Molecular Structure

担当：松下祥子

教科書：Physical chemistry(P. W. Atkins) 8th Ed

11-3
Diatomic molecules
（2原子分子）

↑書いてください、のマーク

↑知らなかったら書いてください、のマーク

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

前回まとめ

水素分子の分子軌道を求めた

LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

原子軌道関数の線形結合によって分子関数を仮定する。

例: $\psi = c_A\psi(A) + c_B\psi(B)$

Variation Principle（変分原理）

最も小さくなるエネルギーEを求める。

永年方程式を解くことにより、2つのエネルギー準位が自然に導かれた。(結合性, 反結合性)

$$E\pm = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S},\ \psi_{\pm} = \frac{1}{\{2(1\pm S)\}^{1/2}}\{\psi(A) \pm \psi(B)\}$$

クーロン積分
重なり積分、共鳴積分

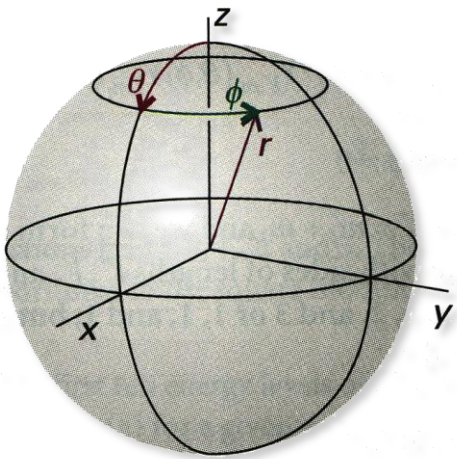
その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

Ψの形状は結合にどんな影響を与えるのか？

★疑問1

シュレーディンガー方程式を3次元で解くと、ψは難しい形になる。このうち、規格化された波動関数を球面調和関数と呼び、$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$と書く。(p. 312)

$$y_l^m(\theta,\varphi)=\begin{cases}\sqrt{2}K_l^m\cos(m\varphi)P_l^m(\cos\theta), & m>0\\ \sqrt{2}K_l^m\sin(-m\varphi)P_l^{-m}(\cos\theta), & m<0\\ \underline{K_l^0}\,\underline{P_l^0}(\cos\theta), & m=0\end{cases}$$

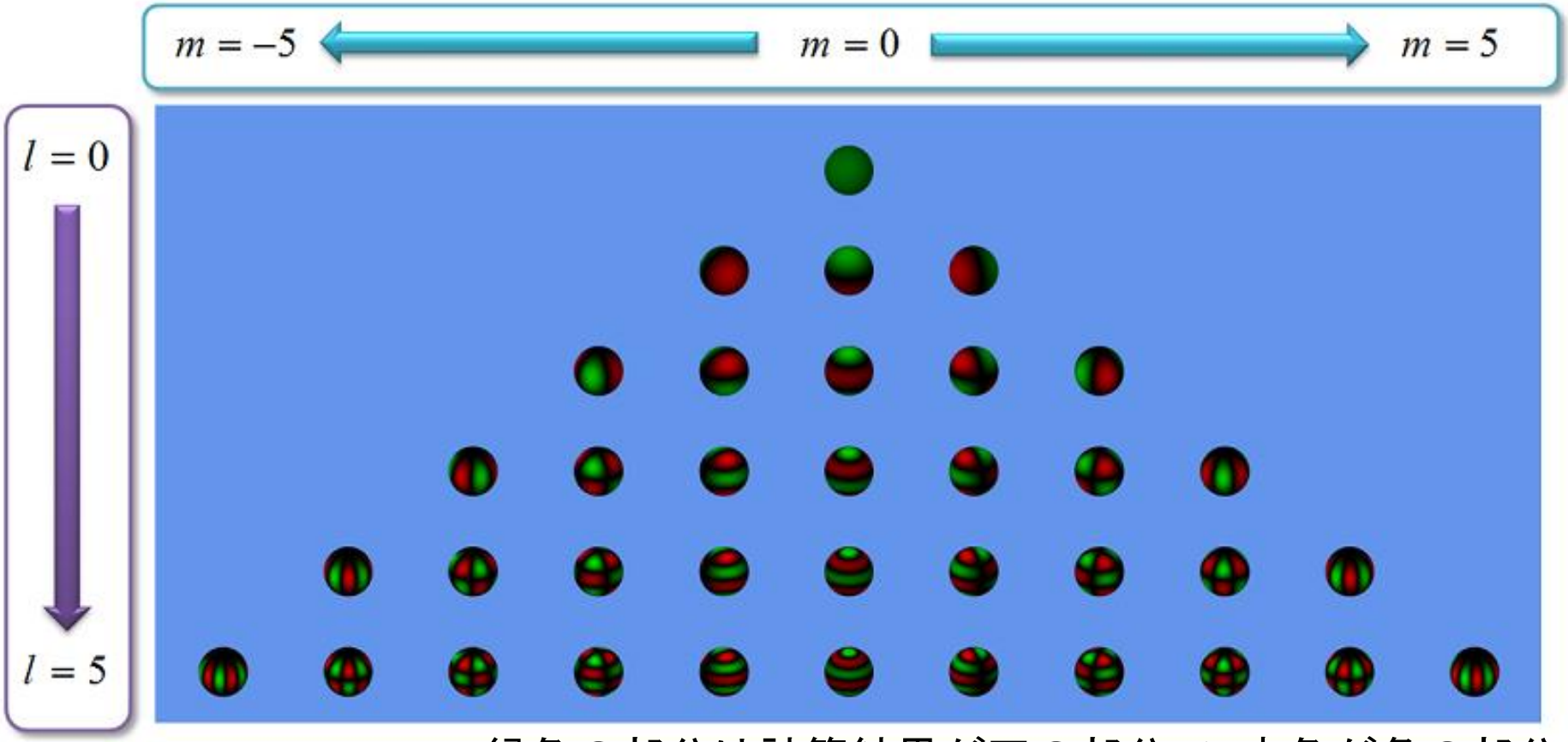


規格化因子　*l*と*m*と*x*の関数(ルジャンドル関数)

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

http://asura.iaigiri.com/OpenGL/gl68.html

球面調和関数の形（球表示）

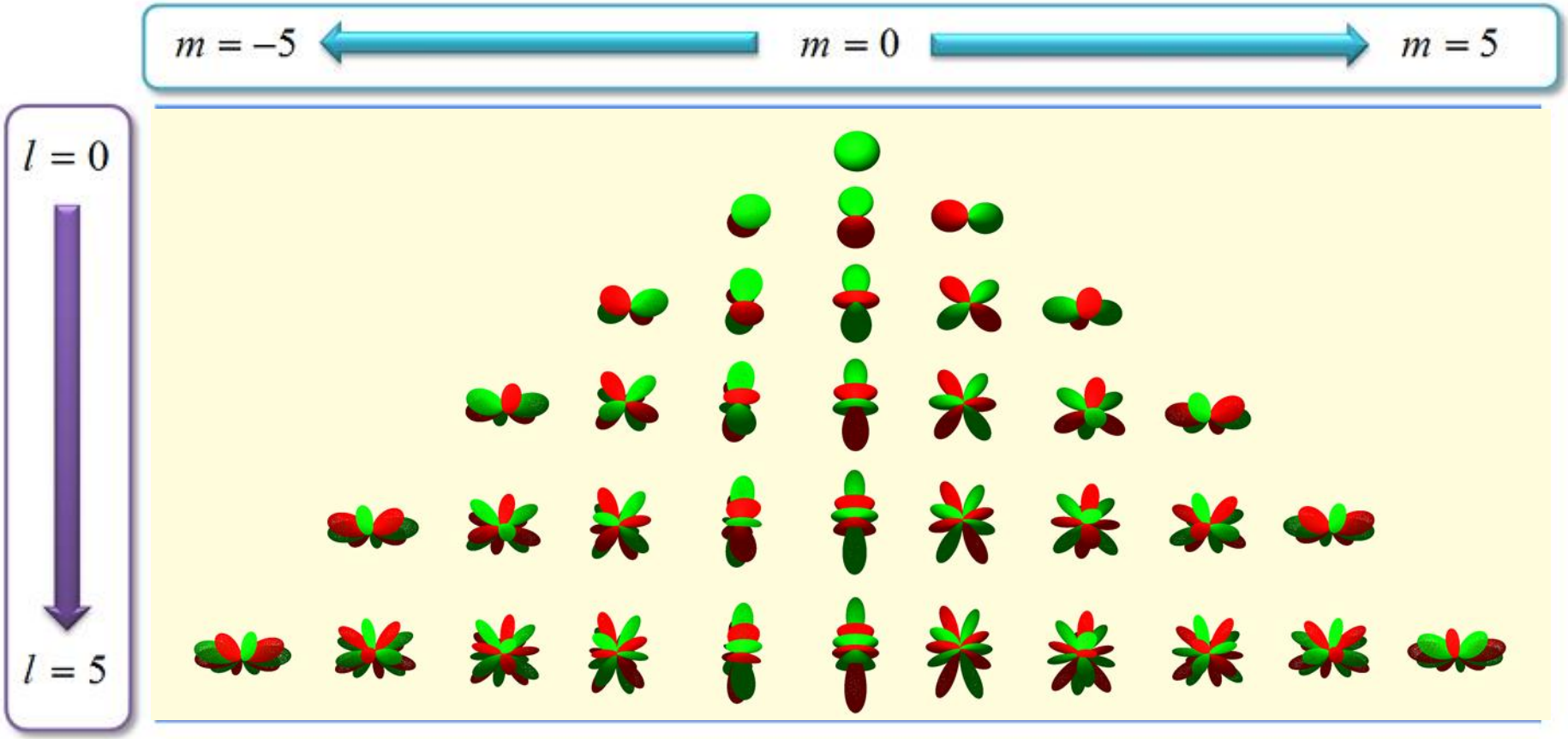


緑色の部分は計算結果が正の部分で，赤色が負の部分

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

http://asura.iaigiri.com/OpenGL/gl68.html

球面調和関数の形（軌道表示）



その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

http://sssiii.up.seesaa.net/image/SH_001.png

★疑問2,3

mやlを量子数といい、電子の状態を示し、それぞれに名前がある。球の半径に相当する*n*もあり、これも量子化されている。(p.289, 312, 318, 337)

電子状態を示す量子数

名　　称	可能な数	記号	説　　明
主量子数 (p.337)	1, 2, …, 7	n	原子核-電子間の距離に関連し，電子のエネルギーを支配する最大の要素。$n=1, 2, \cdots$ をそれぞれ K, L, M, N, … 殻とよぶこともある
方位量子数 (↓↑ p.312)	0, 1, …, $(n-1)$	l	電子の広がる方向をきめ，電子エネルギーにもかなり影響する
磁気量子数	$-l, -(l-1), 0, \cdots, +(l-1), l$	m	個々の電子の広がる方向を示す。通常はエネルギーに差を与えない
スピン量子数	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	s	電子の自転を示す。エネルギーには差を与えない

(p.318)

補足資料と同じ

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
-利休百首-

4 種の量子数がとりうる数値の組合せ[a)]

n	l	m	記号（電子収容可能数）	n	l	m	記号（電子収容可能数）
1	0	0	1s（2）	4	0	0	4s（2）
2	0	0	2s（2）		1	+1	
	1	+1				0	4p（6）
		0	2p（6）			−1	
		−1			2	+2	
3	0	0	3s（2）			+1	
	1	+1				0	4d（10）
		0	3p（6）			−1	
		−1				−2	
	2	+2			3	+3	
		+1				+2	
		0	3d（10）			+1	
		−1				0	4f（14）
		−2				−1	
						−2	
						−3	

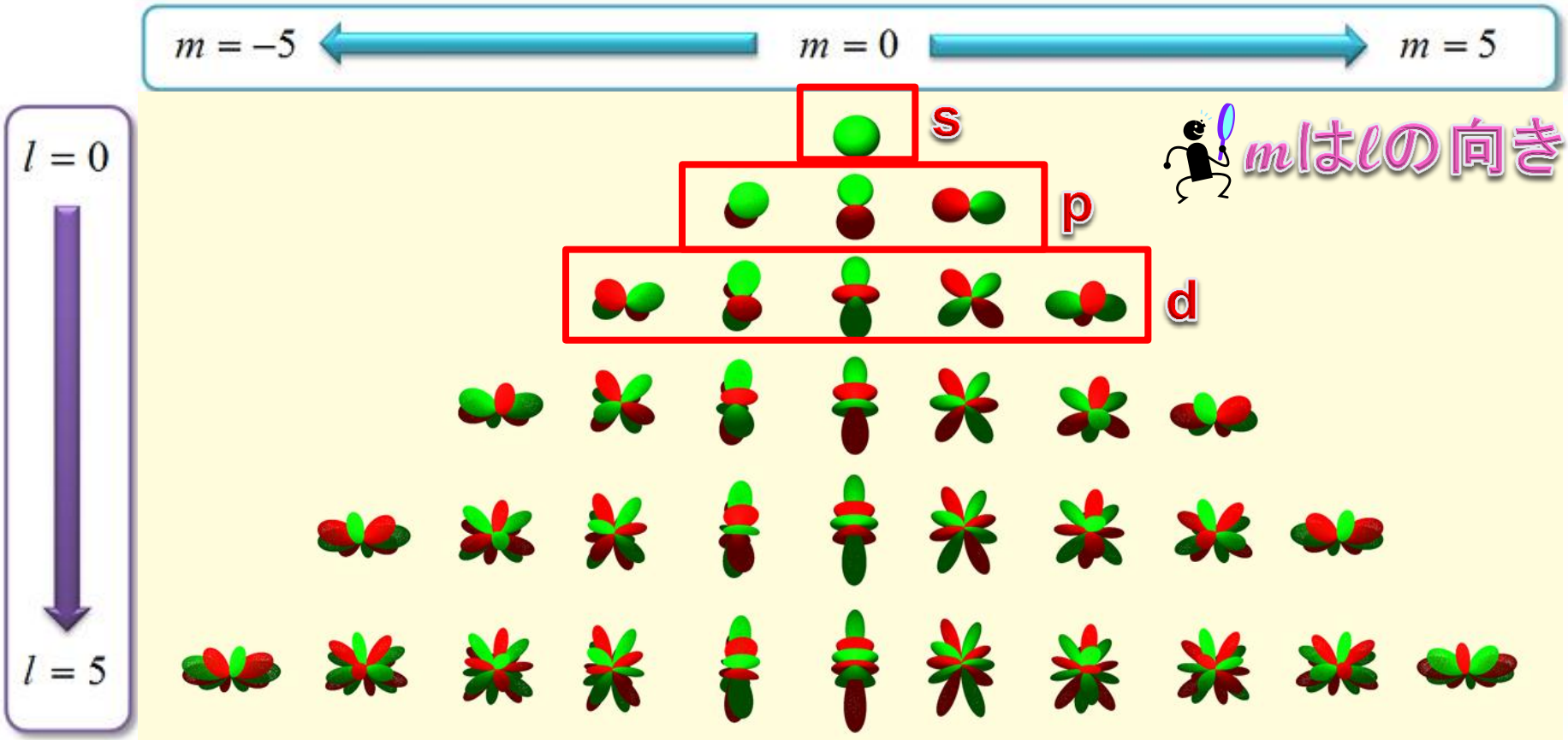
大事なの、ここ

補足資料と同じ

a）ここに示した各組合せに対し，$s=+\frac{1}{2}$ および $-\frac{1}{2}$ のスピン量子数をもつ2個の電子が存在しうる。$n=5$ も $n=4$ と同じ。6s，7s は 4s と，6p は 4p と，6d は 4d と同じ。

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

方位量子数*l*で軌道の形が決まり、l＝0，1，2･･･に対応する軌道をそれぞれs軌道、p軌道、d軌道、･･･と呼ぶ。(p.339)



その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

http://sssiii.up.seesaa.net/image/SH_001.png

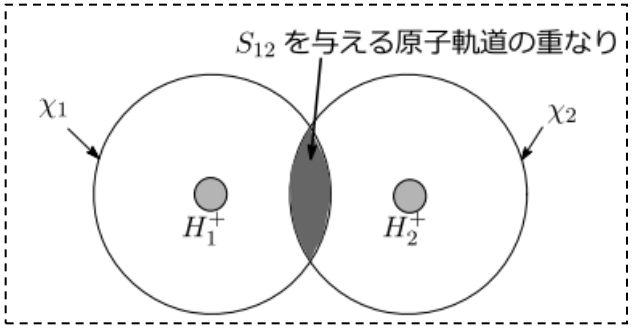
★軌道間の相互作用の大きさ

☆お互いに直交している2つの軌道間には相互作用がない(p.394)。

・直交の定義：2つの波動関数の重なり積分がゼロのとき、これら2つの関数は直交しているという。

Overlap integral（重なり積分）

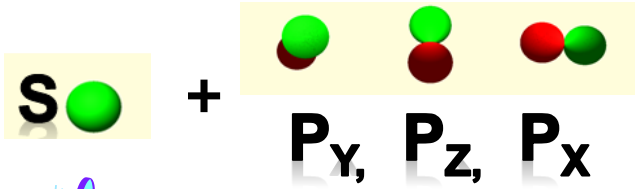
$$S = \int \psi(A)\psi(B)d\tau = 0$$



その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

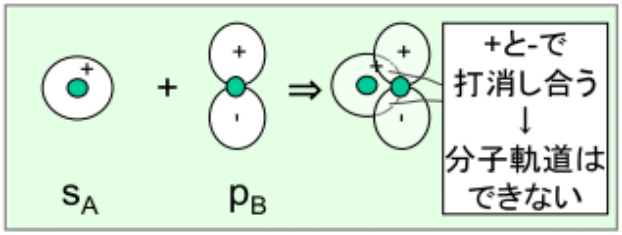
演習：重なりのイメージ

演習）電子1がs軌道にあるとする。他の電子がp_x軌道、p_y軌道、p_z軌道にある場合に、相互作用を持つ軌道はどれか。どうしてそう考えたかも記せ。(3分)



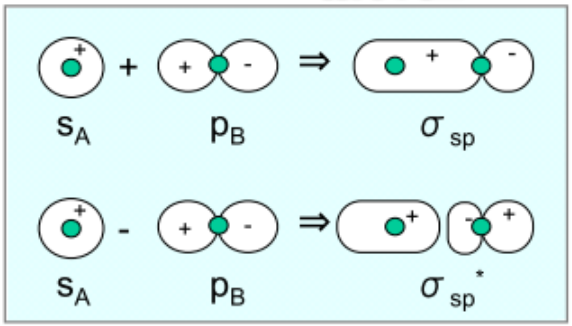
X軸は核と核を結ぶ軸

答）p_x軌道。そのほかの軌道はS軌道に直交するから(P.393)。



P_Y, P_Z,

結合性 $\psi_+ = \frac{1}{\{2(1+S)\}^{1/2}}\{\psi(A)+\psi(B)\}$



P_X

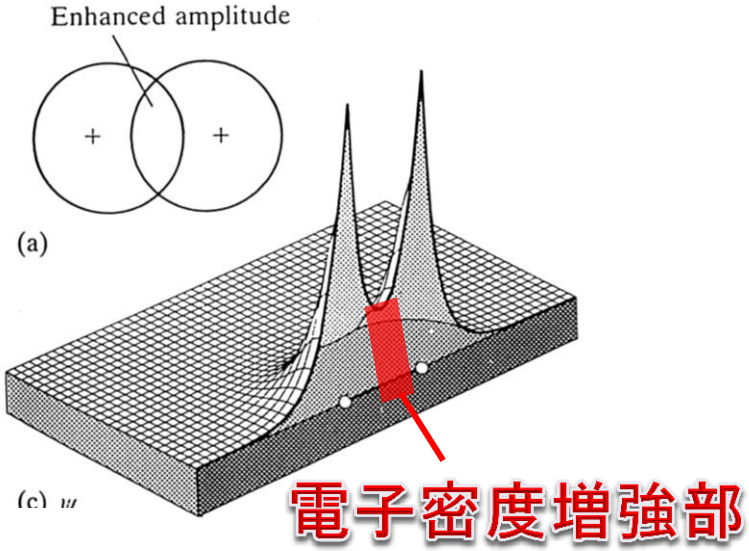
反結合性
（*をつける）

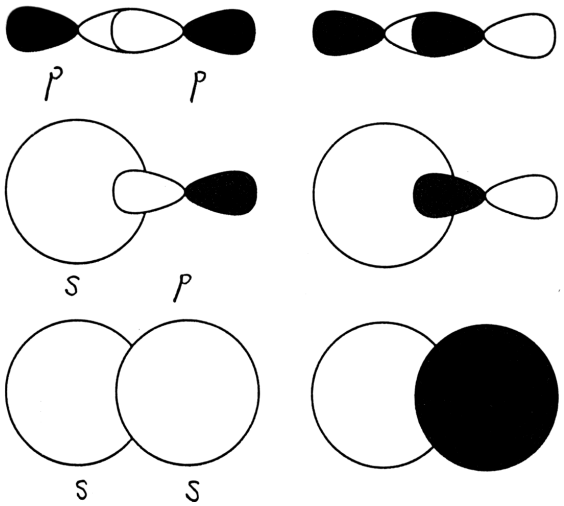
$\psi_- = \frac{1}{\{2(1-S)\}^{1/2}}\{\psi(A)-\psi(B)\}$

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
－利休百首－

★軌道の重なり方

☆2個の原子の間の結合軸に結合電子が分布している
→σ結合(p.391)。共有結合です。



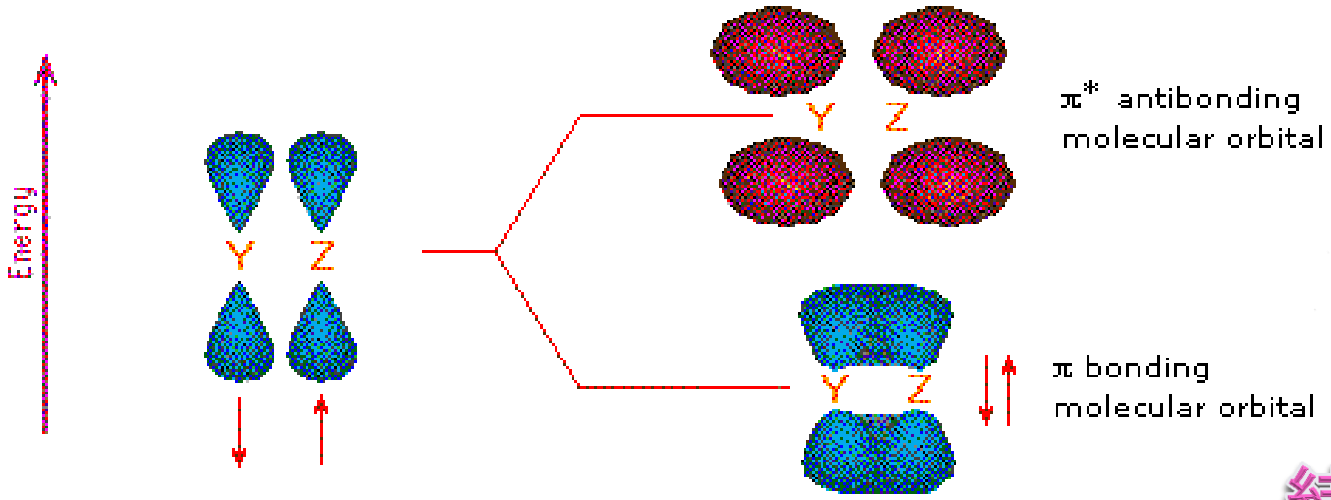


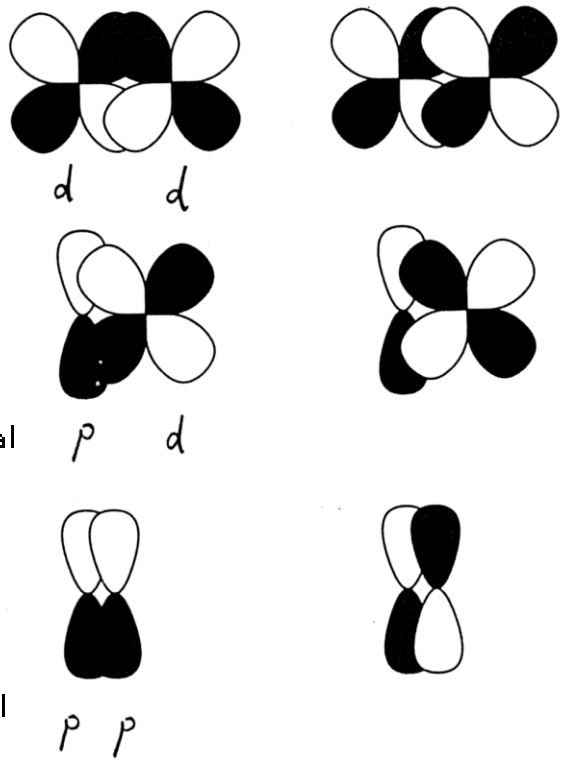
結合性　反結合性

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

★軌道の重なり方

☆2個の原子の間の結合軸に垂直に結合電子が分布している
→π結合(p.392)。共有結合です。





結合性　反結合性

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/intro3.htm

☆分子軌道関数の分類

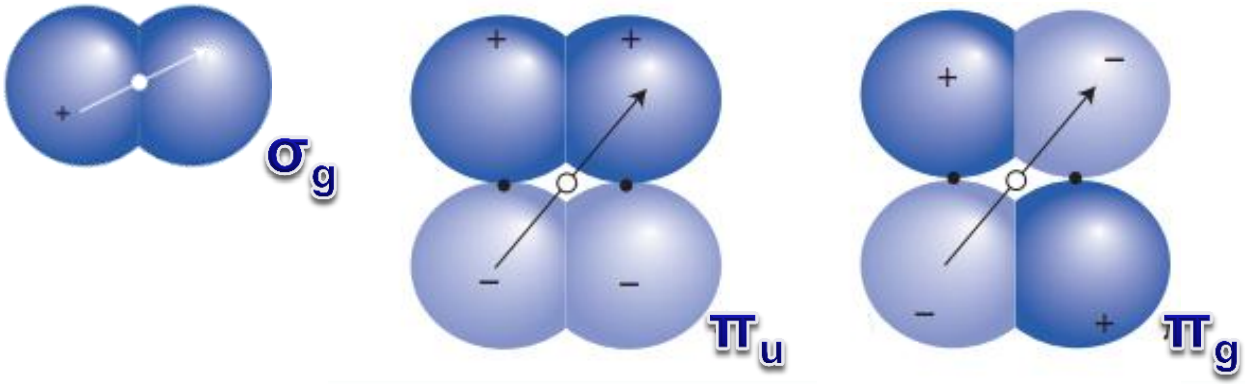
★疑問4　★疑問5

定義：結合軸のまわりの角運動量の成分が(h/2π)を単位として0,1,2…　である分子軌道をσ, π, δ…で区別する。

・形成された軌道の対称性でも分類 (p.390)

g (gerade) : 対称（対称心に対して点対称。偶対称とも。）

u (ungerade): 反対称（対称心に対して反対称。奇対象とも。）



その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
－利休百首－

http://chemistrytextbookcrawl.blogspot.jp/2012/08/gerade-and-ungerade.html

☆軌道の名前の付け方(p. 391)

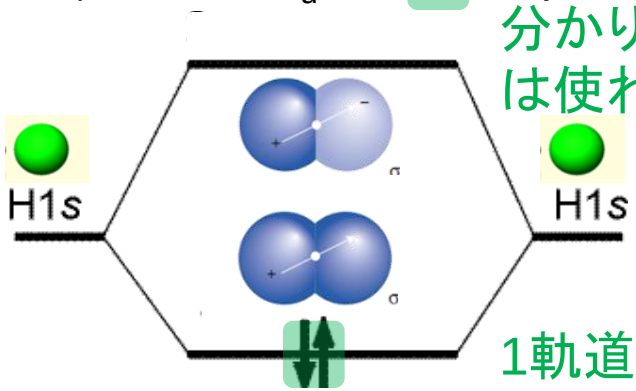
全部

・例）水素分子

・結合性情報、＋対称性情報、２番目に結合が強い、

(1σ*とか1σ_uとか2σとか)

分かりにくいので皆さんは使わないでください



★疑問6

1軌道にはスピンの関係で電子2個入ります

(1σとか1σ_g)

・1番結合が強い、＋対称性情報

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
－利休百首－

★結合の強さ

☆結合次数*b* (p.395)

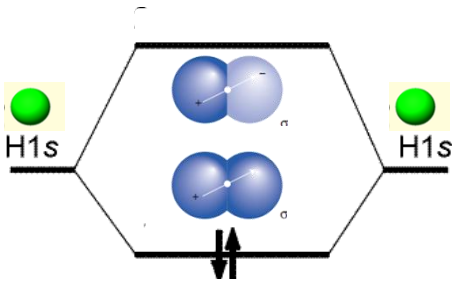
$b=(1/2)(n-n^*)$　　n: 結合性軌道にある電子の数

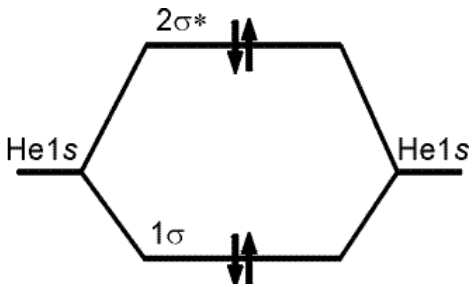
n^*:反結合性軌道にある電子の数

例）

H_2 : b=1（単結合）

He : b=0（結合なし）





結合次数が大きい程、結合距離は短く、結合強度も大きい。

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

☆等核2原子分子の分子軌道

(p.394)

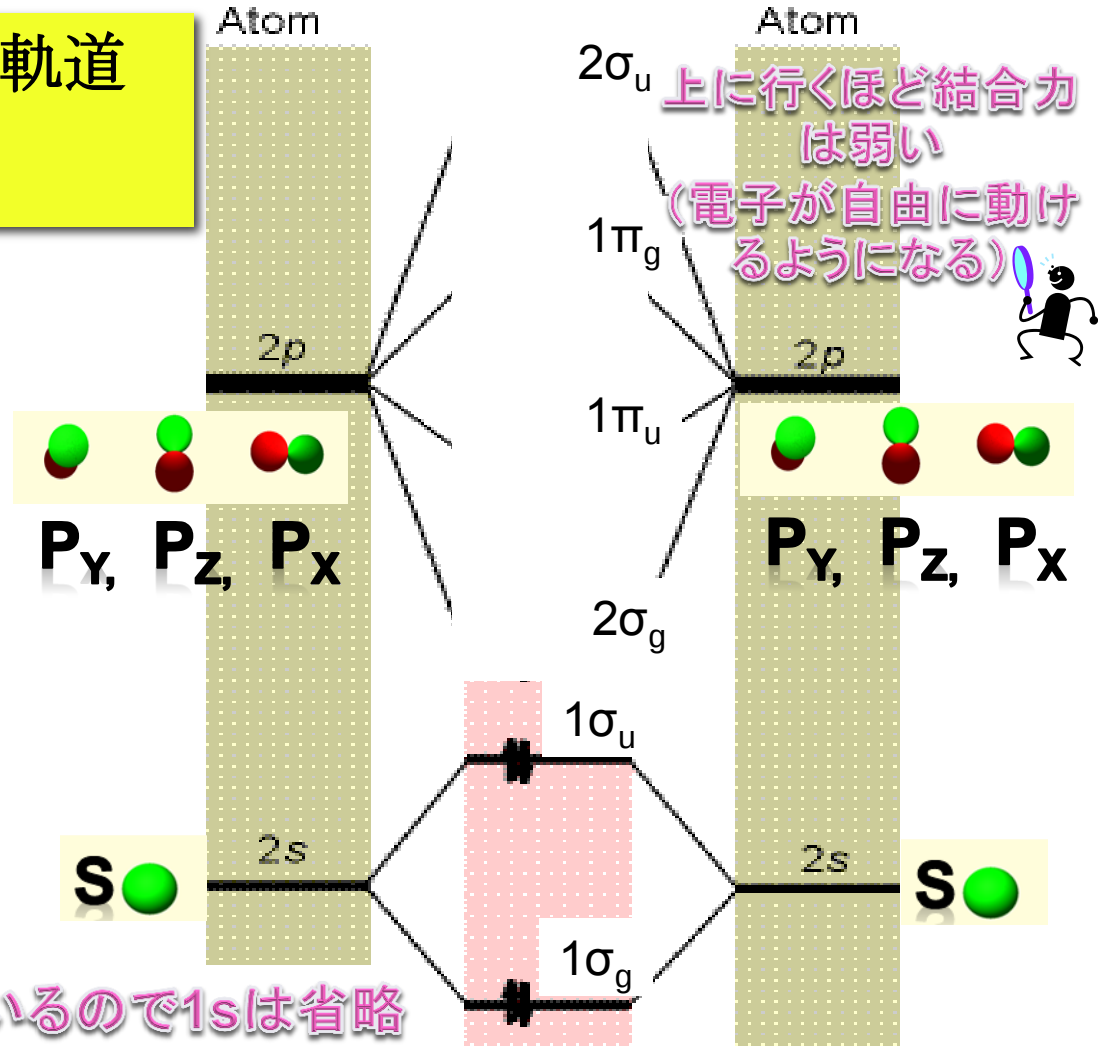
・例えばO_2 とF_2.

O_2 :　電子の数

O : 1s(2)2s(2)2p(4)

F_2:

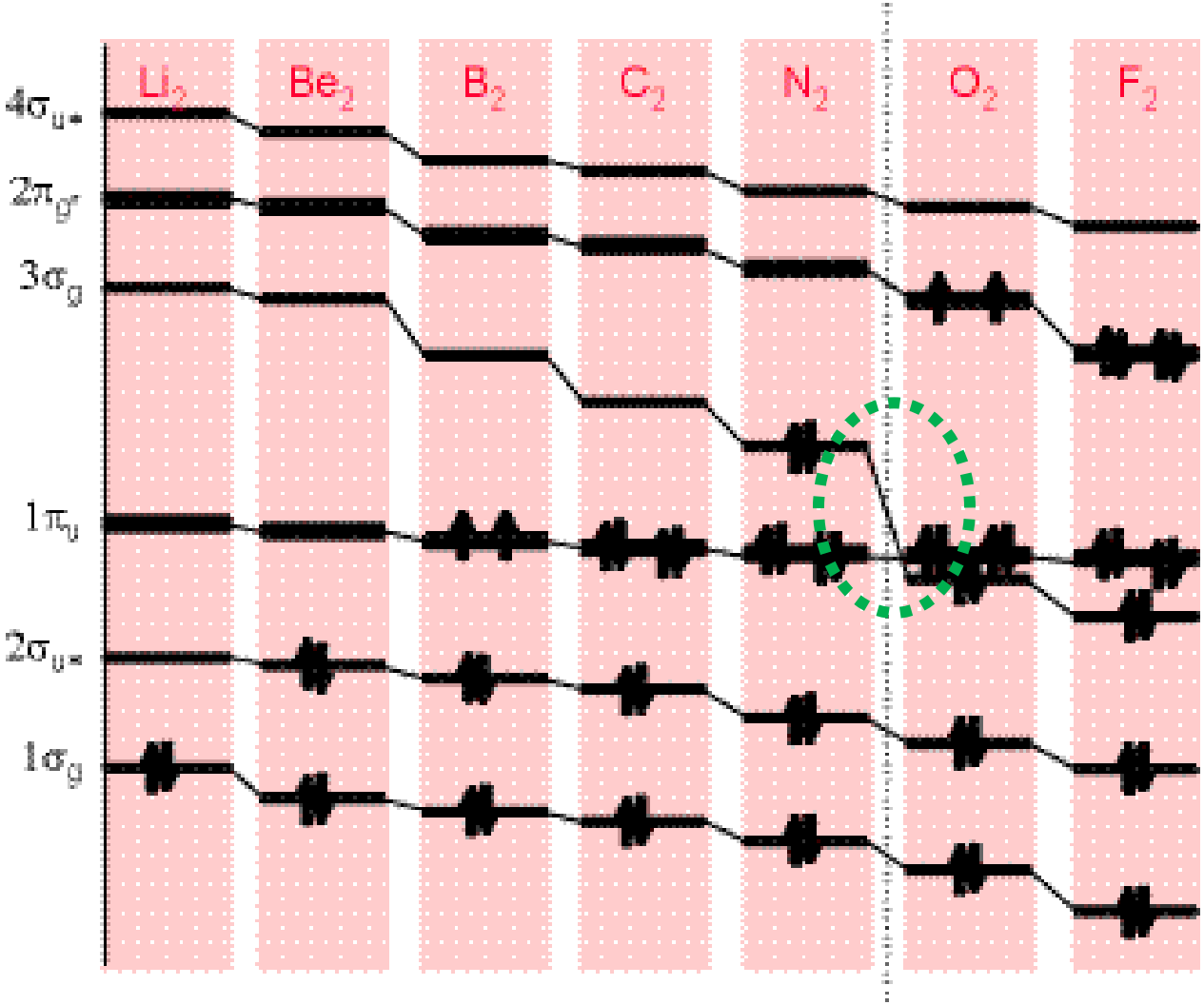
F: 1s(2)2s(2)2p(5)



K殻が埋まっているので1sは省略

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

・場合によっては、π軌道はσ軌道よりも結合性が弱くなる。これは、最大の重なりが軸を外れたところで起こるため。(p.394)



その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
−利休百首−

本日のまとめ
★2原子分子の軌道

大本：原子の軌道：球面調和関数

☆お互いに直交している2つの軌道間には相互作用がない

☆等核2原子分子を使って・・・
共有結合：結合の強さは結合次数で定義する
σ結合：2個の原子の間の結合軸に結合電子が分布している
π結合：2個の原子の間の結合軸に垂直に結合電子が分布している

その道に　入らんと思う　心こそ
我身ながらの　師匠なりけれ
－利休百首－