

物性化学シケプリ

2010年度 夏学期
月曜3限 平岡教官

S1-26組シケタイ

これが最後の戦い
(第1部)



いい成績が欲しい人は自分でもノート見ながら勉強しよう。
シケプリは優を保証するものじゃないよ！

流れ

原子価結合法の代わりに分子軌道法導入

↓

それで同核二原子分子考える

↓

異核二原子分子考える(スレーター則使う)

↓

分子の構造、極性について寄り道(VSEPR則など)

↓

多原子分子考える(群論を使う)

分子軌道について考えよう。

原子価結合法

$$\phi_+ = N[c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4]$$

こういう風に表記出来ると考える。

ここで ϕ_1 は原子間の距離が大きい状態、 ϕ_2 は小さい状態。

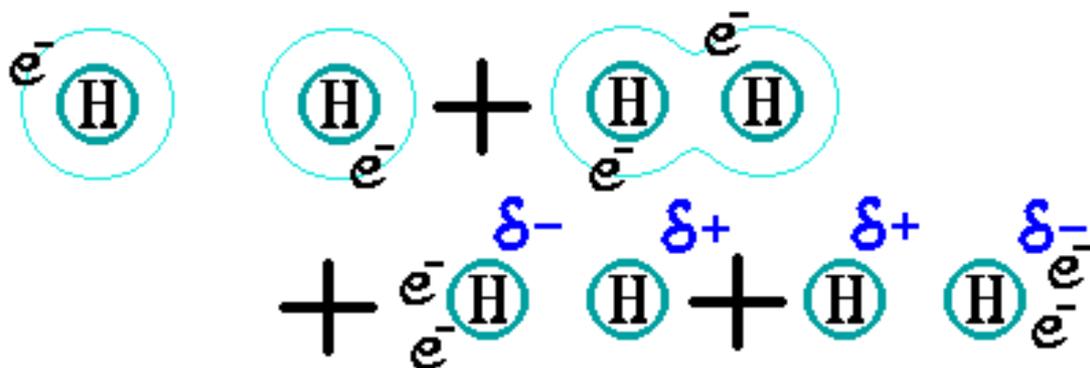
ϕ_2 の状態だと ϕ_1 と違って2つの電子がそれぞれ両原子の周りを回るのでこの見た目はいわゆる共有結合の形を呈している。

ϕ_3, ϕ_4 は片側の原子の周りに電子2つがかたよって、2原子が正と負に帯電している状態。これは原子がイオン化して静電氣的引力で結合してると考えてよいので、イオン結合の形を呈している。

これら ϕ_n に係数 c_n が付いてるわけだから、色々な割合でこれらの状態が混じり合っていると解釈出来る。

Nというのは規格化(自乗して積分したら1)するための調節用の係数。

しかし原子価結合法では説明のつかないこと(O₂の常磁性)があるので、新しい考え方が提唱される。それが分子軌道法。



←原子価結合法はこの4つの重ね合わせ

分子軌道法

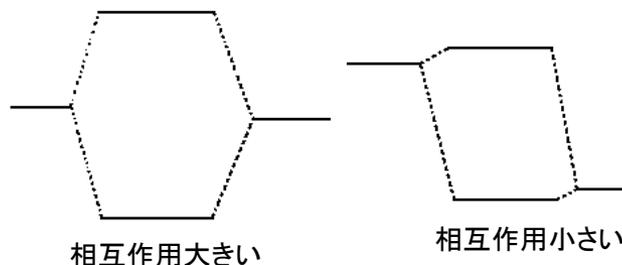
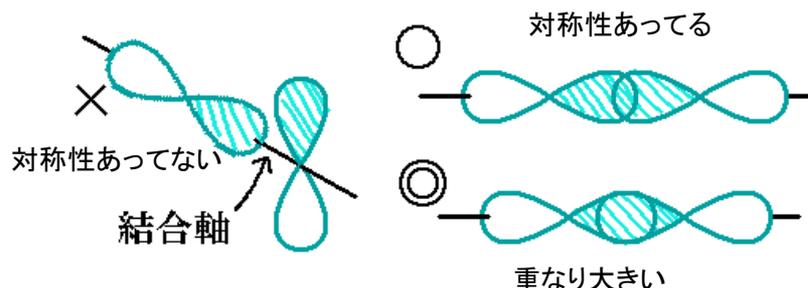
原子軌道同士が相互作用し合って**新しい軌道**が出来る。
但し、相互作用するには3つの条件が必要。

- A: **対称性が合っている**
- B: **軌道同士の重なりが大きい**
- C: **エネルギー準位差が小さい**

※生成される分子軌道の数はもともになる
原子軌道の数と同じ

※電子は基本はエネルギー準位の低い軌道
から入って行く(構成原理)

※分子のエネルギーは各軌道上の電子の
エネルギーの総和(+電子間の相互作用)



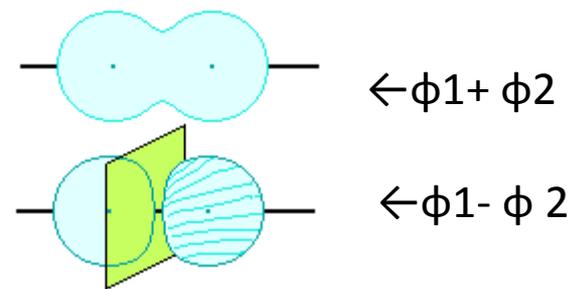
ではこの分子軌道法で H_2 , O_2 の同核二原子分子を考えよう！

分子軌道を作るには、LCAO(Linear Combination of Atomic Orbital)近似というものを使う。
線形結合です。

反結合性にはノードと呼ばれる面があるよ。これは位相の境で、電子の存在確率が0の場所。

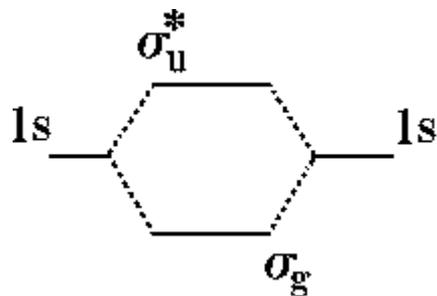
波動関数の自乗が電子の存在確率だから当然ですね。

このノードがあると電子同士を結び付ける働きが弱まるから反結合性なわけ。



位相の正負は斜線で表現

H₂のエネルギー準位を描くと次のようになる。両端の1sがもとの原子軌道、中間のσが新しく出来た分子軌道。



●σとか添え字のuや*ってなに

これは軌道の性質を簡単に表わしているもの。

軌道の種類には今のところσとπがあって、結合軸について180°回転させて位相が変わらないものをσ、位相が逆になるものをπとしている。結合軸は右上図の黒い軸。

uやgは、対称心*i*について対称なものに付ける。右上の図では*i*は2点間の中点。

*i*について対称移動(xy,yz,zx平面について反転)して位相が変わらなかつたらg、逆になったらuを付ける。

*は反結合性軌道に付ける。

実はこのエネルギー準位を描くと磁性や結合次数が分かるんですよ。

ではO₂で実際にやってみる。

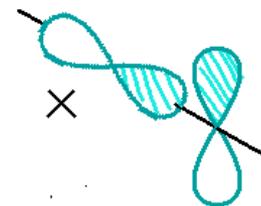
O原子は軌道が1s,2s,2p_x,2p_y,2p_zの5つあるから、それぞれの相互作用について15通りも考慮しなきゃいけない。

→5ページ目の条件Cを見る。

ここでは1sと2s,2sと2p,2pと1sは準位差が大きいので互いに殆ど影響しないとしてよいのです(注1)。すると考えればいいのは8通りになる。

→5ページ目の条件Aを見る。

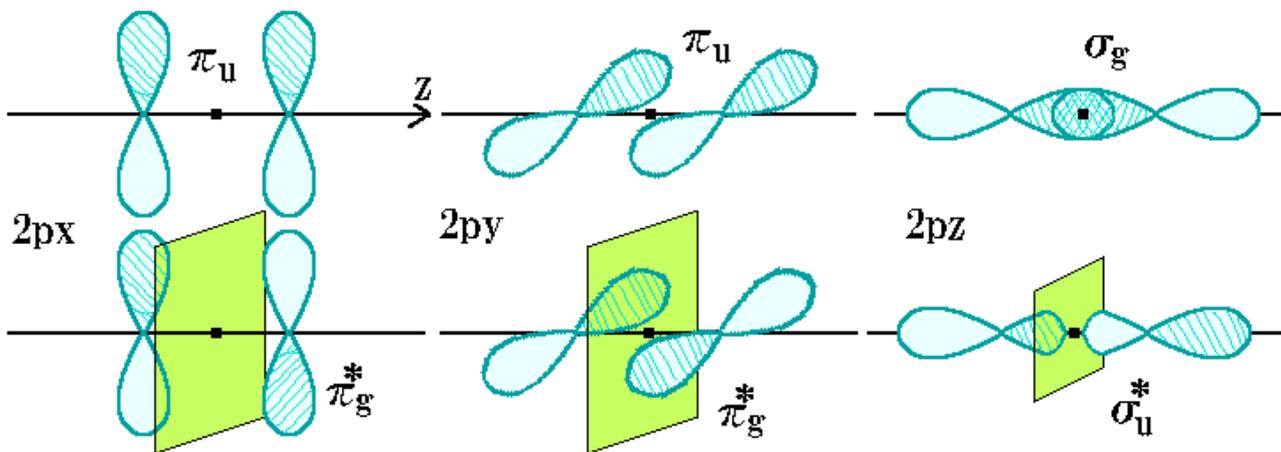
例えば(2p_x,2p_z)は右図のように、軌道が張り出してる方向が違うので、相互作用しません。



よって考えればいいのは5通りになる。

(1s,1s),(2s,2s),(2p_x,2p_x),(2p_y,2p_y),(2p_z,2p_z)

1s、2sは球形で、さっき水素でやった通り。



残りの3種類ずつから、結合性、反結合性も考えて6個の軌道が出る。結合軸と対称心も描いたからσやg、*の付き方も確認しておこう。

ここで5ページ目の条件Bを見る。

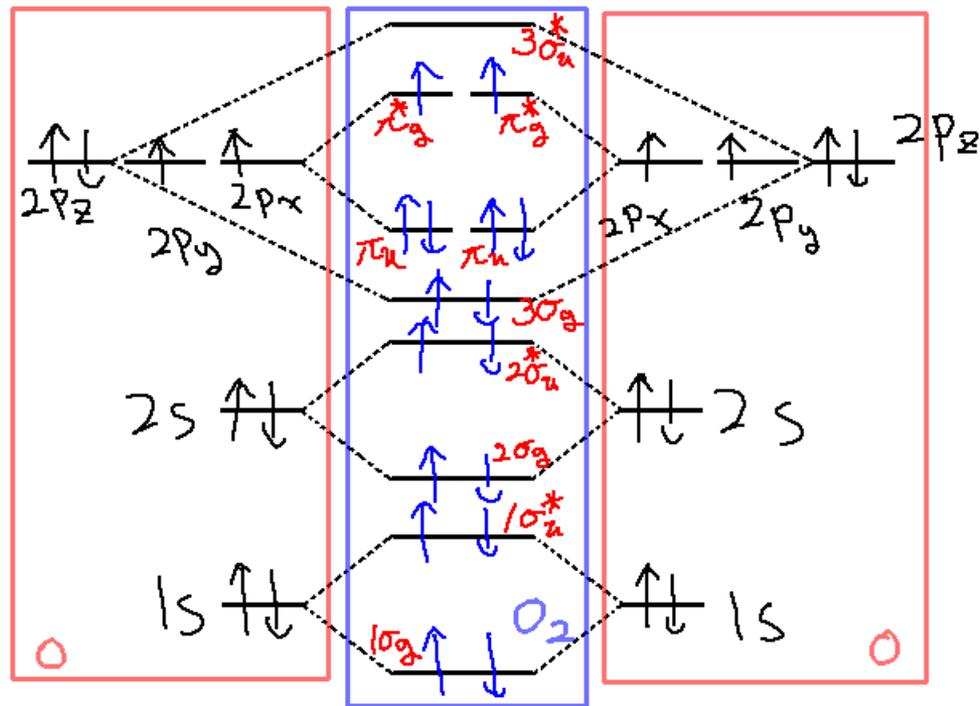
軌道同士の重なりが大きいほど相互作用が大きい。前頁の図の通り、結合軸上に貼りだして2pz軌道が一番重なり具合が大きいね。つまり結合性軌道はより安定化するし、反結合性軌道はより不安定化する。

これらをエネルギー準位図に描くと、

黒矢印は原子軌道上の電子、
青矢印は生成された分子軌道上の電子を表わす。

基本として電子は下の軌道から埋めていく。
また、同じ準位の軌道にある電子は、出来るだけスピンを平行にする。

これで酸素が常磁性であると言える。



●なんで常磁性なの

磁性は電子のスピンの向き(上とか下)で決まる。上図だと上向きのスピンの多いから磁性が偏ってる。

$$\text{結合次数} = \frac{\{(\text{結合性軌道上の電子の数}) - (\text{反結合性軌道上の電子の数})\}}{2}$$

注1

N2以前の二原子分子は2sと2pz間の相互作用が無視できず、3σgが2sの影響を受けて不安定になり、上図での3σgと1πuの上下が入れ替わるので注意。

同核二原子分子もう完璧だから次は異核二原子分子やろうぜ！

じゃあフッ化水素HF。

→ Hの軌道、Fの軌道は描けるけどHの1sがFの2pや2sなどより上なのか下なのか間なのか分からん。なのでお互いの上下関係を求めてやる。

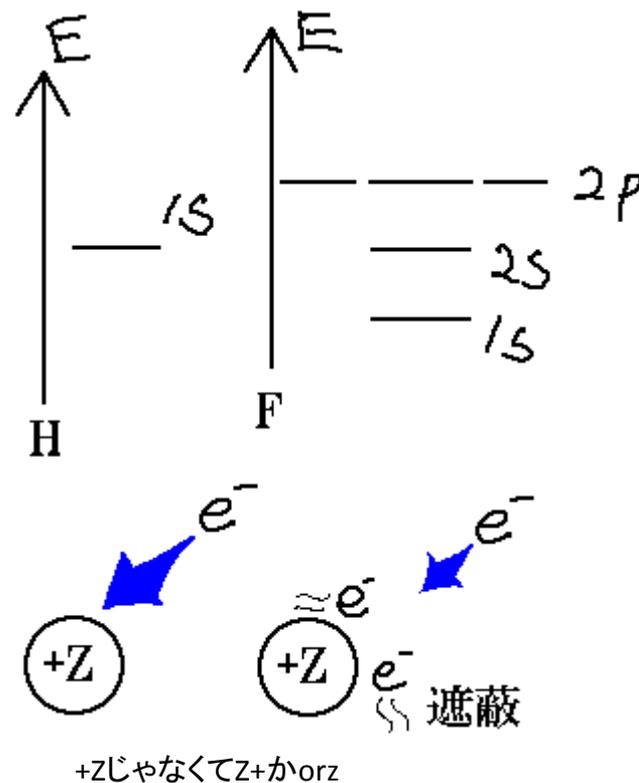
位置エネルギーを考えるんだけどまあここでは距離は置いて電荷だけ考慮する。

フッ素Fの原子核の電荷は+9だが、実際には当該の電子と原子核との間に他の電子が入りこんで引力を弱めてしまう。そこで他の電子から受ける影響を差し引いた電荷、有効核電荷 Z_{eff} を求めて、位置エネルギーを推定する。

$$Z_{eff} = Z - S$$

この遮蔽定数 S を見積もりたい。

これは経験則から導いたスレーター則により計算できる。



スレーター則

- ①(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)
- ②考えている軌道よりも上の軌道の寄与は無いものとする
- ③ns,np軌道について
 - A.他のns,np軌道の分は $S=0.35$ とする
 - B.一つ下の軌道(n-1)s,(n-1)pの寄与は $S=0.85$ とする
 - C.2つ以上下の軌道からの寄与は $S=1.00$ とする
- ④nd,nf軌道について
 - A.他のnd,nf軌道の分は $S=0.35$ とする
 - B.1つ以上下の軌道からの寄与は $S=1.00$ とする

例1.カリウムK 電子で、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ この4s軌道のSを求める

- A.4s,4p上に電子は他にないので $S=0$
- B.3s,3pには電子8つなので $S=0.85*8=6.8$
- C.1s,2s,2pには電子10つなので $S=10$

カリウムの核電荷数は $Z=19$ なので、 $Z_{\text{eff}}=19-0-6.8-10=2.20$

例2.カリウムK 電子で、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ この3d軌道のSを求める

- A.3d上に電子は他にないので $S=0$
- B.1s,2s,2p,3s,3pには電子18つなので $S=18$

カリウムの核電荷数は $Z=19$ なので、 $Z_{\text{eff}}=19-0-18=1.00$

以上からカリウムの19番目の電子は3dよりも4s軌道に入った方が安定すると分かる。

ここまで分子軌道を考えてきたけどここでVSEPRや双極子モーメントを挟む。
やりたいことは、分子の形の推定と極性の偏りの判別。

VSEPR則は授業で扱われなかったなので、この問いに関しては減点はされない。
解けたら加点あり。ロダにあがってるノートを見ておこう。

大切なのは、

- ①ドメインの数とそれに対応する基本構造を覚えて、各原子を配置する。
- ②配置する際、下記の(※)に従いもっとも安定した形を取らせる。

ドメイン間の反発の強さは

非共有電子対 > 三重結合、二重結合 > 単結合 ——(※)

ドメイン.....非共有電子対とか二重結合とかに使われてる電子を1セットとしてみている。
単結合なら2電子のドメインが1つ、三重結合なら6電子のドメインが1つ
というふうに数える、らしい。

双極子モーメント

異なる原子間では電気陰性度の差により、電子に偏りが生じるのはご存じのはず。
この偏り具合を双極子モーメント μ とすると、 $\mu=q \cdot e \cdot d$ (q 原子の点電荷、 e 電気素量、 d 距離)

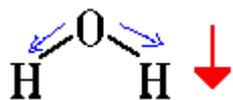
$$\text{一般に } \vec{\mu} = \sum_i q_i \cdot \vec{r}$$

単位にはD(デバイ)を使う。1D=3.336*10⁻³⁰[cm]

Cl-Fは結合長163pm、 $q=\pm 0.11$ 、電気素量が $e=1.602 \cdot 10^{-19}$ のとき、 $\mu=0.86D$ となるのを確認して下さい。

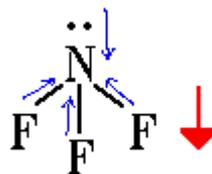
μ はベクトルなので、多原子分子の場合は結合している二原子間のベクトルを全て足し合わせればよい。ベクトルは負極から正極に向けて描く。

例1 H₂O



図のまま。酸素原子が負に偏ってる。

例2 NF₃



ベクトル和が拮抗しそうだけど、非共有電子対の双極子モーメントは強いので3Fどもは押し負ける。

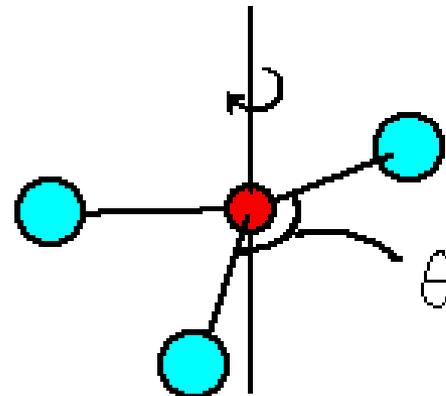
(青が二原子間のモーメント、赤がその総和)

こんなところ。

さて次は多原子分子に入っていきます。
相互作用たくさんあるし今まで通りには行きそうにない
→群論使って華麗に解きますだそうです

C, D, ohなど色々記号を導入しますが、グループ分けにより議論しやすくするためなので
ここは大人しく聴いて下さい。

具体例としてはNH₃を考える。
まず分子を対称性の観点から分類する。



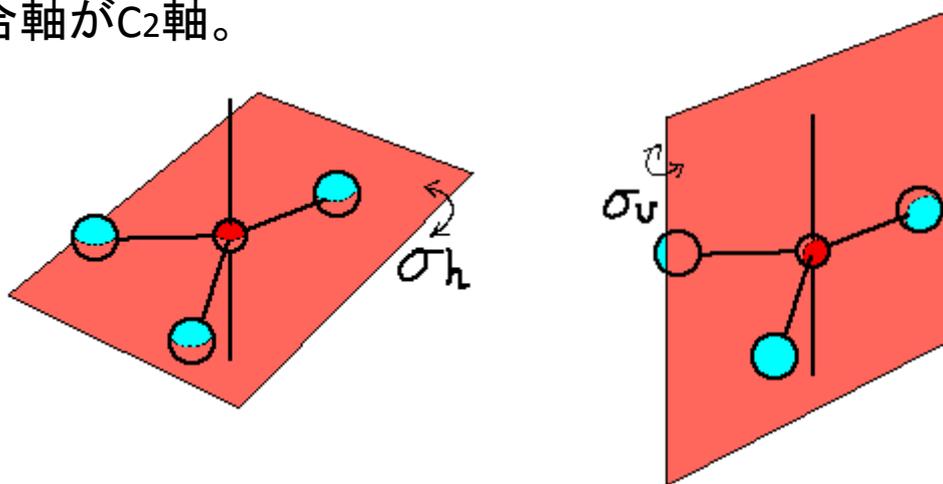
●対称性とは:

1. 回転操作

適当な軸の周りに回転させてもとの形と一致させる。
回転の記号はC_n。nは $\theta/2\pi$ で、n回回転で1回転。
右図だとC₃回転。軸はC₃軸という。
但し他にも回転軸はあって、3本の結合軸がC₂軸。
nが最大の軸を主軸という。

2. 鏡映操作(回転で表せない)

主軸に垂直な面で対称移動: σ_h
主軸を含む面で対称移動: σ_v
と表わす。



3. 反転操作

8頁あたりの添え字のuとgの説明で出てきた対称心 i、これについて対称移動する操作。

これらの演算子は行列と同じ順で処理する。

例えばC₂C₃XとあったらXをC₃軸で120°回転してからC₂軸で180°回転する。

また一般に交換可能ではない。C₃σ_vとσ_vC₃は違う。C₃C₃はC₃²と書ける。恒等操作はEで表わす。

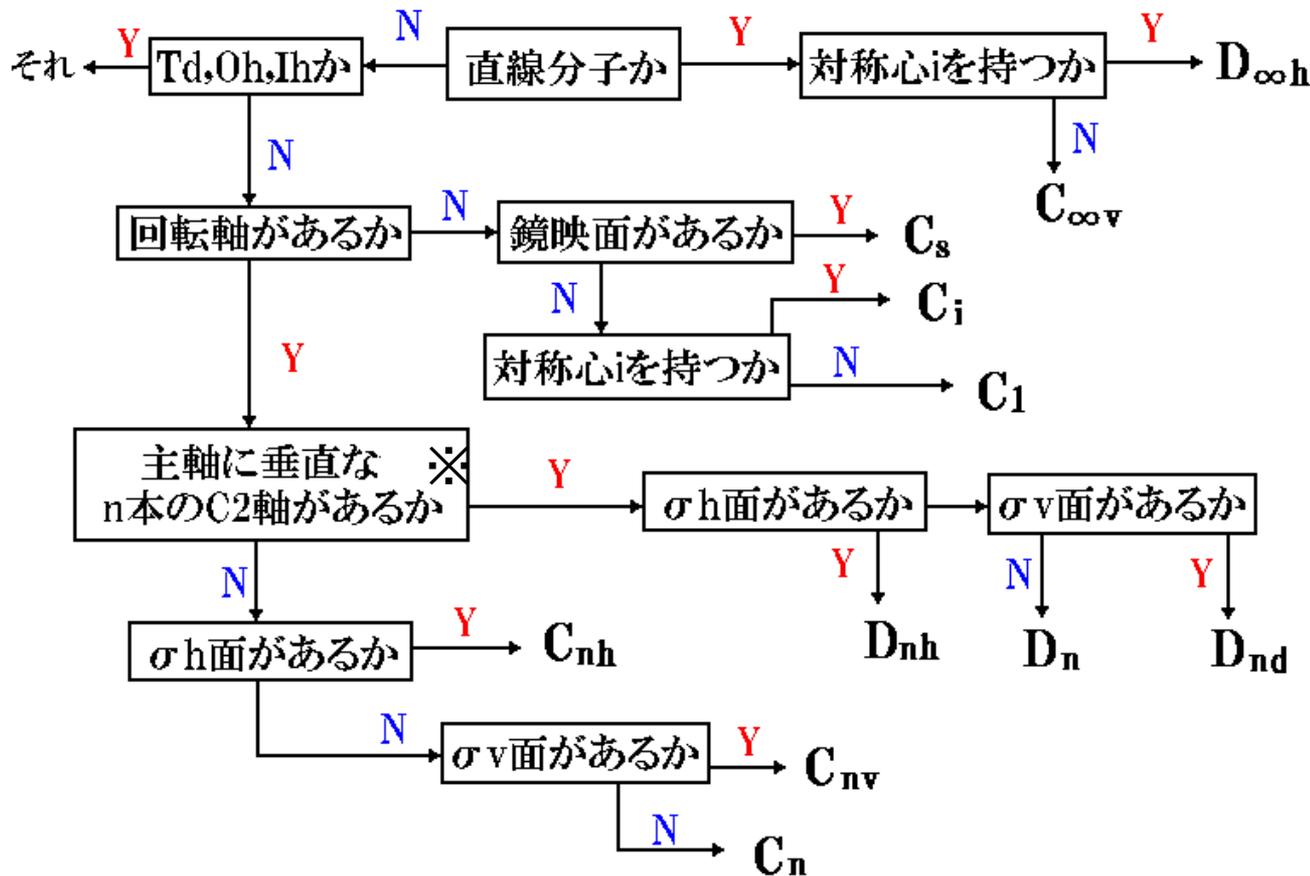
では分類していく。

T_d,O_h,I_hってのは正多面体で、それぞれ正四面体、正八面体、正二十面体のこと。

※主軸に垂直なC₂軸は1本あれば必ずn本ある(回転対称だから)。

分類の練習をしておこう！

cisN₂F₂,transN₂F₂,PF₅,S₈などで。



答えは順に、C_{2h},C_{2v},D_{3h},D_{4d}。

(以降理論は幾らか省く)

これに基づいてNH₃を分類すると、C_{3v}であると分かる。ちゃんと確認して下さい。
そこでC_{3v}のキャラクター表を見れば分子の軌道が出せるんです。

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v	
A ₁	1	1	1	Z
A ₂	1	1	-1	
E	2	-1	0	X,Y

C_{3v}には可約表現Γ_a(3,0,1)というのがあるんですが、これを既約表現の線形結合で表します(既約化)。

$$\Gamma_a = a_{A_1} A_1 + a_{A_2} A_2 + a_E E$$

(Γ_aが可約表現、aが係数、AやEが既約表現)

この係数求めます。キャラクター表使います。

a_{A1}なら下のような表を自分で書いて下さい。

C _{3v}	1·E	2·C ₃	3·σ _v
A ₁	1	1	1
Γ _a	3	0	1

そして数字を縦に掛け合わせて、その合計をhで割るとa_{A1}。

この場合a_{A1}=(1·1·3+2·1·0+3·1·1)/h=1

hはオーダーと呼ばれ、C_{3v}が満たす対称操作の数
(E,C₃,C₃²,σ_v, σ_v', σ_v'')即ち6である。

同様にしてa_{A2},a_Eも求めると、順に0,1となる。

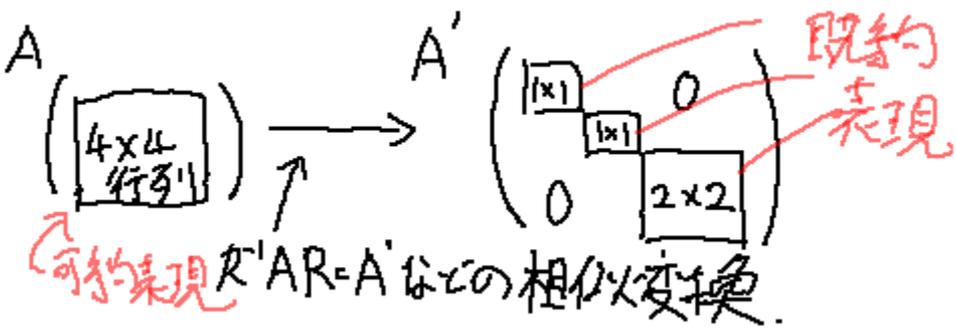
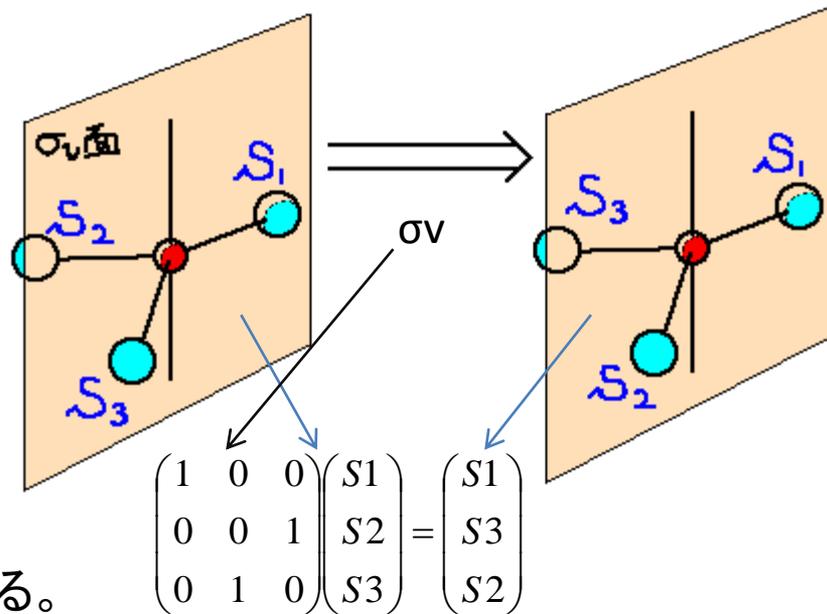
即ち $\Gamma_a = A_1 + E$ となる。

一旦休憩。以下今のところの解説入れる。

●なにやってるか分からない
ハハッ

●可約表現ってなに
対称操作Eとか σ_v とかを行列で表したもの→

●既約化ってなにしてるの
簡単な形の表現の重ね合わせとして整理してる。
xy平面上の色々なベクトルを、軸方向の2つの単位ベクトルで表わすような感じ。



この既約化はキャラクター表でサクサク
求まるわけだね。

●じゃあそのキャラクター表って何なの
キャラクターとは、行列の対角項の和です。n行n列の項の和。既約表現は行列だけど
そのキャラクターだけ抜き出して並べたのがキャラクター表。

●可約表現のキャラクター(3,0,1)はどうやって出すの
 授業では、NH₃のHの3つの軌道に対して
 対称操作を施し、位置の変わっていない
 軌道の数数を数えていたね。これらは当然、

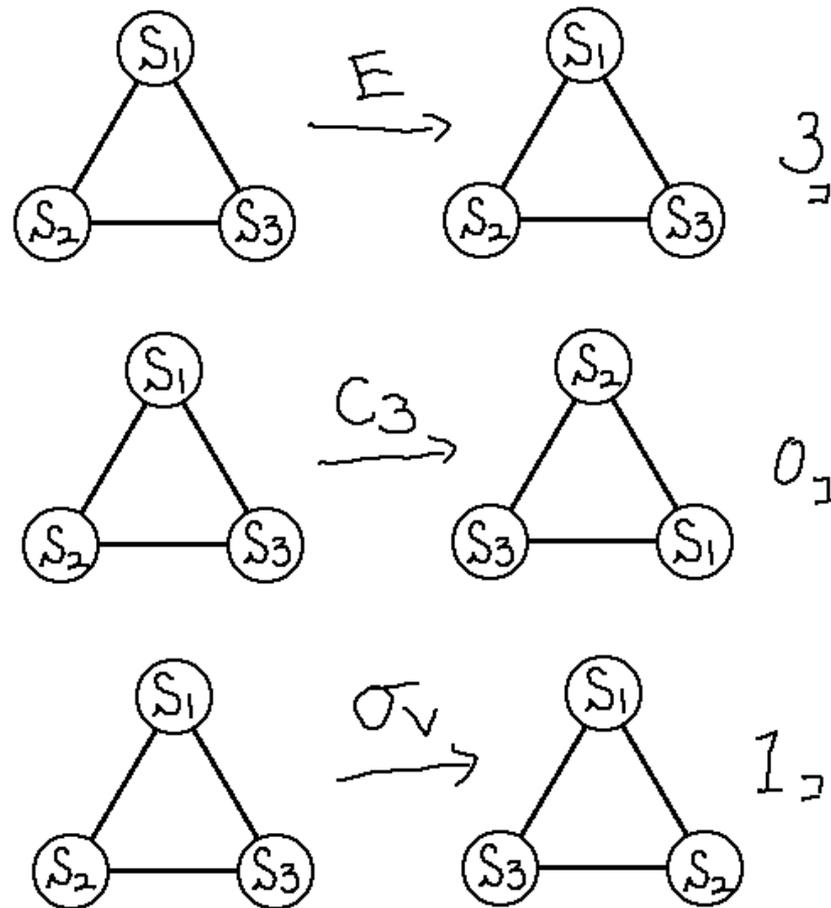
$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

のキャラクターと一致します。

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_3 \\ S_2 \end{pmatrix}$$

対角項が1、他が0だから左辺がS₁なら右辺もS₁

だから先ほど出した可約表現Γ_aは対称操作
 のキャラクターだったわけですね。



●左端のA₁とかEってなに

既約表現の特徴が分かりやすいように、マリケン表記というのを用いている。

Xは行列の次数が、1→A,B 2→E 3→T

$$X_{ij}^s$$

AとBは、主軸に対して対称か反対称かの違い。

下付きの i は、主軸に垂直な C₂軸や主軸を含むσ_v 面をもつとき、対称なら1,反対称なら2

添え字 j は対称心に対して対称ならg、反対称ならuを代入

sは、主軸に垂直なσ_h 面に対して対称なら「'」、反対称なら「''」を代入。

●表のC₃の係数の2とかってなに

C₂,C₃をまとめる→2C₃

σ_v,σ_v' ,σ_v''をまとめる→3σ_v

このまとめるというのは、各クラスに分類することです。

クラスとは、互いに共役な要素の寄せ集めのこと。

☆R⁻¹ A R = B であるとき、BはAに共役であるという。

共役な要素の性質

①全ての要素は自身に共役 →E⁻¹AE=A

②AがBに共役ならBもAに共役 →A=X⁻¹BX ⇒ XAX⁻¹=XX⁻¹BXX⁻¹=B

③AがB,Cと共役ならBとCも共役

C3vの要素をクラスに分類してみる。

→積表を使う。これは自分で作れる。2つの操作の積。

Eは $X^{-1}EX$ のXにどの操作を代入してもEになる
→ぼっちクラス

次はC3。

$X^{-1}C3X$ のXにE~ σ_v'' までを逐一代入してやる
C3Xは積表を見ればすぐわかるね。

X^{-1} も積表でEになっているところを見ればいい。
(掛け合わせてEになるなら互いに逆要素)

このようにしていくとC3とC3²が共役であると分かる。

同様に3つの σ_v も共役。

→ここからキャラクター表の係数が来ている。

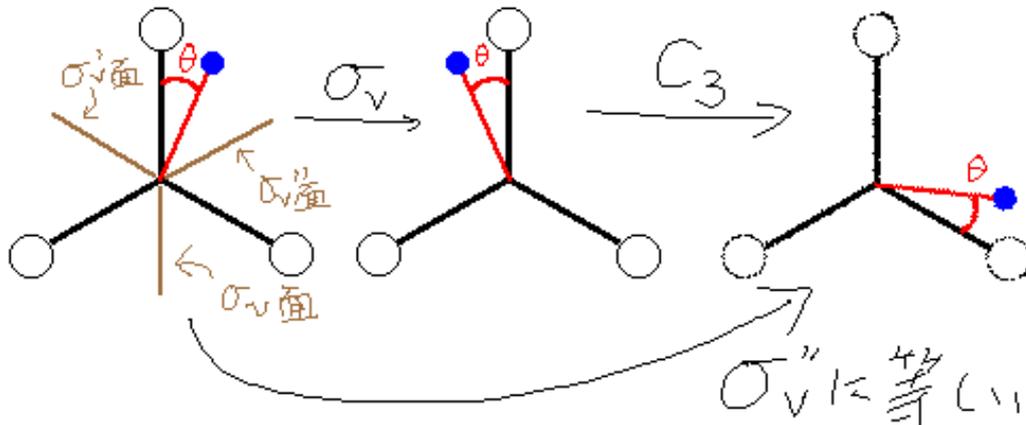
C3v	E	C3	C3 ²	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C3	C3 ²	σ_v	σ_v'	σ_v''
C3	C3	C3 ²	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C3 ²	C3 ²	E	C3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C3	C3 ²
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C3 ²	E	C3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C3	C3 ²	E

この表では、

C3v	B
A	C

 とあったらC=AB

C3 σ_v を計算してみる



→よってC3 $\sigma_v = \sigma_v''$
 このようにして積表を埋めていける。
 再配列定理を使うとある程度楽。

●キャラクター表の右端のXとかZってなに

これは左端の既約表現を満たす関数です。Xはpx軌道、 X^2-Y^2 だったら dx^2-y^2 です。

以上で「NH3はC3v」～「 $\Gamma_a=A_1+E$ 」あたりまでは説明できたんじゃないかと思う。
休憩終わり。

(続き)

対称操作を簡単に表わせたので次に行く。

ここでこのA1,Eに対して射影演算子というのを求める。

A1の射影演算子は、 $P_{A1}=E+C3+C3^2+\sigma v+\sigma v'+\sigma v''$

同じく $P_E=2E-C3-C3^2$

これらを水素の1s軌道の一つ、S1軌道に施す。すると

$$P_{A1}S1=2(S1+S2+S3)$$

$$P_E S1=2S1-S3-S2$$

これで軌道の形が分かったというのです。ただし分かったのは2つ。求めたい軌道は3つ。

残り一つは、次元2の表現Eが2重に縮退しているためまだ出せていないのです。

そこで $P_E S1$ に、表現Eが反対称になる(キャラクター表で-1と書かれている)C3操作を施します。

$$C3 P_E S1=C3(2S1-S3-S2)=2S3-S2-S1$$

これから先ほど求めた $P_E S1$ 方向の成分を差し引けば求める軌道が出るとか。

2S3-S2-S1-n(2S1-S3-S2)

このnさえ分かれば...!

ここで縮退した軌道は互いに直交するという性質を使う。

軌道が互いに直交するならそのノード(位相の境)も互いに直交する。

先に求まった方の軌道 ψ_{ES1} を図示すると、右図のようになる。

係数の符号が位相に対応、係数比が大きさの比。

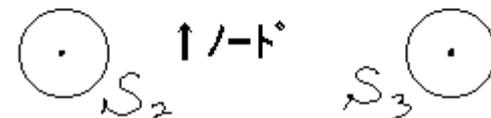
ノードは S_1 と S_2, S_3 の間にあるわけだ。

真上から見た図



これに直交するもう一つのノードは、丁度 S_1 軌道の中心を通る。

求める軌道は S_1 がない! → 係数0

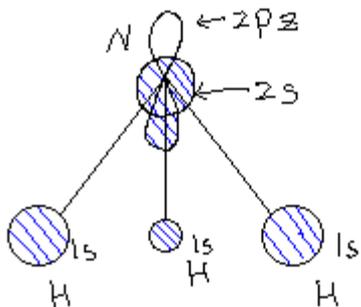
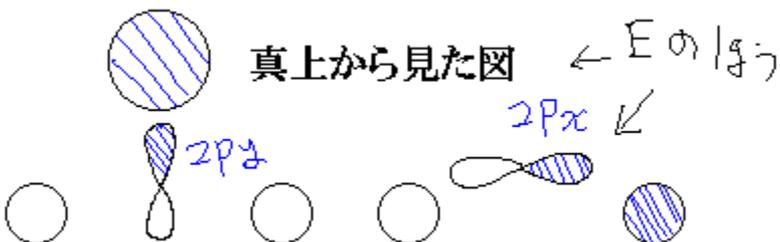


だから S_1 の係数が0になるような $n(=-1/2)$ を代入すれば、求める軌道は $3(S_3-S_2)/2$ だとわかる。図示すると右図の通り。

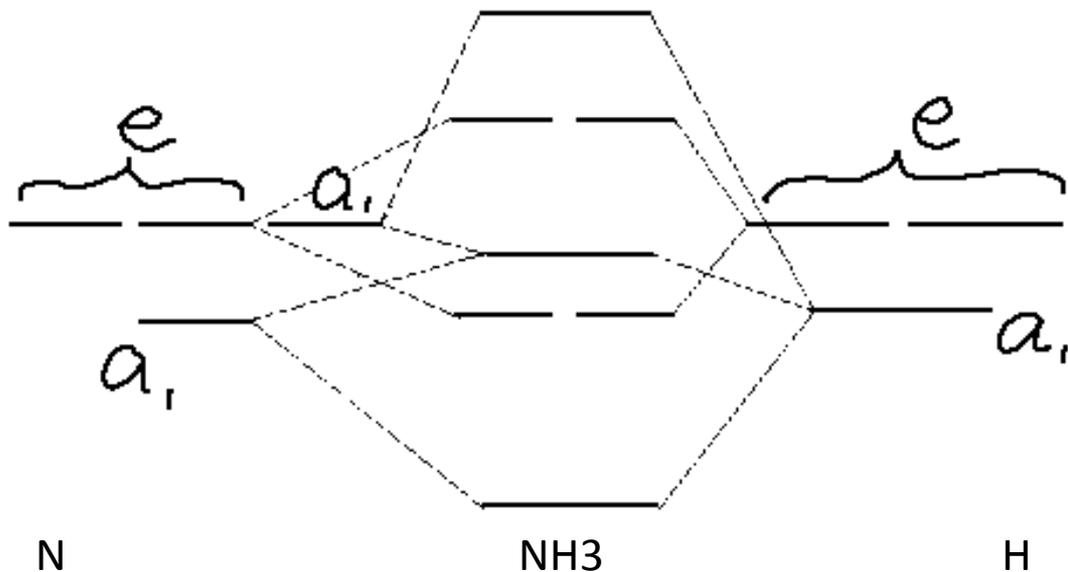
真上から見た図

求めた3つのHの軌道はN原子の $2p_x, 2p_y, 2p_z, 2s$ のうち対称性の合うもの同士で作用しあいます。下の図の通りです。

真横から見た図 ← Aのほう



あとはエネルギー準位描けばいいですね。



ちゃんとa₁はa₁同士、eはe同士で作用するように描きます。
エネルギー準位の順番はこの時点では分からないからこれを受け入れるしかないとのこと。

●射影演算子ってどうやって出すの

キャラクター表から出せます。

A1の射影演算子はC3などの要素にA1のキャラクターを掛け合わせて足せばよい。

$$\rightarrow P_{A1} = 1 \cdot E + 1 \cdot C_3 + 1 \cdot C_3^2 + 1 \cdot \sigma_v + 1 \cdot \sigma_v' + 1 \cdot \sigma_v''$$

PEも同様にして、

$$P_E = 2 \cdot E - 1 \cdot C_3 - 1 \cdot C_3^2 + 0 \cdot \sigma_v + 0 \cdot \sigma_v' + 0 \cdot \sigma_v''$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	Z
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	X, Y

● $P_{E S_1} = 2S_1 - S_3 - S_2$?

これは実際に計算すれば出ます。

$$P_{E S_1} = (2E - C_3 - C_3^2) S_1 = 2E S_1 - C_3 S_1 - C_3^2 S_1$$

S_1 の軌道に C_3 や C_3^2 を施してどこに移るかを考えれば $P_{E S_1} = 2S_1 - S_3 - S_2$ となります。

以上でNH3の軌道の群論による求め方は終わり。

これで多原子分子も何とか出来ましたね。

各自演習としてボランBH3についてもやっておくこと。

分類はD3h、可約表現の既約化、それぞれの軌道の形、エネルギー準位はNH3とほぼ同じ。

これにてシケプリ第1部終了。たぶん続く。
間違いや疑問点があったら連絡どうぞ。