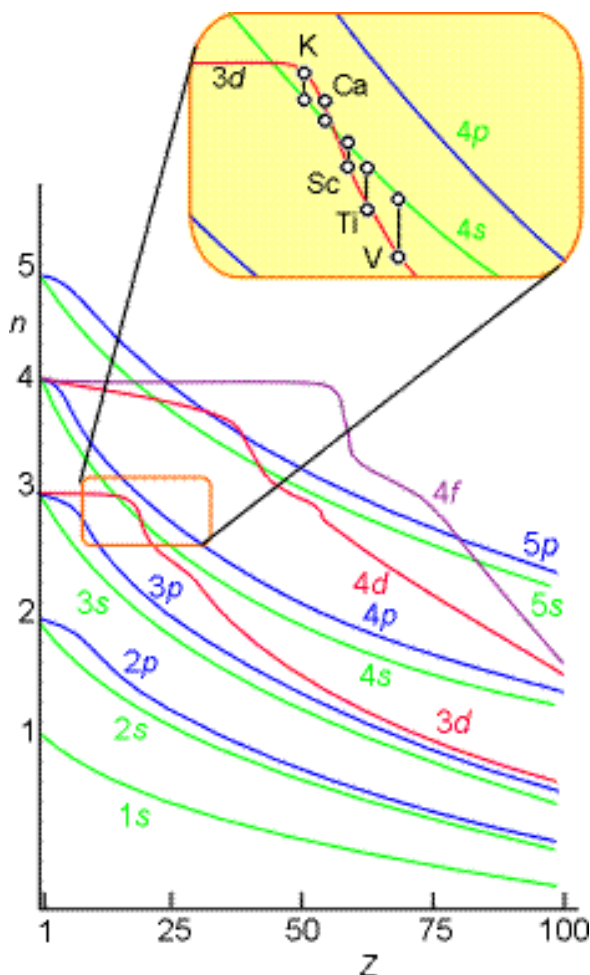
Order of subshell filling for many electron atoms



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

MRO8_13.PIC

21



22

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

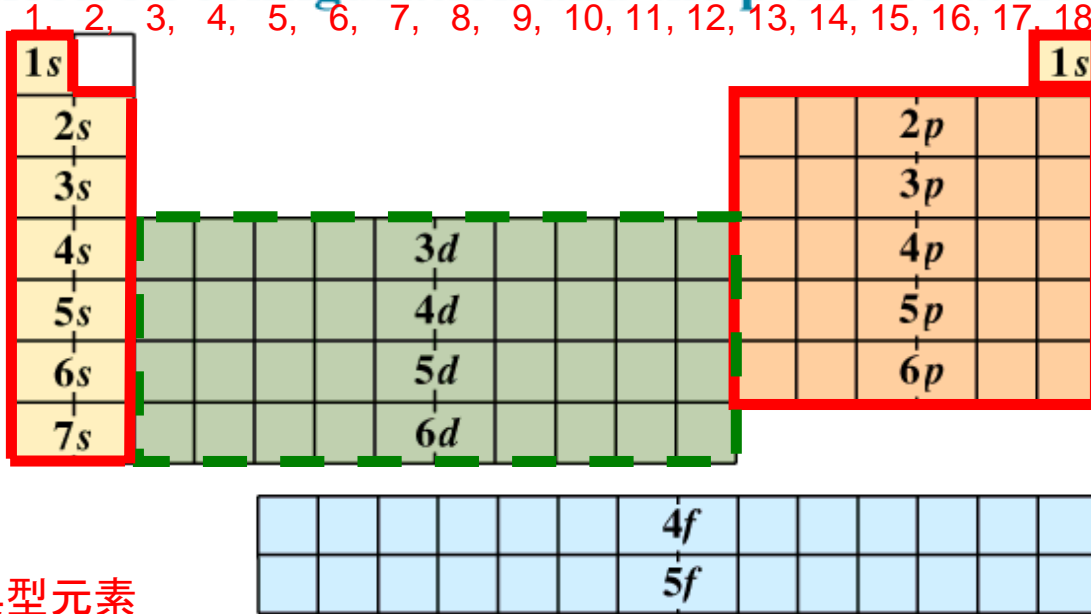
Z	元素	電子配置	状態	Z	元素	電子配置	状態
1	H	1s	$^2S_{1/2}$	54	Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	1S_0
2	He	1s ²	1S_0	55	Cs	[Xe]6s	$^2S_{1/2}$
3	Li	1s ² 2s	$^2S_{1/2}$	56	Ba	[Xe]6s ²	1S_0
4	Be	1s ² 2s ²	1S_0	57	La	[Xe]5d6s ²	$^2D_{3/2}$
5	B	1s ² 2s ² 2p	$^2P_{1/2}$	58	Ce	[Xe]4f5d6s ²	1G_4
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	3P_0	59	Pr	[Xe]4f ⁶ 6s ²	$^4F_{9/2}$
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	$^4S_{3/2}$	60	Nd	[Xe]4f ⁶ 6s ²	4F_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 ⁶ 6s ²	$^8S_{7/2}$
11	Na	[Ne]3s	$^2S_{1/2}$	64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d6s ²	9D_2
12	Mg	[Ne]3s ²	1S_0	65	Tb	[Xe]4f ⁶ 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	$^3F_7/2$
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	$^4P_{3/2}$	70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	1F_0
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	1S_0	71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	$^2D_{3/2}$
19	K	[Ar]4s	$^4S_{1/2}$	72	Hf	[Xe]4f ¹⁴ 6d6s ²	3F_2
20	Ca	[Ar]4s ²	1S_0	73	Ta	[Xe]4f ¹⁴ 6d 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	$^2P_{3/2}$
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_6
40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²	$^3D_{3/2}$	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_4
42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s	7S_3	95	Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²	$^8S_{7/2}$
43	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²	$^6S_{5/2}$	96	Cm	[Rn]5f ⁶ 7s ²	9D_2
44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s	5F_4	97	Bk	[Rn]5f ⁶ 6d7s ² (または5f ⁹ 7s ²)	
45	Rh	[Kr]4d ⁸ 5s	$^4F_{9/2}$	98	Cf	[Rn]5f ⁶ 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 ³ 7s ²	
53	I	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	$^2P_{3/2}$	106		[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁴ 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			

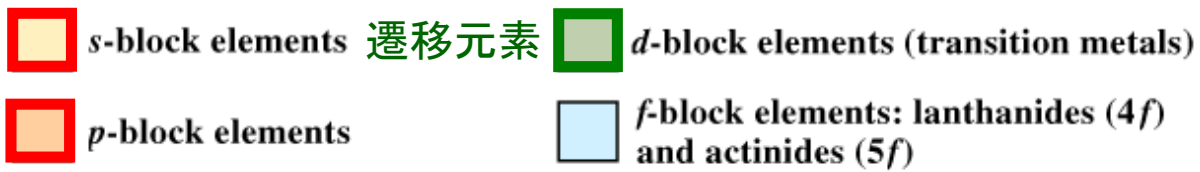
赤線で囲った元素(典型元素)は $ns^2np^x(x=1 \rightarrow 6)$ と規則的であるが,

緑線で囲った元素(遷移元素)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



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、2種類の元素群に分けられる。同一周期で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)

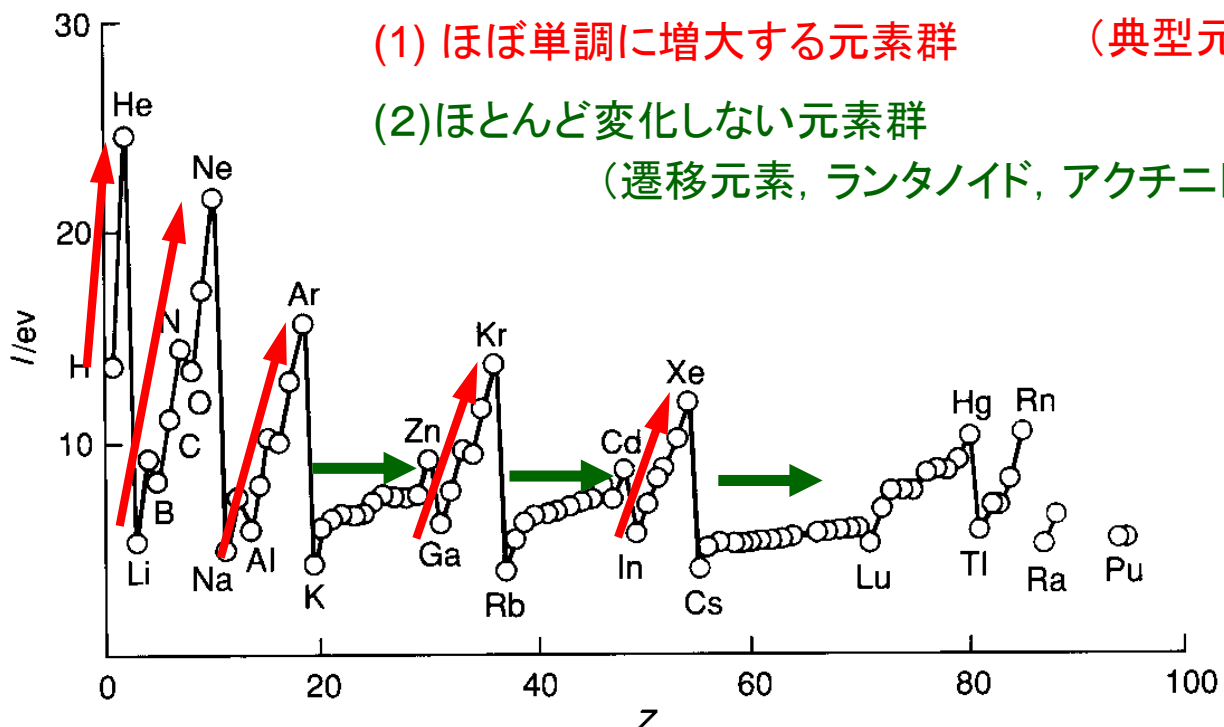


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

原子番号 元素記号 電子配置

1	H	1s	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。
		1s ² 2s ² 2p ²	
		1s ² 2s ² 2p ³	
		1s ² 2s ² 2p ⁴	
		1s ² 2s ² 2p ⁵	
		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。

[第2周期の典型元素]

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
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でイオン化エネルギーが大きくなる。

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。

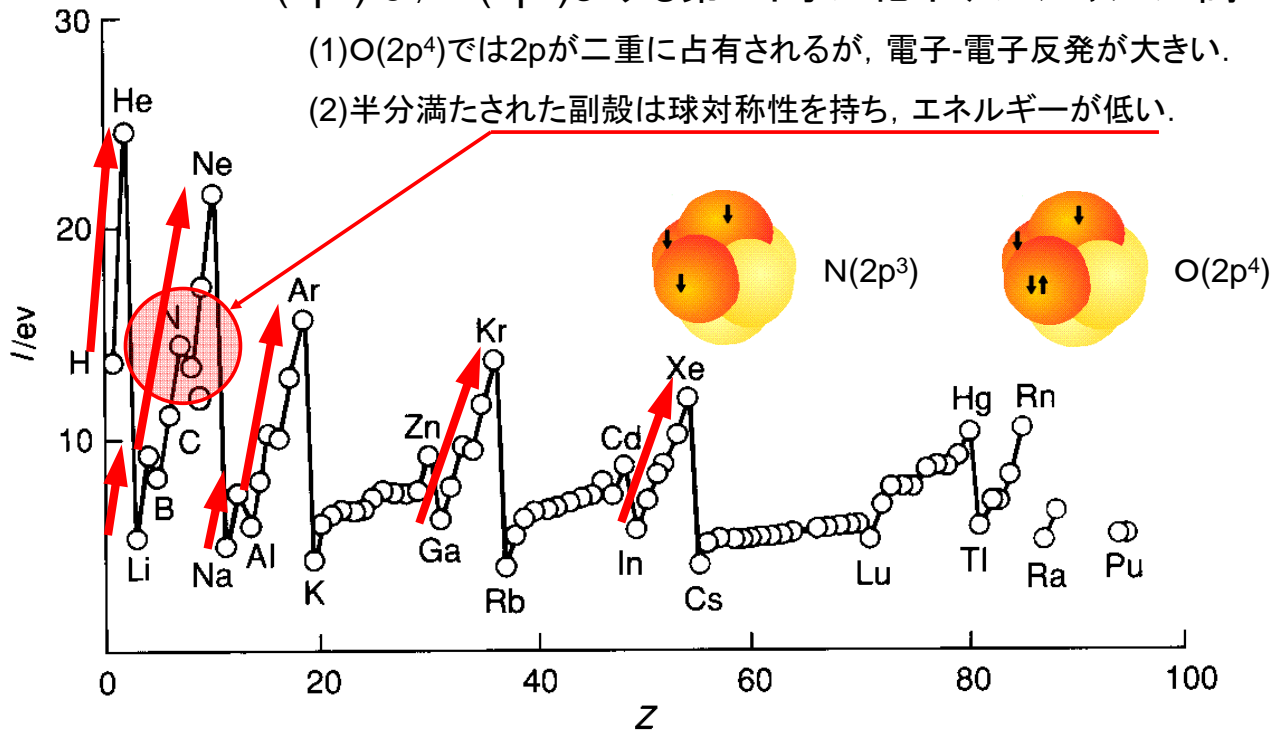


図13・24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

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。

[第3周期の典型元素]

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。

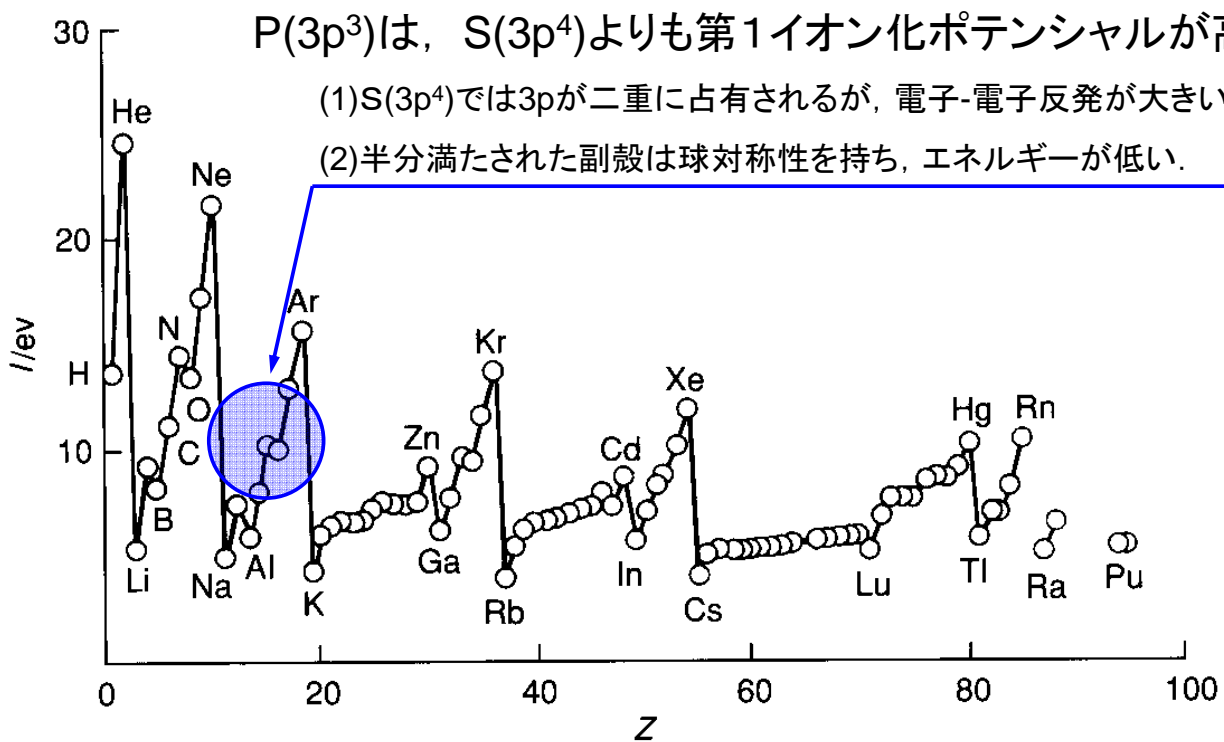


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

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。

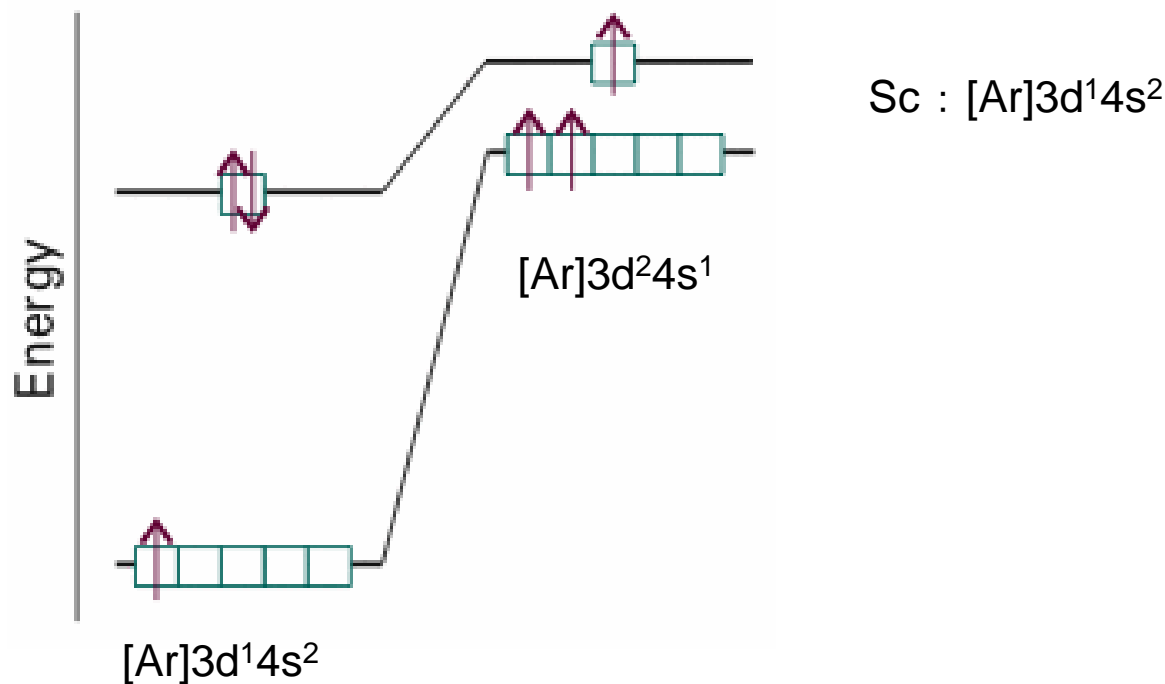


図10・21 Scの基底状態においては、もしこの原子が[Ar]3d²4s¹ではなく、[Ar]3d¹4s²という電子配置をとれば3dオービタル内の強い電子-電子反発が最小になる。

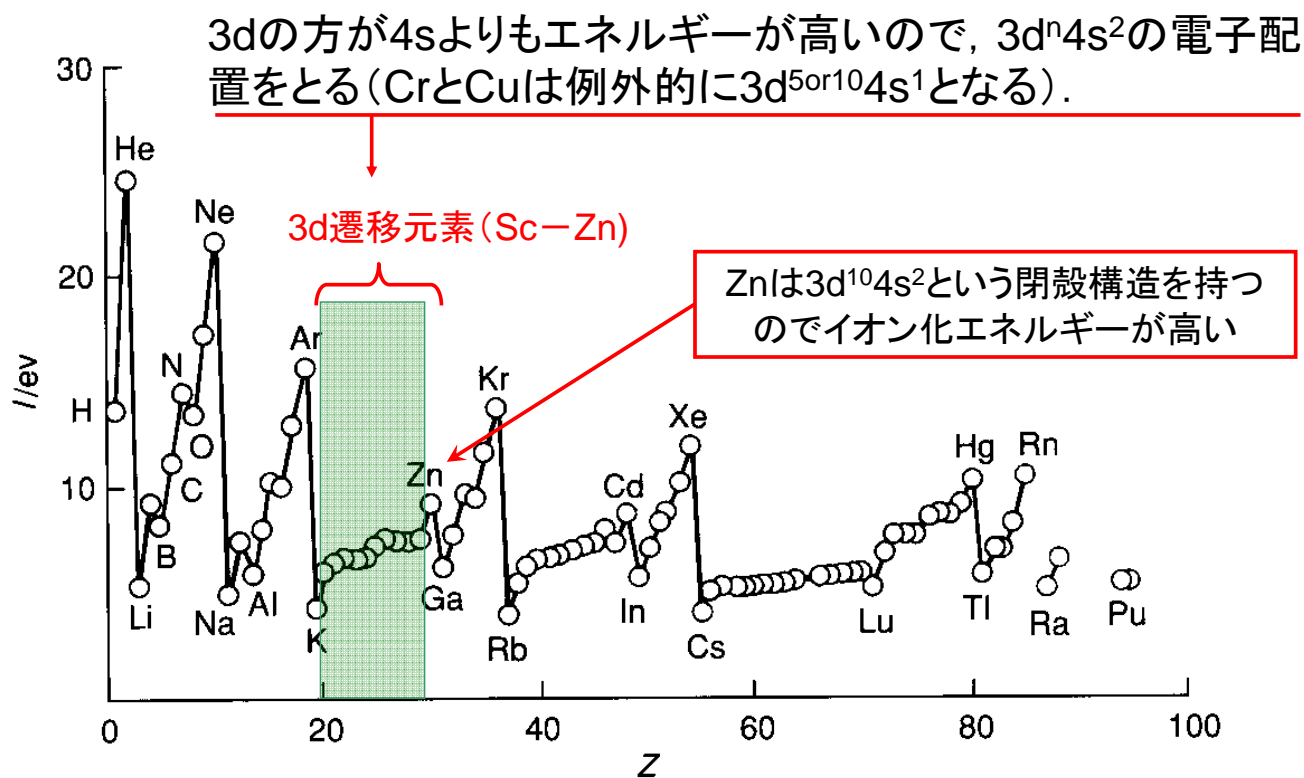


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

[第4周期の典型元素]

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。

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)。

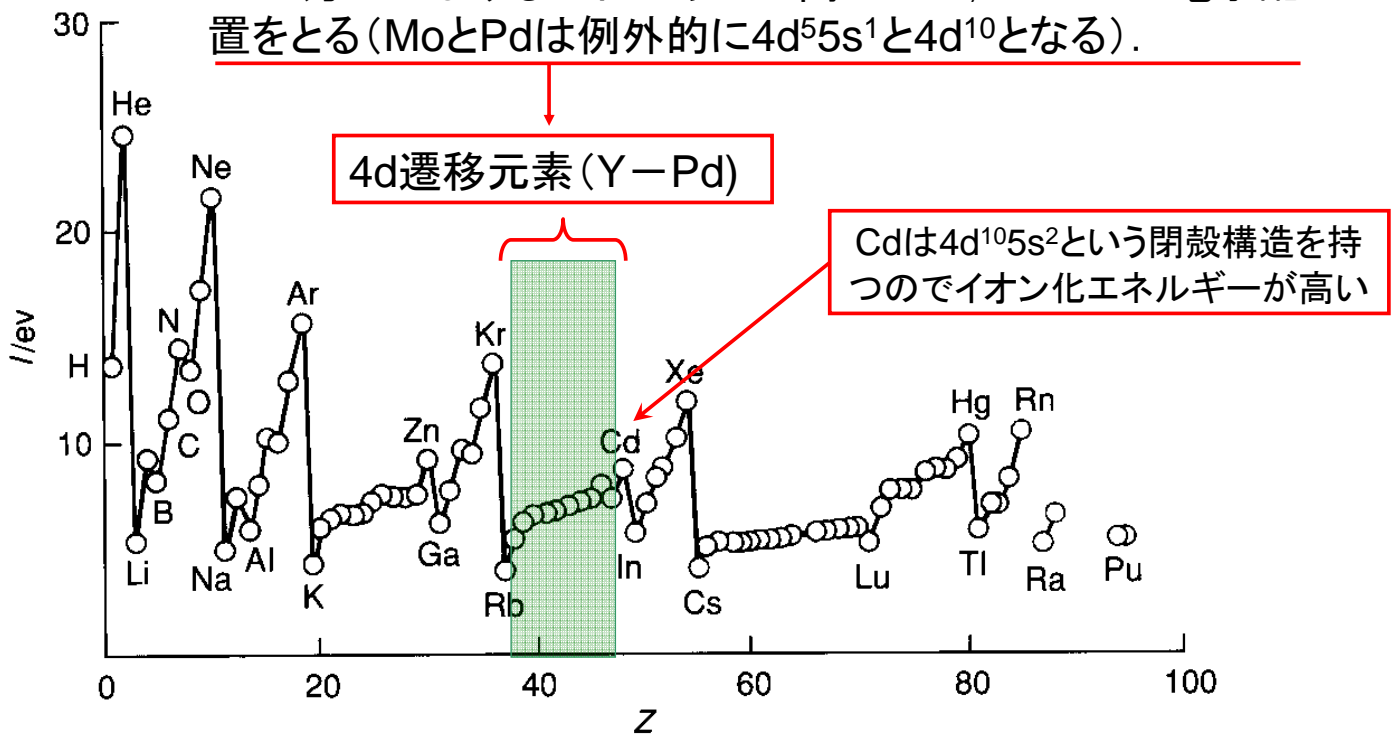


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

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。

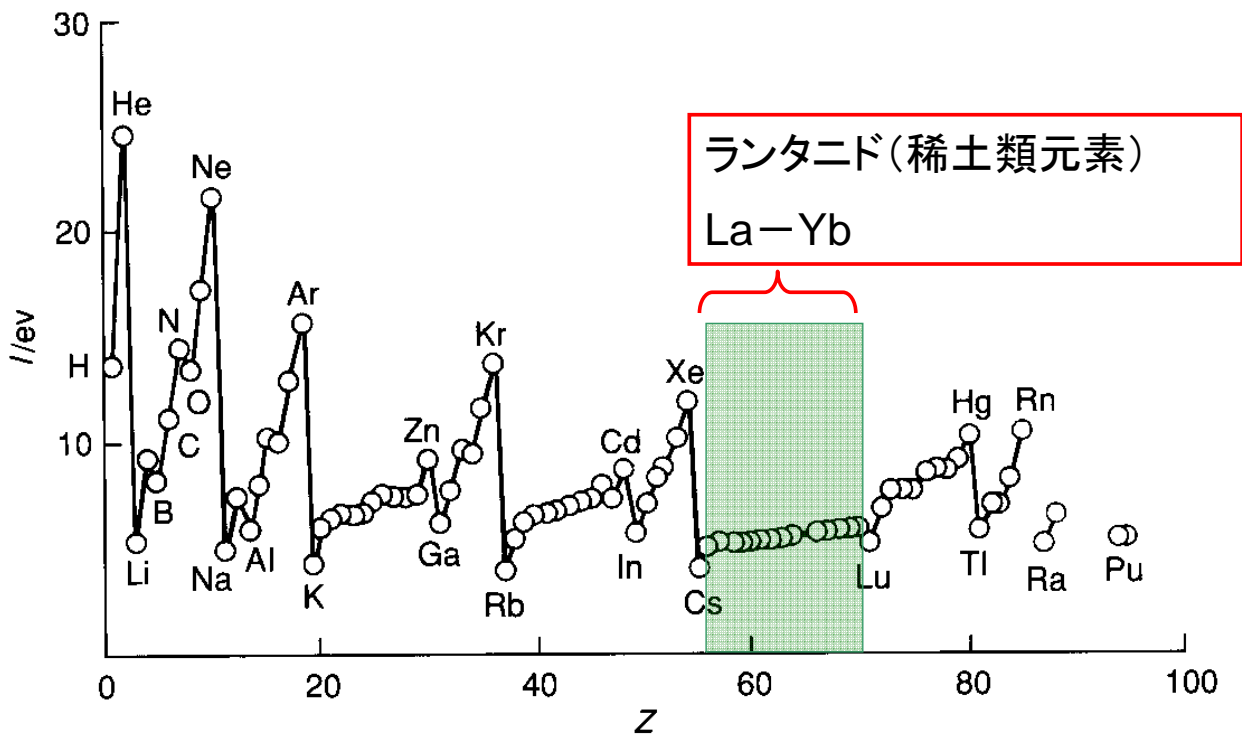
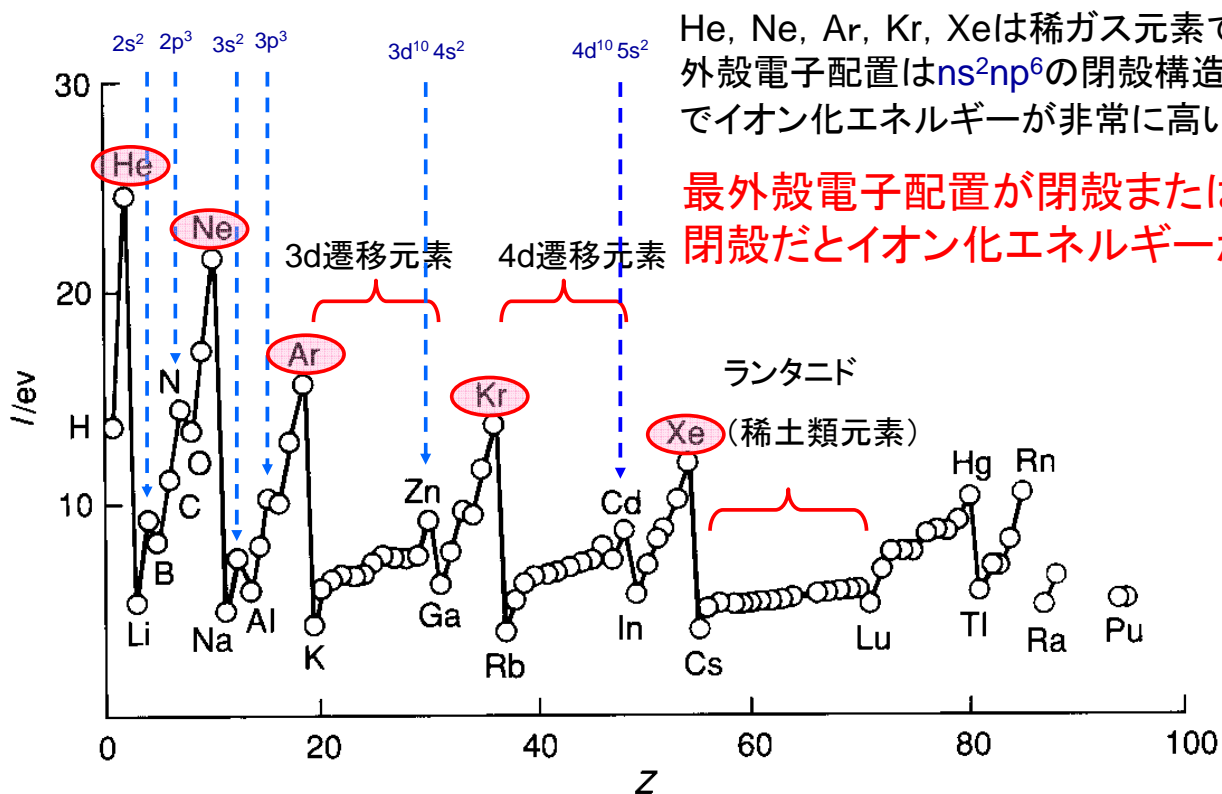


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.



He, Ne, Ar, Kr, Xeは稀ガス元素であり, 最外殻電子配置は ns^2np^6 の閉殻構造を持つのでイオン化エネルギーが非常に高い.

最外殻電子配置が閉殻または部分的閉殻だとイオン化エネルギーが高い.

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.

