

1320 : 多電子原子の原子軌道への電子の入り方の規則

(基底状態の原子の電子配置の仕方には簡単なきまりがあります。その決まりと理由を解説します)

キーワード:電子のスピン; α スピン; β スピン; パウリの原理; フント則; ボーズ粒子, フェルミ粒子; スピン量子数; 全スピン量子数; 磁気モーメント; 縮重; スピン多重度; 電子配置

まず, 電子の**スピン (spin)**, **パウリ (Wolfgang Pauli (1900-1958), オーストリア) の (禁制) 原理 (Pauli's exclusion principle)** 及び**フント則 (Hund's rule (Hund 氏の詳細は不明))** について説明する必要があります (この説明は長くなります)。

電子を古典力学で考えるような単なる粒子と考えると, 同一状態 (例えば原子軌道の一つ) にいくつもの電子を詰め込むことは可能と思われそうですが, 微視的世界では必ずしもそうはならない場合があります。2種類あることが知られています。

[ボーズ粒子とフェルミ粒子]

2種類ある粒子の一つは, 複数の粒子が同一状態を占めることのできるタイプの粒子で, **ボーズ統計粒子 (boson : ボーズ粒子)** とよばれます。ボーズ粒子の例は, 光子, パイ中間子, ヘリウム原子などです。他方は同一状態に同じ粒子が2個以上存在できないもので, **フェルミ統計粒子 (fermion : フェルミ粒子)** とよばれます。 boson および fermion は粒子固有の性質です。

電子は fermion に属し, 同一状態に2個以上存在することを避ける粒子です (電子がなぜ fermion であるかはわかりません)。ここでいう状態とは空間的状态 (電子が占めている軌道 χ) だけでなく電子自身の状態も含まれます。なお, 電子のほか, 陽子, 中性子もフェルミ粒子の仲間です。

[電子のスピンとスピン量子数]

電子自身の状態 (内部状態) は2種類あることが知られています。古典的モデルでいえば, 電子の自転に対応するので**スピン (spin)** とよばれます。概念がつかみやすいので古典的モデルで説明します。

電子を一応“球”と仮定しましょう (図1)。回転モーメントの大きさは測定されていて, $+\hbar/2$, $-\hbar/2$ の値を有することが知られています。それらの 一方を, **α spin 電子**, 他方を **β spin 電子** とよびます。 \hbar はプランクの定数を 2π で割った値で, $1.054572 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ の量を持ちます。なお, \hbar につく係数, $1/2$ および $-1/2$ を**スピン量子数 (spin quantum number)** とよびます。

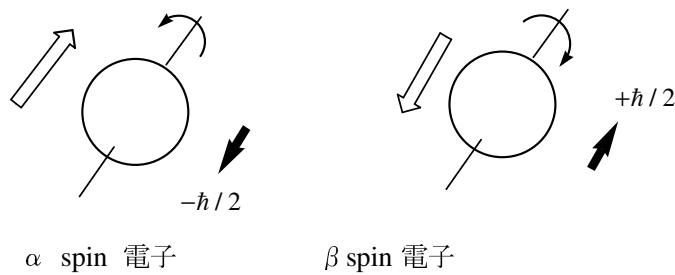


図 1. 電子の回転モーメント（黒矢印）と磁気モーメント（白矢印）の方向

[Pauli の原理]

スピン状態も含めると、一つの軌道には fermion である電子は、スピンを異にして 2 個までの電子を占めることができます。これを **Pauli の (排他) 原理 (Pauli's exclusion principle)** といいます。

原子軌道 χ は空間座標（直交座標表現では, x, y, z ; 極座標表現では, r, θ, ϕ) を持ち、スピンは電子のスピン状態を表すスピン座標を持ちます。これらの事象は独立していますので、電子の状態はそれらの関数の積であらわすことができます。たとえば、電子 1 が α スピンを持ち χ を占めるとき $\chi(1)\alpha(1)$ とか、電子 2 が β スピンを持ち χ を占めるとき $\chi(2)\beta(2)$ のように表現します。

[電子スピンの磁気モーメント]

図 1 に示すように電荷を有している球は自転により磁力線（**磁気モーメント (magnetic momentum)**）を発生します。したがって、磁場を与えると、エネルギー差が生じます。

図 2 の a および b は、軌道を横棒又は丸で、電子スピンを上下の矢印で表しています。通常上向きの矢印を α spin 電子とします。一方、c と d の表現は電子 spin が議論されないようなときに用いられます。

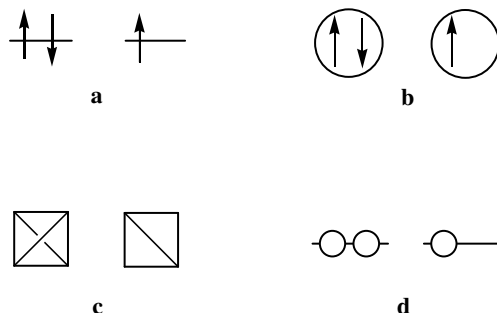


図 2. 電子が軌道を占めているときの図示方法

[Hund 則]

縮重 (degeneration : 同じエネルギー準位の状態が複数あること) している原子軌道へ複数の電子が入る場合の入り方を考察しましょう。Pauli の原理を考慮して 2 つの縮重した軌道

(χ_a, χ_b) に2個の電子が入る可能性の組合せを図3に示します。

状態 A, A' および B, B' は, (電子は区別できないので,) これらの状態のエネルギーはすべて等しいと考えられます。同様に C と D とのエネルギーも等しい。

E と F は, これらの系に磁場を掛けられない限りそれらのエネルギーは等しくなります。磁場はないとき, A, C, E の状態のうちどの状態が最もエネルギーが低いかという問題になります。

状態 A のエネルギーが最も高いことは容易に推測できます。というのは, 2 個の電子が同一軌道を占めているため, 電子 1 と 2 とは近くに存在する確率は大きいため電子間の反発エネルギー (正の値) が大きくなるからです。

C と E の比較で, それらのちがいは電子のスピンのみです。軌道の形状や大きさははっきりしているようなものではなく, 厳密に言えば軌道の大きさは無限大です。このような理由で, 軌道 χ_a に入っている電子の“少し”は軌道 χ_b の近くに存在するのです。 χ_a 軌道の電子と χ_b 軌道の電子とが近くにあれば当然電子間の反発が大きくなり, その分エネルギーが高くなります。

状態 C ではこの可能性は大きくなりますが, 状態 E では少なくなります。何故なら2つの電子のスピンが同じであるため Pauli の原理により, χ_a から χ_b へ, あるいは χ_b から χ_a への電子の接近しにくくなるからです。よって電子間反発は少なくなり軌道のエネルギーは低くなります。したがって, E の電子配置が最もエネルギーが低いことになります。

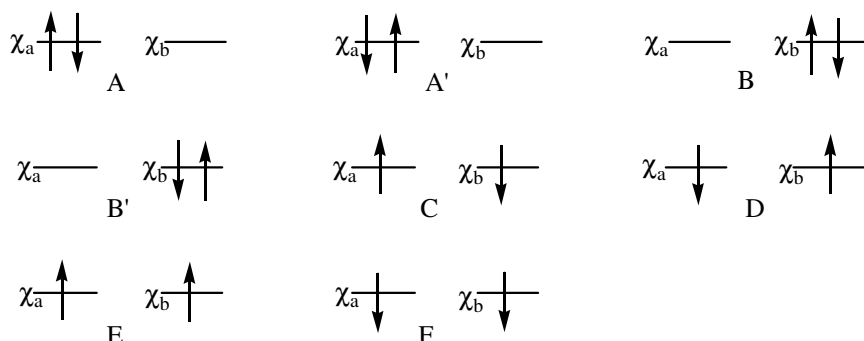


図3. 2つの縮重した軌道に2個の電子が入るときの可能性]

[全スピン量子数]

電子1個は+1/2 又は-1/2 の量子数を持ちます。個々の電子のスピン量子数の和を考えます。もし2個の電子が共に α スピンを持つ場合は, $1/2 + 1/2 = 1$ となり, 1つが α , 他方が β スピンの場合は $1/2 - 1/2 = 0$ となります。2個共 β スピンを持つ場合は $-1/2 - 1/2 = -1$ となります。個々の電子のスピン量子数の総和の絶対値を**全スピン量子数 (total spin quantum number)** とします。

$$S = |s_1 + s_2 + \dots + s_n| \equiv \left| \sum_{i=1}^n s_i \right|$$

縮重した軌道への電子の入り方は一般的には全スピン量子数が最大になるような電子配置 (electronic configuration)をとる。これを **Hund 則 (Hund rule)** といいます。

[スピン多重度]

1260 で方位量子数 l に対し $2l+1$ の磁気的状態が存在し、それらを磁気量子数 m で表しました。同様に、全スピン量子数 S に対し $2S+1$ の磁気的状態があります (磁場を与えると、 $2S+1$ 個の異なるエネルギー状態に分離する)。この数を **スピン多重度 (spin multiplicity)** とよびます。この数 1, 2, 3, ... をそれぞれ一重項状態 (singlet state), 二重項状態 (doublet state), 三重項状態 (triplet state) ... とよびます。たとえば、水素原子は 1 個の電子をもちますので $S=1/2$, スピン多重度は $2 \times (1/2) + 1 = 2$ となり二重項状態です。He は最もエネルギーの低い状態 (**基底状態 (ground state)** という) では、スピンを逆にして 2 個の電子を持つので、 $S=1/2+1/2=0$ となり、 $2S+1$ は 1 ですので、一重項状態ということになります。

[原子軌道への電子の入り方]

以上の規則を踏まえて基底状態での原子軌道への電子の入り方をまとめますと、(1)電子はよりエネルギー準位の低い軌道を占め、(2)一つの原子軌道には 2 個までの電子が入り、(3)エネルギー準位の等しい原子軌道が複数ある場合は全スピン量子数が最大になるように入ります。このルールに従い、周期律表の H から Na までの電子配置を図 4 に示します。

H	$1s^1$	
He	$1s^2$	
Li	$1s^2 2s^1$	
Be	$1s^2 2s^2$	
B	$1s^2 2s^2 2p^1$ or $1s^2 2s^2 2p_x^1$	
C	$1s^2 2s^2 2p^2$ or $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	
N	$1s^2 2s^2 2p^3$ or $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	
O	$1s^2 2s^2 2p^4$ or $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	
F	$1s^2 2s^2 2p^5$ or $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$ or $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	
		1s 2s 2p_x 2p_y 2p_z 3s

図 4. 多電子原子の電子配置

上図にあるように、 $1s$ 軌道に電子 1 個が入っている状態を $1s^1$ また 2 個入っているときは $1s^2$ のように記号で表わします。Li 原子は $1s^2 2s^1$ となります。