

基礎量子化学

2009年4月～8月

5月15日 第6回

14章 分子構造

14・4 水素分子イオン

14・5 等核二原子分子

14・6 多原子分子

14・7

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>

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

5月15日, 学生番号(8桁), 氏名

(1) 自習問題14・4 F_2 と F_2^+ では, F_2^+ の方が高い解離エネルギーを持つと予想できる理由を説明せよ.

1

5月8日

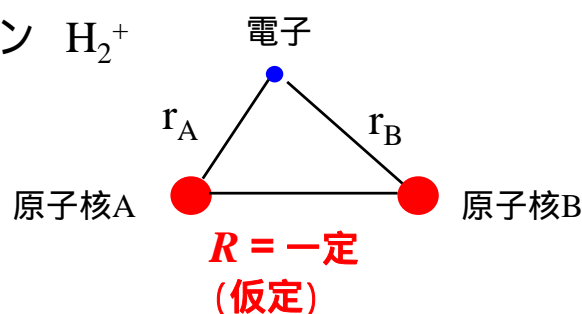
5月15日

(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.

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.

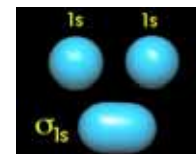
原子核間距離を一定値 R であると仮定すると, 例えば, 水素分子イオン H_2^+ の1電子波動関数を厳密に解くことができる.

水素分子イオン H_2^+



2

分子軌道法(Molecular Orbital Theory)



MO法においては, 電子は特定の結合に局在しているのではなく, 分子全体にわたって広がっているとして取り扱う.

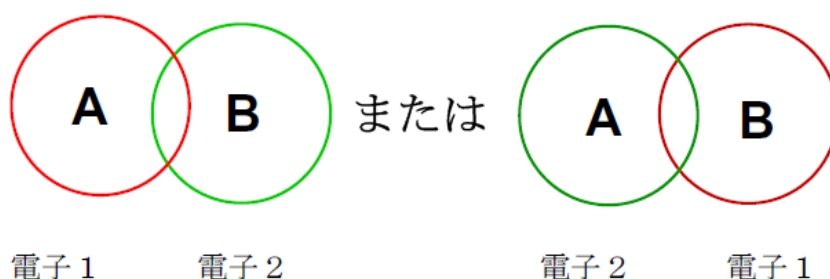
分子軌道法では, 1電子ハミルトニアン固有関数である分子オービタル関数を求め, この積によって全電子波動関数を組み立てる. これに対して, 原子価結合(VB)法では電子対に注目して基底関数を組み立て, 全電子波動関数をその線形結合(和および差)で表わす.

VB法(共鳴理論)における基底関数が, 有機化学になじみ深い化学構造式に類似しているところから, Paulingにより共鳴構造式と呼ばれ, 有機化学に共鳴理論が多く取り入れられるようになった. しかし, VB法具体的な計算はMO法よりもかなり複雑である. むしろ, 有機電子理論の立場からは, MO法が多く利用されている.

p425 3

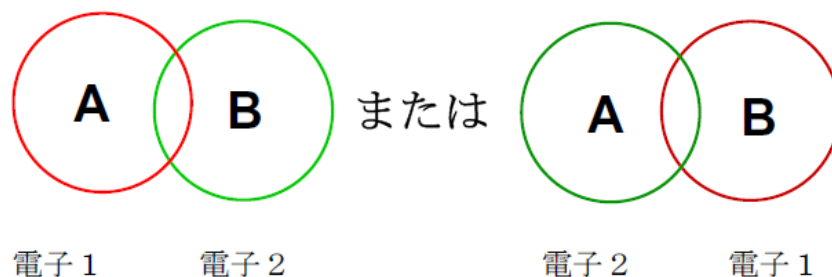
原子価結合法(VB法)・・・VB法は, 結合電子対の概念を出発点とする. 電子は, 特定の原子に所属しており, 2つの原子が1つずつの電子を出し合って共有することで結合が作られると考える.

例: 水素分子 H_2



電子1を赤, 電子2を緑で示している. 2つの電子を区別できないので, 2つの電子配置の重ね合わせで表現する.

ここで, AおよびBは, それぞれ原子Aおよび原子Bの原子オービタルである.

例:水素分子 H_2 

$$\begin{aligned}
 \psi_B &= \underbrace{A(1)}_{\text{電子1}} \times \underbrace{B(2)}_{\text{電子2}} + \underbrace{A(2)}_{\text{電子2}} \times \underbrace{B(1)}_{\text{電子1}} \\
 &= \{ \text{原子オービタルAに電子1が入った1電子波動関数} \} \\
 &\quad \times \{ \text{原子オービタルBに電子2が入った1電子波動関数} \} \\
 &+ \{ \text{原子オービタルAに電子2が入った1電子波動関数} \} \\
 &\quad \times \{ \text{原子オービタルBに電子1が入った1電子波動関数} \} \\
 &= 2 \text{電子波動関数}
 \end{aligned}$$

5

分子軌道法(MO法)・・・MO法は,原子における原子オービタルの概念を分子オービタルの概念に拡張する.



2つの電子が,両方とも片方の原子の上に来ることもあり得る.

$$\begin{aligned}
 MO &= \underbrace{\{A(1) + B(1)\}}_{\text{電子1}} \times \underbrace{\{A(2) + B(2)\}}_{\text{電子2}} \\
 &= \{ \text{分子オービタル(A+B)に電子1が入った1電子波動関数} \} \\
 &\quad \times \{ \text{分子オービタル(A+B)に電子2が入った1電子波動関数} \} \\
 &= 2 \text{電子波動関数}
 \end{aligned}$$

6

VB法とMO法の2つの理論は、実は両極端の場合を表わしており、
真の状態は、これらの中間にある。

$${}_{\text{VB}} = \underbrace{A(1) \times B(2)}_{\text{電子1 電子2}} + \underbrace{A(2) \times B(1)}_{\text{電子2 電子1}} = \text{COV}$$

共有結合項 共有結合項

$$H_A - H_B \qquad H_A - H_B$$

$${}_{\text{MO}} = \{A(1) + B(1)\} \times \{A(2) + B(2)\}$$

電子1 電子2

$$= \underbrace{A(1) \times B(2)}_{\text{電子1 電子2}} + \underbrace{A(2) \times B(1)}_{\text{電子1 電子2}} + \underbrace{A(1) \times A(2)}_{\text{電子1 電子2}} + \underbrace{B(1) \times B(2)}_{\text{電子1 電子2}}$$

共有結合項 共有結合項 イオン結合項 イオン結合項

$$H_A - H_B \qquad H_A - H_B \qquad H_A^- H_B^+ \qquad H_A^+ H_B^-$$

$$= \text{COV} + \text{ION}$$

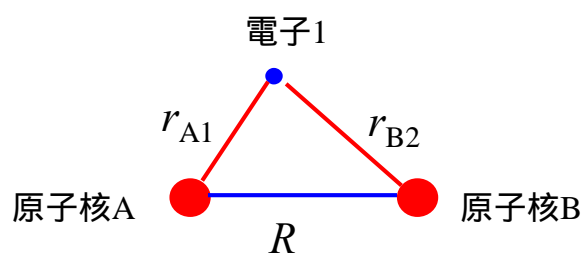
$$\text{VB} = \text{COV}$$

$$\text{MO} = \text{COV} + \text{ION}$$

VB法ではイオン項を
無視しており、MO法で
はイオン項を評価しす
ぎている。

7

14・4 水素分子イオン H_2^+



1電子ハミルトニアンは

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

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

ボルン・オッペンハイマー近似を用いると、適当な座標系に変換することによって、シュレディンガー方程式を厳密に解くことができるが、複雑な関数となる。しかも、他の多電子系に拡張できない。

ボルン・オッペンハイマー近似を用いると、適当な座標系に変換することによって、シュレディンガー方程式を厳密に解くことができるが、複雑な関数となる。しかも、他の多電子系に拡張できない。

MOをAOの1次結合(LCAO)で近似する(LCAO-MO)



変分法によって電子のエネルギーを計算する



厳密解と比較することによって、用いた近似方法を評価することができる



他の多電子系に、この近似方法を適用できる

9

(a)原子オービタルの1次結合LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

1個の電子が原子Aのオービタルにも、原子Bのオービタルにも見出すことができるとすると、全波動関数はそれらの重ね合わせとなる。

$$\psi_{\pm} = N(A \pm B) \quad (8)$$

ここで、 N は規格化定数である。

これを、AOの1次結合、すなわち、

LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)-MO

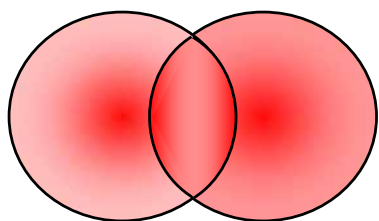
という。

結合している原子核どうしを結ぶ軸の回りに円筒形の対称性を持つ分子オービタルを **オービタル** という。これは、結合軸回りの角運動量がゼロであることを表わしている。

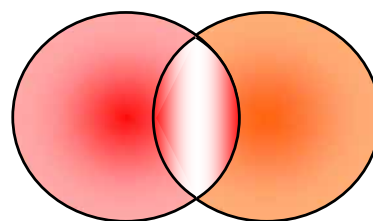
一方、エチレンやベンゼンのような 共役系分子の **分子オービタル** は、結合軸回りの角運動量が1であることを意味しており、原子オービタルを軌道角運動量で区別して s, p, d, \dots と呼ぶのに対応している(分子オービタルの場合はギリシャ文字 σ, π, \dots で表わす)。

11

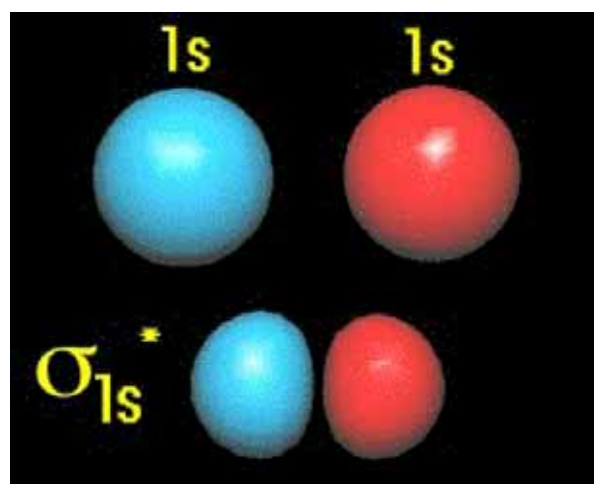
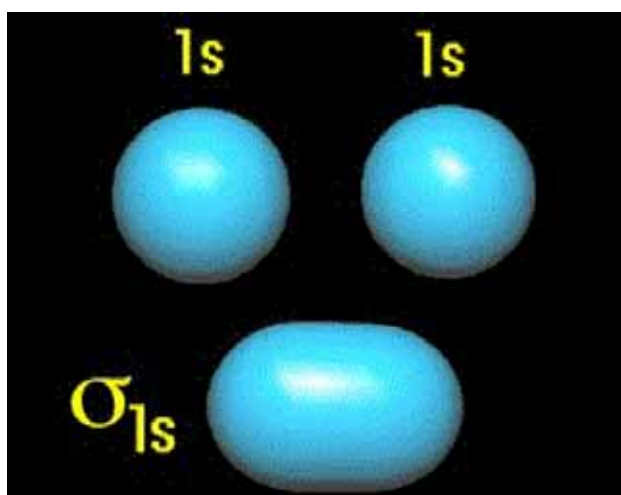
5月15日



$$\Psi_+(1) = A(1) + B(1)$$

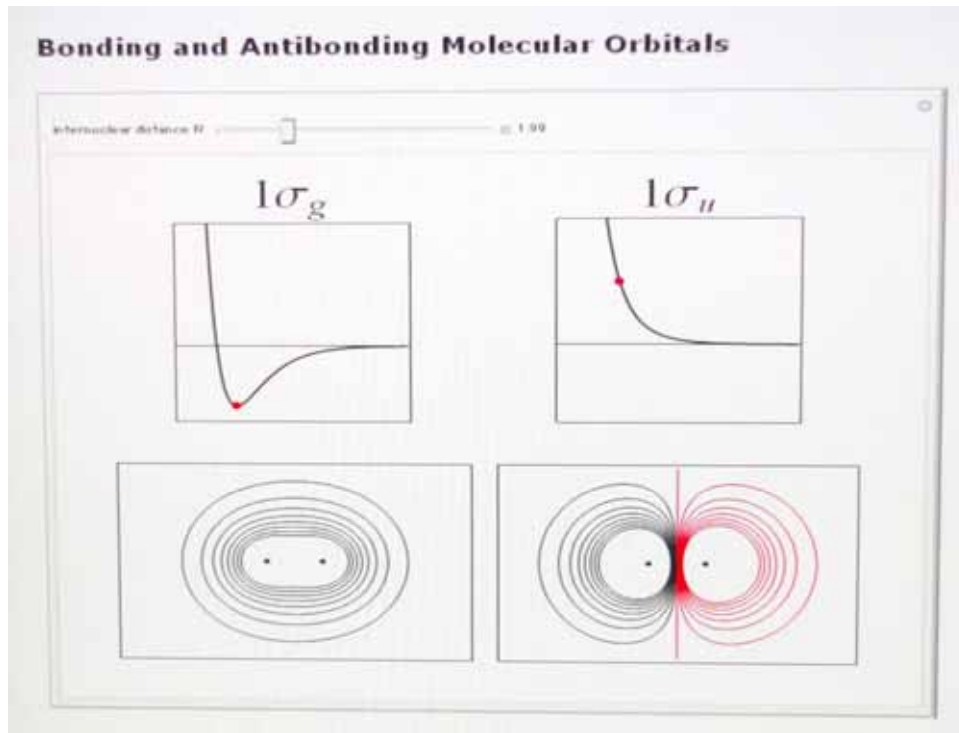


$$\Psi_-(1) = A(1) - B(1)$$



12

結合性および反結合性MO



<http://demonstrations.wolfram.com/BondingAndAntibondingMolecularOrbitals/>

13

5月15日

(b)結合オービタル

ボルの解釈によると, 電子の確率密度は波動関数の絶対値の2乗, $|\psi|^2$ に比例する. (8)式に当てはめると, ψ_+ の確率密度は

$$|\psi_+|^2 = N^2 (A^2 + B^2 + \underline{2AB})$$

A^2 ; 核AのAOに電子が属しているときの確率密度

B^2 ; 核BのAOに電子が属しているときの確率密度

$2AB$; 確率密度への追加の寄与

重なり密度は原子核間の領域に電子を見出す確率が高くなることを表している.

(c)反結合オービタル

$\psi_- = N(A - B)$ の確率密度は

$$\psi_-^2 = N^2(\underline{A^2 + B^2 - 2AB})$$

A^2 ; 核AのAOに電子が属しているときの確率密度

B^2 ; 核BのAOに電子が属しているときの確率密度

$2AB$; 確率密度への減少の寄与

ψ_+ 項は ψ_- のときとは逆に、原子核間の領域に電子を見出す確率を減少させることを表している。反結合オービタルはアスタリスク*を付して、 ψ_-^* や ψ_+^* などと表記することが多い。

p429 15

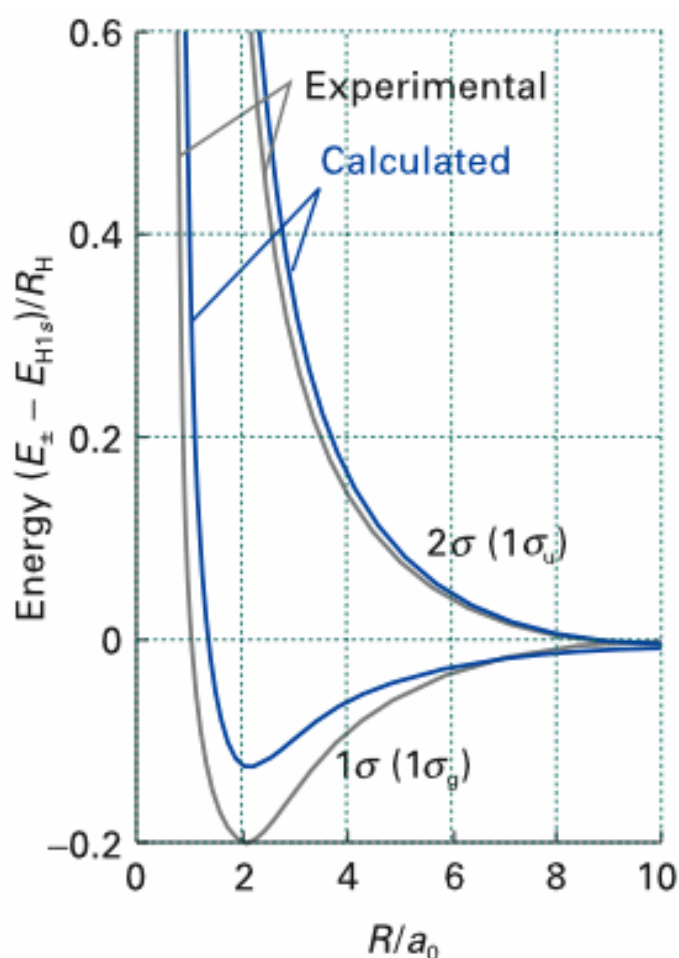


図14・18 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

結合オービタル ψ_+ は

1番目の結合なので、1

反結合オービタル ψ_- は

2番目の結合なので2*

と表してある。

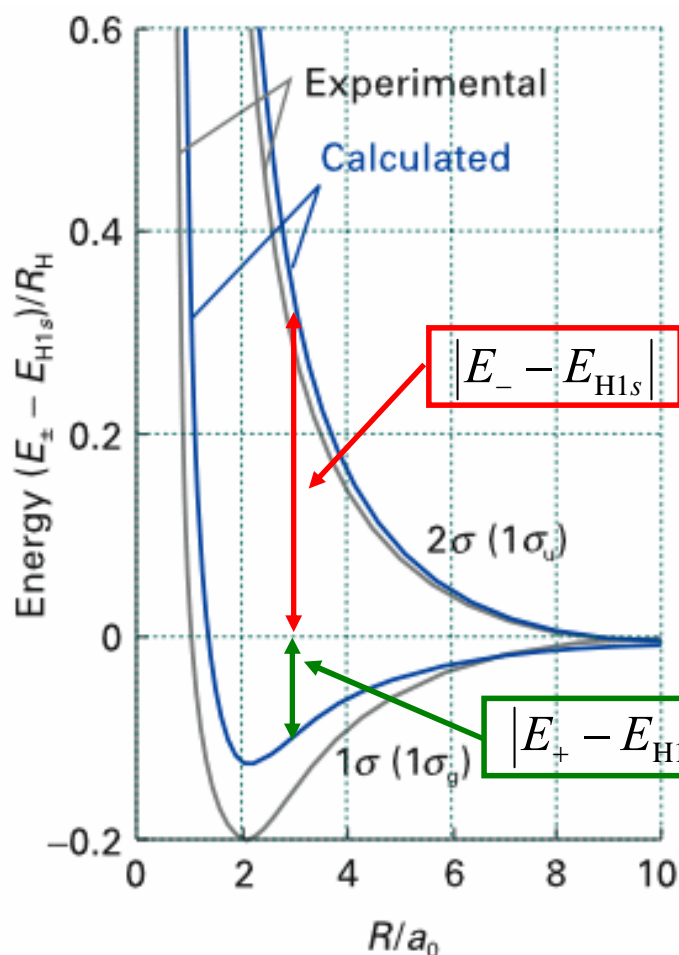
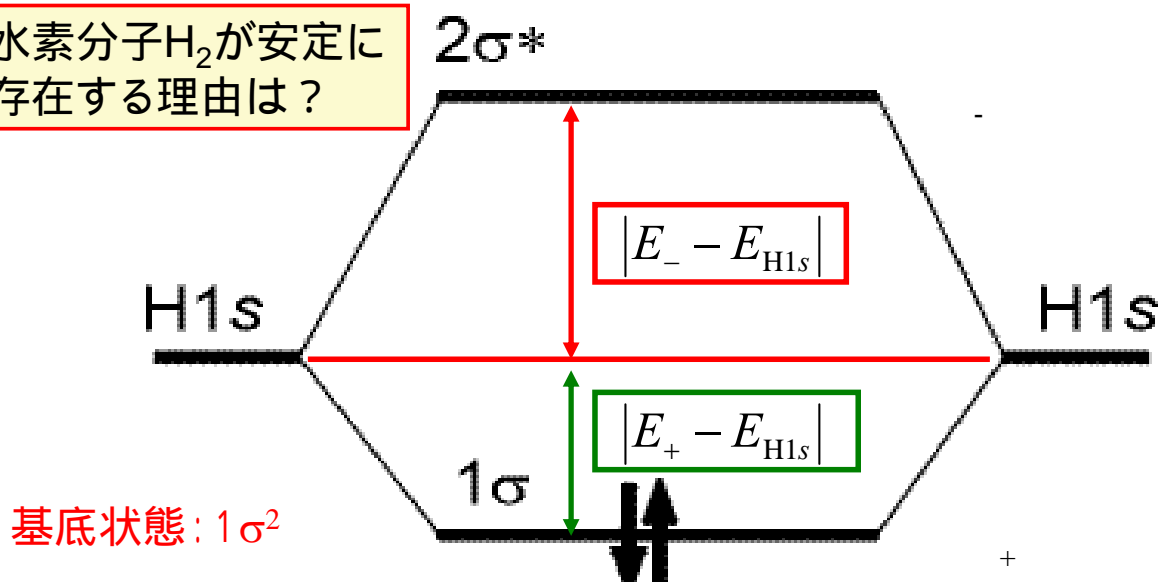


図14・18 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

反結合オービタル $-$ は結合オービタル $+$ が結合性であるより、ずっと反結合性である。

$$|E_- - E_{H1s}| > |E_+ - E_{H1s}|$$

水素分子 H_2 が安定に存在する理由は？



$$E_+ - E_{H1s} < 0 \quad \text{であるから, } E(\text{水素分子}) < E(\text{水素原子}) \times 2$$

図14・23 H1sオービタルの重なりから作られた水素分子の分子オービタルのエネルギー準位図。水素分子のエネルギーは2つの孤立した水素原子のエネルギーの和より低いので安定な水素分子を形成する。

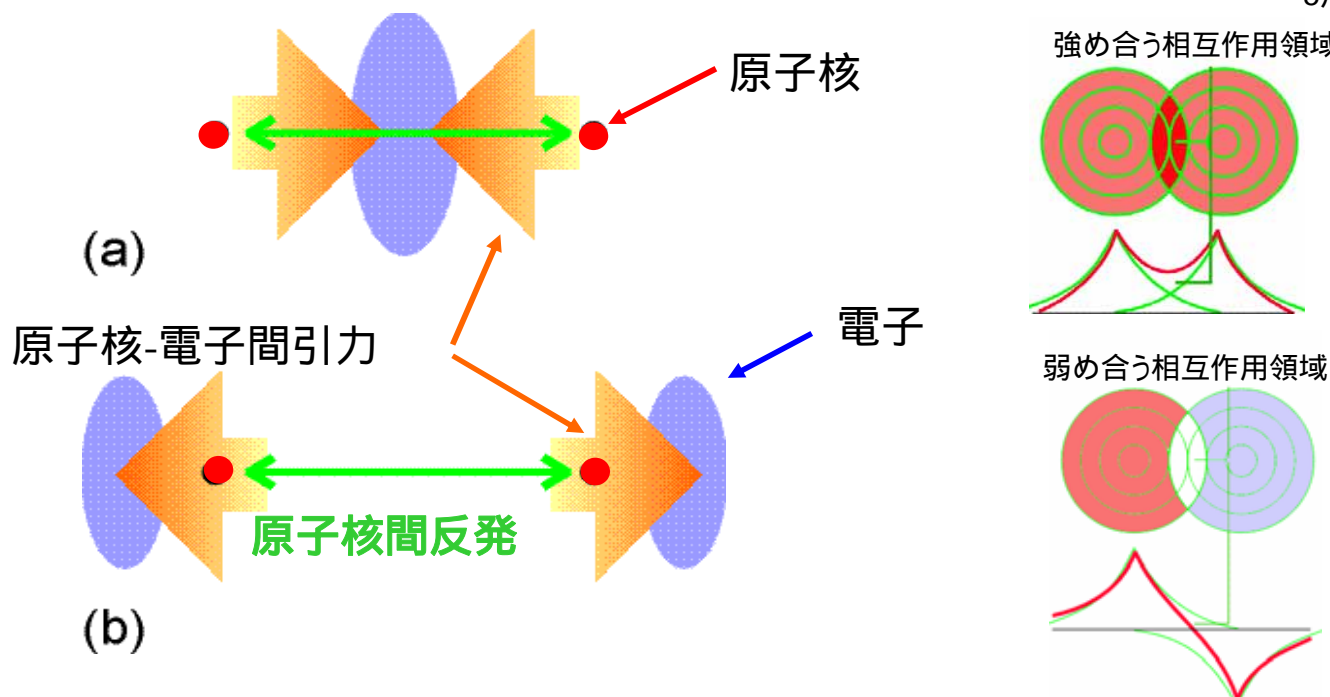


図14・22 (a)結合効果と(b)反結合効果。(a)結合オービタルでは原子核は原子核間領域に集積した電子密度に引き寄せられるが,(b)反結合オービタルでは核間領域の外側に集積した電子密度に引き寄せられる。

ヘリウム分子 He_2 が存在しない理由は？

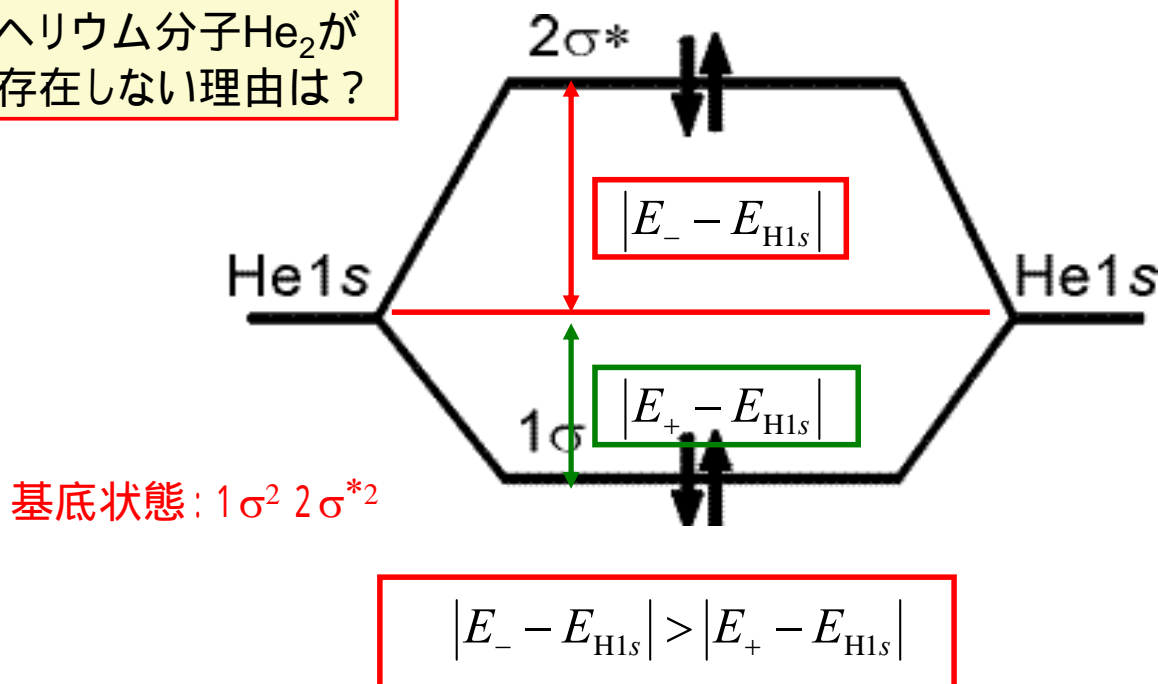


図14・24 Heの1sオービタルの重なりから作られたヘリウム分子の分子オービタルのエネルギー準位図。ヘリウム分子のエネルギーは2つの孤立したヘリウム原子のエネルギーの和より高くて不安定なのでヘリウム分子を形成しない。

14・5 二原子分子の構造

(b)結合次数

結合性MOと反結合性MOにある電子の数を、それぞれ n と n^* とすると、

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

を結合次数という。結合次数が大きいほど、結合強度が大きく、結合は短い。

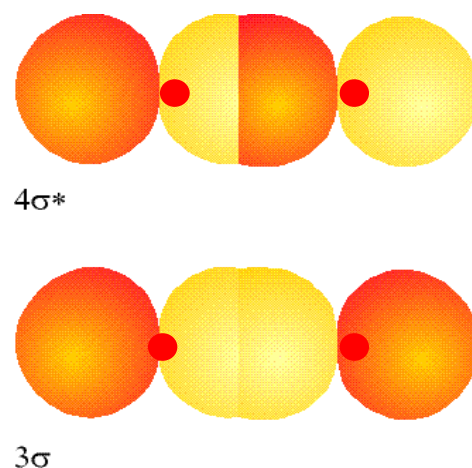
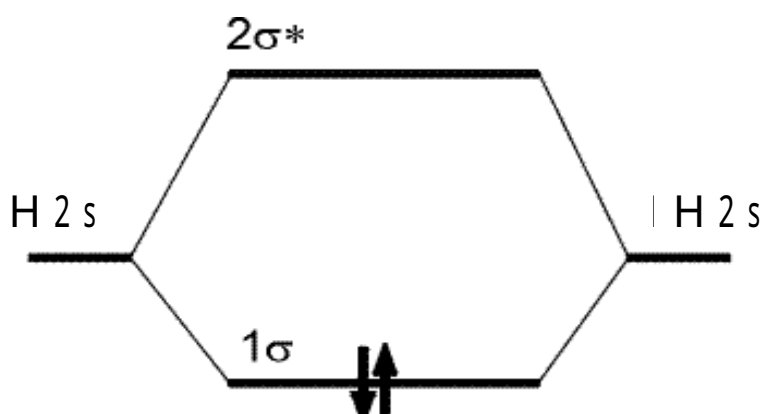
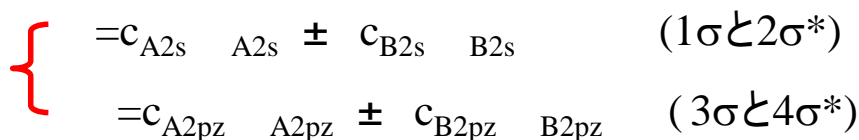
結合	結合次数	R/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ベンゼン)	1.5	140

p431 21

(c)周期表第2周期の二原子分子

初歩的な取り扱いでは、内側の電子は無視し、原子価殻のオービタルを使って分子オービタルを作る。第2周期では、原子価殻は2sと2pである。

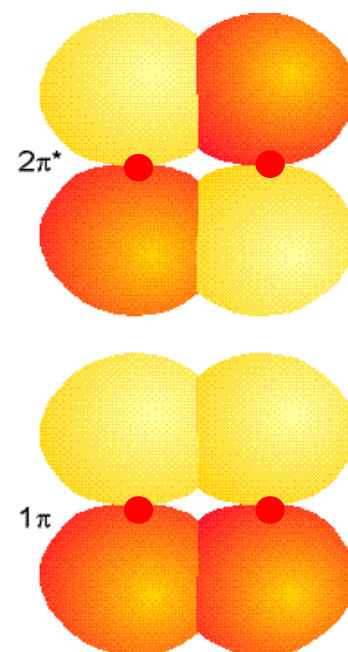
エネルギーの異なる2sと2p_zを別々に取り扱うことができる。



(d) π オービタル

次に、結合軸に垂直な $2p_x$ と $2p_y$ オービタルを考える。これらは、側面どうしで重なり合って π オービタルを作る。

π オービタルは、最大の重なりが結合軸を離れたところで起こるので、 σ オービタルよりも結合性が弱くなる。したがって、 σ オービタルの方が、エネルギーが低く、分子オービタルのエネルギー準位図は図14・29のようになると考えられる。



p432 23

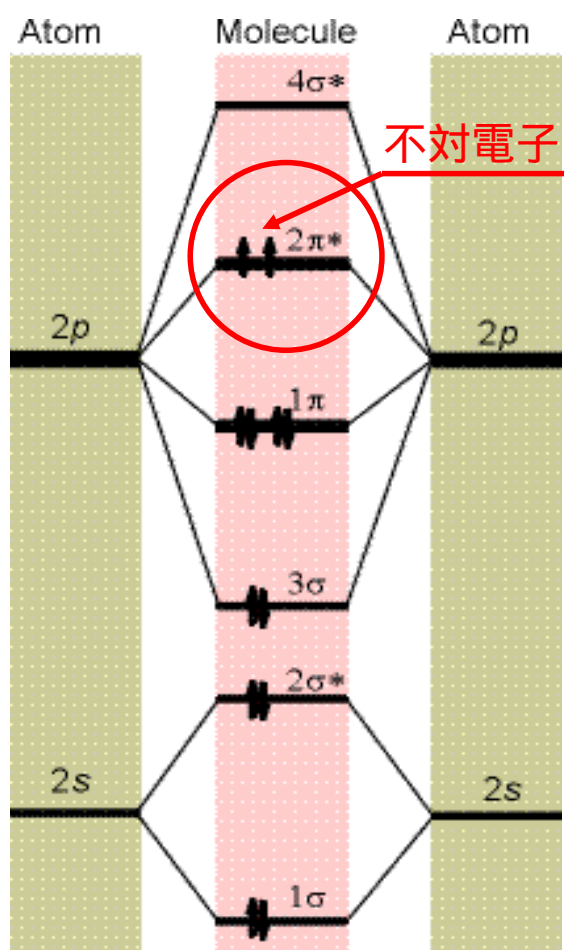


図14・29 等核二原子分子 O_2 の分子オービタルエネルギー準位図

5月15日

この準位図は、 O_2 と N_2 に対して当てはまる。 O_2 では不対電子が2つできる。

$2s$ と $2p_z$ を別々に取り扱うことができるとは限らず、エネルギーがこの図のような順序であるという保証はない。

実験と詳細な計算によって、図14・30のように、この順番が第2周期の途中で入れ替ることが示される。

第2周期の N_2 までの二原子分子では、図14・31のエネルギー準位図が当てはまる。

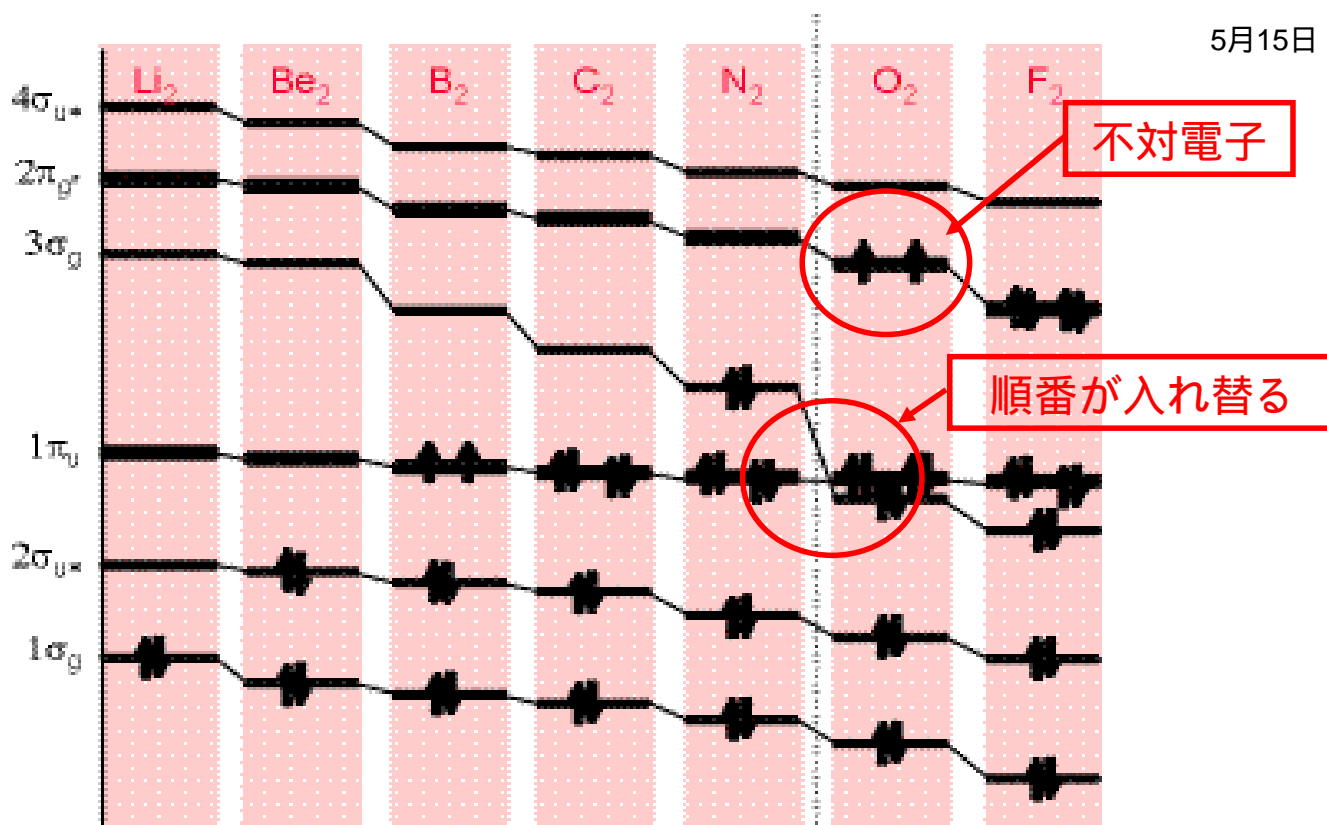


図14・30 周期表第2周期元素の等核二原子分子のオービタルエネルギーの変化

p433 25

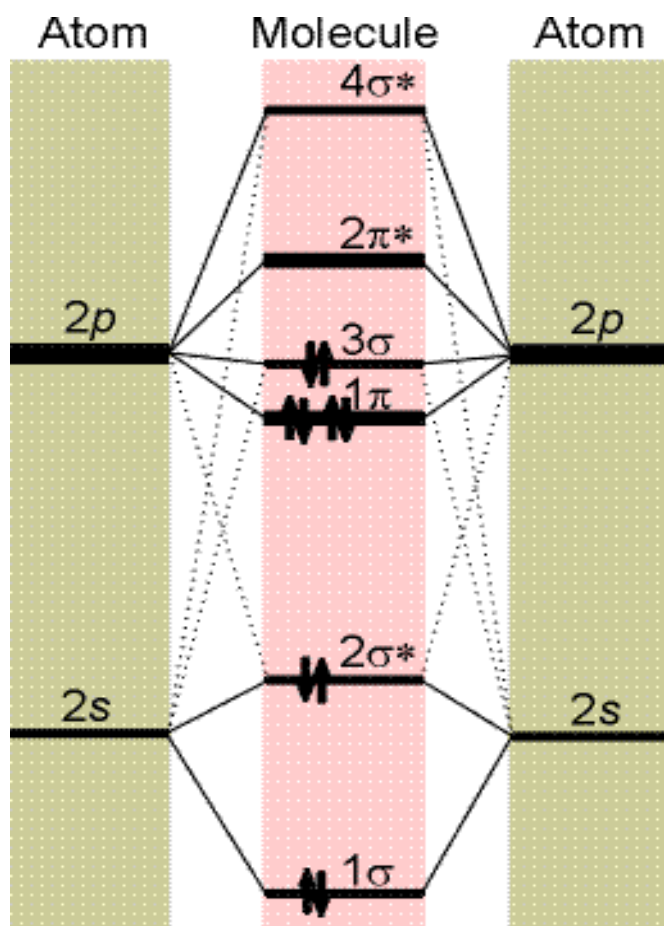


図14・31 第2周期の N_2 までの等核二原子分子の分子オービタルエネルギー準位図
電子配置は N_2 の場合を示してある。

基底状態の電子配置は

$$N_2 : 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$$

である。

$n=8, n^*=2$ であるから、
結合次数 $b=(8-2)/2=3$
であり、三重結合となる。

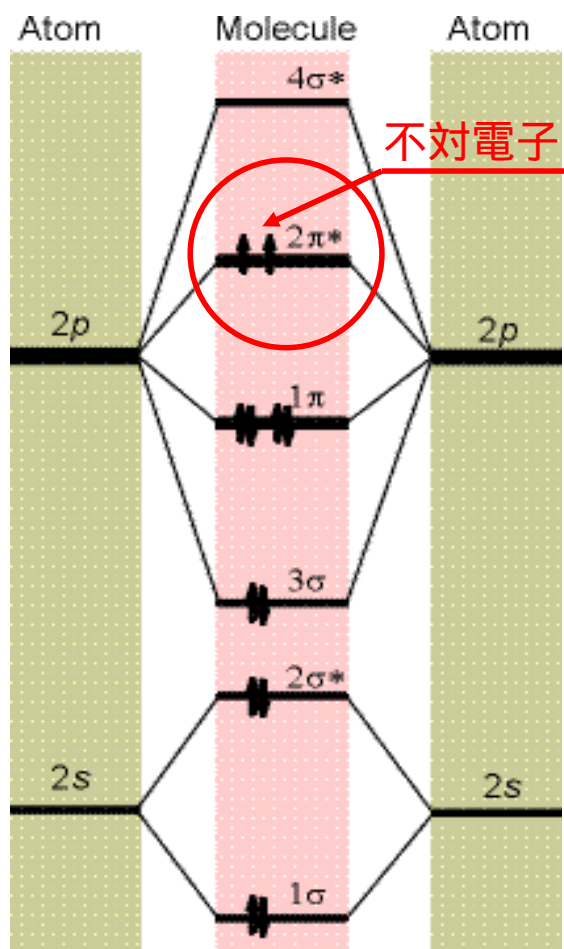
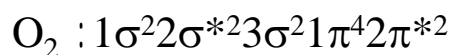


図14・29 等核二原子分子O₂の分子軌道エネルギー準位図

基底状態の電子配置は



である。 $n=8, n^*=4$ であるから、

$$\text{結合次数 } b = (8-4)/2 = 2$$

であり、二重結合となる。

電子は異なる軌道にあるので、スピンは平行であり、不対電子を2つ持ち、O₂分子は常磁性である。そのために、正味のスピン角運動量は $S=1$ であり、 $2S+1=3$ 、すなわち、三重項状態にある。

分子	電子配置	結合次数 b	結合解離エンタルピー $\Delta H^\circ / \text{kJmol}^{-1}(\dagger)$
N ₂	$1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$	3	945
O ₂	$1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}$	2	497
F ₂	$1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4}$	1	155
Ne ₂	$1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4} 4\sigma^{*2}$	0	-

仮想的なネオン分子の結合次数はゼロであり、実際には分子を作らず、単原子分子として存在することと一致する。

†: 表14.3a (p A37)

例題 14・3 分子とイオンの相対的な結合強度を調べる

N_2^+ と N_2 では, どちらが解離エネルギーが大きいのか.

[解答] 電子配置と結合次数 b は以下のとおりである.

$$N_2 : 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2 \quad b=(8-2)/2=3$$

$$N_2^+ : 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^1 \quad b=(7-2)/2=2(1/2)$$

カチオンの方が結合次数が小さいので, 解離エネルギーも小さいと予想される.

実際の解離エネルギーは, N_2 で 945kJmol^{-1} , N_2^+ では 842kJmol^{-1} であり, N_2^+ の方が小さい.

p435 29

14・7 異核二原子分子

5月15日

異核二原子分子では, 共有結合における電子分布は, 対等に分配されない. そのため, 極性結合ができる. 例: HF $H^{\delta+} - F^{\delta-}$



電気双極子モーメント

(a)極性結合

二原子分子ABの分子オービタル は

$$=c_A A + c_B B$$

結合の種類	結合における	
	Aの割合	Bの割合
純粋な共有結合 A_2 (等核二原子分子 $A=B$)	0.5	0.5
純粋なイオン結合 A^+B^-	0	1
極性結合 $A^{\delta+}B^{\delta-}$	$ c_A ^2$	$ c_B ^2$

極性結合では,

イオン化エネルギーが小さい方が, 反結合オービタルに,

イオン化エネルギーが大きい方が, 結合オービタルに,

寄与が大きい.

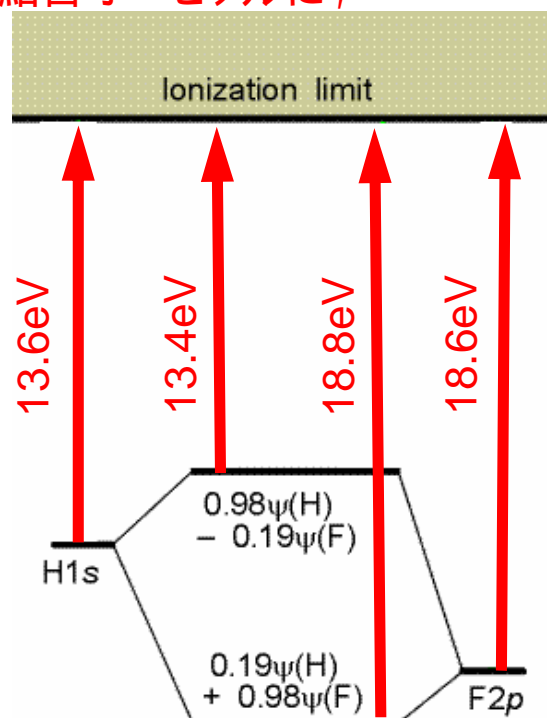


図14・37 H原子とF原子の原子
オービタルエネルギー準位と, この二
つからできる分子オービタルのエネ
ルギー準位.

31

(b) 電気陰性度

(1) ポーリングの電気陰性度 χ_P

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \left\{ D_{A-B} - \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B}) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

ここで, D は結合解離エネルギーである.

(2) マリケンの電気陰性度 χ_M

$$\chi_M = \frac{1}{2} (I + E_{ca})$$

ここで,

I は元素のイオン化エネルギー,

E_{ca} は元素の電子親和力,

である. ポーリングの電気陰性度とマリケンの電気陰性度との関係

$$\chi_P \cong 1.35 \chi_M^{1/2} - 1.37$$

元素名	χ_P
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0