基礎無機化学　第5回
多電子原子の電子構造，電子配置

本日のポイント

電子は1つの軌道に2つまで（スピンは逆向き）

水素以外の原子 → 電子同士の反発
　　原子核からの引力 - 他の電子による反発
　　→　核の電荷が減った，として近似（「遮蔽」）

遮蔽効果は方位量子数により効き方が違う
　　同じ主量子数なら
　　・s軌道が一番低エネルギー（遮蔽効きにくい）
　　・続いてp，d，fと次第にエネルギーが高くなる

有効核電荷を見積もるスレーターの規則（重要）

多電子原子の場合の電子配置

電子の数が2つ以上の場合：

シュレディンガー方程式は厳密には解けない.

→ 解を求めるために，何らかの近似（計算の省略）が必要

非常に単純で，そこそこうまく行く近似

・多電子原子でも，軌道は水素原子に似てるだろう

・電子同士の反発は，平均すれば原子核からの引力を弱めるように働くだろう

水素原子に似た軌道だからと言って，多数の電子をエネルギーの一番低い1s軌道に詰め込む事は，量子論的に許されない.

電子の配置は，以下の2点を考慮する必要がある.

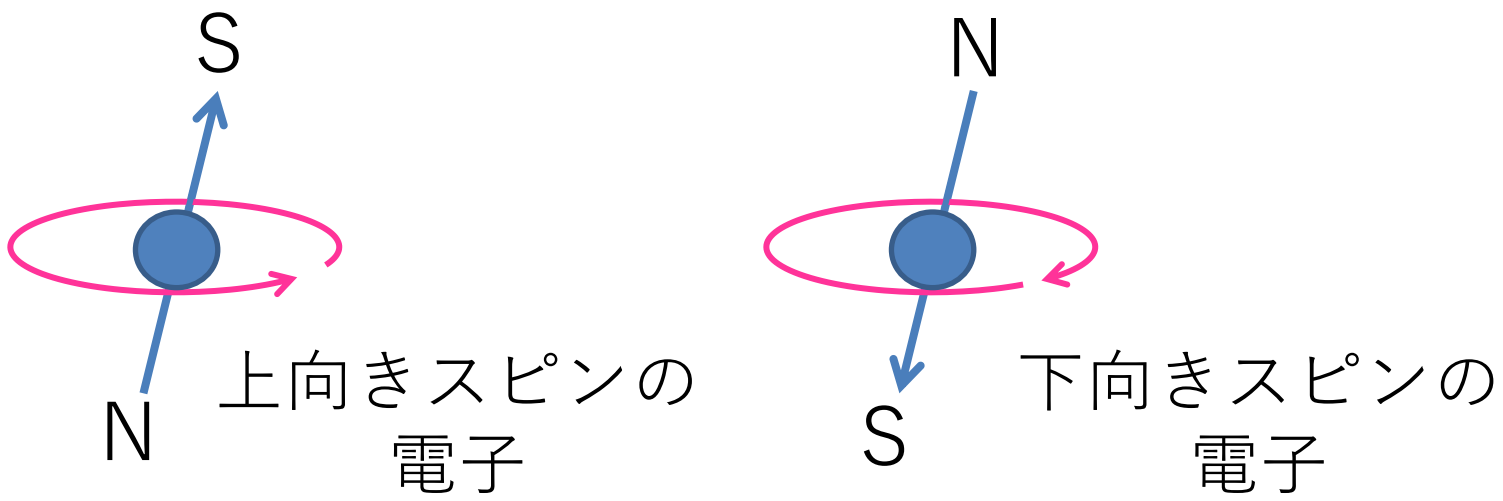
1. 電子はスピンという性質を持つ
2. 異なる電子が完全に同じ状態にはなれない

1. 電子は，「スピン」という性質を持つ．

自転に例えられることもある．
※ただし厳密には違うので，「自転に似た何か」．

角運動量（回転に関連する量）と磁気モーメントを持つ．
（不正確な比喩だが，自転する棒磁石のようなもの）

定常状態としては，上 or 下向き（最安定な向きとその逆）
という，2つの値をとれる．

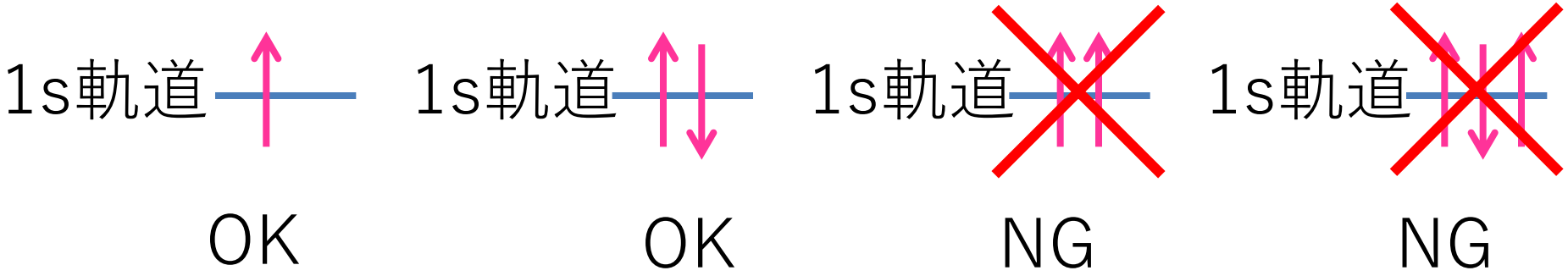


2. 二つ以上の電子が同じ状態をとってはいけない.

入っている軌道が違えば，当然違う状態

同じ軌道でも，スピンが違えば違う状態

∴1つの軌道には逆スピンの2電子まで入れる

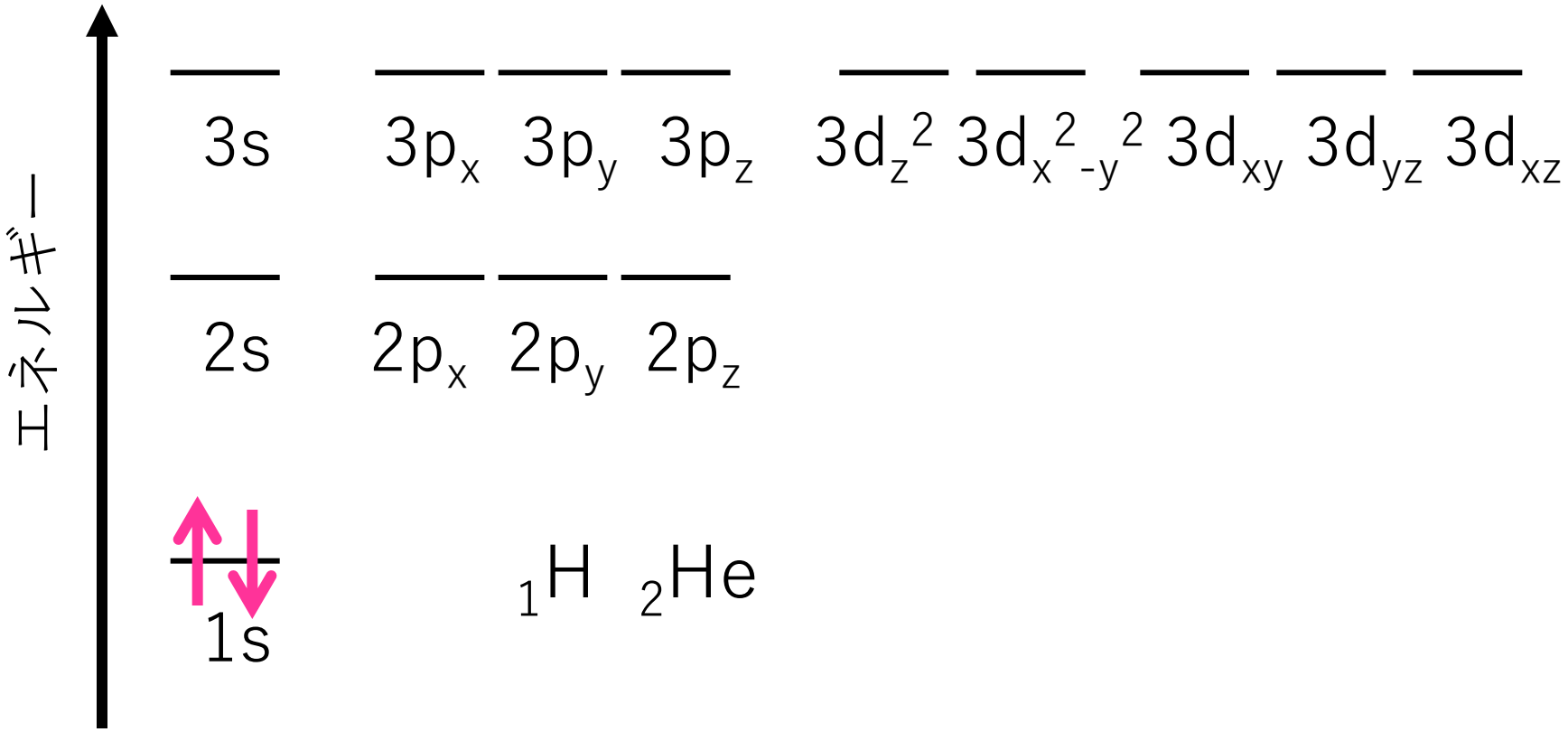


※1つの軌道には

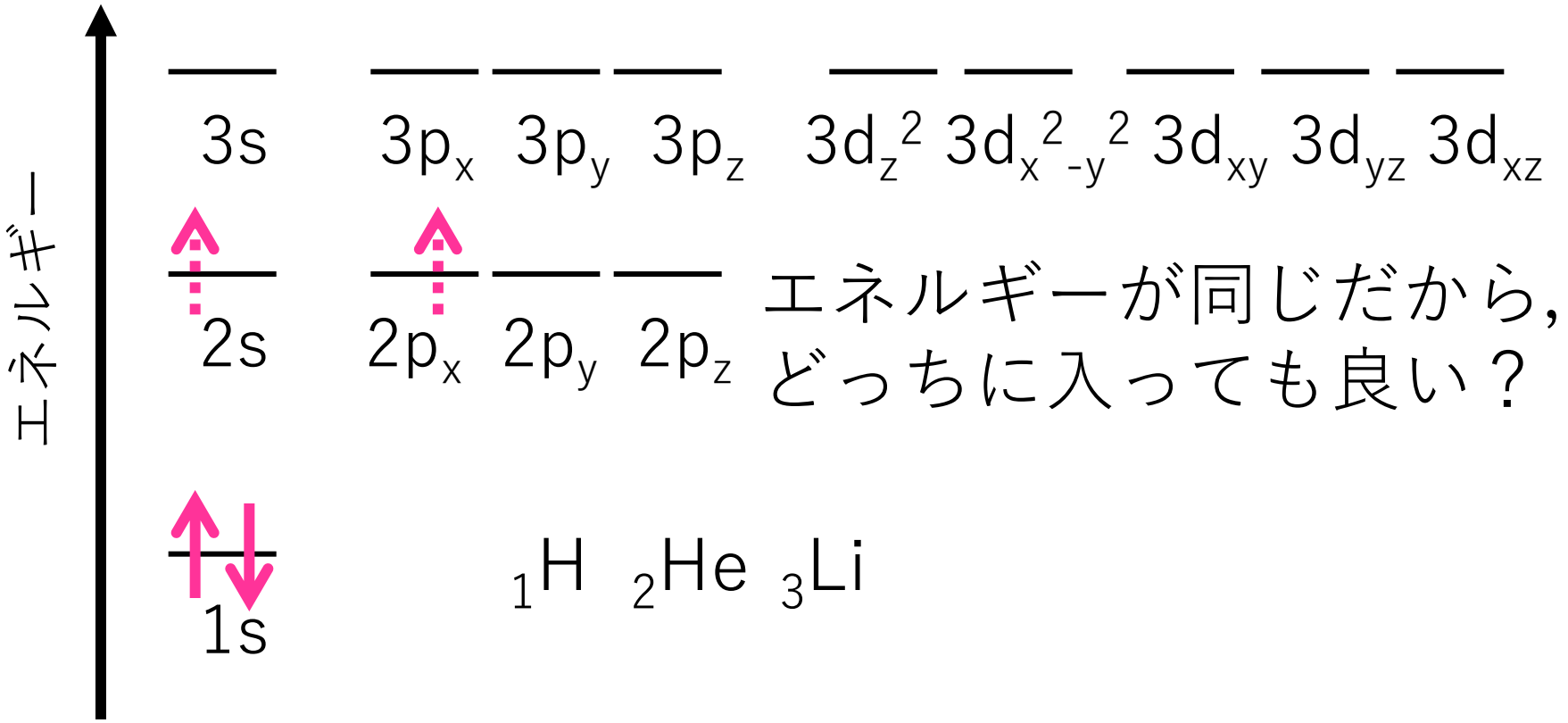
・逆向きスピンで

・2電子まで

あとは，エネルギーの低い順に電子をつめていけば良い．
ただし，電子間の反発が関係する場合も．



あとは，エネルギーの低い順に電子をつめていけば良い．
ただし，電子間の反発が関係する場合も．

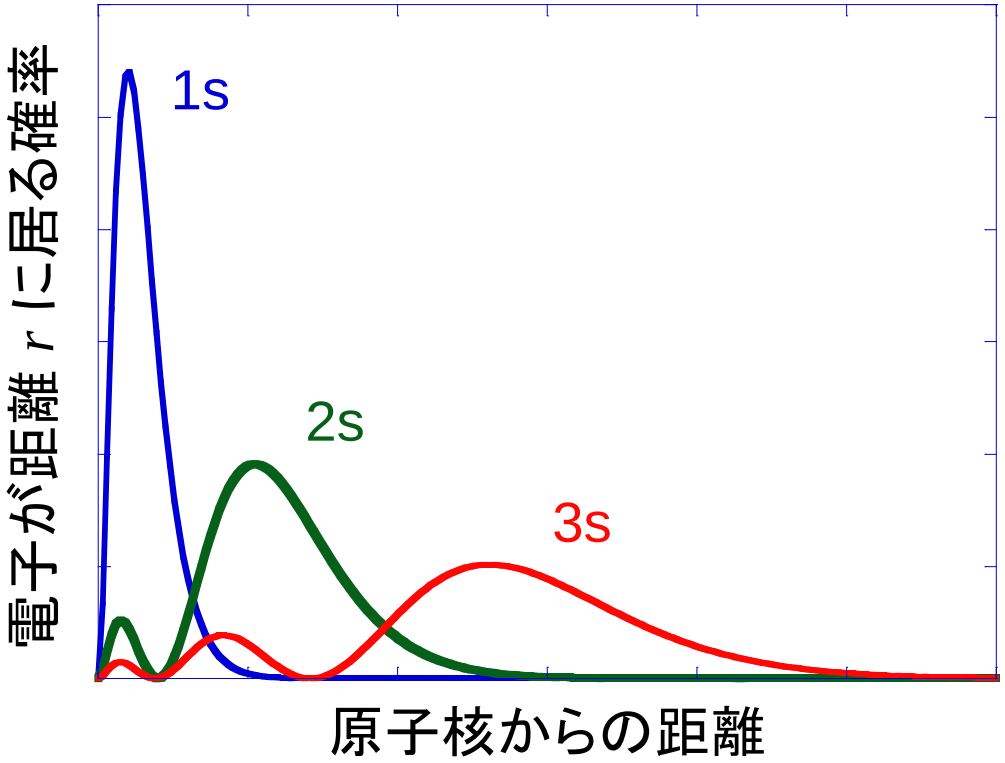


エネルギーが同じだから，
どっちに入っても良い？

ここで，電子の反発を考慮する必要が出てくる．

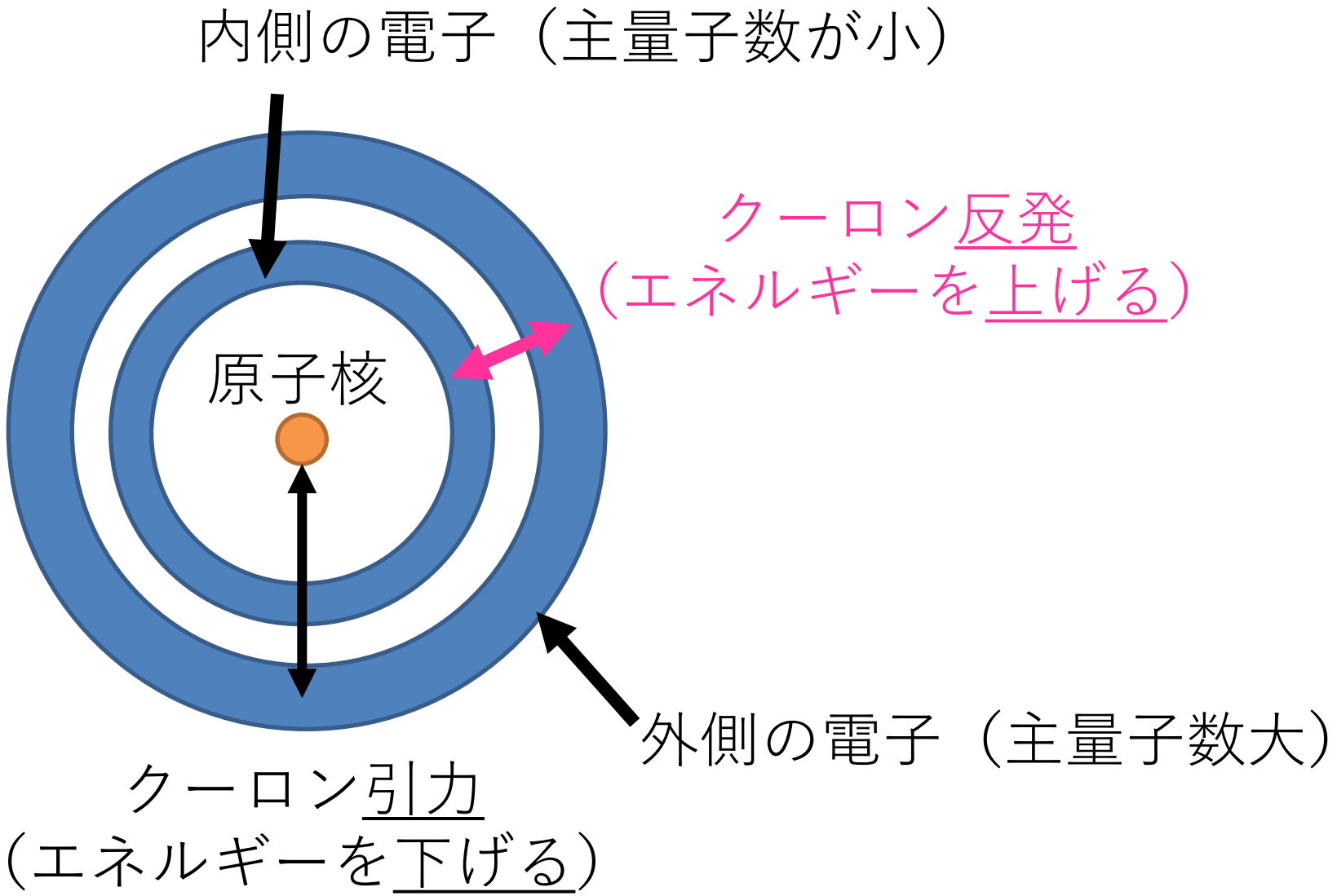
電子間の反発の効果 ≒ 見た目の核電荷の減少

前回の復習：主量子数が増えると，軌道は外側に.



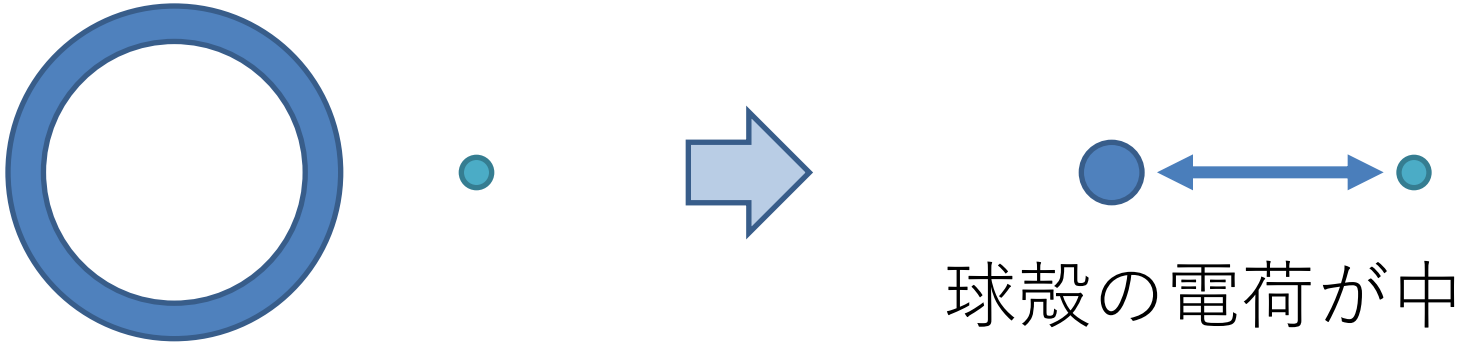
外側に居る電子は，原子核からの引力に加え，
内側の電子からの反発力も受ける.

模式的に描いてしまうと，こういうことになる．



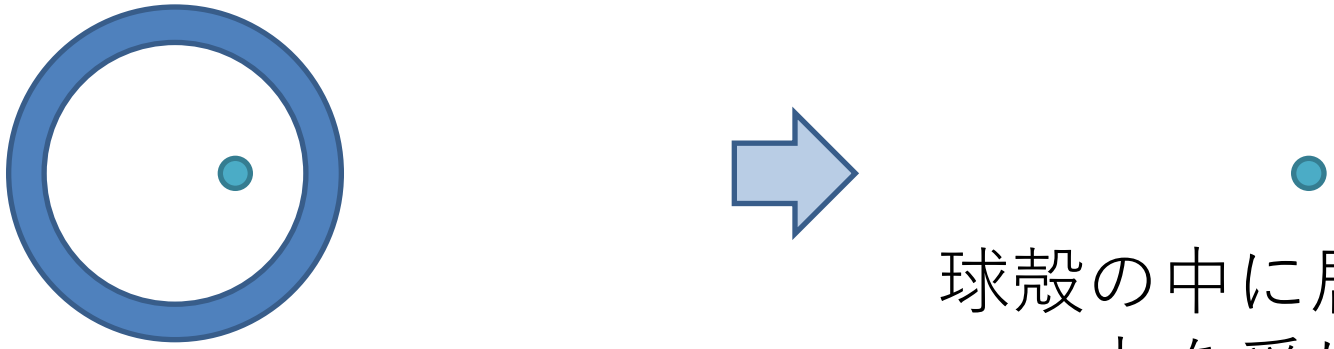
球殻状の電荷によるクーロン力は以下の特徴を持つ

球殻の外から見ると……



球殻の電荷が中心に
集まったのと同じ.

球殻の中から見ると……



球殻の中に居る電荷は
力を受けない

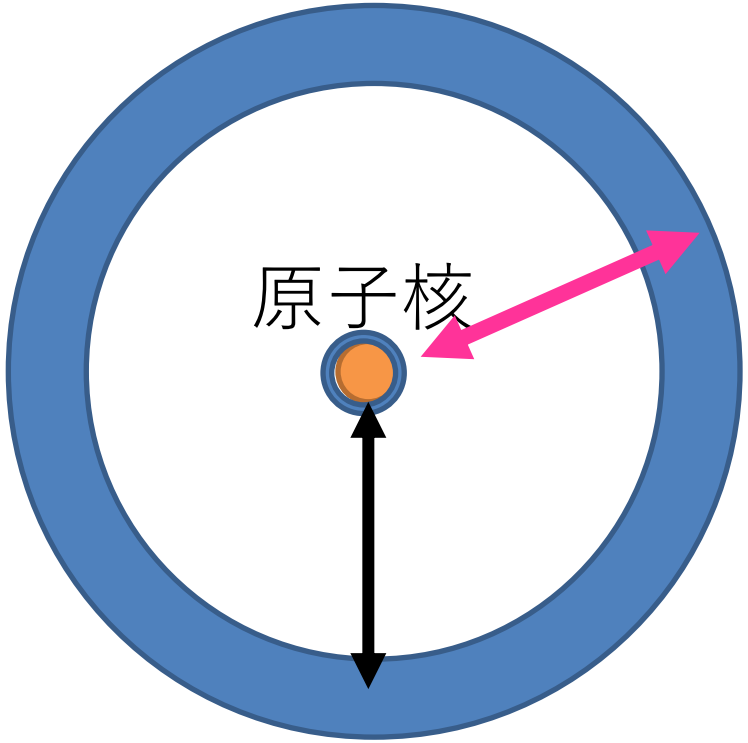
近似として，全ての軌道は球形，として考えよう．
（電子は球状に分布していないので不正確だが，そこそこ合う）

クーロン反発
（エネルギーを上げる）

クーロン引力
（エネルギーを下げる）

近似として，全ての軌道は球形，として考えよう．
（電子は球状に分布していないので不正確だが，そこそこ合う）

「完全に内側の電子」からの反発は，その電子が中心にいる場合と同じ



クーロン反発
（エネルギーを上げる）

クーロン引力
（エネルギーを下げる）

「遮蔽効果」

外側の電子から見た中心電荷
＝　核の本当の電荷
－ 内側の電子の電荷
（もっと外側の電子は無関係）

要するに，

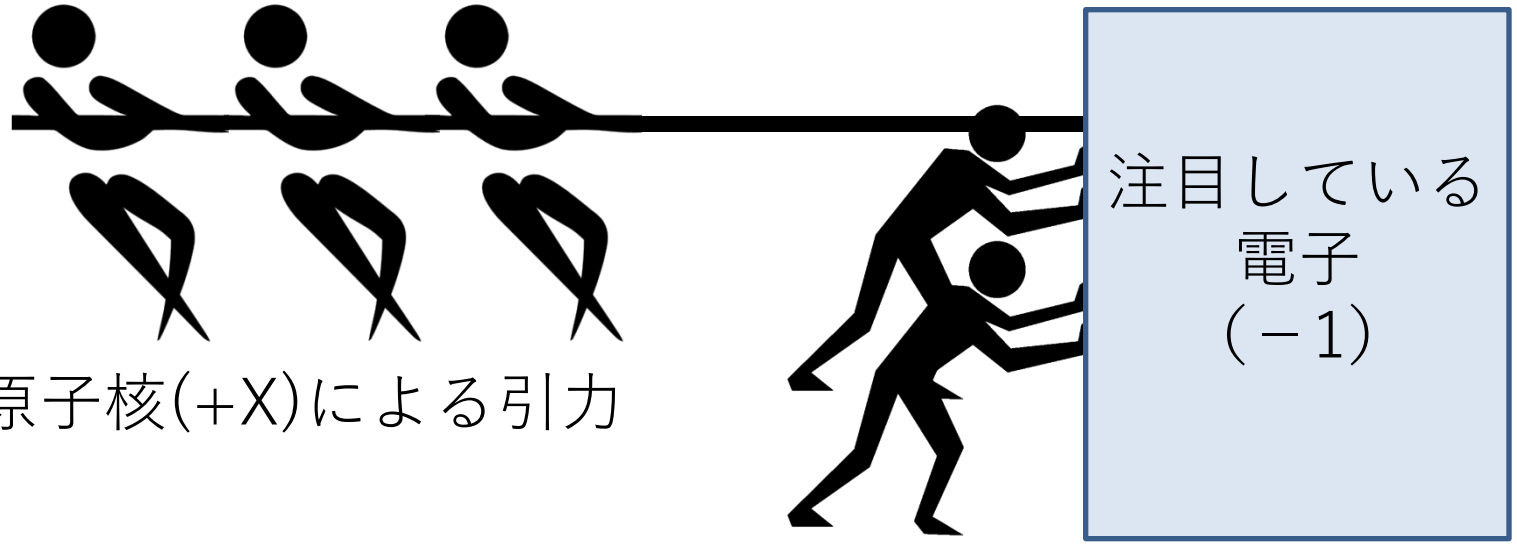
本当は，電子が受けている力は

原子核からの引力 + 内側の電子による反発
（しかし厳密な計算は不可能）

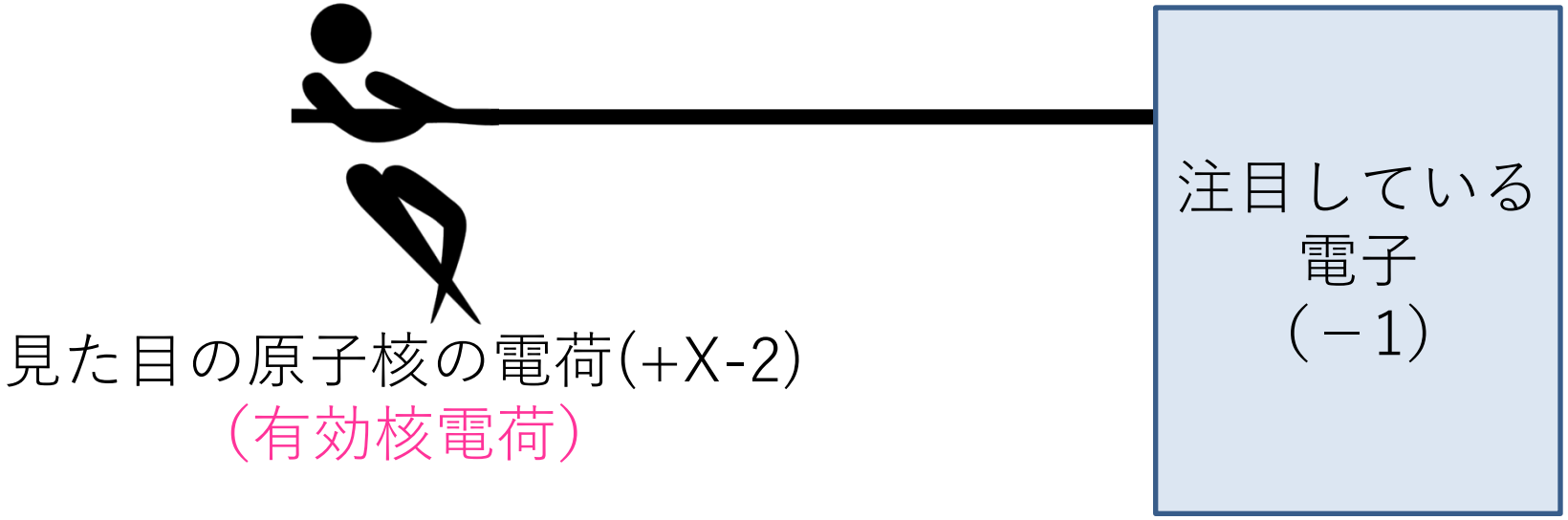
そこで，内側の電子から受ける反発の効果を

その分だけ原子核の正電荷が小さくなり，
実質的な引力が弱くなっている

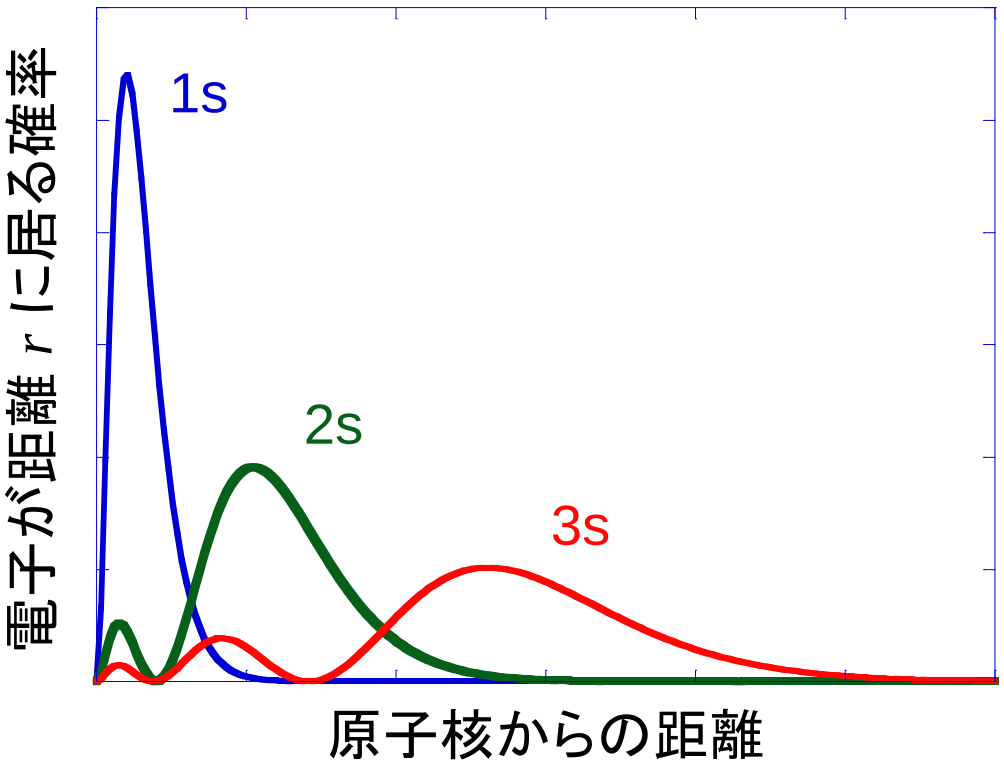
とみなして，大雑把な近似をしてしまう．
（正確では無いが，計算が楽）


注目している
電子
(－1)
原子核(+X)による引力
他の電子による反発(－2)

大雑把に近似

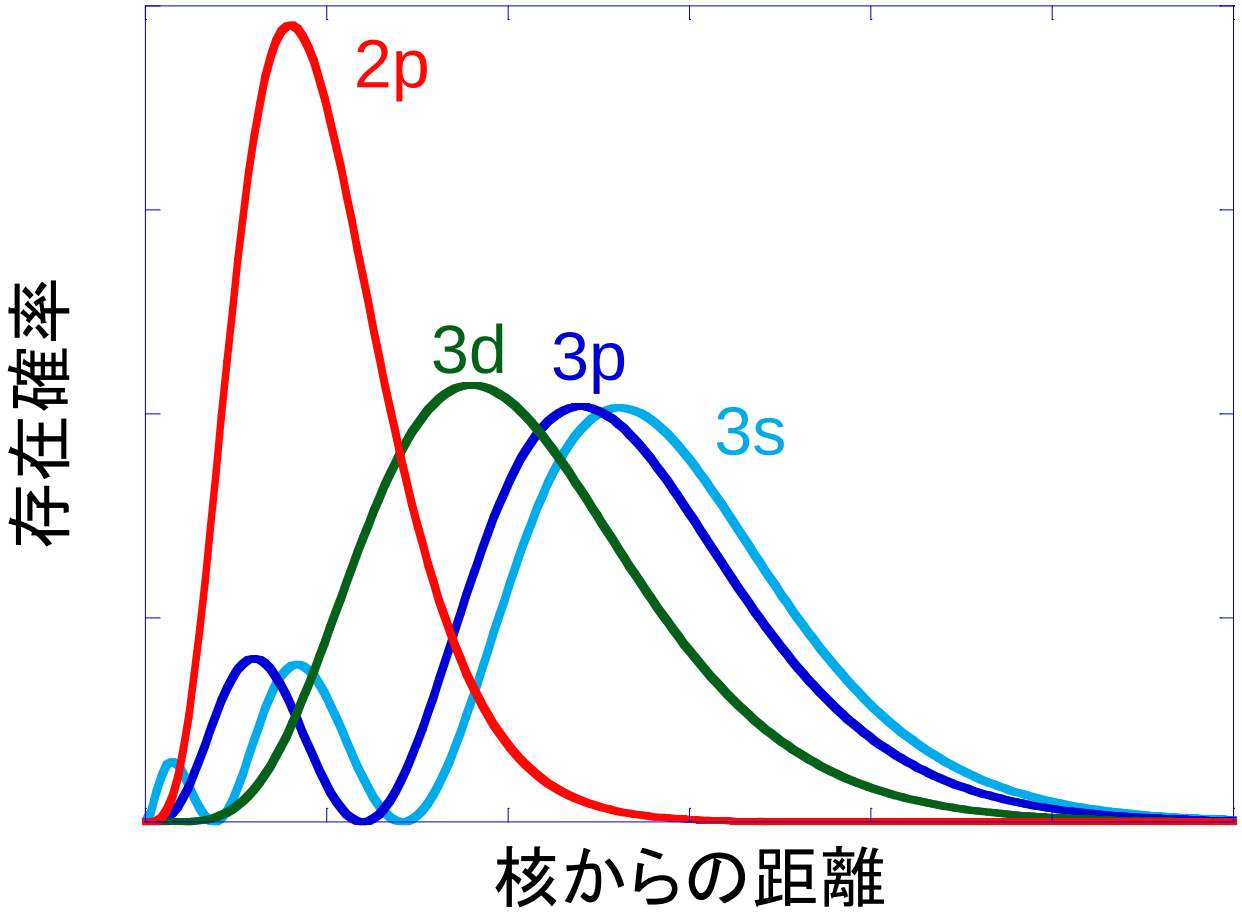

注目している
電子
(－1)
見た目の原子核の電荷(+X-2)
(有効核電荷)

では，内側の電子によって，
核の電荷はどの程度遮蔽されるのか？



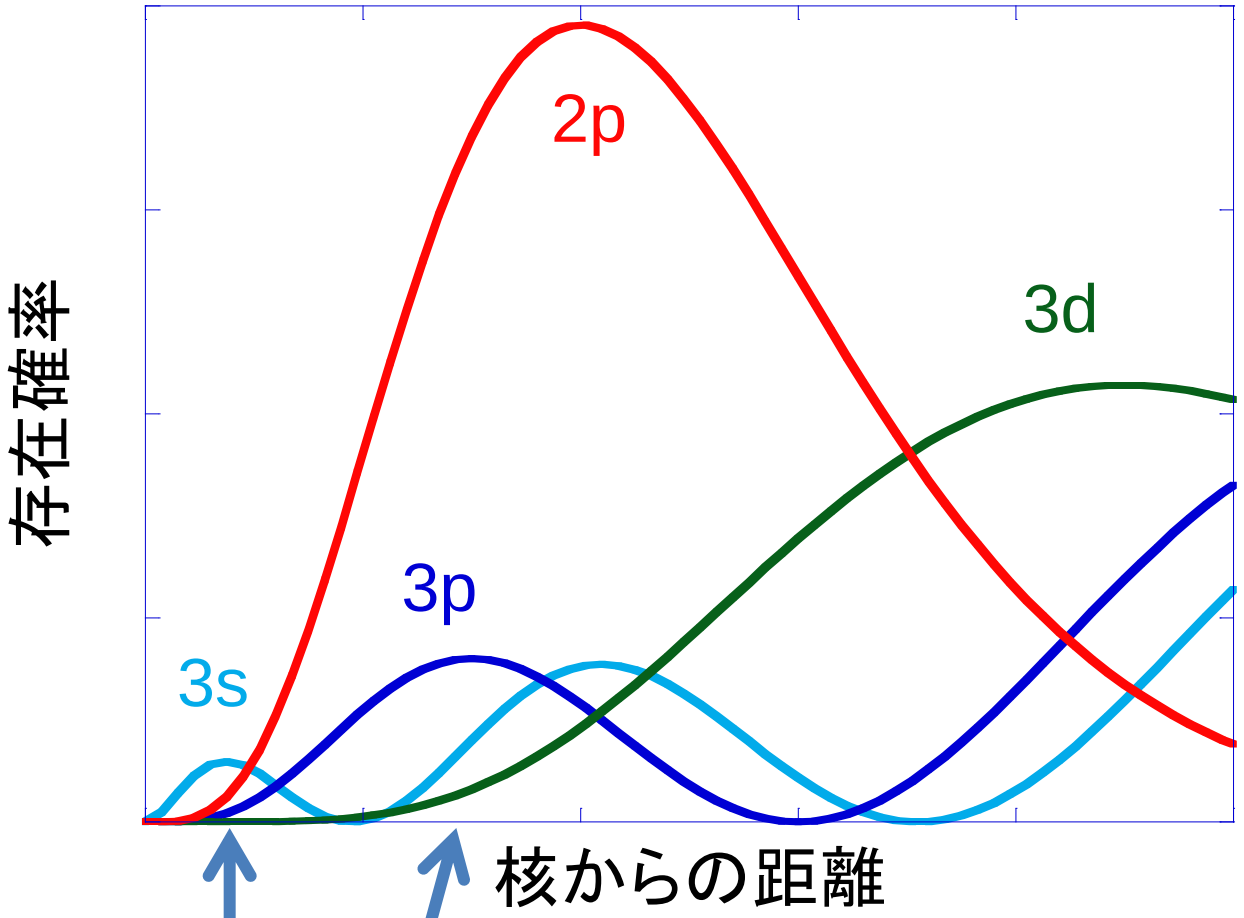
自分より主量子数が小さいほど内側 ＝ 遮蔽効果が高い
（ただし当然ながら，1個の電子による反発は電荷1個分がMax）

方位量子数による差



3s，3p，3d軌道の大部分は2p軌道の外に存在
→　2p軌道による遮蔽を受ける

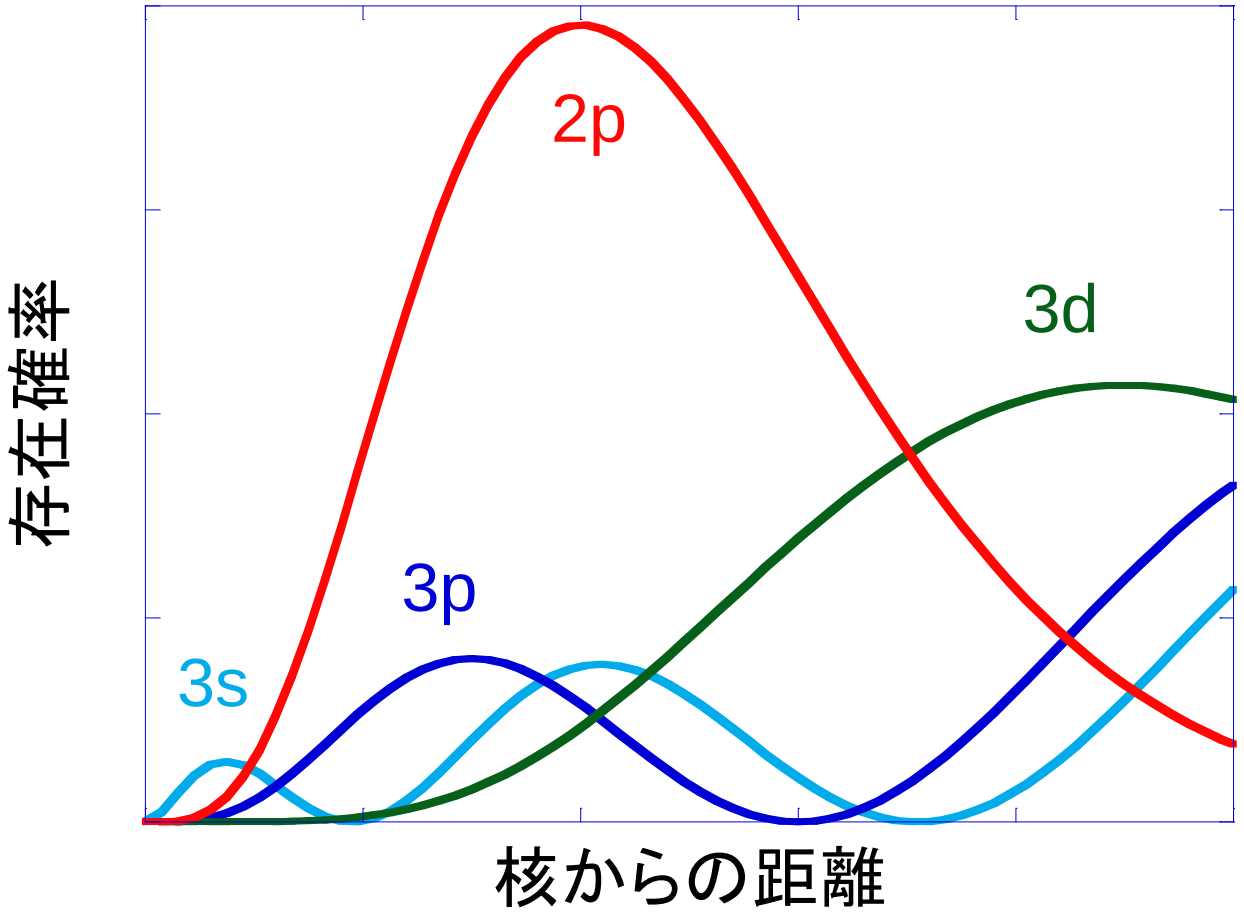
方位量子数による差



3p軌道の電子：2p軌道の内寄りにも一部が分布

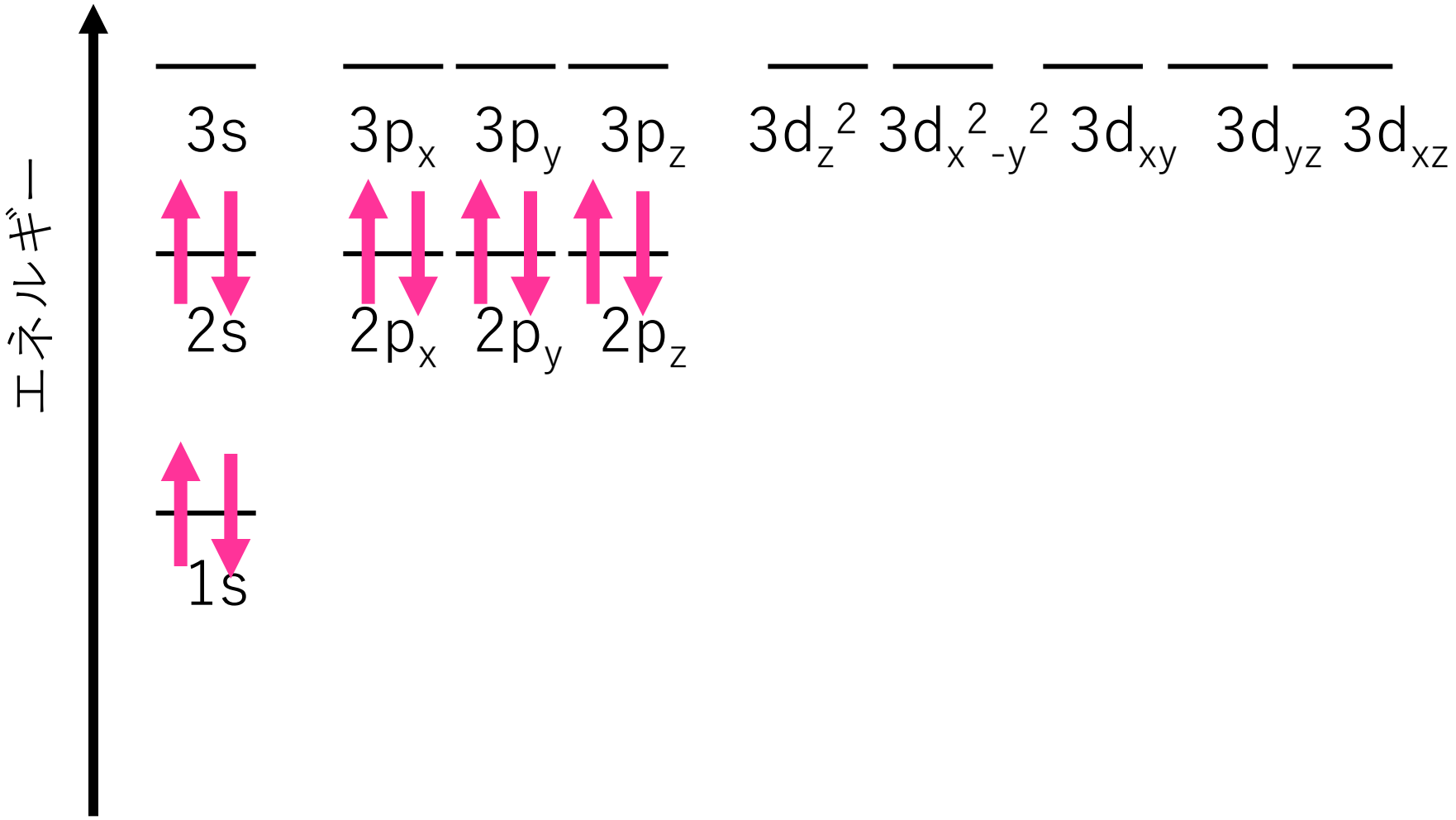
3s軌道の電子：2p軌道の内側にも一部が存在

方位量子数による差

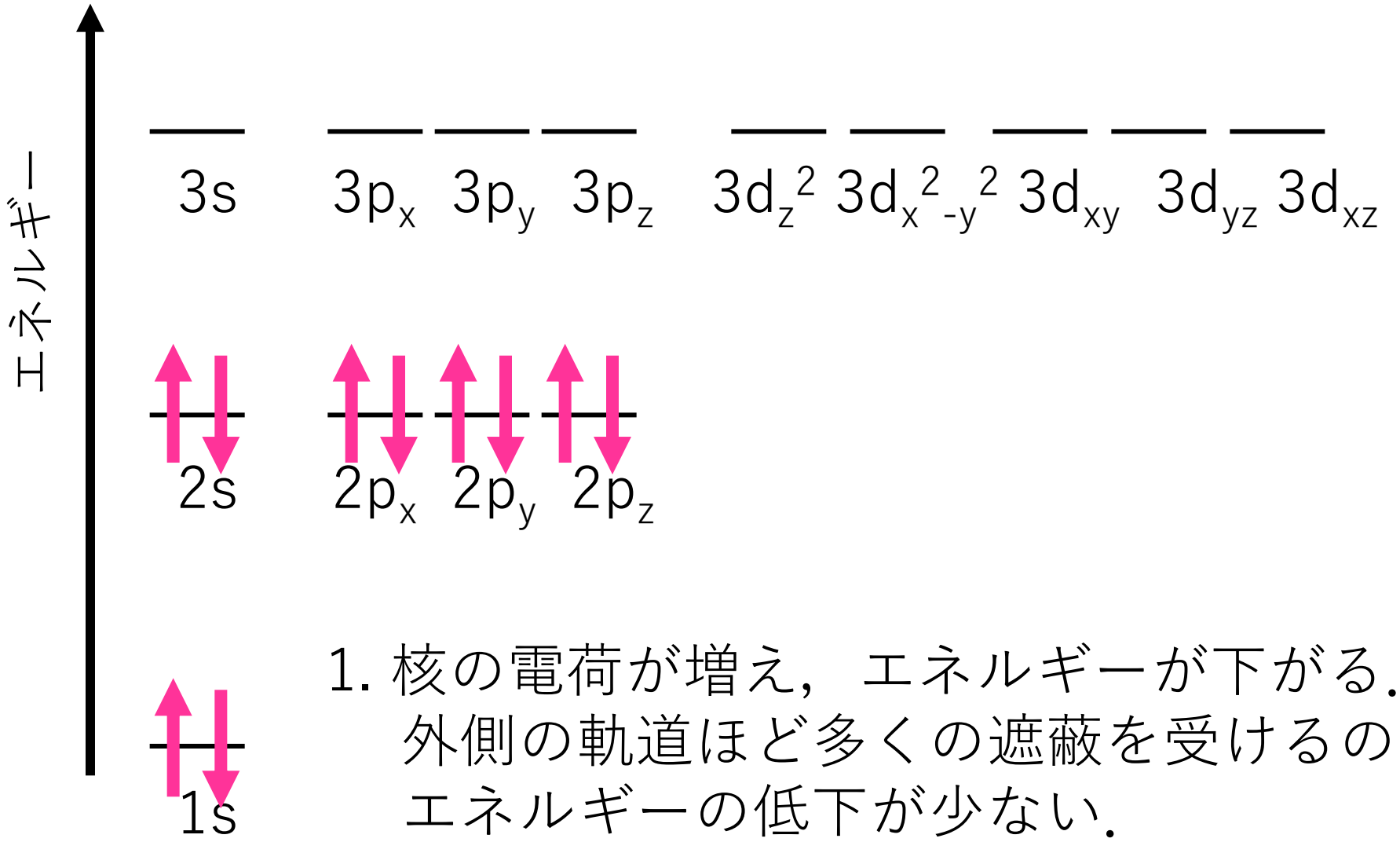


dよりp，pよりs軌道の方が遮蔽の効果を受けにくい
（＝原子核の電荷を大きく感じる）：「貫入」
∴s軌道が一番エネルギーが低い

原子番号が増えるとどうなるか

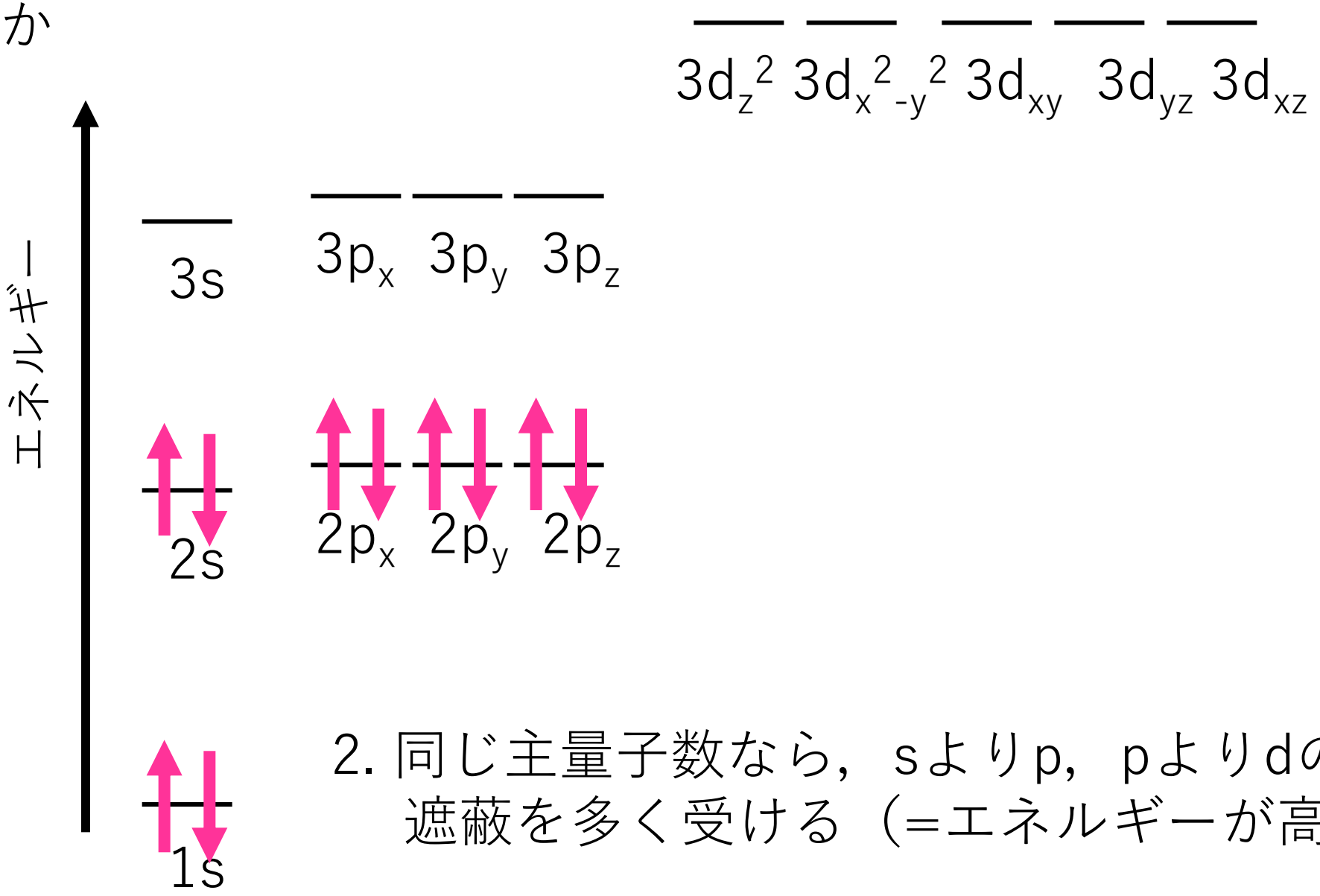


原子番号が増えるとどうなるか



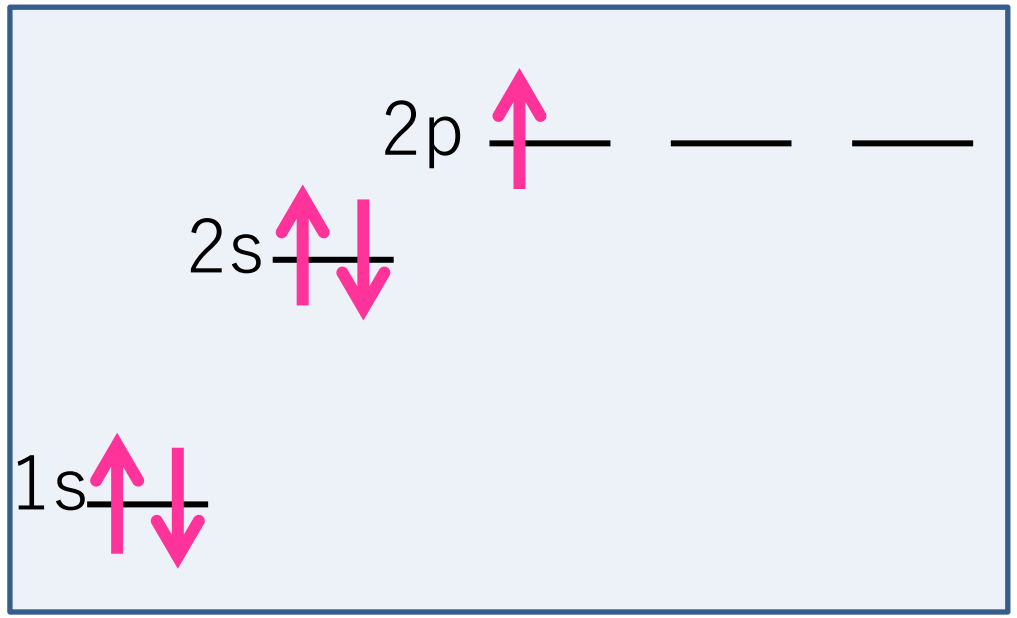
1. 核の電荷が増え，エネルギーが下がる．
   外側の軌道ほど多くの遮蔽を受けるので，
   エネルギーの低下が少ない．

原子番号が増えるとどうなるか

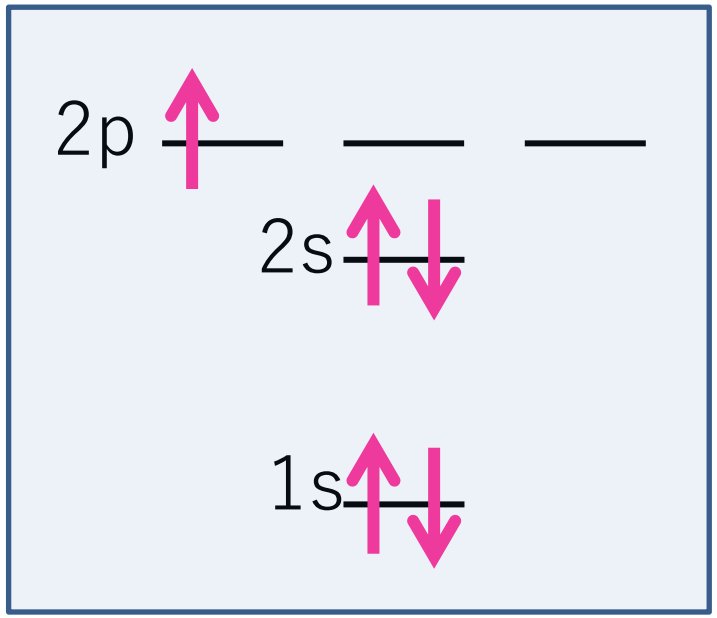


2. 同じ主量子数なら，sよりp，pよりdの方が遮蔽を多く受ける（=エネルギーが高い）

※説明の都合上，下図左のように書いてますが，通常は下図右のように，エネルギーの高い軌道が真上になるように書きます．

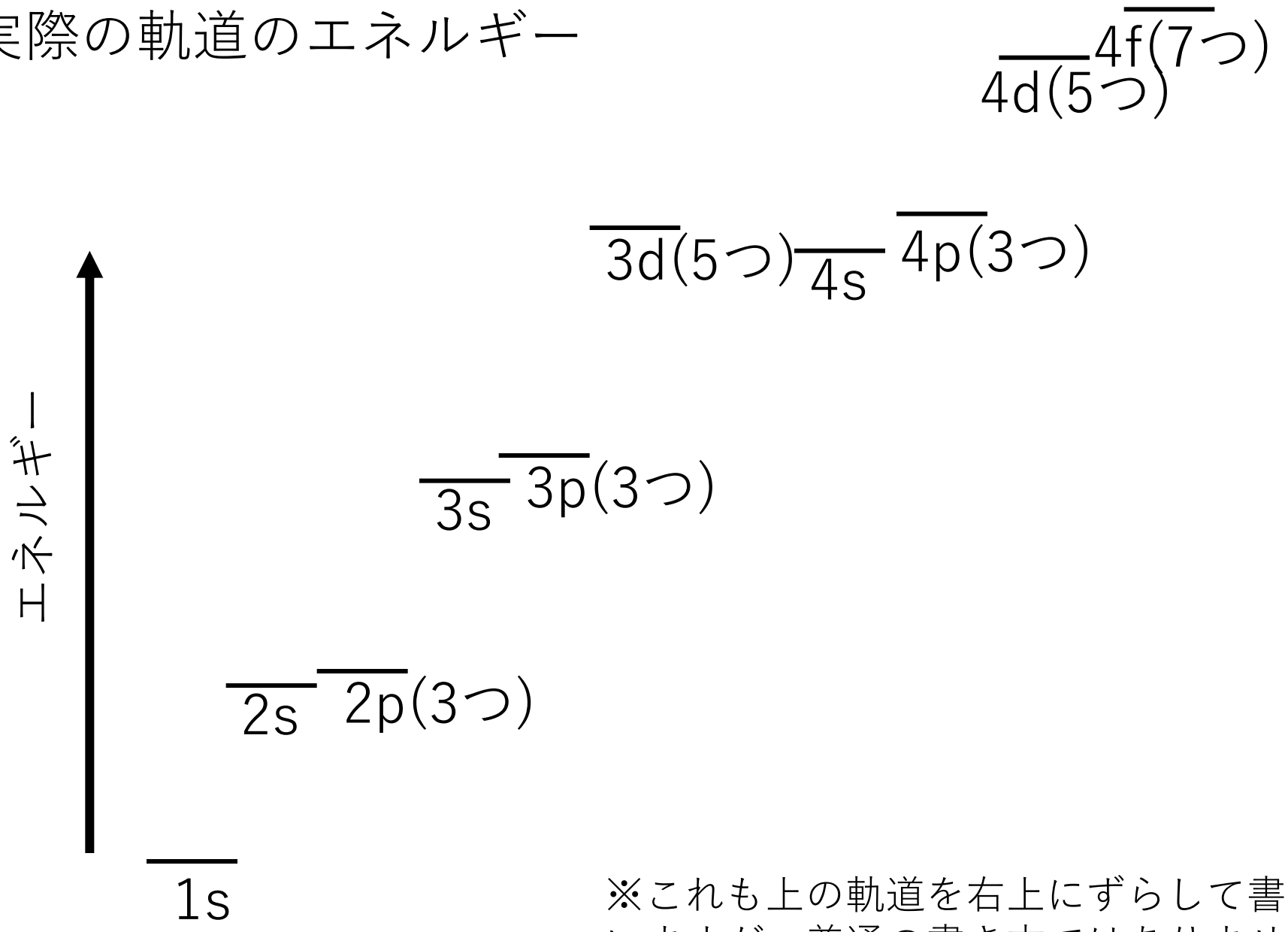


これは変な書き方で，
普通はこうは書かない．



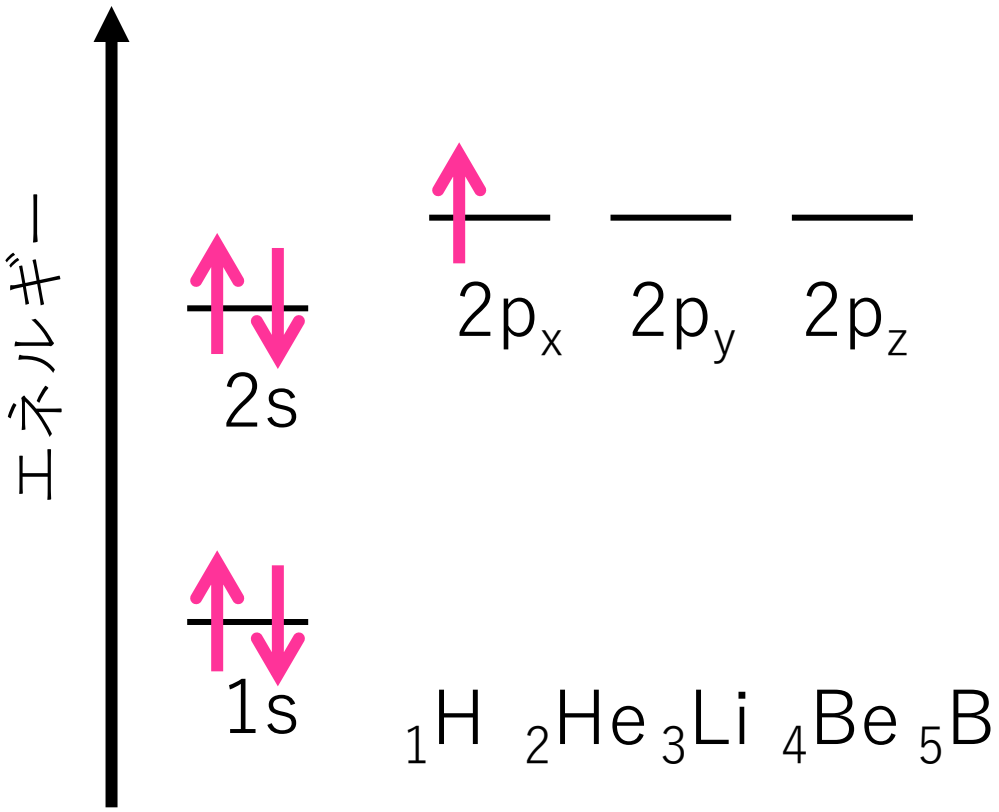
普通はこう書く

実際の軌道のエネルギー

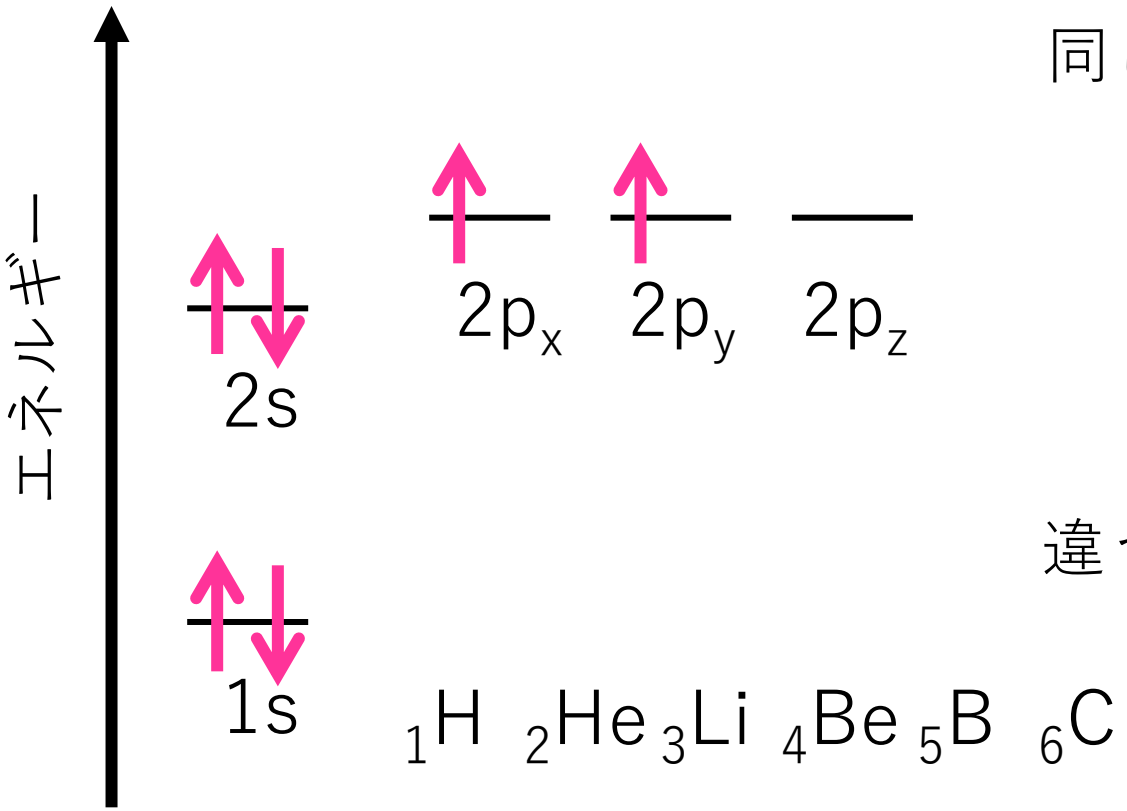


※これも上の軌道を右上にずらして書いていますが，普通の書き方ではありません．

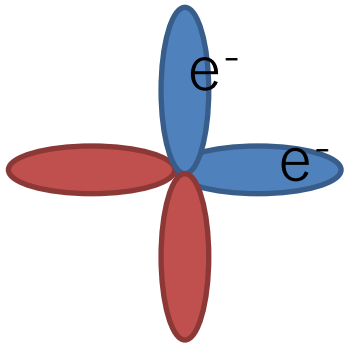
あとは，エネルギーの低い順に電子を詰めていく．



あとは，エネルギーの低い順に電子を詰めていく．



同じところに電子2つ

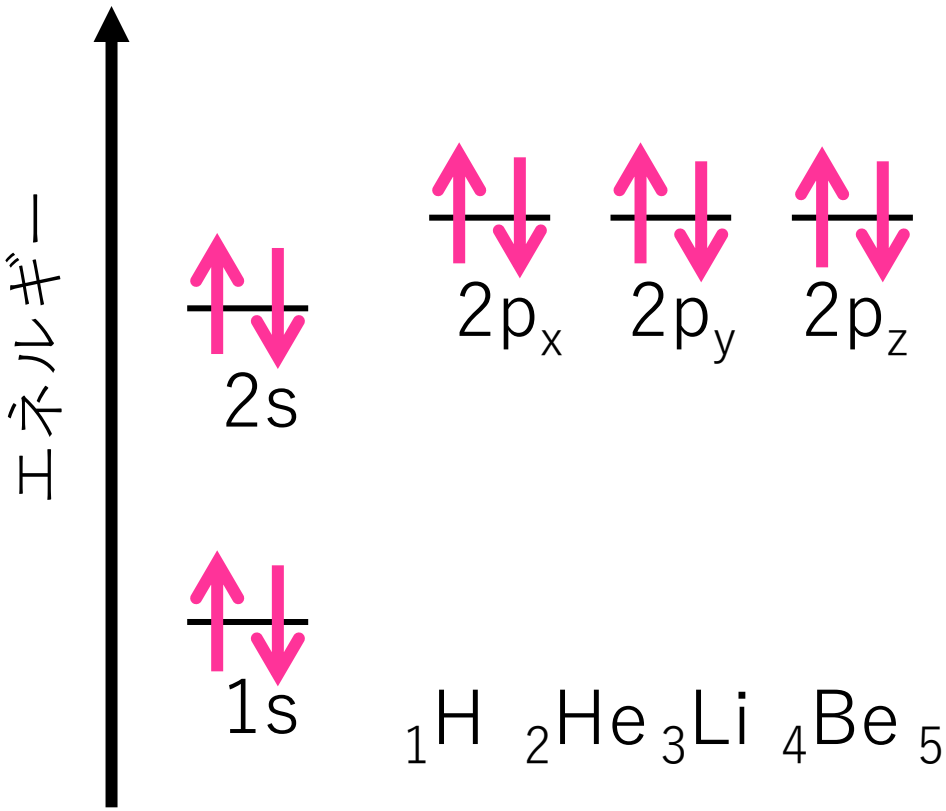


違うところに電子2つ

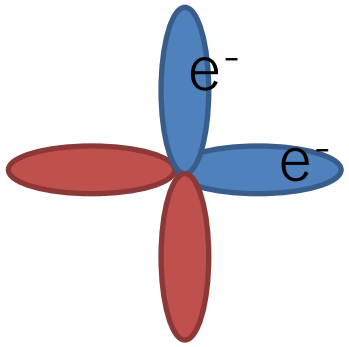
違う軌道に入った方が反発が少ない

さらに，電子はスピンが同じ向きの方が安定（フント則）

あとは，エネルギーの低い順に電子を詰めていく．



同じところに電子2つ

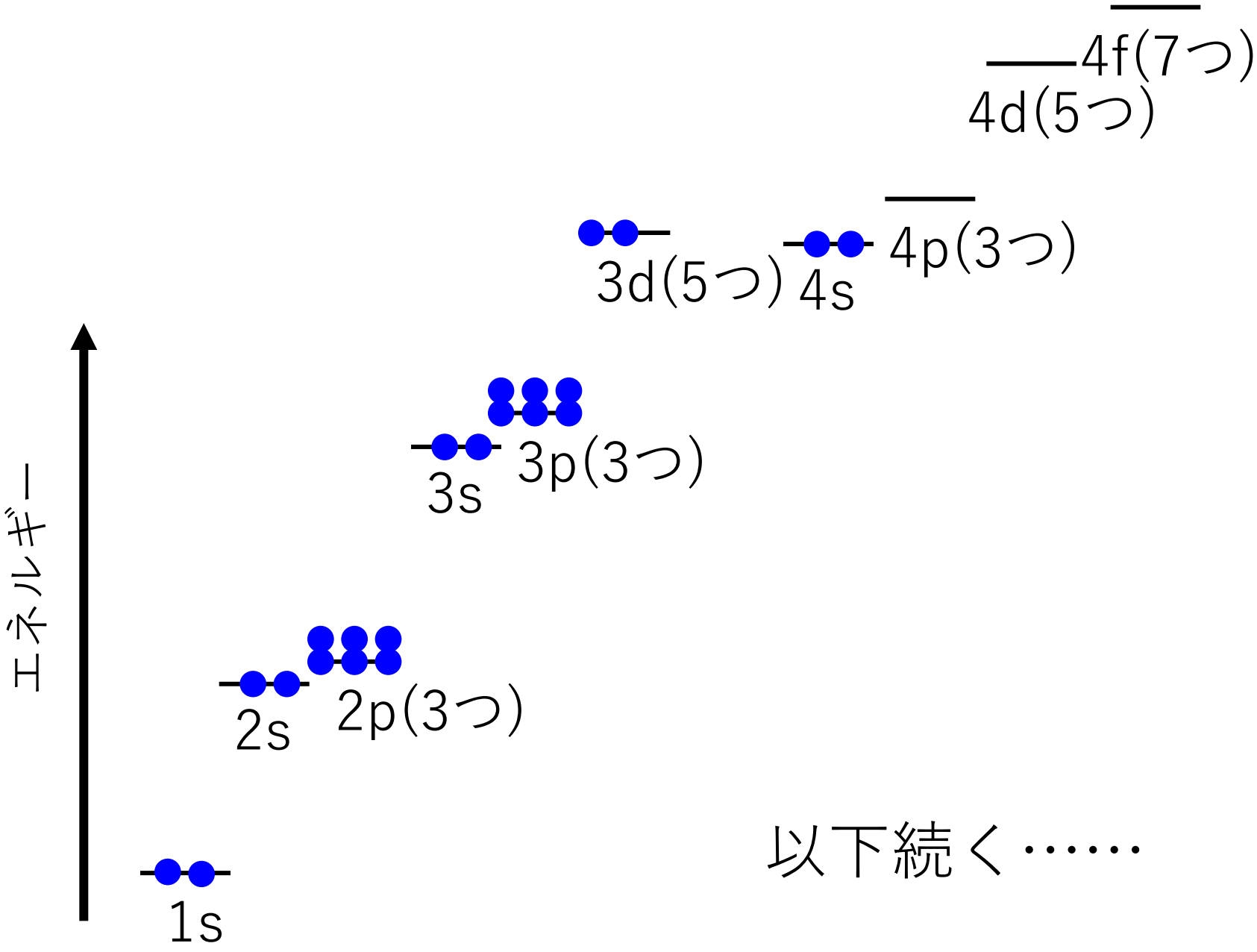


違うところに電子2つ

$_{1}$H $_{2}$He $_{3}$Li $_{4}$Be $_{5}$B $_{6}$C $_{7}$N $_{8}$O $_{9}$F $_{10}$Ne

違う軌道に入った方が反発が少ない

さらに，電子はスピンが同じ向きの方が安定（フント則）

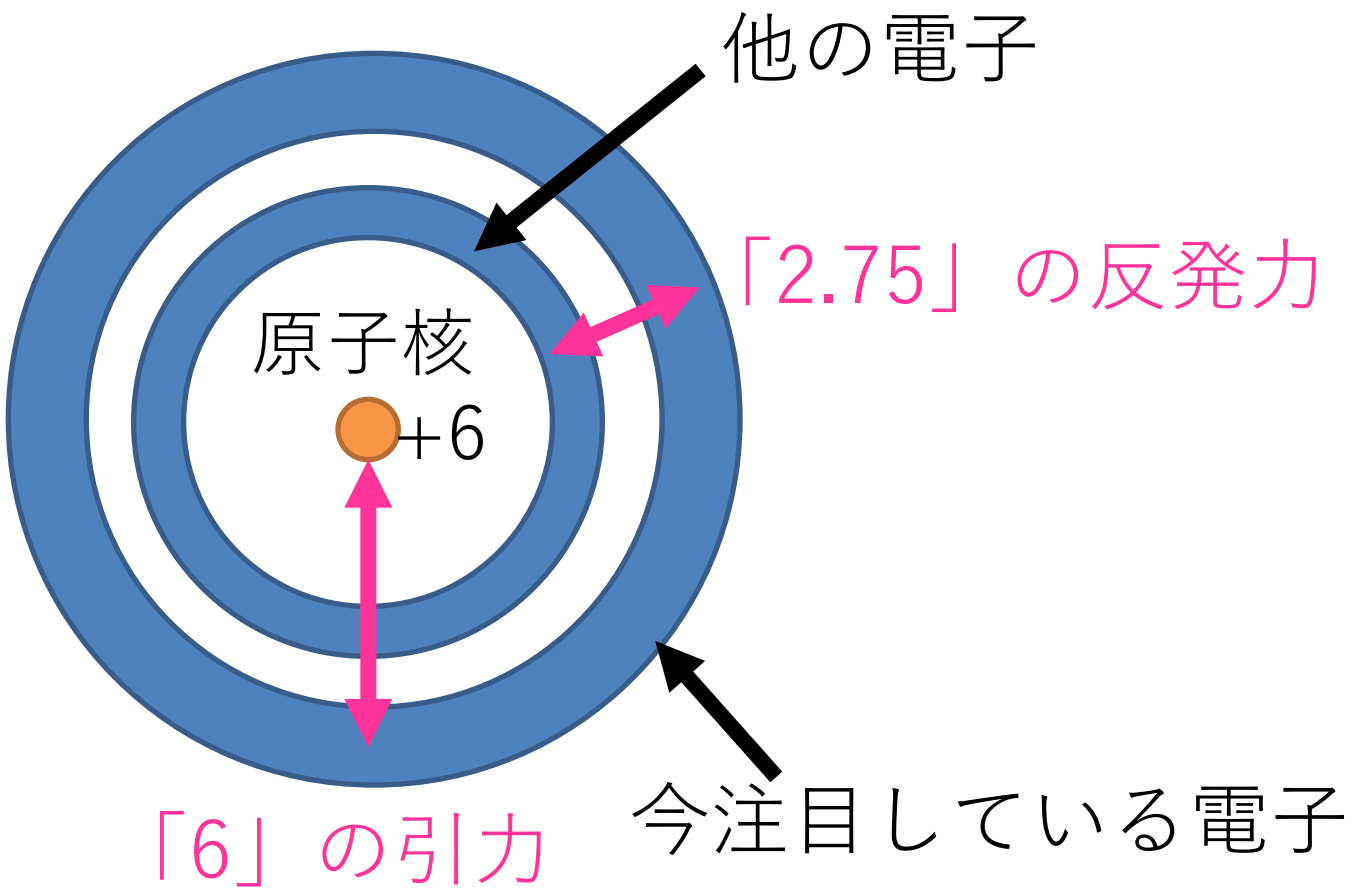

4f(7つ)
4d(5つ)
4p(3つ)
3d(5つ)
4s
3p(3つ)
3s
2p(3つ)
2s
1s
エネルギー
以下続く……

このあたりの，d軌道（およびf軌道）への
電子の入り方などは，また次回.

スレーターの規則と有効核電荷

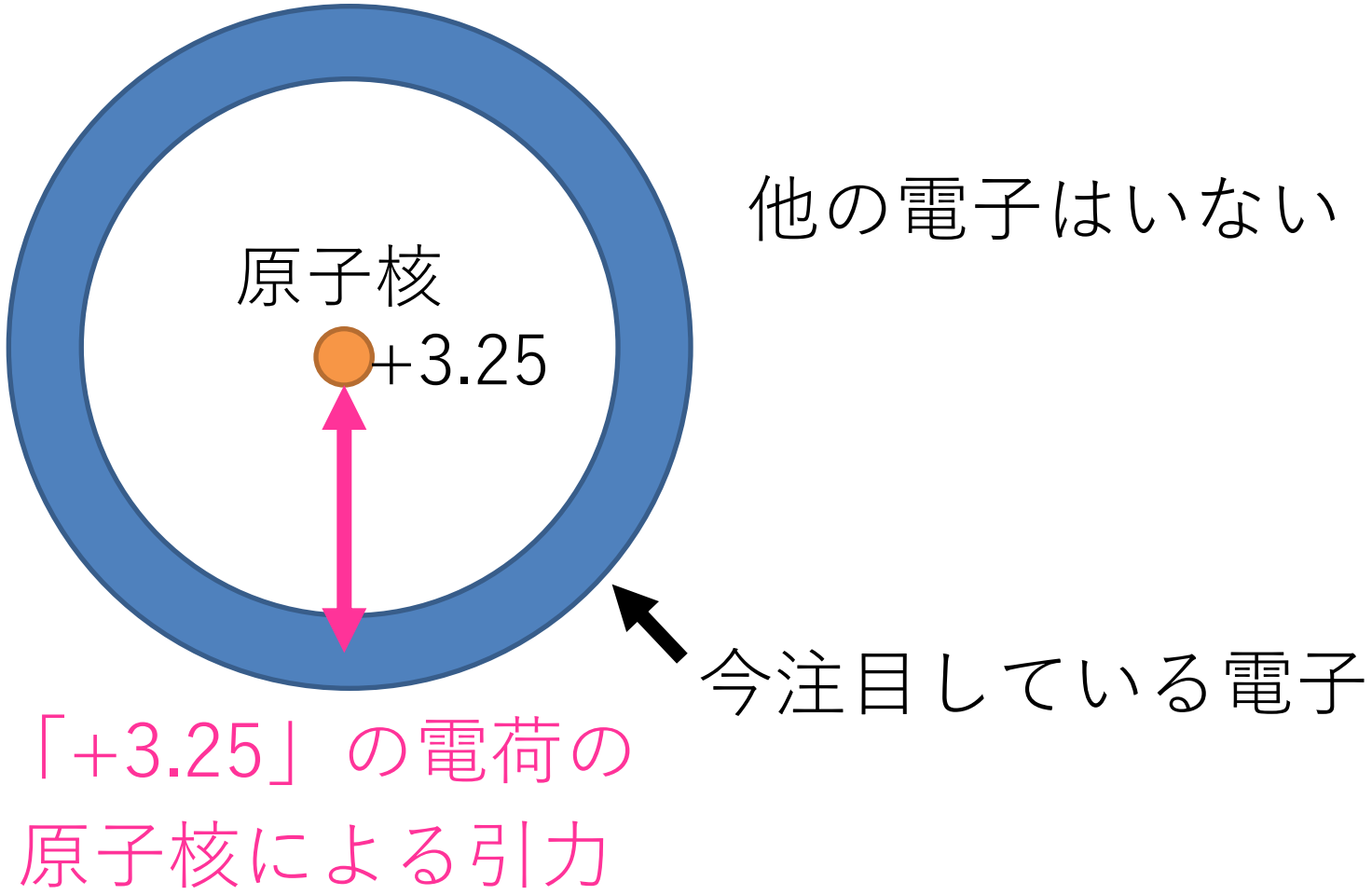
有効核電荷

『原子核の電荷』から『遮蔽効果』を差し引いたもの



有効核電荷 ＝ 6 － 2.75 ＝ 3.25

有効核電荷が3.25というのは，
今注目している電子からすると……



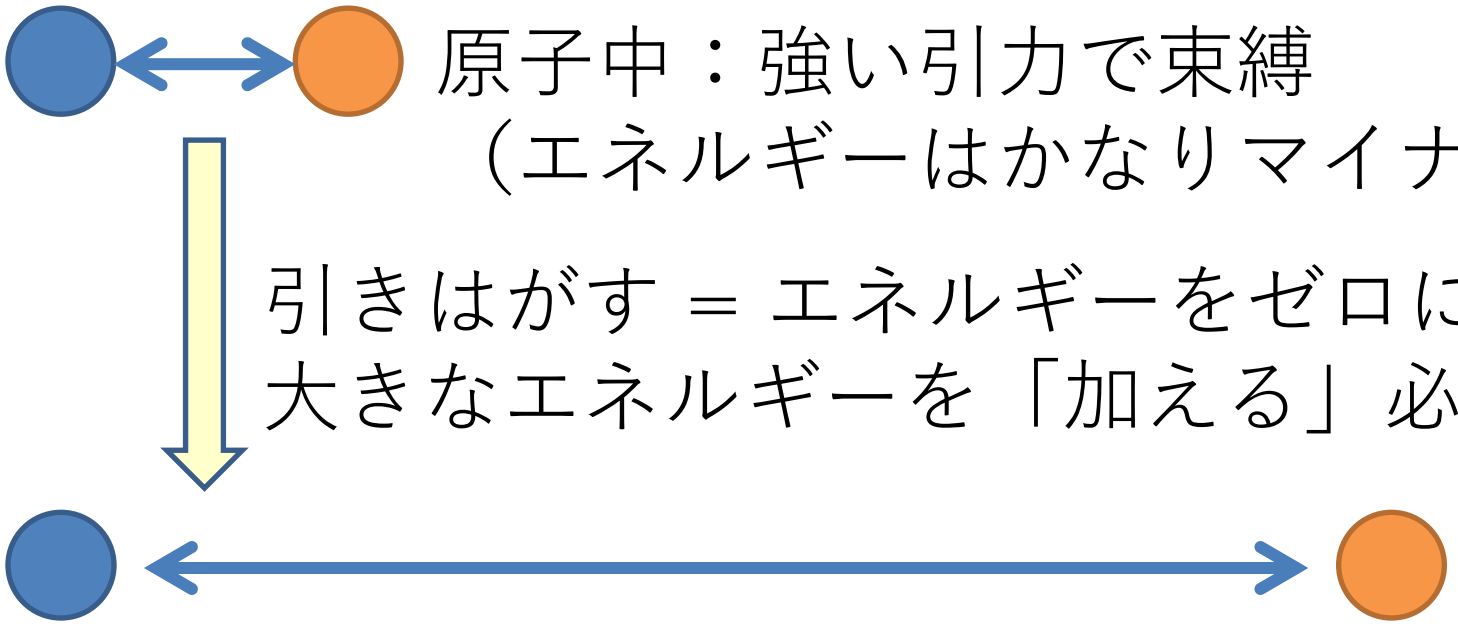
という状態とほぼ等しい，という意味になる．

有効核電荷が大きい（核の電荷から遮蔽を引いた残りが大きい）とはどういうことか？

原子核が，電子を強い力で引きつけている

⇒　原子核と電子がバラバラにいる時（E=0）より，

エネルギーが非常に低くなっている．



エネルギーゼロ＝相互作用が無いぐらい遠い時

「同じ軌道なら」，有効核電荷の大小によってこう違う

最外殻電子から見た有効核電荷が大きい

・最外殻電子は原子核に強く引きつけられている

∴その原子から電子を引き抜くのは大変

＝原子が正イオンになりにくい

・電子は原子核に近づく（半径が小さい）

最外殻電子から見た有効核電荷が小さい

・原子核が最外殻電子を引っ張る力が弱い

∴電子を引き抜きやすく正イオンになりやすい

・電子は核から遠くなりやすい（半径が大きく）

有効核電荷は，原子の性質を考える上で重要な情報.
これを何とか簡単に求める手法はないだろうか？

有効核電荷の特徴：

・原子核の電荷 － 電子による反発（遮蔽）

・量子数が大きい（＝外側）の電子は無関係

・遮蔽効果は f ＞ d ＞ p ＞ s の順に効く（貫入）

有効核電荷の近似値を簡単に見積もる計算法

「スレーターの規則」

スレーターの規則

原子中の，主量子数 n のある1つの電子への遮蔽

1. 主量子数が n より大きい電子は無関係
2. 同じ主量子数の電子の遮蔽効果は0.35.
   ただし1s電子同士の反発だけは0.30とする.
3. 主量子数がn-1（1つ下）の電子による遮蔽は0.85
4. 主量子数がn-2以下の電子による遮蔽は1.00

*d，f電子が関係する場合にはもう少し細かい規則があるのだが，
今のところそれも考えないことにしよう，

具体例1：He原子中の電子の場合

電子配置：$(1s)^2$

最外殻の電子から見た核の電荷（有効核電荷）

2（核の電荷）

$-$ 0.30×1（1s電子同士の反発は0.30）

$=$ 1.70

He中の電子は，中心電荷が+1.65価の原子の1s軌道に入った電子のように振る舞う．
（水素原子より遙かに強く束縛されているが，本来の+2価よりは電子の反発のせいで弱くなっている）

具体例2：炭素原子中の最外殻電子の場合

電子配置：$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$　※最外殻電子は2s，2p

最外殻の電子(2s，2p)から見た核の電荷（有効核電荷）

6（核の電荷）
− 0.35×3（同じ主量子数の電子が3つ）
− 0.85×2（1つ下の主量子数の電子が2つ）
＝ 3.25

炭素の最外殻電子は，中心電荷が+3.25価の原子の2s，2p軌道に入った電子のように振る舞う．

*ちなみに，Heの時より見た目の核の電荷は大きいが，入る軌道が遠いため，電子への実際の引力はHeよりかなり弱い．

具体例3：炭素原子中の1s電子の場合

電子配置：$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

1s電子から見た核の電荷

6（核の電荷）

$-$ 0×4（上の主量子数の電子は無関係）

$-$ 0.30×1（同じ主量子数の電子が1つ）

$=$ 5.70

炭素の1s電子は，非常に強く原子核に引きつけられている．
（有効核電荷も大きいし，入っている軌道も1sで原子核に非常に近いので，核からの引力が強い）．

具体例4：Fの最外殻電子から見た有効核電荷

電子配置：$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$

最外殻の電子(2s，2p)から見た核の電荷

9（核の電荷）

− 0.35×6（同じ主量子数の電子が6つ）

− 0.85×2（1つ下の主量子数の電子が2つ）

＝ 5.2

有効核電荷が大きく，電子を引きはがすのは大変.

具体例5：F^-の最外殻電子から見た有効核電荷

電子配置：$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

最外殻の電子(2s，2p)から見た核の電荷

9（核の電荷）

− 0.35×7（同じ主量子数の電子が7つ）

− 0.85×2（1つ下の主量子数の電子が2つ）

＝ 4.85

付け加わった電子に対する有効核電荷も十分大きく，
負イオンになっても安定だろうと予想できる．

具体例6：F^{2-}の最外殻電子から見た有効核電荷

電子配置：$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$

最外殻の電子(3s)から見た核の電荷

9（核の電荷）

− 0.85×8（1つ下の主量子数の電子が8つ）

− 1×2（2つ下の主量子数の電子が2つ）

＝ 0.20

有効核電荷が非常に小さく，最外殻電子はすぐに外れてしまうと予想できる（$F^{2-} \rightarrow F^- + e^-$）．
フッ素は-1価にはなりやすいが，-2価にはなりにくい．
（-2価になったとしても，電子を保持できずF^-に戻る）

このスレーターの規則は，原子の性質や，周期表中の特性の違いなどを理解する上で非常に有効.
（イオン化のしやすさ，反応性など）

スレーターの規則の意味と計算法は，必ず身につけるようにしてください.

注意！

有効核電荷は非常に重要な考え方だが，それだけで全てを説明できるわけではない．

有効核電荷　≠　原子核が電子を引っ張る力

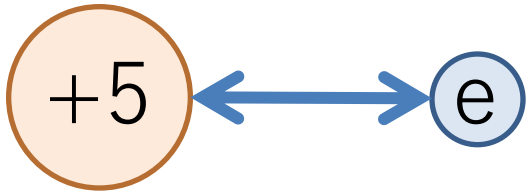
「有効核電荷が大きければ電子は強く引きつけられている」

というのは（間違ってるとまでは言えないが）不正確．

電子がどの程度原子核に引っ張られているかを考えるには，
主量子数（→ 電子が原子核からどのぐらい離れているか）
も同時に考える必要がある．

例えば「有効核電荷が+5」という場合でも……

軌道の主量子数：1（原子核に一番近い軌道）



同じ有効核電荷でも，
実際に感じる引力は全然違う

軌道の主量子数：3（原子核からやや離れた軌道）

同じ軌道で比較する時（2pと2p，5sと5sなど）

有効核電荷が大きい ⇒ 強い引力

同じ有効核電荷で比較する時

主量子数が小さい ⇒ 核に近く強い引力

「有効核電荷の大小」　と　「主量子数の大小」
両方を考えないと電子と原子核の引力はわからない.

注意その2

スレーターの規則は非常に単純化した規則であり，s軌道とp軌道の違いなど，細かいところは無視している．

あくまでも「非常に単純化した場合の有効核電荷計算法」であるので，そこまで厳密なものでもない．

注意その3

毎年勘違いをする学生が多いが，2sは2p軌道の内側ではない！

同じ主量子数のs軌道とp軌道は，同じグループである，核からの距離もほぼ同じになる．

例：塩素原子の2p軌道の電子に注目した場合

電子配置：$(1s)^2$　$(2s)^2\mathbf{(2p)^6}$　$(3s)^2(3p)^5$

一つ内側
（遮蔽：0.85）

同じ主量子数
（遮蔽：0.35）

一つ外側
（遮蔽：0）

本日のポイント

電子は1つの軌道に2つまで（スピンは逆向き）

水素以外の原子 → 電子同士の反発
　　原子核からの引力 - 他の電子による反発
　　→　核の電荷が減った，として近似（「遮蔽」）

遮蔽効果は方位量子数により効き方が違う
　　同じ主量子数なら
　　・s軌道が一番低エネルギー（遮蔽効きにくい）
　　・続いてp，d，fと次第にエネルギーが高くなる

有効核電荷を見積もるスレーターの規則（重要）