

先週の復習

- ・3次元の箱の中の粒子

波動関数の符号、節面

エネルギー順位、縮重(縮退)

- ・水素原子

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

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots, (n-1)$$

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

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = -\frac{13.6Z^2}{n^2} eV \quad n \text{のみに依存}$$

§ 5 多電子原子

§ 5.1 Pauliの排他原理

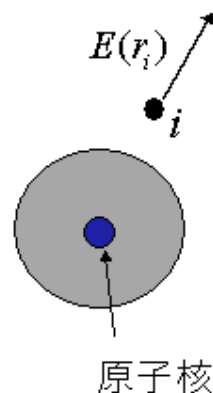
複数の電子が同一の運動状態(量子数の組)を占めることはできない。

n, l, m, m_s のうちどれかは異なる。

すべての電子が一番安定な $n=1$ の状態を取れない。⇒殻構造

固体の体積が一定で圧縮されにくい原因。

§ 5.2 電子間反発(遮蔽) 効果



・電子が感じる電場の強さ
=原子核による引力

+

特定の電子 i より内側に存在する他の電子による反発

$$E(r_i) \cong \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z - \sigma}{r_i^2} e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\text{eff}}}{r_i^2} e$$

σ : 遮蔽定数 電子 i より内側に存在する他の電子の個数

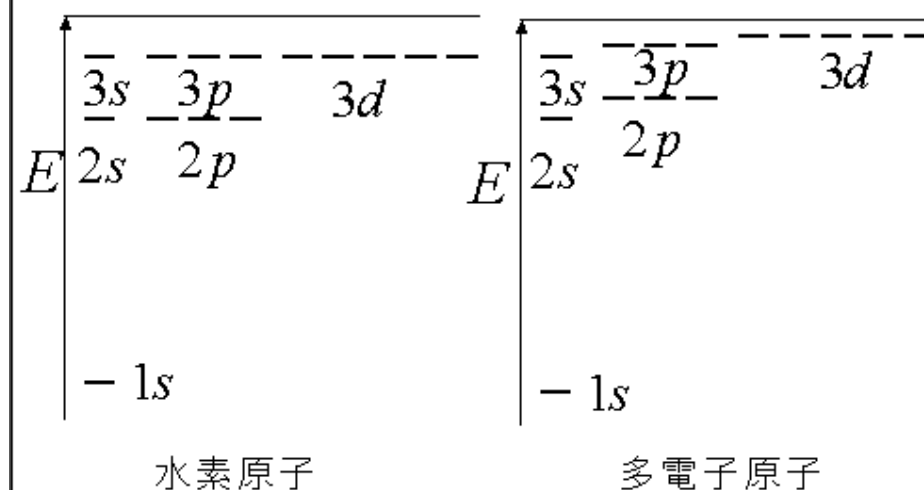
2s, 2p電子を比較すると、いずれも高い確率で1sの外側に存在するが、2s電子のほうが2p電子より原子核の近くへ慣入する確率が高い。

§ 5.2

遠心力の有無によって、 $l=0$ (s軌道)の方が $l=1$ (p軌道)より原子核の近くまで運動できる。

sのほうがpより遮蔽されにくい。

$$Z_{\text{eff}}^{ns} > Z_{\text{eff}}^{np} > Z_{\text{eff}}^{nd} > \dots$$



§ 5.3 Hundの規則

「量子数 l の等しい軌道($2p_x, 2p_y, 2p_z$ など)に電子が配置するときには、出来るだけ異なる軌道に入る。(避けあう) しかもそれぞれの電子のスピンは平行になるようになる。」

一般の分子の場合でも軌道エネルギーが等しい場合は、同様のことが成り立つ。

§ 5.4 周期律

原子の電子配置を反映してイオン化エネルギー、原子容(体積)に周期が見られる。閉殻構造、半閉殻構造は相対的に安定である。 p^6, p^3 など。

復習

・Pauliの排他原理

電子の量子数 n, l, m, m_s の4つを共通にもてない。⇒原子の殻構造

・多電子原子では、

$$\epsilon_{2s} < \epsilon_{2p}, \epsilon_{3s} < \epsilon_{3p} < \epsilon_{3d}$$

・Hundの規則

・周期律

アルカリ金属：イオン化しやすい。

ハロゲン原子：負イオンになりやすい。

希ガス原子：安定

半閉殻 p^3 などの安定性

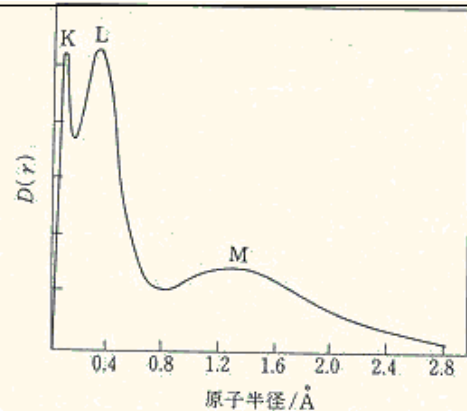


図1-44 Ar 原子の電子分布 (単位: $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$)

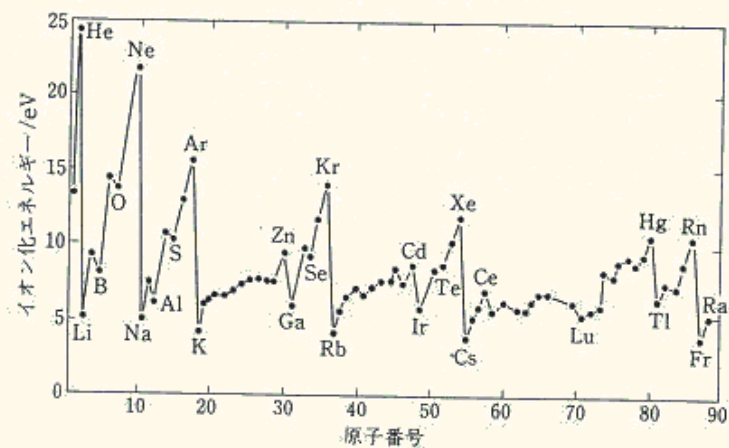


図1-46 原子のイオン化エネルギー

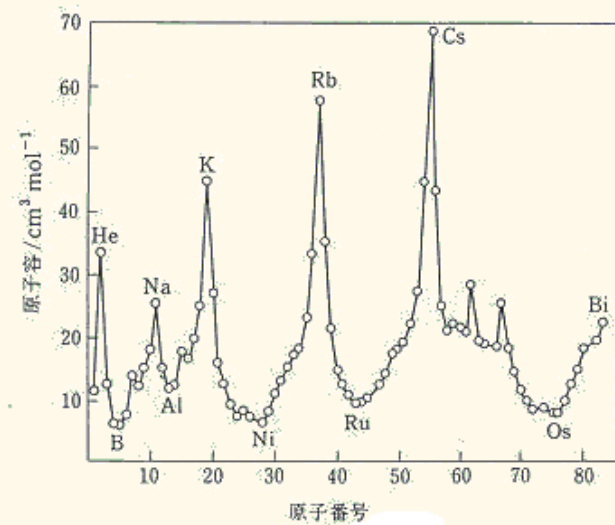


図1-45 原子容の周期性