

構造化学12回目

前回は、等核2原子分子の電子構造について議論した

今回は、異核2原子分子の電子構造について議論する。ただし基本は同じ

ポイント

- ★ シュレディンガー方程式は水素原子 (SIL) が厳密に与えられる
- ★ 平均場近似をして波動関数を軌道の積で書く。(+軌道エネルギー)
- ★ 原子軌道の形は水素原子のそれらと基本的に同じ。

★ 2つの原子軌道から分子軌道が作れる... **LCAO 近似**

★ 変分法で分子軌道の係数が決まる

$$c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad c_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_B = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_A = 0.71 \quad c_B = 0.71$$

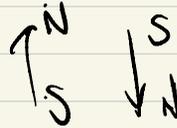
分子軌道のエネルギーも決まる

★ 1つの軌道に 2つまで電子が。スピンを逆にして入れられる

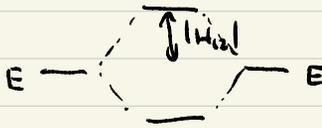
★ フント則

★ 分子軌道のエネルギー

* ψ_A, ψ_B A, B が同じ軌道の場合



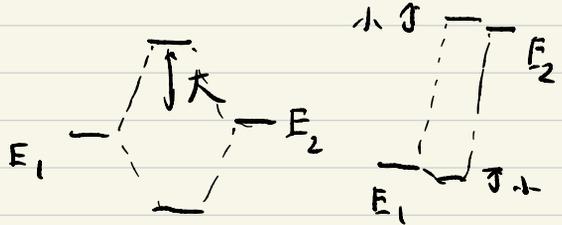
$$E_{\pm} = E \pm |H_{12}|$$



★ A, B が異なる場合

$$E_{-} = E_1 - \frac{H_{12}^2}{E_2 - E_1}$$

$$E_{+} = E_2 + \frac{H_{12}^2}{E_2 - E_1}$$



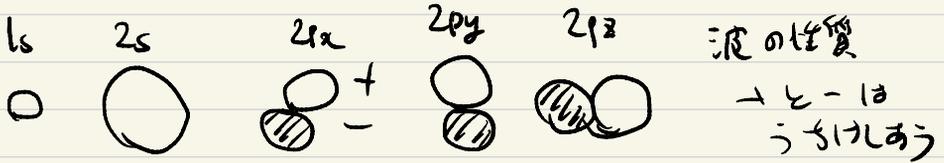
$E_1 \approx E_2$ のとき、安定化しにくい。原子軌道がまぶさりやすい
 $E_1 \ll E_2$ のとき、安定化しにくい。原子軌道はまぶさりにくい

$$\Psi(0, \theta) = \cos \theta$$

13: 22
 ↓
 13: 30

○ 原子軌道と対称性.

1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z が重要. 以下おなじ形をしている.

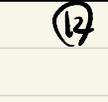
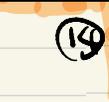


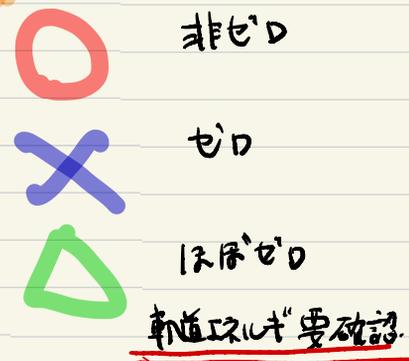
分子軌道ができるには、原子軌道の対称性も重要.

$$\int \psi_{1s}^*(r) \psi_{1s}(r) dr \neq 0$$

$$\int \psi_{2s}^*(r) \psi_{2p_x}(r) dr = 0$$

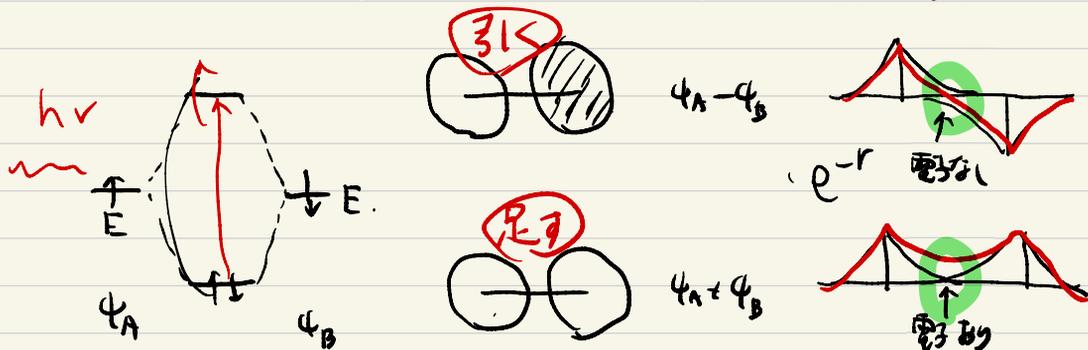
↑2つの表を以下にあげる

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
1s					
2s					
2p _x					
2p _y					
2p _z					



結合性軌道, 反結合性軌道

2つの原子軌道から2つの分子軌道ができるとき。(下は水素分子)



電子が入るとエネルギーが下がる軌道 \Rightarrow 結合性軌道

電子が入るとエネルギーが上がる軌道 \Rightarrow 反結合性軌道

軌道をながめると...

結合性軌道: 分子軸の核同志の中心付近に電子が存在する

\Rightarrow 核間反発がゆるく \Rightarrow エネルギーが下がりやすい

反結合性軌道: 分子軸の核同志の中心付近の電子が存在しない

\Rightarrow 核間反発を感じやすい \Rightarrow エネルギーが上がりやすい

• σ, π 軌道

これらはおぼえる

$\sigma: s$
 $\pi: p$

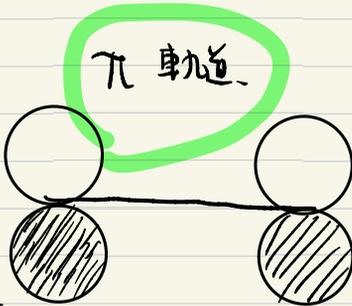
σ 軌道



分子軸での回転に対して
軌道が不変

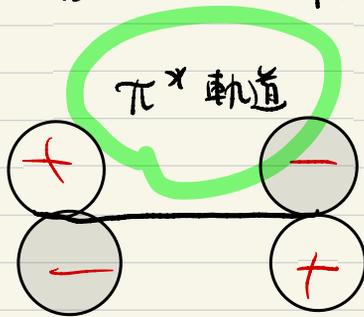


これも不変、反結合性には*をつける



分子軸での180°回転に対して
符号が出る以外は不変

(例) $\psi_{2p_x} + \psi_{2p_x}$



分子軸での180°回転に対して
符号が出る以外は不変、これも不変、
反結合性なので π^* と * を
つけることもある。

(例) $\psi_{2p_x} - \psi_{2p_x}$

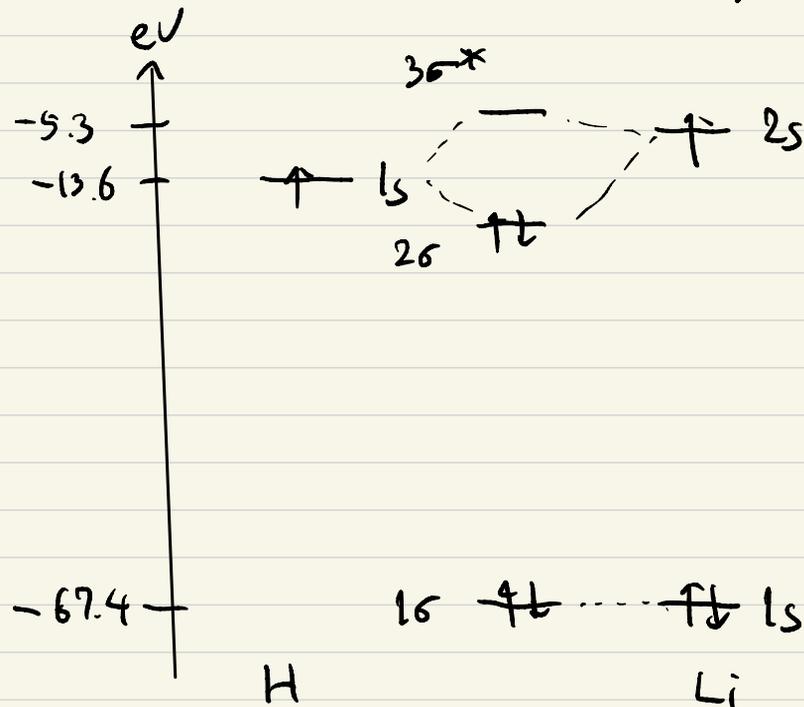
13.41
)
13.43

★原子軌道の表

表 B.3 原子の軌道エネルギー^{a)}

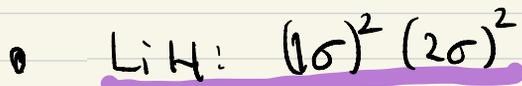
Z	原子	1s	2s	2p	3s	3p	3d
1	H	-13.606					
2	He	-24.981					
3	Li	-67.423	-5.3417				
4	Be	-128.79	-8.4167				
5	B	-209.40	-13.462	-8.4330			
6	C	-308.20	-19.201	-11.794			
7	N	-425.30	-25.724	-15.446			
8	O	-562.44	-33.860	-17.195			
9	F	-717.93	-42.791	-19.865			
10	Ne	-891.79	-52.530	-23.141			
11	Na	-1101.5	-76.112	-41.311	-4.9553		
12	Mg	-1334.3	-102.52	-62.101	-6.8846		
13	Al	-1591.9	-133.63	-87.576	-10.705	-5.7145	
14	Si	-1872.5	-167.53	-115.81	-14.692	-8.0820	
15	P	-2176.1	-204.39	-146.97	-18.950	-10.656	
16	S	-2503.6	-245.03	-181.84	-23.936	-11.903	
17	Cl	-2854.0	-288.66	-219.67	-29.201	-13.783	
18	Ar	-3227.6	-335.31	-260.46	-34.761	-16.082	

水素化リチウムの電子構造 (教科) p.175

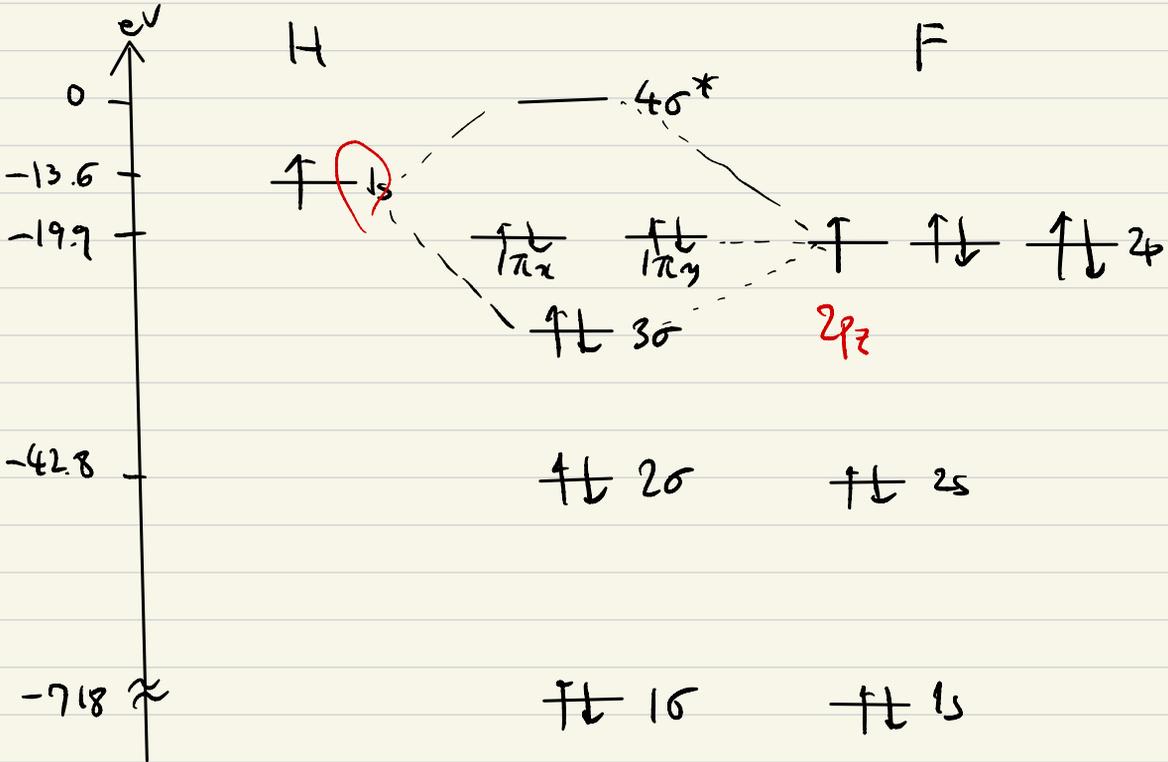


① Hの1sとLiの2sの軌道エネルギーが近く、まじりやすい。

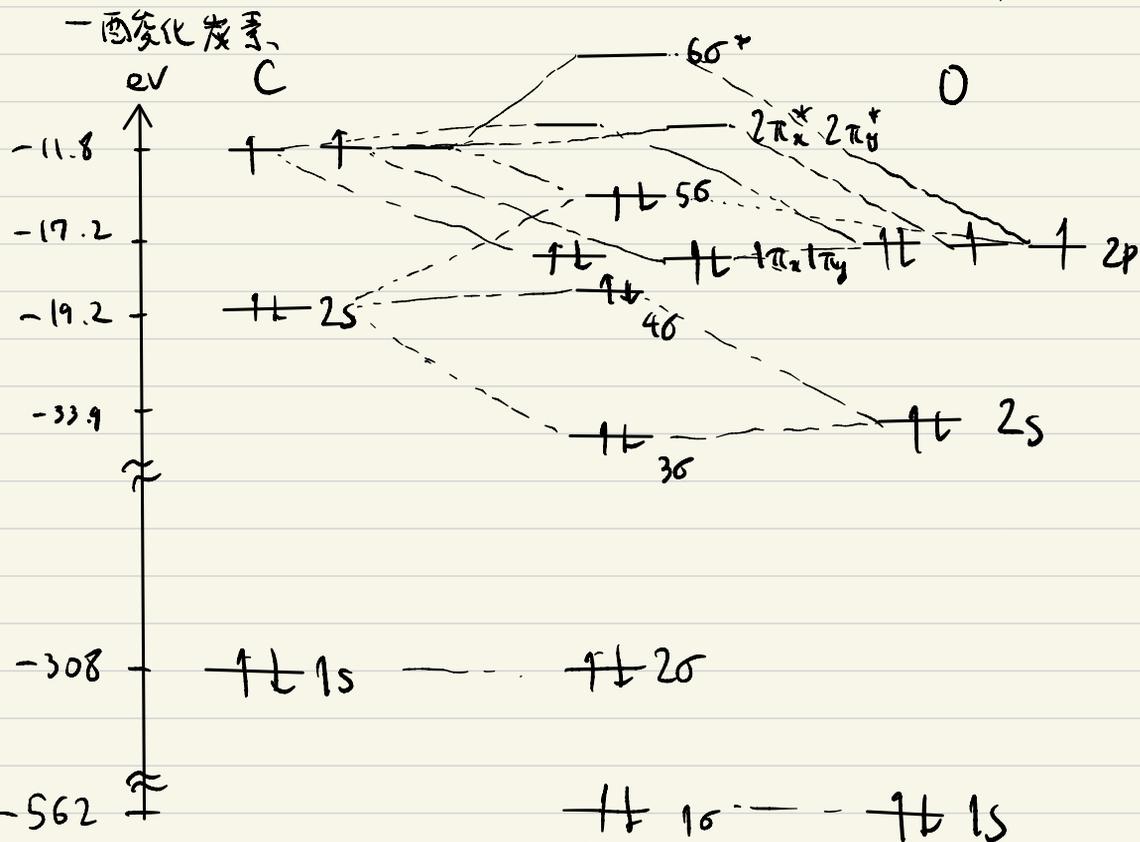
② Hの1sとLiの1sは、軌道エネルギー差が大きく、ほとんどまじりません。



フッ化水素



- Fの 1s, 2s 軌道は、水素の 1s 軌道とエネルギー差が大きいので混ざらない
- Fの 2p_x 2p_y 軌道と水素の 1s 軌道は対称性があわないので混ざらない
- Fの 2p_z 軌道と水素の 1s 軌道は、対称性があるから、エネルギー差が小さく、この方から 3σ 軌道が形成される。 +4σ*
- HF: $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2$



- ① 二酸化炭素の $1s$ と軌道エネルギーの近い炭素の軌道は近いのでこのまま。
- ② 炭素の $1s$ と軌道エネルギーの近い酸素の軌道は近いのでこのまま。
- ③ 二酸化炭素の $2s$ と炭素の $2s$ は、 $3\sigma, 4\sigma$ を作る。
- ④ 炭素の $2s, 2p_z$ と二酸化炭素の $2p_z$ は、 5σ を作る。その分、 4σ が下がる。

$$(O): (1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2 (5\sigma)^2$$

構造化学 11 回目 Quiz 中田 (maho@riken.jp)

1. 化学結合を考えるとときに分子軌道を考えるが、こういった近似的な考えを考えると分子軌道の概念が出てくるか説明せよ。
2. 2つの原子を無限遠に離し、近づけることを、化学結合を分子軌道の概念を使って考えよう。
 - 2-1. 2つの原子軌道が線形結合をとる。それを理論的に解析するための式を書き、説明せよ。
 - 2-2 軌道エネルギーが同じ、2つの軌道が線形結合を取ること考えた場合、軌道エネルギーはどのように変化するか。
 - 2-3 軌道エネルギーが違う、2つの軌道が線形結合を取ること考えた場合、軌道エネルギーはどのように変化するか。
 - 2-3 軌道エネルギーが近いのに関わらず2つの軌道が線形結合を取らない場合がある。その例をあげ、説明せよ。
3. 2原子分子 HF について化学結合を議論せよ。軌道エネルギーは教科書 p.225 表 B.3 を参照せよ。
4. 感想、コメント、要望など(コメント返し 100%保証)

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

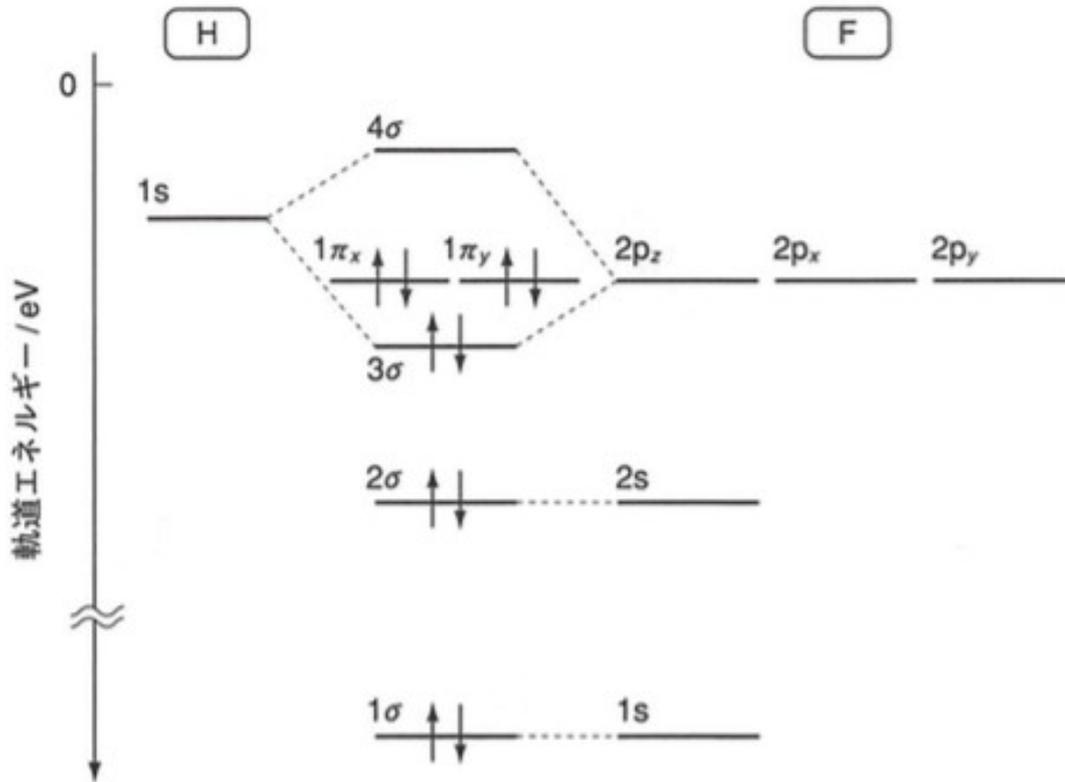


図 10.6 フッ化水素分子の電子配置

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.