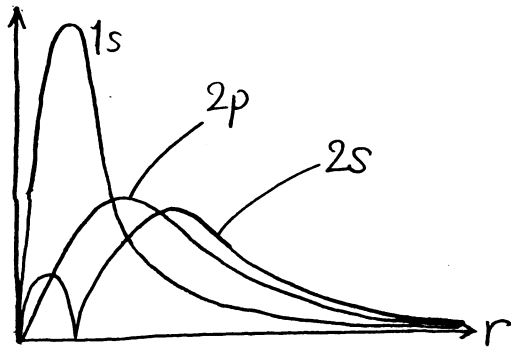


① 動径分布関数 p.13 図1.3

$4\pi r^2 R^2$



○ 半径  $r$  の球面上の電子の存在確率

○ 確率だから面積はすべて同じだ。

○ 1電子系でも  $2s$  と  $2p$  にエネルギー差ができる理由

○ 内殻の電子が最外殻のエネルギー状態に影響を与えている。  
遮蔽によって

だから、 $2s$  と  $2p$  のどちらが遮蔽されているか考えよう。

○  $2s$  の小さな極大は  $1s$  の内側にあるから、

$1s$  による遮蔽はほとんど受けない。よって  $2p$  より安定化されている。  
 これを貫入という。

○ 主量子数  $n$  が大きくなるほど、軌道の広がり (電子の存在確率がピークの所の  $r$ ) は大きくなる。

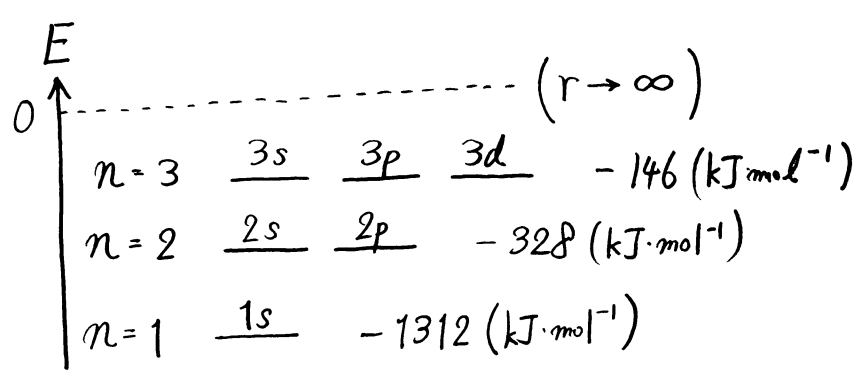
○  $3d$  と  $4s$  は p.14 の図。

### ② 1.3 電子を軌道に詰める

○ 電子が1つの原子の場合

- $m$  : 電子の質量
- $Z$  : 核の電荷
- $e$  : 電子の電荷
- $n$  : 主量子数
- $h$  : プランク定数

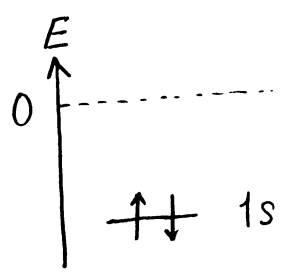
$$E = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} = -1312 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$



### ② 1.3.1 遮蔽

○ ヘリウム He ( $Z=2$ )

1つの電子が核の  $Z$  を遮蔽するので、実質的に  $1 < Z < 2$  になる。



$$\bullet \quad Z^* = Z - S$$

$Z^*$  : 有効核電荷

$S$  : 遮蔽定数

○  $S$  の概算値は、スレーターの規則によって見積られる。(教) p.11

○ 内殻の電子は、価電子が受ける核電荷を遮蔽しているだけ。

## Q 1.3.2 軌道の動径分布と貫入

- スレーターの規則では、 $ns$  電子と  $np$  電子は同じ  $Z^*$  を感じる。  
実際にはちがうのは貫入のせい。
- $2s$  は核の近くに小さな極大があるので、 $2p$  と比べて  $1s$  の遮蔽をうけにくい。  
 $2s$  の方が  $2p$  より核に強く引かれるので安定化される。

• 一般的に、

1. エネルギーは  $ns < np$

(ただし  $n$  が大きくなると、この差は小さくなる。)

2. 同一周期を右へ:

$Z^*$  が大きくなるので軌道は集中する (原子サイズは小さくなる)

3. 同一族を下へ:

$Z^*$  が大きくなるが、 $n$  が大きくなるので軌道は広がる。

- $3d$  と  $4s$  ( $4d$  と  $5s$  も同様) も、貫入により、  
わずかにエネルギー差がある。(p.14 図1.5)

$$4s < 3d$$

- Fe の電子配置:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$   
 $Fe^{2+}$  " : " "  $3d^6 4s^0$

- 遷移金属イオンやその化合物では、

$$3d < 4s, \quad 4d < 5s, \quad 5d < 6s \quad \text{となる。}$$

陽イオンになると、 $Z^*$  が増大し、 $3s, 3p$  が縮み、

$4s$  の貫入効果が減少して  $3d < 4s$  になる。

- $d$  電子が価電子になる!

→ いろいろ変わった性質をもってる (色がつくとか)