化学基礎論D

第5回

量子力学に基づく化学結合の記述

① VB法　　原子価結合法　Valence Bond theory

(Heitlar-London の方法)

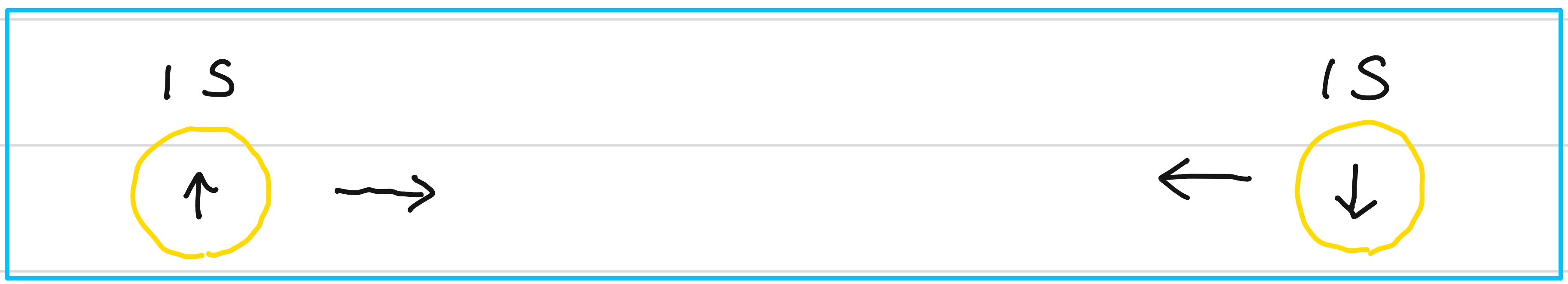
古典的原子価、Lewis 構造との対応が明確

② MO法　　分子軌道法　Molecular Orbital theory

4-2 原子価結合法　VB法　Valence Bond theory

$\boxed{1}$ VB法による H_2 分子の記述

2つのはなれたH原子



χ_A に
αスピンの電子

接近すると

χ_B に
βスピンの電子

$|\chi_A \bar{\chi}_B|$

βスピンの意味

Slater行列式を表す.

単なる積でなく、電子の交換に対して反対称
になるようにつくられた式 $\frac{1}{\sqrt{2}}\{\chi_A(1)\bar{\chi}_B(2)-\chi_A(2)\bar{\chi}_B(1)\}$

共鳴

$$\uparrow\ \downarrow \quad \longleftrightarrow \quad \downarrow\ \uparrow$$

$$|\chi_A \bar{\chi}_B| \qquad\qquad |\bar{\chi}_A \chi_B|$$

$$\downarrow$$

2つの等価な状態の線形結合がつくられる。

エネルギー

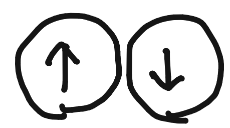
$$\Psi_- = \{|\chi_A \bar{\chi}_B| - |\bar{\chi}_A \chi_B|\}/\sqrt{2}$$ 低 ← この状態が安定になる = 結合ができる

$$\Psi_+ = \{|\chi_A \bar{\chi}_B| + |\bar{\chi}_A \chi_B|\}/\sqrt{2}$$ 高

VB法によるH_2分子の最安定電子状態の波動関数（基底状態）

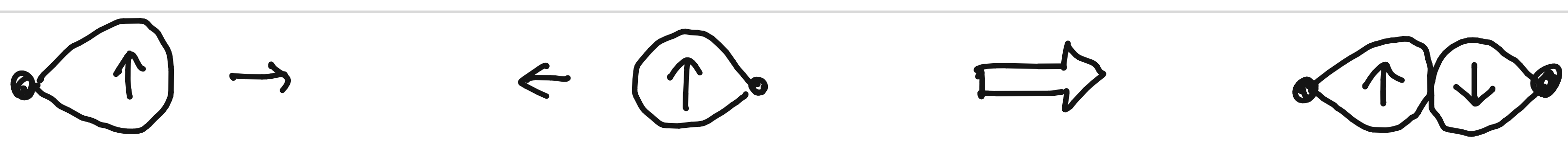
$$\Psi_- = \{|\chi_A \bar{\chi}_B| - |\bar{\chi}_A \chi_B|\}/\sqrt{2} \qquad \text{―― 式①}$$

「電子が対を作って結合ができる」 ＝ 「２つの電子が上式の状態を形成する」



VB法の要点

@ 他の共有結合の記述にも同じ考え方を用いる



χ_A χ_B $\{|\chi_A \bar{\chi}_B| - |\bar{\chi}_A \chi_B|\}/\sqrt{2}$

$\boxed{2}$ 多原子分子のVB法による記述

例 CH_4

「昇位」 $C : (1s)^2(2s)^2(2p)^2 \xrightarrow{2s^1 \to 2p^1} (1s)^2(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1$

エネルギーが高いが
結合できる電子数が増える

「混成」 $\longrightarrow (1s)^2(sp^3)^4$

$\downarrow$

sp^3 軌道中の電子がそれぞれ
H原子の電子と対をつくる

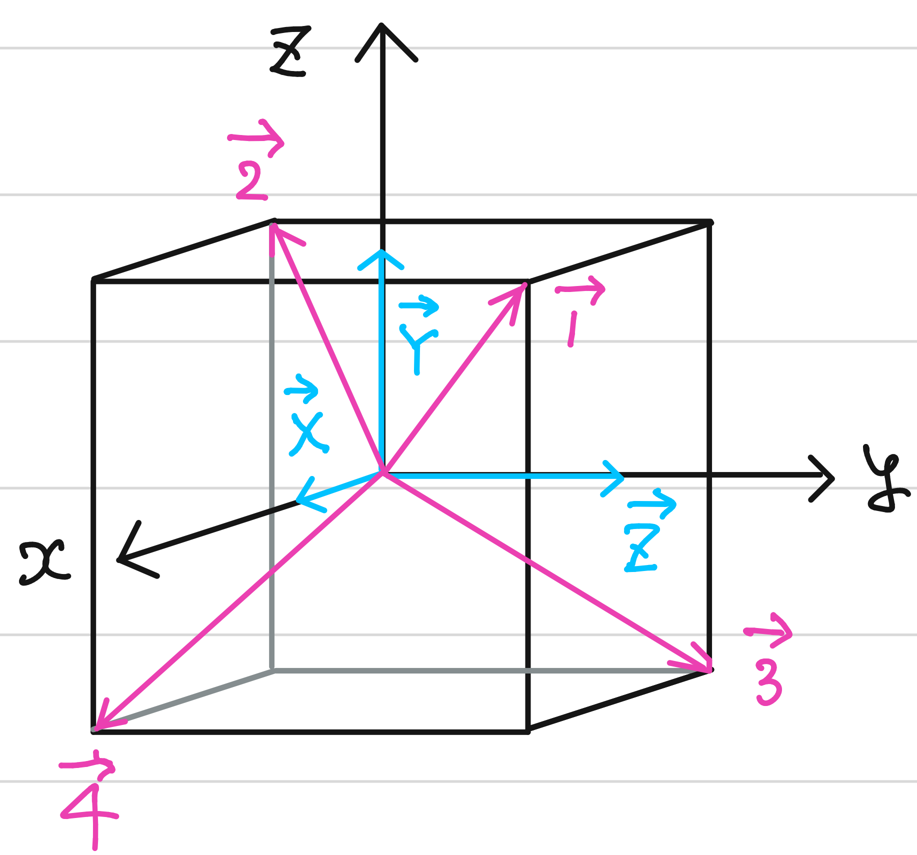
(1) sp^3 混成　　AX_4 タイプ　　CH_4, NH_3, OH_2

$$\chi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) = \frac{1}{2}(s + p_1)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) = \frac{1}{2}(s + p_2)$$

$$\chi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) = \frac{1}{2}(s + p_3)$$

$$\chi_4 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) = \frac{1}{2}(s + p_4)$$



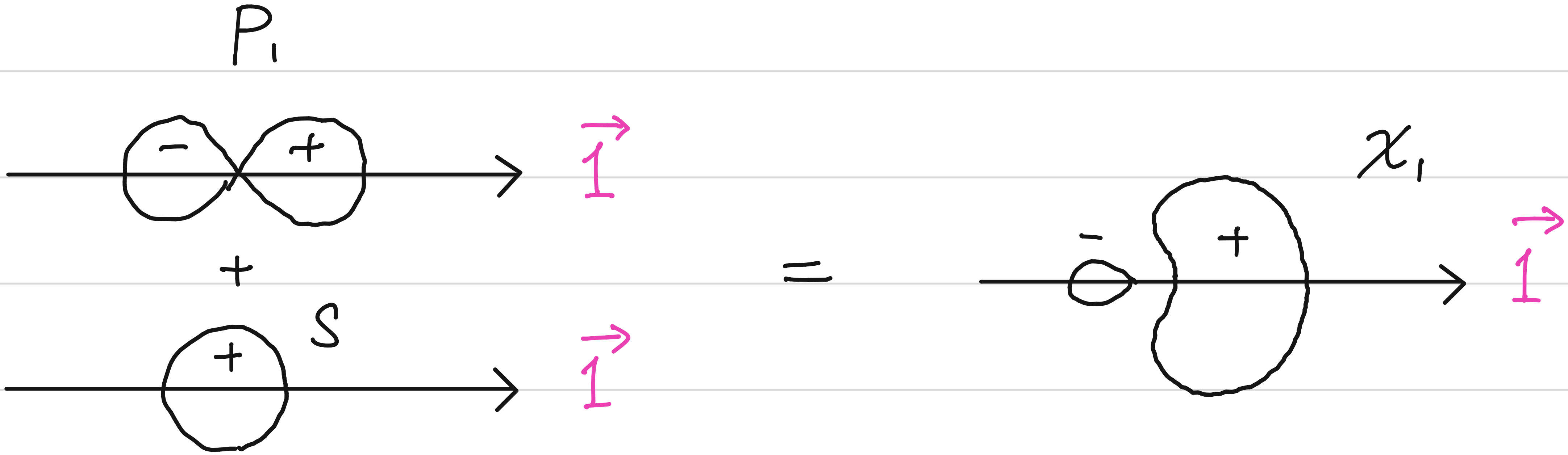
$$\vec{1} = +\vec{X} + \vec{Y} + \vec{Z} \approx P_1$$

$$\vec{2} = -\vec{X} - \vec{Y} + \vec{Z} \approx P_2$$

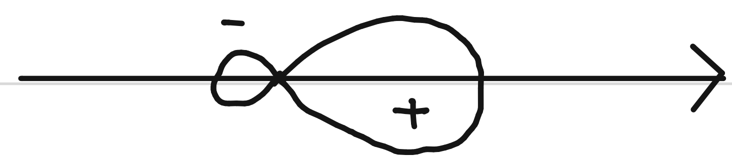
$$\vec{3} = -\vec{X} + \vec{Y} - \vec{Z} \approx P_3$$

$$\vec{4} = +\vec{X} - \vec{Y} - \vec{Z} \approx P_4$$

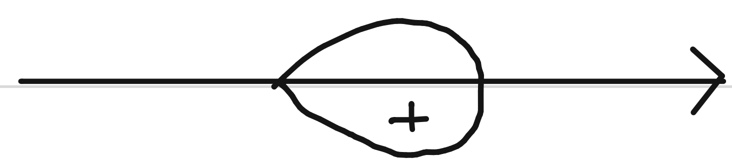
軌道の形状

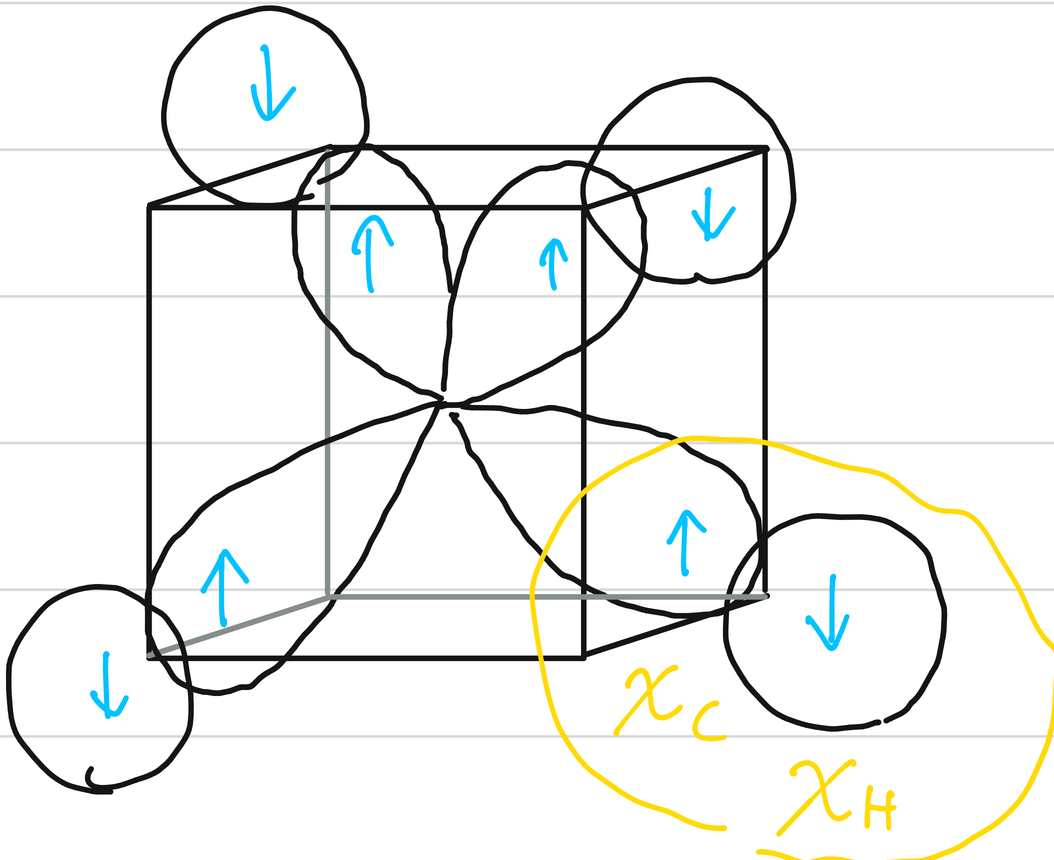


略記法



さらに略



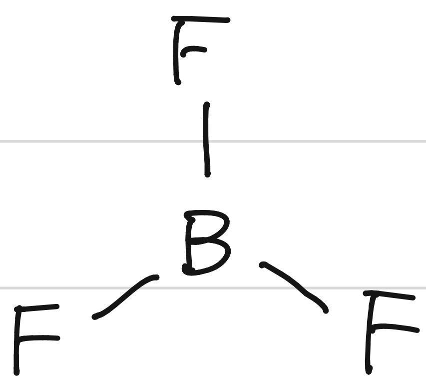


この部分が式①で表わされる

$$= \{ |x_C \, \bar{x}_H| - |\bar{x}_C \, x_H| \} / \sqrt{2}$$

"↑↓"はこの式を意味する

(2) sp^2 混成　AX_3 タイプ　平面三角形



B : $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$

$\downarrow$ 昇位

$(1s)^2(2s)^1(2p)^2$

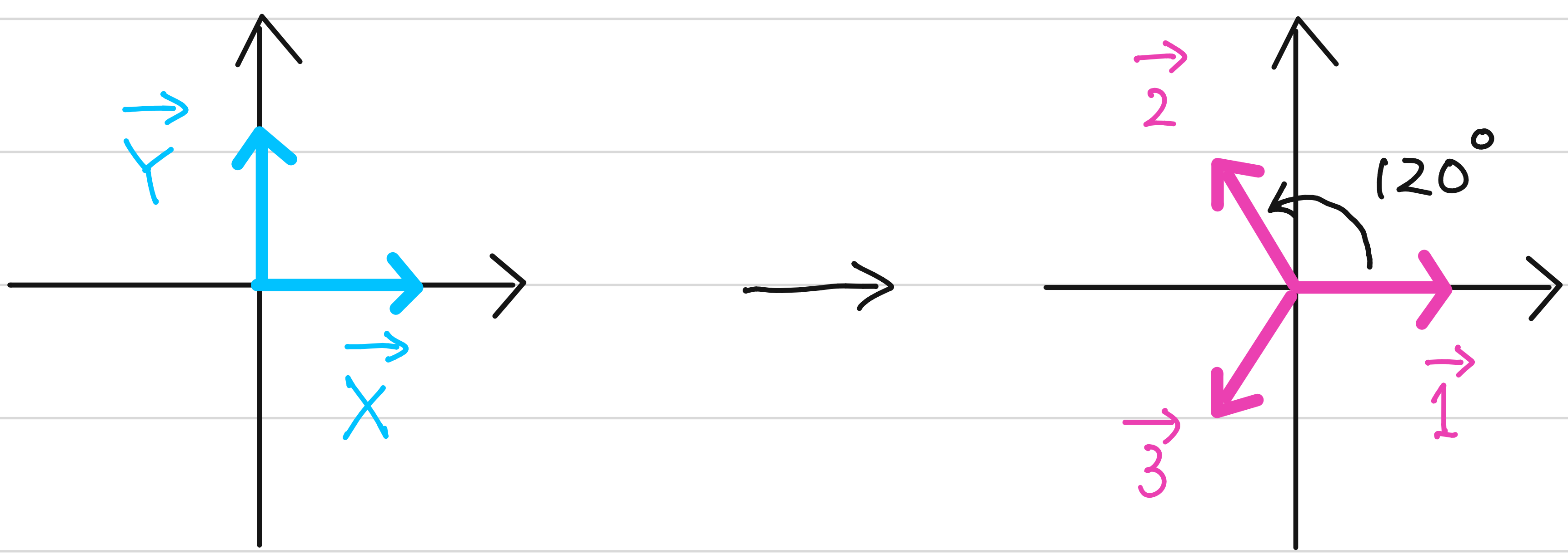
$\downarrow$ 混成

$(1s)^2(sp^2)^3$

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ s + \sqrt{2}\, p_x \}$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ s + \sqrt{2} \left(-\frac{1}{2} p_x + \frac{\sqrt{3}}{2} p_y \right) \}$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ s + \sqrt{2} \left(-\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y \right) \}$$

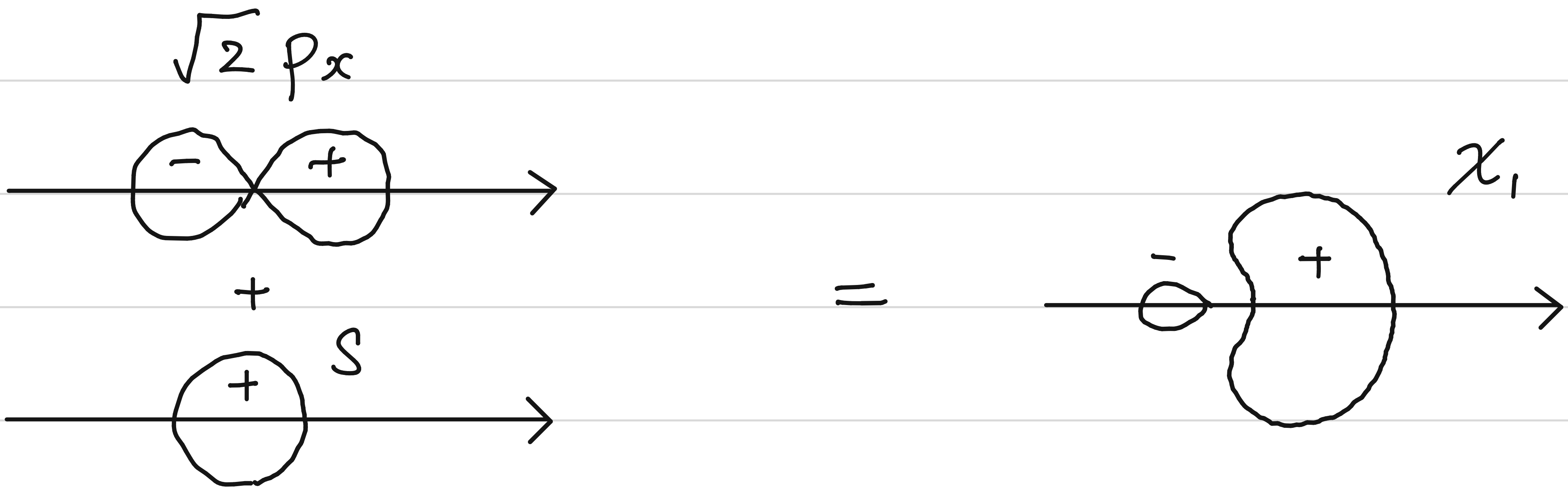


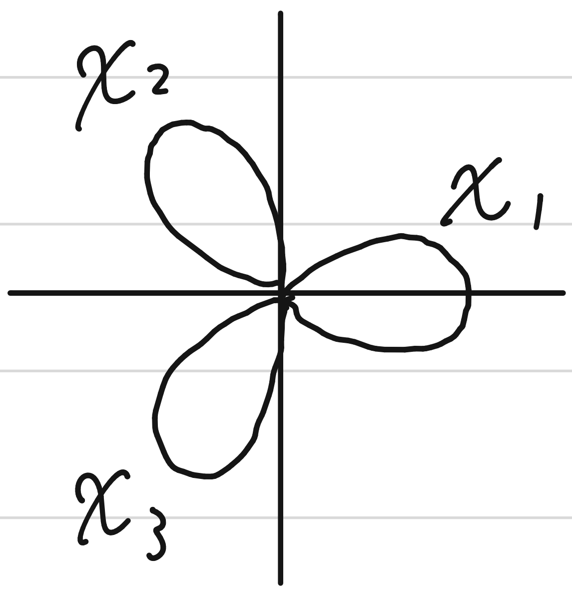
$$\vec{1} = \vec{X}$$

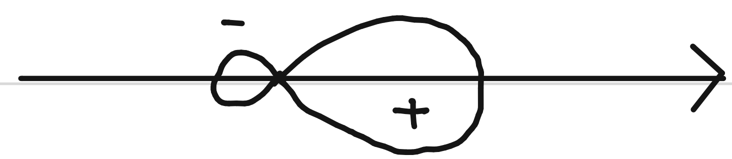
$$\vec{2} = -\frac{1}{2}\vec{X} + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{Y}$$

$$\vec{3} = -\frac{1}{2}\vec{X} - \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{Y}$$

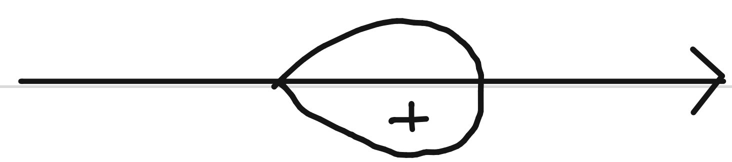
軌道の形状





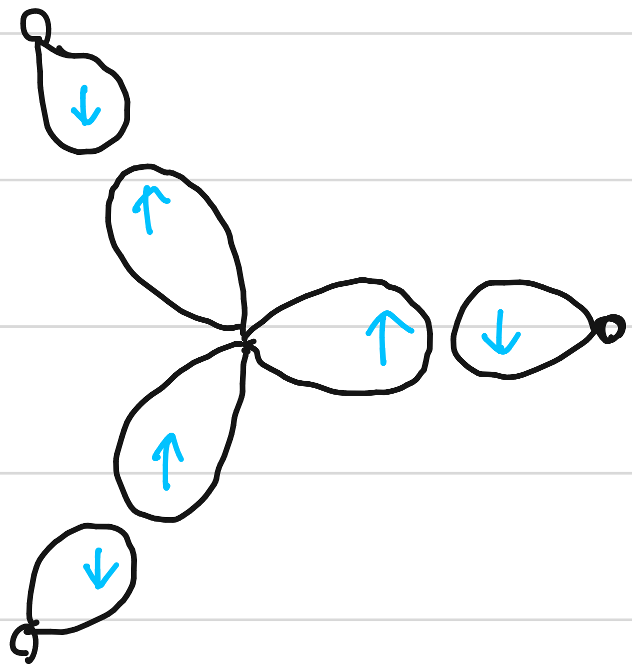


略記法



さらに略

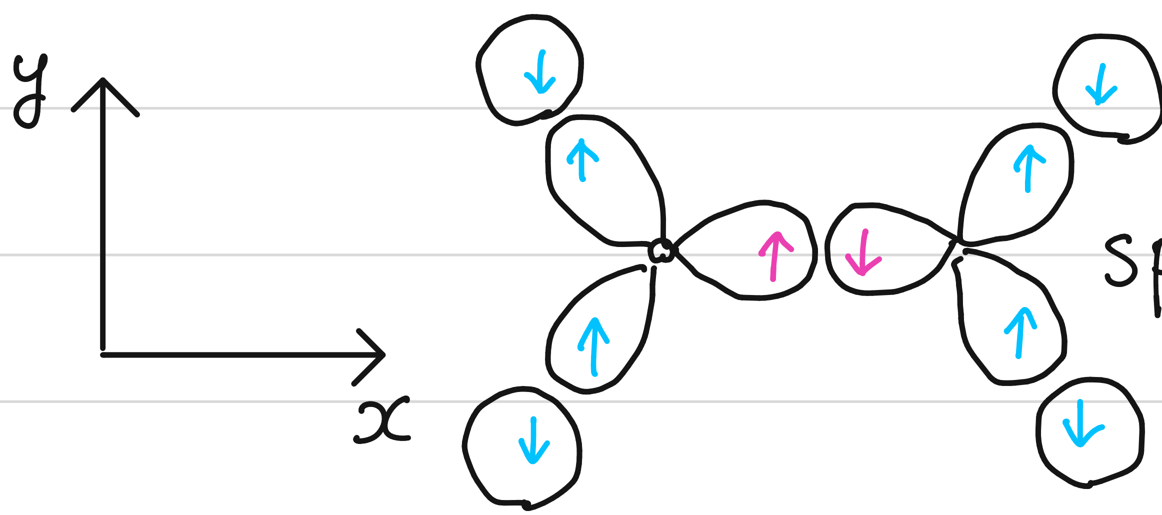
BF_3



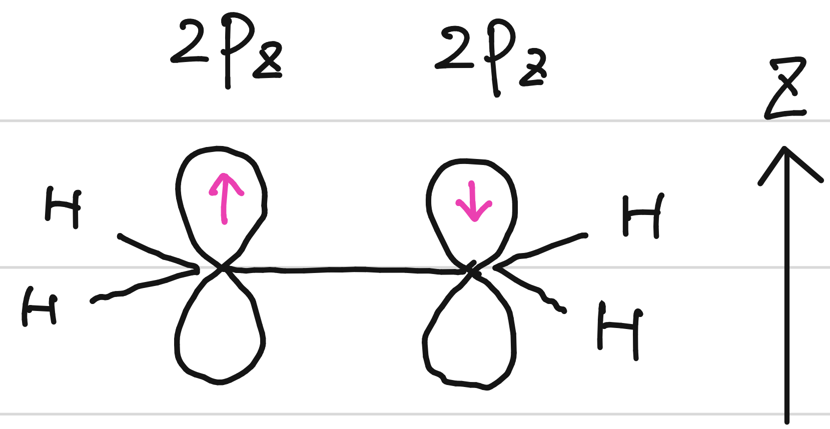
それぞれの電子対は式①で表される

$$= \{ |\chi_A \bar{\chi}_B| - |\bar{\chi}_A \chi_B| \} / \sqrt{2}$$

C_2H_4



sp^2

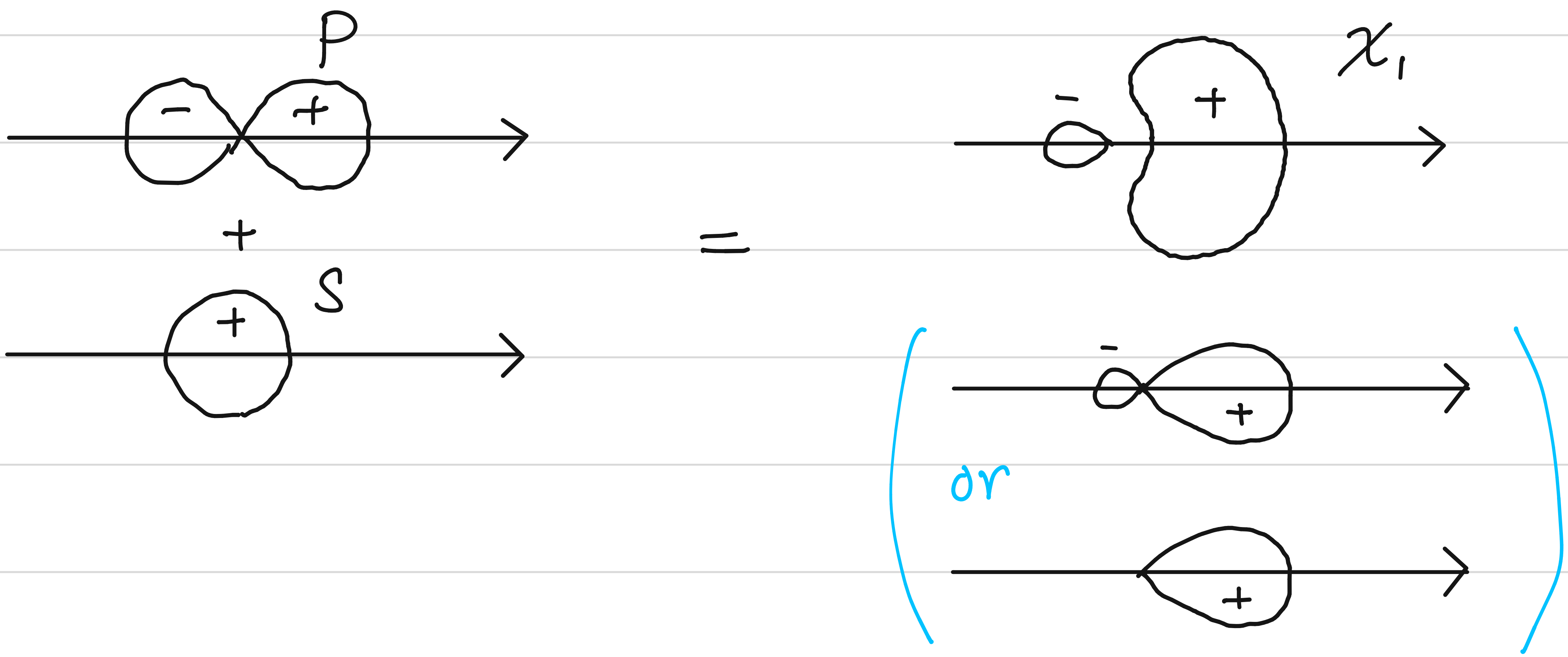


π結合

(3) sp 混成　　AX_2 タイプ　　直線分子

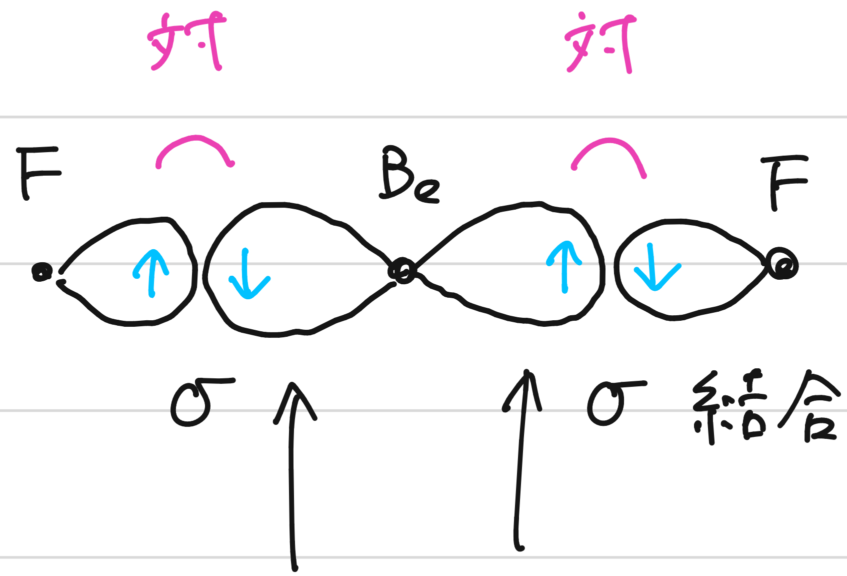
BeF_2　　Be : $(1s)^2(2s)^2 \longrightarrow (1s)^2(sp)^2$

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s+p)$$
$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s-p)$$



BeF_2

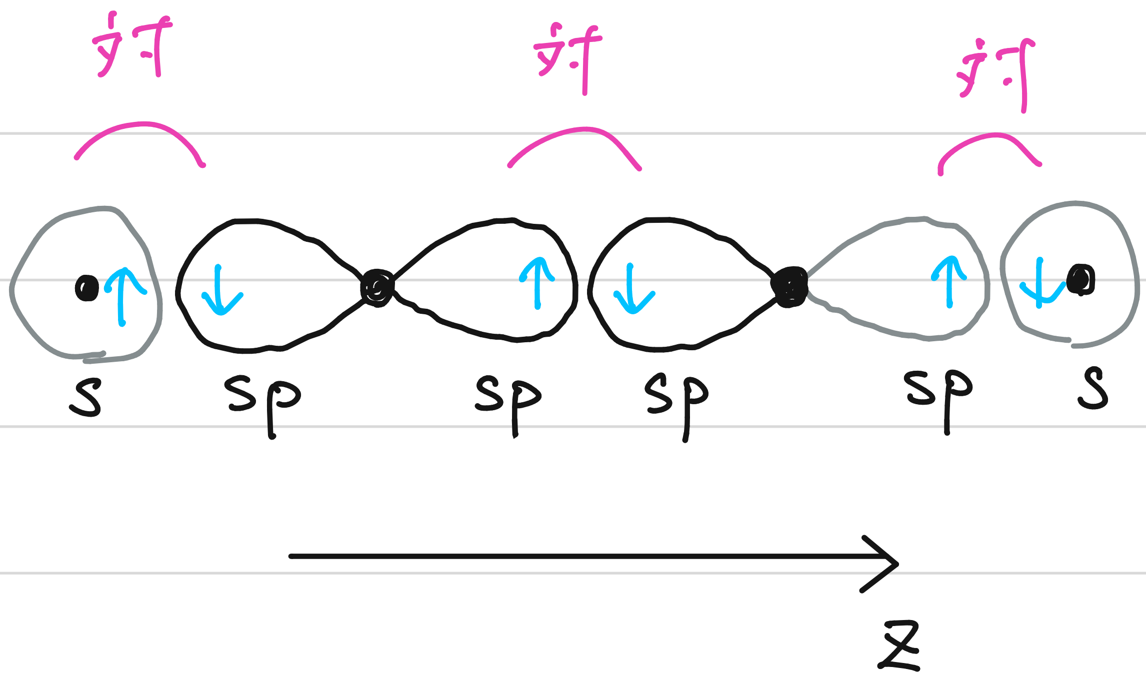
$F - Be - F$

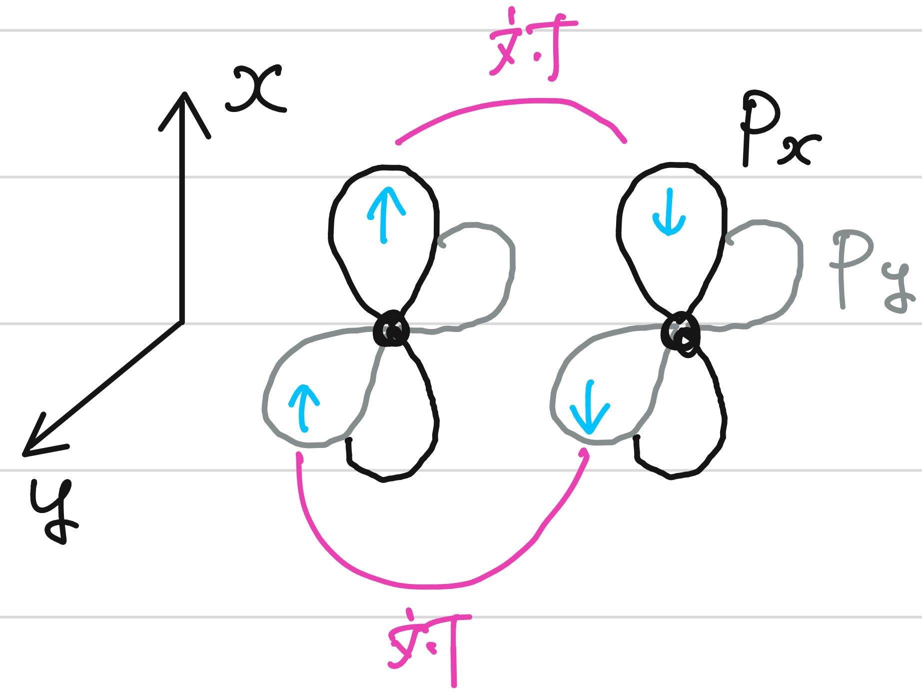


x_2 x_1

それぞれ sp 混成軌道

C_2H_2 　　 H−C≡C−H

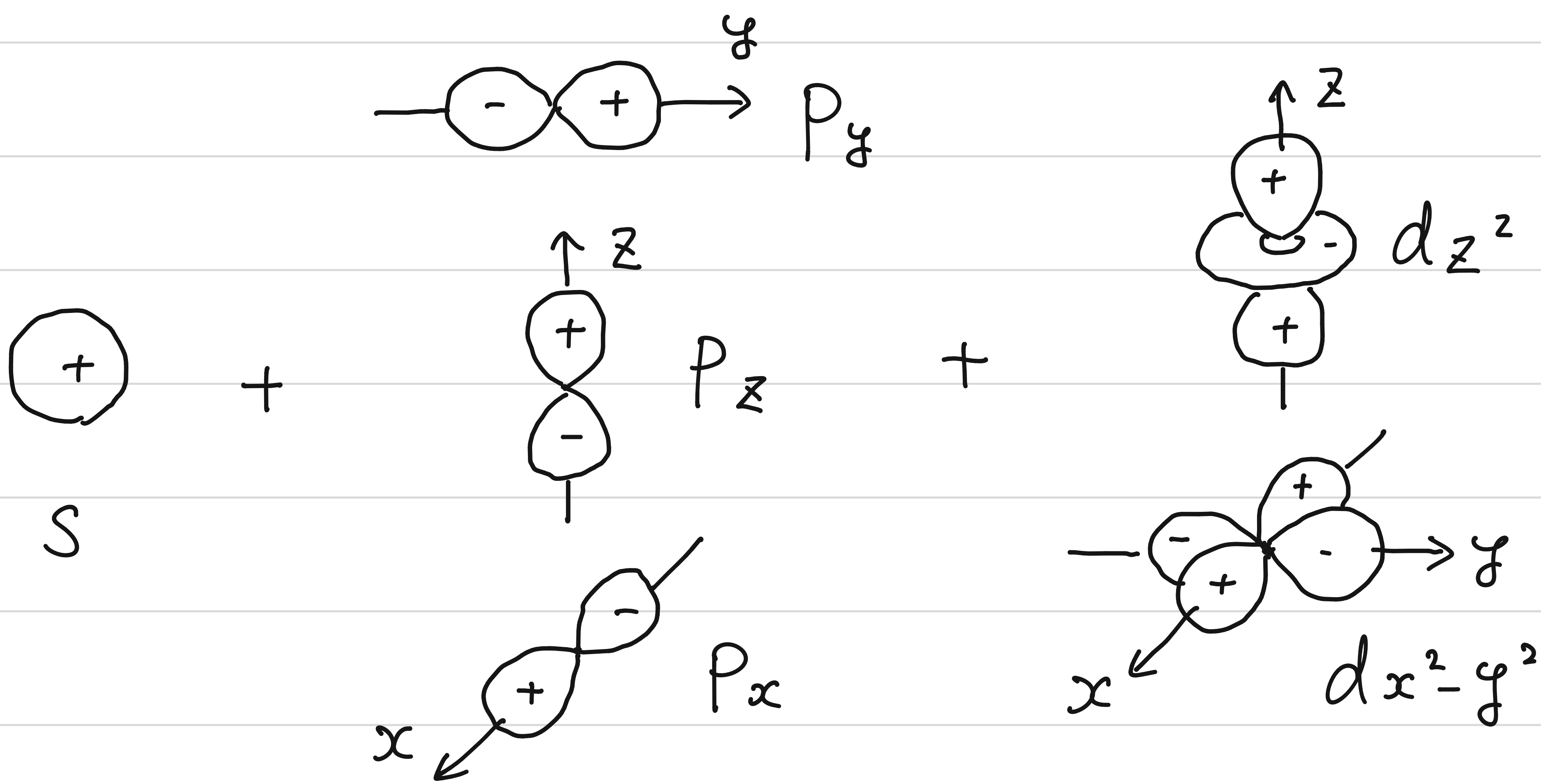




σ結合　　　　π結合 × 2

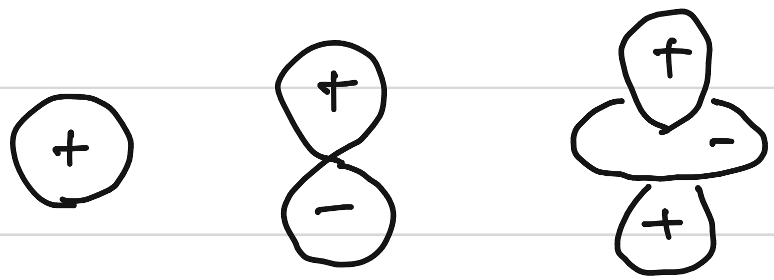
(4) sp^3d^2 混成　AX_6 タイプ　6本の σ 結合

「六配位」八面体構造

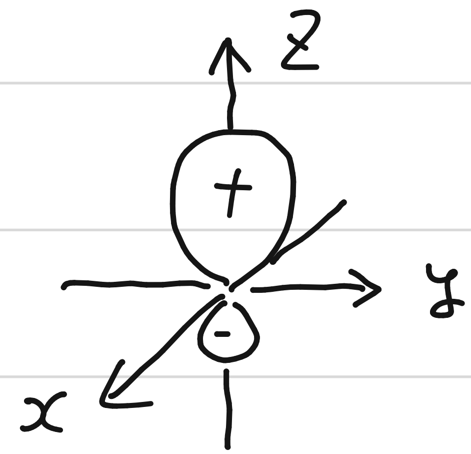


x, y, z 軸方向に
伸びる d 軌道

$$\chi_{+z} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left\{ s + \sqrt{3}\, p_z + \sqrt{2}\, d_{z^2} \right\}$$



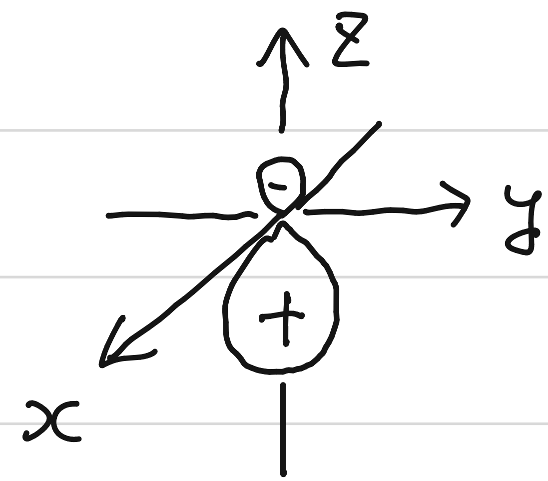
=



$$(1)^2 \quad (\sqrt{3})^2 \quad (\sqrt{2})^2$$

$$1 \quad : \quad 3 \quad : \quad 2$$

係数の二乗の比 $= s^1 p^3 d^2$



$$\chi_{-z} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left\{ s - \sqrt{3}\, p_z + \sqrt{2}\, d_{z^2} \right\}$$

$$\chi_{\pm x} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left\{ s \pm \sqrt{3}\, p_x + \sqrt{2}\, d_{x^2} \right\}$$

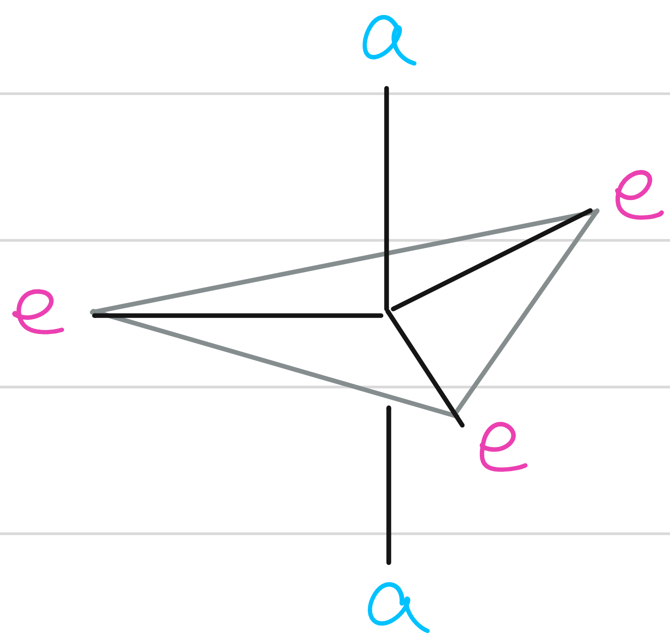
$$= \left(\frac{\sqrt{3}}{2} d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} d_{z^2} \right)$$

$$\chi_{\pm y} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left\{ s \pm \sqrt{3}\, p_y + \sqrt{2}\, d_{y^2} \right\}$$

$$= \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} d_{z^2} \right)$$

(5) sp^3d 混成　　AX_5 タイプ　　5本の σ 結合　　PCl_5

「5配位」

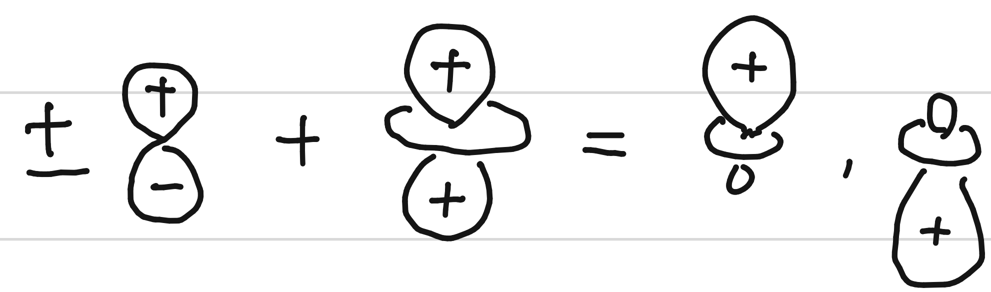


垂直方向 axial
水平方向 equatorial
は等価でない

$\left.\begin{array}{l}\chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3\end{array}\right\}$ sp^2 と同じ式 (s, p_x, p_y から作られる)

$$\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(+p_z + d_{z^2})$$

$$\chi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-p_z + d_{z^2})$$



z方向に伸びた軌道から作られる

宿題

1 教科書 132 ~ 140 ページを読む

2 復習問題 4.5B, 4.6B, 4.7B, 4.8B
を解き, CLE から提出せよ.