

# 固体電子工学

## 第3回 固体における化学結合

# 化学結合

共有結合

イオン結合

金属結合

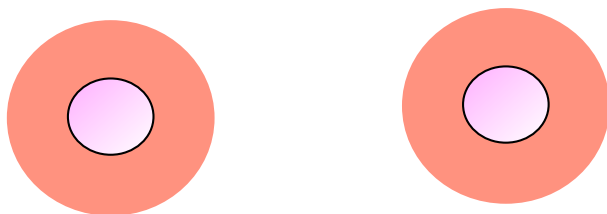
水素結合

van der Waals 結合

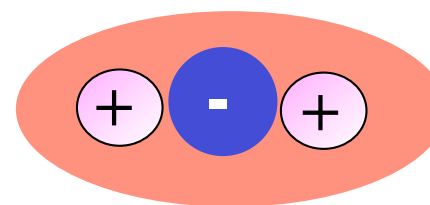
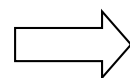
# 共有結合

## 共有結合

孤立した原子



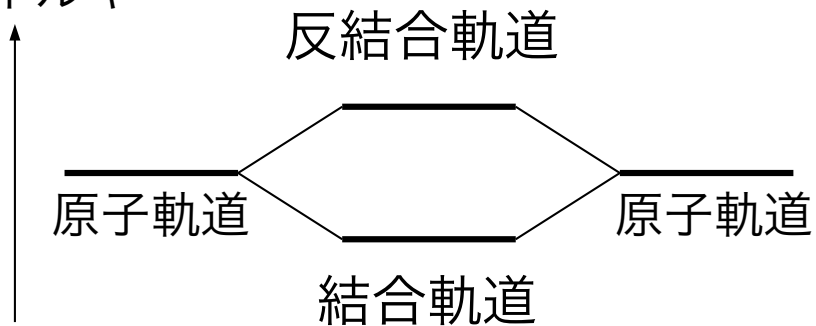
分子軌道



電子の波動関数が2つの原子のまわりに広がることによりエネルギーが減少

結合軌道の電子数 > 反結合軌道の電子数の時、エネルギーが減少

エネルギー



分子軌道

# 共有結合の特徴

- 最近接の2原子間のみで電子の波動関数に重なり
- 結合に強い方向性を持つ

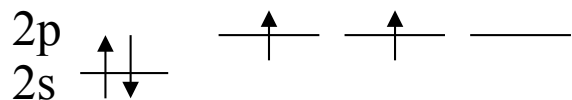
IV族元素	C, Si, Ge, $\alpha$ -Sn, BN	$sp^3$ 混成軌道を作る ことによりダイヤモンド 構造を形成	正四面体
V族元素	P, As, Sb	3 配位	平面層構造
VI族元素	Te, Se	2 配位	鎖状構造

## 結合エネルギー

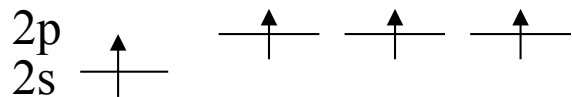
配位：もっとも近い直接的な結合をしている同士を配位していると言い、最近接の原子あるいはイオンの数を配位数という

C (ダイヤモンド)	7.30 eV/原子
Si	4.64 eV/原子
Ge	3.87 eV /原子

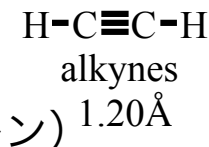
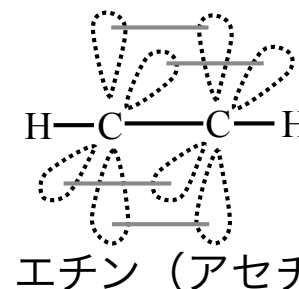
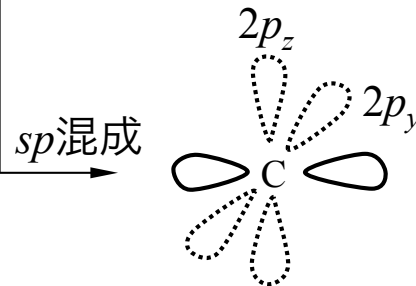
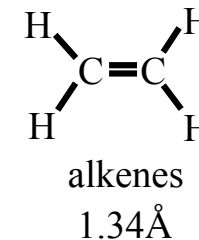
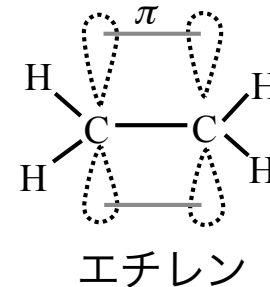
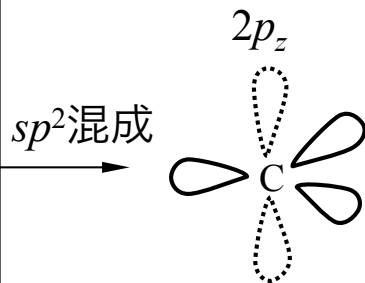
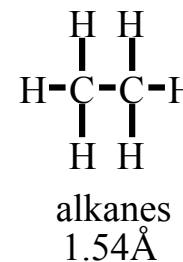
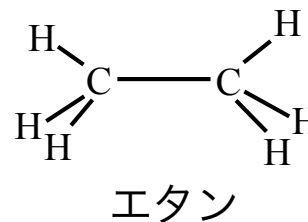
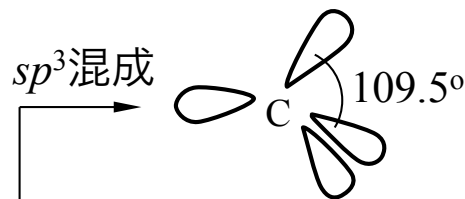
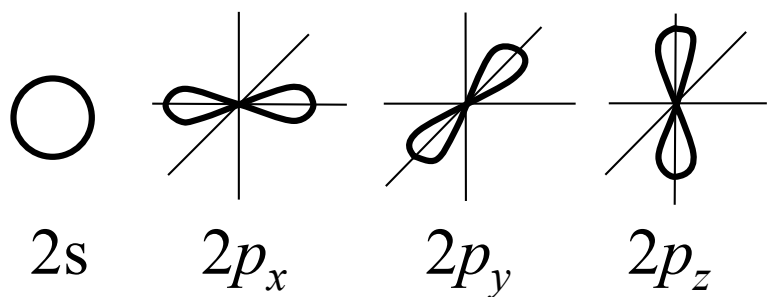
# 混成軌道



⇩ 昇位



原子軌道のエネルギーとしては損であるが、共有結合をとる結合数を増やすことによりエネルギーが得する



# 混成軌道

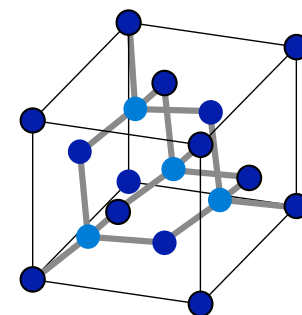
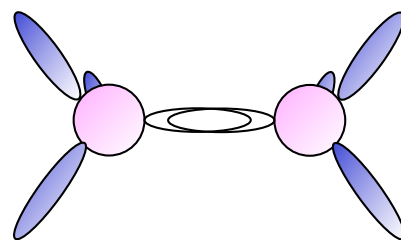
sp<sup>3</sup>混成軌道

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

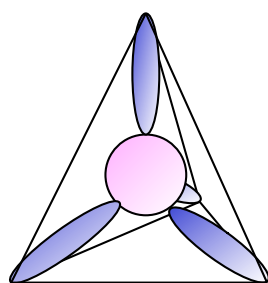
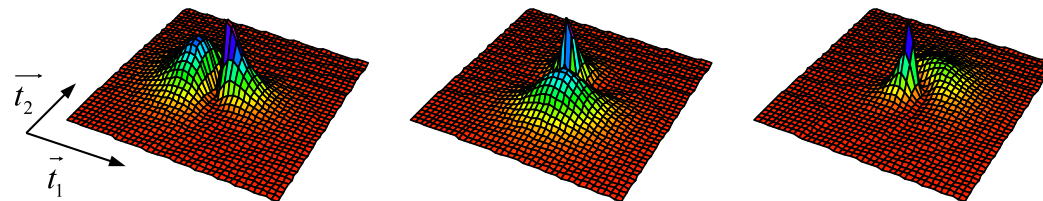
$$\psi_2 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

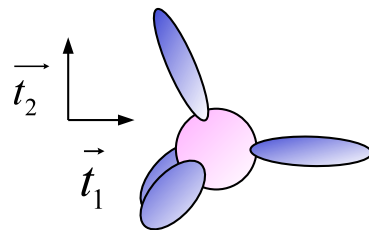
$$\psi_4 = \frac{1}{2} (\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$



ダイヤモンド構造

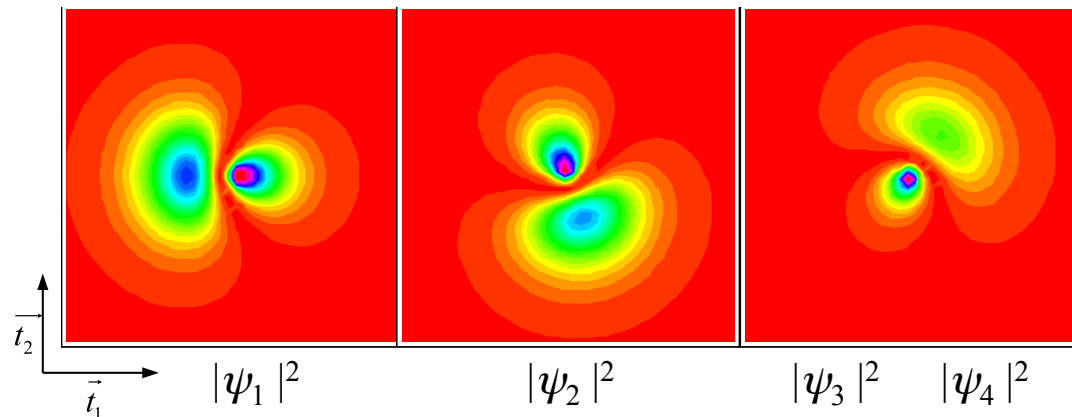


正四面体



$$\vec{t}_1 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\vec{t}_2 = \left( \frac{2}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{1}{\sqrt{6}} \right)$$



$\vec{t}_1, \vec{t}_2$  上平面での  $|\psi|^2$

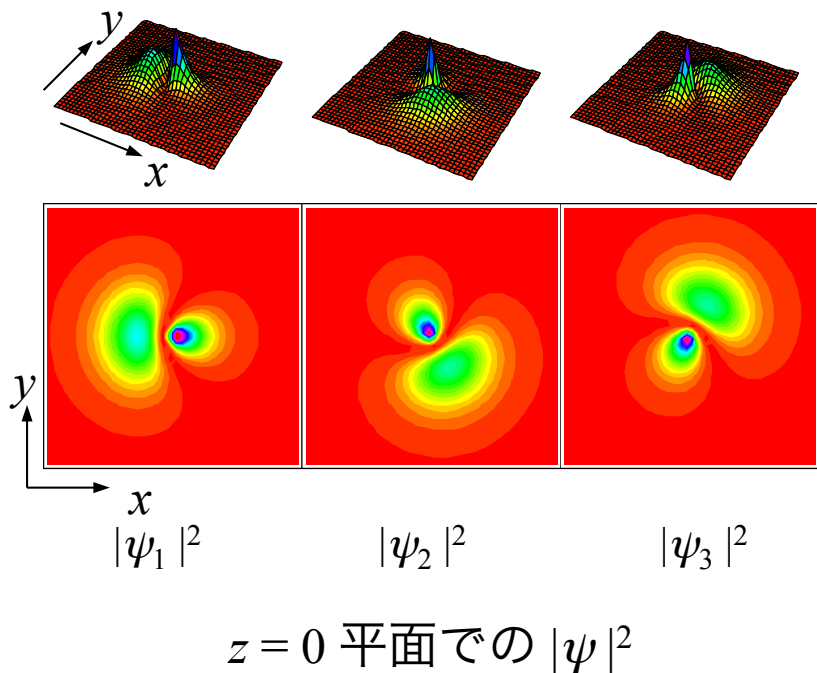
# 混成軌道

## sp<sup>2</sup>混成軌道

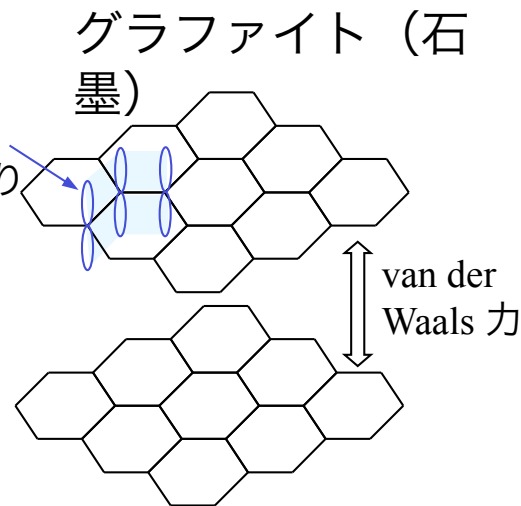
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{2p_x}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y}$$



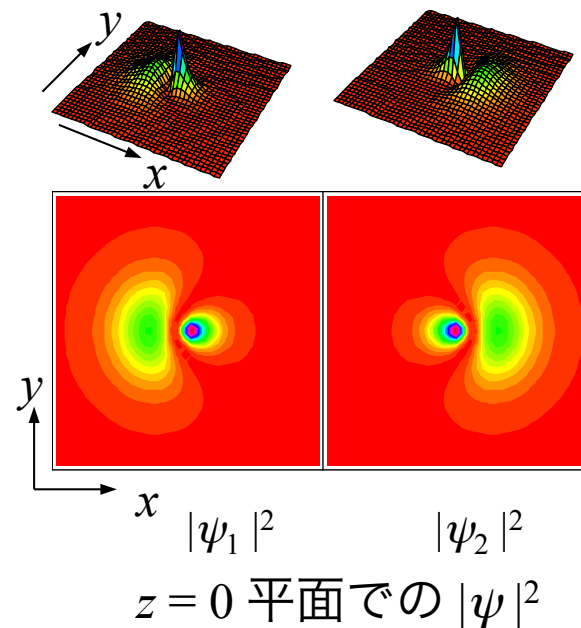
p<sub>z</sub> 軌道→  
π 軌道を形成  
π 軌道が重なり  
伝導性を示す



## sp混成軌道

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x})$$

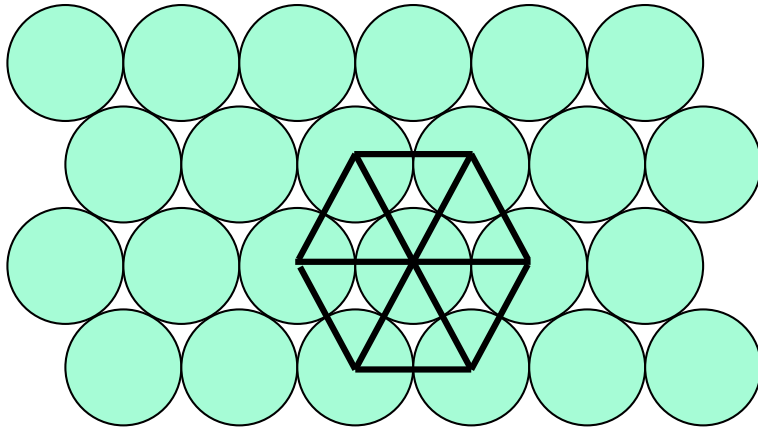
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x})$$



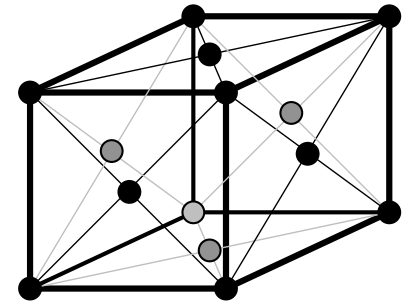
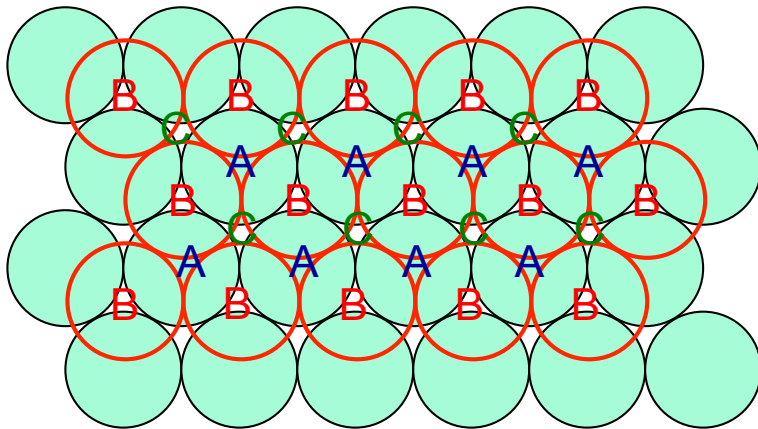
# 最密充填構造

原子を剛体球モデルで考える

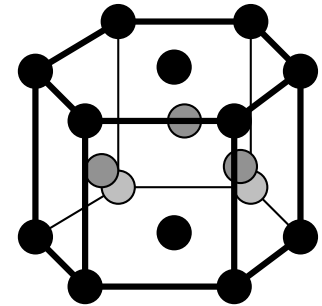
2次元の場合：六方格子が最密充填格子



3次元の場合：



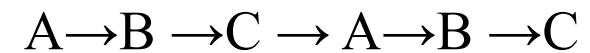
面心立方構造(fcc)



六方最密構造(hcp)

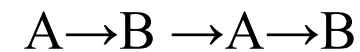
Bに2層目の剛体球を置く

3層目：Cに置く場合



面心立方構造(fcc)

Aに置く場合

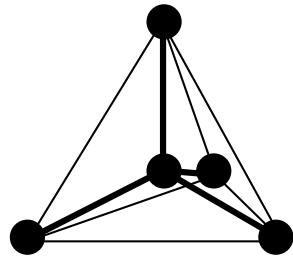


六方最密構造(hcp)

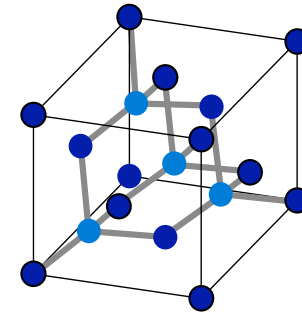
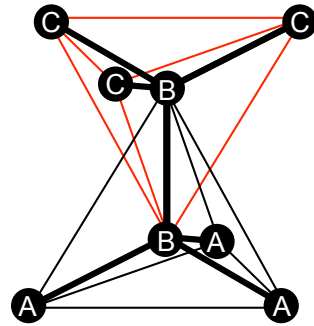


# ダイヤモンド構造・六方晶構造

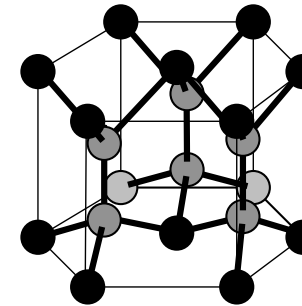
剛体球の代わりに正四面体を置く



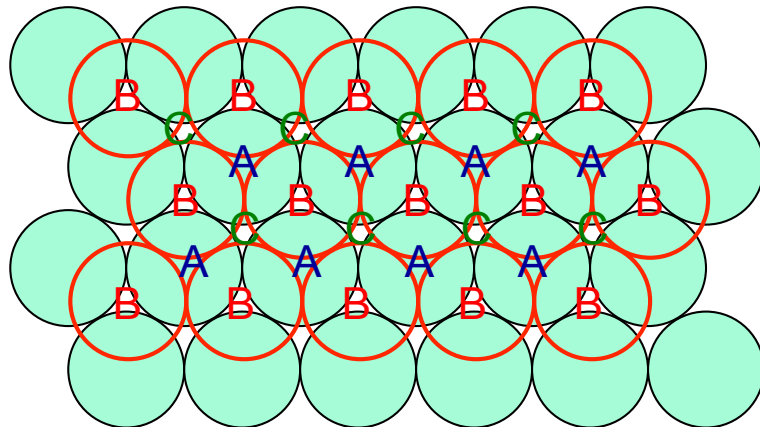
正四面体



ダイヤモンド構造



六方晶構造



$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C$

ダイヤモンド構造

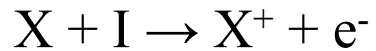
$A \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow B$

六方晶構造

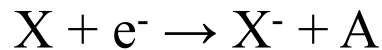
## イオン結合

# イオン結合

原子のイオン化エネルギー  $I$       中性原子から電子を1個取り去るために供給すべきエネルギー



電子親和力  $A$       中性原子に電子を1個付け加えるときに放出されるエネルギー



例) NaCl

$$\text{Na} : I = 5.14\text{eV}$$



$$\text{Cl} : A = 3.71\text{eV}$$

更に原子間の距離が縮まり NaCl 分子を作ると静電エネルギーが減少

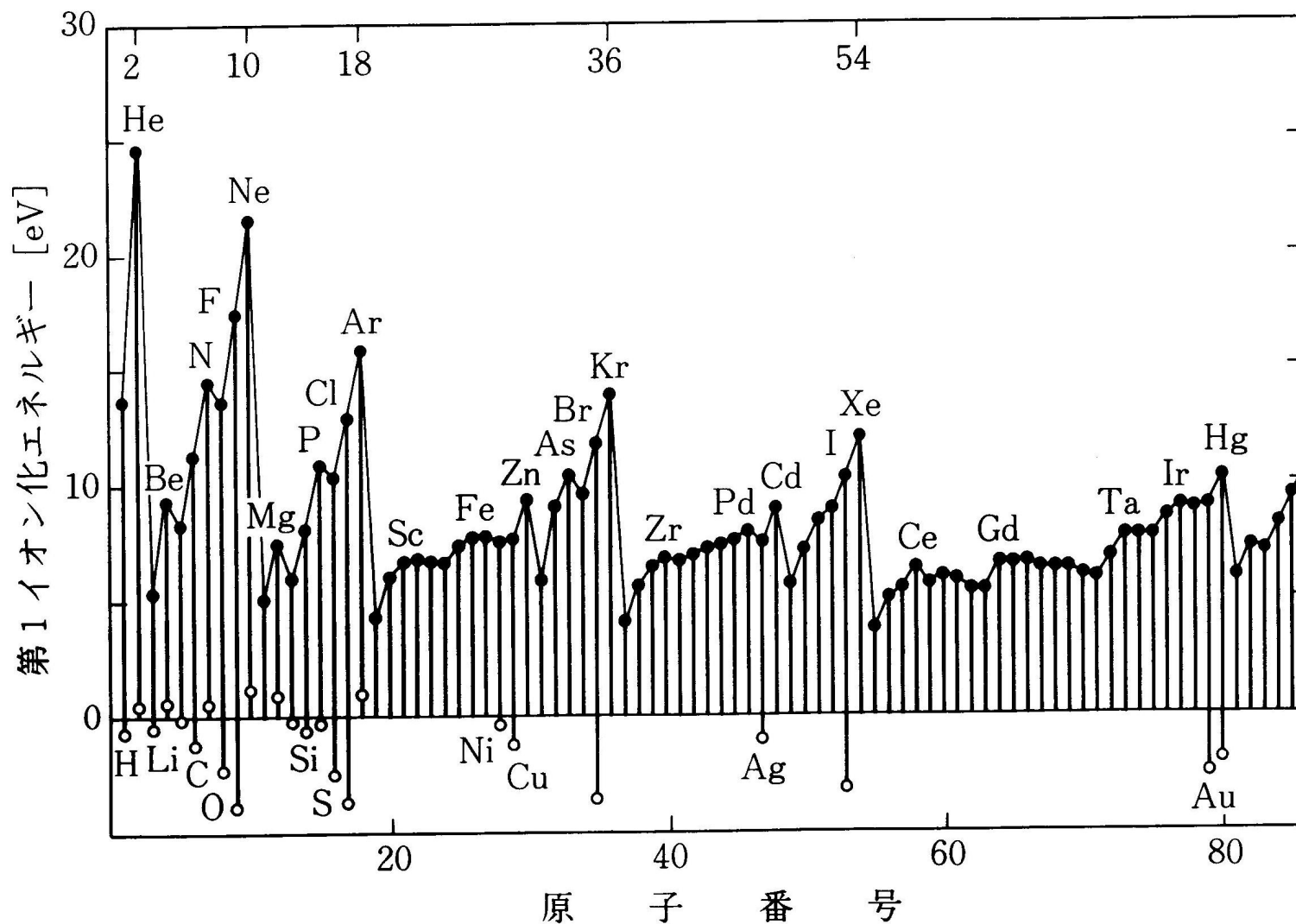
$$\begin{array}{l} \text{イオン半径} \quad \text{Na} : 0.97 \text{ \AA} \\ \quad \quad \quad \quad \text{Cl} : 1.81 \text{ \AA} \end{array} \quad \Rightarrow \quad \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \cong 5.18\text{eV}$$

(実際には4.51eV)



イオン結合エネルギー

# イオン結合



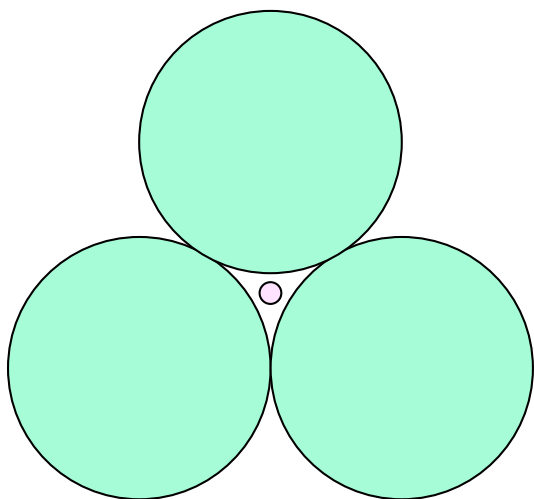
1-12 図 原子の第1イオン化エネルギー（黒丸）と電子親和度（白丸）

## 結晶の形成

結晶構造：与えられたイオン半径に応じて空間を最大に活用する条件から決定

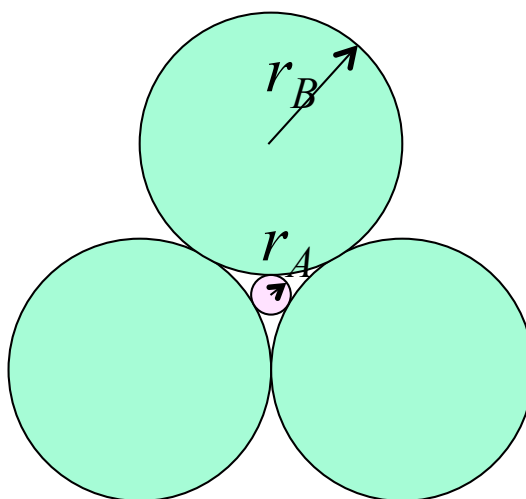
まず、イオン半径の大きなイオン球（一般に陰イオン）からなる密充填を決め、その球の充填の隙間にもう一方のイオンを入れる

例) 配位数=3

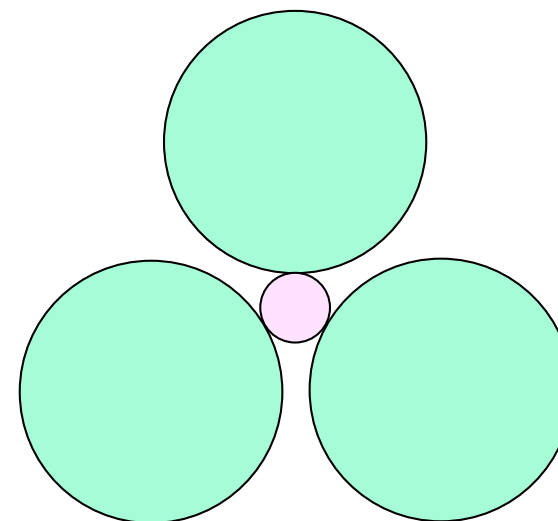


$$r_A/r_B < \frac{2\sqrt{3}}{3} - 1$$

陽イオンと陰イオン  
が接しておらず不安  
定




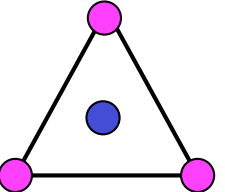
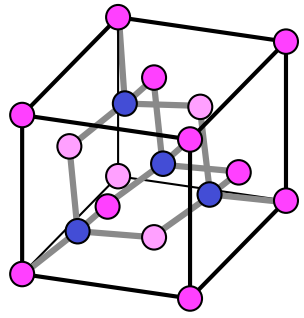
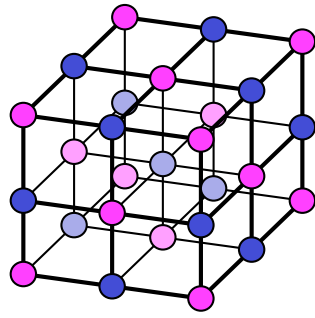
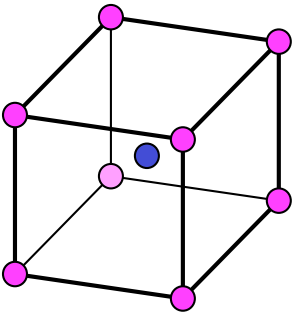
$$r_A/r_B = \frac{2\sqrt{3}}{3} - 1$$



$$r_A/r_B > \frac{2\sqrt{3}}{3} - 1$$

安定

# イオン結合

配位数	2	3	4	6	8
構造					
	鎖状構造	平面層構造	ZnS 構造	NaCl 構造	CsCl 構造
安定条件		$r_A/r_B \geq \frac{2\sqrt{3}}{3} - 1$ $\cong 0.155$	$r_A/r_B \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$ $\cong 0.225$	$r_A/r_B \geq \sqrt{2} - 1$ $\cong 0.414$	$r_A/r_B \geq \sqrt{3} - 1$ $\cong 0.732$
Mardelung 定数	1.386		1.63805	1.74756	1.76267

- 配位数の大きなものがより安定
- イオン半径から  $r_A/r_B$  を計算し、安定条件を満たす最も配位数の大きな構造をとる

# イオン結合

## イオン半径 (Å)

Li <sup>+</sup> 0.68	Be <sup>2+</sup> 0.39				B <sup>3+</sup> 0.24	C <sup>4+</sup> 0.19	N <sup>3-</sup> 1.40	O <sup>2-</sup> 1.40	F <sup>-</sup> 1.33
Na <sup>+</sup> 0.98	Mg <sup>2+</sup> 0.71				Al <sup>3+</sup> 0.55	Si <sup>4+</sup> 0.44	P <sup>3-</sup> 1.94	S <sup>2-</sup> 1.96	Cl <sup>-</sup> 1.81
K <sup>+</sup> 1.33	Ca <sup>2+</sup> 0.98	Sc <sup>3+</sup> 0.78	Ti <sup>4+</sup> 0.62				As <sup>3-</sup> 2.05	Se <sup>2-</sup> 1.96	Br <sup>-</sup> 1.96
Rb <sup>+</sup> 1.48	Sr <sup>2+</sup> 1.15	Y <sup>3+</sup> 0.93	Zr <sup>4+</sup> 0.79				Te <sup>2-</sup> 2.18	I <sup>-</sup> 2.19	
Cs <sup>+</sup> 1.67	Ba <sup>2+</sup> 1.31	La <sup>3+</sup> 1.06							

アルカリ  
金属

ハロゲン  
元素

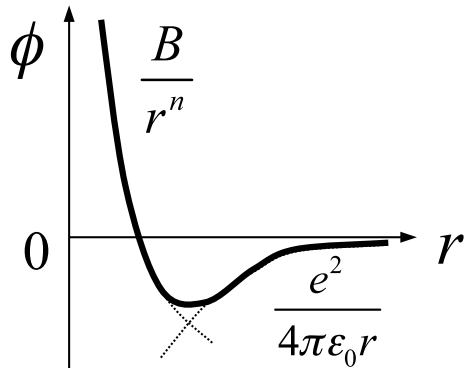
# イオン結合

1 価に帯電したイオン  $i, j$  が距離  $r_{ij}$  にあるときのポテンシャル

$$\phi_{ij} = \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}$$

イオン雲間の斥力

電子殻が完全に満たされているイオン同士の電子雲が重なると反結合軌道も電子は占めざるを得なくなりエネルギーが増大



$B, n$  : 実測値を再現するように決める  
 $n = 6 \sim 10$

結晶が  $N$  個のイオン対を含むときの全ポテンシャルエネルギー

$$\Phi = N \left( -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{j \neq i} \frac{1}{p_{ij}^n} \right)$$

$$r_{ij} = r p_{ij}$$

$r$  : 最近接イオン間の距離

$$A = \sum_{j \neq i} \frac{\pm 1}{p_{ij}} \quad : \text{Madelung 定数}$$

結合エネルギー  
(eV/イオン対)

NaCl : 7.95    NaI : 7.10    KBr : 6.92

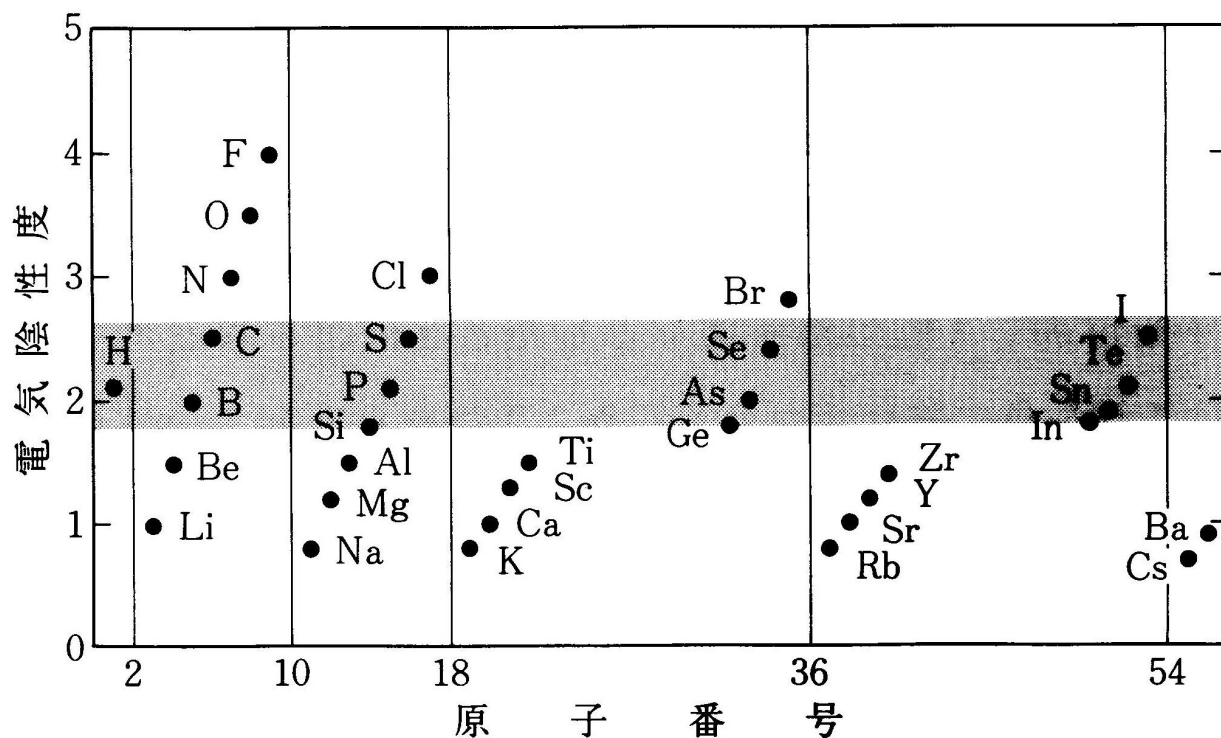
## イオン結合

大多数の固体：イオン結合と共有結合が混じり合っている

電気陰性度：イオン結合性の尺度

$$X = 0.184 (I + A)$$

X 大：原子が結合手上的の電子を自分の方へ引きつける傾向が強くなる



溝口 正「物質化学の基礎 物性物理学」裳華房より

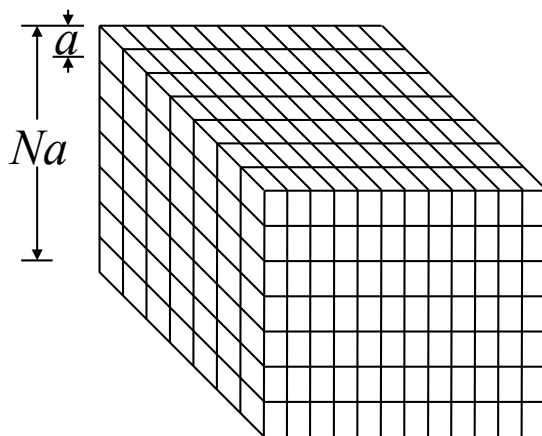
1-13 図 いくつかの元素の電気陰性度  $x$ .  $1.8 \leq x \leq 2.7$  の元素は共有結合性,  $x$  がこれより大きな元素は 2 原子分子をなし, 小さな元素は金属となる.



# 金属結合

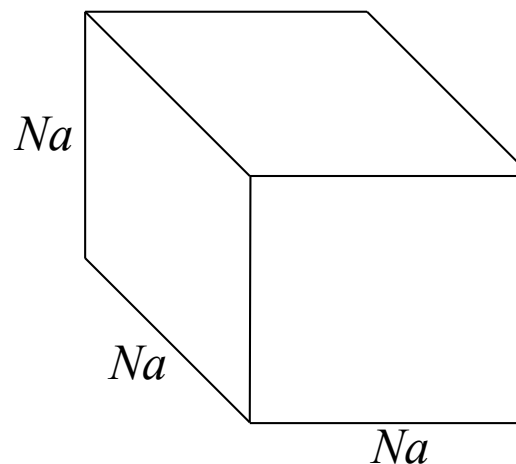
電子の波動関数が隣接原子間の距離に比べてはるかに広がっている。  
 原子の充填密度の方が隣接原子の位置よりも重要（結合は方向性をもたない）

電子の波動関数が広がることによりエネルギーが下がる



一辺  $a$  の箱に電子が閉じ込められている場合

$$E_a = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 N^3$$

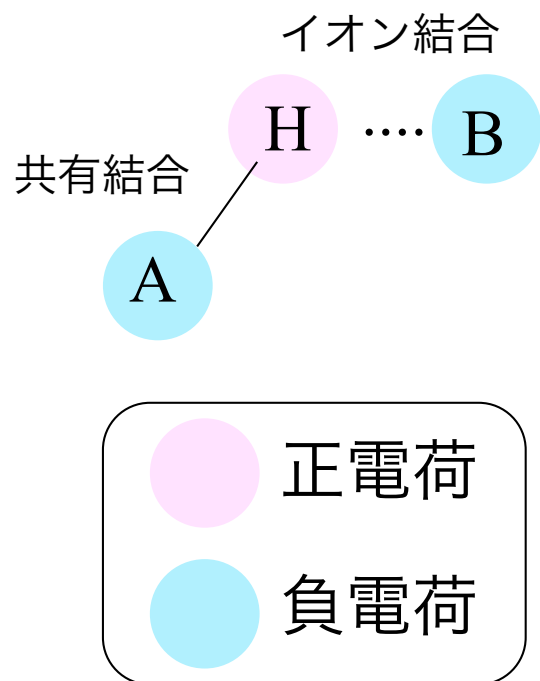


一辺  $Na$  の箱に電子が広がっている場合

$$E_{Na} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{aN} \right)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N (i^2 + j^2 + k^2)$$

$$= \frac{3^{5/3}}{5\pi^{2/3}} E_a \approx 0.58 E_a$$

## 水素結合



## 水素結合

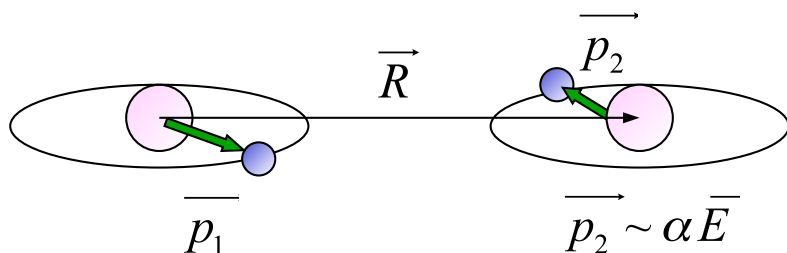
非常に弱い結合  
結合エネルギー  $\sim 0.1\text{eV}/\text{ボンド}$

例： DNA                      氷

van der Waals 結合

# van der Waals 結合

最も弱い結合  $\sim 0.1\text{eV}$



$\vec{p}_2 \sim \alpha \vec{E}$   $\alpha$ : 分極率

電気双極子モーメント

$\langle \vec{p}_1 \rangle = 0$

$\langle p_1^2 \rangle \neq 0$

$$\vec{E} = -\frac{\vec{p}_1 - 3\frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{R}}{R^2} \vec{R}}{4\pi\epsilon_0 R^3}$$

エネルギー =  $-\vec{E} \cdot \vec{p}_2 = -\alpha \frac{p_1^2 + 3\frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{R})^2}{R^2}}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6}$

Lennard-Jones 型ポテンシャル

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

閉殻電子雲による反発力      van der Waals 力

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon$ (eV)	3.1	10.4	14.0	20.0
$\sigma$ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98
Tm [K]	24.48	83.95	116.55	161.25

