

第5章 多電子原子と周期律

5. 1 () の排他原理と () の規則

「原子中の電子は により規定される1つの状態に
存在できない。」

→ には の電子が
まで電子が入る。

「 (例えば, $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$) に電子が
複数個入るときには, に入る。
しかも, でなければならない。」

5. 2 多電子原子の軌道エネルギー

水素原子 (1電子系) との重要な違いは,

「 。」

ことである。

$$E_{2s} < E_{2p}$$

$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d} \quad \text{となり,}$$

エネルギーの準位は,

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \cdots$$

となり, 則 [] に従う。

→ エネルギーが低く, 同じ $n+1$ なら,
エネルギーが低い

5. 3 周期律 (プリントp. 16, 17 参照)

電子配置を反映してイオン化エネルギー, 電子親和力に周期性が見られる。

- | | |
|--------|---|
| ① s 軌道 | ② |
| p 軌道 | ③ |
| d 軌道 | ④ |
| f 軌道 | |

以上4つの規則に従って電子配置を考えると, () が
経験的にまとめた が説明できる。

周期律と物性値のいくつかの例

a, (ionization energy; E_i) (プリントp. 19 参照)

イオン化エネルギー: ために必要なエネルギー
で極小, で極大。

b, (electron affinity; EA) (プリントp. 20 参照)

ことで安定化するエネルギー
で極大, で極小。

5. 4 遮蔽効果

なぜ水素原子では $E_{2s} = E_{2p}$, $E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$ と, エネルギーが
決まっていたのに, 多電子原子では, $E_{2s} < E_{2p}$, $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ と, に
よってエネルギーが異なってくるのか。

↓

内側電子による による。

例えば, 2s 電子と2p 電子とでは,

内側にともに1s 電子をもつので, ほど,
感じる 見える。

1s軌道の外側にいる実効的な確率 P は, $P(2s) < P(2p)$ (プリントp. 13 参照)

従って, 2p軌道は, ので, $E_{2s} < E_{2p}$ と2p軌道の
方が不安定化する。同様に, 内側の電子の遮蔽効果により, $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ となる。

【第5章のまとめ】

多電子原子の軌道エネルギー

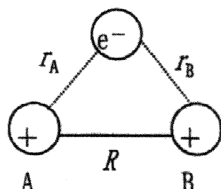
「 n だけでなく l にもエネルギーが依存する。」 \Rightarrow

多電子原子の電子の詰まり方 ① s 軌道 ②
p 軌道 ③
d 軌道 ④
f 軌道

第6章 2原子分子の化学結合

6. 1 水素分子イオン (H_2^+) の波動関数

2つの正電荷 (陽子) のまわりを1電子が運動している . . . H_2^+



の波動関数を求める (この波動関数のことを分子軌道という)。
シュレディンガーの波動方程式は、陽子A, Bを固定して電子のみが
動いているとしたとき, (3. 20) 式より,

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) + U \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad \dots (6. 1)$$

但し, $U = \dots (6. 2)$

$\frac{1}{r_A}$ $\frac{1}{r_B}$ $\frac{1}{R}$ 陽子Aと陽子Bのクーロンエネルギー
 陽子Aと電子 陽子Bと電子
 となる。

(注) : 全エネルギーに相当する () Hは, 運動エネルギー+ポテンシャルエネルギー

$$\begin{aligned}
 H &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U \\
 &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B} - \frac{e^2}{R} \right) \quad \dots (6. 3)
 \end{aligned}$$

となるから, これを用いると, (6. 1) は,

$$\dots (6. 4)$$

とも書ける。

しかし, (6. 1) の3体問題のシュレディンガー方程式を厳密に解くことはできない。そこで, を求める。

(プリント p. 21 参照)

重ね合わせ（線形結合）によって表される。」

電子が

として、

として

ここで、水素原子A, Bの波動関数を c_A , c_B とし、 ψ を表すと、

$$\psi_+ =$$

同位相

• • • (6. 5)

$$\psi_{-} =$$

逆位相

• • • (6. 6)

(但し, N_+ , N_- は規格化定数)

という、2つの

が

によって得られる。

具体的な χ_A , χ_B は、式

の水素原子の

を考えればよい。

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{r_A}{a_0} \right)$$

$$\chi_B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{r_B}{a_0} \right)$$

• • • (6. 7)

となる。

陽子Aを原点に、陽子Bを $(0, 0, R)$ として座標を定義して、

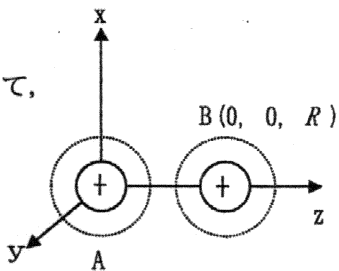
ψ_+ , ψ_- の z 成分を図示しよう。

 x_A, x_B の z 成分はそれぞれ,

$$\chi_{A_i} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{|z|}{a_0} \right)$$

$$\chi_B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{|z|}{a_0} \right)$$

• • • (6, 8)



であるから、 ψ_+ , ψ_- の z 成分を図示すると、

ψ_+

ψ_-

(ψ_g)

$(\psi_{\mathbb{H}})$

となり, ψ_+ を

 ψ_- を,

とよぶ。

N_+ , N_- は, (3. 21) 式の

から以下のように求められる。

$$1 = \int |\psi|^2 d\tau = \int \psi^* \psi d\tau \quad \dots (3. 21)$$

$$\begin{aligned} \int \psi_+^* \psi_+ d\tau &= \int N_+ (\chi_A + \chi_B) N_+ (\chi_A + \chi_B) d\tau \\ &= \int N_+^2 \{ \chi_A^2 d\tau + 2\chi_A \chi_B d\tau + \chi_B^2 d\tau \} \end{aligned} \quad \dots (6. 9)$$

$$\int \chi_A^2 d\tau = \int \chi_B^2 d\tau = 1 \quad \text{であるから,} \quad \int \chi_A \chi_B d\tau = S \quad \text{とおくと,} \quad \dots (6. 10)$$

(3. 21) と (6. 9) より,

$$N_+ = 1/(2+2S)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (6. 11)$$

同様に,

$$N_- = 1/(2-2S)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (6. 12)$$

従って, (6. 1) の近似解として,

$$\left. \begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{(2+2S)^{\frac{1}{2}}} (1s_A + 1s_B) \\ \psi_- &= \frac{1}{(2-2S)^{\frac{1}{2}}} (1s_A - 1s_B) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{軌道} \\ \text{軌道} \end{array} \quad \dots (6. 13)$$

が求まった。

6. 1b エネルギーの陽子A, B間距離 R 依存性

まず, シュレディンガー方程式からエネルギー固有値 E を求める方法を考える。

ハミルトニアン H を用いた表式 (6. 4) より,

$$H\psi = E\psi \quad \dots (6. 4)$$

両辺に ψ^* を左からかけて, 積分すると,

$$\int \psi^* H\psi d\tau = \int \psi^* E\psi d\tau \quad \dots (6. 14)$$

E は定数なので, 積分の外に出し, 規格化条件 (3. 21) を使うと,

$$\int \psi^* H\psi d\tau = E \int \psi^* \psi d\tau = E$$

つまり, エネルギー (固有値) E は,

$$E = \quad \dots (6. 15)$$

を計算すれば求まる。

さて、(6. 1) を (6. 13) の ψ_+ 代入したときのエネルギー固有値 E_+ を求めよう。

(6. 15) より、

$$E_+ = \frac{1}{(2+2S)} \int (\chi_A + \chi_B)^* H (\chi_A + \chi_B) d\tau$$

ここでは、 $(\chi_A + \chi_B)^* = (\chi_A + \chi_B)$ だから、

$$= \frac{1}{(2+2S)} \left\{ \int \chi_A H \chi_A d\tau + 2 \int \chi_A H \chi_B d\tau + \int \chi_B H \chi_B d\tau \right\} \quad \dots (6. 16)$$

ここで、 $\chi_A = \chi_B$ だから、

$$\int \chi_A H \chi_A d\tau = \int \chi_B H \chi_B d\tau = \alpha \quad (\quad) \quad \dots (6. 17)$$

$$\int \chi_A H \chi_B d\tau = \beta \quad (\quad) \quad \dots (6. 18)$$

とおくと、(6. 16) より、

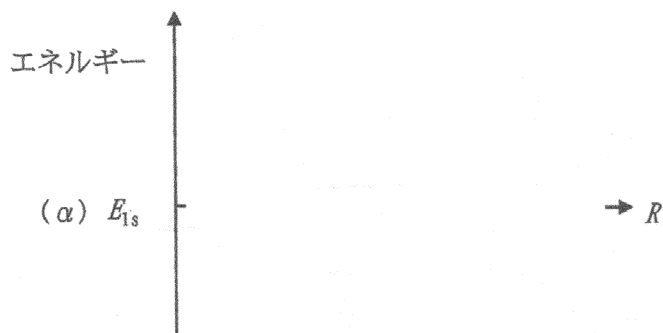
$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1+S} \quad \dots (6. 19)$$

$$\text{同様に、} E_- = \frac{\alpha - \beta}{1-S} \quad \dots (6. 20)$$

(注) S は (6. 10) 式で与えられている ($0 \leq S \leq 1$)。

次に、エネルギー E_+ 、 E_- の距離 R 依存性を考える。

クーロン積分 α 、共鳴積分 β 、重なり積分 S は、核間距離 R の関数。



① E_- はどのような R でも、 E_+ よりも不安定。

→

② E_+ は $R=\infty$ から近づけていくと、 E_+ になる。

E_+ は R_0 よりも R を小さくすると、 E_+ よりも近づけると E_+ よりも不安定化する。

→

つまり、結合性軌道 ψ_+ は $R=R_0$ のときに最安定となり、 E_+ される。

6. 2 水素分子

(6. 4) の形をしたシュレディンガー方程式

$$H\psi = E\psi \quad \dots (6. 21)$$

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) -$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) -$$

+

← 電子1, 2についてなど

... (6. 22)

但し、電子1, 2の座標をそれぞれ (x_1, y_1, z_1) , (x_2, y_2, z_2) とする。

(6. 22) は、(6. 3) とほぼ同形であるから、水素分子のシュレディンガー方程式 (6. 22) の波動関数の近似解は (6. 5), (6. 6) とほぼ等しい。

水素分子の結合性軌道の波動関数 $\psi(1, 2)$ と反結合性軌道 $\psi^*(1, 2)$ はそれぞれ、

$$\left. \begin{aligned} \psi(1,2) &= \\ \psi^*(1,2) &= \end{aligned} \right\} \dots (6. 23)$$

となる。ここで、 ψ_+ , ψ_- をそれぞれ

と書いた。

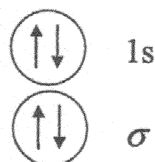
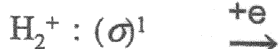
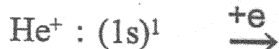
また、エネルギー $E(1, 2)$ は、

$$E(1,2) = \dots (6. 24)$$

と、電子1と電子2のそれぞれの

として表される。

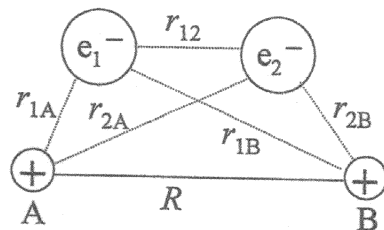
原子と分子の類似性



分子でも

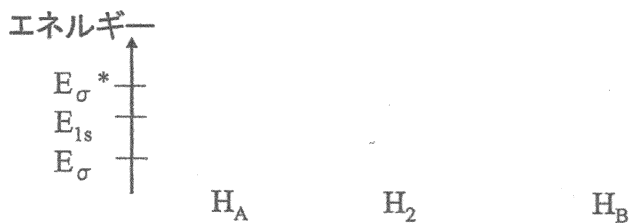
によって

電子がつまっていく。



← 電子1について

← 電子2について



H_2 を $H_A + H_B$ に引き離すのに必要なエネルギー () は,

解離エネルギー =

(E_{1s} , E_σ はともに であるが, $E_{1s} > E_\sigma$ であるため)

H_2^+ H_2 He_2^+ He_2
安定に

6. 3 等核2原子分子 (同じ原子同士の2原子分子) (プリントp. 22, 23 参照)

$H_A + H_B \rightarrow H_2$ では, 2つの1s軌道から 形成される。

→ と書くことにする。

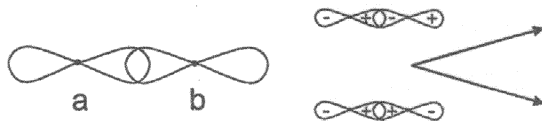
2つの2s, または2つの3s軌道からは, がそれぞれ分子軌道として形成される。

2つの2p 軌道 (3重縮重) からは, ; : が分子軌道として可能。

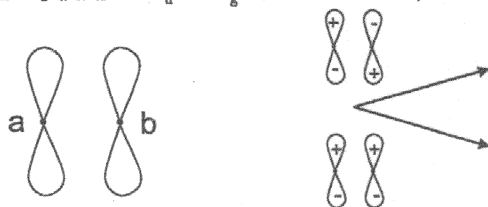
(a) s軌道とs軌道の σ_g と σ_u



(b) p軌道とp軌道の σ_g と σ_u



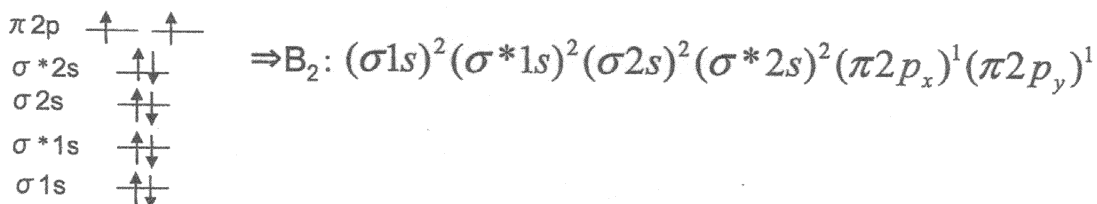
(b) p軌道とp軌道の π_u と π_g ()



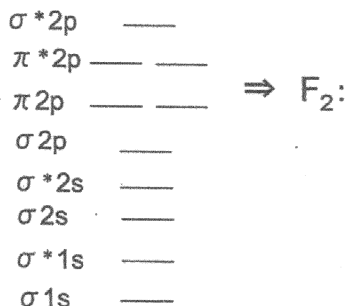
電子のつまり方は、エネルギーの低い方から順に、

に従う。

例えば, B_2 $B: (1s)^2 (2s)^2 (2p)^1$ 原子番号5



F_2 $F: (1s)^2 (2s)^2 (2p)^5$ 原子番号9



分子の結合次数

結合次数 = { (電子数) - (電子数) } /

例えば, B_2 : () / = \rightarrow 結合 $\cdots (6, 2, 5)$
 C_2 : () / = \rightarrow 結合
 N_2 : () / = \rightarrow 結合 (強い結合)

N_2 分子の電子のつまり方は,

O_2 : () / =
 F_2 : () / =

これらの結合は, と呼ばれる。

【重要】 B_2 , O_2 分子の ; 分子軌道内の によって, に引き付けられる。

(補足) 0重結合となる等核2原子分子 He_2 , Be_2 , Ne_2 \rightarrow つまり, 安定には存在しない。

例えば, He_2 : () =
 Be_2 : () = 等となる。

(exercise) Ne_2 についても考えてみよ。

\rightarrow He, Ne, などの希ガスは であることの理由となっている。

6. 4 異核2原子分子AB

特徴：原子の違いにより、が生じる

例えば、 $A^{\delta+} B^{\delta-}$ ：B原子の方が電子をひきつけると、-電荷はBに片寄り、
分子全体で電荷をもたないと、A原子に+電荷が生じる。

⇒ 結合に が加わる。

6. 4. a 電気陰性度 (electro-negativity)

尺度：記号 χ (カイ) $\frac{1}{2}A_2 + \frac{1}{2}B_2 \leftarrow A+B \rightarrow AB$ の違いを考える

希ガス以外の元素について値が求まっている。

ポーリングの電気陰性度

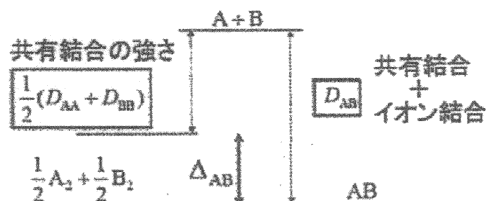
2種の原子A, Bについて、2原子分子 A_2 , B_2 ,
ABの結合エネルギー D を考える。

電子がAとBの間で同等に分布すると、

$$D_{AB} = \frac{D_{A_2} + D_{B_2}}{2}$$

となるはずであるが、 D_{AB} の方が大きい。

$$\Delta_{AB} =$$



イオン結合性(電気陰性度の違いの尺度)

... (6. 26)

... (6. 27)

である。これは、 $A^{\delta+} B^{\delta-}$ のような結合電子の偏りがあるため。

(プリントp26上半分参照)

Δ_{AB} の大きさを、原子A, Bそれぞれの
評価する。

： $\chi_A \chi_B$ によって

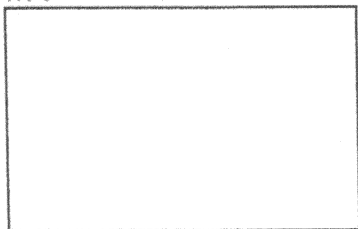
$$\Delta_{AB} = k(\chi_A - \chi_B)^2 \quad \dots (6. 28)$$

水素原子の を として決めた。
このとき、最大値は の である。

電気陰性度の特徴

同じ周期内では、が大きな値をもち、
同じ族内では、大きな値をもつ。

周期表



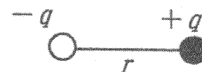
が最大となる。

$\chi_A < \chi_B$ のとき、となる。

6. 4. b 双極子モーメント () (プリントp. 26下半分参照)

分子内の

を表す量：記号 μ



$$\mu = \dots (6.29)$$

$\pm e$ の単位電荷が1 Å (オングストローム) (0.1 nm) 離れているとき、以下ようになる。

$$\mu = \text{単位 D は、Debye (デバイ) に由来} \dots (6.30)$$

双極子モーメントの大きさから結合の

が分かる。

ただし、が必要。

例えば, HCl : $\mu = 1.11 \text{ D}$ $r = 1.27 \text{ Å}$

この距離で完全に電荷分離して, H Cl とすると, (6.30) 式より,

$$4.80 \times \dots = \text{D とするはず。}$$

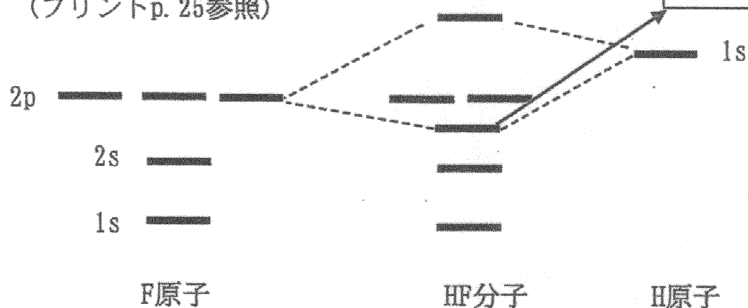
$$\text{イオン結合性 (\%)} =$$

同様に, NaCl : $\mu = 9.0 \text{ D}$ $r = 2.36 \text{ Å}$ では,

$$\text{イオン結合性 (\%)} =$$

異核二原子分子、フッ化水素 (HF) 分子の分子軌道の形成

(プリントp. 25参照)



【第6章のまとめ】

分子の結合 \rightarrow

\rightarrow

(,)

エネルギーの低い軌道から順に, Pauliの原理, Hundの規則に従って電子が収容。

$$\text{結合次数} = \{ (\text{電子数}) - (\text{電子数}) \} /$$

イオン結合 \rightarrow

の

による結合

の発生