

# 物理無機化学の世界

化学教室  
徳田陽明

- 物理無機化学とは？
- ガラス材料に関する研究
- 除染や復興支援に関する研究

# 身の回りの化学

有史以来、人類は数多くの人工物を造り、利用してきた。これらの製造の多くに**化学**が利用されている。

金属精錬：青銅器，鉄器，半導体

無機合成：陶磁器，アンモニア，ファインセラミックス

有機合成：医薬品，農薬，有機LED

高分子合成：化学繊維，プラスチック，合成ゴム



「一家に1枚周期表より」

化学の力で我々の生活が彩りある豊かなものとなった  
(化学は、新しいものを創りだすことができる)

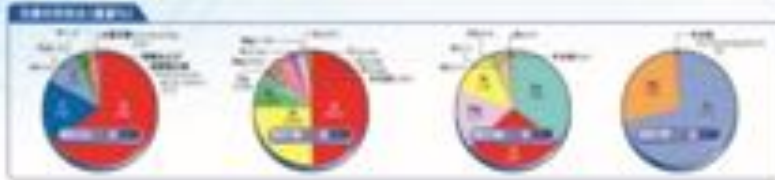
# 元素周期表

Periodic Table of the Elements

自然に暮らしもすべて元素記号で書かれている



1869年、ロシアの化学者メンデレーフが、元素の性質を系統的に整理し、元素周期表を発見した。この表は、元素の性質が原子番号の増加に伴って周期的に変化する规律を示している。この発見は、化学の発展に大きく貢献した。



1H																	18Ar																																												
2He																	18Ne																																												
3Li	4Be											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar																																												
4H	5He	6Li	7Be	8Sc	9Ti	10V	11Cr	12Mn	13Fe	14Co	15Ni	16Cu	17Zn	18Ga	19Ge	20As	21Se	22Br	23Kr																																										
5H	6He	7Li	8Be	9Sc	10Y	11Zr	12Nb	13Mo	14Tc	15Ru	16Rh	17Pd	18Ag	19Cd	20In	21Sn	22Sb	23Te	24I	25Xe																																									
6H	7He	8Li	9Be	10La	11Ce	12Pr	13Nd	14Pm	15Sm	16Eu	17Gd	18Tb	19Dy	20Ho	21Er	22Tm	23Yb	24Lu	25Hf	26Ta	27W	28Re	29Os	30Ir	31Pt	32Au	33Hg	34Tl	35Pb	36Bi	37Po	38At	39Rn																												
7H	8He	9Li	10Be	11La	12Ce	13Pr	14Nd	15Pm	16Sm	17Eu	18Gd	19Tb	20Dy	21Ho	22Er	23Tm	24Yb	25Lu	26Hf	27Ta	28W	29Re	30Os	31Ir	32Pt	33Au	34Hg	35Tl	36Pb	37Bi	38Po	39At	40Rn																												
C		N		O		F		Ne		Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl		Ar		K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	

一家に1枚周期表

化学とは元素の特性を活かす科学

# 物理化学とは？

物理＋化学＝物理化学？？？

その他の例

統計力学, 化学生物, 工業数学, 線形代数・・・

文科の例

東洋史学, 西洋美学, 国文学・・・

熟語＋熟語の例

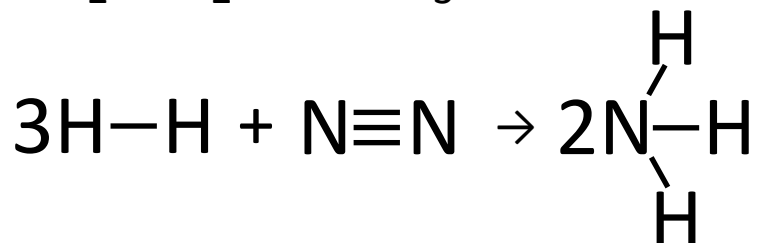
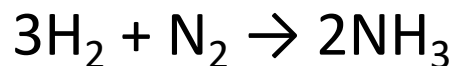
近代国家, 産業革命, 滋賀大学？・・・

物理化学 (Physical Chemistry) = **物理を用いて化学する** 科学領域

**物理無機化学とは, 物理(化学)的な手法を用いた無機化学**

# 化学反応を司るもの

アンモニア生成を例に



化学反応とは、「**化学結合の組み換え**」

化学結合とは？

電子対の共有

化学反応の理解 = **電子の振る舞いの理解**

## 量子力学

Schrödinger(とHeisenberg)により確立

電子の振る舞いを偏微分方程式によって記述

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(r) \right\} \Psi(r) = E\Psi(r)$$



電子の振る舞い

現代科学の根幹を成す(磁気共鳴, 非線形光学などで活躍)

## 量子化学

量子力学を用いた化学

\*ゼミ生になれば数学も物理も勉強できます

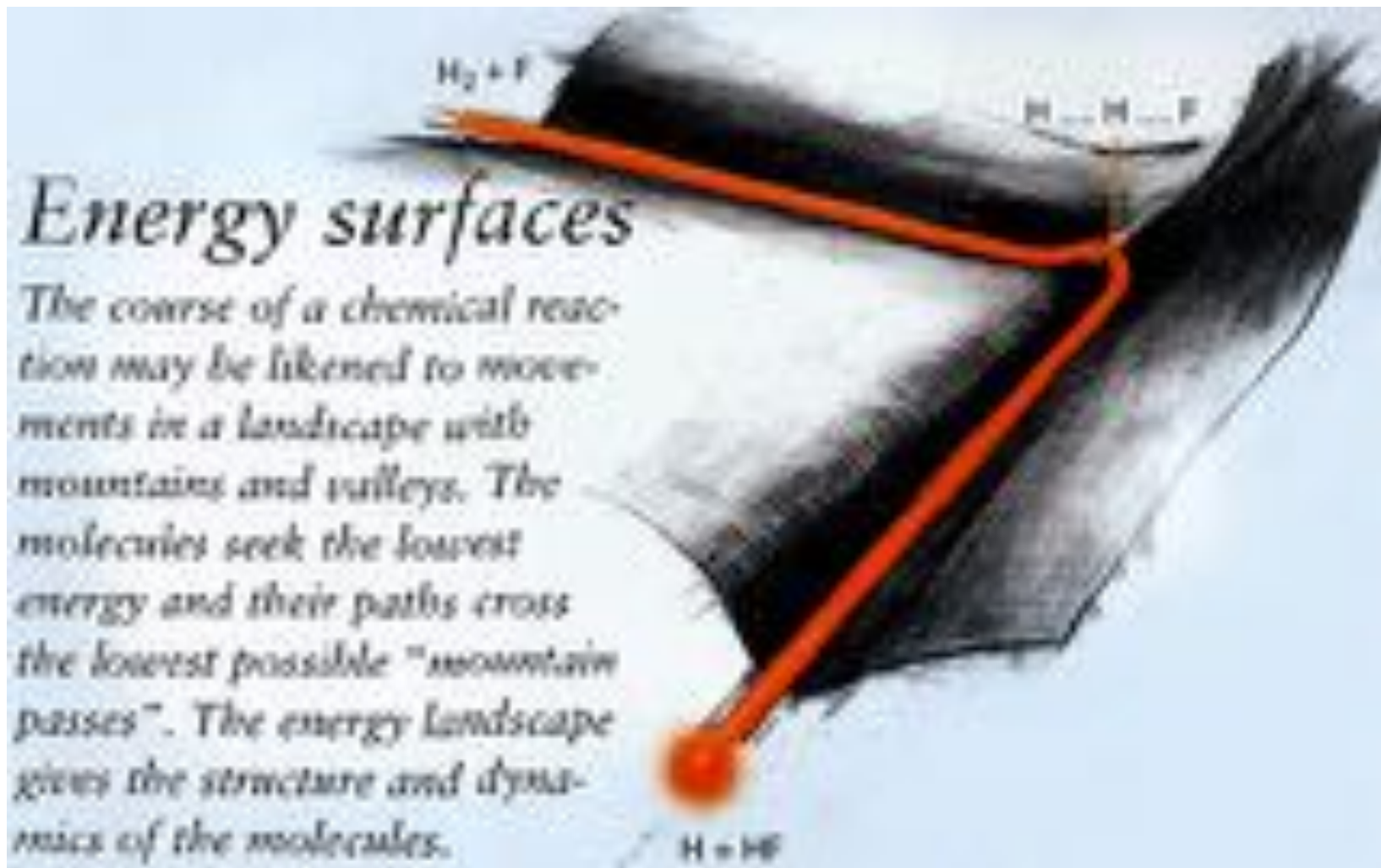
^^^^^^^^^^

## 物理無機化学

量子化学に基づく無機化学



# 化学反応経路の理解

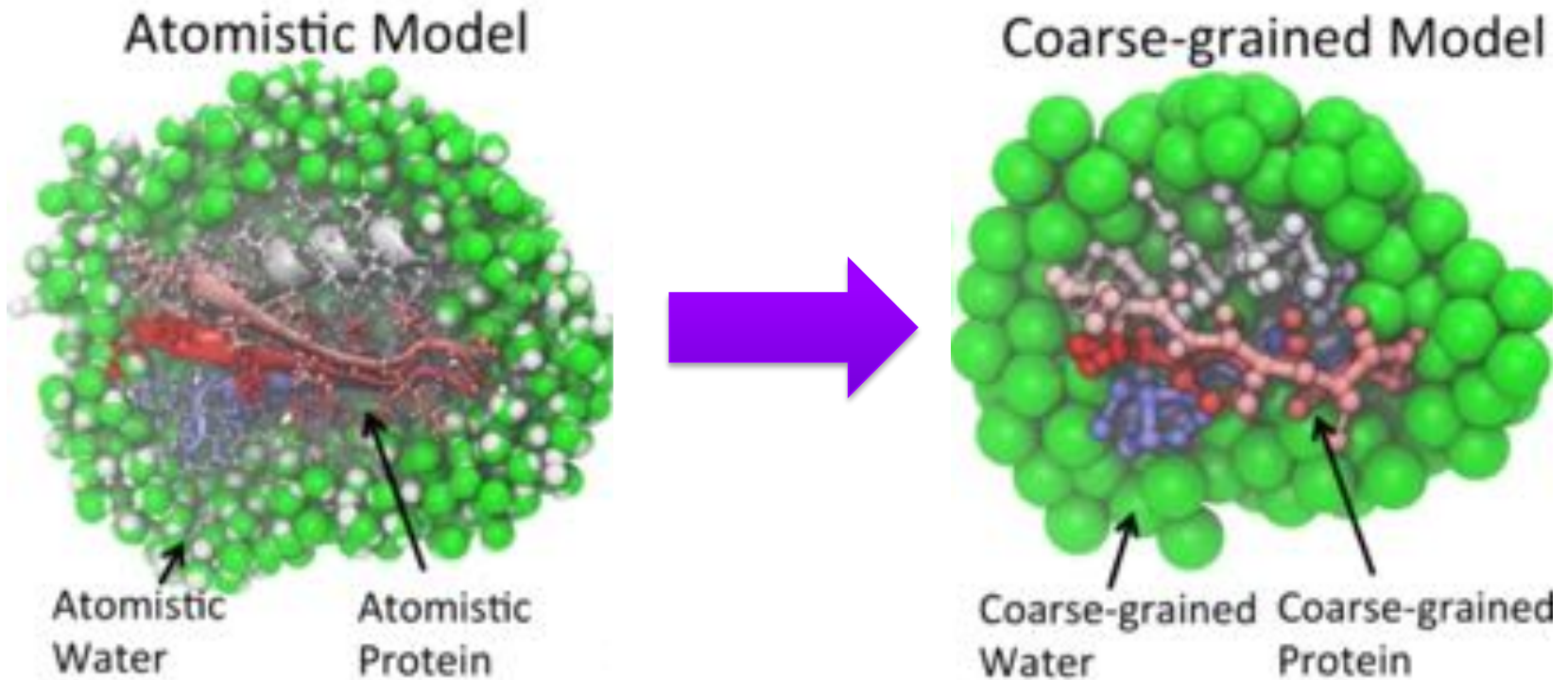


<http://www.nobelprize.org>



# 粗視化動力学法

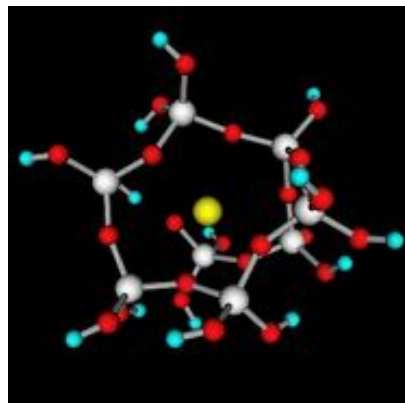
統計力学に基づいて系を(本質を保ったまま)簡略化



<http://www.ks.uiuc.edu/Research/cgfolding/>

# これまでの研究の概略

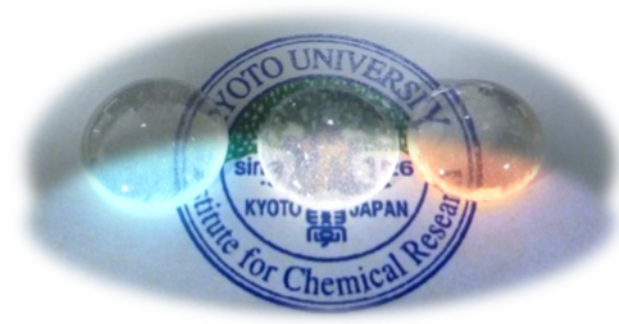
## ・ガラス材料の高機能化



量子化学計算



固体NMR

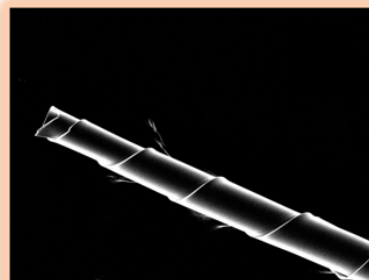


蛍光体

## ・新規な材料の創成



電解質膜



自己組織化

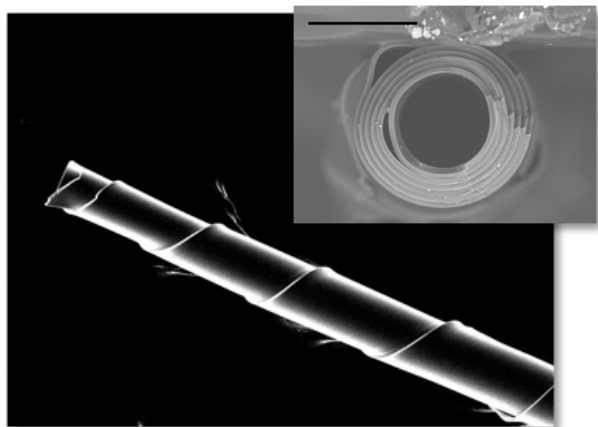
## ・震災復興支援



特殊水を用いた除染

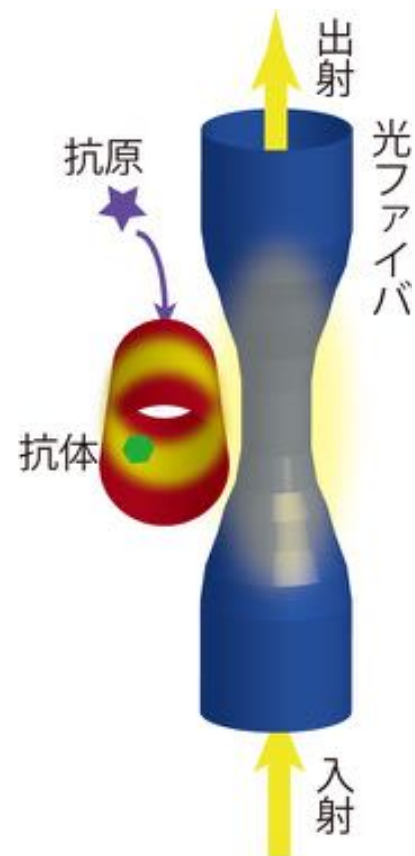
# 有機・無機ハイブリッド材料

## 自己組織的なファイバ形成



## ファイバ内部を流路としたセンサーデバイス

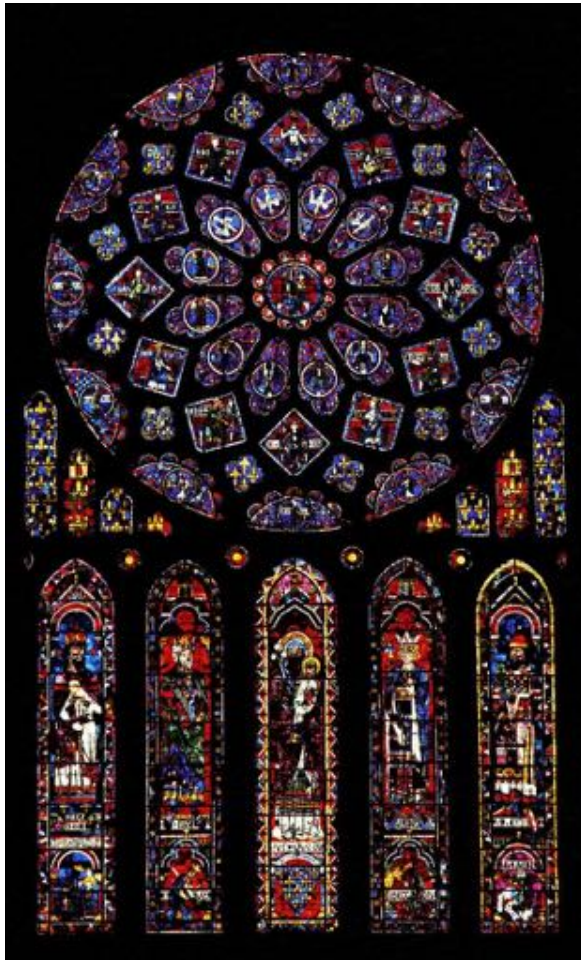
## Whispering Gallery Mode を利用したセンシング



- ・非蛍光標識
- ・実時間検出
- ・多種物質の同時検出

- 物理無機化学とは？
- ガラス材料に関する研究
- 除染や復興支援に関する研究

# 工芸品としてのガラス



シャルトル大聖堂(パリ)



白瑠璃碗(正倉院)

- ・透明性
- ・着色の容易さ
- ・加工の容易さ



## 液晶ディスプレイ



<http://www.sharp.co.jp>

## 光ファイバ



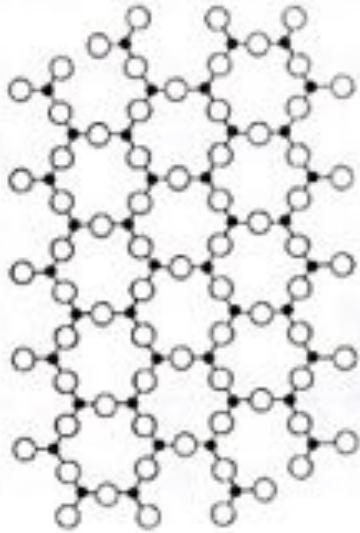
<http://www.sei.co.jp>

- ・透明性
- ・加工の容易さ
- ・化学的耐久性



# 結晶とガラス

## 結晶



長距離秩序 ○

短距離秩序 ○

## ガラス

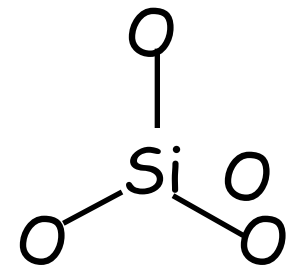


長距離秩序 ×

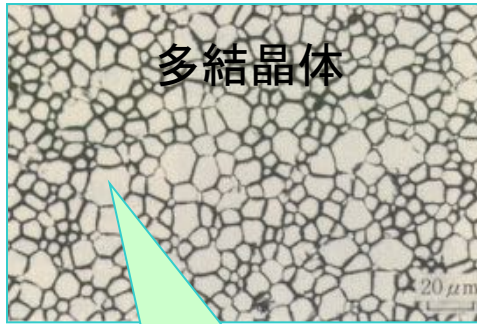
短距離秩序 ○



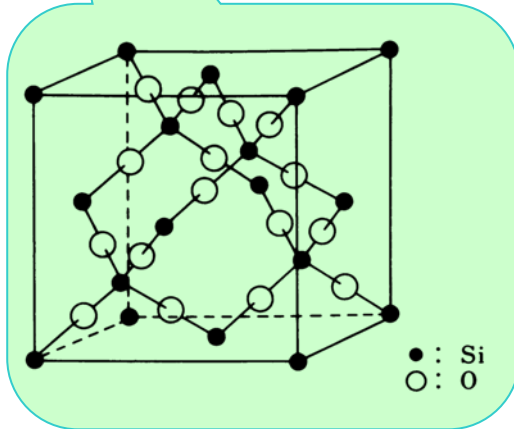
周期性が無い



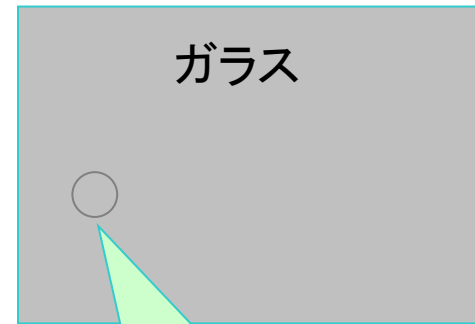
# 巨視的な均質さ



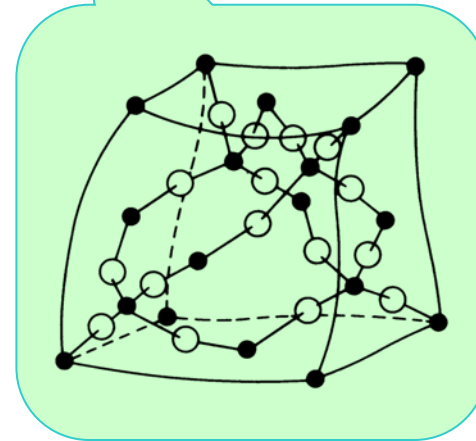
結晶粒界



- 結 晶: 融点で結晶化
- ⇒ 体積の収縮
- ⇒ 多結晶体(粒界)
- ⇒ 不透明



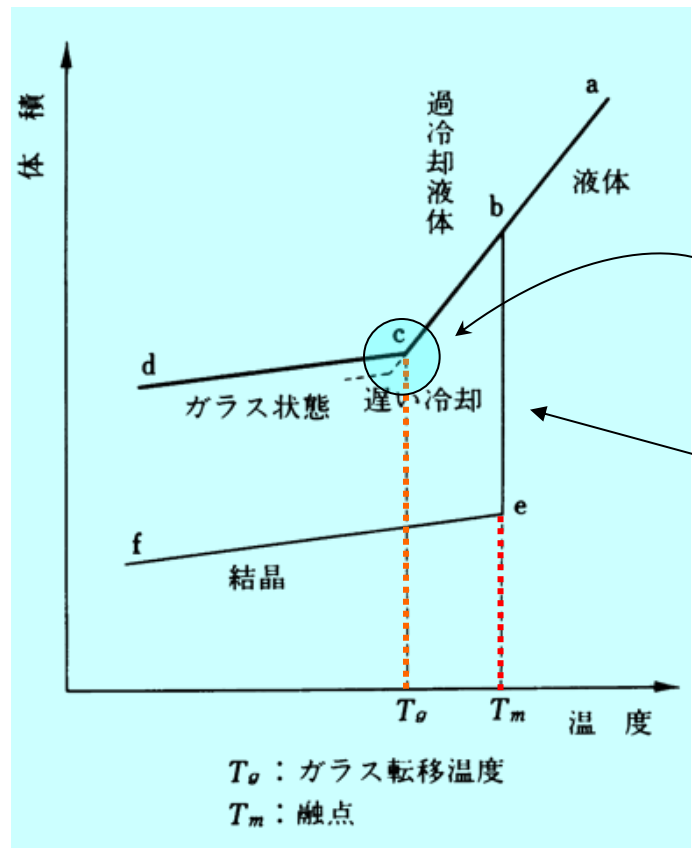
巨視的に均質



- ガラス: 融点で結晶化せず
- ⇒ 過冷却液体
- ⇒ ガラス化 ( $T_g$ )
- ⇒ 体積変化連続
- ⇒ 透 明

# ガラス転移現象

ガラスの作製法：高温融体を急冷



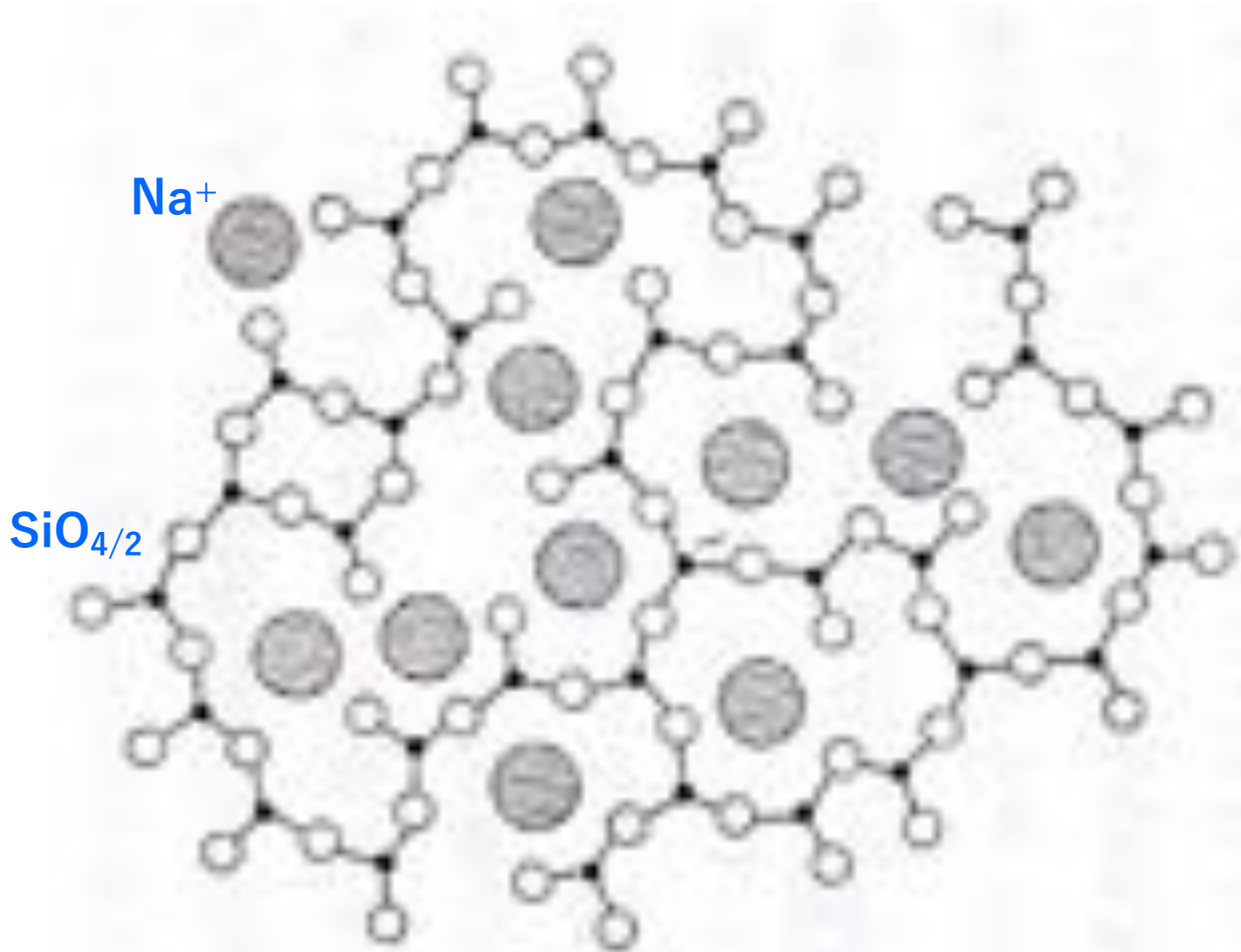
ガラス転移

結晶化  
不連続な体積変化

図 物質の体積と温度の関係

体積変化が連続的 → 成形の容易さ

# Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系ガラスの構造モデル



「ガラス科学の基礎と応用」作花済夫

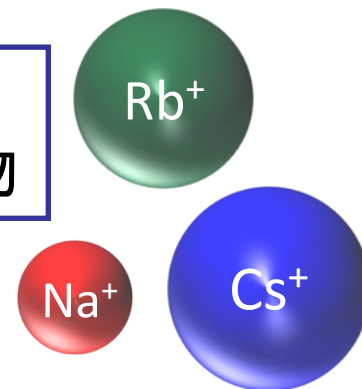
Na<sup>+</sup>:秩序？ 無秩序？

# 混合アルカリ効果

## 混合アルカリケイ酸塩ガラス

網目形成酸化物 :  $\text{SiO}_2$

網目修飾酸化物 : 2種類以上のアルカリ金属酸化物



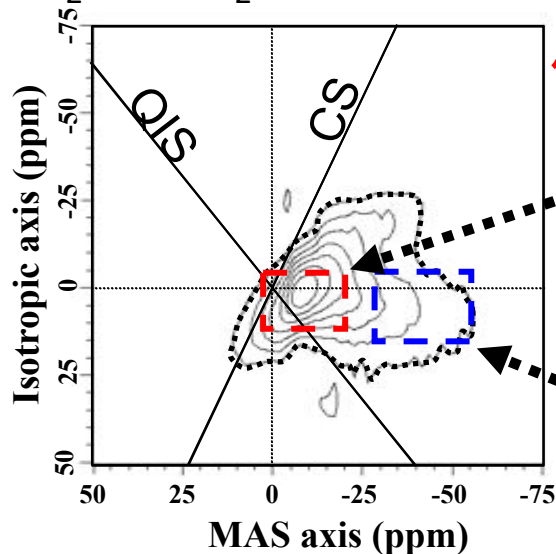
## 混合アルカリ効果

ガラスの化学および物理的特性に大きな影響  
構造的要因は、はっきりとわかっていない

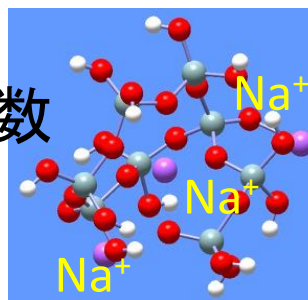
核磁気共鳴と量子化学計算により解明

# 構造解析の一例

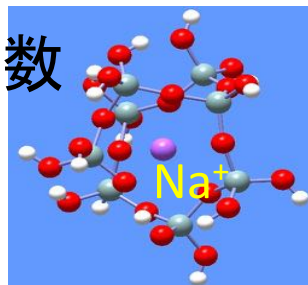
Na<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub>ガラス



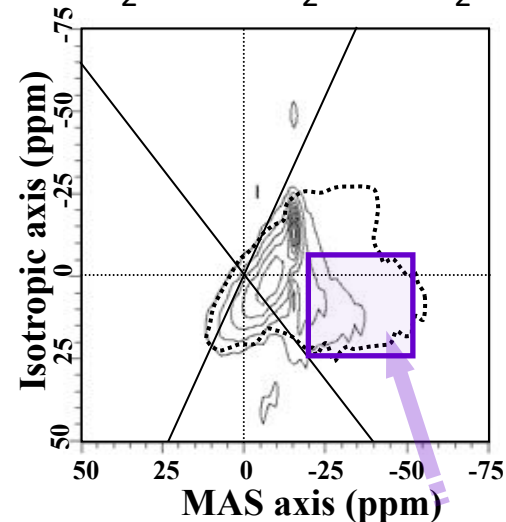
低配位数



高配位数



0.5Na<sub>2</sub>O-0.5-K<sub>2</sub>O2SiO<sub>2</sub>ガラス

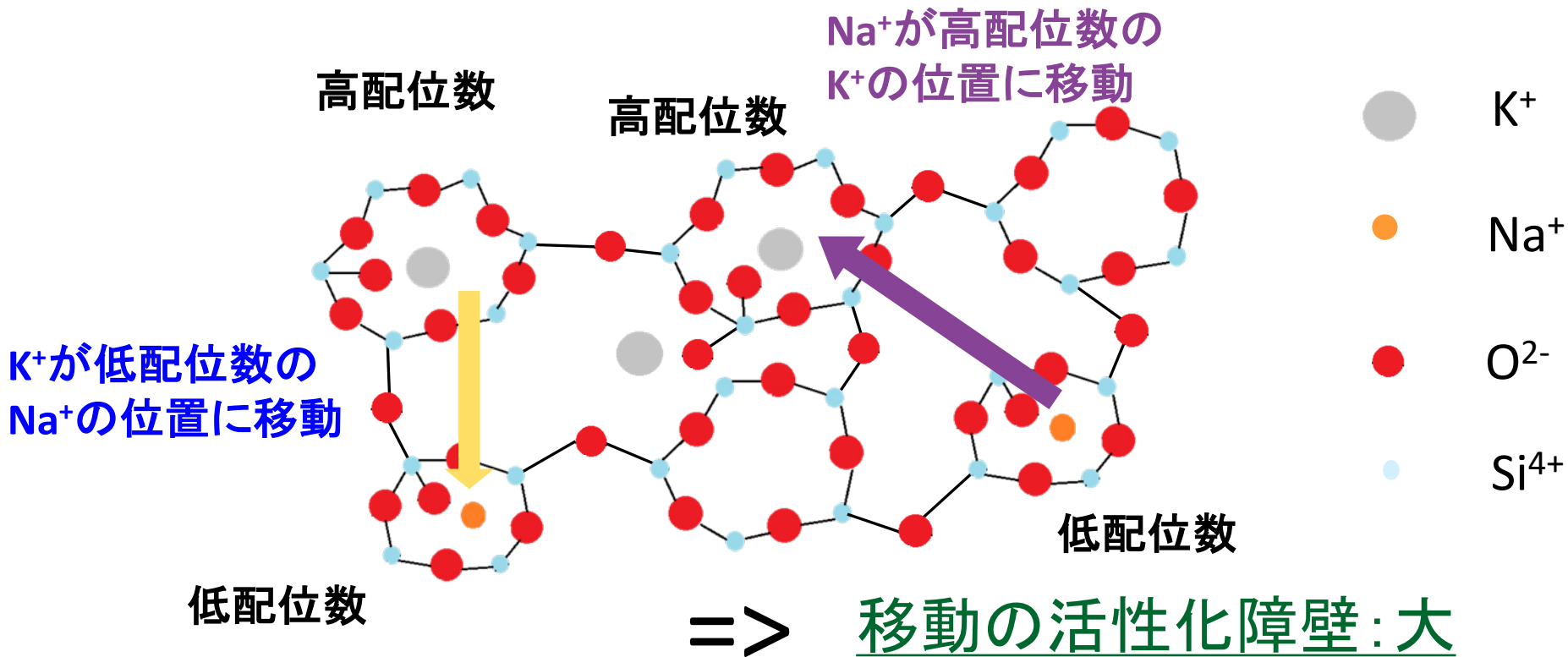


高配位数のNa<sup>+</sup>の減少

- ・Na<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub>ガラスにおいて  
Na<sup>+</sup>は低配位数～高配位数に幅広く分布(=幅広い配位状態)
- ・K<sup>+</sup>導入により高配位数のNa<sup>+</sup>が減少



# 混合アルカリ効果の構造的要因



アルカリイオンの局所環境の差異  
= 混合アルカリ効果の構造的要因の1つ

# 自己紹介その2

なんでも自分でやってみる(恩師の教え)

反応装置の組み立て

実験機器や電化製品の分解修理(壊れたらバラしてみる)

電気工事(免許はそのうちに)

DIY(ホームセンター, 工具大好き)



網戸の張り替え

研究には失敗がつきものであるが、まずとにかく手を動かしてみる、ということである。やっているうちに不思議と別の道筋が見つかったりするので、そうこうするうちに自然とチャレンジ精神を学ぶことができた。(「横尾俊信先生を悼む」より自筆引用)

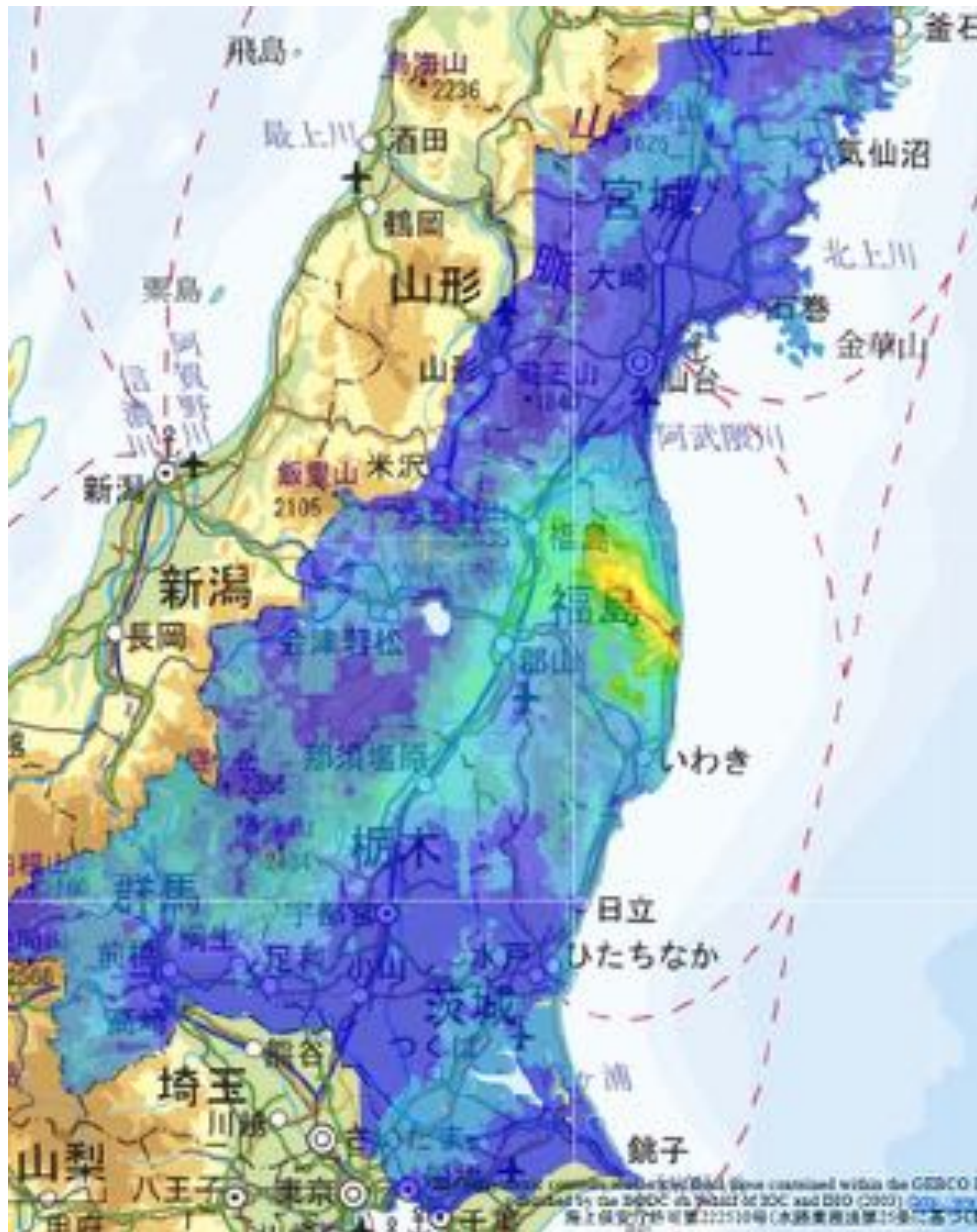
- 物理無機化学とは？
- ガラス材料に関する研究
- 除染や復興支援に関する研究

# 東日本大震災

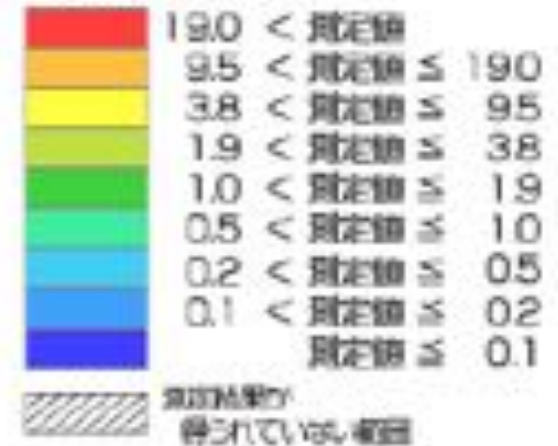
- 2011年3月11日
  - 東北地方太平洋沖地震が起きた
  - 巨大津波がやってきた
  
- 2011年3月14日
  - 福島第一原発が爆発した



# 原発事故による放射線量の増加



地表面から1mの高さの  
空間線量率(  $\mu\text{Sv/h}$  )



JAEA, 2013.11.19

# 何を感じましたか？

---

- 一般市民として
  - 恐怖(津波は凄まじい)
  - 憤り(原発業界)
  - 失望(日本の未来)
  
- 一人の学者として
  - 義務感(科学者として)
  - 焦り(原子力のことはわからない)



# 除染に関連した課題

- **置く場所**がなくなる
  - 量を減らす
- **長い月日**, 置いておく
  - 雨で流れ出てしまう
- **すぐには帰れない**
  - 心への悪い影響



新しい除染の方法を考えたい

# 洗う方法/量を減らす方法

## – 洗剤

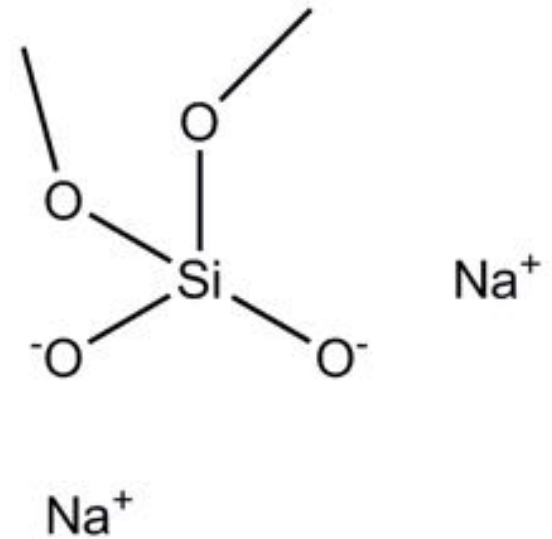
ケイ酸ナトリウムの水溶液  
に微細気泡を添加した洗浄液

## – 特徴

- 泡立たない

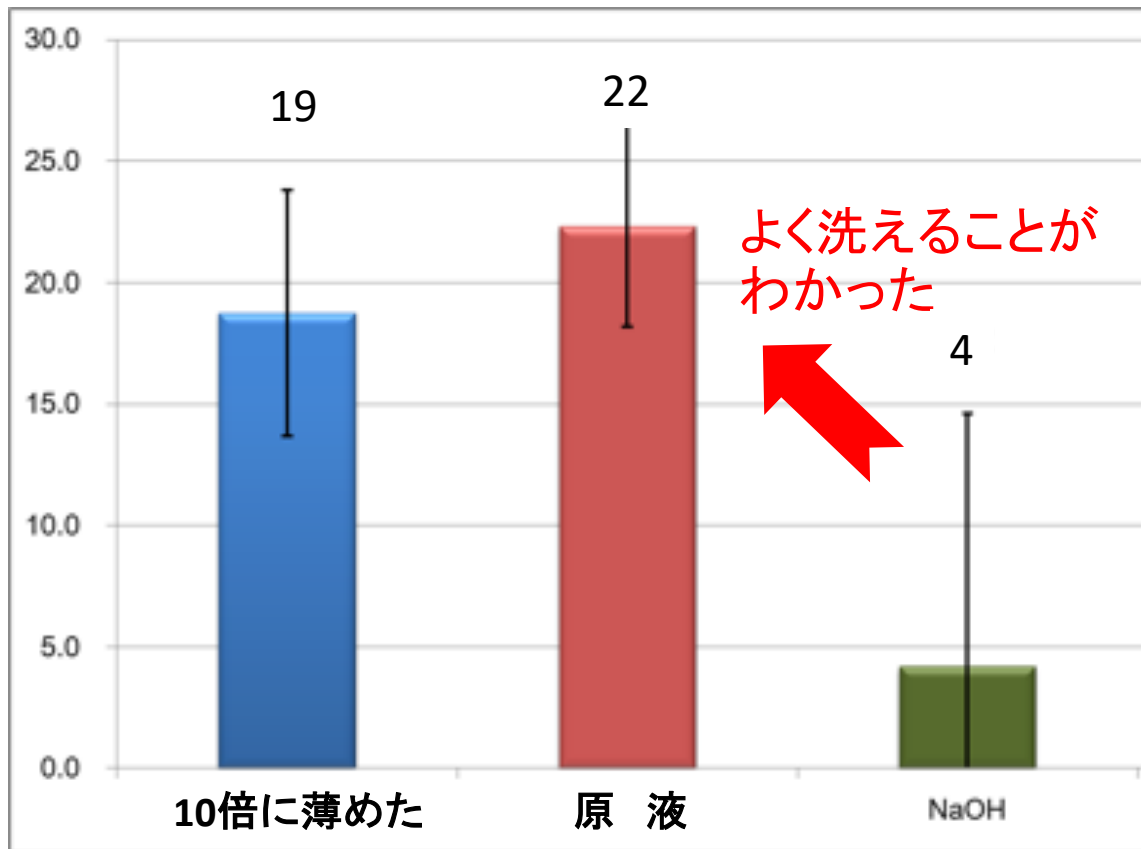
## – 行ったこと

- 放射性物質を取り除く
- 体積を減らす
  - 酸と塩基の中和反応（参考：化学基礎）



# 砂利を洗って放射能を減らす

洗ったもの：砂利（福島県農業総合センターにて採取）  
 洗い方：つけ置き



けん化によって、**油分を水溶性にした**  
 (参考：化学基礎, 新課程化学)

# 量を減らす方法

●ケイ素の化合物 二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  は、シリカともよばれ、石英・水晶・けい砂などとして天然に多量に存在している。SiとOの共有結合はきわめて強いので、 $\text{SiO}_2$ の結晶は硬く、融点も高い。

二酸化ケイ素は、炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムのような塩基と反応すると、ケイ酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  を生じる。

$$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \quad (66)$$

ケイ酸ナトリウムに水を加え、オートクレーブ(耐圧が主)中で加熱すると、水ガラスとよばれる粘性の大きな水あめ状の液体が得られる。水ガラスを空气中に放置すると、 $\text{SiO}_2$ を析出し、流動性を失って固まる(ゲル状になる)。この性質を利用してガラスの接合剤や、防火剤の原料などに用いられる。また、土壤硬化剤として、地下水の止水や液状化対策にも使われている。

水ガラスの水溶液に酸を加えると、弱酸であるケイ酸  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が析出する。ケイ酸を乾燥させたものをシリカゲルという。

シリカゲルの中には、微細な空間が多量にあるため、単位質量に対する表面積がきわめて大きく、表面に気体や色素分子などが吸着しやすい。また、表面に親水性の-OHの構造があるので、水蒸気を吸着する力が強い。そのためシリカゲルは、脱臭剤・乾燥剤などに使われている。

● 純粋な二酸化ケイ素の結晶として産出される場合もあるが、多くは金属酸化物を含むケイ酸塩である。

218 | 第3編 無機物質  $\text{SiO}_2$ , silice dioxide  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , sodium silicate  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , silic acid



○図24 二酸化ケイ素の構造の例 湿度や圧力によりいくつかの異なる構造をとる。



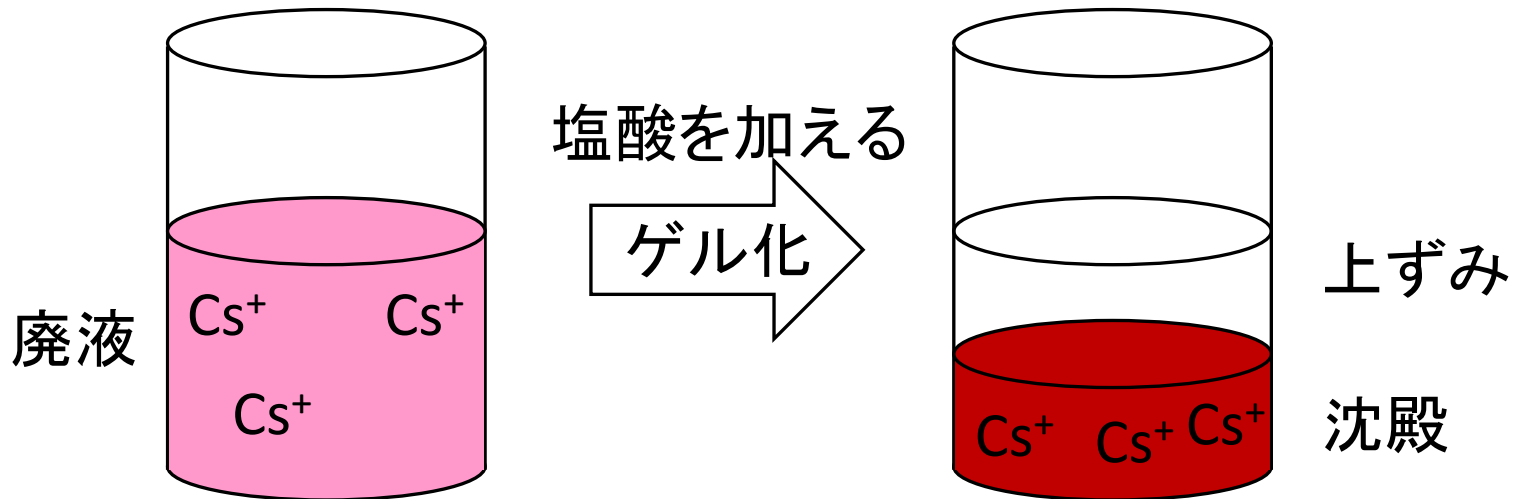
○図25 水晶



酸を加えると、弱酸であるケイ酸が析出する

# ゲル化を使って量を減らす

方法: 塩酸で中和する



- ・教科書では、アルカリ金属イオンはゲルには含まれないらしい
- ・その一方で、共沈という現象も知られている(下水処理など)

## 除染方法の多様化



微細気泡による洗浄促進

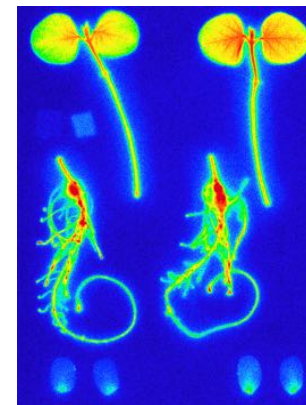
Water Sci. Technol., 67.5, 2013

## 復興支援



日本混相流学会, 2014

商品作物の高機能化



セシウム吸収機構の解明(ダイズ)

- **無機ガラスの化学劣化メカニズム**
  - 液晶ディスプレイガラス
  - 医薬用ガラス
- 有機・無機ハイブリッドの高機能化
  - 自己組織化, ナノ粒子...
- **農作物へのセシウム移行低減(他大学との連携)**
  - セシウム構造/移行メカニズムの理解
- 微細気泡の安定化メカニズム解明
  - 分子シミュレーション
  - 放射光施設での実験