

# 固体化学 I

東北大学 教授 博士 玉井 康勝 著  
東北大学 助教授 博士 富田 彰

朝倉化学講座 16

朝倉書店

54.19  
153  
:1

# 固体化学 I

玉井康勝 著  
富田 彰

朝倉化学講座

16



## 著者略歴

たま い やすかつ  
玉井 康勝

大正 10 年 東京に生まれる  
昭和 19 年 東京帝国大学第一工学部卒業  
昭和 23 年 東京大学理工学研究所助手  
昭和 35 年 東京都立大学工学部講師  
昭和 37 年 東北大学非水溶液化学研究所  
教授となり現在に至る。工学博士

とみ た ちかる  
富田 彰

昭和 15 年 大阪に生まれる  
昭和 38 年 東京大学工学部卒業  
昭和 43 年 東北大学助手  
昭和 52 年 東北大学非水溶液化学研究所  
助教授となり現在に至る。工学博士

朝倉化学講座 16

## 固体化学 I

昭和 48 年 1 月 20 日 初版第 1 刷発行  
昭和 53 年 3 月 20 日 第 5 刷発行

著者承認  
検印省略

著者 玉井 康勝  
富田 彰

発行者 朝倉 鑛造  
東京都新宿区新小川町 2 の 10

印刷者 林 清 市  
東京都新宿区新小川町 1 の 6

発行所

株式会社 朝倉書店

東京都新宿区新小川町 2 の 10  
郵便番号 162  
電話 東京 (260) 0141 番 (代)  
振替口座 東京 6-8673 番  
自然科学書協会会員

© 1973

中央印刷・渡辺製本

<無断複写・転載を禁ず>

3343-141516-0032

## 序にかえて

-k596/02

Linus Pauling は今世紀の前半から後半にかけて活躍した最も偉大な科学者の一人である。彼が本格的に化学の勉強をはじめたのはカリフォルニア工科大学で A. A. Noyes の指導を受けた時期と考えられるが、この前途有望なる青年のここでの最初の任務は名著 Noyes and Sherill “Chemical Principles” 中の演習問題を解くことであった。同書の特色は解説が少なく演習問題が多いことである。Pauling の回想によれば、彼は 1922 年の夏の間、毎夜をこの仕事にあてて、命ぜられた全部の問題を解決したという。同書の問題は精選されたものであったから、彼自身のためにもこの演習は報い多いものであったと思われる。

化学の方法論は本を読むだけでは身につかない。手を動かしてはじめて本当に役に立つ理解がえられることは、1920 年代における Pauling の場合にも事実であったようである。

イギリスの著名な有機化学者 Sir Robert Robinson が述べているように、化学は昔は記述的な科学であって、記憶にたよる学問であった。それが現在は立派な体系をもった精密科学に進展した。したがって化学でも物理学と同じように演習が大切となった。ただし化学では物理学とはちがった形の演習が必要であり、とくに有機化学を中心とするものは独自の性格をもつのである。

本講座はとくに演習を重視している点に特色がある。ただし本講座における演習は在来の演習書にみられるような、単に計算をする技術を与えるもの、あるいはテキストの知識を整理するだけのものではない。化学の基本的な方法論、いちじるしく進展する化学の学習に最も有用な方法論に習熟させることを目的とするものである。

33617

本講座は日本の化学の最前線で活躍しておられる代表的な科学者によって、各分野で最も重要な化学的な考え方、探究の方法が取り上げられている。頭で覚えたものは忘れやすいが、身体で覚えたものは長く残って役に立つものである。読者諸君がこの講座によって化学を本格的に勉強されることを祈る次第である。

1971年2月

編 集 者

## は し が き

固体化学という学問分野はまだ確立されたものとなっていないが、近年急速にその重要性が認められつつある領域である。固体物理学、結晶化学、材料科学などの関連分野における体系化はすでにかなり行なわれており、わが国においてもいくつかの成書が出されているが、固体化学ということになると二、三の翻訳書があるだけで、十分な学問体系としての位置を占めているとはいいがたい。すなわち、化学の三本柱である構造、物性、反応をすべて含み、しかもそれらの間の有機的結合を指向した教科書はこれまで存在していなかった。このような空隙を埋めるべく企画されたのが本書である。

本書は2巻にわかれ、第I巻には主として固体構造化学が、第II巻には物性化学、反応化学が収められている。構造化学においては、原子・分子の構造からはじまり、結晶・非晶質固体の構造、固体表面の構造のほか、電子物性、機械物性の理解に必要な電子構造と結晶格子の欠陥構造について述べてある。さらに反応論の基礎ともいえる相の問題もこの巻に含めてある。第II巻の物性論に関しては、一般的なことは材料科学の教科書にくわしいので、本書では化学的現象に関係の深い項目だけをとりあげて重点的に解説を試みた。反応論についても、従来十分な取り組みがなされていないようであるので、できるだけ紙面をさいてその体系化に努めた。また全体を通じて化学的なもの見方が身につくように心がけた。そのため記述的となり理論的な厳密さに欠ける点があると思う。不足の箇所は固体物理の教科書などで補っていただきたい。

記述は、量子力学、熱力学などの物理化学の基礎を学んだ人には誰にでもわかるようにしたつもりである。また、本講座の刊行の趣旨の一つである演習の充実

にも十分配慮した。本文で得た知識を整理し、理解を深めるほかに、本文で書きつくせなかった点を補う役目ももたせた。演習に対する解答もかなりくわしく記しておいたので、独学の場合でも十分の効果をあげると信じる。

最後に、写真の引用を心よく許可くださった多くの方々に感謝すると同時に、いろいろと手数をおかけした朝倉書店編集部各位に厚くお礼を申しあげたい。

1972年12月

玉 井 康 勝  
富 田 彰

# 目 次

<b>第1章 固体の化学結合</b> .....	1
§1. 原子と分子 .....	1
1.1 原子軌道関数 .....	1
1.2 原子の電子構造 .....	4
1.3 分子軌道関数 .....	7
§2. 化学結合の種類 .....	8
2.1 イオン結合 .....	8
2.2 共有結合 .....	11
2.3 イオン結合と共有結合 .....	12
2.4 金属結合 .....	15
2.5 二次的な結合 .....	17
演習問題 .....	18
<b>第2章 結晶の構造</b> .....	21
§3. 原子の配列 .....	21
3.1 空間格子 .....	21
3.2 ミラー指数 .....	23
3.3 逆格子 .....	23
§4. 結晶の構造解析 .....	25
4.1 回折の原理 .....	26
4.2 X線回折の実験方法 .....	27



4.3	簡単な結晶構造の決定	29
4.4	分子パラメーター決定の原理	30
4.5	その他の方法	31
§5.	結晶の分類と構造	31
5.1	共有結晶の構造	33
5.2	金属結晶の構造	36
5.3	イオン結晶の構造	38
5.4	2種以上の金属を含むイオン結晶	42
5.5	分子結晶	46
5.6	各結晶構造の比較およびまとめ	49
	演習問題	51
<b>第3章</b>	<b>非晶質の構造</b>	<b>54</b>
§6.	非晶質の構造	54
6.1	ガラス状態	54
6.2	無機ガラス	55
6.3	有機高分子化合物の骨格構造	58
6.4	有機高分子化合物の高次構造	63
	演習問題	65
<b>第4章</b>	<b>固体の電子構造</b>	<b>68</b>
§7.	古典的電子論	68
7.1	古典的自由電子模型	68
7.2	Sommerfeld の自由電子模型	69
§8.	固体のバンド理論	72
8.1	バンド理論	73
8.2	固体におけるエネルギーバンドの形成	75
8.3	種々の固体のバンド構造	77

演習問題	79
<b>第5章 欠陥構造と原子の移動</b>	<b>81</b>
§9. 結晶の欠陥構造	81
9.1 点欠陥	81
9.2 線欠陥	82
9.3 面欠陥	84
9.4 欠陥の熱力学	86
9.5 平衡における電子欠陥の数	89
§10. 拡散	91
10.1 拡散の機構	92
10.2 拡散係数	93
10.3 カーケンドール効果	96
10.4 イオン結晶中の拡散	97
演習問題	98
<b>第6章 固体の表面</b>	<b>101</b>
§11. 表面エネルギー	101
11.1 表面過剰量と表面エネルギー	101
11.2 表面エネルギーの大きさ	103
§12. 清浄結晶表面の原子構造	106
12.1 清浄表面を用いた表面の研究	106
12.2 表面の原子配列	108
12.3 吸着による表面構造の変化	111
§13. 実在表面の構造	113
13.1 多孔質固体の表面	114
13.2 非晶質固体の表面	116
§14. 表面の微細構造	117

14.1	幾何学的形状	118
14.2	結晶表面の微細構造	118
14.3	加工した金属の表層構造	121
	演習問題	122
<b>第7章</b>	<b>相と相転移</b>	124
§15.	平衡状態図	124
15.1	相 律	124
15.2	一成分系	125
15.3	二元系の自由エネルギー	126
15.4	全率固溶体	128
15.5	二元共晶系	130
15.6	その他の二元不変系反応	132
15.7	三元系状態図	134
§16.	相 転 移	135
16.1	相転移の種類	135
16.2	潜熱をともなう相転移	136
16.3	合金の秩序・無秩序転移	138
16.4	その他の秩序・無秩序転移	141
§17.	非平衡の相転移	145
17.1	非 平 衡 相	145
17.2	鋼のいろいろな相	147
17.3	合金の熱処理と微細構造	149
	演習問題	152
<b>第8章</b>	<b>結 晶 成 長</b>	157
§18.	結 晶 成 長	157
18.1	均質核生成	157

18.2 不均質核生成 .....	159
18.3 結晶成長 .....	161
18.4 単結晶の製造 .....	163
演習問題 .....	166
参 考 書 .....	168
演習問題解答 .....	169
付録 1. 元素の周期律表 .....	185
付録 2. 物理定数の値と換算表 .....	186
索 引 .....	187

# 第 1 章 固体の化学結合

## §1. 原子と分子

固体に限らず物質の構造、物性などを理論的に解明するには、原子あるいは分子の電子状態が正しく記述されねばならない。これは量子力学的取り扱いによって原理的には可能となるのであるが、実際に化学の分野で問題になるような複雑な物質に対しては、何らかの近似が必要である。これが量子化学の立場である。この節では、量子化学の基礎からはじまって、原子がどのように作られ、さらに分子の構造がどのように決められていくかを述べるのであるが、量子化学については本講座の他の巻で詳しく解説されていることでもあるので、後の議論に必要なとるごく重要な筋道だけを復習するにとどめたい。

### 1.1 原子軌道関数

原子核のまわりの電子のエネルギーや分布を知るには、シュレーディンガーの波動方程式 (wave equation) を解かねばならない。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \phi = 0 \quad (1.1)$$

$m$  は電子の質量、 $h$  はプランクの定数、 $E$  は電子の全エネルギー、 $V$  はポテンシャルエネルギー、 $\phi$  は電子の波動関数 (wave function) である。この関数によって電子の分布状態が立体的に表現できるのである。

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (1.2)$$

で表わされるハミルトン演算子を用いると、式 (1.1) は

$$H\psi = E\psi \quad (1.3)$$

と書ける。式 (1.2) の中のポテンシャル関数の形を決めてこの式を解けば、固有関数 (eigen function)  $\psi$  とそのときの固有値 (eigen value)  $E$  が求められるのである。単一原子中の電子の波動関数である原子軌道関数 (atomic orbital) をまず求めよう。その中でも最も簡単な系である原子核のまわりの電子が1個だけの系を考える。H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup> のように、電荷  $ze$ 、質量  $M$  の核と、電荷  $-e$ 、質量  $m$  の電子1個からなる系である。このとき、核と電子の距離を  $r$  とすれば  $V$  は  $-ze^2/r$  としていいから

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{ze^2}{r} \quad (1.4)$$

となる。ポテンシャル項が球対称であるので、直角座標を極座標におきかえると次のような変数分離ができて解くのが容易になる。

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi) \quad (1.5)$$

これを式 (1.3) に代入して解くのであるが、結果だけを示すと

$$R_{nl}(r) = - \left[ \left( \frac{2z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \exp\left(\frac{-\rho}{n}\right) \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right) \quad (1.6 a)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right\}^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) \quad (1.6 b)$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi) \quad (1.6 c)$$

となる。ただし  $P_l^{|m|}(\cos \theta)$  はルジャンドルの陪関数、 $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$  はラゲールの陪多項式といわれるものである。また

$$\rho = \frac{z}{a_0} r \quad (1.7)$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (1.8)$$

で、 $a_0$  はボーア半径といい、水素原子の最小軌道の半径  $0.529 \text{ \AA}$  に等しい。このような連続・1価・有限な解をもつための条件として

$$\alpha = m_l^2; \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.9 a)$$

$$\beta = l(l+1); \quad l = |m_l|, |m_l|+1, \dots \quad (1.9b)$$

$$E = -\frac{2\pi^2 m z^2 e^4}{n^2 h^2}; \quad n = l+1, l+2, \dots \quad (1.9c)$$

でなければならない。つまり水素類似原子が意味のある波動関数をもつためには、その固有エネルギーは、 $n$  という整数値によってきめられるとびとびの値しかとり得ないことになる。式 (1.9) を整理すると、

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.10a)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.10b)$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l \quad (1.10c)$$

という値をとることがわかる。 $n$  を主量子数 (principal quantum number),  $l$  を方位量子数 (azimuthal quantum number),  $m_l$  を磁気量子数 (magnetic quantum number) という。 $n=1$  のときの  $E$  の値は式 (1.9c) より  $-13.60\text{eV}$  となるが、これは水素原子のスペクトルより求めた実測値とよく一致する。 $n=1$  の状態 (このとき、式 (1.10) より  $l=0, m_l=0$ ) が最もエネルギー的に安定で基底状態 (ground state) という。 $n$  が増すにつれてエネルギーは高くなっていき、しかもエネルギー準位間の間隔はせばまっていく。 $n \rightarrow \infty$  では  $E=0$  になり、水素原子が  $\text{H}^+$  と電子に解離した状態に対応する。 $n=2$  の場合には、式 (1.10) より、 $l=0, l=1$  の二つの状態があり得る。これをそれぞれ  $2s, 2p$  と名づける。 $l=0, 1, 2, 3, \dots$  に対して  $s, p, d, f, \dots$  という記号を割りあてることになっている。たとえば、 $n=0, l=1$  に対しては  $1s$  であり、 $n=3, l=2$  に対しては  $3d$  である。これらのそれぞれの状態に対応をする波動関数は、式 (1.5), (1.6) によって表現できる。いくつかの具体例を示しておこう。

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{z^*}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-\rho^*) \quad (1.11a)$$

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z^*}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho^*) \exp\left(\frac{-\rho^*}{2}\right) \quad (1.11b)$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z^*}{a_0} \right)^{3/2} \rho^* \exp\left(\frac{-\rho^*}{2}\right) \sin\theta \cos\phi \quad (1.11c)$$

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z^*}{a_0} \right)^{3/2} \rho^* \exp\left(\frac{-\rho^*}{2}\right) \sin\theta \sin\phi \quad (1.11d)$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z^*}{a_0} \right)^{3/2} \rho^* \exp\left(\frac{-\rho^*}{2}\right) \cos\theta \quad (1.11 e)$$

$z^*$  は有効核荷電 (effective nuclear charge) といわれるもので電子によるシールド効果 (shielding effect) を考慮したものである。  $\rho^*$  は  $(z^*/a_0) \cdot r$  である。  $\psi_{1s}$ ,  $\psi_{2s}$  は  $\theta$ ,  $\phi$  を含まないので、これらの波動関数で表現される電子の空間分布は球対称となる。また  $\psi_{2p_x}$ ,  $\psi_{2p_y}$ ,  $\psi_{2p_z}$  はそれぞれ  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸を対称軸とすることがわかる。 図1にこ

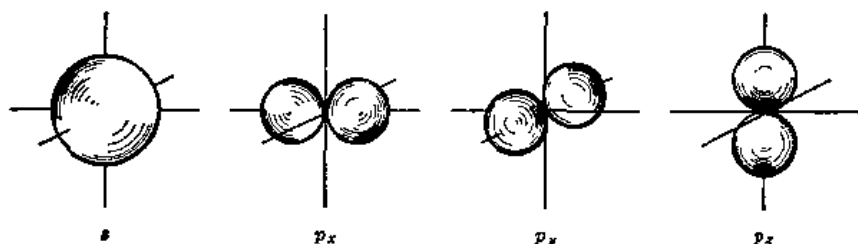


図1  $s$  と  $p$  軌道関数の角依存性 (これらの平方が電子密度を表わす)

これらの原子軌道関数の形を示したが、 $p$  軌道関数は2個のボールを重ね合わせたような形に電子が分布しており、 $s$  軌道とちがって方向性をもっている。

## 1.2 原子の電子構造

次に1個以上の電子をもつ原子の電子構造について述べる。  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  の3量子数によって決められる各軌道に電子を割りふることによって基底状態の電子配置 (electronic configuration) をきめるのであるが、それは次のような規則に従って機械的に割りふっていけばよいのである。

(i) 同じエネルギー準位を2個以上の電子が占めることはできず、しかもこの2個の電子は  $S=1/2$ ,  $S=-1/2$  という異なるスピン量子数 (spin quantum number) をもたねばならない。これをパウリの排他則 (Pauli's exclusion principle) という。

(ii) エネルギーの低い軌道から順に入っていく。この順序は大体  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, \dots$  である。

(iii) 同じエネルギーの軌道では、できるだけ別の軌道に入り、しかもスピンの平行になるようにする (スピン量子数を同一にする)。これをフントの規則



(Hund rule) という。

これらの規則に従って電子配置を決めていく。1s 軌道に1個電子を入れると水素、2個入れるとヘリウムができる。1s 軌道はこれで満員なので3個目は2sに入る。これがリチウムである。この入りかたを普通  $(1s)^2(2s)^1$  と表現する。2s に2個入ってしまうと、今度はさらにエネルギーの高い2p 軌道に入っていく。2p 軌道は  $l=1$  だから式 (1.11) あるいは図1に示したように、 $m_l=1, 0, -1$  の3種の軌道がある。したがって電子は6個まで入ることができる。表1に原子番号40までの元素について、その電子配置を示した。これを見れば、ただちにその原子の基底状態の電子配置がわかる。たとえばアルゴンならば、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$  である。ヘリウム、ネオン、アルゴンのようないわゆる希ガス類は、すべての軌道が完全に満たされているため球対称の電子分布をもち、非常に安定である。リチウム、ナトリウムのようなアルカリ金属は、1個の電子を放出するとこのような安定な構造をとることができるので、陽イオンになりやすい。逆に、ハロゲン原子であるフッ素、塩素、臭素などは、あと1個電子をとりこんで陰イオンになって安定になろうとする。炭素とケイ素を比較してみ

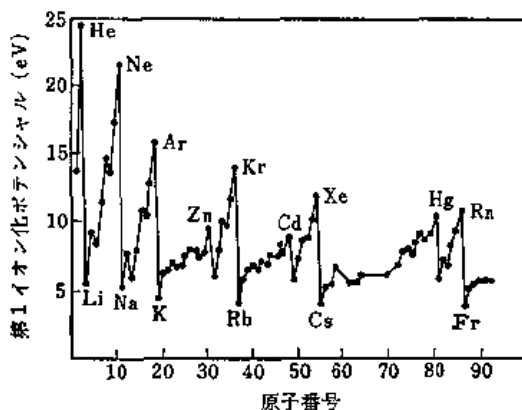


図2 原子番号による第1イオン化ポテンシャルの変化

ると、満たされた内側の殻を除けば、 $(2s)^2(2p)^2$  と  $(3s)^2(3p)^2$  であるからその電子配置はよく似ていることがわかる。このような組合せにおいてはその化学的