

第5回 光学特性2

分子軌道法と光電子分光法を中心に

- 5.1 共有結合結晶や多原子分子の構造の古典的な考え方
 - 5.2 共有結合結晶や多原子分子の構造に対するポーリングの考え方
 - 5.3 共有結合結晶や多原子分子の構造の量子論的描像による考え方
 - 5.4 光電子分光法
 - 5.5 多原子分子の異性体
- 〔発展〕 分子の構造バリエーションの整理(1)：群論
- 〔発展〕 分子の構造バリエーションの整理(2)：グラフ理論
- 〔発展〕 超原子価化合物

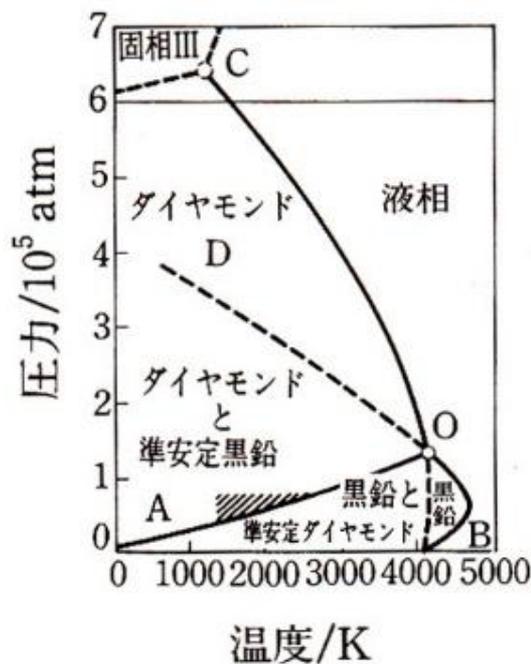
自由エネルギーで比較すると、ダイヤモンドよりもグラファイト（黒鉛）の方が安定な共有結合結晶である。しかし、宝石店で陳列されているダイヤモンドが自発的にグラファイトに相転移する様子はみられない。この理由を考えてみよう。



<https://prtimes.jp/main/html/rd/p/000000320.000026157.html>



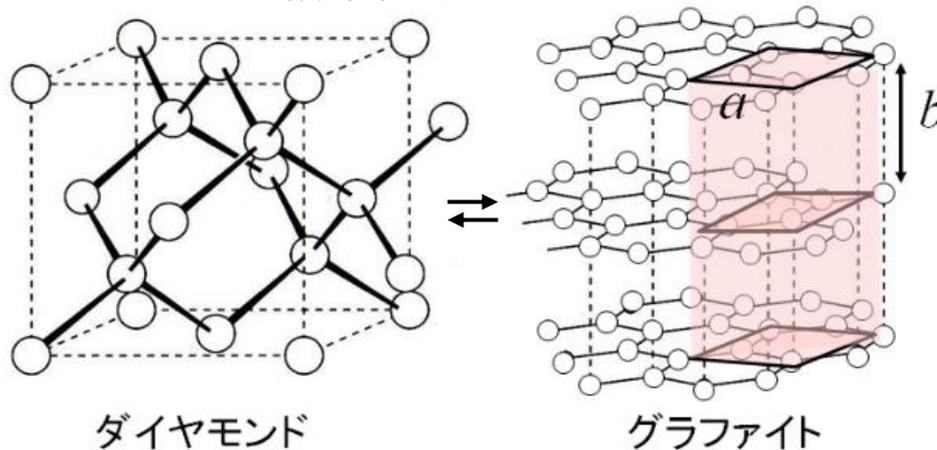
5.1 共有結合結晶や多原子分子の構造の古典的な考え方



渡辺啓「化学熱力学」
(サイエンス社) p.79

物性化学ノート2025 図5-1

相平衡がなりたつ



空間充填率 0.34

およそ0.5

クラペイロン-クラウジウスの式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(\bar{V}_{II} - \bar{V}_I)}$$

- P : 圧力, T : 温度
- \bar{V}_I, \bar{V}_{II} : 相I, 相IIそれぞれのモル体積
(1モルあたりの物質の体積)
- ΔH : 原子 (または分子) の結合組み換えに要するエネルギー変化量



ルイス構造と Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) 則

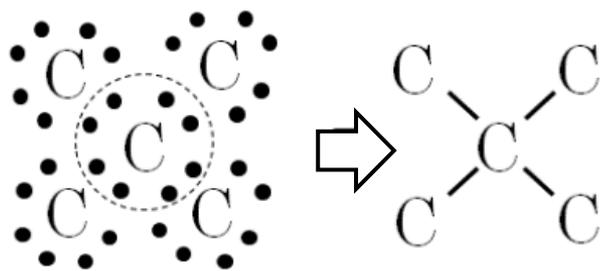
手順1: 価電子（原子内における最外殻の軌道を占める電子）の総数を，原子ごとに求める。

手順2: 結合する原子の間を，電子を対にして直線で結ぶ。

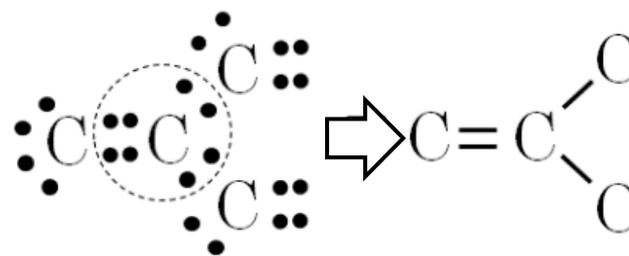
手順3: 残りの電子を分配する。安定な化合物として，水素原子は2個の価電子をもち（デュエット則とよぶ），第2周期の原子は8個の価電子をもつようにする（オクテット則とよぶ）。

手順4: ある原子の周りの立体構造は，電子対の間の反発を最小にするように決まる（VSEPR則）。反発の大きさの順序は，

（非共有電子対どうし） > （非共有電子対と結合電子対） > （結合電子対どうし）とする。ただし，電子対どうしでなす角が 120° より大きくなる場合には，反発を無視できる。



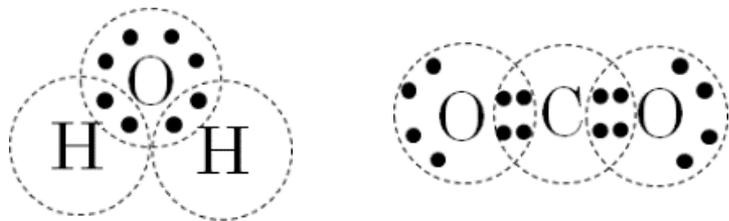
ダイヤモンド（四面体構造）



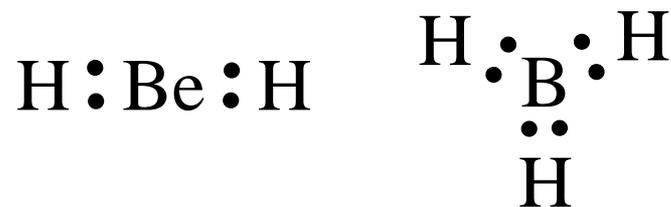
グラファイト（平面構造が多層化）

古典的な考え方では構造を説明できない分子

物性化学ノート2025 p.3欄外



オクテット則を満たす

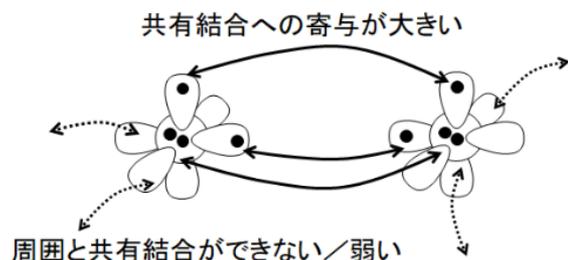
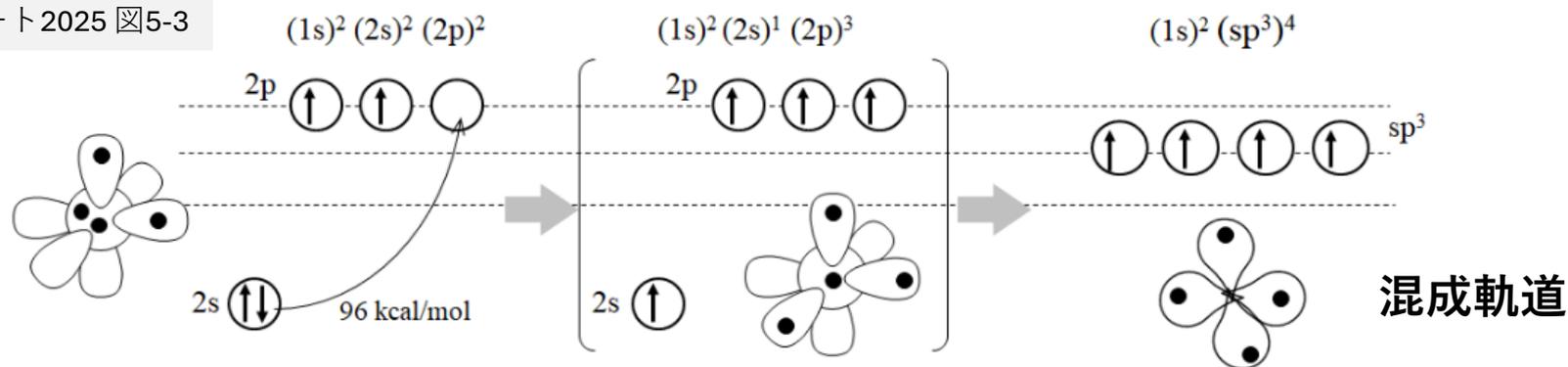


オクテット則を満たさない

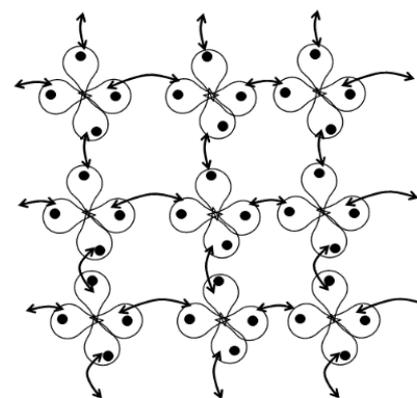
5.2 共有結合結晶や多原子分子の構造に対するポーリングの考え方

物質はよりエネルギーが低い（安定な）状態になるのであれば、「原子どうしが接近するに伴って、原子核どうしをより一層安定化させる電子の定常波を再度原子軌道から補正し、その後に分子軌道を組み立てる」

物性化学ノート2025 図5-3



物性化学ノート2025 p.4欄外

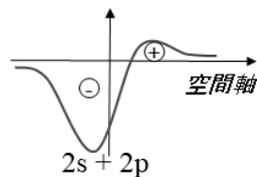
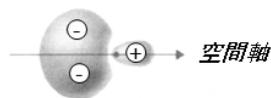
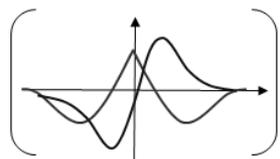
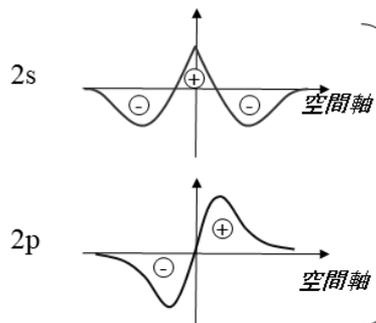


全原子が共有結合して安定化

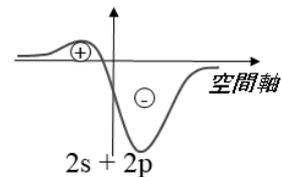
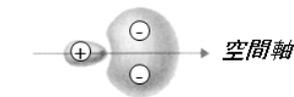
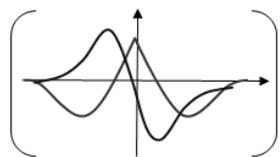
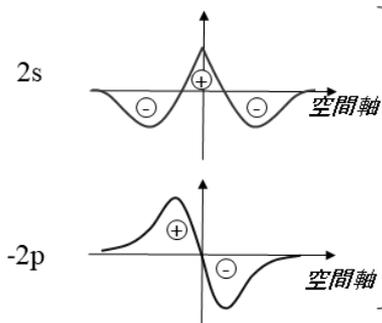
混成軌道の波動関数の形

周囲にある原子の数と価電子によって、混成軌道に関わる原子軌道がきまる

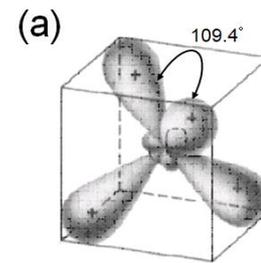
同位相の重ね合わせ



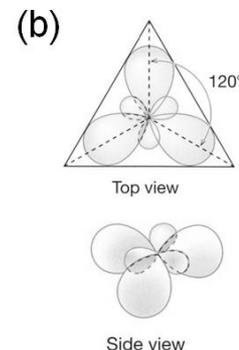
逆位相の重ね合わせ



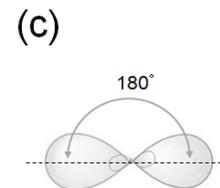
周囲の原子が4個のとき
：四面体構造
(sp^3 混成軌道)



周囲の原子が3個のとき
：平面三角形構造
(sp^2 混成軌道)



周囲の原子が2個のとき
：直線構造
(sp 混成軌道)

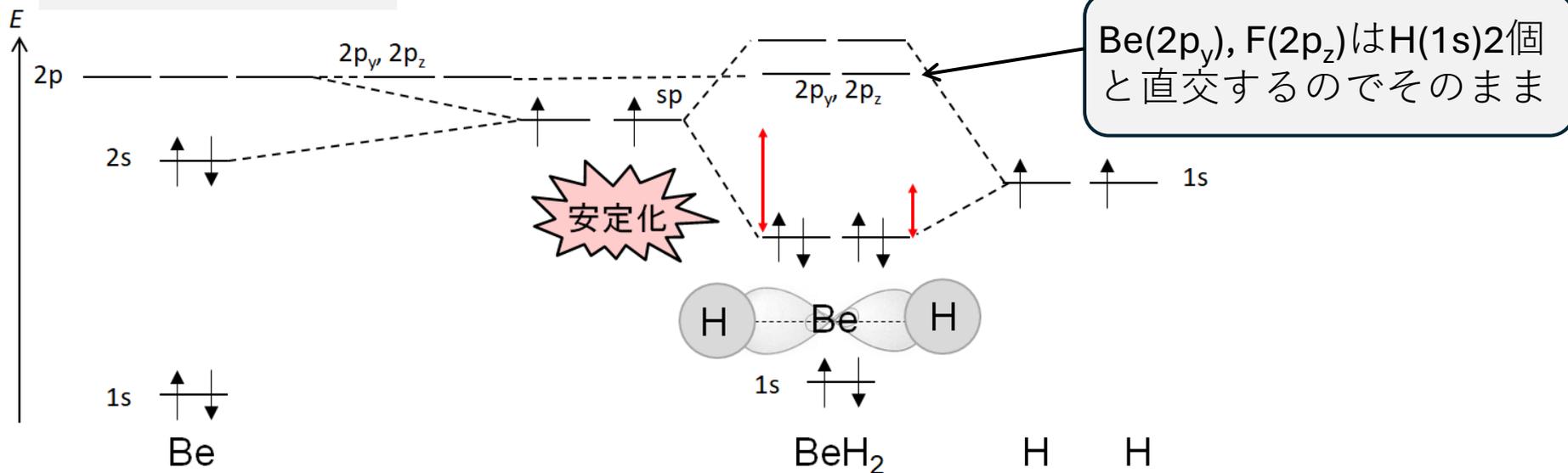


物性化学ノート2025 図5-4

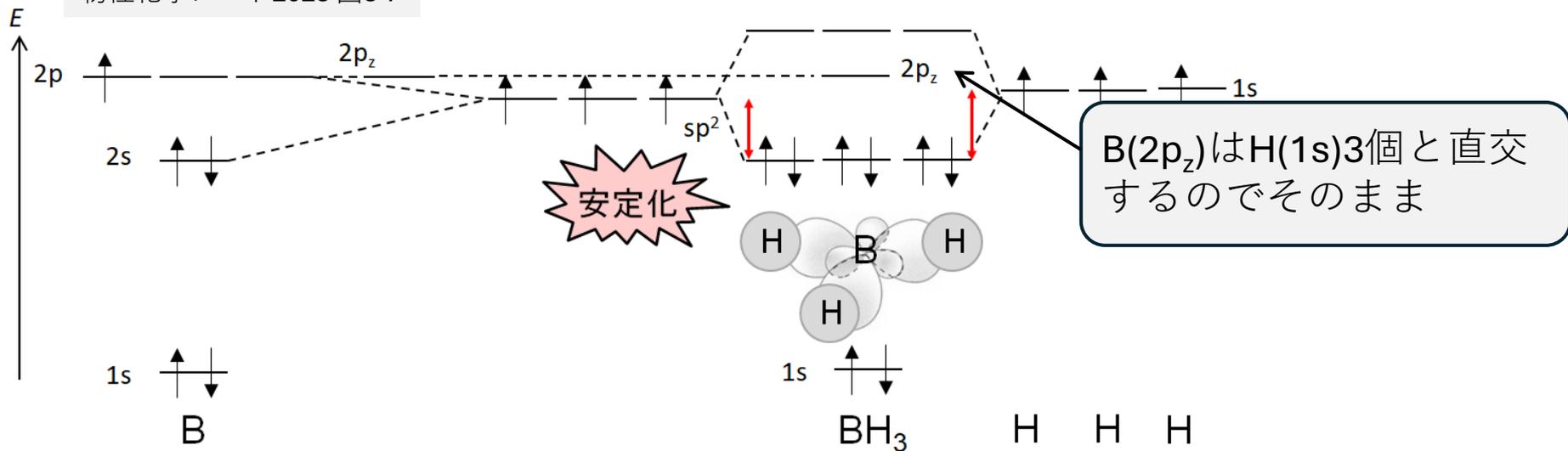
物性化学ノート2025 図5-5

混成軌道による分子構造の説明の例

物性化学ノート2025 図5-6

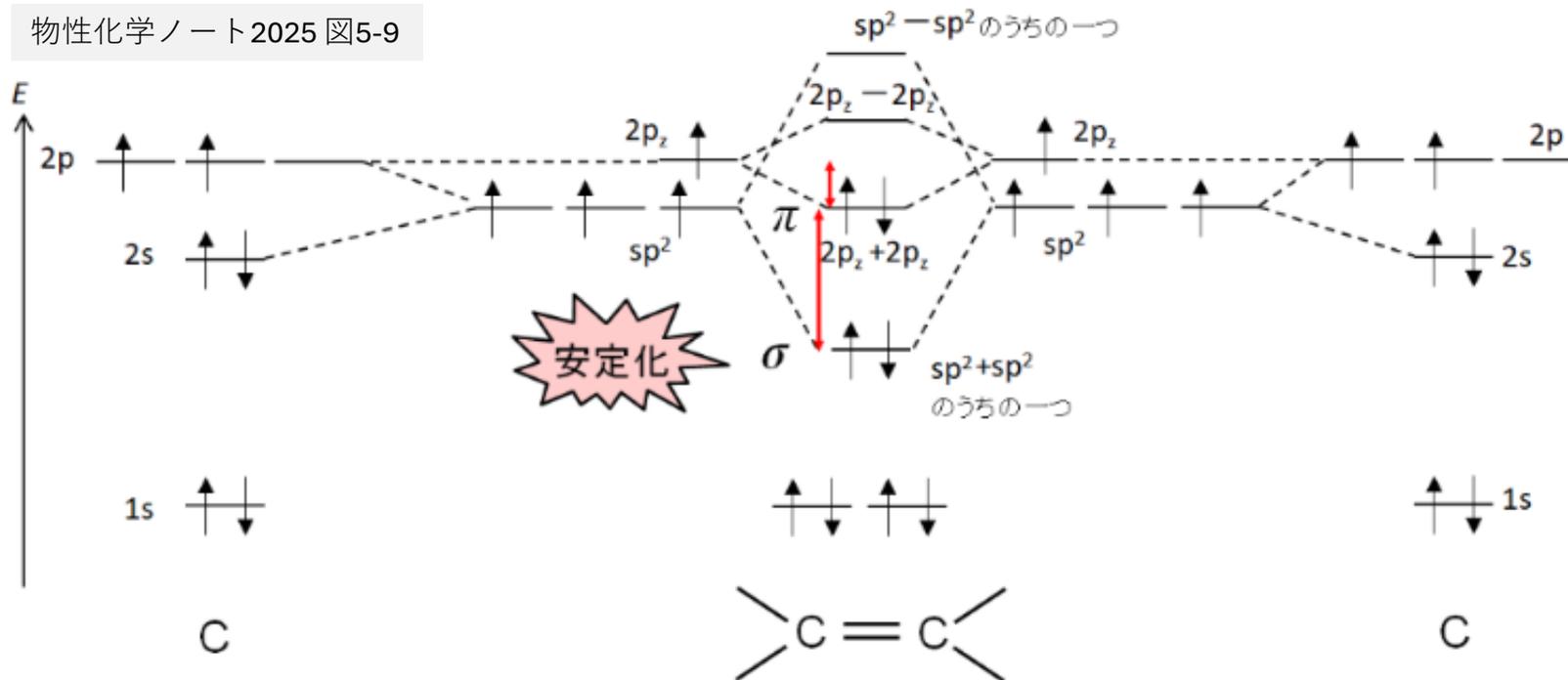


物性化学ノート2025 図5-7

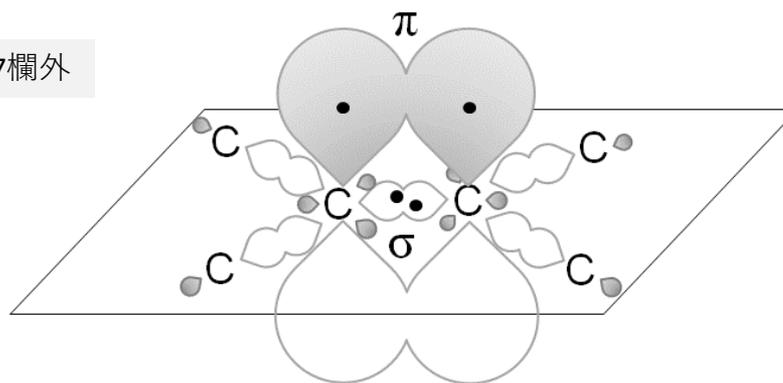


混成軌道による構造の説明の例の続き

物性化学ノート2025 図5-9



物性化学ノート2025 p.7欄外

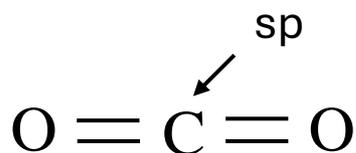


グラファイトの平面構造の鉛直方向にもπ軌道の重ね合わせができています

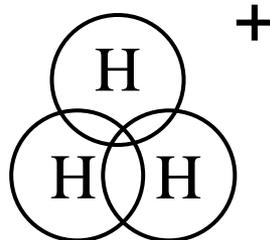
⇒ グラファイトの導電性 (第12回で説明)

ポーリングの考え方では構造を説明できない分子

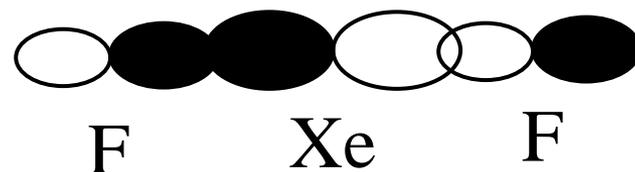
物性化学ノート2025 p.8欄外



直線構造を
混成軌道で
説明できる



s軌道しかない

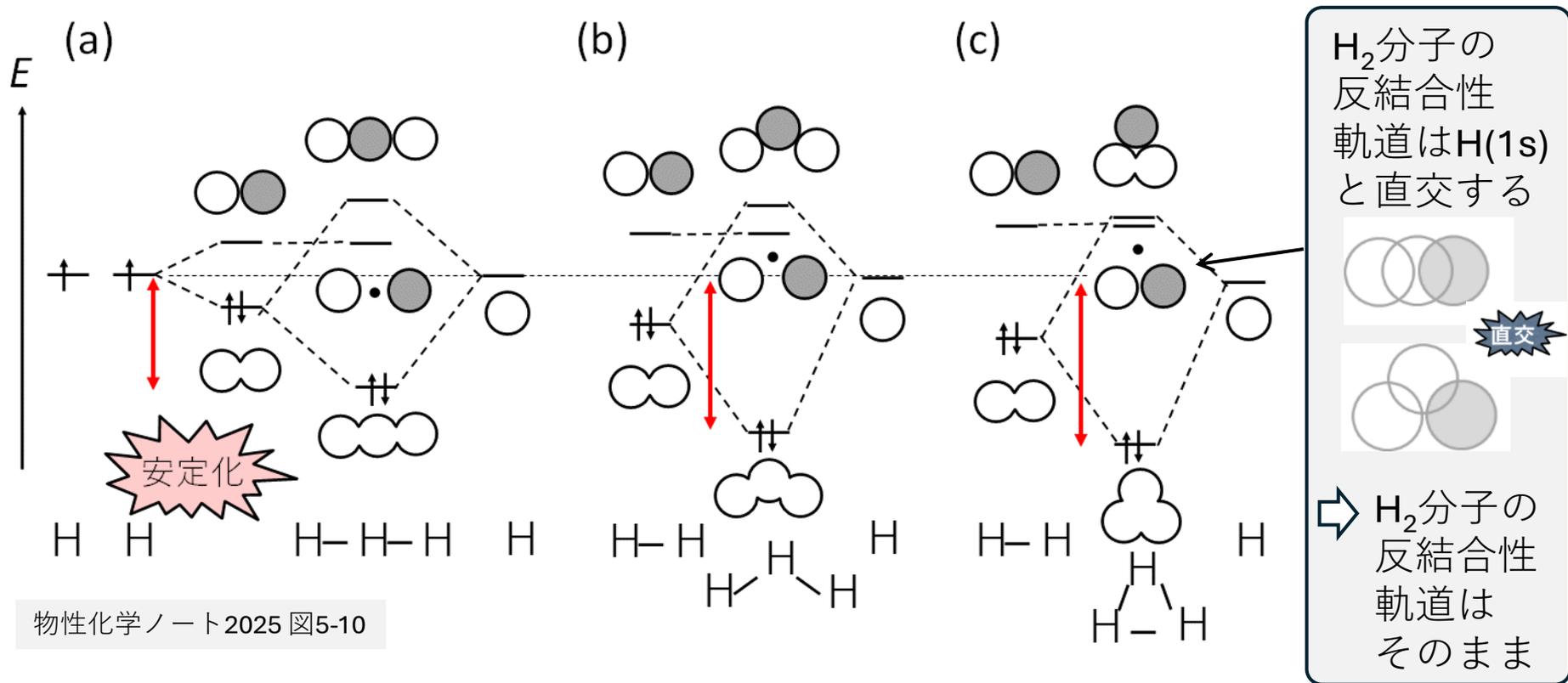


s軌道もp軌道も
閉殻である

5.3 共有結合結晶や多原子分子の構造の量子論的描像による考え方

「共有結合結晶内や分子内の各原子のもつ電子の軌道どうしで重なり領域をより増大させるように共有結合を形成すれば、全原子が安定に結合する（エネルギーが極小化する）」

H_3^+ の場合： H_2 分子軌道の中央に H 原子軌道を重ね合わせる → 電子 2 個を配置する



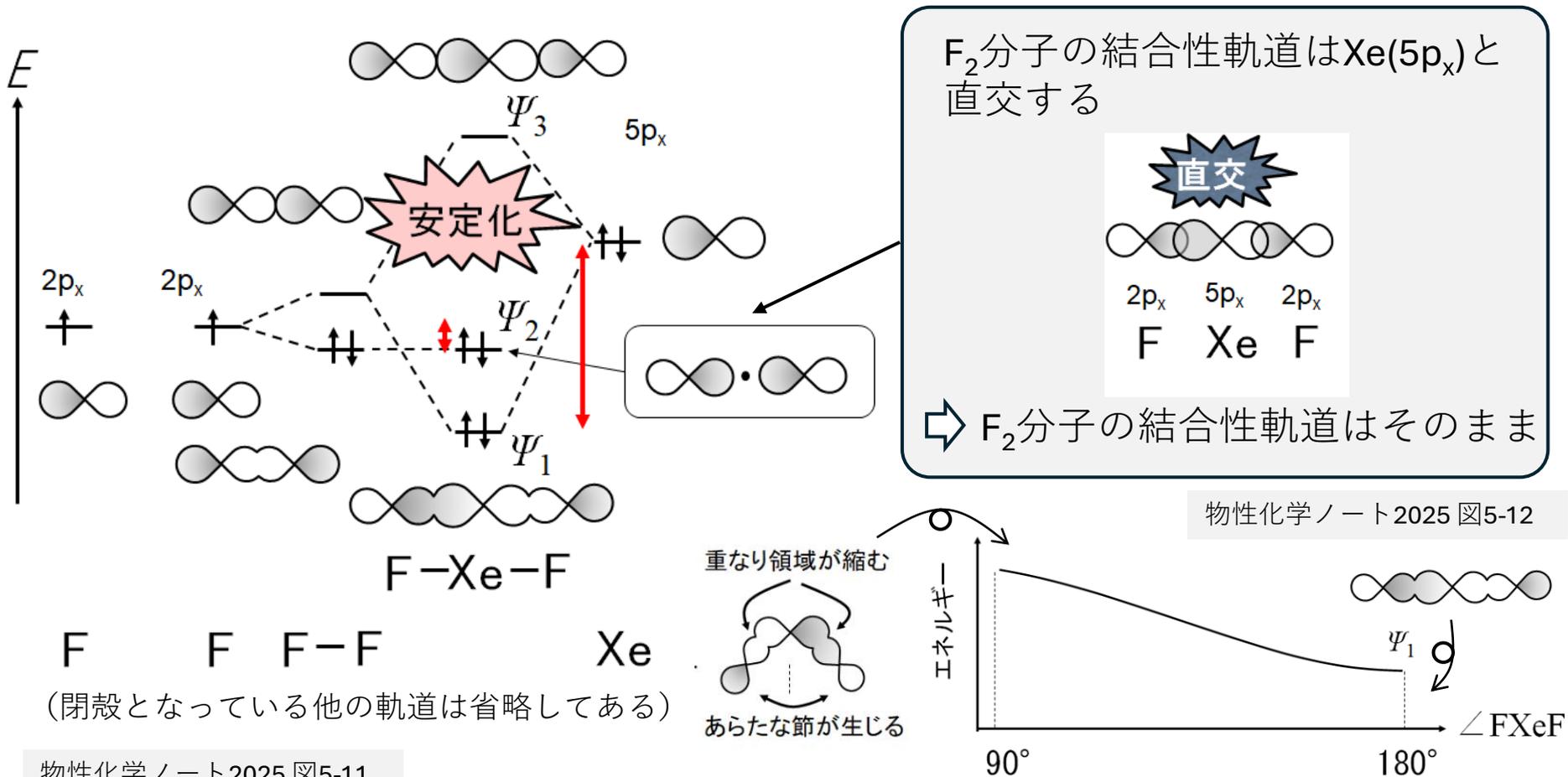
物性化学ノート2025 図5-10



ウォルシュダイアグラム

XeF_2 の場合： F_2 分子軌道の中央にXe原子軌道を重ね合わせる

- 結合に関与する軌道に電子4個を配置する
- $\angle\text{FXeF}$ を変化させたときの各分子軌道のエネルギープロファイルを考えて最安定構造を導く



(閉殻となっている他の軌道は省略してある)

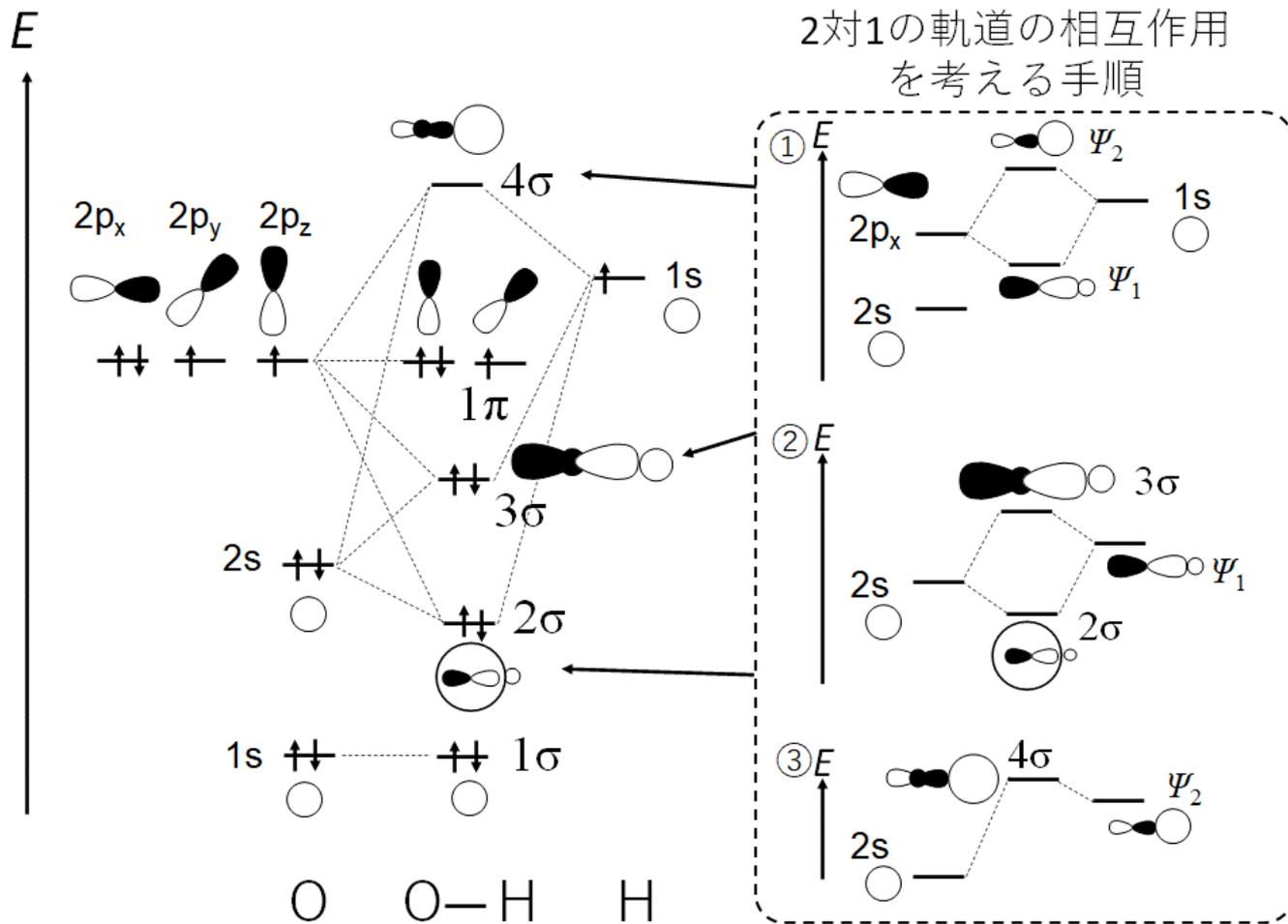
物性化学ノート2025 図5-11



直交しない場合：2対1の軌道の相互作用

異なる原子間でエネルギーの近い軌道どうしから順に重ね合わせる

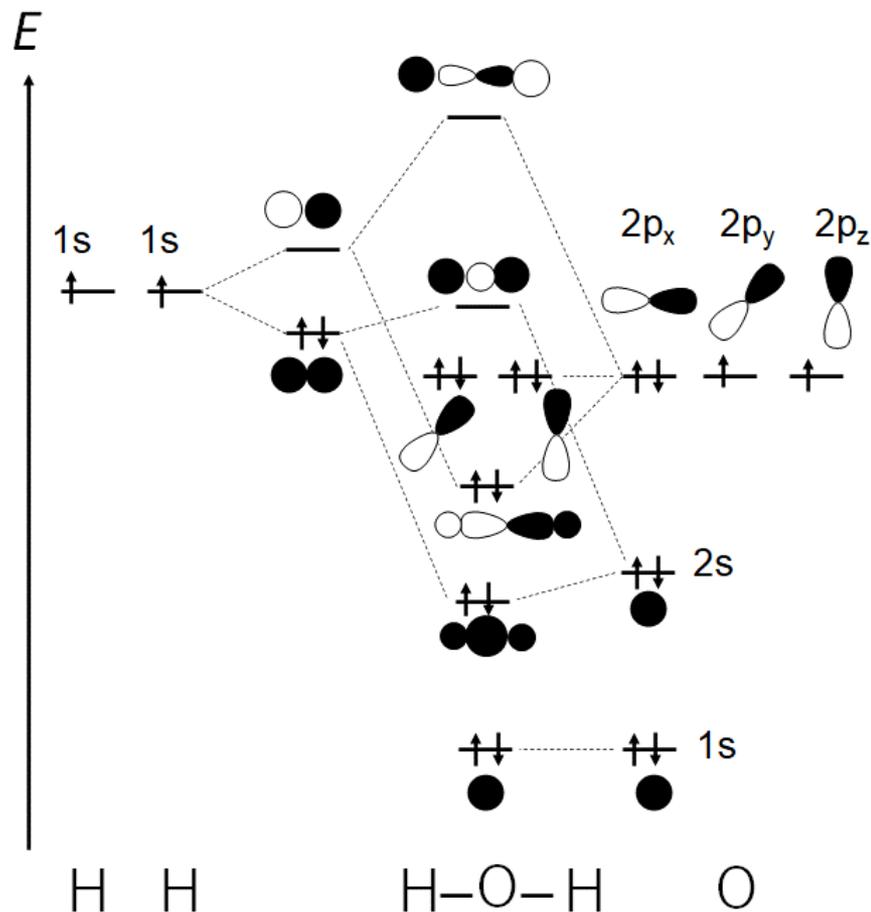
物性化学ノート2025 図5-13



H₂O分子では直線構造が不安定である理由

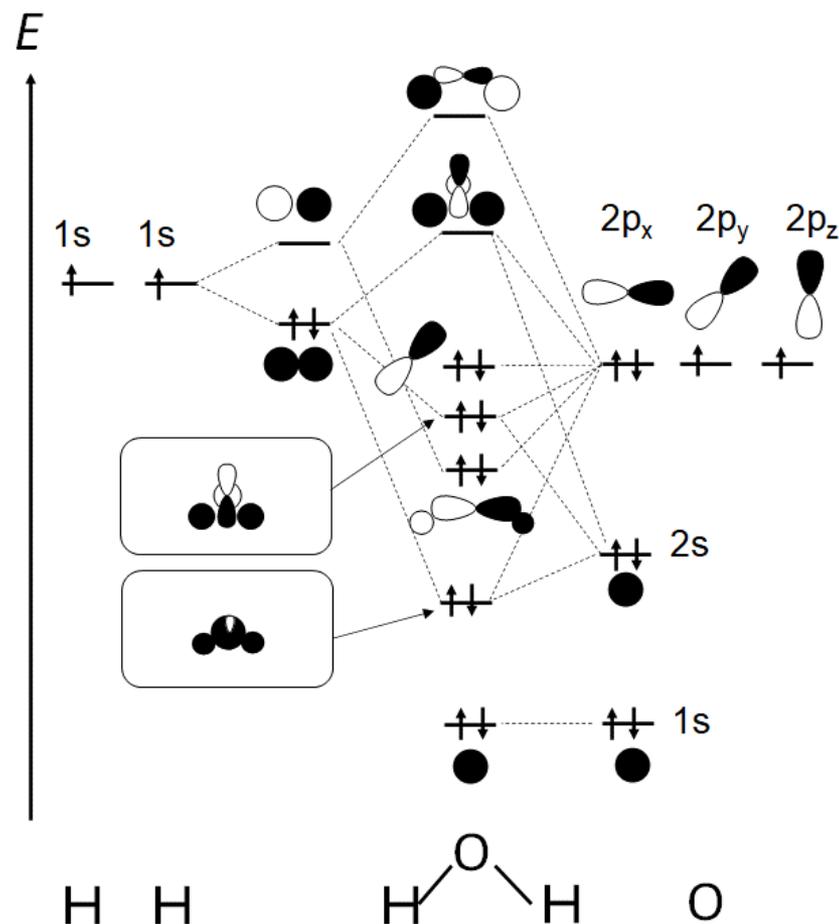
H₂分子軌道の中央にO原子軌道を重ね合わせる → 全電子10個を配置する

直線構造を仮定した場合



物性化学ノート2025 図5-14

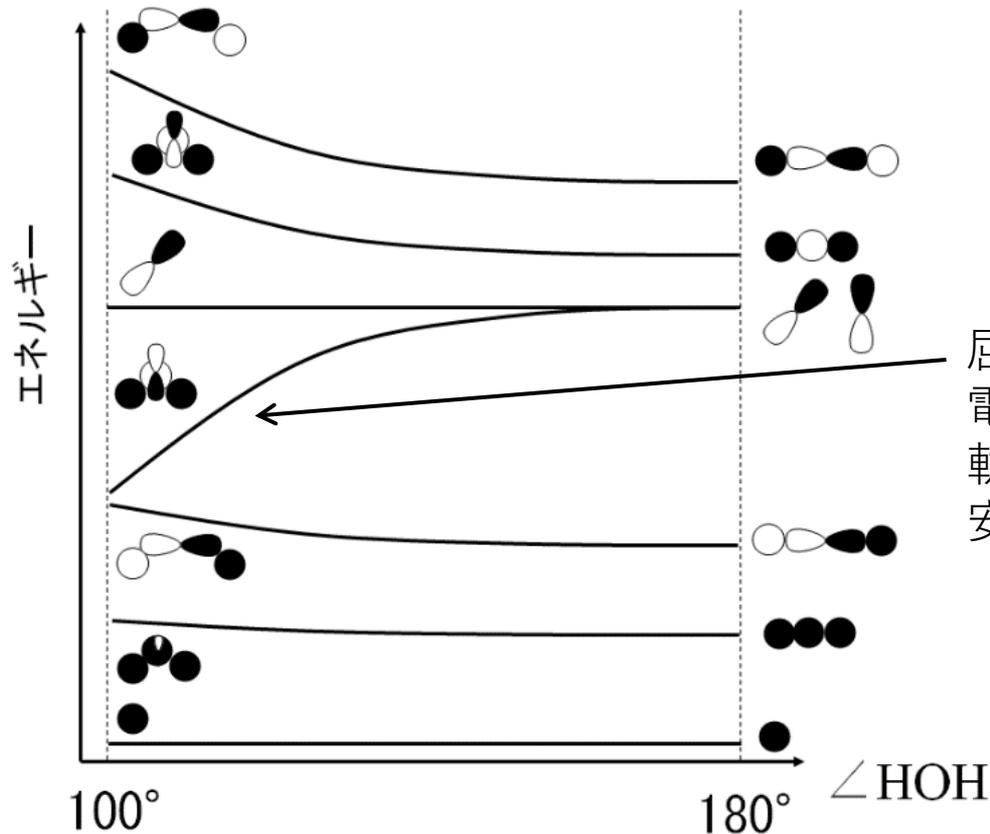
屈曲構造を仮定した場合



物性化学ノート2025 図5-15

H₂O分子では直線構造が不安定である理由の続き

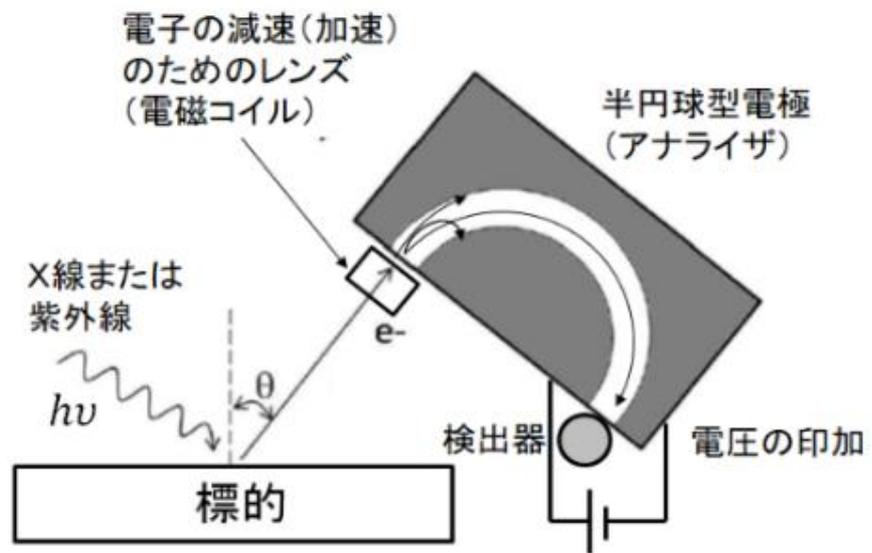
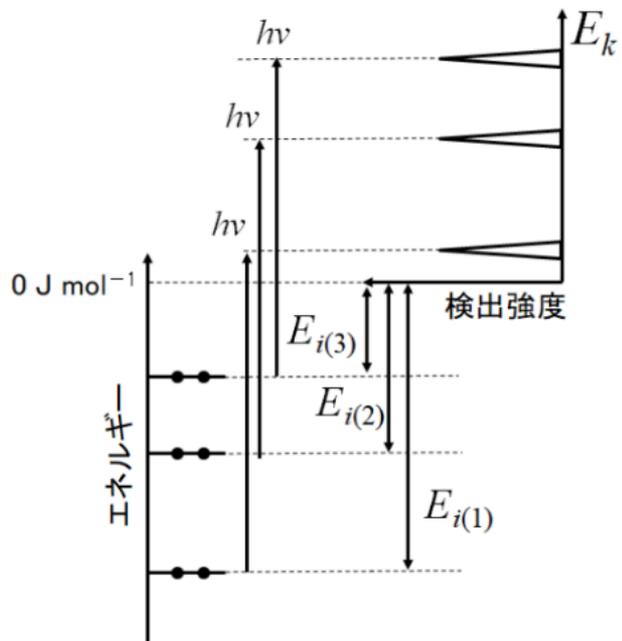
物性化学ノート2025 図5-16



屈曲構造になるのは、
電子対の反発ではなく
軌道の重ね合いによる
安定化が要因

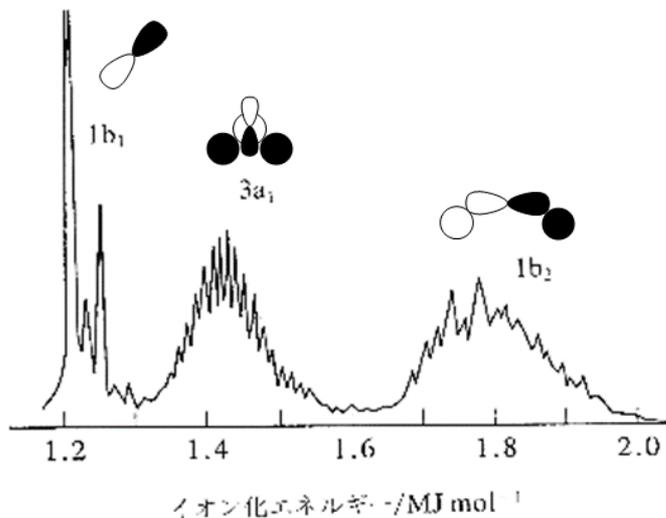
全電子のエネルギーの和 屈曲構造 < 直線構造

5.4 光電子分光法



物性化学ノート2025 図5-17

水分子の光電子スペクトル



物性化学ノート2025 図5-18

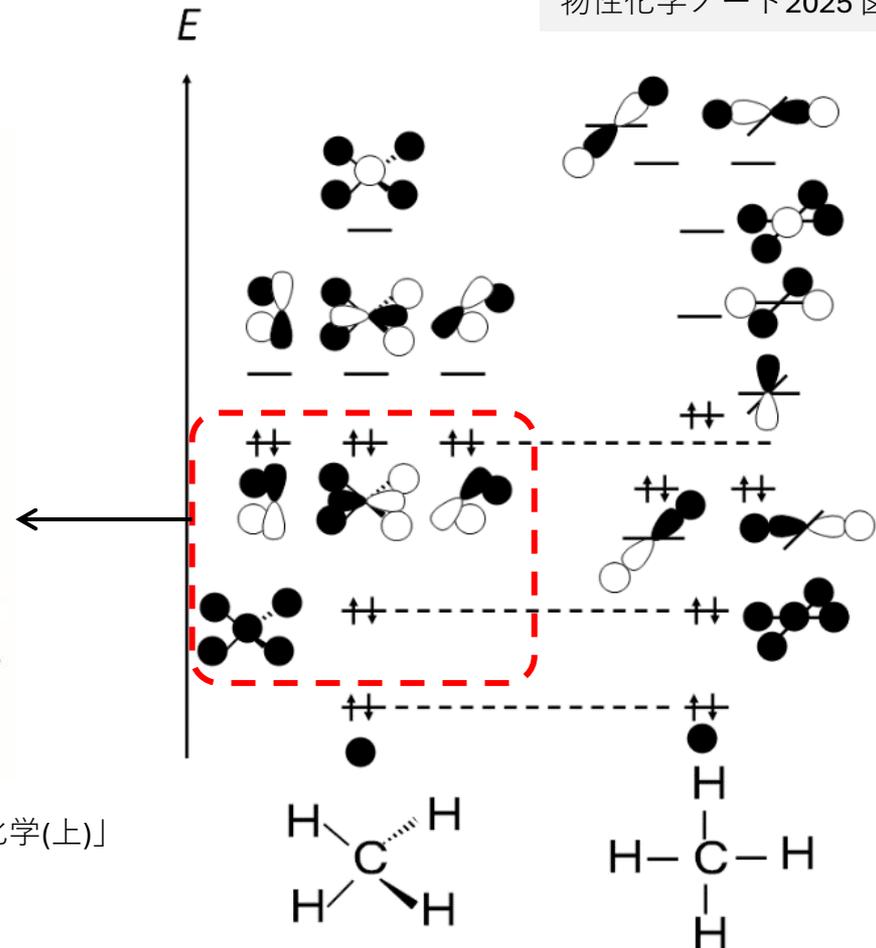
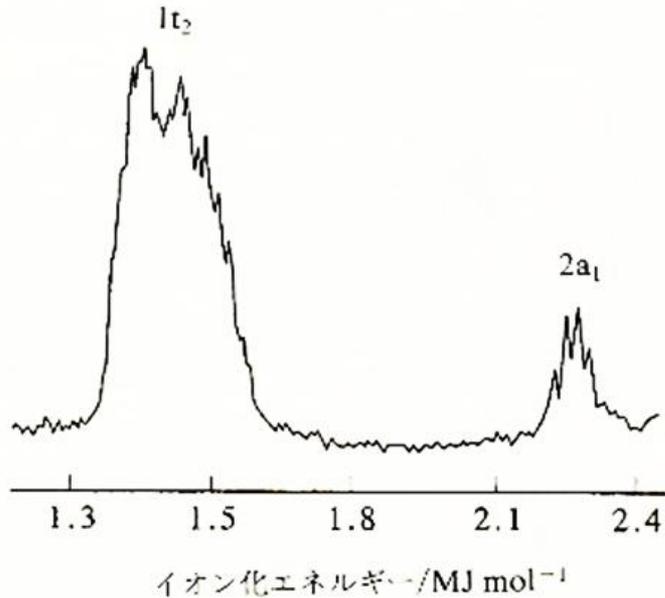
千原・江口・齋藤「マッカーリサイモン物理化学(上)」東京化学同人, p.421.



CH₄分子の光電子スペクトルと分子軌道法

物性化学ノート2025 図5-19

物性化学ノート2025 図5-19



千原・江口・齋藤「マッカーリサイモン物理化学(上)」
東京化学同人, p.422.

四面体構造での4つの等価な単結合ではなく、分子全体におよぶ4種類の分子軌道（節1個の軌道3つと節のない軌道1つ）を8個の価電子がしめている

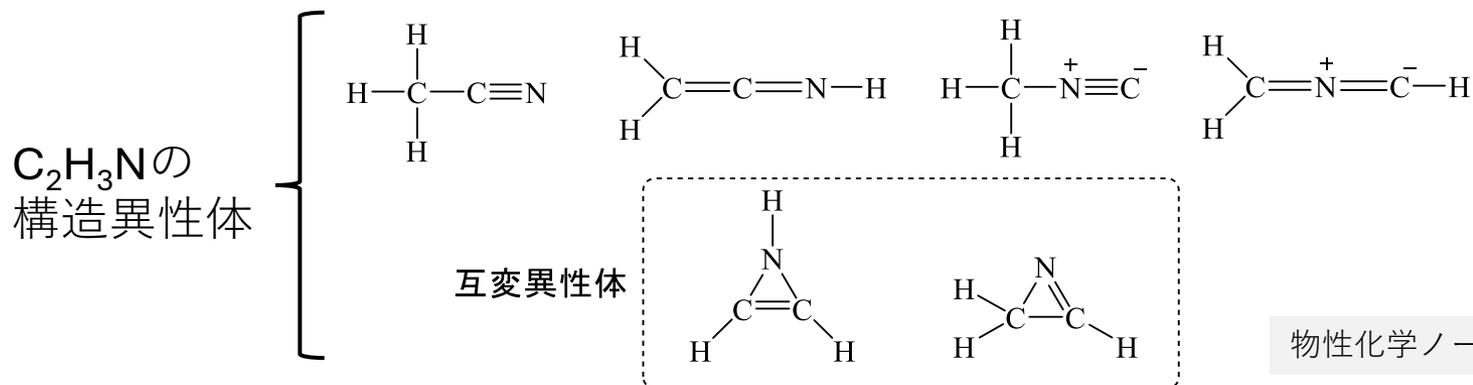


5.5 多原子分子の異性体

異性体（同一の分子式で表されるが性質が異なる分子）

① 原子間の結合状態が異なる分子・・・構造異性体

O原子やN原子に結合するH原子とC=Cの二重結合の配置が入れ替わった関係にある構造異性体・・・互変異性体



② 原子間の結合状態が同じでも原子の空間配置だけが異なる分子・・・立体異性体

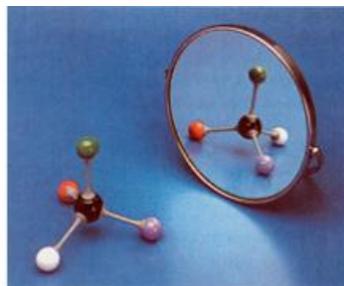
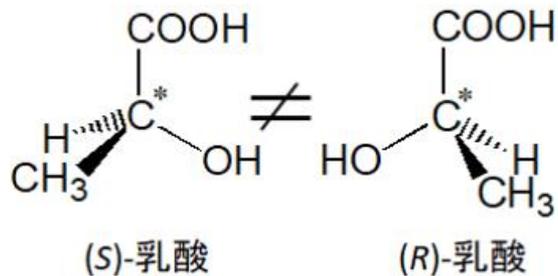
鏡面でうつした関係の立体構造・・・鏡像異性体

単結合の回りで回転させた関係の立体構造・・・回転異性体

二重結合や環構造をもつ分子の立体構造・・・幾何異性体

鏡像異性体

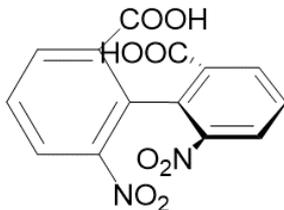
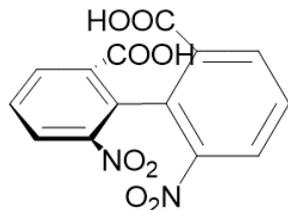
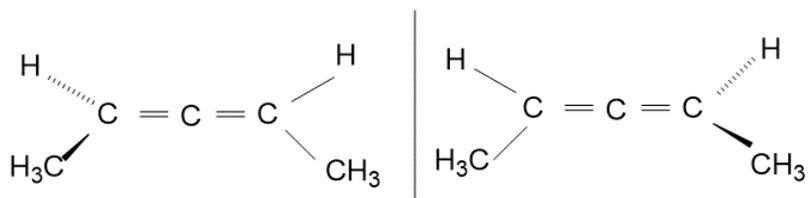
不斉炭素原子が存在する場合



物性化学ノート2025 図5-24

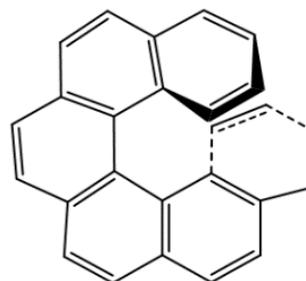
不斉炭素原子が存在しない場合

軸不斉

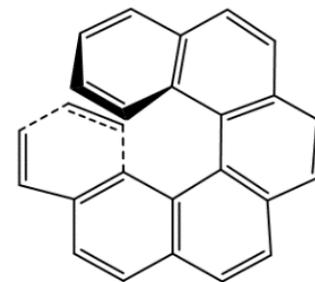


物性化学ノート2025 図5-26

面不斉



Λ-異性体



Δ-異性体

物性化学ノート2025 図5-27

回転異性体

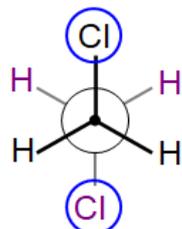
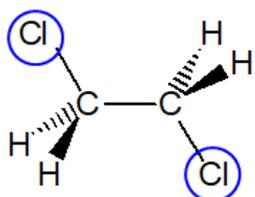
1,2-ジクロロエタンの回転異性体と赤外吸収スペクトル

物性化学ノート2025 図5-29

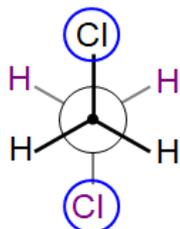
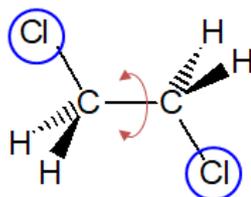
固体

液体

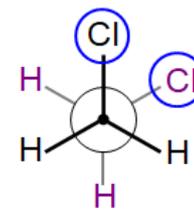
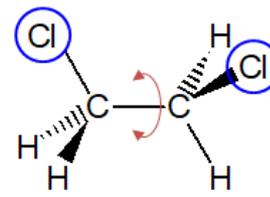
ニューマン
投影式



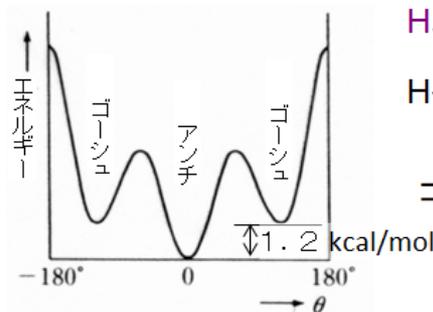
アンチ型
(トランス型)



アンチ型
(トランス型)

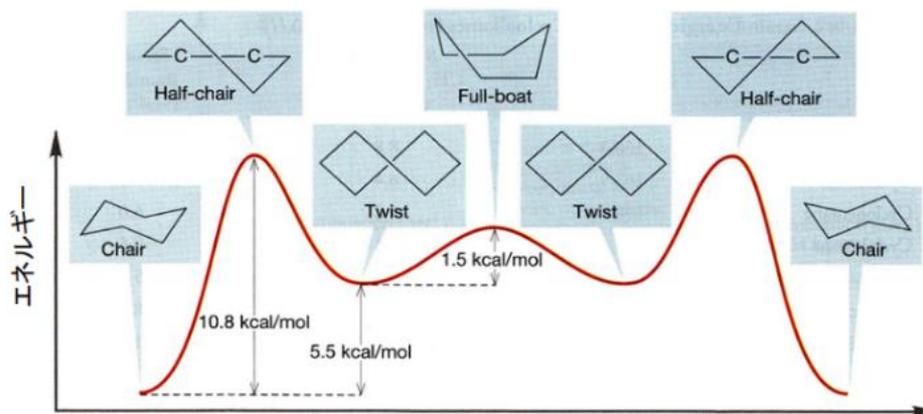
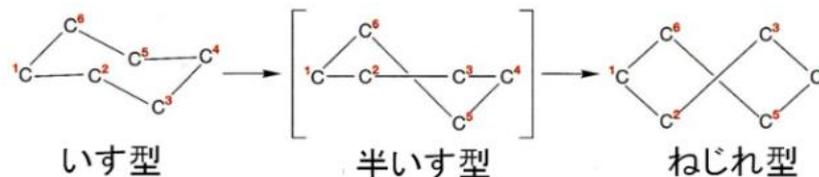


ゴーシュ型



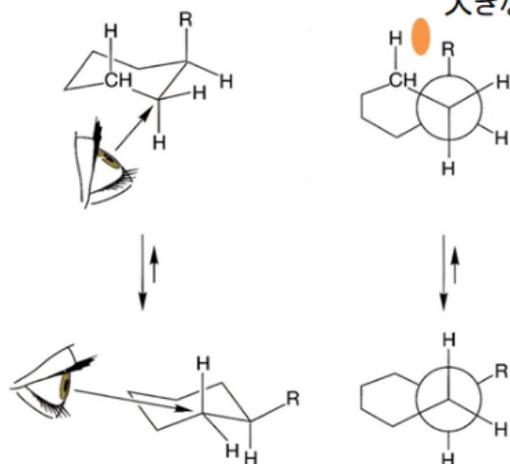
シクロヘキサンの環反転

物性化学ノート2025 図5-31



物性化学ノート2025 図5-32

大きな立体反発 (1,3-ジアキシャル相互作用)



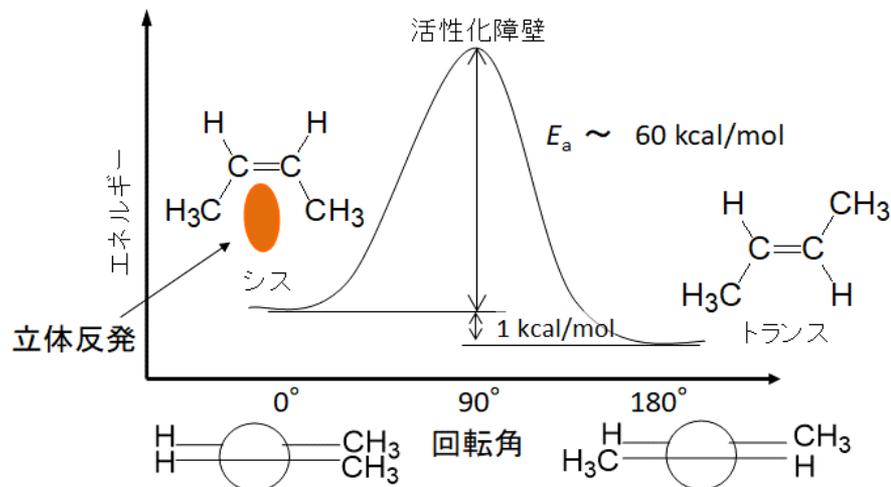
置換基R	標準ギブス自由エネルギーの差 (kcal mol ⁻¹)	[e]/[a]
CH ₃	1.7	17
C ₂ H ₅	1.8	20
(CH ₃) ₂ CH	2.1	34
(CH ₃) ₃ C	5.5	10760



幾何異性体

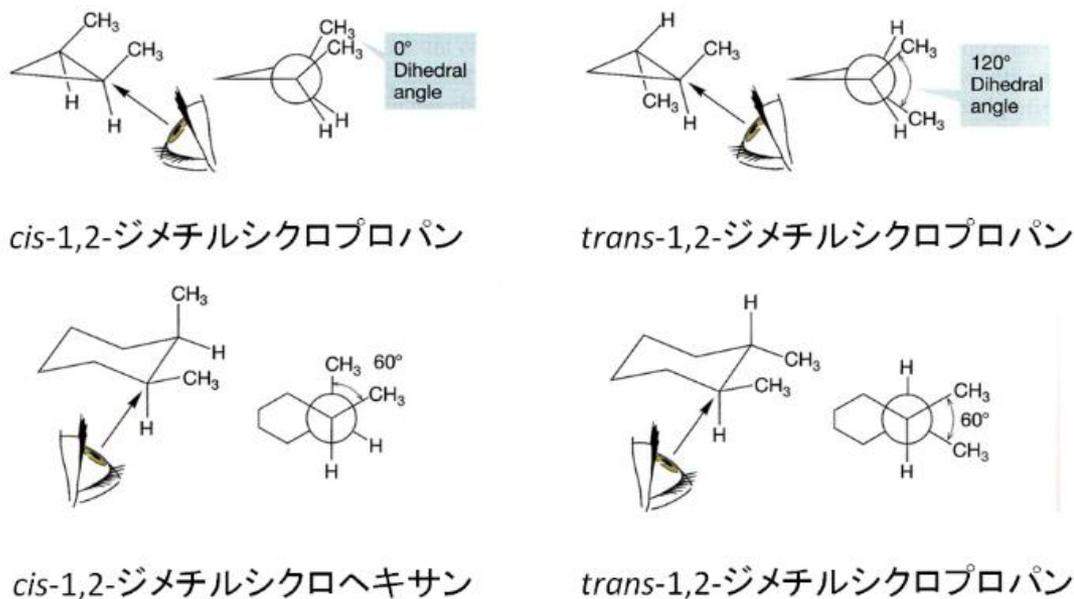
C=C結合が関わる幾何異性体

物性化学ノート2025 図5-34



環構造が関わる幾何異性体

物性化学ノート2025 図5-35



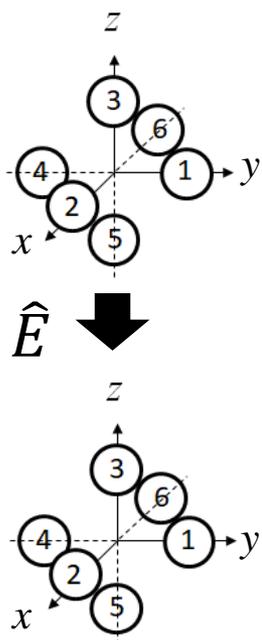
〔発展〕 分子の構造バリエーションの整理(1)：群論

分子の対称性は，5つの対称要素と対称操作の組で表される

物性化学ノート2025 図5-36～40

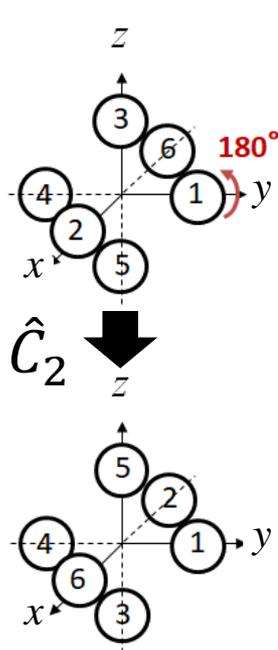
①恒等要素

変化なし



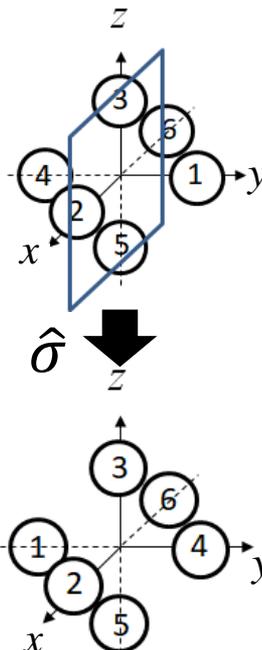
②n回対称軸

軸のまわりに
 $\frac{360^\circ}{n}$ だけ回転



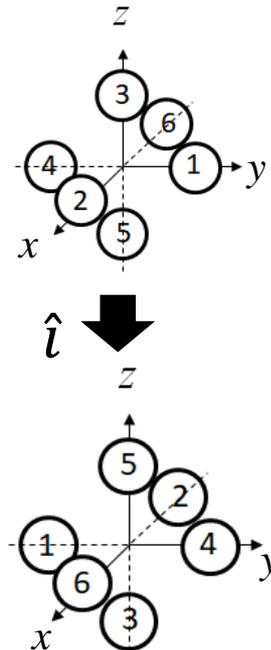
③対称面

面での反射



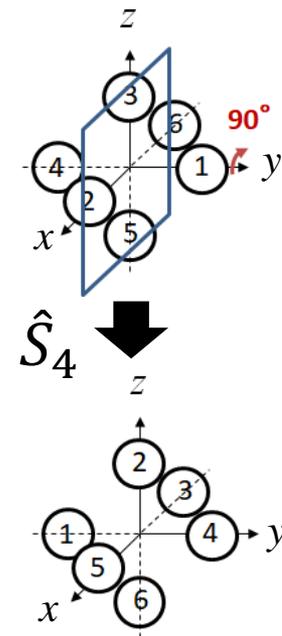
④対称中心

中心での反転



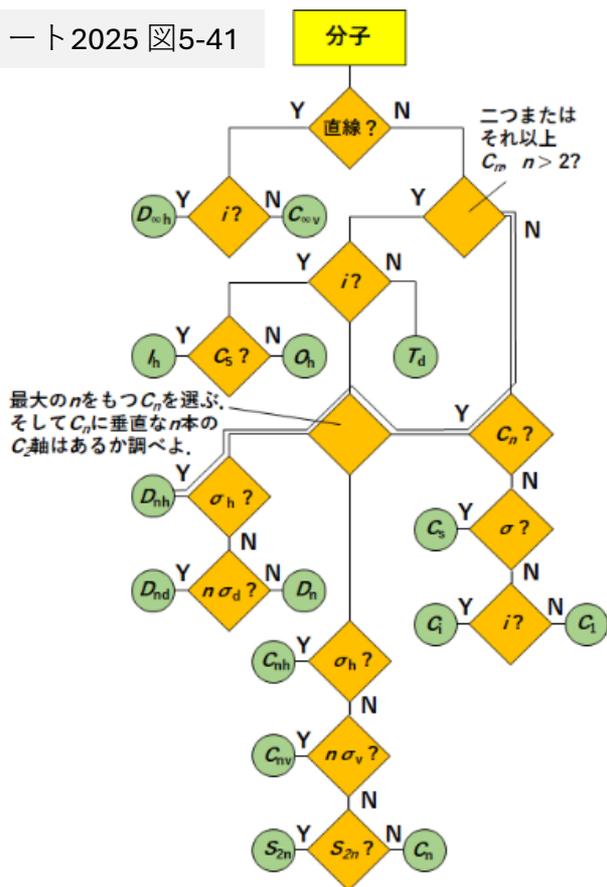
⑤n回の回映対称軸

軸のまわりに
 $\frac{360^\circ}{n}$ だけ回転して
その後、軸に垂直な
面で反射



点群による分子の構造と性質の分類

物性化学ノート2025 図5-41



$n =$	2	3	4	5	6	∞
C_n						
D_n						
C_{nv}	 ピラミッド					 円錐
C_{nh}						
D_{nh}	 平面または双角錐					
D_{nd}						
S_{2n}						

- 極性分子

C_1 , C_n , C_{nv} , C_s の点群の分子は極性分子となることがある ($n \geq 2$)。

- 鏡像異性体

回映対称軸をもつ分子には鏡像異性体は存在しない。



〔発展〕分子の構造バリエーションの整理(2)：グラフ理論

3次元の原子の配置を、2次元で表記したものが構造式であり、さらにグラフ理論の考え方になって1次元の情報に変換できる汎用的なアルゴリズムとしてSimplified Molecular Input Line Entry System (SMILES) 記法が開発された。

手順1: 原子を元素記号で表す。2文字の元素で見間違いやすいもの（例えばInとIN）は[In]と
いったように[]で囲む。水素原子は省略する。

手順2: 構造式上で隣り合う原子を隣に書く。

手順3: 単結合は省略するが、二重結合は「=」、三重結合は「#」で表す。芳香族性を示す原子は小文字で表す（cなど）。

手順4: 塩など共有結合がない箇所は「.」でつなぐ（[Na+].[OH-]など）

手順5: 分岐は（ ）で表す。

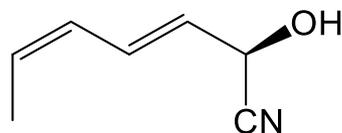
手順6: 環構造は切断して鎖状構造とし、切断箇所を数字で示す（C1など）。

手順7: 同位体は質量数と[]を付して表す（[13C]など）。

手順8: 鏡像異性体の絶対配置は「@」「@@」で表す。手順1～7で原子を並べ、左から読んで、不斉炭素原子とその前の原子の結合にそって不斉炭素原子をみたときに他の3つのH原子もしくは官能基が右回りのときは「@@」、左回りのときは「@」とする。左から読んで記述順のみに依存していてCahn-Ingold-Prelogの順位則とは関係がないことに注意する。

手順9: 二重結合に由来する幾何異性体については、二重結合周りの原子が同一方向にあるときは「/C=C¥」，反対方向にあるときは「/C=C/」もしくは「¥C=C¥」と指定する。

例 (2*R*, 3*E*, 5*E*)-2-ヒドロキシ-3,5-ヘプタジエンニトリル



“¥”は“\”とも表記される
SMILES: C/C=C\C=C=[C@@H](O)C#N

物性化学ノート2025 図5-46

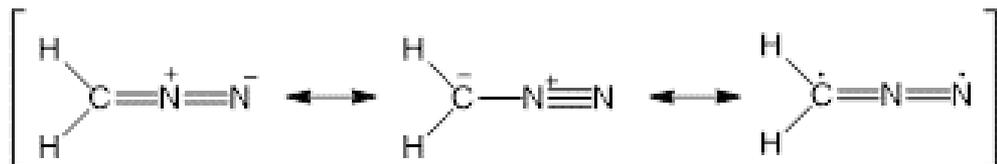


〔発展〕 超原子価化合物

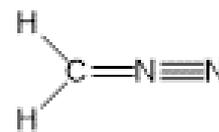
形式的に原子価殻に8個以上の電子を持つ典型元素を含む化合物。

ジアゾメタン

(a) 共鳴法による従来の表現 (第6回で説明)

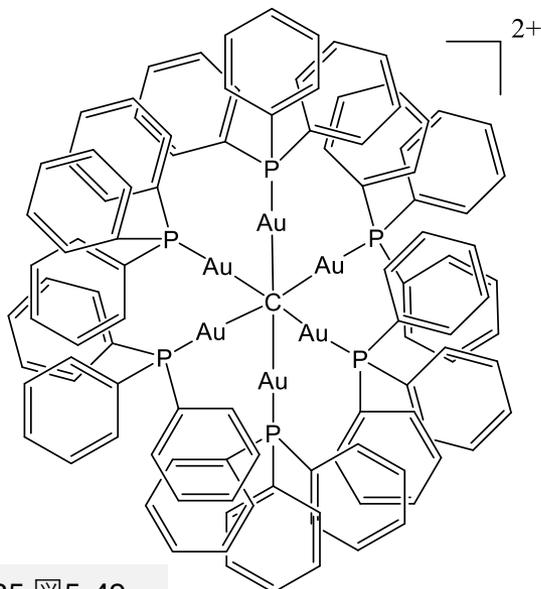


(b) 近年の理論モデルで提案されている表現

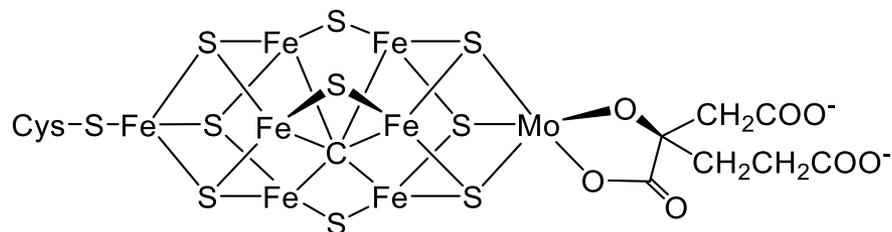


物性化学ノート2025 図5-48

単結合を6個つくるC原子を含む化合物の例



物性化学ノート2025 図5-49



窒素固定酵素ニトロゲナーゼの活性部位

今回のチェックリスト

- 共有結合結晶や分子における原子の配列構造は、互いに反発する全ての原子核が電子のおかげで安定化されたものとして理解される。分子軌道の組み立ては、古典的な考え方やポーリングの考え方では説明できない分子やイオン（例えば H_3^+ や XeF_2 ）の構造の説明を可能にする。
- 光電子分光法は、X線や紫外線を分子に照射し、分子から放出された電子の運動エネルギーを測定することで、分子の[a]、つまり分子軌道のエネルギー準位を求めることができる手法である。
- 結晶の多型の間での相転移や分子の異性体間における異性化反応が自発的に進行するかどうかは、[b]によって評価される。
- 分子の異性体には、分子式は同じで原子間の結合状態が異なる[c]異性体のほかに、原子間の結合状態が同じでも原子の空間配置だけが異なる[d]異性体もあり、その特徴は、[e]異性体（鏡面でうつした関係の立体構造）、[f]異性体（単結合の回りで回転させた関係の立体構造）、[g]異性体（二重結合や環構造をもつ分子の立体構造）に分類される。