

3.8. 多電子原子

平均場近似

- 電子*i*のSchrödinger方程式は以下ようになる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + V_{eff}(r_i) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

1電子問題に分解(されたように見える) 水素原子の1電子問題に似ている。

- 平均場 $V_{eff}(r_i)$ について 球対称な場を仮定し、繰返し計算が必要。"つじつまの合う場"。

- 中心対称性を持つと仮定 → $V_{eff}(r_i)$ も中心対称性を持つ。
- 電子は、水素様原子と同様に、量子数(n, l, m)をもって独立運動する、という近似が可能 変数が3つある。

- 多電子原子の波動関数(空間部分) → θ, ϕ に関しは水素原子と変わらない。

$$\psi_{nlm} = R'_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

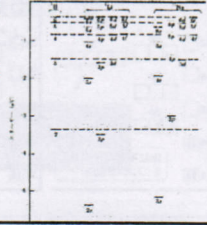
3.8. 多電子原子

平均場近似による多電子原子のオービタル(続き)

$$\psi_{nlm} = R'_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

- 角度部分 → 水素様原子と同じ
- 動径部分 → 水素様原子と異なるが、類似の形 (l の縮退が解ける) 固有エネルギーが異なる。

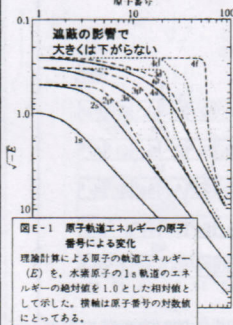
- 多電子原子についても、水素様原子と同様、各オービタルに1s, 2s, ... など名付ける。



標準的内容にReturn

3.8. 多電子原子

各オービタルのエネルギー準位



多電子では軌道の縮退が解ける

<遮蔽と浸透> +2で対消滅
遮蔽: 内側の電子の存在により、原子核の電荷が $Ze \rightarrow Z_{eff}e$ 有効核電荷と小さくなる。
浸透: l の小さい軌道は原子核の近傍に存在する確率が相対的に大きいので、遮蔽の効果が弱まる。(が大きいと遮蔽も大きい)
...次のスライド参照

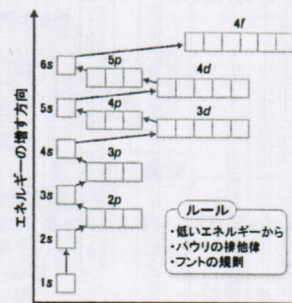
物質の科学・量子化学(放送大学テキスト)

3.9. 構成原理

多電子原子の軌道 2

b. 電子の詰まり方のルール

- 電子はエネルギーの低い軌道(箱)から順番に入っていく。
- 主量子数*n*が同じであってもs軌道、p軌道、d軌道のエネルギーが異なる。内殻の電子が外殻の電子に影響を及ぼすためである。一般に、 $ns(n-1)d$ ($n-2$)の順位は接近、これらはnp順位より低い。
- 1つの軌道には2個の電子しか入れない。(パウリの排他律)
- パウリの排他律が許す限り、2つ以上の電子は、スピン対を作らないように配列する。



図の出典: <http://rikanet2.jst.go.jp/>

3.9. 構成原理

多電子原子の軌道 3

c. パウリの排他律

パウリの排他律

- 軌道1つに対し電子は2つまでしか入れない。
- 二つの電子のスピンはたがいに反対である。

電子のスピンは...
↑の記号で表す スピン量子数 = +1/2
↓の記号で表す スピン量子数 = -1/2

電子は単なる電荷を持つ質点ではなく、コマのように自転していると考えられていることができる。

パウリの排他律により以下のような電子の配置は許されない

- 1つの軌道に3つ以上の電子が入っている。
- 電子のスピンが互いに反対ではない。

図の出典: <http://rikanet2.jst.go.jp/>

3.9. 構成原理

多電子原子の軌道 4

d. フントの規則

フントの規則

2つ以上の電子は同じエネルギーの軌道が複数あれば、それぞれ異なる軌道に入り、スピン対を作らないように配列する。

フントの規則により、以下のような電子配置はとることができない。

- 同じエネルギーの軌道があるので、別々の軌道に入らなければならない。
- 別々の軌道に入っているが、スピン対を作らないように配列しなければならない。

交換相互作用

図の出典: <http://rikanet2.jst.go.jp/>