

3. 化学結合と物質の構造・性質

34. 電子配置と結合

(5)

原子価：原子の電子のうち，共有結合に関与する電子の数のこと。

36. 分子の極性

電気陰性度について

共有結合している原子がその共有電子対を引きつける能力をいう。

希ガスは化学結合をもたないため，電気陰性度が定義されない。

つまり，電気陰性度の値がない。

1. 電気陰性度の差と電荷の片寄り

結合原子間の共有電子対は電気陰性度の大きい方の原子に引きつけられる。

その結果，電気陰性度が大きい方の原子は負の，小さい方の原子は正の電気を帯びる。

つまり，電気陰性度の大きい原子は電氣的に陽性，小さい原子は電氣的に陰性である。

そこで，電荷の片寄りを明確にするために，陽性の大きい原子の元素記号の上には $\delta+$ を，陰性の大きい原子の元素記号の上には $\delta-$ をつけて表すことがある。

たとえば HCl では，電気陰性度の大きさが $H < Cl$ だから， $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl}$ と表す。

(δ は差や変化を表すギリシャ文字の記号 Δ の小文字で，「多少，幾分，やや」を意味する)

一般に，結合原子間の電気陰性度の差が大きいほどその結合のイオン結合性が大きく，

$\delta+$ の原子は負に帯電した原子と， $\delta-$ の原子は正に帯電した原子と反応しやすい。

2. 電気陰性度の定義

電気陰性度の定義にはいくつかの種類があるが，

代表的な定義は，マリケンの定義とポーリングの定義である。

マリケンの電気陰性度の定義

陰イオンになりやすい傾向を指標にし，

原子のイオン化エネルギーと電子親和力の相加平均を電気陰性度と定義した。

$$X = \frac{E_I + E_A}{2} \text{ [eV]}$$

X ：電気陰性度， E_I ：イオン化エネルギー， E_A ：電子親和力

ポーリングの電気陰性度の定義

異なる原子 A と B が結合すると，A と B の間に極性による引力が生じるため，

A-B の結合エネルギー D_{A-B} [eV] は，A-A の結合エネルギー D_{A-A} [eV] と B-B の結合

エネルギー D_{B-B} [eV] の平均値 $\frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})$ [eV] より常に大きい。

ここで、 D_{A-B} と $\frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B})$ の差、

すなわち AB 間の極性による結合エネルギーの項を Δ_{A-B} [eV] とおくと、

$$\Delta_{A-B} = D_{A-B} - \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B}) > 0$$

Δ_{A-B} は原子 A と原子 B の電気陰性度の差が大きいほど大きいと考えたポーリングは、原子 A の電気陰性度 x_A と原子 B の電気陰性度 x_B の差の大きさ $|x_A - x_B|$ を、

$$|x_A - x_B| = \sqrt{\Delta_{A-B}}$$
 と定義し、

さらに、水素の電気陰性度を 2.1 [eV] とおいて電気陰性度の基準値とし、それをもとに、各原子の電気陰性度を決めた。

一般に使用されているのはポーリングの電気陰性度である。

3. 主な非金属元素の電気陰性度（ポーリングの定義より）

化学反応は原子間の電子のやりとりの反応といえるので、

電気陰性度は化学反応、とくに有機化学反応のしくみを理解する上で重要である。

有機化学反応で重要な元素の電気陰性度

$$F(4.0) > O(3.5) > N, Cl(3.0) > Br > C, S, I(2.5) > P, H(2.1)$$

4. 共有結合の化合物を構成する原子の酸化数の決め方と電気陰性度

共有結合性の化合物中の原子の酸化数を決めるときの約束

共有電子対を引き込んだ原子（電気陰性度が大きい方の原子）は、

共有結合相手の原子（電気陰性度が小さい方の原子）から電子を奪ったものと見なし、

電気陰性度の大きい方の原子は相手原子から奪った電子の数だけ酸化数が負に、

電気陰性度の小さい方の原子は相手原子に奪われた電子の数だけ酸化数が正にする。

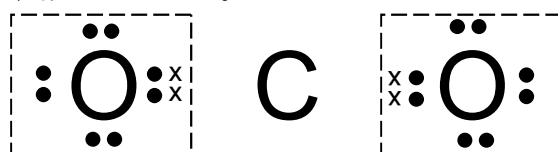
たとえば、 CO_2 の場合、

電気陰性度の大きさが $C < O$ だから、C と O の共有電子対は O に片寄っている。

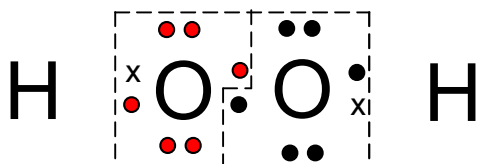
よって、C の 4 個の価電子（下図×）がすべて O に奪われたものとみなし、

C の酸化数は +4。また、各 O は、C の価電子を 2 個ずつ奪ったものとみなし、

それぞれの O の酸化数は -2 となる。



また、同じ原子同士の共有結合の場合、原子間の電気陰性度の差が 0 だから、共有電子対の片寄りが無い。よって、その結合は原子の酸化数に影響しない。たとえば、 H_2O_2 の場合、それぞれの O は H の価電子を 1 個奪っただけとみなされるので、その酸化数は -1 となる。(H は価電子を奪われたものとみなされるのでその酸化数は +1)



水素原子の価電子は x で、2 つの酸素原子の価電子は赤丸と黒丸で区別して示した。

補足 1

原子がとれる最高酸化数・最小酸化数と価電子数

原則として、

原子のとれる最高酸化数は、その原子の価電子数が 0 になるとき失う電子の数

原子のとれる最小酸化数は、その原子の価電子数が 0 になるとき獲得する電子の数

たとえば、N は価電子数が 5 だから、価電子数が 0 になるとき、

5 個の価電子を失って 0 になる場合と、3 個の電子を得て 0 になる場合がある。

このとき、前者の N の酸化数は +5、後者の N の酸化数は -3 である。

補足 2

化合物中の O の酸化数 -2 と H の酸化数 +1 を酸化数決定の基準とする理由

O については、

O の化合物が多いことと、O の電気陰性度は F の次に大きく、

結合相手が F や O 以外の場合、共有電子を我が物とし、最小酸化数 -2 をとることによる。

(O の価電子数は 6 だから、価電子数が 0 になるとき獲得する電子数は 2 個である)

H については、

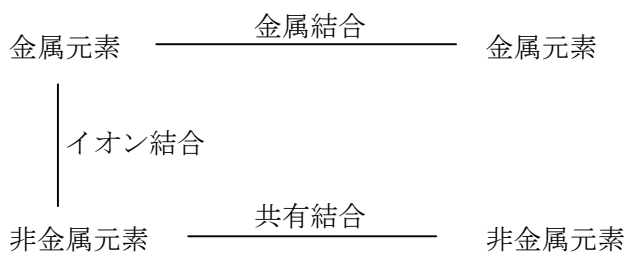
H の化合物が多いことと、H の電気陰性度は主要な非金属元素の中で最も小さい部類に属し、たいていの共有結合相手原子から電子を奪われ、最大酸化数 +1 をとることによる。

(H の価電子数は 1 だから、価電子数が 0 になるとき奪われる電子数は 1 個である)

ただし、イオン結合の場合、H の電気陰性度の方が結合相手の金属原子より大きいので、

H の酸化数は -1 である。

元素と結合の種類



(3)

原子間の電気陰性度の差を、

電気陰性度が小さい方の原子（正電荷） \longrightarrow 電気陰性度が大きい方の原子（負電荷）

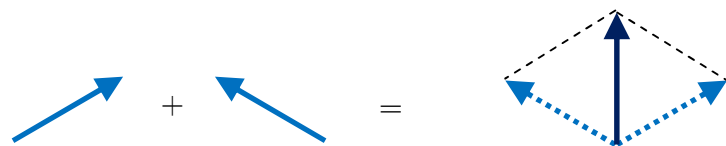
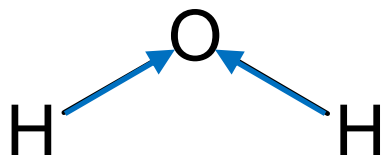
\rightarrow の長さは電気陰性度の差の大きさを表すものとする

とベクトルで表すと、無極性分子の場合、そのベクトル和が 0 になる。

無極性分子の例



極性分子の例



分子間力の分類：ファンデルワールス力・極性分子による引力・水素結合

1. ファンデルワールス力

分子間に作用する引力をファンデルワールス力と呼ぶ。

ファンデルワールス力の原因となる効果には、3つある。

(i) 配向効果

極性分子間では、相互の位置の取り方で、静電的な引力が働いたり反発力が働いたりするが、平均をとると引力が働いている。

(ii) 誘起効果

極性分子が他の分子に近づくと、その分子の分極が誘起され、極性分子との間に静電的な引力が生じる。

(iii) 分散効果

無極性分子は、電子が一様に分布し、平均をとると電荷の片寄り（極性）がない。

しかし、電子は原子核のまわりを常に猛スピードで乱雑に運動しているから、

無極性分子と云えども瞬間的な電荷の片寄り（瞬間的分極）は常に生じている。

無極性分子同士が接近すると、一方の分子表面の一部が瞬間的に+++となれば、

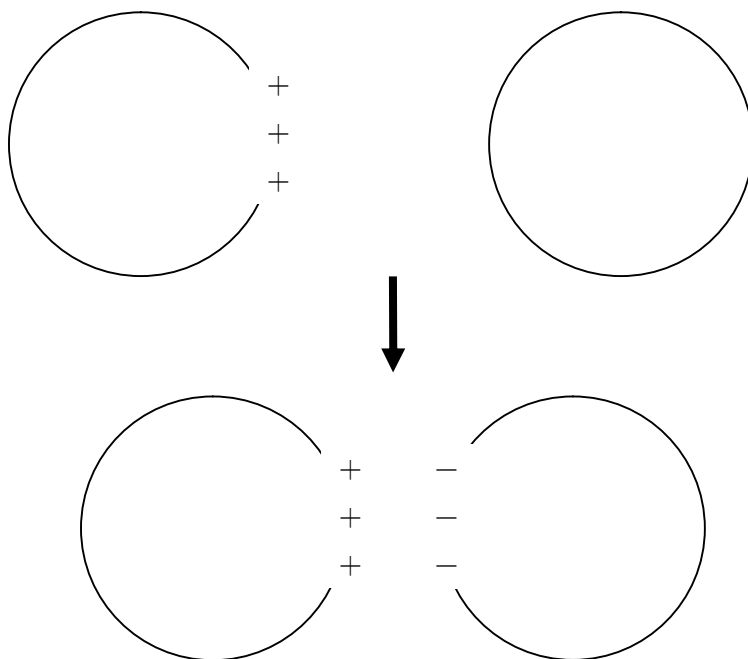
それに面する他方の分子表面が瞬間的に---になるといった具合に、

相互に瞬間的な分極を誘起しあうことで分子間に静電的な引力が一時的に発生する。

この一時的な静電的な引力に基づく分子間力を「分散力」という。

ファンデルワールス力の原因となる3つの効果のうちで分散効果が最も重要である。

分散効果



2. ファンデルワールス力と分子量・分子の構造

分散効果が大きい分子はファンデルワールス力が大きい。

分散効果が大きいためには、

分子表面の電子がより自由に動けること

電子が受ける原子核からの引力が小さいほどよい。すなわち分子が大きいほどよい。

分子表面の多くの場所に電荷の片寄りが発生すること

電子の数が多いいほどよい。

分子と分子の接触表面積が大きいこと

平面構造や直鎖構造の割合が大きいほどよい。

よって、

分子量が大きく、構造が平面型または直鎖型の分子間のファンデルワールス力は大きい。

補足

配向効果：極性分子と極性分子の間の引力

多原子分子では原子と原子が共有結合で結合しているが、

異種原子間の共有電子対は、電気陰性度の大きい方の原子に引きつけられるので、

原子間に電荷に片寄りが生じる。

原子間に電荷の片寄りがあっても、二酸化炭素やメタンのように、

分子内の原子間の電荷の片寄りのベクトル和が 0 となれば無極性分子に分類される。

そうでない場合は、永久的に電荷が片寄ることになり、このような分子を極性分子という。

極性分子間では、位置関係により、永久的な電荷の片寄り（永久的極性）に基づく引力と反発力が働くが、平均をとると引力が働いている。

双極子モーメント

電荷の片寄りの大きさの指標は、

δ_+ （あるいは δ_- の大きさ（ $\because \delta_+ = |\delta_-|$ ））と δ_+ と δ_- の間の距離 l の積 $\delta \times l$ で決まり、これを双極子モーメント μ という。

双極子モーメント $\mu = \delta \cdot l$

誘起分極による双極子モーメントを誘起双極子モーメント、

極性分子が自然の状態（外部からの静電的な影響を受けない状態）でもつ双極子モーメントを永久双極子モーメントという。

永久双極子モーメントと結合のイオン性

結合のイオン性 (%) = $\frac{\text{永久双極子モーメントの測定値}}{\text{純粋なイオン結合と仮定したときの双極子モーメント}} \times 100$

たとえば、H-Cl (H と Cl の原子間距離 0.128nm) の結合のイオン性は、

永久双極子モーメントの測定値 = $3.44 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ……①

H と Cl の結合が純粋なイオン結合であると仮定すると、

H^+ と Cl^- ，すなわち 1 価の陽イオンと 1 価の陰イオンとの結合になる。

H^+ の電荷 $\delta = 1$ 価のイオンの電荷 = 電気素量 $\times 1 = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ より，

このときの双極子モーメント $= 1.60 \times 10^{-19} \text{ C} \times 0.128 \times 10^{-9} \text{ m} = 20.48 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ……②

①，②より，

$$H-Cl \text{ の結合のイオン性} = \frac{3.44 \times 10^{-30}}{20.48 \times 10^{-30}} \times 100\% \approx 17\%$$

例

ハロゲン化水素の結合のイオン性

| | | | | |
|---------|-----|------|------|-----|
| ハロゲン化水素 | H-F | H-Cl | H-Br | H-I |
| イオン性(%) | 45 | 17 | 12 | 5 |

誘起効果：極性分子と無極性分子の間の引力

極性分子の電荷の片寄り，無極性分子の電荷の片寄りを誘起する。

その結果，無極性分子は分極する。

このとき，極性分子と無極性分子の間に静電的引力が生じる。

無極性分子の分極による双極子モーメントを誘起双極子モーメントという。

無極性分子の誘起分極による反応例にアルケンへの I_2 の付加反応がある。

アルケンの $-HC=CH-$ 結合の C は電子の雲におおわれた状態にあり，

そこに無極性分子の I_2 が近づくと，C に近い側の I は正に，遠い側の I は負の電気を帯びる。

さらに接近すると，その分極の程度がより大きくなり，ついには， I_2 が I^+ と I^- に電離する。

電離した I^+ がまず C に付加し， $-HC^+-CHI-$ が生じる。

続いて I^- が C^+ 付加し， $-CHI-CHI-$ が生成する。

これが，アルケンへの I_2 の付加反応のしくみである。

このように，炭素間二重結合への付加反応は，

「陽イオンの付加 → 陰イオンの付加」という機構で起こるが，

他に，

「不対電子をもつ原子（ラジカル）の付加 → ラジカルの付加」

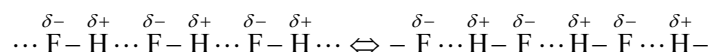
という機構でも起こる。

3. 水素結合

水素結合

共有結合している H が電氣的に十分陽性であるとき、その H と非共有電子対をもち且つ負の電荷密度が大きい原子、つまり電気陰性度が大きく且つ原子半径が小さい原子である F, O, N の非共有電子対との間にできる結合である。

水素結合では、H が原子間を往復するようにして、両原子を間接的につなぐ接着剤のようなはたらきをする。



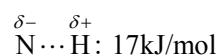
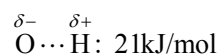
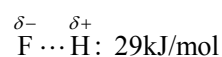
HF, H₂O, NH₃ の水素結合の強さの比較

H との電気陰性度の差が大きいほど強い水素結合ができる。

電気陰性度の大きさは、F > O > N だから、H との電気陰性度の差も F > O > N である。

したがって、水素結合 1 本当当たりの強さは、HF > H₂O > NH₃ である。

事実、水素結合のエネルギーは、



である。

ところが、水素結合は、-H と F, O, N の非共有電子対が 1 対 1 のペアになっているから、ペアの数の限定要因は分子当たりの H の数と非共有電子対の数のうち少ない方の数である。よって、次の表のようになる。

| | -H の数 | 非共有電子対の数 | 最大水素結合数 | 最大結合エネルギー |
|------------------|-------|----------|---------|-----------|
| HF | n | $3n$ | n | $29n$ |
| H ₂ O | $2n$ | $2n$ | $2n$ | $42n$ |
| NH ₃ | $3n$ | n | n | $17n$ |

ゆえに、全体で見た場合の水素結合の強さは、

H₂O > HF > NH₃ となり、

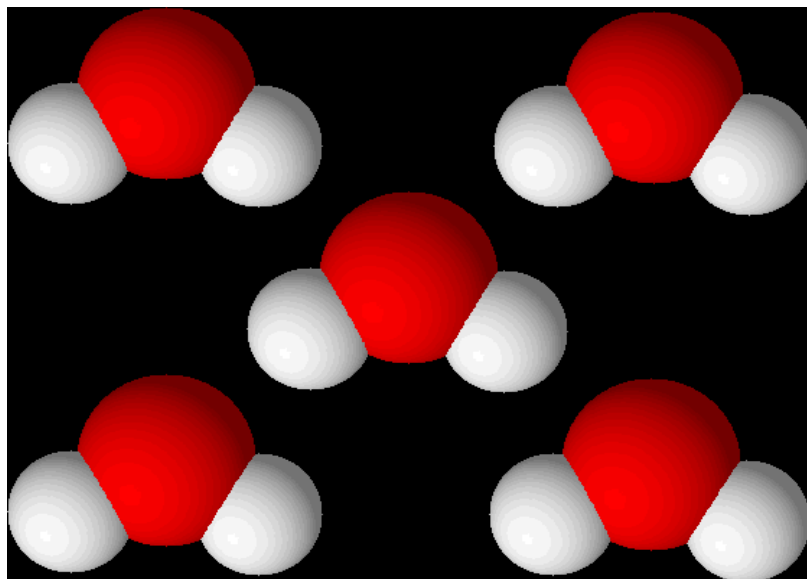
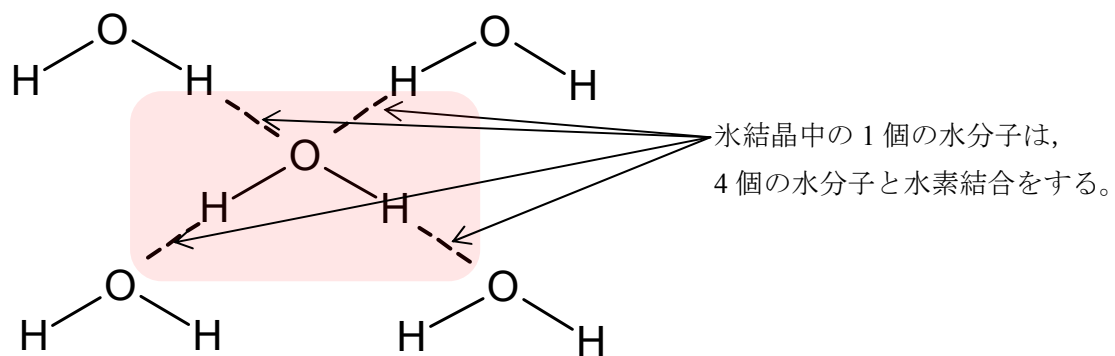
沸点の高さもこの順と一致する。

水素結合の描き方の注意

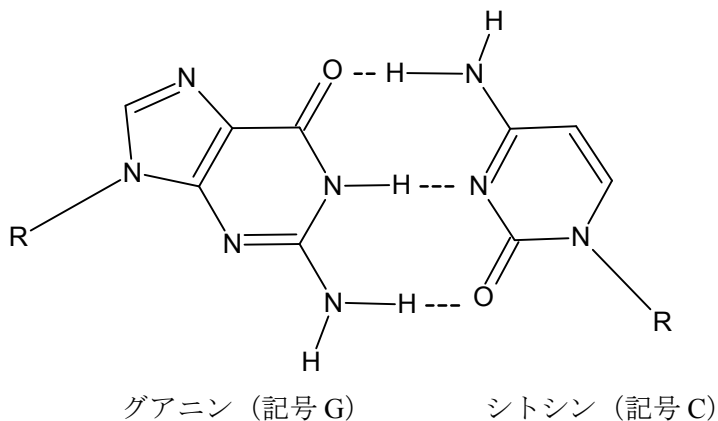
水素結合している部分が直線になるように描く。

たとえば、 -OH の水素結合なら、 $\text{-O-H}\cdots\text{O-}$ が直線になるように描く

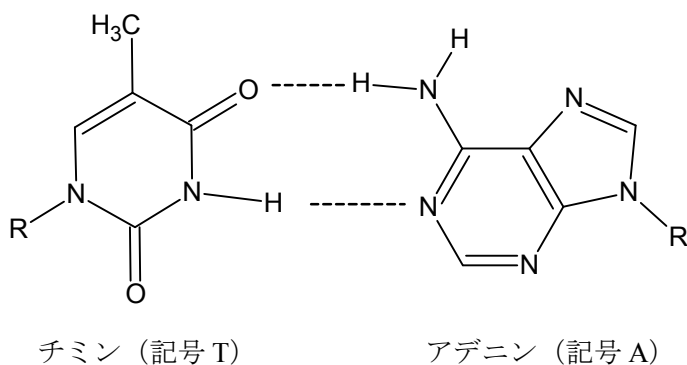
氷



DNA : グアニンとシトシン



DNA : チミンとアデニン



水素結合は弱いので 100°C 以下で容易に切断できる。

G と C の間の水素結合の数は 3, A と T の間の水素結合の数は 2 だから,

GC 間の結合の方が AT 間の結合より大きい,

したがって, DNA の溶液を加熱し, 2 本鎖の DNA を 1 本鎖にするとき,

GC の割合 (GC%) の大きい DNA 鎖ほどより高温を要する。

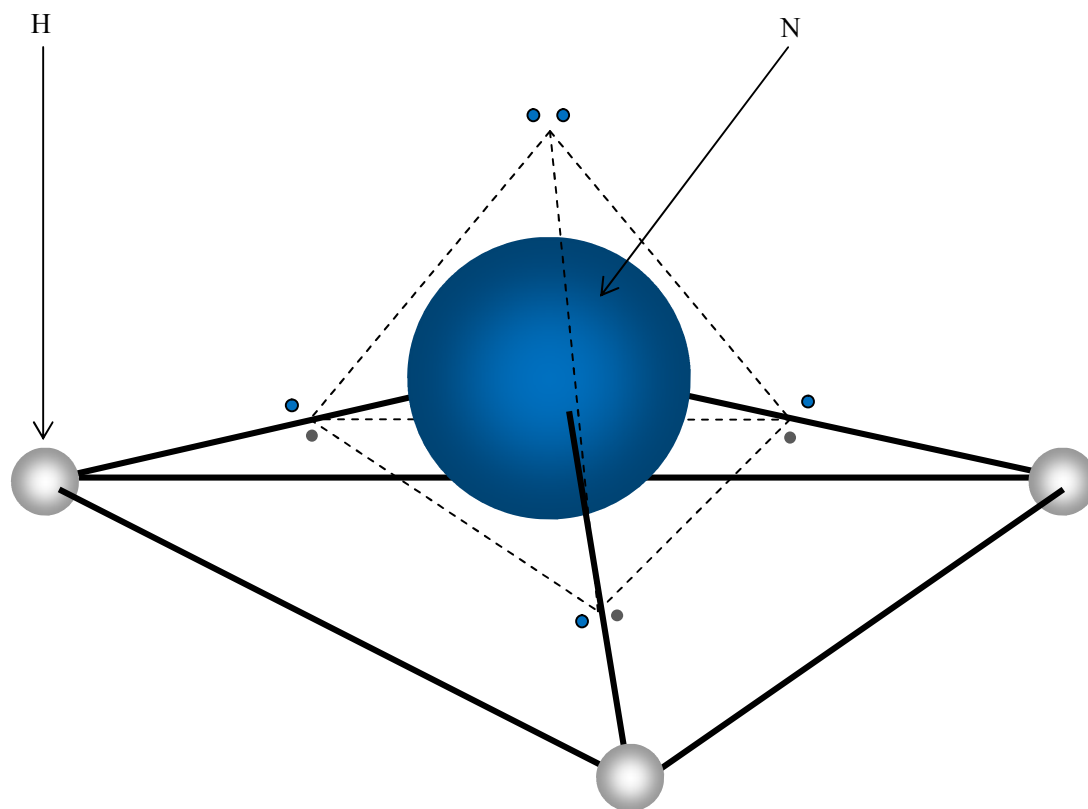
39. 分子の極性と構造

(2)

以下のイメージで覚えると楽。

アンモニア

共有電子対と非共有電子対が互いに反発しあう結果、
各電子対が N の原子核を重心とする正四面体の頂点方向に分布する。
よって、原子間を実線で結ぶと、三角錐形になる。

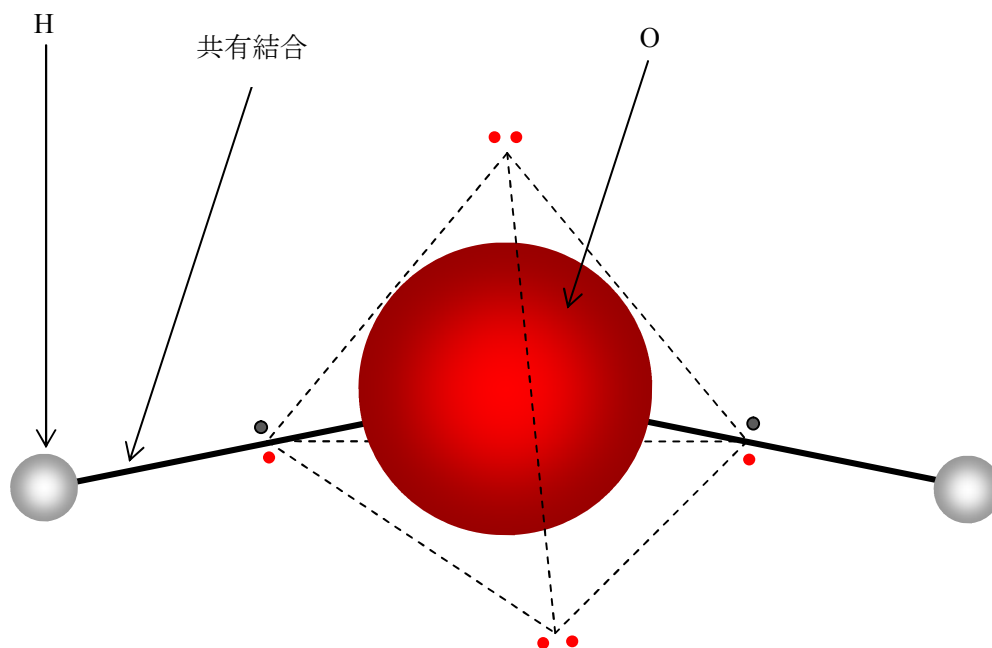


青色ドットは N の価電子，灰色ドットは H の価電子

水

電子対が互いに反発しあう。

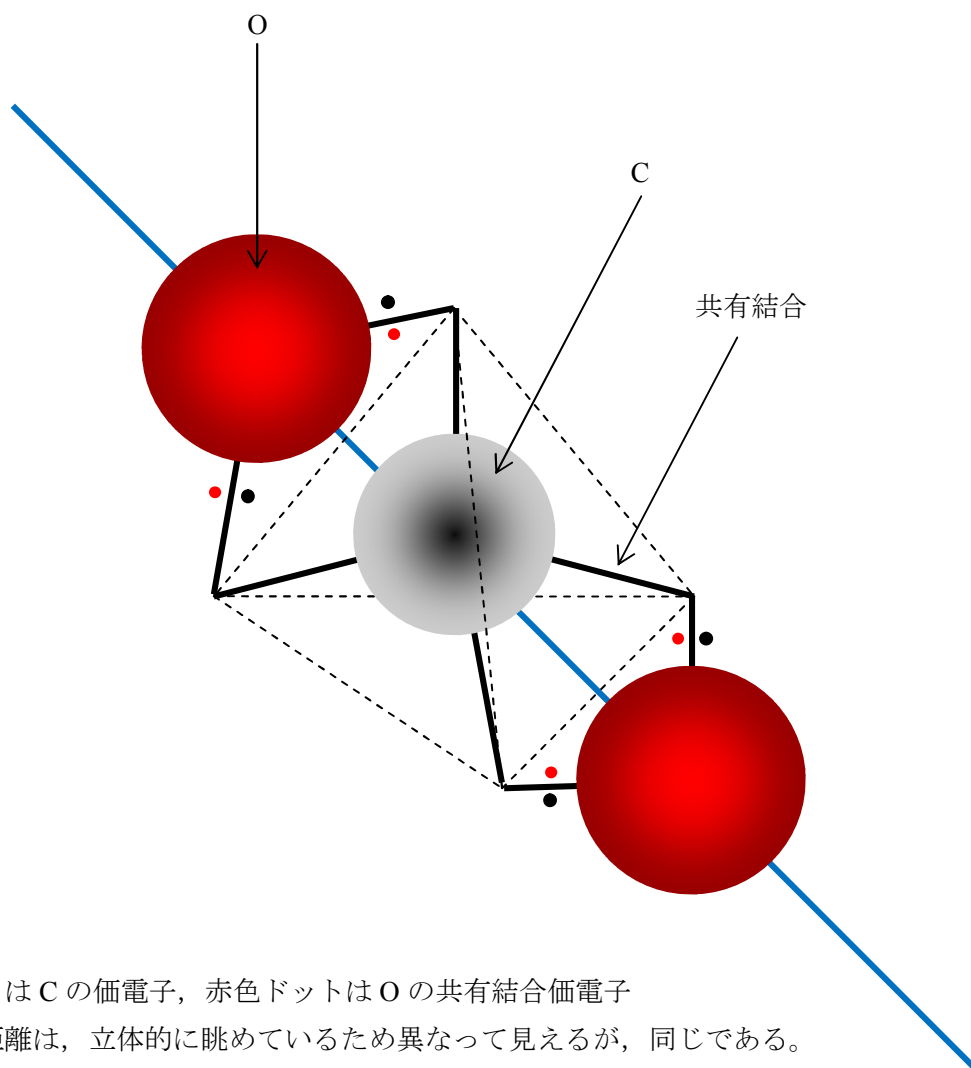
その結果、原子間を実線で結ぶと、折れ線形になる。



赤色ドットはOの価電子，灰色ドットはHの価電子

二酸化炭素

共有電子対が互いに反発しあう。
その結果、原子青色は直線上に並ぶ。
よって、直線形



黒色ドットはCの価電子，赤色ドットはOの共有結合価電子
原子間の距離は，立体的に眺めているため異なって見えるが，同じである。

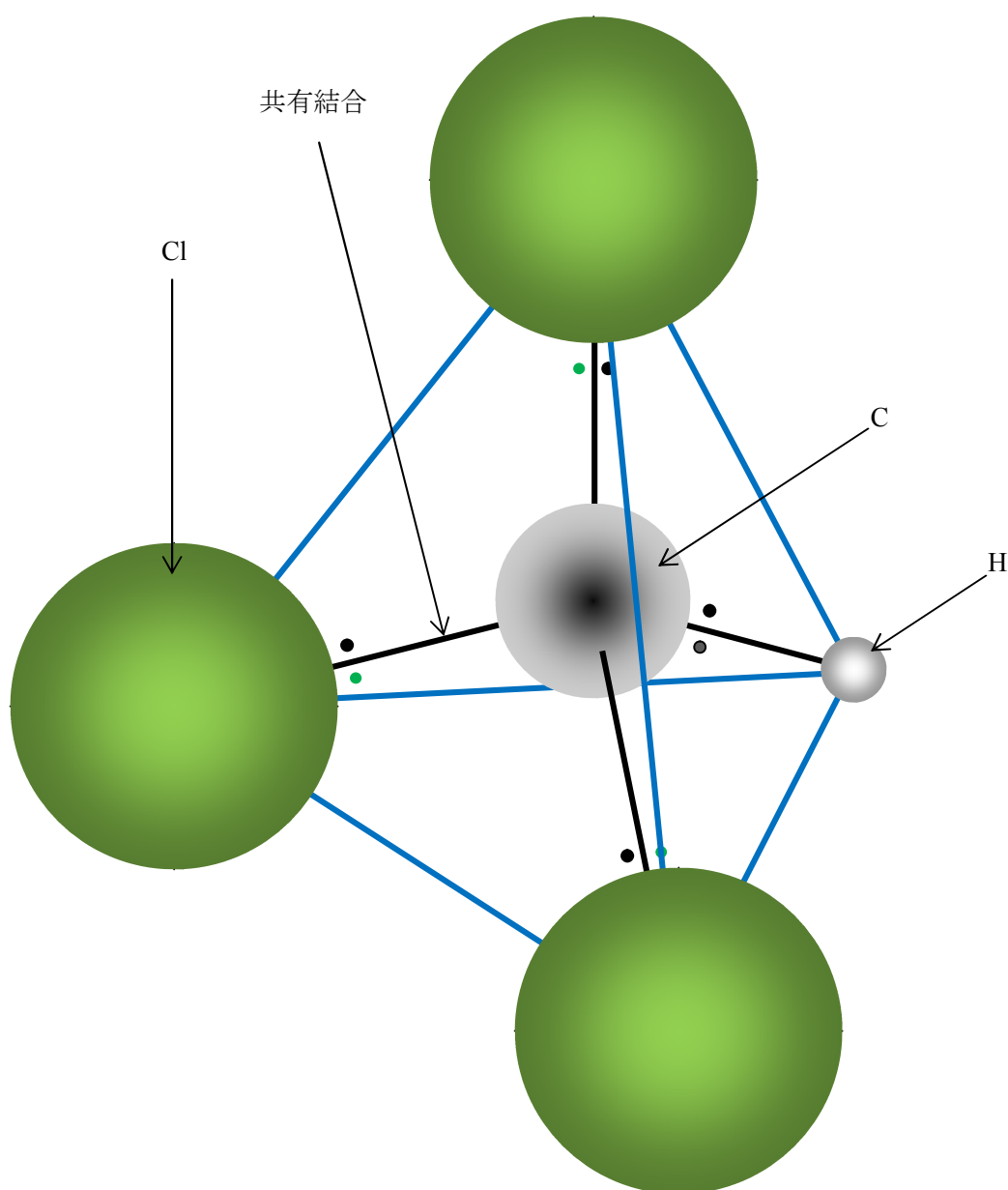
クロロホルム

常温で液体，麻酔剤（肝臓障害起こすので，現在ではほとんど使われない）

共有電子対は互いに反発しあうが，

原子間の距離が C-Cl は 1.8×10^{-10} m，C-H は 1.1×10^{-10} m であるため，
外側の原子間を青色実線で結ぶと，四面体形にこそなるが，正四面体形にはならない。
また，原子間の電気陰性度の差のベクトルは，

C と Cl 間では $C \xrightarrow{\text{差}0.5} \text{Cl}$ ，C と H 間では， $C \xleftarrow{\text{差}0.4} \text{H}$ であるため，
全体のベクトル和が 0 ではない。よって，クロロホルムは極性分子である。



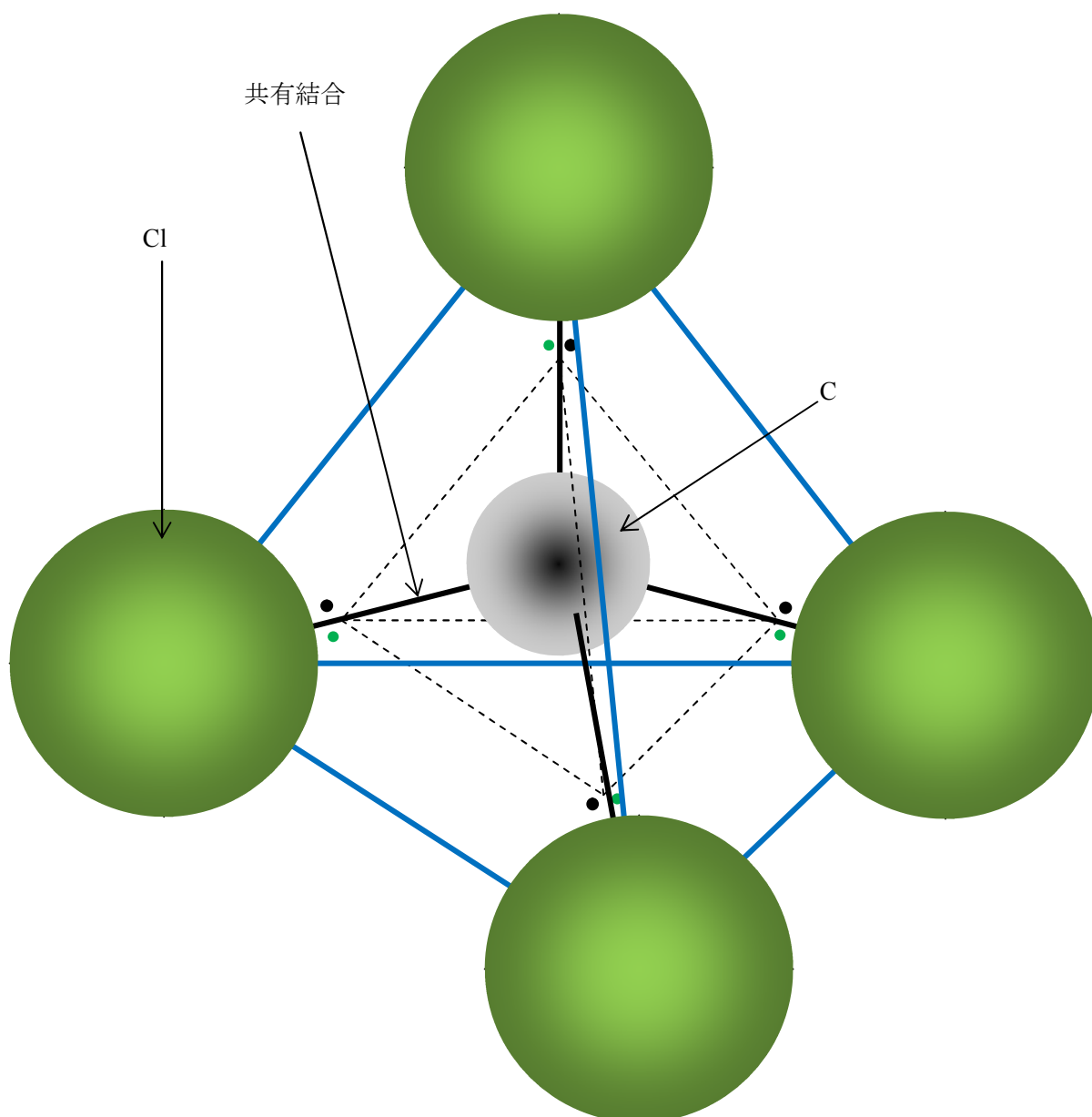
黒色ドットはCの価電子，緑色ドットはClの共有結合価電子，灰色ドットはHの価電子

四塩化炭素

常温で液体, 工業用有機溶媒 (最近では, より安全なトリクロロエタンの方がよく使われる)

C と Cl の原子間の共有電子対が互いに反発しあう。

その結果, 外側原子間を青色実線で結ぶと, 正四面体形になる。



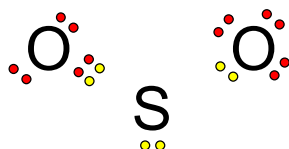
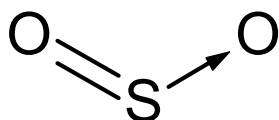
黒色ドットはCの価電子, 緑色ドットはClの共有結合価電子

二酸化硫黄

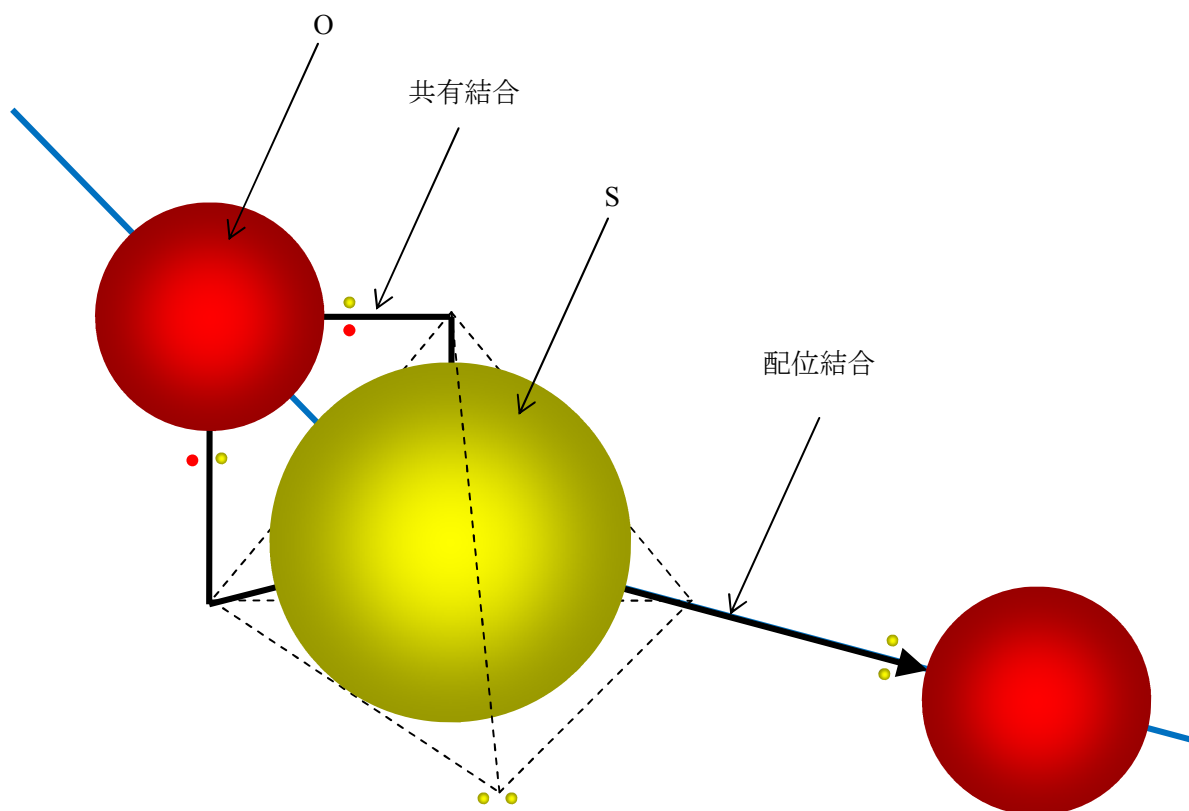
常温で気体

構造式

電子式



原子を青色実線で結ぶと、折れ線形になる。

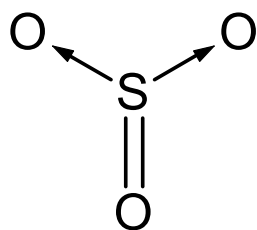


黄色ドットはSの価電子，赤色ドットはOの共有結合価電子

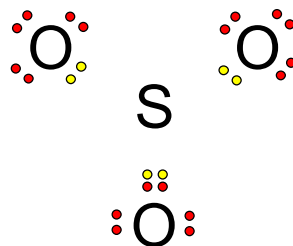
三酸化硫黄

常温で固体

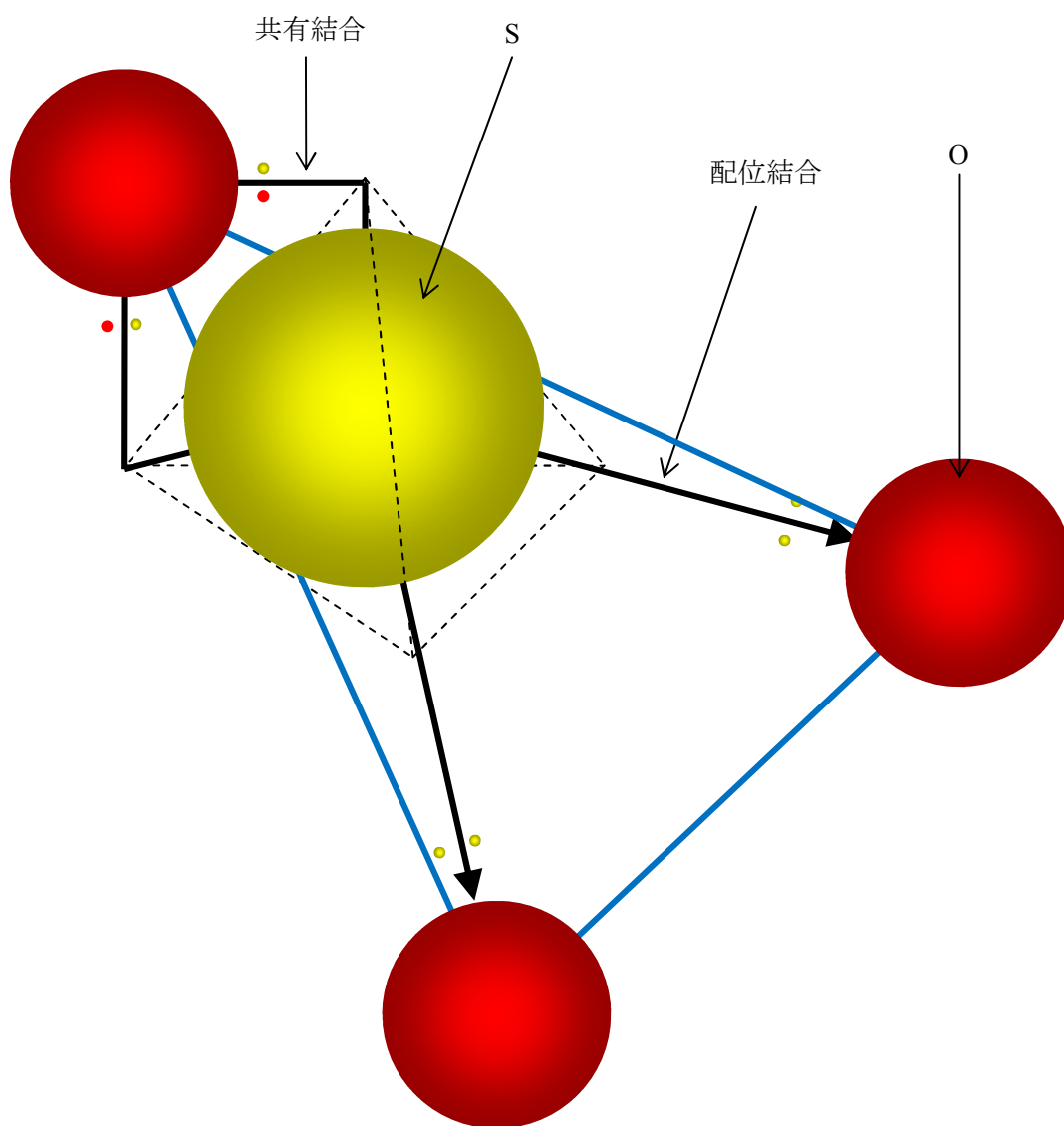
構造式



電子式



外側の原子間を青色実線で結ぶと、三角形になる。



黄色ドットはSの価電子，赤色ドットはOの共有結合価電子

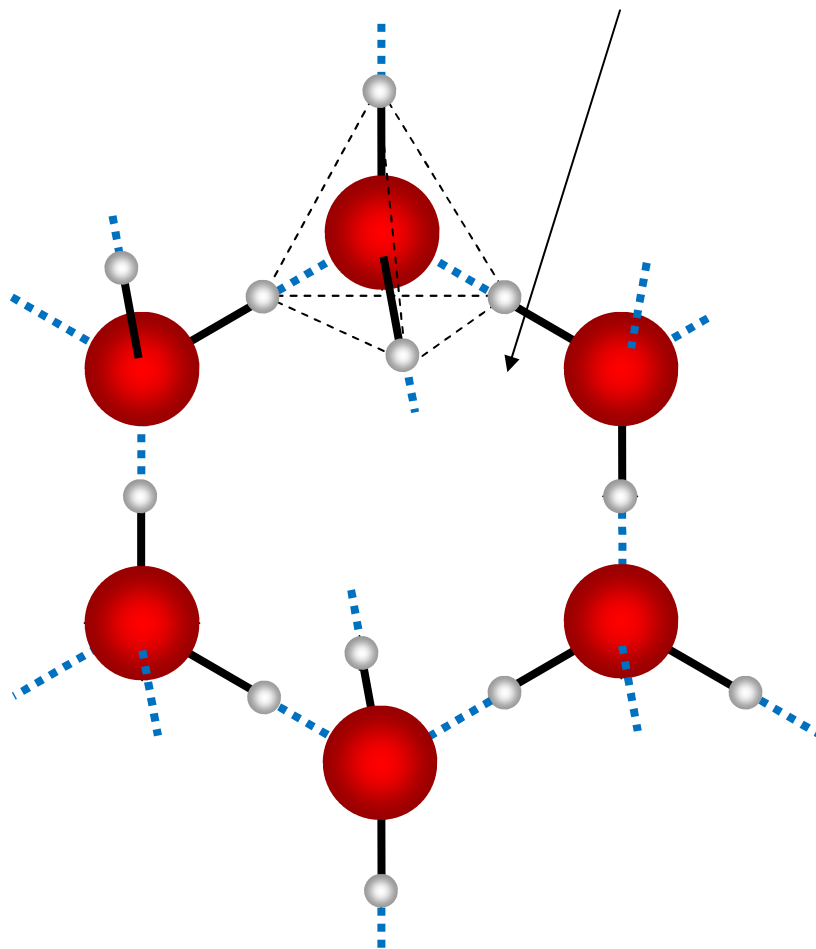
40. 水分子の特性

氷の結晶

水素結合により、水分子が規則正しく配列し、正六角形の繰り返し構造をつくるため、隙間領域が多い構造になる。

そのため、氷は単位体積あたりの質量（密度）が水より小さい。つまり、水に浮く。

正六角形に配列した水分子がつくる隙間構造



水 1 分子あたり、4 本の水素結合ができる。

水素結合が 2 分子間にできるので、水 1 分子あたりの水素結合数は 2 である。

下図は、氷の結晶構造を平面上に投影した図である。破線は水素結合を表す。

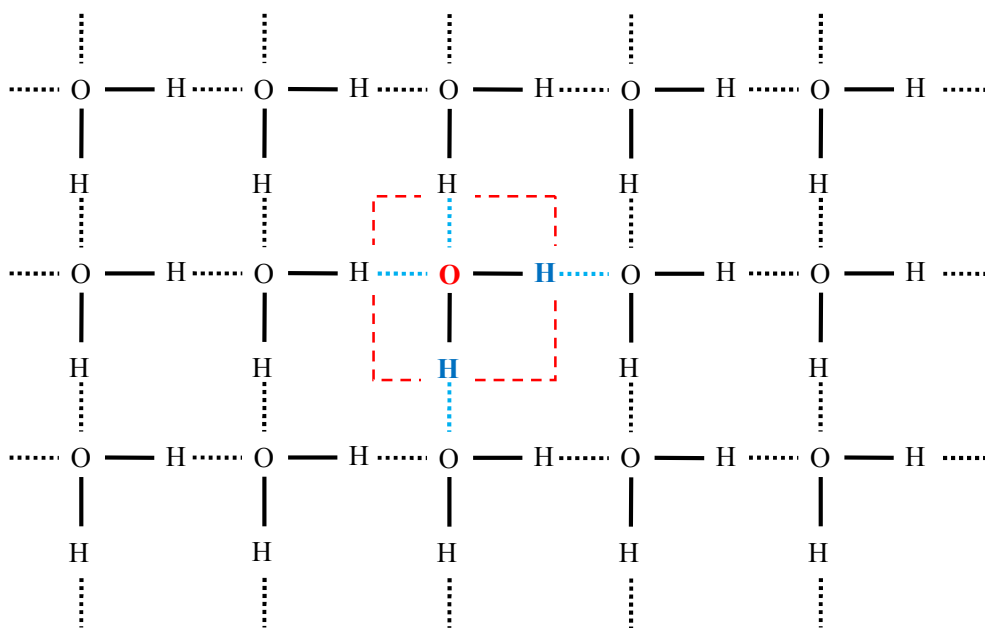
これを使って、もっとわかりやすく説明する。

色つきで示した H_2O に注目すると、

水 1 分子あたり、4 本の水素結合（青色破線）があるのがわかる。

また、赤色破線の枠は、氷結晶構造の繰り返し単位である。

これから、水 1 分子あたりの水素結合数は 2 であることがわかる。



43. ダイヤモンドと黒鉛

補足

1 モルあたりの共有結合の数

求め方 1

炭素原子 1 個あたりがもつ共有結合数はダイヤモンドが 4, 黒鉛が 3 であることと, 共有結合は 2 原子間の結合であることより, 炭素原子 1 個あたりの共有結合の取り分は, ダイヤモンドの場合 $4 \div 2 = 2$, 黒鉛の場合 $3 \div 2 = 1.5$ によって, 1 モルあたりの共有結合数は, ダイヤモンドの場合 2mol, 黒鉛の場合 1.5mol である。

求め方 2

ダイヤモンドの場合

共有結合している価電子数はダイヤモンド 1 モルあたり 4 モルであることと, 共有結合 1 つあたり 2 個の価電子を必要とすることより,

$$4 \div 2 = 2 \text{ mol}$$

黒鉛の場合

共有結合している価電子数は黒鉛 1 モルあたり 3 モルであることと, 共有結合 1 つあたり 2 個の価電子を必要とすることより,

$$3 \div 2 = 1.5 \text{ mol}$$

46. 水素結合

問題文解説

「水とフッ化水素の沸点を比較すると、水の方がさらに高い。これは、フッ化水素の分子量が大きく、フッ素原子の電気陰性度は酸素原子のそれより大きいという事実とは矛盾するが、1分子当たりの水素結合の数により説明することができる。」

を詳術すると、

「水とフッ化水素の沸点を比較すると、水の方がさらに高い。これは以下の事実と矛盾する。ファンデルワールス力については、HFの分子量の方がH₂Oのそれより大きいから、HFの方が大きい。水素結合については、電気陰性度はOよりFの方が大きいから、FとHの電気陰性度の差もOとHのそれより大きい。したがって、Fの方が、Hとの共有電子対を強く引きつけ、それだけ電氣的に負になる。その結果、水素結合強さについてもHとFの間の水素結合の方が強い。しかし、水素結合は、-HとF、O、Nの非共有電子対が1対1のペアになってできるから、1分子のHFは2分子のHFと、1分子のH₂Oは4分子のH₂Oと水素結合をつくる。よって、水素結合の総数では、H₂Oの方が、単純計算で、2倍多い。一方、HとFの水素結合の強さはHとOの水素結合の強さの約1.4倍である。したがって、水素結合の総和となると、H₂Oの方が大きい。

このことと、ファンデルワールス力の強さが水素結合の強さの $\frac{1}{10}$ 程度しかないことより、分子間の引力はH₂Oの方が強い。ゆえに、H₂Oの沸点の方がHFより高い。

(5)

氷の結晶は水素結合による正六角形の骨組構造が立体的に規則正しく配列した蜂の巣のような構造をしており、1気圧の下では0℃以上になると、その骨組み構造が維持できなくなり崩れていく。そのため、蜂の巣の家が倒壊するように体積が減少する。一方、温度がさらに上がるとそれだけ水分子の熱運動が大きくなる。つまり、個々の分子の運動が激しくなり運動範囲もそれだけ広がる。その結果、全体の体積が増加する。以上より、水の密度が最も大きくなるのは、氷の結晶構造の崩壊による体積減少効果が分子の熱運動による体積増加効果に対し最も大きいときであり、そのときの水温は4℃である。

48. ダイヤモンドの結晶

ダイヤモンド型結晶構造の単位格子中の原子配置

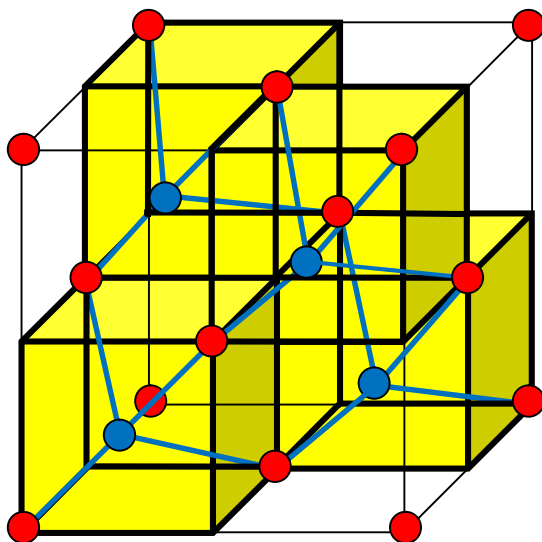
ダイヤモンド型結晶構造の単位格子の原子は、下図に示すように、

面心立方格子の原子配置をとる原子（赤色）と

単位格子の中にまるまる含まれる 4 個の原子（青色）から構成されている。

したがって、単位格子中の原子数は、面心立方格子の原子数に 4 を加えた数となる。

よって、ダイヤモンド型結晶構造の単位格子の原子数は、 $4 + 4 = 8$



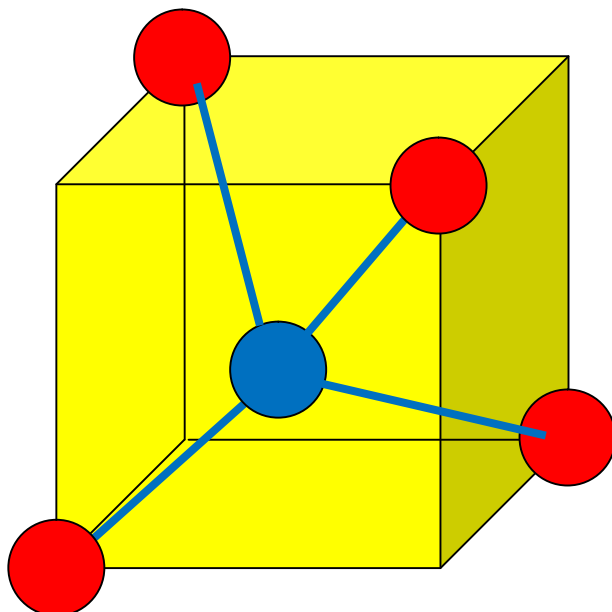
単位格子の中にまるまる含まれる 4 個の原子（青）は、

単位格子を 8 等分した小立方体のうち太線枠で囲った黄色の小立方体に含まれている。

黄色の立方体の拡大図

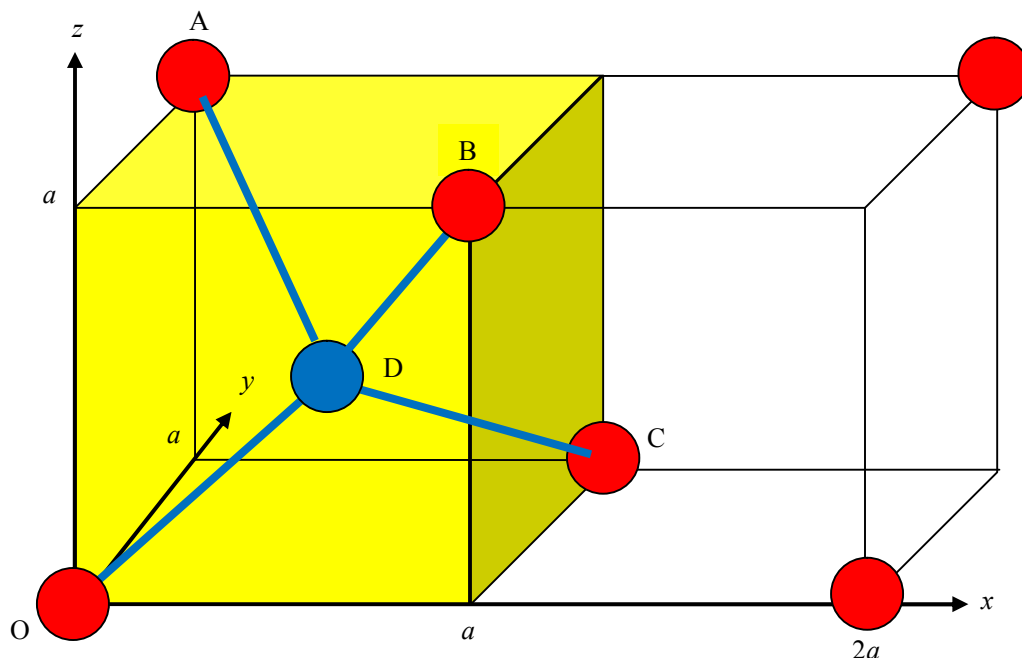
赤色の原子は正四面体の頂点に図のように位置し、

青色の原子は 4 個の赤色原子の重心と一致する。



ダイヤモンド型結晶の原子間の距離

小立方体の1辺の長さを a とし、下図の xyz 直交座標系で考えることにする。



質点の重心の座標は、 $\left(\frac{\sum m_i x_i}{\sum m_i}, \frac{\sum m_i y_i}{\sum m_i}, \frac{\sum m_i z_i}{\sum m_i} \right)$ ($i=1,2,\dots$, m_i は質点 i の質量)

で与えられる。

そこで、

O, A, B, C の質量を m ,

それぞれの座標を O(0,0,0), A(0,a,a), B(a,0,a), C(a,a,0) とすると、

$$D \left(\frac{m \cdot 0 + m \cdot 0 + m \cdot a + m \cdot a}{4m}, \frac{m \cdot 0 + m \cdot a + m \cdot 0 + m \cdot a}{4m}, \frac{m \cdot 0 + m \cdot a + m \cdot a + m \cdot 0}{4} \right)$$

よって、

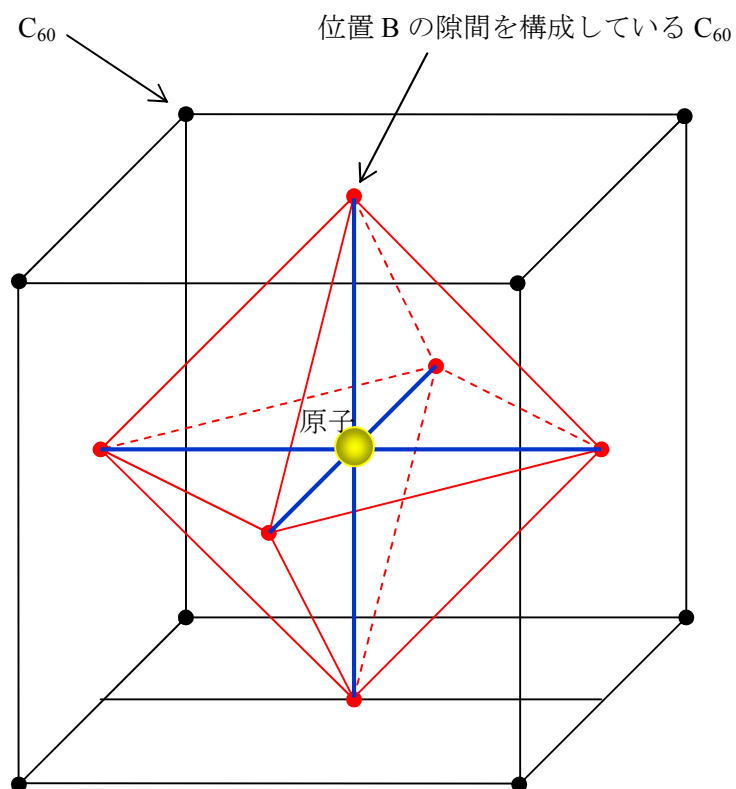
$$D \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right)$$

ゆえに、原子間の距離 $OD = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

49. 分子結晶

(3)

正八面体内部に收容されている 1 個の原子が、
正八面体内部の任意の位置で見出される確率は一様、
つまり、原子が見出される確率は正八面体内部のどの位置でも同じだから、
原子が見出される位置の平均置（期待値）は正八面体の重心となる。
よって、正八面体の重心の位置に原子が存在するとして考えればよい。



原子は青色軸の交点の位置に存在し、

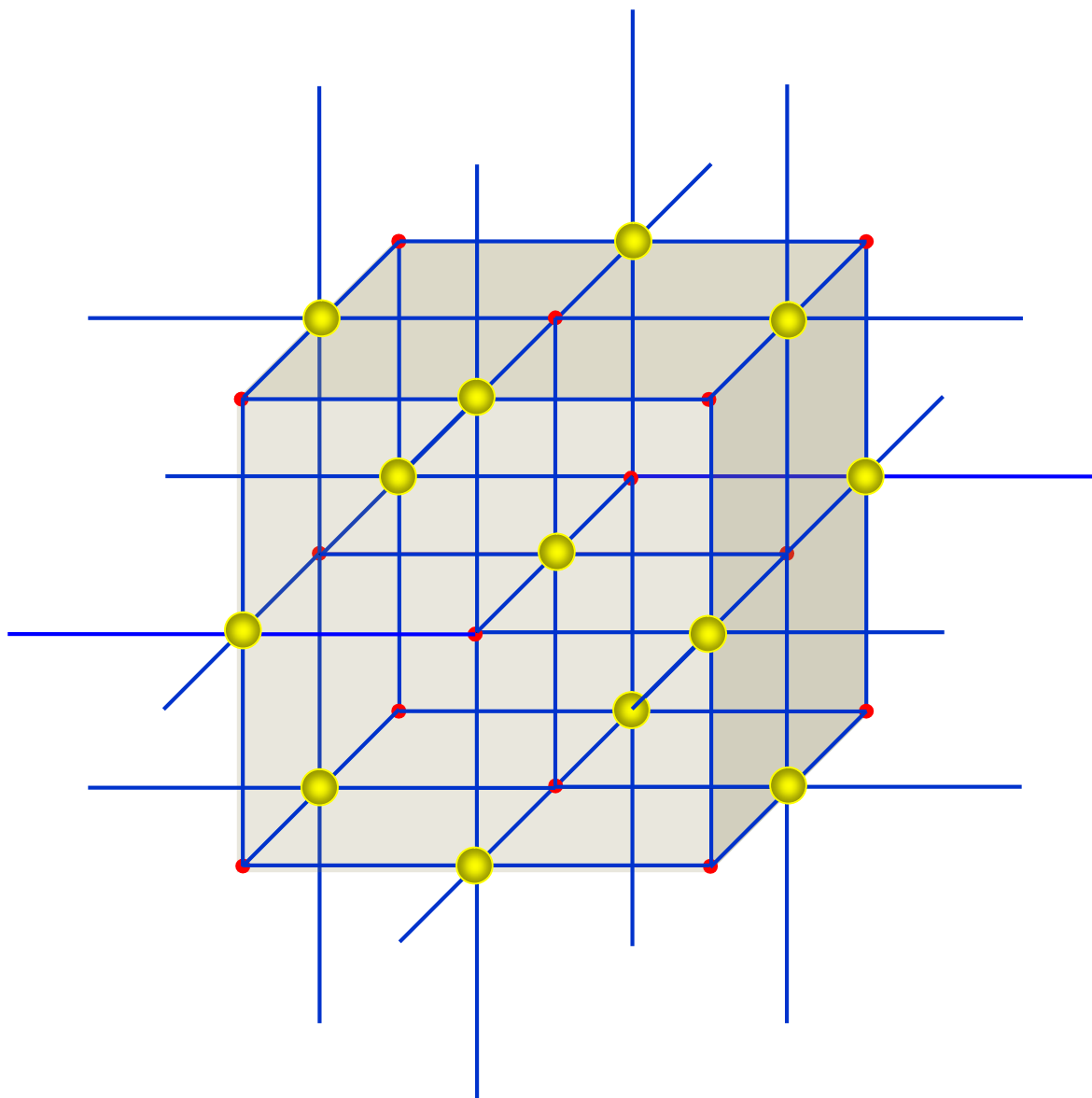
これと同等の交点は単体格子の各辺の中点である。

よって、位置 B の隙間に存在する原子と同等の原子も各辺の中点に位置し、

その体積の $\frac{1}{4}$ が単体格子内部に存在する。

よって、単体格子あたりに含まれる原子の数は、

単体格子内部に 1 個と 12 辺に $\frac{1}{4}$ 個ずつだから、 $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ 個 …… (答)



50. 六方最密構造

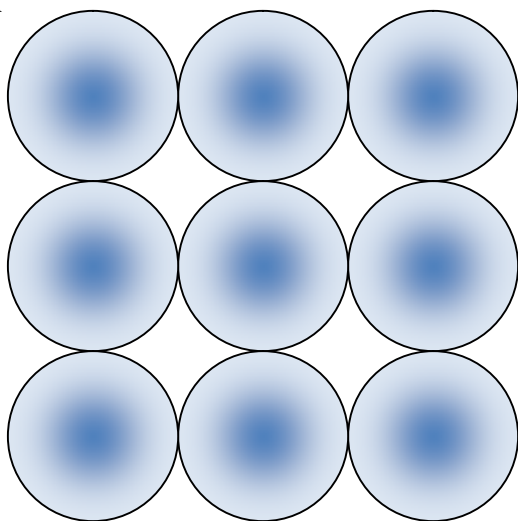
体心立方構造・面心立方構造・六方最密構造

剛球の並べ方と最密構造

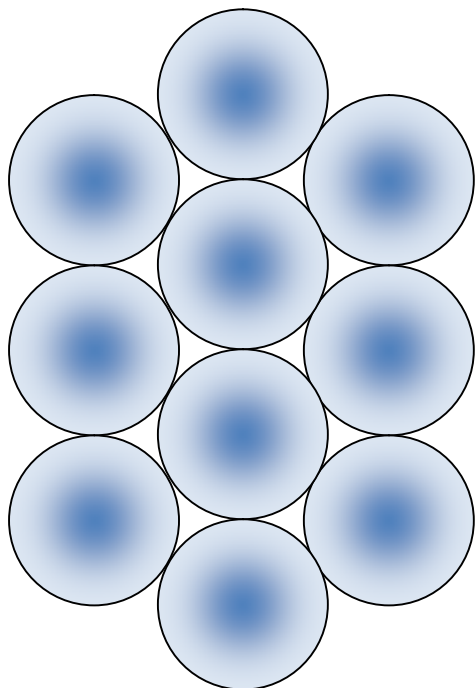
剛球を平面上に↓の向きに整列させるのに次の2つの方法がある。

図より、Bの方がAより密であることがわかる。

A



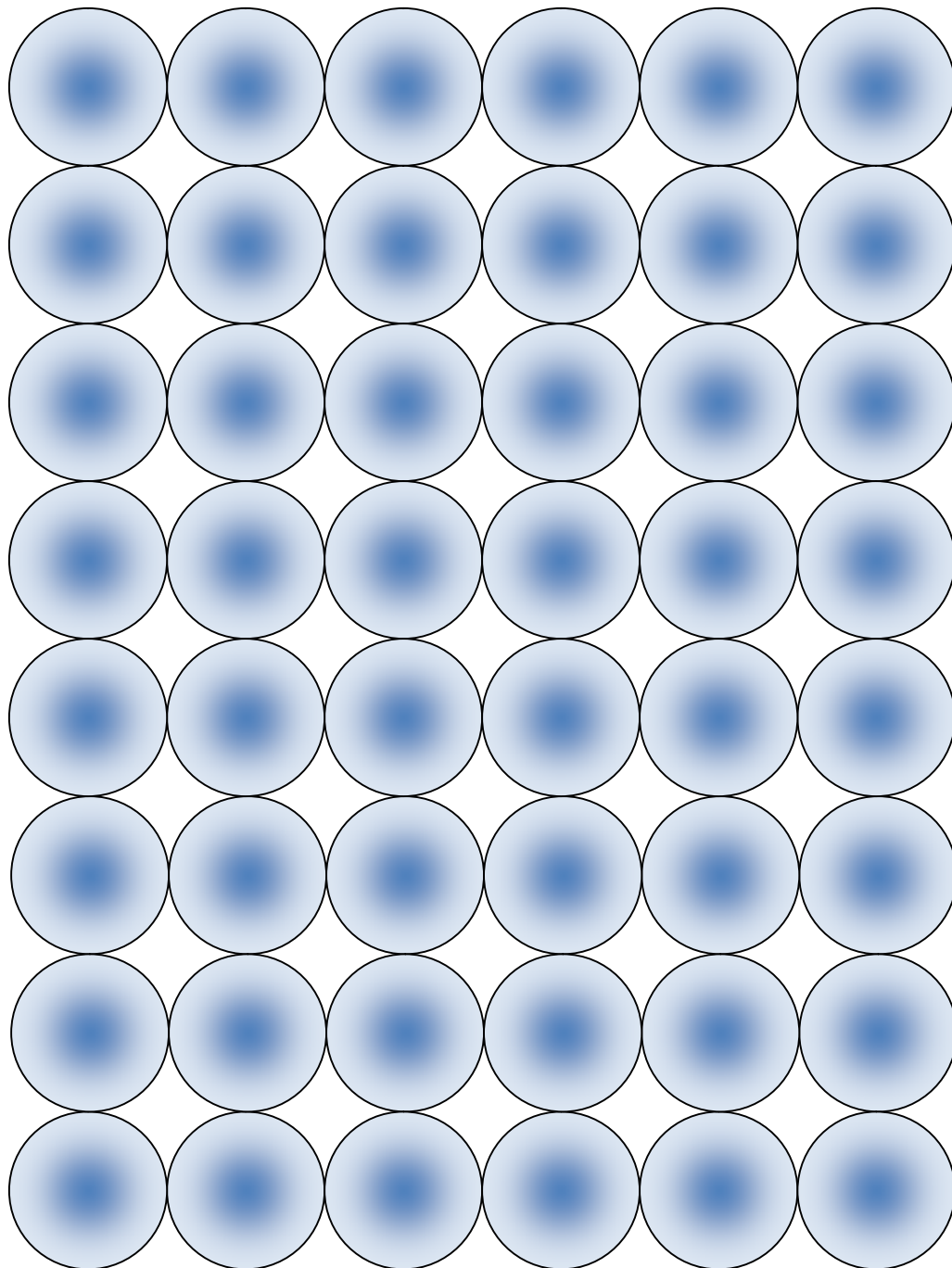
B



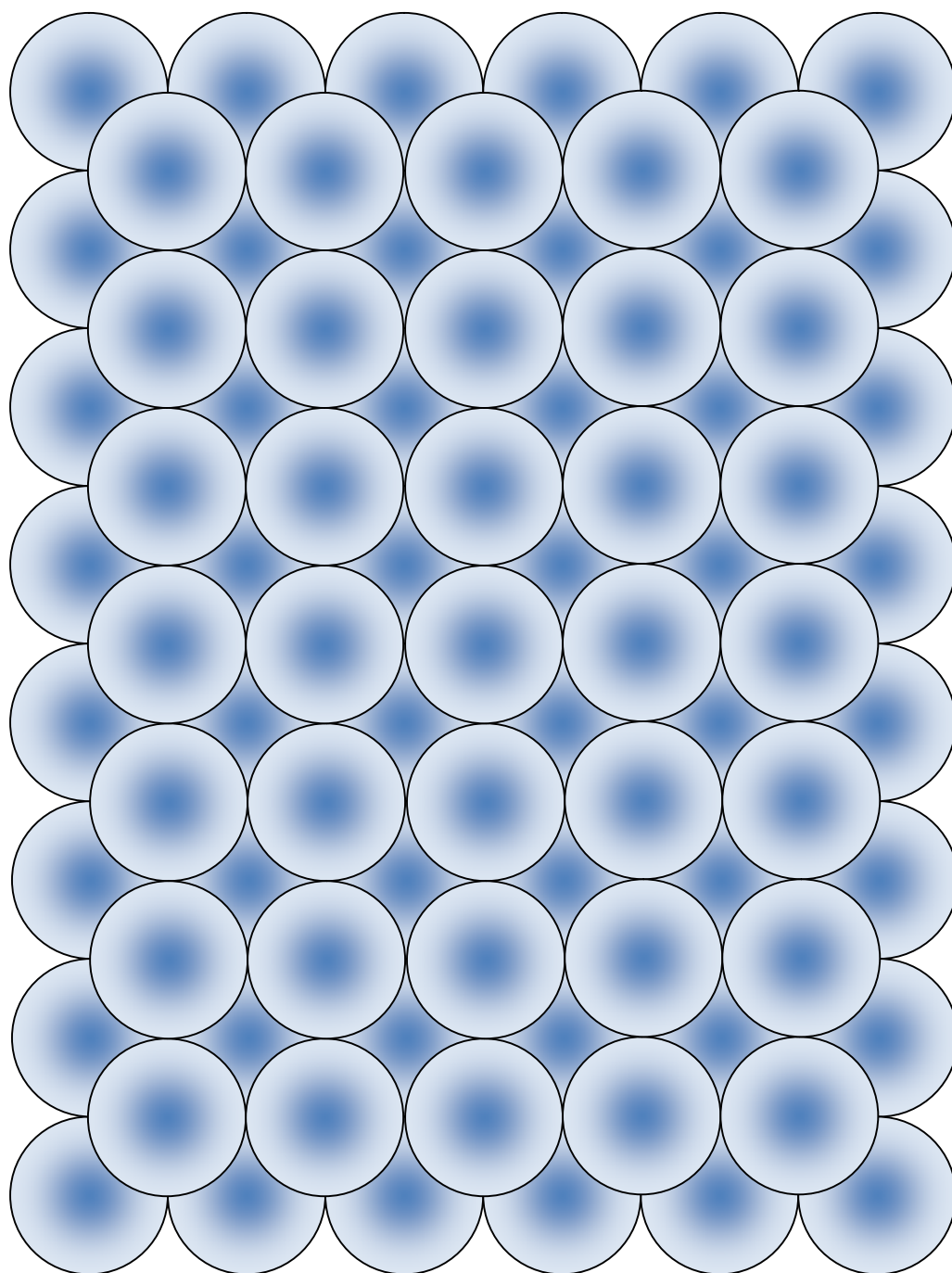
体心立方構造

A を土台に剛球を積み重ねる。

1 段目

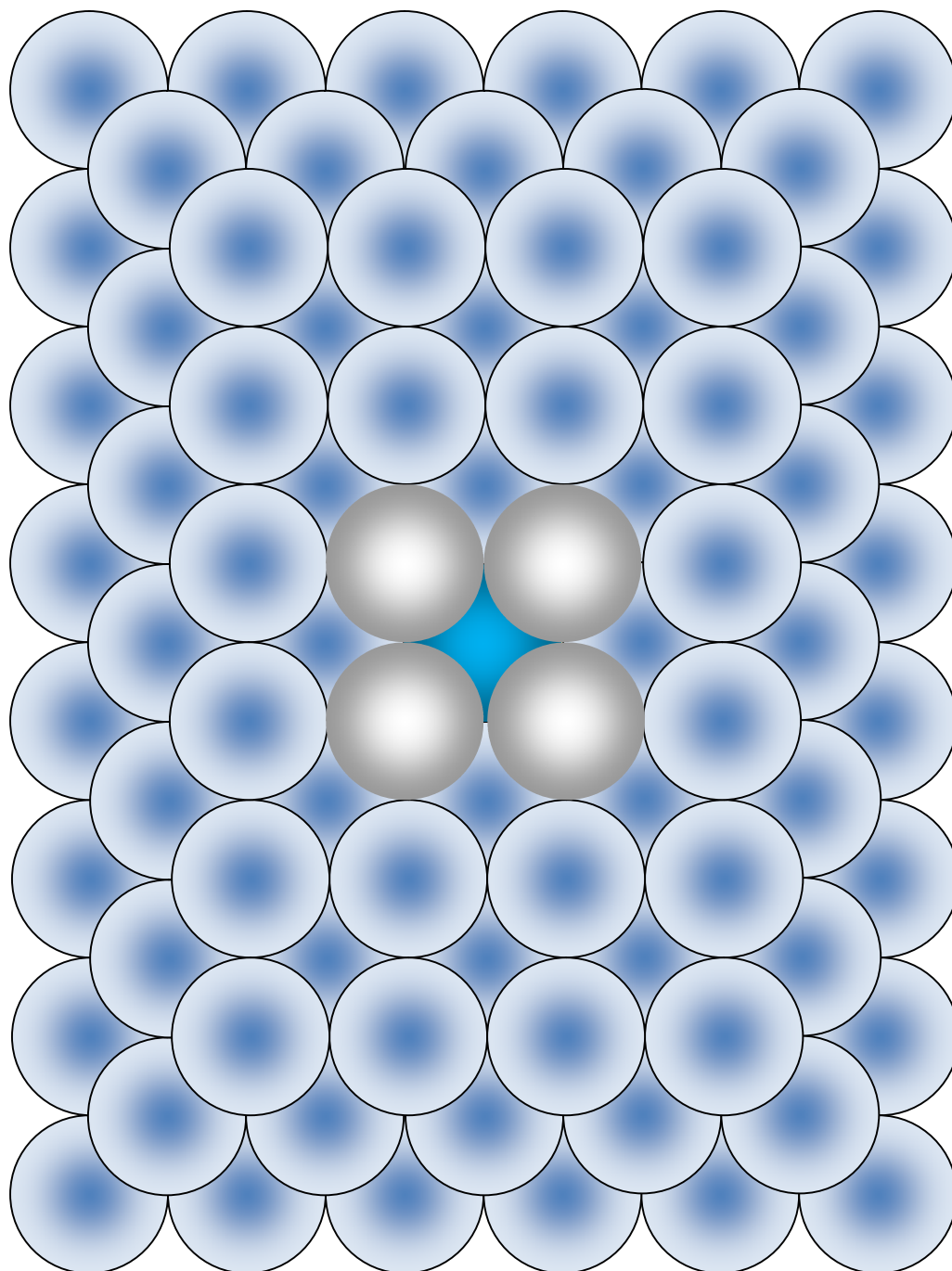


2 段目

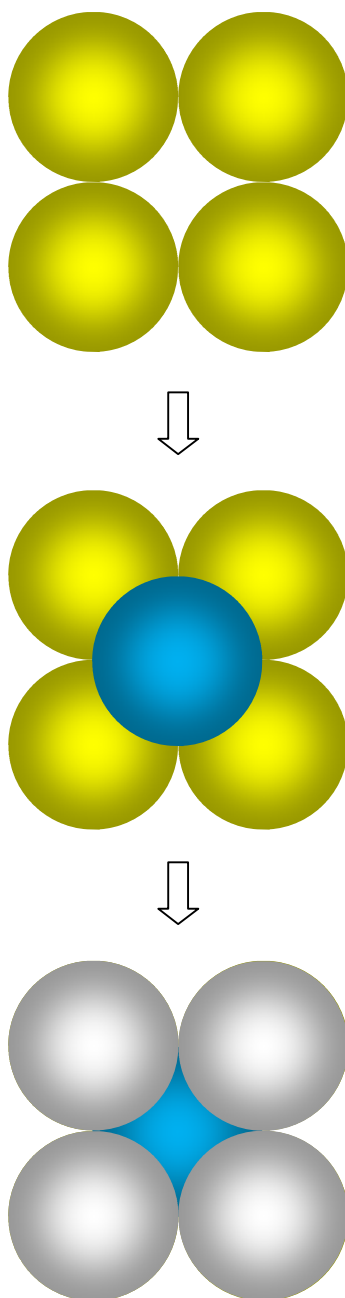


3 段目

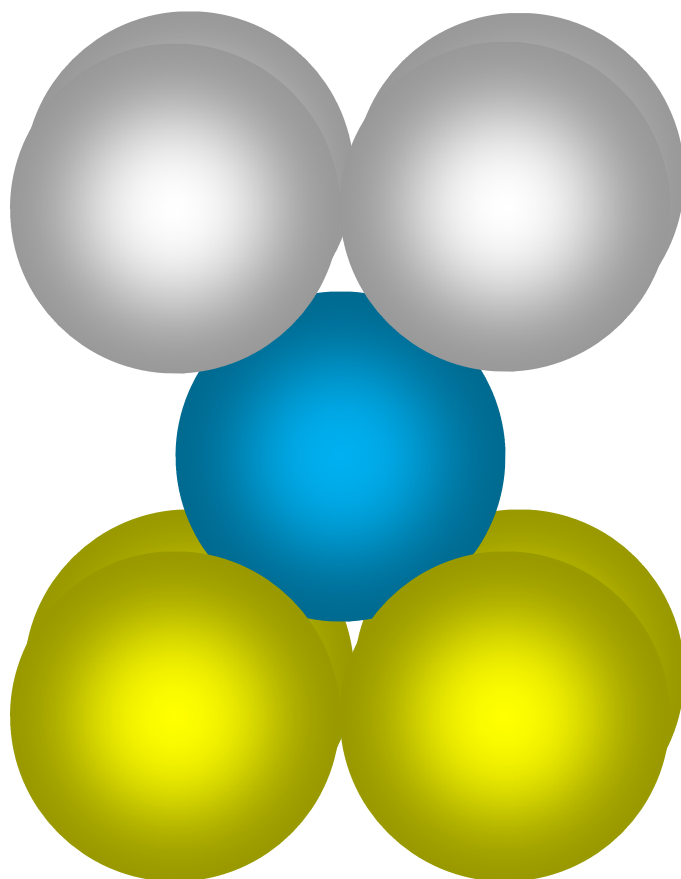
他と色で区別した部分は上から見た最小繰り返し単位構造 (体心立方構造)



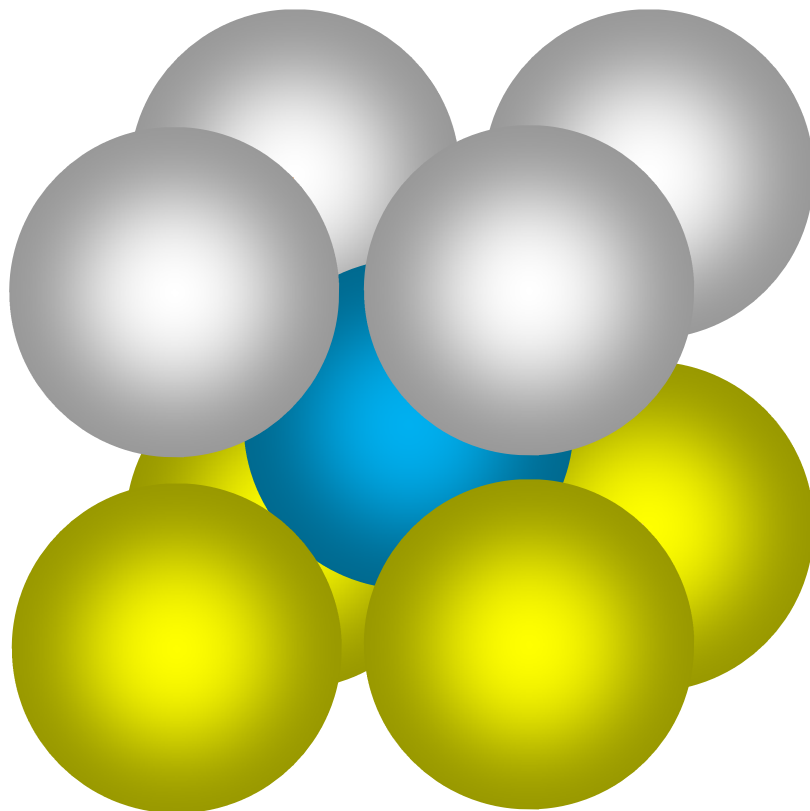
つまり、1 段目、2 段目、3 段目と順に重ねることにより、



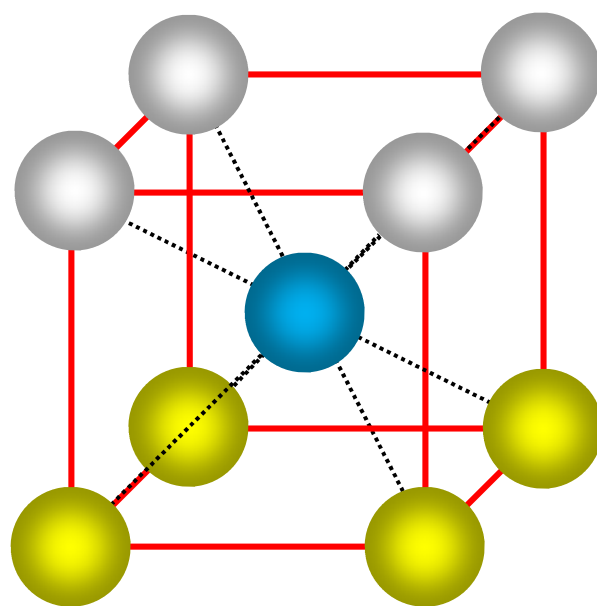
下図のような直方体の繰り返し単位構造ができる。



次に、直方体構造を対角線上の剛球だけが互いに接した立方体構造にする。
この立方体構造が体心立方構造である。



剛球を小さくし見やすくしたのが下図

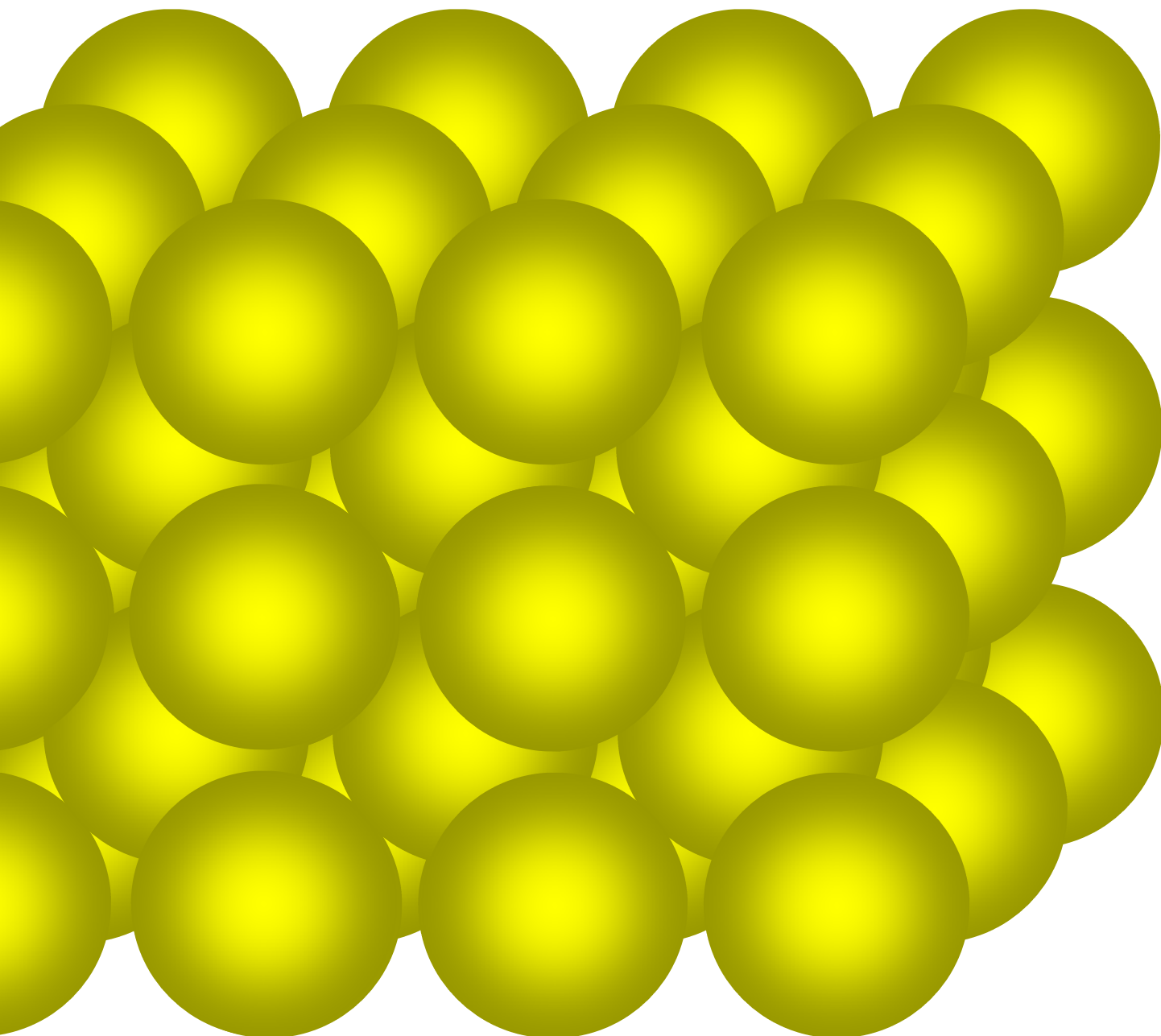


赤色実線は単位格子（体心立方格子）

体心立方構造の任意の剛球と最近接する剛球の数について

剛球が規則正しく配列しているから、どの剛球に注目してもその剛球と最近接する剛球の数は変わらない。そこで、前ページの体心立方構造の中心の青色剛球に注目すると、その剛球に 8 個の剛球が最近接しているのがわかる。

よって、体心立方構造では任意の剛球と最近接する剛球の数は 8 である。

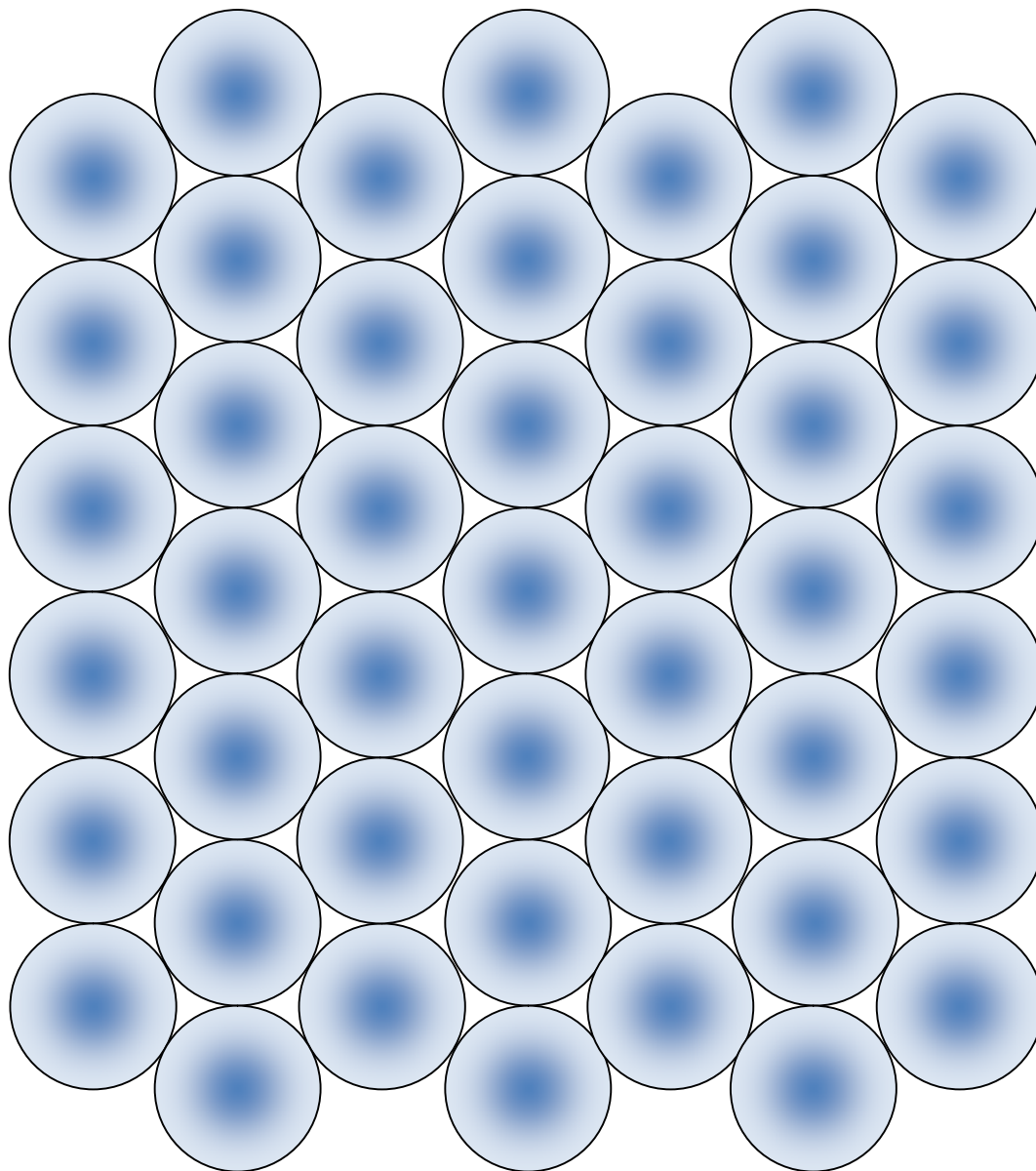


剛球の積み重ね方と面心立方構造・六方最密構造

B を土台に剛球を積み重ねてできる立体構造が最密充填構造である。

最密充填構造は、その積み重ね方により 2 種類存在し、

それぞれの繰り返し単位を面心立方構造、六方最密構造という。

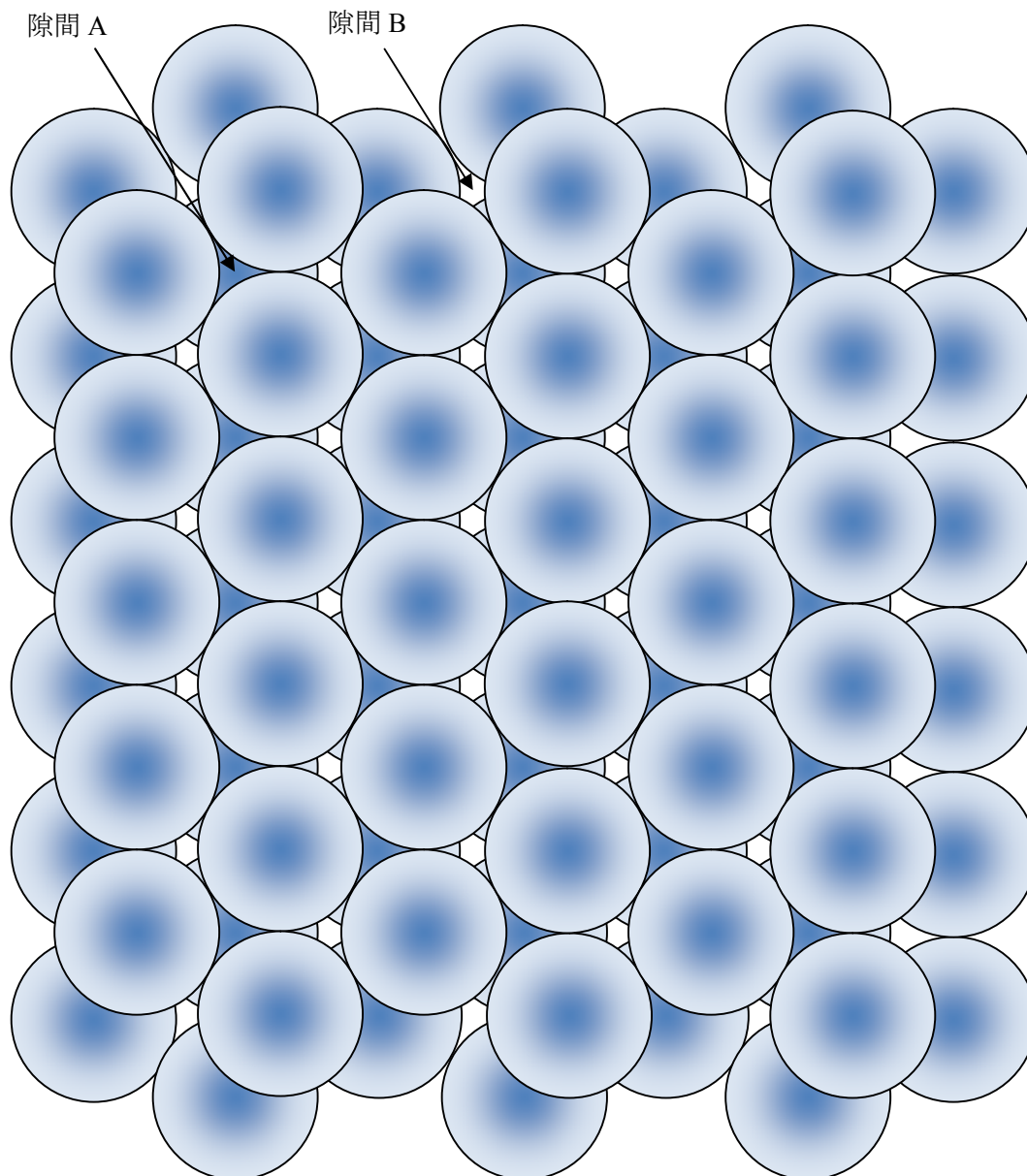
1 段目

2 段目

2 段目の剛球がつくる隙間には 2 つのタイプがあり、

1 つは 1 段目の剛球の上にてできる隙間（隙間 A）で、

1 つは 1 段目の剛球がつくる隙間の真上にてできる隙間（隙間 B）である。



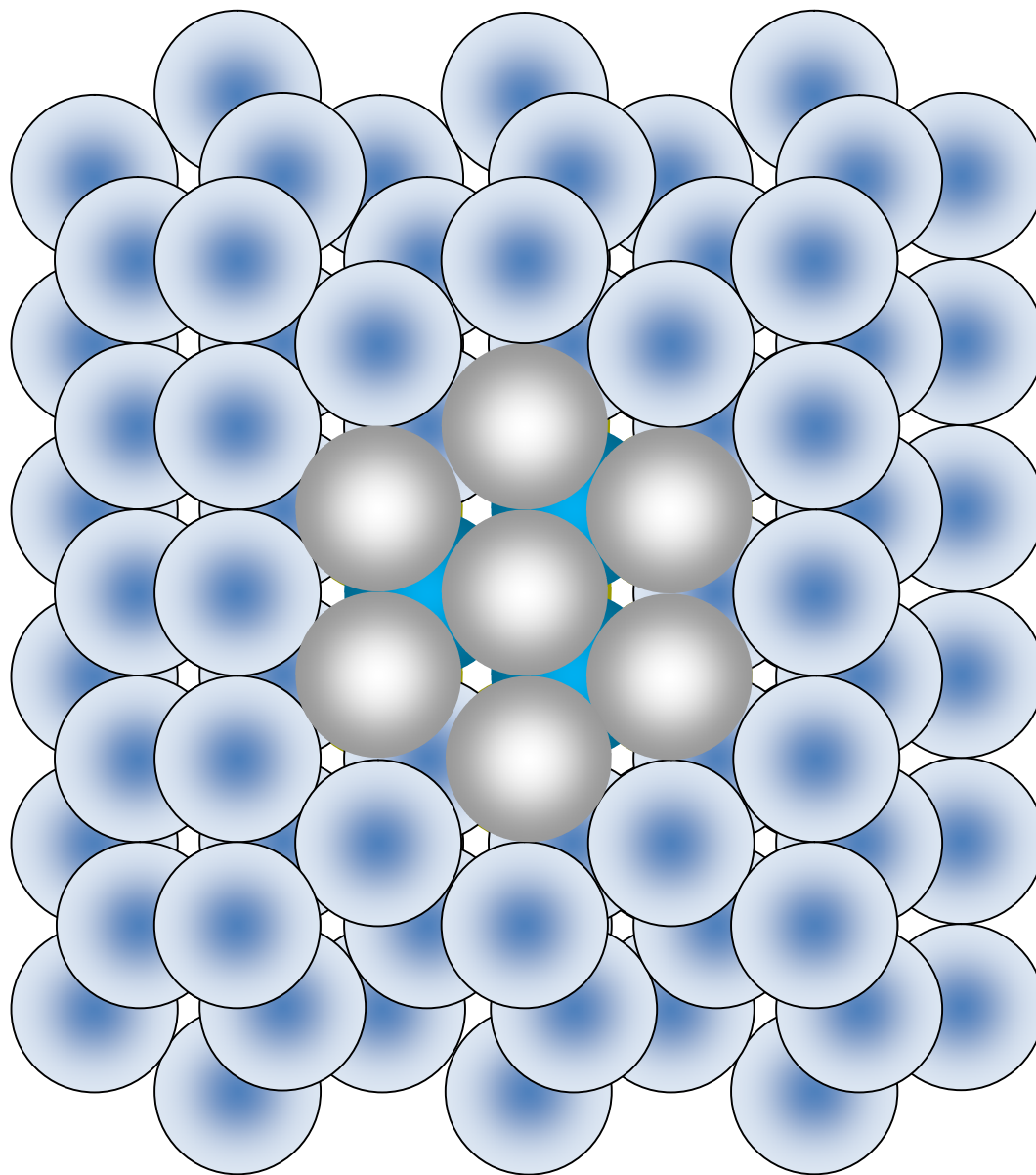
3 段目

3 段構造には、3 段目の剛球を隙間 A に載せてできるものと隙間 B に載せてできるものがあり、前者の構造の繰り返しを「A 方式」、後者の構造の繰り返しを「B 方式」と呼ぶことにすると、六方最密構造は A 方式による構造の繰り返し単位構造であり、面心立方構造は B 方式による構造の最小繰り返し単位構造である。

六方最密構造

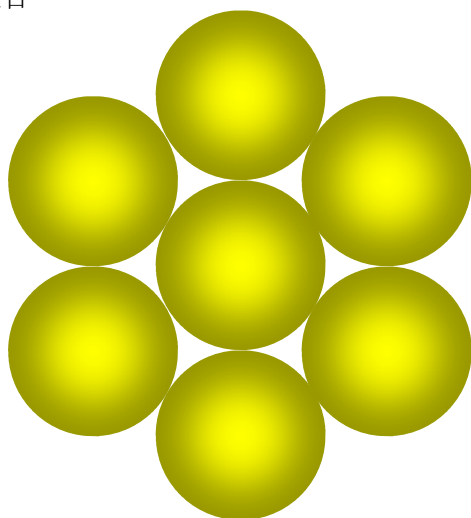
下図は、A 方式による 3 段構造を真上から見たものである。

他と色で区別した部分は繰り返し単位構造（六方最密構造）である。

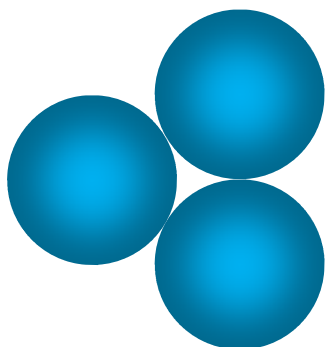


繰り返し単位構造のつくり方

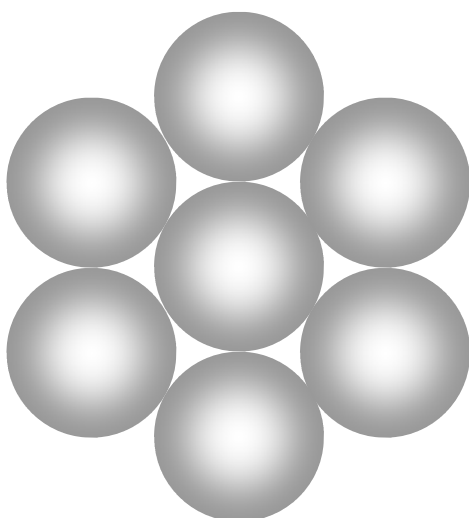
1 段目



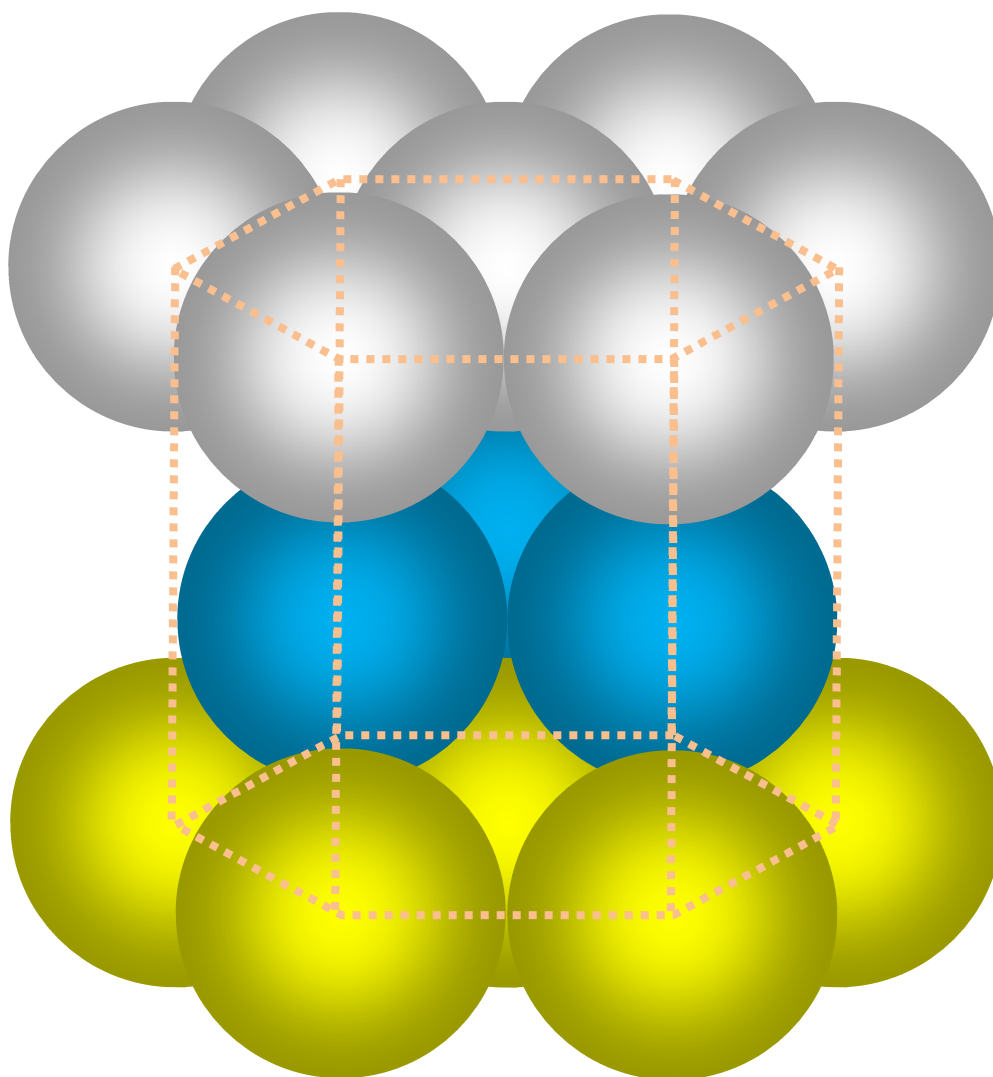
2 段目



3 段目



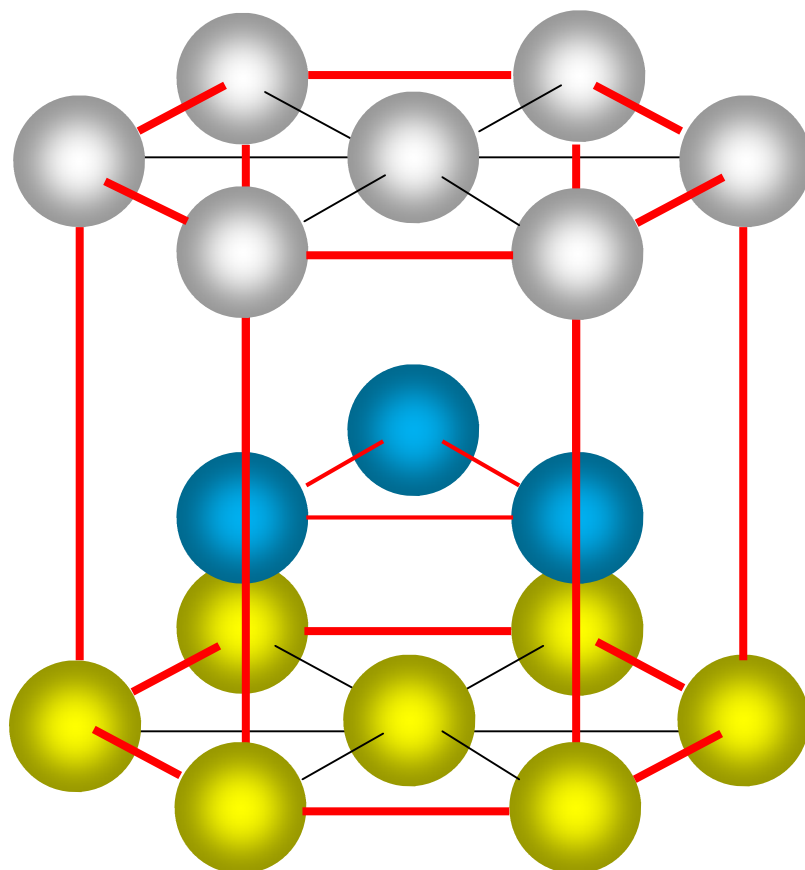
3 段を重ねて繰り返し単位の六方最密構造が完成する。



剛球を小さくし、見やすくしたのが下図

赤色実線の六角柱は六方最密格子

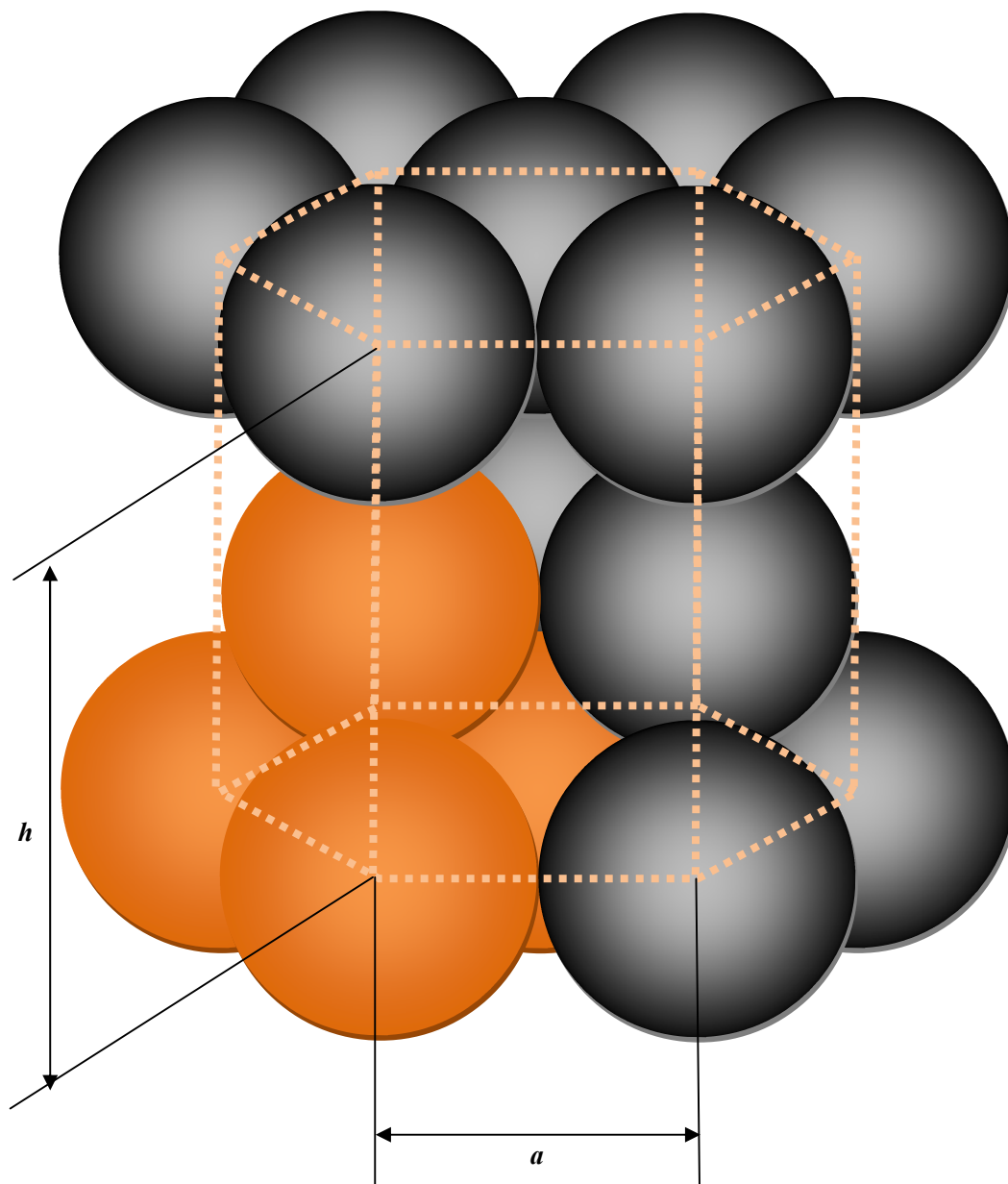
六方最密格子は最小繰り返し単位の結晶格子，すなわち単位格子ではないことに注意



六方最密構造の正六角柱の体積

底面の正六角形の1辺の長さを a とし、正六角柱の体積を求めてみよう。

取り敢えず正六角柱の高さを h とし、下図オレンジ色の剛球に注目することにする。



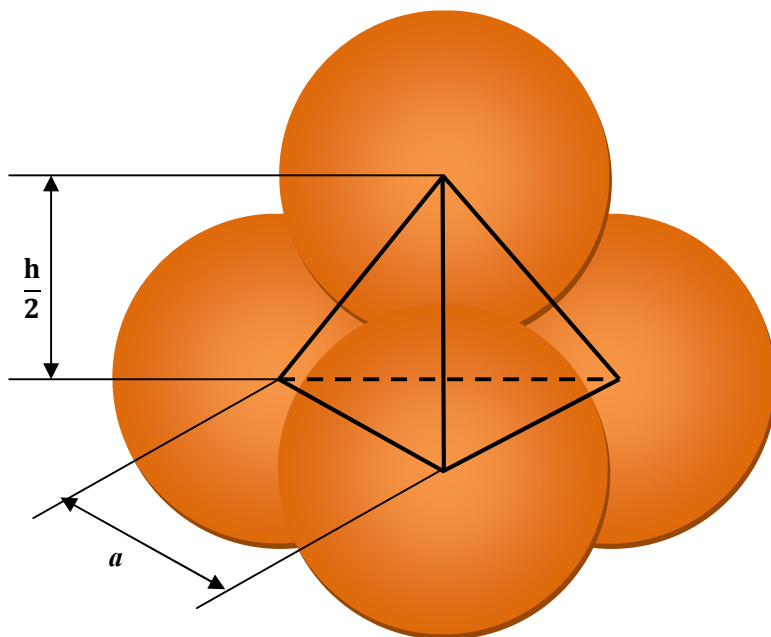
底面の正六角形は1辺の長さ a の正三角形が6個集まったものと見なせるから、

$$\text{底面積} = 6 \times \frac{1}{2} a^2 \sin 60^\circ = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \quad \dots \textcircled{1}$$

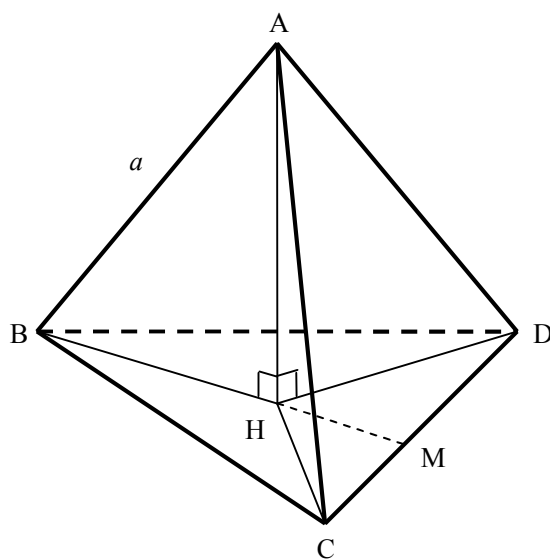
続いて、高さ h を a で表してみることにする。

4 個のオレンジ色剛球の中心を線分で結ぶと 1 辺の長さが a の正四面体ができる。

また、六方最密構造は 2 段目の層について上下対称だから、正四面体の高さは $\frac{h}{2}$ である。



一辺の長さ a の正四面体 ABCD の頂点 A から底面に下ろした垂線の足を H とする。



$\triangle AHB \equiv \triangle AHC \equiv \triangle AHD$ および $BC = CD = DB$ より、

直線 BH, 直線 CH, 直線 DH はそれぞれ辺 CD, 辺 DB, 辺 BC の中線である。

よって、H は正三角形 BCD の重心である。

辺 CD の中点を M とすると、直角三角形 ABH について、

$$BH = \frac{2}{3} BM = \frac{2}{3} BC \sin \angle BCM = \frac{2}{3} BC \sin 60^\circ = \frac{2}{3} a \times \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{3} a$$

三平方の定理より、

$$AH = \sqrt{AB^2 - BH^2} = \sqrt{a^2 - \frac{a^2}{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}} a = \frac{\sqrt{6}}{3} a$$

これと $AH = \frac{h}{2}$ より、

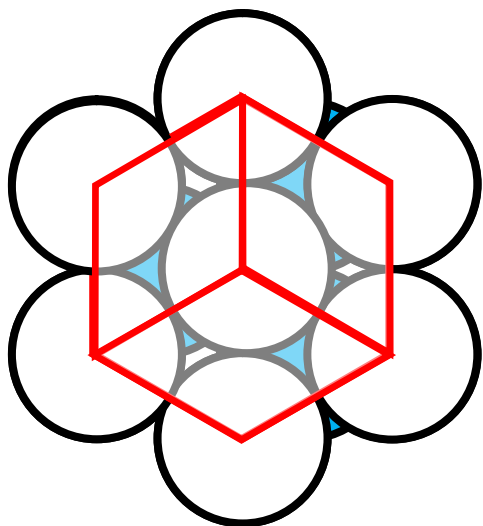
$$h = \frac{2\sqrt{6}}{3} a \quad \dots \textcircled{2}$$

①, ②より、

$$\text{六角柱の体積} = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \times \frac{2\sqrt{6}}{3} a = 3\sqrt{2} a^3$$

六方最密構造の単位格子に含まれる剛球の数は 2

六方最密構造の六角柱は，縦切りにより底面がひし形の四角角柱に 3 等分割でき（下図），このひし形四角柱が六方最密構造の単位格子である。



単位格子に含まれる剛球の数

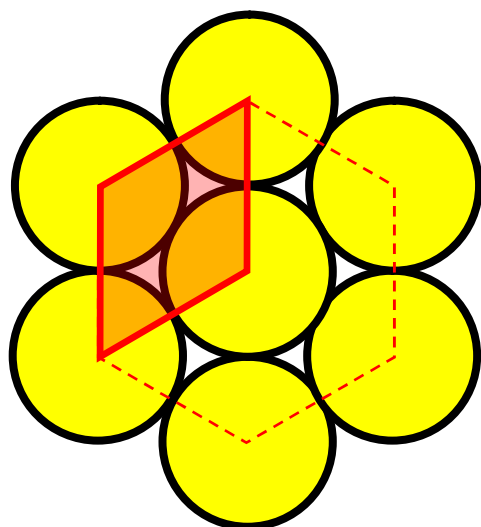
1 段目

剛球の上側半球のうち，下図ひし形で囲まれた部分である。

それぞれの剛球の中心はひし形の頂点でもあるから，

ひし形で囲まれた部分の中心角の和 = 四角形の内角の和 = 360°

よって，1 段目は剛球 $\frac{1}{2}$ 個分を含む。



2 段目

ひし形は四辺の長さが等しく且つ平行だから、

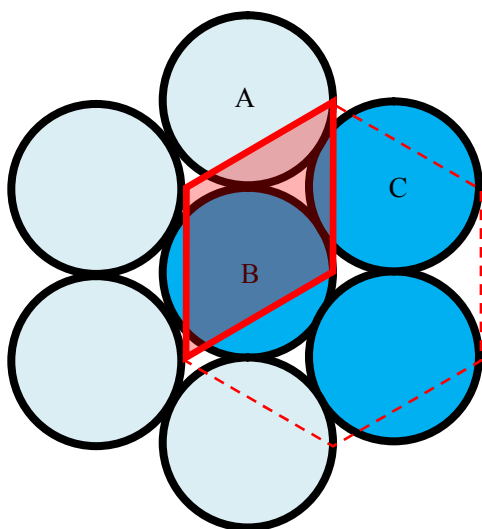
上下方向では、

剛球 A のひし形に含まれる部分と剛球 B のひし形の下からはみ出した部分の体積が、

左右方向では、

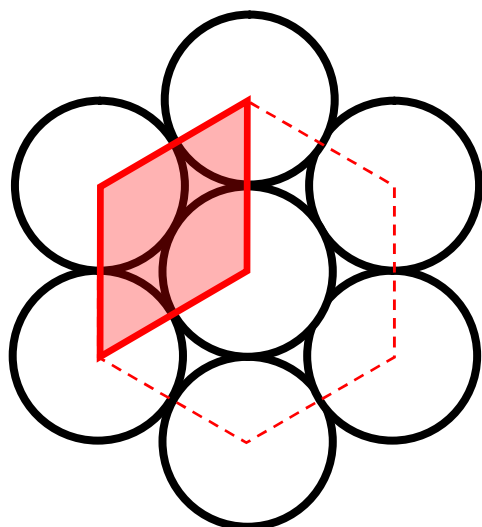
剛球 C のひし形に含まれる部分と剛球 B のひし形から左にはみ出した部分の体積がそれぞれ等しい。

よって、2 段目は剛球 1 個分を含む。



3 段目

1 段目と同じで、剛球 $\frac{1}{2}$ 個分を含む。

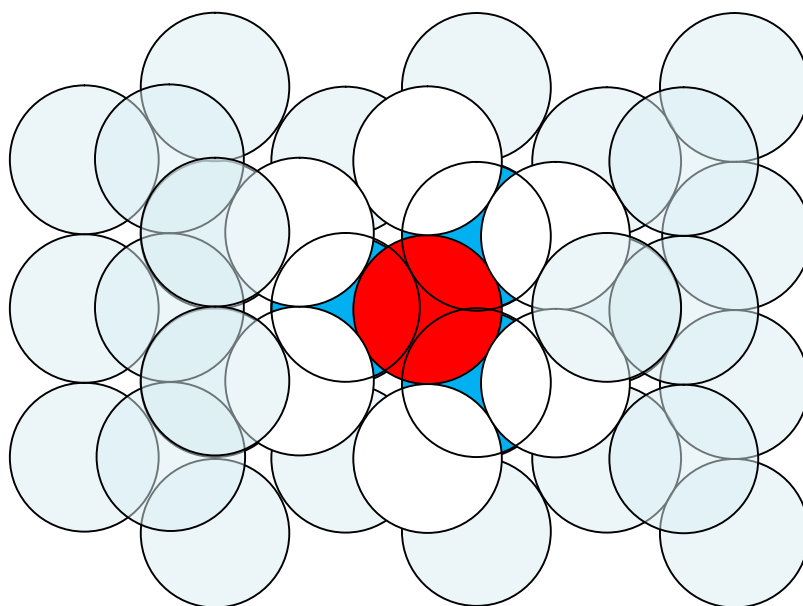


以上より、六方最密構造の単位格子に含まれる剛球の数は、 $\frac{1}{2}+1+\frac{1}{2}=2$ 個である。

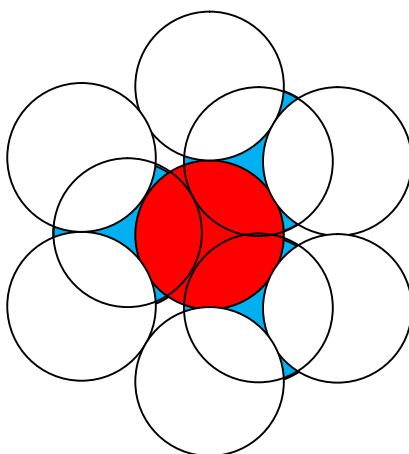
尚、六方最密構造の正六角柱に含まれる剛球の数となれば、
正六角柱はひし形四角柱 3 つの集合体だから、 $3 \times 2 = 6$ 個である。

六方最密構造の任意の剛球と最近接する剛球の数は 12

体心立方構造と同様、どの剛球に注目してもその剛球と最近接する剛球の数は変わらない。
六方最密構造のもととなる A 方式 (p.34) による 3 段構造を真上から見たのが下図であり、



赤色剛球に注目すると、12 個の剛球が最近接しているのがわかる。

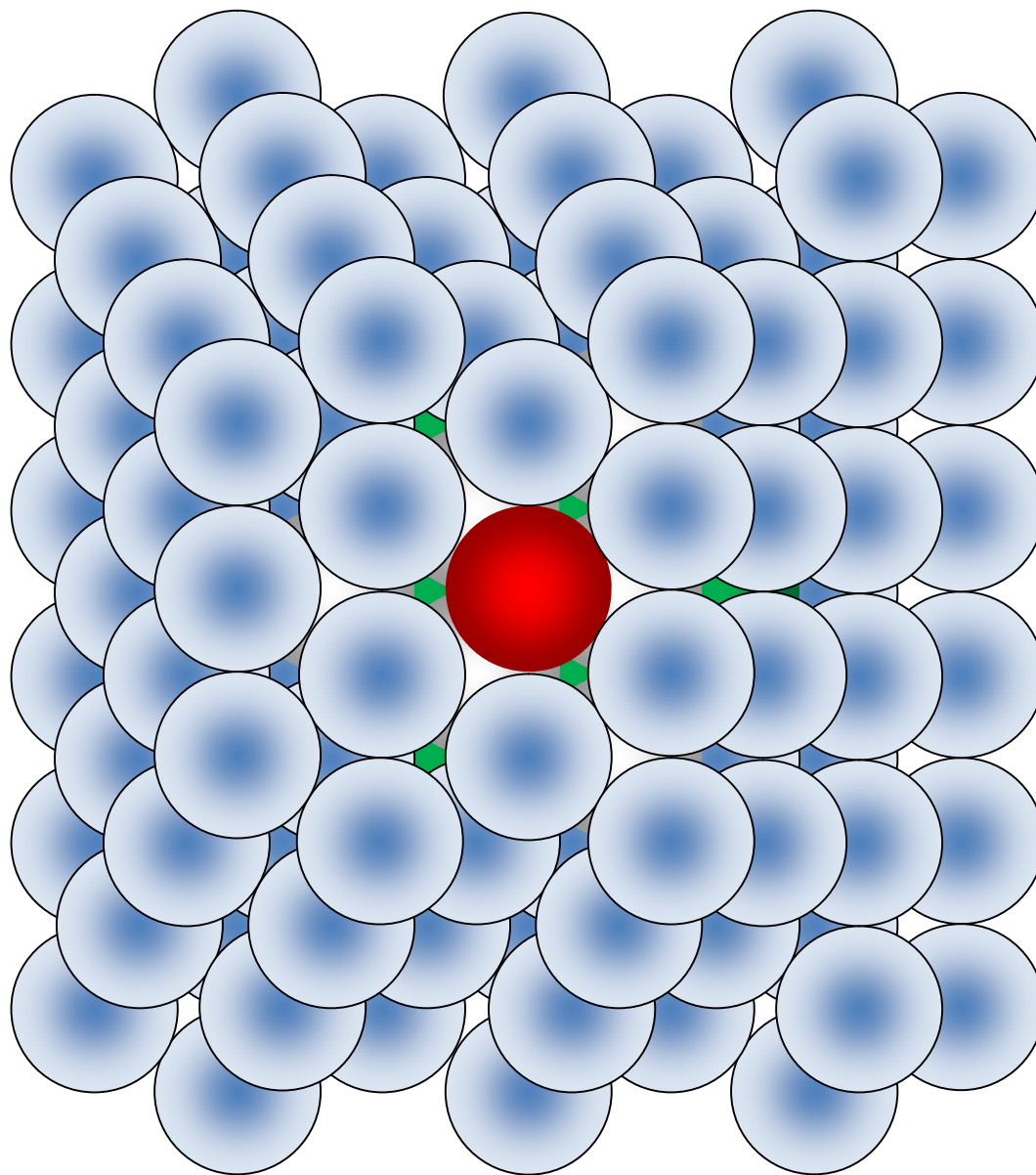


よって、六方最密構造の任意の剛球と最近接する剛球の数は 12 である。

面心立方構造

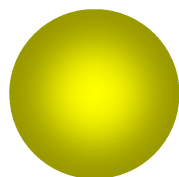
下図は、B 方式 (p.34) による 4 段構造を真上から見たものである。

他と色で区別した部分は最小繰り返し単位構造 (面心立方構造) である。

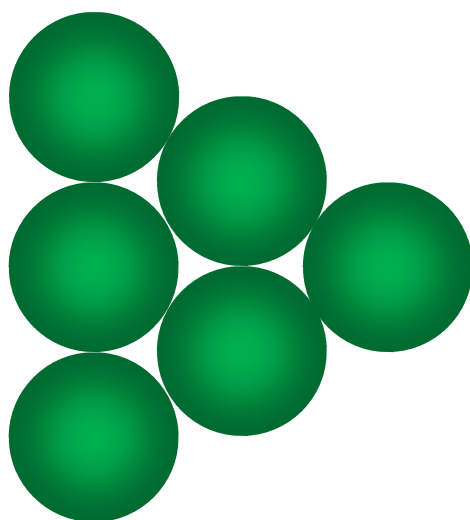


面心立方構造のつくり方

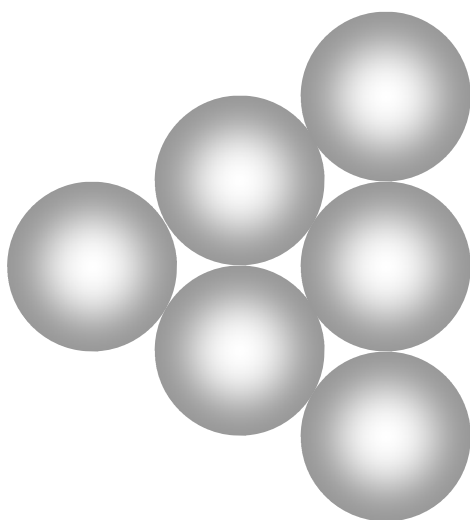
一段目



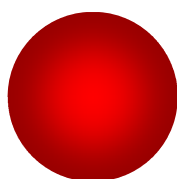
二段目



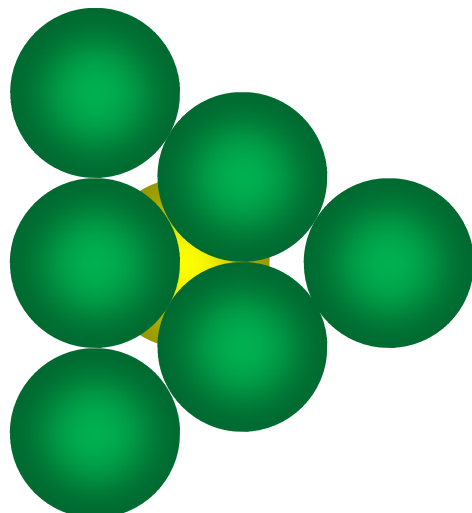
三段目



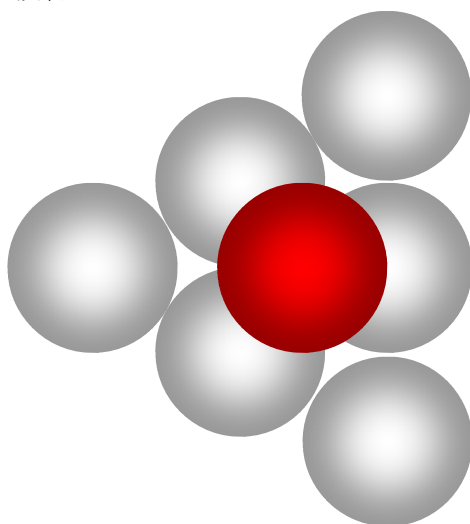
四段目



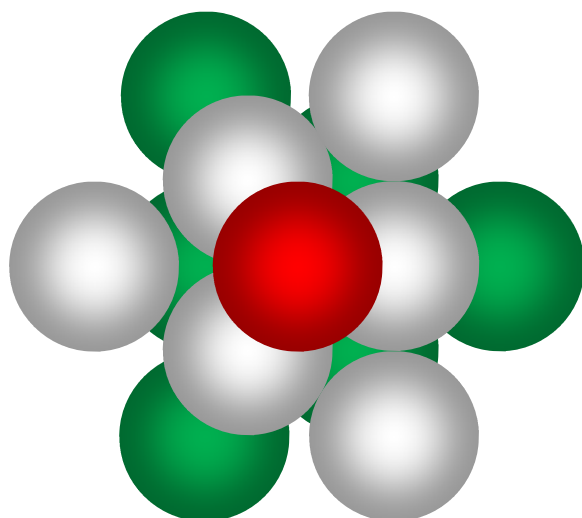
1 段目+2 段目



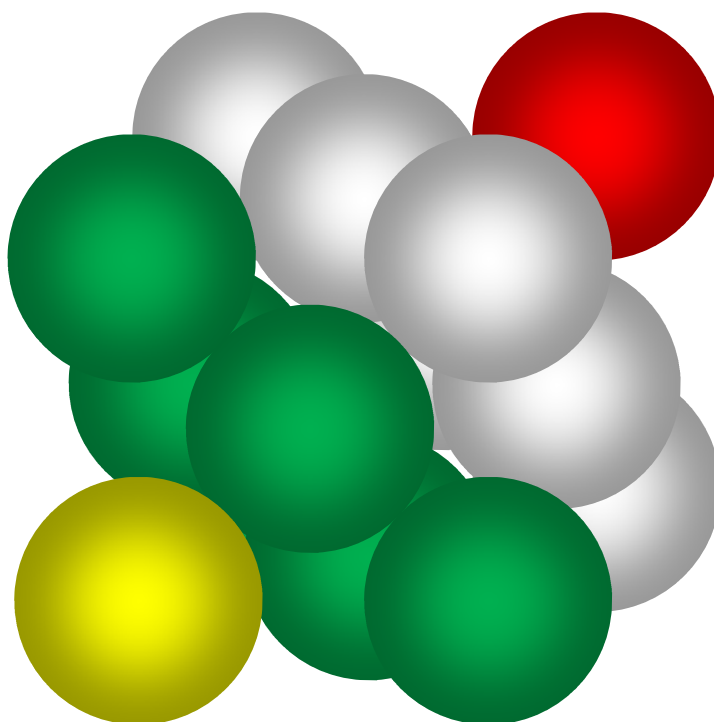
3 段目+4 段目



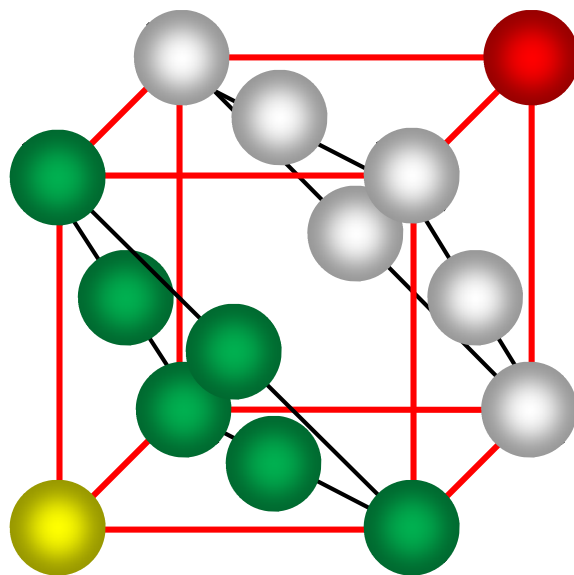
1 段目と 4 段目が真上から見てぴったりと重なるようにすると完成



これをある角度から眺めると立方体に見え、この立方体構造が面心立方構造である。



剛球を小さくし、見やすくしたのが下図



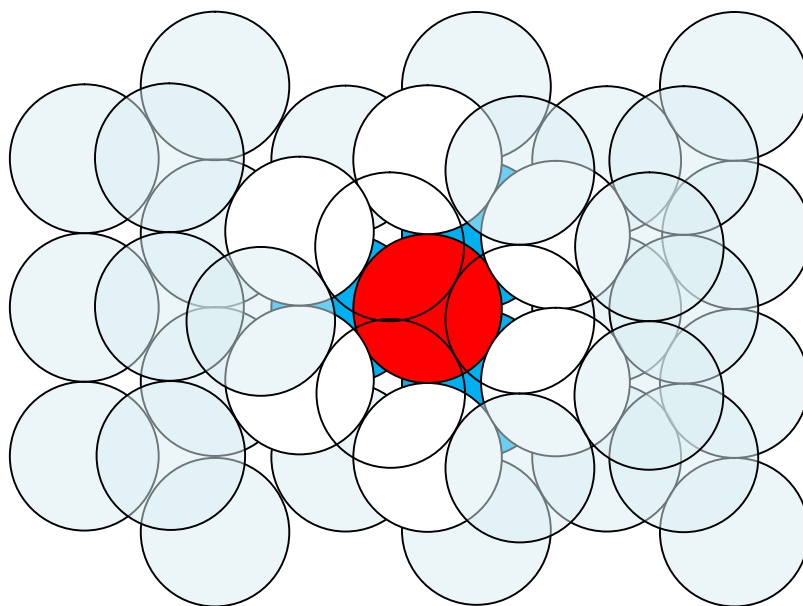
赤色実線は単位格子（面心立方格子）

面心立方構造の任意の剛球と最近接する剛球の数は 12

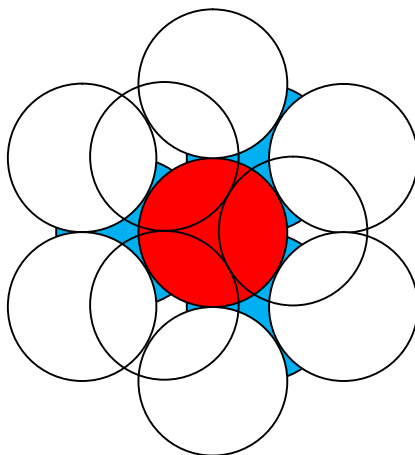
結論から言うと、面心立方構造も六方最密構造と同じく最密構造だから面心立方構造の任意の剛球と最近接する剛球の数も 12 である。

解説

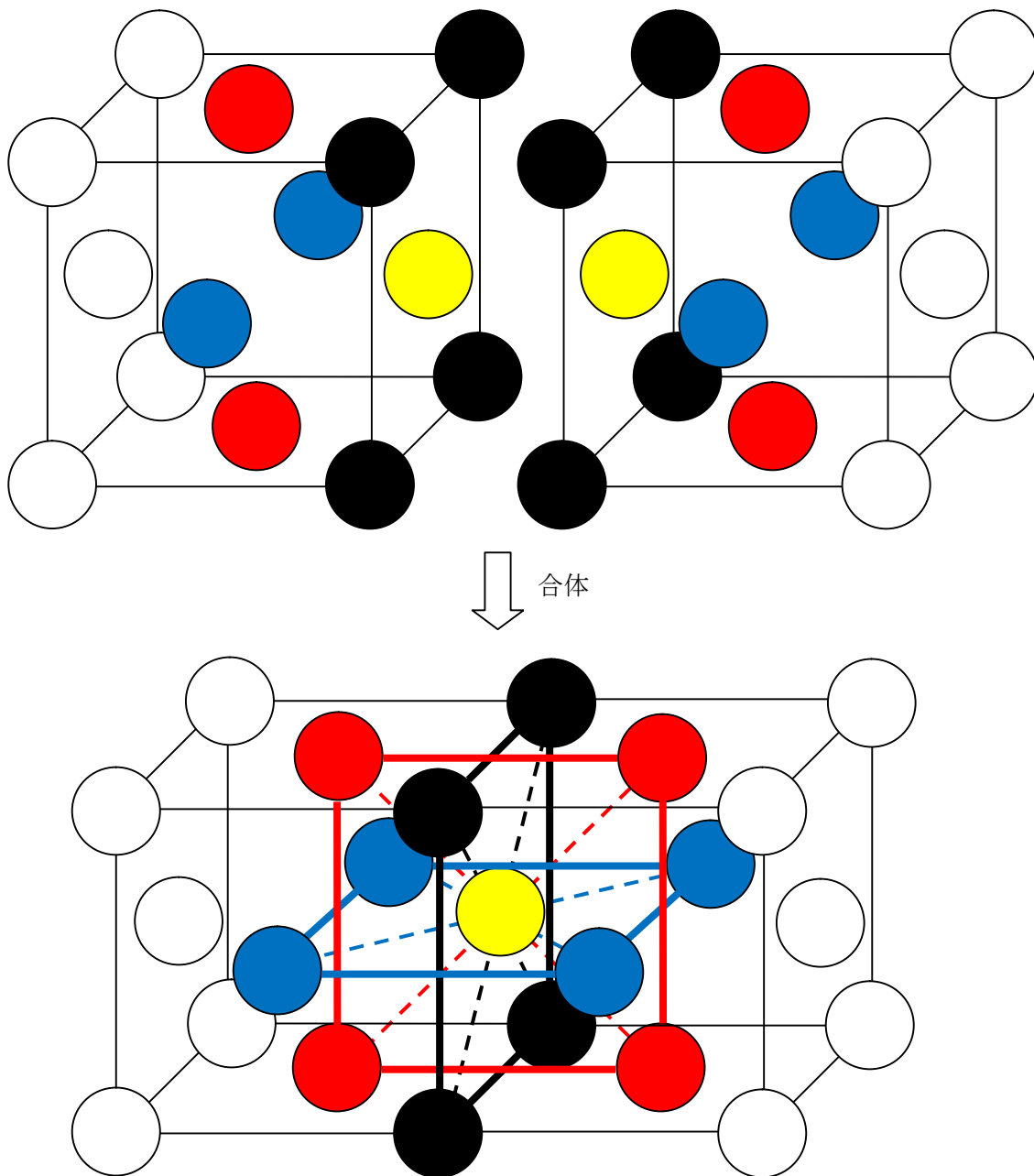
面心立方構造のもととなる B 方式 (p.34) による 3 段構造を真上から見たのが下図であり、



赤色剛球に注目すると、12 個の剛球が最近接しているのがわかる。



あるいは、2つの面心立方構造を合体させると、



中心の黄色剛球に赤色、青色、黒色の剛球がそれぞれ4個ずつ最近接している。
よって、面心立方構造の任意の剛球と最近接する剛球の数は12である。