化学第一（９）

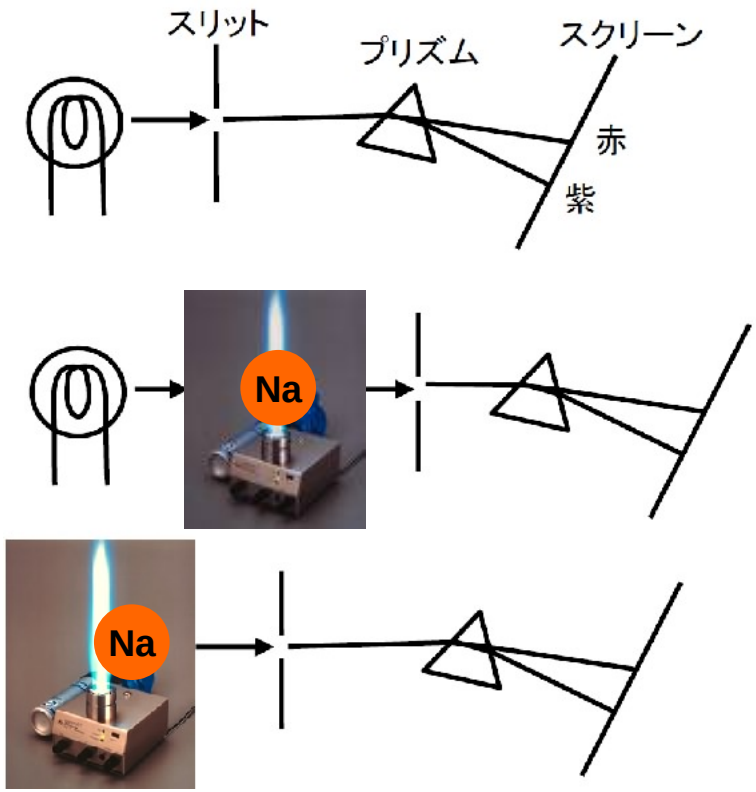
大学院理工学研究科
物質科学専攻
理学部化学科兼担
教授　市村　禎二郎

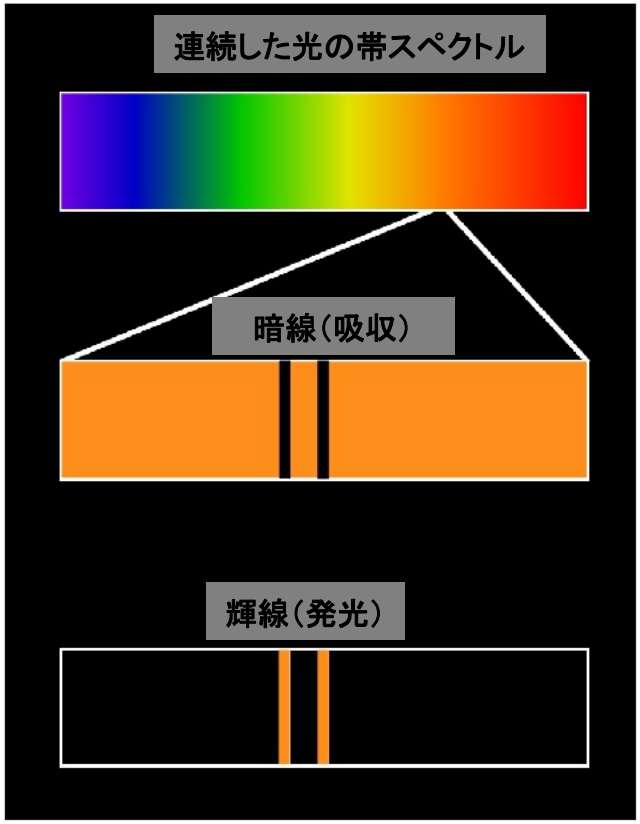
多電子原子
元素の電子配置
原子のイオン化エネルギー

電子スピン

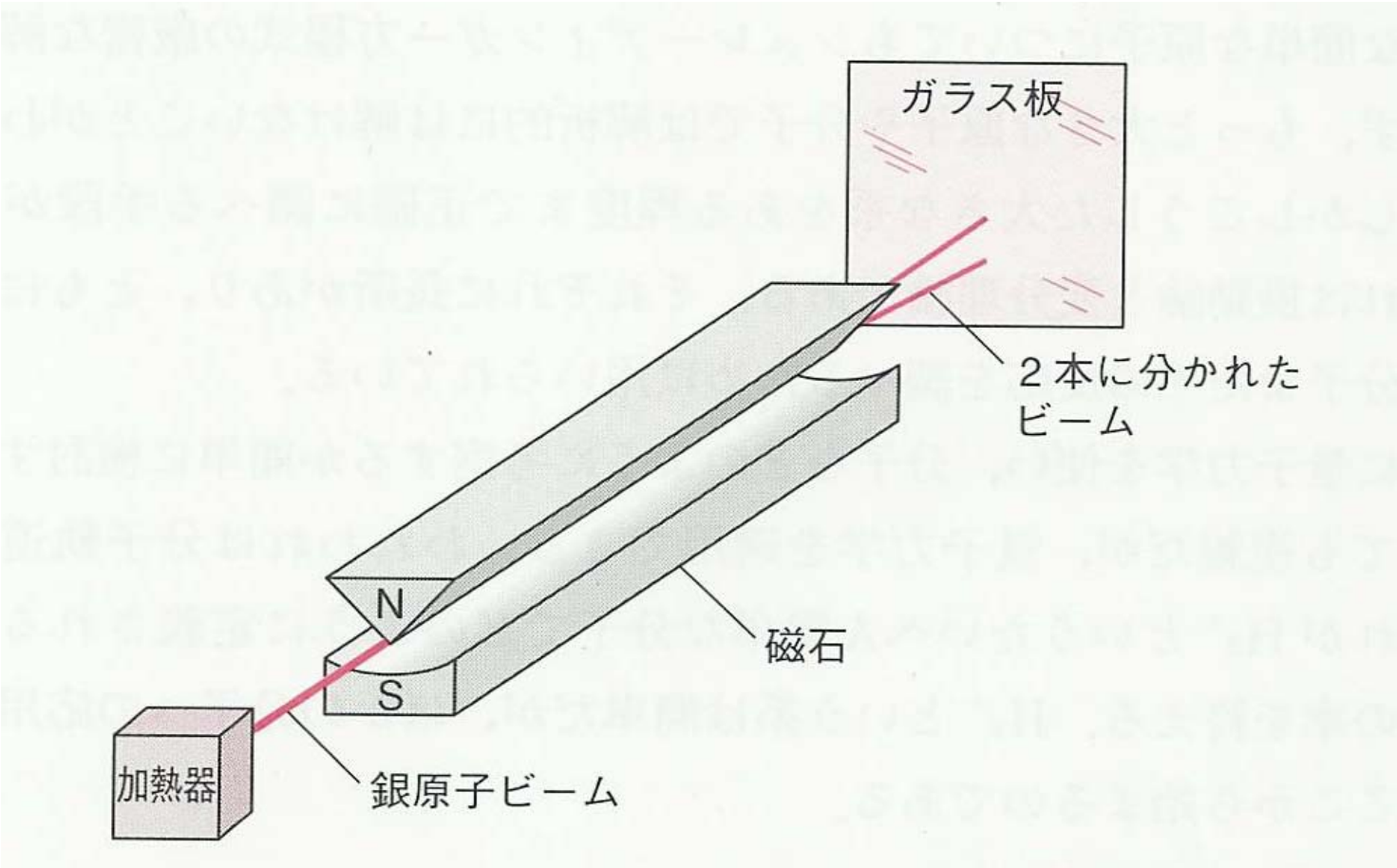
原子のエネルギーは3つの量子数(n, l, m)で定まり、そのスペクトルは異なった状態間の遷移で説明できることはすでに述べた。たとえば、水素原子のスペクトルは非常にシャープな線スペクトルで、これは水素原子のエネルギーが特定の値以外はとれないということに対応している。アルカリ金属原子のスペクトルも一見、線スペクトルであるが、実際には二重線より構成されているものがある。たとえば、Na 原子の主な発光線であるD線（ナトリウムランプの黄色）は3p→3s遷移によるものであるが、詳しく調べてみると、589.6 nm と 589.0 nm の接近した2本の発光線に分かれている。

ナトリウムの吸収と発光（D線）



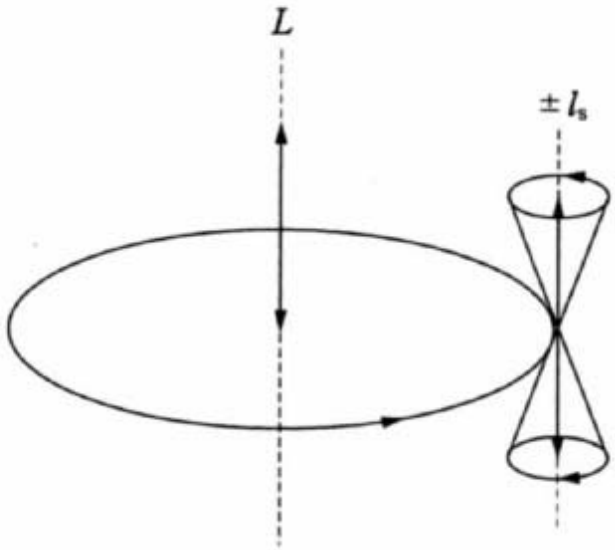


シュテルン・ゲルラッハの実験



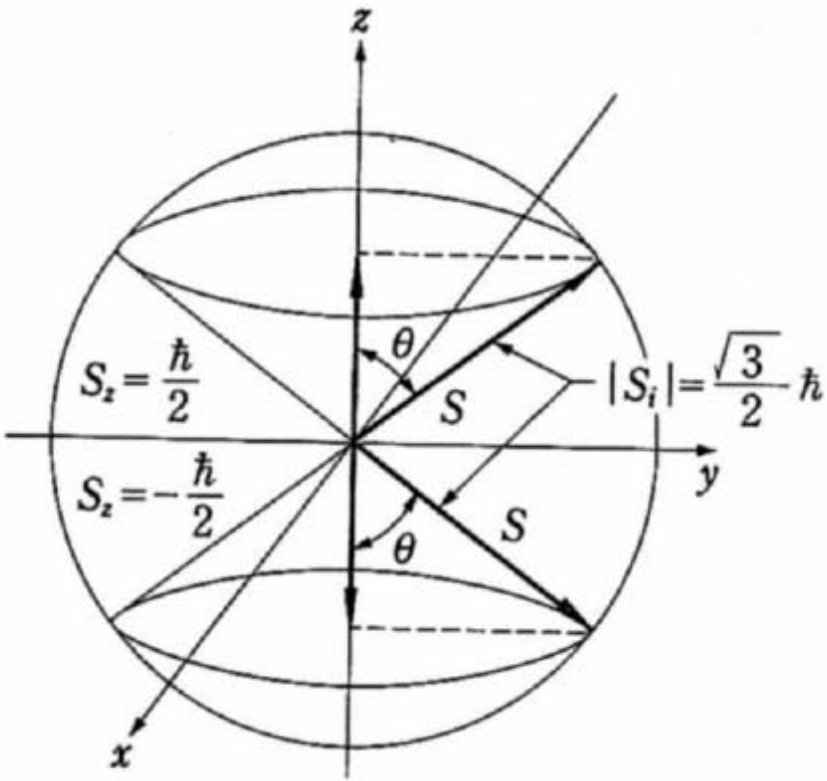
磁場中を通った銀原子ビームは2本に分かれる。
この発見から電子のもつスピンの存在が提唱された。

電子スピン



電子の軌道角運動（L）と
スピン角運動（l_s）

図 1–13



電子スピン

図 4–14

このようなことを説明するために、S. A. Goudsmit（ハウトスミット）と G. E. Uhlenbeck（ウーレンベック）は、原子中の電子が、軌道角運動量とともに固有の角運動量をもつことを提案した。乱暴な近似ではあるが、ちょうど太陽の周りを公転している地球が自転していることに似ており、図 1-13 に示したように、電子も原子核の周辺をある軌道角運動量Lをもって運動しながら自転（spin）している。そのスピン角運動量Sを定める量子数l_sは半整数の 1/2 のみであることが知られている。

量子力学の定めるところにより、スピン角運動量の大きさ$|S|$、その方向を示す量子数m_sおよびSのz軸方向成分S_zは、次式で与えられる。

$$|S| = \frac{h}{2\pi}\sqrt{l_s(l_s+1)} = \frac{\sqrt{3}h}{4\pi} \qquad (1\text{-}69)$$

$$m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \qquad (1\text{-}70)$$

$$S_Z = \frac{m_s h}{2\pi} = \frac{h}{4\pi}, -\frac{h}{4\pi} \qquad (1\text{-}71)$$

すなわち、原子核の周辺で運動している電子の全角運動量は、その軌道角運動量とスピン角運動量の和、$L \pm S$で与えられる。これが Na の D 線が2つに分裂している理由である。

このような電子のスピンに関する概念をきちんと理解するには、さらに詳しい量子力学の知識が必要である。ここで重要なことは、電子はスピン角運動量をもち、$m_s = 1/2, -1/2$の2つの状態が存在するということである。これらのスピンをαスピン、βスピンとよび、区別することもある。

演習問題

- 電子のスピンの値はJsを単位とするといくらになるか。
- さらにこれを水素型原子のs軌道の電子の角運動量の値、またp軌道の電子の角運動量の値と比較せよ。

解　答

波動関数にスピンの二乗の演算子（$\hat{S}^2$）を作用させ固有値を求める。固有値$l_s(l_s+1)\hbar^2$が求まる。その平方根をとることによって電子のスピンの値は求まる。

なお$l_s = 1/2$なので

$$\sqrt{l_s(l_s+1)\hbar^2} = \sqrt{\frac{1}{2}\times\left(\frac{1}{2}+1\right)\times\left(\frac{6.626\times10^{-34}\ \mathrm{Js}}{2\pi}\right)^2}$$

$$= 9.133\times10^{-35}\ \mathrm{Js}$$

を得る。

解　答

一方、水素型原子のs軌道の電子の角運動量は$l=0$からゼロである。

p軌道では$l=1$だから

$$\sqrt{l(l+1)}\hbar=\sqrt{1\times(1+1)}\times\frac{6.626\times10^{-34}\ \mathrm{Js}}{2\pi}$$
$$=1.491\times10^{-34}\ \mathrm{Js}$$

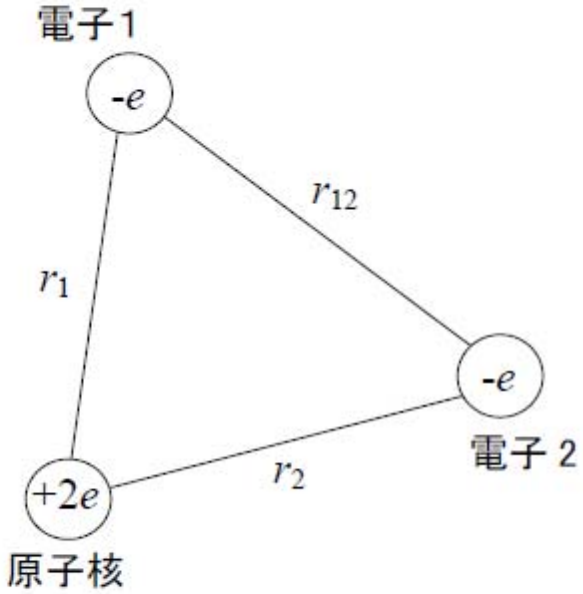
となる。

これはスピンのほぼ2倍である。

このようにスピンの大きさは軌道中の電子の角運動量に比べ小さいとはいえないので、その影響は無視できない。

多電子原子の波動方程式

多電子原子の電子の波動関数やエネルギーについて考えてみよう。例えば、He 原子は+2eの電荷を持つ原子核の周りを2つの電子が運動している。このとき、ハミルトン演算子中のポテンシャルは、原子核と2つの電子の静電引力、2 つの電子間の静電反発力である。
（図 4.12）



He原子の波動方程式

したがって、Schrödinger の波動方程式は、

$$\left(H_1 + H_2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right)\psi = E\psi \qquad (4\text{-}101)$$

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1{}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}, \quad H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2{}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}$$

となる。ここで、H_1、H_2 はそれぞれ電子 1 あるいは電子 2 が He 原子内に 1 個だけしか存在しない時のハミルトン演算子、$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$ は電子間の反発のポテンシャルを表す。この方程式は、電子間の反発項があるために解けない。

電子間の反発を無視してしまうと、波動関数$\psi = \psi_1 \psi_2$として

$$H_1 \psi_1 = E \psi_1$$
$$H_2 \psi_2 = E \psi_2 \qquad (4\text{-}102)$$

と分離でき、そのエネルギーは

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2 n^2} = Z^2 E_n(H) \qquad (4\text{-}100)$$

より$E_n = 4E_n(H)$となる。電子 1，2 ともに同じエネルギーを与えるので、He 原子の第一イオン化エネルギーも第二イオン化エネルギーも、ともに等しく水素原子のイオン化エネルギー（13.6eV）の 4 倍（54.4eV）になる。

第一イオン化エネルギーの実測値は 24.58eV で一致しないが、
第二イオン化エネルギーは 54.4eV で計算結果と一致する。
つまり、第一イオン化エネルギーが実測値と大きく異なるのは、
電子間の反発を無視したためである。

有効核電荷

電子間の反発は陽子と電子間の引力にも影響を与える。すなわち、化学的に最も重要な最外殻電子と原子核との間には他の電子があり、その影響で、(1-65)式

$$E(n) = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \qquad (1\text{-}65)$$

中の Z は陽子の数より小さな値、Z_{eff}（有効核電荷：effective nuclear charge）としなければならない。すなわち、電子は他の電子雲を通して原子核(陽子)を見ており、その効果をしゃへい定数（screening constant）σ を用いて、次のように表す。

$$Z_{\mathrm{eff}} = Z - \sigma \qquad (1\text{-}66)$$

$$E(n) = -\frac{m_e e^4 Z_{\mathrm{eff}}{}^2}{8\varepsilon_0{}^2 n^2 h^2} \qquad (1\text{-}67)$$

この効果は原子核の近くにいる電子ではそれほど大きくないが、化学反応などで重要な外殻電子では比較的大きくなる。He 原子では$Z_{\mathrm{eff}} = 1.3$程度が適当といわれている。このときの第1イオン化エネルギーは約 23 eV となり、実験値 24.58 eV に近い。

σの値は電子雲の大きさや形により異なる。すなわち、多電子原子のエネルギー準位は主として主量子数nによって決まるが、方位量子数lにも影響される。たとえば、水素原子では同一のエネルギー準位であった 2s と 2p 準位は、多電子原子では 2s と 2p 状態ではZ_{eff}の値が異なるので、もはや同一のエネルギー状態ではなくなる。

$(n+l)$則

多電子原子のエネルギー準位は$(n+l)$の値が小さいほうが安定で、同じ値のときはnの値が小さいほうが低いエネルギーになるという、いわゆる$(n+l)$則とよばれる法則で、一般的にまとめることができる。

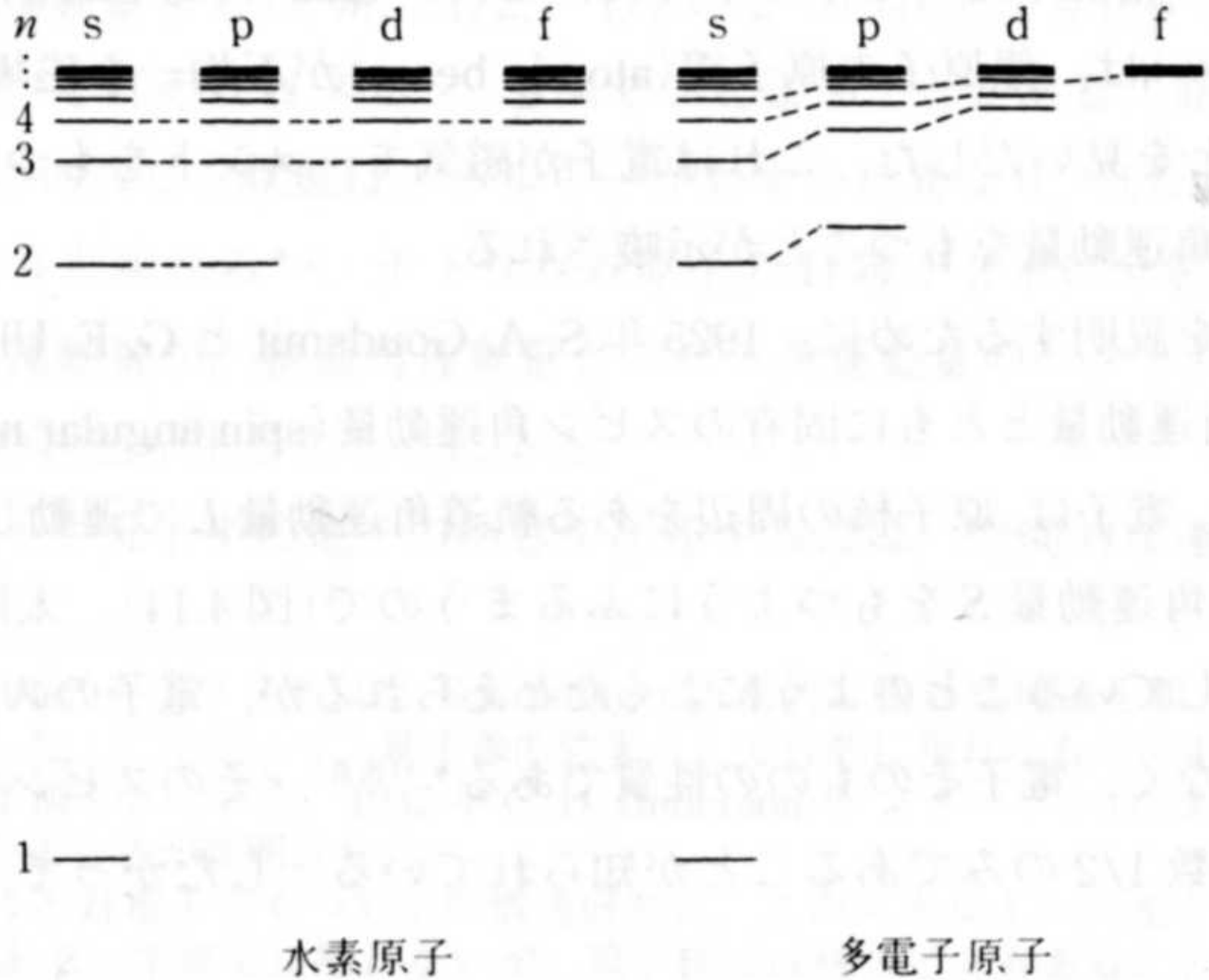
$(n+l)$則に従ったエネルギー準位の順序は以下のようになる。

1s<2s<2p<3s<3p<4s<3d<4p<5s<4d<5p<6s･･･　　（1-68）

$(n+l)$ 則

	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1	0
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6

水素原子と多電子原子のエネルギー準位図



Pauliの原理

原子や分子中の電子の状態を記述するには、空間的な運動状態だけでなくスピンの状態も示さなくてはならない。原子中の電子の場合、n, l, m に加えてm_sも指定しなくてはならない

（ψ_{nlmm_s}すなわち$\psi_{nlm\frac{1}{2}}$あるいは$\psi_{nlm-\frac{1}{2}}$, または$\psi_{nlm}\alpha$あるいは$\psi_{nlm}\beta$）。

通常原子や分子のなかには複数個の電子が存在する。それらの原子（や分子）中の電子は Pauli の原理の制約を受ける。Pauli の原理はいろいろな表現ができる。たとえば、“n, l, m, m_sの4つの量子数が同じエネルギー準位に電子は 1 個しか入れない”。ただし、スピン量子数m_sには 1/2 と－1/2 の 2 種類があるので、“1つの準位には最大 2 個まで電子を配置することができる”ということもできる。

2 つの電子 1、2 の運動を表す波動関数を$\psi(q_1, q_2)$（q_1, q_2は電子 1、2 の運動を表す座標）とすると、電子 1 と 2 を交換した波動関数$\psi(q_2, q_1)$も同じ波動関数で無ければならない。このことから、波動関数は電子の座標を交換したとき、符号は変わっても関数の形を変えることはない。

$$\psi(q_2, q_1) = \pm\psi(q_1, q_2) \tag{4-109}$$

電子の交換に対して、符号を変えない波動関数を対称 symmetrical であるといい、符号を変えるものを反対称 antisymmetrical であるという。電子のような半整数の量子数をもつ粒子の波動関数は、反対称でなければならないことが知られている。

2 つの電子（q_1, q_2）が、規格化された波動関数で表される 2 つの状態（ψ_{p1}, ψ_{p2}）にあると考える。この系全体を表す波動関数は、

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\psi_{p1}(q_1)\psi_{p2}(q_2) - \psi_{p1}(q_2)\psi_{p2}(q_1)\right\} \qquad (4\text{-}110)$$

で与えられる。これを行列式の形式（Slater 行列式）で表現すると、

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \psi_{p1}(q_1) & \psi_{p1}(q_2) \\ \psi_{p2}(q_1) & \psi_{p2}(q_2) \end{vmatrix} \qquad (4\text{-}111)$$

と表すことができる。この行列式から明らかなように、$\psi(q_2, q_1) = -\psi(q_1, q_2)$が成り立ち、反対称の波動関数となっている。

元素の電子配置

基底状態にある原子の電子配置について考えてみよう。原則として、エネルギーの低い準位から順に電子を詰めていくことで、各原子の基底状態の電子配置が完成する。

水素原子（H）

水素原子の電子は1つであり、これがn, m, l, m_sで指定されるどの状態にあっても水素原子であることにまちがいはない。エネルギー的には1sに電子があるときが最も安定である。表現のしかたとしては、

（1s）1s　↑

とする。これは1s軌道に電子が1つあるという記号である。（普通、αスピンを↑、βスピンを↓で表す）。

ヘリウム（He）

電子の数は2つであり、これらを1s軌道に配置する。Pauliの原理より、αスピンとβスピンの電子が対をなす必要がある。主量子数1の状態は1sだけであるから、Heは主量子数1の状態が電子で満たされている原子である。（閉殻）

$(1s)^2$ 1s ↑↓

リチウム（Li）

電子の数は3個で、3個目の電子は1sより高いエネルギー準位2sに配置される。

$(1s)^2(2s)$　2s　↑

1s　↑↓

ベリリウム（Be）

電子の数は4個であるから、1sと2sにそれぞれ電子が対をなして配置される。

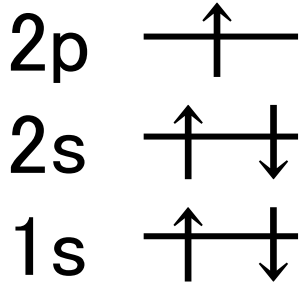
$(1s)^2(2s)^2$　2s　↑↓

1s　↑↓

ホウ素（B）

電子の数は5個であり、5個目の電子は$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$のいずれかの軌道に配置される。どのp軌道に入るかを区別する必要はない。

$(1s)^2(2s)^2(2p)$



炭素（C）

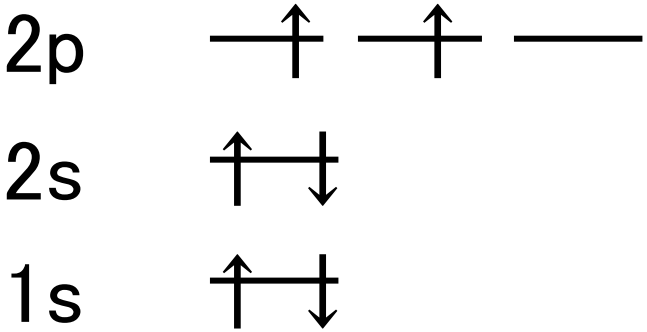
電子の数は6個である。Bの電子配置にさらに1個の電子を2p軌道に加えればCの電子配置ができあがるので、

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^2 \quad \cancel{(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2}$$

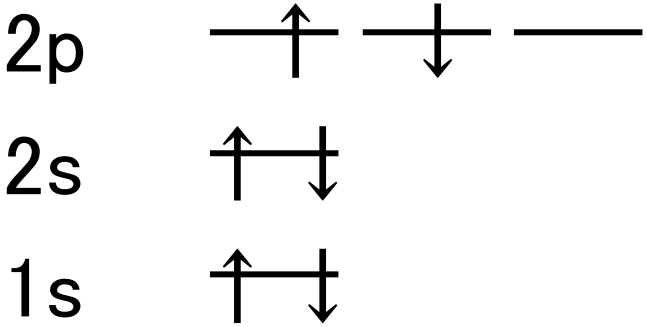
のように書くことができる。

しかしながら、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$軌道に以下のような3つの配置のしかたが可能である。

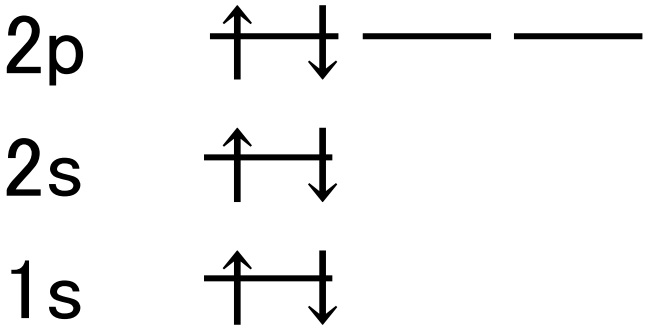
a. ２つの2p軌道にスピンの向きをそろえる。



b. 逆向きに配置



c. １つの2p軌道にスピンが対になった2つの電子を配置



Hundの規則

どの電子配置がもっともエネルギー的に安定であるかということはHund（フント）の規則とよばれる経験則で解決できる。Hundの規則は最大多重度の法則ともいわれる経験則で、

同じエネルギーの準位が複数個あり（縮退しているという）、これに複数個の電子を配置するときは、スピンの方向ができるだけそろうように配置する

というものである。この規則に従えば、C原子の電子配置は(a)ということになる。C原子のスペクトルからこれが証明されている。

窒素（N）

C原子の電子配置にさらに1つの電子を加えるとN原子の電子配置となる。

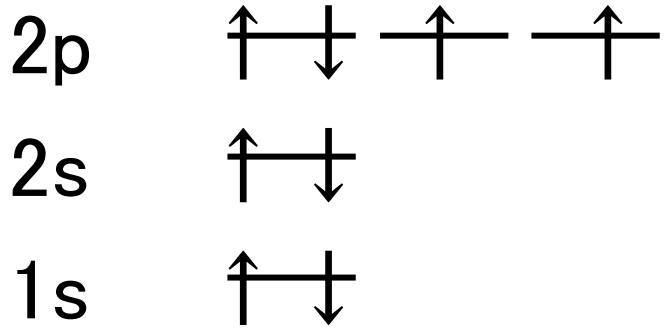
$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$

2p	↑ ↑ ↑
2s	↑↓
1s	↑↓

酸素（O）

2pに4個の電子をもつ。4個目の電子はPauliの原理より、そのスピンは対をなす。

$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$



フッ素（F）

2pに5個の電子をもつ。

$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$

2p	↑↓ ↑↓ ↑
2s	↑↓
1s	↑↓

ネオン（Ne）

2pに6個の電子をもち、主量子数1と2の状態はすべて満たされている。（閉殻）

$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

2p	↑↓	↑↓	↑↓	
2s	↑↓			
1s	↑↓			

Na ～ Ar

Li～Neと同様に、3sと3p軌道に順々と電子を満たしていく。3dは4s軌道よりエネルギーが高い軌道であり、ここで考える必要はない。

第4周期の原子 の電子配置

K　：　Arの電子配置に加えて、4sに1つの電子を入れたもの。

Ca　：　4sにスピンが対になった2つの電子を配置したもの。

ScからZnまでの10種の原子　：　3d軌道に電子が順々に入っていく原子。

ScからNiまでの3d軌道が満たされていない元素は、遷移元素とよばれ、その中ほどに位置しているVの電子配置は $(4s)^2(3d)^3$である

Crでは・・・$(4s)^2(3d)^4$ではなく、・・・$(4s)^1(3d)^5$であることが知られている。

これは4sと3dのエネルギーが接近しており、

・・・ $(4s)^2(3d)^4$　　3d　↑↑↑↑—

　　4s　↑↓

の電子配置よりも

・・・$(4s)^1(3d)^5$　　3d　↑↑↑↑↑

　　4s　↑

のほうがエネルギー的に安定（Hundの規則）なため。

Cuの場合も同様に、・・・ $(3d)^9(4s)^2$ではなく、

・・・$(3d)^{10}(4s)^1$である。

GaからKrまでの原子では、4p軌道に順々と電子が入っていく。

第5周期の原子

第4周期と同様に、Krの電子配置に加えて5s、4d、5pの順に電子が入っていき、RbからXeまでの電子配置が決まる。

YからAgまでを遷移元素という。

第6周期、第7周期の元素の電子配置

d軌道のほかにf軌道が関与してくるので、いくらか複雑になるが、Hundの規則の制約を受けながら順々に電子が軌道に入っていくことに変わりはない。

dやf軌道が電子で完全に満たされていない原子を遷移元素と総称。

4f軌道に最外殻電子をもつ原子を希土類元素（rare earth element）とよぶ。

そのうち、LaからLuまでをランタノイド（lanthanoid）、

AcからLrまでをアクチノイド（actinoid）という。

多電子原子の電子配置

- 水素原子で得られたのと同様の種々の波動関数に、($n+l$)則で修正したエネルギー準位の低い軌道から順々に、s軌道には2個まで、p軌道には6個まで、d軌道には10個まで、f軌道には14個までの電子を配置していく。
- 同一またはごく近いエネルギーに軌道が複数個あるときは、電子のスピンの方向をできるだけそろえるように配置する(Hundの規則)。
- 同じ軌道にある2つの電子は、スピンを互いに逆向きにする(Pauliの原理)。

最外殻電子

原子に配置された電子のうち化学的に重要なものは、通常、最も外側に配置された電子である。最も大きな主量子数をもつ軌道を最外殻軌道といい、そこにある電子を最外殻電子という。最外殻電子は、結合や反応に重要な働きをしており、原子価電子ともいう。最外殻構造のよく似た原子は、その化学的性質も似かよっていることが多い。最外殻軌道が電子で満たされているときこれを閉殻という。閉殻構造をとる原子は一般に安定で、その典型的な例が希ガスである。

イオン化エネルギー

原子や分子から電子を放出するとき、必要とするエネルギーをイオン化エネルギーという。原子のイオン化エネルギーを図1-17に示した。

原子のイオン化エネルギー

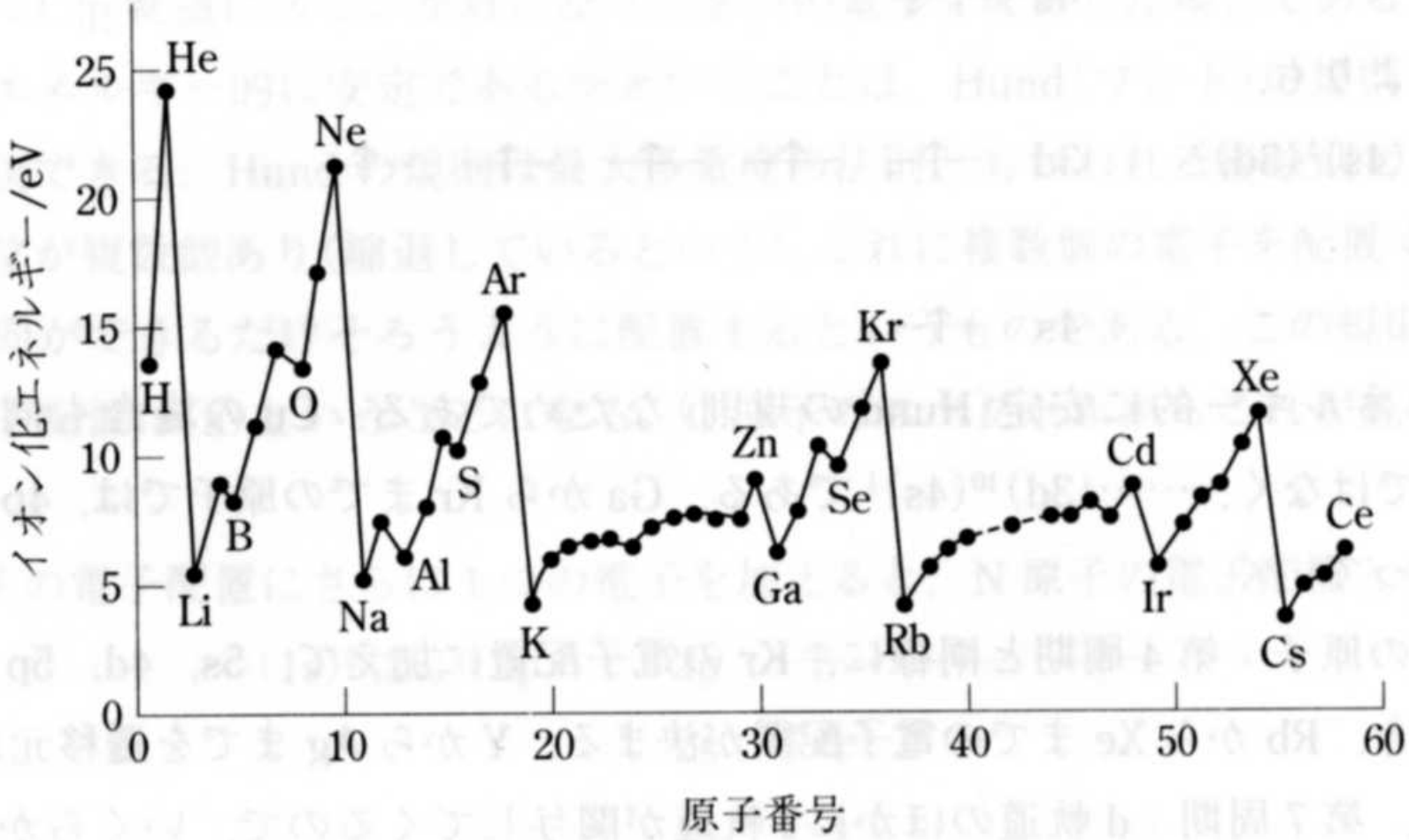


図1-17

イオン化エネルギーの変化の特性

- He～Xeの希ガスのイオン化エネルギーが圧倒的に大きいのは、これらの原子が閉殻構造をとっているためである。
- He～Xeと徐々に小さくなっているが、これは主量子数が大きくなると電子の運動するスペースが広がることで説明できる。

イオン化エネルギーの変化の特性

- Li～Csのアルカリ金属のイオン化エネルギーが小さいことは、最外殻電子が*ns*軌道にあるただ1つの電子であり、これを放出することで、希ガスと同じ閉殻構造をとることができるためと考えられる。
- 電子親和力（電子を1つ付加するとき放出されるエネルギー）は、有効核電荷の大きいハロゲンでもっとも大きく、希ガスで最小になることも、電子配置から予想できることである。
- 遷移元素のイオン化エネルギーがあまり変化しないのは、最外殻軌道（d軌道）に多数の電子が存在するからである。

元素の電子配置と周期律

D. I. Mendeleev（メンデレーエフ）が100年以上前に純経験的に完成した元素の周期律を、量子力学を用いるとみごとに説明することができる。

量子力学は周期律だけでなく、元素の他の性質や、分子、特に共有結合の解明など、広い範囲で化学の問題に応用されている。