

### 3.8. 多電子原子

- 量子論を用いて検討
  - 式変形により、各系列まとめて以下のように書ける。
 
$$\frac{1}{\lambda} = R(Z-s)^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

K $\alpha$ 系列:  $m=1, n=2$   
 L $\alpha$ 系列:  $m=2, n=3$

RはRydberg定数とほぼ一致  
(水素原子のRydbergの公式に類似)

問3-12: K $\alpha$ 系列について、このことを確かめよ  $\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

水素原子の各々の系列を表す式。

### 3.8. 多電子原子

- 固有X線は次のような過程では？

固有X線  $h\nu$

Z-s: 有効核電荷  
s: しゃへい定数  
(核近くの電子によって核の正電荷による引力が弱められている)

\*高速の電子との衝突により内殻電子がたたき出されている

### 3.8. 多電子原子

- 有効核電荷の具体例

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	1.00	1.70	2.79	3.78	4.76	5.73	6.70	7.67	8.74	9.71
2s/2p		1.30	1.95	2.60	3.25	3.90	4.55	5.20	5.85	6.50
		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
3s		1.85	2.85	3.85	4.85	5.85	6.85	7.85	8.85	
3p		1.35	2.35	3.35	4.35	5.35	6.35	7.35	8.35	
3d		0.35	1.35	2.35	3.35	4.35	5.35	6.35	7.35	

Slaterの規則  
多電子原子の波動関数を、水素原子の波動関数と同様な形で近似することを提案

$\psi = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ ,  $R_{nl}(r) = N r^{n-1} e^{-\frac{Z-s}{n} r}$

nとn'との関係は以下の通り

n	1	2	3
n'	1	2	3
	4	5	6
	3.7	4.0	4.2

77講

### 3.8. 多電子原子

- 多電子原子のイメージ

電荷  $Ze^+$  をもつ核の原子核を考え、そこに1個ずつn個の電子を加えていくことを考える。はじめに加わる電子ほど強い力で引きつけられ、原子核と短い距離で結合し、電子が密に詰まった殻構造をつくる。あとから加えられる電子ほど弱く結合することになり、外側にポツと広がった軌道をつくる。

電子は  $(Z-n)e^-$  の電荷を持つ原子によって引きつけられる。

図の出典: <http://rikanet2.jst.go.jp/>

少し発展的内容。

### 3.8. 多電子原子

- 多電子原子の波動関数の近似解？  
～平均場近似の導入～
- 原子番号Z、電子数NのときのSchrödinger方程式(再掲)

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi = E\Psi$$

電子間反発項  
近似的に変換する(平均場近似を用いる)

参考: 高塚和夫、化学結合論入門

### 3.8. 多電子原子

- 平均場近似
- 電子iに着目する。位置  $r_i$  にあるこの電子が、他の電子から受けるクーロン場の総和を以下のように書く

他電子のポテンシャルを"平均"する

$$V_{eff}(r_i) = \sum_{j \neq i} \int d\tau_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2$$

effective

$V_{eff}(r_i)$ : 電子iにはたらくポテンシャル関数と考える(平均場)。

電子j  $r_j$  電子i  $r_i$

着目した電子以外が平均的にどのくらいのクーロン力を着目した電子に及ぼすかと考えるという平均場近似法