

水素原子の波動関数（復習）

動径関数

球面調和関数

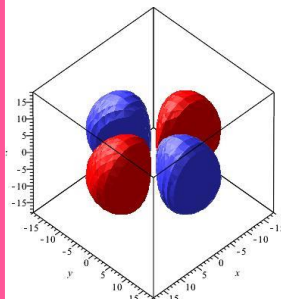
$$\Psi_{3d_1}(r, \theta, \phi) = R_{3,2}(r) Y_{2,1}(\theta, \phi) = R_{3,2}(r) \Theta_{2,1}(\theta) \Phi_1(\phi)$$

$$\Psi_{3d_1} = A_{3d} \frac{r^2}{a_0^2} \exp(-r/3a_0)$$

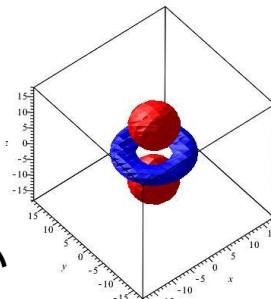
$$\left[\frac{1}{2} \sqrt{15} (\sin \theta \cos \theta) \right] \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i\phi) \right)$$

動径関数は
核と電子の距離 r が
どのぐらいのとき
電子が存在
しやすいかを示唆

球面調和関数(角度の関数)が
波動関数の(面白い)形を決める



か

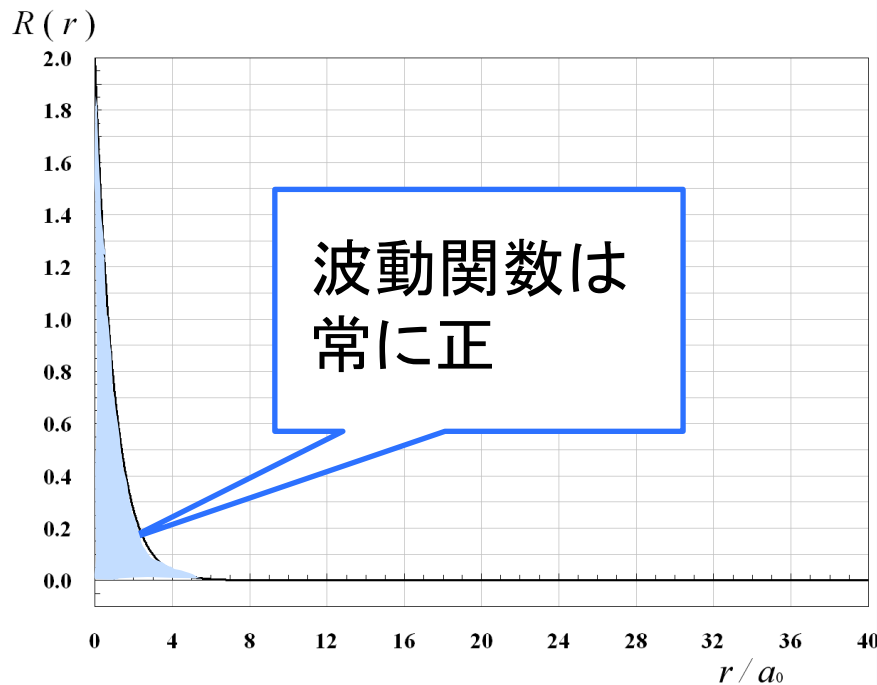


かは $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 次第

水素原子の動径関数

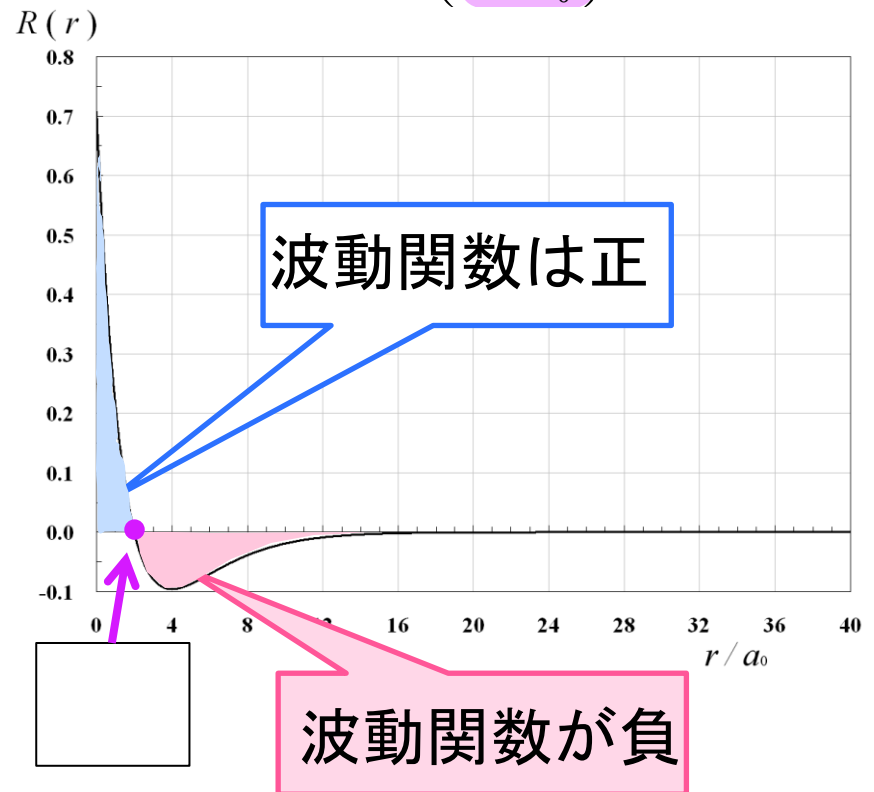
1s関数

$$R_{1s}(r) = R_{1,0}(r) = A_{1s} \exp(-r/a_0)$$



2s関数

$$R_{2s}(r) = R_{2,0}(r) = A_{2s} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp(-r/2a_0)$$



主量子数nの数が増えると、節が増える。→

水素原子の動径分布関数 $P(r)$

電子が

見つかる確率密度

$$P(r) = 4\pi r^2 [R(r)]^2$$

関数の2乗

1s関数の動径分布関数

$r =$ $で極大値$

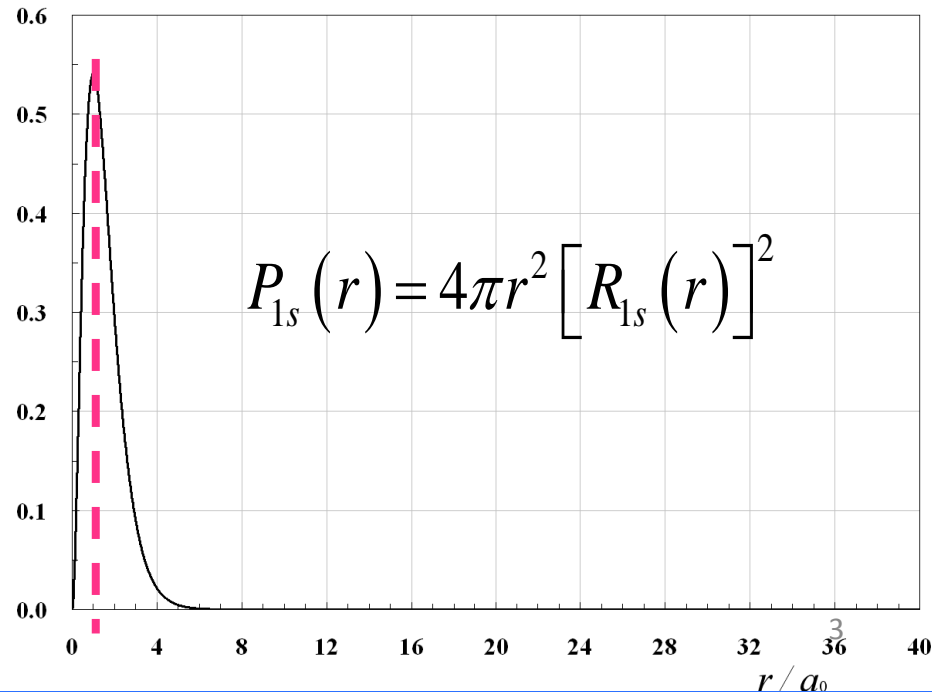
a_0 は約0.5Å。ボーアモデルの
n=1の時の半径に等しい

電子の居心地の良い距離



がわかる

$r^2 R(r)^2$

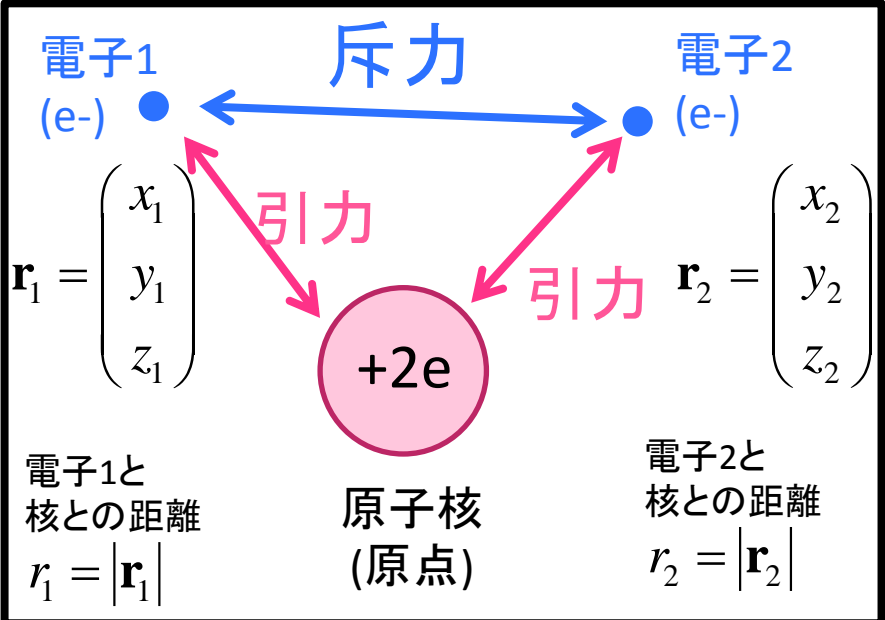


$$P_{1s}(r) = 4\pi r^2 [R_{1s}(r)]^2$$

まとめ（動径関数&動径分布関数）

- 動径関数：距離の関数（例 $R_{1s}(r) = A_{1s} \exp(-r/a_0)$ ）
- 動径分布関数： $P(r)$
（動径関数の2乗 × 球の表面積）
電子が存在しやすい核からの距離を示す
- 1s軌道ならボーアー理論の半径 a_0 と一致
- 原子や分子の **だいたいの大きさ** を与える

He原子のシュレディンガー方程式を立てる



1. 電子の数だけ を足す
2. 存在する力の数だけ を足す

シュレディンガー方程式は $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$\hat{H} =$

多電子原子の波動関数

3体問題: 3粒子以上の相互作用問題は解なし
しかしGaussianのようなもので近似解は計算可能

原子の場合: n, l, m という量子数の分類はそのまま

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

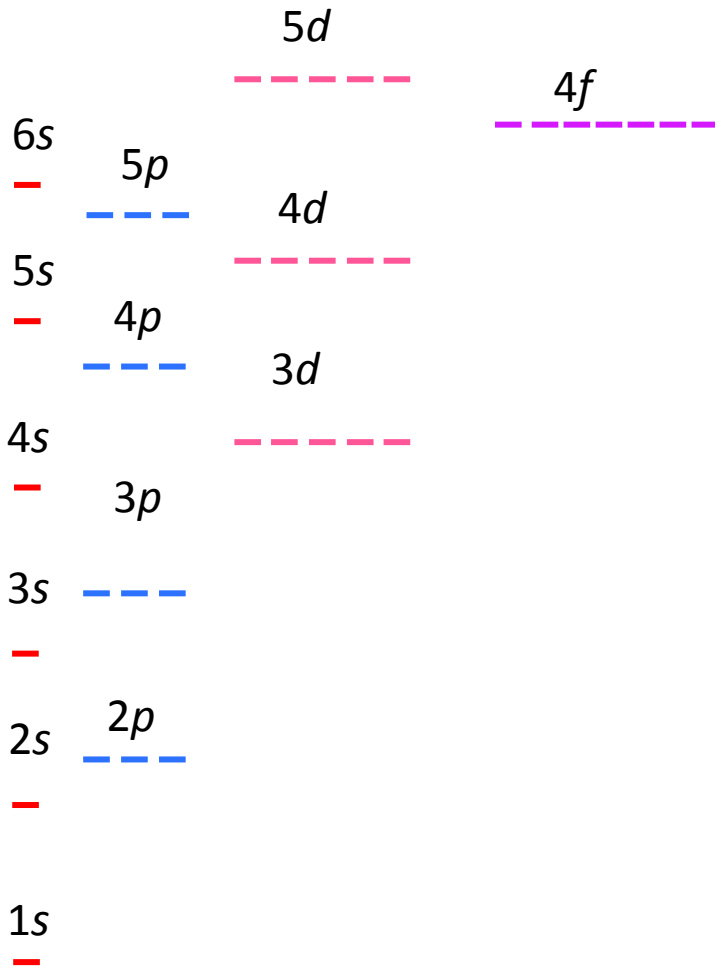
動径関数は

球面調和関数は

多電子原子のエネルギー準位

多電子原子の解

エネルギー



水素原子とは異なる
一般の原子の持つ性質

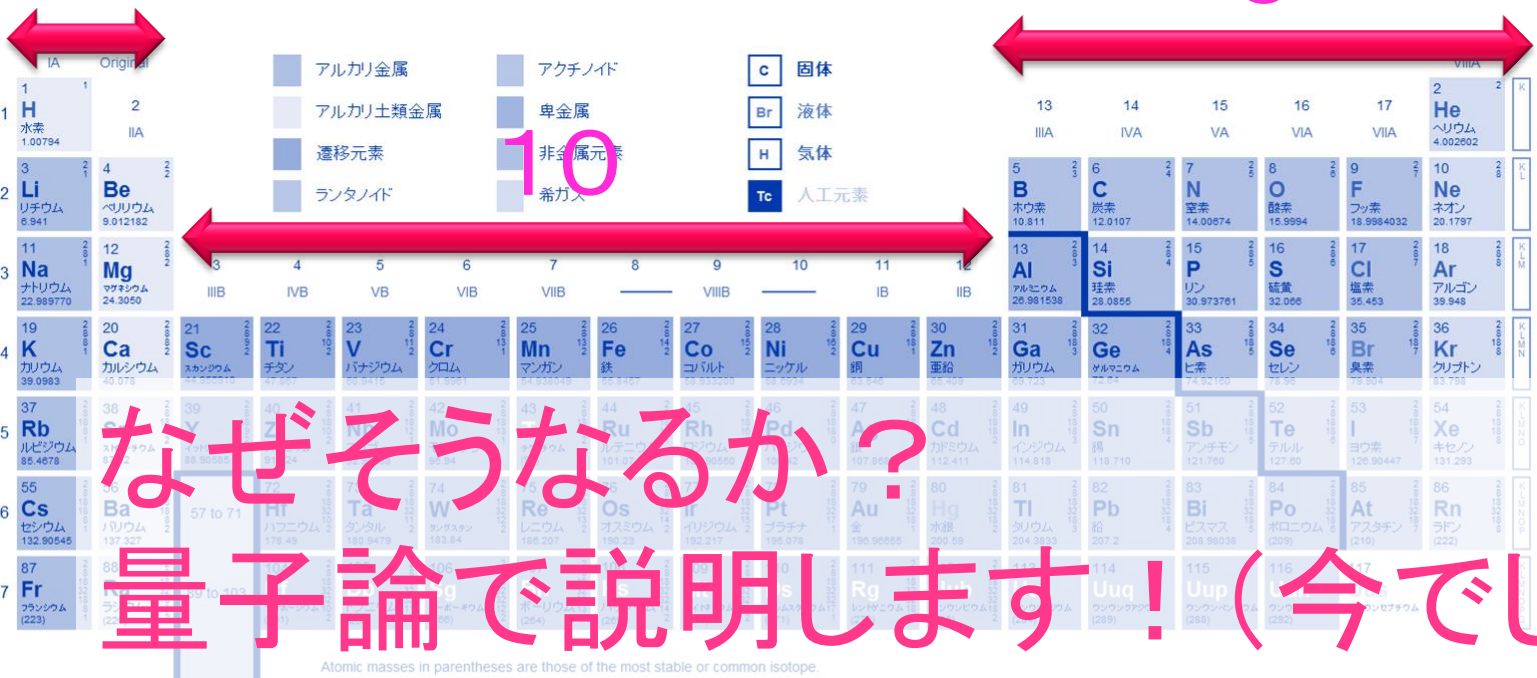
同じ主量子数 n でも
の値(s,p,d,..)によって
エネルギーが異なる
(の順に安定)

→4sが3dより安定化
(安定化の度合いは
原子によって異なる)

周期表の数字の規則

2

6



Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.



14

$2 \cdot 1, 2 \cdot 3, 2 \cdot 5, 2 \cdot 7: 2 \times \text{奇数}$

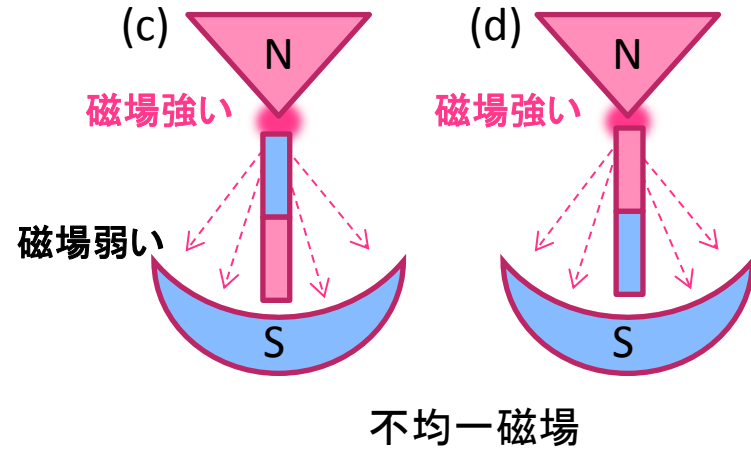
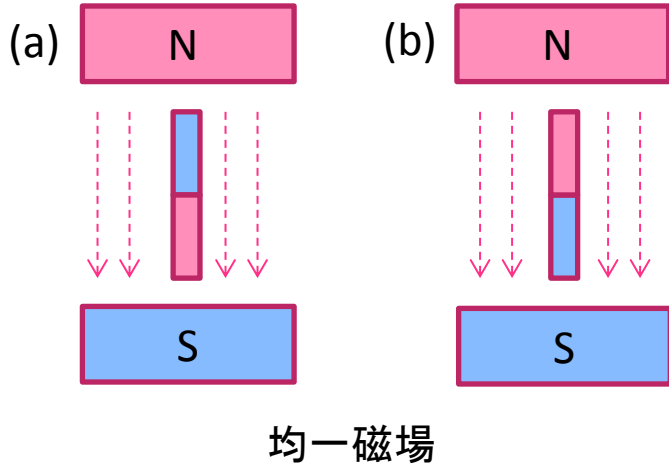
周期表のすばらしさ

- 周期表は、量子力学ができるよりも前に、原子の質量の順に並べて作られた。
- 性質が類似するものが、縦に並ぶように適当に改行してある。

(量子力学とは異なる経験に基づく表)

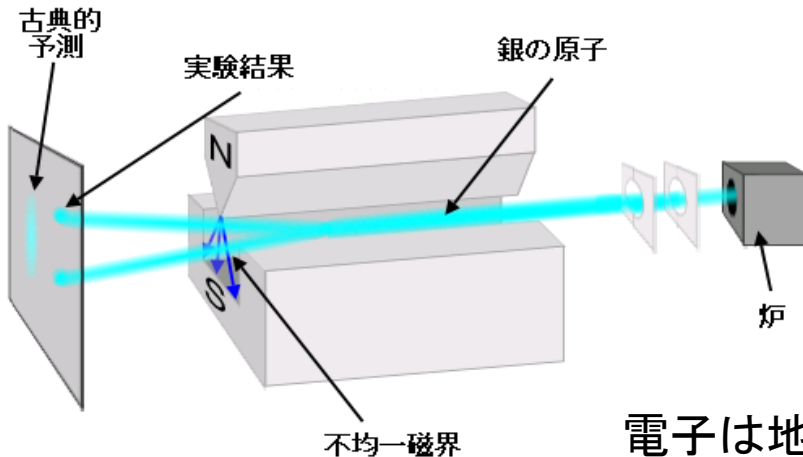
- $2 \times$ 奇数というブロックが見られる。
- 奇数というのは、s、p、d、f軌道の数に対応
- では2は？
- 一つの軌道に、2電子ずつ詰まっていることを示唆している。(スピンという概念の予言)

電子は磁石だ

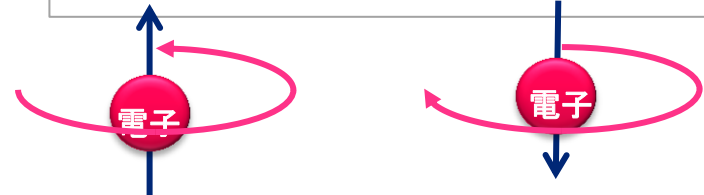


Q. 小さい磁石はどう動く？ (a) _____ (b) _____ (c) _____ (d) _____

シュテルン-ゲルラッハの実験



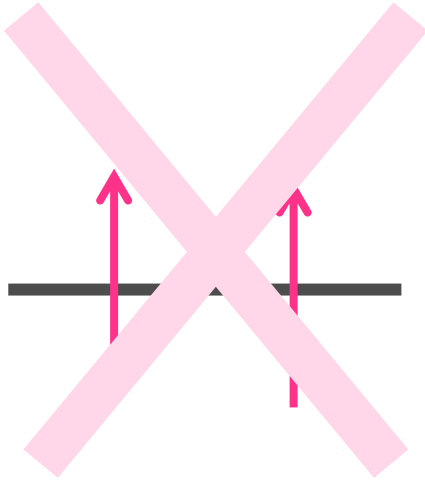
銀原子: 磁石の性質を持っている
 → つきつめると一つの**電子**が
 小さな磁石になっていないとおかしい
 なぜ電子が磁石なのか？



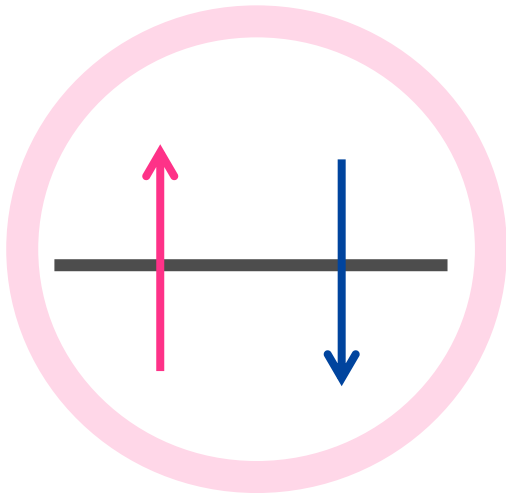
電子は地球みたいに自転していて磁場を発生させている！？
 (ほんとは自転などはしていないが)

この二つの電子の性質を区別して上スピン・下スピンと呼ぶ。

パウリの排他原理



一つの空間軌道（波動関数）には
同じ向きのスピンをもつ電子は
一緒に入れない。



異なるスピン状態の時のみ、
電子が2つまで入ることができる。

同じ向きに
磁石を並べる
不安定

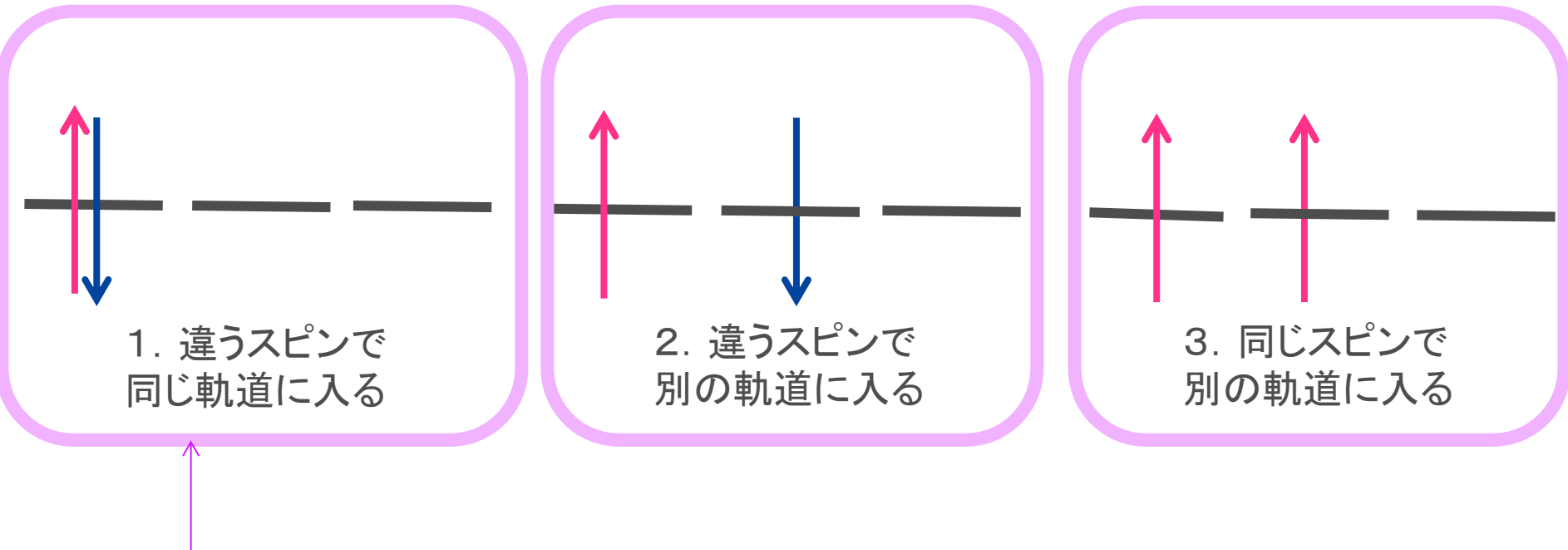


逆向きに
磁石を並べる
安定



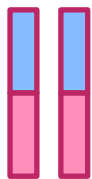
フントの規則

同じエネルギーをもつ空間軌道(波動関数)が複数ある場合はどうするか？(例:p軌道に2電子詰める)



電子が同じ軌道にいと、クーロン反発が起こる。一緒にいなくてよければ一緒にいたくない¹²。

同じ向きに
磁石を並べる
不安定



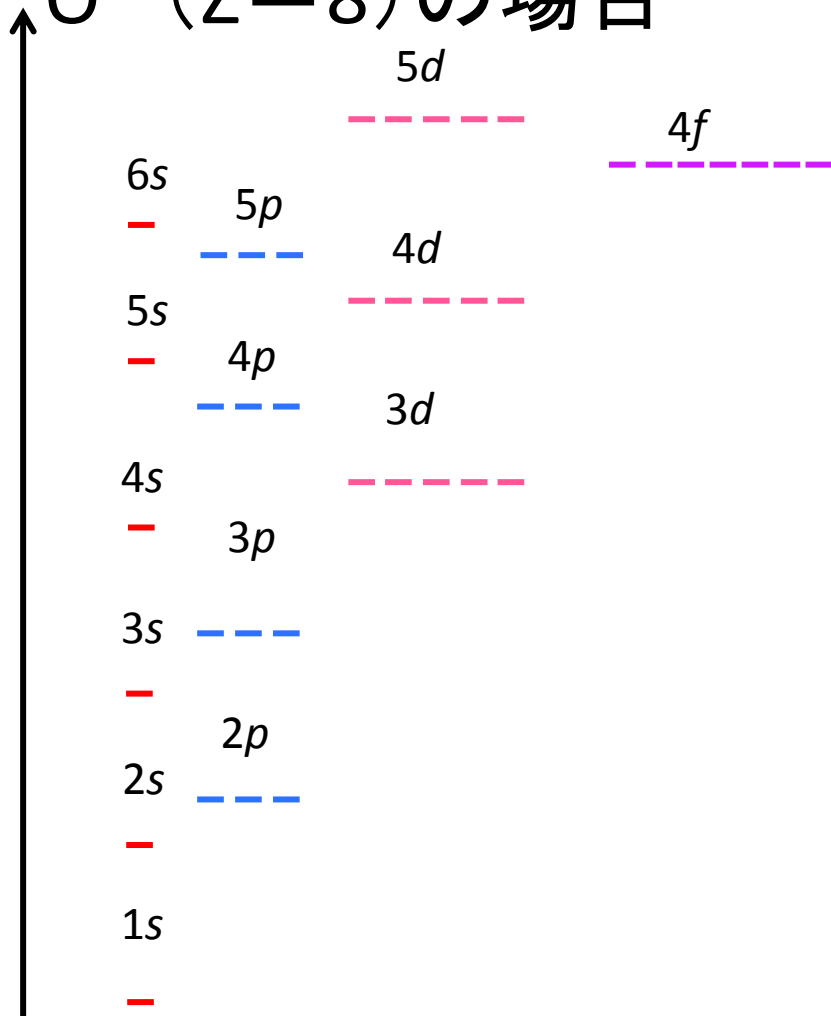
逆向きに
磁石を並べる
安定



電子もスピンを逆向きにすると、
同じ軌道の準位に入る



0 (Z=8) の場合



ポイント

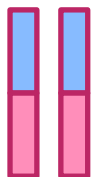
- ・電子はエネルギーの低い軌道から2個ずつスピンを逆にして入る。
- ・縮退する軌道に関しては、フントの規則を満たすように詰まっていく。

周期表

Periodic Table of the Elements

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | | | | | | | | | | | | | | | |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 Cs | 56 Ba | 57-71 La-Lu | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn | | | | | | | | | | | | | | | |
| 87 Fr | 88 Ra | 89-103 Ac-Lr | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 Cn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |

同じ向きに
磁石を並べる
不安定



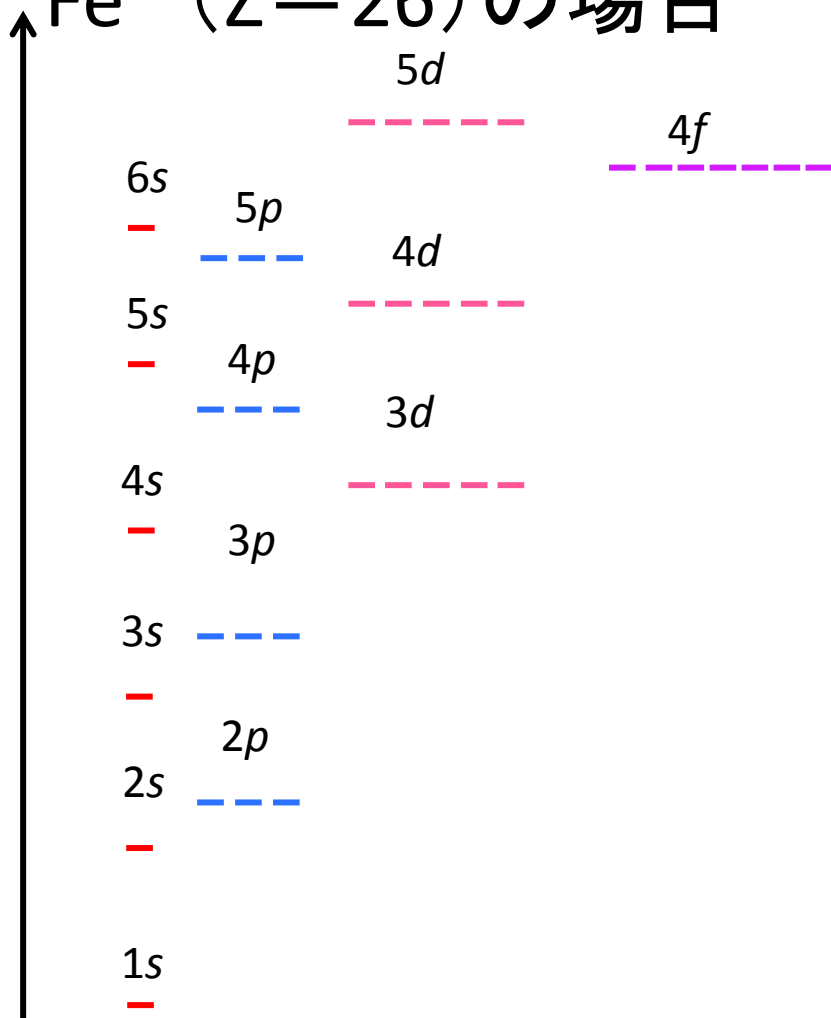
逆向きに
磁石を並べる
安定



電子もスピンを逆向きにすると、
同じ軌道の準位に入る



Fe (Z=26) の場合



ポイント

- ・電子はエネルギーの低い軌道から2個ずつスピンを逆にして入る。
- ・縮退する軌道に関しては、フントの規則を満たすように詰まっていく。

周期表

Periodic Table of the Elements

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | | | | | | | | | | | | | | | |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 Cs | 56 Ba | 57-71 La-Lu | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn | | | | | | | | | | | | | | | |
| 87 Fr | 88 Ra | 89-103 Ac-Lr | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 Cn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |

まとめ

- ・多電子原子のシュレディンガー方程式の(近似)解
- ・パウリの排他原理
- ・フントの規則

を用いてすべての原子を最外殻電子で分類すると
周期表の並びを再現できる

→ シュレディンガー方程式は
水素原子だけでなく
一般の原子の性質を予言する力がある