4.4.3 水素原子のエネルギー準位と波動関数

さて、シュレディンガー方程式を解いた結果として得られたエネルギーは

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2 n^2} \tag{4.12}$$

となる。ここでnは新たに出現した量子数で主量子数と呼ばれる。水素原子のエネルギーは主量子数にのみ依存し、他の量子数には依存していない。エネルギーがマイナスの値であることは、陽子と電子が独立に存在するよりは、水素原子を形成した方がエネルギーが低いことを意味している。式より、n=1 の時に最もエネルギーが低い（＝結合エネルギーが大きい）ことが分かる。この時に結合エネルギーの大きさは約 13.6eV である。これは、kT で温度換算をすると 10 万 K 程度であり、この程度の温度になると水素原子の陽子と電子の解離が生じ、安定に存在できなくなっていく。

上記のエネルギーレベルの式より、2 つのエネルギー準位の差は

$$\Delta E = \frac{\mu e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{4.13}$$

となる。この式はリュードベリの実験式と同じn依存性を示す上、リュードベリの式では実験により定まるパラメータとして与えられていたリュードベリ定数が、他の基本的な物理定数から定まるものであることを示している。水素原子のシュレディンガー方程式から求められた解は、スペクトルとの一致というテストをクリアできたわけである。

球面上の粒子に関連して出てきた二つの量子数との間には、

- n（主量子数）: 1, 2, $\cdots$
- l（回転量子数）: 0, 1, $\cdots$ $n-1$
- m_l（磁気量子数）: 0, $\pm$1, $\pm$2$\cdots$, $\pm l$

という関係がある。量子数nは水素原子の波動関数の節の数を与える。nが１の波動関数には節がない。nが２の場合には節が１つ、３の場合は２つとなる。その節がどのように存在するかは、l と m_l にも依存している。その様子は個別の軌道を示すときに明らかになる。

R 方向の波動関数は動径波動関数と呼ばれ、その形状は n と l に依存し、m_l には無関係である。動径波動関数に球面調和関数をかけたものが水素原子の波動関数になる。表 4.1 に n=1,2,3 の水素原子（Z=1) の同型波動関数を示す。ただし、$a = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^4$ はボーア半径である。

オービタル	n	l	$R_{n,l}$
$1s$	1	0	$2\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-r/a}$
$2s$	2	0	$\frac{1}{\sqrt{8}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a}\right) e^{-r/2a}$
$2p$	2	1	$\frac{1}{\sqrt{24}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2}\frac{r}{a} e^{-r/2a}$
$3s$	3	0	$\frac{1}{\sqrt{243}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2}\left(6-\frac{4r}{a}+\left(\frac{2r}{3a}\right)^2\right) e^{-r/3a}$
$3p$	3	1	$\frac{1}{\sqrt{486}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2}\left(4-\frac{2r}{3a}\right)\frac{2r}{3a} e^{-r/3a}$
$3d$	3	2	$\frac{1}{\sqrt{2430}}\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2}\left(\frac{2r}{3a}\right)^2 e^{-r/3a}$

表 4.1: 水素原子の動径波動関数。水素原子に特化しているので、原子核の電荷 Z を 1 としている。また、アトキンスの教科書の ρ に n 依存部分があるのも明示的に記している。

この表で注意すべきことが 2 つある。一つは l=0 の軌道では、波動関数が r=0 の原点で有限の値を持っているのに対して、l が 0 以外の場合には原点で波動関数が 0 になっていることである。この違いはシュレディンガー方程式の遠心項の有無によって生じている。2 つめは、波動関数の指数減衰項が主量子数 n とともに小さくなっていくことである。これは物理的に主量子数の大きな軌道ほど軌道半径が大きく、結合エネルギーが低下することに対応している。

図 4.6 では、原点で波動関数がなめらかではなくなることを明示的に示したかったため、0 度方向と 180 度方向の両側をプロットしたが、動径波動関数を示すだけなら、0 度側のみを示すので十分である。そこで、1s と 2s も含めて、0 度側のみの波動関数を改めて示すことにする。

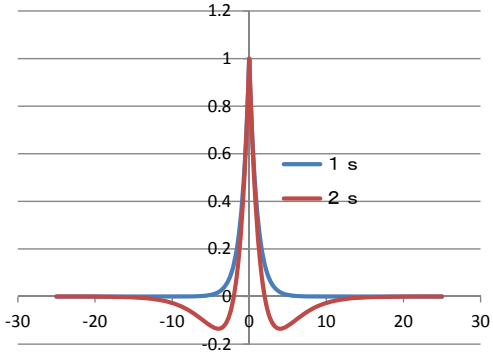


図 4.6: 1s と 2s の波動関数。原点で有限の値をもっている。大きさは r に依存するので、原点から 0 度方向と 180 度方向ではともに単調な曲線になり、原点では波動関数が連続だがなめらかではなくなっている。これは、原点においてクーロンポテンシャルがマイナス無限大であるためである。

アトキンスの教科書では、それぞれの波動関数を別のグラフにしているけれども、ここでは、相互の広がりが見やすいように同じグラフに重ねて描いている。なお、相互の比較を容易にするために、それぞれの波動関数の最大値が 1 になるように調整している。

2s 軌道と 3p 軌道は r が 0 でない地点で波動関数が正から負へと変化する。波動

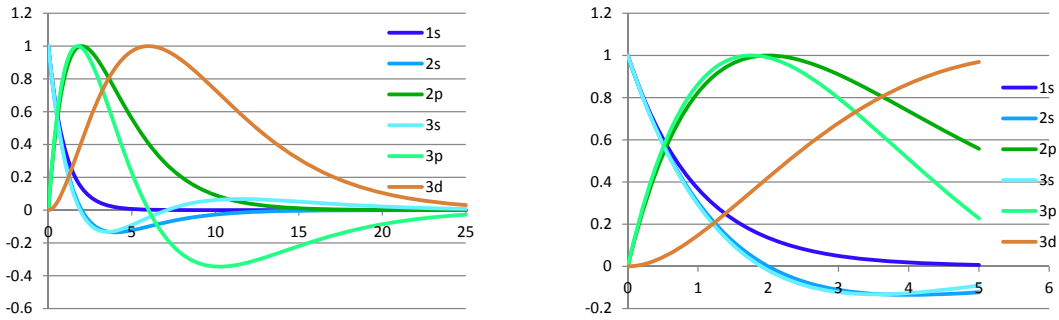


図 4.7: 動径波動関数。右の図は左の図の原点付近を拡大したもの。S 軌道では原点で波動関数が有限の値を取るのに対して、p 軌道と d 軌道では原点での値は 0 となる。さらに、p 軌道と d 軌道を比較すると p 軌道の方が原点付近での波動関数の立ち上がりが早いことが分かる。

関数が 0 となる r の球面は波動関数の節となりその場所で電子を見つけることはできない。3s 軌道には球面状の節が 2 つ存在している。一方、1s、2p、3d 軌道には球面状の節は存在しない。

4.4.4 殻と副殻

ここまでは、水素原子の軌道について量子数のみで話をしてきたが、それを高校までの物理や化学でおなじみの軌道と結びつけて見直すことにしよう。

高校の化学の教科書によると（思い起こせば、この授業は化学の授業だったのだ。）原子には電子殻と呼ばれるものがあり、原子核に近い順番にK殻、L殻、M殻、N殻と呼ばれ、それぞれに最大で2，8，18，32個の電子が入ると書いてある。このK、L、M、N殻の正体は、主量子数nで定まっている。$n = 1$がK殻、$n = 2$がL殻、$n = 3$がM殻、N殻は$n = 4$の場合のシュレディンガー方程式の解の集合である。ところで、主量子数が1の最低エネルギー状態はどうしてA殻ではなくK殻なのだろうか。これは（私の記憶によると）命名者の思慮深さを反映したものだ。つまり、当時分かっている限りで一番原子核に近い軌道よりも内側に新たな軌道が将来的に見つかった場合のことを考えて、遡った方向に対しても余裕を持たせていたのだ。この思慮深さは残念ながら無駄になり、Kという中途半端な文字から軌道が始まることになった[15]。

[15] これは、マーフィーの法則の一つの例だ。マーフィーの法則とは、「ジャム（バター）を塗ったトーストを床に落としたときにジャムを塗った面が下になる確率は0.5より大きい」と言った、

入門書によってはＬ殻に入る８つの電子は等価であるような絵が描かれている。しかし、主量子数が２の状態には $l = 0$ と $l = 1$ に対応する軌道が存在する。そして、それらは（水素原子では）エネルギーが等しいとしても物理的には別の軌道であり決して等価ではない。これらの n が同じだが異なる l の値をもち、それ故に区別される軌道を副殻という。つまりＬ殻は $l = 0$ と $l = 1$ の２つの副殻を持っている。

殻の呼び名と主量子数との間に主量子数の関係を整理すると、という関係があ

主量子数 n	1	2	3	4
呼び名	K	L	M	N

表 4.2: 主量子数と殻の名称

る。一方副殻は回転量子数 l により と呼ばれている。こちらの命名は殻の命名に

回転量子数	0	1	2	3	4
副殻の名	s	p	d	f	g
縮退数	1	3	5	7	9

表 4.3: 回転量子数と副殻の名称

比べると、非常に系統性を欠いているように見える。少なくともアルファベット順ではない。実は、上の名称はかつての分子スペクトル測定の実験からきている。それぞれ、sharp、principal、diffuse、fundamenta（ g は不明だ）の頭文字からきている。つまり、鋭い（sharp）な発光線に関与しているらしいのが s 軌道で、どんな原子にも見られ基本的（principal）だと考えられる発光線に関与しているのが p というわけだ（ d までは話を続けてもいいのだけれど、 f になると混乱するので、このあたりでやめておく）。（某大学の先生の授業ノートによると s は spherical の、 p は perpendeicular の略だという。その後はアルファベット順だというのだけれども、e 軌道がないあたりで説は崩壊していると思う…。上で紹介した説は、岩波から出ているクールソン「化学結合論」（上）からひろっており、某大学の先生の言明よりは信頼できると思う。）

殻と副殻の組み合わせで存在する軌道と縮退数ををまとめたものが表 4.4.4 である。各殻は主量子数の２乗に等しい縮退数を持つことが分かる。つづいて、それぞれの軌道の詳細を眺めてみることにしよう。

科学的な正当性には疑問があるけれども、なんとなく納得してしまうような法則類の事である。その一つに、余裕をもって計画をすると、その余裕は必要なく、余裕のない計画を立てると余裕が必要な状況になるというものがある。

	l	0	1	2	3	4	総軌道数
n		s	p	d	f	g	
1	K	1	×	×	×	×	1
2	L	1	3	×	×	×	4
3	M	1	3	5	×	×	9
4	N	1	3	5	7	×	16
5	O	1	3	5	7	9	25

表 4.4: 各軌道の縮退数

4.4.5 原子オービタル

これから、幾つかの n、l、m_l の値について電子の存在分布の様子を図示してお見せしようと思う。しかし、図示するにあたっては少しばかりの注釈が必要となる。水素原子の波動関数は指数関数で減衰しているので、r が大きくなると急速に 0 には近づくものの、数学的には無限遠方まで行かないことには完全な 0 にはならない。もし、原子の大きさを波動関数が完全に 0 になる地点までの距離として定義すると、1s も 2s も 34s も原子の大きさは無限大となってしまう。この定義が現実的ではないのは明らかであろう。原子の大きさは人為的に定義するしかないものなのである。

大きさの定義には幾つかの流儀がある。一つのやり方は凝集状態における原子間距離の半分の値を使うことで、これは原子を剛体球と見なしたときの大きさを与える物になる。物体どうしがファンデアワールス力で凝集している場合にはファンデアワールス半径と呼ばれている。

ファンデアワールス半径は実験的に求められる値である。ここでは、水素原子の波動関数が分かっているので、それから定義することを考えて見よう。

原子の大きさの程度を示す一つの方法は、核からの平均距離 (平均半径) を示すことである。平均距離は、確率用語では期待値であり、その事象の起こる確率と、起こったときの値の積の和となる。今の場合、分布は空間的に連続なので、計算は和ではなく積分になる。

$$\begin{aligned} < r > &= \int \psi * r\psi \, d\tau \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r R_{n,l}^2 |Y_{l,m_l}|^2 r^2 \, dr \sin\theta \, d\theta \, d\phi = \int_0^\infty r^3 R_{n,l}^2 \, dr \end{aligned} \tag{4.14}$$

ここで動径波動関数の 2 乗に原点からの距離 r がかかっているのは、期待値の計算を行っているためである。この動径波動関数に表 4.1 に示した式を代入すれば平均半径が求められる。それは、n と l の関数になっていることが確かめられている。

$$r_{n,l} = n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right\} a_0 \tag{4.15}$$

ここで、$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ はボーア半径である。この式に n=1 を代入すると必然的に $l = 0$ となり、平均軌道半径は $3/2a_0$ となる。

動径分布関数

電子の存在確率密度分布を表すのによく用いられるもう一つの手法は動径分布関数である。これは、原子から r の距離に電子を見いだす確率を示す関数である。水素原子の波動関数から、空間のある微小領域で電子を見いだす確率が計算できる。一方、水素原子の結合エネルギーは、原点から r の距離にある全電子密度で定まっている。この関数の値は原点からの距離 r の球面上での波動関数の値を積分した物になる。球面調和関数が規格化されていることを考えると、積分の球面調和関数部分は 1 になるはずで、

$$P(r)dr = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} R_{n,l}^2 |Y_{l,m_l}|^2 r^2 \, dr \sin\theta \, d\theta \, d\phi = r^2 R^2(r) \, dr \tag{4.16}$$

となる[16]。

s 軌道の動径波動関数と動径分布関数を見ると大きな違いがある。動径波動関数は原点で有限な値を持ち、1 s の場合には単調減少する関数になっている。一方で、動径分布関数は原点で 0 で極大をもつ関数になっている。1s 軌道の動径分布関数は

$$P(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \tag{4.17}$$

であり、これを微分すると

$$P'(r) = \frac{4}{a_0^3} \left(2re^{-\frac{2r}{a_0}} - r^2 \frac{2}{a_0} e^{-\frac{2r}{a_0}} \right) = 0 \tag{4.18}$$

なので、極大値は $r = a_0$ となることが分かる。

他の s 軌道の動径分布関数も原点で 0 となる。これは大きな意味を持っている。というのは、水素原子のシュレディンガー方程式を思い出すと、ポテンシャルと

[16] ここで、でてきた r^2 は球面極座標における体積素片が $dr \times r\sin\theta d\phi \times rd\theta$ で与えられることによるものである。

してクーロンエネルギーの項が含まれており、もし、原点で有限の動径分布関数を持っていると、そこでは無限大の大きさのポテンシャルが発生してしまうのである。実際に、1 次元の水素原子という架空の存在を考えると、動径波動関数と動径分布関数が同じ形状となり、原点で有限の値となる結果として、水素原子の最低エネルギー状態では、無限大の結合エネルギーを持ち、電子は原点に補足された状態になってしまう解が出現する[17]。

ここまで述べてきたように原子の大きさは人為的な約束に従っており、ここでも、波動関数の適当な値までは着色し、その外側は透明にすることによって原子を表すことにする。

4.4.6 $l = 0$ の軌道

s 軌道は $l = 0$ の軌道である。$l = 0$ であるので、m_l は 0 しかとれない。s 軌道は縮退をしていない。n=1 の s 軌道を 1s、n=2 を 2s……という。1s 軌道は全ての軌道の中でエネルギーが最も低い。s 軌道は球対称の形をしている。$l = 0$ の球面調和関数は $1/(2\sqrt{\pi})$ であるので、s 軌道の全波動関数は

$$\Psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0} \tag{4.19}$$

$$\Psi_{2,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \tag{4.20}$$

$$\Psi_{3,0} = \frac{1}{4\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - 6\frac{2r}{3a_0} + \left(\frac{2r}{3a_0}\right)^2\right) e^{-r/3a_0} \tag{4.21}$$

という形状をしている。

全ての s 軌道は原点で有限の存在確率密度を有している。n が 2 以上の 2 軌道には球面状の節が存在する。球対称の波動関数なのだから、これは当たり前ではある。1s 軌道の波動関数の様子を図 4.8 に示す

2s 軌道の動径波動関数は 0 を横切って負の値を取るようになる。これに対応して 2s 軌道では原点から有限の距離で球面上の節が出現する。2s の中心部分を拡大してみると、中心付近に空隙が見える。これはグラフィックで閾値以下の領域を透明にするようにしたために出現したものである。3s 軌道では、波動関数は外周部で再び正に戻るために、球面状の二つの節が出現することになる。

[17]現実には 1 次元の水素原子は存在しないが、類似にものを作り出すことができる。具体的には共役系高分子（ポリアセチレンを思い出すと良いだろう) に光を照射すると、電子と電子が抜けた穴ができ、あたかも水素原子類似状態が過渡的に出現する。この状態では電子の動きは高分子主鎖上に限定されるために、1 次元水素原子に類似した状況が出現する。

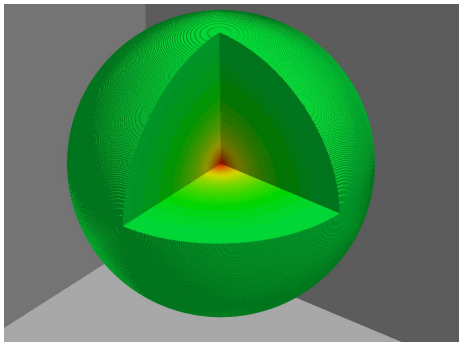
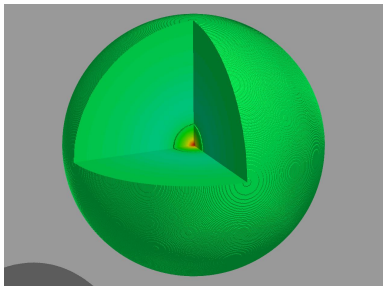


図 4.8: 1S 軌道。全体の 1/8 ほどをカットして中心が見えるようにしている。



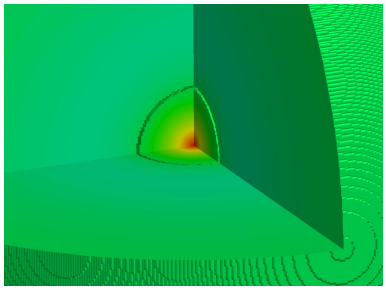


図 4.9: 2S 軌道。全体の 1/8 ほどをカットして中心が見えるようにしている。2S 軌道の中心部分。節の部分は色が抜けて透明になっている。中心部分は暖色系だが、節の外側は寒色系の色になっている。これは、波動関数の符号が反転していることを示している。

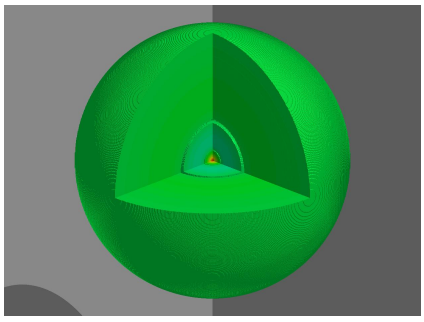


図 4.10: 3S 軌道。全体の 1/8 ほどをカットして中心が見えるようにしている。

4.4.7 p 軌道

p 軌道は $l = 1$ の軌道であり、n が 2 以上の殻に出現しうる。$l = 1$ であるので、m_l は 0、±1 の 3 とおりが存在している。p 軌道は 3 重に縮退している。p_z 軌道は、球面調和関数の形そのもので、軌道の形となる。これは軌道が非進行波の定常波解であるためである。一方、p_x と p_y 軌道に対応する波動関数は進行波解の波動関数になっている。しかし、p_x 軌道も p_y 軌道もイメージとしては空間の特定の方向に局在したもので、非進行波的な性質を持つ物である。そこで、これらの軌道は反対向きの角運動量を持つ $m_l = \pm 1$ の 2 つの波動関数を足し合わせて形成する。2p 軌道は、球面波動関数の方に節を持っているので動径方向には節が無い。

3p 軌道は、節が全体で 2 つあるべきなのに、p 軌道では球面波動関数に節が 1 つしかないので、動径波動関数側に節を一つ持つことになる。

p 軌道は原点で 0 の値を持つ。これは、シュレディンガー方程式のポテンシャルに原点でプラス無限大に発散する項を含んでいるためで、これは物理的には遠心力に由来する。2p と 3p 軌道の様子を下記に示す。

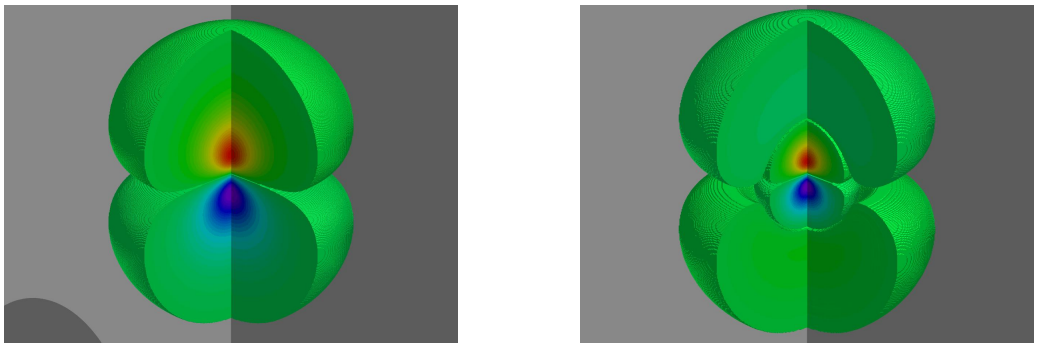


図 4.11: 左：2P 軌道。全体の 1/4 ほどをカットして中心が見えるようにしている。右：3p 軌道。全体の 1/4 ほどをカットして中心が見えるようにしている。

4.4.8 d 軌道

d 軌道は $l = 2$ の軌道であり、m_l は 0，±1、±2 の五重に縮退している。d 軌道は n が 3 以上の殻に出現しうる。d_{zz} 軌道以外は、直交する 2 方向に節を持っているので波動関数は 4 つ葉のクローバー型である。d_{zz} 軌道のみは同じ軸回りに節を持っているので他の d 軌道の波動関数とは異なった印象の軌道形状となる。しかし、すべての d 軌道は原子核を通る 2 つの節面があるという点が共通でありエネルギーも等価である。d 軌道は 2 つの節を持っているので、n=3 の殻においては動

径方向には節を持つことはない。d 軌道の波動関数も原点では値が 0 となる。これも遠心力の効果による。

$3d_{xy}$ 軌道の様子を下記に示す。$3d_{x^2-y^2}$ 軌道はこれが z 軸回りに 45 度回転した形状をしている。$3dyz$ 軌道と $3dzx$ 軌道は図を横倒しにして、中心軸を y 軸方向と x 軸方向にした形状となっている。

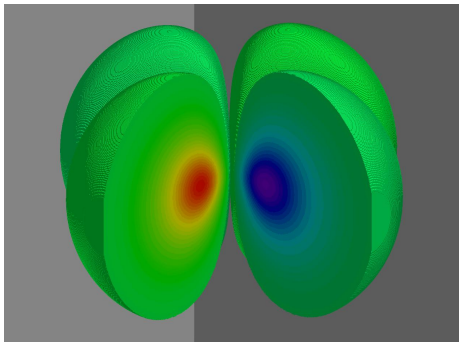


図 4.12: 3dxy 軌道。

以上の 4 つと比較して d_{zz} はまったく異なった見た目をしている。しかし、その切断面を見てみると、他の d 軌道との類似がうかがえる文様となっている。

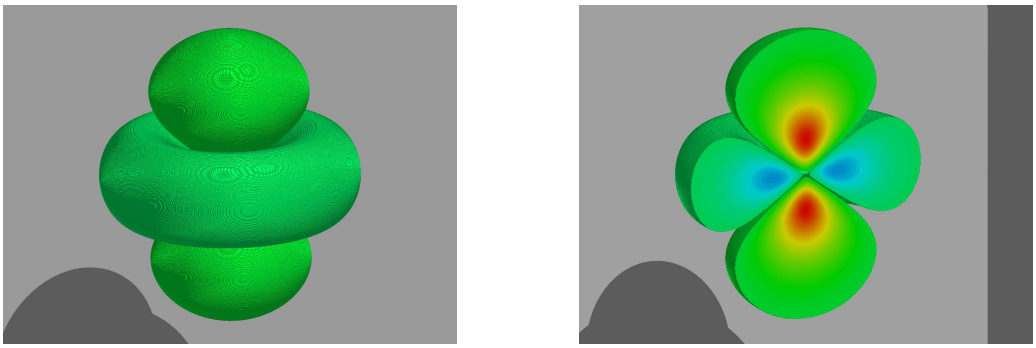


図 4.13: 3dzz 軌道の様子（左）とその切断した様子（右）

4.5　水素原子を眺め直す

これで、水素原子の話は一通りお終いである。この授業の初めに、水素原子は決して太陽系モデルで説明できるものではないと話したけれど、同意して頂けるだろうか。おそらく、殻の回りに電子の存在確率密度がある分布をもって存在す

るという水素原子のモデルは、直感的に描きにくく理解しにくいものであろうとは思える。でも、それが、現時点でのもっとも正確なモデルなのである。

それにしても、シュレディンガー方程式から出て来る水素原子の描像は謎が多いものである。授業の前の方でも触れたけれどども、1s の波動関数では、角運動量量子数が 0 であり、波動関数は球対称となっている。このため、軌道半径が変わろうと定常波の条件が満たされなくなると言うことはない。水素原子の最低の大きさは、物質波の 1 波長分という説明は根本的に誤っているのである。そして、ビリアル定理を考えると、水素原子の電子軌道は小さくなるほど全体のエネルギーは低くなる。では水素原子がつぶれるのを防いでいるのは何かといえば、物質の波動性であるということになるのだろうと思う。それは、不確定性関係で説明してもよいし、波動関数の曲率から説明してもよいのだけれど、とにかく、粒子が狭い領域に閉じ込められると、運動エネルギーが生じる。それ故に、点にシュリンクしていくことはない。このルールはさらに小さい構成要素に対しても成立しているようで、電子の大きさの下限は見つかっていない一方で、陽子や中性子の大きさは確認されている。そして、さらに、陽子や中性子はさらに基本的な粒子からなる複合粒子であることも。

4.6 多電子原子の構造

原子番号 2 のヘリウムから１１０のダームスタチウム (Darmstadtium) へと続く（もう少し先まで続いているけれど、名前が定まっているのはここまでのようだ）原子の配列を下るに従って、核の荷電は大きくなり、それを中和するのに必要な電子の数も増えていく。原子番号が 1 増えるに従って、原子に含まれる電子の数も 1 つ増加する。原子に新たに加わった電子は、可能な限りで低いエネルギー状態をとろうとする。その結果としてエネルギーの低い軌道から電子はつまっていくことになる。しかしその順番は決して単純でない。ここでは原子番号順に何が起こっているのかを眺めていくことにする。

4.6.1 ヘリウム原子

ヘリウムの原子核は 2 個の陽子と 2 個もしくは 1 個の中性子を含んでいる。核の電荷はプラス 2 で全体で中性を保つためには 2 個の電子が必要である。 2 個の電子は一番エネルギーの低い１ s 軌道に入る。電子はフェルミ粒子であり、１つの量子状態には 1 つしか存在できないことを考えると、これは奇妙に思われるかもしれない。しかし、電子は 1/2 のスピンを持つ素粒子で、大きさ 1/2 のスピンは+1/2 と - 1/2 の 2 通りの空間量子化が可能である。従って、電子のスピン波動

関数が逆向きで有れば、１ s 軌道に 2 つの電子が入っても全波動関数は等しくならない。ヘリウムの場合に限らず、一つの軌道の 2 つの電子が入る場合は必ずスピンは上向き（アップ）と下向き（ダウン）の組み合わせとなっている[18]。

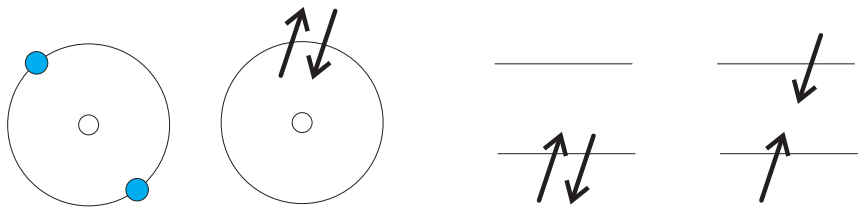


図 4.14: スピンも入れた電子状態の表記。一番左は単純に軌道上に電子を 2 つ描いた物。この場合はバランスから電子を 180 度反対側に描くことが多い。それに対して軌道上の電子をスピンを含めて矢印で表記する時には、スピンが反対向きペアであることを明示的に見せるために横に描くことが多い。ただし、この場合も、矢印の位置は決して電子の所在地を表しているのではないことに注意せよ。軌道を離れてエネルギーレベルの場合には右 2 つのようにあるレベルに矢印を含めて書き表すことが多い。図では空間量子化を意識して矢印を斜めに描いているが、鉛直方向に描く場合も多い。

ヘリウムの電子状態を正確にいう場合にはスピンの方向も含めて図 4.14 の左から 2 番目のようにスピンが逆向きであることが明示的に分かるように記すこともある[19]。水素原子のエネルギーレベルの式からはヘリウム原子の１ S 軌道のエネルギーは z=2 を代入して-54eV であると計算できる。一方、ヘリウムの第一イオン化エネルギーは 25eV であり、上の式から求められる値に比べて遙かに小さな値となっている。一方、ヘリウムの第 2 イオン化エネルギーは 54eV で、これは計算から求めた結合エネルギーとよく一致する。他の電子が存在しないと水素原子の理論からの値とよい一致を示すということは、ヘリウムの第 1 イオン化エネルギーが水素原子の式より小さいのはもう一つの電子の作用であることを示している。電子の作用としては二つの要素が考えられる。一点目はもう一つの電子により原子核の電荷の実効値が小さくなること。もう一つは電子同士の反発による効果である。これをきちんと考えるためには水素原子のシュレディンガー方程式を考えな

[18] アップとかダウンという言葉は概念的なもので、実際の空間で上限を表す物ではないと考えて頂きたい。重要なのは 2 つの取り得る方向があることである。

[19] もし、二つの電子のスピンが同じ方向の場合は、2 番目の電子（本来ならこんな区別は出来ないわけだけれども）は 1s 軌道に入ることがなく、主量子数が 2 の軌道に入る。このヘリウムはエネルギー的には普通のヘリウムより高い状態にあるけれども、エネルギーが低い状態になれない（そのためには電子スピンが反転しなければならなっけれども、ヘリウムでは、それは困難である）ため、エネルギーがより高い状態で安定に存在する。発光スペクトルなどが普通のヘリウムとは異なるために実験的に二つの状態は区別が可能で、その結果としてヘリウムのスペクトルが調べられ始めた初期には、2 種類のヘリウム原子の存在が疑われることとなった。

いといけない。

さて、ヘリウム原子のシュレディンガー方程式でハミルトニアン（エネルギー演算子）に出現する項目は

（重心運動＋重心回りの運動＋核と電子１のクーロン＋核と電子２のクーロン＋電子１と電子２のクーロン）

となる。このうち、前の４つめまではそれほど問題がない。しかし、最後の電子間のクーロンエネルギーの項は問題で、これがあると、このシュレディンガー方程式を変数分離することが出来ない。変数分離できないと言うことは、シュレディンガー方程式を厳密に（解析的に）解くことができないということである。そして、シュレディンガー方程式が解けないということは、波動関数が求められないということである…。

これまでの授業で、原子や分子のシュレディンガー方程式を立てて解けば、物質の性質が計算で求まると言ったけれども、ここらあたりで、それを残念ながら訂正しなければならない。原子や分子のシュレディンガー方程式を立てることはできるのだけれども、残念ながらほとんどの場合においてそれを現密の解くことはできない[20]。

実際に、ヘリウム原子のエネルギーを計算するのには、

- まず、原子核と電子１個で波動関数を決める
- 定まった波動関数をもとに、それは固定したまま２番目の電子を放り込んで１ｓ軌道の計算をする。電子が入っているので、これで計算された軌道は最初の１ｓとは大きく異なっている。
- ２番目の電子に対して計算された１ｓ軌道を固定したまま、１番目の電子の軌道の計算をし直す。その結果、最初とは違った１ｓ軌道が出来る。
- １番目の電子に対して計算され直した軌道は固定したまま、２番目の電子の波動関数の計算をやりなおす

[20]実は、古典的な物理学でも３つ以上の相互作用をする粒子の運動の問題は厳密には解けない。つまり、太陽と地球のみの問題は厳密に扱えるのだけれど、それに火星やら木星がどのような影響を与えるのかは厳密には解答が出せない問題なのである。それ故、例えば太陽系の惑星軌道が将来にわたって安定である保証はない。ある未来の期間までの計算はできるが、それより先になると初期条件の小さな違いが、大きな違いとなってしまいきっちりとした予言が出来なくなる（カオス理論というやつだ。）。だが、それでも、古典物理の惑星運動の予言は極めてパワフルなもので、例えば惑星の運動のずれから未知の惑星の位置を計算で求めるなんていうことが出来たのである。これは、一種の洗練された近似計算方法を使って成し遂げられたことである。そして、量子論についても同様に洗練された近似計算方法がいくつも開発されている。そして、多くの物性が計算により求められるようになっている。

- 以下、3番と4番を計算された軌道が同じになって変化しなくなるまで繰り返す

という手法を使って行う（上の話はスピンの効果を無視した言い方になっている。実際にはスピンのことも入れて計算をする）。

これより後の多電子原子でも基本的な手法は同一で、計算対象となっている以外の軌道は固定したままある一つの軌道の計算を行い、それが変化しなくなるまで計算を繰り返し行う。これを自己無撞着（じこむどうちゃく：矛盾がないこと）な方法とよぶ。

さて、上記のような計算をした結果をもとに、ヘリウム原子に戻ると、電子間の相互作用故に、電子の状態はもはや、水素原子で計算したような厳密な物ではない。それに、全ての電子の区別が付かずに、また軌道も空間的に重なりがある以上、一つの電子が一つの軌道を回り続けるというような古典的なイメージを守ることは出来ない。しかし、それでも、水素原子で考えた軌道のような物を考えることは意味があり（例えば実験的に多電子原子の電子運の分布を測定すると、軌道を重ね合わせたような感じになる）、ここでも「軌道近似」という言葉のもとに、軌道という概念を生き残らせることにする。

軌道近似によればヘリウムでは1 s軌道に2つの電子が存在しており[21]、そして、2つの電子のスピンは反対方向を向いている。

4.6.2 リチウム原子

リチウムの原子核には3つの陽子があり、核はプラス3価である。従って、原子が中性になるためには3つの電子が必要である。リチウム原子核に電子を足していくことを考えよう。一つ目は1 sに入る。2つ目も1 sに入るけれども、スピンは1つ目とは逆になる。さて、3つ目はといえば、1 sに入ることはできない。スピンの方向は2とおりしかないので、どちらのスピンの向きで入れようとしても、全波動関数が既に1 s軌道に入っているどちらかの電子と等しくなってしまう。この状態はパウリの原理により禁止されている。このため、リチウム原子の3つ目の電子は1 sではなく主量子数が2の軌道に入ることになる。

4.6.3 遮蔽と浸透

主量子数が2の軌道には$l = 0$のs軌道と$l = 1$のp軌道がある。水素原子においては、両者のエネルギーは等しい。主量子数n=2の軌道は1つのs軌道と3つ

[21] ただし、s軌道なので公転運動はしていない

の p 軌道とで 4 重に縮退していた。s 軌道と p 軌道の縮退がヘリウム以降も成立しているなら、リチウムの 3 番目の電子は 2s か 2p のどちらに入ってもよいことになる。しかし、ヘリウムにおいて、すでに問題になっていたように多電子原子においては、直接の対象としている電子以外に存在している電子による影響があり、その結果として s 軌道と p 軌道ではエネルギーが異なる。縮退が破れているのである。

では、s 軌道と p 軌道でどちらがエネルギーが低くなるだろうか。それを考えるためにリチウム原子のイオン化エネルギーを当たってみよう。リチウムは 3 価の原子核を持つ。ここで、水素原子のエネルギー準位の式の核電荷 z を 3 とした式を用いると、リチウムの主量子数 2 の軌道エネルギーは 30.6eV となる。これが真空準位からのエネルギーであり、リチウム原子の第 1 イオン化エネルギーとなる。リチウム原子の第 1 イオン化エネルギーの実測値は 5.39eV なので、この計算値は大きすぎる物である。

なぜ計算値が大きくなったかと言えば、1s 軌道に存在する 2 つの電子の影響を考えなかったからである。もし、高校までで習うように 1s 軌道が 2s 軌道の内側に存在しているなら、2s 軌道にいる電子が感じる核は実際の原子核と 1s 軌道の電子の影響を足したものであり、実質的に 1 価になっていると考えられる。そこで、式に n=2、z=1 を代入してエネルギーを計算すると 3.4eV になる。先ほどの 30.6eV に比べると随分と小さな値になった。この簡単な計算結果は実際に 2s 電子が感じている核電荷が 3 価よりは小さいことを示している。これは、より内殻に存在する電子の遮蔽効果として知られているものである。

しかし、核電荷を 1 価として計算した結果は実測値より小さくなっている。これは内殻電子による遮蔽が完全ではないことを意味している。なぜ内殻電子による遮蔽が完全ではないかと言えば、主量子数が 2 以上の軌道でも、1s 軌道と同様に核付近での動径分布関数が有限の値を持っているからである。高校まででは、K 殻が核に近い場所をまわっており、その外側に L 殻や M 殻があることになっており、L 殻や M 殻の電子が K 殻より内側に運動することはないような図となっている。しかし、実際には L 殻や M 殻の電子も K 殻の電子の平均サイズより内側に入り込むことがあり、その時には遮蔽されていない核電荷を感じているのである。このように外殻の電子が核付近まで侵入することを浸透と呼ぶ。

s 軌道と p 軌道のエネルギーの大小は両方の軌道での浸透の強さによって定まっている。そこで、そこで、動径分布関数がどうなっているかを調べてみよう

図 4.15 の横軸はボーア半径単位の原子核からの距離である。1s の動径分布関数は横軸の値が 1(ボーア半径) で最大値となっている。2s と 2p を比較すると、ボーア半径の内側での分布は 2s の方が大きい[22]。これは遠心項の存在により 2p の動径

[22] この図では動径分布関数の最大値を 1 に規格化してしまっているので、本当は大きさ比較を

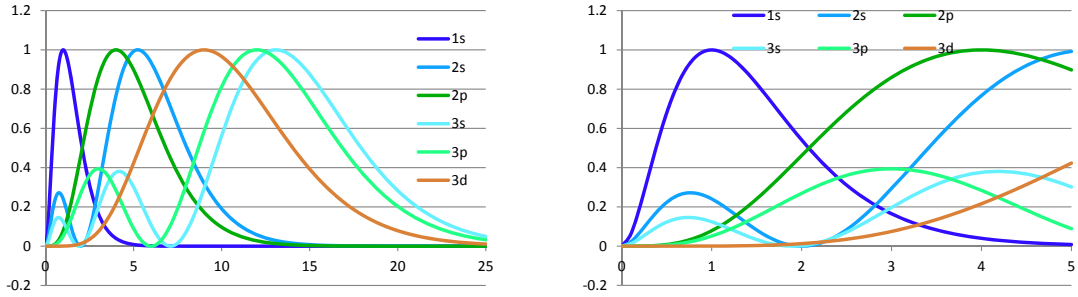


図 4.15: 動径分布関数。

波動関数が原点で 0 となっていることが影響している。

2s の方が 2p よりボーア半径以内の分布が大きい一方で、分布の最大値は 2s の方が 2p よりも大きいことに気をつけて欲しい。

n=3 の軌道についても同様のことが成立している。ボーア半径以内の動径分布関数をみると、3s が一番大きく、3p、3d と続いていく。これより 3s のエネルギーが最も低く、3p が 2 番目で 3d が一番エネルギーが高くなることが予想される。一方で動径分布関数の最大半径は $3d < 3p < 3s$ と s 軌道が一番大きくなっている。より一般的には主量子数が同じなら角運動量量子数 l が小さい軌道ほどエネルギーが低く、そして動径分布関数が最大となる r の値は大きくなる。前に示した平均軌道半径の式でも l が小さいほど軌道半径が大きくなっている。

4.6.4　構成原理

原子に存在する電子の数が多くなるほど電子間の相互作用が重要になる。一方で、水素原子のエネルギーレベルは主量子数の逆数の 2 乗に依存しているので、主量子数が大きくなるほど二つの主量子数の殻の間のエネルギー差が少なくなる。その結果として、主量子数の小さな殻の角運動量量子数が大きな軌道の方が、主量子数がより大きく角運動量量子数が小さな軌道よりエネルギーが大きくなるということが生じうる。軌道エネルギーの大小がどのようになるのかの関係は構成原理とよばれ、大体、次のようになっている。

行ってはいけない。とはいえ、ざっと見で 2s と 2p のグラフの面積が同程度なので、大きな過ちはしていないだろうと思う。

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

この並びを覚える必要があるかと言えば、もし、あなたが周期律表をざっくり覚えているなら、この並びを覚える必要はない。逆に、周期律表を覚えるつもりがないのなら、この順番を覚えれば、周期律表の形は再現出来るであろう。どちらにするかはお任せしよう。

もう少し具体的にこの並び順と周期律表の関係を記すなら、最初の 1s 部分は水素とヘリウムに対応する。そして、2 番目の 2s はリチウムとベリリウムの 2 個に。それから 2p はホウ素からネオンまでの 8 個に。3s はナトリウムとマグネシウムに。3p はアルミニウムからアルゴに。そして、本来ならこの後に 3d 軌道が続いて欲しいのだけれど、現実の世界では 3d より 4s のエネルギーが低いためにカリウムとカルシウムが来て、その後に 3d 軌道が埋まっていくのが遷移金属として出現する。その後、順番に埋まっていくけれども第 6 周期に出現するランタノイドは実は 4f 軌道が埋まっていく過程であり、それが 2 段ほど下にずれてしまっているのである。

3d 軌道が 4s 軌道より後になり、4f 軌道が 6s 軌道より後になるのは、主量子数が大きくなるにつれて隣あう主量子数の軌道のエネルギー差が小さくなる一方で、l の大きな軌道での遮蔽が強くなりエネルギーが上がっていくためである。

構成原理は厳密な規則ではなく、一部には微妙な入れ替えがある。特に同じ軌道に電子がつまっていくときに、軌道内の電子の反発により電子のエネルギーが上昇して途中で構成原理の示す順番と入れ替わることがある。

ベリリウム原子

ベリリウムの原子核は 4 価で 4 つの電子を持っている。構成原理通りに 1s に 2 個、2s に 2 個電子が入る。それぞれの 2 軌道の電子のスピンは逆方向を向いている。

ボロン原子

ボロン原子になると、ベリリウムにさらに 1 個の電子を加えなければならない。2s 軌道には既に電子が入っているので、パウリの排他原理より 3 つ目の電子は p 軌道に入らなければならない。p_x、p_y、p_z のうちのどの p 軌道に入るかは任意である。

ここで、ボロンのイオン化エネルギーを見てみると、ベリリウムに比べて小さくなっている。一般に主量子数が同じ軌道の間では、原子番号が大きくなるほど

核の電荷が大きくなるので、電子は核から、より強い引力を受けることになり、その結果として、イオン化エネルギーが高くなる。しかしs軌道とp軌道ではp軌道の方がエネルギーが高いために、ボロンのイオン化エネルギーはベリリウムよりも小さくなっている。リチウムからネオンの系列を見ると、ベリリウムとボロンの外に窒素と酸素の間にも逆転が生じている。それが、何故生じるかについては改めて説明する。

カーボン原子

ボロンの次は炭素原子である。新に加わる1個の電子がどの軌道にどのように入るかは、結構難しい問題になる。２ s 軌道は塞がっていて、2p 軌道には残り5つの空きがあるので、空いているp軌道に電子が入ることは間違い無いのだけれども、その5つには優先順位がある。これからの議論をやりやすくするために、取り敢えず、１つ目の電子はp_x軌道に入っていることにしよう[23]。この状態にもう一つ電子を入れる場合に、p_x軌道とp_y、p_z軌道の間には明らかに違いがある。というのは平均的な電子間距離を考えると同じ軌道にいるよりも、異なった軌道にいる方が平均して距離が遠くなると期待できるからである。これより、p_x軌道に入るより、p_yかp_z軌道に電子が入る方がエネルギーが低いと期待できる。p_yとp_zは等価なので、ここではp_y軌道に入ることとしよう。

これで話は終わりにはならない。だいたい、ここまでの話だったら「結構難しい問題になる」という上の台詞は嘘になってしまう。さて、電子にはスピンがあることを思い出して欲しい。２つの電子のスピンがどのようになるかは、軌道が異なっていても考えることが可能である。カーボンの電子配置としては、1s ↑↓、2s ↑↓、2p_x ↑、２ p_y ↑と１ s ↑↓、２ s ↑↓、２ p_x ↑、２ p_y ↓の２通りが考えられるのである。古典的には、これら２つの状態はエネルギーが等しいと予想される。しかし、量子論の枠組みでは、これら２つの状態はエネルギー的に異なっており、実際の炭素原子の基底状態（最低エネルギー状態）の電子配置は1s ↑↓、2s ↑↓、２ p_x ↑、２ p_y ↑となることが知られている。これはフントの規則と呼ばれるルールである。

スピン相関とフントの規則

フントの規則は「スピン相関」という概念で説明されてきた。しかし、最近の数値計算の結果からは、フントの規則を生じさせているのは、決して着目している２つのエネルギーの高い状態にいる電子間のみの作用ではなく、より主量子数

[23]別にp_yでもp_zでもいい、最初の１個が入るときにはこれらは等価だ

が小さな内殻の電子軌道の変化も関与していると、主張されている。決して二つの電子の間の２体効果ではなく、複数の電子が関与する多体効果であるという。

ヘリウム原子のところでも話をしたが、一般に３つ以上の粒子が関与する現象は変数分離などの手法で正確に解くことができないために、なんらかの近似を入れて計算できるようにする工夫が行われてきた。フントの規則もそのような工夫の上で合理的と思われてきたものであるが、フントの規則に限らず、これまでは2体問題として合理的と理解されていた現象の中には、実際には多体効果を考えないときちんとした説明にならない例も見つかってきており、特に固体物理の教科書には訂正を迫られている事柄も多い。

このような事情があるため、ここでは、フントの規則については、そのメカニズムを議論することなく、経験則として存在するとして扱う事にし、スピン相関による説明は脚注に落とすことにした[24]。

---

[24]フントの規則は、パウリの排他原理と関連している。ここでは順を追ってフントの規則が出現する理由を説明することにする。

先ず最初に重要なことは、電子がフェルミ粒子であるということである。そして２番目に重要なのは電子が１／２のスピンを持っており、空間的に２方向に配位できることである。

最初に、スピンのことを考えずに、粒子の波動関数だけを考えることにしよう。取り扱うのは、毎度おなじみの一番シンプルな井戸型ポテンシャル系である。さらに簡単にするために、粒子には電荷はなく、クーロン相互作用（それ以外の相互作用も）考えなくてよいことにしよう。

この時、粒子１，２をそれぞれある場所ｘ１，ｘ２で見つける確率は、粒子１を位置ｘ１で見つける確率に、粒子２を位置ｘ２で見つける確率を掛け合わせたものになる。これより、２粒子の波動関数は

となる。２つの状態は区別がつかないので、実際の状態は２つの線形加算となるわけである。そして、フェルミ粒子の場合には、粒子の入れ替えにともない、波動関数の符号が反転するので、波動関数は

となる。

さて、２つの粒子がともに基底状態にいる場合には２つの波動関数の差は０となる。それを（後の都合もあって）グラフィカルに示すべく、２つの粒子の波動関数を２つの軸を使って（この軸は、１次元の井戸型ポテンシャル中の粒子を考えているのだから、実空間では同じ方向に伸びている。しかし、仮想的にそれぞれに粒子に直交した軸を与えることはできる。）示してみると粒子の最低次の波動関数は

なので、２次元の井戸型ポテンシャルの最低準位と同じような絵になる。

粒子を入れ替えた波動関数の絵もまったく同じ形状になり、その結果として両方の差をとるとΨａ＝０となるのである。

※２つの粒子を入れると０になるのに最初の１個目はどうして入れられるのかという質問があったけれど、２つの粒子が存在できないのは２つの粒子の干渉の効果だからで、１個の粒子だと干渉は生じないから、存在していられる。

一方、これがボーズ粒子だったら、２つの波動関数の和となるわけで、その場合には有限な値の波動関数が得られる。

しかし、１／２のスピンを粒子が持っていると、最低状態には２つの粒子が存在できる。このことは、上記の波動関数が加算的に組み合わされた状態をとりうることを示している（そうでないと２つの粒子は存在できない）。それがパウリの排他原理と矛盾しないためには粒子のスピンの項目も波動関数に取り込む必要がある。

ここでは詳細は割愛するけれども、波動関数のスピンに関する部分が、粒子の交換にともない符号を変化させれば、軌道に関する波動関数の部分は符号を変化させてはいけない（そうじゃない

4.6.5 一重項と三重項

フントの規則の詳細は飛ばすにしても、フントの規則の結果として出現したスピン配置については、補足説明をしておく必要がある。２つの電子とも1s状態にあるヘリウムでは同じ軌道にある電子のスピンは1/2と‐1/2のため、二つをあわせると0となる。一方、2つの電子が異なるp軌道に入ってスピンの方向が揃っている炭素原子では、電子のスピンの符号が同じため、二つをあわせると絶対値としてはは１となる。電子のスピンは２つで一組で別々の方向を向くことは出来ないため、この２つの電子からなるスピンについては空間内部でスピンが１の素粒子と同じように、プラス１，０，‐１の３つの方向に向ける事になる。３通りの空間配置が可能であるため、２つの1/2スピンが平行にそろった状態を「三重項」と呼ぶ。それに対して反平行の場合はあわせて0で空間的には１種類の配置（0)しかないため一重項と呼ばれている。

一重項や三重項という呼び方は、原子を光励起したときにも関係していくる。例えば、ヘリウムの基底状態（1sに反平行に２つの電子が入っている状態）に光を当てて１つの電子を主量子数２の軌道に励起した場合に、二つの電子のスピンとしては

と、マイナス×マイナスでプラスになってしまう)。一方で、スピンが同じ方向で入る場合が存在しないことは、スピンが平行になっている場合にはスピンの波動関数は粒子の交換に対して符号を変えず、従って、軌道に関する波動関数が符号を変えなければいけない（その結果として干渉して打ち消すことになる）ことを示している。

ここまでは、２つの粒子が同じ軌道をとる場合である。しかし、２つの粒子が異なる軌道を撮っていると事情が少しばかり異なる。そこで、片方の粒子がn=2の状態に励起された場合について考えを進めることにしよう。

単純に波動関数を描くと

なのだけれども、この波動関数は２次元的に描くと異なった状態となっており、これは、粒子の区別がつかないという事実に反する。粒子が区別がつかないという事実に合致する波動関数はこれら２つの波動関数から構成される

である。これを図示すると

となる。これは２次元の図示であるが、もともと、１次元の箱の中の話であるので、この対角線上は２つの粒子が同じ場所にいることを意味し、対角線からずれるほど２つの粒子が離れた位置にいることを示している。

２つの波動関数を比べるとΨsでは対角線上の値が大きくなっている。一方Ψaでは対角線上の値は0で粒子は互いに離れた状況にあることが分かる。このことと、先ほどの基底状態でのスピンの議論を結びつけると、スピンが揃っている時には軌道の波動関数はΨaで、スピンが逆向き（反平行）の場合は軌道の波動関数はΨsであると結論づけられる。

これは、スピン相関と呼ばれる現象で、スピンが反平行（矢印の線は平行だけれど矢印の向きが逆）の粒子は互いに近づいた状態で存在しがちで、平行な場合には離れて存在しがちなのである。ここまででは２つの状態の間にエネルギー差はない。しかし、粒子が電子となると話は逆だ。電子は電荷を持っており、電子同士が近づくとクーロン反発によりエネルギー的に高い状態になる。これとスピン相関が結びつくと、異なる軌道に電子がいる場合に、電子のスピンが平行の場合の方が電子がお互いに離れていてクーロンエネルギーによるエネルギー上昇が少ないので反平行の場合に比べてエネルギーが低いと結論できる。

の一重項状態と

の三重項状態の２つのパターンがある。この場合も、三重項の方が低エネルギーになることが知られている（これなら、内殻電子がないので、素直に、スピン相関で説明できるかもしれない)。三重項から基底状態に戻るときの発光は比較的長寿命で弱く、「燐光」と呼ばれている。一方、一重項からの発光は短寿命で蛍光と呼ばれている。

窒素原子

炭素に電子が１つ加わる時には、まだ使われていない最後のｐ軌道に電子が入る。そして、その電子のスピンは他の２つと平行になる。

酸素原子

窒素までで３つのｐ軌道に電子が１つずつ入っているために、酸素の最後の電子は３つのｐ軌道のいずれに入っても良い。この時、その軌道に存在する電子とは反対のスピンを取らなければならない。同じｐ軌道に電子が入ると、それ以前の軌道に一つずつ電子を入れていった時に比べると、電子間の反発が大きくなるはずである。このことは、確かに起こっていて、酸素原子のイオン化エネルギーがボロン、窒素とつながる外挿よりも下にずれている。

フッ素原子・ネオン原子

フッ素原子で残りのｐ軌道の片方に電子がつまり、ネオンで最後のｐ軌道にも電子が詰まる。これで、全ての２ｓ、２ｐ軌道に電子が２つずつ詰まっており、それ以上の電子を詰めることができなくなり、２ｐ軌道は完全にふさがっている。この状態を閉殻という。

4.6.6　周期表

ここまでの話をすれば、周期律表とは何もので、どのような構成になっているのかが大体分かってきたのではないかと思う。最初の列に水素とヘリウムしかないのは、これがｋ殻でｌ＝０のｓ軌道しか存在しないためである。次の軌道は主量子数が２で、ｌ＝０と１がある。ｌ＝０は２ｓで１つあり、ｌ＝１は２ｐで３重に縮退している。主量子数が２の最初の２つがｓ軌道がつまっていく過程であり、ボロン以降の６つがｐ軌道を埋めていく過程である。

ナトリウムからはｎ＝３の軌道になる。最初の二つはリチウムからと同様にｓ軌道が、次の６つがｐ軌道が埋まる過程である。ではｄ軌道の１０個はというと、構成原理の所に示したように、エネルギーが４ｓより高くなっており、次の巡り合わせになっている。そこで、次のカリウムからの軌道に目を転じよう。

カリウムからはｎ＝４の軌道のはずである。最初の２つは４ｓがつまる過程である。そして、ここで突然に遷移金属と呼ばれる一群の元素が出てくる。これが、実に、３ｄが埋まっていく過程である。そして、３ｄが埋まると、４ｐが埋まり出す。これが、ガリウム、ゲルマニウムと続く過程である。そして、４ｄ軌道のエネルギーは高いために次の、ルビジウムから始まる第５周期に送られることになる。

主量子数が４の場合には、回転量子数は３間でとれるので、ｆ軌道も存在するはずである。では４ｆ軌道はどこにはいるのかというと、構成原理によれば６ｓの後であるという。主量子数が６の並びはセシウムから始まっている。この連なりをみると、これまでと少し違っていて、アルカリ土類金属のバリウムのとなりに、ランタノイドと記された一連の１４個の原子が入っている。これが、４ｆ軌道に原子が埋まっていく過程である。

という訳で、教科書にも載っている周期律表をここでお目にかけよう

それぞれが、どこの軌道が埋まっていく過程であるかは色で区別して示した。水色がｓ、黄色がｐ、緑がｄ、そして紫がｆである。ｆ電子の軌道数は７なのでｆ電子が埋まっていく過程では１４個の原子があるはずだが、このあたりはエネルギー的に微妙なところがあり、教科書の図では１５個の原子をまとめてランタノイドとしている。

一般的な周期表ではｆ電子は別格に描かれているが、論理的には同格にして図の中に混ぜ込んでもいいはずである。ただし、そんなものを作ってみると

となかなか、見にくい物となる。通常の周期律表が使われるいわれである。

歴史的には、このように妙に長い周期律表よりも、幅の狭い短周期の周期律表の方が用いられていた

この周期律表は基本的に１族から８族になり、１～７族は内部が２つに分類されている。この表は、化学的な類似性をかなりの根拠としている。実際、この表の方が例えばカルシウムとカドミウムの類似性が感じられるのではないかと思う[25]。

4.6.7　スペクトルと光学遷移

前回の授業の後で、２種類のヘリウムのうち、電子１個が主量子数が２の軌道にあるものは何で存在できるのかという質問がきた。これはよい質問で、これに

[25] この類似性故に、カドミウムはカルシウムのに紛れて骨に取り込まれてイタイイタイ病を引き起こすのである