

基礎量子化学

2016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

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

4月22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。

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

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

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。

1

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

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

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

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

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

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

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

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

$$= y f(r)$$

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

344

2

10・3 分光学的遷移と選択律

346

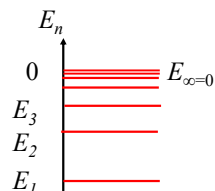
原子オービタルは原子内の電子に対する1電子波動関数である。
水素型原子オービタルは、 n, l, m_l という3つの量子数で定義される。

主量子数: $n = 1, 2, 3$

角運動量子数(方位量子数): $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

磁気量子数: $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

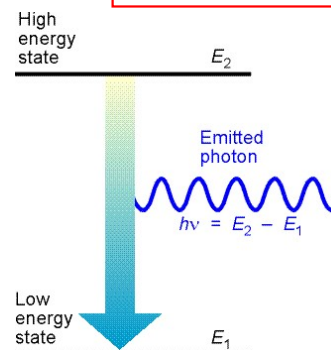
エネルギー: $E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2}$



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)。

3

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。

4

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

5

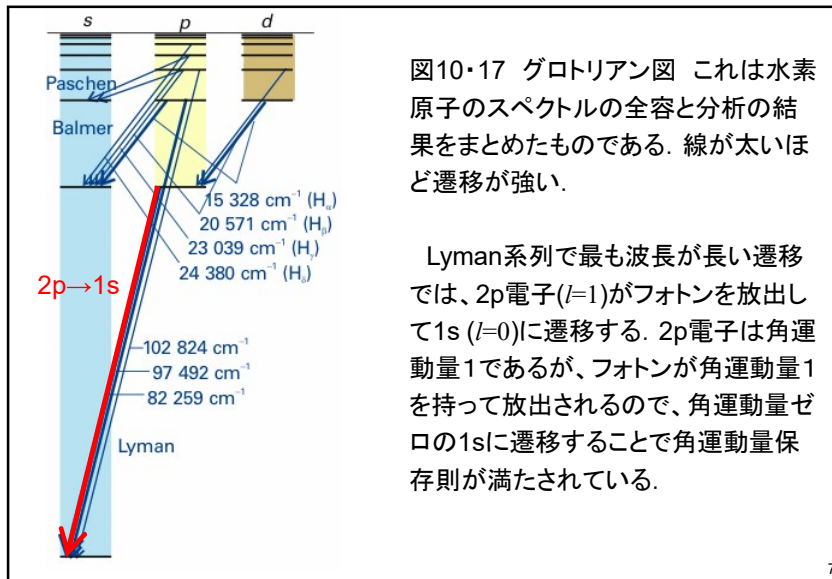
これは、**光子がスピン角運動量1を持つ素粒子**であることに起因する。角運動量保存則より、光吸収により電子が励起するとき、**光が消滅すると同時に軌道角運動量が1だけ変化しなければならない**ためである。

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。

6



7

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。

8

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。
スピンの1であるため, スピン角運動量1を持つ。

9

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。

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

10

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。



11

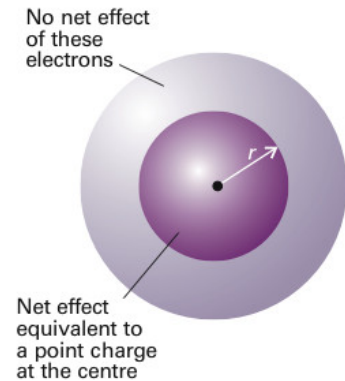
(c) 浸透と遮蔽

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。

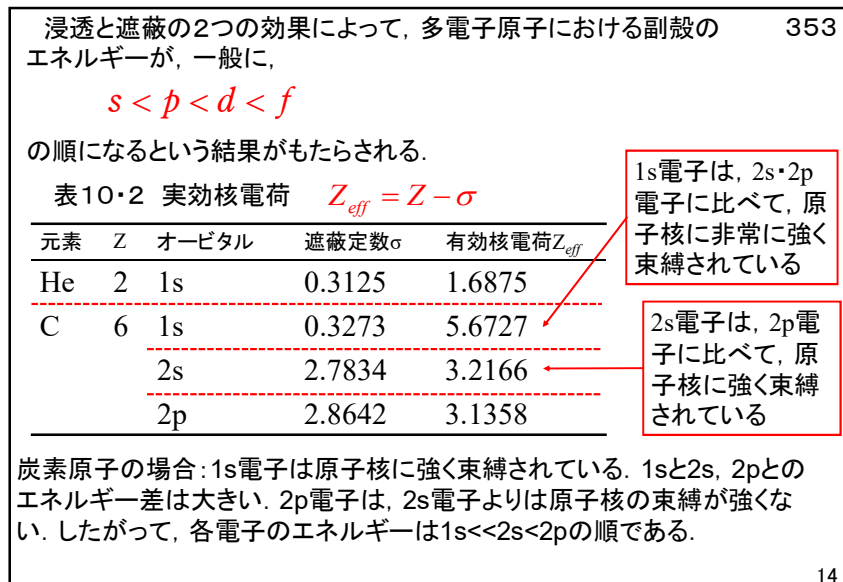
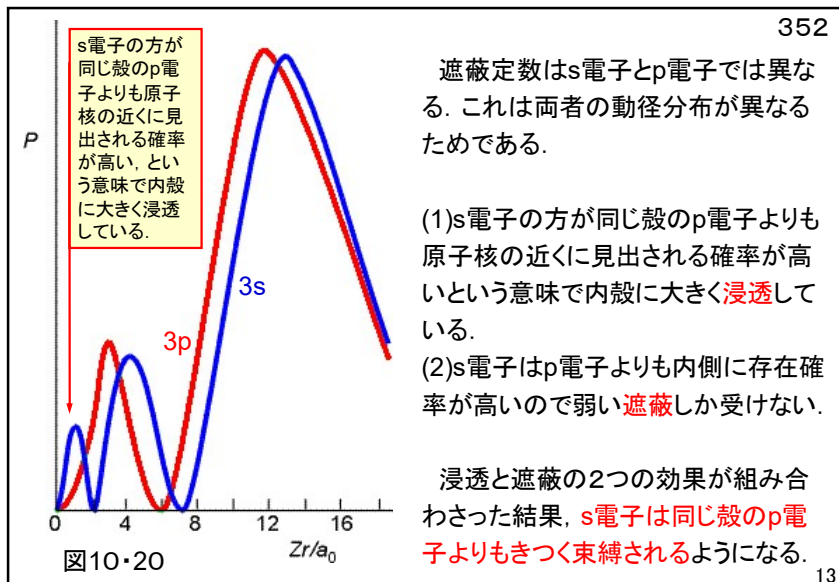
図10・19 原子核から r の距離にある電子は, 半径 r の球の内部にある全ての電子によるクーロン反発を受けるが, これは原子核の位置に負電荷があることと等価である。この負電荷は, 原子核の実効核電荷を Ze から $Z_{eff}e$ に引き下げる。

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

Z と Z_{eff} の差を遮蔽定数 σ という。



12



(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 ...

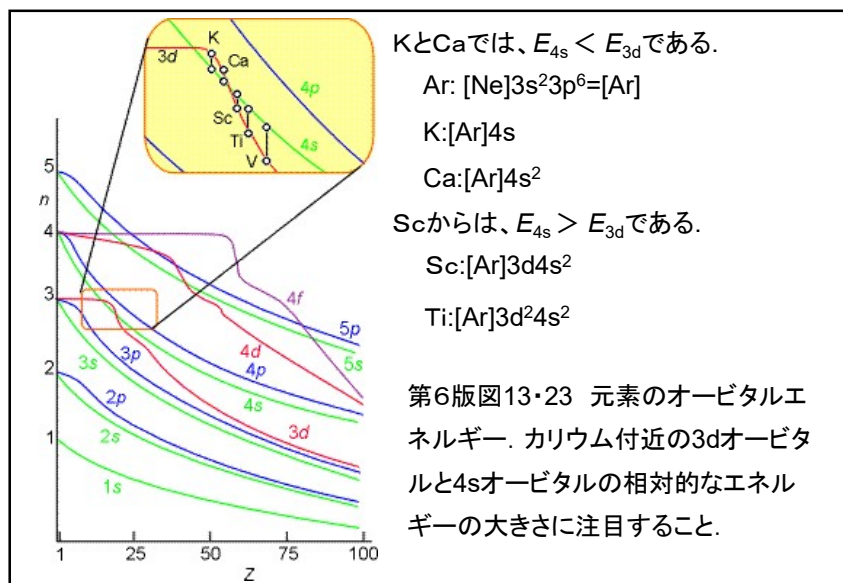
(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に、まず異なるオービタルを占める。

(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

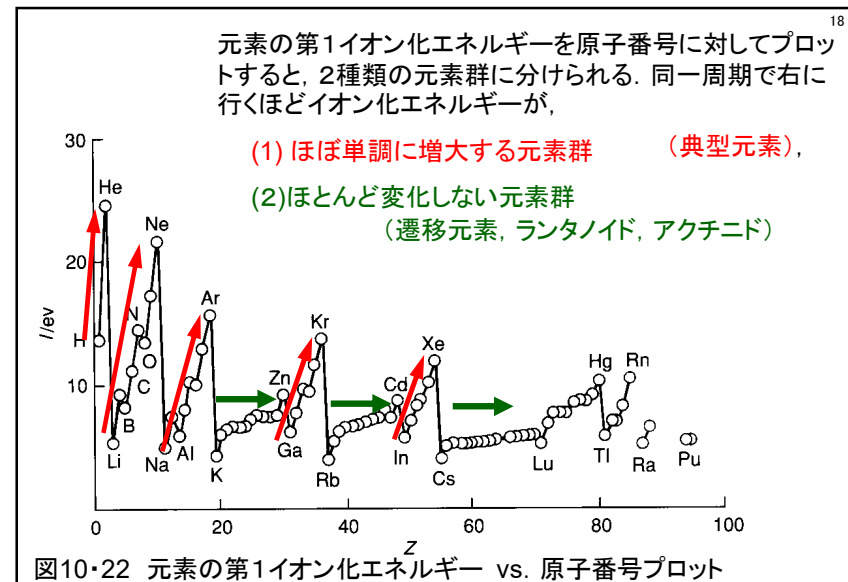
15



17

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 ¹
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s	42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s ¹
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 ¹
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			

赤実線で囲った元素(典型元素)は ns^2np^x ($x=1 \rightarrow 6$)と規則的であるが、
 緑破線で囲った元素(遷移元素)は nd^xns^2 ($x=1 \rightarrow 10$)にはなっていない。



19

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ためイオン化エネルギーが大きくなる。

20

[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ためイオン化エネルギーが大きくなる。

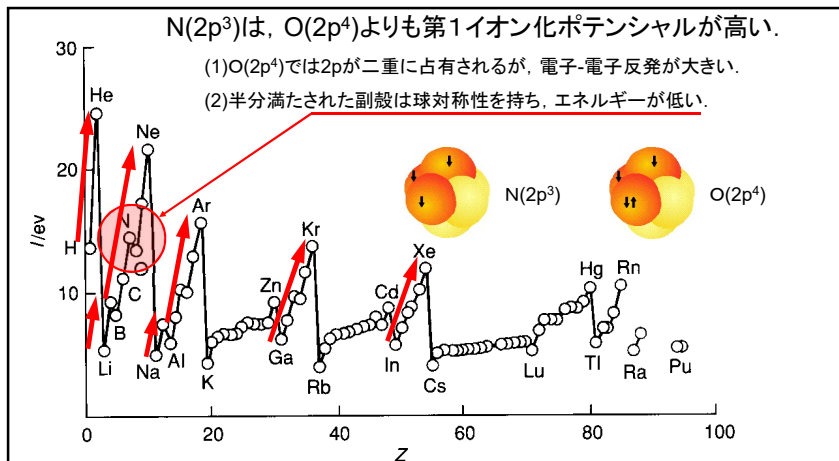


図13-24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

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。

[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 ¹
12	Mg	[Ne] 3s ²
13	Al	[Ne] 3s ² 3p ¹
14	Si	[Ne] 3s ² 3p ²
15	P	[Ne] 3s ² 3p ³
16	S	[Ne] 3s ² 3p ⁴
17	Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵
18	Ar	[Ne] 3s ² 3p ⁶

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
 P(3p³)は球対称であり、S(3p⁴)よりも第1イオン化ポテンシャルが高い。

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。

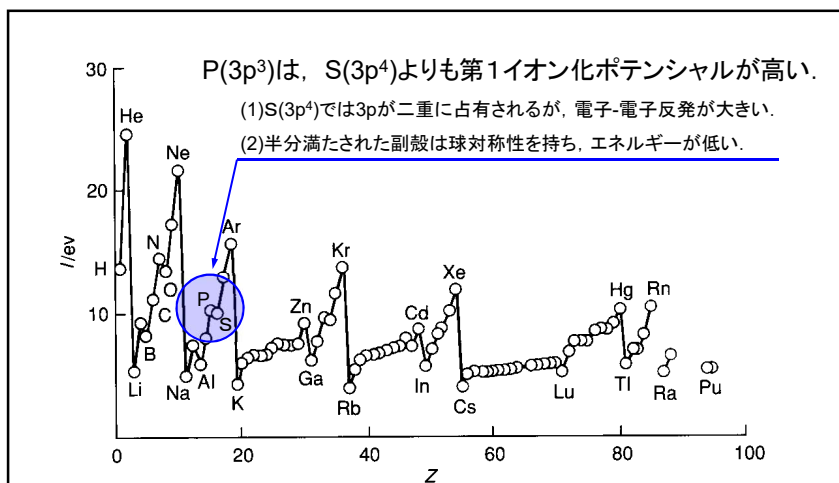


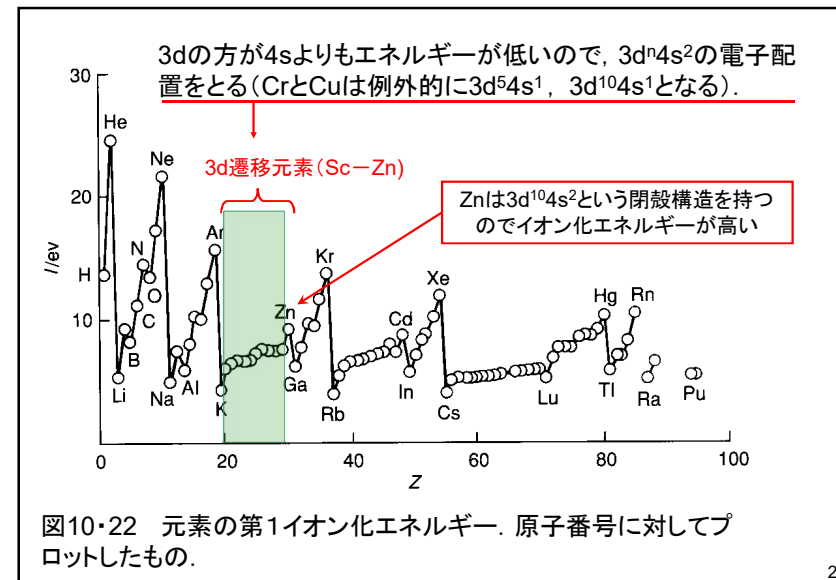
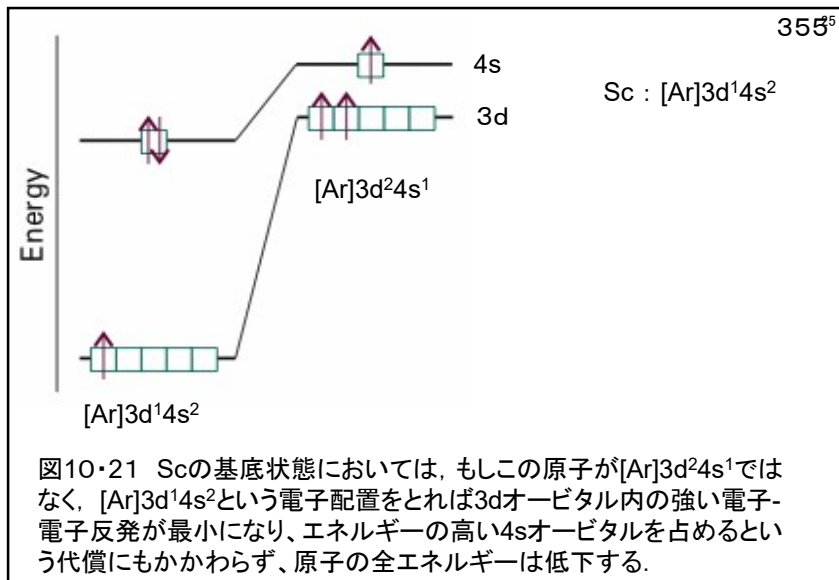
図10-22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

3d遷移元素 (Sc-Zn)

原子番号	元素記号	電子配置
19	K	[Ar] 4s ¹
20	Ca	[Ar] 4s ²
21	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²
22	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²
23	V	[Ar] 3d ³ 4s ²
24	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
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 ¹
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。



[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

27

4d遷移元素(Y-Pd)

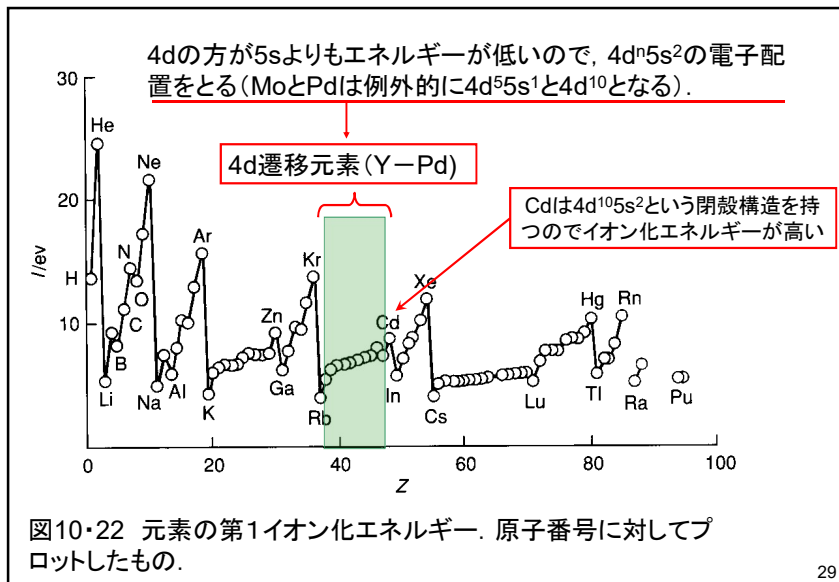
原子番号	元素記号	電子配置
37	Rb	$[Kr] 5s^1$
38	Sr	$[Kr] 5s^2$
39	Y	$[Kr] 4d^1 5s^2$
40	Zr	$[Kr] 4d^2 5s^2$
41	Nb	$[Kr] 4d^4 5s^1$
42	Mo	$[Kr] 4d^5 5s^1$
43	Tc	$[Kr] 4d^5 5s^2$
44	Ru	$[Kr] 4d^7 5s^1$
45	Rh	$[Kr] 4d^8 5s^1$
46	Pd	$[Kr] 4d^{10}$
47	Ag	$[Kr] 4d^{10} 5s^1$
48	Cd	$[Kr] 4d^{10} 5s^2$

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:
 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。

28



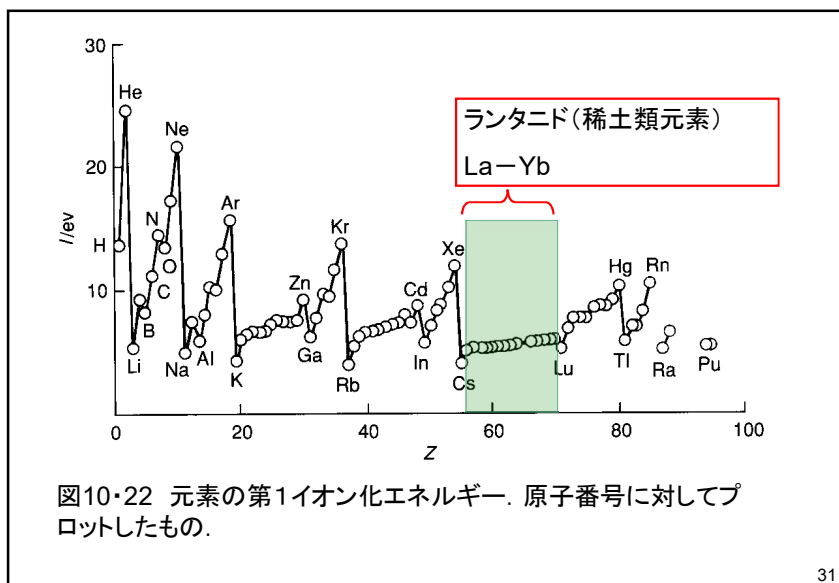
ランタニド(稀土類元素)La-Yb

原子番号	元素記号	電子配置
57	La	[Xe] $5d^1 6s^2$
58	Ce	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$
59	Pr	[Xe] $4f^3 6s^2$
60	Nd	[Xe] $4f^4 6s^2$
61	Pm	[Xe] $4f^5 6s^2$
62	Sm	[Xe] $4f^6 6s^2$
63	Eu	[Xe] $4f^7 6s^2$
64	Gd	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$
65	Tb	[Xe] $4f^9 6s^2$
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、4fよりも安定になる.

30



5月6日, 学生番号, 氏名

(1) 自習問題10-7
4s電子は、npオービタルへのみ電気双極子許容の放射・吸収遷移を起こせる理由を説明せよ.

(2) 周期表第4周期のKからZnまでの基底状態の電子配置を説明せよ. ここで、例えばKの基底電子配置は“K: [Ar]4s²”のように表せ.

(3) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.

32