

〈多電子原子のシュレーディンガー方程式〉

水素原子の場合を一般化して、電子が複数個あるような原子内の電子の運動を調べる。簡単な例として、ヘリウム He の場合を考える。

もし、He⁺（陽子 2 個、電子 1 個）の場合は水素類似原子、つまり陽子 Z 個、電子 1 個の原子となるので、シュレーディンガー方程式および波動関数・固有エネルギーは水素原子の場合の式と同様の形になり、 $e^2 \rightarrow Ze^2$ とすればよい。（電子の個数の方は変化していないので、 $e \rightarrow Ze$ としないように注意する）

しかし、He（陽子 2 個、電子 2 個）の場合はシュレーディンガー方程式が

$$\left\{ \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\} \psi = E\psi \quad (\mathbf{r}_i \text{ は } i \text{ 番目の電子の位置を表す}) \dots \textcircled{1}$$

となる。これを厳密に解くのは難しい。左辺の第 3 項があるために、2 つの電子の運動を独立に考えることができないからである。そこで、以下のような近似を行う。

相互作用している粒子の運動においては、一粒子に対して周囲の粒子から常に様々な力が加わっている。それらの力が形成する動的なポテンシャル場を平均してできる静的なポテンシャル場において、各粒子が運動しているものとする。

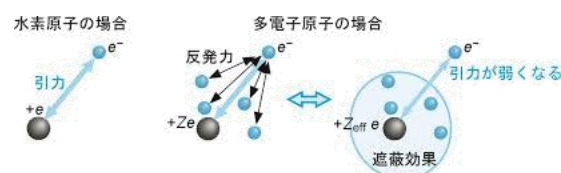
つまり独立でない 2 電子の運動を独立なものとして近似するわけだ。（独立粒子近似）

この近似を行うと、着目する電子以外の電子は核の電荷を遮蔽する役割を果たすとみなせる。（例えばヘリウム原子の場合、着目する電子を電子 1、他の電子を電子 2 としたときに、電子 1 にとって核電荷の大きさは電子 2 が核にどれだけ近いことによって変化するように感じられる。電子 2 が核電荷に近ければ核電荷の大きさは $2e - e = e$ 、逆に十分に離れていれば $2e$ として認識される）

その結果、電子 1 にとっては、核に正の電荷が 1 つある状態と等価となる。このときの正の電荷の大きさを有効核電荷という。その大きさを $Z_{eff}e$ とすると、多原子電子のシュレーディンガー方程式および波動関数・固有エネルギーは水素類似原子の場合の式と同様の形になり、 $e^2 \rightarrow Z_{eff}e^2$ とすればよい。つまり、①は独立粒子近似によって

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i) \right\} \psi_i = E_i \psi_i \quad \text{ただし、} U(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z_{eff}e^2}{4\pi\epsilon r_i}$$

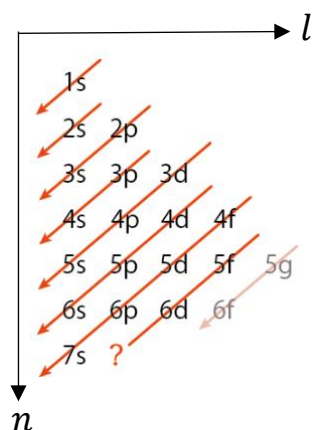
という各電子で独立した形の式に変形でき、解けるようになる。



〈構成原理〉

電子が各軌道にどのような分布で入るのかを考える。原則として、電子は軌道エネルギーが安定な軌道から先に入っていく。この原則を構成原理という。しかし、軌道エネルギーはエネルギー量子数 n にのみによって決まるわけではない。 n が同じ値の軌道の場合でも、方位量子数 l が大きくなるほど、軌道が鋭くなり軌道半径が広がるために、軌道エネルギーが高くなる（不安定化する）。

実際、観測事実として軌道エネルギーは左下図の矢印の順に大きくなっていくことがわかっていく（マデルングの規則）。しかし、この規則は原子番号が大きくなるにつれて、例外



が出てくる。これは閉殻・半閉殻状態が他と比べて非常に安定なためである。

(例) ${}_{22}\text{Ti}$ と ${}_{29}\text{Cu}$ の電子配置を調べよ。

・ ${}_{22}\text{Ti}$ について

左図のマデルングの規則に従って、エネルギー的に安定な軌道から先に電子が入るので、 $(1s)_1(2s)_2(2p)_6(3s)_2(3p)_6(4s)_2(3d)_2$

・ ${}_{29}\text{Cu}$ について

${}_{22}\text{Ti}$ と同様に考えると、 $(1s)_1(2s)_2(2p)_6(3s)_2(3p)_6(4s)_2(3d)_9$ だが、 $3d$ 軌道の閉殻を実現させるために、 $4s$ の閉殻軌道内の電子が移動して $(1s)_1(2s)_2(2p)_6(3s)_2(3p)_6(4s)_1(3d)_{10}$ となる。

参考

・ $3d$ 軌道が閉殻になることによって安定化するエネルギー差分の大きさが $4s$ のものよりも大きいため上のような電子配置になる。半閉殻(${}_{24}\text{Cr}$ の場合)でも同様のことが起こる。閉殻軌道の方が安定する理由は対称性が非常に高い上に、外部から電子が侵入する際、一段階準位が高い軌道に入る必要があるから。半閉殻軌道が安定する理由は軌道内の電子のスピン向きが全て揃っていて対称性が強くなるから。

・ n, l が大きくなると、 m として選べる値も増える。一般に n, l が同じ値の軌道では、電子は「できるだけ異なる軌道に分かれて、同じ向きのスピンをするように入る」ことが知られている。(フントの規則)

・前頁の通り l に対して同型軌道は $2l + 1$ 通りある。パウリの排他律より、各軌道に最大 2 個

の電子が入れるので、主量子数 n の軌道に電子の最大個数は $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = n^2$ (個)。

〈パウリの排他律〉

上頁の説明ではパウリの排他律、電子のスピン、フントの規則を仮定して論を進めているが、これらはどれも量子力学的に解釈可能である。以降、その説明をするが、やや応用的な内容なので、飛ばして読んでくれても構わない。

簡単な場合として原子核の周りを2つの電子が運動している場合(例:He)を考える。

まず、電子2つの位置 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ を入れ替える行列(演算子)を \hat{P} とする。2回行えば、元と同じ

状態になるので、当然 $\hat{P}^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ が成り立つ。つまり \hat{P}^2 の固有値は1である。

よって、 \hat{P} の固有値は1か-1のいずれかで以下のようになる。

$$\begin{cases} \hat{P}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) & \text{(対称性)} \\ \hat{P}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) & \text{(反対称性)} \end{cases}$$

波動関数が対称性を持つような粒子をボーズ粒子、反対称性を持つような粒子をフェルミ粒子という。前者の例としては光子、後者の例としては電子や陽子、中性子などがある。

しかし、ここでは電子がフェルミ粒子であるとは仮定せずに論を進めることにしよう。電子1,2に関する波動関数を $\phi_1(\mathbf{r}_1), \phi_2(\mathbf{r}_2)$ とすると、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ となる。

ボーズ粒子の場合は $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N'\{\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)\}$

フェルミ粒子の場合は $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N'\{\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)\} = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}$

(ただし、 N や N' は規格化定数とする。)

ここで、仮に2つの電子が同じ軌道上を通る、つまり同じ波動関数で表されるとすると、 $\phi_1 = \phi_2$ で、フェルミ粒子の場合は $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ となる。これは波動関数が存在確率分布を表すことに矛盾するので、不適。一方、ボーズ粒子の場合は特に矛盾は生じない。

したがって、構成原理に基づいて考えると、電子がボーズ粒子の場合、全電子は最も安定な軌道(基底状態)上に入る。電子がフェルミ粒子の場合、各電子は同一軌道上に入ることを許されないので、エネルギー的に安定な軌道から順に電子が配置されることとなる。原子のイオン化エネルギーが原子番号によって複雑に変化することから、少なくとも電子はボーズ粒子ではない。これで電子がフェルミ粒子であることが示された。

以降、電子がフェルミ粒子であることを用いて、一般の多電子原子の波動関数を行列式で記述することを考える。電子1,2,...,nに関する波動関数を $\phi_1(\mathbf{r}_1), \dots, \phi_n(\mathbf{r}_n)$ とすると、

(続き)

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = N \sum_{P \in S} \{\phi_1(\mathbf{r}_{P(1)}) \cdots \phi_n(\mathbf{r}_{P(n)})\} = N \sum_{P \in S} (-1)^P \{\phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_n(\mathbf{r}_n)\} \text{ となる。}$$

ただし、 $(-1)^P$ の P は置換 P において粒子の位置を入れ替えた回数を表す。行列式の定義より、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = N \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}$$

(右辺) の行列式をスレーター行列式と呼ぶ。 $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ が恒常的に0になることはない
ので、任意の i, j について $\{\phi_i(\mathbf{r}_1), \dots, \phi_i(\mathbf{r}_n)\} \neq \{\phi_j(\mathbf{r}_1), \dots, \phi_j(\mathbf{r}_n)\}$ つまり $\phi_i \neq \phi_j$ である。したがって、一般の場合でも一原子内で複数の電子が同一の波動関数を持つことはありえない
ことが示された(パウリの排他律)。しかし、これは各電子軌道に入れる電子が最大2個入れ
るという事実と矛盾する。この矛盾を解消するために「電子のスピンが量子数の1種とな
る」という考えを導入する。

〈電子のスピン〉

そもそも電子のスピンとは何かを説明する。電磁気学の既習内容だが、電子は状態に関わら
ず何らかの磁気モーメントを持つので、環状電流と対応させて考えられる(磁気モーメント
と環状電流の可換性)。その環状電流の向きを電子のスピンと呼ぶのである。

スピンの方向は3次元ベクトル的に考えられるが、電子が各軌道に最大2個入れるよう
になるためには、量子数としてのスピンは2パターンの値しかとることが許されない。このこ
とから、スピン量子数の値は、スピンの勢い・向きに関係なく、一つの定まった単位ベクト
ルとスピンの向きを表す3次元ベクトルとの内積の正負に応じて、

内積正 $\rightarrow 1/2$ (上向きスピン) 内積負 $\rightarrow -1/2$ (下向きスピン) と定義されている。

参考

・実際に電子が自転しているわけではない。電子の自転に例えられることもあるが、それは
仮に電子が自転しているとしたら、自転の回転方向(時計回り、反時計回り)をスピン量子
数の正負と対応させることができて分かりやすいからである。

・電子スピンは電子が内在している自由度の一つであり、他の量子数と違って位置のみによ
って決まることはないので、電子の波動関数を記述する際は別箇所記述する。

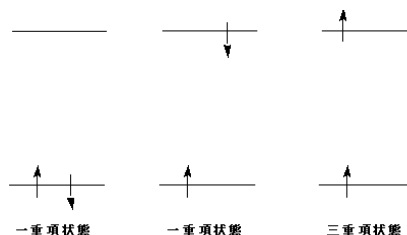
・スピン量子数の値として $\pm 1/2$ が選ばれた理由は、電子の磁気モーメントがスピン角運動
量の $1/2$ となるためである。

〈フントの規則〉

上頁にある通り、軌道上の電子はスピン量子数を持っているが、一般に n, l が同じ値の軌道では、電子は「できるだけ異なる軌道に分かれて、同じ向きのスピンをするように入る」という性質を持つ。つまりスピンの向きが揃っている状態の方がエネルギー的に安定なのである。まず、これを定性的に示す。

2つの電子が詰まっている軌道のうち、スピンの向きが同じものを三重項（トリプレット）、逆向きのものを一重項（シングレット）という。三重項の場合、電子の持つ磁気モーメントが同じ向きなので反発し、互いに近寄ることはない。

逆に、一重項の場合、引き合ってエネルギーが大きくなってしまい、不安定化する。したがって、三重項は一重項よりもエネルギー的に安定である。



実際に、上で述べた性質を数式を用いて確かめよう。

そのためには、波動関数を空間的な量子数についての関数 ψ とスピン量子数 s を含めて表現する必要がある。例えば、上向きスピンを α 、下向きスピンを β を用いて表すと、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \rightarrow \begin{cases} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha & \phi_2(\mathbf{r}_1)\beta \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha & \phi_2(\mathbf{r}_2)\beta \end{vmatrix} & (\text{一重項狀態}) \\ \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha & \phi_2(\mathbf{r}_1)\beta \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta & \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha \end{vmatrix} & (\text{三重項狀態}) \end{cases}$$

一重項、三重項の場合の波動関数をそれぞれ ψ_s, ψ_t とおく。それぞれについて固有エネルギー E_s, E_t の値は以下になる。

$$E_s = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_s^* \hat{H} \psi_s = h_{aa} + h_{bb} + J_{ab}$$

$$E_t = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_t^* \hat{H} \psi_t = h_{aa} + h_{bb} + J_{ab} - K_{ab}$$

ただし、 $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{12}}$ に対して、 $h_{aa} = \iint \phi_1(\mathbf{r}_1) h_1 \phi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$

$$h_{bb} = \iint \phi_2(\mathbf{r}_2) \hat{H} \phi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, J_{ab} = \iint \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{12}} \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$K_{ab} = \iint \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{12}}\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \text{ で、一般に } K_{ab} > 0 \text{ なので } E_s < E_t$$

参考

・ $E = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi^* \hat{H} \psi$ の式はシュレーディンガー方程式の両辺に ψ^* をかけて積分して得られる式である。今後、変分法でも使用する。

〈水素分子のシュレーディンガー方程式〉

水素分子