

0.1 多原子分子の構造

(77 講:21-25)

ルイス構造と分子構造

分子の構造を厳密に決定するには、分子軌道をシュレーディンガー方程式等を解いて求めなければならないのだが、以下の約束に従って単純なモデル化をして考える事ができる。このモデルがルイス構造である。ルイス構造は分子内の共有結合形成や電子のあり方を示す。これと次に述べる VSEPR とを併用することで分子の立体構造を推測できる。

- (1) 共有結合は電子対が 2 つの原子間に共有される (結合性電子対) ことで形成される。
- (2) 原子間に共有されない原子は、孤立電子対 (非結合性電子対) として原子に存在する。
- (3) 価電子のみを考え、原子の周囲にオクテットを形成するように電子対を分布させる。
- (4) 二重結合、三重結合を用いてオクテットを完成させても良い。
- (5) 第 3 周期以降ではオクテットより大きくなることがあり、超原子化合物という。
- (6) 様々なルイス構造を取りうる場合は、共鳴を考える。^{*1}
- (7) 不自然な形式電荷^{*2}を持つルイス構造は選択しない。
- (8) 典型元素のみに適用可能で、Li, Be, B ではオクテットに満たないことがある。



図 1: 単原子のルイス構造

共有結合の方向性

共有結合の方向性は主に電子対間の静電反発によって生じる。これを考える方法として VSEPR (原子価殻電子対反発モデル) がある。VSEPR には以下の規則がある。

- (1) 電子対はお互いの反発を避け、お互いに出来るだけ離れようとする。この時に各電子を頂点とする構造は次のようになる。
- (2) 反発の大きさの順は、孤立電子対同士 > 孤立電子対, 結合性電子対 > 結合性電子対同士。

電子対の数	2	3	4	5	6
分子の形	直線	平面三角	四面体	三方両錐	八面体

- (3) 電子対同士が 120 °以上離れている場合は反発を無視できる。

^{*1} この場合、それぞれのルイス構造を極限構造といい、実際に分子は個々の構造の平均をとった構造を取る。

^{*2} (形式電荷) = (価電子の数) - (結合性電子の数) - 2 × (孤立電子対の数)

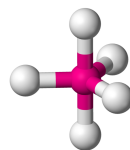


図 2: 三方両錐型

混成軌道

原子間の結合は一对の原子を 2 つの原子の間で共有することに起因する (原子価結合法). 多数の原子から成る分子の場合, 混成原子軌道の概念を導入すると, 原子価結合法で結合が説明できる. 混成軌道はエネルギーレベルの近い原子軌道の一次結合として作られる. ここでは $2s, 2p$ 軌道の混成を考える.

(1) sp 混成軌道

直線状の分子構造を成す場合に見られる.

(2) sp^2 混成軌道

平面三角の分子構造を成す場合に見られる.

(3) sp^3 混成軌道

四面体の分子構造を成す場合に見られる.

この考え方をういて代表的な分子の構造を考えてみる. H_2O 分子の場合, sp^3 混成軌道のうち, 2 つの頂点が既に電子対で満たされていると考える. すると折れ線型の構造を取る. $CH_2 = CH_2$ の場合^{*3}, sp^2 混成軌道により, 水素原子と炭素原子との間に σ 結合を形成する. 残りの電子は面に垂直な軌道にあり, この電子軌道の重なりによって一对の電子を共有した π 結合が形成される. $CH \equiv CH$ の場合, sp 混成軌道により, 水素原子と炭素原子との間に σ 結合を形成する. 残りの電子は軸に垂直な 2 つの平面上にあり, それぞれが π 結合が形成する. 以下に軌道の図を示す^{*4}.

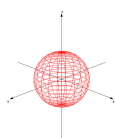


図 3: s 軌道

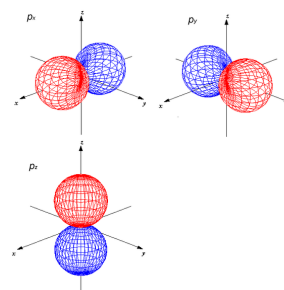


図 4: p 軌道

^{*3}C の励起状態は $1s^2 2s^1 2p^3$

^{*4}Wikipedia と <http://hourousha222.blog46.fc2.com/blog-entry-8.html> から引用

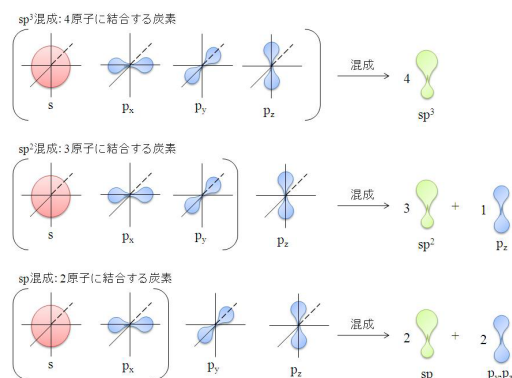


図 5: 混成軌道

0.2 結合の化合物

(77 講:26,27)

共役二重結合

共役:構造式において単結合と多重結合とが交互に現れること.

共役二重結合は, 分子構造内で単結合と二重結合とが交互に現れるような構造を取る結合である. 例として炭素原子を考えると, ブタジエン $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ は共役二重結合をとっている. 炭化水素^{*5}が共役二重結合を取ると, 結合一個あたりの水素化熱^{*6}が孤立した二重結合に比べて小さくなる. これは共役二重結合を取る場合, 電子が分子全体を移動することができ, エネルギーが安定化しているためである.

また, 共役二重結合を取る炭素-炭素の二重結合間の距離は, 共役のない孤立二重結合に比べて長い.

共鳴

ルイス構造式が複数の形を取りうる時, 共鳴しているという.

共鳴しているとき, 電子は非局在化し, 結果としてエネルギーは安定化する.

ベンゼン

C_6H_6 で表される環状物質. ベンゼンはシクロヘキセン (C_6H_{10}), シクロヘキサジエン (C_6H_8) といった同種の炭化水素の環状物に比べ, 著しく 結合 1 つあたりの水素化熱が小さくなる.

芳香族化合物

$4\pi + 2$ の 電子^{*7}から成る単環式共役化合物は次のような性質を持つ.

^{*5} C_rH_m と表せる化合物

^{*6}水素を付加した時に発生するエネルギー

^{*7}この数の根拠は単環式共役化合物にヒュッケル近似を行えば求まる. n 個の sp^2 混成炭素原子から成る単環式共役化合物を考えると, $n=4k$ のとき, 安定化のないエネルギー準位に不對電子が存在し, 極めて不安定な電子構造を取る. それ以外の場合, $n=4k+2$ であれば安定化するエネルギー軌道にすべての電子が対を作って存在し, 残る場合でも電子を 1 つ増減させることで同様の構造を取り得る. すなわち, 電子が $4k+2$ 個存在すると系が電子的に安定化する. これをヒュッケル則という.

- (1) 大きな共鳴エネルギー^{*8}を持ち、熱力学的に非常に安定。
- (2) 付加反応性が低く、置換反応性が高い。
- (3) 環の平面性が高く、環を構成する原子間距離が一樣。
- (4) 外部磁場を加えると、磁場を打ち消す二次磁場を誘起するように環電流が流れる。

これらの性質を芳香族性といい、この性質を持つ化合物を芳香族化合物という。

0.3 電子と分子軌道

(77 講:28-34)

電子近似

分子軌道を求めるには多大な手間がかかる。そこでこの分子軌道を簡単に求めるためにヒュッケル法が用いられる。そのヒュッケル法において分子軌道を考えるときに、電子のみを考える対象とする近似を電子近似という。この近似は主に単純ヒュッケル法 (HMO) において用いられる。

LCAOMO

(Linear Combination of Atomic Orbital, Molecular Orbital) すなわち原子軌道の線形結合による分子軌道法のこと。

具体的には、分子軌道関数が原子軌道関数の一次結合として表されとすること。式にすると

$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i \quad (\Psi : \text{分子軌道} \quad \chi_i : \text{原子軌道})$$

となる。電子近似と LCAOMO はヒュッケル法の基礎となる。

変分法

極値を求める際に、極値付近では偏微分関数が 0 になることを利用する方法。

ヒュッケル法においては、エネルギー ε が

$$\varepsilon = \frac{\int (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2) h (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2) d\tau}{\int (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2)^2 d\tau} \quad (h : \text{一次電子ハミルトニアン}^{*9})$$

となる。重なり積分 S_{12} , クーロン積分 α , 共鳴積分 β ^{*10}が

$$\begin{aligned} \int \chi_1^2 d\tau &= \int \chi_2^2 d\tau \\ \int \chi_1 \chi_2 d\tau &= S_{12} \\ \int \chi_1 h \chi_1 d\tau &= \int \chi_2 h \chi_2 d\tau = \alpha \\ \int \chi_1 h \chi_2 d\tau &= \int \chi_2 h \chi_1 d\tau = \beta_{12} \end{aligned}$$

^{*8}仮想的 (全電子が局在化) な共役化合物と実際の分子のエネルギーとの差。非局在エネルギーともいう。

^{*9}この一次電子ハミルトニアンを用いることを一次電子近似という。この近似において描く電子間のクーロン力は考慮されていない。

^{*10}重なり積分は 2 つの原子軌道の空間的重なりを表す。クーロン積分は原子軌道への電子の集まりやすさを表し、近似的には軌道のイオン化エネルギーの符号変えたものに等しい。共鳴積分は波動関数の重なった領域に存在する電子の量を表す。

の関係を満たすことを利用すると式は次のように整理できる.

$$\varepsilon[c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12}] = (c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2c_1c_2\beta_{12}$$

これが極小値をとるとき, 真のエネルギーに最も近いとき, それを求めるために変分法を用いる. 具体的には

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2} = 0$$

を満たすときに ε は最小値となる.

以降補足

これの偏微分より, 2 つの式が得られる. この 2 つの式はある行列 A を用いて, $t = (c_1, c_2)$ として $At = 0$ を満たす. $t=0$ は意味がない解なので, 意味を持つ解は $\det A=0$ となる. この $\det A$ を永年行列式と呼ぶ.

この計算の過程において, HMO 法においては重なり積分は無視される.

なお, 電子系と電子系をすべて含めて計算する拡張ヒュッケル法 (EHMO) も存在し, こちらはかなり定量性のある計算方法となる.

HOMO と LUMO

HOMO(最高被占軌道): 電子が詰まっている軌道のうちエネルギーが最大のもの.

LUMO(最低空軌道): 電子が入っておらず, 開いている軌道のうちエネルギーが最低のもの.

励起において, 基底状態で HOMO にあった電子が LUMO に光励起された状態が最低励起状態となる. $\sigma^* \leftarrow \sigma$ 遷移は σ 軌道から反結合性の σ^* 軌道への電子の励起のことであり, 多くの場合結合が乖離する. これを光解離という.

π 軌道にある電子を σ^* 軌道へ光励起することを $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移というが, この反応は $\sigma^* \leftarrow \sigma$ 遷移より低いエネルギーで起こり, 共役二重結合を形成する物質の場合, この遷移は可視光領域で起きる^{*11}.

0.4 配位結合の化合物

(77 講:44-51,62)

Lewis 酸・塩基

アレニウスやブレンステッドの酸・塩基の定義がプロトン H^+ の授受に依るものだったのに対して, ルイスの酸・塩基の定義は電子の授受に依る.

電子対 (非共有電子対, ローンペア) を受け取る物質をルイス酸, 電子対を与える物質をルイス塩基と呼ぶ.

プロトンは空の $1s$ 軌道を持つため, 電子対を持つ物質と結合しやすい. すなわち, プロトンの授受に基づき定義されたブレンステッドの酸・塩基はルイスの酸・塩基の定義に含まれる.

^{*11}この場合の HOMO は π 軌道, LUMO は π^* 軌道である.

表 1: ルイス酸の分類

(1) 中心 (金属) 原子に空軌道を持つもの	$\text{BF}_3, \text{BCl}_3$ など
(2) 陽イオン	H^+, Na^+ など
(3) 極性な多重結合 ($\text{C}=\text{C}$ を除く) を有するもの	カルボニル基, シアノ基など

表 2: ルイス塩基の分類

(1) ヘテロ原子を含み, ローンペアを有する中性分子	$\text{H}_2\text{O}, \text{ROH}$ など
(2) 陰イオン	OH^-, H^- など
(3) ブレンステッド-ローリー塩基	

金属錯体と配位結合

金属錯体とは, 分子の中心に金属原子が存在し, それを取り囲むように非共有電子対を持つ配位子 (非金属原子) と呼ばれるものからなる化合物のことである.

配位結合とは, 結合を形成する際に共有結合のように互いに電子を出しあうのではなく, 結合を形成する 2 つの原子の一方からのみ結合電子が分子軌道に提供される化学結合のことである. 視点を変えると, この結合はルイス酸とルイス塩基との結合とも見ることが出来る.

遷移金属錯体と d 軌道

d 軌道は原子中の電子が取りうる軌道のうち, 主量子数が 3 以上で現れる方位量子数 2 の軌道関数である.^{*12} d 軌道は図に示すように 5 つの軌道からなり, 節面が存在する分ある方位に押し込められた窮屈な軌道となっている.

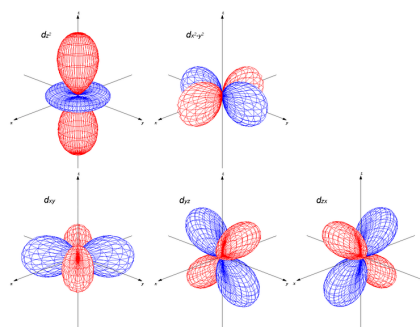


図 6: d 軌道 (順に $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$)

d 軌道のエネルギーは同じ主量子数の ns 軌道よりも, $(n+1)s$ 軌道に近い. 特に 3-12 族の元素 (d ブロック元素) は nd と $(n+1)s$ 軌道が原子価殻となっている.

nd 軌道の動径方向の広がりについて, nd 軌道は軌道エネルギーが高く, $(n+1)s$ 軌道とエネルギーが

^{*12}シュレーディンガー方程式を解くと軌道として $\phi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ が得られ, $R_{nl}(r)$ はラゲールの陪関数, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は球面調和関数という. 量子力学的な状態は波動関数を決定する 3 つの量子数に依存指定されるが, エネルギー準位は n にのみ依存する. この n を主量子数といい, l が方位量子数となる. 1 つの n に対して複数の l, m が取り得るが, これらのエネルギーは全て同一となる.

なお, 量子数は $(n = 1, 2, 3, \dots / l = 0, \dots, n-1 / m = -l, \dots, l)$ の範囲の整数値を取る.

近い割には動径方向に収縮している。どちらかと言えば $(n+1)s, (n+1)p$ 軌道の最も外側のピークよりは ns, np の最も外側のピークに近いところに nd 軌道のピークは位置する。

遷移元素とは、 d 軌道や f 軌道に電子が完全に充填されていない元素のことを指す。遷移元素は 12 族以外の d ブロック元素^{*13}と f ブロックの元素であり、すべてが金属元素である。遷移元素は族だけでなく、周期の類似性も存在する。 d ブロック元素について、元素の単体や化合物の性質は原子価殻となる nd 軌道と $(n+1)s$ 軌道の電子状態に依存する。

なお、軌道エネルギーは $E_{3d \text{ 軌道}} < E_{4s \text{ 軌道}}$ であるが、Fe などの元素を見ても $3d$ 軌道が完全に埋まってから $4s$ 軌道が埋まるわけではない。これは個々の軌道エネルギーが低くても $3d$ 軌道が窮屈故に電子間反発が大きく、 $4s$ 軌道に電子が入ったほうが系全体のエネルギーが低くなるからとして理解できる。

遷移金属錯体とはこのような遷移元素に配位子が結合し形成された化合物のことである。

結晶場分裂

遷移金属錯体は配位子と配位結合することにより、金属イオンの d 軌道のエネルギー準位が分裂する。この現象を結晶場 (配位子場) 分裂という。

結晶場分裂の様式は錯体の形に大きく影響される。^{*14} というのも、この現象を起こす主因は配位子に依るものだからである。結晶場理論では配位子を点電荷と見なし、その配位子からの静電ポテンシャルによって軌道のエネルギー準位が変化すると考える。例えば x, y, z の軸上に配位子が存在すれば、配位子から近い $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 軌道はそれぞれ電子密度が軸上で最大となる軌道なので、配位子の影響を大きく受けてエネルギー準位が高くなる。それに対し、 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} の各軌道は軸から中間の領域で大きな密度となるので、安定な軌道となる。

また、分子軌道の観点からも説明ができる。例として正八面体錯体を考える。対称性から、 $e_g (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 軌道と金属イオンに向けた配位子の孤立電子対との間には 結合性の相互作用があり、結合性軌道 e_g と反結合性軌道 e_g^* との 2 つの分子軌道を生成する。残りの $t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ 軌道は 結合に関与しないためエネルギーは変化しない。これらの軌道は非結合性軌道という。結局配位子の影響を受けてエネルギー準位が高くなっているのは反結合性軌道 e_g^* であるので、これと非結合性軌道 t_{2g} とのエネルギー差が先の結晶場理論で得られる、分裂したエネルギー軌道間のエネルギー差に対応している。

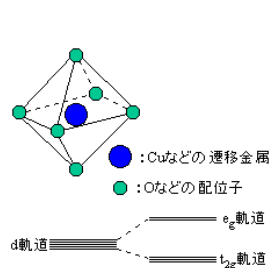


図 7: 結晶場分裂

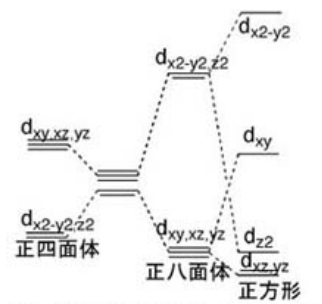


図 8: 錯体の形に依る結晶場分裂

^{*13} d 軌道が原子価殻となる 3-12 族の元素。

^{*14} 基本的には d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道のほうがエネルギー準位低い方になるが、正四面体においては逆転する。

以下配位子場についての説明をする.

d 軌道の配位子場分裂に伴い, 金属錯体のエネルギー安定化が見られる. というのも, 分裂した後の d 軌道のエネルギー準位には, 全体の平均より高いものと低いものが存在する.^{*15} 電子が軌道に入るとき, エネルギーが低い軌道から順に入るため, 分裂がなく軌道全体のエネルギーが均一に上昇したと仮定した場合よりもエネルギーが安定化していると見える. このようなエネルギーの安定化は少ない例外を除き, 以下にその表を示す.

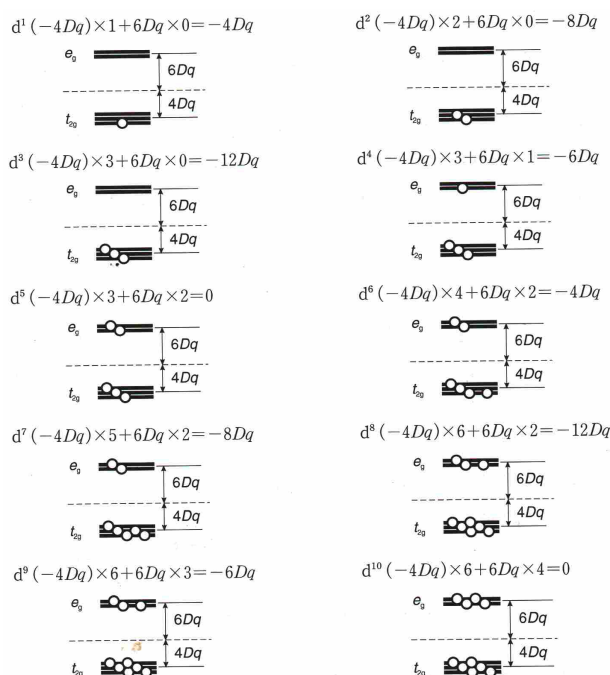


図 9: 基底状態の電子配置と配位子場安定化エネルギー

ところで, 分裂した軌道に電子が入る際にもフント則に従いスピンの向きを揃えて入る. しかし, 配位子場分裂エネルギーと電子対形成エネルギーの値によっては, 先に低いエネルギーの軌道を完全に埋める場合がある. 不對電子数が最大になる電子配置は高スピン状態, 最小となる電子配置は低スピン状態と呼ばれる. 一般に, 分裂が大きい場合は低スピン状態となる.

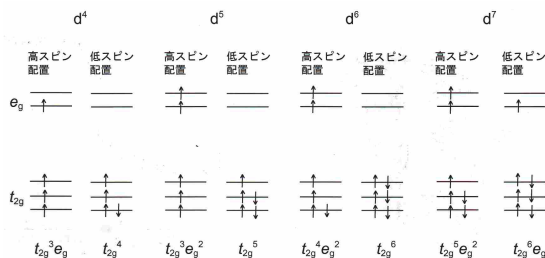


図 10: 正八面体錯体における電子配置の基底状態 (d⁴ – d⁸)

^{*15} 安定化するからと言って d 軌道のエネルギーが低くなっているわけではない. 全体の平均としては上昇しているため, 影響を受けない軌道が相対的に下がって見えるだけである.

0.5 分子間相互作用と凝縮系

(77 講:52-60)

van der Waals 力

電荷を持たない中性の原子や分子の間で主となって働く凝集力を総称したもの。分子間に働く力は基本的には静電気力であるが、中性の分子や原子は恒常的な電荷を持たないが、量子論的に見ると一時的に電気双極子^{*16}が生じる。それにより、電氣的に中性であっても分子間に引力が働き、分子間力が生じる。これをロンドン分散力という。また、分子が励起状態であるとそこに双極子を生じる。ファンデルワールス力はこれらの力が主因となって起こっていると考えられる。

ファンデルワールス力のポテンシャルエネルギーは分子間距離の 6 乗に反比例するため、力の到達距離は短く、力自体も非常に弱い。

ファンデルワールス力と言われる所以は、この概念が初めて導入されたのが実在気体の状態方程式 (ファンデルワールスの状態方程式)

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = nRT$$

であったからである。この式のうち、補正係数 a がファンデルワールス力を反映している。

水素結合

電気陰性度の大きな原子 (X) と水素との結合では、電気陰性度の差からそれぞれわずかに正負に帯電している。この時、水素に電気陰性度の大きな原子、または原子団 (Y) が近づくと静電引力が働く。これを水素結合という。

X-H 結合の σ^* (反結合性) 軌道と Y の孤立電子対との相互作用の場合、Y の孤立電子対から X-H 結合への電荷移動が起こり H と Y との間に結合性の寄与が生じる。この相互作用によりエネルギー的に有利になるので、引力として働く。逆に、X-H 結合の σ (結合性) 軌道と Y の孤立電子対との相互作用の場合、結合性の寄与と反結合性の寄与が生じお互いに打ち消しあう。

この時は安定化より不安定化のエネルギーの方が大きいので、斥力として働く。水素結合には、距離・角度に関して一定の傾向が見られる。水素結合の次元性により物性に違いが生じることもある。

0.6 結晶の構造と結合

(77 講:68-72,75)

最密充填

金属等が取りうる原子の最密充填の構造として、六方最密充填構造と立方最密充填構造とがあるこれらの違いは以下に示すように、積層の形式であり、体積あたりに原子の占める割合、すなわち充填率は差がない。また、立方最密充填構造は面心立方格子と同一である。図において、(a) が六方最密充填構造、(b) が立方最密充填構造である。

^{*16}—対の正負電荷が小さな距離で隔てられているときこの対を電気双極子といい、電気双極子モーメントを生じる。

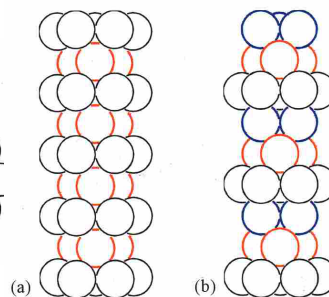
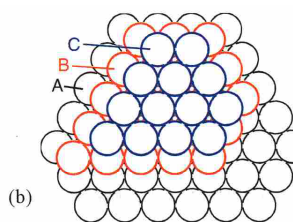
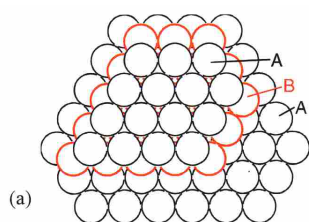


図 11: 最密構造を上から見た図

図 12: 最密構造を横から見た図

金属は常に最密充填構造をとるわけではない。例えばアルカリ金属は常温常圧において、充填率の少し低い体心立方格子をとる。元素の結晶構造として他にもダイヤモンド構造やグラファイトの構造がある。充填構造と配位数、充填率との関係は以下の表ようになる。

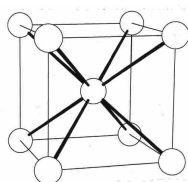


図 13: 体心立方格子

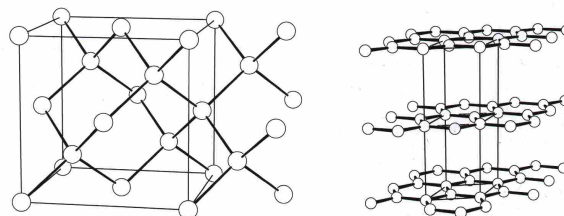


図 14: ダイヤモンド構造, グラファイトの構造

表 3: 充填構造と配位数、充填率の関係

構造	配位数	空間充填率
ダイヤモンド構造	4	0.3401
単純立方格子	6	0.5236
体心立方格子	8	0.6802
立法最密充填	12	0.7405
六法最密充填	12	0.7405

単純格子

結晶中の原子、分子は繰り返しのある秩序構造をとっている。結晶内に一点を取り、それと全く等価な点を結晶内にプロットし、それらを結ぶと平行六面体で構成される格子ができる。これを結晶格子という。格子点に原子を一致させると、簡単な結晶では都合がいい。格子の最小単位は単位胞または単位格子と呼ばれる。単位胞は3つの辺の長さと3つの角の大きさで規定される。単位胞には格子点が1つ含まれているだけであり、これを単純格子という。それに対し、複数の格子点を含ませることで高い対称性を持つ晶系で記述できることがある。この系を複合格子という。単位胞の形と対称性から結晶は以下のように分類できる。三辺の長さを (a, b, c) 、3つの角の大きさを (α, β, γ) とすると次の表のようにまとめられる。晶系と単純格子 (P)、複合格子を組み合わせると14種類のブラヴェ格子に分類できる。複合格子は第二以下の格子点の場所によって、底心 (A, B, または C)、体心 (I)、面心 (F) と区別できる。

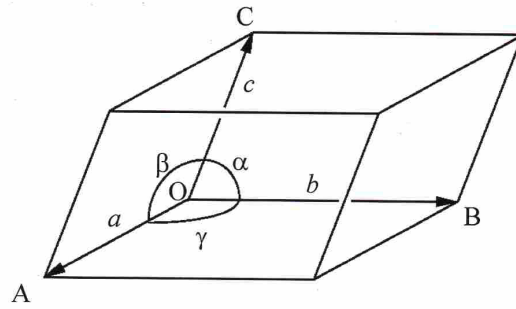


図 15: 単位胞

表 4: 7 つの晶系の特徴

晶系	単位胞の形	対称性
三斜晶系	$\alpha \neq \beta \neq \gamma, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1 回軸
単斜晶系	$\alpha \neq \beta \neq \gamma, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	2 回軸
斜方晶系	$\alpha \neq \beta \neq \gamma, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	互いに直行する 3 つの 2 回軸
正方晶系	$\alpha = \beta \neq \gamma, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 回軸
三方晶系	$\alpha = \beta = \gamma, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3 回軸
六方晶系	$\alpha = \beta \neq \gamma, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	6 回軸
等軸晶系	$\alpha = \beta = \gamma, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 つの 3 回軸

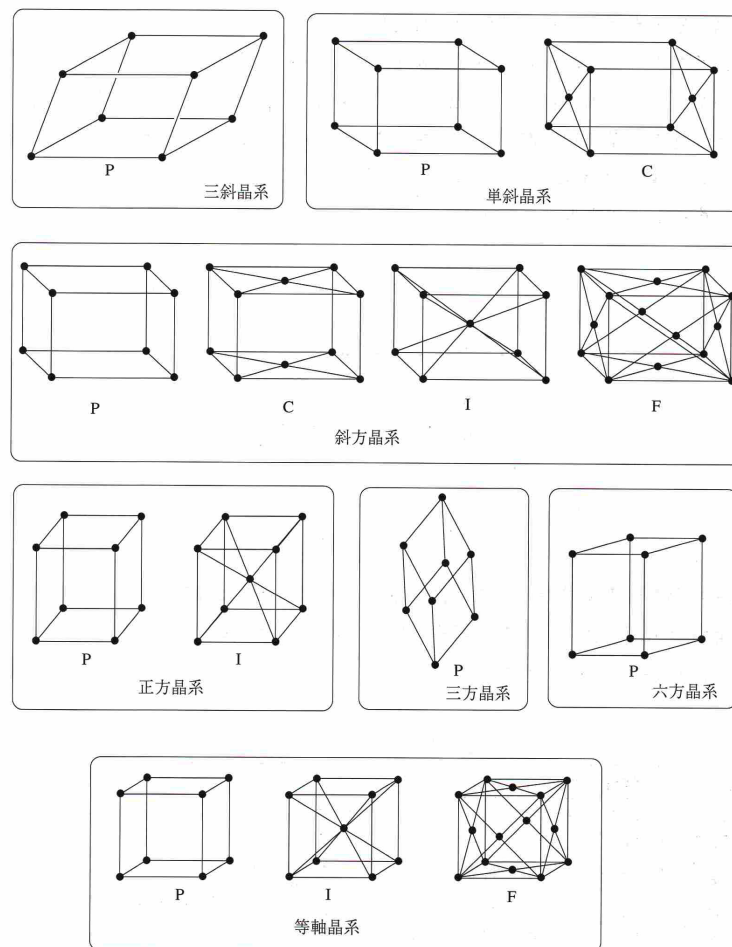


図 16: ブラヴェ格子

イオン半径と結晶構造

イオン半径は、イオン結晶中の陽陰イオンを剛体球と仮定し、陰イオンと陽イオンととの最近接距離を d 、それぞれのイオンの半径を r_+, r_- としたとき、 $d = r_+ + r_-$ となるように選んだ r_+, r_- のセットのことである。

イオン性結晶の構造は、陰イオンの作る充填構造の中に陽イオンが入り込んだものとみなすことができ、イオン半径比から可能な配位多面体や配位構造を考察し得る。それをまとめたものが以下の表である。あくまでも剛体球のイオンかつ完全なイオン結合を持つイオン結晶を想定したもので、現実の結果とのズレは存在する。

金属と半導体

物質の電気伝導性を示す値は、金属の様な良導体からガラスのような絶縁体まで広い範囲を取る。これを分子軌道論に法って考える。

Huckel 近似を用いて一時的に無限に並んだ原子の列を考える。原子間距離が大きいとエネルギー準位は離散するが、原子間距離が小さくなると一定の間隔の中に無限の軌道が入るバンドが生成され

表 5: イオン半径比から予想される結晶

構造

半径比 ($\frac{r_+}{r_-}$)	配位数	配位多面体	結晶構造型
$0.225 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.414$	4	正四面体	ウルツ鉱型, セン亜鉛鉱型
$0.414 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.732$	6	正八面体	塩化ナトリウム型
$0.732 \leq \frac{r_+}{r_-} < 1$	8	立方体	塩化セシウム型
1 以上			hcp.ccp

る。s 軌道と p 軌道はそれぞれバンドとして s 帯と p 帯を形成するが、この帯同士の間隔をバンドギャップと呼ぶ。物質によってはバンドが重なるような場合もある。

原子によっては^{*17}s 帯の下半分にしか電子が入らず^{*18}、上半分が空の状態になる。このような不完全に満たされたバンドの存在が電気伝導性をもたらす。また、バンドが完全に満たされたものと空のものから成り立つ時、絶縁体になる^{*19}。ただし、バンドギャップが小さい時は熱や光によって電子が励起され、伝導性を生じるため半導体になる。

絶縁体、半導体に不純物を混ぜ込むことによりバンドギャップの間に新たな準位（不純物準位）を作り出すことで、電子の移動を容易にすることができる。このようなものを不純物半導体と呼ぶ。

0.7 イオン結晶

(77 講:73,74)

格子エネルギー

結晶を構成する粒子を無限遠に離れた位置まで持っていくために、外部から加えなければならないエネルギーのこと。この値は Born-Haber サイクルを用いて算出される。

Madelung 定数

イオン結晶において、静電的なポテンシャルエネルギーを表す定数のこと。結晶構造の種類によって固有の値を取る。

計算は次のようになる。あるイオンから l_i だけ離れた kZe イオン ($k = \pm 1$) に依るポテンシャルを考えると、この距離に同種のイオンが n_i 個存在するとする。このイオンに因るポテンシャルエネルギーは

$$k \frac{Z^2 e^2 n_i}{4\pi\epsilon_0 l_i}$$

となる。これを無限遠 ($i \rightarrow \infty$) まで加算すると、あるイオンから最近接のイオンまでの距離を r_0 とすると、静電エネルギー E は

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} M$$

^{*17}例としてアルカリ金属が挙げられる。

^{*18}この電子が入っているバンドの中で、最も高いエネルギー準位をフェルミエネルギーという。

^{*19}バンドが完全に埋まっていると電子の移動が困難となり、電気伝導性を示さなくなる。

に収束する. この M がマードリング定数となる.

Born-Haber サイクル

イオン結晶の格子エネルギーを熱化学データから間接的に求める方法. Born-Haber サイクルを用いたエネルギーと実際の格子エネルギーとが一致することは結晶がイオンから成り立つ結晶であることを示す. 結晶の共有結合性が高くなると両者の間に差が生じる. 以下にサイクルの図の例を示す.

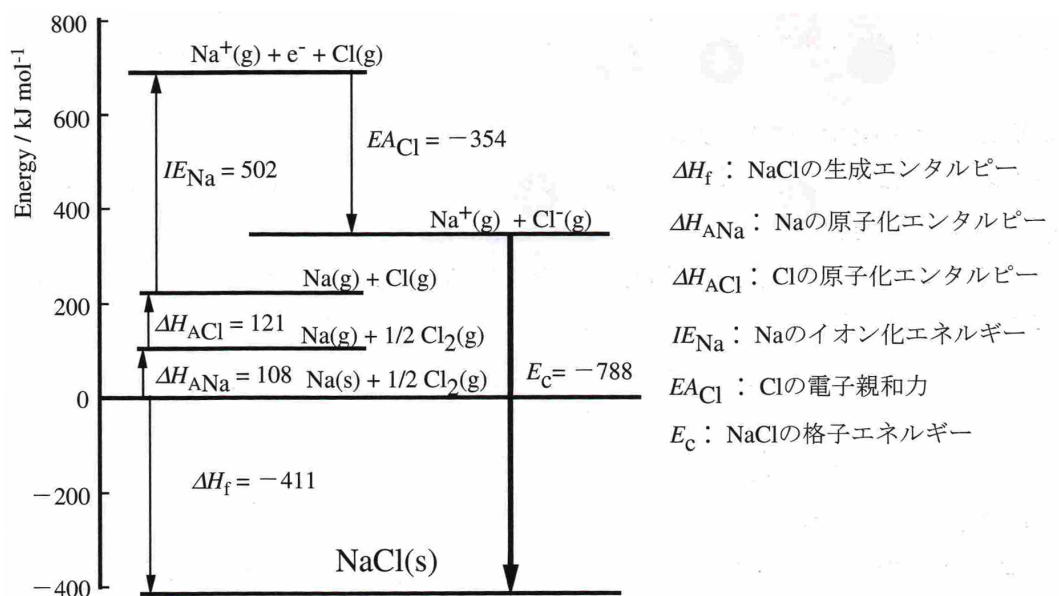


図 17: NaCl の Born-Haber サイクル