

2E06

Effective atomic radius と van der Waals radius (H-Xe まで)

(中京大・情報理工¹, 中京大・国際教養², 北大院・理³, 名市大院・システム自然科学⁴, 中京大・IASAI⁵)

中 貴俊¹, 秦野 やす世¹, 山本 茂義², 野呂 武司³, 館脇 洋^{4,5}

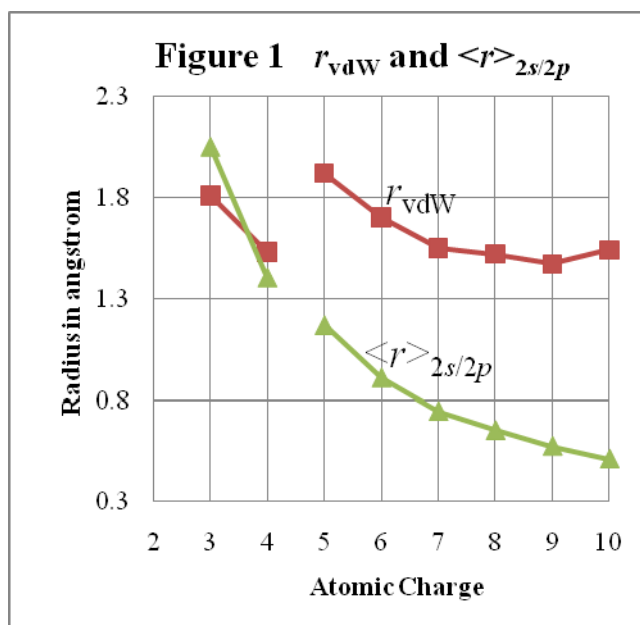
【1】はじめに

考えている化学物質の平衡構造(骨格)の上に、適切な原子の電子分布を置いてその化学結合の様子を図示して見ようと思ったのですが、適切な電子分布とは何かを私どもが理解していないことが分かってきた、と去年報告を致しました。

原子の電子分布を図示しようと考えたときに思い浮かんだのは原子価(共有結合)半径、イオン半径、ファンデルワールス半径(r_{vdw})でした。原則的にはこれらの半径は結晶化合物が互いに相接する球形物質(球)から近似的に出来ているとの仮定から計算されたものです。

よく使われる r_{vdw} に Bondi [1] の半径があります。これは Slater や Pauling の考えに沿って決められたものです。しかし、困ったことに Bondi の理論では、

例えば ${}^3\text{Li}$ 原子のファンデルワールス半径(r_{vdw})は 1.81 \AA と与えられるのですが、 r の $2s$ 軌道による平均値 $\langle r \rangle_{2s}$ は 2.05 \AA であり、 r_{vdw} の方が $\langle r \rangle_{2s}$ より短くなってしまいます。上図(Figure 1) をご覧下さい。 ${}^4\text{Be}$ では r_{vdw} は $\langle r \rangle_{2s}$ にほぼ等しくなります。また、典型元素($2s^2$)($2p^n$)では r_{vdw} は核荷電の増加とともに減少すると期待されます。本当は ${}^{10}\text{Ne}$ で最小になるべきなのに、上図に見るように ${}^9\text{F}$ 原子で最小となります。去年私どもはファンデルワールス半径(r_{vdw})に換わるものとして以下の第 2 節で定義をされる原子有効半径(r_{ear})を He、Ne、Ar、Kr、Xe、Cu に対して求め、希ガスマトリックス中の Cu の電子状態を論じ、その有用性を確認しました。文献[2]をご覧下さい。



【2】 原子有効半径(effective atomic radius: r_{ear})

原子有効半径(r_{ear})は以下のようにして計算された。a) He 原子の電場を $R_e/2$ で計算する。ここで R_e は He_2 の平衡核間距離である。この電場を $E(\text{He}; R_e/2)$ と書く。b) 各々

の原子が $E(\text{He}; R_e/2)$ を与える r を求め r_{ear} とする。

基底関数は詳細を省くが野呂等による精度の高いそれである。使われた波動関数は Douglas-Kroll(DK)近似を使用した相対論的 HF(DK-HF) である。紙面の関係上、最も興味深い結果を与えた第 2 周期遷移金属 ${}_{39}\text{Y}\sim{}_{48}\text{Cd}$ を中心として ${}_{37}\text{Rb}\sim{}_{54}\text{Xe}$ の r_{ear} 、 r_{vdW} 、原子価電子軌道の平均距離 $\langle r \rangle_{5s/4d/5p}$ を論ずる。与えられた電子配置の中で最も広がっている原子価軌道の $\langle r \rangle$ をプロットしたのが図 2 である。 ${}_{37}\text{Rb}$ と ${}_{38}\text{Sr}$ の r_{vdW} は $\langle r \rangle_{5s}$ とほぼ等しい。 $\langle r \rangle_{5s}$ を半径とする球の内には原子価電子の 56% しか含まれておらず、 r_{vdW} をファンデルワールス半径と称するには難がある。第 2 周期遷移金属 ${}_{39}\text{Y}\sim{}_{48}\text{Cd}$ は 3 種類の電子配置をとる。

$5s^2 4d^n$: ${}_{39}\text{Y}$, ${}_{40}\text{Zr}$, ${}_{43}\text{Tc}$, ${}_{48}\text{Cd}$

$5s^1 4d^{n+1}$: ${}_{41}\text{Nb}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{44}\text{Ru}$, ${}_{45}\text{Rh}$,
 ${}_{47}\text{Ag}$

$5s^2 4d^{n+2}$: ${}_{46}\text{Pd}$

全ての原子にこの 3 種の電子配置を仮定し計算すると、

$5s^2 4d^n$ 、 $5s^1 4d^{n+1}$ 、 $5s^0 4d^{n+2}$ の順に r_{ear} は大きくなると予想される。図に見るように ${}_{39}\text{Y}$ 、 ${}_{40}\text{Zr}$ 、 ${}_{43}\text{Tc}$ 、 ${}_{48}\text{Cd}$ は大きな r_{ear} を持つ組を、 ${}_{41}\text{Nb}$ 、 ${}_{42}\text{Mo}$ 、 ${}_{44}\text{Ru}$ 、 ${}_{45}\text{Rh}$ 、 ${}_{47}\text{Ag}$ は次に大きな r_{ear} を持つ組を形成する。 ${}_{46}\text{Pd}$ では広がった $5s$ 電子がないので、 r_{ear} は著しく小さくなる。 r_{ear} は原子の基底状態の電子配置を素直に反映している。また、原子番号が変化してもその変化は予想されるものと矛盾がない。 r_{ear} を半径とする球の中には 99~100% 近くの原子価電子が含まれる。ここで提唱した r_{ear} は、ファンデルワールス半径として使いうる良好な特性を持つと判断できる。

${}_{1}\text{H}\sim{}_{2}\text{He}$ 、 $\{ {}_{3}\text{Li}\sim{}_{4}\text{Be}, {}_{5}\text{B}\sim{}_{10}\text{Ne} \}$ 、 $\{ {}_{11}\text{Na}\sim{}_{12}\text{Mg}, {}_{13}\text{Al}\sim{}_{18}\text{Ar} \}$ 、 $\{ {}_{19}\text{K}\sim{}_{20}\text{Ca}, {}_{21}\text{Sc}\sim{}_{30}\text{Zn}, {}_{31}\text{Ga}\sim{}_{36}\text{Kr} \}$ の r_{ear} 、 r_{vdW} 、 $\langle r \rangle_{\text{valence}}$ は 2 原子分子への適用も含めて講演当日議論を行う。

【参考文献】

(1) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).

(2) T. Naka *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **17**, 782 (2010).

