

# 基礎量子化学

2010年4月～8月

5月14日 第6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

11・4 等核二原子分子

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.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

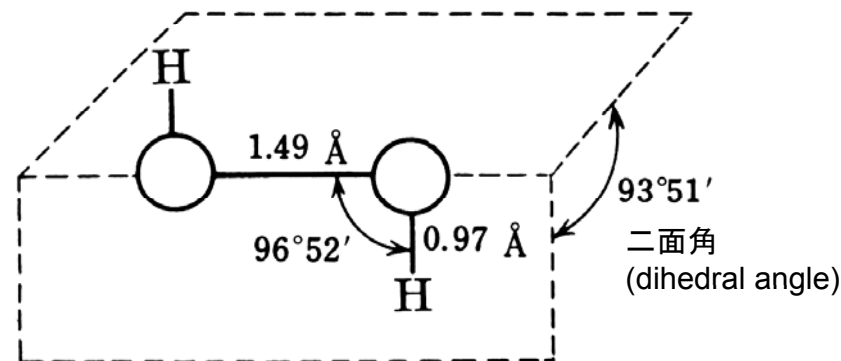
10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造

5月7日

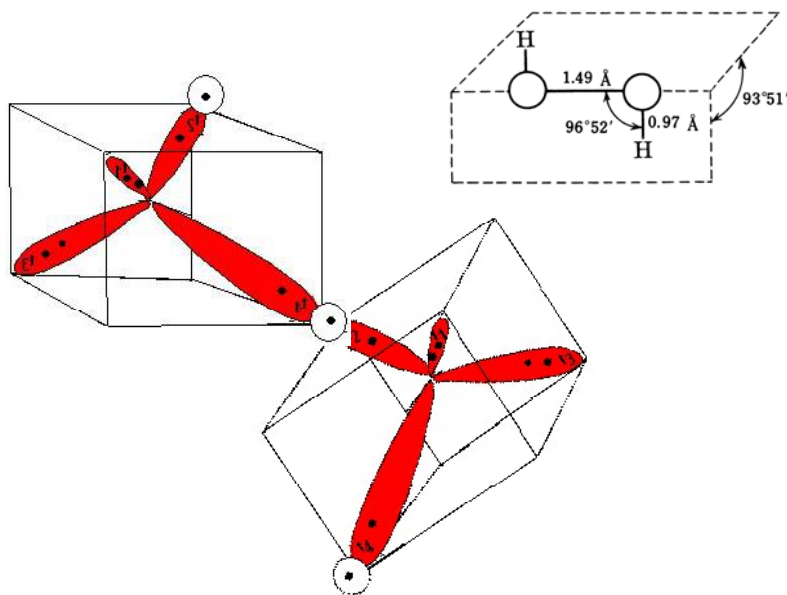
(1) [自習問題11・2] VB法を用いて過酸化水素分子,  $\text{H}_2\text{O}_2$  の可能な形を立体的に図示せよ. ここで, 酸素原子は  $\text{sp}^3$  混成オービタルをとっているとする.

過酸化水素分子は, 非共有電子対を2つ持った酸素原子が単結合で結合しており,  $\text{H-O-O-H}$  は直線ではなく, 折れ曲がった構造を取っている.  $\text{H-O-O}$  の3つの原子は平面上にあり, 2つの平面の二面角は  $94^\circ$  度である.



1

2



(2)  $\text{sp}^2$  混成オービタル  $\text{tr}_3$  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.

$$\text{tr}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s + \sqrt{2}p_x]$$

$$\text{tr}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$$

$$\text{tr}_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{tr}_3 \text{tr}_2 d\tau &= \frac{1}{3} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau - \frac{3}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 d\tau \right] \\ &= \frac{1}{3} \left[ 1 + \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \right] = \frac{1}{3} \cdot \frac{2+1-3}{2} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{tr}_3 \text{tr}_1 d\tau &= \frac{1}{3} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau - \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau \right] \\ &= \frac{1}{3} [1 - 1] = 0 \end{aligned}$$

3

4

## 2010年度 授業内容

- |                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル  | 9. 等核二原子分子        |
| 2. 原子オービタルとそのエネルギー | 10. 多原子分子         |
| 3. スペクトル遷移と選択律     | 11. 混成オービタル       |
| 4. 多電子原子の構造        | 12. 分子軌道法         |
| 5. 一重項状態と三重項状態     | 13. 変分原理          |
| 6. ボルン・オープンハイマー近似  | 14. ヒュッケル分子軌道法(1) |
| 7. 原子価結合法          | 15. ヒュッケル分子軌道法(2) |
| 8. 水素分子            |                   |

5

## 11章 分子構造

## 分子構造の理論

原子価結合法  
Valence Bond Theory  
VB法

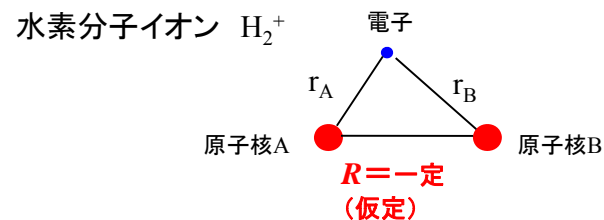
分子軌道法  
Molecular Orbital Theory  
MO法

6

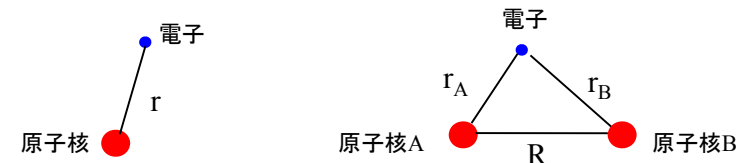
## ボルン・オープンハイマー近似

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。



7



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。

8

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。

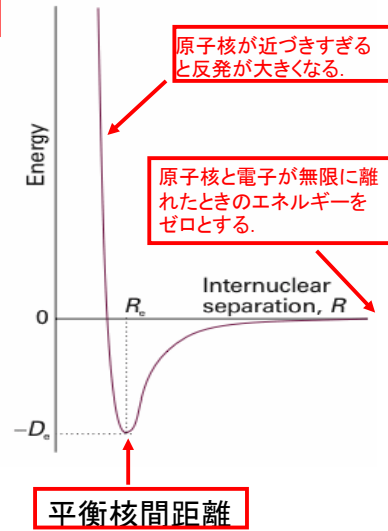


図11・1 分子のポテンシャルエネルギー曲線

原子価結合法(Valence Bond Theory, VB 法)

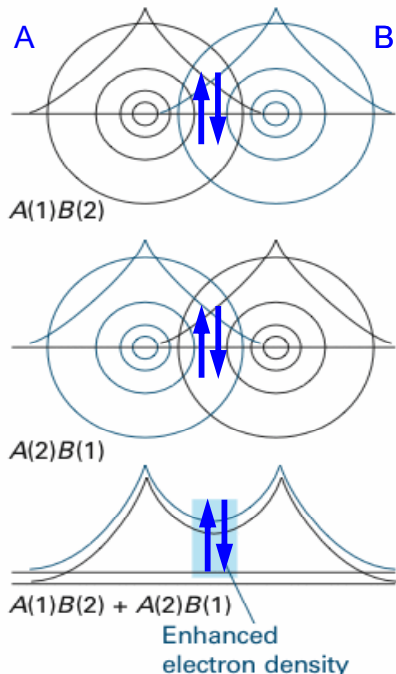
ハイトラー・ロンドンの水素分子の計算(1927)



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、 $\sigma$ 結合と $\pi$ 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

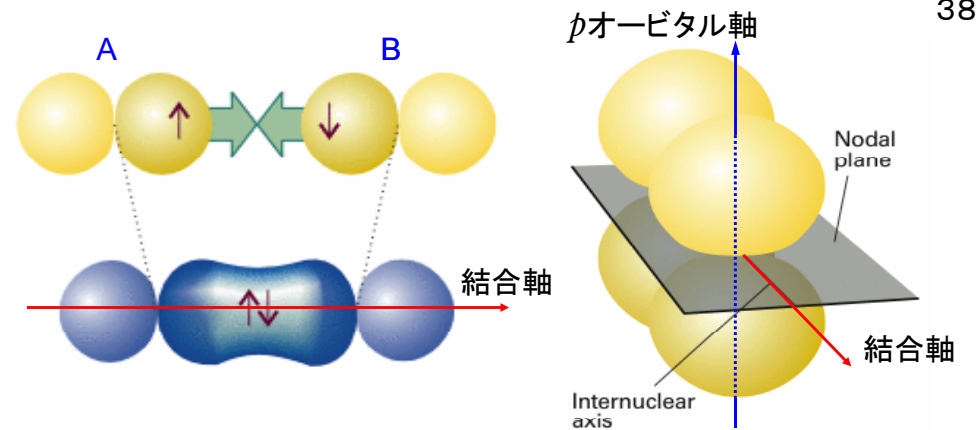


図11・3 同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 $\sigma$ 結合が形成される。

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 $\pi$ 結合ができる。

### 11・1 等核二原子分子

380

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。

13

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。

381

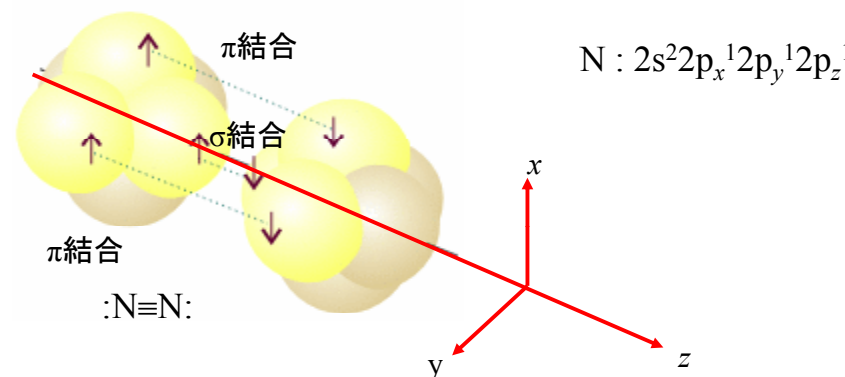


図11・5 窒素分子における結合の構造。σ結合1個とπ結合2個がある。総合的な電子密度は、結合軸の回りに円筒対称を持っている。同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、σ結合が形成される。

14

381

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, . . . 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, . . . で表わす)。

15

### 11・2 多原子分子

383

(b)混成

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sp<sup>3</sup>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。

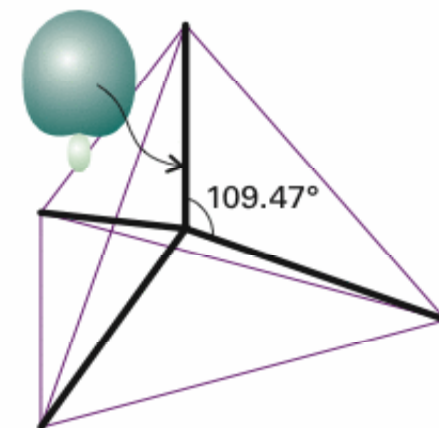
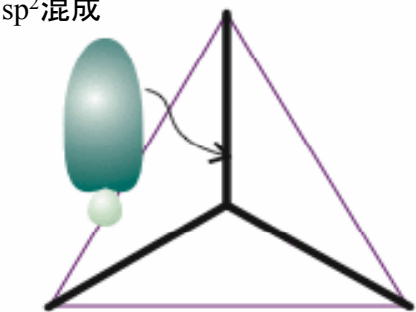
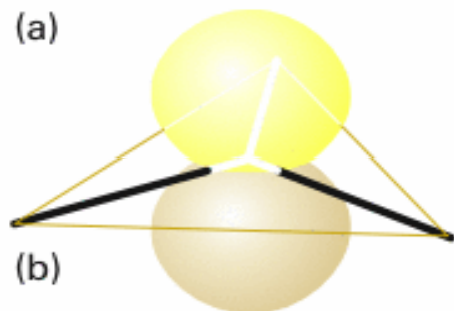


図11.7 同じ原子上のsオービタルとpオービタルが重なり合うことによってできるsp<sup>3</sup>オービタル。

16



(a)



(b)

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。

17

sp<sup>3</sup>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<sub>2</sub>~t<sub>3</sub>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。

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

18

sp<sup>2</sup>混成オービタルの規格化

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

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

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

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

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

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

$$= 1$$

tr<sub>2</sub>とtr<sub>3</sub>も同様に規格直交化されている。

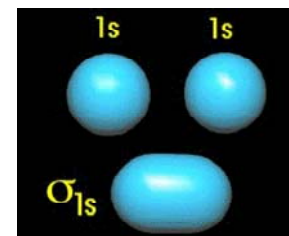
19

## 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。

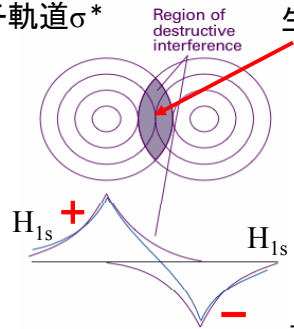
原子オービタル1s

分子オービタル $\sigma_{1s}$ 

20

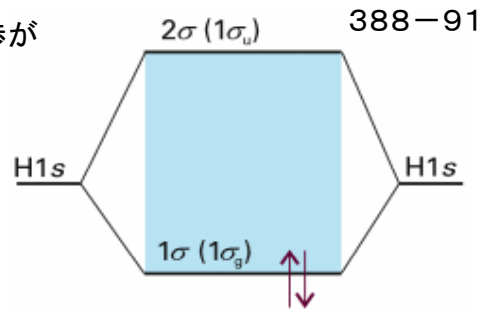
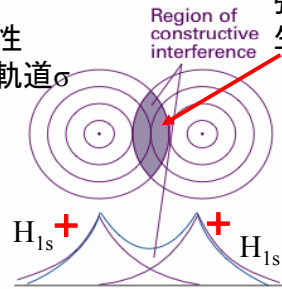
反結合性  
分子軌道 $\sigma^*$

弱めあう干渉が  
生じる領域



結合性  
分子軌道 $\sigma$

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。

21

385

### 原子価結合法 (VB) と分子軌道法 (MO) の比較

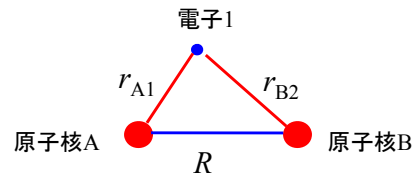
MO法においては、電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体にわたって広がっているとして取り扱う。

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。

22

### 11・3 水素分子イオン $H_2^+$



1電子ハミルトニアンは

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

386

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。

23

386

### (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。

24

MOをAOの1次結合(LCAO)で近似する(LCAO-MO)



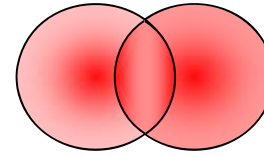
近似法(例えば, 変分法)を用いて電子のエネルギーを計算する



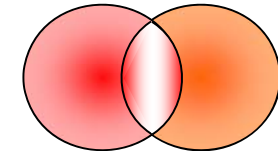
厳密解と比較することによって, 用いた近似方法を評価することができる



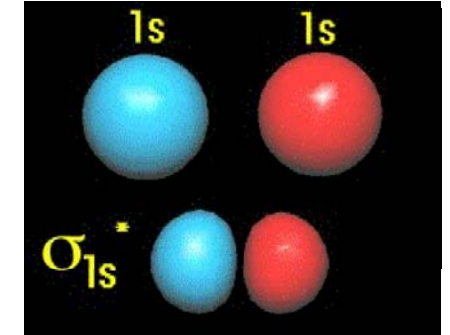
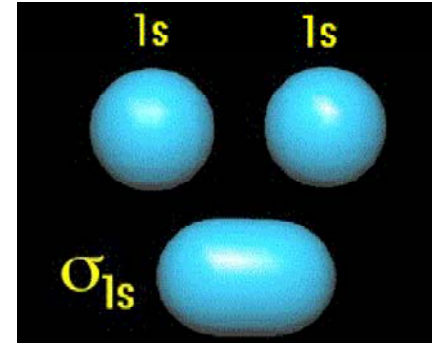
他の多電子系に, この近似方法を適用できる



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



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



### 結合性および反結合性MO

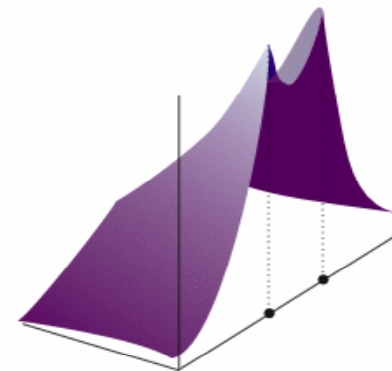
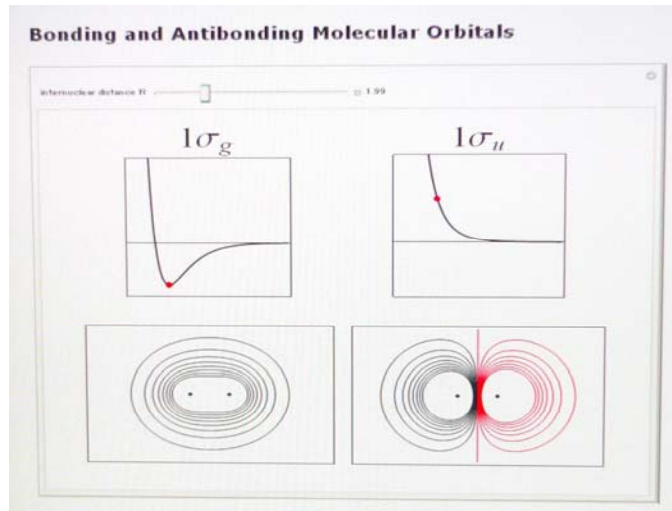


図11・15 水素分子イオンの結合分子軌道 $\psi_+$ を2乗して計算した電子密度.



図11・17 2個のH1s軌道が重なり合っ $\sigma$ 軌道 $\psi_+$ を形成するとき強め合う干渉が起こる.

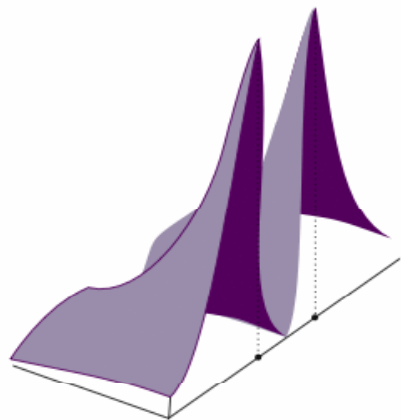


図11・20 水素分子イオンの反結合分子軌道 $\psi_-$ を2乗して計算した電子密度。

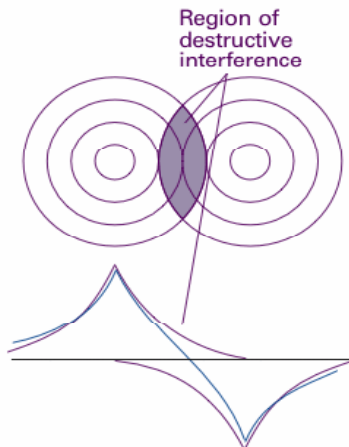


図11・18 2個のH1s軌道が重なり合っ $\sigma^*$ 軌道 $\psi_-$ を形成するとき弱め合う干渉が起こる。

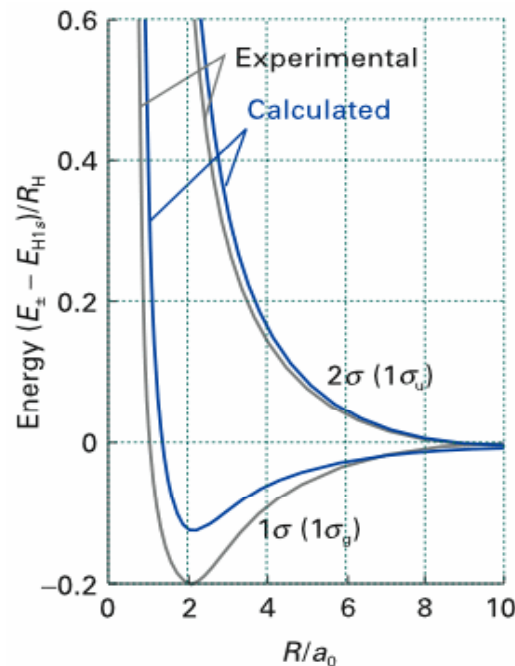


図11・16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

結合軌道 $\psi_+$ は  
1番目の $\sigma$ 結合なので、 $1\sigma$ 、  
反結合軌道 $\psi_-$ は  
2番目の $\sigma$ 結合なので $2\sigma^*$   
と表してある。

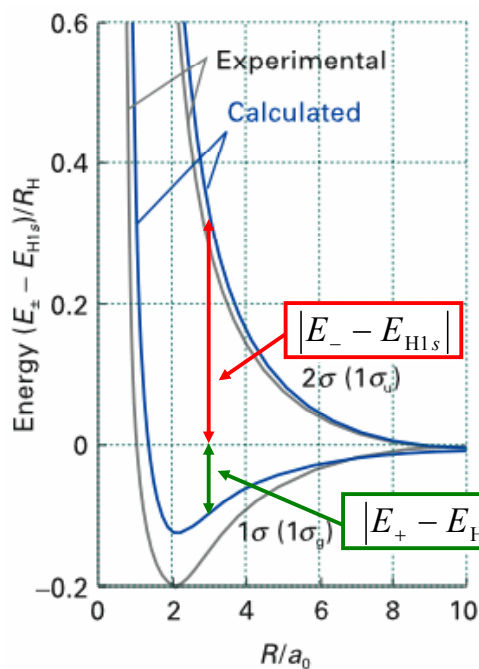
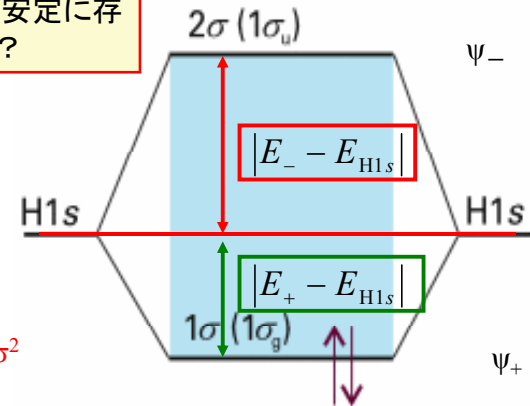


図11・16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

反結合軌道 $\psi_-$ は結合軌道 $\psi_+$ 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軌道の重なりから作られた水素分子の分子軌道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。



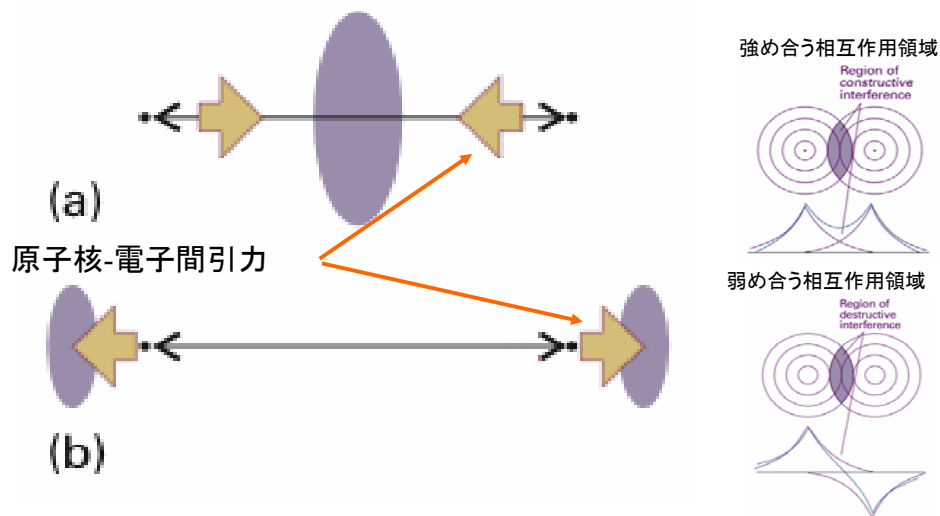


図11・21 (a)結合効果と(b)反結合効果. (a)結合オービタルでは原子核は原子核間領域に集積した電子密度に引き寄せられるが, (b)反結合オービタルでは核間領域の外側に集積した電子密度に引き寄せられる.

オービタルの対称性(パリティ)

等核二原子分子については, 分子オービタルをその反転対称性と結びつけて記述すると役に立つ. これは, 波動関数をその分子の中心(正式には反転中心)で反転させたときの振る舞いのことである. たとえば, 結合性 $\sigma$ オービタル上のある点を考え, これを分子の中心を通過して反対側の同じ距離のところに射影したとすると, 波動関数の値は同じである. この, いわゆる偶対称は $\sigma_g$ のように, 下付のg(ドイツ語の偶gerade)で表す. 一方, これと同じ手順を反結合性 $2\sigma$ オービタルに適用すると, 同じ大きさで反対符号の波動関数が生じる. この奇対称性は $\sigma_u$ (ドイツ語の奇ungerade)で表す.

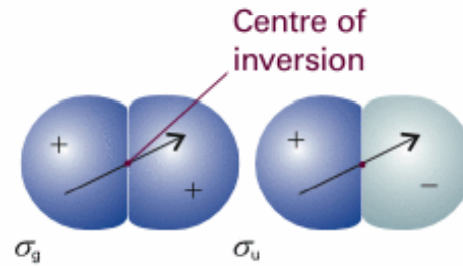
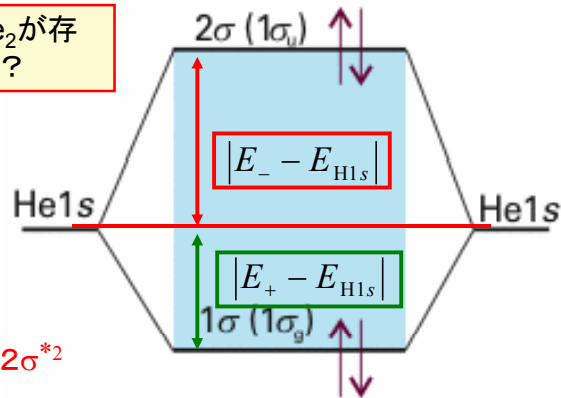


図11・22 波動関数が分子の対称中心における反転に対して不変であれば, パリティは偶(g)であり, 符号が変われば奇(u)である.

ヘリウム分子 $He_2$ が存在しない理由は?



基底状態:  $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$

$$|E_- - E_{He1s}| > |E_+ - E_{He1s}|$$

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不安定なのでヘリウム分子を形成しない.

11・4 等核二原子分子

(d)等核二原子分子の構造

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.

表11・2 結合長

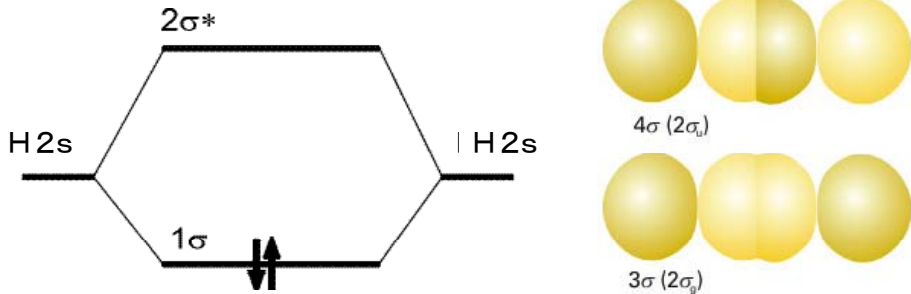
結合	結合次数	Re/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ベンゼン)	1.5	140

○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<sub>z</sub>を別々に取り扱うことができる。

$$\begin{cases} \Psi = c_{A2s}\Psi_{A2s} \pm c_{B2s}\Psi_{B2s} & (1\sigma \text{と} 2\sigma^*) \\ \Psi = c_{A2pz}\Psi_{A2pz} \pm c_{B2pz}\Psi_{B2pz} & (3\sigma \text{と} 4\sigma^*) \end{cases}$$



(b) πオービタル

次に、結合軸に垂直な2p<sub>x</sub>と2p<sub>y</sub>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は右図のようになると考えられる。

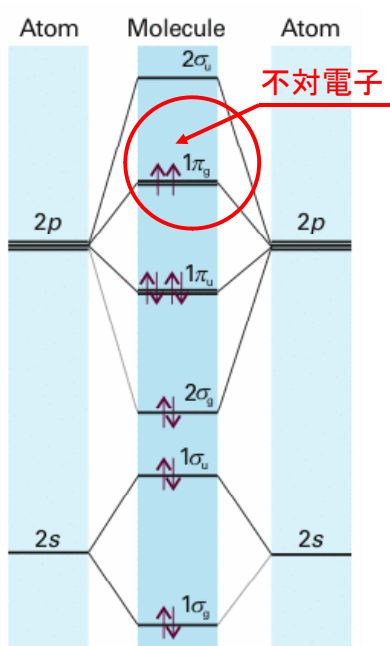
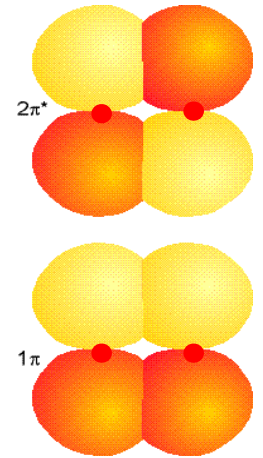


図11・31 等核二原子分子O<sub>2</sub>の分子オービタルエネルギー準位図

この準位図は、O<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>に対して当てはまる。O<sub>2</sub>では不対電子が2つできる。

O<sub>2</sub>では2sと2pを別々に取り扱っているが、いつもそうできるとは限らず、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11・32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<sub>2</sub>までの二原子分子では、図11・33のエネルギー準位図が当てはまる。

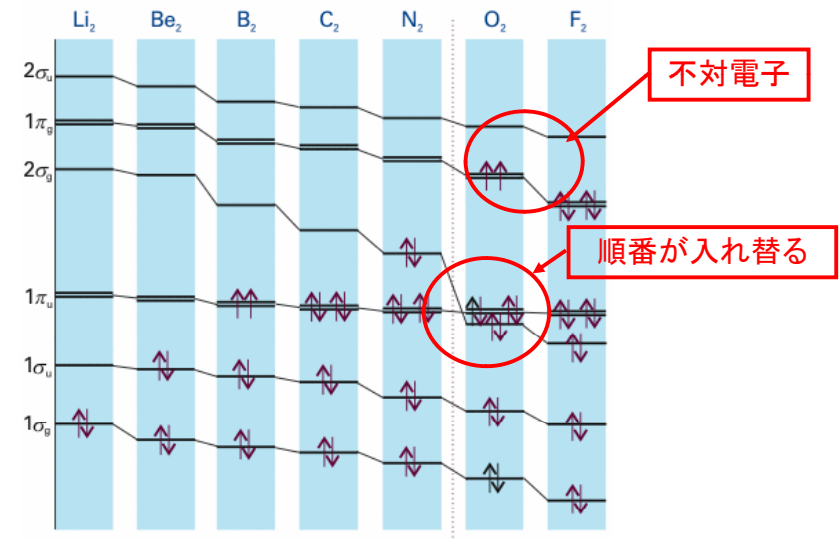
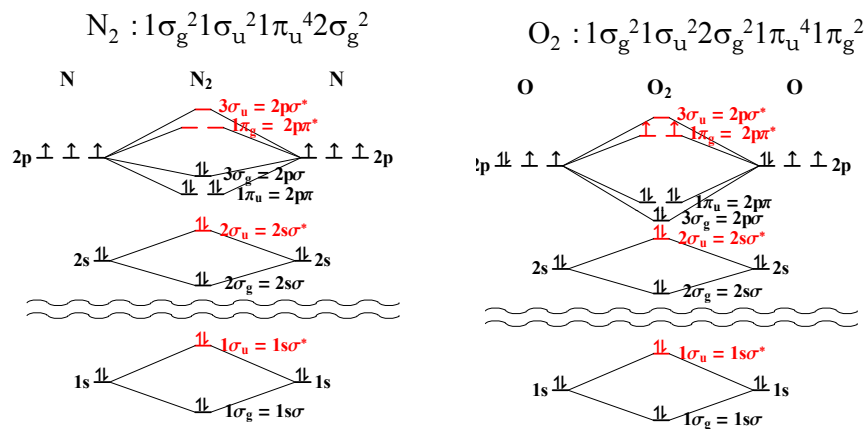


図11・32 周期表第2周期元素の等核二原子分子のオービタルエネルギーの変化

第1周期および第2周期二原子分子のMO



(注: 上の図のエネルギー準位の高さは模式的に描かれているので, 実際の相対的なエネルギーの高低を示しているわけではない.)

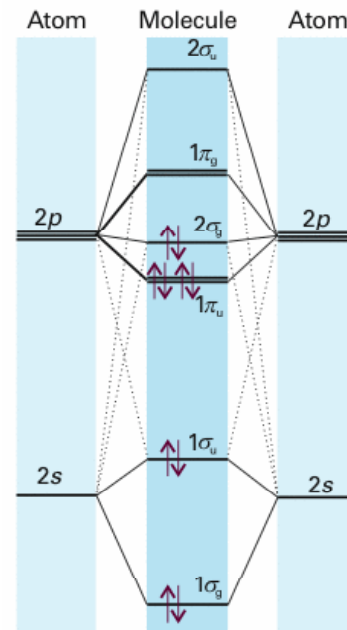


図14・31 第2周期のN<sub>2</sub>までの等核二原子分子の分子オービタルエネルギー準位図  
電子配置はN<sub>2</sub>の場合を示してある。核電荷の小さなN<sub>2</sub>までは2sと2pのオービタルの混ざり合いを考慮しなければならない。

基底状態の電子配置は

$$N_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$$

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。

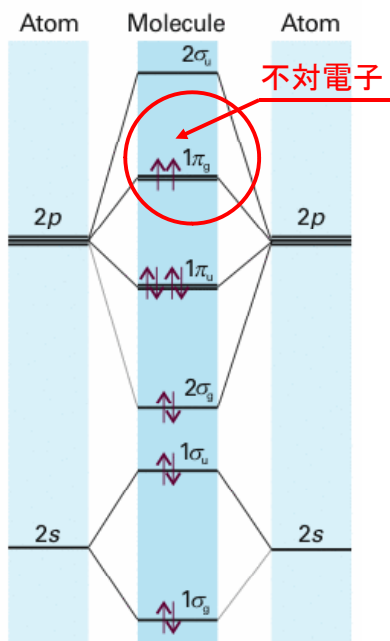


図11・31 等核二原子分子O<sub>2</sub>の分子オービタルエネルギー準位図

基底状態の電子配置は

$$O_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$$

である。 n=8, n\*=4であるから,

結合次数  $b=(8-4)/2=2$

であり, 二重結合となる。

電子は異なるオービタルにあるので, スピンは平行であり, 不対電子を2つ持ち, O<sub>2</sub>分子は常磁性である。 そのため, 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 <sub>2</sub>	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$	3	945
O <sub>2</sub>	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$	2	497
F <sub>2</sub>	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$	1	155
Ne <sub>2</sub>	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 2\sigma_u^2$	0	-

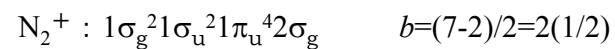
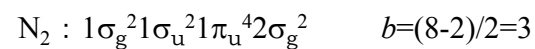
仮想的なネオン分子の結合次数はゼロであり, 実際には分子を作らず, 単原子分子として存在することと一致する。

†: 表11.3a (p A53)

例題 11・2 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か。

[解答] 電子配置と結合次数 $b$ は以下のとおりである。



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。

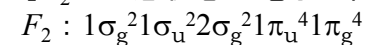
実際の解離エネルギーは、 $N_2$ で $945\text{kJmol}^{-1}$ 、 $N_2^+$ では $842\text{kJmol}^{-1}$ であり、 $N_2^+$ の方が小さい。

5月14日, 学生番号, 氏名

(1) 自習問題11・4

$F_2$ と $F_2^+$ のどちらの方が解離エネルギーが大きいと予想されるか。

[ヒント] $F_2$ の基底状態の電子配置は次の通りで、結合次数 $b=1$ である。



(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。