

多電子原子の電子構造と性質

目次

1. 元素周期表と電子配置の殻構造
2. 水素型原子の量子軌道の波動関数
3. 多電子原子と中心力場近似
4. 元素の周期律表
5. 電子配置の例
6. 量子軌道と殻
7. パウリ原理
8. 多電子の角運動量合成
9. 多重項構造
10. 多電子原子(1) 励起スペクトル
11. 多電子原子(2) 励起スペクトル、パウリ原理、電子相関
12. フントの経験則とその解釈

元素周期表と電子配置の殻構造

- ・ メンデレーエフによる周期律の発見と未知元素の予言
-元素の物理的、化学的性質の規則性-
- ・ 水素原子スペクトルの規則性の発見(分光学)
- ・ ラザフォードによる(原子の芯としての)原子核の発見
- ・ ボーアの水素原子模型ー前期量子論ー

ハイゼンベルクの行列力学1925、シュレディンガーの波動力学1925、
ディラックの変換理論1926

⇒量子力学の建設

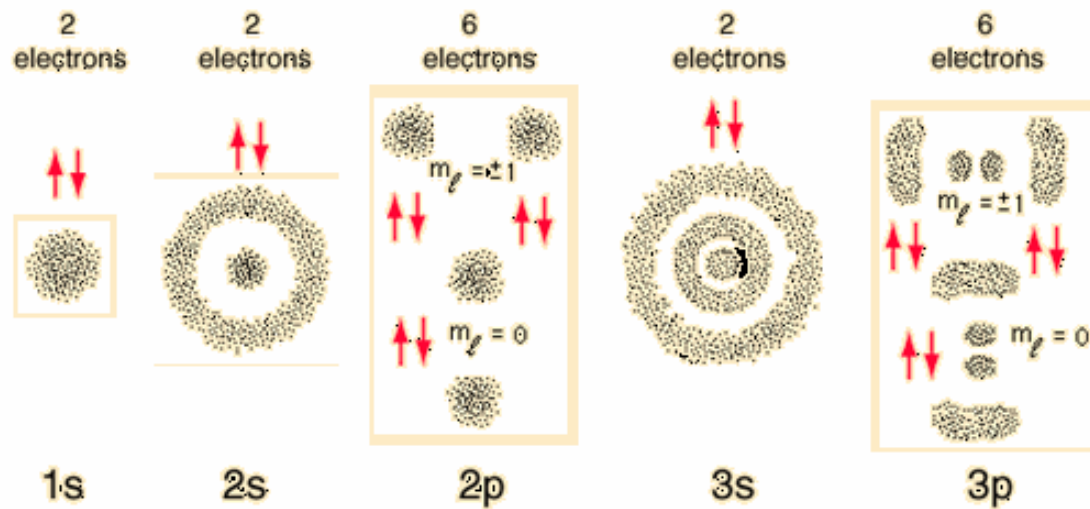
原子の軌道電子の殻構造⇒原子の化学的性質を決める
力の中心としての原子核と電子間のクーロン引力による
量子力学的束縛状態;離散的なエネルギー準位構造

元素の周期律表

Periodic Table of the Elements

I	II											III	IV	V	VI	VII	0																																				
H ¹																	He ²																																				
Li ³	Be ⁴	Transition Metals										B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰																																				
Na ¹¹	Mg ¹²	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII			IB	IIB	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸																																				
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶																																				
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴																																				
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	57-71		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶																																			
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	89-103		Rf ¹⁰⁴	Ha ¹⁰⁵																																																
Lanthanides		<table><tr><td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td></tr><tr><td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td></tr></table>																57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																							
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																							
Actinides		<table><tr><td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td></tr><tr><td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td></tr></table>																89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																							
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																							
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			
		<table><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																																																			

水素型原子の量子軌道の波動関数



多電子原子と中心力場近似

Z個の電子と原子核から構成される多電子原子のハミルトニアン

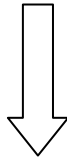
$$H = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^Z \frac{Zq^2}{r_i} + \sum_{i<j}^Z \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad \left(q^2 \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)$$

$$\sum_{i<j}^Z \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

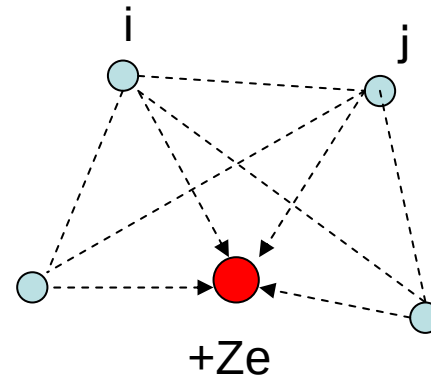
電子間相互作用の存在

→ 解法の困難さの源

→ 近似が必要不可欠

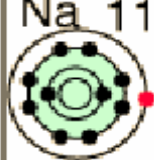
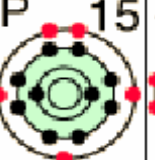
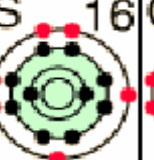


中心力場近似



原子の形状(=電荷分布)は球形

電子配置の例

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
n	H 1							He 2
1								
2	Li 3 	Be 4 	B 5 	C 6 	N 7 	O 8 	F 9 	Ne 10 
3	Na 11 	Mg 12 	Al 13 	Si 14 	P 15 	S 16 	Cl 17 	Ar 18 

原子模型では、原子核の周囲を回る電子が一定半径の球殻面にあると考えると電子殻と呼んだ。内側からK, L, M, N,殻と名づけられているが、これは量子力学における原子模型で、主量子数 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ に対応する。各電子殻にはそれぞれ電子軌道があり、s, p, d, f,と名づけられているが、これは方位量子数 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ に対応する。主量子数 n の電子殻には、 l が $n-1$ までの n 種類の電子軌道が存在する。また、方位量子数 l の電子軌道は、磁気量子数 m_l によってさらに $2l+1$ 種類に分かれる。たとえば、p軌道は $l=1$ に相当するから3 ($=2 \times 1 + 1$) 種類に分かれ、 p_x, p_y, p_z のように区別される。そして1個の電子軌道は（スピン自由度により）2個まで電子を収容できる。

方位量子数	→ 磁気量子数による軌動数	→ 収容電子数
$l=0$	$2 \times 0 + 1 = 1$	$1 \times 2 = 2$
$l=1$	$2 \times 1 + 1 = 3$	$3 \times 2 = 6$
:	:	
$l=n-1$	$2 \times (n-1) + 1 = 2n-1$	$(2n-1) \times 2 = 4n-2$
計 n 種類	合計 n^2	計 $2n^2$ 個

量子軌道と殻

電子の量子軌道を区別する量子数: 主量子数、軌道量子数

$$n = 1, 2, \dots$$

$$\rightarrow \ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

同じエネルギー E_n をもつ量子軌道に占有しうる最大の電子数

$$m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell.$$

スピン角運動量z成分: $m_s = \pm 1/2$

$$\rightarrow 2 \cdot (2\ell + 1)$$

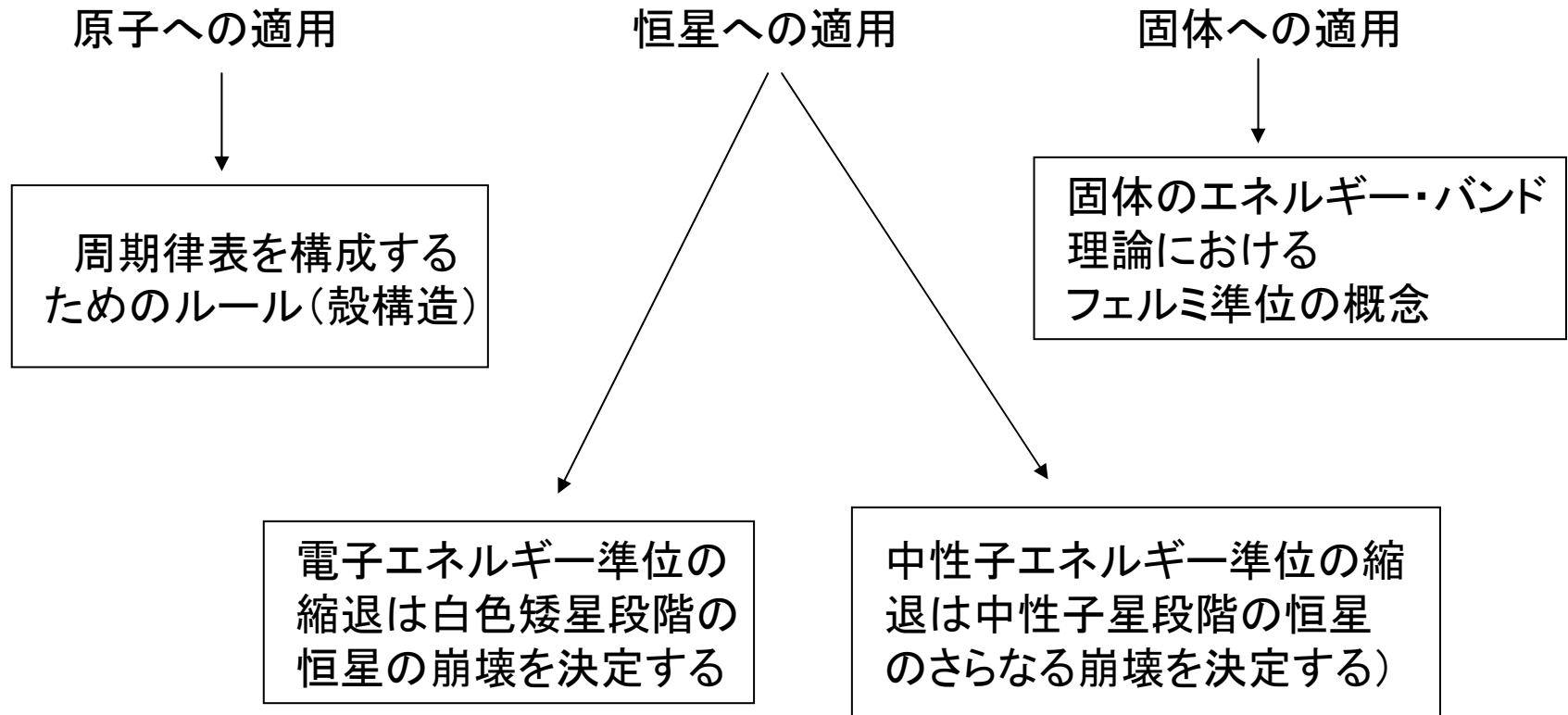
主量子数 n が同じ量子軌道群を殻(shell)と呼び、歴史的に以下の記号が使用される

: $n=1$ (K殻)、 2 (L殻)、 3 (M殻)、...

電子殻と電子軌道, および収容電子数

電子殻	K	L		M			N				O					P						Q
電子軌道	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s	4 p	4 d	4 f	5 s	5 p	5 d	5 f	5 g	6 s	6 p	6 d	6 f	6 g	6 h	7s
電子軌道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7	1	3	5	7	9	1	3	5	7	9	1 1	1
最大電子数	2	2	6	2	6	1 0	2	6	1 0	1 4	2	6	1 0	1 4	1 8	2	6	1 0	1 4	1 8	2 2	2

2個以上の電子は同じ量子状態には占有できない: パウリの排他原理

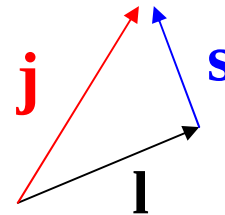


フェルミ粒子—電子、陽子、中性子—

多電子の角運動量の合成

2電子系の角運動量合成の様式を2電子系を実例にして考える。

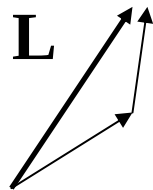
まず、1電子の軌道角運動量とスピン角運動量とそれらの合成



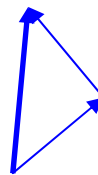
2電子系の角運動量の合成法(1)LS結合 (Russell-Saunders結合)

全軌道角運動量 L 合成スピン角運動量 S

$$l_1 + l_2 = L$$

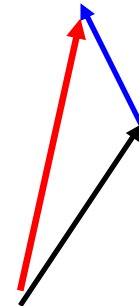


$$s_1 + s_2 = S$$



全角運動量 J

$$L + S = J$$



2電子系の角運動量の合成(2)jj結合

$$l_1 + s_1 = j_1, \quad l_2 + s_2 = j_2 \quad \longrightarrow \quad j_1 + j_2 = J$$

多重項構造

電子:軌道角運動量、スピン角運動量

(スピン軌道相互作用がない場合)

全軌道角運動量 $L=0$ (S状態), 1 (P状態), 2 (D状態), 3 (F状態),....

全スピン角運動量 S ;電子数奇数の場合、半整数。

(L,S)量子数が量子状態を決める。

同じ電子状態(電子配置)で L,S の値が異なる状態に分裂した一群のエネルギー準位を多重項構造(multiplet structure)という。

各多重項のエネルギー分岐は 0.1 eV 程度である。

多重項は $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮退している。 $M_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L$.

$$M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$$

(スピン軌道相互作用がある場合)

軌道角運動量、スピン角運動量はいい量子数ではなくなり、
それらが合成された全角運動量 J がよい量子数となる。スペクトルの超微細構造

原子内電子状態の完全な名付けは、
電子配置と L, S, J の組で指定される。

原子内電子状態 = 電子配置 + 電子の角運動量合成様式

2電子配置の場合 $(n_1 \ell_1, n_2 \ell_2)$ $^{2S+1}L_J$ 分光学的記号

実例: $^3P_2 \equiv (L = 1, S = 1, J = 2)$

He : 電子配置 ; $(1s)^2$

合成量子数 ; $L = \ell_1 + \ell_2 = 0 + 0 = 0.$

$$S = 0$$

$$J = 0$$

$$\rightarrow ^1S_0$$

一般に閉殻構造の場合: 1S_0

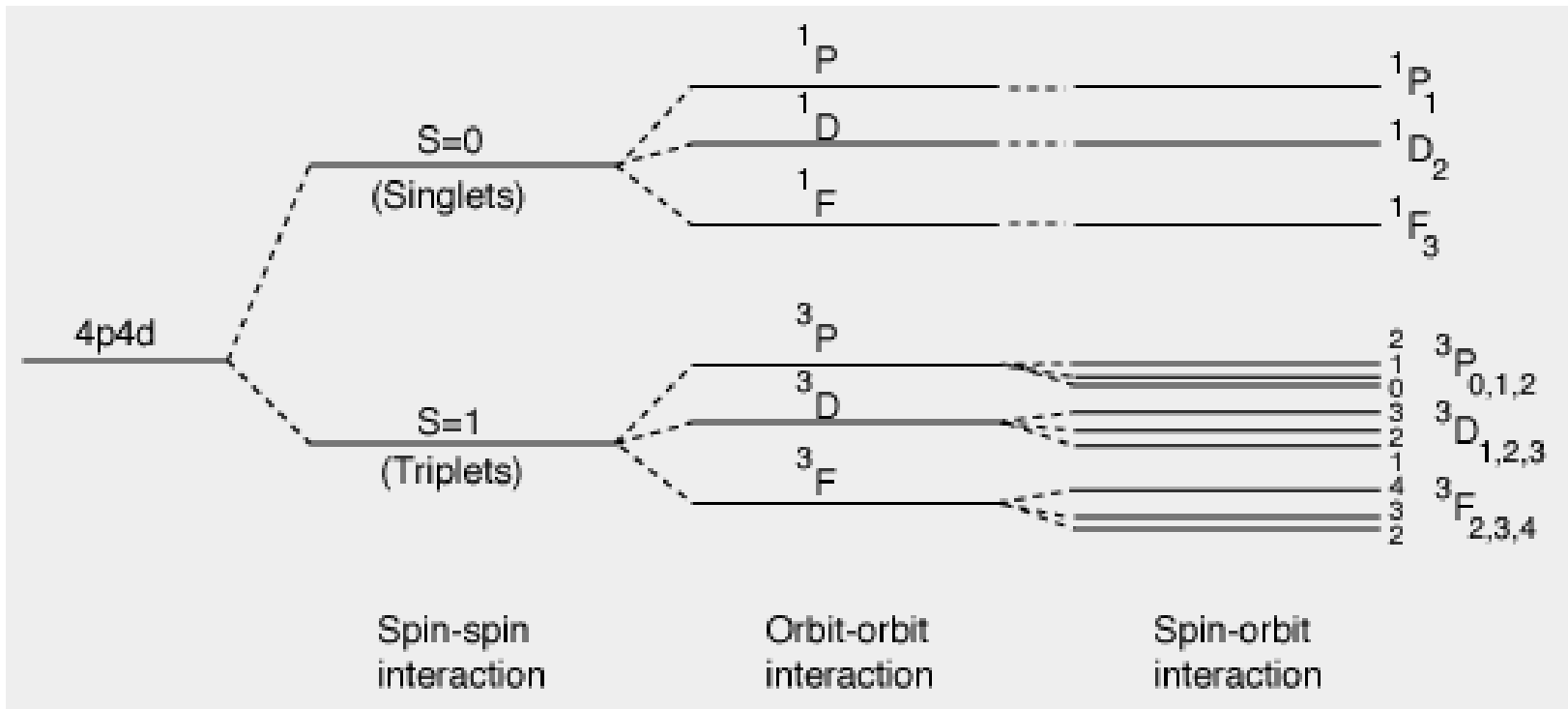
$$M_L = \sum_i m_{\ell_i} = 0 \rightarrow L = 0$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i} = 0 \rightarrow S = 0$$

$$\rightarrow J = 0$$

多電子原子(1)励起スペクトル

2電子配置(4p4d)の多重項分岐と微細構造



スピン・スピン相互作用

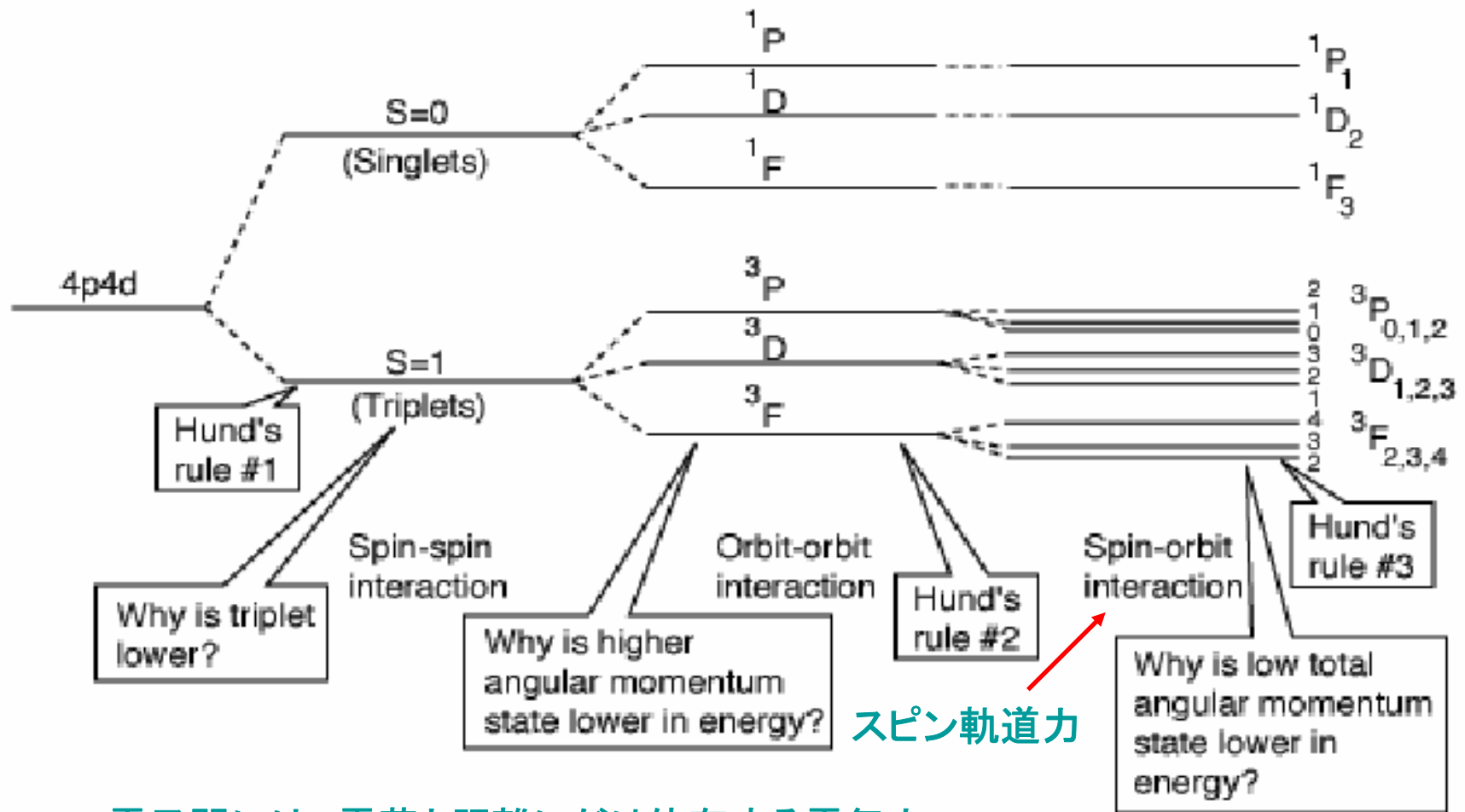
軌道・軌道相互作用

スピン・軌道相互作用

多重項分岐
約 0.1eV程度

微細構造
0.001eV程度以下

多電子原子(2)励起スペクトルと パウリ原理、電子相関



Q. 電子間には、電荷と距離にだけ依存する電気力が働くのに、なぜスピン・スピン相互作用が生じるのか？

フントの経験則

原子の基底状態の電子配置に現れる多重項の中で、最低エネルギーのものをきめる規則性についての経験則

経験則1: LS多重項の中で、Sの最大値をとる項が最低エネルギーをとる。

経験則2: 最大のSに対して、いくつかのLの項があるときは、
その中で、最大のLのものが最低エネルギーである。

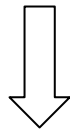
(スピン軌道相互作用の効果を考えるとき)

経験則3: 電子数が殻内の半分以下のときは、Jの値が最小の状態が最低エネルギーをとる。半分以上のときは、Jの最大状態が最低エネルギーをとる。

フントの経験則1の解釈

Sの値が大きいときは、個々のスピンの向きをむく。この場合、2電子系の波動関数のスピン部分是对称となる。パウリ原理により、全波動関数は変数の置換に対して、全反对称になるべきなので、空間部分が反对称になる。この場合、空間部分の原点付近の値は小さくなるので、電子はやや離れて存在する確率が大きく、電子間のクーロン反発エネルギーが小さくなる。

スピン交換(有効)相互作用の係数($-J/2$)のJの値が原子内で正になるので、この相互作用が電子スピンを揃えようとするため。

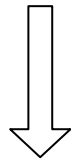


LS多重項の中で、Sの最大値をとる項が最低エネルギーをとる。

フントの経験則2の解釈

個々の電子の軌道角運動量が同じ向きであれば、電子同士はやや離れることができる。しかし、逆向きであれば、接近することになり、電子間のクーロン斥力エネルギーが高くなる。

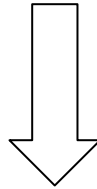
軌道角運動量(有効)相互作用が、できるだけ電子の軌道角運動量を揃えようとするため。



LS多重項の中で、Lの最大値をとる項が最低エネルギーをとる。

フントの経験則3の解釈

スピン軌道相互作用が殻内の半分以下(粒子状態)のときは
電子の全スピンの小さい方のエネルギーをさげる。
逆に、殻内の半分以上(空孔状態)のときは
電子の全スピンの大きい方のエネルギーをさげる。



電子数が

殻内の半分以下のときは、 J の値が最小の状態が最低エネルギーをとる。
半分以上のときは、 J の最大の状態が最低エネルギーをとる。

参考文献

中嶋貞雄「量子力学II」, 岩波書店、1984年。12章、

有馬朗人「原子と分子—量子力学の世界」, 朝倉書店、1982年。7章、

小出昭一郎「量子力学II」, 裳華房、1990年。10章、

岡崎 誠「物質の量子力学」, 岩波書店、1997年。