

量子化学 講義補助プリント

2021年5月23日

周期表：色は 典型非金属元素 ， 典型金属元素 ， 遷移元素 の分類がよくわかっていないことを意味する。

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
周期	s	s ²										s ² d ¹⁰	s ² p	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵	s ² p ⁶
1	1H 水素 1.008									原子番号 元素記号 元素名 原子量								2He ヘリウム 4.00
2	3Li リチウム 6.94	4Be ベリリウム 9.01											5B ホウ素 10.81	6C 炭素 12.01	7N 窒素 14.01	8O 酸素 16.00	9F フッ素 19.00	10Ne ネオン 20.18
3	11Na ナトリウム 22.99	12Mg マグネシウム 24.31											13Al アルミニウム 26.98	14Si ケイ素 28.09	15P リン 30.97	16S 硫黄 32.07	17Cl 塩素 35.45	18Ar アルゴン 39.95
4	19K カリウム 39.10	20Ca カルシウム 40.08	21Sc スカンジウム 44.96	22Ti チタン 47.87	23V バナジウム 50.94	24Cr クロム 52.00	25Mn マンガン 54.94	26Fe 鉄 55.85	27Co コバルト 58.93	28Ni ニッケル 58.69	29Cu 銅 63.55	30Zn 亜鉛 65.38	31Ga ガリウム 69.72	32Ge ゲルマニウム 72.63	33As ヒ素 74.92	34Se セレン 78.96	35Br 臭素 79.90	36Kr クリプトン 83.80
5	37Rb ルビジウム 85.47	38Sr ストロンチウム 87.62	39Y イットリウム 88.91	40Zr ジルコニウム 91.22	41Nb ニオブ 92.91	42Mo モリブデン 95.95	43Tc テクネチウム (99)	44Ru ルルチニウム 101.07	45Rh ロジウム 102.91	46Pd パラジウム 106.42	47Ag 銀 107.87	48Cd カドミウム 112.41	49In インジウム 114.82	50Sn スズ 118.71	51Sb アンチモン 121.76	52Te テルル 127.60	53I ヨウ素 126.90	54Xe キセノン 131.29
6	55Cs セシウム 132.91	56Ba バリウム 137.33	57-71 *	72Hf ハフニウム 178.49	73Ta タンタル 180.95	74W タングステン 183.84	75Re レニウム 186.21	76Os オスマニウム 190.23	77Ir イリジウム 192.22	78Pt 白金 195.08	79Au 金 196.97	80Hg 水銀 200.59	81Tl タリウム 204.38	82Pb 鉛 207.2	83Bi ビスマス 208.98	84Po ポロニウム (210)	85At アスタチン (210)	86Rn ラドン (222)
7	87Fr フランシウム (223)	88Ra ラジウム (226)	89-103 **	104Rf ラザホーシウム (267)	105Db ドブニウム (268)	106Sg シーボークニウム (271)	107Bh ボヘーリウム (272)	108Hs ハッシウム (277)	109Mt マイタネリウム (276)	110Ds ダームスタチウム (281)	111Rg レントゲニウム (280)	112Cn コペルニシウム (285)	113Nh ニホニウム (286)	114Fl フレロビウム (289)	115Mc モスコビウム (289)	116Lv リハモリウム (293)	117Ts テネシン (294)	118Og オガネソン (294)
	ランタノイド*			57La ランタン 138.91	58Ce セリウム 140.12	59Pr プラセオジウム 140.91	60Nd ネオジウム 144.24	61Pm プロメチウム (145)	62Sm サマリウム 150.36	63Eu ユウロピウム 151.96	64Gd ガドリニウム 157.25	65Tb テルビウム 158.93	66Dy ジスプロシウム 162.50	67Ho ホルミウム 164.93	68Er エルビウム 167.26	69Tm ツリウム 168.93	70Yb イットルビウム 173.04	71Lu ルテチウム 174.97
	アクチノイド**			89Ac アクチニウム (227)	90Th トリウム 232.04	91Pa プロトアクチニウム 231.04	92U ウラン 238.03	93Np ネプツニウム (237)	94Pu プルトニウム (239)	95Am アメリカニウム (243)	96Cm キュリウム (247)	97Bk バークリウム (247)	98Cf カリホルニウム (252)	99Es アインスタイニウム (252)	100Fm フェルミウム (257)	101Md メンデレビウム (258)	102No ノーベリウム (259)	103Lr ローレンシウム (262)

1 原子の構造

原子は原子核が中心に存在し、その周りに電子が存在する。電子は原子核に比べて圧倒的に軽く、陽子、中性子の質量の $1/1840$ しかない。また、電子は負の電荷を持つ。原子核は電子と同じ荷数分

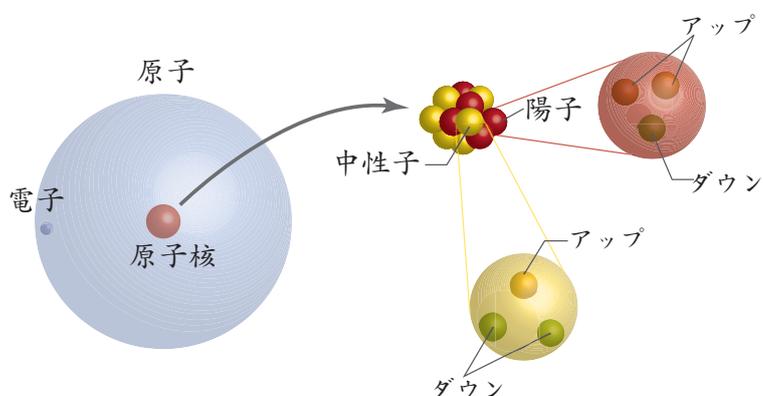


図1 原子の構造：原子は原子核と電子から構成されており、原子核はさらに中性子と陽子から構成されている。電子は素粒子であり、(現在の標準理論では)それ以上分割することのできない基本粒子と考えられているが、陽子と中性子は素粒子ではなく、それぞれアップ、ダウンとよばれるクォークという素粒子から構成されていると考えられている。電子はレプトンとよばれる素粒子の1種類であると考えられている。

の正電荷を有し、原子全体としては電氣的に中性である。原子核は更に陽子と中性子から構成されており、原子核の正電荷を担うのは陽子であり、中性子は電荷を持たない。陽子と中性子の質量はほぼ等しい。

表0 標準理論による物質の素粒子。質量の違いによって「世代」とよばれる分類がされる。

	第1世代	第2世代	第3世代
クォーク	アップ	チャーム	トップ
	ダウン	ストレンジ	ボトム
レプトン	電子ニュートリノ	ミューニュートリノ	タウニュートリノ
	電子	ミュー	タウ

陽子と中性子は更に小さな基本粒子であるアップとダウンとよばれるクォークから構成されている。陽子はアップが2個とダウンが1個で構成され、中性子はアップが1個とダウンが2個で構成されている。クォークは素粒子であり、これ以上分割できないものと考えられている。また、アップは $+2/3$ の電荷を有し、ダウンは $-1/3$ の電荷を有している。これから、陽子の電荷は $(+2/3) \times 2 + (-1/3) = +1$ と計算され、中性子の電荷は $(+2/3) + (-1/3) \times 2 = 0$ と計算される。一方、電子はもうそれ以上分割できない素粒子である。しかし、陽子や中性子を構成しているクォークの仲間ではなく、レプトンとよばれる素粒子の仲間である。

2 元素の発見

表 1 に現在までに確認されている 117 種類の元素をそれが発見された順にならべた*¹。有史以前から知られている元素は^{れんきんじゆつ}錬金術の香りがする。また、中世に発見された元素は^{どくせい}毒性の強いものが多いのは気のせいではない。

表 1 元素の発見。括弧内は発見者名。

有史以前	
炭素 C	
金 Au	
銀 Ag	
銅 Cu	
硫黄 S	
スズ Sn	
鉛 Pb	
水銀 Hg	
鉄 Fe	
中世	
亜鉛 Zn	
ヒ素 As	
ビスマス Bi	
アンチモン Sb	
17 世紀	
1669 年	リン P
18 世紀	
1737 年	コバルト Co
1741 年	白金 Pt
1751 年	ニッケル Ni
1755 年	マグネシウム Mg
1766 年	水素 H (キャベンディッシュ)
1772 年	窒素 N
1774 年	酸素 O (プリーストリー)

1774 年	バリウム Ba (シェーレ)
1774 年	塩素 Cl (シェーレ)
1774 年	マンガン Mn
1778 年	モリブデン Mo (シェーレ)
1782 年	テルル Te
1789 年	タングステン W
1789 年	ウラン U
1789 年	ジルコニウム Zr
1793 年	ストロンチウム Sr
1794 年	イットリウム Y
1795 年	チタン Ti
1797 年	クロム Cr
19 世紀	
1801 年	ニオブ Nb
1802 年	タンタル Ta
1803 年	セリウム Ce
1803 年	ロジウム Rh
1803 年	パラジウム Pd
1803 年	オスミウム Os
1803 年	イリジウム Ir
1807 年	カリウム K
1807 年	ナトリウム Na
1808 年	カルシウム Ca
1808 年	ホウ素 B
1811 年	ヨウ素 I
1817 年	リチウム Li
1817 年	カドミウム Cd
1817 年	セレン Se
1823 年	ケイ素 Si
1825 年	アルミニウム Al
1826 年	臭素 Br
1828 年	トリウム Th
1828 年	ベリリウム Be
1830 年	バナジウム V
1840 年	ランタン La
1843 年	テルビウム Tb
1843 年	エルビウム Er
1860 年	ルテニウム Ru
1860 年	セシウム Cs

*¹ 中世以前に知られていた 13 種類の元素は発見された年は記録に残っていない。また、ニオブのように発見が報告された後に誤報とされ、その後数十年経った後にやはりニオブだったと再確認されたりと、どれをもって発見年とするのがいいのか不定なものもある。

1860年	ルビジウム Rb
1860年	タリウム Tl
1863年	インジウム In
1868年	ヘリウム He
1875年	ガリウム Ga
1878年	イッテルビウム Yb
1879年	ツリウム Tm
1879年	スカンジウム Sc
1879年	ホルミウム Ho
1879年	サマリウム Sm
1880年	ガドリニウム Gd
1885年	プラセオジウム Pr
1885年	ネオジウム Nd
1886年	ゲルマニウム Ge
1886年	フッ素 F
1886年	ジスプロシウム Dy
1894年	アルゴン Ar (ラムゼー)
1898年	ネオン Ne (ラムゼー)
1898年	クリプトン Kr (ラムゼー)
1898年	キセノン Xe (ラムゼー)
1898年	ラジウム Ra (キュリー)
1898年	ラドン Rn
1898年	ポロニウム Po (キュリー)
1899年	アクチニウム Ac

20世紀

1901年	ユウロピウム Eu
1907年	ルテチウム Lu
1917年	プロトアクチニウム Pa (マイトナー)
1923年	ハフニウム Hf
1925年	レニウム Re
1937年	テクネチウム Tc
1939年	フランシウム Fr
1940年	アスタチン At
1940年	ネプツニウム Np
1941年	プルトニウム Pu
1944年	キュリウム Cm
1945年	アメリカニウム Am
1945年	プロメチウム Pm
1949年	バークリウム Bk
1950年	カリホルニウム Cf

1952年	アインスタイニウム Es
1953年	フェルミウム Fm
1955年	メンデレビウム Md
1958年	ノーベリウム No
1961年	ローレンシウム Lr
1964年	ラザホージウム Rf
1970年	ドブニウム Db
1974年	シーボーギウム Sg
1976年	ボーリウム Bh
1982年	マイトネリウム Mt
1984年	ハッシウム Hs
1994年	ダームスタチウム Ds
1994年	レントゲニウム Rg
1996年	ウンウンビウム Uub
1999年	ウンウンクアジウム Uuq

21世紀

2001年	ウンウンヘキシウム Uuh
2003年	ウンウンオクチウム Uuo
2004年	ウンウントリウム Uut
2004年	ウンウンベンチウム Uup
2010年	Uub をコペルニシウム Cn と命名
2012年	Uuq をフレロビウム Fl と命名
2012年	Uuh をリバモリウム Lv と命名

1945年に発見されたプロメチウムを除けば、1940年以降に発見された元素は全て超ウラン元素である。超ウラン元素は天然には存在しないから、発見というよりは合成という方が適当かもしれない。さらには、これまでに発見されていない元素や、発見されていてもIUPACで認定されていない元素には正式な名称が与えられず、ラテン語の数詞由来の元素の系統名が暫定的に用いられる。現在では原子番号が113以降の元素に系統名が用いられているものがある*2。

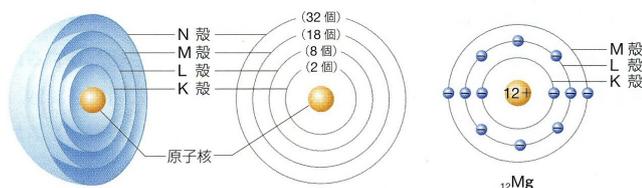
*2 2010年2月19日に原子番号112の元素名をコペルニシウム copernicium としたことをIUPACが発表した。2月19日は名前の由来となったコペルニクスの誕生日である。IUPACも粋な計らいをしたものだ。

3 電子配置

原子中の電子は、主量子数 n で指定される^{でんしかく}電子殻に収容される。 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ に対応する電子殻は、**K 殻**、**L 殻**、**M 殻**、**N 殻**、 \dots とよばれる。これは、高校化学で習う(図2参照)。

B 原子の電子配置

《電子殻》原子内の電子は、原子核のまわりに存在している。電子が存在できる空間はいくつかの層に分かれ、これらを^{でんしかく}電子殻という。電子殻は原子核に近い内側から順に、**K 殻**、**L 殻**、**M 殻**、**N 殻**、 \dots と呼ばれる。各電子殻に収容することのできる電子の最大数は、K 殻から順に**2個**、**8個**、**18個**、**32個**、 \dots 、 **$2n^2$ 個**(内側から n 番目の電子殻)である(図8)。



▲図8 電子殻のモデル図と最大収容電子数

《電子配置》電子は、原子核に近いほど、より強く原子核に引きつけられ、エネルギーの低い安定な状態になる。そのため、電子は内側のK殻から順に収容される。例えば、マグネシウム $_{12}\text{Mg}$ では、まずK殻に2個、L殻に8個の電子が入り、残った2個の電子はM殻に配置される(図8)。原子内でのこのような電子の配列のしかたを、**電子配置**という(表2)。

図2 電子配置：竹内敬人他、「化学基礎」、東京書籍より転載

▼表2 原子の電子配置の模式図 中心の円は原子核、それを取り巻く円は電子殻、 \bullet は電子を表す。

電子配置 原子	$_{1}\text{H}$																		$_{2}\text{He}$
電子配置 原子	$_{3}\text{Li}$	$_{4}\text{Be}$	$_{5}\text{B}$	$_{6}\text{C}$	$_{7}\text{N}$	$_{8}\text{O}$	$_{9}\text{F}$	$_{10}\text{Ne}$											
電子配置 原子	$_{11}\text{Na}$	$_{12}\text{Mg}$	$_{13}\text{Al}$	$_{14}\text{Si}$	$_{15}\text{P}$	$_{16}\text{S}$	$_{17}\text{Cl}$	$_{18}\text{Ar}$											
電子配置 原子	$_{19}\text{K}$	$_{20}\text{Ca}$																	
価電子の数	1	2	3	4	5	6	7	0											

電子殻は、さらに主量子数 n と方位量子数 l で指定される準位 nl に分かれる。この準位 nl は主量子数 n が等しい電子殻の一部であるから、^{ふくかく}副殻とよばれる。それぞれの副殻は、磁気量子数 $m(= -l, -l+1, \dots, l-1, l)$ 、スピン量子数 $m_s(= \pm 1/2)$ の違いによって $2(2l+1)$ 重に縮退している。

原子内のいろいろな n, l を持つ状態への電子の分布、言い換えれば、電子がどの副殻にどのように収容されているかを^{でんしかく}電子配置とよぶ。すなわち、副殻は単なる「座席」であり、電子配置はだれがどこに座るかを記した「座席表」である。電子配置を示すには、 n と l で副殻を明示し、その副殻に何個の電子が収容されているかを上付きで示す。たとえば、 $n = 2, l = 1$ に電子が3つ収容されている場合は $(2p)^3$ のように書く*3。

原子の基底状態の電子配置は以下の規則によって組み立てられる。これを^{こうせいげんり}構成原理とよぶ。

1. エネルギーの低い副殻に優先して電子を入れる。

- 軌道エネルギーの低い順とは、

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < (4s, 3d) < 4p < (5s, 4d) < 5p < (6s, 4f, 5d) < 6p < (7s, 5f, 6d)$$

である。左のものほどエネルギーが低くて安定であることを示す。また、^{かっこ}括弧の中も

*3 相当に細かな注：電子配置を明示する場合に副殻を括弧でくくらない流儀もある。 $2p^3$ の様に。ただし、この流儀においては方位量子数 l に対応する記号はイタリックで書くようである。 $(2p)^3$ の流儀で書いているものとして、原田(量子化学)、大野(量子化学)、米沢 永田 加藤 今村 諸熊(量子化学入門)などがあり、 $2p^3$ で書いているものにはランダウ リフシツ(量子力学1)、ポーリング ウィルソン(量子力学序論)などがある。

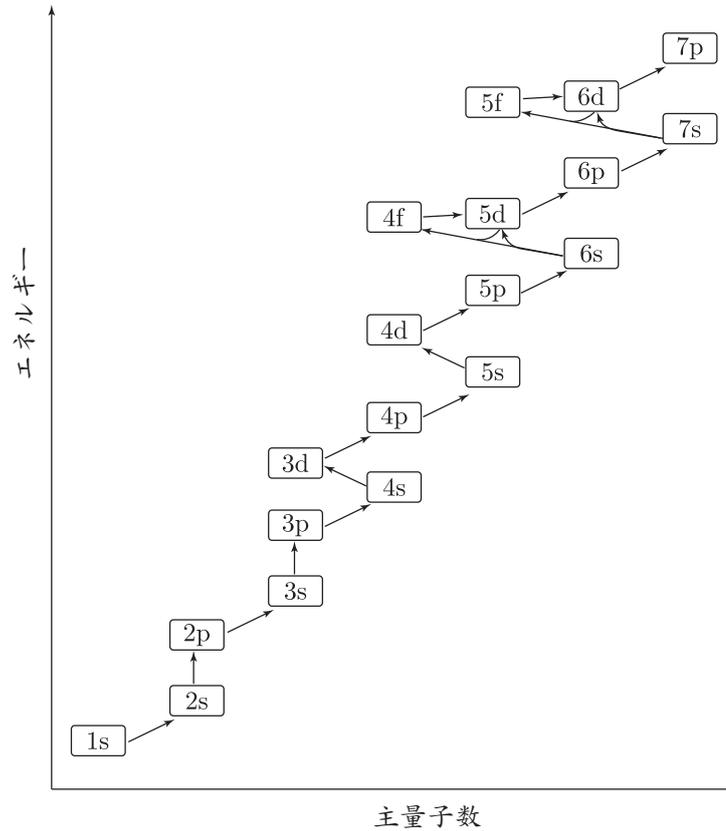


図3 電子軌道のエネルギー

基本的には左から順に優先されると考えてよいが、順序が逆転する場合もある。

2. Pauli の原理に従う。
3. ns 軌道, np 軌道, nd 軌道, nf 軌道のそれぞれに所定の個数だけ電子を入れる。
 - ns 軌道には, それぞれ 0~2 個の電子が入る。
 - np 軌道には 3 種類の軌道があり, それぞれ 0~2 個, 計 0~6 個の電子が入る。
 - nd 軌道には 5 種類の軌道があり, それぞれ 0~2 個, 計 0~10 個の電子が入る。
 - nf 軌道には 7 種類の軌道があり, それぞれ 0~2 個, 計 0~14 個の電子が入る。
4. 同じエネルギーの軌道が複数個ある場合に 2 個以上の電子を配置する時は, **Hund の規則** に従う。
 - Hund の規則 1 できる限り異なる軌道に入れる。
 - Hund の規則 2 スピンの向きはできるだけそろえる。

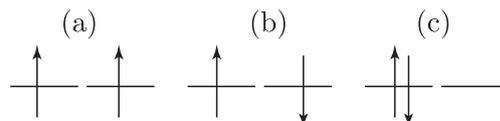


図4 Hund の規則 1 により, (a) と (b) のほうが (c) よりも安定な電子配置となる。また, Hund の規則 2 により (a) のほうが (b) よりも安定になる。これは, 交換相互作用 (Hartree-Fock の方法でみた交換積分による安定化) によると考えてよい。

周期	殻		K			L			M			N				O			スペクトル項
	軌道		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d				
1	1	H	1														$^2S_{1/2}$		
	2	He	2														1S_0		
2	3	Li	2	1													$^2S_{1/2}$		
	4	Be	2	2													1S_0		
	5	B	2	2	1												$^2P_{1/2}$		
	6	C	2	2	2												3P_0		
	7	N	2	2	3												$^4S_{3/2}$		
	8	O	2	2	4												3P_2		
	9	F	2	2	5												$^2P_{3/2}$		
	10	Ne	2	2	6												1S_0		
3	11	Na	2	2	6	1											$^2S_{1/2}$		
	12	Mg	2	2	6	2											1S_0		
	13	Al	2	2	6	2	1										$^2P_{1/2}$		
	14	Si	2	2	6	2	2										3P_0		
	15	P	2	2	6	2	3										$^4S_{3/2}$		
	16	S	2	2	6	2	4										3P_2		
	17	Cl	2	2	6	2	5										$^2P_{3/2}$		
	18	Ar	2	2	6	2	6										1S_0		
4	19	K	2	2	6	2	6		1								$^2S_{1/2}$		
	20	Ca	2	2	6	2	6		2								1S_0		
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2	第一遷移元素							$^2D_{3/2}$		
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2									3F_2	
	23	V	2	2	6	2	6	3	2									$^4F_{3/2}$	
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1									7S_3	
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2									$^6S_{5/2}$	
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2									5D_4	
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2									$^4F_{9/2}$	
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2									3F_4	
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1								$^2S_{1/2}$		
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2								1S_0		
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1							$^2P_{1/2}$		
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2							3P_0		
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3							$^4S_{3/2}$		
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4							3P_2		
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5							$^2P_{3/2}$			
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6							1S_0			
5	37	Rb	2	2	6	1	6	10	2	6			1				$^2S_{1/2}$		
	38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2				1S_0		
	39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2	第二遷移元素			$^2D_{3/2}$		
	40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2					3F_2	
	41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1					$^6D_{1/2}$	
	42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1					7S_3	
	43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2					$^6S_{5/2}$	
	44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1					5F_5	
	45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1					$^4F_{9/2}$	
	46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10							1S_0	
	47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10			1			$^2S_{1/2}$		
	48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2			1S_0		
	49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	1		$^2P_{1/2}$		
	50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	2		3P_0		
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	3		$^4S_{3/2}$			
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	4		3P_2			
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	5		$^2P_{3/2}$			
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6		1S_0			

周期	殻		N				O					P						Q	スペクトル項
	軌道		4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	7s...	
6	55	Cs	2	6	10		2	6				1							$^2S_{1/2}$
	56	Ba	2	6	10		2	6				2							1S_0
	57	La	2	6	10		2	6	1			2							$^2D_{3/2}$
	58	Ce	2	6	10	1	2	6	1			2							3H_4
	59	Pr	2	6	10	3	2	6				2							4I
	60	Nd	2	6	10	4	2	6				2							5I_4
	61	Pm	2	6	10	5	2	6				2							6H
	62	Sm	2	6	10	6	2	6				2							7F_0
	63	Eu	2	6	10	7	2	6				2							$^8S_{7/2}$
	64	Gd	2	6	10	7	2	6	1			2							9D_2
	65	Tb	2	6	10	9	2	6				2							$^6H_{17/2}$
	66	Dy	2	6	10	10	2	6				2							5I
	67	Ho	2	6	10	11	2	6				2							4I
	68	Er	2	6	10	12	2	6				2							3H
	69	Tm	2	6	10	13	2	6				2							$^2F_{7/2}$
	70	Yb	2	6	10	14	2	6				2							1S_0
	71	Lu	2	6	10	14	2	6	1			2							$^2D_{3/2}$
	72	Hf	2	6	10	14	2	6	2			2							3F_2
	73	Ta	2	6	10	14	2	6	3			2							$^4F_{3/2}$
74	W	2	6	10	14	2	6	4			2							5D_0	
75	Re	2	6	10	14	2	6	5			2							$^6S_{5/2}$	
76	Os	2	6	10	14	2	6	6			2							5D_4	
77	Ir	2	6	10	14	2	6	7			2							$^4F_{9/2}$	
78	Pt	2	6	10	14	2	6	9			1							3D_3	
79	Au	2	6	10	14	2	6	10			1							$^2S_{1/2}$	
80	Hg	2	6	10	14	2	6	10			2							1S_0	
81	Tl	2	6	10	14	2	6	10			2	1						$^2P_{1/2}$	
82	Pb	2	6	10	14	2	6	10			2	2						3P_0	
83	Bi	2	6	10	14	2	6	10			2	3						$^4S_{3/2}$	
84	Po	2	6	10	14	2	6	10			2	4						3P_2	
85	At	2	6	10	14	2	6	10			2	5						$^2P_{3/2}$	
86	Rn	2	6	10	14	2	6	10			2	6						1S_0	
7	87	Fr	2	6	10	14	2	6	10		2	6					1	$^2S_{1/2}$	
	88	Ra	2	6	10	14	2	6	10		2	6					2	1S_0	
	89	Ac	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1				2	$^2D_{3/2}$	
	90	Th	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2				2	3F_2	
	91	Pa	2	6	10	14	2	6	10	2		2	6	1			2		
	92	U	2	6	10	14	2	6	10	3		2	6	1			2	5L_4	
	93	Np	2	6	10	14	2	6	10	4		2	6	1			2		
	94	Pu	2	6	10	14	2	6	10	5		2	6				1		
	95	Am	2	6	10	14	2	6	10	7		2	6				2	$^8S_{7/2}$	
	96	Cm	2	6	10	14	2	6	10	7		2	6	1			2		
	97	Bk	2	6	10	14	2	6	10	(8)		2	6	(1)			2		
	98	Cf	2	6	10	14	2	6	10	(9)		2	6	(1)			2		

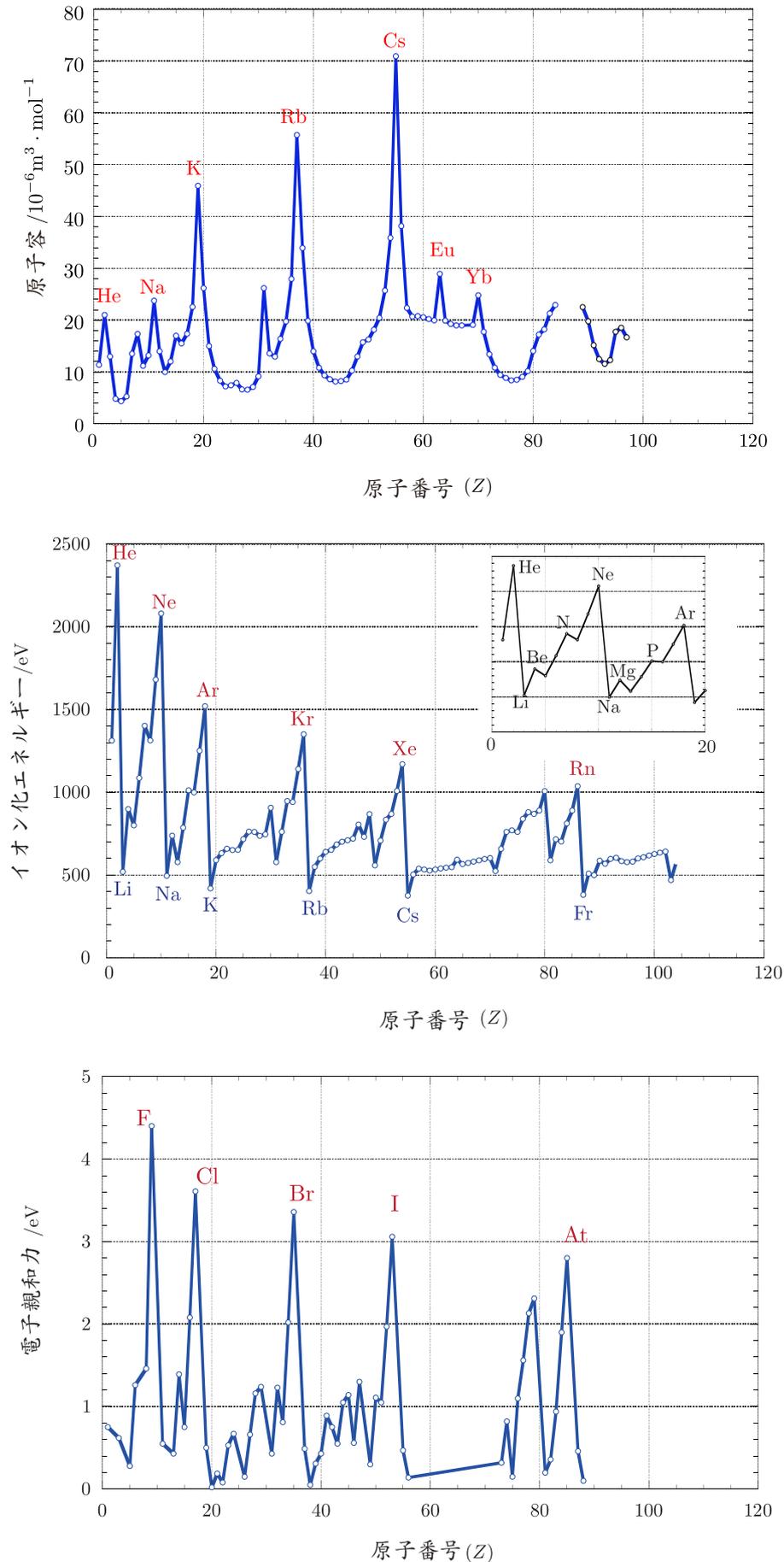


図5 原子容, 第1イオン化エネルギー, 電子親和力の原子番号依存性

- 原子番号とは陽子の数をさす。
- 原子中の電子は陽子と同じ数だけ存在する。
- 原子中の電子は構成原理によって副殻に収容される。
- 元素の性質は最外殻電子数によって決まる。

おまけ (おまけが長いのは、類家の悪い癖です)

図5で示した原子容は、原子が単体として存在するときの結晶構造とその密度に関係した量です。これについて、ここからだらだらと説明します。量子化学とはあまり関係ない話ですから、興味のない方は読まなくても結構です。

4 おまけ

元素が単体で存在するとき、多くの場合は結晶として存在する。結晶とは、原子が規則正しく配列した状態をいう。原子が規則正しく配列し結晶構造をとることは、金属元素の性質を考える場合に特に重要となる。

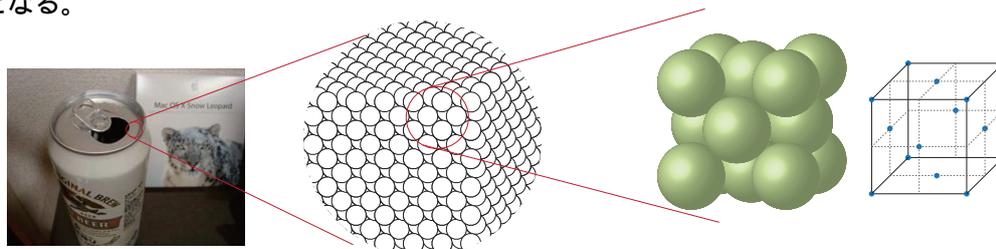


図6 金属をミクロな視点で観察すると、そこには結晶構造が見えてくる。ビールの缶はアルミニウムでできている。このアルミニウムはアルミニウム原子が整然と、そしてある規則に従って整列した結晶構造をとっている。

4.1 結晶構造

結晶を形づくる規則構造の最小単位を単位格子という。単位格子を上下、左右、前後の3方向に繰り返していけば結晶ができあがる。ただし、単位格子を回転させてはいけない。単位格子を移動させるやり方は、あくまでも単位格子を平行に移動させるだけである。すると、この単位格子は必然的に円錐とか三角錐ではなく、立方体、直方体などに限定される。ただし、単位格子の角が直角である必要はないので、単位格子の形は立方体と直方体に限らず、平行六面体であればいいことになる。この平行六面体がどのような形をしているか、つまり単位格子がどのような対称性をもっているかで、結晶は7種類の系(結晶系)に分類することができる。これは対称性の高い方から、立方晶(等軸晶)、正方晶、三方晶(菱面体晶)、六方晶、斜方晶(直方晶)、単斜晶、三斜晶とよばれる。この7つを図7の最上段に示した。単位格子である平行六面体の8つの隅に位置する原子が全て同じ環境にあることは重要な特徴である。各点がすべて同じ環境を持つように空間にならべられた点の配列を点格子という。

ここで、点格子の原子が全て同じ環境にあるという特徴に注目し、これを満足するような配列が上記の7つ以外にないのか考える。格子中に1個の原子だけを含むという条件のもとでは上記7つ以外にはありえないが、格子中に余分な原子を配置してやるというズルに眼をつぶれば、これ以外にもあることが分かる。この余分の原子をどこに配置するかは「底心」「面心」「体心」の3種類に限られ

る*4。これらの位置に余分な原子を追加してできる格子を「底心格子」「面心格子」「体心格子」といい、余分な原子を追加していない格子を「単純格子」という。余分に追加された原子数は底心格子が1、面心格子が3、体心格子が1である。このように考えていくと7種類の結晶系すべてについて「単純格子」「底心格子」「面心格子」「体心格子」を考えることができ、 $7 \times 4 = 28$ 個の点格子が存在することになる。しかし、単位格子のとり方を変えると、底心正方晶 \rightarrow 普通の正方晶*5や面心正方晶 \rightarrow 体心正方晶など同等のものが多数存在するため、重複を消すと全部で14種類となる。これを **Bravais格子** という。余分の原子を加えたものは、真の意味で単位格子とは言えないが、格子と結晶の対称性との関係を明瞭に示しているので、Bravais は結晶格子として選んだ。厳密には、格子中に1個の原子しか含んでいない格子きほんたんいこうしを**基本単位格子**とよび、複数個の原子を含む格子かんようたんいこうしを**慣用単位格子**とよんでこれらを区別する*6。

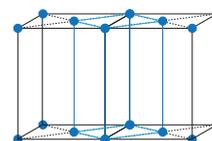
表2 単位格子の分類：軸長，角度の定義は図7を参照せよ。

軸長	角度	結晶系
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	立方
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	正方
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	斜方
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	単斜
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	三斜
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	六方
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ (< 120^\circ)$	三方

図7 Bravais 格子：灰色の円で背景をつけた挿図で，表2で示した軸長，角度の定義を示した。

*4 面心や体心以外の場所に原子を追加してはいけない。そのような原子は他の原子と同じ環境にない（その原子を中心に見たときの配列が違う）からである。

*5 正方晶の底心位置に原子を置き、底心正方晶を作ることにはできる。しかし、これを2つならべて眺めてみると、青線で示した部分に新たな正方晶を見つけることができる。つまり、底心正方晶は普通の正方晶と等価（ただし、 a, b の値は異なる。）であるので、新たに底心正方晶を Bravais 格子に加えることはしない。



*6 しかし、何事にも例外があって、六方最密構造の単位格子は原子を2ヶ相当含むが、これを基本単位格子とする。図8の(d)六方最密構造の基本単位格子を見よ。

結晶構造の代表的なもの（単純立方格子，体心立方格子，面心立方格子，六方最密構造）を図 8 に示した。また，表 3 には，金属元素が常温・常圧でどんな結晶構造を持つかを示した。

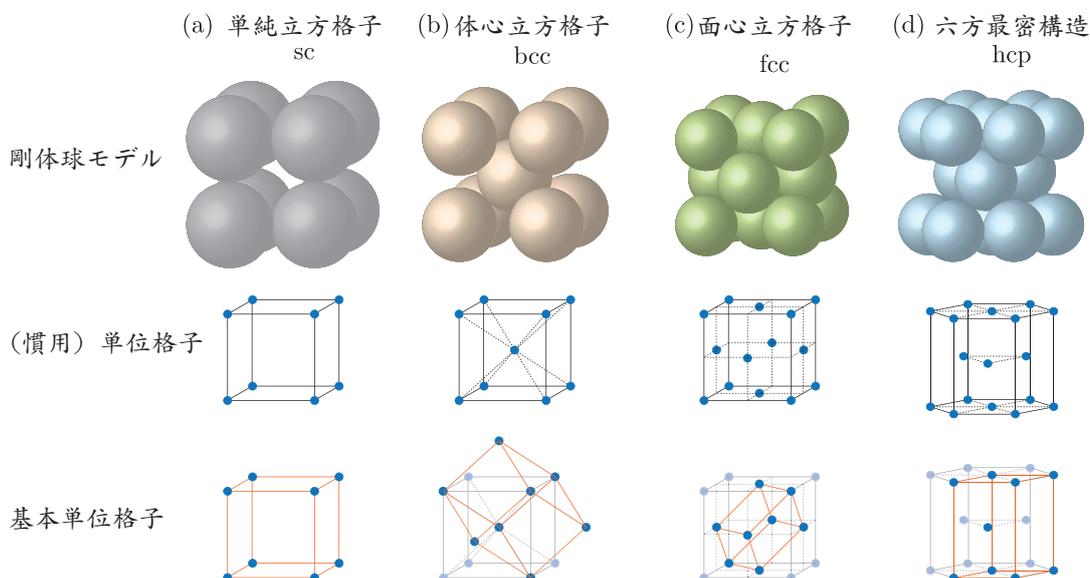


図 8 代表的な結晶構造：(a) 単純立方格子，(b) 体心立方格子，(c) 面心立方格子，(d) 六方最密構造。(a)~(c) は単位格子の辺の長さを同じ長さで描いた。(a)→(c) へと球（原子）の小さくなっていくのが分かる。これは，充填率が上がっていくことと関係がある。前述のように，(b) の体心立方格子や (c) の面心立方格子は Bravais 格子であるが，基本単位格子ではない。図中でオレンジ色で示した格子が基本単位格子となる。「格子中に 1 個の格子点のみを含む」という規則を頑に守り，基本単位格子に執着すると，体心立方格子や面心立方格子の特徴的な対称性に気づきにくい単位格子が抽出されることになる。

表 3 常温・常圧における金属の結晶形：sc，bcc，hcp，fcc，斜方晶または他の構造，もしくは液体 の分類を表し，無色は非金属元素を意味する。

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
周期	遷移元素																			
1	H																		He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		

