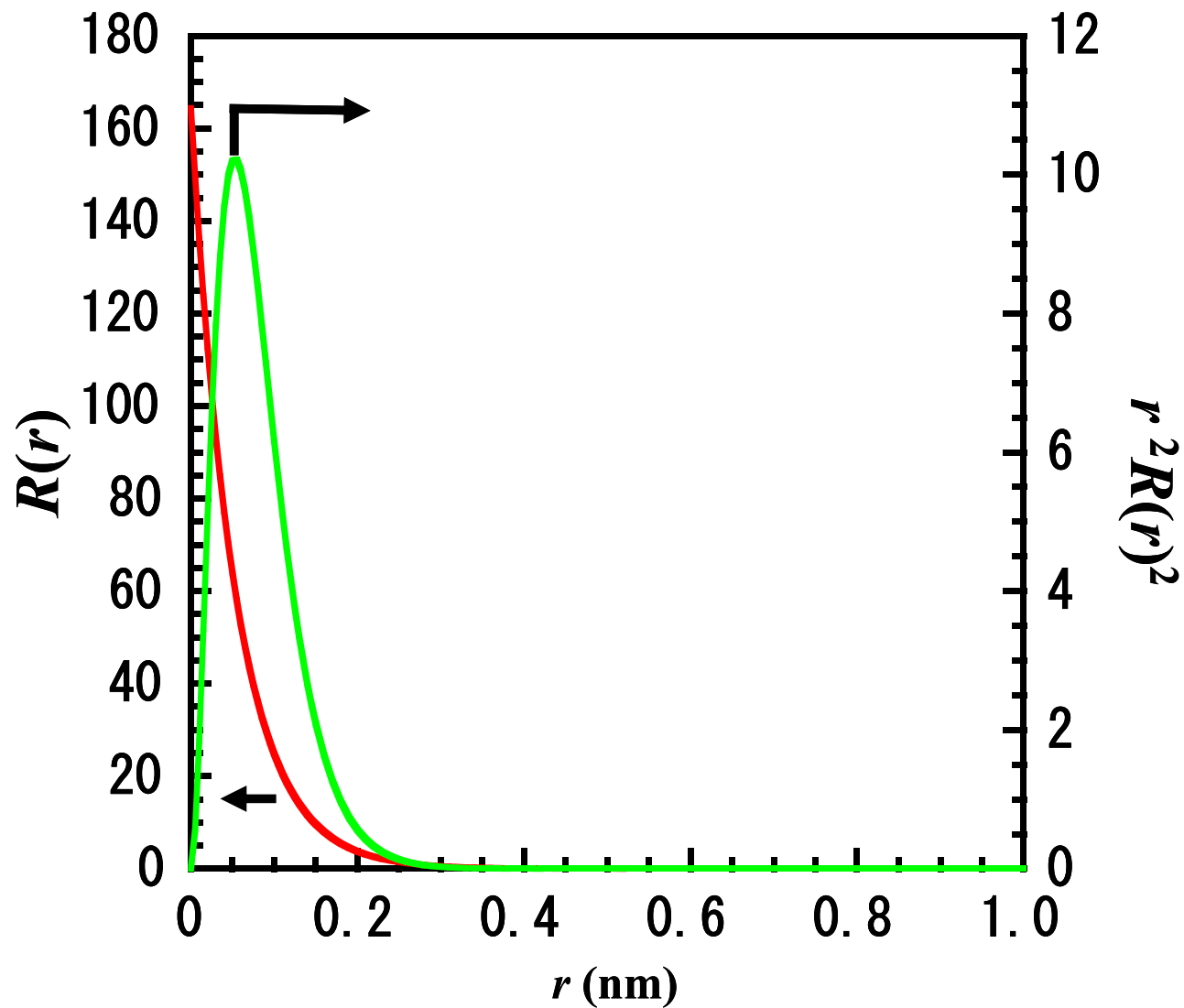
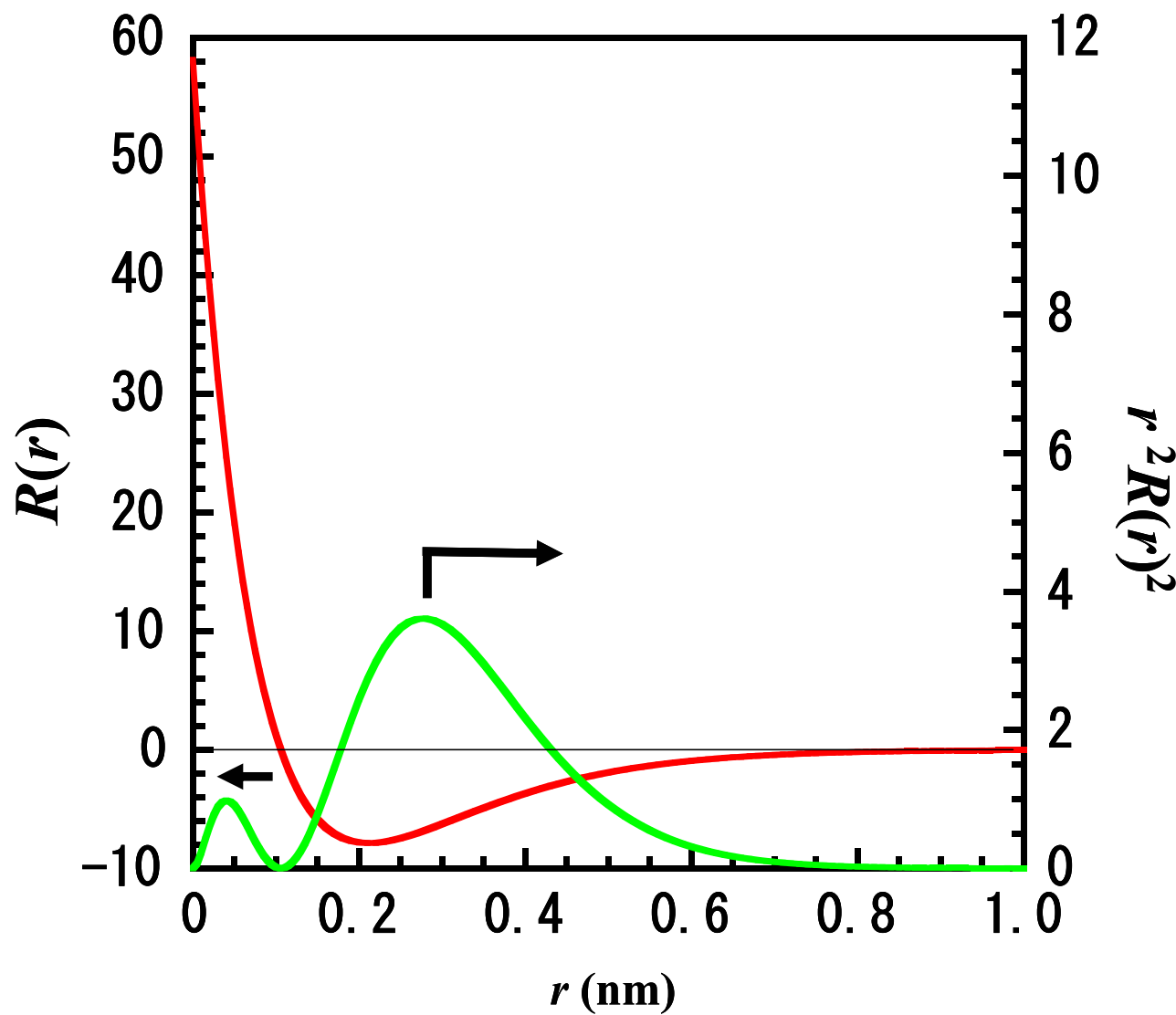


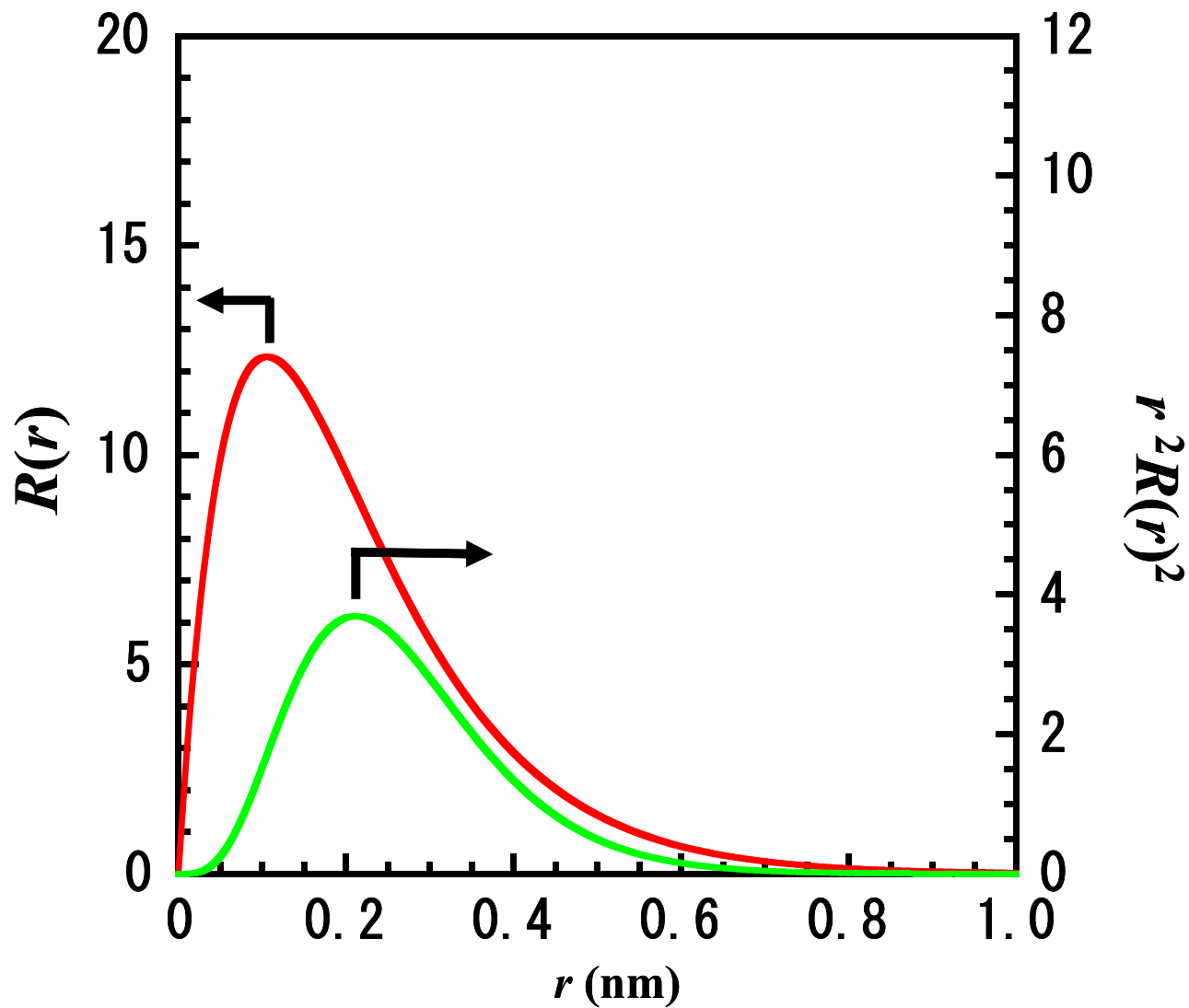
1s軌道の動径波動関数と動径分布関数

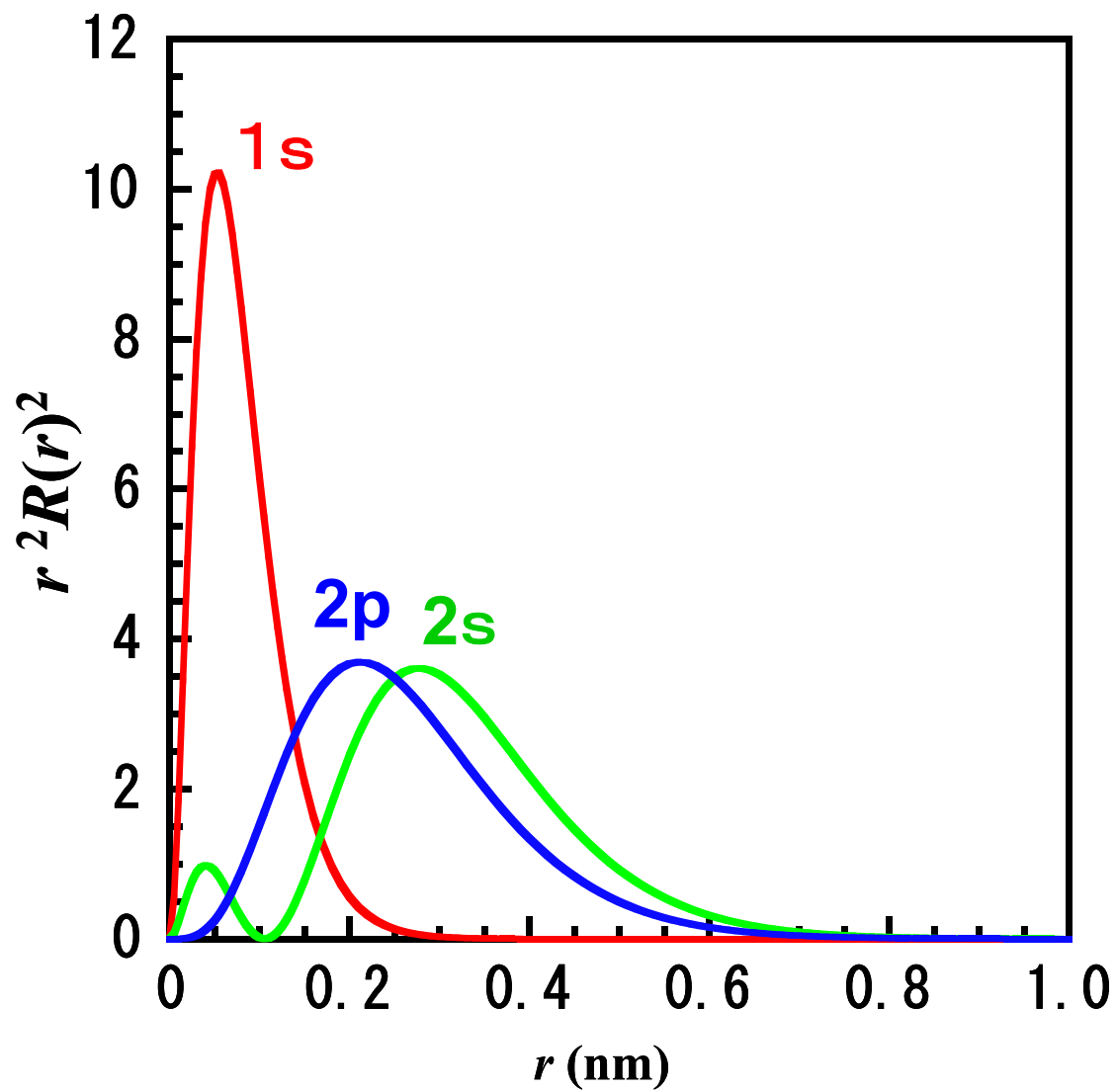


2s軌道の動径波動関数と動径分布関数



2p軌道の動径波動関数と動径分布関数





第5章 多電子原子と周期律

§ 5. 1 遮蔽効果

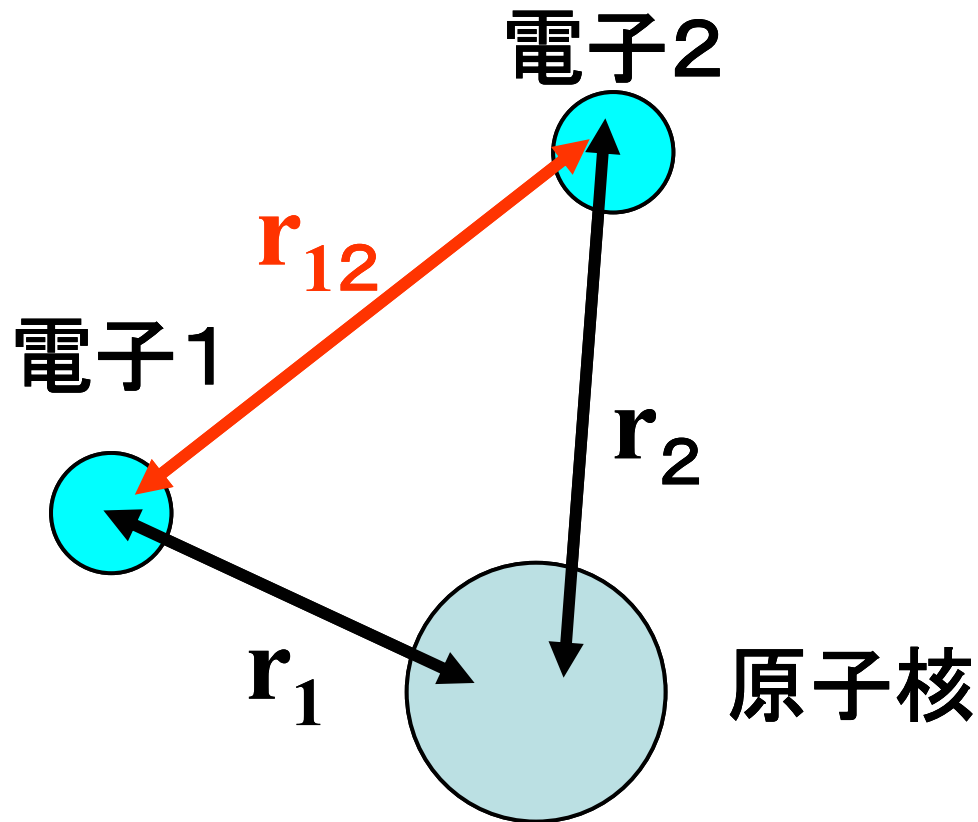
§ 5. 2 Pauliの原理

§ 5. 3 Hundの規則と構成原理

§ 5. 4 周期律と元素の物性

§ 5.1 遮蔽効果

原子中の電子が複数になると、波動方程式を厳密に解くことはできない。



このような場合のポテンシャルエネルギーは、

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_{21}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}$$

これを解決するために、ポテンシャルエネルギーを各電子jについて有効ポテンシャル $V_{\text{eff},j}$ の和として近似する。

$$V = \sum_j V_{\text{eff},j} \quad \cdots (5-1)$$

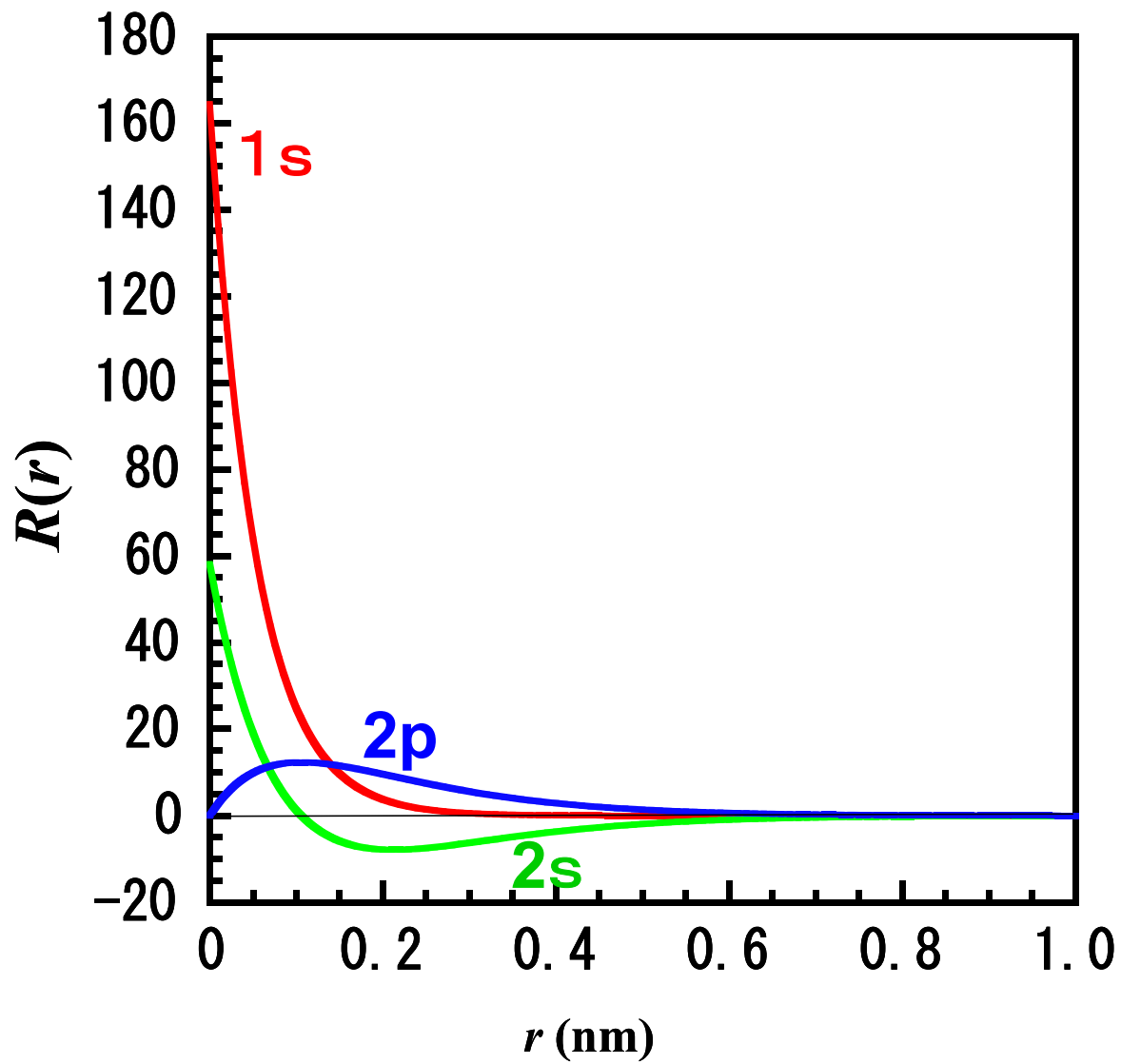
i 番目の電子が感じる有効核電荷 Z_{eff} は、

$$Z_{\text{eff},i} = Z - \sum_{j \neq i} \sigma_j \quad \cdots (5-2)$$

他の電子は、原子核の正電荷を部分的に中和する役割を果たしている。

◎ 内側に存在する電子によって原子核による電氣的引力が弱められる効果を**遮蔽効果**という。

◎ σ は**遮蔽定数**と呼ばれる。



- ・内側に1sの電子雲が原子核を取り囲んでいるので裸の核電荷を感じるできない。

- ・動径波動関数の比較より、2s軌道の方が原子核の近くに染みこめる。



2s軌道は、2p軌道に比べ原子核からの引力をより強く受ける。

●水素類似原子(1電子原子)の軌道のエネルギーの順番

$$1s < 2s, 2p < 3s, 3p, 3d < 4s, 4p, 4d, 4f$$

●多電子原子の軌道のエネルギーの順番

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < (4s, 3d) < 4p < (5s, 4d) < 5p \cdots$$

※()内の軌道のエネルギー準位は接近。

E



7s

6s

5s

4s

3s

2s

1s

6p

5p

4p

3p

2p

6d

5d

4d

3d

5f

4f

§ 5.2 Pauliの原理

多電子原子の波動関数は、この電子の波動関数の積になることが知られている。

$$\psi(1, 2, 3, \dots, N) = \phi_1(1) \phi_2(2) \phi_3(3) \cdots \phi_N(N)$$

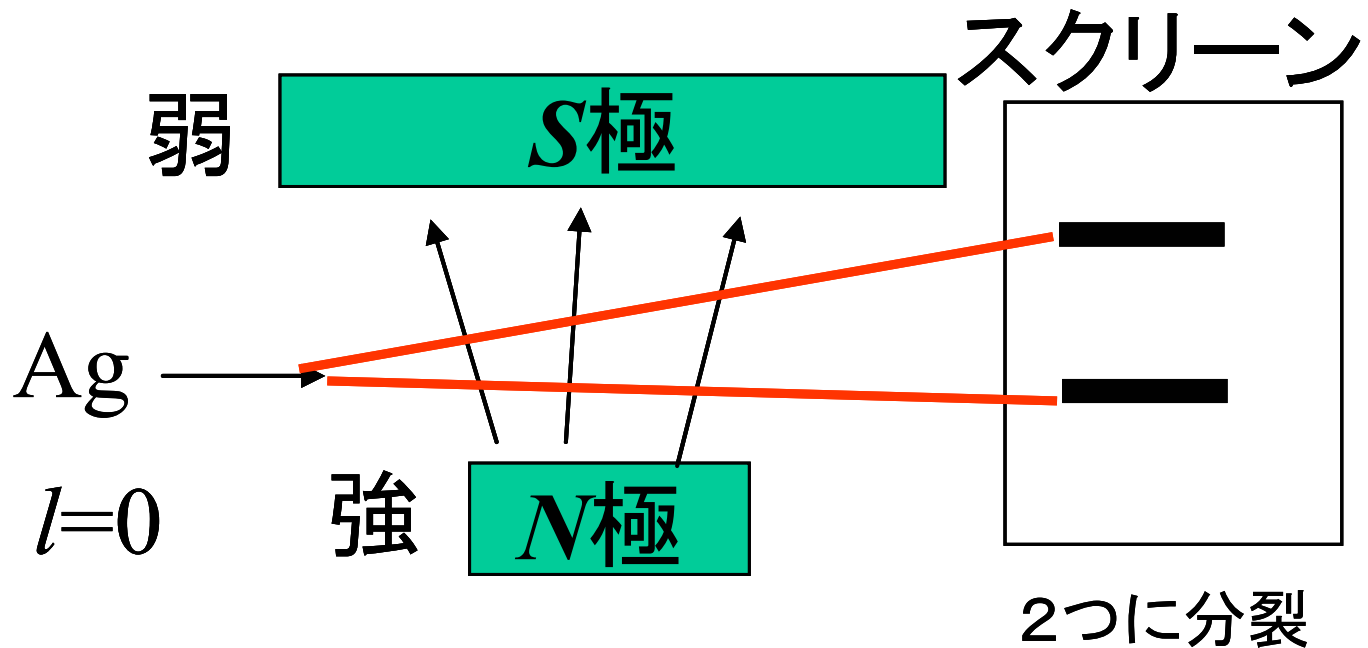
原子中の個々の電子の波動関数は、軌道関数と呼ばれる。

多電子原子の軌道は、水素類似原子の場合と同様である。

1つの軌道関数に対応状態には、2個の電子しか存在できない。このことは、電子のスピンと呼ばれる特別な角運動量に関係する。

電子スピンの実験的な根拠

① シュテルン・ゲルラッハの実験(1922)



② アルカリ金属原子のスペクトルの2重線

NaのD線 589.592nm 588.995nm

これまで出てきた量子数

主量子数： n

方位量子数： l

磁気量子数： m

だけでは説明できない。

電子がその自転運動によって固有の磁気モーメントをもつことが原因であることが判り、この電子に固有の角運動量を電子の**スピン**と呼ぶ。

スピン角運動量には、軌道角運動量と同様な関係が存在する。

自転運動に伴う磁気モーメントの向きとの対応を考え、上向きを α **スピン**、下向きを β **スピン** と呼ぶ。

パウリの(排他)原理:

各軌道には、 α スピンおよび β スピンの電子を、それぞれ1個収容可能であるが、同じスピンの電子を2個以上収容することはできない。

原子中の電子を規定している量子数は4個であり、 n , l , m は空間的な運動状態, m_s はスピンの状態に関係している。

よって、各軌道へ収容可能な最大電子数は、

s軌道 2個 ($l=0, m=0, m_s=\pm 1/2$)

p軌道 6個 ($l=1, m=\pm 1, 0, m_s=\pm 1/2$)

d軌道 10個 ($l=2, m=\pm 2, \pm 1, 0, m_s=\pm 1/2$)

f軌道 14個 ($l=3, m=\pm 3, \pm 2, \pm 1, 0, m_s=\pm 1/2$)

である。

§ 5.3 Hundの規則と構成原理

原子の基底状態（最低エネルギーの状態）の電子配置は、以下の規則によって組み立てられる。種々の軌道に電子を配置した状況を**電子配置**という。

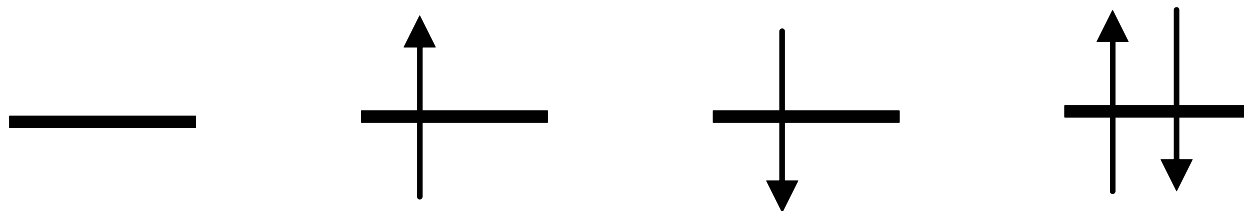
(1) エネルギーの低い軌道から電子が順につまる。

(2) 軌道エネルギーの高低の順序は次のようになる。

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < (4s, 3d) < 4p < (5s, 4d) < 5p < (6s, 4f, 5d) < 6p < (7s, 5f, 6d)$$

より左のものほどエネルギーが低く安定である。同じ()内の軌道は、順番が逆転する場合もある。

(3)パウリの原理に従い、1つの軌道のエネルギー準位に可能な電子配置は、以下の4通りである。



(4)ns軌道には、それぞれ0～2個の電子が入る。
np軌道には、3種類があり、それぞれに0～2個、
合計0～6個の電子が入る。

同様に、nd軌道およびnf軌道には5種類および7種類のものがあり、合計10個および14個までの電子が入る。