大阪大學

2008/6/20

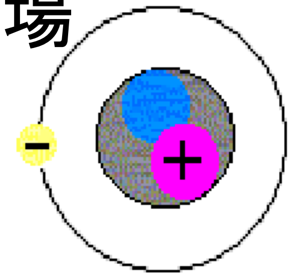
化学概論　第９回

元素の多様性と周期性

水素原子の波動関数

$$\mathrm{H} \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + V \qquad V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

中心力場



$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Schrödingerの波動方程式

$$\mathrm{H}\psi = E\psi \qquad \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi$$

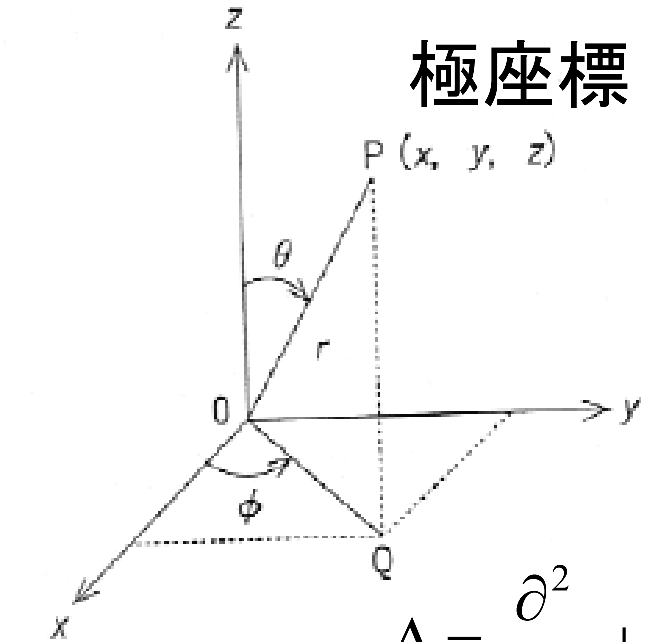
換算質量: $\mu = \dfrac{mM}{m+M}$

M: 原子核の質量、
m: 電子の質量

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 \mu}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi$$

極座標の導入

極座標:中心対称な系の問題を考えるのに便利



$$(x, y, z) \Rightarrow (r, \theta, \phi) \qquad \begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\phi \end{cases}$$

ラプラシアン

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

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

原子軌道を表す波動関数

シュレディンガー方程式 $$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=E\psi$$

解 $$\psi(r,\theta,\phi)=\mathrm{R}(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$$

$\Phi(\phi)=A\mathrm{e}^{im\phi}$ $m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots$ 磁気量子数

$m\dfrac{h}{2\pi}$ は角運動量のz成分(の固有値)

$\Theta(\theta)$の満たす方程式

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\,\Theta(\theta)}{d\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta(\theta)+\beta\,\Theta(\theta)=0$$

解 : $\Theta_{l,m}(\theta)$ $\beta=l(l+1)$ l:方位量子数

$l=0,1,2,3,\cdots$ $m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$

全角運動量 $\dfrac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$

θ成分

表 3-1　$\Theta(\theta)$関数

l	m	$\Theta(\theta)$
0 (s 軌道)	0	$\dfrac{1}{\sqrt{2}}$
1 (p 軌道)	0	$\sqrt{\dfrac{3}{2}}\cos\theta$
	± 1	$\dfrac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$
2 (d 軌道)	0	$\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{5}{2}}(3\cos^2\theta - 1)$
	± 1	$\dfrac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$
	± 2	$\dfrac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$

動径波動関数

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\,\mathrm{R}(r)}{dr}\right)+\left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\mathrm{R}(r)=0$$

水素様原子H, He^{+}, Li^{2+}
の場合

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\,\mathrm{R}(r)}{dr}\right)+\left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\mathrm{R}(r)=0$$

動径波動関数の解

$\mathrm{R}_{n,l}(r)$

$$E_n=-\frac{\mu Z^2e^4}{8\varepsilon_0{}^2h^2}\frac{1}{n^2}$$

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

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

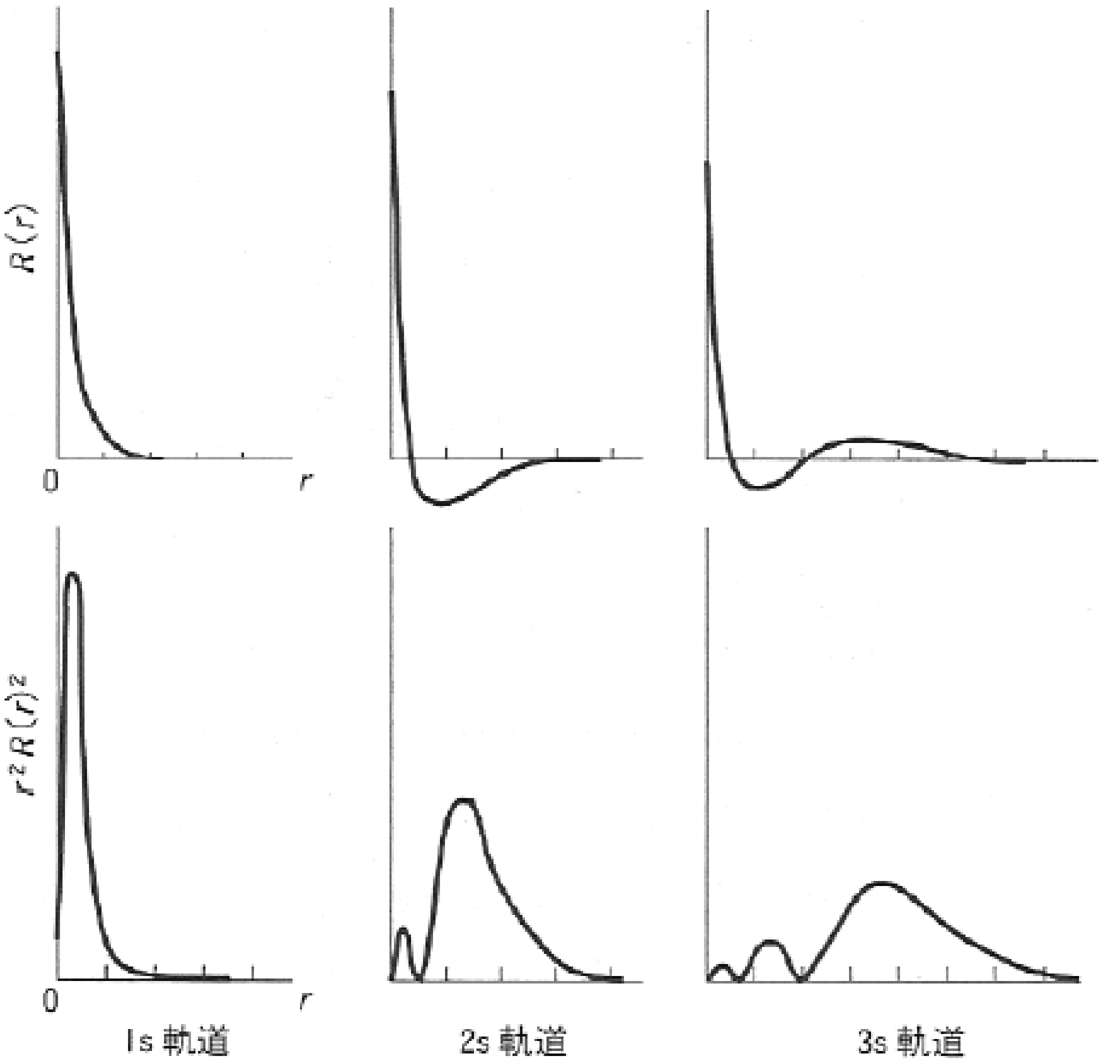
$m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$

表 3-2　水素様原子軌道関数の動径関数 $R(r)$

n	l	$R(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
	1	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}$

表 3-2　水素様原子軌道関数の動径関数 $R(r$

n	l	$R(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
	1	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$



節面の数: $n-l-1$

l	m	複素数関数	実関数	記号
0	0	$s=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$s=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	s

角関数

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\,\Phi_m(\phi)$$

l	m	複素数関数	実関数	記号
0	0	$s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	s
1	0	$p_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$p_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	p_z
	+1	$p_+ = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_+ + p_-) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\phi$	p_x
	−1	$p_- = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}$	$\frac{-i}{\sqrt{2}}(p_+ - p_-) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\phi$	p_y

ここで $\frac{e^{i\phi}+e^{-i\phi}}{2} = \cos\phi$, $\frac{e^{i\phi}-e^{-i\phi}}{2i} = \sin\phi$ の関係を用いている。

主量子数	$n = 1,2,3,\cdots$	**K殻, L殻, M殻, N殻**
方位量子数	$l = 0,1,2,3,\cdots,n-1$	**s, p, d, f, ・・・軌道**
磁気量子数	$m = 0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$	

***s**harp, **p**rincipal, **d**iffuse, **f**undamental*

角関数

$$p_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$$ p_z

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_+ + p_-) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\phi$$ p_x

$$\frac{-i}{\sqrt{2}}(p_+ - p_-) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\phi$$ p_y

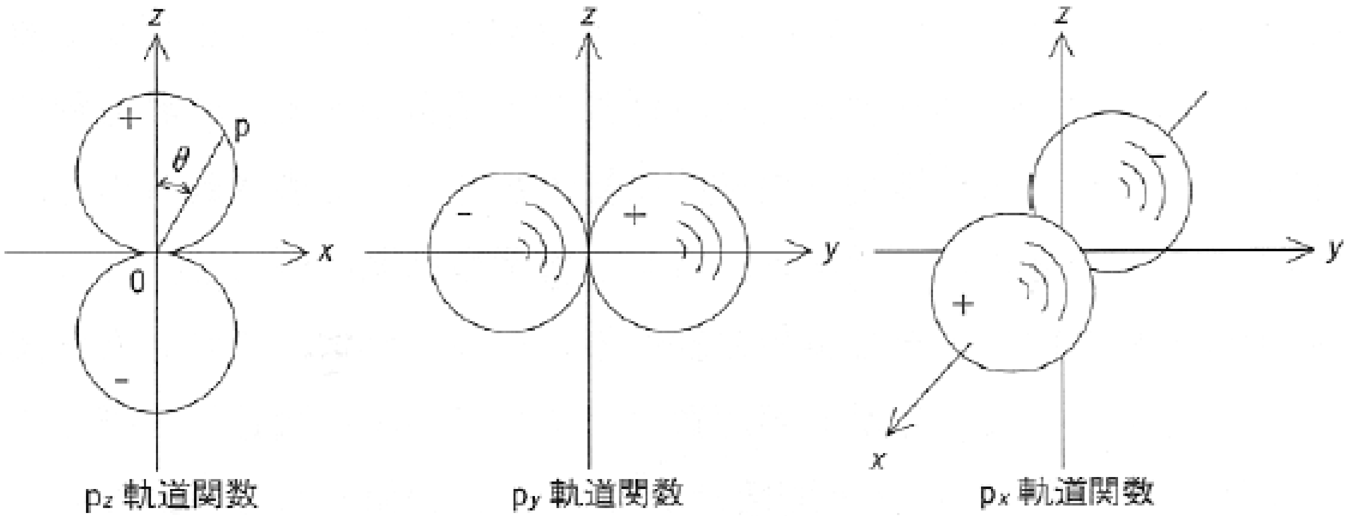


図 3-11　p 軌道関数の極座標表示。ただし，p_z 関数では θ を変数とした二次元的表示である。ϕ を0～360° 変化させれば p_y と p_x 関数で示される球となる。

角関数

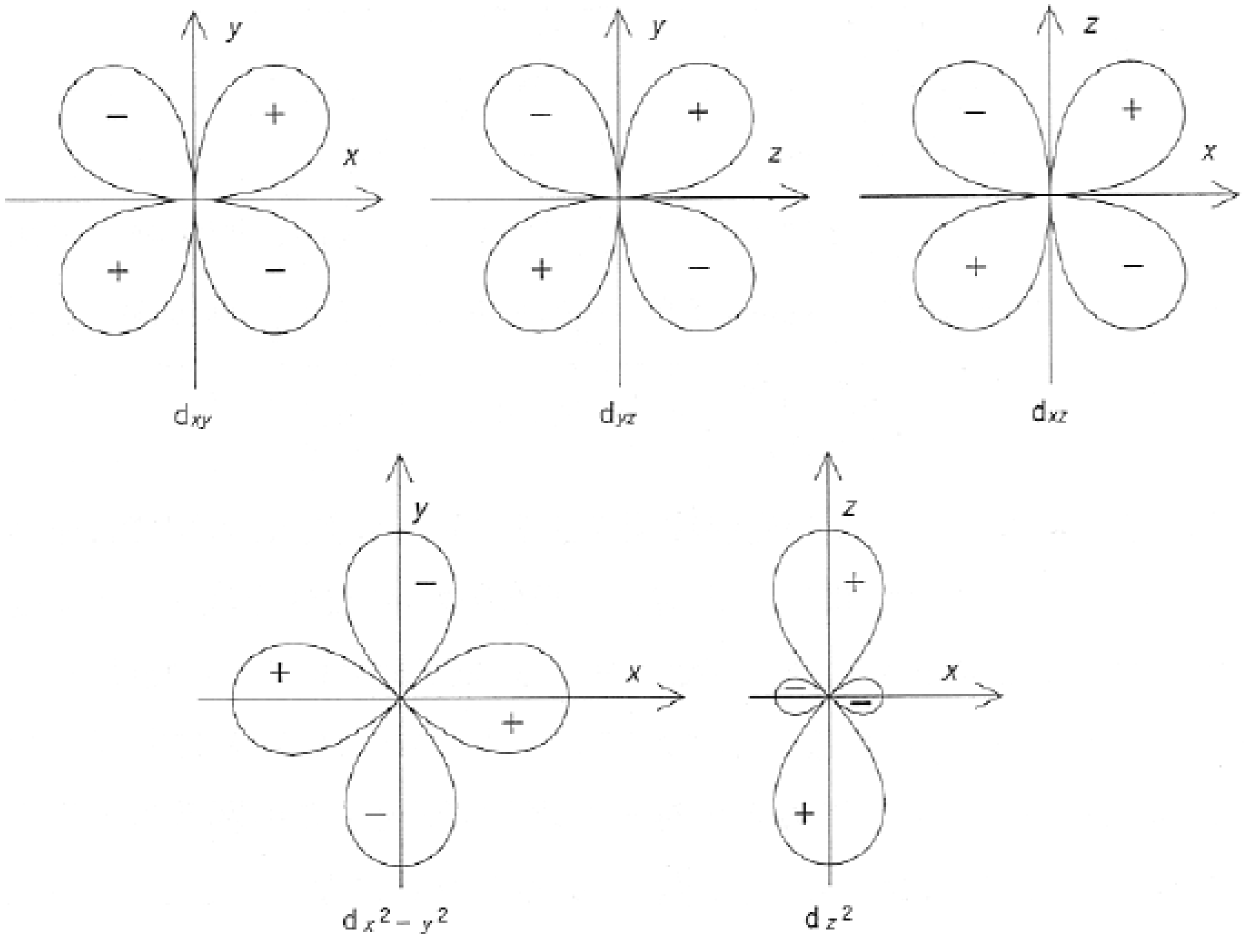


図 3-12　d 軌道関数の角度部分の図

角関数

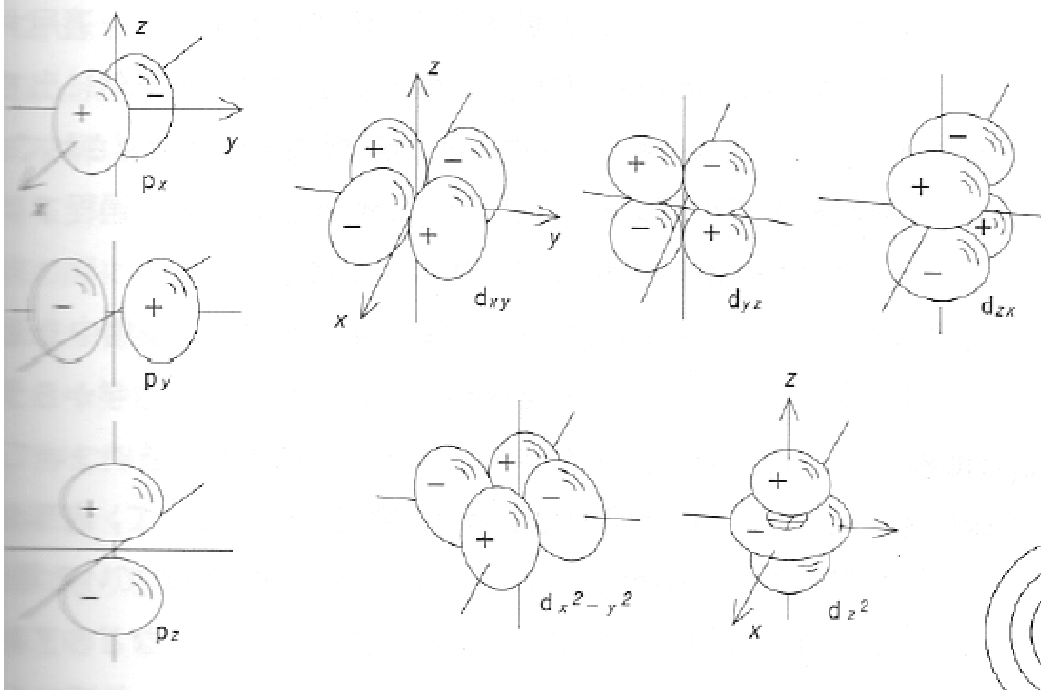


図3-13　pおよびd軌道の電子密度における境界面，関数の符号ととも

電子密度

$$\left|\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)\right|^2 dv = \left|\mathrm{R}_{n,l}(r)\,\mathrm{Y}_{l,m}(\theta,\phi)\right|^2 dv$$

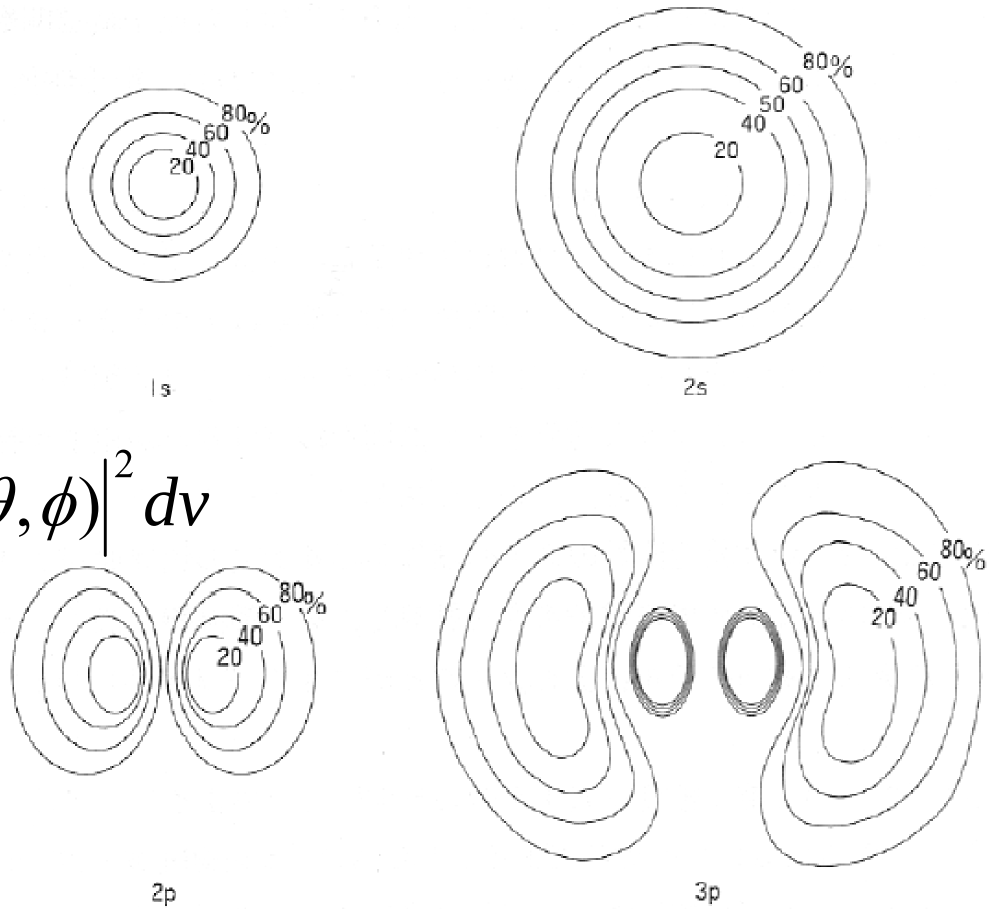


図 3-14　s および p 軌道電子の等確率曲線

スピン量子数

主量子数 $n = 1, 2, 3, \cdots$

方位量子数 $l = 0, 1, 2, 3, \cdots, n-1$

磁気量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots, \pm l$

＋

磁場中で分裂する準位

スピン量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$

多電子原子の電子状態: n, l, m, m_s の4つの量子数で記述

多電子原子の電子状態

水素原子の場合：電子が一個 ➡ 電子どうしの相互作用はない

多電子原子の場合：電子が複数

電子どうしの相互作用の効果を

➡ 近似によりシュレディンガー方程式に取り入れる

⬇

中心力場近似： 原子核と他の電子のポテンシャルを、遮蔽された中心力場と近似する

一電子問題に帰着

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \cdots) = \Psi(r_1)\Psi(r_2)\Psi(r_3)\cdots$$

中心力場の扱い方

有効原子番号: $Z_{eff} = Z - \sigma$

σ 遮蔽定数

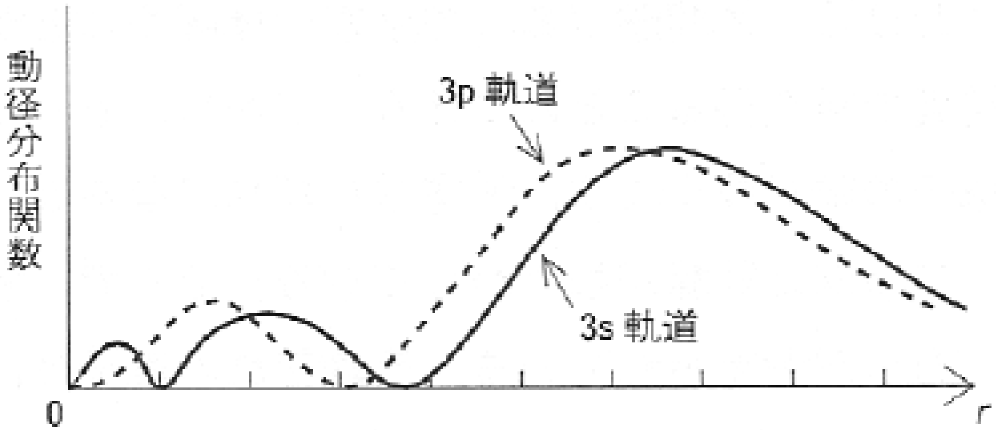


図 3-15　3s 軌道の電子は 3p 軌道の電子よりも原子核の近くの存在確率が高い。

3sのほうが内側に広がっている

↓

遮蔽の影響が弱い

↓

Z_{eff}が大きい

有効原子番号

表 3-4　有効原子番号

原子(Z)		Z_{eff}	原子(Z)		Z_{eff}
H (1)	1s	1.00	Na (11)	1s	10.63
He (2)	1s	1.69		2s	6.57
Li (3)	1s	2.69		2p	6.80
	2s	1.28		3s	2.51
C (6)	1s	5.67	Cl (17)	1s	16.52
	2s	3.22		2s	11.43
	2p	3.14		2p	12.99
O (8)	1s	7.66		3s	7.07
	2s	4.49		3p	6.12
	2p	4.45			

多電子状態を表す4つの量子数

主量子数	$n = 1,2,3,\cdots$
方位量子数	$l = 0,1,2,3,\cdots,n-1$
磁気量子数	$m = 0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$
スピン量子数	$m_s = \pm\frac{1}{2}$

多電子原子の電子状態: n, l, m, m_s の4つの量子数で記述

多電子原子のポテンシャル

中心力場近似:　原子核と他の電子のポテンシャルを、遮蔽された中心力場と近似する

↓

一電子問題に帰着

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \cdots) = \Psi(r_1)\Psi(r_2)\Psi(r_3)\cdots$$

有効原子番号

有効原子番号: $Z_{eff} = Z - \sigma$　　σ 遮蔽定数

表 3-4　有効原子番号

原子(Z)		Z_{eff}	原子(Z)		Z_{eff}
H (1)	1s	1.00	Na (11)	1s	10.63
He (2)	1s	1.69		2s	6.57
Li (3)	1s	2.69		2p	6.80
	2s	1.28		3s	2.51
C (6)	1s	5.67	Cl (17)	1s	16.52
	2s	3.22		2s	11.43
	2p	3.14		2p	12.99
O (8)	1s	7.66		3s	7.07
	2s	4.49		3p	6.12
	2p	4.45			

原子軌道エネルギー

3d: 遮蔽の影響が強い

原子番号が増えても
あまりエネルギーレベルが
減らない

4sの方が低エネルギーの
場合がある

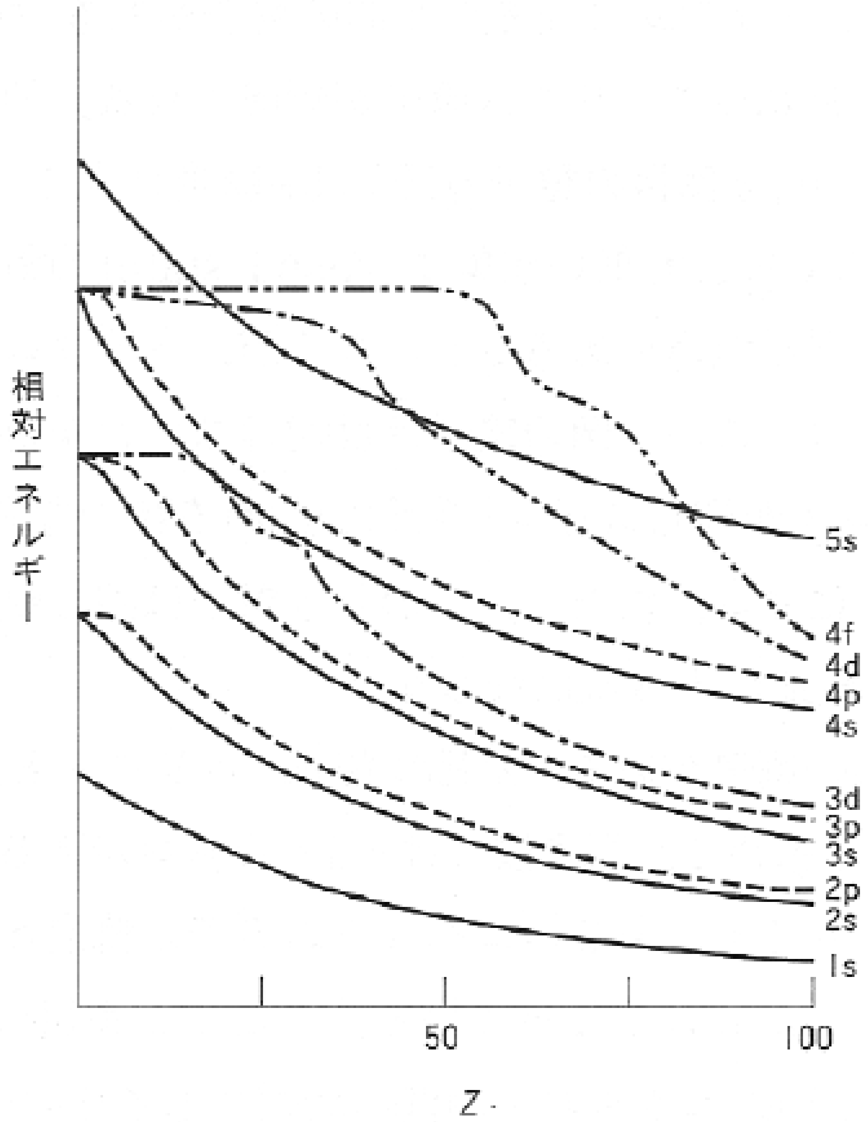


図 3-16 原子軌道のエネルギーの原子番号によるちがい。

パウリの排他原理

4つの量子数の組で表される状態を、2つ以上の電子が占有できない

W. Pauli

表 3-5　種々の軌道における電子分布

n	l	m	m_s	占める電子の数
1	0	0	$\pm1/2$	2
2	0	0	$\pm1/2$	2 ⎫
	1	$+1$	$\pm1/2$	⎬ 8
		0	$\pm1/2$	6 ⎭
		-1	$\pm1/2$	
3	0	0	$\pm1/2$	2 ⎫
	1	$+1$	$\pm1/2$	
		0	$\pm1/2$	6
		-1	$\pm1/2$	⎬ 18
	2	$+2$	$\pm1/2$	
		$+1$	$\pm1/2$	
		0	$\pm1/2$	10 ⎭
		-1	$\pm1/2$	
		-2	$\pm1/2$	

構成原理

原子番号Zの原子の電子配置が決まっているとき、原子番号Z+1の原子については、新たにつけ加わる1個の電子に、空いている軌道のうち**エネルギーの最も低い軌道の量子数**を割り当てる。

エネルギーの低い順に、

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

H: $1s^1$　　He: $1s^2$

Be: $1s^2\,2s^2$　Li: $1s^2\,2s^1$　B: $1s^2\,2s^2\,2p^1$　・・・Ne: $1s^2\,2s^2\,2p^6$

構成原理

H: $1s^1$

Be: $1s^2\,2s^2$ Li: $1s^2\,2s^1$ B: $1s^2\,2s^2\,2p^1$ ・・・

He: $1s^2$

Ne: $1s^2\,2s^2\,2p^6$

閉殻構造

化学的に安定