

13章まとめ: 原子スペクトルと原子構造

- 原子の電子状態: 原子核周りの電子の配置.
- 水素型原子 1つの原子核と1つの電子からなる原子.

水素型原子の構造とスペクトル

- Balmer系列: 原子状水素において $n \rightarrow 2$ 番目の原子軌道への遷移に相当する輝線.
- Lyman系列: 原子状水素において $n \rightarrow 1$ 番目の原子軌道への遷移に相当する輝線.
- Paschen系列: 原子状水素において $n \rightarrow 3$ 番目の原子軌道への遷移に相当する輝線.
- Rydberg定数: $\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ における定数項.
 $\mathcal{R}_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$

13章まとめ: 原子スペクトルと原子構造

- Ritzの結合定理: 任意のスペクトル線の波数は2つの項の差のカタチになっている

$$T_n = \frac{\mathcal{R}_H}{n^2}$$

- 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って放出される

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

- フォトンのエネルギーは振動数に比例する: $\Delta E = h\nu$

13.1 水素型原子の構造

- 換算質量: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}$

- 変数分離: 波動関数を動径成分と角度成分に分離.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

13章まとめ: 原子スペクトルと原子構造

13.1 水素型原子の構造(続き)

- 動径波動方程式 $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + V_{eff} R = ER$

- そのエネルギー: $E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$

- ボーア半径: $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$

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

13章まとめ: 原子スペクトルと原子構造

13.2 原子軌道とそのエネルギー

- 原子軌道 1つの原子における1つの電子の波動関数.
- 主量子数: 水素型原子における電子のエネルギーを決める量子数 ($n = 1, 2, \dots$)
- 束縛状態: 原子のエネルギーが、原子核と電子が無限に離れた状態よりも低い状態.
- 非束縛状態: 原子のエネルギーが、原子核と電子が無限に離れた状態と等しい状態.

- 水素原子のRydberg定数: $hc \cdot \mathcal{R}_H = -\frac{\mu_H e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$

- イオン化エネルギー: 基底状態(最低エネルギー状態)から電子1個を引き離すのに必要な最低エネルギー $I = hc \cdot \mathcal{R}_H$

13章まとめ: 原子スペクトルと原子構造

13.2 原子軌道とそのエネルギー(続き)

- 殻 主量子数(n)で指定される原子軌道.
- 副殻: 主量子数(n)は等しいが、方位量子数(l)が異なる原子軌道.
- s -, p -, d -オービタル: $l=0, 1, 2$ に相当する原子軌道.
- 境界面: 電子の存在確率が一定値を超える面.
- 動径分布関数 s 電子の存在確率に $4\pi r^2$ をかけた関数.
- 節面: 正の波動関数と負の波動関数を分断する面.

13.3 分光学的遷移と選択率

- 遷移: 状態の変化.
- 許容遷移と禁制遷移: 許される遷移と許されない遷移.

13章まとめ: 原子スペクトルと原子構造

13.3 スペクトル遷移と選択率(続き)

- 電子配置 電子によって占められているオービタル群.
- パウリの排他律: 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.そして、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.
- 選択律 オービタル間の遷移では、フォトンを含めて全角運動量が保存されなければならない.

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

- グロトリアン図: 電子の状態とその間の遷移をまとめた図.

13章まとめ: 原子スペクトルと原子構造

多電子原子の電子状態

13.4 オービタル近似

- オービタル近似: 多電子原子中であっても、電子はそれぞれの軌道を占有していると考える.
- 閉殻: 電子が最高まで詰まっている殻.
- 有効殻荷電: 原子の外側にある電子が感じる実効的な電荷.
- 遮蔽 原子核近傍の負電子によって、核の正電荷が実効的に減じられること.
- 遮蔽定数 $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ における σ .
- 浸透: 内殻の内側、原子核の近くに電子が存在しうること.
- 共有電子: 基底状態で最外殻に存在する電子.

13章まとめ: 原子スペクトルと原子構造

13.4 オービタル近似(続き)

- 構成原理 原子の基底状態を構成する電子の配置の仕方.
- Hundの規則: 基底状態の原子は、不対電子の数が最大となるような電子配置をとる.
- スピン相関: 平行なスピンをもつ電子同士が離れ合う傾向.
- 化学的周期性: 原子番号が増えるとともに、類似の原子が周期的に出現する規則.
- 第一イオン化エネルギー: 気相にある多電子原子から1つの電子を引き離すのに必要な最低エネルギー.
- 電子親和力: 気相にある多電子原子に、外部の電子が取り込まれた際に放出するエネルギー.

14章まとめ: 分子構造

- 共通結合: 電子対の共有により作られる結合.
- イオン結合 正負のイオン対のクーロン力で作られる結合.
- 共有結合理論: 電子対やオービタルの融合が結合の本質.
- 分子軌道法: 電子が分子全体に広がる”分子軌道”を占有しているとする理論.

ボルン・オッペンハイマー近似

- ボルン・オッペンハイマー近似: 電子の運動によっても原子核の位置は動かない、とする近似.
- 分子ポテンシャルエネルギー曲線 分子のエネルギーを結合距離(または他の構造パラメータ)に対してプロットした曲線.
- 平衡核間距離 ポテンシャル曲線最低値の結合距離.
- 結合解離エネルギー: 結合を開裂させる最低のエネルギー.

14章まとめ: 分子構造

共有結合理論

14.1 同核2原子分子

- 共有結合波動関数: $\Psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$
- σ 結合: 核間ベクトルに対して円筒対称な結合.
- 電子のスピン対
次式で表されるスピン状態 $\sigma(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1))$
- π 結合 2つのp軌道が並んで存在した場合、隣り合うスピン対によって生成される結合.

14.2 多原子分子

- 昇位: 電子を1つ上の軌道に上げる(VB法での説明のため)
- 混成軌道 1つの原子上にある原子軌道の線形結合をとることによって作られる軌道. (sp -, sp^2 -, sp^3 -などがある)

14章まとめ: 分子構造

14.3 水素分子イオン

- 同核二原子分子と異核二原子分子.
- 分子軌道: ある分子の中で複数の原子にまたがる1電子軌道.
- 原子軌道の線形結合: $\psi_{\pm} = N(\psi_{H_{1SA}} \pm \psi_{H_{1SB}}) = N(A \pm B)$
- σ オービタル 核間ベクトルに対して軌道角運動量がゼロの分子軌道.
- 重なり密度 核間の領域で電子密度が増加すること.
- 結合性オービタル: 電子が占めると分子を安定化させる軌道.
- 反結合性オービタル 電子が占めると分子を不安定化させる軌道.
- 反転対称 軌道関数を1点の周りで回転させた時の様子.

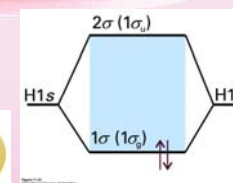
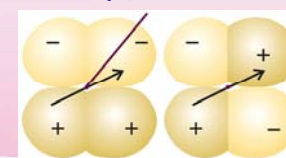
14章まとめ: 分子構造

14.3 水素分子イオン(続き)

- Gerade対称 点回転操作で符号が変わらない軌道.
- Ungerade対称: 点回転操作で符号が変わる軌道.

14.4 等核2原子分子

- 分子軌道エネルギー準位図
- π オービタル:



- 重なり積分: オービタル間の3次元的重なり $S = \int \psi_A^* \psi_B d\tau$
- 結合次数 2原子分子の結合の強さの目安 $b = \frac{1}{2}(n - n^*)$

14章まとめ: 分子構造

14.5 異核2原子分子

- 極性結合 電子対を非対称(非等分)に共有する共有結合.
- 部分正電荷と部分負電荷: 原子核と電子の正負の電荷が完全にキャンセルされずに、残った電荷.
- 電気陰性度: 分子を構成する原子が電子を引きつける目安.
- Paulingの電気陰性度:
 $|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \{D(A-B) - \frac{1}{2}[D(A-A) + D(B-B)]\}^{1/2}.$
- Mullikenの電気陰性度: $\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_{ea}).$
- 変分原理 任意の波動関数から得られるエネルギーは、真のエネルギーよりも必ず高い、という定理.
- 基底関数 分子軌道の近似に用いる基本的な関数系.
- 永年方程式: 分子軌道を表す線形結合係数を決める方程式.

14章まとめ: 分子構造

11.6 Huckel近似

- Huckel近似 π 電子のみを扱い、電子のスピン状態を無視、すべての重なり積分=0、結合していない原子間の共鳴積分=0、それ以外の共鳴積分を β とする近似法.
- HOMO:最高占有軌道. LUMO: 最低非占有軌道
- フロンティア軌道 HOMOとLUMOのこと.
- π 電子結合エネルギー: π 電子のエネルギーの総和.
- π 結合形成エネルギー: π 結合形成で解放されるエネルギー.
- 非局在エネルギー 共役系分子において、 π 電子の広がりによって起こるエネルギー安定化.