

2. 物質中の電子の居場所

電荷を持つ微粒子からなる原子には電荷なし

地球上の全ての物質は種々の原子で構成されていますが、その原子は電子、中性子、陽子の 3 種の微粒子が組み合わされて出来ていると思われています。質量の小さな電子は 9.1×10^{-31} kg で負電荷を帯びています。電子の 1839 倍の質量を持つ中性子は電氣的に中性で、電子の 1836 倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。質量が格段に大きい陽子と中性子が結びついて原子核を形成し、その周囲に電子が分布する形で原子が出来ています。電子の質量が陽子や中性子と比較して無視しうるほどに小さいために、種々の原子を構成している陽子の数と中性子の数の和を質量数といいます。原子の性質は原子核の周囲に広く分布する電子の数に大きく影響を受けています。そのため、質量数が異なる原子でも、陽子の数が同じであれば原子の性質が非常に似ていますから、これらを元素といいます。また、同じ元素でも質量数の異なる原子がいろいろとありますので、これを互いに同位元素と呼んでいます。

水素原子は陽子と電子が 1 つずつで中性子を含んでいません。水素陽イオンは水素原子から 1 つの電子が失われたものですから、陽子だけとなります。そのため水素陽イオンと陽子は全く同じものです。ヘリウム原子は陽子 2、中性子 2、電子 2 で出来ています。他にも陽子、中性子、電子の数の異なる原子が無限に考えられますが、原子核の中で陽子と中性子を結び付けている力が相対的に弱くなるため、安定な元素は陽子の数が 83 以下に限られており、陽子の数が 84 以上の元素では不安定で、如何なる環境でも放射能を出しながら一定の寿命を持って徐々に壊れてゆきます。

また、陽子と中性子の数の割合は図 2-1 に示すように 1~1.5 で一定しており、陽子に対して中性子の割合が大きな元素も不安定で放射能を出しながら分解します。水素の元素は陽子の数が 1 つですが、中性子を持たない水素原子のほかに、中性子を 1 つ持った重水素(デューテリウム)と 2 つ持ったトリチウムの 3 種類が知られています。これら 3 種類の同位元素のうちでトリチウムは、陽子に対して中性子の割合が大きいために不安定で、12.39 年で半分が分解してしまいます。一般に不安定な原子の寿命は半分が壊れてゆくために要する時間(半減期)で表し、半減期の 10 倍の時間では $(0.5)^{10}$ まで減少しますから、この値を計算すると約 0.1% しか残らないことになり、ほとんど壊れてしまいます。自然に存在する最も陽子数の大きな元素はウラニウムですが、この元素の中で半減期の最も長い同位元素でも 10 億年です。さらに陽子数が 93 以上の全ての元素は極めて寿命が短く、例えどこかで生成したとしても、きわめて短い年月で全て消滅してしまいます。このことから地球上で性質を知ることの出来る陽子の数の違う元素は 90 種類に限られています。

太陽系では太陽の半径の約 6400 倍の半径の空間に、太陽の質量の 0.1~0.00002% 程度の軽さを持つ 8 個の惑星が周回していますが、酸素原子では原子核の半径の約 16000 倍の半径の空間に 0.03% の質量を持つ軽い電子が 8 個分布しています。太陽系では太陽と惑星の間

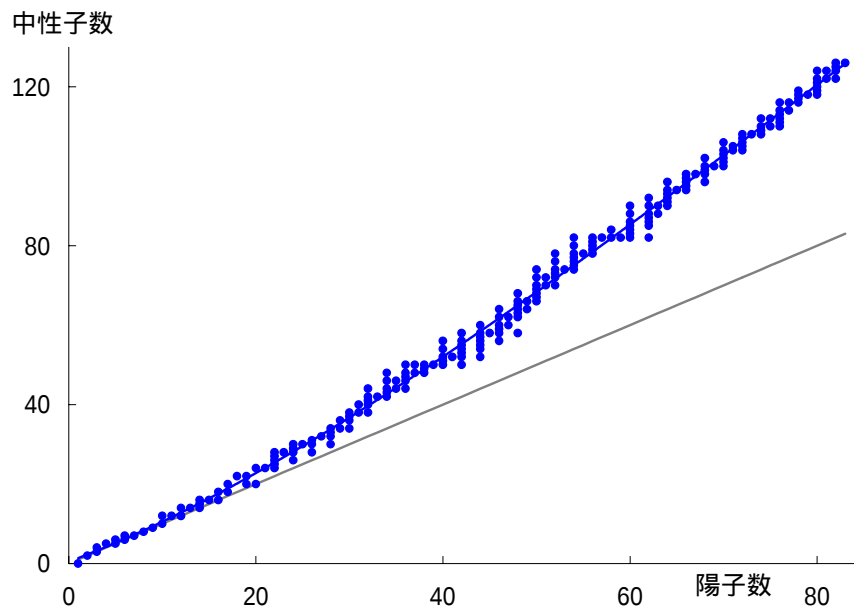


図 2 - 1 天然安定同位元素の陽子数と中性子数の割合

には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますが、原子核は正電荷を持っていますから、負電荷を持つ電子を静電的な力で結び付けています。このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。

原子の電子は原子核に近い内側から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきますが、その 7 つの段階を主量子数と呼んでいます。原子に属する電子の入ることの出来る場所は主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 あります。この電子の入ることの出来る場所を軌道と呼び、各軌道に 2 個の電子が入るとその軌道は充足し安定します。そのため、主量子数 1 から 2、8、18、32、50、72 個の電子が入れるだけの許容量を持っています。最も外側の量子数の軌道に分布する外殻電子が主量子数 1 では 2 個、それ以外では 8 個まで入ると次の外側の量子数の軌道に電子は順次詰まってゆきます。このことから、外殻電子の数は 1 ~ 8 までしかありませんし、元素の性質も大まかには 8 種類しかありません。これは Mjendjeljejev が見出しました元素の性質と陽子の数との間の周期表の規則性を表しています。表 2 - 1 には現在、化学の研究に使われている周期表を挙げ、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。典型金属を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。さらにランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。

このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますから、原子を構

表 2 - 1 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数
元素記号
外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Nd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 Er 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

成している陽子と電子がそれぞれ正負の電荷を持っているにもかかわらず、原子には電荷が現れません。

電荷を持っているイオン

一般に、電荷を持つ 2 個の粒子の間に働く静電的な力 F_{Coulomb} はクーロン力と呼ばれ、真空中の誘電率を ϵ_0 とするとき、それぞれの電荷の大きさ Q_i と Q_j に比例し距離 r に反比例する式 2 - 1 に示す Coulomb の関係式で表されます。この式は同じ符号の電荷であれば反発力に、異なる符号の電荷であれば引力として働くことを意味しています。また、これらの粒子がクーロン力を振り切って無限の彼方へ引き離されるときに要するエネルギー E_{Coulomb} はクーロンエネルギーと呼ばれ式 2 - 2 で表されます。原子核は正電荷を持っていますから、原子核の半径の 10000 ~ 100000 倍の半径の広い空間に負電荷を持つ電子を静電的なクーロン力で結び付けています。このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核を構成して中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますが、これらの電子と原子核の間に働くクーロン力は原子核に近いほど大きくなります。

$$F_{\text{Coulomb}} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{式 2 - 1}$$

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{式 2 - 2}$$

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{式 2 - 3}$$

原子核も電子も量子力学に支配されていますから、原子核に近い内側からこれらの電子は不連続な 7 段階の電子の入ることの出来る場所におおよそ順番に詰ります。原子核も電子も電荷を持っていますから、主量子数の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。当然、最も外側の量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、陽イオンとして正電荷を帯びてきます。原子から最外殻電子を引き離すために要するこのエネルギーはイオン化ポテンシャル E_n といい、最外殻電子の主量子数 n 、その原子の陽子の数を Z 、電子の電荷を e 、電子の質量を m 、Planck の定数を h とするとき式 2 - 2 を変形した式 2 - 3 で表すことができます。ただし、 h は $9.537 \times 10^{-14} \text{ s} \cdot \text{kcal/mol}$ と見積もられています。種々の元素のイオン化ポテンシャルを表 2 - 2 および図 2 - 2 に掲げておきますが、この値が小さいほど元素は陽イオンに成り易いことを意味します。式 2 - 3 から明らかなように、主量子数が同じ元素では陽子数の小さな元素ほどクーロン力が

小さくなりますが、この陽イオンになり易い傾向は図 2 - 2 にも現れています。表 2 - 2 に掲げた元素の中でアルカリ金属と呼ばれる Li と Na と K と Rb は最外殻電子を 1 個しか持たない元素で非常に小さなイオン化ポテンシャルを示し、最も陽イオンになり易いことが分かります。アルカリ金属とは反対に、同じ主量子数の元素の中で最も最外殻電子を多く持つ希ガス元素では陽子数が大きいために非常に大きなイオン化ポテンシャルを示し、陽イオンになり難いことが分かります。

表 2 - 2 元素のイオン化ポテンシャル(kcal/mol)

元素	イオン化ポテンシャル	元素	イオン化ポテンシャル
H	313.2	P	241.8
He	566.8	S	238.8
Li	124.2	Cl	298.9
Be	214.8	Ar	363.3
B	191.3	K	102.1
C	259.5	Ca	140.8
N	334.9	Ga	138.3
O	313.9	Ge	182.1
F	401.5	As	226.1
Ne	496.9	Se	224.7
Na	118.5	Br	272.2
Mg	176.3	Kr	322.7
Al	138.1	Rb	96.3
Si	187.9	I	240.9

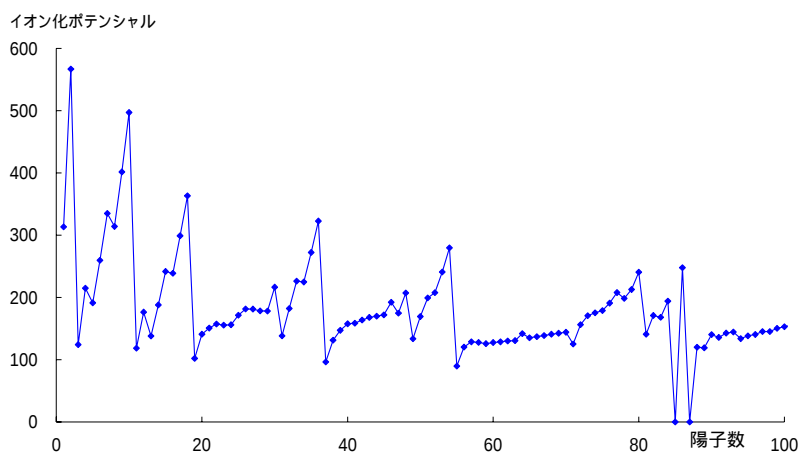


図 2 - 2 元素のイオン化ポテンシャル(kcal/mol)

元素から最外殻電子を引き離して陽イオンになるときにはイオン化ポテンシャルを要しますから、逆に陽イオンが外から電子を受け取って元素に戻るときにはイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを発生します。同じように元素が外から電子を受け取りますと陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになり、そのとき式 2 - 3 に相当する電子親和力と呼ばれるエネルギーを発生します。種々の元素の電子親和力を表 2 - 3 および図 2 - 3 に掲げて起きますが、この値が大きいほど発生するエネルギーが大きいので陰イオンになりやすい性質を持っています。式 2 - 3 から明らかなように、主量子数が小さな元素ほど発生するエネルギーが大きくなりますから、陰イオンになりやすい傾向を示します。アルカリ金属は同じ主量子数を持つ元素の中では最も陽子の数が小さいので発生するエネルギーが小さく、陰イオンになり難い性質を示します。

表 2 - 3 元素の電子親和力(kcal/mol)

元素	電子親和力	元素	電子親和力
H	0.0	P	17.7
He	0.0	S	48.0
Li	14.3	Cl	83.1
Be	-57.6	Ar	-8.4
B	5.5	K	11.5
C	29.4	Ca	-37.3
N	0.0	Ga	8.6
O	33.7	Ge	27.7
F	78.4	As	18.4
Ne	-6.9	Se	46.6
Na	12.7	Br	77.4
Mg	-55.4	Kr	-9.3
Al	11.9	Rb	11.0
Si	28.7	I	70.5

最外殻電子を 7 個持つ F や Cl や Br や I などのハロゲン元素は同じ主量子数を持つ元素のなかで陽子数が大きいために大きなエネルギーを発生しますから、陰イオンになりやすい性質を示します。8 個の最外殻電子を持つ希ガス元素はその軌道に入れる電子の許容量を満たしていますから、新たに外から電子を受け取る場合には主量子数が増加してしまい、電子親和力が負の値を示します。このことは希ガス元素が陰イオンになるためには逆にエネルギーを要しますから、ほとんど陰イオンにならないことを意味しています。

このように同じ主量子数を持つ元素では陽子数が小さく最外殻電子の数が少ない元素

ではイオン化ポテンシャルも電子親和力も小さいですから、陽イオンになり易い性質を示します。また、陽子数が大きく最外殻電子の数が多い元素ではイオン化ポテンシャルも電子親和性も大きいので、陰イオンになり易い性質を示します。さらに、希ガス元素ではイオン化ポテンシャルが極端に大きく、電子親和力が負の値を示しますから、陽イオンにも陰イオンにもなりません。まとめると、元素のイオンへのなり易さは中心の原子核ではなく、主に周囲に広く分布する電子の状態に影響されます。特に最外殻電子の数が元素の性質を決定付けますから、Mjendjeljejevが見出した元素の性質と最外殻電子の数の相関性から導いた表 2 - 1 の周期表が合理的に説明できます。

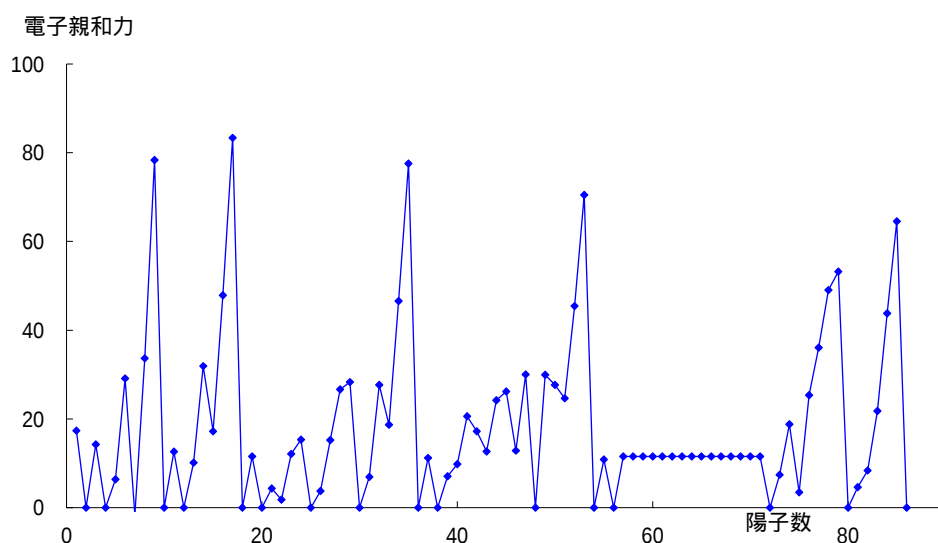


図2 - 3 元素の電子親和力(kcal/mol)

クーロン力によるイオン結合

身の回りには多種多様な性質を示す物質が存在していますが、これらの多様性は表 2 - 1 に掲げた元素 90 種類だけでは対応できませんから、それらの元素が数多く集合し、結びついて多くの物質が形成されていると思われます。一般に、いくつかの元素が結びついて一つの安定な集合体になるとき、この集合体を分子といいます。言い替えれば、地球上の多種多様な性質を示す多くの物質はほとんど分子で出来ていると考えられます。

安定な集合体として原子が結びつくことを結合といい、現在までの化学的知識を集約すると、原子が集合体として結びつく結合の仕方は主に 3 通りあります。1 つの結合の仕方は電子の遣り取りで 2 種類の原子が陽イオンと陰イオンになり、そのイオン同士が電気的な引力で結びつく結合で、イオン結合と呼ばれています。もう一つの結合の仕方は、それぞれの原子に属する電子が他の原子核の陽子とのあいだに電気的な相互作用をして生まれる原子の間の引力で結びつく結合で共有結合と呼ばれています。さらに、一個の原子に属する 2 個の電子が他の原子核の陽子と電気的な相互作用をして結びつく配位結合があります。

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますが、これらの電子と原子核の間に働くクーロン力は原子核に近いほど大きくなります。そのため、主量子数の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。当然、最も外側の量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、陽イオンとして正電荷を帯びてきます。この原子から最外殻電子を引き離すために要するイオン化ポテンシャルの値が小さいほど元素は陽イオンへ成り易いことを意味します。また、元素が外から電子を受け取りますと陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになり、電子親和力と呼ばれるエネルギーを発生します。

陽イオンになり易い元素と陰イオンになり易い元素が接近するときには、陽イオンになり易い元素はイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを貰って電子を放出し陽イオンになります。また、陰イオンになり易い元素は電子親和力に相当するエネルギーを放出して電子を受け取り陰イオンになります。この電子の遣り取りによって2種の元素はそれぞれ陽イオンと陰イオンに変化しますが、そのとき陽イオンになるために要するイオン化ポテンシャルが陰イオンになるときに放出する電子親和力でかなり穴埋めされます。さらに、生成した陽イオンと陰イオンはそれぞれ正電荷と負電荷を持っていますから、互いにクーロン力が働きますます接近します。このように両イオンはイオン結合と呼ばれるクーロン力により互いに結び付けられ、間に生じるクーロンエネルギーに由来する結合エネルギーにより両イオンは安定化します。

ナトリウムのイオン化ポテンシャルは 118.5kcal/mol、塩素の電子親和力は 83.1 kcal/mol と見積もられていますから、両元素が接近してイオン化するためには、35.4 kcal/mol のエネルギーがまだ不足しています。しかし、両イオンの間にイオン結合が形成しますと、クーロンエネルギーに由来する結合エネルギーにより 97.5 kcal/mol 安定化しますから、結果としてナトリウムは陽イオンに、塩素は陰イオンになって 0.24nm まで近付きイオン結合で結ばれた塩化ナトリウム（食塩）の結晶となります。

イオン結合の結合エネルギーがクーロンエネルギーですから、両イオンの電荷の大きさに比例し、両イオン間の距離に反比例しますが、さらに、両イオンを取り巻く環境の誘電率にも反比例します。誘電率は真空中で最も小さな値を示しますが、石油やベンゼンのような油の性質を持つものも比較的小さな値を示しますから、このような溶媒の中では強いイオン結合を持って陽イオンと陰イオンが結合しています。しかし、真空中の誘電率と比較して、水の誘電率が 78.54 倍大きいために、水の中ではイオン結合の結合エネルギーは 1.3% ほどまで小さくなり、両イオンがイオン結合を保つことができませんから、陽イオンと陰イオンはバラバラになり水の中に溶けてしまいます。このときイオンの電荷は周囲の多くの水分子に少しずつ分散されますから、両イオンは水の中ではバラバラな状態で安定に存在できます。

身の回りは電荷を持たない分子ばかり

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽くて負電荷を持つ電子が広く分布しています。2つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用して、クーロン力が働き両原子が結び付けられます。このとき、原子核も電子も量子力学に支配されていますから、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な結合性軌道と反発力が働く不安定な反結合性軌道の2つの軌道が生じます。相互作用により生じる反結合性軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な状態ですが、電子を含まないために2つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。原子に属する電子はエネルギー的に安定な結合性軌道に移動するために、原子の相互作用によりエネルギーの安定化が起こり原子は互いに結合します。それぞれの原子に属する電子が他の原子核の陽子とのあいだに電気的な相互作用をして生まれる原子の間の引力で結びつく結合で共有結合と呼ばれています。さらに、一個の原子に属する2個の電子が他の原子核の陽子と電気的な相互作用をして結びつく配位結合もあります。

共有結合は1個しか充足していない軌道の電子が関与する結合であり、主量子数1の軌道が2個の電子で既に充足されて安定化しているヘリウム原子は如何なる原子とも共有結合も配位結合も出来ません。水素原子は主量子数1の軌道に1個しか電子が入っていませんから、他の原子に属する1個の電子との共有結合により軌道を充足するため、水素原子の結合できる原子の数は1個に限られます。ホウ素原子では主量子数2の4つの軌道に3個の電子しか入っていません。そのため、3個の原子と共有結合できますが、まだ1つの軌道が空のまま残ってしまいますから、さらに電子を2個持つ1個の原子と配位結合することが出来ます。炭素原子では主量子数2の4つの軌道に4個の電子が入っていますから、4個の原子と同時に共有結合できます。窒素原子は主量子数2の4つの軌道に5個の電子が入っていますので、1つの軌道は2個の電子で充足していますが、ほかに充足していない3つの軌道が残りますから3個の原子と共有結合できます。

充足した1つの軌道はさらに1個の原子と配位結合することが出来ます。このように原子が結合できる原子の数を原子価といいますが、3通りの結合の仕方の組み合わせなどにより、原子価は元素により1つだけとは限らず複数の原子価を持つ元素もあります。

原子の持つ原子価はそれぞれの元素によって決まっていますので、表2-4には身の回りに多く存在する元素の原子価をまとめました。原子価が0のヘリウムやネオ

表2-4 多く存在する元素の原子価

元素	原子価	元素	原子価
H	1	Fe	3, 2
He	0	S	4, 3, 2
O	2, 1	Ar	0
C	4, 3, 2	Al	3
N	4, 3, 2	Ca	2
Ne	0	Na	1
Mg	2	Ni	3, 2
Si	4		

ンやアルゴンは他の元素と結合することが出来ず、複雑な分子を構成することは出来ませんから単原子分子として存在します。原子価が 3 ないし 4 のような元素では、沢山の原子と結合することができ、多種多様な分子を構成することが出来ます。

共有結合にはそれぞれの原子に属する電子のうちの 1 個ずつが相互作用する単結合、2 個ずつが結合に関与する 2 重結合、3 個ずつが関与する 3 重結合の 3 種類があります。単結合では図 2 - 4(A)のように結合軸の上で相互作用して σ 結合と呼ばれる結合を形成します。2 重結合では 2 個の電子が結合軸上で相互作用する σ 結合を作っていますが、残りの 2 個の電子は軸上に存在せず、直交軸上に存在します。この直交軸上の電子は図 2 - 4(B)

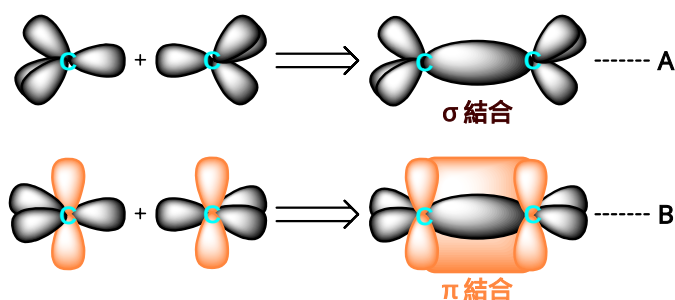


図2 - 4 C - C単結合とC = C2重結合

に示すように側面で相互作用していますが、これを π 結合と呼んでいます。3 重結合は 6 個の電子のうちの 2 個の電子が結合軸上で相互作用する σ 結合と残りの 4 個の電子で作られる 2 本の π 結合からできています。これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、元素の種類や結合の仕方など種々の結合の違いにより 50 ~ 200 kcal/mol の結合エネルギーを持っています。

このようにイオン結合以外の共有結合と配位結合は電荷を持たない原子同士が接近して、原子核と電子が互いに相互作用して生じる静電引力により結ばれていますから、これらの結合により形成する分子も電荷を持ちません。現在までに性質の明らかになっている化合物は約 15000000 種類と推定されていますが、そのうちの 90% 以上は共有結合を主体とする化合物です。このことから身の回りに存在する物質を構成している分子は、正電荷を持つ陽子と負電荷をもつ電子が互いに相互作用して生じる結合によりできているにもかかわらず、その電荷を互いに打ち消しあうために分子全体としては電荷を持たないことを意味しています。

金塊は 1 個の分子？

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核を構成して中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽くて負電荷を持つ電子が広く分布しています。2 つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用して、クーロン力が働き両原子が結び付けられます。このとき、原子間に引力の働く結合

性軌道と反発力が働く反結合性軌道の 2 つの軌道が生じます。相互作用により生じる反結合性軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な状態ですが、電子を含まないために 2 つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。原子に属する電子はエネルギー的に安定な結合性軌道に移動するために、原子の相互作用によりエネルギーの安定化が起こり原子は互いに結合します。

水素原子は主量子数 1 の軌道に 1 個しか電子が入っていませんから、他の原子に属する 1 個の電子により軌道を充足して結合します。リチウム原子では主量子数 1 の軌道が充足され、主量子数 2 の 1 つの軌道に 1 個の電子しか入っていませんから、他の原子に属する 1 個の電子により軌道を充足して結合します。2 個のリチウム原子が結合した分子に隣接する 3 番目のリチウム原子が接近するとき、この結合を形成している電子と 3 番目のリチウム原子の原子核が相互作用しますから、新たに結合を形成します。さらに、4 個でも 5 個でもリチウム原子が集合すれば、電子をそれぞれ 1 個ずつ出して結合を形成しますが、それらの結合に関与する電子はみな共有するように結合性軌道を充足してゆきます。リチウム原子が集合して 3 次元的に整然と並んだ固体において全ての原子が相互作用して、集合体を構成する全ての原子が互いに結合し、その全ての最外殻の電子を共有して 1 個の分子のようなものを作り上げます。このように金属元素が集合して相互作用するときに、原子が互いに引き付け合う結合を金属結合と呼んでいます。

原子核も電子も量子力学に支配されていますから、 n 個の原子が集合して相互作用するときには n 個の軌道ができますが、そのうちの半分がエネルギー的に安定な結合性軌道で、そこに充足するように n 個の電子が 2 個ずつ入ります。残りの半分の軌道はエネルギー的に不安定な反結合性軌道で、電子が充足されずに空になっています。各軌道はエネルギー的に多少安定性が異なっていますが、 n が極めて大きな値ですから、各軌道間のエネルギー差は極めて小さくなり、電子は各軌道間を容易に移動できる帯のようになり、バンドと読んでいます。特に、電子が充足している結合性軌道のバンドを価電子帯、電子が充足されず空になった反結合性軌道のバンドを伝導帯と呼んでいます。この価電子帯と呼ばれる結合性軌道のバンドを充足している電子は極めて流動的でその位置が各原子に帰属していませんから、自由電子と呼ばれています。

リチウム原子の最外殻には球状をした s 軌道しか持っていないから、結合性軌道のバンドを s バンドと呼んでいます。アルミニウムは最外殻に s 軌道のほかに若干エネルギーの高い p 軌道にも 1 個の電子が入っています。そのため金属アルミニウムでは s バンドのほかに p バンドにも電子が充足しています。しかし s バンドと p バンドの間も小さなエネルギー差しかありませんから、 s バンドと p バンドをあわせたエネルギー的に幅広いバンドの中に $3n$ 個の自由電子が充足していることになります。当然、原子の中で結合に関与する電子が多くなれば、隣接する原子核とのクーロン力も大きくなりますから、金属結合の結合エネルギーが大きくなります。表 2-5 には種々の金属の結合エネルギーを掲げておきましたが、赤紫色で示すように最外殻電子を 1 個しか持たないアルカリ金属と 2 個持

つアルカリ土金属では関与している電子の数が多くなるため結合エネルギーが大きくなっています。褐色で示す遷移金属は1~2個の最外殻電子を持っていますが、完全には充足されていない状態の内殻のd軌道を小さなエネルギー差で持っています。タングステン(W)や白金(Pt)では、これらの内殻の電子までも金属結合に関与していますから、大きな結合エネルギーを示しています。さらに、内殻の電子が充足されて最外殻の電子が多くなるに連れて錫(Sn)やアンチモン(Sb)や鉛(Pb)やビスマス(Bi)のように金属結合のエネルギーは小さくなります。

表 2 - 5 金属の結合エネルギー (kcal/mol)

元素	最外殻電子数	結合エネルギー	元素	最外殻電子数	結合エネルギー
Li	1	38.4	Ga	3	64.6
Na	1	25.8	Ge	4	90.0
Mg	2	35.1	Rb	1	19.5
Al	3	78.0	Sr	2	39.1
Si	4	108.4	Pd	0	91.0
K	1	21.3	Ag	1	68.4
Ca	2	42.8	Sn	4	72.0
Ti	2	112.5	Sb	5	63.0
Cr	1	95.0	W	2	201.8
Mn	2	66.7	Pt	1	135.2
Fe	2	99.5	Au	1	88.3
Co	2	101.6	Hg	2	14.7
Ni	2	102.8	Pb	4	46.8
Cu	1	81.1	Bi	5	50.3

金属は多くの原子が1塊になって金属結合により結ばれ、最外殻電子が自由電子として共有されていますから、1個の分子と考えられるように思います。1gの金塊に含まれる 3×10^{21} 個の金(Au)原子が金属結合で結ばれてあたかも1個の分子のようになっていますが、2gの金塊でも1個の分子となります。このように分子量も分子構造も個々に共通性がなくなってしまうから、金属には分子の概念を当てはめることができません。金属の塊は正電荷を持つ原子核とその電荷を打ち消すだけの電子でできていますから、全体として電荷を持っていませんが、結合に関与している電子は高い流動性を持った自由電子になっています。

結合が開裂するとイオンになり易い

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核を構成して中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布していますから、原子は電荷を持っていません。正電荷を持つ陽子と負電荷を持つ電子が互いに相互作用して生じる共有結合でできた分子もその電荷を互いに打ち消しあうために分子全体としては電荷を持ちません。しかし、原子にイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを与えてやりますと、最外殻電子を引き離して陽イオンと電子に分かれますが、このとき電荷を打ち消すことができなくなり、陽イオンと電子はそれぞれ正電荷と負電荷を持ちます。同じように、共有結合で結ばれた分子に結合エネルギーに相当するエネルギーを与えてやりますと、正電荷を持った原子核と電子の間の相互作用による共有結合が開裂して原子あるいは原子の集合体に分解します。

共有結合はそれぞれの原子に属する電子が他の原子核の陽子とのあいだに電気的な相互作用をして生まれる原子の間の引力で結びつく結合で、2個の電子が関与しています。このとき図 2 - 5 に示すような2種類の結合開裂の仕方があります。1つはホモリシスと呼ばれ、共有結合に関与している2個の電子がそれぞれの原子に1個ずつ分かれて結合が開裂する仕方ですから、結合が結ばれる以前の状態に戻り、結果として原子あるいは原子の集合体には電荷が発生しません。このとき生成する原子あるいは原子の集合体には1個しか電子の充足していない軌道が残りますから、極めて不安定ですみやかに再結合してしまいます。

他の結合開裂の仕方はヘテロリシスと呼ばれ、共有結合に関与している2個の電子が片方の原子に偏って開裂するもので、一方の原子は2個の電子を貰うために本来より1個電子が多くなりますから陰イオンになり負電荷を帯びます。電子の取られてしまった残りの原子は電子が1個不足しますから、陽イオンになり正電荷を帯びます。1個しか電子を充足していない不安定な軌道を持ちませんから、生成するイオンはいずれも比較的安定で存在します。特に水のように大きな誘電率を持つ溶媒中では、イオンの電荷は周囲の多くの溶媒分子に少しずつ分散されますから、両イオンは安定に存在できます。

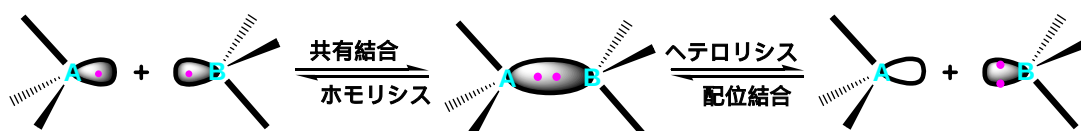


図2 - 5 結合の生成と開裂

多くの場合に結合エネルギーに相当するエネルギーを与えますと、共有結合を構成している2個の電子が一方の原子に偏って開裂するヘテロリシスにより、陽イオンと陰イオンに分解してゆきます。しかし、炭素上に生成するイオンは不安定ですみやかに新しい結合が生成する化学反応が進行して行きます。