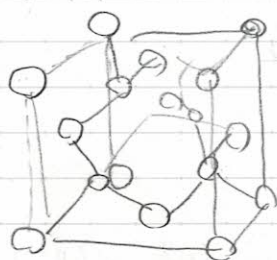


66/8/24

・ダイヤモンドにおける共有結合

 ${}^6_6\text{C} \rightarrow$ $1s^2 2s^2 2p^2$

配位数: 4 (1つの炭素原子には4つの炭素原子が隣接)

↓とすると……

 $2s^2 2p^2$ は全て等価な結合をしていないと
つじつまが合わない

混成軌道を導入

$$\begin{cases} \phi_1 = \frac{1}{2}(\chi_{2s} - \chi_{2p_x} - \chi_{2p_y} - \chi_{2p_z}) \\ \phi_2 = \frac{1}{2}(\chi_{2s} - \chi_{2p_x} + \chi_{2p_y} + \chi_{2p_z}) \\ \phi_3 = \frac{1}{2}(\chi_{2s} + \chi_{2p_x} - \chi_{2p_y} + \chi_{2p_z}) \\ \phi_4 = \frac{1}{2}(\chi_{2s} + \chi_{2p_x} + \chi_{2p_y} - \chi_{2p_z}) \end{cases}$$

2s軌道1つと2p軌道3つ

で構成される混成軌道

 $\Rightarrow sp^3$ 混成軌道

2s軌道は1方向、2p軌道は3方向あるので、

 ϕ_1 は $[-1 -1 -1]$ ϕ_2 は $[-1 1 1]$ ϕ_3 は $[1 -1 1]$ ϕ_4 は $[1 1 -1]$ 向きの軌道を示す。

これに対して隣接した炭素は

 ϕ_1 は $[1, 1, 1]$ ϕ_2 は $[1, -1, -1]$ ϕ_3 は $[-1, 1, -1]$ ϕ_4 は $[-1, -1, 1]$ 向きとなっており、お互いに向かい合う軌道上で電子を共有することで結合する $\Rightarrow$ 共有結合

共有結合は

・原子間に電子が多く分布する

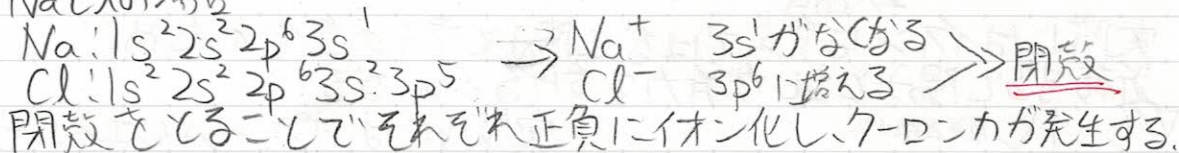
・結合エネルギーが大きい

という特徴がある。

イオン結合

イオン結合、イオン間のクーロン力による結合
これによって形成される結晶をイオン結晶という

NaClの場合



マードリング定数

マードリングエネルギー: イオンを点電荷として近似したとき、イオン同士に生じるポテンシャルエネルギー

$r_{ij} = |r_j - r_i|$
 i 番目のイオン $z_i e$
 j 番目のイオン $z_j e$
 i 番目と j 番目のイオンによる静電ポテンシャル V_{ij} は、

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}}$$

なので、 i 番目のイオンが他の全イオンから受ける静電ポテンシャル V_i は

$$V_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^n V_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^n \frac{z_i z_j}{r_{ij}}$$

これを最近接イオンどうしの静電ポテンシャル $(z_+ z_- e^2) / (4\pi\epsilon_0 d)$ で割ると

$$M = \frac{d}{z_+ z_-} \sum_{j \neq i} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \quad (d: \text{最近接距離})$$

が得られる。 M はマードリング定数と呼ばれ、結晶構造で値が決まる。
たとえばNaClのような単純な構造の場合、 $d = a/2$ (a : 格子定数)
2番目に遠いのは $a/\sqrt{2}$ 、3番目に遠いのは $\sqrt{3}a/2$... となるので、
さらに格子内にイオンがどれだけ含まれるかで係数掛けして、
最終的に $M = 1.748$ が得られるとわっている。

マードリング係数が $M > 1$ となるということは、単純に1個の陽イオンと陰イオンが d だけ離れているよりもエネルギーが低い = 安定していることを意味する。



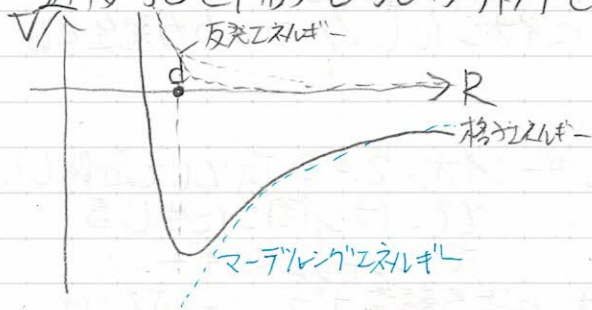
$M > 1$ になるなら分子よりも結晶となったほうが安定する。

・塩化ナトリウムの結合エネルギー

NaCl: $a = 5.64 \text{ \AA}$, $M = 1.748$ なので、マデリングエネルギーは

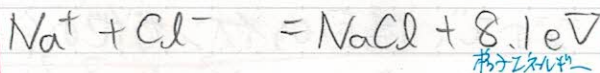
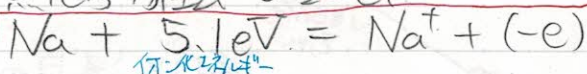
$$V_i = -\frac{Me^2}{2\pi\epsilon_0 a} = -1.43 \times 10^{-18} \text{ J} = -8.92 \text{ eV}$$

実際にはイオンは質点ではなく陽子と電子の集合のため、
近接すると陽子どうしが斥力を受けるようになる。



実際的には、ポテンシャルエネルギーは
斥力の反発エネルギーを受けて
マデリングエネルギーの90%程度になる

熱化学方程式で書くと、



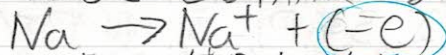
イオン化エネルギー: 原子から電子を1つ引き離して
イオンにするのに必要な
エネルギー

電子親和力: 原子に電子を1つ加えたときに
放出/吸収されるエネルギー

NaClの場合 $8.1 + 3.6 - 5.1 = 6.6 \text{ eV}$ でイオン結晶となり、
それだけ単原子でいるよりエネルギー的に有利になる

○金属結合: 金属の結合 自由電子が動きまわることによる

金属Naは Na^+ になることで閉殻になるが、



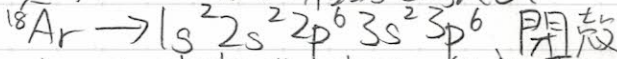
と電子が1個余る。この電子は結晶中で自由に動かし、それが各陽イオンから
クーロン引力を受けることで結合として作用する。

金属結合は

・結合エネルギーが小さい
・電子が結晶全体に分布している
などの特徴がある。

ファン・デル・ワールス結合

貴ガスの ^{18}Ar の結晶を考える。



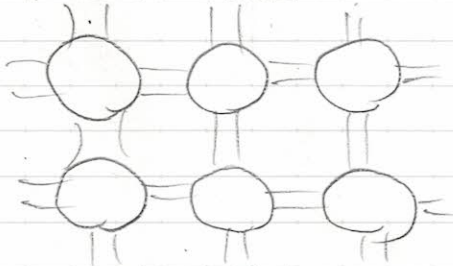
ふつつ安定ではあるのだが、電子分布の状態によっては原子内部に双極子モーメントが誘起され、そのモーメントが正負逆になるような組み合わせで引力を生じることでファン・デル・ワールス結合が生じる。

ファン・デル・ワールス結合は

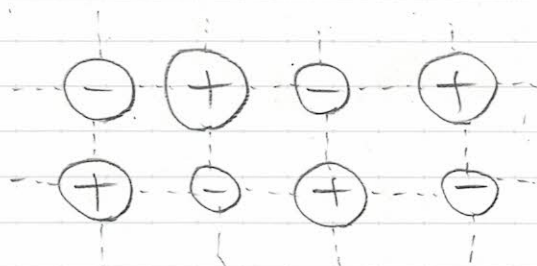
- 結合エネルギーが小さい
- 電子分布が原子からあまり変化しない
- ことが挙げられる。

実際、上記の Ar 結晶を作ろうとすると84Kの低温が必要となる。

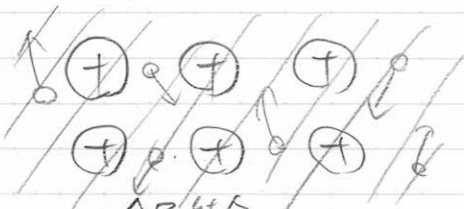
結合の概念図



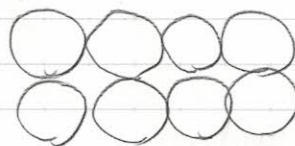
共有結合



イオン結合



金属結合



ファン・デル・ワールス結合