無機化学2013年4月~2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

8章 量子論:序論と原理

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail:smaeda@u-fukui.ac.jp

URL:http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

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章を概説する

1

251

8章 量子論:序論と原理

この章では、量子力学の基本原理を説明する。はじめに、古 典物理学の概念を打ち壊すに至った実験結果を概観する。こ れらの実験では、

①粒子は任意の大きさのエネルギーを持てない。

②"粒子"と"波"という古典的な概念が互いに融和する。

という結論に到達した。

量子力学においては、1つの系のあらゆる性質が、シュレ ディンガー方程式を解いて得られる波動関数によって表される。



量子力学が現れる以前の原子モデルの発展



量子力学を学ぶにあたって,最初に理解しなければならないのは,

(1)原子や分子の世界を支配するのは,古典力学(ニュートンカ学)ではなく,量子力学である.

(2)古典力学と量子力学では、状態を記述する方法が違う。

ということである.

それでは、系の状態はどのように表現されるか?

(1)古典力学(ニュートン力学)においては、系の状態はニュート ンの運動方程式によって記述される。すなわち、位置と運動量 の初期値*x*(0), *y*(0), *z*(0)が決まれば、任意の時間における位置 と運動量*x*(*t*), *y*(*t*), *z*(*t*)を正確に知ることができる。

$$F_{x}(x, y, z) = m \frac{d^{2}x}{dt^{2}}, \quad F_{y}(x, y, z) = m \frac{d^{2}y}{dt^{2}}, \quad F_{z}(x, y, z) = m \frac{d^{2}z}{dt^{2}}$$



6

(2)量子力学においては、

- (1) 系の状態はその系の波動関数 Ψによって完全に規定される
- (2) 量子力学的演算子は古典力学の物理量を表す; 全エネルギーの量子力学的演算子はハミルトニアンパで表される
- (3) 観測量は量子力学的演算子の固有値でなければならない; ハミルトニアン \mathcal{H} の固有値方程式は、シュレディンガー方程式 $\mathcal{H} \Psi = E \Psi$ と呼ばれる

7

251

量子力学の起源

古典物理学においては、

(1)瞬間瞬間の粒子の位置と運動量を精確に指定することに よって、その粒子の精確な軌跡を予測し、

(2)並進、回転、および振動の運動モードは、加えられた力を 制御しさえすれば任意の大きさのエネルギーに励起できる。

しかし、非常にわずかな量のエネルギー移動や非常に質量 の小さい物体に当てはめるときには、古典力学は破綻するこ とが明らかとなった。原子や分子の世界を支配しているのは 量子力学である。 11-1 古典物理学の破綻

(a)黑体放射

色が着いて見える物体は当たった光 のうち、特定の波長の光を吸収し、その 他の光を反射する。すなわち、選択反 射している。一方、黒体(black body)と は、すべての波長の熱エネルギーを完 全に吸収する物質のことをいう。黒体で は、選択反射することはなく、全ての波 長の光を吸収する代わりに、自身が熱 いときには一定の法則にしたがって熱 (および光)のエネルギーを放出する。



図8・4 黒体の実験では密閉 容器にピンホールをあけた系 を使う 放射線は容器内部で 何回も反射して、温度Tの壁と 熱平衡になる. ピンホールを 通って漏れ出てくる放射線は. 容器内部の放射線の特性を 示す.

9

253

Maximum of ρ 図8・3 種々の温度におけ エネルギー分 布の極大点 Increasing temperature 温度の上昇 Wavelength, λ

Energy distribution, ρ

る黒体空洞内のエネルギー 分布 温度が上がるにつれ て、低波長領域におけるエネ ルギー密度は短波長側にず れていく(ウィーンの変位法 則). 全エネルギー密度(曲) 線の下の面積)は温度が上 がるにつれて(T⁴に比例し て) 増加する(シュテファン・ ボルツマンの法則).

◎レイリー・ジーンズの法則

電磁波はあらゆる可能な振動数の 振動子の集団であると考えた.

 $dE = \rho d\lambda$, $\rho = 8\pi kT/\lambda^4$ (8.3)

ここで, *ρ* は比例定数である. この 式にしたがうと,

 $\lambda \rightarrow 0$ $\mathfrak{C}, \ \rho \rightarrow \infty, \ E \rightarrow \infty$

すなわち波長が短くなるとエネルギー 密度Eが無限大になってしまう. これを <u>紫外部破綻</u>という.

長波長では良く合っているが, 短波 長では全く合わない.



(b)プランク分布

プランクは、電磁振動子のエネルギーが 離散的な値に限られており、任意に変化さ せることができないと考えた。

 $E = nh v, \quad n = 0, 1, 2, \dots$ (8.4)

この仮定に基づいてプランク分布を導いた.

$$\mathrm{d} E = \rho \,\mathrm{d} \,\lambda\,,$$

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) \tag{8.5}$$

この式は、全波長で実測曲線に良く合う。



⑥図11・5 プランク分布

8・1 古典物理学の破綻

(c)熱容量

古典力学によると、モル内部エネルギー U_m=3RT であり、 固体の比熱は

 $C_v = 3R$

となり、あらゆる単原子固体のモル熱容量が同じであるという デュロン・プティの法則を説明できた。

表2・6 無機化合物の熱力学データ (データ部表2・5 p.A38)

物質	C _{p,m} /JK ⁻¹ mol ⁻¹	
Zn(s)	25.4	$C\mathbf{v} = 3R$
Al(s)	24.4	$= 24.9 \text{ IK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Ag(s)	25.4	
Cu(s)	24.4	
		13

デュロン・プティの法則

1個の原子は平均の位置のまわりに振動する運動エネルギー の自由度3つ(*x*, *y*, *z*の3方向)とポテンシャルエネルギーの自由 度3つの合計6つの自由度を持つ. エネルギー等分配則(1自由 度あたり1/2*kT*)を用いると, 平均エネルギーは3*kT*となる. 1モ ル当たりでは,

3NkT = 3RT (Nk = R) (Nはアボガドロ数) したがって、モル内部エネルギー $U_{\rm m}$ は

 $U_m = 3NkT = 3RT$

そして、モル定容熱容量は、3Rとなる.

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = 3R \qquad (8.6)$$



256

256

古典力学の式とアインシュタインの式の違い

x<<1のとき $kT \rightarrow \frac{hv}{hv}$ $e^{x} = 1 + x + \frac{1}{2!}x^{2} + \frac{1}{3!}x^{3} + \dots \approx 1 + x$ $e^{\overline{kT}} - 1$

 $T \rightarrow t$ のとき、アインシュタインの式の分母は $h_{\nu/kT}$ と 近似できるので、古典力学の式と同じ**kT**となる、

長波長側で、黒体放射のプランクの式がレイリー・ジーンズ則と 一致したように、高温では量子論によるモル内部エネルギーの式 は古典論での値と一致し、古典的なデュロン・プティの法則が成り **立つことになる**.

8・2 波と粒子の二重性 Wave-particle duality

電磁波のエネルギーや振動している原子のエネルギーが量子 化されていることが実験的・理論的に明らかとなった.

ここでは、古典力学の基本的概念を打ち破ることになった2つの 実験について説明する。

①光電効果・・・電磁放射線(電磁波)の粒子性

アインシュタインの光電効果の理論金属を紫外線で照射したときに電子が放出される光電効果の現象は、入射電磁波がその振動数に比例するエネルギーを持つフォトンからなると考えれば説明できる.

②電子線回折···粒子の波動性

デヴィッソン・ガーマーによる電子線回折実験 Ni結晶からの電子線の散乱は、回折に特有な強度の変化を示したが、この現象は、電子が波の性質も持っていると考えれば説明できる.

17

259

◎光電効果 photoelectric effect

金属を紫外線で照射したときに電子が放出される。



(b) 粒子の波動性

光の粒子説と波動説は、長い間対立していたが、20世紀 の初めころには波動説が有力であった。しかし、1925年に行 われた電子線回折の実験(デヴィソン・ガーマー)によって、 波動説を認めざるをえなくなった。



図8・15 デヴィソン・ガーマーに よる電子線回折実験。Ni結晶 からの電子線の散乱は、回折に 特有な強度の変化を示した。

19

260

〇ド・ブローイの物質波の仮説

フランスの物理学者ド・ブローイは1924年に, フォトンに限 らず, 直線運動量pで走る粒子は, 次のド・ブローイの関係式 で与えられる波長を持つはずであると提案した.

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

ここで, hはプランク定数である.

つまり、大きな直線運動量を持つ粒子は短い波長を持つ. 巨視的な物体は、大きな直線運動量を持つので、その波長 は検出できないくらい小さくて、波の性質は観測できない.

微視的な系の力学

量子力学では、物体は明確な道筋(軌跡)に沿って運動するの ではなく、空間に波のように分布しているものであると考えること によって、物質の「波-粒子二重性」を事実として受け入れる.

量子力学の中で古典的な粒子の概念に取って代わる波のこと を波動関数といい,記号ψ(プサイ)で表すことが多い.



261

262

電磁波(光)が、古典的には粒子が持つはずの特性を持っている ばかりでなく、電子(や他の全ての粒子)が古典的には波が持つ はずの特性を持っていると結論しなければならない。

物質と電磁波が持つ,この粒子と波とが合わさった特性の ことを波一粒子二重性という.

原子や分子のような、小さな物体に対して古典力学が完 全に破綻することから、その基本概念が誤っていると考え られた、そして、これに代わる新しい力学ー量子力学ーが 誕生した.

8-3 シュレディンガー方程式(Schrödinger equation)

1926年に、オーストリアの物理学者シュレディンガーは、任意 の系の波動関数を求めるための方程式を提出した.エネルギー *E*を持って、1次元で運動している質量*m*の粒子に対する、時間 に依存しないシュレディンガー方程式は次のとおりである.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

ここで、V(x)はポテンシャルエネルギーである. \hbar はエイチバーあるいはエイチクロスと読み、プランク定数を 2π で割ったものである. 物理学では振動数vではなく、角振動数 ω (オメガ)を良く用いるが、 $\omega = 2\pi v$ であるから、 $hv = \hbar \omega$ である.

23

262

263

シュレディンガーは、古典力学の波動方程式に、ド・ブロイの物 質波の概念を持ち込んで量子力学的波動方程式であるシュレ ディンガー方程式を導いた。



(簡単のために1次元の波動方程式を示してある)

一般的な波動関数

$$\Psi(x,t) = A\sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)\right\}$$

xで2回微分する

$$\frac{\partial^{2}\Psi(x,t)}{\partial x^{2}} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^{2} A \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)\right\} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^{2}\Psi(x,t)$$
F・ブロイの式 $\lambda = \frac{h}{p}$
 $= -\left(\frac{2\pi p}{h}\right)^{2}\Psi(x,t) = -\left(\frac{p}{h}\right)^{2}\Psi(x,t)$
 $-\frac{\hbar^{2}}{2m}\frac{\partial^{2}\Psi(x,t)}{\partial x^{2}} = \frac{p^{2}}{2m}\Psi(x,t)$
 $= \{E-V(x)\}\Psi(x,t)$
 $\left(\frac{h^{2}}{2m}\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} + V(x)\Psi(x,t) = E\Psi(x,t)\right)$
 $\hat{\mathcal{H}}\Psi(x,t) = E\Psi(x,t)$
 $\hat{\mathcal{H}}\Psi(x,t) = E\Psi(x,t)$
 $\hat{\mathcal{H}}\Psi(x,t) = E\Psi(x,t)$
 $\hat{\mathcal{H}}\Psi(x,t) = E\Psi(x,t)$

264

8・4 波動関数のボルンの解釈

1次元の系において、位置xにおける領域dxに粒子を見出す 確率は $|\psi|^2$ dxに比例する.



図8・19 波動関数 ψ は,そ の絶対値の自乗 $\psi*\psi$ また は $|\psi|^2$ が確率密度であると いう意味で確率振幅である. 位置xにおける領域d*x*に粒 子を見出す確率は $|\psi|^2$ dxに 比例する. (a)規格化

シュレディンガー方程式においては、もしψがその解であれば、 *N*を任意の定数とするとき*N* **ψ**もその方程式の解である.

 $\mathcal{H}\psi = E\psi$ $\forall \psi \in \mathcal{H}(N\psi) = E(N\psi)$

定数因子分だけ波動関数を変える自由度があることから, ボルンの解釈の比例を等式に変えるような規格化因子Nをい つでも見つけることができる.

ある粒子を見いだす確率を全空間にわたって加え合わせた ものは1でなければならないので,

$$N^2 \int \psi^* \psi_{\mathrm{d}x} = 1$$

である. 波動関数が規格化されていれば、3次元では、

$$\int \psi^* \psi_{\rm d} \tau = 1$$

268

(b)量子化

波動関数 ψ およびd ψ は次のような制限を受ける.

(1)有限でなければならない.

位置xにおける領域dxに粒子を見出す確率は $|\psi|^2$ dxに比例するのであるから、 ψ が無限大になってはいけない.

(2) 一価でなければならない.

(1)と同様に、ある一点において $|\psi|^2$ の値を二つ以上与えること は許されない。

(3)連続でなければならない.

シュレディンガー方程式は二階の微分方程式であるから、ψの 二階導関数が明確に定義されていなければならない. このことか ら、ψおよびdψは連続でなければならない.



8・5波動関数に含まれる情報

(b)演算子,固有値および固有関数

シュレディンガー方程式は、次の形の方程式,つまり固有値方程 式である。

(演算子)×(関数)=(定数因子)×(同じ関数)

ー般的な演算子を Ω ,定数因子を ω で表すと、このことは,

 $\Omega \Psi = \omega \Psi$

(25b)

ということである。因子ωを演算子の固有値という。シュレディン ガー方程式における固有値はエネルギーである。関数ψを固有関 数といい、固有値に応じて異なる。シュレディンガー方程式におい ては、固有関数はエネルギー E に対応する波動関数である。 ◎演算子

与えられたオブサーバブルに対応する演算子を設定して使う ことが必要であるが、この手続きは、つぎの規則で要約される。

オブザーバブルωは演算子Ωで表現され、つぎの位置と運動量の演算子からつくられる。_____



つまり、x軸方向の位置に対する演算子は(波動関数に)xを掛ける ことであり、x軸に平行な直線運動量に対する演算子は(波動関数 の)xについての導関数に比例する。

271

まとめ

(1)シュレディンガー方程式

シュレディンガーは、古典力学の波動方程式に、ド・ブロイの物 質波の概念を持ち込んで量子力学的波動方程式であるシュレディ ンガー方程式 $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ を導いた.

(2)波動関数 ψ

波動関数ψは、粒子の力学的な性質(例えば、位置と運動量) に関するあらゆる情報を含んでいる

(3) 波動関数 ψ のボルンの解釈

1次元の系において、位置xにおける領域dxに粒子を見出す確率 $|\psi|^2 dx$ に比例する.

(4) 波動関数 ψ およびd ψ の制約

 ψ およびd ψ は一価有限連続でなければならない.

無機化学2013年4月~2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

9章 量子論:手法と応用

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 教授 前田史郎 E-mail:smaeda@u-fukui.ac.jp URL:http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi 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章を概説する

33

286

9章 量子論:手法と応用

量子力学にしたがって系の性質を見出すためには、その目的 にかなったシュレディンガー方程式を解く必要がある。

この章では、「並進」、「振動」、「回転」を量子力学的に取り扱う ことによって、波動関数とそのエネルギーを導く。この過程で自然 に量子化が現れてくる。



〇並進運動

1次元の自由運動のシュレディンガー方程式は

あるいは、簡潔に表現すると、 $\mathcal{H}\psi = E\psi$ である。 ここで、 $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2}$ である。

そして、一般解は

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

である。
 $E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$

9・1 箱の中の粒子(a particle in a box)

図9・1のようなポテンシャルにしたがう自由粒子、すなわち 1次元の箱の中の粒子の問題を量子力学的に取り扱う。



質量mの粒子は、x=0とx=L にある2つの無限の高さを持つ壁の間に 閉じ込められている。簡単のために、 この間のポテンシャルエネルギー はゼロとする。

図9・1 通り抜けることができない 壁のある、1次元領域にある粒子。 *x*=0と*x*=*L*の間でポテンシャルエネ ルギーはゼロとする。 35



二重結合と単結合が交互に連なったポリエンでは、炭素原子の数 が増えると、光の吸収極大が長波長側にずれてくる。炭素鎖が長く なると、青、緑、赤色の可視光を吸収するので色が着いて見える。

[数値例9・1] β ーカロテンは直線形のポリエンで,22個の炭素原 子鎖に沿って10個の単結合と11個の二重結合が交互に存在する。 各CC結合長を140pmにとると,22個の炭素原子が作る箱の長さは 0.294nmとなる。箱の中の粒子の問題を当てはめて,βーカロテン が吸収する波長を計算すると,1,240nmである。実験値は497nmで あり,可視領域の光である。

 (a)許される解
 287

 〇自由粒子
 *E*_kのあらゆる値が許される。

 古典力学の結果と一致する。
 1

 〇束縛粒子
 粒子がある領域に閉じ込められているときは、
一定の境界条件を満たす波動関数しか許され

 ない。
 *E*_kがとり得る値が不連続になる
(量子化される)。

X

L

0

37



◎0<x<Lの領域に閉じ込められた 粒子の波動関数とエネルギー

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \cdots$$
$$En = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

図9・2 箱の中の粒子に対して許されるエネルギー準位. エネルギー 準位がn²の形で増加するから, 準 位間隔が量子数の増加とともに増 加することに注意せよ.

39

289

(c)解の性質

波動関数 ψ_n は、

(1)定在波である。 →量子化

(2)n-1個の節(node)を持つ

(3)ゼロ点エネルギー $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$ を持つ

<u>粒子のとり得る最低エネルギーはゼロではない。</u>(古典力学で はゼロが許されていて,静止した粒子に相当する)



図9・3 箱の中の粒子の最初の5 つの規格化した波動関数の例。各 波動関数は定在波である。

[解法]箱にちょうどあてはまるには、距離Lが半波長のn倍でなければならない. 1

 $L = n \times \frac{1}{2}\lambda \qquad n = 1, 2, \dots$ $\lambda = \frac{2L}{n} \qquad n = 1, 2, \dots$

波長 λ と運動量pの間にはド・ブローイの関係式が成り立つ.

 $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$ したがって、許されるエネルギーは $E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2h^2}{4L}\frac{1}{2m} = \frac{n^2h^2}{8mL}$

〇振動運動

粒子が、その変位に比例する復元力、

F = -kx

を受けると, 調和振動(harmonic motion)を行う. バネをxだ け伸ばすと, 伸ばした長さに比例してバネが縮まろうとする 力が働く. *k*は力の定数である.



288

300



〇回転運動

9・6 二次元の回転:環上の粒子 *xy*面内におけるz軸まわりの半径r の回転運動を考える。

角運動量 $J_z = \pm rp$

エネルギー $E=p^2/2m=J_z^2/2mr^2$

mr²は慣性モーメントIであるから、

 $E=J_z^2/2I$ (Jzはz成分)

となる。量子力学では、エネルギー が量子化されるので、角運動量も離 散的な値しかとれない。



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

(a)回転の量子化の定性的な起源 角運動量の式 $J=\pm rp$ と ド・ブロイ の式 $\lambda = h/p$ から,

 $J_z = \pm hr/\lambda$

波長 λ は自由な値を取ることができず、 角運動量も離散的な値に制限される。

1周回って出発点に戻ってきたとき、2 周目が1周目と位相が合っていれば定 常的な回転運動が保持されるが、位相 が合っていなければ消滅する。

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

45

308

根拠9・5 環上の粒子のエネルギーと波動関数

デカルト座標(x,y)と極座標 (r,ϕ) の変換式のまとめ

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} = -\frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \therefore \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\cos^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{cases}$$

デカルト座標(直交座標)におけるハミルトニアンを極座標に 変換する準備が整った。

309

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^{2}}{2m} \left(\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}} \right) = -\frac{\hbar^{2}}{2m} \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial^{2}}{\partial \phi^{2}} = -\frac{\hbar^{2}}{2I} \frac{\partial^{2}}{\partial \phi^{2}}$$

$$\frac{\partial u = -\frac{\hbar^{2}}{2I} \frac{\partial^{2}}{\partial \phi^{2}} \Psi = E\Psi$$

$$\frac{\hbar^{2}}{2I} \frac{d^{2}}{d\phi^{2}} \Psi = E\Psi$$

$$\frac{d^{2}}{d\phi^{2}} \Psi = -\frac{2IE}{\hbar^{2}} \Psi$$

$$\frac{d^{2}}{d\phi^{2}} \Psi = -m_{l}^{2} \Psi$$

ジュレディンガー方程式
$$\frac{d^2\Psi}{d\phi^2} = -m_l^2\Psi$$

一般解は $\Psi(\phi) = Ne^{\pm im_l\phi}$
ここで、Nは規格化定数である。
 $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 1$
 $N^* N \int_0^{2\pi} e^{im\phi} e^{-im\phi} d\phi = N^* N \int_0^{2\pi} d\phi = N^* N [\phi]_0^{2\pi} = 2\pi N^* N = 1$
 $\therefore |N| = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
したがって、 $\Psi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm im_l\phi}$
48

ハミルトニアン

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$$

半径rの球面を自由に運動する粒子の 場合、ポテンシャルエネルギーV=0であ り、半径rは定数であるから、波動関数 は $\theta \ge \phi$ の関数 $\Psi(\theta, \phi)$ である。

根拠9・7 変数分離法の球面上の粒子への応用

$$\frac{\partial^{2}}{\partial^{2}x} + \frac{\partial^{2}}{\partial^{2}y} + \frac{\partial^{2}}{\partial^{2}z} = \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{2} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^{2} \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^{2} \sin^{2} \theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \phi^{2}}$$
$$= \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{2} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^{2}} \Lambda^{2} \qquad \equiv \chi \pi \pi h h e^{\frac{\pi}{2}}$$

ここで、ルジャンドル演算子 Λ^2 は $\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$

球面上を運動する粒子の場合は、*r*=定数であるからrに関する微 分の項はゼロになるので、第2項のルジャンドル演算子の部分だ けを考えれば良い。

51

311

シュレティシガー方種式はホテンシャルエネルキー*V=0として*

$$-\frac{\hbar^{2}}{2m}\frac{1}{r^{2}}\Lambda^{2}\Psi = E\Psi$$

$$\Lambda^{2}\Psi = -\frac{2E}{\hbar^{2}}mr^{2}\Psi$$

$$= -\frac{2E}{\hbar^{2}}I\Psi$$

$$= -\varepsilon\Psi$$
ここで、*I* = *mr*², $\varepsilon = \frac{2EI}{\hbar^{2}}$
 $\Psi(\theta,\phi)$ は変数分離することができる
 $\Psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$

$$\Psi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$
をシュレディンガー方程式に代入する, 311

$$\left\{\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}\Theta\Phi = -\varepsilon\Theta\Phi$$
$$\frac{\Theta}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} + \frac{\Phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) = -\varepsilon\Theta\Phi$$

両辺を $\Theta \Phi$ で割り, $\sin^2 \theta$ をかけると,

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial \theta}\right) - \varepsilon\sin^2\theta$$

左辺は*φ*だけ,右辺は*θ*だけの関数であり,この等式がなりたつためには,両辺が定数でなければならない. 定数を-m₁²とすると,

$$\begin{cases} \frac{1}{\Theta} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_l^2 & (A) \\ \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \varepsilon \sin^2 \theta = m_l^2 & (B) \end{cases}$$

53

(A)は、二次元の回転運動で既に解いたものと同じである 312

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

(B)は物理学でよく知られた方程式であり, ルジャンドル方程式 とよばれる. 解はルジャンドル陪多項式で表される.

$$\Theta(\theta) = P_J^{|m|}(\cos \theta)$$

ここで、
 $\varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2} = J(J+1)$
でなければならない.

ルジャン	ドル	陪多	項式
------	----	----	----

J	т	$P_J^{ m }(\cos heta)$
0	0	1
l	0	$\cos heta$
l	±1	$\sin heta$
2	0	$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)$
2	± 1	$3\sin\theta\cos\theta$
2	± 2	$3\sin^2\theta$
		54

波動関数 $\Psi(\theta,\phi) = Ne^{\pm im_l\phi}P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$ (Nは規格化定数)

は 球面調和関数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ とよばれる.

ここで量子数 *m_lと l が現れる*.

$$l = 0, 1, 2, \cdots, m_l = -l, -l+1, \cdots, l-1, l$$

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.

55

エネルギーEは,

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

であり, 量子化されている.

468 三次元の回転運動 6 エネルギー準位と多重度 $E = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \qquad J = 0, 1, 2, \cdots$ 5 エネルギー 多重度 g_J = 2J+1 4 Jの与えられた値に対して、m₁の許され 8B る値が2J+1個ある。すなわち、各エネル 3 ギー準位の多重度は2J+1である。 6B 2 **4B** 回転エネルギー準位間隔は, 2B(J+1)で あり、J→J+1の遷移でJ=0のとき2B、J=1 のとき4B. J=2のとき6Bである. 回転エネルギー準位 ①回転エネルギー準位間隔は, 2B(J+1)であり, 一定ではない。 ②吸収線の間隔は2Bであり、一定間隔である. ③最低エネルギーはゼロであり、ゼロ点エネルギーはない。 56

回転運動と水素原子の電子の運動

		_1° ~ 、、、,,,,,	波動関数ψ(r, θ, φ)			
	半径r	ホテンシャル	新汉如公 页(4)	角度部分X	$V_{l,m}(\theta, \phi)$	
		エネルキー	到1至中77	$\Theta(\theta)$	$arPhi(\phi)$	
平面(円)上の 2次元回転運動	一定	ゼロ				
球面上の 3次元回転運動	一定	ゼロ			$e^{\pm im_l\phi}$	
		クーロン引力		$P_l^{ m_l }(\cos\theta)$	C	
水素原子の 電子の運動	変数	$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$	$(\frac{\rho}{n})^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$			

 $L_{n,l}$:ラゲール多項式 n $P_l^{|m_l|}(\cos heta):$ ルジャンドル多項式 m

 $n = 1, 2, 3 \cdots$ $l = 0, 1, 2, \cdots, n-1$ $m_l = -l, -l+1, \cdots, l-1, l$

57

314

(c)空間量子化

ここまで、単に角運動量と言ってきたが、正確には<mark>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}ħと一定 であり、かつz成分(z軸方向への射影)が*m_i=l、l-1,...-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、</mark>

図9·38 l=2のときの角運動量の許される値

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.

図9・39 シュテルン-ゲルラッハ ³¹⁵ の実験

(a) 銀の原子線を不均一な磁場の中
 ヘ入射させた。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.

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

角運動量のz成分 = $m_l\hbar$, $m_l = -l, -l+1, ..., l-1, l$

すなわち,角運動量は空間量子化されており,21+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,1=1/2 になるが, 1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.

61

318

62

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

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msを使って表す.

大きさ {*s*(*s*+1)}^{1/2}ħ

z成分 *m_s*=*s*, *s*-1, ..., -*s*+1, -*s* 2*s*+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.

無機化学 2013年4月~2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

10章 原子構造と原子スペクトル

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 教授 前田史郎

E-mail:smaeda@u-fukui.ac.jp

URL:http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

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

10章 原子構造と原子スペクトル

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.

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

ハミルトニアンは

65

水素型原子の電子のエネルギー

(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

333

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, $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ రశన.

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

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R_r(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$$
(10.7)

333

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: $\theta \geq \phi$ 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.

69

334

(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.

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} (\frac{\rho}{n})^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}} \qquad (10.14)$$

ここで,

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}, \qquad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

*R*は*r^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きは,他の電子は無視 して,s電子だけを考慮すれば良い.

回転運動と水素原子の電子の運動

		-1°-、、、	波動関数ψ(r, θ, φ)			
	半径r	ホテンシャル	新汉如公 页(4)	角度部分¥	$V_{l,m}(\theta, \phi)$	
		エネルキー		$\Theta(\theta)$	$ \Phi(\phi) $	
平面上の	一定	ギロ				
2次元回転運動	ł					
球面上の	一定	ガロ				
3次元回転運動	ų				$e^{\pm im_l\phi}$	
		クーロン引力		$P_l^{ m_l }(\cos heta)$	U	
水素原子の 電子の運動	変数	$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$	$N_{n,l}(\frac{\rho}{n})^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$			

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

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」という3つの量子数で定義される.

主量子数:

n = 1.2.3...

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

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

73

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.

水素型原子では, 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.

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

(b)イオン化エネルギー

元素のイオン化エネルギー【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.

 $E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{Z}{n^2} hcR_H$

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、 $I = hcR_H$

 $0 \le l \le n-1$ 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.

п	l	副殻	m_l	副殻の中のオービタルの数
1	0	1 s	0	1
2	0	2s	0	1
2	1	2p	$0, \pm 1$	3
3	0	3 s	0	1
3	1	3 p	$0, \pm 1$	3
3	2	3d	$0, \pm 1, \pm 2$	5

図10・8

殻(shell)は n で決まる.

副殻(subshell)は / で決まる.

副殻の中のオービタルの数 は<mark>21+1</mark>個である.

79

340

(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.

$$\Psi = \frac{1}{\left(\pi a_0^3\right)^{l/2}} e^{-r/a_0} \begin{cases} n = 0, 1, 2, \cdots, n-1 \\ n_l = -l, -l+1, \cdots, l-1, l \end{cases}$$

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.

0

n

1

角度依存性がないので球形

定数

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*)=4π*r*²Ψ²を動径分布関数という.

 $4\pi r^2 dr dt 半径 r で厚さ dr の球殻の体積 dV である.$

$$dV = \iint r^{2} \sin \theta dr d\theta d\phi$$

= $r^{2} dr \int_{0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{0}^{2\pi} d\phi$
= $r^{2} dr [-\cos \theta]_{0}^{\pi} [\phi]_{0}^{2\pi}$
= $r^{2} dr (-)(-1-1)(2\pi)$
= $4\pi r^{2} dr$
EXAMPLE 10.13
B3

(f)
$$p$$
 オービタル
 $n \ l \ Bl設 \ m_l \ Bl設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.

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

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,

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

をとるのが普通である.

344 $\begin{cases}
p_{x} = -\frac{1}{2^{1/2}} (p_{+1} - p_{-1}) = r \sin \theta \cos \phi f(r) = x f(r) \\
p_{y} = \frac{i}{2^{1/2}} (p_{+1} + p_{-1}) = r \sin \theta \sin \phi f(r) = y f(r) \\
p_{z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (Z/a_{0})^{\frac{5}{2}} r \cos \theta e^{-\frac{Zr}{2a_{0}}} = r \cos \theta \quad f(r) = z f(r)
\end{cases}$

*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

342

п	l	副殻	m_l	副殻の中のオービタルの数
3	0	3 s	0	1
3	1	3 p	0, ±1	3
3	2	3d	$0, \pm 1, \pm 2$	5

n=3のとき, l=0,1,2を取ることができ, このM設は, 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.

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.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \ldots) \cong \Psi(r_1)\Psi(r_2)\Psi(r_3)\cdots$$

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は できない. (*n, l, m_l*)が同じであれば、スピンsが½と-½ の対になっていなければならない.

345

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oという.

図10·19 遮蔽

91

s電子の方 が同じ殻のp 電子よりも 原子核の近 Р 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. 3s 30 12 16 Zr/a₀ 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 設の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.

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	Ζ	オービタル	遮蔽定数 σ	有効核電荷Z _{eff}
He	2	1s	0.3125	1.6875
С	6	1s	0.3273	5.6727
		2s	2.7834	3.2166
		2p	2.8642	3.1358

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

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<<2s<2pの 順である.

(d)構成原理(Aufbau principle)

殻のエネルギーが,一般に,

s

(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。

 $N(Z=7):[He]2s^{2}2p_{x}^{1}2p_{y}^{1}2p_{z}^{1}$

 $O(Z=8):[He]2s^{2}2p_{x}^{2}2p_{y}^{1}2p_{z}^{1}$

353

93

多電子原子において副殻へ電子が入る順番

96

EX

Z	元素	電子配置	. <i>Z</i>	元素	電子配置	Z	元素	電子配置
1	H	1s $1c^2$	19 20	K	[Ar]4s $[Ar]4s^2$	37	Rb	[Kr]5s
3	Li	1s ² 2s	20	Sc	$[Ar]3d4s^2$	39	Y	$[Kr] 4d5s^2$
4 5	Be B	$\frac{1s^22s^2}{1s^22s^22p}$	22 23	V II	$[Ar]3d^{2}4s^{2}$ $[Ar]3d^{3}4s^{2}$	40 41	Zr Nb	[Kr]4d ² 5s ² [Kr]4d ⁴ 5s
6 7	C N	$1s^22s^22p^2$ $1s^22s^22n^3$	24 25	Cr Mn	$[Ar]3d^54s$ $[Ar]3d^54s^2$	42 43	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s [Kr]4d ⁵ 5s ²
8	0	$1s^22s^22p^4$ $1s^20s^2p^5$	26 27	Fe	$[Ar] 3d^{6}4s^{2}$	44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s
9 10	F Ne	$1s^{2}2s^{2}2p^{6}$ $1s^{2}2s^{2}2p^{6}$	27 28	Ni	$[Ar] 3d^8 4s^2$			
11 12	Na Mg	[Ne]3s [Ne]3s ²	29 30	Cu Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s [Ar]3d ¹⁰ 4s ²			
13 14	Al	$[Ne]3s^23p$ $[Ne]3s^23p^2$	31 32	Ga Ge	$Ar] 3d^{10}4s^24p$ [Ar] $3d^{10}4s^24p^2$			
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	33	As	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$			
16	Cl	$[Ne]3s^{2}3p^{5}$	34	Br	$[Ar] 3d^{10} 4s^{4} p^{5}$			
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	36	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$			

赤線で囲った元素は*ns²np^x(x*=1→6)と規則的であるが, 緑線で囲った元素は*nd^xns²(x*=1→10)にはなっていない.

97

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、

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.

 $1s^22s^22p$

Ne

10

100

第1イオン化エネル

ギーが高い.

原子番号 元素記号 電子配置 電子はsオービタル 11 Na 3sNe に順番に入る Ne $3s^2$ 12Mg Ne]3s²3p 13 Al 電子はpオービタル Si $Ne]3s^23p^2$ に順番に入る 14 \mathbf{P} Ne $3s^33p^3$ 15S 16 Ne]3s²3p⁴ P(3p3)は球対称で あり, S(3p4)よりも Cl 17 [Ne]3s²3p⁵ 第1イオン化エネル 18 Ar [Ne]3s<mark>²</mark>3p⁶ 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。

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.

原子番号 元素記号電子配置19KAr 4s電子は4sオービタルに20CaAr 4s²電子は4sオービタルに21ScAr 3d4s²4sオービタルが詰まっ22TiAr 3d²4s² $4s - U = U = U = U = U = U = U = U = U = U$	3d遷移元義	素(ScーZn)			
19KAr4s電子は4sオービタルに 順番に入る20CaAr $4s^2$ 福子になる21ScAr $3d4s^2$ $4st$ 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22TiAr $3d^24s^2$ $4st$ 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23VAr $3d^34s^2$ $4st$ 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24CrAr $3d^54s^2$ d^52d^{10} 電25MnAr $3d^64s^2$ d^52d^{10} 電26FeAr $3d^64s^2$ d^52d^{10} 電27CoAr $3d^74s^2$ d^52d^{10} 電28NiAr $3d^{10}4s^2$ $3d^{9}4s^2 k^{1}$ 30ZnAr $3d^{10}4s^2$ d^52k^2	原子番号	元素記号	電子配置		
ے۔ ج	19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30	K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn	$\begin{bmatrix} Ar & 4s \\ Ar & 4s^2 \\ Ar & 3d4s^2 \\ Ar & 3d^24s^2 \\ Ar & 3d^34s^2 \\ Ar & 3d^54s^2 \\ Ar & 3d^54s^2 \\ Ar & 3d^54s^2 \\ Ar & 3d^64s^2 \\ Ar & 3d^64s^2 \\ Ar & 3d^64s^2 \\ Ar & 3d^84s^2 \\ Ar & 3d^{10}4s^2 \\ $	電子は4sオービタ 順番に入る 4sオービタル た後、電子は タルに順番に 例タ d ^ば 子暦 3d ⁴ 3d ⁹ も安 る.	ネルに が詰まっ オービ 入る ト: ⁵ とd ¹⁰ 電 記ででもり、 4s ² より そここ な

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 IA Û Periodic Table 1 He н IΙΑ ШA IVA YA ٧IA ΥIIA of the Elements 2 в С 0 Li Be Ν F Ne 12 13 14 16 3 Na Si Ρ S CI Mg AL Ar ШB IΒ IB IVB ٧B ¥ΙΒ YIIB ٧II 20 4 Sc Y Са Ti Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge Ås Se Br Kr к 40 41 43 44 45 39 42 47 48 50 51 54 38 5 Y Pd Rb Sr Nb Ru Rh Sn Sb Te Zr Mo Тс Åg Cd In Т Xe 56 72 73 74 75 76 78 79 86 6 *La Cs Ba Hf Та W Re Os Ir. Pt Åυ Hg TI Pb Bi Po At Rn 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 7 Ra +Å¢ Rf Ha Sg Fr Ns Hs Mt 111 110 112 113 * Lanthanide 58 59 60 61 62 63 64 65 66 ランタニド Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Yb Lu Се Pr Tm Series 103 101 102 100 + Actinide 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 アクチニド Np Bk Th Ра U Pu Αm Cm Cf Es Fm Md No Lr Series 106

原子番号	元素記号	電子配置	_
31 32 33 34 35 36	Ga Ge As Se Br Kr	$ \begin{array}{l} & [\rm Ar] 3d^{10} 4s^2 4p \\ & [\rm Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2 \\ & [\rm Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3 \\ & [\rm Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4 \\ & [\rm Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^5 \\ & [\rm Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6 \end{array} \end{array} $	電子はpオービタル に順番に入る

4d遷移疗	ī素(Y-Pd)		
原子番号 37 38 20	元素記号 Rb Sr v	電子配置 [Kr]5s 電 [Kr]5s ² ^順	『子は4sオービタルに 『番に入る 「5sオービタルが詰まっ
39 40 41 42	I Zr Nb Mo	$[Kr] 4d5s^{2}$ $[Kr] 4d^{2}5s^{2}$ $[Kr] 4d^{4}5s$ $[Kr] 4d^{5}5s$	557 - ビダルが品よう た後,電子はdオービ タルに順番に入る
42 43 44 45	Tc Ru Rh	$[Kr] 4d^{5}5s^{2}$ $[Kr] 4d^{7}5s$ $[Kr] 4d^{8}5s$	d ⁵ とd ¹⁰ 電 子配置は球 対称であり,
46 47 48	Pd Ag Cd	$\begin{bmatrix} Kr \\ 4d^{10} \\ Kr \\ 4d^{10}5s \\ Kr \\ 4d^{10}5s^{2} \end{bmatrix}$	4d ⁴ 4s ² や 4d ⁹ 4s ² より も安定にな る. 108

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.

ランタノイド(稀土類元素)La-Yb

原子番号	元素記号	電子配置	2 1 2
57	La	[Xe]5d6s ²	
58	Ce	[Xe]4f5d6s ²	6sオービタルが詰まっ
59	\Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	た後 雷子は4fオービ
60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	
61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	ノルに原田にノいる
62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	
63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	
64	Gd	[Xe]4f ² 5d6s ²	例外:
65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	ᄻᄛᇰᄢᆇᅝᄰ
66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	
67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	刈かじめり,42よ
68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	りも安定になる。
69	Τm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	
70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	

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.

小テスト

(1)s-オービタル, 3つのp-オービタル, 5つのd-オービタルの 概形を描け。

