

アルカリの原子

アルカリ (alkalis) が周期表の左(1番目)の列に並んで、右(最後)の列の希ガス (inert gases) に電子1個追加した元素である。次の表が希ガスとアルカリ原子の第1イオン化エネルギー (IE) を示し、右側にアルカリ原子の最も単純な電子配位 (configuration) を示している：

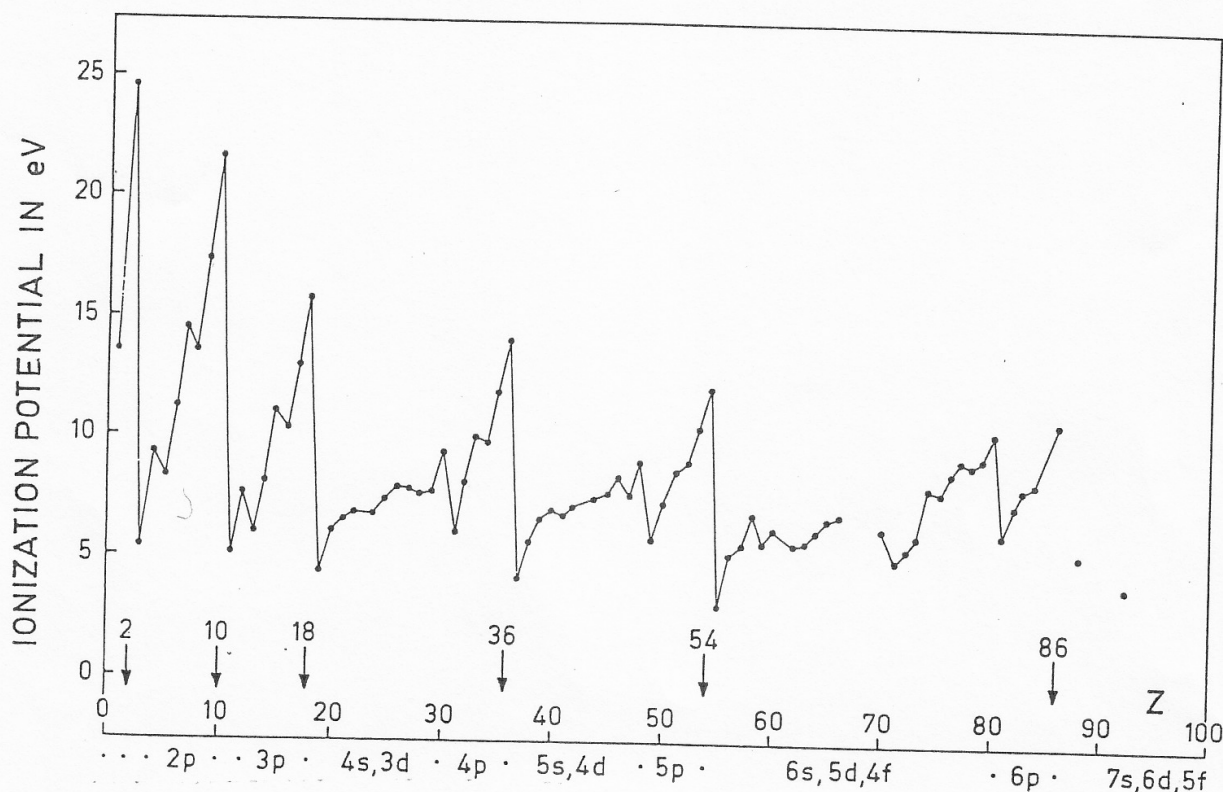
n	Element	Z	IE (eV)
1	He	2	24.6
2	Li	3	5.4
2	Ne	10	21.6
3	Na	11	5.1
3	Ar	18	15.8
4	K	19	4.3
4	Kr	36	14
5	Rb	37	4.2
5	Xe	54	12.1
6	Cs	55	3.9

lithium	Li	$1s^2 2s,$
sodium	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s,$
potassium	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s,$
rubidium	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s,$
caesium	Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s,$

ここで主量子数 n は、エネルギーが最高の電子軌道を表している。

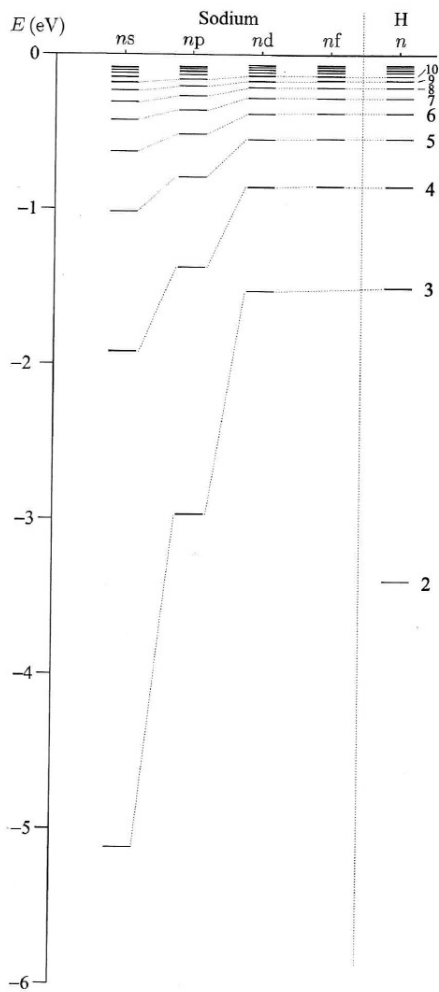
- 希ガスが ns^2, np^6 、即ち最大の n の軌道に8個の電子をもっている。(例外：He では $1s$ の2個の電子のみ。) その場合、電子が比較的強く束縛され、化学反応に消極的である。
- アルカリ原子が $(n+1)s$ 軌道に電子1個をもっている。(その電子をバレンス電子 (valence electron) と呼ぶ。) バレンス電子が比較的自由(束縛がゆるい)で、化学反応に積極的である。

次の図が元素の基底状態の第1イオン化エネルギーを原子番号 Z の関数として示している。希ガスで最大、アルカリで急に小さくなることが分る：



ここでアルカリの例として Na (Sodium, $Z=11$) を取上げる。希ガス Ne (Neon, $Z=10$) では $n = 1, n = 2$ の軌道が完全に詰まっている。その次の軌道が $3s, 3p, 3d$ で、単純な原子模型では縮退している。しかし、実際は $3s$ が最も低いエネルギーをもっている。

次の図は Na の全ての状態の第一イオン化エネルギーを示している。 ns などがバレンス電子の軌道を表している。図の右の列は、比較のために水素 (H) の場合を示している。



$3s, 3p, 3d$ の大きなエネルギーの差を理解するために、中性の Na 原子を次のように見なす：

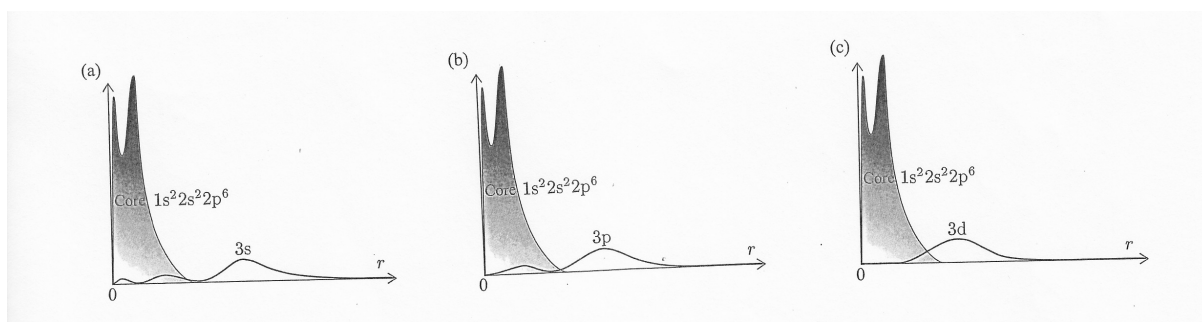


Na のバレンス電子が「Na⁺ イオンの芯」の周りに運動し、次の平均ポテンシャルを感じていると見なす：

$$V_{\text{MF}}(r) = -\frac{Z e^2}{r} + \int d^3 r' \frac{e \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \equiv -\frac{Z e^2}{r} + S(r) \quad (1)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

式 (1) 右辺の第1個の項は Na 原子核 ($Z=11$) が作っているクーロンポテンシャルであり、第2個の項は Ne の10個の電子 ($\alpha = 1s, 2s, 2p$) の電荷分布から生じるクーロンポテンシャルを表している。ポテンシャル (1) を使って、Na のバレンス電子の Schrödinger 方程式を解かなければならない。次の図は10個の「芯 (Core) の電子」の確率分布 $r^2 \rho(\vec{r})$ およびバレンス電子の確率分布 $r^2 |\psi_{3\ell}(r)|^2$ ($\ell = s, p, d$) を示している：



右の図 (c) が示しているように、3d 軌道は主に芯（黒い領域）の外側に存在しているので、バレンス電子が「有効電荷」 $Z_{\text{eff}} = 11 - 10 = 1$ を感じている。即ち、原子核の電荷 ($Z = 11$) が、原子核を囲んでいる10個の芯の電子にスクリーンされている。（この効果が screening effect と呼ばれている。）一方、左の図 (a) が示しているように、3s 軌道と芯との overlap は無視できないので、その場合は screening は不完全である。3s 電子が感じている有効電荷が11よりずっと小さいが、1より大きい。（実際に $Z_{\text{eff}} \simeq 1.8$ 。）このように、screening 効果のために Na

のバレンス電子のエネルギーが $3s \rightarrow 3p \rightarrow 3d$ の順で高くなる
 ことが理解できる。

水素原子の場合と比較するために、Na 原子のバレンス電子
 ($n=3$) のエネルギー（実験値）を次の経験的な公式で表すこと
 ができる：

$$E(n, \ell) = -\frac{m e^4}{2\hbar^2(n - \delta_\ell)^2} = -\frac{13.6}{(n - \delta_\ell)^2} \text{ eV} \equiv Z_{\text{eff}}(n, \ell)^2 \frac{13.6}{n^2} \text{ eV} \quad (3)$$

パラメータ δ_ℓ が近似的に n に依存しない。Na の場合は $\delta_s = 1.37$, $\delta_p = 0.86$, $\delta_d = \delta_f = \dots = 0$ である。

式 (3) は Na だけでなく、全てのアルカリについて成り立つが、
 δ_ℓ の値が原子毎に異なる。 $\ell = 0$ の場合、式 (3) がアルカリ原
 子の基底状態のイオン化エネルギー (IE) を表している。即ち、
 $n - \delta_s = \sqrt{13.6/\text{IE}}$ を使って、パラメータ δ_s を実験の IE から次
 のように評価できる：

Element	Configuration	$n^* = n - \delta_s$	δ_s
Li	2s	1.59	0.41
Na	3s	1.63	1.37
K	4s	1.77	2.23
Rb	5s	1.81	3.19
Cs	6s	1.87	4.13

次に、p.3 に示したエネルギー順の図についてもう一度考えて
 見る：Na 原子からスタートして、先ず 3s 軌道を詰めて、次は
 3p. その次は 3d ではなく、4s を詰めた方がエネルギー的有利
 である。即ち、 $n = 3$ の殻が Ar (Argon, $Z=18$) の段階で8個の電
 子で「詰まったサブ・シェル」(sub-shell) となり、K (Potassium,
 $Z=19$) のバレンス電子が 4s 軌道に入る。本来、それは電子同

士の斥力の効果であるが、上記のようにスクリーニング効果として見なすこともできる。

平均場近似 (Hartree 近似)

上記のスクリーニング効果の見方が平均場近似に基づいているので、ここでそれについて勉強する。

電子の数が 10 以上の場合は、電子間の斥力の効果が非常に大きくなり、単純な摂動論は使えなくなる。摂動論の出発点を変えるために、 N 個の電子のハミルトニアンを次の様に表す：

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + S(r_i) \right] + \sum_{i=1}^N \left[-S(r_i) + \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \\ &\equiv H_0 + V \end{aligned}$$

ここで電子 1 個が感じている「平均ポテンシャル」 $S(r)$ [式(1)に参照] を導入し、電子が皆同じ平均場を感じていることも仮定した。

上記の H_0 から出発して、「残留相互作用」 V について摂動論を使う方法が有力である。

H_0 の固有関数は 1 粒子波動関数の積で表すことができる：

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_1) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (4)$$

ただし、 $\psi_n(\vec{r})$ が次の 1 粒子の Schrödinger 方程式の解である：

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V_{\text{MF}}(r) \right) \psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n \psi_n(\vec{r}) \quad (5)$$

ここで式 (1) の平均ポテンシャル $V_{\text{MF}}(r) = -Ze^2/r + S(r)$ を使った。

本来は波動関数 (4) を粒子の交換に対して反対称化しなければならぬが、単純な積で近似した理論は「ハートリー近似 (Hartree approximation)」と呼ぶ。反対称化を考慮した理論は「ハートリー・フォック近似 (Hartree-Fock approximation)」と呼ばれている。

平均ポテンシャル V_{MF} を式 (1), (2) から計算するために、1粒子の波動関数が必要である。しかし、その波動関数を式 (5) から計算するために V_{MF} が必要! 従って、式 (1), (2), (5) を連立させて、収束するまでに何回も繰り返して解かなければならない。(その問題は self consistency problem と呼ばれている。)

ここで平均場 $V_{\text{MF}}(r)$ の形について考える。原子核の近くにスクリーニング効果がなく、原子核から遠いところでスクリーニング効果が完全であるから、次の振る舞いを満たさなければならない:

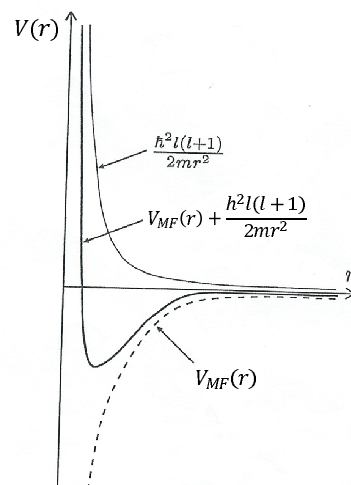
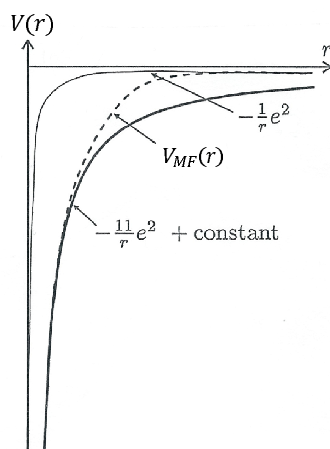
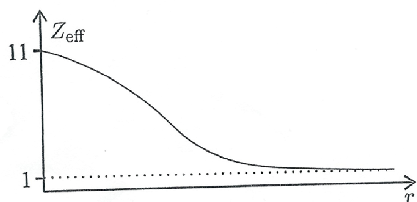
$$V_{\text{MF}}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} -\frac{Ze^2}{r}$$
$$V_{\text{MF}}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{e^2}{r}$$

電子の場所 r に依存する「有効電荷」 $Z_{\text{eff}}(r)$ を使って

$$V_{\text{MF}}(r) = -Z_{\text{eff}}(r)e^2/r$$

で表すことができる。

Na 原子の場合は数値解析結果が次のようになる:



右の図は「遠心ポテンシャル」を含んでいる： Schrödinger 方程式 (5) を極座標で表し、変数分類し、 r のみに依存する方程式が次のようになる：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{MF}(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R_\alpha(r) = \epsilon_\alpha R_\alpha(r)$$