

# 「無機化学 I」 (担当・松坂) 参考資料

～ 多電子原子の基底状態における電子配置の理解にむけて ～

## 【多電子原子における電子間反発の近似的取り扱い(1)】

$$\left[ \begin{array}{l} \text{各電子が感じて} \\ \text{いる電場} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{原子核中の陽子} \\ \text{が形成する電場} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{同じ原子中の自分以外} \\ \text{の電子が形成する電場} \end{array} \right] \quad (1)$$

ここで、電子間反発の取り扱いを容易にするために、**電子が原子核の周囲に球状に分布**<sup>\*)</sup>しているものと近似すると

$\left[ \begin{array}{l} \text{球状に分布した電荷の} \\ \text{形成する電場} \end{array} \right] \stackrel{\text{等価}}{=} \left[ \begin{array}{l} \text{球の中心に位置する} \\ \text{点電荷の形成する電場} \end{array} \right] \quad (2)$	}	電磁気学からの帰結 → 次々ページ参照
$\left[ \begin{array}{l} \text{球の中心に位置する} \\ \text{点電荷の大きさ} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{注目している点からみて、} \\ \text{球の内側に位置する電荷} \\ \text{の総計} \end{array} \right] \quad (3)$		

(2)、(3)から(1)を単純化することができて (→ 次ページに続く)

<sup>\*)</sup> sオービタル以外は球状ではないのになぜこの近似をするのか？

⇒  $2p_x$ オービタル、 $2p_y$ オービタル、 $2p_z$ オービタルはいずれも球状ではないが、**これら3オービタルを1セットで考えると**、電子は原子核の周囲に球状に分布しているものとみなせる。その他のオービタルも同様。

## 【多電子原子における電子間反発の近似的取り扱い (2)】

$$\begin{aligned}
 \left[ \begin{array}{l} \text{各電子が感じて} \\ \text{いる電場} \end{array} \right] &= \left[ \begin{array}{l} \text{原子核中の陽子} \\ \text{が形成する電場} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{同じ原子中の自分以外} \\ \text{の電子が形成する電場} \end{array} \right] \quad (1) \\
 &= \left[ \begin{array}{l} \text{原子核中の陽子} \\ \text{が形成する電場} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{原子核に仮想的においた} \\ \text{負の点電荷が形成する電場} \end{array} \right] \\
 &= \left[ \begin{array}{l} \text{原子核の位置に正味で残った} \\ \text{正電荷が形成する電場} \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

となる。ここで

$$\left[ \begin{array}{l} \text{原子核の位置に} \\ \text{正味で残った正電荷} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{原子核中の} \\ \text{陽子の正電荷} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{原子核に仮想的に} \\ \text{おいた負の点電荷} \end{array} \right]$$

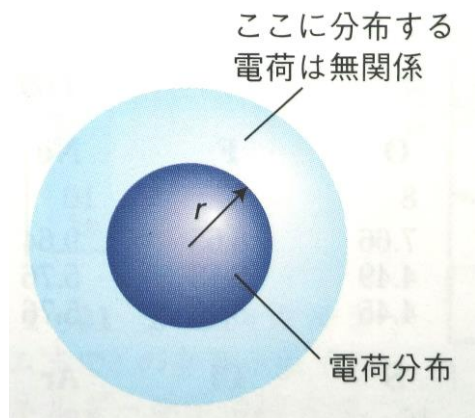
$$Z_{\text{eff}}(+e) = \overset{\text{原子番号}}{\downarrow} Z \cdot (+e) + \overset{\text{遮蔽定数}}{\downarrow} \sigma \cdot (-e)$$

$\therefore Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$
<span style="color: red;">有効核電荷</span> (effective nuclear charge)
<span style="color: red;">原子番号</span> (陽子数)
<span style="color: red;">遮蔽定数</span>

同一原子中の自分以外の電子から受ける反発の効果は、見かけ上、原子核の陽子から受ける引力を部分的に遮るように働く

【参考】「電磁気学からの帰結」の意味するもの(→ 物理学 I・II の復習)

球状に分布した負電荷から受ける反発力の大きさ (電子になった気分で・・・)



自分が原子核から半径  $r$  の距離にあるとする。

自分よりも外側に存在する自分以外の電子からの反発力をすべて足し合わせるとゼロになる。

自分よりも内側に存在する自分以外の電子からの反発力をすべて足し合わせた結果は、自分よりも内側に存在する自分以外の電子すべてが中心の原子核の位置に一点集中している場合に受ける反発力と同じになる。

## 【注意】

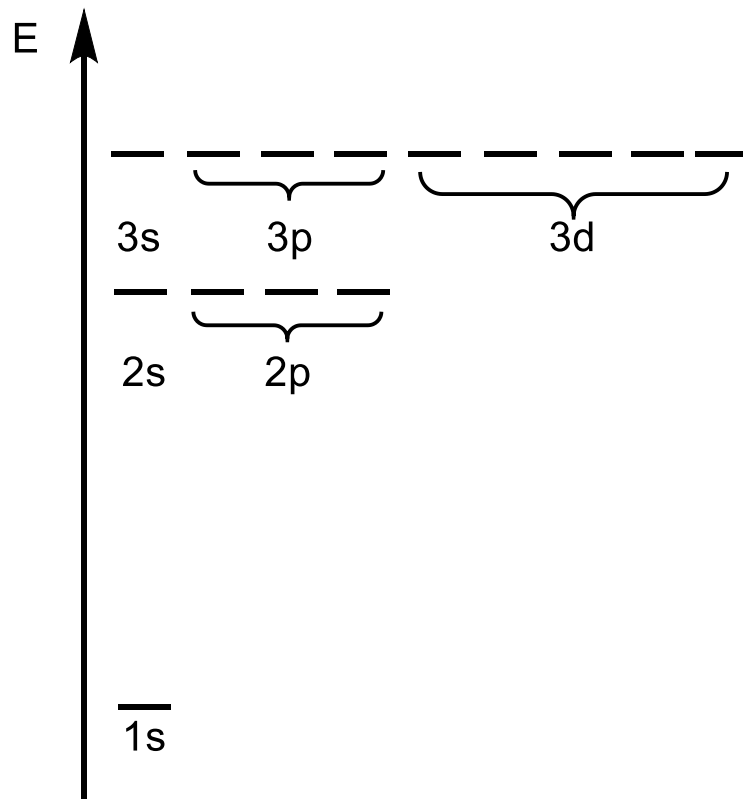
多電子原子の基底状態における電子配置を理解するうえで不可欠な「貫入」、「遮蔽」、「有効核電荷」の概念を理解するために明確にすべき点:

- ・どのオービタルの、どのオービタルへの「貫入」を考えるのか
- ・どのオービタルの電子が、どのオービタルの電子から受ける「遮蔽」を考えるのか
- ・どのオービタルの電子が感じる「有効核電荷」を考えるのか

## 【孤立した原子の原子オービタルのエネルギー】

### ・単電子原子(水素原子)

同一原子内の電子間反発無し

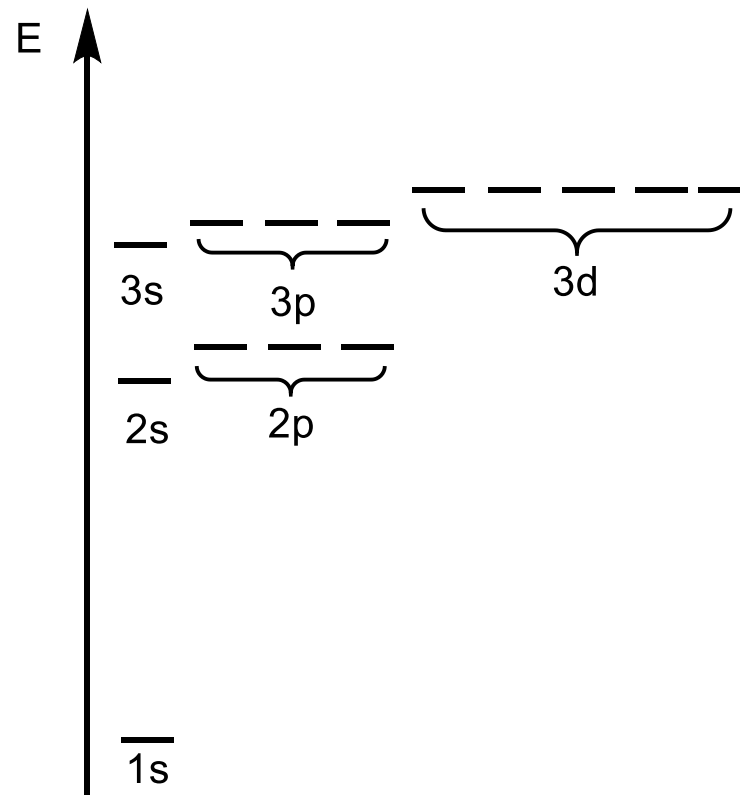


主量子数 $n$ の値が等しいオービタルのエネルギーはみな等しい。

$$E(ns) = E(np) = E(nd) = \dots$$

### ・多電子原子

同一原子内の電子間反発有り



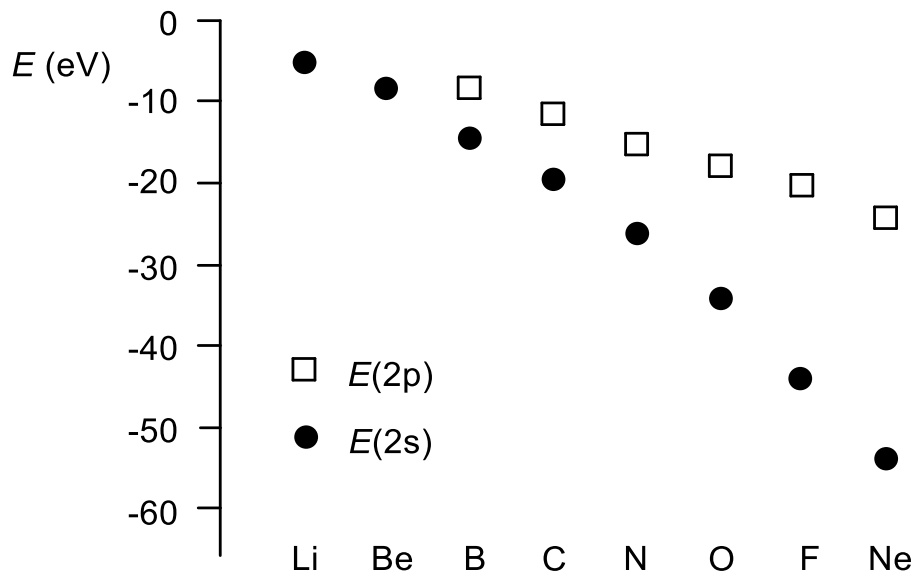
主量子数 $n$ の値が等しいオービタルでも方位量子数 $l$ が異なれば

$$E(ns) < E(np) < E(nd) < \dots$$

# 【原子番号の増加に伴い、最外殻オービタルのエネルギーはどのように変化するか】

～ 第2周期元素を例に ～

## ・実験結果



## ・特徴

原子番号の増加に伴い  $E(2s)$ 、 $E(2p)$ のいずれも低下する。  
 $E(2s)$ の低下の度合いは、 $E(2p)$ の低下の度合いよりも大きい。

・追加課題： これらの実験事実は最外殻オービタルの電子が感じる有効核電荷と関連付けてどのように理解できるだろうか？

👉 原子番号が1つ増加すると

原子核に陽子が1個増加し、最外殻オービタルの電子が感じる引力が増加する。  
最外殻に電子が1個増加し、最外殻オービタルの電子が感じる反発力が増加する。  
これらの結果、 $Z_{\text{eff}}(2s)$ 、 $Z_{\text{eff}}(2p)$ はどのように変化するかを考えてみよう。