

【前回 (第 9 回(6/30)) の Quiz の答え】

1. 水素分子イオン  $H_2^+$  のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (S6.1)$$

右辺の各項の物理的意味を説明しなさい。ただし、 $r_{AB}$  は陽子間の距離である。

2. 次の各分子 (イオン) の結合次数を求めなさい。

(a)  $H_2^-$  (b)  $He_2^+$  (c)  $Li_2$

【答】

1. まず、左辺のハミルトニアンは系の全エネルギーを与える演算子なので、右辺は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和に対応しているはずですが、

$$\hat{p}^2 = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\hbar^2 \nabla^2 \quad (\text{補足プリント 04-6 (S4.19)})$$

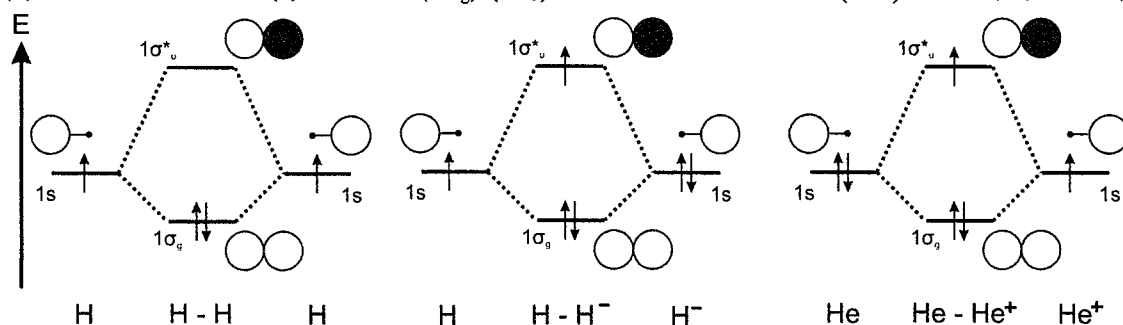
であることから、 $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$  と

なるので、 $\frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2} = K$  で運動エネルギーを意味します。ただ、「水素分子イオン ( $H_2^+$ )

の運動エネルギー」と言ってしまうと、 $H_2^+$  が運動していることになり、原子核の運動エネルギーも考えなければいけません。ここでの質量  $m$  は電子の質量だったことを思い出しましょう。教科書の 4.1 にあるように、原子核は電子よりずっと重いので、核 (陽子) は動かないと仮定している (Born-Oppenheimer 近似) ため、結局ここでの運動エネルギーは電子の運動エネルギーを意味します。「3次元の自由粒子の運動エネルギー」と書いている人が何人かいましたが、「3次元」はともかく、「自由粒子」かどうかは、この項以外にポテンシャルエネルギーがあるかどうかで決まるので (量子井戸では井戸内でのポテンシャルエネルギー  $V=0$  だったので自由粒子と言えた)、この項は単に「(電子の) 運動エネルギー」です。

第 2 項と第 3 項は、陽子 A および B と電子との間のクーロン引力によるポテンシャルエネルギーです。式が静電ポテンシャルの形になっていることはすぐにわかるでしょう。 $r_A$  と  $r_B$  は、それぞれ陽子 A および B と電子との間の距離を意味します。第 4 項は、 $r_{AB}$  が陽子間距離であること、電荷はどちらも  $e$  であること、符号が正である (陽子間距離が縮まるとエネルギーが増える) ことから、陽子間のクーロン反発によるポテンシャルエネルギーであることがわかります。「陽子間の万有引力」という答えがいくつかありましたが、その場合は式に重量定数  $g$  が入り、符号も負になるはずですね。

2. (a)  $H_2^-$ : 分子軌道の電子配置は  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$  (あるいは  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$ ) なので、結合次数は  $(2-1)/2 = 0.5$ 。(下図中央)  
 (b)  $He_2^+$ : 電子配置は (a) と同じで  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$  なので、結合次数は  $(2-1)/2 = 0.5$ 。(下図右)



- (c)  $Li_2$ : 新たに  $2s$  軌道が関わってきますが、教科書に図も書いてあるし、わかりますよね。  $2s$  軌道から  $2\sigma_g$  と  $2\sigma_u$  ができるところは  $1s$  軌道 (上図左) と同じです。分子軌道の電子配置は  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$  なので、結合次数は  $(4-2)/2 = 1$ 。  $1s$  軌道が閉殻で他との相

相互作用は無視できるとすれば、上図左で  $1s \rightarrow 2s$  と置き換えたものになるので  $(2-0)/2 = 1$  としてもよい。

## 第9回(7/7)

### 第5章 二分子原子の化学結合

#### 5.3 p 軌道の重なり：酸素などの二原子分子

孤立原子が近づいて分子軌道 (MO) を形成するときには、原子軌道 (AO) の重なりにより相互作用が生じる。相互作用の有無は重なり積分が 0 かそうでないかで決まり、**直交する軌道間では重なり積分は 0 になって相互作用は起こらない。**

下の図 5.10 にあるように、s 軌道同士(a1)(a2)、s 軌道と  $p_z$  軌道(b1)(b2)、 $p_z$  軌道同士(c1)(c2)、 $p_x$  および  $p_y$  軌道同士(d1)(d2)は軌道に重なりが生じる。一方、s 軌道と  $p_x$  または  $p_y$  軌道(e)、対称軸が異なる p 軌道同士 (例えば  $p_z$  軌道と  $p_x$  または  $p_y$  軌道) (f) という組み合わせでは、軌道が直交しているため重なり積分は 0 となり、相互作用は生じない。

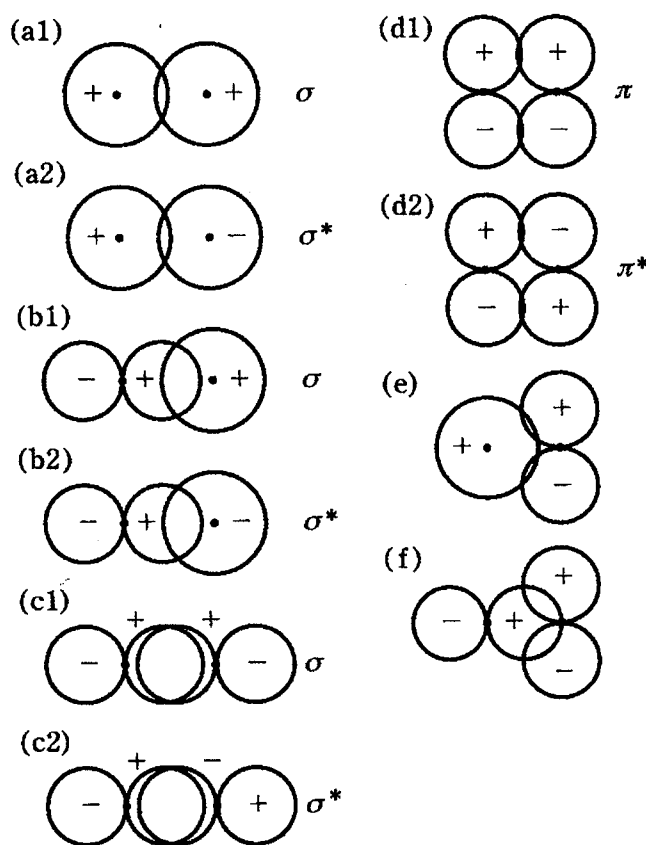


図 5.10 原子軌道の組み合わせと分子軌道のタイプ

#### 【分子軌道の偶奇性 (parity)】

ある分子軌道について、原子間結合の midpoint に対する対称操作を行ったときに、符号も含めて元の軌道に完全に重なる場合、その軌道の偶奇性は**偶(even)=gerade**であるという。一方、元の軌道に重なるが符号が反転する場合、**奇(odd)=ungerade**であるという。

等核二原子分子の結合性の  $\sigma$  軌道 (上図の(a1)) は gerade なので、 $\sigma_g$  軌道とも言う。反結合性の  $\sigma$  軌道 (上図の(a2)) は ungerade なので、 $\sigma_u$  軌道とも言う。一方、 $\pi$  軌道は結合性が ungerade (d1)、反結合性が gerade (d2) である。結果的に、 $\sigma = \sigma_g$ 、 $\sigma^* = \sigma_u$ 、 $\pi = \pi_u$ 、 $\pi^* = \pi_g$  という対応関係がある。ただし、結合性と反結合性は、偶奇性とは本質的な関係はない。

$\sigma$ と $\pi$ , gとuの区別を記して下から順に番号を付ける表記法と、分子軌道の元になった原子軌道を記する表記法を併記した分子軌道のエネルギー準位図 (MO ダイアグラム) を下に示す。

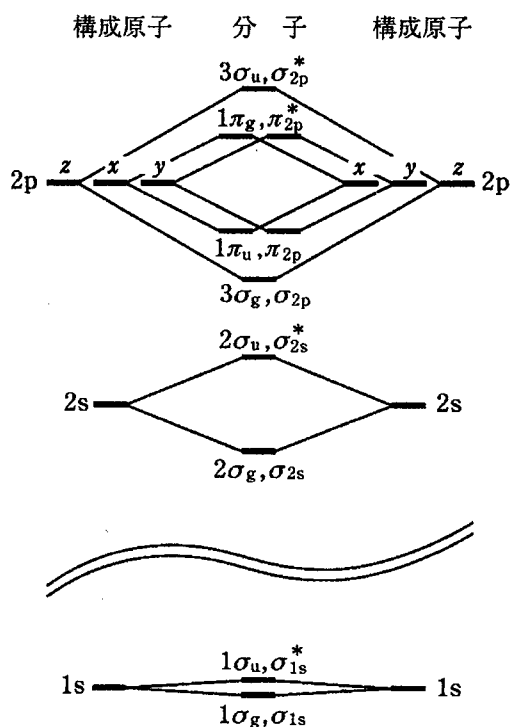


図 5.11 第二周期元素の等核二原子分子の分子軌道(一次相互作用モデル)

この図では、2s 軌道と 2p 軌道のエネルギーは十分離れていて、二次的な相互作用は無視できるとしている。第2周期元素分子ではO<sub>2</sub>からNe<sub>2</sub>までについて有効なダイアグラムである。

一方、これより原子番号が小さくなると、核電荷による内殻電子の安定化が小さくなり、2s 軌道と 2p 軌道のエネルギーが接近して二次の相互作用が無視できなくなる。この場合のMO ダイアグラムを下に示す。Li<sub>2</sub>からN<sub>2</sub>までは、この準位図に定性的に従うと考えて良い。

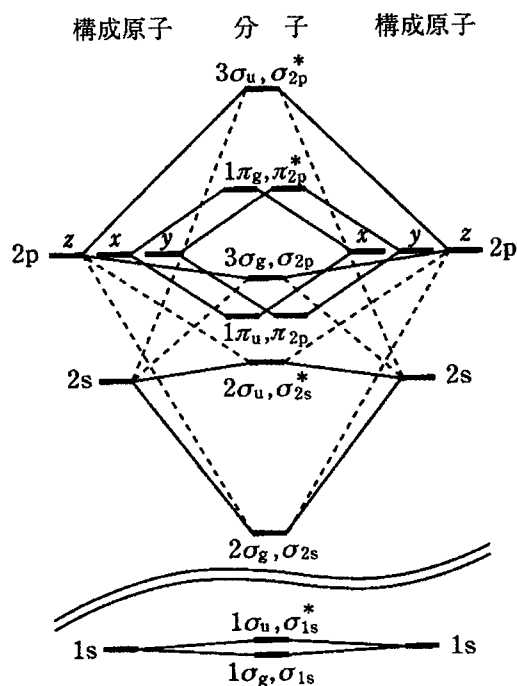
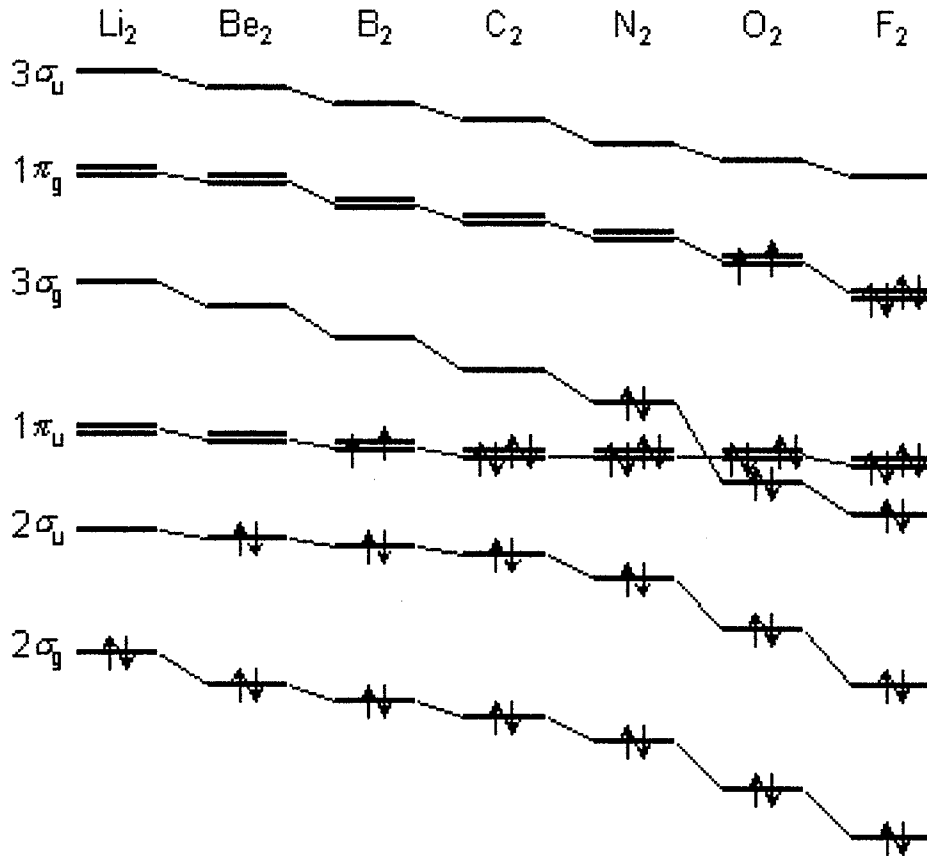


図 5.12 第二周期元素の等核二原子分子の分子軌道(二次相互作用モデル)

核電荷（原子番号）の増加に伴って、内殻電子のエネルギーが下がり、2s-2p 軌道間の相互作用が減少する結果、 $3\sigma_g$  ( $\sigma_{2pz}$ ) と  $1\pi_u$  ( $\pi_{2px,y}$ ) の上下関係が一次の相互作用だけ考える場合と同じになる様子を下の図に示す。この図では、右へ行くほど  $3\sigma_g$  ( $\sigma_{2pz}$ ) が下がっているように見えるが、実際には右端から左に行くにつれて、 $3\sigma_g$  ( $\sigma_{2pz}$ ) が急激に跳ね上げられると同時に、 $2\sigma_u$  ( $\sigma_{2s}^*$ ) が強く下に押し下げられている。

s-p 軌道間の相互作用によるこの効果は、s 電子が核電荷に強く引き込まれるほど弱くなる。したがって、核に最も近い L 殻電子 (2s-2p) で最も弱く、周期表を下の周期へ下るほど強くなると考えられる。



**【本日の Quiz】**

- 次の等核二原子分子（イオン）の MO ダイアグラムを書き、結合次数を求めなさい。  
 (a)  $O_2^+$     (b)  $C_2^{2+}$     (c)  $Cl_2^-$

以上。