

物理化学III (4週目)

先週の続き - 「電子」と「軌道」

●量子数

- (1) 主量子数 [n] ... 殻の記号に相当する数 (K殻 $n = 1$, L殻 $n = 2$...)
- (2) 方位量子数 [l] ... 軌道の記号に相当する数 ($s = 0$, $p = 1$...)
- (3) 磁気量子数 [m] ... $-l$ から l までの整数値で、 $(2l + 1)$ 個存在する値
- (4) スピン量子数 [s] ... スピンの向きを示す値; $s = \pm 1/2$

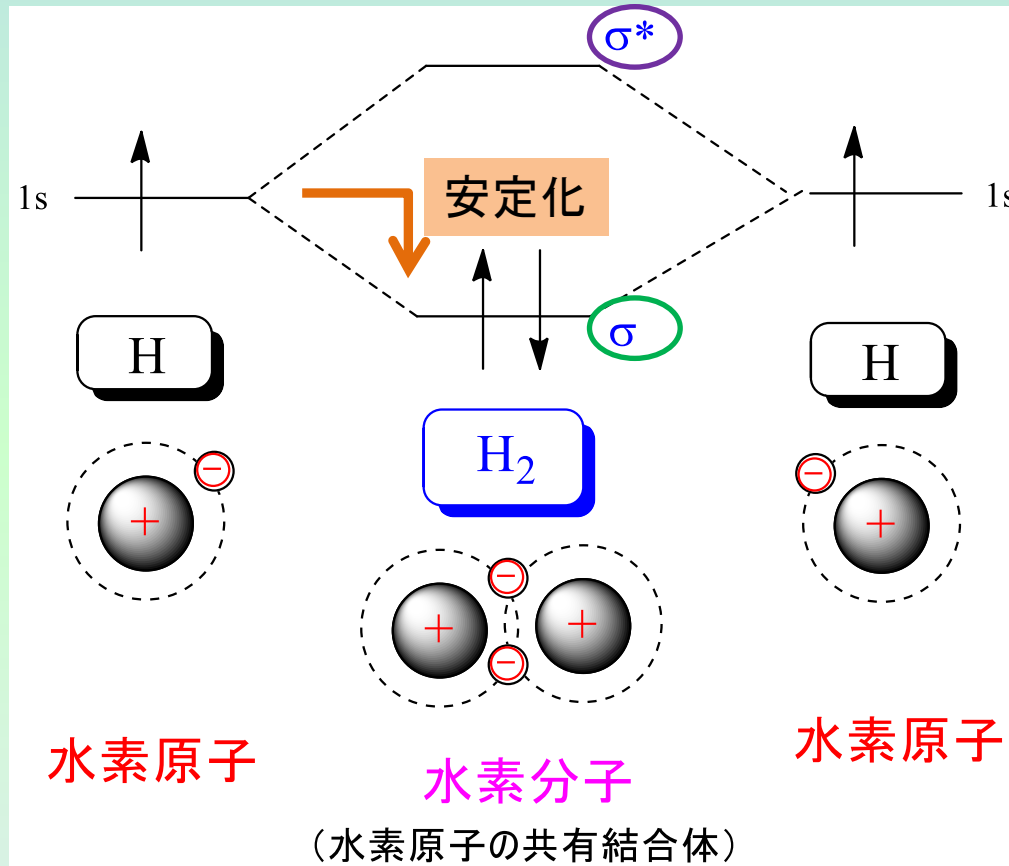
「電子の状態は、 n 、 l 、 m 、 s の4つの量子数によって決められる。主量子数 n に対応して n 通りの方位量子数 l がある。またそれぞれの l に対応して $2l + 1$ 通りの磁気量子数 m がある。さらに、これら3つの量子数で決められた状態に、スピン量子数 s の異なった二つの状態が存在する。

よって、主量子数 n の殻には、 n^2 通りの異なった軌道の状態が存在し、 $2n^2$ 通りの異なった電子の状態が存在することになる。」

原子と分子の「電子」と「軌道」

水素分子(H_2)の例

「分子軌道法」



H—H 原子間に
 σ 結合の共有結合

σ

結合性軌道(低エネルギー準位) → 安定化

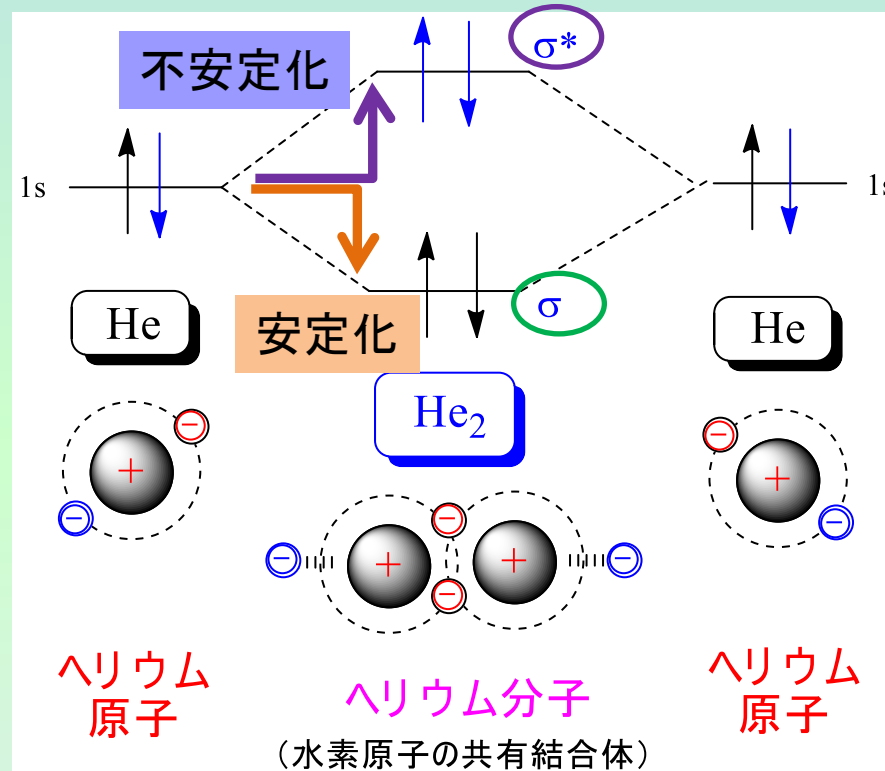
σ^*

反結合性軌道(高エネルギー準位) → 不安定化

原子と分子の「電子」と「軌道」

ヘリウム二原子分子(He_2)の例

※ 存在しません



交換反発

He—He 原子間に
 σ ・ σ^* 各2電子

σ

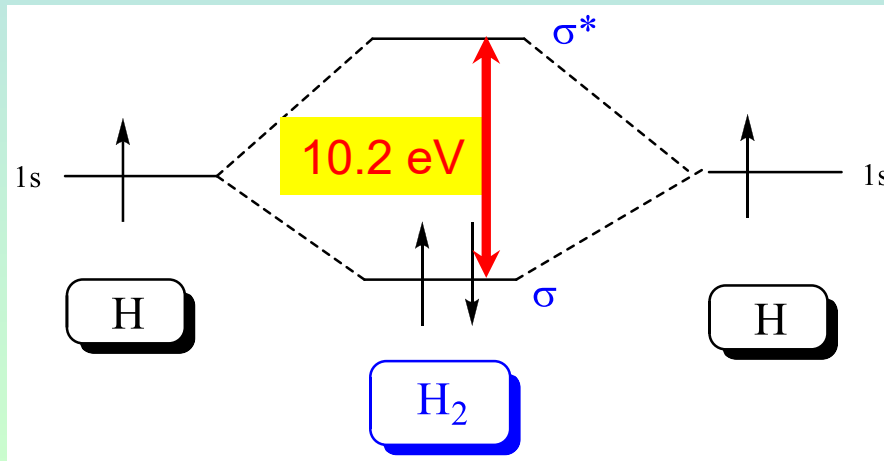
結合性軌道(低エネルギー準位) → 安定化

σ^*

反結合性軌道(高エネルギー準位) → 不安定化 大

価電子 s 軌道による σ 結合では、結合性軌道安定化 $\ll$ 反結合性軌道不安定化

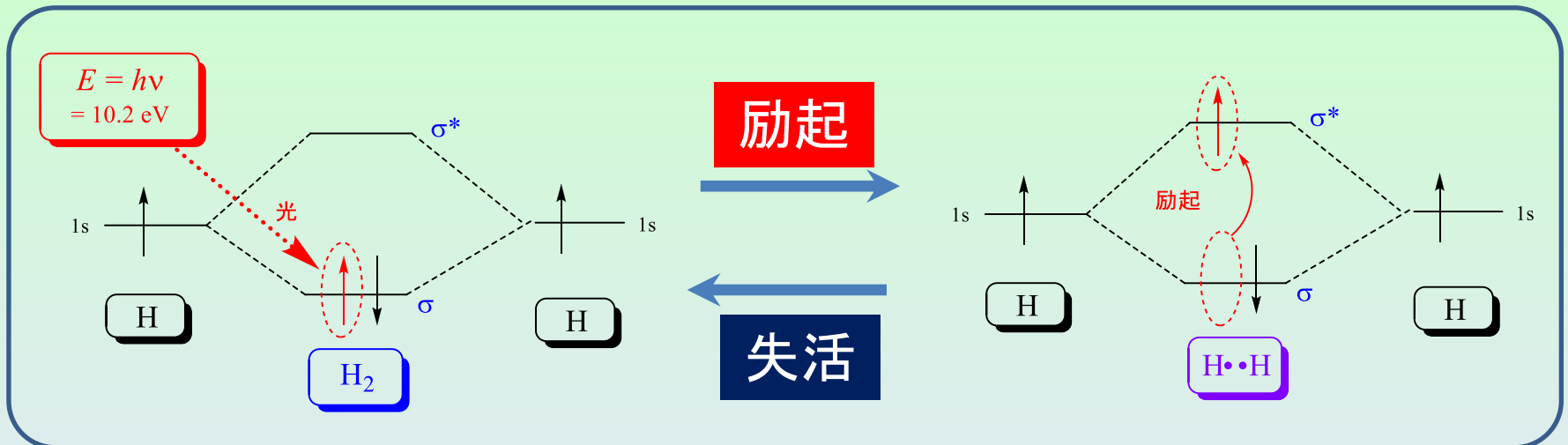
「バンドギャップ」と「光励起」



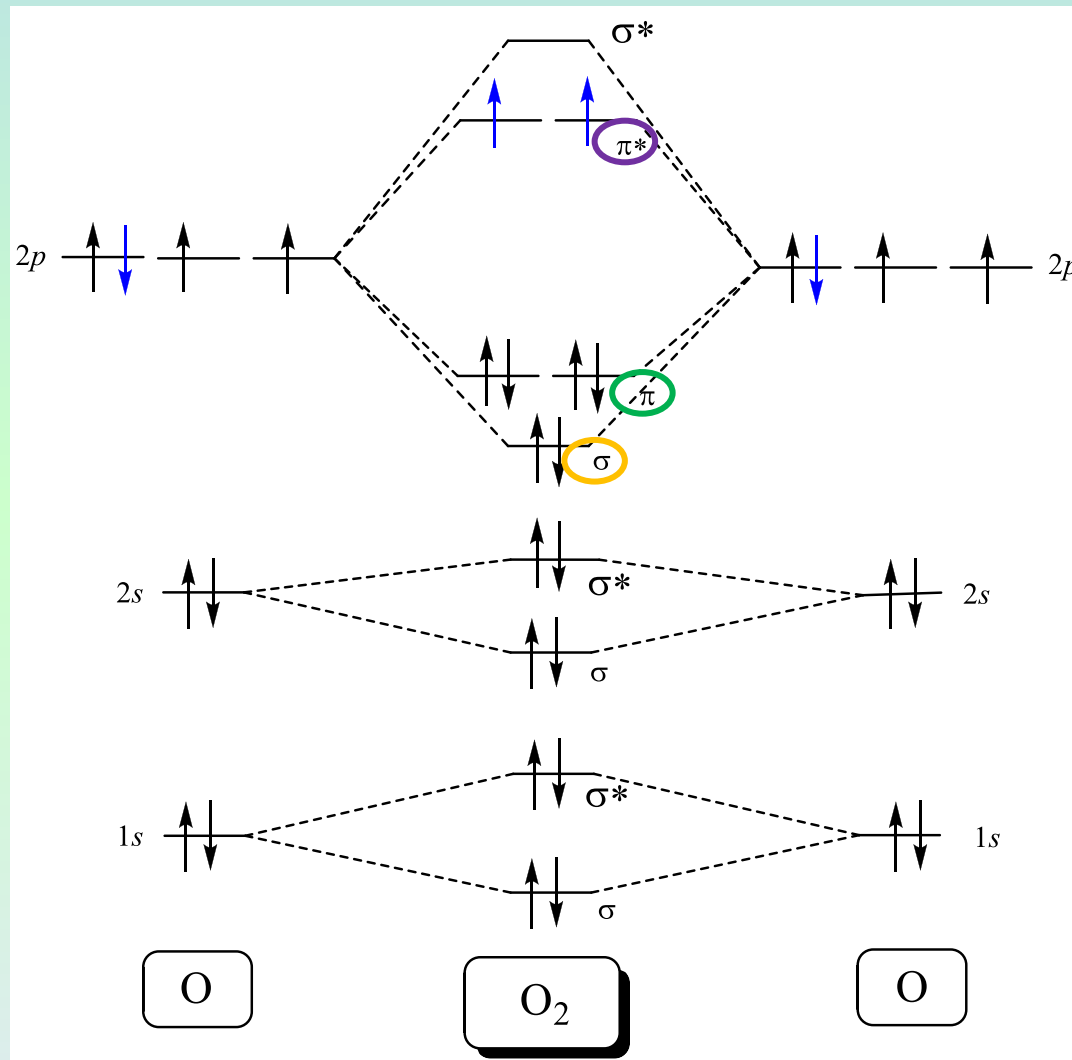
バンドギャップ

電子の入った軌道(占有軌道)と、
電子の空きがある軌道(空軌道)
との間のエネルギーの差。

H_2 (水素分子)の、 $\sigma - \sigma^*$ 間の
バンドギャップは、約 10.2 eV 。
= 【波長】 約 121 nm (遠紫外線)



O₂(酸素分子)



価電子が結合に関与

σ 結合による強い1重結合

π 結合による2重結合

π^* 結合による -1重結合

合わせて2重結合

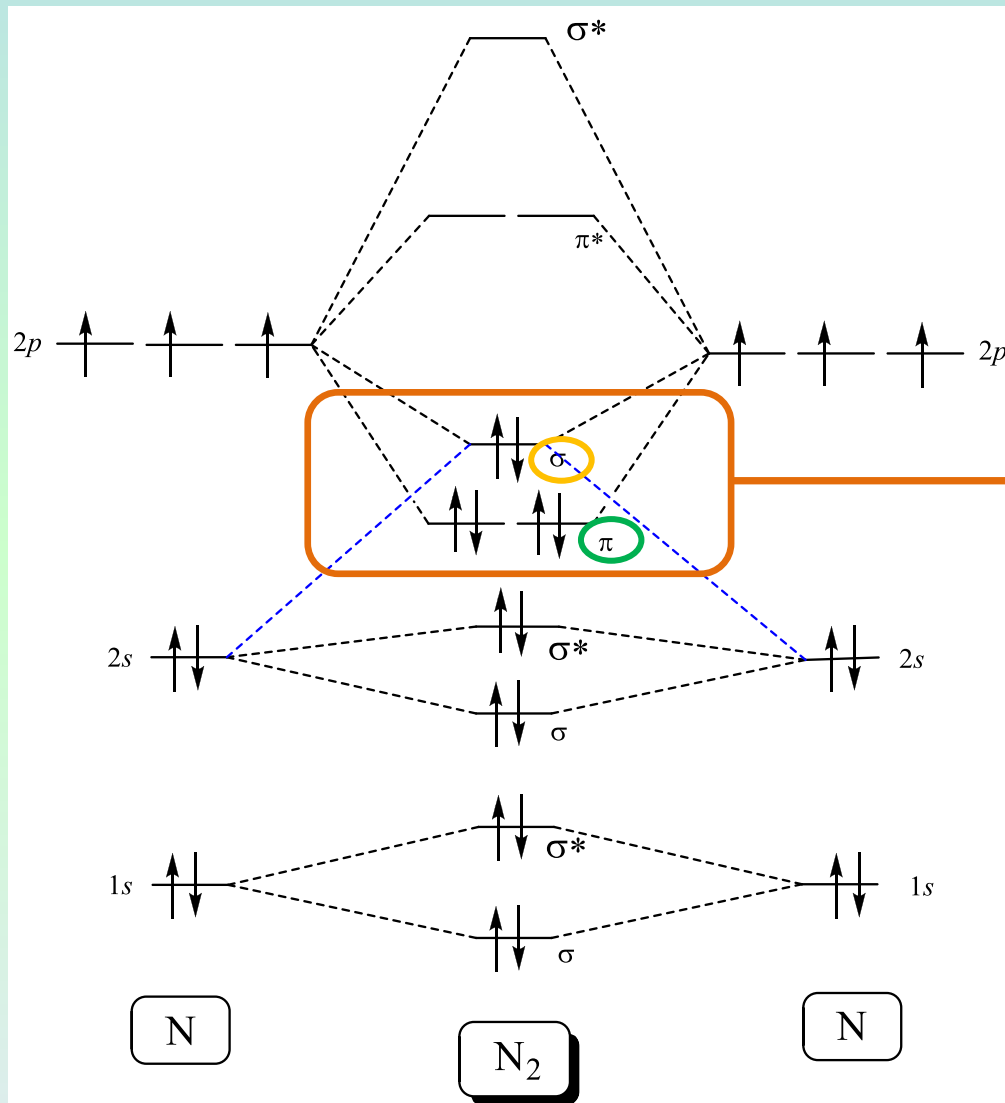
閉殻 (構造)

価電子でない s 軌道
による σ 結合では、
結合性軌道安定化 =
反結合性軌道不安定化

結合に関与しない

O₂(酸素分子)は、【波長】100 ~ 240 nm に幅広い光吸収。 $3 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ O}_3$ の平衡反応

N₂(窒素分子)



σ 結合による1重結合

π 結合による2重結合

合わせて3重結合

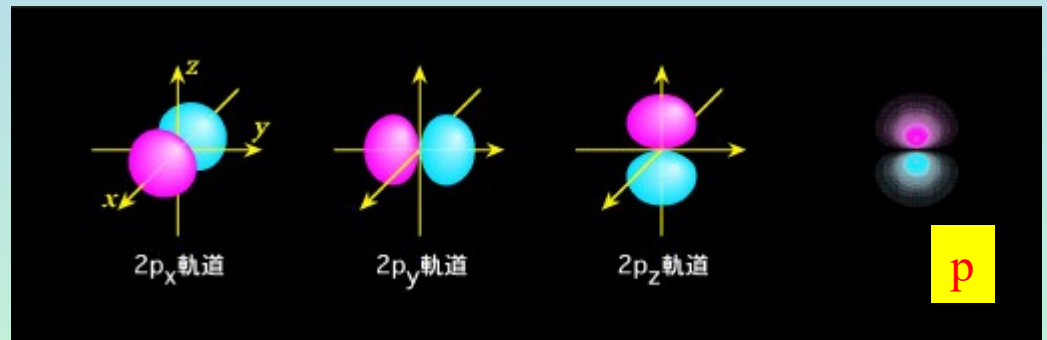
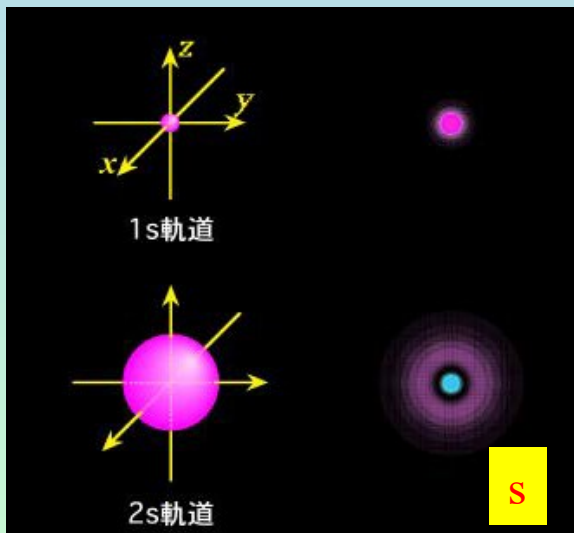
(O₂と違い)
σ と π のエネルギー
順が入れ替わる

閉殻 (構造)

価電子でない s 軌道
によるσ結合では、
結合性軌道安定化 =
反結合性軌道不安定化

結合に関与しない

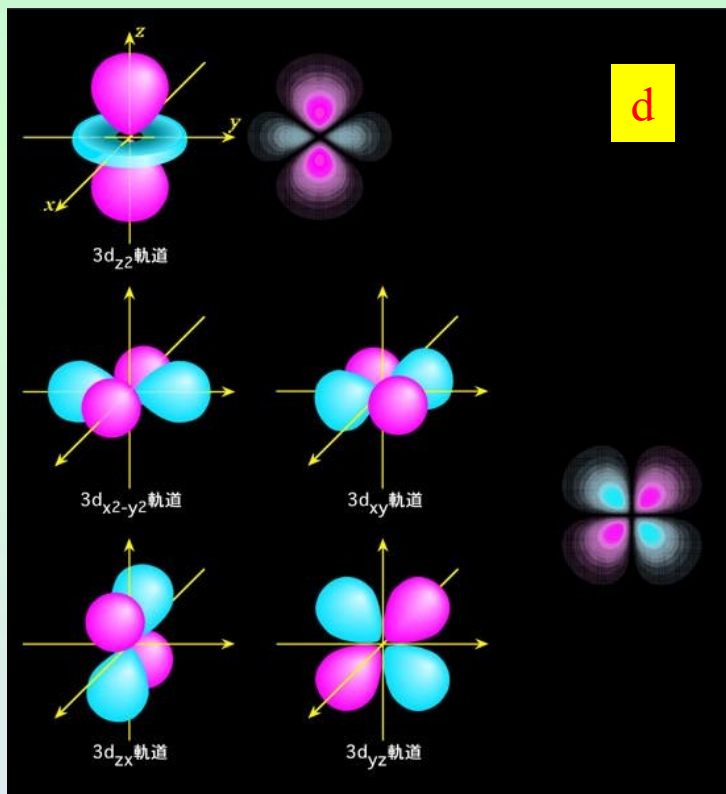
N₂(窒素分子)の光吸収は、【波長】100 nm 以下、おおよそ13 nm(極端紫外線)。
可視光や赤外線は吸収しない。



軌道の形

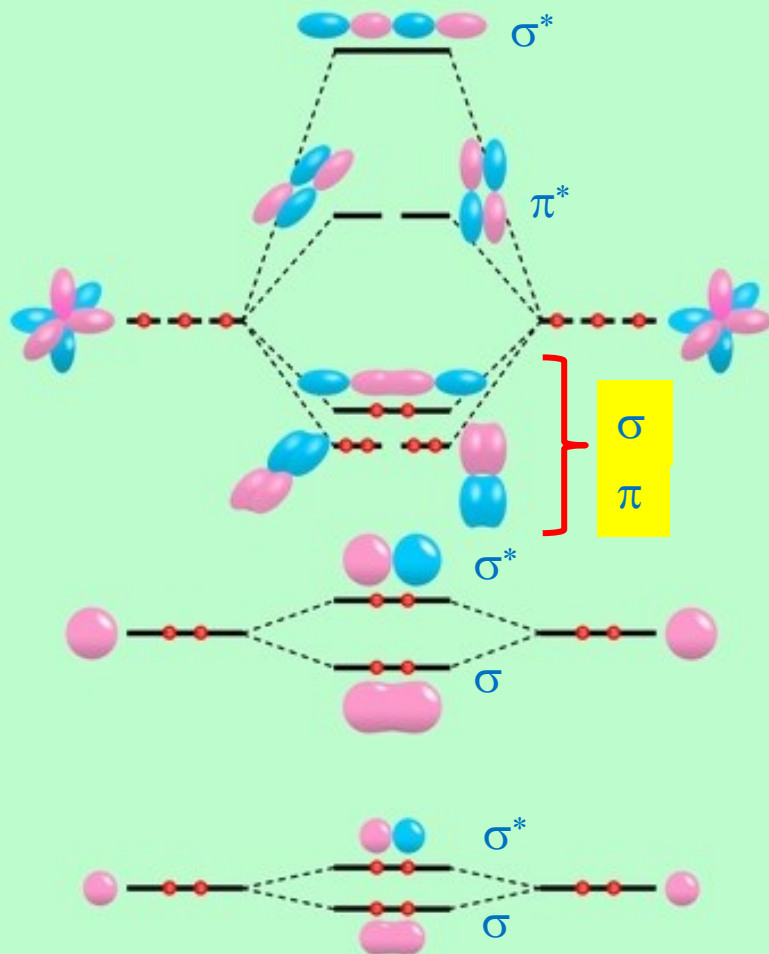
色の濃い部分が、電子の存在する確率が高いエリア。

赤色の部分と青色の部分は符号が逆で、波の山の位置と谷の位置がちょうど反対になっている(**位相が逆**)。

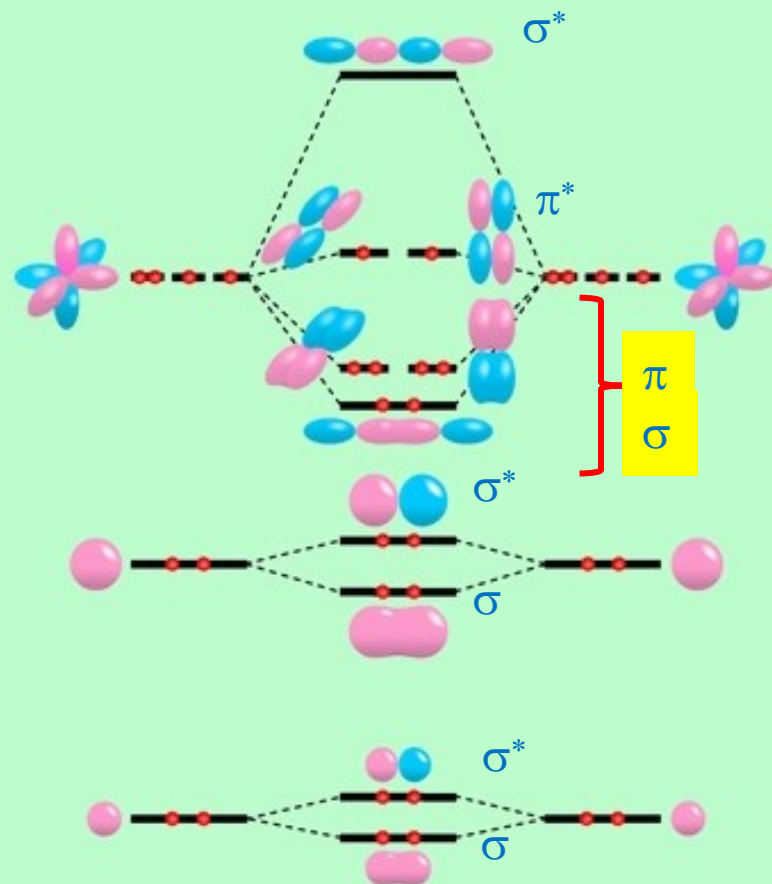


- s 軌道: 方向性なし(球体)
- p 軌道: 3方向性(軸方向性)
(x, y, z)
- d 軌道: 5方向性(2 + 3方向性)
(xy, xz, yz, x²-y², z²)

軌道の形・ N_2 と O_2



窒素分子



酸素分子



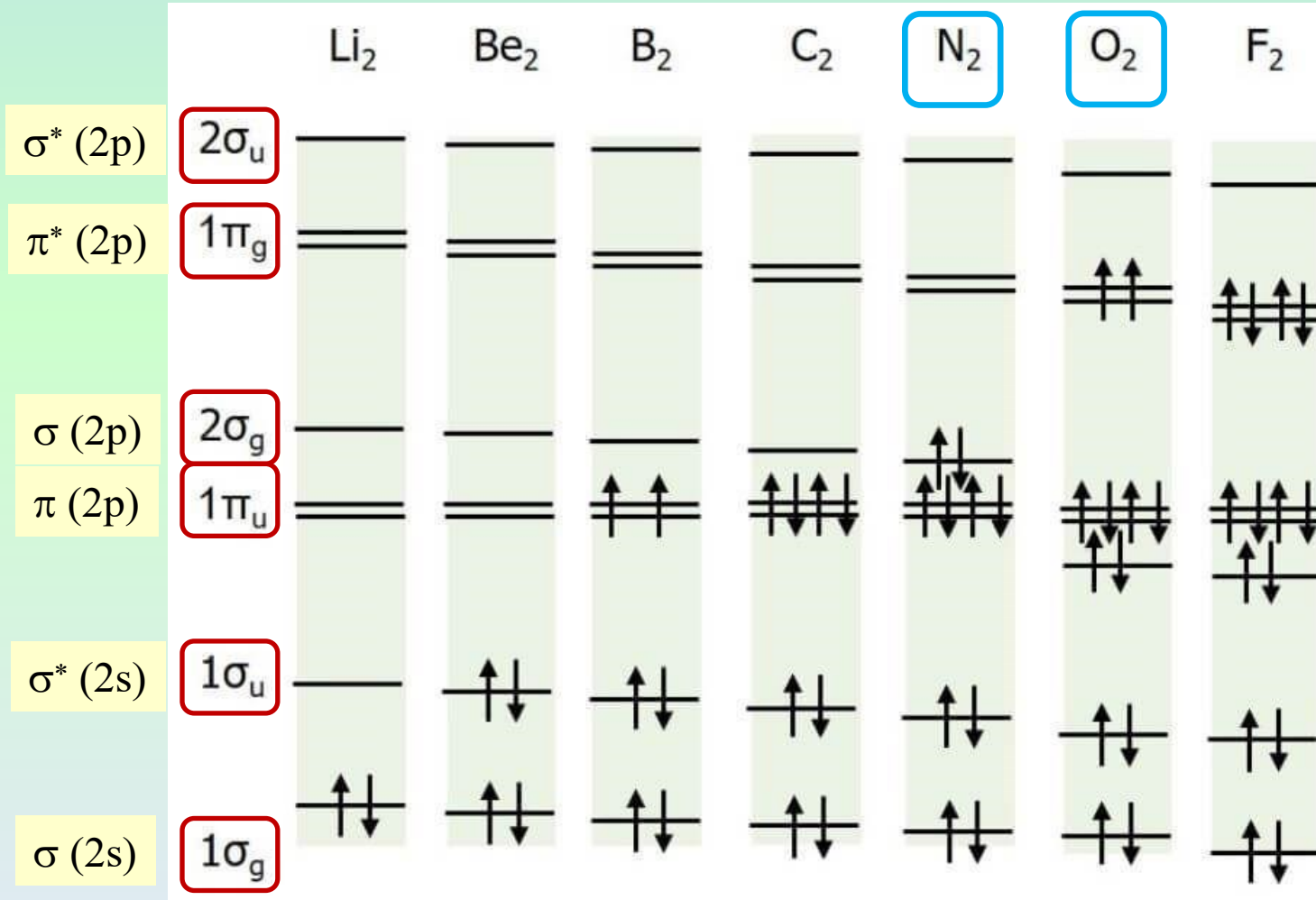
第2周期の元素の分子軌道

結合性軌道と反結合性軌道を「偶奇性」によって区別

g: 重ね合わせた位相を反転させても同じになる

u: 重ね合わせた位相を反転させると異なる

σ_g : 結合性軌道 σ_u : 反結合性軌道
 π_u : 結合性軌道 π_g : 反結合性軌道

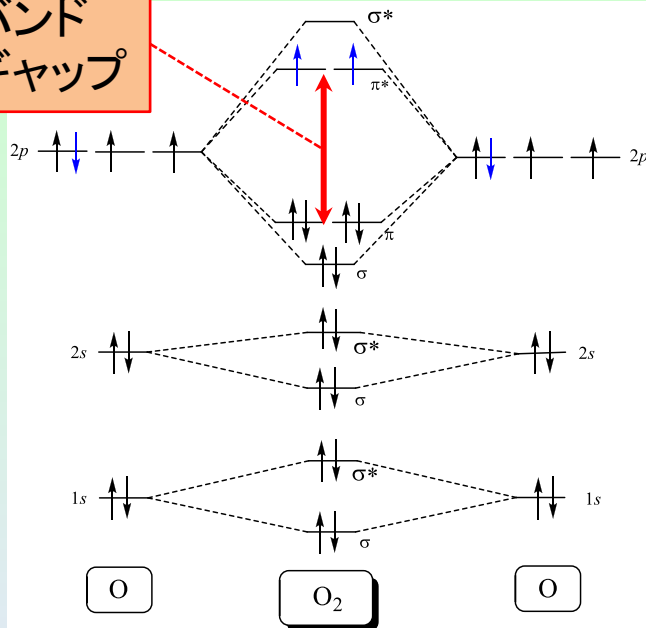


N₂・O₂の 光吸収

吸収の極大波長

- O₃: 255nm
- CO: 169 nm
- O₂: 150 nm (中心)
- N₂: 13.2 nm

バンド ギャップ



太陽光の波長分布(大気の外)

