

結晶構造因子

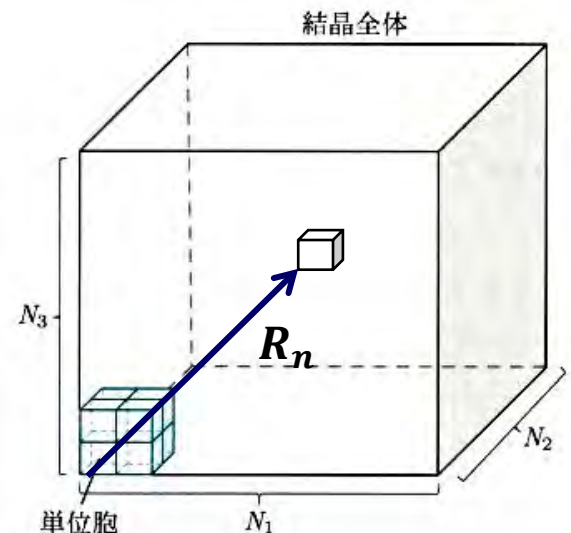
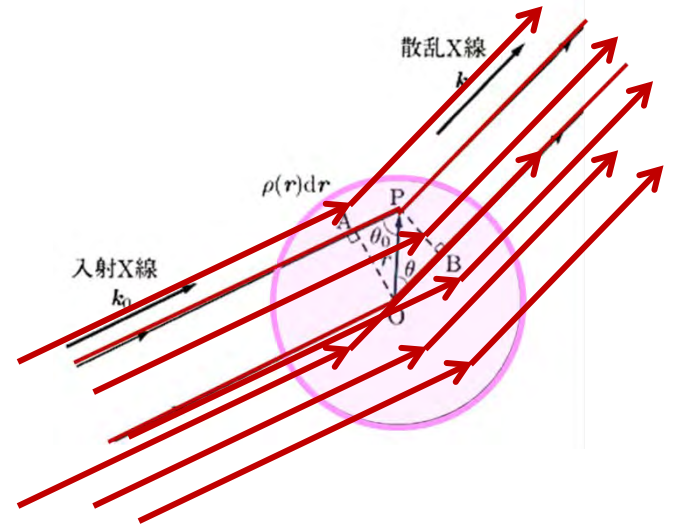
結晶全体からの散乱波の合成振幅

$$A(\mathbf{K}) = \underbrace{\sum_{n1=0}^{N1-1} \sum_{n2=0}^{N2-1} \sum_{n3=0}^{N3-1}}_{\text{並進操作に関する項}} \underbrace{e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n} \int_{\text{Cell}} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}}_{\text{結晶構造因子 } F(\mathbf{K})}$$

単位胞内の原子からの
散乱波の合成振幅

$$F(\mathbf{G}_m) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{G}_m) \exp[-2\pi i (m_1 x_j + m_2 y_j + m_3 z_j)]$$

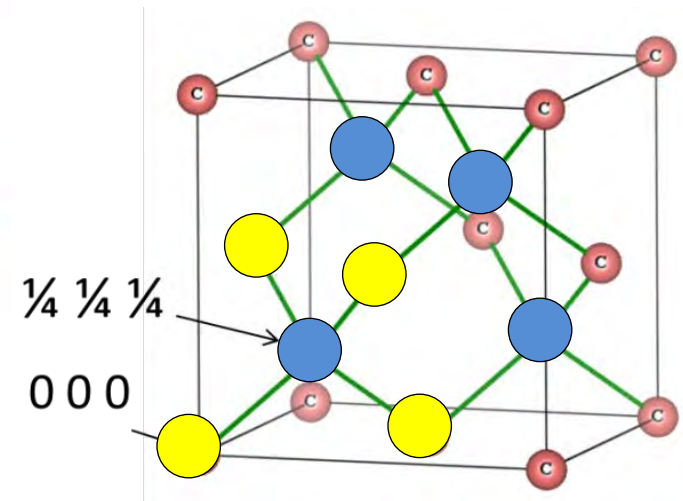
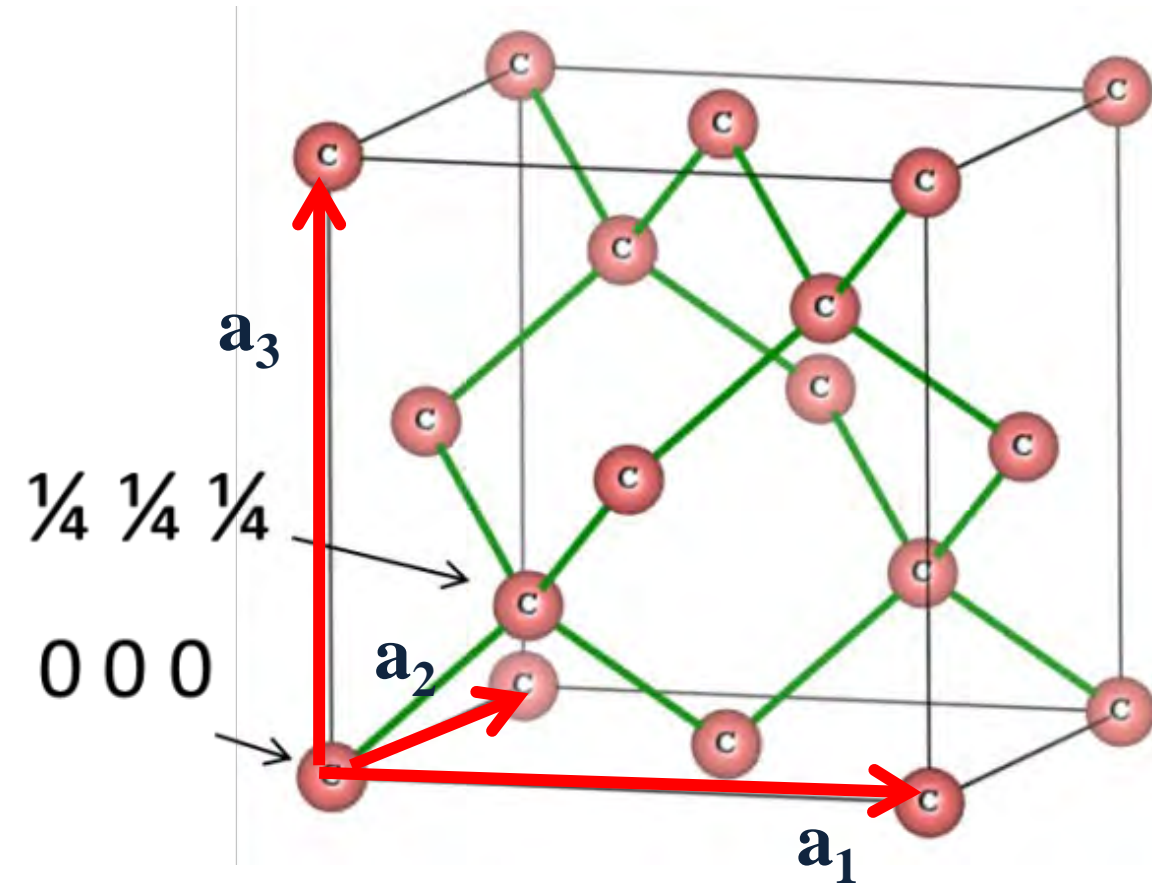
結晶構造因子の和は、単位胞内の全ての原子（基本構造）について行う



ダイヤモンド構造の結晶構造因子①

単位胞に含まれる原子の位置：

- $\left\{ \begin{array}{l} 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \\ \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right.$
- $\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}; \\ \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \end{array} \right.$



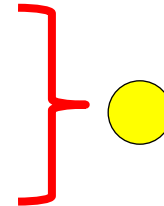
ダイヤモンド構造の結晶構造因子②

結晶構造因子:

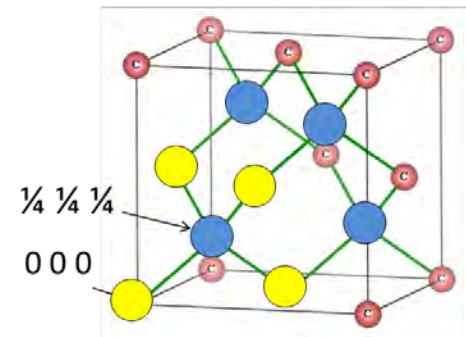
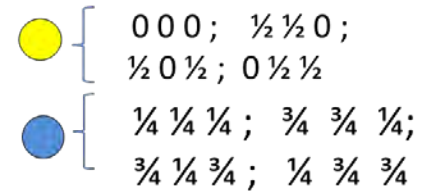
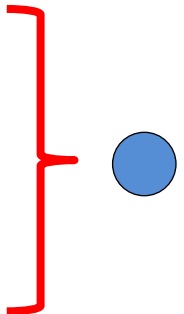
$$F(\mathbf{G}_m) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{G}_m) \exp[-2\pi i (m_1 x_j + m_2 y_j + m_3 z_j)]$$

原子の原子散乱因子をそれぞれ f とおく

$$= f (1 + \exp[-\pi i (m_1 + m_2)] + \exp[-\pi i (m_1 + m_3)] + \exp[-\pi i (m_2 + m_3)])$$



$$+ f \left(\exp\left[-\frac{2\pi i}{4} (m_1 + m_2 + m_3)\right] + \exp\left[-\frac{2\pi i}{4} (3m_1 + 3m_2 + m_3)\right] + \exp\left[-\frac{2\pi i}{4} (3m_1 + m_2 + 3m_3)\right] + \exp\left[-\frac{2\pi i}{4} (m_1 + 3m_2 + 3m_3)\right] \right)$$



ダイヤモンド構造の結晶構造因子③

$$F(\mathbf{G}_m) = f \{ 1 + \exp[-\pi i(m_1 + m_2)] + \exp[-\pi i(m_1 + m_3)] + \exp[-\pi i(m_2 + m_3)] \} \\ \times \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{\pi i}{2} (m_1 + m_2 + m_3) \right] \right\} S_0$$

$F(\mathbf{G}_m)$ がゼロとならない条件
(回折が起こる条件)

$$(I) \quad S_0 \neq 0 \quad \text{かつ}$$

$$(II) \quad 1 + \exp \left[-\frac{\pi i}{2} (m_1 + m_2 + m_3) \right] \neq 0$$

(I) を満たす条件: m_1, m_2, m_3 が全て偶数、あるいは、全て奇数

(II) を満たす条件: $m_1 + m_2 + m_3 \neq 2(2n + 1) = 4n + 2$ (n は整数)

回折が起こる条件



① m_1, m_2, m_3 が全て偶数で $m_1 + m_2 + m_3 = 4n$ (n は整数) $\rightarrow F(\mathbf{G}_m) = 8f$
あるいは、

② m_1, m_2, m_3 が全て奇数 $\rightarrow F(\mathbf{G}_m) = 4f(1 \pm i) \quad |F(\mathbf{G}_m)|^2 = 32f^2$

第6章 固体における結合

6.1 結合エネルギー

6.2 共有結合

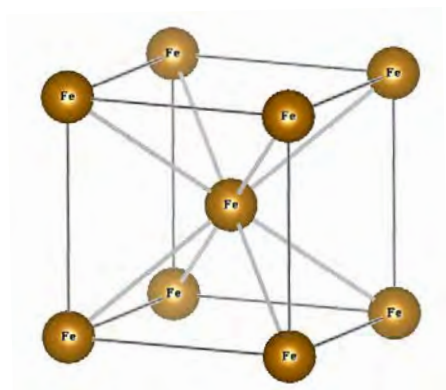
6.3 イオン結合

6.4 金属結合

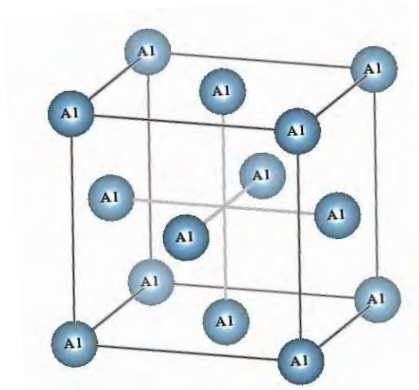
6.5 ファン・デル・ワールス結合

6.6 結合の概念図

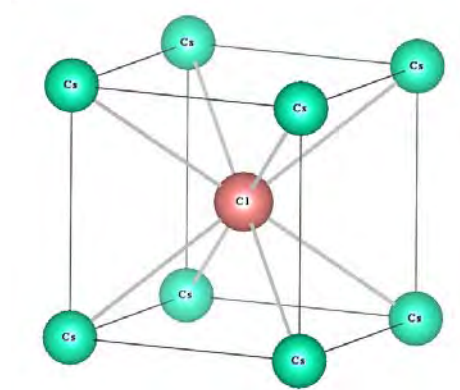
体心立方構造 (bcc)



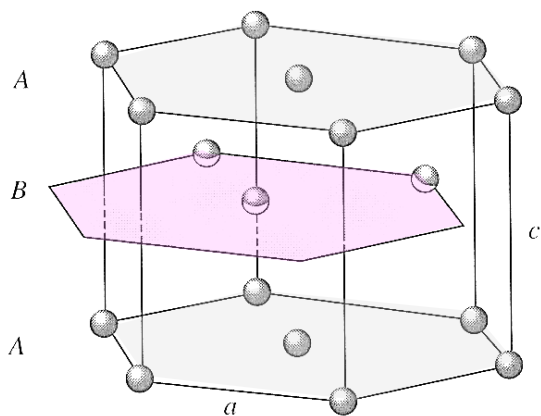
面心立方構造 (fcc)



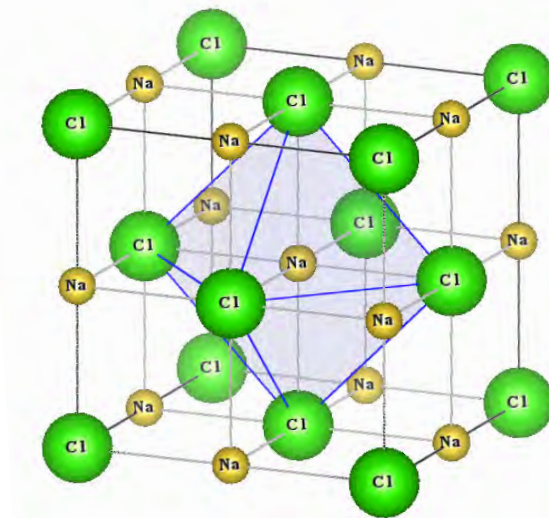
塩化セシウム (CsCl) 構造



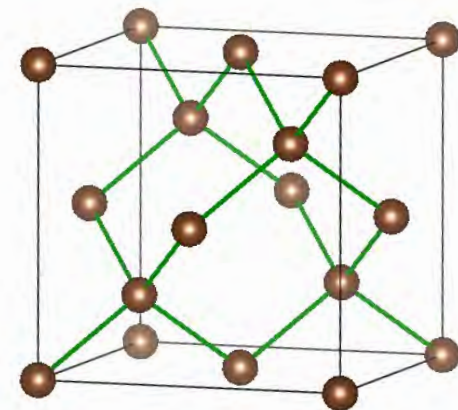
六方最密構造



塩化ナトリウム (NaCl) 構造



ダイヤモンド構造



「**原子の集まりを凝集させる力**」はいったい何か？

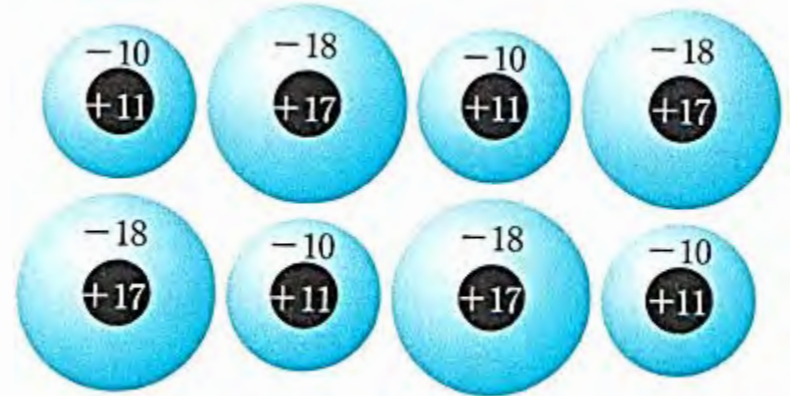
原子を凝集させる結合力

共有結合



(a) ダイヤモンド

イオン結合



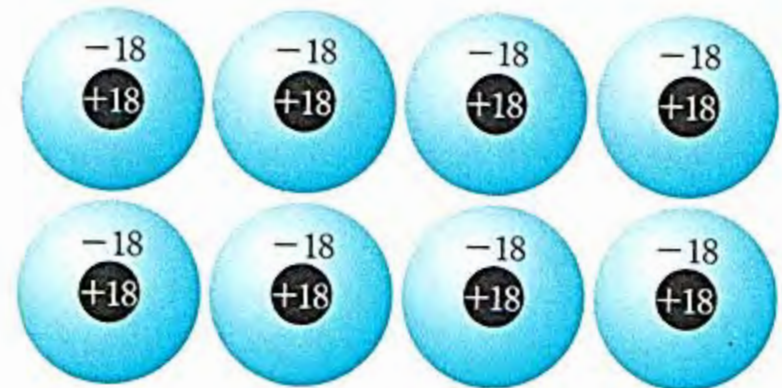
(b) 塩化ナトリウム

金属結合



(c) ナトリウム

ファン・デル・ワールス結合



(d) アルゴン

結合エネルギー①

● 結合エネルギー (bond energy) or 凝集エネルギー (cohesive energy)

構成原子を分離して、同じ電子配置をもつ**無限に離れた静止状態の中性原子**とするために、結晶に加えなければならないエネルギー

$$\text{（凝集エネルギー）} = \text{（静止した孤立中性原子のエネルギー）} - \text{（結晶のエネルギー）}$$

> 0 であれば結晶化する

通常は1原子、あるいは
1分子あたりで評価する

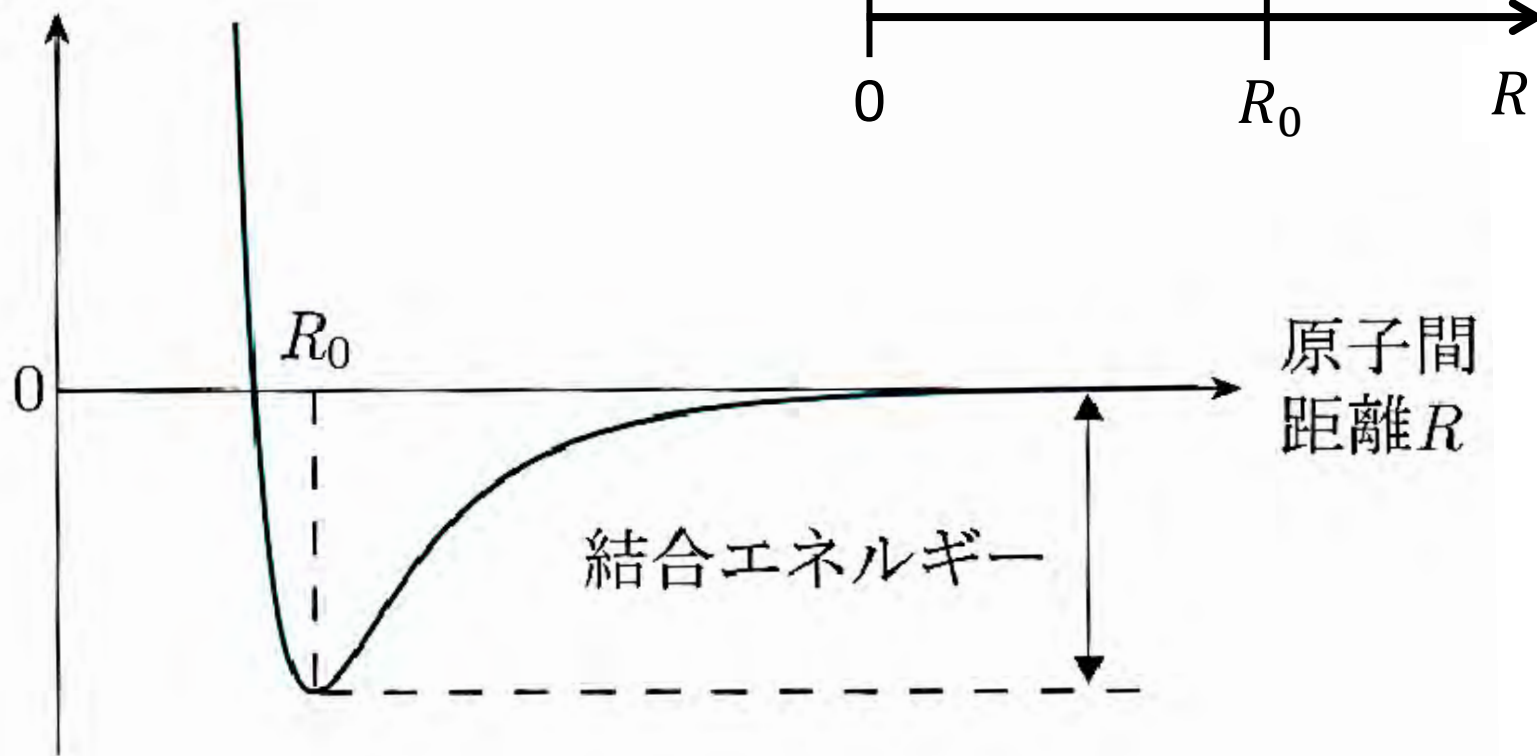
特にイオン結晶の場合、使ったりする

● 格子エネルギー (lattice energy)

結晶の構成イオン(原子)を分離して、**無限に離れた静止状態の自由イオン(原子)**とするために、結晶に加えなければならないエネルギー

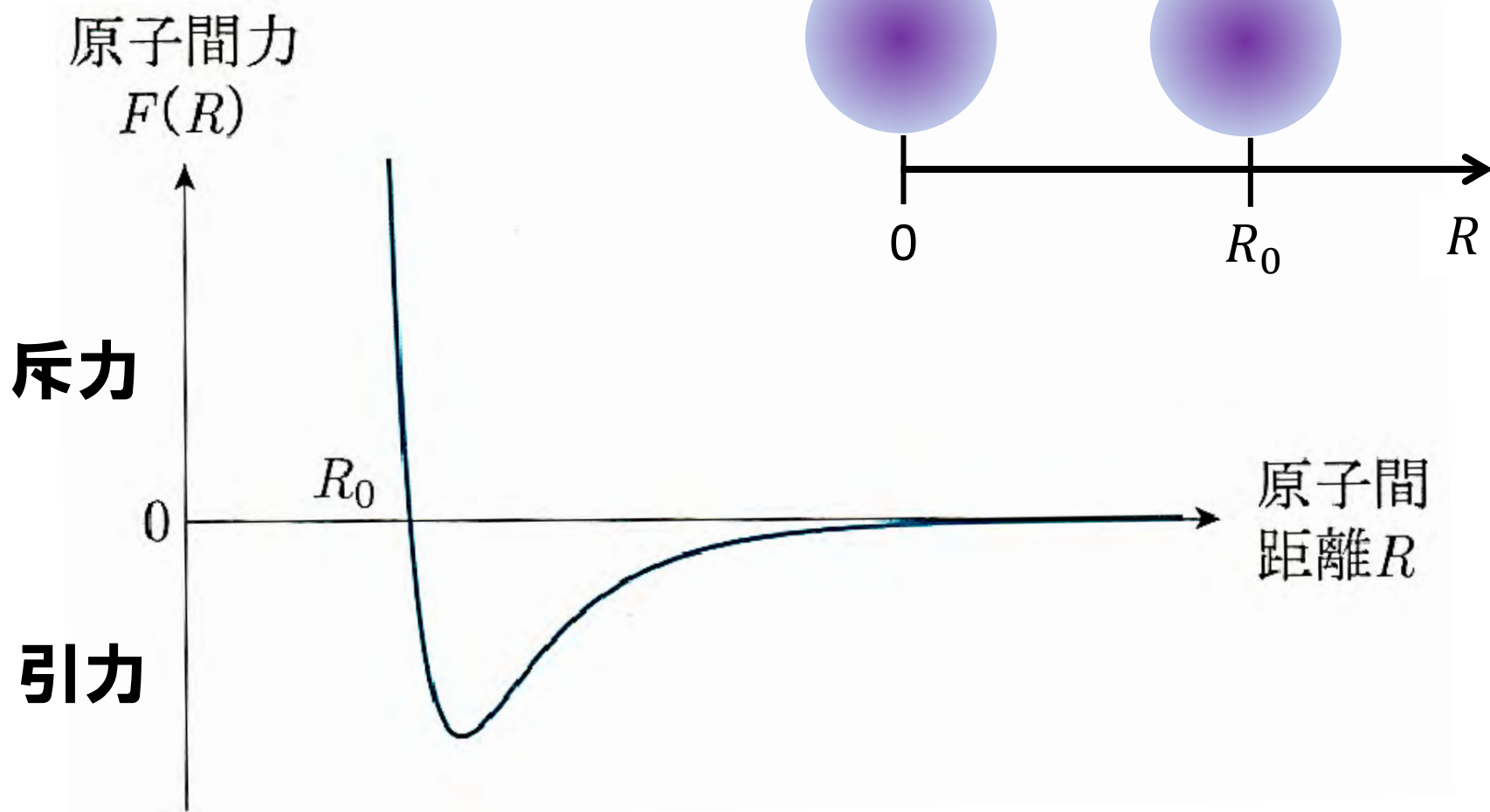
結合エネルギー②

ポテンシャル
エネルギー
 $V(R)$



原子間力

$$F(R) = -\frac{\partial V(R)}{\partial R}$$



元素の結合エネルギー

増加

増加

表 1 元素の凝集エネルギー. 0K, 1 気圧の固体を基底状態にあるばらばらの中性原子にするのに要するエネルギー. データは Leo Brewer 教授による.

Li 158. 1.63 37.7	Be 320. 3.32 76.5	表 1 元素の凝集エネルギー。0K, 1 気圧の固体を基底状態にある ばらばらの中性原子にするのに要するエネルギー。データは Leo Brewer 教授による。										B 561 5.81 134	C 711. 7.37 170.	N 474. 4.92 113.4	O 251. 2.60 60.03	F 81.0 0.84 19.37	Ne 1.92 0.020 0.46
Na 107. 1.113 25.67	Mg 145. 1.51 34.7											Al 327. 3.39 78.1	Si 446. 4.63 106.7	P 331. 3.43 79.16	S 275. 2.85 65.75	Cl 135. 1.40 32.2	Ar 7.74 0.080 1.85
← kJ/mol →																	
← eV/atom →																	
← kcal/mol →																	
K 90.1 0.934 21.54	Ca 178 1.84 42.5	Sc 376 3.90 89.9	Ti 468. 4.85 111.8	V 512. 5.31 122.4	Cr 395. 4.10 94.5	Mn 282. 2.92 67.4	Fe 413. 4.28 98.7	Co 424. 4.39 101.3	Ni 428. 4.44 102.4	Cu 336. 3.49 80.4	Zn 130. 1.35 31.04	Ga 271. 2.81 64.8	Ge 372. 3.85 88.8	As 285.3 2.96 68.2	Se 237 2.46 56.7	Br 118. 1.22 28.18	Kr 11.2 0.116 2.68
Rb 82.2 0.852 19.64	Sr 166. 1.72 39.7	Y 422. 4.37 100.8	Zr 603. 6.25 144.2	Nb 730. 7.75 174.5	Mo 658 6.82 157.2	Tc 661. 6.85 158.	Ru 650. 6.74 155.4	Rh 554. 5.75 132.5	Pd 376. 3.89 89.8	Ag 284. 2.95 68.0	Cd 112. 1.16 26.73	In 243. 2.52 58.1	Sn 303. 3.14 72.4	Sb 265. 2.75 63.4	Te 211 2.19 50.34	I 107. 1.11 25.62	Xe 15.9 0.16 3.80
Cs 77.6 0.804 18.54	Ba 183. 1.90 43.7	La 431. 4.47 103.1	Hf 621. 6.44 148.4	Ta 782. 8.10 186.9	W 859. 8.90 205.2	Re 775. 8.03 185.2	Os 788. 8.17 188.4	Ir 670. 6.94 160.1	Pt 564. 5.84 134.7	Au 368. 3.81 87.96	Hg 65. 0.67 15.5	Tl 182. 1.88 43.4	Pb 196. 2.03 46.78	Bi 210. 2.18 50.2	Po 144. 1.50 34.5	At 	Rn 19.5 0.202 4.66
Fr 	Ra 160. 1.66 38.2	Ac 410. 4.25 98.															
			Ce 417. 4.32 99.7	Pr 357. 3.70 85.3	Nd 328. 3.40 78.5	Pm 	Sm 206. 2.14 49.3	Eu 179. 1.86 42.8	Gd 400. 4.14 95.5	Tb 391. 4.05 93.4	Dy 294. 3.04 70.2	Ho 302. 3.14 72.3	Er 317. 3.29 75.8	Tm 233. 2.42 55.8	Yb 154. 1.60 37.1	Lu 428. 4.43 102.2	
			Th 598. 6.20 142.9	Pa 	U 536. 5.55 128.	Np 456 4.73 109.	Pu 347. 3.60 83.0	Am 264. 2.73 63.	Cm 385 3.99 92.1	Bk 	Cf 	Es 	Fm 	Md 	No 	Lr 	

減少

元素の融点 (K)

表 2 絶対温度で表した融点。(R. H. Lamoreaux による.)

表 2 絶対温度で表した融点. (R. H. Lamoreaux による.)																																													
Li 453.7	Be 1562											B 2365	C	N 63.15	O 54.36	F 53.48	Ne 24.56																												
Na 371.0	Mg 922											Al 933.5	Si 1687	P w 317 r 863	S 388.4	Cl 172.2	Ar 83.81																												
K 336.3	Ca 1113	Sc 1814	Ti 1946	V 2202	Cr 2133	Mn 1520	Fe 1811	Co 1770	Ni 1728	Cu 1358	Zn 692.7	Ga 302.9	Ge 1211	As 1089	Se 494	Br 265.9	Kr 115.8																												
Rb 312.6	Sr 1042	Y 1801	Zr 2128	Nb 2750	Mo 2895	Tc 2477	Ru 2527	Rh 2236	Pd 1827	Ag 1235	Cd 594.3	In 429.8	Sn 505.1	Sb 903.9	Te 722.7	I 386.7	Xe 161.4																												
Cs 301.6	Ba 1002	La 1194	Hf 2504	Ta 3293	W 3695	Re 3459	Os 3306	Ir 2720	Pt 2045	Au 1338	Hg 234.3	Tl 577	Pb 600.7	Bi 544.6	Po 527	At	Rn																												
Fr	Ra 973	Ac 1324	<table><tr><td>Ce 1072</td><td>Pr 1205</td><td>Nd 1290</td><td>Pm</td><td>Sm 1346</td><td>Eu 1091</td><td>Gd 1587</td><td>Tb 1632</td><td>Dy 1684</td><td>Ho 1745</td><td>Er 1797</td><td>Tm 1820</td><td>Yb 1098</td><td>Lu 1938</td></tr><tr><td>Th 2031</td><td>Pa 1848</td><td>U 1406</td><td>Np 910</td><td>Pu 913</td><td>Am 1449</td><td>Cm 1613</td><td>Bk 1562</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lw</td></tr></table>															Ce 1072	Pr 1205	Nd 1290	Pm	Sm 1346	Eu 1091	Gd 1587	Tb 1632	Dy 1684	Ho 1745	Er 1797	Tm 1820	Yb 1098	Lu 1938	Th 2031	Pa 1848	U 1406	Np 910	Pu 913	Am 1449	Cm 1613	Bk 1562	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
Ce 1072	Pr 1205	Nd 1290	Pm	Sm 1346	Eu 1091	Gd 1587	Tb 1632	Dy 1684	Ho 1745	Er 1797	Tm 1820	Yb 1098	Lu 1938																																
Th 2031	Pa 1848	U 1406	Np 910	Pu 913	Am 1449	Cm 1613	Bk 1562	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																

結合力(結合エネルギー)が大 → 融点が高い

元素の等温体積弾性率と圧縮率（室温）

<p>表 3 室温における元素の等温体積弾性率と圧縮率. K. Gschneidner, Jr., Solid state physics 16, 275-426 (1964) による. いくつかのデータは, F. Birch, <i>Handbook of physical constants</i>, Geological Society of America Memoir 97, 107-173 (1966) から採録した. 研究のために数値が必要なときは原著を参照されたい. () 中の数値は推定値である. () 中の文字は結晶形を示す. [] 中の文字は温度を示す.</p> <p>[a]=77 K; [b]=273 K; [c]=1 K; [d]=4 K; [e]=81 K.</p> <p>体積弾性率 (単位, 10^{12} dyn/cm² すなわち 10^{11} N/m²)</p> <p>圧 縮 率 (単位, 10^{-12} cm³/dyn すなわち 10^{-11} m³/N)</p>																		He[d] 0.00 1168					
H [a] 0.002 500																							
Li 0.116 8.62	Be 1.003 0.997																	B 1.78 0.562	C [d] 4.43 0.226	N [e] 0.012 80	O 	F 	Ne[d] 0.010 100
Na 0.068 14.7	Mg 0.354 2.82																	Al 0.722 1.385	Si 0.988 1.012	P (b) 0.304 3.29	S (f) 0.178 5.62	Cl 	Ar[a] 0.016 93.8
K 0.032 31.	Ca 0.152 6.58	Sc 0.435 2.30	Ti 1.051 0.951	V 1.619 0.618	Cr 1.901 0.526	Mn 0.596 1.68	Fe 1.683 0.594	Co 1.914 0.522	Ni 1.86 0.538	Cu 1.37 0.73	Zn 0.598 1.67	Ga [b] 0.569 1.76	Ge 0.772 1.29	As 0.394 2.54	Se 0.091 11.0	Br 	Kr[a] 0.018 56						
Rb 0.031 32.	Sr 0.116 8.62	Y 0.366 2.73	Zr 0.833 1.20	Nb 1.702 0.587	Mo 2.725 0.366	Tc (2.97) (0.34)	Ru 3.208 0.311	Rh 2.704 0.369	Pd 1.808 0.553	Ag 1.007 0.993	Cd 0.467 2.14	In 0.411 2.43	Sn (g) 1.11 0.901	Sb 0.383 2.61	Te 0.230 4.35	I 	Xe 						
Cs 0.020 50.	Ba 0.103 9.97	La 0.243 4.12	Hf 1.09 0.92	Ta 2.00 0.50	W 3.232 0.309	Re 3.72 0.269	Os (4.18) (0.24)	Ir 3.55 0.282	Pt 2.783 0.359	Au 1.732 0.577	Hg [c] 0.382 2.60	Tl 0.359 2.79	Pb 0.430 2.33	Bi 0.315 3.17	Po (0.26) (3.8)	At 	Rn 						
Fr (0.020) (50.)	Ra (0.132) (7.6)	Ac (0.25) (4.)																					
			Ce (γ) 0.239 4.18	Pr 0.306 3.27	Nd 0.327 3.06	Pm (0.35) (2.85)	Sm 0.294 3.40	Eu 0.147 6.80	Gd 0.383 2.61	Tb 0.399 2.51	Dy 0.384 2.60	Ho 0.397 2.52	Er 0.411 2.43	Tm 0.397 2.52	Yb 0.133 7.52	Lu 0.411 2.43							
			Th 0.543 1.84	Pa (0.76) (1.3)	U 0.987 1.01	Np (0.68) (1.5)	Pu 0.54 1.9	Am 	Cm 	Bk 	Cf 	Es 	Fm 	Md 	No 	Lr 							

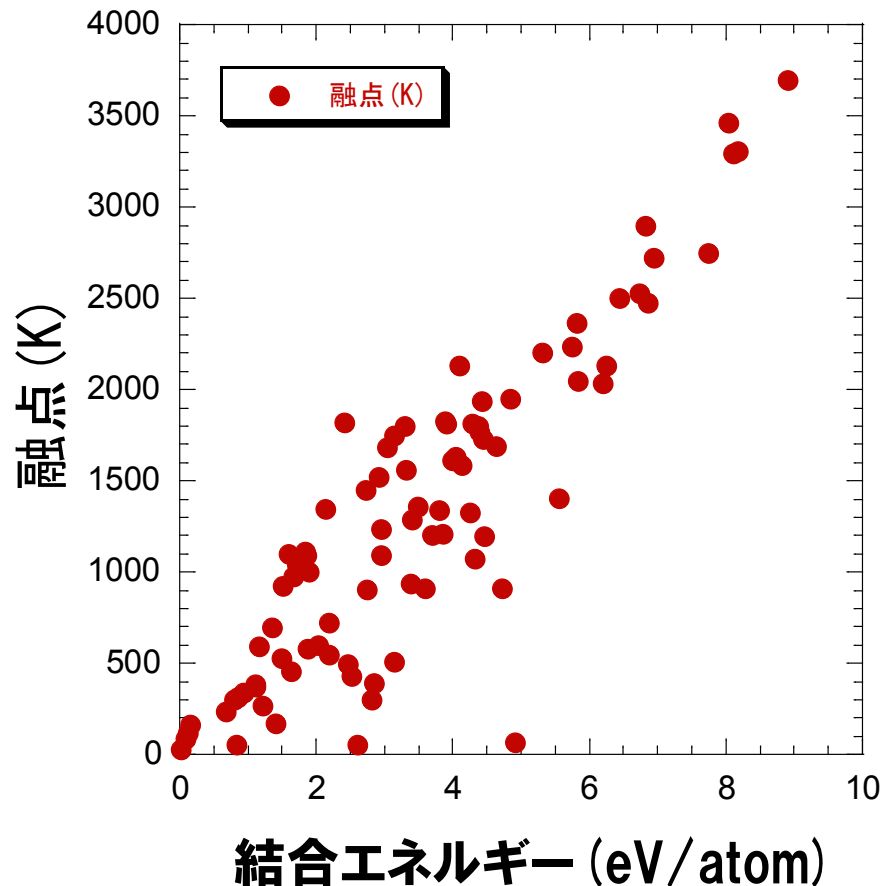
体積弾性率
 $k = -V * (\Delta P / \Delta V)$

圧縮率
 $1/k = -(\Delta V / \Delta P) / V$

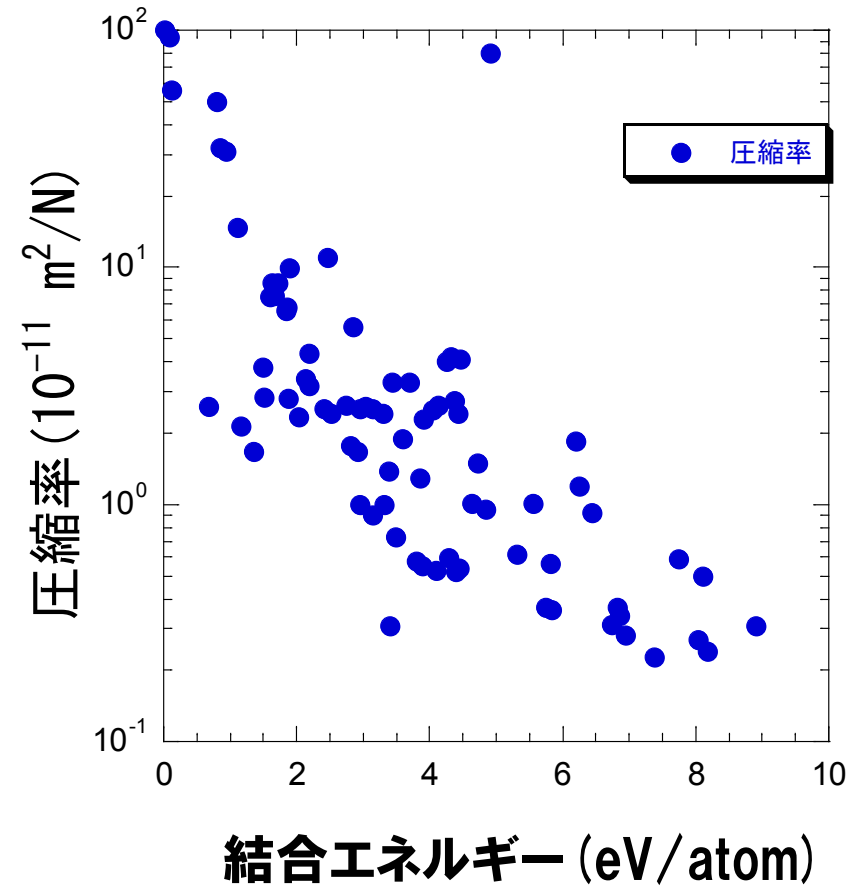
結合エネルギー大 → 体積弾性率が高く、圧縮率が低い

結合エネルギーと融点・圧縮率の関係

融点 vs 結合エネルギー



圧縮率 vs 結合エネルギー



第6章 固体における結合

6.1 結合エネルギー

6.2 共有結合

6.3 イオン結合

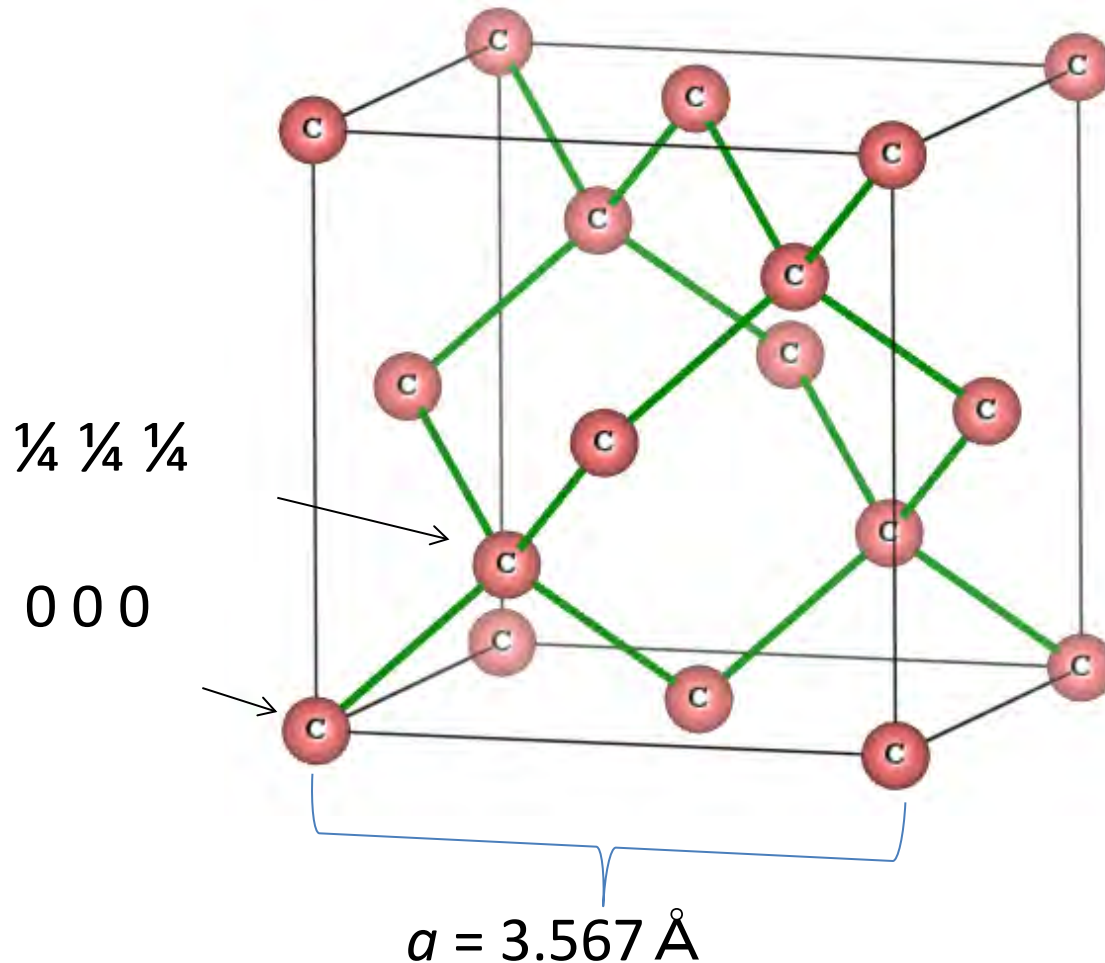
6.4 金属結合

6.5 ファン・デル・ワールス結合

6.6 結合の概念図

ダイヤモンド構造

配位数：4



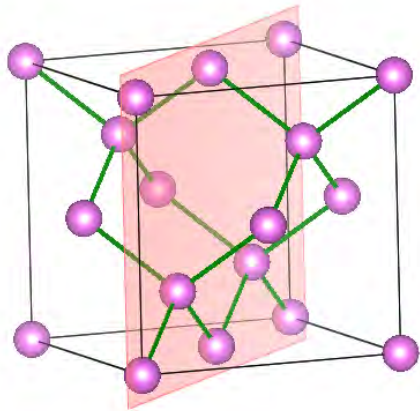
単位胞に原子を8個含む

Si	$a = 5.430 \text{ \AA}$
Ge	$a = 5.658 \text{ \AA}$
Sn	$a = 6.49 \text{ \AA}$

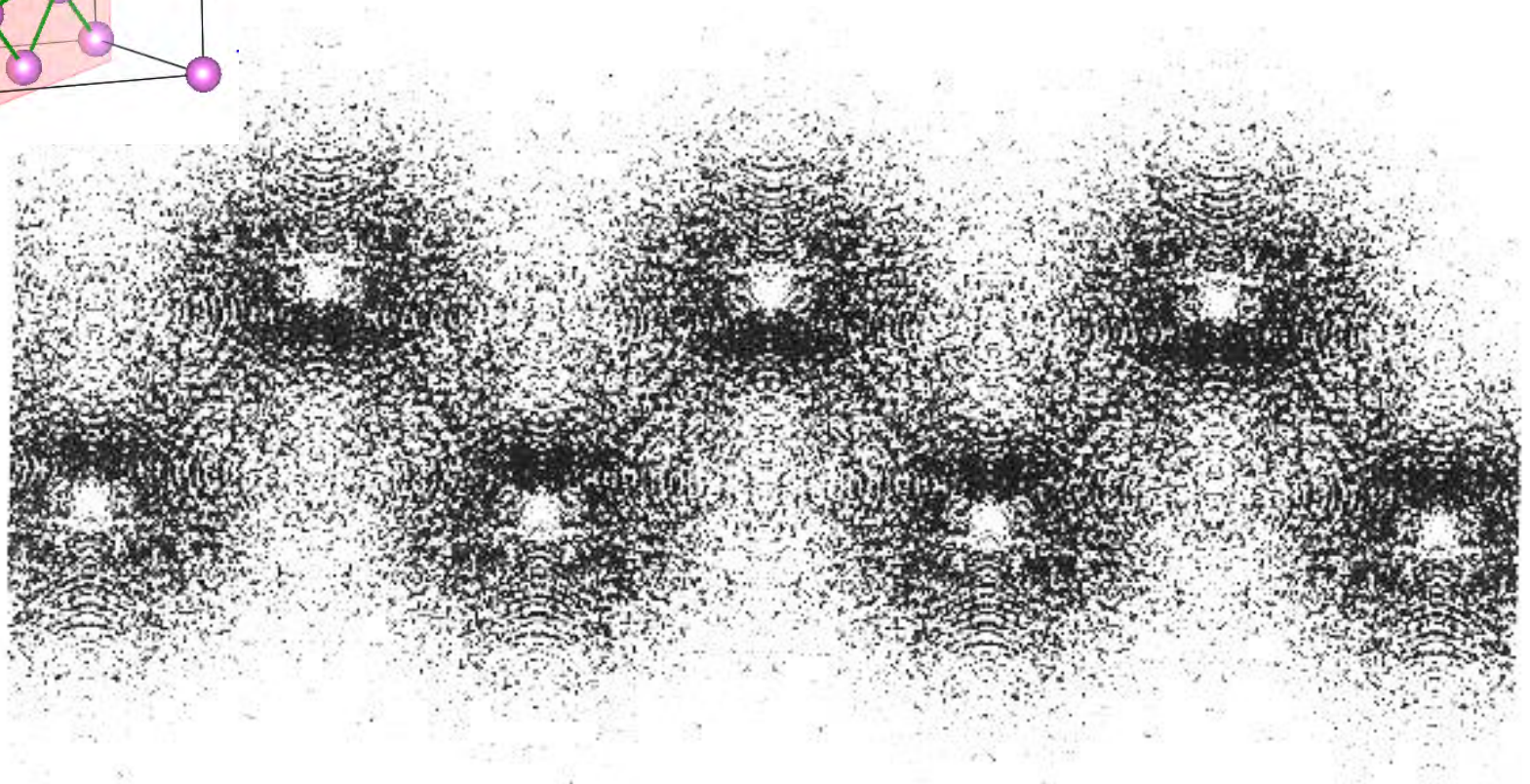
充填率 0.34

(fcc: 0.74, bcc: 0.68)

ダイヤモンド構造の電子密度分布



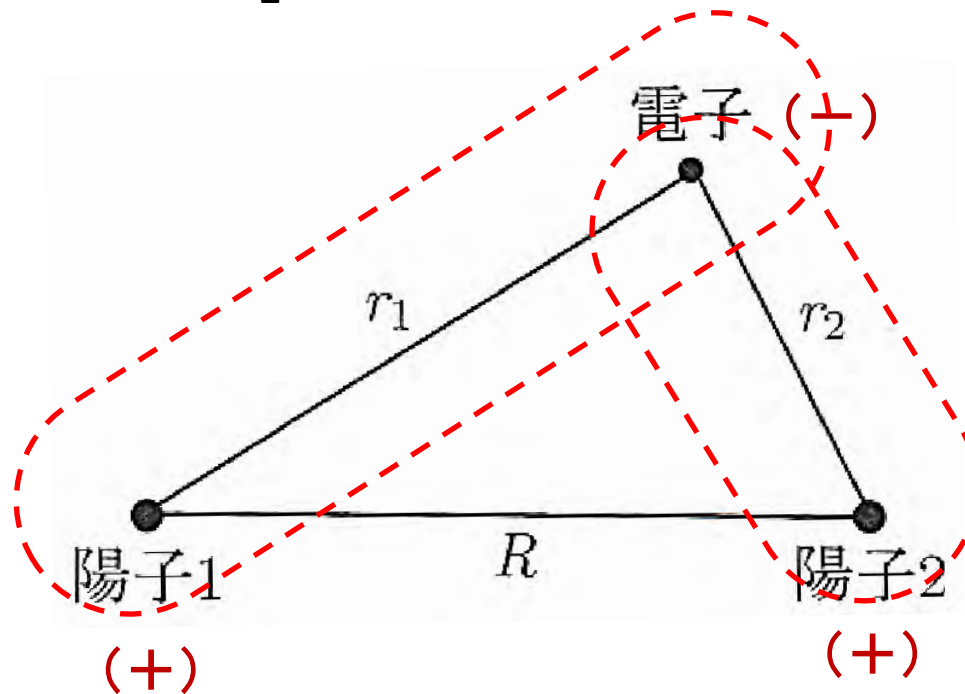
ダイヤモンド構造 (1 1 0) 断面における
電子密度分布



※ 濃い部分が電子密度が高い

水素分子イオンにおける共有結合①

水素分子イオン H_2^+ : 2つの陽子で1つの電子を共有



$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta}_{\text{電子の運動エネルギー}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_{\text{クーロンポテンシャル}}$$

陽子の質量は電子の1800倍

電子の運動に対して核の位置は殆ど変化していないと見なせる

電子の運動エネルギー

クーロンポテンシャル

水素分子イオンにおける共有結合②

分子軌道関数を2つの水素原子1,2 の 1s 電子の
波動関数 φ_1, φ_2 の線形結合にとる (LCAO 法)

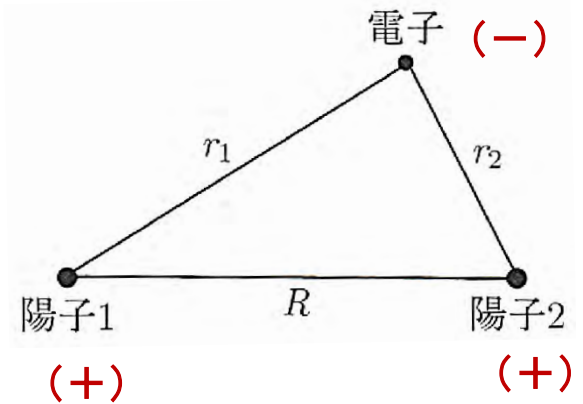
$$\underline{\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2}$$

$$\left[\begin{array}{l} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \\ \hat{H}\varphi = \varepsilon\varphi \end{array} \right.$$

$$\hat{H}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = \varepsilon(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)$$

左側から、 φ_1 あるいは φ_2 の複素共役を掛けて全空間で積分してあげる

$$\left[\begin{array}{l} \int \varphi_1^* \hat{H}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) d\mathbf{r} = \varepsilon \int \varphi_1^* (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) d\mathbf{r} \\ \int \varphi_2^* \hat{H}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) d\mathbf{r} = \varepsilon \int \varphi_2^* (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) d\mathbf{r} \end{array} \right.$$



水素分子イオンにおける共有結合③

$$\left[\begin{array}{l} \int \varphi_1^* \hat{H} (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) d\mathbf{r} = \varepsilon \int \varphi_1^* (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) d\mathbf{r} \\ \int \varphi_2^* \hat{H} (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) d\mathbf{r} = \varepsilon \int \varphi_2^* (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2) d\mathbf{r} \end{array} \right.$$

$$H_{11} = \int \varphi_1^* \hat{H} \varphi_1 d\mathbf{r} \quad H_{22} = \int \varphi_2^* \hat{H} \varphi_2 d\mathbf{r}$$

$$H_{12} = \int \varphi_1^* \hat{H} \varphi_2 d\mathbf{r} \quad H_{21} = \int \varphi_2^* \hat{H} \varphi_1 d\mathbf{r}$$

$$S_{12} = \int \varphi_1^* \varphi_2 d\mathbf{r} \quad S_{21} = \int \varphi_2^* \varphi_1 d\mathbf{r}$$

$$\int \varphi_1^* \varphi_1 d\mathbf{r} = 1$$

$$\int \varphi_2^* \varphi_2 d\mathbf{r} = 1$$

規格化条件

$$H_{12} = H_{21}$$

$$H_{11} = H_{22}$$

$$S_{12} = S_{21}$$

陽子1と陽子2を
交換しても一緒



$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = \varepsilon c_1 + \varepsilon c_2 S_{12}$$

$$c_1 H_{12} + c_2 H_{11} = \varepsilon c_1 S_{12} + \varepsilon c_2$$

重なり積分 $S_{12} = \int \varphi_1^* \varphi_2 d\mathbf{r}$

2つの波動関数の重なりの程度を表す

水素分子イオンにおける共有結合④

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - \varepsilon) + c_2(H_{12} - \varepsilon S_{12}) = 0 \\ c_1(H_{12} - \varepsilon S_{12}) + c_2(H_{11} - \varepsilon) = 0 \end{cases}$$

c_1, c_2 がともにゼロでないためには

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - \varepsilon S_{12} \\ H_{12} - \varepsilon S_{12} & H_{11} - \varepsilon \end{vmatrix} = (H_{11} - \varepsilon)^2 - (H_{12} - \varepsilon S_{12})^2 = 0$$

ε について、以下の2つの解を得る

$$\varepsilon_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$\varepsilon_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$



$$c_1 = c_2$$

規格化条件



$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} (\varphi_1 + \varphi_2)$$



$$c_1 = -c_2$$



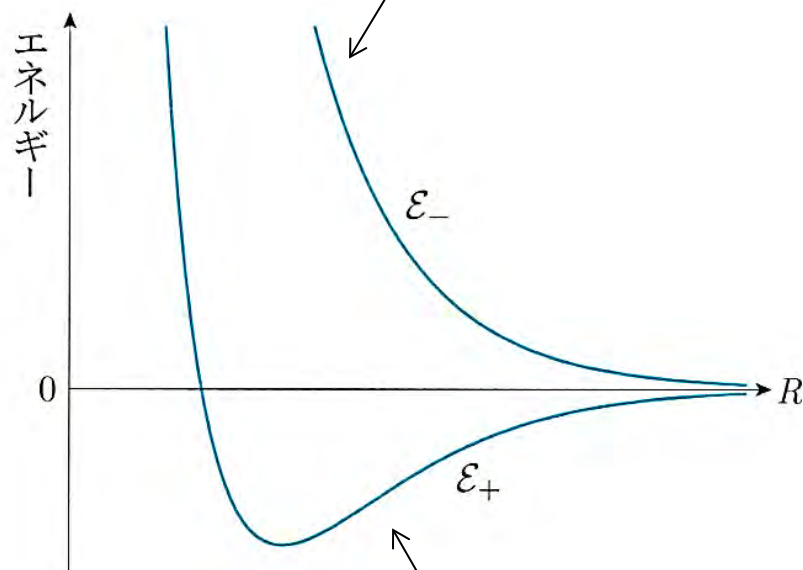
$$\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$\int |c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2|^2 d\mathbf{r} = 1$$

水素分子イオンにおける共有結合⑤

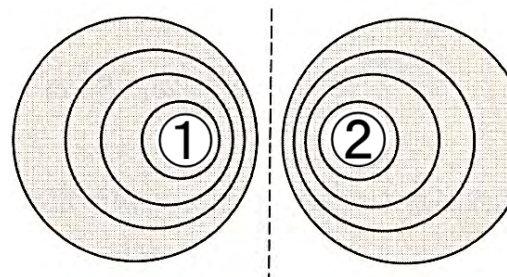
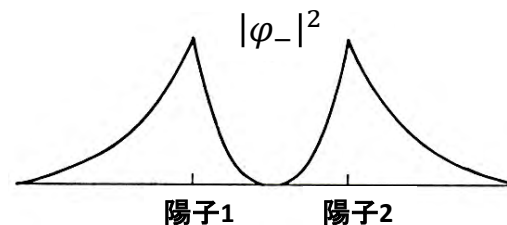
反結合性軌道

$$\varepsilon_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$



結合性軌道

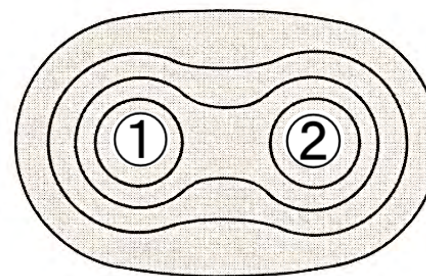
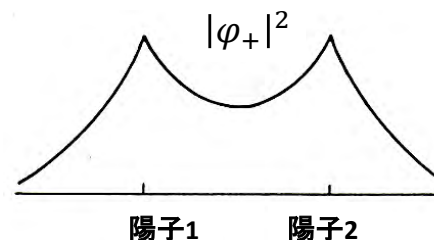
$$\varepsilon_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \quad \varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}(\varphi_1 + \varphi_2)$$



核と核の間の電子密度は減少し、核間の斥力が増長

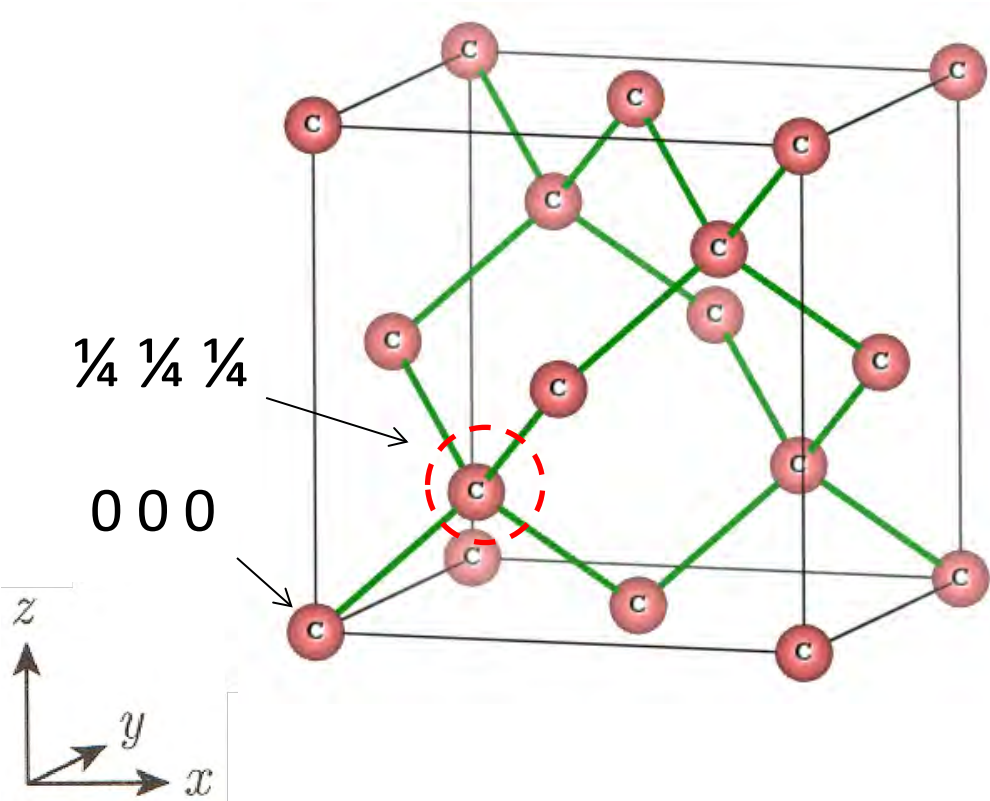


核同士が接近するより別々に存在する方が安定

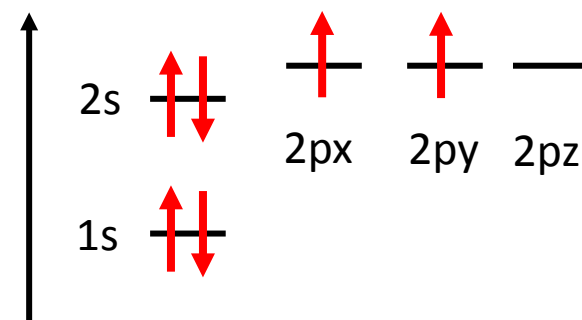
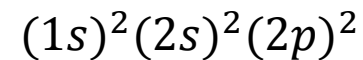


核・電子間の引力が結合に寄与。2つの核の間に電子が入り込むことで核間の斥力が低下

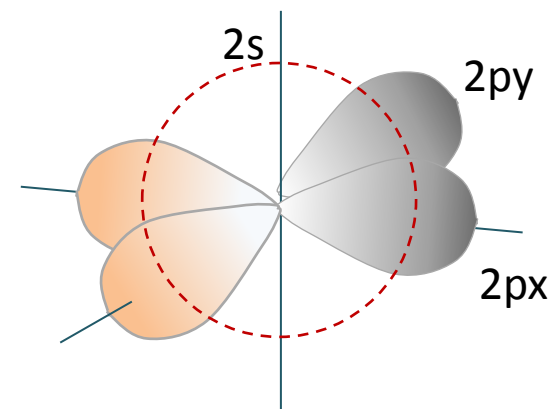
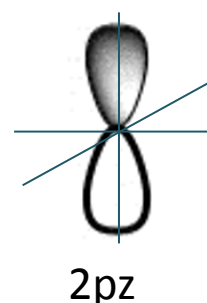
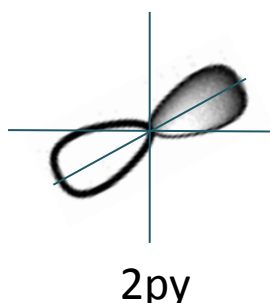
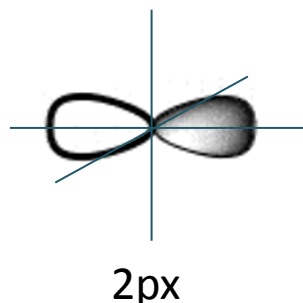
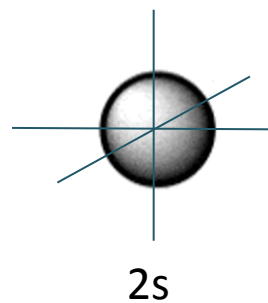
ダイヤモンドにおける共有結合①



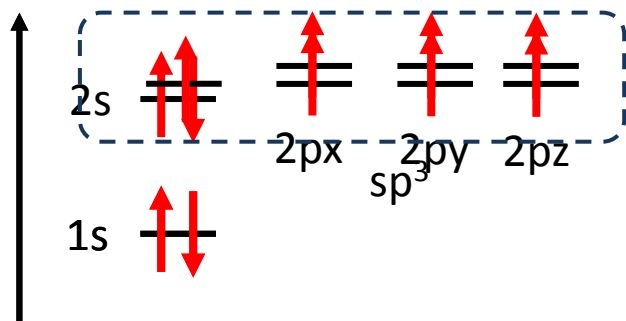
炭素原子の電子配置



正四面体の頂点位置の周りの4つの炭素原子は等価で区別できない



ダイヤモンドにおける共有結合②



2s電子の一つを 2p軌道に移して、4つの軌道を混成させて4つの等価な軌道をつくる

→ sp^3 混成軌道

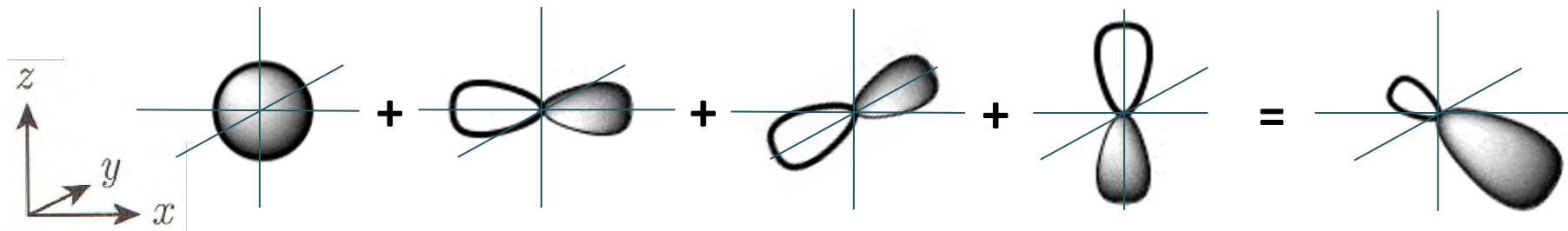
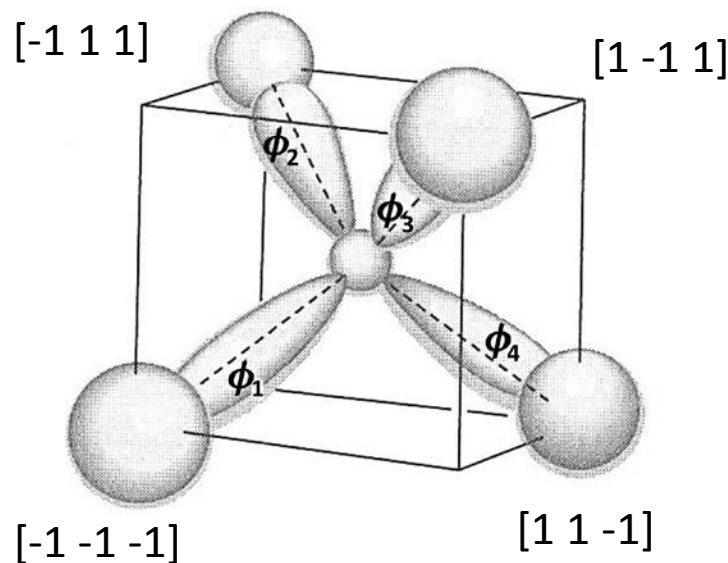
s 軌道 **p 軌道**

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(\chi_{2s} - \chi_{2px} - \chi_{2py} - \chi_{2pz})$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(\chi_{2s} - \chi_{2px} + \chi_{2py} + \chi_{2pz})$$

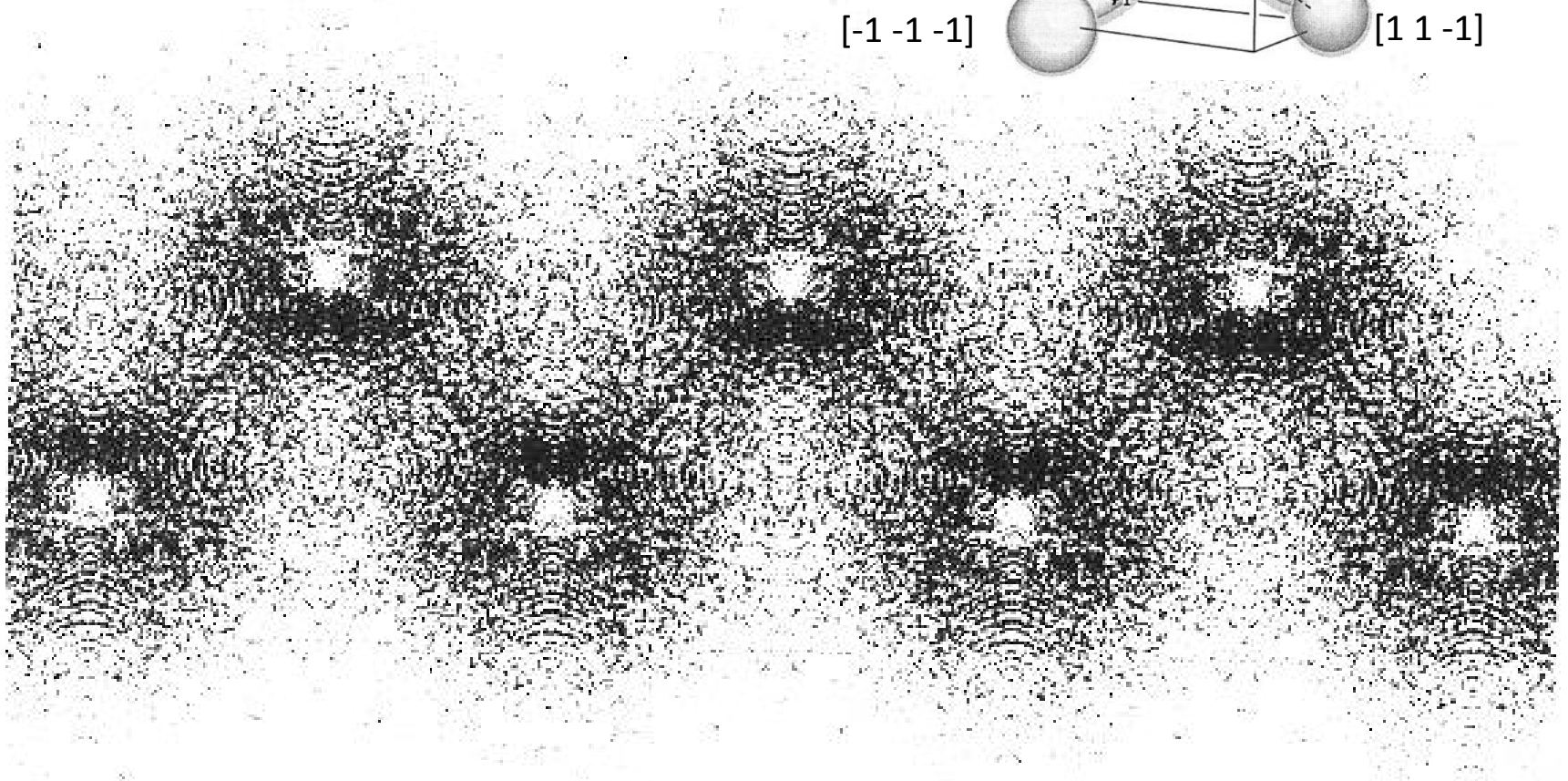
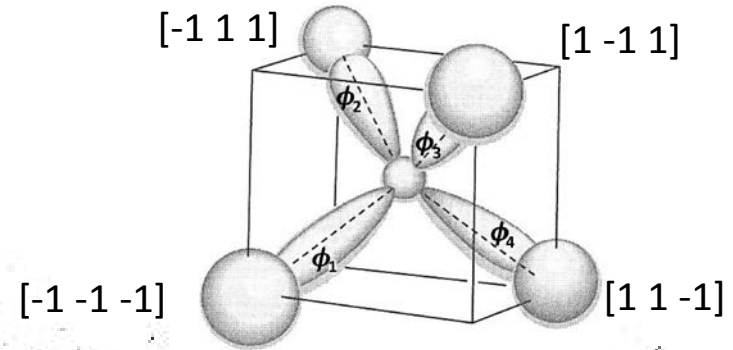
$$\phi_3 = \frac{1}{2}(\chi_{2s} + \chi_{2px} - \chi_{2py} + \chi_{2pz})$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(\chi_{2s} + \chi_{2px} + \chi_{2py} - \chi_{2pz})$$



ダイヤモンド構造の電子密度分布

ダイヤモンド構造 (1 1 0) 断面
における電子密度分布



※ 濃い部分が電子密度が高い

第6章 固体における結合

6.1 結合エネルギー

6.2 共有結合

6.3 イオン結合

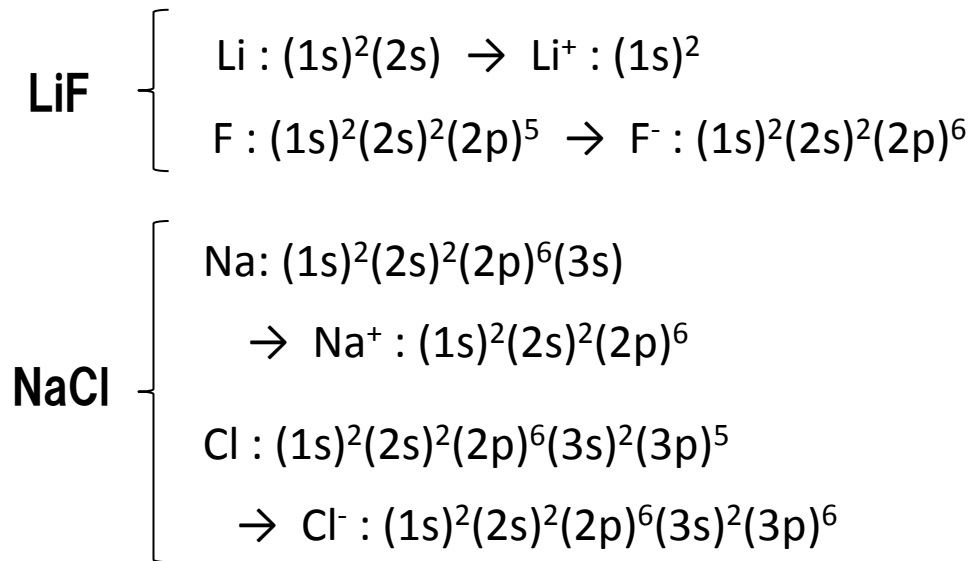
6.4 金属結合

6.5 ファン・デル・ワールス結合

6.6 結合の概念図

イオン結合の特徴

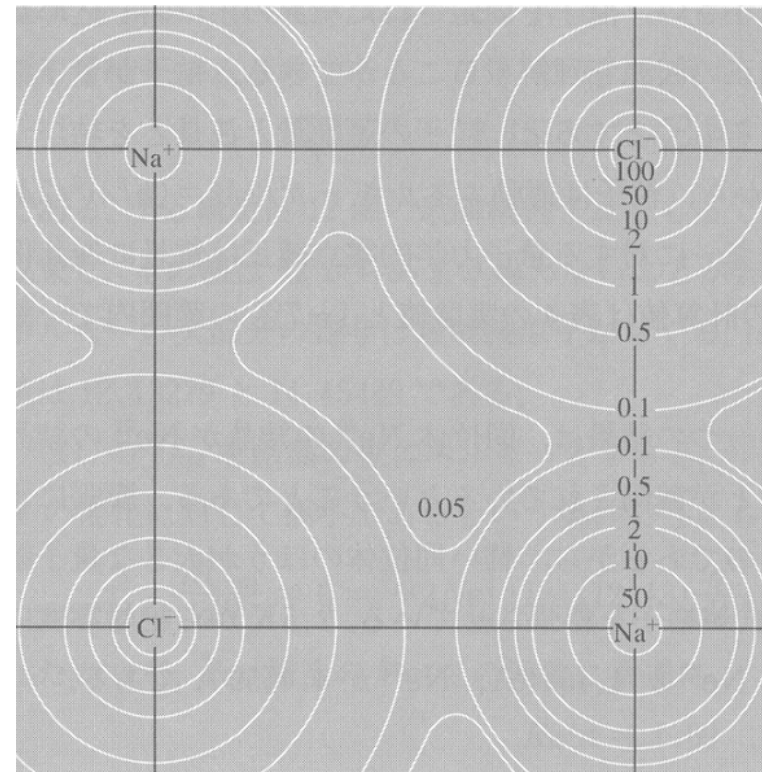
- 結合力: 異符号のイオン間の静電相互作用によるイオン結合
- 電子構造: 多くの場合、閉殻構造をとる → 電荷密度が球対称



- 結晶構造:
塩化ナトリウム構造、塩化セシウム構造

- 結合力が強く、融点が高い (NaCl: 800.4°C、LiF: 848°C)

NaClの基底面内の電子密度分布



マーデルング定数①

- クーロンエネルギーは、距離 に反比例して減衰。長距離に及ぶ
- 最近接だけでなく、離れたイオン間の相互作用も考慮する必要
- イオン i, j の間のクーロンポテンシャル

$$V_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$Z_i e$: i 番目のイオンの電荷
 $Z_j e$: j 番目のイオンの電荷
 r_{ij} : イオン i, j 間の距離

結晶全体からの影響を考慮

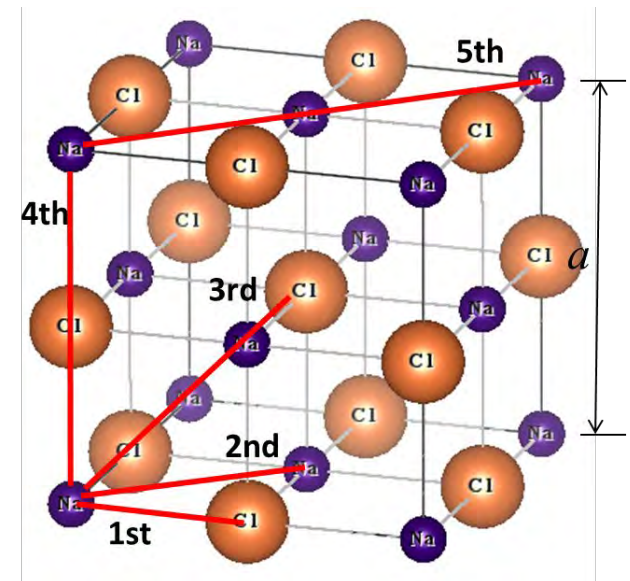
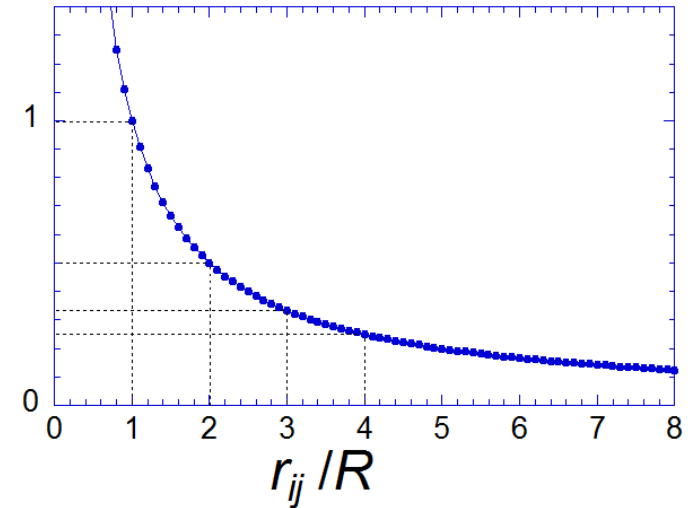
$$V_i = \sum_{i \neq j} V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}}$$

マーデルング定数

$$M = \frac{d}{Z_+ Z_-} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}$$

$Z_+ e$: 陽イオンの電荷
 $Z_- e$: 陰イオンの電荷
 d 最近接イオン 間の距離

$$V_{ij}/V(r_{ij} = R)$$



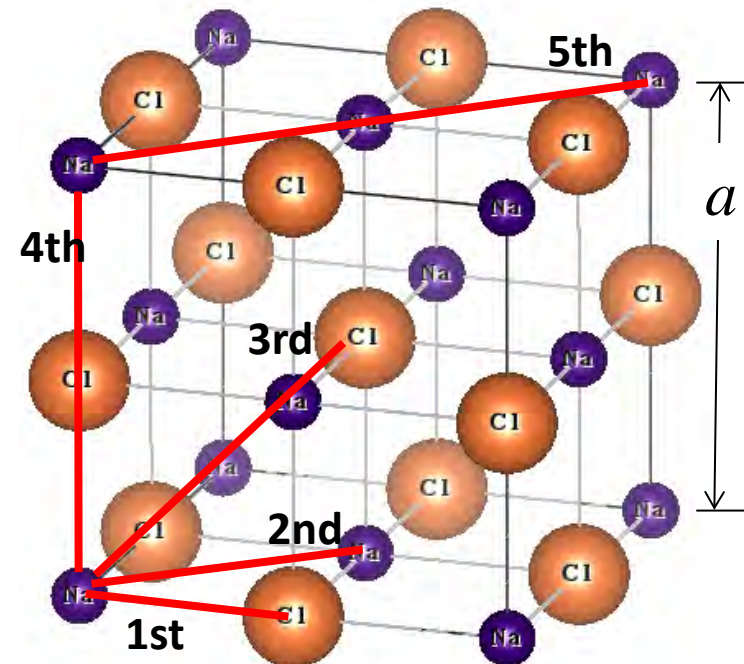
マーデルング定数②

NaClの例

$$M = \frac{d}{Z_+ Z_-} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}$$

$Z_+ e$: 陽イオンの電荷
 $Z_- e$: 陰イオンの電荷
 d : 最近接イオン間の距離

	イオン数	同じイオン? 異なるイオン?	イオン間距離
最近接	6	異イオン同士	$\frac{a}{2} = d$
第2近接	12	同イオン同士	$\frac{\sqrt{2}a}{2} = \sqrt{2}d$
第3近接	8	異イオン同士	$\frac{\sqrt{3}a}{2} = \sqrt{3}d$
第4近接	6	同イオン同士	$a = 2d$



$$M = - \sum_{i \neq j} \frac{d Z_i Z_j}{r_{ij}} = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots = 1.747565$$

マーデルング定数③

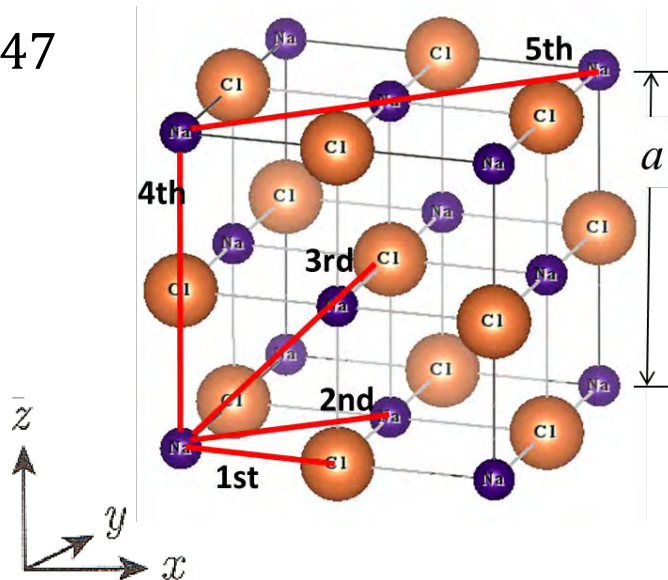
立方体内の電荷を考慮した計算法（早く収束）

$$M \cong \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} - \frac{12}{\sqrt{8}} + \frac{24}{\sqrt{9}} - \frac{8}{\sqrt{12}}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{6}{\sqrt{9}} - \frac{24}{\sqrt{10}} + \frac{24}{\sqrt{11}} + \frac{24}{\sqrt{13}} - \frac{48}{\sqrt{14}} - \frac{24}{\sqrt{17}} \right)$$

$$+ \frac{1}{4} \left(-\frac{12}{\sqrt{18}} + \frac{24}{\sqrt{19}} - \frac{24}{\sqrt{22}} \right) + \frac{1}{8} \times \frac{8}{\sqrt{27}}$$

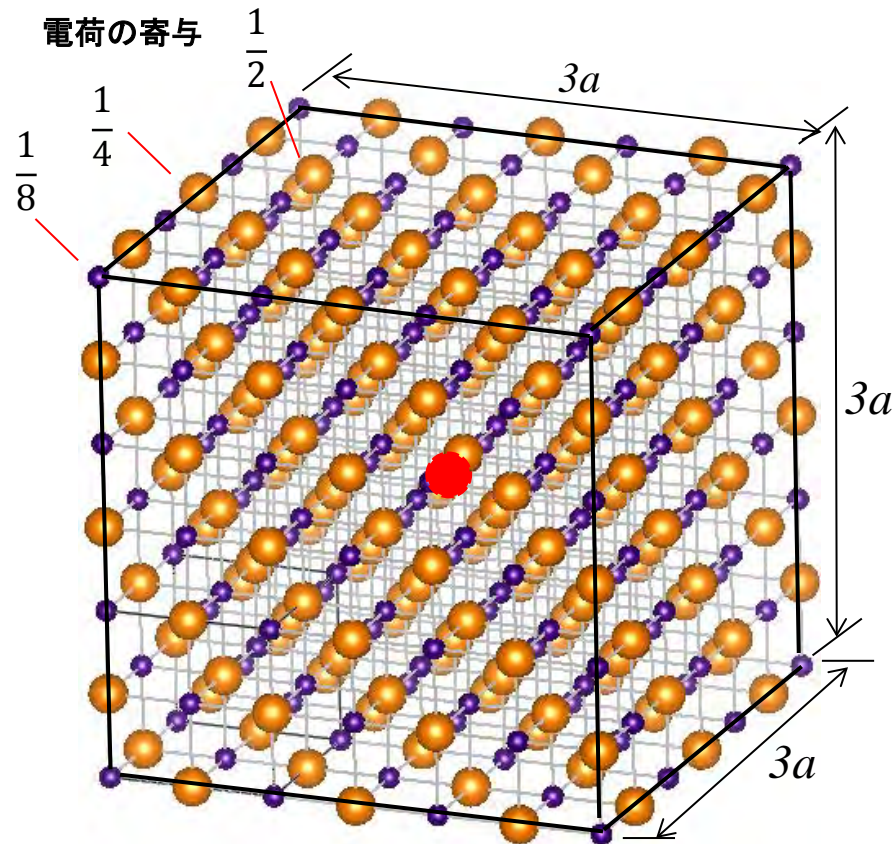
$$\cong 1.747$$



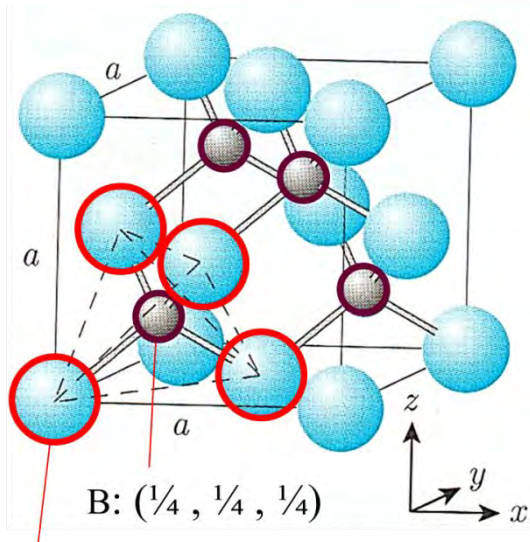
$3a \times 3a \times 3a$ の立方体で計算

原点●と位置(n_x, n_y, n_z)のイオン間距離

$$r_{0j} = d \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

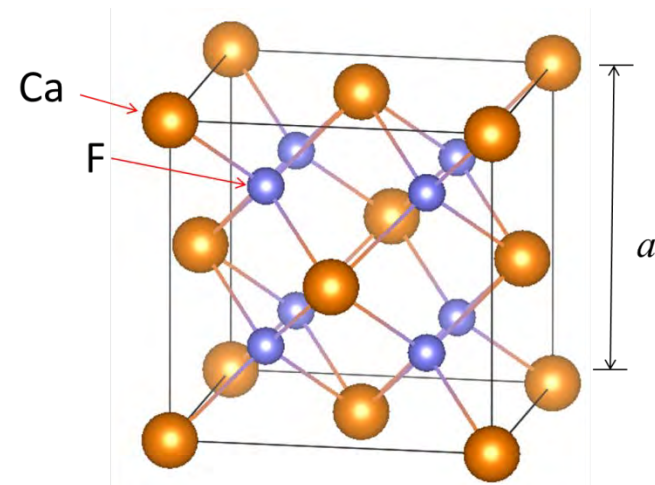
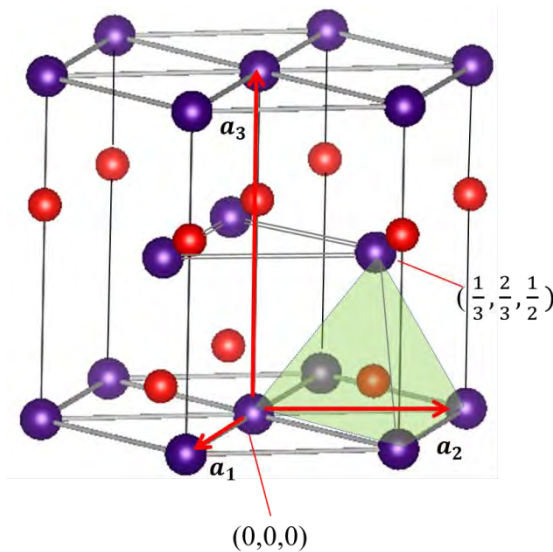
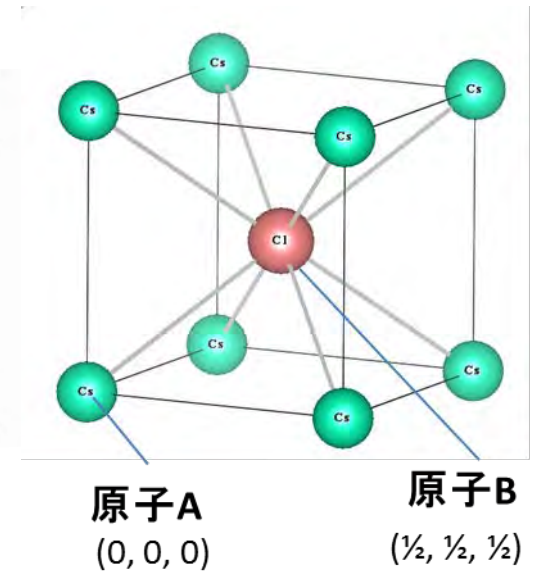


マーデルング定数④



A: $(0,0,0)$

結晶構造	マーデルング定数
閃亜鉛鉱構造	1.638
ウルツ鉱構造	1.641
塩化ナトリウム構造	1.748
塩化セシウム構造	1.763
蛍石型構造	2.519



イオン結合におけるポテンシャルエネルギー

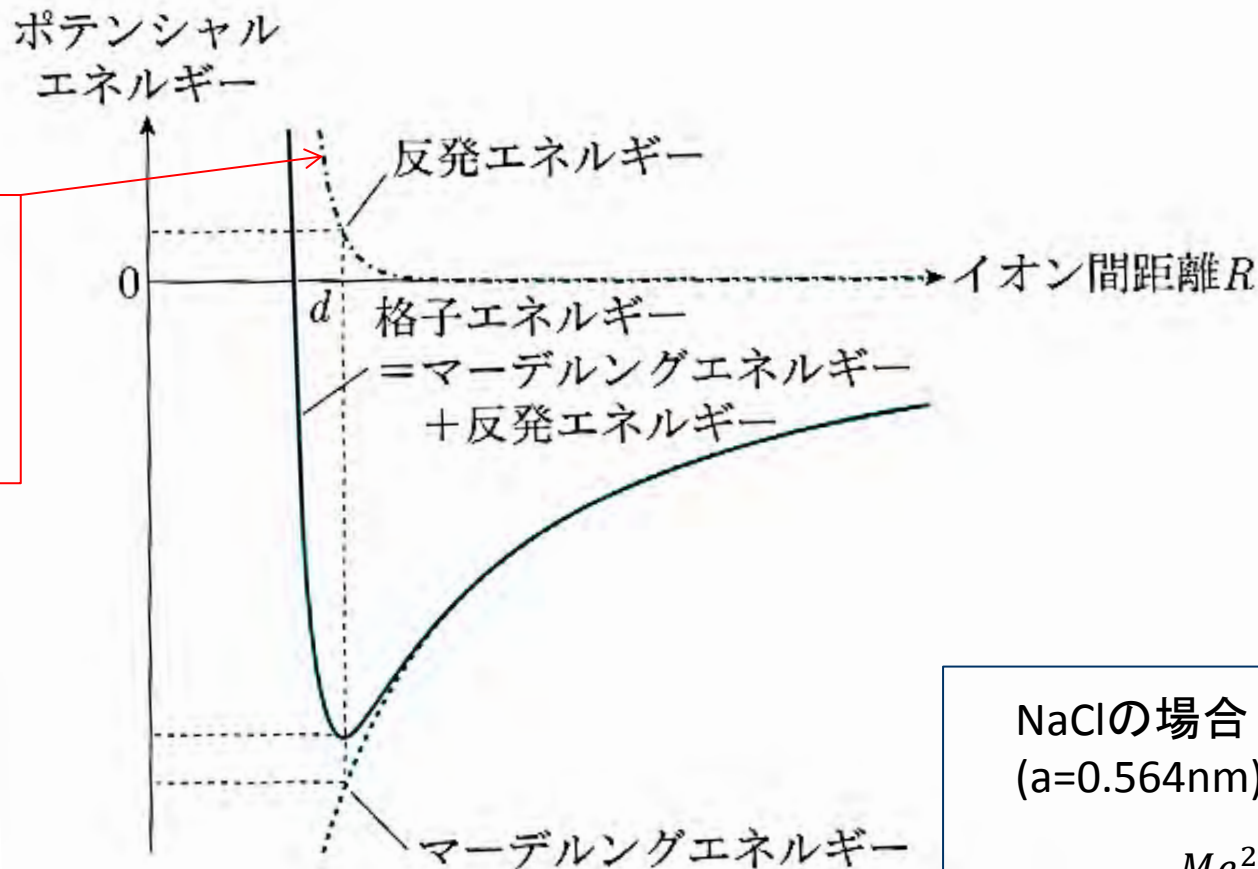
閉殻構造を持つイオン同士が近づき過ぎるとパウリの排他原理により、電子間に強いクーロン斥力が働く

ボルンマイヤー・ポテンシャル

$$\propto \lambda \exp(-R/\rho)$$

λ : 斥力の大きさ

ρ : 斥力が働く距離の指標



$$V_i = \frac{MZ_+Z_-}{4\pi\epsilon_0 R}$$

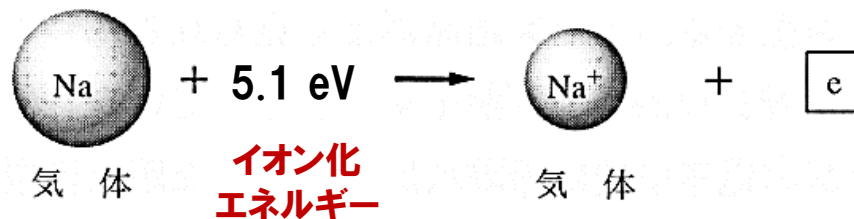
NaClの場合
($a=0.564\text{nm}$)

$$\begin{aligned} V_i &= -\frac{Me^2}{2\pi\epsilon_0 a} \\ &= -8.92 \text{ eV} \end{aligned}$$

(実験値: -8.14 eV)

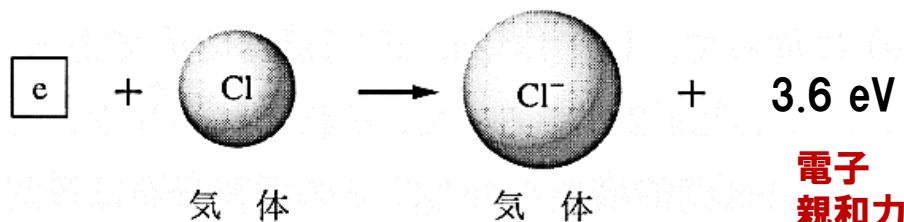
塩化ナトリウム結晶の結合エネルギー

Na 中性原子を
イオン化



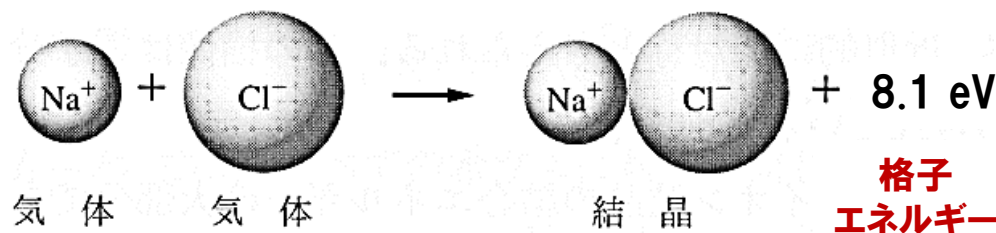
5.1 eVの損

Cl 中性原子を
イオン化



3.6 eVの利得

Na⁺, Cl⁻イオン間の
クーロンエネルギー



8.1 eVの利得

ばらばらの状態のNa, Cl中性原子に対して、結晶化したときのエネルギーの利得：

$$8.1 + 3.6 - 5.1 = \underline{6.6} \text{ [eV]} \quad \Rightarrow \quad \text{NaCl結晶の結合エネルギーは } 6.6 \text{ eV}$$

第6章 固体における結合

6.1 結合エネルギー

6.2 共有結合

6.3 イオン結合

6.4 金属結合

6.5 ファン・デル・ワールス結合

6.6 結合の概念図

金属結合①

アルカリ
金属

族 周期	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0			
1	$1s^1$ 1H 1.0079	アルカリ 土類金属																$1s^2$ 2He 4.00260			
2	$2s^1$ 3Li 6.941	$2s^2$ 4Be 9.01218	遷移金属													$2s^2 2p^1$ 5B 10.81	$2s^2 2p^2$ 6C 12.011	$2s^2 2p^3$ 7N 14.0067	$2s^2 2p^4$ 8O 15.9994	$2s^2 2p^5$ 9F 18.99840	$2s^2 2p^6$ 10Ne 20.179
3	$3s^1$ 11Na 22.98977	$3s^2$ 12Mg 24.305	遷 移 元 素													$3s^2 3p^1$ 13Al 26.98154	$3s^2 3p^2$ 14Si 28.086	$3s^2 3p^3$ 15P 30.97376	$3s^2 3p^4$ 16S 32.06	$3s^2 3p^5$ 17Cl 35.453	$3s^2 3p^6$ 18Ar 39.948
4	$4s^1$ 19K 39.098	$4s^2$ 20Ca 40.08	$3d^1 4s^2$ 21Sc 44.9559	$3d^2 4s^2$ 22Ti 47.90	$3d^3 4s^2$ 23V 50.9415	$3d^4 4s^1$ 24Cr 51.996	$3d^5 4s^2$ 25Mn 54.9380	$3d^6 4s^2$ 26Fe 55.847	$3d^7 4s^1$ 27Co 58.9332	$3d^8 4s^2$ 28Ni 58.70	$3d^9 4s^1$ 29Cu 63.546	$3d^{10} 4s^2$ 30Zn 65.38	$4s^2 4p^1$ 31Ga 69.72	$4s^2 4p^2$ 32Ge 72.59	$4s^2 4p^3$ 33As 74.9216	$4s^2 4p^4$ 34Se 78.96	$4s^2 4p^5$ 35Br 79.904	$4s^2 4p^6$ 36Kr 83.80			
5	$5s^1$ 37Rb 85.4678	$5s^2$ 38Sr 87.62	$4d^1 5s^2$ 39Y 88.9059	$4d^2 5s^2$ 40Zr 91.22	$4d^3 5s^1$ 41Nb 92.9064	$4d^4 5s^1$ 42Mo 95.94	$4d^5 5s^2$ 43Tc (98)	$4d^6 5s^1$ 44Ru 101.07	$4d^7 5s^1$ 45Rh 102.9055	$4d^8 5s^1$ 46Pd 106.4	$4d^9 5s^1$ 47Ag 107.868	$4d^{10} 5s^2$ 48Cd 112.41	$5s^2 5p^1$ 49In 114.82	$5s^2 5p^2$ 50Sn 118.69	$5s^2 5p^3$ 51Sb 121.75	$5s^2 5p^4$ 52Te 127.60	$5s^2 5p^5$ 53I 126.9045	$5s^2 5p^6$ 54Xe 131.30			
6	$6s^1$ 55Cs 132.9054	$6s^2$ 56Ba 137.34	$5f^7 7s^2$ $57 \sim 71$ †	$5d^2 6s^2$ 72Hf 178.49	$5d^3 6s^2$ 73Ta 180.9479	$5d^4 6s^2$ 74W 183.85	$5d^5 6s^2$ 75Re 186.207	$5d^6 6s^2$ 76Os 190.2	$5d^7 6s^1$ 77Ir 192.22	$5d^8 6s^1$ 78Pt 195.08	$5d^9 6s^1$ 79Au 196.9665	$5d^{10} 6s^2$ 80Hg 200.59	$6s^2 6p^1$ 81Tl 204.37	$6s^2 6p^2$ 82Pb 207.2	$6s^2 6p^3$ 83Bi 208.9804	$6s^2 6p^4$ 84Po (209)	$6s^2 6p^5$ 85At (210)	$6s^2 6p^6$ 86Rn (222)			
7	$7s^1$ 87Fr (223)	$7s^2$ 88Ra 226.0254	$5f^9 \sim 103$ §	(Unq) 104 (261)	(Unp) 105 (262)	(Unh) 106 (263)															

† ランタノイド	5d ¹ 6s ² 57La 138.9055	4f ¹ 5d ¹ 6s ² 58Ce 140.12	4f ³ 6s ² 59Pr 140.9077	4f ⁴ 6s ² 60Nd 144.24	4f ⁵ 6s ² 61Pm (145)	4f ⁶ 6s ² 62Sm 150.96	4f ⁷ 6s ² 63Eu 151.96	4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 64Gd 157.25	4f ⁹ 6s ² 65Tb 158.9254	4f ¹⁰ 6s ² 66Dy 162.50	4f ¹¹ 6s ² 67Ho 164.9304	4f ¹² 6s ² 68Er 167.26	4f ¹³ 6s ² 69Tm 168.9342	4f ¹⁴ 6s ² 70Yb 173.04	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 71Lu 174.67
§ アクチノイド	6d ¹ 7s ² 89Ac 227.0278	6d ² 7s ² 90Th 232.0381	7f ³ 7s ² 91Pa 231.0359	5f ³ 6d ¹ 7s ² 92U 238.0289	5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 93Np 237.0482	5f ⁵ 6d ¹ 7s ² 94Pu (244)	(5f ⁷ 7s ²) 95Am (243)	(5f ⁷ 6d ¹ 7s ²) 96Cm (247)	(5f ⁹ 7s ²) 97Bk (247)	(5f ¹⁰ 7s ²) 98Cf (251)	99Es (252)	100Fm (257)	101Md (258)	102No (259)	103Lr (260)

元素記号の横の数は原子番号、元素記号の上の数は電子配置、元素記号の下は原子量である。
また、カッコ内の数値はその元素の既知の最長半減期をもつ同位体の質量数である。

約70種が
単体で金属



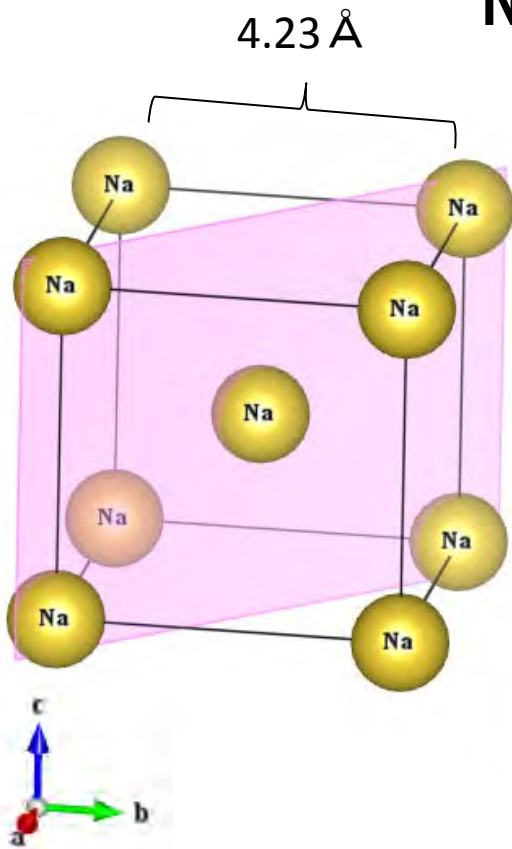
は金属



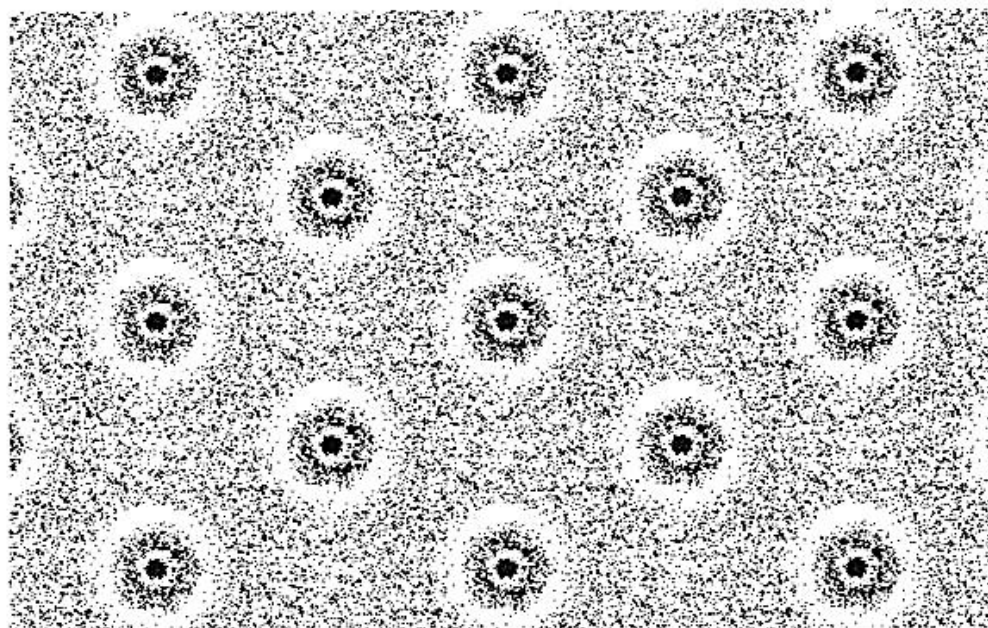
は非金属

金属結合②

Na 結晶 (1 1 0) 面における電子密度分布



(濃い部分が電子密度が高い)



3-18 図 Na 結晶 (bcc, $a = 4.23 \text{ \AA}$) の (110) 面の格子点に自由原子の最外殻 (3s) 電子 (動径分布の極大位置 $r_m \approx 2 \text{ \AA}$) を配置したときの電子密度分布

- ✓ 閉殻の外の電子(価電子) → 通常、原子あたり1, 2個の電子が自由に動きうる伝導電子となる
- ✓ 伝導電子は結晶全体に広がり、多くの金属陽イオンとクーロン相互作用(引力)をする

金属結合③

金属結晶の各物理量の比較

	イオン間距離 (Å)	イオン半径 (Å)	結合エネルギー (eV)	価数	結晶構造	融点 (K)
Na	3.67	0.98	1.1	1	bcc	371
Mg	3.20	0.65	1.57	2	hcp	922
Al	2.86	0.50	2.39	3	fcc	934

金属結合の凝集エネルギー： 共有結合、イオン結合より低め

共有結合 C: 7.4 eV, Si: 4.6 eV

イオン結合 LiF: 10.5 eV, NaCl: 7.9 eV(実測値)