

基礎量子化学

2010年4月～8月

6月11日 第9回

11章 分子構造

11・5 異核二原子分子

4月9日～6月4日

小テストの例解

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.u-fukui.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-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-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8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造

2010年度 授業内容

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル | 9. 等核二原子分子 |
| 2. 原子オービタルとそのエネルギー | 10. 多原子分子 |
| 3. スペクトル遷移と選択律 | 11. 混成オービタル |
| 4. 多電子原子の構造 | 12. 分子軌道法 |
| 5. 一重項状態と三重項状態 | 13. 変分原理 |
| 6. ボルン・オッペンハイマー近似 | 14. ヒュッケル分子軌道法(1) |
| 7. 原子価結合法 | 15. ヒュッケル分子軌道法(2) |
| 8. 水素分子 | |

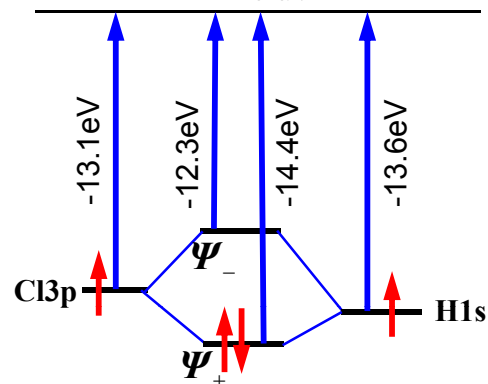
1

2

6月5日 自習問題11・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。

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

イオン化極限



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。

3

数値例11・3 変分原理の応用(2)

等核二原子分子ならば $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ とすると、

$$(\alpha - E)(\alpha - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$\alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 - E^2 S^2 = 0$$

$$(1 - S^2)E^2 - 2(\alpha - \beta S)E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E = \frac{\alpha - \beta S \pm \sqrt{(\alpha - \beta S)^2 - (1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{1 - S^2}$$

$$= \frac{\alpha - \beta S \pm (\beta - \alpha S)}{1 - S^2}$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

ふつう、 $\beta < 0$ であるから、 $E_+ < E_-$ である。

4

結合性オービタル(E_+)では,

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$c_A \left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) + c_B \left(\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \cdot S \right) = 0$$

$$\frac{c_A \alpha (1 + S) - c_A (\alpha + \beta) + c_B \beta (1 + S) - c_B (\alpha + \beta) S}{1 + S} = 0$$

$$c_A \alpha (1 + S) - c_A (\alpha + \beta) + c_B \beta (1 + S) - c_B (\alpha + \beta) S = 0$$

$$c_A S \alpha - c_B S \alpha + c_A \beta + c_B \beta = 0$$

$$(S \alpha - \beta) c_A + (\beta - S \alpha) c_B = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = 1$$

永年方程式

$$\begin{cases} c_A (\alpha_A - E) + c_B (\beta - ES) = 0 \\ c_B (\alpha_B - E) + c_A (\beta - ES) = 0 \end{cases}$$

5

反結合性オービタル(E_-)では,

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$c_A \left(\alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \right) + c_B \left(\beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \cdot S \right) = 0$$

$$\frac{c_A \alpha (1 - S) - c_A (\alpha - \beta) + c_B \beta (1 - S) - c_B (\alpha - \beta) S}{1 - S} = 0$$

$$c_A \alpha (1 - S) - c_A (\alpha - \beta) + c_B \beta (1 - S) - c_B (\alpha - \beta) S = 0$$

$$c_A S \alpha + c_B S \alpha - c_A \beta - c_B \beta = 0$$

$$(S \alpha - \beta) c_A - (\beta - S \alpha) c_B = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = -1$$

永年方程式

$$\begin{cases} c_A (\alpha_A - E) + c_B (\beta - ES) = 0 \\ c_B (\alpha_B - E) + c_A (\beta - ES) = 0 \end{cases}$$

6

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A (A + B), & E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \Psi_- = c_A (A - B), & E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{cases}$$

規格化を行うと, $\int \Psi_+^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau$
 $= 2c_A^2 + 2c_A^2 S$
 $= 1$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$\int \Psi_-^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau$
 $= 2c_A^2 - 2c_A^2 S$
 $= 1$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

7

したがって,

$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{A + B}{\sqrt{2(1+S)}}, & E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \Psi_- = \frac{A - B}{\sqrt{2(1-S)}}, & E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{cases}$$

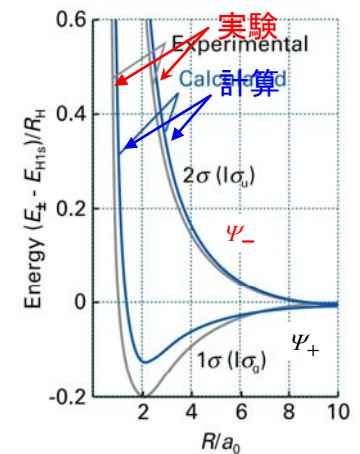
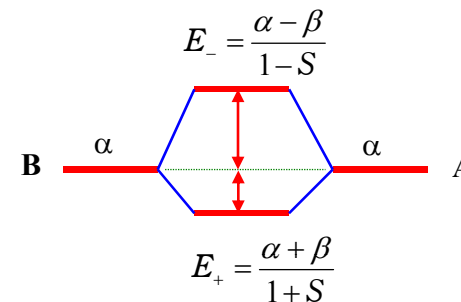


Figure 11-16
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11-16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

8

(d) 二つの簡単な場合

(1) 等核二原子分子の場合, 数値例11・3に示したとおりである.

(2) 異核二原子分子の場合,

永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

重なり積分 $S=0$ とすると, (等核二原子分子のときは $\alpha_A=\alpha_B=\alpha$ とした)

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 \\ = E^2 - (\alpha_A + \alpha_B)E + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 \\ = 0$$

9

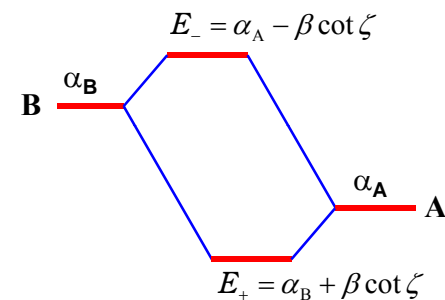
$$\begin{cases} \Psi_+ = A \cos \zeta + B \sin \zeta, & E_+ = \alpha_B + \beta \cot \zeta \\ \Psi_- = -A \sin \zeta + B \cos \zeta, & E_- = \alpha_A - \beta \cot \zeta \end{cases} \quad (11 \cdot 34)$$

ここで,

$$\zeta = \frac{1}{2} \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$2\zeta = \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$



大岩正芳, 初等量子化学(第2版), 化学同人(1988) p173-175

10

$|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$, すなわち2つのオービタルのエネルギー差が非常に大きいとき,

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \ll 1$$

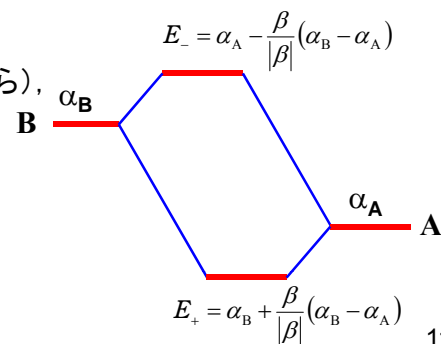
$x \ll 1$ のとき, $\tan x \cong x$ であることを使うと,

$$\zeta \approx \frac{|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

と書ける. したがって ($\tan x \approx x$ であるから),

$$\tan \zeta \approx \frac{|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\therefore \cot \zeta = \frac{1}{\tan \zeta} \approx \frac{\alpha_B - \alpha_A}{|\beta|}$$

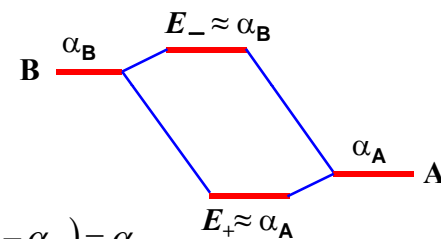


11

根拠11・4 結合性と反結合性の効果

ふつう $\beta < 0$ であるから, $\frac{\beta}{|\beta|} = -1$
したがって,

$$\begin{cases} E_+ = \alpha_B + \frac{\beta}{|\beta|}(\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_B - (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_A \\ E_- = \alpha_A - \frac{\beta}{|\beta|}(\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_A + (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_B \end{cases}$$



このように, エネルギー差が大きいときには, 分子オービタルは原子オービタルと少ししか変わらない. したがって, 結合効果や反結合効果はいずれも小さいと考えてよい.

つまり, 結合と反結合の効果が最大になるのは, 寄与する2つのオービタルが非常に似たエネルギーを持つときである.

12

(11・34)式は次のようになる。

$$\begin{cases} \Psi_+ = A, & E_+ = \alpha_A \\ \Psi_- = B, & E_- = \alpha_B \end{cases}$$

エネルギー差が大きいとき、分子オービタルはそれぞれの原子オービタルとほとんど同じである。

HFの場合、近似的に次のように表わせる。

$$\begin{cases} \Psi_+ \approx \Psi(F_{2p}), & E_+ \approx E(F_{2p}) \\ \Psi_- \approx \Psi(H_{1s}), & E_- \approx E(H_{1s}) \end{cases}$$

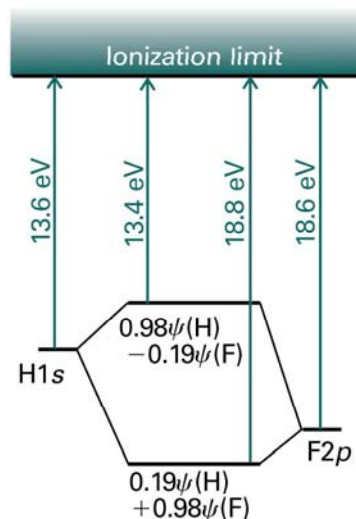


Figure 11-36
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11-36 HFの分子オービタル

例題11・3 HFの分子オービタル

$\alpha_H = -13.6\text{eV}$, $\alpha_{F_{2p}} = -17.4\text{eV}$ とすると,
 $\beta = -1.0\text{eV}$ のとき

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_F - \alpha_H} = \frac{2.0}{-17.4 + 13.6} = 0.53$$

したがって, $2\zeta = \tan^{-1} 0.53 = 27.9^\circ$

(34)式に代入すると

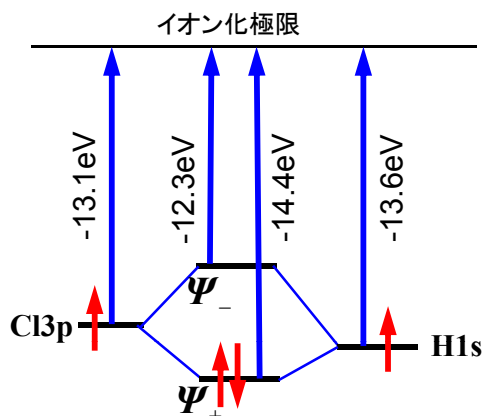
$$\begin{cases} E_+ = -17.6\text{eV}, & \Psi_+ = 0.24\chi_H + 0.97\chi_F \\ E_- = -13.4\text{eV}, & \Psi_- = 0.97\chi_H - 0.24\chi_F \end{cases}$$

(第8版では $\alpha_{F_{2p}}$ の値が図11-36と違っている。第9版は同じ) Figure 11-36
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

結合オービタルにある2個の電子はほとんど $\psi(F_{2p})$ に見い出される
つまり、H-Fの結合は、ほぼイオン結合 ($H^+ : F^-$)と考えて良い。

自習問題11・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。

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

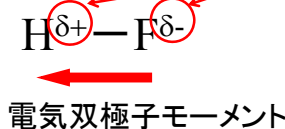


HClの場合、H1sとCl3pのエネルギー準位がほぼ等しいので、分子オービタルへの寄与がほぼ等しい。したがって、HClはほぼ共有結合であるといえる。

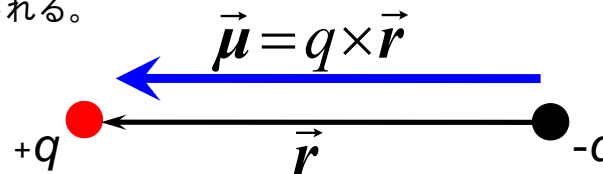
11・5 異核二原子分子

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。

例: HF



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 μ 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。



(a)極性結合

二原子分子ABの分子オービタル ψ 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$

17

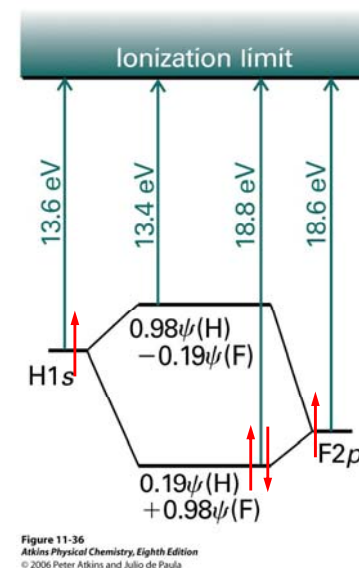
極性結合では、

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11-36 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。



18

(b)電気陰性度

電気陰性度 χ 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	χ_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 χ_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。

19

表14-4 ポーリングの電気陰性度

元素	H	C	N	O	F	Cl	Cs
χ_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
μ/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。

20

(2) マリケンの電気陰性度

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

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

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

元素名	χ_M
H	3.06
C	2.67
N	3.08
O	3.22
F	4.43

Table 14.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

大							He
H							2.20
3.06							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
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	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
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	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	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	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	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	0.89	2.04	2.33	2.02			

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 χ_A , χ_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)

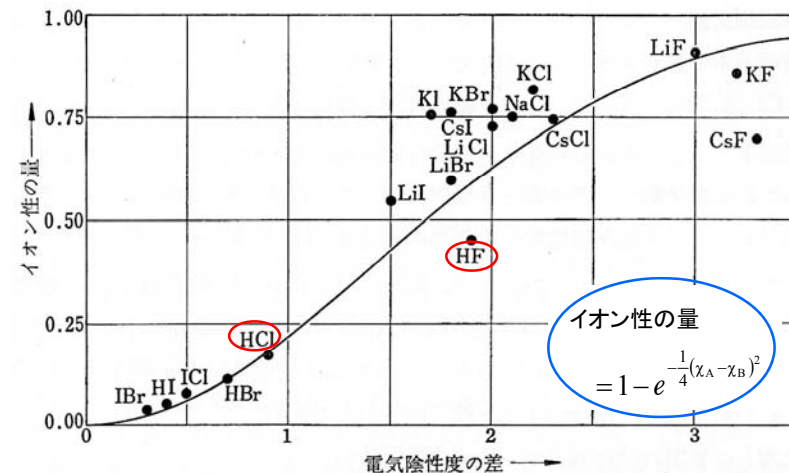
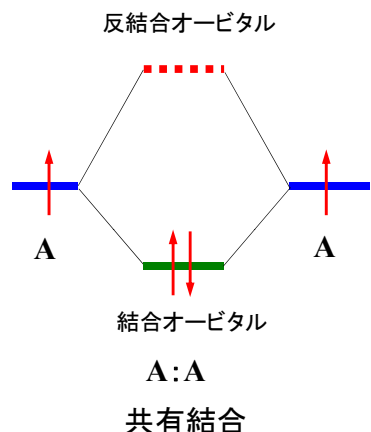


図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので、18個の結合に対して書いてある。

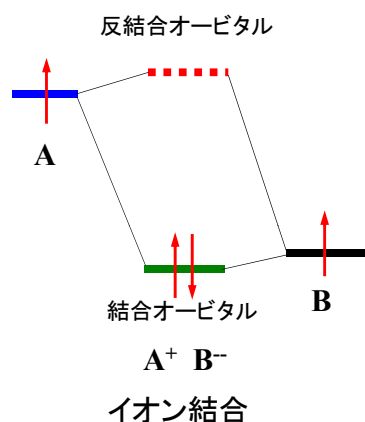
2個の原子の電気陰性度の差が1.7のとき50%のイオン性を持つ。フッ素と金属、あるいはH, B, Pなど χ が2近くの元素との結合の性質は大部分イオン性である。

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

25

小テストおよびその解答例: 4月9日~6月4日

4月9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), Li²⁺(Z=3)
 シュレディンガー方程式が厳密に解ける.

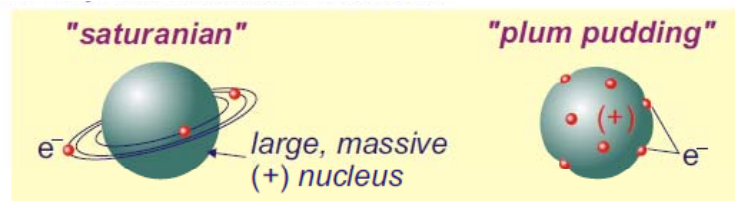
[参考]

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.

26

4月9日

(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

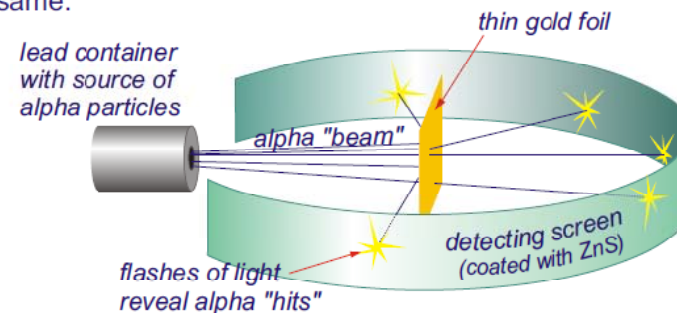
ラザフォードらの惑星モデル: 中心に正電荷を持つ核があり、その周囲を電子が回転運動するモデル

27

ラザフォードの実験

α 粒子(ヘリウム原子核 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 α 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。

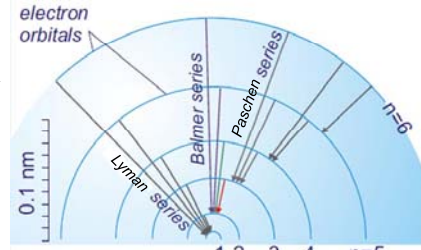
Rutherford's experiment a little more sophisticated, but the principle is the same:



28

(1) パッシェン系列 ($n_1=3$) 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 λ/nm を計算せよ。

[例解] 最短波長ということは最もエネルギーが大きいことを意味しており、 $n_2=\infty$ から $n_1=3$ の準位への遷移である。



$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{109677}{9} (\text{cm}^{-1})$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{9}{109677 \times 10^2} (\text{m}) = 8.21 \times 10^{-7} (\text{m}) = 821 (\text{nm})$$

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

波長 821 nm で、スペクトルの赤外領域にある。

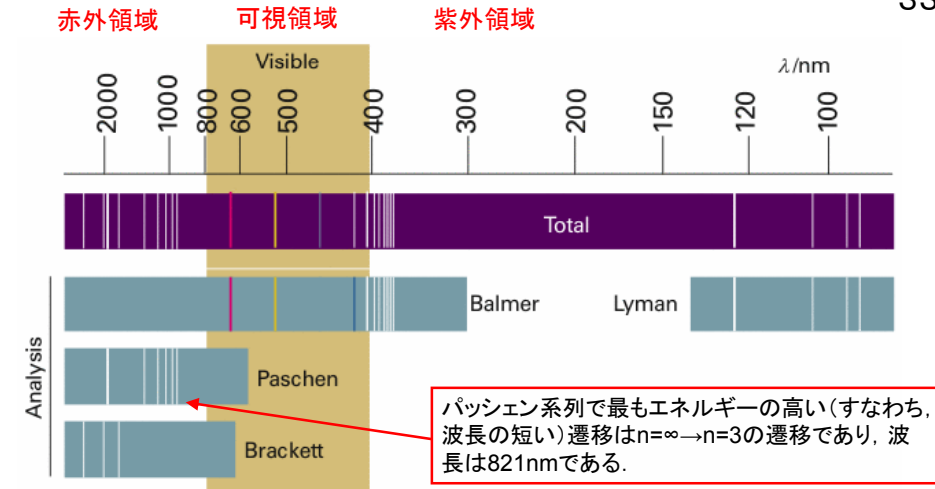
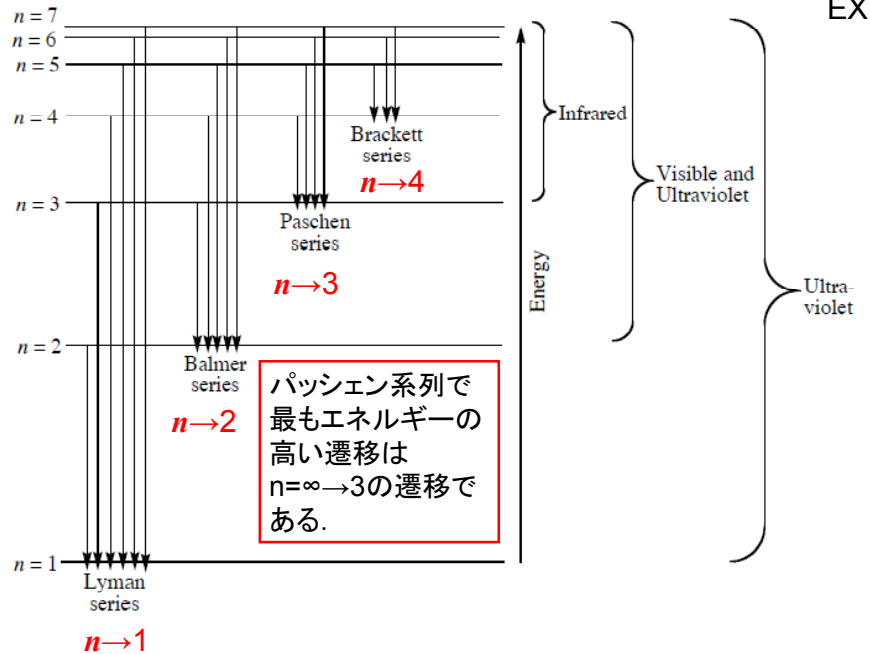


図10・1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと、これを系列ごとに分解したもの。



EX

4月23日

(1) 自習問題10・7

4s電子はどのオービタルへ電気双極子許容の放射・吸収遷移を起こせるか。答えだけでなく、その理由も述べよ。[npオービタルのみ]

[例解] (手順1) 最初に l の値を決める。

(手順2) この量子数に対する選択律を当てはめる。

4s電子は $l=0$ である。 $\Delta l = \pm 1$ であるためには、 $l=1$ (np) ($\Delta l = 1$) のオービタルにしか遷移することはできない。 $l \geq 0$ であるから $\Delta l = -1$ のオービタルはない。したがって、 npオービタルへのみ遷移を起こすことが可能である。

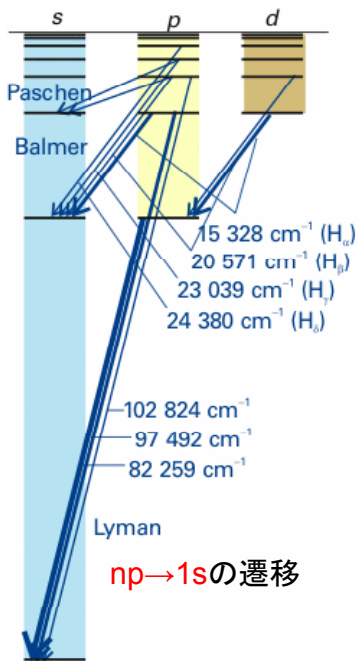
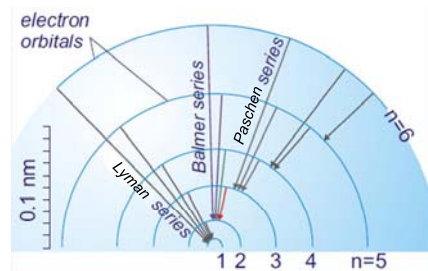


図10・17 グロトリアン図 これは水素原子のスペクトルの全容と分析の結果をまとめたものある。線が太いほど遷移が強い。

水素型原子の電子エネルギー準位は主量子数 n だけで決まるので、 $2s$ 、と $2p$ のエネルギー準位、また $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$ のエネルギー準位は等しい。



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

4月30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



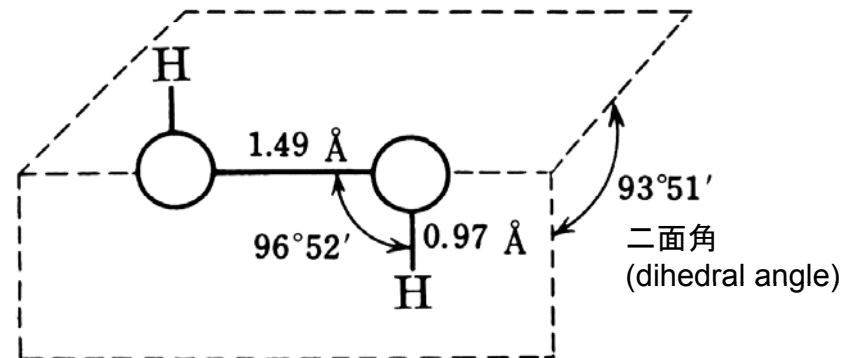
という電子配置をとる。元素の化学的性質は最外殻電子配置によって決まる。ランタニドはすべて $6s^2$ という最外殻電子配置を持っているため化学的性質がよく似ている。

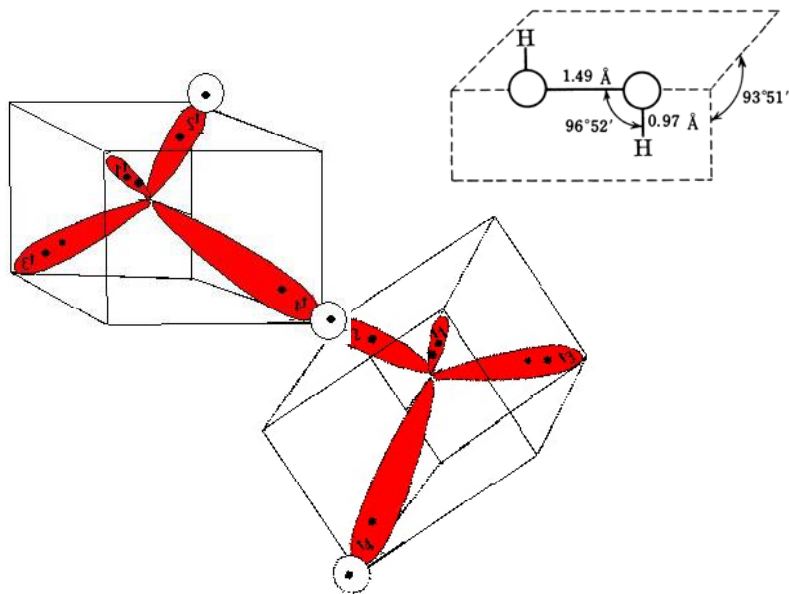
57	La	$[Xe] 5d 6s^2$
58	Ce	$[Xe] 4f^1 5d 6s^2$
59	Pr	$[Xe] 4f^3 6s^2$
60	Nd	$[Xe] 4f^4 6s^2$
61	Pm	$[Xe] 4f^5 6s^2$
62	Sm	$[Xe] 4f^6 6s^2$
63	Eu	$[Xe] 4f^7 6s^2$
64	Gd	$[Xe] 4f^7 5d 6s^2$
65	Tb	$[Xe] 4f^9 6s^2$
66	Dy	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$
67	Ho	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$
68	Er	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$
69	Tm	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$
70	Yb	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$

5月7日

(1) [自習問題11・2] VB法を用いて過酸化水素分子、 H_2O_2 の可能な形を立体的に図示せよ。ここで、酸素原子は sp^3 混成オービタルをとっているとする。

過酸化水素分子は、非共有電子対を2つ持った酸素原子が単結合で結合しており、 $H-O-O-H$ は直線ではなく、折れ曲がった構造を取っている。 $H-O-O$ の3つの原子は平面上にあり、2つの平面の二面角は 94° 度である。





37

(2) sp^2 混成オービタル tr_3 が規格直交化されていることを示せ. ただし, 原子オービタル s, p_x, p_y は規格直交化されているものとする.

$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right]$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |tr_3|^2 d\tau = \frac{1}{3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau + \frac{3}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 d\tau \right]$$

$$= \frac{1}{3} \left[1 + \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \right]$$

$$= \frac{1}{3} \cdot \frac{2 + 1 + 3}{2}$$

$$= 1$$

tr_3 は規格化されている

38

$$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} [s + \sqrt{2} p_x]$$

$$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right]$$

$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right]$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} tr_3 tr_2 d\tau = \frac{1}{3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau - \frac{3}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 d\tau \right]$$

$$= \frac{1}{3} \left[1 + \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \right] = \frac{1}{3} \cdot \frac{2 + 1 - 3}{2} = 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} tr_3 tr_1 d\tau = \frac{1}{3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau - \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau \right]$$

$$= \frac{1}{3} [1 - 1] = 0$$

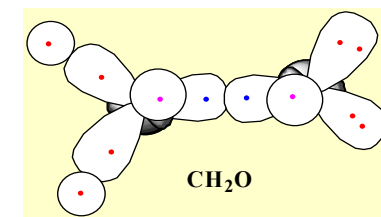
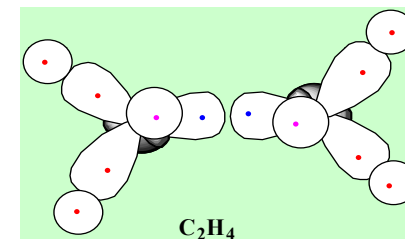
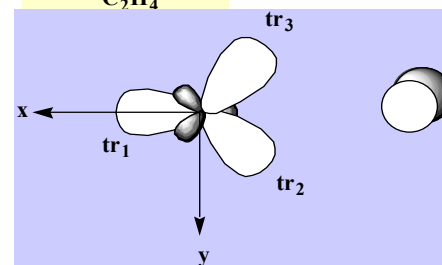
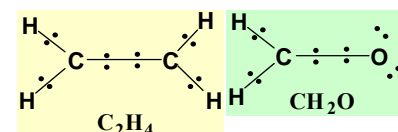
tr_3 は直交化されている

39

Valence Bond Theory

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/>

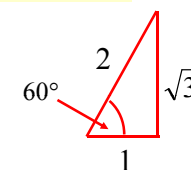
3. Trigonal planar



$$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} [s + \sqrt{2} p_x] \quad (x) \text{方向}$$

$$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right] \quad (-x, +\sqrt{3}y) \text{方向} \quad y \text{軸から} 30^\circ \text{方向}$$

$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right] \quad (-x, -\sqrt{3}y) \text{方向} \quad -y \text{軸から} 30^\circ \text{方向}$$



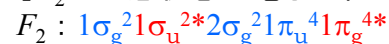
40

5月14日

(1) 自習問題11・4

F_2 と F_2^+ のどちらの方が解離エネルギーが大きいと予想されるか。

[ヒント] F_2 の基底状態の電子配置は次の通りで、結合次数 $b=1$ である。



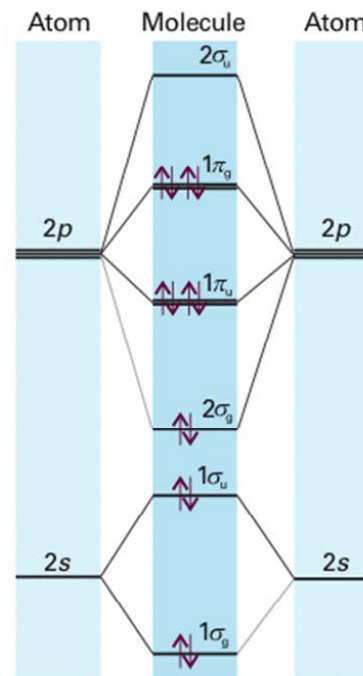
結合次数は次のようになる。

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

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

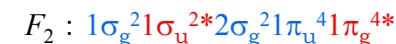
F_2^+ の方が結合次数が大きいので高い解離エネルギーを持つと予想される。

41



等核二原子分子 F_2 の分子オービタルエネルギー準位図

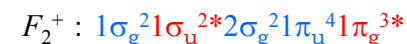
基底状態の電子配置は反結合性オービタルに*を付けると



$n=8$, $n^*=6$ であるから、

$$\text{結合次数 } b=(8-6)/2=1$$

であり、一重結合となる。一方、 F_2^+ では



$n=8$, $n^*=5$ であるから、

$$\text{結合次数 } b=(8-5)/2=1.5$$

であり、1.5重結合となる。

42

5月21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。

43

変分原理(1)

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。

これを、**変分原理**という。

多原子分子の場合には、シュレディンガー方程式を厳密に解いて真の波動関数を求めることができないので、パラメータ(変数)を含むもっともらしい試行関数 $\psi^{(1)}$ を用いてエネルギー $E^{(1)}$ を計算する(直接法という)。変分原理により、 $E^{(1)}$ は真のエネルギー $E^{(0)}$ よりも必ず高いことになる。 $\psi^{(1)}$ のパラメータを変化させて $E^{(1)}$ を計算しても、必ず $E^{(1)} \geq E^{(0)}$ である。そこで、 $E^{(1)}$ が最小になるようにパラメータを決めたときの $E^{(1)}$ がもっとも真のエネルギー $E^{(0)}$ に近い値となる。

44

変分原理(2)

試行関数は何でも良いのであるが、実際には、

- (1) 真の波動関数に近い形であること.
- (2) ハミルトニアン¹の期待値

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

を求める積分計算が容易に行えること.

が望ましい. 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. 試行関数の選び方は決まった方法があるわけではなく、いちいちの問題ごとに適切な形を考えてやる必要がある.

45

6月11日, 番号, 氏名

- (1) 等核二原子分子 H_2 および異核二原子分子 HF における原子オービタルエネルギー準位と分子オービタルエネルギー準位の関係を表す概略図を描き, それぞれの結合の特徴を述べよ.

- (2) 質問, 感想, 意見など.

46

中間試験通知

日時: 6月18日(金) 1時間目

場所: 118M講義室

試験範囲: アトキンス物理化学第8版第10章原子構造と原子スペクトル

備考: 持ち込みは一切認めない. 座席は学生番号順とする.

次の学生は欠席回数がすでに1/3(5回)を越えている(6回以上)ので受験資格がない.

08370273, 08370281, 08370303, 08370621

(参考)5回 08370231

4回 08370044, 05370604, 07370571

47