

3次元の定常波をなす電子で周期表と化学結合を理解する

3.1 物質の粒子性と波動性

3.2 水素原子の中の電子は3次元の定常波として理解される

3.3 水素原子以外の原子の中の電子

3.4 共有結合と金属結合

3.5 金属結合結晶の構造

3.6 X線と結晶との相互作用

3.7 結晶内のイオン結合と共有結合

〔発展〕 特殊な原子配置の金属結合結晶

〔発展〕 分子の中の金属結合

マジックの「スプーン曲げ」のスプーンは、高齢者・障がいのある人向けの「ユニバーサルスプーン」としても注目されている。普通のスプーンとの違いを考えてみよう。



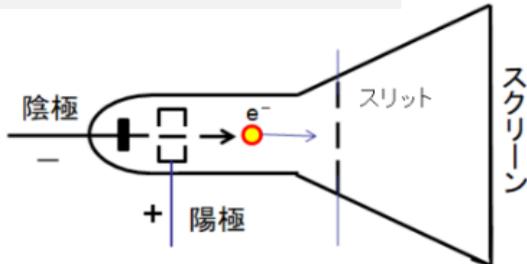
<https://www.scrio.co.jp/fs/kaigo/gd18229>

3.1 物質の粒子性と波動性

光線や電子線の2重スリット実験

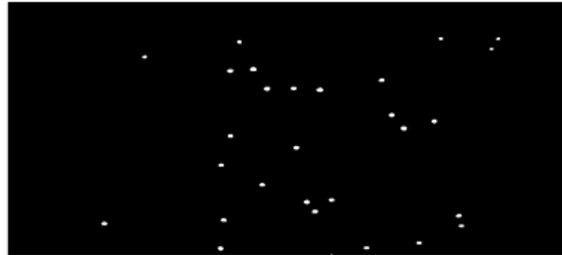
物性化学ノート2025 図3-3

物性化学ノート2025 図3-1



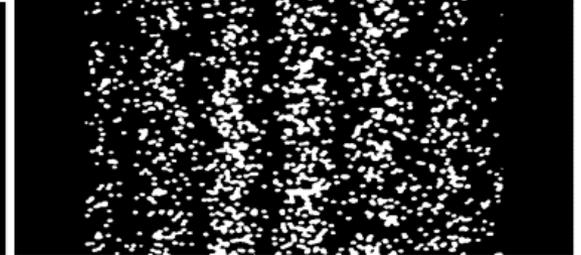
電子線の2重スリット実験の装置

光線や電子線の出力が著しく低いとき



輝点があられる

光線や電子線の出力がわずかに高いとき



干渉縞があられる

光（光子という）も電子も**素粒子**であるが、（観測される状況に依存して）波としてふるまったり、粒子としてふるまったりすると理解されるようになった。

⇒ ド・ブロイの仮説

「すべての物質（光を含む）は粒子性と波動性の二重性をもち、その運動量 p と波長 λ の間に、 $p\lambda = h$ という関係が成り立つ」

h : プランク定数 ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)

3.2 水素原子の中の電子は3次元の定常波として理解される

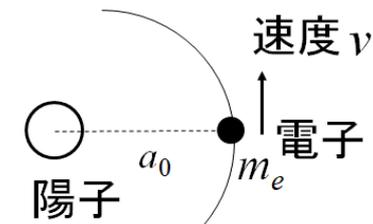
原子における電子の実験結果とボーアの原子モデル

- (1) 原子中の電子は、特定のエネルギーしかとることが出来ない(量子仮説)
- (2) エネルギーのやり取りは、特定のエネルギー間のみで起こる(振動数条件)
- (3) 原子中の電子は、定常状態では古典的に振舞う。

⇒ ド・ブロイの仮説をうけた理解

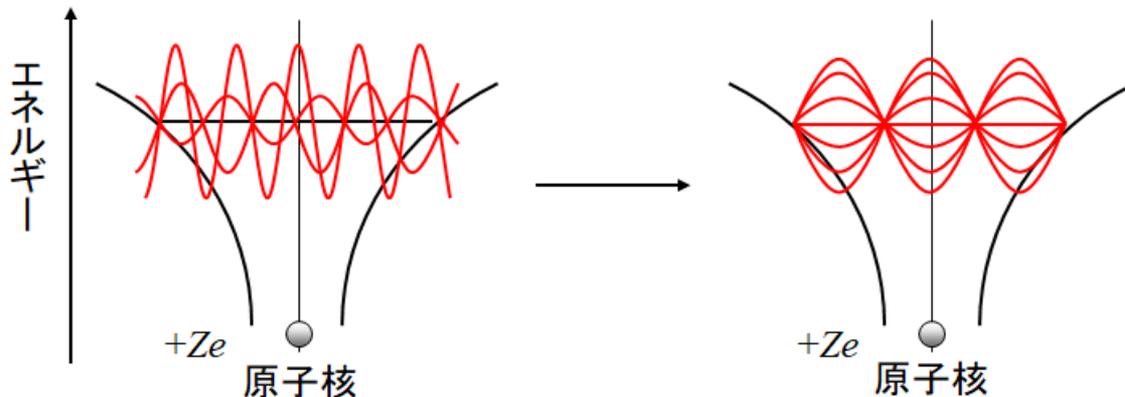
原子の中の電子は、(観測される状況によって) 原子核から引力を受けてその周囲に存在する3次元の定常波としてふるまう

物性化学ノート2025 p.5欄外



電子は陽子の周りを等速円運動していると仮定した原子モデル

物性化学ノート2025 図3-5

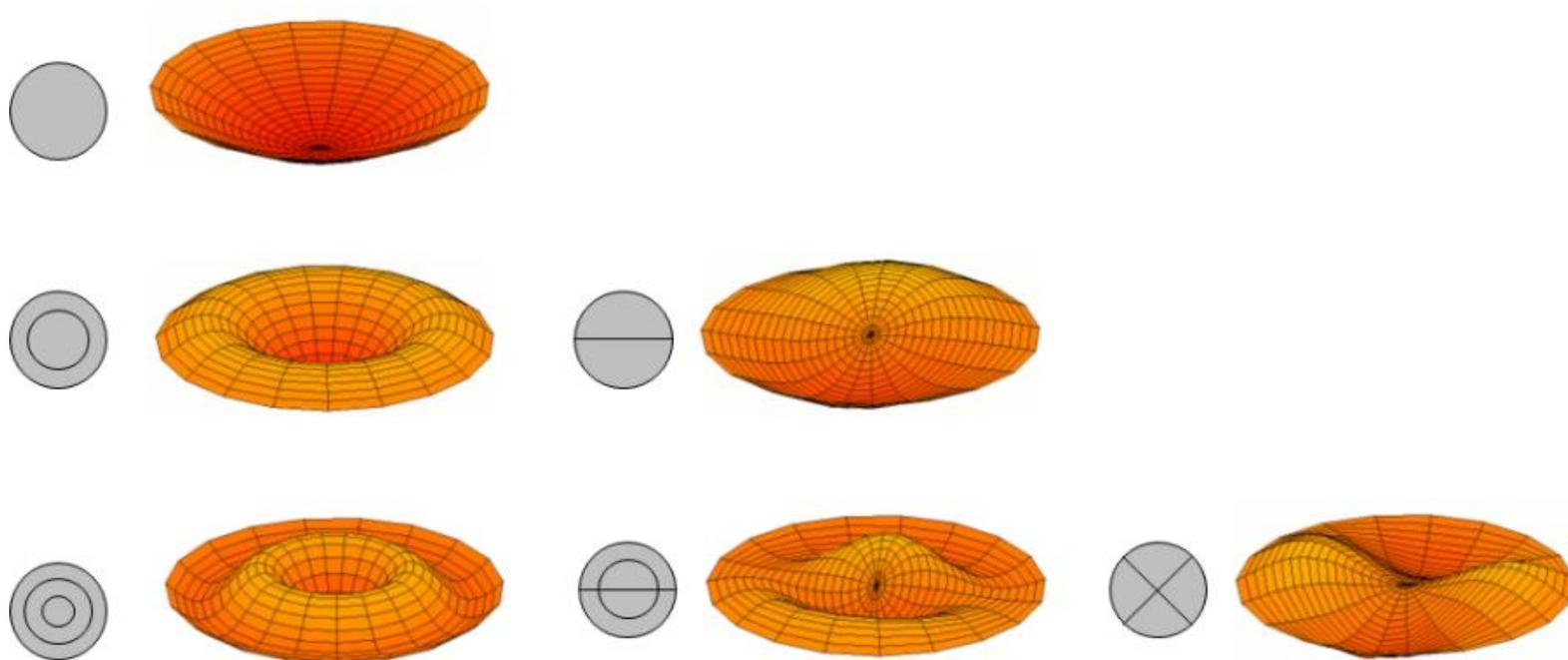


電子の波が干渉しあう結果、定常波のみが残る

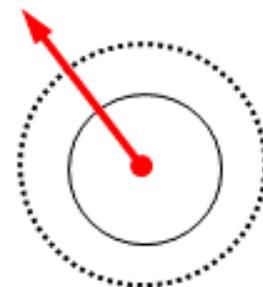
2次元の定常波：腹と節の形成に注目

物性化学ノート2025 図3-6

物性化学ノート2025 p.4欄外



動径方向

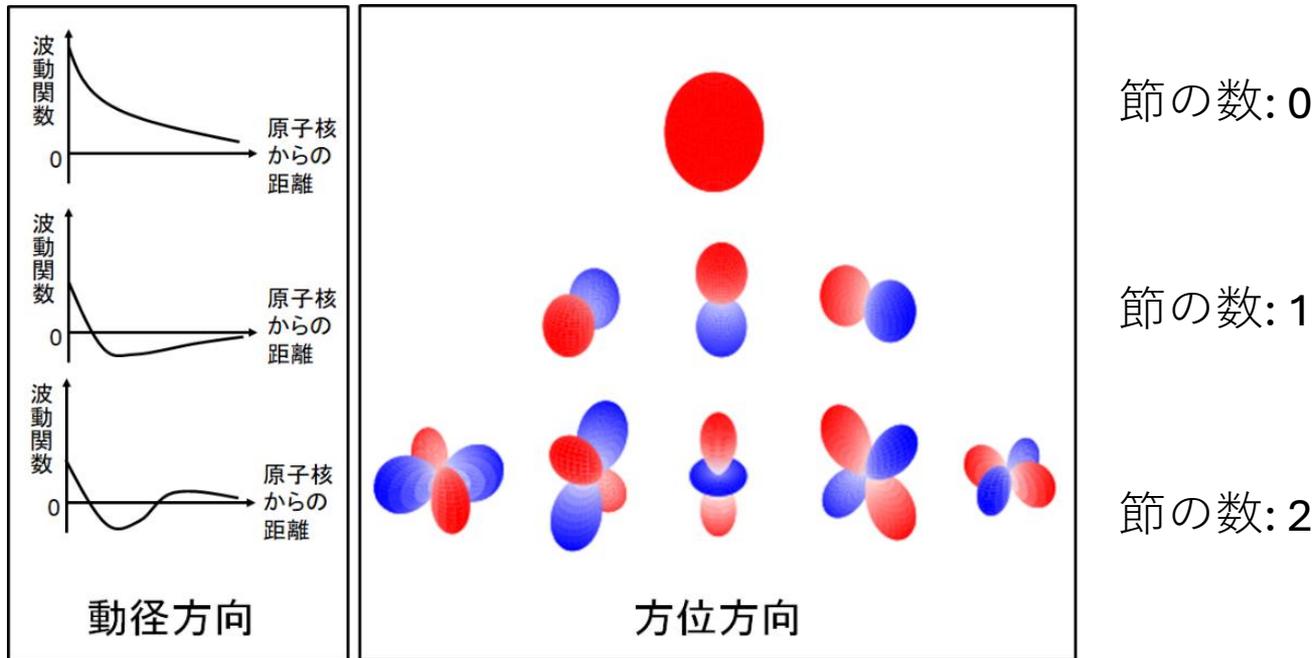


方位方向



3次元の定常波：水素原子の中の電子の波動関数

物性化学ノート2025 図3-7



電子と陽子にクーロン引力がはたらく状況でシュレーディンガー方程式を解くと

$$\text{波動関数 } \Psi = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{動径方向}} \cdot \underbrace{Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{方位方向}} \equiv \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi), \quad \text{エネルギー } E = E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

動径方向 方位方向

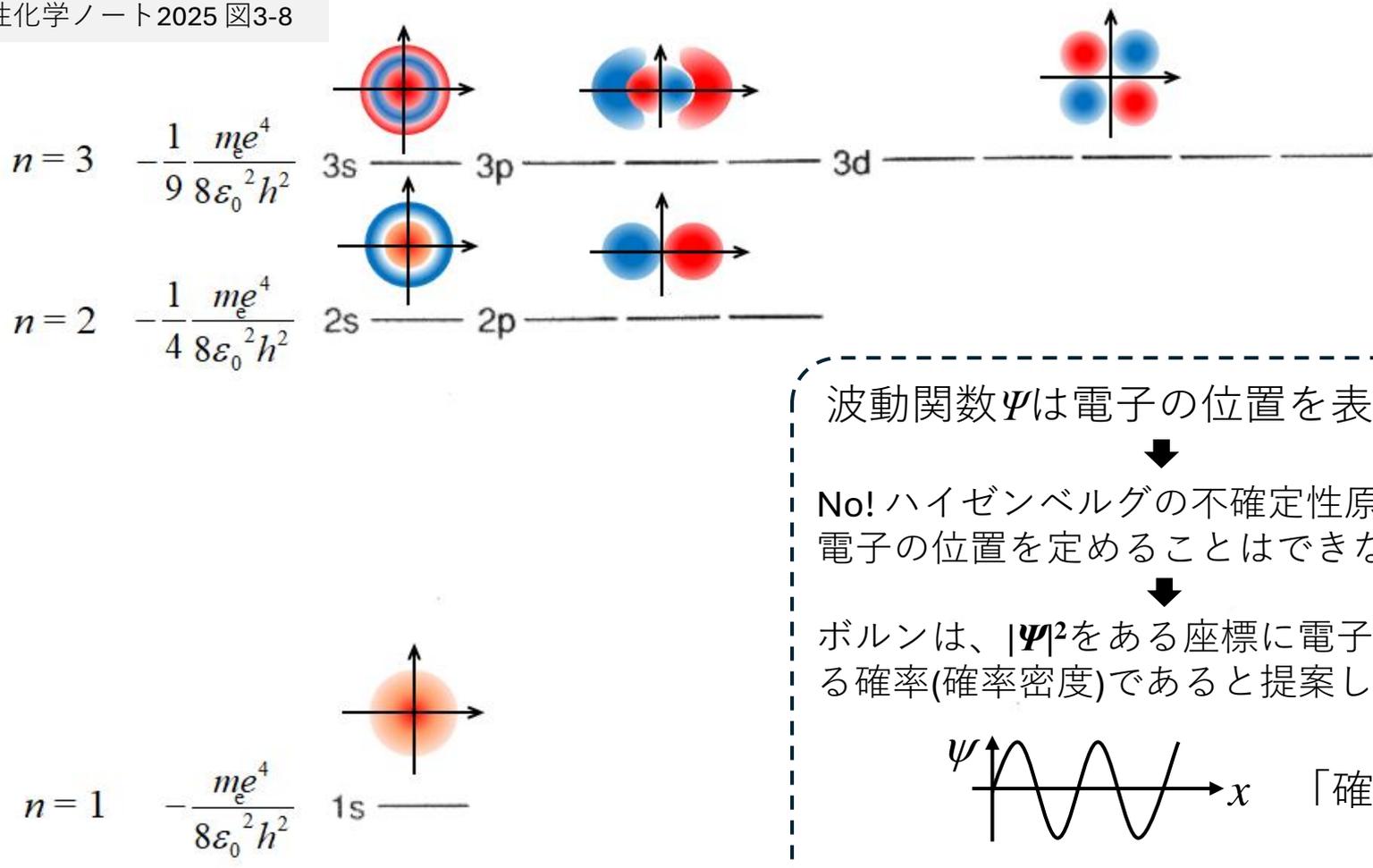
$$\begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m = -l, -l+1, \dots, 1, 0, 1, \dots, l-1, l \end{cases}$$



水素原子における電子の波動関数とエネルギーの例

物性化学ノート2025 図3-8

電子のエネルギー



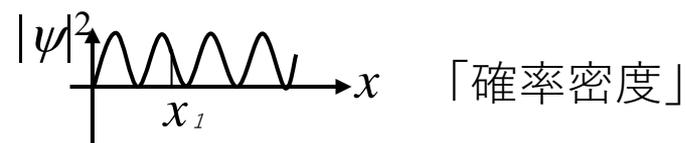
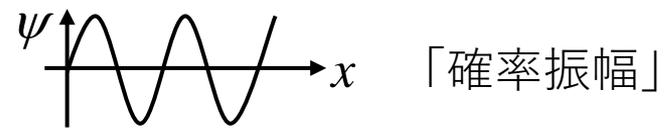
波動関数 ψ は電子の位置を表すのか？



No! ハイゼンベルグの不確定性原理により、電子の位置を定めることはできない

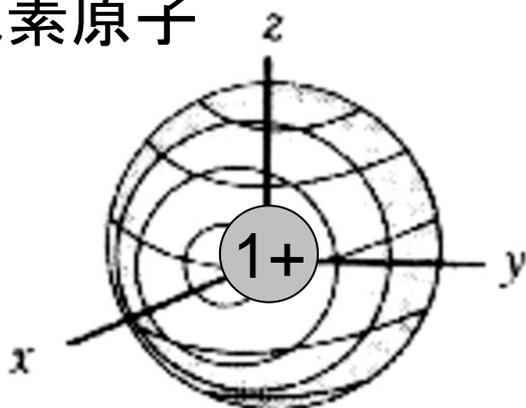


ボルンは、 $|\psi|^2$ をある座標に電子を見出せる確率(確率密度)であると提案した



3.3 水素原子以外の原子の中の電子

水素原子



水素様原子



価数Zの原子核を持つが、電子は一つだけの状態

電子-原子核間の
クーロン引力による安定化

$$\frac{(-e)(+e)}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\frac{(-e)(+Ze)}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Z倍

波動関数の広がり
(ボーア半径)

$$\left| \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m (-e)(+e)} \right|$$

$$\left| \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m (-e)(+Ze)} \right|$$

1/Z倍

軌道エネルギーの
安定化

$$-\frac{m(-e)^2(+e)^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

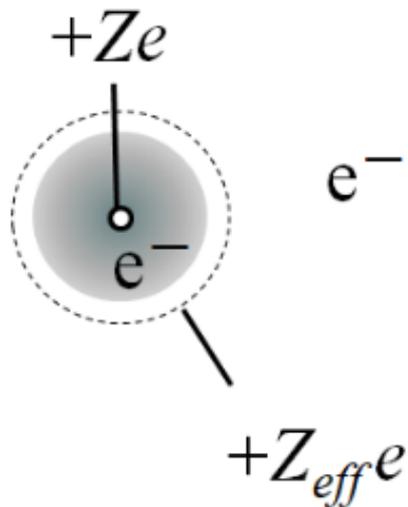
$$-\frac{m(-e)^2(+Ze)^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

Z²倍



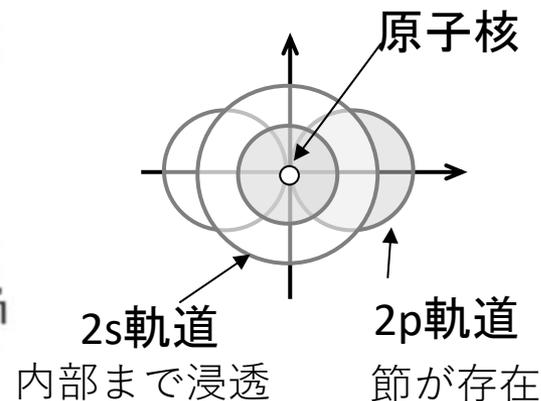
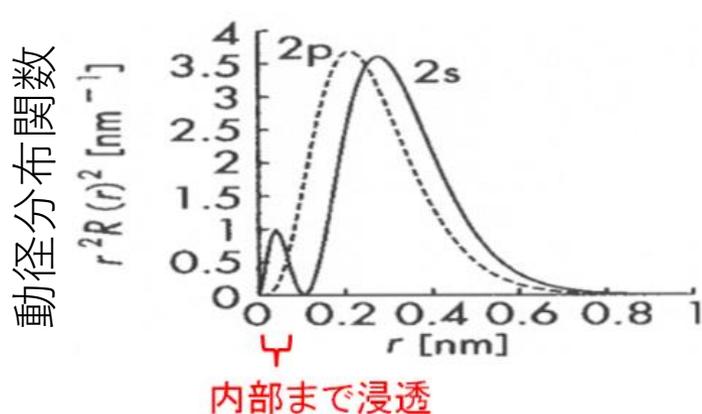
遮蔽効果

ある電子の、原子核より受けるクーロン引力が、ほかの電子の存在のために減少する。

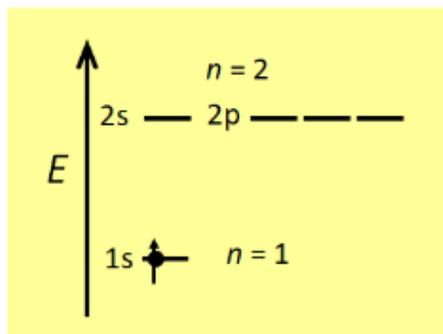


$$Z > Z_{eff}$$

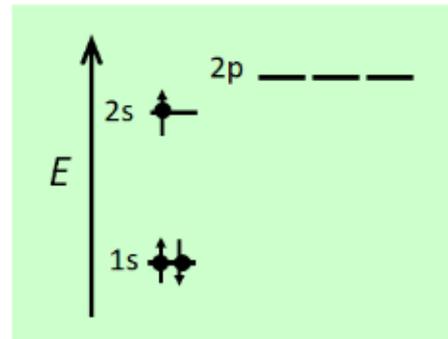
2s、2p 軌道は、内側の1s 軌道による遮蔽を受ける
2s 軌道の電子は、1s 軌道の内側まで浸透できるので、
2p 軌道の電子よりも遮蔽を受けにくい



水素様原子(電子一個)の場合



多電子原子の場合

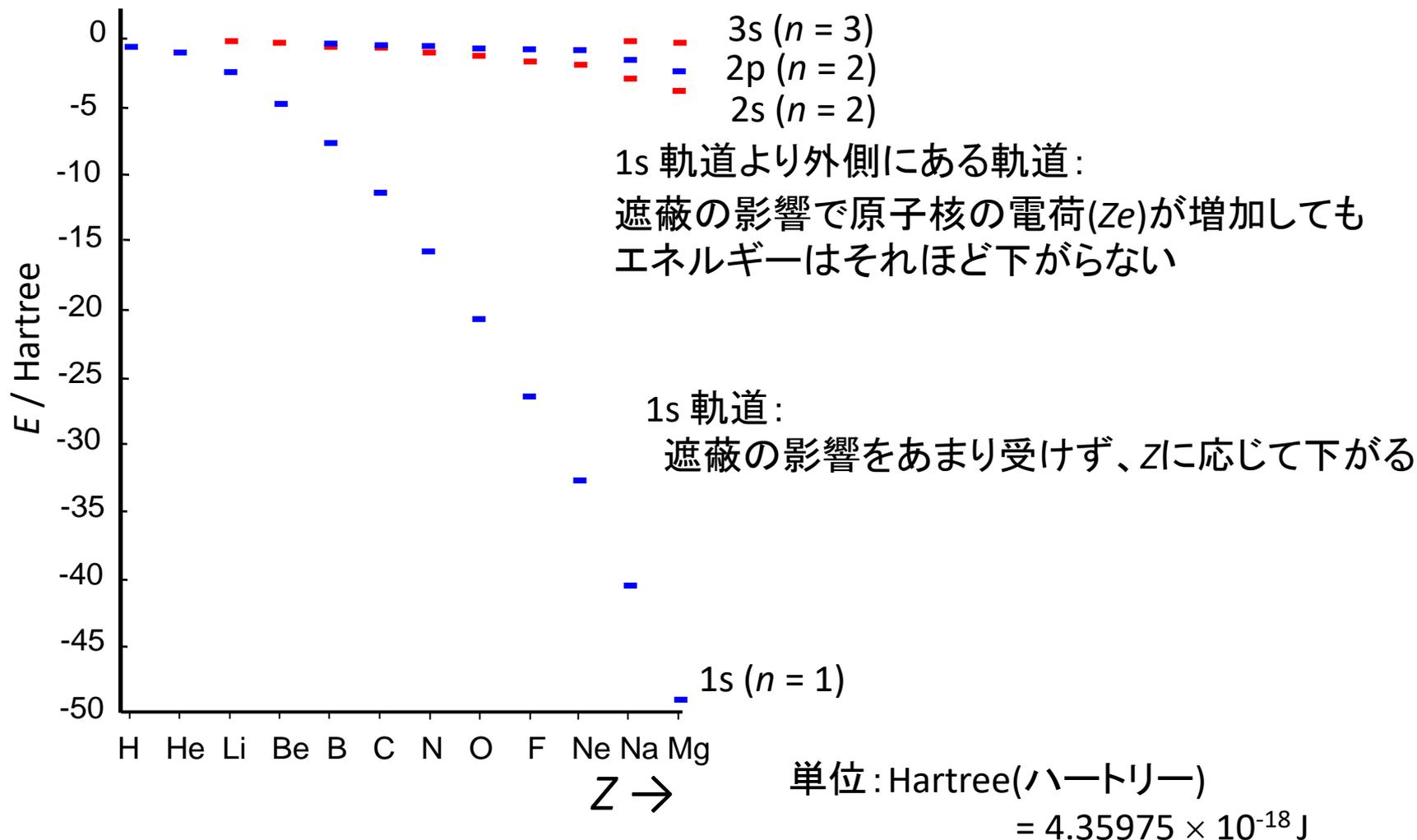


物性化学ノート2025 p.9,10欄外



多電子原子の中の電子の軌道エネルギー

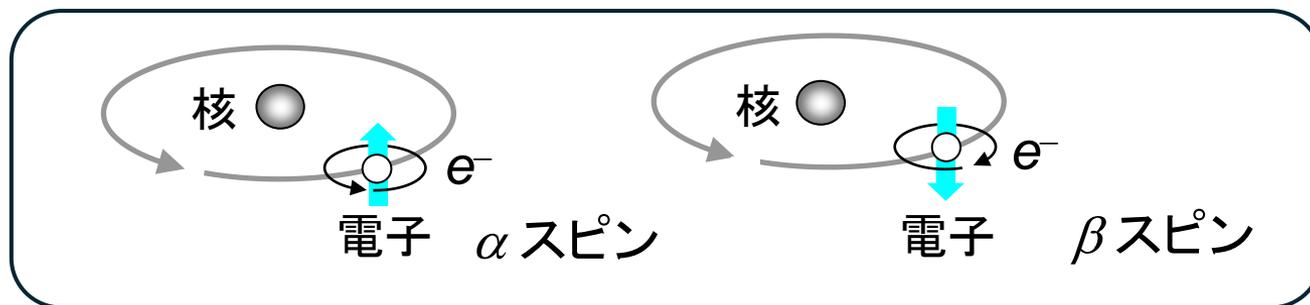
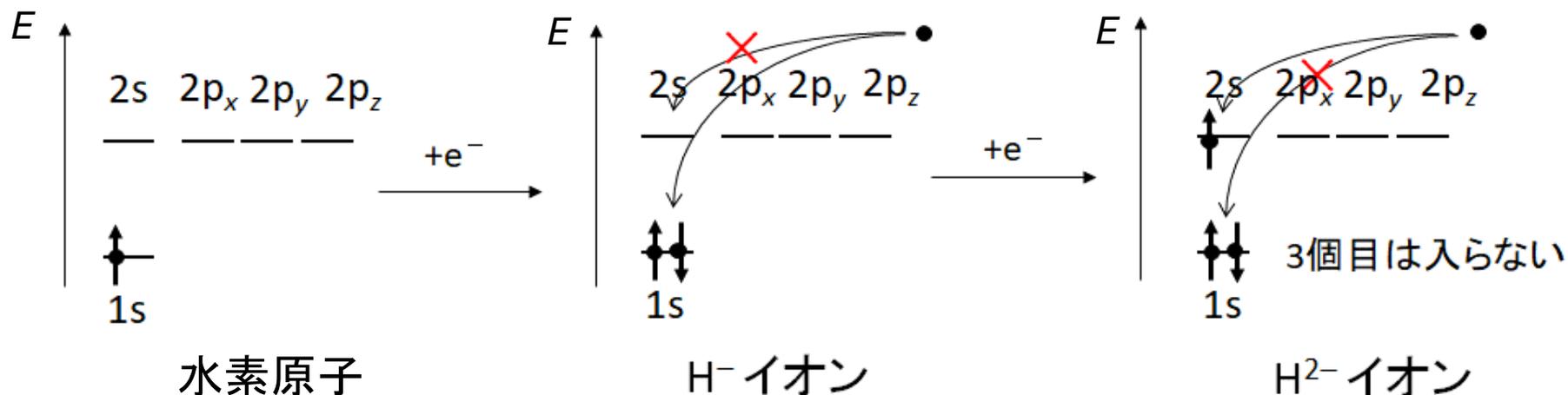
物性化学ノート2025 図3-11



軌道に電子を配置するときのルール

- ① エネルギーの低い軌道から順に (構成原理)
- ② 同じ軌道に電子は二個まで (パウリの排他律)

物性化学ノート2025 図3-10

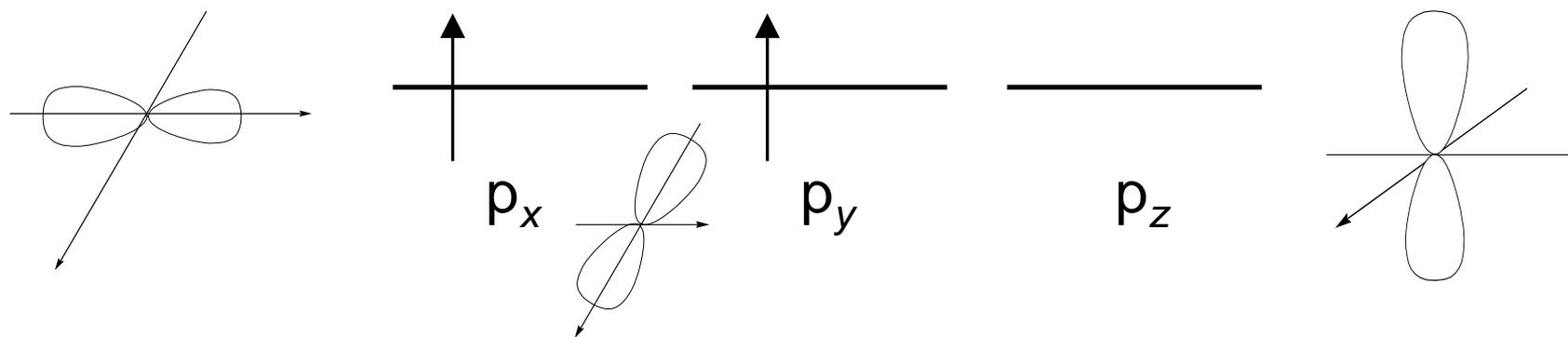


軌道に電子を配置するときのルールの続き

- ③ エネルギーの等しい軌道に2個の電子が入る場合、
電子はスピンを平行に、それぞれ1個ずつ占める。

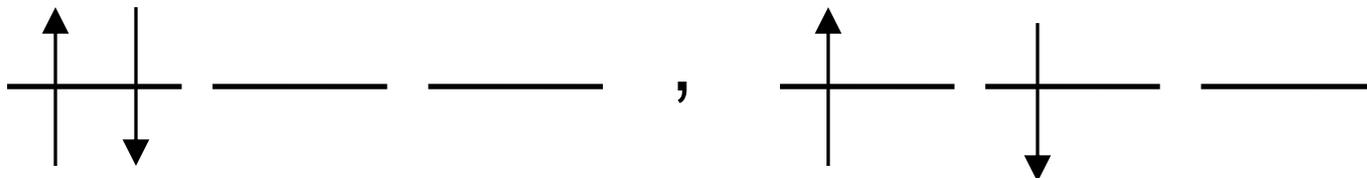
(第11回で説明)

(フントの規則)



このような配置の時、電子間の反発がもっとも小さくなる

不安定な配置

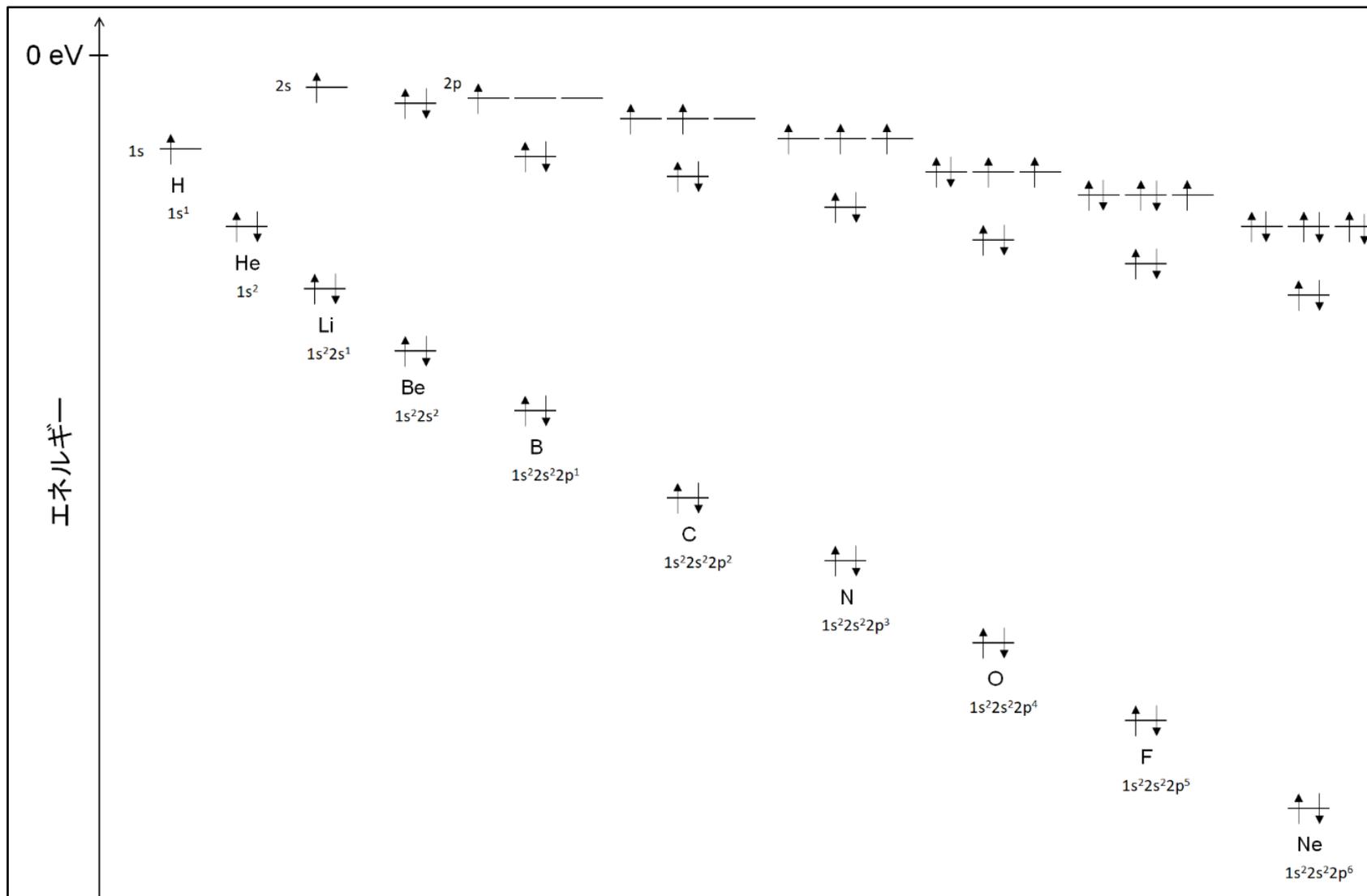


物性化学ノート2025 図3-12

第2周期元素までの原子の電子配置図

物性化学ノート2025 図3-13

真空
準位

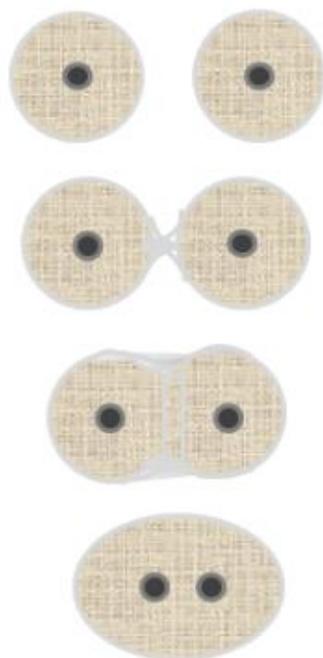


3.4 共有結合と金属結合

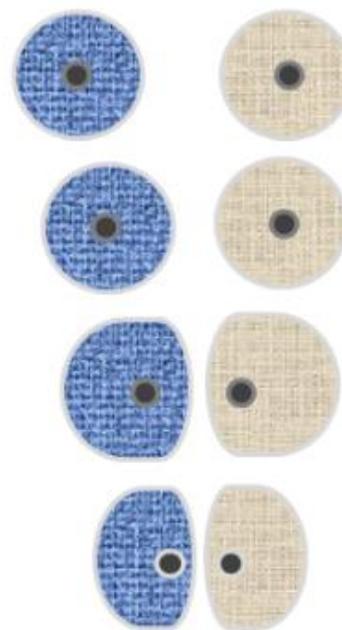
原子と原子を近づけると、電子は新たな3次元の定常波をなす

物性化学ノート2025 図3-15

同位相の定常波どうし



逆位相の定常波どうし



中央部でゼロ(不連続)となる

波動関数の重ね合わせと電子の存在確率

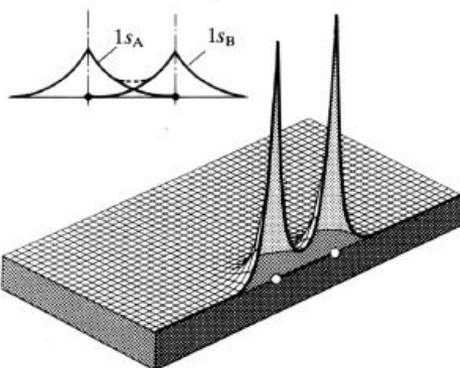
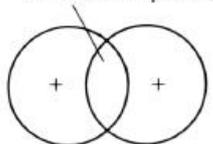
物性化学ノート2025 p.12欄外

同位相の定常波どうし

電子の
波動関数 ψ

電子の
存在確率 $|\psi|^2$

Enhanced amplitude



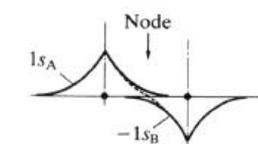
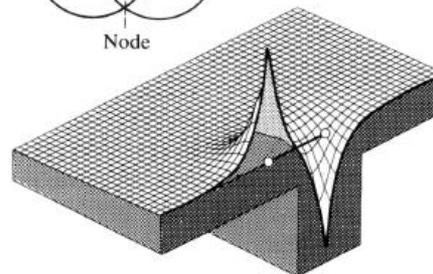
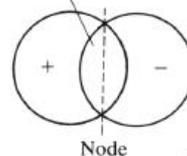
P. W. Atkins, "Physical Chemistry"より転載

逆位相の定常波どうし

電子の
波動関数 ψ

電子の
存在確率 $|\psi|^2$

Diminished amplitude



P. W. Atkins, "Physical Chemistry"より転載

電子が原子核の間をつなぎとめる
平衡位置(中央)に存在できる



エネルギー的に安定な波 (ψ_+)

電子は原子核の間をつなぎとめる
平衡位置(中央)に存在しにくい

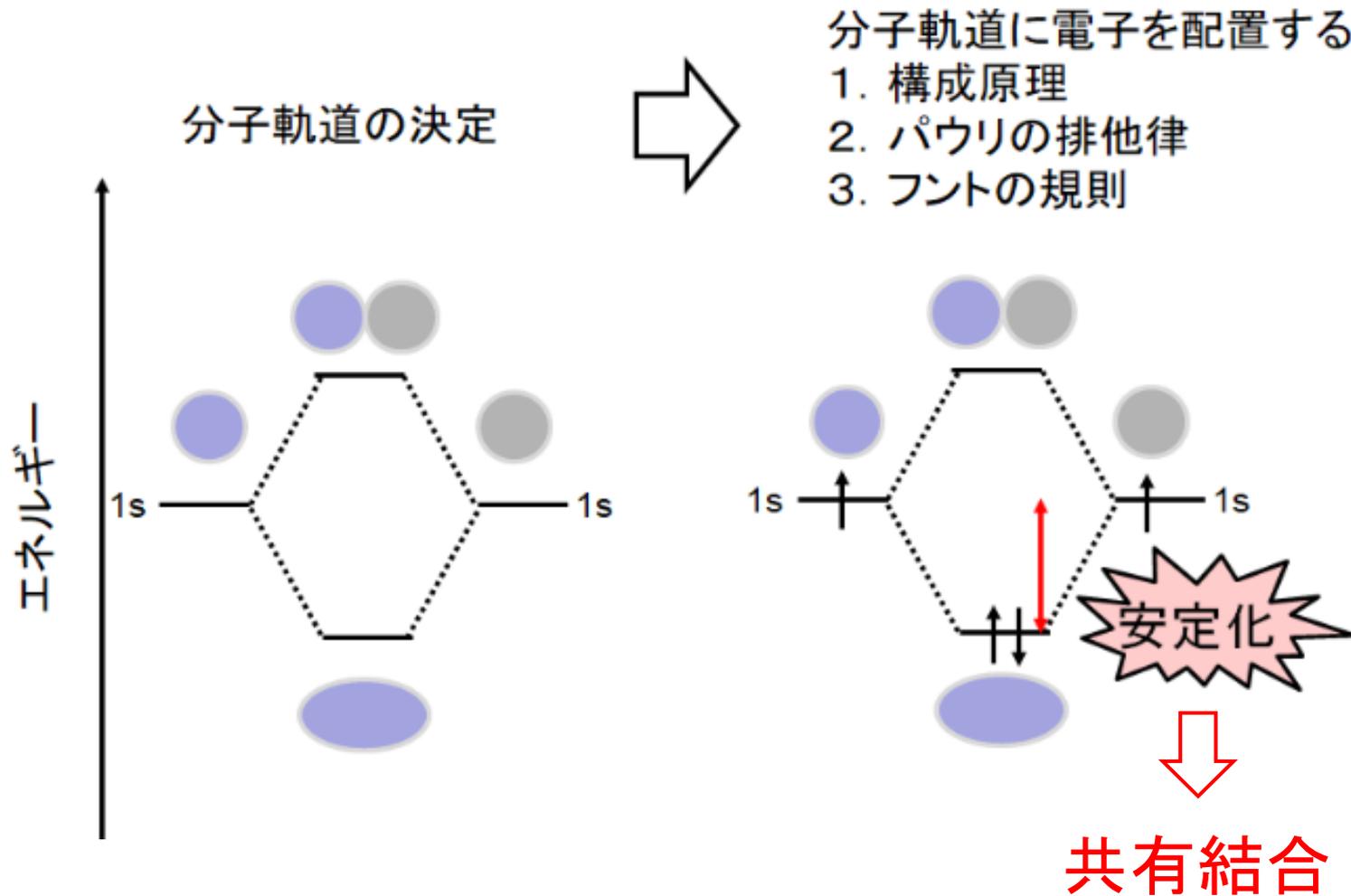


エネルギー的に不安定な波 (ψ_-)



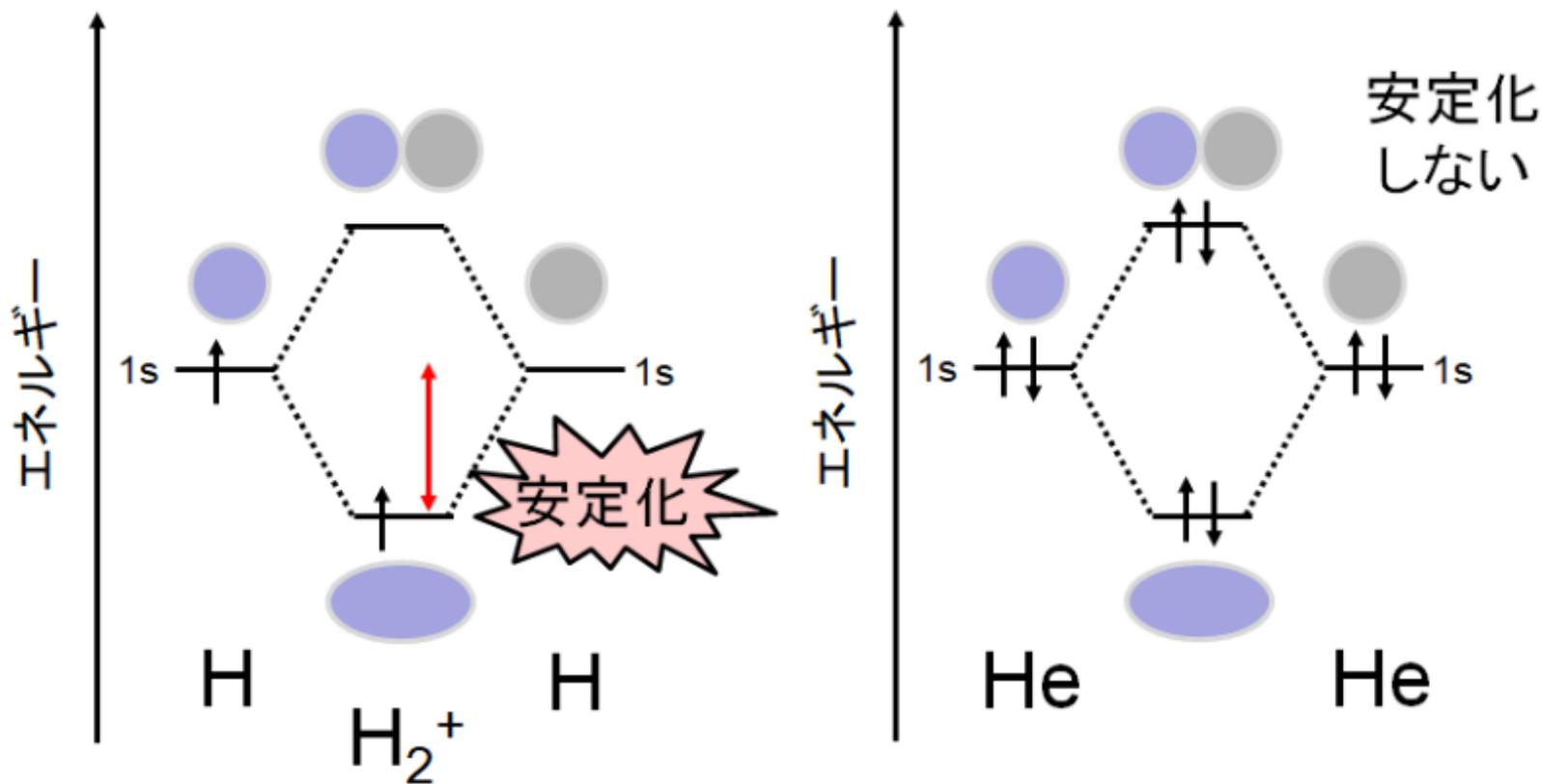
H₂分子の分子軌道と電子配置

物性化学ノート2025 図3-16



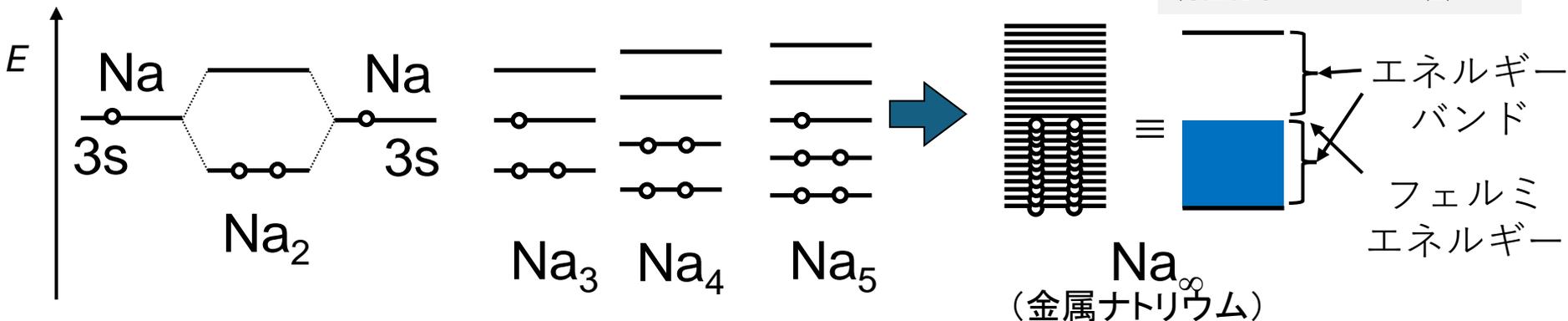
H₂⁺ イオンやHe₂分子の検討

物性化学ノート2025 図3-17



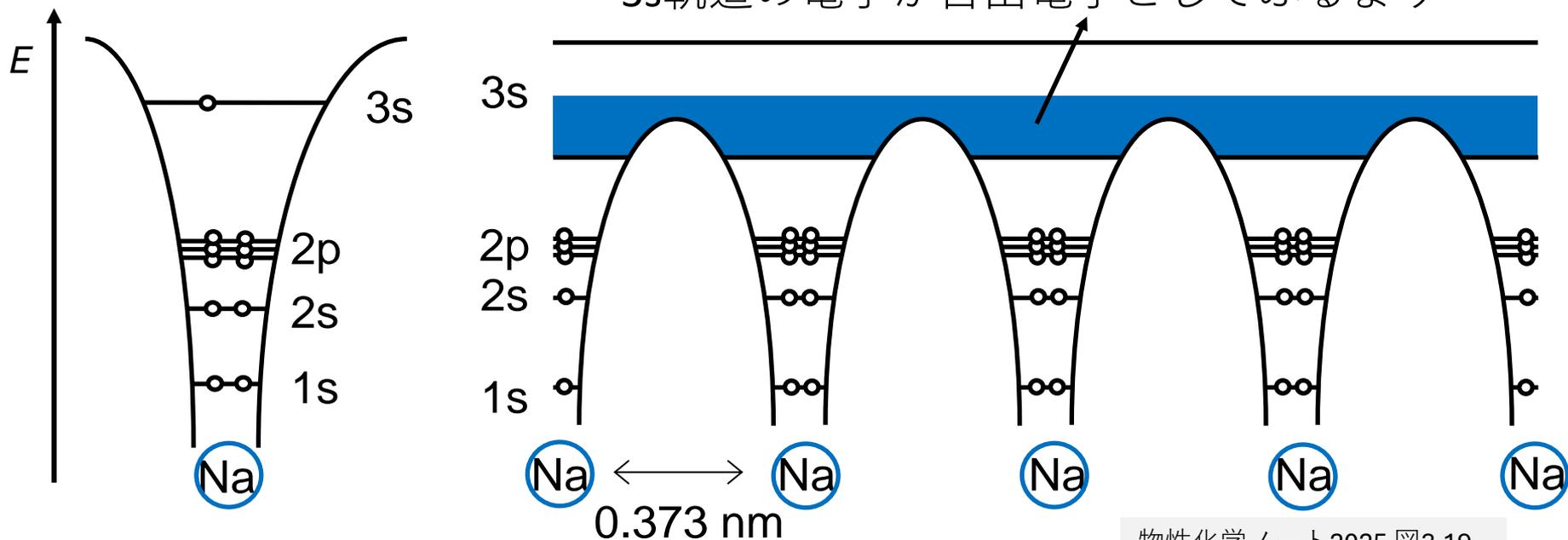
He₂分子は安定に存在できない

たくさんの金属原子を近づける



原子の数が増して、近づけば近づくほど、軌道間隔が狭くなり、全原子が安定化する

⇒ 金属結合



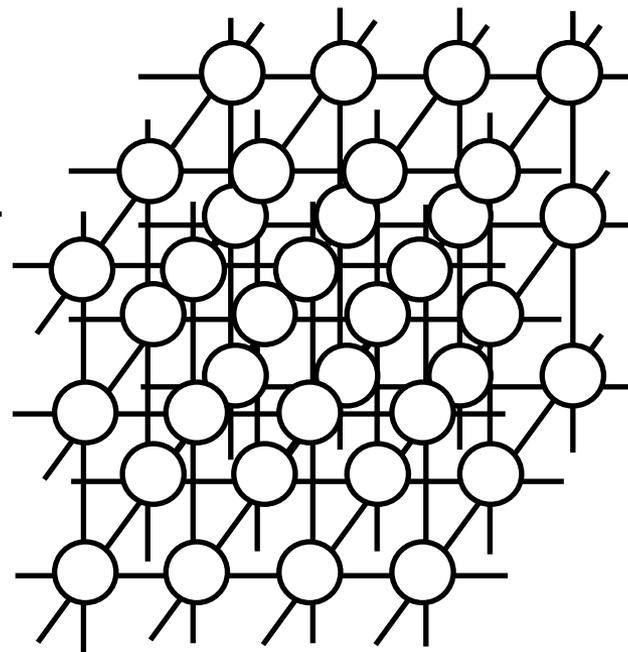
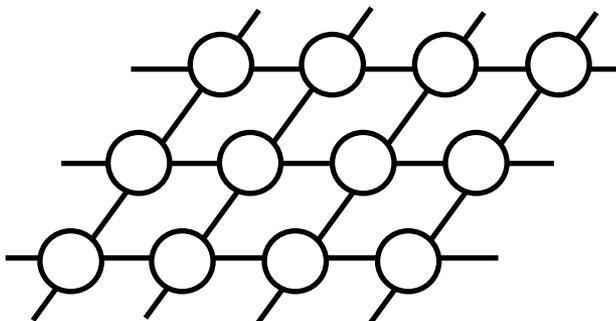
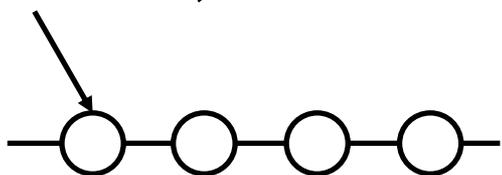
3.5 金属結合結晶の構造

一次元

二次元
(正方構造)

三次元
(単純立方構造)

s軌道
(球対称)



最近接
原子数
(配位数)

2

4

6

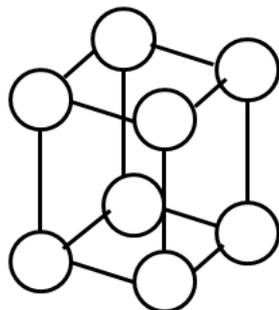
物性化学ノート2025 図3-20



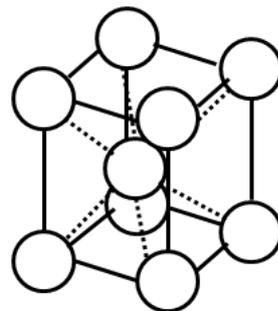
最近接原子数の大きい結晶構造

物性化学ノート2025 図3-21

配位数：6
空間充填率：0.5236

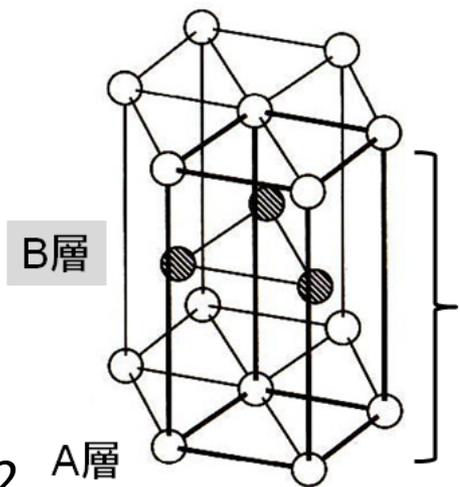


単純立方構造
の単位胞



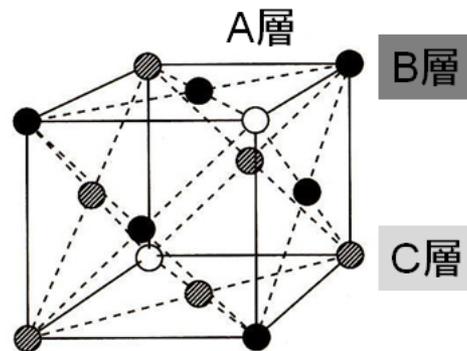
体心立方構造
の単位胞

配位数：8
空間充填率：0.6802



六方最密
充填構造
の単位胞

配位数：12 A層
空間充填率：0.7405



立方最密充填構造
の単位胞

配位数：12
空間充填率：0.7405

常温常圧付近の金属単体の結晶構造

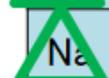
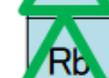
物性化学ノート2025 図3-22

 立方最密充填構造

 六方最密充填構造

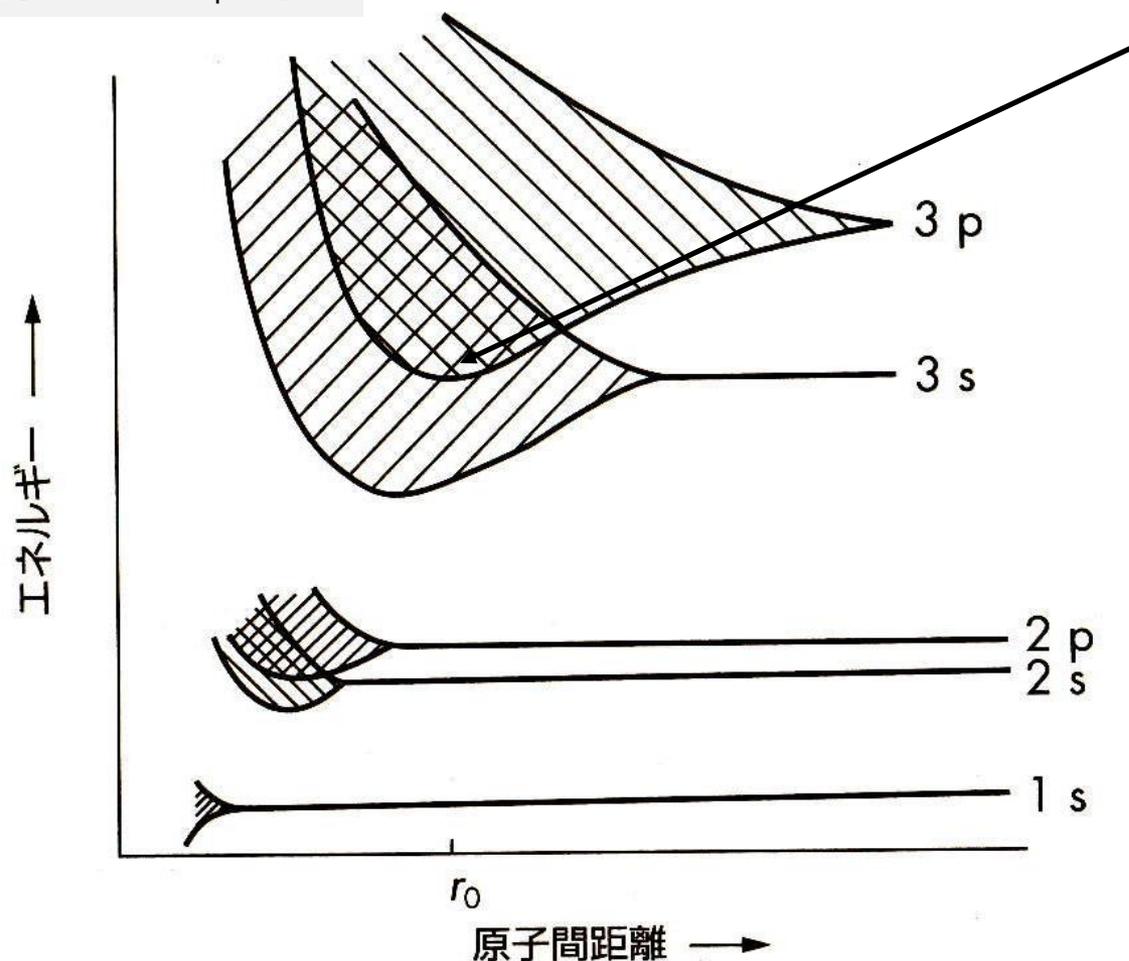
 体心立方構造

 歪んだ単純立方構造

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
 Li	 Be											B	C	N	O	F	Ne
 Na	 Mg											 Al	Si	P	S	Cl	Ar
 K	 Ca	 Sc	 Ti	 V	 Cr	Mn	 Fe	 Co	 Ni	 Cu	 Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
 Rb	 Sr	 Y	 Zr	 Nb	 Mo	Tc	 Ru	 Rh	 Pd	 Ag	 Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
 Cs	 Ba	*	 Hf	 Ta	 W	 Re	 Os	 Ir	 Pt	 Au	 Hg	 Tl	 Pb	 Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112						

アルカリ金属の単体が最密充填構造でない理由

物性化学ノート2025 p.15欄外

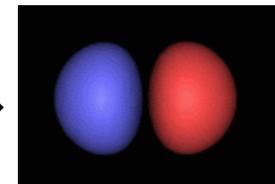


s軌道のみならず、
p軌道の重なりも
金属結合に関与
するようになる

重なり領域が
小さい



重なり領域
が大きい



異方性のある
結晶構造の方が
全原子を安定化
できる

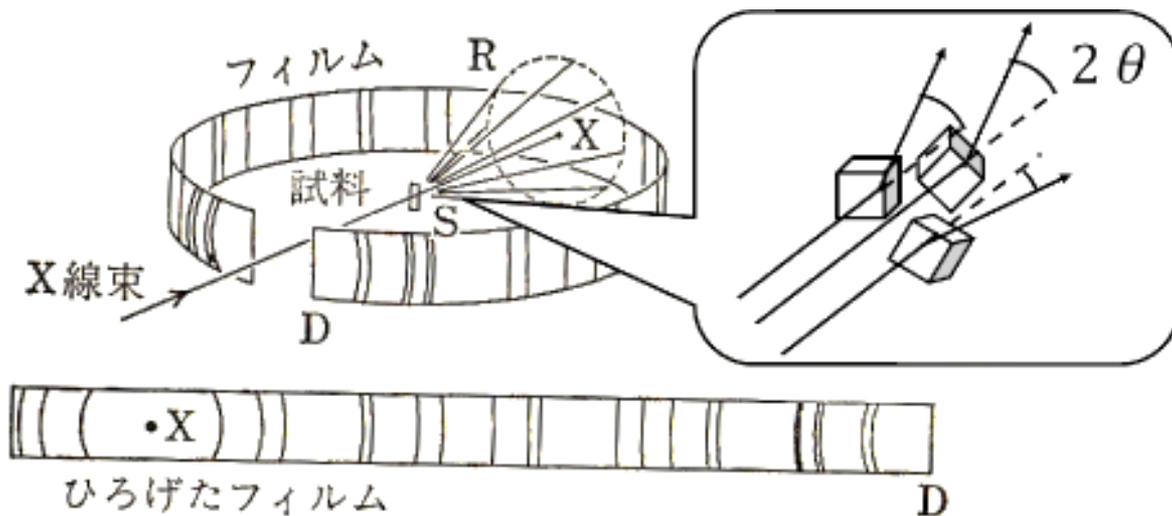
(小川桂一郎, 小島憲道, 現代物性化学の基礎第3版, 講談社, p.207)



3.6 X線と結晶との相互作用

物性化学ノート2025 p.16欄外

粉末試料にX線を照射して回折パターンを取得する装置

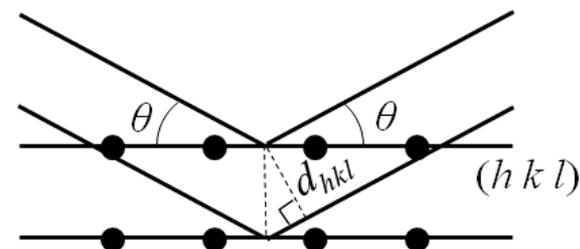


ブラッグの回折条件

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

n : 整数

λ : X線の波長

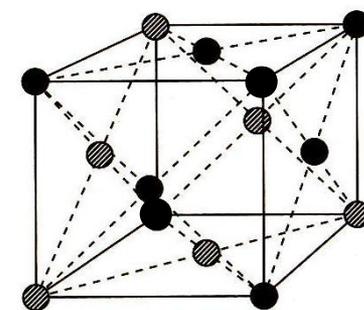
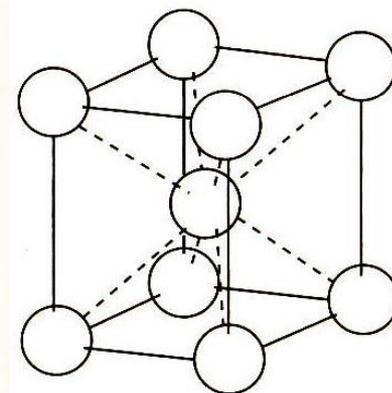
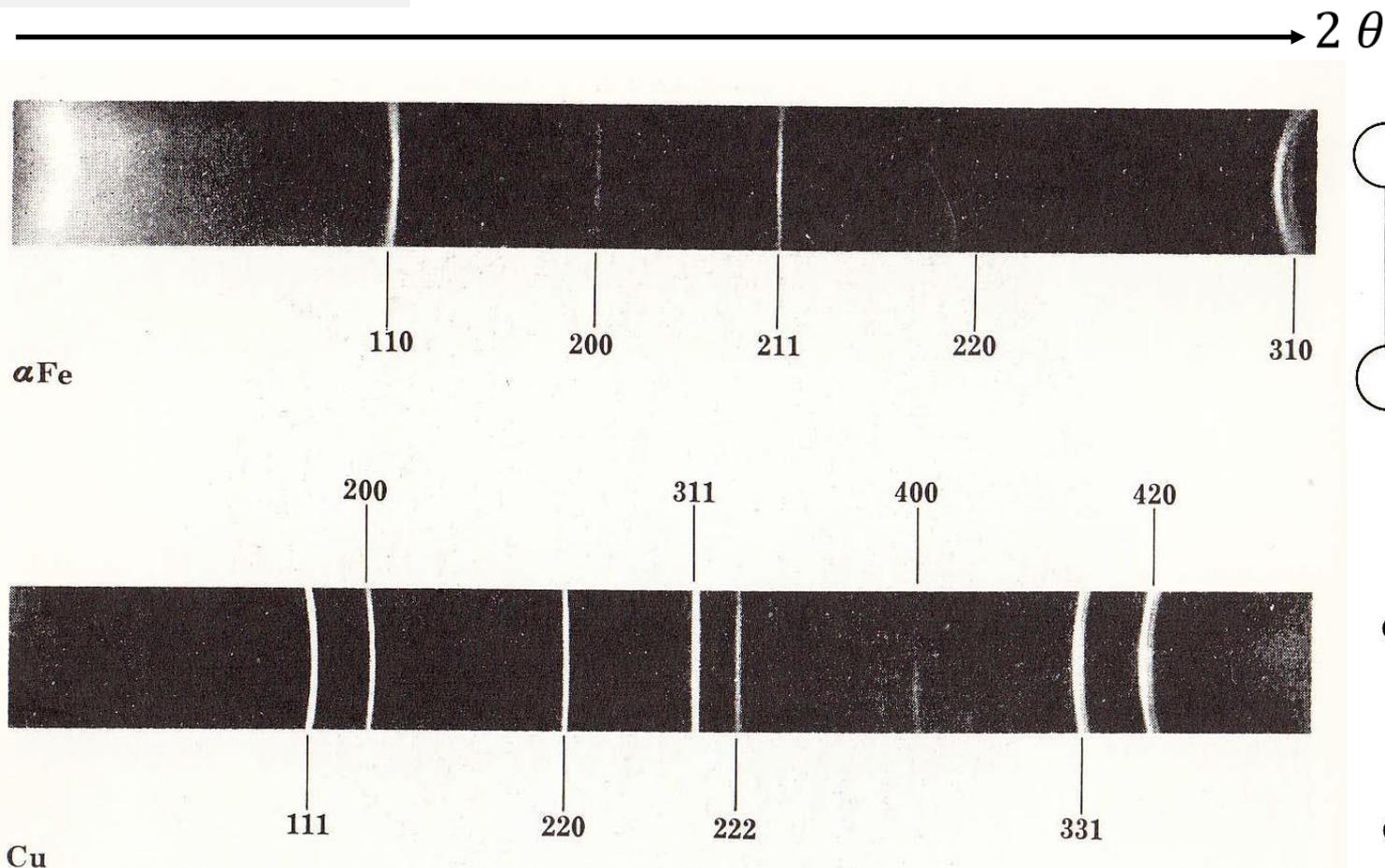


(C.W.Bunn, 化学結晶学, 培風館, 1970)

物性化学ノート2025 図3-23

α 型Fe結晶とCu結晶の粉末X線回折パターン

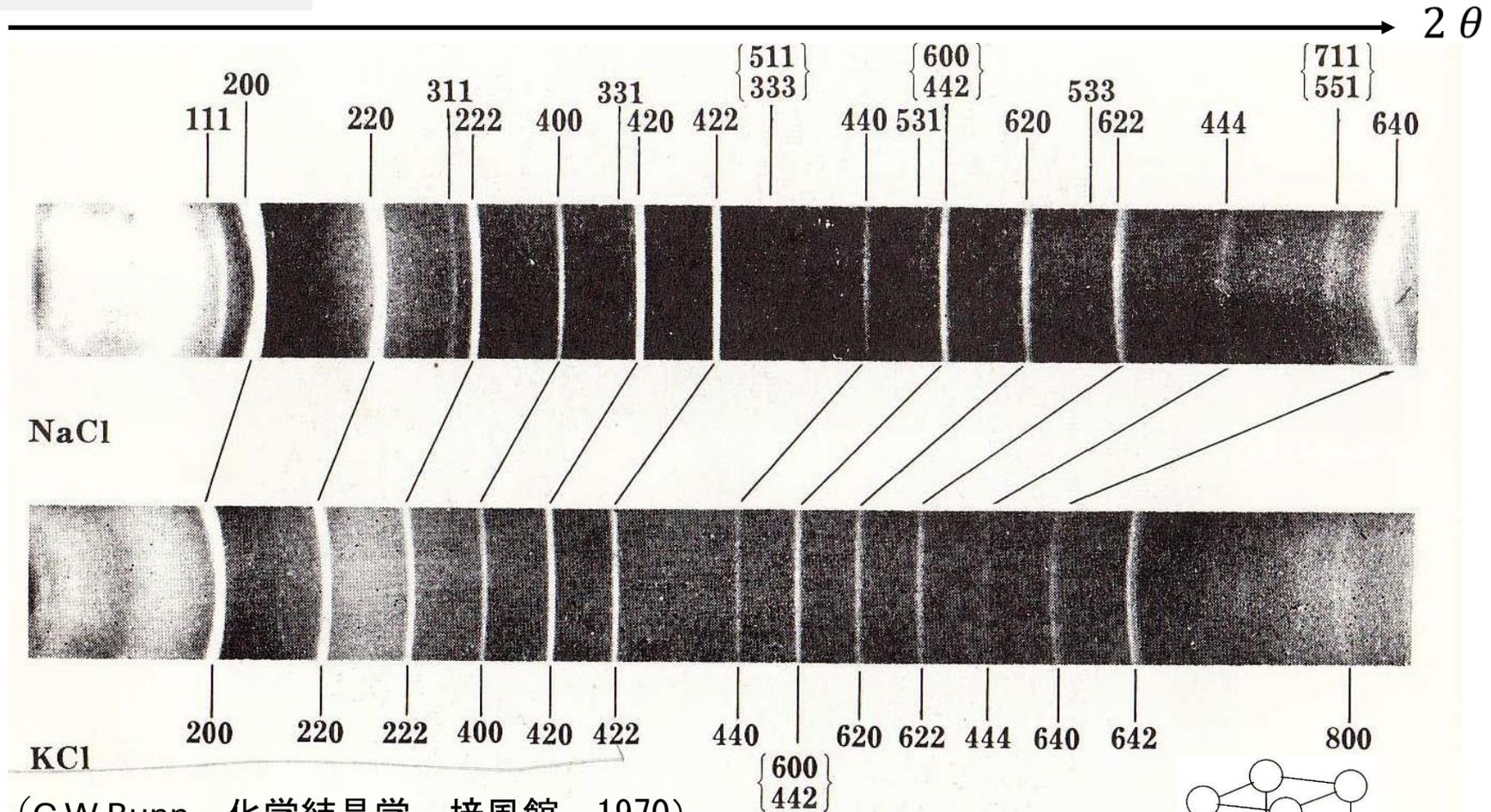
物性化学ノート2025 図3-24



(C.W.Bunn, 化学結晶学, 培風館, 1970)

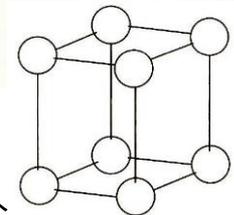
NaCl結晶とKCl結晶の粉末X線回折パターン

物性化学ノート2025 図3-25



(C.W.Bunn, 化学結晶学, 培風館, 1970)

KClは単純立方構造の回折パターンと類似
しかも、単位格子の周期単位がNaClのそののほぼ半分

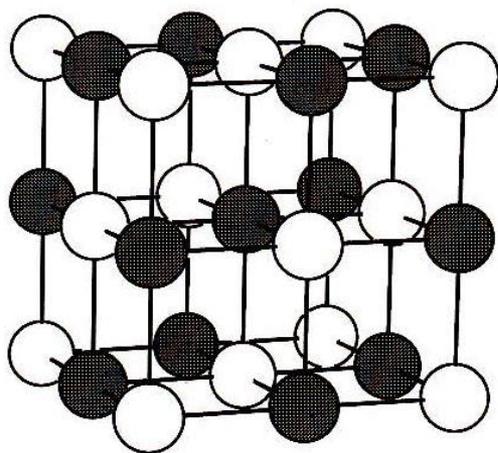


ハロゲン化アルカリ結晶はどのように安定化しているのか？

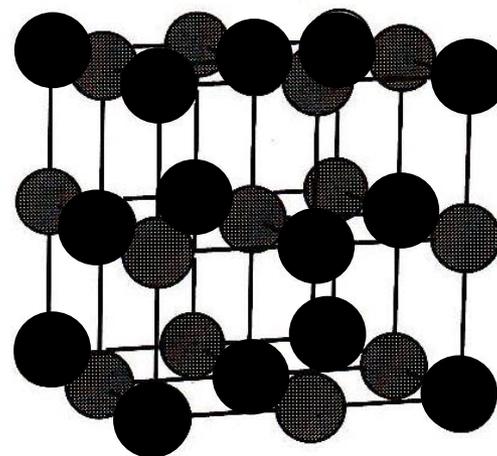
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

ハロゲン化アルカリの結晶はイオン結晶であることを強く示唆

NaのX線
散乱能は
Clより
小さい



塩化ナトリウム (NaCl) 型構造



KClの結晶構造

KもClもX線散
乱能は同程度

↓
電子配置が
どちらも同じ
になっている
はず！

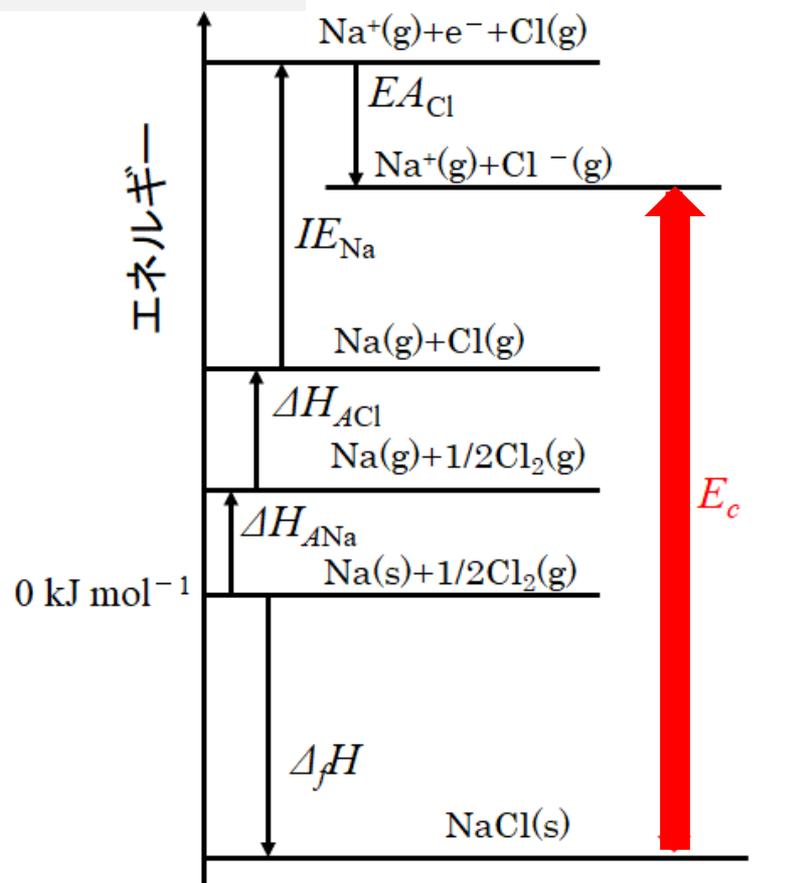
↓
K⁺とCl⁻の電子
配置はともに
Arと同じ

3.7 結晶内のイオン結合と共有結合

ハロゲン化物の結晶はイオン結晶なのか？

① ボルン—ハーバーサイクルによる格子エンタルピーの計算

物性化学ノート2025 図3-26



NaClのボルン—ハーバーサイクル

結晶格子のイオンを無限遠に引き離す際に必要なエネルギー

EA_{Cl} : Clの電子親和力
(中性原子が陰イオンになるときに放出されるエネルギー)

$$-354 \text{ kJ mol}^{-1}$$

IE_{Na} : Naのイオン化エネルギー
 502 kJ mol^{-1}

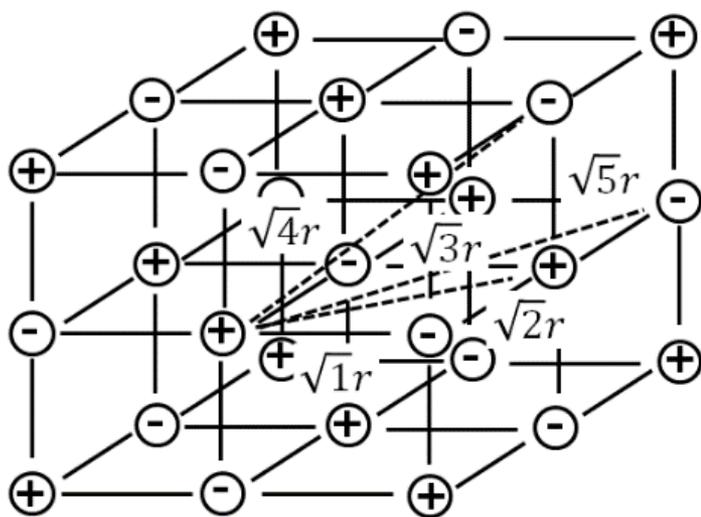
ΔH_{ACl} : Clの原子化エンタルピー
 121 kJ mol^{-1}

ΔH_{ANa} : Naの原子化エンタルピー
 108 kJ mol^{-1}

$\Delta_f H$: NaClの生成エンタルピー
 -411 kJ mol^{-1}

結晶内のイオン結合と共有結合の続き

- ② すべての原子がイオンになっていると仮定したシミュレーションによる静電エネルギーの導出とそれによる格子エンタルピーの理論値の算出



NaCl結晶構造

物性化学ノート2025 p.17欄外

あるNa⁺のもつ静電エネルギー E_ε は

$$E_\varepsilon = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right)$$

$$= -\frac{1.74756 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

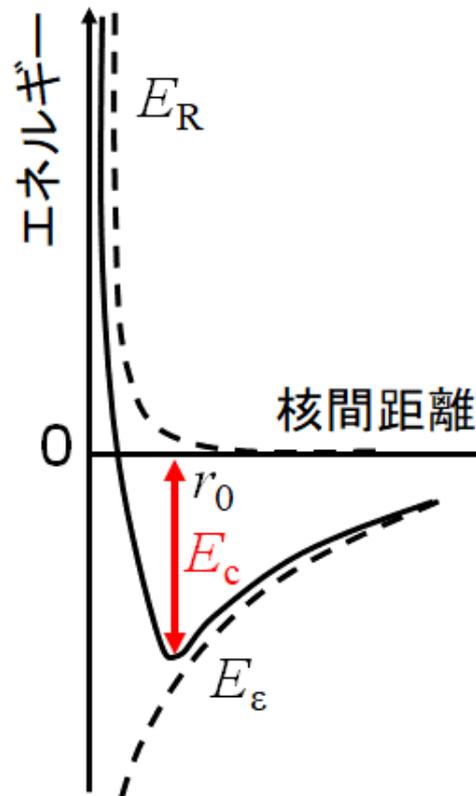
結晶構造の形に
依存して収束する項
(マーデルング定数)

$$\left[\begin{array}{l} e: \text{電気素量} \\ \varepsilon_0: \text{真空の誘電率} \\ r: \text{イオン間距離} \end{array} \right]$$

結晶内のイオン結合と共有結合の続き

格子エンタルピー E_c とは、 $E_\varepsilon + E_R$ (= 全エネルギー E_U)
が平衡核間距離($r=r_0$)において極小となるときの値に相当

E_R : 最外殻の電子が相手の電子軌道に割り込むことを拒む反発のエネルギー



$$E_U(r) = E_\varepsilon + E_R = -\frac{MN_A Z_A Z_X e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + BN_A \frac{e^2}{r^n}$$

- M : マーデルング定数
- N_A : アボガドロ数
- Z_A : 陽イオンの電荷の絶対値
- Z_X : 陰イオンの電荷の絶対値
- B : 定数
- n : 9もしくは10

$$\rightarrow \frac{dE_U(r)}{dr} = 0 \text{ として}$$

格子エンタルピー E_c を求めればよい

ハロゲン化物の格子エンタルピーの計算値と理論値の比較

理論値~計算値：イオン結合（共有結合性はゼロ）の仮定が実際に成り立つ結晶
 理論値≠計算値：仮定が成り立たない（共有結合性の強い）結晶

1価金属のハロゲン化物および水素化物の格子エネルギー (kJ mol⁻¹). 理論値 (上段) とボルン-ハーバーサイクルによる計算値 (下段).

	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
F	1030	910	808	774	744	—	953	—
	1036	923	821	785	740	—	967	—
Cl	834	769	701	680	657	921	864	1013
	853	786	715	689	659	996	915	1066
Br	788	732	671	651	632	879	830	1015
	807	747	682	660	631	979	904	1061
I	730	682	632	617	600	835	808	1015
	757	704	649	630	604	966	889	1070
H	858	782	699	674	648	—	941	1033
	920	808	714	685	644	1254	—	—

NaClは
水に易溶

AgClは
水に難溶

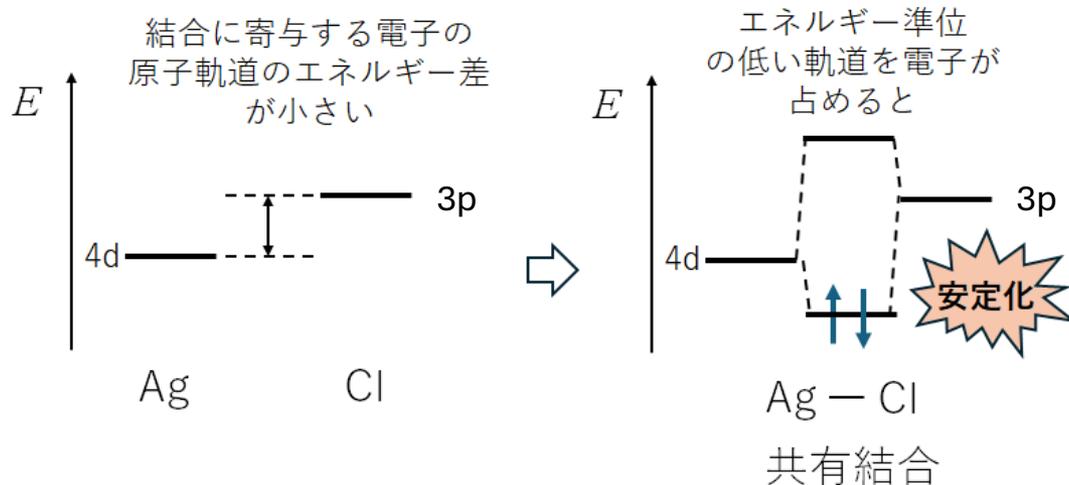
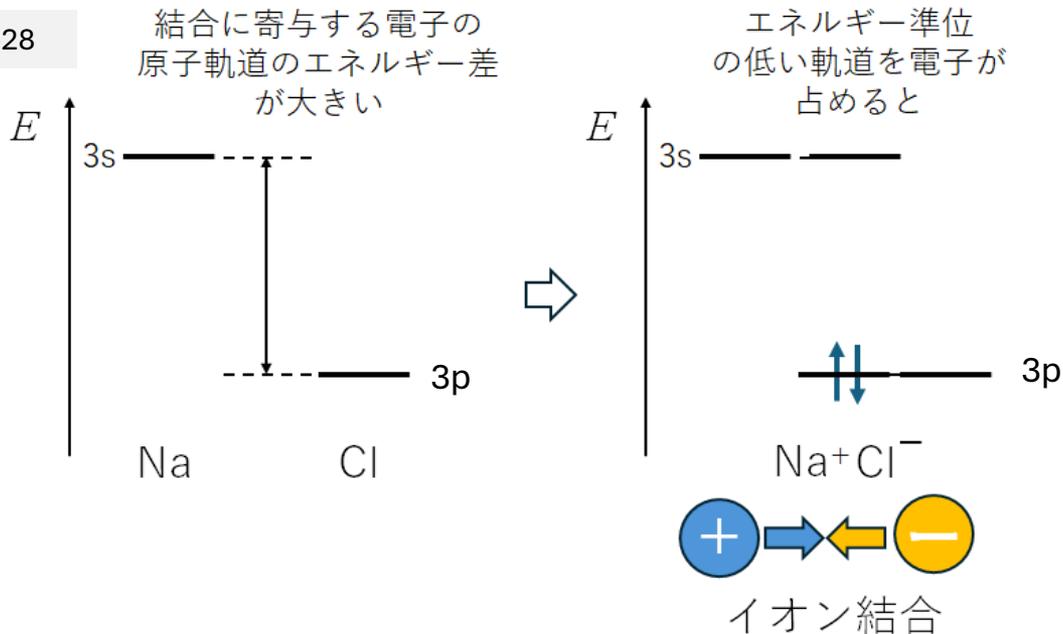
Chemical Rubber Company, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74th Ed.,
 Cleveland, Ohio, CRC Press (1993) のデータより作成.
 (東京大学教養学部化学部会, 化学の基礎 7 7 講, 東京大学出版会, 2003)



NaClとAgCl（共有結合性の強い結晶）の違い

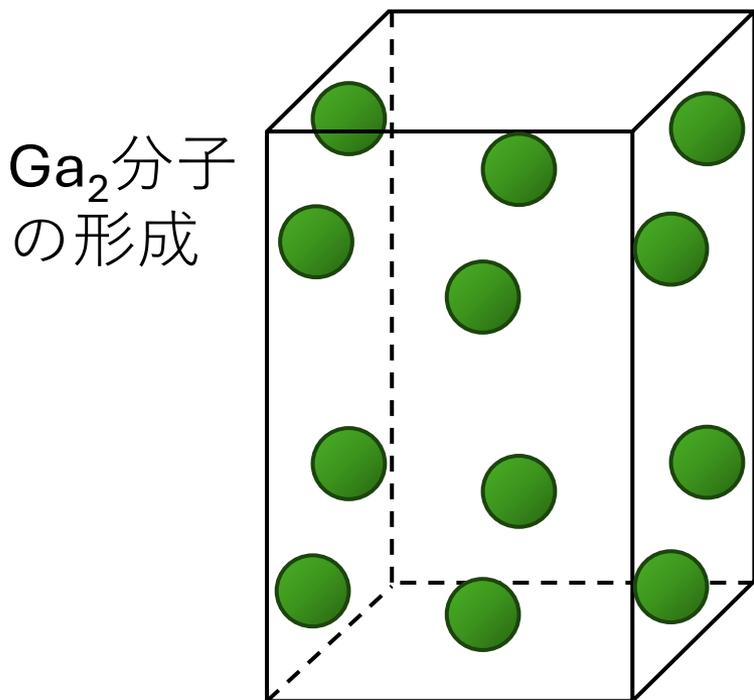
物性化学ノート2025 図3-28

(第4回で説明)



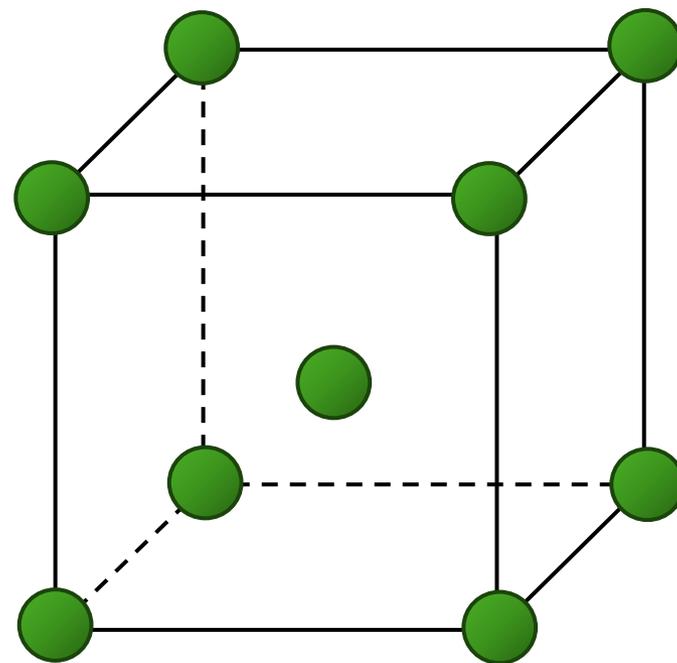
〔発展〕 特殊な原子配置の金属結合結晶

ガリウムは常温付近で液体となる金属（融点 30°C ）の一つ



α -Ga

常温常圧



Ga-II

体心立方構造

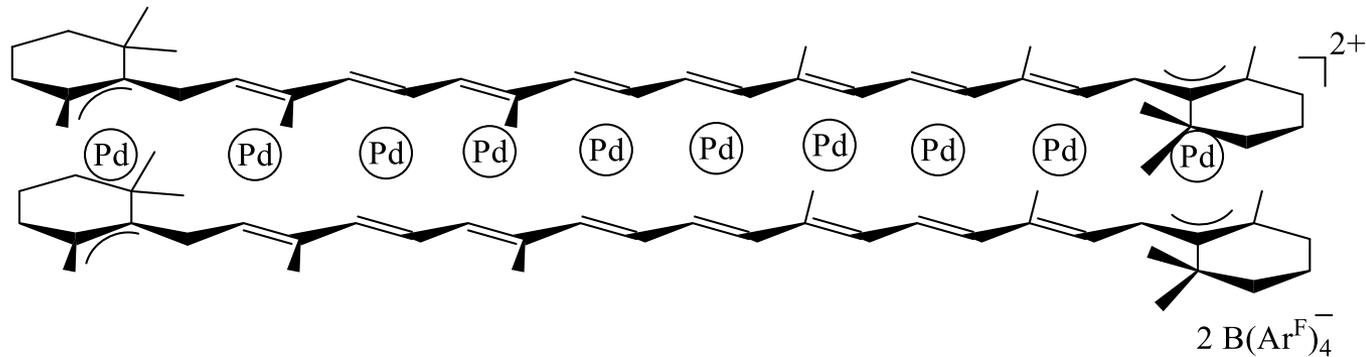
高压

〔発展〕 分子の中の金属結合

1次元の金属結合鎖(a)と2次元の金属結合シート(b)の多核サンドイッチ化合物

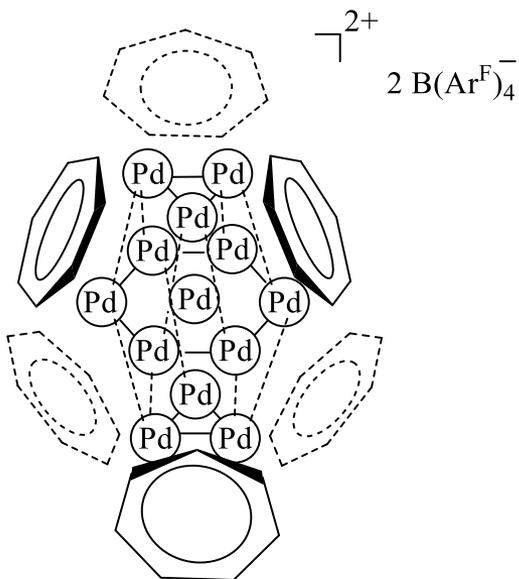
物性化学ノート2025 図3-30

(a)

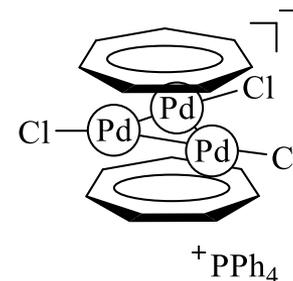


最小サイズの立方最密充填構造のPd原子を含む3次元のコア-シェル型構造体

物性化学ノート2025 図3-31



(b)



今回のチェックリスト

- 原子における電子の運動は3次元の定常波（原子軌道とよぶ）で表され，そのエネルギーはとびとびの値であり，電子は確率的にふるまっている。原子における2個以上の電子は，[a]，[b]，[c]という3つのルールで各原子軌道を占める。
- 原子間の化学結合には，2個の原子どうしで原子軌道を重ね合わせてできる分子軌道（[d]で重ね合うことで安定化した軌道と[e]で重ね合うことで不安定化した軌道）に上記の3ルールで全電子が占めることで安定化する共有結合，多数の原子軌道が原子間で重ね合わさりその軌道を全電子が占めることで全原子が安定化する金属結合，2個の原子間で片方の原子からもう片方の原子に電子が完全に移動してイオンが生じ静電相互作用（クーロン引力）でイオンが近接して安定化するイオン結合がある。それぞれの化学結合でできた結晶を，共有結合結晶，金属結合結晶，イオン結晶とよぶ。
- 結晶に[f]を照射してできる回折像から原子間距離や原子配置を測定できる。多くの金属結晶が[g]構造となるのは，最外殻の ns 軌道（ $n:2\sim6$ ）の電子が最近接原子（12個）すべてを安定化するため。
- 金属結合結晶ではない結晶内の原子の化学結合がイオン結合性か共有結合性かは，熱量を測定する実験と静電引力の数値シミュレーションのそれぞれで算出した[h]を比較して評価できる。