

## 基礎現代化学

### § 1 原子の構造

#### 波動関数の意味

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

この上の式の意味は

(並進エネルギー演算子+位置エネルギー) (波動関数) = (全エネルギー) (波動関数) ということだそうです。あと、全エネルギーEはスカラーです。Ψで両辺割れよか思いましたが、左辺に微分演算子があるので割れません。また、この式は、波の方程式と、量子化条件とかから出てくるらしいのですが詳しいことはわかりません。まあ、天から降ってきたとでも思ってください。運動方程式のように。

波動関数Ψの性質としては、これの絶対値の2乗を全空間で積分すると1になるというのがあります。これはどこかに必ず粒子が存在するということを示しています。しかし、これは波動方程式からは出てきません。波動方程式の形からしてΨを定数倍しても特に式が変わらないからです。この条件は、1にしたほうが確率として認識しやすいためにそうしたのだと思います。なぜ、絶対値の2乗が存在確率になるかという、これが波の方程式の振幅の2乗と関係しているからだそうです。

以下、原子に限定して話をします。波動方程式は数学的には一般に解けません。数学的に解けるのは、水素原子のみです。波動方程式を解くときに決めなければいけないのは、位置エネルギーだけです。電子が2個以上あると位置エネルギーが決められません。(片方の電子の位置がわからないのに、距離がわからなければわからないクーロンエネルギーが決められますか?) と、ということで、後は全部近似となります。水素原子の軌道については自分で適当に参照してください。

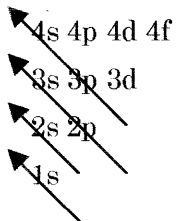
多電子原子の波動方程式は近似で求めるわけですが、こういう原子でも水素原子の軌道と似たようなのが観測されるので、まあ似たようなものだろうという仮定をたてて、実際には波動方程式を解かなければわからないはずの電子の軌道をおおまかに予測して、それを用いてそれぞれの電子についての位置エネルギーの式を出します。このとき、水素原子の型でない波動方程式は解けないので、外側の電子は内側の電子と原子核を区別しないで、原子核の正電荷から内側の電子の負電荷を引いた (正確には足すわけだが) ものを核だと思って (これを遮蔽といいます。これは、主量子数が違うものに対して考えます。主量子数が同じ場合、方位量子数の大小で浸透という効果を考えるそうです) 波動方程式を解きます (実際には補正がかかるようだが)。それで、波動方程式がひとまず解けるわけだが、仮定があまりに適当なので、今度はこの軌道を仮定して同じ事を繰り返すそうです。こういうことを何回もくりかえすと、実際の軌道にほとんど近い波動関数が得られるのだそうです。

### 電子配置の構成原理

1. よりエネルギーの低い軌道から順に入る。
2. ひとつの軌道には2個の電子までしか入らない (Pauli の排他律)
3. エネルギーの等しいいくつかの軌道がある場合には異なる軌道にスピンを平行にして入る。(Hund の規則)

電子の構成原理にはこういう性質があるらしい。どうしてそうなるのかはさっぱり。

結果論として、軌道のエネルギーがもとまっているので、電子がどのように入っていくのかはわかる。私が昔教わったのは



みたいな感じで下のほうからはいっていきらしい。そう考えるとアルカリ金属とアルカリ土類金属はsで、ほかは大体pだとわかる。ちなみに、sは軌道がひとつ、pは軌道が3つあり、その各々の軌道に対して電子が2個まで入るので、20個元素を覚えさせられたのもわかるような気がするわけである。それ以上やると、dが入ってくるからね。まあ、これが金属なのかと思うわけだが。そういうことなので、s p d fで考えると、元素の周期性もそうなのかもねと思うのである。