

無機化学 第4回 配布物 2016-10-25 担当 島田(固体反応化学研究室) 内 6576

メール shimadat@eng.hokudai.ac.jp 質問はメールでも受け付けます。

講義資料・クイズの解答はwebに載せています。パスワードはmukiです。

※ ついていけなくなりそうな場合は知らせてください。

※ 11月22日に中間テストを行う予定です。

今日の講義 = 化学結合の続き→群論(1)

今週の元素 14族

	C	Si	Ge	Sn	Pb	
性質	絶縁物	半導体	半導体	半導体		・・・ダイヤモンド型のとき。
	半金属			金属	金属	・・・違う結晶構造のとき

周期表を下に行くと絶縁物→半導体→金属 になる理由は、最外殻軌道の大きさが大きくなり、隣の原子との重なりが大きくなるため。まず軌道が大きくなるのでエネルギー準位間隔が小さくなる。さらにSnとPbでは結晶構造を変えてs軌道の電子を出し合うほうが安定になる(Snでは室温で両方が存在する - スズペスト)。絶縁物と半導体の違いは、電子が詰まっている準位と空いている準位のエネルギーの差の違い(エネルギー差が大きいと、絶縁物、可視光に透明など(←波長範囲とエネルギーの関係は言えますか?)。差が小さいと、色が着いてきて、半導体。さらに小さくなると可視光を反射するようになり、金属光沢を帯びる。差がゼロになると自由電子になり、金属的に電流を流せるようになる。

(余談 スズペスト wikipediaから)

スズには3つの同素体があり、低温からの加熱によって摂氏18℃を超えるとβスズ(白色スズ)になる。一般にこの温度をスズの変態点と呼んでいる。しかし冷却時には大幅な過冷を示し18℃では変化しない。マイナス40℃に近くなると急速な変化が起こりαスズ(灰色スズ)に変態する。このとき展性が失われて大幅に体積が増えるために機械的な破壊が起こる。例えば、しばしば材料としてスズが用いられるパイプオルガンなどが、ロシアなどの寒い地域において、この現象によって破壊された。この現象はスズ製品の1箇所ないし数ヶ所から始まり、やがて製品全体に伝染するように広がるため、ヒトのペストにちなんでスズペストと呼ばれるようになった。

ナポレオンは1812年にロシア遠征を企てて大敗を喫したが、その原因の1つとして冬の極寒があげられている。このときフランス軍兵士が着けていたボタンがスズペストを起しボロボロと朽ちたのである。これがロシア軍が病原菌を撒き散らしたのだという噂と相まって、兵士の士気をそぎ、敗退を加速したと言われているものの、明確な根拠は無い。

1819年にはイギリスのフランクリン卿が北極探検を行った際、多くの隊員を飢えと寒さで失っている。この悲劇の一因には、缶詰の蓋の溶接に用いたハンダの不備によって溶け出した鉛による中毒があげられているが、それとともに缶詰がスズペストを起したために予期した保存期間に耐えられなかったことを指摘する説もある。

●前回の質問から

Q1:ハミルトニアンは習いましたが対角化は習っていません。

A1:アトキンスの8~9章です。量子化学の講義で詳しく習うと思います。A2で例を説明します。

Q2: HF と CO の電子状態の説明を詳しく。

A2: HF について、

- ・原子 A,B の化学結合に関与する波動関数を簡単のため A,B と書くことにする。

化学結合を作った後の波動関数を

$$\psi = c_A A + c_B B$$

で近似する。係数 c_A と c_B を求めたい。

化学結合を作った後のエネルギーは、 ψ が H の固有関数 (= H を対角化する関数) ならば

$$E = \int \psi^* H \psi \, d\tau / \int \psi^* \psi \, d\tau$$

であらわされる。

ここで、「変分原理 variation principle」を使う。

変分原理： 近似的な波動関数を使って求めたエネルギーは、真のエネルギーより決して低くはならない。

言い換えると、できるだけエネルギーが低い波動関数を求めるとよい近似になっている。

これを使うと、 c_A, c_B を微小量動かしたときの E の変化がない、極値を取る場合を求めればよい。 E を c_A, c_B でそれぞれ微分したものがゼロになる c_A, c_B を求める。

計算はアトキンス p400 を参照するとして、結果は「永年方程式」

$$(\alpha_A - E) c_A + (\beta - ES) c_B = 0$$

$$(\beta - ES) c_A + (\alpha_B - E) c_B = 0$$

$$\alpha_A = \int A^* H A \, d\tau \quad \text{軌道 A にいるときのエネルギーに対応} \dots \text{クーロン積分}$$

$$\alpha_B = \int B^* H B \, d\tau \quad \text{軌道 B} \quad (\text{同上})$$

$$\beta = \int A^* H B \, d\tau \quad \text{共鳴積分、トランスファー積分、移動積分などと呼ばれる。}$$

$$S = \int A B \, d\tau \quad \text{重なり積分}$$

永年方程式が $c_A=c_B=0$ でない解をもつ条件→行列式=0

で E を求め、それから β を求める。

11・25 11・5節で、異核二原子分子の結合性オービタルと反結合性オービタルを見いだすためには、つぎの行列式を解く必要があることがわかった。

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

ここで、 $\alpha_A \neq \alpha_B$ で、 $S=0$ とした。(11・34a)式と(11・34b)式から、この問題に対する一般解が得られる。ここでは、 $(\alpha_B - \alpha_A)^2 \gg \beta^2$ の場合の結果を詳しく説明しよう。(a)つぎのことを示すことから始めよう。

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \left[1 + \frac{4\beta^2}{(\alpha_A + \alpha_B)^2} \right]^{1/2}$$

ここで、 E_+ と E_- は、それぞれ結合性分子オービタルと反結合性分子オービタルのエネルギーである。(b)展開式、

$$(1+x)^{1/2} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \dots$$

を使って、

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

となることを示せ。これは、「根拠 11・4」で使った極限的な結果である。

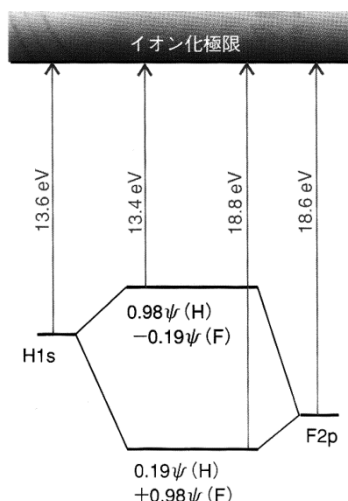


図 11・36 H 原子と F 原子の原子オービタルエネルギー準位と、この二つからできる分子オービタルのエネルギー準位。

例 (例題 11.3) HF の σ オービタルの波動関数とエネルギーを計算せよ。ただし、 $\beta = -1.0\text{eV}$ 、イオン化エネルギーは H1s 13.6eV, F2s 40.2 eV, F2p 17.4eV

→ 上記 11.25 を使うと、図とはちょっと違う値

-13.4eV と -17.6eV が得られる。

Q3: CO が電気陰性度の差があるのに極性が小さい理由？

A3: 右図で、 3σ と書いた軌道が HOMO で

そこまで電子が入っています。

電子の偏りを見ると、

1σ 、 1π は O に偏っていますが

2σ 、 3σ は C に偏っています。

双極子モーメントは実測すると

$C^{\delta-} O^{\delta+}$ の方向で 0.374 Cm

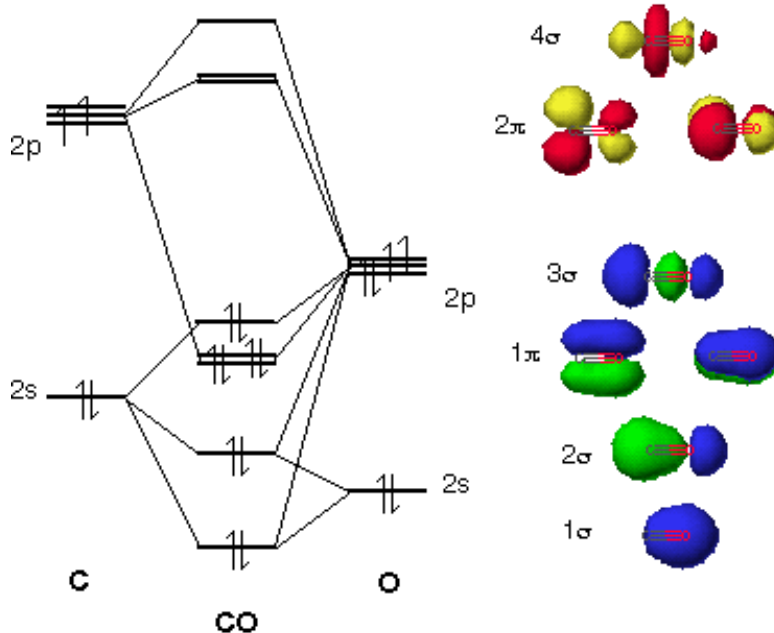
C-O 距離が 1.13 \AA なので、

$\delta = 0.02$ となっています。

ルイス構造とあとで出る形式電荷を書くと



これと電気陰性度で O に負電荷が来るはずということから、ほぼゼロになっているという説明もできます。



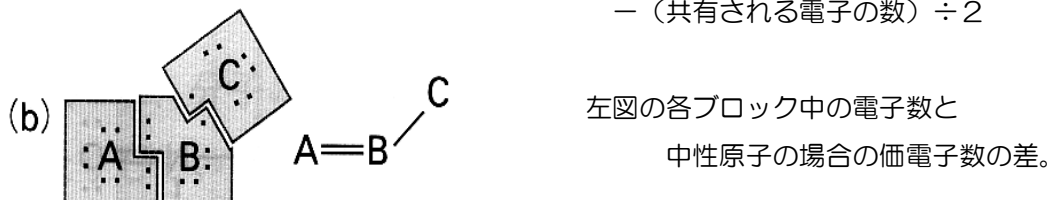
(前回の続き)

●混成軌道

正四面体構造をとる CH_4 においては、C の $2s$ (1 個) と $2p$ (3 個) の軌道が組み替わって等価な 4 個の軌道ができて見えるように見える。これは、C 原子の電子が、周囲に H 原子核が来ることにより、C 原子核からの引力だけでなく H 原子核の引力も感じることに、H 原子からの電子からの反発を受けることにより等価な 4 個の軌道を作って H が等価に配置されるのが最もエネルギー的に有利になるためである。これが sp^3 混成。結局はどのように理解するかという問題。炭素については、 sp, sp^2, sp^3 という考え方が極めて有効であった。

●形式電荷と酸化数

形式電荷は、強制的に 2 原子が平等な共有結合とみなして電荷を割り振ったもの。



【問題 1】 NO_2F 分子の共鳴構造を書き、最も支配的な構造を示せ (シュライバーの例題、答はプリントの末尾)

●酸化数は、強制的にイオン結合とみなして電荷を割り振ったもの。

決め方

1. ある化学種中の全原子の酸化数の和は、全体の電荷数に等しい。
2. 単体中の原子は 0
3. 1 族は +1、2 属は +2、
13 族 (B 以外) は +3 (EX_3)、+1 (EX)
14 族 (C, Si 以外) は +4 (EX_4)、+2 (EX_2)
4. 水素は非金属との組み合わせでは +1、金属とでは -1
5. フッ素は -1
6. 酸素は -2 (相手が F、O 以外)、-1 (過酸化物イオン peroxide O_2^{2-})、
-1/2 (超酸化物イオン superoxide O_2^-)、-1/3 (オゾン化物イオン ozonide O_3^-)
7. ハロゲンは ほとんどの場合 -1
(ただし、相手が酸素や自分より電気陰性度が大きなハロゲンの場合を除く)

【問題 2】 次の元素の酸化数はいくつか

- (a) 硫化水素 H_2S 中の S (b) 過マンガン酸イオン MnO_4^- 中の Mn
(c) O_2^+ の O (b) PO_4^{3-} の P (ヒント: メタンと同じ形)

答 (a) 全電価数はゼロである。Hの酸化数は規則4から+1なので、足してゼロになるためにはSは-2となる。答 -2 あとはクイズです。

●(参考) 分子軌道のエネルギーや分子・イオンの形はどうやってわかるか？

- ・現在は、小さい分子は量子化学計算でかなり正しい答が出る。
→ 物質開発にコンピュータが多用されるようになってきている。

・新物質を作ったら、実験で確認する必要がある。

形：1. 原子間距離程度の波長を持つ波を当てて、干渉パターン(回折像)を観測し、逆算する。

- (i) 単結晶を作って、X線回折(日常的に行われる)
- (ii) 気体になる分子やイオンの場合は、電子線回折

2. 対称性(等価な原子の数)がわかると推論可能な場合が多いので、

核磁気共鳴(NMR)→有機化学の講義で習う。隣(近く)の原子との相互作用が良く分かる。

3. 特殊な電子顕微鏡で直接見る(分子の形がわかる分解能がある)

4. イオン化して、質量分析計で測定。やや大きな分子~生体分子に使用。

分子がイオン化するときバラバラになる、そのパターンが決まっているので、全体の質量数と構成している部分要素がわかる。構成元素の同位体比から、かなり詳しい情報が得られる。

軌道のエネルギー・・・実例をあげて、ヒント付きで試験に出すかもしれません。

1. 「電子分光」を使う。装置が大掛かり

・光電子分光 紫外~X線を当てて、光電効果によって各軌道から電子を飛び出させて、電子の運動エネルギーを測定。占有軌道のエネルギーがわかる。

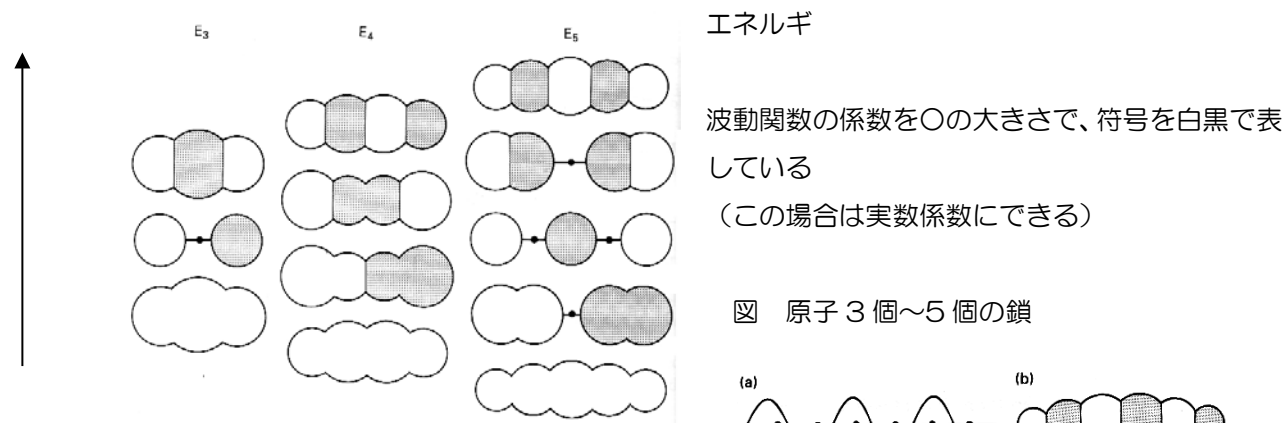
・逆光電子分光 あるエネルギーの電子を物質に打ち込み、出てくる光のエネルギーを測定(確率が低いので難しい)

2. 「電気化学」を使う。装置は簡単だが、分解能と見える軌道に制限。

酸化還元に必要な電圧を測定すると、HOMOとLUMOのエネルギーはわかる。

●多原子分子から金属へ -----例：共役系が広がっているときはどうなるか？

・分子軌道の形の例 ナトリウムの鎖があると思ってください。



・どうやって係数を決めるか

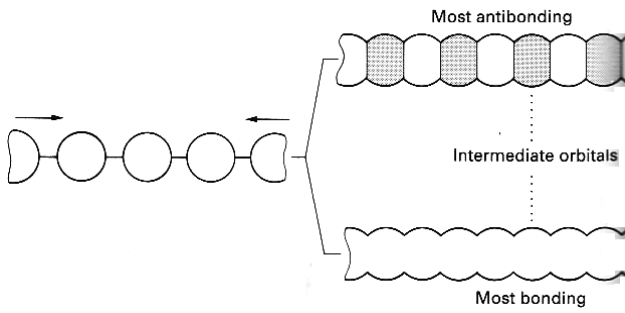
→ 計算しなくてもだいたい分かる

右図のように、波になっている。

波長が長いほうがエネルギーが低く

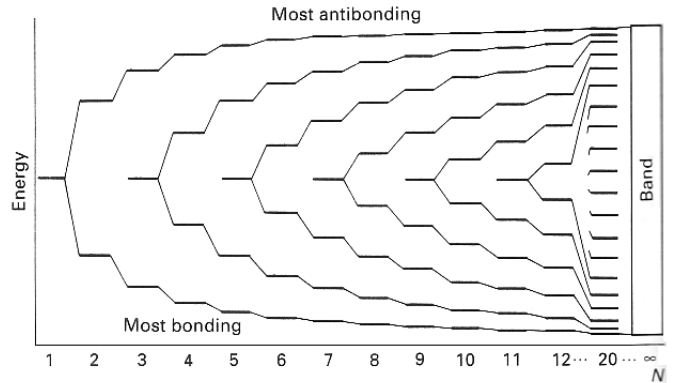
波長が短いほうがエネルギーが高い。

• 無限共役系の電子状態



上端と下端のエネルギー差はC原子の数にほとんど依らない（隣との「結合性と反結合性」の相互作用で決まっているため）。

炭素数が増えていくと、
 上限と下限が決まっています、準位数が増えていく。
 →準位間隔は小さくなる。



帰結

- (1) 共役系を作る炭素数が多くなると、HOMO-LUMO gap は小さくなる。吸収するもっとも長い光の波長が紫外→可視（青→赤）→赤外と変化して、色が変わる。
- (2) 無限に大きくなる（ポリアセチレン）と、HOMO-LUMO gap はゼロになる。電子の詰まっている席と空いている席のエネルギー差がなくなるので、電子が自由に動けるようになる→自由電子。

●金属結合と金属の電子状態

- 炭素の共役系は、 σ 結合が形を作って、 π 結合が電気的性質を決めている。
- 単純な金属（アルカリ金属など）は、電子が動き回ることによって陽イオンを結んでいる要素が強い。→構造が単純な球を詰めたものになる（この講義の最後のほうで説明）。

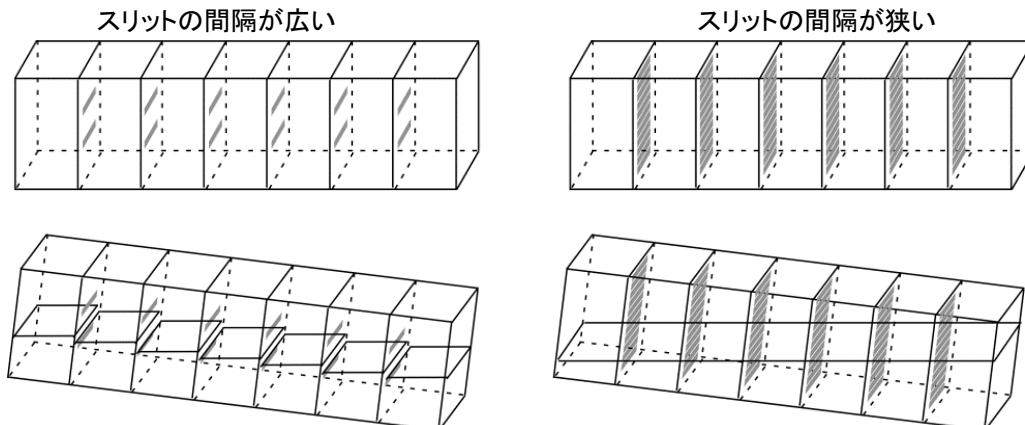
H_2 とNaの違い 一軌道の大きさによる。静電気力とパウリの排他律の競合

- H_2 も、高圧をかけると金属になると言われている（例：木星の中心。400 万気圧）

電子を水で例える

原子に模した容器列（各原子をフタのある一つの容器）

連結部分に横長の穴（スリット）が開いている



- ・ 水 → 電子 ・ 容器 → 原子
- ・ スリット → エネルギー準位 ・ 重力の位置エネルギー → 電場による位置エネルギー
- ・ 高さが低い → エネルギーが低い
- ・ 水が多い → 電子が多い
- ・ 水が容器を超えて移動する → 電子が原子を超えて移動する(自由電子)

●d 軌道

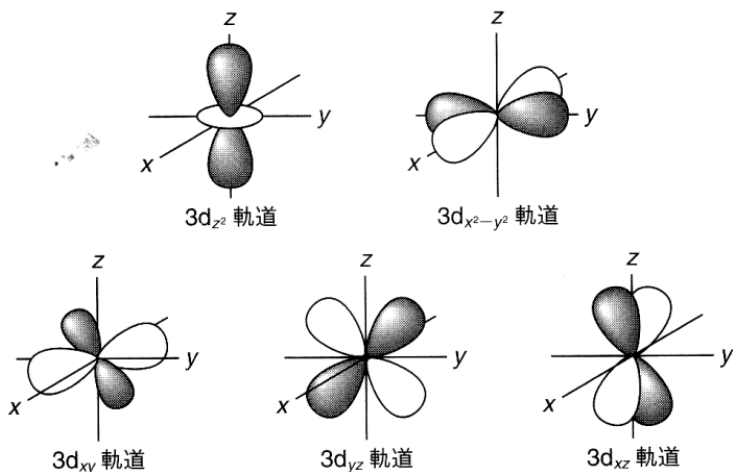


図 8・22 3d 軌道の形

覚えるときのヒント：

軌道角運動量に対応する方位量子数は

d_{z^2} が $\ell=0$ に対応

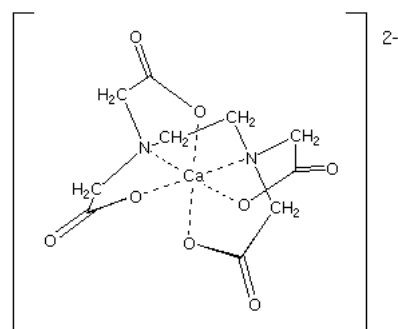
d_{xy} と d_{yz} の線形結合が $\ell=\pm 1$ に対応

$d_{x^2-y^2}$ と d_{xz} の線形結合が $\ell=\pm 2$ に対応

●群論 — 分子や波動関数の形を記述する方法

・ 次回以降、金属錯体を詳しくやるので、用語を準備する必要があります。群論の用語を使うので、ここである程度を理解しましょう。

(例) 金属錯体・・・d軌道が重要。d軌道の形と、配位構造の関係をどのように記述すればよいか？ 2年生のレベルでは、四面体配位と八面体配位をマスターする。



・「群」とは： 数学的、抽象的な概念です。詳しい解説は、「アトキンス物理化学（上）12章」などに出ています。さらに「群論の化学への応用」「応用群論」など、いろいろ本があります（興味があれば貸します）。

簡単に言うと：

「群」は、操作のルールの抽象的な体系で、

- (1) 複数の操作の連続も操作の体系に含まれる。(が、一般的には順序の交換はできない。)
- (2) 結合律が成立する。 $(AB)C=A(BC)$
- (3) 何もしない操作が含まれる
- (4) ある操作の逆操作（引き続いて行くと何もしない操作になる）がある。

を満たすもの。

(例) ルービックキューブ

操作の体系を作ると(1)~(4)を満たしている。

(1) 連続した操作も操作として定義してしまえば OK です。ただし、操作の順番に意味があり、順序を変えると違うものになってしまいます。

(2) これは OK でしょう。(3) は何もしない操作を定義してしまえば OK です。

(4) 逆の操作は、単独では逆に回せばよいですし、組み合わせた操作ならば逆順に逆回しすればよいです。

<化学における群論の話の流れ（超ダイジェスト版）>

・なにに使うか？

(1) ある形は、一つの群に対応する。それぞれの群とその派生物には名前（記号）がついているので、分子や波動関数の形を記号で表すのに使う。「正三角形」は言葉で言えるが、「三方両錐」あたりから、意思の疎通が怪しくなるので、間違いのないように記号を作った。特に、波動関数の形は言葉にしにくいので有用。すでに出てきた g や u もその一部。

(2) 形同士に“共通性”があるか？ということを経験で求めることができる。例として、ある軌道の電子を、別の軌道に励起することが光吸収によって可能かどうかなどの判定（←後述）や、赤い光を二倍の振動数を持つ青い光に変換できる物質の探索（＝非線形光学材料←大学院レベル）などに使う。

（注）これまで、HOMO-LUMO 間の電子励起は光吸収によって必ず起こるとしていましたが、対称性が高い分子（特に、球対称である原子）の場合には、光との相互作用では励起出来ない（その準位間の遷移は光と相互作用しない）こともあります＝禁制遷移。金属錯体は対称性が高いので禁制遷移が重要です。

（やや脱線）光と物質の相互作用 — 吸収がおこるかどうか？

強い光吸収は、光（電磁波）の時間変動する電場に電子が揺さぶられて起こる。

ある軌道 ψ_1 に属する電子が揺さぶられる

→電子がいなかった別の軌道 ψ_2 に属するようになる

定量的な扱いはアトキンス（上）p322, 325 にあるが、大雑把にいうと

軌道のエネルギー差と同じエネルギーを持つ電磁波の電場で電子が加速されるとき、

$$\mu = \int \psi_2^* \cdot r \cdot \psi_1 \quad (r \text{ は電場の向きの単位ベクトルに } (x, y, z) \text{ をかけたベクトル})$$

の絶対値の 2 乗に比例した確率で軌道を飛び移る。 μ を「(電気双極子) 遷移モーメント」という。

r は「奇関数」なので、 ψ_1 と ψ_2 の積が「奇関数」になっていれば光吸収が起こり、「偶関数」になっていれば起こらない（←実際は原子の熱振動等によって禁制が少し解ける）。

例として 水素分子を板書します。

