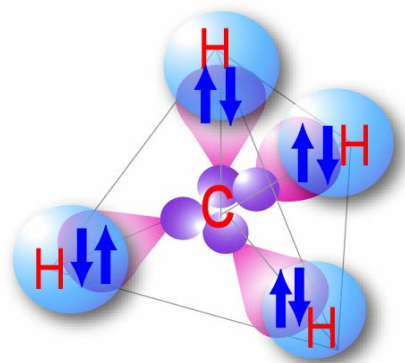


3. 分子の量子論 - 量子化学 -

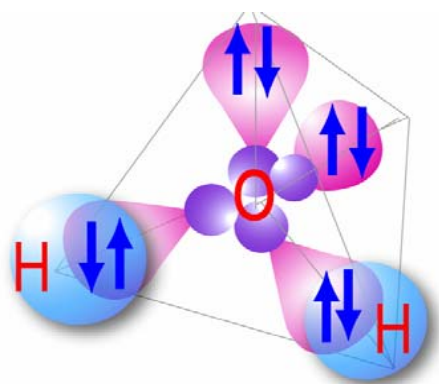
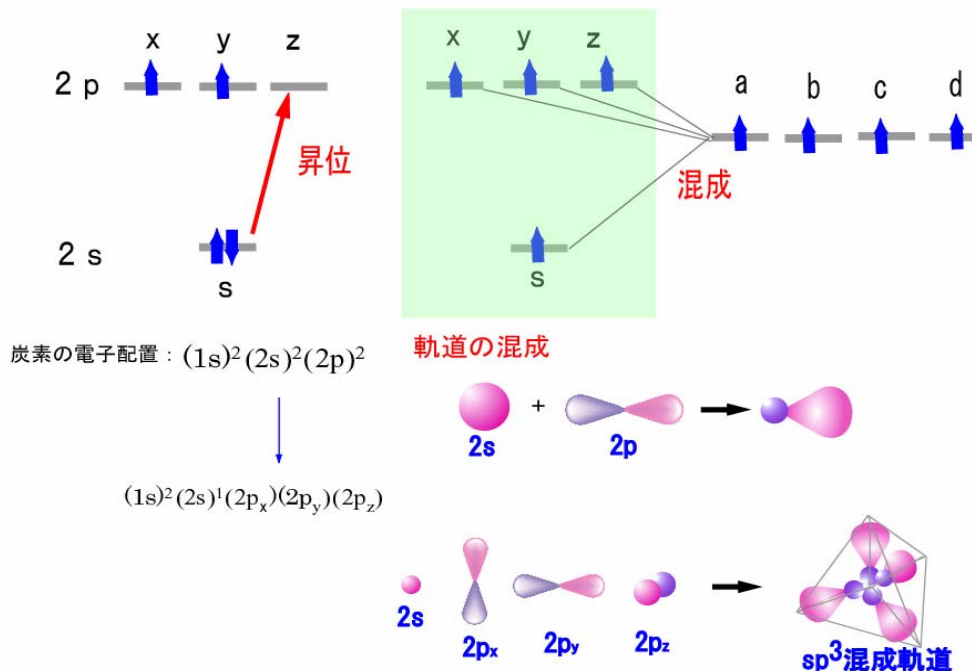
3.2. 化学結合と分子間力

2007年6月8日

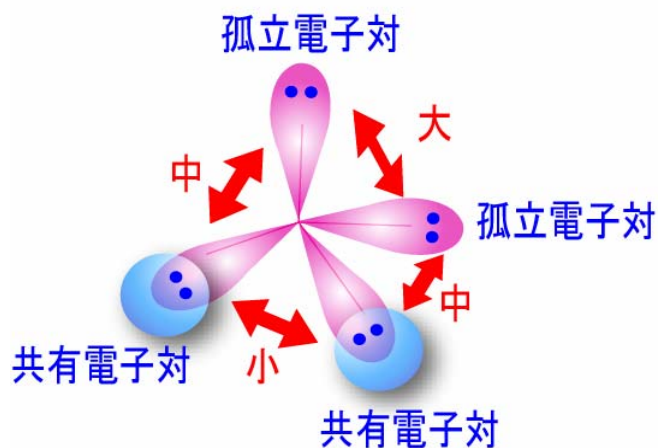
多原子分子と混成軌道



メタン分子： 結合角 109.28°
 昇位のエネルギー 96kcal/mol
 電子間反発の減少



水分子： 結合角 104.31°



電子対どうしの反発の大きさ

孤立電子対-孤立電子対

大

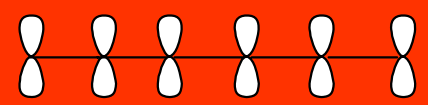
共有電子対-孤立電子対

共有電子対-共有電子対

小

単純ヒュッケル法 (簡便なシュレーディンガー方程式解法)

有機分子を取り扱うため、炭素の2pπ軌道のみ考える



$$\phi_i = \sum_p \chi_p C_{pi}$$

2pπ軌道数



E. Hückel
(1896-1980)

i番目の分子軌道 2pπ軌道関数



近似ハートリー方程式

$$\sum_q (h_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0$$

$$h_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} + v_{eff} | \chi_q \rangle, \quad S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

これがC_{qi}=0以外の解をもつためには...

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - \epsilon & h_{12} - S_{12}\epsilon & \dots & h_{1n} - S_{1n}\epsilon \\ h_{21} - S_{21}\epsilon & \alpha_{22} - \epsilon & \dots & h_{2n} - S_{2n}\epsilon \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{m1} - S_{m1}\epsilon & h_{m2} - S_{m2}\epsilon & \dots & \alpha_{mm} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

1. 重なり積分を無視: $S_{pq}(p \neq q) = 0$

2. 隣接炭素間以外の共鳴積分を無視: $h_{pq}(|p-q| > 1) = 0$

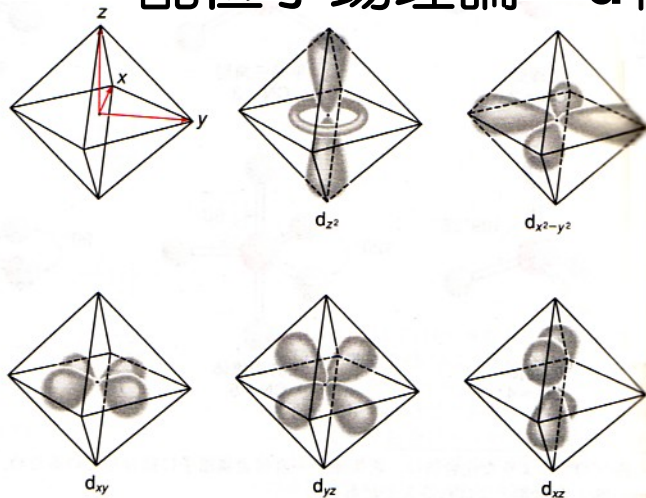
3. Coulomb積分は負の一定値: $h_{pp} = \alpha$

4. 共鳴積分は負の一定値: $h_{pq} = \beta$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

→ 軌道エネルギー ϵ_i と分子軌道 ϕ_i を算出

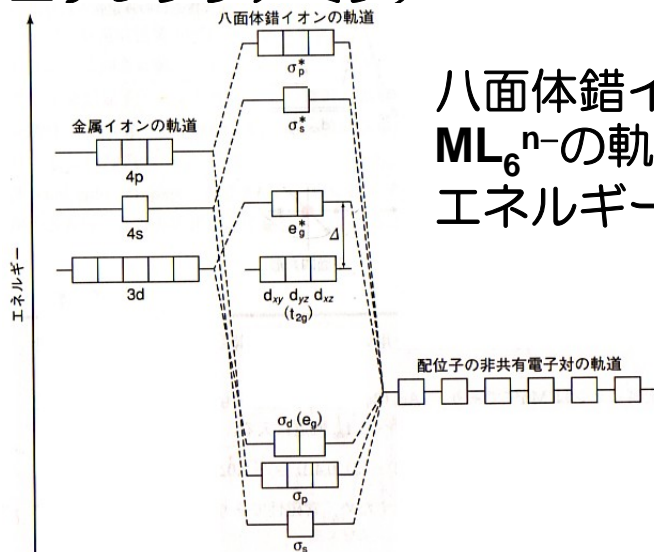
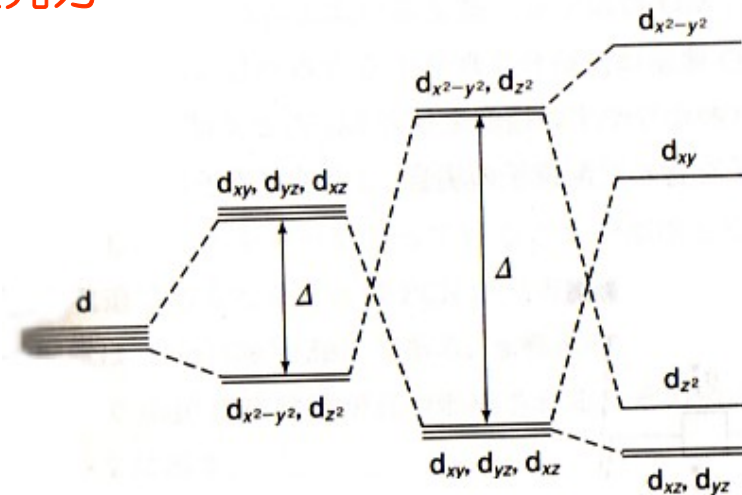
配位子場理論→d軌道エネルギー準位の分裂



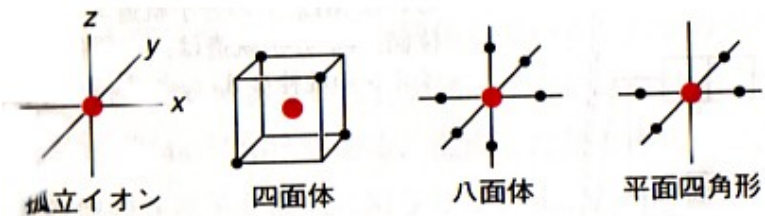
金属と配位子との2種の静電相互作用により、縮退した5つのd軌道のエネルギー準位が分裂

1. 金属カチオンと負に帯電した配位子(Cl^- など)や極性をもった配位子(H_2O など)の負電荷末端との間に働く引力
2. 金属の価電子と配位子の非共有電子対の間の反発力

d軌道のエネルギーレベルをどれだけ分裂させるかの指標＝分光化学系列
 $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$
 (enはエチレンジアミン)



八面体錯イオン ML_6^{n-} の軌道エネルギー準位

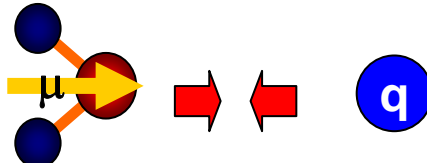


分子間相互作用：ポテンシャルエネルギーという概念

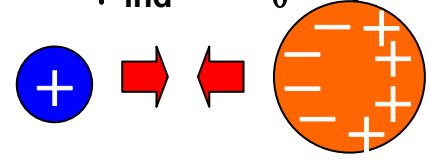
分子間相互作用はポテンシャルエネルギーVで表現
分子間力とポテンシャルエネルギーの関係性

$$F = -\frac{dV}{dr}$$

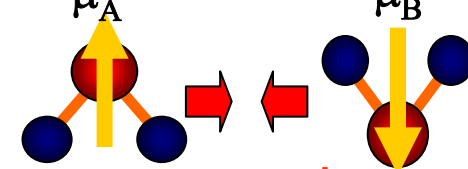
分子間相互作用ポテンシャル イオン-双極子相互作用

$$V = -\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$


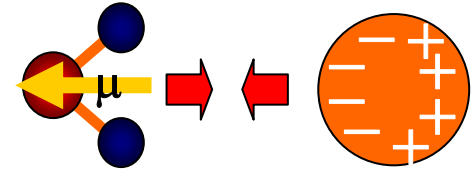
イオン-誘起双極子 ($\mu_{ind}=4\pi\epsilon_0\alpha E$)

$$V = -\frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r^4}$$


双極子-双極子相互作用

$$V = -\frac{\mu_A \mu_B}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$



双極子-誘起双極子相互作用

$$V = \frac{\alpha \mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^6}$$


分散相互作用 (ロンドン相互作用)

$$V = -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6}$$

無極性分子



時間平均を取ると電子の偏りは存在しないが、電子が高速運動をしているためある瞬間にはある部分に電気的な偏りが発生している。

は第1イオン化エネルギー
 α は分極率

ファンデルワールス相互作用

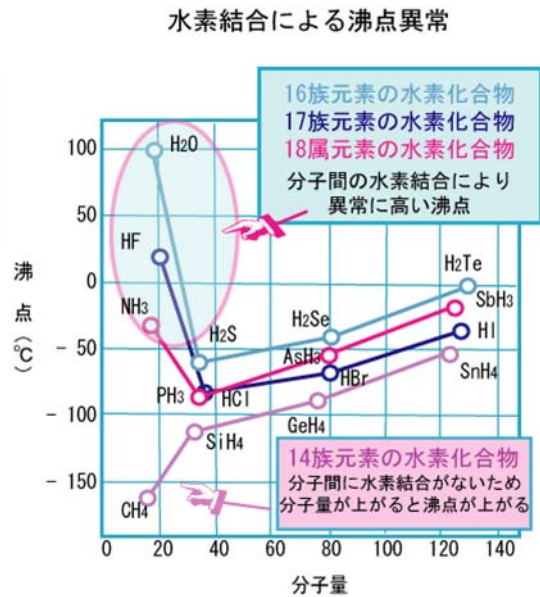
相互作用のタイプ	例	大きさの程度 (kJ/mol)
共有結合	H-H	200~800
イオン-イオン	Na ⁺ Cl ⁻	40~400
イオン-双極子	Na ⁺ (H ₂ O) _n	5~60
双極子-双極子	SO ₂ SO ₂	0.5~15
イオン-誘起双極子	Na ⁺ C ₆ H ₆	0.4~4
双極子-誘起双極子	HCl C ₆ H ₆	0.4~4
分散相互作用	CH ₄ CH ₄	4~40
水素結合	H ₂ O...H ₂ O	4~40

水素結合

仕組み

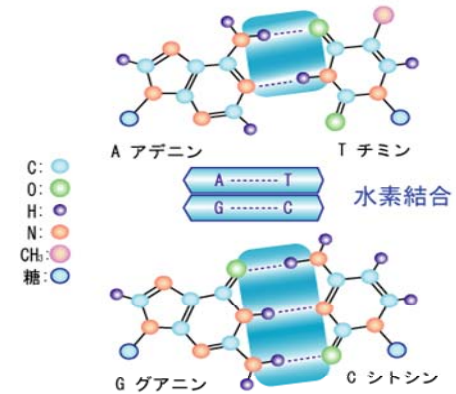
水素原子が電気陰性度の高い原子と共有結合
 →水素の原子核に部分的に遮蔽がなくなる
 →別の電気陰性度の高い原子と相互作用

水の沸点が高いことやDNAの塩基対の特異性は水素結合に起因！



氷は水よりも密度が低い（277.15Kで最大）ため、氷は水に浮き、湖や池で断熱材になって、水中の生物環境が守られる。

DNA中の塩基の構造

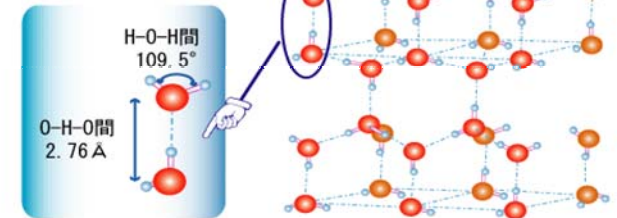


立体構造上アデニンとチミン、グアニンとシトシン以外の水素結合を形成するペアは作られない。

水素結合の相手を認識

氷の結晶構造

酸素は水素と正四面体方向に二本の共有結合と二本の水素結合を生じて結晶となる。



水素結合は方向性のある結合（共有結合と類似）

水の異常性 結合方向を尊重するため隙間の多い構造（充填率32%）
 （一般の分子結晶は最密構造（充填率78%））
 水は固体になると体積が増える（普通の分子は逆）

問題

つぎの文章を読み、以下の問1から4に答えよ。エチレン分子のp電子に対する分子軌道 ϕ を、炭素原子核 a 、 b の原子軌道 χ_a 、 χ_b の線形結合として表す。

$$\phi = c_1 \chi_a + c_2 \chi_b \quad (1)$$

この分子系の波動方程式は、

$$H\phi = E\phi \quad (2)$$

となる。この方程式にヒュッケル近似

$$\int \chi_i^* H \chi_j d\tau = \int \chi_j^* H \chi_i d\tau = \begin{cases} \alpha & (i = j) \\ \beta & (i = j \pm 1) \end{cases}$$

$$\int \chi_i^* \chi_j d\tau = \int \chi_j^* \chi_i d\tau = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

をほどこすと、最終的につぎのようなエネルギー E が求められる。

$$E = [(c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2c_1c_2\beta]/(c_1^2 + c_2^2) \quad (3)$$

変分法を用い、(3)式の E を係数 c_1 、 c_2 に関して極小にする。そのための条件は、 $\partial E / \partial c_1 = 0$ 、 $\partial E / \partial c_2 = 0$ である。結果としてつぎの連立方程式が得られる。

$$\left(\quad \right) c_1 + \left(\quad \right) c_2 = 0 \quad (4)$$

$$\left(\quad \right) c_1 + \left(\quad \right) c_2 = 0 \quad (5)$$

(4)、(5)式において、以外の解を得るための条件を使って極小エネルギー E を求めると、つぎのようになる。ただし、 a 、 b ともに負値であることから、 E_1 の方がエネルギーが低いものとする。

$$E_1 = (\quad) \quad \text{および} \quad E_2 = (\quad) \quad (6)$$

この E の解を(4)式に代入し、規格化条件を利用すると、最終的に係数 c_1 と c_2 が得られる。たとえば E_1 に対する波動関数はつぎのようになる。

$$\phi_1 = (\quad)\chi_a + (\quad)\chi_b \quad (7)$$

問1 (2)式から出発して(3)式を導出せよ。

問2 (3)式より、 c_1 、 c_2 に関する連立方程式(4)、(5)を出せ。

問3 (6)式の()を埋めよ。導出過程も示すこと。

問4 (7)式の()に適切な値を入れよ。導出過程も示すこと。

ヒント

問1：エネルギー期待値は？

問2：(3)式の分母をはらい、 E を含んだ形のまま式を変形していくと導出は比較的簡単になる。

問3：行列式計算。

問4：問3で得られた低いほうのエネルギーを(4)、(5)式に代入すると？