化学第二　第4回

東京工業大学大学院
電子物理工学専攻

真島豊

4-0　本日のメニュー

4-1　遮へい効果と軌道

4-2　電子対と不対電子

4-3　典型元素と遷移元素

4-4　多電子原子における軌道の占有順序

4-5　分子への拡張　~Molecular Orbital (MO)

4-6　水素分子イオン　H_2^+

4-7　LCAO近似

4-1　遮へい効果と軌道

遮へい効果は軌道の形(分布)に依存する

s 軌道の電子は 陽電子からの引力を受けやすく
他の電子による遮へいは受けにくい

⇩

同じ 主量子数n ではエネルギーが最も安定

4-2　電子対と不対電子

電子対　⇨同じ軌道(スピンは異なる)を占めている2つの電子のこと
　　⇨化学的に不活性

⇕

不対電子⇨一つの軌道を一つの電子が占めている
　　⇨化学的に活性 ⇨化学反応を起こしやすい

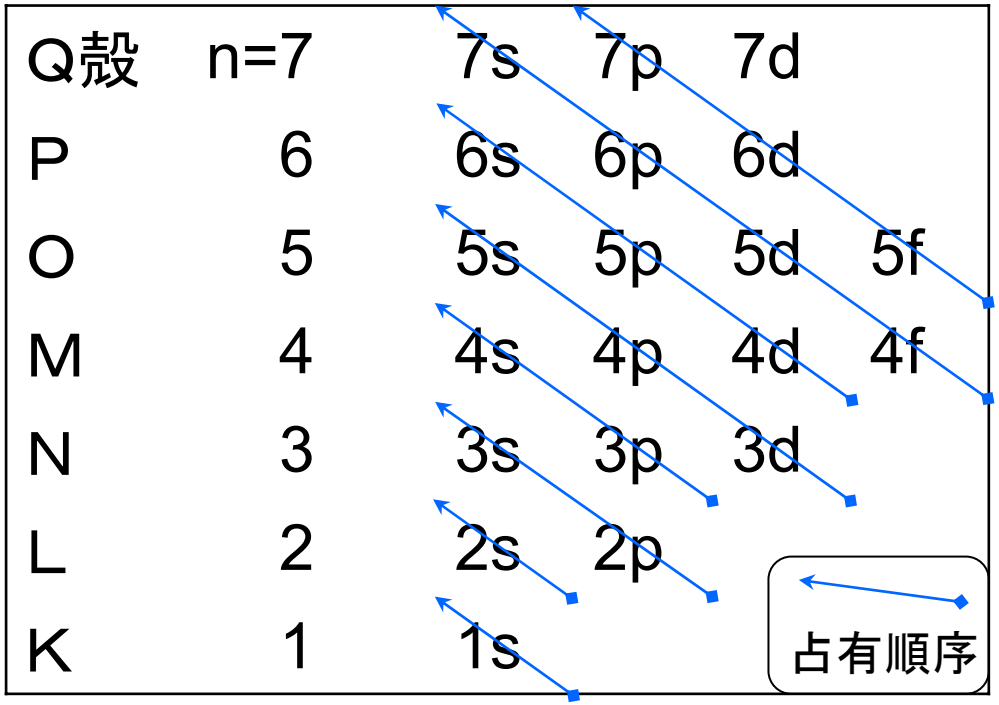
4-3　典型元素と遷移元素

- 典型元素　ｎｓ殻，ｎｐ殻を順に占有する(周期表の縦方向で似た性質)
- 遷移元素　主量子数ｎの大きい外側にある軌道よりも
  ｎの小さい内側の軌道がエネルギーが真空準位に近いために
  不完全殻になっている元素
  (3d, 4d, 4f, 5d, 5f, 6d 軌道が不完全殻)
  横の類似性を持つ

- 不活性ガスは電子対で占められている　＝　閉殻構造
  He, Ne, Ar, Kr

※ポイント　最外殻電子は物質の特徴を決める

4-4　多電子原子における軌道の占有順序



エネルギー順位の高低が n だけで決まるのは1s, 2s, 2p まで。
それ以降は遮へい効果のために軌道エネルギーの逆転が起こる。

Ar: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

Xe: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$

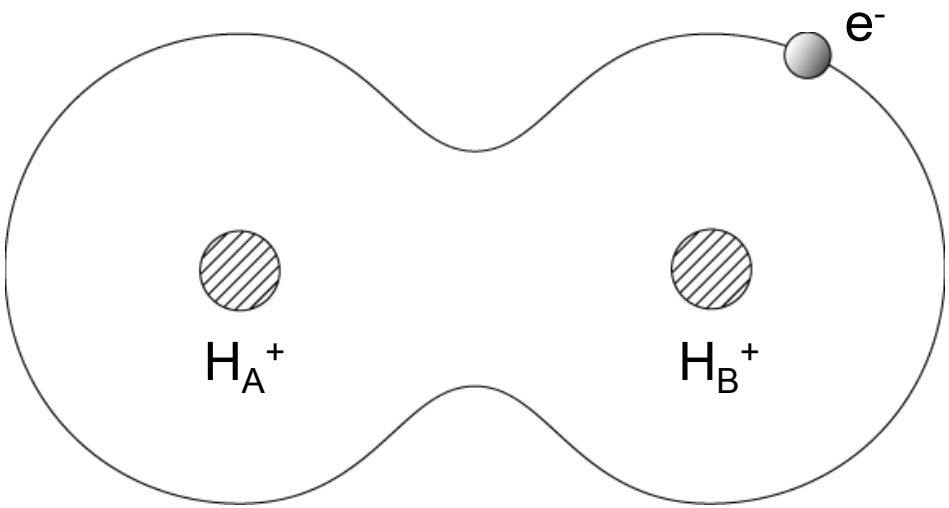
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$

4-5 分子への拡張 ～ 分子軌道法 (MO法)

「分子軌道法 (Molecular Orbital)」

原子において核の周りに原子軌道を考えたのと同じように、分子においては分子の骨格を形成する核をとりまく分子軌道を考え、分子の電子状態を求める方法

4-6 いちばん単純な分子　水素分子イオン H_2^+



分子軌道のイメージ

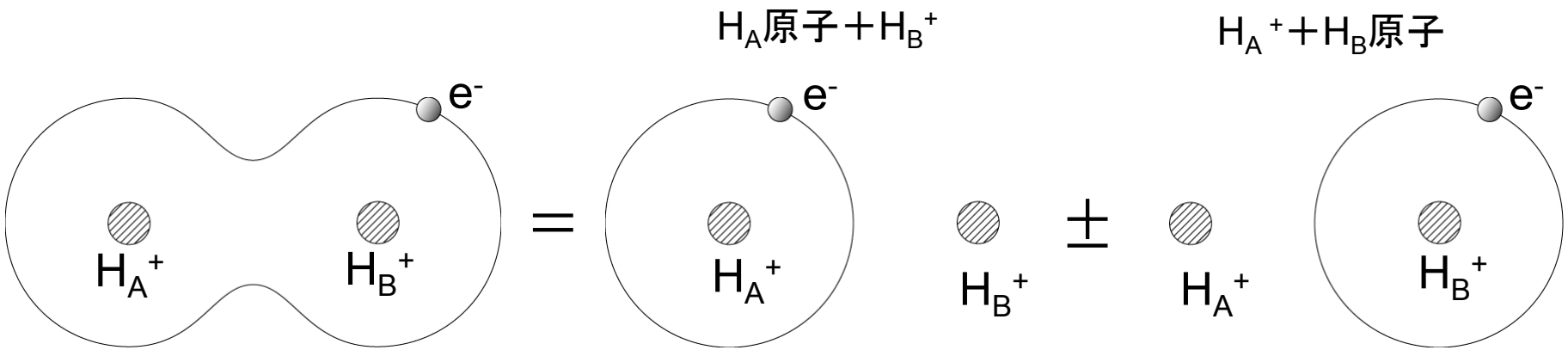
水素分子イオンでは、核間距離Rを固定して
解析的にシュレディンガー波動方程式を解くことが可能

⇒ 水素分子イオンH_2^+は波動方程式を解析的に
解ける唯一の分子

4-7 LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 近似

「LCAO近似」

分子を構成する原子の原子軌道の
線形結合から分子軌道を作ること



$$\psi = c_1 \Psi_A \pm c_2 \Psi_B$$

C_1, C_2　変分パラメータ

memo