

無機化学

2010年4月～2010年8月

第8回 6月2日

水素原子の構造と原子スペクトル・多電子原子の構造・典型元素と遷移元素

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

准教授 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

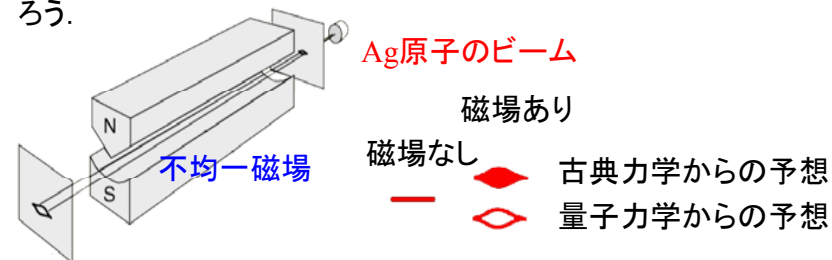
主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

5月26日

シュテルンとゲルラッハの実験によって、電子スピンは整数値ではなく、半整数の1/2であることが明らかとなった。シュテルンとゲルラッハの実験を図示して簡単に説明し、電子スピンの1/2であることを説明せよ。

1922年に、シュテルンとゲルラッハは角運動量の空間量子化を確かめる実験を行なった。彼らは、銀の原子線を不均一な磁場の中へ入射させた。原子核のまわりを、負の電荷を帯びた電子が回転するならば、小さな磁石として振る舞い、磁場と相互作用するであろう。



2

318

Ag: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$

価電子は $l=0$ の s 電子が1つ。 $l=0$ すなわち軌道角運動量 = 0。軌道回転運動に起因する磁気的な性質は持たない。

シュテルンとゲルラッハの実験でAgビームは2本に分かれた: Ag原子は巨視的な磁石と同じ振る舞いを示した。

電子に、軌道角運動量以外の新しい角運動量の寄与がある。

スピン角運動量の発見: $2l+1=2 \rightarrow l=1/2$ 電子スピンは1/2

3

318

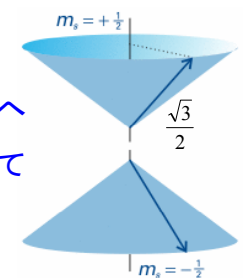
スピン角運動量のまとめ

スピン角運動量は、スピン量子数 s と、z軸上への射影をあらわすスピン磁気量子数 m_s を使ってあらわす。

大きさ $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$

z成分 $m_s\hbar$: $m_s = s, s-1, \dots, -s+1, -s$ $2s+1$ 個の値をとりうる

陽子(水素原子核)や中性子も1/2のスピンを持つ。したがって、原子核の中にも原子核スピンを持つ核種がある: ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{31}P など。



スピン1/2の場合

4

授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 古典力学の破綻・波と粒子の二重性
- 3回 シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
- 4回 並進運動：箱の中の粒子・トンネル現象
- 5回 振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
- 6回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 7回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 8回 原子価結合法と分子軌道法
- 9回 種々の化学結合：イオン結合・共有結合・水素結合など
- 10回 分子の対称性と結晶構造
- 11回 非金属元素の化学
- 12回 典型元素の化学
- 13回 遷移元素の化学
- 14回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

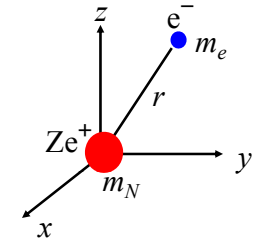
10・1 水素型原子の構造

原子番号がZ, すなわち核電荷が Ze^+ の水素型原子の中の電子のクーロンポテンシャルは,

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= E_{k核} + E_{k電子} + V \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned}$$



EX

回転運動と水素原子の電子の運動

	半径r	ポテンシャルエネルギー	波動関数 $\psi(r, \theta, \phi)$		
			動径部分 $R_{n,l}(r)$	角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$	
				$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$
平面上の 2次元回転運動	一定	ゼロ	$e^{\pm im_l \phi}$		
球面上の 3次元回転運動	一定	ゼロ			
水素原子の 電子の運動	変数	クーロン引力 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$	$N_{n,l} \left(\frac{\rho}{n}\right)^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$	$P_l^{ m_l }(\cos \theta)$	

$L_{n,l}$: ラゲール多項式 $n = 1, 2, 3, \dots$
 $P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$: ルジャンドル多項式 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
 $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

333

(a) 変数分離

(原子のエネルギー) =

(原子全体の並進運動) + (原子の内部エネルギー)

シュレディンガー方程式も2つの項の和に分離して書くことができる。

1) 原子全体の並進運動

質量 $m = m_N + m_e$ の粒子の自由並進運動

この問題は、すでに1次元の自由粒子の問題として解いてある

2) 原子の内部エネルギー

① 重心のまわりの回転運動エネルギー

② 核-電子間クーロンエネルギー

これ以降は、内部相対座標だけを考えることにする。

シュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

ここで、 $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ である。

ポテンシャルエネルギー V は r だけの関数であり、角度 (θ, ϕ) には無関係である。 Ψ を半径 r だけの関数 $R(r)$ と角度だけの関数 $Y(\theta, \phi)$ に変数分離できる。

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

動径分布関数 球面調和関数

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_r(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (10\cdot7)$$

動径波動関数 球面調和関数

水素型原子の電子のシュレディンガー方程式を解くために、動径部分と角度部分に変数分離した。

(1) 角度部分: θ と ϕ の関数 $Y(\theta, \phi)$

角度部分のシュレディンガー方程式は、3次元の剛体回転子の問題と同じであり、すでに § 9・7 で解が球面調和関数になることがわかっている。

(2) 動径部分: r だけの関数 $R(r)$

動径部分については新たに解を求めなければならない。

角度部分に対する解

EX

角度部分の解は球面調和関数を用いて取り扱うことができる。

波動関数 $\Psi(\theta, \phi) = N e^{\pm im_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$ (N は規格化定数)
は 球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ とよばれる。

ここで量子数 m_l , l が現れる。

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

これらは、水素原子の波動関数にも現れ、 l は方位量子数、 m_l は磁気量子数とよばれる。

エネルギー E は、

$$E = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

であり、量子化されている。

333

3次元における ∇^2 は、次のようにルジャンドル演算子 A^2 を含んだ式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} A^2 \end{aligned}$$

ここで、ルジャンドル演算子 A^2 は次式で表される。

$$A^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

波動関数 $\Psi(r, \theta, \phi) = R_r(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$ を、次のシュレディンガー方程式に代入すれば良い。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V \Psi = E \Psi \quad (10\cdot9)$$

そうすると、左辺に $R(r)$ だけ、右辺に $Y(\theta, \phi)$ だけを含む式の形に書くことができる。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R} \left(r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} \right) + (V - E)r^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu Y} \Lambda^2 Y$$

この式が、任意の (r, θ, ϕ) に対して、常に成り立つためには両辺が定数でなければならない。この定数を

$$-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu}$$

と書くと、次の式が得られる。

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} \right) + (V - E)r^2 = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} R & (A) \\ \frac{\hbar^2}{2\mu} \Lambda^2 Y = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} Y & (B) \end{cases}$$

(B)はすでに解いてあり、解は球面調和関数 $Y(\theta, \phi)$ である。

(A)は次のように書き直すことができる。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + V_{eff} R = ER$$

ここで、

$$V_{eff} = -\frac{Zr^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (10 \cdot 10)$$

(b) 動径部分に対する解

動径部分の解はラゲールの陪多項式を用いて取り扱うことができる。

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{n} \right)^l L_{n-l} \left(\frac{\rho}{n} \right) e^{-\frac{\rho}{2n}} \quad (10 \cdot 14)$$

ここで、

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

R は ρ^l に比例するので、 $l=0$ のとき(s軌道)以外は原子核の位置でゼロになる。

s電子以外は原子核と相互作用を持たない。したがって、電子と原子核の相互作用を考えると、他の電子は無視して、s電子だけを考慮すれば良い。

表10.1 水素型原子の動径波動関数

Table 10.1 Hydrogenic radial wavefunctions

Orbital	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{8^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$\frac{1}{24^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$\frac{1}{243^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$
3p	3	1	$\frac{1}{486^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (4 - \rho) \rho e^{-\rho/2}$
3d	3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

$\rho = (2Z/na)r$ with $a = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / \mu e^2$. For an infinitely heavy nucleus (or one that may be assumed to be so), $\mu = m_e$ and $a = a_0$, the Bohr radius. The full wavefunction is obtained by multiplying R by the appropriate Y given in Table 9.3.

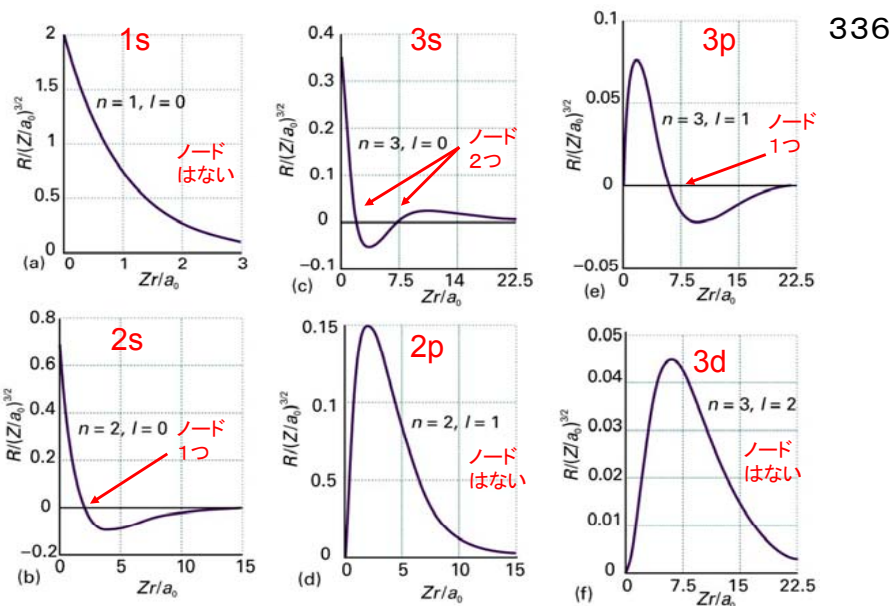


Figure 10-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

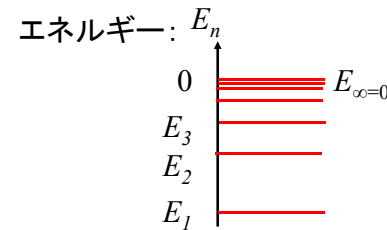
図10・4 原子番号Zの水素型原子の動径波動関数 17

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: $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$



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

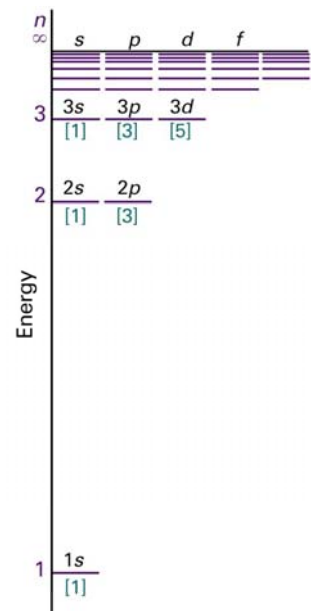


Figure 10-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図10・7 水素型原子のエネルギーは主量子数 n だけで定義される。

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

主量子数が同じオービタルは全て同じエネルギーを持つ。

水素型原子オービタルの1電子波動関数は、

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

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

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

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

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

$$L_{n-l} \text{ : ラゲール陪多項式}$$

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。

21

(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。

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

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、

$$I = hcR_H$$

22

338

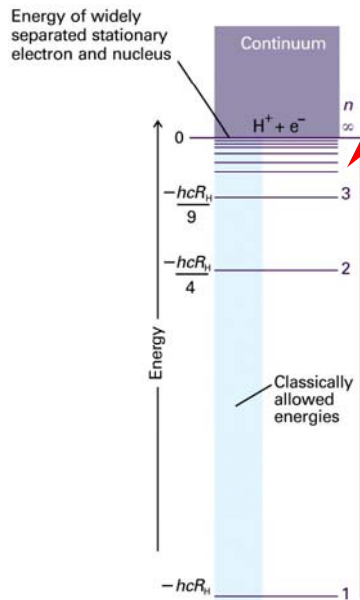


Figure 10-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

23

338

(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

24

$0 \leq l \leq n-1$ 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

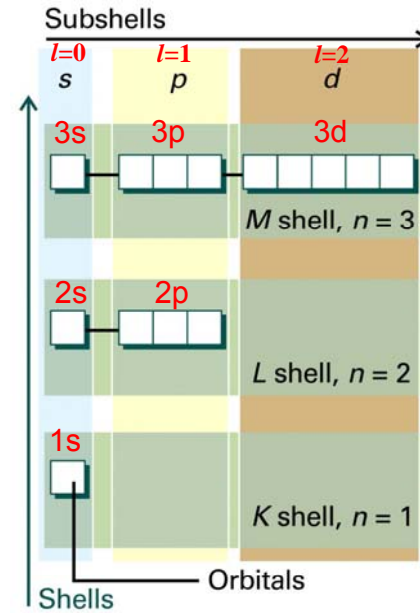


Figure 10-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図10・8

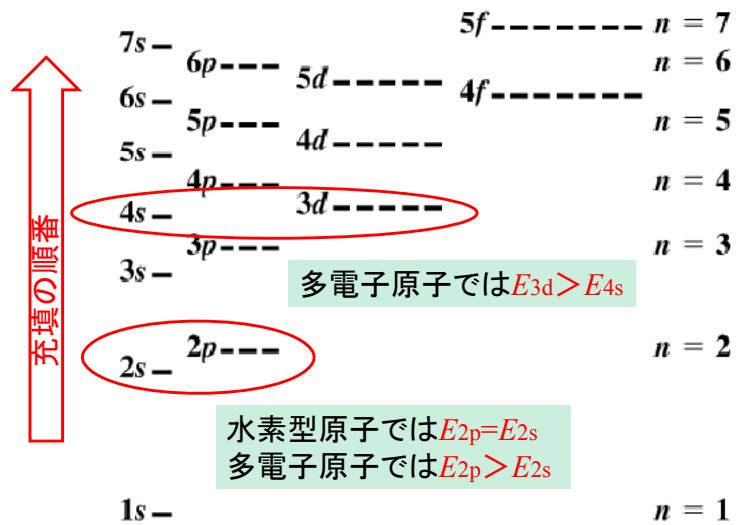
殻(shell)は n で決まる。

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。

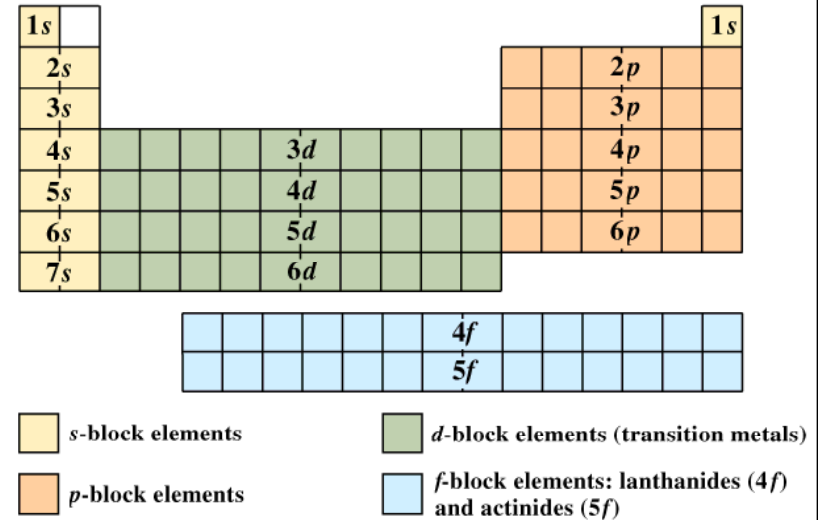
多電子原子において副殻へ電子が入る順番

EX



Electron configuration and the periodic table

EX



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

MR08_14.PIC

(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。

$$\Psi = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0}$$

この関数は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。

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。

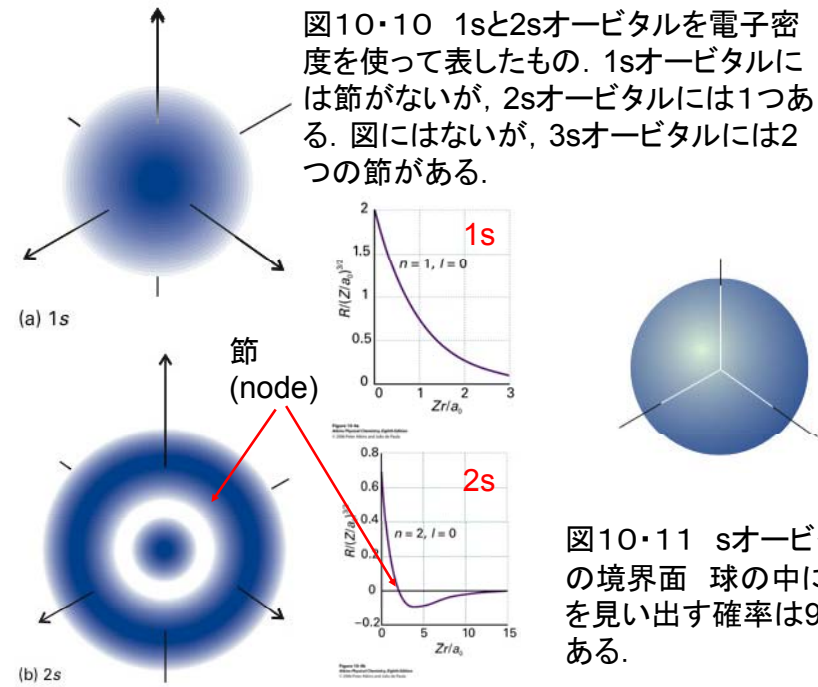


図10・11 sオービタルの境界面 球の中に電子を見出す確率は90%である。

(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、

$$P(r) dr = \Psi^2 4\pi r^2 dr$$

である。この関数P(r)=4πr²Ψ²を動径分布関数という。

4πr² drは半径rで厚さdrの球殻の体積dVである。

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

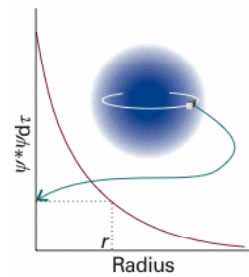
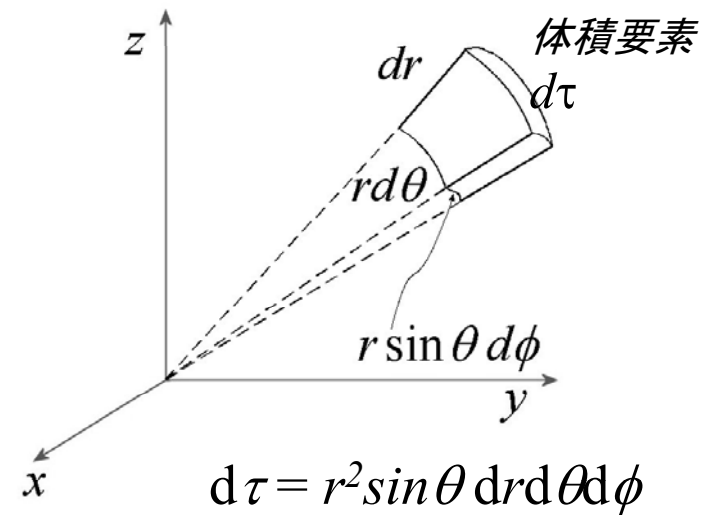


図10・13

極座標の体積要素dτ



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、

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

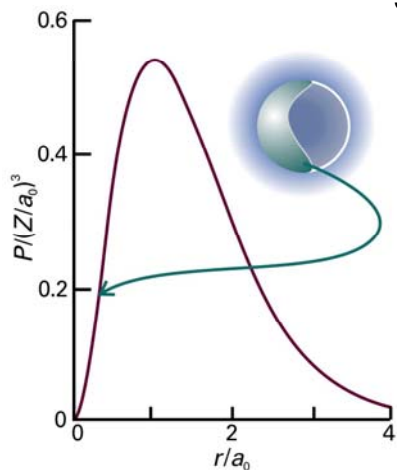


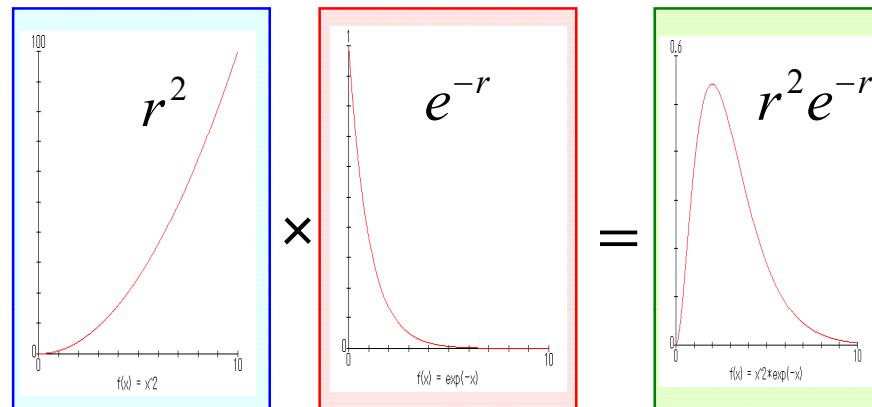
Figure 10-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

33



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。

34

極大点では $\frac{dP(r)}{dr} = 0$ である。

343

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \left(2r e^{-\frac{2Zr}{a_0}} + r^2 \left(-\frac{2Z}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right)$$

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

$$= 0$$

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]

35

(f) p オービタル

343

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

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

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

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。

36

$l = 1, m_l = \pm 1$ の2pオービタルの波動関数は次の形を持つ. 342

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

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

この $f(r)$ 依存性をもつ波動関数は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,

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

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

をとるのが普通である.

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

p_x と p_y は, 大きさが等しく符号が反対の m_l から合成されているから定在波を与え, z軸のまわりに正味の角運動量をもたない.

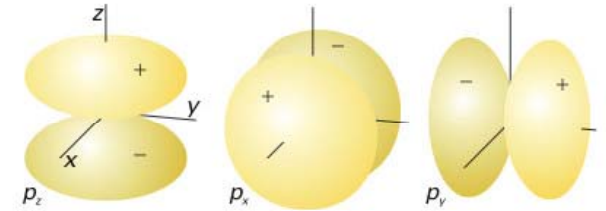


図10・15 pオービタルの境界面

(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.

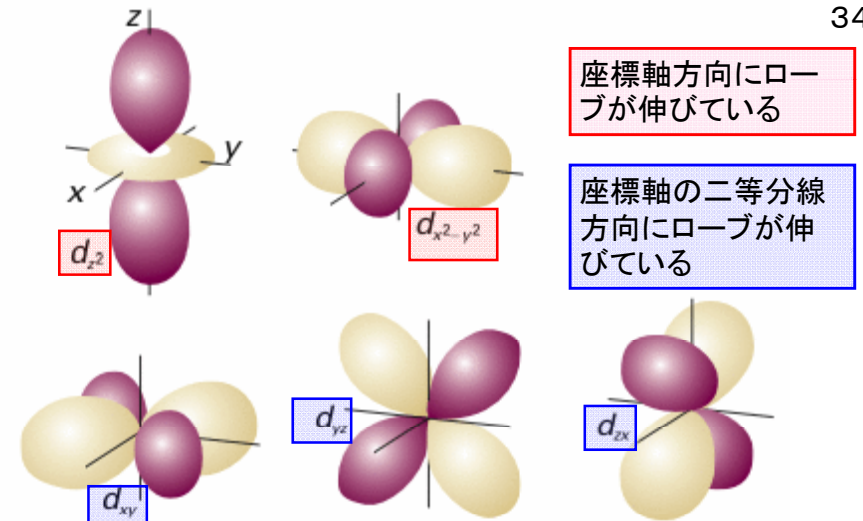


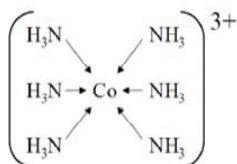
図10・16 dオービタルの境界面. 2つの節面が原子核の位置で交差し, ローブを分断する. 暗い部分と明るい部分は波動関数の符号が互いに反対であることを示している.

○配位結合

配位結合は共有結合の1種と考えることができる。通常の共有結合では、それぞれ電子を1つずつ持ったオービタルどうしの重なりによって形成されるのに対し、配位結合は、電子を2つ持ったオービタルと電子が入っていないオービタルの重なりによって形成される。いずれにせよ、結合が生じると電子を2個(電子対)共有することになる。

例: 塩化アンモニウム NH_4^+ ($\text{H}^+ \leftarrow \text{:NH}_3$)

金属錯イオン

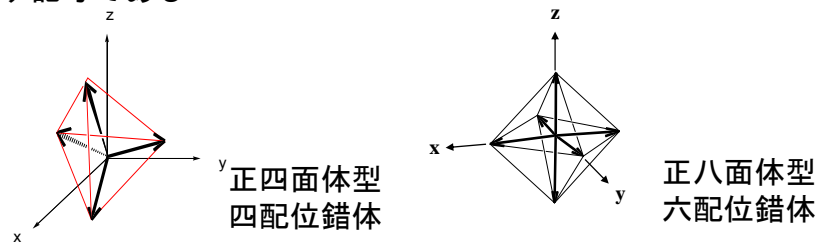


ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

遷移金属錯体の電子エネルギー状態の分裂

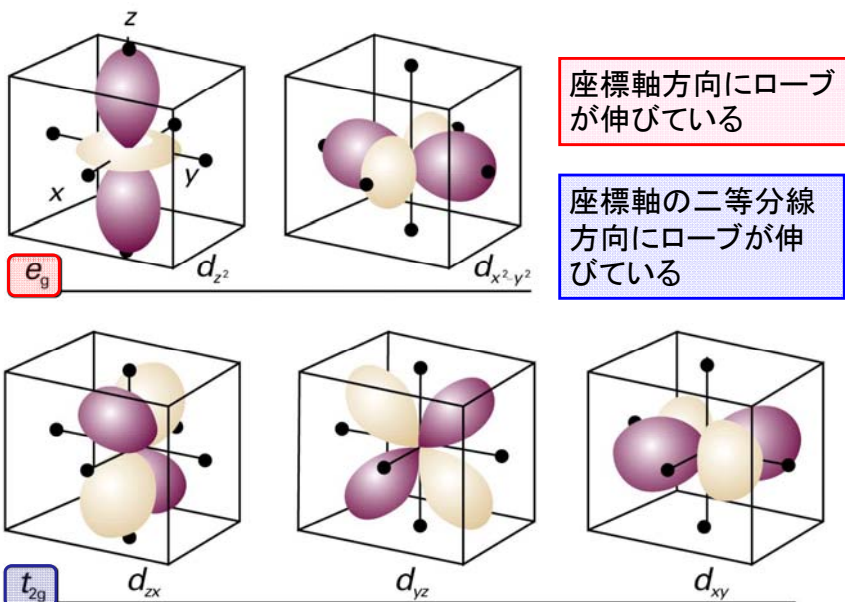
遷移金属原子が配位子によって取り囲まれている状態、すなわち金属錯体を考えよう。

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 E_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)および T_{2g} (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy})の2つに分裂する。ここで、 E_g および T_{2g} はオービタルの対称性を表わす記号である。



正四面体型
四配位錯体

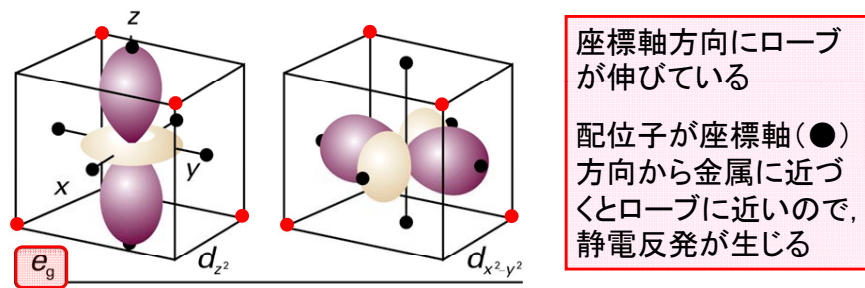
正八面体型
六配位錯体



座標軸方向にローブが伸びている

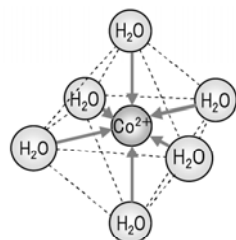
座標軸の二等分線方向にローブが伸びている

図10・16 dオービタルの境界面



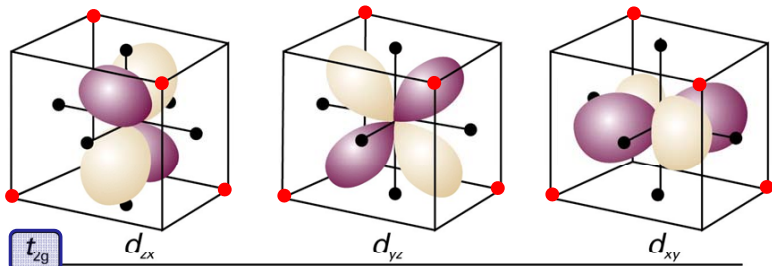
座標軸方向にローブが伸びている
配位子が座標軸(●)方向から金属に近づくのとローブに近いので、静電反発が生じる

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。

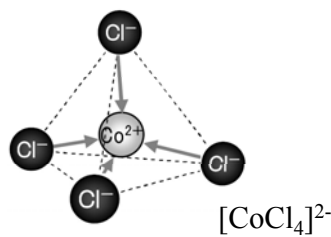


$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

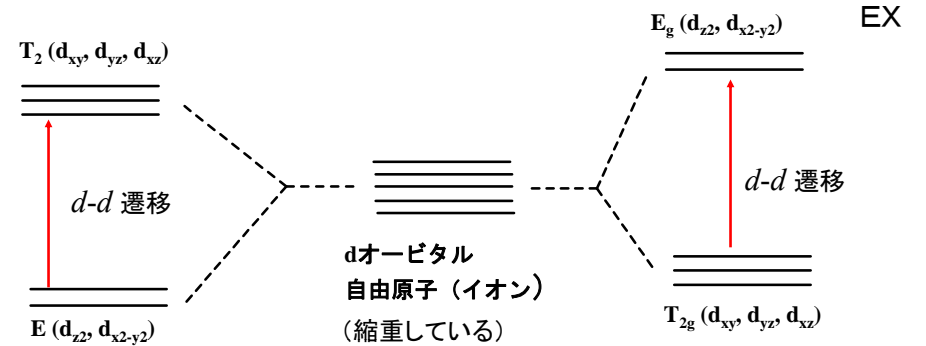
四面体型四配位の場合、配位子は正四面体の頂点方向(●)赤丸の方向から近づくので相互作用は小さい。



座標軸の二等分線方向にローブが伸びている
配位子が、正四面体頂点(赤丸)の方向から金属イオンに近づく
とローブに近いので静電反発が生じる

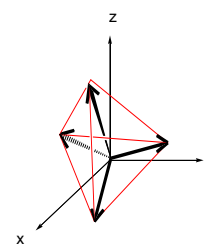


正四面体型四配位の場合、配位子は x, y, z 軸方向ではなく正四面体の頂点方向(●)から近づくので、 d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} オービタルの方がエネルギーが高くなる。

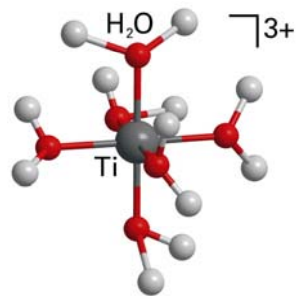
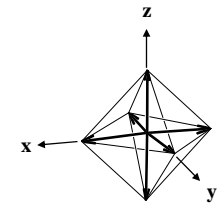


正四面体型四配位

正八面体型六配位

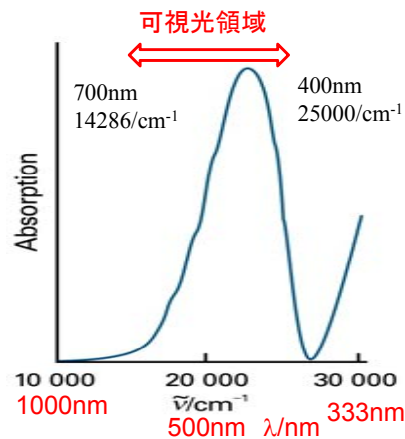


$d-d$ 遷移のエネルギー差は可視光領域にあることが多い。金属イオン自身は無色であっても、遷移金属錯体は色が着いていることが多い。



1 $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$
正八面体型六配位の遷移金属錯体の例
 $Ti^{3+}: [Ar]3d^1$

Ti^{3+} の基底電子配置は $3d^1$ なので T_{2g} に電子が1つ入っている。この電子が $d-d$ 遷移を起こす。



500nm付近の緑色の光を吸収するので赤色に見える

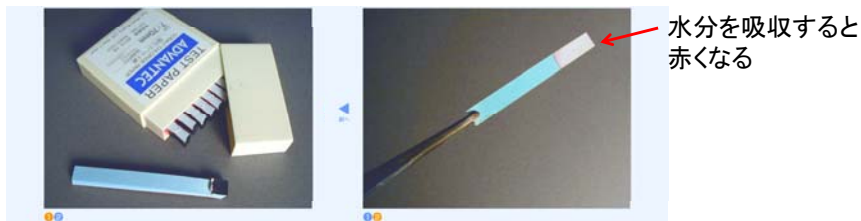
図14・13 $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ の水溶液の電子吸収スペクトル

シリカゲル乾燥剤

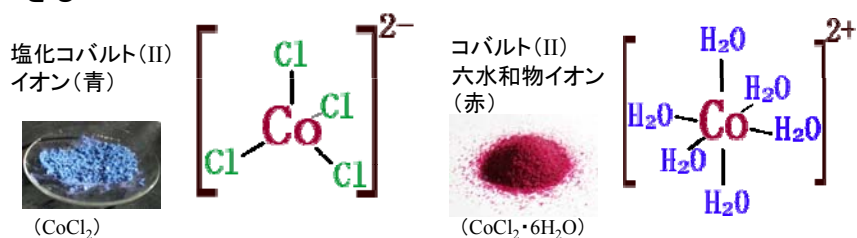
シリカゲルは吸湿性があり、お菓子などの除湿剤として広く用いられてきた。しかし、シリカゲルは酸化ケイ素 SiO_2 から構成されており、水分を吸っても外観からは変化がないため吸湿したかどうか判断できない。そこで、シリカゲルを塩化コバルトの極めて薄い溶液で染めて青粒として混入していた。水分の吸収度合によって色の変化があり、吸着能力があるかどうか判断できる。青粒がピンク色になれば吸着能力はなくなると判断できる。



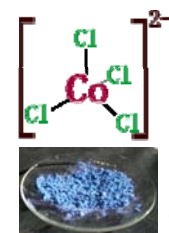
塩化コバルト試験紙



塩化コバルト(CoCl_2)の水溶液をろ紙にしみこませて乾かした試験紙。乾燥していると青色で、水分を吸収すると赤くなる塩化コバルトの性質を利用して、物質に水分が含まれているかを調べることができる。



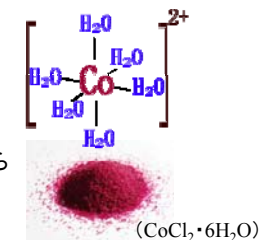
49



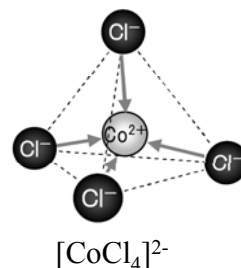
水を加えると、青い塩化物から赤い六水和物に変化する。



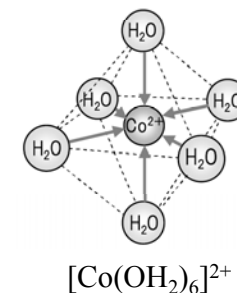
塩酸を加えると、赤い六水和物から青い塩化物に変化する。



正四面体型四配位 塩化コバルト(II)



正八面体型六配位 塩化コバルト(II)



<http://chem-sai.web.infoseek.co.jp/cobalt.html>

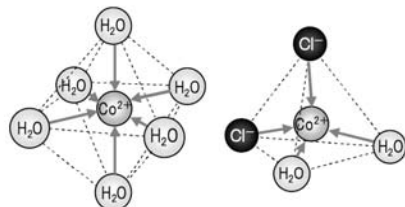
50

コバルト錯体のサーモクロミズム

愛知県立半田高校 自然科学部

1. 動機

化学実験の本(参考文献①)で、温度で色が変わる液体について読み、興味を持った。

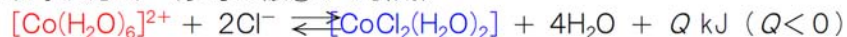


2. 概要

Co^{2+} 、 Cl^- を水に溶かすと、コバルト錯体ができる。右図のような2種類があり、これらの割合が変化することによって色が変わる。低温のときは赤色に、高温のときは青色になる。また、 Cl^- 濃度が高いほど青くなる。

Co^{2+} 濃度を変化させると、濃さは変わるが、色は変わらないように見える。つまり、 Co^{2+} 濃度と2種類の錯体の割合は無関係のようである。

□化学反応式 (参考文献②から引用)



51

Cl^- [mol/L]	0	2	3	4	5	6	7	8
10°C								
30°C								
50°C								
70°C								

- 溶液 : $0.1\text{mol/L CoSO}_4 + 0, 2 \sim 8\text{mol/L (0.5mol/L間隔) HCl}$
- 温度 : $10 \sim 70^\circ\text{C}$ (10°C間隔) ※ 下の写真は10, 30, 50, 70°Cのみ
- ◇ 測定結果 透光度 $R \cdot G$ は温度が高いほど低く、 Cl^- 濃度が高いほど低くなる。吸熱反応であるから高温ほど生成系に進む(赤から青に変わっていく)

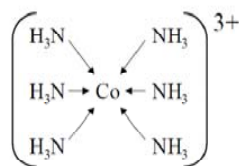
52

感熱液

水75cm³に、塩化アンモニウム20g, 塩化コバルト1gを溶かしたもの。

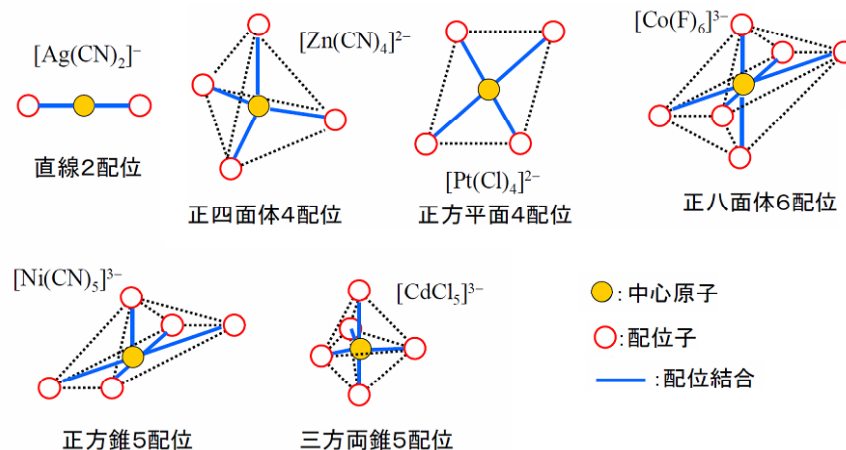


試験管に入れ加熱してみる。温まると、「青っぽく」変色する。
加熱部分より上が、青くなっている。
加熱をやめ、放置すると、冷えて元の色(赤紫?)に戻る。



<http://www.ricen.hokkaido-c.ed.jp/133tyouken,kadaikensyuu/tyouken/sankaku20/041804.html>

代表的な遷移金属錯体とその形



345

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。

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

345

10・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いてはならない。

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

351

多電子原子では、2sと2p(一般にすべての副殻)は縮退していない。

電子は他の全ての電子からクーロン反発を受ける。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ある負電荷と等価である。この負電荷は、原子核の実効核電荷を Z_e から $Z_{eff}e$ に引き下げる。

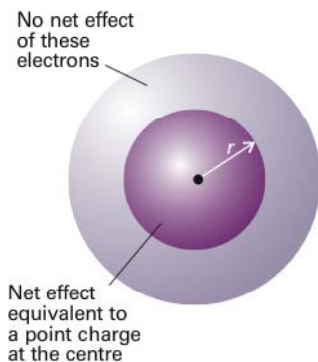


図10・19 遮蔽

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

Z と Z_{eff} の差を遮蔽定数 σ という。

57

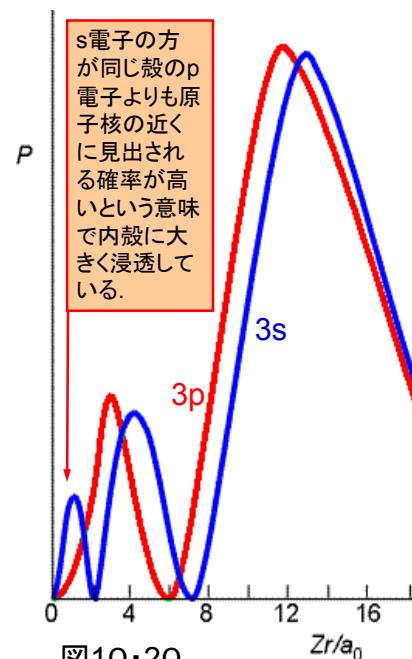


図10・20

352

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。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。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。

58

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、

353

$$s < p < d < f$$

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弱い。したがって、各電子のエネルギーは $1s \ll 2s < 2p$ の順である。

59

(d)構成原理(Aufbau principle)

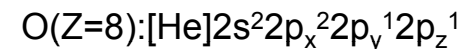
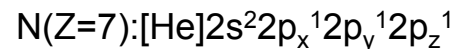
353

(1)オービタルが占有される順序は次の通りである。

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ \dots$$

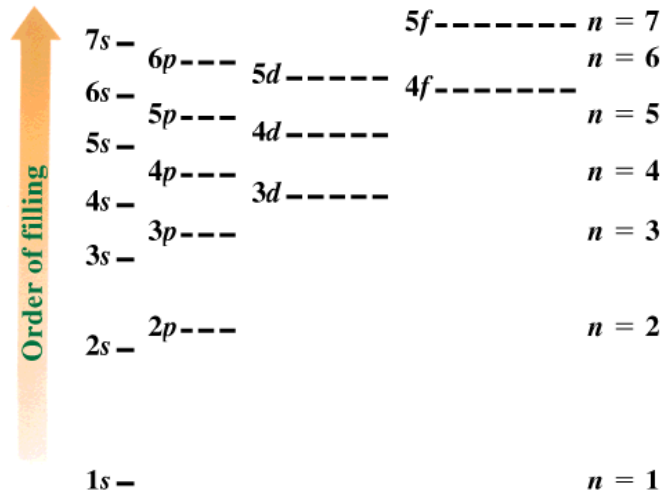
(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に、まず異なるオービタルを占める。

(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。

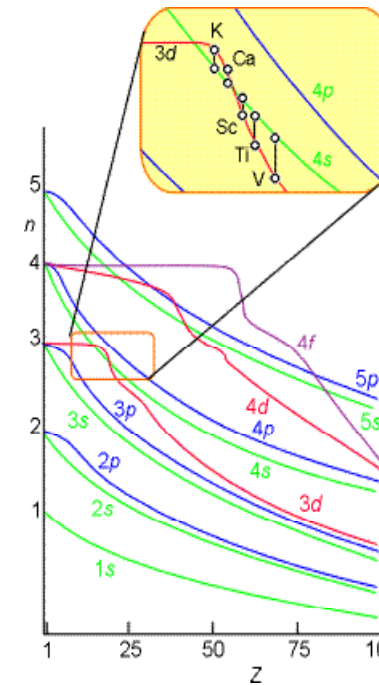


60

Order of subshell filling for many electron atoms



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company
MR08_13.PIC



第6版図13・23 元素のオービタルエネルギー。

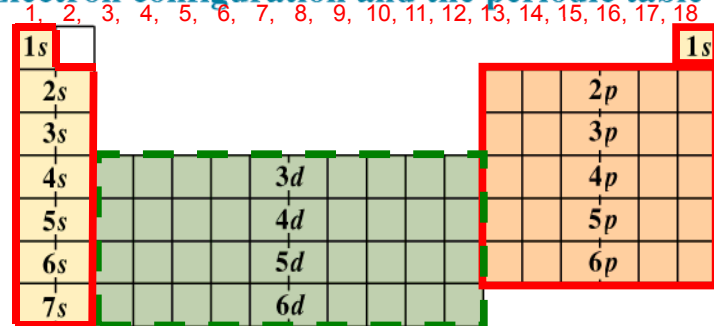
カリウム付近の3dオービタルと4sオービタルの相対的なエネルギーの大きさに注目すること。

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

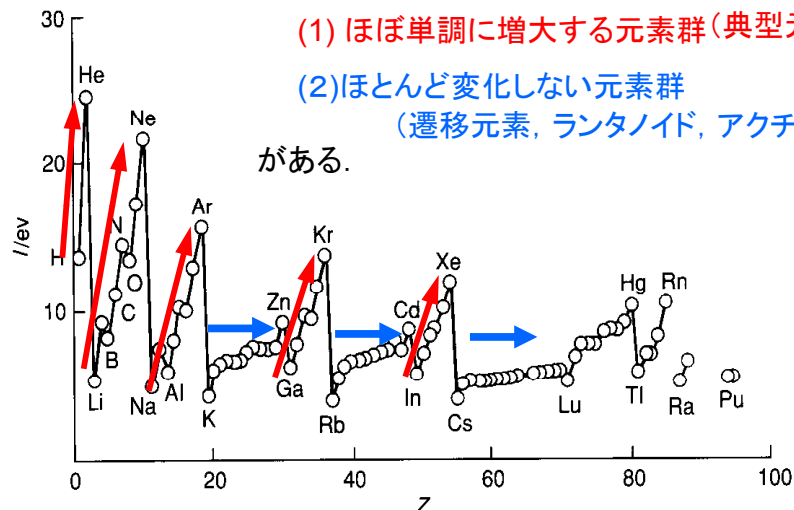


典型元素

- s-block elements (red)
- p-block elements (orange)
- d-block elements (transition metals) (green)
- f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f) (blue)

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、同一周期では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, アクチニド)

がある。

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 65

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。

(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。

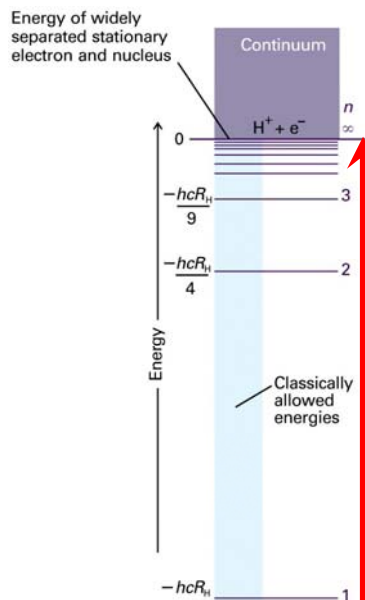
$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{Z}{n^2} hcR_H$$

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、

$$I = hcR_H$$



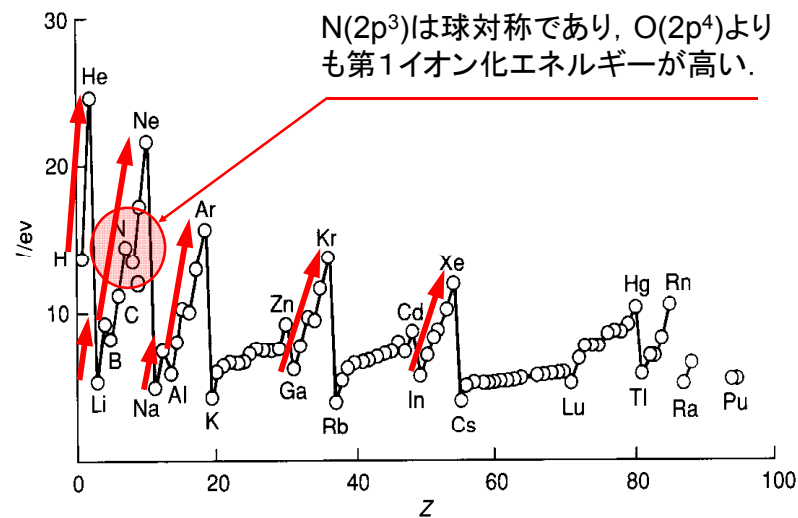
電子が陽子(水素原子核)から無限遠に離れたとき(全く相互作用がないとき)のエネルギーをゼロとする。
 $H \rightarrow H^+ + e^-$

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。

Figure 10-5
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



$N(2p^3)$ 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。

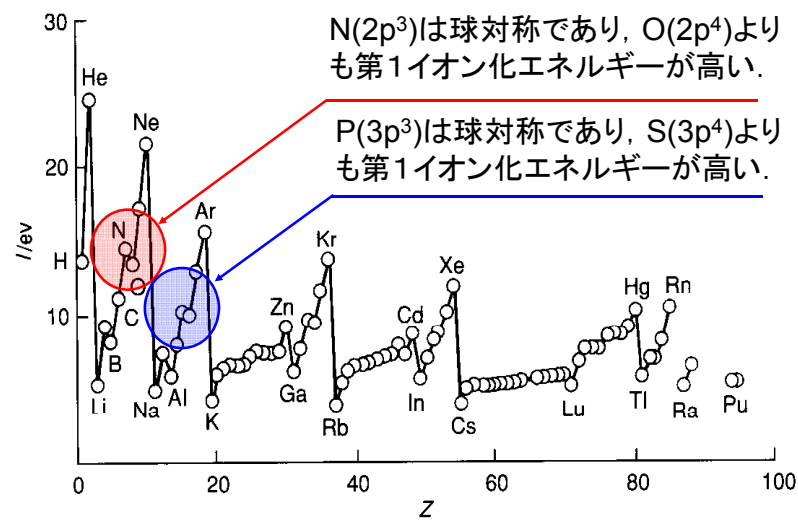
図13・24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

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。

原子番号	元素記号	電子配置
11	Na	[Ne] 3s
12	Mg	[Ne] 3s ²
13	Al	[Ne] 3s ² 3p
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
 $P(3p^3)$ は球対称であり、 $S(3p^4)$ 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。



$N(2p^3)$ 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。

$P(3p^3)$ は球対称であり、 $S(3p^4)$ よりも第1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。

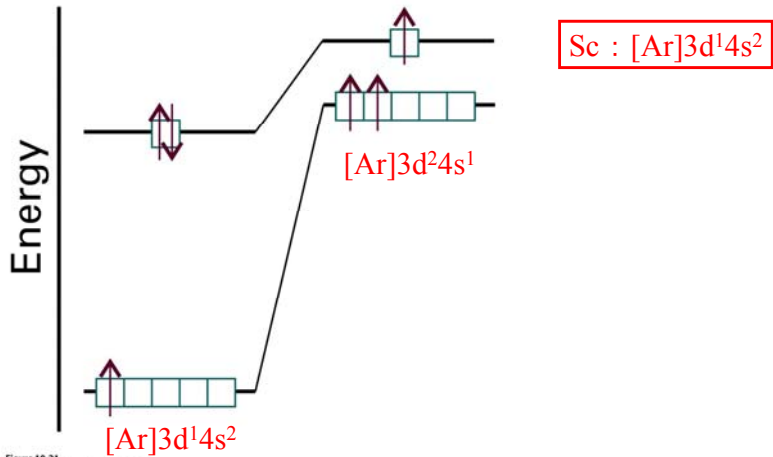


Figure 10-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図10-21 Scの基底状態においては、もしこの原子が $[Ar]3d^2 4s^1$ ではなく、 $[Ar]3d^1 4s^2$ 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。

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	$[Ar] 3d^1 4s^2$
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、3d⁴4s²や3d⁹4s²よりも安定になる。

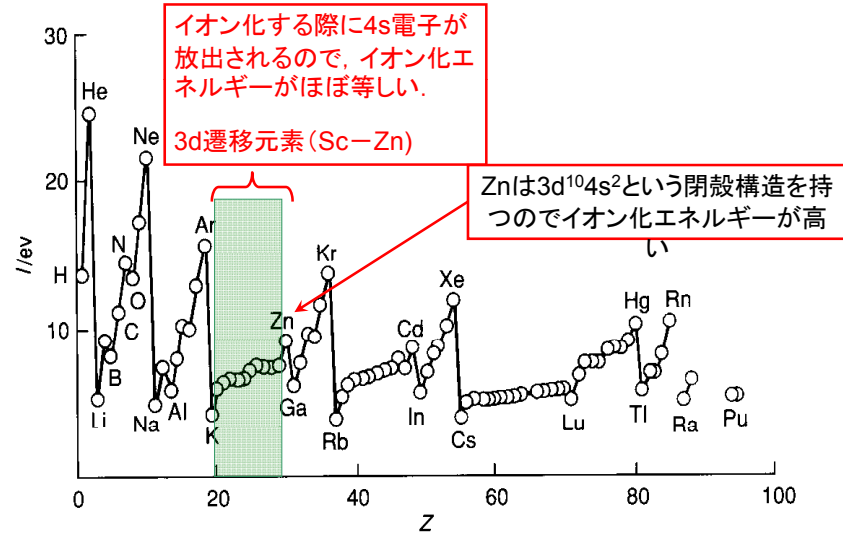
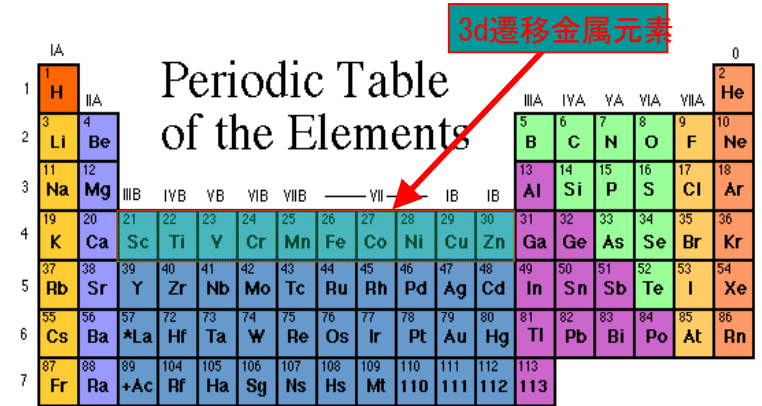








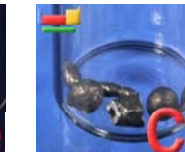

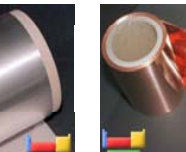
図10-22 元素の第1イオン化エネルギー。原子番号に対してプロットしたもの。

元素の周期表



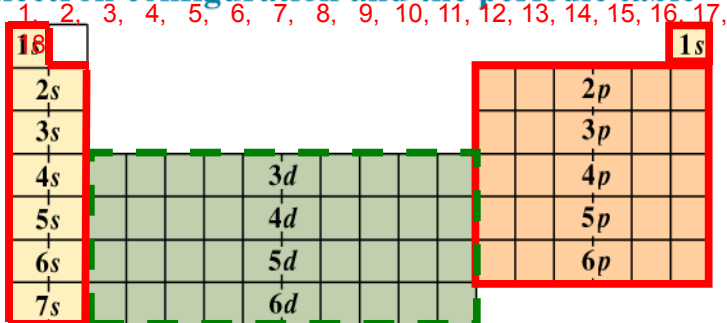
* Lanthanide Series	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	ランタニド
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
+ Actinide Series	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	アクチニド
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

3d遷移元素



スカンジウム  [Ar]3d ¹ 4s ²	チタン  [Ar]3d ² 4s ²	バナジウム  [Ar]3d ³ 4s ²	クロム  [Ar]3d ⁵ 4s ¹	マンガン  [Ar]3d ⁵ 4s ²
鉄  [Ar]3d ⁶ 4s ²	コバルト  [Ar]3d ⁷ 4s ²	ニッケル  [Ar]3d ⁸ 4s ²	銅  [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	

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

Electron configuration and the periodic table



典型元素

 s-block elements	 d-block elements (transition metals)
 p-block elements	 f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)

Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company
MROB_14.PIC

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、4d⁴4s²や4d⁹4s²よりも安定になる。

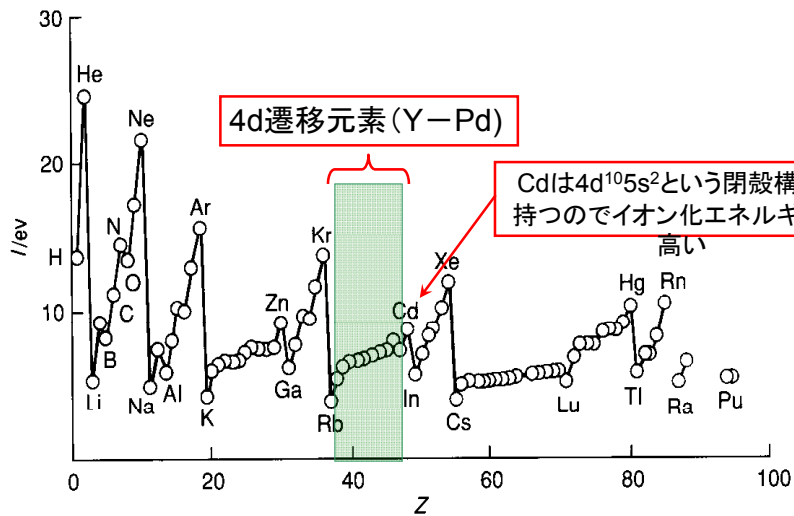


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

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]4f5d6s 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 5d6s 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.

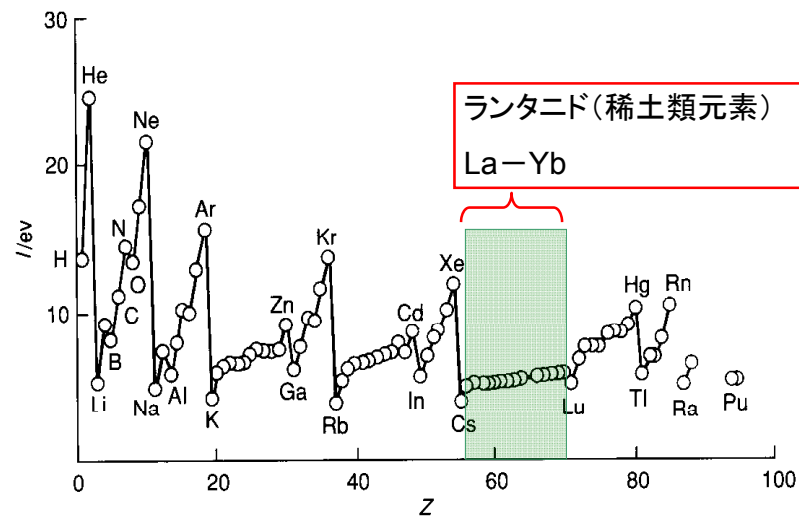


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

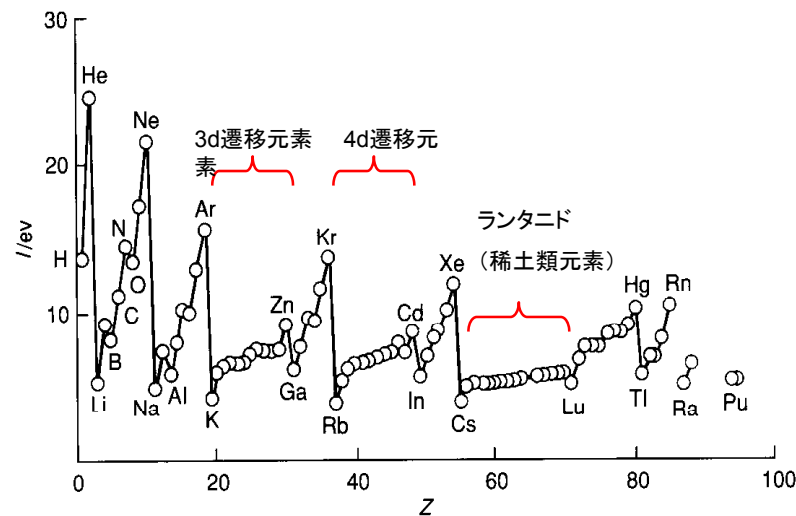


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

