

基礎量子化学

2010年4月～8月

6月25日 第11回

中間試験の解答解説

11章 分子構造

多原子分子系の分子オービタル

11・6 ヒュッケル近似

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:

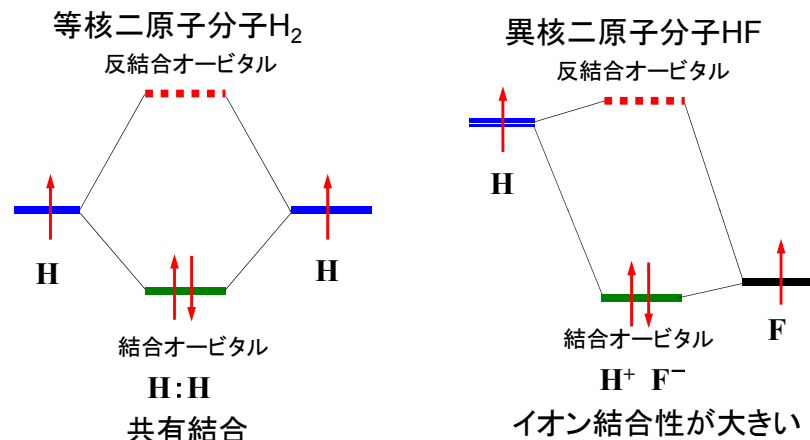
アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造

1

6月11日 等核二原子分子H₂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。



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

2

基礎量子化学 2010年度前期 中間試験問題 その1

[1] 次の文を読んで、以下の問(1)～問(3)に答えなさい。

気体水素を通して放電を行なうとき、H₂分子が解離してエネルギー的に励起された H 原子ができて、これは [①] 振動数の光を放出する(図1)。スイスのバルマーは可視領域の吸収線の波数 $\tilde{\nu}$ が次式に合うと指摘した。通常、波数は [②] あたりの波の数であり、波長 λ の逆数である($\lambda=1/\tilde{\nu}$)。

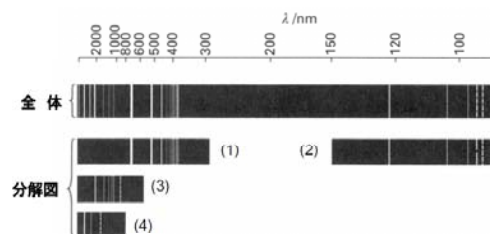


図1. 水素原子のスペクトル。実際のスペクトル(全体)と、これを系列(1)～(4)に分解したもの(分解図)。

[①] (1)連続的な, (2)離散的な, (3)同じ, (4)固有 (2)

[②] (1)1nm, (2)1m, (3)1cm, (4)1mm (3)

[1] 問1. ①「離散的な」が正解です。「固有」の解答が多くありました。水素分子には固有振動数がありますが、放電によって水素分子が解離して生じた水素原子には固有振動はありません。

3

$$\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \quad n=3,4,\dots$$

この式で示される遷移は現在バルマー系列(1)といわれている。さらに、[③] 領域にも線列が発見されてライマン系列(2)となり、[④] 領域のパッシェン系列(3)が発見されるに至って、スウェーデンの分光学者リュードベリはすべての線列が次の式に合うことを認めた。

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_H = 109,677 \text{ cm}^{-1}$$

ここで、 $n_1=1$ (ライマン系列)、 $n_1=2$ (バルマー系列)、 $n_1=3$ (パッシェン系列)であって、それぞれの場合について、 $n_2=n_1+1, n_1+2, n_1+3, \dots$ である。定数 R_H は現在水素原子のリュードベリ定数といわれている。

[③] (1)マイクロ波, (2)赤外, (3)可視, (4)紫外 (4)

[④] (1)マイクロ波, (2)赤外, (3)可視, (4)紫外 (2)

4

分光学的な線が生じるのは、原子がある一つのエネルギー準位から別のエネルギー準位へ遷移し、そのエネルギー差を [⑤] として放出するからである。この説明から、つぎのボーアの振動数条件が導かれる。すなわち、原子のエネルギーが ΔE だけ変化すれば、その差は振動数 ν の [⑤] として運び去られる。

$$\Delta E = [\text{⑥}]$$

ここで、 h はプランク定数である。

[⑤] (1)フォノン, (2)フォトン, (3)プロトン, (4)フォシオン (2)

[⑥] (1) h/p , (2) h/ν , (3) $h\nu$, (4) $h\lambda$ (3)

ライマン系列で最長波長を持つ遷移は $n_2 = 2$ の遷移である。この遷移の波数は、

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = (109,677 \text{ cm}^{-1}) \times \frac{3}{4} = 82,258 \text{ cm}^{-1}$$

で、したがって波長は、

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{8.2258 \times 10^6 \text{ m}^{-1}} = 1.2157 \times 10^{-7} \text{ m}$$

つまり、122nm で、スペクトルの [⑦] 領域にある。

[⑦] (1)マイクロ波, (2)赤外, (3)可視, (4)紫外 (4)

5

問(2)バルマー系列の最短波長の遷移の波長 λ/nm を有効数字 3 桁で求めよ。計算を簡単にするために、 R_H は $1.10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ とする。

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{109677}{4}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{4}{1.10 \times 10^7} (\text{m}) = 3.64 \times 10^{-7} (\text{m}) = 364 (\text{nm})$$

問(3)原子のイオン化エネルギー I は、その原子の基底状態、すなわち最低エネルギー状態から電子を取り除くのに必要な最小のエネルギーである。水素原子のイオン化エネルギー I/J を有効数字 2 桁で求めよ。計算を簡単にするために、 R_H は $1.10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 、プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ とする。(ヒント: 光のエネルギーは、波数を $\tilde{\nu}$ とすると、 $hc\tilde{\nu}$ で与えられる) ライマン系列の最短波長の遷移のエネルギーを求める問題です。1 行目の式がないと 0 点。

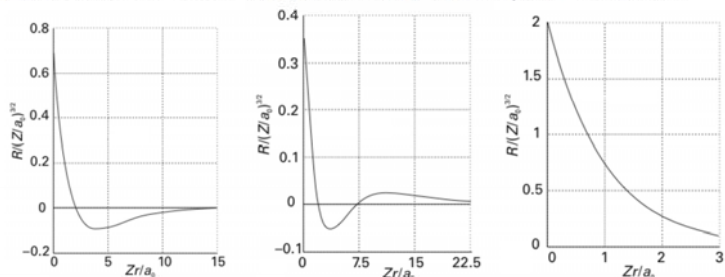
$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = R_H$$

$$E = hc\tilde{\nu} = hcR_H = 6.6 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8 \times 1.10 \times 10^7 (\text{J}) = 2.18 \times 10^{-18} (\text{J}) = 2.2 \times 10^{-18} (\text{J})$$

問 3. ライマン系列の最短波長の遷移のエネルギーを求める問題です。 $n_1=1, n_2=\infty$ として波数を求める式が書かれていない場合はゼロ点としました。

6

[2] 下図は、原子番号 Z の水素型原子の最初のいくつかの動径波動関数 R である。次の問 1 および問 2 に答えなさい。ここで、 r は原子核からの距離 (半径)、 a_0 はボーア半径である。



(a) [2s] (b) [3s] (c) [1s]

問 1. (a), (b), (c) はそれぞれ何というオービタルの動径波動関数であるか例にならって記号を [] 内に記入せよ。[例] [3d]

[] 内に記入せよ。[例] [3d]

問 2. 上の図の (a) と (b) に見られる動径波動関数の値がゼロになる点を何というか答えよ。

[ノード]

[2] 初めて出題したときには正解率が低かったのですが、二回目となる今回はほぼ全員が正解でした。原子核の位置に有限の存在確率を持つのは s オービタルだけです。ノードの数は $n-1$ ですから、(a)2s, (b)3s, (c)1s となります。

7

[3] 次の文を読んで、以下の問(1)~問(3)に答えなさい。

水素型原子とは異なり、多電子原子では 2s オービタルと 2p オービタルは縮退していない。ある与えられた殻において、s オービタルは一般に p オービタルよりもエネルギーの低いところにある。

多電子原子中の電子は存在する他の全ての電子からのクーロン反発を受ける。もし電子が原子核から距離 r のところにあれば、それが受ける反発力は、原子核の位置にあって半径 r の球の内部にある電子の全電荷に等しい大きさを持つ負の点電荷で表すことができる。この負の点電荷は電子のあらゆる位置にわたって平均すると、原子核の全電荷を Z_e から Z_{eff} に引き下げる働きをする。 Z_{eff} を [①] 核電荷という。このとき、電子は [②] された核電荷のもとにあり、 Z と Z_{eff} の差を [②] 定数 σ という。すなわち、

$$Z_{\text{eff}} = [\text{③}]$$

である。 [②] 定数は s 電子と p 電子で異なる。これは、両者の動径分布が異なるためである。

問(1) 文中の [①] ~ [③] に当てはまる語句、記号または式を下の(1)~(4)の中から選んでその番号を () 内に記せ。

[①] (1)理想, (2)不完全, (3)実効, (4)補正 (3)

[②] (1)補正, (2)実効, (3)浸透, (4)遮蔽 (2)

[③] (1) $Z+\sigma$, (2) $Z-\sigma$, (3) $Ze+\sigma$, (4) $Ze-\sigma$ (1)

ほぼ全員正解でした。

8

問(2) 多電子原子では、ある与えられた殻において、s オービタルは一般に p オービタルよりもエネルギーの低いところにある理由を説明せよ。

s 電子の方が同じ殻の p 電子よりも原子核の近くに見出される確率が高いという意味で内殻に大きく浸透している。s 電子は p 電子よりも内側に存在確率が高いので弱い遮蔽しか受けない。浸透と遮蔽の2つの効果が組み合わさった結果、s 電子は同じ殻の p 電子よりもきつく束縛されるようになるためにエネルギーの低いところにある。

問(3) リチウム Li の最外殻電子の [①] 核電荷は $Z_{\text{eff}}=1.3$ と小さな値である。このことから、リチウムは低い第一イオン化エネルギーを持ち、その最外殻の電子は容易に取り除けることを説明せよ。

Li の核電荷は3であるにもかかわらず、実効核電荷 $Z_{\text{eff}}=1.3$ と非常に小さいことは、核の電荷が内殻によって良く遮蔽されていることを意味しており、最外殻の電子は容易に取り除ける。

問2. 「浸透と遮蔽の結果・・・」というように、浸透と遮蔽についての説明がないと減点しました。

問3. ほぼ全員正解でした。

9

[4] 次の文を読み、表1の空欄①～⑧にあてはまる適当な数値または文字式を記入せよ。

水素型原子の1電子波動関数 $\Psi(r, \theta, \phi)$ は、次式のように3つの量子数 n, l, m_l で定義される。

$$\Psi(r, \theta, \phi) = NR_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

ここで、 N は規格化定数、 Y は球面調和関数 $Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_m(\phi)$ である。3つの量子数の名称と取り得る値は表1の通りである。また、表には4番目の量子数 m_s も示してある。

表1. 量子数 n, l, m_l, m_s の名称と取り得る値

記号	名称	取り得る値
n	① 主量子数	② 1, 2, 3, ...
l	③ 方位量子数	④ 0, 1, ..., $n-1$
m_l	⑤ 磁気量子数	⑥ $-l, -l+1, \dots, l-1, l$
m_s	⑦ スピン量子数	⑧ $+1/2, -1/2$

[4] ほぼ全員正解でした。主量子数 n の取り得る値として、「1, 2, 3, ... n 」という解答がいくつかありましたが不正解としました。

10

[5] 原子のブディングモデルと惑星型モデルについて概略図を描いて説明せよ。また、原子構造が惑星型モデルであることを実験的に証明したラザフォードの散乱実験について概略図を描いて説明せよ。(注意事項：原子構造や散乱実験以外の説明を書いても採点しません。)

ラザフォードの散乱実験： ラザフォードはアルファ線の金箔での散乱を観察した。その結果アルファ線の大部分は金箔を透過するが、一部が大きな角度で散乱される現象を見いだした。アルファ線が金の原子と衝突する場合、大部分は核から離れたところを通過するので散乱角は小さい。しかし、ごく一部は核のすぐ近傍を通過するので、正電荷同士の強い電氣的斥力が働いて軌道が大きく曲げられ散乱角が大きくなる。これらのことから、原子の中心には正の電荷を持つ小さな重い原子核が存在すると結論付けた。

[5] 「概略図を描いて説明せよ」と問題文に書いてあるにもかかわらず図のない解答が多数ありましたが1点減点しました。

「ラザフォードの散乱実験」：この実験によって分かったことは、原子核が「小さく」て「重い」ということです。これら2つの特徴を書いてない場合、それぞれ1点ずつ減点しました。この実験が行われた頃には、電子が負の電荷を持つことは知られていました。原子が中性であるためには、原子核が正の電荷を持つことは自明です。「この実験によって原子核が正の電荷を持つことが分かった」という部分には得点はありますが、実験の説明が正しければ部分点を付けてあります。

11

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 | |

12

多原子分子系の分子オービタル

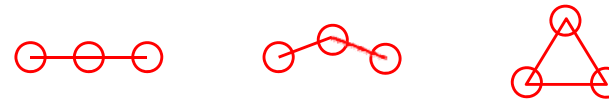
多原子分子の分子オービタルは、二原子分子のときと同じ仕方で作られるが、少しだけ違うのは、分子オービタルを組み立てるのにもっと多くの原子オービタルを使うことである。二原子分子と同様に、多原子分子の分子オービタルも分子全体に広がっている。分子オービタルは一般的な形、

$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i$$

を持つ。 χ_i は原子オービタルで、和は分子中の全ての原子の全ての原子価殻オービタルについてとる。係数を求めるには、二原子分子の場合と同様に、永年方程式と永年行列式を立て、後者をエネルギーについて解き、ついでこれらのエネルギーを永年方程式に当てはめて、それぞれの分子オービタルについて原子オービタルの係数を求める。

13

二原子分子と多原子分子の主な違いは、とりうる形の多様性である。二原子分子は必ず直線であるが、たとえば三原子分子は直線形であってもよいし、決まった結合角を持つ折れ曲がった構造でも良いし、環状分子であってもよい。



多原子分子の形—結合長と結合角を指定すると決まる—を予測するには、分子の全エネルギーを種々の原子核位置について計算し、最低エネルギーを与える原子配置がどれであるかを決めればよい。

14

11・6 ヒュッケル近似

ヒュッケルが1931年に提唱した一組の近似を使うことによって、共役分子の π 分子オービタルのエネルギー準位図を作ることができる。

- 1) π オービタルは σ オービタルとは分離して取り扱う。(π 電子近似)
- 2) すべてのクーロン積分 α_{ij} を α に等しいとする。
- 3) すべての重なり積分 $S_{ij} (i \neq j) = 0$ とする。
- 4) 隣接していない原子間の共鳴積分 β_{ij} はすべて 0 とする。
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分 β_{ij} を β に等しいとする。

はじめに、近似(1)と(2)を導入する。

15

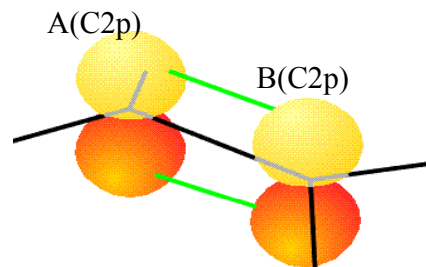
$$\left\{ \begin{array}{ll} J_A = \int A \hat{H} A d\tau, & \text{クーロン積分} \\ J_B = \int B \hat{H} B d\tau, & \text{クーロン積分} \\ K = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau & \text{共鳴積分} \\ S = \int A B d\tau & \text{重なり積分} \end{array} \right.$$

16

π オービタルを、分子面に垂直なC2pオービタルのLCAO-MOとして表す。

(1) エテン ethene (エチレン ethylene)

$$\psi = c_A A + c_B B \quad (1)$$



(2) ブタジエン butadiene

$$\psi = c_A A + c_B B + c_C C + c_D D \quad (2)$$

炭素原子 n の $2p$ オービタルを ψ_n とすると、 π オービタルを n 個の ψ_n の LCAO-MO で書くと、

$$\Psi = \sum c_n \Psi_n \quad (3)$$

17

変分法を用いる。エネルギー期待値 E を求めて、 $\frac{\partial E}{\partial c_n}$ とする。

$$E = \frac{\int \Psi_n^* \hat{H} \Psi_n d\tau}{\int \Psi_n^* \Psi_n d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}} \quad (4)$$

ここで、

$$H_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j d\tau \quad (5)$$

$$S_{ij} = \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau \quad (6)$$

$\left\{ \begin{array}{l} i=j \text{ のとき, } H_{ii} = \alpha_i \text{ ; クーロン積分} \\ i \neq j \text{ のとき, } H_{ij} = \beta_{ij} \text{ ; 共鳴積分} \\ i \neq j \text{ のとき } S_{ii} = S, i=j \text{ のとき } S_{ii} = 1 \\ \text{ ; 重なり積分} \end{array} \right.$

18

④を書き直すと、

$$E \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} \quad (7)$$

この E を最小にするためには、各変数 c_i について

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (8)$$

とおけば良い。

⑦を c_i^* で偏微分すると、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} + E \sum_j c_j S_{ij} = \sum_j c_j H_{ij} \quad (9)$$

ここで $\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$ であるから、次の連立方程式が得られる。

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (10)$$

19

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (10)$$

⑩式が $c_j=0$ という無意味な解以外の解を持つためには、係数の行列式がゼロでなければならない。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \cdots & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

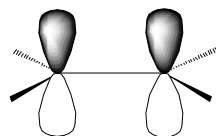
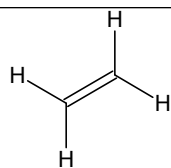
これを永年方程式という。

20

(1) エテン ethene (エチレン ethylene)

永年方程式は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$



教科書の記述にしたがうと、

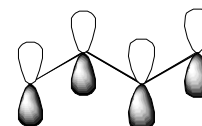
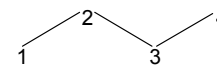
$$\left\{ \begin{array}{l} i=j \text{ のとき, } H_{ii} = \alpha_i \text{ ; クーロン積分} \\ i \neq j \text{ のとき, } H_{ij} = \beta_{ij} \text{ ; 共鳴積分} \\ i \neq j \text{ のとき } S_{ij} = S, \quad i=j \text{ のとき } S_{ii} = 1 \text{ ; 重なり積分} \end{array} \right.$$

である。原子Aと原子Bは等価であるから、 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, $\beta_{AB} = \beta_{BA} = \beta$ とすると、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (13) \quad (11 \cdot 37)$$

(2) ブタジエン butadiene

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & \dots & \dots & \dots \\ H_{31} - ES_{31} & \dots & \dots & \dots \\ H_{41} - ES_{41} & \dots & \dots & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$



教科書の記述にしたがうと、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{AB} - ES_{AB} & \beta_{AC} - ES_{AC} & \beta_{AD} - ES_{AD} \\ \beta_{BA} - ES_{BA} & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{CA} - ES_{CA} & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{DA} - ES_{DA} & \dots & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

エチレンの永年方程式⑬の解は容易に求められるが、ブタジエンの永年方程式⑮の解を求めるのは容易ではないことはすぐに分かる。

そこで、さらなるヒュッケル近似(3)~(5)を導入する。

- 3) すべての重なり積分 $S_{ij} (i \neq j) = 0$ とする。
- 4) 隣接していない原子間の共鳴積分 β_{ij} はすべて0とする。
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分 β_{ij} を β に等しいとする。

そうすると、永年方程式の

- (1) すべての対角要素: $\alpha - E$
- (2) 隣接する原子間の非対角要素: β
- (3) 他のすべての要素: 0

となり、計算が容易になる。

11・6(a) エテン(エチレン)とフロンティアオービタル

エチレンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (16)$$

行列式を展開すると、

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

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

$$\therefore E_{\pm} = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)}$$

$$= \alpha \pm \beta$$

全エネルギー E_{π} は

$$E_{\pi} = 2E_{1\pi} = 2\alpha + 2\beta$$

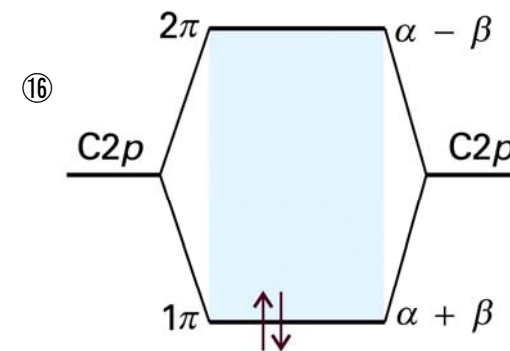


Figure 11-38
Modern Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2004 Peter Atkins and Julio de Paula

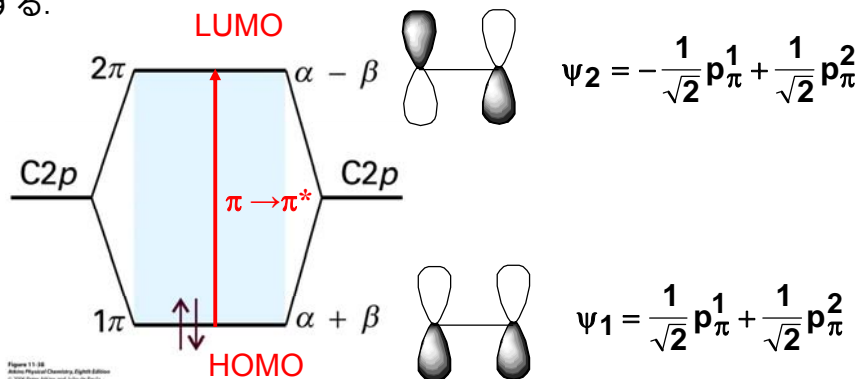
図11・38 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

エチレンでは

最高被占分子オービタル(HOMO) → 1π オービタル

最低空分子オービタル(LUMO) → $2\pi^*$ オービタル

である。これら二つのオービタルは、エチレンのフロンティアオービタルを形成する。



$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは $|E_- - E_+| = 2|\beta|$ である。

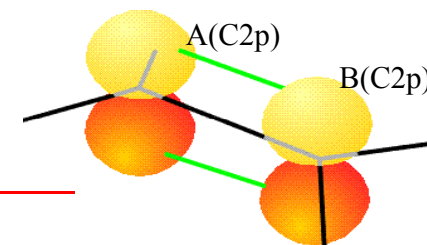
25

○エチレンの π オービタルのヒュッケル近似による取り扱い、二原子分子の分子軌道法と全く同じである。

π オービタルを、分子面に垂直な $C2p$ オービタルのLCAO-MOとして表す。

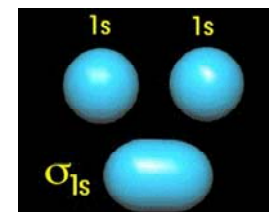
エテン ethene (エチレン ethylene)

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



二原子分子ABの分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

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



26

根拠11・3 変分原理を異核二原子分子に当てはめること

復習

二原子分子ABの分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

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

ここで、AおよびBは、それぞれ原子AおよびBのAOである。

このLCAO-MOを試関数としてエネルギー E が最小となるように係数 c_A および c_B を選べば良い。ここで、 ψ は規格化されているが、AOであるAとBも規格化されているとする。

この試関数のエネルギーはハミルトニアン \hat{H} の期待値である。

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

p400 27

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

復習

$$\begin{aligned} \text{分母} &= \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau \\ &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_B^2 \int B^2 d\tau + 2c_A c_B \int AB d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \end{aligned}$$

ここで、 $S = \int AB d\tau$ は 重なり積分 である。

p400 28

分子

復習

$$\begin{aligned}
&= \int (c_A A + c_B B) \hat{H} (c_A A + c_B B) d\tau \\
&= c_A^2 \int A \hat{H} A d\tau + c_B^2 \int B \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int A \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int B \hat{H} A d\tau \\
&= c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta
\end{aligned}$$

ここで,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha_A = \int A \hat{H} A d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \alpha_B = \int B \hat{H} B d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \beta = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau & \text{共鳴積分} \\ (S = \int A B d\tau & \text{重なり積分}) \end{array} \right.$$

29

したがって, エネルギー期待値 E は,

復習

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (27)$$

エネルギー E の極小値は, 係数 c_A および c_B で微分した導関数=0から求められる.

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

(27)式を書き直すと,

$$E(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \quad \textcircled{1}$$

p400 30

①式を c_A で偏微分し, $\frac{\partial E}{\partial c_A}$ をゼロとする.

復習

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial c_A} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_A + 2c_B S) &= 2c_A \alpha_A + 2c_B \beta \\
E(c_A + c_B S) &= c_A \alpha_A + c_B \beta
\end{aligned}$$

$$c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0$$

①式を c_B で偏微分し, $\frac{\partial E}{\partial c_B}$ をゼロとする.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial c_B} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_B + 2c_A S) &= 2c_B \alpha_B + 2c_A \beta \\
E(c_B + c_A S) &= c_B \alpha_B + c_A \beta
\end{aligned}$$

$$c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0$$

31

したがって, 次の連立方程式(永年方程式)を解けばよい.

復習

$$\begin{cases} c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0 \end{cases} \quad (24)$$

行列の形に書くと,

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

この方程式が意味のある解を持つためには, 係数である行列式=0でなければならない($c_A=c_B=0$ は $\psi=0$ となるので無意味である).

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (28)$$

展開すると,

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

p401 32

数値例11・2 変分原理の応用(1) 永年方程式の根を求めること
式(28)を解くことにより, 等核二原子分子の結合オービタルと反結合
オービタルのエネルギー E を求めることができる. 等核二原子分子で
あるので, $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ と書くことができる.

復習

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

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

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

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

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

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

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

ふつう, $\beta < 0$ で
あるから,
 $E_+ < E_-$ である.

p401 33

一次結合の係数 c_i の値を求めるには, 永年方程式から求めた2つの
エネルギー E_{\pm} を用いて永年方程式を解く.

復習

低い方のエネルギー E_- → 結合分子オービタルの係数 c_i

高い方のエネルギー E_+ → 反結合オービタルの係数 c_i^*

永年方程式からは係数の比を求める式しか得られないので, 各々の
値を決めるためにはもう1つの式が必要である.

この式を得るには, 最良の波動関数も規格化されていなければなら
ないという条件を課す. この条件は, この計算の最終段階で,

$$\int \Psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1$$

が成り立たなければならない, ということである.

p401 34

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,

復習

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

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

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

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

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

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

ふつう, $\beta < 0$ であるから, $E_+ < E_-$ である.

p401 35

結合性オービタル(E_+)では,

永年方程式

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

復習

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

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

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

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

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

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

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

p402 36

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

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

復習

p402 37

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

復習

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

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

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

$$= 2c_A^2 - 2c_A^2 S$$

$$= 1$$

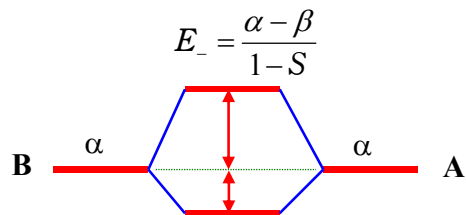
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

p402 38

したがって,

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

復習



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

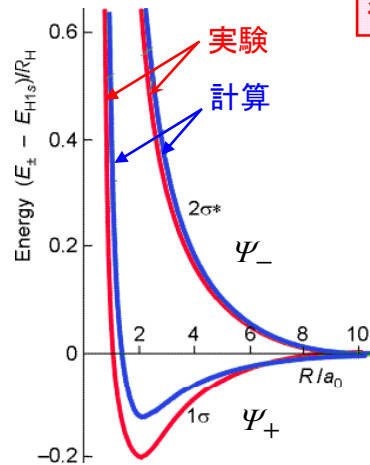


図11・16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

39

11・6(c) ブタジエンと π 電子結合エネルギー

ブタジエンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

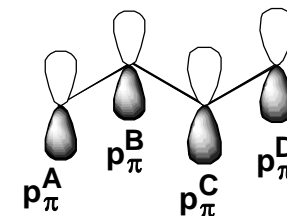
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

⑬

各要素を β で割って, $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと,

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

⑭



p410 40

行列式の展開

行列 $A=(a_{ij})$ を n 次の正方行列, $\det(A)$ をその行列式とする.

(1) $n=1$ のとき, $\det(A)=a_{11}$

$$\det(A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

(2) $n=2$ のとき, $\det(A)=a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21}$

(3) $n \geq 2$ のとき, 行列 A の行 i と列 j を削除して作った $(n-1)$ 次の行列式を M_{ij} で表し, A の小行列式という.

行列 $A=(a_{ij})$ の余因子 A_{ij} を次のように定義する.

$$A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}$$

そうすると, A の行列式 $\det(A)$ を次のように展開できる.

$$\det(A) = \sum_{j=1}^n a_{ij} A_{ij} = \sum_{j=1}^n (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij}$$

41

行列式の展開の例題

何行目あるいは何列目を使って展開しても結果は同じになるが, 行列の要素がゼロを含むときは, **ゼロを多く含む行または列を選んで展開すると計算が簡単になる.**

下の例では, ゼロを2個含む1行目を使って展開しているので, 実際に計算しなければならない余因子は1行2列の余因子だけである.

$$\begin{vmatrix} 0 & -2 & 0 \\ -1 & 3 & 1 \\ 4 & 2 & 1 \end{vmatrix} = 0 + (-1)^{1+2}(-2) \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 4 & 1 \end{vmatrix} + 0 = -10$$

42

行列式⑮を展開する. 余因子は次のようになる.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{⑮}$$

$$a_{11}A_{11} = x \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^2 - 2x)$$

$$a_{12}A_{12} = (-1) \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = -(x^2 - 1)$$

$$a_{13}A_{13} = a_{14}A_{14} = a_{31}A_{31} = a_{41}A_{41} = a_{42}A_{42} = a_{24}A_{24} = 0$$

⋮

以下省略. 各自で計算してみてください.

43

他の余因子もすべて計算すると,

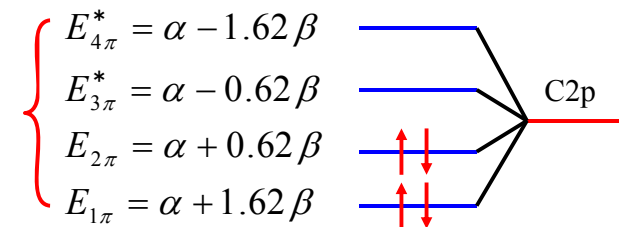
$$\det(A) = \sum_j a_{ij} A_{ij} = \sum_j (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij} = 4x^4 - 12x^2 + 4 = 0$$

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2}$$

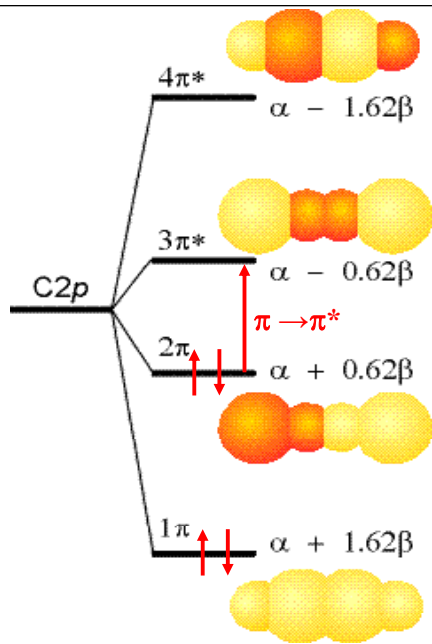
$$\therefore x = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

$$x = \pm 1.62, \pm 0.62$$



$x = (\alpha - E)/\beta$ とおいたので, $E = \alpha - \beta x$, である. エネルギー準位図は上のよう
ように書け, 基底状態の電子配置では, 4つの電子は $E_{1\pi}$ と $E_{2\pi}$ に入る.

44



全エネルギー E_{π} は

$$E_{\pi} = 2E_{1\pi} + 2E_{2\pi}$$

$$= 4\alpha + 2(0.62 + 1.62)\beta$$

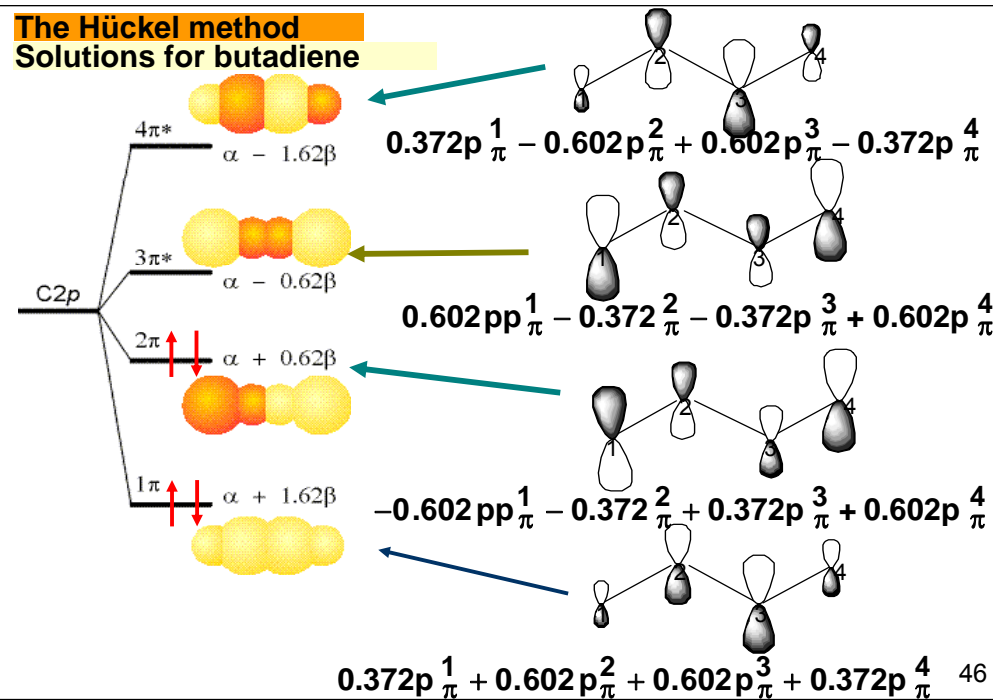
$$= 4\alpha + 4.48\beta$$

$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

$$|E_{3\pi^*} - E_{2\pi}| = 1.24|\beta| \text{である.}$$

図11・39 ブタジエンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位と、対応する π オービタルを上から見た図。オービタルが局在していないことに注意せよ。

The Hückel method
Solutions for butadiene

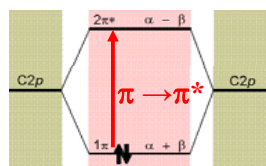


$$0.372p_1^1 - 0.602p_2^2 + 0.602p_3^3 - 0.372p_4^4$$

$$0.602pp_1^1 - 0.372p_2^2 - 0.372p_3^3 + 0.602p_4^4$$

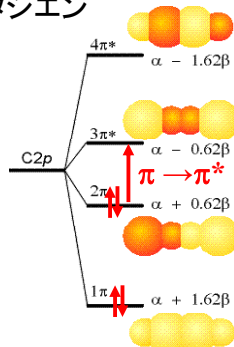
$$-0.602pp_1^1 - 0.372p_2^2 + 0.372p_3^3 + 0.602p_4^4$$

$$0.372p_1^1 + 0.602p_2^2 + 0.602p_3^3 + 0.372p_4^4$$



エチレン

ブタジエン



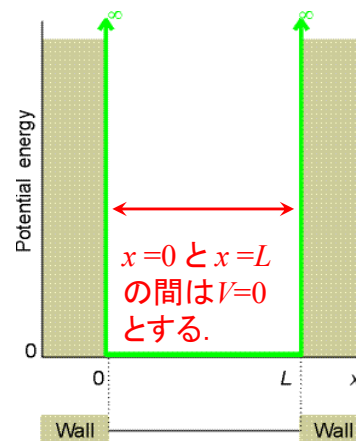
ブタジエンにおける $\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

$$|E_{3\pi^*} - E_{2\pi}| = 1.24|\beta| \text{である.}$$

π 共役系が長くなると $\pi \rightarrow \pi^*$ 間のエネルギー差が小さくなる。エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエンでは、それぞれ $2.0|\beta|$ 、 $1.24|\beta|$ 、 $0.9|\beta|$ である。さらに共役系が長くなると可視光で $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移が起こり、吸収光の補色を示すようになる。

9・1 箱の中の粒子(a particle in a box)

図9・1のようなポテンシャルにしたがう自由粒子、すなわち1次元の箱の中の粒子の問題を量子力学的に取り扱う。



質量 m の粒子は、 $x=0$ と $x=L$ にある2つの無限の高さを持つ壁の間に閉じ込められている。簡単のために、この間のポテンシャルエネルギーはゼロとする。

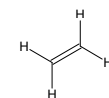
図9・1 通り抜けることができない壁のある、1次元領域にある粒子。 $x=0$ と $x=L$ の間でポテンシャルエネルギーはゼロとする。

「箱の中の粒子」の問題は何の役に立つのか？

二重結合と単結合が交互に連なったポリエンでは、炭素原子の数が増えると、光の吸収極大が長波長側にずれてくる。炭素鎖が長くなると、青、緑、赤色の可視光を吸収するので色が着いて見える。炭素鎖が非常に長くなると可視光を全て反射するので金属光沢を持つようになる。これが、2000年にノーベル化学賞を受けた白川英樹博士が発見したポリアセチレン(CH)_xである。

着色して見える物質は、ポリエンのようにπ共役系が分子内に広がった構造を持っており、構造と物性の間の関係を調べることは、「箱の中の粒子」の問題の応用である。

49



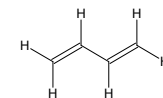
エチレン

π共役系の長さ
(C-C結合の数)

1

最大吸収波長
(実測値)

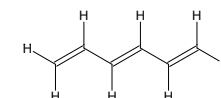
162nm



1,3-ブタジエン

3

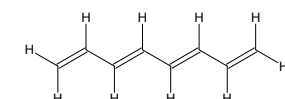
217nm



1,3,5-ヘキサトリエン

5

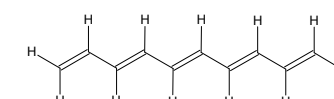
266nm



1,3,5,7-オクタテトラエン

7

304nm



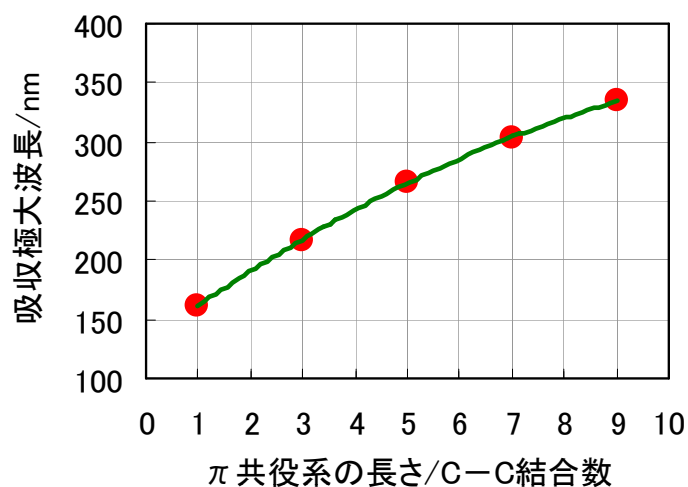
1,3,5,7,9-デカペンタエン

9

334nm

50

π 共役系の長さ と 吸収極大波長の関係



51

○非局在化エネルギー

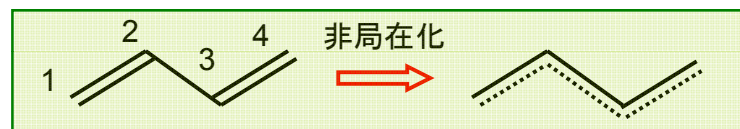
ブタジエンのπ結合がC₁₋₂とC₃₋₄に局在しているとする、全π電子結合エネルギーはエチレンの2倍であることが期待される。

しかし、

$$E\pi(\text{ブタジエン}) - 2 \times E\pi(\text{エチレン}) = 4\alpha + 4.48\beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 0.48\beta$$

つまり、ブタジエンは2個の別々の□結合のエネルギーの和よりも、0.48β(約-36kJmol⁻¹)だけエネルギーが低い。

共役系の追加された安定性を、電子が非局在化されることによって生じる安定化エネルギーであるので、非局在化エネルギーという。



p410 52

6月25日, 番号, 氏名

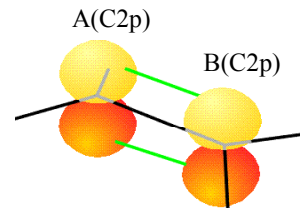
(1) エチレンの π オービタルを, 分子面に垂直なC2pオービタルのLCAO-MOとして表すと①式のように書ける.

$$\psi = c_A A + c_B B \quad \text{①}$$

変分法を用いて永年方程式を求めると⑬式が得られる.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{⑬}$$

ヒュッケル近似を用いて分子オービタル 1π と $2\pi^*$ のエネルギーを求めよ.



(2) 質問, 感想, 意見など.