

基礎量子化学

2016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

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

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 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

生物応用化学実験Ⅳ 物理化学系実験④

「誘電率と双極子モーメント」自習と予習レポート

物理化学系実験④を受講するためには、教科書の下記の範囲を予習して、自習問題を解答してレポートにまとめて提出して下さい。レポートが提出されていない場合、実験に参加することはできません。実験の事前説明の時間を短縮するためにも、各自で予習をしてください。

自習: 教科書「アトキンス物理化学(下)」第8版18章「分子間相互作用」18.1節から18.3節(662-671ページ)を自習してください。実験の説明は、自習しているものとして行ないます。

レポート: 自習問題18・3を解答し、A4版レポート用紙1枚にまとめて提出してください。レポートに表紙は不要です。

提出場所: 工学部4号館316号室前レポート入れ

グループ	実験日	レポート提出締切り日時
B後半(53~67番, 901番, 13-58番)	5月17日(火)	5月12日(木)午後5時
B前半(36~52番)	6月21日(火)	5月16日(木)午後5時
A後半(19~35番)	7月5日(火)	6月30日(木)午後5時
A前半(1~18番)	7月12日(火)	7月7日(木)午後5時

2016年度 授業内容

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

3

4月15日 自習問題10・2 $n=2, l=0, m_l=0$ をもつ電子の原子核位置における確率密度を計算せよ。 337

原子核の位置における2s電子の確率密度を計算するには、

$$n=2, l=0, m_l=0$$

とにおいて、 $r=0$ における波動関数 ψ の値を計算する。すなわち、

$$\Psi_{2,0,0}(0, \theta, \phi) = R_{2,0}(0)Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{8^{1/2}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot 2 \cdot \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

そうすると、確率密度は

$$\Psi^2_{2,0,0}(0, \theta, \phi) = \frac{Z^3}{8\pi a_0^3}$$

球面調和関数 $Y_{l,m}$ は表9・3(p312)をみよ。

で、これを計算すると、 $Z=1$ のとき $0.269 \times 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ となる。 4

10・2 原子オービタルとそのエネルギー

346

(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。

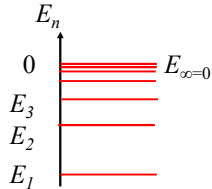
水素型原子オービタルは、 n, l, m_l という3つの量子数で定義される。

主量子数: $n = 1, 2, 3$

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



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)。

5

水素型原子オービタルの1電子波動関数は、

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

(1) 角度部分
 θ と ϕ の関数

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

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

(2) 動径部分
 r の関数

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

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

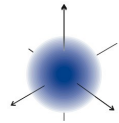
$$L_{n,l} \quad \text{: ラゲール陪多項式}$$

6

表9・3 球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$

312

l	m_l	Y_{lm}	
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	S オービタル
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	p オービタル
1	± 1	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	p オービタル
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$	球面調和関数の規格化と直交性 $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$ ここで、クロネッカーのδ関数は、 $\delta_{l'l} = \begin{cases} 0 & l' \neq l \\ 1 & l' = l \end{cases}$
2	± 1	$\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$	
2	± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	



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 $\sqrt{l(l+1)}$ であり、その任意の軸上の成分は m_l 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。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

(b)イオン化エネルギー

元素のイオン化エネルギー I は、その元素の原子の基底状態、すなわち最低エネルギー状態から電子を1個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、量子数 n だけに依存し、次式で表される。

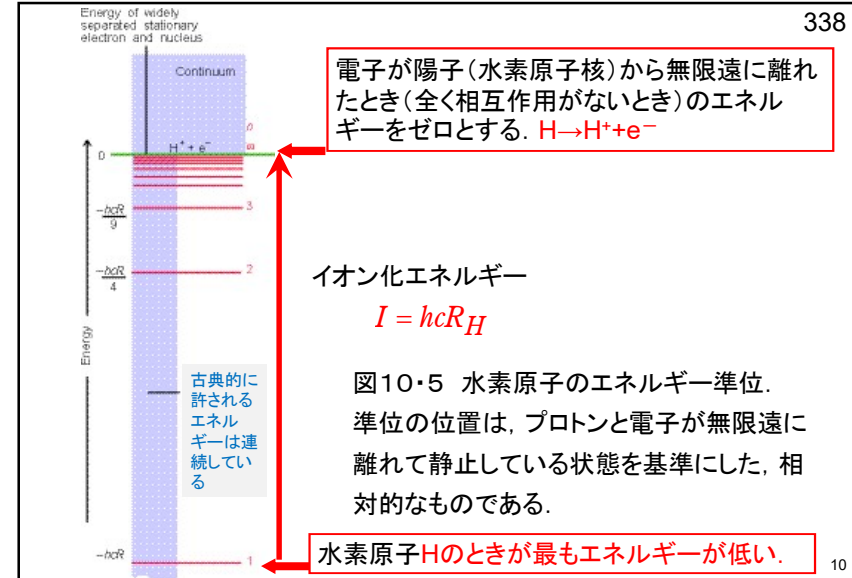
$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} hcR_H \quad R_H: \text{リュードベリ定数}$$

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、

$$I = hcR_H$$



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。

$$l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

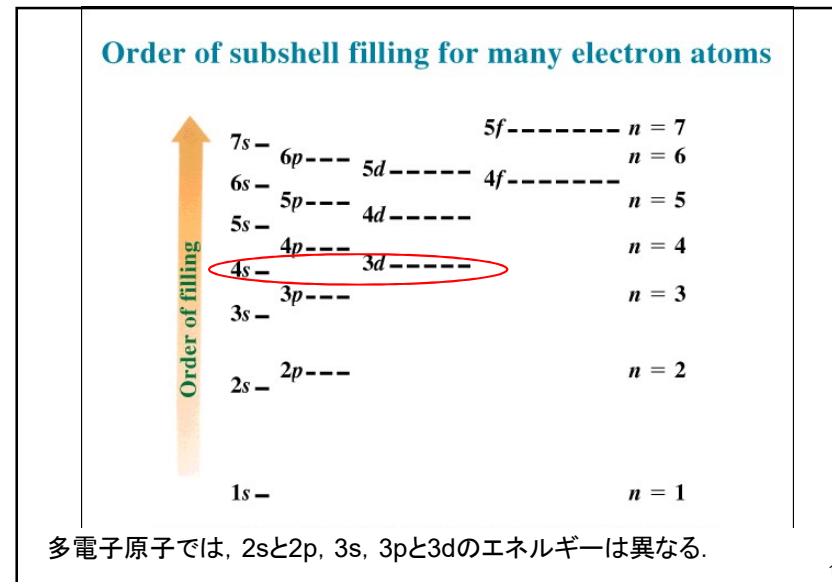
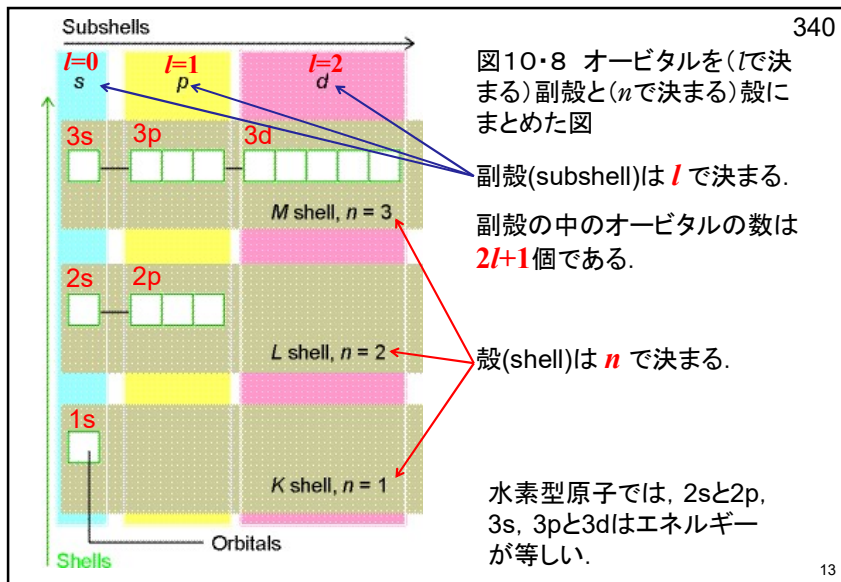
s p d f g h i

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



元素の周期表

3d遷移金属元素

Periodic Table of the Elements

1	IA	H	2	0	He
2	IIA	Li	4	10	Ne
3		Na	12	18	Ar
4	IIIB	K	20	28	36
5	IVB	Rb	38	46	54
6	VIB	Cs	56	64	72
7	VIB	Fr	88	96	104

* Lanthanide Series: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

+ Actinide Series: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr

ランタニド
アクチニド

15

3d遷移元素

スカンジウム Sc [Ar] 3d¹4s²

チタン Ti [Ar]3d²4s²

バナジウム V [Ar].3d³.4s²

クロム Cr [Ar]3d⁵4s¹

マンガン Mn [Ar]3d⁵4s²

鉄 Fe [Ar]3d⁶4s²

コバルト Co [Ar]3d⁷4s²

ニッケル Ni [Ar]3d⁸4s²

銅 Cu [Ar]3d¹⁰4s¹

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

16

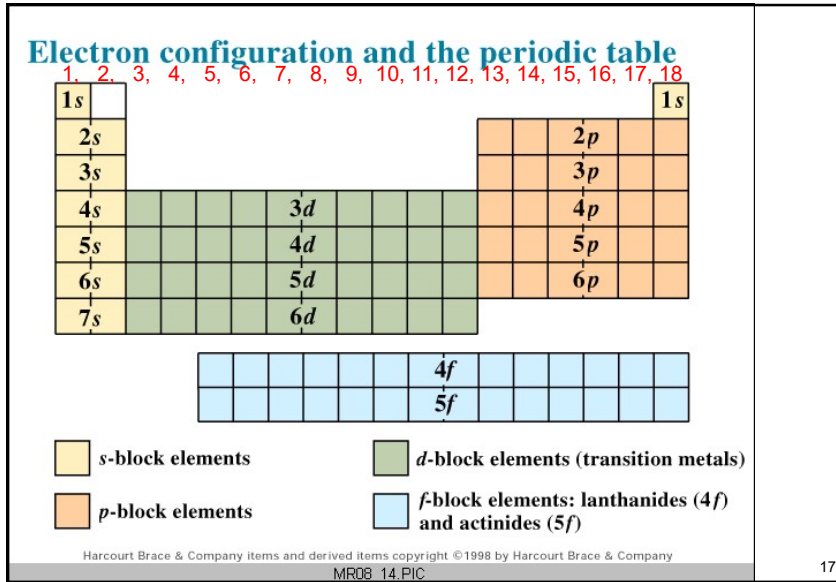
(d) 原子オービタル

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。

水素の1sオービタル
$$\Psi = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0}$$

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|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。



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、

$$\Psi = RY$$

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

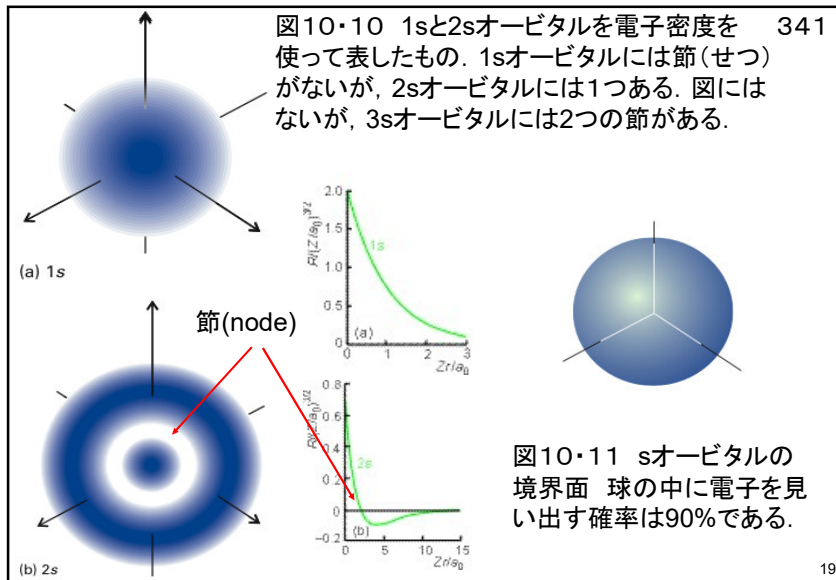
$$= \int r R^2 |Y|^2 d\tau$$

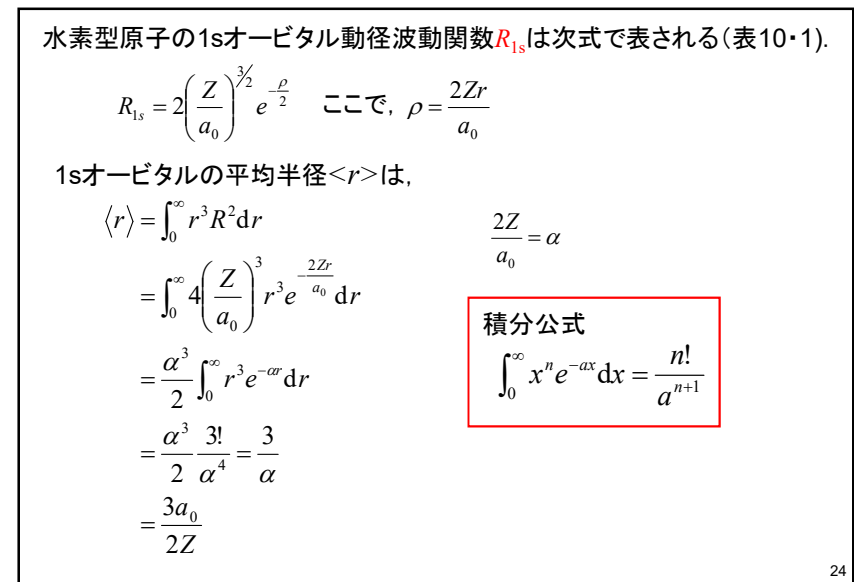
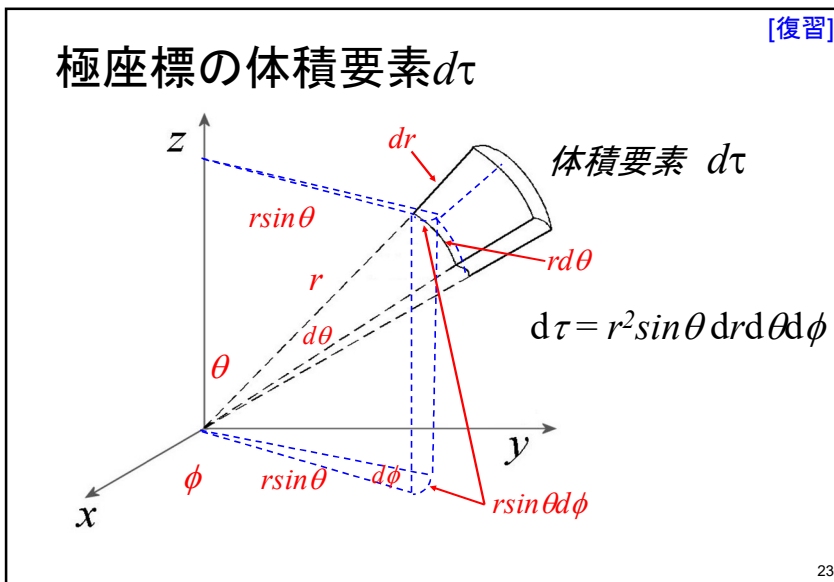
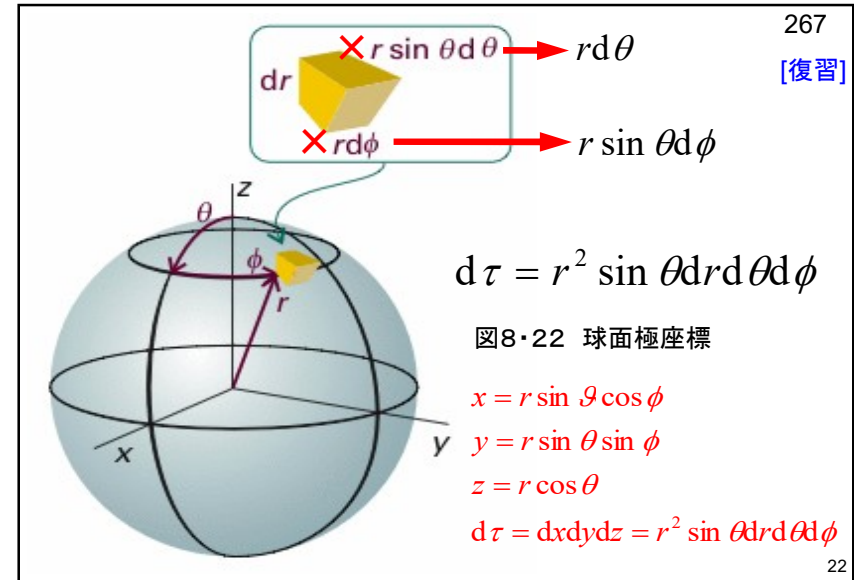
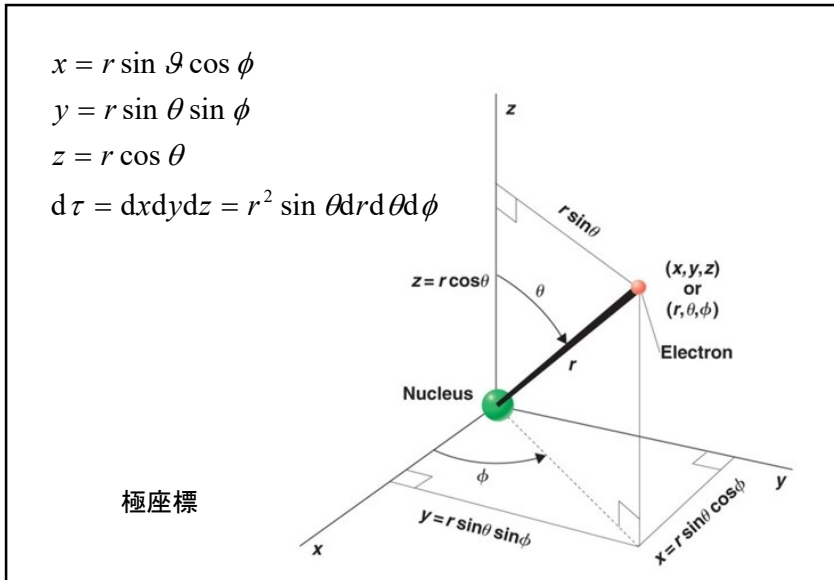
$$= \int_0^\infty r R^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y|^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

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

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

球調和関数は規格化されているので1である





(e)動径分布関数

342

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。

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

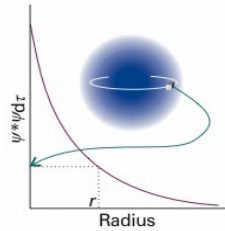


図10・13

25

[復習]

265

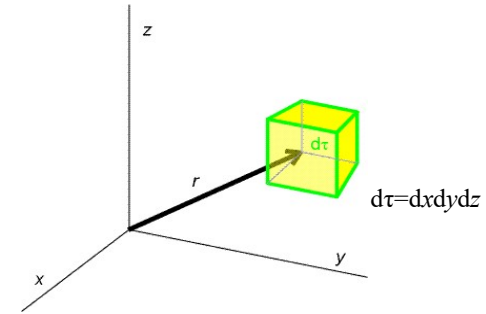


図8・20 3次元空間における波動関数のボルの解釈。
3次元の系において、位置 r における領域 $d\tau=dx dy dz$ に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 d\tau$ に比例する。

26

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、

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

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、 $r \rightarrow \infty$ でゼロとなるので、極大値が現れる。

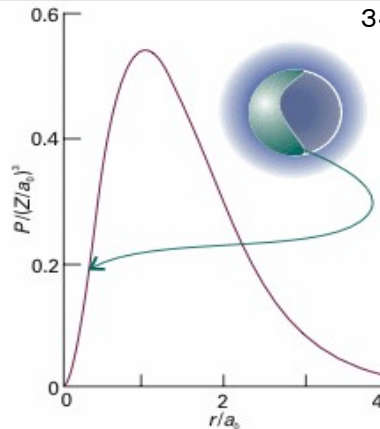
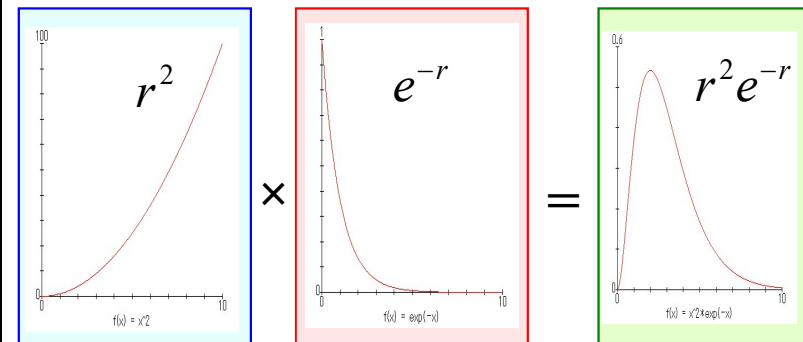


図10・14 動径分布関数P

27



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。

28

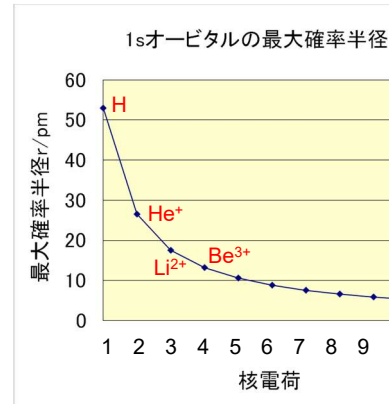
極大点では $\frac{dP(r)}{dr} = 0$ である.

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

$$r = \frac{a_0}{Z} \text{ で極大となる}$$

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]



$$\psi_{1s} = \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

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

$$r = \frac{a_0}{Z} \text{ で極大となる}$$

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.

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 $d\tau$ の中に見い出す確率は

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

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

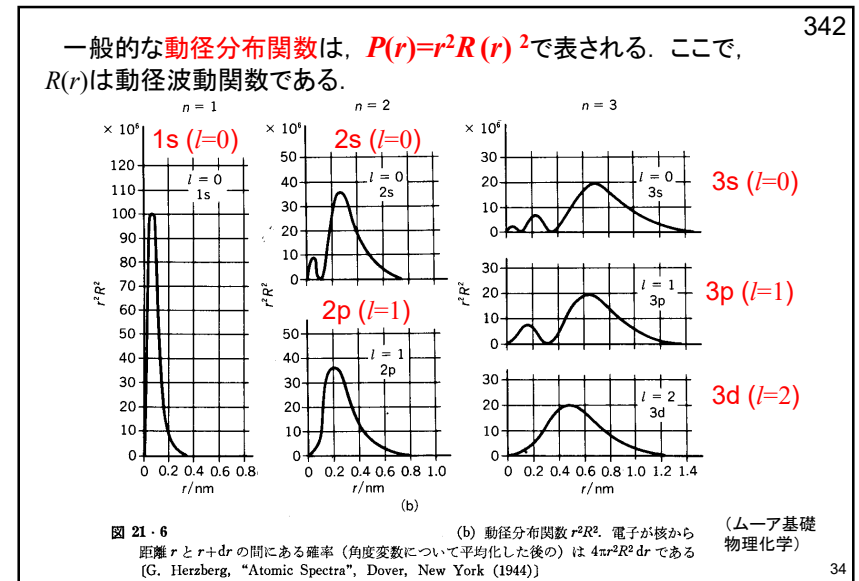
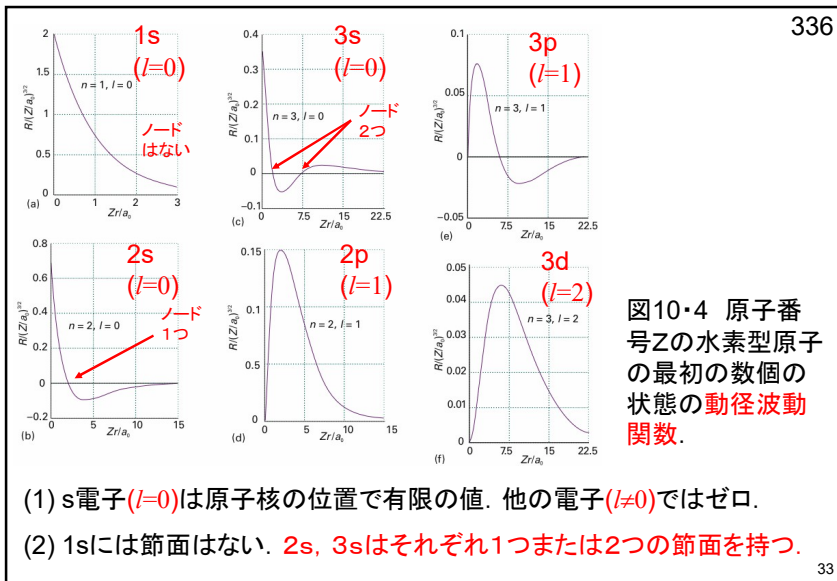
角度に関係なく, 一定距離 r の位置に電子を見い出す全確率は半径 r の球の表面全体にわたってこの確率を積分したものであり $P(r)dr$ と書かれる.

すなわち, θ と ϕ 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 $r^2 \iint \sin\theta d\theta d\phi = 4\pi r^2$ 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.



343・344

(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

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

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

$f(r) = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$

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。

35

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。

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

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

$e^{+i\phi} \quad e^{-i\phi}$

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、

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

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

をとるのが普通である。

36

$$\begin{aligned}
p_{+1} - p_{-1} &= -\frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta e^{i\phi} f(r) - \frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta e^{-i\phi} f(r) & 344 \\
&= -\frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta f(r) (e^{-i\phi} + e^{i\phi}) \\
&= -\frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta f(r) (\cos \phi - i \sin \phi + \cos \phi + i \sin \phi) \\
&= -\frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta f(r) (2 \cos \phi) \\
&= -2^{1/2} r \sin \theta \cos \phi f(r) \\
p_x &= -\frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} - p_{-1}) \\
&= -\frac{1}{2^{1/2}} \{-2^{1/2} r \sin \theta \cos \phi f(r)\} \\
&= r \sin \theta \cos \phi f(r) \\
&= x f(r) \\
\boxed{p_x} &= -\frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} - p_{-1}) = r \sin \theta \cos \phi f(r) = x f(r)
\end{aligned}$$

37

$$\begin{aligned}
p_{+1} + p_{-1} &= -\frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta e^{i\phi} f(r) + \frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta e^{-i\phi} f(r) & 344 \\
&= \frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta f(r) (e^{-i\phi} - e^{i\phi}) \\
&= \frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta f(r) (\cos \phi - i \sin \phi - \cos \phi - i \sin \phi) \\
&= \frac{1}{2^{1/2}} r \sin \theta f(r) (-2i \sin \phi) \\
&= -2^{1/2} r i \sin \theta \sin \phi f(r) \\
p_y &= \frac{i}{2^{1/2}} (p_{+1} + p_{-1}) \\
&= \frac{i}{2^{1/2}} \{-2^{1/2} r i \sin \theta \sin \phi f(r)\} \\
&= r \sin \theta \sin \phi f(r) \\
&= y f(r) \\
\boxed{p_y} &= \frac{i}{2^{1/2}} (p_{+1} + p_{-1}) = r \sin \theta \sin \phi f(r) = y f(r)
\end{aligned}$$

38

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

344

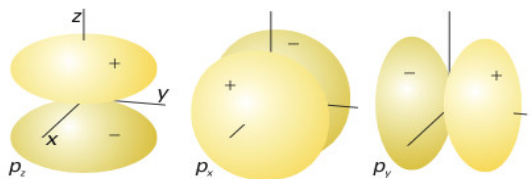


図10・15 pオービタルの境界面。節面は原子核をよぎり、それぞれのオービタルの2つのローブを分断する。暗い部分と明るい部分は、波動関数の符号が互いに反対の領域を表している。

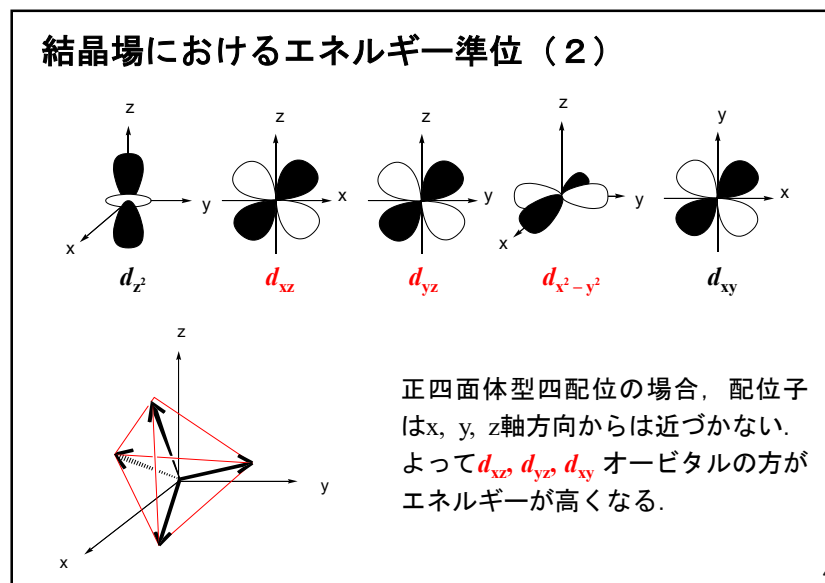
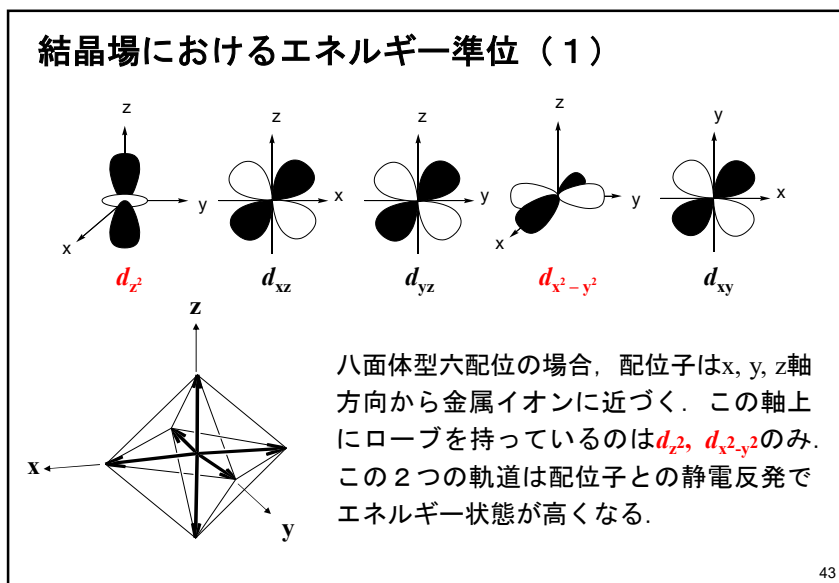
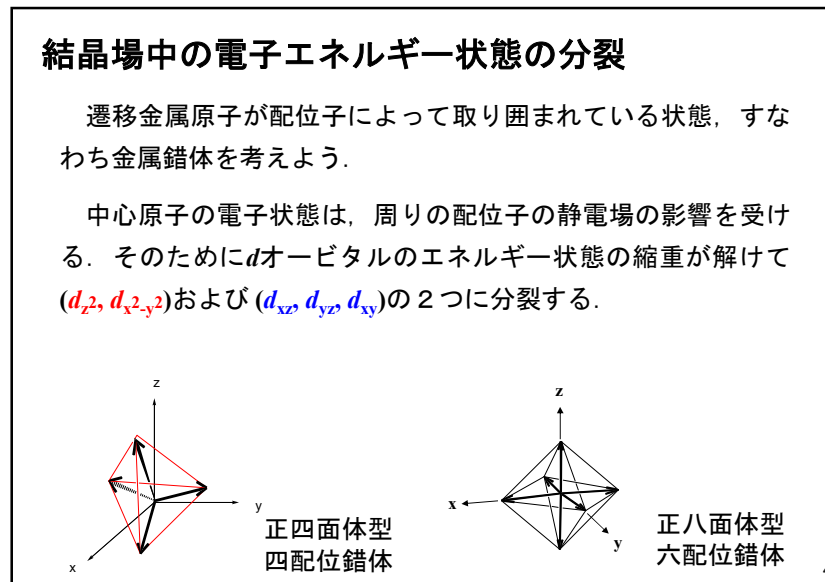
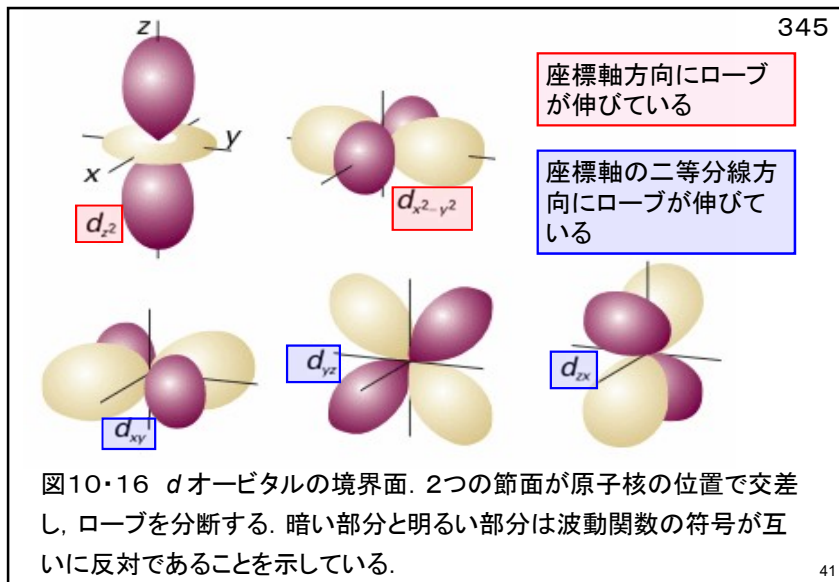
345

(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



4月22日, 学生番号, 氏名

(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.

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

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

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

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

(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.

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。

45