

# 固体物理学で再解釈する 高校化学

マテリアル生産科学専攻M2  
2021年12月6日、12月14日

# アウトライン

- 高校で学んだ化学結合
- 高校化学のここが曖昧
- 固体物理学とは
- 化学結合の再解釈
  - 共有結合
  - 金属結合
  - イオン結合
  - 水素結合
  - ファン・デル・ワールス結合

# 高校で学んだ化学結合

	イオン結合	分子間力	共有結合	金属結合
構成粒子	陽イオンと陰イオン	分子	原子	原子
融点	一般に高い	低い	非常に高い	高低様々
機械的性質	硬いが脆い	軟らかい	極めて硬い	展性、延性を示す
電気伝導性	固体 × 液体や水溶液 ○	×	一般に×	○
物質例	NaCl, CsCl	CO <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> , ナフタレン	ダイヤモンド, SiO <sub>2</sub>	Na, Cu, Mg

様々な結合の種類があり、それぞれに特徴がある

# 高校化学のここが曖昧

	イオン結合	分子間力	共有結合	金属結合
構成粒子	陽イオンと陰イオン	分子	原子	原子
融点	一般に高い	低い	非常に高い	高低様々
機械的性質	硬いが脆い	軟らかい	<b>極めて硬い</b>	<b>展性、延性を示す</b>
電気伝導性	固体 × 液体や水溶液 ○	×	<b>一般に×</b>	○
物質例	NaCl, CsCl	CO <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> , ナフタレン	ダイヤモンド, SiO <sub>2</sub>	Na, Cu, Mg

なぜ結合によって特徴があるのかわからない

# 固体物理学とは

- 化学的に結合した多数の原子が作る凝集状態（固体）を扱う学問
- 固体の現象にかかわる原子の数は膨大（ $1\text{cm}^3$ あたり $10^{23}$ 個の原子）
  - 固体に特有の新しい模型を通じて性質を定量的に理解できる
- 量子力学や結晶学で構成されている学問
- 原子の世界(ミクロスケール)では古典力学が成立しない

# 元素の周期表

- 化学結合理解の手がかりとして元素の周期表の成り立ちについて説明する。
- 原子ごとの電子の量子状態は $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f \dots$ のように分類される。

Periodic Table of the Elements

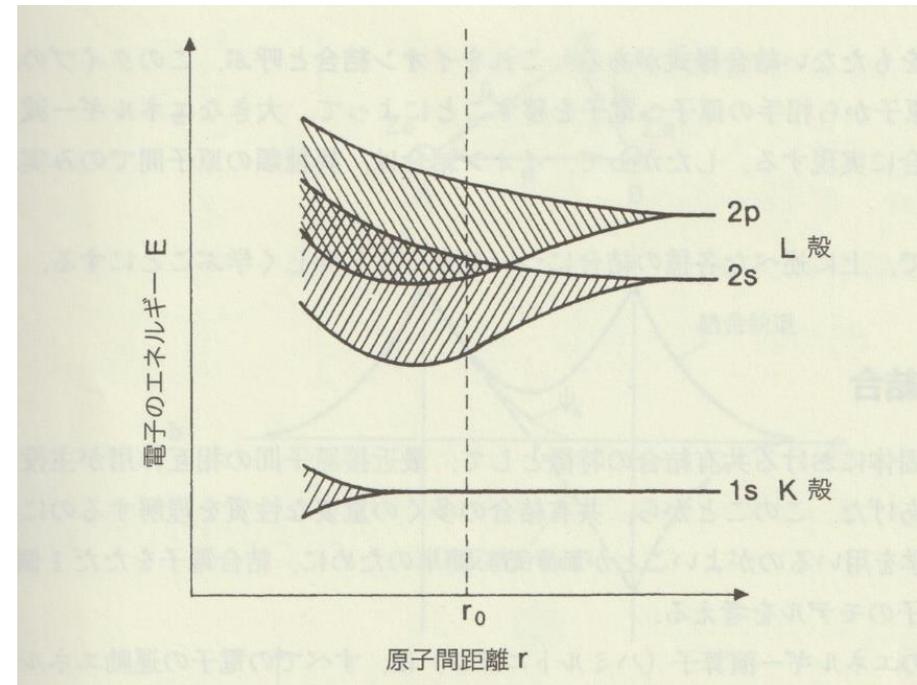
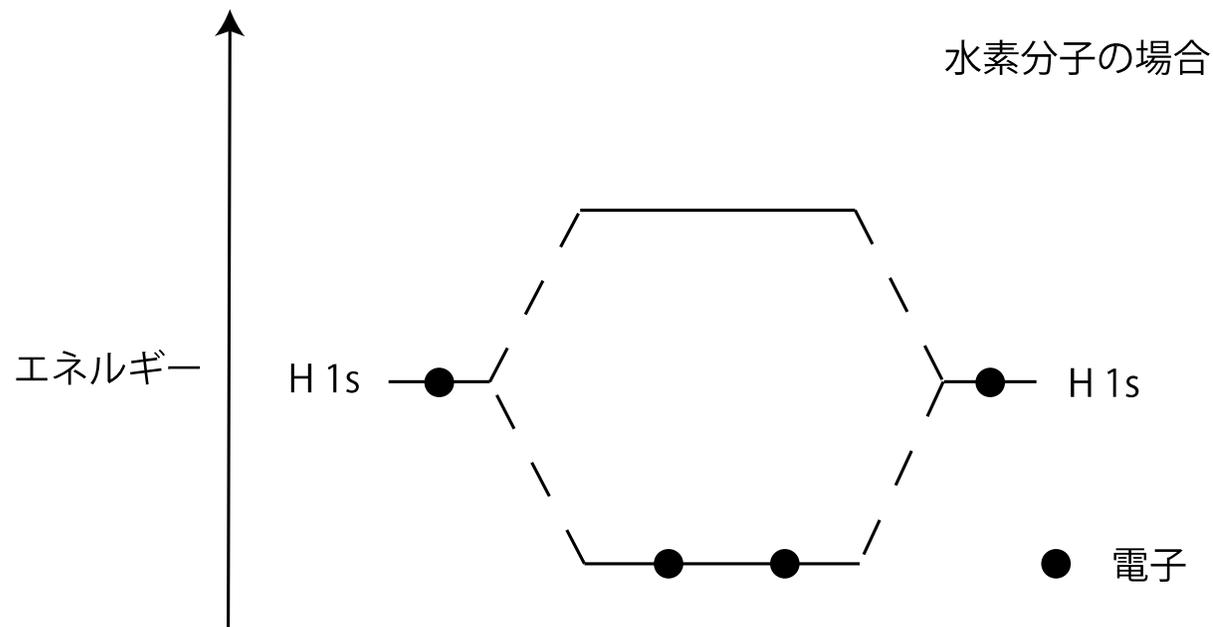
1s	1 H																	2 He		
2s	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2p	
3s	11 Na	12 Mg	3d,4d,5d										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3p	
4s	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4p	
5s	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5p	
6s	55 Cs	56 Ba	57~71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6p	
	87 Fr	88 Ra	89~103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn								
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			4f
			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

それぞれの軌道に入れる電子の数は  
 s軌道には2個  
 p軌道には6個  
 d軌道には10個  
 f軌道には14個

例えば、  
 水素原子には $1s$ に1個： $(1s)^1$   
 酸素原子には $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$   
 鉄原子には  
 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^6$

# 結合とは何か

- はじめ離れていた原子を近づけると原子同士の相互作用でエネルギー準位の分裂が起きる。エネルギーは低い方が物質は安定。
- 原子数が増えると、電子準位は準連続的に分布しエネルギーバンドになる。



第2周期のエネルギーバンド

H.イバツハ 固体物理学 2003 p.3

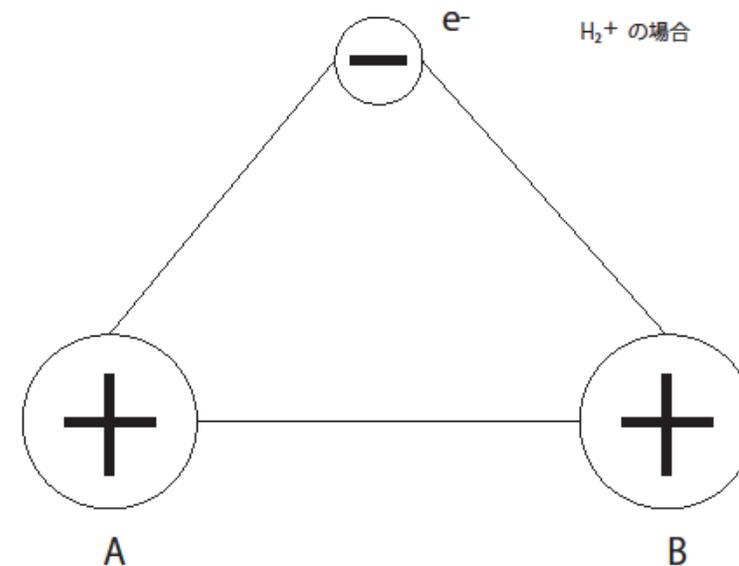
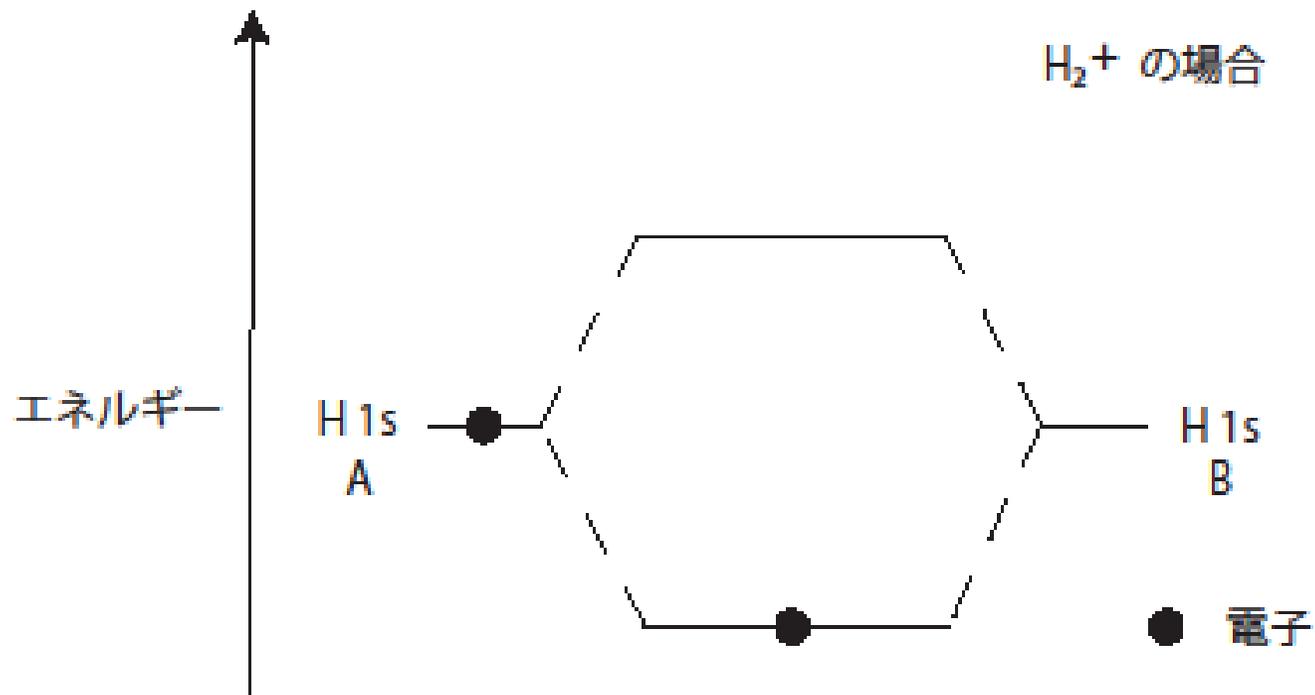
広がってる範囲は電子の分布が重なっている

# 結合のタイプ

- 固体の原子が何結合になるかは電子の分布（波動関数）の重なり具合で決まる。
  - 最近接の2原子間で起きる場合→共有結合
  - 電子の分布が大きく多数の原子間で重なる時→金属結合
- 共有結合の場合、原子間の距離と角度が重要になる
- 金属結合の場合、できるだけたくさんの原子と重なることが優先され、最近接原子の位置はあまり重要でなく、原子の充填率の方が重要になる。
- イオン結合は電子の分布が小さいが角度が重要にならない。
  - 電子を授受することで大きくエネルギーが減少する時だけ起きる。  
結合はエネルギー的にお得な時に発生！

# 化学結合の再解釈 ～共有結合～

- 最近接の2原子間で起きる場合→共有結合
- $H_2^+$ イオンを考える



共有結合のエネルギー

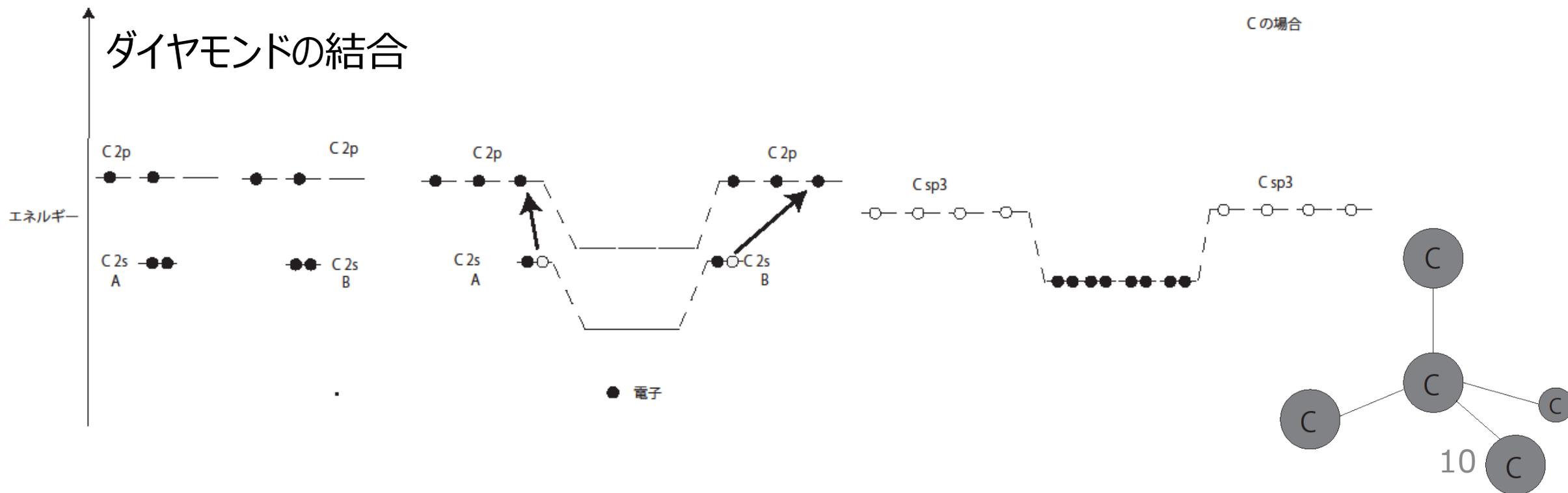
$$E_{\pm} = \frac{E_{AA} \pm E_{AB}}{1 \pm S}$$

原子核の重なり具合 :  $S \mid 0 \leq S \leq 1$

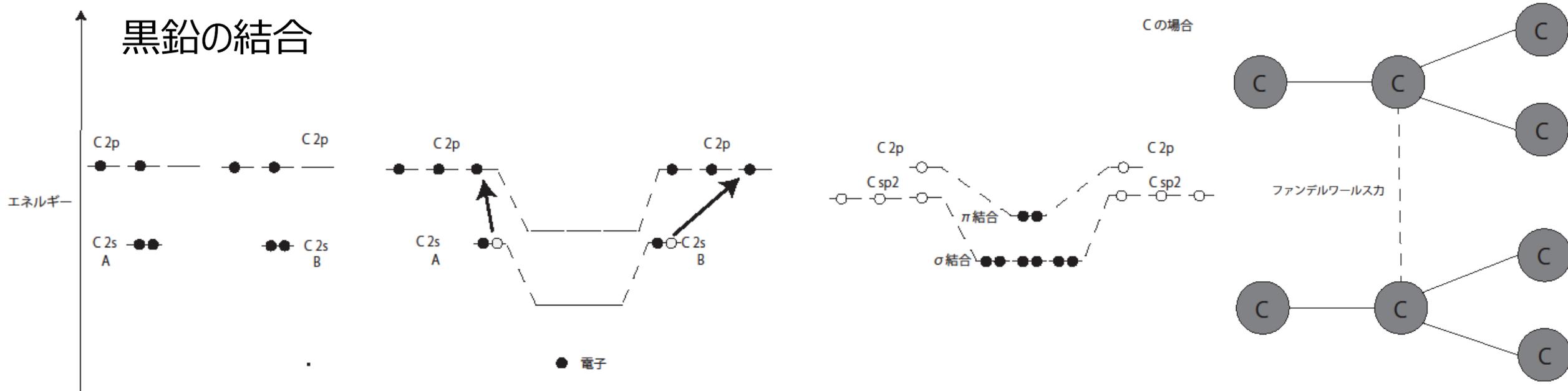
$E_-$ の状態がエネルギーが低い  
→共有結合した方がお得、安定

# ダイヤモンド、黒鉛の性質の違い

- ダイヤモンドはなぜ固い、電気を通さない？
- 炭素Cの電子配置 $(1s)^2(2s)^2(2p)^2 \rightarrow$  不対電子2個で2個結合になるはず
- $2s \rightarrow 2p$ に1つ電子が移動、すると $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$
- 結合が4つできて安定、結合軌道( $\sigma$ )のみに電子が入る。



# ダイヤモンド、黒鉛の性質の違い



- ファン・デル・ワールス結合で層間の結合力が弱い(結合エネルギー $0.1\text{eV}$ 程度)
- ダイヤモンドは結合エネルギー $7.3\text{eV}$
- 結合エネルギーの差が硬さの違いの理由

\*ただし、結合エネルギーは単純に硬さを表さない

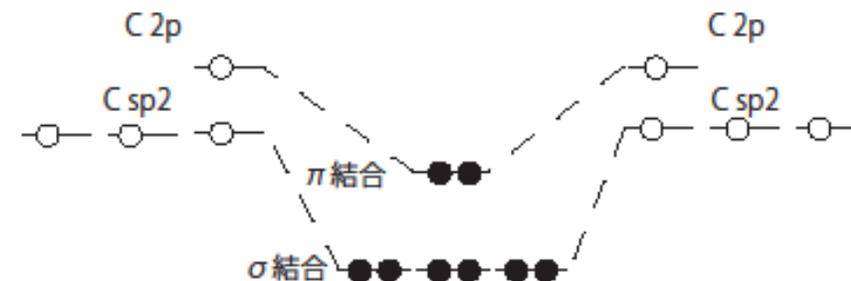
# ダイヤモンド、黒鉛の性質の違い

- 電気伝導性の違いもエネルギーバンドから分かる
- ダイヤモンドはバンドギャップが大きすぎて電気は通らない（左下図）
- 黒鉛は $\pi$ 結合に電子が入っているのでバンドギャップがない

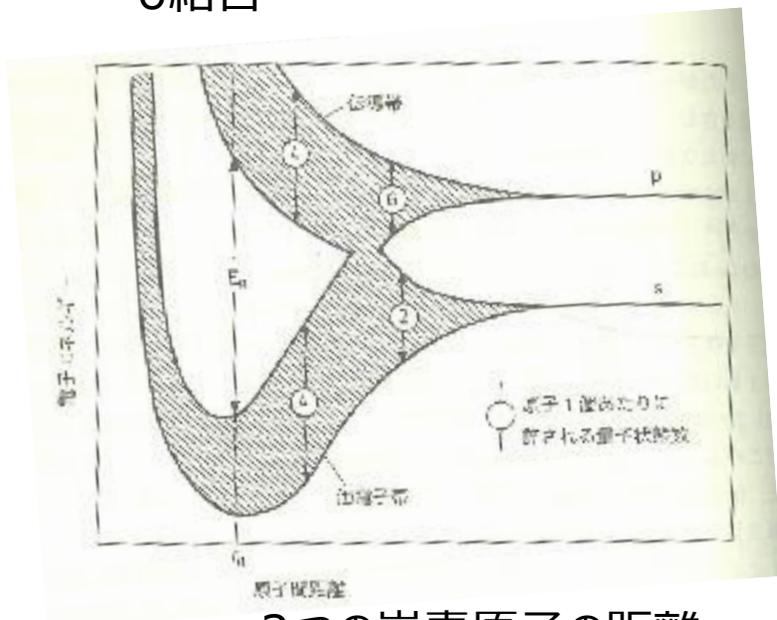


ダイヤモンド

黒鉛

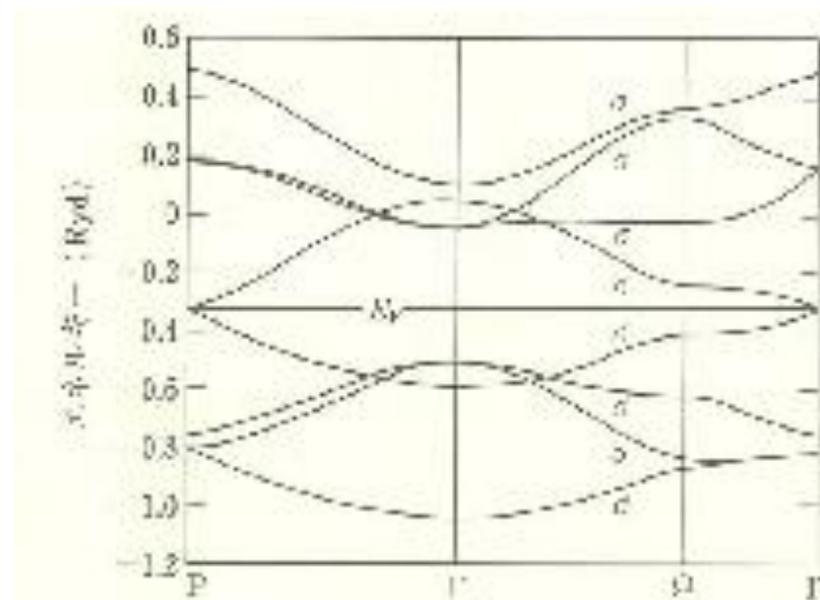


電子のエネルギー



2つの炭素原子の距離

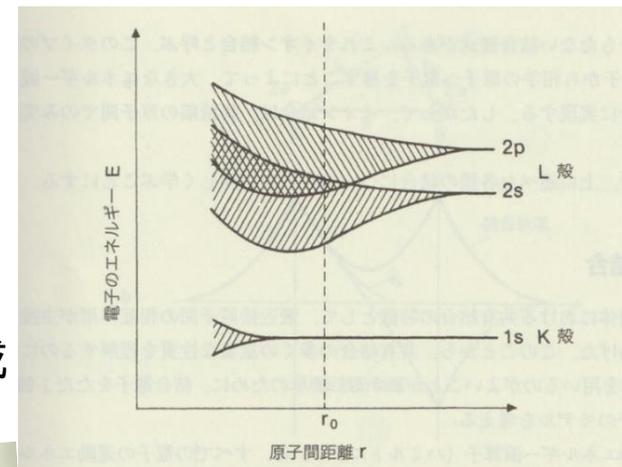
電子のエネルギー



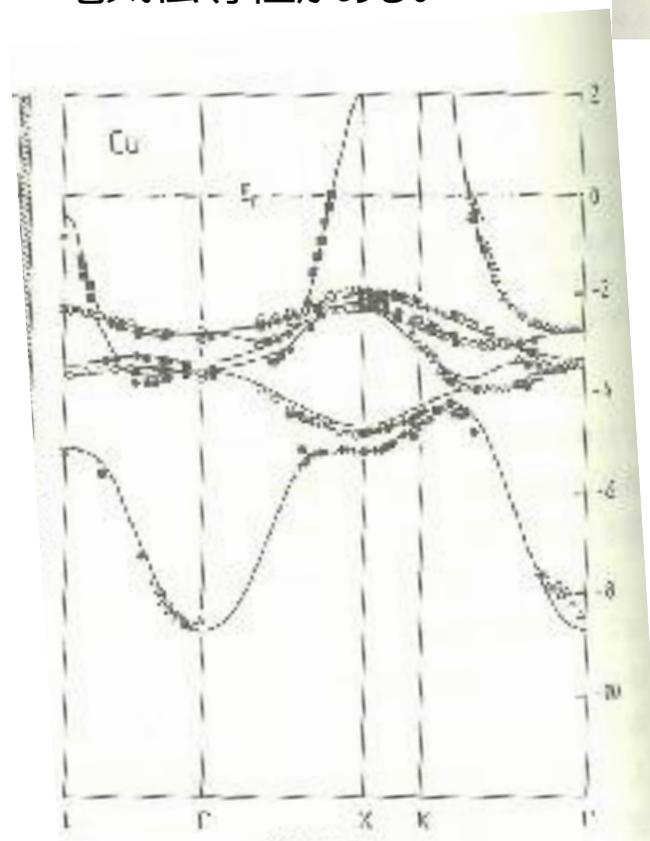
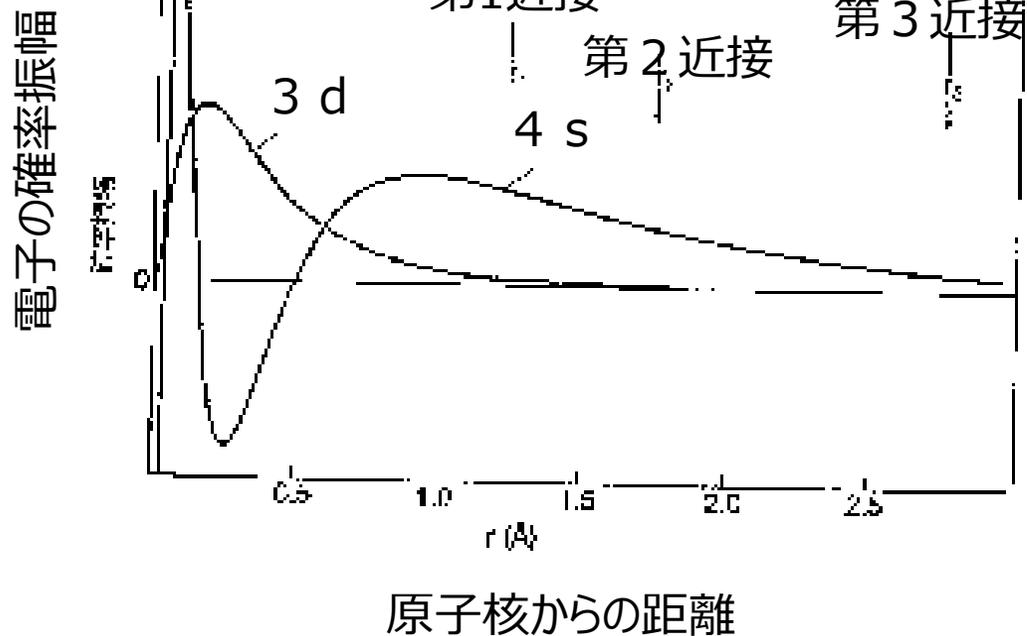
# 化学結合の再解釈 ～金属結合～

- 金属の電子分布は第一近接の原子間距離より長い

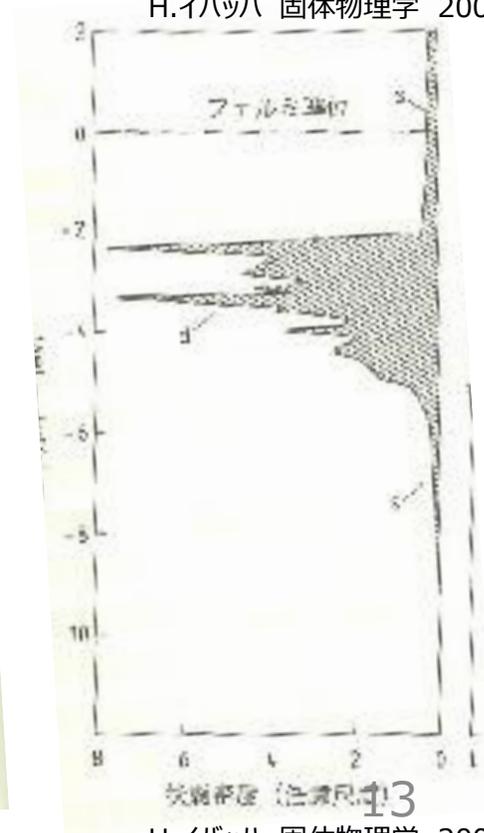
s軌道は埋まっているが、sとp軌道が重なっているので部分的に占められたバンドが形成 → 電気伝導性がある。



H.イバツハ 固体物理学 2003 p.3



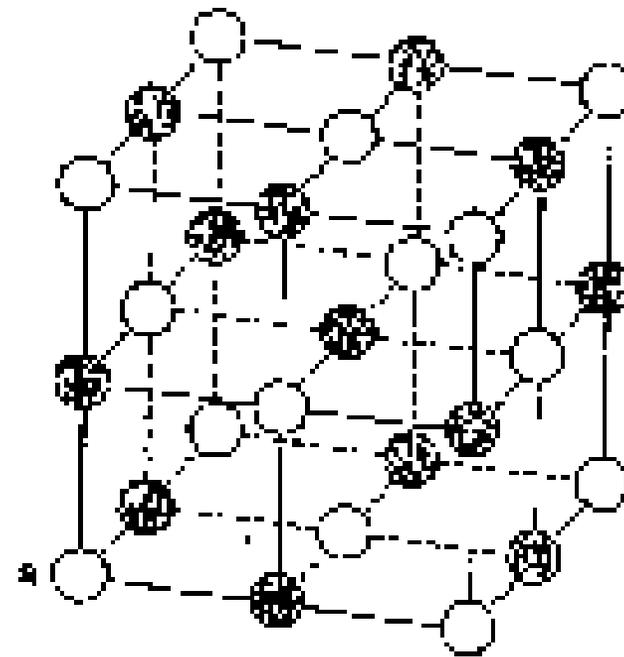
Cuのバンド図と状態密度



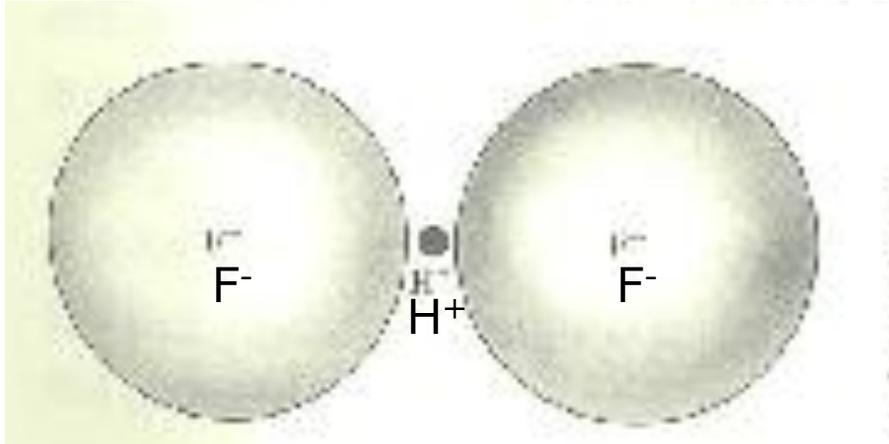
H.イバツハ 固体物理学 2003 p.176

## 化学結合の再解釈 ～イオン結合～

- 電子親和力とイオン化エネルギーによって強さが決まる
- 小さいイオン化エネルギーと大きい電子親和力の組み合わせでのみ結合が起きる。
- 例 NaCl
  - Naのイオン化エネルギー：5.14eV
  - Clの電子親和力：3.71eV
  - $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ をつくるには  $5.14 - 3.71 = 1.43\text{eV}$
  - イオン間の静電的な引力により4.51eV減少
  - 合計：  $1.43 - 4.51 = -3.08\text{eV}$



# 化学結合の再解釈 ～水素結合～

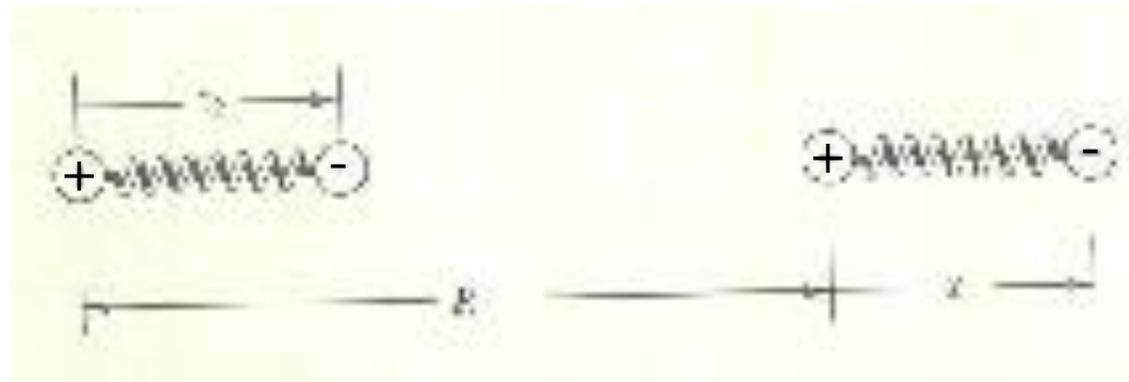


キッテル 固体物理学入門上第7版 1996 p.86

結合エネルギー：0.1eV → 比較的結合力は強くない

水と氷  
密度は一般的に固体の方が大きい、水と氷は逆  
水は4℃で密度最大

# ～ファン・デル・ワールス結合～



キッテル 固体物理学入門上第7版 1996 p.68

希ガスにおいても働く  
結合エネルギー：0.1eV → 比較的結合力は強くない  
他の結合が不可能な時、効果が表面化  
この相互作用があるとき、ない時に比較して  
 $\Delta U = -\frac{A}{R^6}$ だけ低くなっている。

# まとめ

- 高校の化学は説明されない部分が多い。
- 原子スケールでは古典物理ではなく量子力学が有効
- ダイヤモンドと黒鉛の性質の違いを化学結合、バンド図から解釈した。
- 様々な化学結合を固体物理学の観点から説明した。

何か質問があればお願いします！

参考文献 (理工学図書館にあり)

- H.イバツハ 固体物理学 2012 (書誌ID=2004248066)
- キッテル 固体物理学入門 上 第8版 2005 (書誌ID=2003704995)
- 水谷宇一郎 金属電子論 上 1995 (書誌ID=2003128742)

# ダイヤモンド、黒鉛の性質の違い

- 電気伝導性の違い
- ダイヤモンドはバンドギャップが大きすぎて電気は通らない（左下図）

電子のエネルギー

