

配布プリント1

講義予定

1	1章 多電子原子・イオンの電子構造 1-1 電子の角運動量 (軌道運動量、スピン運動量、全運動量)
2	1-2 原子のスペクトル項
3	1-3 昇降演算子 1-4 原子の波動関数(LS 項)
4	1-5 基底状態の項 (Hund 則) 2章 無機化合物の構造・電子状態 2-1 配位結合に関するまとめ 原子価結合法、結晶場理論、配位子場理論
5	2-2 結晶場理論と錯体の分光学 (田辺菅野ダイヤグラム)
6	2-3 対称性の利用 (1)点群、(2)量子力学と対称性、(3)分子の点群の決定
7	(4)指標表、(5)射影演算子
8	2-4 配位結合の分子軌道論による記述 (1)金属の軌道、(2)配位子の軌道からなる SALC (3)分子軌道の形成、(4) π 軌道を持つ配位子との相互作用
9	中間テスト 2-5 π 結合の効果 (1) π 供与、(2) π 受容、(3)分光化学系列との関係 3章 無機固体の構造と電子構造 3-1 固体の電子構造 (1)水素の1次元鎖、(2)1次元鎖の波動関数
10	(3)2次元、3次元への拡張、(4)状態密度 3-2 電気伝導度による無機固体の分類 (1)金属導体、(2)絶縁体と半導体 (3)電気伝導度の温度依存性
11	3-3 固体の単体の構造 (1)最密充填構造、(2)間隙、(3)その他の構造 (4)充填率、(5)合金
12	3-4 イオン性固体の構造 (1)NaCl 構造、(2)CsCl 構造、(3)セン亜鉛鉱構造、 (4)螢石構造、(5)ウルツ鉱構造(6)ペロブスカイト構造 (7)ヒ化ニッケル構造、(8)ルチル構造、(9)スピネル構造
13	3-5 イオン性固体の電気伝導性 (1 族+17 族、2 族+16 族) 3-6 d バンドを持つイオン性固体 3-7 ダイヤモンド構造のバンド構造 (14 族、13+15、12+16) 3-8 不純物半導体
14	4章 無機化学における物理的測定技術 X 線回折、中性子回折、可視紫外分光法、 蛍光 (発光) 分光法、赤外分光法、Raman 散乱分光法
15	核磁気共鳴、電子常磁性共鳴、メスバウアー分光法
	期末テスト

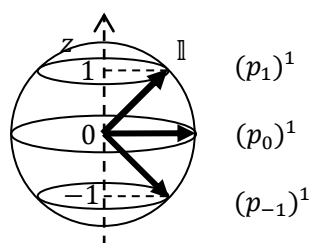
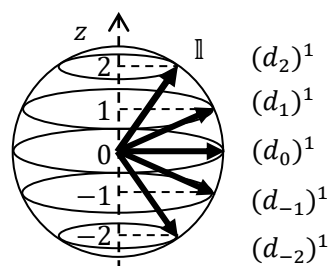
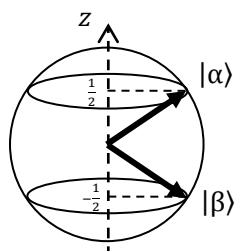
評価 テスト+受講状況 (毎回の小演習提出)

電子の角運動量

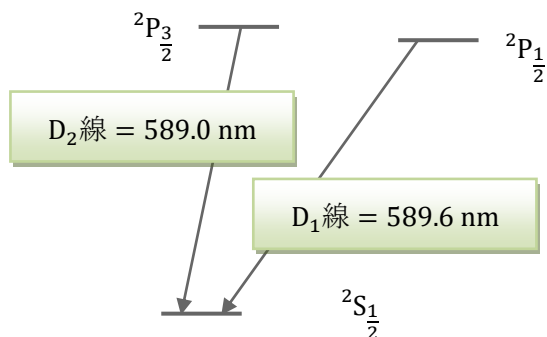
記号のまとめ

演算子	スピン	軌道	全	核
一粒子	\hat{s} \hat{s}_z	\hat{l} \hat{l}_z	\hat{j} \hat{j}_z	\hat{I} \hat{I}_z
合成	\hat{S} \hat{S}_z	\hat{L} \hat{L}_z	\hat{J} \hat{J}_z	

量子数	スピン	軌道	全	核
一粒子	s m_s	l m_l	j m_j	I m_I
合成	S M_S	L M_L	J M_J	

(p)¹ 電子配置 $l = 1$ ベクトルの長さ $\sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2}$ (d)¹ 電子配置 $l = 2$ ベクトルの長さ $\sqrt{2(2+1)} = \sqrt{6} \approx 2.45$ 電子スピン $s = \frac{1}{2}$ 長さ $\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \approx 0.87$

ナトリウム D 線 Na 原子の励起状態からの発光



演習：(f)¹ 電子配置から生じる軌道角運動量ベクトル l を (p)¹、(d)¹ 電子配置の例にならって描け。ベクトルの長さはいくらか。

配布プリント2 参考: Shriver Atkins 6th 20.3 節 原子の電子スペクトル

項記号の表記

スピン軌道相互作用を考慮した場合

$$2S+1L$$

$$2S+1L_J$$

 L : 全軌道角運動量の量子数 L は記号で表す

$$L = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7$$

S P D F G H I K ← 直立体で書く

 S : 全スピン角運動量の量子数 J : 全角運動量の量子数 $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$

多電子配置から生じる項

例 1 (s)² ¹S のみ (J も含めると ¹S₀)例 2 (1s)¹(2s)¹ ³Sと ¹S (J も含めると ³S₁, ¹S₀)例 3 (ns)², (np)⁶, (nd)¹⁰, (nf)¹⁴ それぞれ ¹Sのみ (J も含めると ¹S₀)

例 4 C 原子

(1s)²(2s)²(2p)² ¹D, ³P, ¹S (J も含めると ¹D₂, ³P₂, ³P₁, ³P₀, ¹S₀)

求め方

閉殻部分は考えなくてよい

$m_l = 1 \ 0 \ -1$	M_L	M_S
↑↓ — —	2	0
↑ — ↓ —	1	0
↑ — — ↓	0	0
↑ — ↑ —	1	1
↑ — — ↑	0	1
↓ — ↑ —	1	0
↓ — — ↑	0	0
↓ — ↓ —	1	-1

$\downarrow \quad \text{—} \quad \downarrow$	0	-1
$\text{—} \quad \uparrow\downarrow \quad \text{—}$	0	0
$\text{—} \quad \uparrow \quad \uparrow$	-1	1
$\text{—} \quad \uparrow \quad \downarrow$	-1	0
$\text{—} \quad \downarrow \quad \uparrow$	-1	0
$\text{—} \quad \downarrow \quad \downarrow$	-1	-1
$\text{—} \quad \text{—} \quad \uparrow\downarrow$	-2	0

これらを下のようにまとめる。

$M_L \setminus M_S$	1	0	-1
2		○	
1	○	○○	○
0	○	○○○	○
-1	○	○○	○
-2		○	

縦、横なるべく長くなるように長方形で陣取りをし、なくなるまで繰り返す。

- ① 最大の M_L または M_S を探す。

$$M_L = 2, M_S = 0$$

$$L = 2, S = 0 \text{ が存在する。} \rightarrow {}^1D$$

$$J = 2 \text{ のみ} \quad \therefore {}^1D_2$$

- ② 次に最大の M_L または M_S を探す。

$$M_L = 1, M_S = 1$$

$$L = 1, S = 1 \text{ が存在する。} \rightarrow {}^3P$$

$$J = 1 + 1, 1 + 1 - 1, 1 - 1 = 2, 1, 0 \quad \therefore {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$$

- ③ 残り $M_L = 0, M_S = 0$

$$L = 0, S = 0 \text{ が存在する。} \rightarrow {}^1S$$

$$J = 0 + 0 = 0 \quad \therefore {}^1S_0$$

演習問題

(d)¹ 電子配置から生じる項を求めよ

(s)¹(p)¹ 電子配置から生じる項を求めよ

配布プリント3

昇降演算子

L 状態の波動関数を $|L, M_L\rangle$ と表すと、 $(|L, L\rangle, |L, L-1\rangle, \dots, |L, -L\rangle)$ の $2L+1$ 個ある。

$$\begin{aligned}\hat{L}_-|L, M_L\rangle &= \sqrt{(L+M_L)(L-M_L+1)}|L, M_L-1\rangle && \text{下降演算子} \\ \hat{L}_+|L, M_L\rangle &= \sqrt{(L-M_L)(L+M_L+1)}|L, M_L+1\rangle && \text{上昇演算子}\end{aligned}$$

ここで、 L は S, J, l, s, j に、 M_L は M_S, M_J, m_l, m_s, m_j に置き換えることができる。

$$\begin{aligned}\text{例 } \hat{L}_-|2, 2\rangle &= \sqrt{(2+2)(2-2+1)}|2, 1\rangle = 2|2, 1\rangle \\ \hat{L}_+|2, -1\rangle &= \sqrt{(2-(-1))(2+(-1)+1)}|2, 0\rangle = \sqrt{6}|2, 0\rangle \\ \hat{L}_-|2, -2\rangle &= \sqrt{(2+(-2))(2-(-2)+1)}|\dots\rangle = 0 && \text{(消滅)} \\ \hat{L}_+|2, 2\rangle &= \sqrt{(2-2)(2+2+1)}|\dots\rangle = 0 && \text{(消滅)}\end{aligned}$$

軌道は次のように読み替える $p_m = |1, m\rangle$, $d_m = |2, m\rangle$, $f_m = |3, m\rangle$

$$\text{例 } \hat{L}_-p_1 = \hat{L}_-|1, 1\rangle = \sqrt{(1+1)(1-1+1)}|1, 0\rangle = \sqrt{2}p_0$$

多電子系の昇降演算子は一電子演算子の和で表される。

$$\begin{aligned}\hat{L}_- &= \sum_i \hat{L}_{-i} \\ \hat{L}_+ &= \sum_i \hat{L}_{+i}\end{aligned}$$

波動関数の規格化について

たとえば、ある波動関数

$$\Psi = n(\phi_1 + 2\phi_2 + \phi_3)$$

を規格化したいとする。

ここでは、 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 は互いに規格直交しているとする。つまり、

$$(\phi_i|\phi_j) = 1 \quad i=j \text{ の場合} = 0 \quad i \neq j \text{ の場合}$$

n は規格化定数で、 $(\Psi|\Psi) = 1$ になるように決める。つまり、

$$\begin{aligned}(\Psi|\Psi) &= (n(\phi_1 + 2\phi_2 + \phi_3)|n(\phi_1 + 2\phi_2 + \phi_3)) = n^2(\phi_1 + 2\phi_2 + \phi_3|\phi_1 + 2\phi_2 + \phi_3) \\ &= n^2(\phi_1|\phi_1) + 4n^2(\phi_2|\phi_2) + n^2(\phi_3|\phi_3) = 6n^2 = 1\end{aligned}$$

$$\therefore n = 1/\sqrt{6}$$

と求まり、したがって、規格化された波動関数は

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + 2\phi_2 + \phi_3)$$

(p)² 電子配置から生じる LS 項の波動関数 $|L, M_L, S, M_S\rangle$

(1) ¹D 項

$$|2,2,0,0\rangle = |p_1\bar{p}_1|$$

$$|2,1,0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_1\bar{p}_0| - |\bar{p}_1p_0|)$$

$$|2,0,0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|p_1\bar{p}_{-1}| + 2|p_0\bar{p}_0| - |\bar{p}_1p_{-1}|)$$

$$|2,-1,0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_0\bar{p}_{-1}| - |\bar{p}_0p_{-1}|)$$

$$|2,-2,0,0\rangle = |p_{-1}\bar{p}_{-1}|$$

(2) ³P 項

$$|1,1,1,1\rangle = |p_1p_0|$$

$$|1,0,1,1\rangle = |p_1p_{-1}|$$

$$|1,-1,1,1\rangle = |p_0p_{-1}|$$

$$|1,1,1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_1\bar{p}_0| + |\bar{p}_1p_0|)$$

$$|1,0,1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_1\bar{p}_{-1}| + |\bar{p}_1p_{-1}|)$$

$$|1,-1,1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_0\bar{p}_{-1}| + |\bar{p}_0p_{-1}|)$$

$$|1,1,1,-1\rangle = |\bar{p}_1\bar{p}_0|$$

$$|1,0,1,-1\rangle = |\bar{p}_1\bar{p}_{-1}|$$

$$|1,-1,1,-1\rangle = |\bar{p}_0\bar{p}_{-1}|$$

(3) ¹S 項

$$|0,0,0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|p_1\bar{p}_{-1}| - |p_0\bar{p}_0| - |\bar{p}_1p_{-1}|)$$

演習問題

(p)² 電子配置から生じる ¹D 項において、 $|2,-2,0,0\rangle = |p_{-1}\bar{p}_{-1}|$ に $\hat{L}_+ = \sum_i \hat{l}_{+i}$ を作用させて、 $|2,-1,0,0\rangle$ を求めよ。

同様に ³P 項において、 $|1,0,1,1\rangle = |p_1p_{-1}|$ に $\hat{S}_- = \sum_i \hat{s}_{-i}$ を作用させて、 $|1,0,1,0\rangle$ を求めよ。

配布プリント 4

Hund 則

LS 結合スキームにおいて複数ある項のうちどれが基底状態かを定めるルール

Rule 1 S が最大

Rule 2 その中で L が最大

(Rule 3) 副殻の占有度が半分未満のとき (Less than half)

$$J = |L - S| \text{ の項が基底状態}$$

副殻の占有度が半分以上のとき (More than half)

$$J = L + S \text{ の項が基底状態}$$

例 $(np)^2 \quad {}^3P_0 \qquad (nd)^3 \quad {}^4F_{\frac{3}{2}} \qquad (nf)^8 \quad {}^7F_6$

配位結合に関するまとめ

(1) 配位結合： 金属原子・イオン (ルイス酸) + 配位子 (ルイス塩基) → 錯体

(2) Hard-Soft Acid-Base (HSAB) の考え方： 錯体の安定性の判断基準

要点：硬-硬、軟-軟の組み合わせがより安定な錯体を形成する。

サイズが小さいほど、電荷が高いほど (分極率低い) 硬い

大きいほど 低いほど (分極率高い) 軟らかい

(3) 原子価結合法による配位結合の考え方： 空の混成軌道形成と、電子対受容

● Zn^{2+} の場合： $(3d)^{10}$

① 空の $4s$ と $4p$ 軌道 → 4 個の sp^3 混成軌道

→ 4 組の電子対を受け入れる

→ 四面体形 例： $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

② 空の $4s$ 、 $4p$ 軌道および $4d$ 軌道を 2 個 → 6 個の sp^3d^2 混成軌道

→ 6 組の電子対を受け入れる

→ 八面体形 例： $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$

● Mn^{3+} の場合： $(3d)^4$

① $4s+4p+4d$ 軌道 → sp^3d^2 混成軌道：「外軌道錯体」

→ 6 組の電子対を配位子から受け入れる。

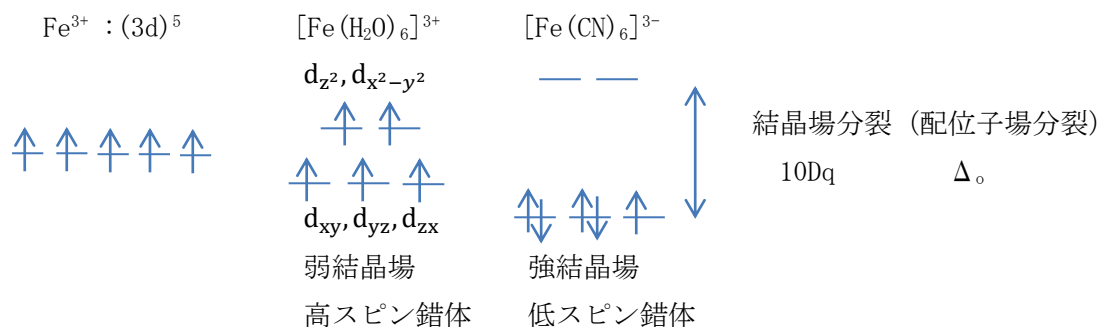
例： $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ 4 個の未対電子をもち、高スピン錯体

② $3d$ 軌道内で電子対が形成される場合

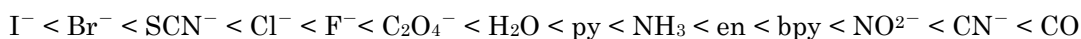
空の $3d$ 軌道 + $4s+4p$ 軌道 → d^2sp^3 混成軌道：「内軌道錯体」

例： $[Mn(NO_2)_6]^{3-}$ 2 個の未対電子、低スピン錯体

(4) 結晶場理論の考え方： d 軌道と配位子の静電的な相互作用



(5) 分光化学系列 結晶場 (配位子場) 分裂の大きさの順序



(6) d-d 吸収帯の種類

Laporte 禁制遷移

スピン禁制遷移

Mn^{2+} や Fe^{3+} のヘキサアクア錯体が可視領域にもつ d-d 吸収帯のモル吸光係数は、他の第一遷移金属の 3 価イオンのアクア錯体にくらべて著しく小さい。なぜか？

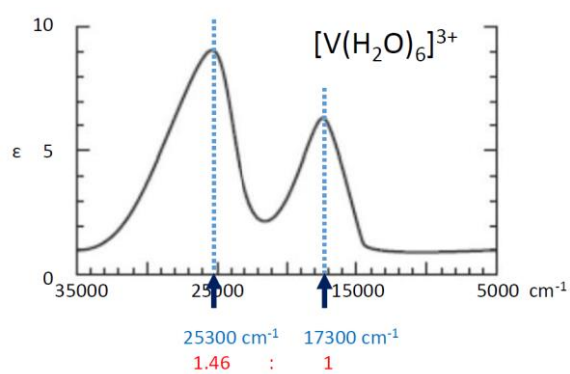
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ および $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ はすべての d 軌道が 1 個の電子で占有され、スピン量子数が $S=5/2$ となる。d-d 遷移により生じる励起状態はかならず基底状態と異なるスピン量子数をもつ。そのような遷移はスピン禁制であり、モル吸光係数がスピン許容の d-d 遷移より著しく小さい。

演習

- (1) 原子価結合法の考え方の下で、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の電子配置を図示せよ。ただし用いる混成軌道を明記せよ。
- (2) 結晶場理論の考え方の下で、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の電子配置を図示せよ。

配布プリント5

田辺菅野ダイアグラム (教科書参照)



V^{3+} 錯体の可視紫外吸収スペクトル

演習 (1) Hund 則を用いて、つぎの電子配置をもつ原子 (イオン) の基底状態の S と L を求めよ。その状態の項記号を答えよ。(d^3 、 d^4)。 (2) それらが正八面体型六配位結晶場におかれたとき、基底状態はどのように分裂するか。田辺菅野ダイアグラムから読み取れ。

配布プリント 6

点群

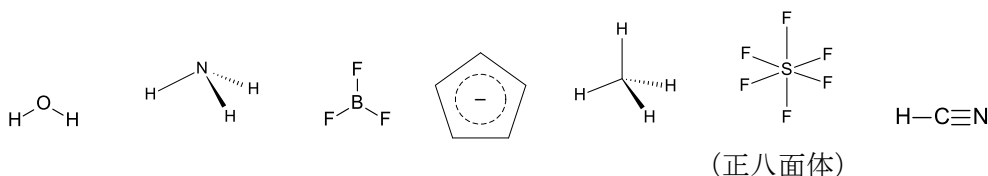
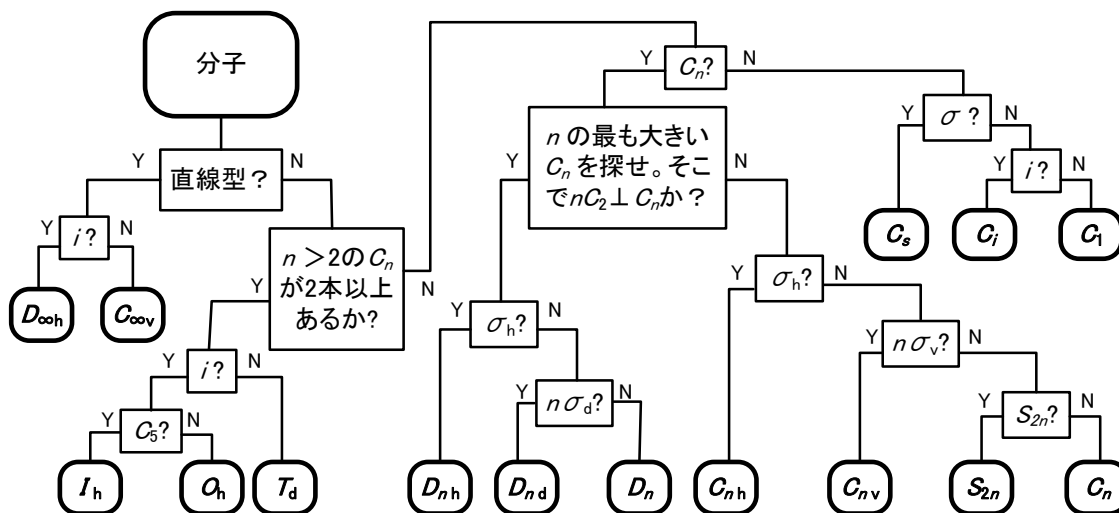
対称操作と対称要素の種類

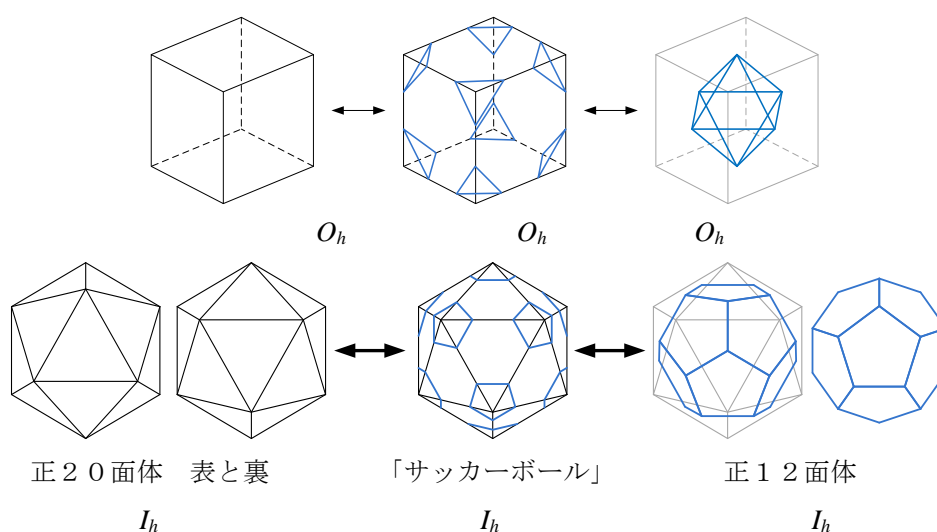
記号	対称要素	対称操作
E		恒等操作 (なにもしない)
C_n	n 回回転軸	$360^\circ/n$ だけ回転する
σ	鏡映面	面に対して面対称に移動
σ_h	(主軸に垂直な)	(h:horizontal)
σ_v	(主軸を含む)	(v:vertical)
σ_d	(隣り合った C_2 または σ_v の間を二分する)	
i	反転中心 (対称心)	点に対して点对称に移動
S_n	n 回回映軸	$360^\circ/n$ だけ回転し、その軸に垂直な面に対し面対称に移動

- ルール
- 異なる C_n があるとき、最大の n を持つものが主軸
 - 複数の C_2 があるとき、 C_2 、 C_2' 、 C_2'' 、などと区別する
 - 主軸を z 軸にとる
 - $S_2 = i$

分子の点群の決めるフローチャート

ここで、各記号は対称要素 (対称操作ではない)





指標表の読み方

点群の種類 対称操作 記号の前の数字は、操作の数を表す

↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓

C_{4v} ($4mm$)	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

それぞれの行が「既約表現」を表す
表中の一つ一つの数字が「指標」

「既約表現」の名前付けのルール

- A 主軸の C_n 操作に対し $\chi = 1$ 対称
- B $\chi = -1$ 反対称
- E 2次元
- T 3次元
- 添字 1 主軸に垂直な C_2 (なければ σ_v) に対し $\chi = 1$ 対称
- 2 $\chi = -1$ 反対称
- 添字 g i に対し $\chi = 1$ 対称
- u $\chi = -1$ 反対称
- プライム ' σ_h に対し $\chi = 1$ 対称
- " $\chi = -1$ 反対称

配布プリント7

指標表に関するいくつかの重要な性質

	R	→		
	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
i	A_1	1	1	1
	A_2	1	1	-1
	E	2	-1	0

← 同じ類に属する操作はまとめる。

- $X^{-1}AX = B$ となる元 X が存在するとき、 A と B は共役である。
→ A と B が同じ類に属する
- 位数 = h = 対称操作の数
- 類の数は既約表現の数に等しい。つまり、指標表は「正方形」

(1) 既約表現の次元 l の二乗の和は位数 h に等しい。

$$\sum_i l_i^2 = h \quad i \text{は既約表現についての和}$$

$$C_{3v}: 1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$$

(2) 既約表現の指標の二乗の和は位数に等しい。

$$\sum_R \{\chi_i(R)\}^2 = h \quad R \text{は操作についての和}$$

$$A_1: 1^2 + 1^2 \times 2 + 1^2 \times 3 = 6$$

$$A_2: 1^2 + 1^2 \times 2 + (-1)^2 \times 3 = 6$$

$$E: 2^2 + (-1)^2 \times 2 + 0^2 \times 3 = 6$$

(3) 既約表現をベクトルと考える。

異なる既約表現がつくるベクトルは直交する。

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0, \quad i \neq j \text{のとき}$$

これらをまとめて、次の定理が導かれる (小直交定理)

可約表現 Γ の中にある既約表現 i がいくつ含まれるか(a_i)を知るには、 Γ と i をそれぞれベクトルと考え、2つの内積を取り、 h で割ればよい。

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R)\chi_\Gamma(R)$$

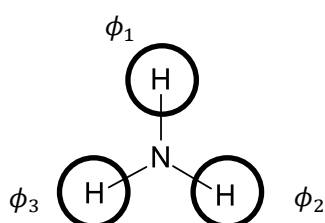
射影演算子

$$\hat{P}_i = \sum_R \chi_i(R) \hat{R}$$

(i : 求めたい既約表現、 \hat{R} : 操作)

任意の基底関数 ϕ に \hat{P}_i を作用させると既約表現 i の SALC ができる。

例 アンモニアの H 原子の 1s 軌道からできる SALC のつくりかた



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

① $\hat{P}_{A_1} \phi_1 \approx \phi_1 + 1(\phi_2 + \phi_3) + 1(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) = 2(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$

規格化して、

$$\Psi_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

② $\hat{P}_E \phi_1 \approx 2\phi_1 - 1(\phi_2 + \phi_3) + 0(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \equiv \Psi_1$

E のもう一つの SALC をもとめる。

$$\hat{P}_E \phi_2 \approx 2\phi_2 - 1(\phi_3 + \phi_1) + 0(\phi_3 + \phi_2 + \phi_1) = 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1 \equiv \Psi_2$$

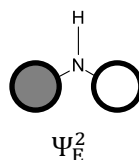
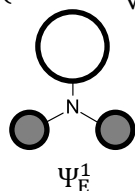
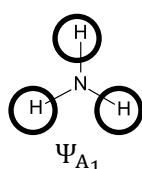
Ψ_1 と Ψ_2 は直交していないので、 Ψ_2 から Ψ_1 の成分を取り除く。

$$\Psi_2 - \frac{(\Psi_1|\Psi_2)}{(\Psi_1|\Psi_1)} \Psi_1 = 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1 - \frac{-3}{6}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) = \frac{3}{2}\phi_2 - \frac{3}{2}\phi_3 \approx \phi_2 - \phi_3$$

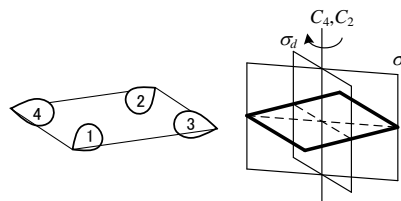
ただし、 $(\Psi_1|\Psi_2) = -2 + 1 - 2 = -3$ 、および $(\Psi_1|\Psi_1) = 4 + 1 + 1$

それぞれ規格化して、

$$\begin{cases} \Psi_E^1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \\ \Psi_E^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3) \end{cases}$$



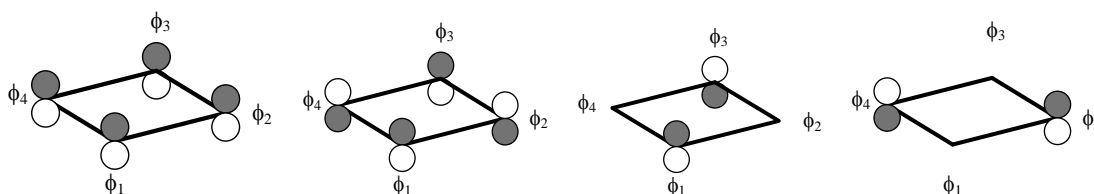
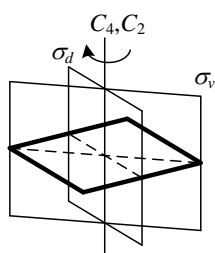
演習 C_{4v} 点群において右図の 4 個の供与電子対軌道から生じる SALC の既約表現を小直交定理を用いて示せ。



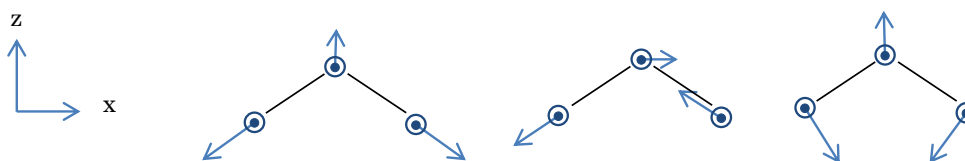
演習 1 : シクロブタジエンアニオンの $2p_z$ 軌道からできる SALC (π 軌道) の既約表現を答えよ。

D_{4h} だが、初めに対称性の低い C_{4v} (部分群) C_{4v} 点群における既約表現を決め、そのあと i (反転中心) に対する対称性 (g か u か) を示せ。

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0



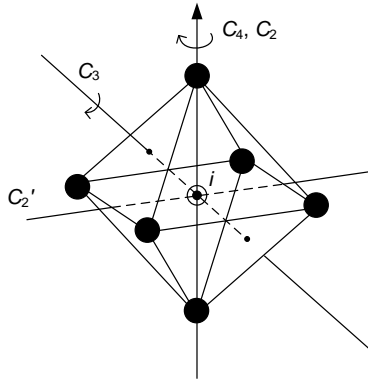
演習 2 : 水分子の点群の基準振動の既約表現を記せ 水 : C_{2v}



C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	
A_2	1	1	-1	-1		R_z
B_1	1	-1	1	-1	x	R_y
B_2	1	-1	-1	1	y	R_x

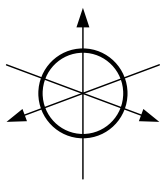
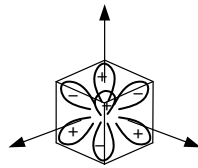
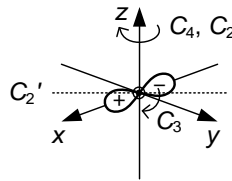
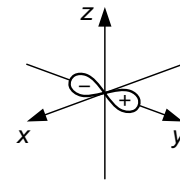
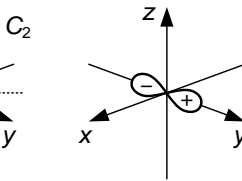
配布プリント 8

金属の軌道と配位子の軌道との相互作用

6 配位 (正八面体型) 錯体: O_h 点群

O	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	$8C_3$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	2	0	-1
T_1	3	1	-1	-1	0
T_2	3	-1	-1	1	0

O 点群 (i を含めない部分群) の指標表

O 群 (カッコ内 O_h 群) における既約表現s 軌道: $A_1 (A_{1g})$  f_{xyz} 軌道: $A_2 (A_{2u})$ p 軌道: T_1 表現 (T_{1u}) d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 軌道: $T_2 (T_{2g})$ (E_g) $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 軌道: E(d_{x²-y²}軌道、d_{z²}軌道が属する既約表現はなにか?)

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_2' = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_3 = ???$$

$$\chi = 2 \quad \chi = 0 \quad \chi = 2 \quad \chi = 0 \quad \chi = ???$$

 \hat{C}_3 によってそれぞれ次のように変換する。

$$d_{x^2-y^2} \text{軌道} \rightarrow d_{z^2-x^2} \text{軌道}$$

d_{z^2} 軌道 \rightarrow d_{y^2} 軌道 ここで d_{z^2} は $d_{\frac{1}{\sqrt{3}}(2z^2-x^2-y^2)}$ の略

$$d_{z^2-x^2} \approx z^2 - x^2 = -\frac{1}{2}\{x^2 - y^2\} + \frac{\sqrt{3}}{2}\left\{\frac{1}{\sqrt{3}}(2z^2 - x^2 - y^2)\right\}$$

$$d_{y^2} \approx \frac{1}{\sqrt{3}}(2y^2 - z^2 - x^2) = -\frac{\sqrt{3}}{2}\{x^2 - y^2\} - \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\sqrt{3}}(2z^2 - x^2 - y^2)\right\}$$

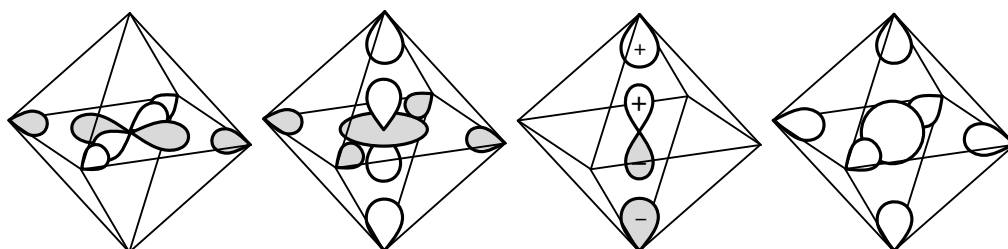
つまり、
$$d_{x^2-y^2} = -\frac{1}{2}d_{x^2-y^2} + \frac{\sqrt{3}}{2}d_{z^2}$$

$$d_{z^2} = -\frac{\sqrt{3}}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2}d_{z^2}$$

よって、
$$\hat{C}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \chi = -1$$

つまり、E 表現に属する (O_h の場合 E_g)

配位子の孤立電子対軌道と金属の軌道からできる結合性軌道

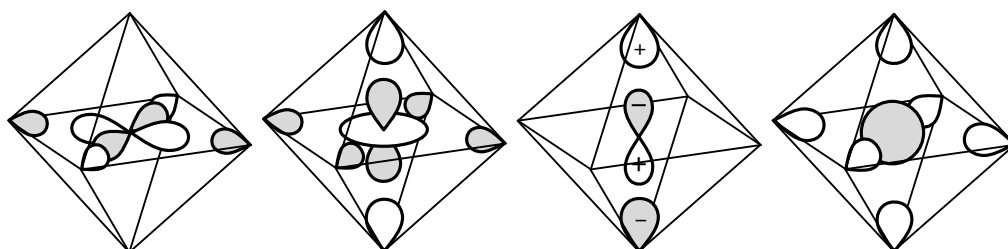


e_g

t_{1u} (p_y, p_y も同様)

a_{1g}

配位子の孤立電子対軌道と金属の軌道からできる反結合性軌道

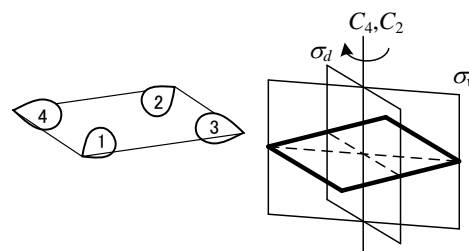


e_g

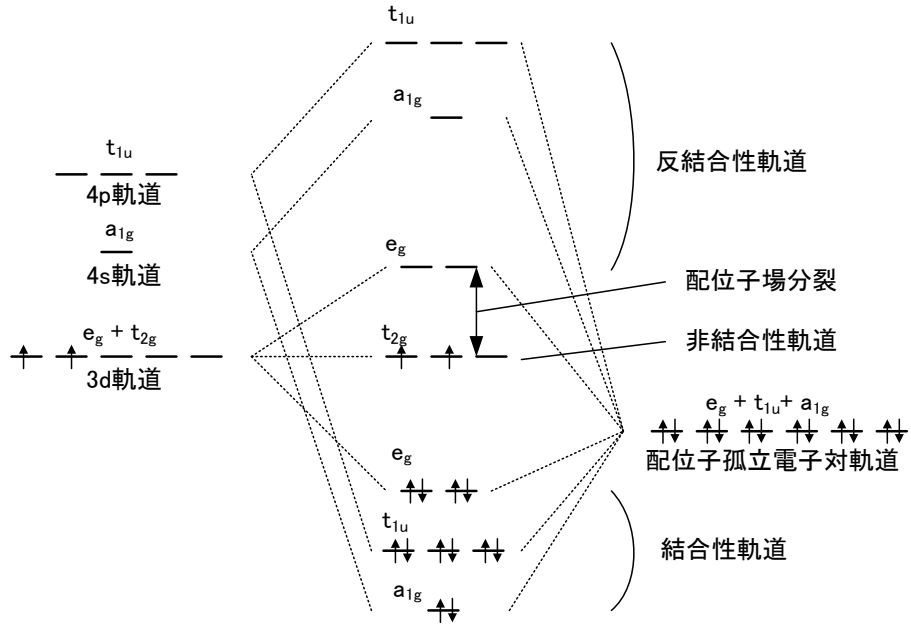
t_{1u} (p_y, p_y も同様)

a_{1g}

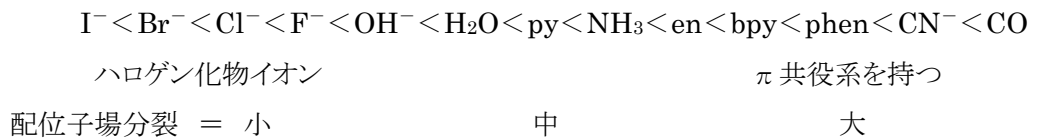
演習 C_{4v} 点群において下記の 4 個の供与電子対軌道から生じる SALC の既約表現を小直交定理を用いて示せ。



金属の軌道と配位子の軌道との相互作用

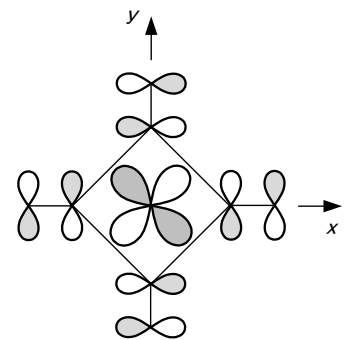
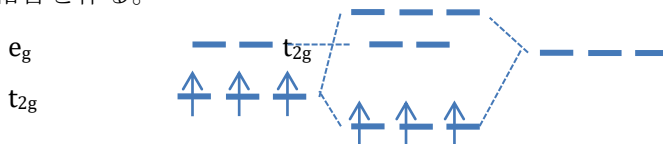


配位子の分光化学系列 (Co 錯体で実験的に決定された)



π 受容性と逆供与

CO、 CN^- 配位子の π^* 軌道と d_{π} 軌道の結合
 金属の t_{2g} 軌道と配位子の π^* 軌道からできる t_{2g} 軌道が結合を作る。



配位子は「π 受容性」を持つ。金属から配位子へ「逆供与」がおきている。

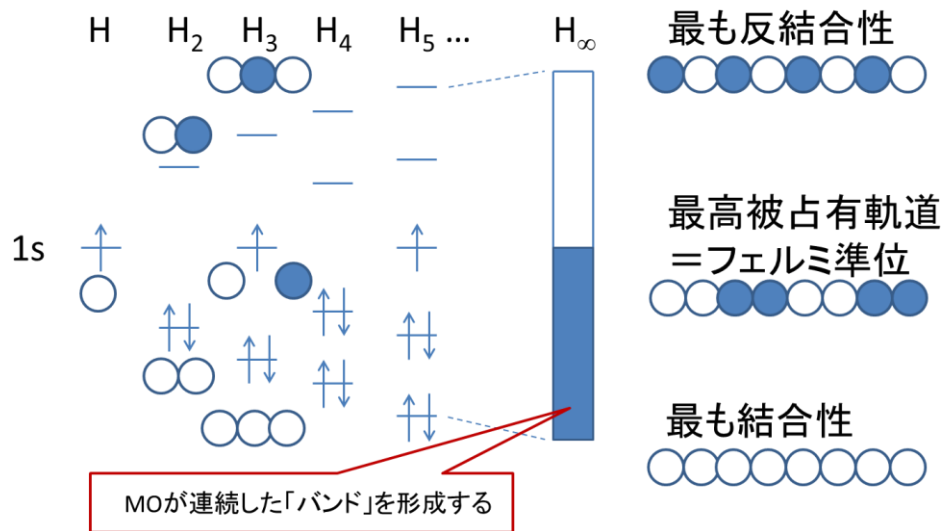
σ 供与性(e_{σ})、 π 受容性($e_{\pi} < 0$)、 π 供与性($e_{\pi} > 0$)

e_{σ} : $Br^- < Cl^- < py < H_2O < NH_3 < F^- < OH^- < CN^-$

e_{π} : $CN^- < py < NH_3 < Br^- < H_2O < Cl^- < F^- < OH^-$

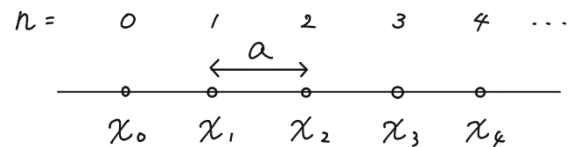
(-) 0 (+)

水素原子の一次元鎖



Bloch関数
$$\psi_k = \sum_n e^{ikna} \chi_n$$

k : 波数ベクトル
 a : 原子間距離
 n : 原子の番号 = 0, 1, 2, 3, ...



$k = 0$ の場合
$$\psi_0 = \sum_n e^{i0} \chi_n = \sum_n \chi_n$$

$$= \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$



最も結合性

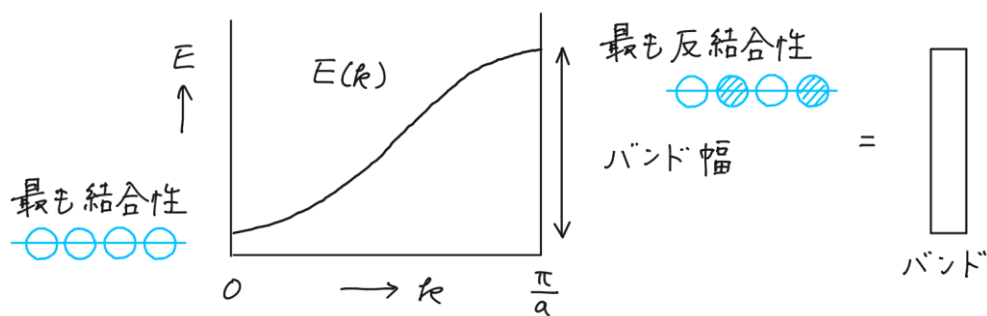
$k = \frac{\pi}{a}$ の場合
$$\psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{i\pi n} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n$$

$$= \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$



最も反結合性

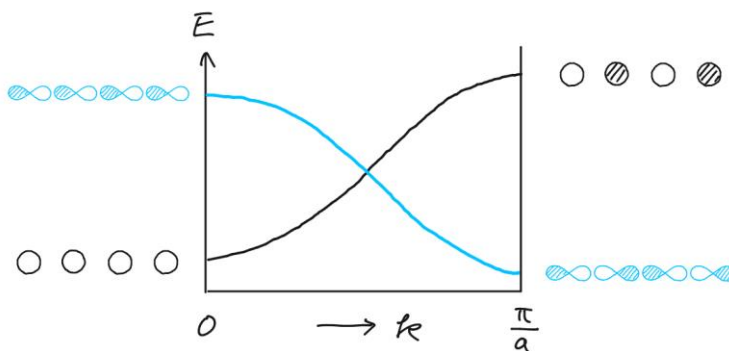
その他の場合: $k = 0 \sim \frac{\pi}{a}$ の間に相当する



k は $0 \sim \frac{\pi}{a}$ の値をとる
 準位のエネルギー E は k に対して単調増加

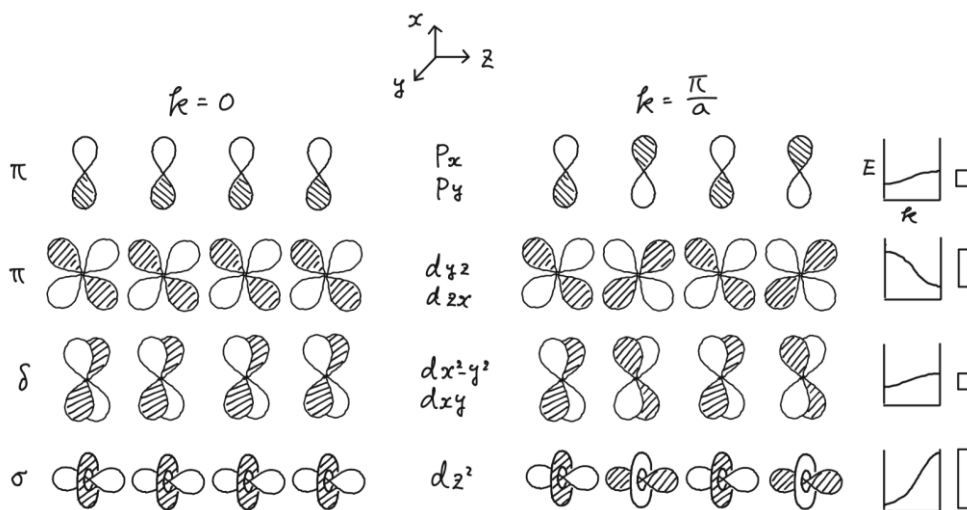
実際には、 k は $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ の値をとり、これを「第一 Brillouin ゾーン」と呼ぶ。
 $E(-k) = E(k)$ なので、ここでは $0 \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ の領域だけ表示する。

準位エネルギーの k 依存性 原子軌道の形状によって異なる。



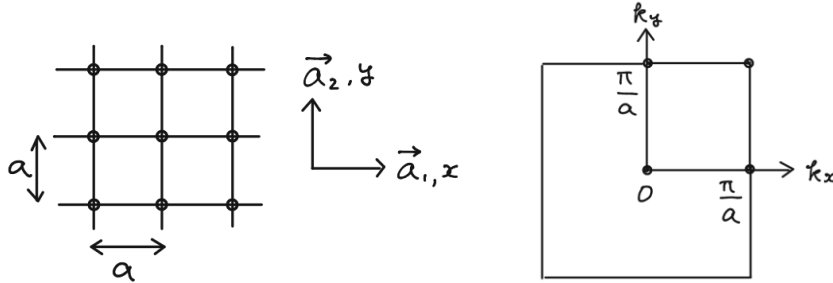
Bloch 関数の形

バンド幅、 E vs k は単調増加か単調減少か？



配布プリント 10

水素原子の二次元格子



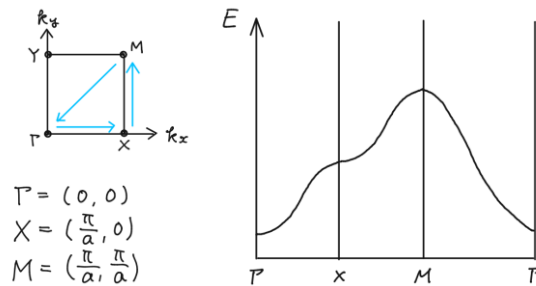
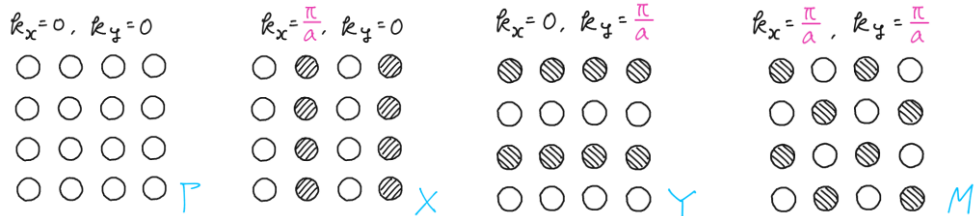
格子が正方格子 ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$) のとき、
Brillouin ゾーンは、 $0 \leq |k_x| \leq \frac{\pi}{a}$ 、 $0 \leq |k_y| \leq \frac{\pi}{a}$ で、正方形

一次元の Bloch 関数

$$\psi_k = \sum_n e^{ikna} \chi_n$$

二次元の Bloch 関数

$$\psi_{kk'} = \sum_{n'} \sum_n e^{ikna} e^{ik'n'a'} \chi_{nn'}$$



演習 並進ベクトル \vec{a}_x 、 \vec{a}_y で作られる C 原子の正方格子 ($|\vec{a}_x| = |\vec{a}_y| = a$) を考える。

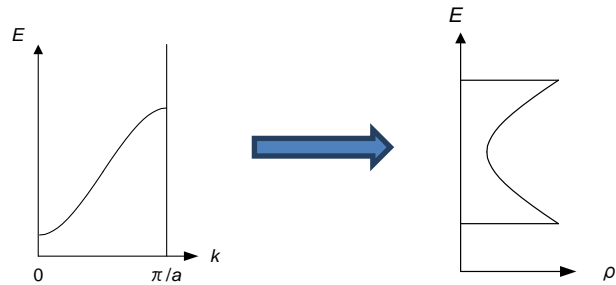
(1) $2p_x$ 軌道でできる Bloch 関数の概形を、波数ベクトルが次の場合についてそれぞれ描け。

$$(k_x, k_y) = (0, 0) : \Gamma, \quad (\frac{\pi}{a}, 0) : X, \quad (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) : M, \quad (0, \frac{\pi}{a}) : Y$$

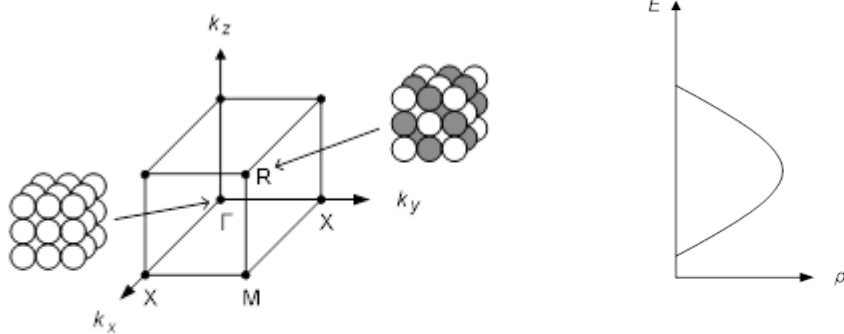
(2) $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$ の経路に沿ってエネルギー順位の変化を書け。

状態密度

ρ : 状態密度 そのエネルギー付近($E+dE$)に軌道がどれだけ存在するかを表す。

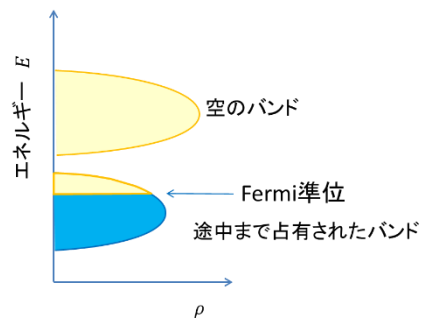


三次元の場合

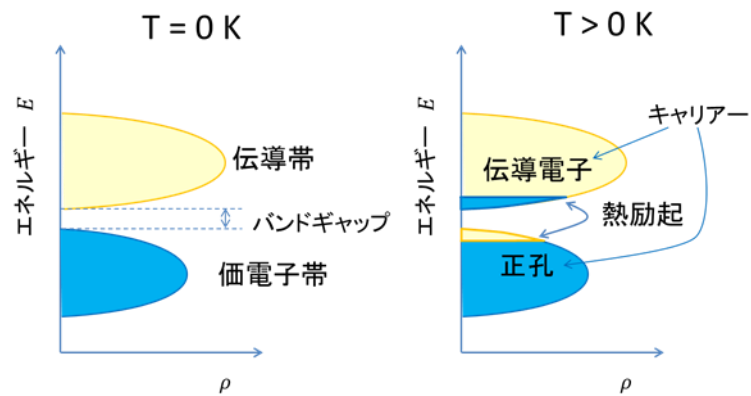


状態密度のエネルギー分布

金属のバンド構造



絶縁体・半導体のバンド構造



配布プリント 11

電気伝導度の温度依存性

$$\sigma = ne\mu$$

n : 電気を運ぶキャリアーの数

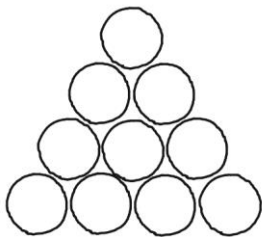
e : キャリアー1個の電荷量 (電気素量)

μ : キャリアーの移動度

金属導体: 温度の上昇に伴い電気伝導度が減少

半導体: 温度の上昇に伴い電気伝導度が急激に増加

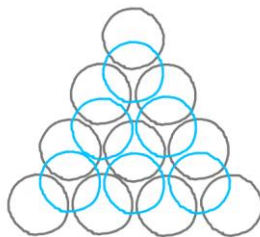
最密充填構造



1層目 A

ABAB...型

ABCABC...型

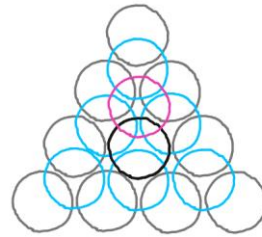


2層目 B

→ 六方最密充填 hcp (hexagonal close packing)

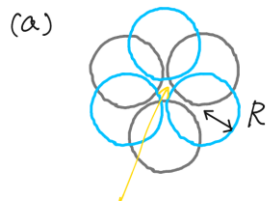
→ 立方最密充填 ccp (cubic close packing)

または 面心立方 fcc (face-centered cubic)

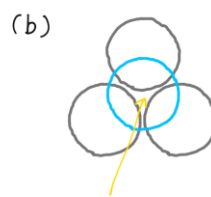


3層目 A or C

最密充填構造の間隙

八面体 間隙 (八面体孔)

0.414R までの球が入れる

四面体 間隙 (四面体孔)

0.225R までの球が入れる

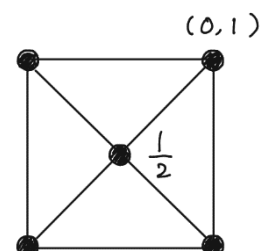
方向の異なる二種類がある

投影図

一つの軸にそって単位格子を見下ろす。

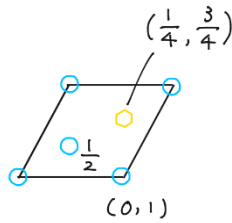
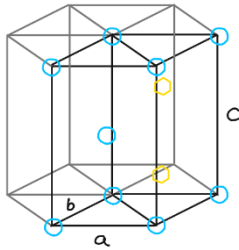
その軸を上に向かう分率座標で原子の位置を示す。

二つ以上が重なるときは()の中に示す。

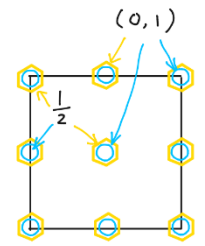
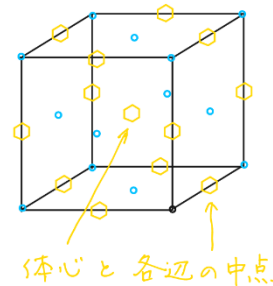


八面体間隙 (八面体孔)

hcp



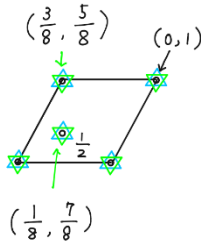
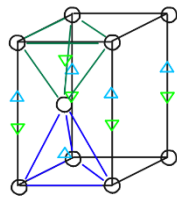
ccp



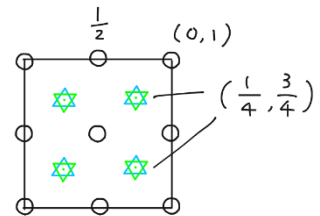
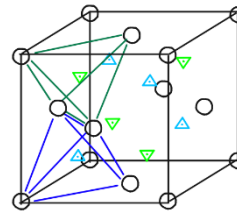
四面体間隙 (四面体孔)

方向が異なる2種類がある

hcp

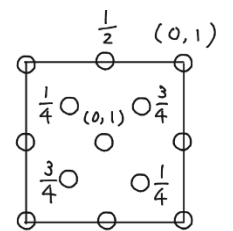
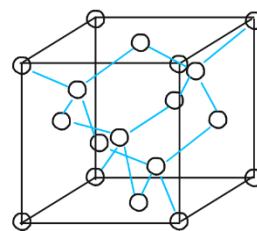


ccp



ダイヤモンド構造

面心立方格子の四面体孔の二種類のうち一方にも原子を置いてできる構造
配位数 = 4



【演習】

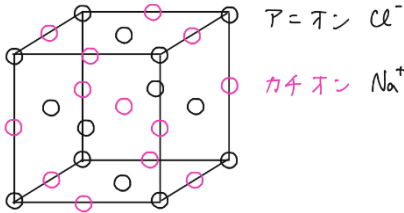
ロンズデーライト(Lonsdaleite)は六方晶系の結晶構造をもつ炭素の同素体である。その結晶構造から六方晶ダイヤモンド(Hexagonal diamond)とも呼ばれる。自然界では、隕石の中から、顕微鏡でしか見えないほど微細な結晶として、ダイヤモンドとともに確認されている。

問題 ロンズデーライト構造は「六方最密充填(hcp)格子の四面体孔の二種類のうち一方にも原子を置いてできる構造」である。この構造を描け。

配布プリント 12

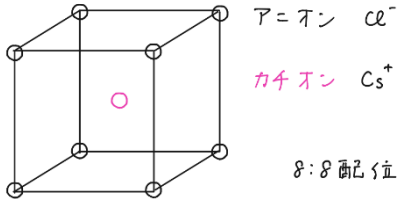
塩化ナトリウム型

アニオンが作る **ccp(fcc)**格子の八面体間隙
をカチオンが占めた構造



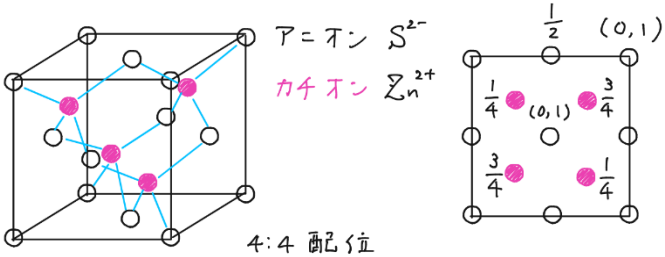
塩化セシウム型

アニオンの単純立方格子の「立方体間隙」
をカチオンが占めた構造



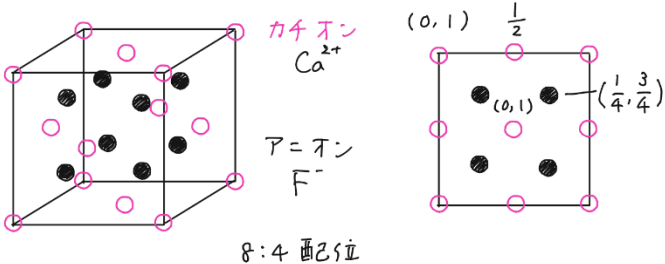
セン亜鉛鉱型 ZnS

アニオンの **ccp** 格子の二種類の四面体孔
のうち一方をカチオンが占めた構造



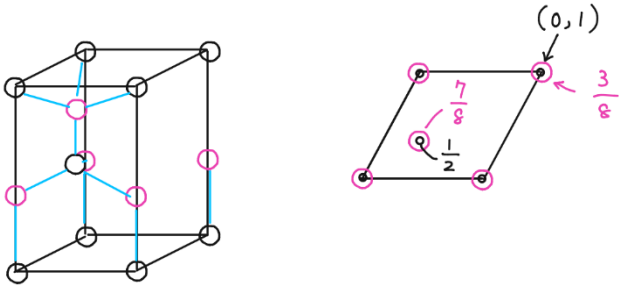
螢石型 CaF_2

カチオンの **ccp** 格子を広げてすべての
四面体孔にアニオンを入れた構造



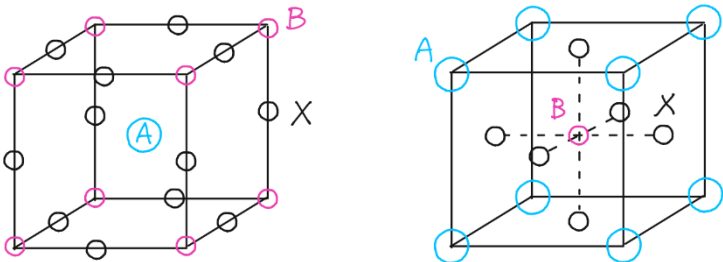
ウルツ鉱型

アニオンの **hcp** 格子を広げて四面体孔
の一方をカチオンが占める。



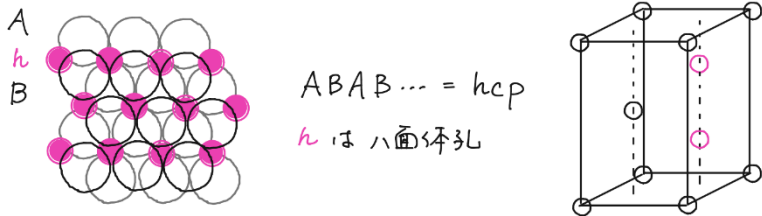
ペロブスカイト型 ABX_3 $CaTiO_3$

A,Bはカチオン、Aのほうが大きいイオン
「Bの単純格子を広げ、各辺にXを置き、中心にAを置く」 または
「Aの単純格子を広げ、各面にXを置き、中心にBを置く」



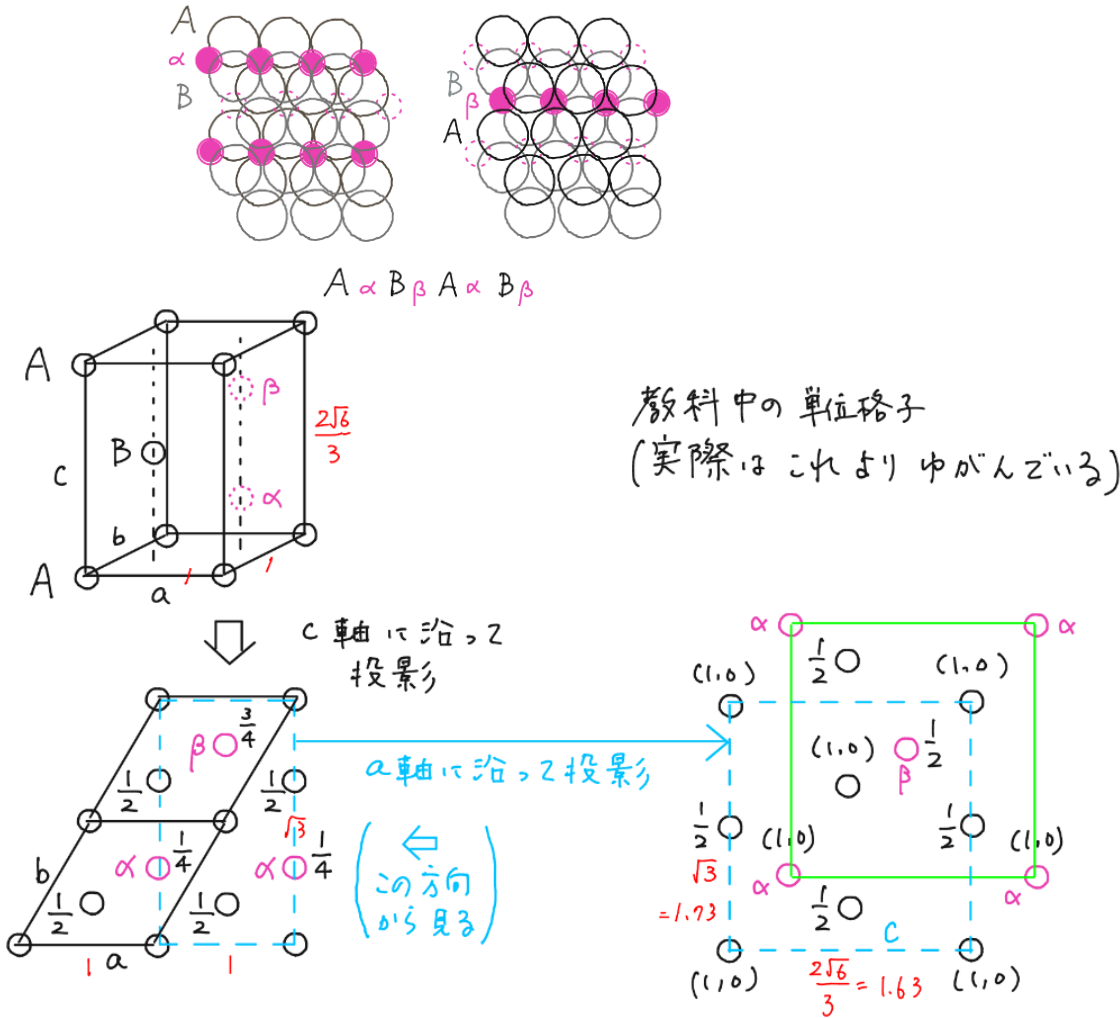
ヒ化ニッケル型構造 NiAs

アニオンのゆがんだ hcp 格子の八面体孔をカチオンが占めた構造



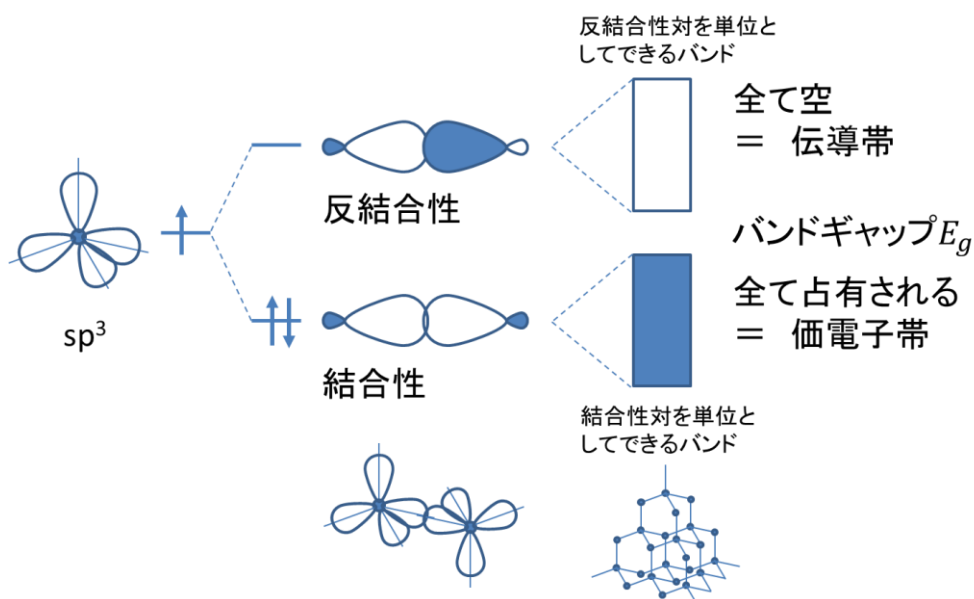
ルチル型構造 TiO₂

アニオンのゆがんだ hcp 格子の八面体孔の半分をカチオンが占めた構造



配布プリント 13

ダイヤモンド構造 (14 族 C, Si, Ge) のバンド構造

14 族ダイヤモンド構造のバンドギャップ E_g

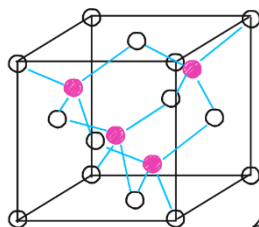
- C (ダイヤモンド) 5.47 eV 絶縁体
- Si 1.11 eV 半導体
- Ge 0.66 eV 半導体
- Sn (α -Sn) 0.1 eV 半導体

化合物半導体

13 族+15 族 GaAs, InSb, GaP など

12 族+16 族 ZnO, CdTe, ZnSe など

どちらもセン亜鉛鉱構造をとる = ダイヤモンド構造と類似構造



価電子の数 → 1 個の原子あたり 4 個 = 14 族元素の場合と同じ
おなじバンド構造を持っている。

組成を変えることでバンドギャップを大きく変化させられる。

化合物半導体のバンドギャップ(eV 単位)

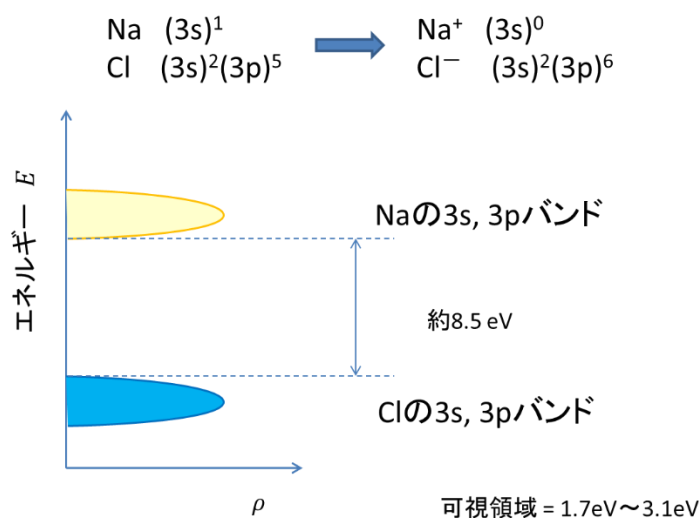
ZnO	3.4	AlP	3.0
ZnS	3.8	AlAs	2.3
ZnSe	2.8	AlSb	1.5
ZnTe	2.4	GaP	2.3
CdO	2.3	GaAs	1.4
CdS	2.45	GaSb	0.7
CdSe	1.8	InP	1.3
CdTe	1.45	InAs	0.3
		InSb	0.2

イオン性固体 (1族+17族、2族+16族)

NaCl など 1族+17族

MgO など 2族+16族

これらはすべて白色、絶縁体 = バンドギャップが大
可視領域(1.7eV~3.1eV)に吸収なし



1族-17族無機固体のバンドギャップ(eV 単位)

LiF	11
LiCl	9.5
NaF	11.5
NaCl	8.5
NaBr	7.5
KF	11
KCl	8.5
KBr	7.5
KI	5.8

【演習】2族-16族無機固体 CaO は、 NaCl 型の結晶構造を持ち、バンドギャップ約 7eV の絶縁体である。
 NaCl のバンド構造の書き方を参考にして、 CaO のバンド構造を書け。