

# 一般化学

- Chemistry -

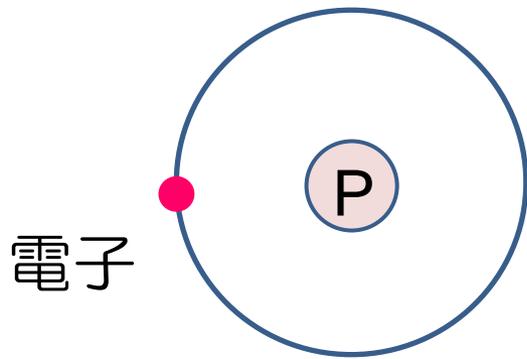
## 第3回 原子の電子構造

東京工業大学 元素戦略研究センター  
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所  
山浦淳一

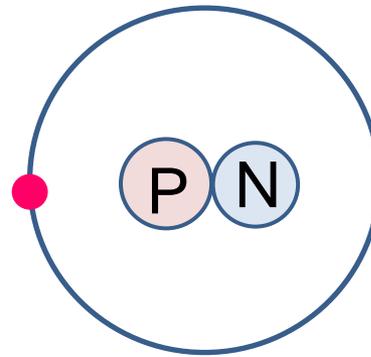
# 前回の最重要ポイント

A  
Z X

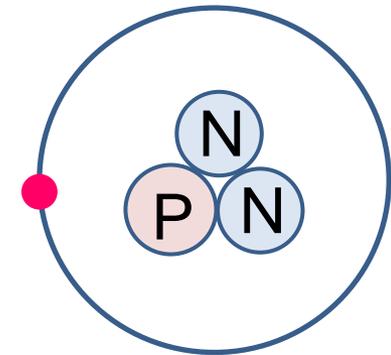
原子番号、陽子数、中性子数、質量数、  
相対質量、同位体、同素体の意味を理解し、  
原子量を計算した



軽水素  
(プロチウム)

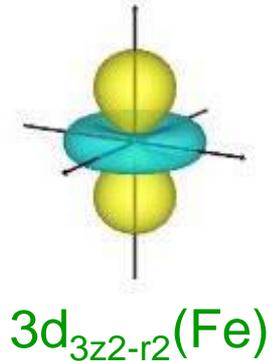
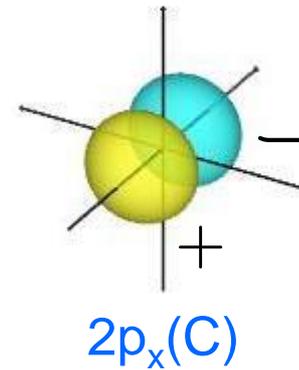
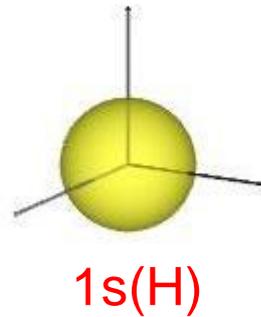
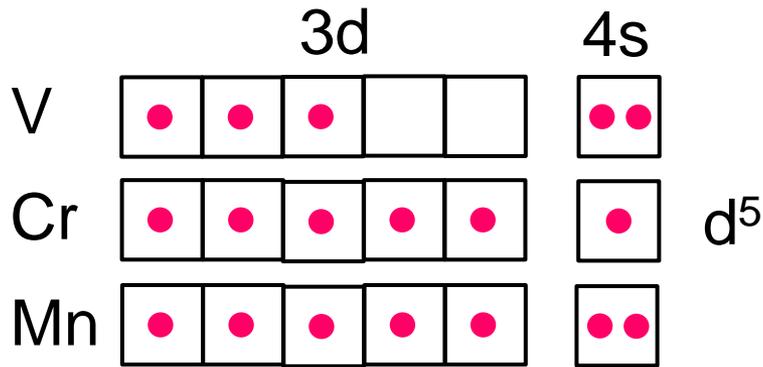


重水素  
(ジュウテリウム)



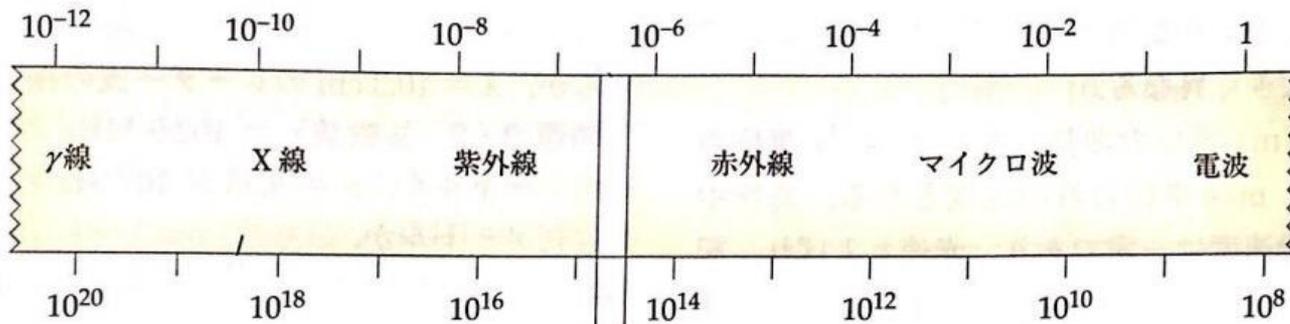
三重水素  
(トリチウム)

# 本日の重要ポイントと目標



各原子における  
電子配置の規則を学ぶ

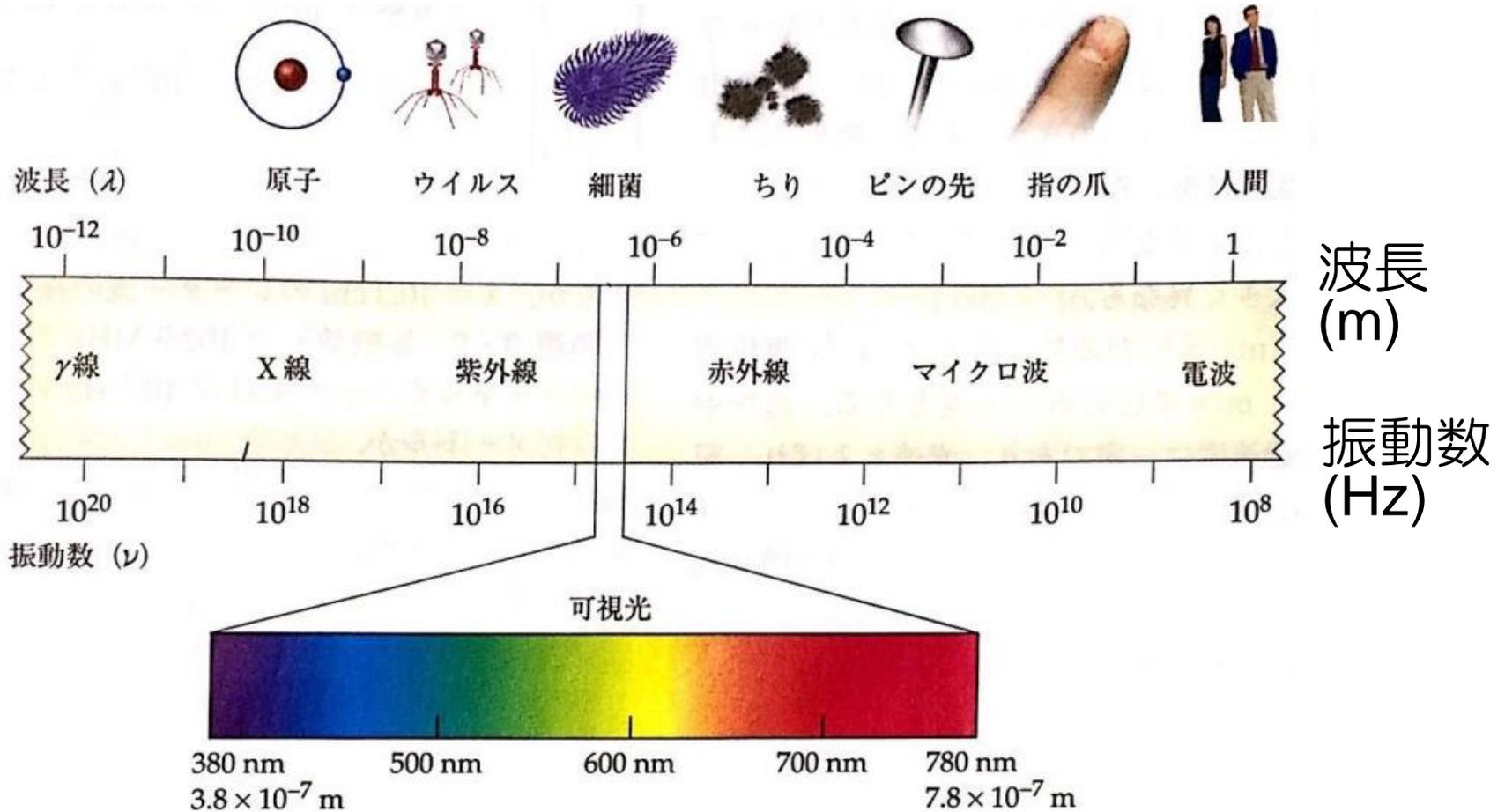
s,p,d,f原子軌道の  
特徴と起源を知る



波長と振動数の関係を知る

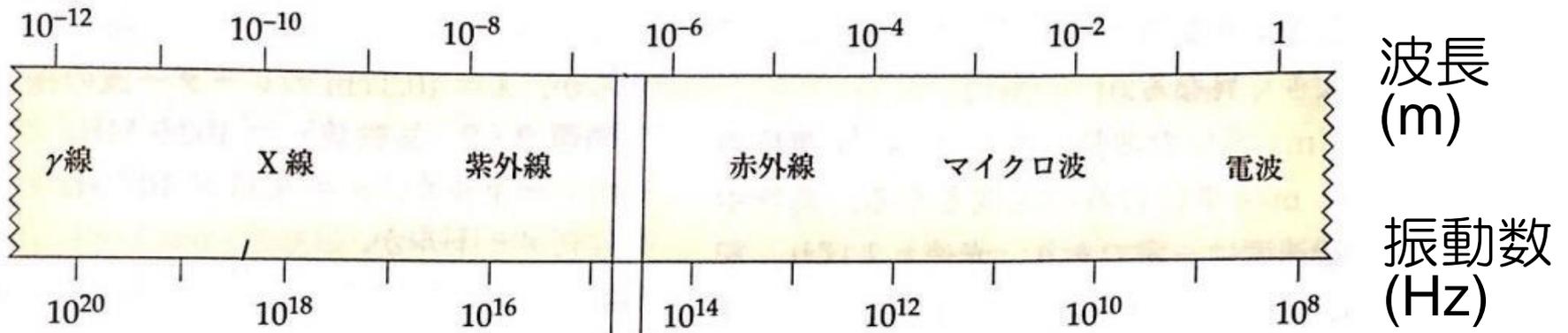
# 電磁波のスペクトル

図3.2



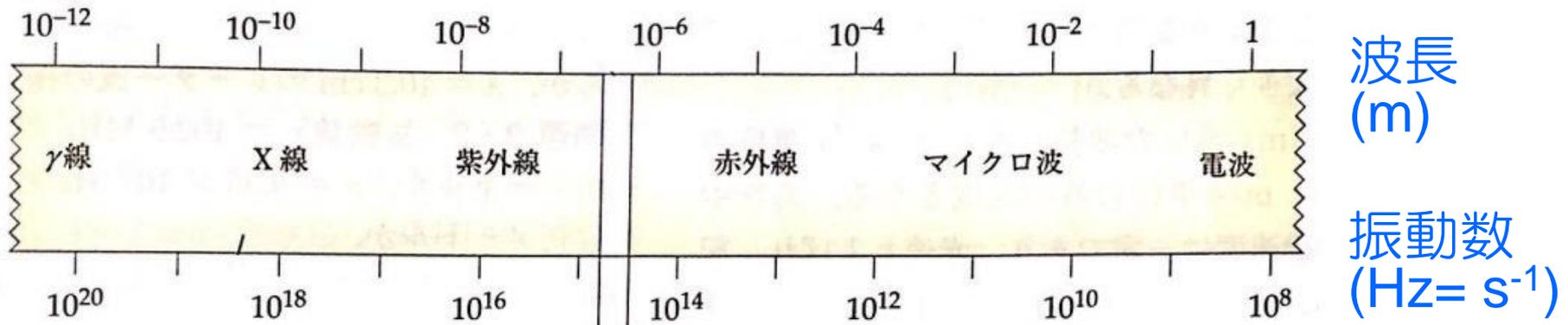
実体に対する波長と振動数のスケールを確認する  
特に、**X線～赤外線、可視光の波長が重要**  
図3.3を復習

# 波長と振動数



波長( $\lambda$ )と振動数( $\nu$ )の関係を見てみましょう  
Q. 何か気づくことは?

# 波長と振動数



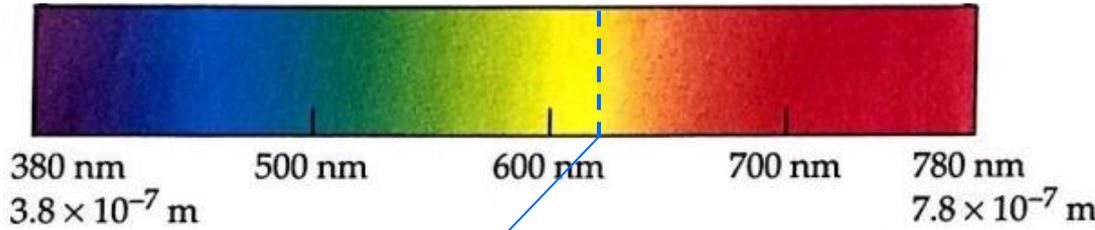
波長( $\lambda$ )と振動数( $\nu$ )の関係を見てみましょう

Q. 何か気づくことは? → 波長と振動数が反比例している

$$\lambda \text{ (m)} \times \nu \text{ (s}^{-1}\text{)} = c \text{ (m/s)}$$

Q. 例題3.1、問題3.1～問題3.3を  
解いてみましょう

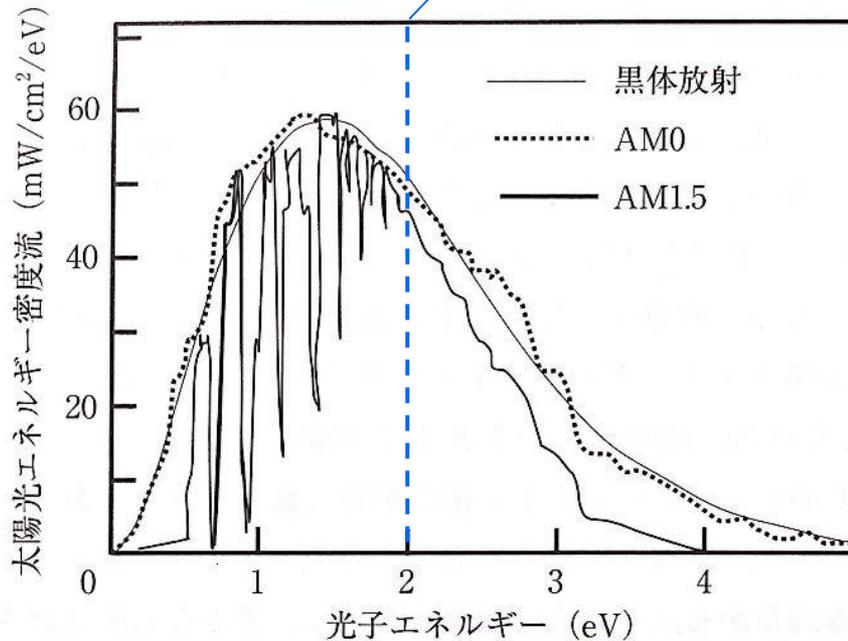
# 波長とエネルギー



$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$$E \text{ (keV)} = 1.2394/\lambda \text{ (nm)}$$

$$\lambda \text{ (nm)} = 1.2394/E \text{ (keV)}$$



2 eVだと約620 nmになる

Q. 太陽電池は1.5 eVより低いエネルギーの光は、吸収しない、それは何nmの光で発電できるのは、その値以上か以下か？

## 太陽光スペクトル

太陽光発電より

# 1900~1930年の物理史

レントゲン: X線

1900

プランク: 黒体輻射

キュリー: 放射性物質

ラザフォード: 原子核

アインシュタイン: ブラウン運動

アインシュタイン: 光電効果

ブラッグ: X線回折

アインシュタイン: 特殊相対性理論

ボーア: 原子模型

トムソン: 電子

周期表と同位体

ドブロイ: 物質波

1925

ボルン: 波動関数

ハイゼンベルク: 不確定性原理、行列力学

シュレディンガー: 波動関数

パウリ: 排他原理



1911 ソルヴェイ会議

量子革命より

# 水素のスペクトル

教科書3.2

1850年代のオングストロームによる水素の輝線スペクトル  
 $\lambda = 656.3, 486.1, 434.1, 410.1$  nmの値が得られていた



図3.4-5

1885年バルマーによる数式化  $\lambda = b \frac{m^2}{(m^2 - n^2)}$   
スイスの数学教師

$n = 2, m = 3, 4, 5, 6$ で $b = 364.6, 364.6, 364.6, 364.5$  nmとなる

\*バルマーは、 $n = 2, m = 7$ を予言し的中させている

Q.  $b = 364.6$  nmとし、 $n = 2, m = 3$ を計算せよ

# 水素のスペクトル

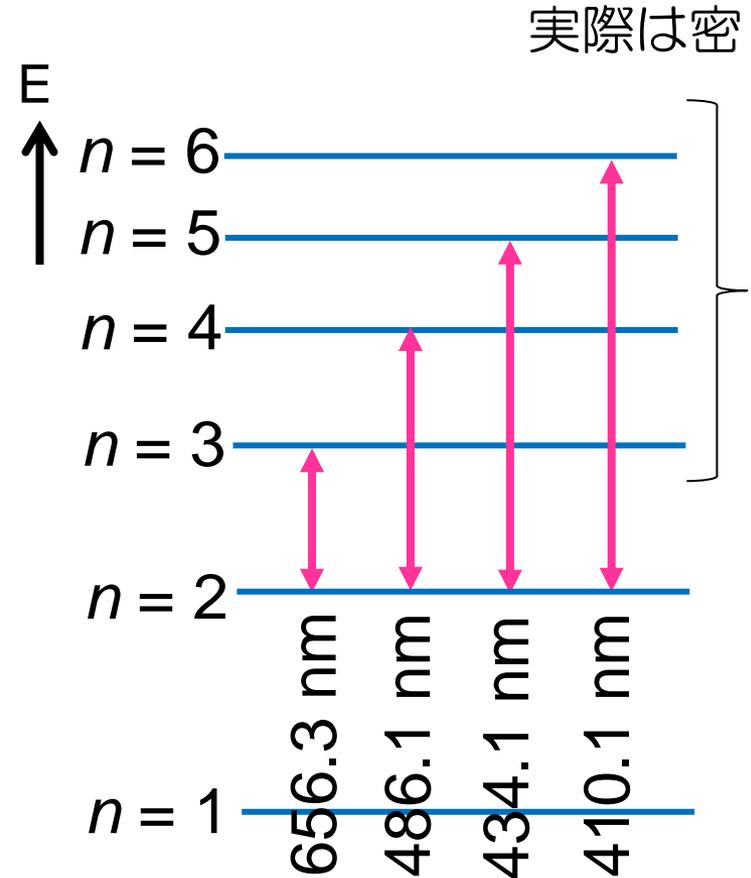
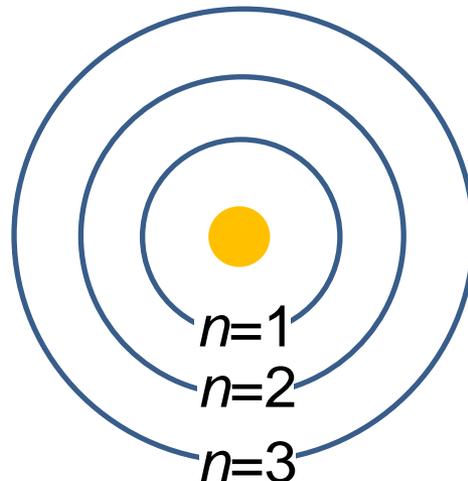
教科書3.2, 3.8

バルマーの発見後、リュードベリは  
様々な原子の線スペクトルに対応する式を発見した

$$1/\lambda = R_{\infty} \left( \frac{1}{(m+a)^2} - \frac{1}{(n+b)^2} \right)$$

$a, b$ は物質の固有の値、  
バルマー系列は $a, b = 0, n = 2$ に対応  
 $R_{\infty}$ はRydberg定数  $1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

内側の電子軌道  
 $n = 1, 2, \dots$



\*波長短い=エネルギー高

# 光電効果

教科書3.3

ベクレルによる溶液中の光起電力発生実験 (1839)

ヘルツによる金属への光照射実験 (1887)

ハルバックスによる金属への光照射と電子の観測 (1888)

1. 電子の放出は一定以上の振動数が必要
2. 光の振動数大で放出電子のエネルギー大
3. 光の強度大で放出電子の量が多くなる

プランクの輻射の法則と振動子モデル (1900)

アインシュタインの光電効果の説明 (1905)

輻射や振動子は  
量子化学で

光量子仮説(波→  $h\nu$  単位の粒)

$$E = h\nu - W$$

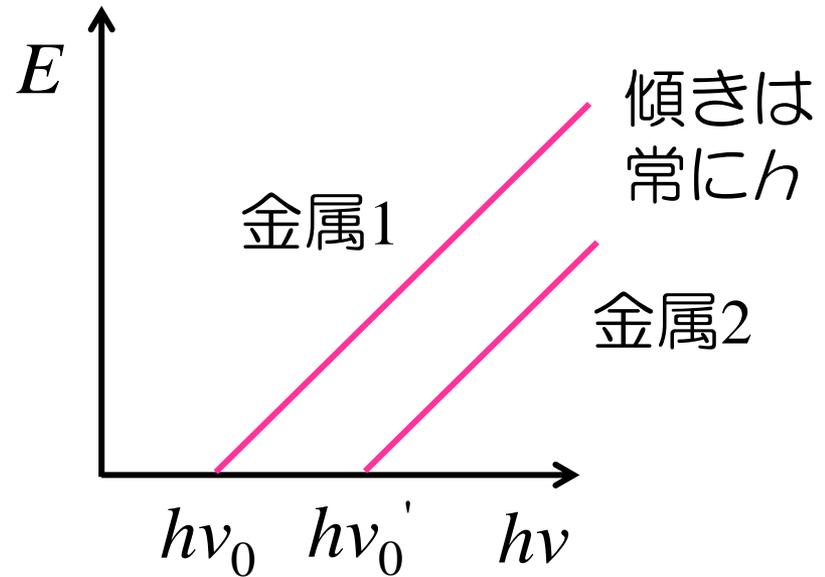
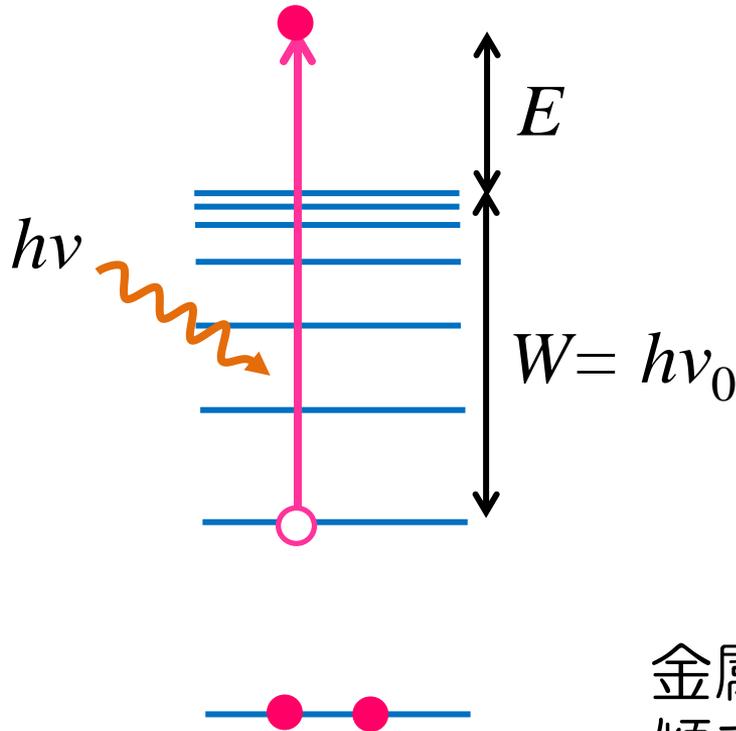
照射光の振動数  $\nu$ 、 $E$ は放出電子のエネルギー(最大値)

$W$ は光電効果が起きる最小の振動数(仕事関数)

# 光電効果

$$E = h\nu - W$$

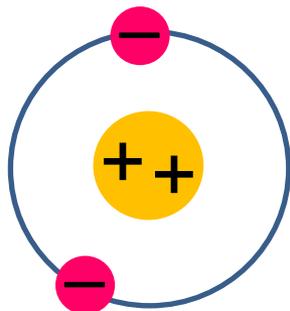
振動数  $\nu$  の光を金属に照射すると  
 $W$ 以下では光電効果が起きない



金属によって仕事関数は異なるが  
傾きは常に一定( $h$ =プランク定数)

Q. 教科書3.3の後半「この洞察に～観測される」読上げる

# 土星型原子模型の問題とボーアの量子条件



ラザフォード、長岡らの  
古典的原子模型

ただし... 
$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \right)$$

式(1) 式(2)

なので  $r \rightarrow 0$  で  $-E$  は無限大

\*円運動=中心方向への加速運動→エネルギーを失っていく



ボーアによる角運動量の量子条件で制約をつけた

$$mvr = nh/2\pi$$

対処療法

# 物質の波動性

教科書3.2

1924年のド・ブロイの考察 [博士論文](#)

「光が粒子として振舞うなら電子も波として振舞うのでは」

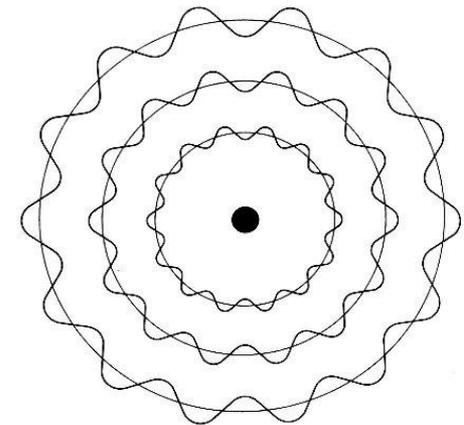
→ 波と粒子の2重性

1929年ノーベル賞

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{hc}{mc^2} = \frac{h}{mc} \rightarrow \frac{h}{mv}$$

ド・ブロイの式

軌道上を運動する粒子ではなく、  
原子核の周りに生じた定在波  
→ 半波長の整数倍条件でボーアモデル  
に正当な根拠



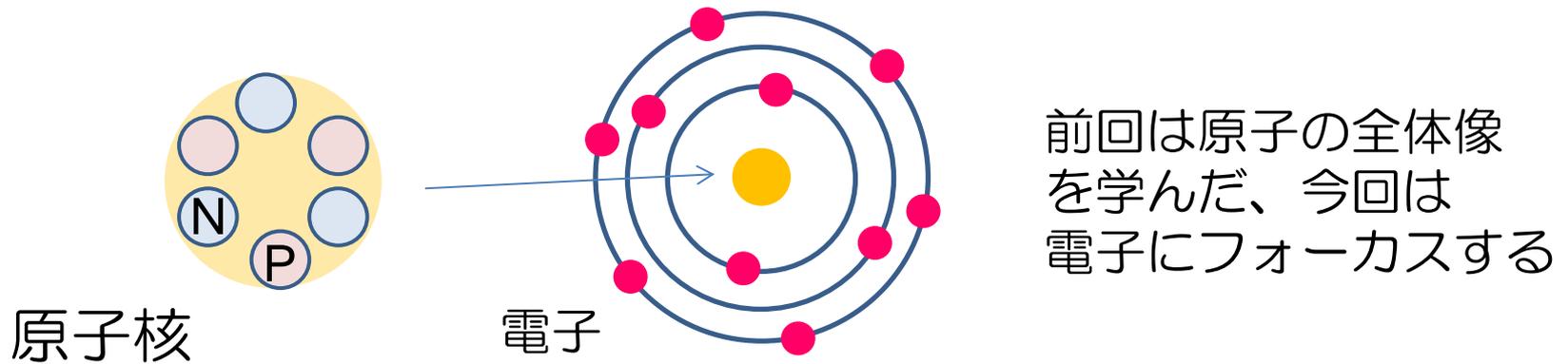
原子の中の定在波

Q. ボーアのモデルを導いてみよう

量子革命より

# 原子の電子配置

ここから、原子の電子配置に入ります。  
教科書3.6, 3.7, 3.9, 3.11, 3.12  
の内容をかなり組み替えてあります。



原子には電子が入る“席”がある、“席”には2つの電子が座れる  
“席”は軌道(orbital)という  
上の図( ${}_{10}^{20}\text{Ne}$ )は内側から1s, 2s, 2p軌道で10個の電子

# 原子の電子配置

原子番号=電子数

	1s	2s	2p
H			
He			
Li			
Be			
B			
C			
N			
O			
F			
Ne			

”席”=軌道は、”学年”ごとに増えていく

K殻: 1s, 最大電子数 $(1) \times 2 = 2$

L殻: 2s, 2p,  $(1+3) \times 2 = 8$

M殻: 3s, 3p, 3d,  $(1+3+5) \times 2 = 18$

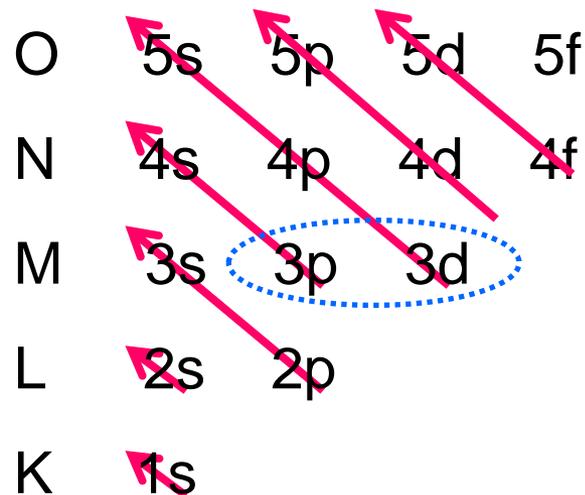
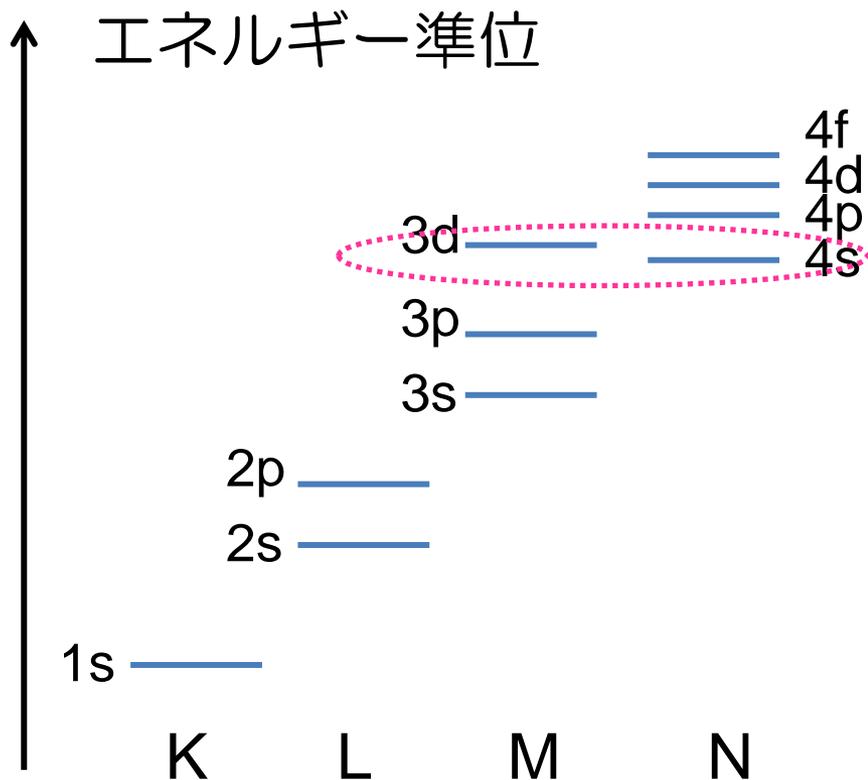
N殻: 4s, 4p, 4d, 4f,  $(1+3+5+7) \times 2 = 32$

”席”の座り方には規則がある

1. 電子はエネルギーの低い軌道から入る(構成原理)
2. 一つの軌道には+-のスピンの2つまでの電子が入る(パウリの原理)
3. 同一エネルギーの場合は異なる軌道に入る(フント則)

Ne  $1s^2 2s^2 2p^6$  と表す

# 原子の電子配置



電子が軌道に入る順序

電子はエネルギーの低い軌道から入る(構成原理)

キーワード

	3d					4s
K						●
Ca						●●
Sc	●					●●
Ti	●					●●

# 原子の電子配置

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
$^{17}\text{Cl}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$^{26}\text{Fe}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$^{28}\text{Ni}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Q. 3つの原理に従って電子を軌道に入れていってみましょう

O 5s 5p 5d 5f

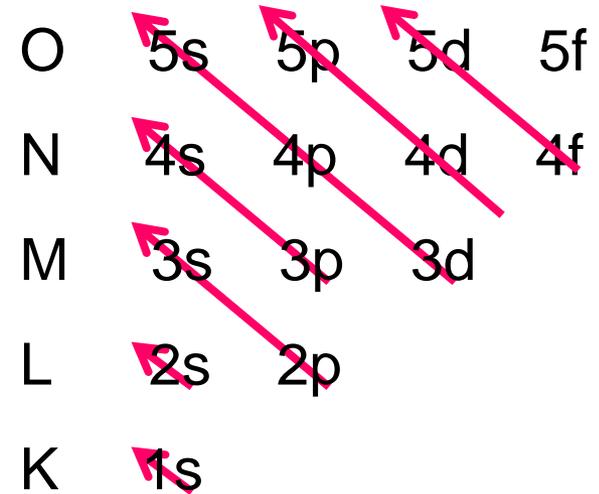
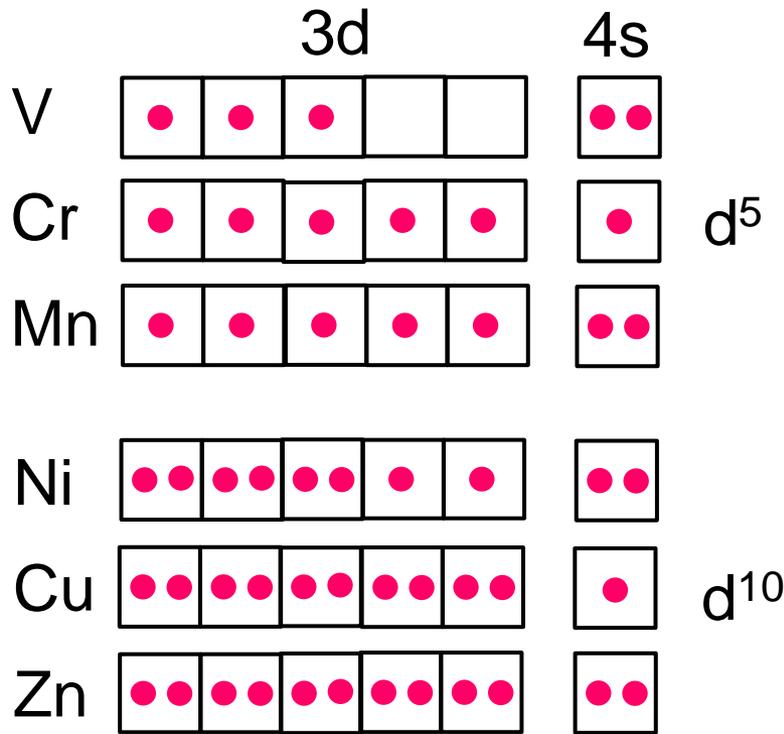
N 4s 4p 4d 4f

M 3s 3p 3d

L 2s 2p

K 1s

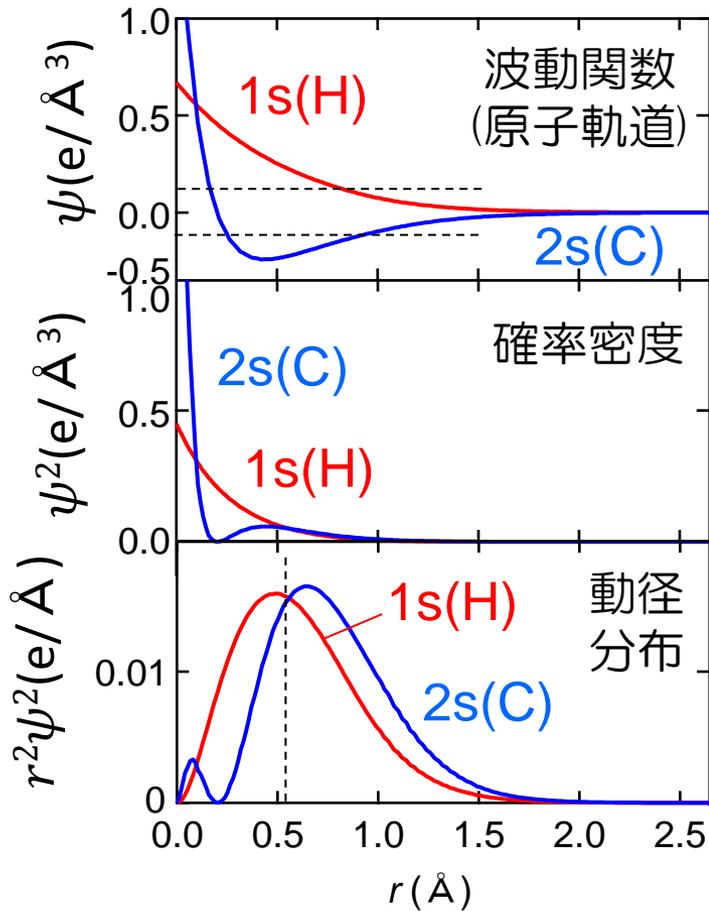
# 原子の電子配置



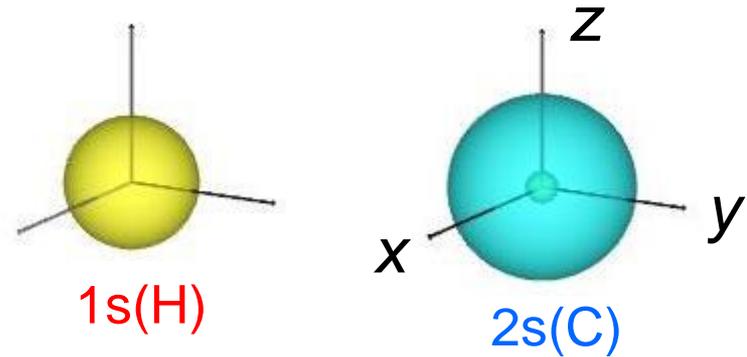
電子が軌道に入る順序  
の例外

半閉殻と閉殻が電子的に特に安定  
理由

# s軌道



$\psi(0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 等電子面(境界面))



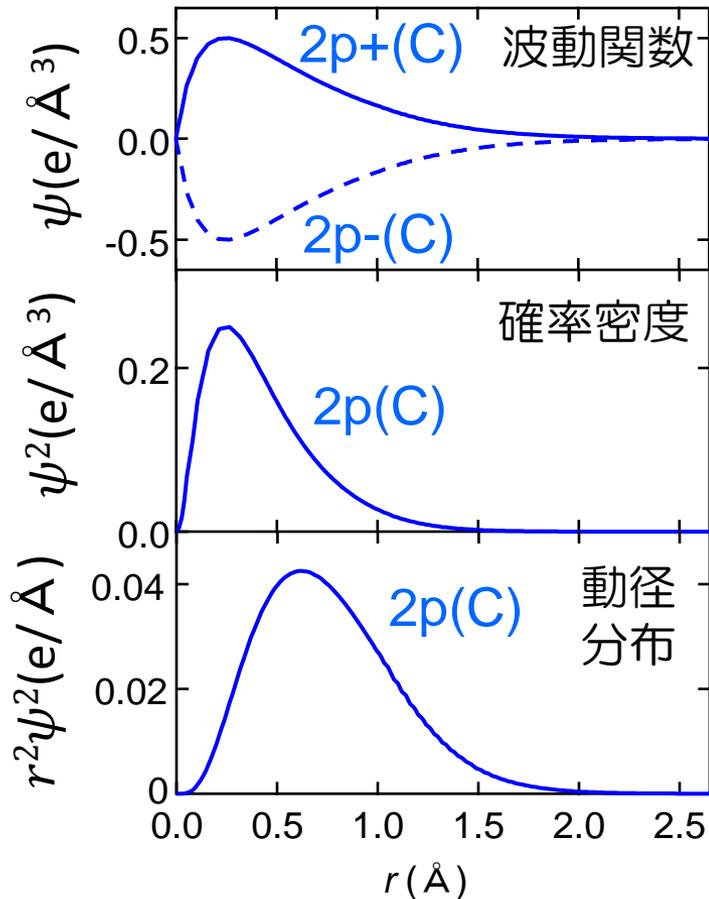
## s軌道の特徴

- 波動関数は角度依存がない
- 核位置に確率密度がある
- 1s, 2sと外側に広がっていく
- 1sの $r^2\psi^2$ の最大値はボーア半径

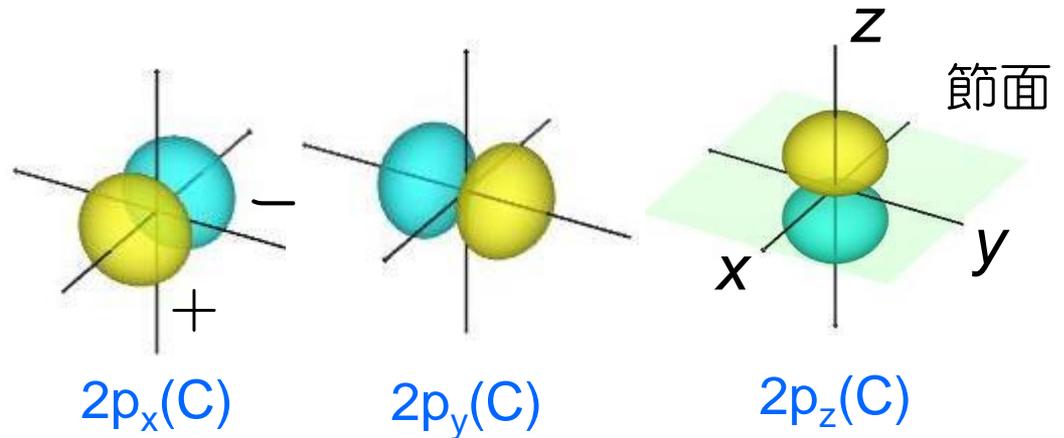
\* $\Psi_2$ は単位体積分で外に行くほど実効的に薄くなる

\*比較は球殻の薄皮( $r = r+dr$ )の合計 $4\pi r^2\Psi^2$ を使用

# p軌道



$\psi(0.1 e/\text{\AA}^3 \text{等電子面})$

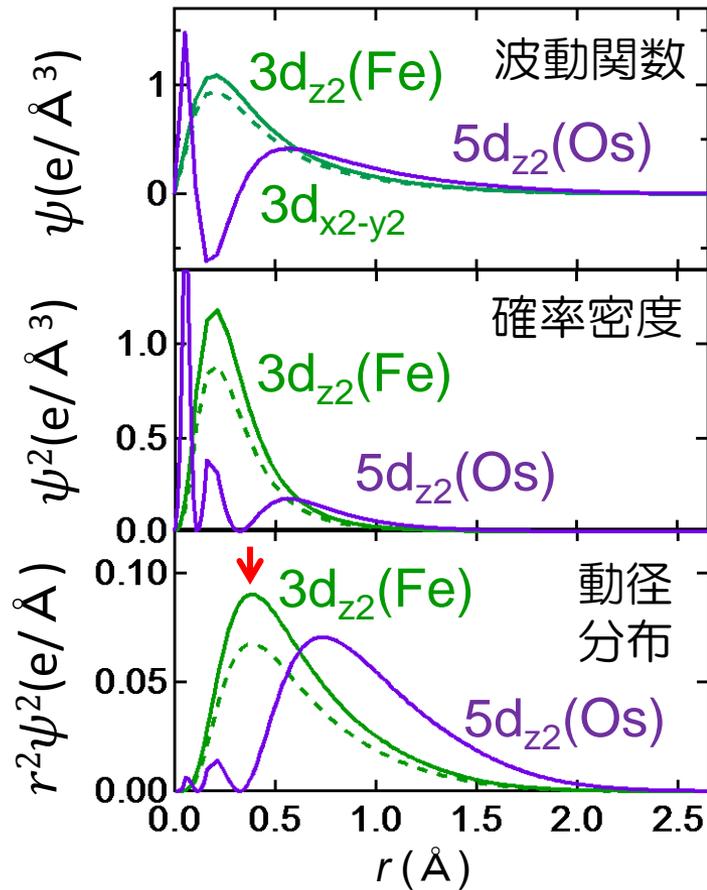


## p軌道の特徴

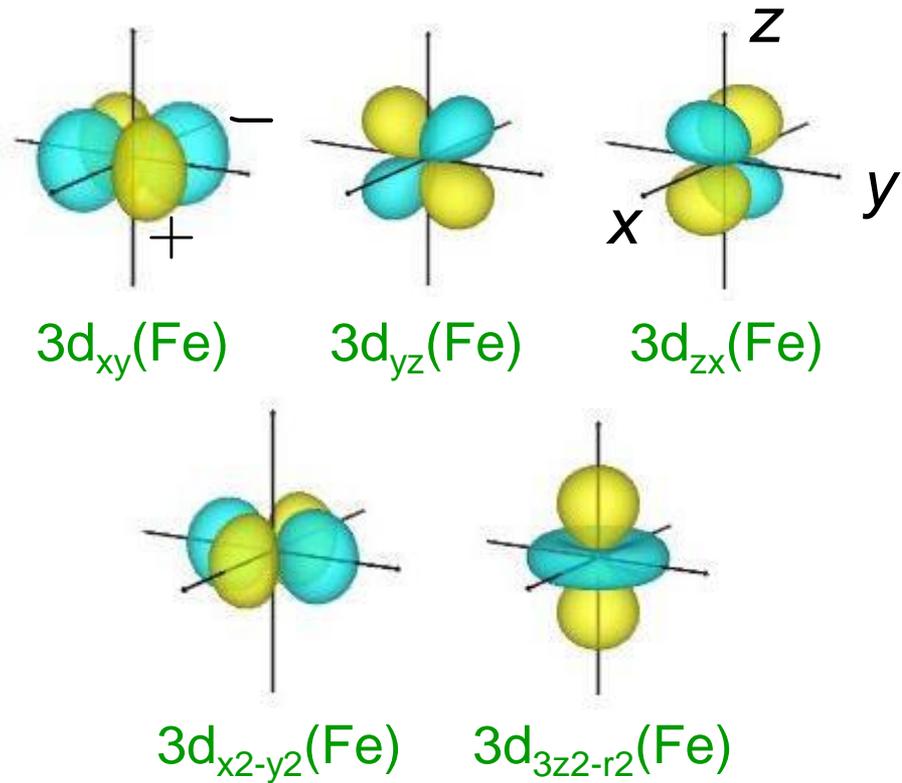
- 波動関数は角度依存がある
- 核位置に確率密度がない
  - \*軌道角運動量があるため
- 等エネルギーが3つ
- 節面がある
- $2p, 3p\dots$ と外へ広がる

E. 3次元図と境界面変化を  
見てみましょう

# d軌道



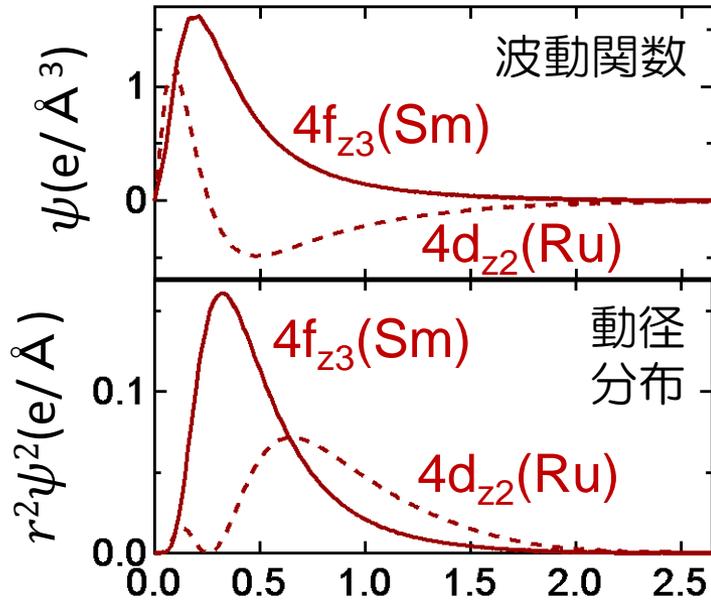
$\psi(0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3 \text{ 等電子面})$



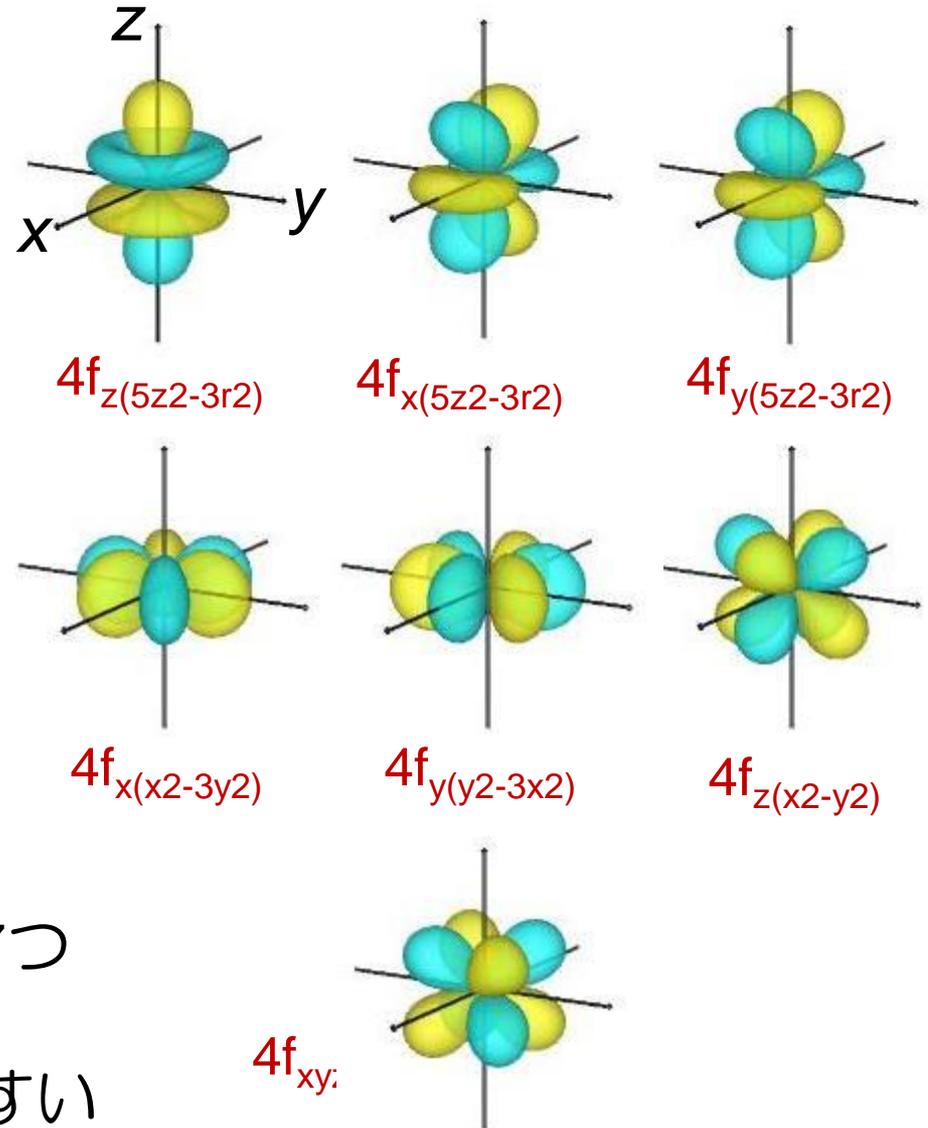
## d軌道の特徴

- 波動関数は角度依存あり、核位置に確率密度なし
- 等エネルギー軌道が5つで節面がある
- 3d, 4d...と外へ広がる

# f 軌道



$\psi(0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3 \text{ 等電子面})$



## f 軌道の特徴

- 波動関数は方向依存
- 核位置に確率密度なし
- 軌道は等エネルギーで7つ
- 節面がある
- 局在的で磁性を持ちやすい

# 原子の電子配置

K殻: 1s, 最大電子数(1)×2=2

L殻: 2s, 2p, (1+3)×2=8

M殻: 3s, 3p, 3d, (1+3+5)×2=18

N殻: 4s, 4p, 4d, 4f, (1+3+5+7)×2=32

“学年”が主量子数( $n$ )

同一種の“席”の数が磁気量子数( $m_l$ )

“席”の種類が方位量子数( $l$ )

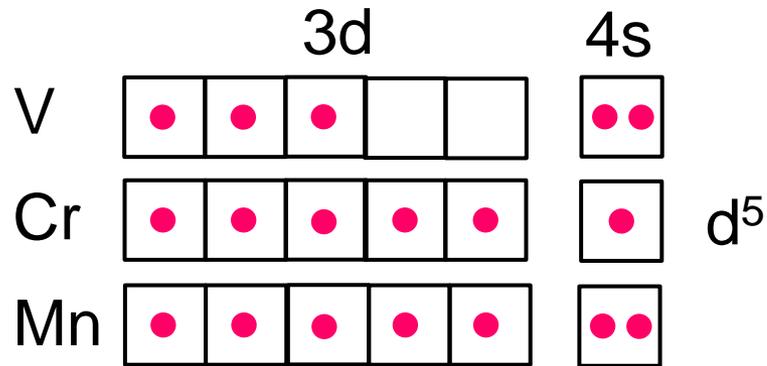
$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, l-1, l$$

s ( $l = 0$ ), p ( $l = 1$ ), d ( $l = 2$ ), f ( $l = 3$ )

“席”は2つの電子が座れるが、その場所の座った電子はスピンアップとスピンドアウンと呼ばれ、それぞれスピン磁気量子数  $m_s = +1/2$  と  $-1/2$  である (図3.14)

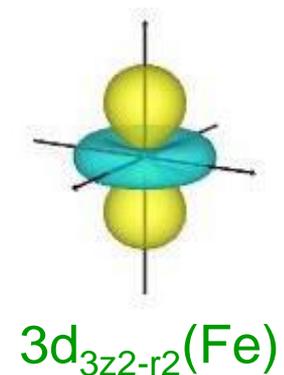
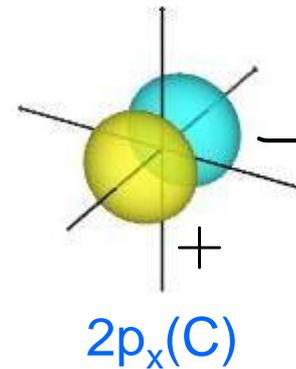
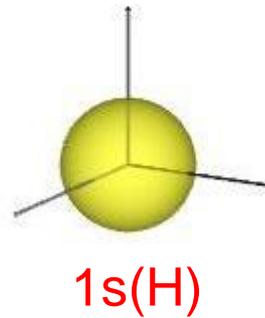


# 本日の最重要ポイント



各原子における  
電子配置の規則

s,p,d,f原子軌道の  
特徴と起源



# 第3回まとめ

今回は、原子の構造について

- 波長と振動数、エネルギーの関係
- 量子世界の始まりのトピック
- 電子配置の規則と各軌道の特徴

を学んだ

次回は「原子の周期性と原子間結合」について  
学びます

\*3.14の原子半径は一読しておくこと

# 一般化学 第3回小テスト

- Q1. 第3回のキーワードを記しなさい
- Q2. 水素のスペクトルでRydbergの式を用いて、  
 $n = 3, m = 4, 5, 6$  (パッシェン系列)の波長を計算せよ
- Q3. 一つの軌道に2つまでの電子が入ること、同一エネルギーの場合は異なる軌道に入ることを何と呼ぶか
- Q4. CrとNiの電子配置をNe  $1s^2 2s^2 2p^6$  のように表せ
- Q5. M殻の軌道の数的主/方位/磁気量子数から説明せよ