

# 原子半径の周期律

加治屋大介

共通教育センター

## Atomic Radii for Introductory Chemistry

Daisuke KAJIYA

### Abstract

The average radii of atomic orbital of outside electron are visualized for atoms with 1 to 18 electrons to ensure the atomic size on the periodic table of elements. The average radii of isolated neutral atoms are obtained by calculating the radial distribution functions of electrons that experience the effective nuclear charge. Positively charged protons attract negatively charged electrons, which is the principle of atoms and the origin of creative materials world.

**Keywords:** *Chemical Education; First-Year Undergraduate; Materials Science; Theory*

### Introduction

物質は原子で構成されている。原子は陽子と電子と中性子からなる。陽子の数が異なるものに、異なる番号と名称が付いている。陽子 1 個の原子は「1 番水素原子」。2 個だと「2 番ヘリウム原子」。3 個は「3 番リチウム原子」。118 番までの原子の何らかの組み合わせで物質は出来ている。化学は原子レベルで自然を理解する学問であり、原子をパズルのように組み立て機能性物質を創造する。原子の理解が出発点となる。

原子の大きさは  $10^{-10}$  m 程である。陽子数が違うと大きさは僅かに異なる。なぜなら陽子は+電荷を持って原子中央にあり、陽子より数万倍の広さの空間に分布している電子は-電荷を持ち、+と-は引き合うからである。+が増えると-が強く引き付けられる。従って陽子数が増えると原子サイズが小さくなる。ただし陽子数 2 から 3 に増える時や、10 から 11 に増える時は、逆にサイズは大きくなる。しかも急激に。なぜなら内殻の原

子軌道が全て満たされ、外殻の軌道を電子が占有し始めるからである。すなわち原子核に最も近い K 殻の軌道は電子 2 個まで。次に近い L 殻は 10 番で満席。従って原子番号 2→3 と 10→11 で原子サイズがジャンプする。席に限りがあるのは粒子が微小領域に閉じ込められ量子化するためである。

「原子番号増加で原子サイズ縮小、ただし内殻軌道全占有後に膨張」の周期律は、原子軌道エネルギーの周期律に引き継がれる。そのエネルギー値の高低が、元素特性、化学結合、共有結合、分極を生み出し、分子形成、化学平衡、ギブズエネルギーまで次々繋がっていく。ミクロからマクロへのボトムアップ型学習体系である。

だから原子半径は考え方の原点となる。しかし上記文章は長い。もし図を見せれば一発で済む。ところが図が見つからない。そこで本稿は入門ビジュアル教材目的の、原子半径図(図 1a)を報告する。

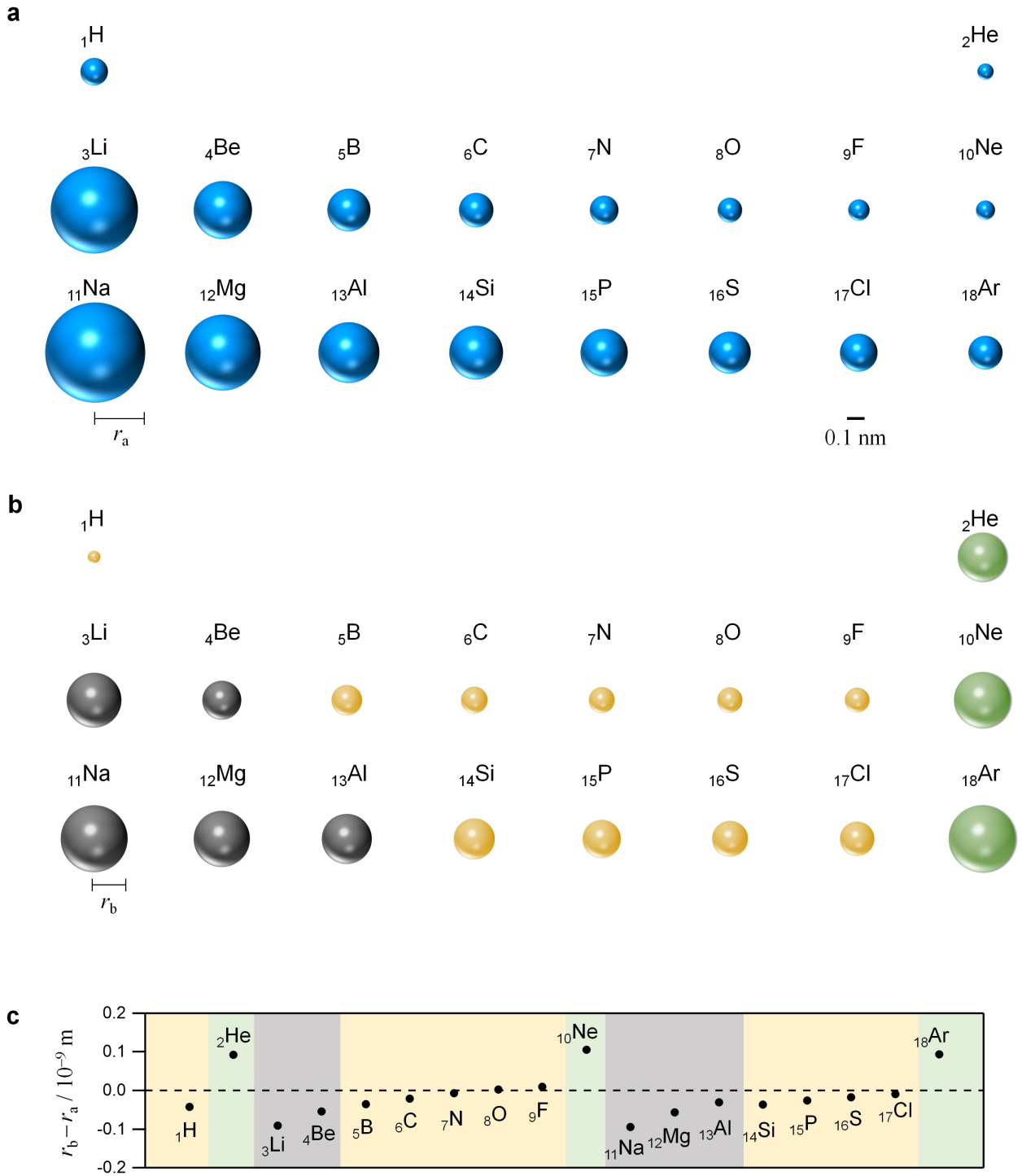


図 1 原子半径の模式図。(a) 計算値の平均半径  $r_a$  を球の半径として表したものの。(b) 物質中の原子特徴を反映する原子半径  $r_b$ 。灰色：金属結合半径，黄色：共有結合半径，緑色：van der Waals 半径。a 同様に  $r_b$  が境界面。(c)  $r_a$  と  $r_b$  の差。

## Results

図 1a は原子半径を球の輪郭で示した図である。原子番号 1~18 の計算結果である。計算条件は次

の通りである。1) 動径分布関数の平均半径を原子半径とする。2) 多電子原子では各原子軌道の平均半径のうち最も大きい値を原子半径とする。3) 軌

道ごとの有効核電荷を動径波動関数の核電荷と扱う。詳細は Calculation method に記した。

図 1a より 2 つのことが分かる。①元素周期表の左から右にいくにつれ半径値が減少。Ne は Li より 5 倍小さい。②周期表の一行下にいくと半径値が増大。Li は H より 3 倍大きい。Na は H より 4 倍大きい。以上、シンプル原子半径図である。

## Discussion

図 1b に教科書や参考書で見つけやすい原子半径図を示す。特徴は実際の物質中での原子半径が分かることである。すなわち金属性固体に分類される元素は金属結合半径を球の境界としており(灰色)、18 族元素は van der Waals 半径(緑色)、残りは共有結合半径(黄色)である。実測原子間距離に基づいて導かれた半径であり、定義が異なる 3 種の半径を丁寧に紐解くと化学結合や分子間力の議論も可能である。さらに少しデータを加えれば、同じ元素での van der Waals 半径、共有結合半径、金属結合半径の比較もできる。

図 1a と 1b の半径の差を図 1c に示す。He, Ne, Ar では正の値をとっている。これは van der Waals 半径が平均半径より長いことを意味している。原子軌道は平均半径より 2 倍以上裾が長い(図 2)。従って複数の Ne 原子が隣接しても化学結合形成せず希ガス結晶形成している。

図 1c で負の値を取っている原子は、共有結合又は金属結合半径である。負の意味は、化学結合の軌道間重なりで原子間距離縮小である。図をよく見ると Al と Si の間で傾向が逆転している (Al より Si が負の値が僅かに大きい)。これは共有結合が金属結合より原子間距離が短い可能性を示している。そこで同じ元素で共有結合半径と十二配位金属結合半径の両方が報告されている元素を確認すると、共有結合半径が金属結合半径より短いことがわかる。

図 1a の原子半径は、有効核電荷を用いた動径分布関数の平均半径であり計算値である。この計算値の選択理由は入門化学レベルでの足元固めである。つまり原子には+電荷陽子と-電荷電子

があり、それら粒子数の異なる原子で身の回りの物質が構成されているというシンプルな原点。陽子数の違いが原子軌道エネルギーの違いとなり、その違いを駆動力としてミクロな世界で原子が相互作用した結果、目の前に多様な物質が存在。多様な物質中での実用的な原子半径をまとめると図 1b である。

メンデレーエフの周期表から 150 年経過した現在、周期表は元素特性の合理化に強力なツールであると同時に、重要側面が理解しやすく従来にない視点も与えるよう新たな周期表も発表され続けている<sup>3</sup>。

## Conclusion

物質を構成している原子の理解を段階的に深めることを目的とし、孤立原子の平均半径の原子番号依存性の図 1a を作成した。その結果、周期表の右上にいくほど原子サイズが小さくなるシンプルな図が得られた。その上で、エネルギー的安定へ向かって原子間相互作用している身の回りの物質中での原子サイズ特徴を一覧にまとめると図 1b となる。

## Calculation method

平均半径  $r_a$  の計算方法は次の通りである。 $r$  は原子核から電子までの距離であり、下付き  $a$  は average の頭文字である。水素型原子の動径波動関数  $R(r)$  の核電荷  $Ze$  に有効核電荷  $Z_{\text{eff}}$  の文献値<sup>1</sup>を代入。動径分布関数  $P(r) = r^2 R(r)^2$  を得て、その平均  $\langle r \rangle$  の値を各原子の各軌道で算出<sup>2</sup>。複数の軌道が占有されている原子では、各軌道の  $\langle r \rangle$  のうち最も値の大きいものを  $r_a$  と扱う。 $Z_{\text{eff}}$  はスレーター型軌道を用いた自己無撞着場関数から得られた遮蔽定数を原子番号数  $Z$  から引いた値としている。

図 2 は  $r_a$  の算出に用いた各原子軌道 (1s, 2s, 2p, 3s, 3p) の  $P(r)$  である。図中の縦線は  $r_a$  の位置を示している。例えば原子番号 11 番 Na では 3s 軌道の平均半径を Na 原子の  $r_a$  として図 1a の球が描かれて書かれている。

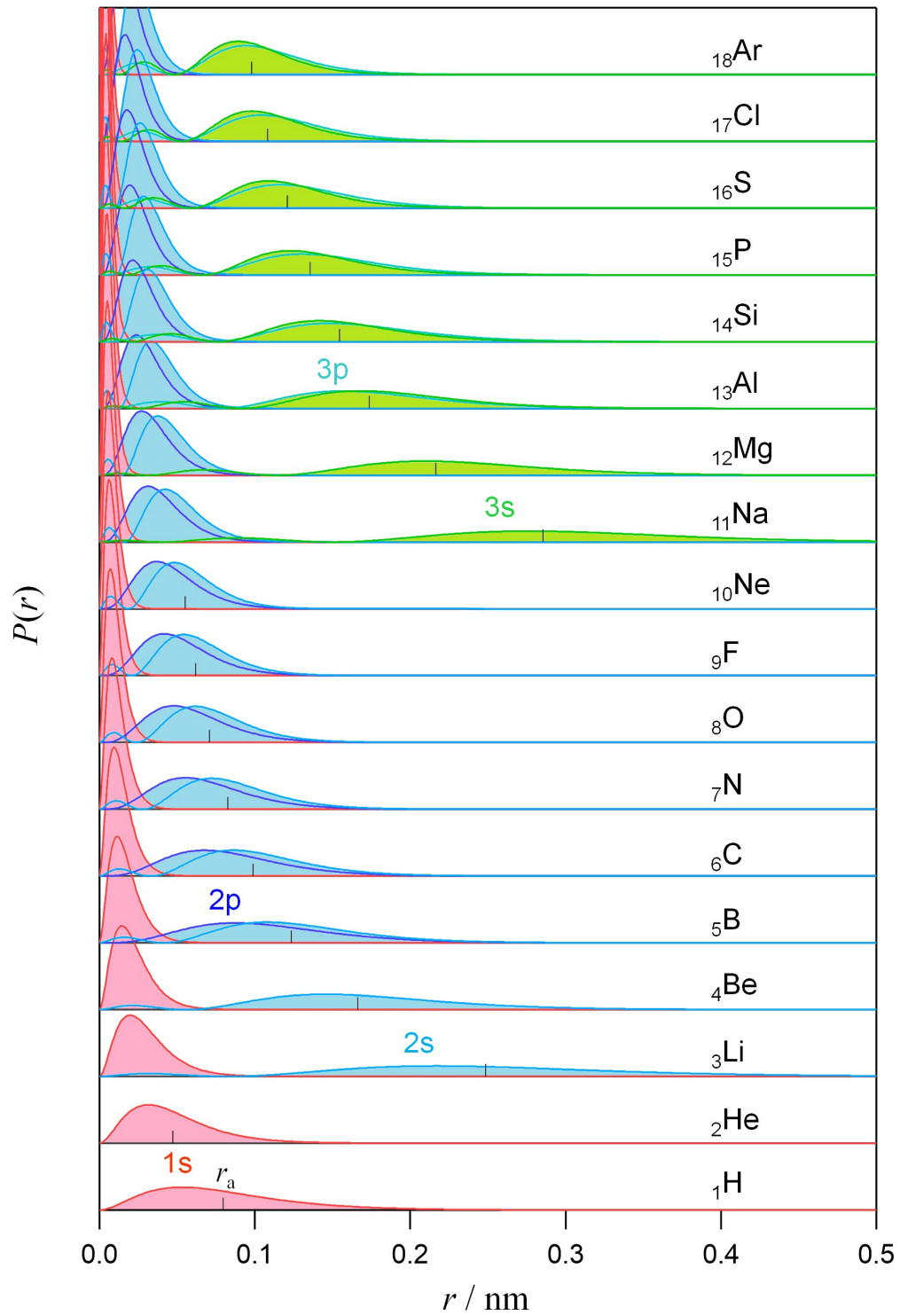


図 2 動径分布関数  $P(r)$ 。平均半径  $r_a$  の位置に縦線を付けている。(縦軸 : Offset 表示)

References

(1) Clementi, E.; Raimondi, D. L. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2686.  
 (2) Atkins, P.; Paula, J. D. *Atkins' Physical Chemistry*, 10th ed.; Oxford University Press: Oxford,

United Kingdom, 2014; pp382–396.

(3) Poliakoff, M.; Makin, A. D. J.; Tang, S. L. Y.; Poliakoff, E. *Nat. Chem.* **2019**, 11, 391–393.

原稿受付日 令和3年1月8日