

13:15

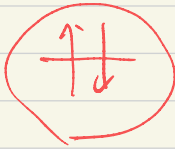
13:20

## 構造化学 9日目

前回までで、水素原子のシュレディンガー方程式をたてて、とことろまで行った。今は、ヘリウム、リチウム...等の多電子原子について考えてみる。

ポイント

- もはや水素原子の様に厳密に解けない。平均場近似が必要
- 電子スピンを導入する必要が出る。上向き、下向きスピンの電子がある。



一つの~~電子軌道~~に2つまでスピンを  
逆にして入る

空間

9-1 水素 類似原子

9-2 平均場近似 (の初歩)

9-3 多電子波動関数の性質: 電子スピンとパウリの排他律

9-4 原子の電子構造.

13:20

13:22

9-1. 水素類似原子.

Hではなく  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  ... の様な原子のシュレーディンガー方程式を考えた. 水素のハミルトニアンは 原子単位で

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$$

であった.  $\text{He}^+$ では 核電荷が2なので

$$H_{\text{He}^+} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{2}{r}$$

$\text{Li}^{2+}$ では 核電荷が3なので 下式のようになる

$$H_{\text{Li}^{2+}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{3}{r}$$

① エネルギーは水素原子で  $-\frac{1}{2n^2}$  であったこと.  
電荷の2乗に比例していることより, 核電荷がZのとき,

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

となる.

② 1s軌道は 水素原子の場合

$$\psi_{1s}(r) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} 2e^{-r}$$

ところが

$$\psi_{1s}(r) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} 2 Z^{\frac{3}{2}} e^{-Zr}$$

とスケールされる.

13:23

1s軌道の 13:26

②  $E \propto -\frac{Z^2}{n^2}$  であることより、原子番号が大きくなるにつれてエネルギーは低くなる

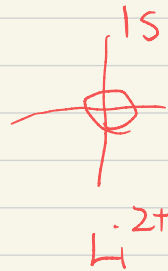
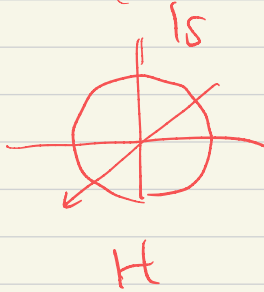
③  $\psi_{1s}$  が  $e^{-Zr}$  という形をしているので、原子番号が大きくなるにつれて1s軌道は、縮んでいく。

2s軌道は、
$$\psi_{2s} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{8}} Z^{\frac{3}{2}} (2-r) e^{-Zr}$$

のように、やはり、原子番号が大きくなるにつれて、縮んでいく。

$$H - \frac{1}{2} -$$

$$He^+ - \frac{4}{2} -$$



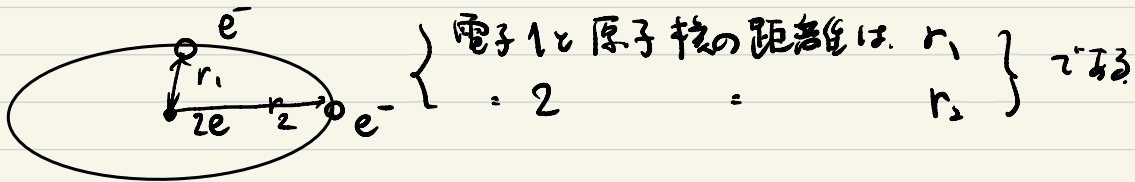
$$Li^{2+} - \frac{9}{2} -$$

13:26

13:32

## 9-2 平均場近似 (の初歩)

まずは、へりりん 原子を考えよう。原子核の電荷は  $Ze$ 、電子は 2 個。(-2)



このとき、ハミルトニアンは、(核は静止しているのを仮定する)

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|}$$

となる。ため、シュレディンガー方程式は

電子-電子反発

$$\hat{H} \psi(r_1, r_2) = E \psi(r_1, r_2) \quad \text{となる。}$$

この方程式は 解析的にはとけない。

3次元

さらにこの  $\psi(r_1, r_2)$  は 6次元の関数 となって図示できない。

このため、平均場近似を使うとよい。これによると、波動関数は

$$\psi(r_1, r_2) \approx \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \quad \text{と近似される}$$

この近似は 大変単純に思えるが 理論的にも奥が深い。  
実用的

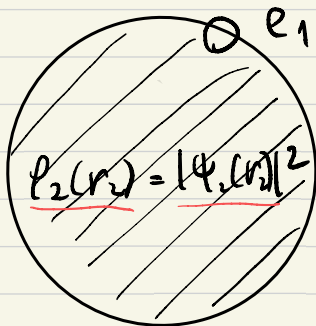
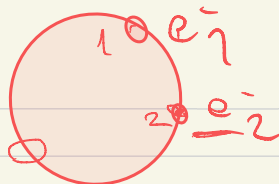
独立粒子近似、ハートリ-フォック近似 とよばれる。



13:32

13:38

直観的には、



① 電子1,2の波動関数をそれぞれ  $\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$  とする。

② 電子1に注目する。

③ 電子2の波動関数  $\psi_2(r_2)$  の×る電場  $|\psi_2(r_2)|^2$  を考える **平均場**

④ 電子1は電子2の×る **平均場** と相互作用するシュレーディンガー方程式を考え、解き、 $\psi_1(r_1)$  を得る。

⑤ 同じことを電子2に対して行う。

⑥ くりがえして、 $\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$  が変化しなくなるまで繰り返す。  
数値解を求める。解析解は求まらない。

$|\psi_1(r_1)|^2$ : 電子1の存在確率分布 = 電子1の×る電子密度  $\rho_1(r_1)$

$|\psi_2(r_2)|^2$ : 電子2の存在確率分布 = 電子2の×る電子密度  $\rho_2(r_2)$

電子-電子の相互作用エネルギーは

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} \frac{|\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} \text{ と乗ける}$$

点電荷 P.E.      電子密度の P.E.

13:38

13:44

さて、数式にもどろう。  $\psi(r_1, r_2) \approx \phi_1(r_1) \phi_2(r_2)$  としたため

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right] \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) = E \phi_1(r_1) \phi_2(r_2)$$

ハミルトニアン

が成立しているとす。  $\phi_2(r_2)$  を両辺に左からかけて積分すると

$$\int \phi_2^*(r_2) \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) dr_2 = \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right) \phi_1(r_1)$$

$r_2$  の全空間で

$$\int \phi_2^*(r_2) \left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_2} \right) \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) dr_2 = E_2 \phi_1(r_1)$$

$$\int \phi_2^*(r_2) \frac{1}{r_1 - r_2} \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) dr_2 = \int |\phi_2(r_2)|^2 \frac{1}{r_1 - r_2} \phi_1(r_1) dr_2$$

電子2の作る電子密度

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} - \int |\phi_2(r_2)|^2 \frac{dr_2}{r_1 - r_2} \right] \phi_1(r_1) = E' \phi_1(r_1)$$

(  $E - E_2 = E'$  とする )

このようにして、平均場近似より、2電子系のシュレーディンガー方程式が、1電子系のシュレーディンガー方程式 2本におきかえられる。

13:44

13:50

大切なので2回いいます。

このようにして、平均場近似より、2電子系のシュレーディンガー方程式が、1電子系のシュレーディンガー様方程式 2本におきかえられる。

これとほぼ同じ議論によつて N 電子系のシュレーディンガー方程式が 1電子系のシュレーディンガー様方程式 N本におきかえられる。

$$\textcircled{a} \text{ 他に何かうれしいか? } \quad \text{H} \psi_n = E_n \psi_n \rightarrow \quad \text{f} \phi_n = \epsilon_n \phi_n$$

$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  は、 $3N$  次元の関数で図示できない。

$\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N)$  は、近似だが、N本の3次元の関数なのでしつは図示できる!

① 軌道

波動関数  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  は、 $3N$  次元の関数だが、平均場近似等で、 $3$  次元の関数  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$  の種で近似される。この関数のことを軌道とよぶことがある。

① 軌道エネルギー

シュレーディンガー様の方程式の固有値は軌道エネルギーとよばれる。

# 9-3. 多電子波動関数の性質: 電子スピンとパウリの排他律

## 電子スピン

— 電子系の波動関数は  $\psi(r)$   $r = (x, y, z)$  で表わされる...  
 と思ったら実はまちがっている。電子は、3次元の座標の他に  
スピンの自由度を持つことが知られている。

① スピンは、上向き、下向きの2つの自由度がある。

$$\psi(x) \quad x = (x, y, z, \sigma) \quad \sigma = \uparrow, \downarrow$$

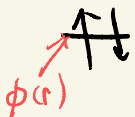
② 電子は、1,1が石磁石の性質をもつ。量子力学では、  
 石磁石の最小単位が存在し、電子はその最小単位に相当  
 する。上向きの磁石、下向きの石磁石 と思うようなかも

③ スピン軌道: 軌道がスピンも含む場合  $\psi(x) = \psi(x, y, z, \sigma)$   
 空間軌道 軌道が3次元座標のみの場合  $\psi(r) = \psi(x, y, z)$

## パウリの排他律

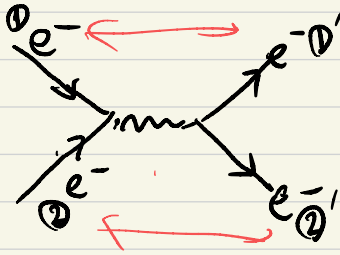
電子は、1つの 空間軌道  $\psi(r)$  に2つまで電子を入れることができる。

これを パウリの排他律 とよぶ。そして、



のように表すことがある。これを見よう。

2つの電子があるとする。電子は①, ②のようにラベリングしておく  
 これらが相互作用する。(左図) このとき



電子は

$$\textcircled{1} = \textcircled{1}' \quad \textcircled{2} = \textcircled{2}' \text{ か?}$$

$$\textcircled{1} = \textcircled{2}' \quad \textcircled{2} = \textcircled{1}' \text{ か?}$$

量子力学によると、2つの電子は原理的に区別できない。ことがわがっている  
 これを数式で書くと 波動関数  $\psi(x_1, x_2)$  の  $x_1 \leftrightarrow x_2$  を入れかえれば  
 (3次元座標とスピン、すべてを入れかえることに注意)

$$\psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = \pm \psi(\underline{x}_2, \underline{x}_1)$$

となる。+か-かは粒子によちがいの。電子の場合は-をとる。(フェルミ粒子)

これからパウリの排他律が得られる。同じ空間軌道には、

2つまで異なるスピンの電子が入る  $\uparrow\downarrow$  :

$$\begin{aligned} & \phi(r_1)\alpha(\sigma_1)\phi(r_2)\alpha(\sigma_2) \\ &= -\phi(r_2)\alpha(\sigma_2)\phi(r_1)\alpha(\sigma_1) \\ &= 0. \end{aligned}$$

同じ空間軌道には、

同じスピンの電子は入らない

$\uparrow\uparrow$  :

$$\begin{aligned} & \phi(r_1)\alpha(\sigma_1)\phi(r_2)\beta(\sigma_2) \\ &= -\phi(r_2)\alpha(\sigma_2)\phi(r_1)\beta(\sigma_1) \\ &\neq 0. \end{aligned}$$

(注) 議論を大幅に  
 はしょっている

$\uparrow\downarrow$  : 0.

$$\begin{aligned} & \int \alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma) d\sigma \\ &= 1 \end{aligned}$$

13:58  
14:04

## 9-4. 原子の電子構造. 原子の波動関数を知る

本来原子の電子構造はシュレディンガー方程式を解き、その解を調べることで理解されるが、そこまでしなくても、大枠を理解することが可能である

- 電子構造がわかると 分子構造 (化学結合), 化学反応, 分光などを説明できる。

- 平均場近似を用いて原子のシュレディンガー方程式を解くと どの原子でも  $1s, 2s, 2p, 3p, 3s, 3d$  軌道が出てくる

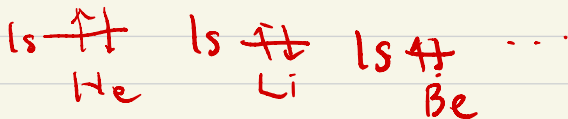
- 経験的な規則の導出。

平均場近似により定性的に理解できることがたくさんある

代表的なものとして、マデルン規則、フレイマン規則などがある。

厳密な波動関数を求める必要はない。(必要に応じて近似度を上げよう)

- 平均場近似の範囲内では、厳密な波動関数となっている!!  
 $2s \uparrow \downarrow$      $2s \uparrow \downarrow$



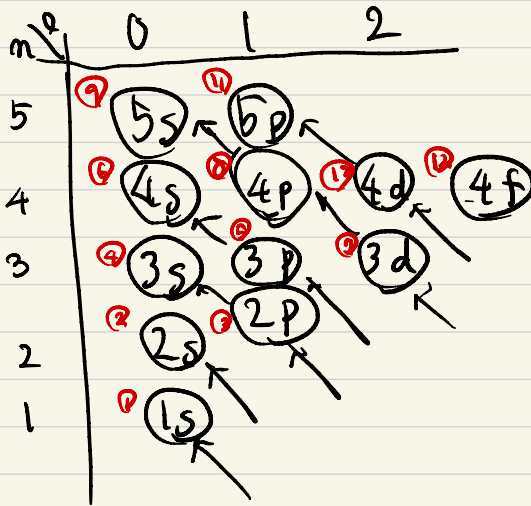
これは平均場近似の下で正しい。(1s, 2s, 等の軌道の具体的な形と、軌道エネルギーは他に必要、求めることは簡単)

14:04

14:07

# 9-4-1. 原子の構成原理

軌道エネルギーの低い順に電子は入っていく



○ の順に電子は入っていく。

水素原子のときは、 $E_{2s} = E_{2p}$

$E_{3s} = E_{3p} = E_{3d} \dots$  であたかも

他の原子では

$E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < E_{4s}, E_{3d} <$

などとなる。(例外あり)

18:07  
1/4:10

## 9-4-2 フントの規則

エネルギーが等しい軌道に電子が入るときは、できるだけ別の軌道に、スピンはそろえて入っていく

(例)

① 2p 軌道に 2 の電子が入る

2p   ↑   ↑   —

② 2p 軌道に 3 の電子が入る

2p   ↑   ↑   ↑

③ 3d 軌道に 7 の電子が入る

3d   ↑↓   ↑↓   ↑   ↑   ↑



## 9-4-3. 原子の電子構造

フント則, 構成原理, パウリの排他律より原子の電子構造の概略を図示する方法を紹介する.

- ① 平均場近似の波動関数を表す方法としては厳密に正しい
- ① 軌道と軌道エネルギーは、平均場の方程式の数値解として得られる.
- ① 重元素だとフント則, 構成原理は崩れる.
  - ① 特殊相対論を入れた計算が必要
  - ① 平均場近似を超える扱いか必要.
  - ① 原子核の構造を考慮に入れる必要.
  - ① パウリの排他律は崩れない.

## 電子構造

エネルギー図 (一次元の記法) 電子配置

He 1s  $\uparrow\downarrow$

He:  $(1s)^2$

Li 2s  $\uparrow$

Li:  $(1s)^2(2s)$

1s  $\uparrow\downarrow$

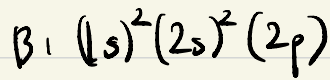
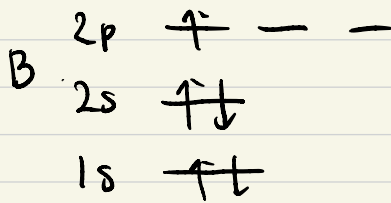
Be: 2s  $\uparrow\downarrow$   
1s  $\uparrow\downarrow$

Be:  $(1s)^2(2s)^2$

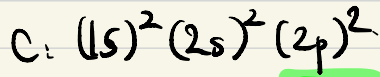
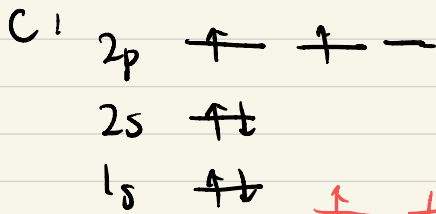
I 不対称 - 図

(一次元の記法)

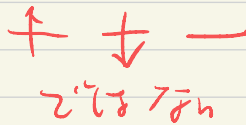
1414



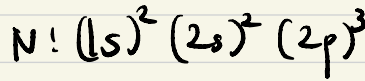
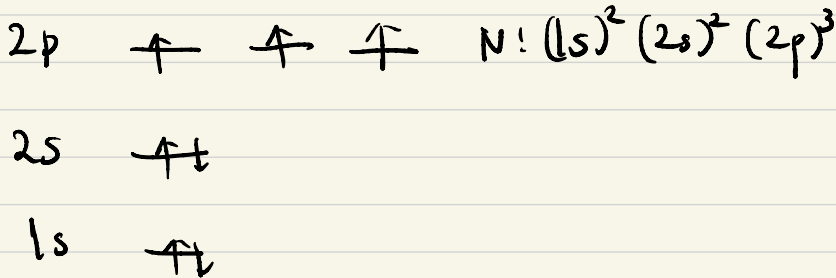
14:16

7-11 規則より,  $(2p)^2 = (p_x)(p_y)$ 

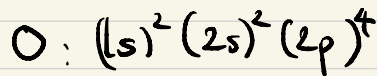
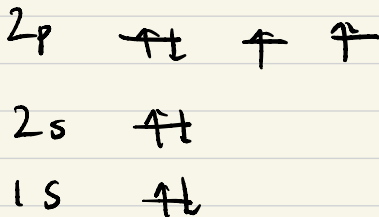
がわかる為、略す



N



O

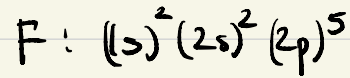
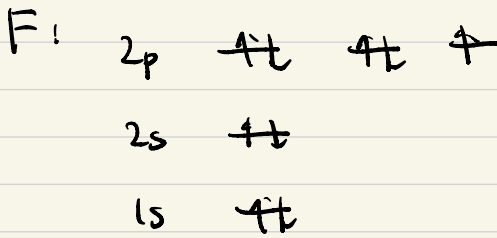


エネルギー図

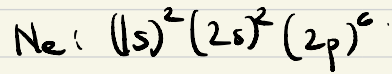
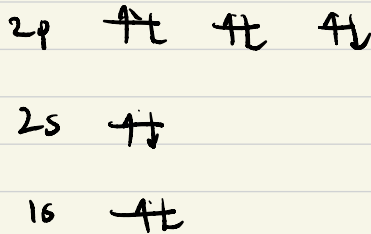
(一次元の記法)

14, 16

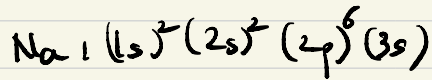
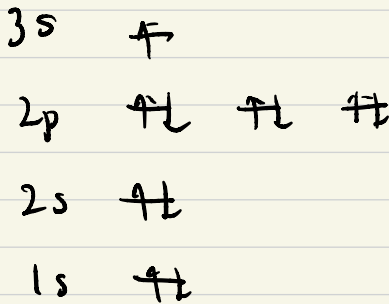
14, 18



Ne:



Na



等. 電子構造を決定できた.

□

## 構造化学 Quiz 9回目 2018/11/28

1. Pauli の排他原理について説明せよ。
2. 2 電子系について、電子が原理的に区別できないことを数式で示せ(今は難しい)
3. He 原子のシュレーディンガー方程式を原子単位系を用いて書き下せ。ただし、原子核の運動量項については省略せよ。そして各項について説明せよ。
4. 3s 軌道, 3p 軌道, 3d 軌道, 4f 軌道はそれぞれ何重に縮退しているか。(スピンの縮退については考えなくて良い)
5. 第三周期までの原子の電子配置図をかけ(p.118)

以上

## 構造化学 Quiz 9 回目 略解

1. 2つの電子が1つの軌道にスピンの異なる場合は入れるが、スピンの同じ場合は入れない。

2. 二電子系の波動関数を $\Psi(x_1, x_2)$ とする。粒子を入れ替えると、区別がつかないということは、 $\Psi(x_1, x_2) = \exp(i\theta)\Psi(x_2, x_1)$ となるはずである(位相程度違う場合は観測しても物理量が変わらないため)。ただ、電子の場合は1/2スピンを持つ粒子のため必ず反対称となり、 $\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$ となる。

3. Heは核が電荷+2で、電子が2個の系である。原子核は省略してよいので

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|}$$

とかける。

1. 1つ目の電子の運動量項、2. 2つ目の電子の運動量項 3. 核-1つ目の電子とのポテンシャルエネルギー項、4. 核-2つ目の電子とのポテンシャルエネルギー項、5. 電子1-電子2の反発項

4. s軌道1重に縮退(または縮退してない), p軌道3重、d軌道5重に縮退、f軌道は7重に縮退している。

5. p. 118 そのままなので略

以上

