

化学基礎論 D

第6回

量子力学に基づく結合の記述

① VB法 原子価結合法 Valence Bond theory

古典的原子価との対応

② MO法 分子軌道法 Molecular Orbital theory

4-3 分子軌道法 MO法 Molecular Orbital theory

分子中で「電子を分子全体に広がった軌道に入れる」
という考え方 MO



VB法では「電子を原子に局在した軌道に入れる」
AO Atomic Orbital

MO法とVB法の考え方の違いに注意

分子軌道は 原子軌道の 線形結合で 作られる。

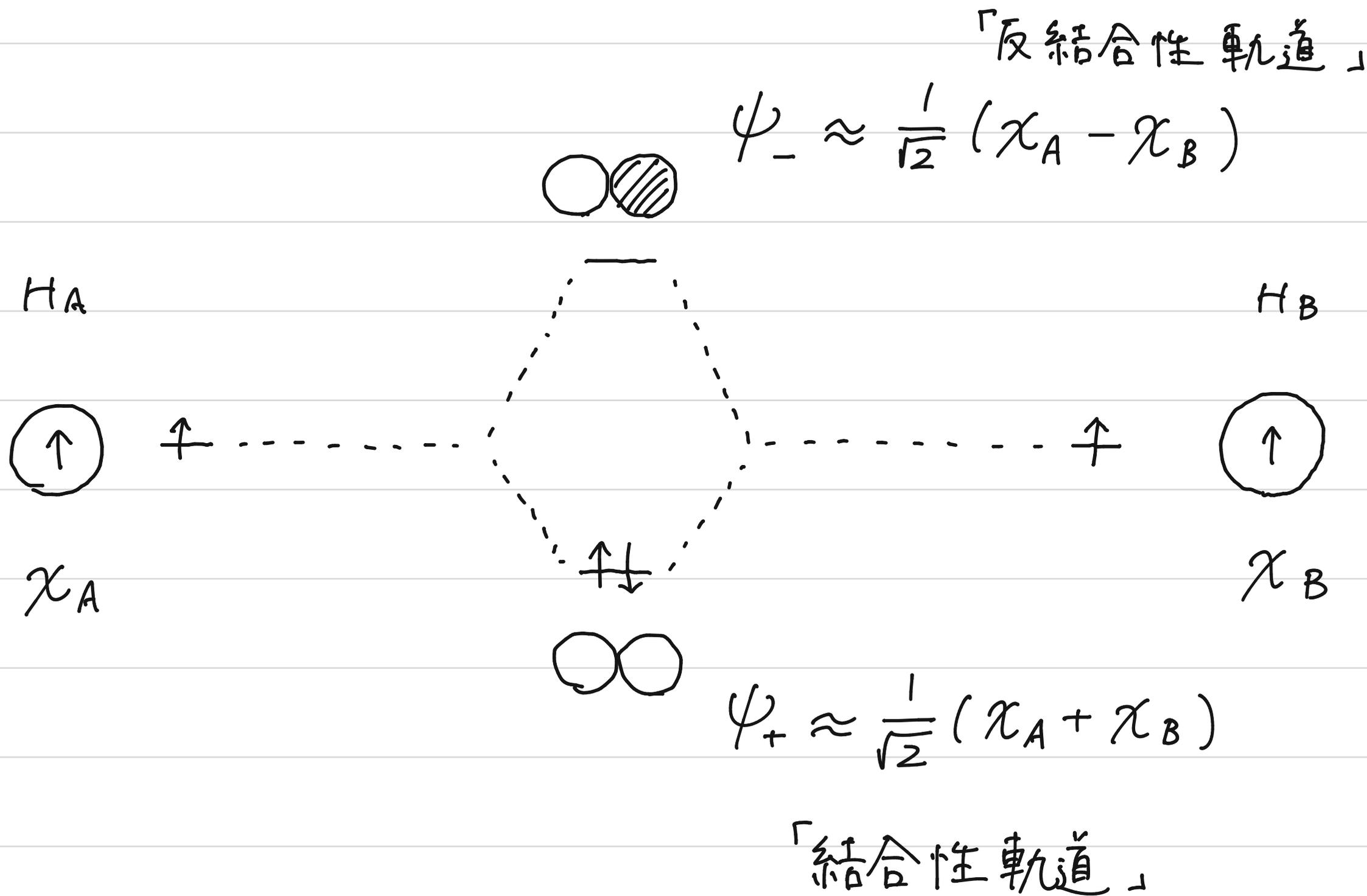
MO

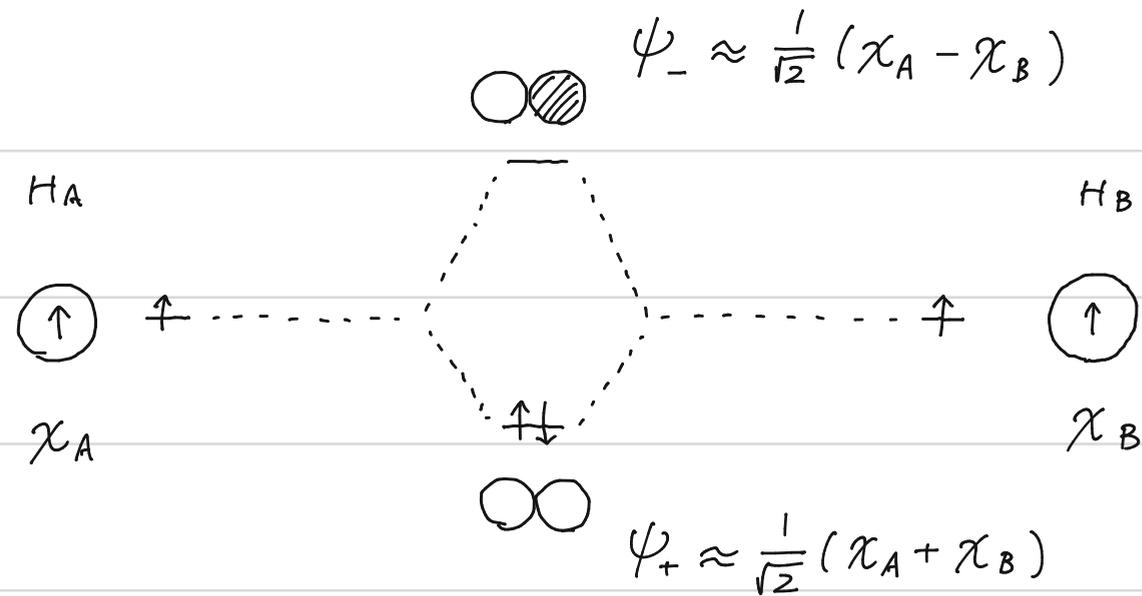
AO

Linear Combination

"LCAO-MO"

(1) H₂ 分子の形成

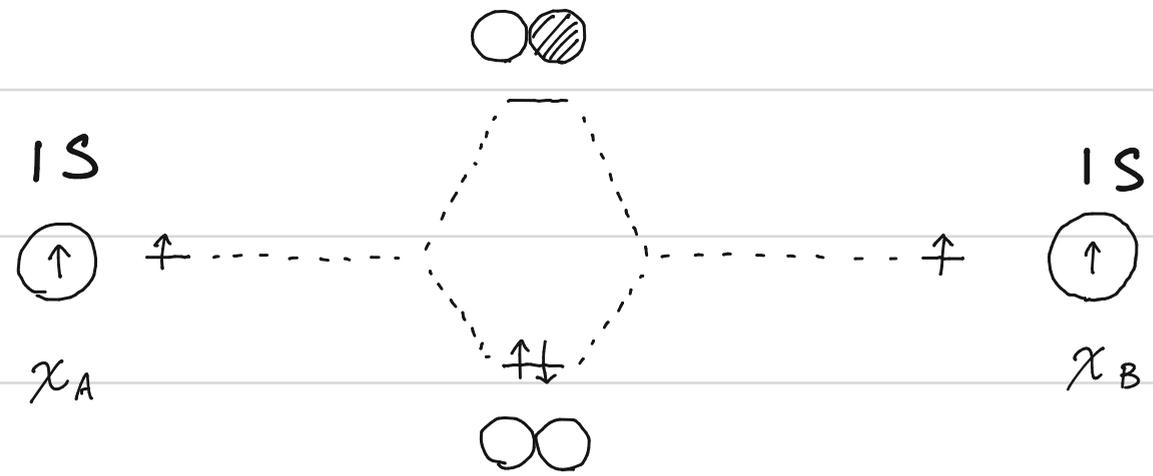




2つのAO (χ_A と χ_B) が近づくと 相互作用して
 新たな2つのMOができる。

→ 2つの電子は元のAOより低いエネルギーを持つMO
 (ψ_+)に入る。

→ H_2 分子の方が2つのH原子よりも低エネルギーになる
 ⇒ 「結合ができる」 安定



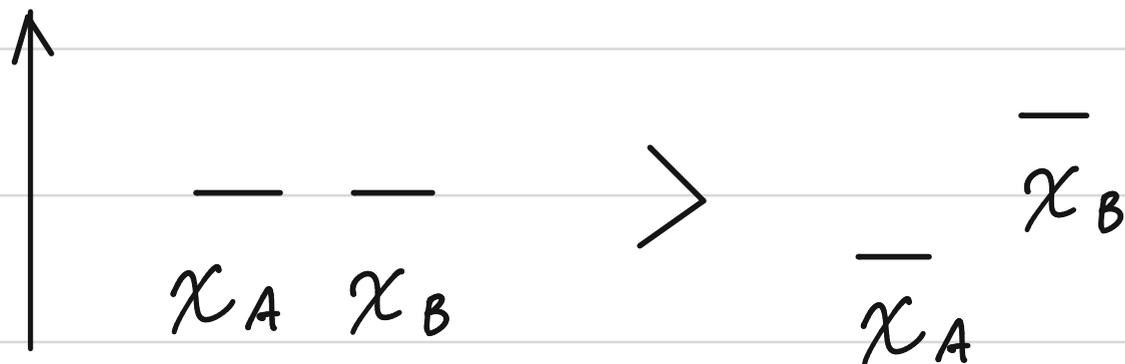
どのような場合に原子軌道間に相互作用が生じるのか？

(2) 軌道間相互作用

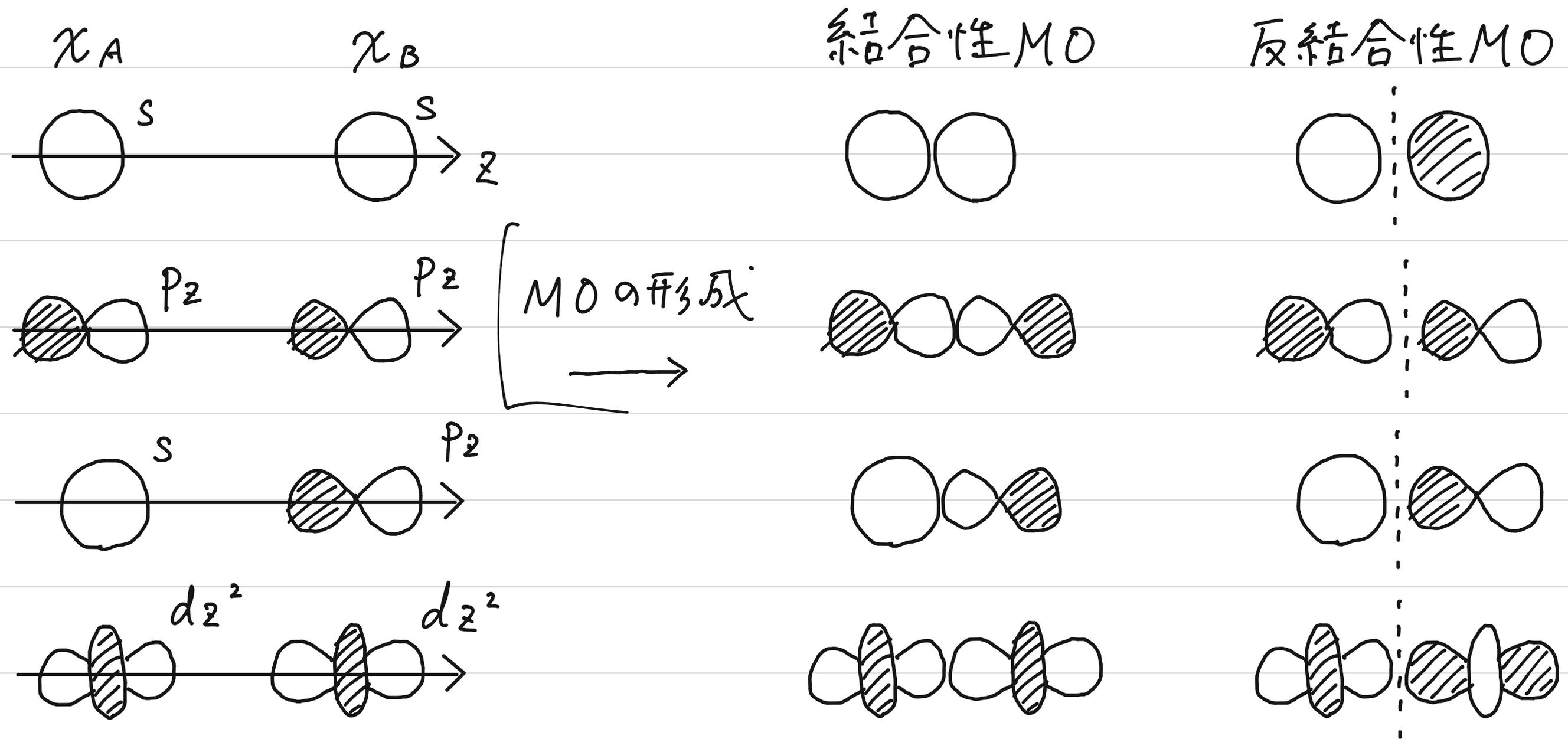
- ① 重なり積分が大きいほど大きい
(ゼロだと相互作用しない)

$$\int_{\text{全空間}} \chi_A(r) \chi_B(r) dr \quad \left(\int dr = \iiint dx dy dz \right)$$

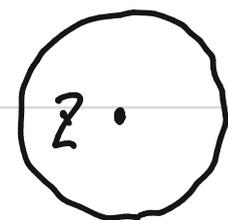
- ② χ_A と χ_B のエネルギーが近いほど大きい

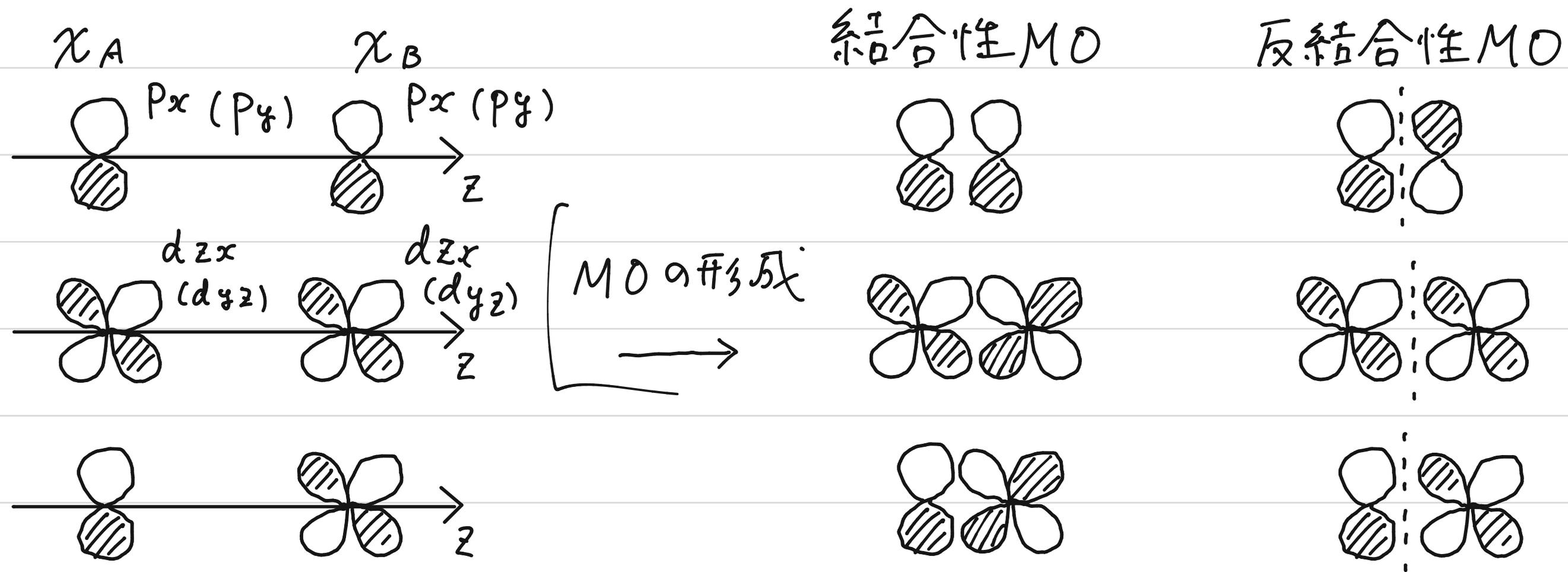


○ どのようなとき 重なり積分が 生じるか (ゼロ以外の値をとるか) ?

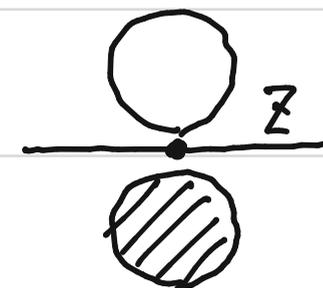


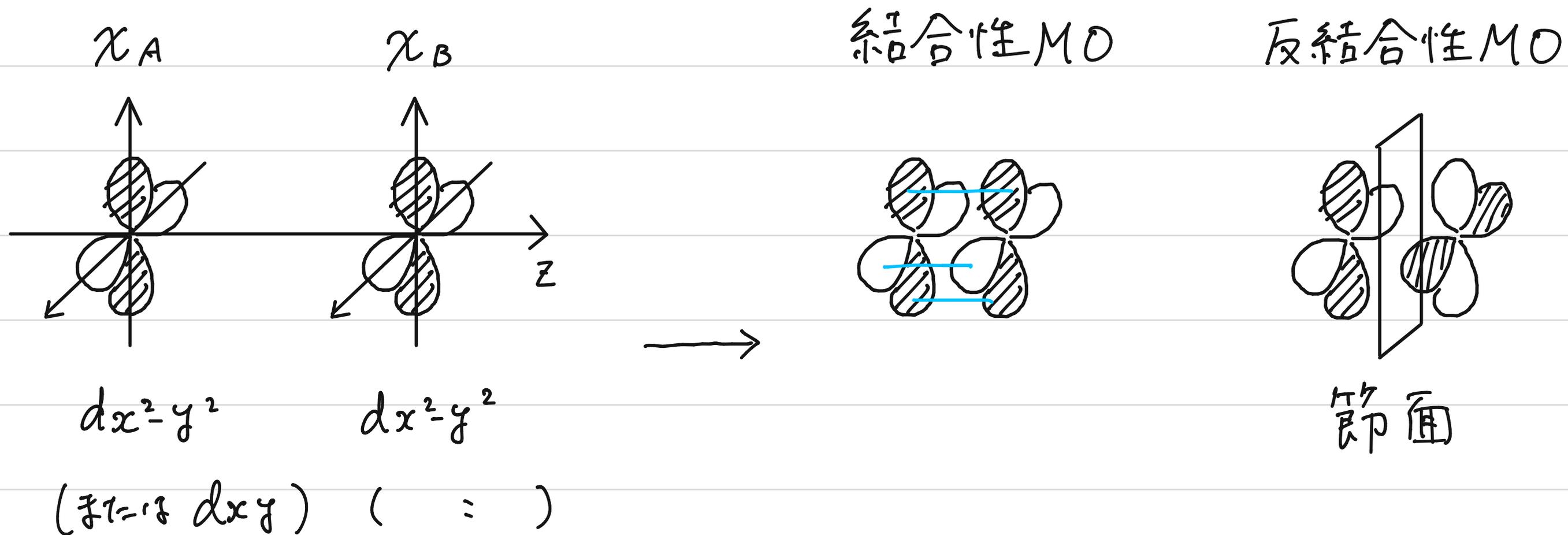
これらの場合すべて σ 軌道が生じる。
z軸から見ると円状





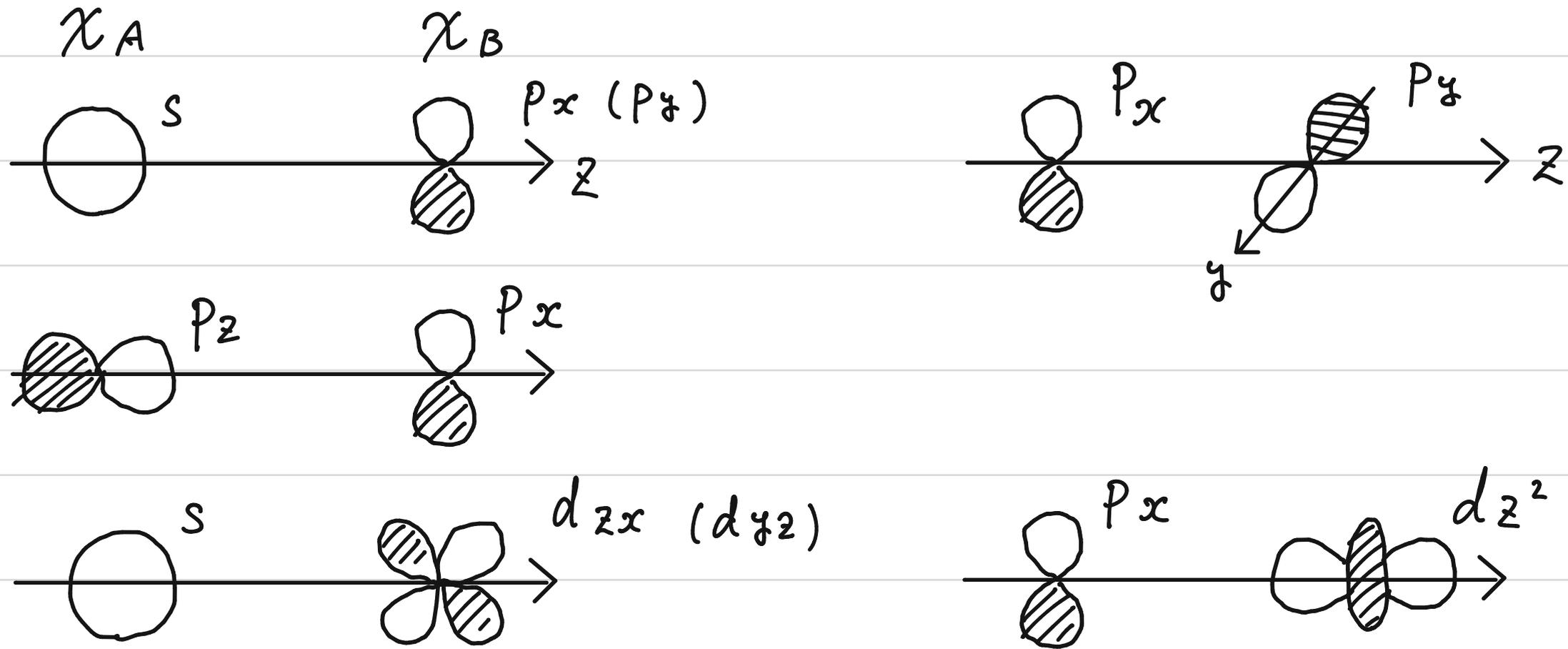
これらの場合すべて π 軌道が生じる。
 z軸から見ると節を1つ持つ





この場合 軌道が生じる。
 z軸から見ると節を2つ持つ

○ どのようなとき 重なり積分がゼロになるか？

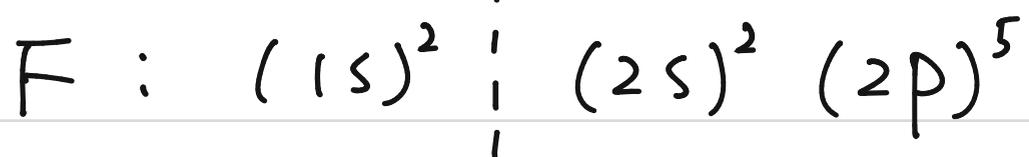
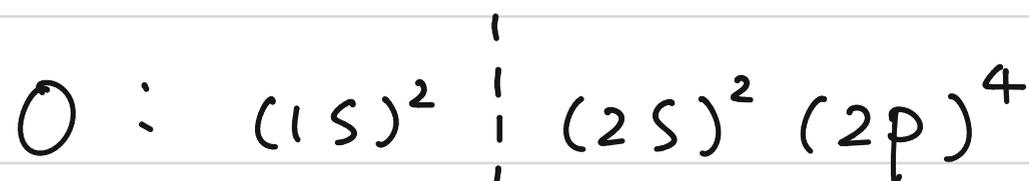


z軸まわりの回転対称性が異なるとき

→ 相互作用しない.

(3) 等核 2 原子分子 (第 2 周期 $\text{Li}_2 \sim \text{F}_2$)

◦ O_2, F_2 の場合



価電子が入る軌道が MO をつくる.

↑
内殻軌道 = 小さい = 重なり積分が小さい



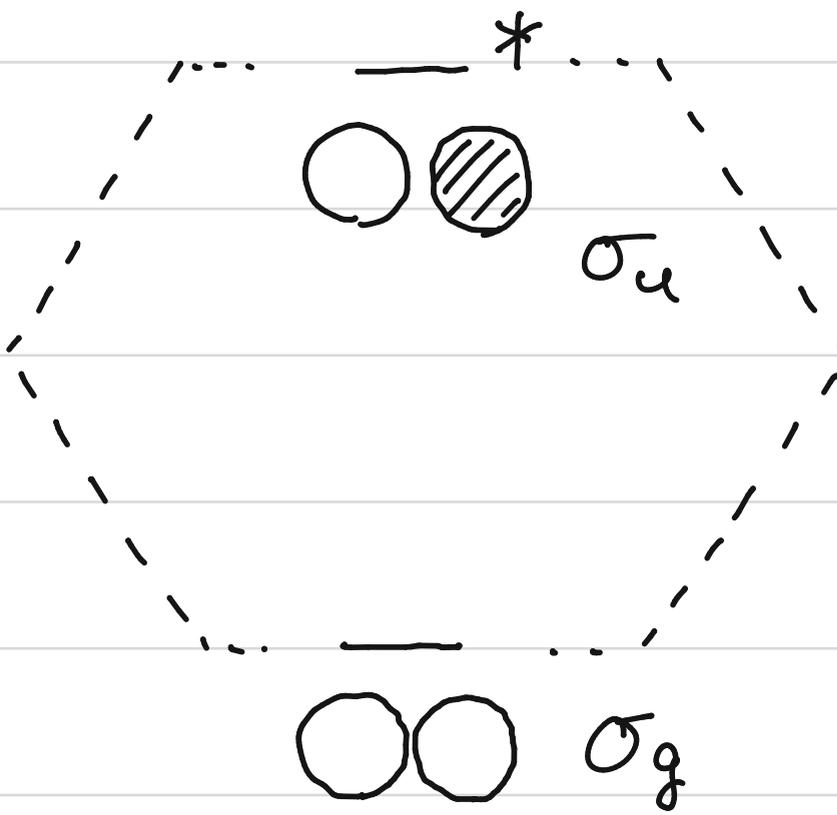
原子に局在したままと考えるよい

2p — — —

— — — 2p

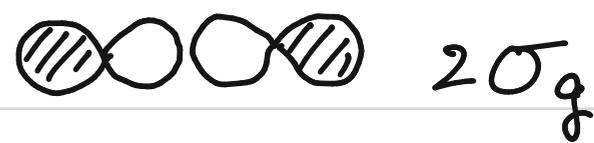
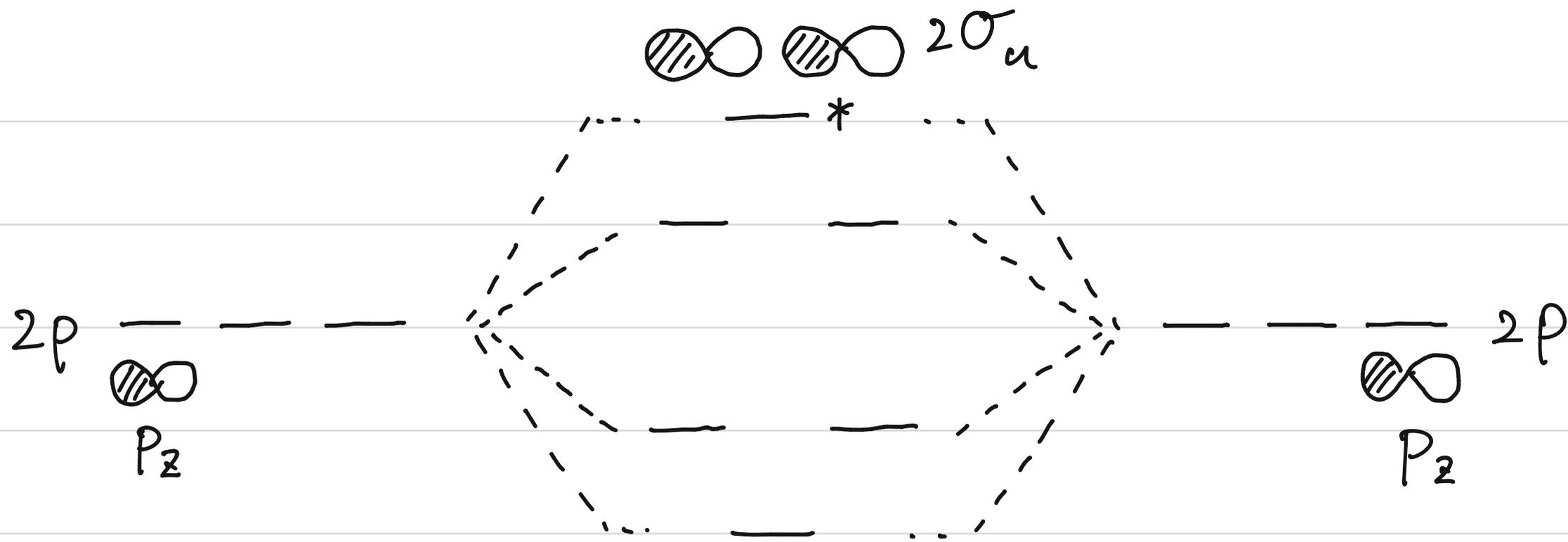
2s — — —

— — — 2s

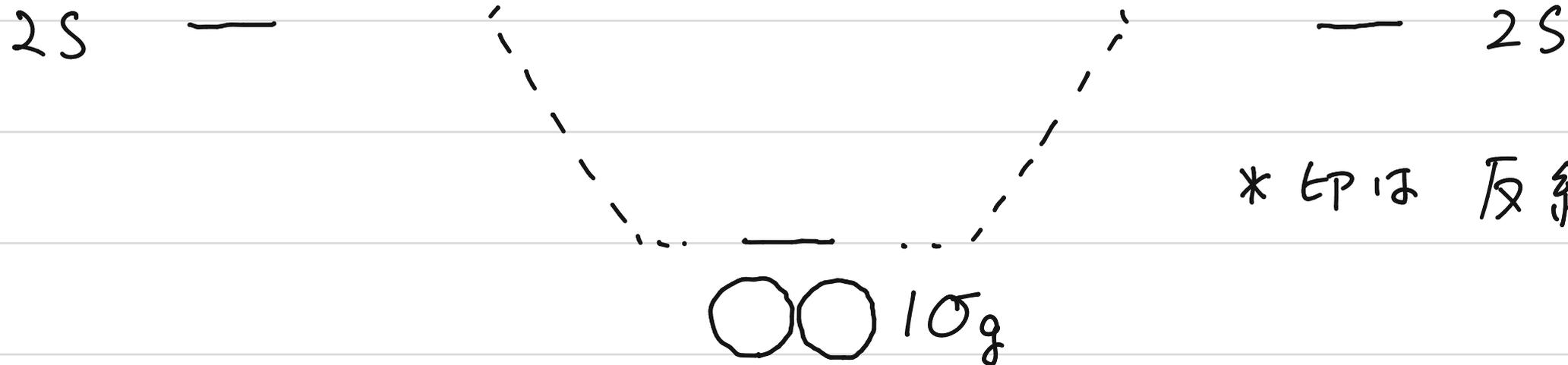


反転 = 対称性 g: 偶 (gerade)
対称性 u: 奇 (ungerade)

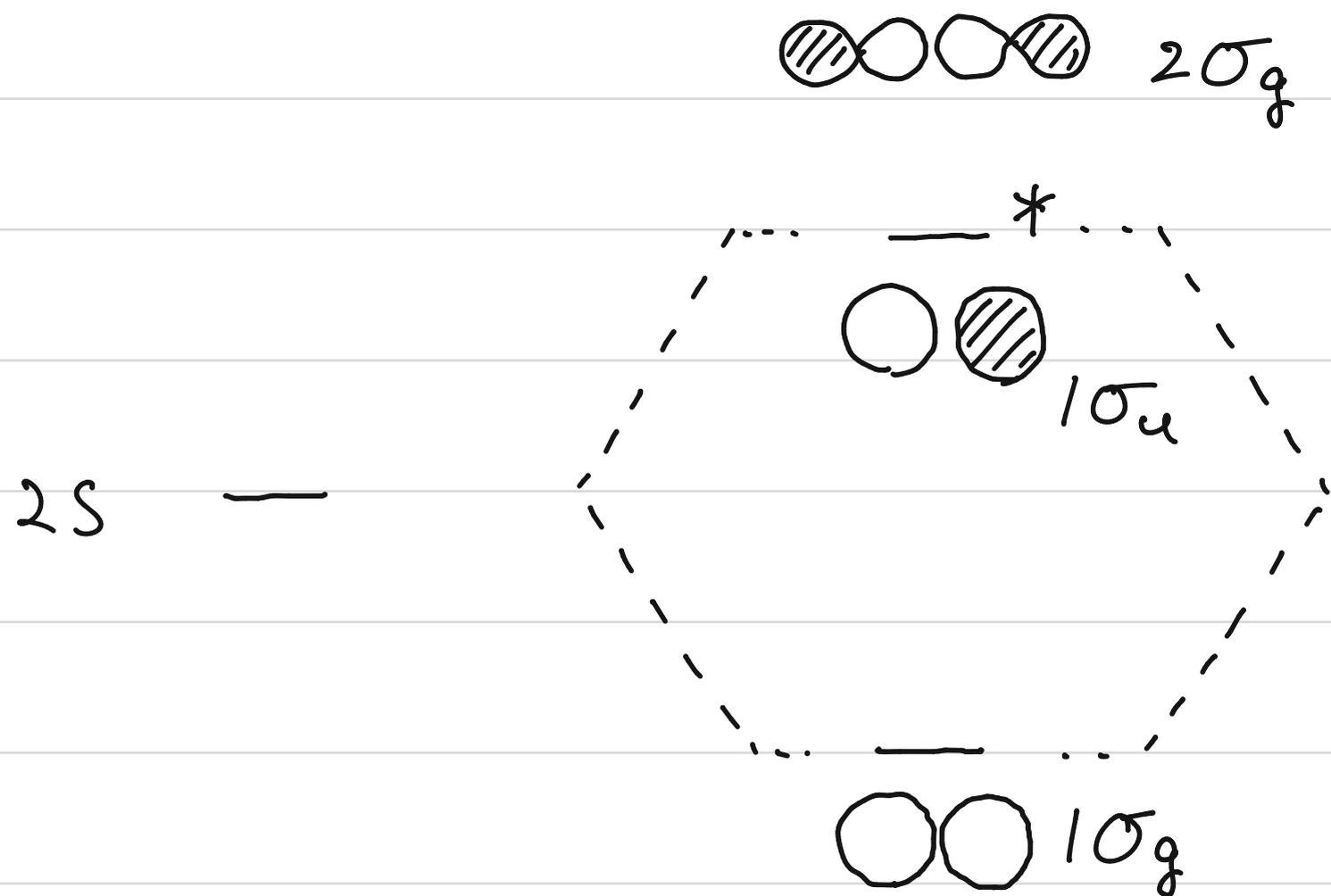
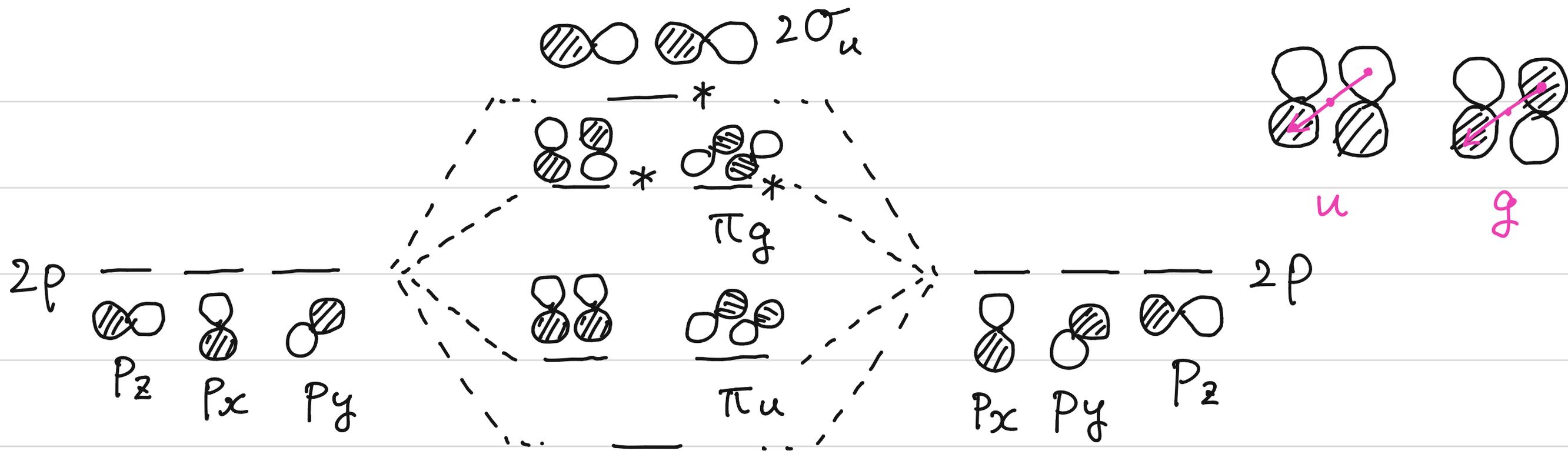
* 印は 反結合性軌道



反転 = 対称 g : 偶 (gerade)
 対称性 u : 奇 (ungerade)

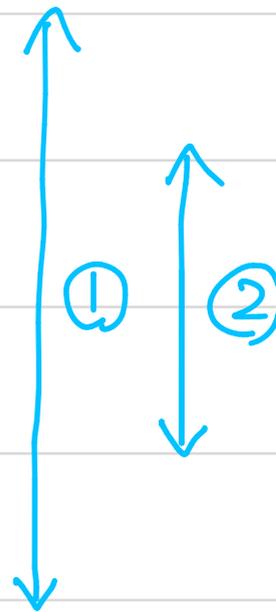
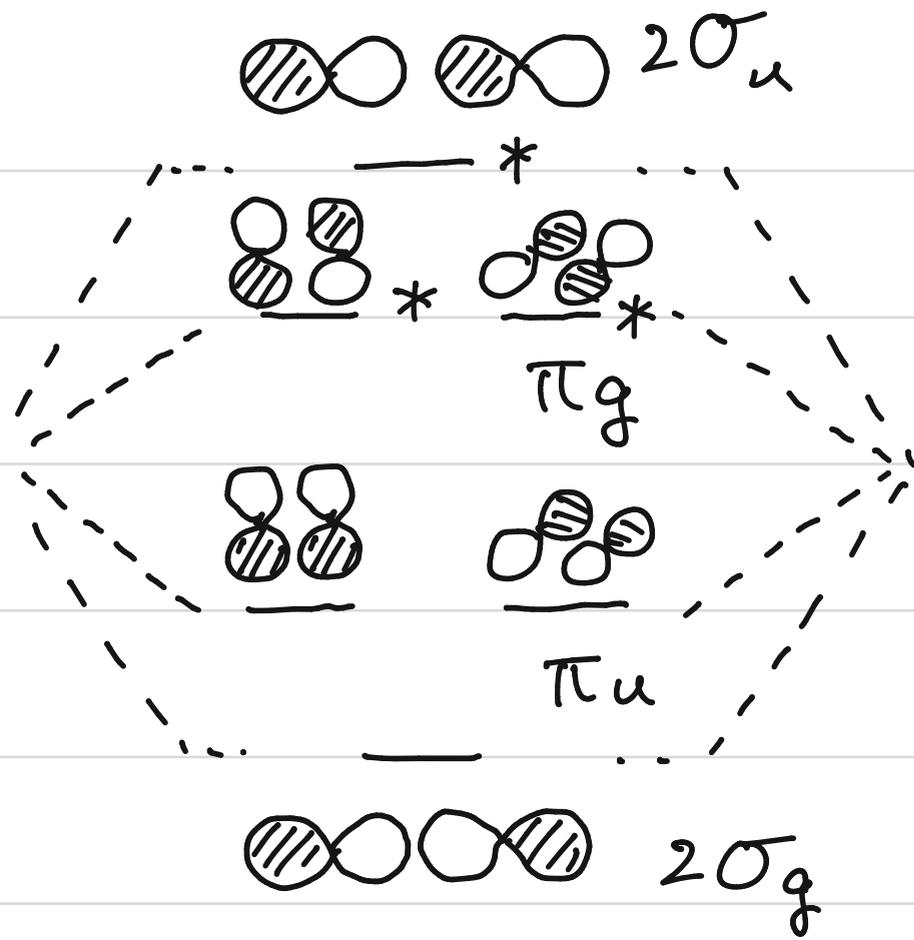


* 印は 反結合性軌道



反転 = 対称 g : 偶 (gerade)
 対称性 u : 奇 (ungerade)

* 印は 反結合性軌道



なぜ ① > ②?

P - P 重なり → 相互作用 → エネルギー分裂

σ		大	大	大
π		小	小	小

F₂

—*

価電子数

—* —*

$$7 \times 2 = 14$$

—

—

$$\text{結合次数} = \frac{1}{2} \left\{ (\text{結合性 MO 中の電子数}) \right.$$

b

n

$$- (\text{反結合性 : : }) \left. \right\}$$

n^*

—*

—

$$n = 8, n^* = 6$$

$$b = \frac{1}{2} (8 - 6) = 1$$

↓

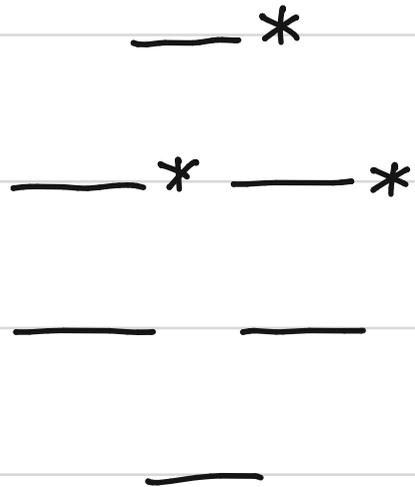
単結合 となる

F-F

価電子数

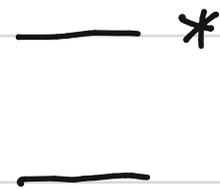


$6 \times 2 = 12$



← 2つの不対電子を持つ

「常磁性」 = 磁石にくっつく



$n = 8, n^* = 4$

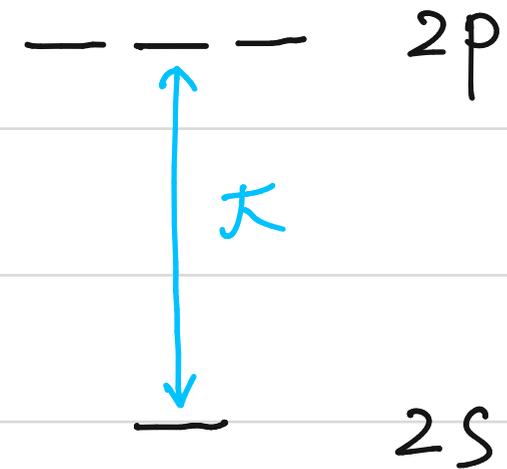
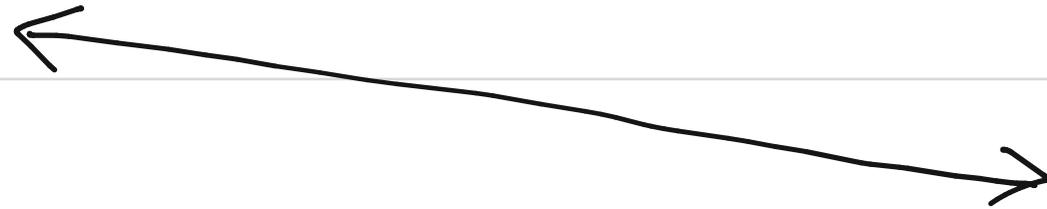
$b = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$



二重結合を持つ $O = O$

◦ $\text{Li}_2, \text{Be}_2, \text{B}_2, \text{C}_2, \text{N}_2$ の場合

Li Be B C N O F



2pと2sの混合の
効果が大きい

2pと2sは別々に
考えよう

演習

Li₂

Be₂

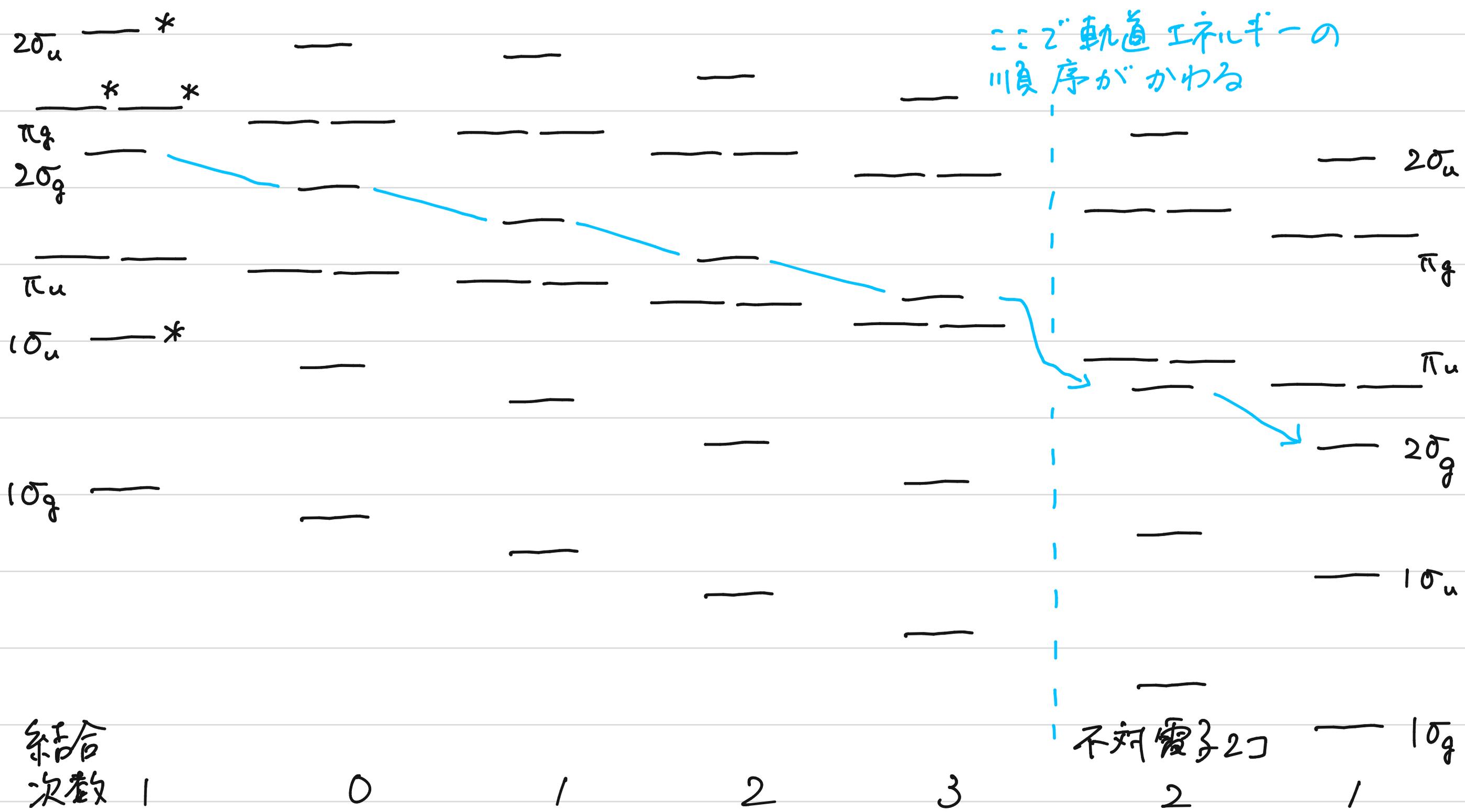
B₂

C₂

N₂

O₂

F₂



ここで軌道エネルギーの順序が変わる

結合
次数

1

0

1

2

3

不安定電子2つ

2

1

10_g

宿題

1 教科書 140 ~ 145 ページを読む

2 B_2 分子の MO のエネルギー準位図と、
それぞれの MO の概形を描け。

電子がどのように占有しているかと
書き込み、不対電子数を答えよ。