

基礎量子化学 2015年4月～8月 118M講義室

5月1日 第5回

11章 分子構造

ボルン・オッペンハイマー近似

原子価結合法

11.1 等核二原子分子

11.2 多原子分子, 混成オービタル

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
前田史郎

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

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

科学者の写真は, AIP, ACS, フランクフルト大などのHPから

1

2015年度 授業内容

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

2

4月24日

(1) 自習問題10・7

4s電子はどのオービタルへ電気双極子許容の放射・吸収遷移を起こせるか。答えだけでなく、その理由も述べよ。[npオービタルのみ]

(手順1) 最初に l の値を決める。

(手順2) この量子数に対する選択率を当てはめる。

4s電子は $l=0$ である。 $\Delta l = \pm 1$ であるためには、 $l=1$ (np) ($\Delta l = 1$) のオービタルにしか遷移することはできない。 ns ($l=0$; $\Delta l = 0$) や nd ($l=2$; $\Delta l = 2$) のオービタルへの遷移は禁制である。

3

(2) 周期表第4周期のKからZnまでの基底状態の電子配置を説明せよ。ここで、例えばKの基底電子配置は“K: [Ar]4s²”のように表せ。

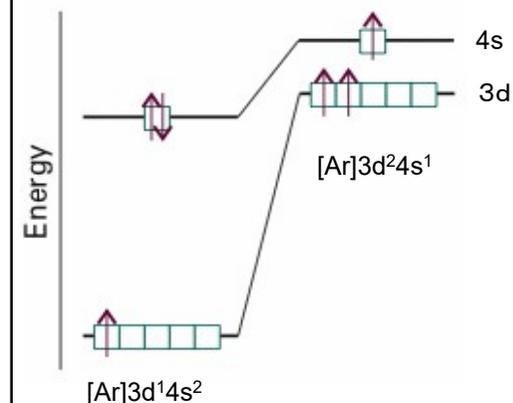
3d遷移元素(Sc-Zn)

原子番号	元素記号	電子配置	
19	K	[Ar] 4s	電子は4sオービタルに順番に入る
20	Ca	[Ar] 4s ²	
21	Sc	[Ar] 3d4s ²	4sオービタルが詰まった後、電子はdオービタルに順番に入る
22	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²	
23	V	[Ar] 3d ³ 4s ²	
24	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s	
25	Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	例外: d ⁵ とd ¹⁰ 電子配置は球対称であり、d ⁴ 4s ¹ とd ⁹ 4s ¹ よりも安定になる。
26	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	
27	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	
28	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	
29	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s	
30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	

Q. また、ScからZnまでの3d遷移元素の第一イオン化エネルギーがほぼ同じ値である理由を説明せよ。

A. ScからZnまでは、 $E_{4s} > E_{3d}$ である。しかし、3d電子の動径分布関数は4sよりも内側にあり、原子核からの最大確率の距離は4s電子のそれよりも短い。そのため、2個の3d電子は2個の4s電子同士よりも互いに強く反発しあう。その結果として、Scは $[\text{Ar}]3d^3$ や $[\text{Ar}]3d^24s^1$ ではなく、 $[\text{Ar}]3d^14s^2$ の電子配置をとる。そうすると、3dオービタル中の強い電子-電子反発を最小にできるからである。このとき、原子の全エネルギーは、電子が高いエネルギーの4sオービタルを占めることを許すという代償にもかかわらず低くなる。この効果は、ScからZnまでについて真実であって、その電子配置は $[\text{Ar}]3d^n4s^2$ になる。ただし、Cr: $[\text{Ar}]3d^54s^1$ とCu: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ は例外である。

355⁶



Sc : $[\text{Ar}]3d^14s^2$

図10・21 Scの基底状態においては、もしこの原子が $[\text{Ar}]3d^24s^1$ ではなく、 $[\text{Ar}]3d^14s^2$ という電子配置をとれば3dオービタル内の強い電子-電子反発が最小になり、エネルギーの高い4sオービタルを占めるといふ代償にもかかわらず、原子の全エネルギーは低下する。

原子軌道電子密度集合の3D描画モジュールEDENSASの開発
中 貴俊^a, 宮崎 慎也^b, 秦野 宙世^c, 山本 茂嗣^b

^a 中京大学情報理工学部, 〒470-0393 愛知県豊田市日持町151101
^b 中京大学国際教育学部, 〒464-0666 愛知県名古屋市中区八事本町101-2
^c e-mail: tsukag@stt.chukyo-u.ac.jp

(Received: March 2, 2011; Accepted for publication: June 9, 2011; Advance publication: August 6, 2011)

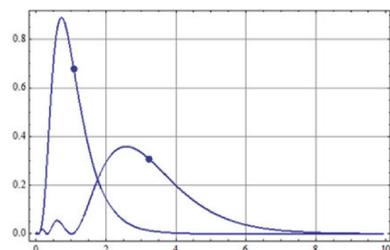
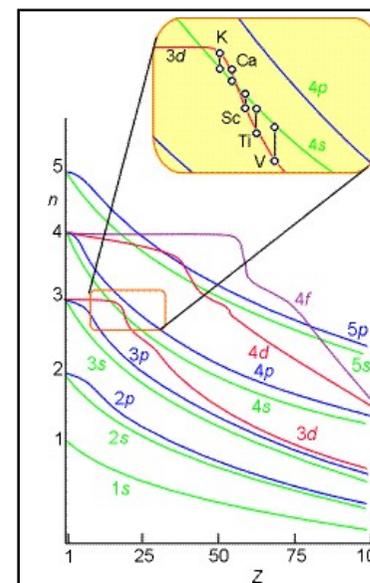


Figure 12. Radial distributions of electron density of the Fe atom. The left and right lines represent 3d and 4s, respectively. The abscissa is a distance from the atomic center. The solid circles on the lines indicate $\langle r \rangle$ in bohrs.

い、Figure 12はFeの3dと4sの電子密度の動径成分のグラフである。横軸は中心からの距離、縦軸は電子密度の動径成分を示す。図中の左側の線が3d、右側の線が4sを表わす。曲線上の●はそれぞれの $\langle r \rangle$ の位置を示す。3dの $\langle r \rangle$ は1.07810 bohrs, 4sのそれは3.22396 bohrsである。この位置より内側に含まれる電子占拠率はそれぞれ0.59259, 0.56636である。3d電子が4sよりかなり内側に分布することがわかる。

8



KとCaでは、 $E_{4s} < E_{3d}$ であるが、ScからZnまでは、 $E_{4s} > E_{3d}$ である。

第6版図13・23 元素のオービタルエネルギー。

カリウム付近の3dオービタルと4sオービタルの相対的なエネルギーの大きさに注目すること。

一般的な動径分布関数は、 $P(r)=r^2R(r)^2$ で表される。ここで、 $R(r)$ は動径波動関数である。

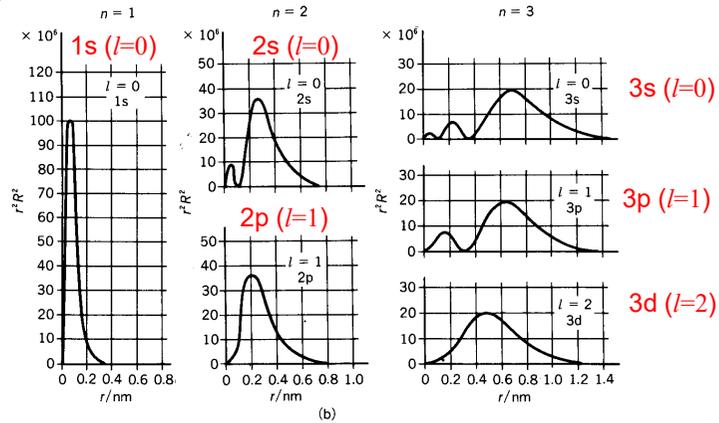


図 21・6 (b) 動径分布関数 r^2R^2 。電子が核から距離 r と $r+dr$ の間にある確率 (角度変数について平均化した後の) は $4\pi r^2R^2 dr$ である [G. Herzberg, "Atomic Spectra", Dover, New York (1944)] (ムーア基礎物理化学)

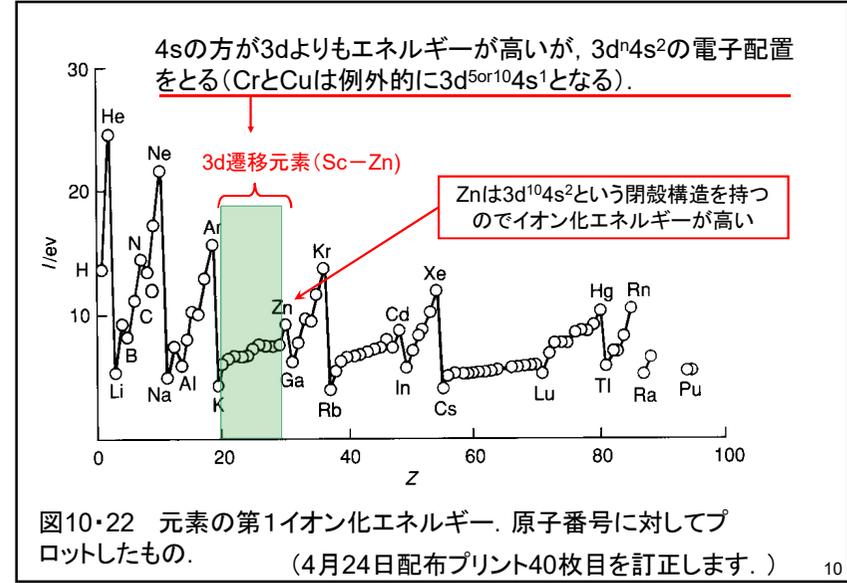


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの. (4月24日配布プリント40枚目を訂正します.)

Q. 第1イオン化エネルギーが $Be > B$ であるのはなぜか.

A. 下図の青い矢印で示したように、 $Be > B$ だけでなく、 $Mg > Al$ 、 $Zn > Ga$ 、 $Cd > In$ である。全て電子配置が ns^2 から $ns^2 np^1$ になるところである。最外殻にある np 電子が外れて1価イオンになり易いので B 、 Al 、 Ga 、 In の第1イオン化エネルギーは小さい。

[例] $Be: 1s^2 2s^2$, $B: 1s^2 2s^2 2p^1$

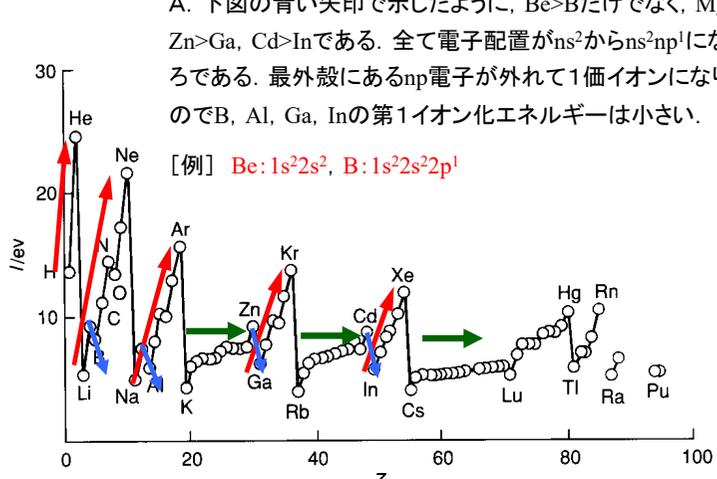


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

原子番号 元素記号 電子配置

1	H	$1s$	電子はsオービタルに順番に入る
2	He	$1s^2$	
3	Li	$1s^2 2s$	電子はsオービタルに順番に入る
4	Be	$1s^2 2s^2$	
5	B	$1s^2 2s^2 2p$	第1周期のHeから第2周期のLiへ移ると、イオン化エネルギーは小さくなる。また、 $Be \rightarrow B$ のように、最外殻電子がs電子からp電子に変わるところでもイオン化エネルギーは小さくなる。
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	

同一周期の元素では、最外殻電子は同じである。周期表の右へ行くほど核電荷が大きいのでイオン化エネルギーが大きくなる。

11章 分子構造

分子構造の理論

原子価結合法
Valence Bond Theory
VB法

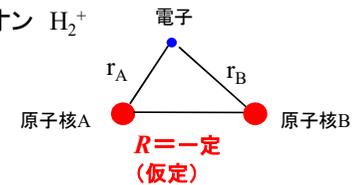
分子軌道法
Molecular Orbital Theory
MO法

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。

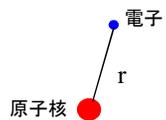
水素分子イオン H_2^+



Max Born
(1882.12.11 - 1970.1.5)



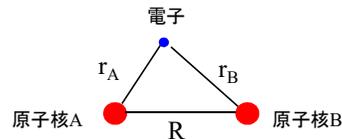
Julius Robert Oppenheimer
(1904.4.22 - 1967.2.18)



水素原子 H

- 原子核 1
- 電子 1
- 独立変数 1

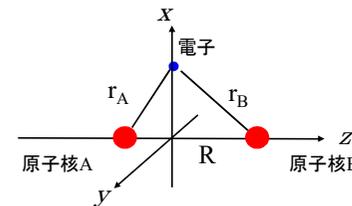
解析的に厳密に解ける



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。

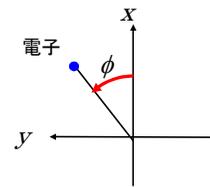


独立して自由に動く3つの粒子の運動

3体問題(多体問題)

厳密に解くことはできない

ボルン・オッペンハイマー近似



$R = \text{一定}$ 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。

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_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。

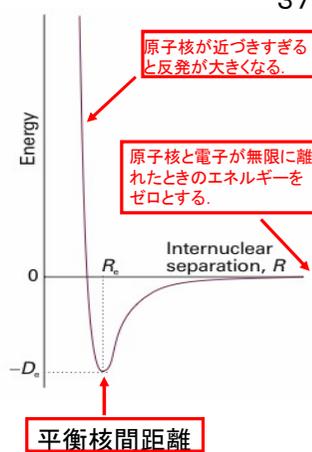


図11・1 分子のポテンシャルエネルギー曲線

17

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)



Walter Heitler Fritz London



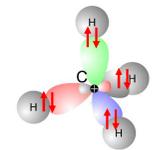
スレーターやポーリングによる多電子系への拡張



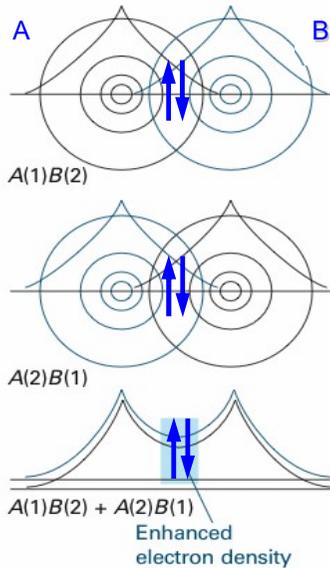
John Slater Linus Pauling

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。



18



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。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。

図11・2 原子価結合法による水素分子の化学結合の説明

19

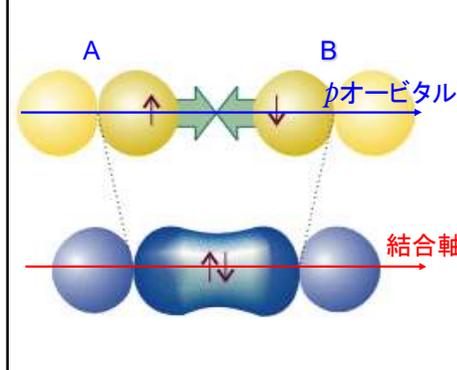


図11・3 同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 σ 結合が形成される。

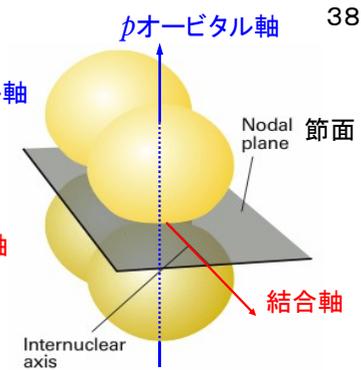


図11・4 結合軸に垂直な軸を持つpオービタルにある電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって π 結合ができる。

原子価結合法(VB法)による化学結合の説明

20

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。

21

VB法の特徴は、電子がスピン対を形成すること、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

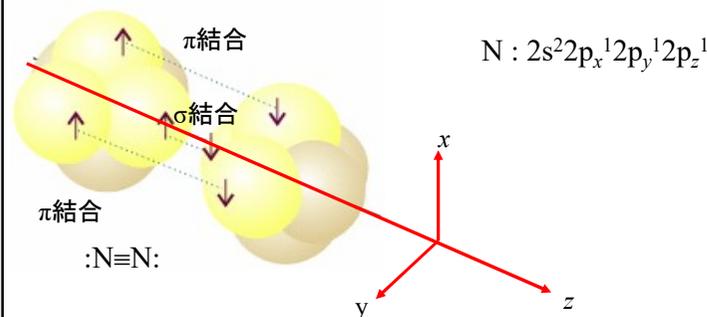


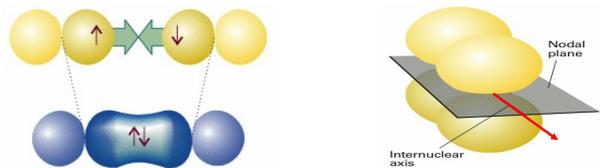
図11.5 窒素分子における結合の構造。σ結合1個とπ結合2個がある。総合的な電子密度は、結合軸の回りに円筒対称を持っている。同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、σ結合が形成される。

22

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分子オービタルという。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。

381

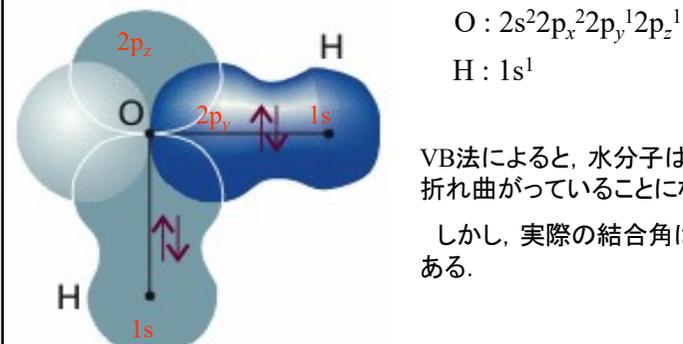
一方、エチレンやベンゼンのようなπ共役系分子のπ分子オービタルは、結合軸回りの角運動量が1であることを意味しており、原子オービタルを軌道角運動量で区別してs, p, d, ... と呼ぶのに対応している(分子オービタルの場合はギリシャ文字σ, π, δ, ... で表わす)。



23

11.2 多原子分子

382



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H₂O分子の結合の様子を表したもの。おのこのσ結合は、H1sオービタルとO2pオービタルの1個が重なることによってできる。

24

EX

(a)昇位

例:炭素原子 C: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

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。

25

383

(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 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。

26

EX

sp^3 混成

4つの等価な結合を作る

27

384

sp^2 混成

3つの等価な σ 結合と1つの π 軌道を作る

28

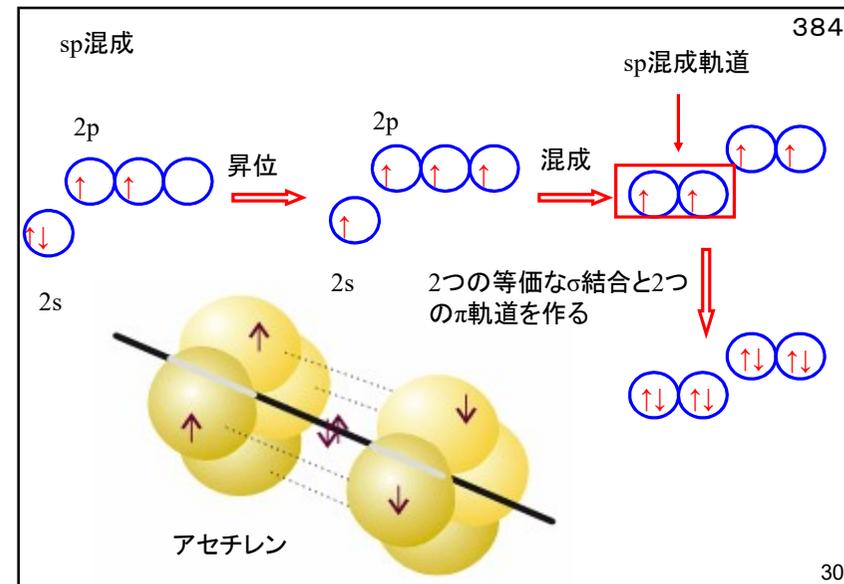
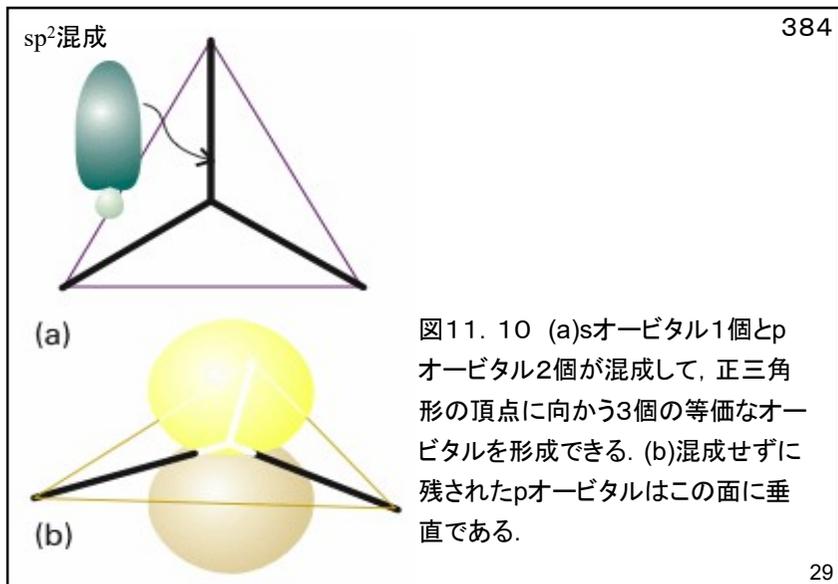
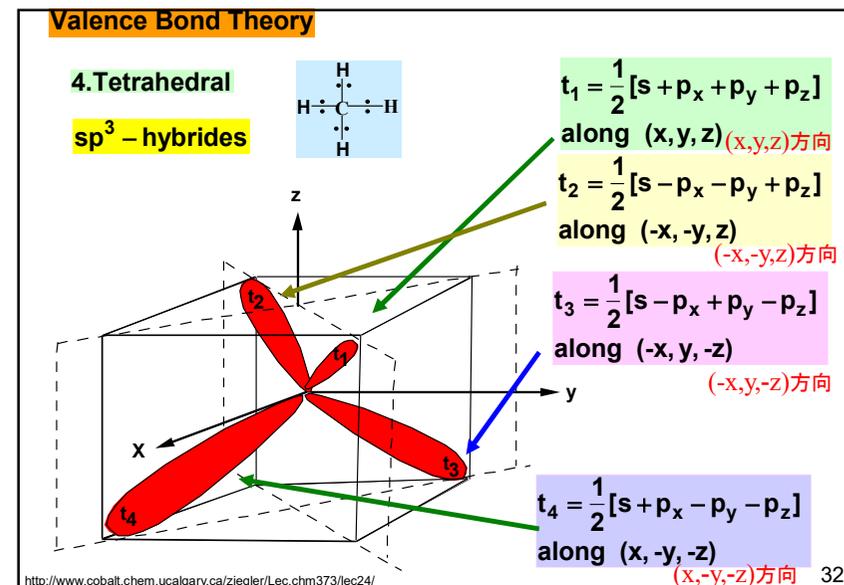


Table 11.1* Some hybridization schemes 385

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

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

31



sp³混成オービタルの規格化

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

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

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

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |t_1|^2 d\tau = \frac{1}{4} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} p_z^2 d\tau \right]$$

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

t₂~t₃も同様に規格直交化されている。

波動関数ψ_i(i=x,y,z)が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。

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

原子オービタルs, p_x, p_y, p_zは規格化されているものとする。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau = 1 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 d\tau = 1 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} p_z^2 d\tau = 1$$

クロネッカーのデルタ記号

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases}$$

33

Valence Bond Theory

4.Tetrahedral sp³ - hybrid

An sp³ 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sp³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。

34

Valence Bond Theory

4.Tetrahedral sp³ - hybrid

A more detailed representation of the formation of an sp³ 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.)

35

Valence Bond Theory

4.Tetrahedral sp³ - hybrid

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).

結合角 109.5° 結合角 107.5° 結合角 104.5°

36

Valence Bond Theory

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/>

37

Valence Bond Theory

3. Trigonal planar

Use of p-orbitals

use of sp^2 - hybridizes

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

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

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

$2p_z$

60°

38

sp²混成オービタルの規格化

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

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

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

tr_1 は規格化されている。

tr_2, tr_3 は互いに 120° の角度をもつ。

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

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

$$= 1$$

tr_2 と tr_3 も同様に規格化されている。

39

Valence Bond Theory

I. Diatomics

:N:::N: :C:::O:

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

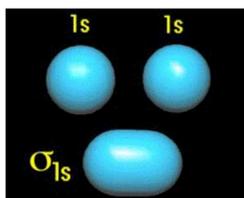
40

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}



Robert Mulliken Erich Huckel

41

反結合性分子軌道 σ^*

Region of destructive interference

弱めあう干渉が生じる領域

結合性分子軌道 σ

Region of constructive interference

強めあう干渉が生じる領域

388-91

2 σ ($1\sigma_u$)

1 σ ($1\sigma_g$)

H1s H1s

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.

42

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.

43

EX

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.

44

例:水素分子 H₂

EX



$$\begin{aligned} \Psi_{VB} &= A(1) \times B(2) + A(2) \times B(1) \\ &= \{ \text{原子軌道Aに電子1が入った1電子波動関数} \} \\ &\quad \times \{ \text{原子軌道Bに電子2が入った1電子波動関数} \} \\ &+ \{ \text{原子軌道Aに電子2が入った1電子波動関数} \} \\ &\quad \times \{ \text{原子軌道Bに電子1が入った1電子波動関数} \} \\ &= 2 \text{電子波動関数} \end{aligned}$$

45

分子軌道法(MO法)・・・MO法は、原子における原子軌道の概念を分子軌道の概念に拡張する。

EX



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。

$$\begin{aligned} \Psi_{MO} &= [A(1)+B(1)] \times [A(2)+B(2)] \\ &= \{ \text{分子軌道(A+B)に電子1が入った1電子波動関数} \} \\ &\quad \times \{ \text{分子軌道(A+B)に電子2が入った1電子波動関数} \} \\ &= 2 \text{電子波動関数} \end{aligned}$$

46

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。

EX

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

共有結合項 共有結合項



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

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

共有結合項 共有結合項 イオン結合項 イオン結合項



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

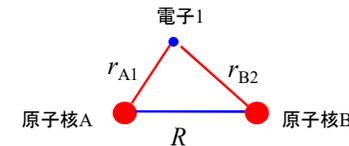
$$\begin{aligned} \Psi_{VB} &= \Psi_{COV} \\ \Psi_{MO} &= \Psi_{COV} + \Psi_{ION} \end{aligned}$$

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。

47

11・3 水素分子イオン H₂⁺

386



1電子ハミルトニアンは

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

ポルン・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。

48

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.

49

386

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

50

388

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

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

$1s$ $1s$

σ_{1s}

$1s$ $1s$

σ_{1s}^*

51

387

(a)

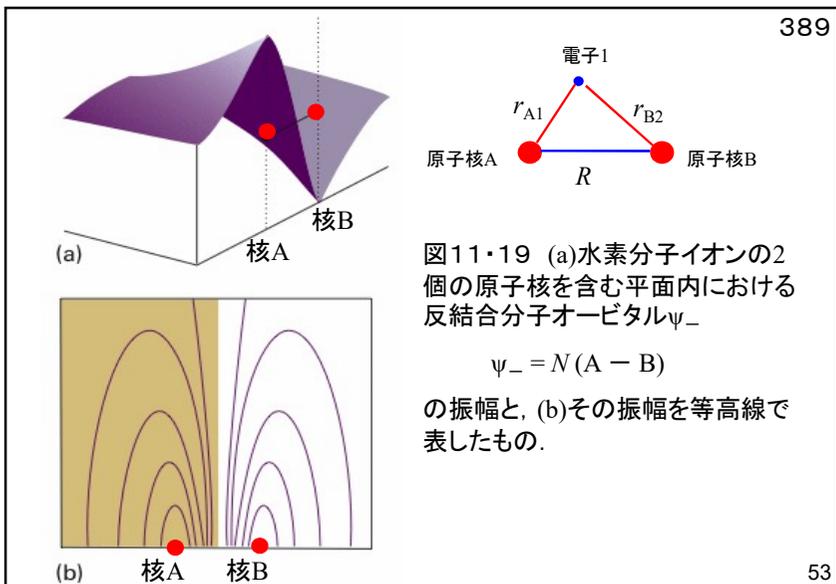
(b)

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.

52



387

(b)結合性オービタル

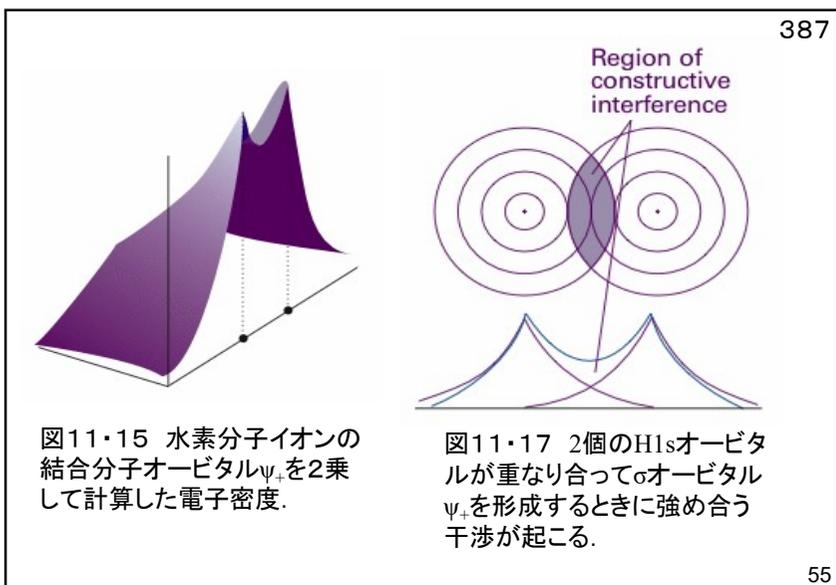
ボルの解釈によると、電子の確率密度は波動関数 ψ の絶対値の2乗、 $|\psi|^2$ に比例する。(8)式に当てはめると、 ψ_+ の確率密度は

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

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。

54



389

(c)反結合性オービタル

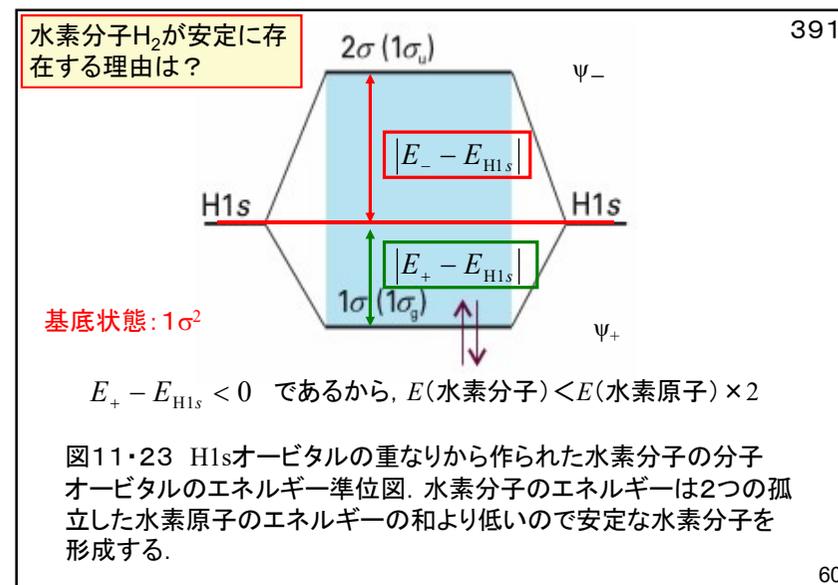
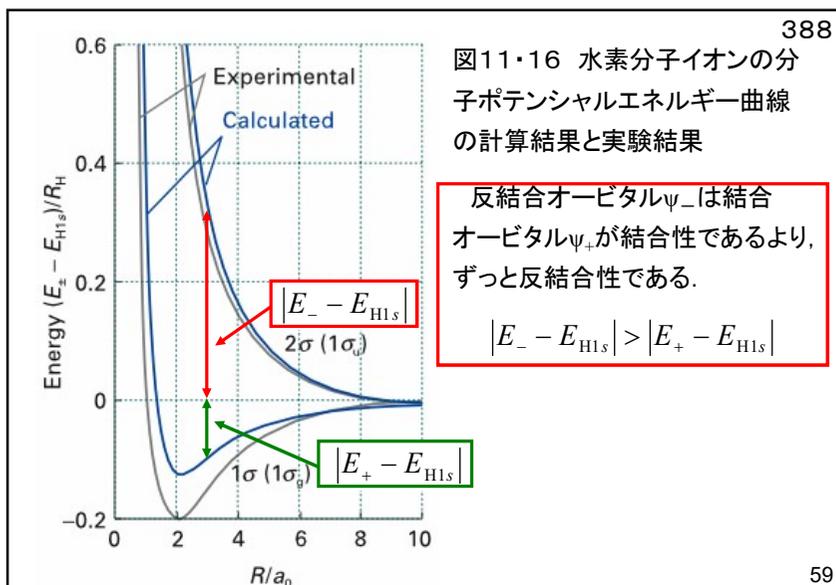
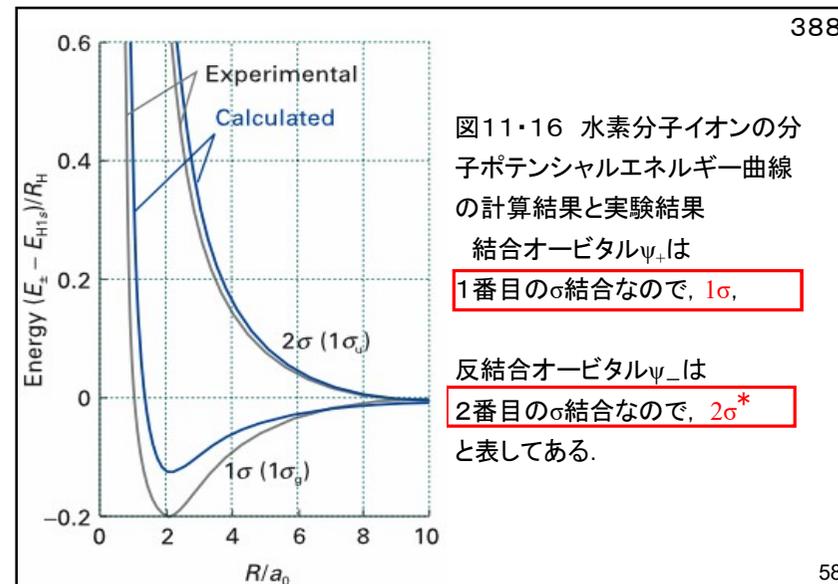
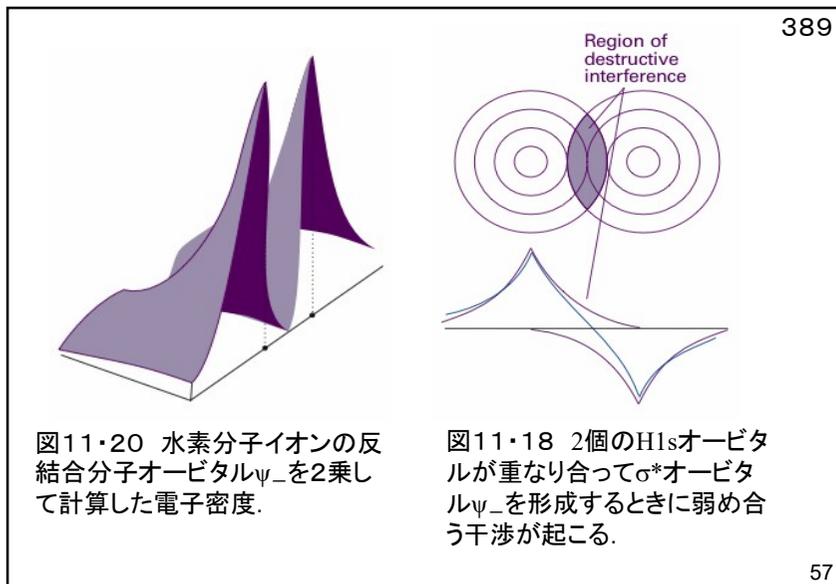
$\psi_- = N(A - B)$ の確率密度は

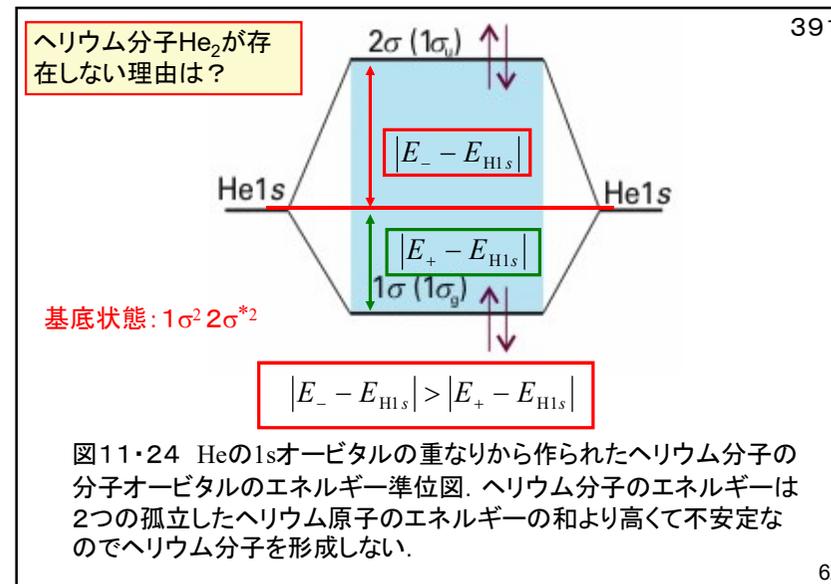
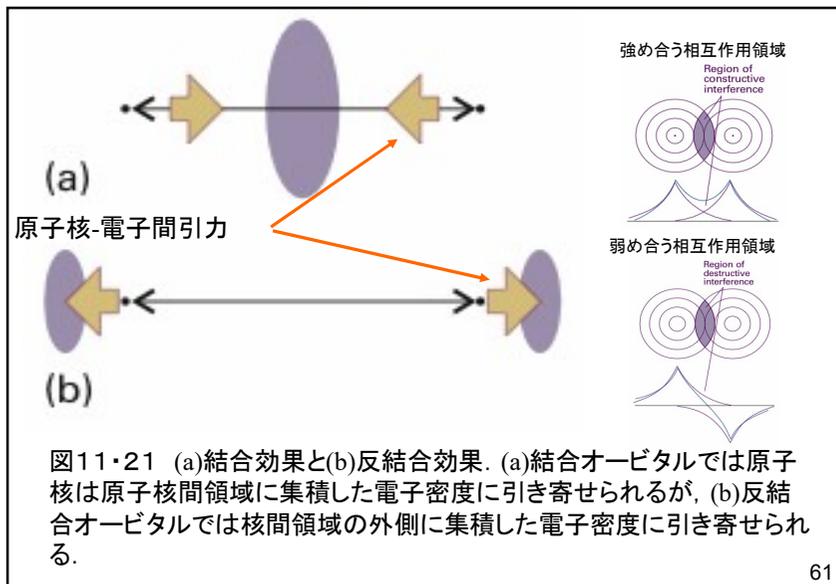
$$\psi_-^2 = N^2 (\underbrace{A^2}_{①} + \underbrace{B^2}_{②} - \underbrace{2AB}_{③'})$$

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。

56





5月1日 学生番号 氏名

(1)VB法ではイオン項を無視しており, 一方, MO法ではイオン項を評価しすぎていることを説明せよ.

(2)メタン分子(CH_4)は正四面体構造をとり, 結合角は 109.5° である. 一方, アンモニア分子(NH_3)は結合角 107.3° のピラミッド型構造, 水分子(H_2O)は結合角 104.5° の折れ曲がった構造をとることを電子対の反発の考え方から説明せよ.

(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.

63