

無機化学

2011年4月～2010年8月

第8回 6月8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

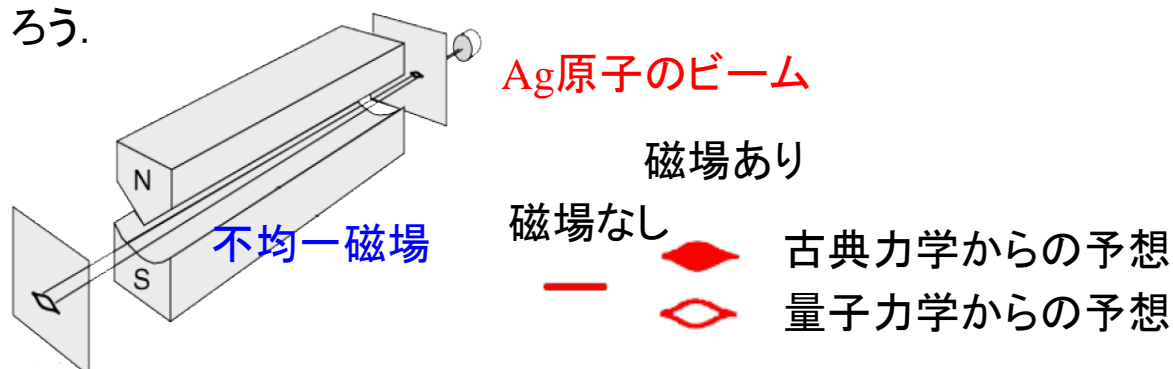
主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

6月1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

Ag : [Kr]4d¹⁰5s¹

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.



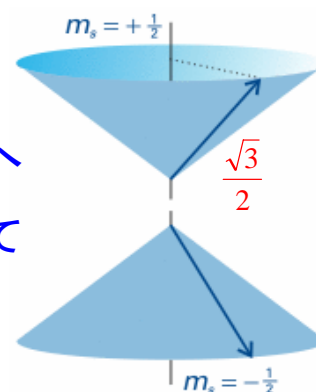
スピン角運動量の発見: $2l+1=2 \rightarrow l=1/2$ 電子スピンは1/2

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 を使って表す.

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



スピン1/2の場合

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, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N, ³¹Pなど.

授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式
- 3回 波動関数のボルンの解釈・不確定性原理
- 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
- 11回 結晶構造
- 12回 非金属元素の化学
- 13回 典型元素の化学
- 14回 遷移元素の化学
- 15回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

5

(c)空間量子化

314

ここまで、単に角運動量と言ってきたが、正確には**軌道(オービタル)角運動量[†]**という。角運動量の大きさは $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ と一定であり、かつz成分(z軸方向への射影)が $m_l=l, l-1, \dots, -l+1, -l$ ということは、角運動量ベクトルの向きが自由な方向をとれず、離散的な限られた向きしか取れないことを意味する。 $l=2$ のときに許される配向は図のようになる。このことを**空間量子化**という。

[†]他にスピン角運動量(9・8節)がある。

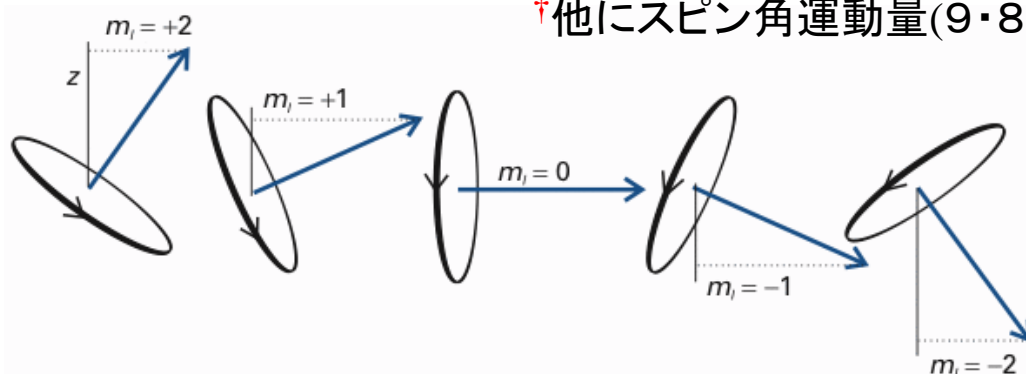


図9・38 $l=2$ のときの角運動量の許される値

6

二次元の回転のまとめ

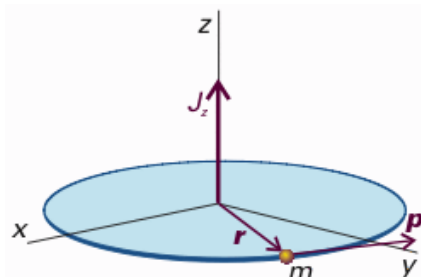
(1)シュレディンガー方程式の解(つまり波動関数)

$$\Psi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm im_l \phi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

(2)エネルギー準位

$$E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

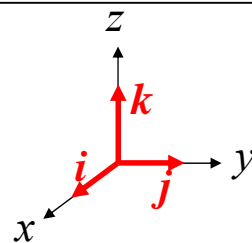
$$J_z = m_l \hbar$$

軌道角運動量量子数 m_l は整数である。図9・27 xy 面内にある半径 r の円形通路上の質点 m の粒子

根拠9・6 角運動量の量子化

角運動量 $J = r \times p$

$$J = r \times p = \begin{bmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{bmatrix} = (yp_z - zp_y)\mathbf{i} + (zp_x - xp_z)\mathbf{j} + (xp_y - yp_x)\mathbf{k}$$



309

古典力学的
角運動量古典力学と量子力学の対応
変数量子力学的
角運動量演算子

$$\left\{ \begin{array}{l} J_x = (yp_z - zp_y) \\ J_y = (zp_x - xp_z) \\ J_z = (xp_y - yp_x) \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} x \rightarrow \hat{x} \\ p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \hat{J}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{J}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{J}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{array} \right.$$

極座標表示にすると

$$\hat{J}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\begin{aligned} \therefore x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{r \cos \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{-r \sin \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ &= (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) \frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned}$$

9

極座標表示にすると

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

J_z を $\Psi_{m_l}(\phi)$ に作用させる

$$\begin{aligned} \hat{J}_z \Psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} N e^{\pm i m_l \phi} = -i\hbar N (\pm i m_l) e^{\pm i m_l \phi} \\ &= -i^2 (\pm m_l \hbar N) e^{\pm i m_l \phi} \\ &= (\pm m_l \hbar) N e^{\pm i m_l \phi} \\ &= (\pm m_l \hbar) \Psi \end{aligned}$$

$$\therefore \hat{J}_z \Psi_{m_l}(\pm \phi) = (\pm m_l \hbar) \Psi_{m_l}(\pm \phi)$$

$\Psi_{m_l}(\phi)$ は J_z の固有関数であり、固有値は $m_l \hbar$ である。

10

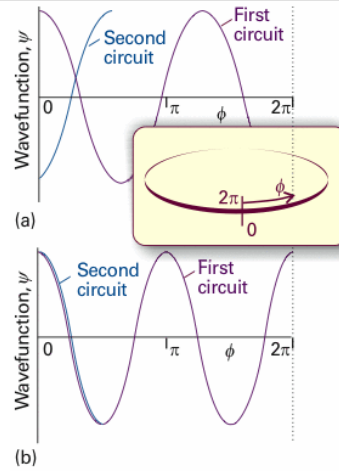
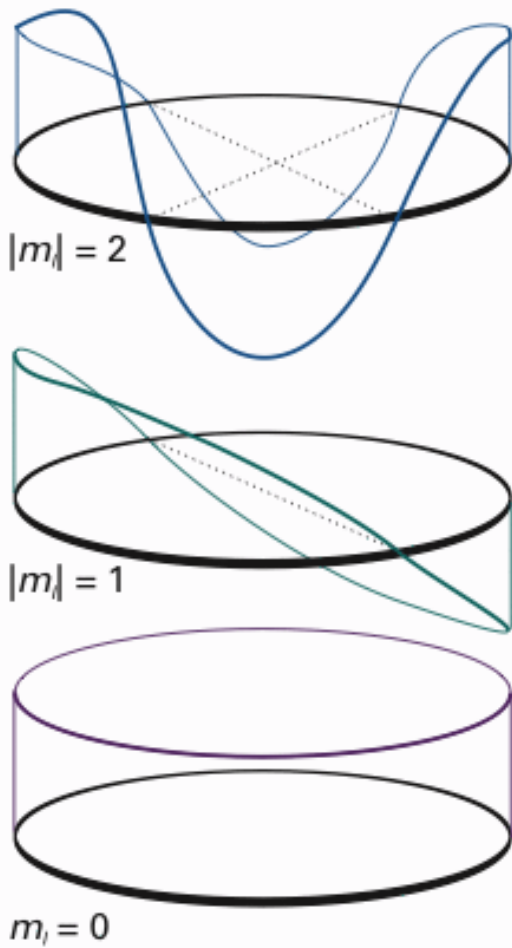


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

図9・31 環上の粒子の波動関数の実部。波長が短くなるにつれて、z軸のまわりの角運動量の大きさは \hbar 単位で大きくなっていく。

波動関数の境界条件

$$\Psi_{m_l}(0) = \Psi_{m_l}(2\pi)$$

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i 2\pi m_l}$$

$$1 = e^{\pm i 2\pi m_l}$$

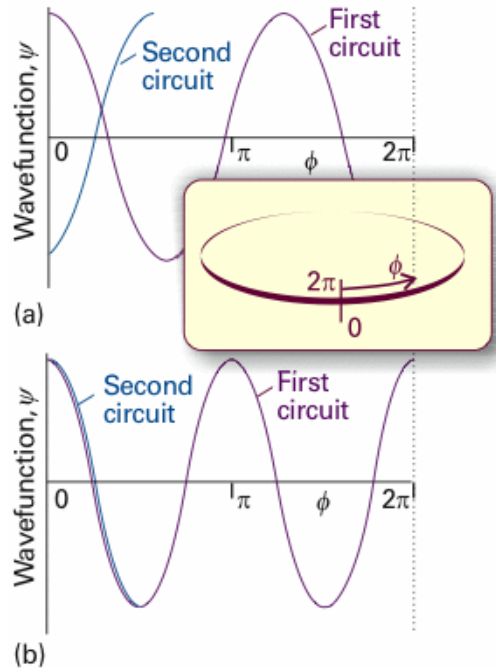
$$= \cos(2\pi m_l) \pm \sin(2\pi m_l)$$

$$= \cos(2\pi m_l)$$

$$\therefore m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

m は整数でなければならない。

$$\Psi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i m_l \phi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



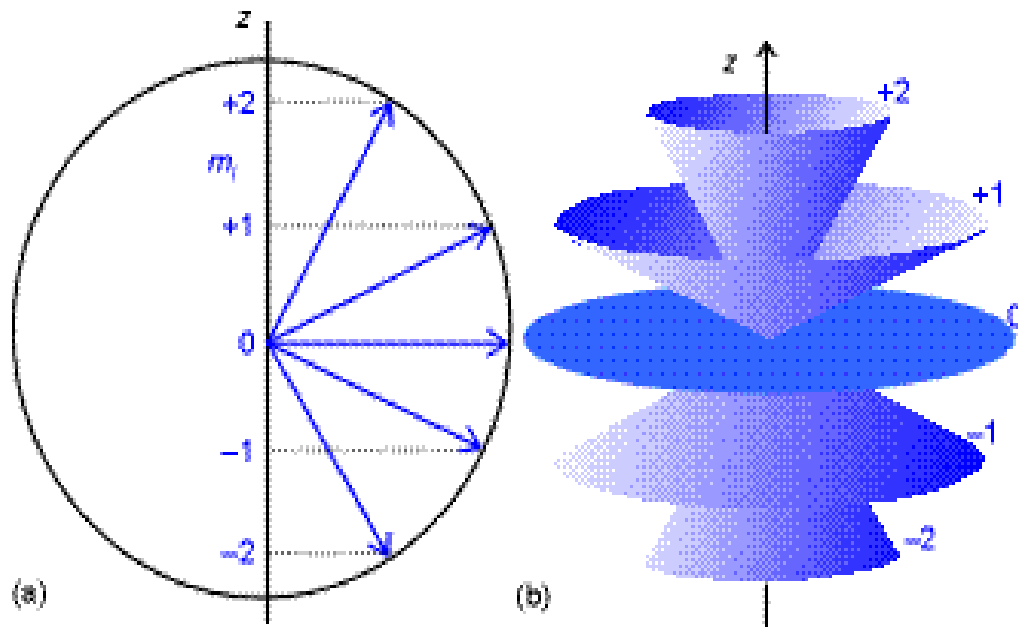
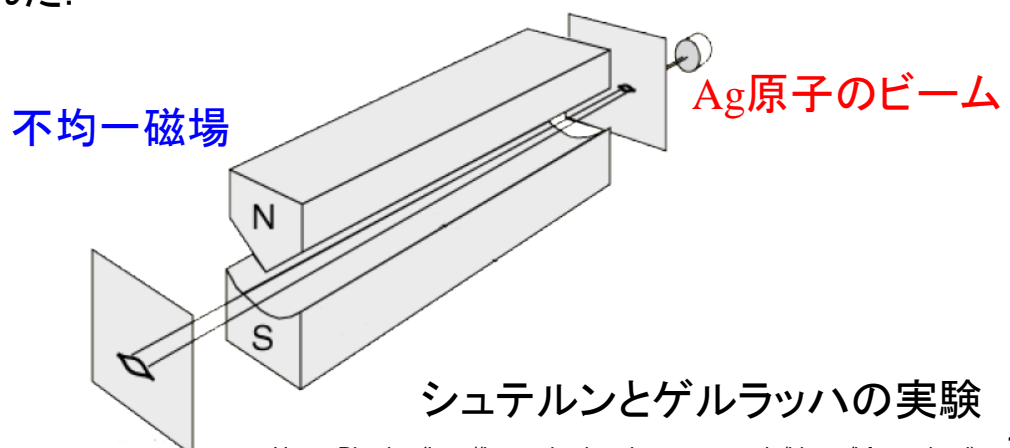


図9. 40 角運動量のベクトルモデル (a)は図9. 38をまとめたものであるが、 z 軸の回りの方位角は確定できないので、(b)のように円錐上のどこかにあって方位は特定できないモデルの方が良い。

9・8 スピン

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。そして、古典力学と量子力学では、異なる実験結果が得られると予想された。



シュテルンとゲルラッハの実験

古典力学と量子力学で予想される結果は次のようになる。

古典力学・・・角運動量の配向はどんな値でも取れるので、
幅広い帯状になるであろう。

量子力学・・・角運動量は空間量子化されているので、離散的な
配向しか取ることができないので、数本の鋭い
原子の帯が観測されるであろう。

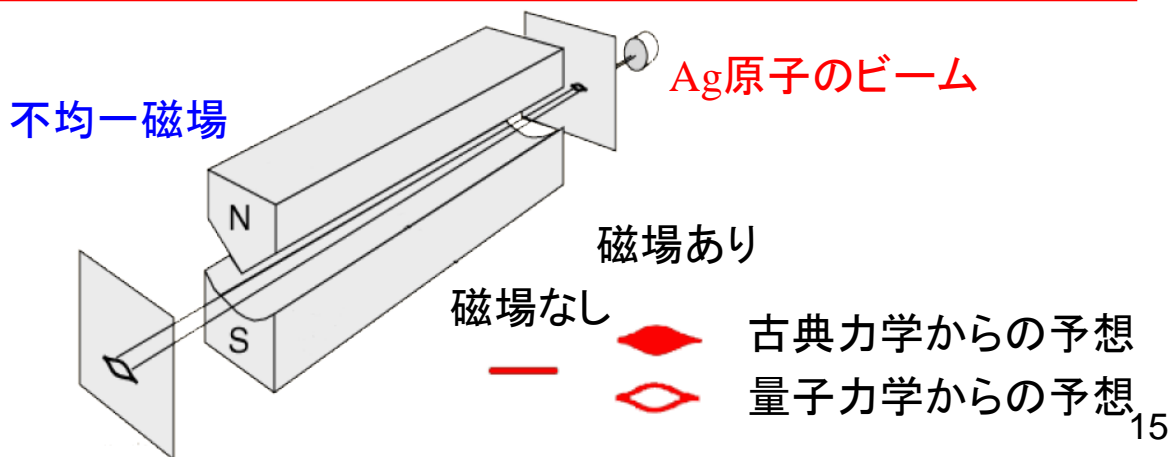
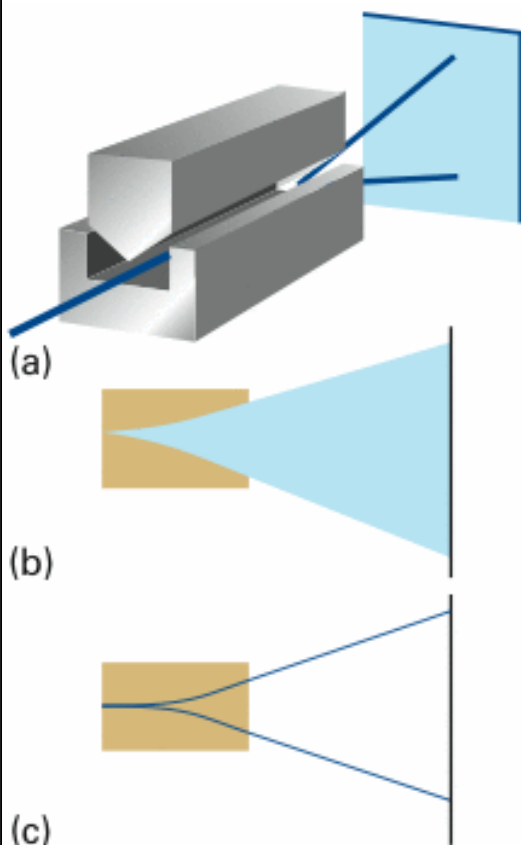


図9・39 シュテルン-ゲルラッハの実験

(a) 銀の原子線を不均一な磁場の中へ入射させた。古典力学からは(b)、量子力学からは(c)の結果が予想された。



(b) **古典力学**から予想される結果

角運動量の配向はどんな値でもとれるから、幅広い帯状になる。

(c) **量子力学**から予想される結果

角運動量は量子化されているので数種類の鋭い帯になる。銀原子を使った実験で観測された。

シュテルンとゲルラッハの実験から、

Ag原子ビームの2本の帯

が観測された。古典力学から予想される結果とは明らかに違った。しかし、量子力学から予想された結果とも少し食い違っていた。軌道(オービタル)角運動量の大きさと z 成分は、次のように量子化されている。

$$\text{角運動量の大きさ} = \{l(l+1)\}^{1/2} \hbar, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{角運動量の } z \text{ 成分} = m_l \hbar, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

すなわち、角運動量は空間量子化されており、 $2l+1$ 個の配向を生じる。Ag原子ビームが2本に分裂するのなら、 $l=1/2$ になるが、 l は0を含む正の整数でなければならないことと矛盾する。

スピン角運動量の発見

シュテルンとゲルラッハの実験結果は、彼らが観測していたのは軌道(オービタル)角運動量ではなく、電子の自分自身の軸の周りの回転運動から生じるものであるという提案によって解決された。新しい物理量であるスピン角運動量の発見である。

軌道(オービタル)角運動量と区別するために、次のような記号が用いられる。

	量子数	z 軸成分
軌道(オービタル)角運動量	l	m_l
スピン角運動量	s	m_s

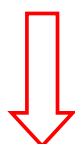
Ag : [Kr]4d¹⁰5s¹

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. しかし, シュテルンとゲルラッハの実験は, 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.



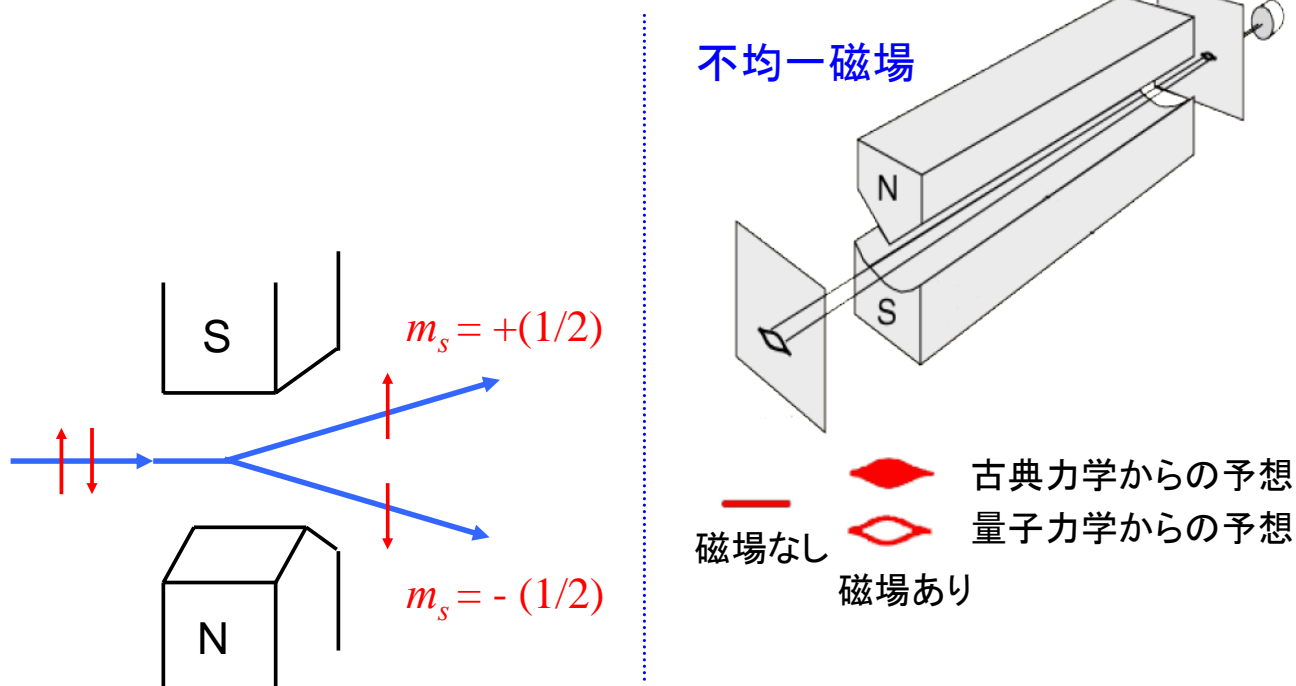
スピン角運動量

19

シュテルン・ゲルラッハの実験

EX

Ag原子のビーム



不均一な磁場中を通過したAg原子線は, 電子スピンの2つの値 $m_s = +1/2$ と $m_s = -1/2$ に対応する2本のビームに分かれた.

20

articles

原子物理の歴史を変えた安物の葉巻

シュテルン-ゲルラッハの実験

ブレチスラフ・フリードリッヒ、ダッドレー・ハーシュバック

シュテルンとゲルラッハの物語は、忍耐力、偶然性と運がときとして結びついてまさに正しい道が切り開かれていくことを教えている。

1922年、オットー・シュテルン(Otto Stern)とウォルター・ゲルラッハ(Walther Gerlach)によってドイツのフランクフルトで行われた空間量子化¹⁾の証明は、原子物理の英雄時代の到来を告げる1ケースほどの規範的な実験の地位を占める。概念的にエレガントで簡明なために、これはと引用される実験はない。この実験から、幾多の加法的発見、そしてたくさんの量子物理学者で、この物語のドラマチック性を高める詳かな歴史的事柄やこの物語がもたらす不磨の教訓を知るものは少ない。この話かな事柄とは、疑かなベド、安物の葉巻、タイムリーな葉巻、鉄道ストライキ、そしてシュテルンとゲルラッハに思慮を与えることになった自然界の微妙な仕掛けである。彼らは結局によって銀のビームを分離させることができたが、その成功は量子理論の開拓者たちをびっくりさせ、元気づけ、そして困惑させた。その中には彼らが実験に成功する前は、空間量子化を疑念しよとする試みは、無事気ではかかっていると思っていたいく人かの人たちが含まれていた。

シュテルン-ゲルラッハ実験(SGE)から生まれたものや、空間量子化を量子状態の離散としての概念は無敵にある。それらの中には核磁気共鳴の原理、光学時計といったものだけでなく、ラムシフトや電子磁気モーメントの異常な増加のような規範的な発見があり、これらの発見によって量子電力学が開始された。原子核、タンパク質、そして銀河を調べる手段：人体やゲータの読み取り；食料品パックのバ

ーコードやヒトゲノムのDNA塩基対のスクリーン。これらすべての技術は空間量子化された量子状態間の遷移を調べることで生まれてくる。

フランクフルト大学の実験物理学新センターは最近、シュテルンとゲルラッハの名を記念して名前がつけられた(図1)。開所式に出発したことがきっかけとなって、40年以上シュテルンが著者の1人(ハーシュバック)に語った葉巻の物語を再現することを思い立った。これからシュテルンとゲルラッハの実験以前の経歴と当時の込み入った物語を手短かに追ってみるが、彼らがフランクフルトで共同研究を行うに至った経緯がわかる。また、電子スピンの発見以前と以降のSGEの浮き沈みと受容過程についても記述し、われわれが葉巻の煙の向こうに映画「バックトゥー・ザ・フューチャー」に登場するような大時代のビーム検出器をかい見たいときつづを紹介しよう。シュテルンとゲルラッハが彼らの分子鏡分装置の調製に携わっているフランクフルトの記念館に心を留めながら、私たちはヒトラー政権の悲劇的な終結のたに反対方向へと引き寄せられた幾人かの人々の科学者、その後たった軌跡について読者諸氏にお考えいただきたい。

混濁性のソーダ水から原子ビームへ

シュテルンは1912年にブレスラウ大学で物理学の博士号を得た。学位論文で、彼はいろいろな溶液中に溶かした二酸化炭素溶液——ようするに一般化されたソーダ水、の混濁圧に関する理論と実験について論じた。息子自らの両親は、ホストダ研究を自分の好き

Stern and Gerlach:
How a Bad Cigar Helped
Reorient Atomic Physics

The history of the Stern-Gerlach experiment reveals how persistence, accident, and luck can sometimes combine in just the right ways.

Bretislav Friedrich and Dudley Herschbach

The demonstration of space quantization, carried out in Frankfurt, Germany, in 1922 by Otto Stern and Walther Gerlach, ranks among the dozen or so canonical experiments that ushered in the heroic age of quantum physics. Perhaps no other experiment is so often cited for elegant conceptual simplicity. From it emerged both new intellectual vistas and a host of useful applications of quantum science. Yet even among atomic physicists, very few today are aware of the historical particulars that enhance the drama of the story and the abiding lessons it offers. Among the particulars are a warm bed, a bad cigar, a timely postcard, a railroad strike, and an uncanny conspiracy of Nature that rewarded Stern and Gerlach. Their ascent to the top of the field was not without its share of setbacks, including several who beforehand had regarded an attempt to observe space quantization as naive and foolhardy.

Descendants of the Stern-Gerlach experiment (SGE) and its key concept of sorting quantum states via space quantization are legion. Among them are the prototypes for nuclear magnetic resonance, optical pumping, the laser, and atomic clocks, as well as incisive discoveries such as the Lamb shift and the anomalous increment in the magnetic moment of the electron, which launched quantum electrodynamics. The means to probe nuclei, proteins, and galaxies, image bodies and brains, perform eye surgery, read music or data from compact disks, and scan bar codes on grocery packages or DNA base pairs in the human genome all stem from exploiting transitions between space-quantized quantum states.

A new center for experimental physics at the University of Frankfurt was recently named in honor of Stern and Gerlach (see figure 1). The opportunity to take part in the dedication prompted us to reenact the cigar story, as told to one of us (Herschbach) by Stern himself more than 40 years ago. Here we briefly trace the antecedent trajectories of Stern and Gerlach and the perplexing physics of the

Bretislav Friedrich (bretislav.friedrich@fbw-bmlm.mpg.de) has recently moved from Harvard University in Cambridge, Massachusetts, to become a senior scientist at the Fritz Haber Institute of the Max Planck Society in Berlin. Dudley Herschbach (dudley.herschbach@chem.harvard.edu) is a professor in the department of chemistry and chemical biology at Harvard.

time, which brought them to collaborate in Frankfurt. We also describe the vicissitudes and reception of the SGE, before and after the discovery of electron spin, and report how cigar smoke led us to a "back-to-the-future" deposition detector. Mindful of the memorial plaque at Frankfurt, depicting Stern and Gerlach on opposite sides of their split molecular beam, we also invite readers to reflect on the later trajectories of these two fine scientists—impelled in opposite directions by the tragic rise to power of Adolf Hitler.

From osmotic soda to atomic beams

Otto Stern received his doctorate in physical chemistry at the University of Breslau in 1912. In his dissertation, he presented theory and experiments on osmotic pressure of concentrated solutions of carbon dioxide in various solvents—just generalized soda water. His proud parents offered to support him for postdoctoral study anywhere he liked. "Motivated by a spirit of adventure," Stern became the first pupil of Albert Einstein, then in Prague; their discussions were held "in a café which was attached to a brother."² Soon Einstein was recalled to Zurich. Stern accompanied him there and was appointed *privatdozent* for physical chemistry.

Under Einstein's influence, Stern became interested in light quanta, the nature of atoms, magnetism, and statistical physics. However, Stern was shocked by the iconoclastic atomic model of Niels Bohr. Shortly after it appeared in mid-1913, Stern and his colleague Max von Laue made an earnest vow: "If this nonsense of Bohr should in the end prove to be right, we will quit physics!" When Einstein moved to Berlin in 1914, Stern became *privatdozent* for theoretical physics at Frankfurt. World War I soon intervened, but even while serving in the German army, Stern managed to do significant work, including an unsuccessful but prescient experiment, an attempt to separate by diffusion a suspected hydrogen isotope of mass two.

After the war, Stern returned to Frankfurt and became assistant to Max Born in the Institute for Theoretical Physics. There began Stern's molecular beam odyssey (see figure 2). He had learned of the rudimentary experiments of Louis DuRoi in 1911, which demonstrated that "molecular rays" of sodium, formed by effusion into a vacuum, traveled in straight lines. Stern was captivated by the "simplicity and directness" of the method, which "enables us to make measurements on isolated neutral atoms or molecules with microscopic tools. . . . [and thereby is] especially valuable for testing and demonstrating directly fundamental assumptions of the theory."³

Born strongly encouraged Stern to pursue molecular beam experiments. Indeed, in 1919, Born himself undertook,

*1 [脚注]この記述はあまり見かけないが、磁気量子化による空間量子化に対応する。

パリティ

Vol.19, No.11,

17-26 (2004)

大塚一郎

Stern and Gerlach: How a Bad Cigar Helped Reorient Atomic Physics

Bretislav Friedrich, Dudley Herschbach
Bretislav Friedrich (bretislav.friedrich@fbw-bmlm.mpg.de) has recently moved from Harvard University in Cambridge, Massachusetts, to become a senior scientist at the Fritz Haber Institute of the Max Planck Society in Berlin. Dudley Herschbach (dudley.herschbach@chem.harvard.edu) is a professor in the department of chemistry and chemical biology at Harvard.

Physics Today Vol. 53 No. 12
© 2003 American Institute of Physics

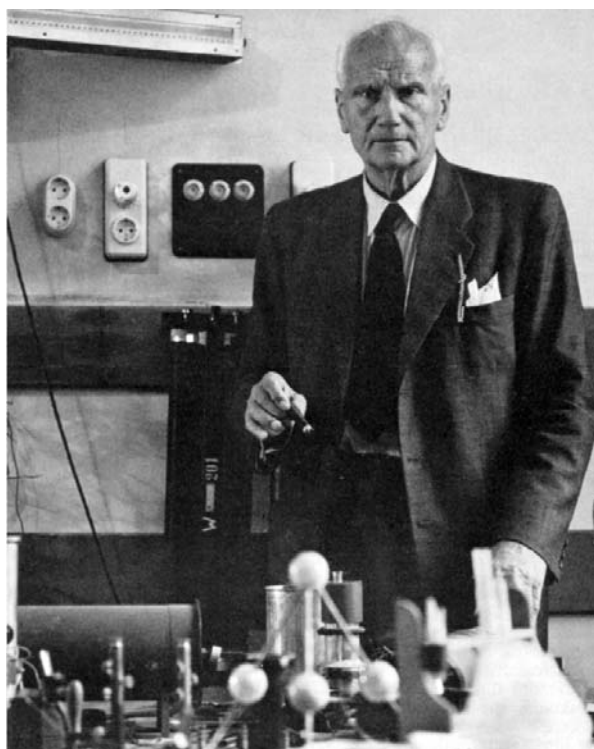
JOPF 19, No. 11, 2004-11

17

Physics Today, 56, 53-59(2003)

21

Figure 3. Walther Gerlach (1889–1979), cigar in hand, in his laboratory at the Institute for Physics in Munich, about 1950. (Photo courtesy of W. Schütz, *Phys. Bl.* 25, 343, 1969.)



22



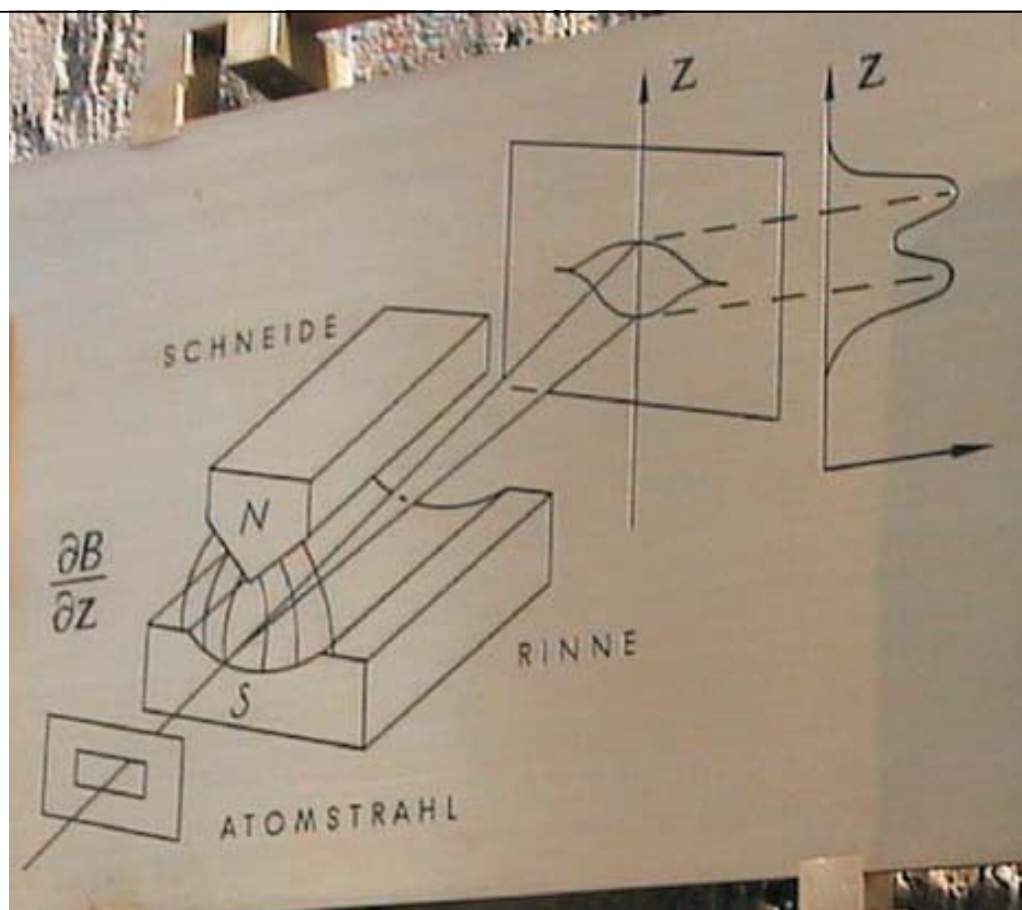
Figure 2. Otto Stern (1888–1969), cigar in hand, working in his molecular beam laboratory at the Institute for Physical Chemistry in Hamburg, about 1930. (Photo courtesy of Peter Toschek.)



Otto Stern
The Nobel Prize in Physics 1934



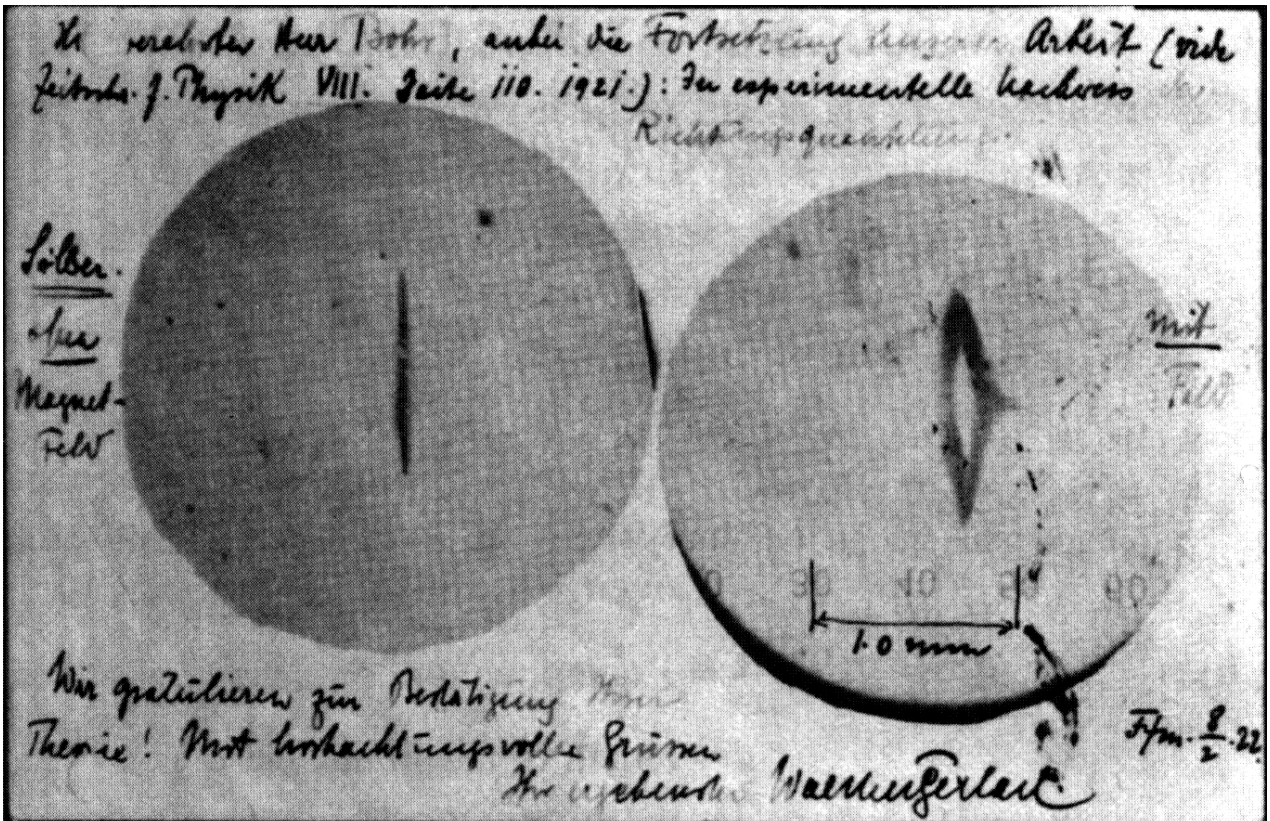
ドイツのフランクフルトでシュテルンとゲルラッハが実験をした建物の入り口に2002年2月、彼らを業績を記念して掲げられた記念プレート。中央の実験装置の拡大図を次のページに示す。



シュテルンとゲルラッハの実験装置模式図



シュテルンとゲルラッハの業績を記念するプレートは彼らが研究していた建物に取り付けられているが、そう大きくはない。



1922年2月8日付、ボアに宛てたゲルラッハの葉書

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 m_s を使って表す。

大きさ $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$

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

シュテルン-ゲルラッハの実験によると、Ag原子ビームが2本に分裂したということは、電子スピン量子数は整数ではなく、半整数の $1/2$ であることを意味する。

27

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

$L_{n,l}$: ラゲール多項式

$P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$: ルジャンドル多項式

$n = 1, 2, 3, \dots$

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

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

28

(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.

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

動径分布関数

球面調和関数

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \underline{R_r(r)} \underline{Y_{l,m}(\theta, \phi)} \quad (10 \cdot 7)$$

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 $\Psi(\theta, \phi) = N e^{\pm i m_l \phi} P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$ (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。

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。

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

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。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi \quad (10 \cdot 9)$$

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。

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

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。

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

(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。

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

ここで、

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

(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。

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

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。

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.

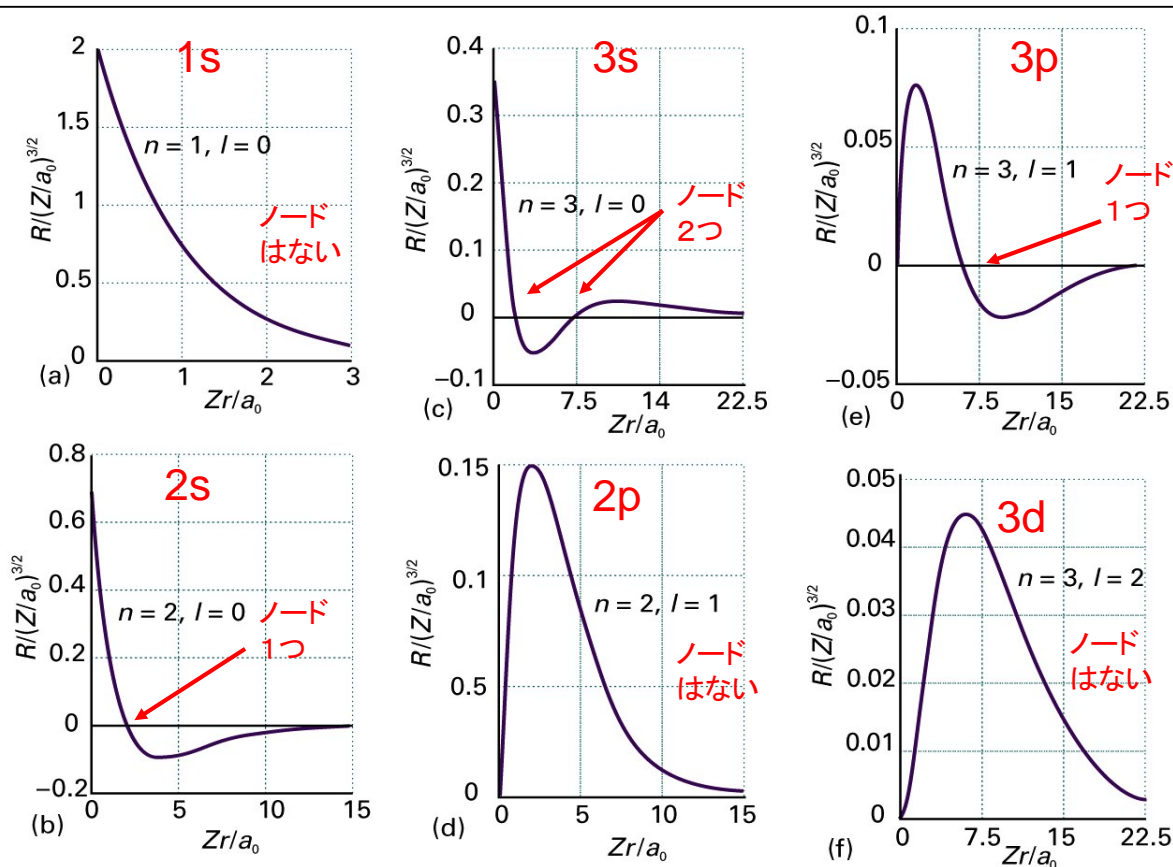


Figure 10-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図10・4 原子番号Zの水素型原子の動径波動関数

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

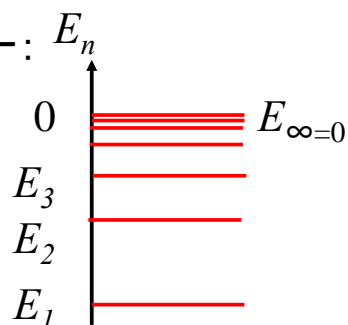
原子オービタルは原子内の電子に対する1電子波動関数である。
水素型原子オービタルは、 n, l, m_l という3つの量子数で定義される。

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

エネルギー: E_n

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


39

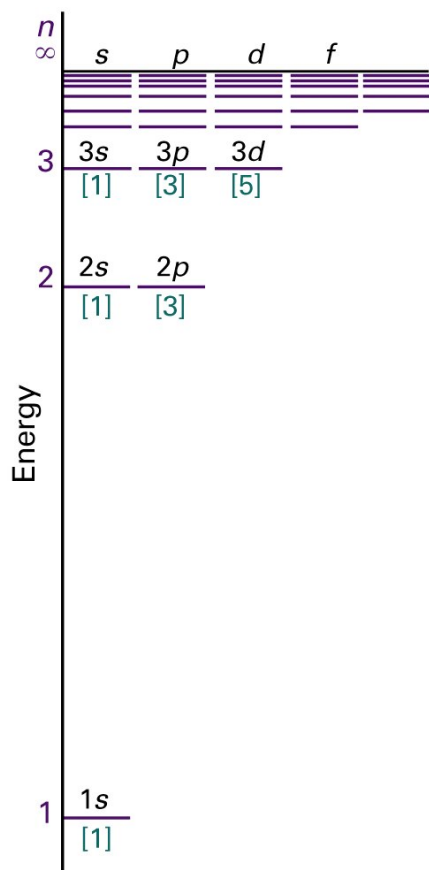


図10・7 水素型原子のエネルギーは主量子数 n だけで定義される。

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

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。

40

水素型原子オービタルの1電子波動関数は、

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

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

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

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

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

$$L_{n,l} \quad \text{: ラゲール陪多項式}$$

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。

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

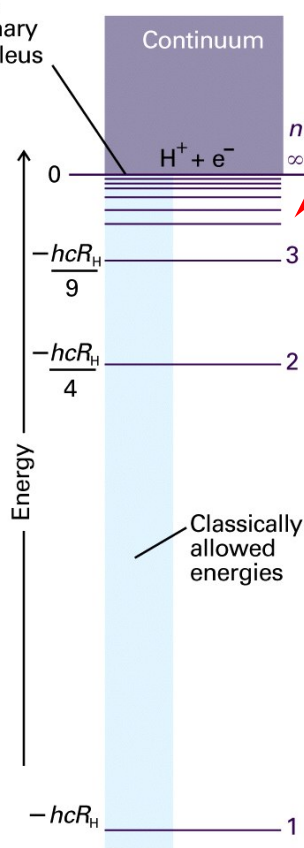
水素原子では、 $Z = 1$ であるから、 $n = 1$ のときの最低エネルギーは、

$$E_1 = -hcR_H$$

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, $\pm 1, \pm 2$	5

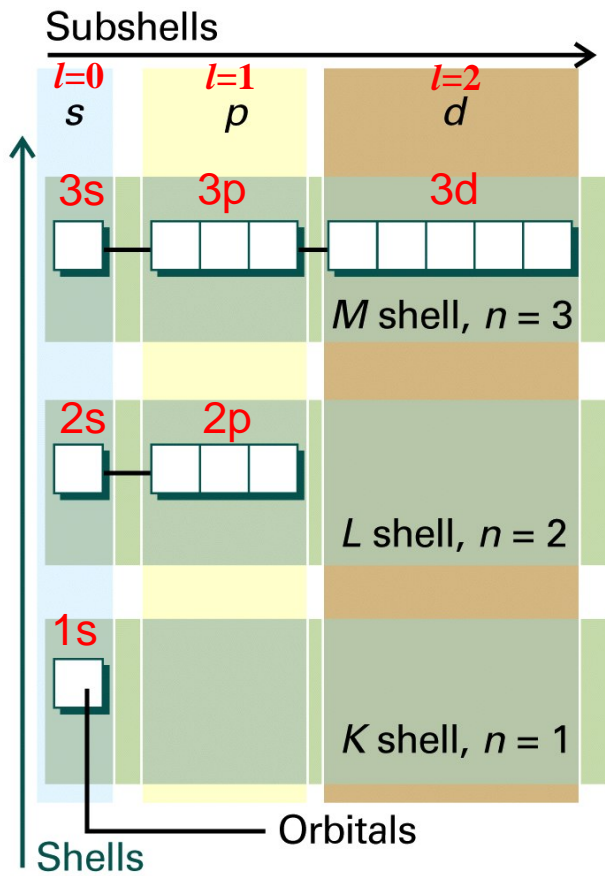


Figure 10-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図10・8

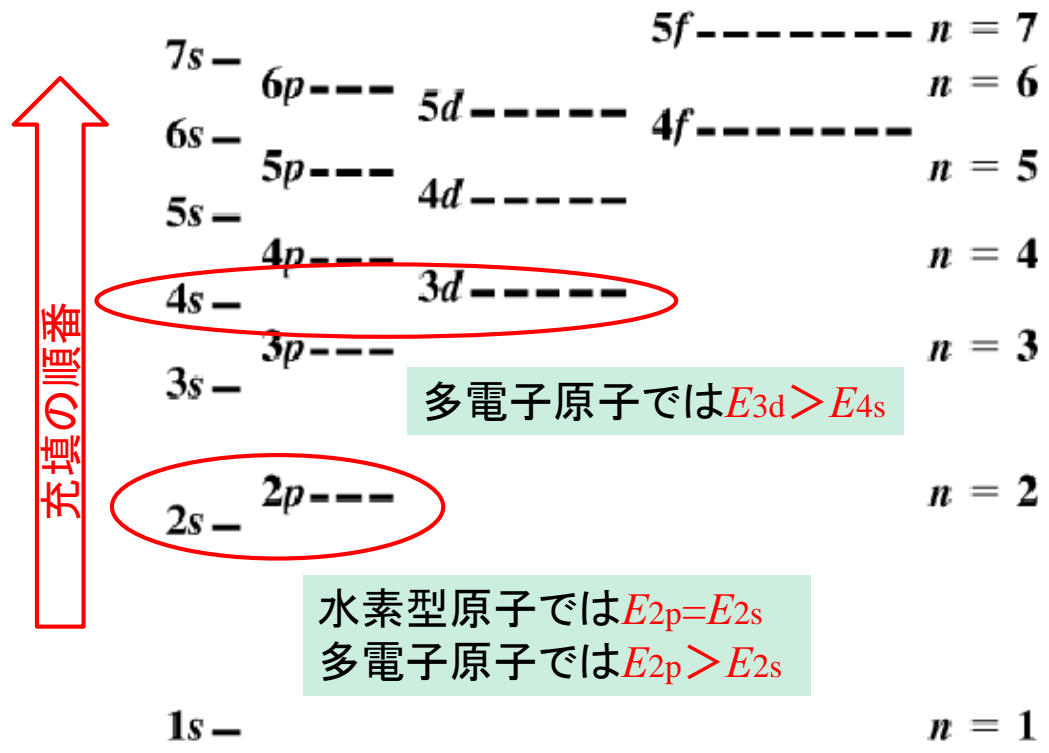
殻(shell)は n で決まる.

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.

EX

多電子原子において副殻へ電子が入る順番



水素型原子では $E_{2p} = E_{2s}$
多電子原子では $E_{2p} > E_{2s}$

多電子原子では $E_{3d} > E_{4s}$

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.

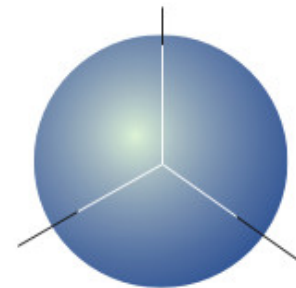
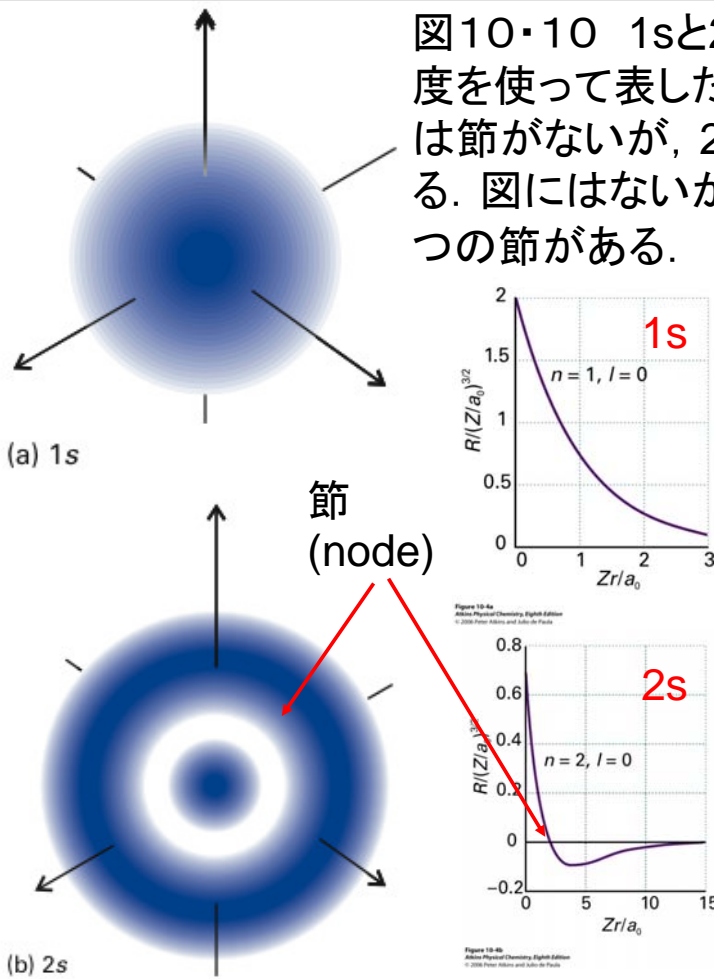


図10・11 sオービタルの境界面 球の中に電子を見出す確率は90%である.

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

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

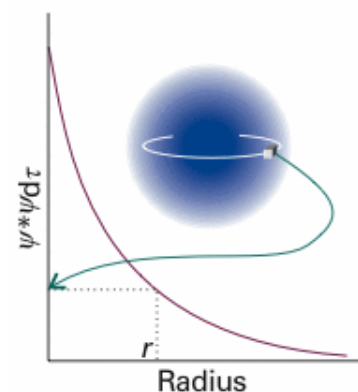
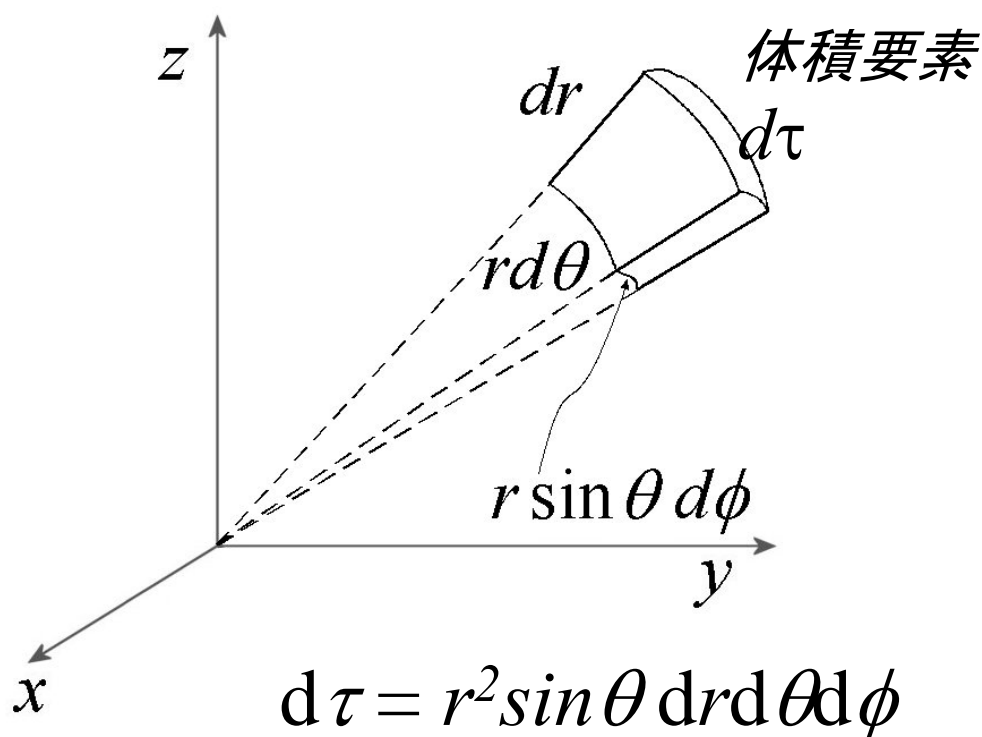


図10・13

極座標の体積要素 $d\tau$



53

1sオービタルの動径分布関数

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、

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

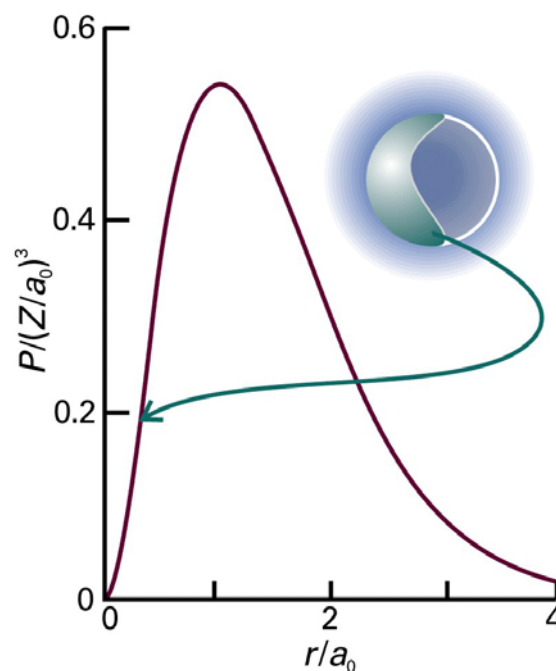


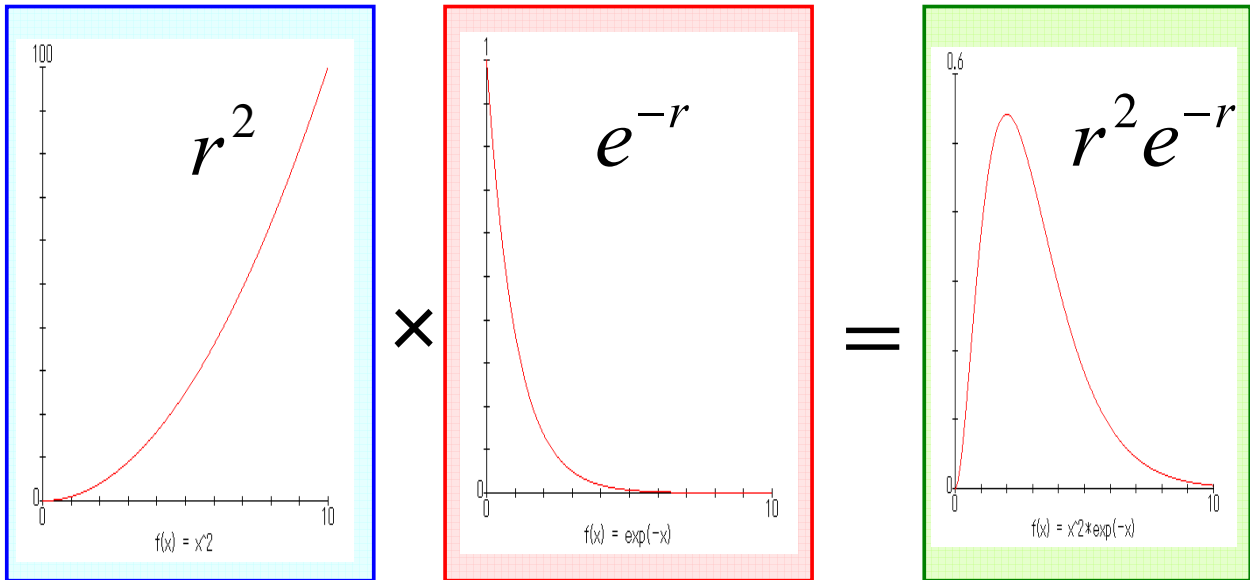
Figure 10-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

54



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。

55

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]

56

(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

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

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

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.

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

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

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

この $f(r)$ 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.

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

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。

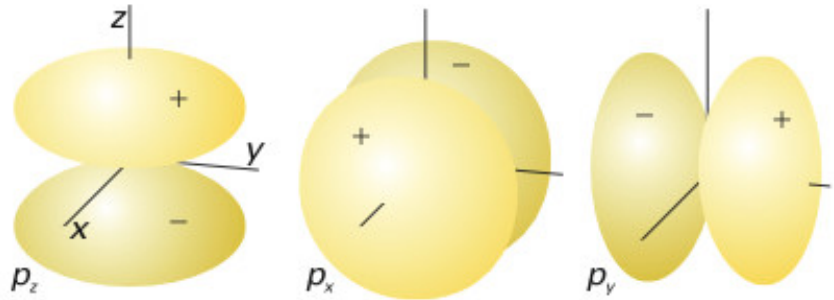


図10・15 pオービタルの境界面

(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。

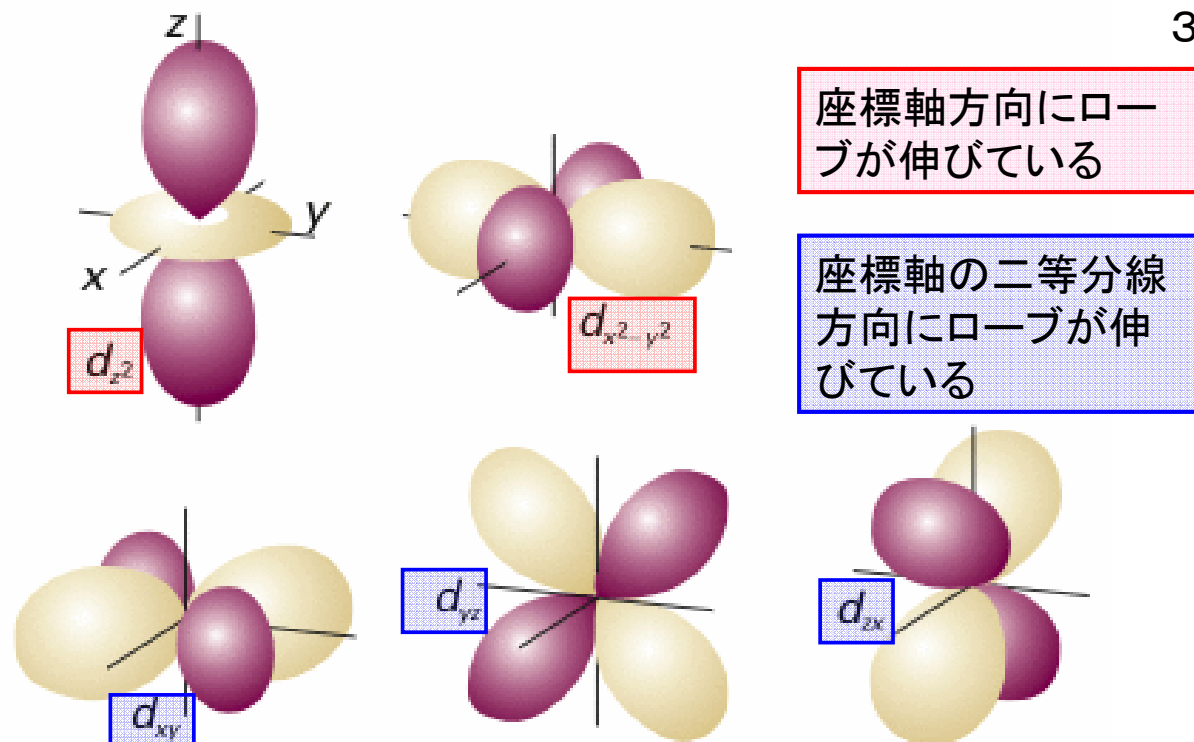


図10・16 d オービタルの境界面. 2つの節面が原子核の位置で交差し, ローブを分断する. 暗い部分と明るい部分は波動関数の符号が互いに反対であることを示している.

61

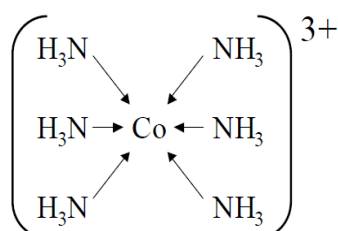
7月9日

○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



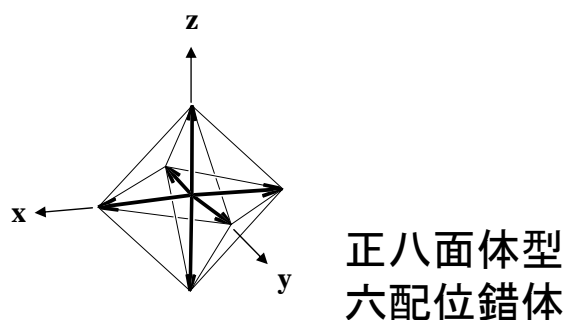
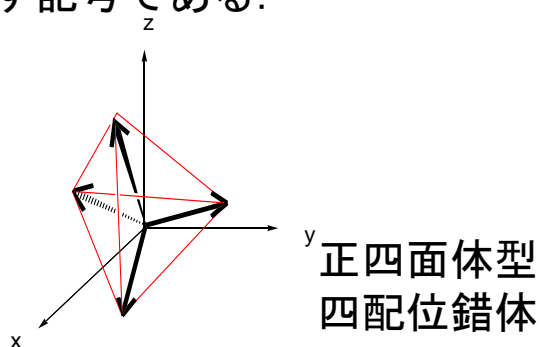
ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

62

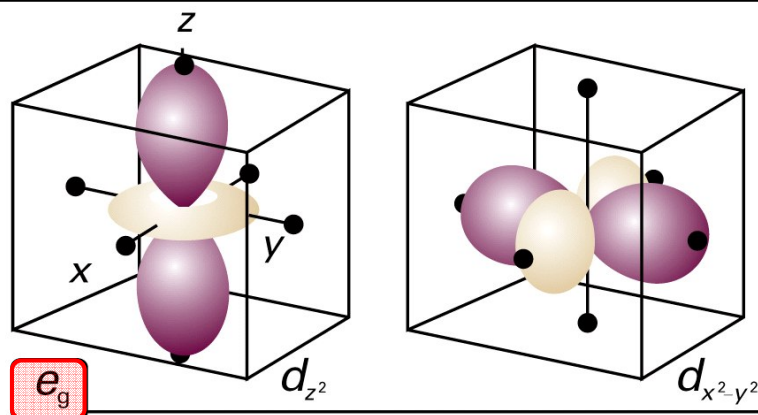
遷移金属錯体の電子エネルギー状態の分裂

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_{zx} , 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。



63



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

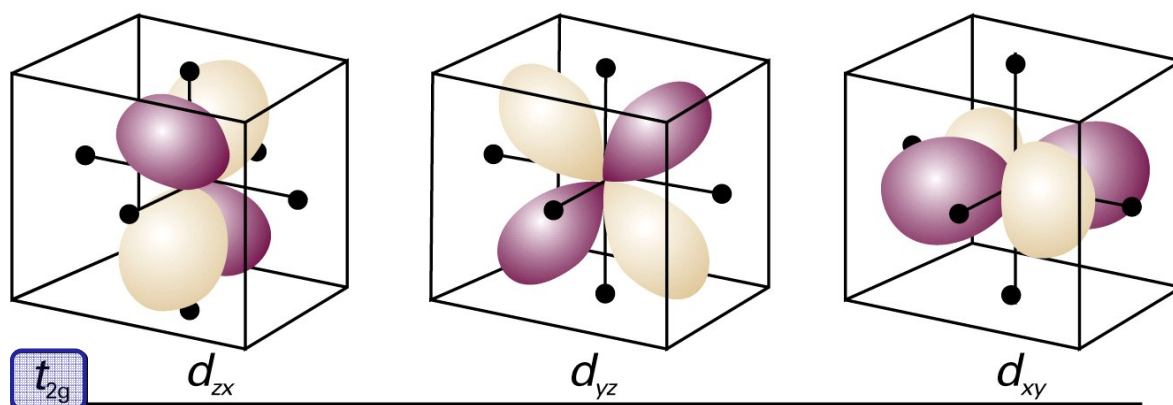
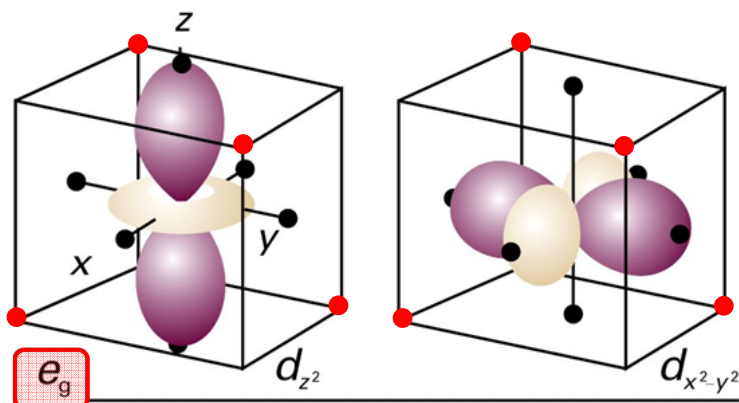


図10・16 dオービタルの境界面

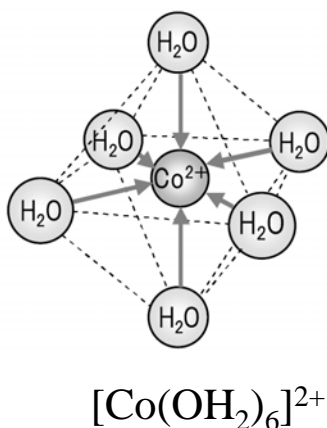
64



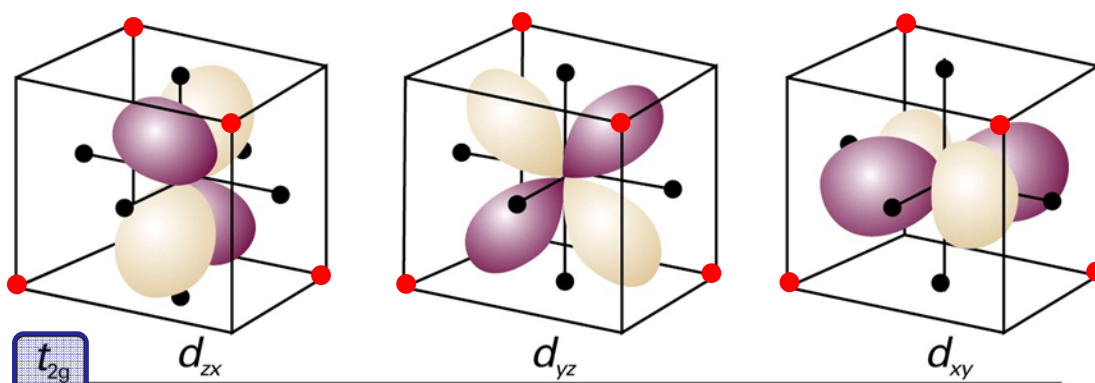
座標軸方向にローブが伸びている

配位子が座標軸(●)方向から金属に近づく
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。

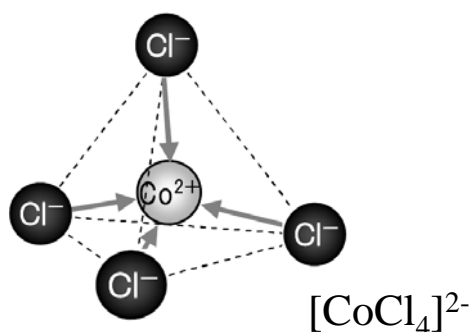


四面体型四配位の場合、配位子は正四面体の頂点方向(●)赤丸の方向から近づくので相互作用は小さい。



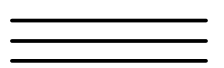
座標軸の二等分線方向にローブが伸びている

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。

$T_2 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$

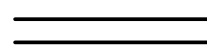


$d-d$ 遷移

$E (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$

dオービタル
自由原子 (イオン)
(縮重している)

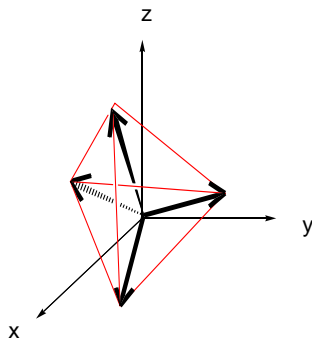
$E_g (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$



$d-d$ 遷移

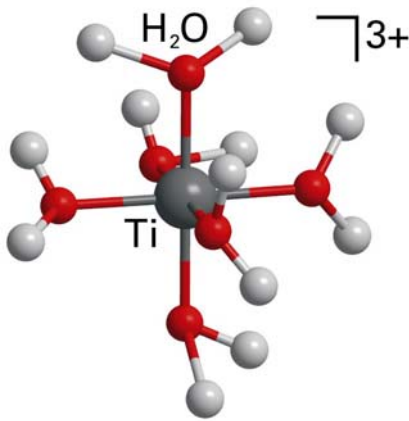
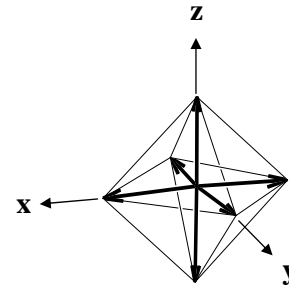
$T_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$

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。

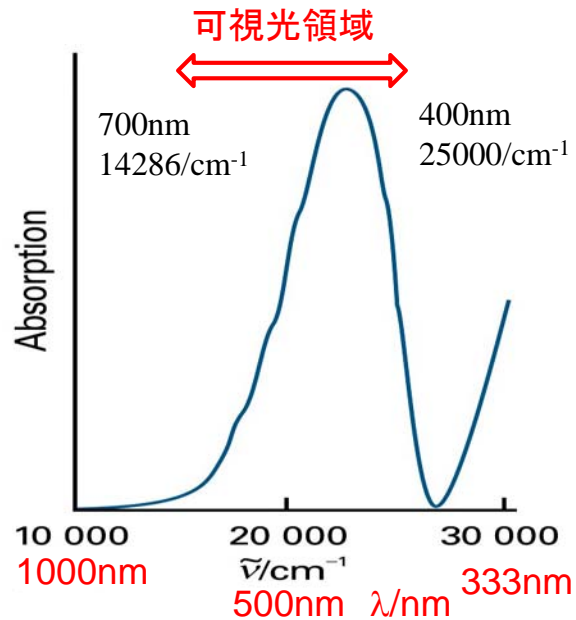
正八面体型六配位



正八面体型六配位の遷移金属錯体の例



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。

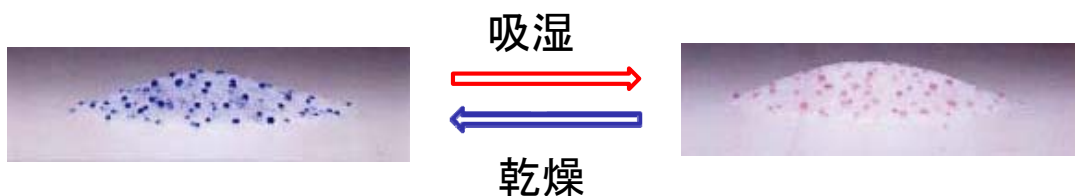


500nm付近の緑色の光を吸収するので赤色に見える

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

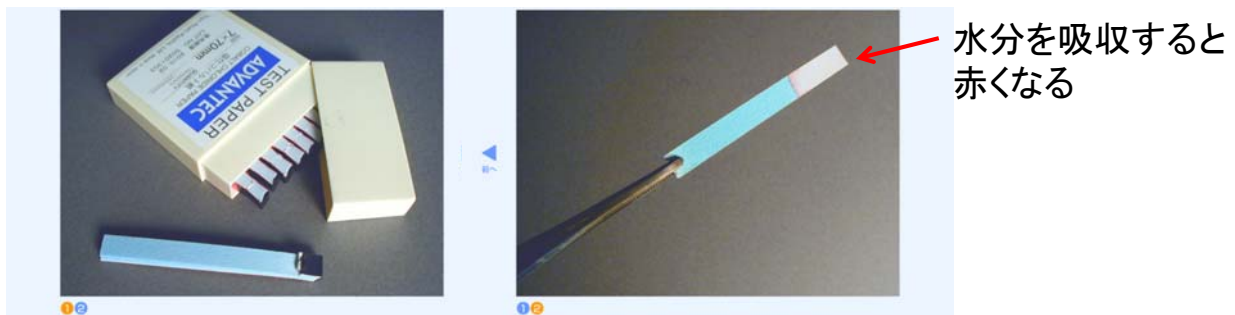
シリカゲルは吸湿性があり、お菓子などの除湿剤として広く用いられてきた。しかし、シリカゲルは酸化ケイ素 SiO_2 から構成されており、水分を吸っても外観からは変化がないため吸湿したかどうか判断できない。そこで、シリカゲルを塩化コバルトの極めて薄い溶液で染めて青粒として混入していた。水分の吸収割合によって色の変化があり、吸着能力があるかどうか判断できる。青粒がピンク色になれば吸着能力はなくなると判断できる。



<http://www.paw.hi-ho.ne.jp/y-uryu/sil2.pdf>

69

塩化コバルト試験紙

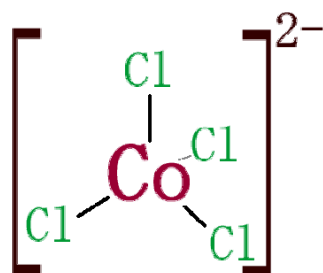


塩化コバルト(CoCl_2)の水溶液をろ紙にしみこませて乾かした試験紙。乾燥していると青色で、水分を吸収すると赤くなる塩化コバルトの性質を利用して、物質に水分が含まれているかを調べることができる。

塩化コバルト(II)
イオン(青)



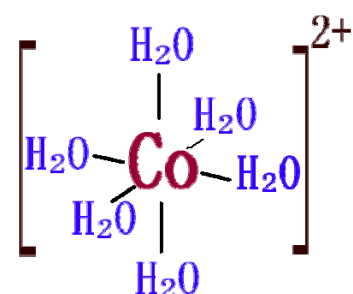
(CoCl_2)



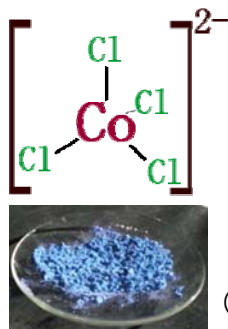
コバルト(II)
六水和物イオン
(赤)



($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



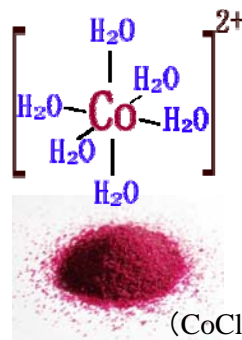
70



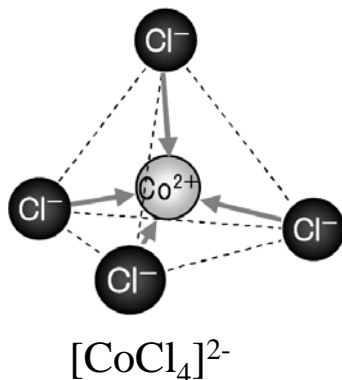
水を加えると、青い塩化物から赤い六水和物に変化する。



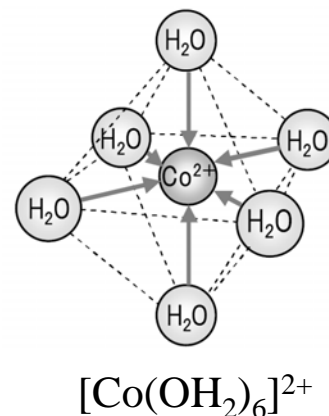
塩酸を加えると、赤い六水和物から青い塩化物に変化する。



正四面体型四配位
塩化コバルト(II)



正八面体型六配位



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

71

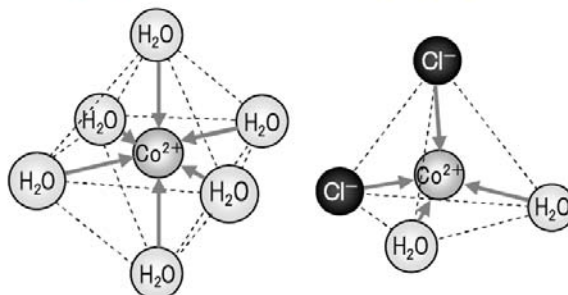
コバルト錯体のサーモクロミズム

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。

[Co(H₂O)₆]²⁺ (赤色) [CoCl₂(H₂O)₂] (青色)

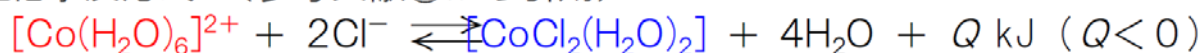


2. 概要

Co²⁺、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。

Co²⁺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、Co²⁺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)



72

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

- 溶液 : 0.1mol/L CoSO₄ + 0, 2~8mol/L (0.5mol/L間隔) HCl
- 温度 : 10~70°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・Gは温度が高いほど低く、Cl⁻濃度が高いほど低くなるとわかった。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行く)

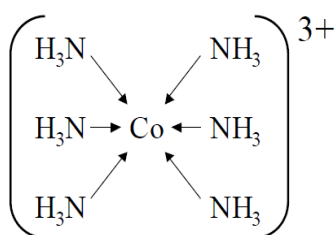
73

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。

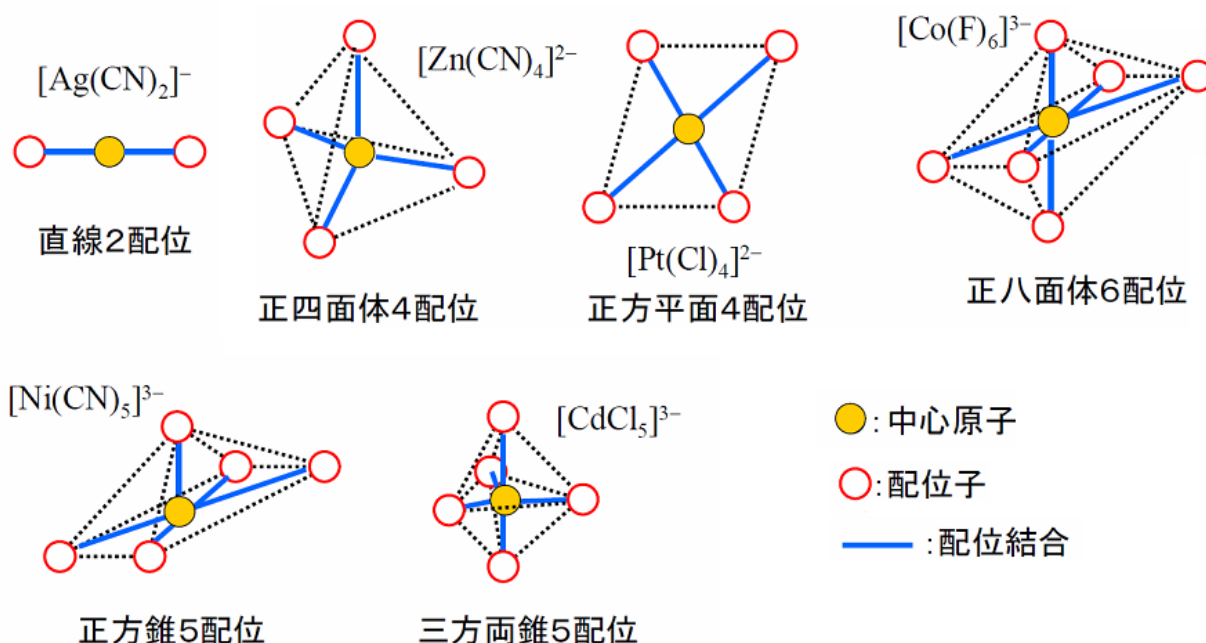


試験管に入れ加熱してみる。温まると、「青っぽく」変色する。
 加熱部分より上が、青くなっている。
 加熱をやめ、放置すると、冷えて元の色(赤紫?)に戻る。



74

代表的な遷移金属錯体とその形



75

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。

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

76

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ができない。(n, l, m_l)が同じであれば、スピン s が $1/2$ と $-1/2$ の対になっていなければならない。



77

(c) 浸透と遮蔽

351

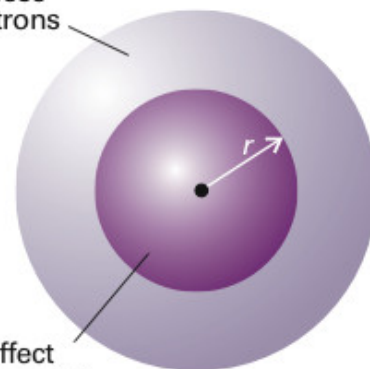
多電子原子では、2sと2p(一般にすべての副殻)は縮退していない。

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 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。

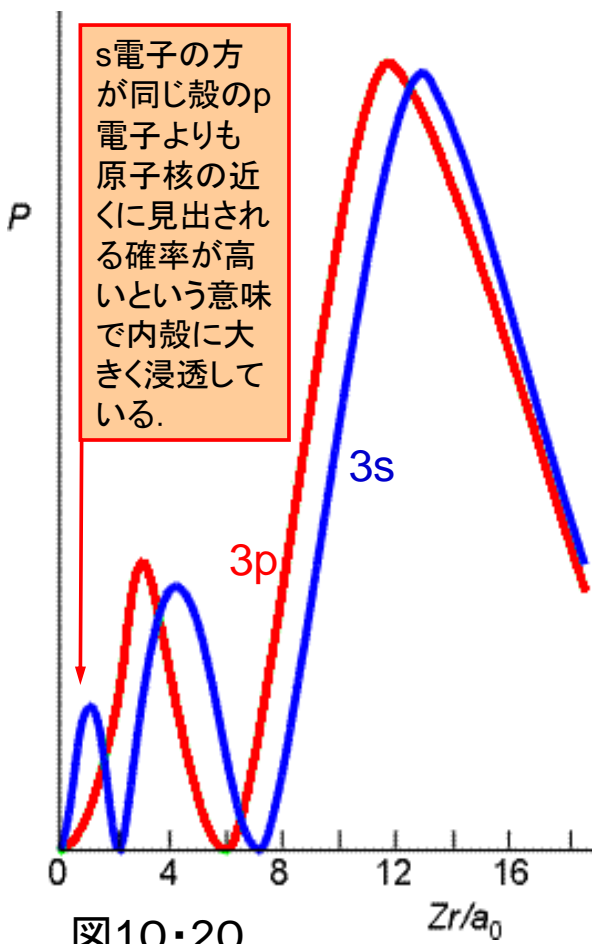
No net effect
of these
electrons



Net effect
equivalent to
a point charge
at the centre

図10・19 遮蔽

78



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。

図10・20

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

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。

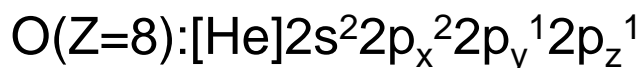
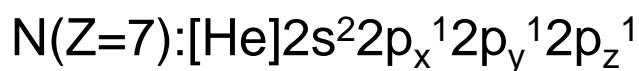
(d)構成原理(Aufbau principle)

(1)オービタルが占有される順序は次の通りである.

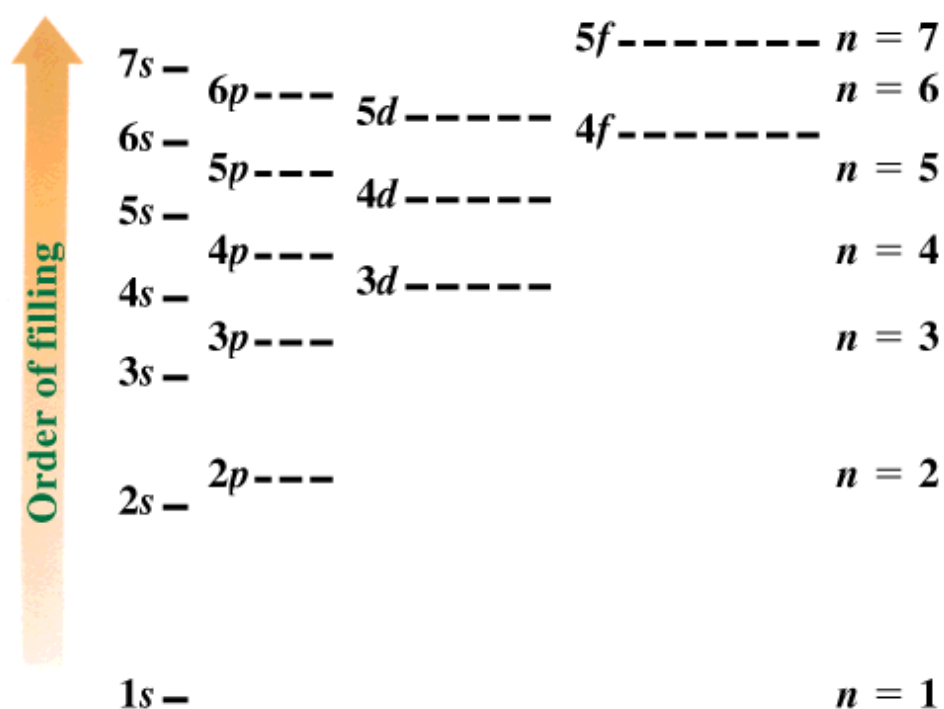


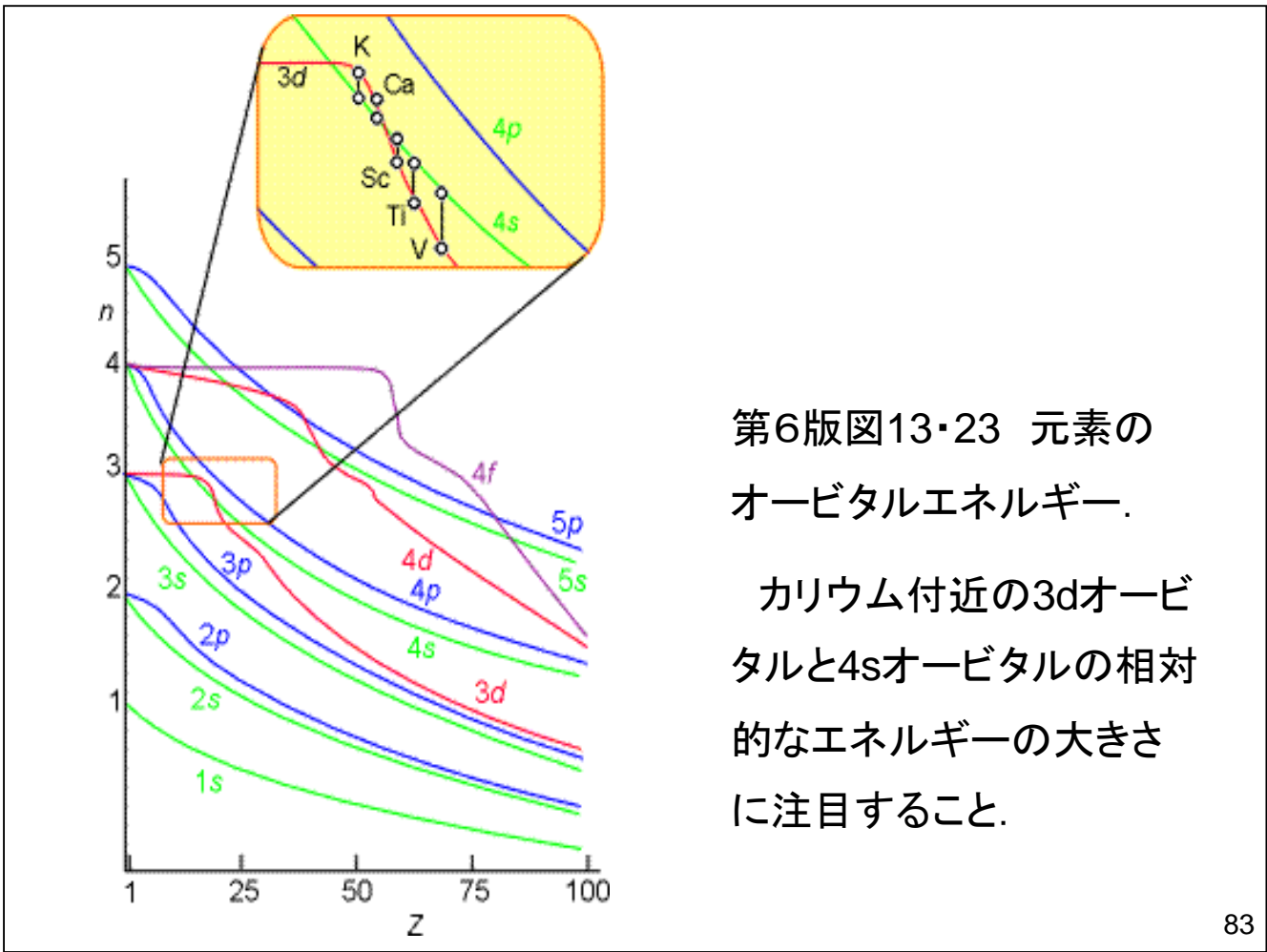
(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に, まず異なるオービタルを占める.

(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.



Order of subshell filling for many electron atoms





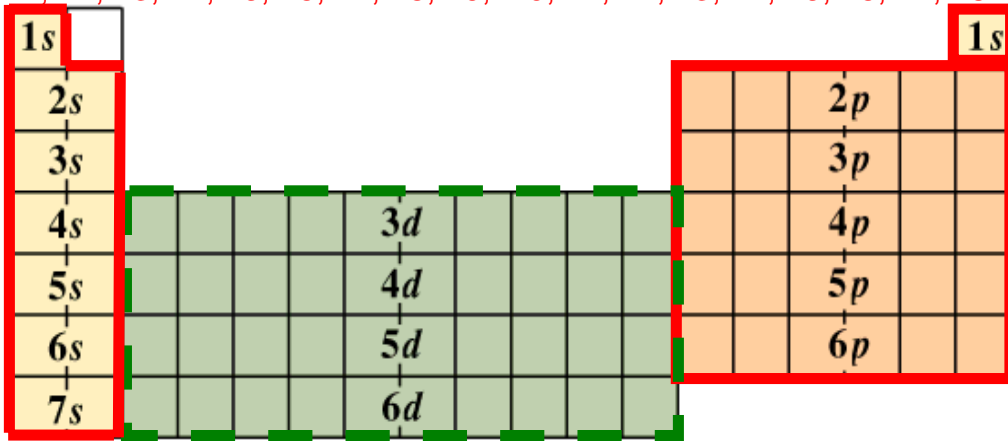
Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置
1	H	1s	19	K	[Ar]4s	37	Rb	[Kr]5s
2	He	1s ²	20	Ca	[Ar]4s ²	38	Sr	[Kr]5s ²
3	Li	1s ² 2s	21	Sc	[Ar]3d4s ²	39	Y	[Kr]4d5s ²
4	Be	1s ² 2s ²	22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²
5	B	1s ² 2s ² 2p	23	V	[Ar]3d ³ 4s ²	41	Nb	[Kr]4d ⁴ 5s
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s	42	Mo	[Kr]4d 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、

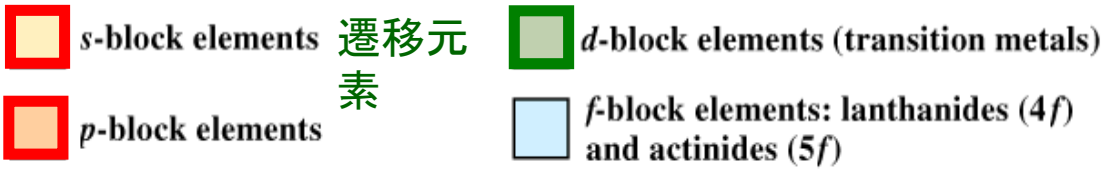
緑線で囲った元素は nd^xns^2 ($x=1 \rightarrow 10$)にはなっていない。

Electron configuration and the periodic table

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18



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、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, アクチノイド)

がある。

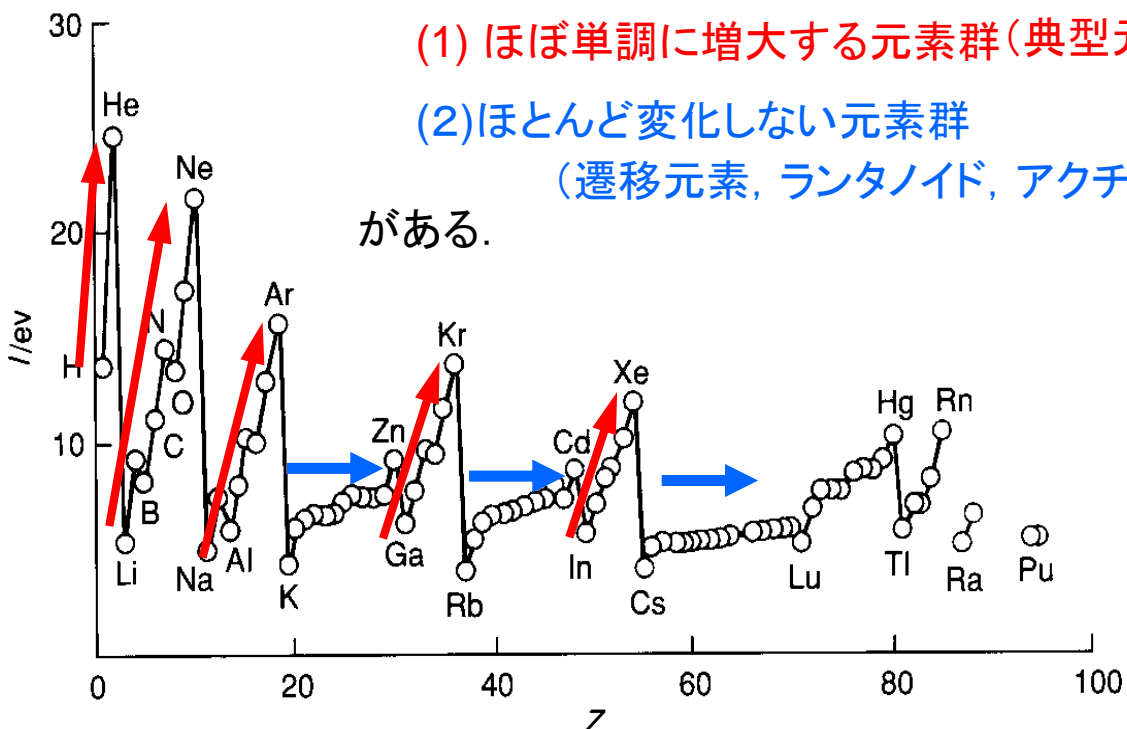
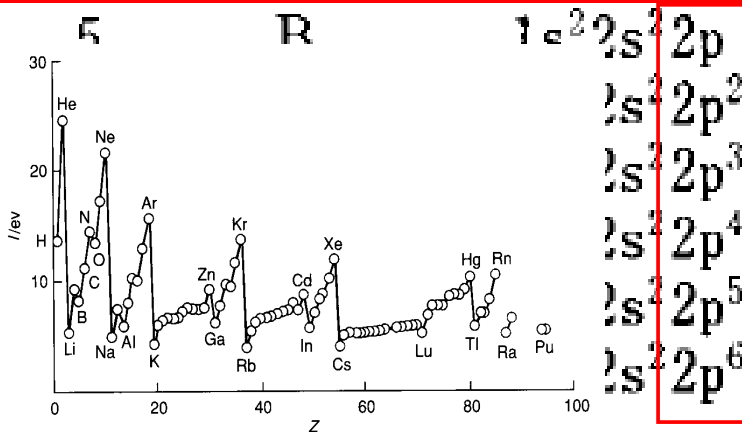


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

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	



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。

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
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。

(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。

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

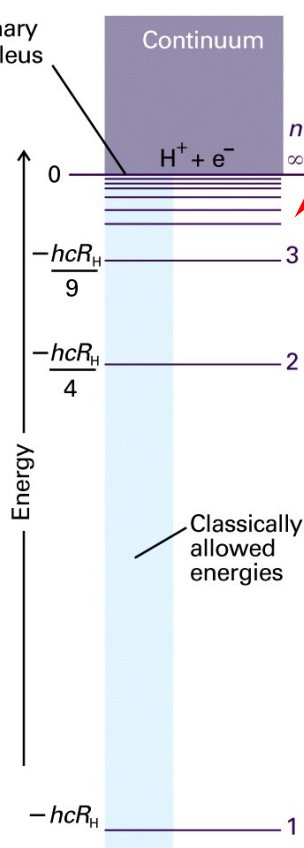
水素原子では、 $Z = 1$ であるから、 $n = 1$ のときの最低エネルギーは、

$$E_1 = -hcR_H$$

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、

$$I = hcR_H$$

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。

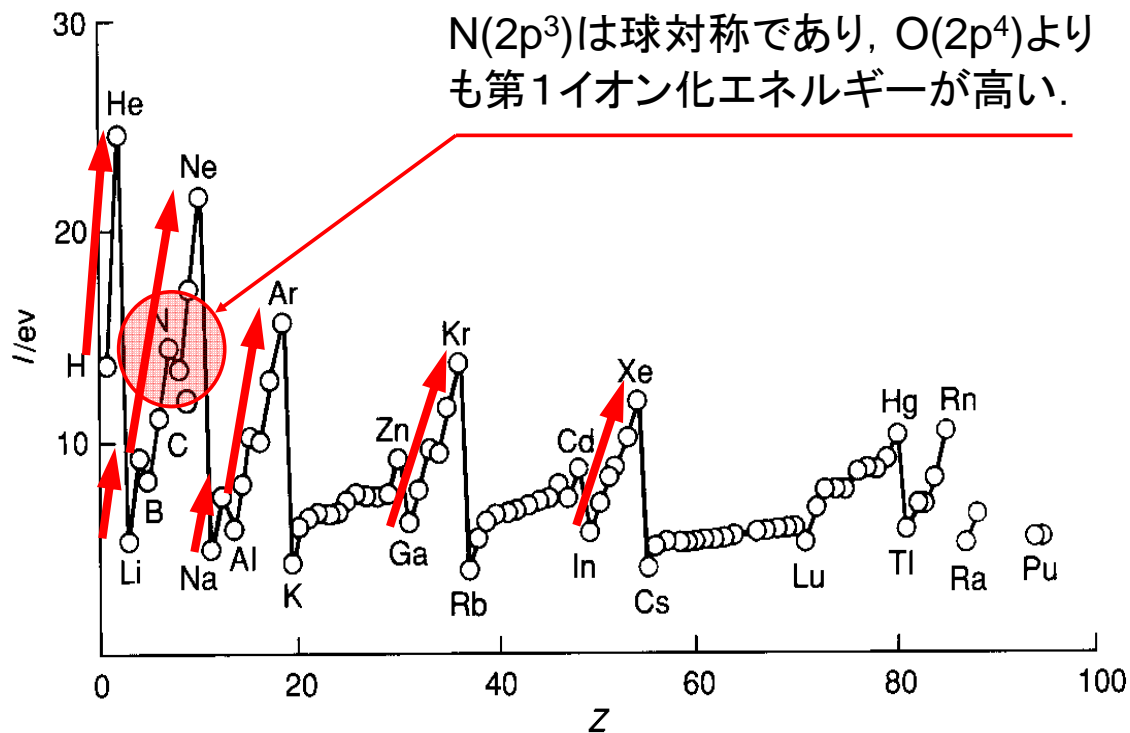


図13・24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

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.

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イオン化エネルギーが高い.
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.

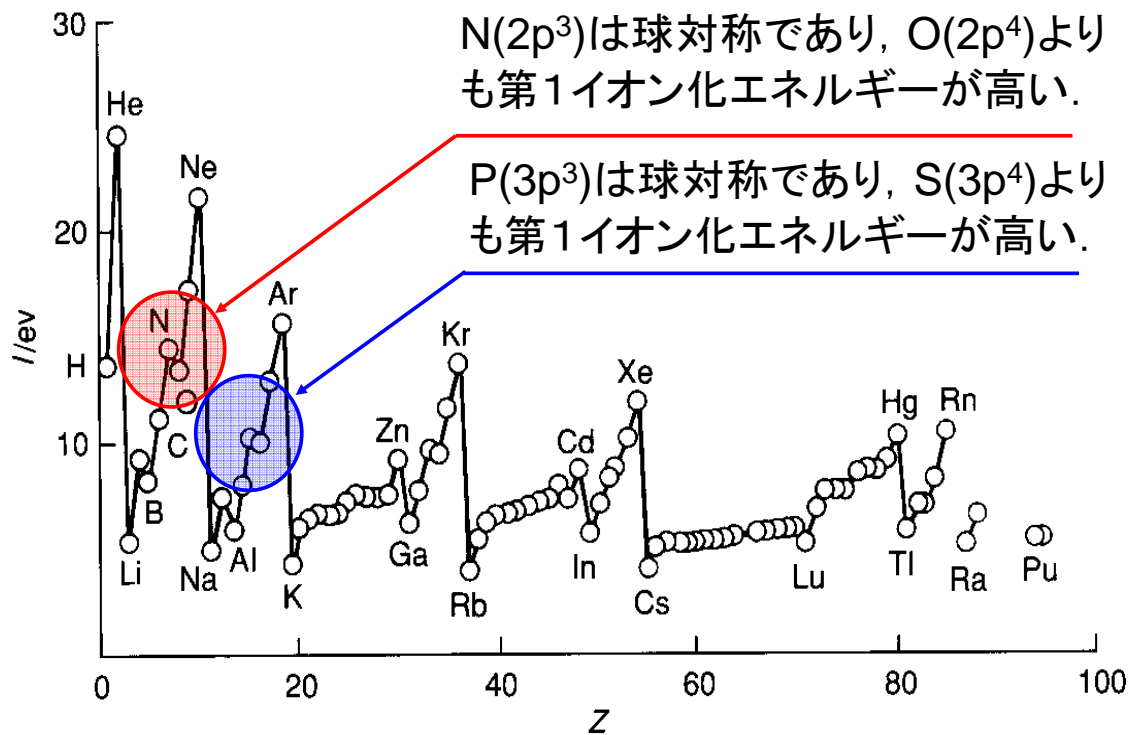


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

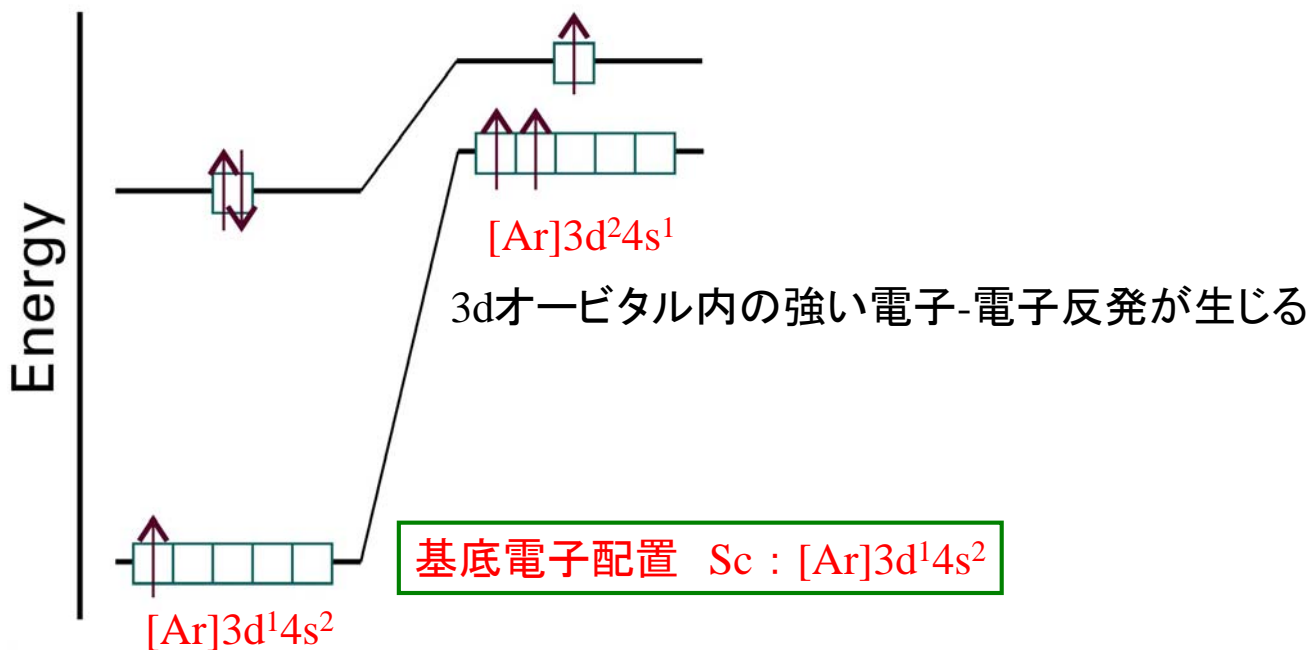


Figure 10-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図10・21 Scの基底状態においては, もしこの原子が $[Ar]3d^24s^1$ ではなく, $[Ar]3d^14s^2$ 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 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。

95

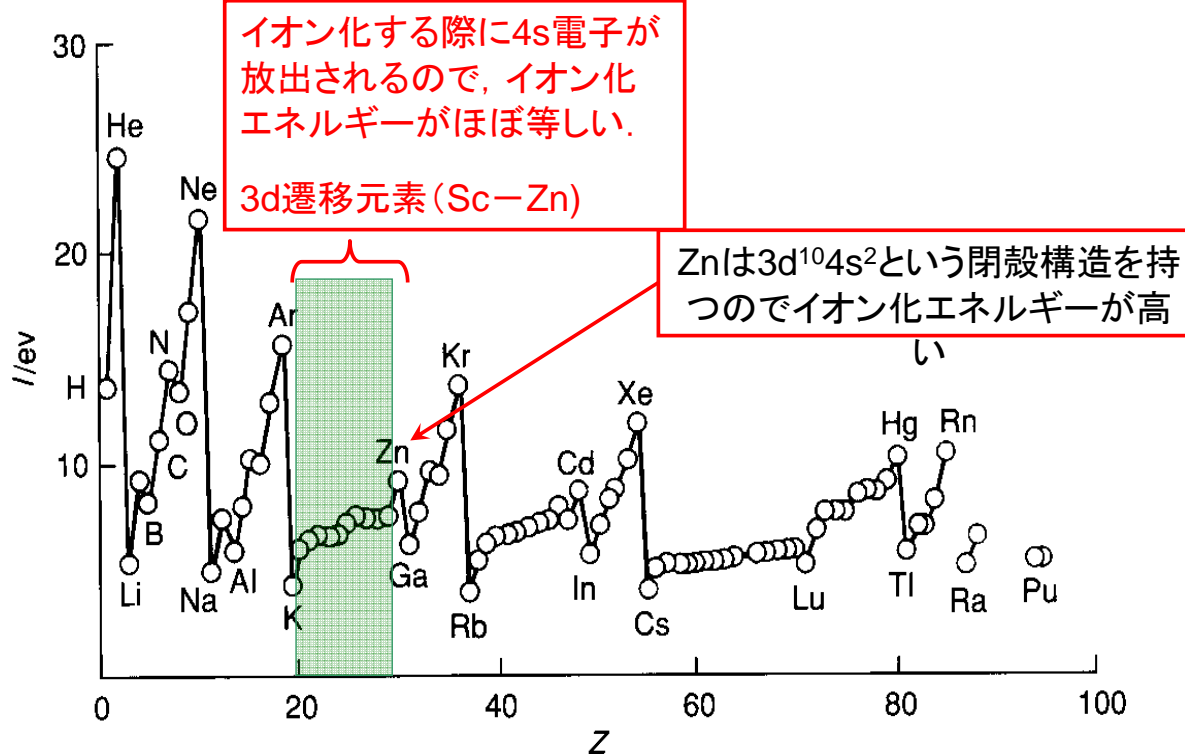


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対し
てプロットしたもの.

96

元素の周期表

3d遷移金属元素

Periodic Table of the Elements

1	IA	1	H	IIA	2	He	0																														
2		3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																				
3		11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																				
4		19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
5		37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
6		55	Cs	56	Ba	57	*La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
7		87	Fr	88	Ra	89	+Ac	104	Rf	105	Ha	106	Sg	107	Ns	108	Hs	109	Mt	110	110	111	111	112	112	113	113										

* 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

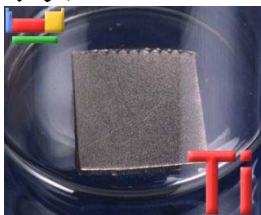
97

3d遷移元素

スカンジウム



チタン



バナジウム



クロム



マンガン



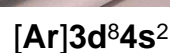
鉄



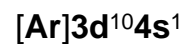
コバルト



ニッケル



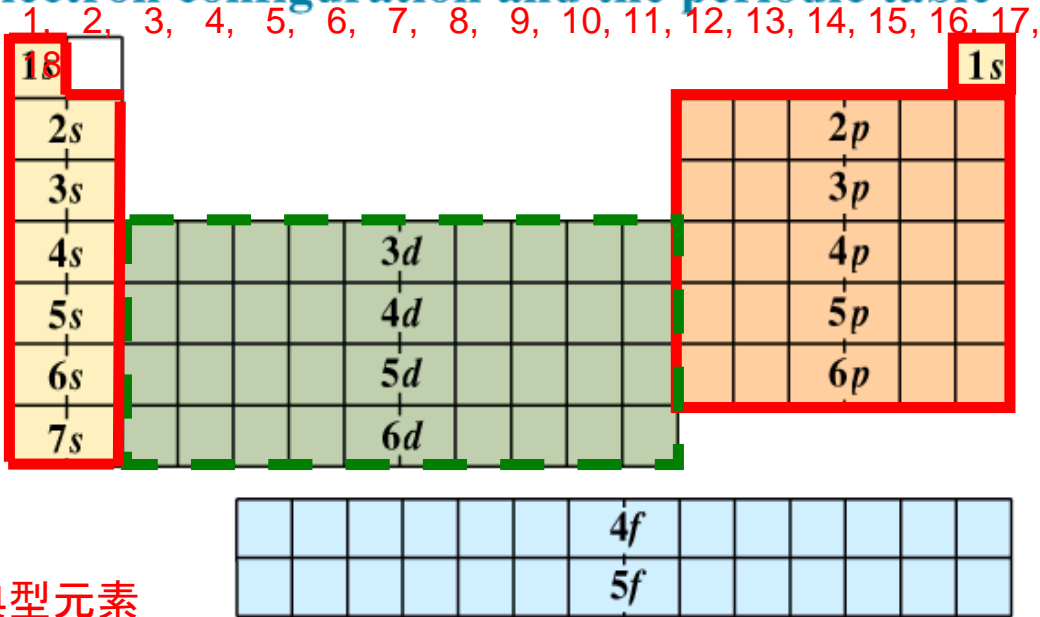
銅



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

98

Electron configuration and the periodic table



典型元素

- s-block elements 遷移元素
- 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

MR08 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	電子は4sオービタルに 順番に入る	
38	Sr	[Kr] 5s ²		
39	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	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	
40	Zr	[Kr] 4d ² 5s ²		
41	Nb	[Kr] 4d ⁴ 5s		
42	Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s		例外: d ⁵ とd ¹⁰ 電 子配置は球 対称であり, 4d ⁴ 4s ² や 4d ⁹ 4s ² より も安定にな る.
43	Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²		
44	Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s		
45	Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s		
46	Pd	[Kr] 4d ¹⁰		
47	Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s		
48	Cd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²		

101

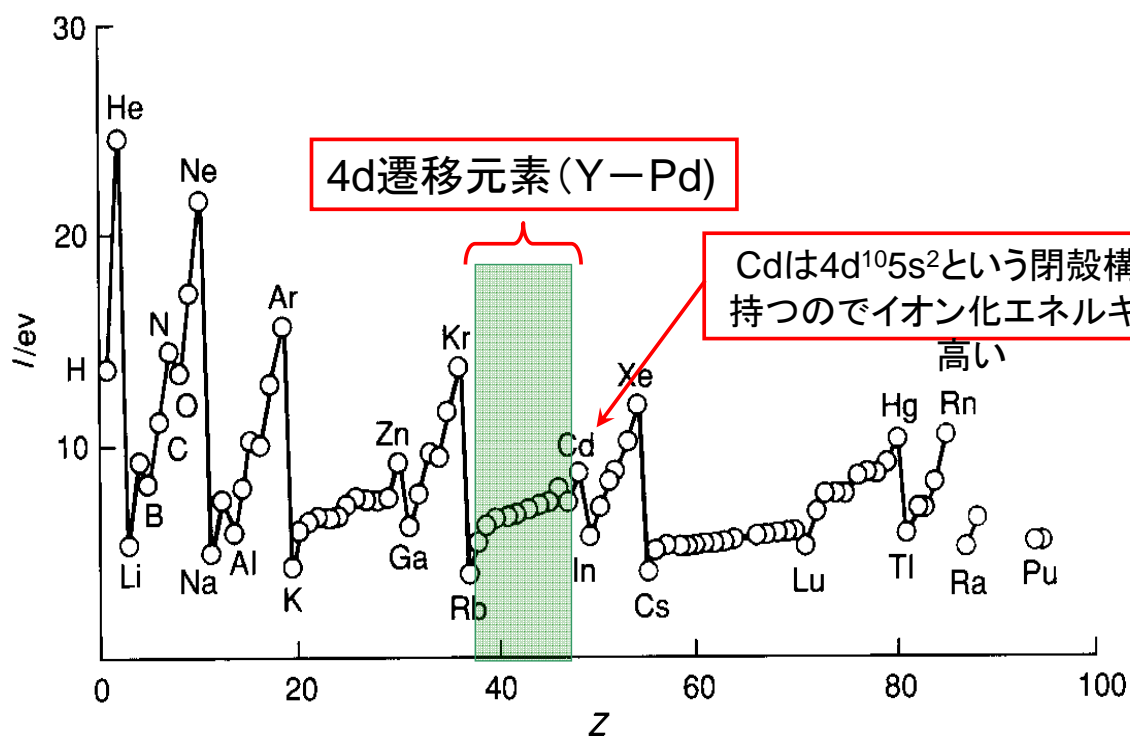


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

102

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、4f⁸よりも安定になる。

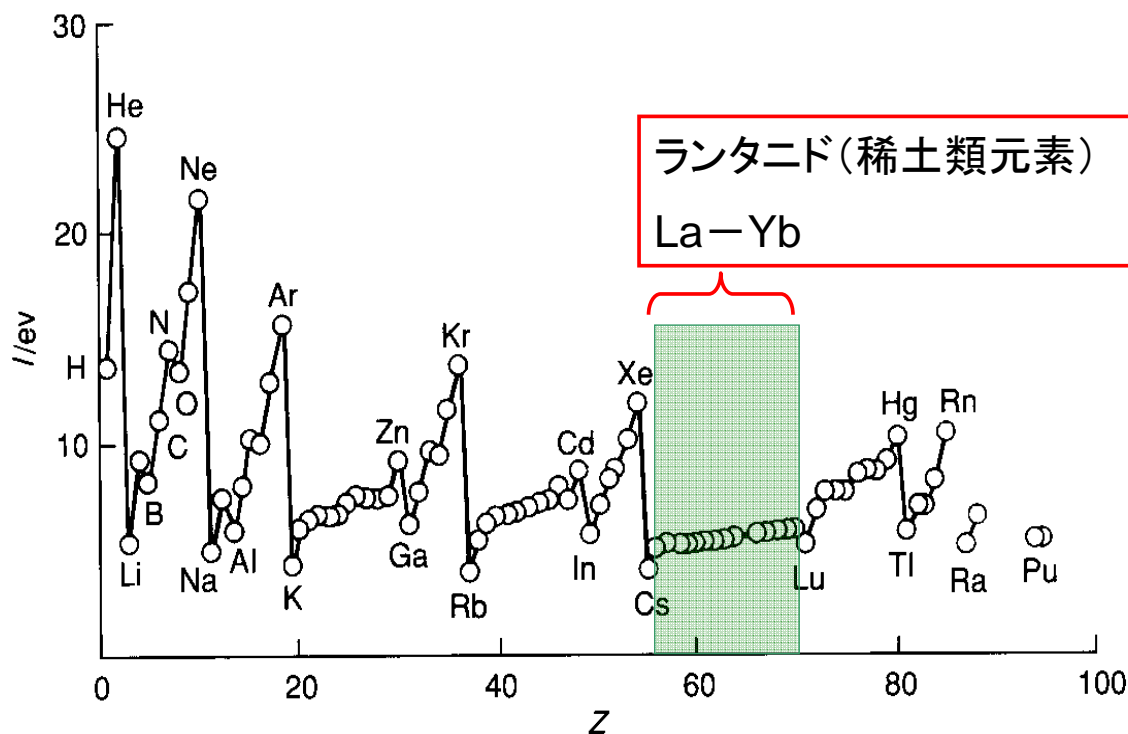


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

6月8日, 学生番号, 氏名

(1) 3d遷移元素(Sc-Zn)の最外殻電子配置を示し, 3d遷移元素のイオン化エネルギーがほぼ等しい理由を説明しなさい.

(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.