

# 基礎量子化学

2009年4月～8月

6月12日 第9回

小テストの解答例

昨年の中間試験の解説

中間試験通知

6月19日(金)1時間目

範囲: 13章原子構造と原子スペクトル

持ち込み: A4版1枚自筆に限る. コピーや別紙を貼り付けたものは不可. 電卓や携帯電話は不可(時計の代わりも不可)

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

学科の公式ホームページから授業資料のページへリンクしてあります

「学科公式ホームページーカリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページー前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

教科書:

アトキンス物理化学(第6版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

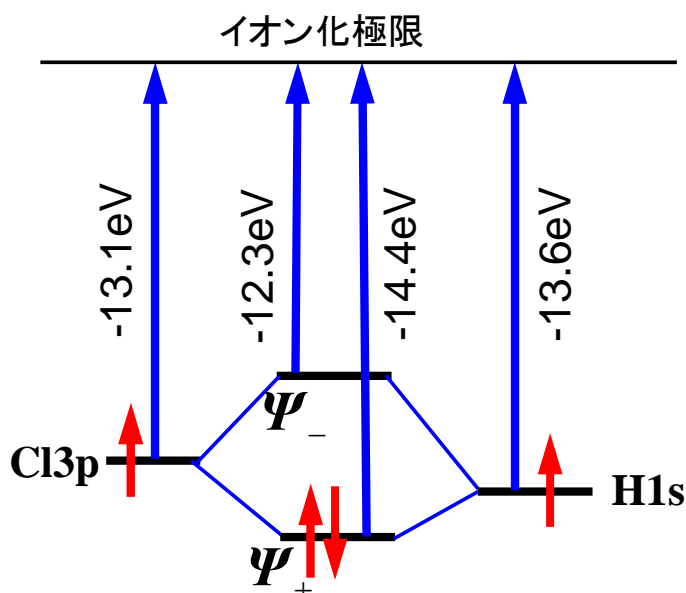
14章 分子構造

1

6月12日

6月5日 自習問題14・6 Clのイオン化エネルギーは13.1eVである。HCl分子におけるシグマオービタルの形とエネルギーを求めよ。

$$\begin{cases} \Psi_+ = 0.79\Psi_H + 0.62\Psi_{Cl}, & E_+ = -13.1 - 1.28 = -14.4\text{eV} \\ \Psi_- = -0.62\Psi_H + 0.79\Psi_{Cl}, & E_- = -13.6 + 1.28 = -12.3\text{eV} \end{cases}$$

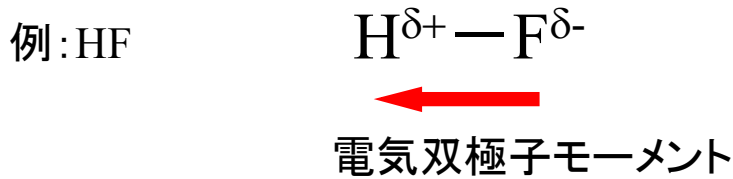


HClの場合, H1sとCl3pのエネルギー準位がほぼ等しいので, 分子オービタルへの寄与がほぼ等しい. したがって, HClはほぼ共有結合であるといえる.

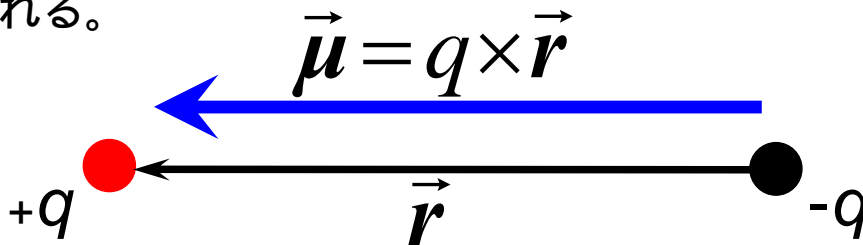
2

### 14・7 異核二原子分子

異核二原子分子では、共有結合における電子分布は、対等に分配されない。そのため、極性結合ができる。



等しい大きさの正および負の電荷  $\pm q$  が距離  $r$  だけ離れているものを電気双極子という。双極子モーメント  $\mu$  は、 $qr$  の大きさと、負の電荷から正の電荷へ向かう方向を持ったベクトルによって表わされる。



3

#### (a) 極性結合

二原子分子 AB の分子オービタル  $\psi$  は

$$\psi = c_A A + c_B B$$

結合の種類	結合における	
	Aの割合	Bの割合
純粋な共有結合 $A_2$	0.5	0.5
(等核二原子分子 $A=B$ )		
純粋なイオン結合 $A^+B^-$	0	1
極性結合 $A^{\delta+}B^{\delta-}$	$ c_A ^2$	$ c_B ^2$

4

極性結合では、

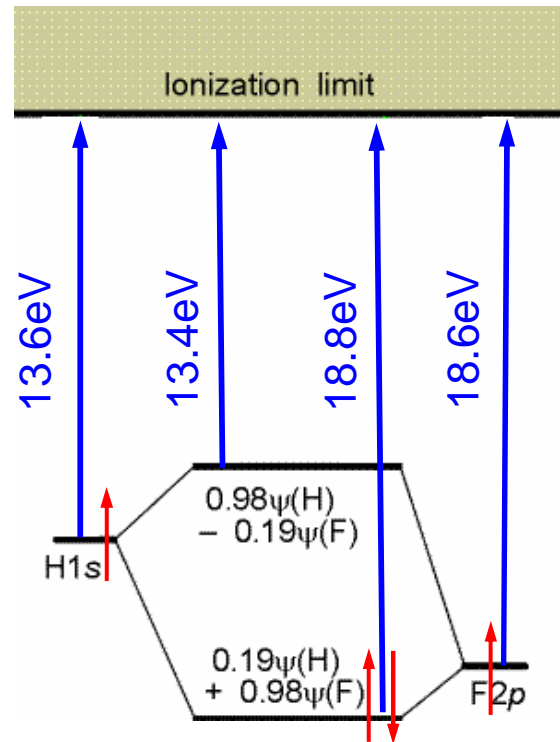
イオン化エネルギーが小さい方が、反結合オービタルに、  
イオン化エネルギーが大きい方が、結合オービタルに、

寄与が大きい。

HFの場合、H1sとF2pのエネルギー準位の差が大きいので、分子オービタルへの寄与が大きく異なる。結合オービタルにある2個の電子はほとんど $\psi$ (F2p)に見い出される。

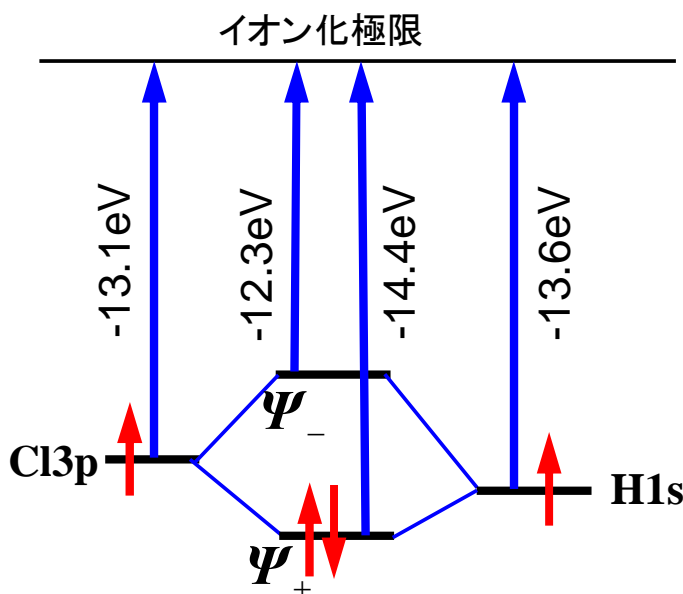
H-Fの結合は、ほぼイオン結合 ( $H^+ : F^-$ )と考えると良い。

図14・37 H原子とF原子の原子オービタルエネルギー準位と、この二つからできる分子オービタルのエネルギー準位。



自習問題14・6 Clのイオン化エネルギーは13.1eVである。HCl分子におけるシグマオービタルの形とエネルギーを求めよ。

$$\begin{cases} \Psi_+ = 0.79\Psi_H + 0.62\Psi_{Cl}, & E_+ = -13.1 - 1.28 = -14.4\text{eV} \\ \Psi_- = -0.62\Psi_H + 0.79\Psi_{Cl}, & E_- = -13.6 + 1.28 = -12.3\text{eV} \end{cases}$$



HClの場合、H1sとCl3pのエネルギー準位がほぼ等しいので、分子オービタルへの寄与がほぼ等しい。したがって、HClはほぼ共有結合であるといえる。

(b) 電気陰性度

電気陰性度  $\chi$  は、ある化合物の一部を構成するある原子が、電子を自分に引きつける能力の目安として、ポーリングによって導入されたパラメータである。

元素名	$\chi_P$
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0

(1) ポーリングの電気陰性度  $\chi_P$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \left\{ D_{A-B} - \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B}) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

ここで、 $D$ は結合解離エネルギーである。

表14・4 ポーリングの電気陰性度

元素	H	C	N	O	F	Cl	Cs
$\chi_P$	2.2	2.6	3.0	3.4	4.0	3.2	0.79

ハロゲン化合物の双極子モーメント

	HF	HCl	HBr	HI
$\mu/D$	1.826	1.109	0.828	0.448

$$1D = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

HFとHClを比べると：

HFは電気陰性度の差が大きく、分極が大きい。イオン結合性であるために双極子モーメントが大きい。

HClは電気陰性度の差が小さく、分極が小さい。共有結合性であるために双極子モーメントが小さい。

(2) マリケンの電気陰性度

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_{ca})$$

元素名	$\chi_M$
H	3.06
C	2.67
N	3.08
O	3.22
F	4.43

ここで,

$I$ は元素のイオン化エネルギー,

$E_{ca}$ は元素の電子親和力,

である. ポーリングの電気陰性度とマリケンの電気陰性度との関係

$$\chi_P \cong 1.35\chi_M^{1/2} - 1.37$$

Table 14.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

H	大						He
2.20							
3.06	→						
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	<i>1.57</i>	<i>2.04</i>	<i>2.55</i>	<i>3.04</i>	<i>3.44</i>	<i>3.98</i>	4.60
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.92	<i>1.31</i>	<i>1.61</i>	<i>1.90</i>	<i>2.19</i>	<i>2.58</i>	<i>3.16</i>	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	<i>1.00</i>	<i>1.81</i>	<i>2.01</i>	<i>2.18</i>	<i>2.55</i>	<i>2.96</i>	3.0
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	<i>0.95</i>	<i>1.78</i>	<i>1.96</i>	<i>2.05</i>	<i>2.10</i>	<i>2.66</i>	2.6
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.79	<i>0.89</i>	<i>2.04</i>	<i>2.33</i>	<i>2.02</i>			

大

Data: Pauling values: A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17, 215 (1961); L.C. Allen and J.E. Huheey, *ibid.*, 42, 1523 (1980). Mulliken values: L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 9003 (1989). The Mulliken values have been scaled to the range of the Pauling values.

### ポーリングによる電気陰性度と結合の部分的イオン性の関係

電気陰性度がそれぞれ  $\chi_A$ ,  $\chi_B$  である原子AとB, その間にできている一重結合のイオン性の量に関する近似式として次のような式を使うことができる。

$$\text{イオン性の量} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}$$

表 3-7 電気陰性度の差と一重結合の部分的イオン性との関係

$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量	$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量
0.2	1パーセント	1.8	55パーセント
.4	4	2.0	63
.6	9	2.2	70
.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

HCl

HF

ライナス・ポーリング  
化学結合論入門  
小泉正夫訳  
共立出版(1968)

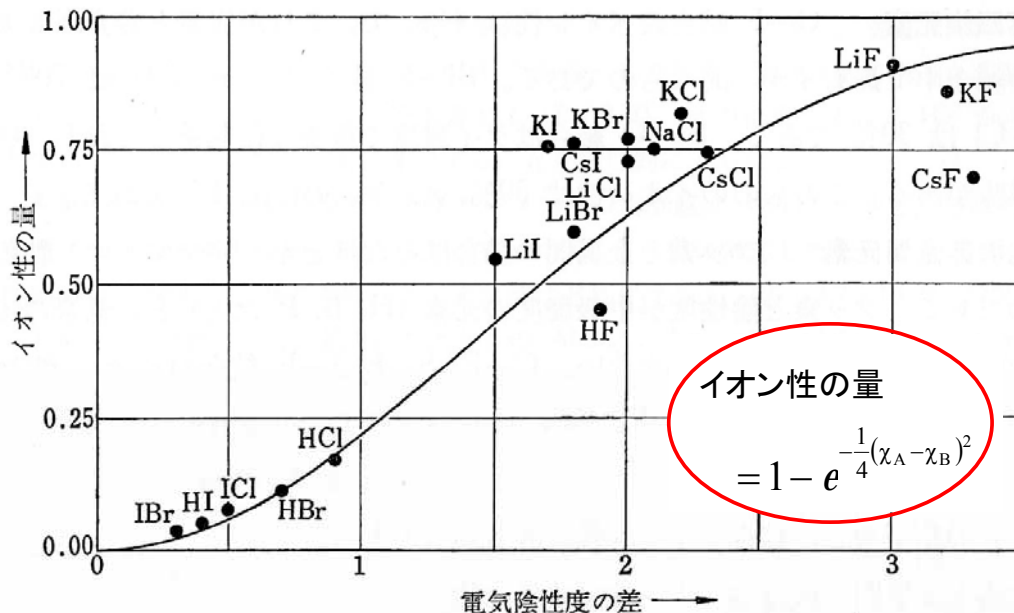
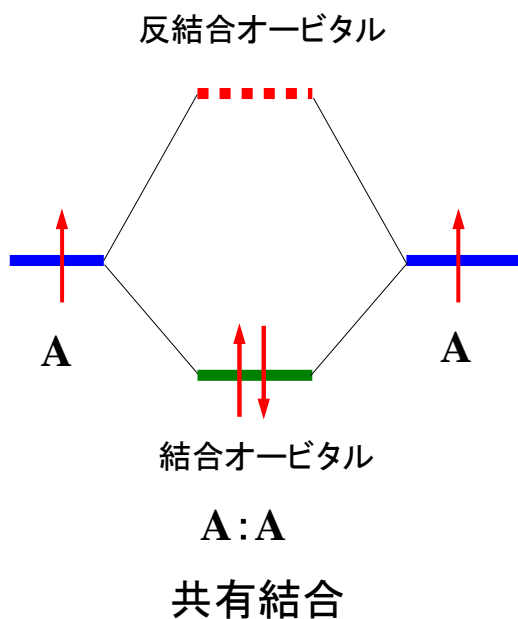


図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。  
点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので、18個の結合に対して書いてある。

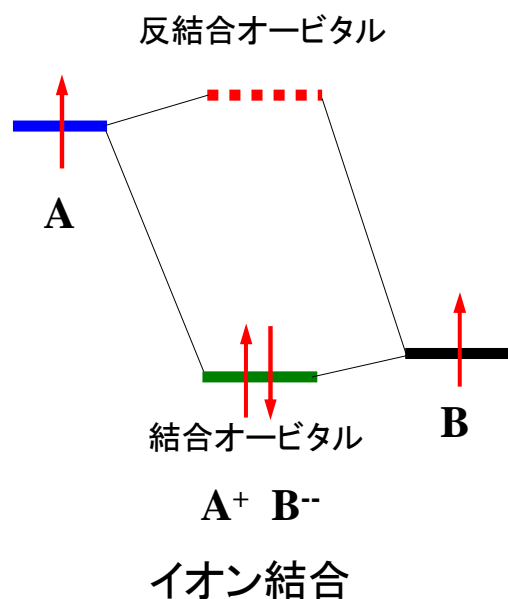
2個の原子の電気陰性度の差が1.7のとき50%のイオン性を持つ。  
フッ素と金属, あるいはH, B, Pなど  $\chi$  が2近くの元素との結合の性質は大部分イオン性である。

## 等核二原子分子



同じ元素同士の結合の場合が最も結合効果が大きく共有結合となる

## 異核二原子分子



異なる元素同士の結合の場合は、軌道エネルギーが大きく違うので電荷移動が生じ、イオン結合となる

13

小テストおよびその解答例: 4月10日~6月5日

4月10日

(1) 水素型原子とはどういうものか.

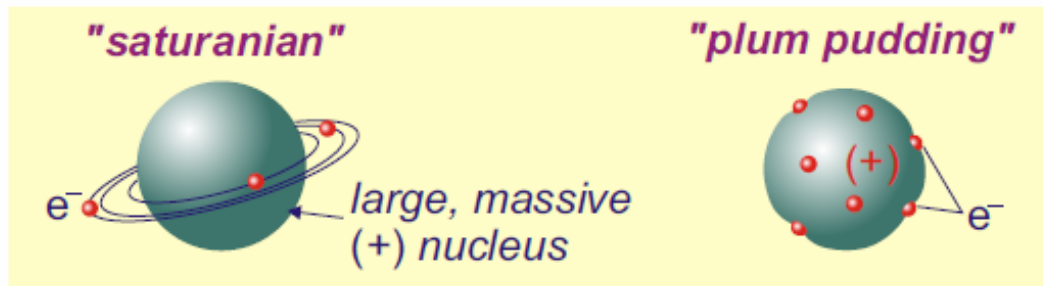
**水素型原子**・・・原子番号がZの1電子原子またはイオン  
 例えば,  $H(Z=1)$ ,  $He^+(Z=2)$ ,  $Li^{2+}(Z=3)$   
 シュレディンガー方程式が厳密に解ける.

[参考]

**多電子原子**・・・2個以上の電子を持つ原子またはイオン  
 $H$ 以外のすべての中性原子が含まれる  
 シュレディンガー方程式は近似的にしか解けない.

14

(2) 原子のプディングモデルと惑星型モデルについて簡単に説明せよ。  
 原子構造が惑星型モデルであることを証明したラザフォードの散乱実験について簡単に説明せよ。



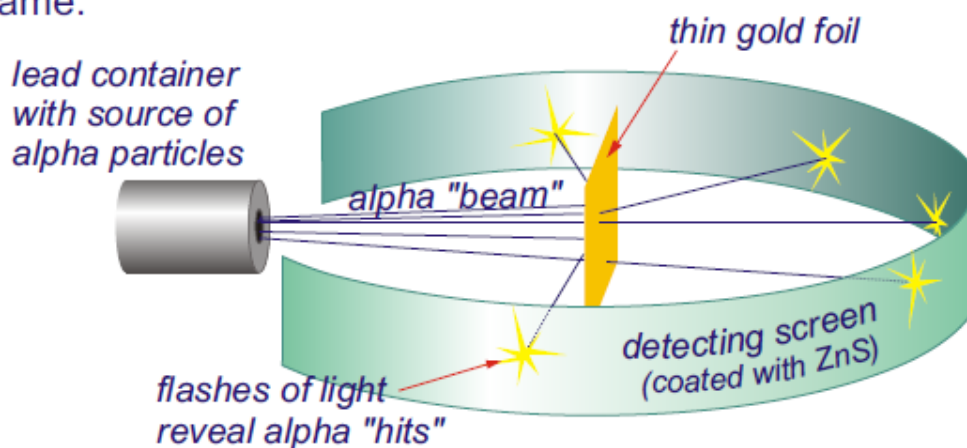
トムソンらのプディングモデル: 原子は広がった分布を持つ正電荷の中に負電荷を持つ電子が運動しているモデル

ラザフォードらの惑星モデル: 中心に正電荷を持つ核があり、その周囲を電子が回転運動するモデル

### ラザフォードの実験

$\alpha$  粒子 (ヘリウム原子核  $\text{He}^{2+}$ ) を薄い金箔に照射すると、ほとんどは真っ直ぐ進むが、直角あるいはそれ以上の角度に散乱される  $\alpha$  粒子もあることが分かった。ラザフォードは、散乱実験の結果から、原子核は原子の大きさと比べると非常に小さいと結論した。

Rutherford's experiment a little more sophisticated, but the principle is the same:





4月17日

(1)ライマン系列の最短波長の遷移にともなって放射される電磁波の波長  $\lambda$  /nmを計算せよ.

ライマン系列は  $n_1=1$  への遷移であり, 真空紫外光領域にある.

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{109677}{1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{109677 \times 10^2} \text{ (m)} = 9.12 \times 10^{-10} \text{ (m)} = 91.2 \text{ (nm)}$$

17

6月12日

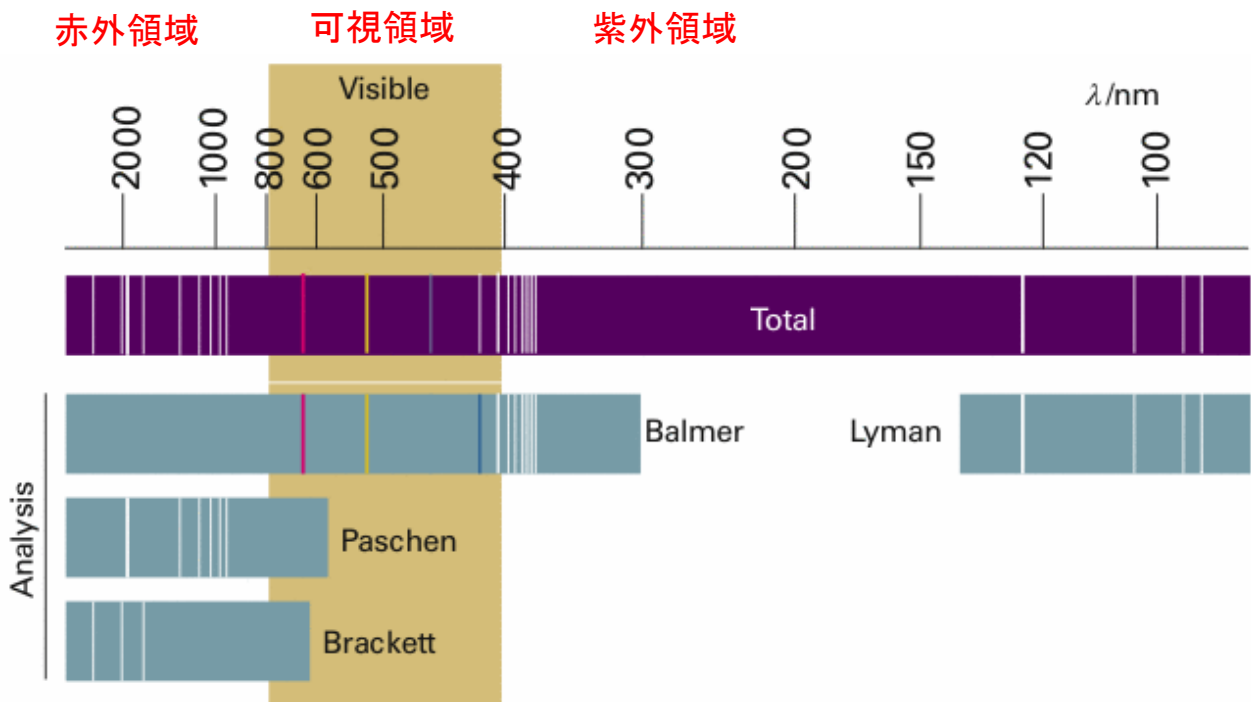
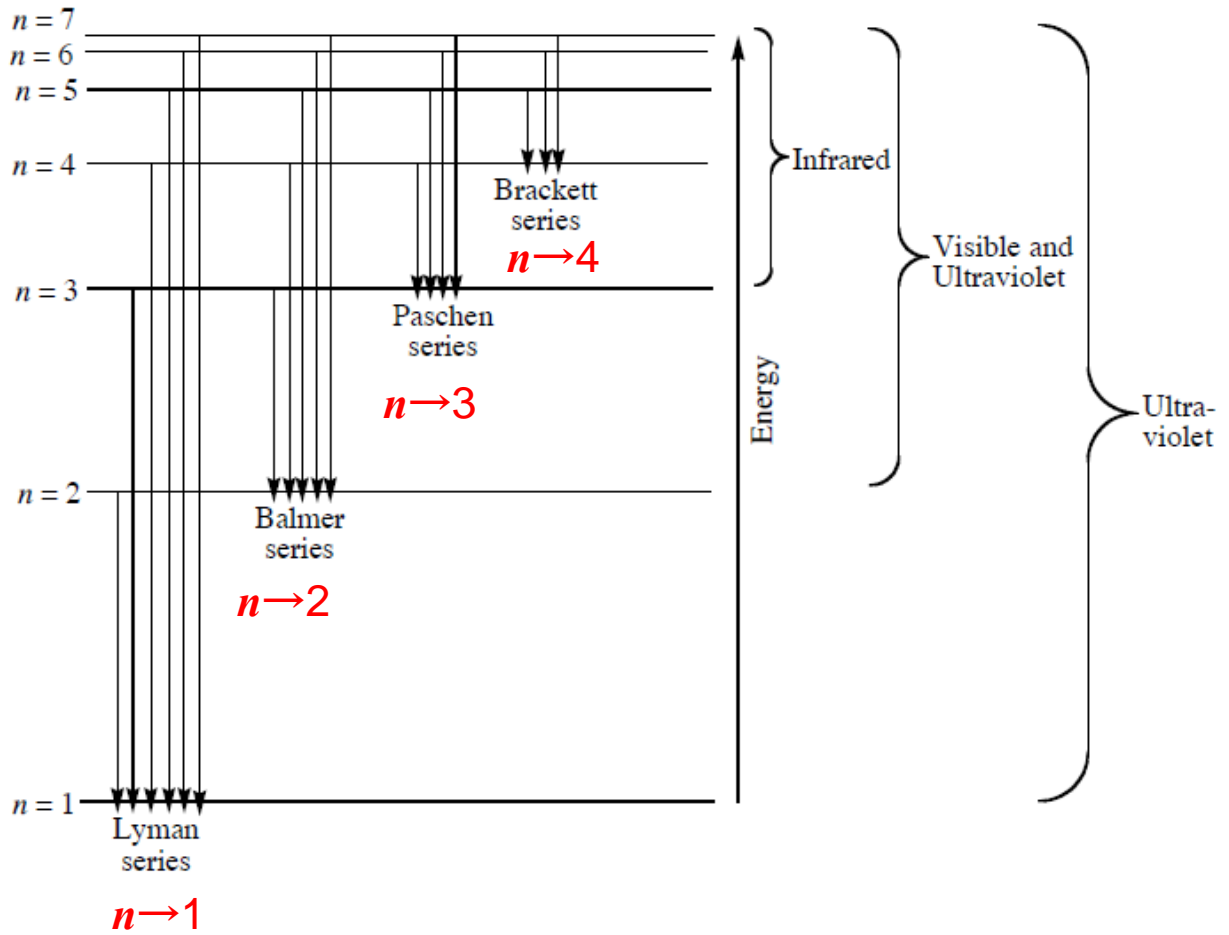
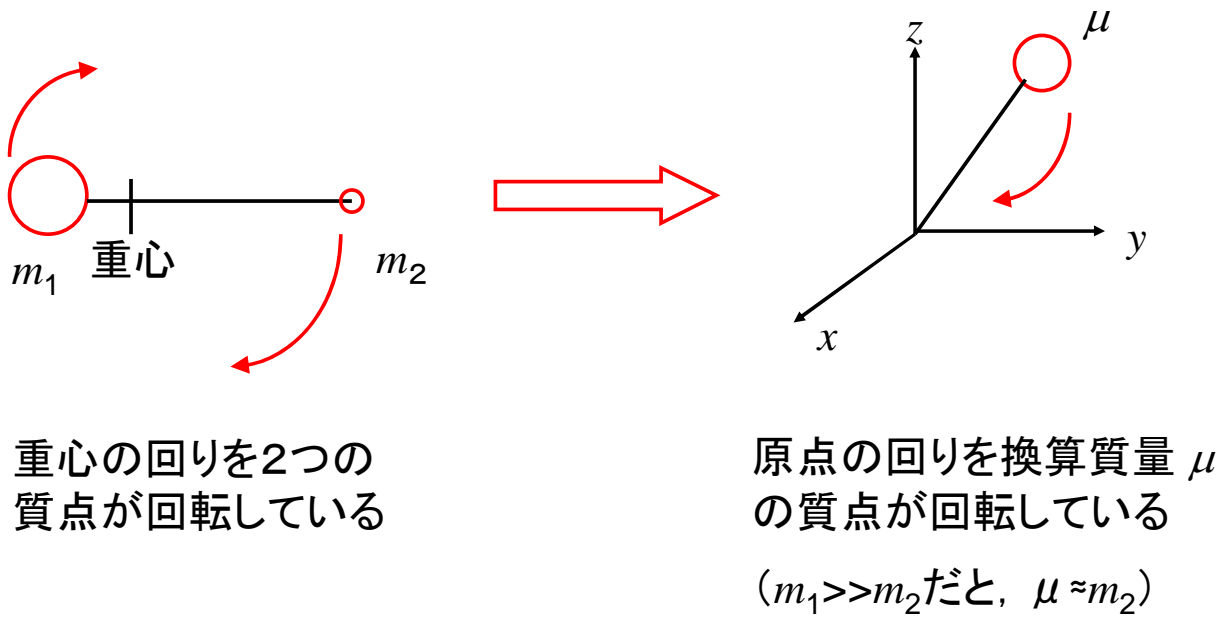


図13・1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと, これを系列ごとに分解したもの. ライマン系列の線は真空紫外領域にある.

18



(2) 換算質量  $\mu$  を用いることの利点を簡単に説明せよ.



重心の回りを2つの質点が回転している

原点の回りを換算質量  $\mu$  の質点が回転している

( $m_1 \gg m_2$  だと,  $\mu \approx m_2$ )

2体問題  $\longrightarrow$  1体問題

換算質量を用いると運動を簡単に表すことができる.

4月24日

(1) 自習問題13・2 原子核の位置における2s電子の確率密度を計算せよ.  $[(Z/a_0)^3/8\pi]$

ヒント: 2s電子の量子数は,  $(n, l, m_l) = (2, 0, 0)$ である.

表12・3より, 
$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = Y_{0,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

表13・1より, 
$$R_{n,l}(r) = R_{2,0}(r) = \frac{1}{2(2)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{1}{2}\rho\right) e^{-\rho/4}$$

原子核の位置( $r = 0$ )における波動関数 $\psi$ は,

$$\Psi = Y_{0,0} R_{2,0}(0) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} = \left(\frac{1}{8\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

21

4月24日

(1) 自習問題13・2 原子核の位置における2s電子の確率密度を計算せよ.  $[(Z/a_0)^3/8\pi]$

ヒント: 2s電子の量子数は,  $(n, l, m_l) = (2, 0, 0)$ である.

表12・3より, 
$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = Y_{0,0}(\theta, \phi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

表13・1より, 
$$R_{n,l}(r) = R_{2,0}(r) = \frac{1}{2(2)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{1}{2}\rho\right) e^{-\rho/4}$$

原子核の位置( $r = 0$ )における波動関数 $\psi$ は,

$$\Psi = Y_{0,0} R_{2,0}(0) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} = \left(\frac{1}{8\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

確率密度 $P$ は  $|\Psi|^2$ であるから,

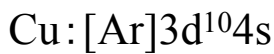
$$|\Psi|^2 = (Z/a_0)^3/8\pi$$

22

5月1日

(1) 3d遷移金属元素の最外殻電子配置を説明せよ。

多電子原子では、主量子数 $n$ が同じでも、方位量子数の異なるオービタルのエネルギーは異なる。また、3dオービタルよりも4sオービタルのエネルギーが低いために、KとCaは $[\text{Ar}]4s$ および $[\text{Ar}]4s^2$ の電子配置をとる。そして、その後のSc-Cuの3d遷移金属元素では、3dオービタルが順番に埋まって行く。ただし、 $3d^5$ と $3d^{10}$ は5つのdオービタルが半充填または充填した球対称の安定な構造であるために、 $3d^4 4s^2$ あるいは $3d^9 4s^2$ とはならず、



という電子配置をとる。

19	K	$[\text{Ar}]4s$
20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$
21	Sc	$[\text{Ar}]3d 4s^2$
22	Ti	$[\text{Ar}]3d^2 4s^2$
23	V	$[\text{Ar}]3d^3 4s^2$
24	Cr	$[\text{Ar}]3d^5 4s$
25	Mn	$[\text{Ar}]3d^5 4s^2$
26	Fe	$[\text{Ar}]3d^6 4s^2$
27	Co	$[\text{Ar}]3d^7 4s^2$
28	Ni	$[\text{Ar}]3d^8 4s^2$
29	Cu	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s$
30	Zn	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$

23

5月1日

(2) ランタニド(希土類元素)が、化学的に良く似た性質を示すことを説明せよ。

ランタニド(希土類元素)では、6sオービタルが詰まった後、電子は4fまたは5dオービタルに順番に入る。ただし、 $f^7$ 電子配置は球対称であり、 $4f^8$ よりも安定になるために、 $4f^8 6s^2$ とはならず



という電子配置をとる。元素の化学的性質は最外殻電子配置によって決まる。ランタニドはすべて $6s^2$ という最外殻電子配置を持っているため化学的性質がよく似ている。

57	La	$[\text{Xe}]5d 6s^2$
58	Ce	$[\text{Xe}]4f 5d 6s^2$
59	Pr	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$
60	Nd	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$
61	Pm	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$
62	Sm	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$
63	Eu	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$
64	Gd	$[\text{Xe}]4f^7 5d 6s^2$
65	Tb	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$
66	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$
67	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$
68	Er	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$
69	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$
70	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$

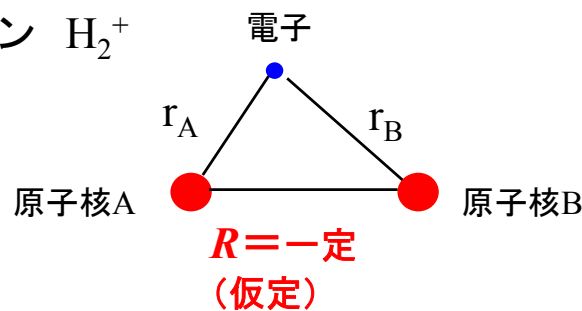
24

(1) ボルン・オッペンハイマー近似とはどういうことか説明せよ。

分子における電子の性質を調べるときは、原子核は静止しているとみなすことができる。なぜなら、原子核は電子よりずっと重いので、その動きは電子に比べるとゆっくりである。

原子核間距離を一定値 $R$ であると仮定すると、例えば、水素分子イオン $H_2^+$ の1電子波動関数を厳密に解くことができる。

水素分子イオン  $H_2^+$



25

(1) 自習問題14・4  $F_2$ と $F_2^+$ では、 $F_2^+$ の方が高い解離エネルギーを持つと予想できる理由を説明せよ。

$F_2$ の基底状態電子配置は、 $F_2: 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4}$  である。

したがって、結合次数は次のようになる。

$$F_2 : (8-6)/2=1$$

$$F_2^+ : (8-5)/2=1.5$$

$F_2^+$ の方が結合次数が大きいので高い解離エネルギーを持つと予想される。

26

5月22日

(1)変分原理とは何か, 簡単に説明せよ.

変分原理とは, LCAO-MOから分子オービタルを作るときの係数を求める方法. 任意の関数を使ってエネルギー計算すると, その計算値は真のエネルギーより決して小さくはない.

(2)変分法の解法のうち, 直接法とはどんな方法か簡単に説明せよ.

適当なパラメータ(変分パラメータという)を含む試行関数を設定することにより変分問題を解く手法を直接法という.

(3)直接法のうち, リッツの方法について簡単に説明せよ.

試行関数を選ぶ際に, 何か適当な関数系  $\{\phi_j(x)\}$  を使って

$$y(x) = \sum_{j=0}^n c_j \phi_j(x)$$

とおく方法をリッツの方法という.

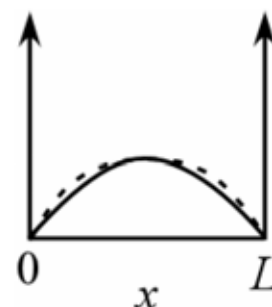
27

## 変分法に関する教材についての補遺

[例題] 1次元の箱の中に閉じ込められた粒子の問題において, シュレディンガー方程式を解いて得られる基底状態(最もエネルギーが低い状態)の厳密解(真の波動関数)は,

$$\Psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$



である. 変分法の簡単な例としてパラメータを含まない試行関数として2次関数  $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$  (図の破線. 実線は真の波動関数) を用いて得られるエネルギーが厳密解のエネルギーとどのくらい差があるか求めよ. この試行関数は一価, 有限, 連続であり, また境界条件を満たしている.

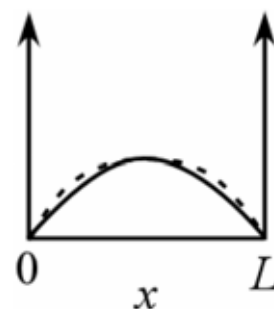
参考: ボール物理化学(上)田中ら訳, 化学同人(2004)p436.

28

## 前回のポイント(8)

$$\text{厳密解} \quad \Psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right), \quad E_1(\text{true}) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

$$\text{試行関数} \quad \phi_1(x) = c_1 x(x-L)$$



[手順1] 試行関数を規格化する.

$$\int_0^L \phi_1^2(x) dx = c_1^2 \int_0^L x^2 (x-L)^2 dx = \frac{c_1^2 L^5}{30} = 1$$

$$\therefore c_1 = \pm \sqrt{\frac{30}{L^5}}$$

29

## 前回のポイント(9)

[手順2] 永年方程式を解く.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad \text{であるから,}$$

$$H_{11} = \int_0^L \phi_1 H \phi_1 dx = c_1^2 \int_0^L x(x-L) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) x(x-L) dx = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$$

$$S_{11} = \int_0^L \phi_1^2 dx = 1 \quad \leftarrow \text{規格化されていれば1になる.}$$

永年方程式は以下のようなになる.

$$\begin{aligned} H_{11} - ES_{11} &= 0 \\ \frac{5\hbar^2}{mL^2} - E &= 0 \end{aligned} \quad \therefore E = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$$

この例題の場合,  $H_{11}$  はエネルギー期待値そのものであるから,  $H_{11}$  の計算はエネルギー  $E$  を与える.

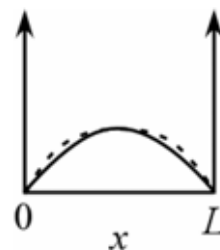
30

## 前回のポイント(10)

誤差を求めると,

$$E - E_{1true} = \frac{5\hbar^2}{mL^2} - \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2}{mL^2} \left( 5 - \frac{\pi^2}{2} \right)$$

$$\therefore \frac{E - E_{1true}}{E_{1true}} = \frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2} \frac{\hbar^2}{mL^2} \left( 5 - \frac{\pi^2}{2} \right) = \frac{2}{\pi^2} \left( 5 - \frac{\pi^2}{2} \right) = 0.013$$



真の解  $\Psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$  エネルギー  $E_1(true) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$

試行関数  $\phi_1(x) = c_1 x(x-L)$  エネルギー  $E_1(trial) = \frac{5\hbar^2}{mL^2}$

を用いることによって, エネルギーを1.3%過大評価したことになる.

真の波動関数が分からなくても, 真のエネルギー $E_0$ に非常に近い値  $E[\phi]$ を求めることができる. ここで,  $E[\phi] \geq E_0$  である.

6月12日

担当教員はWeb上に授業資料, 小テストの解答例, 中間および期末試験(解答付き)を公開しています. 世界中の人が自由に見ることができるので, 誤りがないように十分注意していますが, 間違いや誤解があります. 授業内容や試験問題を公開することは, いい加減な授業ができないことを意味しています. また, 著作権の問題があるのでWebから拾ってきた他人の教材などを切り貼りして作ることができません. このような教材はWebで公開できません. PowerPointのスライドは毎年改良を加えています. 以前に, ある優秀教員のどこが素晴らしいのかという問いかけに, 「試験問題は, 黒板に書かれるだけで配られない. そのため過去問が出回ることなく, カンニングもしがたい雰囲気であった. 」という学生のコメントがありました. 担当教員はこの意見に反対です. 公開するのが原則であると思います. 過去問しか勉強しないことやカンニングをするのは, 学生のレベルが低すぎるだけです. 誰もが平等に授業資料や過去の問題を見ることができなければならないと思います.

さて, このような担当教員の考え方に対する意見を聞かせて下さい.