

無機化学

2015年4月～2015年8月

水曜日4時間目116M講義室

第15回 7月29日

8章・9章・10章の復習

期末試験:8月5日4時間目 117講義室

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 前田史郎

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

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

教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

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

APR08

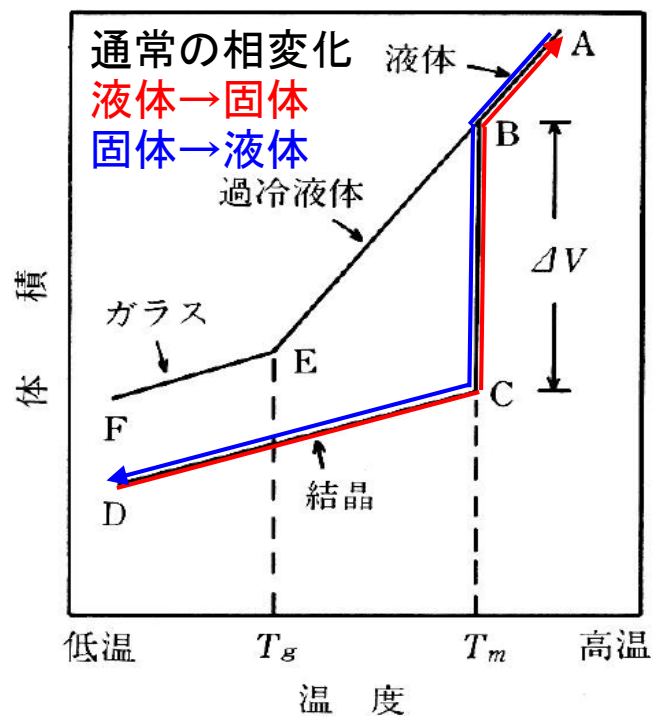
7月22日

ガラスとはどのような状態をいうのか. 次の言葉を使って説明せよ:
ガラス転移点, 過冷却液体.

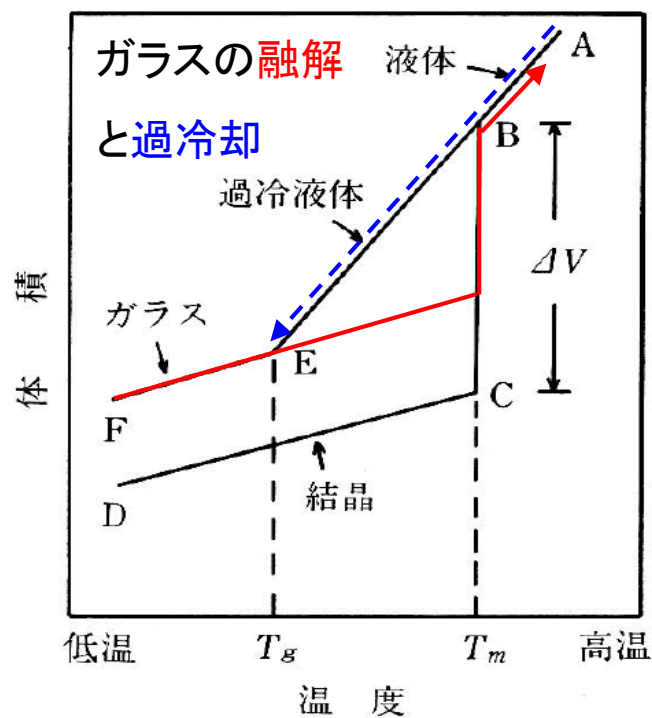
溶融した液体を急冷させて, 結晶化させずに, 過冷却状態のまま
固化させた無機物をガラスという. 過冷却液体がガラス状態に変わる
温度をガラス転移温度という。

2

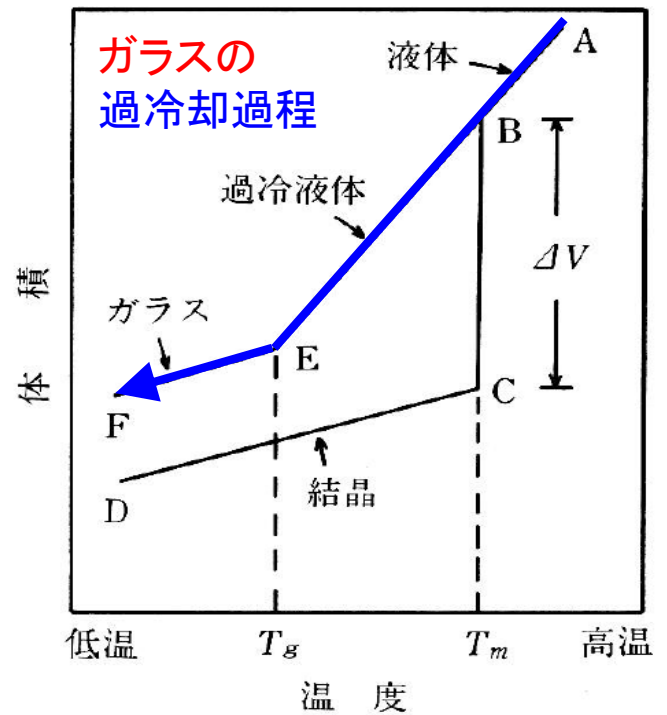
通常、固体は加熱されると融点 (T_m) 以上の温度では液体になる(状態A)。これらの融液がゆっくりと冷却されると、原子や分子が規則的に配列して結晶化が起こる(状態B)。この温度は融点とか凝固点などと呼ばれる。結晶化は融液がさらに徐冷されると起こるが、このとき急激な体積の減少 $\Delta V(B \rightarrow C)$ が起こる。



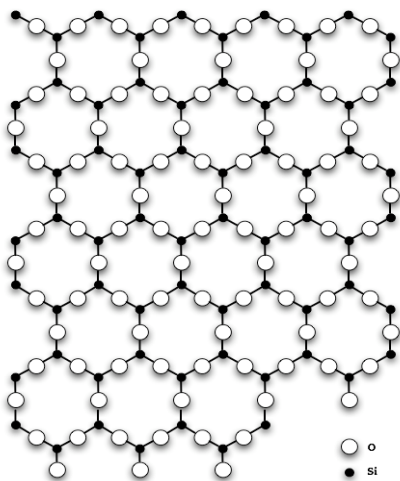
ガラスは加熱されると融点 (T_m) 以上の温度では液体になる(状態A)。これらの融液がゆっくりと冷却されると、原子や分子が規則的に配列して結晶化が起こる(状態B)。この温度は融点とか凝固点などと呼ばれる。結晶化は融液がさらに徐冷されると起こるが、このとき急激な体積の減少 ($B \rightarrow C$) が起こる。しかし、融液が適当な条件で比較的早く冷却される場合には、融点 (T_m) に達しても原子や分子の配列が起こりにくく、結晶にならず液体のまま過冷却される。これを過冷却液体と呼ぶ。



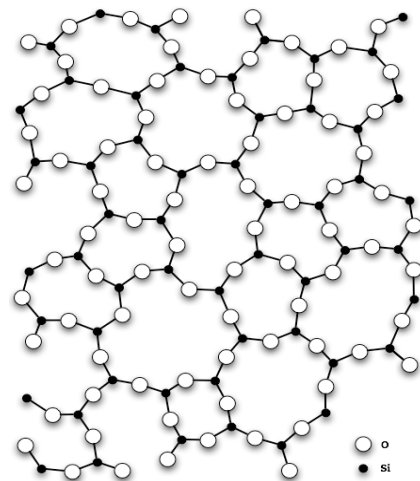
ガラス融液が適当な条件で比較的早く冷却される場合には、融点 (T_m) に達しても原子や分子の配列が起こりにくく、結晶にならず液体のまま過冷却される。これを過冷却液体と呼ぶ。液体の冷却が進むと粘度は徐々に増加し(状態 B→E)、さらに冷却が進むと固体状態になる。この温度をガラス転移点 (glass transition temperature : T_g) と呼ぶ。ガラス転移点は過冷却液体がガラス状態に変わる温度で、一般的には熱膨張曲線の解析から求められる。



ガラスの構造



石英(水晶)



石英ガラス

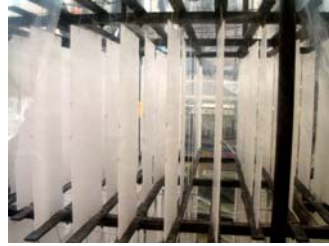
石英 (SiO_2) では、ケイ素 (Si) 原子と酸素 (O) 原子とが六角形に並んだ構造をしている。石英の結晶である水晶は六角形である。石英ガラスは石英を溶融して冷やしたもので、六角形の結晶構造は崩れているが網目構造は維持されている。石英ガラスはアモルファス固体である。



人工水晶と水晶デバイス

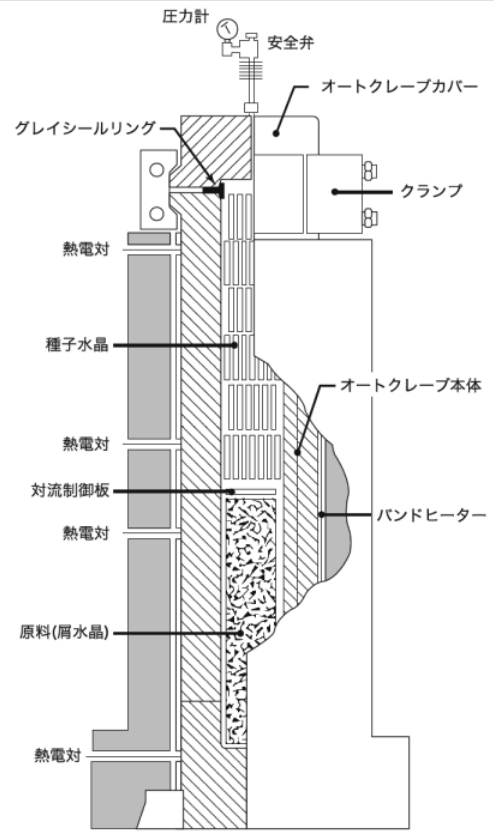
人工水晶と水晶振動子デバイス

(京セラホームページ)



厚さ1mmの種結晶

(日経テクノロジーオンライン)



人工水晶製造用オートクレーブ

(日本電波工業ホームページ)



オートクレーブで製造した人工水晶

(日経テクノロジーオンライン)



人工水晶の拡大写真

(日経テクノロジーオンライン)

8章の復習

8章 量子論: 序論と原理

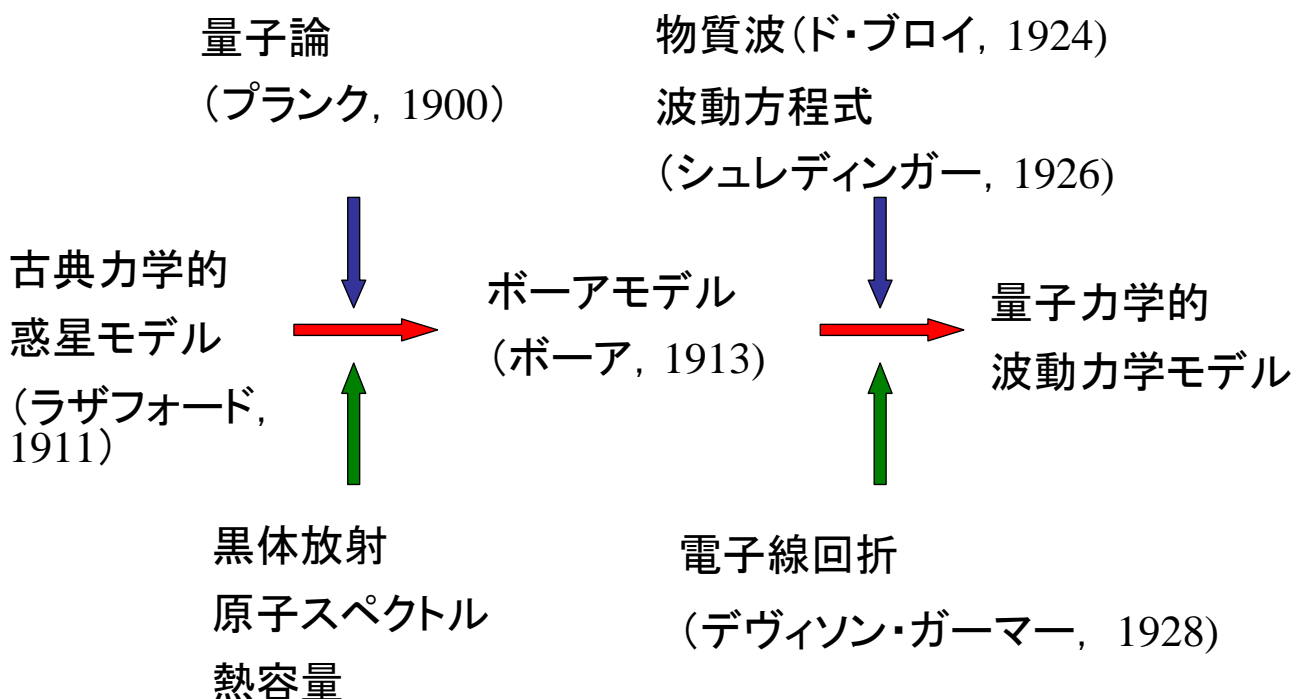
この章では、量子力学の基本原理を説明する。はじめに、古典物理学の概念を打ち壊すに至った実験結果を概観する。これらの実験では、

- ①粒子は任意の大きさのエネルギーを持ってない。
- 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。

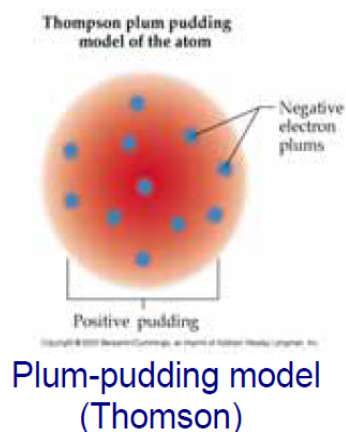
量子力学的原子モデルへの発展



量子力学が現れる以前の原子モデルの発展

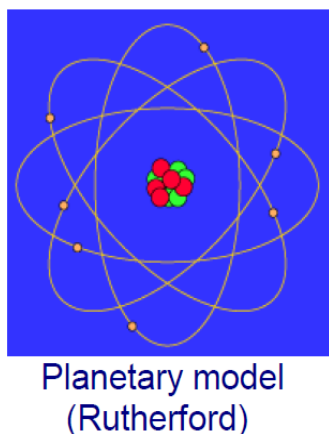
トムソンの
プディングモデル

1904年



ラザフォードの
惑星モデル

1911年



ボーアの
前期量子論モデル

1913年



11

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(ニュートン力学)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。

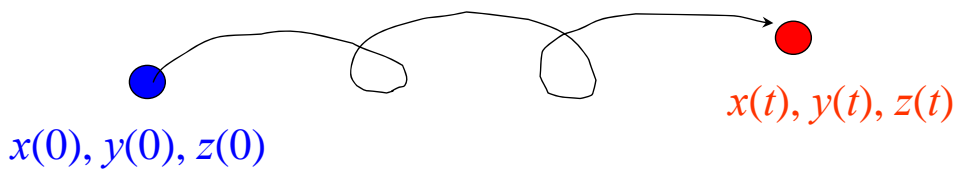
ということである。

12

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、初期位置 $x(0), y(0), z(0)$ と運動量の初期値が決まれば、任意の時間における位置 $x(t), y(t), z(t)$ と運動量を正確に知ることができる。

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



13

[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 \mathcal{H} 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

14

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)黒体放射

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。

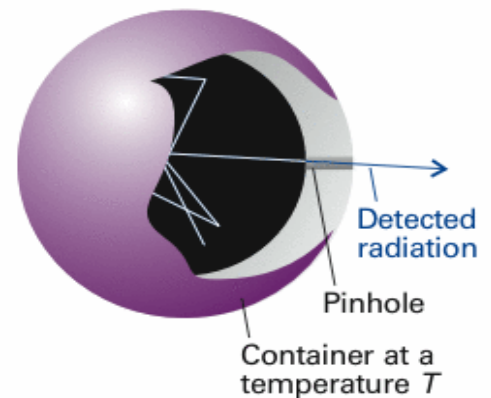


図8・4 黒体の実験では密閉容器にピンホールをあけた系を使う。電磁波は容器内部で何回も反射して、温度 T の壁と熱平衡になる。ピンホールを通して漏れ出てくる電磁波は、容器内部の電磁波の特性を示す。

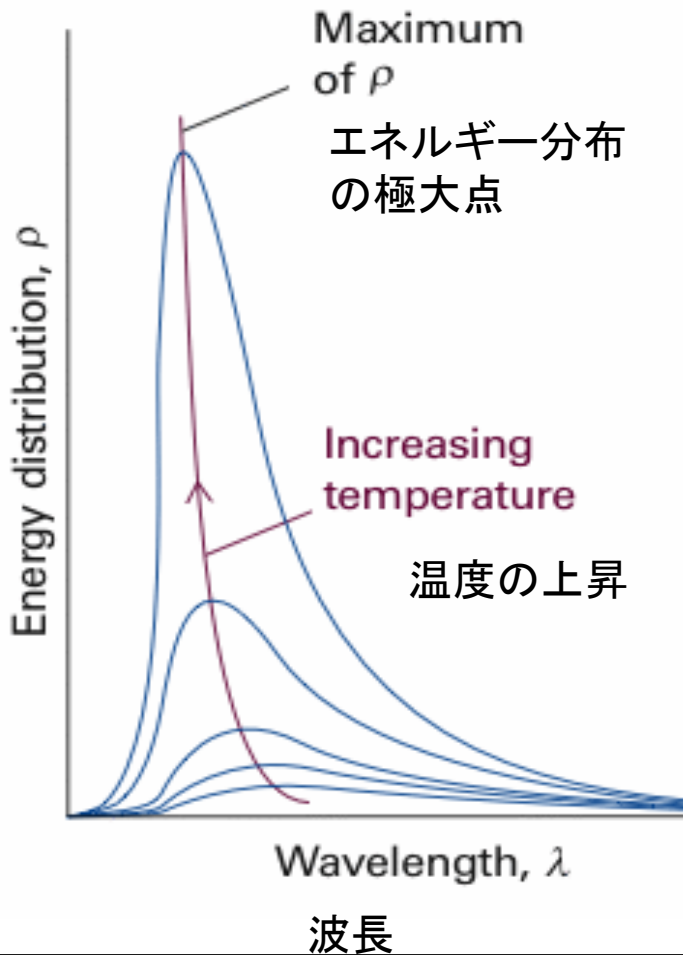


図8・3 種々の温度における黒体空洞内のエネルギー分布. 温度が上がるにつれて, 低波長領域におけるエネルギー密度は短波長側にずれていく(ウィーンの変位法則). 全エネルギー密度(曲線の下面積)は温度が上がるにつれて(T^4 に比例して)増加する(シュテファン・ボルツマンの法則).

◎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.

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

ここで, ρ は比例定数である. この式にしたがうと,

$$\lambda \rightarrow 0 \text{ で, } \rho \rightarrow \infty, \quad E \rightarrow \infty$$

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**紫外部破綻**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.

紫外部破綻

短波長で ρ が無限大になる

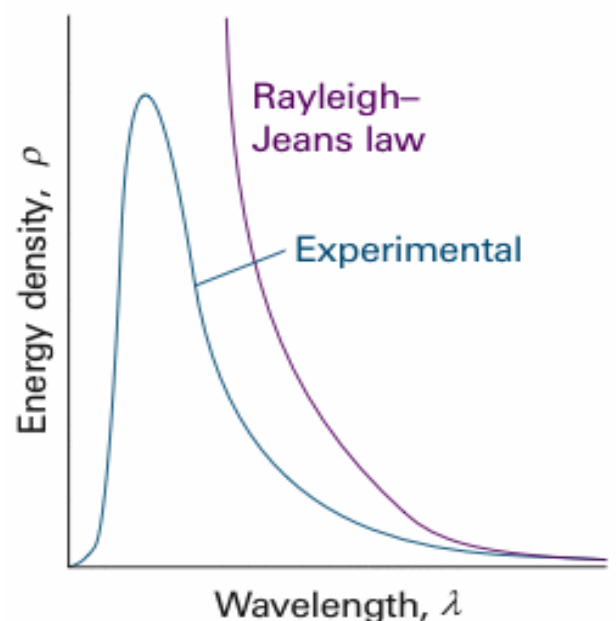


図8・6 レイリー・ジーンズの法則

(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。

これをエネルギーの量子化という。

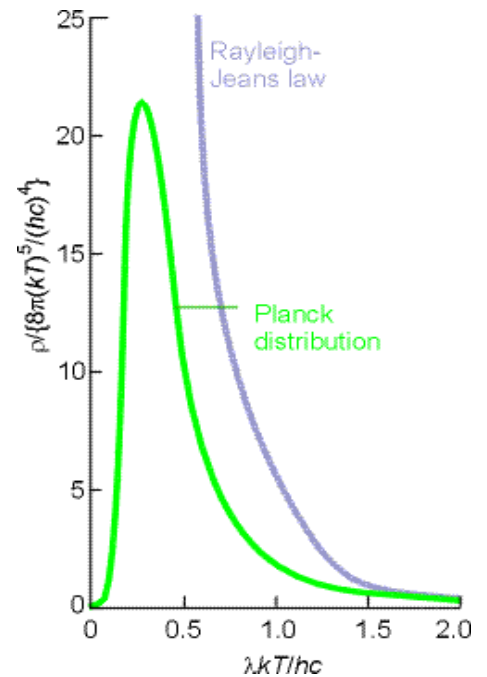
$$E = nh\nu, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (8.4)$$

この仮定に基づいてプランク分布を導いた。

$$dE = \rho d\lambda,$$

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

この式は、全波長で実測曲線によく合う。



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	$C_{p,m}/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Zn(s)	25.4
Al(s)	24.4
Ag(s)	25.4
Cu(s)	24.4

$$C_v = 3R \\ = 24.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

しかし、極低温で熱容量を測定できるようになると**デュロン・プティ**の法則からのずれが観測された。

$$T \rightarrow 0 \text{ で } C_v \rightarrow 0 \text{ となる}$$

アインシュタインは、各原子が単一の振動数で振動していると仮定し、プランクの仮説(エネルギーの量子化)を用いてモル内部エネルギーを導いた。

$$U_m = \frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

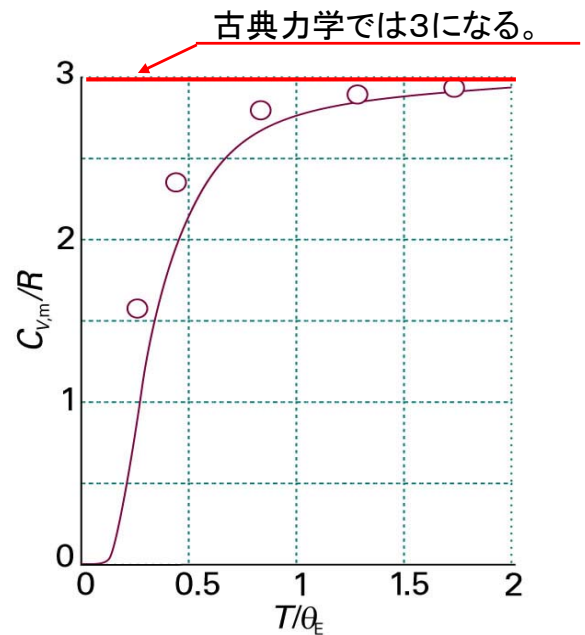


図8・8 低温モル熱容量 C_v/R の実験値およびアインシュタインの理論に基づいて予測した温度依存性

21

古典力学の式とアインシュタインの式の違い

$$kT \rightarrow \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$x \ll 1$ のとき

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots \approx 1 + x$$

$T \rightarrow \text{大}$ 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。

$$U_m = \frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \Longrightarrow \quad U_m = 3NkT = 3RT$$

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。

22

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

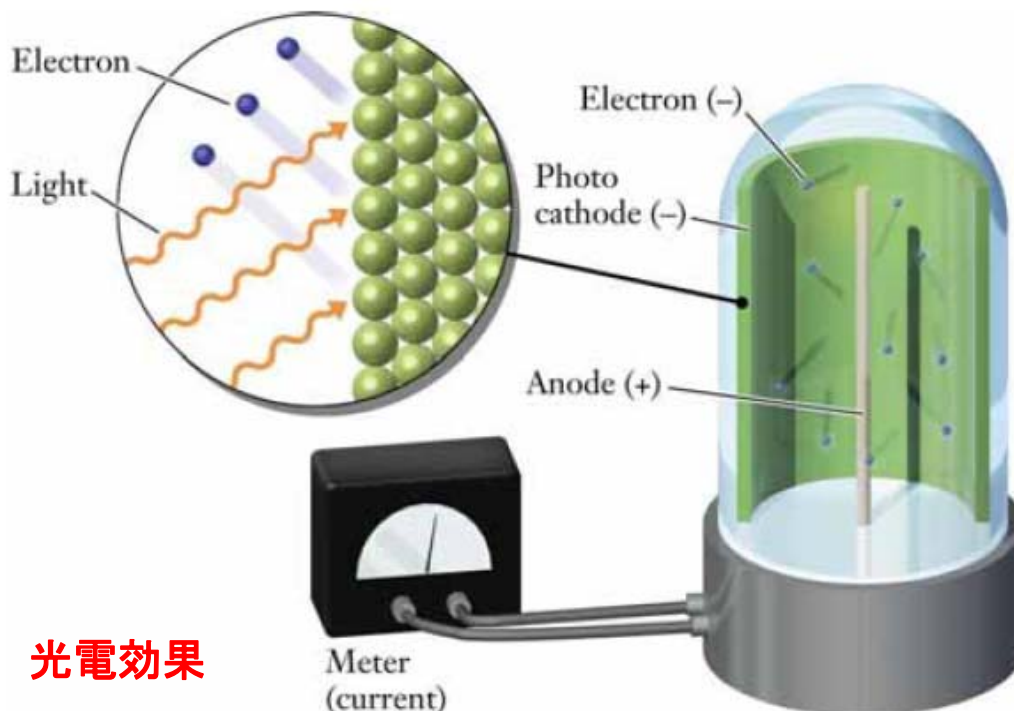
アインシュタインの光電効果の理論 金属を紫外線で照射したときに電子が放出される光電効果の現象は、入射電磁波がその振動数に比例するエネルギーを持つ光子からなると考えれば説明できる。

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。

◎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。



光電効果

(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。

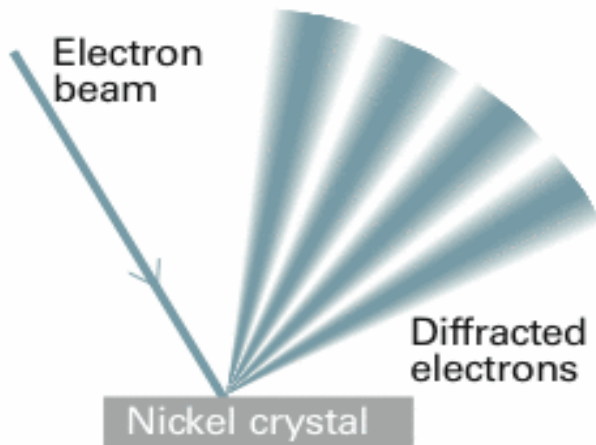


図8・15 デヴィソン・ガーマーによる電子線回折実験。Ni結晶からの電子線の散乱は、回折に特有な強度の変化を示した。

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-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—**量子力学**—が誕生した。

○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、光子に限らず、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。

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

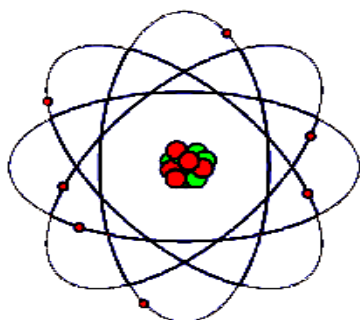
ここで、 h はプランク定数である。

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。

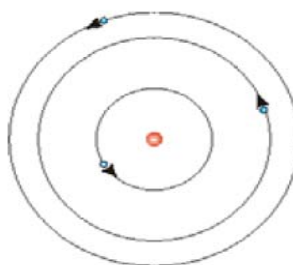
微視的な系の力学

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。

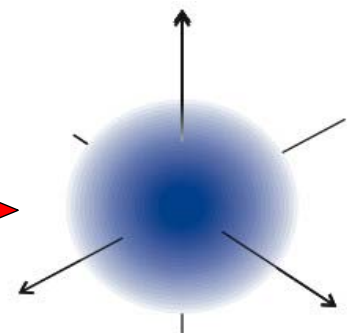
量子力学の中で古典的な粒子の概念に取って代わる波のことを波動関数といい、記号 ψ (プサイ)で表すことが多い。



惑星型モデル



ボーアのモデル



波動力学モデル

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。

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

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 ν ではなく、角振動数 ω (オメガ)を良く用いるが、 $\omega = 2\pi\nu$ であるから、 $h\nu = \hbar\omega$ である。

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。

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}$$

古典力学的
波動方程式



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

量子力学的
シュレディンガー波動方程式

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

ド・ブロイの式

(簡単のために1次元の波動方程式を示してある)

8・4 波動関数のボルの解釈

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。

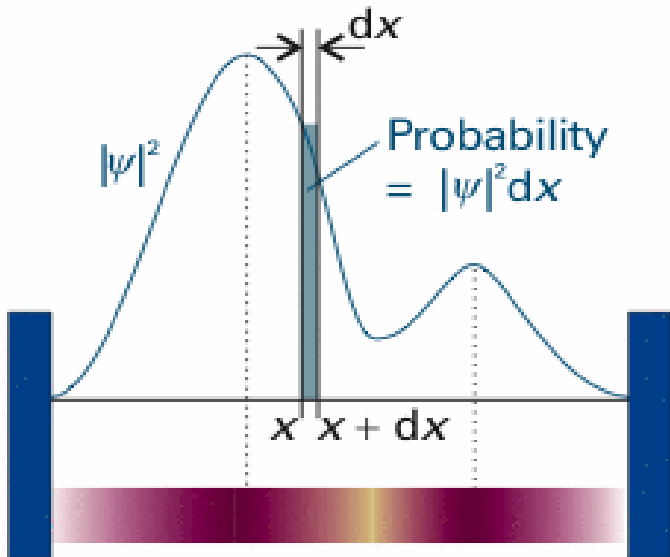


図8・19 波動関数 ψ は、その絶対値の自乗 $\psi * \psi$ または $|\psi|^2$ が確率密度であるという意味で確率振幅である。位置 x における領域 dx に粒子を見出す確率は $|\psi|^2 dx$ に比例する。

(b)量子化

波動関数 ψ および $d\psi$ 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 $d\psi$ 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 $\mathcal{H}\psi = E\psi$ は、次の形の方程式、つまり固有値方程式である。

$$\text{(演算子)} \times \text{(関数)} = \text{(定数因子)} \times \text{(同じ関数)}$$

一般的な演算子を Ω , 定数因子を ω で表すと、このことは、

$$\Omega\Psi = \omega\Psi \quad (25b)$$

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

与えられたオブザ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。

$$\hat{x} = x \times$$

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

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。

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を導いた。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

(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。

(4) 波動関数 ψ および $d\psi$ の制約

ψ および $d\psi$ は一価有限連続でなければならない。

35

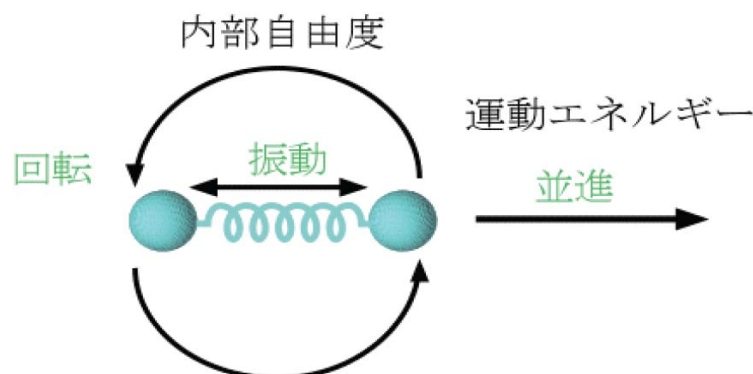
9章の復習

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、その目的に合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。



36

○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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

(自由運動とは、ポテンシャルエネルギーがゼロの運動である)

あるいは、簡潔に表現すると、 $\mathcal{H}\psi = E\psi$ である。

ここで、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2}$ である。

そして、一般解は

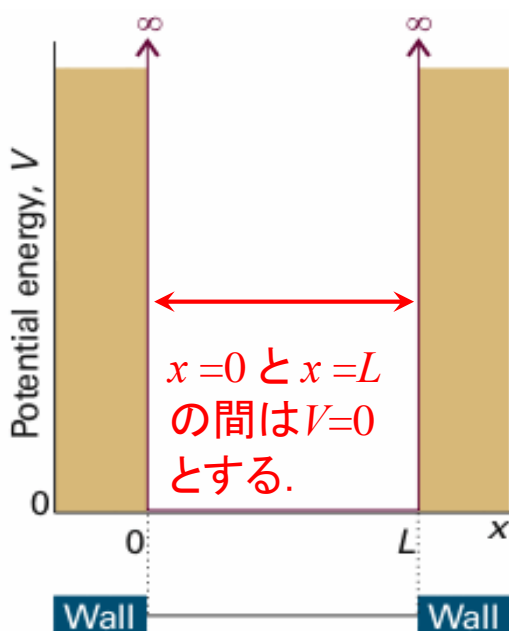
$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

である。

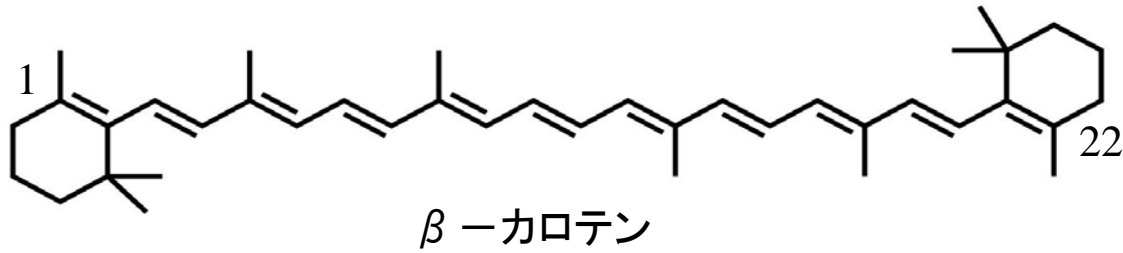
9・1 箱の中の粒子(a particle in a box)

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。



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 - 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 - 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。

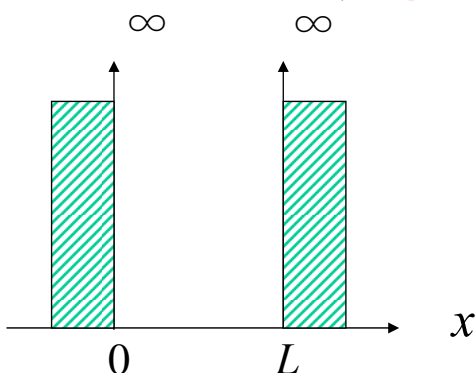
(a) 許される解

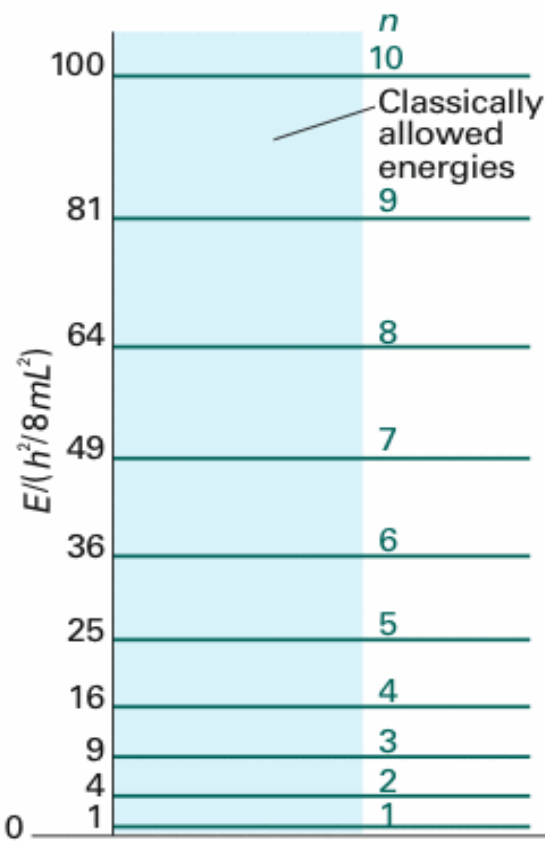
○自由粒子 E_k のあらゆる値が許される。

古典力学の結果と一致する。

○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)。





◎ $0 < x < L$ の領域に閉じ込められた粒子の波動関数とエネルギー

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

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 n^2 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.

(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

粒子のとり得る最低エネルギーはゼロではない。(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)

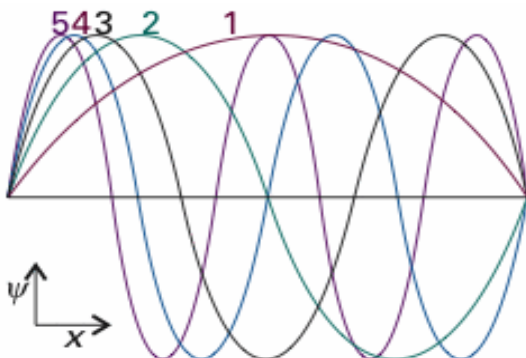


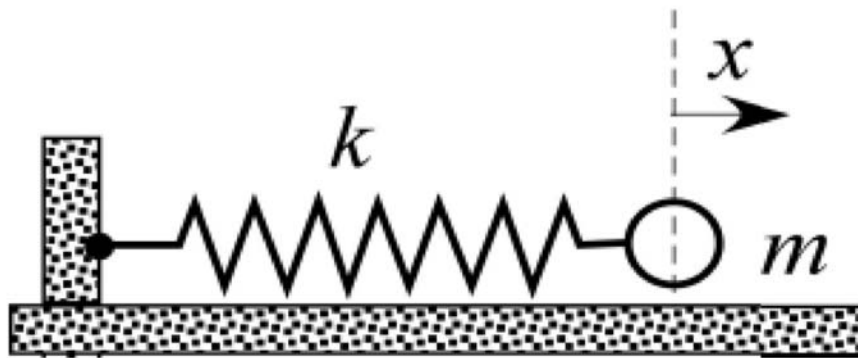
図9・3 箱の中の粒子の最初の5つの規格化した波動関数の例。各波動関数は定在波である。

○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。



調和振動子

調和振動子に許されるエネルギー準位は

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

である。隣り合う準位の間隔は

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega$$

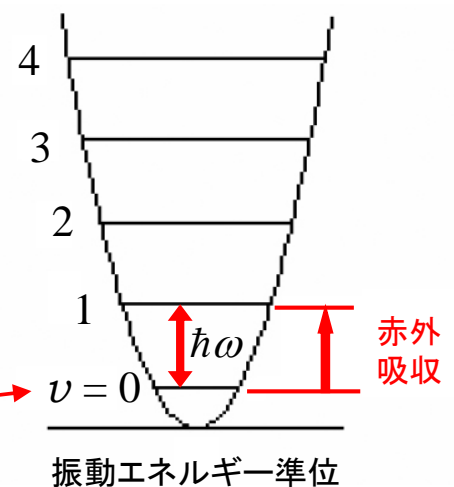
となり、すべての v に対して同じである。

v の許される最小値は0であるから、

調和振動子は**零点エネルギー**

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$$

を持つ。



- ①振動エネルギー準位間隔は $\hbar\omega$ であり、一定である。
- ②最低エネルギーは $(1/2) \hbar\omega$ であり、ゼロ点エネルギーがある。

○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 $E = p^2/2m = J_z^2/2mr^2$

mr^2 は慣性モーメント I であるから、

$$E = J_z^2/2I \quad (J_z \text{は} z \text{成分})$$

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。**

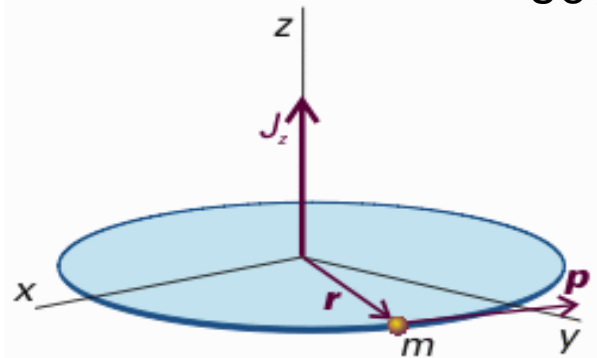


図9・27 xy 面内にある半径 r の円形通路上の質点 m の粒子

角運動量

= 位置ベクトル \times 運動量

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P}$$

(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、位相が合っていないならば消滅する。

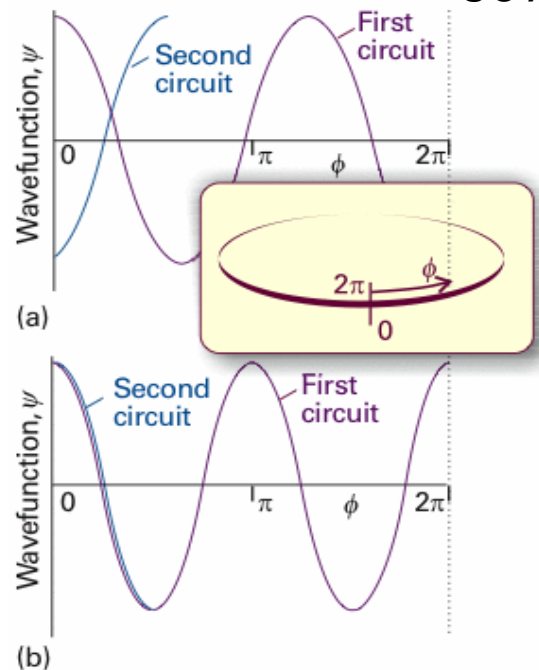


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

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 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ とよばれる。

ここで量子数 m_l と l が現れる。

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

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。

三次元の回転運動

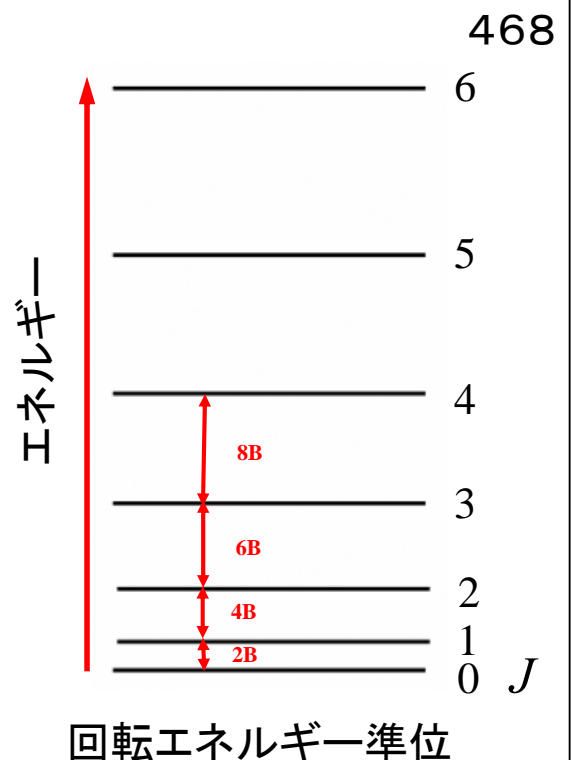
エネルギー準位と多重度

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

多重度 $g_J = 2J + 1$

J の与えられた値に対して、 m_J の許される値が $2J + 1$ 個ある。すなわち、各エネルギー準位の多重度は $2J + 1$ である。

回転エネルギー準位間隔は、 $2B(J+1)$ であり、 $J \rightarrow J+1$ 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。



- 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。

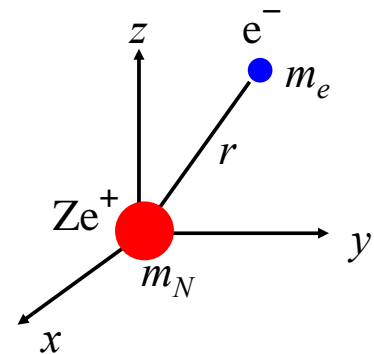
10章 原子構造と原子スペクトル 10・1 水素型原子の構造

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,

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

ハミルトニアンは

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



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.

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_r(r)}_{\text{動径分布関数}} \underbrace{Y_{l,m}(\theta, \phi)}_{\text{球面調和関数}}$$

(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.

(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 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, 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

	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

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

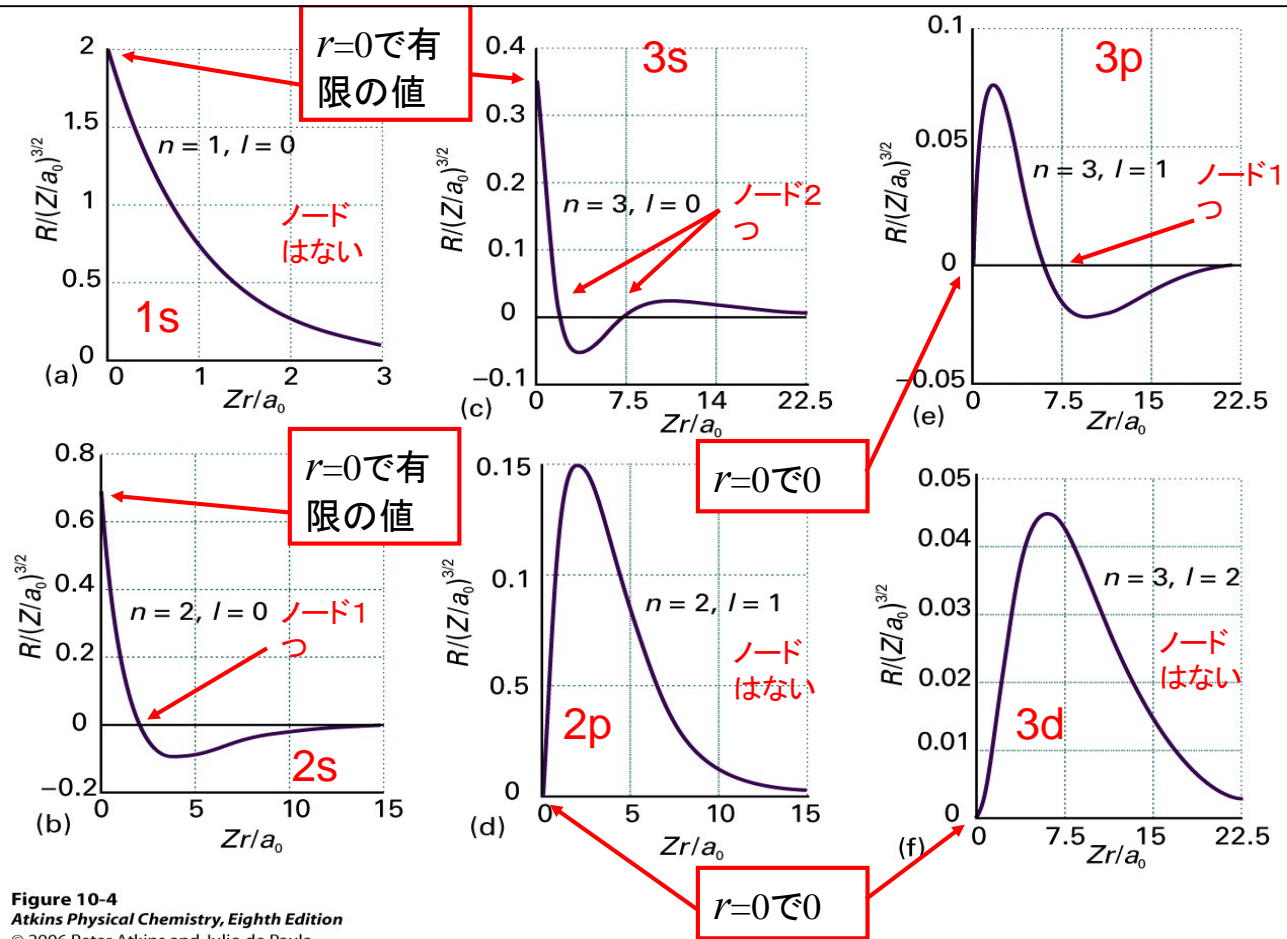


Figure 10-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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:

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

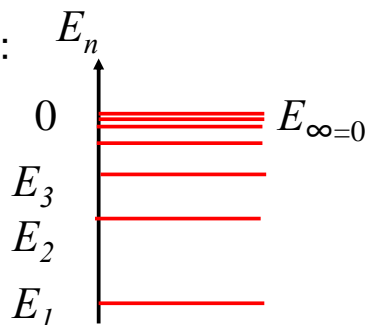
角運動量子数(方位量子数):

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

磁気量子数:

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

エネルギー:



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

(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。

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

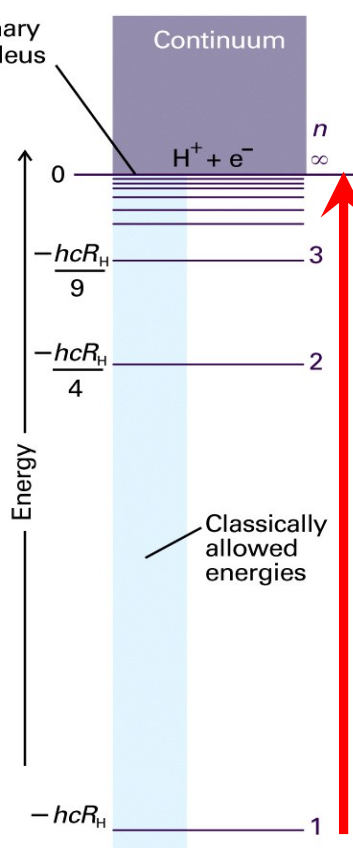
水素原子では、 $Z = 1$ であるから、 $n = 1$ のときの最低エネルギーは、

$$E_1 = -hcR_H$$

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、

$$I = hcR_H$$

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

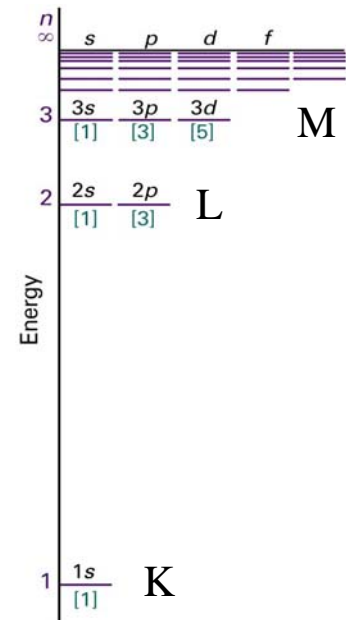


Figure 10-7

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

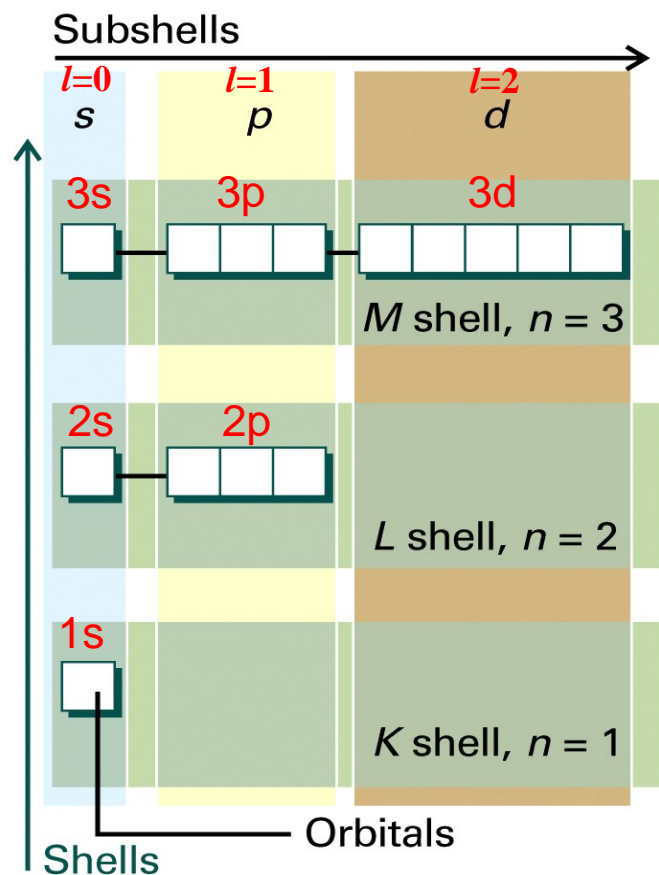


Figure 10-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

(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。

$$\Psi = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0} \quad \begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{cases}$$

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、 $|\psi|^2$ 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。

表9・3 球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

l	m_0	$Y_{0,0}$
0	0	$(\frac{1}{4\pi})^{1/2}$

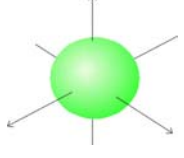
表10・1 動径分布関数 $R_{n,l}(r)$

n	l	$R_{1,0}$
1	0	$2\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$

水素原子の1sオービタル波動関数

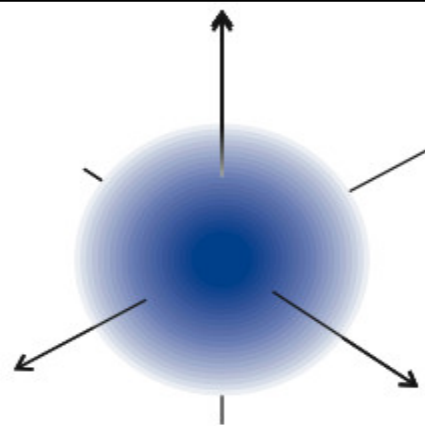
$$\Psi = Y_{0,0}(\theta, \phi)R_{1,0}(r)$$

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

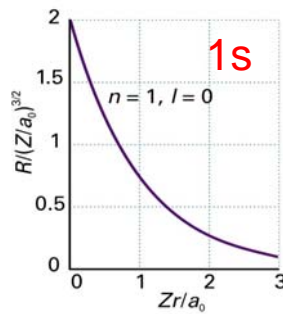
l, m	$Y_{0,0}(\theta, \phi)$	概形
0 0	定数	

角度依存性がないので球形

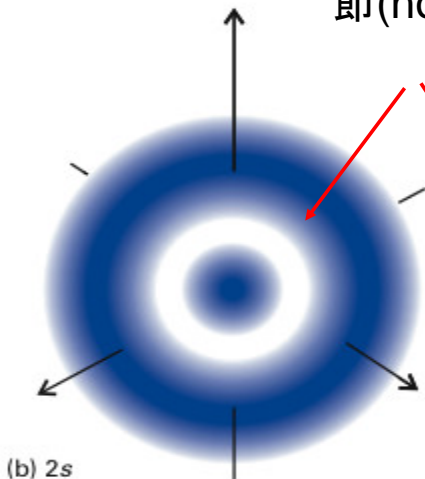
図10・10 1sと2sオービタルを電子密度を使って表したもの。1sオービタルには節がないが、2sオービタルには1つある。図にはないが、3sオービタルには2つの節がある。



(a) 1s



節(node)



(b) 2s

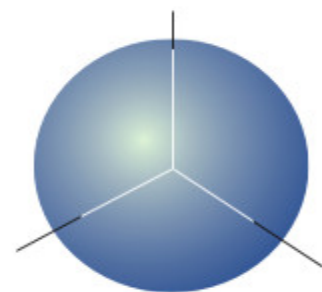
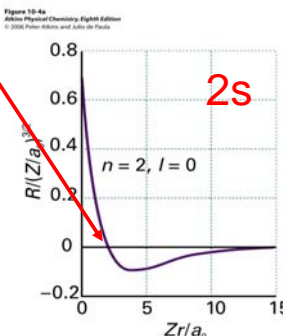


図10・11 sオービタルの境界面 球の中に電子を見出す確率は90%である。

(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.

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

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

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,

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

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

をとるのが普通である.

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

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。

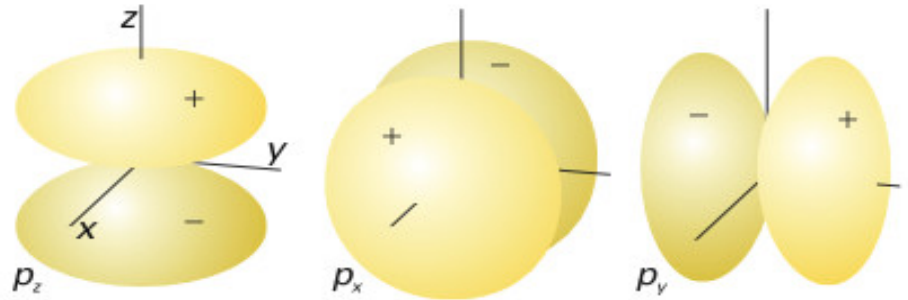
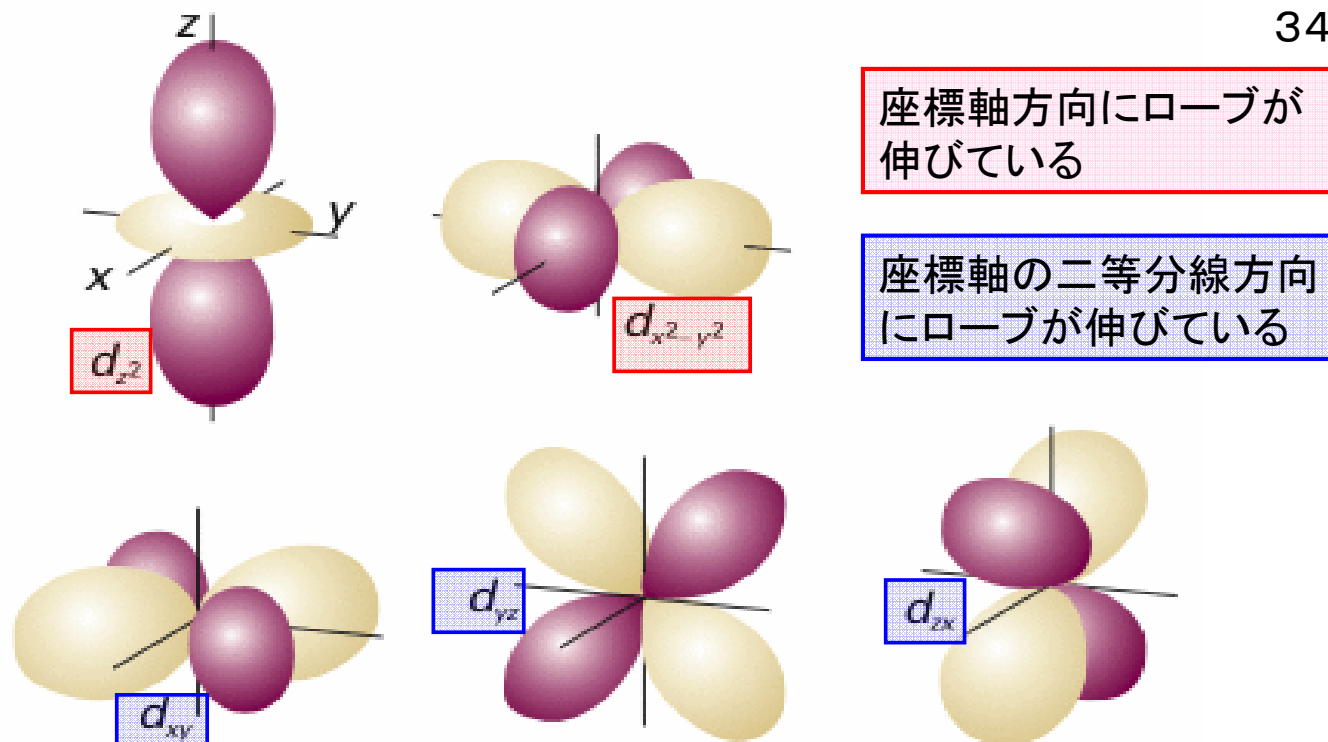


図10・15 pオービタルの境界面

(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。



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. 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.

67

多電子原子の構造

10・4 (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 $1/2$ と $-1/2$ の対になっていなければならない。



68

(c) 浸透と遮蔽

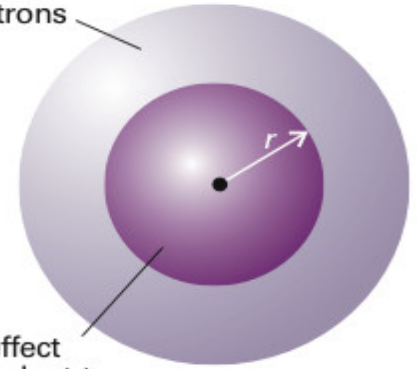
多電子原子では, 2sと2p(一般にすべての副殻)は縮退していない.

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 から Z_{eff} に引き下げる.

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

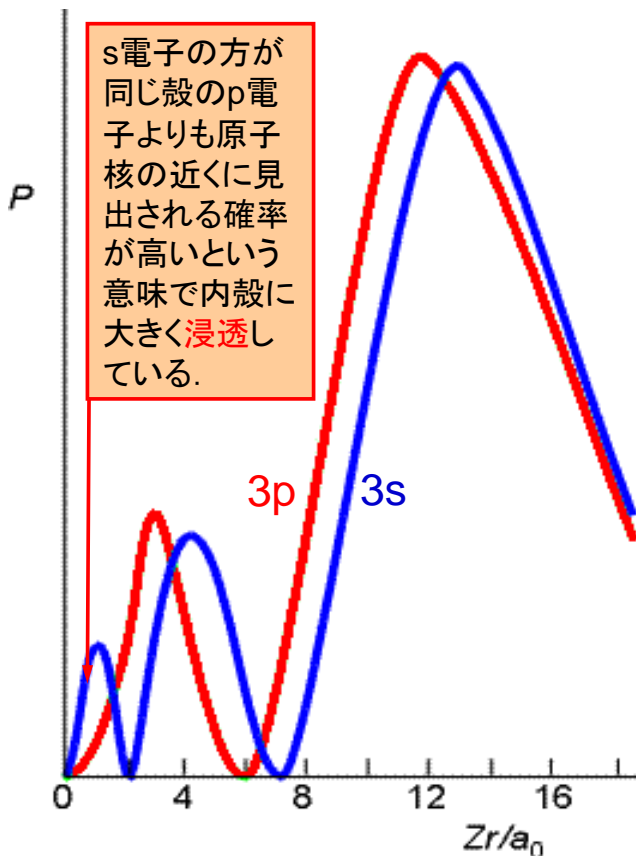
Z と Z_{eff} の差を遮蔽定数 σ という.

No net effect
of these
electrons



Net effect
equivalent to
a point charge
at the centre

図10・19 遮蔽



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.

3p 3s

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ため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 3sオービタルにある電子は3dオービタルにある電子よりも原子核の近くに見出される確率が高い.

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

1s電子は、2s・2p電子に比べて、原子核に非常に強く束縛されている。

2s電子は、2p電子に比べて、原子核に強く束縛されている。

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。

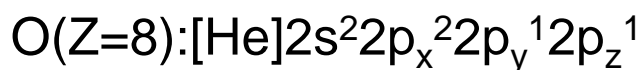
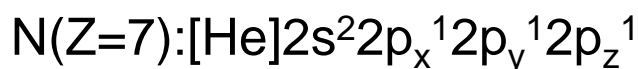
(d)構成原理(Aufbau principle)

(1)オービタルが占有される順序は次の通りである。

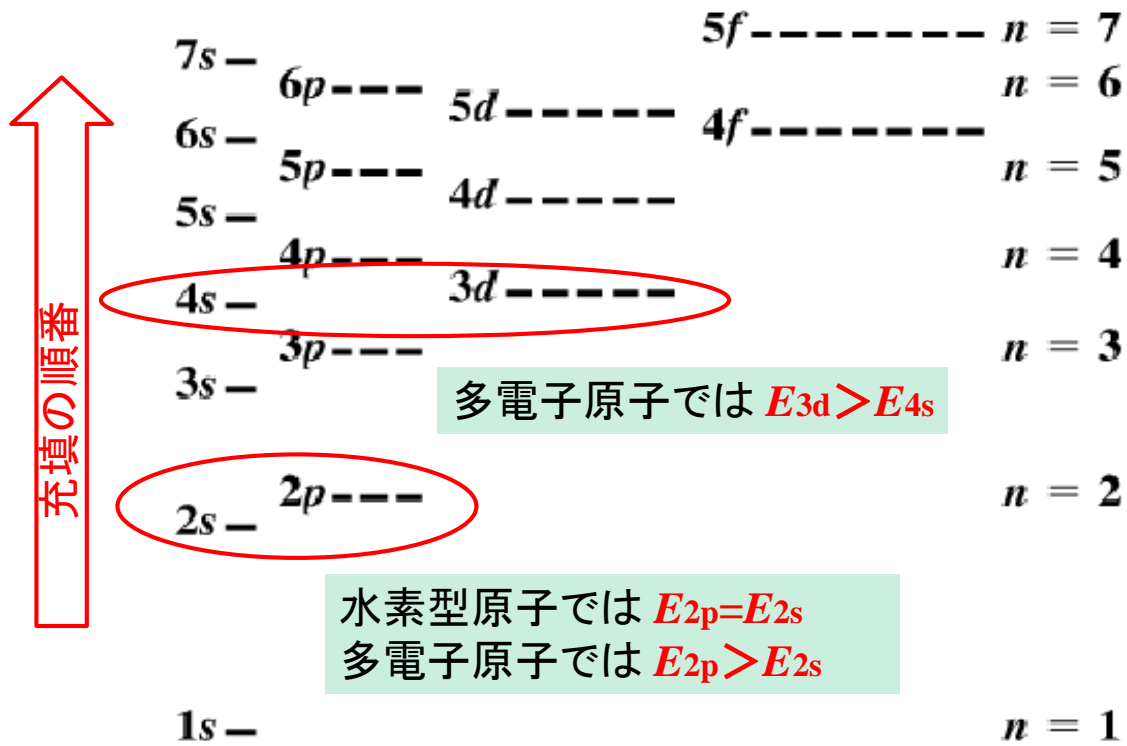
1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s ...

(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。

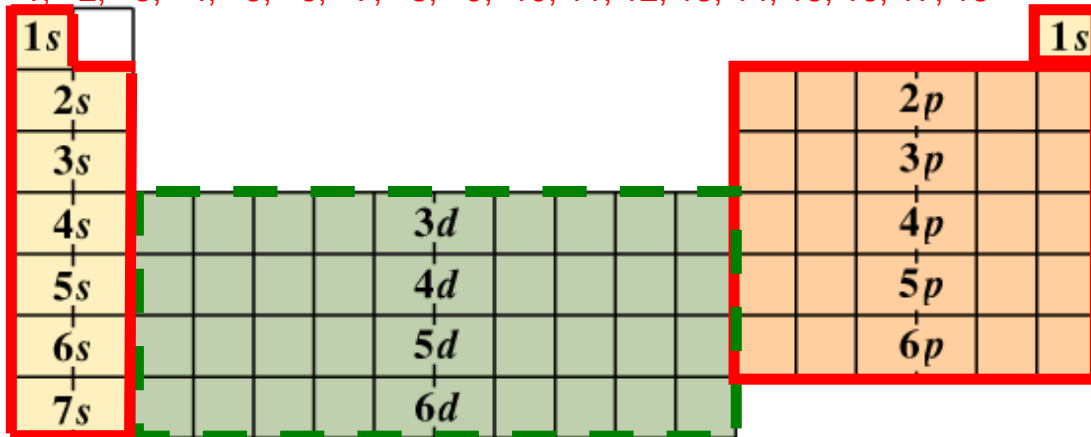


多電子原子において副殻へ電子が入る順番



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

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

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。

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、

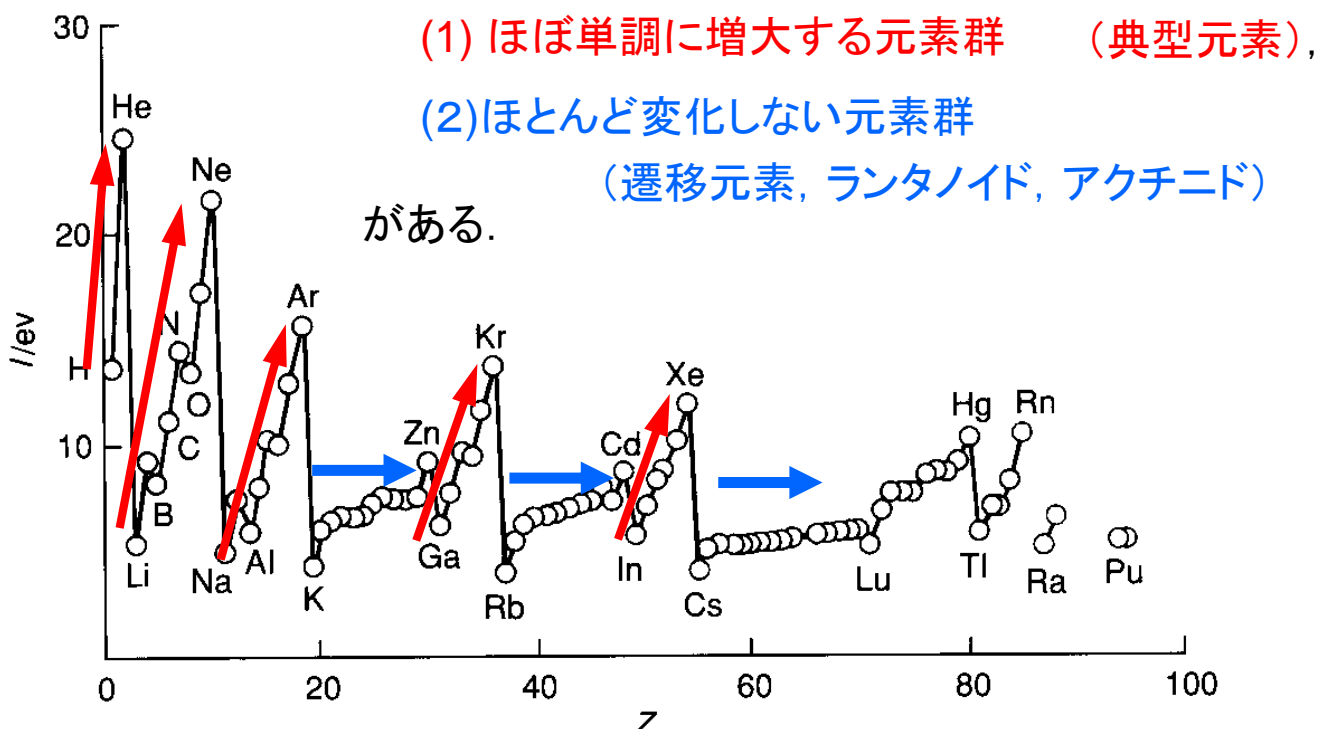


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

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

1s²

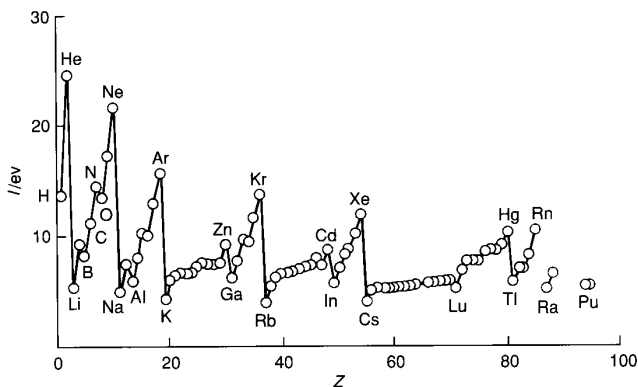
3 Li

1s²2s

電子はsオービタルに
順番に入る

4 Be

1s²2s²



1s²2s²2p

1s²2s²2p²

1s²2s²2p³

1s²2s²2p⁴

1s²2s²2p⁵

1s²2s²2p⁶

第1周期のHから第2周期のLiへ、さらに第3周期のNaになるにつれて、最外殻電子は1s, 2s, 3sと原子核からの束縛が弱くなるために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

1s²

3 Li

1s²2s

電子はsオービタルに
順番に入る

4 Be

1s²2s²

5 B

1s²2s²2p

電子はpオービタルに
順番に入る

6 C

1s²2s²2p²

7 N

1s²2s²2p³

8 O

1s²2s²2p⁴

9 F

1s²2s²2p⁵

10 Ne

1s²2s²2p⁶

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。

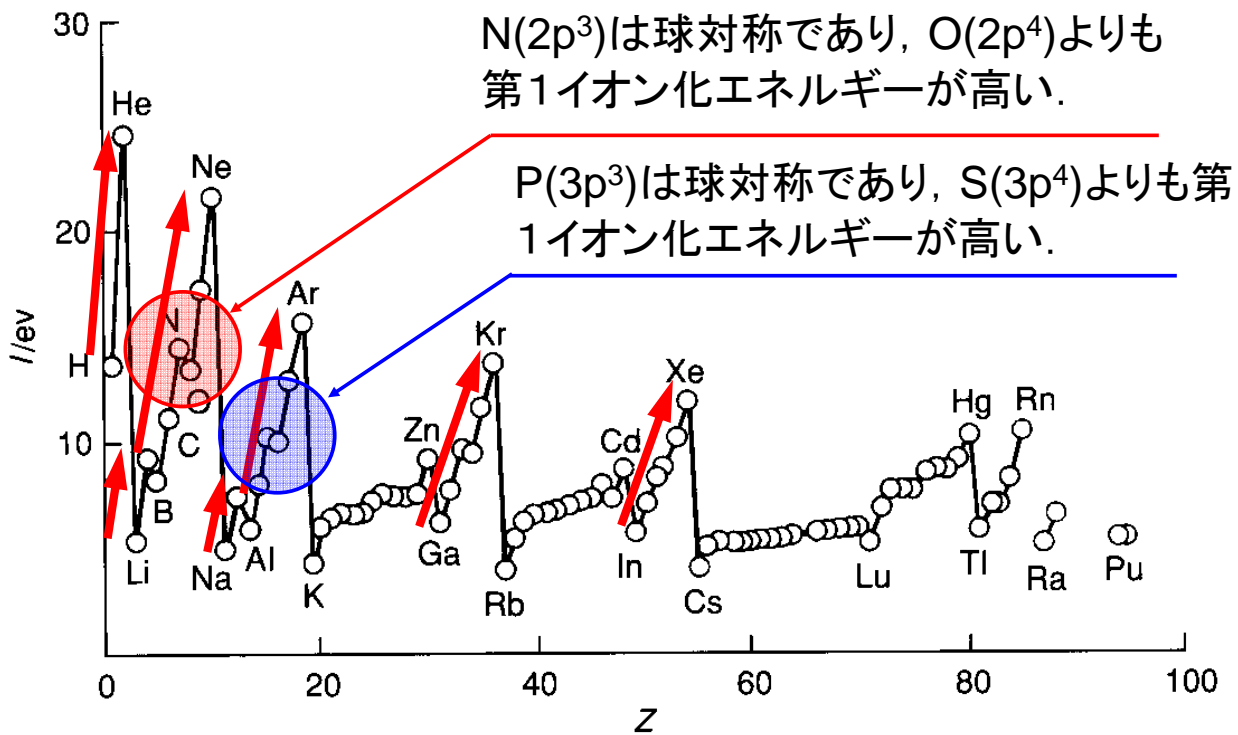


図13・24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

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.

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.

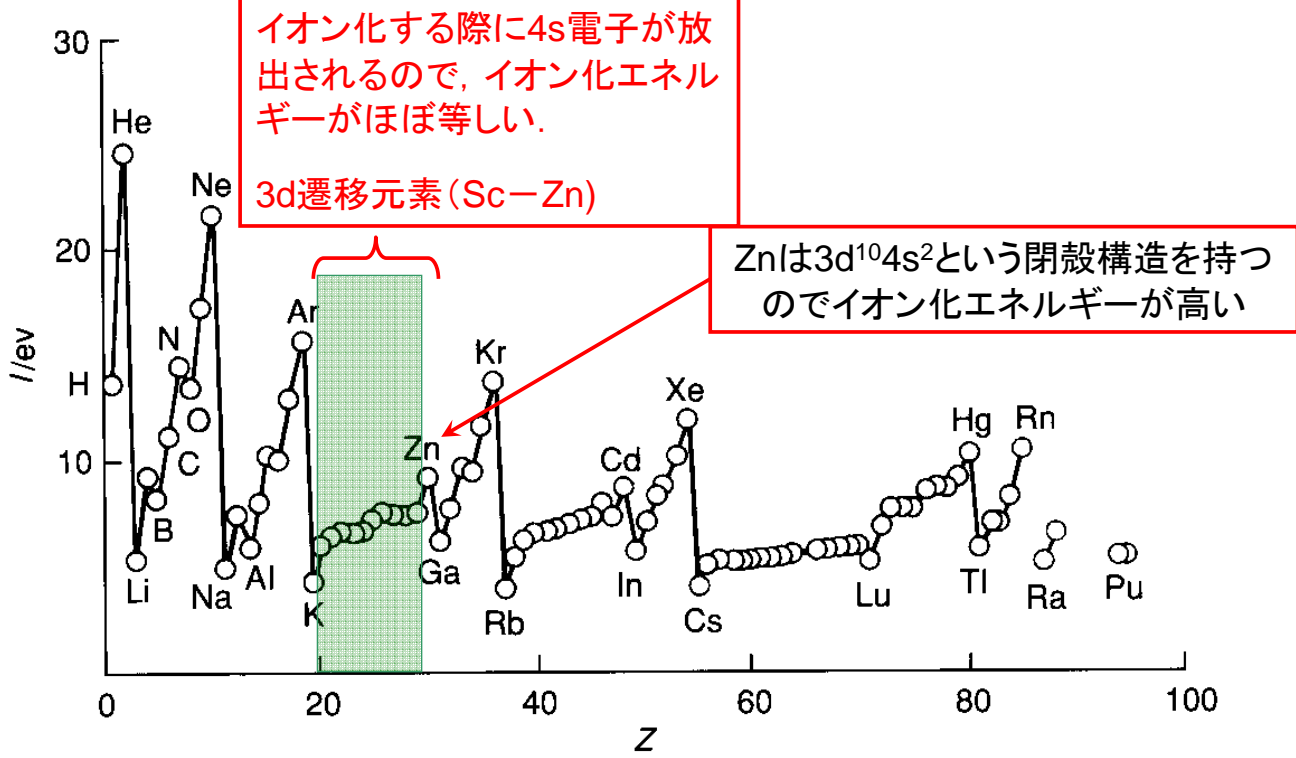


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

元素の周期表

Periodic Table of the Elements

3d遷移金属元素

1	2											3	4	5	6	7	8	9	10
1	2											3	4	5	6	7	8	9	10
3	4											5	6	7	8	9	10		
11	12	13	14	15	16	17	18												
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113							

* Lanthanide 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

+ Actinide Series

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

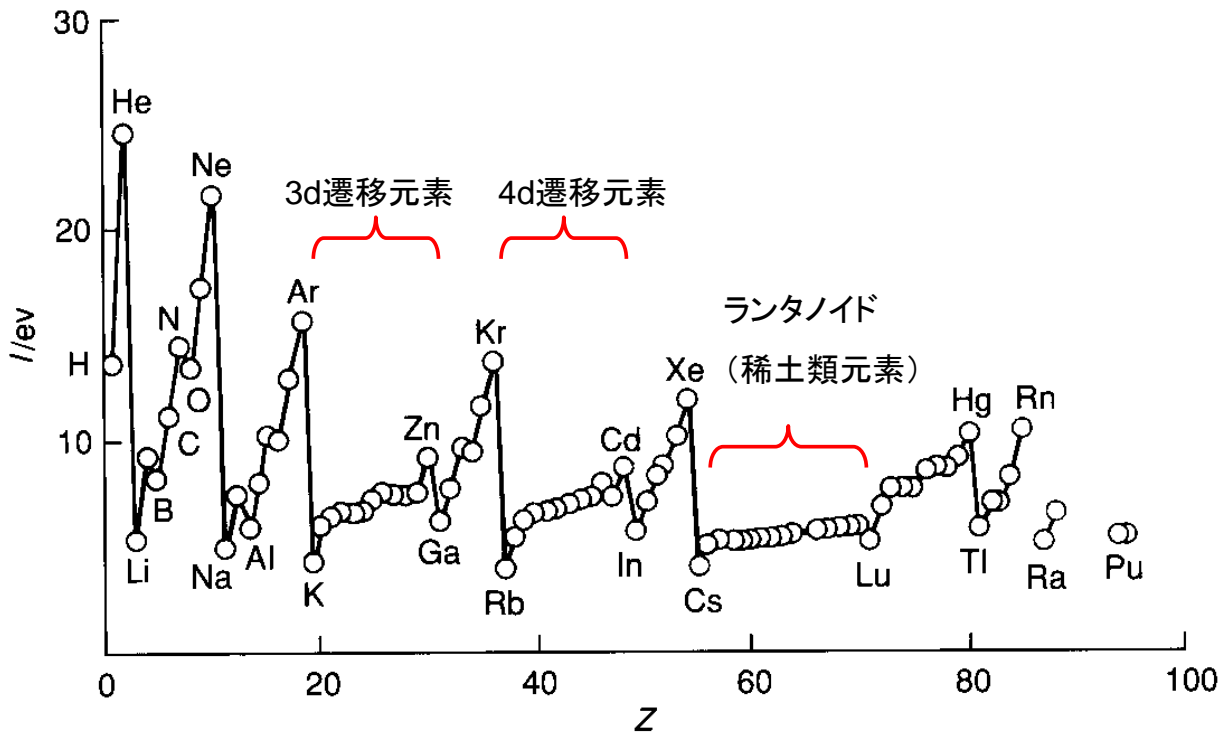


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

7月29日 学生番号 氏名

(1) プランクの仮説とは何か説明せよ。

(2) ゼロ点エネルギーとは何か説明せよ。

(3) 炭素原子において, 各電子のエネルギーが $1s \ll 2s < 2p$ の順であることを簡単に説明せよ。

(4) 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。