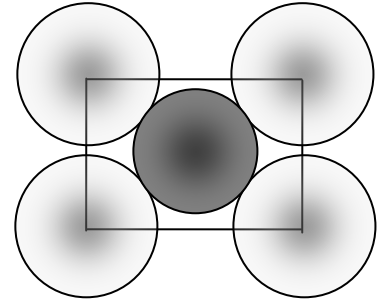


1. アルカリ金属とハロゲンからなるイオン結晶には塩化セシウム構造と塩化ナトリウム構造がある。平衡最近接イオン間距離や斥力の距離変化の強さを示す定数が同じである場合、どちらの構造が有利か、理由とともに答えよ。

格子エネルギーは $U_{tot} = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$ と表わされる。従って、平衡最近接イオン間距離 R_0 や斥力の距離変化の強さを示す定数 ρ が同じである場合、単純に考えるとマーデルング定数 α が大きいほうが格子エネルギーがより下がるので、構造的に安定となるはずである。従って、 α がより大きい塩化セシウム構造のほうがマーデルングエネルギー的には好ましい。

では、なぜ塩化セシウム構造よりも α が (約 1%ではあるが) 小さい塩化ナトリウム構造が存在するのであろうか? 右図は塩化セシウム構造の単格子を(110)面で切断した時の断面である (右図では体心位置に正イオンを置いた単格子で考えており、四隅の白っぽい丸が負イオン(イオン半径 b とする)、中央が正イオン(イオン半径 a) を示す。) イオン半径の考えが適応できるとすると、正イオンを挟んで隣り合う負イオンの距離は $2(a+b) = 2R_0$ である。このとき、最近接の負イオン間 (図では上下のペア) の距離は $2R_0/\sqrt{3}$ となるが、負イオンの大きさが正イオンよりもある程度以上大きくなると負イオン同士が重なり合ってしまう。そうならないためには $2R_0/\sqrt{3} > 2b$ でないといけない。従って、 $R_0/\sqrt{3} = (a+b)/\sqrt{3} > b$ 、すなわち $a/b > \sqrt{3} - 1 \approx 0.73205\dots$



でないといけない。ちなみに教科書 p.78 表 9 より、NaCl で $a/b \approx 0.536$ 、CsCl で $a/b \approx 0.923$ である。

2. 共有結合と金属結合の類似点と相違点について述べよ。

共有結合性結晶の例として、14族元素では sp^3 混成により等方的な四方向に (一重の) 共有結合を形成してダイヤモンド構造となる (但し炭素は sp^2 混成で平面構造となる場合がある)。共有結合ではスピン状態が異なる電子対を隣接する原子で共有することで電子構造の安定化 (スピンを介した交換相互作用) し、凝集力を生み出している。このとき、共有結合では結合する原子間に局在する電子対を結合保ちつつ出来るだけ離すようにしているため、ダイヤモンドのように原子密度の低い結晶となる

一方、1~13(4B~7B)族の元素では近接原子間での電子の共有を行わず、原子状態では束縛されていた価電子を、試料内を自由に移動できる自由電子として解放 (イオン核全体で共有) し、移動可能な空間を原子レベルからミクロンサイズ以上まで大きく広げることで運動エネルギーを大幅に低下させている。この電子系のエネルギー低下が凝集力を生み出している。

共有結合と金属結合の比較において、ともに電子を複数の原子で共有している点では似ているが、共有される電子が共有結合では隣接する原子間位置において局在しているのに対して、金属結合では試料全体の原子に渡って自由に移動できる (遍歴的) 点が異なっている。

独り言: 何故 1~13(4B~7B)族の元素では近接原子間で電子の共有を行わないのであろうか?