

多電子原子とスピン

量子化学1 第4回 | 教科書 第4章

電子が二つ以上ある原子を、どう扱うのか

前回は思い出す（ノートを見ずに）

1. 水素原子の $3s \cdot 3p \cdot 3d$ 軌道のエネルギーは、どれが低いですか
2. $4s$ 軌道と $3d$ 軌道の動径節は、それぞれいくつですか

今日は近似の地図の ②「軌道近似」。厳密に解けるモデルは前回の水素原子まで

問い 1 : アルカリ金属と水の反応は、なぜ下の元素ほど激しいのか

投影では動画を再生します。配布 PDF では次の URL を開いてください:

<https://www.youtube.com/watch?v=eaChisV5uR0>

動画: Royal Society of Chemistry, "Alkali Metals – 20 Reactions of the alkali metals with water", YouTube (公式チャンネル、6:17)。リンク再生のみ

予想を 1 行で書いてください: $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ で、原子の何が変わっているのか

今日の流れ

教科書 §4.1～4.4

	問い	演習
1	電子が 2 個以上あると、何が難しいのか	A：軌道近似、パウリの原理と殻の定員
2	電子は、どの順に軌道に入るのか	B：遷移金属イオンの電子配置
3	外側の電子は、核にどれだけ強く引かれるのか	C：スレーター則と周期律のトレンド

ヘリウムで何が難しいのか

教科書 §4.1

核電荷 Z 、電子 1・2 の位置 $\mathbf{r}_1$ 、 $\mathbf{r}_2$

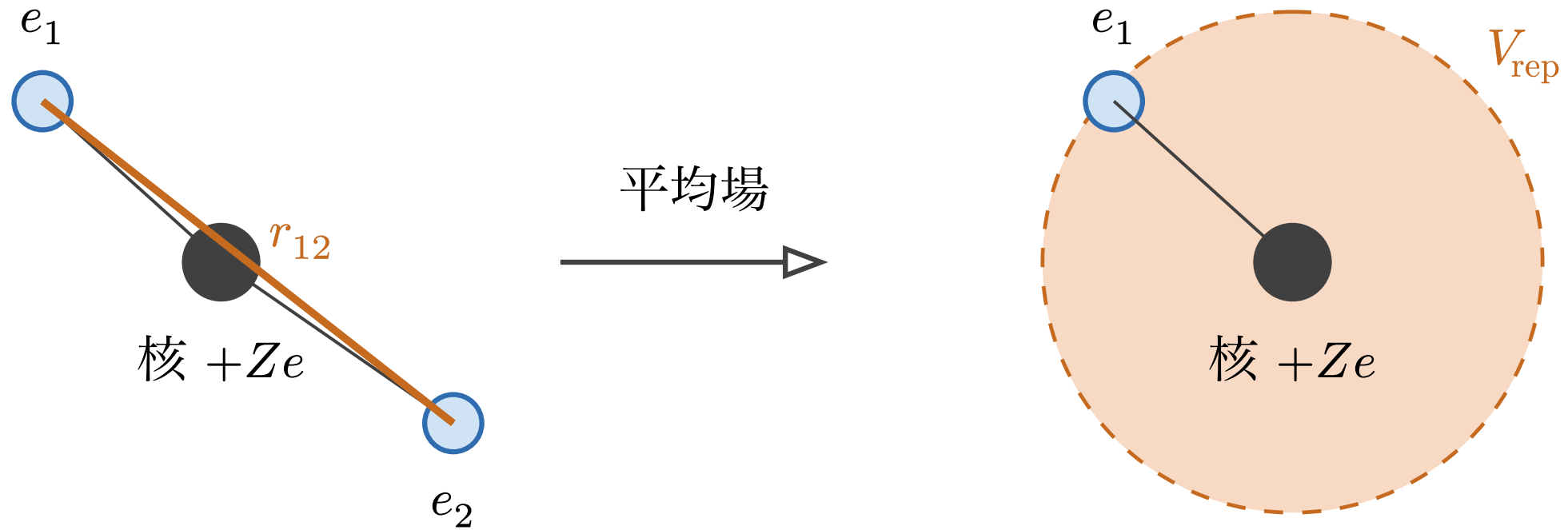
$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_1 \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_2 + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_3$$

r_1 、 r_2 核から電子までの距離 r_{12} 電子どうしの距離

①② は電子 1 個が核に引かれる項（水素型）。③ は電子どうしの反発。

- ①② だけなら、前回の水素原子と同じ要領で別々に解ける
- ③ の r_{12} ($= |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$) が二つの座標を結びつける → 変数分離できない
- **ヘリウムですら厳密解がない**

相手の電子を、平均的な場に置き換える



厳密には反発 r_{12} (橙) が座標を結びつける。独立電子近似では相手を平均場 V_{rep} に均す

軌道近似：全体の波動関数を 1 電子軌道の積で書く

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \approx \chi_1(\mathbf{r}_1) \chi_2(\mathbf{r}_2) \cdots$$

Ψ 全体の波動関数 χ_i 電子 1 個の原子軌道（前回の ψ_{nlm} は、この意味では χ ）

各電子が、核と他の電子の平均場の中を独立に動くとみなす。

- 軌道の形は水素型のまま、 (n, l, m) で分類できる。変わるのは**エネルギーの順序と大きさ**
- よくある誤解：「反発を無視する」→ 無視ではなく**平均に置き換える**
- よくある誤解：「厳密」→ 近似。電子どうしが避け合う効果（**電子相関**）を取りこぼす

スピンとパウリの原理

教科書 §4.2

- **スピン**：電子が空間の運動とは別にもつ角運動量。向きは上向きと下向きの二通りだけ

$$m_s = +\frac{1}{2} (\uparrow), \quad m_s = -\frac{1}{2} (\downarrow)$$

 m_s **スピン量子数**

- 電子 1 個の状態は、4 つの量子数 (n, l, m, m_s) で決まる

パウリの排他原理 一つの原子の中で、4 つの量子数 (n, l, m, m_s) がすべて同じ電子は存在できない

- 一つの軌道 (n, l, m) には、スピンの逆の電子が**2 個まで**
- よくある誤解：「一つの軌道に電子は 1 個」→ スピンの分があるので 2 個

殻の定員 $2 \cdot 8 \cdot 18$ は、どこから来るのか

殻	n	軌道の数 n^2 (前回)	定員 $2n^2$
K	1	1 (1s)	2
L	2	4 (2s、2p × 3)	8
M	3	9 (3s、3p × 3、3d × 5)	18

- 軌道の数 n^2 × スピンの 2 (パウリの原理)
- 副殻の定員は $2(2l + 1)$: s は 2、p は 6、d は 10 → 周期表のブロックの幅

演習 A：軌道近似とパウリの原理

1. 軌道近似は、電子どうしの反発を無視する近似ですか。一言で
2. $n = 5$ の殻には、電子が最大いくつ入りますか
3. ある原子の $2p$ 軌道の一つ $(n, l, m) = (2, 1, 0)$ に、電子がすでに $\uparrow\downarrow$ の 2 個入っています。3 個目の電子が入れない理由を、4 つの量子数を使って説明してください

演習 A の答え

1 軌道近似は、電子どうしの反発を平均場に置き換える近似（無視でも厳密でもない）→ **無視しない**。相手の電子の広がりがつくる**平均場**に置き換える。避け合う効果（電子相関）は取りこぼす

2 殻の定員 $2n^2 =$ 軌道の数 $n^2 \times$ スピンの 2 → 軌道は $n^2 = 25$ 個、各 2 個 → $2n^2 = 50$ 個

3 ① 規則 パウリの原理：4 つの量子数 (n, l, m, m_s) がすべて同じ電子は存在できない。 m_s は $+\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2}$ の二通りだけ

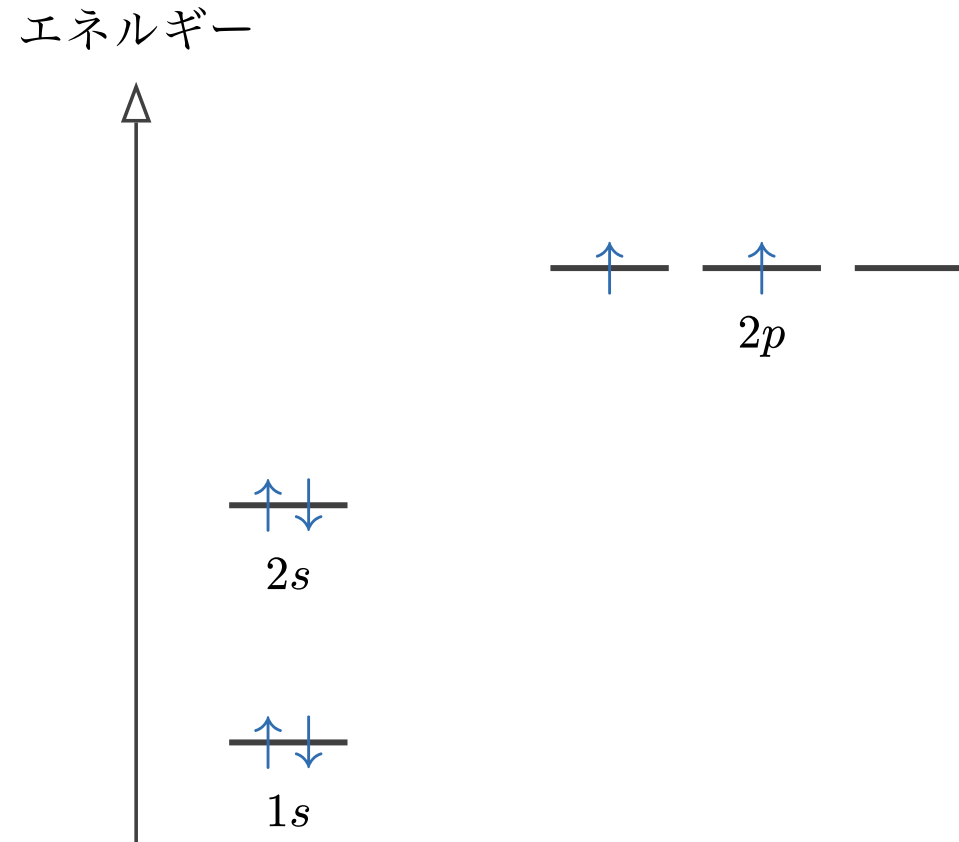
3 ② 当てはめる 3 個目は $(2, 1, 0, m_s)$ が、すでにいる電子のどちらかと**4 つとも同じ**になる → **パウリの原理で禁止**

要点：軌道近似は平均場による近似。一つの軌道 (n, l, m) にはスピンの逆の 2 個まで

電子配置の三つの規則

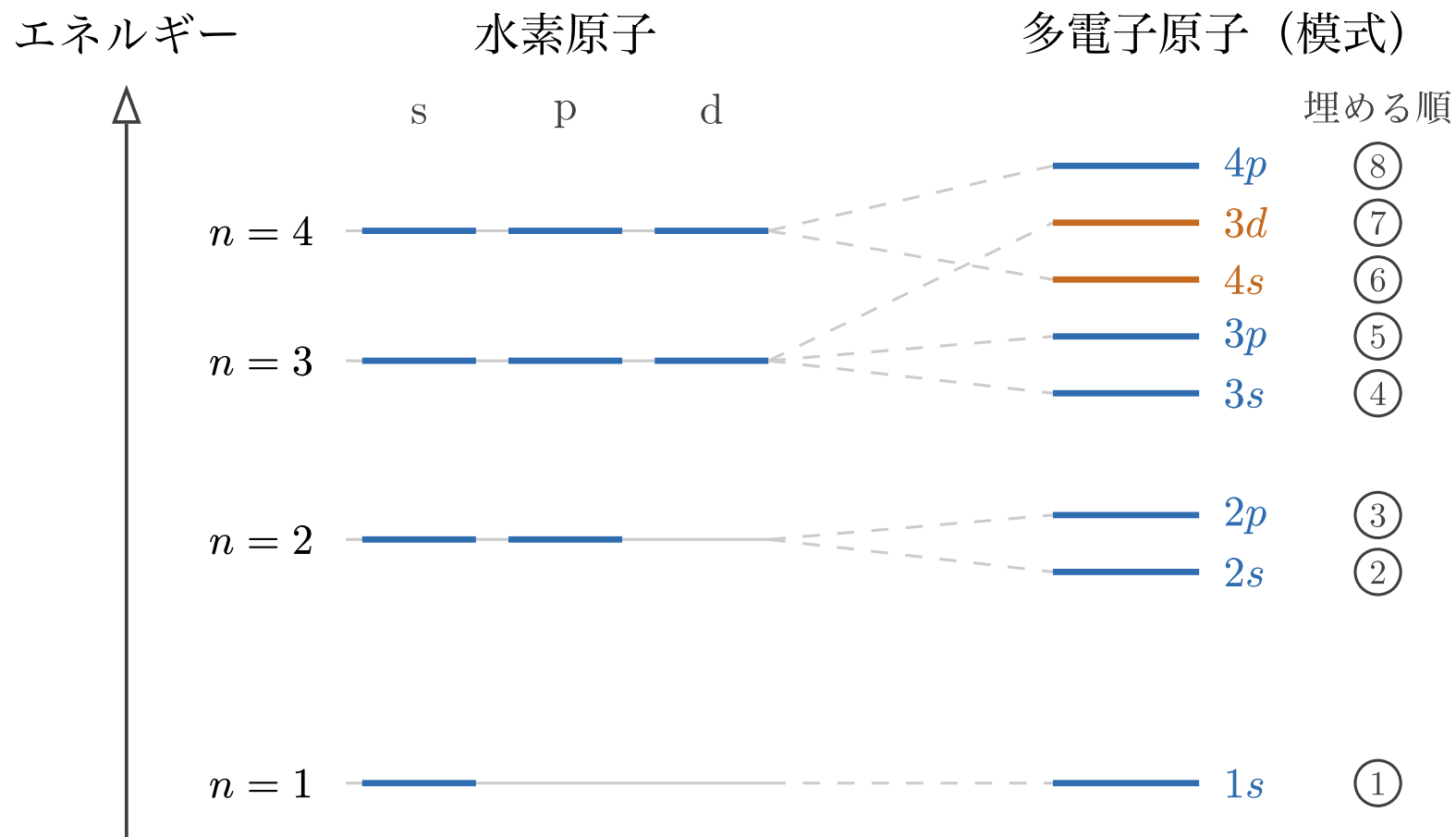
1. **構成原理**：エネルギーの低い軌道から順に埋める
 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < \dots$
2. **パウリの原理**：一つの軌道に、スピンの逆の 2 個まで
3. **フントの規則**：縮重した軌道（ $2p$ の三つなど）には、**スピンをそろえて 1 個ずつ**入れてから対にする
 - フントの規則の理由：スピンをそろえた電子どうしは空間的に避け合い、反発が下がる（ここでは結果だけを使う）

炭素 $1s^2 2s^2 2p^2$: フントの規則



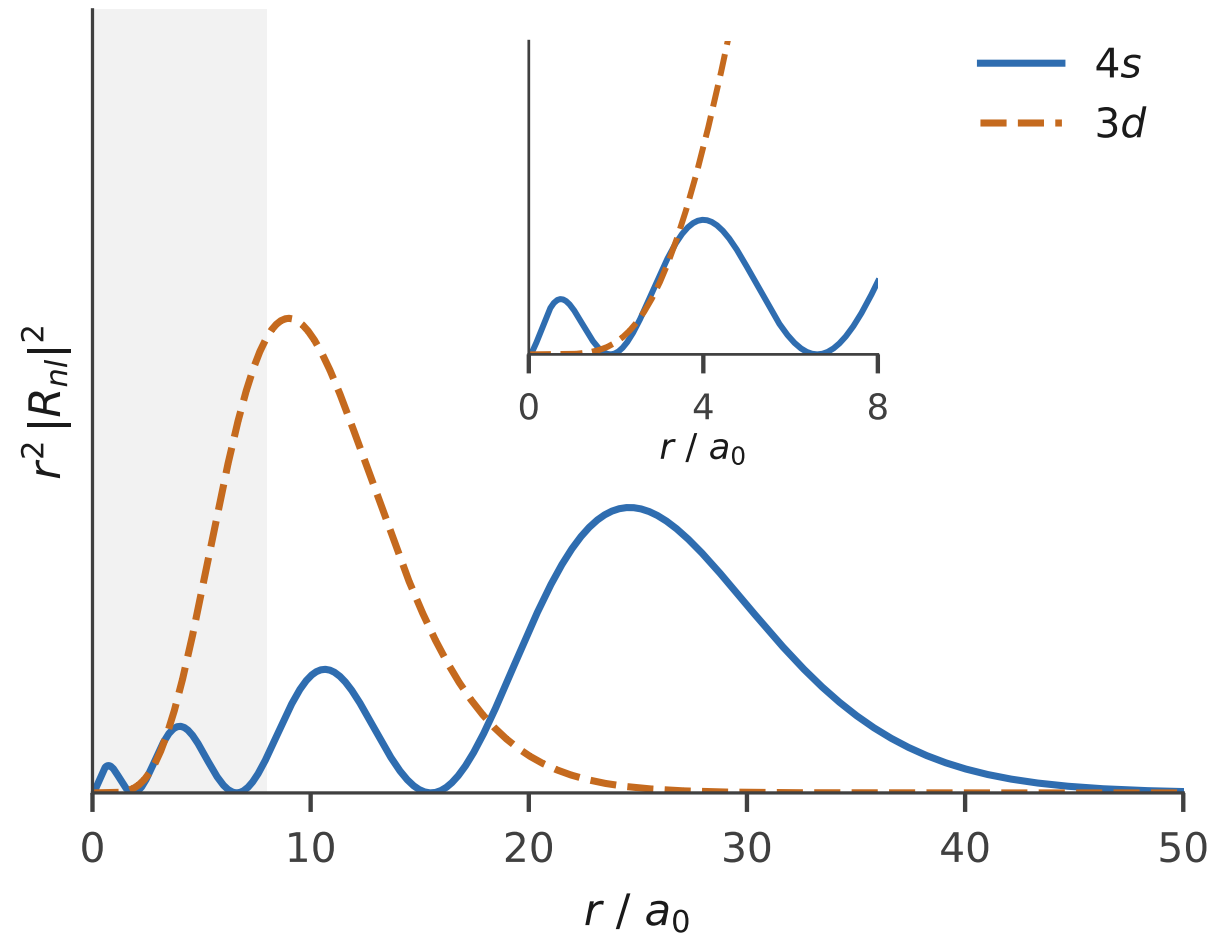
$1s \cdot 2s$ は上下の対で埋まり、 $2p$ の 2 電子は別々の軌道へスピンをそろえて入る

多電子原子では、 $2s$ と $2p$ が分かれる



水素 (左) は同じ n が同じ高さ。多電子原子 (右) では l が大きいほど高く、 $4s$ が $3d$ の下に入る (橙)

浸透：4s は核の近くまで届いている



4s（青）と 3d（橙の破線）の動径分布関数。挿入図の核の近くで、4s だけが小さな山をもつ

例題：遷移金属イオンの電子配置

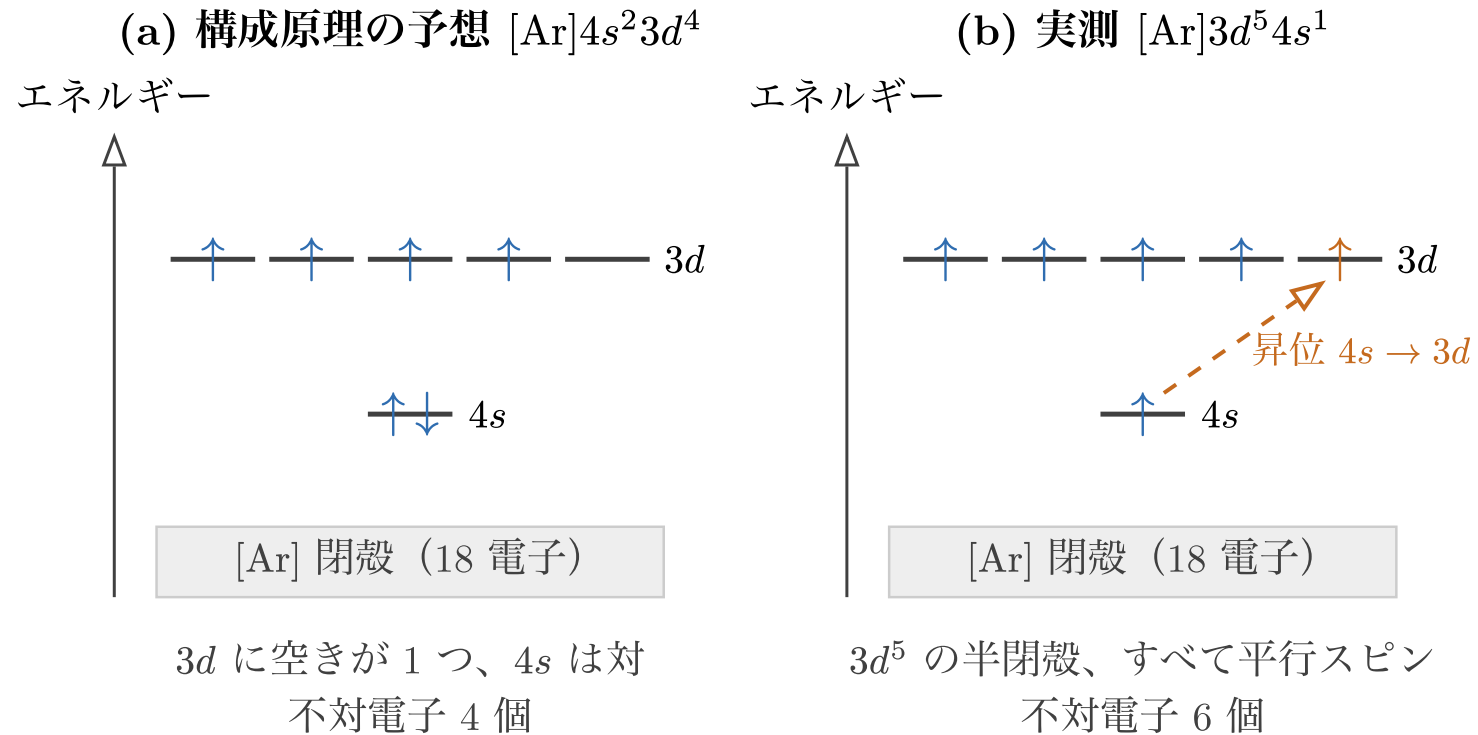
設定 Fe^{2+} (Fe は $Z = 26$)

- ① 中性原子を書く 構成原理： $\dots < 3p < 4s < 3d$ の順に埋める。 $[\text{Ar}]$ は 18 個、残り $26 - 18 = 8$ 個 $\rightarrow [\text{Ar}] 4s^2 3d^6$
- ② 2 個抜く 電子は $4s$ から先に抜く ($4s$ が空になったら、次は $3d$ から) $\rightarrow [\text{Ar}] 3d^6$
- ③ $3d$ に並べる フントの規則：5 軌道にスピンをそろえて 1 個ずつ入れてから対にする $\rightarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \rightarrow$ 不対電子 4 個

⚠ ② 入るときも抜けるときも $4s$ が先： Fe^{2+} は $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ ではない

- よくある誤解：「 $3d$ はいつも $4s$ より高い」 $\rightarrow 3d$ に電子が入ると $3d$ が $4s$ より低くなる。
軌道の順序は電子の数で動く

構成原理からずれる例：クロム



(a) 予想 $[\text{Ar}]4s^23d^4$ 、(b) 実測 $[\text{Ar}]3d^54s^1$ 。3d を半分埋めた半閉殻。橙の破線矢印が昇位

- 銅 ($Z = 29$) も同じ型：実測は $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ (3d を全部埋めた閉殻)

演習 B：遷移金属イオンの電子配置

1. $3d$ に電子が 3 個入るとき、フントの規則に合う入り方はどれですか

	$3d$ の 5 軌道				
(a)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\cdot$	$\cdot$	$\cdot$
(b)	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\cdot$	$\cdot$
(c)	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\cdot$	$\cdot$

2. V^{2+} (V は $Z = 23$) の電子配置と不対電子の数を教えてください

3. 中性原子では $4s$ が $3d$ より先に埋まるのに、イオンになるときも $4s$ から抜けます。矛盾しない理由を一言で

演習 B の答え

1 フントの規則：縮重した軌道には、スピンをそろえて 1 個ずつ入れてから対にする → **(b)**。

(a) は空の軌道があるのに対を作っている。(c) はスピンのそろっていない

2 ① 中性原子 V は $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$

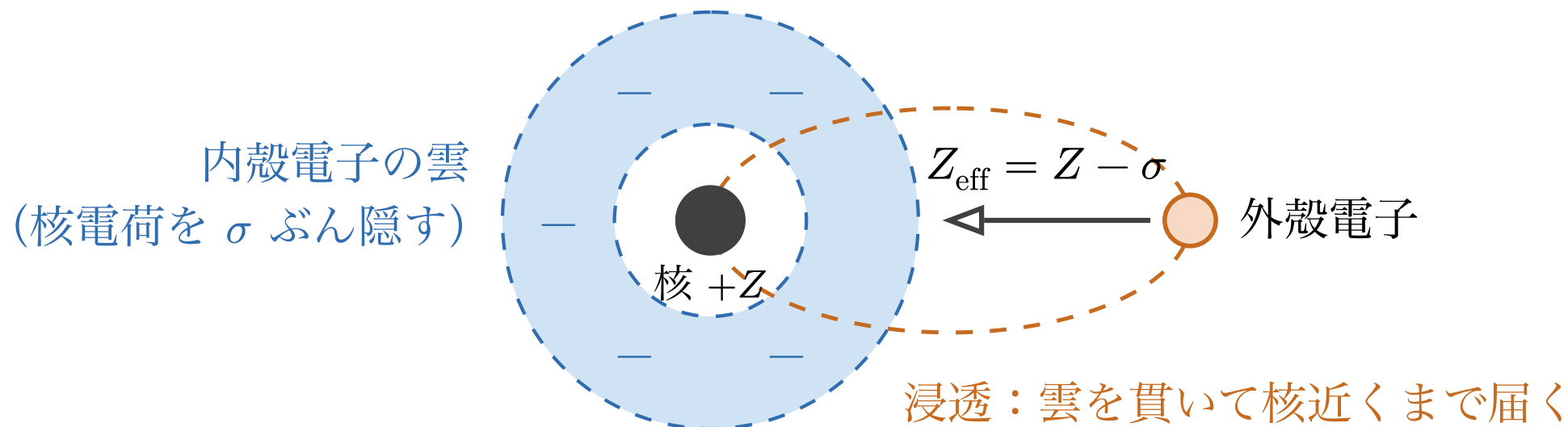
2 ② 2 個抜く $4s$ の 2 個を抜き、フントの規則で並べる (1 の (b) の入り方) → $[\text{Ar}] 3d^3$ 、
不対電子 **3 個**

3 軌道の順序は電子の数で動く → $3d$ に電子が入ると $3d$ が $4s$ より**低くなる** → **上側の $4s$ から抜ける**

要点：構成原理・パウリの原理・フントの規則で埋める。遷移金属のイオンは $4s$ から抜く

遮蔽：内側の電子が核の電荷を隠す

教科書 §4.3



内殻の電子の雲（淡青）が核電荷 $+Z$ を σ だけ隠す。外側の電子の軌道（橙の破線）は雲の内側まで浸透する

有効核電荷とスレーター則

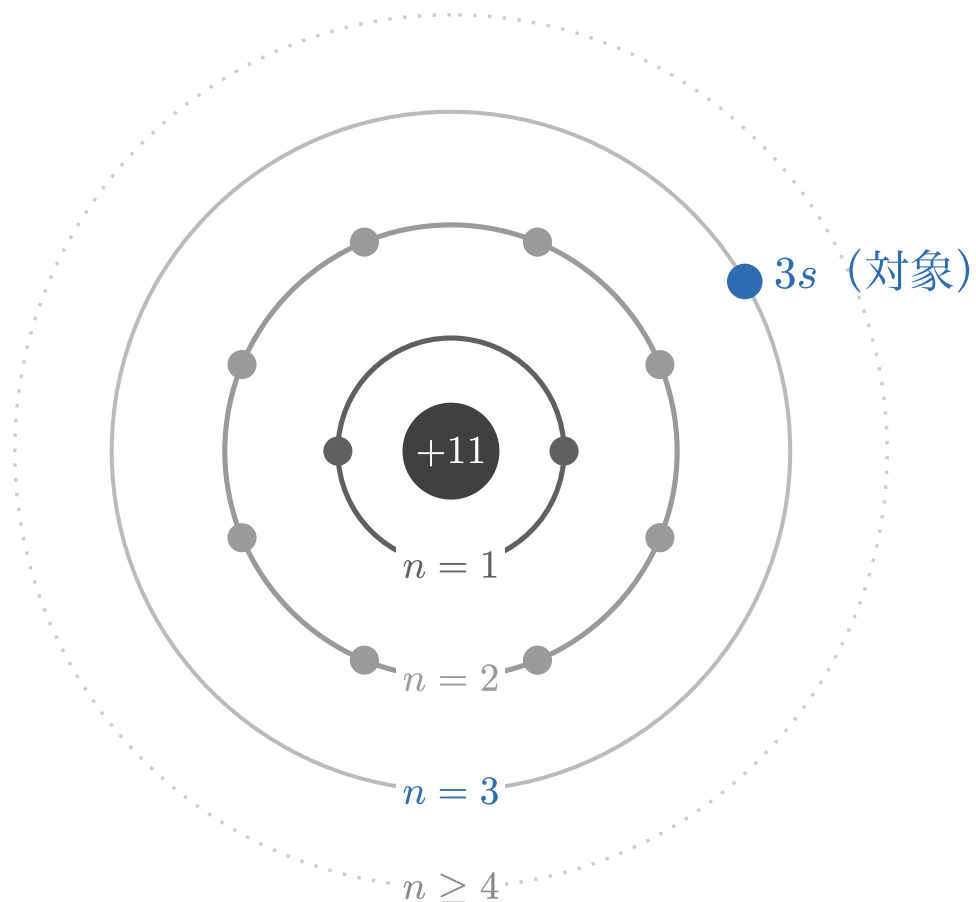
$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

Z_{eff} 有効核電荷（外側の電子が感じる核電荷） σ 遮蔽定数

対象の電子から見た、他の電子の位置	1 個あたりの寄与
外側の殻	0
同じ殻（自分は数えない）	0.35（1s どうしは 0.30）
一つ内側の殻（ $n - 1$ ）	0.85
二つ以上内側の殻	1.00

- よくある誤解：「 $Z_{\text{eff}} = \text{核電荷} - \text{内側の電子の数}$ 」→ 内殻は 0.85 で完全には隠さず、同じ殻も 0.35 だけ隠す

数え方：ナトリウムの $3s$ 電子



- $n = 1$ ($1s^2$) : $2 \times 1.00 = 2.00$
- $n = 2$ ($2s^2 2p^6$) : $8 \times 0.85 = 6.80$
- $n = 3$ (同殻、他に 0 個) : $0 \times 0.35 = 0$
- $n \geq 4$ (外側) : $\times 0$

$$\sigma = 2.00 + 6.80 + 0 = 8.80$$

$$Z_{\text{eff}} = 11 - 8.80 = 2.20$$

$\sigma = 2 \times 1.00 + 8 \times 0.85 = 8.80$ 、 $Z_{\text{eff}} = 11 - 8.80 = 2.20$ 。「核電荷 - 内殻電子数」なら 1

例題：スレーター則で Z_{eff} を求める

設定 炭素 ($Z = 6$, $1s^2 2s^2 2p^2$) の $2p$ 電子

- ① **殻を決める** $s \cdot p$ は n で殻を区切る $\rightarrow 2p$ は $n = 2$
- ② **殻ごとに数える** **自分を除いて**、同じ殻・一つ内側 ($n - 1$)・二つ以上内側に分ける $\rightarrow$ 同じ殻: $2s^2$ と $2p$ のもう 1 個で **3 個**。一つ内側 ($1s$): **2 個**
- ③ **重みをかけて足す** $\sigma = \Sigma$ (個数 $\times$ 重み)。重みは同じ殻 0.35、一つ内側 0.85、二つ以上内側 1.00

$$\sigma = 3 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 2.75$$

- ④ **Z から引く** $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 6 - 2.75 = \mathbf{3.25}$

⚠ ② 自分は数えない: 同じ殻は 3 個 (4 個ではない) ② $2s$ と $2p$ は同じ殻 (n で区切る)

- 裸の核電荷 6 の約半分の引力を、価電子は感じている

周期律のトレンド：右へと下へ

教科書 §4.4

	何が変わるか	原子半径	イオン化エネルギー
右へ（同じ周期）	Z は 1 増え、 σ は 0.35 増える $\rightarrow Z_{\text{eff}}$ が 0.65 増える	縮む	増える
下へ（同じ族）	価電子の n が増え、核から遠い殻に入る	伸びる	減る

- **イオン化エネルギー (IE)**：気体の原子から電子を 1 個引き抜くエネルギー
- 電気陰性度も右上ほど大きい (Z_{eff} が大きく半径が小さい) $\rightarrow$ 第 10 回の結合の極性

見積もりの式：水素の式の Z を Z_{eff} に置き換える

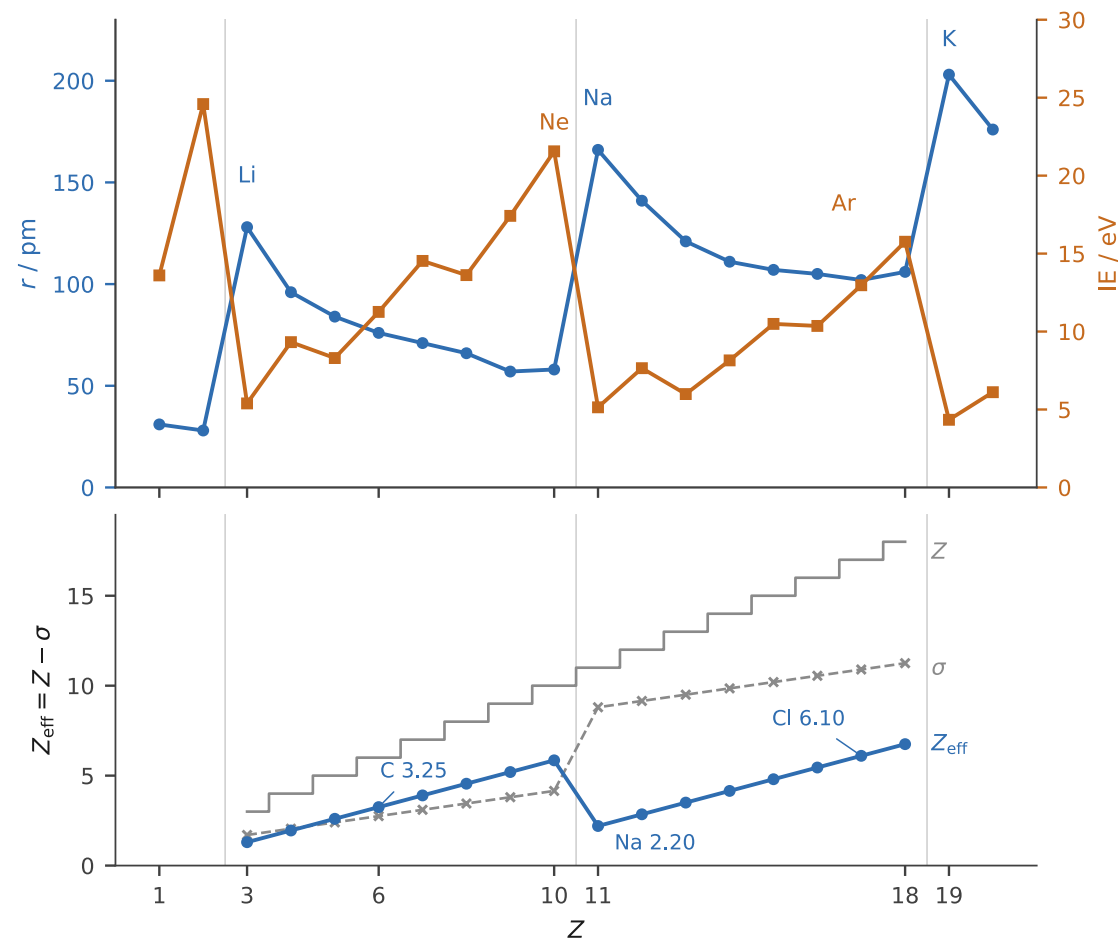
$$r \sim \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} a_0, \quad \text{IE} \sim 13.6 \text{ eV} \times \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

r 価電子の広がり a_0 ボーア半径 IE イオン化エネルギー

第 3 章の E_n と軌道の広がりから。

- 右へ： Z_{eff} が増える $\rightarrow r$ は縮み、IE は増える
- 下へ： n が増える $\rightarrow r$ は伸び、IE は減る
- 傾向を見るための式 (p ブロックでは IE が実測より大きく出る)

原子半径とイオン化エネルギーは逆向きに動く



上：原子半径（青）と第一イオン化エネルギー（橙）。下：スレーター則の Z_{eff} （Li～Ar）

演習 C：スレーター則と周期律

1. 同じ周期を右へ一つ進むと、価電子の Z_{eff} はいくつ増えますか
2. ホウ素 ($Z = 5$, $1s^2 2s^2 2p^1$) の $2p$ 電子が感じる Z_{eff} を、スレーター則で求めてください
3. リチウム ($Z = 3$, $1s^2 2s^1$) の $2s$ 電子の Z_{eff} を求め、ナトリウムの $3s$ ($Z_{\text{eff}} = 2.20$) と $r \sim n^2 a_0 / Z_{\text{eff}}$ で半径を比べてください。
その結果を使って、問い 1 ($\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ で反応が激しくなる) に答え直してください

演習 C の答え

1 $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$: 右へ一つで Z は 1 増え、同じ殻の電子が 1 個増えて σ は 0.35 増える $\rightarrow 1 - 0.35 = \mathbf{0.65}$

2 自分を除く : 同じ殻の他の電子は $2s^2$ の 2 個 ($2p$ の 1 個は自分)、内側 2 個 $\rightarrow \sigma = 2 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 2.40 \rightarrow Z_{\text{eff}} = 5 - 2.40 = \mathbf{2.60}$

3 ① Li の Z_{eff} $\sigma = 2 \times 0.85 = 1.70 \rightarrow Z_{\text{eff}} = 3 - 1.70 = \mathbf{1.30}$

3 ② 半径 $r \sim n^2 a_0 / Z_{\text{eff}}$ に代入 (Li は $n = 2$ 、Na は $n = 3$) $\rightarrow \text{Li} : r \sim 4/1.30 \approx 3.1 a_0$ 。Na : $r \sim 9/2.20 \approx \mathbf{4.1 a_0}$

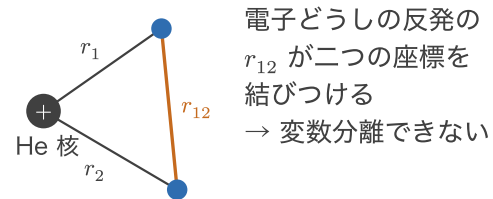
3 ③ 問い 1 へ n^2 は $4 \rightarrow 9$ 、 Z_{eff} は $1.30 \rightarrow 2.20$: Z_{eff} は Na のほうが大きいのに、 n が大きい Na のほうが半径は大きい。下へ進むと価電子が核から遠くなり、電子を手放しやすくなる $\rightarrow$ 水に電子を渡す反応が激しくなる

要点 : $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ 。右へは Z_{eff} が増えて縮み、下へは n が増えて伸びる

まとめ：問い 1 への答え

問い 1 アルカリ金属と水の反応は、なぜ下の元素ほど激しいのか

① 電子が 2 個以上あると、何が難しいのか



ヘリウムですら厳密解がない

↓ 相手の電子を平均場に置き換える

$$\Psi \approx \chi_1(r_1) \chi_2(r_2) \dots$$

軌道近似。反発は無視しない
避け合う効果（電子相関）は取りこぼす

② 電子は、どの順に軌道に入るのか

スピン $m_s = \pm \frac{1}{2}$

パウリの原理：4 つの量子数 (n, l, m, m_s) が
すべて同じ電子は存在できない

→ 一つの軌道にスピンの逆の 2 個まで

→ 殻の定員 $2n^2$ ($2 \cdot 8 \cdot 18$)

構成原理 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$

炭素 $1s^2 2s^2 2p^2$



フントの規則

縮重した軌道には
スピンをそろえて
1 個ずつ

$4s < 3d$ は**浸透**：4s は核の近くまで届き、核
の強い引力を受ける

遷移金属のイオンは **4s から抜く**

$\text{Fe}^{2+} : [\text{Ar}] 4s^2 3d^6 \rightarrow [\text{Ar}] 3d^6$

③ 外側の電子は、核にどれだけ強く引かれるのか

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

σ ：遮蔽定数（右の重み）

同じ殻（自分を除く）	0.35
一つ内側の殻	0.85
二つ以上内側の殻	1.00

$$r \sim \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} a_0 \quad \text{IE} \sim 13.6 \text{ eV} \times \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

右へ Z_{eff} が 0.65 増える

→ 半径は縮み、IE は増える

下へ：価電子の n が増える

→ 核から遠い殻に入る

→ 半径は伸び、IE は減る



→ 下の元素ほど電子を手放しやすく、
水に電子を渡す反応が激しい（問い 1 の答え）

共通：軌道近似の上でも、軌道の形は水素型のまま (n, l, m) で分類できる

変わるのは**エネルギーの順序と大きさ**（多電子原子では 2s と 2p が分かれる、 Z_{eff} で引かれる強さが決まる）

△ 入るときも抜けるときも 4s が先 (Fe^{2+} は $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ ではない) △ スレーター則で自分は数えない △ 2s と 2p は同じ殻 (n で区切る)

教科書で読む範囲

教科書 §4.2～4.4

節	内容
§4.2	フントの規則の理由（スピンをそろえると避け合う）の詳しい説明
§4.4	ナトリウムの半径とイオン化エネルギーの数値の見積もり、第二イオン化エネルギーの飛び、電子親和力、マリケンの電気陰性度
§4.4.1	実応用：半導体のバンドギャップ、仕事関数、触媒

- 授業では扱わない。復習のときに教科書で読む

次回予告：第 5 回 化学結合(1)：運動エネルギーと結合の谷

教科書 §5.1～5.2、§2.3～2.4

核心 原子どうしが結合すると、なぜエネルギーが下がるのか

- 近似の地図の ③（変分法 + LCAO）に進む。原子軌道 χ を重ねて分子を扱う
- 運動エネルギーと波の曲率：広がった波ほど運動エネルギーが低い
- 結合をつくる力は、静電的な引力だけか
- 結合の谷の中で原子は振動する：**調和振動子**と赤外吸収（第 2 章 §2.3～2.4）

今日の復習 演習 A～C を解き直す。スレーター則で Z_{eff} を計算し、原子半径の傾向を説明できるようにする。小テスト第 4 回を受ける

次回の予習 化学結合について高校で学んだこと（静電引力など）を整理する。教科書 §5.1 に目を通す