

～第13章～

原子構造と原子スペクトル

水素型原子の構造とスペクトル

気体状水素の発光スペクトル



J. Balmer

$$\tilde{\nu} \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}$$

($n = 3, 4, \dots$)

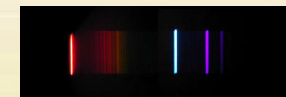
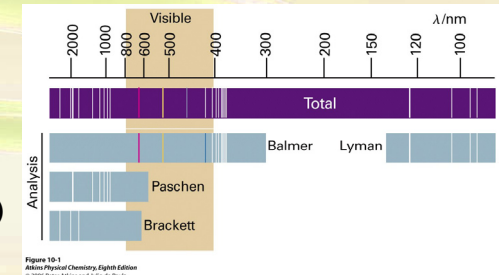


J. Rydberg

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

$$R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

Rydberg定数



$n=1$: Balmer系列
 $n=2$: Lyman系列
 $n=3$: Paschen系列

エネルギーギャップと放出されるフォトン

1. 任意のスペクトル線の波数は2つの項の差のカチになっている:

リッツの結合原理

$$T_n = \frac{R_H}{n^2} \quad \tilde{\nu} = T_1 - T_2$$

2. 原子がある一つのエネルギー準位から他のエネルギー準位へ遷移した際のエネルギー差が光子のエネルギーとなつて放出される:

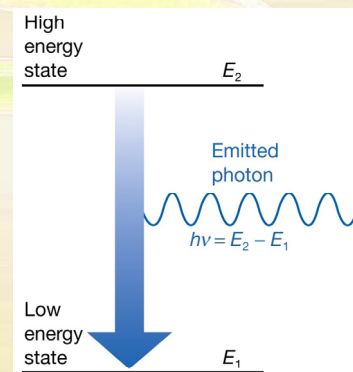
エネルギー保存則

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

3. フォトンのエネルギーは振動数に比例する:

ボーアの振動数条件

$$\Delta E = h\nu$$



水素型原子の波動方程式

$$\mathcal{H} = \hat{E}_{K, \text{電子}} + \hat{E}_{K, \text{核}} + \hat{V}$$

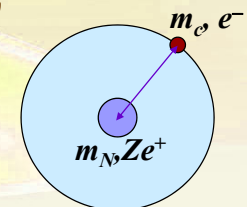
$$= -\frac{\hbar^2}{2m_c} \nabla_c^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_N} \rightarrow \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

: 実効質量 (換算質量とも言う)

Schrödinger の波動方程式:

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \psi = E\psi$$



水素型原子:
 $\text{H}, \text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \dots$

水素型原子の波動方程式の解法

$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$ と変数分離すると

$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y$: 3次元の回転と同じ

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + V_{\text{eff}} R = ER$$

: 動径波動方程式
: l だけに依存.

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

: 実効ポテンシャルエネルギー
第二項は、遠心力に相当し、
原子-電子間反発を起こす。

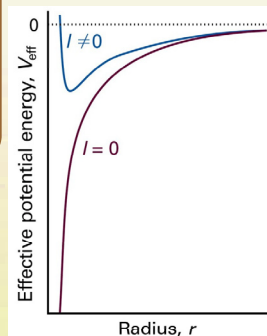


Figure 10-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

水素型原子の“動径”波動方程式の解

$$R_{n,l} = N_{n,l} \left(\frac{\rho}{n} \right)^l L_{n-l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$$

$L_{n,l}$: Laguerreの陪多項式
 n と l に依存する.

ここで、

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

a_0 Bohr半径 と呼ばれる.

$R_{n,l}$ はスレーター関数で近似可能.

$$R_{n,l} = r^{n-1} \exp \left\{ \frac{-(Z-s)r}{n^* a_0} \right\}$$

→ 計算化学で広く用いられる.

Table 10.1 Hydrogenic radial wavefunctions

Orbital	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2s	2	0	$\frac{1}{8^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$\frac{1}{24^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$\frac{1}{243^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/3}$
3p	3	1	$\frac{1}{486^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (4 - \rho) \rho e^{-\rho/3}$
3d	3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$

$\rho = (2Z/na_0)r$ with $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / \mu e^2$. For an infinitely heavy nucleus (or one that may be assumed to be so), $\mu = m_e$ and $a_0 = a_0$, the Bohr radius. The full wavefunction is obtained by multiplying R by the appropriate Y given in Table 9.3.

Table 10.1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

水素型原子の動径波動関数の解

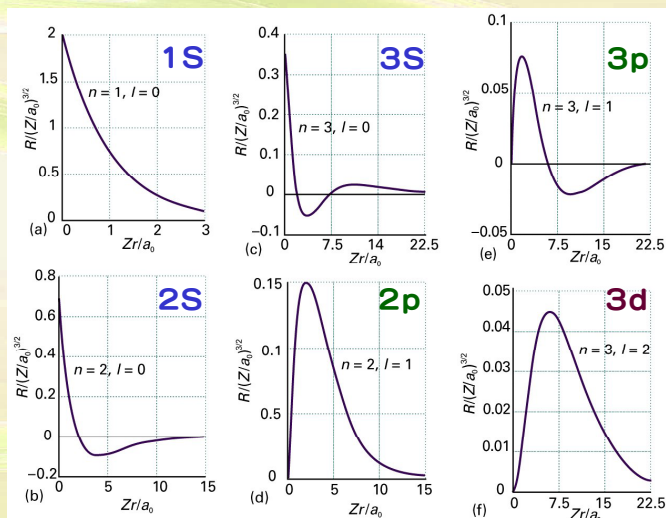
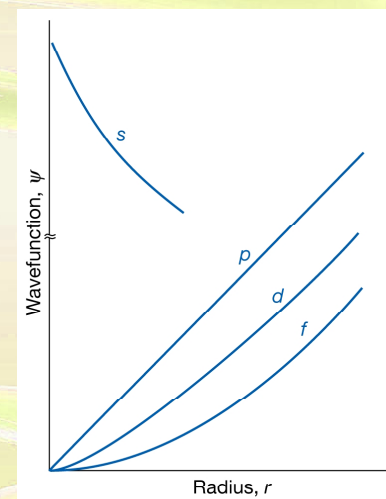


Figure 10-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

: S軌道では原子中心での波動関数値が最大!

水素型原子の動径波動関数の一般的傾向



水素型原子のオービタルエネルギー

動径波動関数のエネルギー:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (n=1,2,\dots)$$

n だけに依存.

エネルギー準位の間隔:

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} Z^2 dE_n$$

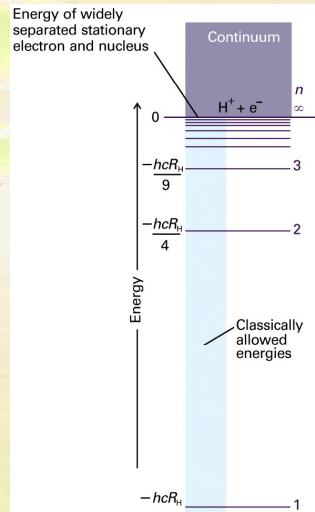
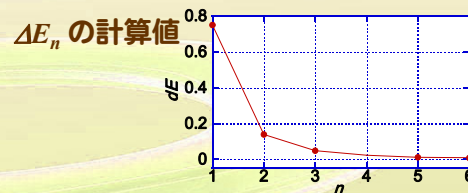


Figure 10-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

3次元自由回転の波動関数(復習)

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

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

波動関数: 球面調和関数

$$\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) = Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

Y を指定する2つの量子数:

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

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

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

$2l+1$ 個が縮退

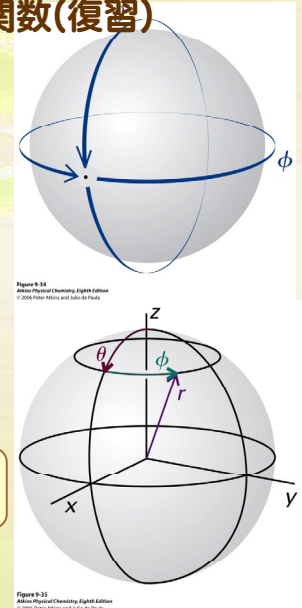


Figure 9-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

3次元自由回転の波動関数(復習)

角波動関数=球面調和関数

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

$$J = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

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

$$J_z = m_l \hbar$$

$$m_l = l, \dots, 0, \dots, -l$$

$$*E = \frac{J^2}{2I} \text{ より}$$

: エネルギーは量子数: l だけに依存.

: 量子数 l のオービタルにある電子の角運動量

: 量子数 m_l のオービタルにある電子の z 方向角運動量

このほかにスピン量子数 m_s

水素型原子オービタルの量子数 (n, l, m_l, m_s)

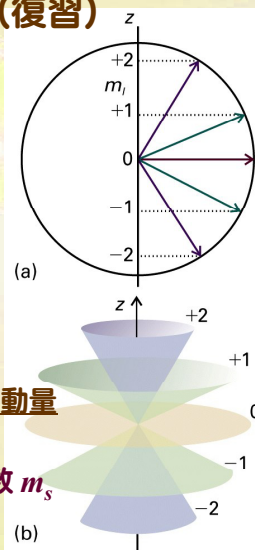


Figure 9-40
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

水素原子オービタルとイオン化エネルギー

水素のRydberg定数:

$$hc \cdot \mathcal{R}_H = -\frac{\mu_H e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

水素の基底状態(最低エネルギー状態):

$$E_1 = -hc \cdot \mathcal{R}_H$$

水素原子を無限遠まで引き離すに必要なエネルギー(イオン化エネルギー):

$$I = hc \cdot \mathcal{R}_H$$

$$I = 2.179 \times 10^{-18} [J] = 13.60 [eV]$$

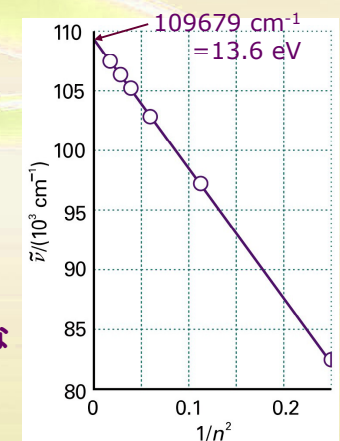


Figure 10-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

水素型オービタルの殻と副殻



水素型オービタルの量子数
(n, l, m_l, m_s)

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

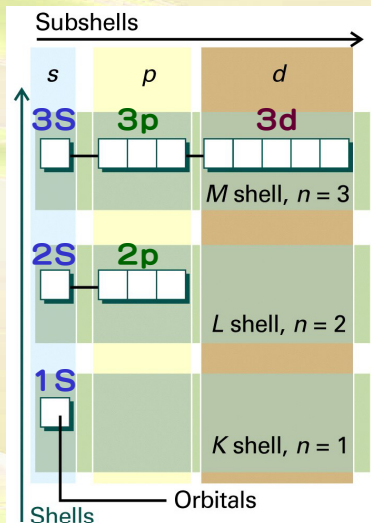


Figure 10-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

水素型原子の波動関数:Sオービタル

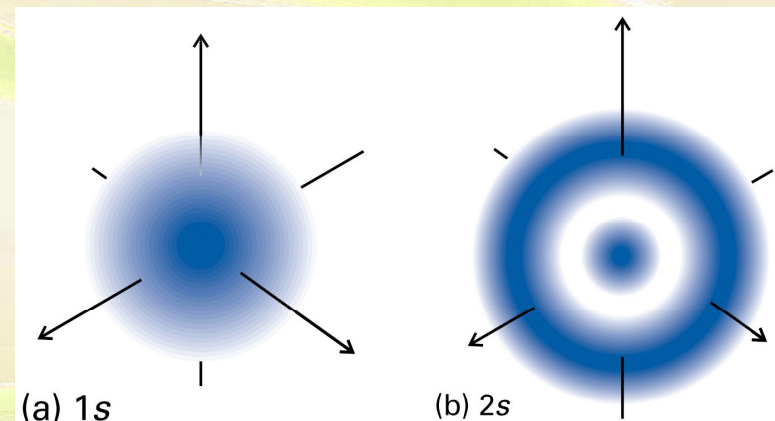


Figure 10-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

水素型原子の各オービタル(境界面)

1. 電子密度をある値で切った境界面を仮定できる(下記).
2. 各軌道の平均半径も計算できる(Text 例題: 右図).

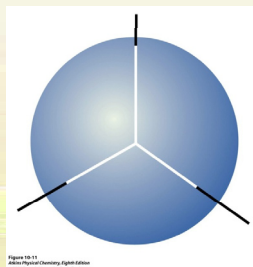


Figure 10-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

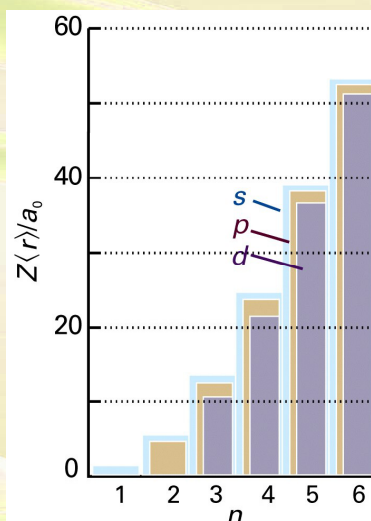


Figure 10-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

水素型1sオービタルの動径波動関数

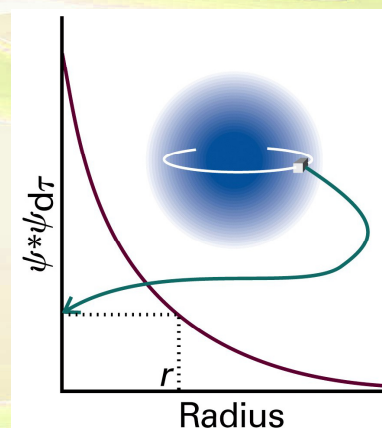


Figure 10-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

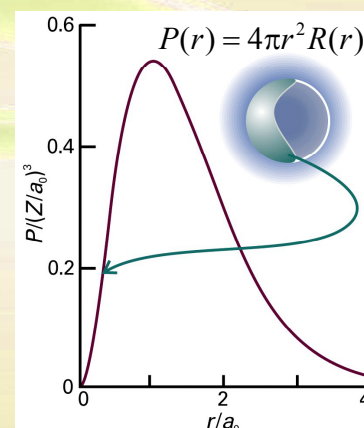
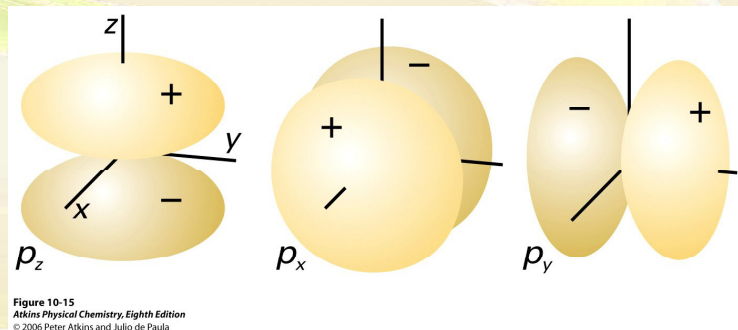


Figure 10-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

該当する総体積×電子密度

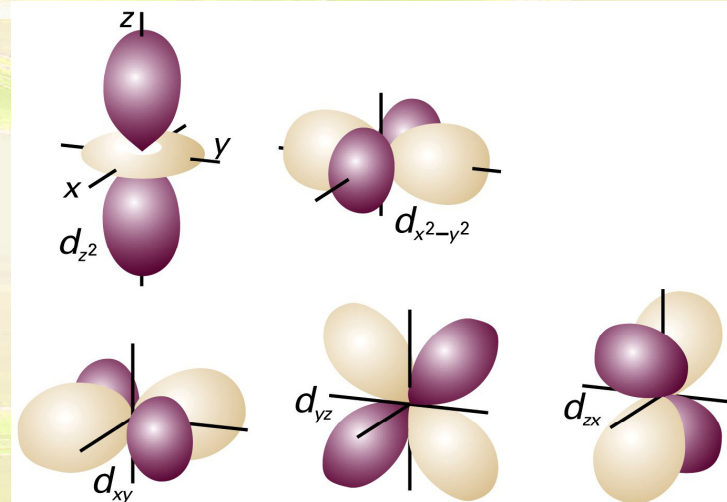
水素型原子の波動関数: pオービタル



Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

水素型原子の波動関数: dオービタル



Shinji ANDO, Dept. Materials Science

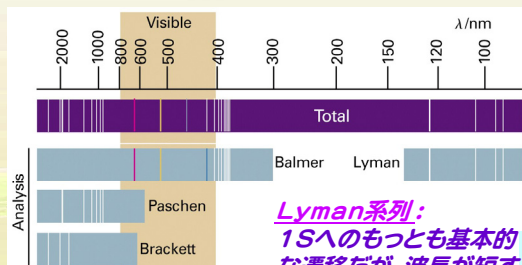
Tokyo Institute of Technology

スペクトル遷移と選択律

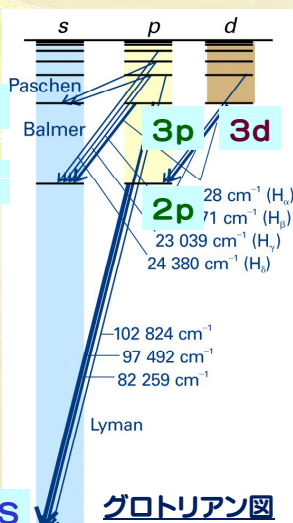
オービタル間の遷移=フォトンの吸収/放出
→ フォトンのスピン($s=1$)を含め全角運動量が
保存されなければならない 遷移の選択律.

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$



Shinji ANDO, Dept. Materials Science



Tokyo Institute of Technology

多電子原子の電子状態: オービタル近似

1) オービタル近似とヘリウム(He)原子

$$\Psi(r_1, r_2) = \psi(r_1)\psi(r_2)$$

のように分離
できると考える。

W.E. Pauli



$\Psi(r_1, r_2)$ He全体の波動関数

$\psi(r_1)$: Heの1つの電子の波動関数(軌道)

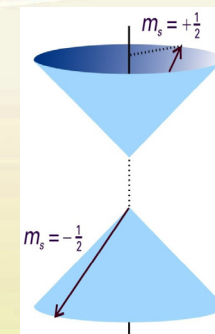
水素原子の軌道に似ているが同じではない。

→ “オービタル”(軌道みたいなもの)と呼ぶ。

2) パウリの原理(排他律)

・1つのオービタルを占めることはできるのは、
電子2個まで。

・2個の電子が一つのオービタルを占めた場合、
それらは正負の異なるスピン(運動量)を持つ。



Shinji ANDO, Dept. Materials Science

Tokyo Institute of Technology

多電子原子の電子状態：s電子とp電子

3) 浸透と遮蔽

外殻に存在する電子からは、原子核の正電荷がそのまま(Ze^+)見えるのではなく、内殻にある電子により原子核の正電荷の一部がキャンセルされているように見える。

→ “遮蔽” と呼ぶ。

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

σ : 遮蔽定数

実際、炭素の2p電子からみると、核は+3.1eの電荷を持つに過ぎない。

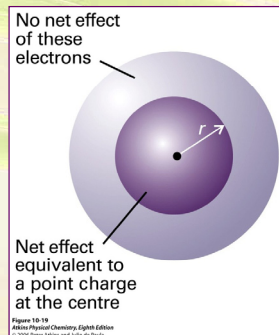


Figure 10-19
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Synoptic table 10.2* Effective nuclear charge, $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$

Element	Z	Orbital	Z_{eff}
He	2	1s	1.6875
C	6	1s	5.6727
		2s	3.2166
		2p	3.1358

* More values are given in the Data section.

Table 10.2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

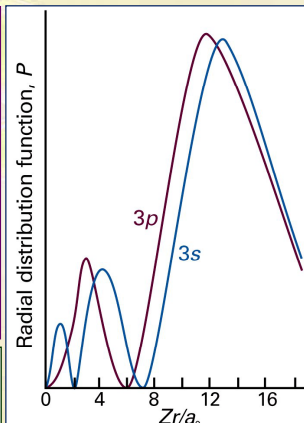


Figure 10-20
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

多電子原子の電子状態：3d電子と4s電子

4) 構成原理

a) 構成原理とは、多電子原子のオービタルにどのように電子が埋められていくかを記述する。

b) 3d軌道に比べて4s軌道のエネルギーがわずかに低いため、3dよりも4sに優先的に電子が入る。

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

c) 電子は副殻のどれか1つを2重に占める前に、まず異なるオービタルを占める。

d) かつ、基底状態ある電子原子では、不対電子ができるだけ多くなるような配置をとる(右図)。

→ “Hundの規則”

e) エネルギーが等しく、しかも同じスピン状態を有する複数の電子は、互いに空間的に離れたオービタルを占めようとする → “スピン相関”に関連

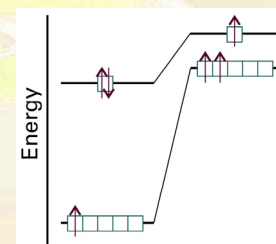


Figure 10-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



W.E. Pauli F. Hund

イオン化エネルギーと電子親和力

5) イオン化エネルギー(Ip)

気体状態にある多電子原子から電子1つを取り去るのに必要な最低のエネルギー(普通は価電子エネルギー)

6) 電子親和力(Ea)

気体状態にある多電子原子に、電子1つが取り込まれる際に放出されるエネルギー。

7) 化学的周期性

IpやEaには明確な周期性が見られる(右上図)

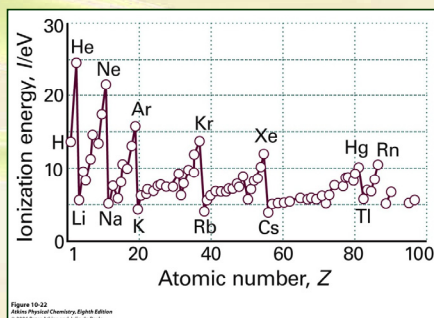


Figure 10-22
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Synoptic table 10.3* First and second ionization energies

Element	I_1 /(kJ mol ⁻¹)	I_2 /(kJ mol ⁻¹)
H	1312	
He	2372	5251
Mg	738	1451
Na	496	4562

* More values are given in the Data section.

Table 10.3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Synoptic table 10.4* Electron affinities, E_a /(kJ mol⁻¹)

Cl	349	
F	322	
H	73	
O	141	O ⁻ -844

* More values are given in the Data section.

Table 10.4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2つの電子: 1重項状態と3重項状態

ヘリウム原子のグロトリアン図

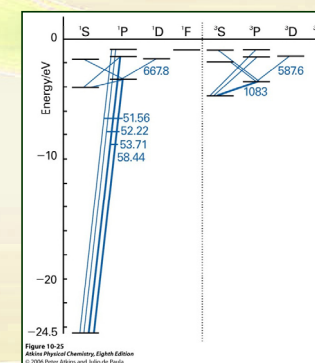
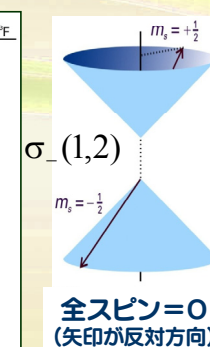


Figure 10-23
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

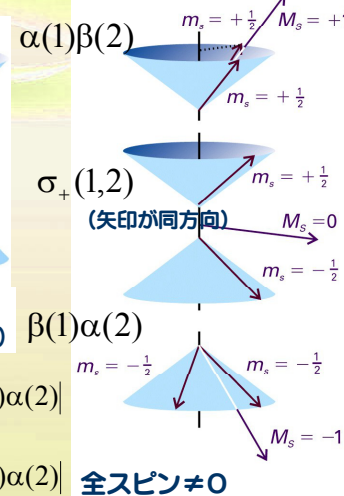
一重項状態



$$\sigma_{-}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\sigma_{+}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

三重項状態



全スピン≠0