

材料の化学1

第4回

今回のポイント：

- ・波動方程式
- ・多電子の構成原理

材料の化学1

(2-6回の内容): **1章 原子の電子構造**

1. 量子論の創成

- (1) 水素の発見の歴史
- (2) 電子の発見と原子の有核モデルの歴史
- (3) 「量子」の原子モデルへの導入の歴史

2. 量子化学の復習

- (1) **光の粒子性と電子の波動性**
- (2) 量子力学の確立
- (3) 水素原子の電子軌道
- (4) 電子密度分布

3. 多電

(1)

ド・ブロイ波
(物質波)

(2)

4. 電子

(1)



ニールス・ボーア
(1855- 1962)

角運動量: $mvr = \frac{h}{2\pi}n$



$2\pi r = \lambda n$

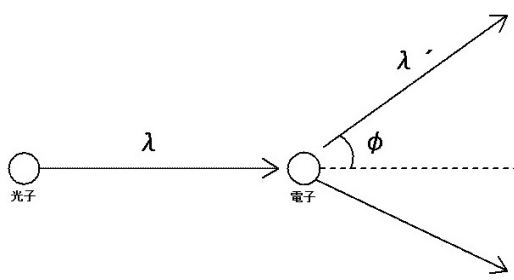


ルイ・ド・ブロイ
(1892- 1987)

電子のエネルギー:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

古典力学+ボーアの量子条件
&シュレディンガー波動方程式の解



原子の電子構造の復習

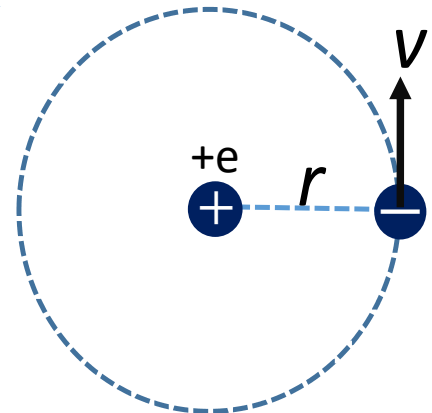
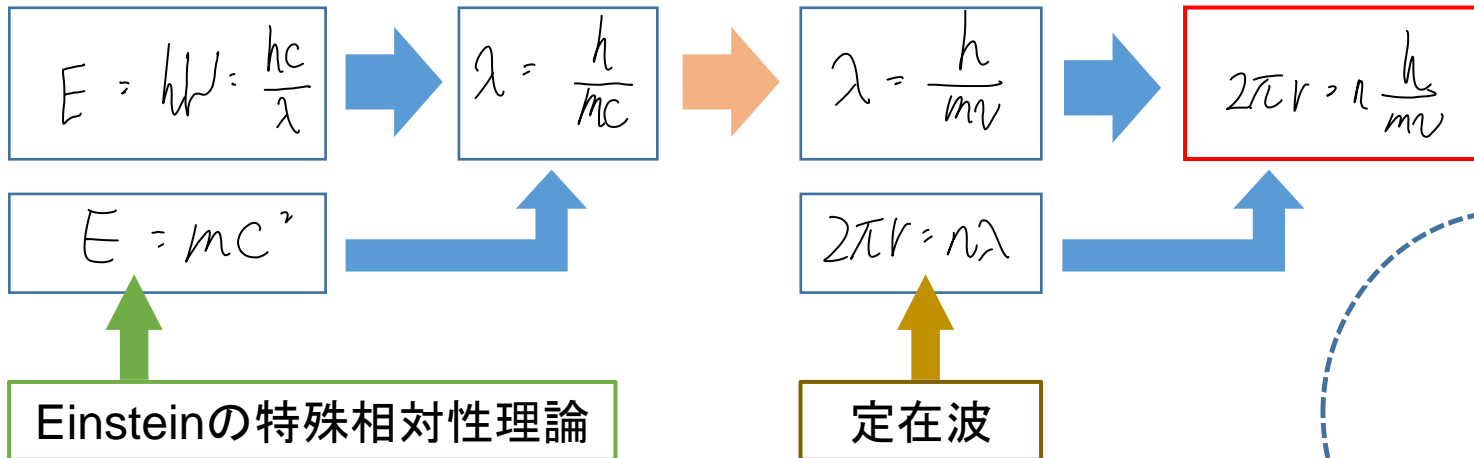
2. 量子化学の復習

(1) 光の粒子性と電子の波動性

Einstein(独)	(1905年)	光の粒子説
Millikan(米)	(1916年)	光電効果の実験的証明
Compton(米)	(1922年)	光の粒子説の確認
de Broglie(仏)	(1924年)	粒子の波動性の提案

光量子仮説
Nobel Prize (1921)

Compton効果
X線と電子の非弾性衝突



I 原子の電子構造の復習

2. 量子化学の復習

(2) 量子力学の確立

Heisenberg(独)	(1925年)	行列力学の創成
Schrödinger(奥)	(1926年)	波動力学(波動方程式)の提案
Heisenberg(独)	(1927年)	不確定性原理の提案

電子の運動量と位置の両方を正確に決めることは不可能

粒子性と波動性

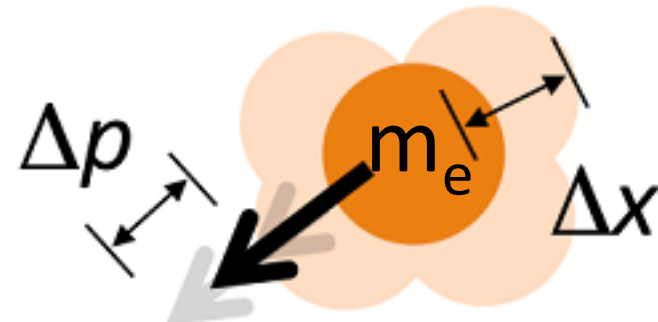


ヴェルナー・
ハイゼンベルク
(1901-1976)

不確定性原理：

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2}$$

→ 位置と速度は同時に決まらない
標準偏差(誤差)を持つ



I 原子の電子構造の復習

2. 量子化学の復習

(3) 水素原子の電子軌道

シュレディンガーの波動方程式を物質波に適用
(de Broglie波)

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot \Delta\psi - k_0 \frac{e^2}{r} \psi = E\psi$$

m : 電子の質量

ψ : 原子軌道関数 (波動関数の固有関数,
(読み: プサイ))

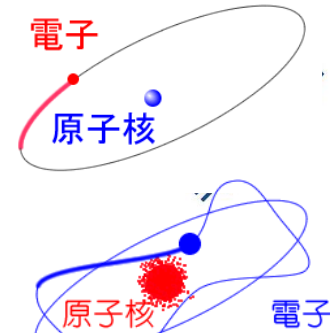
E : 軌道エネルギー (波動関数の固有値)

Δ : ラプラス演算子

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



エルヴィン・シュレディンガー



復習メモ:
古典力学的な描写

ハミルトン演算子

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$$

V : 電子のポテンシャルエネルギー

演算した結果が元の関数の定数倍になる場合

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

ψ : 固有関数, E : 固有値

I 原子の電子構造の復習

2. 量子化学の復習

(3) 水素原子の電子軌道

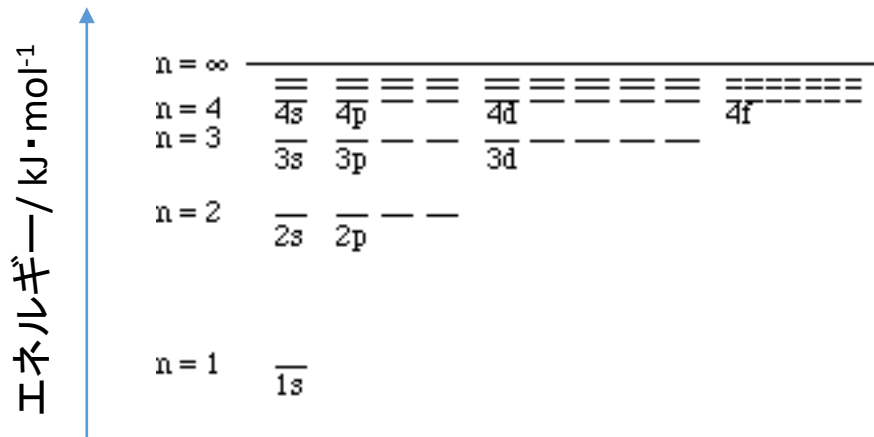
水素原子の電子のエネルギー

シュレディンガーの波動方程式の厳密解

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{8\varepsilon_0 a_0} \cdot \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

- 式に入る量子数は n だけで、 l, m_l は無いことに注意
- 電子が原子核の正電荷の束縛を受けない状態: $E=0$
- 主量子数が同じ軌道の電子のエネルギー準位は等しい

準位が縮重



I 原子の電子構造の復習

2. 量子化学の復習

(3) 水素原子の電子軌道

演習問題 1

Hの1s電子の1 mol当たりのエネルギー E を求めてみよう。

$$\begin{aligned} m &= 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ e &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \\ \varepsilon_0 &= 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \\ h &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \\ N_A &= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

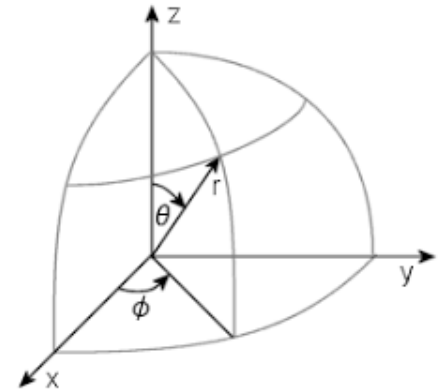
$$E = - \frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot Z^2 \cdot N_A = - 1312 \times 10^6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} [\text{J/mol}]$$

$$Z=1, n=1 \text{ なの?}$$

$$E = - 1312 \text{ kJ/mol}$$

I 原子の電子構造の復習

2. 量子化学の復習



(3) 水素原子の電子軌道

直交座標系 (x, y, z) \rightarrow 極座標系 (r, θ, ϕ) に座標変換

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,i}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad \dots (1.1)$$

$R_{n,i}(r)$: 動径波動関数

$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$: 角波動関数

n : 主量子数 $n=1, 2, 3, \dots$

l : 方位量子数 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ (軌道角運動量量子数)

m_l : 磁気量子数 $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm (l-1), \pm l$

I 原子の電子構造の復習

2. 量子化学の復習

(3) 水素原子の電子軌道

演習問題 2

Hの各軌道の記号は何だっけ？

殻	n	l	m_l	記号
K	1	0	0	1s
L	2	0	0	2s
		1	0	2p _z
			1, -1	2p _x , 2p _y
M	3	0	0	3s
		1	0	3p _z
			1, -1	3p _x , 3p _y
		2	0	3d _{z²}
			1, -1	3d _{xz} , 3d _{yz}
			2, -2	3d _{x²-y²}

I 原子の電子構造の復習

2. 量子化学の復習

(4) 電子密度分布

① 確率密度関数: ψ^2

(r, θ, ϕ) で指定される1点を囲む素体積 dv で電子が見つかる確率

$$\psi^2 dv = R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \phi) dv$$

② 動径密度(分布)関数: $P(r)$

電子が原子核から半径 $(r-r+dr)$ の距離 (球殻中) にある確率

s軌道: $P(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r) dr$

他の軌道: $P(r) = r^2 R(r)^2 dr$

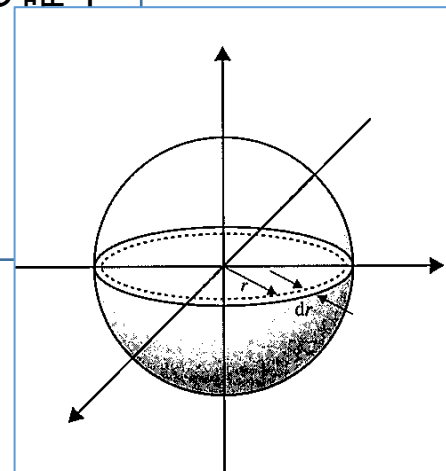


図8.3 極座標における $4\pi r^2 R(r)^2$ の意味

I 原子の電子構造の復習

2. 量子化学の復習

(4) 電子密度分布

水素様原子・イオン：電子1個の原子・イオン (H, He⁺, Li²⁺, ...)

波動方程式の厳密解（原子軌道関数 ψ と軌道エネルギー E ）が求まる

水素様原子・イオンの基底状態での1s軌道の動径密度分布：

$$P(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$$

Z ：原子核の正電荷

a_0 ：Bohr半径(0.0529nm)

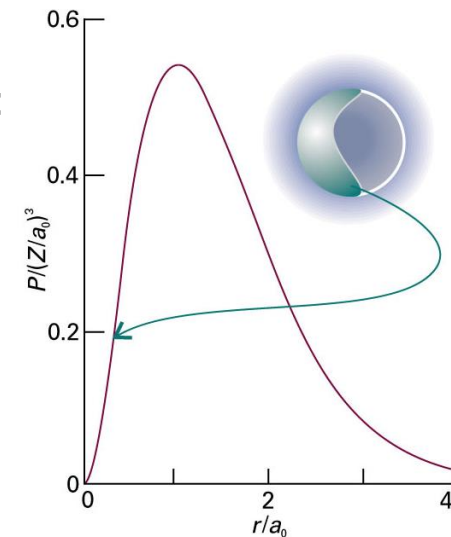


図1.1 (pp. 8)

図1.3 (pp. 12)

I 原子の電子構造の復習

2. 量子化学の復習

(4) 電子密度分布

演習問題 3

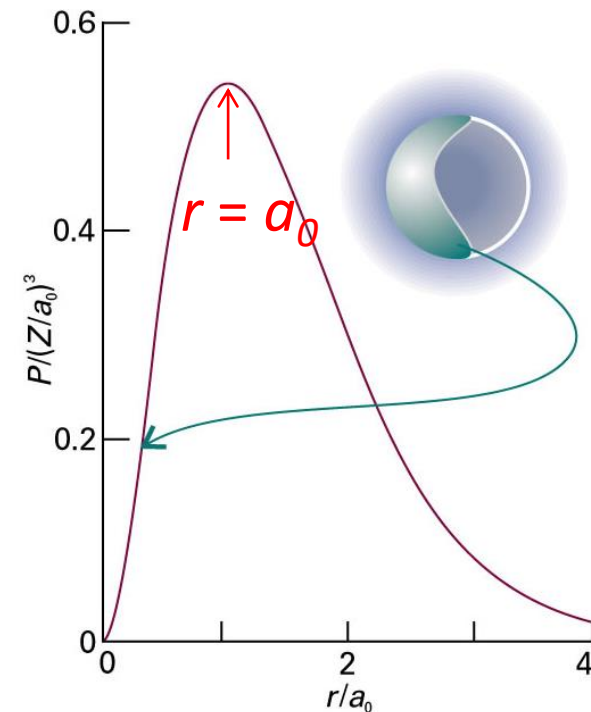
水素の1s軌道の電子の存在確率が最大となる半径 ($r=r^*$) は？

$P(r)$ の極大： **1s軌道**の動径密度が最大となる半径

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) = 0$$

$$r^* = \frac{a_0}{Z}$$

水素原子の1s軌道： $Z=1$



I 原子の電子構造の復習

3. 多電子原子の構成原理

(1) スピン量子数の導入

- ① スピン量子数：1/2, z 成分 $m_s=+1/2, -1/2$

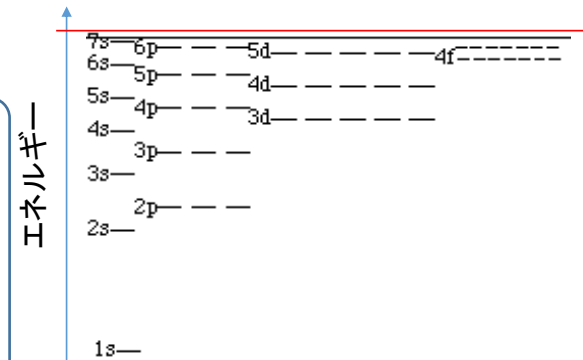
α スピン β スピン

古典論：電子の自転の方向に相当（右回り，左回り）

(2) 構成原理（構成原理; Aufbau principal、積み上げ、築き上げ原理とも言う）

基底状態の電子配置の3つの原則

- ① エネルギーが最も低い軌道から占有される
- ② パウリの排他原理
- ③ フントの規則



多電子原子のエネルギー準位

基底状態（Ground state）：最もエネルギーが低い状態の電子配置

励起状態（Excited state）：上記以外のエネルギーが高い状態の電子配置

I 原子の電子構造の復習

3. 多電子原子の構成原理

(2) 構成原理

パウリの排他原理 (禁制則, Pauli's Exclusion principal)

1つの軌道には2つの電子しか入らない。

同一原子中の2つの電子は4つの量子数が全て同じになることはない。

主量子数 n 、方位 (副) 量子数 l 、磁気量子数 m_l 、スピン量子数 m_s

2つの電子： 同じ軌道 \longrightarrow スピンが逆向き
 スピンが同じ \longrightarrow 異なる軌道

フントの規則 (Hund's rule)

複数の電子がエネルギーの等しい複数の軌道に入るとき、基底状態では異なる軌道にスピンを平行にして入る。

パウリの排他原理により、2電子が同一のp軌道に入る場合は、スピンは平行になれない。

異なった空間的配向を持つ縮重した軌道に電子が入る場合は、電子間の反発を考慮すると別々の軌道に同じスピンを持つ電子が入った方が交換エネルギーにより安定化される

本日のまとめ

シュレディンガーの波動方程式

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

→ 電子密度分布の導出

① 確率密度関数: ψ^2

② 動径密度(分布)関数: $P(r)$

Ex. s軌道: $P(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r) dr$

多電子原子の構成原理

① エネルギーが最も低い軌道から占有される

② パウリの排他原理に従う

③ フントの規則に従う