

目 次

序 化学結合論

1 序 論	2	3 イオン性, 共有結合性以外の評価	8
2 化学結合論	2	3-1 電子構造	8
2-1 イオン性と共有結合性	2	3-2 共有結合構造	8
2-2 イオン性および共有結合性評価の基準	3	3-3 電子雲半径	9
2-3 イオン性の評価	4	3-4 電子軌道の波動関数	10
2-4 共有結合性の評価	5	4 電子状態計算に用いたモデル	12

元 素 編

1 金属元素	16	4-2 ベンゼン分子の分子軌道	28
1-1 金属元素の構造	16	4-3 グラフェンの電子構造	29
1-2 金属の共有結合性	16	4-4 グラファイト	32
1-3 金属の融点と共有結合性との関係	17	5 リン (P)	35
2 α -菱面体ホウ素	21	5-1 白リンの構造	35
2-1 ホウ素クラスターの構造	21	5-2 P_4 分子の分子軌道	35
2-2 ホウ素の化学結合	21	6 硫黄 (S)	37
2-3 ホウ素の電子構造	23	6-1 硫黄の構造	37
3 ダイヤモンド型元素	24	6-2 S_8 クラスタ	37
3-1 ダイヤモンド構造と元素	24	7 ヒ素 (As)	39
3-2 電子状態計算のモデル	24	7-1 ヒ素の構造	39
3-3 ダイヤモンド型元素の共有結合性	26	7-2 ヒ素の化学結合と電子構造	39
3-4 ダイヤモンド型元素の電子構造	26	8 金属セレン (Se)	42
4 グラファイト	27	8-1 金属セレンの構造とモデル	42
4-1 グラファイトの構造	27		

8-2 金属セレンの共有結合性と電子構造	42
----------------------	----

化合物編

1 金属水素化物	46
1-1 金属水素化物について	46
1-2 分子状水素化物のイオン性と電子雲	46
1-3 金属水素化物のイオン性	46
1-4 金属水素化物中 H の電子雲	48
1-5 金属水素化物の共有結合性	49
1-6 金属水素化物の電子構造	50
1-7 遷移金属中の水素	51
2 金属ホウ化物	54
2-1 金属ホウ化物の種類	54
2-2 AlB_2 型, CaB_6 型, $CuAl_2$ 型ホウ化物の構造と化合物	54
2-3 AlB_2 型, CaB_6 型, $CuAl_2$ 型ホウ化物の化学結合	55
2-4 AlB_2 型, CaB_6 型, $CuAl_2$ 型ホウ化物の電子構造	58
2-5 その他の結晶構造を持つホウ化物の化学結合	59
3 金属炭化物	61
3-1 金属炭化物の種類と分類	61
3-2 $NaCl$ 型および CaC_2 型炭化物の構造と化合物	61
3-3 $NaCl$ 型炭化物	62
3-4 CaC_2 型炭化物	65
3-5 炭化ケイ素	68
4 金属窒化物	70
4-1 金属窒化物について	70

4-2 $NaCl$ 型窒化物	70
4-3 ZnO 型窒化物および窒化ホウ素	71
4-4 Y_2O_3 型窒化物	73
5 金属酸化物	75
5-1 金属酸化物について	75
5-2 金属酸化物のイオン性	75
5-3 金属酸化物の共有結合性	76
5-4 金属酸化物の電子構造	77
5-5 $MgAl_2O_4$ (スピネル) 型酸化物	79
5-6 CaC_2 型酸化物	80
6 金属ハロゲン化物	83
6-1 金属ハロゲン化物について	83
6-2 アルカリハライド	83
6-3 TiO_2 (ルチル) 型および CaF_2 型フッ化物	86
6-4 ReO_3 型, $Y(OH)_3$ 型および BiF_3 型ハロゲン化物	87
7 金属プニクタイト	90
7-1 金属プニクタイトについて	90
7-2 $NaCl$ 型および $NiAs$ 型プニクタイト	90
7-3 ZnS 型, FeS_2 型および Nb_3Sn 型プニクタイト	93
8 金属カルコゲナイド	97
8-1 金属カルコゲナイドについて	97
8-2 $NaCl$ 型カルコゲナイド	97
8-3 $NiAs$ 型カルコゲナイド	99

8-4 ZnO 型, ZnS 型および CdI_2 型カルコゲナイド	8-6 逆蛍石型およびスピネル型カルコゲナイド
99	101
8-5 FeS_2 型カルコゲナイド	8-7 金属カルコゲナイドの電子構造
100	102

結晶構造編

1 NaCl (岩塩) 型化合物	106	4-3 プニクタイト	138
1-1 NaCl (岩塩) 型構造と化合物	106	4-4 その他の ZnS 型化合物	140
1-2 NaCl 型化合物の分類	108	5 ZnO (ウルツ鉱) 型化合物	142
1-3 ハロゲン化物	109	5-1 ZnO 型構造と化合物	142
1-4 水素化物	109	5-2 酸化物・カルコゲナイド	143
1-5 遷移金属の炭化物, 窒化物, 酸化物	111	5-3 $\alpha\text{-SiC}$, 窒化物, ハロゲン化物	144
1-6 ランタノイド化合物	114	5-4 ZnO 型化合物の電子構造	145
2 CsCl 型化合物	117	6 $\alpha\text{-PbO}$ (赤色酸化鉛) 型化合物	148
2-1 CsCl 型構造と構成元素	117	6-1 $\alpha\text{-PbO}$ 型構造と化合物	148
2-2 セシウムハライド (CsX)	119	6-2 $\alpha\text{-PbO}$ 型および逆 $\alpha\text{-PbO}$ 型化合物	148
2-3 CsCl 型金属間化合物	120	6-3 $\alpha\text{-PbO}$ 型化合物の電子構造	150
2-3-1 マグネシウム化合物 MgX	120	7 グラファイトと h-BN	152
2-3-2 アルミニウム化合物 AlX	121	7-1 グラファイトと h-BN の構造	152
2-3-3 亜鉛化合物 ZnX	122	7-2 ベンゼン C_6H_6 分子と $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 仮想分子の分子軌道	152
2-3-4 銀化合物 AgX	123	7-3 グラフェンと BN 層モデルの分子軌道	155
2-3-5 その他の CsCl 型化合物	124	7-4 グラファイトと h-BN の電子軌道	156
2-4 CsCl 型金属間化合物における化学結合の特徴	125	8 CaF_2 (蛍石) 型化合物	159
3 NiAs 型化合物	129	8-1 CaF_2 (蛍石) 型構造と化合物	159
3-1 NiAs 型構造と化合物	129	8-2 CaF_2 型化合物の分類	161
3-2 NiAs 型化合物のイオン性	130	8-3 ハロゲン化物	161
3-3 NiAs 型化合物の共有結合性	131	8-4 水素化物	162
3-4 NiAs 型化合物の電子構造	133	8-5 酸化物	164
4 ZnS (閃亜鉛鉱) 型化合物	136	8-6 逆蛍石型アルカリ金属酸化物・カルコゲナイド	165
4-1 ZnS 型構造と化合物	136		
4-2 カルコゲナイド	137		

8-7	金属間化合物	167
-----	--------	-----

9 FeS₂ (黄鉄鉱) 型化合物 171

9-1	FeS ₂ (黄鉄鉱) 型構造と化合物	171
9-2	カルコゲナイド	171
9-3	酸化物およびプニクタイト	173
9-4	FeS ₂ 型化合物の電子構造	174

10 ルチル (TiO₂) 型化合物 177

10-1	ルチル (TiO ₂) 型構造と化合物	177
10-2	フッ化物と水素化物	178
10-3	酸化物	179

11 CdI₂ 型化合物 182

11-1	CdI ₂ 型構造と化合物	182
11-2	遷移金属ハロゲン化物	183
11-3	遷移金属カルコゲナイド	184
11-4	遷移金属以外の金属ハロゲン化物, カルコゲナイド	185
11-5	CdI ₂ 型化合物の電子構造	185

12 CaC₂ 型化合物 188

12-1	CaC ₂ 型構造と化合物	188
12-2	アルカリ土類金属炭化物	188
12-3	ランタノイド炭化物	190
12-4	過酸化物および超酸化物 MO ₂	191
12-5	炭化物や酸化物以外の CaC ₂ 型化合物	193
12-6	CaC ₂ 型炭化物と酸化物の電子構造	194

13 MgZn₂ 型金属間化合物 200

13-1	MgZn ₂ 型構造と化合物	200
13-2	第 1 族, 第 2 族, 第 3 族金属化合物	200
13-3	3d 遷移金属化合物	203
13-4	4d および 5d 遷移金属化合物	205

14 MgCu₂ 型金属間化合物 207

14-1	MgCu ₂ 型構造と化合物	207
14-2	Be, Mg および Al 化合物	209
14-3	3d 遷移金属化合物	209
14-4	4d, 5d 遷移金属化合物	212
14-5	MgCu ₂ 型金属間化合物の電子構造	215

15 CuAl₂ 型化合物 218

15-1	CuAl ₂ 型構造と化合物	218
15-2	AuNa ₂ , CuAl ₂ , AgIn ₂ , FeGe ₂ , MSn ₂ , MPb ₂	219
15-3	MSb ₂ , CoSc ₂ , BX ₂ , SiZr ₂	220
15-4	5d 遷移金属, Th 化合物	221
15-5	CuAl ₂ 型化合物の電子構造	222

16 AlB₂ 型化合物 224

16-1	AlB ₂ 型構造および化合物	224
16-2	遷移金属ホウ化物	224
16-3	遷移金属ホウ化物以外の金属化合物	226
16-4	AlB ₂ 型金属化合物の電子構造	227
16-5	AlB ₂ 型化合物における共有結合性と層状構造形成のメカニズム	229

17 高温クリストバライト型化合物 233

17-1	高温クリストバライト構造	233
17-2	高温クリストバライトと BeF ₂	234

18 Nb₃Sn 型化合物 236

18-1	Nb ₃ Sn 型構造と化合物	236
18-2	Nb ₃ Sn 結晶における原子間結合構造	237
18-3	3d 遷移金属化合物	237
18-4	4d 遷移金属化合物	239

19 Cu₃Au 型化合物 242

19-1 Cu₃Au 型構造 242

19-2 Cu₃Au 構造における原子間結合
と化合物 242

19-3 金属化合物 Al₃X, In₃X, Sn₃X,
Pb₃X 243

19-4 遷移金属化合物 244

19-5 Cu₃Au 型化合物の電子構造 245

19-6 Cu₃Au 型化合物の共有結合性の
考察 246

20 ReO₃ 型化合物 248

20-1 ReO₃ 型構造と化合物 248

20-2 ReO₃ 型化合物 248

21 CaB₆ 型化合物 252

21-1 CaB₆ 型構造と化合物 252

21-2 CaB₆ 型構造における原子間結合 253

21-3 アルカリ土類金属, Si, Y, Th ホ
ウ化物 253

21-4 ランタノイドホウ化物 254

21-5 CaB₆ 型ホウ化物の共有結合性の
考察 255

22 α-Al₂O₃ (コランダム) 型化 合物 259

22-1 α-Al₂O₃ (コランダム) 型構造と化
合物 259

22-2 α-Al₂O₃ 型酸化物 260

23 BiF₃ 型化合物 262

23-1 BiF₃ 型構造と化合物 262

23-2 BiF₃ 型化合物 263

24 La₂O₃ (A-希土) 型化合物 266

24-1 La₂O₃ (A-希土) 型構造と化合物
..... 266

24-2 La₂O₃ 型化合物 266

25 Y₂O₃ (C-希土) 型化合物 270

25-1 Y₂O₃ (C-希土) 型構造と化合物 270

25-2 ランタノイド酸化物 271

25-3 遷移金属, 第 13 族金属酸化物お
よび第 2 族金属窒化物 273

26 Y(OH)₃ 型ハロゲン化物 275

26-1 Y(OH)₃ 構造と化合物 275

26-2 Y(OH)₃ 型ハロゲン化物 276

27 CaTiO₃ (ペロブスカイト) 型化合物 279

27-1 CaTiO₃ (ペロブスカイト) 型構造
と化合物 279

27-2 酸化物 279

27-3 ハロゲン化物 281

27-4 CaTiO₃ 型金属化合物の電子構造 283

28 MgAl₂O₄ (スピネル) 型化 合物 285

28-1 MgAl₂O₄ (スピネル) 構造と化合
物 285

28-2 酸化物 286

28-3 カルコゲナイド 292

索引 295



化合物編

- 1 金属水素化物
- 2 金属ホウ化物
- 3 金属炭化物
- 4 金属窒化物
- 5 金属酸化物
- 6 金属ハロゲン化物
- 7 金属プニクタイト
- 8 金属カルコゲナイド

1 金属水素化物

1-1 金属水素化物について

金属と水素との相互作用は水素吸蔵合金や金属の水素割れといった問題で以前からよく研究されており、非常に数多い金属水素化物の存在が知られている。水素原子は最も小さく簡単な原子であるが、唯一内殻を持たない原子でその金属中での挙動は観測しにくいこともあり不明な点が多い。水素は通常 H_2 分子の形で存在するが、金属中には原子 H の状態で入りカチオン（ヒドロン、プロトン）かアニオン（ヒドリド）あるいは中性の原子に近い状態で存在すると考えられている。しかし金属中 H の有効電荷 q は $-1 < q < 1$ のいろいろな値をとる。金属水素化物中 H のイオン性と共有結合性はその物理的・化学的性質を考察する際大変重要になる。また H の電子雲の大きさがわかれば金属中水素の挙動を推測するのに役立つと考えられる。

化学量論組成を持つ金属水素化物の多くは NaCl（岩塩）型や CaF_2 （螢石）型構造を持つ。それ以外では $CaTiO_3$ （ペロブスカイト）型、 ZnO （ウルツ鉱）型、 TiO_2 （ルチル）型、 BiF_3 型などの構造を持つものも少し存在する。この章ではこれら金属水素化物の化学結合（イオン性、共有結合性）および電子構造、また H の電子雲サイズ（電子雲半径）からも化学結合について考えてみる。

1-2 分子状水素化物のイオン性と電子雲

上で述べたように水素（H）原子は 1s 電子を 1 個しか持たない。一般の分子状水素化物では水素はカチオンとして存在する。図 1 に簡単な分子状水素化物 H_gX (HF , H_2O , NH_3 , CH_4) の電子密度（電子雲）マップを示す。図には電子雲のサイズを表すため電子雲半径 r_H の円を破線で描いてある。また表 1 に分子中の H の正味電荷 n_H 、有効結合次数 Q_{H-X} 、 r_H の値を記している。図と表からわかるように分子 H_gX の g が大きくなると H の正味電荷 n_H が小さくなりそれと共に H の電子雲半径 r_H が大きくなっていく。図 1 の右下の図は n_H に対する r_H のプロットであるが逆相関関係であることがわかる。

1-3 金属水素化物のイオン性

一般に分子中の H は 1s 電子 1 個と X 原子の電子とを共有して 1 本の結合を作るので大変強い共有結合ができる。これに対して金属水素化物中では H は多数の金属原子に囲まれるので H 1s の電子密度が希薄になる。また分子中の H はほとんどの場合カチオンとして存在する。しかし金属水素化物中ではほとんどがアニオンとして存在する。これが金属水素化物の特徴の一つである。

そこでまず種々の構造の金属水素化物のイオン性について調べてみる。図 2 は NaCl 型、 ZnO 型、 $CaTiO_3$ 型、 BiF_3 型構造を持つ水素化物のイオン性を示す。図には金属 M と水素 H の正味電荷がプロットされている。図(A) は NaCl 型の MH（M はアルカリ金属、遷移金属 Pd）と

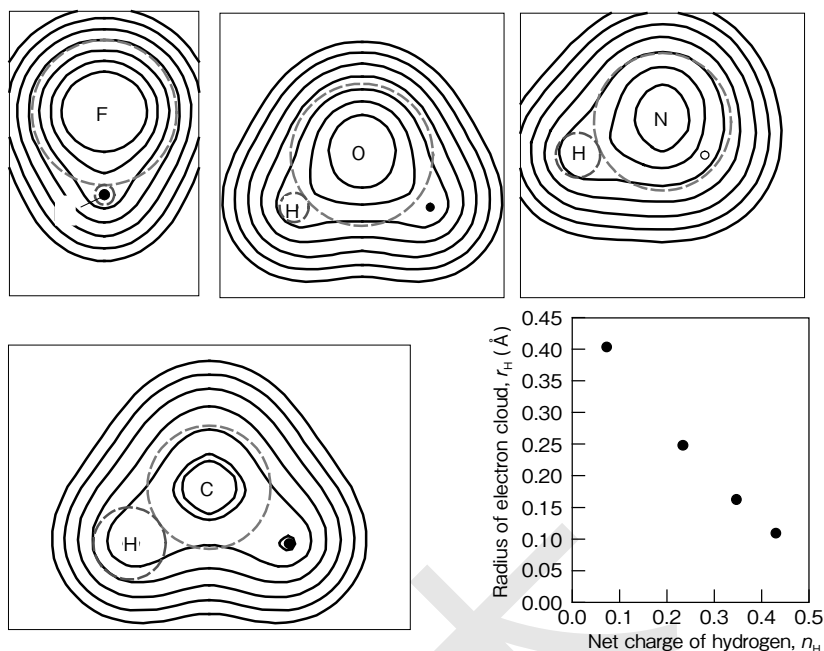


図1 HF, H₂O, NH₃, CH₄ 分子の電子密度マップと電子雲半径

表1 簡単な分子のイオン性, 共有結合性, 電子雲半径

	n_H	n_X	Q_{HX}	$r_H (\text{\AA})$	$r_X (\text{\AA})$
HF	0.430	-0.430	0.519	0.109	0.808
H ₂ O	0.347	-0.694	0.624	0.163	0.795
NH ₃	0.234	-0.703	0.725	0.248	0.766
CH ₄	0.074	-0.295	0.780	0.404	0.688

ZnO 型 CuH, 図(B) は CaTiO₃ 型 LiMH₃ と BiF₃ 型 LaH₃ での正味電荷のプロットである。アルカリ金属は電気陰性度が小さいのでカチオンになり H はアニオンになるが、イオン性はそれほど大きくはない。NaCl 型遷移金属水素化物では PdH が存在する。PdH 中では H はカチオンになる特殊なケースである。これは Pd の電気陰性度が大きいためである。また ZnO 型構造をもつ CuH もわずかに n_{Cu} が負, n_H が正になるがイオン性は大変小さくほとんど中性である。CaTiO₃ 型 LiMH₃ (M はアルカリ土類金属 Sr, Ba) では Li およびアルカリ土類金属は電気陰性度が小さいのでカチオンになり, H はアニオンになる。BiF₃ 型 LaH₃ も同様のことがいえる。

NaCl 型以外で金属水素化物の多くは CaF₂ 型構造を持つ。図3は CaF₂ 型水素化物 MH₂ のイオン性を示す。右端のプロットは TiO₂ 型構造の MgH₂ の値である。CaF₂ 型では金属 M は遷移金属の周期初めの Sc, Y, Nb とランタノイドである。これらの M (Mg を含めて) は電気陰性度が小さいので M がカチオン, H がアニオンになる。

上に述べたように金属水素化物の多くは金属が電気陰性度の小さいアルカリ金属, アルカリ土類金属, 周期の前半の遷移金属なのでカチオンになり, 水素がアニオンになる。ただし遷移金属水素化物では, 化学量論的な化合物としてここで取り上げたのは PdH と CuH だけであるが, H

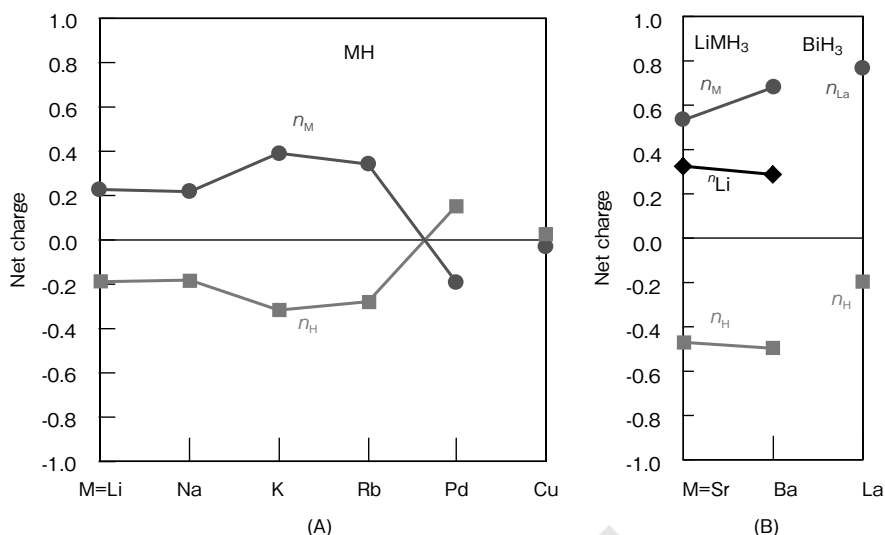


図2 (A); NaCl 型, ZnO 型, (B); ペロブスカイト型, BiF₃ 型水素化物のイオン性

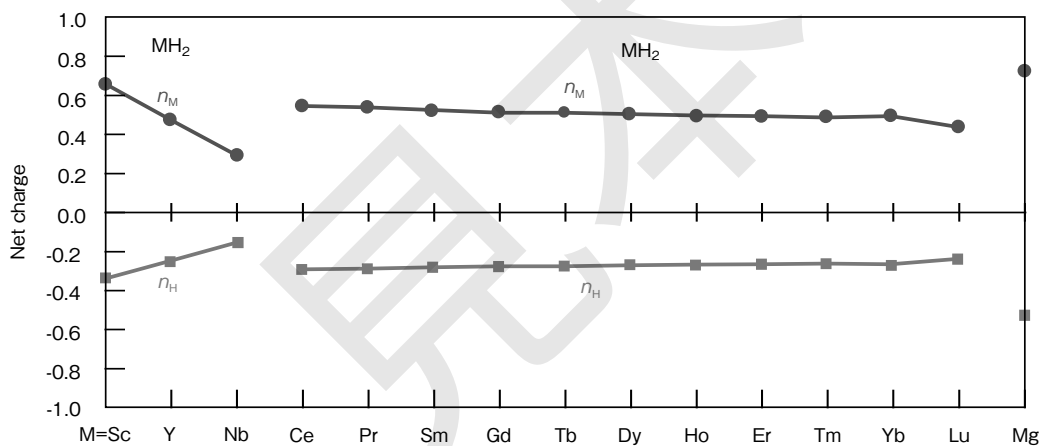


図3 CaF₂ 型およびルチル型構造水素化物のイオン性

がカチオンとして存在する場合は注目すべきである。

1-4 金属水素化物中 H の電子雲

H のイオン性（カチオンあるいはアニオン）が化学的な挙動にどのように影響するのかをいくつかの水素化物をとり上げ、プロトンを含む電子雲の広がり（電子雲半径）を調べてみる。図4にそれらの電子密度マップを示す。図の上段は NaCl 型 NaH と CaF₂ 型 CeH₂, 下段は NaCl 型 PdH と ZnO 型 CuH の電子密度（電子雲）である。また電子雲半径 r_H の円を破線で描き、それらの半径の値も図中に記されている。上段の水素化物中の H はアニオンになる。電子密度のマップから明らかに H がアニオンの場合は r_H が大きくなる（図1で示した分子の場合と比較するとよくわかる）。これらの水素化物では M と H とが組み合わさって塩型化合物を作り H の移動は容易ではないと考えられる。下段の水素化物では H がカチオンになる（CuH では

イオン性は小さくほとんど中性である)。これらの水素化物では r_H が小さくなり、侵入型の化合物と言える。したがってHの移動は容易になると考えられる。遷移金属の多くは化学量論的な水素化物を作らないが種々の量の水素を取り込んで不定比化合物を作り加熱・冷却で放出・吸収される。特にPdは高純度の水素を生成するための透過膜として利用されている。

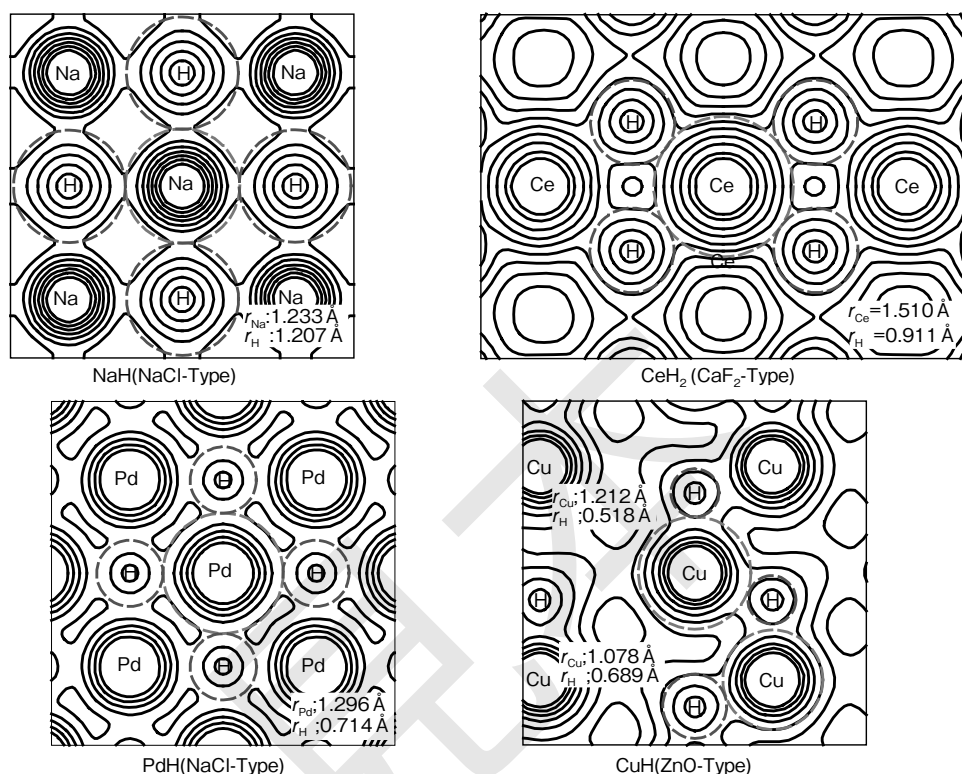


図4 NaH, CeH₂, PdH および CuH の電子密度 (電子雲) と電子雲半径

1-5 金属水素化物の共有結合性

次に金属水素化物の共有結合性を調べてみる。金属中のH 1s軌道は周りの金属の原子軌道と重なり合って共有結合を作る。水素原子で結合に関与するのは1s軌道のみであり強い結合は作れない。しかし金属軌道との重なり具合で結合強度の違いが生じる。

図5はNaCl型、ZnO型、CaTiO₃型、BiF₃型構造を持つ水素化物の共有結合性を示す。図(A)にはNaCl型水素化物とZnO型CuHの有効結合次数 Q_{M-H} 、 Q_{M-M} がプロットされている。H-H原子間の相互作用は大変小さいので図に示されていない。NaCl型アルカリ金属水素化物では Q_{M-H} は0.1以下でMの原子番号が大きくなるとさらに減少する。また遷移金属のPdHでは ≈ 0.1 である。ZnO型CuHでは ≈ 0.19 と大きくなる。図5(B)にはCaTiO₃型およびBiF₃型水素化物の有効結合次数を示すが、 Q_{M-H} はNaCl型水素化物より大きくなる。

CaF₂型、TiO₂(ルチル)型構造を持つ水素化物の共有結合性は図6に示す。CaF₂型遷移金属水素化物およびランタノイド水素化物では $Q_{M-H} \approx 0.14$ である。Mがランタノイドの場合、原

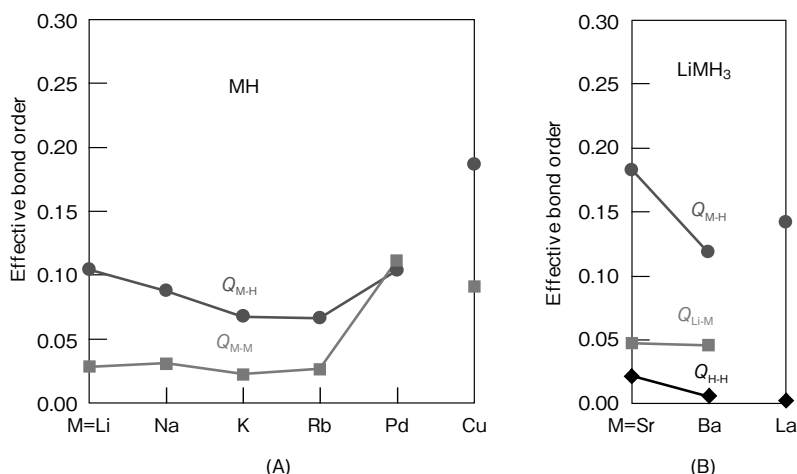


図5 (A); NaCl 型, ZnO 型, (B); CaTiO₃ 型, BiF₃ 型構造の水素化物の共有結合性

子番号が大きく変化する 4f 軌道の電子数が大きく変化するが値はほとんど一定である。

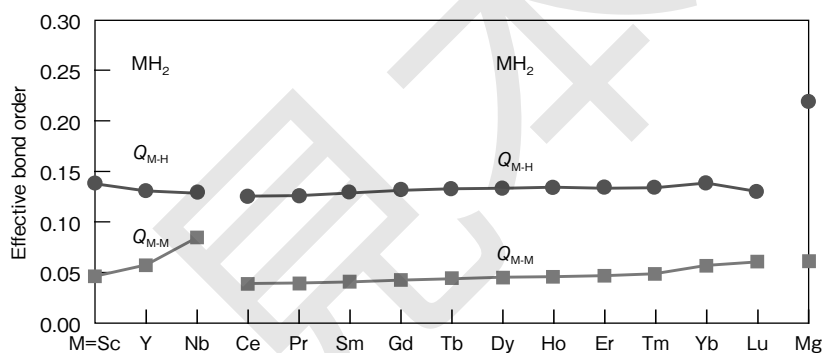


図6 CaF₂ 型およびルチル型水素化物の共有結合性

これは 4f 軌道が局在的で共有結合には寄与しないことを示している。MgH₂ では $Q_{M-H}=0.22$ でやや大きい。以上述べたように金属と H との共有結合性はあまり強くはない (Q_{M-H} ; 0.07~0.22)。これは上に述べたように結合に関与するのが H 1s 軌道に限られるためである。

1-6 金属水素化物の電子構造

つぎに金属水素化物の電子構造について調べてみる。図 7 は NaCl 型, CaF₂ 型, ZnO 型 CaTiO₃ 型の構造を持つ水素化物のバンド構造である。種々の構造を持つ水素化物の代表として図の左から NaCl 型 NaH と PdH, CaF₂ 型 ScH₂ と SmH₂, ZnO 型 CuH, CaTiO₃ 型 LiSrH₃ を選んで示した。アルカリ金属水素化物は NaCl 型構造で, H 1s が主成分の価電子バンドと金属軌道が主成分の伝導バンドとの間にバンドギャップが存在する。バンドギャップの大きさ (eV) は LiH; 3.48, NaH; 3.14, KH; 3.13, RbH; 2.60 である。NaCl 型でも遷移金属の PdH はフェルミレベルが d バンドの上部にあり金属的な電子構造を示す。CaF₂ 構造の水素化物は遷移金属で

は ScH_2 , YH_2 , NbH_2 があり, 電子が d バンドを部分的に占有する。またランタノイドのほとんどが水素化物を作るがフェルミレベルは f バンド中に存在する。ただし f 電子は局在的で金属的な性質には寄与しないと思われる。ZnO 型 CuH の電子構造は Cu と類似して金属的でイオン性は小さくほとんど中性である。CaTiO₃ 型では LiSrH_3 (図 7 の右端) と LiBaH_3 が存在する。電子構造は絶縁体的あるいは半導体的で H が主成分の価電子バンドの上にバンドギャップを挟

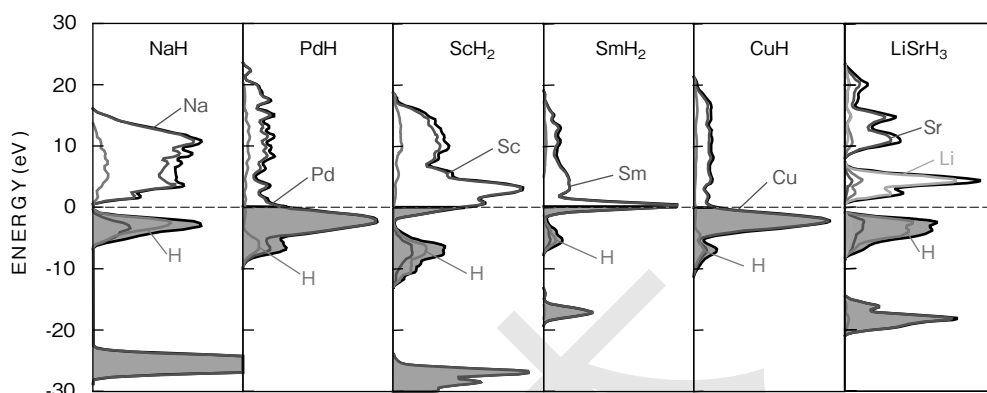


図 7 種々の構造を持つ金属水素化物のバンド構造

んで Li 軌道および Sr (Ba) 軌道の伝導バンドがある。バンドギャップ (eV) は LiSrH_3 ; 3.58, LiBaH_3 ; 0.78 である。

1-7 遷移金属中の水素

水素は多くの金属と相互作用し化合物を作ったり固溶体を作ったりする。金属の種類によってその相互作用の仕方は異なってくる。水素は通常分子 H_2 として存在しているが, 金属に取り込まれるときは表面で原子状に分解し, 金属中ではほとんどが原子の状態で存在する。実際の金属中での水素の振る舞いは格子欠陥と相互作用するなど複雑なことも多い。遷移金属に H が侵入した場合は遷移金属の d 軌道が関与する。ここでは簡単なモデルを用いて Ti 中 H の電子状態計算を行い, 化学結合を考察する。計算したモデルは八面体形 Ti_6 の中心に H を置いたクラスターである。図 8 は Ti_6 に H が取り込まれたときの結合軌道生成の様子を示している。 Ti_6 の $6a_{1g}$ は Ti 4s が主成分であるが, $3t_{2g}$ や $7a_{1g}$ は Ti 3d が主成分になる。HOMO の $3t_{2u}$ はほぼ 3d 成分である。H が入ると a_{1g} 軌道のみが相互作用して図のような HTi_6 のレベル構造ができ上がる。結合軌道は $6a_{1g}$ である。H からの電子は $3t_{2u}$ (3d レベル) の空いている軌道を占有しフェルミレベルが少し上昇する。H が多量侵入すると結合レベルが多く形成され価電子バンドを作る。フェルミレベルは d バンドが部分的に占有されたところにある。

それでは遷移金属全般についてどのようなことが言えるのか, 他の 3d 遷移金属 HM_6 のイオン性と共有結合性を調べてみる。図 9 はそれらのイオン性と共有結合性を示す。図(A) は M および H の正味電荷 n_M , n_H のプロットである。M が周期前半の Sc~V では M がカチオン, H がアニオンになる。M が Mn 以降では電荷が逆転して H がカチオン, M はアニオンになる。図

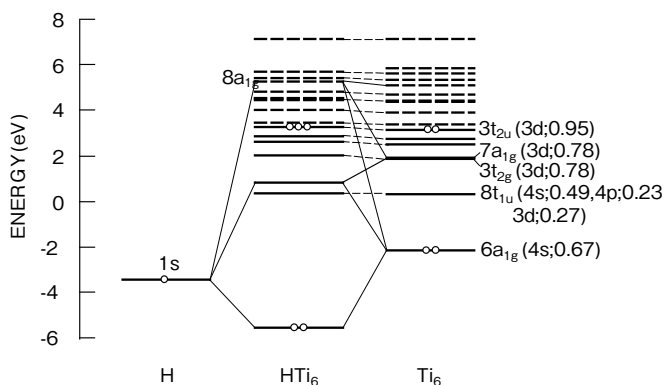


図8 H と Ti_6 との相互作用と HTi_6 クラスターのレベル構造

(B) は原子間 M-H, M-M の有効結合次数 Q_{M-H} , Q_{M-M} を示している。

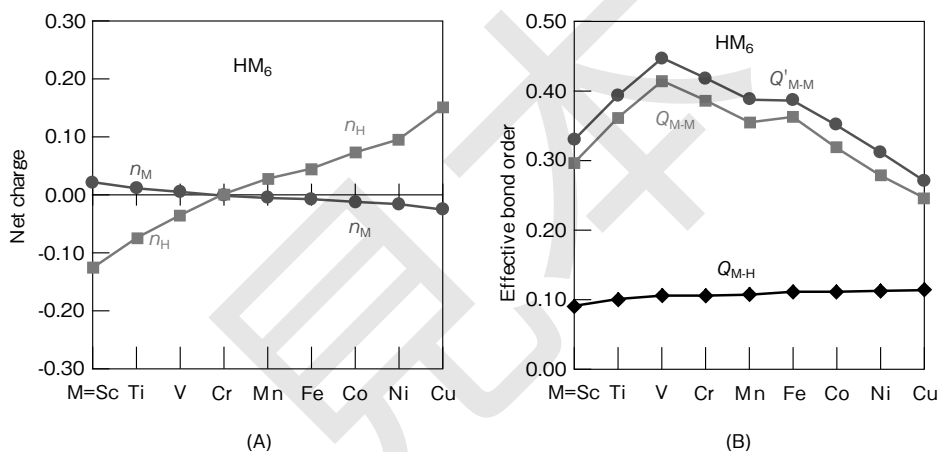


図9 HM_6 のイオン性と共有結合性

また比較のため H を含まない M_6 クラスターの M-M の有効結合次数を Q'_{M-M} として示してある。次に電子雲の変化について調べてみる。図 10 はこれらクラスターの電子雲の変化を示す。また破線で描いた電子雲半径の円で電子雲サイズを表す。表 2 には有効結合次数 Q_{M-H} , 電子雲

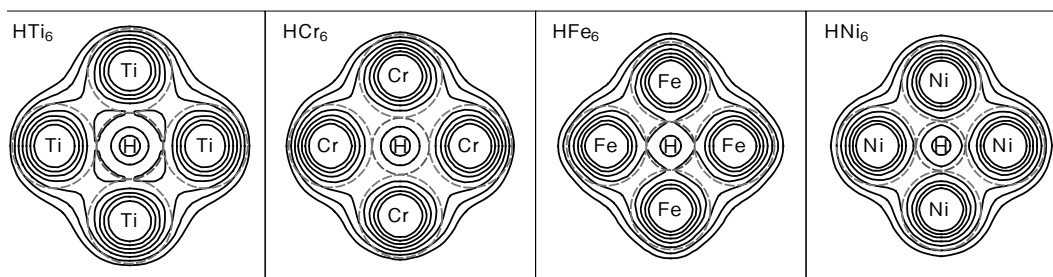


図10 HM_6 クラスターの電子密度マップ

半径 r_H および r_M の値を記す。HTi₆ では H はアニオンに、HCr₆ では中性に HFe₆ や HNi₆ ではカチオンになる。これに従って H の電子雲サイズが小さくなって行く傾向が見られる。水素が

表2 HM₆ クラスターのイオン性, 共有結合性, 電子雲半径

	n_H	n_M	$Q_{M \times}$	$r_H (\text{\AA})$	$r_M (\text{\AA})$
HTi ₆	-0.074	0.012	0.100	0.910	1.155
HCr ₆	0.001	-0.000	0.107	0.781	1.139
HFe ₆	0.041	-0.008	0.111	0.661	1.093
HNi ₆	0.096	-0.016	0.113	0.675	1.085

3d 遷移金属中に侵入したときの電子状態と化学結合機構の詳細は参考文献¹⁾を参照されたい。

遷移金属中に水素の代わりに炭素 C が入った場合はどうなるのであろうか。図 11 は CM₆ クラスターの電子雲マップを示す。また正味電荷, 有効結合次数, 電子雲半径の値を表 3 に示す。

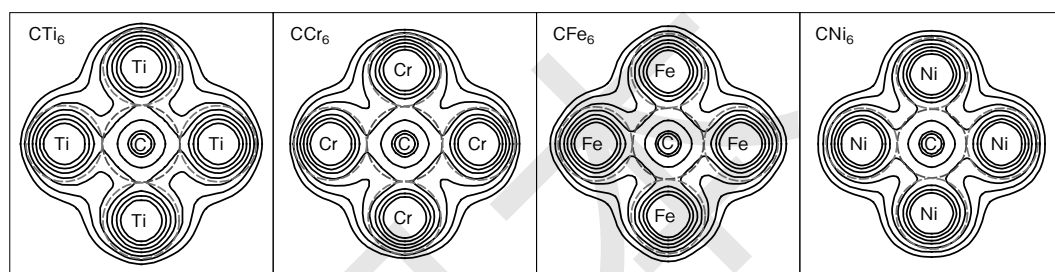


図 11 CM₆ クラスターの電子密度マップ

表3 CM₆ クラスターのイオン性, 共有結合性, 電子雲半径

	n_C	n_M	$Q_{M \times}$	$r_C (\text{\AA})$	$r_M (\text{\AA})$
CTi ₆	-0.420	0.070	0.319	1.086	1.074
CCr ₆	-0.261	0.043	0.339	1.056	1.024
CFe ₆	-0.131	0.022	0.357	0.998	1.042
CNi ₆	-0.019	0.003	0.378	0.970	1.000

CM₆ の場合, C はすべてアニオンで存在し電子雲サイズはあまり変化しない。C 原子は 4 個の価電子を持っている。そのため有効結合次数 Q_{M-C} は HM₆ の場合に比べ 3 倍程度大きくなる。

以上金属水素化物の化学結合について述べた。化学量論的な金属水素化物は金属の電気陰性度が小さいものが多くほとんどの場合 H はアニオンとして存在する。しかし遷移金属水素化物 PdH では Pd がアニオン, H がカチオンになる。H がカチオンとして存在する場合は H の電子雲が小さくなるので金属中を移動するのが容易になると考えられる。また定比化合物としての遷移金属水素化物は少ないが不定比化合物や固溶体として存在するものは多いと考えられる。金属水素化物中の水素は結合電子が H 1s 電子 1 個のみで共有結合性は弱い。

参考文献

- 1) H. Adachi and S. Imoto, *J. Phys. Soc. JPN*, 46(1979), 1194-1200.

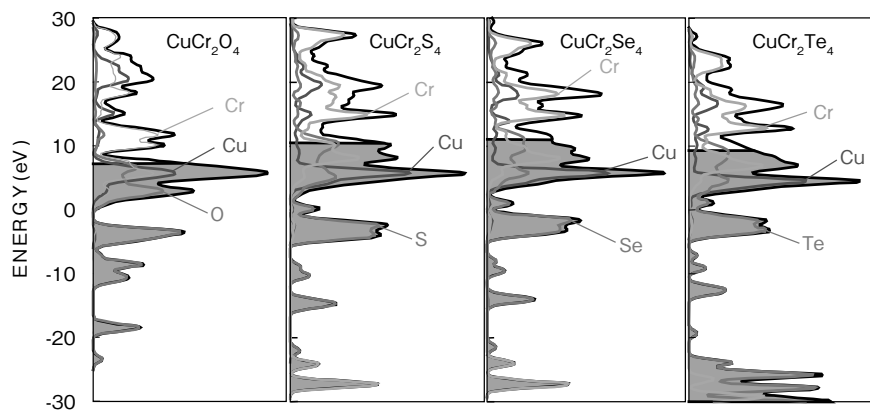


図 14 CuCr_2X_4 ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) のバンド構造

環境の違いが化学結合状態に影響する。特に結晶場（静電場）と配位構造に大きな違いがあり、化学結合状態が複雑に変化する。

索引

数字

- 3d 遷移金属 5, 18
 ——HM₆ 51
 ——化合物 203, 209
 4d 遷移金属 5, 18
 ——化合物 205, 212
 4f 電子 20
 4 配位構造 7, 79, 100,
 143, 148
 5d 遷移金属 5, 18
 ——化合物 205, 212
 6 配位構造 7, 79, 100
 7 配位構造 266
 8 配位構造 88, 219
 9 配位構造 88

A

- AlB₂ 型
 ——化合物 12
 ——構造 224
 ——層構造 225
 ——ホウ化物 54, 55,
 58, 224
 α -Al₂O₃ (コランダム) 型
 ——化合物 12
 ——構造 259
 ——酸化物 260
 As-As 間の共有結合性
 A-希土型酸化物 76
 A-希土構造 266

B

- B₃N₃H₆ 分子 152

- B₆
 ——クラスター 21, 55,
 252
 ——ユニット 55, 252
 B₈N₈H₁₀ 154
 B₁₂
 ——クラスター 21
 ——二十面体 21
 B-B
 ——間結合 253
 ——結合 22, 57, 226
 ——原子間の共有結合構造
 22
 bcc 16
 ——金属 119
 ——金属 Cr 19
 ——格子 127

- BeF₂ 234
 BiF₃ 型化合物 263
 BiF₃ 構造 262
 BN 層 156
 Bond overlap population
 3

C

- C₁₀H₈ (ナフタレン) 29
 C₁₆H₁₀ 154
 C₇₆ クラスター 194
 CaB₆ 型
 ——構造 252
 ——ホウ化物 54, 56,
 58, 253
 CaC₂ 型
 ——化合物 190

- 酸化物 75, 80
 ——炭化物 62, 65
 CaC₂ 構造 188
 CaF₂ 型
 ——化合物 160
 ——金属間化合物 167
 ——酸化物 164
 ——水素化物 47
 ——水素化物 (MH₂)
 162
 ——ハロゲン化物 161
 ——フッ化物 86
 CaF₂ 構造 159
 CaTiO₃ (ペロブスカイト)
 型
 ——化合物 279
 ——構造 279
 ——酸化物 279
 ——ハロゲン化物 281

c-BN 71

- C-C
 ——間の共有結合性 30
 ——間の有効結合次数
 154
 ——原子間の結合 65,
 190

- CdI₂ 型
 ——化合物 99, 183
 ——構造 182
 ——遷移金属ハロゲン化物
 185
 CdI₂ 層 182
 CsCl 型
 ——亜鉛化合物 122

——アルミニウム化合物
121
——化合物 124
——銀化合物 123
——金属化合物 119
——金属化合物の共有結合性 127
——金属間化合物 120, 125
——構造 252
——マグネシウム化合物 120
CsCl 格子 159
CsCl 構造 117
Cu₃Au 型化合物 242
Cu₃Au 構造 242
CuAl₂ 型化合物の電子構造 222
CuAl₂ 型ホウ化物 (BX₂) 57
——の電子構造 59
CuAl₂ 構造 218
Cu ハロゲン化物 136, 140
C-希土型酸化物 76
C-希土 (Y₂O₃ 型) 構造 73, 266, 270

D

DV-X α クラスタ法 8, 12
DV-X α 分子軌道法 2

E

Effective bond order 3

F

fcc 16
——金属 119
FeS₂ 型
——構造 171
——化合物 94, 100, 171
——酸化物 173
——プニクタイド 174
fluorite 159

G

graphite 27, 152

H

h-BN 71, 152
hcp 16
——金属 119
HOMO 156
HOMO-LUMO 29

L

La₂O₃ (A-希土) 型構造 266
LUMO 156

M

MgAg₂ 193
MAl₂ 209
MAu₂ 193
MBe₂ 209
MGa₂ 226
MgAl₂O₄ (スピネル) 型
——化合物 12, 285
——カルコゲナイド 293
——酸化物 286

——構造 285
MgCu₂ 型構造 207
MgZn₂ 型金属間化合物 200
MgZn₂ 構造 200
MHg₂ 226
MMg₂ 208
M-M 直線結合 237
MSi₂ 193
MX₃ 型ハロゲン化物 87

N

NaCl (岩塩) 型
——アルカリ金属水素化物 49
——アルカリハライド 83
——化合物 12
——カルコゲナイド 98
——金属化合物 108
——金属炭化物 111
——構造 106
——酸化物 75, 77
——水素化物 109
——遷移金属水素化物 47
——遷移金属炭化物 63
——炭化物 61, 62
——窒化物 70
——プニクタイド 90
——ランタノイド酸化物 77
Nb₃Sn 型化合物 237
Nb₃Sn 型構造 236
Nb₃Sn 型プニクタイド 93
Net charge 3

NiAs (ヒ化ニッケル) 型

——化合物 130

——化合物のイオン性

130

——化合物の共有結合性

131

——カルコゲナイド 99

——金属カルコゲナイド

130

——金属プニクタイト

91, 130

——構造 129

——プニクタイト 132

n 型伝導性 143

OO₁₀₀ のバンド構造 194

Orbital Population 2, 3

Overlap Population 2, 3

PP₄ 分子 35ReO₃ 型化合物 248ReO₃ 型構造 248

Perovskite 61, 279

R

rock salt 106

SS₈ クラスターの化学結合

37

S₈ 分子 37

SB 記号 2

Se-Se 原子間の共有結合性

42

Si₇₆ のバンド構造 194 α -SiC 68, 144 β -SiC 68, 136, 140**T**TiO₂ (ルチル, 金紅石)

177

TiO₂ 型化合物 177TiO₂ 型フッ化物 86**W**

Wurtzite 68, 142

Wyckoff 2

XX₆H₆ 分子 230**Y**Y₂O₃ 型化合物 271Y₂O₃ (C-希土) 型構造

73, 270

Y(OH)₃ 型構造 275Y(OH)₃ 型ハロゲン化物(MX₃) 276**Z**

Zincblende 68, 136

ZnO (ウルツ鉱) 型

——化合物 12

——化合物の電子構造

145

——金属窒化物 146

——構造 142

——窒化物 72

ZnS (Zincblende, 閃亜鉛
鉱) 型

——化合物 136

——金属カルコゲナイド

137

——金属プニクタイト

138

——構造 136, 142

——プニクタイト 93

あ α -PbO (赤色酸化鉛) 型

——化合物 150

——構造 148

 α -SiC 68, 144

亜鉛化合物, CsCl 型 122

アルカリ金属 17

——酸化物 165

——水素化物 109

——水素化物, NaCl 型

49

——超酸化物 191, 196

アルカリ土類金属 17

——過酸化物 191, 196

——炭化物 188

——ハロゲン化物 162

アルカリハライド 83,

106

——, NaCl 型 83

アルミニウム化合物, CsCl

型 121

硫黄 (S) 37

い

イオン結合性 (塩型) 炭化物

61

イオン結合力

イオン結晶 83

イオン性 2

——, NiAs 型化合物の

130

——, 金属水素化物の
46
——, 元素 M の 5
——結晶 119
——評価 4
——の分類 241
イオン半径 10, 84

う

ウルツ鉱 (ZnO) 型
——構造 142
——化合物 12

え

n 型伝導性 143
塩型炭化物 61
塩基性酸化物 75

お

黄鉄鉱 171

か

ガウス分布関数 8
化学結合
——, S8 クラスターの
37
——, 金属ホウ化物の
54
——, 四面体の 285
——, 六員環の 229
——, 八面体の 285
化学結合論 2
化学量論組成 1
核電荷 3
過酸化物 77, 173
——, アルカリ土類金属
191, 196

——イオン (O_{22-})
75, 80, 192
価電子レベル構造 8
ガラッソー 2
カルコゲナイド 2, 143,
183, 292
——, $MgAl_2O_4$ 型 293
——, NiAs 型 99
——, NiAs 型金属 130
——, 金属 97
——, スピネル型 97
——, 遷移金属 184
——, NaCl 型 98
岩塩 (NaCl) 型構造 106

き

逆 C-希土型窒化物 273
逆 α -PbO 型化合物 148
逆蛍石型
——化合物 97
——構造 101, 165, 167
——化合物 165
9 配位構造 88
共有結合構造 8, 19, 23,
28, 63, 66, 180, 203, 216,
231, 250, 257, 290
——, B-B 原子間の 22
共有結合性 2
——, As-As 間の 39
——, C-C 間の 30
——, CsCl 型金属化合物
の 127
——, NiAs 型化合物の
131
——, Se-Se 原子間の
42
——, 金属の 16

——, 金属原子間の 17
——, 金属水素化物の
49
——, 酸化物の 76
——, ダイヤモンド型元素
の 26
——炭化物 61
——の評価 5
共有結合の強さ 3
銀化合物, CsCl 型 123
金紅石 177
金属硫化物 MS_2 174
金属化合物
——, CsCl 型 119
——, NaCl 型 108
金属カルコゲナイド 97,
136
——, ZnS 型 137
——の電子構造 102
金属間化合物 117, 200,
207, 218, 236, 243
——, CaF_2 型 167
——, CsCl 型 120,
125
——, $MgZn_2$ 型 200
金属の共有結合性 16
金属原子間の共有結合性
17
金属元素 16
金属酸化物 75
金属酸化物・カルコゲナイド
143
金属水素化物 109
——のイオン性 46
——の共有結合性 49
——の電子構造 50
金属の水素割れ 46

金属性（侵入型）炭化物

61

侵入型炭化物 61

金属セレン（Se） 42

金属炭化物

——， NaCl 型 111

——（MC₂）の電子構造

67

金属窒化物 70, 143, 144

——， ZnO 型 146

金属的窒化物 71

金属ハロゲン化物 83,

144, 185

金属プニクタイト 90,

136

——， NiAs 型 91, 130

——， ZnS 型 138

金属ホウ化物 54

——の化学結合 54

銀のハロゲン化物 109

く

空間群番号 2

クラスター 8, 12

——， B₁₂ 21——， B₆ 21, 55, 252——， C₇₆ 194

——， グラフェン——

C₃₇H₁₅ 156

——， 内部 12

——， 表面 12

——， ホウ素（B₁₂） 21—— B₁₅₆ 21—— B₃₇N₃₇H₃₀ 156

グラファイト 27, 152

——類似の層状構造 71

——の電子構造 33

——様層状構造（h-BN）

72

グラフェン 27, 29, 152,

155

——クラスター C₃₇H₁₅

156

——状の六員環 224

——状六員環 230

け

形式電荷 4

結合軌道 10

結合次数 3, 5

結合切断状態 12

結合切断電子状態 24

結晶系 2

結晶構造 2

——， ヒ素の 39

——名 2

結晶性化合物 2

結晶表面 12

原子価 5

原子間結合 219, 242, 253

——状態 237

原子半径 10, 63

元素 2

——M のイオン性 5

——結晶 6

——分子 6

こ

高温クリストバライト

233

高硬度 113

構成元素の分布 117

高融点 113

黒鉛 27

固体無機化合物 1

コランダム（ α -Al₂O₃）型

——化合物 12

——構造 259

さ

最近接原子間距離 16

最密充填構造 6, 16

酸化物 2, 6, 178

——， A-希土型 76

——， CaC₂ 型 75, 80——， CaF₂ 型 164——， CaTiO₃ 型 279

——， C-希土型 76

——， MgAl₂O₄ 型 286

——， NaCl 型 75, 77

——， α -Al₂O₃ 型 260

——， アルカリ金属

165

——， 塩基性 75

——， 金属 75

——， スピネル型 79

——， 遷移金属 75, 76

——， 蛍石型 75

——， ランタノイド

76, 165

——， ルチル型 179

——， 両性 75

——イオン（O²⁻） 75

——の共有結合性 76

酸化物・カルコゲナイド

171

III-V 族化合物 136, 143

三重結合 3, 65, 190

し

シェーンフリース記号 2

σ 結合 29
四面体の化学結合 285
シャノン 84
常磁性イオン 81, 197
状態密度 8
正味電荷 3
侵入型化合物 49, 63, 71

す

水素化物 2, 6, 178
——, CaF_2 型 47, 162
——, NaCl 型 109
——, アルカリ金属 109
——, 金属 109
——, 分子状 46
——, ランタノイド 49
水素吸蔵合金 46
スピネル (MgAl_2O_4) 型
——化合物 12, 101
——カルコゲナイド 97
——構造 285
——酸化物 79
スピン分極計算 81

せ

静電場の効果 249
静電場の勾配 12
赤色酸化鉛 ($\alpha\text{-PbO}$) 型構造 148
セシウムハライド 117, 119
セラミックス材料 75
セレン化物 97
閃亜鉛鉱 (ZnS) 型構造 136, 142
遷移金属

——, 3d 5, 18
——, 4d 5, 18
——, 5d 5, 18
——カルコゲナイド 184
——酸化物 75, 76, 165
——水素化物, NaCl 型 47
——炭化物 61, 62
——炭化物, NaCl 型 63
——窒化物 70
——中の水素 51
——ハロゲン化物, CdI_2 型 185
——ホウ化物 224
遷移金属化合物 244
——, 3d 203, 209
——, 4d 205, 212
——, 5d 205, 212
尖晶石 285

そ

層状結晶 27, 152
層状構造形成のメカニズム 229

た

第一族元素 5
第13族元素 5
体心立方格子 16
第2近接原子間距離 16
第2族元素 5
ダイヤモンド型元素の共有結合性 26
ダイヤモンド構造 24
タリウムハライド 117

炭化ケイ素 (SiC) 68
炭化物 2, 6
——, CaC_2 型 62, 65
——, NaCl 型 61, 62
——, アルカリ土類金属 188
——, イオン結合性 (塩型) 61
——, 共有結合性 61
——, 金属性 (侵入型) 61
——, 侵入型 61
——, 遷移金属 61, 62
——, ランタノイド 190
ダングリングボンド 12, 24
単結合 3, 65

ち

窒化物 2, 6
——, NaCl 型 70
——, ZnO 型 72
——, 逆 C-希土型 273
——, 金属 70, 144
——, 金属的 71
——, 遷移金属 70
——, ランタノイド 114
—— (MN) 112
窒化ホウ素 (BN) 71
超酸化物 77, 173
——, アルカリ金属 191, 196
——イオン (O_2^-) 75, 80, 192, 197

て

- テルル化物 97
 電気陰性度 47, 117
 —の差 213
 電子雲 63
 —半径 9, 46, 48, 52, 85, 127, 264
 電子軌道 10
 電子構造 8
 —, CuAl_2 型化合物の 222
 —, CuAl_2 型ホウ化物 (BX_2) の 59
 —, ZnO 型化合物の 145
 —, 金属カルコゲナイド の 102, 136
 —, 金属水素化物の 50
 —, 金属炭化物 (MC_2) の 67
 —, グラファイトの 33
 電子状態計算 12
 電子密度の広がり 9
 電子密度マップ 264, 268

な

- 内部クラスター 12
 7 配位構造 266
 ナフタレン 29

に

- 二重結合 3, 65, 190
 II-VI 族 143
 —化合物 136

ね

- 熱電子放射物質 253

は

- 配位構造 289
 配位数 5
 π 軌道関数 154
 π 軌道波動関数 153
 π 軌道レベル 152
 π 結合軌道 29
 π 電子系 29
 π 分子軌道 28, 230
 白リン 35
 八面体の化学結合 285
 波動関数等高線マップ 10
 ハロゲン化銀 106
 ハロゲン化物 2, 183
 —, CaF_2 型 161
 —, CaTiO_3 型 281
 —, Cu 136, 140
 —, MX_3 型 87
 —, アルカリ土類金属 162
 —, 銀の 109
 —, 金属 83, 144
 反結合軌道 10
 バンドギャップ 25, 50, 73, 77, 84, 87, 141, 146, 156, 157, 162
 バンド構造 8
 —, O_{100} の 194
 —, Si_{76} の 194

ひ

- ヒ化ニッケル (NiAs) 構造 129
 ヒ化物 90

- ビスマス化物 90
 ヒ素の結晶構造 39
 ヒドリド (H^-) 110
 ヒドロソ 46
 表面クラスター 12
 表面準位 24
 表面の未結合原子 24

ふ

- ファンデルワールス力 27
 複化合物 101
 複酸化物 79, 285
 フッ化物 178
 —, CaF_2 型 86
 —, TiO_2 型 86
 —, ルチル型 178
 不定比化合物 49, 53
 プニクタイト 2, 171
 —, FeS_2 型 174
 —, NaCl 型 90
 —, Nb_3Sn 型 93
 —, NiAs 型 132
 —, ZnS 型 93
 —, 金属 90, 136
 プロトン (H^+) 46, 110
 フロンティア電子軌道 257
 分子状水素化物 46

へ

- β - SiC 68, 136, 140
 ヘルマン・モーガン記号 2
 ペロブスカイト (CaTiO_3) 型構造 279
 ベンゼン分子 28, 152
 ベンゼン六員環 29

ほ

ホウ化物 2, 252
——, AlB_2 型 54, 55, 58
——, AlB_2 型 224
——, CaB_6 型 54, 56, 58
——, CuAl_2 型 57
——, 金属 54
——, 遷移金属 224
——, ランタノイド 254

ホウ素 21
——, 窒化—— (BN) 71
——, α -菱面体 21
——, β -菱面体 21
—— B_{12} クラスタ 21
ホタル石 (螢石, fluorite) 159
螢石型酸化物 75
ポーリング 2, 84

ま

マグネシウム化合物, CsCl 型 120
マーデルング場 12, 79, 249, 282, 289
マリケン 2
——の電子密度解析 2

め

面心立方格子 16

ゆ

有効結合次数 3, 5, 16, 29, 52

——, C-C 間の 154
——, 融点と 18
有効電子電荷 3
融点と有効結合次数 18
歪んだ構造 279

よ

4 配位構造 7, 79, 100, 143, 148

ら

ラーベス相 200, 207
ランタノイド 5
——金属 20
——酸化物 76, 165
——水素化物 49
——炭化物 190
——窒化物 114
——酸化物, NaCl 型 77
——酸化物 (M_2O_3) 271
——ホウ化物 254

——化合物 177
——酸化物 179
——フッ化物 178
ルービックキューブ 159

ろ

六員環 27, 152
——の化学結合 229
6 配位構造 7, 79, 100
六方最密充填格子 16

り

立方最密充填格子 16
硫化物 97
量子化学計算 2
両性酸化物 75
 α -菱面体ホウ素 21
 β -菱面体ホウ素 21
リン (P) 35
リン化合物 90

る

ルチル 177
ルチル型