

無機化学

2011年4月～2010年8月

第9回 6月15日

多電子原子の構造・典型元素と遷移元素・
分子構造:原子価結合法と分子軌道法

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>

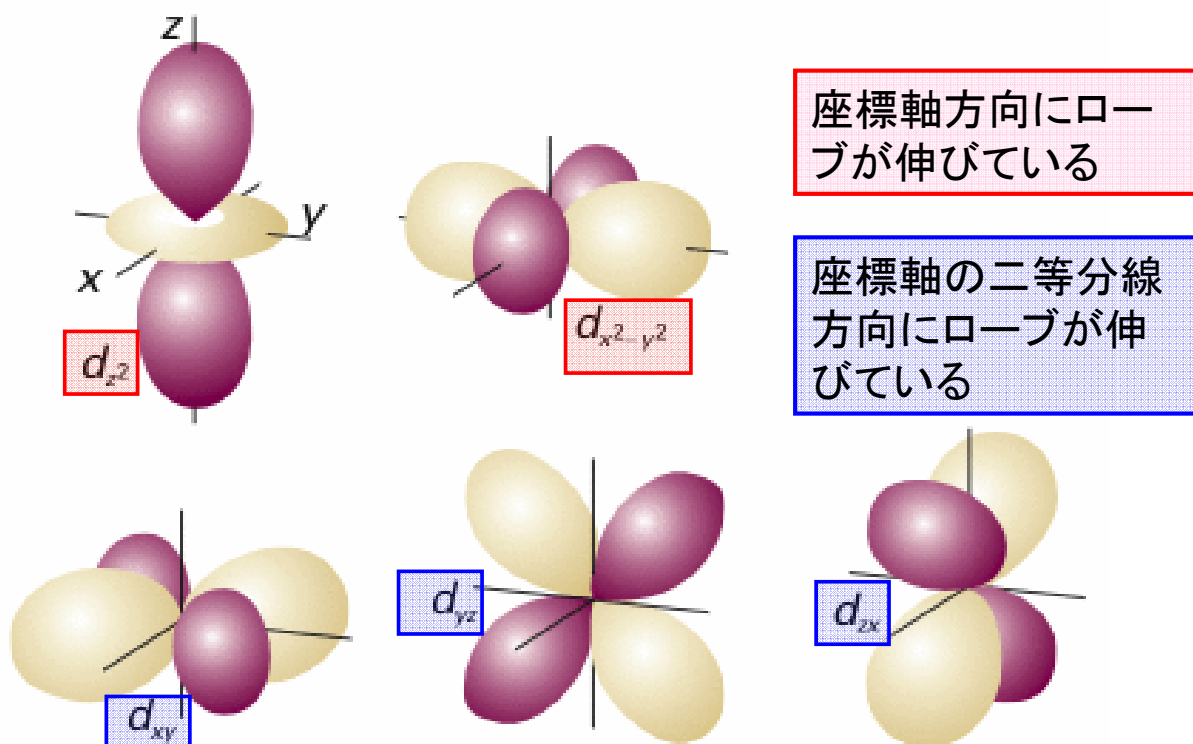
教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

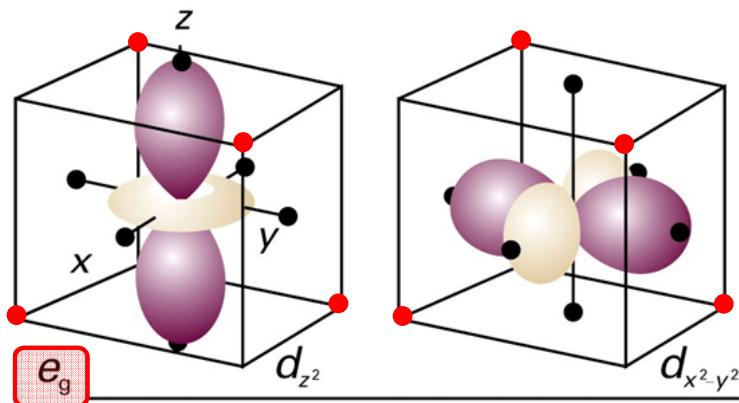
1

6月8日, 5つのdオービタルは $e_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ と $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ の2つのグループに分けることができる. これら2つのグループに分かれる理由を図を描いて説明せよ.

345



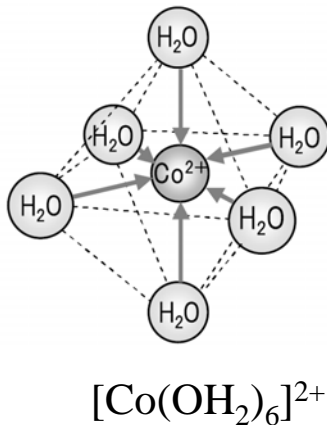
2



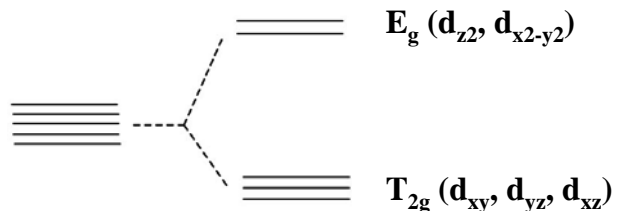
座標軸方向にローブが伸びている

配位子が座標軸(●)方向から金属に近づく
とローブに近いので、
静電反発が生じる

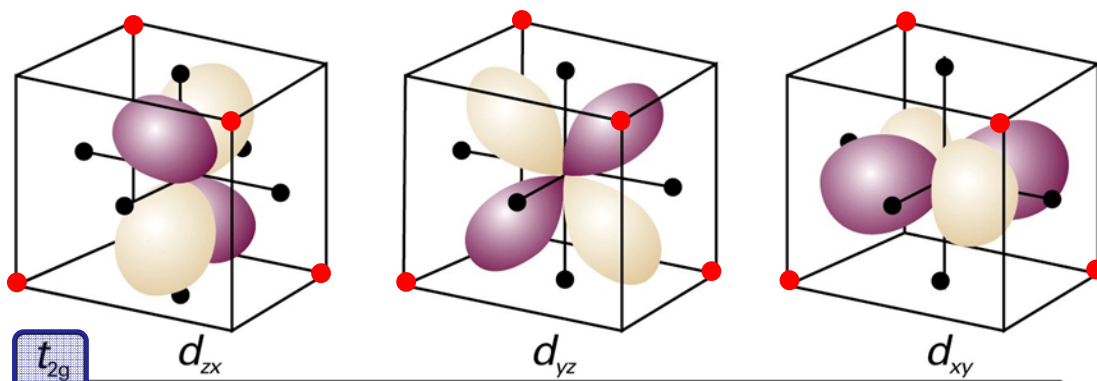
八面体型六配位の場合、配位子はx, y, z軸(●)方向から金属イオンに近づく。この軸上にローブを持っているのは d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ のみ。この2つの軌道は配位子との静電反発でエネルギー状態が高くなる。



dオービタル
自由原子
(イオン)

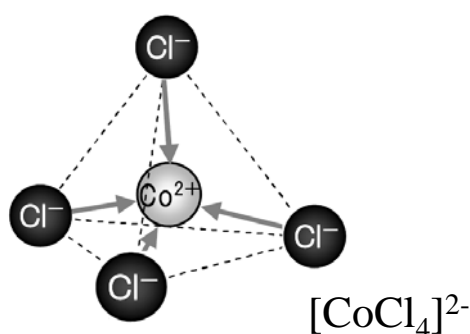


3



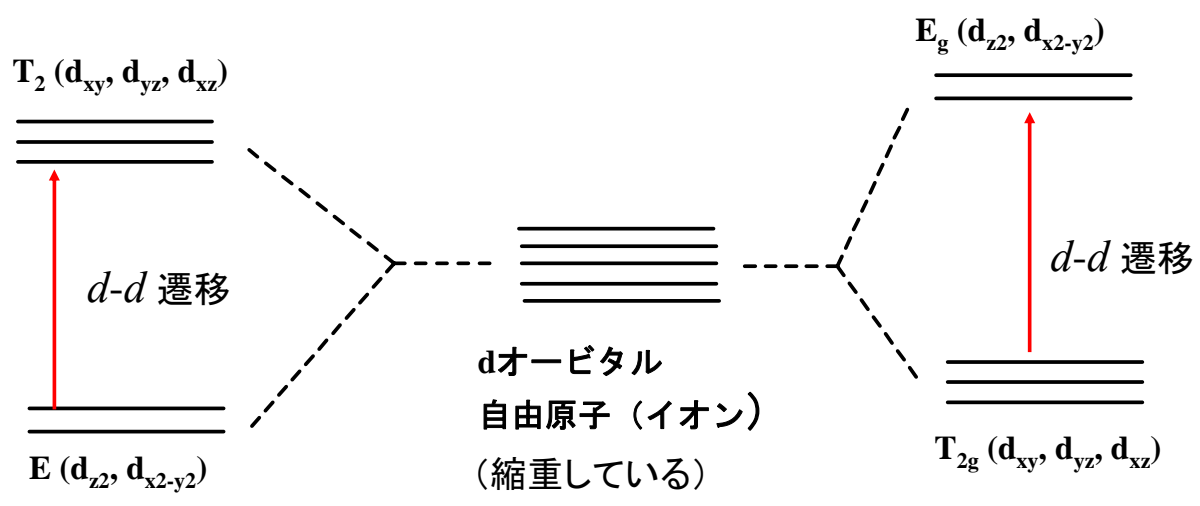
座標軸の二等分線方向にローブが伸びている

配位子が、正四面体頂点(赤丸)の方向から金属イオンに近づく
とローブに近いので静電反発が生じる



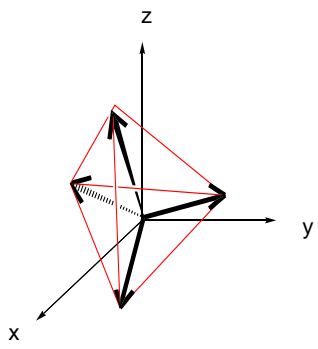
正四面体型四配位の場合、配位子はx, y, z軸方向ではなく正四面体の頂点方向(●)から近づくので、 d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} オービタルの方がエネルギーが高くなる。

4

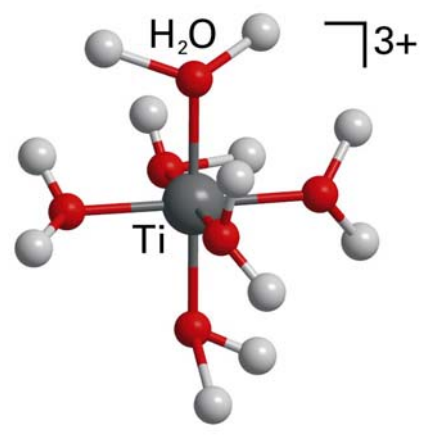
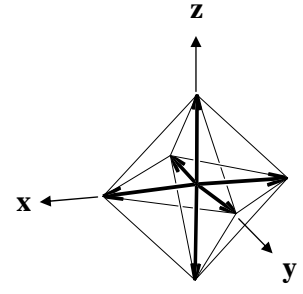


正四面体型四配位

正八面体型六配位



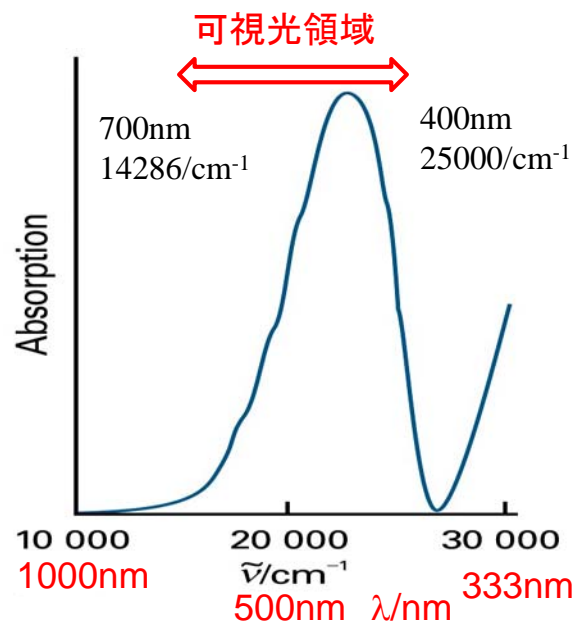
d-d 遷移のエネルギー差は可視光領域にあることが多い。金属イオン自身は無色であっても、遷移金属錯体は色が着いていることが多い。



1 $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
正八面体型六配位の遷移金属錯体の例



Ti^{3+} の基底電子配置は $3d^1$ なので T_{2g} に電子が1つ入っている。この電子が*d-d*遷移を起こす。



500nm付近の緑色の光を吸収するので赤色に見える

図14・13 $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の水溶液の電子吸収スペクトル

授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式
- 3回 波動関数のボルの解釈・不確定性原理
- 4回 並進運動：箱の中の粒子・トンネル現象
- 5回 振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
- 6回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 7回 **多電子原子の構造・典型元素と遷移元素**
- 8回 原子価結合法と分子軌道法
- 9回 種々の化学結合：イオン結合・共有結合・水素結合など
- 10回 分子の対称性
- 11回 結晶構造
- 12回 非金属元素の化学
- 13回 典型元素の化学
- 14回 遷移元素の化学
- 15回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

7

345

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。

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

8

10・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ができない。(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。



9

(c) 浸透と遮蔽

351

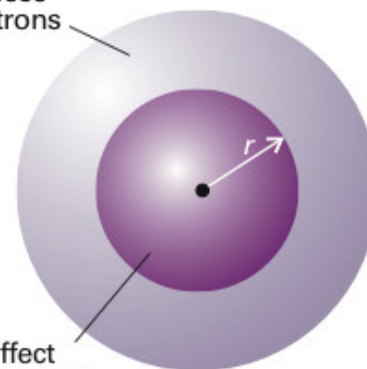
多電子原子では、2sと2p(一般にすべての副殻)は縮退していない。

電子は他の全ての電子からクーロン反発を受ける。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。

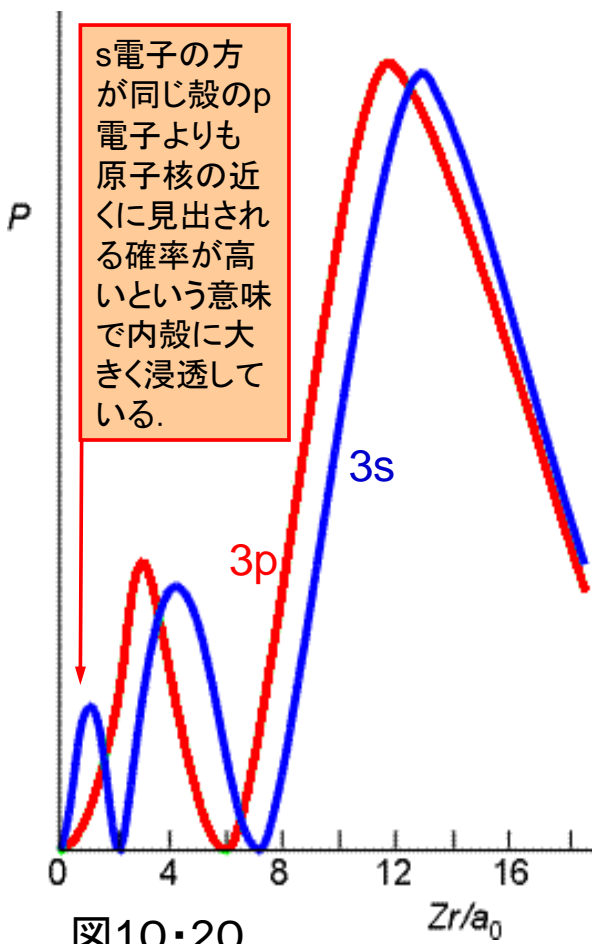
No net effect
of these
electrons



Net effect
equivalent to
a point charge
at the centre

図10・19 遮蔽

10



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(つまり、s電子のほうがエネルギーが低い)。

図10・20

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 $1s \ll 2s < 2p$ の順である。

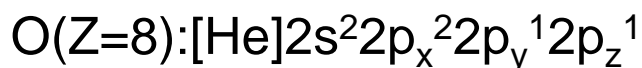
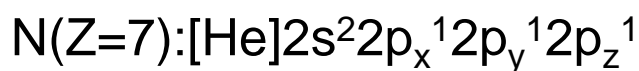
(d)構成原理(Aufbau principle)

(1)オービタルが占有される順序は次の通りである.

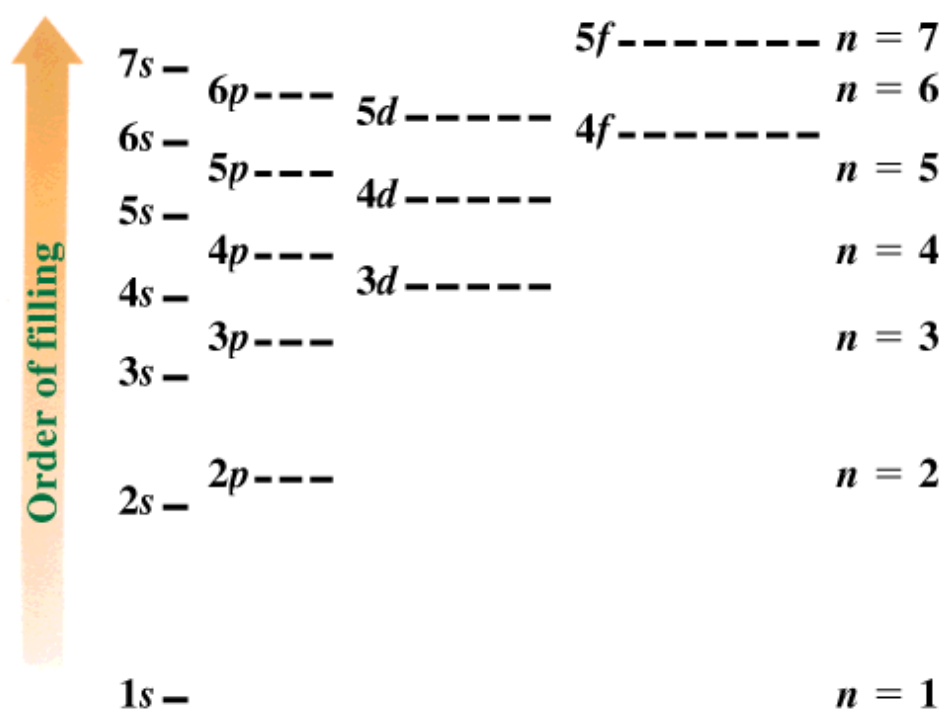


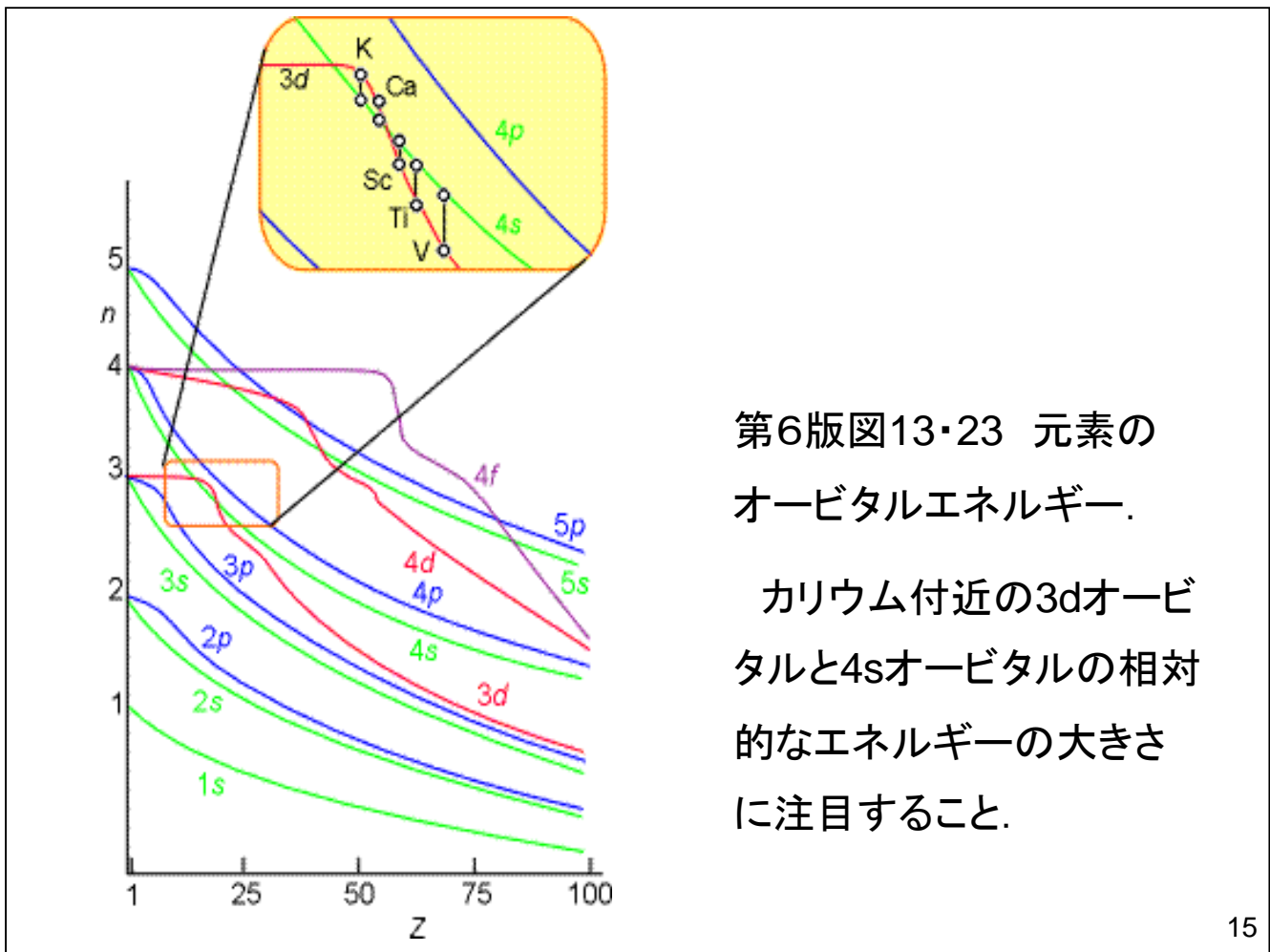
(2)電子はある与えられた副殻のオービタルのどれか1つを二重に占める前に, まず異なるオービタルを占める.

(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.



Order of subshell filling for many electron atoms





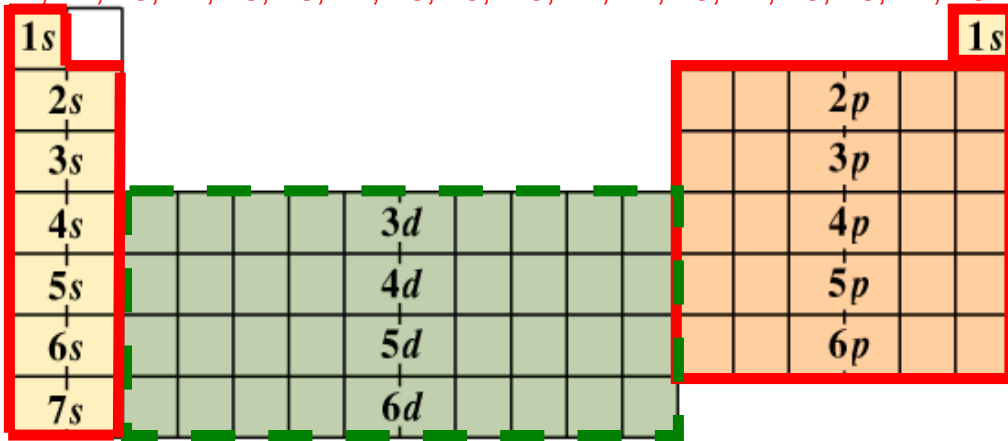
Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置	Z	元素	電子配置
1	H	1s	19	K	[Ar]4s	37	Rb	[Kr]5s
2	He	1s ²	20	Ca	[Ar]4s ²	38	Sr	[Kr]5s ²
3	Li	1s ² 2s	21	Sc	[Ar]3d4s ²	39	Y	[Kr]4d5s ²
4	Be	1s ² 2s ²	22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²
5	B	1s ² 2s ² 2p	23	V	[Ar]3d ³ 4s ²	41	Nb	[Kr]4d ⁴ 5s
6	C	1s ² 2s ² 2p ²	24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s	42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	43	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²
8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴	26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²			
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²			
11	Na	[Ne]3s	29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s			
12	Mg	[Ne]3s ²	30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²			
13	Al	[Ne]3s ² 3p	31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p			
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²			
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	33	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³			
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	34	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴			
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	35	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵			
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	36	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶			

赤線で囲った元素は ns^2np^x ($x=1 \rightarrow 6$)と規則的であるが、

緑線で囲った元素は nd^xns^2 ($x=1 \rightarrow 10$)にはなっていない。

Electron configuration and the periodic table

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18



典型元素

- s-block elements 遷移元素
- p-block elements
- d-block elements (transition metals)
- f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)

Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR08 14.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),

(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。

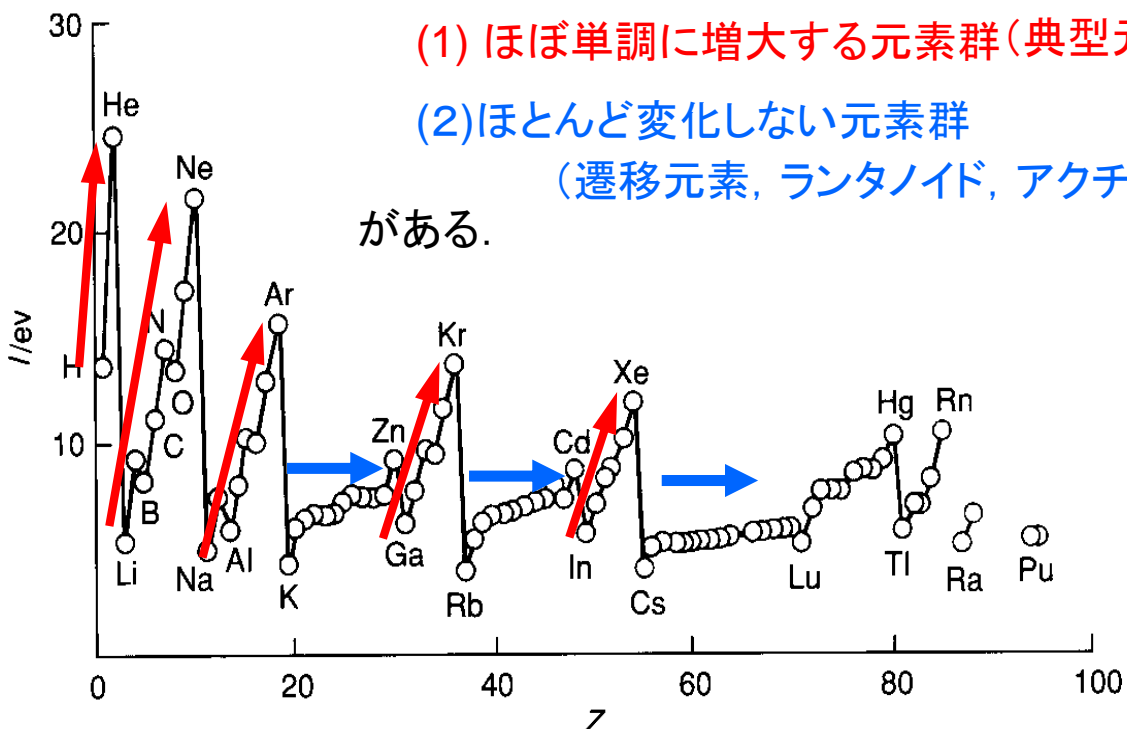


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

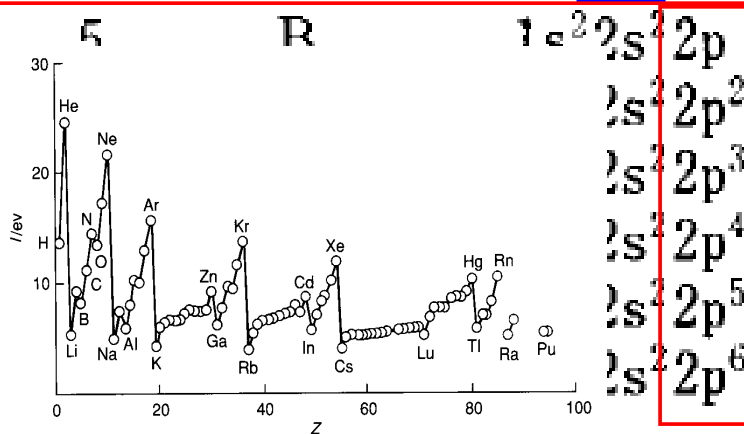
原子番号 元素記号 電子配置

1 H $1s^1$ ↓ 電子はsオービタルに順番に入る

2 He $1s^2$

3 Li $1s^2 2s^1$ ↓ 電子はsオービタルに順番に入る

4 Be $1s^2 2s^2$



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→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。

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。

原子番号 元素記号 電子配置

1 H $1s^1$ ↓ 電子はsオービタルに順番に入る

2 He $1s^2$

3 Li $1s^2 2s^1$ ↓ 電子はsオービタルに順番に入る

4 Be $1s^2 2s^2$

5 B $1s^2 2s^2 2p^1$ ↓ 電子はpオービタルに順番に入る

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 $1s^2 2s^2 2p^6$

N($2p^3$)は球対称であり、O($2p^4$)よりも第1イオン化エネルギーが高い。

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。

(b)イオン化エネルギー

元素のイオン化エネルギー I は、その元素のいろいろな原子のうちの一つの基底状態、すなわち最低エネルギー状態から電子を取り除くのに必要な最小のエネルギーである。

水素型原子のエネルギーは次式で表される。

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{Z}{n^2} hcR_H$$

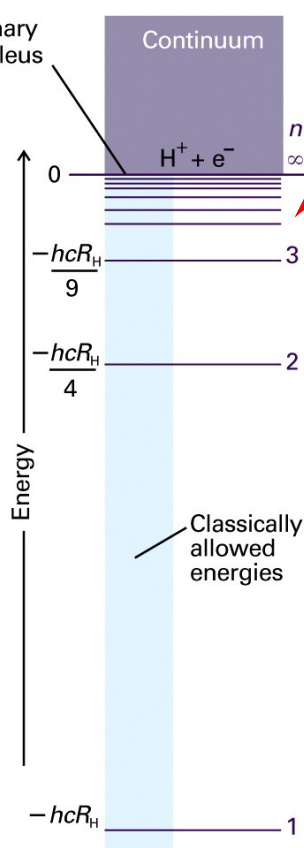
水素原子では、 $Z = 1$ であるから、 $n = 1$ のときの最低エネルギーは、

$$E_1 = -hcR_H$$

したがって、電子を取り除くのに必要なイオン化エネルギー I は、

$$I = hcR_H$$

Energy of widely separated stationary electron and nucleus



電子が陽子(水素原子核)から無限遠に離れたとき(全く相互作用がないとき)のエネルギーをゼロとする。
 $H \rightarrow H^+ + e^-$

イオン化エネルギー
 $I = hcR_H$

図10・5 水素原子のエネルギー準位 準位の位置は、プロトンと電子が無限遠に離れて静止している状態を基準にした**相対的なもの**である。

水素原子Hのときが最もエネルギーが低い。

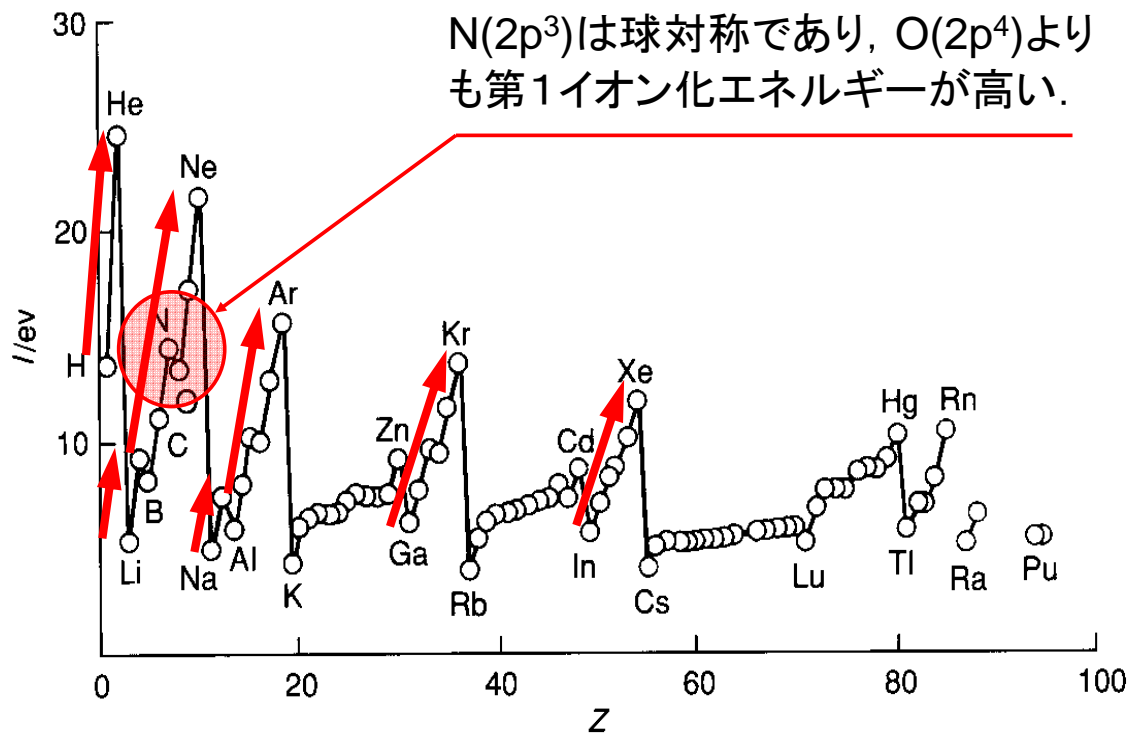


図13・24 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット

同一周期の元素では, 最外殻電子は同じ副殻の電子である. 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.

原子番号	元素記号	電子配置	
11	Na	[Ne] 3s	電子はsオービタルに順番に入る
12	Mg	[Ne] 3s ²	
13	Al	[Ne] 3s ² 3p	電子はpオービタルに順番に入る
14	Si	[Ne] 3s ² 3p ²	
15	P	[Ne] 3s ² 3p ³	P(3p ³)は球対称であり, S(3p ⁴)よりも第1イオン化エネルギーが高い.
16	S	[Ne] 3s ² 3p ⁴	
17	Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵	
18	Ar	[Ne] 3s ² 3p ⁶	

同一周期の元素では, 最外殻電子は同じ3p電子である. 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.

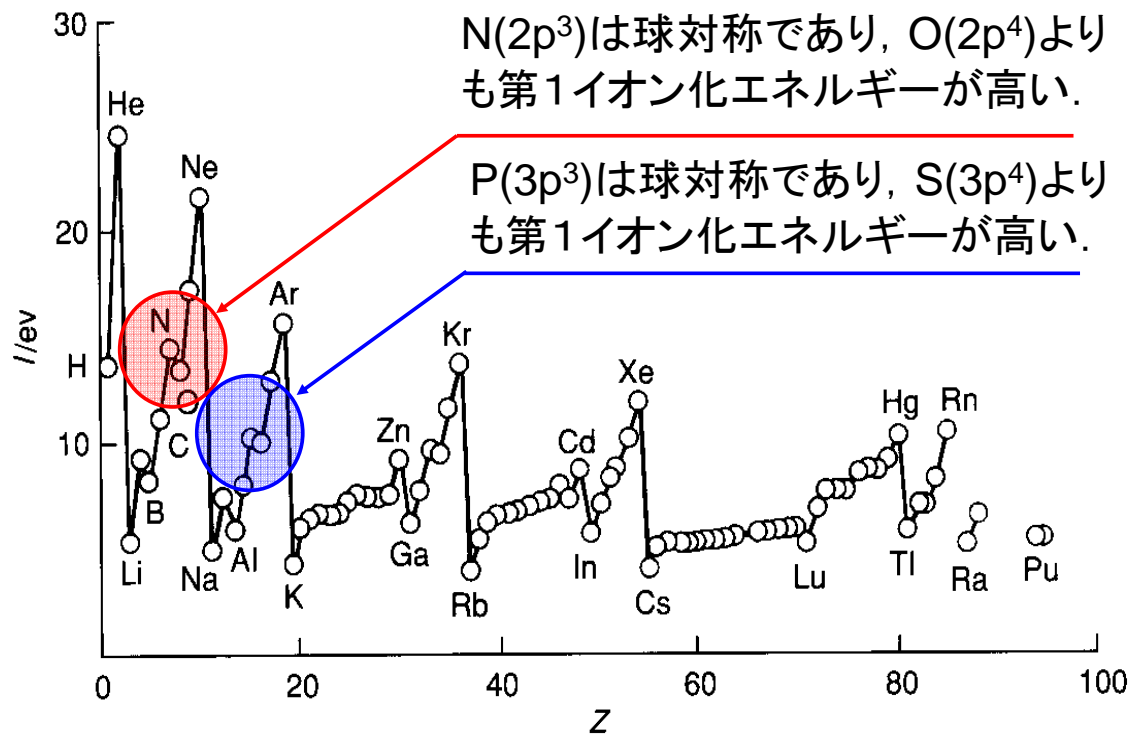


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

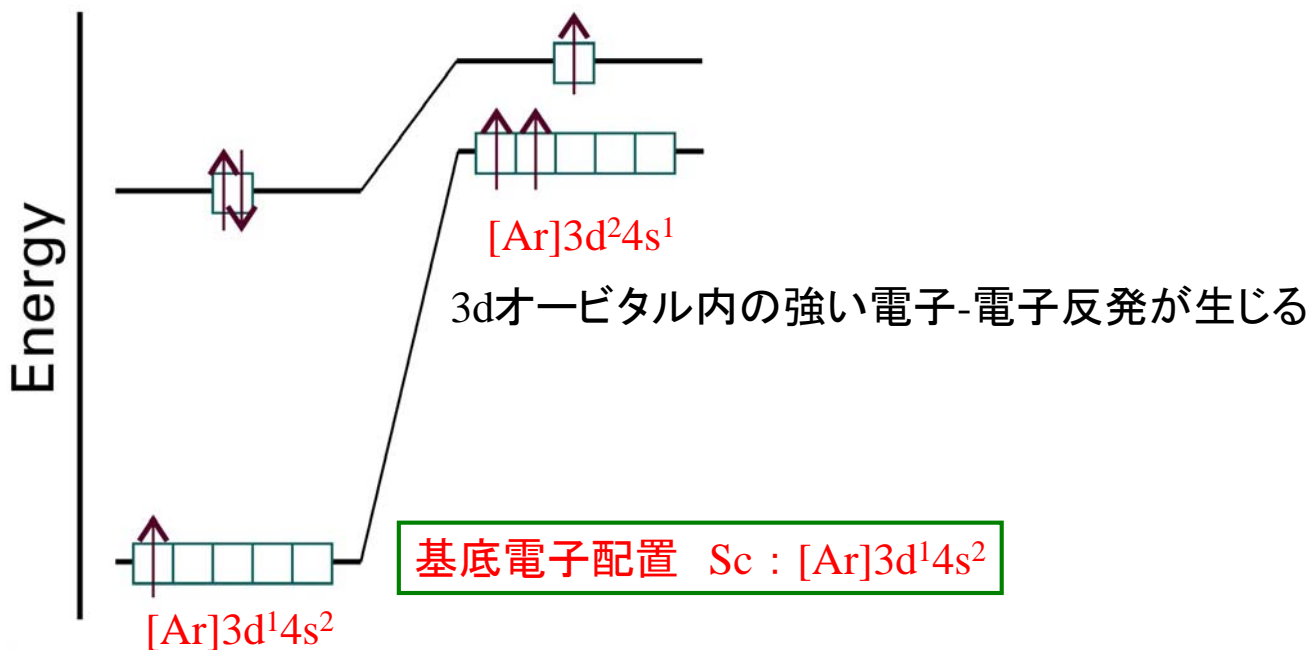


Figure 10-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図10・21 Scの基底状態においては, もしこの原子が $[Ar]3d^24s^1$ ではなく, $[Ar]3d^14s^2$ 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る.

3d遷移元素 (Sc-Zn)

原子番号 元素記号

電子配置

19	K	[Ar] 4s
20	Ca	[Ar] 4s ²
21	Sc	[Ar] 3d 4s ²
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
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

電子は4sオービタルに
順番に入る

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

例外:

d⁵とd¹⁰電
子配置は球
対称であり、
3d⁴4s²や
3d⁹4s²より
も安定にな
る。

27

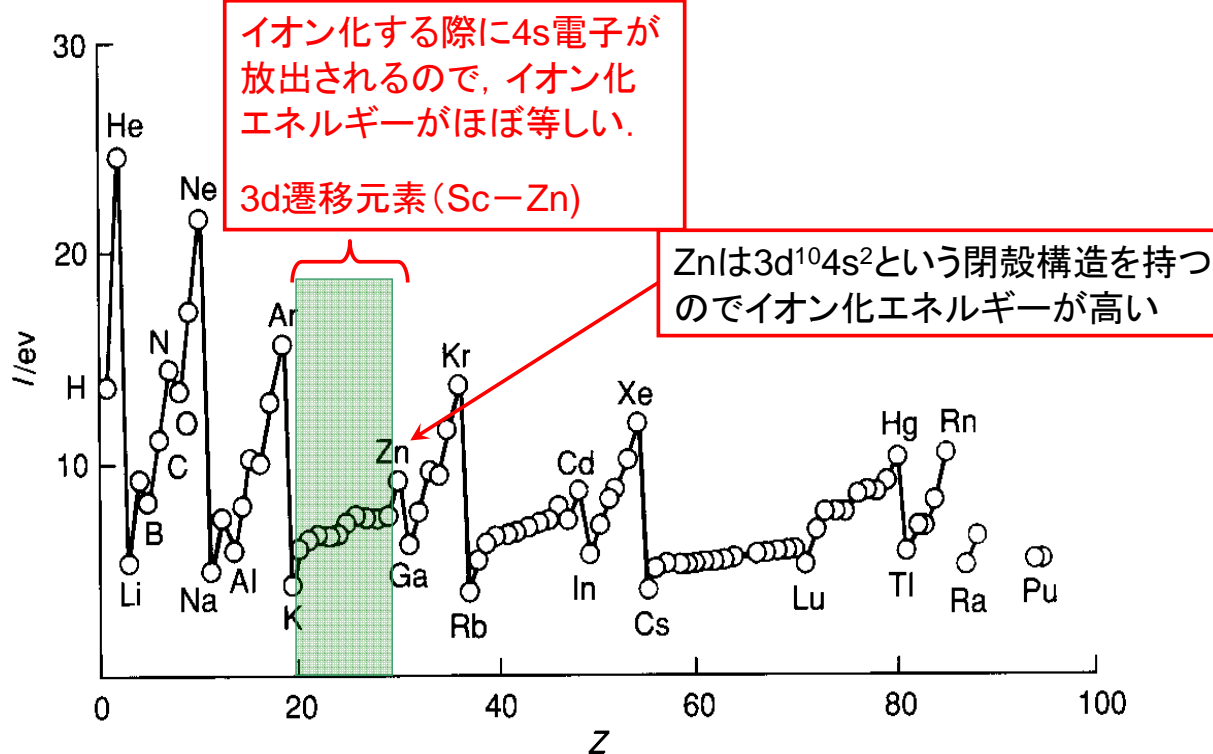
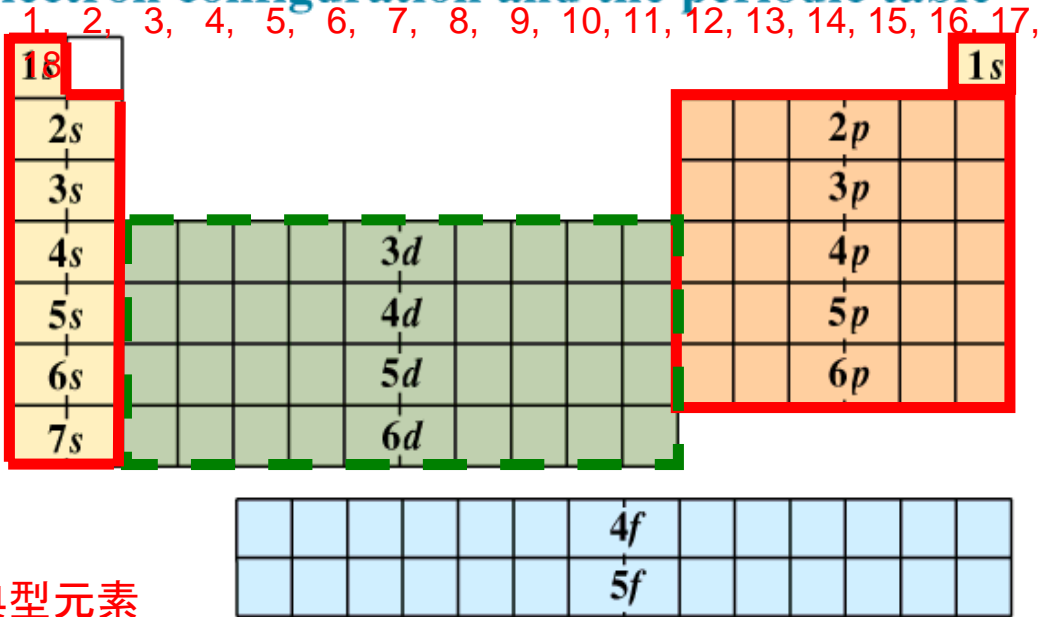


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対し
てプロットしたもの.

28

Electron configuration and the periodic table



典型元素

- s-block elements 遷移元素
- p-block elements
- d-block elements (transition metals)
- f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)

Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR08_14.PIC

原子番号 元素記号 電子配置

31	Ga	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$
32	Ge	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$
33	As	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$
34	Se	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$
35	Br	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$
36	Kr	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$

電子はpオービタルに順番に入る



4d遷移元素 (Y-Pd)

原子番号	元素記号	電子配置		
37	Rb	[Kr] 5s	電子は4sオービタルに 順番に入る	
38	Sr	[Kr] 5s ²		
39	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	5s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	
40	Zr	[Kr] 4d ² 5s ²		
41	Nb	[Kr] 4d ⁴ 5s		
42	Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s		例外: d ⁵ とd ¹⁰ 電 子配置は球 対称であり, 4d ⁴ 4s ² や 4d ⁹ 4s ² より も安定にな る.
43	Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²		
44	Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s		
45	Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s		
46	Pd	[Kr] 4d ¹⁰		
47	Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s		
48	Cd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²		

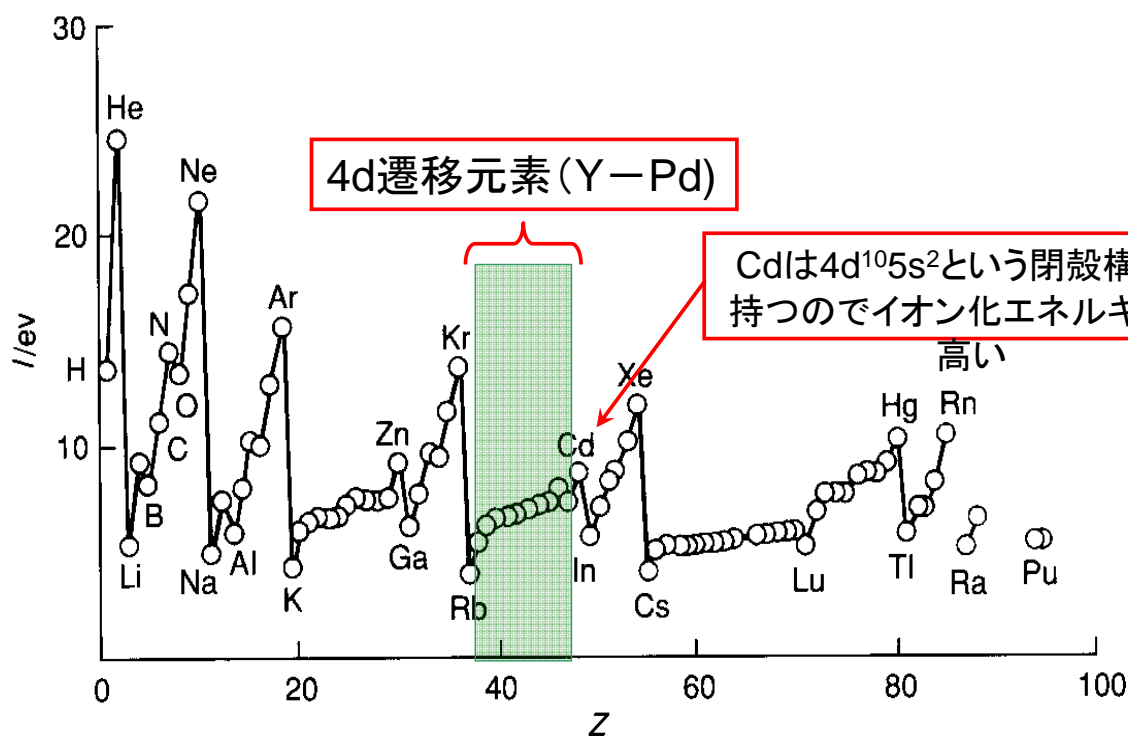


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

ランタニド(稀土類元素)La-Yb

原子番号	元素記号	電子配置
57	La	[Xe] 5d6s ²
58	Ce	[Xe] 4f5d6s ²
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d6s ²
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²

6sオービタルが詰まった後、電子は4fオービタルに順番に入る

例外:

f⁷電子配置は球対称であり、4f⁸よりも安定になる。

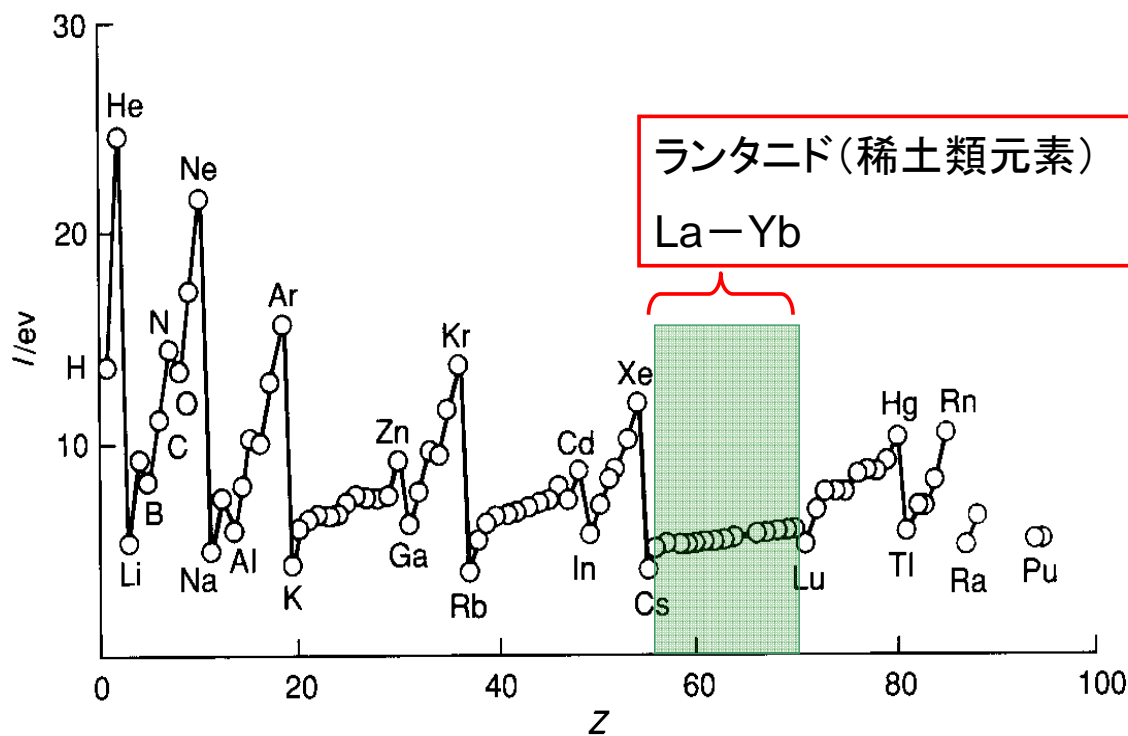


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

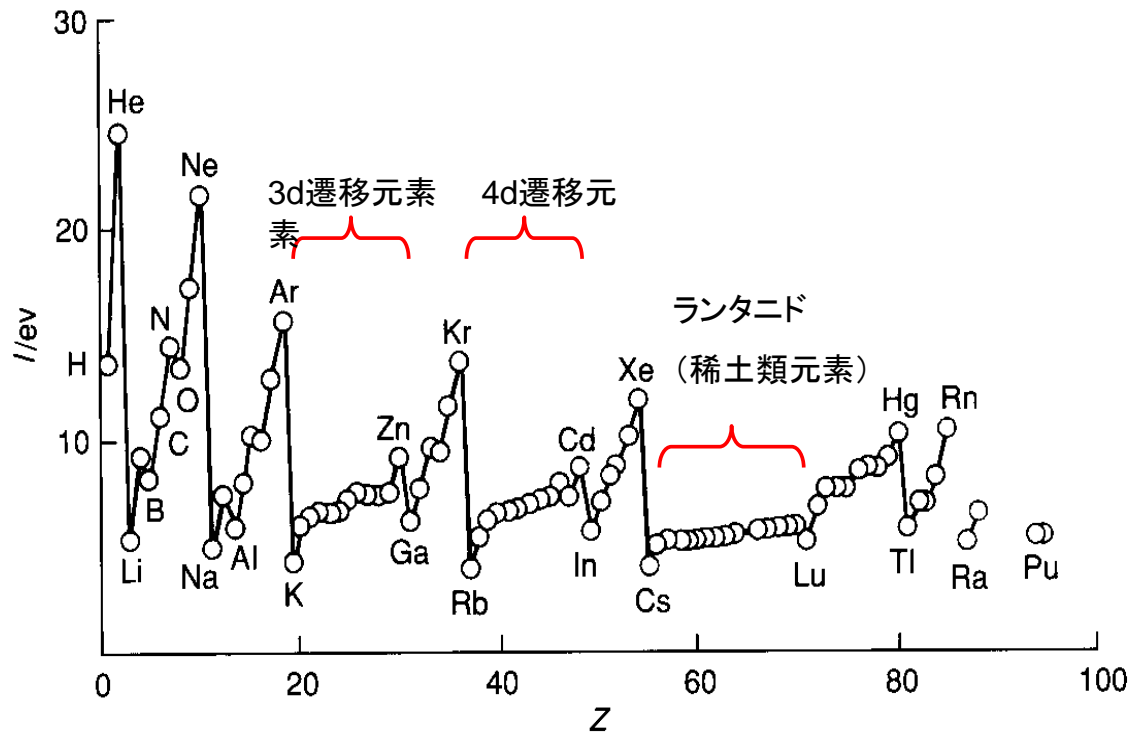


図10・22 元素の第1イオン化エネルギー. 原子番号に対してプロットしたもの.

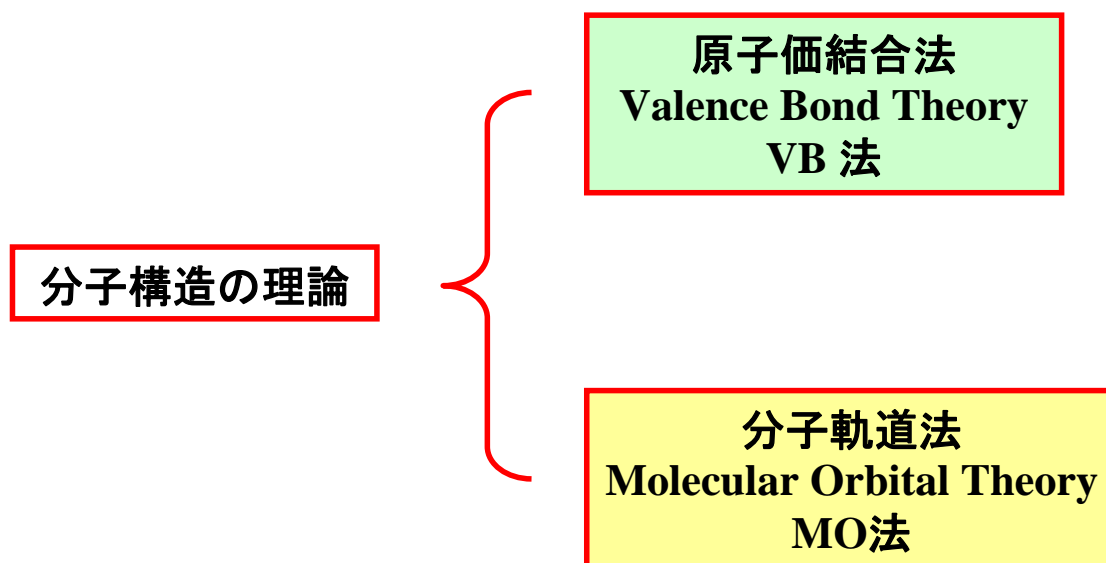
Electron configuration and the periodic table

1s										1s
2s									2p	
3s									3p	
4s				3d					4p	
5s				4d					5p	
6s				5d					6p	
7s				6d						

					4f				
					5f				

- s-block elements
- p-block elements
- d-block elements (transition metals)
- f-block elements: lanthanides (4f) and actinides (5f)

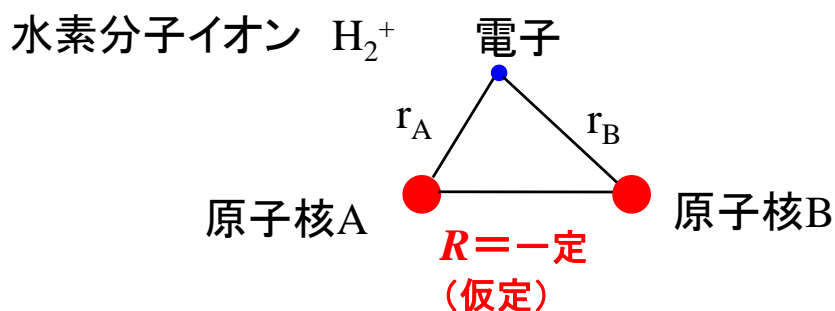
11章 分子構造



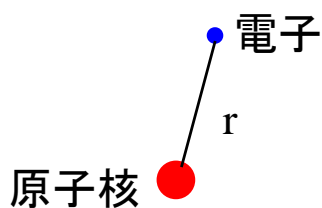
ボルン・オッペンハイマー近似

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。



ボルン・オッペンハイマー近似

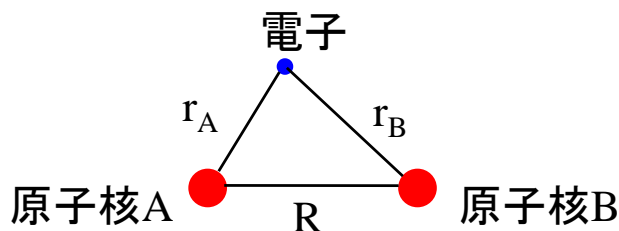


水素原子 H

{ 原子核 1
電子 1

独立変数 1

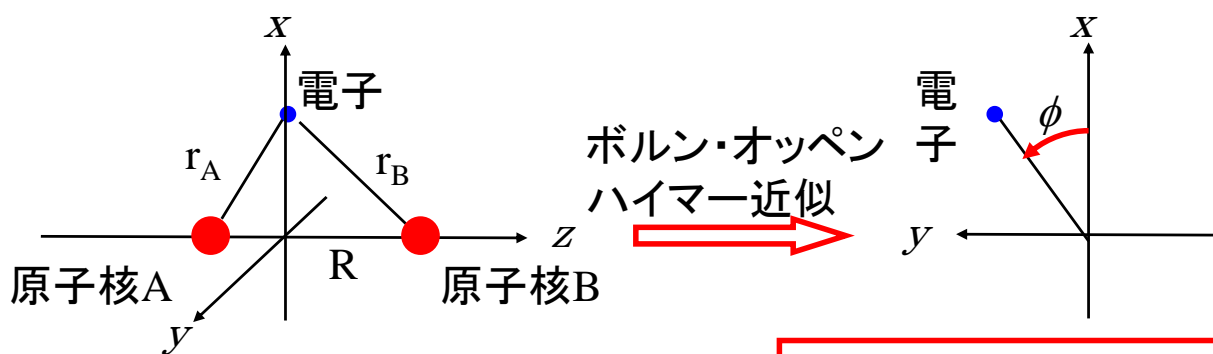
解析的に厳密に解ける

水素分子イオン H₂⁺

{ 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。

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi = (r_A + r_B)/R \\ \eta = (r_A - r_B)/R \\ \phi \end{array} \right.$$

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

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。

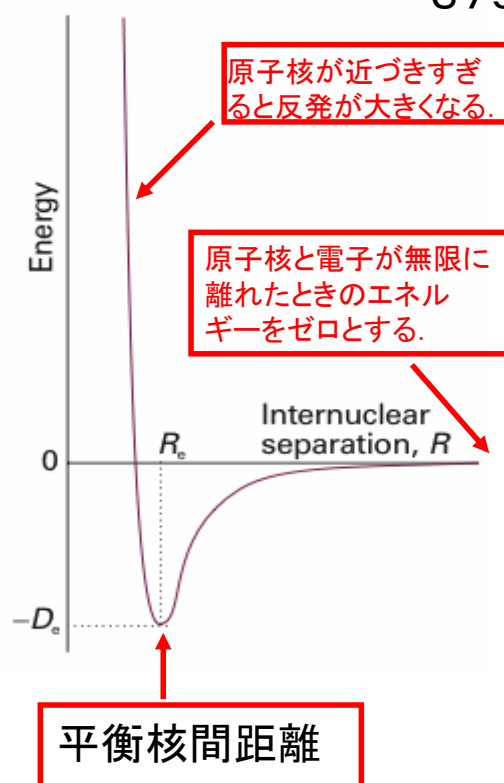


図14・1 分子のポテンシャルエネルギー曲線

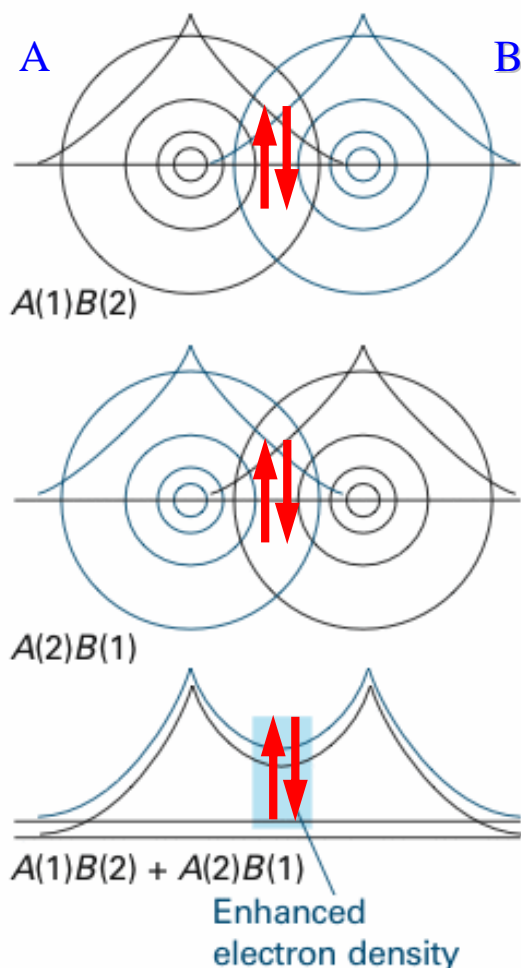
(1) 原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB 法)

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。

図11・2 原子価結合法による水素分子の化学結合の説明

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。

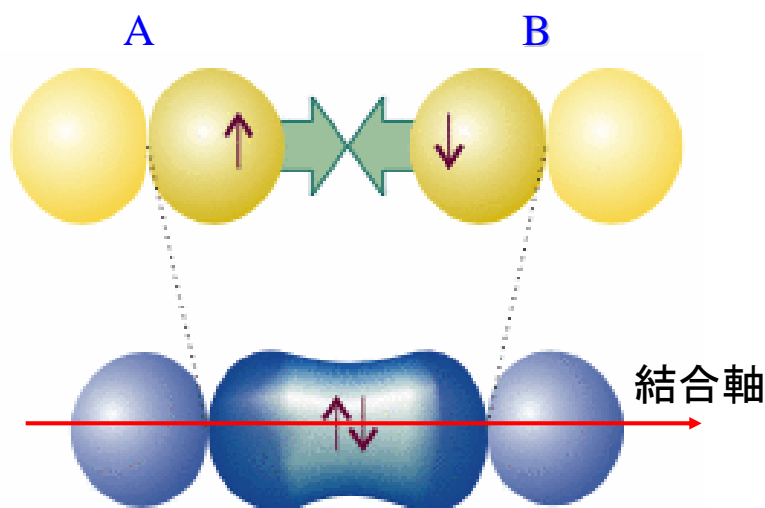


図11・3 同一線上にある2つの p オービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 σ 結合が形成される。

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).

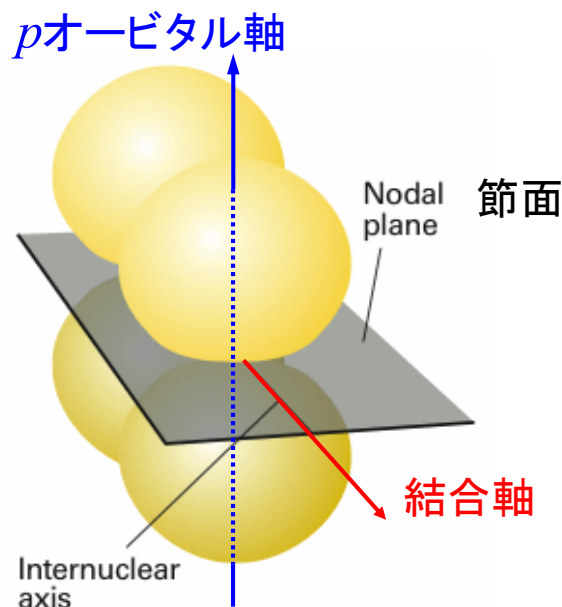


図11・4 結合軸に垂直な軸を持つ p オービタルにある電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって π 結合ができる.

原子価結合法

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。

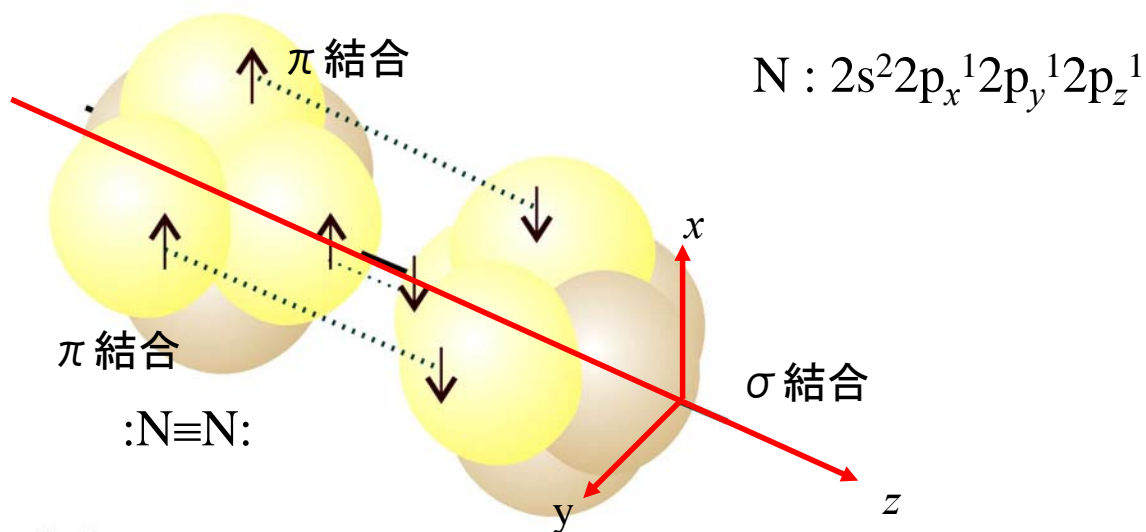


Figure 11-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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.

11・2 多原子分子

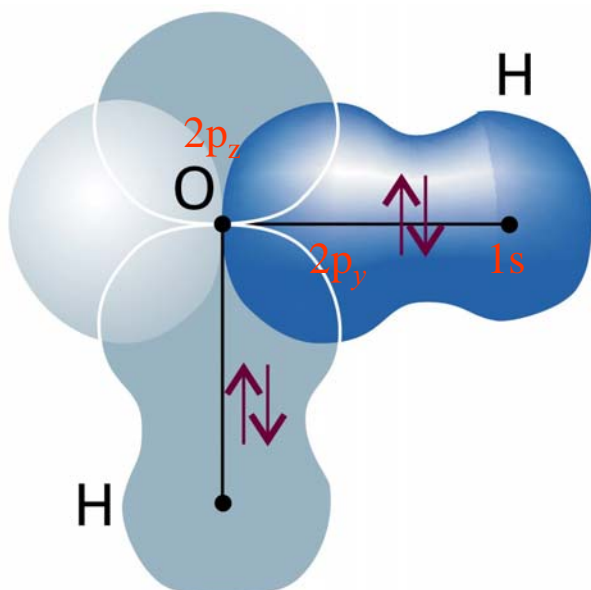
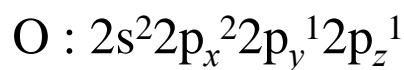


Figure 11-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



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.

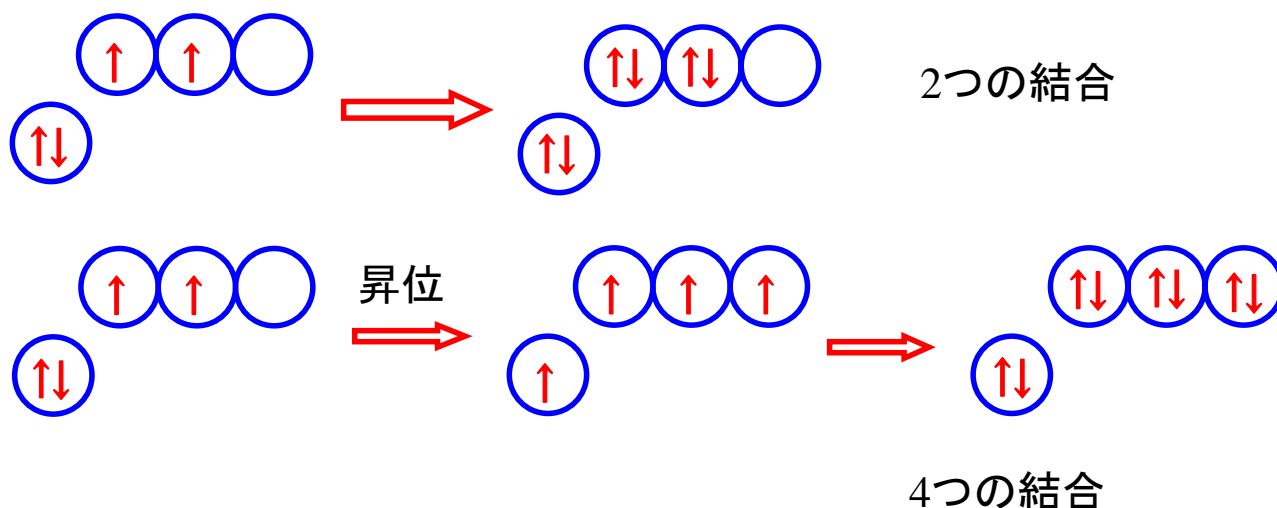
しかし, 実際の結合角は 105° である.

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の. おのおのの 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.

(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.



(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.

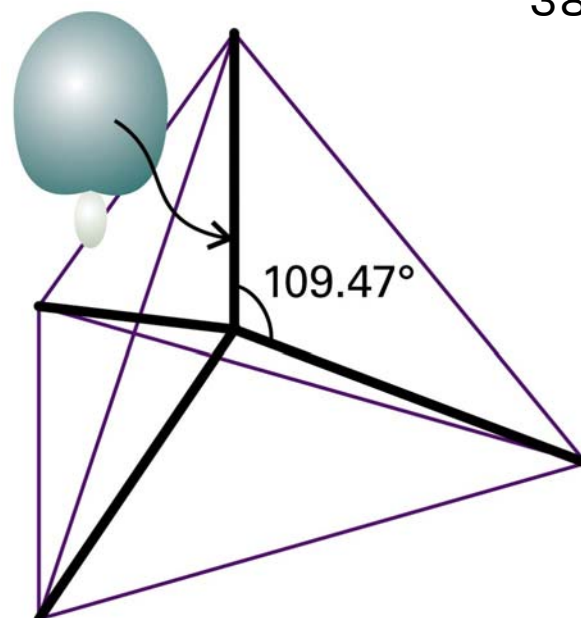
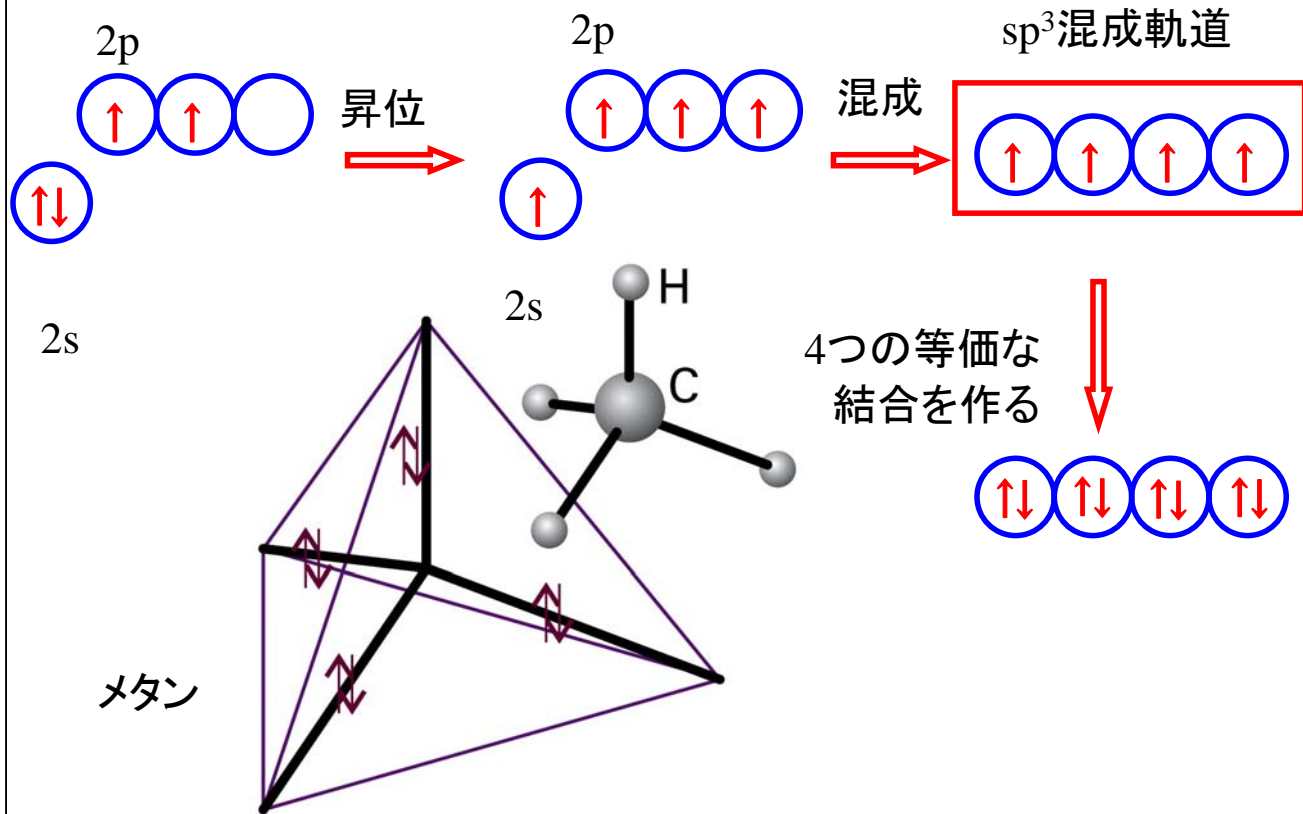
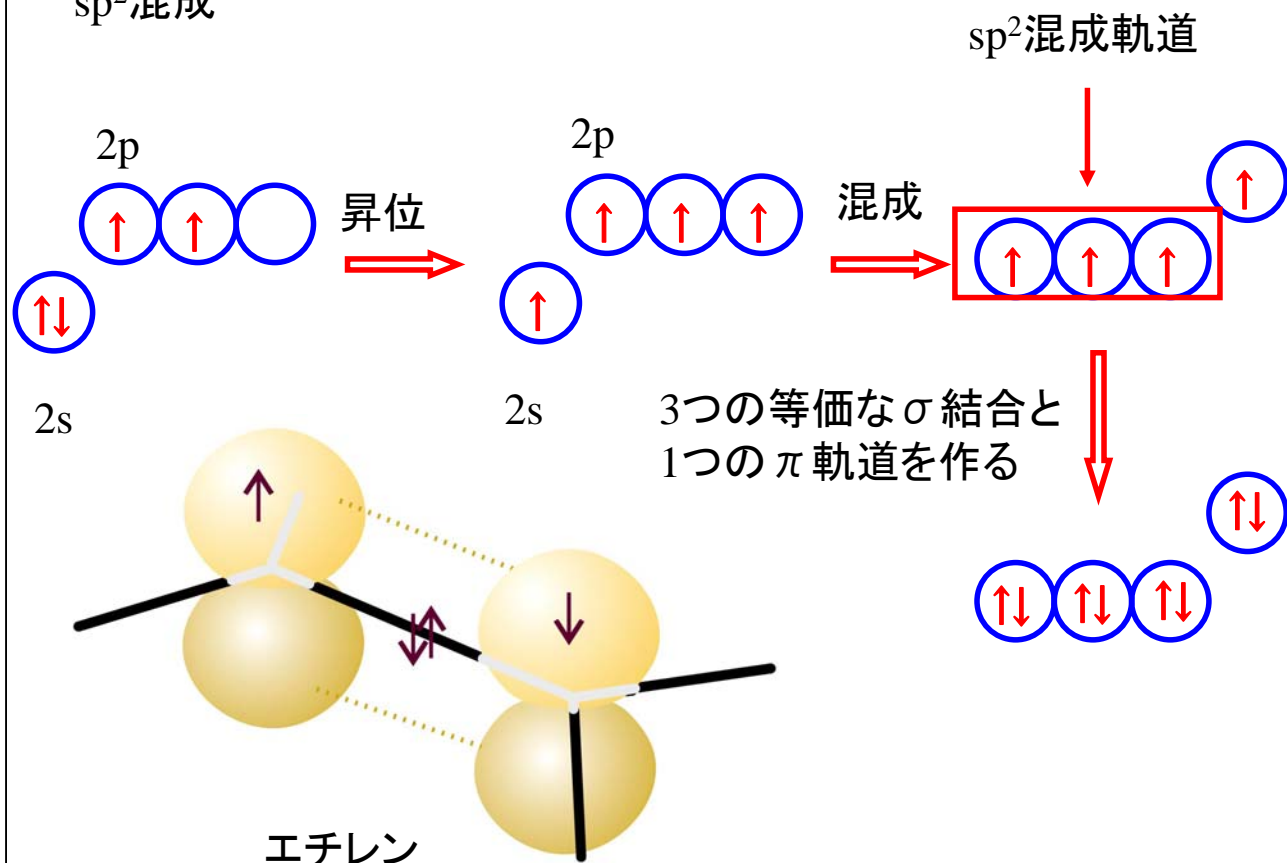


Figure 11-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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.

sp³混成Figure 11-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paulasp²混成Figure 11-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

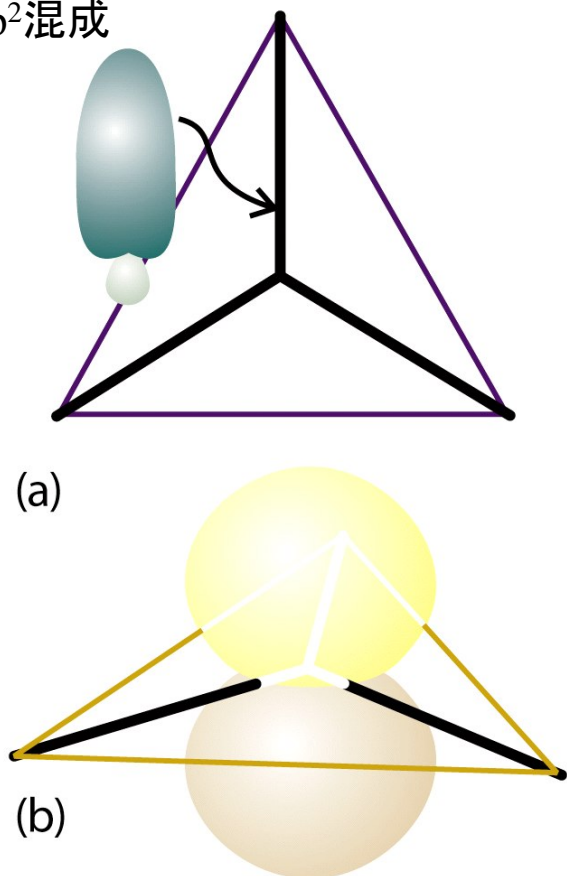
sp²混成

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.

Figure 11-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

sp混成

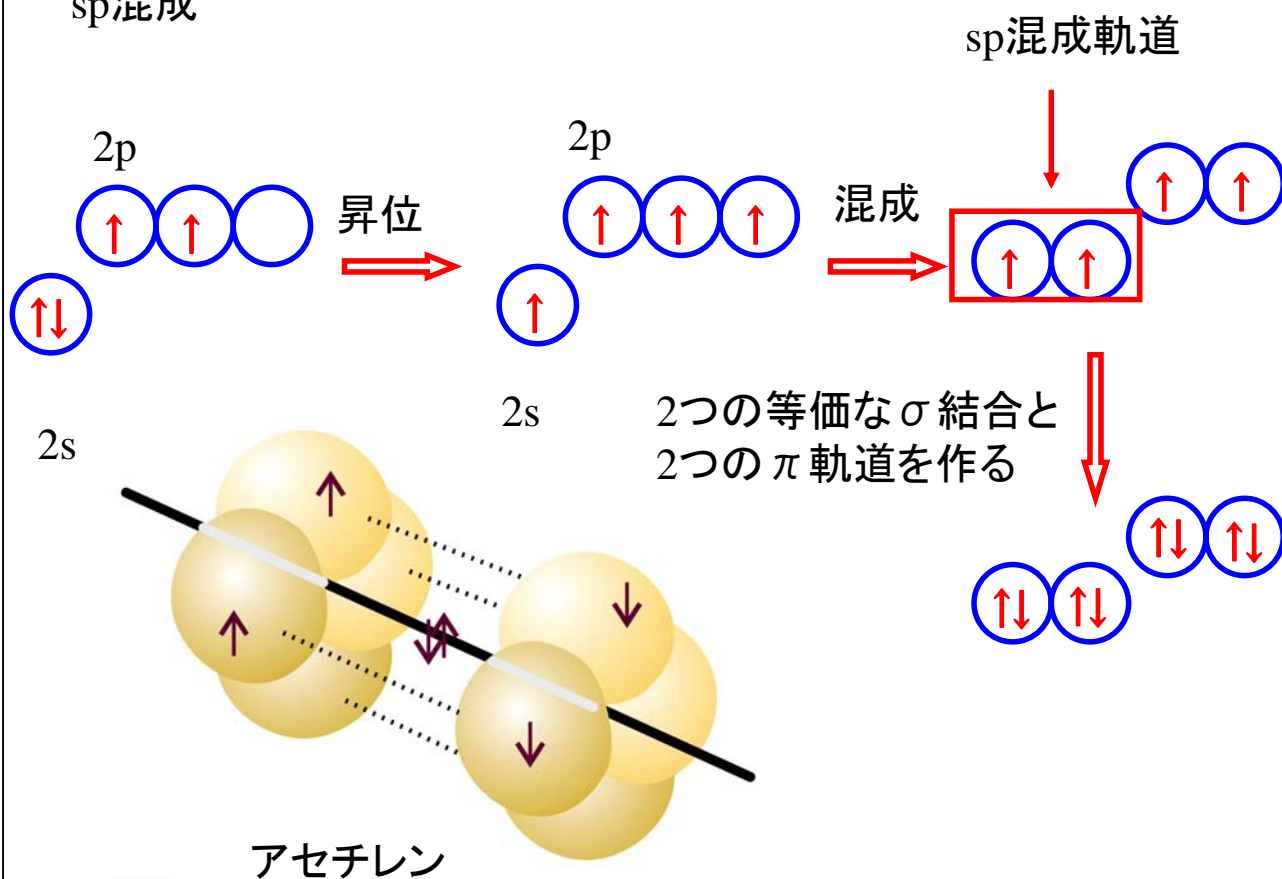
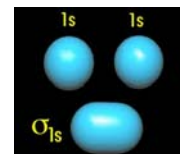


Figure 11-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

(2) 分子軌道法(Molecular Orbital Theory)

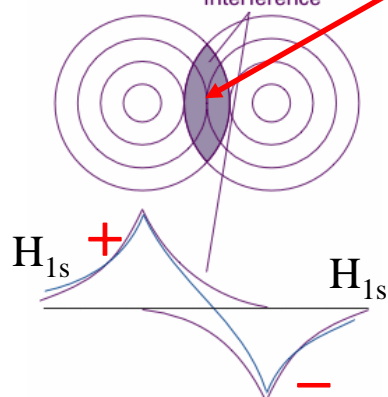


MO法においては、電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体にわたって広がっているとして取り扱う。

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。

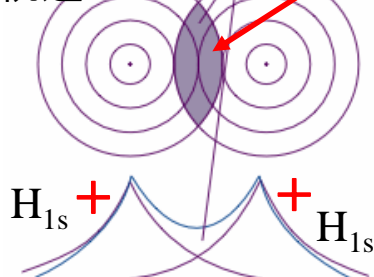
VB法(共鳴理論)における基底関数が、有機化学になじみ深い化学構造式に類似しているところから、Paulingにより共鳴構造式と呼ばれ、有機化学に共鳴理論が多く取り入れられるようになった。しかし、VB法の具体的な計算はMO法よりもかなり複雑である。むしろ、有機電子理論の立場からは、MO法が多く利用されている。

反結合性
分子軌道 σ^*

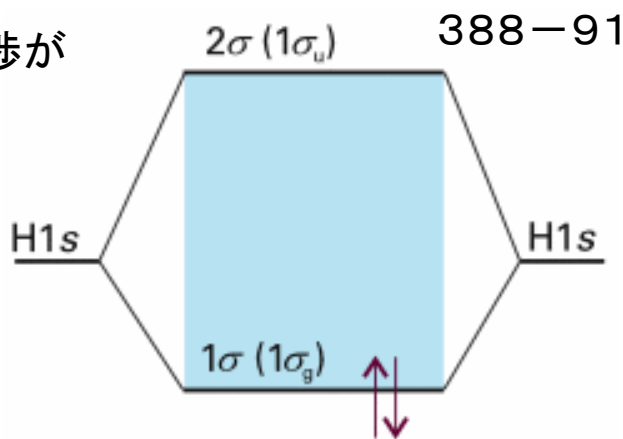


弱めあう干渉が生じる領域

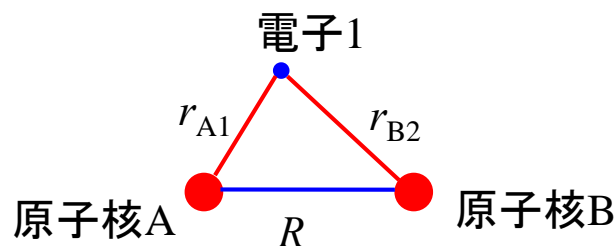
結合性
分子軌道 σ



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。

11・3 水素分子イオン H_2^+ 

1電子ハミルトニアンは

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

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

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。

(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い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)



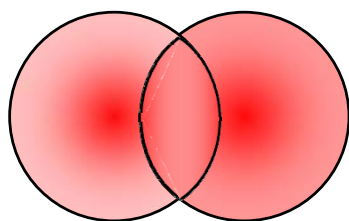
近似法(例えば, 変分法)を用いて電子のエネルギーを計算する



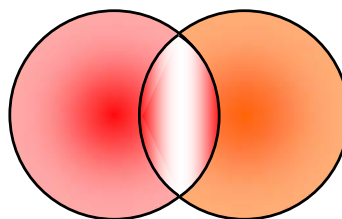
厳密解と比較することによって, 用いた近似方法を評価することができる



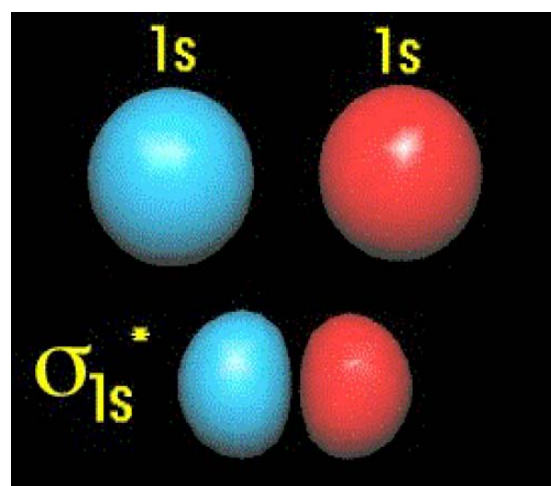
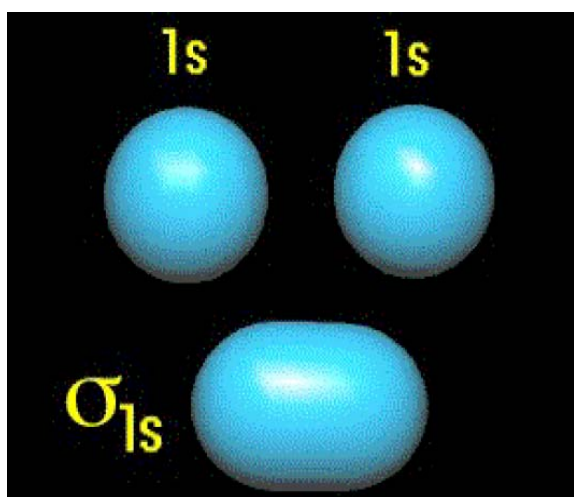
他の多電子系に, この近似方法を適用できる



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



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



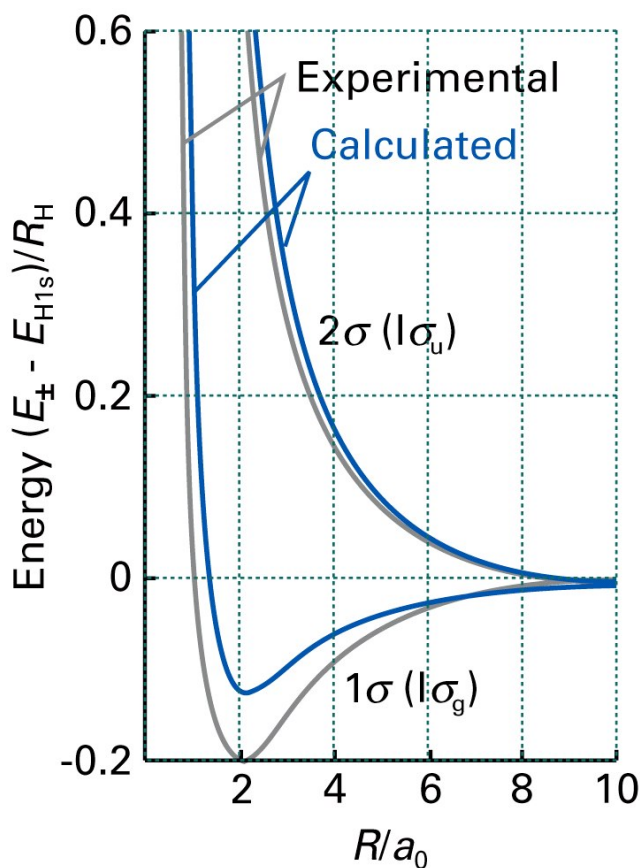


Figure 11-16
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

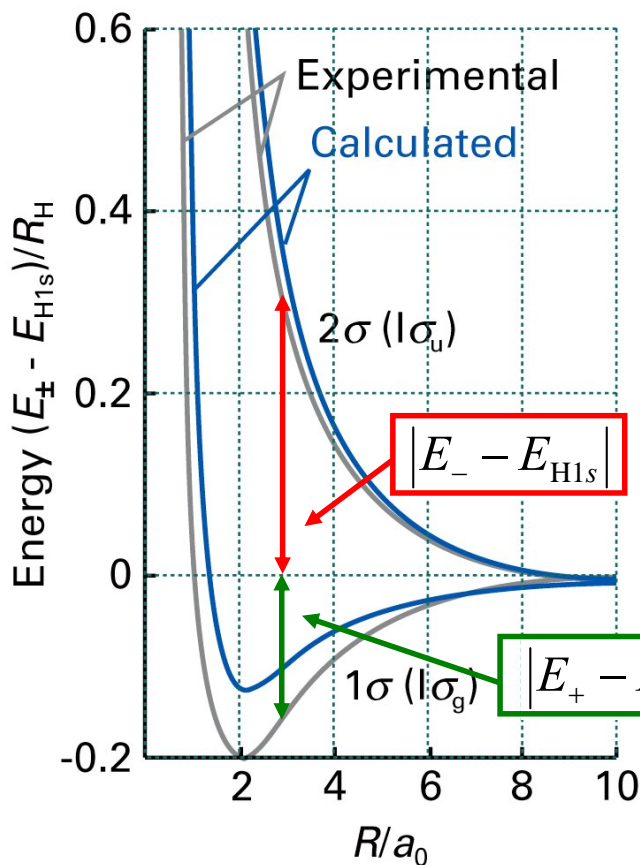


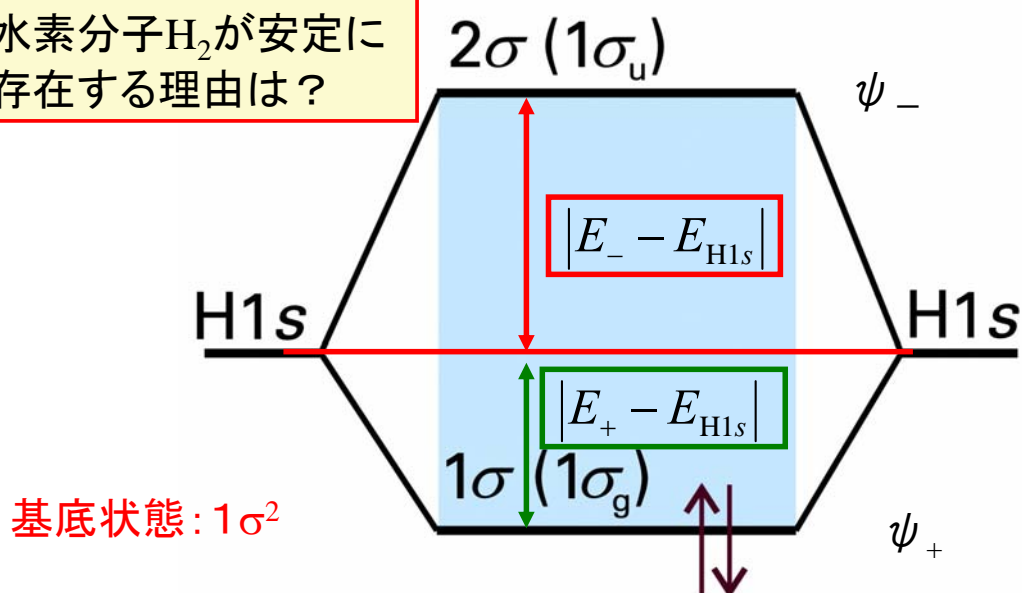
Figure 11-16
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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？



$E_+ - E_{H1s} < 0$ 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.

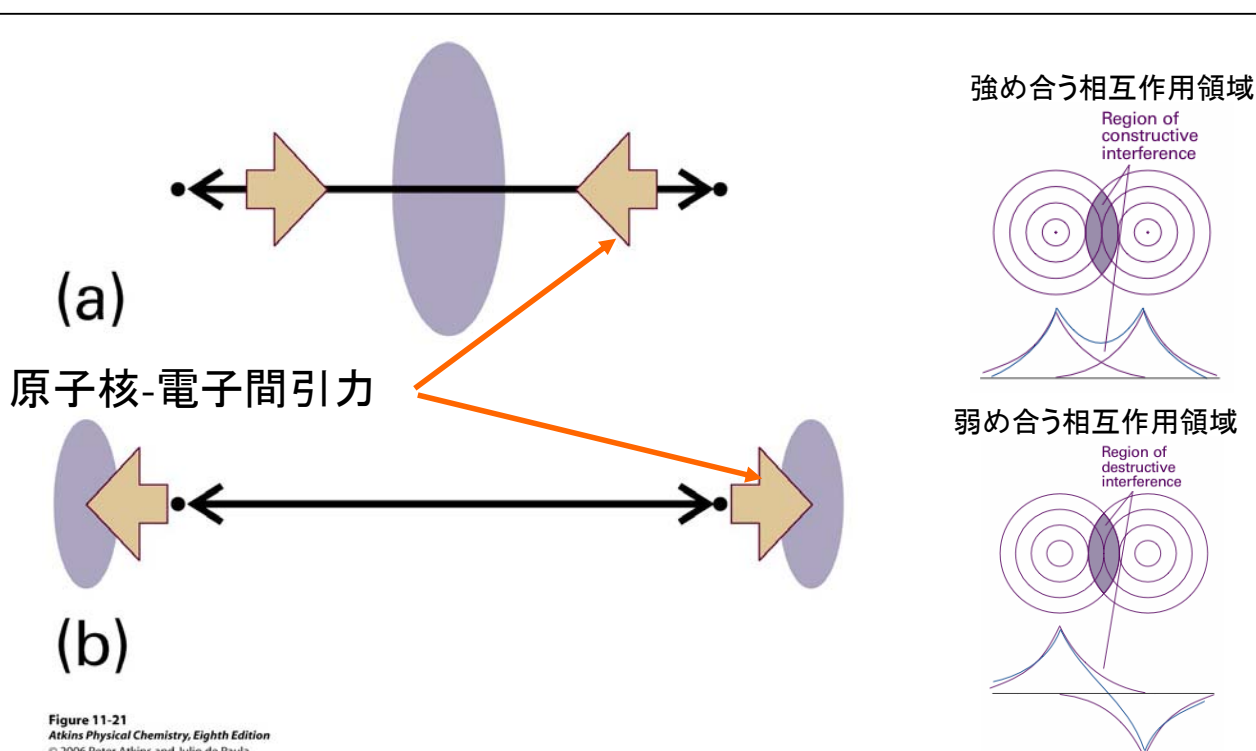
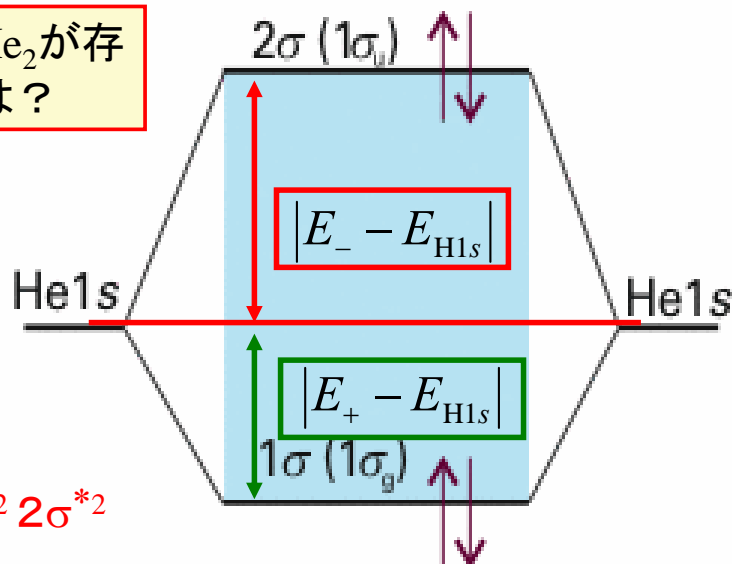


Figure 11-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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？



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

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て不安定なのでヘリウム分子を形成しない.

6月15日, 学生番号, 氏名

(1) ボルン・オッペンハイマー近似を簡単に説明しなさい.

(2) 本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.