

無機化学Ia

2018年10月～2019年2月
10月18日 第2回

- 1 原子構造と周期律
- 1. 1 原子核と電子

担当教員:
1回～8回
福井大学学術研究院生物応用化学分野
前田史郎
E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp
9回～16回
福井大学産学官連携本部
米沢 晋
教科書:基礎無機化学 下井 守著,東京化学同人

休講通知:10月11日(木)・25(木)は学会参加のため休講とします。
補講については学生ポータルからのメールで知らせるとともに、掲示
します。

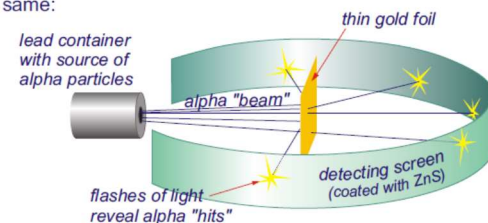
この授業の前半ではカードリーダーによる出席を取ります。各自学生
証をカードリーダーに通してから、着席すること。学生証を忘れた人は、
当日の授業終了時まで申し出た人だけ出席扱いとします。後日出席
の申し出は受け付けません。

10月4日

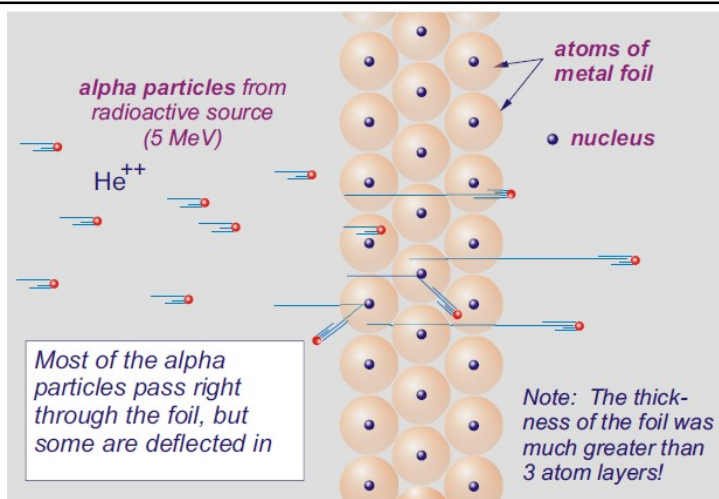
原子が、質量が小さく負電荷をもつ電子と、小さくて質量の大きな正
電荷をもつ原子核から構成されることがどのような実験結果から導か
れたか説明しなさい。

ラザフォードの実験:α粒子(ヘリウム原子核 He^{2+})を薄い金箔に照射
すると、ほとんどは真っ直ぐ進むが、直角あるいはそれ以上の角度に
散乱されるα粒子もあることから分かった。

Rutherford's experiment a little more sophisticated, but the principle is
the same:



Ernest Rutherford
(August 30, 1871-
October 19, 1937)
<https://www.nobelprize.org>



ラザフォードモデルによる説明

Q. 前期の化学基礎の内容と似ている部分があったので理解できた。高
校でやった覚えがある内容もあったが多くを忘れていた。高校の物理で
知っていたのでちょっと分かってよかった。説明がほとんどで分からな
かった。説明が分かりにくい。
A. 人によって高校での学習内容が異なるし、興味の持ち方も違います。
化学基礎と物理基礎はその差を少なくするための科目です。

Q. 紙が多くなって良いので全てのスライドがほしい。
A. 枚数が多いと印刷する労力が大変です。授業資料は学生ポータル
サイトにアップします。

Q. 声を大きく。マイクを使ってほしい。(複数)
A. マイクを使うようにします。

Q. テストは教科書の持ち込みですか。
A. 持ち込みはありません。

Q. レジメには陽子を発見したのはラザフォードと書いてあるが、教科書ではトムソンが発見したと書いてある。どちらが正しいのか。(2017)教科書には「トムソンが発見した(p.3)」とある。これが間違いなのか、そうでないのかははっきりしてほしい。

A. 教科書の記述が正しいとは限りません。単に、著者の思い込みにすぎないかもしれません。また、大学の授業での教員の説明が正しいとも限りません。理工系学部の大学教員は専門分野については、多数の本や学術雑誌を読み、専門知識が豊富であり、また実際に実験を行って自ら学術論文を発表している。しかし、専門分野以外では、そうではない。興味があれば、自分で科学史関係の書籍や雑誌を探して、誰が陽子を発見したか調べて、自分で判断して下さい。大学の授業は自ら学習するきっかけを作るものにすぎません。

簡単なインターネット検索の結果では、ラザフォードが発見したと書いているものが多く、トムソンの名前が出てくるものは少数であった。アメリカ化学会発行の雑誌「科学教育」の論文によるとラザフォードが発見して"proton"という名前を付けたと書かれている。

5

The Discovery of the Electron, Proton, and Neutron

Barrie M. Peake

University of Otago, Box 56, Dunedin, New Zealand

J. Chem. Educ., 1989, **66**(9), p 738

ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

JOURNAL OF
CHEMICAL EDUCATION

Article

The discovery of the electron, proton, and neutron

Barrie M. Peake

J. Chem. Educ., 1989, 66 (9), p 738
DOI: 10.1021/ed066p738
Publication Date: September 1989

Cite this: *J. Chem. Educ.*
RIS Citation GO

6

The observation of a small number of large angle deflections of alpha particles (He^{2+}) incident upon a gold metal foil led Ernest Rutherford in 1911 (4) to suggest that the nucleus of an atom is very small and positively charged. Two years later **he concluded from the results of experiments involving the scattering of alpha particles from simple gases (5) that "the hydrogen atom has the simplest possible structure of a nucleus with one unit charge."** It appears that **Rutherford was also the first tentatively to suggest the name "proton" for this fundamental particle.** This occurred at an informal meeting around 1920 of the Physics Section of the British Association. From observations of the nature of the particles formed from alpha particle scattering from N_2 , Rutherford was also the first to suggest in 1920 (8) that "...it may be possible for an electron to combine much more closely with the H nucleus, forming a kind of nuclear doublet. Such an atom would have very novel properties."

Barrie M. Peake., *J. Chem. Educ.*, 1989, **66** (9), p 738.

J. Chem. Educ. (アメリカ化学会)は化学教育関係で権威ある学会誌です。7

Who discovered electrons, protons, and neutrons?

Question Date: 2003-06-07

<http://scienceline.ucsb.edu/>

Answer 1:

Experiments by J.J. Thomson in 1897 led to the discovery of a fundamental building block of matter one hundred years ago, the British physicist J.J. Thomson was venturing into the interior of the atom.

At the Cavendish Laboratory at Cambridge University, Thomson was experimenting with **currents of electricity** inside empty glass tubes. He was investigating a long-standing puzzle known as "cathode rays." His experiments prompted him to make a bold proposal: these mysterious rays are streams of particles much smaller than atoms, they are in fact minuscule pieces of atoms. He called these particles "corpuscles," and suggested that they might make up all of the matter in atoms. It was startling to imagine a particle residing inside the atom--most people thought that the atom was indivisible, the most fundamental unit of matter.

8

It took more experimental work by Thomson and others to sort out the confusion. He found out that the **rays are made up of electrons**: very small, negatively charged particles that are indeed fundamental parts of every atom.

In 1911 **Ernest Rutherford** who performed many experiments to explore **radioactivity** did an experiment in which he discovered that the atom must have a concentrated positive center charge that contains most of the atom's mass. **He suggested that the nucleus contained a particle with a positive charge the proton.** Atoms of different elements have different numbers of protons giving their nuclei different charges. That meant the hydrogen nucleus (it has one proton) was an elementary particle. **Rutherford named it the proton**, from the Greek word "protos," meaning "first."

9

In 1932, **James Chadwick, an English physicist who had worked with Rutherford, detected neutrons** and measured their mass in an invisible game of billiards. He fired the neutrons at a block of paraffin wax, which has a high concentration of hydrogen and is therefore rich in protons. Some of the neutrons collided with protons in the wax and knocked them out. Chadwick could then detect these protons and measure their energy. Using his knowledge of energy and momentum, he was able to work out the mass of the neutrons from the range of energies of the protons that they knocked out. He found that its mass was slightly more than that of a proton. Chadwick, like Rutherford, used an ingenious method to probe into what cannot be seen.

10

Q. 質量欠損 Δm がエネルギーとして原子から放出されるなら、 $m_{\text{He}} = 2 m_p + 2 m_n + 2 m_e$ とならないのか？ (2人)

Q. なぜ質量欠損が最大である ^{56}Fe が最も安定な核種になるのか。

A. 陽子2個、中性子2個、電子2個がばらばらでいるよりも、ヘリウム原子を構成している方が安定である。そして、この安定化によってエネルギー的に低い状態にある。原子はこの安定化によって得たエネルギーを外部に放出する。

Q. なぜ中性子が多いと原子核が安定化するのか。

A. 原子核物理の先生に聞いてください。

Q. α 線よりも β 線の方が大きく曲げられていること。

A. α 線はヘリウム原子核 He^{2+} であり、 β 線の電子よりも7400倍質量が大きい。質量の大きな物体は急には方向を変えられないので、同じ大きさの磁場が加えられたとき α 線よりも β 線の方が大きく曲げられる。

11

Q. γ 壊変について良く分からない。

A. 原子の場合、電子が励起状態から基底状態に遷移する際に、余分なエネルギーを電磁波 (X線) として放出するのと同じです。 γ 壊変の場合は原子核の励起状態から基底状態に遷移する際に放出する電磁波を γ 線といいます。

Q. β 壊変について中性子数と電子数の数の変化が良く分からない。

A. 後で回答します。

Q. 「電子が負電荷をもつことと、その比電荷が明らかになった。そこで、釣り合うには正の電荷をもつ粒子が必要であるが。その正電荷を持つ粒子は、①電子の1/1800倍の電荷をもつか、②電子よりもはるかに大きい質量をもつか、のどちらかである。前者は明らかにおかしいので、後者の説が認められ、原子は質量が電子よりもはるかに大きく電荷が電子と同じ原子核と電子で構成されていることが分かった」どうして①の説が明らかにおかしいのか。

12

A. 前ページのQのような説明はしていません。J. J. トムソンが電子を発見したときには、陽子はもちろん原子核の存在が知られていなかったため、この説明は間違っています。

「陰極線中の「粒子」の比電荷の測定値を、ファラデーの電気分解の法則から求められた水素イオンの比電荷と比べてみる。水素イオンの比電荷は約 9.65×10^7 C/kg である。

$$\begin{aligned} & (\text{陰極線の比電荷}(e/m)) \div (\text{水素イオンの比電荷}(e/m)) \\ &= (1.76 \times 10^{11}) \div (9.65 \times 10^7) \approx 1800 \end{aligned}$$

となる。水素イオンの原子量はほぼ1であるから、陰極線中の「粒子」の質量が極めて軽く水素原子に比べて約 1/1800 であるか、あるいは陰極線の「粒子」が水素イオンより1800 倍も多くの電荷電を運ぶことができることを意味する。後者はありそうにもないので、前者の考えを取り、陰極線の「粒子」は最も軽い元素である水素より、さらに約 1/1800 軽い微小な粒子であると考え、これを電子 (electron) と名付けた。」

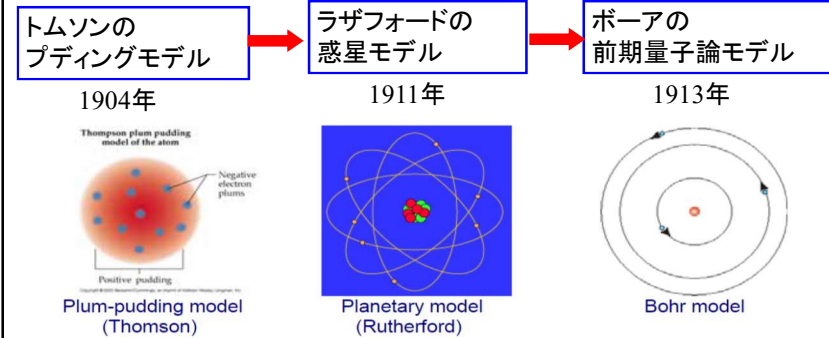
比電荷の実験だけで、電子の存在が発見できたわけではなく、多数の関連する実験結果を総合して、すでに存在が推定されていた電子が実在することが証明できた。

13

1 原子構造と周期律

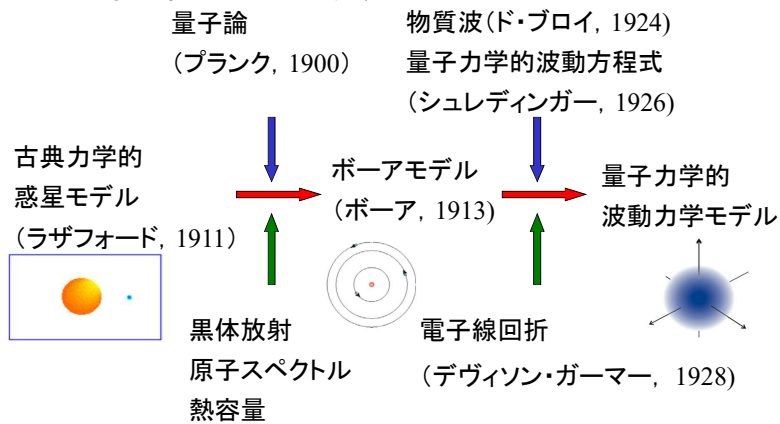
1.1 原子核と電子

原子モデルの発展



14

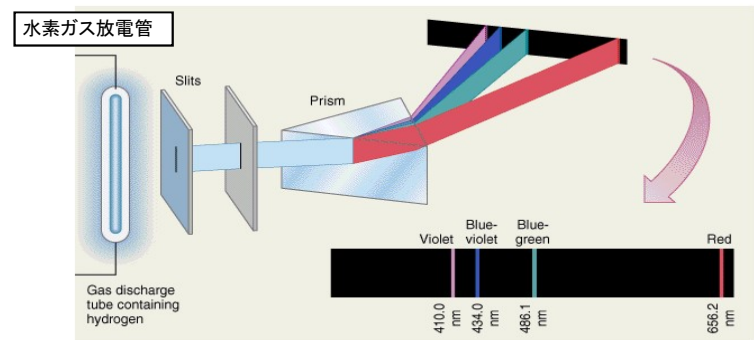
量子力学的原子モデルへの発展



15

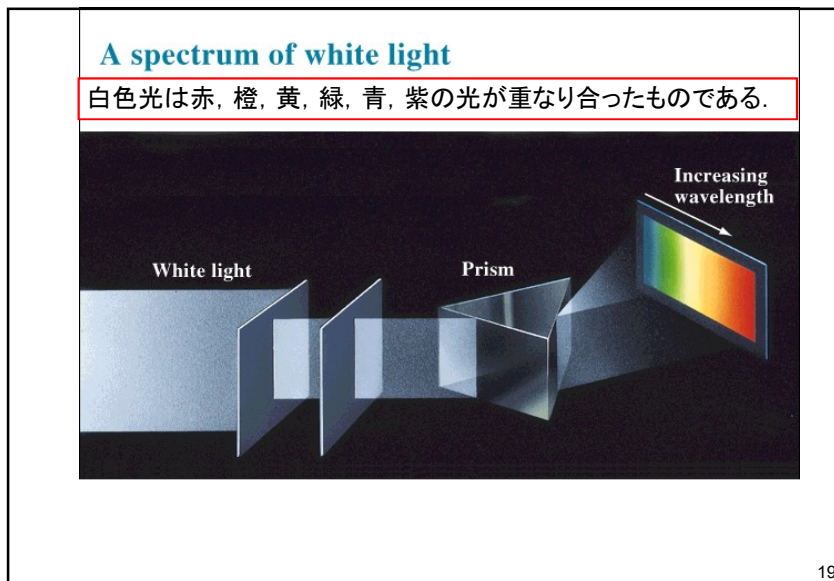
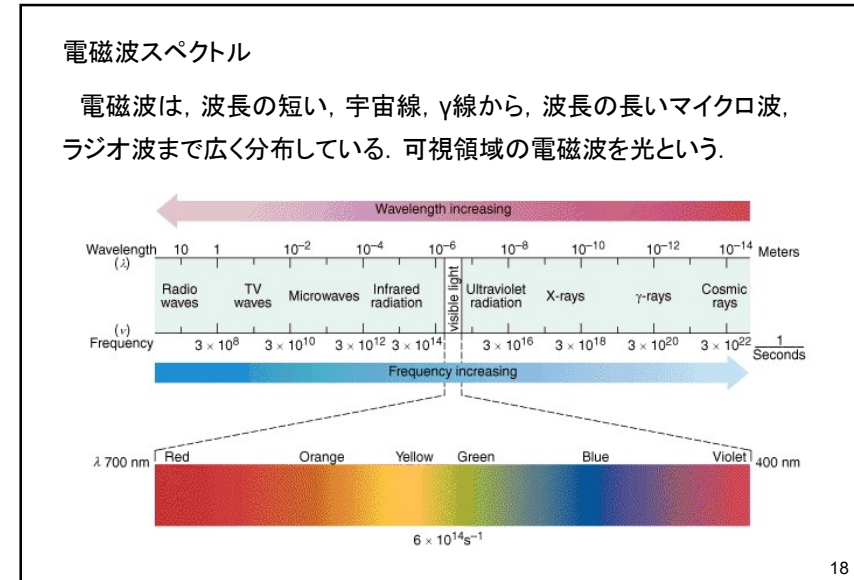
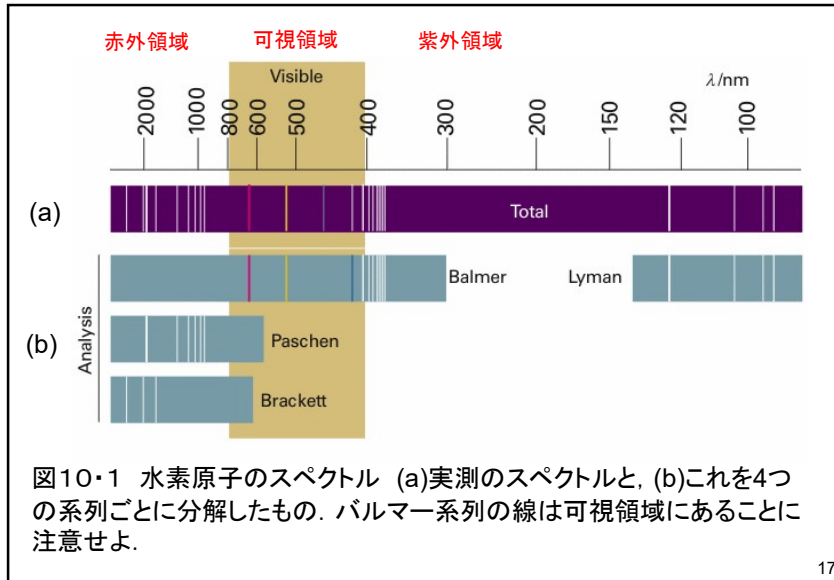
水素原子の構造とスペクトル

気体水素を通して放電を行うとき、 H_2 分子が解離してエネルギー的に励起したH原子ができて、これは離散的な振動数の光を放出する。可視領域では $\lambda = 656, 486, 434, 410$ nm である。



可視領域スペクトル

16



原子構造と原子スペクトル

量子力学の原理を使って原子の内部構造を説明する。

水素の原子スペクトル

水素原子の電子波動関数についてシュレディンガー方程式をたてる

$$\mathcal{H}\psi = E\psi$$

方程式を解いて、1電子波動関数を求める。

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

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

electron orbitals

Lyman series, Balmer series, Paschen series

n=5, n=6

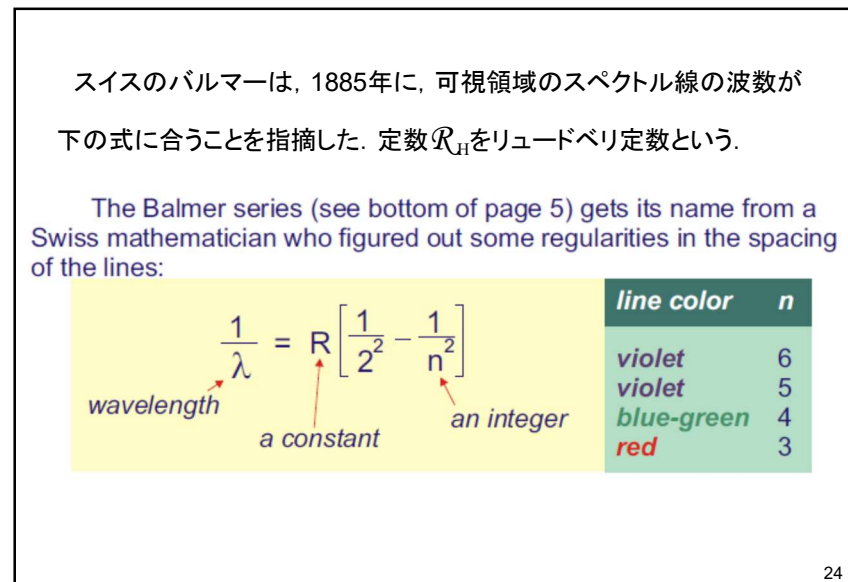
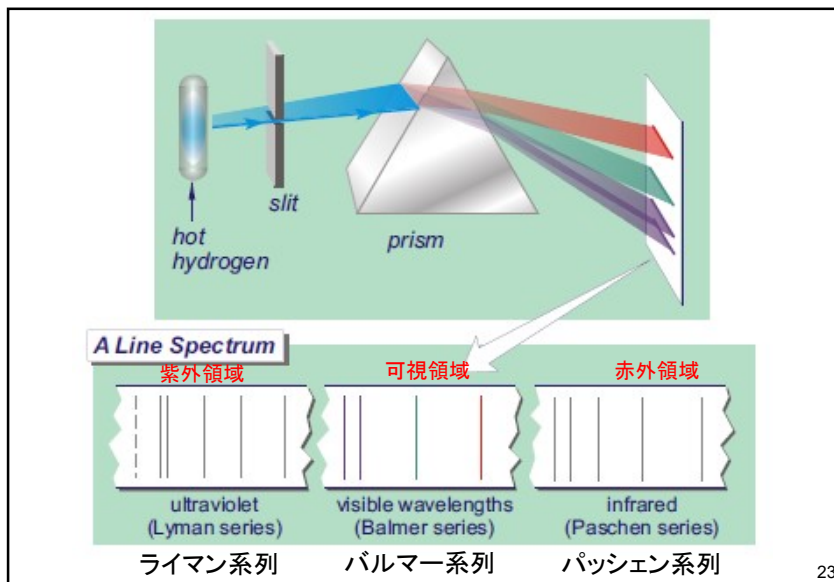
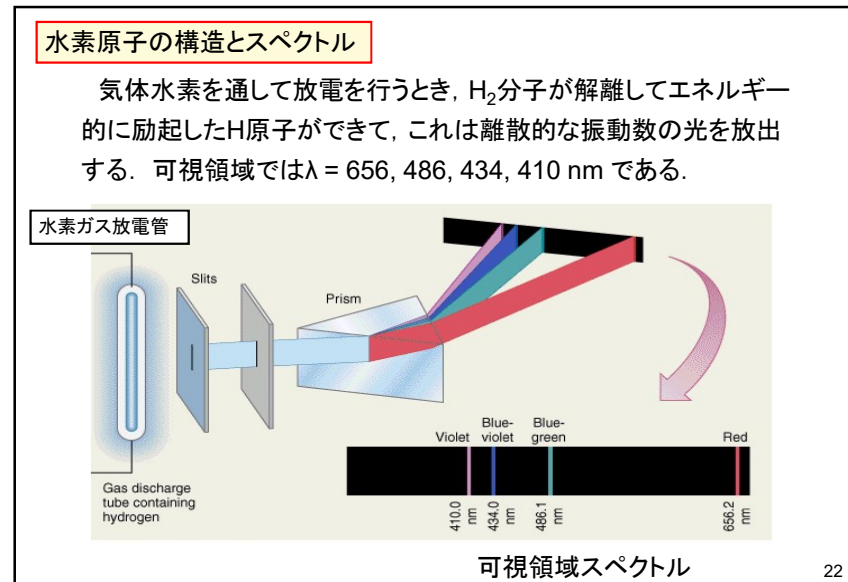
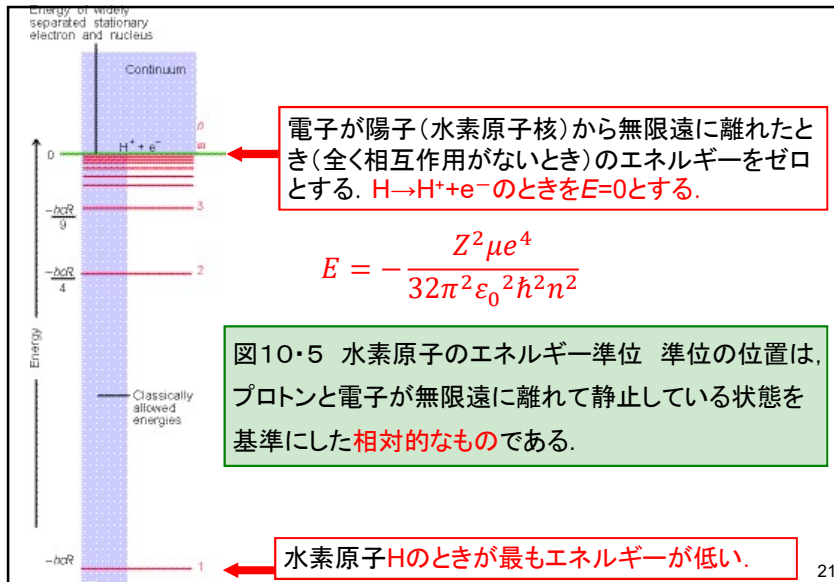
0.1 nm

水素の原子スペクトル系列

410.0 nm Violet, 434.0 nm Blue-violet, 486.1 nm Blue-green, 656.2 nm Red

水素の原子スペクトル
バルマー系列(可視領域)

20

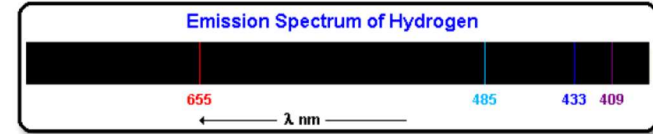


水素の原子スペクトルは、いくつかのスペクトル系列から構成されている。スペクトル系列とは何か。

気体水素を通して電気放電を行うと、離散的な振動数の光を放出し、一連の線スペクトルを生じる。リュードベリは、1890年に全ての線列が次の式に合うことを認めた。

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

ここで、スペクトル線は、 $n_1=1$ (ライマン系列), $n_1=2$ (バルマー系列), $n_1=3$ (パッセン系列), ...といったように、 $n_1=$ で分類されるいくつかの系列に分けることができる。これらをスペクトル系列という。



バルマー系列
 $n \rightarrow 2$

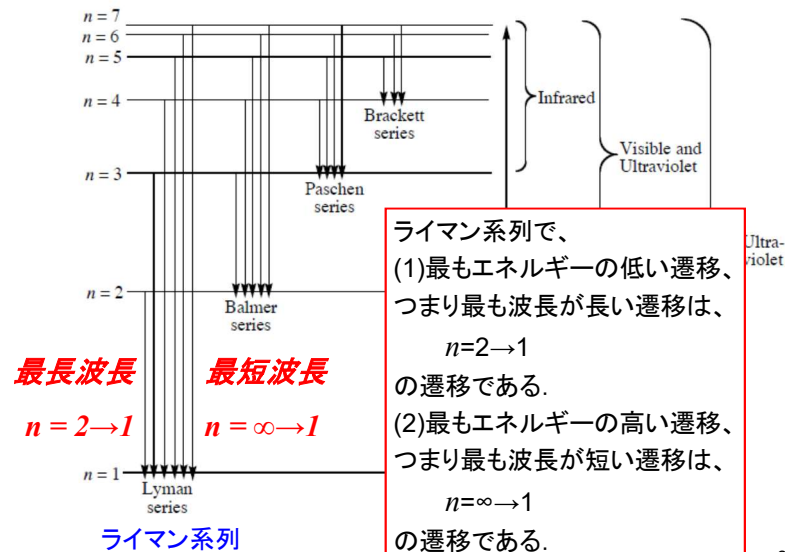
Transition	Wavelength λ (nm)
$n = \infty$ to $n = 2$	361
$n = 7$ to $n = 2$	396
$n = 6$ to $n = 2$	409
$n = 5$ to $n = 2$	433
$n = 4$ to $n = 2$	485
$n = 3$ to $n = 2$	655

バルマー系列($n_1=2$)の最短波長の遷移にともなって放出される電磁波の波長 λ /nmを求める。

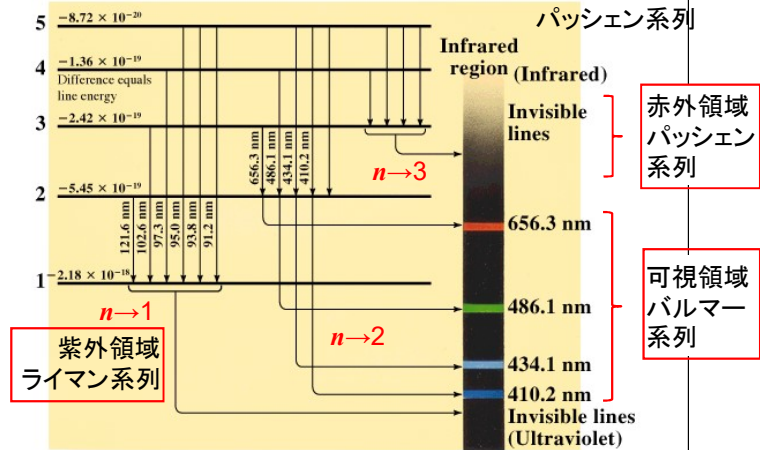
$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad 1/\lambda = 1.10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} (1/2^2 - 1/\infty)$$

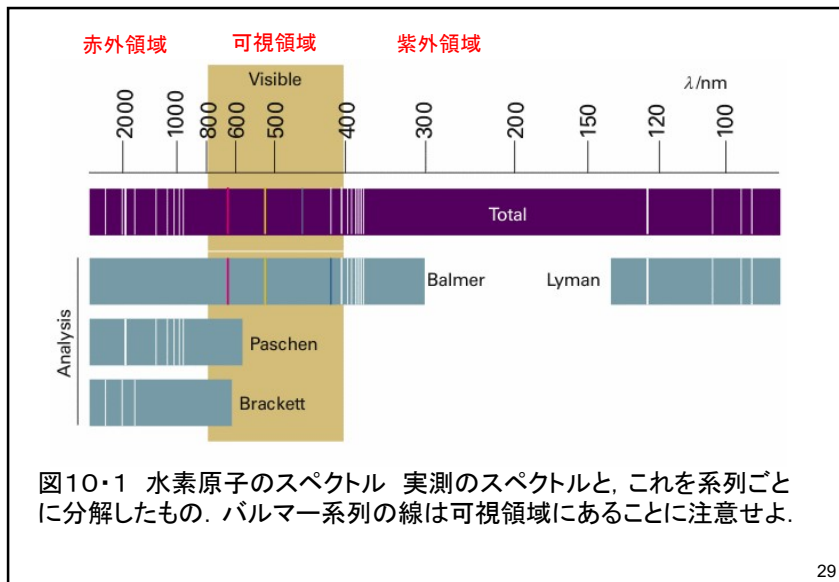
$$\therefore \lambda = 9.09 \times 10^{-6} \times 4 \text{ cm} = 3.63 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$n_1=2, n_2=\infty \text{ のときであるから, } = 363 \times 10^{-9} \text{ m} = 363 \text{ nm}$$



Electron transitions in an excited H atom





29

数値例

ライマン系列($n_1=1$)で最長波長(最もエネルギーの低い遷移、つまり1つ上のエネルギー状態への遷移である)を持つ遷移は $n=2$ から $n=1$ への遷移である。この遷移の波数は、

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = (109,677 \text{ cm}^{-1}) \times \frac{3}{4} = 82,258 \text{ cm}^{-1}$$

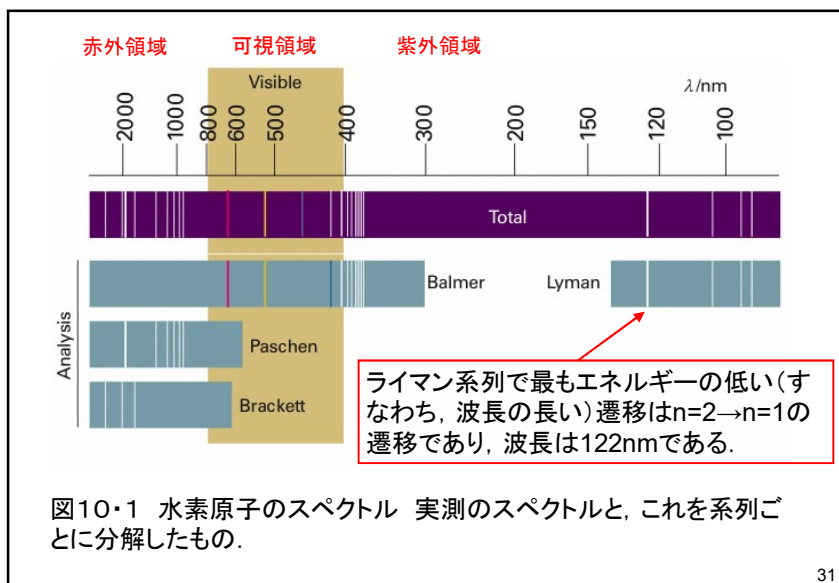
である。したがって、波長は、

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{8.2258 \times 10^6 \text{ m}^{-1}} = 1.2157 \times 10^{-7} \text{ m}$$

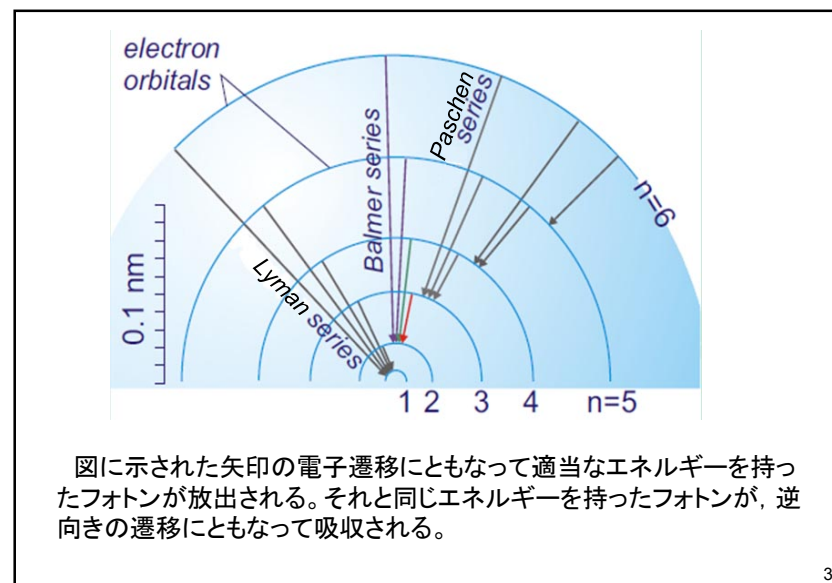
つまり、122 nmで、スペクトルの紫外領域にある。

第1項の分母の数値は系列による。
ライマン系列では1、
バルマー系列では2、...
である。

30



31

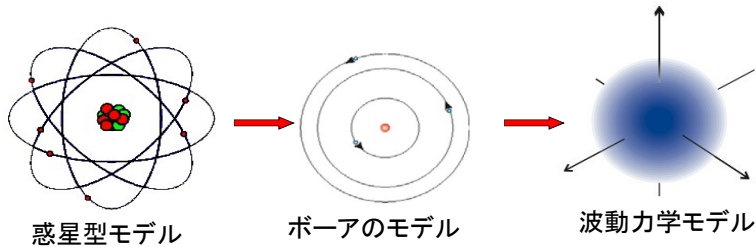


32

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。



33

物質を構成している原子・分子の世界を支配するのは量子力学である。したがって、元素の周期表や性質を理解するためには、量子力学—特に波動力学—の基礎と化学への応用の初歩を理解する必要がある。はじめに、

(1) 粒子と波の二重性, 波動関数

(2) シュレディンガー方程式, 不確定性原理

を学習し、**原子構造や分子構造を解明する量子化学の基礎となる量子論を理解する**。引き続き、**水素原子の構造と原子スペクトル, 多電子原子の構造, 分子軌道法など分子の構造を理解するために必要な基本的な事項を学ぶ**。

34

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。

35

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。

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



36

(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
- (4) 量子力学的演算子の固有関数は直交する
- (5) 交換しない量子力学的演算子に対応した物理量は、任意の精度で同時に測定できない(ハイゼンベルグの不確定性原理); 例えば、位置と運動量

37

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。

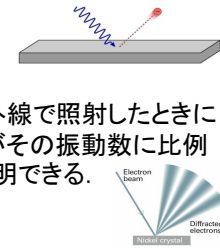
ここでは、古典力学の基本的概念を打ち破ることになった2つの実験について説明する。

[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。



38

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(デヴィッソン・ガーマー)によって、波動説を認めざるをえなくなった。

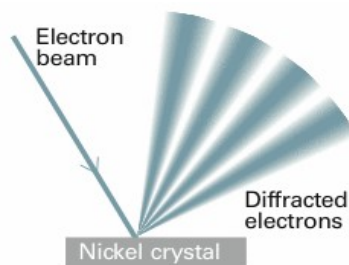
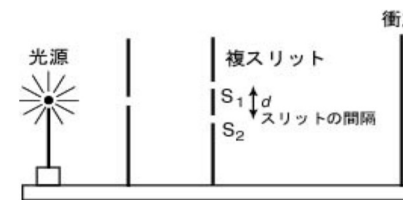


図8・15 デヴィッソン・ガーマーによる電子線回折実験。Ni結晶からの電子線の散乱は、回折に特有な強度の変化を示した。

39

光の波動性は ヤング (イギリス: 1773 - 1829) による 二重スリットの実験で確かめられた。



位相のそろった単色の光源からの光は 2つのスリット S_1, S_2 を通って右の観測 (ついでに) 上に干渉しま(縞)を生じる。



(A) 単スリット



(B) 複スリット

(<http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld/MicroWorld.html>)

「ミクロの世界」- その1, その2- (九州大学名誉教授 高田健次郎)

40

図 (B)

[図 (B)] 2つのスリットを通った波は球面波状の波となって重なり合って干渉する。


光の波動性は、ヤングによって確かめられたが、一方、光の粒子性は20世紀のはじめ、プランク(ドイツ: 1858 - 1947)のエネルギー量子仮説に基づき、アインシュタイン(ドイツ, アメリカ: 1879 - 1955)によって提唱された光量子(光子)仮説が光電効果の実験によって確かめられ、確立した。

41

○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。

Louis de Broglie
1892年8月15日 - 1987年3月19日

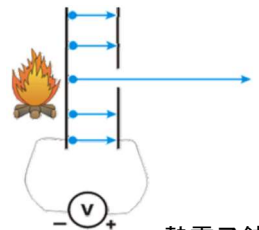
42

ド・ブローイの波長を求めること

静止状態の電子が40kVの電位差で加速された場合の、この電子の波長を求めよ。

[解答例] 電位差 V で加速された電子が獲得するエネルギーは e を電子の電荷とすると eV である。電子の質量を m とする。運動量を p とし、 eV のエネルギーが全て電子の運動エネルギーに変換されると次式が成り立つ。

$$\frac{p^2}{2m} = eV$$

$$\therefore p = \sqrt{2meV}$$


熱電子銃の概念図

<http://www.upscale.utoronto.ca/GeneralInterest/Harrison/DoubleSlit/DoubleSlit.htm#ElectronGun>

43

ド・ブローイの物質波の式 $\lambda = h/p$ を用いると、電子の波長 λ は次式で表わされる。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})}{\{2 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1.609 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (4.0 \times 10^4 \text{ V})\}^{1/2}}$$

$$= 6.1 \times 10^{-12} \text{ m} = 6.1 \text{ pm}$$

6.1pmという波長は、分子における代表的な結合長(約100pm)よりも短い。このやり方で加速される電子は、分子構造を決定するための電子線回折の実験で使われる。

単位の接頭語

p	n	μ	m	c	d
ピコ	ナノ	マイクロ	ミリ	センチ	デシ
10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}

44

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。

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 を持つ, 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。

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



Erwin Schrödinger
(1887.8.12 - 1961.1.4)

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。 $\omega = 2\pi\nu$ であるから, $E = h\nu = \hbar\omega$ である。

一般的な波動の式(1)は古典的波動方程式(2)を満たす。

$$\Psi(x, t) = A \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)\right\} = A \sin\left\{2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - vt\right)\right\} \quad (1)$$

波動方程式
$$\frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial t^2} \quad (2)$$

(1)式を, (2)式の左右両辺に代入して等しいことを示せば良い。

$$\Psi(x, t) = A \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)\right\} = A \sin\{a(x - vt)\} \quad (3) \quad \text{とする。}$$

$$\text{(左辺)} = \frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial x^2} = -a^2 A \sin\{a(x - vt)\}$$

$$\text{(右辺)} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{v^2} (-av)^2 A \sin\{a(x - vt)\} = -a^2 A \sin\{a(x - vt)\}$$

\therefore (左辺) = (右辺) 式(1)は古典的波動方程式(2)を満たす。

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。

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

古典力学的
波動方程式

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

ド・ブロイの式

量子力学的
シュレディンガー波動方程式

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

ド・ブロイの式 $\lambda = \frac{h}{p}$ を代入する $= -\left(\frac{2\pi p}{h}\right)^2 \Psi(x,t) = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \Psi(x,t)$

$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m} \Psi(x,t)$
 $= \{E - V(x)\} \Psi(x,t)$

$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x,t) = E \Psi(x,t)$

$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \Psi(x,t) = E \Psi(x,t)$

$\hat{H} \Psi(x,t) = E \Psi(x,t)$

全エネルギー $-E$ は $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$

時間に依存しないシュレディンガー方程式

49

$x = r \sin \theta \cos \phi$
 $y = r \sin \theta \sin \phi$
 $z = r \cos \theta$
 $d\tau = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$

極座標

50

極座標の体積要素 $d\tau$

体積要素 $d\tau$

$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$

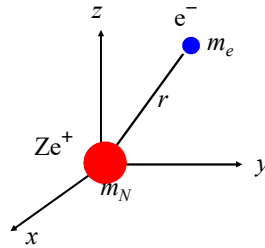
51

図8・23 球面極座標において
 変数 θ は $0 \rightarrow \pi$,
 変数 ϕ は $0 \rightarrow 2\pi$
 まで変化する。

52

水素型原子の構造

原子番号がZの水素型原子を考えよう。この原子は、質量が m_N 、電荷が Ze^+ の原子核と、質量が m_e 、電荷が e^- の電子から構成されている。



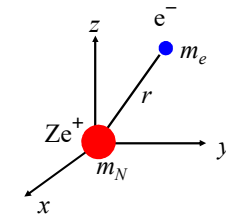
クーロンポテンシャルは、

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

ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = E_k + V = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$



1次元のシュレディンガー方程式

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

$$\hat{H} \Psi(x, t) = E \Psi(x, t)$$

[ハミルトニアン(ハミルトン演算子)は全エネルギーの演算子である]

原子オービタルとそのエネルギー

(a) エネルギー準位

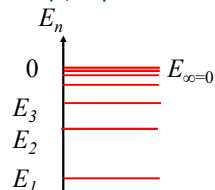
原子オービタルは原子内の電子に対する1電子波動関数である。
水素型原子オービタルは、 n, l, m_l という3つの量子数で定義される。

主量子数: $n = 1, 2, 3$

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



エネルギーは主量子数 n だけで決まっている。
2sと2pオービタルのエネルギーは同じである。
3s, 3p, 3dオービタルでも同様である(多電子原子ではこれらのエネルギーは同じではない)。

水素型原子オービタルの1電子波動関数は、

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

(1) 角度部分
 θ と ϕ の関数

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

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

(2) 動径部分
 r の関数

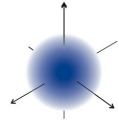
$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{a_0}\right)^l L_{n-l}^{\rho} e^{-\frac{\rho}{2a_0}} \quad \text{: 動径波動関数}$$

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

$$L_{n,l} \quad \text{: ラゲール陪多項式}$$

表9・3 球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$

l	m_l	Y_{lm}	
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	S オービタル
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	p オービタル
1	± 1	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	p オービタル
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$	球面調和関数の規格化と直交性 $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$ ここで、クロネッカーのδ関数は、 $\delta_{l'l} = \begin{cases} 0 & l' \neq l \\ 1 & l' = l \end{cases}$
2	± 1	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$	
2	± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	



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 $\sqrt{l(l+1)}$ であり、その任意の軸上の成分は m_l 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。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、その元素の原子の基底状態、すなわち最低エネルギー状態から電子を1個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、量子数 n だけに依存し、次式で表される。

$$E = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} hcR_H \quad R_H: \text{リュードベリ定数}$$

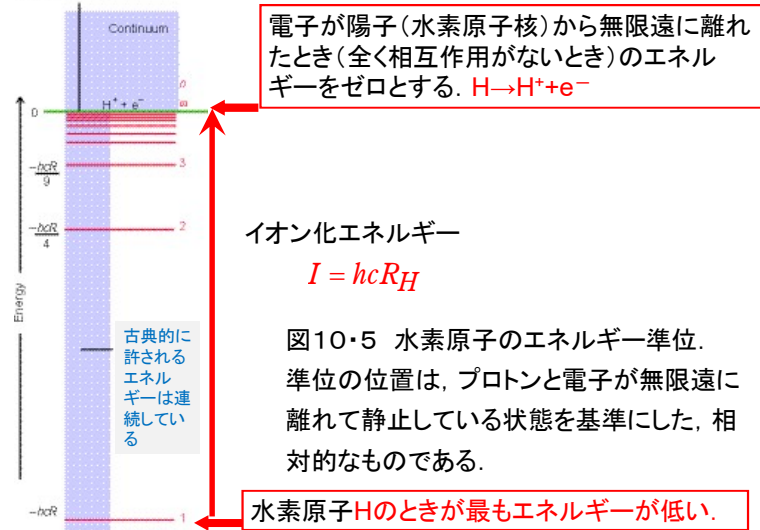
水素原子では、 $Z=1$ であるから、 $n=1$ のときの最低エネルギーは、

$$E_1 = -hcR_H$$

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



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
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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, ±1, ±2	5

Subshells

図10・8 オービタルを(l で決まる)副殻と(n で決まる)殻にまとめた図

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。

殻(shell)は n で決まる。

水素型原子では, 2sと2p, 3s, 3pと3dはエネルギーが等しい。

Orbitals

多電子原子において副殻へ電子が入る順番

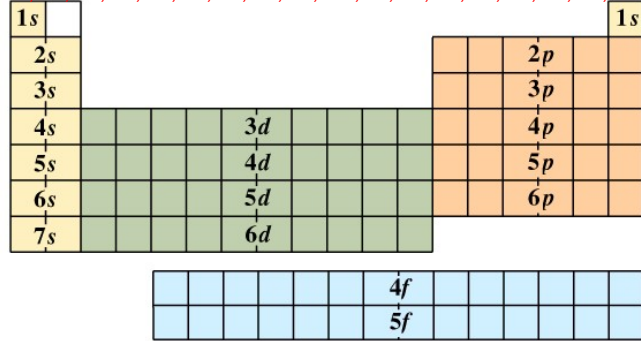
充填の順番

多電子原子では $E_{3d} > E_{4s}$

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

Electron configuration and the periodic table

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



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

Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company
MRO8 14.PIC

10月18日 学生番号 氏名

(1)パッシェン系列($n_1=3$)の最短波長の遷移にともなって放射される電磁波の波長 λ/nm を計算せよ.

(2)本日の授業について、疑問、質問、意見等を書いてください。