

Date 26/8/17

固体における結合

pp.81~86

固体中の原子/イオンを結びつける要因 → **クーロン力**

- 共有結合
- イオン結合
- 金属結合
- ファンデルワールス結合
- 水素結合

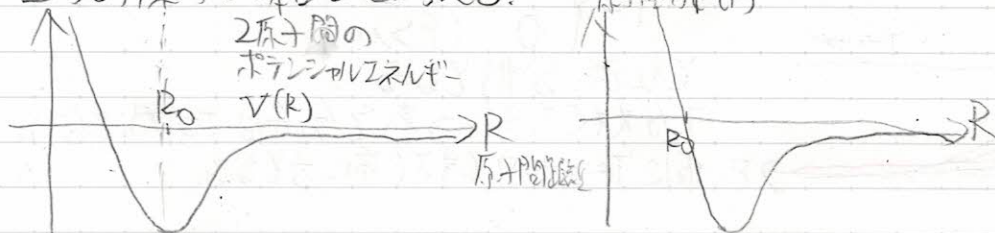
結合によって
結合の強さや
電子分布が変わっている

結合エネルギー

結合エネルギー (凝集エネルギー): 原子やイオンが結合した状態と完全にバラバラな状態の内部エネルギーの差

特に固体結晶になった際の結合エネルギーは 格子エネルギー という

2つの原子の結合を考える.



2原子間の原子間力によるポテンシャルエネルギーはある距離 R_0 で最低になり、
そこから $R \rightarrow 0$ に近づくと正の無限に発散、
 $R \rightarrow \infty$ に近づくと 0 に収束

$R=R_0$ での $V(R_0)$ 最低値が最も結合が安定であることになる。

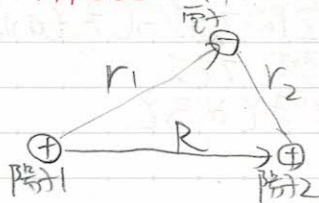
$V(R_0)$ は極小と予想されるので、 $\partial V / \partial R = 0$ となる R が R_0 になる。
ところで **エネルギーを空間で1階微分すると力になる** ので、 $\partial V / \partial R$ が原子間力になる
⇒ **原子間力が 0 になる点 R_0 で原子間距離は一定になる** とうとする

冒頭におげた5つの結合様式はこの原子間力として何がはたらくかを基準に分類したもの

共有結合

水素分子における共有結合

共有結合：隣接する原子どうして電子を共有する結合



ここでは問題を単純化するため、

2つの陽子で1つの電子を共有する H_2^+ イオンを考える。

ハミルトニアンの中のポテンシャル部分 $V(r)$ は、

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

陽子1と電子 陽子2と電子 陽子1と陽子2

また電子に対して陽子が十分に大きいので、運動エネルギー部分は $-\hbar^2 \Delta / 2m_e$ のみとしている。(※陽子は一定位置で固定して考える、断熱近似)

これでシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ を解けばいいが、このままだと三体問題なので解けない。

⇒ 陽子のどちらかを無限遠に飛ばした場合を考える。

陽子1を無限遠に飛ばしたとき ($R \rightarrow \infty, r_1 \rightarrow \infty$)

$$\lim_{\substack{R \rightarrow \infty \\ r_1 \rightarrow \infty}} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \Rightarrow \text{これは水素原子のハミルトニアン、既知解} \psi_1 \text{ とよ}$$

陽子2を無限遠に飛ばしたとき ($R \rightarrow \infty, r_2 \rightarrow \infty$)

$$\lim_{\substack{R \rightarrow \infty \\ r_2 \rightarrow \infty}} \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \Rightarrow \text{同様に} \psi_2 \text{ とよ}$$



もとの状態に戻り、この問題の解を $\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$ とおく。

C_1 と C_2 は定数で、 ψ は極端な場合の解 ψ_1 と ψ_2 の線形結合である。(このように、電子の波動関数の線形結合を近似解として用いる手法を **LCAO法** と呼ぶ。)

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow \hat{H}(C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2) = E(C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2) \text{ を解いていく、}$$

(左辺) = $C_1 \hat{H} \psi_1 + C_2 \hat{H} \psi_2$ 、これに 左から ψ_1^* をかけて全空間で積分すると
陽子1の1s電子の固有関数(基底関数)

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* (\text{左辺}) d\tau &= C_1 \int \psi_1^* \hat{H} \psi_1 d\tau + C_2 \int \psi_1^* \hat{H} \psi_2 d\tau \\ &= C_1 E \int \psi_1^* \psi_1 d\tau + C_2 E \int \psi_1^* \psi_2 d\tau \end{aligned}$$

$$\therefore H_{11} = \int \psi_1^* \hat{H} \psi_1 d\tau, H_{12} = \int \psi_1^* \hat{H} \psi_2 d\tau, S_{12} = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau \text{ とおくと、}$$

$$(H_{11} - E)C_1 + (H_{12} - S_{12}E)C_2 = 0 \text{ と整理できる。}$$

同様に陽子2の電子の波動関数 ψ_2^* を左からかけて全空間で積分したものは、

$$(H_{21} - S_{21}E)C_1 + (H_{22} - E)C_2 = 0 \text{ と整理できる。}$$

この2本を C_1, C_2 の連立方程式と見て、さらに行列形式でまとめると、

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

このとき、 C_1 と C_2 がともに0でない解をもつには、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - E \end{vmatrix} = (H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - S_{12}E)(H_{21} - S_{21}E) = 0$$

でなければならない。

ここで、今の問題設定だと陽子1と陽子2を入れかえてもまったく同じ
ふるまいをしないといけないので、 $H_{11} = H_{22}, H_{12} = H_{21}, S_{12} = S_{21} (=S)$ となる。

$S = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau = \int \psi_2^* \psi_1 d\tau$ は近似に使う2つの波動関数の重なりを示し、
重なり積分と呼ばれる。

ここでは順序を陽子1基準で整理して、

$$(H_{11} - E)^2 - (H_{12} - SE)^2 = 0$$

→ $\begin{cases} H_{11} - E = H_{12} - SE \\ H_{11} - E = -(H_{12} - SE) \end{cases}$ 、ここで E についての2解を E_+, E_- とおくと

$$E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}, E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} \text{ となる。}$$

水素 1s 電子の波動関数は $R_{10}(r) = 2(a_0)^{-3/2} e^{-r/a_0}$ であるので、

原子間距離 R に対して、

E_- はある漸近線に直接漸近する。

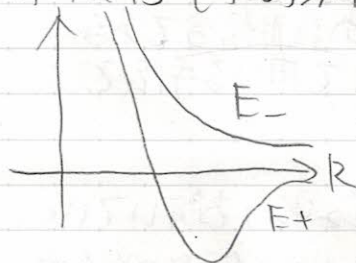
E_+ は同じ漸近線を一度通過し、

逆側から漸近する。

E_+ はエネルギー最小をとる R がある = 一定距離にならうので **結合状態**、

E_- は最小値がない → 無限遠に近づこうとするので

反結合状態、という。



結合状態の E_+ を採用して、連立方程式に戻ると、

$$\begin{bmatrix} H_{11}S - H_{12} & -H_{12}S - H_{12} \\ H_{12}S - H_{12} & H_{11}S - H_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \rightarrow C_1 = C_2$$

なので、ここで ψ を規格化すると

$$\int |\psi|^2 d\tau = |C|^2 \int (\psi_1^* + \psi_2^*)(\psi_1 + \psi_2) d\tau$$

$$= |C|^2 \int (|\psi_1|^2 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_1 + |\psi_2|^2) d\tau = |C|^2 \left\{ 2 + \int (\psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_1) d\tau \right\}$$

$$= 2|C|^2(1+S) = 1$$

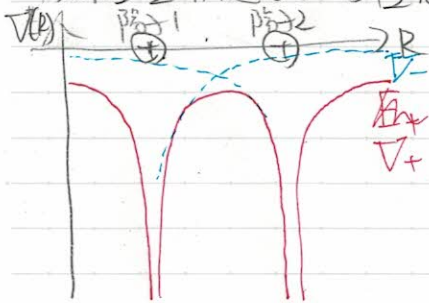
$$\therefore C = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \text{よって } \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_1 + \psi_2)$$

同様に、反結合状態の場合だと $C_1 = -C_2$ となり、

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \quad \text{よって } \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_1 - \psi_2)$$

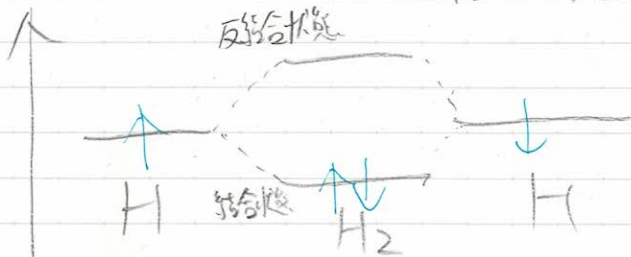
結合状態の場合は各原子の電子波動関数は足し合わさる、

反結合状態の場合は片側からもう片側の電子波動関数が引きあはれる



結合状態では陽子1と2の間に存在確率が高い部分が生じ、ここはポテンシャルも低くなっている。

反結合状態では陽子1と2の間に存在確率0の領域があり、ポテンシャルは結合状態より高くなる。



ぐうぐうと云って、結合状態はただのHよりエネルギー準位が低く、反結合状態はHよりエネルギー準位が高い。

なので電子を押しあって共有結合になったほうが物質として安定する。