

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らう

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特性を持つ
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」という特性を持つ.

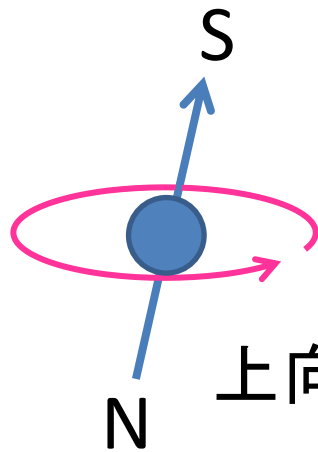
自転に例えられることもある.

(ただし厳密には違う. 量子論的な特性)

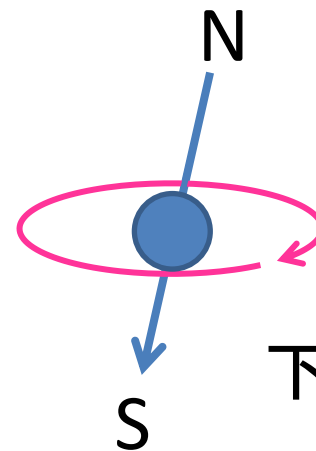
角運動量と磁気モーメントを持つ.

(不正確な比喻だが, 自転した棒磁石と言える)

上向き, または下向きという, 2つの値をとれる



上向きスピンの
電子



下向きスピンの
電子

2. 二つ以上の電子が同じ状態をとってはいけない。

軌道が違えば違う状態

スピンの違えば違う状態

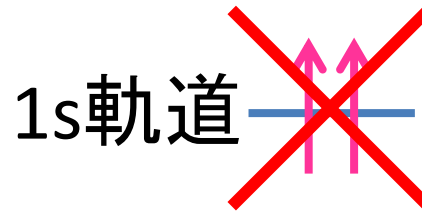
∴ 1つの軌道には逆スピンの2電子まで入れる



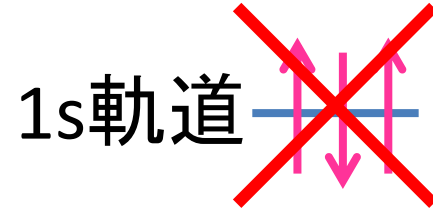
OK
(水素原子)



OK
(He原子)



NG

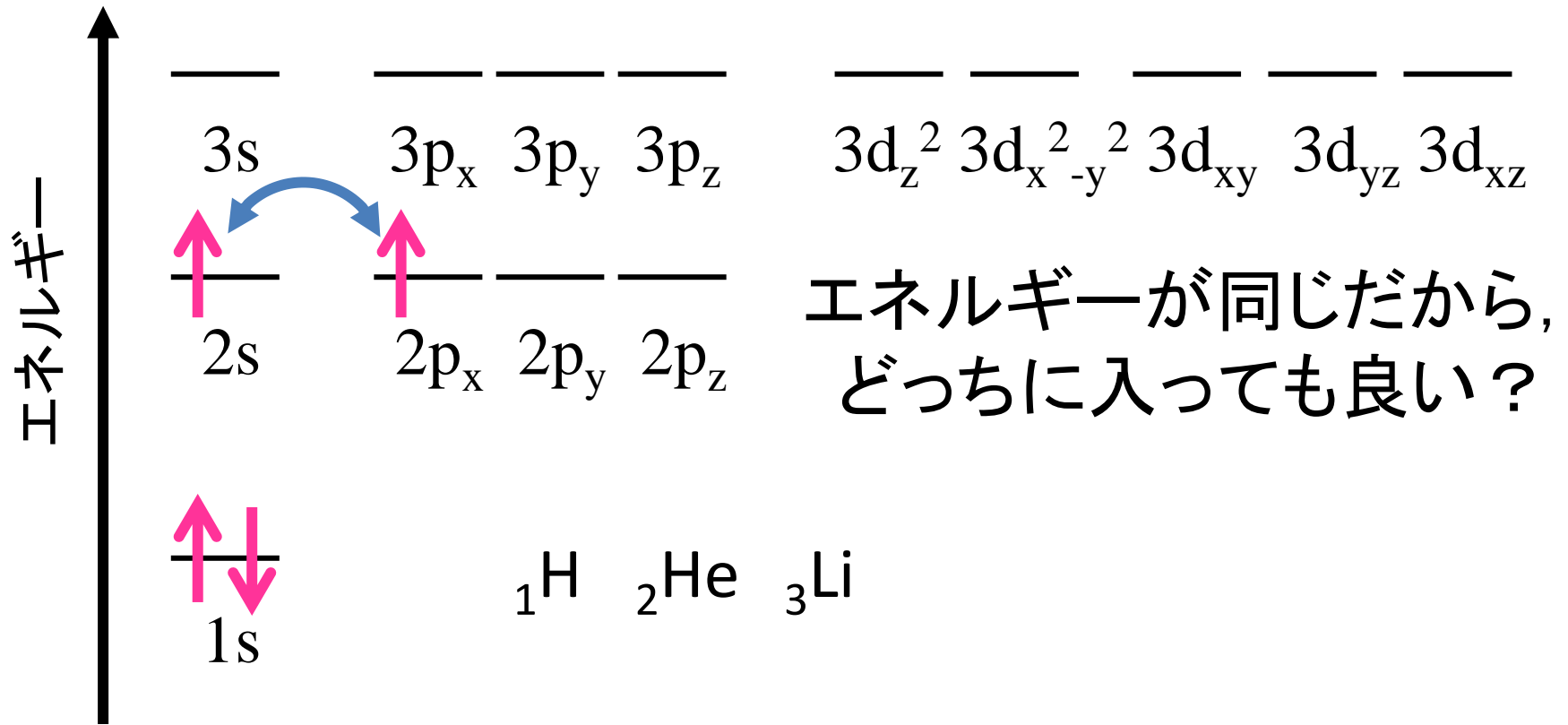


NG

※1つの軌道には
・逆向きスピンの
・2電子まで

あとは、エネルギーの低い順に

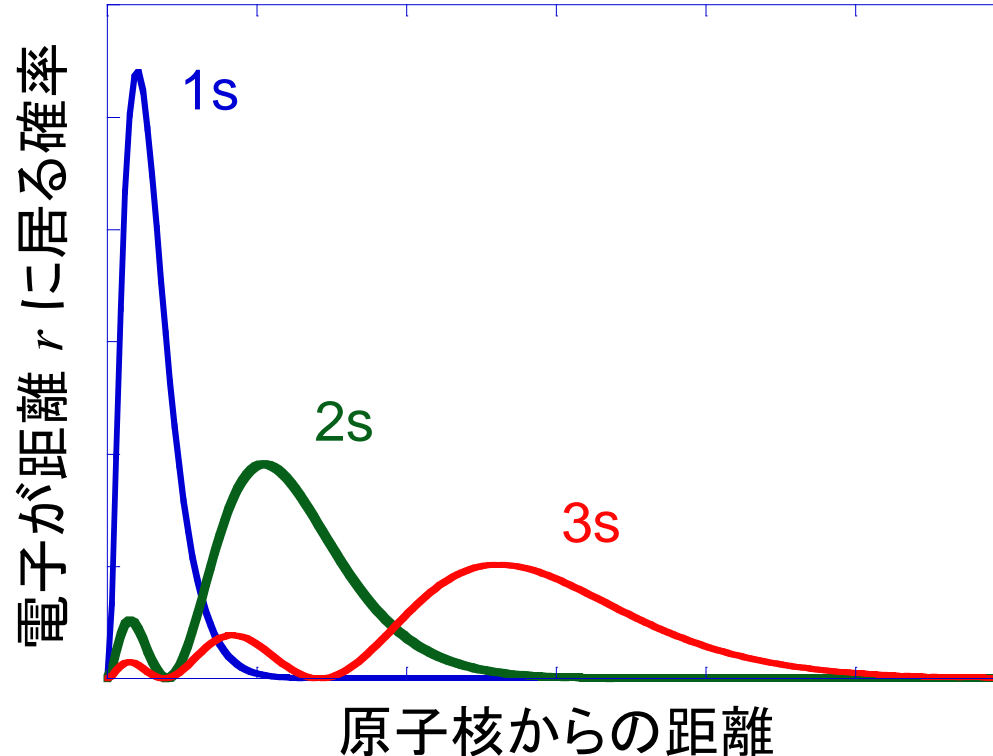
電子をつめていけば良いのか？



ここで、電子の反発を考慮する必要がある。

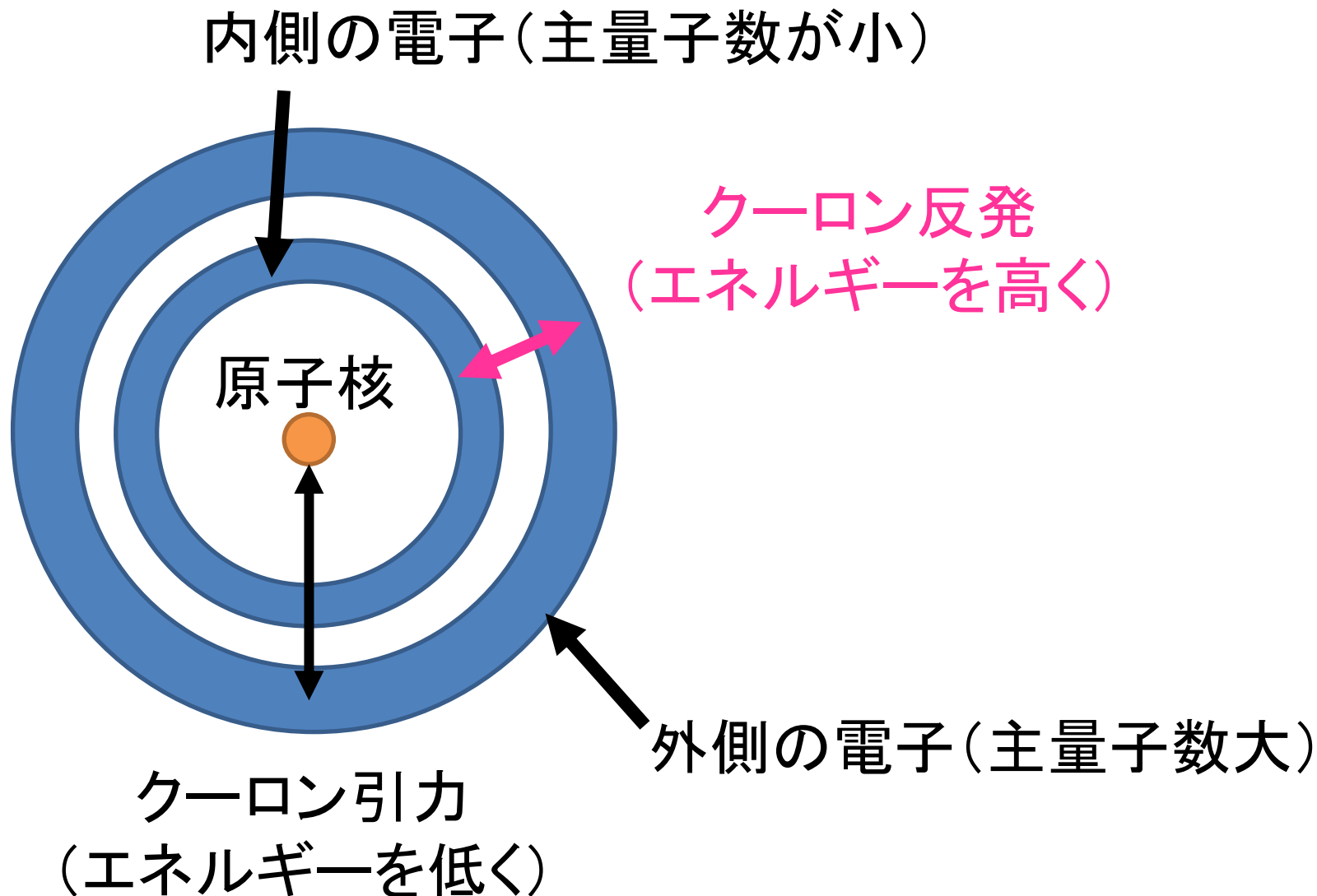
電子間の反発の効果 \div 見た目の核電荷の減少

前回の復習: 主量子数が増えると, 軌道は外側に.



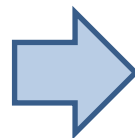
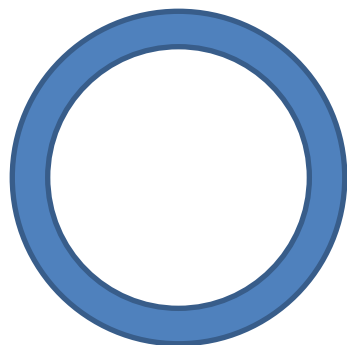
外側に居る電子は, 原子核からの引力に加え,
内側の電子からの反発力も受ける.

模式的に描いてしまうと、こういうことになる.



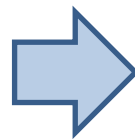
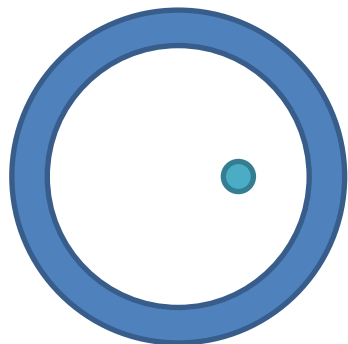
球殻状の電荷によるクーロン力は以下の特徴を持つ

球殻の外から見ると.....



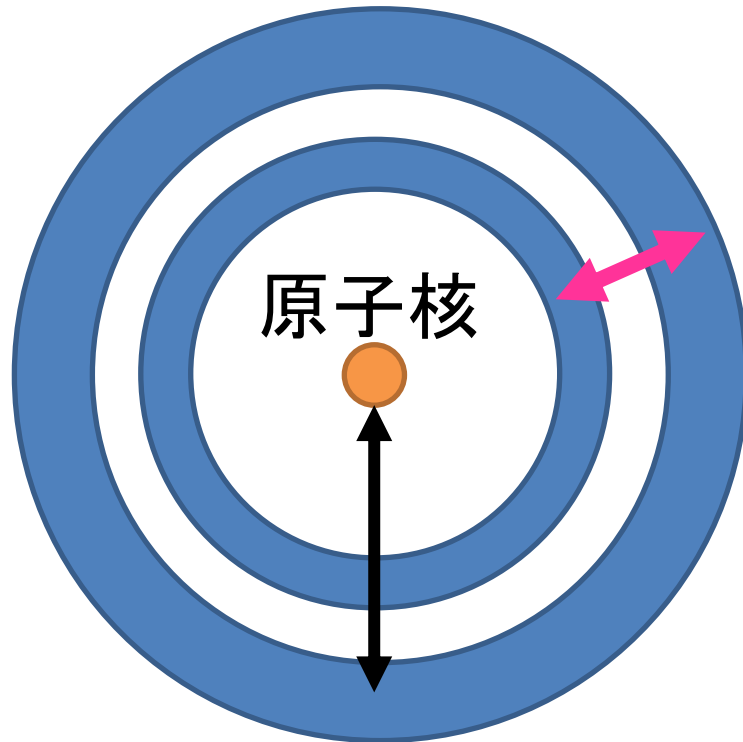
球殻の電荷が中心に集まったのと同じ.

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(不正確)



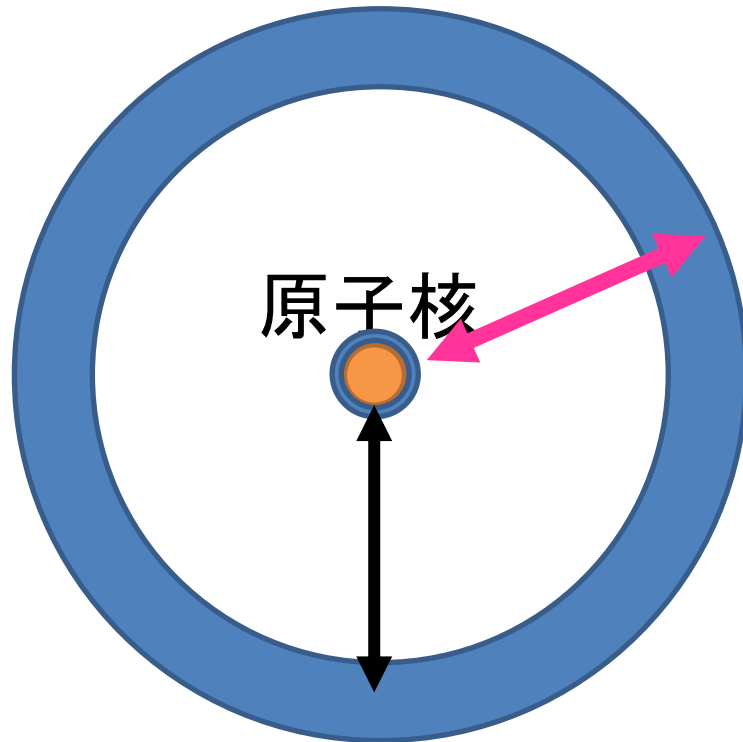
クーロン反発
(エネルギーを高く)

クーロン引力
(エネルギーを低く)

「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)

近似として、全ての軌道は球形、として考えよう(不正確)



クーロン引力
(エネルギーを低く)

クーロン反発
(エネルギーを高く)

「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、

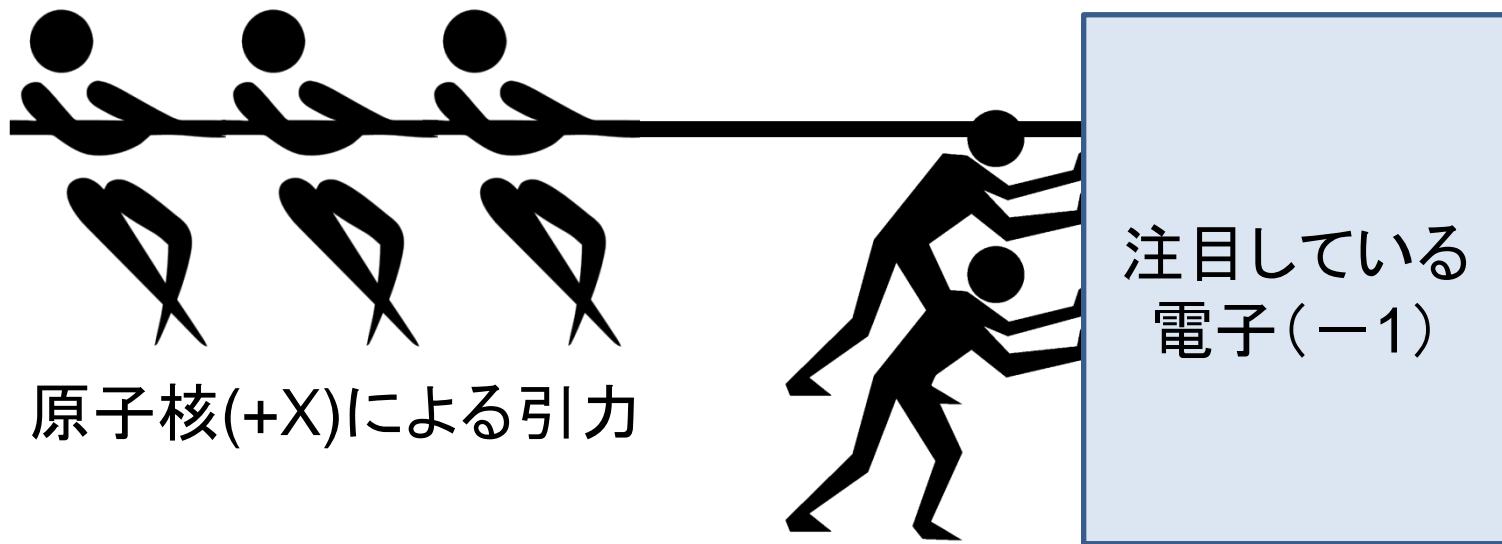
本当は、電子が受けている力は

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)

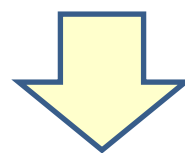
そこで、

原子核の正電荷が小さくなり、
見た目の引力が弱くなっている

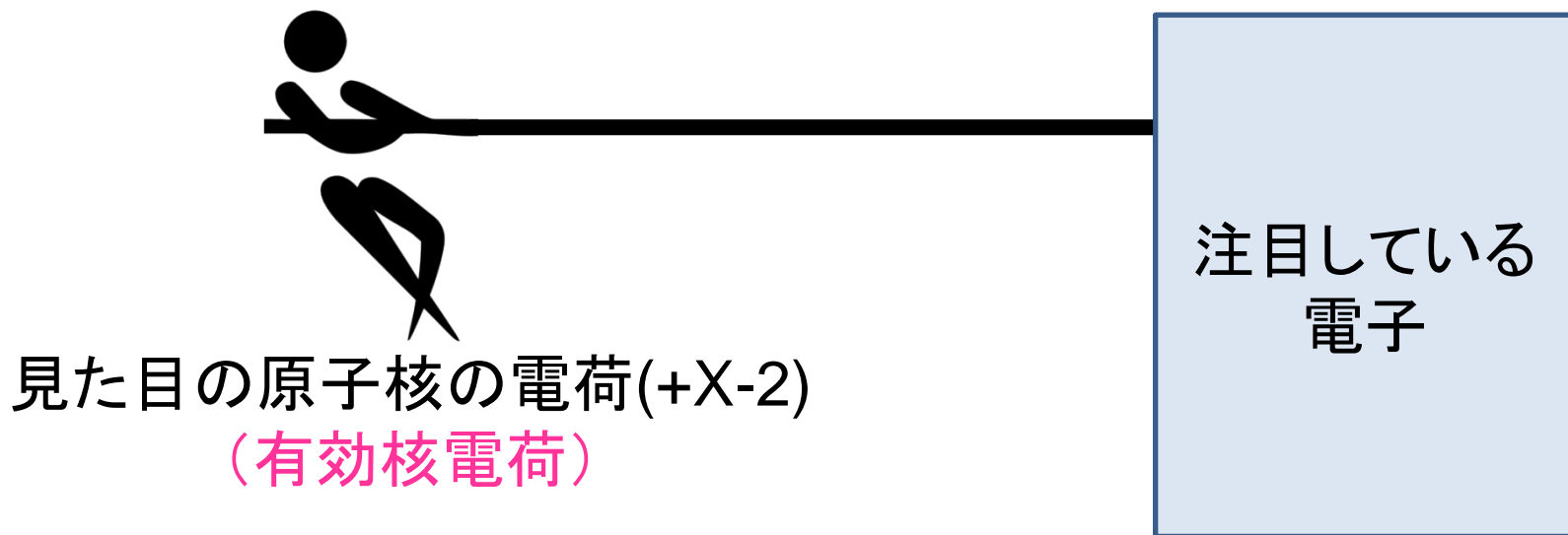
と大雑把な近似をしてしまう。
(正確では無いが、計算が楽)



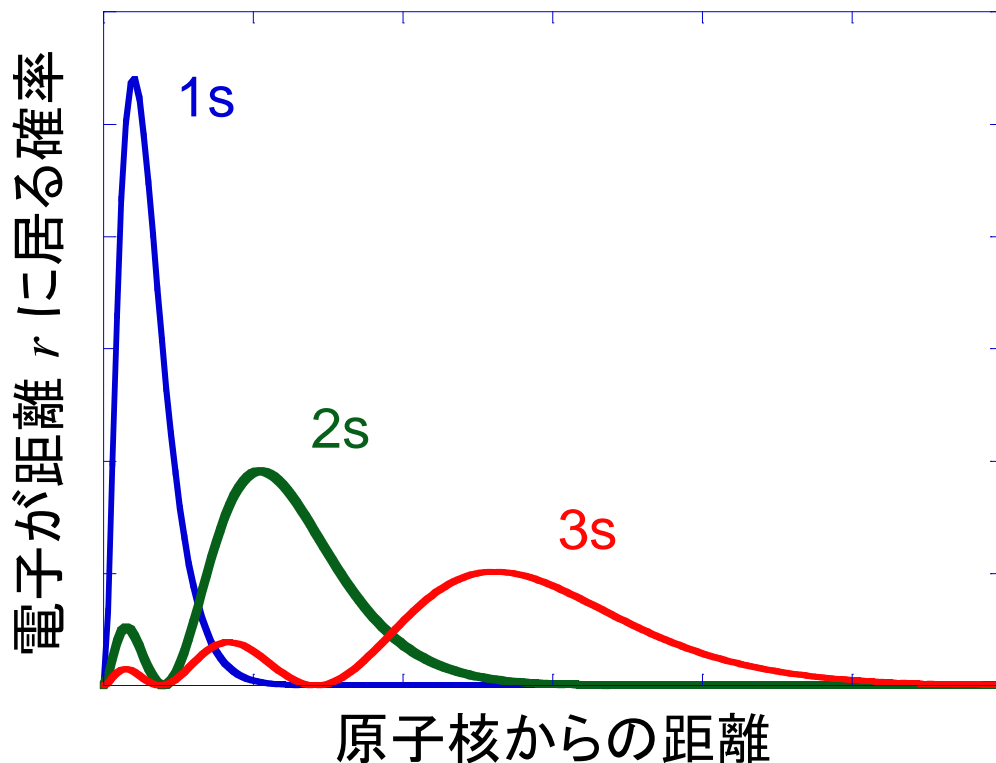
内側の電子による反発(-2)



大雑把に近似

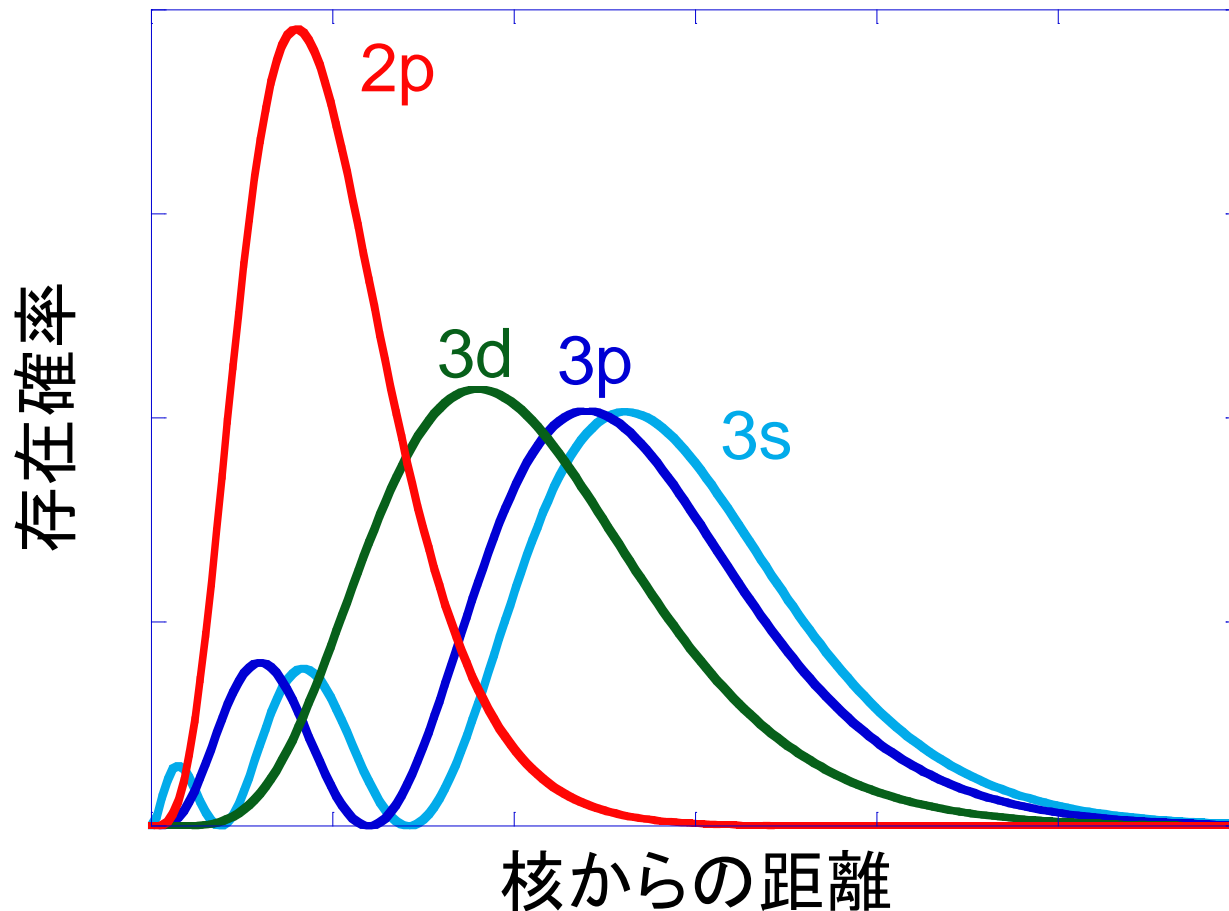


では、内側の電子によって、
核の電荷はどの程度遮蔽されるのか？



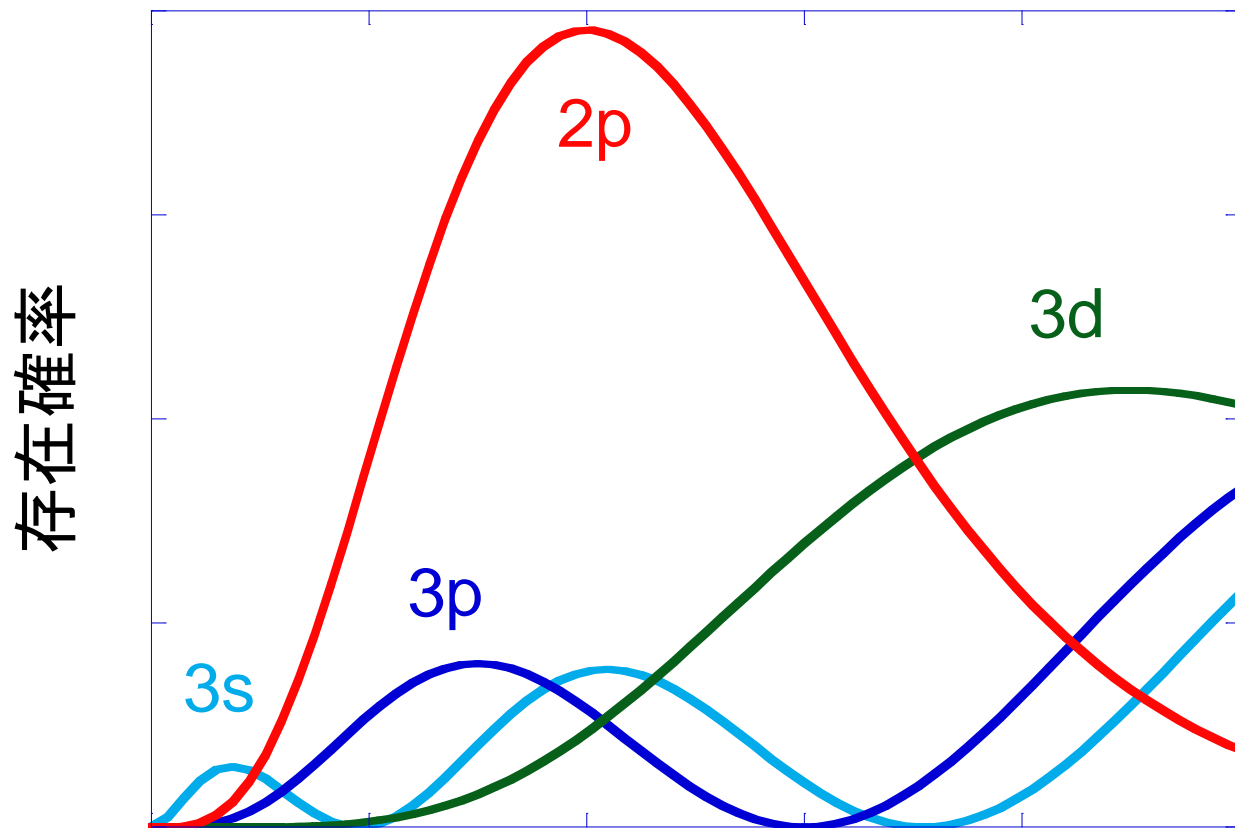
自分より主量子数が小さいほど内側 = 遮蔽効果が高い

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

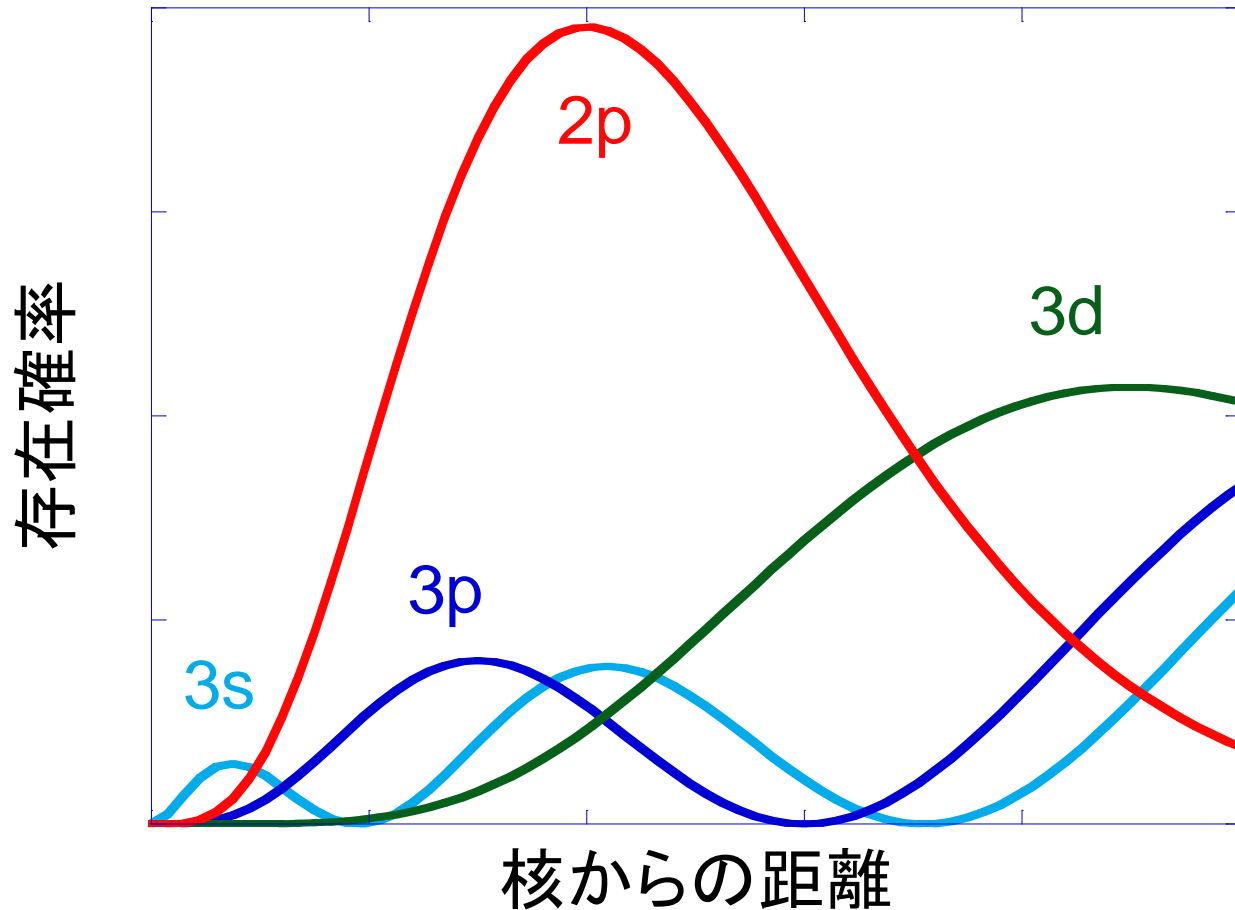


核からの距離

3p軌道の電子: 2p軌道の内寄りにも分布

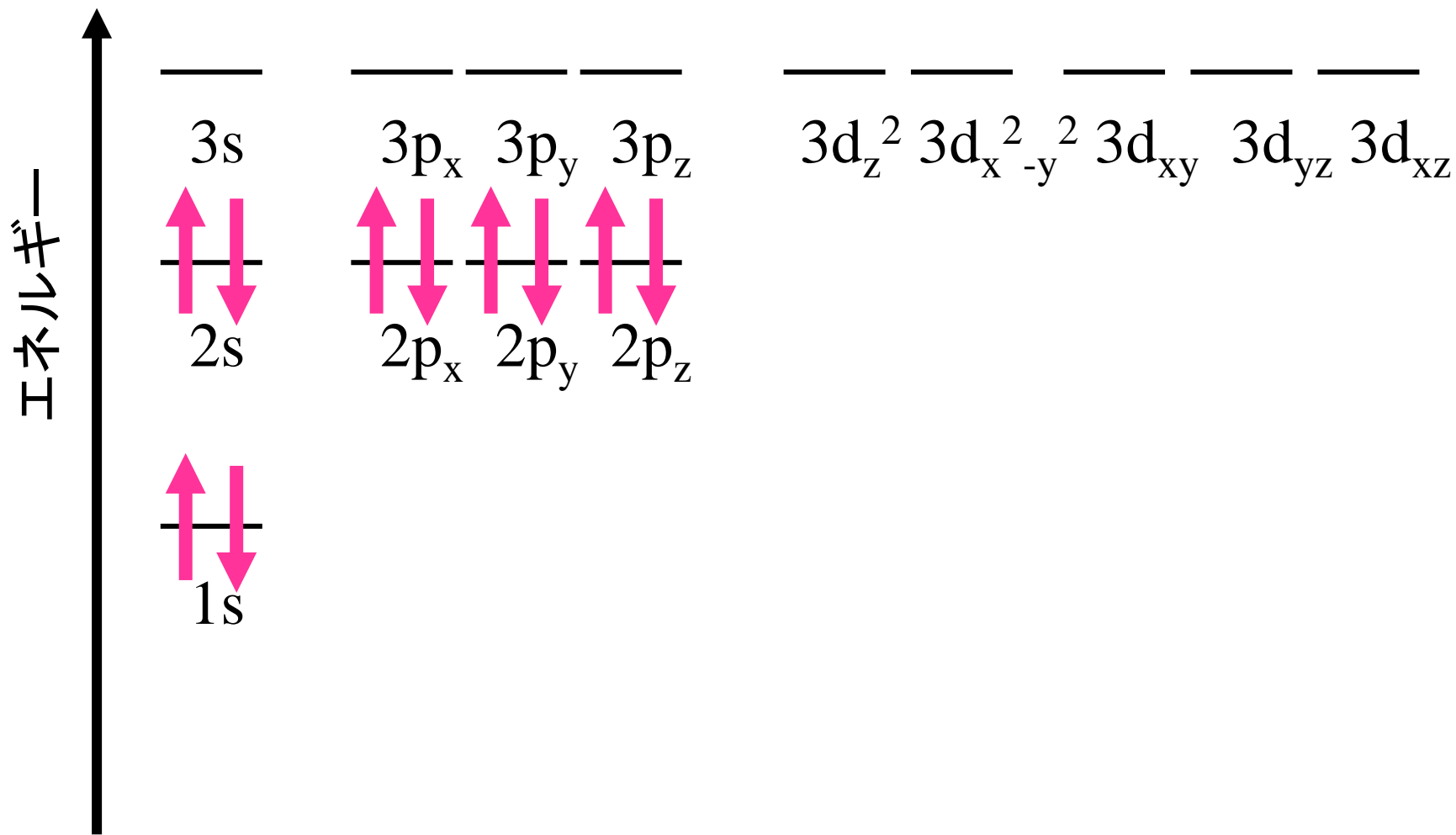
3s軌道の電子: 2p軌道の内側にも存在

方位量子数による差

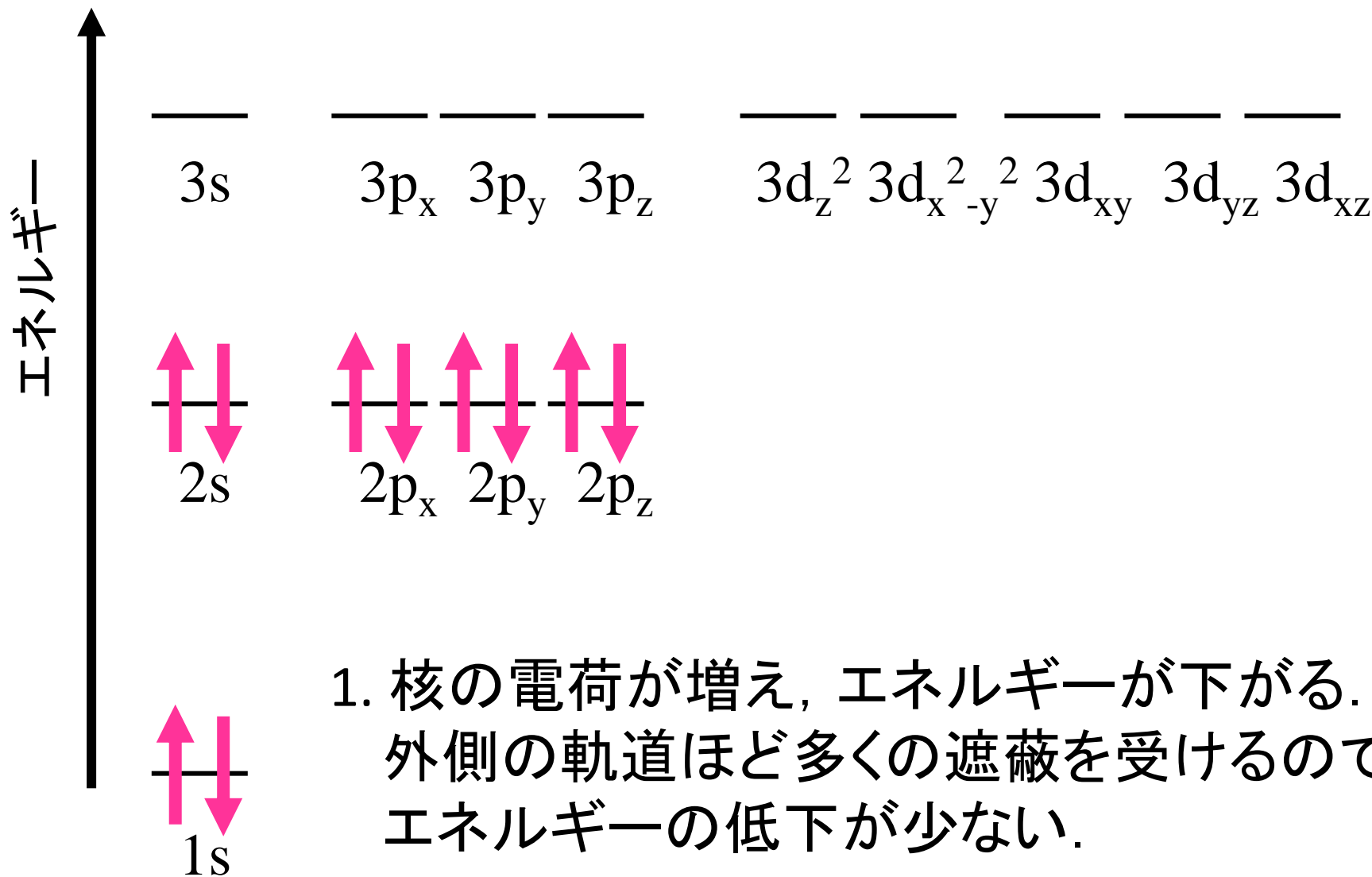


dよりp, pよりs軌道の方が遮蔽の効果を受けにくい
(=原子核の電荷を大きく感じる):「貫入」
∴s軌道が一番半径が縮み, エネルギーも低い

原子番号が増えるとうなるか

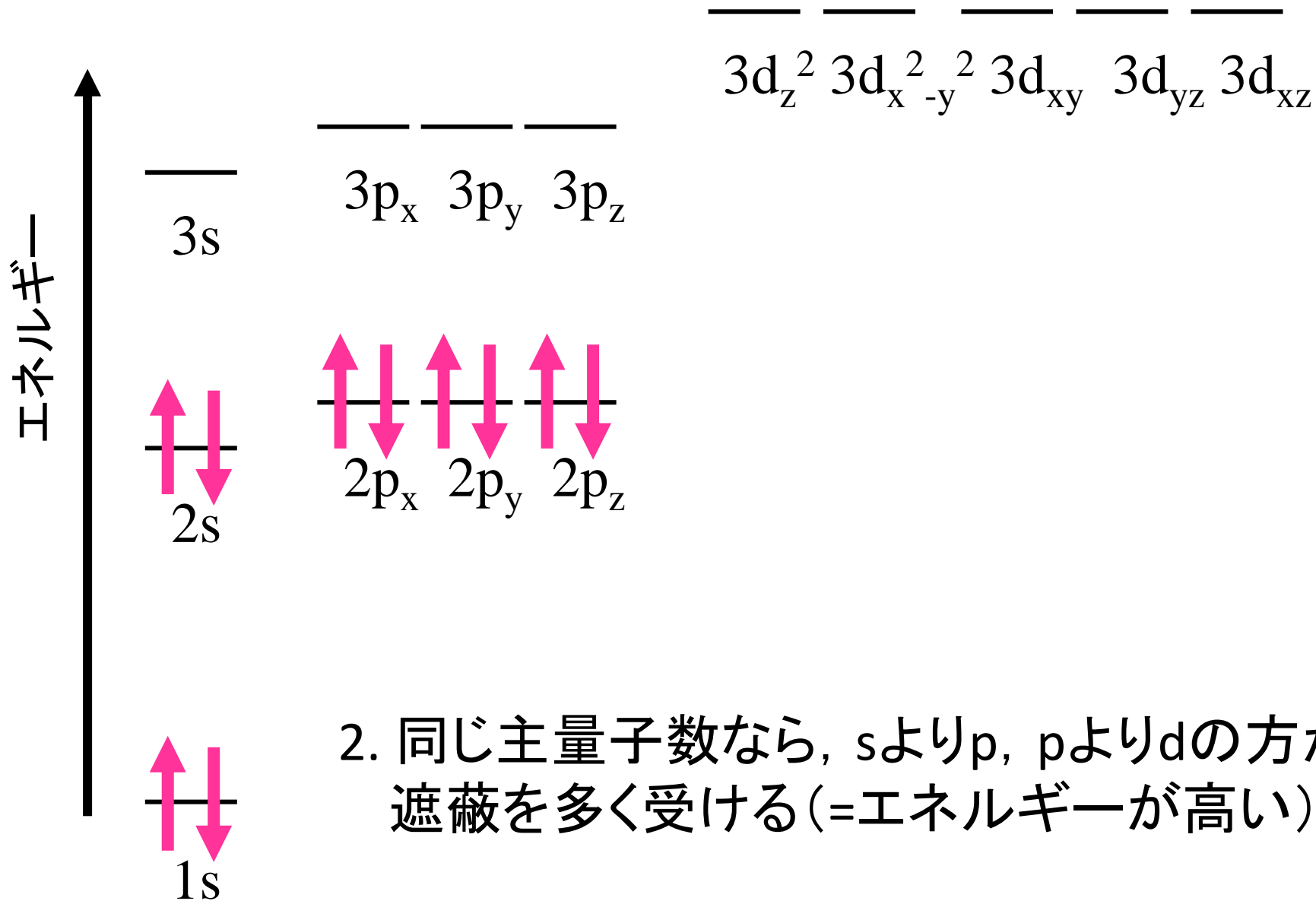


原子番号が増えるとうなるか



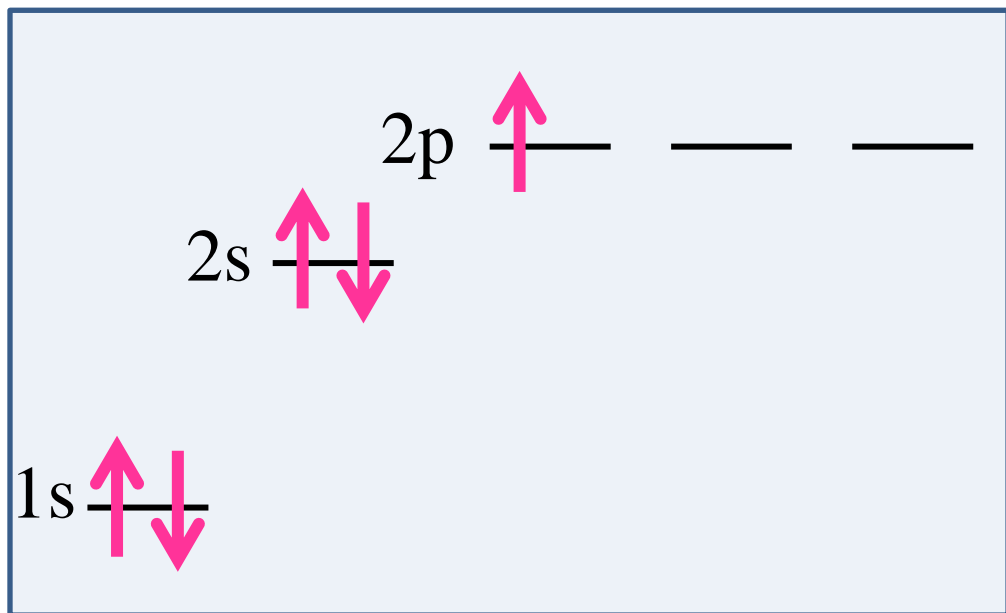
1. 核の電荷が増え、エネルギーが下がる。
外側の軌道ほど多くの遮蔽を受けるので、
エネルギーの低下が少ない。

原子番号が増えるとうなるか

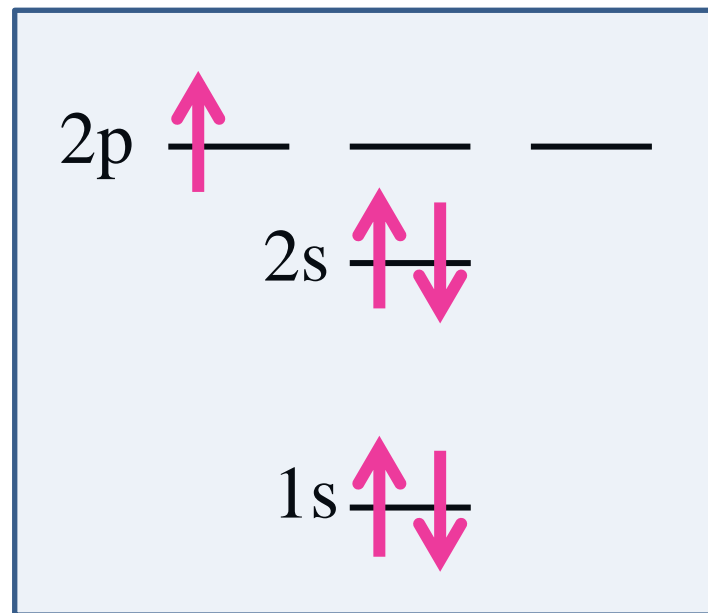


2. 同じ主量子数なら, sよりp, pよりdの方が遮蔽を多く受ける(=エネルギーが高い)

※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。



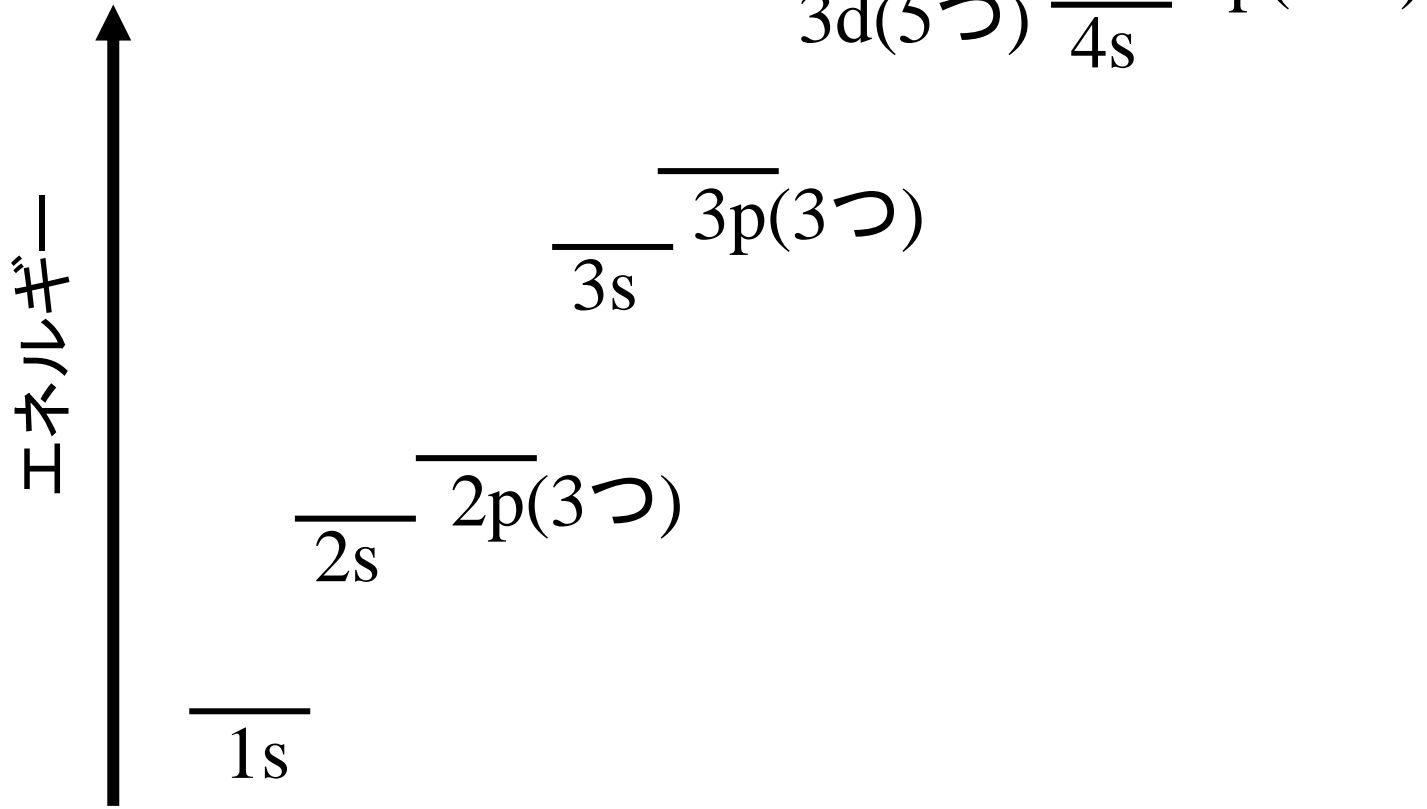
これは変な書き方で，
普通はこうは書かない。



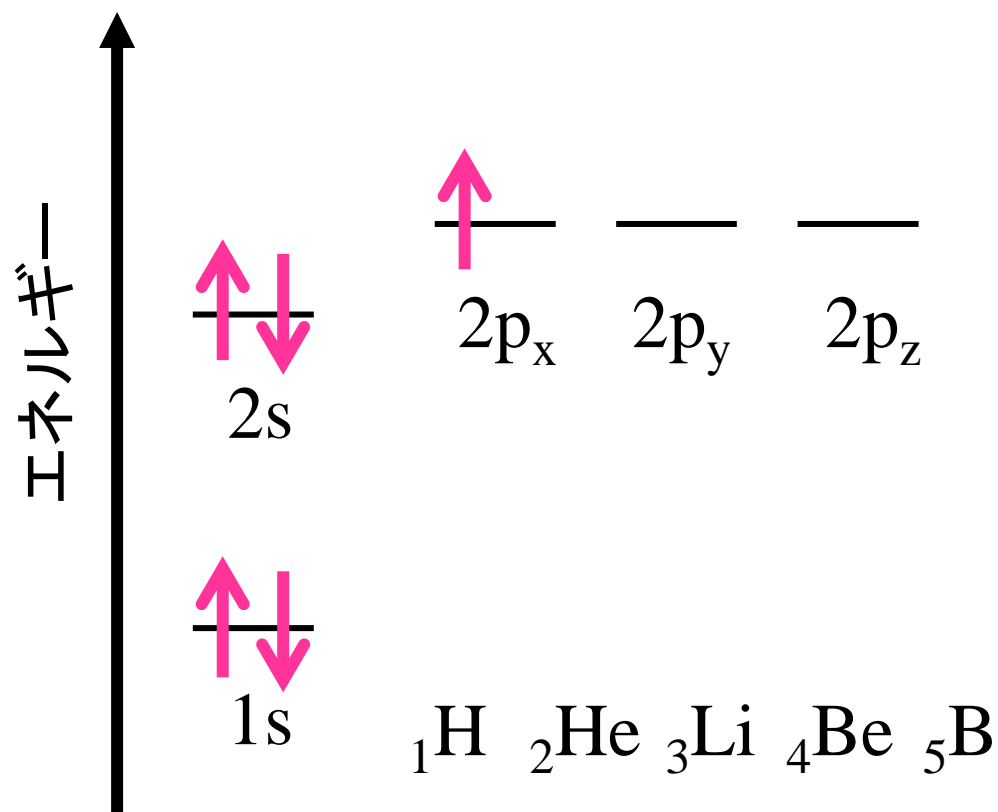
普通はこう書く

実際の軌道のエネルギー

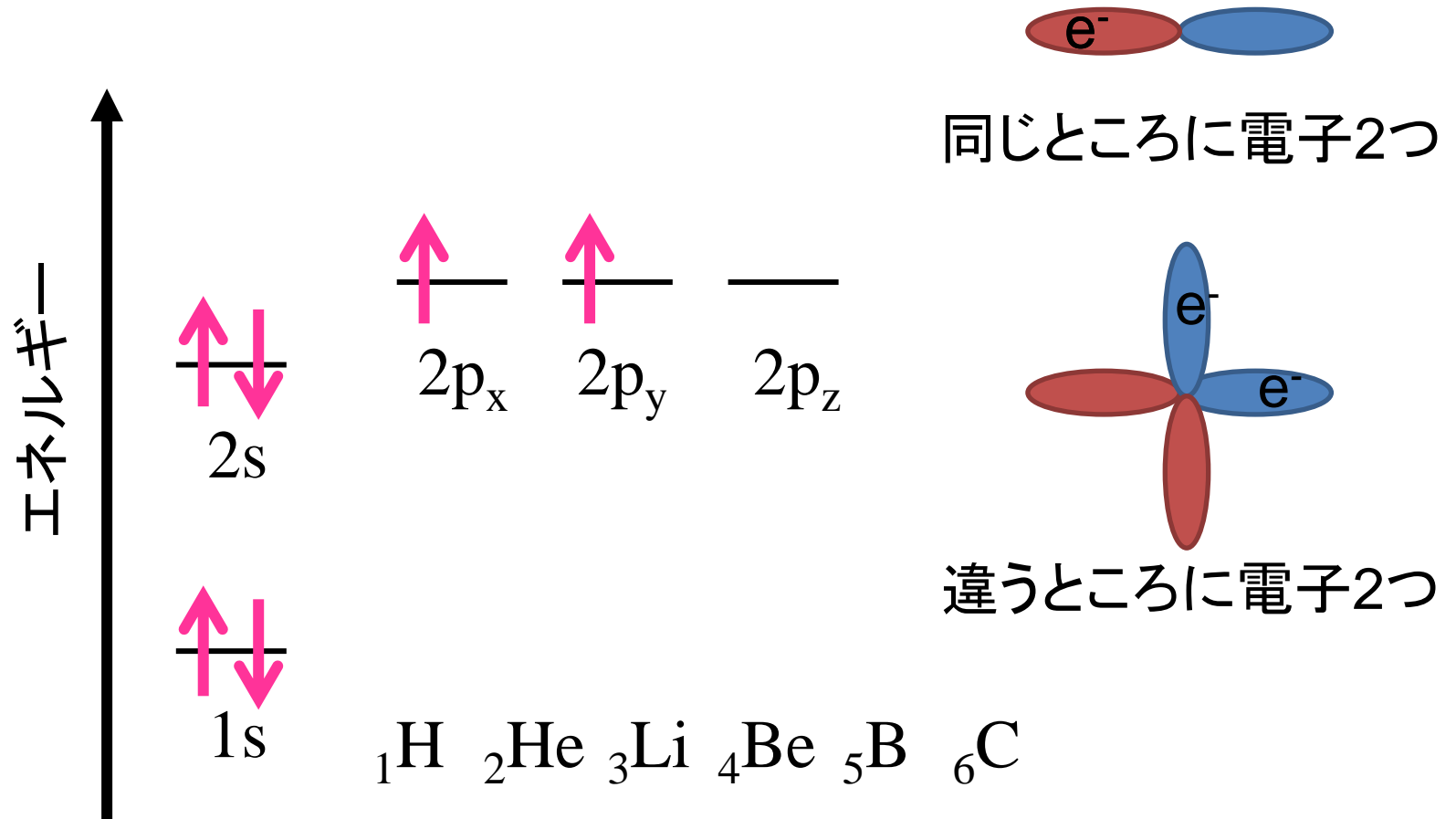
$\overline{4f(7つ)}$
 $\overline{4d(5つ)}$



あとは、エネルギーの低い順に電子を詰めていく.

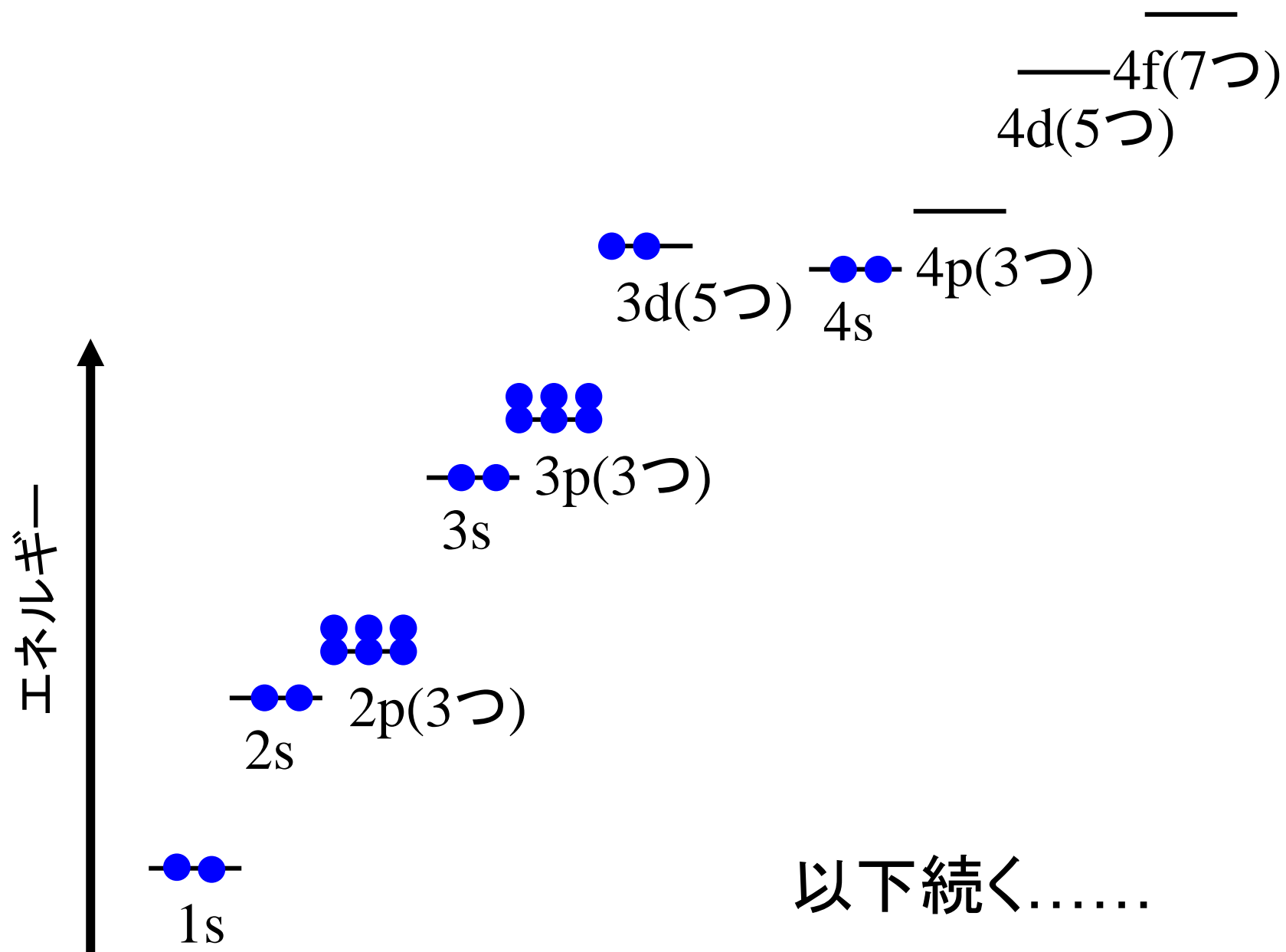


あとは、エネルギーの低い順に電子を詰めていく。



違う軌道に入った方が反発が少ない

さらに、電子はスピンの同じ向きの方が安定(フント則)

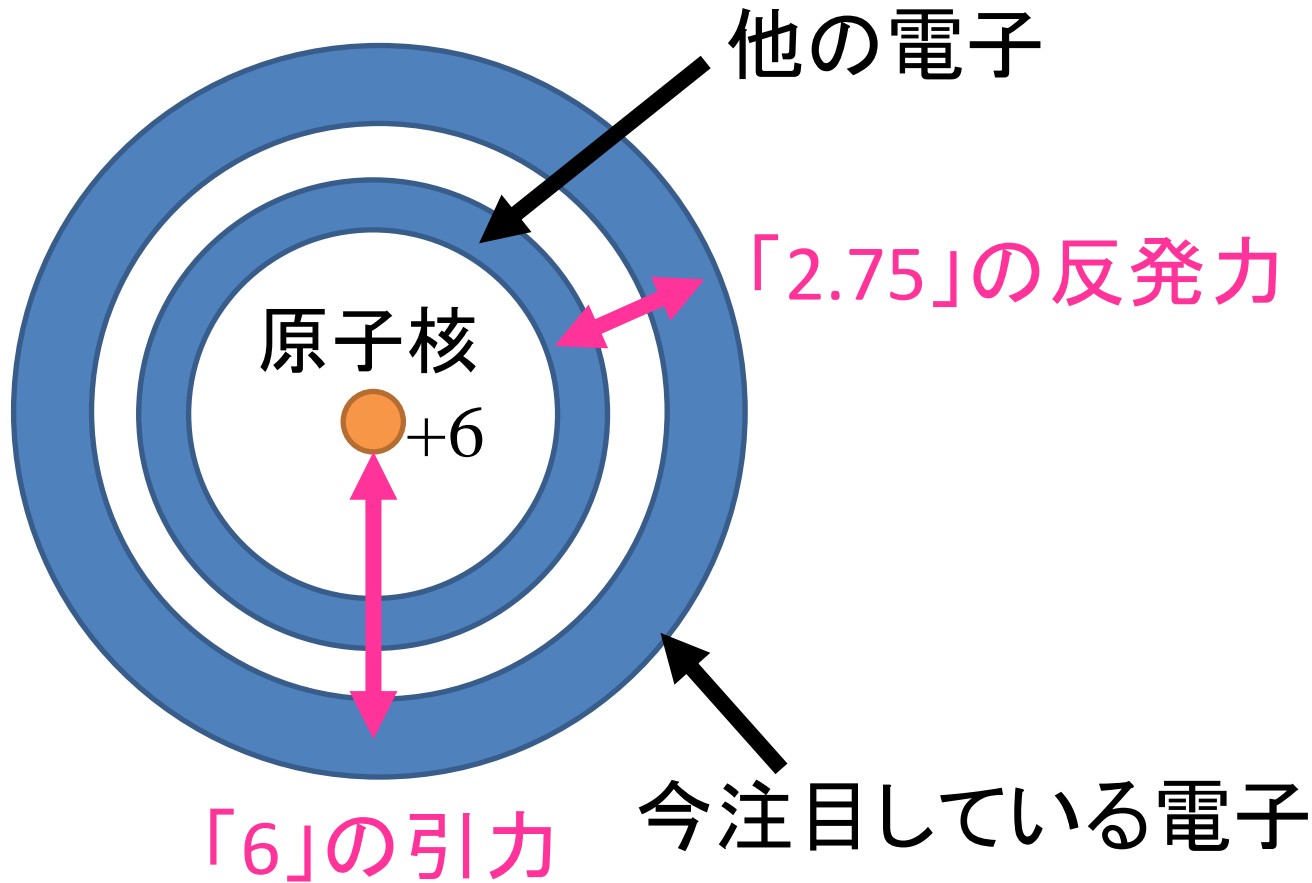


このあたりの、d軌道(およびf軌道)への
電子の入り方などは、また次回.

スレーターの規則と有効核電荷

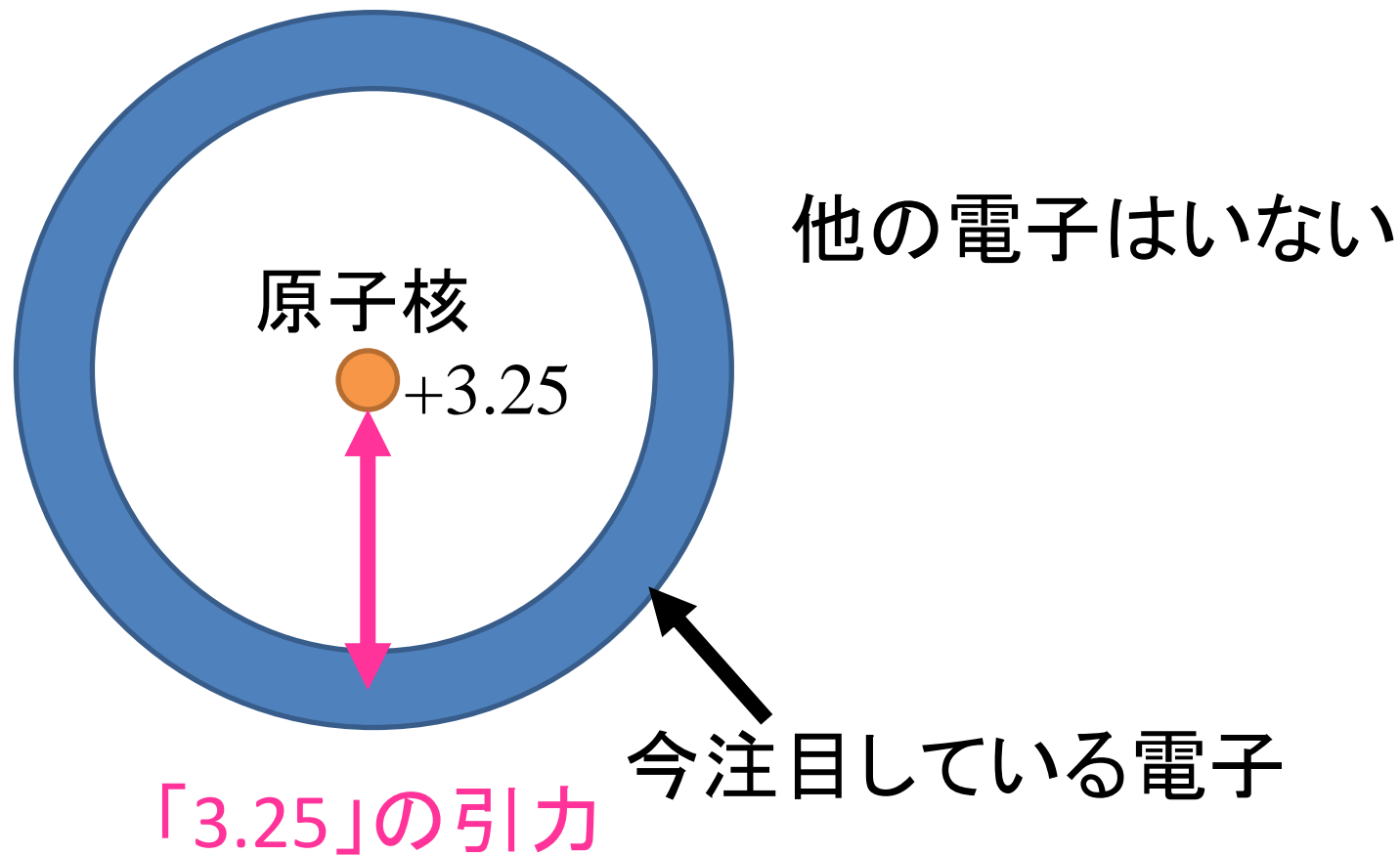
有効核電荷

『原子核の電荷』から『遮蔽効果』を差し引いたもの



$$\text{有効核電荷} = 6 - 2.75 = 3.25$$

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.....



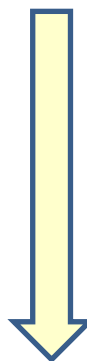
という状態とほぼ等しい, という意味になる.

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。

 原子中：強い引力で束縛

 引きはがす = エネルギーをゼロにするのに、大きなエネルギーを加える必要がある。



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
 - その原子は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方法

「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(*)
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

*細かいことを言うと、1s電子の1s電子に対する遮蔽の係数は0.30になるが、今のところはあまりそこまで気にしなくとも良い。また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

2 (核の電荷)

— 0.35×1 (同じ主量子数の電子が1つ)
(*細かい話を考慮するなら, 0.30×1)

= 1.65
(*同, 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: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

最外殻の電子(2s, 2p)から見た核の電荷
6(核の電荷)

$$\begin{aligned} & - 0.35 \times 3 \text{ (同じ主量子数の電子が3つ)} \\ & - 0.85 \times 2 \text{ (1つ下の主量子数の電子が2つ)} \\ & = 3.25 \end{aligned}$$

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.

*Heの時より見た目の核の電荷は大きいですが, 入る軌道が遠くなっているため実際の引力はもっと弱い.

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)

— 0.35×1 (同じ主量子数の電子が1つ)

= 5.65

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(見た目の核電荷も大きいし, 入っている軌道も1sで原子核に非常に近い).

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)

$$\begin{aligned} & - 0.35 \times 6 \text{ (同じ主量子数の電子が6つ)} \\ & - 0.85 \times 2 \text{ (1つ下の主量子数の電子が2つ)} \\ & = 5.2 \end{aligned}$$

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)

$$\begin{aligned} & - 0.35 \times 7 \text{ (同じ主量子数の電子が7つ)} \\ & - 0.85 \times 2 \text{ (1つ下の主量子数の電子が2つ)} \\ & = 4.85 \end{aligned}$$

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)

$$\begin{aligned} & - 0.85 \times 8 \text{ (1つ下の主量子数の電子が8つ)} \\ & - 1 \times 2 \text{ (2つ下の主量子数の電子が2つ)} \\ & = 0.2 \end{aligned}$$

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.
(もし-2価が生じてても, すぐ電子が外れて 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、その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。

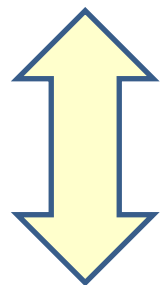
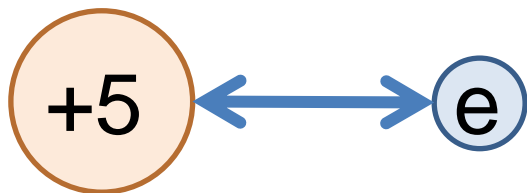
有効核電荷 \neq 原子核が電子を引っ張る力

「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(間違ってい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、
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 \Rightarrow 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 \Rightarrow 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軌道の違いは無視している.

そのためこれら2つの軌道のエネルギー差は, スレーターの規則からは絶対に出てこない!

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

スレーターの規則