化学基礎論 C
第5回

第5回 2-2 原子軌道の形状

2-3 電子スピン

2-4 水素型原子軌道のエネルギー、波動関数

第6回 2-5 多電子原子

2-6 なぜ $s<p<d<f$ なのか 「遮へい」「貫入」

「有効核電荷」

2-7 電子配置

2-8 原子の周期的性質

2-2 原子軌道の形状

波動関数

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r)\,\underbrace{Y_\ell^m(\theta, \phi)}_{\text{球面調和関数}}$$

$$\boxed{\underset{r}{\text{動径部分}} \times \underset{\theta,\,\phi}{\text{角度部分}}}$$

(1) s軌道 Ψ_{n00} 　 $n = 1, 2, 3, \cdots$

$l = 0,\ m = 0$ の原子軌道

角度部分

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \Theta_{00}(\theta)\,\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

定数 → 角度 θ, ϕ に依存しない = 球対称

動径部分

1s 　 $R_{10}(r)$

2s 　 $R_{20}(r)$

3s 　 $R_{30}(r)$

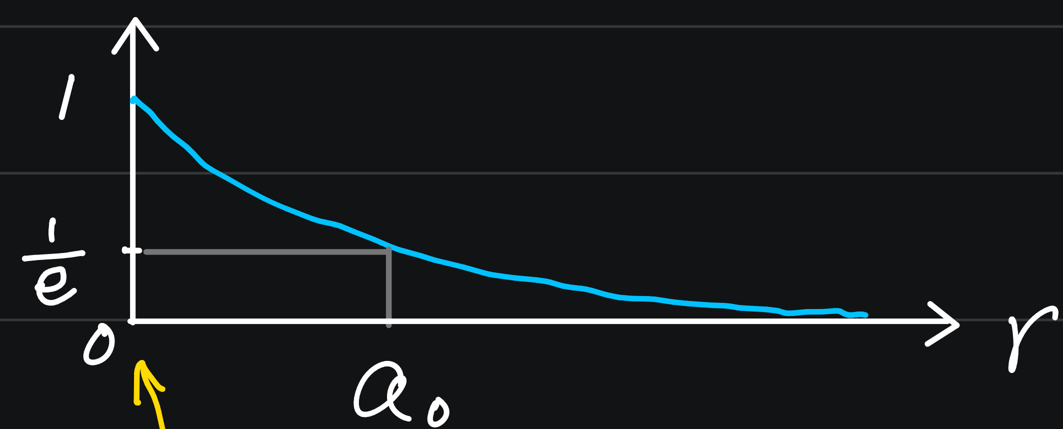
⋮

ns 　 $R_{n0}(r)$

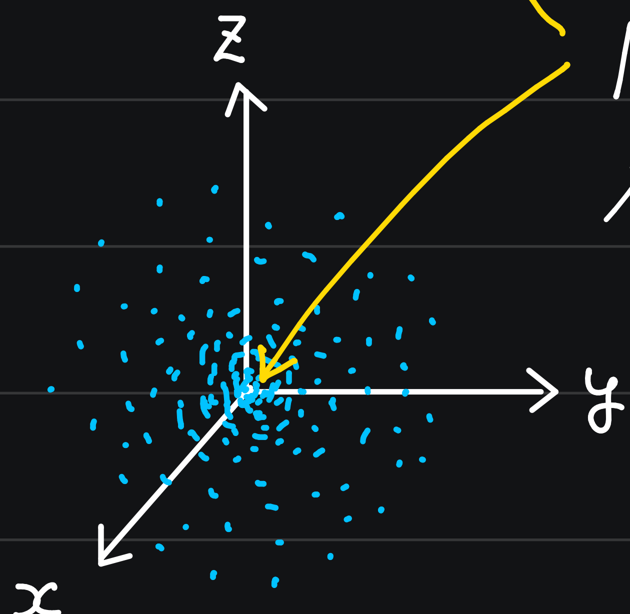
○ 1s軌道　Ψ_{100}

動径部分

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

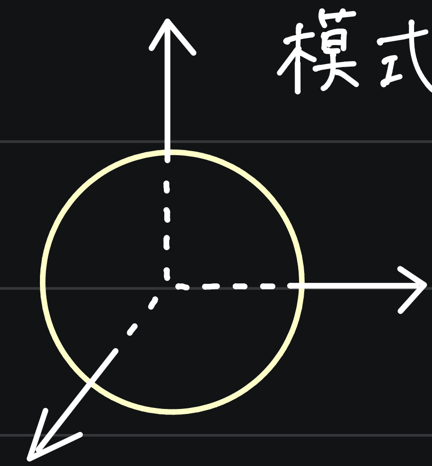


a_0 = Bohr半径 = 52.9 pm



原点で最大の存在確率密度をもつ

模式的な表わし方

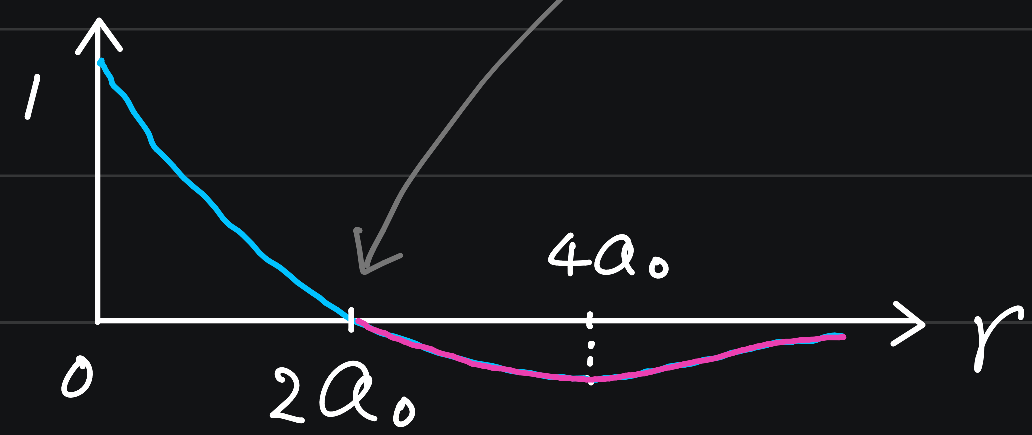


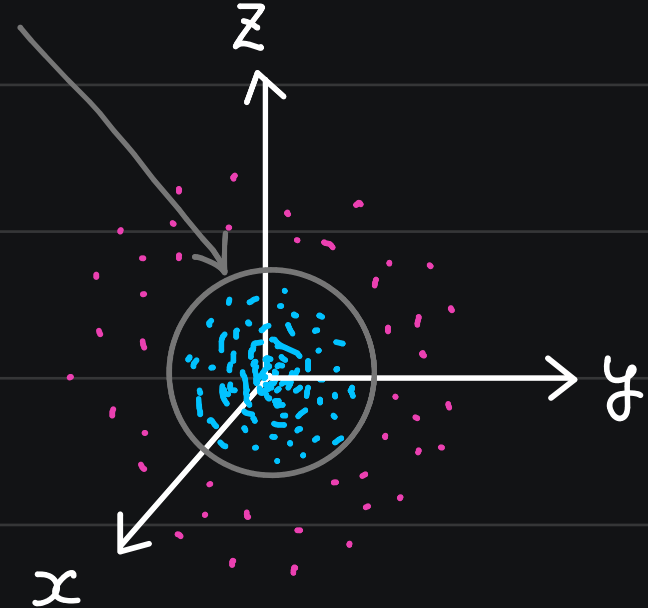
○ 2s 軌道　Ψ_{200}

動径部分

$$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{2a_0}}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)$$

球形の節面をもつ





原点で最大の存在確率密度をもつ（s 軌道の特徴）

(2) p軌道　Ψ_{nlm}

$n = 2$ から始まる整数

$l = 1$

$m = -1, 0, 1$　　3種類

角度部分

3種類

$$Y_1^0(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

一般的な定義

$$Y_1^{\pm1}(\theta,\phi) = \mp\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

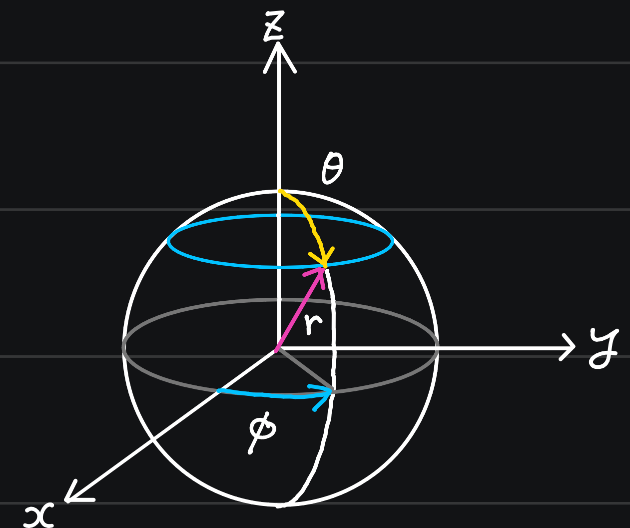
動径部分

2p　　$R_{21}(r)$

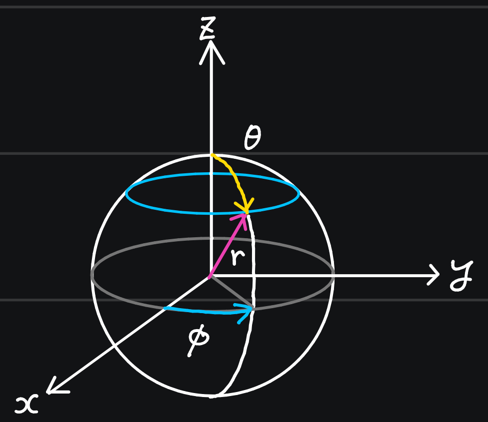
3p　　$R_{31}(r)$

⋮　　⋮

np　　$R_{n1}(r)$



2pの角度部分



Side View

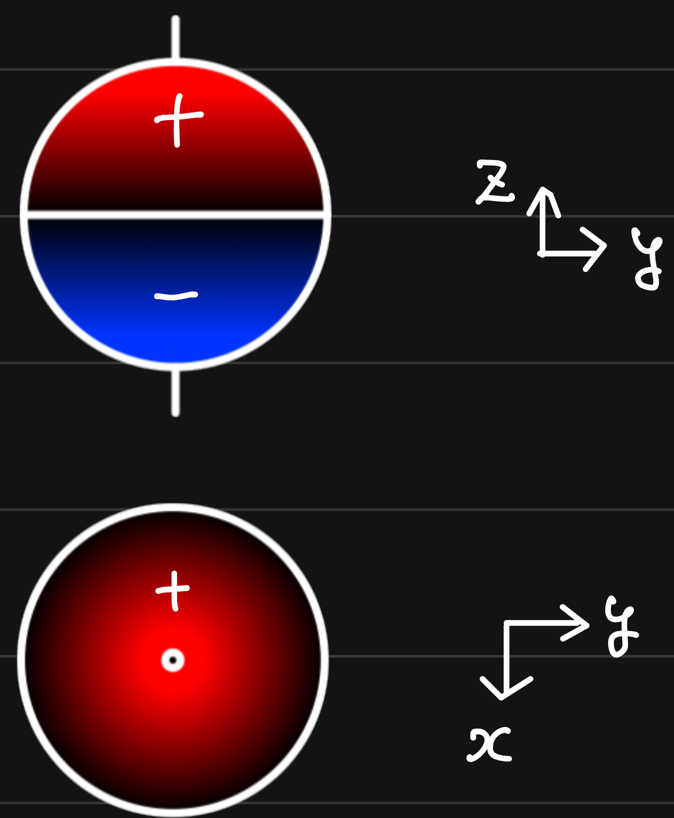
(x軸から)

Top View

(z軸から)

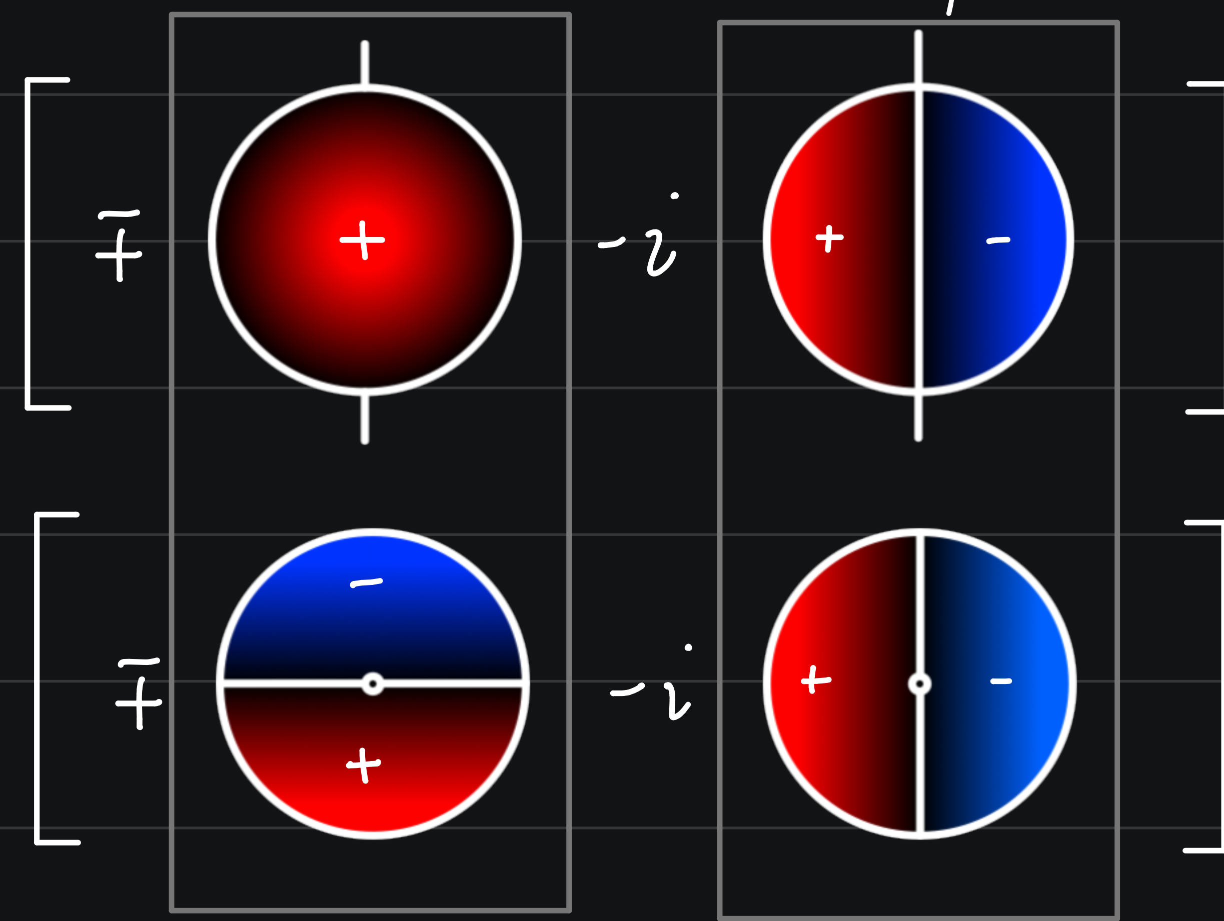
$m=0$ のとき Y_1^0

Y_1^z



$m=\pm1$ のとき $Y_1^{\pm1}$

実部 Y_1^x　虚部 Y_1^y

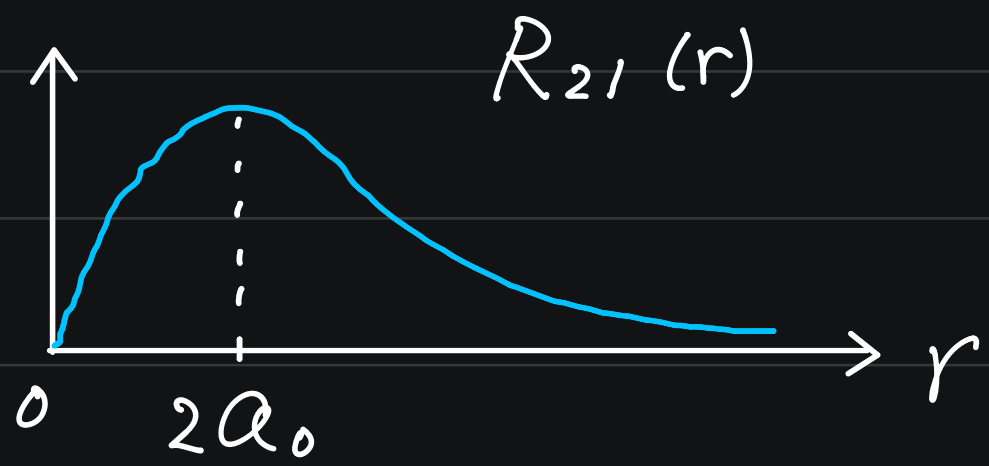


分子中の原子を扱うときには複素関数は使いづらいので

$Y_1^{\pm1}$ の実部を Y_1^x, 虚部を Y_1^y, Y_1^0 は Y_1^z として実関数として扱う。

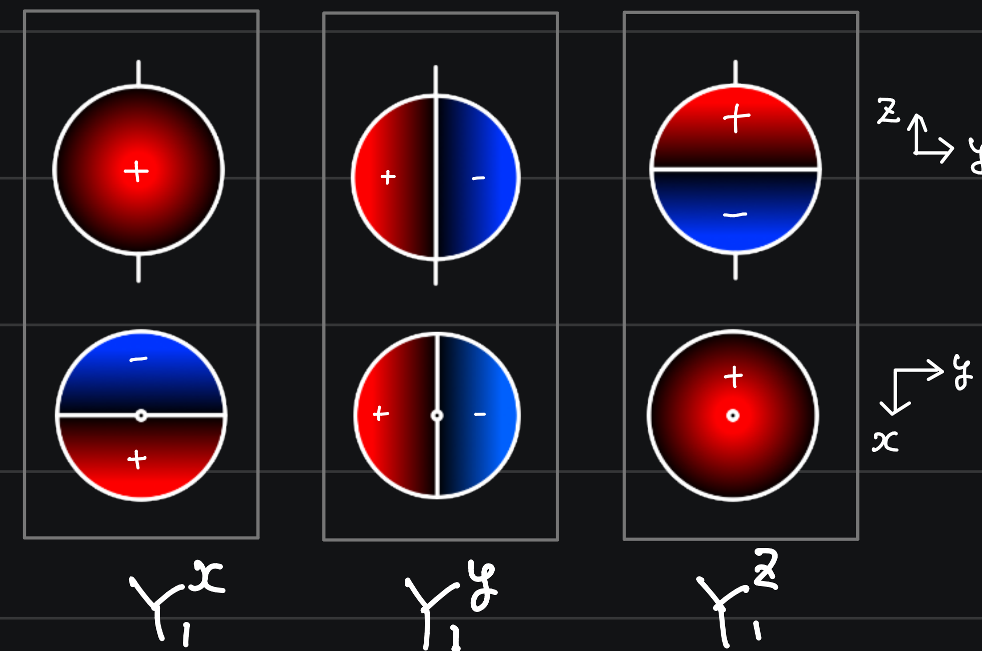
2p 軌道の形

動径部分



×

角度部分



等値面による表し方

⟹

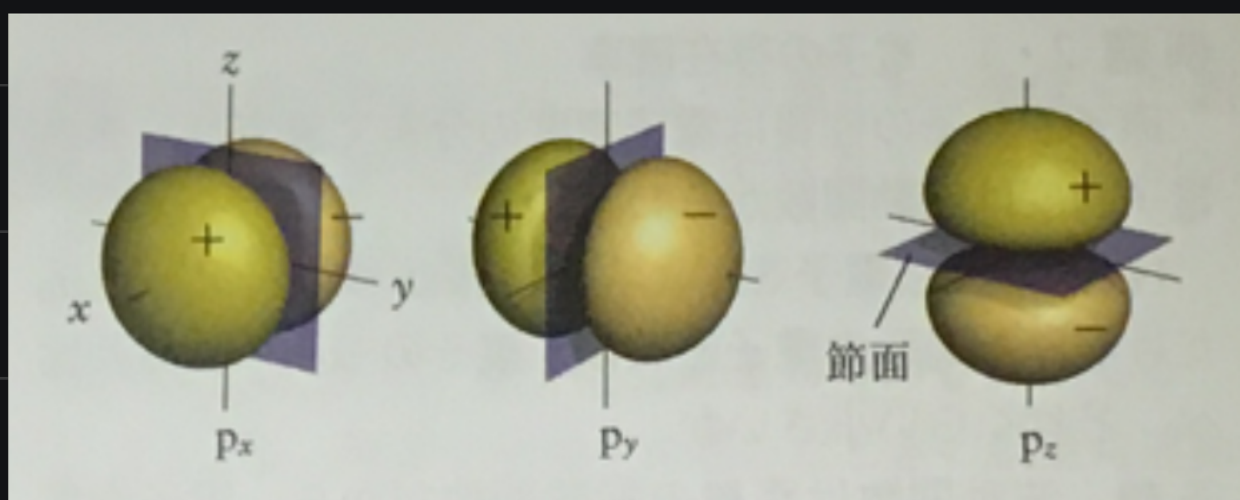
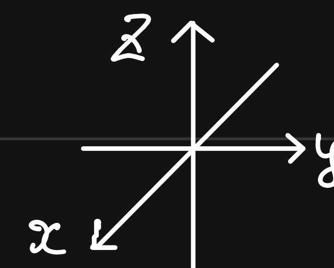
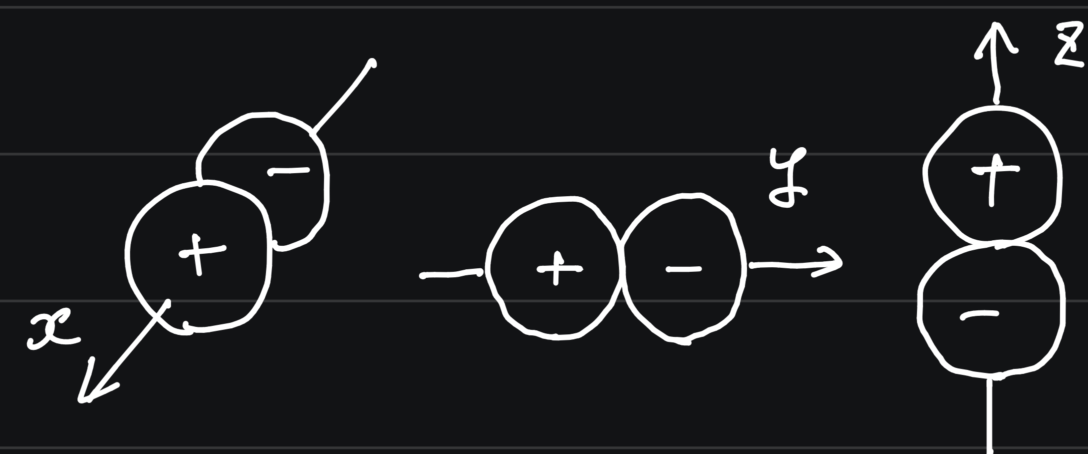


図 2・9　3 種の p 軌道．どれもエネルギーは等しい．以下，p 軌道は黄色に塗り，波動関数の正負を濃淡で示す．

模式式な表し方

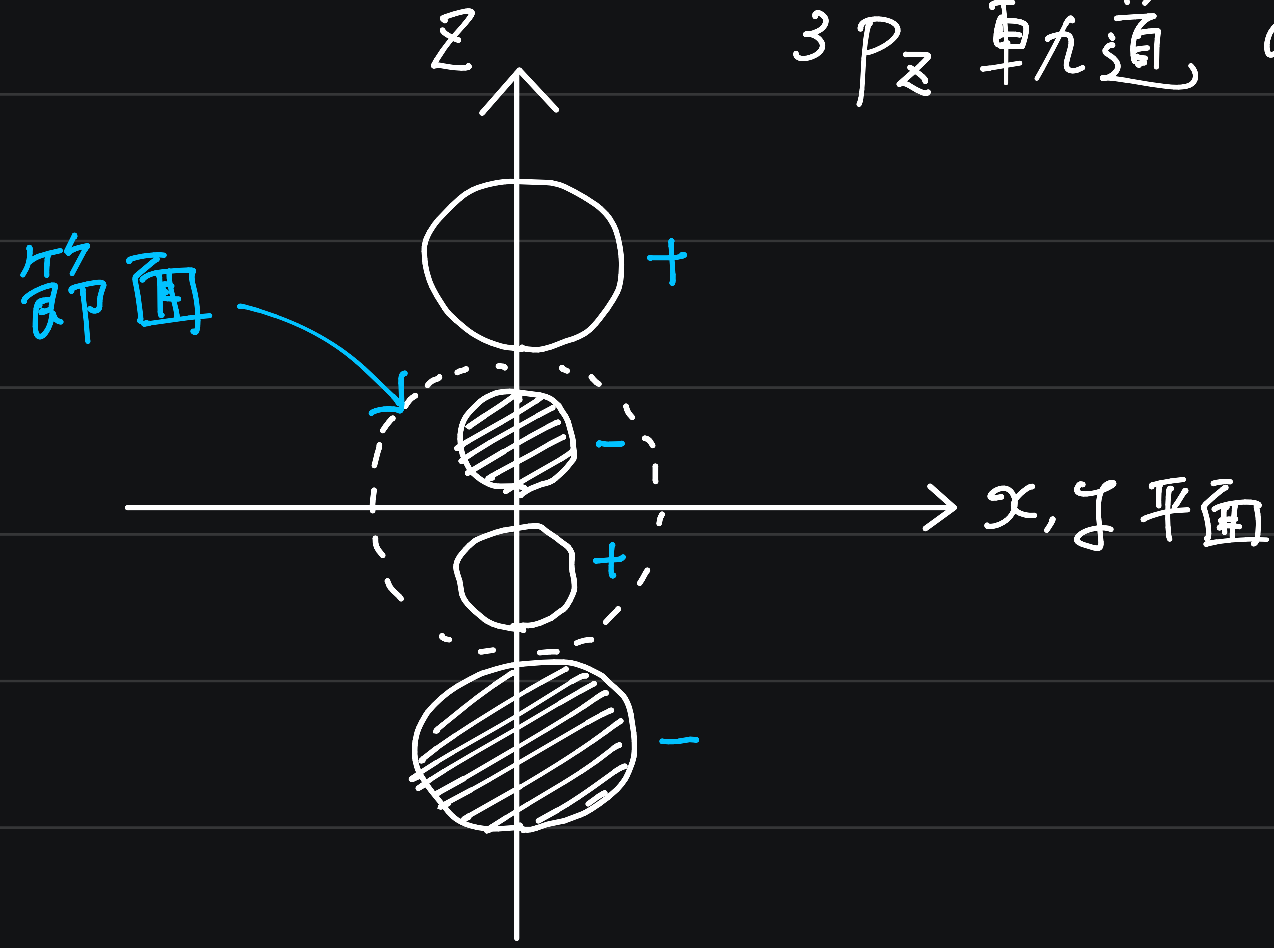




$2p_x$　　$2p_y$　　$2p_z$

3p 軌道

3p_z 軌道 の 模式図



(3) d 軌道　Ψ_{n2m}　$n = 3$ から始まる整数

$l = 2$

$m = -2, -1, 0, 1, 2$　5種類

角度部分

5種類

$$Y_2^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$$

一般的な定義

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cos\theta \, e^{\pm i\phi}$$

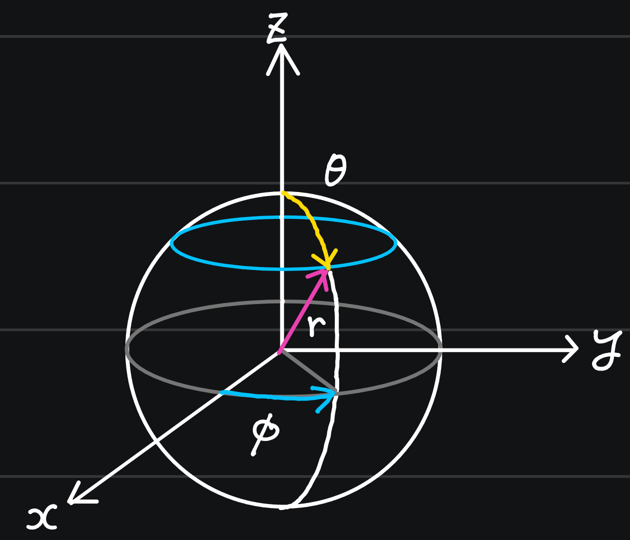
$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2\theta \, e^{\pm i 2\phi}$$

動径部分

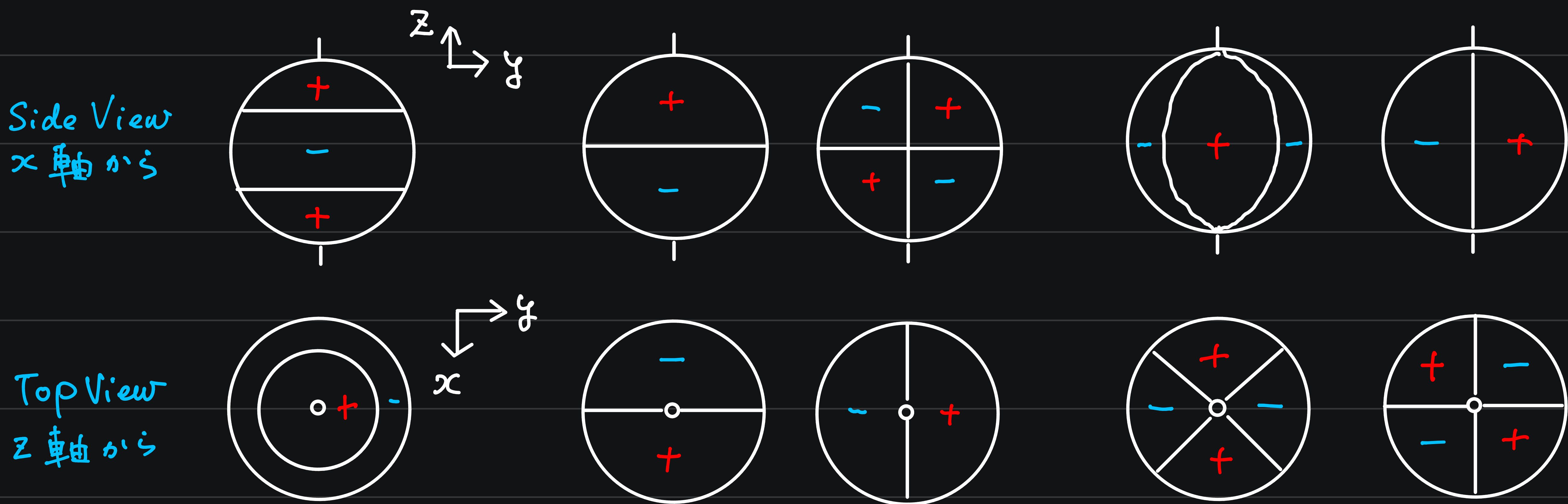
$3d$　$R_{32}(r)$

⋮　⋮

nd　$R_{n2}(r)$



d軌道角度部分



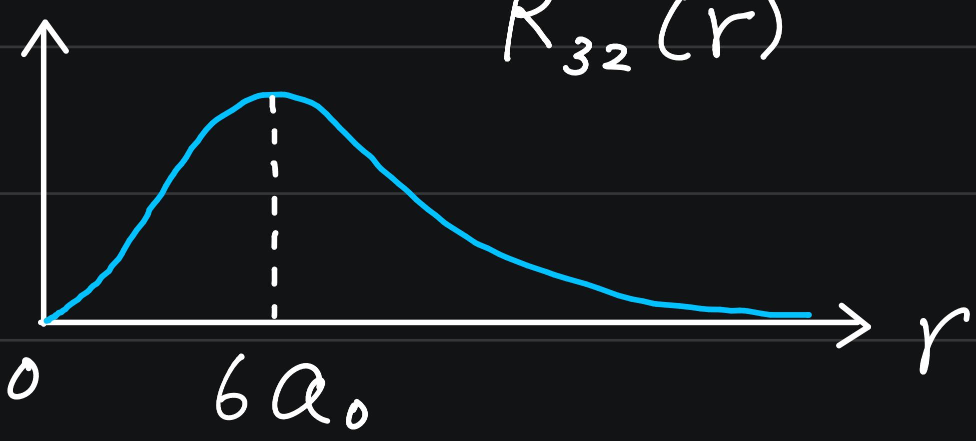
$Y_2^{z^2}$ Y_2^{zx} Y_2^{yz} $Y_2^{x^2-y^2}$ Y_2^{xy}

Y_2^0 $Y_2^{\pm1}$の実部 $Y_2^{\pm1}$の虚部 $Y_2^{\pm2}$の実部 $Y_2^{\pm2}$の虚部

3d軌道の形

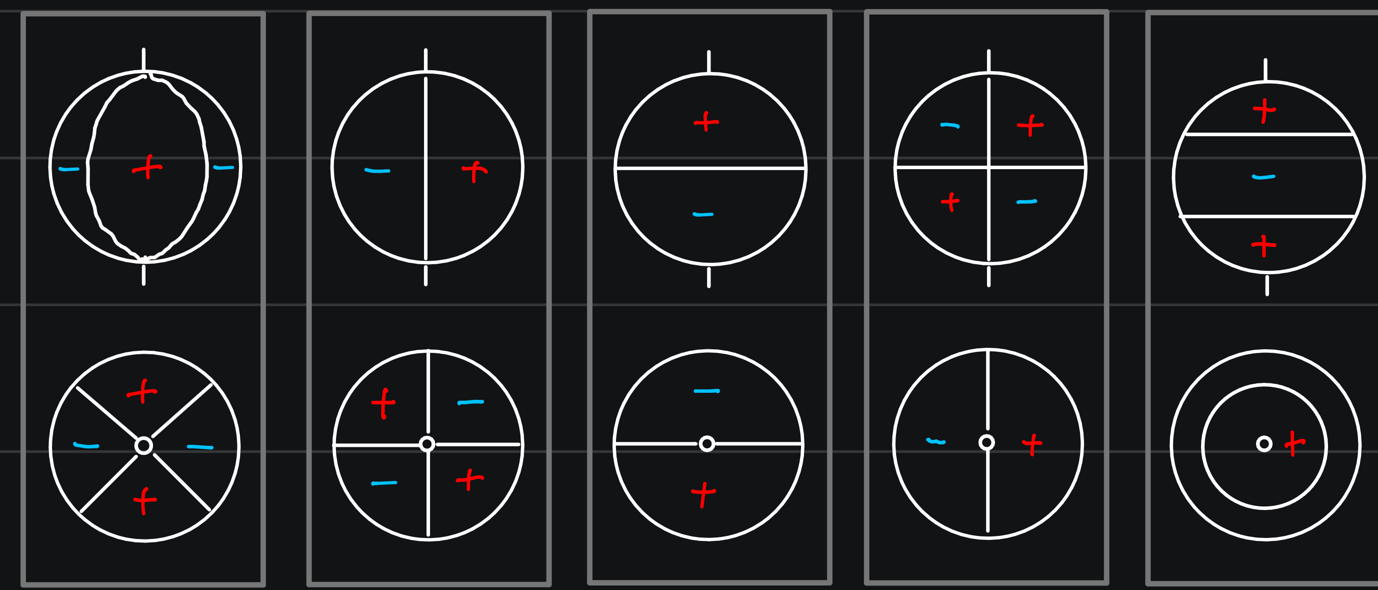
動径部分

$R_{32}(r)$



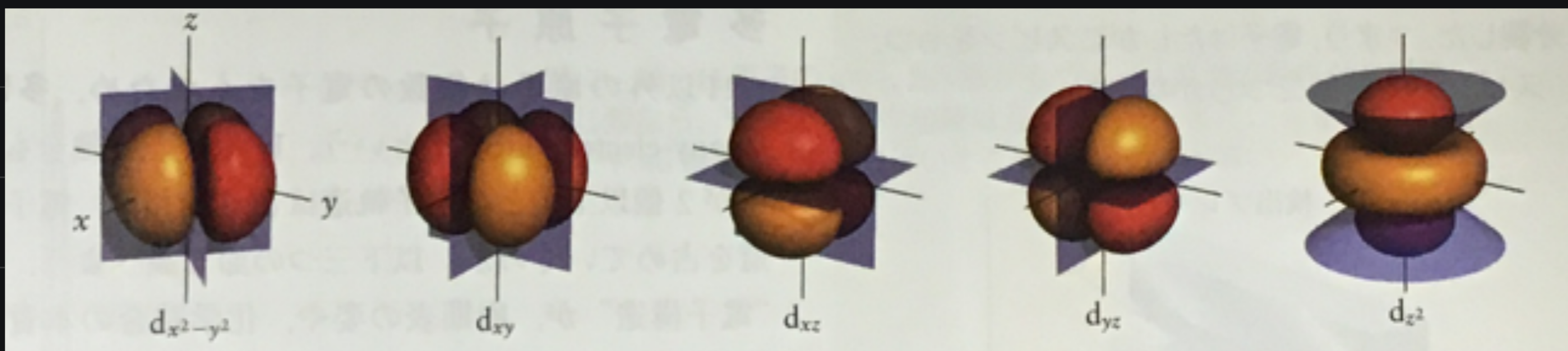
×

角度部分 $Y_2^m(\theta,\phi)$

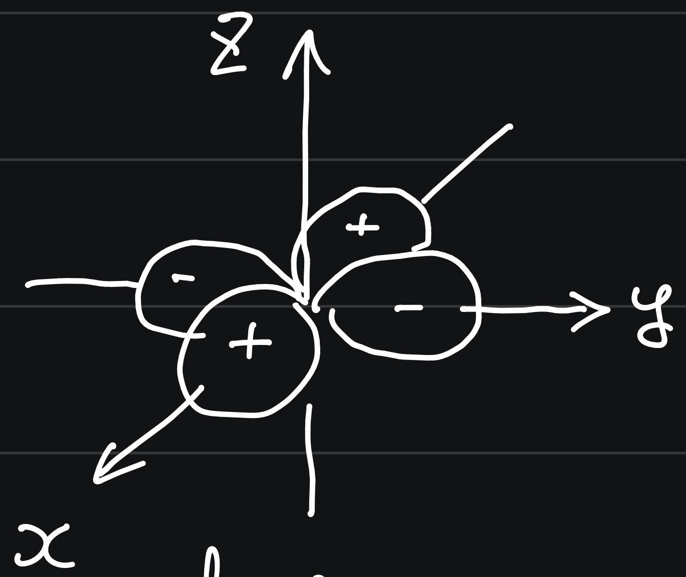


$Y_2^{x^2-y^2}$ Y_2^{xy} Y_2^{zx} Y_2^{yz} $Y_2^{z^2}$

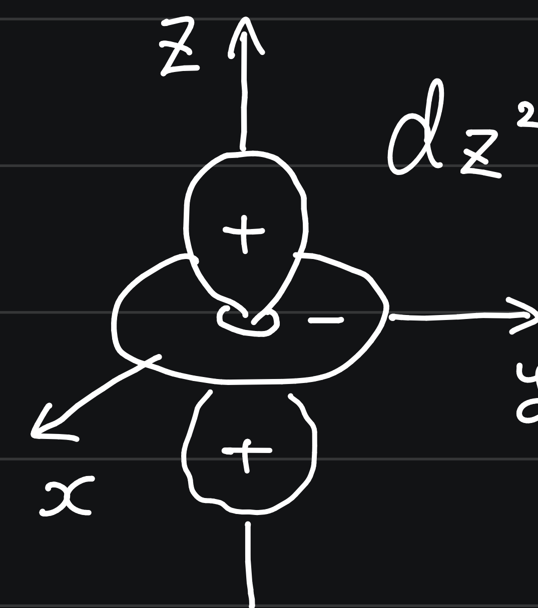
⇒



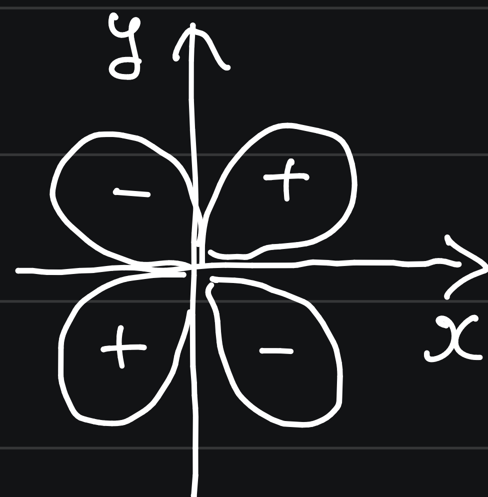
3d軌道の模式的な表し方



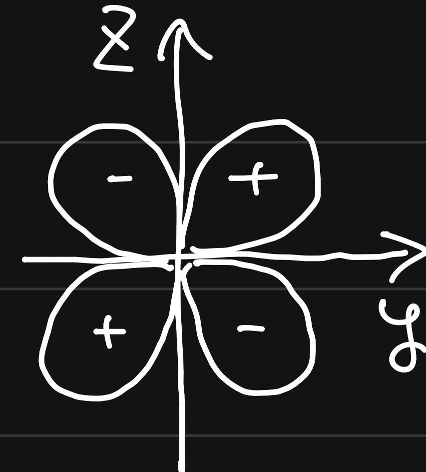
$d_{x^2-y^2}$



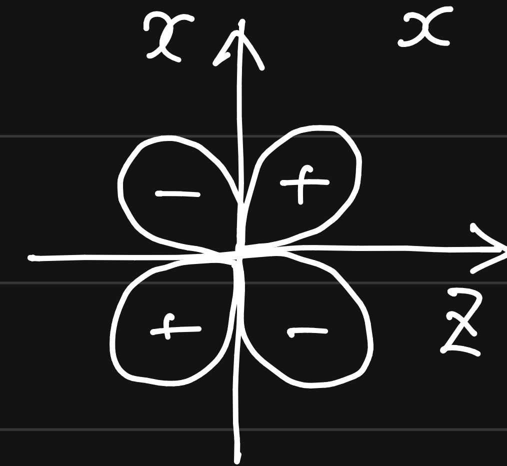
d_{z^2}



d_{xy}

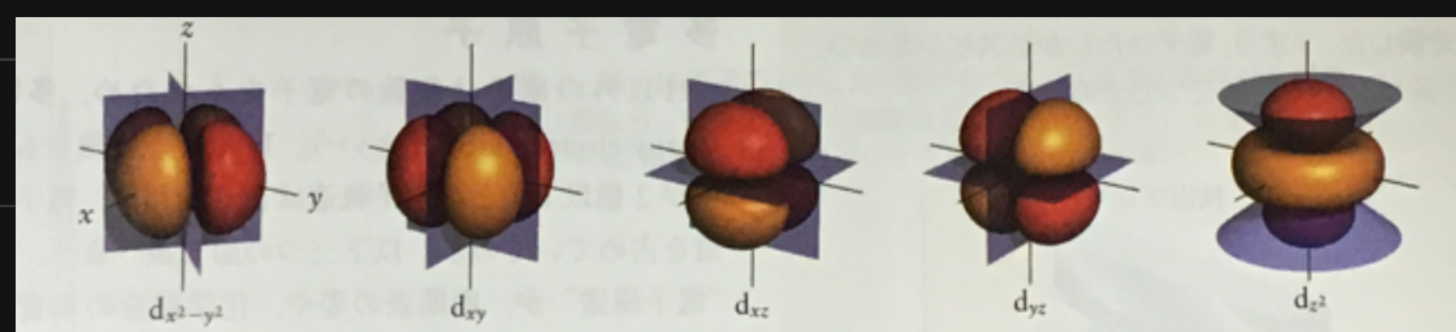


d_{yz}

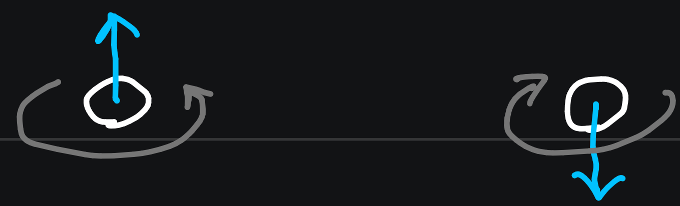


d_{zx}

等値面プロット



2-3 電子スピン



あたかも"自転"しているように
振るまう

↓

スピン角運動量を持つ

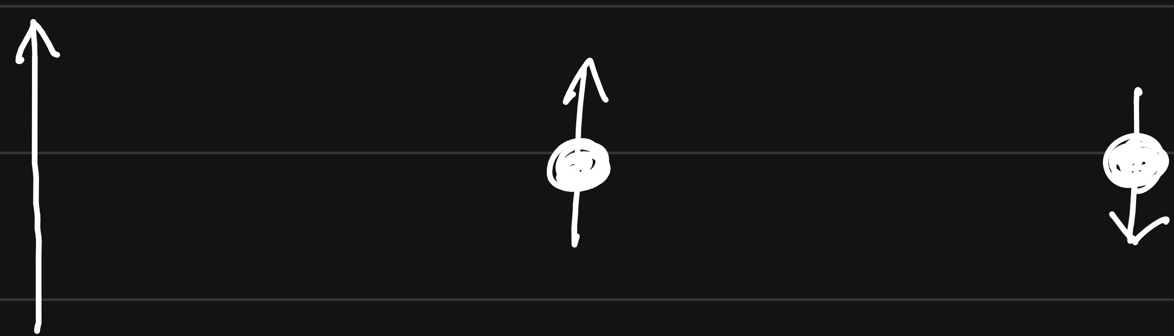
ベクトル = 長さ + 方向

磁場下に置くと 磁場と同じ方向か 反対方向の どちらか
上向き と 下向き
の 状態しかとらない = 「空間量子化」

電子を磁場下に置くとそのスピンは　　Schtern - Gerlachの実験

磁場と同じ方向か反対方向のどちらかの状態しかとらない
"上向き"　"下向き"

＝「空間量子化」



$\mathbb{B}$

磁場

$m_s = \frac{1}{2}$

上向き

「αスピン」

$m_s = -\frac{1}{2}$

下向き

「βスピン」

$\boxed{m_s = \text{スピン量子数}}$

スピンの向きを表す量子数

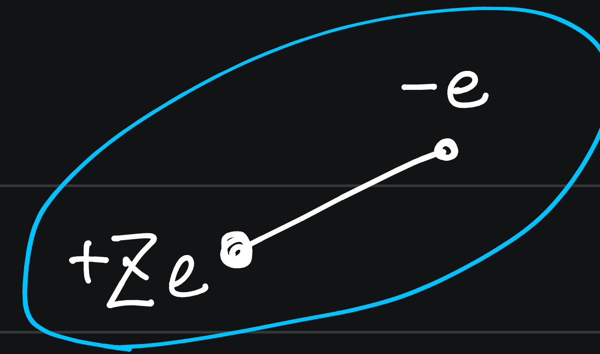
原子中の電子の状態を表す4つの量子数

$$n\ ,\ l\ ,\ m_l\ ,\ m_s$$

(本講義中では m)

主量子数　方位量子数　磁気量子数　スピン量子数

2-4 水素型原子の軌道エネルギー，波動関数



水素の波動関数中の a_0 を $\dfrac{a_0}{Z}$ に置きかえる

軌道エネルギーも同様，これに加えて．

$(-e)\times(+e) = -e^2$ を $(-e)\times(+Ze) = -Ze^2$ に

置きかえる

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \longrightarrow \Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

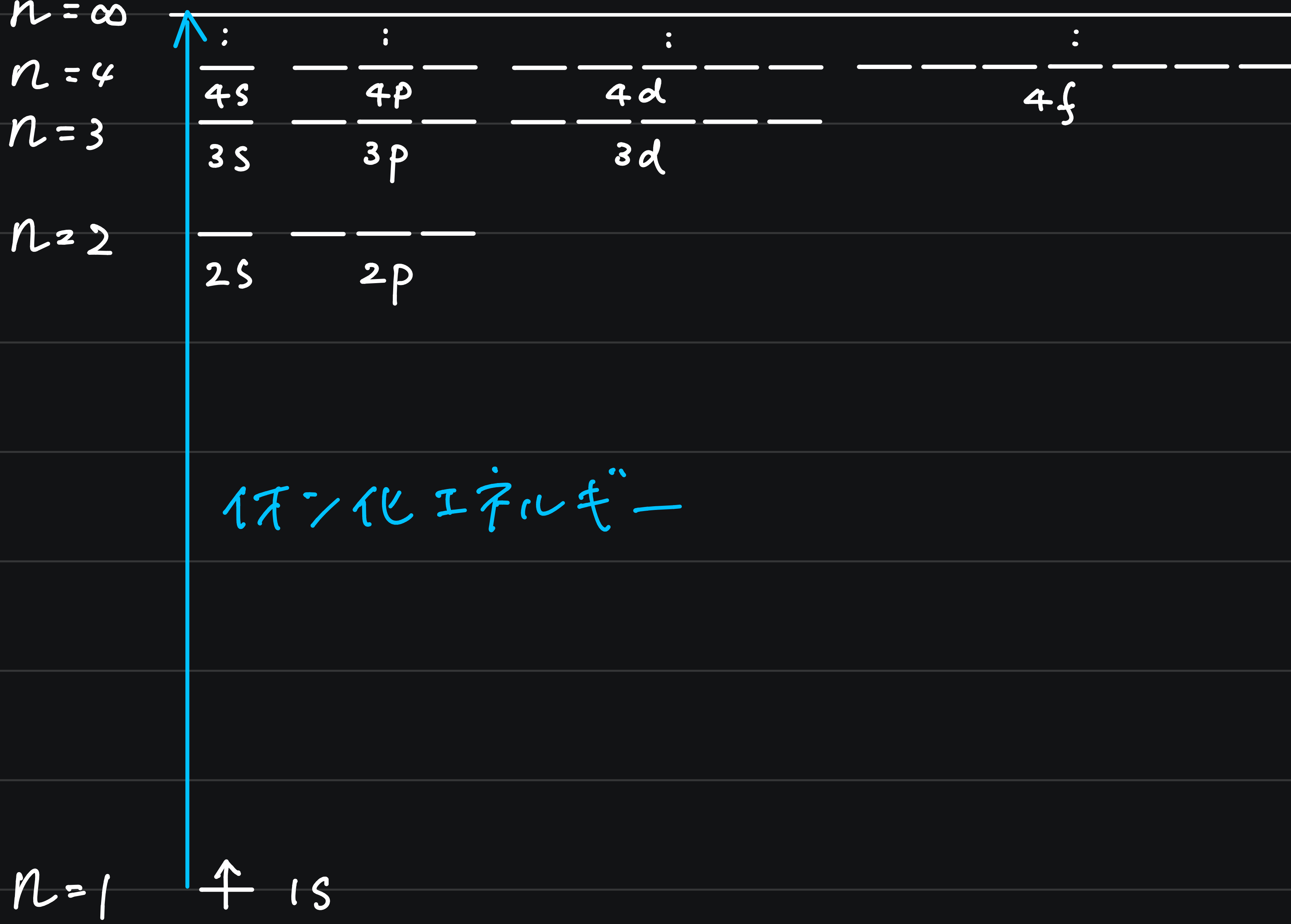
$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2} \longrightarrow E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2}$$

水素型原子の軌道エネルギー

	H	He^{+}	Li^{2+}	Be^{3+}	・・・・
$Z=$	1	2	3	4	・・・

$$E_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2} = -13.6\frac{Z^2}{n^2}\ (\mathrm{eV})$$

エレクトロンボルト
(エネルギーの単位)
$1\,\mathrm{eV} = 1.6022\times10^{-19}\,\mathrm{J}$



	H	He^+	Li^{2+}
$E_\infty = 0$			
$E_4 =$	$-\frac{13.6}{16}$	$-13.6 \times \frac{4}{16}$	$-13.6 \times \frac{9}{16}$
$E_3 =$	$-\frac{13.6}{9}$	$-13.6 \times \frac{4}{9}$	$-13.6 \times \frac{9}{9}$
$E_2 =$	$-\frac{13.6}{4}$	$-13.6 \times \frac{4}{4}$	$-13.6 \times \frac{9}{4}$
$E_1 =$	-13.6 (ev)	-13.6×4 (ev)	-13.6×9 (ev)

イオン化エネルギー H: 13.6 eV

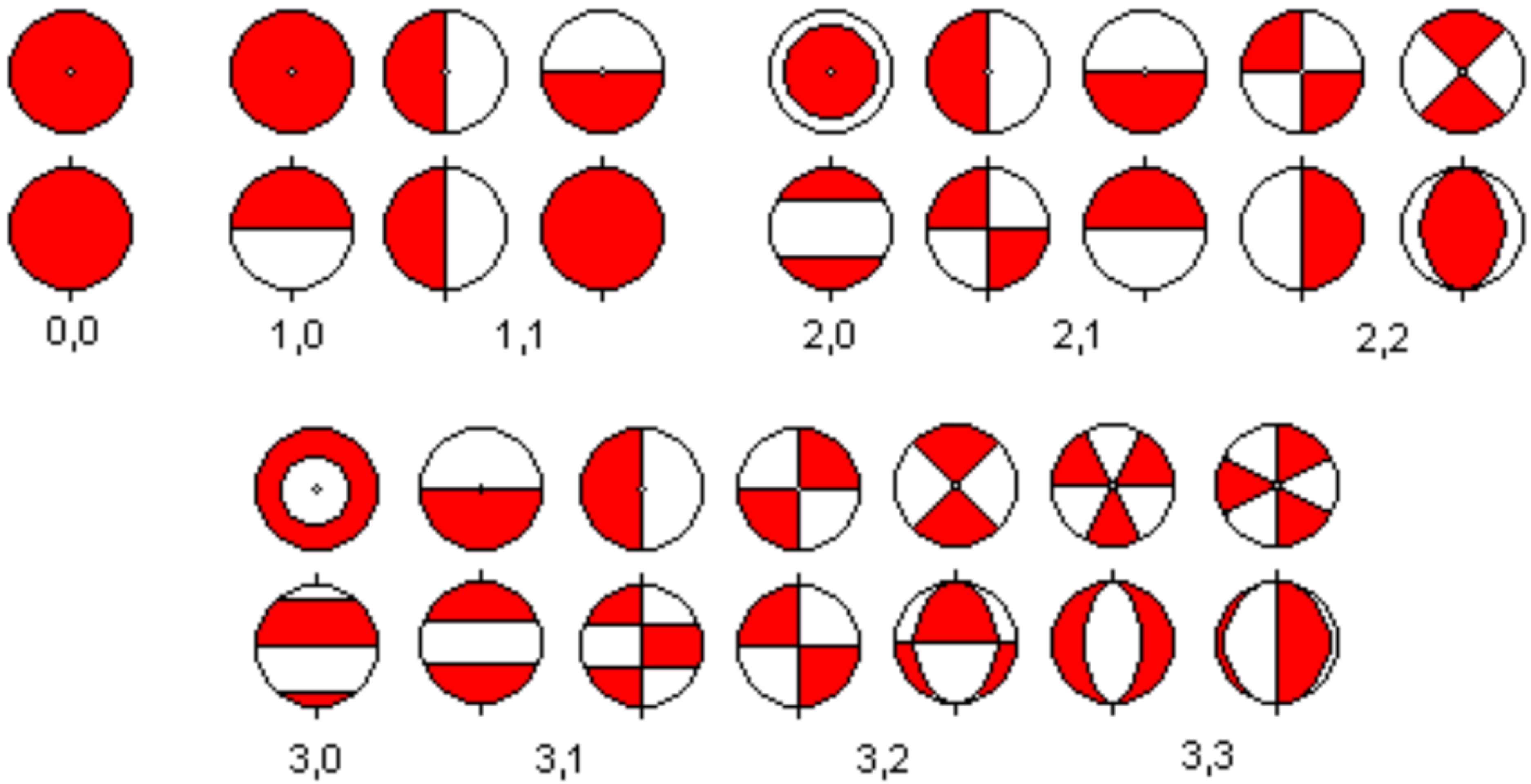
He^+: $13.6 \times 2^2 = 54.4$ eV

Li^{2+}: 13.6×3^2

宿題　1　教科書 p84～p90 を読む.

2　復習問題 2.2A, 2.2B を解く

2 の解答を CLE に提出する.



Spherical Harmonics, Nodal Surfaces n = 0,1,2,3