

テキスト鑑定「原子の電子配置」

原子の電子配置は、原子の化学的性質・元素の周期律と密接に関係してたいへん重要であり、基礎化学・物理化学の重要なテーマとなっている。ところが、テキストの記述に問題がありながら、そのまま教師にすら見過ごされ、学生にも正しい理解がされないままになっていることが多い。

1. 電子配置の組み立て

厳密には原子全体のエネルギーが最低になる基底状態を求める必要があるのだが、多くのテキストでは、 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ などの原子軌道のエネルギーに高低の順序を導入し、エネルギーの低い軌道から順に電子が配置（収容）されるとしている。

原子の電子配置を予測できればたいへん便利であり、原子の性質の理解にも役立つ。実際、簡単な規則で、原子の電子配置の大略を導くことができる。ところが、テキストに示された規則には重大な問題がある。実験で決まった電子配置と食い違うケース（例外）があり、そもそも、その規則の根拠が危うい。

Check Point 1: 軌道エネルギーの順序が原子によって変化することが考慮されているか？

$4s < 3d$ としているテキストがほとんどだが、これは、 K 、 Ca では正しいが、周期表で Ca の次の Sc 以降では、 $3d < 4s$ となるので、つねに $4s < 3d$ としているのは正しくない。規則の例外となる Cr と Cu ではその原因として $3d < 4s$ になるからとしているケースもあるが、その前後の原子でも $3d < 4s$ なので、その記述は正しくない。これと似たことは、 $5s$ と $4d$ の順序にも見られる。 Rb 、 Sr では $5s < 4d$ だが、 Sr の次の Y 以降では $4d < 5s$ となる。このことは、Hartree-Fock 法など、高レベルの量子化学計算で、容易に確かめることができる。

規則と実際の軌道エネルギーの順序とが逆転しているケースでも、規則通りに電子を配置することでいくつかの例外を除き実際の原子の電子配置を組み立てることができる。電子配置の組み立て規則において、電子が軌道エネルギーの低い順に配置されるとするのではなく、単に電子配置で優先される軌道の順番を、 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$ 、 $4s$ ・・・などとすると、軌道エネルギーの順序の不正確さを回避できるので、ベターである。

Check Point 2: 電子配置が軌道エネルギーの順序で決まるとは限らないことへの対応が適切か？

原子の基底状態が、電子が配置される軌道のエネルギーの総和が最小になるように決まるとする考えは粗い近似に過ぎず、実際は、電子間の相互作用によるずれを考慮する必要があり、さらには、1つの電子配置だけでなくいくつかの電子配置どうしの相互作用（電子相関）を考慮することで改善される場合もある。高度な理論をテキストに示すのは、必ずしも適切でないことが多いので、実験や高度な理論で確認されている原子の電子配置を簡便に組み立てる規則として、軌道エネルギーの低い順ではなく、単に電子が配置される順番の傾向を示すのが、教育用のテキストには適切である。

2. 軌道エネルギーの順序

軌道エネルギーの高低の順序は、それだけで原子の電子配置が決まるとは限らないにせよ、化学のさまざまな問題について考察し理解を進める際に非常に重要であることには異論をさしはさむ余地はない。したがって、多電子原子の軌道エネルギーの順序が $2s < 2p$ となることや $3s < 3p < 3d$ となることについては、テキストでその理由を適切に説明することが望まれる。

Check Point 3: 多電子原子の軌道エネルギーの順序 $2s < 2p$ 、 $3s < 3p < 3d$ が適切に説明されているか？

この問題について適切な説明がなされているケースは、意外と少ない。このことの説明に、s, p, d の順に電子が遠くに分布するため、さらには、方位量子数が大きい（方位量子数は、s=0, p=1, d=2）ほど角運動量が大きくなり遠心力を強く受けて電子が原子核から遠くを回るため、原子核から受ける引力が弱くなり、エネルギーが高くなるなどと説明していることがあるが、正しくない。これは、水素原子にも当てはまる特徴を利用して、水素原子の場合、2s と 2p、3s と 3p と 3d は、それぞれ同じエネルギーなので、多電子原子の説明にはなっていない。また、多電子原子で、2s より 2p（3s より 3p や 3d）が遠いところを回るといのは、必ずしも自明でなく、むしろエネルギーの高低と表裏一体の関係にあるので、説明になっていない。

テキストの大半に、水素原子の軌道について、軌道関数やその動径分布の距離依存性の図が示されている。図1に $n=3$ までの軌道関数の距離依存性を示す。また、図2に、1s 軌道から 4f 軌道までの動径分布を示す。水素原子の軌道エネルギーは、主量子数 n だけで決まるが、電子分布には、方位量子数 l による違いが認められる。原子核からかなり遠い部分の電子分布を注意深く見ると、 $2s > 2p$ 、 $3s > 3p > 3d$ になっている。これは、電子分布の特徴として多くのテキストで述べられていることと食い違っている。ちなみに、原子核からの距離 r の期待値 $\langle r \rangle$ を水素原子について調べると、その結果は、 n が同じなら、 l が大きいほど小さく（近距離に）なっている（このことは量子力学や量子化学の著名なテキストに古くから記されている）。なお、実際の多電子原子の電子分布を高度な量子化学計算で調べてみると、 $\langle r \rangle$ は、 $2s < 2p$ 、 $3s < 3p < 3d$ になっていて、軌道エネルギーの高低の傾向と符号する。ただし、実際の計算結果では、軌道エネルギーの高低がなぜそうなるかの説明にはならない。

水素原子と多電子原子の本質的な相違は、多電子原子では、着目している電子の他にも電子が存在することである。このため、電子が原子核から受ける引力が実質的に弱められ、原子核の有効核電荷が原子番号より小さくなることを考慮する必要がある。有効核電荷は、原子番号 Z から遮蔽定数 s を差し引いた量 $Z_{\text{eff}} = Z - s$ として見積もられる。遮蔽定数は、原子中に存在する他の $Z-1$ 個の電子から受ける静電反発力が原因で、もしも、 $Z-1$ 個の電子すべてが原子核の近くにあれば、それらすべてが原子核の方向とは反対方向に反発力を与えることになるので、その分原子核からの引力が相殺され、 $s = Z-1$ となって、 $Z_{\text{eff}} = Z - (Z-1) = 1$ となる。

2s と 2p に対する、遮蔽定数の大きさはどうなるだろうか。内殻 (K 殻) の 1s 軌道に電子が配置されているとして考えてみよう。2s, 2p は K 殻より外側の L 殻に属するので、それらに対する 1s 電子の遮蔽効果が完全であるとする $s=1$ になる。しかしながら、2s, 2p の電子分布を見ると、1s に対して完全に外側にあるとはいえない。とくに 2s は、原子核の直ぐ近くにも電

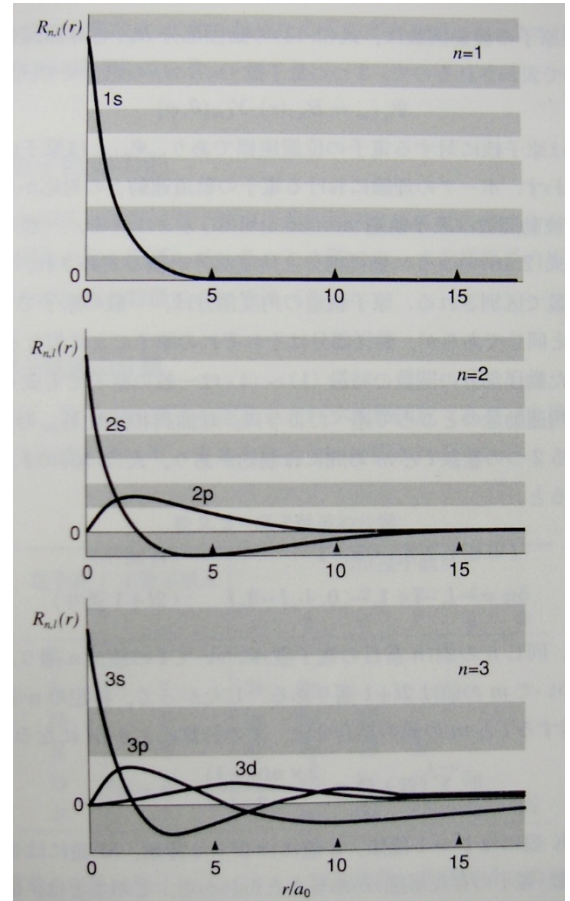


図1 水素原子の軌道関数の r 依存性 ($R(r)$: 動径部分、 a_0 : ボーア半径)

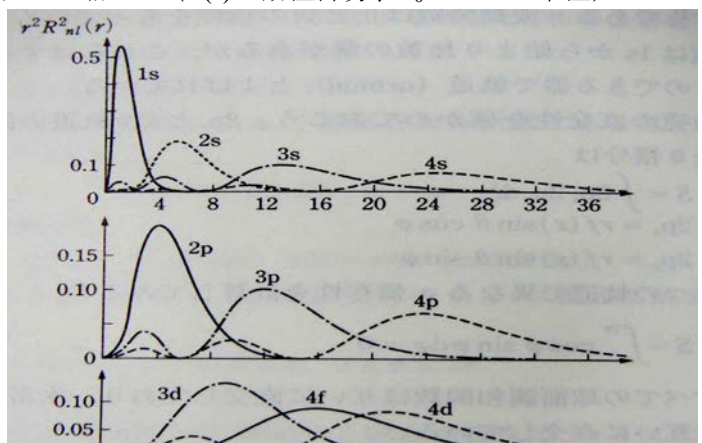


図2 水素原子の軌道関数の動径分布 $D(r) = r^2 R^2(r)$ ($R(r)$: 動径部分、 a_0 : ボーア半径)

子が現れる確率がかなりあるので、遮蔽が不完全になる。これに対し、 $2p$ は、原子核付近に電子が現れる確率がほぼ 0 であり、 $1s$ 電子による遮蔽効果は、 $2s$ に対するよりかなり大きくなる。よって、有効核電荷は、 $2s$ の方が $2p$ よりかなり大きくなり、軌道エネルギーは $2s < 2p$ になることがわかる。

$3s, 3p, 3d$ についても、原子核に近い位置に電子が現れる確率を比べて見ると、 $3s > 3p > 3d$ となることから、内殻の電子による遮蔽効果の大きさは、 $3s < 3p < 3d$ となって、有効核電荷は $3s > 3p > 3d$ となると予想され、結果として、軌道エネルギーの順序は、 $3s < 3p < 3d$ となることがわかる。

たいへん残念なことに、多電子原子の軌道エネルギーの順序について、 $2s, 2p$ および $3s, 3p, 3d$ について上記のような説明が適切になされているテキストは、非常に少ない。 $3d$ と $4s$ の順序のように、微妙な場合は別にして、同じ電子殻の軌道どうしのエネルギーの高低については、原子核の近くの電子分布の特徴に基づいて遮蔽効果および有効核電荷の大きさを議論すれば、その傾向を把握することができ、原子の性質や元素の周期律を考えるときの重要な根拠が得られるので、テキストで解説されることが望まれる。

なお、多くのテキストで、原子核から遠い部分の電子分布に基づいて軌道エネルギーの高低が議論されているが、それは、すでに述べたように適切でない。軌道のエネルギーの高低を論じる上で、近距離とくに原子核に近いところが重要であることは、遮蔽効果が本質的に重要であることから明らかであるが、エネルギーを決める要因が、原子核からの静電引力であり、その位置エネルギーが $1/r$ の形をしていて、原子核からの距離 r が小さいほど電子分布によるエネルギーの低下への寄与が大きくなりやすいため、 r が大きいところでの電子分布の特徴にだけ目を奪われるのは適切でないことに注意する必要がある。