

# 無機化学 I

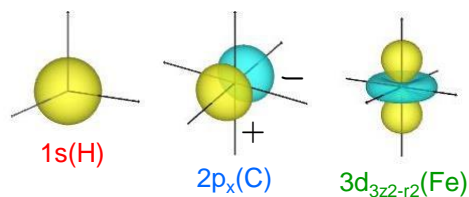
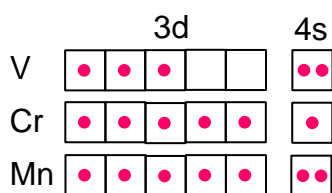
- Inorganic Chemistry I -

## 第2回 原子の電子状態

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

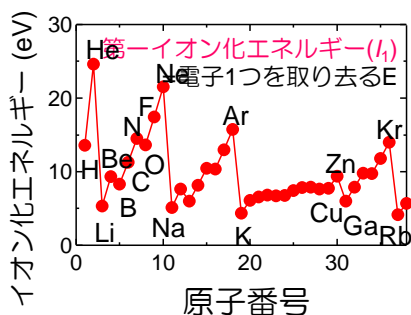
1

### 本日の要点と目標



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

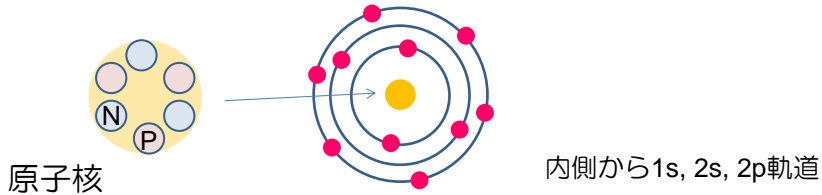


イオン半径、  
イオン化エネルギー  
電子親和力  
電気陰性度  
の原子依存性の理由を  
理解する

2

## 原子の電子配置

原子の電子配置について基本を確認(復習)しましょう



電子( $9.11 \times 10^{-31}$  kg)は陽子( $1.67 \times 10^{-27}$  kg)と中性子( $1.68 \times 10^{-27}$  kg)からなる原子核の周囲を回っている(これまでのイメージ)

\*原子核が圧倒的に重いことに注意

3

## 補足：原子の相対質量

- 原子番号は陽子の数を基本としている
- $^{12}_6\text{C}$ の質量を12としたときの質量を相対質量と呼ぶ
  - \*左下が原子番号、左上が質量数
- $^{12}\text{C}$ は12u、 $^1\text{H}$ は1.0078u、 $^{16}\text{O}$ は15.9949u
- \*質量数は陽子と中性子の数の和で核種を区別するもの
- \*原子量は同じ元素の全同位体の相対質量の平均値

Q. 多くの原子で質量数が原子番号の倍ではない、なぜ?

4

## 原子の電子配置

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

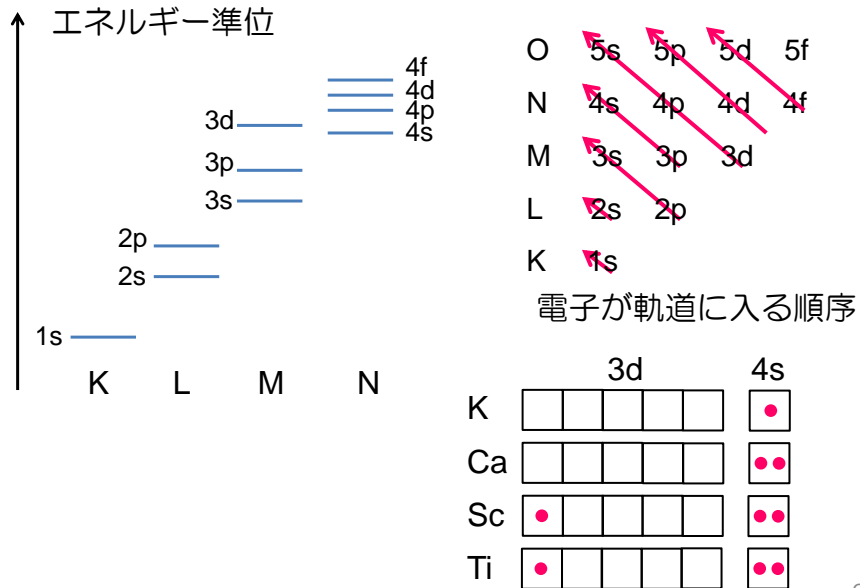
K殻: 1s, 最大電子数 $1 \times 2 = 2$   
 L殻: 2s, 2p,  $(1+3) \times 2 = 8$   
 M殻: 3s, 3p, 3d,  $(1+3+5) \times 2 = 18$   
 N殻: 4s, 4p, 4d, 4f,  $(1+3+5+7) \times 2 = 32$

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

5

## 原子の電子配置



6

## 原子の電子配置

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
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"/>
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"/>
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

7

## 原子の電子配置

	3d	4s	
V	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Cr	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	$d^5$
Mn	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
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"/>	
Cu	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	$d^{10}$
Zn	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	

O	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
N	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
M	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
L	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		
K	<input type="checkbox"/>			

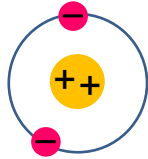
電子が軌道に入る順序の例外

半閉殻と閉殻が電子的に特に安定

ここまでの基本(復習)  
これらの何故?を  
掘り下げるのが今回の  
講義の目的

8

## 土星型原子模型



1904年に提案された古典的原子模型

\*原子核を発見したラザフォードの  
散乱実験は1911発表

長岡半太郎 1865-1950

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

式(1) 式(2)

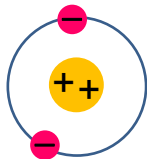
なので  $r \rightarrow 0$  で  $-E$  は無限大

\*円運動=中心方向への加速運動→エネルギーを失っていく

大村市webより

9

## ボーアの量子条件



古典的原子模型の抜本の変革の必要性



プランク則(黒体輻射の振動子量子化) Niels Bohr 1865-1950

量子革命より



角運動量の量子条件  $mvr = n\hbar$  ( $\hbar = h/2\pi$ )

$$\text{式(2)} \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad \text{を用いて軌道半径}$$

$$r_n = m \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{me^2} \quad r_1 = 0.529 \times 10^{-10} \text{m} \sim 0.53 \text{ \AA}$$

ボーア半径

10

## ボーアの量子条件

$$\text{式(1)から } E_n = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n} = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 n^2 \hbar^2}$$

$$E_1 = -13.6 \text{ eV (水素の基底状態)}$$

---

Q.  $r_n$ を導出してみましょう

11

## ボーアの量子条件

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  
 $\lambda = 656.3, 486.1, 434.1, 410.1 \text{ nm}$ の値が得られていた



$$\text{1885年バルマーによる数式化 } \lambda = b \frac{m^2}{(m^2 - n^2)}$$

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



$$\text{振動数の量子条件 } \nu = |E_n - E_m|/h$$

$$\lambda = c/\nu \text{ から } \lambda = \frac{8\epsilon_0^2 h^3 c}{me^4} \frac{n^2 m^2}{(n^2 - m^2)} \quad \text{式(3)を使う}$$

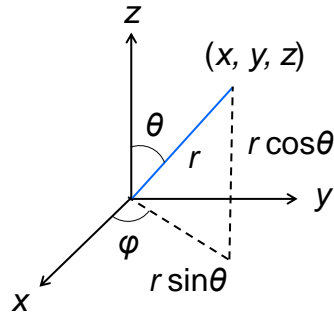
下線部 =  $1/R_\infty = 363.6 \text{ nm} \sim 364.5/4 \text{ nm}$ とほぼ一致  
( $R_\infty$  はリュードベリ定数)

12



## 極座標表示

極座標系

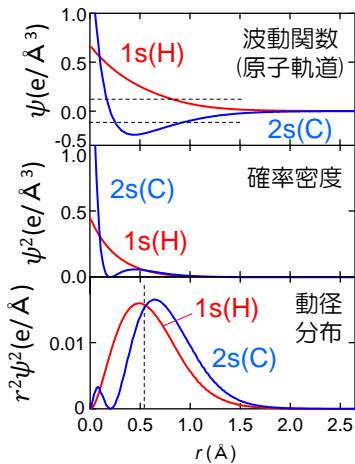


$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi \\ z &= r \cos\theta \end{aligned}$$

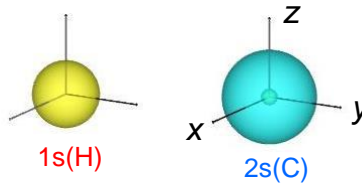
式を解くと、 $E$ と角運動量の固有値、動径方向分布 $R_{nl}(r)$ と角度分布 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 得られる。導出は量子化学/量子力学で。無機化学では軌道の把握が重要なので、式より先に軌道の様子を先にみる。

15

## 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

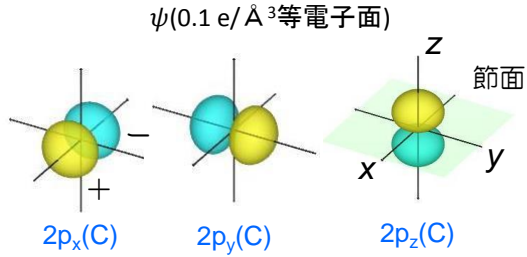
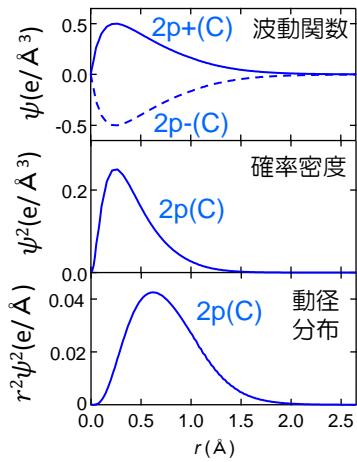
\* $\Psi_2$ は単位体積分で外に行くほど実効的に薄くなる

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

16



## p軌道



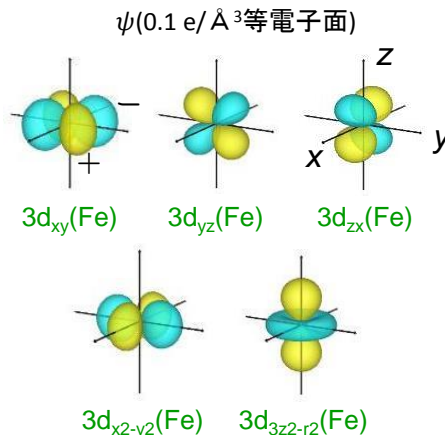
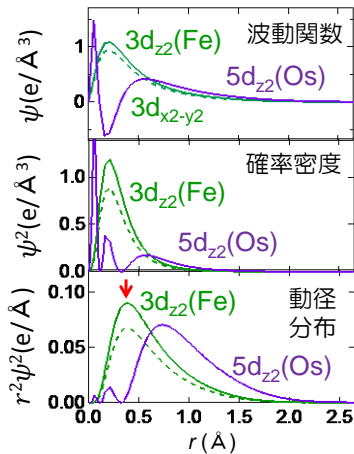
### p軌道の特徴

- 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...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

17

## d軌道

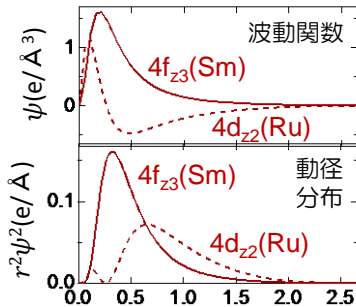


### d軌道の特徴

- 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

18

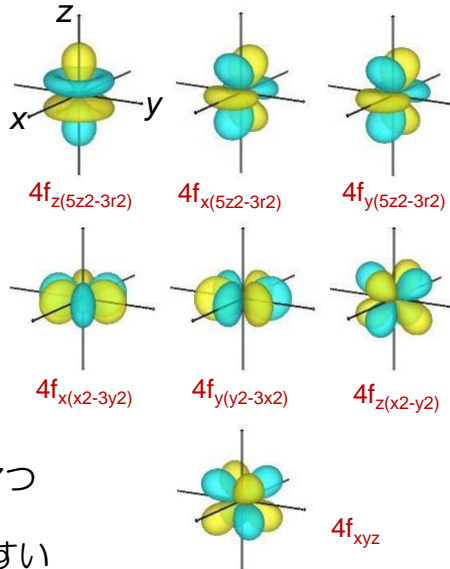
## f 軌道



### 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

ψ(0.1 e/Å³等電子面)



19

## シュレディンガー方程式

シュレディンガー方程式を解くと、量子化エネルギー準位、角運動量、角運動量z成分と変数分離された波動関数が算出される \*解く過程は量子化学/量子力学で

$$\text{エネルギー準位 } E_n = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2n^2h^2}$$

動径方向の波動関数  $R_{n,l} (= \Psi)$

$$R_{1,0} = 2(Z/a_0)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{2,0} = 1/2\sqrt{2} (Z/a_0)^{3/2} (2 - Zr/a_0) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{2,1} = 1/2\sqrt{6} (Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{3,0} = 2/81\sqrt{3} (Z/a_0)^{3/2} (27 - 18Zr/a_0 + 2Z^2r^2/a_0^2) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{3,1} = 4/81\sqrt{6} (Z/a_0)^{3/2} (6Zr/a_0 - Z^2r^2/a_0^2) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{3,2} = 4/81\sqrt{30} (Z/a_0)^{3/2} (Z^2r^2/a_0^2) e^{-Zr/3a_0}$$

K,L,M,N

主量子数  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

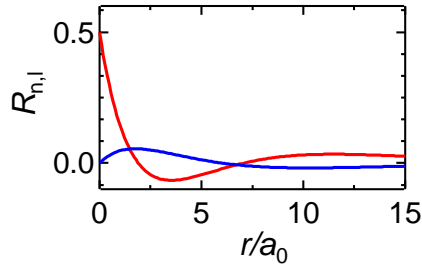
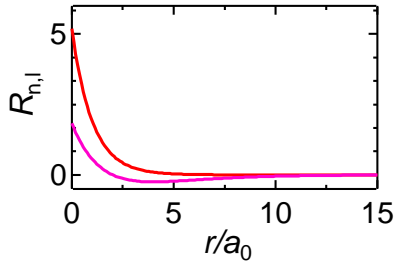
方位量子数  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

s, p, d, f

Q. 式の意味を  
考えましょう

20

## シュレディンガー方程式



$$R_{1,0} = 2(Z/a_0)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{2,0} = 1/2\sqrt{2} (Z/a_0)^{3/2} (2 - Zr/a_0) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{2,1} = 1/2\sqrt{6} (Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{3,0} = 2/81\sqrt{3} (Z/a_0)^{3/2} (27 - 18Zr/a_0 + 2Z^2r^2/a_0^2) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{3,1} = 4/81\sqrt{6} (Z/a_0)^{3/2} (6Zr/a_0 - Z^2r^2/a_0^2) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{3,2} = 4/81\sqrt{30} (Z/a_0)^{3/2} (Z^2r^2/a_0^2) e^{-Zr/3a_0}$$

Q. 式の意味を  
考えましょう

21

## シュレディンガー方程式

角度依存部分の波動関数  $Y_{l,m} (= \Psi)$

$$Y_{0,0} = 1/2\sqrt{\pi}$$

$$Y_{1,0} = 1/2\sqrt{3/\pi} (z/r)$$

$$1/\sqrt{2}(-Y_{1,0} + Y_{1,1}) = 1/2\sqrt{3/\pi} (x/r)$$

$$i/\sqrt{2}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) = 1/2\sqrt{3/\pi} (y/r)$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{15/16\pi} (3z^2 - r^2)/r^2$$

$$1/\sqrt{2}(Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = \sqrt{15/16\pi} (x^2 - y^2)/r^2$$

$$i/\sqrt{2}(-Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = \sqrt{15/4\pi} xy/r^2$$

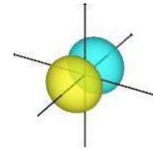
$$i/\sqrt{2}(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) = \sqrt{15/4\pi} yz/r^2$$

$$1/\sqrt{2}(-Y_{2,1} + Y_{2,-1}) = \sqrt{15/4\pi} zx/r^2$$

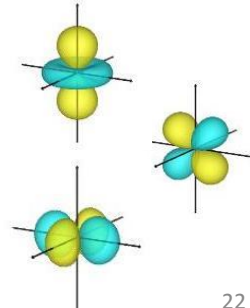
磁気量子数

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

p軌道



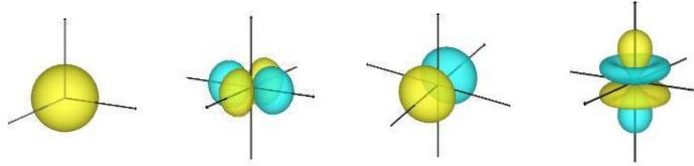
d軌道



22

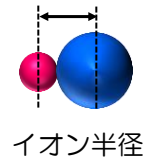
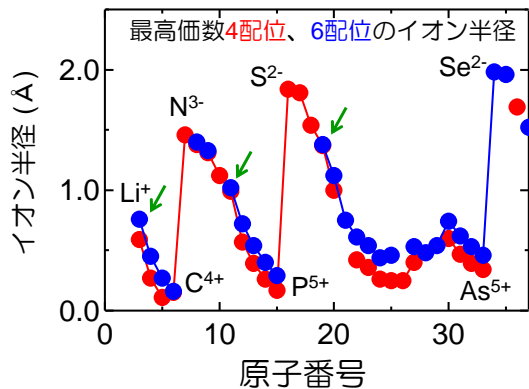
## 波動関数の特徴まとめ

- s軌道は角度依存がなく、核位置に確率密度がある
- p~f軌道は角度依存があり、核位置に確率密度がない
- 量子数nの増加で軌道は外側に広がり、E準位も高くなる
- 1s, 2s, 2p, ...の殻や軌道の数シュレディンガー方程式の量子化された固有値で決まっている



23

## イオン半径



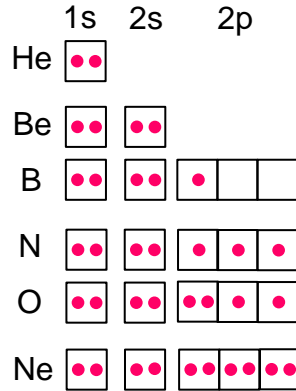
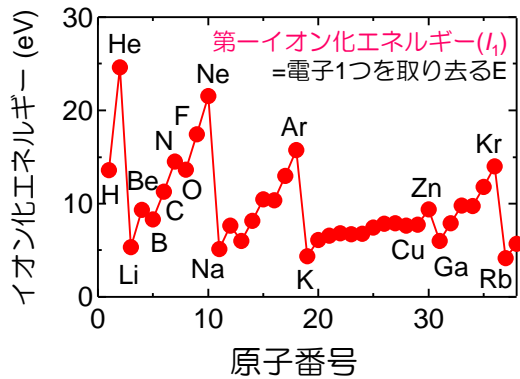
→は、1価のアルカリ金属 (同族元素)

Q. 気づくことは?

- 希ガス配置で極大値を示す→閉殻の安定化
- 同じ希ガス配置の間はイオン半径は減少を続ける→核電荷の増加
- 14~15族で+-の切り替わりがある
- 原子番号増加で同族元素の半径は増加→軌道の広がり

24

## イオン化エネルギー

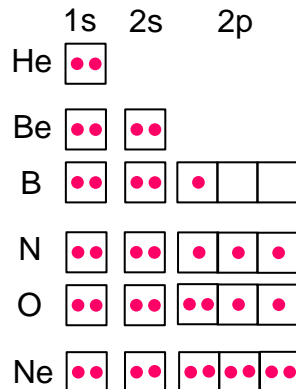
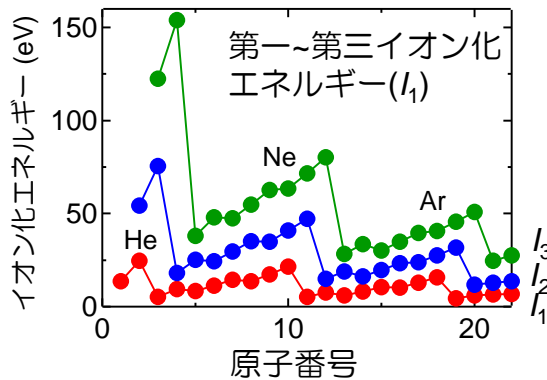


Q. 気づくことは?

- 希ガスで極大値を示した後、極小値をとる→閉殻の安定化
- $I_1$ 大でイオン化困難、小でイオン化しやすい
- 原子番号大で極大値が切り下がっていく→軌道の広がり
- 細かい入れ替わりがある→閉殻、半閉殻、クーロン反発 (電子配置と密接な関係)

25

## イオン化エネルギー



Q. 気づくことは?

- 第一から第三の順で*I*が増加→核の電荷が増加していくため
- 極大値がずれていく→閉殻
- 低い原子番号で上昇が顕著→閉殻の1s電子が特に安定

26

## 電子親和力(electron affinity)

H							He	単位 (eV)
0.75							-0.5	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
0.62	≤0	0.28	1.26	-0.07	1.46	3.40	-1.20	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
0.55	≤0	0.44	1.39	0.75	2.08	3.62	-1.00	
K	Ca							
0.50	0.02							

**電子親和力:** 原子に電子を加えたとき放出されるエネルギー

同一周期で原子番号大きいほどEAも大きい  
 同一族で原子番号大きいほどEA小さい  
 Q. つまり陰イオンになりやすいのは?

27

## 電気陰性度(Electron negativity)

H							He	単位 (eV)
3.06							5.50	
2.20								
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.6	
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36	
0.93	1.31	1.61	1.9	2.19	2.58	3.16		
K	Ca							
1.03	1.3							
0.82	1.00							

キーワード

**電気陰性度:** 化合物中電子が電子を引き付ける力

マリケンの定義  $\chi_M = (I + E_a)/2$ , ポーリングの値  $\chi_P = 1.35\sqrt{\chi_M - 1.37}$

イオン化エネルギーと電子親和力が大きい原子は  
 電子を失うより獲得しやすい \*結合の所でまた再掲します

28

## イオン化エネルギーと電子親和力

第一イオン化エネルギー：原子から電子を取り去り  
1価の陽イオンにするために必要なエネルギー

電子親和力：1価の陰イオンになるとき放出するエネルギー

仕事関数：固体表面から電子を引き抜くためのエネルギー

\*これらは分光測定、電子状態計算によって求められる

(酸化還元電位：酸化還元反応における電極電位)



## 第2回まとめ

- 電子配置の基本法則
- s~f軌道の特徴
- シュレディンガー方程式のまとめ
- イオン半径、イオン化エネルギーなどの  
周期表との関係  
を学んだ

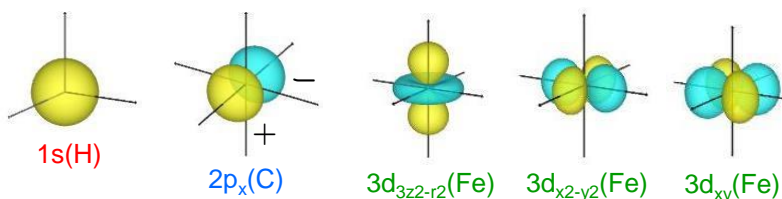
次回は「結合と軌道」  
原子間結合と軌道について学びます

\*今回の構造描画、電子軌道描画VESTAを使用

\*電子軌道の計算はDV-X $\alpha$ 法 (量子材料化学入門、足立裕彦著)を使用

30

## 本日の最重要ポイント



### s,p,d,f原子軌道の特徴と起源

H								He
3.06								5.50
2.20								4.6
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.6	
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36	
0.93	1.31	1.61	1.9	2.19	2.58	3.16		
K	Ca							
1.03	1.3							
0.82	1.00							

イオン半径、  
 イオン化エネルギー  
 電子親和力  
 電気陰性度  
 の原子番号依存性

31

## 無機化学I 第2回小テスト

学籍番号	
氏名	

- Q1. 第2回のキーワードを示せ
- Q2.  $^{12}_6\text{C}$ の質量を12としたときの質量を何と呼び、どう表すか
- 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. VとCrの電子配置を[Ne]  $1s^2 2s^2 2p^6$ のように表せ
- Q5. s軌道とp軌道の違いを2つ、共通点を1つ記せ
- Q6. M殻の軌道の数的主/方位/磁気量子数から説明せよ

32