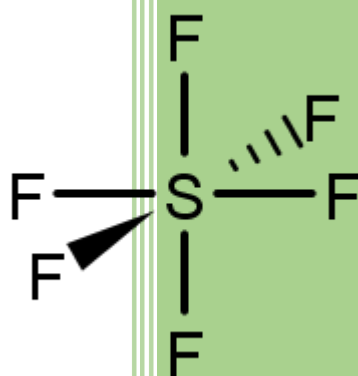


下井教官,物性化学講義内容



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & \textcolor{red}{1} \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ \textcolor{red}{1} & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

2014 年度版

下井教官の物性化学について。

・授業内容

基礎現・構造の延長の部分もありますが、後半無機に入ると高校の内容に毛が生えた程度といった感じです。ですが分量が多いので教官の説明も加速し、説明があやふやになりがちです。わからない部分があれば積極的に聞きましょう。

このシケプリも当然不完全であり、毎年講義内容が変わっている可能性もあります。プリントや授業の曖昧さと裏腹に、教官は質問にはとても丁寧に答えてくれます。

・評価方法

レポート・出席・小テストによる平常点 30 点＋試験 70 点と試験のみ 100 点を算出し、どちらか高い方を評価とします。平常点以外に救済措置は用意しないと明言していました。追試や構造との平均合格もありますが、追試は進振りの後ですから不可った点数で挑むことになってしまうのでご注意ください。

小テストは元素記号暗記ゲー。レポートについては、書いて提出すれば中身の正誤は見ないそうです。

・試験

90 分、レポート問題に準じた問題が多数出題されます。試験勉強の際はレポートを何周か回れば単位なら十分確保できます。ちなみに関数電卓持ち込み可でした。

最終ページに 2014 年度試験問題 を参考にした問題 を入れましたので、下見にどうぞ。

・講義の睡眠率

7 割くらいです。

(補足) 第 1 回は構造化学の復讐に費やされました。よって講義内容は第 2 回からとなります。

※誤字脱字や誤りがあるかもです。発見された際にはお手数ですが、twitter : @TtH61008 まではリプや DM 等でご連絡いただければ幸いです。

第 2 回

Lewis 構造と VSEPR

ルイス構造：高校化学でいうところの電子式のこと

オクテット：原子の周りの電子が 8 個の状態。

ある原子の周りの電子が 8 個以外の状態で分子として安定するときオクテット則を満たさないという

VSEPR：中心となる原子の持つ電子対の数で分子の形を予測する方法。

電子対の反発ができるだけ小さくなるように配置されるため、結果として対称性の高い構造になる。

VSEPR においては、中心の原子の周りの電子対の数に応じた右表のような図形を元にして分子の形が予想される。これに加え電氣的反発の強さなどを考慮したもっとも反発力の小さくなる配置に落ち着く。

2	直線
3	平面三角形
4	正四面体
5	三方両錐
6	正八面体

電子対には非共有電子対も含まれる。そして右表の頂点から非共有電子対の数だけ頂点を取り除いた形で安定する。

たとえば非共有電子対を 2 個持つ O 原子が中心の H_2O であれば正四面体から頂点を二つ除いた折れ線型に、非共有電子対 1 個の NH_3 なら頂点を一つ除いて正三角錐型になる。

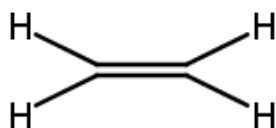
・非共有電子対の扱い

非共有電子対は共有電子対に比べて反発力が強い。これは電子対を引き付ける原子核が、中心の原子 1 個分しかないために中心原子側により近づくから、などの解釈が可能。

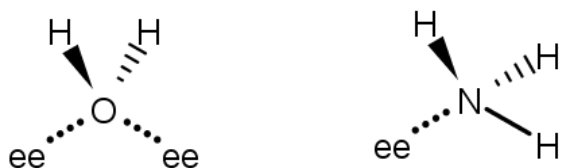
・二重結合，三重結合

VSEPR では二重結合や三重結合の電子対はすべて一つの電子対として扱われる。多くの電子を結合に利用しているため、電氣的反発力は単結合の電子対より強い。

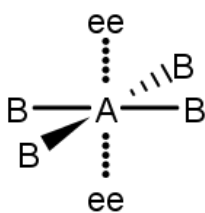
これらは通常の電子対より強い反発力を持つため他の電子対との距離が長くなる。同時に共有電子対同士は近づくことになる。たとえばエチレン分子の C の周りは平面三角形をなすが結合角 $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ は 120° より大きく、 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ は 120° より小さくなる。



また非共有電子対が多いほど共有電子対は押し込められるので、たとえば H_2O の $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ の角と NH_3 の $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ の角を比べると、より非共有電子対の多い H_2O の方がその角度は小さい。(下図 ee は非共有電子対)



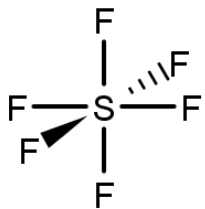
また非共有電子対同士の反発力はかなり強いので、2 つ以上存在した場合、互いにできる限り遠ざかる位置に配置される。正八面体型なら非共有電子対同士は片方がもう片方の正反対の位置となる。



いくつか授業で扱った例

・ SF_6

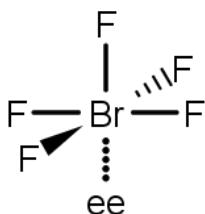
S 原子は周りに 6 つの電子対をもつので分子の形は正八面体。電子の数が 8 を超えるので超原子核とよばれる。



正八面体なので各原子同士は 90° である。

・ BrF_5

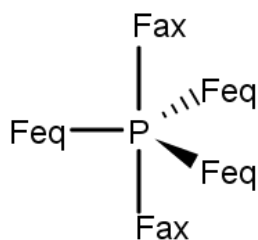
Br 原子は周りに 5 つの共有電子対と 1 つの非共有電子対をもつ。



非共有電子対の強い電氣的反発から、結合角 $\text{ee}-\text{Br}-\text{F}$ は 90° よりわずかに大きく、 $\text{F}-\text{Br}-\text{F}$ は 90° よりわずかに小さくなる。

・ PF₅

P 原子は周りに 5 個の共有電子対を持つ。



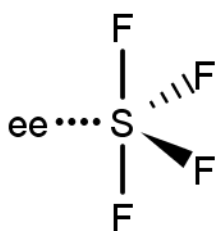
三方両錐となる。軸となる 2 つの F と正三角形をなす 3 つの F は上のように区別される。ただしこの場合は高速で構造が変わり axial と equational が入れ替わるのですべての F は等価である。

だが非共有電子対などが入ると状況は変わってくる。

・ SF₄

S 原子は周りに 4 個の共有電子対と 1 個の非共有電子対を持つ。

この場合非共有電子対は equational の部分で固定される。なぜなら ee-S-F のなす角 90° である(一番近くなる)F が、ee が axial にある時 3 つ、equational にある時 2 つだからである。

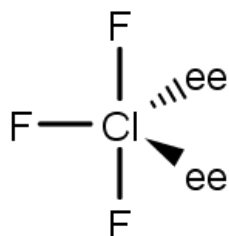


非共有電子対の反発力で Fax-S-Fax は 180° よりも少し反対側に曲げられる。この構造はシーソー型と呼ばれる。

・ ClF₃

Cl 原子は周りに 3 個の共有電子対と 2 個の非共有電子対を持つ。

この場合非共有電子対は 2 つとも equational の配置をとる。

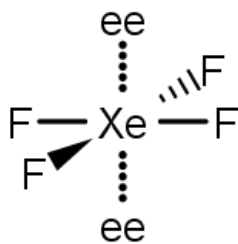


T 字型と呼ばれる構造をとる。

・ XeF₄

Xe 原子は周りに 4 個の共有電子対と 2 個の非共有電子対をもつ。

上述したように非共有電子対同士は正反対の位置をとる。



結果として分子は正方形型になる。

・ VSEPR を満たさない例外

・ 遷移金属化合物

d 軌道などの内殻軌道が結合に関与するため。

・ N[Si(CH₃)₃]₃および N(SiH₃)₃

結合成分がとて大きいために非共有電子対の影響を無視して正三角形で安定する。

・ SbPh₅(ヘキサフェニルアンチモン)

共有電子対が 5 つの構造なのだがなぜか四角錐

第3回

原子価結合法

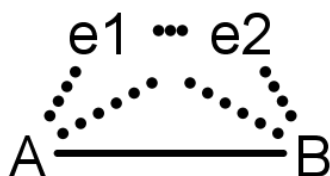
○原子価結合法による波動関数近似

原子価結合法(VB)を分子軌道法(MO)と対照させて説明する。

二つは元々分子の中で電子がどのような動きをするかの考え方。原子価結合法では電子は原子同士がなす結合軌道に収まり、分子軌道法では分子全体に非局在化すると考える。講義では転じて、それぞれの考え方に基づいた多原子分子における電子の波動関数の近似法という意味で扱われた。

多原子の波動関数は複雑なので、単純な波動関数の解を足したりかけたりして近似してみようという趣旨。その方法が違う。

H₂ を例にして考える。各原子核を A, B とし電子を e としてあらわす。



以下では規格化を無視している。表記として Φ は分子全体の波動関数で ϕ は個々の原子由来の波動関数を示している。

・分子軌道法

電子の最終的な波動関数を、各原子核だけを考えた波動関数の線形結合として考える。

原子核 A がなす 1s 軌道の波動関数を ϕ_A 、B がなす関数を ϕ_B とおくと、

H₂ の電子の波動関数は e₁ も e₂ もそれぞれ

$$\Phi_1 = \phi_{A1} + \phi_{B1}$$

$$\Phi_2 = \phi_{A2} + \phi_{B2}$$

となる。対称性から線形結合の際の係数は等しい。

最終的な波動関数は二つの電子の Φ を掛け算する。これは波動関数が電子の存在確率を示すので、さながら二つのサイコロが 1 を出す確率を求めるときに $\frac{1}{6} \times \frac{1}{6}$ といった掛け算をするようなことである。

$$\begin{aligned}\Phi_{12} &= (\phi_{A1} + \phi_{B1}) \times (\phi_{A2} + \phi_{B2}) \\ &= \phi_{A1}\phi_{A2} + \phi_{A1}\phi_{B2} + \phi_{B1}\phi_{A2} + \phi_{B1}\phi_{B2}\end{aligned}$$

- 原子価結合法

電子の最終的な波動関数を、電子に一番近い原子核による影響だけを考慮して組み立てる。

まず始めに e_1 は A による影響だけを、 e_2 は B による影響だけを考えた式を出す。

$$\Phi_{12} = \varphi_{A1} \times \varphi_{B2}$$

この式だけではすべての場合を表すことはできていない。実際 AB 間の距離とエネルギーの関係を表したグラフは、この Φ を使って算出すると、実験データとは大きくずれる。

そこで e_1 が B に、 e_2 が A に一番近い場合を考える。

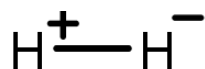
$$\Phi_{12} = \varphi_{B1} \times \varphi_{A2}$$

二つの場合は確率論の言葉を借りれば「排反」である。そのため確率を表す波動関数は各波動関数の和としてあらわせる。各々の場合は見た目には変化がなく、どちらも等確率で起こるので、係数は等しい。この値は Φ_{12cov} などと表記され

$$\Phi_{12cov} = \varphi_{A1}\varphi_{B2} + \varphi_{B1}\varphi_{A2} \quad (\text{Heitler - London 原子価結合法})$$

これが原子価結合法である。さらに以下のような改良がなされている。

e_1 も e_2 も A または B に近づく場合を考える。電子が片方の原子核に寄った状態であり、分子としては以下のような状態をとる。



この場合の波動関数は Φ_{12ion} などと表記される。A に近づく場合、B に近づく場合を両方足して

$$\Phi_{12ion} = \varphi_{A1}\varphi_{A2} + \varphi_{B1}\varphi_{B2}$$

最終的な波動関数は Φ_{12cov} と Φ_{12ion} を線形結合する。ただし係数は同じではない。これは電子が片方は A もう片方は B というように離れて分布するのと、A,B のいずれかに寄るのでは、電子同士の反発から前者の方が起こりやすいからである。

$$\Phi_{12} = \Phi_{12cov} + \lambda \Phi_{12ion}$$

$$= \varphi_{A1}\varphi_{B2} + \varphi_{B1}\varphi_{A2} + \lambda(\varphi_{A1}\varphi_{A2} + \varphi_{B1}\varphi_{B2})$$

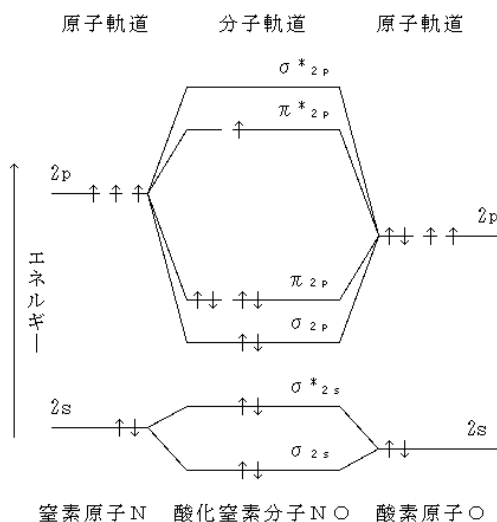
$\lambda \simeq 0.25$ である。この値は、先述のグラフがより実験結果に近づくように算出した結果である。

最終的な値を比べてみると、原子価結合法による算出結果のほうがより正確である。理由は上式の λ を分子軌道法による式では $\lambda = 1$ としてしまっているからである。

しかし計算のしやすさから分子軌道法が今現在メジャーである。

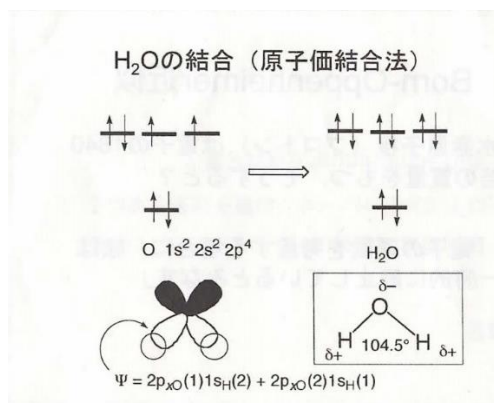
○分子軌道法と原子価結合法の電子表記における違い。

よく見る下の図は電子配置を分子軌道法に基づいて表した図である。(画像は著作権を侵害している)



以上の図から HOMO 軌道や LUMO 軌道がわかる。励起エネルギーを扱えるのも分子軌道法の特徴である。

だがこの図で扱えるのは二原子だけで、多原子を扱うのは少し難しい(詳しくは第7,8回で)。それに対し原子価結合法に基づいた電子配置の図(下図)はその問題を多少解消している。

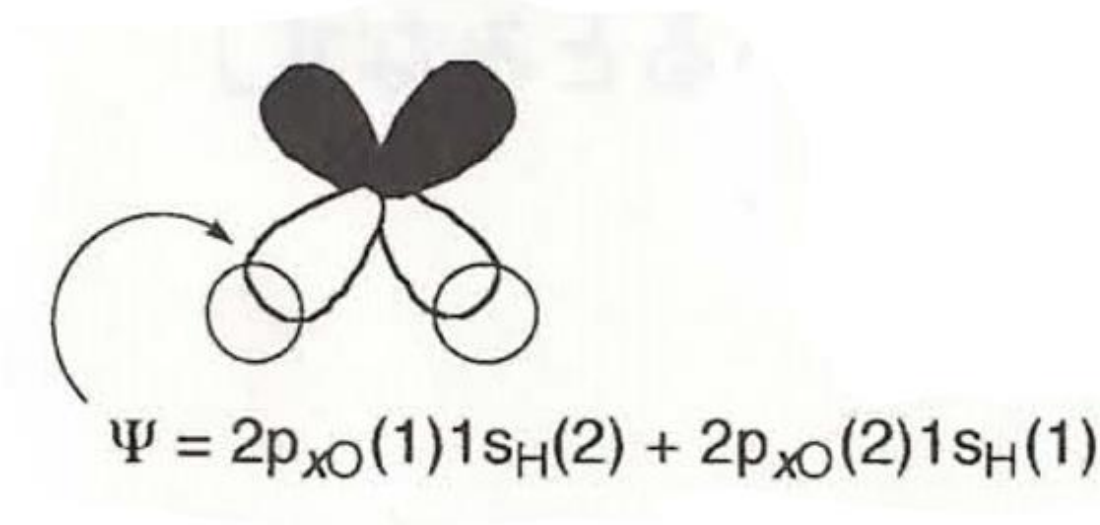


左の O 原子の電子配置の様子から、水素原子が結合するときどの軌道に電子が入るかがわかる。H₂O であれば 2p_x と 2p_y 軌道に水素原子由来の電子が入り、間違っても O の 2s 軌道には入らないというのがわかるだろう。

○原子価結合法による分子構造の予想。

原子価結合法によって判明した水素原子の位置を分子の形を予想するのに利用できる。

上図から抽出した下図の通り。

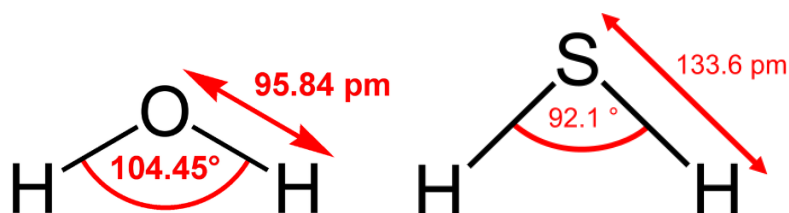


以上のように $2p_x2p_y$ に水素原子が入り、 H_2O の分子は 90° の折れ線構造をとると予想できる。実際には電子が O に寄ることによって極性が発生し、H 同士が反発しあうので結合角は 90° よりもずっと大きくなる。

この考え方で CO_2 の直線軌道も説明できる。C 原子の $2s$ と $2p_z$ は sp 混成軌道をなし、2 つの O 原子の $2p_x$ に由来する電子が一つずつ入る、これによって分子は直線型となる(詳しくは第 4 回講義内容で)。空きスペースが残る C の $2p_y$ と $2p_z$ には 2 つの O の $2p_y$ の電子が入り二重結合となる。

先述した電子の動きは構成原子の電気陰性度の差によって説明される。この電気陰性度の差から極性の大きさを説明でき、結合角の大きさも説明できる。

たとえば H_2S は S の電気陰性度が O ほど大きくないため極性は小さく、したがって反発力が小さくなる結果、結合角が H_2O よりも小さくなる。(下図も著作権を侵害している)



第4回

原子価結合法 feat.混成軌道

炭素化合物の構造を原子価結合法によって考える。

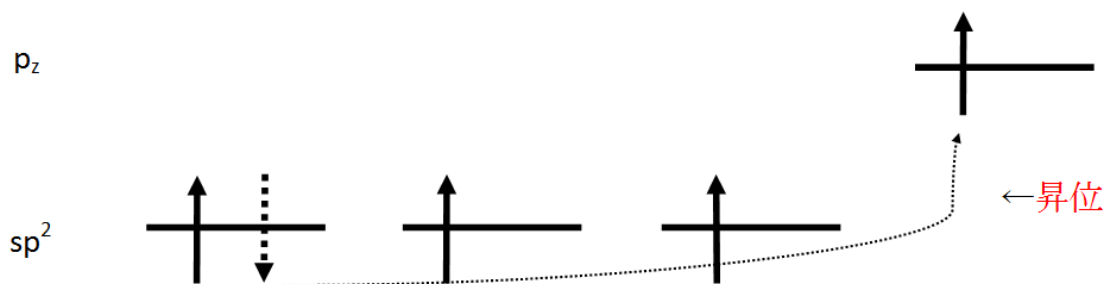
CH₄などは単に原子価結合法を使うだけでは説明できない。そこで sp³ など混成軌道を考慮する必要がある。

VSEPR でもできるが、こちらは量子力学的理論でないため、より正しい理論を構築していこうということ。

原子価結合法と混成軌道を組み合わせることによって、**分子の形・構造的性質などを図形的に理解**することができる。

混成軌道は p_x、p_y、p_z の線形結合(linear combination)で表せる。勝手に足したり引いたりしてもいいのかという疑問もあるが、そもそも p_x、p_y、p_z 軌道自体、波動方程式を素直に解いた波動関数の線形結合である(注①)。各軌道の式は省略。sp 軌道は直線、sp² 軌道は正三角形、sp³ 軌道は正四面体ということを理解しておけばよい。よく sp は 2s と 2p_z、sp² は 2s と 2p_x と 2p_y を使って計算されることが多いがこれは便宜的なもので、軸の選び方を変えれば 2p のうちどの軌道を使っても構わないと思われる。

たとえば sp² は下のような電子配置をとる。



ここで sp² 混成軌道から独立した p_z 軌道は sp² よりも高いエネルギーを持つ。そのためフントの規則によれば sp² に 4 つの電子全てが収まるように思われるが、実際にはそうではなく電子は一つずつ 4 つの軌道に収まる。これは分子全体で考えたときに正味こちらの方がエネルギーが低く落ち着くためである。このような電子の動きを「昇位」という。(光などからエネルギーを得て一時的に電子が高いエネルギー準位にいく「励起」とは異なるので注意)

混成軌道算出には以下の条件が満たされる必要がある。

- ・ 混成軌道の各軌道は対称性を持つこと。
- ・ 混成軌道に含まれない軌道も含め、互いの軌道が直交性をもつこと。
- ・ 規格化されていること。

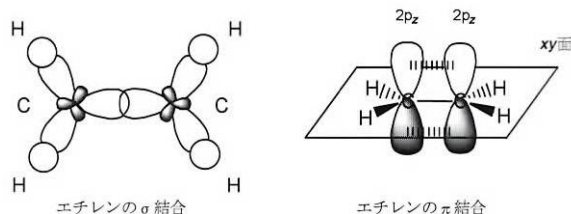
波動関数の直交性とは

$$\int \varphi_m \cdot \varphi_n d\tau = 0 \quad (m \neq n)$$

が満たされることである。ここで $\int d\tau$ は無限に広がる空間で積分の意。図形的には直交しているかどうか怪しい 1s 軌道と 2p 軌道、混成軌道の各軌道同士も積分すると 0 であり、直交していると言える。

例 1, エチレンの構造

エチレン分子の 2 つの C は両方とも sp^2 混成軌道をなす。

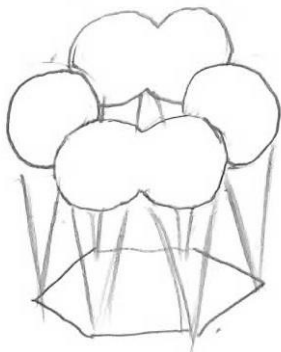


C-C 間結合のうち、互いの sp^2 同士を差し出しあった結合は σ 結合と呼ばれる。それに対し p_z 同士を出し合った結合は π 結合と呼ばれる。これは結合軸から見た線対称性によるものである。(注②)

π 結合によって C2 つの p_z 軌道は互いに同じ向きに固定される。結果二重結合は基本的に回転せず(注③)、エチレンのすべての原子が同一平面内に収まることになる。

例 2, ベンゼンの構造

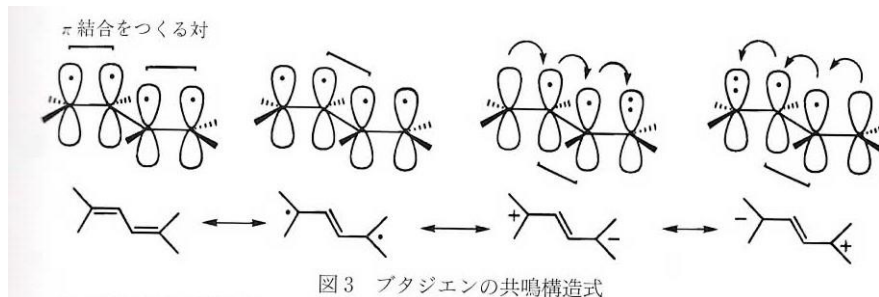
ベンゼンの各 C 原子はまず sp^2 混成軌道で結ばれ、さらに互いが p_z 軌道を出し合って π 結合をなす。この π 結合の電子は一定の場所でおさまらず共鳴構造をとる。イメージとしては互いの波動関数がドーナツ状の雲をなすようなイメージである。ポンデリングですね。この雲の中を電子が常に回り続けるイメージが適している。



電子の共鳴により結合エネルギーは増加し安定した構造となる。また対称性から各 C 原子の距離が等しい正六角形型となる。

例 3, 1,3-ブタジエンの構造

共鳴により各結合距離は若干平均化される。対称でないので完全に距離が一致するわけではない。



注①

波動方程式を素直に解くと主量子数 2、角運動量子数 1 の軌道 3 つの解 p 、 p' 、 p'' のうち 2 つは複素関数となる。だがそれでは実数空間においては非常に扱いづらいため、うまいことそれぞれが直交かつ規格化されているように線形結合し、実関数にしたのが p_x 、 p_y 、 p_z である。

懐かしの構造化学で解いた下の問題はまさにその再現である。

第 6 回 水素原子 2

【補足問題】以下の問いに答えなさい。

(1) $f(\theta) = \ln(\cos\theta + i\sin\theta)$ としたとき、 $\frac{df(\theta)}{d\theta} = i$ であることを示しなさい。

(2) (1)の微分方程式を解くことで、Euler の式 $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$ を導出しなさい。

(3) 角度成分の方程式から得られる本来の球面調和関数は右に示した $Y_{1,0}$ および $Y_{1,\pm 1}$ である。

これらを用いると、 $Y_{p_x}, Y_{p_y}, Y_{p_z}$ が得られることを示しなさい。なお導出にあたっては(2)で導いた Euler の式を用いてもよい。

構造化学

2013/11/26

$$\begin{cases} Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \\ Y_{1,\pm 1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Y_{p_x} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi \\ Y_{p_y} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi \\ Y_{p_z} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \end{cases}$$

(もうちょい詳しい説明)

各波動関数はシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\Phi = E\Phi$ の \hat{H} を線形写像とみると、 E を固有値とする固有ベクトルである。そして実際に原子周りに広がっている波動関数は、実はいろいろな Φ_n が重ね合わさったものである。つまり総合的な波動関数 Ψ は各固有値($=E_n$)に対応した固有ベクトル Φ_n を線形結合したものである。この考え方では Φ は Ψ を表すうえでの基底と考えることができる。

空間を表すうえで基底の取り方は一意に定まらないというのは数Ⅱで習った通り。

また、ある固有値に対し(固有方程式が重解を持つことで)固有ベクトルが 2 つ以上存在する場合、それを線形結合させて新たに作ったベクトルも固有ベクトルの条件を満たす。

$$\begin{aligned} \because \hat{H}\varphi_A &= E\varphi_A \text{ かつ } \hat{H}\varphi_B = E\varphi_B \\ \Rightarrow \hat{H}(a\varphi_A + b\varphi_B) &= a\hat{H}\varphi_A + b\hat{H}\varphi_B = aE\varphi_A + bE\varphi_B = E(a\varphi_A + b\varphi_B) \end{aligned}$$

上の問題(3)の 3 式は $(Y_{1,0}, Y_{1,\pm 1})$, $(Y_{p_x}, Y_{p_y}, Y_{p_z})$ 両方とも、 E が $2p$ に対応したエネルギー、つまり $E=E_{2p}$ が固有値の時の固有ベクトル 3 つである。このとき固有方程式の解 E_{2p} は三重解であり、縮重と呼ばれる状態である。

そのため $(Y_{1,0}, Y_{1,\pm 1})$ をうまく線形結合させて作った $(Y_{p_x}, Y_{p_y}, Y_{p_z})$ はシュレーディンガー方程

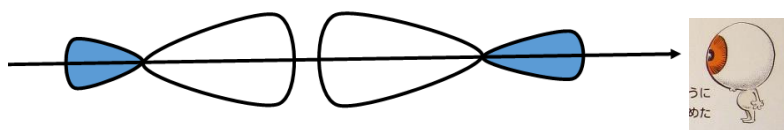
式を満たすし、それゆえ波動関数の基底に利用してもなんら問題ないということになる。(さらに正規直交である必要があるが、どちらの3式でもそれは満たされている)

Ψ を表す際には左の三式を基底にして表すでも、右の三式を基底にして表すでも、どちらでも変わらない。

注②

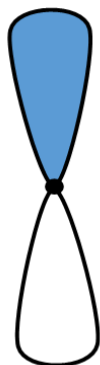
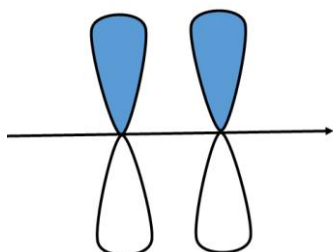
σ 結合や π 結合のほかにも δ 結合というものもある。これは結合軸から波動関数の図を見た場合の正負の分布で判断される。軸方向から見た図が s 軌道に近い $\rightarrow \sigma$ 結合、 p 軌道に近い $\rightarrow \pi$ 結合となる。同様に d 軌道に近い $\rightarrow \delta$ 結合となる。

エチレンの sp^2-sp^2 結合の波動関数を結合軸から見た場合(黒点は結合軸)



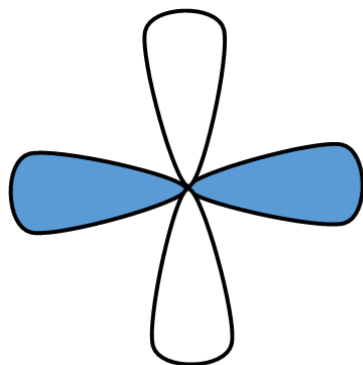
軸に対して対称であり、 s 軌道にそっくりであるため σ 結合。

エチレンの p_z-p_z 結合



p 軌道にそっくりであるため π 結合となる。

d 軌道にそっくりな波動関数をなす結合は δ 結合と呼ばれる。注意しておきたいのは、これは原子が軌道の一つずつ出し合ってできた形状であって、 π 結合 2 つなどといったことではないことだ。



注③

二重結合は基本的には回転しないが p_z 軌道の電子の 1 つが光などで励起すると π 結合が弱まり回転できるようになる。それによってシスの分子がトランスになったり、その反対が起こったりというのがある。

この現象はたとえば目の網膜上でも起こっており、外界の光により網膜のレチノールという物質がトランス結合の 1 つをシスに変える。これによって光が入った信号が伝わり、外界を認識することができるというわけである。

講義のうちどうでもいい部分。

• catenation

炭素同士が結合しあい、いくらでも長い構造を作れる現象。C 原子特有で周期表すぐ下の Si 同士だとせいぜい 6 つ繋がるくらいが限度。結合エネルギーの高さなどが理由として考えられるが、C-C と Si-Si でそれほど差があるわけではない。

教授は主に周期表隣の B と性質を比較していた。炭素はほぼ直線でどこまでも伸びられるのに対し、ホウ素同士の共有結合では構造が曲がっていき、伸びるのに限度があるのが B 同士で catenation のおこらない理由な様子。

ようするに自分の研究成果を自慢したかったのだろう。

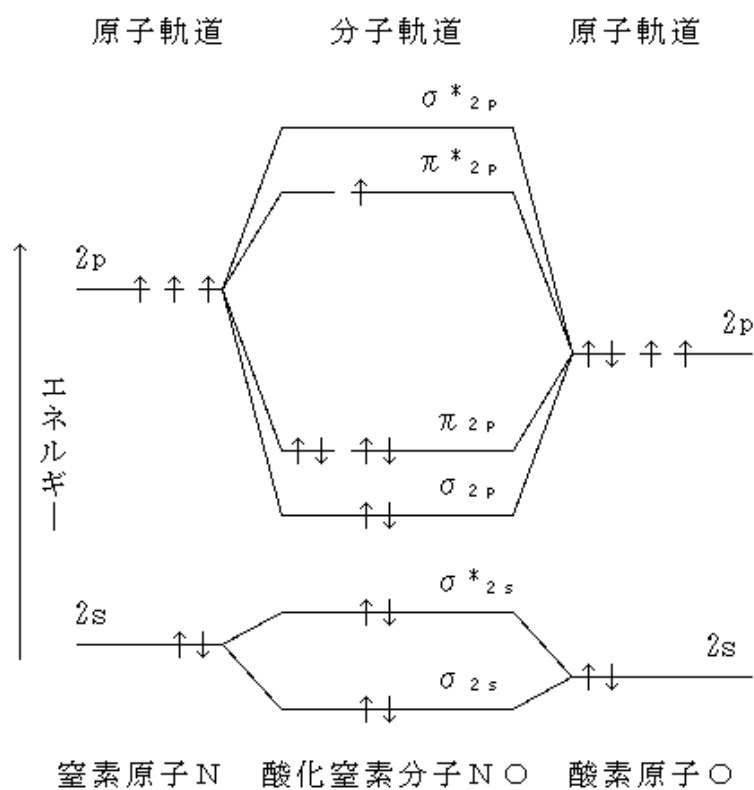
第 5, 6 回

分子軌道法

原子価結合法：ある原子に結合する原子がどの軌道経由で結合を持つかがわかるため分子構造の予測に応用される。

分子軌道法：計算が簡単な他、結合性軌道や反結合性軌道を扱うことができるため、波動関数やエネルギーの算出に利用される。

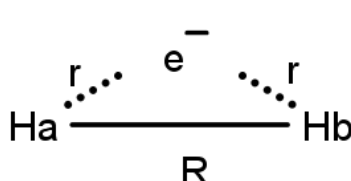
分子軌道法における下のような図では複数の原子がなす結合性軌道や反結合性軌道、励起や HOMO・LUMO が非常にわかりやすい。励起エネルギーを計算することで可視光の吸収による分子の色の違いにも言及できる。



○分子軌道法を用いてシュレーディンガー方程式をアバウトに解く話。

(以下では各原子核由来の軌道の波動関数を ϕ 、分子全体で成立する結合を Φ としている)

H_2^+ のシュレーディンガー方程式は以下の通り

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right\} \Phi = E\Phi$$


各 r , R はそれぞれ電子と原子核, 原子核同士の距離を表している。

上式は左辺の演算子を \hat{H} とおき簡略化され、 $\hat{H}\Phi = E\Phi$ と表される。

分子軌道法で波動関数を取り扱うときには波動関数を各原子核の波動関数の線形結合で表す、という近似をする(近似 1, LCAO)。以下表記の都合上、講義で行った ϕ_A , ϕ_B ではなく φ_A , φ_B を記号として用いる。

分子軌道法の図を描くことで、互いの水素の 1s が組み合わさった軌道に電子が入ることが容易にわかる。水素原子核それぞれの 1s の波動関数を φ_A , φ_B とおくと

$$\Phi = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B$$

と表せることになる(第 3 回でもふれたが、このときには最初から対称性より $C_A = C_B$ としてしまっていた。これはその理由を求めようという趣旨)。もしより多原子の分子を考える場合は、線形結合する ϕ を増やすことによって対応する。

この際重要になるのが変分原理。これは「近似的に出した方程式の解のもつエネルギーは観測データより低い解をもつことはできない(より低いエネルギーの解が出たとしたら、現実世界ではより低いエネルギーのほうにシフトしているはずだから)」というもの。

言い換えれば「完璧な解が最小値」であり、波動方程式の解である Φ を近似で出す場合、そのエネルギーが小さいほど本当の解に近いということ。

変分原理を具体的に利用するには C_A や C_B の値を変えていき E の値が最小になるようにすればよい。つまり微分して 0 である。この $E = E(C_A, C_B)$ はシュレーディンガー方程式をいじくることで求める。

波動方程式 $\hat{H}\Phi = E\Phi$ の両辺に左から Φ をかけると

$$\Phi \hat{H} \Phi = \Phi E \Phi = E \Phi^2$$

全空間で積分し

$$\int \Phi \hat{H} \Phi d\tau = \int E \Phi^2 d\tau = E \int \Phi^2 d\tau$$

これより

$$E = \frac{\int \Phi \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^2 d\tau}$$

が成立する。 Φ を代入し、

$$H_{AA} = \int \varphi_A \hat{H} \varphi_A d\tau,$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \varphi_A \hat{H} \varphi_B d\tau = \int \varphi_B \hat{H} \varphi_A d\tau (\text{同原子核間のため})$$

$$H_{BB} = \int \varphi_B \hat{H} \varphi_B d\tau$$

$$S_{AA} = \int \varphi_A^2 d\tau$$

$$S_{AB} = \int \varphi_A \varphi_B d\tau = \int \varphi_B \varphi_A d\tau$$

$$S_{BB} = \int \varphi_B^2 d\tau$$

というように各値をおくと

$$E = \frac{C_A^2 H_{AA} + 2C_A C_B H_{AB} + C_B^2 H_{BB}}{C_A^2 S_{AA} + 2C_A C_B S_{AB} + C_B^2 S_{BB}}$$

という関数を得られる。これを C_1 および C_2 で偏微分した導関数を 0 とおくことで

$$\begin{cases} C_A(H_{AA} - ES_{AA}) + C_B(H_{AB} - ES_{AB}) = 0 \\ C_A(H_{AB} - ES_{AB}) + C_B(H_{BB} - ES_{BB}) = 0 \end{cases}$$

なる連立方程式が導出できる。

※構造化学では連立方程式の導出に φ_A と φ_B を別々に左からかけて、それぞれ両辺積分していた。こちらでも対応でき式も出しやすいので、考え方としてはこちらを身につけるといい。つまり今回の講義は、**いらない**。とはいえ誘導的な問題が出る可能性もあるので流し見しておくことを薦める。

方程式の解を代入することで Φ を求めることができる。未知数は C_A と C_B の 2 つ、式も 2 つ。 C_A と C_B の値は一意に定めることができる。

……って、 $C_A=C_B=0$ じゃね？ つまり $\Phi \equiv 0$ じゃね？

波動関数が有意の解を持つためには $C_A=C_B=0$ 以外の解を持つ必要がある。それには連立方程式を行列を用いた形に変形し

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - ES_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

(左の行列の行列式)=0 となる必要がある。このとき方程式は C_A と C_B の関係式が出るだけで解は一意に定まらないが、かわりに**電子の持つエネルギーの値 E が指定**されることになる。実際に計算してみる。

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - ES_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{永年方程式})$$

ここで各値について考察する。

H_2^+ では 2 つの原子核はどちらも同じものなので $H_{AA} = H_{BB}$ 、これは α とおかれクーロン積分と呼ばれる。 α は大抵負である。

H_{AB} は β とおかれ交換積分, 共鳴積分と呼ばれる。 β も大抵負である。

S_{AA} および S_{BB} は φ_A と φ_B が規格化されている場合には 1 となる。

S_{AB} は S とおかれ重なり積分と呼ばれる。正だがその値は大きくはない。

これを代入すると次のような式となる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$(\alpha - E + \beta - ES)(\alpha - E - \beta + ES) = 0$$

$$E = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \quad (\text{複合同順})$$

これを連立方程式のいずれかに代入することで C_A と C_B の関係式が求まることになる。

・ E が決定される理由。

この E は水素原子が 1s 軌道を出し合った σ 結合上の電子のエネルギーを示している。電子が軌道上を飛び出さず、また原子核に引き込まれることもないようには電子がちょうどいいエネルギーを持つ必要がある。弦を伝わる波が一定の振動数のときにだけ定常波を作り、それ以外の波はすぐに減衰してしまうのと同様である。

E の式を連立方程式の前者に代入することで

$$\left(\alpha - \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}\right)C_A + \left(\beta - \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}S\right)C_B = 0$$

$$(\alpha \pm S\alpha - \alpha \mp \beta)C_A + (\beta \pm S\beta - S\alpha \mp S\beta)C_B = 0$$

$$\pm(S\alpha - \beta)C_A = (S\alpha - \beta)C_B$$

$$\therefore C_A = \pm C_B \quad (\text{ここまで複合同順})$$

が満たされる。これはレポート課題でもあるので注意。

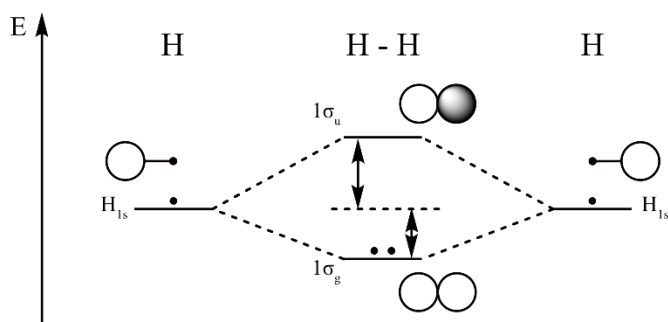
よって $\Phi = C_A(\varphi_A \pm \varphi_B)$ が 1s 軌道同士を出し合った σ 結合である。 \pm は波動関数の図においては「+ \rightarrow 白(黒)同士で交わる」「- \rightarrow 白黒で交わる」という対応関係がある。特に $\Phi = C_A(\varphi_A + \varphi_B)$ は波動関数の図の点対称性から σ_g と呼ばれ、 $\Phi = C_A(\varphi_A - \varphi_B)$ は非点対称性から σ_u というように分けられる。(注①)

α , β の値が負であり、 S の値が小さいことから

$$\frac{\alpha + \beta}{1 + S} < \frac{\alpha - \beta}{1 - S} < 0$$

が成立する。つまりよりエネルギー準位が低い結合性軌道は $\Phi = C_A(\varphi_A + \varphi_B)$ (σ_g 結合)にあたる。 σ_g と σ_u のどちらがエネルギー準位が低いか、すなわち結合性軌道かというのは g, u と直接関係があるわけではなく、きちんとエネルギーを計算して求める必要がある。

だが波動関数の図の「白黒同色の重なり」と「異色の重なり」どちらが大きいかを見ることで容易に予想できるため、第 1 回レポートのような解き方でよいということになる。

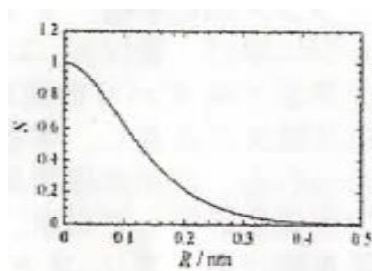


S の値は小さいため、これを 0 と近似することができる(近似 2)。このとき $E = \alpha \pm \beta$ となる。各原子核が無窮遠にある場合 $\Phi = \varphi_A$ になることよりシュレーディンガー方程式に代入・積分することで $E = \alpha$ とわかるため、結合性軌道はおおよそ $|\beta|$ だけエネルギーが下がっており、反結合性軌道は $|\beta|$ だけエネルギーが上がっていると考えられる。

・各値の特徴

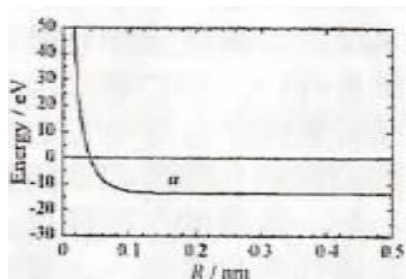
重なり積分 $S = \int \varphi_A \varphi_B d\tau$

式の形からわかるように原子間距離 R が 0 になったとき $\int \varphi_A \varphi_A d\tau = 1$ に一致し R が大きくなると S は単調減少、0 に収束する。



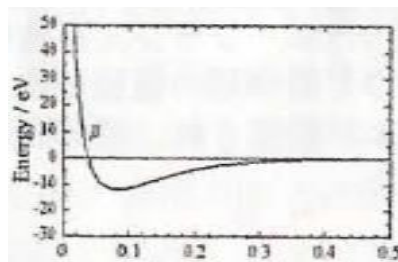
クーロン積分 $\alpha = \int \varphi_A \hat{H} \varphi_A d\tau$

α は R に対し単調減少であり $R \rightarrow +0$ で正の無限大に、 $R \rightarrow \infty$ で負の有限数に収束する。この有限値は原子単体軌道のエネルギー準位に等しい。 R によっては正の値をとるが、そこまで R が小さくなることはない。 α が正ということは無限遠よりもエネルギーが高くなりうるため、そこまで原子核同士が近づくことはないからだ。

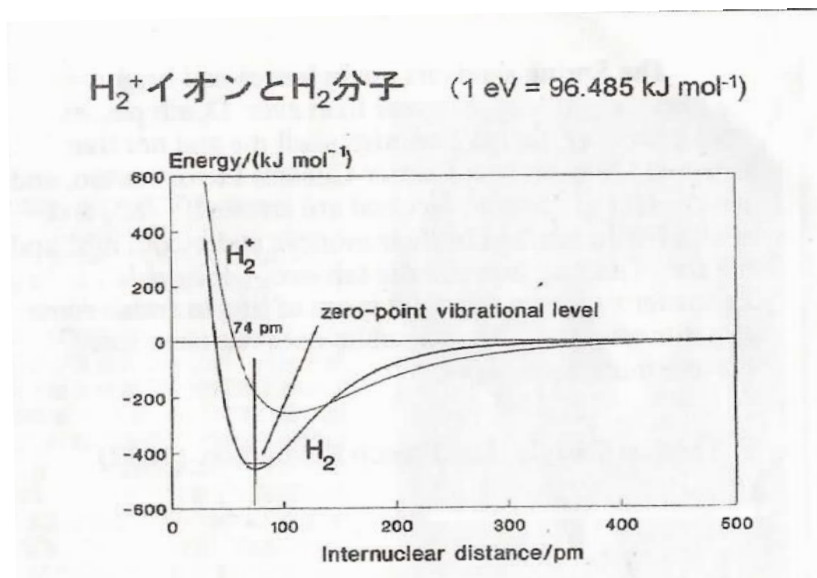


共鳴積分(構造化学では交換積分と習った) $\beta = \int \varphi_A \hat{H} \varphi_B d\tau$

β は R に対しある程度まで減少したのち増加して、 $R \rightarrow \infty$ で負の有限数に収束する。 $R \rightarrow +0$ で正の無限大に発散する。 α と同様 R によっては正の値をとるが、そこまで原子核が近付くことはない。



- H_2^+ と H_2 における軌道エネルギーの違い
2つの軌道エネルギーの式は以下のように比較される。

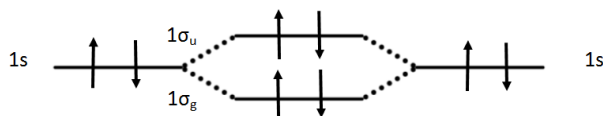


H_2 は結合性軌道にある電子が多い分結合が強いため、エネルギーが極小となる結合距離は H_2^+ より小さい。またそのときの無限遠に比したエネルギー差も大きい。

- H_2 以外の 2 原子分子について。

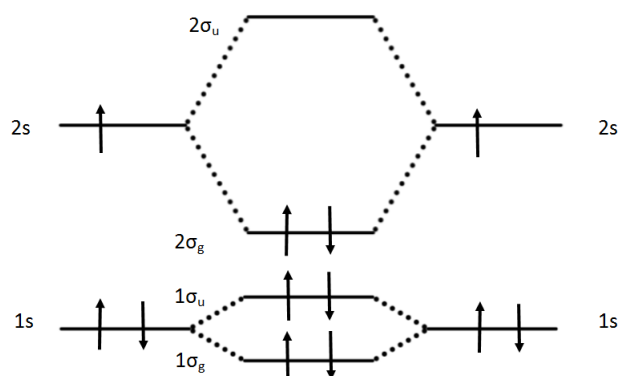
2 原子分子が存在するかどうかは分子軌道法の電子配置によって考察することができる。結合性軌道にある電子数が反結合性軌道にある電子数より多いか、それとも同数かで分子が存在するかどうか分かる。

He_2 が存在するかどうかは以下の図からわかる。

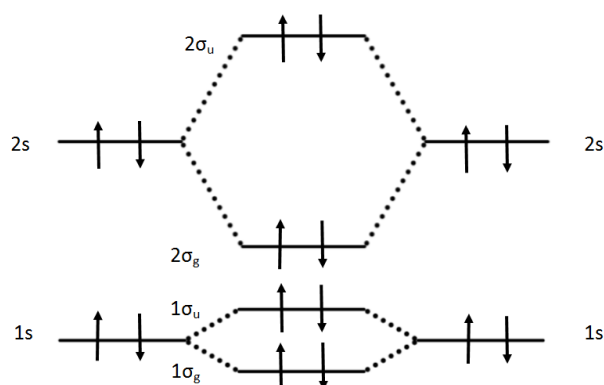


図より結合性・反結合性軌道の電子数が同数なため結合してもエネルギー的に安定しないことから He_2 は存在しない。

同様に Li_2 は以下の図から存在し、 Be_2 は存在しないことがわかる。



上図は Li_2 の電子配置の図である。結合性軌道の電子のほうが 2 個多く、そのため結合が存在しうることがわかる。



上図は Be_2 の電子配置の図である。結合性軌道と反結合性軌道の電子の数は等しく、そのため結合は存在しえないことがわかる。

- 異なる準位の軌道同士が出されあった場合。

1s と 2p といったようにエネルギー準位が異なる場合。ここでは s と p_z で考える。

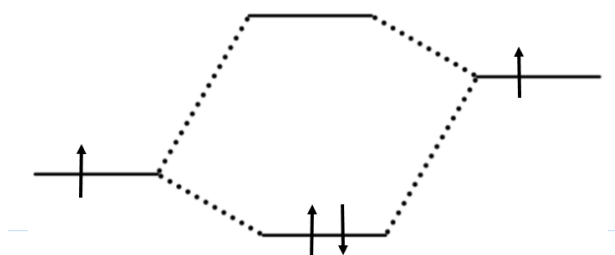
$\int \varphi_A \hat{H} \varphi_A d\tau$ と $\int \varphi_B \hat{H} \varphi_B d\tau$ が異なるため α と 1 文字でおくことはできず、 α_A , α_B とおかなければならない。ここで α_B のほうが準位の高い軌道に由来する、すなわち $\alpha_A < \alpha_B$ と仮定する。近似 2 も利用することで E は

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

これを解くことで、離れた軌道を考慮することから成立する $|\beta| \ll |\alpha_B - \alpha_A|$ のときのテーラー展開を利用し

$$E = \alpha_A - \frac{\beta^2}{\alpha_B - \alpha_A}, \quad \alpha_B + \frac{\beta^2}{\alpha_B - \alpha_A}$$

これは軌道が重なり、 α_A より更に少しだけ低いエネルギーの軌道と、 α_B より更に少しだけ高いエネルギーにわかれるということを意味している。図としては下の通り。



β がとても小さいと軌道の重なりによるエネルギー準位低下、結合性軌道の形成がなされないため、結合してもしなくても同じ→非結合性軌道にほぼ等しくなり結合がなされなくなる。

※互いの原子核の出す軌道が異なることから β についても $\int \varphi_A \hat{H} \varphi_B d\tau$ と $\int \varphi_B \hat{H} \varphi_A d\tau$ の値は異なるが、講義では β 同士の違いは論点と関係ないため無視される。(本当は一般に交換法則は成り立たない)

このときの両軌道の波動関数はエネルギー準位を見てもわかるように結合性軌道はエネルギーの低い軌道の影響を強く受け、反結合性軌道はその反対である。式にすると

$$\begin{cases} \Phi = \varphi_1 + \lambda \varphi_2 \\ \Phi^* = \lambda \varphi_1 - \varphi_2 \end{cases} \quad (\text{※ } 0 < \lambda < 1)$$

片方の波動関数の係数が大きいとそれだけ由来となる原子核周りの波動関数の値も大きいので、電子の存在確率も高くなる(注②)。すなわち電子はその原子に寄ることになる。これが分極である。

- 準位が同じでも異なる軌道の場合。

たとえば 2p の異なる軌道同士が出されあった時を考える、

まず $S = \int 2p_m \cdot 2p_n d\tau = 0$ ($m \neq n$) である。これは $2p_m$ と $2p_n$ の積について正負の部分が対称的なためである。つまり近似を考えずとも $S=0$ である。これを利用することで $\beta = 0$ が求まる。実際に計算してみる。電子が一つであると考えシュレーディンガー方程式の演算子を下のよ

うにおく。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R}\right)$$

原子核 A による波動関数を φ_A および φ_B とおく。 φ_A に演算子をかけると

$$\hat{H}\varphi_A = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_A}\right)\varphi_A - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_B}\varphi_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R}\varphi_A$$

第一項は φ_A にそった演算子がかかっておりシュレーディンガー方程式から $E_A\varphi_A$ に等しい。左から φ_B をかけ積分すると

$$\varphi_B\hat{H}\varphi_A = \varphi_BE_A\varphi_A - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r_B}\varphi_B\varphi_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0R}\varphi_B\varphi_A$$

$$\int \varphi_B\hat{H}\varphi_A d\tau = E_A \int \varphi_B\varphi_A d\tau - \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r_B}\varphi_B\varphi_A d\tau + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0R} \int \varphi_B\varphi_A d\tau$$

積分の際電子の配置による積分から E_A および R は積分に対して定数であることに注意。

$$\int \varphi_B\hat{H}\varphi_A d\tau = \beta \quad \int \varphi_B\varphi_A d\tau = S = 0$$

に加え対称性より(?)

$$\int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r_B}\varphi_B\varphi_A = 0$$

から $\beta = 0$ を求めることができる。

$S = \beta = 0$ より 2 つの軌道が重なり合った軌道のエネルギーは双方とも $E = \alpha$ なので結合によるエネルギー準位の変化は存在しない。すなわち結合は形成されない。これが非結合性軌道である。

※分子軌道法では軌道同士の相互作用は足し算(線形結合)として扱っている。だが非結合性軌道の判断基準は『同符号の重なり=異符号の重なり』といったように、あたかも掛け算のように扱っているかのようだ。その理由が、 $S = \int \varphi_m \cdot \varphi_n d\tau = 0 \quad (m \neq n)$ を見極め、そこから $\beta = 0$ を導くためである。これまで見てきたとおり β の値は結合エネルギーに深くかかわるため、これが 0 なら当然結合軌道のエネルギー差も 0 というわけである。

・異なる軌道同士の相互作用の考慮

今までは二原子分子の単体を考えるうえで同じ軌道同士の相互作用だけを考えていた。たしかに $2p_x$ と $2p_y$ などは上考察から相互作用しないことがわかる。しかしたとえば $2p_z$ と $2s$ では多少の作用を起こしあうはずである。それを考慮しなくてよいのだろうか。

結論から言えばそれは原子の種類による。

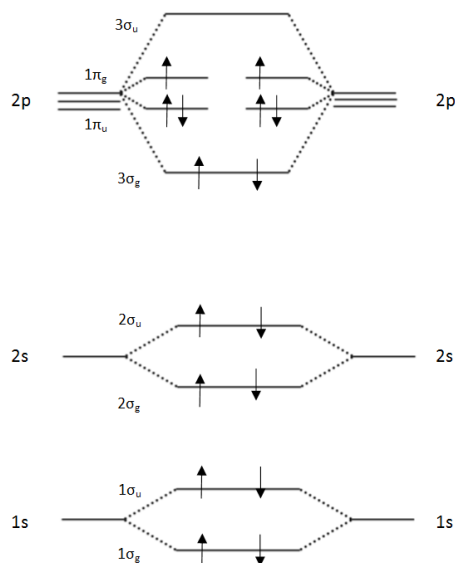
まず Li_2 における $1s-2s$ の作用については、エネルギーの差が大きすぎるため無視できる。つまり $\alpha_B - \alpha_A$ が大きすぎるため (β^2 が小さくなるのもあるが)

$$\frac{\beta^2}{\alpha_B - \alpha_A} \cong 0$$

となるので、それによる結合のエネルギー準位の移動は考慮しなくてよいということになる。 $1s-2s$ については他の単体分子でも無視できるエネルギー差があるため、今後も無視して構わない。

O_2 、 F_2 の $2s-2p_z$ についても無視してよい。そのため結合は下のように書ける。例として O_2 の電子配置の図を下に示す。

結合性軌道の電子の数が 4 個多いから結合次数が 2、上向きのスピンをもつ電子の数が多いため常磁性を持つ(注③)などは構造化学でも習ったことである。

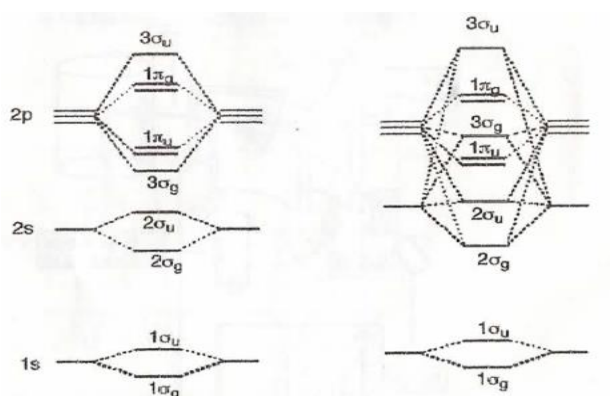


一方 N_2 、 B_2 、 C_2 は $2s-2p_z$ のエネルギー差が小さいため互いに作用を起こしあう。これは光電子分光法によって示されている(詳しくは注④)。

感覚としては $2\sigma_g$ と $3\sigma_g$ 、 $2\sigma_u$ と $3\sigma_u$ が下図のように影響しあうと考えればよい。



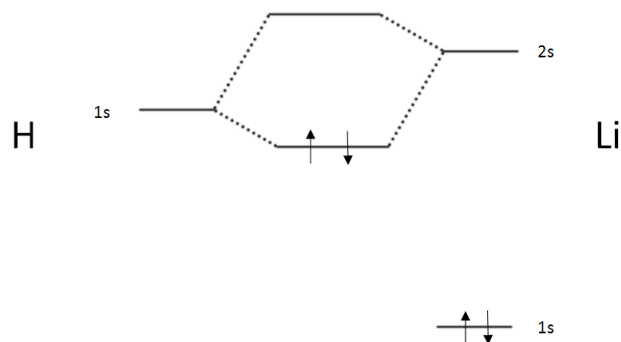
作用によって $2\sigma_g$ と $2\sigma_u$ はエネルギー準位が下がり、 $3\sigma_g$ と $3\sigma_u$ はエネルギー準位が上がる。結果として $3\sigma_g$ と $1\pi_u$ についてはエネルギー準位が逆転してしまう。(下図は左が O_2 、右が N_2)



・異核二原子分子

異なる種類の原子からなる分子ではそれぞれの核由来の波動関数が変わるため、そもそも異なる軌道同士を考えなければならない。

下図は LiH 分子の軌道の図である。 Li のほうが原子核の陽子の数が多い分同じ $1s$ 軌道でも H よりエネルギー準位はかなり下がる。

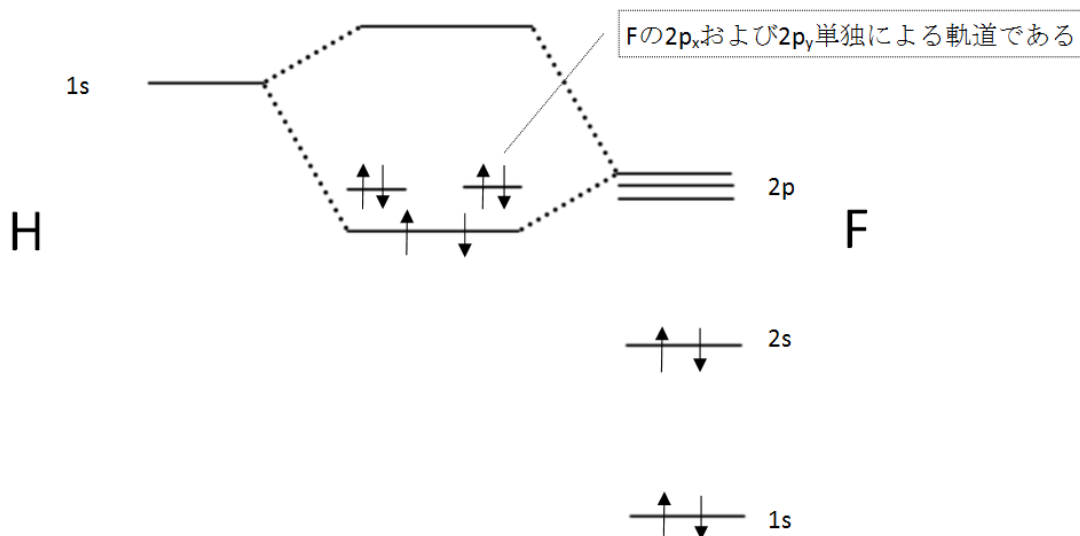


H の $1s$ 軌道と相互作用をするのは Li の $2s$ である。これはエネルギー準位が $2s$ の方が Li の $1s$ より近いためである。

※仮に Li の $1s$ の方が近かった場合、相互作用するのは $1s$ 同士となる。その場合結合性軌道・反結合性軌道より高いエネルギーをもつ Li 単独に由来する軌道が生まれることになる。

ここで電子 2 つが入った結合性軌道はエネルギーが H の $1s$ に近い。そこから波動関数も $\Phi = \varphi_{H1s} + \lambda\varphi_{Li2s}$ ($0 < \lambda < 1$) と H の $1s$ の波動関数に強い影響を受けた格好となる。すなわち H 原子核に電子が寄るため、 H が負に Li が正に帯電することになる。高校化学で H の酸化数が大抵 $+1$ なのに LiH においては -1 とされるのはこのためである。

一方 HF は下図のようになる。F 原子核の陽子はさらに数が多いため、軌道のエネルギー準位はさらに下がる。(F は結合の際 $2p_z$ を出しているとする)



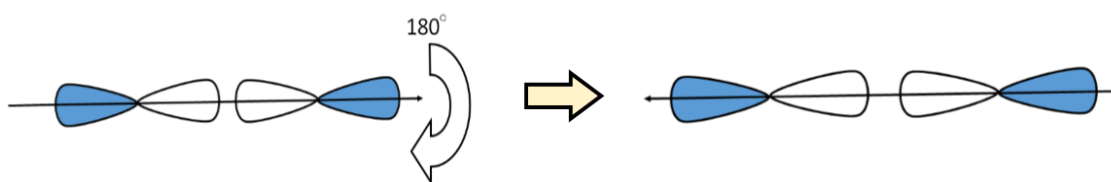
さきほどと異なり結合性軌道のエネルギー準位は F の $2p_z$ の方が近い。すなわち電子は F 原子核に寄る。ここから F は負に、H は正に帯電する。

注①

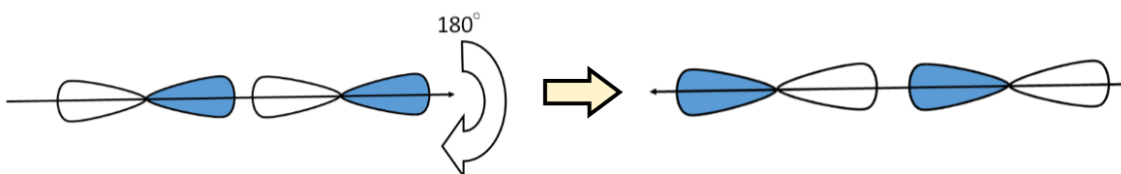
g (gerade)と u (ungerade)の区別についてだが、まず波動関数を書いてそれを結合の中心から 180° 回転させた図を考えるとよい。それがもとの図と一致するなら g 、一致しなければ u である。

例 1 : p_z 軌道

p_z 軌道による結合性軌道は下図の通り gerade である。

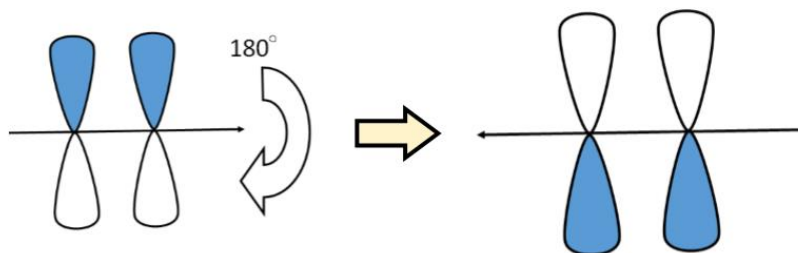


一方反結合性軌道は ungerade である。

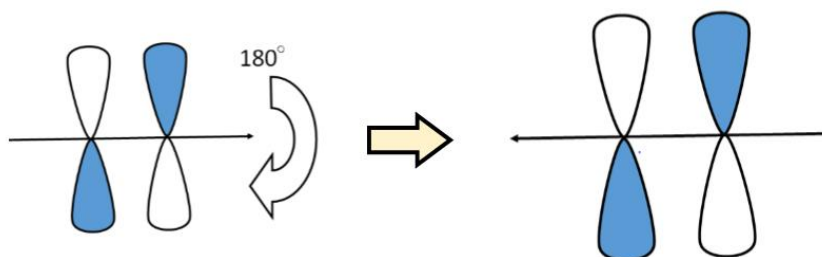


例 2 : p_x 軌道

p_x 軌道による結合性軌道は下図の通り ungerade である。



一方反結合性軌道は gerade である。

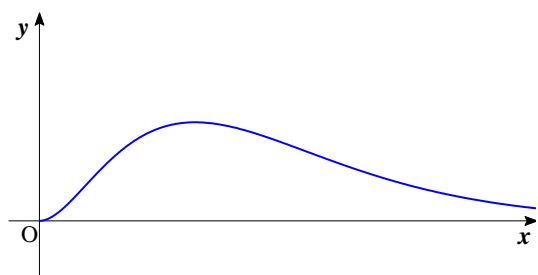


注②(φ の係数と波動関数への影響)

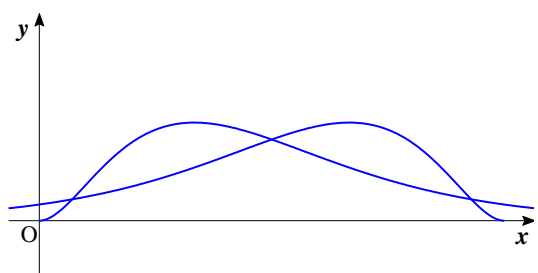
係数の大小がどのような作用を与えるのだろうか。

分子軌道法においては、分子全体の Φ は φ の重ね合わせで表現できる。つまりグラフをそのまま足せば分子全体の Φ を導けるのだ。

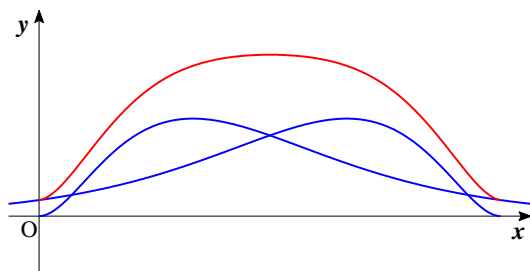
まず角度によって波動関数が変わらない 1s 単独のグラフを下に示した。



ある近さで電子の存在確率が最大となる。ここである程度離れたところに同じ原子核があり、1s を出していたとする。つまり $\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A + \varphi_B)$ の時を考える。お互いのグラフを書くと下の通り。



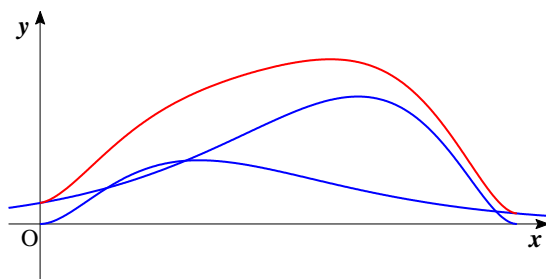
全体の波動関数はグラフをそのまま足して



波動関数は左右対称な山となる。この左右対称性は電子の位置が左右対称な確率で取られる、つまりどちらの原子にも電子が寄らず平均化した状態である。

一方で2つの原子核が異なり、例えば $\Phi = \frac{1}{\sqrt{5}}(\varphi_A + 2\varphi_B)$ となっていたとする。2つのグラフと

それを足したグラフは



波動関数の山は右寄りとなる。これは右の原子核周りに電子が存在する可能性が高く、それはマクロで言えば、右の原子核に電子が寄ることを意味している。係数が大きくなることがそのまま電子の分極につながるのだ。

注③ (磁性の余談)

電子のスピンによって磁性は説明できる。 O_2 の場合、スピンの上向きの電子の数が多い。言い換えると不対電子が存在する。

そのため磁場によって、 O_2 は不対電子のスピンが磁場の向きと合うように揃って向きを変える。結果として O_2 は磁性をもつ。(Fe や Co の持つ強磁性とは異なる)

もちろん分子の向きは熱運動で絶えず変化しており、磁場がかかったとしてもスピンの向きが完全にそろわない。そのため O_2 は磁性としては弱い常磁性を持つと言う。

一方スピンの正負の数が等しい物質は電子のスピンによる磁場からの影響は受けない。するとわずかながら電子にローレンツ力がかかり、磁場を打ち消すように作用する。その結果、磁極にわずかながら反発する反磁性を持つことになる。

強磁性を持つ物質 Fe, Co, Ni などは自由電子の中に不対電子が存在する。すると不対電子同士が相互作用して同じ向きを向こうとする。これを強磁性相互作用という。

これにより O_2 等と異なり、周辺に磁場がなくてもスピンを揃えることができるのである。
※例外的だが分子であっても強磁性相互作用をしあう物質は存在する。

ところで常磁性を持つ O_2 も温度を下げていけば分子の運動を抑えられ、強磁性に近づくことはできるのだろうか。答えは NO である。低温の O_2 は分子同士が「反強磁性相互作用」を起こし、互いのスピンの打ち消しあう方向へ分子の向きを変えてしまう。この状態は反強磁性体と呼ばれている。以下にスピンの状態を示した。

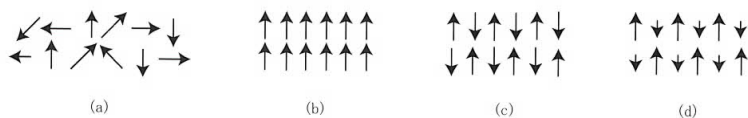
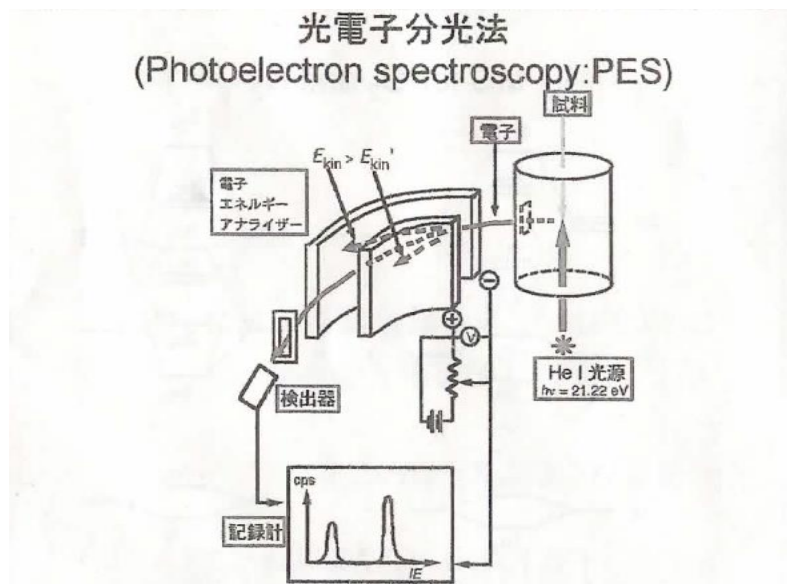


図1 常磁性状態とスピン整列状態
(a) 常磁性体, (b) 強磁性体, (c) 反強磁性体, (d) フェリ磁性体.

フェリ磁性体についての説明は割愛する。

注④ (たぶん覚える必要はないので意欲がある人は。俺は無い)

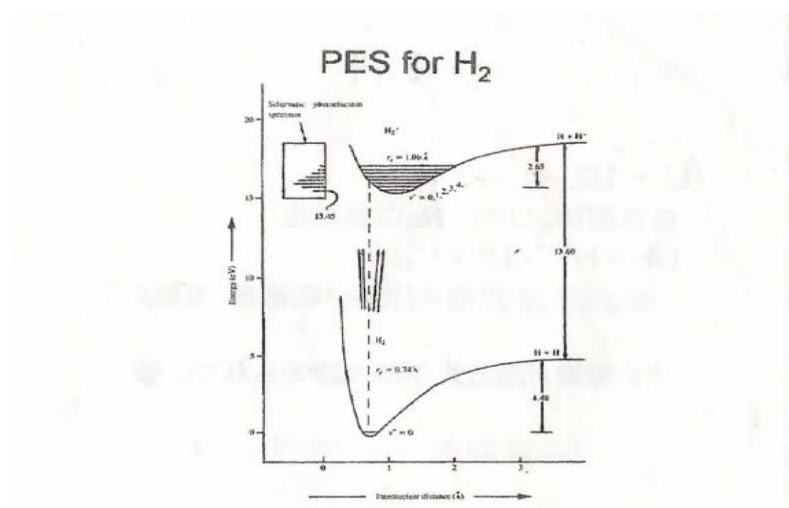
光電子分光法はコンプトン効果で飛び出た電子の運動エネルギーを計る方法である。 N_2 の $2s-2p$ 相互作用が無視できないとしたのは、無視した場合のエネルギー準位の図に従うとありえないエネルギー分布図が計測されたからである。



分子に当てた光の振動数を ν 、電子の運動エネルギー K とおくと

$$K = h\nu - \phi$$

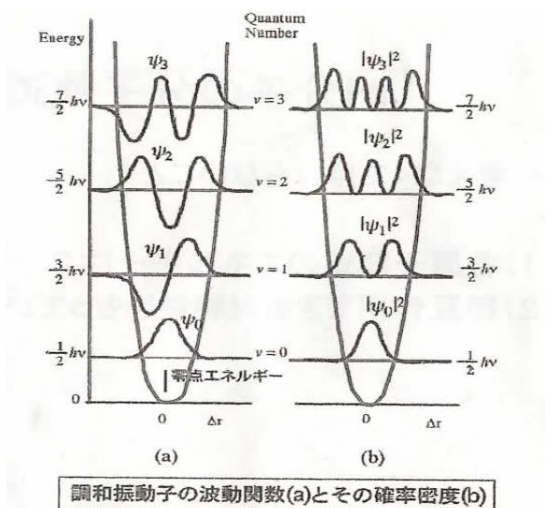
ϕ は仕事関数と習ったが、これが分子が電子を一つ失いイオンになるときのエネルギーの増加量である。エネルギー増加は次の図のように表される。



横線はそれぞれ、イオン2つの原子核をバネと見た振動エネルギーである。振動エネルギーEもミクロでは離散的になる。ちなみに各準位のエネルギー差は $h\nu$ だ。

分子の状態では一番低い振動エネルギーの状態を示すが、光を当てたことによる励起によりさまざまな振動エネルギーをもつイオンが現れることになる。

またそれぞれの準位に対し波動関数が用意されている。



調和振動子の波動関数(a)とその確率密度(b)

図の横軸は核間距離 R であり、横線に沿った \sin っぽい波形は横軸の距離 R に応じた存在確率である。各振動エネルギー固有の波動関数がある。

波動関数において0となっている部分ではその振動が起こりえない。たとえば核間距離を上図の0と観測した場合、 $E = \frac{1}{2}h\nu$ や $\frac{5}{2}h\nu$ の振動をしている可能性が高い一方、 $\frac{3}{2}h\nu$ の振動は起こらないということになる。EとRの両方で確率が指定されることに注意。

ちなみにこの波形、エネルギー曲線より外側においては0へ収束していく。バネの位置エネルギーが振動エネルギーを上回ってしまうからである。

上図ではイオンになることで曲線の極小点をとる R が右にずれている。だが下図のように極小点をとる R がそのままの場合や、図にはないが左にずれる場合も存在する。



これは飛び出た電子がどこの軌道にあったかに関係している。

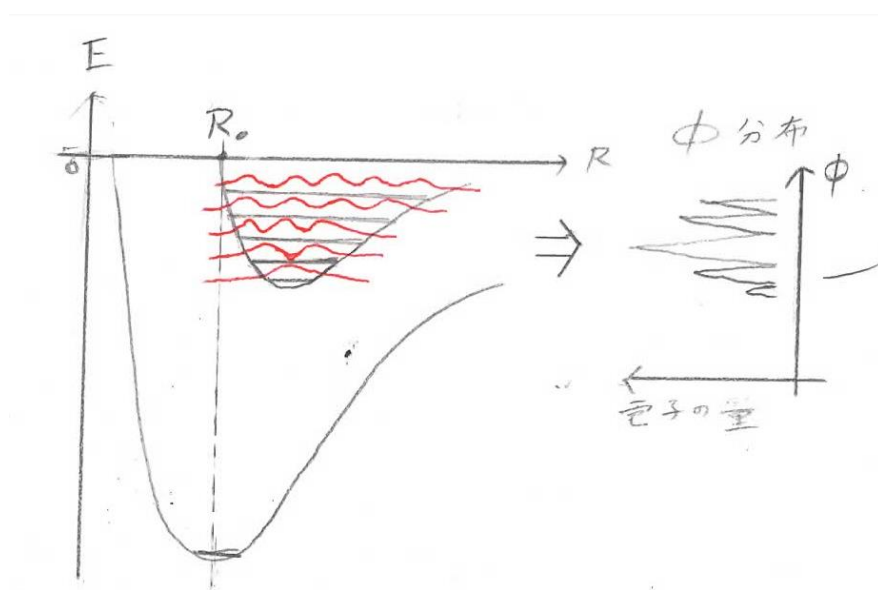
結合性軌道から電子が飛び出た場合、結合次数は **0.5** だけ小さくなることになり結合距離も長くなる。**結合距離はそのま曲線の極小点をとる R** (つまり分子がもっとも安定する核間距離) **に対応**しており、結合距離が伸びただけ右に極小点がずれることになる。

反結合性軌道から電子が飛び出た場合、結合次数は **0.5** だけ大きくなり結合距離は短くなる。結果左に極小点がずれることになる。

極小点が真上というのは結合次数がそのままのとき、つまり非結合性軌道から飛び出た場合である。

さて、前述した仕事関数 ϕ は核間距離 **$R(=R_0)$ はそのままに** (電子が飛び出るのは一瞬なので)、各振動に分子がイオンへ励起するときのエネルギー差である。

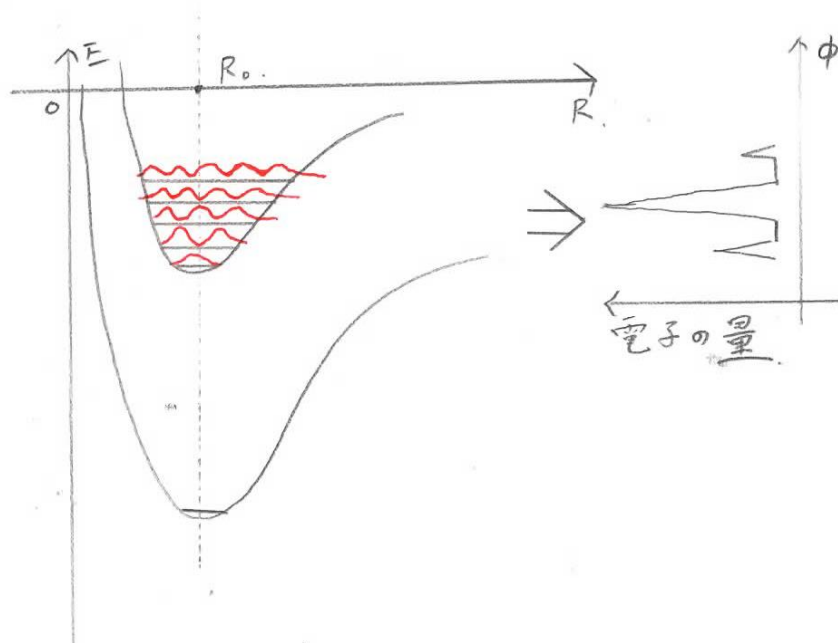
もしエネルギー曲線が右あるいは左にずれていた場合、下のように沢山の山が周りに広がる ϕ の分布図を観測することになる。電子の量は、その ϕ に対応した励起エネルギーが必要な振動を持つイオンの量に対応している。



これは核間距離が R_0 の時どのエネルギーの振動もわずかながら存在確率をもつため、多彩な振動のイオンが発生する＝さまざまな種類の ϕ が存在することになるからである。

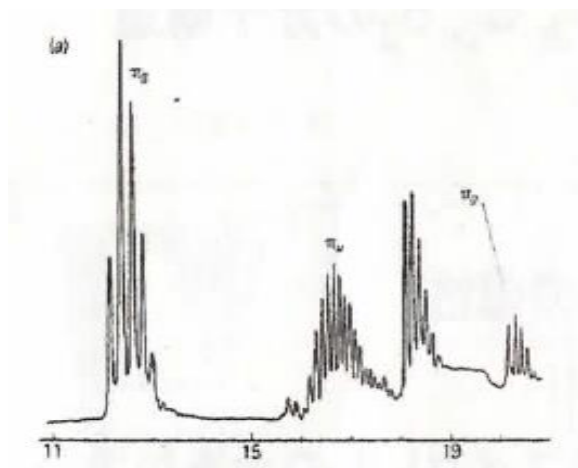
一方でエネルギー曲線が真上だった場合、発生しない振動が存在する。これは曲線が真上に上がったために、核間距離がそのままと \sin っぽいグラフの 0 の部分にあたるためである。つまりその振動は存在確率が 0、その状態はとりえないことを意味している。

すると ϕ の分布図は下のようになる。山の分布は局所的になる。

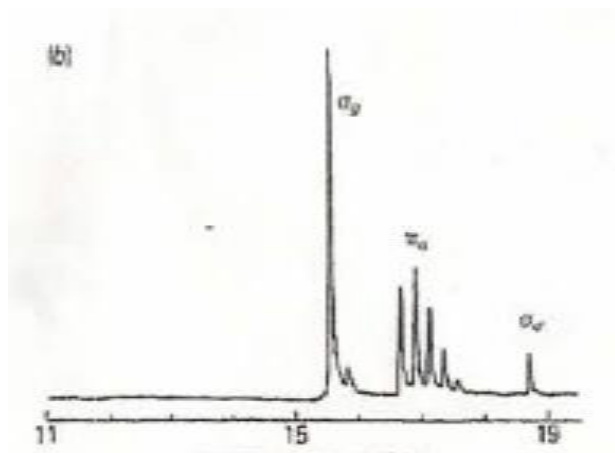


要するに電子が結合性・反結合性から出たら広がりのある山が、非結合性から出たら局所的な分布が現れるということである。

さて、ここで O_2 と N_2 について考えよう。 O_2 は結合性と反結合性の軌道しかない。つまり非結合性軌道はない。したがって電子の分布図は下のようになる。電子のあった軌道によりさまざまな極大点を持つ山々が形成されるが、どれも広がりがある。

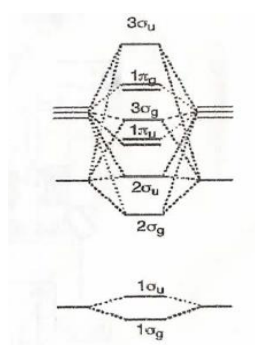


もし N_2 が O_2 と同じような電子配置の図を成していたとしたらどうか。やはり結合性と反結合性しかない。ならば ϕ の分布図は O_2 と同様、広がりのある山だけが形成されるはずだ。だが実際には下のようになる。



ϕ の分布はかなり局所的だ。これは N_2 に非結合性軌道が存在していることになり、上記仮定と噛み合わない。

これは異なる軌道同士の作用によりある軌道の準位がずれ、**ほぼ非結合性軌道と変わらないエネルギー準位になってしまった**と考えるしかない。実際に見てみると



$3\sigma_g$ が押し上げられてほぼ $2p$ 元々の準位と変わらない、 $2\sigma_u$ が押し下げられてほぼ $2s$ の準位と変わらないということが起こっている。

この軌道から電子が飛び出たとしても、結合エネルギーが変わらない、つまり結合の強さがほとんど変わらないため、結合距離も変わらないということになる。これにより局所的な ϕ 分布図が観測されるのである。

※分子の振動エネルギーの波動関数という表現をしたが、これは正確には原子核同士の作用をバネ（調和振動子）として見た場合の電子の波動関数である。

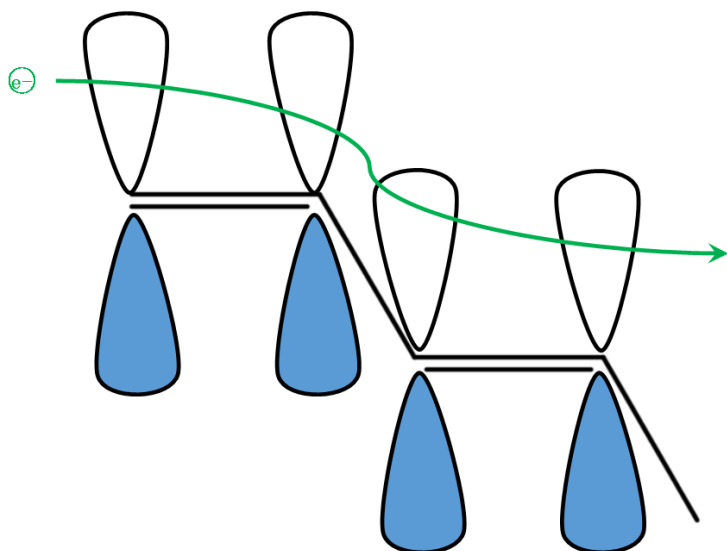
今までは原子核は動かないものと近似してきたが、この仮定では原子核同士も動くため R が波動関数の値にかかわってくる。詳しく知りたい！ という余力とやる気のある人はぜひ <http://homepage2.nifty.com/eman/quantum/oscillator.html> を見てみてほしい。俺はもう疲れた。

第 7 回

共役二重結合における分子軌道法

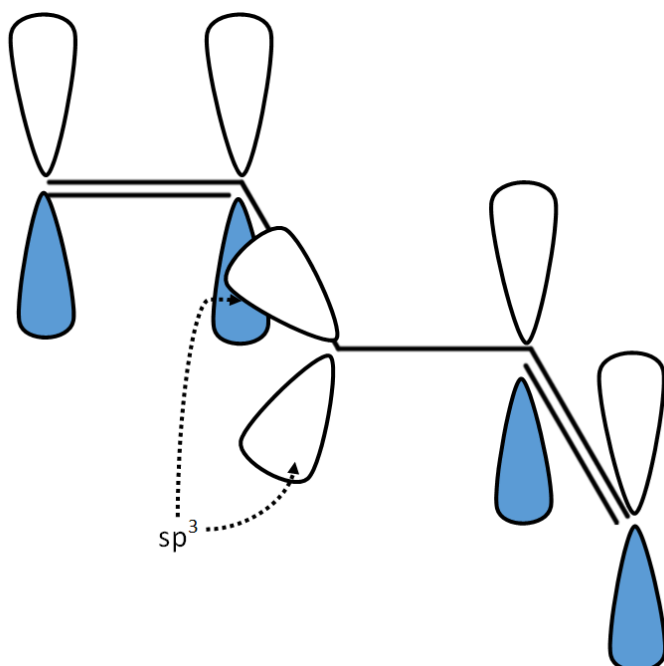
炭素同士の結合が二重結合・単結合・二重・単……というように交互につながると、 π 結合の電子が結合の端から端まで自由に動き非局在化する共鳴という現象が起こる。

二重・単……と交互になることでのみ非局在化する理由は、図にするとわかりやすい。

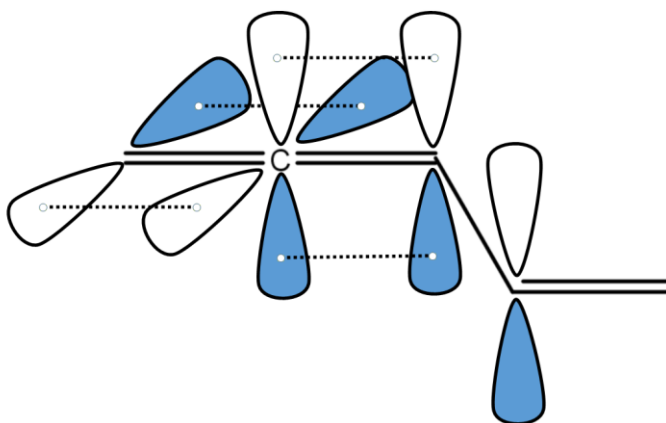


各炭素原子が sp^2 混成軌道をなすため、すべての C が同一平面上にある。それに垂直な各 C の $2p_z$ 軌道は全て同じ向きを向くことができるため、結合をなしていない $2p_z$ 同士でも比較的大きな相互作用をするのだ。上図はイメージだが、図のように電子が結合間を自由に行き来するのが共鳴である。

もし二重結合が離れている場合、



上図のように sp^3 をなす炭素原子が挟まるため、共鳴はそこで止まってしまう。
 またもし二重結合が隣同士の場合



両側に二重結合を伸ばす炭素は上のように sp 混成軌道をなし 2 つの p 軌道を π 結合に使うため、 p 軌道の向きが 90° 変わってしまう。上のような状態では当然隣同士でない軌道と相互作用はできないし、電子も sp をなす C をまたいで移動することはできない。

・共鳴構造を考える前にまずエチレンの π 結合から考える。永年方程式導出には構造化学と同様の方法を行う。

各々が出す $2p_z$ 軌道を $2p_A, 2p_B$ として、結合の波動関数は

$$\Phi = C_A 2p_A + C_B 2p_B$$

と表される。波動方程式 $\hat{H}\Phi = E\Phi$ に代入して $2p_A$ を左からかける。

$$C_A 2p_A \hat{H} 2p_A + C_B 2p_A \hat{H} 2p_B = E \{ C_A (2p_A)^2 + C_B 2p_A \cdot 2p_B \}$$

積分する。その際 $S=0$ という近似を行うと

$$C_A \int 2p_A \hat{H} 2p_A d\tau + C_B \int 2p_A \hat{H} 2p_B d\tau = E C_A \int (2p_A)^2 d\tau + E C_B \int 2p_A \cdot 2p_B d\tau$$

$$C_A \alpha + C_B \beta = E C_A$$

$$\therefore C_A(\alpha - E) + C_B \beta = 0$$

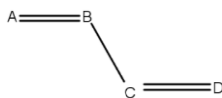
同様に $2p_B$ を左からかけることで

$$C_A \beta + C_B(\alpha - E) = 0$$

より、 C_A と C_B が $C_A = C_B = 0$ 以外、すなわち有意な解を持つ条件は

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

これより先の考察は水素分子でやったものと同じなので割愛。



・次にブタジエンを考える。

それぞれの $2p_z$ 軌道を φ と表現することにする。

C の出す $2p_z$ 軌道すべてが相互作用しあうため、波動関数は

$$\Phi = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B + C_C \varphi_C + C_D \varphi_D$$

波動方程式に代入して、両辺 φ_A をかけると

$$C_A\varphi_A\hat{H}\varphi_A + C_B\varphi_A\hat{H}\varphi_B + C_C\varphi_A\hat{H}\varphi_C + C_D\varphi_A\hat{H}\varphi_D \\ = E\{C_A(\varphi_A)^2 + C_B\varphi_A \cdot \varphi_B + C_C\varphi_A \cdot \varphi_C + C_D\varphi_A \cdot \varphi_D\}$$

積分する。その際 $S=0$ に加え、隣あった C 同士の共鳴積分は β 、それより離れた C 同士の共鳴積分は 0 という近似をすると

$$C_A\alpha + C_B\beta = EC_A$$

$$\therefore C_A(\alpha - E) + C_B\beta = 0$$

同様にすることで以下のように計 4 つの式が立つ。

$$\begin{cases} C_A(\alpha - E) + C_B\beta = 0 \\ C_A\beta + C_B(\alpha - E) + C_C\beta = 0 \\ C_B\beta + C_C(\alpha - E) + C_D\beta = 0 \\ C_C\beta + C_D(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \\ C_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$C_A=C_B=C_C=C_D=0$ 以外の有意な解を持つためには

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

である必要がある。 $\beta \neq 0$ から簡単のため $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ とおき β で割っていくと

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

と帰着できる。一行目で行ベクトル展開や基本変形などをしていくと

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} &= \begin{vmatrix} x & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} x & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ x & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \quad (\text{第二項 1 列目 2 列目入れ替え}) \\ &= x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} \\ &= x \begin{vmatrix} x & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - x \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ x & 1 & 1 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} \\ &= x^2 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - x \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} \\ &= x^2(x^2 - 1) - x \cdot x - (x^2 - 1) = x^4 - 3x^2 + 1 \end{aligned}$$

よって方程式は $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ に帰着される。

$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} = \left(\frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} \right)^2$$

$$x = \pm \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = \pm 1.618, \pm 0.618$$

$E = \alpha + x\beta$ より各結合軌道のエネルギーは大きい方から順に

$$E = \begin{cases} \alpha - 1.618\beta \\ \alpha - 0.618\beta \\ \alpha + 0.618\beta \\ \alpha + 1.618\beta \end{cases}$$

である。 $\beta < 0$ であることに注意。

ブタジエンの π 結合の電子 4 つが下二つの軌道に入ることによる結合エネルギーは

$$E_{\text{全電子}} = 4\alpha + 4.472\beta$$

もし共鳴が起こらなかった場合、独立した二つの π 結合はエチレンと同じような軌道エネルギーをなし、 $E_{\text{全電子}} = 4\alpha + 4\beta$ となる。つまり **共役系を考えた方がエネルギーが $0.472|\beta|$ だけ安定する** ということだ。ここからブタジエンは共鳴構造を取っていることへの裏付けが取れる。

さて、各結合軌道のエネルギーが求まったので次は $C_1 \sim C_4$ を求める。とはいえ行列式=0 なので解が一意に定まるわけではない。**自由度 1** で関係式が求まるので、あとは**規格化**によって値を求めればよい。

方法だがさきほどの**連立方程式に E を代入**して解けばいい。それぞれの E に対して四元連立方程式ができるので、計 16 の方程式を解くことになる。面倒なので省略

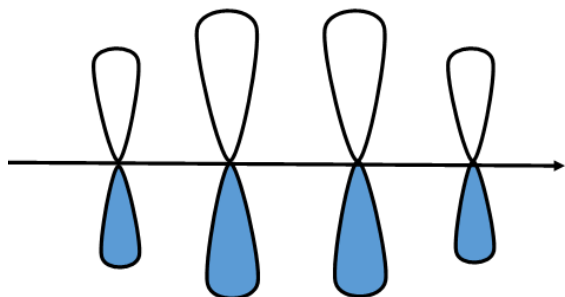
Φ はエネルギーの低い順に 1~4 と番号を振る。

$$\begin{cases} \Phi_4 = 0.37 \varphi_A - 0.60 \varphi_B + 0.60 \varphi_C - 0.37 \varphi_D \\ \Phi_3 = 0.60 \varphi_A - 0.37 \varphi_B - 0.37 \varphi_C + 0.60 \varphi_D \\ \Phi_2 = 0.60 \varphi_A + 0.37 \varphi_B - 0.37 \varphi_C - 0.60 \varphi_D \\ \Phi_1 = 0.37 \varphi_A + 0.60 \varphi_B + 0.60 \varphi_C + 0.37 \varphi_D \end{cases}$$

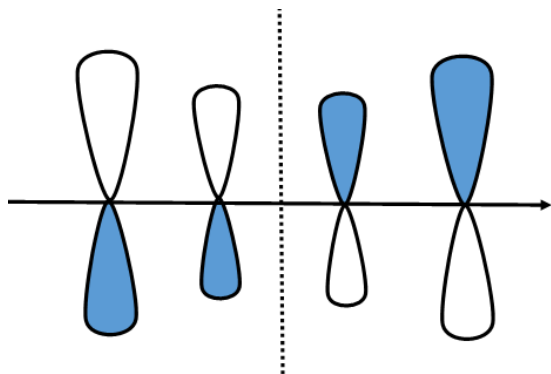
それぞれを図で表すと次のようになる。

点線は波動関数の値が 0 になる領域である。

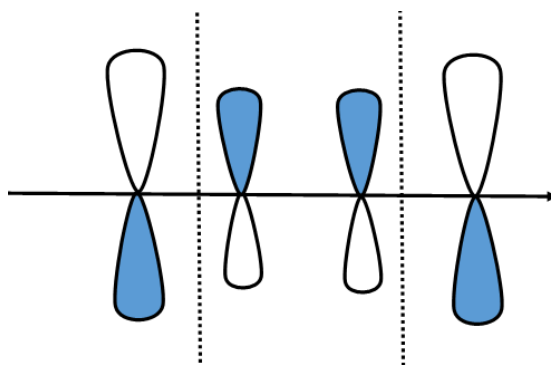
• Φ_1



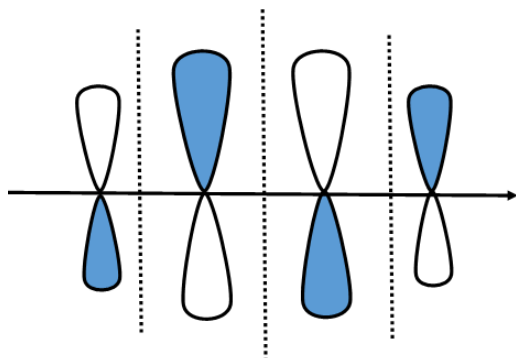
• Φ_2



• Φ_3



• Φ_4



図のように波動関数の値が 0 となる接面の部分がエネルギー準位に対応して増えていっている。このように共役系などで 3 個以上の φ を線形結合させる Φ を考える場合、接面の数と安定・不安定が対応することになる。たとえば 6 個の φ を考えるベンゼンでも同様の結果が算出される。

○電子の密度・各原子間の結合次数

電子の満ちている結合軌道の Φ において、各 φ の係数を掛けて足し合わせることで、電子の偏りや結合次数を求めることができる。結合次数はひいては結合距離などの議論につながる。

A~D のうち r 番目の炭素原子周辺の電子の密度は

$$q_r = 2 \sum_i^{occ} C_{ir}^2$$

ここで occ は *occupied*, すなわち電子の埋まった軌道を示す。 C_{ir} は Φ_i の φ_r の係数という意味である。係数が大きいほど φ の影響力が大きくなるため、電子の存在確率が r の原子周りで大きくなり、それを電子密度と言い換えることができるのだ。2 が係数にあるのは電子 2 つ分という趣旨がある。 Φ はちゃんと規格化しておくように。

また A~D で r と s の間(隣同士)の結合次数は

$$p_{rs} = 2 \sum_i^{occ} C_{ir} C_{is}$$

と表される。これによって定義される結合次数はやや拡張されており、共役系において整数でない結合次数が算出されるほか、 H_2 であれば

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A + \varphi_B) \rightarrow p_{rs} = 1$$

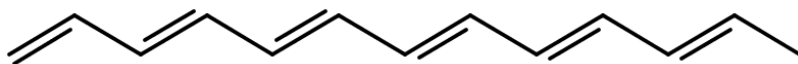
というように単結合と示される。一方極性のある分子で例えば係数が 1:2 の関係だと、

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{5}}(\varphi_A + 2\varphi_B) \rightarrow p_{rs} = \frac{4}{5} < 1$$

といった感じで単結合より弱い結合のように算出される。結合次数はあくまで共有結合の強さに関係するので、分極したイオン結合の性質を持つ分子で結合次数が小さくなるのは当然かもしれない。

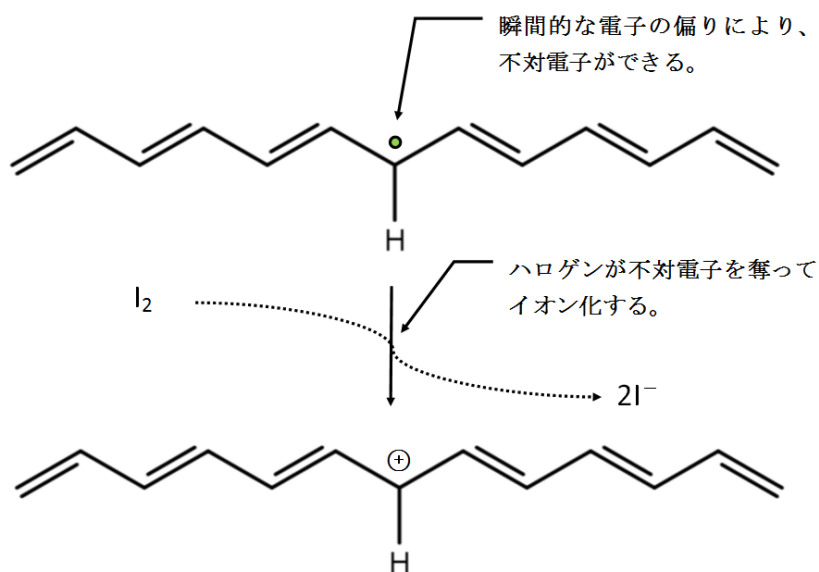
○ポリアセチレンの導電性

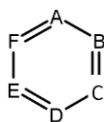
アセチレンが付加重合すると二重結合・単結合が交互に繰り返す高分子ができる。



巨大な共鳴構造が生まれることになる。

大きな共鳴構造を自由に電子が動くため、瞬間的な偏りから軌道に孤立した電子が生まれることがある。ハロゲンとポリアセチレンを混ぜることでハロゲンがその電子を奪うと、ポリアセチレンがイオン化し、導電性を持つことができるのだ。いわゆる導電性ポリマーである。





○ベンゼンの波動関数

共鳴構造としてはもっとも著名なベンゼンを考える。

ブタジエンと異なるのは炭素原子の数がさらに増えたことと、環状構造のため F と A の $2p_z$ 軌道も相互作用を起こすということである。すなわち $\beta_{FA} = \beta$ となるそのため永年方程式は以下の通りになる。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \left(\text{ただし } x = \frac{\alpha - E}{\beta} \text{ としている} \right)$$

とてもしんどい。

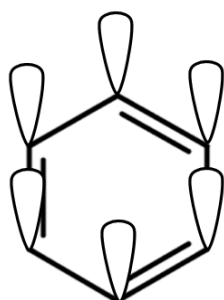
これを解くと $E = \alpha + 2\beta$, $\alpha + \beta$ (二重解), $\alpha - \beta$ (二重解), $\alpha - 2\beta$ の 6 つの解が導出される。電子 6 つはエネルギーが下から 3 つまでの軌道内に収まるため、 $E_{\text{全電子}} = 6\alpha + 8\beta$ となる。これは共鳴が起こらない場合の $E_{\text{全電子}} = 6\alpha + 6\beta$ よりも $2|\beta|$ だけエネルギーが低く、その分安定しているといえる。

各々のエネルギーを永年方程式の元となった六元連立方程式に代入して解くことで波動関数を求めることができ、波動関数の図を描くこともできる。

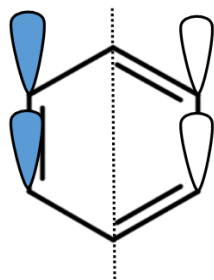
$$\begin{cases} \Phi_6 = 1/\sqrt{6} (\varphi_A - \varphi_B + \varphi_C - \varphi_D + \varphi_E - \varphi_F) \\ \Phi_5 = 1/\sqrt{4} (\varphi_B - \varphi_C + \varphi_E - \varphi_F) \\ \Phi_4 = 1/\sqrt{12} (2\varphi_A - \varphi_B - \varphi_C + 2\varphi_D - \varphi_E - \varphi_F) \\ \Phi_3 = 1/\sqrt{12} (2\varphi_A + \varphi_B - \varphi_C - 2\varphi_D - \varphi_E + \varphi_F) \\ \Phi_2 = 1/\sqrt{4} (\varphi_B + \varphi_C - \varphi_E - \varphi_F) \\ \Phi_1 = 1/\sqrt{6} (\varphi_A + \varphi_B + \varphi_C + \varphi_D + \varphi_E + \varphi_F) \end{cases}$$

下の図からわかるように、接面の個数はやはりエネルギー準位と連動している。

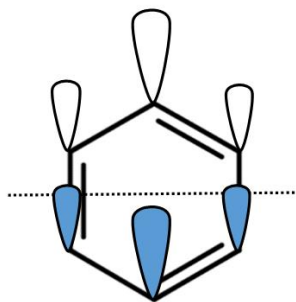
$$\Phi_1 (E = \alpha + 2\beta)$$



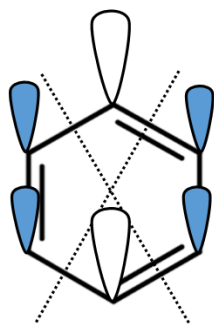
$$\Phi_2(E = \alpha + \beta)$$



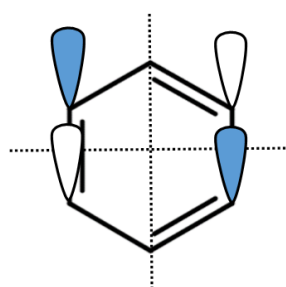
$$\Phi_3(E = \alpha + \beta)$$



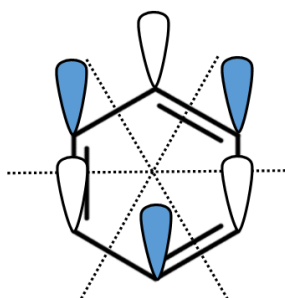
$$\Phi_4(E = \alpha - \beta)$$



$$\Phi_5(E = \alpha - \beta)$$



$$\Phi_6(E = \alpha - 2\beta)$$

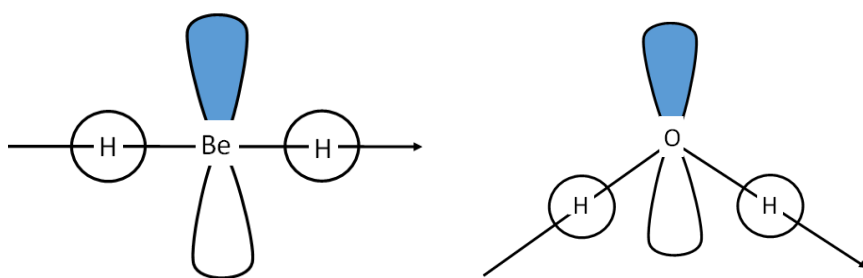


第 8 回

分子の形を考慮した厳密な分子軌道

分子軌道法でこれまで扱ってきたのは二原子同士の相互作用であった。これから扱うのは三原子を扱う分子軌道法である。

三原子以上では分子構造を考慮する必要がある。分子の構造によって軌道の作用の仕方が異なるからだ。たとえば下のよう。



BeH_2 は直線型で H_2O は折れ線型である。その結果中心原子の $2p_y$ と $1s$ とで作用の仕方が変わる。左は非結合性だが右は結合性となる。

これは VSEPR でも判断できるし、原子価結合法でも判断可能。これを分子軌道法に適用することで、三原子以上の分子についてもエネルギーなどを求めることができるようになる。

今回はエネルギーの算出はしないので、ヒュッケル近似は忘れよう。今までと異なり計算技法としての分子軌道法でなく、概念的な分子軌道法の説明となるので、7 回目までと内容はほぼ別物だ。 $\Phi = C_A\phi_A + C_B\phi_B$ もなかったことにしよう。

分子軌道法という言葉の濫用されている感は否めない。

※概念的な分子軌道法においては、原子価結合法で使った sp^3 などの混成軌道は出てこない。

共役系の分子軌道法の話で sp^2 が出てきたが、それは軌道のエネルギーなどを考えやすくするためのある種の近似である。今回はその近似を考えずに分子軌道法を適用してみようという感じ。

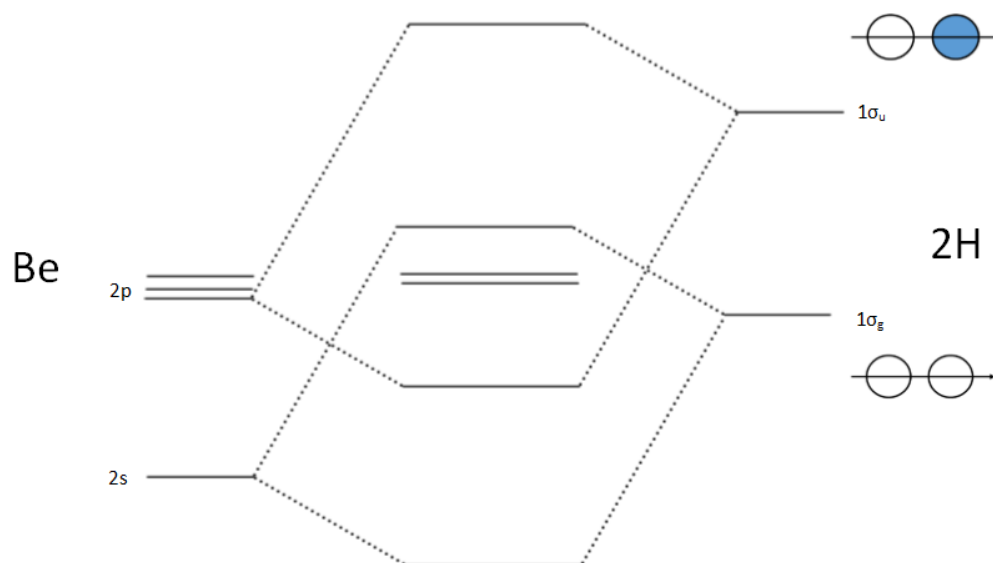
メタンなどの対称性のある分子を考える時、電子が原子同士の結合の中に存在すると考えた原子価結合法は、**結合が対称性を満たすよう** $2s$ や $2p$ を線形結合して**調整する必要**があった。それが混成軌道である。

一方分子軌道法では、それぞれの原子が出した波動関数の雲の中を電子がヒュンヒュン飛び回ると考えるため、各 H の $1s$ と C の $2s$ からなる雲の中を電子が非局在化していると考えて問題ない。対称性はそれぞれの H が○と●どちらの軌道を出すかと、それに対応して C が $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ のどれを出すかによって表現される。詳しくは後述。

分子軌道法において混成軌道は、使えないというよりも対称性を示すうえで必ずしも必要ないといった方が正しいかも。

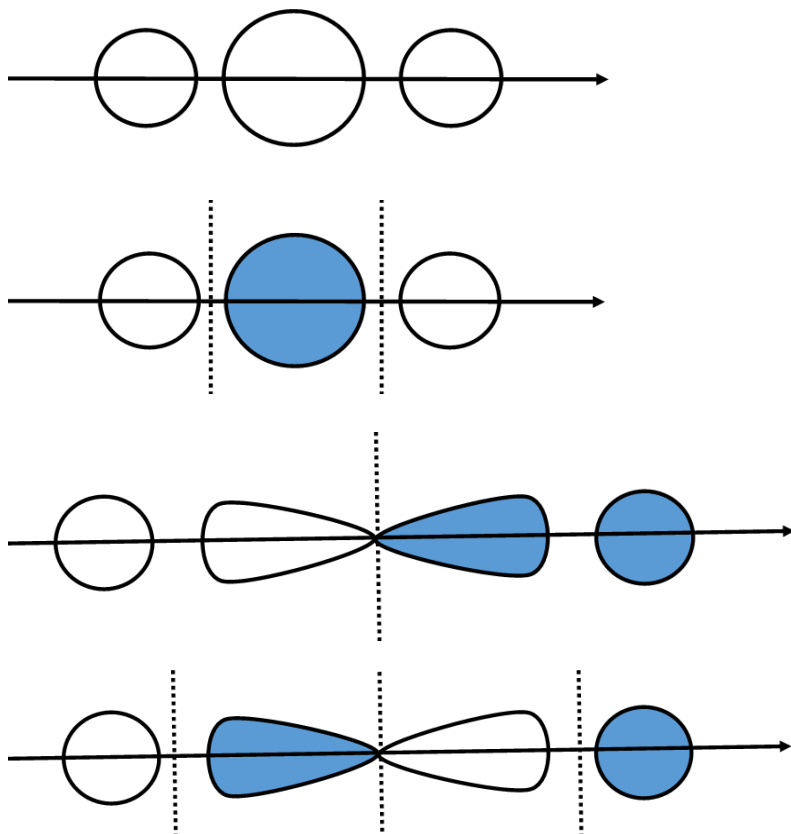
例 1 : BeH_2 の分子軌道法

分子軌道法の図は直感的にエネルギー関係が判断できるが、二つの原子核からの軌道しか同時に重ね合わせられないため、**多原子の場合段階を踏む**ことになる。具体的にはまず H_2 2つの軌道を合成、 $1\sigma_g$ と $1\sigma_u$ にわけて、これをさらに Be の軌道と合成することになる。

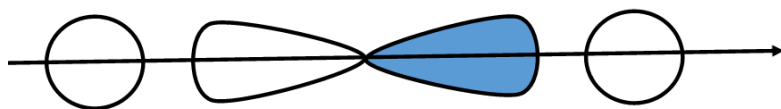


Be の $1s$ は省略している。

H_2 2つに対して相互作用をする Be の軌道は $1\sigma_g$ とは $2s$ 、 $1\sigma_u$ とは $2p_z$ である。下図のように相互作用をする。

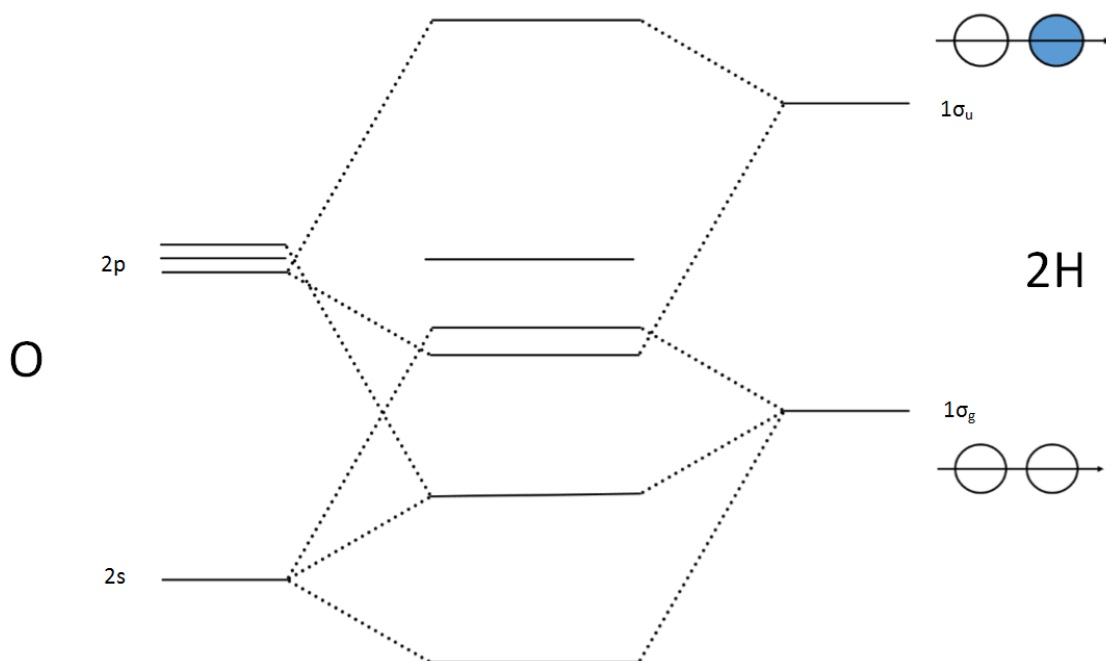


正確に相関があるわけではないが、今回も接面の数とエネルギーとは対応関係がある。上記以外の組み合わせでは相互作用はしない。たとえば $1\sigma_g$ と $2p_z$ だと下図のように

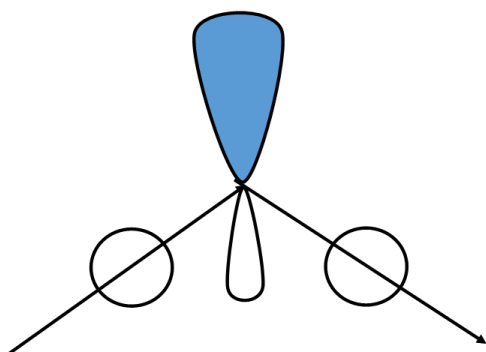


同符号で交わる場所と異符号で交わる場所が体積的に等しい。そのため非結合性となる。他の軌道同士についても同様である。

例 2 H₂O の分子軌道法



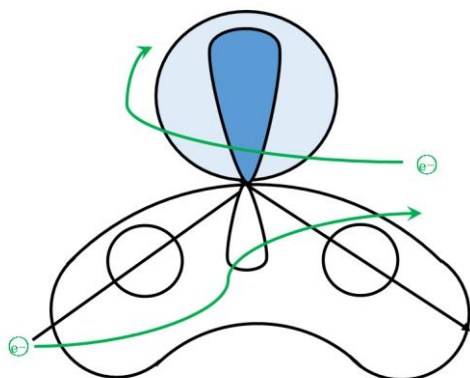
大きな違いは $2p_y$ との $1\sigma_g$ との相互作用だ。 $2s$ も同時に作用するが、 $2s$ 単独より準位が高いため負に作用する。すなわち図としては下のようになる。



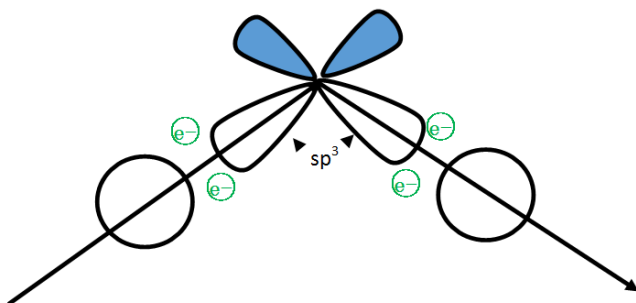
以上のように三原子以上の分子軌道法では、等しい軌道をはじめに組み合わせてうまく使ってやるのが大切である。

・分子軌道法のイメージ

分子軌道法の電子は非局在化している。たとえば $2s-2p-1\sigma_g$ であれば下図の「雲」を自在に飛び回る。O 側に寄ることもあれば H の方に近づくこともある。



これが原子価結合法だと、H-O 結合間固定であったり、非共有電子対として O のそばに固定だったりする。



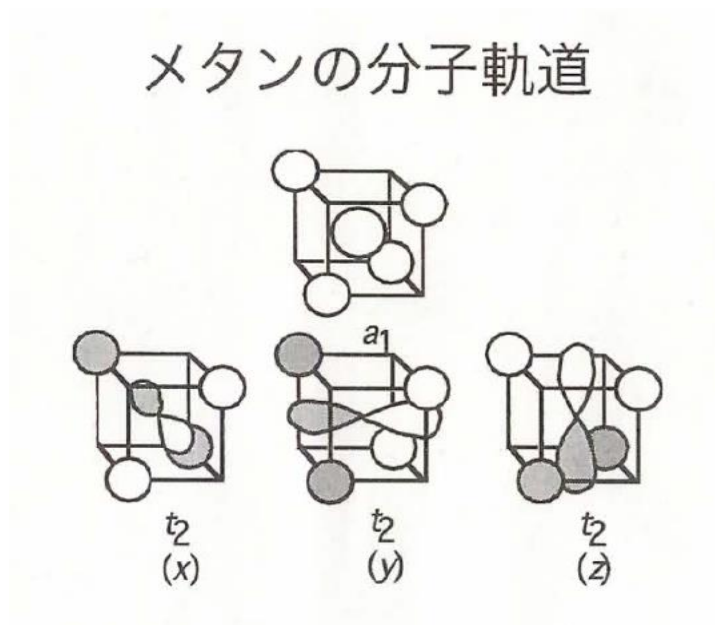
※分子軌道法でも分子構造を予想することは可能。 H_2O では直線型よりも折れ線型になった方が、 $2p_y$ の作用により総合的にエネルギーが低くなる。

それに対し BeH_2 はたとえ作用したとしても、 $2s-2p_y-1\sigma_g$ 結合軌道に電子が埋まらない。そのため折れ線型によるエネルギー収支の恩恵を受けられず、電気的反発から直線型となる。

だがこのような考え方を四原子以上の分子に持ち込もうとすると、分子構造のいろいろなパターンすべてについて、軌道の組み合わせやエネルギーを考えなければいけないのでとてもつらい。そんなわけで分子構造の予測には VSEPR や原子価結合法が用いられる。

・メタンの分子軌道法

メタンの分子軌道法では H の差し出す軌道と C の差し出す軌道を同時に考える必要がある。そのため組み合わせはとて多くなりそうだが、**軌道の正負がうまく同符号で重なるようにする**と、以下の四軌道となる。

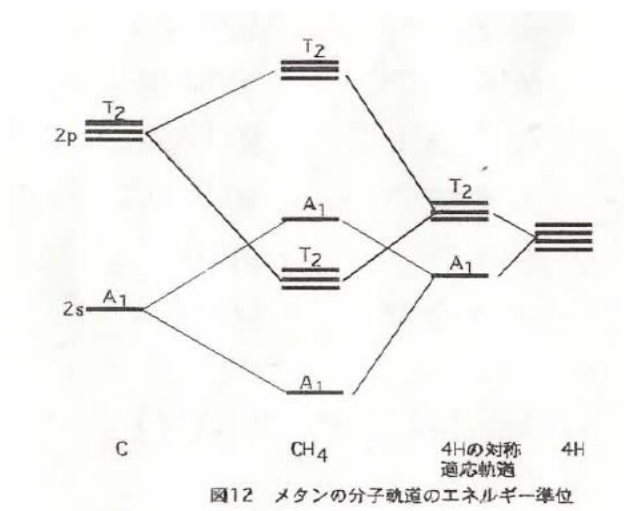


各軌道は各方向へ偏りを持っているが、全体としては対称性を保っている。**赤字**で示した条件のために○と●の比は 4:0 または 2:2 となる。

注意しておきたいのは、図としてはちょっと似ているが共鳴とは異なることである。共鳴の時は各 C は全て $2p_z$ を出していてそれらの正負や係数の大ききでさまざまな軌道ができていたが、今回は真ん中の C の出す軌道が $2s$ だったり、 $2p_x$ だったり各結合軌道によって異なるからである。共鳴と違って各図で飛び交う電子は 2 個より多くはないし、共鳴のように 2 個より多くの結合軌道に分かれることはない。上の図において無理やり永年方程式を立てて解くとわかる(注①)

それはそうと $t_2(x)$ の図おかしくね？

分子軌道法の図にするなら下のように表せるだろう。



これら四軌道のエネルギーを光電子分光法で測定すると以下ようになる。

光電子分光法(PES: Photoelectron spectroscopy)

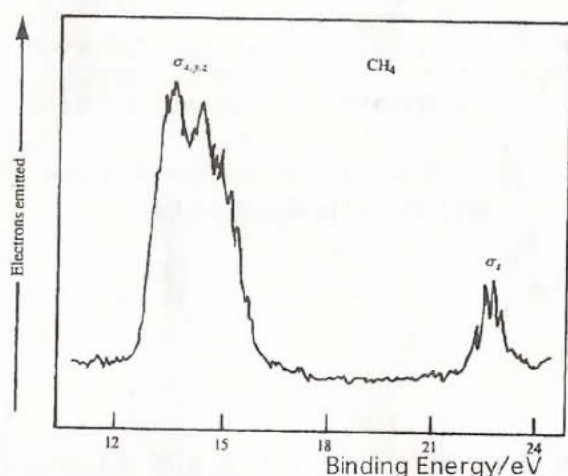
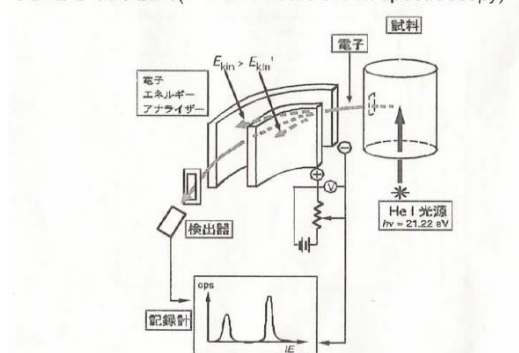


図14 メタンの光電子分光スペクトル

縦軸は電子観測量であり、横軸は結合エネルギーである。山が高いほど観測量が多く、山が右なほど結合エネルギーが高い=安定である。

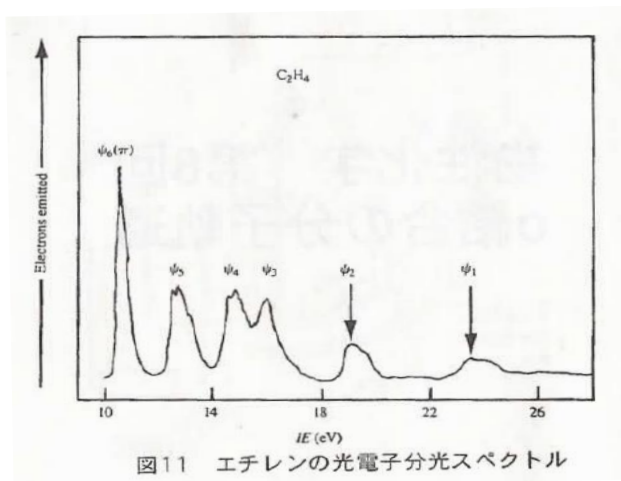
右の小さな山はCが2sを出している軌道に由来している。一方左の大きな山はCが2pを出している軌道3種類に由来している。2sの軌道はエネルギーが安定であり山が2pよりも右側になる。一方2pの軌道は全てエネルギーが等しいため、同じエネルギーに約3倍の量の電子が観測される。といったように分子軌道法での軌道の扱いは実測値と適っている。

原子価結合法であれば sp^3 混成軌道上の電子はすべて等価である。だが実際には2種類のエネルギー準位に分かれていた。分子軌道法の勝利である。

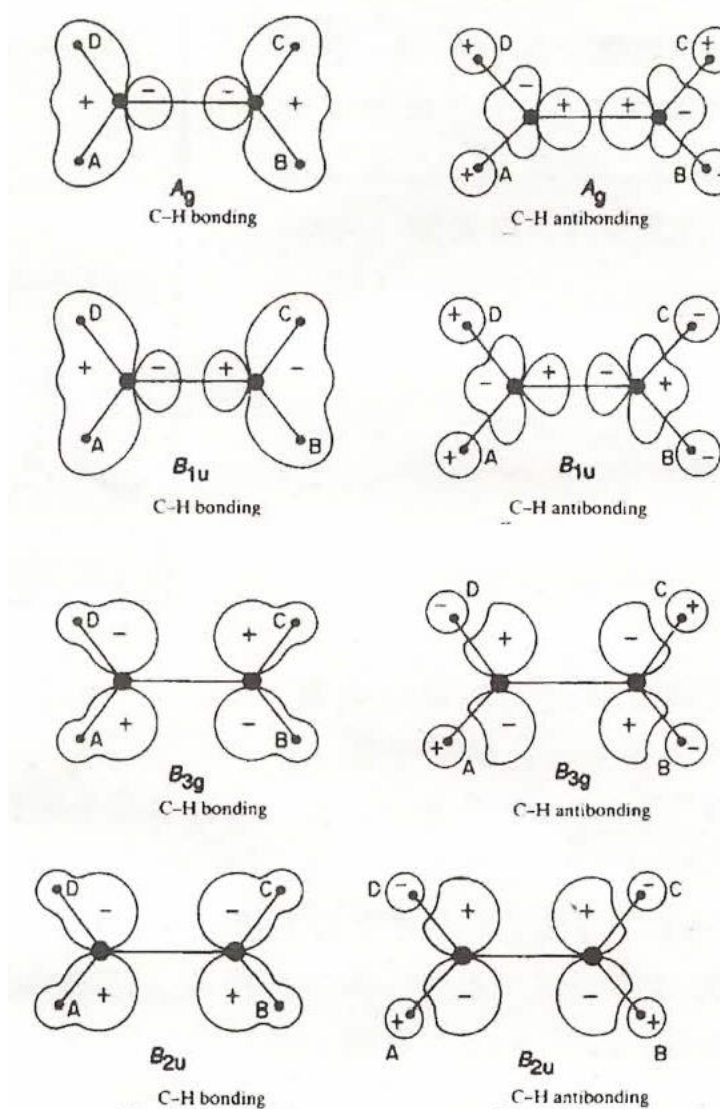
・エチレンの分子軌道法

sp^2 を第7回で適用したばかりのエチレンだが、講義では余談的な立ち位置として登場。

光電子分光法のメタンに続く例である。エチレン中の電子は sp^2 ができているとすればC-H間 σ 結合、C-C間 σ 結合、C-C間 π 結合の三種類の電子しか存在しないはずである。だが実際には下図のように6種類ものエネルギーの電子が確認されている。これが言いたいことは、混成軌道はエネルギーを正確に求めるうえでは使えないということだろう。



エチレンの分子軌道の図は余談プリントで下のよう示されている。出し方などは考えなくてよい。へー程度でおっけー。



注①

メタンの永年方程式解きます！！

$$\Phi = C_C \varphi_C + C_{H1} \varphi_{H1} + C_{H2} \varphi_{H2} + C_{H3} \varphi_{H3} + C_{H4} \varphi_{H4}$$

ヒュッケル近似を適用すると

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \alpha - E & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 & \alpha - E & 0 \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

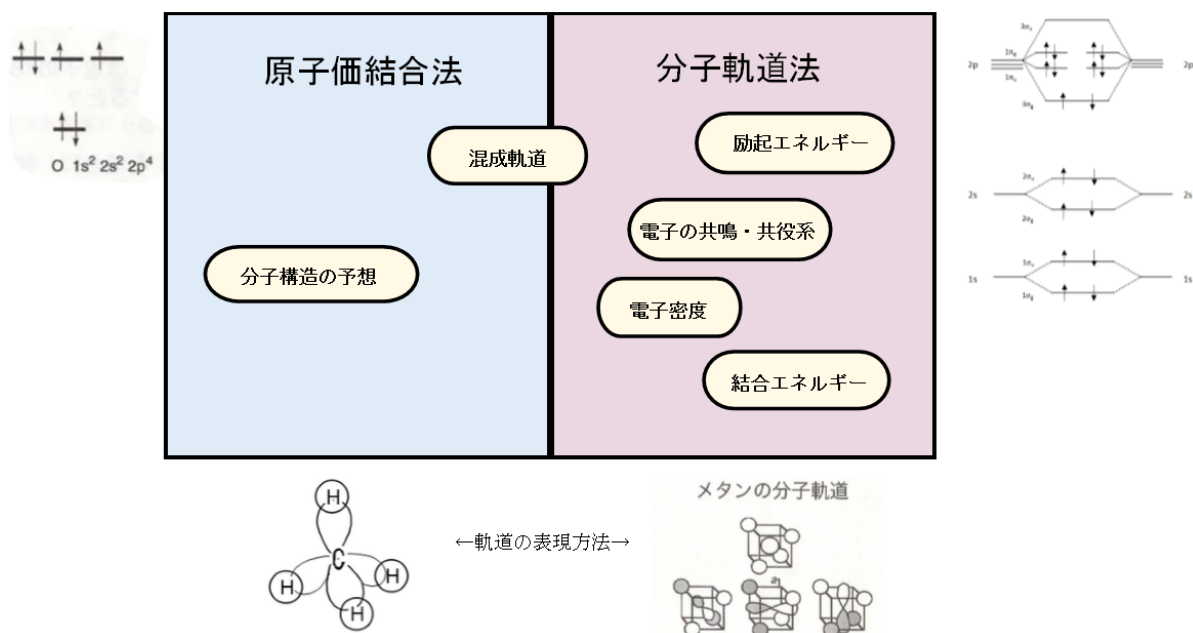
$$(\alpha - E)^5 - \beta^2(\alpha - E)^3 = 0$$

$$E = \alpha \pm \beta, \alpha \text{ (三重解)}$$

$E = \alpha$ が示すのは非結合性軌道だ。たとえば C が 2s を出していたなら、H の 1s の○:●比が 2:2 の時に非結合性軌道となる。このような軌道は成立しても意味がないので、メタンの分子軌道を考えるうえではその存在が否定される。

ブタジエンでは四つ出た E の解すべてが意味のある軌道を成立させているので、この点においてメタンは共鳴していないということになる。有意な解は $\alpha \pm \beta$ のみで、これはすべての H が ○と●のいずれか同じものしか出さない状態を示す。結局、C が出す軌道それぞれに対し、できる結合軌道は 2 つずつなのだ。

まとめ



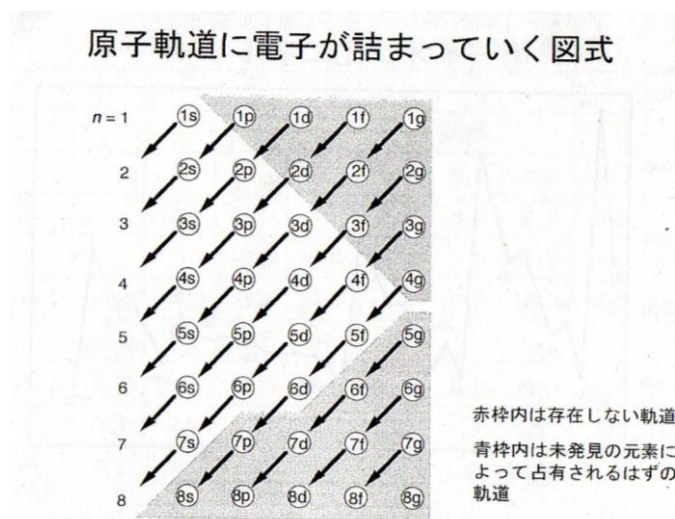
第 9 回

遷移金属

※計算もなく出そうなのはせいぜい異性体を書かせるくらいなので、何が起きているか理解すればテストでは十分だと思います。ただし第 4 周期元素くらいは覚えていること前提かも……。

○電子配置の話

今までは $1s, 2s, 2p$ 軌道がメインだったが、遷移金属では $4s$ や $3d$ を考える必要が出てくる。その際の電子配置について、通常は下のよく見る図で示したような順番でうまっていくが、遷移になると Cr や Cu のように 2 つ埋まっていた $4s$ から電子が一つ離れ、 $3d$ 軌道を埋めるという事象が発生する。



第4周期元素の電子配置

族番号	元素	電子配置	備考
1	K	$[\text{Ar}]4s^1$	
2	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$	
3	Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	
4	Ti	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	
5	V	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	
6	Cr	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	
7	Mn	$[\text{Ar}]3d^54s^2$	
8	Fe	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	
9	Co	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	
10	Ni	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	
11	Cu	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	
12	Zn	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$	
13	Ga	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	

これは 5 つの軌道が存在する $3d$ に 4 個より 5 個、9 個より 10 個の電子を入れて球対称な状態を作る方が安定するからである。ただこれで説明ができるのは第 4 周期だけで、周期表上より下の元素はもっと複雑な要素が絡んでいる。

遷移元素の電子配置

族番号	元素	電子配置	元素	電子配置	元素	電子配置
3	Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
4	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	Zr	[Kr]4d ² 5s ²	Hf	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
5	V	[Ar]3d ³ 4s ²	Nb	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	Ta	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
6	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	W	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
7	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²	Re	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
8	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	Os	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
9	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	Rh	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	Ir	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
10	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	Pd	[Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰	Pt	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
11	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	Ag	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	Cu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹

電子は 4s→3d で埋まるが、陽イオン化する際には **4s から先に抜ける**ので注意すること。

○遷移金属の酸化数

特徴はさまざまな酸化数をもつこと。一つの元素でも V なら +II ~ +V、Cr なら +II ~ +VI といったようにかなりの種類がある。これは 4s 軌道のほか **3d 軌道からも電子が抜けることができる**ので、様々な電子の抜け方が存在するからだ。

遷移元素の酸化数

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
								+1	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3			
	+4	+4	+4	+4			+4		
		+5	+5						
			+6						
				+7					

それに対し一番右の Zn は +II しか酸化数を持たない。典型元素であり 3d が埋まり安定化しているため、3d の電子が作用できないからだ。

表や電子数を考えると、Sc や Cu についてはやや典型寄りの性質を示していると言えるかもしれない。

原子とイオンの電子配置

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d ¹ s ²	d ² s ²	d ³ s ²	d ⁵ s ¹	d ⁵ s ²	d ⁶ s ²	d ⁷ s ²	d ⁸ s ²	d ¹⁰ s ¹	d ¹⁰ s ²
								d ¹⁰ s ⁰	
	d ² s ⁰	d ³ s ⁰	d ⁴ s ⁰	d ⁵ s ⁰	d ⁶ s ⁰	d ⁷ s ⁰	d ⁸ s ⁰	d ⁹ s ⁰	d ¹⁰ s ⁰
d ⁰ s ⁰	d ¹ s ⁰	d ² s ⁰	d ³ s ⁰	d ⁴ s ⁰	d ⁵ s ⁰	d ⁶ s ⁰			
	d ⁰ s ⁰	d ¹ s ⁰	d ² s ⁰	d ³ s ⁰			d ⁶ s ⁰		
		d ⁰ s ⁰	d ¹ s ⁰						
			d ⁰ s ⁰						
				d ⁰ s ⁰					

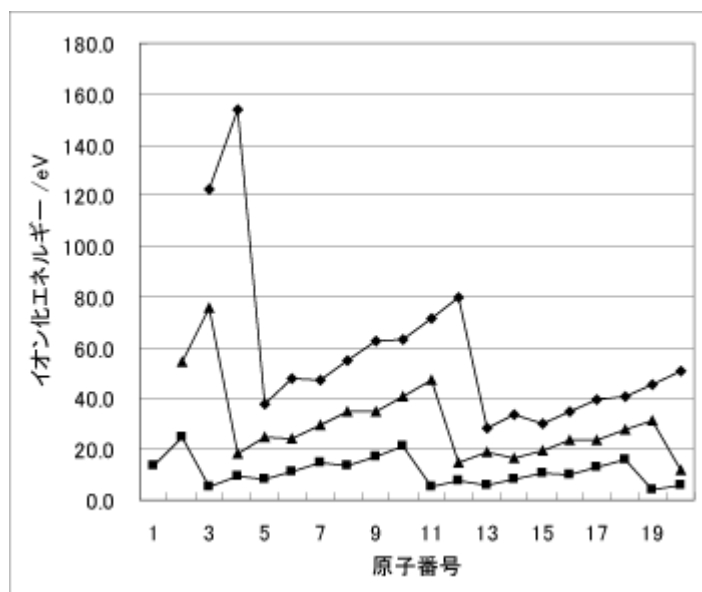
亜鉛は遷移金属ではない
入るときは4s軌道から、出るときも4s軌道から

○イオン化エネルギー

第1イオン化エネルギーは高校でもやったが、講義では2個目、3個目の電子が離れる時必要なエネルギーである第2、第3…にも触れた。

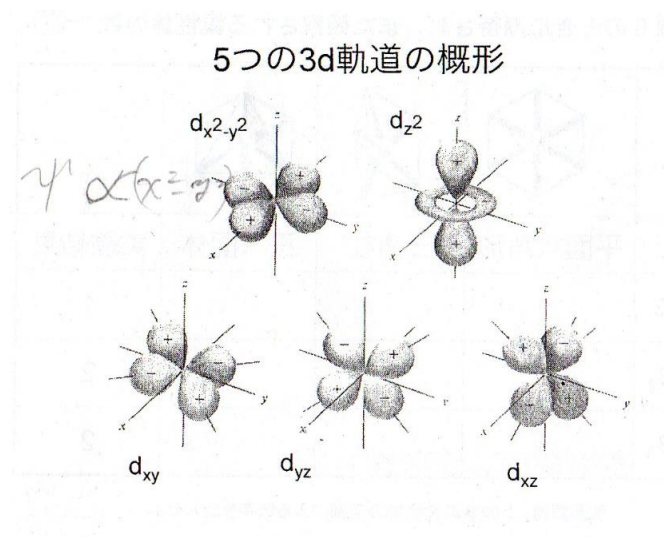
どの元素においても電子を抜けば抜くほど原子核から各電子への吸引力が強くなるため、大きさは第1<第2<第3……となる。

また第1が一番大きいのは希ガス、一番小さいのはアルカリ金属だったが、第2が一番大きいのはアルカリ金属で、一番小さいのはアルカリ土類金属である。電子が一つ抜けると電子配置がアルカリ金属は希ガスに、アルカリ土類はアルカリ金属になることから察せられるはず。



○3d 軌道

3d には5種類の軌道がある。以下に示す。

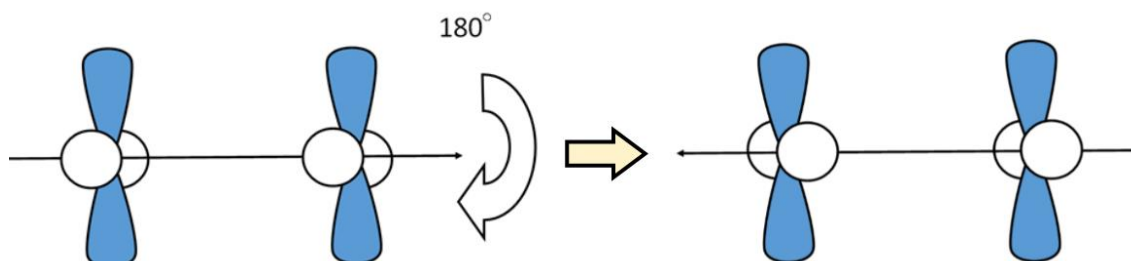


下3つは添え字に対応した平面(d_{xy} であればxy平面)上、 45° の方向を軸とする波動関数の合体である。

$d_{x^2-y^2}$ は x 軸 y 軸を軸とする。これらは $\varphi \propto$ (添え字の式) と考えるとわかりやすい。ただし距離による影響を考えない。

d_{z^2} は $d_{z^2-y^2}$ と $d_{z^2-x^2}$ を線形結合することでできる。つまり $d_{z^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{z^2-x^2} + d_{z^2-y^2})$ である。

ちなみに $d-d$ 結合性軌道は gerade である。



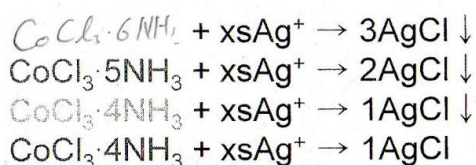
○錯体の話

錯体が見られるのは遷移金属のみである。たくさんの配位子がつくためには s , p , d とたくさんの軌道が同時に結合に使われなければならない。典型元素ではそこまで多様な軌道が同時に作用することはできない(3d が埋まり切っていたりする)ので、遷移金属のみが錯体を作ることになる。

混成軌道で表現するなら、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 等の正八面体構造は 3d から 2 つ、4s, 4p から 3 つの軌道が差し出され d^2sp^3 となるし、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等の正方形構造は dsp^2 となる。

・コバルト錯体構造分析 (AgCl との反応)

コバルト錯体の構造にはさまざまな仮説がなされていたが $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ それぞれに硝酸銀を混ぜ、AgCl の発生量をはかる実験がされた。



この結果より Co と 6 つの配位子が安定な構造を作り、価数に応じて Cl^- があとからくっつくという考えが主流になった。つまりそれぞれ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ といった構造がとられると考えたのだ。

・構造分析 (異性体の個数)

さて、6 つの配位子が安定構造をつくるのはいいとしても、その構造はどのようなものか。対称性の高い構造なら正八面体のほか正六角形、正三角柱なども考えられる。

それを解明するために、異性体の個数を考える。

式	平面六角形	三角柱	正八面体	実験結果
MA_5B	1	1	1	1
MA_4B_2	3	4	2	2
MA_3B_3	3	4	2	2

これより正八面体であろうという推察がなされた。

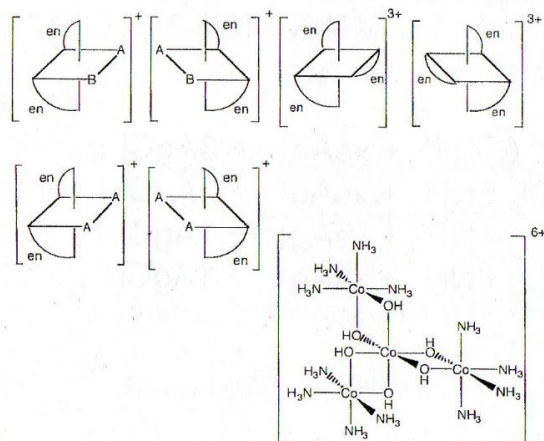
だが実験結果では 2 個しか見当たらなかったとはいえ、いつか異性体に 3 個目が見つかるかもしれない。ここから別の考察がなされた。

・構造分析（キレートを利用した光学異性体の存在）



↑の物質，キレートはアミノ基—NH₂が二つとも Co に配位することができる。3 つのキレートが配位するが、実験では光学異性体、すなわち偏光性を持つ物質が様々な状況で観測された。これは正八面体でないと見られない性質である。

光学異性体の分離が決定的

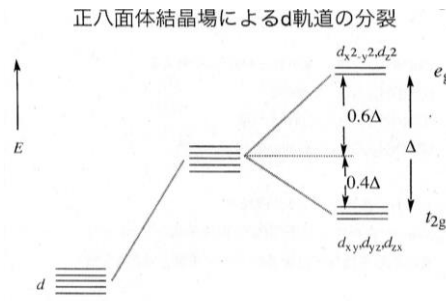


右下は「キレートの C が不斉炭素になってるかもしれないじゃん」という揚げ足に依ってキレート同様の作用を起こす、C を用いない物質を使った錯体である。

・結晶場理論 (配位子場理論)

正八面体の構造などは d^2sp^3 混成軌道である程度説明がつくが、励起エネルギーを扱うにはやはり分子軌道法を考えるしかない。励起エネルギーは物質の色を計算するのに重要であるためぜひとも算出したい。利用するのは分子軌道法である。

結晶場理論とは分子が配位したとき、中心原子の d 軌道が 2 つに分かれる理論である。以下のように t_{2g} と e_g に別れる。



電子の入る順番は元素によっては例外的に、↑のスピンの電子が e_g の 2 つまで埋まってから↓の電子が埋まりだす。これは ΔE が小さいためである。とはいえ d 軌道の電子が 5 と 10 の時以外は安定化エネルギーが得られる。

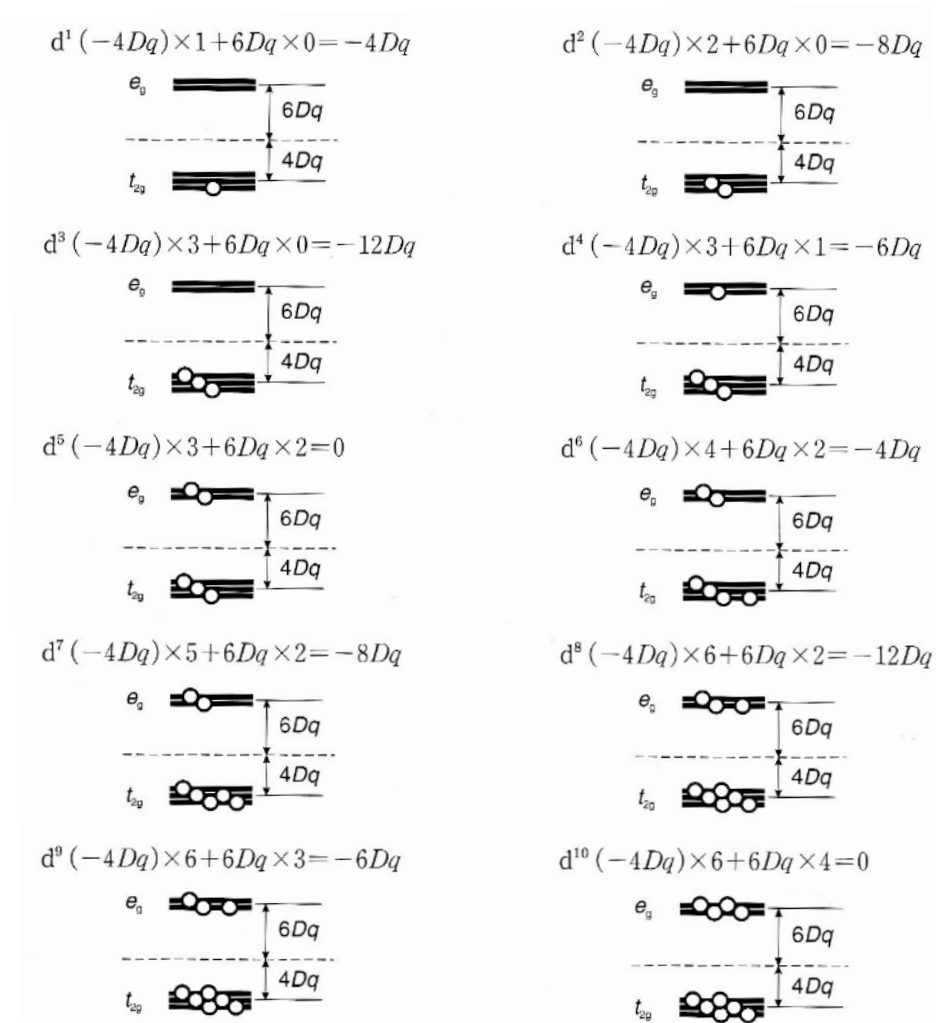
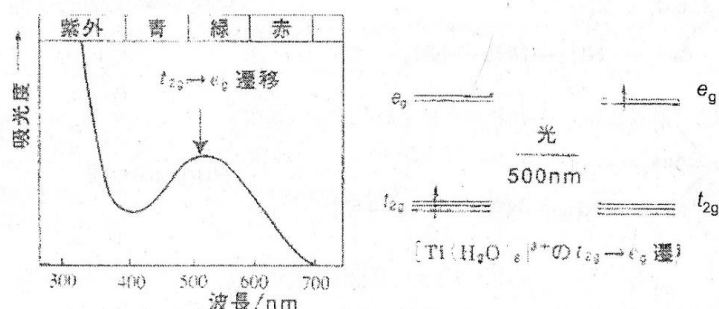


図 2 $d^1 \sim d^{10}$ の基底状態の電子配置と配位子場安定化エネルギー ($d^4 \sim d^7$ は弱い配位子場である高スピン配置について示している.)

結晶場理論で分かれた d 軌道間の電子の遷移 (配位子場遷移) がコバルト錯体の色のもとになっている。d 軌道間のエネルギーは小さいので波長の長い緑色あたりの光で容易に励起する。結果溶液は青色に近い色に呈色することになる。下図は $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の例

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の可視吸収スペクトル

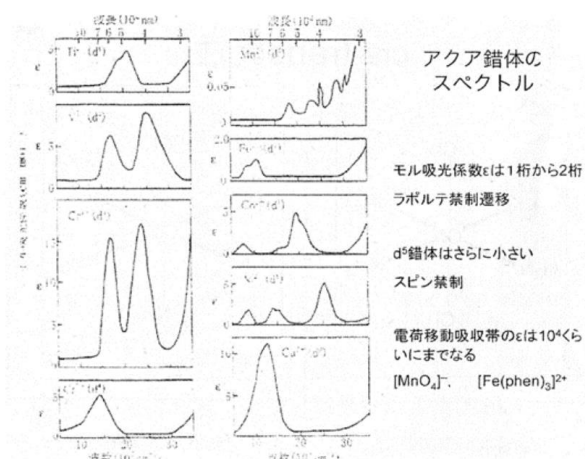


配位子の運動により d 軌道のエネルギーがぶれるので、励起エネルギーもぶれっぶれである。そのためスペクトルの山は幅が広い。

またこの錯体のモル吸光係数 ϵ 、つまり光の吸光度はそれほど大きくない。数十程度であり、Fe の錯体が数万のスケールだということを考えるとかなり小さい。これは遷移が **gerade** 軌道から同じ **gerade** 軌道に移るという **ラポルテ禁制** にあてはまってしまうからである。ラポルテ禁制は **gerade** \leftrightarrow **ungerade** の遷移でないといかなり起こりづらいというのが趣旨。そのため電子の遷移の**頻度**が低くなり、 ϵ も小さくなるというわけだ。遷移の ΔE が変わるわけではないので注意。

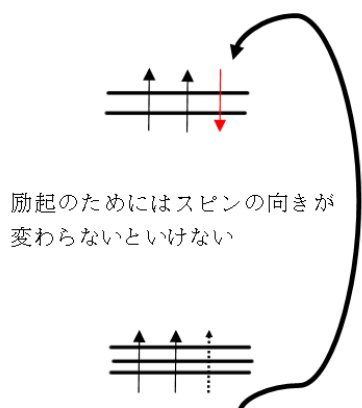
Fe の錯体の ϵ が大きいのは、Fe に起こる遷移が「電荷移動遷移」だからである。電荷移動遷移は d 軌道間ではなく **d 軌道と配位子が差し出す軌道間での遷移** で、**g** \leftrightarrow **u** の遷移も存在する。結果大きな吸光係数を示すのである。

以下アクア錯体のスペクトルである。

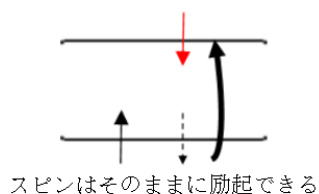


写りが悪いが、 ϵ は1桁か2桁で小さい。ラポルテ禁制にあてはまるからである。

また d^5 錯体、つまり d 軌道の電子が 5 個の場合の ϵ は特に小さい。これはスピン禁制にあてはまるからだ。スピン禁制とは下図のように、励起の際電子のスピンが変化しないと軌道に入れない状態では励起しにくいという規則である。

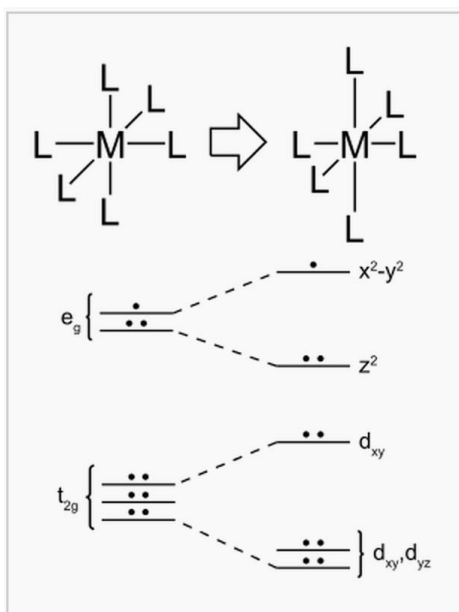


普通の励起ではこのようなことが起こることはない。この現象は \uparrow の電子がまず両準位に埋まる結晶場理論特有の励起である。



・ヤーンテラー効果

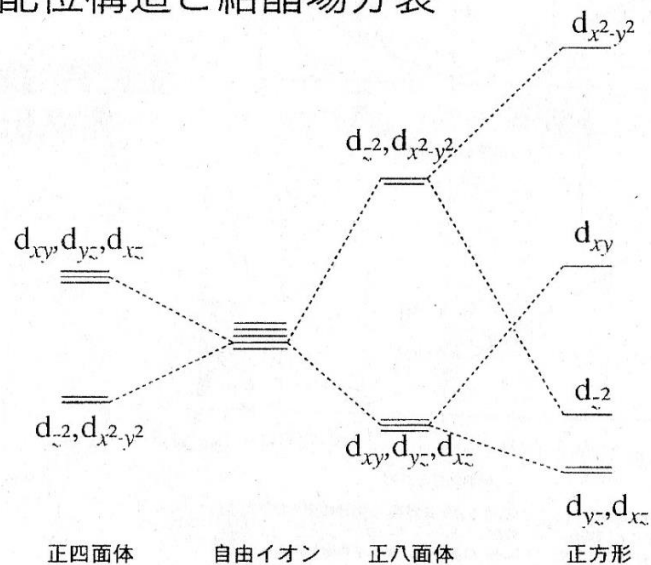
結晶場理論で 2 つに分かれた軌道は、さらに細かく分かれることがある。これは分子の形が少し変形するからで、**ヤーンテラー効果**と呼ばれる。完全な対称性を保つと軌道が縮退、つまり全く同じエネルギー準位に収まり、これがやや不安定な状態を作るためだ。わずかにゆがむことで縮退が解け、安定することができる。



- 正八面体以外の結晶場理論

構造によって d 軌道の分かれ方にも違いが出る。

配位構造と結晶場分裂



正四面体型ではモル吸光係数が大きい。これは $g \rightarrow u$ の遷移となるためラポルテ禁制にあてはまらないからである。

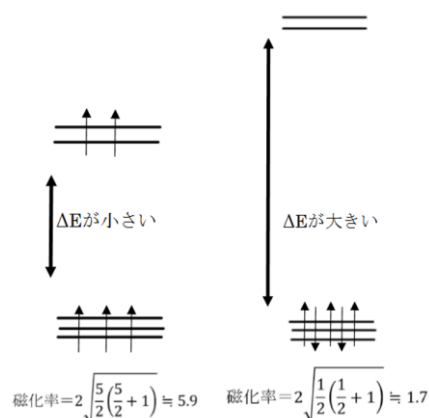
正方形型は正八面体をベースに、配位子と繋がる xy 平面に伸びる軌道の準位が上がり、配位子と独立な z 軌道の準位が下がる。そのため上図のように四段に分かれることになる。

- 磁化率

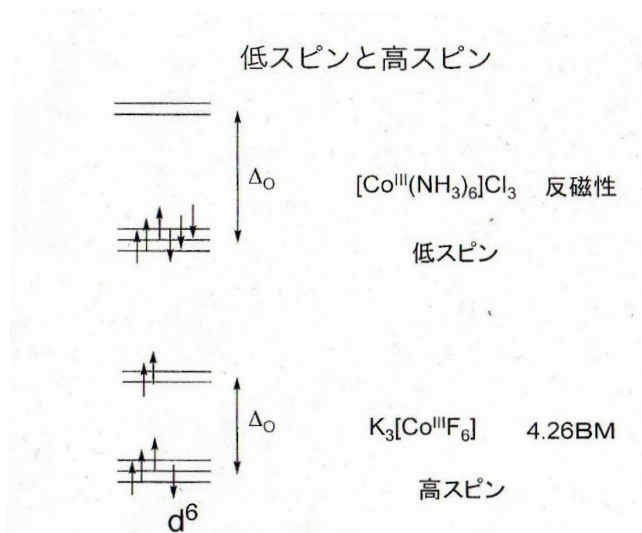
基本的に↑の電子が↓の電子に比べどれだけ多いかで、物質の磁性は変わってくる。これを数値で表したのが磁化率である。

磁化率は S を (↑と↓の電子の個数差)/2 として約 $2\sqrt{S(S+1)}$ [B.M] で表される。

d 軌道の分かれた ΔE の大きさによっては、↑の電子が 5 つ埋まってから↓が埋まりだすのか、それともまず↑も↓も t_{2g} を埋めきってから e_g に入るのかが変わるので、d 軌道の電子数が同じでも磁化率が大きく異なることもある。



ΔE が小さい場合を「高スピン状態」、 ΔE が大きい場合を「低スピン状態」という。



このような事情から下表のように磁化率が影響を受けている。 d^5 を見ると分子によって磁化率が大きく異なることがわかるが、これが高スピン状態、低スピン状態の違いによるものである。

第4周期遷移金属錯体の磁気モーメントの実測値
(常温：単位はボーア磁子 B M, 赤字正八面体以外)

d^1	$[V^{III}O(acac)_2]$	1.74	d^6	$[Fe^{II}(NH_3)_6]Cl_2$	5.45
d^2	$K_2[Cr^{IV}F_6]$	2.80		$K_3[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$	反磁性
d^3	$[Cr^{III}Cl(NH_3)_5]Cl_2$	3.88		$[Co^{III}(NH_3)_6]Cl_3$	反磁性
d^4	$[Mn^{III}(acac)_3]$	4.95		$K_3[Co^{III}F_6]$	4.26
	$K_3[Mn^{III}(CN)_6]$	3.18	d^7	$[Co^{II}(NH_3)_6](ClO_4)_3$	5.04
	$K_4[Mn^{II}(NCS)_6] \cdot 3H_2O$	6.06	d^8	$[Ni^{II}(NH_3)_6]Cl_2$	3.11
d^5	$K_4[Mn^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$	1.80		$[Pt^{II}(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$	反磁性
	$[Fe^{III}(acac)_3]$	5.95		$trans-[Ir^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2]$	反磁性
	$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$	2.40	d^9	$K_2[Cu^{II}Cl_4] \cdot 2H_2O$	1.88

acac = acetylacetonato = 2.4-pentanedionato

第 10, 11, 12 回

固体の性質

○結晶格子

固体は共有結合にせよイオン結合にせよ巨大な構造を取る。原子の配置は周期的なので、その性質は単位格子で考えることになる。

単位格子には 2 種類存在する。単位格子と複合格子だ。単位格子は格子の頂点にしか格子点が存在しない(原子が必ずしも中に入っているわけではない)。そのため物質の最小単位を表せるが、分子によってはかなりゆがんだ形になる。そこで内部に原子を含ませ対称性の高い(正方形や正六角柱など)格子をつくることがある。これが複合格子である。

以下の図で P が添えられているのが単純格子、それ以外が複合格子だ。

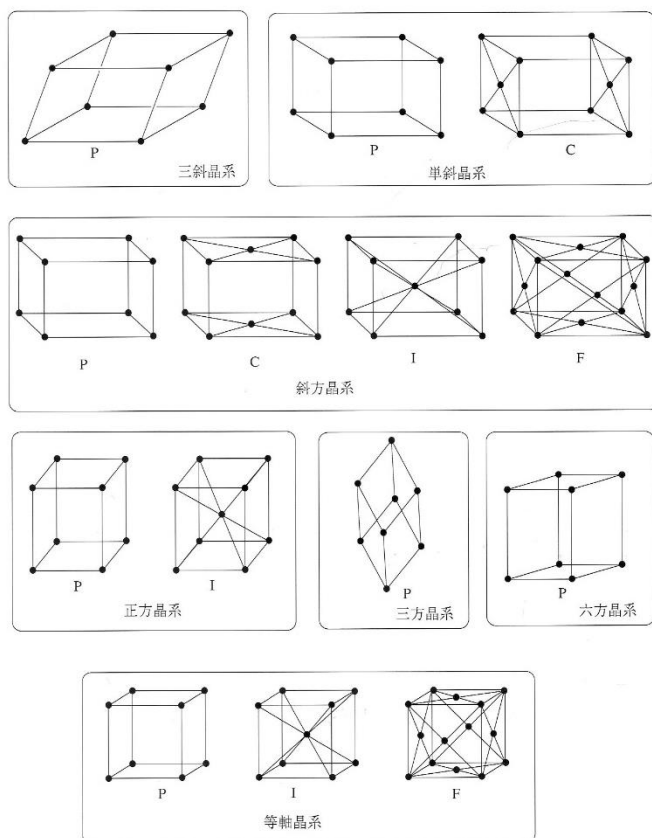


図2 ブラヴェ (Bravais) 格子

高校のころやった面心立方格子・体心立方格子は等軸晶系に、六方最密充填は六方晶系にあたる。

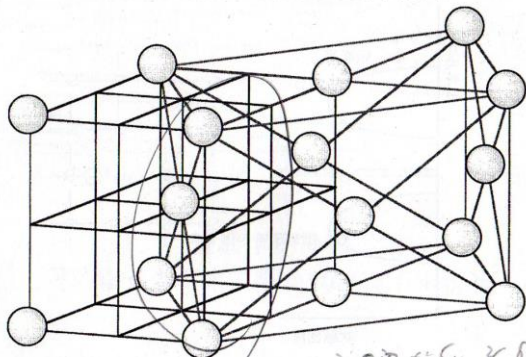
・マルテンサイト変態

体心立方格子と面心立方格子は原子の配置が似ている。そのため少し形をゆがませると互いの構造に移り変わることができる。

下図において左の立方体は体心立方格子である。構造を延長させて底面を斜めの正方形にしたのが右の直方体である。

この直方体、原子の配置は面心立方格子に一致しており、底面の一边に比べ高さが $1/\sqrt{2}$ という、平べったい豆腐のような形をしている。ここから底面が少し縮み高さが少し伸びると立方体となり、これが面心立方格子と一致する（レポート解答からのコピペである）

体心立方格子と面心立方格子



このような移り変わりをマルテンサイト変態という。

鉄は熱していく過程で体心立方格子から面心立方格子に移り変わる。熱していく過程で原子の並び方がわずかにずれるためである。

鉄の相転移

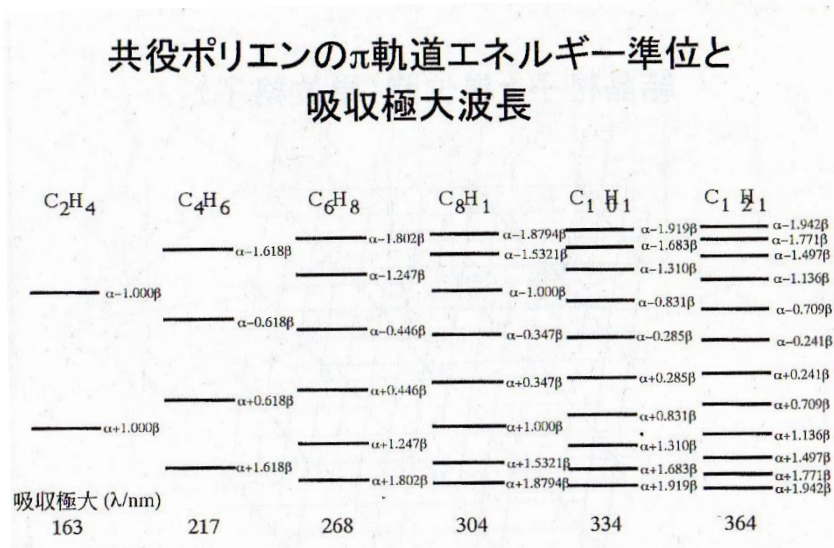
	770℃	910℃	1400℃	1540℃	
α鉄	β鉄	γ鉄	δ鉄	融解	
体心立方	体心立方	面心立方	体心立方		
強磁性	常磁性				

またこの現象を利用すると形状記憶合金を作ることができる。この構造変化は一種の相転移で、転移した先はマルテンサイト相と呼ばれることもある。

○金属とバンド理論

金属の巨大構造ではすべての原子が共役系を作っていると考えられる。

下図は炭化水素の共役系におけるエネルギー推移。上限は $\alpha - 2\beta$ 、下限は $\alpha + 2\beta$ 。



共役系によって軌道の準位が増えていくと、一番高い準位は $\alpha - 2\beta$ 、下限は $\alpha + 2\beta$ に近づいていく。 $4|\beta|$ で準位の個数が増えていくため、金属のように 10^{23} スケールになると準位がほぼ連続となる。準位が帯のようになることからこの理論をバンド理論と呼ばれる。

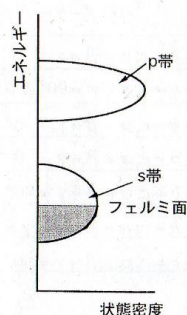
・導電性

バンドは電子を入れる箱がたくさん並んでいると考えるとわかりやすい。電気が流れるとは電子を隣の箱に一つずつ移していくことである。

もし全ての箱に電子がいっぱいだったら移そうとしても入れる場所がない。一方箱が空っぽだと移動するも何も電子がない。そこで導電性を持つ条件は、**電子が満タンにならない程度に埋まっているバンドを持っていること**である。

バンドは $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ …と各軌道で形成される。まずアルカリ金属について考える。

アルカリ金属の状態密度

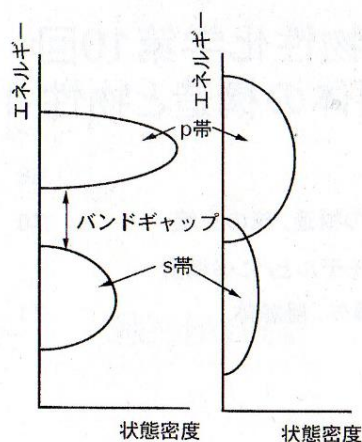


Li を例に考える。Li₂ は $2s$ 軌道の結合性軌道だけ埋めていた(分子軌道法参照)。これが Li の巨大構造になると $2s$ 由来のバンドの半分を埋めることになる。

この $2s$ 由来のバンドによって導電性は保証されることになる。

ところで Be_2 では電子は反結合性軌道まで埋まっていた。では Be は導電性を持たないのだろうか。実はそうではない。

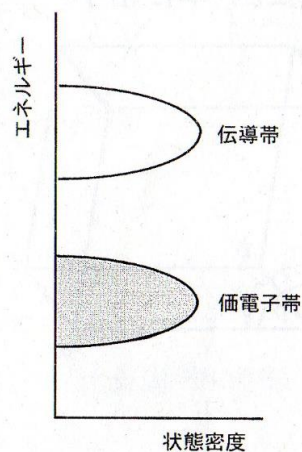
s帯とp帯のバンドギャップ



バンドとバンドの間のエネルギー差をバンドギャップという。この差が Be の $2s-2p$ 間だとなくなってしまう。つまり p 軌道の下限と s 軌道の上限がすれ違うことで、バンドがつながるのだ。すると s 帯が満たされても電子は p 帯のすき間を利用することで流れることができる。その結果 Be は導電性を持つこととなる。

絶縁体では下図のように埋まり切ったバンドと電子の入っていないバンドのみとなる。ダイヤモンドなどはまさにこの状態。

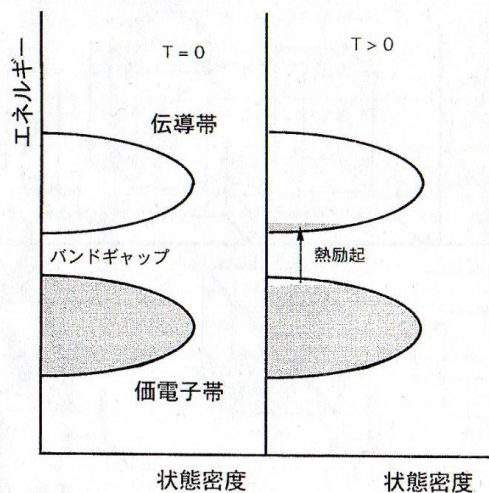
絶縁体のバンド構造



- ・半導体

半導体はいつもは絶縁体だが条件によって導体となるものをいう。それは以下のように、熱などにより電子が**バンドからバンドへ励起**することによってバンドのすき間が生み出されるというシステムによる。

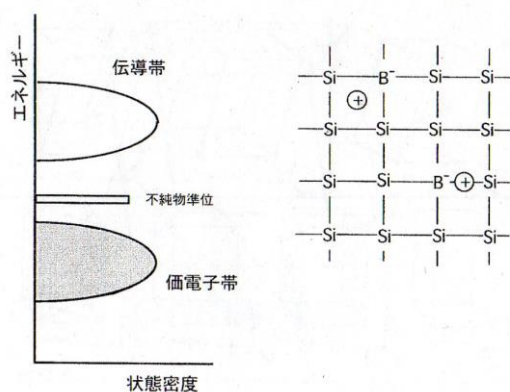
真性半導体と熱励起



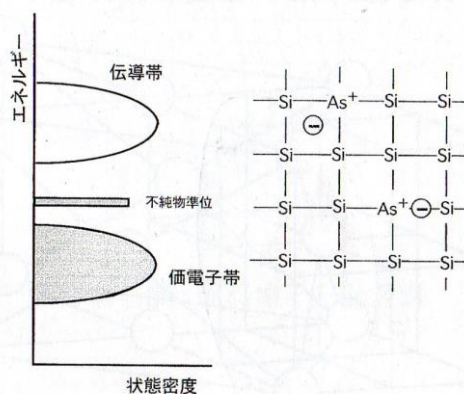
物質が純物質なら真性半導体と呼ばれる。

純物質でも半導体は存在するのだが、バンドギャップが大きいので不純物を混ぜることがある。

p型半導体



n型半導体

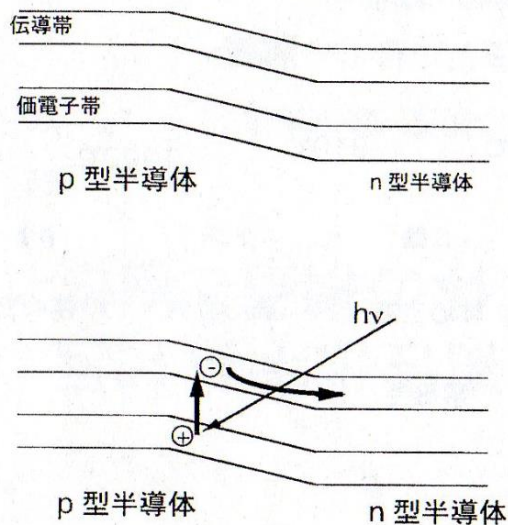


p型はSiにB原子を混ぜる。Bで4つの足を伸ばすには電子が足りないので半導体全体で正の電荷をもつことになる。B由来の準位が混ざることによってバンドギャップの橋渡しをし、励起が起こりやすくなる。

n型では逆に負の電荷をもつ。

このpとnをつなげると太陽光発電のようなことができる。

p-n 接合と光電池



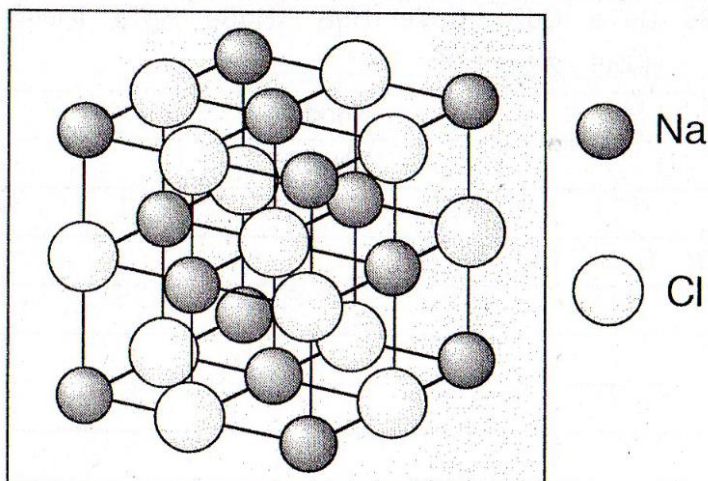
p 型の半導体は n 型よりも準位が高い。電池が価電子帯に満ちた基底状態の時にはこの準位差は何も働かないが、p 型の電子が励起すると、伝導帯上を準位の緩やかな下り坂に乗って電子が流れることができる。電子の励起エネルギーを運動エネルギーにする、これが太陽光発電の原理となっている。

○イオン結晶の結晶格子

化合物でも単体と似たような配置をとる。以下イオン化合物について様々な物質を例に説明していく。

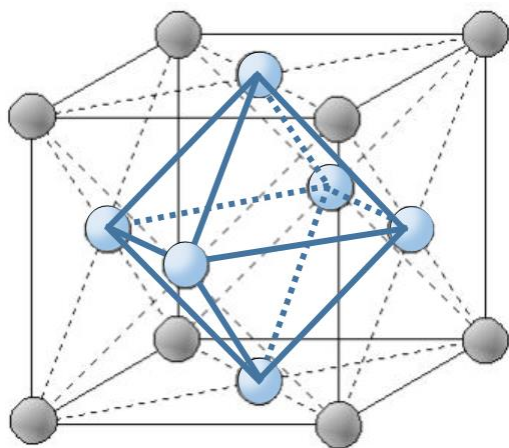
・ NaCl 型

Sodium Chloride Structure



Na と Cl は上図のように配置されている。Na も Cl もその原子だけで見ると面心立方格子と同様の原子配置である。

配置の考え方としては Cl の面心立方の構造中、**正八面体孔 1 つ 1 つ**に Na が入っているとする。正八面体孔とは下の青い原子 6 個がなすすき間のことだ。

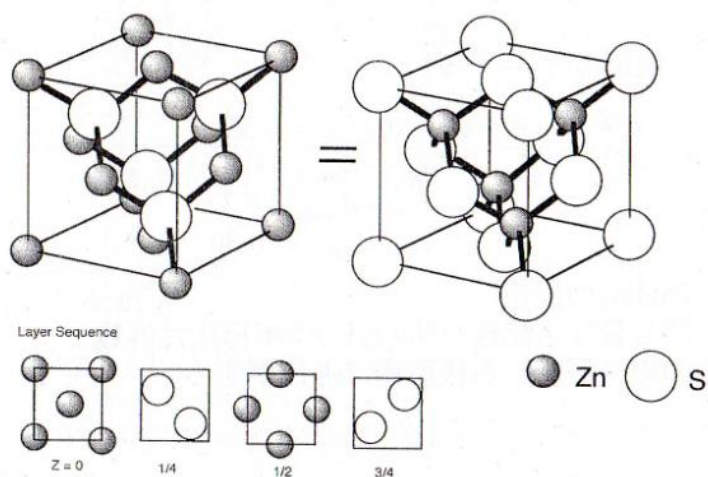


正八面体孔は 1 つの原子あたり 1 個存在しているため、Na は全ての孔を埋めていることになる。

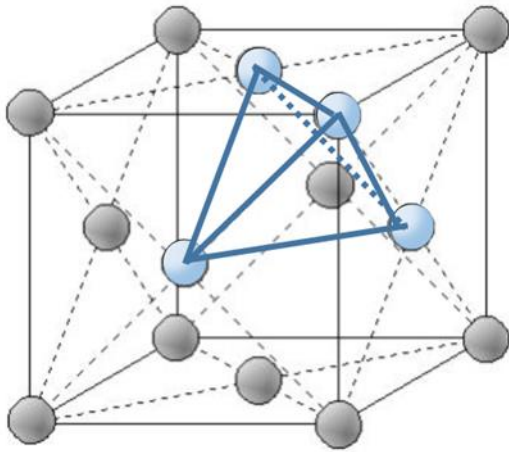
陽イオンは周囲 6 個の陰イオンに触れている。逆も同様。このことを**配位数が 6** という。

・ ZnS (閃亜鉛鉱) 型

Zinc Blende (閃亜鉛鉱) Structure



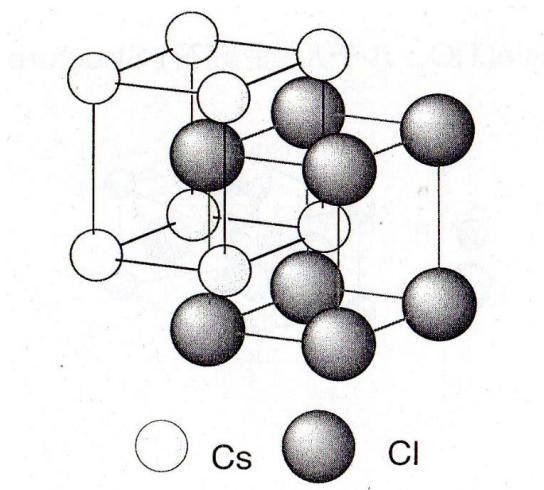
ZnS は NaCl と原子の存在比も各々が面心立方格子であることも共通しているが、積まれかたは異なっている。ZnS は片方の原子がなす面心立方格子の正四面体孔にもう片方の原子が入っている。正四面体孔とは下のように表される孔のこと。



正四面体孔は 1 つの原子あたり 2 つ存在しているため、 ZnS であれば、正四面体孔の半分をもう片方の原子が埋めていることになる。

正四面体に取り込まれるため、配位数は 4。

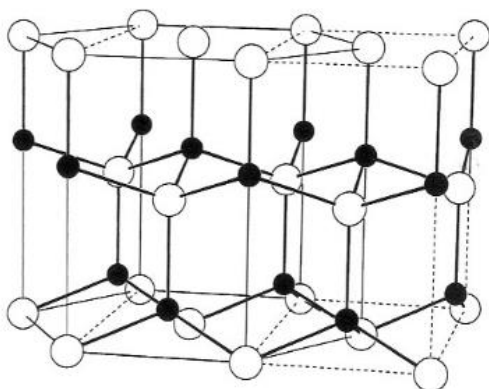
・ CsCl 型



Cs と Cl はそれぞれ単純立方格子をしている。

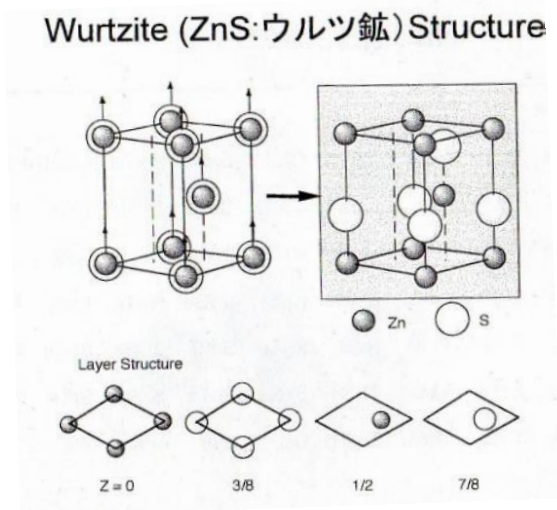
全体としては体心立方格子のようになっており、配位数は 8 である。

・ ウルツ鉱型



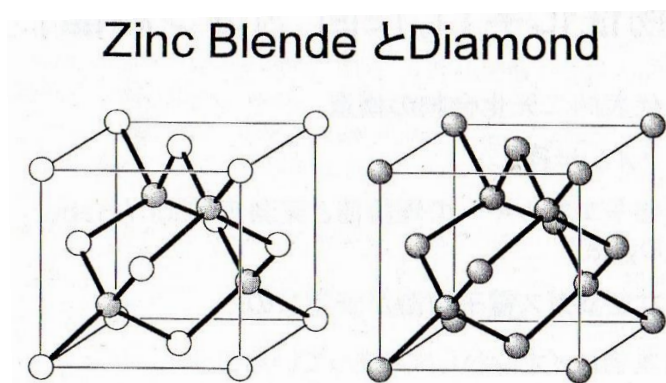
六方最密充填をベースとした構造。 ZnS 型の亜種であり、正四面体孔に入り配位数 4、孔の半分が埋まっているなどの共通点が存在する。 ZnS 型との関係は六方最密充填 \longleftrightarrow 面心立方格子に似ている。後述する限界半径も等しいため、硫化亜鉛鉱は温度によって 2 種類の型どちらを形成するか変わる性質を持っている。

ウルツ型の構造自体は下図のように、陽イオンの六方最密充填に対し、格子の高さの $3/8$ だけ上にずれた位置に陰イオンの構造が存在すると考えるのがわかりやすい。



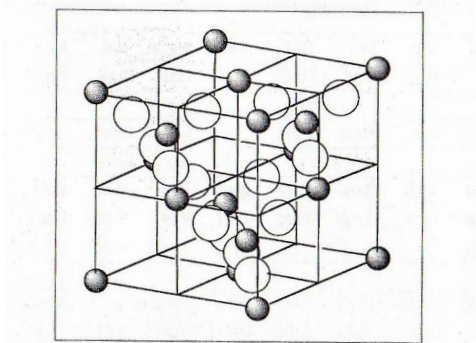
・ダイヤモンドの構造

ダイヤモンドは C のみからなる単体だが、以下のように ZnS 型と構造がそっくりである。

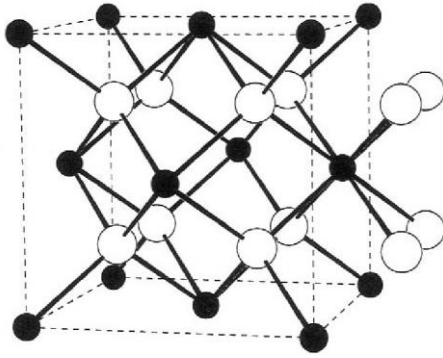


またこのダイヤモンド型に配置された Si 構造に O が挟まったのが SiO_2 型である。

Cristbalite (SiO_2) Structure



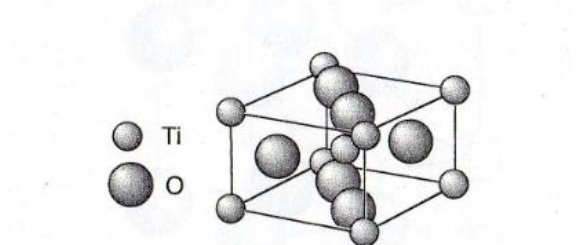
CaF₂型



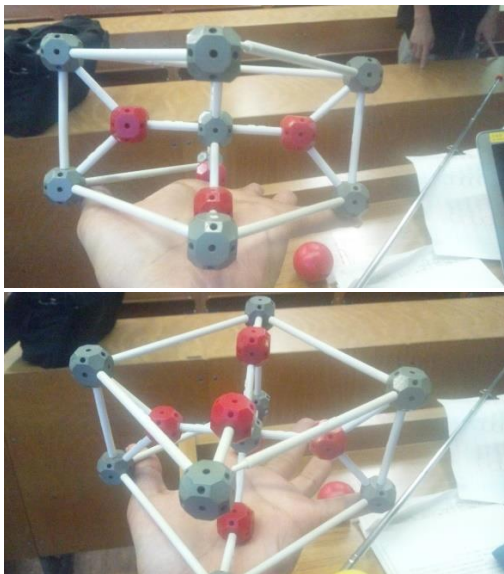
原子比 1:2 の CaF₂ は面心立方格子の Ca の正四面体孔すべてに F が入った構造をしている。F から見ると単純立方格子のうち 2 つに 1 つだけ埋まっているというような形をしている。

ルチル(TiO₂)型

Rutile(TiO₂: ルチル(金紅石) Structure



直方体の体心格子をなす Ti のうち 3 つと O が触れる構造となっている。このままだと配位がわかりづらいので、無許可で写メった↓の画像を参照にしてください。

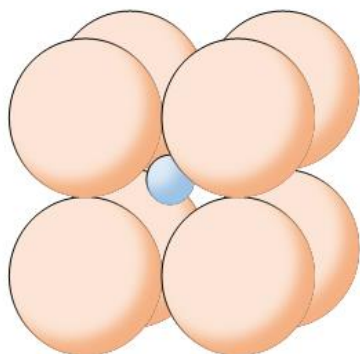


○配位数と限界半径

原子比が 1 対 1 の化合物でも NaCl 型、ZnS 型、CsCl 型と 3 種類の構造を取りうる。どの構造になるかはこれは配位数と限界半径という 2 つの条件によって決められている。

通常陽イオンはより沢山の陰イオンに触れていたい。逆もまたしかり。これは電気的作用を考えるとイメージがつく。そこで結晶は配位数が 4 の ZnS 型より 6 の NaCl 型、NaCl 型より 8 の CsCl 型を取りたがる。

だが配位数が多ければいいわけではない。片方のイオンの大きさが小さすぎると、もう片方のイオン同士で触れるほど近づいても孔がイオンより大きいということが起こる。



CsCl 型は特に孔が大きいため、半径比が 1:2 などでも容易に孔の中に収まってしまう。

こうなると陽イオンと陰イオンが触れることができないため電気的安定を得られず、かなり不安定になってしまう。

そこでイオン同士が最大限触れられるように 3 つの型を結晶が選択するのだ。片方の半径がとても小さい結晶の場合、配位数は少ないが孔が小さい ZnS 型に、だいたいイオンが同じ大きさ同士なら配位数のもっとも多い CsCl 型をとる。

その時の境界となるイオン半径の比を限界半径とよぶ。この限界は下限という意味なので注意。

限界半径はそれぞれ NaCl 型→0.4142 : 1, ZnS 型→0.2247 : 1, CsCl 型→0.732 : 1。

○アルカリ金属のイオン半径

限界半径で考察した通り結晶の構造にはイオン半径が大きく関わってくるが、その半径 r の計測は困難である。また原子核のまわりを電子が周るモデルのイオンは化合物によっても半径が変わってしまう。たとえば配位数や価数で半径は容易に変化する。

一方各結晶の結合間距離 d を測るのは難しくない。密度から容易に出せるからだ。

そこで r 導出の式を予想するため、まずは「化合物に寄らずイオン半径は一定である」という仮定の下で、以下のようにアルカリ金属+ハロゲンの化合物について r を考察してみる。Li~Rb の化合物はすべて NaCl 型であり、Cs の化合物は CsF を除いてすべて CsCl 型である。

	Li	Δr	Na	Δr	K	Δr	Rb	Δr	Cs
F	2.01	0.30	2.31	0.35	2.66	0.16	2.82	0.18	3.00
Cl	2.57	0.24	2.81	0.33	3.14	0.13	3.27	0.29	3.56
Br	2.75	0.23	2.98	0.31	3.29	0.14	3.43	0.28	3.71
I	3.00	0.23	3.23	0.30	3.53	0.13	3.66	0.29	3.95

黒字の値は表各化合物の結合距離 d である。

Δr というのは表における d の左右差である。 d でなく r と表記しているのは次のような計算による。

$d=r^++r^-$ を仮定する。

$$\begin{aligned} d_{\text{NaF}} - d_{\text{LiF}} &= r_{\text{Na}} + r_{\text{F}} - r_{\text{Li}} - r_{\text{F}} \\ &= r_{\text{Na}} - r_{\text{Li}} \end{aligned}$$

このように陽イオンの半径は直接求まらないものの、その差を求めることができる。

この差、たとえば同じ $r_{\text{Na}} - r_{\text{Li}}$ でもハロゲン化合物により異なる。これは「化合物によらず半径は一定」の仮定が誤りであることを示しているが、違いがそれほど大きくないことから配位数・価数が同じなら化合相手による影響はあまりない、という解釈もできる。

そこでさまざまなデータから Li の半径を 0.60 \AA と仮定し各イオンの半径をアバウトに導出した結果、Pauling が以下のような法則を見つけ出した。

Pauling の仮定

同じ貴ガス配置（例： Na^+ と F^- ）の半径比は
外殻の電子が感じる核荷電に逆比例する

核電荷とは陽子の数のことである。だがこの電荷がすべて結合に影響できるわけではなく内部の電子に遮蔽されるので、計算では有効核電荷 Z^* というふうに区別されている。

たとえば Na^+ と F^- の半径は以下のように求まる。

Z : 核電荷 σ : 遮蔽定数 Z^* : 有効核電荷

$$\sigma_{Na, F} = 4.15$$

σ の値は所有電子数に比例し、 Na^+ と F^- は共に所有電子数 10 なので共通である。

$$Z_{Na+}^* = 11.00 - 4.15 = 6.85$$

$$Z_{F-}^* = 9.00 - 4.15 = 4.85$$

$$\frac{r_{Na+}}{r_{F-}} = \frac{4.85}{6.85} = 0.71$$

$$r_{Na+} + r_{F-} = 2.31$$

$$\begin{cases} r_{Na+} = 0.96 \\ r_{F-} = 1.35 \end{cases}$$

こうして出した半径が Pauling のイオン半径である。

Paulingのイオン半径 (Å)						Paulingのイオン半径 (Å)					
Li^+	0.60	Be^{2+}	0.31	B^{3+}	0.20	N^{3-}	1.71	O^{2-}	1.40	F^-	1.36
Na^+	0.95	Mg^{2+}	0.65	Al^{3+}	0.50	P^{3-}	2.12	S^{2-}	1.84	Cl^-	1.81
K^+	1.33	Ca^{2+}	0.99	Ga^{3+}	0.62	As^{3-}	2.22	Se^{2-}	1.98	Br^-	1.95
Rb^+	1.48	Sr^{2+}	1.13	In^{3+}	0.81	Sb^{3-}	2.45	Te^{2-}	2.21	I^-	2.16
Cs^+	1.69	Ba^{2+}	1.35	Tl^{3+}	0.95						

これに配位数や価数の影響を踏まえたシャノンのイオン半径なるものも存在する。

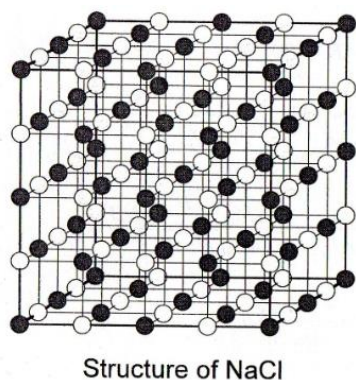
○イオン結晶の価数の問題

イオン結晶 $NaCl$ は原子数の比が 1:1 なのは計測できる。だが Na^+ と Cl^- から成り立っているかはわからない。 Na^{2+} と Cl^{2-} や、もっと価数の多いイオンからなる可能性が否定できないからだ。同様に MgO も Mg^{2+} と O^{2-} から成り立つかは不明である。

希ガスの電子配置が安定、では理由として不完全である。実は $Na^+ + Cl^-$ は $Na + Cl$ (原子状態) に比べ不安定なためだ。同様に $Mg^{2+} + O^{2-}$ は $Mg + O$ に比べ不安定である。

それでも $NaCl$ は 1 価同士、 MgO は 2 価同士と考えるのはもう 1 つのエネルギー、 $Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$ という **イオンから結晶ができるエネルギー** が理論値と実測値でほぼ一致するからである。このエネルギーは **格子エネルギー** という。

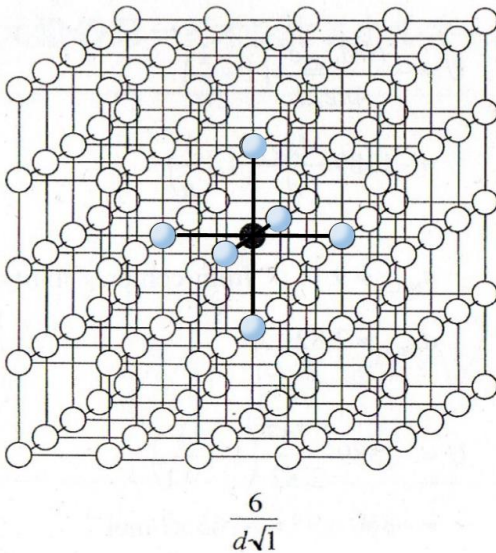
$NaCl$ を例に考える。



・理論値の算出

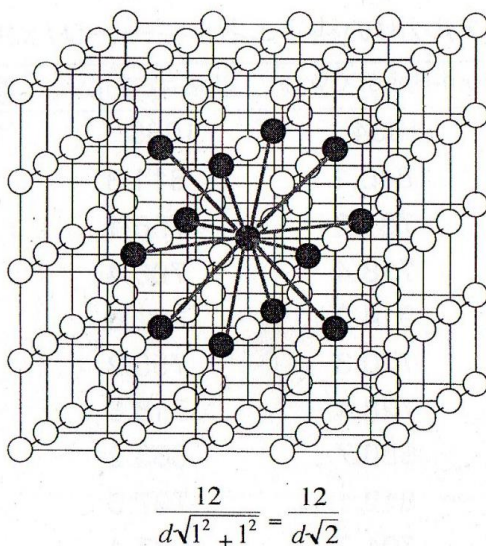
理論値はクーロン力のポテンシャルエネルギー $U = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$ を利用する。

まずは1つ中心イオンを決め、その原子についてポテンシャルを求める。各イオンは1価と仮定しているため、各イオン間ポテンシャルは r にのみ依存する。そこでまずは一番近い原子を考える。



結合距離を d とすると、一番近いイオン間では $r = d\sqrt{1}$ 。よって $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{d\sqrt{1}}$ だが、同じ距離に6つイオンが存在するため、得られる安定化エネルギーは $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{6e^2}{d\sqrt{1}}$ となる。

次にその隣のイオンを考える。



$r = d\sqrt{2}$ 、イオン数12個、正負が同じ電荷同士なので $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{12e^2}{d\sqrt{2}}$ 。

このようにして無限大に離れていくことを考えると

$$\begin{aligned}
 E_c &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{6e^2}{\sqrt{1}d} - \frac{12e^2}{\sqrt{2}d} + \frac{8e^2}{\sqrt{3}d} - \frac{6e^2}{\sqrt{4}d} + \dots \right) \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} M
 \end{aligned}$$

この E_c がイオン 1 つのポテンシャルである。

無限級数 M を Madelung 定数という。この値は結晶構造によって一定で、同じ格子ならすべての物質で共通である。NaCl 型なら約 1.75 である。

Madelung定数の例

構造	配位数	Madelung定数
CsCl	8:8	1.76267
NaCl	6:6	1.74756
ZnS (Zinc Blende)	4:4	1.63806
ZnS (Wurtzite)	4:4	1.64132
CaF ₂ (Fluorite)	8:4	2.51939
TiO ₂ (Rutile)	6:3	2.408
SiO ₂ (β-Cristobalite)	4:2	2.298
Al ₂ O ₃ (Corundum)	6:4	4.1719

格子エネルギーは NaCl が 1mol で考える。N をアボガドロ数とすると $2N$ のイオンがあることになるが、クーロン力のポテンシャルは 2 イオン間で考えるため、格子全体のポテンシャルは

$$|E_c| = \frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 d} [\text{kJ/mol}] \text{ となる。}$$

だがもし格子のポテンシャルをこれだけと仮定してしまうと **イオンが近付けば近付くほど無限大に安定することになる**。そうならないために別の、近づきすぎることによって反発するポテンシャルを新たに考える必要がある。条件を満たすにはポテンシャルは $\frac{1}{r^n} (n > 1)$ に比例しなければならない。 U_{rep} とおくと

$$U = E_c + U_{rep}$$

$$U = -\frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} \quad (B \text{ は } r \text{ に対し定数})$$

格子は $r = d$ となった状態で一番安定、つまり U が極小である。これを式にすると

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=d} = \frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - n \frac{B}{r^{n+1}} = 0$$

$$B = \frac{1}{n} \cdot \frac{NMe^2 d^{n-1}}{4\pi\epsilon_0}$$

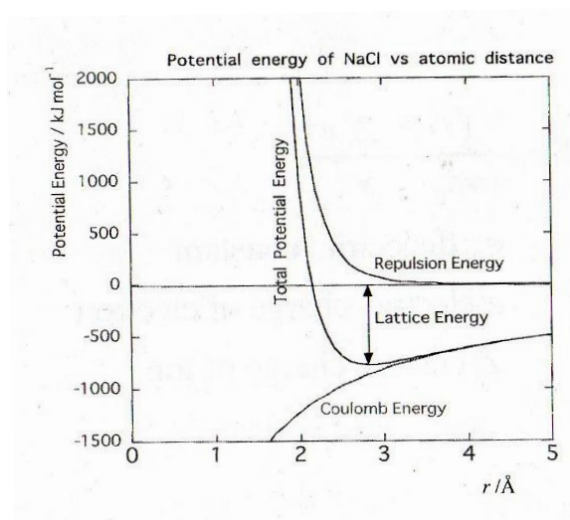
したがってポテンシャルは

$$U = -\frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{n} \cdot \frac{NMe^2 d^{n-1}}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^n}$$

格子が一番安定な状態をとるため $r = d$ 。したがって格子エネルギーは最終的に

$$U|_{r=d} = -\frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{1}{n} \cdot \frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 d} = -\frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad \left(|U| = \frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \right)$$

r についてのグラフは下のようになる。



ここで n は弾性係数と呼ばれ、値は元素によって固有である。NaCl のような化合物の場合には足して 2 で割ることで弾性係数を出す。

弾性係数 n	$U = -\frac{NMZ^2e^2}{4\pi\epsilon_0d}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$
	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12
例 $\text{LiF } (5 + 7) / 2 = 6$	

名前からもわかる通り U_{rep} はギュウギュウ詰めにしたイオンによる反発のエネルギーだと考えればよい。

さて、格子エネルギーを求める式が求まった。あとは弾性係数、結合距離を代入して算出するだけである。NaCl の格子エネルギー理論値は下式のように 765 kJ/mol である。

$$U = -\frac{NM_{\text{NaCl}}e^2}{4\pi\epsilon_0d}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$= -1389 \frac{M_{\text{NaCl}}}{d} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$n_{\text{NaCl}} = 9.1 \quad \text{from compressibility}$$

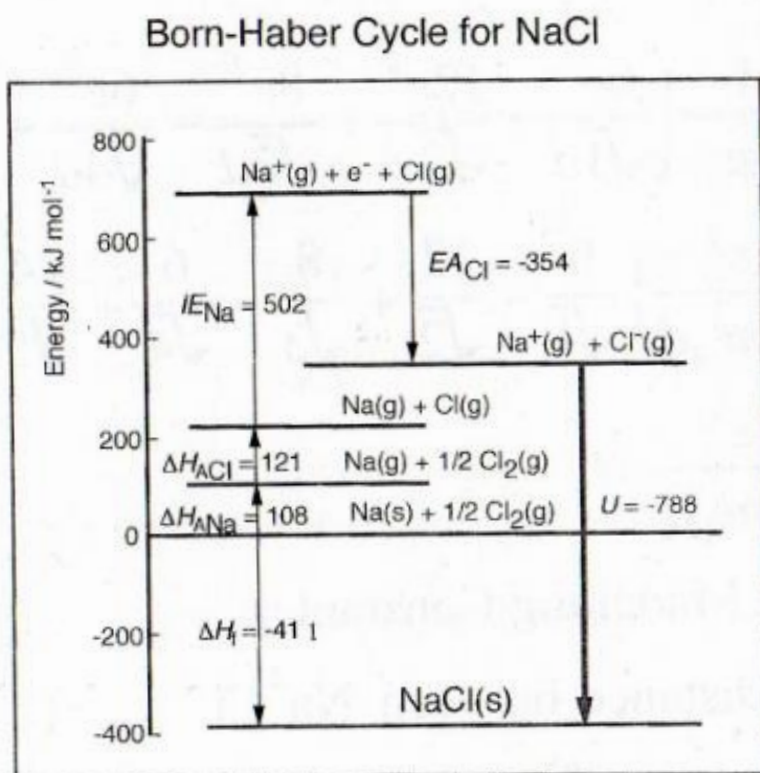
$$d_{\text{NaCl}} = 2.82 / \text{\AA}$$

$$U = -1389 \frac{1.747}{2.82} \left(1 - \frac{1}{9.1}\right)$$

$$= -860 + 95 = -765 \text{ kJ mol}^{-1}$$

・実測値の算出

つぎに実測値を考えるわけだが $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl}$ の反応熱を計測するのは容易ではない。そこで以下のようなヘス図を考える。



これは NaCl が『まず単体同士に分かれ→Na が気化し→Cl₂ が原子となり→Na が陽イオンになり→Cl が陰イオンになり→Na⁺と Cl⁻が結晶を作る』というサイクルである。

この図によって [生成熱+昇華熱+結合エネルギー+イオン化エネルギー-電子親和力]が格子エネルギーとなることがわかる。これによって算出した値は約 770kJ/mol であり、理論値とかなり一致している。ここから **NaCl が 1 価同士のイオン結晶だとわかった。**

もし 2 価同士のイオン結晶だとすると、格子エネルギーが理論値と実測値で大きく異なる (1000kJ/mol くらい) ため、否定される。計算は略。

このようにして各イオン結晶について理論値と実測値を出した比較が下表である。

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 Born-Haber 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	859	782	699	674	648	-	941	1033
	920	808	714	685	644	1254	-	-

表の右下に行くほどズレが大きくなる傾向がある。これは電気陰性度の差が少なくなること、**結合に共有結合性が混ざってくる**ためと考えられる。理論値の値は完全にイオンとして結合しているのが前提なのでズレが大きくなってくるのだ。

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Fe	Co	Cu
F	3150	2913	2609	2476	2341	2769	2878	3046
	3505	2957	2630	2492	2352	—	3018	3082
Cl	3004	2326	2223	2127	2033	2525	2709	2774
	3020	2526	2258	2156	2056	2631	2691	2811
Br	2950	2097	2132	2008	1950	2464	2648	2711
	2914	2440	2176	2075	1986	2569	2629	2763
I	2653	1944	1905	1937	1831	2382	2569	2640
	2800	2327	2074	1963	1877	2480	2545	—
H	3205	2791	2410	2250	2121	—	—	2941
	3295	2706	2394	2253	2121	—	—	—

このようにして算出していた結果希ガスの電子配置でイオン化結晶を作る物質がとても多いことから、高校化学では『希ガスが安定』と教えることになった。

・エネルギー的裏付け

エネルギーの安定性からも 1 価か 2 価かは議論できる。

NaCl_{1 価}

(−1 価格子エネルギー)

→Na⁺+Cl[−]

(−価数増加に必要なエネルギー≒Na の第 2 イオン化エネルギー)

→Na²⁺+Cl^{2−}

(+2 価格子エネルギー)

→NaCl_{2 価}

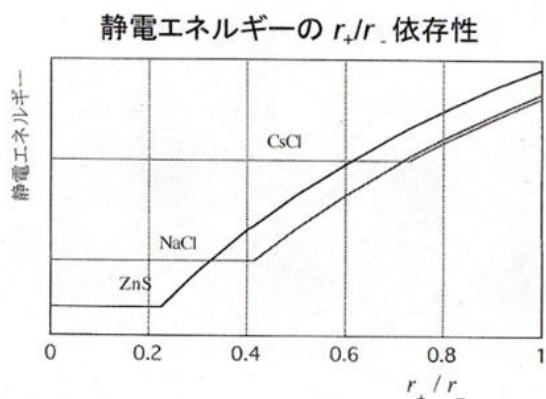
とこのように考えると、[1 価格子エネ+イオン化エネ>2 価格子エネ] の場合、たとえ 2 価同士でイオンを作ってもすぐに 1 価同士に変化することが言える。

2 価同士の格子エネルギーは単純に 1 価同士の 4 倍だが、Na の第 2 イオン化エネルギーがとても大きいため、↑の不等式は成立する。

これはあくまで机上の理論であるが、裏付けとしては十分納得できる説明ではないだろうか。

○格子エネルギーを考慮した結晶構造

原子比 1:1 の結晶は半径比によって CsCl 型や ZnS 型などで異なるとした。このときの限界半径について格子エネルギーの考察を加えることができる。



半径比 1:1 では CsCl 型が一番安定である。そして半径比が小さくなると結合距離が近くなるためエネルギーは安定化していく。ところが限界半径 **0.732** まで近づくと大きい方のイオン同士が接触するため、結合距離が小さくならずそれ以上安定化しない。やがて NaCl 型の方が安定するようになる。

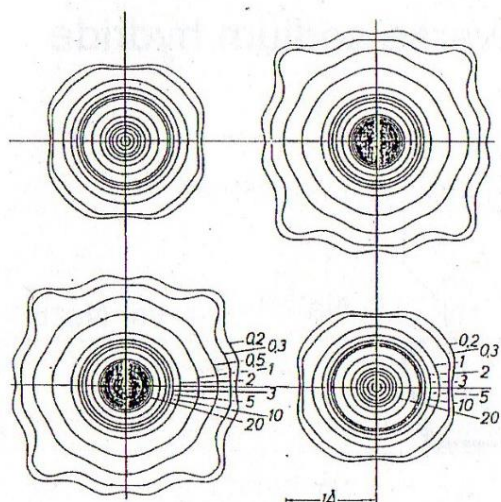
NaCl から ZnS への移り変わりも同様である。

先述したのは限界半径を下回った瞬間結晶構造が変わるとしたが、上図エネルギーを参考にと、NaCl 型は 0.4142 を少し下回っても ZnS より安定であるため構造は NaCl 型を取ることになってしまう。

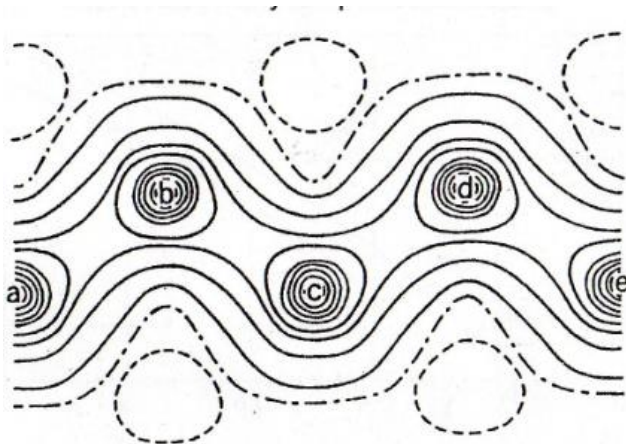
もともとイオンを剛体球と仮定しての議論であったので、そこら辺は適当なのだろう。化学はこんな感じでテキトーな学問です。

○電子の X 線解析

X 線によって電子の位置を解析することができる。下図は NaCl で、左上と右下が Na、逆が Cl。



曲線は電子密度の等高線だと思えばよい。特徴としては密度がほぼ0になる点が存在することである。Na から Cl が電子を奪い、**イオン同士のクーロン力**で結合している様子がなんとなくわかる。一方ダイヤモンドの解析図は下の通り。



原子間で電子密度が0となる領域がない。**電子を原子間で共有しあう**という共有結合性を明確に示している。

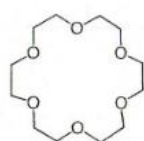
○アルカリ陰イオン

アルカリ金属は必ず+1の陽イオンになるわけではない。実は電子親和力が正であるため、Naの安定性だけで言えば $\text{Na}^- > \text{Na} > \text{Na}^+$ の順に安定だったりする。

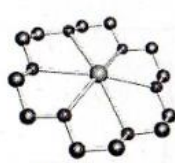
もちろんハロゲンなどと化合するときは互いの電子親和力やイオン化エネルギーを考慮して Na^+ になるのが結果的に一番安定である。だが化合する相手によっては Na^- が一番安定ということも起こる。

クラウンエーテルという物質がある。下図左のような環状エーテルである。

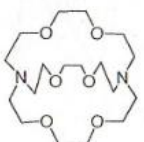
クラウンエーテルとクリプタンド



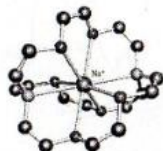
18-Crown-6



$[\text{K}(\text{18-crown-6})]^+$



Crypt-[222]

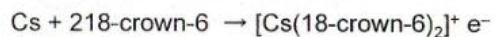
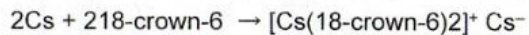
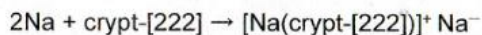


$[\text{Na}(\text{crypt-[222]})]^+$ in Na-salt

クラウンエーテルの特徴はアルカリ陽イオンを中に取り込むことである。取り込むと右図のような構造をなし、クリプタンドと呼ばれる。O-K や O-Na 間是一种の配位結合と見ることができる。

この反応、安定化エネルギーが高いので、金属を単体から無理やり陽イオンとして引っ張ることが可能。すると残された金属は陰イオンとなる。

アルカリ陰イオンと電子化物イオン



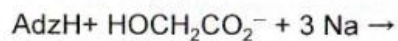
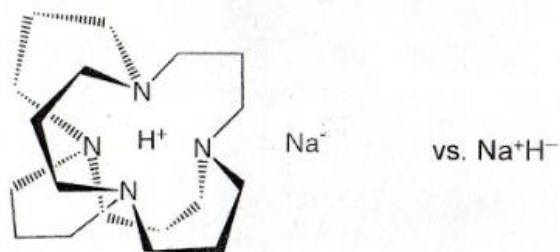
電子も陰イオンとして働く！

一番下の反応は Cs がすべて陽イオンになってしまい、どの軌道にもおさまっていない電子が
一分子 1 つ存在している状態である。このように -1 価のアルカリ金属陰イオンは存在する。

これをうまく使うと H^+ と Na^- が共存する化合物を得ることができる。

NaH は Na^+ と H^- からなるので立場としては完全に逆になる。

Inverse sodium hydride



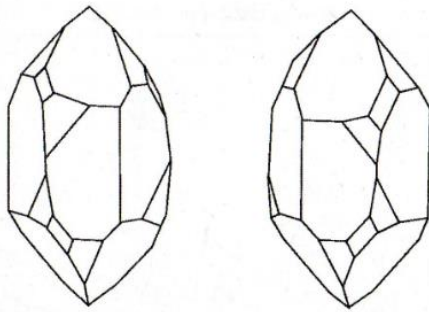
つまり⇒イオンも色々。

○ SiO_2 (水晶)の結晶について

なぜかピンポイントな話だが、似た性質を持つ鉱物がたくさんあってその一例なのだと思う。

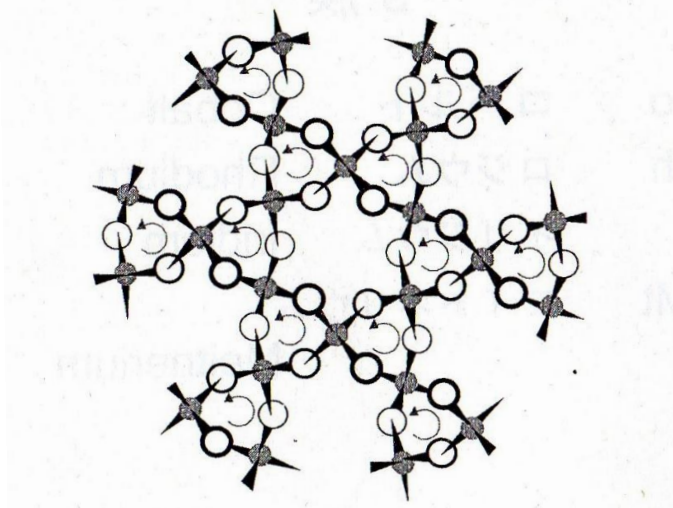
・鏡像異性体

SiO_2 の結晶は形の傾向が 2 種類に分類できるらしい。



左右は大体鏡映しの関係にある。実はこれは、 SiO_2 に鏡像異性体が存在するためである。

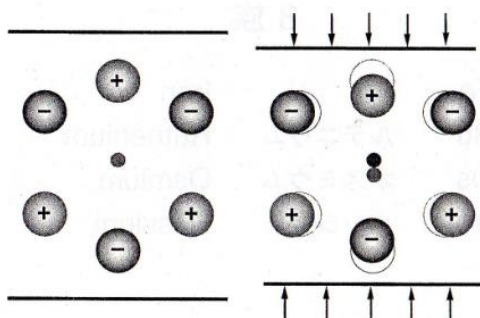
水晶（石英 SiO_2 の結晶）の構造



ややわかりづらいが、構造はダイヤモンド型と異なり、ところどころ三角形の孔が存在する。この孔はらせん型になっており、この回る向きによって 1 対の鏡像異性体が生まれる。

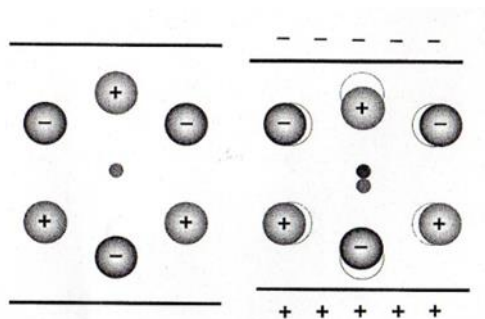
・圧電効果

SiO_2 のような化合物の結晶は内部で分極を起こしている。もちろん全体では打ち消されるが、外圧を加えると構造の歪みによってわずかに電位差が変化することがある（右図）。これが圧電効果である。



右図において⊕が下に、⊖が上にズレているため、水晶板上下の電位差は、わずかに下側が高くなるよう変化する。原子の配置は一つ前の図『水晶の構造』も参考に。

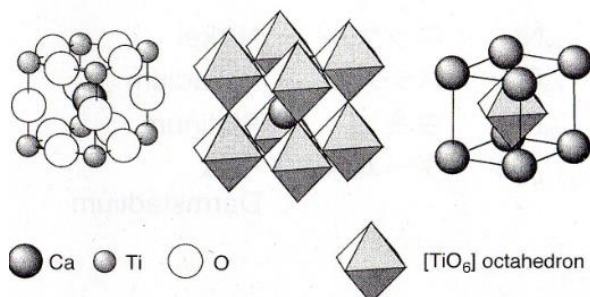
力を加えると電位が変化するということは、当然逆も起こる。すなわち電場を変化させることで水晶に力を与え、歪ませることができるのだ。



この特性は電気を流すことで波を発する『水晶の音さ』として利用され、その精密性から時計やタイマーなどに今でも利用されている。

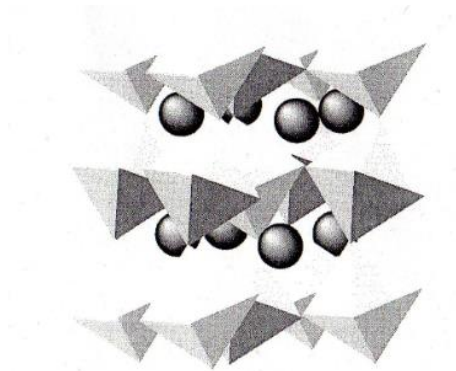
水晶より電場の変化への応答が大きい物質も判明している。たとえば灰チタン石 (CaTiO_3)

Perovskite(灰チタン石)



これは TiO_3 がなす正八面体構造の積み重なりポツンと Ca が入った、そんな化合物である。孔が大きすぎるため Ca の半径は限界半径を大きく下回り、孔の中を自由に動くことができる。結果電場の変化に敏感になり、圧縮率も高くなる。

構成元素によっては下図のように大きく傾くこともある。このような状態は超伝導ともかかわってくる、らしい。



第 13 回

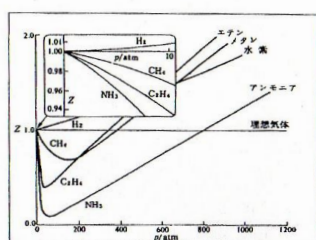
分子間力・水素結合

○理想と現実

理想気体と実在気体の相違点となる要素は、おもに分子自体の体積・分子間力による縮小の二点だ。

同圧力・温度の状態であっても分子自体の体積の効果で、実在気体の体積は理想気体より大きくなる。逆に分子間力の効果で実在気体の体積は理想気体より小さくなる。分子ごとに分子の大きさと分子間力は異なるため、このバランスによりずれ方は変わってくる。

理想気体と実在気体の圧縮率



0°Cにおける各種気体の圧縮率

実在気体の理想気体からのずれは圧縮係数

$$Z = PV_m/RT$$

で示することができる

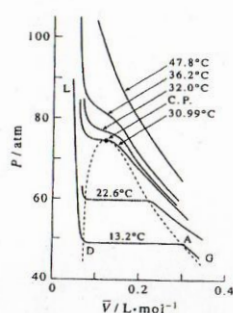
理想気体ではこの値は常に1であるが、実在気体では1からずれる。ずれの大きさは温度、圧力により異なるが、圧力が低い場合には0に収束する。すなわち理想気体として振る舞う。

上図グラフの縦軸は圧縮率 $Z=PV_m/RT$ (V_m は実際の体積) であり、グラフの値が大きいほど実在気体は理想気体に比べ体積が大きいことになる。横軸は圧力で、グラフの右に行けば行くほど押し縮められている。そのため分子自体の体積による影響は強くなっていく。

また水素は単調増加だがメタンやアンモニアは一度減少する。これは分子間力による影響が強くであるためである。メタンやアンモニアは水素より分子量が大きく、ずっと強い分子間力を持っている。

実在気体の PV 等温曲線は下の通り。

実在気体のPV等温曲線



実在気体のPV等温曲線は双曲線関数からずれる。

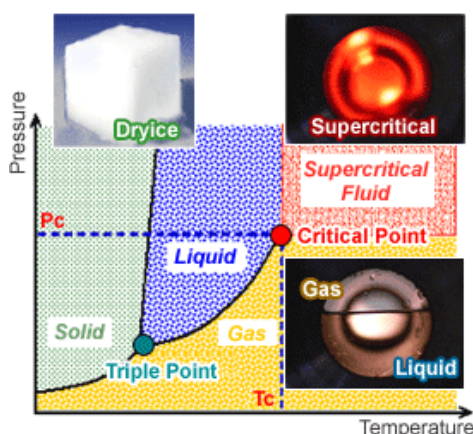
右図は二酸化炭素の等温曲線を示している。C.P.は臨界点でこの温度、気圧以上では気体でも液体でもない超臨界流体になる。

低温の側のグラフで P が一定となっている区間は状態変化が起こっている。 V を大きくしていくことで、圧力が減少し、途中で液体から気体に相転移する。

液体でギュウギュウ詰め箱を少しずつ広げていくと、途中で沸騰しだしてしばらく $P =$ (蒸気圧) で保たれるというイメージが的確である。1つの曲線ではずっと等温なので注意すること。

状態変化前後での体積変化は高温になるほど小さくなっていく。ある意味液体と気体との差が小さくなっていくというわけだ。この差はある温度・圧力を超えると無くなる、すなわち液体と気体との区別がつかなくなり、超臨界状態と呼ばれる状態になる。境界となる点が臨界点である。

超臨界状態を写真にした図を拾ってきました。画像は CO_2 の例。

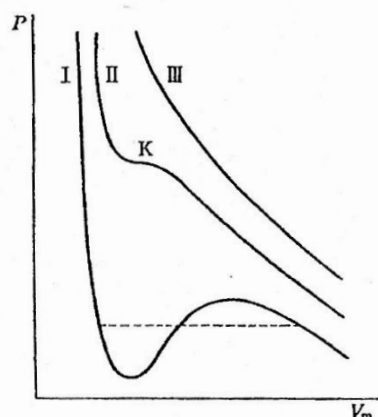


うーん、なにがなんだかわからん。

・ファンデルワールスの状態方程式

ファンデルワールスは分子自体の体積と分子間力による影響を考慮し状態方程式を書き直した。

実在気体の van der Waals 式



- 実在気体の等温曲線は van der Waals 式を用いると実験値を再現できる。

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$\frac{a}{V_m^2}$ は分子間の引力による理想気体からの圧力低下を補正する項

b は分子による排除体積

$1/V_m^2$ に比例する項があるため、温度によっては PV のグラフが極小点を持つことがある。このような挙動を物質が示すことはないが、実はグラフの点線のように水平の線を引いてやると、状態変化を考慮したグラフとそっくりになる。(1 つ前のグラフの一番低温の曲線と比べてみよう)

この点線、実は元のグラフと差を取って積分すると 0 だったりするが、あまり細かいことは考えなくてもよい。

ファンデルワールスの式の a, b の値は物質により決まっている。 $a \cdot b$ の大きさはそれぞれ分子間力・分子自体の体積と関係している。

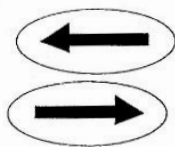
各種気体の van der Waals定数

	$a / \text{dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$	$b / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$		$a / \text{dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$	$b / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
He	0.03412	0.02370	CO ₂	3.592	0.04267
Ne	0.2107	0.01709	H ₂ O	5.467	0.03049
Ar	1.345	0.03219	NH ₃	4.170	0.03707
Kr	2.318	0.03978	CH ₄	2.253	0.04278
Xe	4.194	0.05105	C ₂ H ₆	5.489	0.0638
H ₂	0.2444	0.02661	C ₃ H ₈	8.664	0.08445
N ₂	1.390	0.03913	C ₄ H ₁₀	14.44	0.1226
O ₂	1.360	0.03183	C ₂ H ₄	4.471	0.05714
Cl ₂	6.493	0.05622	C ₃ H ₆	8.379	0.08272
CO	1.485	0.03985	C ₆ H ₆	18.00	0.1154

○分子間相互作用

ここまではマクロな視点で見てきたが、ここからは分子間相互作用、すなわち分子間力について考えるミクロな視点で考察を進めていく。

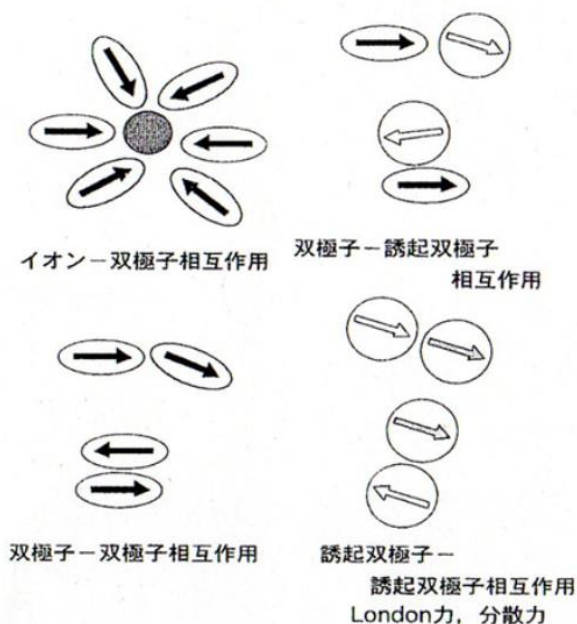
実在気体が理想気体でない理由



- 体積が 0 でない。
- 分子間相互作用が 0 でない
- アンモニアのように双極子をもつ分子の相互作用はすぐに予想できる。
- 二酸化炭素は非極性分子である。それにもかかわらず、圧力に対する補正項が必要になる。
→非極性分子でも分子間相互作用が働いている。

分子間力は分子内の電荷の偏りによって説明される。

分子間相互作用の色々



分子間に働く相互作用は、分子が電荷を持っているか、双極子であるか否か、により異なる。

双極子をもっていない分子であっても、瞬間、瞬間を捉えると電氣的偏りを生じるため、それがお互いに双極子を作り出す（誘起双極子）。

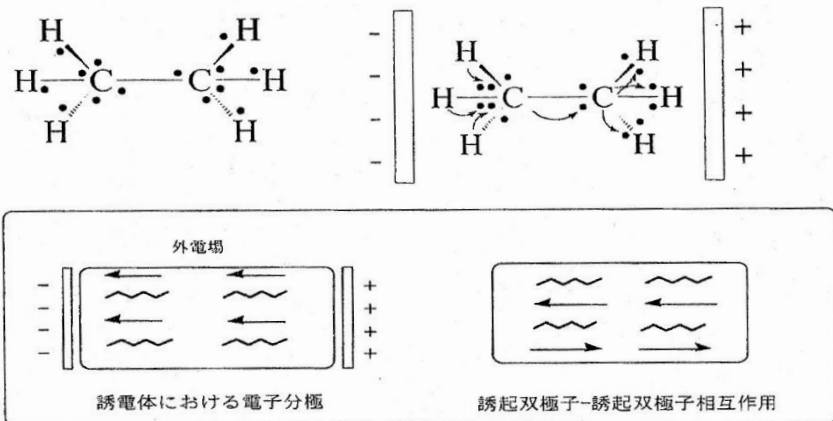
大きな分子ほど分極しやすいため、分子間相互作用が大きくなる。

“重い分子ほど相互作用が大きい”は万有引力が強く働くからではない。

・ London 分散力

極性分子は常に分子に分極があるため、正で帯電している部分がほかの分子の負で帯電している部分と引き合っ、ということが起こる。一方非極性分子は分極をおこしていない。

アルキル鎖間に働く van der Waals 力

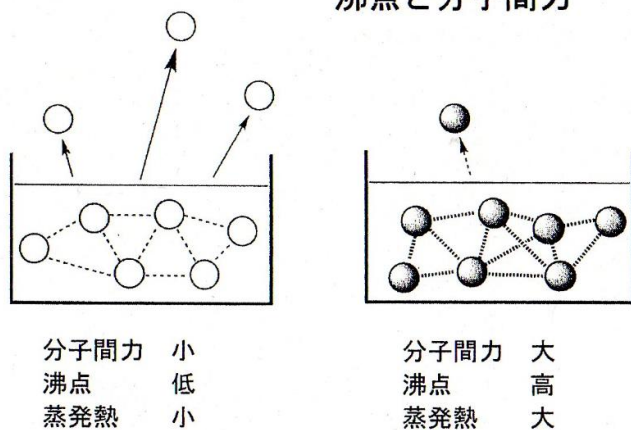


しかし外部電場があれば非極性分子でも電子が偏るし（上図）ない場合でも常に電子が均一なわけではなく、一瞬の偏りが生じるため瞬間的分極が起こる。この際の電氣的引力が分子間力の元となる。

非極性同士の分子間力を特に **London 分散力** という。

分子が長い方が偏りやすいため、より大きな分子＝大きな分子量をもつ物質の方が相互作用は強い。つまり互いの分子がひきつけあうため沸点は高くなる。

沸点と分子間力

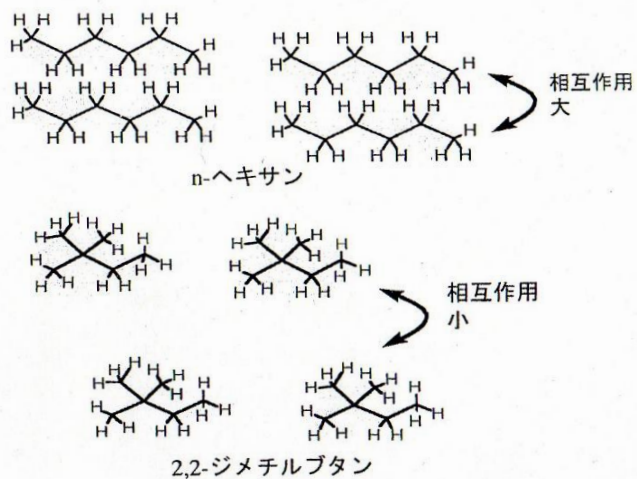


また同じ分子量でも細長い方が沸点は高くなる。偏りが起こりやすい他、接触面積の大きさも理由として挙げられる。

ヘキサン (C_6H_{14}) 異性体の沸点

異性体	構造式	沸点 $^{\circ}C$
n-ヘキサン		68.7
3-メチルペンタン		63.3
2-メチルペンタン (イソヘキサン)		60.3
2,3-ジメチルブタン		58.0
2,2-ジメチルブタン (ネオヘキサン)		49.7

ヘキサンの分子間力



さて、双極子-双極子分子間力の方が London 分散力より強いイメージがあるが、必ずしもそ

うではない。下表を見ればわかるように静的双極子間の分子間力は $1/r^3$ に比例し London 分散力は $1/r^6$ に比例する。表 3 列目を見ると安定化エネルギーのスケールも同じであり、距離によっては London 分散力の方が強いということも起こりうる。

色々な分子間力

相互作用	ポテンシャル エネルギーの 距離依存性	エネルギー / kJ mol ⁻¹	備考
イオン-イオン	$1/r$	250	イオン間のみ
イオン-双極子	$1/r^2$	15	
双極子-双極子	$1/r^3$	2	静的な極性分子間
双極子-双極子	$1/r^6$	0.3	回転極性分子間
London分散力	$1/r^6$	2	すべてのタイプの 分子間力
水素結合	$1/r$	20	

ところで表最下段の水素結合はエネルギーが大きい他、 $1/r$ に比例するというほかの分子間力には見られない特徴がある。単に強い極性と解釈するのでは足りない特徴が水素結合にはある。

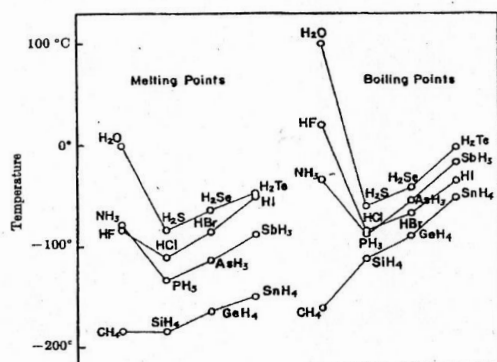
・水素結合

水素結合は主に N, O, F と H を組み合わせた化合物で見られる。原理としては δ^+ に帯電した H が N や O の π 非共有電子対に強く引き寄せられることで起こる。言ってみれば疑似配位結合だ。そのため非共有電子対のない CH_4 は水素結合を起こさない。(CH_4 が非極性分子であることが水素結合しない理由とされることもある)

S や Cl とはほんの少し起こるが、極性が N, O, F に比べて弱いと、それほど強くは表れない。

水素結合は以下の図のような融点・沸点増加として表れる。

水素化合物の融点と沸点



また蒸発エンタルピー、すなわち蒸発熱にも表れる。強い相互作用をするため気化させるにも大きなエネルギーが必要となるわけだ。水素結合が図の『Trouton の通則』を破ることになる。

水素化合物の蒸発エンタルピー

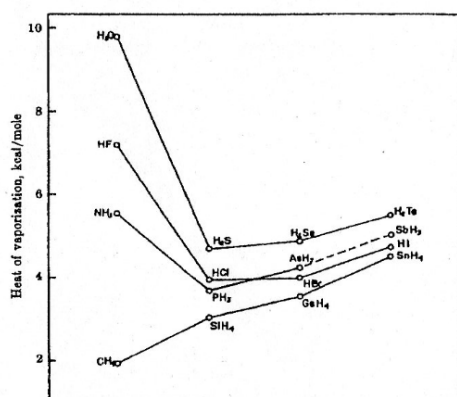


Fig. 12-3.—The enthalpies of vaporization of isoelectronic sequences of hydride molecules.

参考 Troutonの通則

多くの液体の蒸発エンタルピー ΔH は沸点 T_b との比がほぼ $88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ になる。

水などの会合液体は少しずれる。

以下代表的物質の水素結合のエネルギー。

典型的な水素結合と共有結合のエネルギー (kJ mol^{-1})

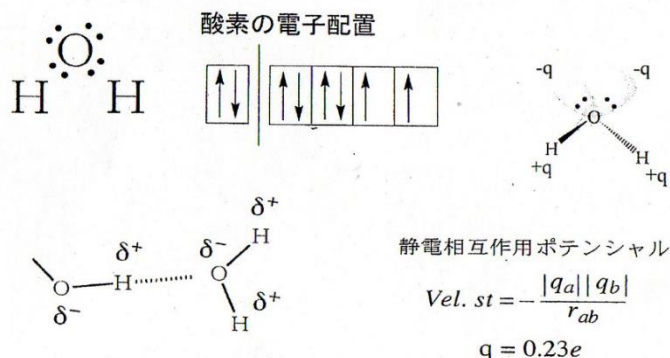
	水素結合 (…)	共有結合 (—)
HS—H…SH ₂	7	363
H ₂ N—H…NH ₃	17	386
HO—H…OH ₂	22	459
F—H…F—H	29	565
HO—H…Cl ⁺	55	428
F…H…F ⁺	165	565

分子間と言えば F—H…F—H が一番大きい。これはもちろん電気陰性度の高さに由来する。にも関わらずフッ化水素より水の方が沸点が高い＝相互作用が強いのは、一分子で形成できる水素結合が多いからだ。

H₂O は H2 つがほかの H₂O の O と 1 つずつ結合でき、さらに O1 つが他の水の H2 つと結合できる (π 非共有電子対が 2 つあるから) ため、計 4 つの水素結合を作れる。一方 HF は H が不足して一分子につき 2 つの水素結合しか作れない。

水の水素結合はいろいろ都合がよいのだ。

水素結合による構造体の形成

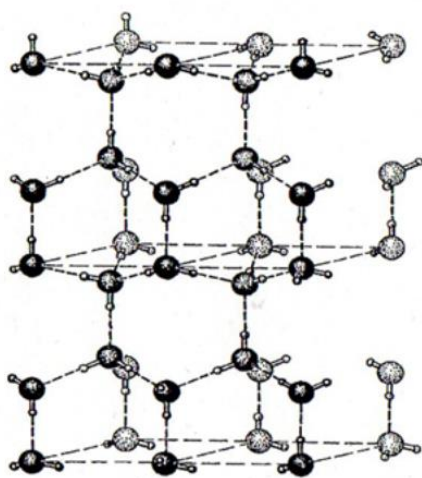


・ H₂O の結晶構造

この水素結合、共有結合にこそ劣るが結晶を形成できる程度に強かったりする。

雪の結晶はまさに共有結合と水素結合の組み合わせによってできる巨大構造である。

氷の結晶中の水素結合



氷の結晶中で酸素は正四面体に配置され、四方向の酸素とはO-H...Oの水素結合で結びつけられている。酸素だけに注目すると、正四面体方向に結合するのでダイヤモンドの炭素に類似はしているが、ダイヤモンドの立方晶系とは異なり、六方晶系に属する。雪の結晶”六華”も、その結晶構造に由来している。

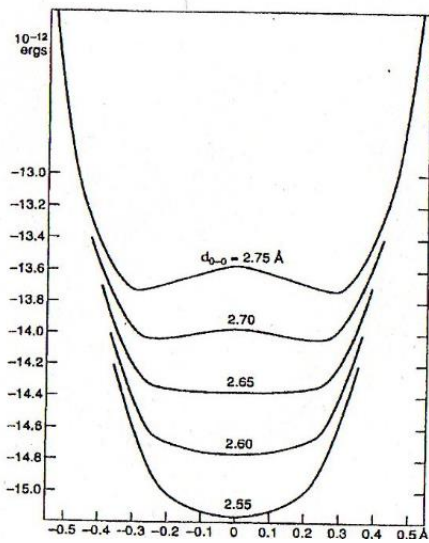
Pauling “The Nature of the Chemical Bond”より

ダイヤモンド型に似ているが、ちょっと違う。

水素結合上での H の位置によるポテンシャルエネルギーが次ページグラフ。

左右対称性があり、O が近付くと中点が一番安定な H の位置となるため、結晶のような巨大構造になるとどちらが共有結合でどちらが水素結合か見分けがつかない。

O-H...O水素結合のポテンシャルカーブの 静電エネルギーのO...O距離依存性 (Huggins)

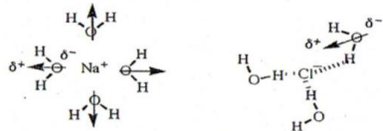


この水素結合による結晶が箱のような構造を作り、中に物体を閉じ込めるということが発生する。

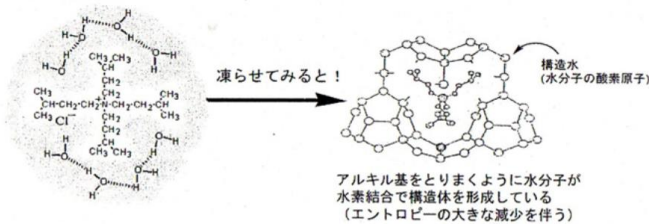
水和構造

例1 塩化ナトリウム

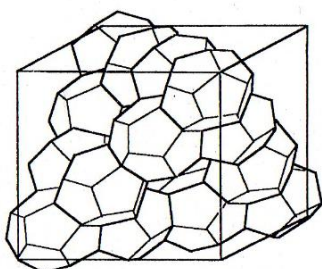
水にイオンを溶かしてみよう!



例2 界面活性剤



気体水和物



気体水和物の結晶構造の例
正十二面体の頂点は水分子
の酸素の位置をしめす。

水は気体を溶解して結晶化するとき、正十二面体などの構造の中にガス分子を取り込む形で安定な結晶をつくる。

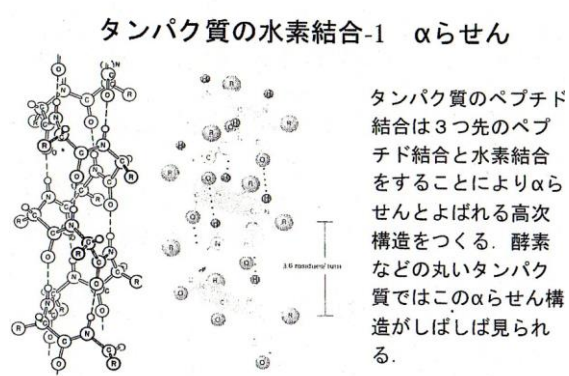
最近深海に存在するメタン水和物がエネルギー資源として注目されている。

キセノンの麻酔作用も水和物の生成によるものと推定されている。

・Xe について。Xe を吸い込むと水和で Xe に体内の H_2O がくっつくことにより、水が水の働きを失うことで麻酔作用が働くとされる。特に巨大構造とは関係ない？

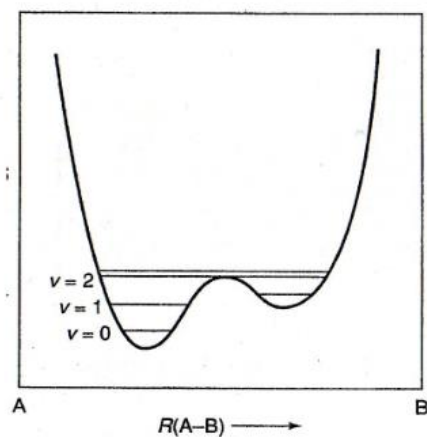
・生体の水素結合

タンパク質の α ヘリックス (らせん) 構造は水素結合による。マッコウクジラのみオグロビンはその例。



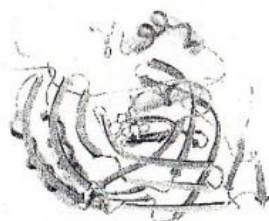
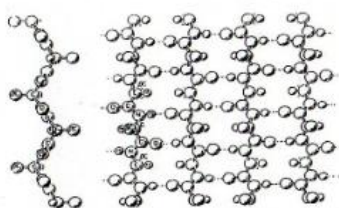
こちらは $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$ であり、ポテンシャルは左右対称ではないので、どちらが共有結合でどちらが水素結合かの判断はつくようになっている。

Unsymmetrical Double Minimum



また β シート構造も水素結合に由来。

タンパク質の水素結合-2 β シート構造

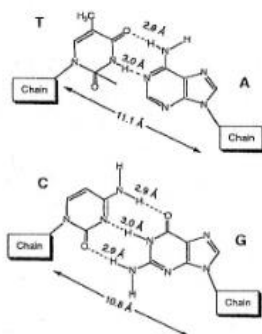
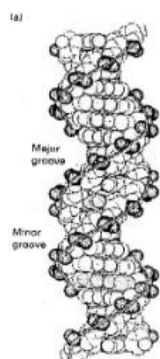


まっすぐに伸びたペプチド鎖は隣あうペプチド鎖と水素結合をして β シート構造を形成する。絹の肌触りはこの β シート構造に由来する。 β シート構造にはペプチド結合鎖が平行のものと反平行のものがある。右図はヒトのカルボニックアンヒドラーゼの構造を示す。円筒は α らせん構造。

さらに DNA の二重らせんも水素結合による。

持っている H と O の個数によってチミンはアデニンとしか結合せず、グアニンはシトシンとしか結合しない。

DNAの二重らせんも水素結合が命



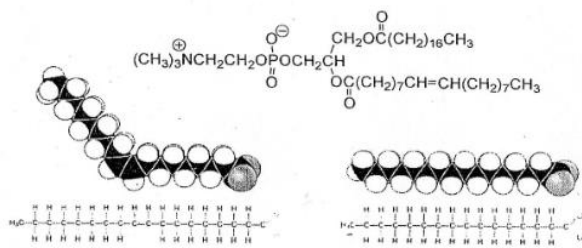
- DNAの二重らせんを結びつけているのは
チミン-アデニン、
グアニン-シトシンの塩基間の水素結合である。遺伝情報はタンパク質製造の情報をもつ塩基配列である。塩基配列が正確に子孫に伝えるために、決まった水素結合の組み合わせにしたがってDNA鎖が複製される。水素結合はその役割を担っている。

二重らせんは簡単に離れてはいけませんが、複製などのためにも、ある程度力が加われば離れる性質を持っていてはならない。水素結合はその点で非常にちょうどよい強さの結合である。

その他、ヒドロキシ基などの水と水素結合を作れる官能基は親水基と呼ばれ、これを持つ有機化合物は水とのしやすさから水と混ざりやすい。

この性質はセッケンや生体膜などに応用されている。生体に疎水性の脂肪などと、血液といった水分が共存し相互に働きあっているのは、親水基をもちつつ疎水部分も存在する生体膜による功績が大きい。

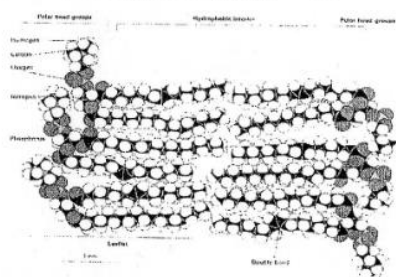
詳しい話は生命科学の領域。ギリギリ良だった俺にはついていけません…。



細胞膜などの生体膜はオレイン酸やパルミチン酸などのリン酸エステルにコリンなどの親水基がついた両親媒性物質で構成される。

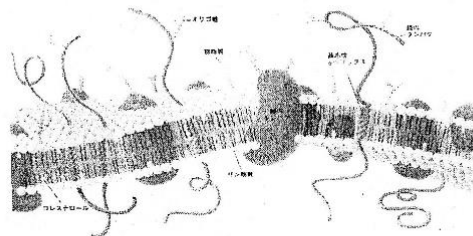
オレイン酸とパルミチン酸の安定構造は図のようになるが、炭素鎖の回転により、分子は決してこの様に剛直なわけではない。

生体膜の構造— 2



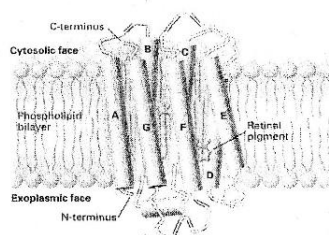
細胞膜などの生体膜はリン脂質の二重層膜で構成されている。外側は親水性の基がカバーしていて水溶液と接触しており、内側は炭化水素鎖が疎水性結合している。

生体膜の構造— 3



生体膜には膜タンパクや糖質などが存在し、色々な機能を背負っている。膜に埋め込まれたタンパクでは疎水性のアミノ酸残基が脂質の部分と接触し、膜の上下には親水性の基が飛び出している。親水性の糖質は膜の上のっている。

生体膜の構造— 4



バクテリオロドプシンはバクテリアが光を感じるタンパク質。細胞膜に埋まっているペプチド鎖の部分は疎水性のアミノ酸残基から成り立ち、膜の外にでていいる部分には親水のアミノ酸残基が並んでいる。

ふう、しんどかった。

2014 試験問題 を参考にした 問題。過去問ではないです。過去問ではないです。

再現度は $\pm 10\%$ です。量的には 8 割くらい。

1.

VSEPR で CF_4 , SF_2 , $[\text{IF}_4]^-$, XeF_2 の構造を予測せよ。

2.

BF_3 分子の B—F 間結合距離は通常単結合として予想される距離より 10%ほど短い。また炭酸イオン CO_3^{2-} の C—O 間結合距離は単結合と二重結合の間の長さである。原子価結合法を用い，これらの結合や共鳴について説明せよ。

3.

重なり積分は S 、クーロン積分は α 、共鳴積分は β としてヒュッケル近似を用いて答えよ。

- ① 共役な炭化水素の例としてブタジエンの構造の特徴を答えよ
- ② ブタジエンの永年行列式をかけ
- ③ ↑の行列式を出すうえでいくつかの近似条件を加え簡単にしてある。どのような近似を行ったか具体的に値を用いて説明せよ。
- ③ 永年方程式を解くことでブタジエンのエネルギー準位図をかけ
- ④ ブタジエンの共鳴化エネルギーを答えよ
- ⑥ ブタジエンの水素付加によるエンタルピー増加は約 240kJ/mol だが、これはエチレンに対する水素付加による増加量 130kJ/mol の 2 倍 260kJ/mol より少し少ない。このことを共鳴化エネルギーで説明せよ。
- ⑦ シクロブタジエンは常温では不安定である。この不安定さを共鳴化エネルギーを算出することで説明せよ。

4.

- ① 遷移金属の六配位型錯体において磁化率が最大となるのはどのような電子配置か説明し、磁化率[B.M.]を計算せよ。
- ② 六配位型で d 軌道に電子が入り切っていないにもかかわらず反磁性体となる錯体が存在する。この場合の電子配置を説明せよ。

5.

鉄イオンのアクア錯体の着色は薄い、フェナントロリン錯体は色の濃いイオンとなる。2つの発色の違いの原因を電荷の遷移の違いという観点で説明せよ。

6.

- ① 面心立方格子、体心立方格子、六方最密充填それぞれについて配位数を答えよ。
- ② 面心立方格子の正八面体孔と正四面体孔はそれぞれ原子 1 個につきいくつ存在するか。
- ③ NaCl 型、 ZnS 型、 CsCl 型の中で陽イオンの半径が陰イオンに比べ 3 割程度の場合、どの構造を取るか答えよ。

2014 年度版

④KBr、LiF、MnO はすべて NaCl 型をとる。格子エネルギーが大きい順に並べよ。理由も合わせて答えよ。

7.

分子内で分極を起こしていない物質でも分子間に引力が働く。この仕組みを説明せよ。