

## 15章 HAH 分子の形

代表的な HAH 型分子としては  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{BeH}_2$  がある。 $\text{H}_2\text{O}$  は屈曲形であり  $\text{BeH}_2$  は直線形である。軌道相関図と電子配置図からこのような分子構造の相違が推測できることを示す。

### 直線型 H<sub>2</sub>O 分子

直線形の  $\text{H}_2\text{O}$  を考えてみよう。前章の結果を参考にして、O と H がら  $\text{H}_2\text{O}$  が生成する際の軌道相関図を描く。H----O----H----> を z 軸とする。

酸素の 1s 軌道はエネルギーが際立って低いので水素の 1s 軌道とは相互作用しない。酸素の 2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub> は軌道の形(対称性)から水素の 1s 軌道とは相互作用しない。結局、

- (a) 酸素の 2p<sub>z</sub> 軌道と水素の 1s 軌道から成る分子軌道、
- (b) 酸素の 2s 軌道と水素の 1s 軌道から成る分子軌道、
- (c) 孤立した 2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub> 軌道、
- (d) 孤立した酸素の 1s 軌道

を考えることになる。(a) (b) の分子軌道は概ね前節で説明した通り。(c) は対称性の理由から他の原子軌道と相互作用がないため、(d) は酸素の 1s 状態が他の状態とエネルギー的に大きく異なるため、分子軌道を形成しない。

2 個の水素の 1s 軌道は予め対称化原子軌道にして全体の軌道相関図を描いた。

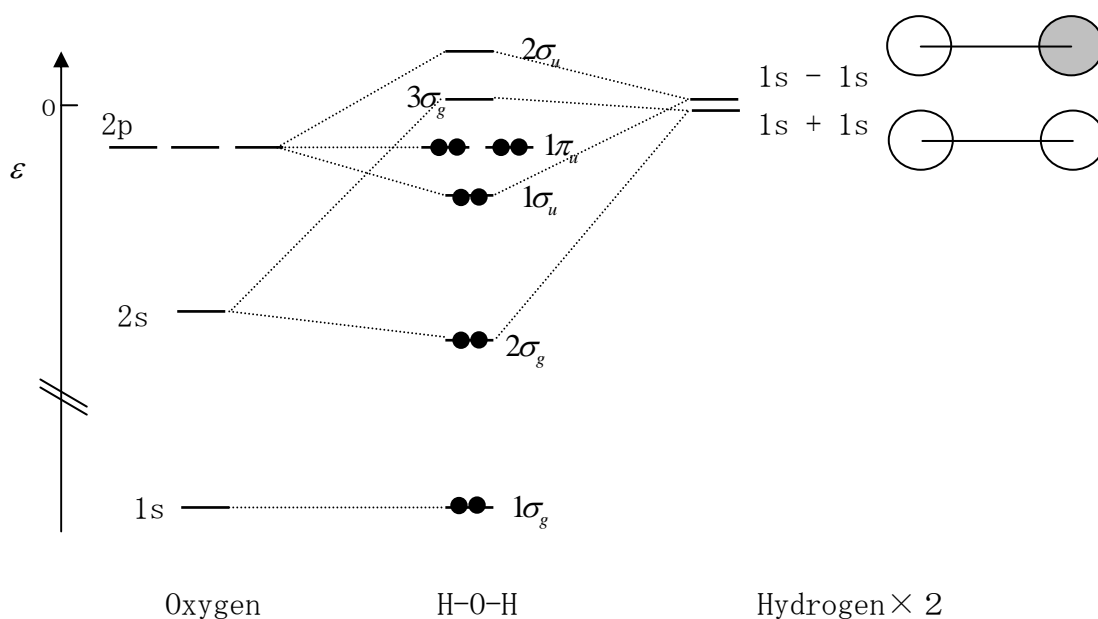


図 1. 直線型 H-O-H 分子の軌道相関図。(a) (b) の相互作用のみを考慮。

上図右の (1s + 1s) は酸素の 2s 軌道と、(1s - 1s) は酸素の 2p 軌道と相互作用するので、全体としては、前章のような非結合性軌道はない。

(再説明になるが)直線分子の場合、結合軸回りの回転によって形をかえない軌道を  $\sigma$  軌道、 $180^\circ$  回転で土の符号を変える軌道を  $\pi$  軌道、 $90^\circ$  回転で土の符号を変える軌道を  $\delta$  軌道

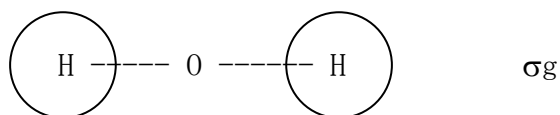
と呼ぶ。更に、原点对称な軌道に g、原点反対称な軌道に u の添字を付ける。上図における軌道の呼称と軌道の性質を示す。

$2\sigma_g$	: 結合性軌道	$1\sigma_u$	: 結合性軌道
$3\sigma_g$	: 反結合性軌道	$2\sigma_u$	: 反結合性軌道
$1\pi_u$	: 非結合性軌道		

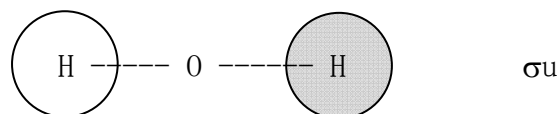
**(補) 対称化原子軌道** (前章にて黒板で説明したが資料として補足しておく)

図 1 において、あらかじめ水素の 2 個の 1s 原子軌道を組み合わせて、酸素の 2s 軌道と相互作用する形、と、酸素の 2pz 軌道と相互作用する形、の両方を作っておく、というのは良い考え方である。

☆ 原点对称な原子軌道の組み合わせ (酸素の 2s 軌道と相互作用できる)



☆ 原点反対称な原子軌道の組み合わせ (酸素の 2pz 軌道と相互作用できる)



このように、分子の対称性を満たすように原子軌道を組み合わせた関数を**対称化原子軌道**と呼ぶ。この 2 個の軌道エネルギーは殆ど同じである (前者が僅かに結合性で、後者が僅かに反結合性であることから、前者の軌道エネルギーが若干は安定 (低い) と考えて図 1 が描かれている。それぞれの水素原子の 1s 軌道を  $\chi_{H1}$  と  $\chi_{H2}$  とすると、

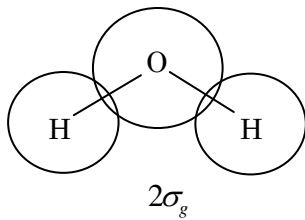
$$\chi_{\sigma_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{H1} + \chi_{H2}), \quad \chi_{\sigma_u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{H1} - \chi_{H2})$$

である。  $1/\sqrt{2}$  は規格化定数である (重なり積分はゼロと仮定している)。

## 屈曲した HOH 分子

直線 H-O-H 分子が屈曲したときに上図の各軌道の形と軌道エネルギーがどのように変化するかを考える。

- (i)  $1\sigma_g$  は結合を作っておらず、原子軌道として孤立しているので、屈曲してもエネルギー変化は無い。
- (ii)  $2\sigma_g$  は酸素の 2s 原子軌道と水素の 1s 原子軌道の軌道である。s 軌道はどの方向にも均等に結合を作る形をしているので、屈曲してもエネルギー変化は殆ど無い。



- (iii)  $1\sigma_u$  と  $2\sigma_u$  は水素原子が結合軸 (z 軸) からずれると相互作用が減少して (即ち、相互作用積分  $\beta$  の絶対値が減少して)、元々の酸素 2p<sub>z</sub> と水素 1s のエネルギーに戻るので、 $1\sigma_u$  は不安定化 (エネルギー増加)、 $2\sigma_u$  は安定化する。下図の青枠を参照。
- (iv)  $1\pi_u$  のうち分子面外になる軌道は殆ど変化しない。分子面内となる  $1\pi_u$  は 1s と 2p 軌道の結合性の相互作用積分が生じるので大きく安定化する。下図の赤枠参照。

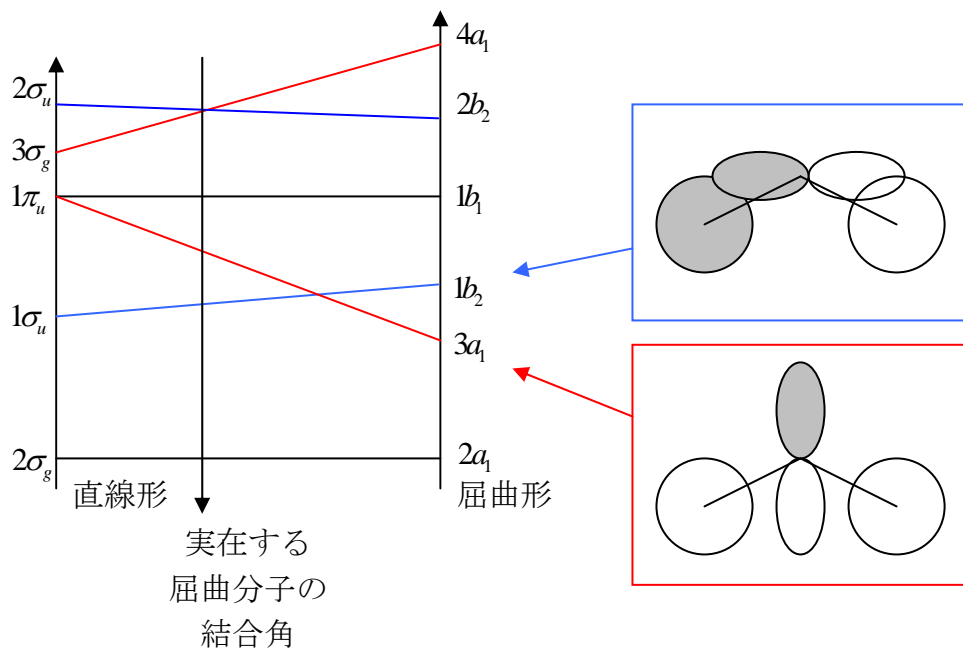
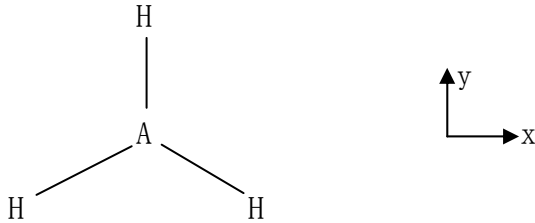


図. HOH 分子についてのウォルシュの相関図

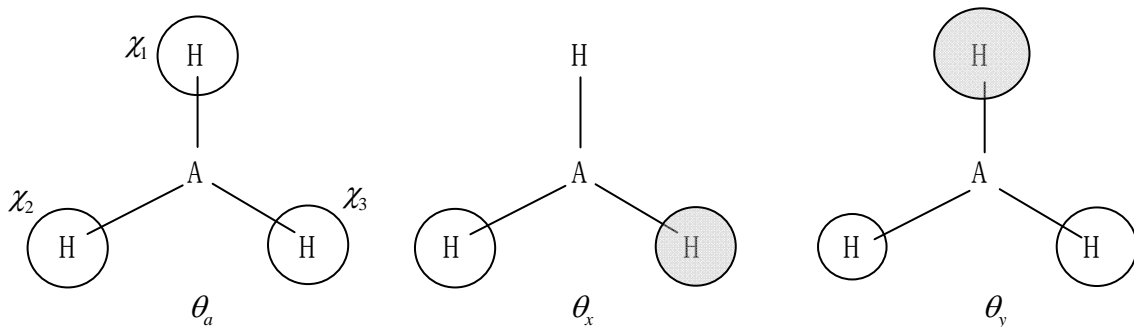
上図は分子を直線形から屈曲形に変化させたときの分子軌道エネルギーの変化を示している。このような図をウォルシュの相関図と呼ぶ。

## AH<sub>3</sub> 型分子

代表的な分子としては NH<sub>3</sub>, BH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>(+), CH<sub>3</sub>(-), OH<sub>3</sub>(+) などがある。先ず、平面の AH<sub>3</sub> を考えてみる。下図のような座標に置く。



水素原子の 1s 軌道を  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$  として、予め下図のような対称化原子軌道を考えておこう。



$$\theta_a = \frac{1}{\sqrt{3}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$$

$$\theta_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 - \chi_3)$$

$$\theta_y = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3)$$

$\chi_1, \chi_2, \chi_3$  の重なり積分をゼロとすれば、それぞれの対称化原子軌道は規格直交している。例えば、

$$\int \theta_a(\mathbf{r})\theta_a(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{1}{3} \int (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)^2 d\mathbf{r} = 1, \quad \int \theta_x(\mathbf{r})\theta_y(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{6}} \int (\chi_2 - \chi_3)(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3) d\mathbf{r} = 0$$

酸素の 2s 軌道を  $\chi_{2s}$ 、2p 軌道をそれぞれ  $\chi_{2px}, \chi_{2py}, \chi_{2pz}$  とする。酸素の 1s 軌道は無視する。対称操作によって同じ挙動をする原子軌道同士のみで分子軌道を形成する。

(a')  $\theta_a, \chi_{2s}$

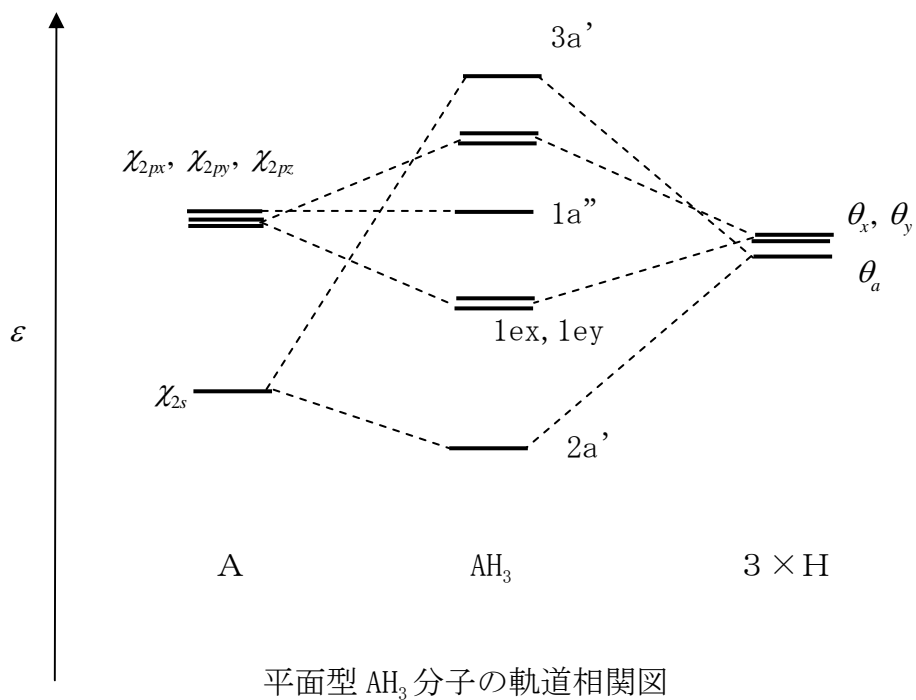
(ex)  $\theta_x, \chi_{2px}$

(ey)  $\theta_y, \chi_{2py}$

(a'')  $\chi_{2pz}$

平面型 AH<sub>3</sub> が三角錐型になれば(a') と(a'') は同じグループになる。

それぞれの結合性、反結合性軌道を考えて、 $3H + A \rightarrow AH_3$  の軌道相関図を描く。



ここで平面型  $AH_3$  が三角錐に変形すると、それぞれの軌道の特性に応じて軌道エネルギーが変化する。特に  $1a''$  が大きく安定化するため、この軌道に電子が占有した場合、 $AH_3$  分子は三角錐型となる。 $NH_3$ ,  $CH_3(-)$ ,  $OH_3(+)$  がその例である。

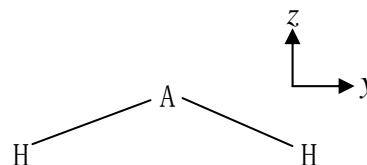
レポート課題

講義日当日に実施してその場で回収します。

### (補) 分子軌道の形を対称性で分類する

前ページの軌道エネルギー変化の図中で使われている  $a_1, b_1, b_2$  という記号は分子軌道の対称性を表現する記号である。孤立分子の対称性は点群で表現されるが、ここでは点群は未学習と仮定して屈曲した HAH 型分子に特化して必要事項だけ説明する。屈曲した HAH 型の分子は、左右の H が等価なので、以下の 4 つの対称操作が成立する。

- (1) 左右の交換  $\sigma_v$  (xz 面鏡面反射)
- (2) 紙面前後の交換  $\sigma_v$  (yz 面鏡面反射)
- (3) 180 度回転  $C_2$  (0 を通る軸で回転させる)
- (4) 恒等操作  $E$  (何も動かさない)



一方、分子軌道は上の 4 つの対称操作を施すと、元の分子軌道と、

- ・ 完全に一致する、
- ・ 形は一致するが土符合が変わる、

のどちらかとなる。そこで、

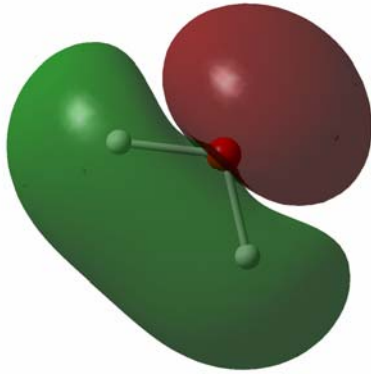
- (1) ~ (4) の操作で土符合が変化しない分子軌道を  $a_1$ 、
- (1) と (2) の操作で土符合が変化する分子軌道を  $a_2$ 、
- (2) と (3) の操作で土符合が変化する分子軌道を  $b_1$ 、
- (1) と (3) の操作で土符合が変化する分子軌道を  $b_2$ 、

と記号で名付けて区別する。上の記述を表にすると以下のようなになる。

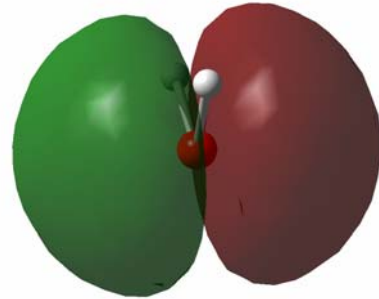
	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$a_1$	1	1	1	1
$a_2$	1	1	-1	-1
$b_1$	1	-1	1	-1
$b_2$	1	-1	-1	1

< 参考資料 1 >

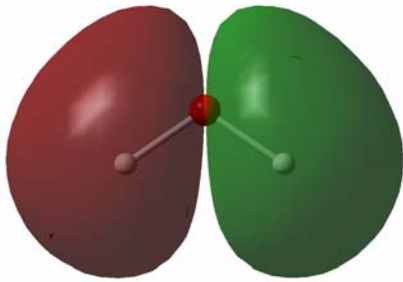
屈曲した H<sub>2</sub>O 分子の分子軌道図(等値面である。色の違いは±符号の違いを示す)



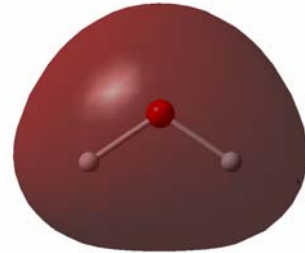
$\uparrow \phi_4 (a_1)$



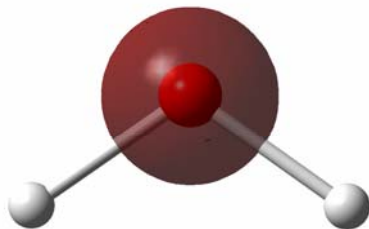
$\uparrow \phi_5 (b_1)$



$\uparrow \phi_3 (b_2)$



$\uparrow \phi_2 (a_1)$



$\leftarrow \phi_1 (a_1)$

< 参考資料 2 >

下図は  $\text{H}_2\text{O}$  の分子軌道エネルギーと結合角の相関を示す、実際に分子軌道法の計算を実施した結果である。 $\text{H}_2\text{O}$  の平衡結合角には点線を引いてある。

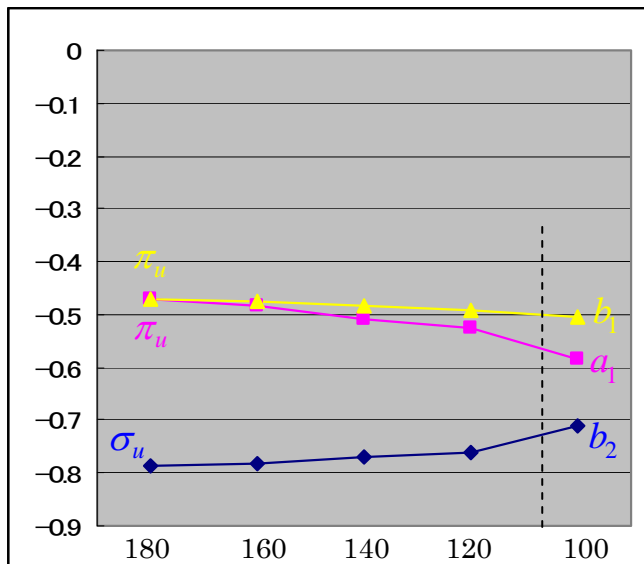


図. 結合角に対する  $\text{H}_2\text{O}$  の分子軌道エネルギーの変化。

結合角に影響を与える分子軌道のみを示した。

点線は  $\text{H}_2\text{O}$  の平衡結合角度を示す。(RHF/6-311G\*で計算した)

本章の模式図的なWalsh図では  $a_1$  の安定化の方が  $b_2$  の不安定化よりも大きく描かれていたが(その方が説明しやすいため)、実際には両者の変化は同程度である。