

構造化学 11 回目 Quiz 略解 中田 (maho@riken.jp)

1. 分子、原子の中には多数電子が存在するが、それをそのまま取り扱うのではなく、一つに注目しそのほかの電子がつくる電場を平均化して捉える平均場近似を用いると、分子の波動関数は、一電子シュレーディンガー方程式様の方程式の解(=分子軌道)の積で近似される。ここで分子軌道の概念が出てくる。

2.

2-1.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

系の全ハミルトニアンを H とし、原子軌道を ϕ_1, ϕ_2 とする。

このとき $H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau$, $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$ である。

2-2.

$$E_{\pm} = H_{11} \pm |H_{12}| = H_{22} \pm |H_{12}| \quad (\text{D.7})$$

2-3

$$E_- = H_{11} - \frac{H_{12}^2}{H_{22} - H_{11}}$$
$$E_+ = H_{22} + \frac{H_{12}^2}{H_{22} - H_{11}}$$

2-4. たとえば、HF について F の 2px 軌道と H の 1s 軌道は軌道エネルギーがそれぞれ -19.865eV, -13.606eV と十分近いが、対称性が違うため線形結合を取らない(しかし、対称製の同じ 2pz と 1s は線形結合をとる)

3.

まず軌道エネルギーは F 1s -717.93eV, 2s -42.791eV, 2p -19.865eV である。H は -13.606eV である。F の 1s, 2s 軌道は分子になってもエネルギー差が大きいためそのまま存在する。これらは $1\sigma, 2\sigma$ 軌道となる。また、H の 1s と F の

px, py 軌道は対称性の違いから線形結合を取らない。これらは、 $1\pi_x$, $1\pi_y$ となる。軌道エネルギーの近い H の 1s と F の pz 軌道のみ線形結合を取る。これは、 3σ 軌道(結合性軌道)と 4σ 軌道(反結合性軌道)である。図にすると以下のようなになる。詳細な説明は教科書 p.176, p.177 を参照せよ

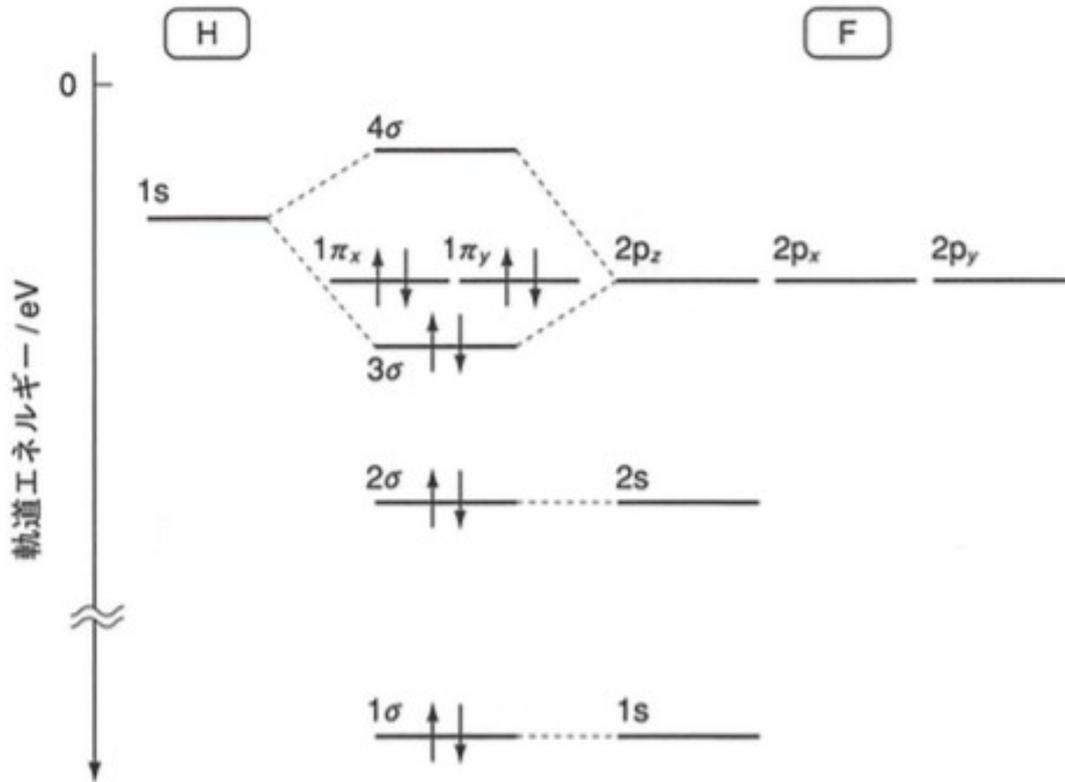


図 10.6 フッ化水素分子の電子配置

1σ と 2σ 軌道はフッ素原子の 1s, 2s 軌道と本質的に同じになる。