

## 6. 多電子原子と周期表

この章では5章で調べた水素原子についての結果をもとに多電子原子について考える。多電子原子の量子力学を厳密に取り扱うことはできないが、水素原子についての結果は非常に参考になる。多電子原子における電子「配置」を学ぶと周期表の意味するところがはっきりとする。

### 6. 1 多電子原子のエネルギー準位

■ヘリウム原子の波動方程式 ヘリウム原子は、原子核と電子 2 個からなる三体系である。三体系の方程式は、二体系の場合のように一体の運動に帰着することはできないが、波動方程式を書くことは難しくない。簡単のため原子核を原点に固定すると

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_a^2 + \nabla_b^2) - ke^2\left(\frac{2}{r_a} + \frac{2}{r_b} - \frac{1}{r_{ab}}\right) \right] \Psi = E\Psi \quad (6.1.1)$$

である。ここで $\Psi$ は波動関数、 $E$ はエネルギーである。 $m$ は電子の質量である。添え字  $a$  と  $b$  は 2 個の電子を区別するもので、 $r_a$  は電子  $a$  の原点からの距離、 $r_{ab}$  が電子  $a$  と電子  $b$  の距離である。

残念ながら式(6.1.1)は水素原子の場合のようには（解析的には）解くことができない。これは水素原子以外のどの原子にも当てはまる。しかし、このことは量子力学が無用の長物であることを意味するわけではない。次節で述べる通り、水素原子についての厳密な結果が一般の原子の理解に大いに役に立つのである。

■平均場近似 波動方程式を書き下すことができても、解析的に波動関数が求まらないというのは原子に限らず、（水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  を除く）あらゆる分子にいえることである。このとき広く用いられる考え方は、一つの電子に注目し、それ以外の電子は注目する電子が運動する「平均的」な背景あるいは場を形づくるといふものである。このように、本質的に多体的な問題（多体問題）を平均的な背景を考えて一体問題で近似する考え方を**平均場近似**という。平均場近似は、本質的に多粒子の問題を扱う際の最も原始的かつかなり有効な近似であ

り、量子化学的な問題だけでなく統計力学などでも広く用いられる。

原子・分子の波動関数を求める問題では平均場近似は次のような形をとるのが普通である。式(6.1.1)を満たす波動関数が

$$\Psi = \psi(r_a)\psi(r_b) \quad (6.1.2)$$

のように、電子 a と b についての関数の積で書けるとする。このとき電子 b の点  $r_b$  近傍における存在確率は  $\psi(r_b) * \psi(r_b) d\mathbf{r}_b$  と表すことができると考えられる<sup>1</sup>。

したがって、電子 a は、平均として電子 b と

$$v^{\text{eff}}(r_a) = ke^2 \int \frac{\psi(r_b) * \psi(r_b) d\mathbf{r}_b}{r_{ab}} \quad (6.1.3)$$

という相互作用をしていると考えることができるだろう。すると、電子 a について  $\psi(r_a)$  は

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_a^2 - ke^2 \frac{2}{r_a} + v^{\text{eff}}(r_a) \right] \psi(r_a) = E\psi(r_a) \quad (6.1.4)$$

という方程式を満たさなければならない。これを（ヘリウム原子についての）**ハートリー方程式**という。この方程式は、 $\psi(r)$  という関数を決めるためにその関数自身を必要としている。このように、つじつまの合う（あるいは「セルフ・コンシステントな」）関数を見出すことが平均場近似ではしばしば必要となる。式(6.1.4)のような方程式を解くことを「**自己無撞着な解を求める**」などということがある。

なお、原子・分子の波動関数を求める問題については、最近、任意の（高）精度で厳密な解を構成する方法が発見された。

■ **多電子原子のエネルギー準位** 水素原子の場合と同じように、多電子原子についてもスペクトルの研究が多数行われた。その結果、水素原子のスペクトルと良い対応関係が見出された。つまり、水素原子と同じ主量子数を使って状態（波動関数）を指定できるのである。実験で得られた対応関係を模式的に示したのが図 6.1 である。これは、遷移に関する電子に注目すると、それ以外の原

---

<sup>1</sup> 波動関数の 2 乗が存在確率に比例することは 4 章で説明した。波動関数が複素関数の場合には複素共役（\*をつけて表す）をかけることで「大きさの 2 乗」になる。

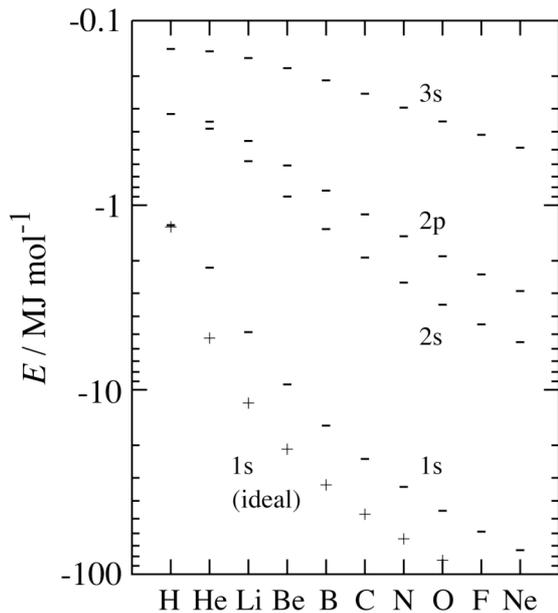


図 6.1 原子の軌道エネルギー (模式図). 1s (ideal)は原子核と1電子の場合の1s軌道の厳密なエネルギー. 縦軸は対数スケールであることに注意.

子は平均的な背景を形づくっていると考えれば納得できることであり、平均場近似の有効性を示すものでもある。

図 6.1 から次のような特徴を読み取ることができる。

- ア. 対応する軌道のエネルギーは原子番号が大きくなると低くなる。
- イ. 主量子数が同じ波動関数が異なるエネルギーをもつ。
- ウ. He の 1s 軌道のエネルギーは、(厳密に計算した)  $\text{He}^+$  の 1s 軌道のエネルギーより相当高い。
- エ. 主量子数の大きな軌道ほどエネルギーの変化量は小さい。

このうちアは、原子核の電荷が増えると、それに比例して静電ポテンシャルが大きく(深く)なることから理解できる(静電エネルギーの 0 は無限遠であった)。一方、ウは原子核との間に働く静電ポテンシャルだけでは多電子原子の軌道エネルギーが理解できないことを示していて、電子間反発の重要性を示している。つまり、ウは電子間反発のためである。

イは、水素原子のエネルギーが主量子数だけで決まっていたのが特殊な事情であったことと関係している。水素原子では 2s 波動関数と 2p 波動関数は同じエネルギーをもっていたが、空間的な分布は大きく異なっていた。たとえば、2s 波動関数は原子核上に有限の電子密度をもつが、2p 波動関数は原子核上では厳

密に 0 である。このように異なる波動関数は主量子数が同じでも空間的に異なる分布をするから、他の電子と原子核が作る実効的なポテンシャルに差が生じる。このため、エネルギーにも差が生じるのである。2p 波動関数は 3 個あった。これらは空間の対称性に由来する縮重を示すが、空間（あるいはその中におかれた原子）の対称性は多電子原子になっても変わらないから、2p 波動関数の縮重は相変わらず残っている。

エは主量子数が大きな波動関数ほど原子核から離れた領域に大きな値をもつこと（たとえば図 5.2）と関係している。原子核から遠く離れた位置から眺めると、原子核の電荷は他の電子によって打ち消されて小さく見える。これを**遮蔽**という。主量子数が大きいほど遮蔽がうまく働き、水素原子に近づくわけである。

図 6.1 はネオンまでの狭い領域のものであるが、現在では実験および理論的な研究により多電子原子における軌道エネルギーは、低い方から

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

となることがわかっている。

## 6. 2 多電子原子の電子配置

■ **電子配置の構成原理** 水素原子の場合には電子が 1 個しかなかったので、最もエネルギーが低い**基底状態**の水素原子では電子は最もエネルギーの低い 1s 軌道を占有するはずであることが、ある意味自明であった。しかし、多電子原子ではそうはいかない。

複数の波動関数が可能なときに、どのように電子がそれらを占有して安定な配置をとるかについては二つの規則を満たす必要があることが知られている。一つは**パウリの原理**あるいは**パウリの排他律**として知られる原理であり、ミクロな粒子は区別しようが無いという、量子力学の原理の直接の帰結である。パウリの原理は「同じ状態を占めることができる電子は 1 個に限られる」と表現できる。ここでは電子の状態として、電子の内部自由度である**スピン**も含めて考えている。スピンというのは電子が内部に持つ角運動量を表していて、通常、

スピン量子数  $s = \pm 1/2$  で区別される。状態が二つしかないので「上向きスピン」と「下向きスピン」のようにいうこともある。また、粒子が軌道運動以外にも角運動量であるから自転にアナロジーを求め、「右巻きスピン」と「左巻きスピン」のようにいうこともある。しかしスピンは純粹に量子力学的な量であり、古典力学にアナロジーを求めるのは必ずしも適切でないので注意が必要である。いづにせよ、電子のスピンには 2 種類しか無いから、パウリの原理によれば、スピンの自由度を考慮しても同じ波動関数を 3 個以上の電子が占有することは無い。

パウリの原理に従う粒子を**フェルミ粒子**、パウリの原理に従わず一つの状態を占める粒子数に制約のない粒子を**ボース粒子**という。ミクロな粒子は、量子力学の原理によりいづれかに限られる。フェルミ粒子のスピンは電子のように半整数であるが、ボース粒子のスピンは 0 または整数である。

電子配置において満たすべきもう一つの規則は**フントの規則**である。フントの規則は、「同じエネルギーの軌道が複数ある場合、電子は別々の軌道と同じスピン量子数をもって占有する」と表現できる。フントの規則は実験的に発見されたものであり、量子力学の原理に基づくようなものではないが、多くの場合、成立している。

■**原子の電子配置** 図 6.1 に示されたようなエネルギーをもつ波動関数が可能なとき、基底状態（最もエネルギーの低い状態）において、多電子原子中で電子がどのように配置しているかを、前節のパウリの原理とフントの規則にしたがって考える。

水素原子では電子は 1s 軌道を占有する。これを  $(1s)^1$  あるいは単に 1s と表現することもある。ヘリウム原子では、2 個目の電子は 1s 軌道を 1 個目と逆のスピンをもって占有することができる  $[(1s)^2]$ 。リチウム原子では、3 個目の電子はパウリの原理によって 1s 軌道に入ることはできないので 2s 軌道を占めることになる  $[(1s)^2(2s)^1]$  あるいは  $(1s)^2 2s$ 、以下では括弧無しの表記を使う。ベリリウム原子では 1s 軌道と 2s 軌道に 2 個ずつの電子が入ることになる  $[(1s)^2(2s)^2]$ 。ホウ素原子では、次の電子はパウリの原理の制約のため 2p 軌道を占有する

$[(1s)^2(2s)^22p]$ . 次の炭素原子では、いよいよフントの規則を考えなければならない。外場が無い状態ではどんな分子でも  $2p$  軌道の縮重は残る（あるいは「縮重が解けない」）からである。結局、炭素原子では  $1s$  軌道の 2 個、 $2s$  軌道の 2 個にくわえて、たとえば  $2p_x$  軌道に 1 個と  $2p_y$  軌道に 1 個の電子が入る  $[(1s)^2(2s)^22p_x2p_y]$ 。  $2p$  軌道を占有する電子のスピンは同じである。これをナトリウム原子まで続けると、窒素原子  $[(1s)^2(2s)^22p_x2p_y2p_z]$ 、酸素原子  $[(1s)^2(2s)^2(2p_x)^22p_y2p_z]$ 、ここでは  $2p$  のどの軌道が 2 重占有でも良い。以下同じ。], フッ素原子  $[(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^22p_z]$ 、ネオン原子  $[(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^2(2p_z)^2]$ 、ナトリウム原子  $[(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^2(2p_z)^23s]$  となる。各軌道のエネルギー準位の順序は先に示したから、ごく一部の例外を除き、同様にして原子の電子配置を決めることができる。

■いくつかの用語について 電子配置に関していくつか知っておくべき用語がある。これまでも使ったが、最もエネルギーの低い状態を**基底状態**という。基底状態はエネルギー的に最も安定な状態でもある。これに対し、最も安定では無い状態を**励起状態**といい、ある状態からよりエネルギーの大きい（高い）状態にすることを「**励起する**」という。これらは原子・分子の電子配置に限らず使われる用語である。熱エネルギーが関係するような問題では、基底状態は  $0\text{ K}$ （絶対零度）で実現する状態のことである。

同じ軌道を占有する 2 個の電子を**電子対**という。エネルギーが小さい方から電子を配置すると、フントの規則によって別の軌道を占有する場合以外には電子は電子対を作ることになる。これに対し電子を作っていない電子を**不對電子**という。不對電子をもつ原子・分子を**ラジカル**という。ラジカルは化学反応性が大きい。

主量子数が等しい電子あるいは軌道の集合を**電子殻**という。電子殻は主量子数によって

$$n = 1, \quad 2, \quad 3, \quad \dots$$

K 殻, L 殻, M 殻, ...

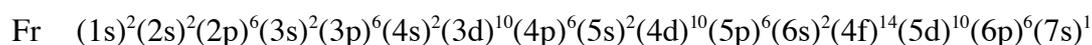
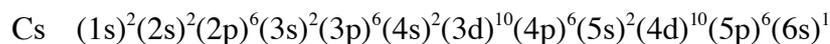
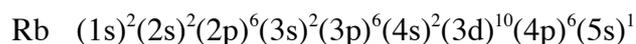
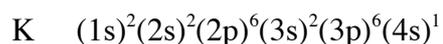
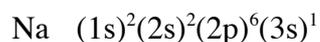
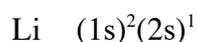
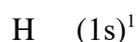
のように呼ぶのが普通である。主量子数が同じで方位量子数が異なる軌道の集

まりを副殻という。これらは、たとえば、「周期表第2周期ではL殻に電子が入る」とか「ホウ素原子からネオン原子ではL殻の副殻に電子が入る」といった具合に使う。

### 6. 3 原子の電子配置と周期表

■周期表 化学における周期表の重要性について知らない人はいないだろう。周期表ははじめメンデレーエフが原子量に基づいて提唱したものである（1869年）。このときミクロの世界の理論は何も知られていなかったし原子の構造についても何も知られていなかった。元素の性質が原子量の関数として周期性を示すのは不思議なことであつたに違いない。

現代の周期表は横軸に原子番号（原子核の電荷に等しい）をとり、元素を並べる。化学的に性質の似た元素が縦に並ぶことは説明するまでも無いだろう。こうした元素の化学的性質は元素の電子配置と密接にかかわっている。たとえば、1族を取り上げると、各原子の（基底状態における）電子配置は



となる。主量子数は異なるが、いずれも方位量子数が0のs軌道に1個の電子がある。他の族でも調べてみると、同じ状況にある。つまり同族原子は主量子数こそ異なるが、対応した電子配置をもっている。電子殻という用語を使えば、「同族元素は異なる電子殻に同じ電子配置をもっている」、とも表現できる。

同族元素は化学的性質が似通っていたから、上述の電子配置の共通性から、元素の化学的性質を決めるのは、最もエネルギーの高い、空間的にも原子核から遠い軌道における電子配置であると結論できる。ここで問題になっている、「最もエネルギーが高く、空間的にも外側にある電子殻」を「**最外殻**の電子殻」

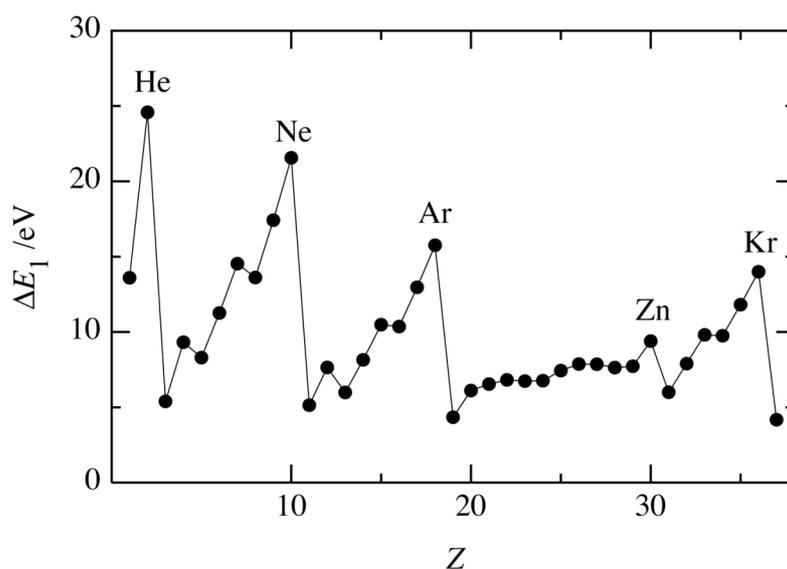


図 6.2 原子の第 1 イオン化エネルギー

とか「最外殻の軌道」という。

■イオン化エネルギー 原子から電子 1 個を引き離すのに必要な最小のエネルギーを第 1 イオン化エネルギーあるいは第 1 イオン化ポテンシャルという。ここで第 1 と指定しているのは、一般の原子は複数の電子をもつので、中性の原子から 1 個の電子を奪う場合と限定するためである。第 2 イオン化エネルギーは+1 価の原子イオンからもう一つ電子を奪うのに必要な最小エネルギーであり、以下、第 3, 第 4 と (電子がある限り) 続けることができる。

水素原子からルビジウム原子にいたる第 1 イオン化エネルギーを図 6.2 に示す。これから次のような傾向が読み取れる。

- ア. 同じ周期では全体として原子番号が大きいほど大きい。
- イ. 次の周期に移るところで激減する。
- ウ. 同じ周期にも小さな構造がある。

こうした傾向は、電子配置の構成原理によって最外殻の軌道を特定し図 6.1 のように各軌道のエネルギー準位が変化することを考慮すると説明することができる。ここで「化学的に安定だから」といった理由が入る余地は無いことに注意しよう。ミクロな化学の理解において「化学的に安定」は原因では無く結果である。

表 6.1 電子親和力 (eV)

H	0.75	C	1.27	F	3.34
Li	0.62	O	1.47	Cl	3.61
Na	0.55	P	0.75	Br	3.36
K	0.50	S	2.08	I	3.06

■**電子親和力** 以上の理解にたつと、原子核が電子をどれだけ引きつけた状態で安定に存在できるかは、電子を束縛した状態のエネルギーと、その電子を無限遠方に引き離れた状態のエネルギーの相対的な大小で判断すべきことがわかるだろう。ここにはオクテット（八隅子）説のような飽和性は現れない。

中性の原子が電子 1 個を余分に束縛する際に放出されるエネルギーを**電子親和力**という。「力」という字が使われるが力では無いので注意したい。電子親和力は 1 価の陰イオンの第 1 イオン化ポテンシャルエネルギーといってもよい。いくつかの原子の電子親和力を表 6.1 に示す。陰イオンになりやすいハロゲン元素が大きな電子親和力をもつのは当然として、アルカリ金属元素も電子親和力が正であることに注目したい。陽イオンになりやすいとか陰イオンになりやすいというのは、あくまで、ある環境においてどちらがより低いエネルギーをもつかという相対的なものなのである。

元素の**電気陰性度**は共有結合における電子分布の偏りの指標である。電気陰性度の差が大きい原子の間の結合は電荷の偏りが大きく、電気陰性度の大きな原子に電子が偏って負に帯電する。電気陰性度には広く使われている数値としても少なくとも 2 種類がある。マリケンは、第 1 イオン化エネルギーを  $IP$ 、電子親和力を  $EA$  として

$$\text{電気陰性度} = (IP + EA)/(2 \text{ eV}) \quad (6.3.1)$$

と定義した。もう一つの数値はポーリングが化学結合についての量子力学的な扱いに基づいて与えた。ポーリングの電気陰性度はマリケンの値のおよそ 3.15 分の 1 である。

## 参考書

菊池 修, 「基礎量子化学」, 朝倉書店, 1976 年.

D.A. マッカーリ, J.D. サイモン「物理化学 (上) -分子論的アプローチ-」  
(千原・齋藤・江口 訳), 東京化学同人, 1999 年.

L. ポーリング, 「一般化学 (原書第 3 版) 上・下」(関・千原・桐山 訳),  
岩波書店, 1974 年.