

12章 多電子原子

1 電子配置

H Znの基底状態の主電子配置は、

H (1s)¹

He (1s)² 閉殻系

Li (1s)²(2s)¹

Be (1s)²(2s)² 閉殻系

B (1s)²(2s)²(2p)¹

C (1s)²(2s)²(2p)²

N (1s)²(2s)²(2p)³

O (1s)²(2s)²(2p)⁴

F (1s)²(2s)²(2p)⁵

Ne (1s)²(2s)²(2p)⁶ 閉殻系

Na (1s)²(2s)²(2p)⁶(3s)¹ = [Ne](3s)¹

.....

K [Ar](4s)¹

Ca [Ar](4s)²

Sc [Ar](4s)²(3d)¹

Ti [Ar](4s)²(3d)²

V [Ar](4s)²(3d)³

Cr [Ar](4s)¹(3d)⁵

Mn [Ar](4s)²(3d)⁵

Fe [Ar](4s)²(3d)⁶

Co [Ar](4s)²(3d)⁷

Ni [Ar](4s)²(3d)⁸

Cu [Ar](4s)¹(3d)¹⁰

Zn [Ar](4s)²(3d)¹⁰

遷移金属： イオン化エネルギーが概ね一定

構成原理 と パウリの排他律

3 Na 原子の各軌道に対する有効核電荷 Z_{eff}

Na	1s	10.6
	2s	6.85
	2p	6.85
	3s	2.20

レポート

(1) 前頁のイオン化エネルギーの傾向を示す図において、遷移金属($Z=21\sim30$)のイオン化エネルギーの変化が、典型元素に比べて、大きくないことを講義中に説明するはずである。この内容を文章に纏めよ。

2 イオン化エネルギーの傾向

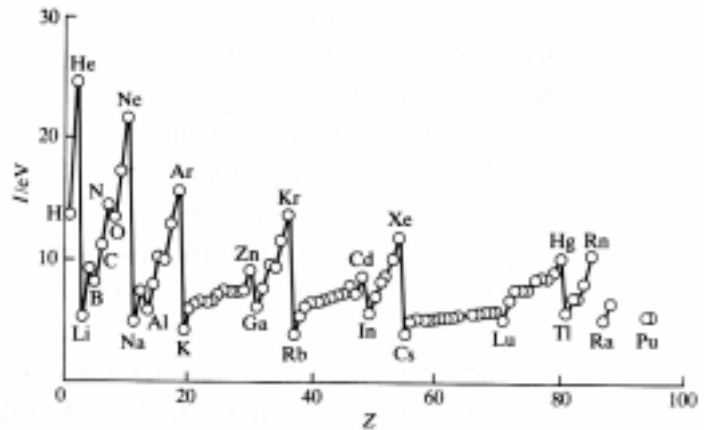


図 13-16 元素の第一イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットしたものの。

1 3 章 水素分子

原子の場合と異なるのは化学結合の存在である。化学結合を表現する2つの方法を、水素分子を例にして、両者を比較しながら説明する。これらの方法は同じ電子状態を異なる立場で表現しており、近似度を高めれば同じ結果を得る。

[1] Hamiltonian は共通

水素分子の Schrodinger 方程式を示す。原子核の運動を考慮しない Born-Oppenheimer (BO) 近似を使っている。

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = E\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \tag{1}$$

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{a1}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{b1}|} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{a2}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{b2}|} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{12}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_{ab}|} \tag{2}$$

2つの原子核を Ha , Hb とする。電子の番号は 1, 2 である。 $\mathbf{r}_{a\mu}$ は原子核 a から電子 $\mu = 1, 2$ までの位置ベクトルである。 $\mathbf{r}_{12} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ であり、 \mathbf{r}_μ は座標原点から電子 μ の位置を示すベクトルである。 \mathbf{R}_{ab} は原子核 a から b の位置ベクトル。BO 近似のもとでは、核 - 核間のクーロン引力(式(2)の最終項)は定数となる。この方程式はもはや解けないので、試行波動関数 $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ を適切に推測して、変分法を適用する。 $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ の選び方として以下に代表的な2例である VB 法と MO 法を示す。

[2] VB 法 (Valence Bond 法 : 原子価結合法) : 触れ合う電子

二つの水素原子が化学結合を成す程の距離に接近したと考える。各原子の電子が重なり合い、化学結合が形成される。電子は、元々、各々の水素原子の 1s 軌道を占有していたので、二つの水素原子が接近してもこの状況に大幅な変化は起こらないと考える。 2つの 1s 軌道は図0のように重なる。それゆえ、2つの 1s 軌道関数の積を波動関数の基本要素と考える。

$$\phi_{1sa}(\mathbf{r}_1)\phi_{1sb}(\mathbf{r}_2)$$

スピン関数は 1 重項の関数形を採用する。電子の全波動関数 $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ が反対称であることから、次式が許容な波動関数となる。 $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ である。

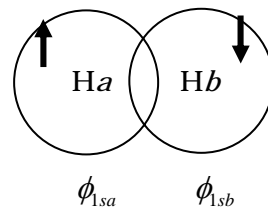


図 0

$$\Phi_{VB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+s^2)}} [\phi_{1sa}(\mathbf{r}_1)\phi_{1sb}(\mathbf{r}_2) + \phi_{1sb}(\mathbf{r}_1)\phi_{1sa}(\mathbf{r}_2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \tag{3}$$

ここで、 s は次式の重なり積分である。

$$s = \int \phi_{1sa}(\mathbf{r})^* \phi_{1sb}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \phi_{1sb}(\mathbf{r})^* \phi_{1sa}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{4}$$

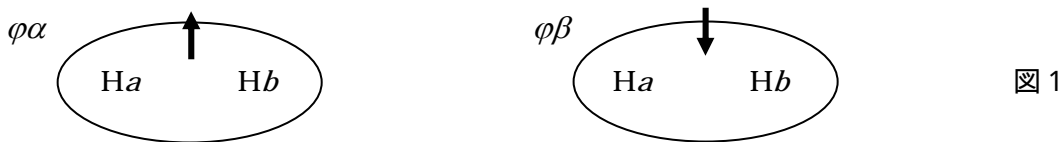
(3)式の $\sqrt{2(1+s^2)}$ によって $\Phi_{VB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ が規格化されている。

$$\int \Phi_{VB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)^* \Phi_{VB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 1$$

さて、 ϕ_{1sa} と ϕ_{1sb} は水素原子の1s軌道と完全には同じではない。即ち、水素分子中の ϕ_{1sa} と ϕ_{1sb} は、他方の電子のクーロン反発を受けて、水素原子の ϕ_{1s} より収縮する。形も完全な球形ではなくなるであろう。これを表現するために、 ϕ_{1sa} と ϕ_{1sb} を適切なパラメーターを含んだ関数として変分法で決めればよい。これが最も単純なVB法である。

[3] MO法 (Molecular Orbital 法：分子軌道法)： 広がる電子

前節と同様に、二つの水素原子が接近したと考える。2個の電子はもはや元々の原子軌道に留まらず、両方の原子核からのクーロン引力を受けながら、分子全体を自由に駆け巡ると考える(図1参照)。電子が分子内を動き回る領域を「分子軌道」という関数で表現する。自由に駆け巡るとは言っても、電子が核a側に近づけばa側の1s軌道、b側に近づけばb側の1s軌道、に近い関数形になるであろう。

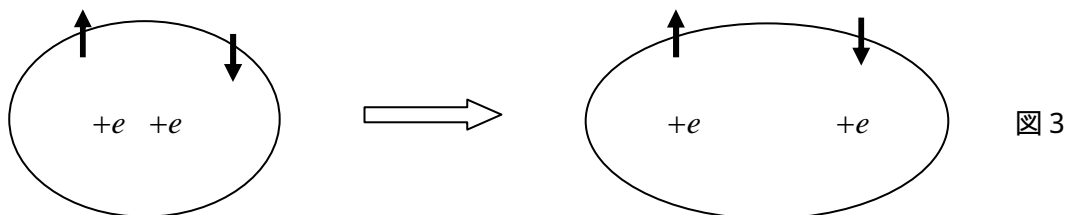


このように水素分子全体に広がった関数 ϕ を電子が占有する。He原子と同じ理由から、ひとつの軌道を α と β の異なるスピン状態の電子が占める：この状態を $\phi\alpha$ と $\phi\beta$ で記述する。

異なった説明を試みよう。He原子を考える。原子核は $+2e$ の電荷をもち、2個の α と β スピンの電子が原子核の周辺(1s軌道)を運動している。この波動関数は11章で扱った。



この $+2e$ の原子核を $+e$ と $+e$ に分離して、少し離してみよう。恐らく、電子の状態はHe原子とそれほど変わらないであろう(図3の左)。



$+e$ と $+e$ を更に離してみよう(図3右)。これは水素分子である。このとき、 α と β スピンの電子は大きく歪んで分子全体に広がった軌道を占有している、つまり図1が出来たわけであり、He原子と同じ波動関数が適用できることが理解できるだろう。

従って、全波動関数は、分子の形に応じて大きく歪んだ軌道(分子全体に広がった軌道) φ を使って、He 原子の場合と同じように書いてよいはずである。

$$\Psi_{\text{MO}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (5)$$

となる。スピン関数部分は一重項関数とする。(5)式の関数形を保持して分子軌道 φ を変分法で決める。即ち、軌道の歪みを表現する何らかのパラメーターを φ に含めればよい。これが MO 法である。

[4] MO 法と VB 法の違い

2つの方法の出発点は(3)式と(5)式である。その描像の違いは[2]と[3]の文章で下線を引いた部分にある。(3)式と(5)式に違いがあることを示そう。ただし、(3)式と(5)式は異なる素材(分子軌道 φ と原子軌道 ϕ_{1s})で書かれているので比較が難しい。そこで、近似的に、

$$\varphi(\mathbf{r}) \approx [\phi_{1sa}(\mathbf{r}) + \phi_{1sb}(\mathbf{r})] / \sqrt{2(1+s)} \quad (6)$$

であるしよう。 s は[2]節の重なり積分である。前ページに書いたように φ は「電子が核 a 側に近づけば a 側の 1 s 軌道、b 側に近づけば b 側の 1 s 軌道、の関数形に近い」という考察から(6)式は妥当であろう。

(6)式を(5)式に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{MO}}(x_1, x_2) &= [\phi_{1sa}(r_1) + \phi_{1sb}(r_1)][\phi_{1sa}(r_2) + \phi_{1sb}(r_2)][\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] / [\sqrt{2}2(1+s)] \\ &= [[\phi_{1sa}(r_1)\phi_{1sb}(r_2) + \phi_{1sb}(r_1)\phi_{1sa}(r_2)][\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] / 2 \\ &\quad + [\phi_{1sa}(r_1)\phi_{1sa}(r_2) + \phi_{1sb}(r_1)\phi_{1sb}(r_2)][\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] / 2] / [\sqrt{2}(1+s)] \\ &= [\sqrt{1+s^2}\Psi_{\text{VB}} + [\phi_{1sa}(r_1)\phi_{1sa}(r_2) + \phi_{1sb}(r_1)\phi_{1sb}(r_2)][\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] / 2] / [\sqrt{2}(1+s)] \end{aligned} \quad (7)$$

(7)式の前半は(3)式の Ψ_{VB} を含んでいる。一方、(7)式の後半にある $\phi_{1sa}(r_1)\phi_{1sa}(r_2)$ は、両方の電子が a 側に存在している状態、つまりイオン結合($\text{H}^- \text{--} \text{H}^+$)の状態である。ここで、 Ψ_{covalent} を共有結合、 Ψ_{ionic} はイオン結合を示すとして、次式で定義する。

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{covalent}} &= \Psi_{\text{VB}} \\ &= [\phi_{1sa}(r_1)\phi_{1sb}(r_2) + \phi_{1sb}(r_1)\phi_{1sa}(r_2)][\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] / 2\sqrt{1+s^2} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Psi_{\text{ionic}} = [\phi_{1sa}(r_1)\phi_{1sa}(r_2) + \phi_{1sb}(r_1)\phi_{1sb}(r_2)][\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] / 2\sqrt{1+s^2} \quad (9)$$

すると、 Ψ_{MO} は、

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{MO}} &= [\sqrt{1+s^2}\Psi_{\text{VB}} + \sqrt{1+s^2}\Psi_{\text{ionic}}] / [\sqrt{2}(1+s)] \\ &= \frac{\sqrt{1+s^2}}{\sqrt{2}(1+s)} [\Psi_{\text{covalent}} + \Psi_{\text{ionic}}] \end{aligned} \quad (8)$$

となる。これで、水素分子における MO 法と VB 法の関係が示された。

さて、VB 法と MO 法のどちらが水素分子の結合を良く記述しているだろうか。 Ψ_{VB} では共有結合 100%、 Ψ_{MO} では共有結合 50%とイオン結合 50%であると記述したことになる。畢竟、どちらも正しくない。現

実はその中間ぐらいのはずであろう。このように、単純な VB 法と単純な MO 法は、さらに改良する必要がある。

レポート課題

(i) (3)式が規格化されていることを示せ。但し、 ϕ_{1sa} と ϕ_{1sb} はそれぞれ規格化されているとせよ。

つまり、

$$\int \phi_{1sa}(\mathbf{r})\phi_{1sa}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1, \quad \int \phi_{1sb}(\mathbf{r})\phi_{1sb}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1$$

(ii) 水素原子の距離が大きくなった場合、つまり水素分子が解離状態に近づいた場合、MO 法と VB 法の妥当性を検討せよ。