

1310：多電子原子のエネルギー準位の方位量子数と磁気量子数で分離する理由

(水素原子軌道のエネルギー準位は主量子数のみで決定されますが、多電子原子では方位量子数、磁気量子数も関与します。その理由を概念的に示します)

キーポイント：s 軌道と p 軌道による電子分布の違い；内殻 s 軌道電子との反発；力とエネルギーの関係

[1280](#) で述べたように、角から電子までの平均距離 (\bar{r}) は 1 式で与えられます。方位量子数 (l) が関与します。同じ主量子数でも、方位量子数が大きくなると原子核からの距離が小さくなります。s 軌道は $l=0$ 、p 軌道は $l=1$ ですので、主量子数が同じなら、p 軌道にある電子の方が s 軌道のそれより原子核の近くにあります。もしそうなら p 軌道のエネルギー準位が s 軌道より低くなるはずですが、しかし、実際は s 軌道の方が低いのです。その理由を説明します。

$$\bar{r} = \frac{a_0 n^2}{z} \left\{ \frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right\} \quad 1$$

2s 電子と 2p 電子を比べてみましょう (2s 軌道, 2p 軌道に入る電子をそれぞれ 2s 電子, 2p 電子と言います)。まず、水素原子あるいは He^+ , Li^{2+} のように系に 1 個の電子のみある場合は 2s と 2p の電子エネルギーは等しいことはすでに述べました ([1300](#))。つまり、両者間で原子核から電子までの平均距離が異なっても、(電子 1 個の場合は) エネルギー準位に影響を与えないのです。

しかし電子が複数ある場合は、電子と電子の間の反発があります。反発はエネルギー準位を高くする原因です。この場合、内殻電子がある場合は、遮蔽効果を少なく受ける s 電子は p 電子より低くなります。一般に、エネルギー準位の分離は同じ主量子数なら方位量子数の小さいほど低くなります。この事実は定性的に次のように理解することができます。

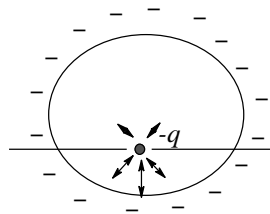


図 1. 電荷に覆われた荷電粒子は力を受けない。下からの反発は電荷間の距離が近いが、壁面の面積が小さく、上部からの反発は力が小さいが壁面の面積が大きくそれらが相殺し合って 0 となる

図 1 に示すように均等な電荷に包まれた球の中に電荷 $-q$ を帯びた粒子があるとしましよう。問題は、その粒子にどのような力が働くかということです (力はエネルギーの原因!)。

結論をいうと、その粒子には力が働かなくなります。理由は、粒子の位置の上部と下部

に分けると、上部の電荷は粒子を下部方向に押し、下部の電荷は粒子を上部に押しそれらの力の総和が 0 となるのです。力が働かないから、外部電荷と粒子の電荷のクーロン反発エネルギーも 0 です。

[1290](#) で示したように、 $2s$ 原子軌道の一部は $1s$ の内側にあります。その中にある電子は $1s$ 軌道にある電子からのクーロン反発エネルギーは 0 となります。それに対し $2p$ 軌道に入る電子は、 $1s$ 軌道より内側に存在する量は $2s$ より比べて少ないため、クーロン反発エネルギーは多くなります。したがって、反発の少ない $2s$ 軌道のエネルギーは低くなり、反発の多い $2p$ は高くなるということになります。このような理由で、方位量子数が大きいほど内殻の s 軌道電子との反発がより大きくなります。