

基礎量子化学 2016年4月～8月 118M講義室

5月13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

2016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

5月6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	

11章 分子構造

分子構造の理論

原子価結合法
Valence Bond Theory
VB法

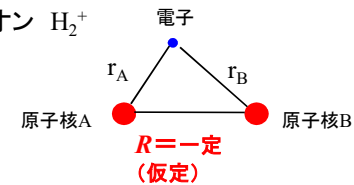
分子軌道法
Molecular Orbital Theory
MO法

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。

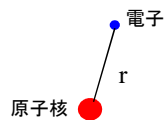
水素分子イオン H_2^+



Max Born
(1882.12.11 - 1970.1.5)



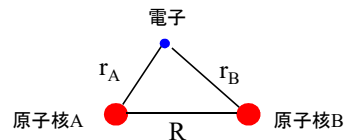
Julius Robert Oppenheimer
(1904.4.22 - 1967.2.18)



水素原子 H

- 原子核 1
- 電子 1
- 独立変数 1

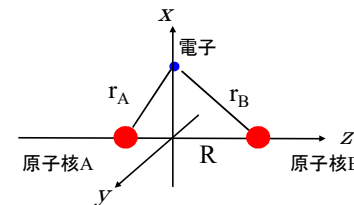
解析的に厳密に解ける



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。

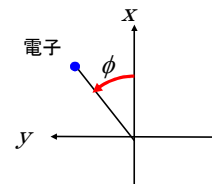


独立して自由に動く3つの粒子の運動

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。

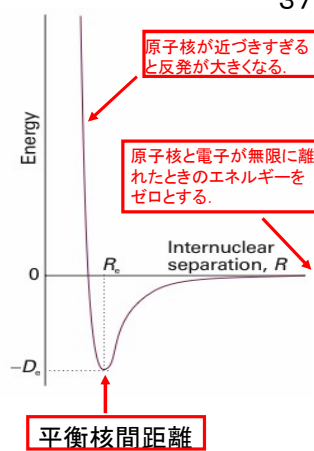


図11.1 分子のポテンシャルエネルギー曲線

9

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



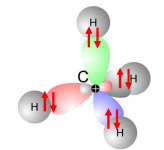
スレーターやポーリングによる多電子系への拡張



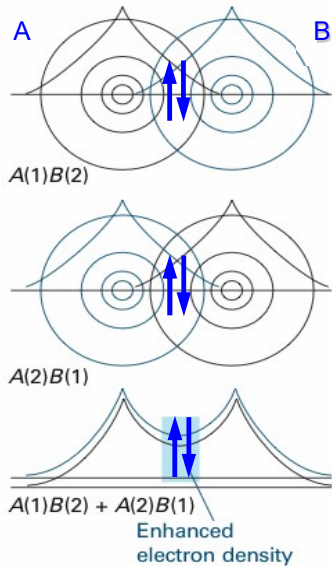
John Slater Linus Pauling

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。



10



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

11

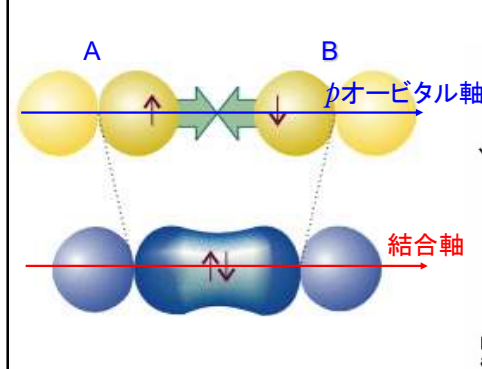


図11.3 同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 σ 結合が形成される。

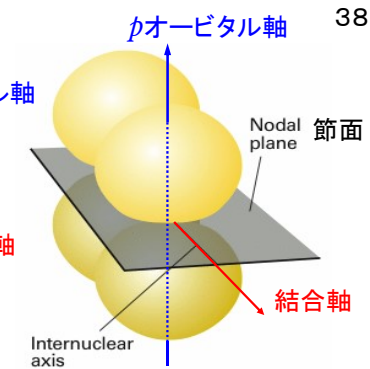


図11.4 結合軸に垂直な軸を持つpオービタルにある電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって π 結合ができる。

原子価結合法(VB法)による化学結合の説明

12

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、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

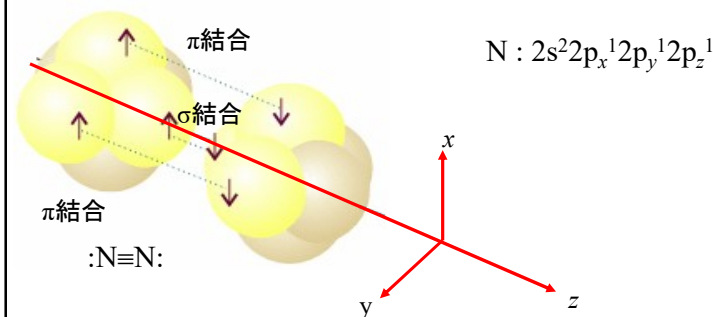


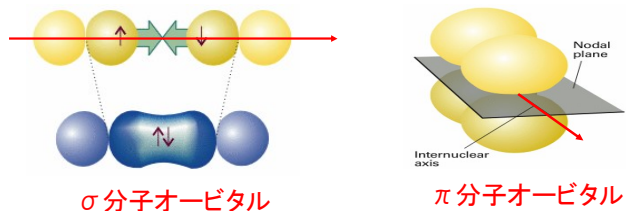
図11.5 窒素分子における結合の構造。σ結合1個とπ結合2個がある。総合的な電子密度は、結合軸の回りに円筒対称を持っている。同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、σ結合が形成される。

14

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(分子軸)回りの軌道角運動量の結合軸への射影がゼロであることを表わしている。

381

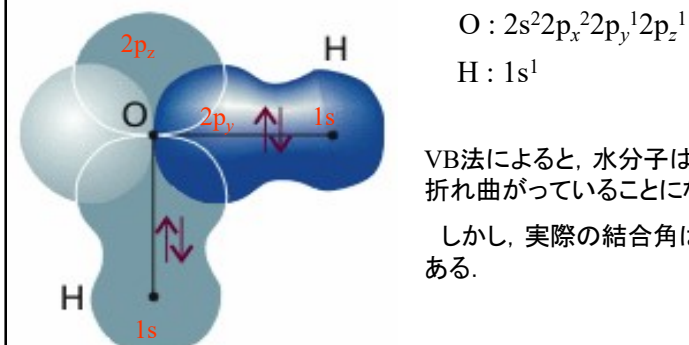
一方、エチレンやベンゼンのようなπ共役系分子のπ分子オービタルは、結合軸回りの軌道角運動量の結合軸への射影が1であることを意味している。これらは、原子オービタルの軌道角運動量 $l = 0, 1, 2, \dots$ を s (sharp), p (principal), d (diffused), ... と呼ぶのに対応している(分子オービタルの場合はギリシャ文字σ, π, δ, ... で表わす)。



15

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。おのおの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。

16

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。

17

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。

18

EX

sp^3 混成

2p

昇位

2p

混成

sp^3 混成軌道

2s

4つの等価な結合を作る

メタン

19

384

sp^2 混成

2p

昇位

2p

混成

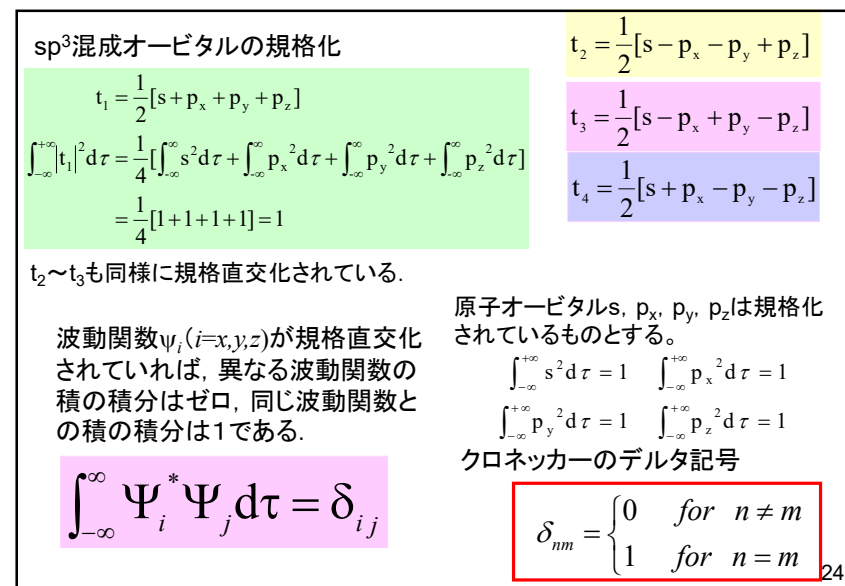
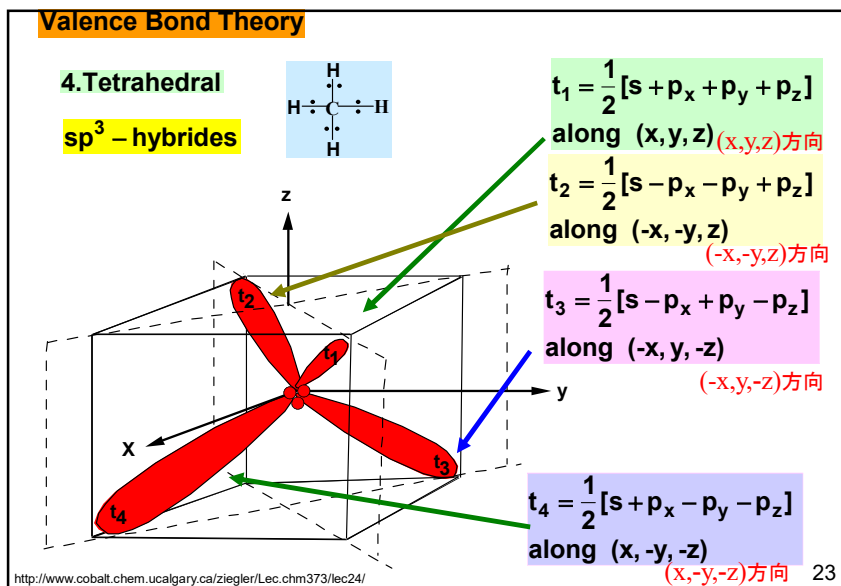
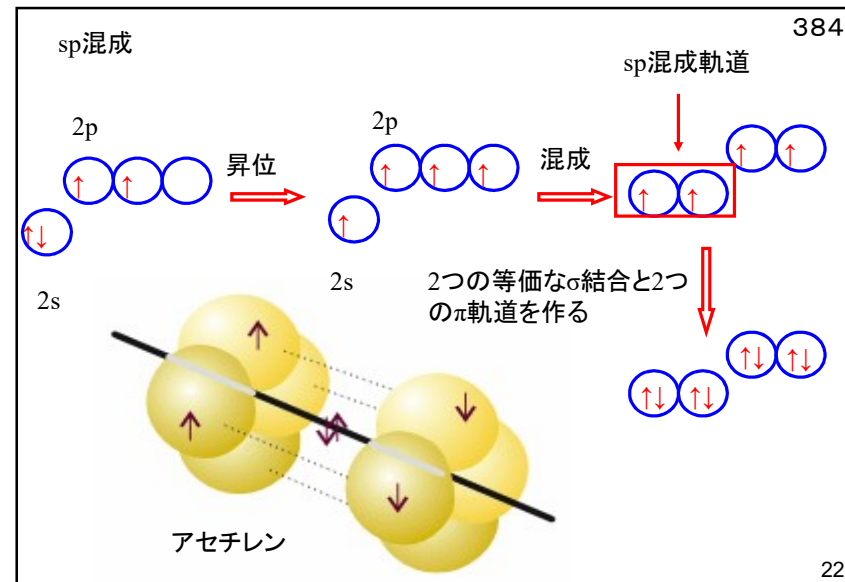
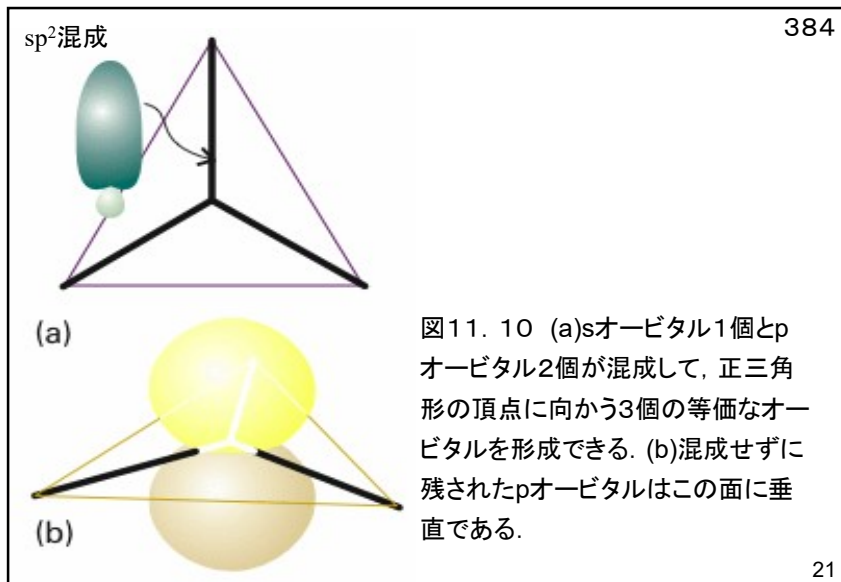
sp^2 混成軌道

2s

3つの等価な σ 結合と1つの π 軌道を作る

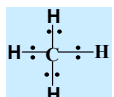
エチレン

20

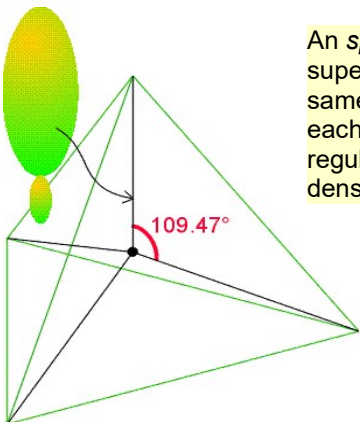


Valence Bond Theory

4.Tetrahedral sp^3 – hydrides



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.



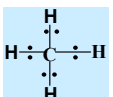
同一原子のsオービタルとpオービタルの重ね合わせから作られる sp^3 混成オービタル。このような混成は4つできる:それぞれの混成オービタルは正四面体の頂点方向を向いている。全体の電子密度は球対称を保っている。

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

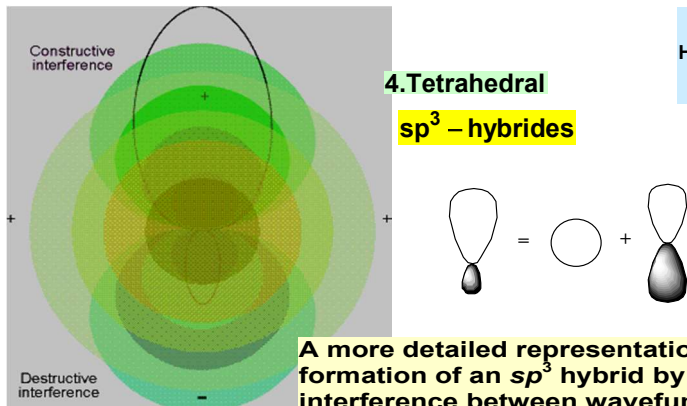
25

Valence Bond Theory

4.Tetrahedral sp^3 – hydrides



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.)



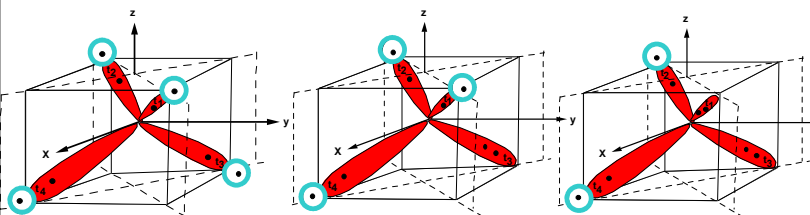
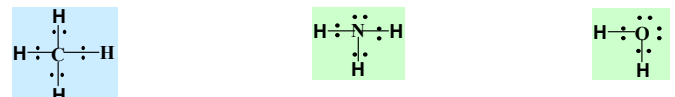
<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/>

26

Valence Bond Theory

4.Tetrahedral sp^3 – hydrides

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).

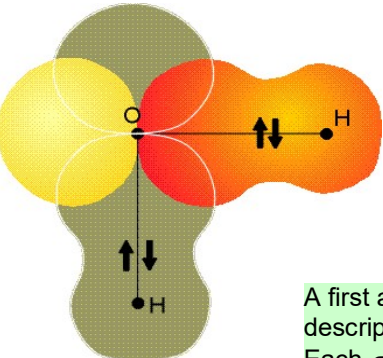
結合角 109.5° 結合角 107.5° 結合角 104.5°

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

27

Valence Bond Theory


4.Tetrahedral sp^3 – hydrides



Use of p - orbitals

use of sp^3 – hydrides

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/>

28

Valence Bond Theory <http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chem373/lec24/>

3. Trigonal planar

C2H4

CH2O

C2H4

CH2O

2p_z

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

(x)方向

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

(-x, +√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, -√3 y)方向 y軸から30°方向

60°

29

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, tr₂, tr₃は互いに120°の角度をもつ。

tr₁は規格化されている。

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

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

tr₂とtr₃も同様に規格化されている。

30

Valence Bond Theory <http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chem373/lec24/>

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

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

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

π結合は 2p_xと2p_y

31

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.

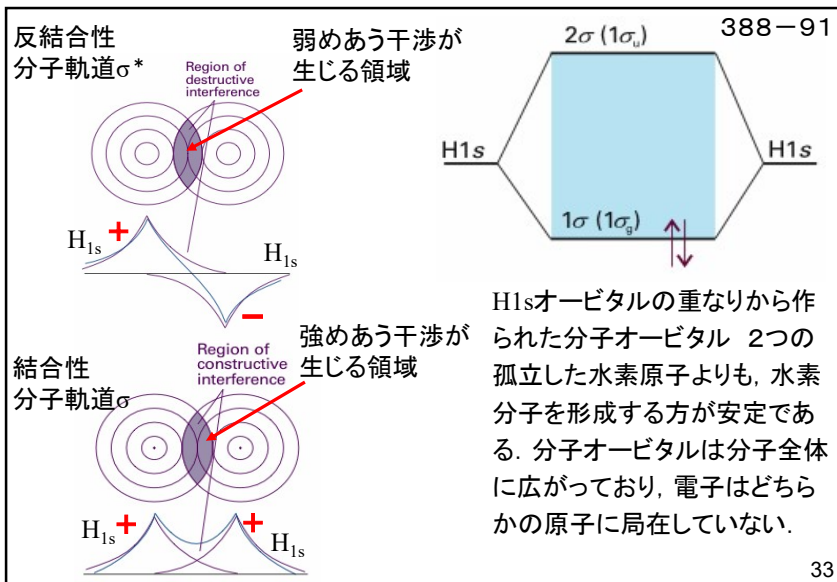
原子オービタル1s

分子オービタルσ_{1s}

Robert Mulliken

Erich Huckel

32



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。

34

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

電子1 電子2 電子2 電子1

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。

35

EX

例: 水素分子 H_2

電子1 電子2 電子2 電子1

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

電子1 電子2 電子2 電子1

= {原子オービタルAに電子1が入った1電子波動関数} × {原子オービタルBに電子2が入った1電子波動関数} + {原子オービタルAに電子2が入った1電子波動関数} × {原子オービタルBに電子1が入った1電子波動関数}

= 2電子波動関数

36

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。

電子1

と

電子2

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。

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

= {分子オービタル(A+B)に電子1が入った1電子波動関数} × {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電子波動関数

37

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。

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

共有結合項 共有結合項

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

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

共有結合項 共有結合項 イオン結合項 イオン結合項

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

38

386

11・3 水素分子イオン H_2^+

1電子ハミルトニアンは

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

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

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。

39

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。

$$\Psi_{\pm} = N(A \pm B)$$

(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。

40

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

↓

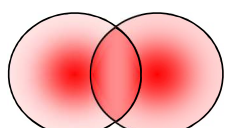
厳密解と比較することによって, 用いた近似方法を評価することができる

↓

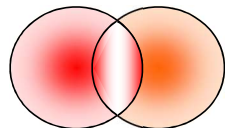
他の多電子系に, この近似方法を適用できる

41

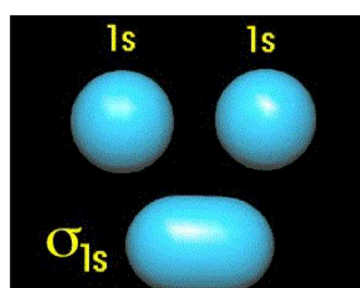
388



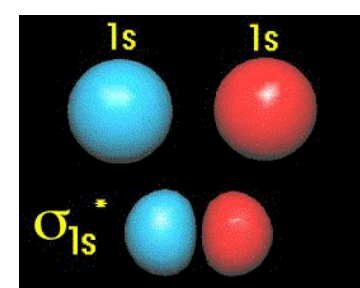
$$\Psi_+(1) = A(1) + B(1)$$



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



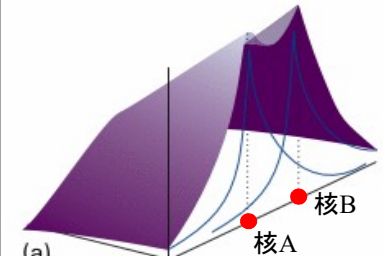
σ_{1s}



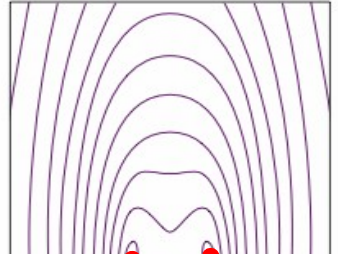
σ_{1s}^*

42

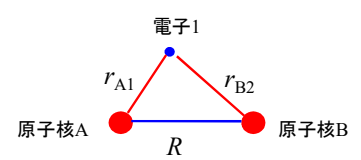
387



(a)



(b)



原子核A 原子核B

電子1

r_{A1} r_{B1}

R

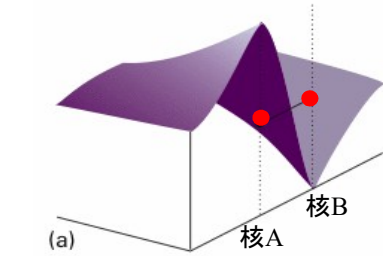
図11・13 (a)水素分子イオンの2個の原子核を含む平面内における結合分子オービタル ψ_+

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

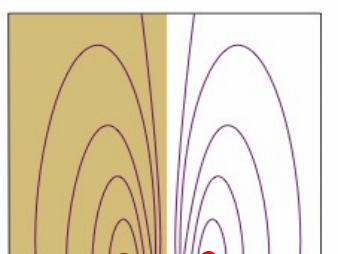
の振幅と, (b)その振幅を等高線で表したもの.

43

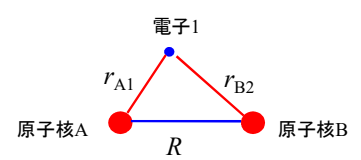
389



(a)



(b)



原子核A 原子核B

電子1

r_{A1} r_{B1}

R

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.

44

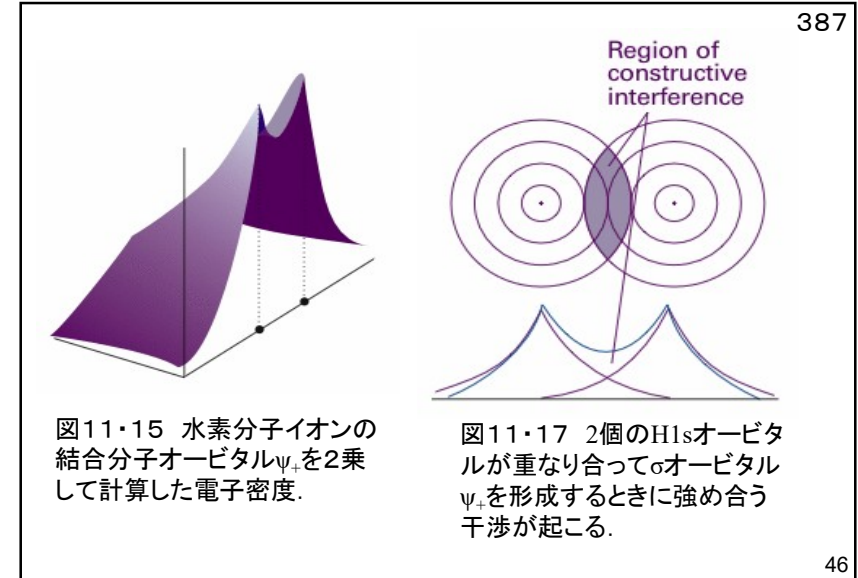
(b)結合性オービタル

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

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

- 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。



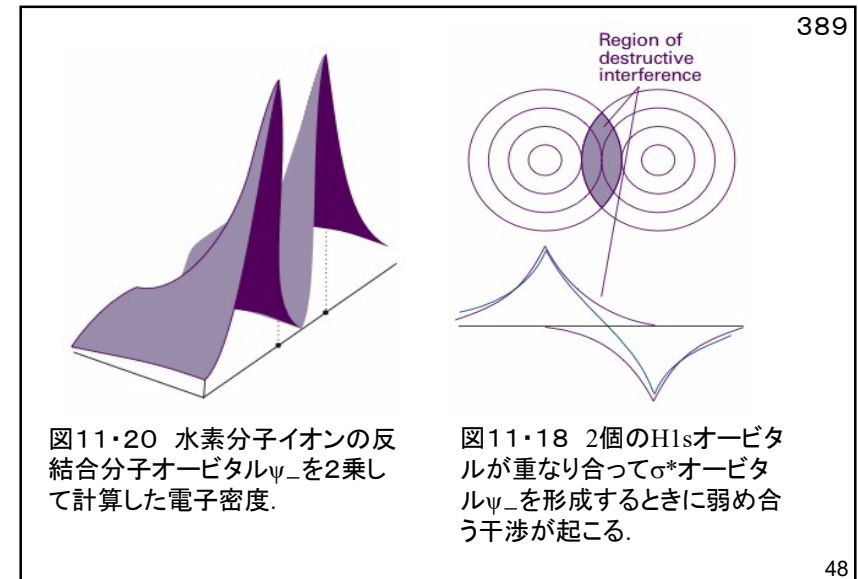
(c)反結合性オービタル

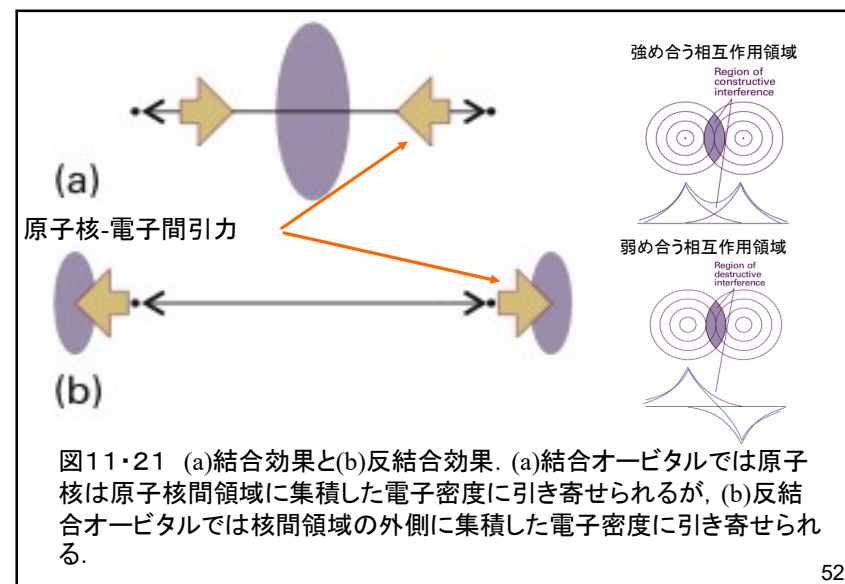
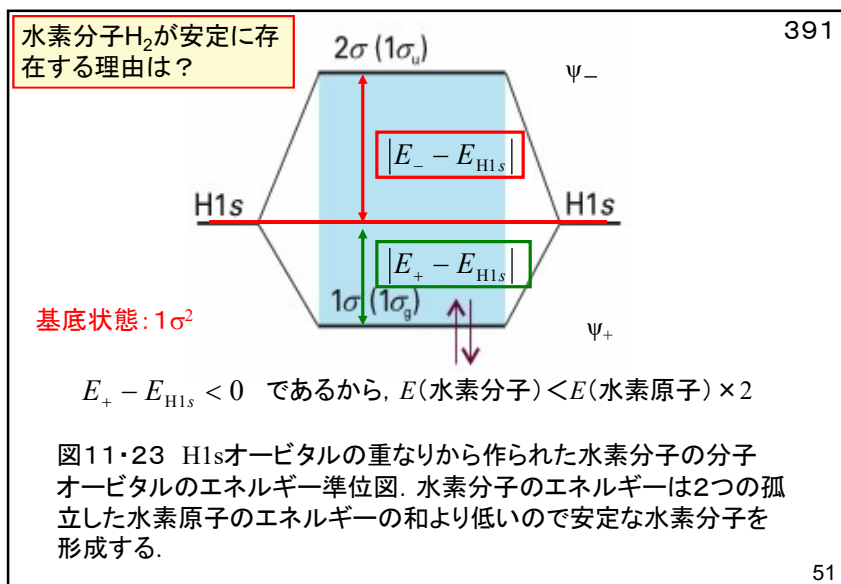
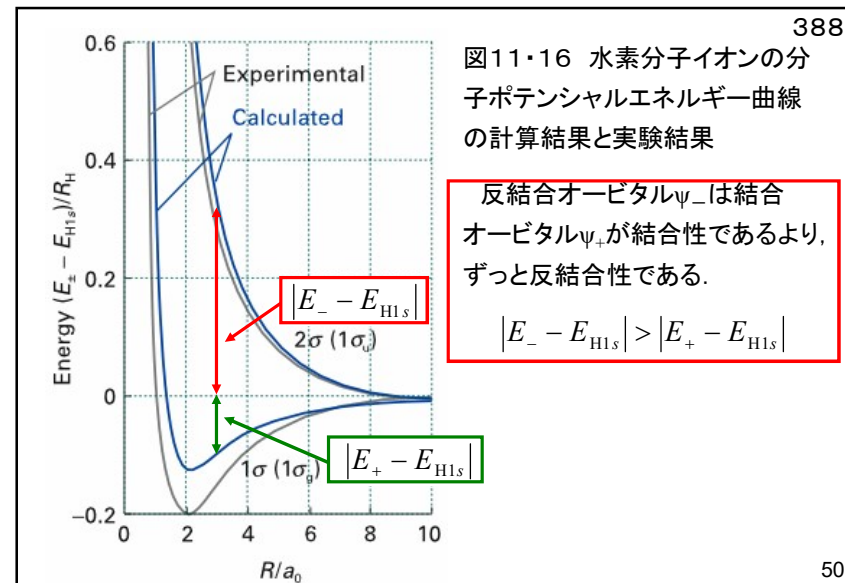
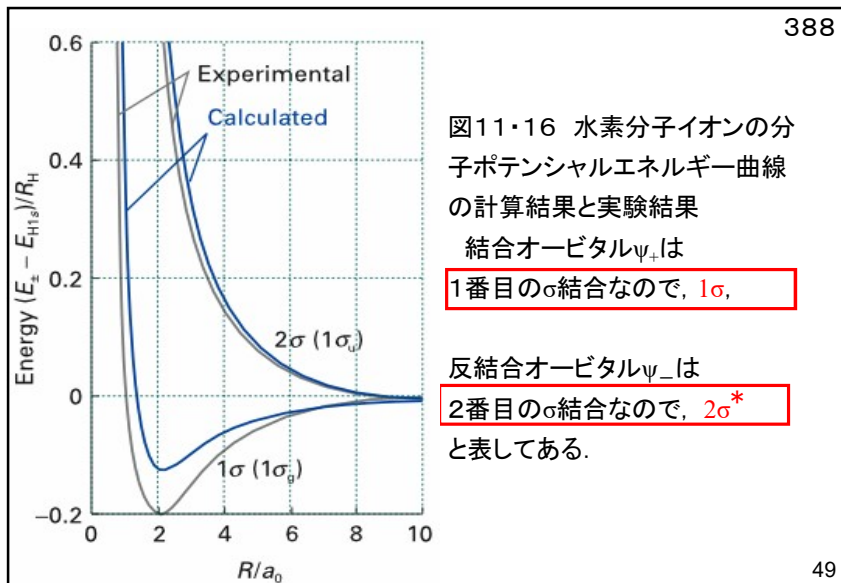
$\psi_- = N(A - B)$ の確率密度は

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

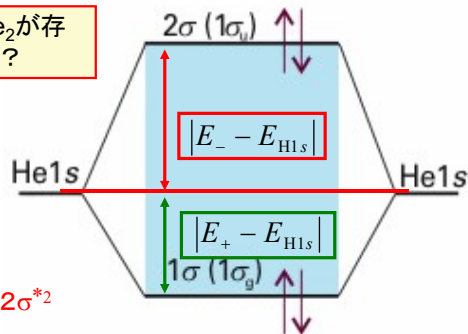
- ① A^2 ; 核AのAOに電子が属しているときの確率密度
- ② B^2 ; 核BのAOに電子が属しているときの確率密度
- ③' $2AB$; 確率密度への減少の寄与

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。





ヘリウム分子 He_2 が存在しない理由は？



基底状態: $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$

$$|E_- - E_{\text{He}1s}| > |E_+ - E_{\text{He}1s}|$$

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。

391

53

5月13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。

54