

多電子原子を考える際の近似—他の電子による遮蔽効果

しかし、多電子原子の場合、他の電子からのクーロン反発も考慮する必要があるので、多数の電子間の距離が変数として入ってくる。

この困難を避けるために、着目する電子以外の電子からのクーロン反発の影響を平均化し、核-電子間クーロン引力への**遮蔽効果**と考える近似を用いる(図 2-6)。このように考えると、遮蔽されて実効的に電荷の小さくなった原子核

と1個の電子からなる水素類似原子についてシュレーディンガー方程式を解けばよいことになり、前節の水素原子の原子軌道を(核電荷の値のみを変えて)使うことが出来る。すなわち、核電荷を $+Ze$ そのものではなく、実効的な電荷 $+Z_{\text{eff}}e$ (**有効核電荷**)で置き換えた水素原子の固有関数を用いる。 Z と $+Z_{\text{eff}}$ の差を**遮蔽定数** σ とよぶ。

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

遮蔽定数 σ は、原子の種類とその電子がどの軌道に入っているかで異なる。いくつかの原子の Z_{eff} の例を表 2-1 に示した。電子が2個のヘリウムでも遮蔽効果が現れており、もう1つの電子の存在の影響が大きいことがわかるだろう。

表 2-1 いくつかの原子の実効核電荷 Z_{eff} の値*1

	H	He	Li	C	O	F	Ne
Z	1	2	3	6	8	9	10
1s	1	1.6875	2.6906	5.6727	7.6579	8.6501	9.6421
2s			1.2792	3.2166	4.4916	5.1276	5.7584
2p				3.1358	4.4532	5.1000	5.7584

*1 Clementi and Raimondi, *Journal of Chemical Physics* Vol. 38, p.2686-2689 (1963) より。

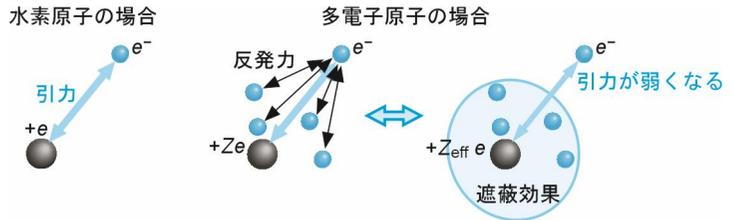


図 2-6 多電子原子における遮蔽効果のイメージ