

基礎量子化学

2010年4月～8月

5月7日 第5回

11章 分子構造

原子価結合法

11・1 等核二原子分子

11・2 多原子分子

分子軌道法

11・3 水素分子イオン

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.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造

1

4月30日

(1) 3d遷移金属元素の最外殻電子配置を説明せよ。

多電子原子では、主量子数 n が同じでも、方位量子数の異なるオービタルのエネルギーは異なる。また、3dオービタルよりも4sオービタルのエネルギーが低いために、KとCaは $[\text{Ar}]4s$ および $[\text{Ar}]4s^2$ の電子配置をとる。そして、その後のSc-Cuの3d遷移金属元素では、3dオービタルが順番に埋まって行く。ただし、 $3d^5$ と $3d^{10}$ は5つのdオービタルが半充填または充填した球対称の安定な構造であるために、 $3d^4 4s^2$ あるいは $3d^9 4s^2$ とはならず、



という電子配置をとる。

19	K	$[\text{Ar}]4s$
20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$
21	Sc	$[\text{Ar}]3d 4s^2$
22	Ti	$[\text{Ar}]3d^2 4s^2$
23	V	$[\text{Ar}]3d^3 4s^2$
24	Cr	$[\text{Ar}]3d^5 4s$
25	Mn	$[\text{Ar}]3d^5 4s^2$
26	Fe	$[\text{Ar}]3d^6 4s^2$
27	Co	$[\text{Ar}]3d^7 4s^2$
28	Ni	$[\text{Ar}]3d^8 4s^2$
29	Cu	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s$
30	Zn	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$

2

4月30日

(2) ランタニド(希土類元素)が、化学的に良く似た性質を示すことを説明せよ。

ランタニド(希土類元素)では、6sオービタルが詰まった後、電子は4fまたは5dオービタルに順番に入る。ただし、f電子配置は球対称であり、 $4f^8$ よりも安定になるために、 $4f^8 6s^2$ とはならず



という電子配置をとる。元素の化学的性質は最外殻電子配置によって決まる。ランタニドはすべて $6s^2$ という最外殻電子配置を持っているため化学的性質がよく似ている。

57	La	$[\text{Xe}]5d 6s^2$
58	Ce	$[\text{Xe}]4f 5d 6s^2$
59	Pr	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$
60	Nd	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$
61	Pm	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$
62	Sm	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$
63	Eu	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$
64	Gd	$[\text{Xe}]4f^7 5d 6s^2$
65	Tb	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$
66	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$
67	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$
68	Er	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$
69	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$
70	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$

3

多電子原子の構造

10・4 オービタル近似

多電子原子の波動関数は、すべての電子の座標の非常に複雑な関数であるが、各電子が、“それぞれ自分の”オービタルを占めていると考えることによって、この複雑な波動関数を各電子の波動関数の積の形で近似することができる。これをオービタル近似という。

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) \cong \Psi(r_1)\Psi(r_2)\Psi(r_3)\dots$$

4

13・4 オービタル近似

(b) パウリの排他原理

2個よりも多くの電子が任意に与えられた1つのオービタルを占めることはできず、もし、2個の電子が1つのオービタルを占めるならば、そのスピンは対になっていなくてはならない。

すなわち、4つの量子数がすべて同じ状態を取ることはできない。(n, l, m_l)が同じであれば、スピンsが1/2と-1/2の対になっていなければならない。



(c) 浸透と遮蔽

多電子原子では、2sと2pは縮退していない($E_{2s} < E_{2p}$)。電子は他の全ての電子からクーロン反発を受ける。

図10・19原子核からrの距離にある電子は、半径rの球の内部にある全ての電子によるクーロン反発を受けるが、これは原子核の位置にある負電荷と等価である。この負電荷は、原子核の実効核電荷をZeからZ_{eff}eに引き下げる。

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

ZとZ_{eff}の差を遮蔽定数σという。

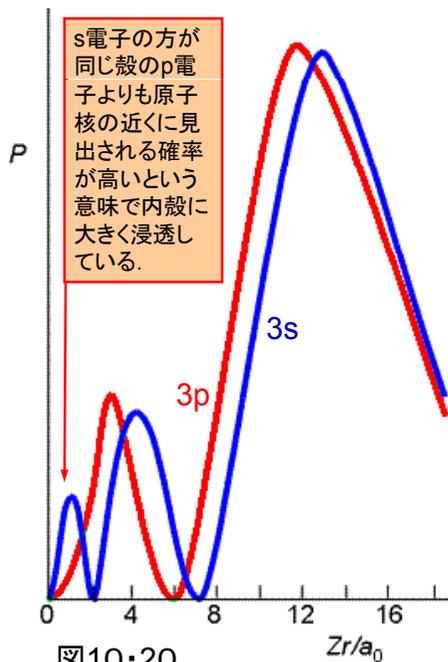
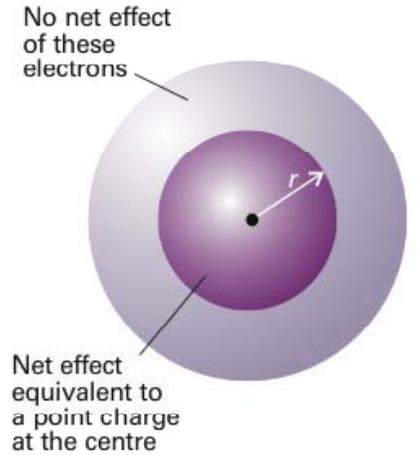


図10・20

352
遮蔽定数はs電子とp電子では異なる。これは両者の動径分布が異なるためである。s電子の方が同じ殻のp電子よりも原子核の近くに見出される確率が高いという意味で内殻に大きく浸透している。s電子はp電子よりも内側に存在確率が高いので弱い遮蔽しか受けない。浸透と遮蔽の2つの効果が組み合わさった結果、s電子は同じ殻のp電子よりもきつく束縛されるようになる。

353
浸透と遮蔽の2つの効果によって、多電子原子における副殻のエネルギーが、一般に、

$$s < p < d < f$$

の順になるという結果がもたらされる。

表10・2 実効核電荷 $Z_{eff} = Z - \sigma$

元素	Z	オービタル	遮蔽定数σ	有効核電荷Z _{eff}
He	2	1s	0.3125	1.6875
C	6	1s	0.3273	5.6727
		2s	2.7834	3.2166
		2p	2.8642	3.1358

炭素原子の場合：1s電子は原子核に強く束縛されている。1sと2s、2pとのエネルギー差は大きい。2p電子は、2s電子よりは原子核の束縛が強くない。したがって、各電子のエネルギーは1s << 2s < 2pの順である。

(d)構成原理(Aufbau principle)

(1)オービタルが占有される順序は次の通りである。

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s ...

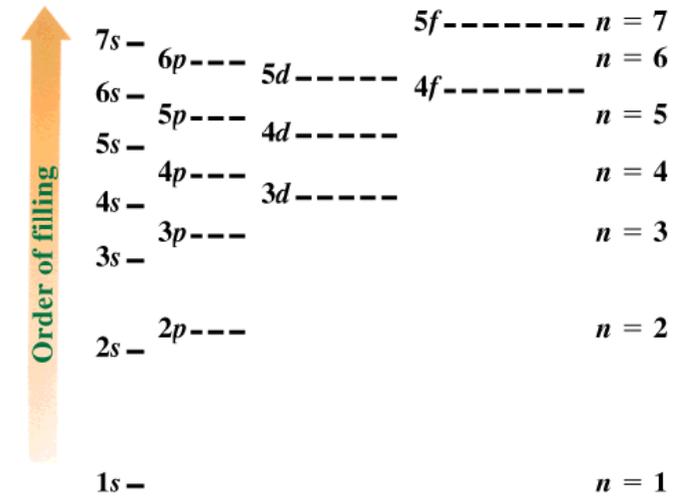
(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に、まず異なるオービタルを占める。

(3)基底状態にある原子は、不対電子の数が最高になる配置をとる。

N(Z=7):[He]2s²2p_x¹2p_y¹2p_z¹ 電子数=3, 不対電子数=3

O(Z=8):[He]2s²2p_x²2p_y¹2p_z¹ 電子数=4, 不対電子数=2

Order of subshell filling for many electron atoms



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company
MR08_13.PIC

元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットすると、同一周期では右に行くほどイオン化エネルギーが、

(1) ほぼ単調に増大する元素群 (典型元素)

同一周期では最外殻電子は同じで、たとえば2p¹→2p²→2p³というように電子数が増えるだけであるが核の電荷は大きくなりクーロン引力が増大する。

(2) ほとんど変化しない元素群 (遷移元素, ランタノイド, アクチノイド) がある。

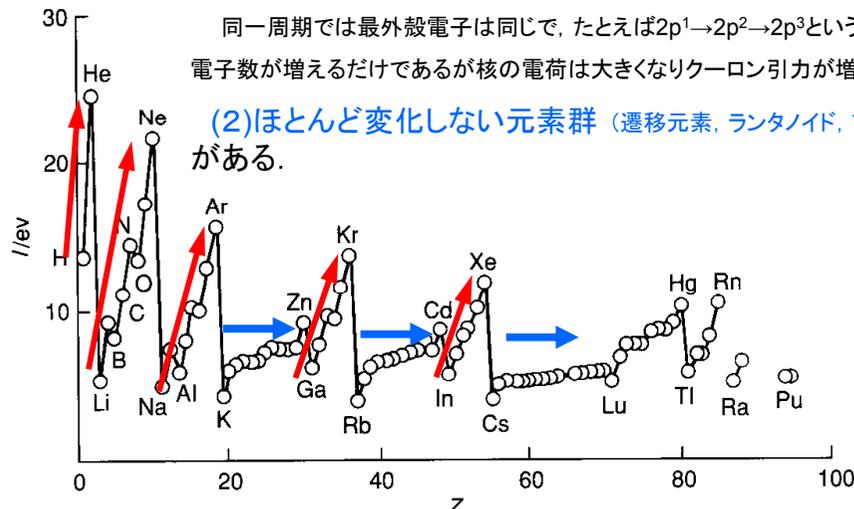


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

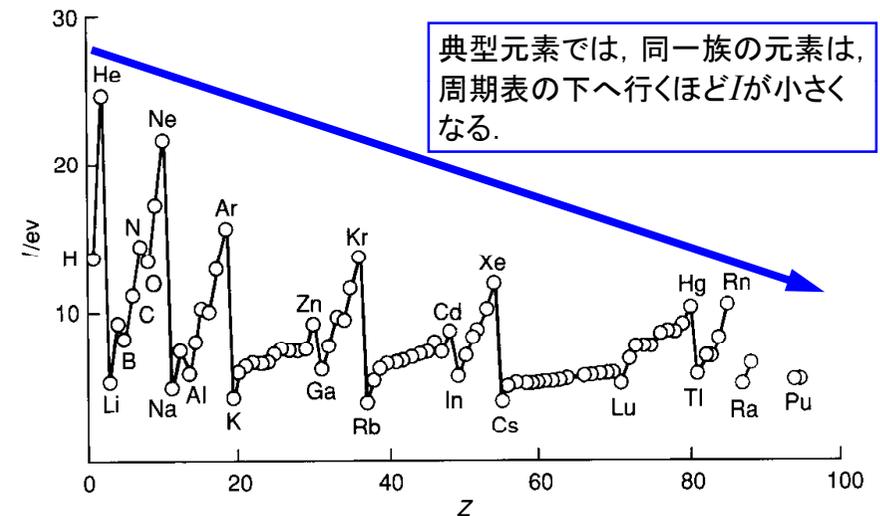


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー

同一族の元素では最外殻電子は同じである。周期表の下へ行くほど、たとえば2p→3p→4pというように、核から遠ざかるのでクーロン引力が小さくなるために、イオン化エネルギーが小さくなる。

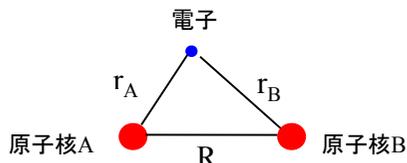


水素原子 H

- 原子核 1
- 電子 1

独立変数 1

解析的に厳密に解ける

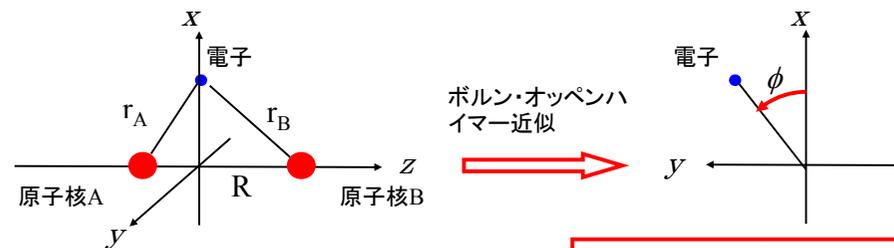


水素分子イオン H_2^+

- 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。



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=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。

分子のポテンシャルエネルギー曲線

379

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_0 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。

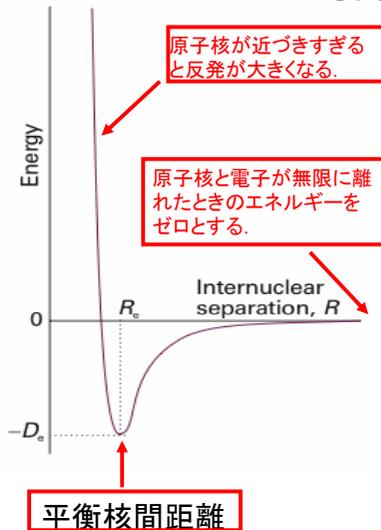


図11・1 分子のポテンシャルエネルギー曲線

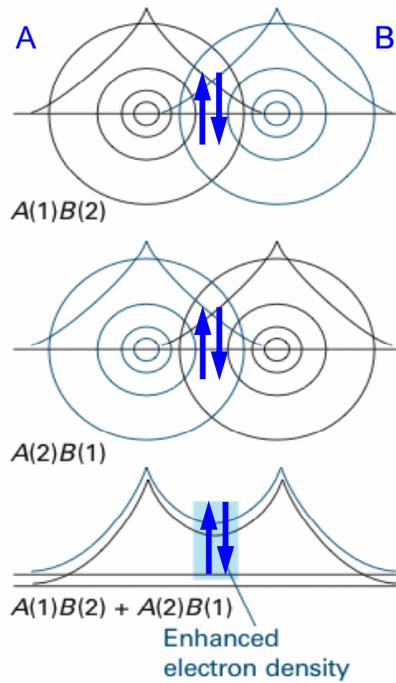
原子価結合法(Valence Bond Theory, VB 法)

ハイトラー・ロンドンの水素分子の計算(1927)

スレーターやポーリングによる多電子系への拡張

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、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。



VB法では、原子Aと原子Bにそれぞれ局在している電子のオービタルが重なり合って結合を作ると考える。

一方、MO法では分子全体に広がったオービタルに電子が入ると考える。

図11・2 原子価結合法による水素分子の化学結合の説明

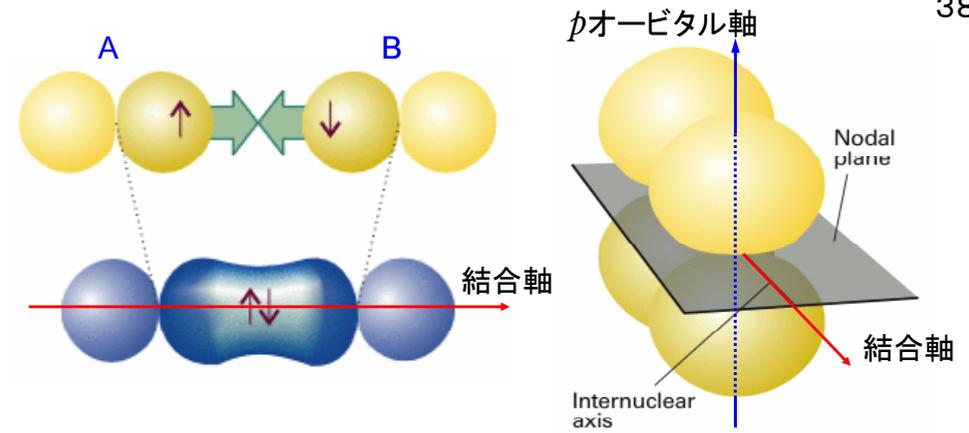


図11・3 同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 σ 結合が形成される。

図11・4 結合軸に垂直な軸を持つpオービタルにある電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって π 結合ができる。

11・1 等核二原子分子

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。

VB法の特徴は、電子がスピン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。

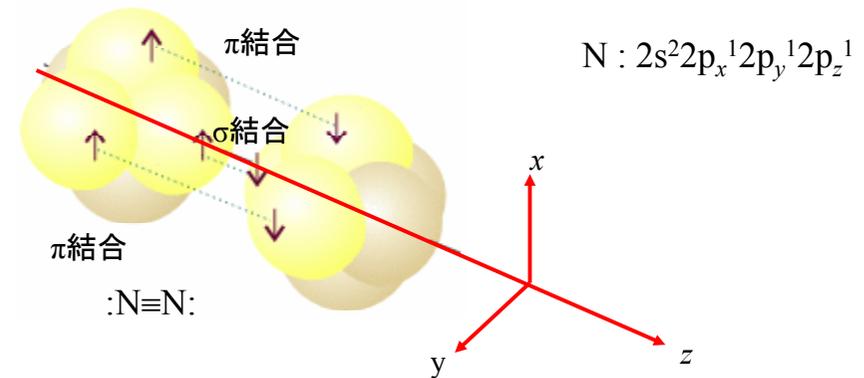
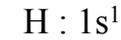
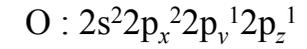
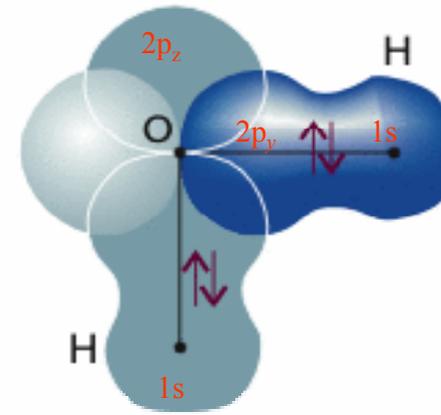


図11・5 窒素分子における結合の構造。 σ 結合1個と π 結合2個がある。総合的な電子密度は、結合軸の回りに円筒対称を持っている。同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 σ 結合が形成される。

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 σ 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 π 共役系分子の π 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・2 多原子分子

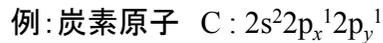


VB法によると、水分子は直角に折れ曲がっていることになる。

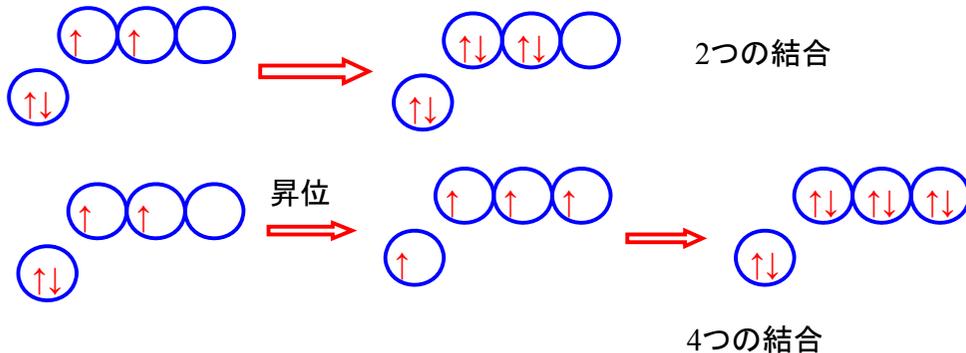
しかし、実際の結合角は 105° である。

図11・6 原子価結合法による H_2O 分子の結合の様子を表したもの。おのこの σ 結合は、 $\text{H}1s$ オービタルと $\text{O}2p$ オービタルの1個が重なることによってできる。

(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。



(b)混成

(a)の説明では、3つの $\text{C}2p$ - $\text{H}1s$ 結合と1つの $\text{C}2s$ - $\text{H}1s$ 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 $\text{C}2s$ オービタルと3つの $\text{C}2p$ オービタルから4つの等価な sp^3 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。

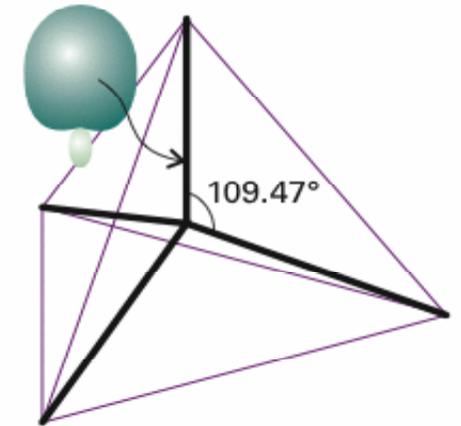
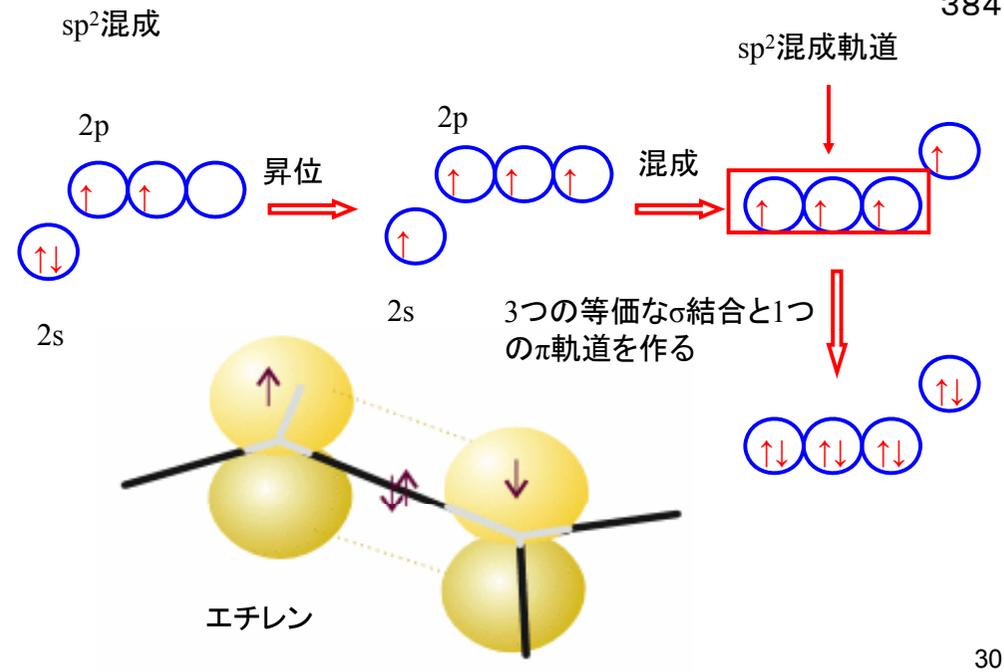
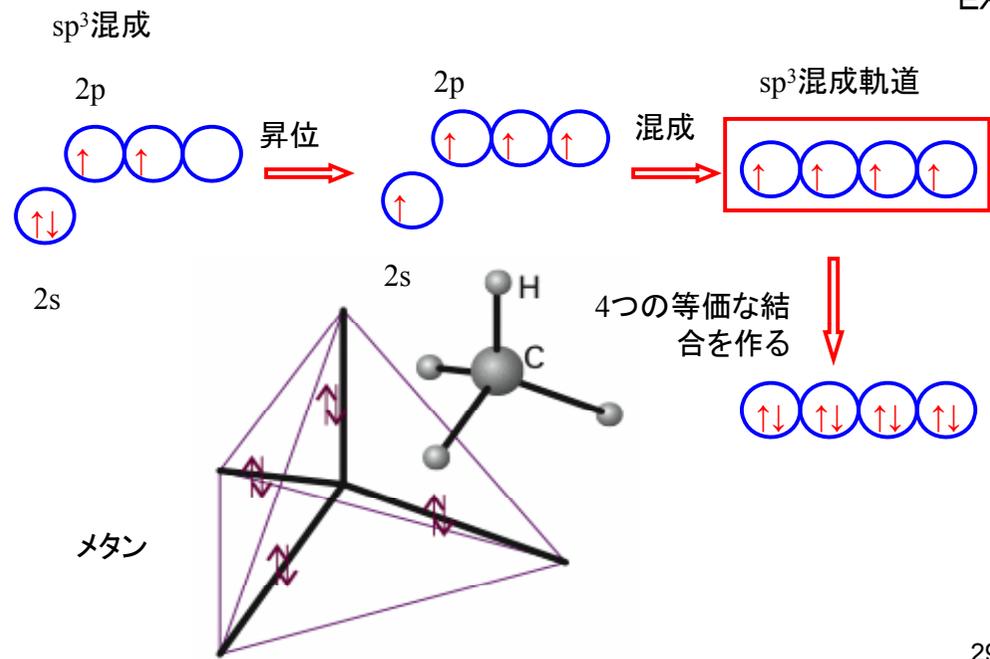


図11.7 同じ原子上の s オービタルと p オービタルが重なり合うことによってできる sp^3 オービタル。

sp²混成

384

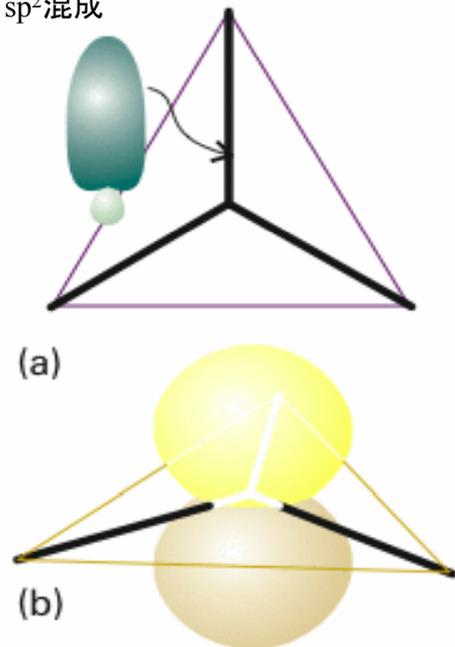


図11. 10 (a)sオービタル1個とpオービタル2個が混成して、正三角形の頂点に向かう3個の等価なオービタルを形成できる。(b)混成せずに残されたpオービタルはこの面に垂直である。

31

sp混成

384

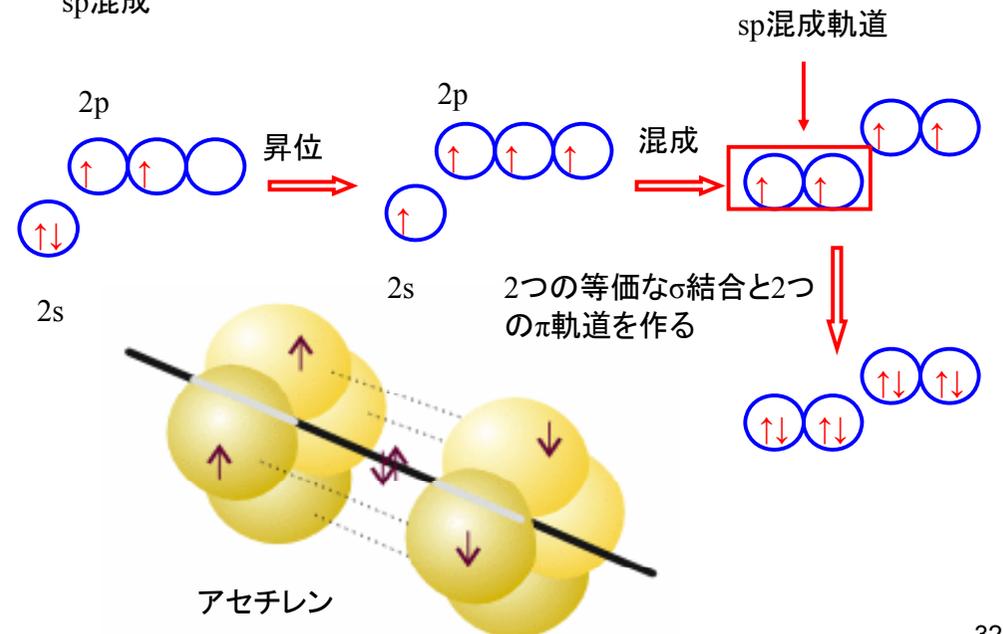
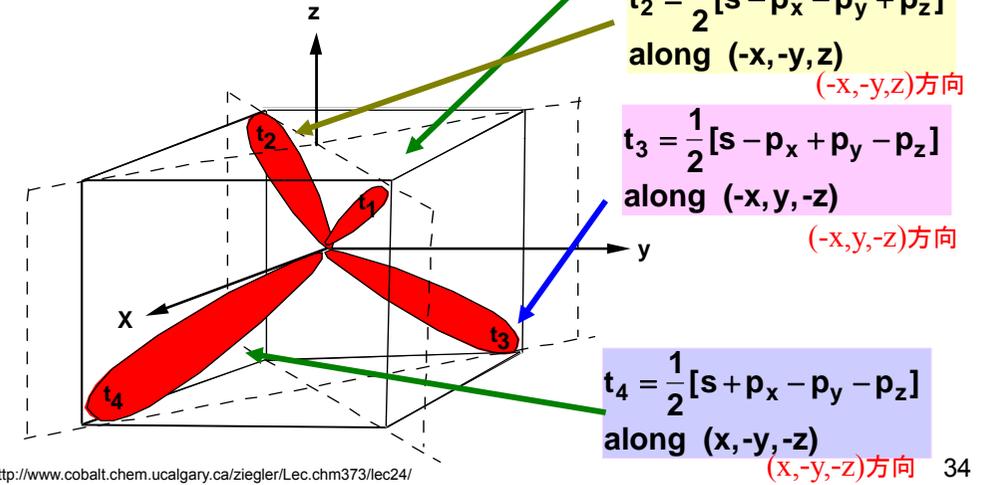
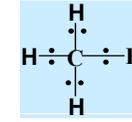


Table 11.1* Some hybridization schemes

Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	sp, pd, sd
	Angular	sd
3	Trigonal planar	sp^2, p^2d
	Unsymmetrical planar	spd
	Trigonal pyramidal	pd^2
4	Tetrahedral	sp^3, sd^3
	Irregular tetrahedral	spd^2, p^3d, dp^3
	Square planar	p^2d^2, sp^2d
	Trigonal bipyramidal	sp^3d, spd^2
5	Tetragonal pyramidal	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	Pentagonal planar	p^2d^3
	Octahedral	sp^3d^2
	Trigonal prismatic	spd^4, pd^5
6	Trigonal antiprismatic	p^3d^2

* Source: H. Eyring, J. Walter, and G.E. Kimball, *Quantum chemistry*, Wiley (1944).

Valence Bond Theory

4.Tetrahedral
 sp^3 - hybridises sp^3 混成オービタルの規格化

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

$$|t_1|^2 = \frac{1}{4}[s^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2]$$

$$= \frac{1}{4}[1 + 1 + 1 + 1] = 1$$

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

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

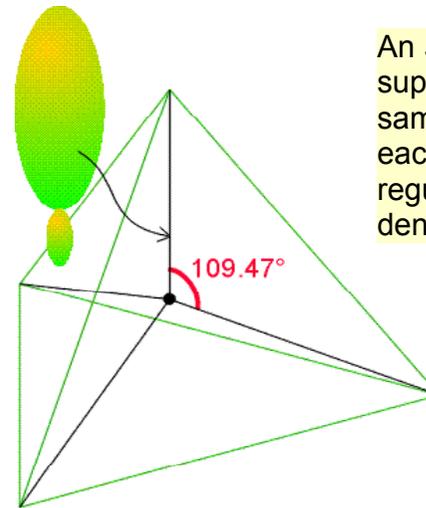
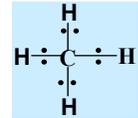
$$t_4 = \frac{1}{2}[s + p_x - p_y - p_z]$$

$t_2 \sim t_3$ も同様に規格直交化されている。

波動関数 $\psi_i (i=x, y, z)$ は規格直交化されていれば、異なる波動関数の積の積分はゼロ、同じ波動関数との積の積分は1である。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

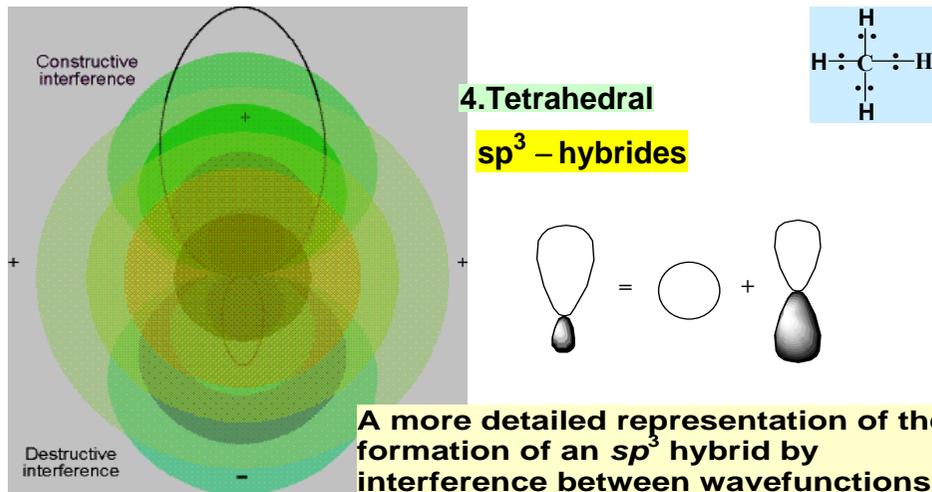
Valence Bond Theory

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。

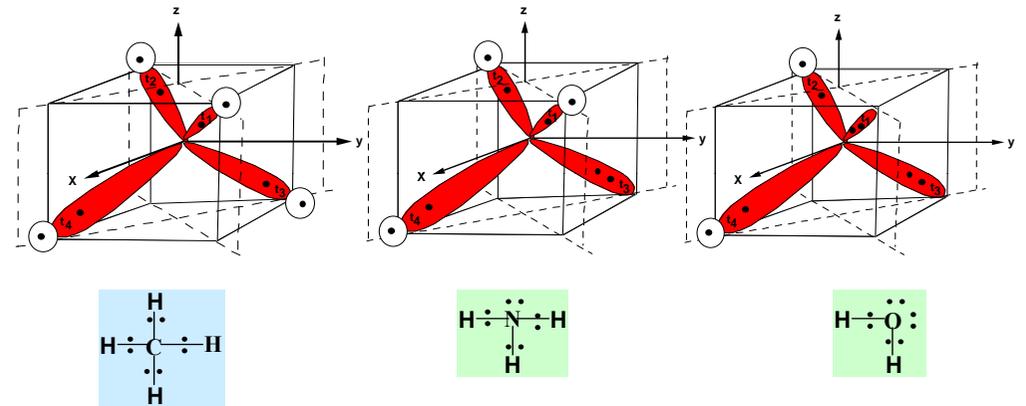
Valence Bond Theory



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.)

Valence Bond Theory

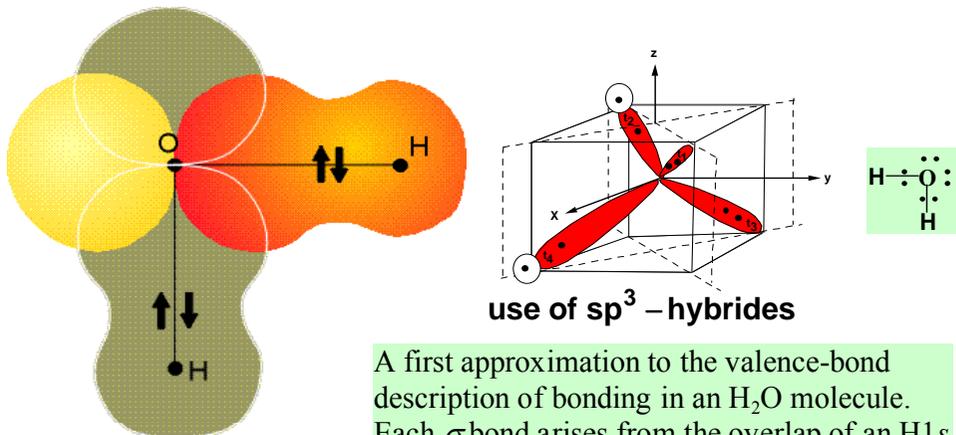
4. Tetrahedral sp^3 - hybridises



混成オービタルは孤立電子対を含むことがある(自習問題11・2).

Valence Bond Theory

4. Tetrahedral sp^3 - hybridises

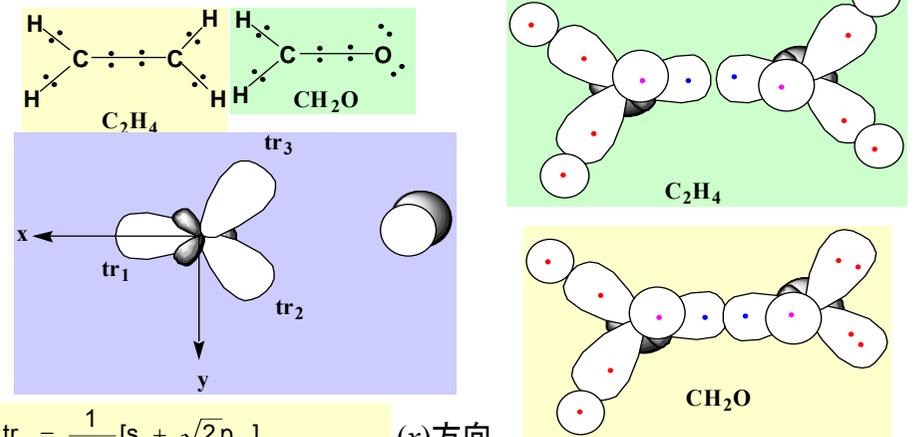


A first approximation to the valence-bond description of bonding in an H_2O molecule. Each σ bond arises from the overlap of an $H1s$ orbital with one of the $O2p$ orbitals. This model suggests that the bond angle should be 90° , which is significantly different from the experimental value.

Use of p-orbitals

Valence Bond Theory

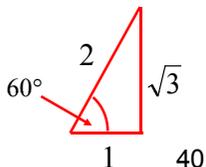
3. Trigonal planar



$$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} [s + \sqrt{2} p_x] \quad (x) \text{方向}$$

$$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} [s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y] \quad (-x, +\sqrt{3} y) \text{方向} \quad y \text{軸から} 30^\circ \text{方向}$$

$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} [s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y] \quad (-x, -\sqrt{3} y) \text{方向} \quad -y \text{軸から} 30^\circ \text{方向}$$



sp²混成オービタルの規格化

$$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s + \sqrt{2}p_x]$$

$$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$$

$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$$

tr₁は規格化されている。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |tr_1|^2 d\tau = \frac{1}{3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau \right]$$

tr₂とtr₃も同様に規格化されている。

$$= \frac{1}{3} [1 + 2] = \frac{3}{3}$$

$$= 1$$

Valence Bond Theory

I. Diatomics

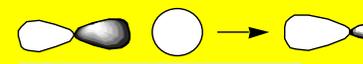


$A = \sigma_+^{sp(1)}; B = \sigma_+^{sp(2)}$
for σ -bond



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

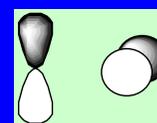
$A = \sigma_-^{sp(1)}; B = \sigma_-^{sp(2)}$
for lone-pairs



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

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



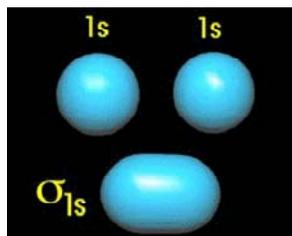
Orbitals change sign on reflexion in plane containing 1-2 bond vector

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(§ 10.5)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.

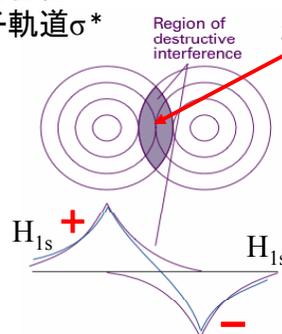
原子オービタル1s



分子オービタルσ_{1s}

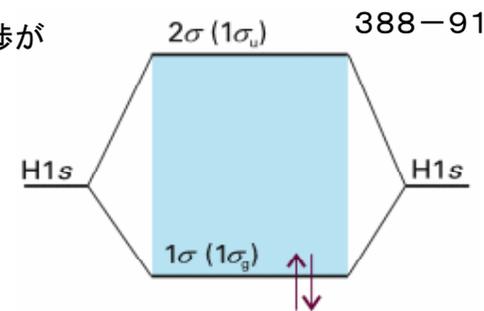
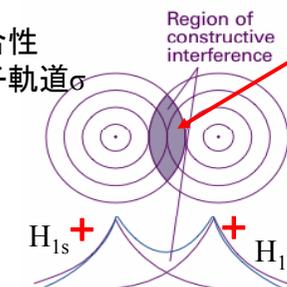
反結合性
分子軌道σ*

弱めあう干渉が生じる領域



結合性
分子軌道σ

強めあう干渉が生じる領域



H1sオービタルの重なりから作られた分子オービタル 2つの孤立した水素原子よりも, 水素分子を形成する方が安定である. 分子オービタルは分子全体に広がっており, 電子はどちらかの原子に局在していない.

原子価結合法(VB)と分子軌道法(MO)の比較

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。

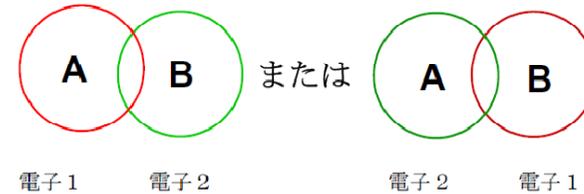
分子軌道法は1電子ハミルトニアン固有関数である分子オービタル関数を求め、この積によって全電子波動関数を組み立てる。これに対して、原子価結合(VB)法では電子対に注目して基底関数を組み立て、全電子波動関数をその線形結合(和および差)で表わす。

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法の具体的な計算は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。

45

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



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。

46

例: 水素分子 H_2

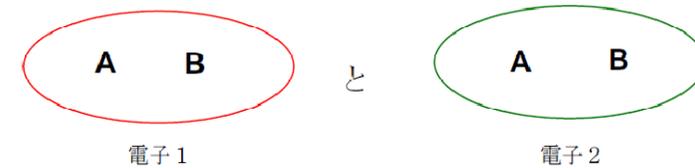


$$\begin{aligned} \Psi_{VB} &= \underset{\text{電子1}}{A(1)} \times \underset{\text{電子2}}{B(2)} + \underset{\text{電子2}}{A(2)} \times \underset{\text{電子1}}{B(1)} \\ &= \{ \text{原子オービタルAに電子1が入った1電子波動関数} \} \\ &\quad \times \{ \text{原子オービタルBに電子2が入った1電子波動関数} \} \\ &+ \{ \text{原子オービタルAに電子2が入った1電子波動関数} \} \\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

47

EX

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。

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

48

EX

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。

$\Psi_{VB} = \Psi_{COV}$
 $\Psi_{MO} = \Psi_{COV} + \Psi_{ION}$
 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。

$$\Psi_{VB} = A(1) \times B(2) + A(2) \times B(1) = \Psi_{COV}$$

電子1 電子2 電子2 電子1

共有結合項 共有結合項

$$H_A - H_B \quad H_A - H_B$$

$$\Psi_{MO} = [A(1) + B(1)] \times [A(2) + B(2)]$$

電子1 電子2

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

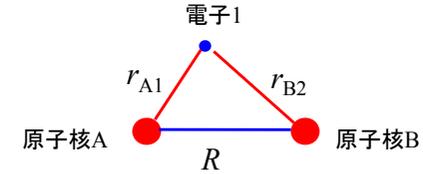
電子1 電子2 電子1 電子2 電子1 電子2 電子1 電子2

共有結合項 共有結合項 イオン結合項 イオン結合項

$$H_A - H_B \quad H_A - H_B \quad H_A^- H_B^+ \quad H_A^+ H_B^-$$

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

11.3 水素分子イオン H_2^+



1電子ハミルトニアンは

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

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。

(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。

MOをAOの1次結合(LCAO)で近似する(LCAO-MO)



近似法(例えば、変分法)を用い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

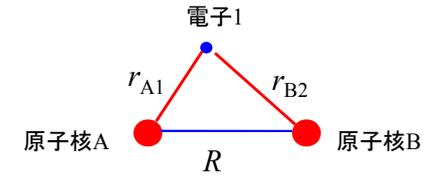
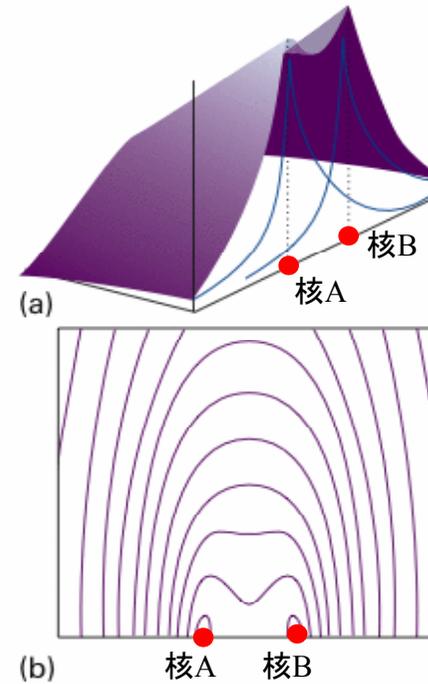
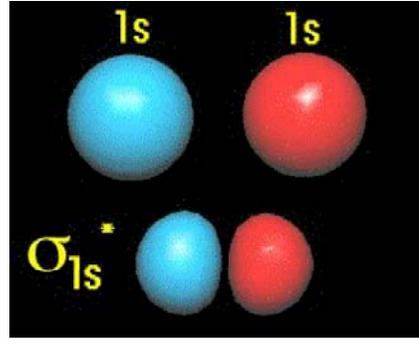
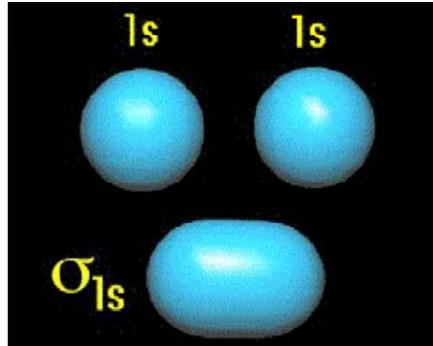
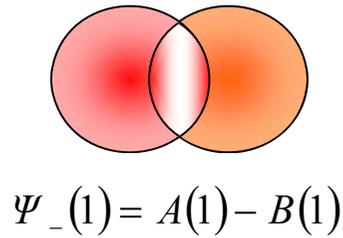
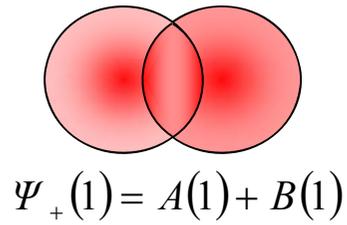


図11・13 (a)水素分子イオンの2個の原子核を含む平面内における結合分子オービタル ψ_+

$$\psi_+ = N(A + B)$$

の振幅と, (b)その振幅を等高線で表したもの.

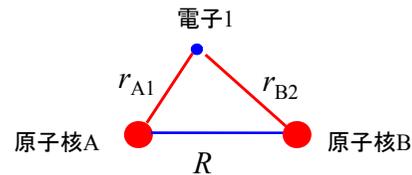
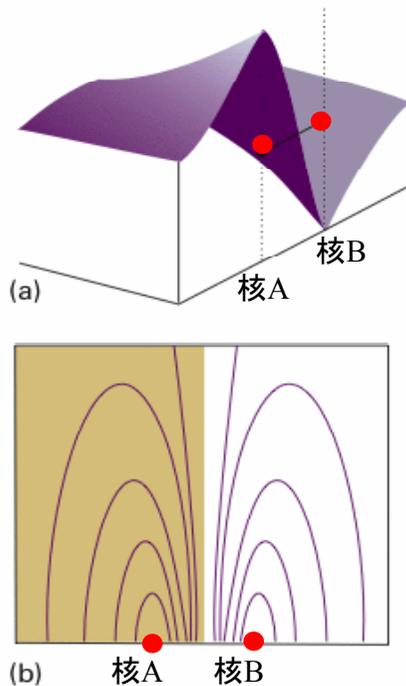


図11・19 (a)水素分子イオンの2個の原子核を含む平面内における反結合分子オービタル ψ_-

$$\psi_- = N(A - B)$$

の振幅と, (b)その振幅を等高線で表したもの.

(b)結合性オービタル

ボルンの解釈によると, 電子の確率密度は波動関数 ψ 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

$$\psi_+^2 = N^2 (\underbrace{A^2}_{①} + \underbrace{B^2}_{②} + \underbrace{2AB}_{③})$$

- ① A^2 ; 核AのAOに電子が属しているときの確率密度
- ② B^2 ; 核BのAOに電子が属しているときの確率密度
- ③ $2AB$; 確率密度への追加の寄与

重なり密度③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.

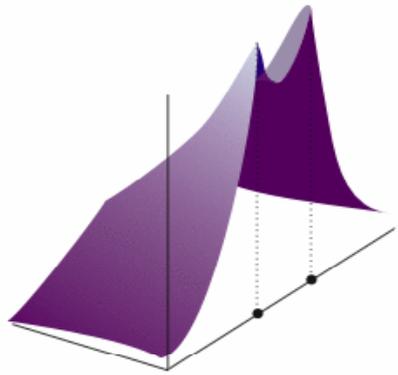


図11・15 水素分子イオンの結合分子オービタル ψ_+ を2乗して計算した電子密度。

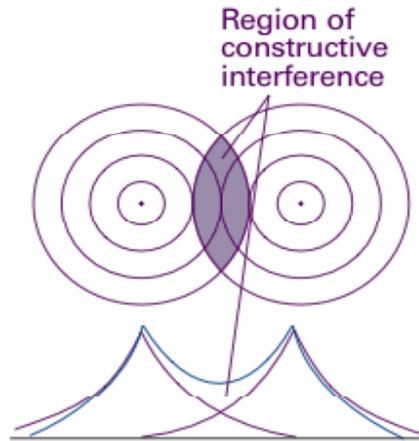


図11・17 2個のH1sオービタルが重なり合っ σ オービタル ψ_+ を形成するときに強め合う干渉が起こる。

(c)反結合性オービタル

$\psi_- = N(A - B)$ の確率密度は

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

① ② ③'

① A^2 ; 核AのAOに電子が属しているときの確率密度

② B^2 ; 核BのAOに電子が属しているときの確率密度

③' $2AB$; 確率密度への減少の寄与

③' 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、 σ^* や π^* などと表記することが多い。

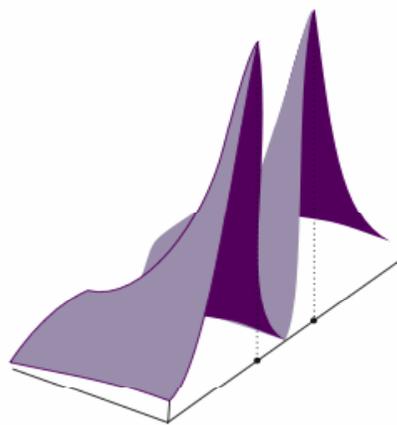


図11・20 水素分子イオンの反結合分子オービタル ψ_- を2乗して計算した電子密度。

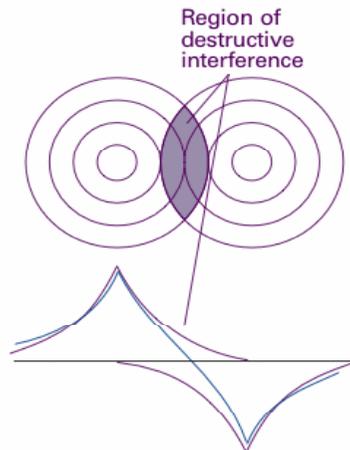


図11・18 2個のH1sオービタルが重なり合っ σ^* オービタル ψ_- を形成するときに弱め合う干渉が起こる。

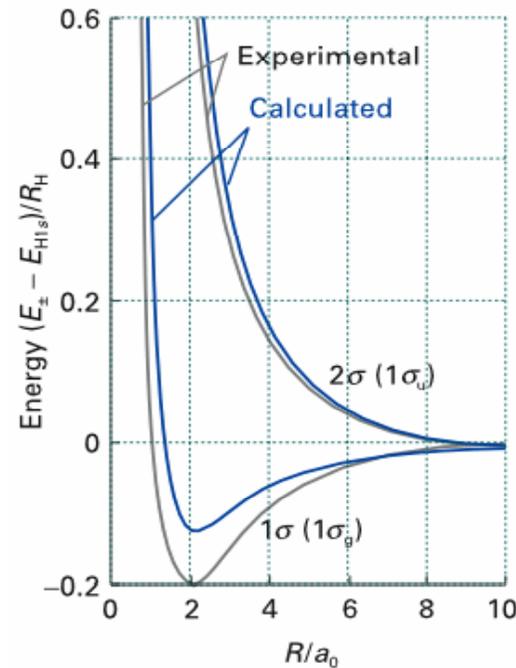
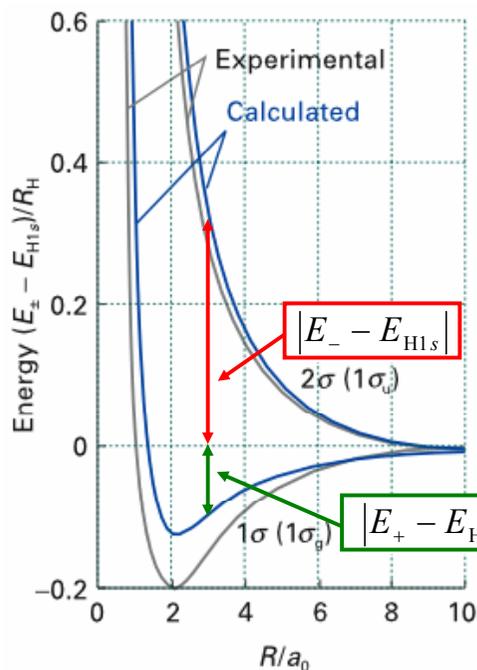


図11・16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

結合オービタル ψ_+ は
1番目の σ 結合なので、 1σ ,

反結合オービタル ψ_- は
2番目の σ 結合なので $2\sigma^*$
と表してある。

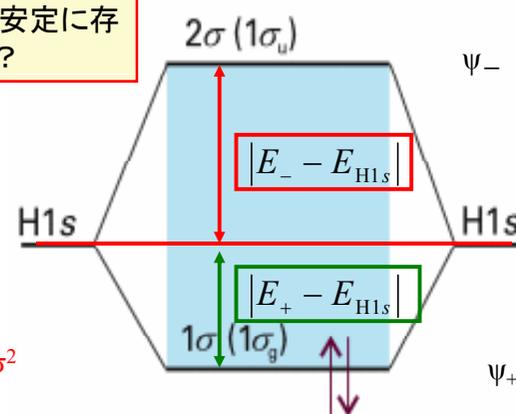
図11・16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果



反結合オービタル ψ_- は結合オービタル ψ_+ 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？



基底状態: $1\sigma^2$

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

図11・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。

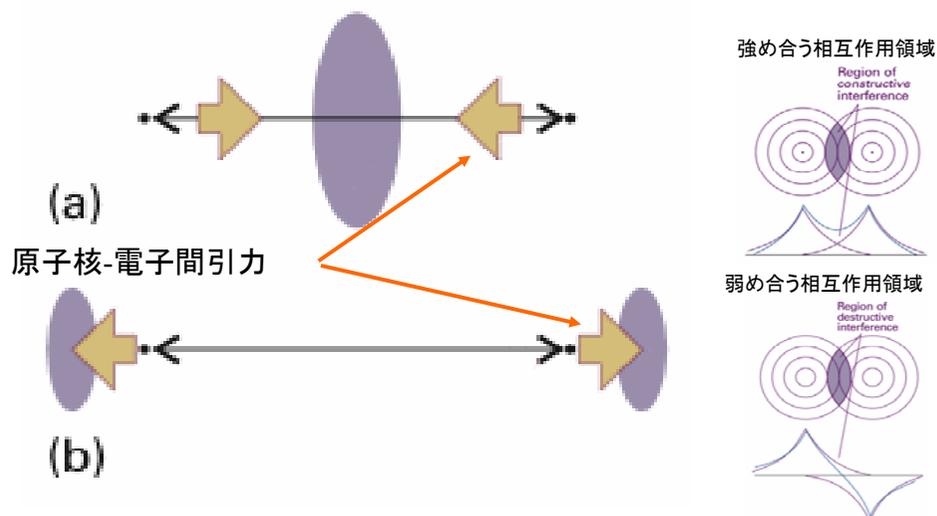
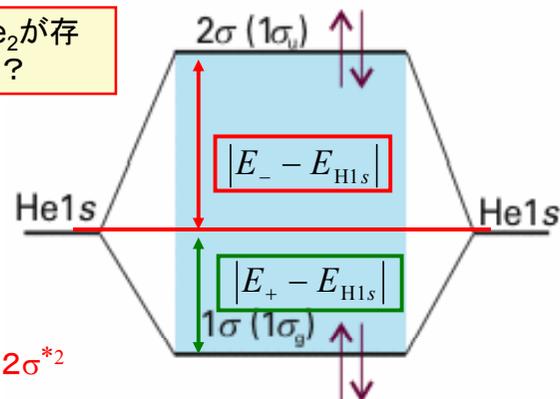


図11・21 (a)結合効果と(b)反結合効果. (a)結合オービタルでは原子核は原子核間領域に集積した電子密度に引き寄せられるが, (b)反結合オービタルでは核間領域の外側に集積した電子密度に引き寄せられる。

ヘリウム分子 He_2 が存在しない理由は？



基底状態: $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$

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

図11・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。

5月7日 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) sp^2 混成オービタル tr_3 が規格直交化されていることを示せ。ただし、原子オービタル s , p_x , p_y は規格直交化されているものとする。

$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right]$$

(3) 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。