

~第14章~  
分子構造

ボルン・オッペンハイマー近似

BO近似:

- 原子核は電子の1836倍の質量なので、核の運動はほぼ無視できる。
- 原子核は(電子の運動とは関係なく)静止していると近似して良い。

核間距離に応じて全エネルギーを計算:

- 分子のポテンシャルエネルギー曲線(右図)。
- 平衡距離( $R_e$ )と結合解離エネルギー( $D_e$ )。



M. Born J.R. Oppenheimer

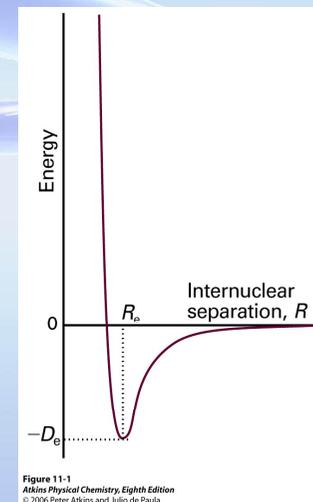


Figure 11-1  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

原子価結合(VB)法: 水素分子

1) 空間波動関数

$$\Psi = \Psi_{H_{1s}A}(r_1)\Psi_{H_{1s}B}(r_2) = A(1)B(2)$$

しかし、電子1と電子2は区別できない。

$$\Psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$$

2つの波動関数を重ねると、中心部で電子の存在確率が高くなる。:  $\sigma$ 結合の生成

2) 電子スピンの役割

パウリの原理:

電子交換で波動関数の正負が逆転。  
→ 水素分子の電子対は逆向きのスピン。

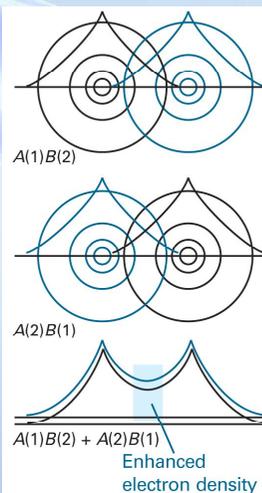


Figure 11-2  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

原子価結合(VB)法: 等核2原子分子( $N_2$ )

窒素(N)原子:  $(1s^2)2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

1)  $\sigma$ 結合

2つの $2p_z$ 電子がスピン対を作る。  
→ 1つの $\sigma$ 結合が形成される。  
(水素分子の $1s$ 電子に類似)

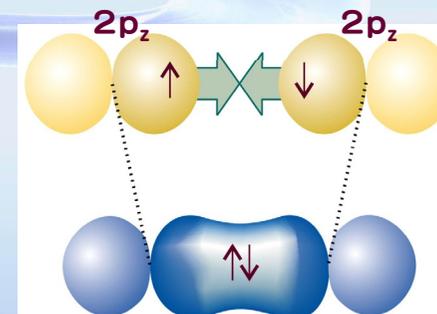
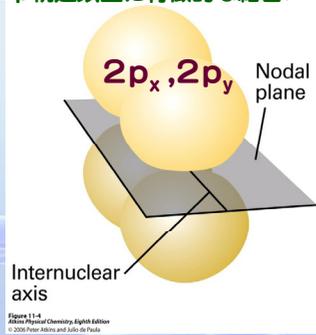


Figure 11-3  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

## 原子価結合(VB)法 : 等核2原子分子(N<sub>2</sub>)

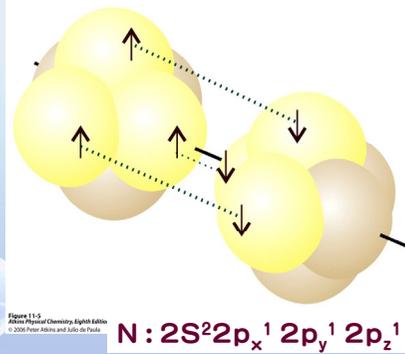
### 2) π結合

2p<sub>x</sub>電子同士と2p<sub>y</sub>電子同士がそれぞれ隣り合ってスピンド対を作る。  
→ 2つのπ結合  
→ 2p軌道以上に特徴的な結合。



### 3) 窒素分子のスピンド対

合計3つのスピンド対で強い結合。  
→ ルイス構造 : N≡N : とよく合う。



## 原子価結合(VB)法 : 多原子分子

炭素(C)原子 : (1S<sup>2</sup>) 2S<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup>  
酸素(O)原子 : (1S<sup>2</sup>) 2S<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>2</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>

### 1) 水(H<sub>2</sub>O)分子の結合

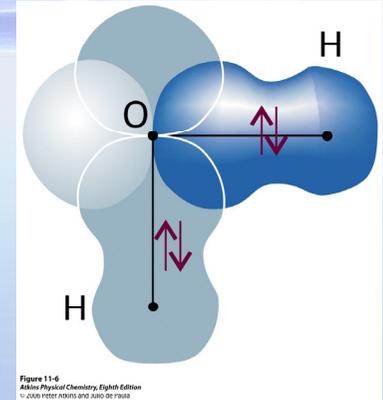
• O(2p<sub>y</sub>) と H<sub>a</sub>(1S) がスピンド対形成  
• O(2p<sub>z</sub>) と H<sub>b</sub>(1S) がスピンド対形成

### 2) 異位

炭素(C)原子 : 2S<sup>1</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>  
と考えればCの4価が説明可能。

### 3) 混成

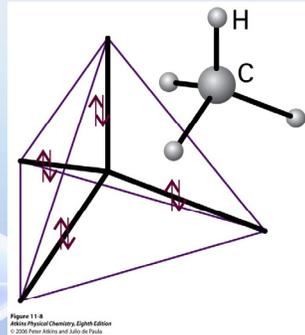
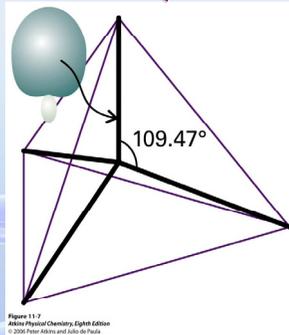
異位した炭素(C)原子の4つの価電子のいくつかが混合して、新しいオービタルを形成すること。



## 原子価結合(VB)法 : Sp<sup>3</sup>混成

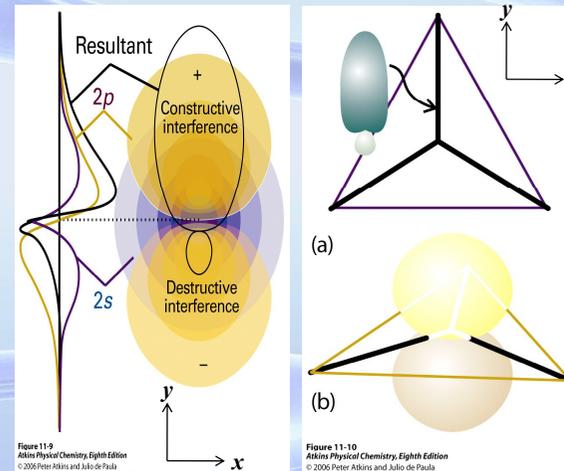
4つの価電子すべてが混成した場合、

$$\begin{cases} h_1 = s + p_x + p_y + p_z \\ h_2 = s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 = s - p_x + p_y - p_z \\ h_4 = s + p_x - p_y - p_z \end{cases}$$



## 原子価結合(VB)法 : Sp<sup>2</sup>混成

3つの価電子が混成した場合、+ + + - が非対称になる。



$$\begin{cases} h_1 = s + 2^{1/2}p_y \\ h_2 = s + (3/2)^{1/2}p_x - (1/2)^{1/2}p_y \\ h_3 = s - (3/2)^{1/2}p_x - (1/2)^{1/2}p_y \end{cases}$$

## エテンとアセチレンにおける $\pi$ 結合 (混成による $\sigma$ 結合は非表示)

エテン (1つの $\sigma$ 結合)+1つの $\pi$ 結合  
アセチレン:(1つの $\sigma$ 結合)+2つの $\pi$ 結合

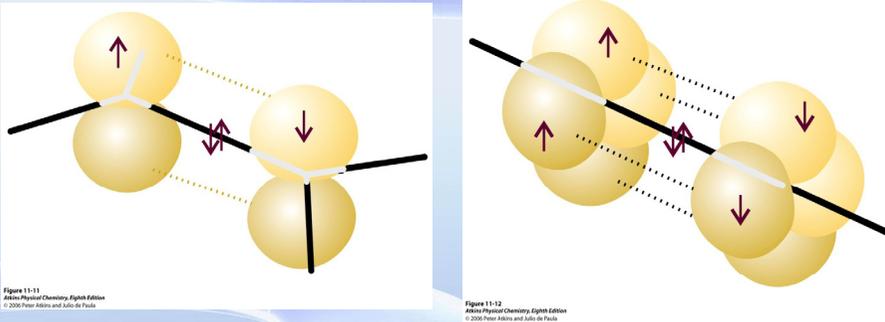


Figure 11-11  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

## 混成の例 : 配位数、配置と混成状態

Table 11.1\* Some hybridization schemes

Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	$sp, pd, sd$
	Angular	$sd$
3	Trigonal planar	$sp^2, p^2d$
	Unsymmetrical planar	$spd$
	Trigonal pyramidal	$pd^2$
4	Tetrahedral	$sp^3, sd^3$
	Irregular tetrahedral	$sp^2d^2, p^3d, dp^3$
	Square planar	$p^2d^2, sp^2d$
	Trigonal bipyramidal	$sp^3d, sp^2d^2$
5	Tetragonal pyramidal	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	Pentagonal planar	$p^2d^3$
	Octahedral	$sp^3d^2$
6	Trigonal prismatic	$sp^3d^2$
	Trigonal antiprismatic	$p^3d^2$

\* Source: H. Eyring, J. Walter, and G.E. Kimball, *Quantum chemistry*, Wiley (1944).

Table 11-1  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

## 水素分子イオン ( $H_2^+$ )

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

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

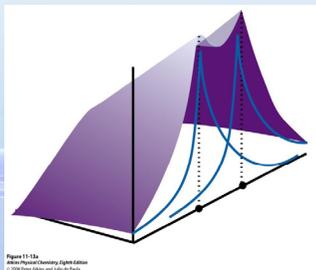
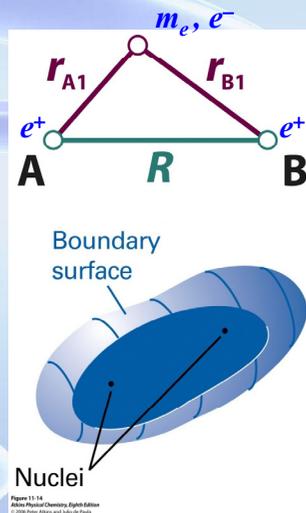


Figure 11-13a  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Figure 11-13b  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

## 分子軌道法 : 結合オービタル(結合性軌道)

原子オービタルの線形結合(LCAO):

$$\psi_{\pm} = N(\psi_{H_{1SA}} \pm \psi_{H_{1SB}}) = N(A \pm B)$$

LCAO和の場合:

$$\psi_{+}^2 = N^2(A^2 + B^2 + 2AB)$$

$2AB$  電子密度の増加分

中央部で電子密度が増加し、  
結合が安定化(結合オービタル)

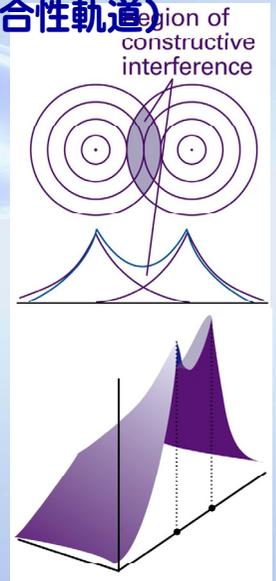


Figure 11-15  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

## 反結合オービタル(反結合性軌道)

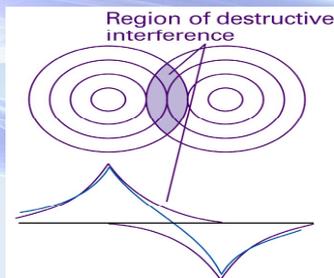


Figure 11-18  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

LCAO差の場合

$$\psi_-^2 = N^2(A^2 + B^2 - 2AB)$$

-2AB : 電子密度の減少分

中央部で電子密度が減少し、  
結合が不安定化(反結合オービタル)

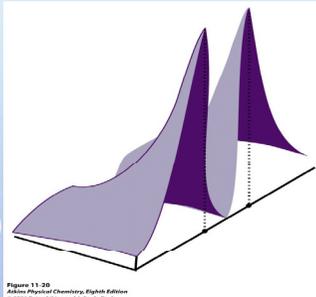


Figure 11-20  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

## オービタルの対称性と結合/反結合性

結合性 : 点対称性あり(grade)  
反結合性 : 点対称性なし(ungrade)

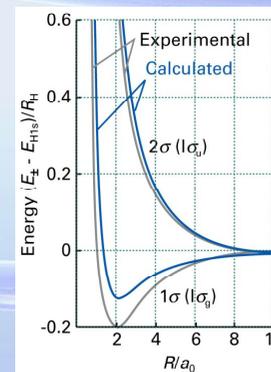
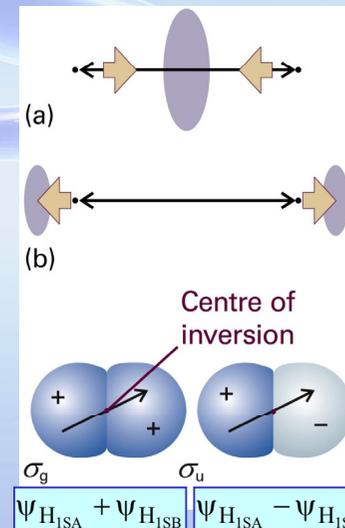
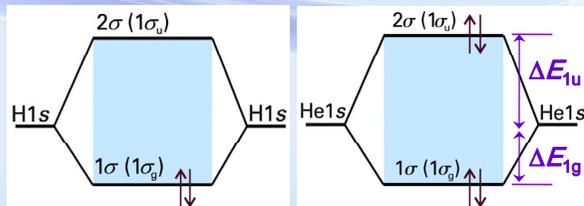


Figure 11-16  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



## 2原子分子(水素分子とHe分子)/結合次数

水素分子 : 低エネ軌道(1σg)で安定化.  
He<sub>2</sub>分子 : 高エネ軌道(1σu)で不安定化.



結合次数 :

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

n : 結合オービタルの電子数.

n\* : 反結合オービタルの電子数

→ 結合長や解離エネルギーと強い相関(右表)

Synoptic table 11.2\* Bond lengths

Bond	Order	<i>R</i> <sub>e</sub> /pm
HH	1	74.14
NN	3	109.76
HCl	1	127.45
CH	1	114
CC	1	154
CC	2	134
CC	3	120

Synoptic table 11.3\* Bond dissociation energies

Bond	Order	<i>D</i> <sub>0</sub> /(kJ mol <sup>-1</sup> )
HH	1	432.1
NN	3	941.7
HCl	1	427.7
CH	1	435
CC	1	368
CC	2	720
CC	3	962

\* More values will be found in the Data section.  
Numbers in italics are mean values for polyatomic molecules.

Table 11-3  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

## 2原子分子(第2周期) σ結合/反σ結合オービタル

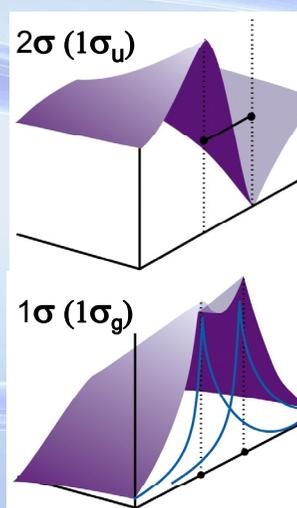


Figure 11-19a  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

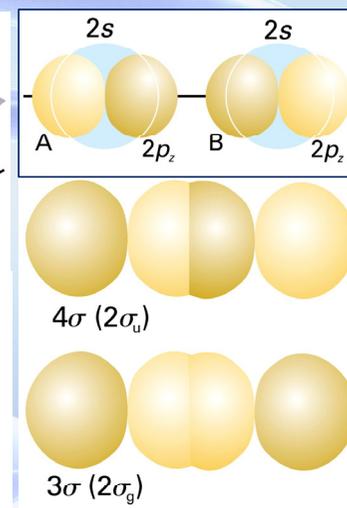
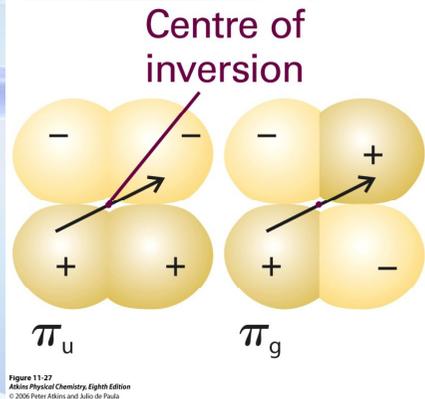
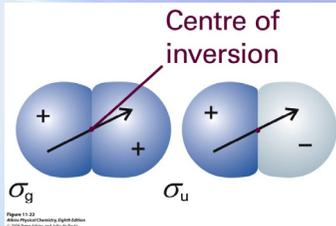


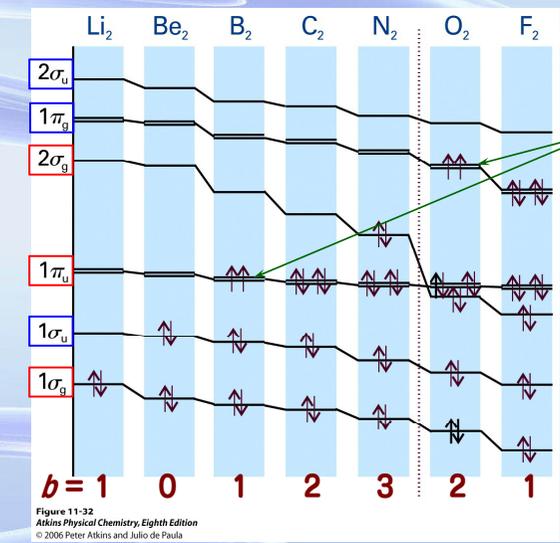
Figure 11-20  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

# σ結合/反σ結合オービタル π結合/反π結合オービタル



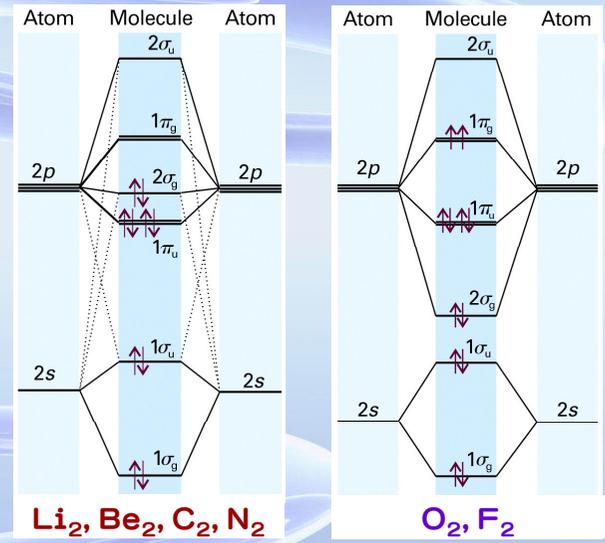
σ結合は gがuよりも低エネルギー; π結合はuがgよりも低エネルギー

# 第2周期原子の2原子分子の電子配置



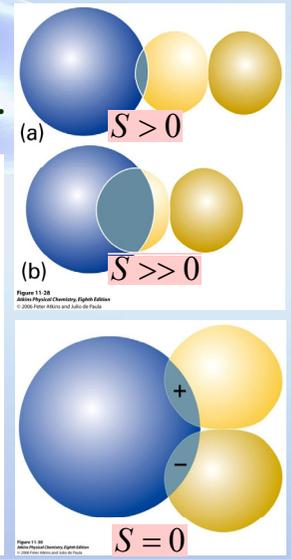
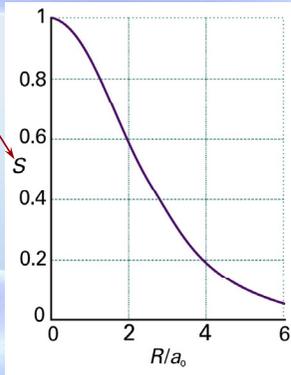
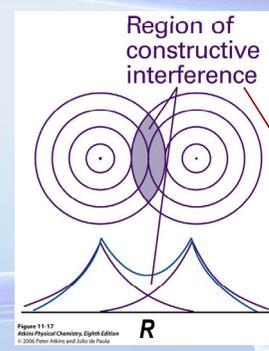
三重項状態  
(高活性分子)

# 第2周期原子の2原子分子の電子配置



# 重なり積分と等核2原子分子の構造

重なり積分  $S = \int \psi_A^* \psi_B d\tau$  の大きさが結合の強弱を決める。



## 異核2原子分子の構造

### • 非極性結合と極性結合

$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$  において、

$$\begin{cases} c_A = c_B \\ c_A = -c_B \end{cases} \quad \text{共有結合 (非極性結合)}$$

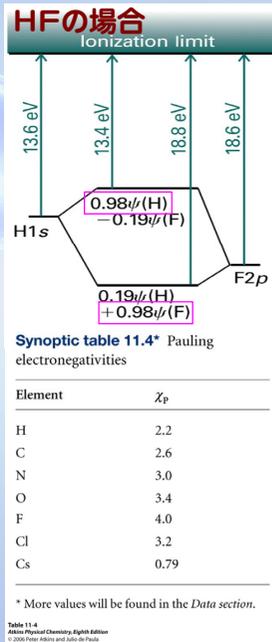
$$\begin{cases} c_A = 1, c_B = 0 \\ c_A = 0, c_B = 1 \end{cases} \quad \text{イオン結合 (極性結合)}$$

### • 電気陰性度：電子の引きつけやすさの指標

#### • ポーリングの電気陰性度.

#### • マリケンの電気陰性度.

→ この値の差が大きいほど結合の極性 (イオン性) が高い.



## 分子軌道法の基本原理: 変分原理

- 任意の波動関数を使って分子のエネルギーを計算すると、その計算値は真のエネルギーよりも決して小さくはない。  
→ 最も低いエネルギーを与える波動関数が (中でも) 最良である.

$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$  を用いて、 $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$  を計算すると

$$\begin{cases} (\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0 \\ (\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0 \end{cases}$$

が有意な解をもつためには

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

永年行列式

ここで、

$$\alpha_A = \int \Psi_A \mathcal{H} \Psi_A d\tau \quad \alpha_B = \int \Psi_B \mathcal{H} \Psi_B d\tau : \text{クーロン積分}$$

$$\beta = \int \Psi_A \mathcal{H} \Psi_B d\tau = \int \Psi_B \mathcal{H} \Psi_A d\tau : \text{共鳴積分}$$

$$S = \int \Psi_A \Psi_B d\tau \quad \text{重なり積分}$$

## 分子軌道法: 2原子分子の特殊事例

### • 等核2原子分子: $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\Psi_A + \Psi_B)$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\Psi_A - \Psi_B)$$

### • 重なり積分がもし無視できると

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad E_- = \alpha_A - \beta \cot \zeta \\ E_+ = \alpha_B + \beta \cot \zeta$$

ここで、

$$\zeta = \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\Psi_- = -A \sin \zeta + B \cos \zeta$$

$$\Psi_+ = A \cos \zeta + B \sin \zeta$$

$|\alpha_B - \alpha_A|$  が小さい (AとBの波動関数が近い) ほど、結合効果/反結合効果は大きい.

## ヒュッケル近似 1

- 共役分子のみを対象とし、 $\pi$ 電子のみを扱う.
- 原子の結合様式のみを考える.
- スピン状態を無視する (1つの軌道には2つまでの電子が収容される)
- クーロン積分 =  $\alpha$ , 隣接原子の共鳴積分 =  $\beta$ , 重なり積分 = 0 とおく.



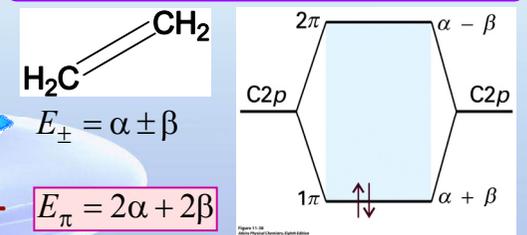
E. Hückel

- すべての対角要素 =  $\alpha - E$
- 結合している原子間の非対角要素 =  $\beta$
- 他のすべての要素 = 0

### • エテン (エチレン)

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad E_{\pm} = \alpha \pm \beta$$

$$\pi \text{電子エネルギー} \quad E_{\pi} = 2\alpha + 2\beta$$



## ヒュッケル法の計算手順

- ① 計算する分子の化学構造 (構造式) を書く。
- ②  $\pi$ 結合に参与している原子系 ( $\pi$ 骨格) を抜き出して書く。
- ③  $\pi$ 骨格を構成する原子に番号を付ける。
- ④ 各原子の $\alpha$ と各結合の $\beta$ を決める。  
 $\alpha$ :炭素は $\alpha$ 、ヘテロ原子は $\alpha + h\beta$  ( $h$ は元素の種類による)。  
 $\beta$  結合のある時は $\beta$ 、無いときは0。
- ⑤ 永年行列式を作る。
- ⑥ 永年行列式を解いて、軌道エネルギー $\varepsilon$ と分子軌道関数 $\phi$ を求める。  
 エネルギー準位図と分子軌道の輪郭図を描いてみる。  
 “軌道保存則”より $n$ 個の原子からなる分子では $n$ 個の分子軌道が得られる。
- ⑦ 得られた $\varepsilon$ と $\phi$ から必要とする物理量を計算する。

## ヒュッケル近似 2

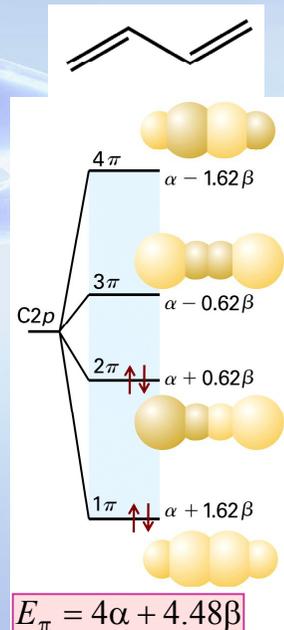
### ・ブタジエン

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} E_{1,4} = \alpha \pm 1.62\beta \\ E_{2,3} = \alpha \pm 0.62\beta \end{cases}$$

$$\begin{aligned} E_{\pi} &= 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4.48\beta \\ &= 2(2\alpha + 2\beta) + 0.48\beta \end{aligned}$$

:非局在化エネルギー



$$E_{\pi} = 4\alpha + 4.48\beta$$

## ヒュッケル近似 3

### ・シクロブタジエン(CB)

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

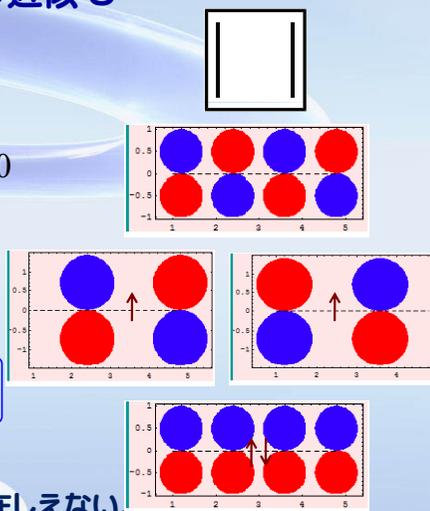
$$E = \alpha + 2\beta, \alpha, \alpha, \alpha - 2\beta$$

$$E_{\pi} = 2E_1 + E_2 + E_3 = 4\alpha + 4\beta$$

非局在化エネルギー=0

→ : CBにおいて環状 $\pi$ 結合は存在しない。

$$E_{\pi} = 4\alpha + 4\beta$$



## ヒュッケル近似 4

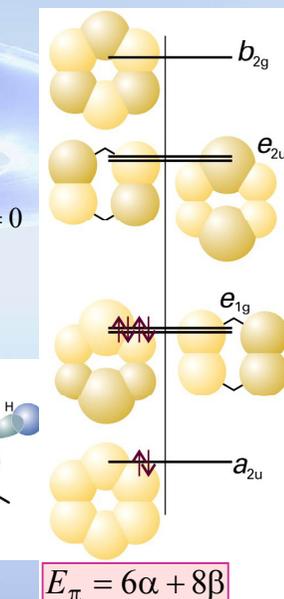
### ・ベンゼン

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \alpha \pm 2\beta, \alpha \pm \beta, \alpha \pm \beta$$

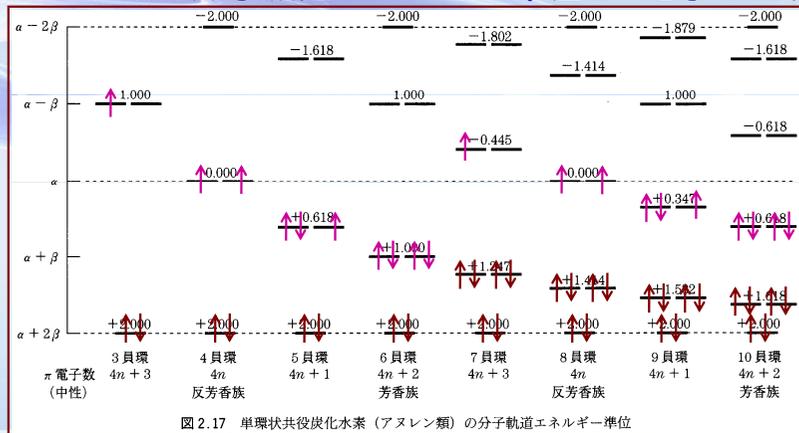
$$\begin{aligned} E_{\pi} &= 2(E_1 + E_2 + E_3) = 6\alpha + 8\beta \\ &= 3(2\alpha + 2\beta) + 2\beta \end{aligned}$$

:非局在化エネルギー



$$E_{\pi} = 6\alpha + 8\beta$$

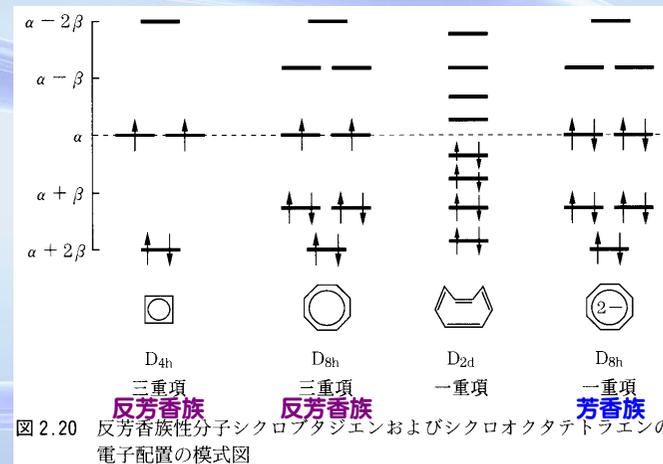
## アヌレン類の分子軌道エネルギー準位とπ電子の占有



1. どれも  $\epsilon = \alpha + 2\beta$  が最低エネルギー準位.
2. 最高と最低以外の分子軌道は2重に縮退.
3. 最高エネルギーの軌道は、  
 $n = \text{偶数}$ :  $\epsilon = \alpha - 2\beta$  (縮退していない)  
 $n = \text{奇数}$ : 縮退している

1.  $\pi$ 電子:  $4n+2$ 個で安定化の効果が極大になる.  
 $\rightarrow$  ヒュッケル則 (芳香族性)
2.  $\pi$ 電子:  $4n$ 個で安定化効果が極小(0)になる (反芳香族性).

## 反芳香族性とヤーン・テラー効果



## 分子軌道法で計算できること(Gaussian-03)

- SCFエネルギー計算 (HF法、MPx法、DFT法、完全基底系).
- 分子力学計算 (Amber、Dreiding、UFF)
- 分子構造の最適化.
- 反応の遷移状態と反応経路.
- 軌道係数と軌道エネルギー (LUMO, HOMOなど).
- 振動スペクトル (力の定数、分極率、IR・ラマンスペクトル).
- 光学物性 (1電子励起エネルギー、振動子強度、線形/非線形分極率).
- 円二色性、旋光度.
- 熱化学 (零点エネルギー、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー)
- NMRパラメーター (化学シフト、スピン-スピン結合定数).
- ESRパラメーター (超微細スペクトル、gテンソル).
- 溶媒和計算.