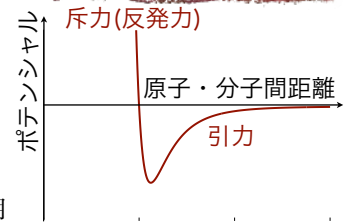


# 原子・分子間に働く力

## 結晶の結合様式

- 金属結合
- 共有結合
- イオン結合

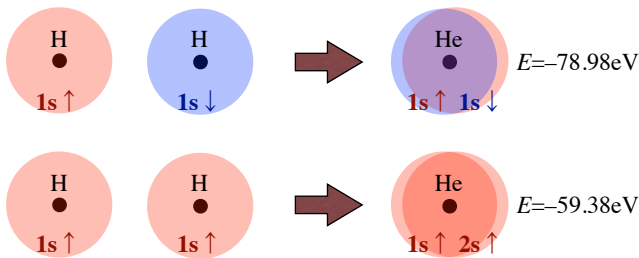
- 斥力相互作用
- 引力相互作用
  - 静電ポテンシャル
    - クーロン相互作用
    - 双極子間相互作用
  - 電子状態の変化によるエネルギー変化



## 斥力相互作用

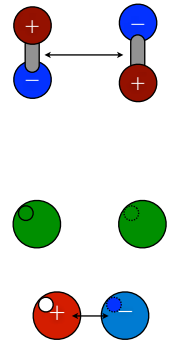
### 電子に対するパウリの排他律

2つ以上の電子が同じ状態(量子数)になることは無い



## 静電的引力相互作用

- 原子=電気的に中性
  - 永久双極子モーメント有り
    - 電気双極子間相互作用
      - CO, NOなど
    - 永久双極子モーメント無し
      - ファンデルワールス力
        - 希ガスなど
  - 原子→イオン
    - クーロン力

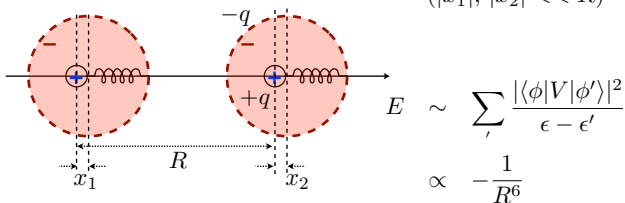


## ファンデルワールス結合

ファンデルワールス・ロンドン相互作用  
(誘起双極子-双極子相互作用)

$$V = \frac{q^2}{R} - \frac{q^2}{R+x_2} - \frac{q^2}{R-x_1} + \frac{q^2}{R-x_1+x_2} \approx -\frac{2q^2}{R^3}x_1x_2$$

(|x<sub>1</sub>|, |x<sub>2</sub>| << R)



## 結合エネルギー

断熱ポテンシャル

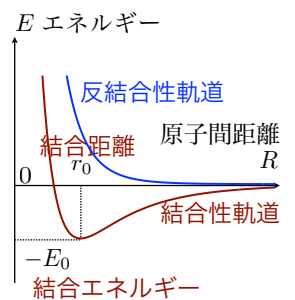
全エネルギー(電子系+格子系)  
→原子位置の関数

結合エネルギー

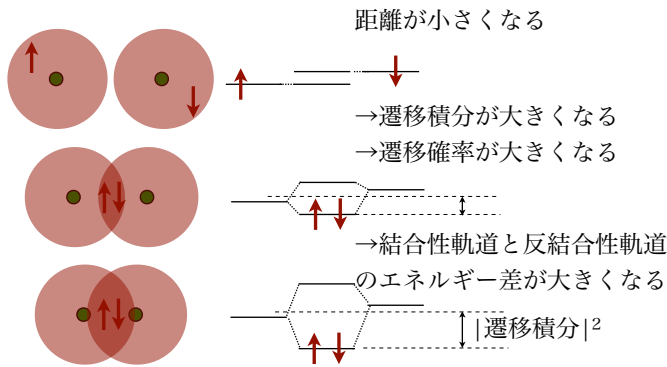
原子が無限に離れている状態と  
結合した状態のエネルギー差

凝集エネルギー

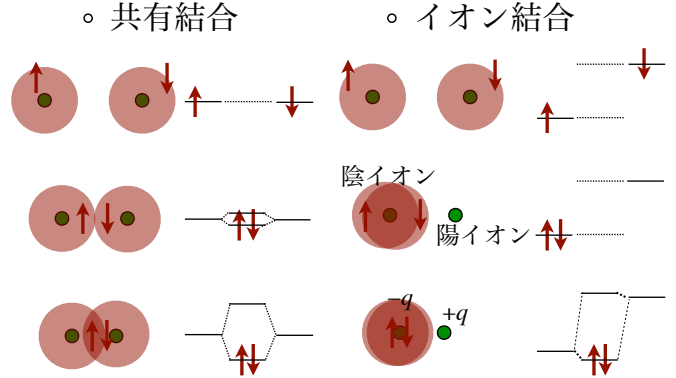
原子がバラバラに分かれている  
状態と結晶(非晶質・液体)状  
態とのエネルギー差



# 化学結合による引力相互作用



# 化学結合による引力相互作用



## 希ガス結晶

- 電子状態: 閉殻構造
  - 原子の状態が安定
  - 化学結合無し
    - 電子は結合軌道も反結合軌道も占有する
  - イオン化しない→電氣的に中性
    - クーロン相互作用なし
- ファンデルワールス結合
  - 主に最密充填構造(fcc)

## イオン結合結晶

- イオンになりやすい原子同士の結合
  - Li, Na, K, Cs, ...
  - F, Cl, Br, I, ...
- クーロン力による
- 純粋なイオン結合はなくイオン結合の性質と共有結合の性質とが共存している
  - (特にII-VI化合物, III-V化合物)
  - 閃亜鉛構造 (GaAs, InSb, ...)
  - 岩塩型構造 (NaCl, KCl, ...)
  - 塩化セシウム型構造 (CsCl, InSb, ...)

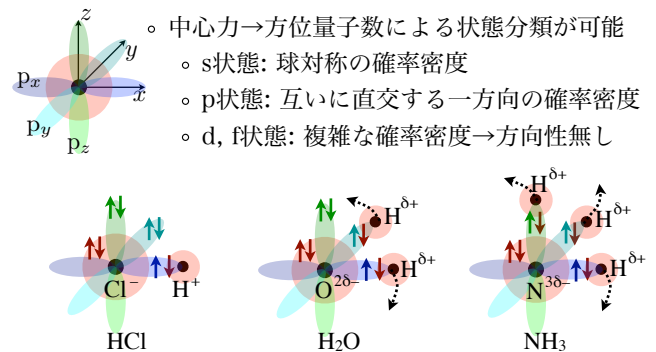
## イオン結晶の静電エネルギー

- マードルングエネルギー
  - 構造だけで決まるエネルギー

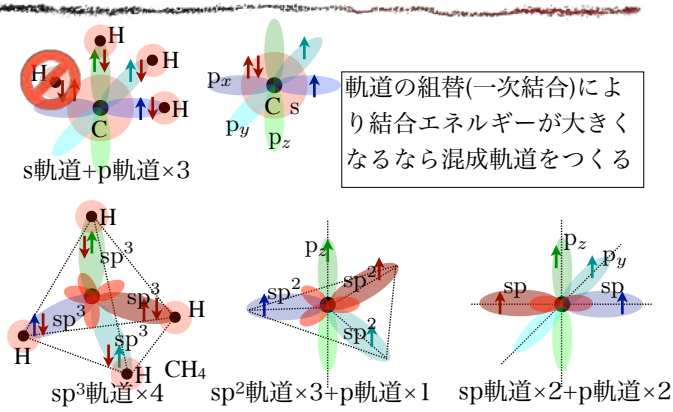
$$E = -\frac{e^2}{4\pi_0} \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{2a} + \frac{1}{3a} - \frac{1}{4a} + \dots \right) = -\frac{e^2}{4\pi_0} \frac{\alpha}{a}$$

構造	マードルング定数
岩塩型構造	1.747565
塩化セシウム型構造	1.762675

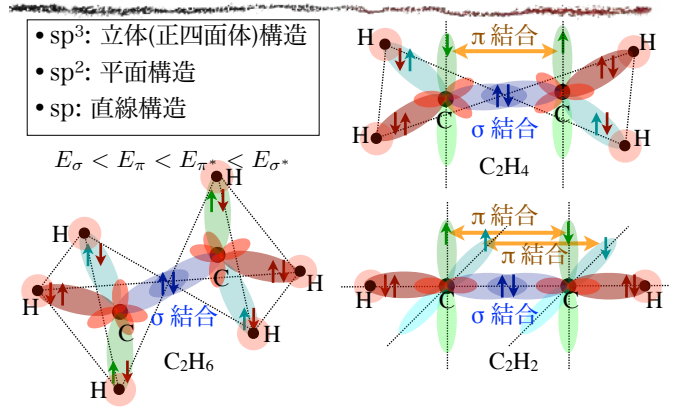
## 結合の方向性



## 結合の方向性



## 結合の種類と幾何的構造



## 共有結合結晶

- C(ダイヤモンド), Si, Ge
- 価電子数4=(s+p)の最大収容電子数8の半分
  - 4配位構造
    - 全結合性軌道が占有,
    - 全反結合性軌道が非占有
- 価電子帯は占有  
伝導電子帯は非占有
  - 禁制帯(エネルギーギャップ)に対応するエネルギーだけ安定になる

## 金属結合

- 無限井戸型ポテンシャル中の電子状態
 
$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2 n^2}{2m L^2} = E(L)$$
- $E_{\text{total}} = E(L) + E(L) = 2E(L)$
- $E_{\text{total}} = 2E(2L) = \frac{1}{2}E(L)$
- 電子の運動できる空間が大きくなると運動エネルギーを小さくすることができる  
遷移積分(遷移確率) 大きい ⇔ 運動領域が大きい

## 金属結合結晶

- 空間充填構造(fcc, hcp)が多い
  - 原子間隔を小さくし遷移積分を大きくするため
    - Ni, Co, Cu, Ag, ...
  - 軟い(展性)
- bcc金属は結合に方向性を持つ → 硬い
  - Cr, Mo, W
- 自由電子
  - 電気伝導
  - 熱伝導

## 水素結合

- イオン結合性の強い元素と水素の組み合わせ
  - F-H, O-H, N-H
- 水素イオン(陽子)を共有することによって結合

