

基礎量子化学

2009年4月～8月

5月8日 第5回

14章 分子構造

14・1 水素分子

14・2 等核二原子分子

14・3 多原子分子

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

学科の公式ホームページから授業資料のページへリンクしてあります

「学科公式ホームページーカリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページー前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

教科書:

アトキンス物理化学(第6版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

14章 分子構造

14章 分子構造

分子構造の理論

原子価結合法
Valence Bond Theory VB
法

分子軌道法
Molecular Orbital Theory
MO法

(1) 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB 法)

ハイトラー・ロンドンの水素分子の計算(1927)で最初に用いられ、スレーターやポーリングによる多電子系へ拡張された。VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相互作用をおよぼしていると考える。それぞれの原子に局在した波動関数の重ね合わせで化学結合を考える。

スピン対形成, σ 結合と π 結合, 混成などの用語が導入された。

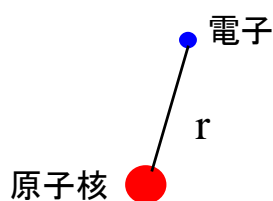
(2) 分子軌道法 (Molecular Orbital Theory, MO法)

マリケン(1928), ヒュッケル(1929)によるハートリー・フォックのつじつまの合う場(SCF)法 (§ 13.5)の分子への拡張

MO法では、いくつかの原子核と他の電子の作る場の中を運動する1つの電子に注目し、その電子の波動関数を求めてエネルギーを計算する。この波動関数は分子全体に広がっている。

3

ボルン・オッペンハイマー近似

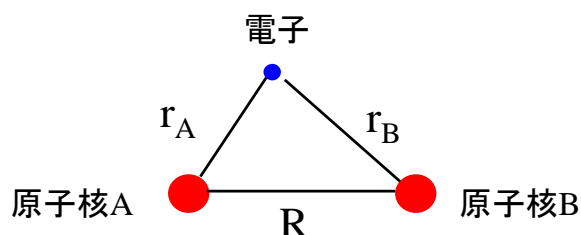


水素原子 H

{ 原子核 1
電子 1

独立変数 1

解析的に厳密に解ける

水素分子イオン H_2^+

{ 原子核 2
電子 1

独立変数 3

解析的に厳密に解くことはできない。近似を用いて、変数の数を減らさないと解けない。

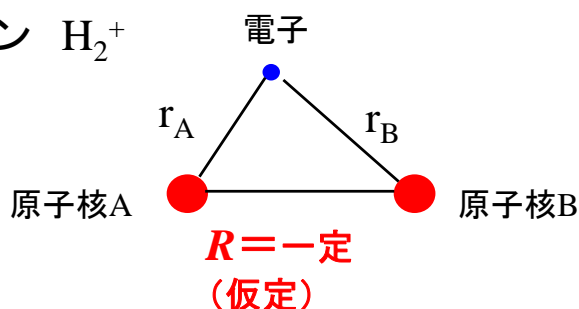
4

ボルン・オッペンハイマー近似

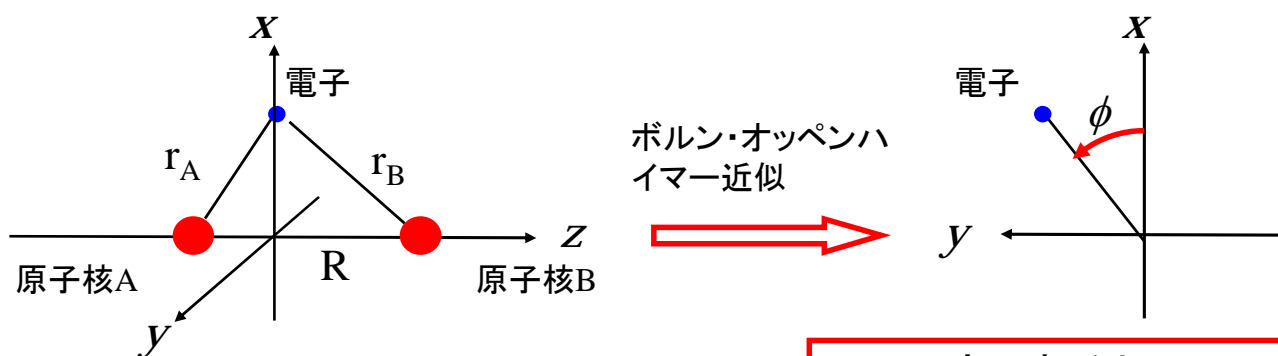
分子における電子の性質を調べるときは、原子核は静止しているとみなすことができる。なぜなら、原子核は電子よりずっと重いので、その動きは電子に比べるとゆっくりである。

原子核間距離を一定値 R であると仮定すると、例えば、水素分子イオン H_2^+ の1電子波動関数を厳密に解くことができる。

水素分子イオン H_2^+



5



独立して自由に動く3つの粒子の運動

3体問題(多体問題)



厳密に解くことはできない

$R = \text{一定}$ であると、
 r_A と r_B は独立ではない。

$$\begin{cases} \xi = (r_A + r_B)/R \\ \eta = (r_A - r_B)/R \\ \phi \end{cases}$$

回転楕円体座標を用いて厳密に解くことができる。

6

分子のポテンシャルエネルギー曲線

ボルン・オッペンハイマー近似を用いて、それぞれの原子核間距離におけるシュレディンガー方程式を解いてエネルギーを求めることができる。原子核間距離に対してエネルギーをプロットしたものを、分子のポテンシャルエネルギー曲線という。

電子が原子核から無限遠に離れたときのエネルギーをゼロとする。

平衡核間距離 R_e のときエネルギーが最小値をとり、最も安定な分子を作る。

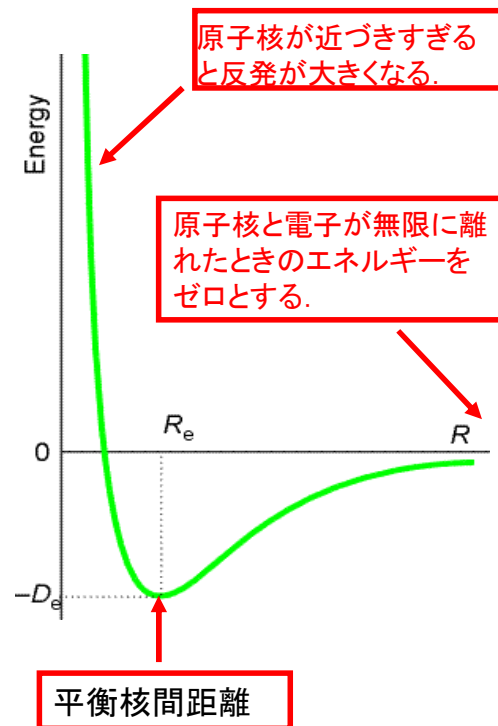


図14・1 分子のポテンシャルエネルギー曲線

7

原子価結合法

14・1 水素分子

2つの水素原子AおよびBに、それぞれ電子1と2があるとすると、1電子波動関数を $A(1)$ および $B(2)$ と書くことができる。

したがって、水素分子A-Bの波動関数は $\psi = A(1)B(2)$ と書ける。しかし、電子に個性はないので1と2を区別することはできない。そこで、電子を交換した波動関数 $\psi = A(2)B(1)$ と書くことができる。したがって、最も優れた表し方は、これらの1次結合

$$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1)$$

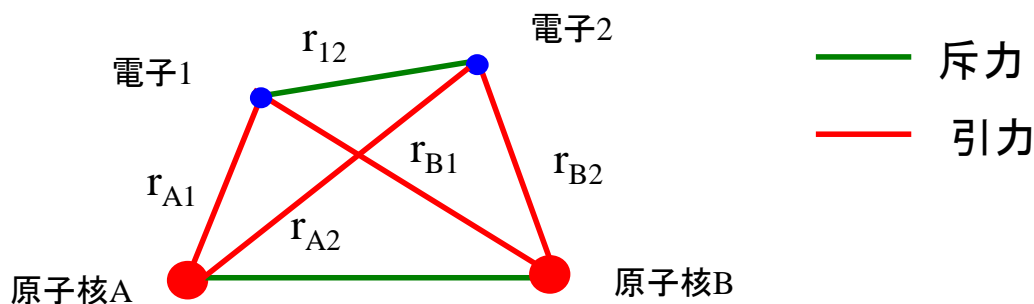
である。これらのうち、エネルギーの低いのは“+”符号の方である。

VB法による波動関数は

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$$

である。

8

根拠14・1 H₂分子のエネルギー

電子のポテンシャルエネルギー

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

電子間反発

ハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + V + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

核間反発

9

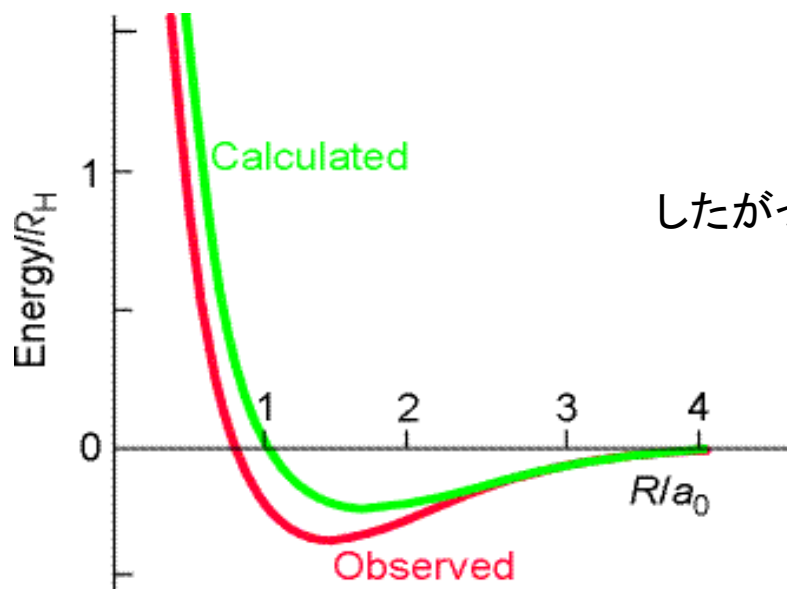
エネルギー期待値

$$E_{\pm} = 2E_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

J : クーロン積分 ($J < 0$)

K : 共鳴積分 ($K < 0$)

S : 重なり積分 ($S > 0$)

したがって、 $E_+ < E_-$ である。

$$E_{\pm} = 2E_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$\begin{aligned} E_+ - E_- &= \frac{J+K}{1+S^2} - \frac{J-K}{1-S^2} = \frac{(J+K)(1-S^2) - (J-K)(1+S^2)}{(1+S^2)(1-S^2)} \\ &= \frac{2K - 2JS^2}{(1+S^2)(1-S^2)} \cong 2K < 0 \end{aligned}$$

$$\therefore E_+ < E_-$$

$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1)$ のうち、エネルギーの低いのは“+”符号の方である。VB法による波動関数は

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$$

である。

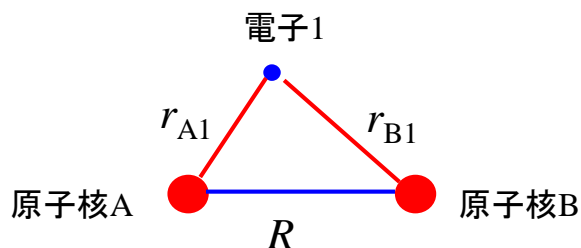
○各積分の物理的意味

$$\left\{ \begin{array}{ll} J_A = \int A \hat{H} A d\tau, & \text{クーロン積分} \\ J_B = \int B \hat{H} B d\tau, & \text{クーロン積分} \\ K = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau & \text{共鳴積分} \\ S = \int A B d\tau & \text{重なり積分} \end{array} \right.$$

○クーロン積分 J : $H_{AA} = \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau$ 原子オービタル χ_A のエネルギーに相当する値をもち、常に負である。

水素分子イオンの場合を考えると、ハミルトニアンは次のようになる。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$$

水素分子イオン H_2^+ 

1電子ハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V$$

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$$

ポテンシャルエネルギー V が第1項だけであれば, 水素原子のハミルトニアンと一致する.

水素原子のハミルトニアン

水素原子の1sオービタルを χ とすると,

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \int \chi_A^* H \chi_A d\tau = \int \chi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \chi_A d\tau \\ &= \int \chi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} \right) \chi_A d\tau + \int \chi_A^* \left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \chi_A d\tau \\ &= E_H + \int \chi_A^* \left(-\frac{1}{r_B} \right) \chi_A d\tau + \frac{1}{R_{AB}} \end{aligned}$$

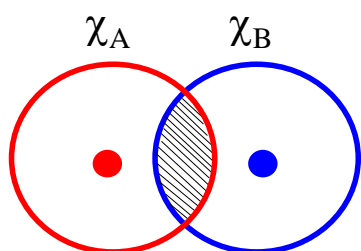
クーロン積分 $J(H_{AA})$ は水素原子のエネルギー E_H にほぼ等しい負の値を持つ。したがって, 近似的にイオン化エネルギー(に負号をつけたもの)に等しい。

そして, 核間距離 R_{AB} が無量大, したがって r_B も無量大のとき E_H に収束する。 E_H にほぼ等しい値をもつことから分かるように結合エネルギーへの寄与は少ない。

○重なり積分 $S = \int \chi_A^* \chi_B d\tau$ $S \leq 1$

A=Bのとき, 波動関数は規格化されているので $S=1$ である.

A≠Bのとき, χ_A と χ_B の重なりに対応する値を持つ. 分子軌道法のヒュッケル近似では, $S_{AB}=0$ とするので, 結合には寄与しない.



$$S_{AB} = \int \chi_A^* \chi_B d\tau$$

○共鳴積分 K :

$$H_{AB} = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau$$

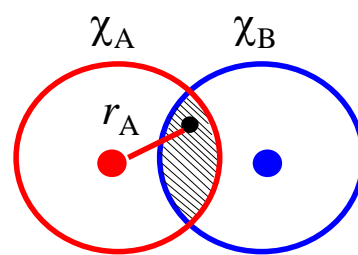
水素原子のハミルトニアン

水素分子イオンのハミルトニアンを用いて共鳴積分を書くと,

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \chi_A^* H \chi_B d\tau = \int \chi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \chi_B d\tau \\ &= \int \chi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_B} \right) \chi_B d\tau + \int \chi_A^* \left(-\frac{1}{r_A} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \chi_B d\tau \\ &= \langle A|B \rangle \langle B| \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_B} \right) |B \rangle + \langle A| \left(-\frac{1}{r_A} \right) |B \rangle + \langle A| \left(\frac{1}{R_{AB}} \right) |B \rangle \\ &= \langle A|B \rangle \langle B| \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_B} \right) |B \rangle + \langle A| \left(-\frac{1}{r_A} \right) |B \rangle + \frac{1}{R_{AB}} \langle A|B \rangle \\ &= E_H S_{AB} + \int \chi_A^* \left(-\frac{1}{r_A} \right) \chi_B d\tau + \frac{1}{R_{AB}} S_{AB} \end{aligned}$$

共鳴積分 $K(H_{AB})$ は χ_A と χ_B の重なり電荷密度と核Aの間のクーロンエネルギーに相当すると考えることができる。

χ_A と χ_B の重なり電荷密度, すなわち結合A-Bを通して, 電子が χ_B と χ_A の間を行き来することができること, つまり**電子が非局在化することによる安定化のエネルギーを表す項**と考えることができる。



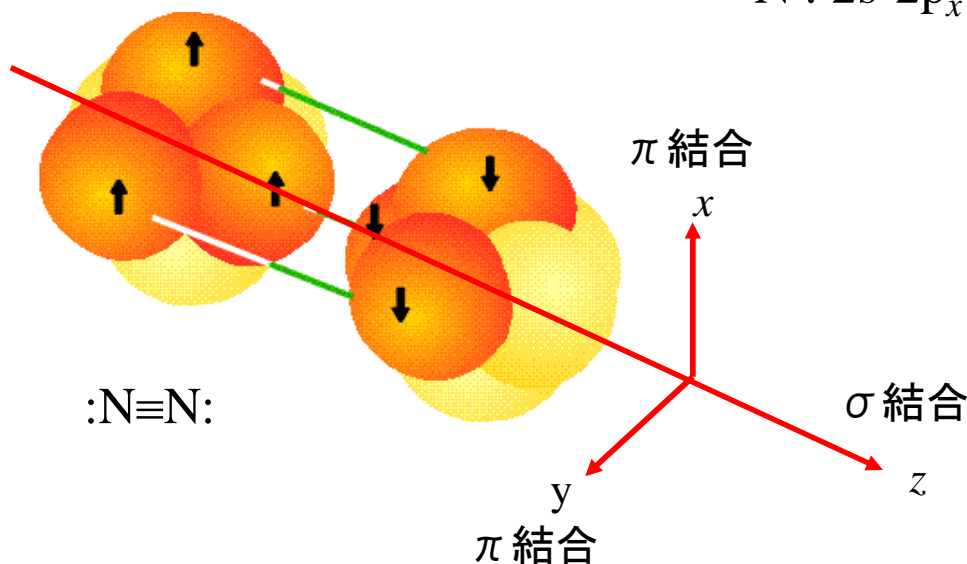
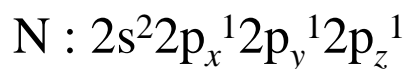
$$H_{AB} = \int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau$$

結合性オービタルでは, 原子核間に電子密度が大きくなるので, 共鳴積分によって結合エネルギーの安定化が生じるが, 反結合性オービタルでは, 逆に電子密度が小さくなるため安定化が生じない。

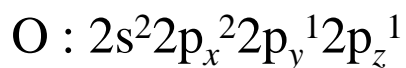
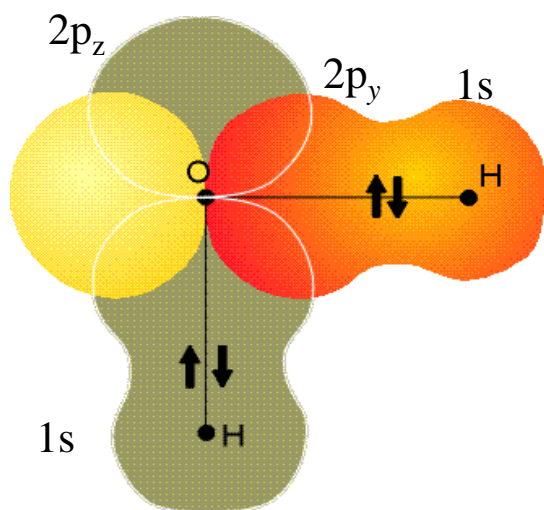
分子軌道法のヒュッケル近似では, A-B間に結合があれば, 共鳴積分 $K \neq 0$, A-B間に結合がなければ $K = 0$ とする。

14・2 等核二原子分子

VB法の特徴は, 電子が対を形成することと, それによって, 核間領域に電子密度の蓄積が起こることである。



14・3 多原子分子



VB法によると, 水分子は直角に折れ曲がっていることになる.

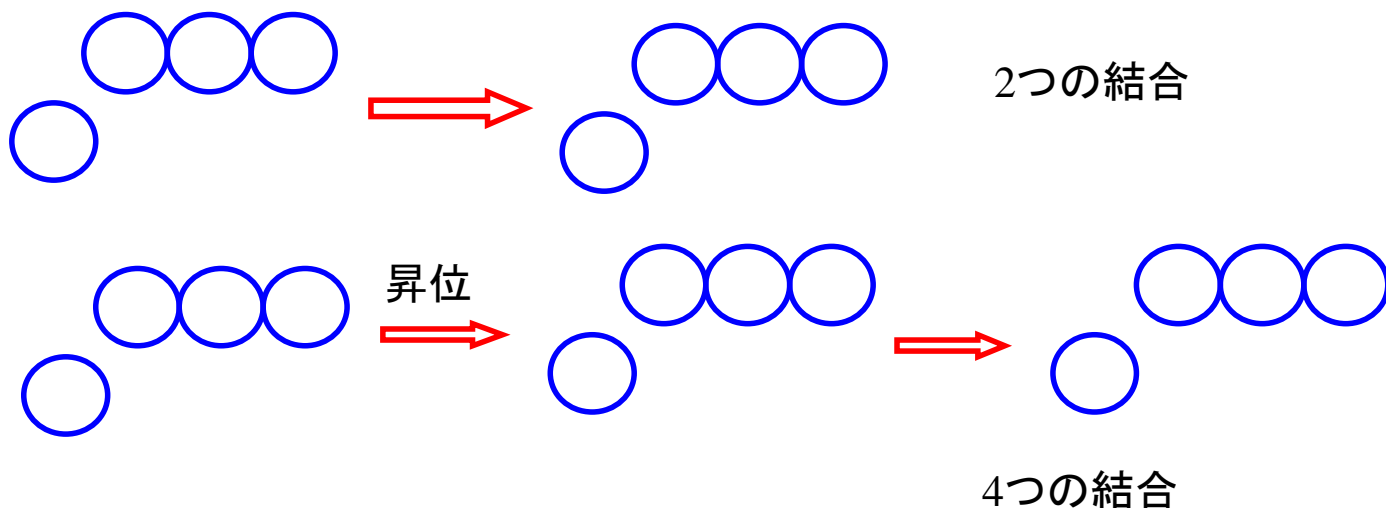
しかし, 実際の結合角は 105° である.

19

(a)昇位



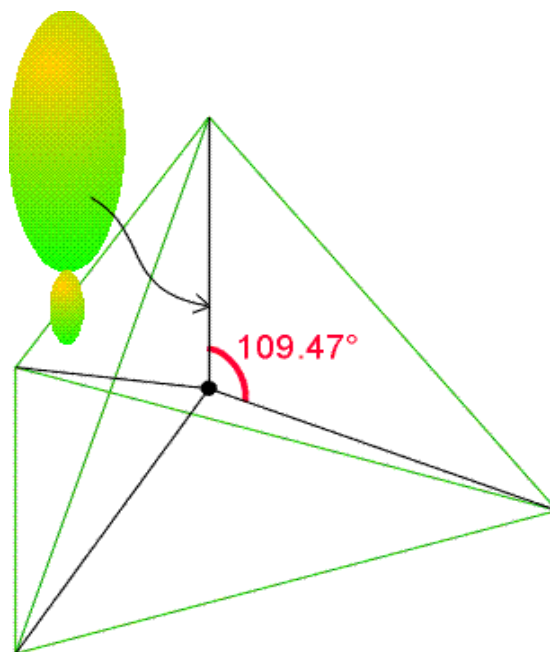
VB法では, 炭素原子は2つの結合を作るはずであるが, 実際は4つの結合を作る. これは, $2s$ 電子の1つが $2p_z$ へ昇位したと考えれば, $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ となって, 4つの結合を説明できる.



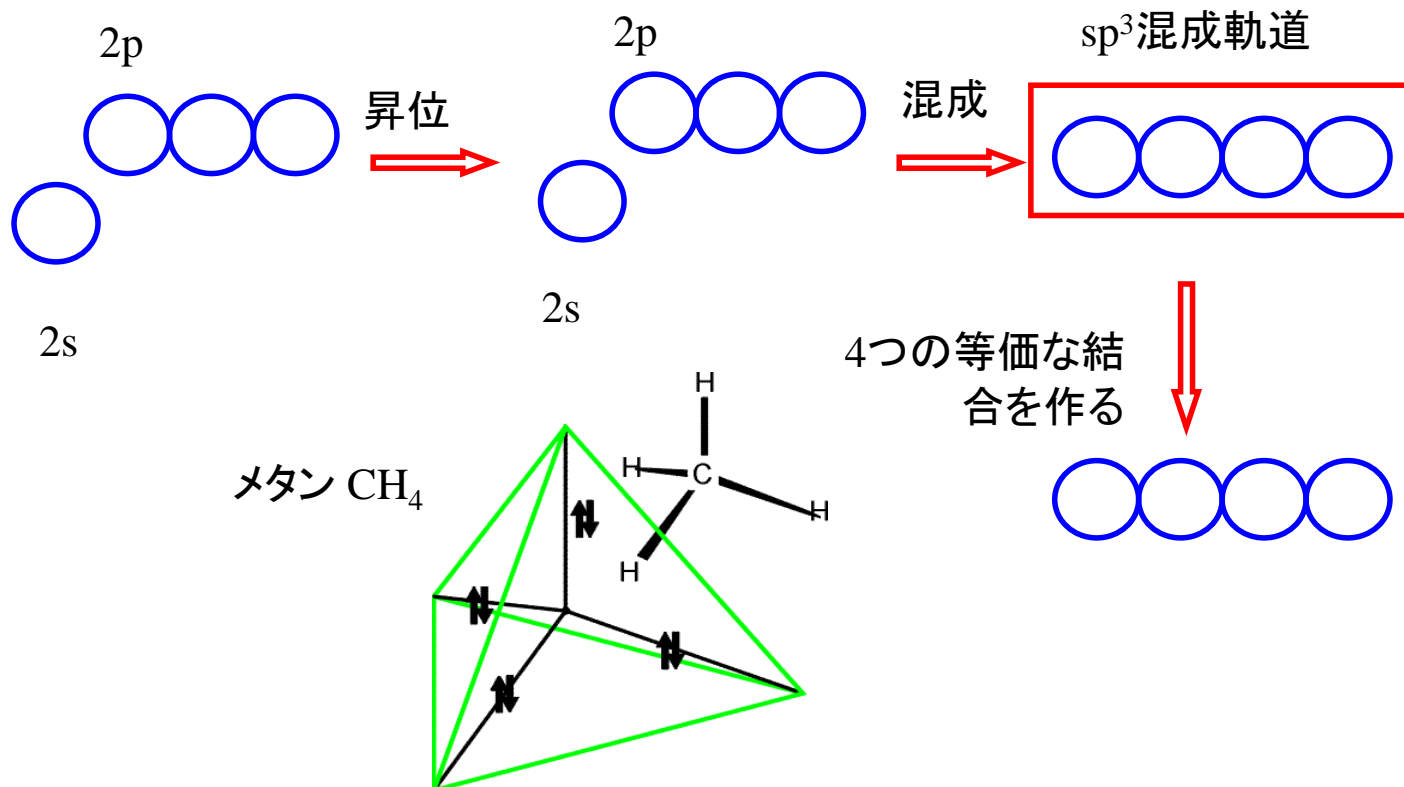
20

(b)混成

(a)の説明では, 3つのC2p-H1s結合と1つのC2s-H1s結合ができることになる. しかし, 実際には4つのC-H結合は等価である. そこで, 1つのC2sオービタルと3つのC2pオービタルから4つの等価なsp³混成オービタルが作られると考える. そして, これらのオービタルは正四面体の頂点方向を向いている.



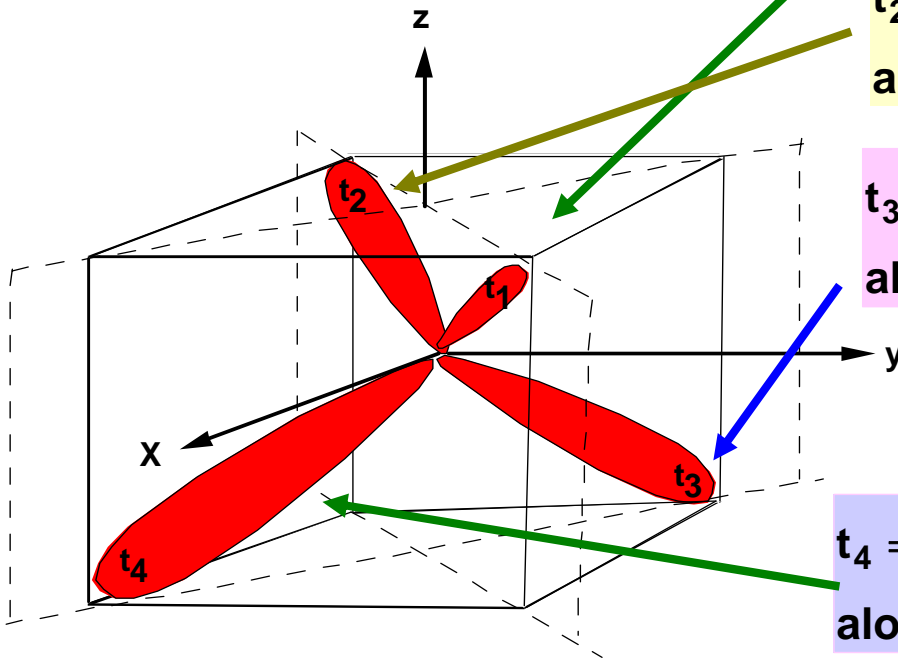
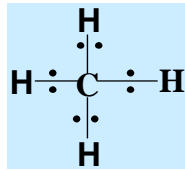
21

sp³混成

22

4.Tetrahedral

sp^3 - hybridises



$$t_1 = \frac{1}{2} [s + p_x + p_y + p_z]$$

along (x, y, z) (x, y, z) 方向

$$t_2 = \frac{1}{2} [s - p_x - p_y + p_z]$$

along $(-x, -y, z)$ $(-x, -y, z)$ 方向

$$t_3 = \frac{1}{2} [s - p_x + p_y - p_z]$$

along $(-x, y, -z)$ $(-x, y, -z)$ 方向

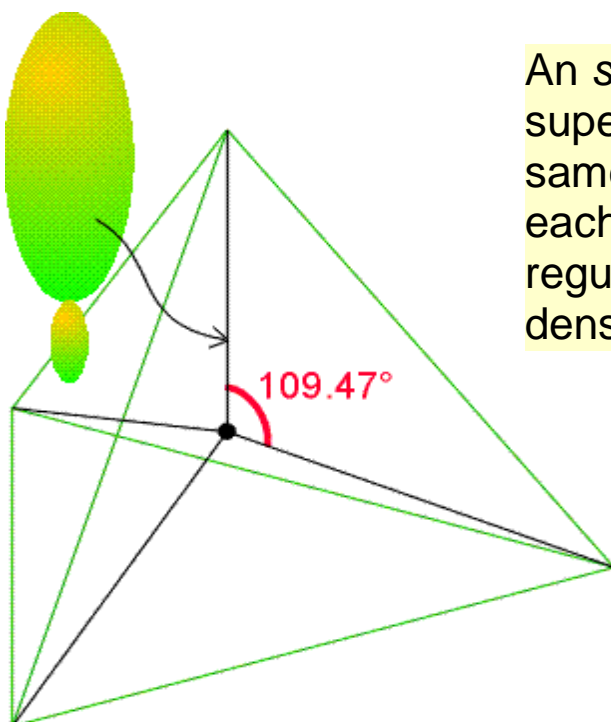
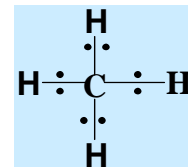
$$t_4 = \frac{1}{2} [s + p_x - p_y - p_z]$$

along $(x, -y, -z)$ $(x, -y, -z)$ 方向

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/>

23

4.Tetrahedral sp^3 - hybridises

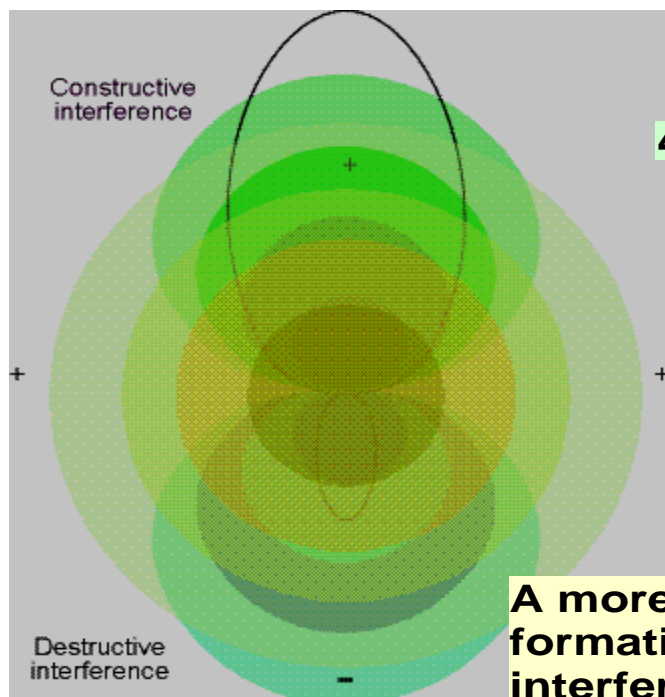


An sp^3 hybrid orbital formed from the superposition of s and p orbitals on the same atom. There are four such hybrids: each one points towards the corner of a regular tetrahedron. The overall electron density remains spherically symmetrical.

同一原子のsオービタルとpオービタルの重ね合わせから作られる sp^3 混成オービタル。このような混成は4つできる:それぞれの混成オービタルは正四面体の頂点方向を向いている。全体の電子密度は球対称を保っている。

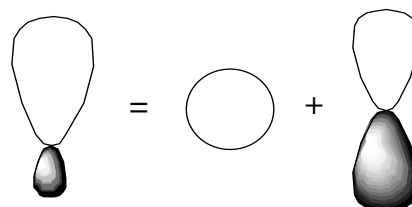
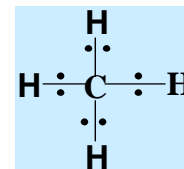
<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/>

24



4. Tetrahedral

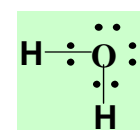
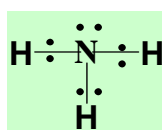
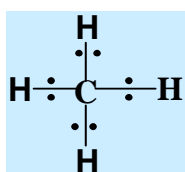
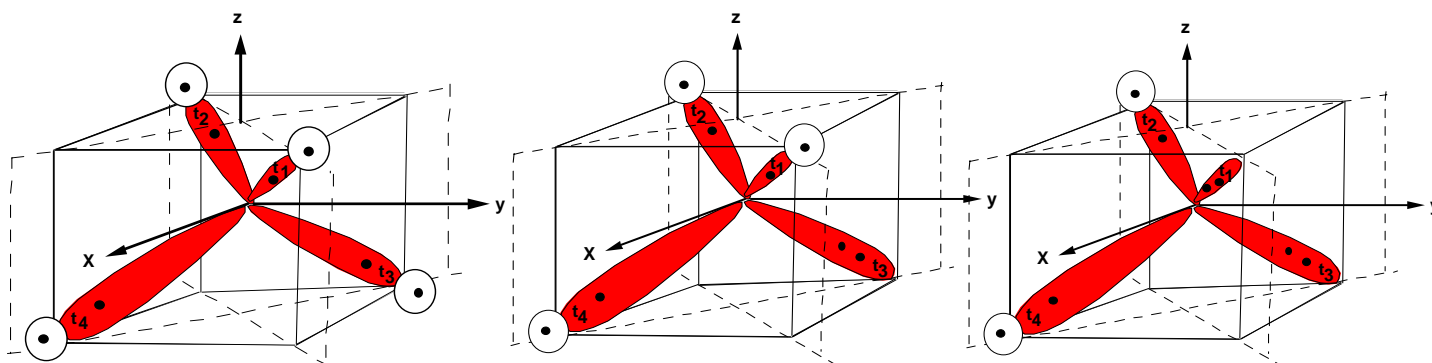
sp^3 - hybridizes



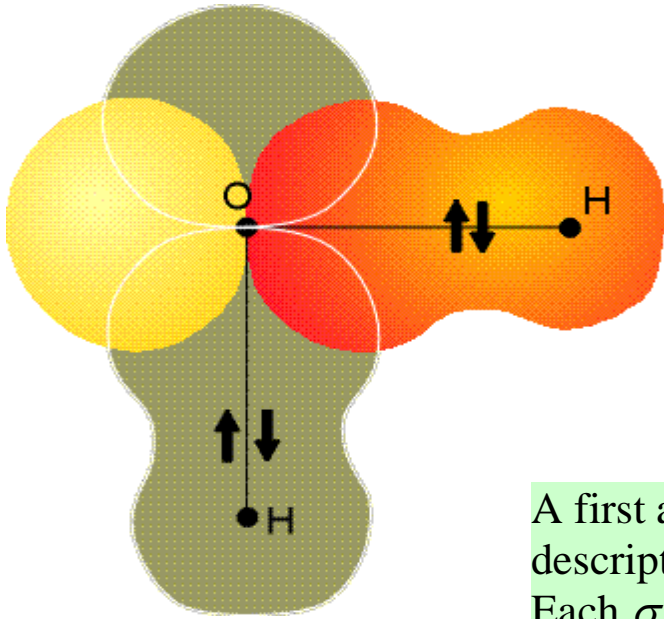
A more detailed representation of the formation of an sp^3 hybrid by interference between wavefunctions centred on the same atomic nucleus. (To simplify the representation, we have ignored the radial node of the 2s orbital.)

4. Tetrahedral

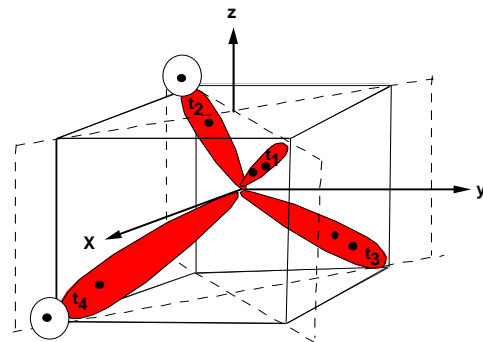
sp^3 - hybridizes



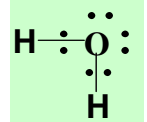
4. Tetrahedral sp^3 - hybridizes



Use of p-orbitals



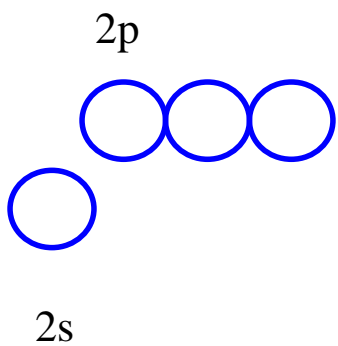
use of sp^3 - hybridizes



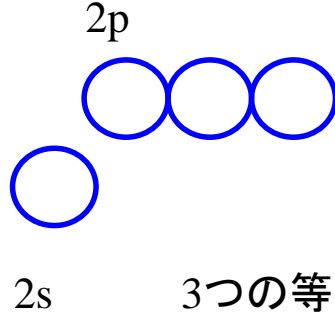
A first approximation to the valence-bond description of bonding in an H_2O molecule. Each σ bond arises from the overlap of an $H1s$ orbital with one of the $O2p$ orbitals. This model suggests that the bond angle should be 90° , which is significantly different from the experimental value.

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/>

sp^2 混成

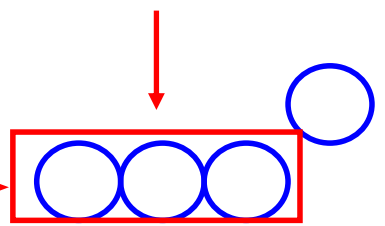


昇位

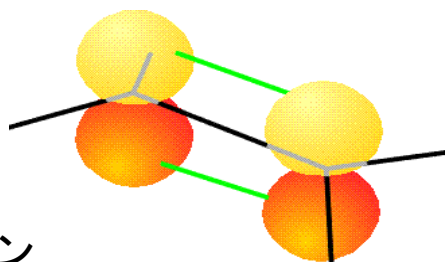


混成

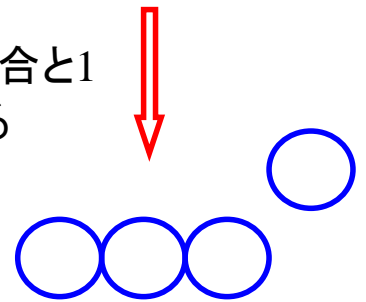
sp^2 混成軌道



3つの等価な σ 結合と1つの π 軌道を作る

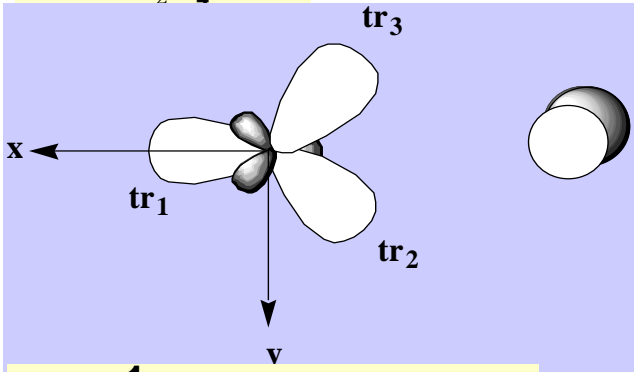
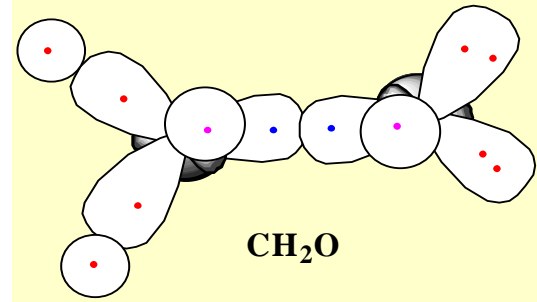
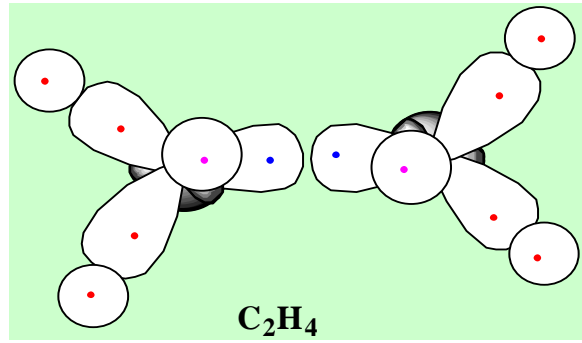
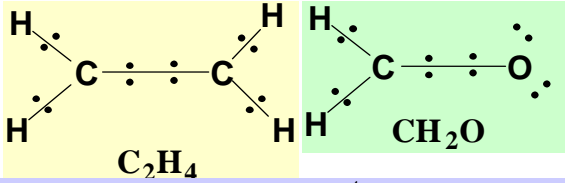


エチレン



CH σ 結合 CC σ 結合 CC π 結合

3. Trigonal planar



$$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} [s + p_x]$$

$$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} [s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y] \quad (-x, +\sqrt{3} y) \text{ 方向}$$

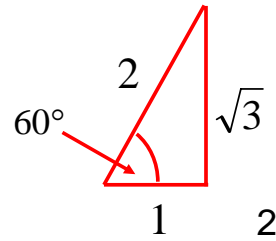
$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} [s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y] \quad (-x, -\sqrt{3} y) \text{ 方向}$$

(x) 方向

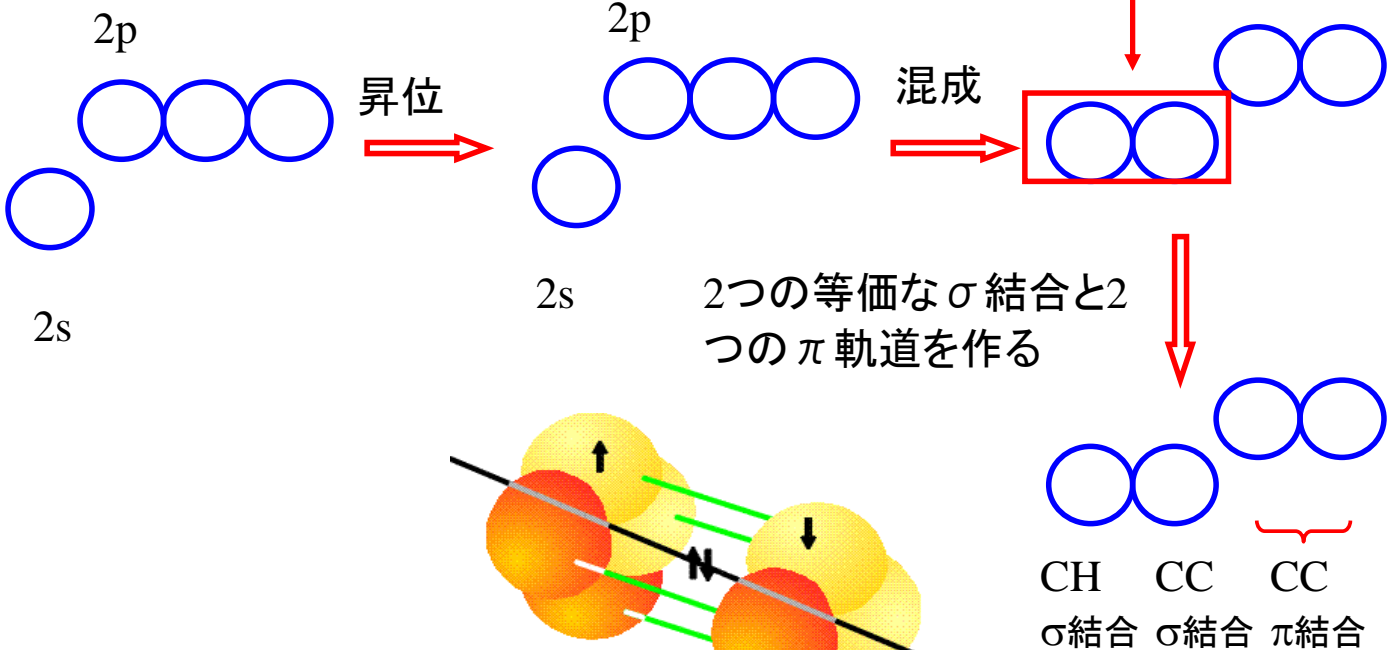
x 軸方向

y 軸から -30° 方向

-y 軸から 30° 方向

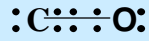
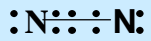


sp混成

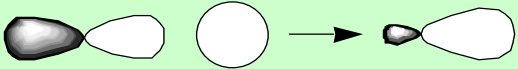


アセチレン

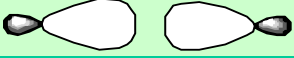
I. Diatomics




$A = \sigma_+^{sp(1)}; B = \sigma_+^{sp(2)}$
for σ -bond




$\sigma_+^{sp(1)} : \frac{1}{\sqrt{2}} [2s + 2p_z]$



$A = \sigma_-^{sp(1)}; B = \sigma_-^{sp(2)}$
for lone-pairs

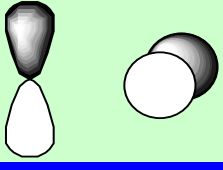


$\sigma_-^{sp(1)} : \frac{1}{\sqrt{2}} [2s - 2p_z]$



π 結合は
 $2p_x$ と $2p_y$

$A = 2p_x^1; B = 2p_x^2$
 $A = 2p_y^1; B = 2p_y^2$
 π -bonds



Orbitals change sign on reflexation in plane containing 1-2 bond vector

5月16日, 入学年度, 学生番号, 氏名

(1) ボルン・オッペンハイマー近似とはどういうことか説明せよ.

(2) 本日の授業内容についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.