

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

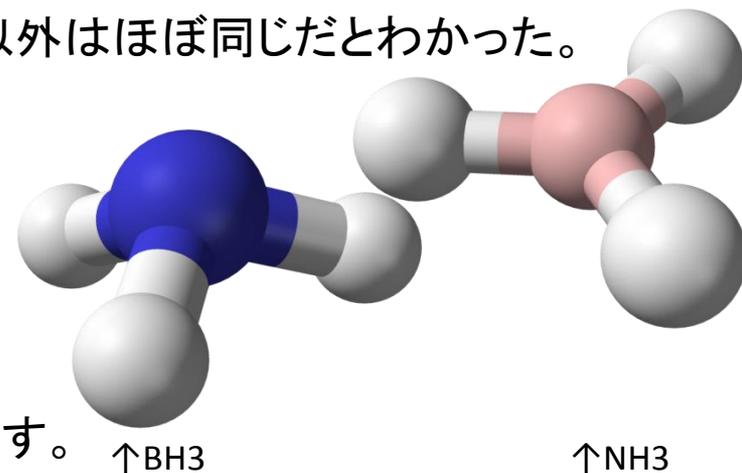
これが最後の戦い
(第2部)



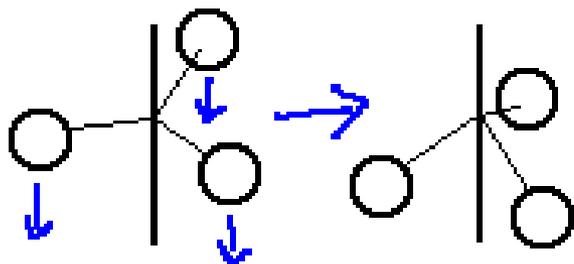
いい成績が欲しい人は自分でもノート見ながら勉強しよう。
シケプリは優を保証するものじゃないよ！

第1部の最後の方に抜けてるところがありましたすいません

分子軌道法でNH₃,BH₃の軌道を考えると、分子の形以外はほぼ同じだとわかった。
ではなぜNH₃は四面体で、BH₃は三角形なのか。
これは非共有電子対の反発によるものだってのは、
みんなよく知ってることだと思う。
ただここでは、折角だし軌道のエネルギー準位を
使って考えようと思う。

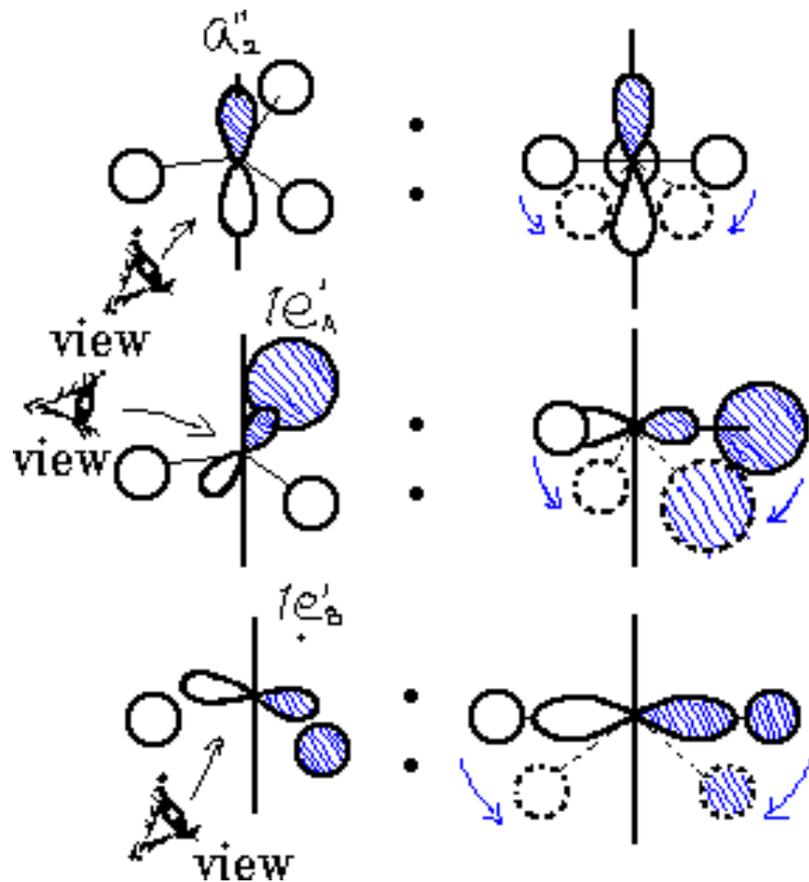
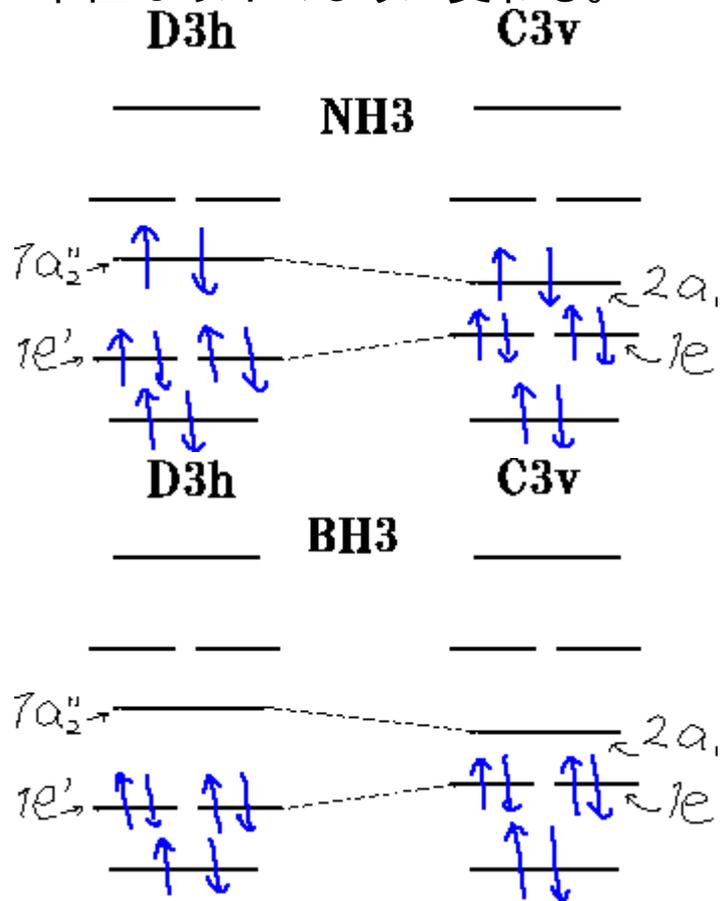


D_{3h}であるBH₃を歪ませてNH₃の属するC_{3v}の形にします。



この時Hの軌道が関わっているあのややこしい3つの
分子軌道はどう変化するかを見てやる。

歪ませると青い矢印の方向に動く。
 2p軌道は軸方向に大きく張り出しているから、
 Hの球形の軌道がその軸に近づくほど多く重なり、
 安定化する。
 右図を見ると、Hが下に行くことで安定化するの
 は1a₂'だけで、1e_A'と1e_B'は軸から離れて不安定化。
 よってC_{3v}⇔D_{3h}間の遷移で軌道のエネルギー
 準位は以下のように変わる。



←NH₃の電子数は10、BH₃は8ですが、特に
 役立ってない1s軌道を描いてないので電子が
 2個少ないように見えるだけ。
 HOMO上の電子のエネルギー準位が低いほど
 分子は安定しているので、左図より、NH₃はC_{3v}で、
 BH₃はD_{3h}で安定することが分かる。

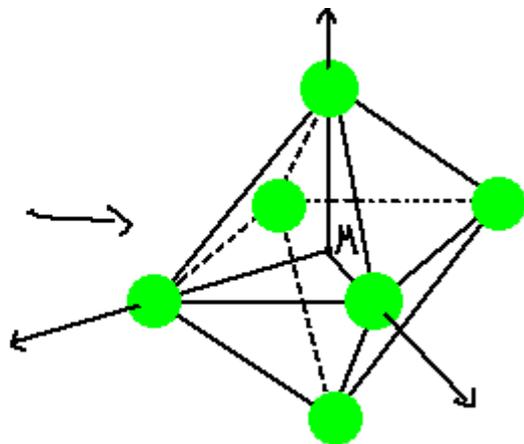
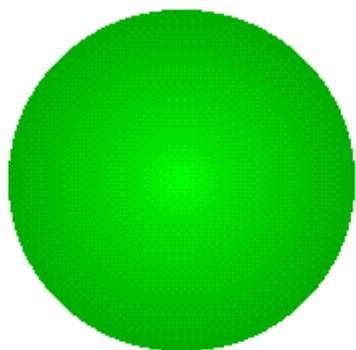
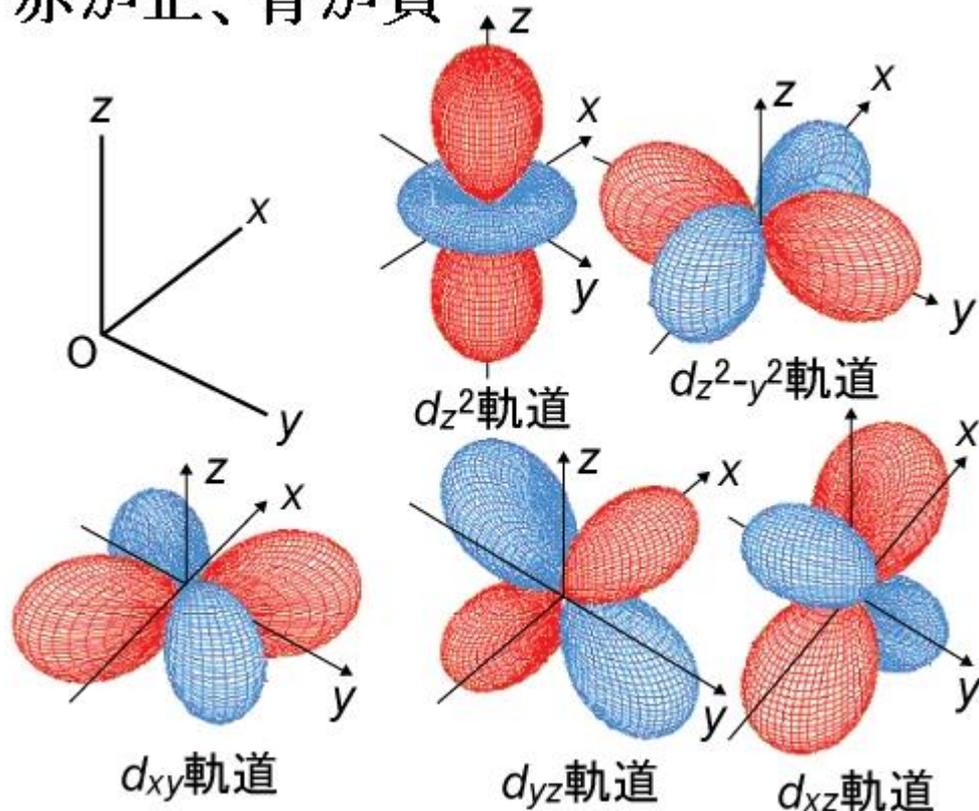
さて次は金属錯体に入っていく。

金属錯体で重要なのはd軌道。ここテストに出ると言われたからちゃんと形覚えよう。

これらは原点に対して位相が
対称になってる(g)なので
塗り間違えないように。

例として8面体の金属錯体を考える。
配位子をリガンドという。
これらの負電荷が満遍なく球状に
広がっている場合と、配位子の位置に
偏った場合を比べる。

赤が正、青が負



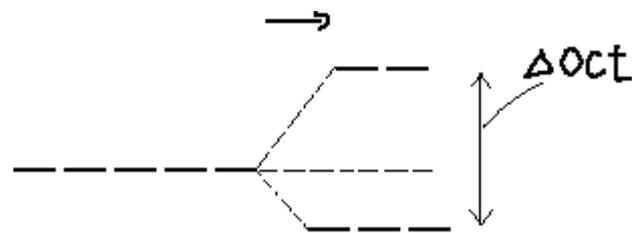
←球形の電場が一部に偏る

するとd軌道の内、軸方向に張り出しているものは負電荷からの反発で軌道が縮まり、それ以外のものは張り出している方向の負電場が無くなるので安定化する。

d軌道の図を見ると、 d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} が安定化することが分かる。

$d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2} がどれくらい不安定化するのかはここでは説明できないが、その度合いは同程度ということは受け入れて欲しい。

これより軌道のエネルギー準位は右のように分かれる。
この時準位差の大きさは、重心則により軌道の本数の逆比になる。



つまり d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} が $0.4\Delta_{Oct}$ 下がって、 $d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2} が $0.6\Delta_{Oct}$ 下がる。

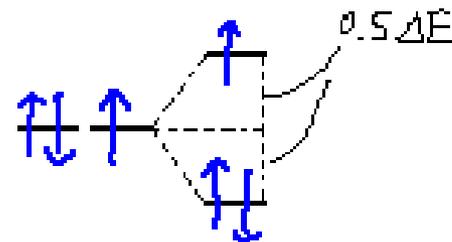
というふうに分かります。四面体、四角形についてもやっておこう。

○ヤン・テラー効果

軌道の縮退を解いて安定化すること全般をこう呼ぶ。

たとえば先程の例では $d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2} は縮退したままだけど、ここに3つの電子が入っていた場合。

(z軸上のリガンドが動くと d_{z^2} は大きく影響受けるため、縮退解ける)



重心則により準位差は1:1。

エネルギー準位は $1*0.5\Delta E - 2*0.5\Delta E < 0$ で縮退していた時よりも安定してますね。こんな感じ。

尚、群論により分子軌道法で軌道の形が分かると授業でやりましたが誰得なので勘弁して下さい。テストでたら頑張ってください。

シケプリ第2部終了。

間違いや疑問点があったら連絡どうぞ。