

電子軌道を簡単に

最終更新: 2025 年 9 月 27 日 15 時 40 分



目次



1	原子モデルと量子論	2
1.1	ボーア模型の成功と限界	2
1.2	「波」としての電子	2
2	量子数と電子軌道	3
2.1	主量子数 n	3
2.2	方位量子数 l	3
2.3	磁気量子数 m	4
2.4	スピン量子数 s	5
2.5	まとめ	5
3	電子配置	6
3.1	構成原理とマーデルング則	6
3.2	フント則	8
3.3	マーデルング則の例外	9

1

原子モデルと量子論



1.1

ボーア模型の成功と限界

かつて原子は、原子核の周りを電子が惑星のように回るという^{Rutherford}**ラザフォード模型**によって理解されようとしてきました。この模型には、電子がエネルギーを失いながら原子核に墜落していつてしまうことや、原子が特定の波長の光を吸収・放出する現象を説明できないことなど、いくつかの欠陥がありました。

そこで、光のエネルギーが特定の最小単位 (=量子) で吸収・放出されとする量子論の考え方を受け、^{Niels Bohr}ニールス・ボーアは、1913 年、「電子は特定のエネルギーをもつ軌道上のみにしか存在できない」とする**ボーア模型**を生み出しました。この模型によって、電子が原子核に落ち込んでいつてしまう問題と、水素原子が吸収・放出する光の波長の性質をひとまずは説明することができるようになったと思われました。しかし、この模型でも、なぜ軌道が特定のエネルギーしかもたないのかという根本的な疑問は解決されず、また電子を 2 個以上もつ原子の振る舞いを説明することもできませんでした。

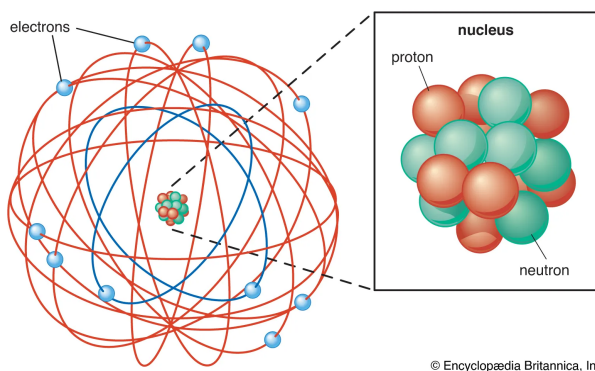


図1 ラザフォード模型*1.

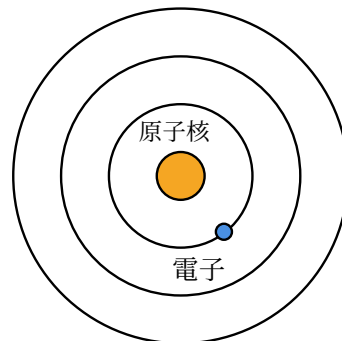


図2 ボーア模型.

1.2

「波」としての電子

1924 年、^{Louis de Broglie}ルイ・ド・ブローイは、すべての動く粒子には「波」としての性質があることを提唱しました。これに影響を受けた^{Erwin Schrödinger}エルヴィン・シュレーディンガーは、原子の中の電子を「波」として扱うことでその振る舞いを説明しようと試み、1926 年、電子を「波」として扱うための方程式である**シュレーディンガー方程式**を発表しました。

シュレーディンガー方程式によると、電子の状態は**波動関数**と呼ばれる関数 (しばしば Ψ) で表され、これが電子の軌道に直接対応します。我々が物理的に解釈可能なのは、この波動関数の絶対値の二乗 $|\Psi|^2$ であり、これは電子がその位置に存在する確率 (の密度) を表します。結果的に、電子は特定の位置に存在するのではなく、「このあたりに存在する確率が高い」という形で表現されることになります。こ

*1 <https://www.britannica.com/science/Rutherford-model>

のような「確率の雲」としての電子の存在を**電子雲**と呼びます。

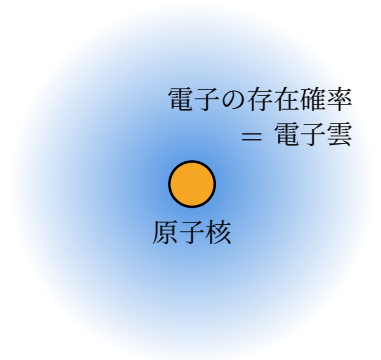


図3 電子雲のイメージ。

2

量子数と電子軌道

前節で、電子は原子核の周りに「電子雲」として確率的に存在し、その状態は波動関数 Ψ で表現されることがわかりました。実際に原子中の電子の状態を記述する (Ψ についての) シュレーディンガー方程式を解くと、複数の解 Ψ を得ることができます。それぞれの解が、原子中で電子が取りうる状態 (= 電子軌道) に対応しており、各状態は4つの数字 (n, l, m, s) で指定されます。これらの数字を**量子数**と呼びます。次では、それぞれの量子数について見ていくことにします。

2.1

主量子数 n

1つ目の量子数 n は、**主量子数**と呼ばれ、電子のもつエネルギーの大部分を決定する量子数です。 n は1以上の整数 (1, 2, 3, ...) をとり、値が大きくなるほど電子のもつエネルギーが大きく、電子雲のサイズも大きくなります。この量子数が、高校で習う「電子殻」の概念に対応します。電子軌道をホテルの部屋、電子をそこに入る客に例えるなら、主量子数 n は電子の入っている部屋の「階数」に相当するような量子数です。

主量子数と電子殻の関係は、以下の表のようになります。

主量子数 n	1	2	3	4	...
電子殻	K 殻	L 殻	M 殻	N 殻	...

表1 主量子数と電子殻の名前の対応。

2.2

方位量子数 l

2つ目の量子数 l は、**方位量子数**と呼ばれ、電子雲の形を決定する量子数です。 l は0から $n - 1$ までの整数をとり、2つ以上の電子をもつ原子では、主量子数 n が同じであれば、方位量子数 l が大きいほ

ど電子のもつエネルギーも大きくなります。前と同じ例えを使えば、方位量子数 l は電子の入っている部屋の「グレード」に相当するような量子数です。

主量子数と同様に、各方位量子数にも特定の名前が付けられています。

方位量子数 l	0	1	2	3	4	...
軌道の名前	s 軌道	p 軌道	d 軌道	f 軌道	g 軌道	...

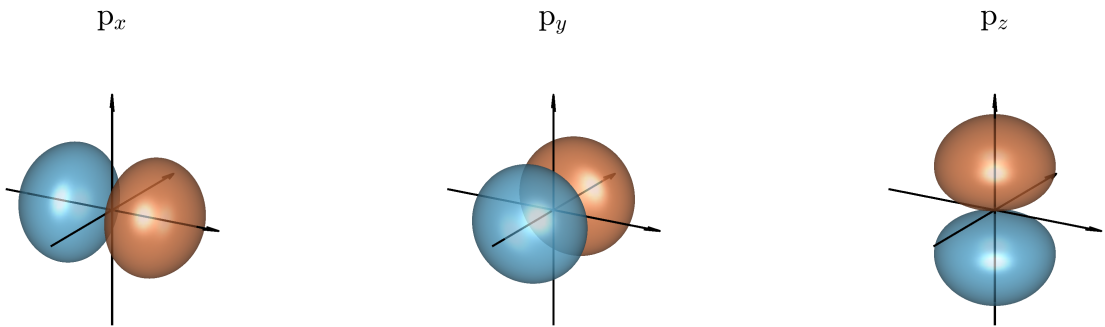
表 2 方位量子数と軌道の名前の対応。

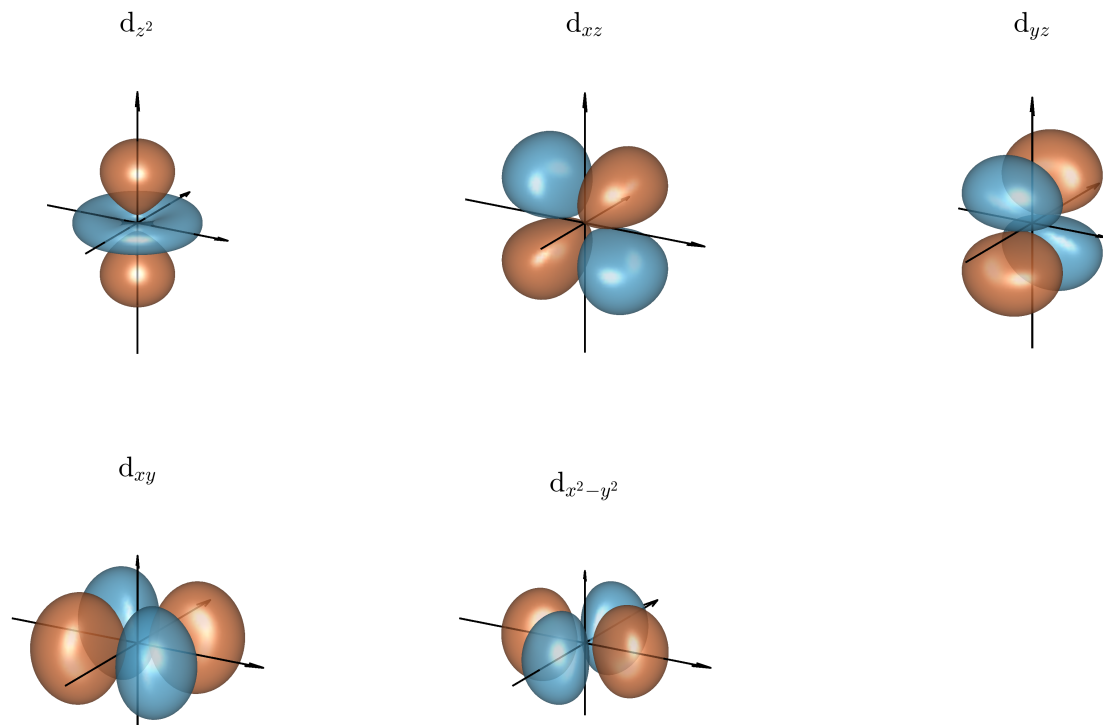
また、主量子数と方位量子数で決まる電子軌道を、主量子数と方位量子数の名前を組み合わせで記述します。例えば、「2p 軌道」は主量子数 $n = 2$ ，方位量子数 $l = 1$ の電子軌道を指します。

2.3 磁気量子数 m

3 つ目の量子数 m は、**磁気量子数**と呼ばれ、電子雲の向きを決定する量子数です。 m は $-l$ から l までの整数をとり、通常の状態 (外部磁場がない状態) では、磁気量子数 m の値は電子のもつエネルギーに影響しません。例えていうなら、同じ階に同じグレードの部屋が複数あるとき、そのうちの何番目の部屋であるかを示すような量子数が磁気量子数 m です。

s 軌道の方位量子数は $l = 0$ なので、磁気量子数 m のとる値は $m = 0$ の 1 つだけです。一方で、p 軌道の方位量子数は $l = 1$ なので、磁気量子数 m のとる値は $m = -1, 0, +1$ の 3 つがあり、したがって 3 つの異なる p 軌道が存在することがわかります。それらは p_x, p_y, p_z などと表記して区別されます。同様に、d 軌道には 5 つの異なる形状 $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ があります。





2.4 スピン量子数 s

ここまでに見た 3 つの量子数 (n, l, m) は、電子の空間的な状態 (=ホテルの部屋) を決定する量子数でしたが、4 つ目の量子数は少し異なります。この量子数 s は**スピン量子数**と呼ばれ、電子自体の性質を表す量子数です。とりうる値は $+1/2$ または $-1/2$ の 2 つだけであり、他の 3 つの量子数 (n, l, m) に依存しません。今までの例えに則れば、 (n, l, m) で決まるホテルの部屋はすべて 2 人部屋で、考えている電子がその 2 人のうちのどちらの客なのかを示す量子数がスピン量子数 s であると考えるとよいでしょう。

2.5 まとめ

以上のことをまとめると、原子中の電子の状態は 4 つの量子数 (n, l, m, s) で指定され、電子のもつエネルギーは主に主量子数 n と方位量子数 l で決まります。ホテルの例えを使うなら、「 n 階の l グレードの部屋のうち、 m 番目の部屋にいる 2 人のうちの s 番目の客」といえば客 (=電子の状態) を指定することができ、部屋の値段 (=電子のエネルギー) は部屋の階数 n とグレード l で決まる、ということになります。

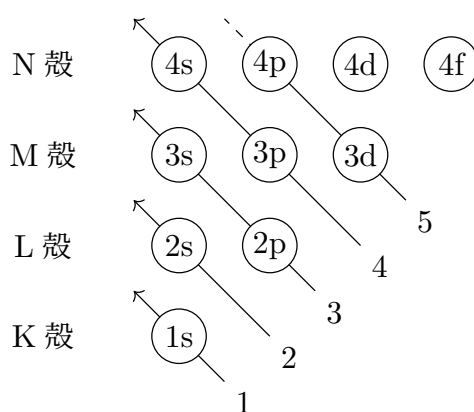
3

電子配置

3.1 構成原理とマーデルング則

前節で、原子中の1つの電子がどのような状態を取りうるかについて見てきました。ここでは、原子が複数の電子をもつ場合、それらの電子がどのように配置されるかについて見ていくことにします。

原子において、電子はエネルギーの低い状態から順に配置されます。これを**構成原理**と呼びます。したがって、電子配置を決定するには、まず各電子軌道のエネルギーの大きさの順番を知る必要があります。以下のような図を描くことで、多少の例外を除いて、電子軌道のエネルギーの大小の順番を把握することができます。



この図をもとにエネルギーの低い順にいくつか電子軌道を書き出せば、

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, \dots$

となります。このような電子軌道のエネルギーの大小の順番に関する法則を^{Madelung}**マーデルング則**と呼び、次のように述べるすることができます。

マーデルング則

電子軌道のエネルギーは、主量子数 n と方位量子数 l の和が小さいほど低く、また和が同じである場合は主量子数 n が小さいほど低い。

例えば、原子番号 11 のナトリウム (Na) は 11 個の電子をもつので、マーデルング則に従って電子を配置すれば、 $1s$ 軌道に 2 個、 $2s$ 軌道に 2 個、 $2p$ 軌道に 6 個、 $3s$ 軌道に 1 個の電子が入ることになります。これを、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ のように表記します。

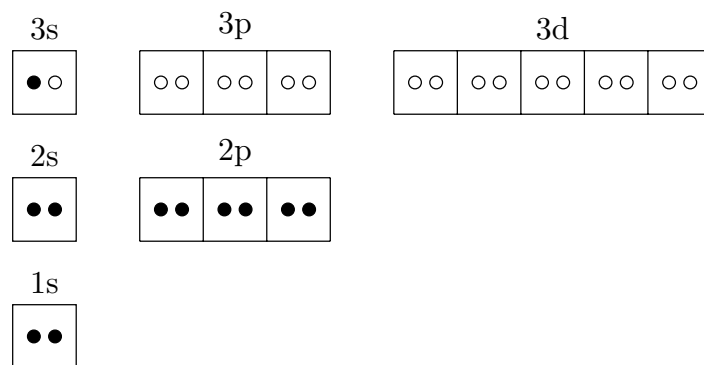


図4 ナトリウムの電子配置. 各マスが主量子数 n , 方位量子数 l , 磁気量子数 m で決まる電子軌道を表す. 丸がスピン量子数 s まで含めた 1 つの電子状態を表し, 各マスの左側の丸が $s = +1/2$, 右側の丸が $s = -1/2$ に対応する. 黒丸は実際に電子が存在する状態, 白丸は存在しない状態を示している.

このように見ると, 一見マーデルング則に頼らずとも, 単純に主量子数, 方位量子数の小さい順に電子を詰めていけばそれでいいように思えます. しかし, このような「単純な」詰め方が通用するのは, 3p 軌道が完全に満たされるまで, つまり電子数 18 のアルゴン (Ar) までです. マーデルング則によって, 19 個目の電子は 3d 軌道には入らず 4s 軌道に入るため, 原子番号 19 のカリウム (K) の電子配置は, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ となります.

さらに厄介なのは, 4s 軌道まで詰まりきった後, すなわち原子番号 21 のスカンジウム (Sc) 以降です. 再びマーデルング則により, 4s 軌道の次は 3d 軌道に電子が入ることになるため, スカンジウムの電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ となります.

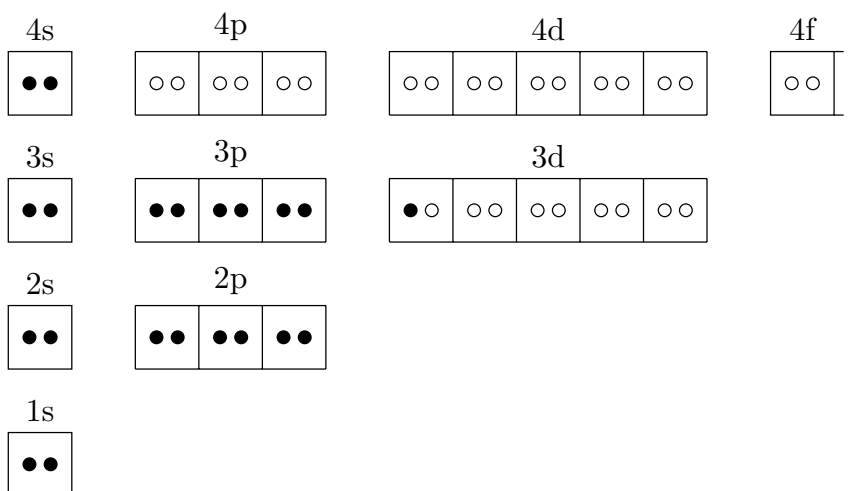
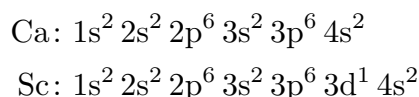


図5 スカンジウムの電子配置. 黒丸は電子の存在する状態, 白丸は存在しない状態を表す.

1 つ原子番号の小さいカルシウム (Ca) の電子配置と比較すると,



となり, 初めて d 軌道に電子が入ることがわかります. このように, d 軌道, あるいは f 軌道が不完全に満たされた種類の原子を**遷移元素**と呼びます. 一方で, そうでない元素を**典型元素**と呼びます. 遷移元

素は、d 軌道や f 軌道がより“広がった”形状をしていることから、結合に関与しうる電子の数が多く、典型元素と比べて多様な化学的性質を示します。

3.2 フント則

電子配置を決定するためのもう 1 つの重要な規則として、^{Hund}フント則があります。フント則は、エネルギーが同じ電子軌道が複数ある場合に適用され、次のように述べられます。

フント則

エネルギーの等しい複数の軌道がある場合、電子は可能な限り多くの軌道に 1 つずつ、スピン量子数が等しくなるように配置される。

具体例を見てみましょう。原子番号 7 の窒素 (N) は 7 個の電子をもつので、マードルング則に従い、電子配置は $1s^2 2s^2 2p^3$ となります。窒素には、完全に満たされていない 3 つの 2p 軌道があり、それらはエネルギーが等しいため、磁気量子数まで含めた電子配置を知るためには、フント則を適用する必要があります。これにより、窒素の 2p 軌道には、 $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ の 3 つの軌道にそれぞれ同じスピン量子数の電子が 1 つずつ入り、その電子配置は次のようになります。

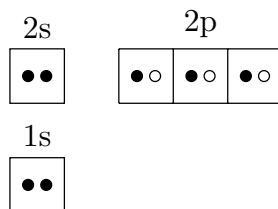


図 6 窒素の電子配置。

一方、例えば以下のような電子配置は、マードルング則には従っているものの、フント則は満たしていません。すなわち、左図は「可能な限り多くの軌道に 1 つずつ」入っておらず、右図は「スピン量子数が等しくなるように」入っていません。



図 7 フント則を満たさない窒素の電子配置の例。

フント則は、スピン量子数が等しくなることで電子同士が接近する確率が低くなり、電子間の反発力による位置エネルギーの増加が抑えられるために成り立つ、と解釈することができます。

3.3

マーデルング則の例外

マーデルング則は多くの元素に対して成り立ちますが、いくつかの例外も存在します。例えば、原子番号 24 のクロム (Cr) は、マーデルング則に従えば $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ となるはずですが、実際には $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ となります。ただし、 $[\text{Ar}]$ はアルゴンの電子配置 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ を省略した表記です。これは、マーデルング則に従うよりも、3d の各軌道が 1 つずつ電子で満たされる方が全体のエネルギーが低くなるためです。

このように、マーデルング則は電子配置を決定する上で一般的に成り立つ傾向を示しているものの、個々の原子の電子配置は、複数の要因が絡み合って、必ずしも単純な規則に従わない場合があることには注意しておく必要があります。

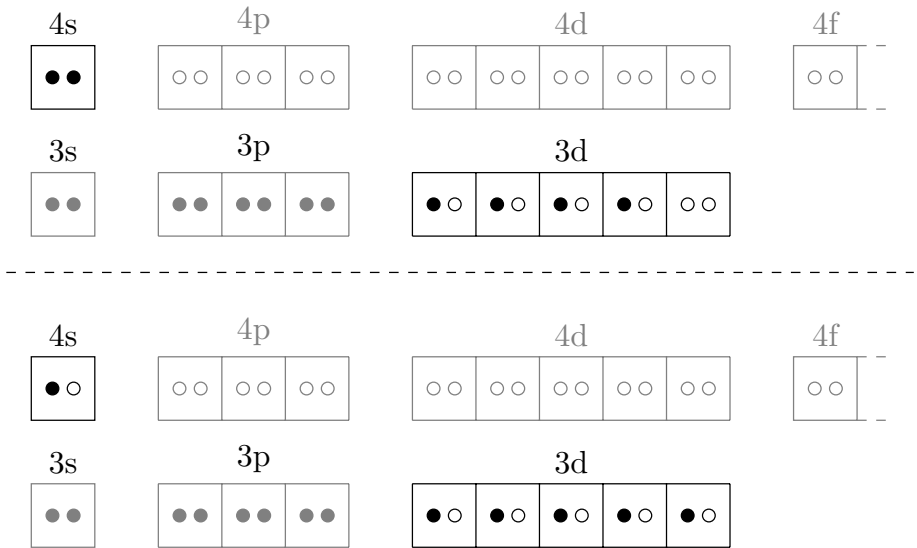


図8 上: マーデルング則に従った場合のクロムの電子配置. 下: 実際のクロムの電子配置. $n = 1, 2$ の軌道は省略している.