Z07電子軌道

１． 量子条件

原子核を回っている電子の軌道は厳密には量子論を使う必要があるが、高校では量子論は難しい。ここでは、古典的イメージで考えてみよう。

電子が軌道を安定に回るための条件（量子条件）は、軌道を1周したとき、電子波の位相が1周する前と一致するすることである。半径rの円軌道であれば、1周$2\pi r$が波長の整数倍であればよい。　$2\pi r=n\lambda$

物質派の波長　$\lambda=\dfrac{h}{mv}$より、　　$2\pi r=\dfrac{nh}{mv}$

がなりたつ。ところが、楕円軌道を描く場合は電子速度が変化するので波長もそれに応じて変化する。そのために、量子条件を波長が変化しても対応できるように書き換える必要がある。

$\lambda=\dfrac{h}{mv}$より、$\dfrac{mv}{h}=\dfrac{1}{\lambda}$

電子が速度vで距離ds進むと　$\dfrac{mv}{h}ds=\dfrac{ds}{\lambda}$

これを1周分積分したとき、右辺が波長の整数倍になっていればよいので、

$$\int_0^{1周}\frac{mv}{h}ds=n$$

これは、$\displaystyle\int_0^{1周}mvds=nh$

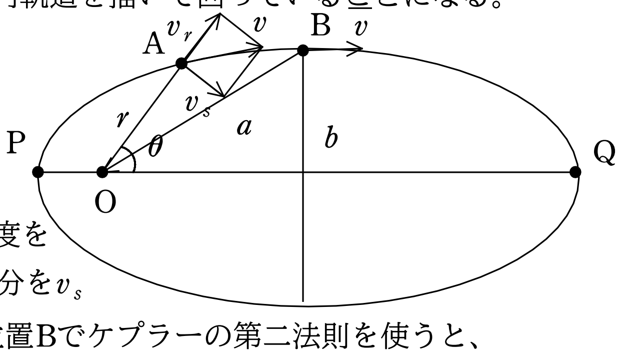
つまり、運動量を1周積分したとき、プランク定数の整数倍になっているとき、電子が存在できることになる。これが量子条件である。

２． 楕円軌道

万有引力の法則とクーロンの法則は共に中心からの距離に対する逆二乗の法則なので基本的に万有引力におけるケプラーの法則が電場に関してもほとんどそのまま使える。これによると、電子は原子核周辺を楕円軌道を描いて回っていることになる。

原子核Oを焦点とし、長半径a短半径bの楕円軌道を電子が回っているとする。

軌道上の任意の点Aとした時、OA＝r、Aにおける接線方向の速度をv、OA方向成分をv_r、その直角成分をv_sとする。このA点と平均距離aの位置Bでケプラーの第二法則を使うと、



$r v_s=b\overline{v}$．．．①

この点Bでの速度$\overline{v}$は半径aの円軌道での速度でもあるので、（ケプラー第三法則の証明参照）円軌道での運動方程式は、クーロン定数をk、電気素量をeとすると、

$m\dfrac{\overline{v}^2}{a}=\dfrac{ke^2}{a^2}$．．．②

①②を連立させて解くと

$\overline{v}=\sqrt{\dfrac{ke^2}{ma}}$、　$v_s=\dfrac{b}{r}\sqrt{\dfrac{ke^2}{ma}}$　・・・③

v_sを量子条件に入れて、電子が存在できる条件を計算してみる。A点ではv_s方向の距離は$rd\theta$なので、

$$\int_0^{2\pi} mv_s r d\theta$$

$$=\int_0^{2\pi} mr\frac{b}{r}\sqrt{\frac{ke^2}{ma}}\,d\theta=\int_0^{2\pi} b\sqrt{\frac{mke^2}{a}}\,d\theta=b\sqrt{\frac{mke^2}{a}}\int_0^{2\pi} d\theta=2\pi b\sqrt{\frac{mke^2}{a}}$$

よって、

$$2\pi b\sqrt{\frac{mke^2}{a}}=n_1 h$$

整理して　$\dfrac{b^2}{a}=\dfrac{{n_1}^2h^2}{4\pi^2mke^2}$　・・・④

　次にv_r方向の量子条件を計算してみる。

A点とB点での電子のエネルギー保存則より

$$\frac{1}{2}mv^2-\frac{ke^2}{r}=\frac{1}{2}m\overline{v}^2-\frac{ke^2}{a}$$

また、$v^2={v_r}^2+{v_s}^2$なので、

$$\frac{1}{2}m({v_r}^2+{v_s}^2)-\frac{ke^2}{r}=\frac{1}{2}m\overline{v}^2-\frac{ke^2}{a}$$

③を代入して

$$\frac{1}{2}m{v_r}^2+\frac{1}{2}m\left(\frac{b}{r}\sqrt{\frac{ke^2}{ma}}\right)^2-\frac{ke^2}{r}=-\frac{ke^2}{2a}$$

$$v_r=\frac{1}{r}\sqrt{\frac{ke^2}{ma}}\sqrt{2ar-b^2-r^2}$$

量子条件の積分区間はrの最小値P点から最大値Q点までが半周なのでその2倍となる。三平方の定理を用いて

$\mathrm{OP}=a-\sqrt{a^2-b^2}$、$\mathrm{OQ}=a+\sqrt{a^2-b^2}$

ここで、楕円離心率　$\varepsilon=\dfrac{\sqrt{a^2-b^2}}{a}$を用いてあらわすと、

$\mathrm{OP}=a(1-\varepsilon)$、$\mathrm{OQ}=a(1+\varepsilon)$となる。

よって、量子条件は

$$2\int_{a(1-\varepsilon)}^{a(1+\varepsilon)} mv_r dr=n_2 h$$

$$\int_{a(1-\varepsilon)}^{a(1+\varepsilon)} mv_r dr=\int_{a(1-\varepsilon)}^{a(1+\varepsilon)} m\sqrt{\frac{ke^2}{ma}}\,\frac{\sqrt{2ar-b^2-r^2}}{r}dr$$

$$=\sqrt{\frac{mke^2}{a}}\int_{a(1-\varepsilon)}^{a(1+\varepsilon)}\frac{\sqrt{2ar-b^2-r^2}}{r}dr$$

$$\int_{a(1-\varepsilon)}^{a(1+\varepsilon)}\frac{\sqrt{2ar-b^2-r^2}}{r}dr$$

$$=\int_{a(1-\varepsilon)}^{a(1+\varepsilon)}\frac{\sqrt{-a^2+2ar-r^2+a^2-b^2}}{r}dr=\int_{a(1-\varepsilon)}^{a(1+\varepsilon)}\frac{\sqrt{a^2-b^2-(a-r)^2}}{r}dr$$

ここで、$a-r=\sqrt{a^2-b^2}\,t$とおくと、離心率を用いて$a-r=a\varepsilon t$、　$r=a(1-\varepsilon t)$

積分区間　$a(1-\varepsilon)<r<a(1+\varepsilon)$は、　最大と最小が逆の$-1<t<1$　となる。

$$\int_{a(1-\varepsilon)}^{a(1+\varepsilon)}\frac{\sqrt{a^2-b^2-(a-r)^2}}{r}dr=\int_{-1}^{1}\frac{\sqrt{a^2-b^2}\sqrt{1-t^2}}{a(1-\varepsilon t)}a\varepsilon dt=a\varepsilon^2\int_{-1}^{1}\frac{\sqrt{1-t^2}}{1-\varepsilon t}dt$$

この積分は大変複雑なので順に計算していく。

$$\int_{-1}^{1}\frac{\sqrt{1-t^2}}{1-\varepsilon t}dt=\int_{-1}^{1}\frac{1-t^2}{\sqrt{1-t^2}(1-\varepsilon t)}dt$$

$$=\int_{-1}^{1}\frac{\varepsilon^2-\varepsilon^2t^2}{\varepsilon^2\sqrt{1-t^2}(1-\varepsilon t)}dt=\int_{-1}^{1}\frac{-1+\varepsilon^2+1-\varepsilon^2t^2}{\varepsilon^2\sqrt{1-t^2}(1-\varepsilon t)}dt$$

$$=\int_{-1}^{1}\frac{-1+\varepsilon^2}{\varepsilon^2\sqrt{1-t^2}(1-\varepsilon t)}dt+\int_{-1}^{1}\frac{1-\varepsilon^2t^2}{\varepsilon^2\sqrt{1-t^2}(1-\varepsilon t)}dt$$

$$=-\frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^2}\int_{-1}^{1}\frac{1}{\sqrt{1-t^2}(1-\varepsilon t)}dt+\int_{-1}^{1}\frac{(1-\varepsilon t)(1+\varepsilon t)}{\varepsilon^2\sqrt{1-t^2}(1-\varepsilon t)}dt$$

第一項

$$\int_{-1}^{1}\frac{1}{\sqrt{1-t^2}(1-\varepsilon t)}dt$$

$t=\dfrac{x+\varepsilon}{1+\varepsilon x}$とおく、$dt=\dfrac{1-\varepsilon^2}{(1+\varepsilon x)^2}dx$　　積分区間は　$-1<x<1$

$$\int_{-1}^{1}\frac{1}{\sqrt{1-t^2}(1-\varepsilon t)}dt=\int_{-1}^{1}\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{x+\varepsilon}{1+\varepsilon x}\right)^2}\left(1-\varepsilon\frac{x+\varepsilon}{1+\varepsilon x}\right)}\frac{1-\varepsilon^2}{(1+\varepsilon x)^2}dx$$

$$=\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\int_{-1}^{1}\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}dx$$

$x=\sin u$　（積分区間は　$-\dfrac{\pi}{2}<u<\dfrac{\pi}{2}$）とおくと、$dx=\cos u\,du$なので、

$$\int_{-1}^{1}\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}dt=\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\frac{\cos u}{\sqrt{1-\sin^2u}}du=\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}du=\pi$$

よって、

$$第一項=-\frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^2}\int_{-1}^{1}\frac{1}{\sqrt{1-t^2}(1-\varepsilon t)}dt=-\frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^2}\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\pi=-\frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon^2}\pi$$

第二項

$$=\frac{1}{\varepsilon^2}\int_{-1}^{1}\frac{1+\varepsilon t}{\sqrt{1-t^2}}dt$$

$$=\frac{1}{\varepsilon^2}\int_{-1}^{1}\frac{1}{\sqrt{1-t^2}}dt+\frac{1}{\varepsilon}\int_{-1}^{1}\frac{t}{\sqrt{1-t^2}}dt$$

$\int_{-1}^{1}\frac{1}{\sqrt{1-t^2}}dt$は、$t=\sin u$　（積分区間は　$-\frac{\pi}{2}<u<\frac{\pi}{2}$）とおくと、$dt=\cos u\,du$なので、

$\int_{-1}^{1}\frac{t}{\sqrt{1-t^2}}dt$は奇関数の積分なので、0となる。よって、

第二項$=\frac{1}{\varepsilon^2}\int_{-1}^{1}\frac{1+\varepsilon t}{\sqrt{1-t^2}}dt=\frac{\pi}{\varepsilon^2}$

第一項＋第二項　は　$-\frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon^2}\pi+\frac{\pi}{\varepsilon^2}$

となるので量子条件は

$$2\int_{a(1-\varepsilon)}^{a(1+\varepsilon)}mv_r dr=2\sqrt{\frac{mke^2}{a}}\int_{a(1-\varepsilon)}^{a(1+\varepsilon)}\frac{\sqrt{2ar-b^2-r^2}}{r}dr=2\sqrt{\frac{mke^2}{a}}\,a\varepsilon^2\int_{-1}^{1}\frac{\sqrt{1-t^2}}{1-\varepsilon t}dt$$

$$=2\sqrt{\frac{mke^2}{a}}\,a\varepsilon^2\left(-\frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon^2}\pi+\frac{\pi}{\varepsilon^2}\right)=2\sqrt{mke^2a}\,(1-\sqrt{1-\varepsilon^2})\pi$$

$$=2\pi\sqrt{mke^2}\frac{a-b}{\sqrt{a}}=n_2h \qquad \varepsilon=\frac{\sqrt{a^2-b^2}}{a}$$

これは、

$$\frac{(a-b)^2}{a}=\frac{n_2{}^2h^2}{4\pi^2mke^2} \quad ・・・⑤$$

$$a-2b+\frac{b^2}{a}=\frac{n_2{}^2h^2}{4\pi^2mke^2}$$

④より　$\frac{b^2}{a}=\frac{n_1{}^2h^2}{4\pi^2mke^2}$　　$b^2=\frac{n_1{}^2h^2}{4\pi^2mke^2}a$

$a-2b=\frac{(n_2{}^2-n_1{}^2)h^2}{4\pi^2mke^2}$　　よって、　$a=\frac{(n_2{}^2-n_1{}^2)h^2}{4\pi^2mke^2}+2b$

$$b^2=\frac{n_1{}^2h^2}{4\pi^2mke^2}\left(\frac{(n_2{}^2-n_1{}^2)h^2}{4\pi^2mke^2}+2b\right)$$

$$b^2-2\frac{n_1{}^2h^2}{4\pi^2mke^2}b-\frac{(n_2{}^2-n_1{}^2)h^2}{4\pi^2mke^2}\frac{n_1{}^2h^2}{4\pi^2mke^2}=0$$

$$\left(b-\frac{n_1(n_1-n_2)h^2}{4\pi^2mke^2}\right)\left(b-\frac{n_1(n_1+n_2)h^2}{4\pi^2mke^2}\right)=0$$

$b=\frac{n_1(n_1+n_2)h^2}{4\pi^2mke^2}$のとき、　$a=\frac{(n_1+n_2)^2h^2}{4\pi^2mke^2}$

$b=\frac{n_1(n_1-n_2)h^2}{4\pi^2mke^2}$のとき、$a=\frac{(n_1-n_2)^2h^2}{4\pi^2mke^2}$

$a>b$より

$b=\dfrac{n_1(n_1+n_2)h^2}{4\pi^2mke^2}$、　$a=\dfrac{(n_1+n_2)^2h^2}{4\pi^2mke^2}$　となる、

ここで、$n_1+n_2=n$、$n_1=l$とおくと、

$$a=\frac{n^2h^2}{4\pi^2mke^2}、b=\frac{nlh^2}{4\pi^2mke^2} \qquad n\geqq l$$

aに関しては、ボーア半径と一致する。この時のnを主量子数、lを方位量子数と呼んでいる。

$$r_0=\frac{h^2}{4\pi^2mke^2}と置く。$$

$n=1$のとき、$l=1$しかなく、$a=b=r_0$しか存在しない。これは円軌道であり、K殻のs軌道に該当する。

$n=2$のとき、$l=1,2$が存在し、$a=2r_0$で、$b=2r_0$および、$b=r_0$となり、円軌道(2s軌道)のほか、長径：短径＝２：１の楕円軌道が存在することになる。これが2p軌道である。

$n=3$のとき、$l=1,2,3$があり、$a=3r_0$に対し、$b=r_0$、$2r_0$、$3r_0$が存在している。

円軌道、長径：短径＝２：１の楕円軌道、長径：短径＝３：１が存在することになる。これが、3s軌道、3p軌道、3d軌道である。

３． 磁気量子数

(1)　磁気モーメントとは

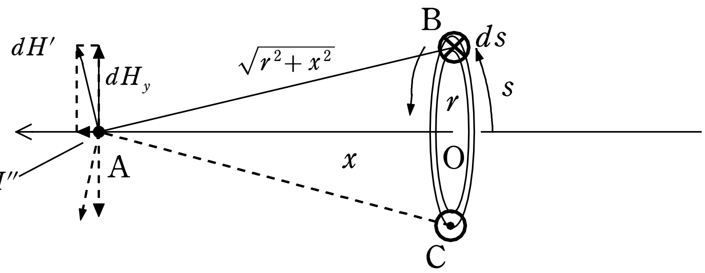
磁気量$+M$、$-M$の磁気が距離d離れている棒磁石を磁気双極子と呼び、このときのMdを磁気モーメントという。

原子内を回転している電子も磁場を生じており、磁気モーメントを持っている。この磁気モーメントを計算してみよう。

まず、電流が流れている場合も磁気モーメントが存在している。

(2)　円形電流の中心軸上の磁場

円形電流の中心線上x離れた位置Aの磁場の強さを求めてみよう。



円形導線の微小部分BからAに与える磁場はH'であるが、円形導線上Bと反対側のCからの磁場が必ず上下逆に生じるためにH'の縦成分はCからの磁場によって打ち消される。よって、H'の横成分のみを計算すればよいことになる。ビオサバールの法則

$$H=\frac{Il\sin\theta}{4\pi r^2}$$

より、$\theta=90°$、$l=ds$、で距離rは$\sqrt{r^2+x^2}$なので、dH'は

$$dH'=\frac{Ids}{4\pi(r^2+x^2)}$$

である。円形導線1周で積分すると、横成分だけになるので、H'の横成分は三角形の相似より

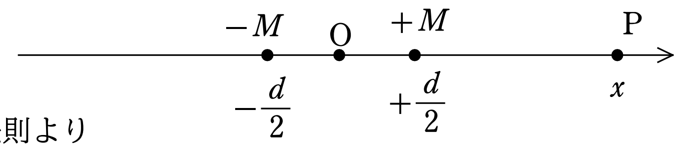
$$dH':dH''=\sqrt{r^2+x^2}:r$$

これより、$dH''=\dfrac{r}{\sqrt{r^2+x^2}}dH'$である。よって、$0\leqq s\leqq 2\pi r$なので、

$$H''=\int_0^{2\pi r}\frac{I}{4\pi(r^2+x^2)}\cdot\frac{r}{\sqrt{r^2+x^2}}ds=\frac{Ir^2}{2}\frac{1}{(r^2+x^2)^{\frac{3}{2}}}\ .\ .\ .\ ①$$

⑶　磁気双極子の中心軸上の磁場

　原点Oに磁気双極子があり、
図のように磁極があるとする。
このとき、原点よりx離れた点の
磁場の強さHは、磁気クーロンの法則より



$$H=\frac{1}{4\pi\mu_0}\frac{M}{\left(x-\frac{d}{2}\right)^2}-\frac{1}{4\pi\mu_0}\frac{M}{\left(x+\frac{d}{2}\right)^2}=\frac{M}{2\pi\mu_0}\frac{xd}{\left(x-\frac{d}{2}\right)^2\left(x+\frac{d}{2}\right)^2}\ .\ .\ .\ ②$$

⑷　円形電流の磁気モーメント

十分距離が離れたところで、①②が一致するようにすることにより、電流の作る磁気モーメントが計算できる。

①÷②を実行すると、両者は等しいのであるから1になるはずである。

$$\frac{Ir^2}{2}\frac{1}{(r^2+x^2)^{\frac{3}{2}}}\frac{2\pi\mu_0\left(x-\frac{d}{2}\right)^2\left(x+\frac{d}{2}\right)^2}{xdM}=1$$

xを十分に大きくすると、$r^2+x^2\to x^2$、$x-\dfrac{d}{2}\to x$、$x+\dfrac{d}{2}\to x$となるので、

$$\frac{Ir^2}{2}\frac{1}{(x^2)^{\frac{3}{2}}}\frac{2\pi\mu_0(x)^2(x)^2}{xdM}=1\quad より、\frac{\pi\mu_0 Ir^2}{dM}=1$$

　よって、磁気モーメントは　$Md=\mu_0 I\pi r^2$となる。　ここでπr^2は軌道内面積なので、Sとおくと

$$Md=\mu_0 IS$$

となる。

⑸　原子内電子楕円軌道の磁気モーメント

　次に原子内の楕円軌道における磁気モーメントを計算してみよう。

　電流は1秒間に通過する電気量なので、軌道電子の回転数をfであらわすと

$$I=ef=e\frac{\overline{v}}{2\pi a}\qquad\qquad \overline{v}=\sqrt{\frac{ke^2}{ma}}$$（楕円軌道③式）より

$$I=\frac{e}{2\pi a}\sqrt{\frac{ke^2}{ma}}$$　　また、楕円の面積は　$S=\pi ab$なので、

$Md=\mu_0 IS=\frac{e\mu_0}{2\pi a}\sqrt{\frac{ke^2}{ma}}\cdot\pi ab=\frac{e\mu_0 b}{2}\sqrt{\frac{ke^2}{ma}}$

ここで、$a=\frac{n^2h^2}{4\pi^2mke^2}$、$b=\frac{nlh^2}{4\pi^2mke^2}$を代入して

$Md=\mu_0\frac{ehl}{4\pi m}$

(6)　楕円軌道の数

これは、磁気モーメントは$\mu_0\frac{eh}{4\pi m}$の整数倍しか存在できないことを意味している。原子核を回っている電子は磁気モーメントを持って回っているが、その磁気モーメントは$\mu_0\frac{eh}{4\pi m}$の整数倍しか存在しえないのである。原子に外部磁場が作用した場合、電子軌道はその磁場から力を受けて、磁場を回転軸方向とするコマが首を振るような歳差運動を起こしていると考えられる。

この時の磁場は磁気モーメントの磁場方向成分となる。この時に許される磁気モーメントは$\mu_0\frac{eh}{4\pi m}$のl以下の整数倍となる。磁極が逆の場合もありうるので、許される値m_1は

$-l \leqq m_1 \leqq l$

となる。このm_1を磁気量子数という。以後磁気量子数をmとする。

ここまでの電子軌道をまとめると

K殻　$n=1$　1s軌道

L殻　$n=2$　$l=0$　2s軌道

$l=1$　2p軌道　$m=-1,0,1$と2p軌道は3つ存在する。

M殻　$n=3$　$l=0$　3s軌道

$l=1$　3p軌道　$m=-1,0,1$　3p軌道は3つ存在する。

$l=2$　3d軌道　$m=-2,-1,0,1,2$　3d軌道は5つ存在する。

N殻　$n=4$　$l=0$　4s軌道

$l=1$　4p軌道　$m=-1,0,1$　4p軌道は3つ存在する。

$l=2$　4d軌道　$m=-2,-1,0,1,2$　4d軌道は5つ存在する。

$l=3$　4f軌道　$m=-3,-2,-1,0,1,2,3$　4f軌道は7つ存在する。

各軌道に自転方向が逆の電子が2個ずつ入るので、K殻電子2個、L殻電子8個、M殻電子18個、N殻電子32個と電子の積が決まることになる。

3つのp軌道の電子は通常球対称に存在していると考えられ、各楕円軌道は均等に分布していると思われるが、外部から磁場がはたらいた時、磁気モーメントの磁場方向成分が$\mu_0\frac{eh}{4\pi m}$となる軌道を歳差運動することになると考えられる。f軌道も同様である。

(7)　遷移元素の特徴

原子番号21のスカンジウムより、遷移元素となる。この原子からd軌道に電子が入ることになる。d軌道は楕円軌道なので、より内側に入り込むことになる。当然ながら内側の

Z07電子軌道

電子の反発を受けやすくなるためにd軌道はp軌道に比べて入りにくくなる。f軌道はなおさらである。そのために、電子が入りやすいに入りやすい軌道の順番は

1s→2s→2p→3s→3p→4s→3d→4p．．．

となる。

第4周期の元素の電子配置を考えてみよう。

	4s	3d				
K	1					
Ca	2					
Sc	2	1				
Ti	2	1	1			
V	2	1	1	1		
Cr	2	1	1	1	1	
Mn	2	1	1	1	1	1
Fe	2	2	1	1	1	1
Co	2	2	2	1	1	1
Ni	2	2	2	2	1	1
Cu	1	2	2	2	2	2
Zn	2	2	2	2	2	2

3d軌道は4sよりもエネルギーが高く電子が入りにくいのであるが、原子番号が大きくなるにつれて内側軌道の電子の影響が小さくなるために、次第にエネルギーが低くなり、Cu以降は4s軌道よりも3d軌道に入りやすくなる。そのために、Cuは4s軌道に電子が一つしか入っていない。金属銅はこの4s軌道の電子が自由電子となっている。自由電子が金属内を移動するとき、自由電子がこの空席に入ることが電気抵抗の原因の一つであるが、銅原子の場合、この空席のエネルギーが高いために、電子が入りにくく電気抵抗が小さくなっていると思われる。

また、Mnまでは、4s軌道の電子と3d軌道の電子が外れて、複数の酸化数を持つことができ、併せて、Mn^{7+}など価数の大きいイオンとなることができる。

原子軌道における不対電子の存在がその原子が磁性をもつ理由の一つである。通常原子では不対電子があっても結合によって電子対が形成され磁性を持たないが、遷移元素においては3d軌道に不対電子が残るので磁性体となりやすい。しかしながら、Mnまではイオンとなって失われやすいので強磁性体になりにくいが、Fe、Co、Niにおいては、3d軌道のエネルギーがそれ以前の原子よりは低くなっており、3d軌道の電子が外れにくくなっている。これらは強磁性体になりやすい原子といえる。