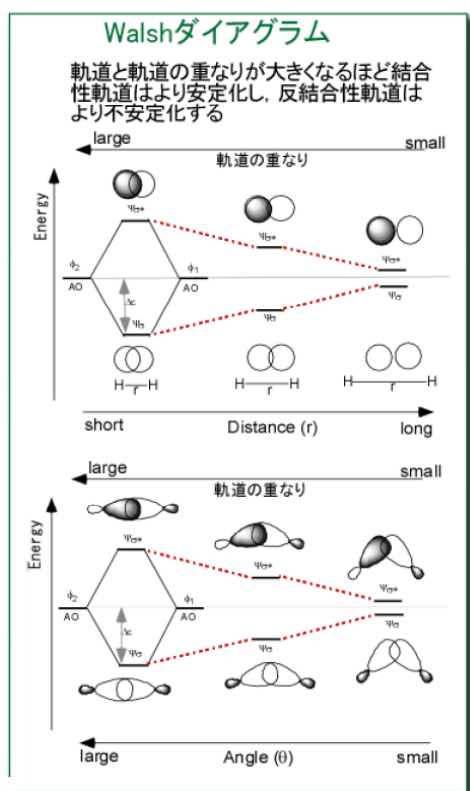


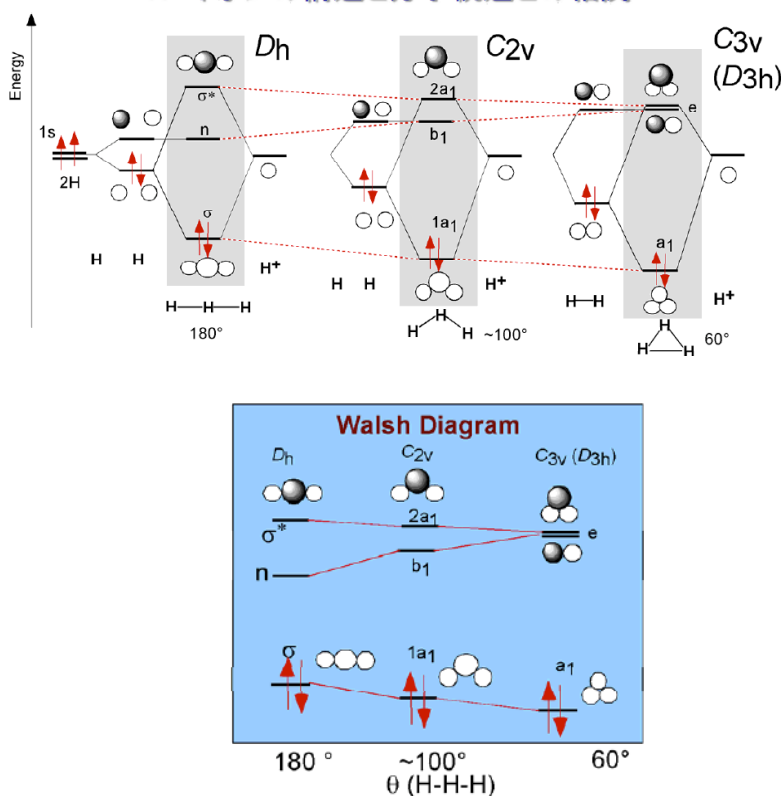
分子構造予測の問題 ~ Walsh diagram ~

H₂O は屈曲分子であるが、BeH₂ は直線分子である。VSEPR はこのような分子構造予測に非常に強力な手法であり、今でも広く利用されている。この概念はVB法から派生したものである。それでは、MO法から分子構造の予測ができるか？といえ、原理的には、当然できるといえる。計算機を使えば良い。紙と鉛筆で解くとしたら、Walsh 図という手法を利用することになる。残念なことに実用上は比較的簡単な H₂X 様の3原子分子程度に限られる。π電子系が出てくるCO₂とかNO₂になると、急激に難しくなる。だからあまり応用されず、人気がない(→問題9.17)。

作画原理は左下囲み図に尽きる。実際には上がる寄与と下がる寄与が拮抗したときに、それらを定量的に見積もることが難しくなる。

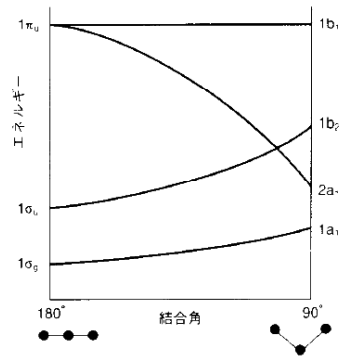
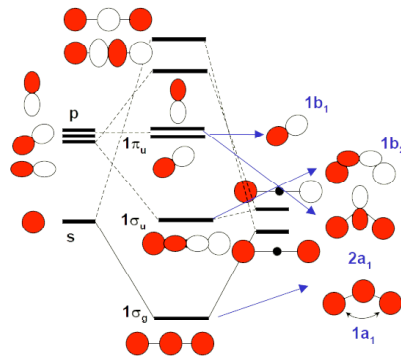


H³⁺イオンの構造と分子軌道との相関



この三原子分子の作画のために、配位子場理論で紹介した群軌道の考え方を使うと便利である。右上図の H₃⁺ の相関図では、左の2個の H が両端配位子の群軌道、右の1個の H が中央 H⁺ である。直線的 (点群の記号で D_{∞h}) H-H⁺-H が形成されると、3中心2電子結合で、結合性、非結合性、反結合性軌道が一つずつできる。これを屈曲していくと (C_{2v})、ダイアグラム右向きに進むように変化し、最終的に正三角形 (D_{3h}) になると LUMO が縮重する (2π芳香族を思い出せ)。それを MO 準位だけで示したものが、Walsh Diagram となる。結合性軌道はエネルギーが低下する一方なので、この分子は正三角形が最も安定である。

水分子については、Walsh Diagram は次ページ図のように描ける。まず、直線の分子軌道を作成する。H₂ の群軌道と O の 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z の軌道の重なりを考えると、軸の方向 x→, y↑, z⊗ とすれば、2p_y と 2p_z は非結合性軌道 (π_u) を与える。屈曲すると重なりを獲得するので安定化する。逆に、2p_x に由来する結合性軌道 (σ_u) は、重なりを減らすので不安定化する。屈曲に伴う準位の変化は MO から伸びた矢印で示されている。下の4つの MO だけ取り出した Walsh diagram として、右図が得られる。2a₁ の安定化が特に著しい (右肩下がりのライン)。水分子はこれらの軌道に8電子を詰めるので、屈曲した方が安定となることがわかる。

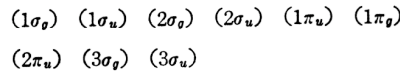


設問：(1) BeH₂ が直線分子であることを説明せよ。

(2) Walsh 則として知られる、価電子 4 個以下では直線、5 個以上では屈曲構造をとるとい一般則を説明せよ。

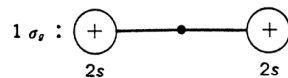
π 電子系が入った場合、ややこしくはなるが応用可能である。

問題 9・17 第 2 周期の原子 A, B からなる直線形の BAB 形分子 (点群は D_{∞h}) の原子価電子の占める分子軌道は、エネルギーの増加する順に、つぎのように与えられる。



つぎの問に答えよ。

1) 各分子軌道を原子軌道を用いて図示せよ。ただし、多くの BAB 型分子がそうであるように、電気陰性度は B 原子の方が大きいものとして、B 原子の 2s 軌道は A 原子の 2s, 2p 軌道と相互作用をしないものとする。

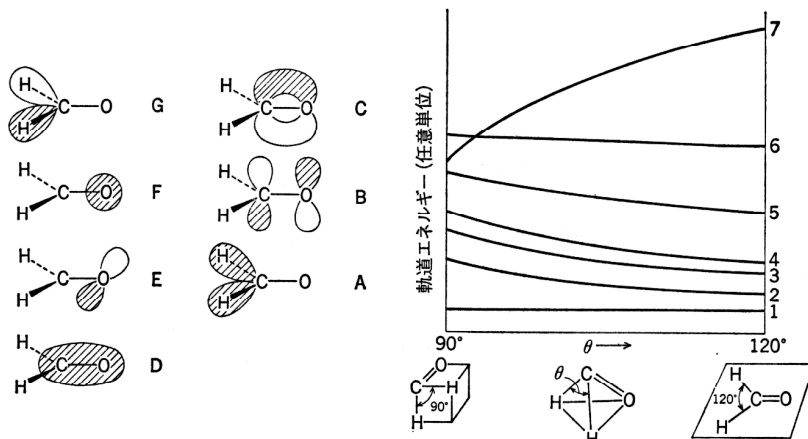


2) CO₂ は直線形であるが、NO₂ は屈曲形をとる。BAB 型分子を直線形から屈曲形に変形させたときに、2π_u 軌道がどう分裂するかを調べて、NO₂ が屈曲形をとる理由を述べよ。

(ゲラーデ、ウングラーデは、反転対称操作に関する対称と反対称。これは描画の際のヒントになる。また、直線型を仮定して分子軌道を作成するとき、2p_y と 2p_z を利用する π 軌道は、90° 回せば等価なのだから必然的に縮重している。π 対称の MO 3 種とも、2 重縮重であろうことが予想できる。MO は総計 12 個になる。次に、Walsh の取り扱いであるが、長くなるので π 系だけ考察すればよい。屈曲に伴い縮重が解ける。σ 系は前述の解説と概ね一致するから略)

問題 9・5 ホルムアルデヒドの原子価電子の分子軌道は定性的に下図 A~G のように書ける。ホルムアルデヒドの分子を下図のように角度 θ を変えて変形させたとき、各軌道エネルギーの変化は図のように表わせる。図の数字 3 に対応する軌道は G である。残りの軌道の記号と図の数字を対応させ、その根拠を述べよ。

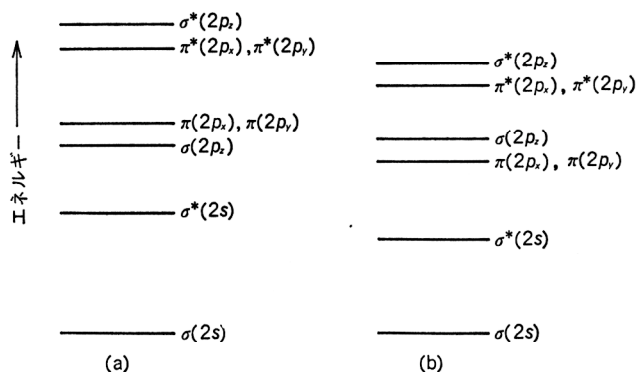
また、その結果に基づいてホルムアルデヒドの最低電子励起状態では分子は非平面構造をとることを説明せよ。



物質工学演習 B 石田担当分 その6 (つづき)

等核二原子分子

問題 9・22 第2周期元素から成る等核二原子分子の場合、価電子がはいる分子軌道関数のエネルギー準位は模式的に下図のように示される。これらの分子軌道関数は $2s$, $2p$ 原子軌道関数の一次結合により形成される。図 (a) は、 $2s$, $2p$ 原子軌道関数のエネルギー差が大きい原子から成る場合のエネルギー準位図であり、また、図 (b) は小さい場合のそれに相当する。 π 分子軌道はいずれも二重に縮重している。



1) 基底状態において、 C_2 は反磁性であり、また B_2 は常磁性を示すことが確認されている。両分子の基底状態電子配置を推定し、その判断の根拠を述べよ。なお、電子配置は L 殻電子に基づく部分のみを記述例の形式に従って記すこと。

例. $Li_2 : (\sigma(2s))^2$

2) 第2周期等核二原子分子の結合解離エネルギーを下表に示す。 Be_2 , Ne_2 は実在しない。 N_2^+ , O_2^+ , F_2^+ の結合解離エネルギーは、母分子 (N_2 , O_2 , F_2) のそれと比較し、各々大小いずれの値をとると考えられるか。推論の過程も記せ。

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
結合解離エネルギー ($kJ mol^{-1}$)	110	347	531	711	494	289

3) 分子軌道 $\pi(2p_x)$, $\pi(2p_y)$ と $\sigma(2p_z)$ のエネルギー準位が、前記 (a), (b) 両図の間で逆転している。その理由を分子軌道法の立場から説明せよ。

井戸型、円環型ポテンシャル

問 質量 m の粒子に対する一次元の Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

である。ただし、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギーである。この式に基づいて、直鎖状と環状ポリエンの π 電子の電子状態を考える。以下の問いに答えよ。

- (a) 直鎖状ポリエンの長さを L として、 π 電子に対して、図 1 のような一次元の井戸型ポテンシャルを考える。(1)式に対して適切な境界条件を設定して、エネルギー E を求めよ。ただし、 $V(x)=0$ のときの(1)式の一般解は、 $\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx$ (A, B は定数)とせよ。
- (b) 環状ポリエンの π 電子が図 2 のような半径 a の円周上を動くとして、 x をこの円周上に沿う座標にとる。この円周上を π 電子が動くとき、そのポテンシャルエネルギーを $V(x)=0$ とし、(1)式を適切な境界条件によって解き、エネルギー E を求めよ。ただし、 $V(x)=0$ のときの(1)式の解は、 $\psi(x) = C e^{ikx}$, $C e^{-ikx}$ (C は定数)とせよ。

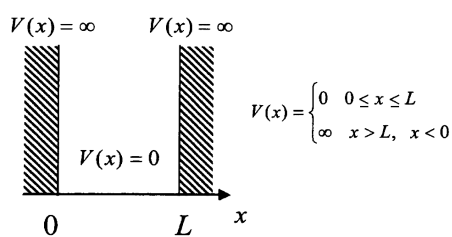


図 1

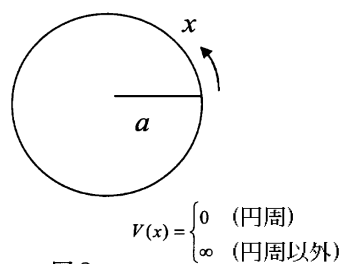


図 2

[本問は電気通信大学大学院入試問題（平成 19 年度入学者用）から一部改編したもの]

(a) に関する解説は松林玄悦著「化学結合の基礎」p.34などを参考にされたい。

答え：(a) $E = n^2\hbar^2/8mL^2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$); (b) $E = m^2\hbar^2 / 8\pi^2 m_e a^2$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)

問題 9・8 いまブタジエン分子の 4 個の π 電子を分子軸の方向に動きうる一次元ポテンシャル箱中の自由電子とみなす。そして平均の炭素-炭素間距離を 0.138 nm とし、 π 電子は両端で炭素間距離の半分の距離 (=0.069 nm) だけさらに動きうるものとみなす。このようなモデルにもとづく時、この π 電子のエネルギー準位を求め、その分子の色についてのべよ。

問題 9・13 ヘムタンパク質には 400 nm 付近に強い吸収帯がある。その発色団を半径 0.3 nm のループとみなし、電子を 18 個含むモデルで扱うことにする。このモデル系の吸収帯の波長は何 nm であるか。

上記 2 問について、前の問題の結果 (a)、(b) をそれぞれ利用してよい。
プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js、電子の静止質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ kg

(問題の抜粋は、犬塚功三著「量子化学問題の解き方」(第二版)第 9 章から(東京化学同人)、Walsh diagram は、奈良女子大 棚瀬先生 <http://www.chem.nara-wu.ac.jp/%7Etanase/ClassesInfo/> 等から)