多電子原子とスピン

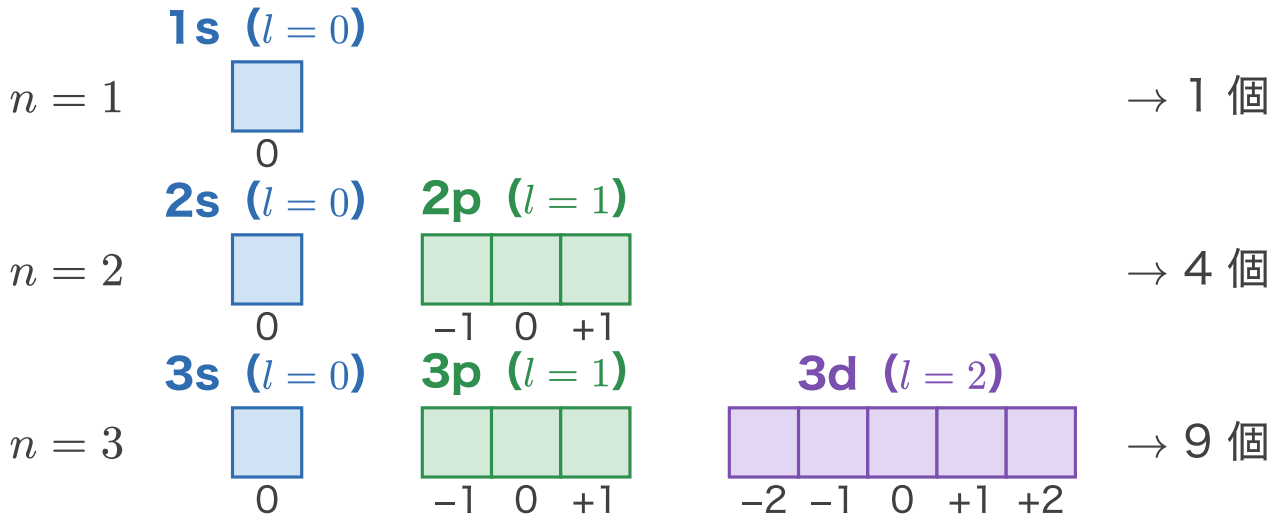
量子化学1 第 4 回 ｜ 教科書 第 4 章

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

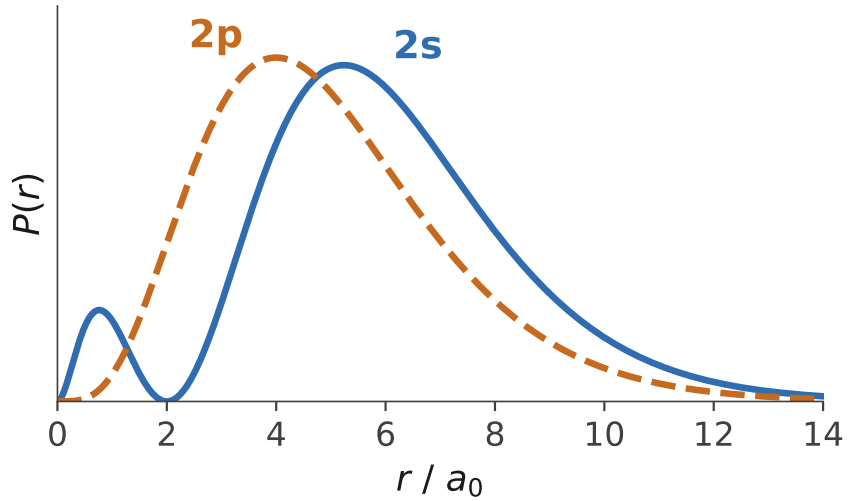
前回の復習

1　殻の軌道の数は 1・4・9 個（n^2 個）。なぜ n^2 個になるのでしたか

2　右の $2s$ と $2p$ の $P(r)$ を見て予想：電子が多い原子では、どちらが低くなりそうか



箱 1 つが軌道 1 つ (n, l, m)。箱の下の数が m



謎 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

Li → Na → 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

全体像	① 解ける模型		② 軌道近似	③ 変分法 ＋ LCAO：分子					④ ヒュッケル法			
1 ✓ 全体像	2 ✓ 箱	3 ✓ 原子軌道	4 多電子	5 結合・LCAO	6 変分原理	7 中間	8 等核	9 振動・異核	10 混成・π	11 π 準位	12 π 結合	13 期末
			▲ 今日 ・復習の手引き						復習の手引き			

1. 一つの軌道に、電子はいくつ入れるのか
2. 電子は、どの順に軌道に入るのか

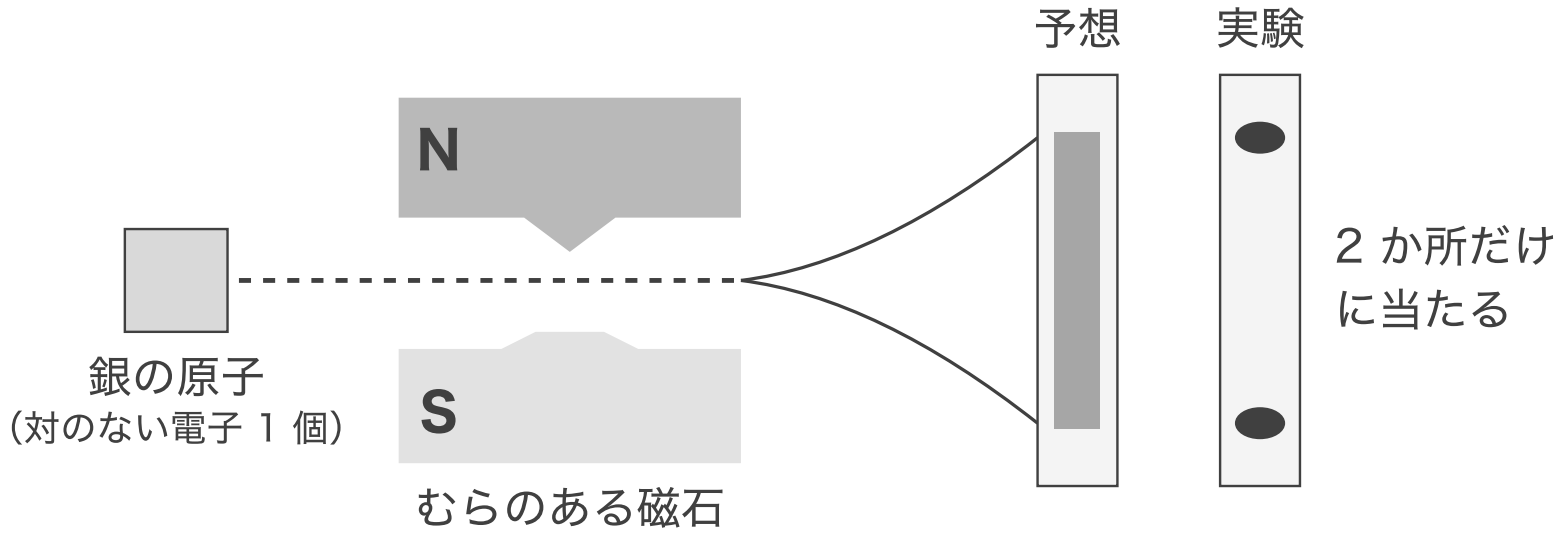
   → 演習 A：バナジウムのイオンと、3d・4s の絵

3. **謎 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

   → 演習 B：有効核電荷から謎 1 へ

電子は、向きが 2 通りしかない小さな磁石

教科書 §4.2

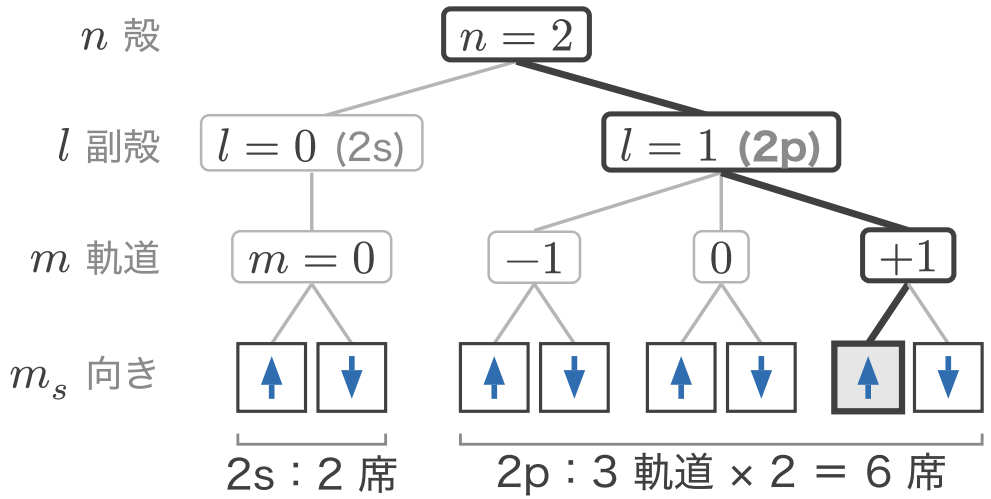


スピン：$m_s = +\frac{1}{2}\ (\uparrow)$ か $-\frac{1}{2}\ (\downarrow)$ の 2 通りだけ

m_s スピン量子数

発展 9：スピンの ±1/2 は、何の 1/2 か →

殻の定員 2・8・18 は、どこから来るのか



太線の道：$(n, l, m, m_s) = \left(2, 1, +1, +\frac{1}{2}\right)$ → 席が 1 つに決まる

パウリの原理（排他原理）：4 つの量子数がすべて同じ電子は 2 個ない → **1 つの席に 1 個**

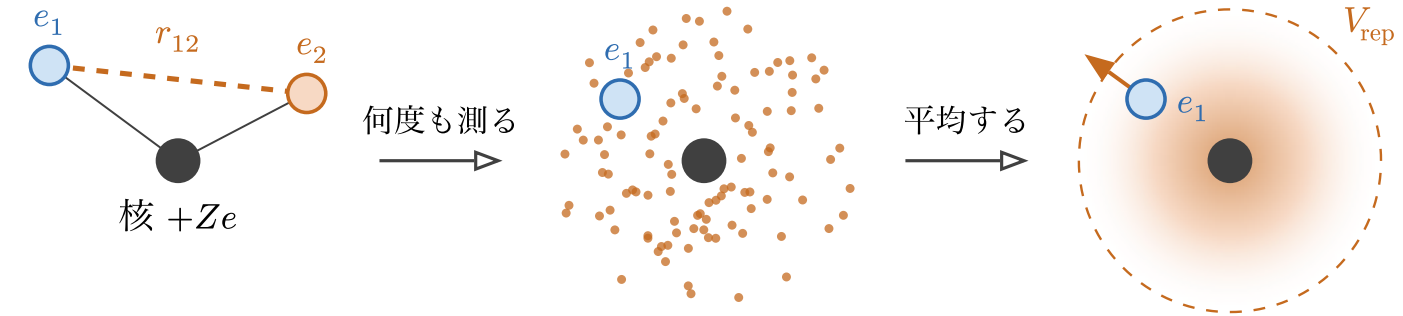
殻の定員 ＝ 軌道の数 n^2 × 向き 2 ＝ $2n^2$

読み方 ①　対の ↑↓ は打ち消し、余る ↑ が磁石（余る ↑ ＝ 不対電子）

発展 1：なぜ同じ状態に 2 個は入れないのか →

多電子原子でも、軌道で考えてよいのか

教科書 §4.1



(a) 反発は e_1 と e_2 の距離で変わる　(b) e_2 のいる場所は、測るたびに違う　(c) e_1 は e_2 の雲から押されるだけ

ヘリウムの電子 2 個。青は注目する電子 e_1、橙は相手の電子 e_2 と、その平均の雲（平均場 V_{rep}）

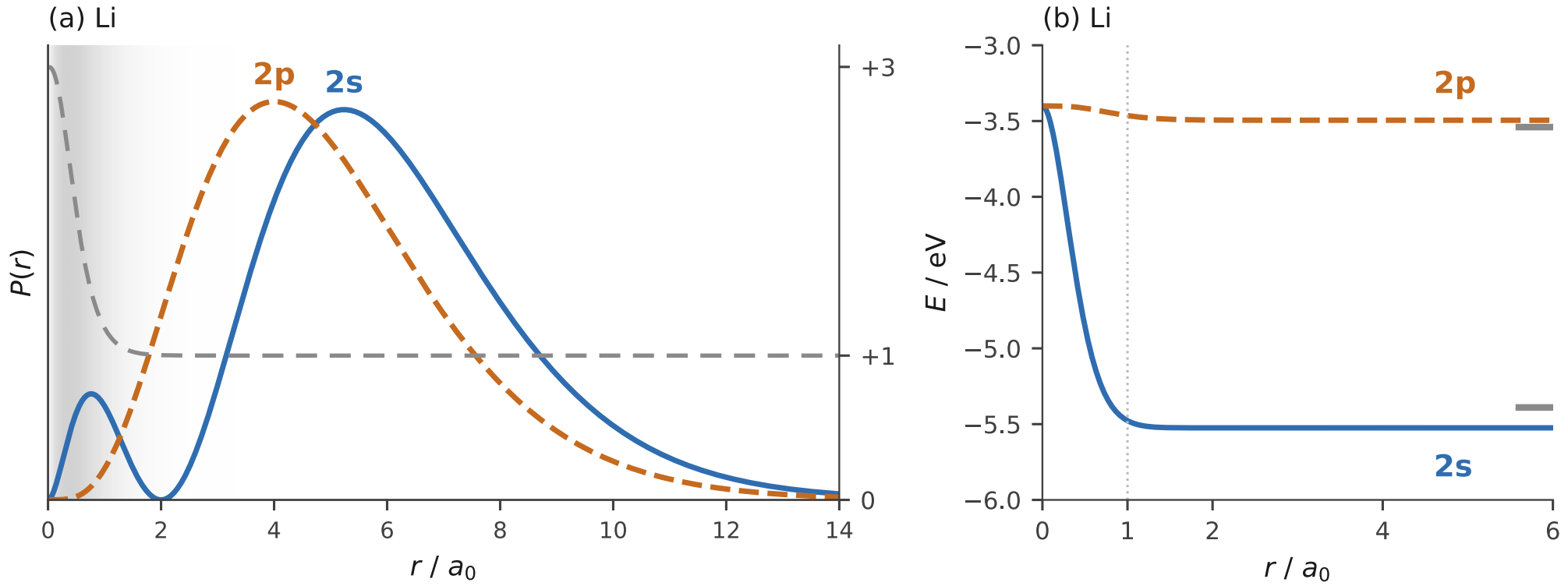
左：相手を平均の雲（**平均場**）に均す（無視ではない）→ 1 個ずつ軌道に入れる ＝ **軌道近似**

右：瞬間の位置に応じた避け合い。軌道近似が取りこぼす分 ＝ **電子相関**

発展 3〜6：ヘリウムの式、軌道近似と電子相関 →

なぜ 2s は 2p より低いのか

教科書 §4.2・§4.3



(a) Li の外側の電子の動径分布（$2s$ 青、$2p$ 橙）と、その半径で感じる核電荷（灰の破線。内側の電子が核を隠した残り）。灰は内殻（$1s^2$）の電子の雲。(b) 半径 r までの入り込みを数えた、電子 1 個のエネルギーの見積もり。右端の灰の線は実測

読み方 ②　内側の雲に隠されない電子ほど、強く引かれて低い（s は核の近くの山で内殻の内側へ入り込む ＝ **浸透** → $s < p < d$）

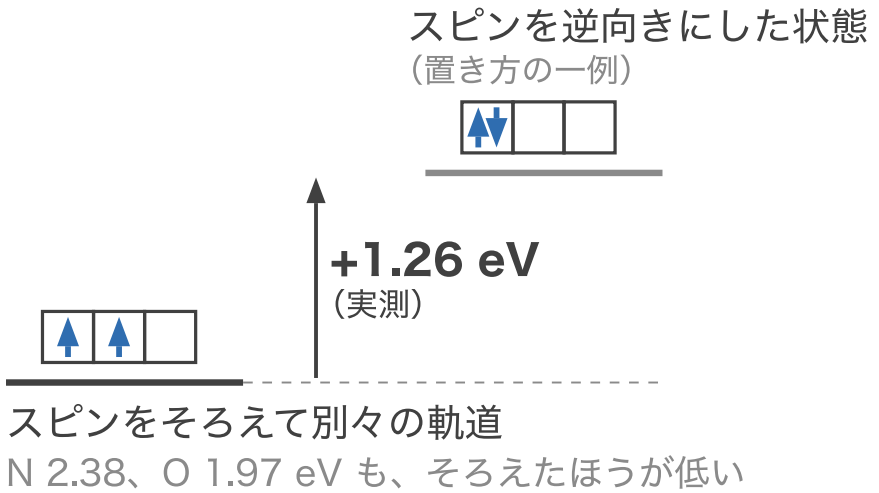
電子は、どの順に軌道に入るのか

C：$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

1s ⇅　2s ⇅　2p ↑ ↑ □

軌道のエネルギーの順 1s ＜ 2s ＜ 2p に、下から埋める

原子全体のエネルギー：2p の 2 個の入れ方で比べる



N 2.38、O 1.97 eV も、そろえたほうが低い

構成原理　低い軌道から

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

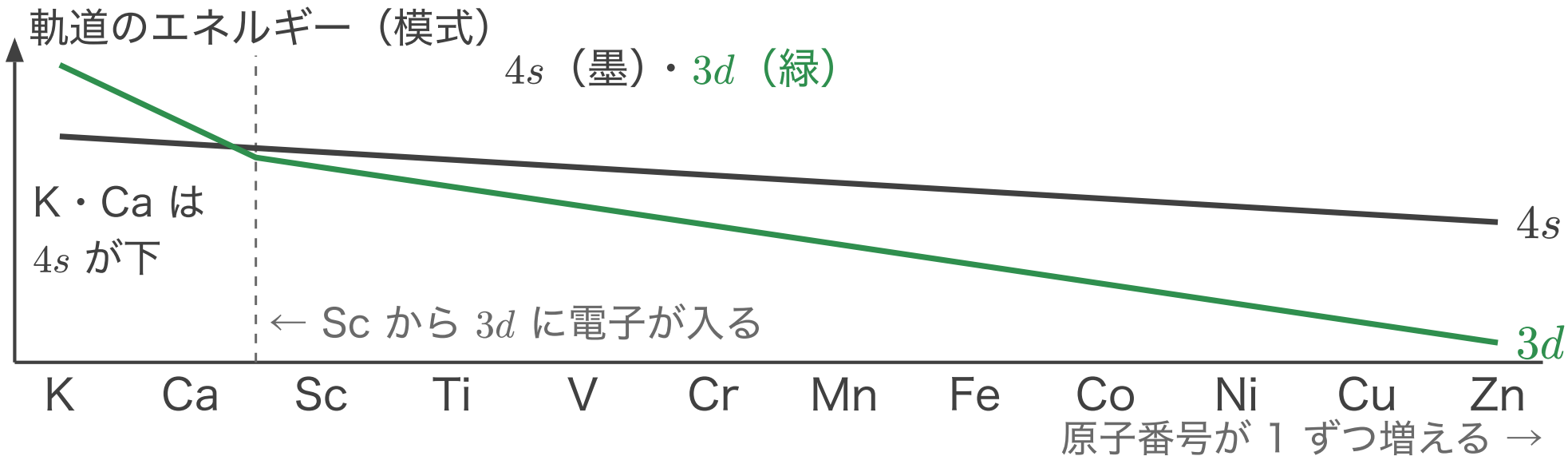
パウリの原理　1 軌道に 2 個まで

フントの規則　同じ高さは、スピンをそろえて 1 個ずつ

発展 1：なぜ同じ状態に 2 個は入れないのか →　発展 2：そろえた電子どうしは、どれだけ離れているのか →

入ったあとの高さ：3d と 4s は入れ替わる

教科書 §4.2・§4.3



$3d$ に電子が入ると、$3d$ が $4s$ の下へ回る → イオンは、上側の $4s$ から抜ける

発展 10：4s が先に入るのに、なぜ先に抜けるのか →

発展 14：Cr と Cu は、なぜずれるのか →

例題：遷移金属イオンの電子配置

問題　Fe^{2+}（Fe は $Z = 26$）の電子配置と、不対電子の数を求めてください

解き方

① 中性原子　構成原理の順（$\cdots < 3p < 4s < 3d$）に 26 個を入れる → $[\mathrm{Ar}]\,4s^2\,3d^6$

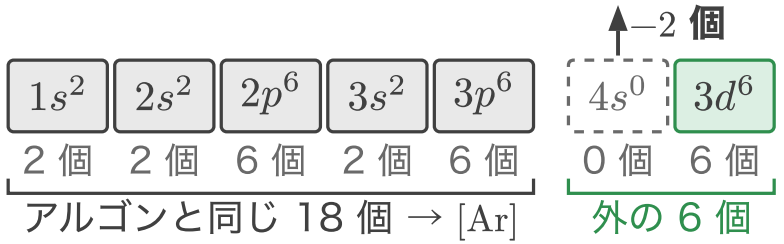
② 2 個抜く　上側の $4s$ から抜く → $[\mathrm{Ar}]\,3d^6$

③ 並べる　フントの規則（そろえて 1 個ずつ、それから対に）→ ↑↓　↑　↑　↑　↑

答え　$[\mathrm{Ar}]\,3d^6$、**不対電子 4 個**

④ 意味　余る ↑ 4 個が Fe^{2+} の磁石

Fe（$Z = 26$）：入れる順に並べた箱



Fe^{2+}：$[\mathrm{Ar}]\,3d^6$

不対電子 4 個

対の ↑ ↓ は打ち消し、余る ↑ 4 個が磁石

発展 10：4s が先に入るのに、なぜ先に抜けるのか →

発展 11：3d に電子が入ると、なぜ 3d が 4s より低くなるのか →

演習 A：バナジウムのイオンと、3d・4s の絵

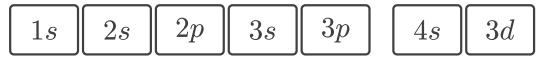
目安 6 分

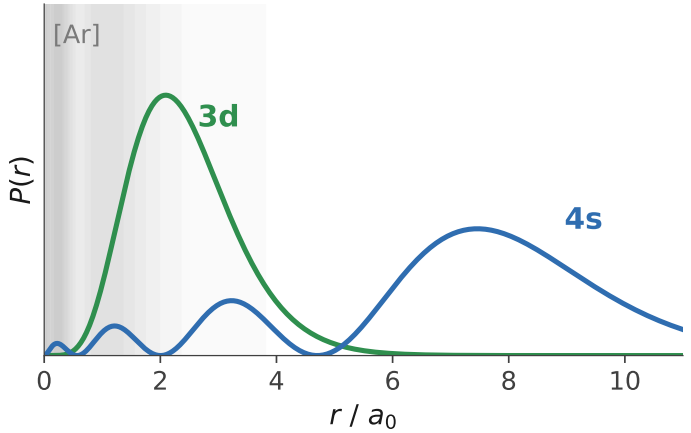
バナジウム V（$Z = 23$）について答えてください

問 1 V と V^{2+} の電子配置を $[\mathrm{Ar}]$ を使って書き、$3d$ の箱（右上の図）に矢印を入れて不対電子を数えてください。V^{2+} の不対電子は V より減りますか

問 2 右下の図は V の $3d$ と $4s$ の動径分布 $P(r)$（灰は $[\mathrm{Ar}]$ の内殻の雲）。$3d$ の山は、$4s$ の主な山の内側ですか、外側ですか。それを使って、V^{2+} が $4s$ から抜ける理由を一言で

V（$Z = 23$）：入れる順に並べた箱





使う読み方　① 対の ↑↓ は打ち消し、余る ↑ が磁石

② 内側の雲に隠されない電子ほど、強く引かれて低い

演習 A の答え（1）

問 1　V と V^{2+} の配置、不対電子は減るか

① 詰める　$[Ar]$ の外に 5 個 → $4s^2\,3d^3$

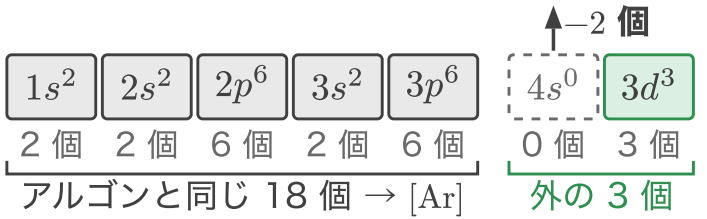
② 抜く　$4s$ の 2 個を抜く → $[Ar]\,3d^3$

③ 並べる　フントの規則：↑　↑　↑ → 不対電子 3 個

答え　V は $[Ar]\,3d^3\,4s^2$、V^{2+} は $[Ar]\,3d^3$。不対はどちらも 3 個（減らない）

④ 意味　抜けたのは対 → 余る ↑ は 3 個のまま

V^{2+}：V から電子を 2 個抜く



V^{2+}：$[Ar]\,3d^3$

演習 A の答え（2）

問 2　$3d$ と $4s$ の山、なぜ $4s$ から抜けるか

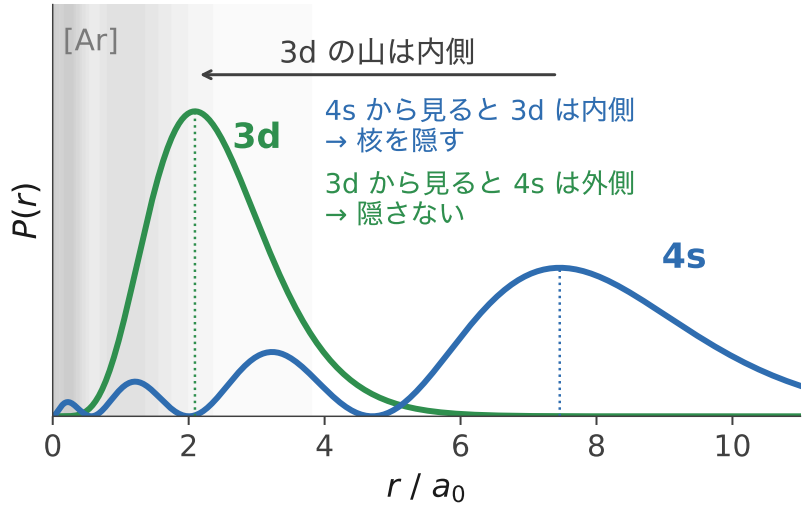
① 読む　$3d$ の山は $4s$ の主な山より内側

② 隠す　$4s$ から見て $3d$ は内側 → 核を隠す

$3d$ から見て $4s$ は外側 → 隠さない

答え　$4s$ が上側 → $4s$ から抜ける

④ 意味　$4s$ は $3d$ の雲の外で、核が隠れて見える → 引きが弱い



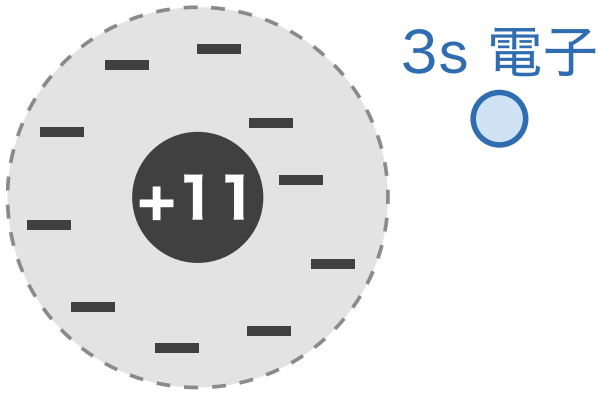
発展 11：3d に電子が入ると、なぜ 3d が 4s より低くなるのか →

遮蔽：外側の電子から、核はどう見えるのか

教科書 §4.1・§4.3

謎 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　に戻る

(a) 実際の原子



内側の電子 10 個の雲

(b) 3s 電子から見た電荷

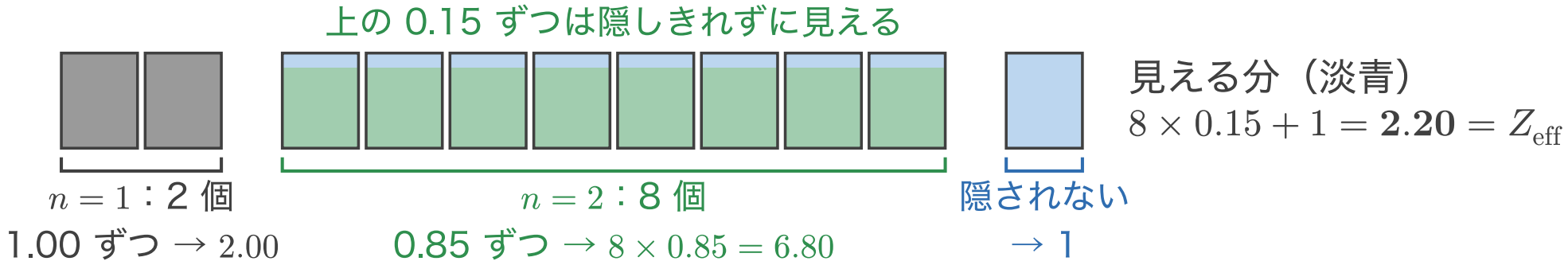
$$Z_{\mathrm{eff}} = Z - \sigma$$

Z_{eff} 有効核電荷（外側の電子が感じる核電荷）　σ **遮蔽定数**

数え方：ナトリウムの $3s$ 電子

スレーター則：隠す電子の場所	二つ以上内側の殻	一つ内側の殻	同じ殻（自分を除く）
電子 1 個が隠す分（重み）	**1.00**	**0.85**	**0.35**

核の電荷 $+11$（1 マス ＝ $+1$）を、内側の電子が 1 個ずつ隠す



$$\sigma = 2 \times 1.00 + 8 \times 0.85 + 0 \times 0.35 = 8.80 \qquad Z_{\mathrm{eff}} = 11 - 8.80 = \mathbf{2.20}$$

すぐ内側の殻（$n = 2$）は、1 個 0.85 ずつしか隠さない（全部隠すなら 1）

発展 12：重み 0.35・0.85・1.00 は、どこから来たのか →

例題：スレーター則で Z_{eff} を求める

問題　炭素（$Z = 6$、$1s^2\,2s^2\,2p^2$）の $2p$ 電子の Z_{eff} を、スレーター則で求めてください

解き方

① 殻を決める　n で区切る：$2s$ と $2p$ は同じ殻

② 数える　自分を除いて数える（4 個ではない）

同じ殻：$2s^2$ と $2p$ のもう 1 個で 3 個

一つ内側（$1s$）：2 個

③ 足す　重みは同じ殻 0.35、一つ内側 0.85

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

④ 引く

$$Z_{\mathrm{eff}} = Z - \sigma = 6 - 2.75$$

答え　$Z_{\mathrm{eff}} = 3.25$

⑤ 意味　核 +6 の約半分を、$1s$ と隣の電子が隠す

右へ・下へ進むと、原子の何が変わるのか

教科書 §4.4

$$r \sim \frac{n^2}{Z_{\mathrm{eff}}} a_0$$

r 価電子の広がり　n 価電子の主量子数（電子の数ではない）　a_0 ボーア半径

IE（電子 1 個を引き抜くエネルギー）は、半径と逆向き（実測）。電気陰性度も右上ほど大きい

読み方 ③　$n^2 \div Z_{\mathrm{eff}} \rightarrow$ 価電子の遠さ。遠いほど手放す（右へは Z_{eff}、下へは n^2 が効く）

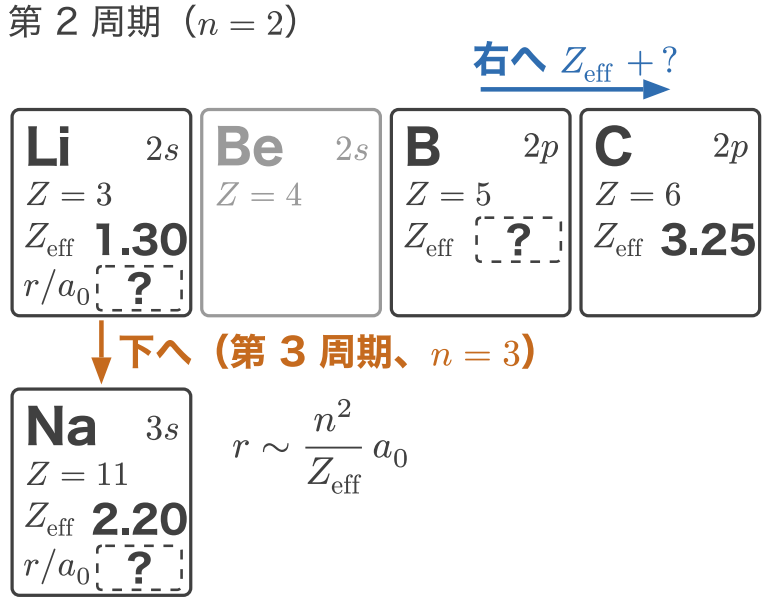
発展 7：見積もりの式は、数値まで当たるのか →　　発展 13：元素を選んで確かめる（動く図） →

演習 B：有効核電荷から謎 1 へ

目安 6 分

問 1　ホウ素（$Z = 5$、$1s^2\,2s^2\,2p^1$）の $2p$ 電子の Z_{eff} をスレーター則で求めてください。例題の炭素（3.25）と比べて、右へ一つ進むといくつ増えましたか。その理由を、遮蔽の重みで一言

問 2　右の図の Li の $2s$（$n = 2$、$Z_{\mathrm{eff}} = 1.30$）と Na の $3s$（$n = 3$、$Z_{\mathrm{eff}} = 2.20$）で、Z_{eff} は Na のほうが大きいので、Na の価電子のほうが核に近い、と言えますか
$r \sim n^2 a_0 / Z_{\mathrm{eff}}$ で確かめ、**謎 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）に答え直してください



使う読み方　② 内側の雲に隠されない電子ほど、強く引かれて低い
③ $n^2 \div Z_{\mathrm{eff}} \to$ 価電子の遠さ。遠いほど手放す

演習 B の答え（1）

問 1　ホウ素の $2p$ 電子の Z_{eff} と、C との差

① 数える　同じ殻 2 個・$1s$ 2 個

② 引く　$\sigma = 2.40$、$Z_{\mathrm{eff}} = 5 - 2.40 = 2.60$

③ 差　$3.25 - 2.60 = 0.65$

Z は $+1$、σ は $+0.35$

答え　B は 2.60。右へ一つで $+0.65$

④ 意味　同じ殻の電子は 0.35 しか隠さない → 右へ進むほど強く引かれ、縮む

イオンも同じ数え方（例：F^- は $1s^2\,2s^2\,2p^6$）

演習 B の答え（2）

問 2　Li と Na の半径（謎 1 は次の枚）

① 見当　Z_{eff} も n^2 も Na が大きい → 割って比べる

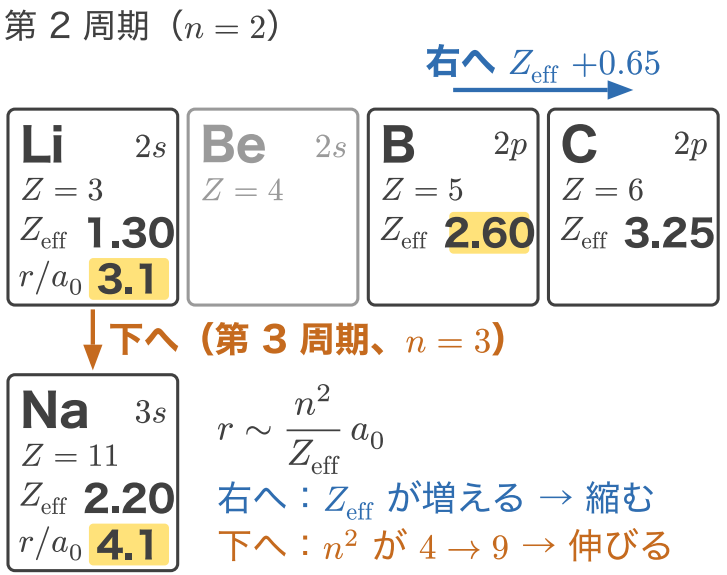
② 半径　Li：$r \sim 2^2 a_0 / 1.30 \approx 3.1\, a_0$

Na：$r \sim 3^2 a_0 / 2.20 \approx 4.1\, a_0$

答え　半径は Li < Na で、「言えない」

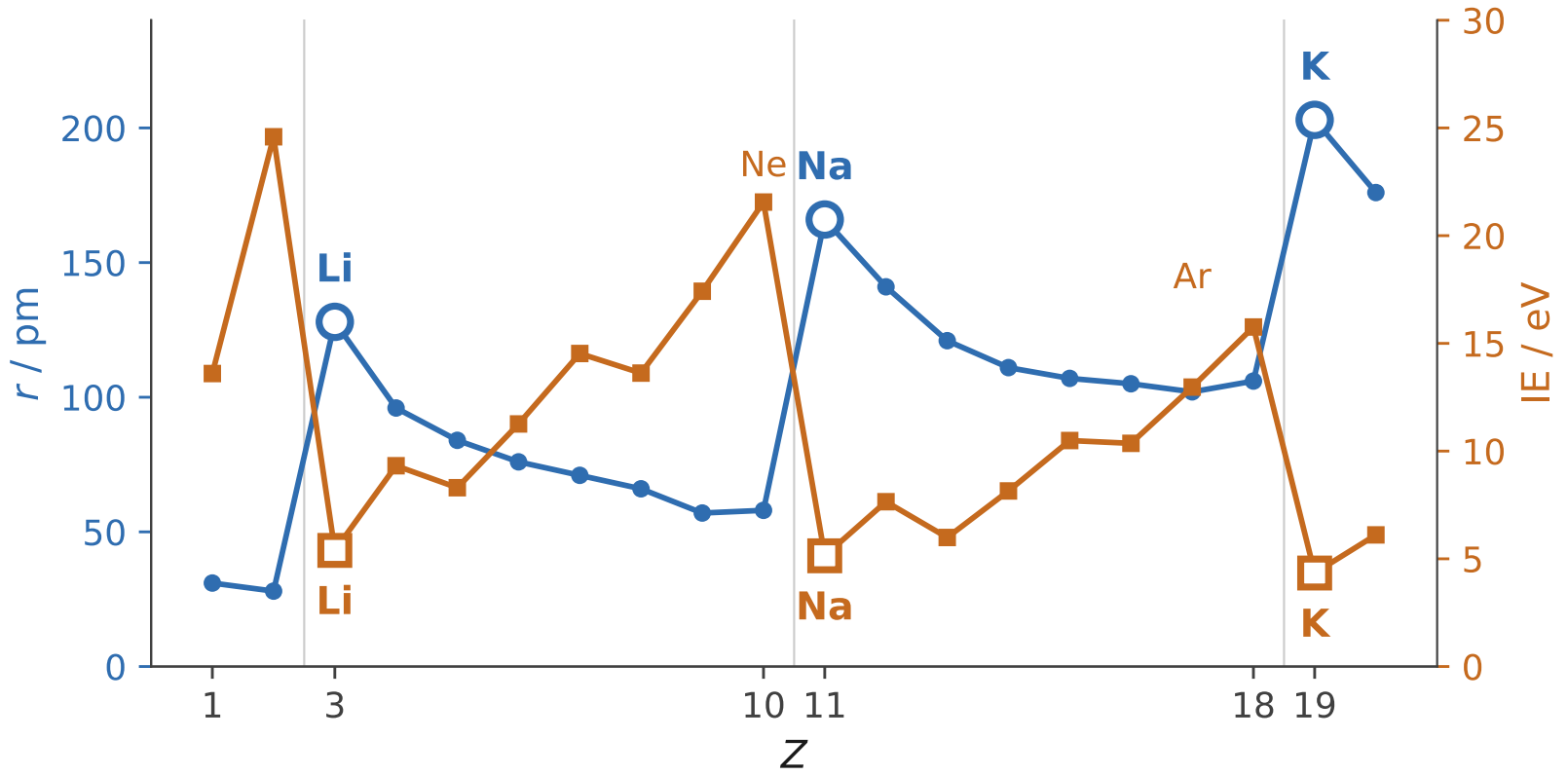
③ 意味　Na の $3s$ は Li の $2s$ より一つ外の殻 → 核から遠く、引きが弱い

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



謎 1 の答え　下の元素ほど価電子が核から遠く、電子を手放しやすい

謎 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



原子半径（青、左の目盛り）と第一イオン化エネルギー（橙、右の目盛り）。白抜きがアルカリ金属

下へ：n^2 が Z_{eff} に勝ち、価電子が遠い → 引力が弱く、IE が小さい → 水に電子を渡しやすい

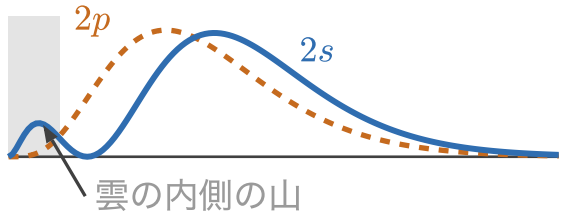
発展 8：IE は、何個目で急に跳ね上がるのか →

思い出す：電子の読み方 3 か条

読み方 ①

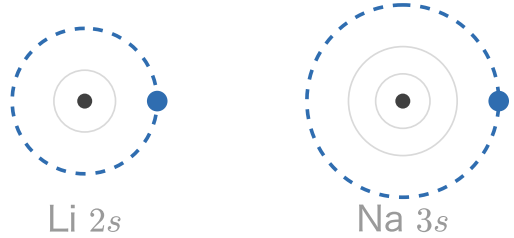
対の ↑↓ は ＿＿＿、
余る ↑ が ＿＿＿

読み方 ②



内側の雲に隠されない電子ほど、
＿＿＿ 引かれて ＿＿＿

読み方 ③



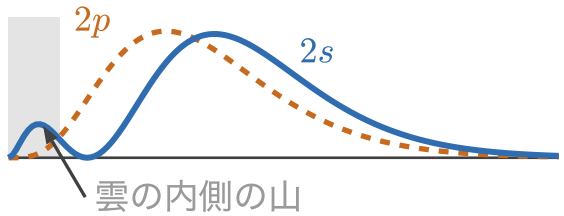
$n^2 \div Z_{\mathrm{eff}}$ → 価電子の ＿＿＿。
＿＿＿ ほど手放す

絵を手がかりに、空欄に入る言葉を何も見ずにノートに書く（1 分）

読み方 ①

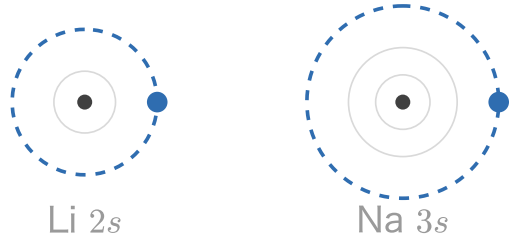
対の ↑↓ は打ち消し、
余る ↑ が磁石

読み方 ②



内側の雲に隠されない電子ほど、
強く引かれて低い

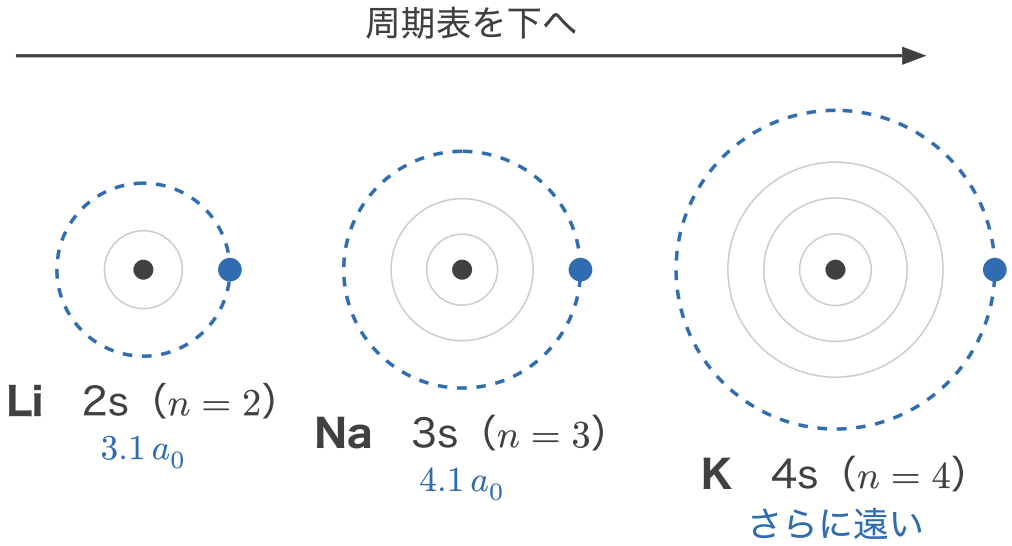
読み方 ③



$n^2 \div Z_{\mathrm{eff}}$ → 価電子の遠さ。
遠いほど手放す

まとめ：謎 1 への答え

謎 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



下へ進むと、価電子の n が増える（2s → 3s → 4s）

↓

核から遠い殻に入る（$r \sim n^2 a_0 / Z_{\text{eff}}$）

↓

電子を手放しやすい（イオン化エネルギーが小さい）

下の元素ほど価電子が遠く、手放しやすい

価電子が核からどれだけ遠いかで、元素のふるまいが決まる

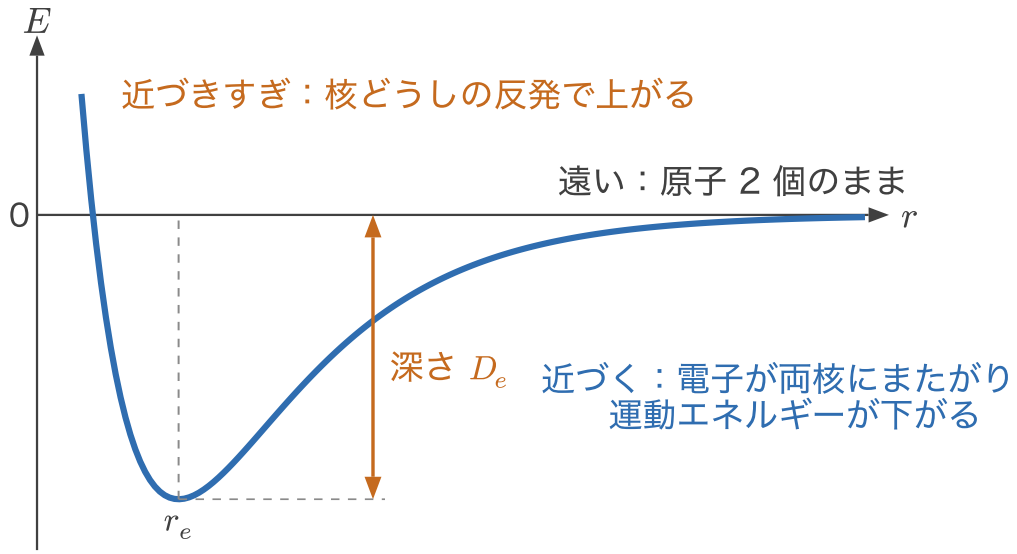
今日の復習

教科書 §4.1〜4.4

どこで	すること
動く図（p.8 浸透）	K のボタンでつまみを外へ：4s が 3d を追い越すわけを、読み方 ② で言う
動く図（発展 13 元素を選ぶ）	Li → Na → K と Li → Ne を押して、半径の向きを読み方 ③ で言う
§4.1	ヘリウムのハミルトニアン（反発の項が二つの電子の座標を結びつける式）
§4.4	電子親和力
§4.4.1	実応用：マリケンの電気陰性度、半導体のバンドギャップ、仕事関数、触媒
発展の箱	軌道の積（§4.1）、なぜ同じ状態に 2 個は入れないのか（§4.2）、 見積もりの式は数値まで当たるか、第二イオン化エネルギーの飛び（§4.4）

次回予告：第 5 回 化学結合(1)：結合の谷と LCAO

教科書 §5.1〜5.3



次回の謎

なぜ原子は結びついて、
分子になるのか

配布 復習の手引き（中間テスト向け）を今日から yamlab.jp の科目ページで。I〜III 節は今日から、IV 節は今日の復習で。中間テストは第 7 回

次回の予習 高校の化学結合（静電引力など）・§5.1

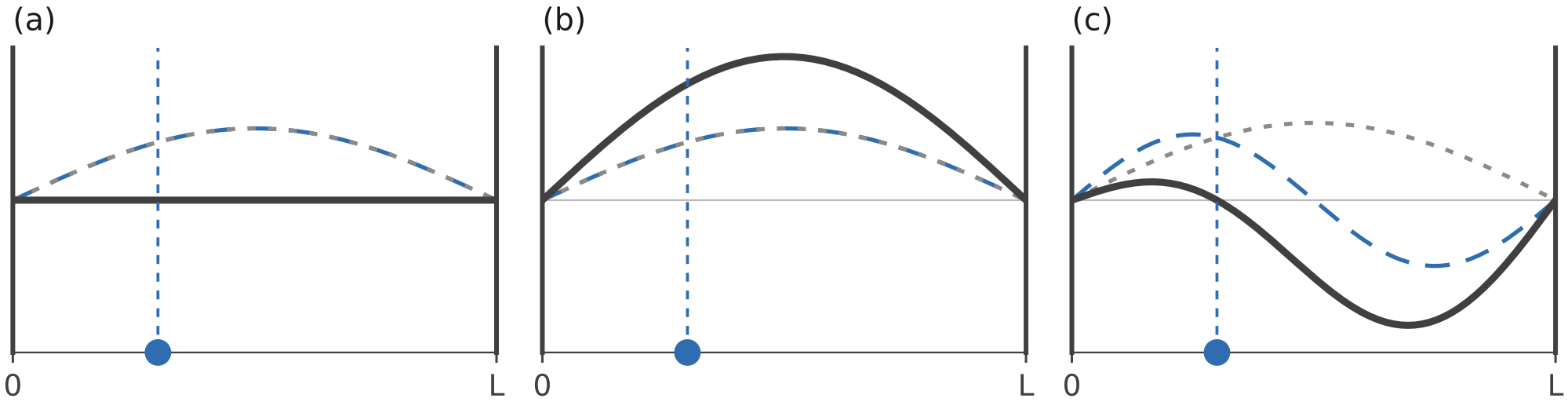
発展：時間があれば・自習用

授業では扱わないことがある枚。試験の範囲外

1. なぜ同じ状態に 2 個は入れないのか
2. そろえた電子どうしは、どれだけ離れているのか
3. ヘリウムの式では、どの項が解くのを妨げるのか
4. 軌道の積で書くと、何が足りないのか
5. 反発を均すと、エネルギーはどれだけ当たるのか
6. 避け合いを「差」で見ると、どこが減るのか
7. 見積もりの式は、数値まで当たるのか
8. IE は、何個目で急に跳ね上がるのか
9. スピンの ±1/2 は、何の 1/2 か
10. 4s が先に入るのに、なぜ先に抜けるのか
11. 3d に電子が入ると、なぜ 3d が 4s より低くなるのか
12. 重み 0.35・0.85・1.00 は、どこから来たのか
13. 元素を選んで、Z_{eff}・半径・IE を確かめる
14. Cr と Cu は、なぜ構成原理からずれるのか

発展 なぜ同じ状態に 2 個は入れないのか

教科書 §4.2 の発展



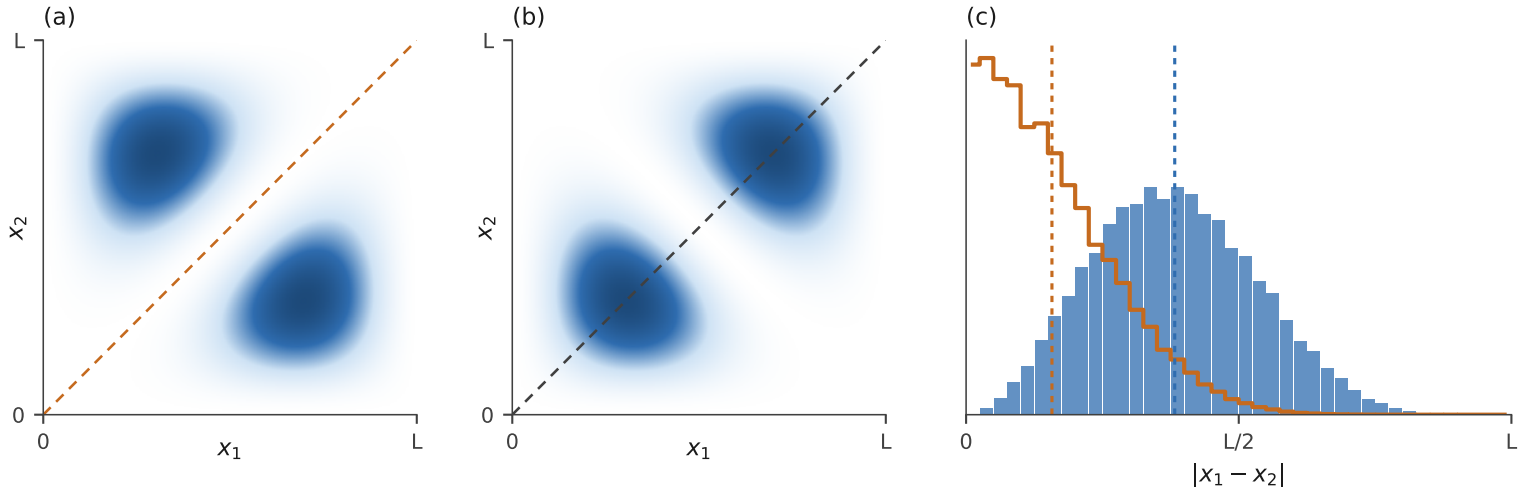
箱の中の電子 2 個。電子 1（青）を $0.3\,L$ に置いたときの、電子 2 の位置の関数としての波。破線 ①：電子 1 が χ_a・電子 2 が χ_b、点線 ②：入れ替え、実線 Ψ ＝ ① – ②（(b) は ① ＋ ②）。(a) 同じ軌道・同じ向き (b) 同じ軌道・逆向き (c) 別の軌道・同じ向き

- 同じ向きの 2 個の波は ① と ② の差。同じ状態なら全部打ち消す → **存在できない**

← 本編 p.6 に戻る

発展 そろえた電子どうしは、どれだけ離れているのか

教科書 §4.2 の発展



第 2 回の箱に電子 2 個（$n = 1$ と $n = 2$ の軌道に 1 個ずつ）。(a) スピンが同じ向き (b) 逆向き：2 個の位置 (x_1, x_2) の見つかりやすさ。破線が「同じ場所」。(c) 2 個の距離の分布（青：同じ向き、橙：逆向き）と平均

- 同じ向きの 2 個は同じ場所に来ない（パウリの原理）→ 平均の距離 0.38 L（逆向きで和の形なら 0.16 L）
- 避け合うぶん、軌道を変えずに比べると反発が小さい → 炭素の 2p では、そろえた状態が 1.26 eV 低い（実測。詳しくは核の引力の効果も大きい：量子化学 2）

← 本編 p.9 に戻る

発展 ヘリウムの式では、どの項が解くのを妨げるのか

教科書 §4.1

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

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}_{1} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}_{2} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}}_{3}$$

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**

← 本編 p.7 に戻る

発展 軌道の積で書くと、何が足りないのか

教科書 §4.1

本編 p.7 の軌道近似を、波動関数の形で書くと

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

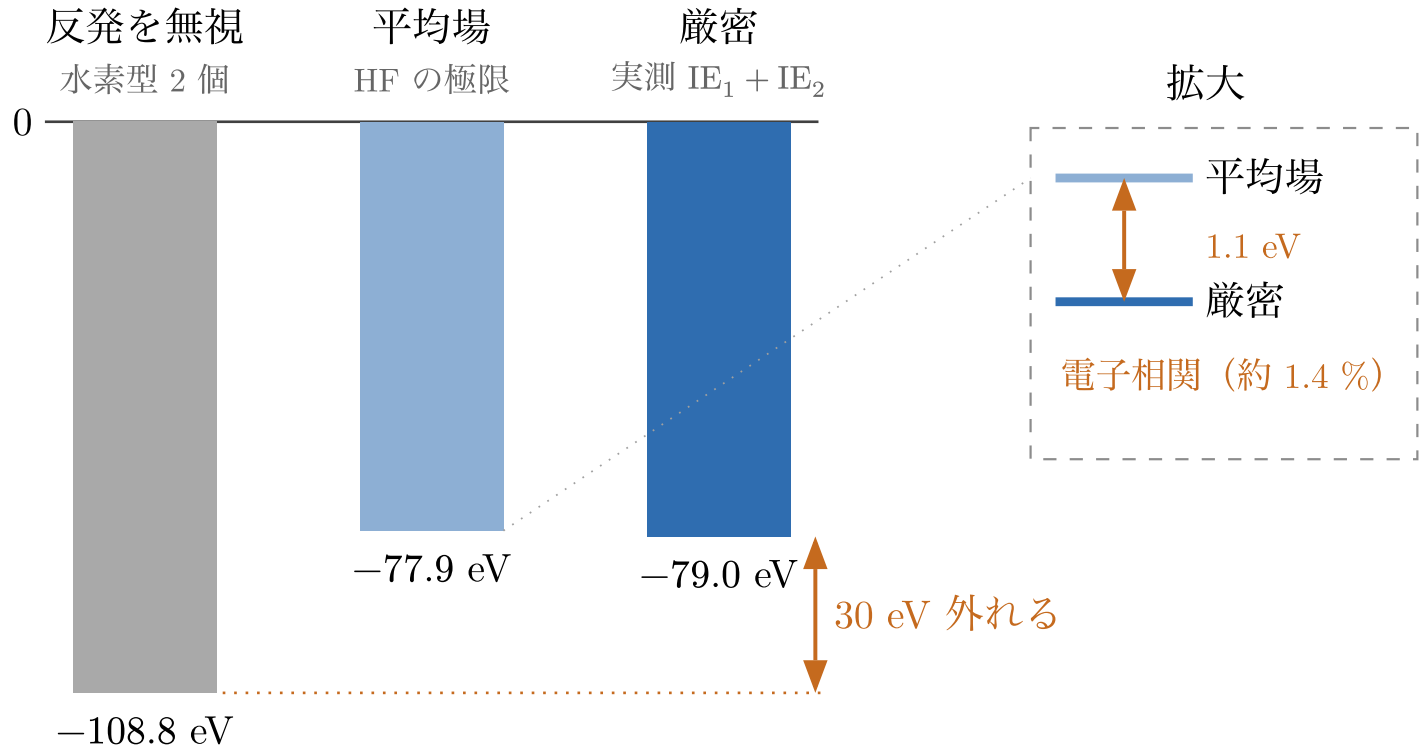
χ_i 電子 1 個の原子軌道（平均場の中の 1 電子問題の解）

- 積の形 ＝ 各電子が、核とほかの電子の平均場の中を**独立に**動くとみなすこと
- 足りないこと ①：積は入れ替えの約束（発展 1）に合わない → 合うように組むと**スレーター行列式**（教科書 §6.3.2）
- 足りないこと ②：互いの**位置に応じて**避け合う効果（**電子相関**）が入らない。どれだけかは次の枚

← 本編 p.7 に戻る

発展 反発を均すと、エネルギーはどれだけ当たるのか

教科書 §4.1 の発展



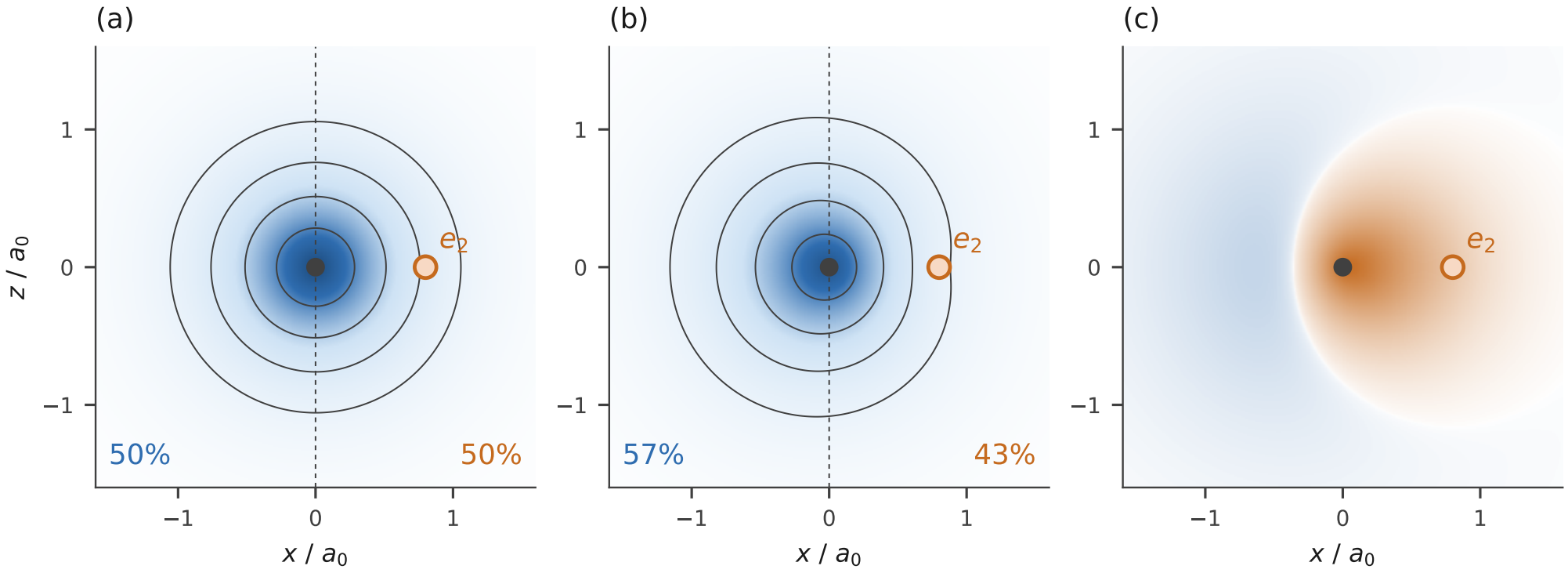
ヘリウムの基底状態のエネルギー。厳密な値は、電子を 1 個ずつ引き抜くエネルギーの和（24.6 + 54.4 eV）として測れる

- 反発を無視すると 30 eV も外れる → 無視はできない
- 平均場に均すと、差は 1.1 eV（約 1.4 %）。この差が電子相関

← 本編 p.7 に戻る

発展 避け合いを「差」で見ると、どこが減るのか

教科書 §4.1 の発展



電子 2（橙）を核から $0.8\,a_0$ に置いたときの、電子 1 の見つかりやすさ。(a) 軌道の積 (b) 相関を入れた波 (c) 差（橙は減った所、青は増えた所）。数字は破線の左右に電子 1 が見つかる確率

- 電子は平均では同じ雲を共有するが、瞬間ごとには互いを避け合う（**電子相関**）

← 本編 p.7 に戻る

発展 見積もりの式は、数値まで当たるのか

教科書 §4.4 の発展

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

第 3 回の水素の式の Z を、スレーター則の Z_{eff} に置き換えたもの

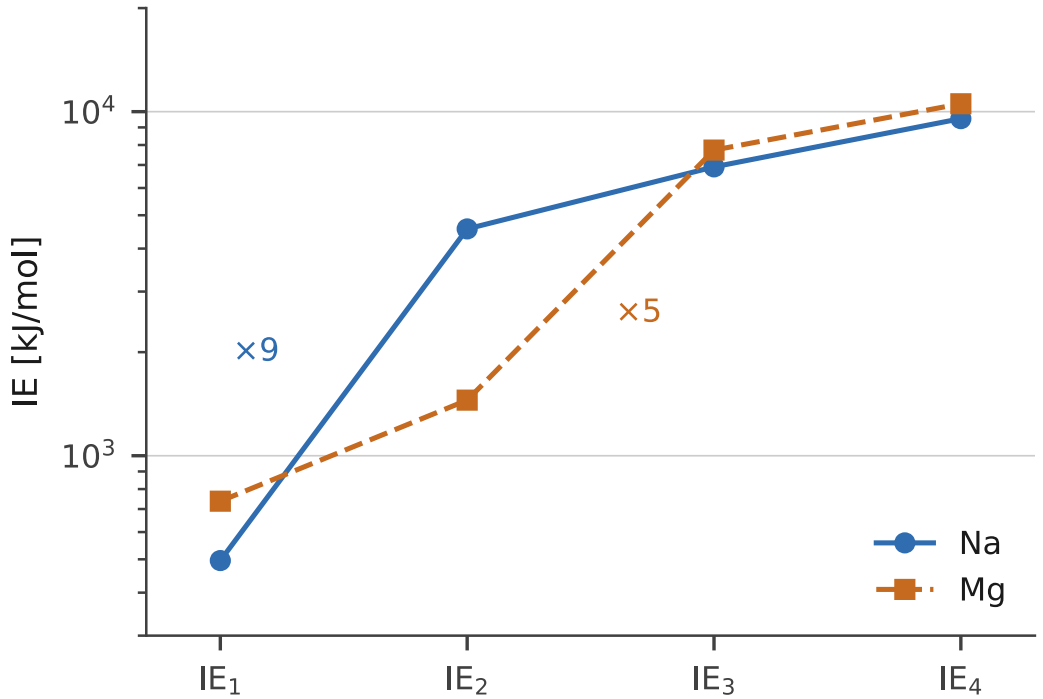
	Z_{eff}	半径 見積もり → 実測（金属半径）	IE 見積もり → 実測
Li（$n=2$）	1.30	$3.1\,a_0 \approx 1.6$ Å → 1.5 Å	5.7 eV → 5.4 eV
Na（$n=3$）	2.20	$4.1\,a_0 \approx 2.2$ Å → 1.9 Å	**7.3 eV** → 5.1 eV
Ne（$n=2$）	5.85	—	**116 eV** → 21.6 eV

- 半径は桁も向き（Li < Na）も合う
- IE は Li → Na の**向きが逆**に出る。Z_{eff} は粗い経験則の値で、1 eV より小さい差は比べられない。p ブロックでは大きく外れる → IE の傾向は実測で読む

← 本編 p.18 に戻る

発展 IE は、何個目で急に跳ね上がるのか

教科書 §4.4 の発展



ナトリウム（青）とマグネシウム（橙の破線）の逐次イオン化エネルギー（縦軸は対数）

- Na は 2 個目で約 9 倍、Mg は 3 個目で約 5 倍に跳ね上がる：閉殻のネオン構造に手を付けるため
- 飛びの位置が価電子の数（Na は 1、Mg は 2）→ Na^{+}、Mg^{2+} になりやすい

← 本編 p.22 に戻る

発展 スピンの ±1/2 は、何の 1/2 か

教科書 §4.2

	量子数	z 成分	大きさ
軌道の角運動量（第 3 回）	$m = 0, \pm 1, \ldots$（整数）	$L_z = m\hbar$	$\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$
スピン	$m_s = \pm\frac{1}{2}$（半整数）	$S_z = m_s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\,\hbar$

- スピンも角運動量の一種。$\pm\frac{1}{2}$ は、z 成分が $\hbar$ の半分ということ
- 空間を回る運動ではない（実験で分かる大きさの球が回るとすると、表面の速さが光の速さを超える）。電子が生まれつきもつ角運動量
- 角運動量をもつ荷電粒子は小さな磁石になる。向きは、磁場の向きに対して ↑ か ↓ の 2 通り（本編 p.5 の実験の 2 か所）
- 向きの数は $2s+1$。2 か所に分かれたので $s = 1/2$（整数なら奇数本）。ディラックの相対論的な方程式（1928 年）に自然に現れる

← 本編 p.5 に戻る

発展 4s が先に入るのに、なぜ先に抜けるのか

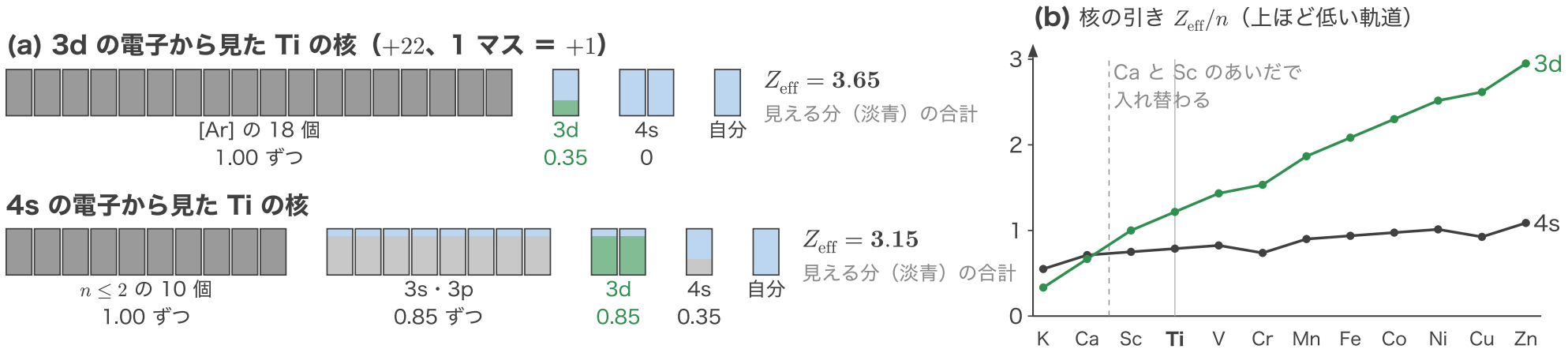
教科書 §4.2

- 構成原理の順（$4s < 3d$）は、**軌道 1 つ**の高さ（K・Ca）。電子をどこに置くかは、**原子全体**のエネルギーで決まる。この二つは別
- 遷移金属では $3d$ に電子が入り始めると、$3d$ の軌道は $4s$ より低くなる（本編 p.10 の図）
- 中性の Fe（電子 26 個）：それでも $3d$ に 8 個詰めると $3d$ どうしの反発が大きすぎる → $3d^6\,4s^2$ が全体として低い
- Fe^{2+}（核は同じ $+26$、電子は 24 個）：反発が減り、$3d$ がさらに下がる → $4s$ を残すより $3d^6$ のほうが全体として低い。分光で確かめられる

「先に入って先に抜ける」は矛盾ではない：どちらも原子全体のエネルギーが最も低い置き方

← 本編 p.10 に戻る

発展 3d に電子が入ると、なぜ 3d が 4s より低くなるのか 教科書 §4.3



- **理由**：3d は 4s の主な山より内側（本編 p.8）→ 4s から見ると 3d 電子は内側の殻（0.85 隠す）、3d から見ると 4s 電子は外側（0）。1 つ進むと Z_{eff} は 3d が +0.65、4s が +0.15

← 本編 p.11 に戻る

発展 重み 0.35・0.85・1.00 は、どこから来たのか

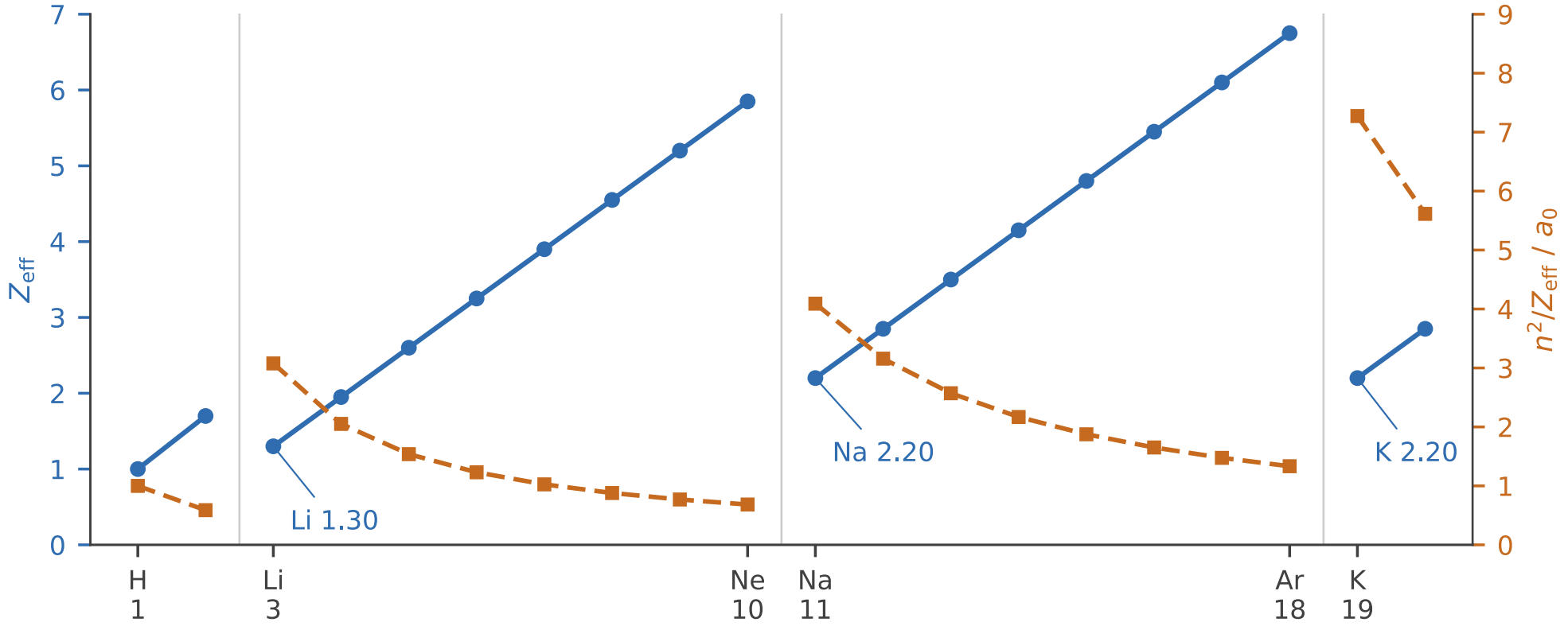
教科書 §4.3

- **経験則**（スレーター、1930 年）：原子の大きさや IE の実測に合うように決めた数。理論から導いた数ではない
- **外側の殻は 0**：球の形に広がった外側の電子は、内側の電子をどの向きからも同じだけ押す（反発する）ので、合計の力は 0（殻の定理）
- **二つ以上内側は 1.00**：核のずっと近くにいて、完全に隠す。**一つ内側は 0.85**：少し入り込まれる分だけ完全ではない
- **同じ殻は 0.35**：同じくらいの距離にいるので、内側にいる時間は一部。3 分の 1 ほどしか隠さない
- **限界**：$2s$ と $2p$ を同じ重みで数える（浸透の差、本編 p.8 を無視）。くわしい値は、計算で求めた有効核電荷の表を使う

← 本編 p.16 に戻る

発展 元素を選んで、Z_{eff}・半径・IE を確かめる

教科書 §4.3・§4.4



スレーター則の Z_{eff}（青、左の目盛り）と、半径の見積もり n^2/Z_{eff}（橙の破線、右の目盛り）。H〜Ca

- 右へ（Li → Ne）と下へ（Li → Na → K）を押して、Z_{eff} と n のどちらが効くかを比べる

← 本編 p.18 に戻る

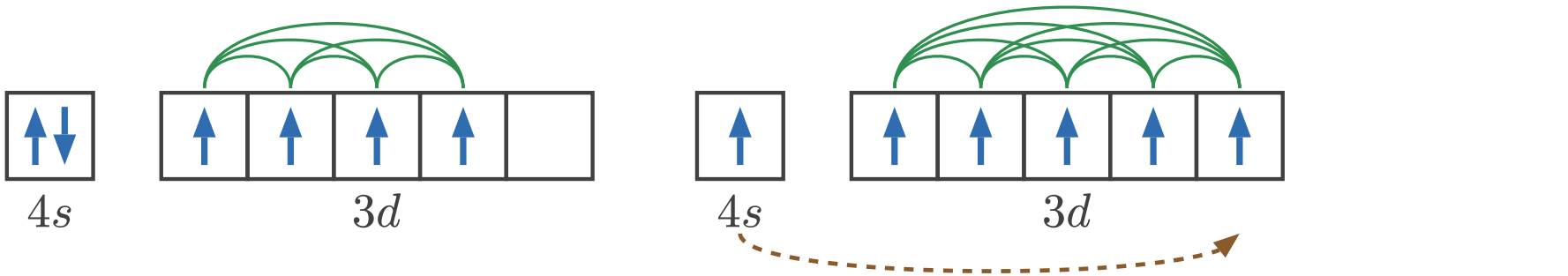
発展 Cr と Cu は、なぜ構成原理からずれるのか

教科書 §4.2

比べているのは二つの配置の **原子全体のエネルギー**（箱の上下は描かない。軌道の高さの順ではない）

(a) 予想 $[\mathrm{Ar}]3d^4 4s^2$
構成原理の順のまま
同じ向きの組 6

(b) 実測 $[\mathrm{Ar}]3d^5 4s^1$
3d を半分埋めた半閉殻
同じ向きの組 10



(a) → (b) の出入り
＋ 損：昇位（小さい）
– 得：同じ向きの組が 4 つ増える

得が損を上回る → (b) のほうが原子全体として低い。そろった組が多いほど安定（フントの規則の中身）

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

← 本編 p.10 に戻る