

第3章 原子の構造と性質

3.8 軌道関数と電子配置

(4) 水素類似原子中の電子の規格化された波動関数(軌道関数, 電子軌道)

<参考>

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$(n = 1, l = 0, m = 0) \quad \psi(1s) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-\rho) \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$(n = 2, l = 0, m = 0) \quad \psi(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$(n = 2, l = 1, m = 0) \quad \psi(2p_z) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$(n = 2, l = 1, m = \pm 1) \quad \psi(2p_x) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi$$

$$\psi(2p_y) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi$$

$$\left[\rho = \frac{Zr}{a_0}, a_0 = 52.9 \text{ pm (Bohr radius)}, r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}; \exp(x) = e^x \right]$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (\text{規格化: 全空間中で存在確率は1})$$

大きさと符号

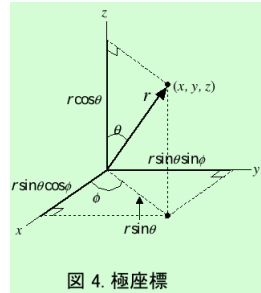


図 4. 極座標

$$0 < \theta < \pi$$

$$0 < \phi < 2\pi$$

・電子雲(波動関数の2乗 ψ^2 -電子の存在確率密度)

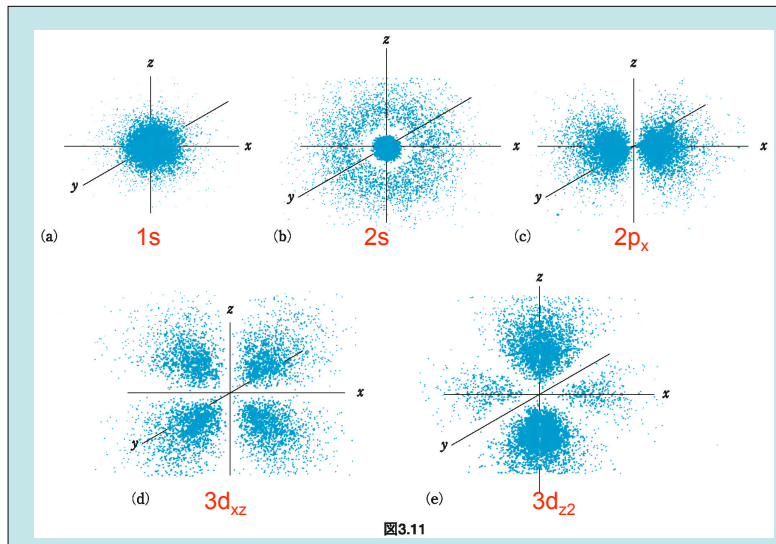


図3.11

・電子雲と波動関数の符号 (位相) [符号(位相) - 化学結合と関係]

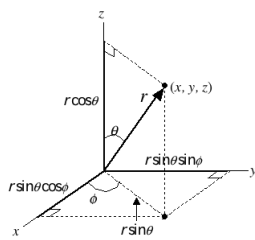
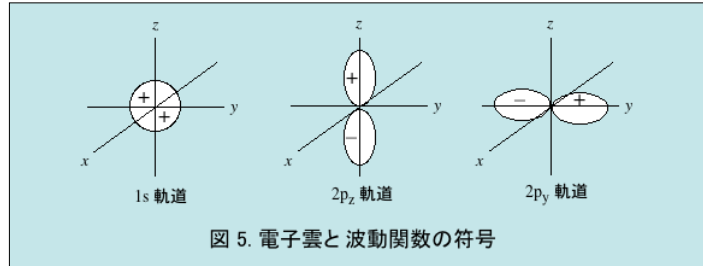


図 4. 極座標

<参考>

$$\psi(1s) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-\rho) \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\psi(2p_z) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$\psi(2p_y) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi$$

$$\rho = \frac{Zr}{a_0}, \quad a_0 = 52.9 \text{ pm}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

・点 $(x, y, z) = (x, 0, 0)$ での 1s 軌道, 2s 軌道, 2p_x 軌道の波動関数の位相

(三次元, 極座標系) <参考>

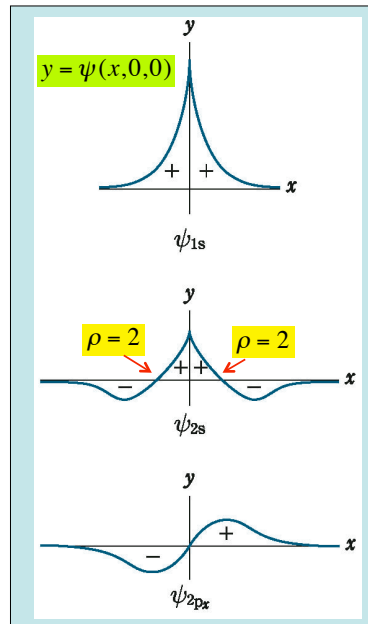
$$\psi(1s) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-\rho) \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\psi(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\psi(2p_x) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi$$

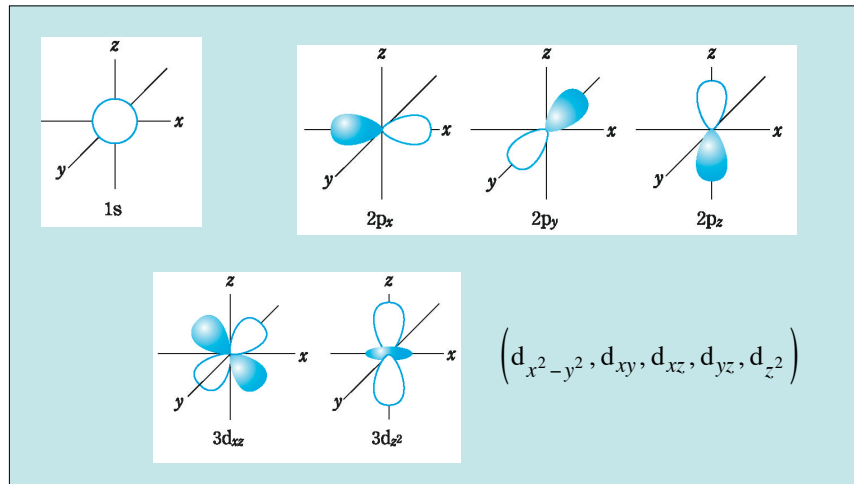
$$\rho = \frac{Zr}{a_0}, \quad a_0 = 52.9 \text{ pm}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

点 $(x, y, z) = (x, 0, 0)$ での $\psi(2p_x)$ の符号
 角度 θ に関して (z 軸とのなす角)
 x のすべて: $\theta = 90^\circ, \sin\theta = 1 > 0$
 角度 ϕ に関して (x 軸とのなす角)
 $x > 0$: $\phi = 0^\circ, \cos\phi = 1 > 0$
 $x < 0$: $\phi = 180^\circ, \cos\phi = -1 < 0$
 動径 $r = |x| \geq 0$



・電子雲(ψ^2)と波動関数(ψ)の符号(位相) [その2-教科書の図 3.12]

- (1) x軸とy軸の位置に注意
- (2) 白抜き: 符号 +, 塗り潰し: 符号 -



(5) 多電子原子の電子配置

・電子軌道のエネルギー準位

- (a) 水素類似原子の1電子系では主量子数 n で決まる。
- (b) 多電子原子では1電子系に置き換えて考えていく。すなわち、水素類似原子の波動関数を修正し、量子数の組(n, l, m)はそのまま利用する。

・多電子原子の電子配置の組立原理

- (a) エネルギー準位の低い軌道から入る。(図 3.15 参照)
 $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow (4s, 3d) \rightarrow 4p \rightarrow (5s, 4d) \rightarrow 5p \rightarrow$
- (b) **パウリの排他原理**
 多電子原子において、2個以上の電子が同じ量子数の組み合わせの状態をとることはできない。(量子数: n, l, m, s)
 (一つの原子内では、すべての電子は4つの量子数で必ず区別される)
- (c) **フントの規則**
 エネルギー準位が縮退している複数の軌道に電子が入るとき、できるだけ異なる軌道にスピンの方向をそろえて入る。(縮退: p, d軌道など)
 (電子間の反発をさけるため)

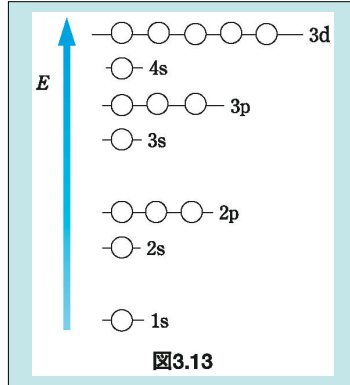
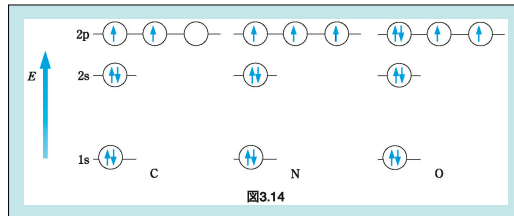


表3.2

元素記号	電子配置(基底状態)
H	1s ¹
He	1s ²
Li	1s ² 2s ¹
Be	1s ² 2s ²
B	1s ² 2s ² 2p ¹
C	1s ² 2s ² 2p ² (2p _x ¹ 2p _y ¹)
N	1s ² 2s ² 2p ³ (2p _x ¹ 2p _y ¹ 2p _z ¹)
O	1s ² 2s ² 2p ⁴ (2p _x ² 2p _y ¹ 2p _z ¹)
F	1s ² 2s ² 2p ⁵ (2p _x ² 2p _y ² 2p _z ¹)
Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶ (2p _x ² 2p _y ² 2p _z ²)



・原子価殻(最外殻)
量子数 n が最大の殻
価電子(最外殻電子)
<内殻電子>
・不対電子と電子対

3.9 周期表と元素の分類

- (1) 周期(水平: 第4周期以降少し複雑-d電子が関与)
族(縦列: 最外殻電子配置が同じ-ほぼ同じ性質を示す)
- (2) 金属元素, 非金属元素, 半金属元素(両性元素) → 第4章, 第5章

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

金属元素
 半金属元素
 非金属元素

図3.16

3.10 電子式(価電子の表示)

H·							He:
Li·	Be:	·B:	·C:	·N:	·O:	:F:	:Ne:
Na·	Mg:	·Al:	·Si:	·P:	·S:	:Cl:	:Ar:

図3.17

・原子の大きさとイオンの大きさの周期性 (原子殻の電荷 Z_e が変化)

(a) 原子半径

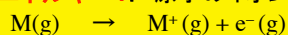
一つの周期 (n 同じ) の中では原子番号が大きくなると、原子半径は小さくなる。
(原子核の電荷が大きくなるから: 陽子と電子間のクーロン力が大)

(b) イオン半径

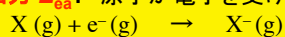
・一つの周期の中では、陰イオンの半径は常に陽イオンの半径よりも大きい。
・陽イオンも陰イオンも、一つの周期の中では原子番号が大きくなると、イオン半径は小さくなる。(電子配置は同じでも、原子核の電荷が大きくなるから)

第5章 いろいろな結晶 (5.3 電子配置の安定性)

・イオン化エネルギー I : 原子のイオン化に必要なエネルギー(正)



・電子親和力 E_{ea} : 原子が電子を受け取ったときのエネルギー低下(正)



<ともに、内殻電子による遮蔽効果が重要> <閉殻: $ns^2 np^6$ >

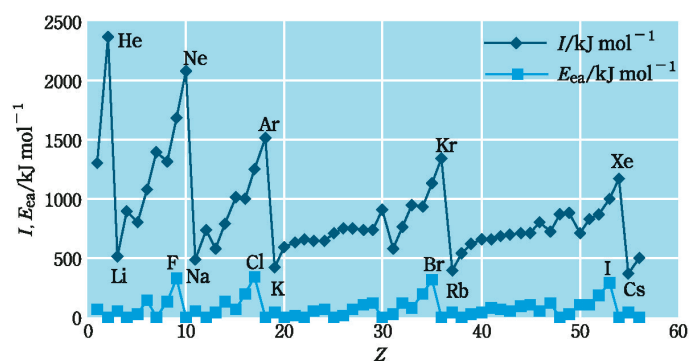


図5.3