

基礎量子化学

2013年4月～8月

4月12日 第1回

(1)授業の目標・内容

(2)10章 原子構造と原子スペクトル

水素型原子の構造とスペクトル

10・1 水素型原子の構造

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

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

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

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

この授業ではカードリーダーによる出席を取ります。
各自学生証をカードリーダーに通してから、着席すること。

1

基礎量子化学

この授業の目標

現代の化学, 生物化学においては, 分子レベルでの自然現象の理解や生物機能の解明が不可欠であり, 原子構造および分子構造を学ぶことは生命現象に対する理解を深めるという観点からも有意義である.

原子・分子の世界を支配する量子力学によって解き明かされた原子スペクトルおよび原子構造を学習し, 分子構造への応用として原子価結合法, 分子軌道法を理解する. 簡単な分子に経験的分子軌道法計算を適用しエネルギー計算ができるようにする.

2

基礎量子化学は

「アトキンス物理化学」(第8版)10・11章

を取り扱う

10. 原子構造と原子スペクトル

原子核と1つの電子から構成される水素型原子の電子エネルギーを量子力学を用いて求める。

11. 分子構造

化学結合の理論を展開し、水素分子イオンや二原子分子に適用する。ヒュッケル分子軌道法による取り扱い

3

2013年度 授業内容

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

4

学生の目標

数学的な困難さから量子化学を学ぶことを避けようとするかも知れないが、現代の化学、生物化学においては、分子レベルでの自然現象の解明や生物機能の理解が不可欠である。分子科学の初歩を学ぶことによって自然に対する理解を深めることを目標とする。

評価の方法

5回以上欠席すると期末試験を受けられないので不合格(不受)です。

評価に占める演習の割合:20%

評価に占める試験の割合:80%

5

教科書・参考書

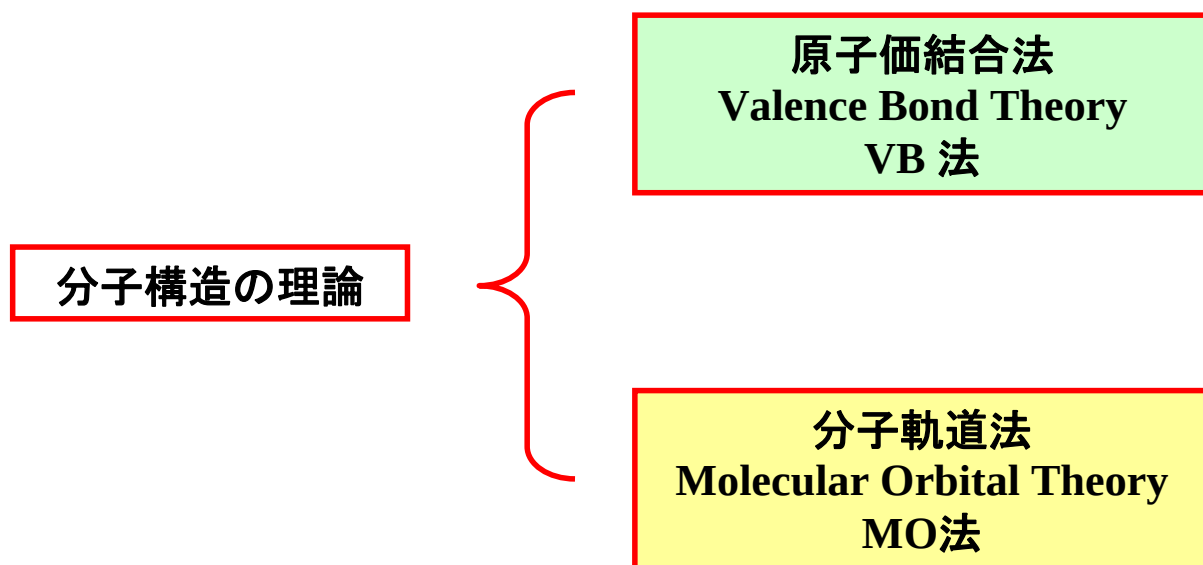
教科書:アトキンス物理化学(上)第8版(東京化学同人)10・11章
授業資料(PowerPointファイル)はpdf文書に変換して担当教員のホームページに公開するので、都合の良い時間に予習・復習できる。

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

アトキンス物理化学は世界中の主要大学で教科書として採用されているので、インターネット上に多数の授業資料を見付けることができる。
本授業でも海外の大学の授業資料を紹介する。

6

「11章 分子構造」の概要



7

(1) 原子価結合法(Valence Bond Theory, VB 法)

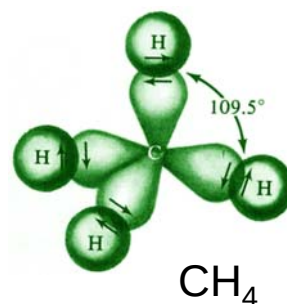
ハイトラー・ロンドンの水素分子の計算(1927)



スレーターやポーリングによる多電子系への拡張

VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相互作用をおよぼしていると考え、それぞれの原子に局在した波動関数の重ね合わせで化学結合を考える。

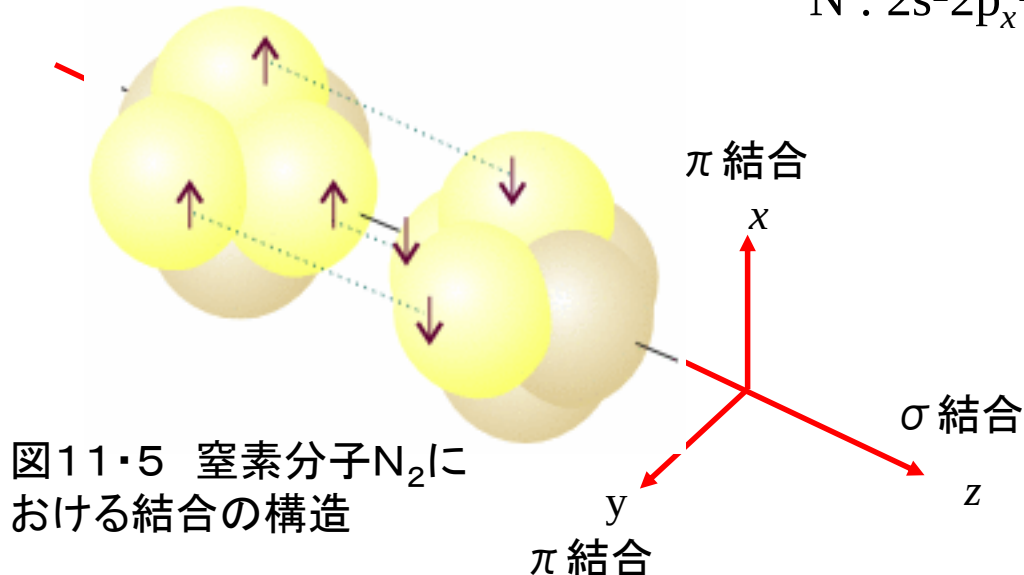
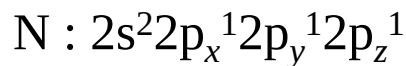
スピン対形成, σ 結合と π 結合, 混成などの用語が導入された。



8

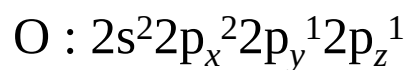
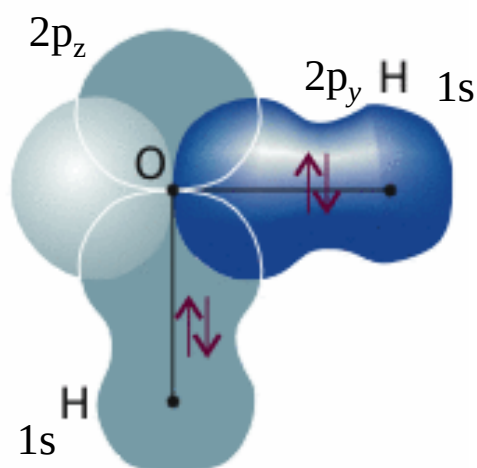
11・1 等核二原子分子

VB法の特徴は、電子が対を形成することと、それによって、核間領域に電子密度の蓄積が起こることである。



9

11・2 多原子分子



VB法によると、水分子は直角に折れ曲がっていることになる。

しかし、実際の結合角は 105° である。

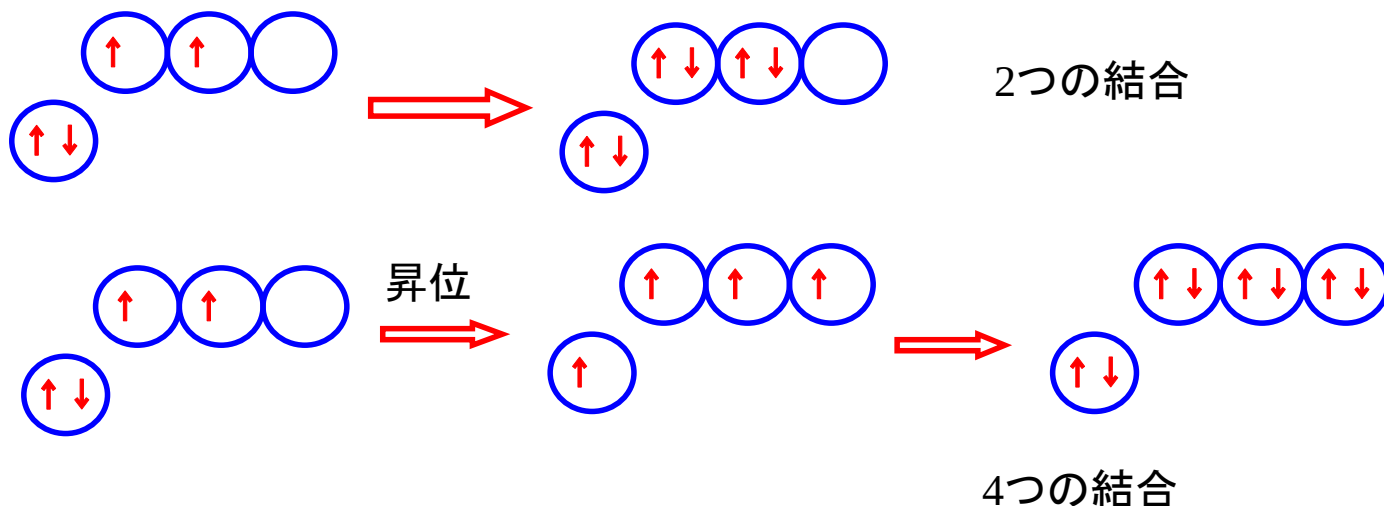
図11・6 VB法による H_2O 分子の結合の様子を一次近似で表したもの。

10

(a)昇位

例:炭素原子 C : $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

VB法では, 炭素原子は2つの結合を作るはずであるが, 実際は4つの結合を作る. これは, $2s$ 電子の1つが $2p_z$ へ昇位したと考えれば, $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ となって, 4つの結合を説明できる.



11

(b)混成

(a)の説明では, 3つの $C2p-H1s$ 結合と1つの $C2s-H1s$ 結合ができることになる. しかし, 実際には4つの $C-H$ 結合は等価である. そこで, 1つの $C2s$ オービタルと3つの $C2p$ オービタルから4つの等価な sp^3 混成オービタルが作られると考える. そして, これらのオービタルは正四面体の頂点方向を向いているとすれば, 等価な4つの結合を説明することができる.

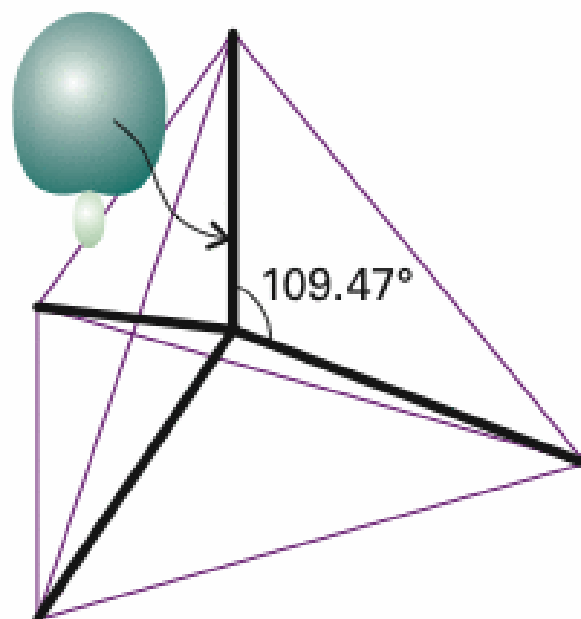
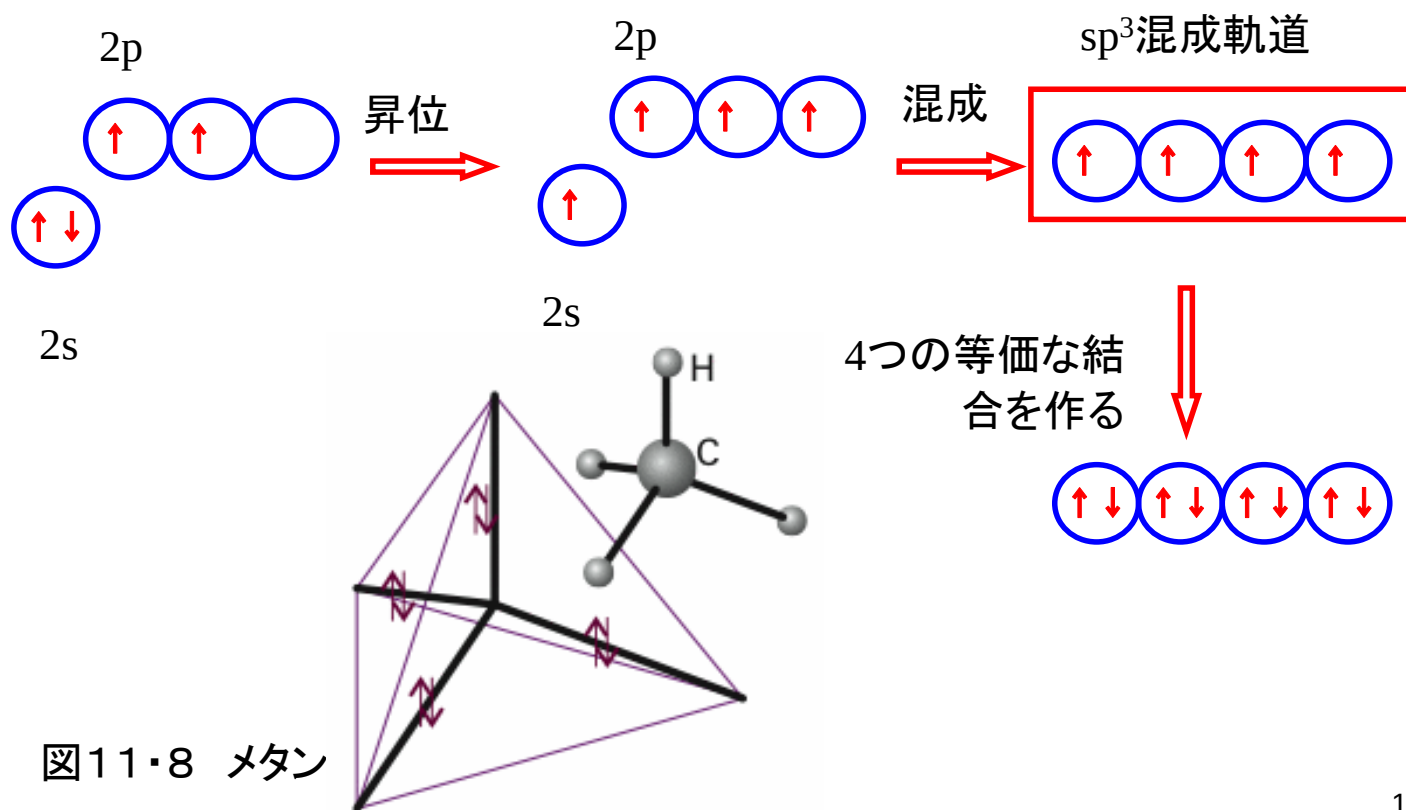


図11・7 メタン

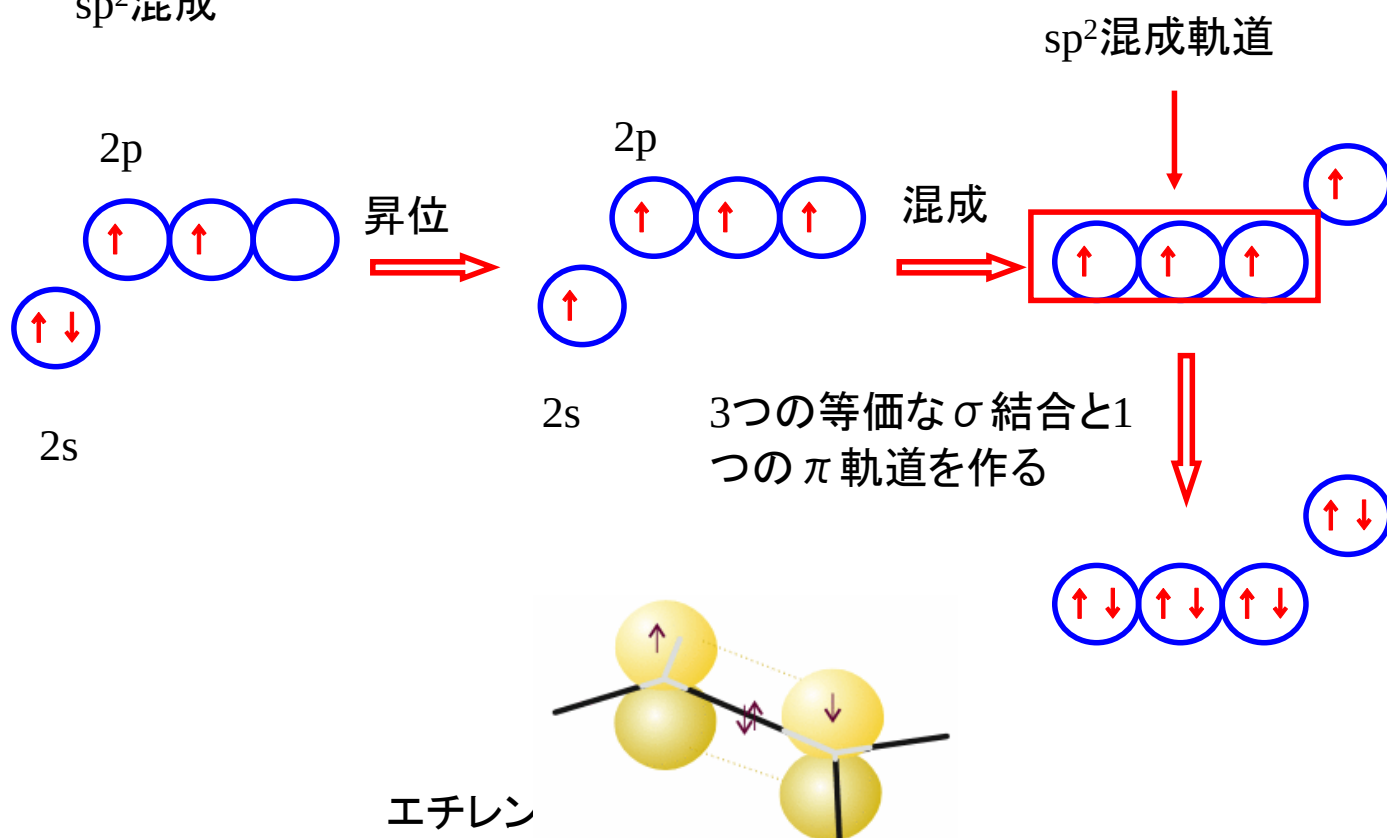
12

sp^3 混成

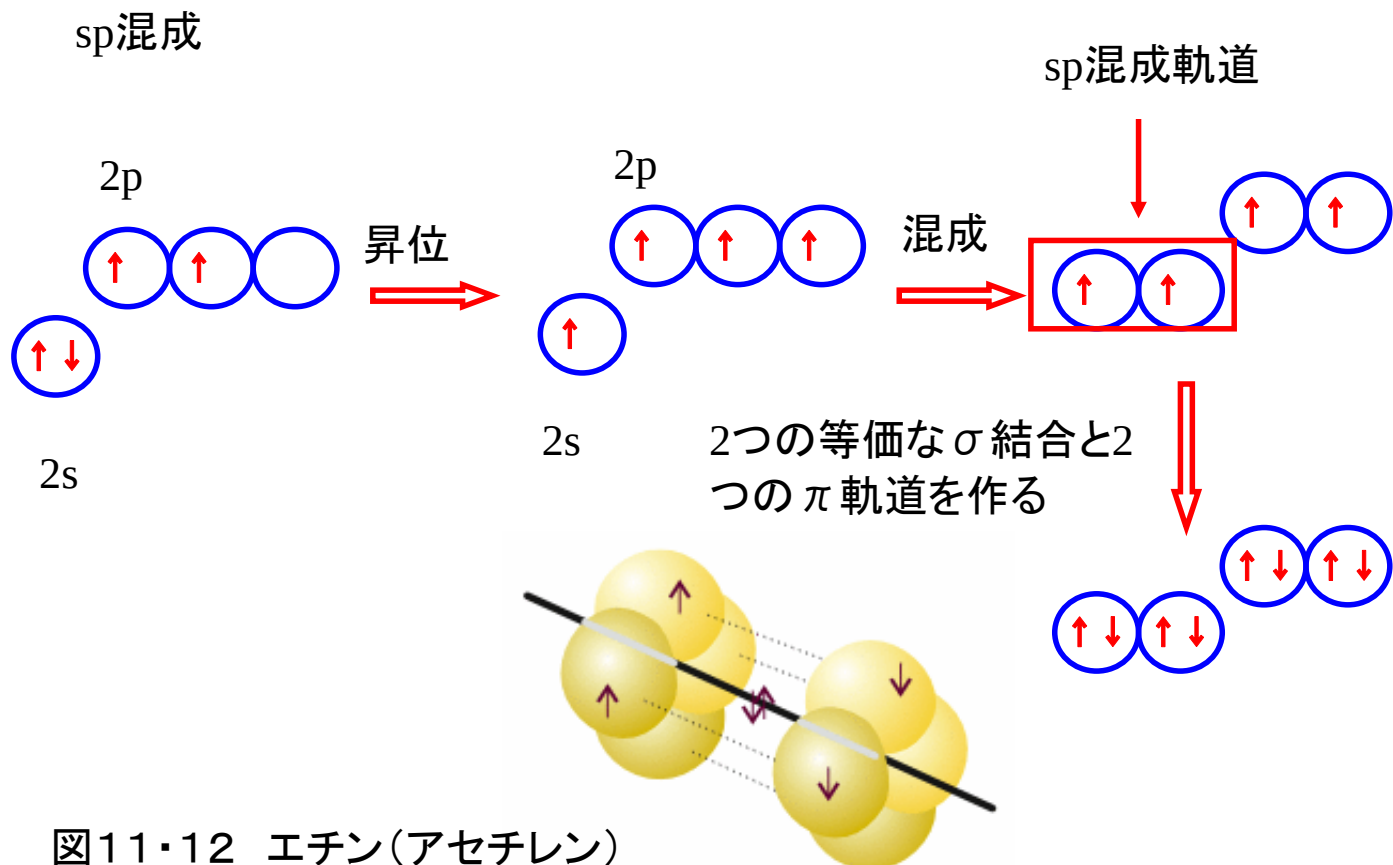


13

sp^2 混成



14

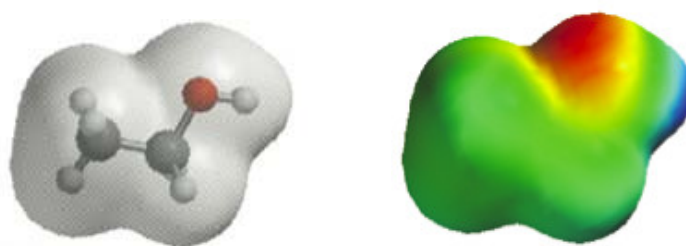


15

(2) 分子軌道法(Molecular Orbital Theory, MO法)

マリケン(1928), ヒュッケル(1929)によるハートリー・フォックのつじつまの合う場(SCF)法(§ 10.5)の分子への拡張

MO法では, いくつかの原子核と他の電子の作る場の中を運動する1つの電子に注目し, その電子の波動関数を求めてエネルギーを計算する. この波動関数は分子全体に広がっている.

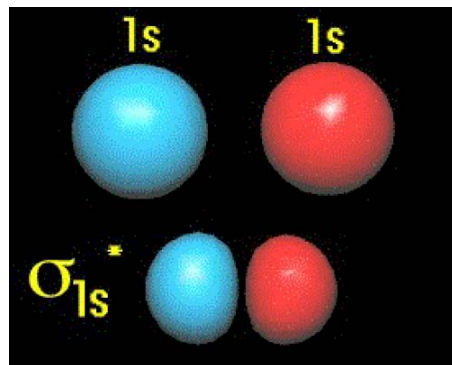
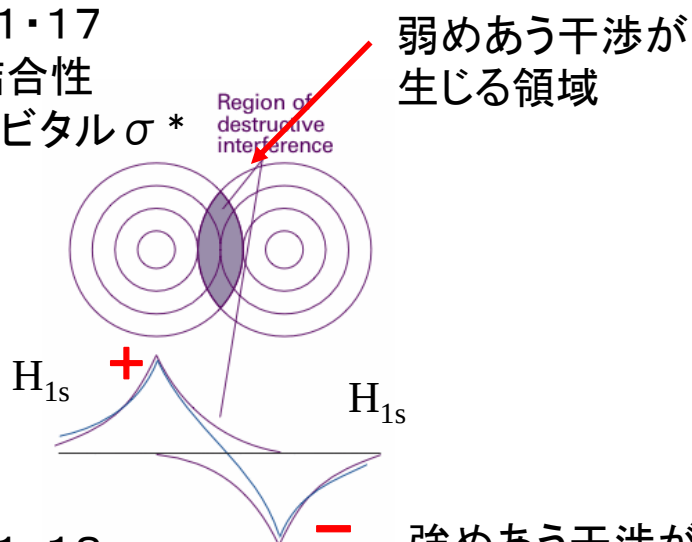


16

図11・17

反結合性

オービタル σ^*

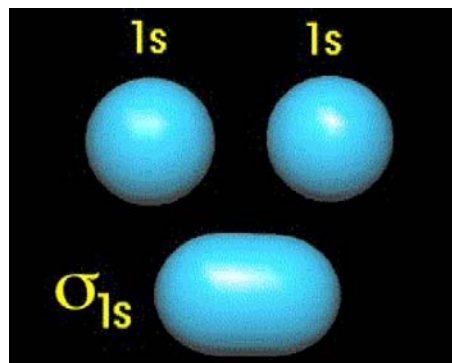
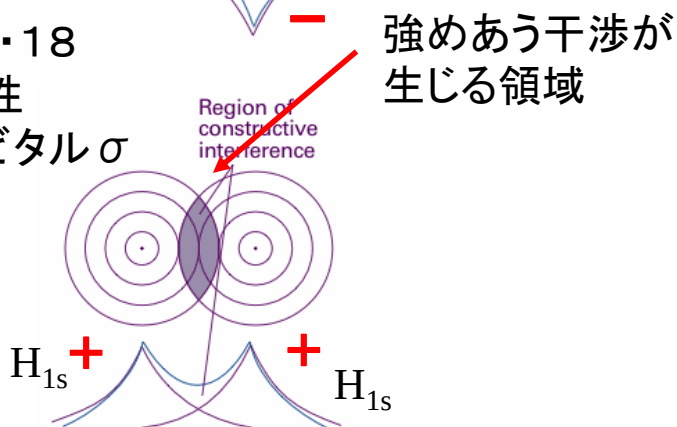


$$\sigma_{1s}^*(1,2) = 1s_A(1) - 1s_B(2)$$

図11・18

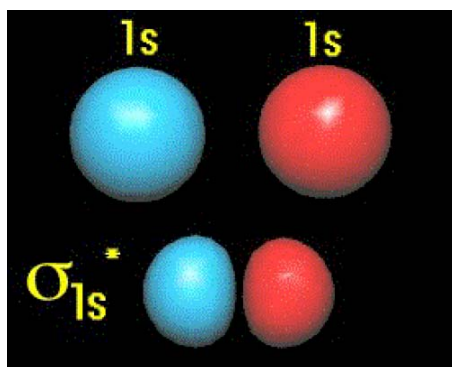
結合性

オービタル σ

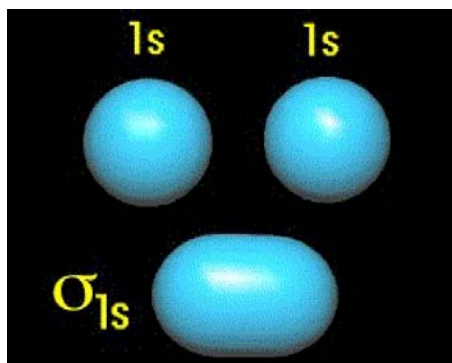


$$\sigma_{1s}(1,2) = 1s_A(1) + 1s_B(2)$$

17



$$\sigma_{1s}^*(1,2) = 1s_A(1) - 1s_B(2)$$



$$\sigma_{1s}(1,2) = 1s_A(1) + 1s_B(2)$$

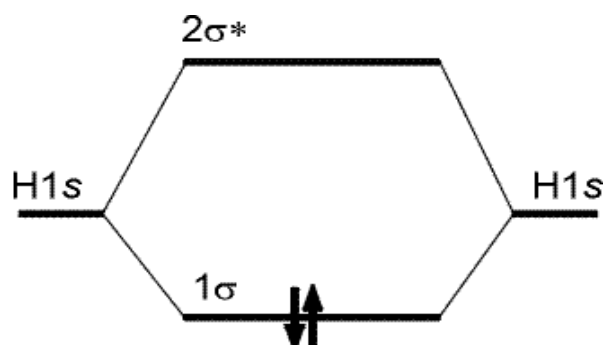


図11・23 H1sオービタルの重なりから作られた分子オービタル 2つの孤立した水素原子よりも、水素分子を形成する方が安定である。

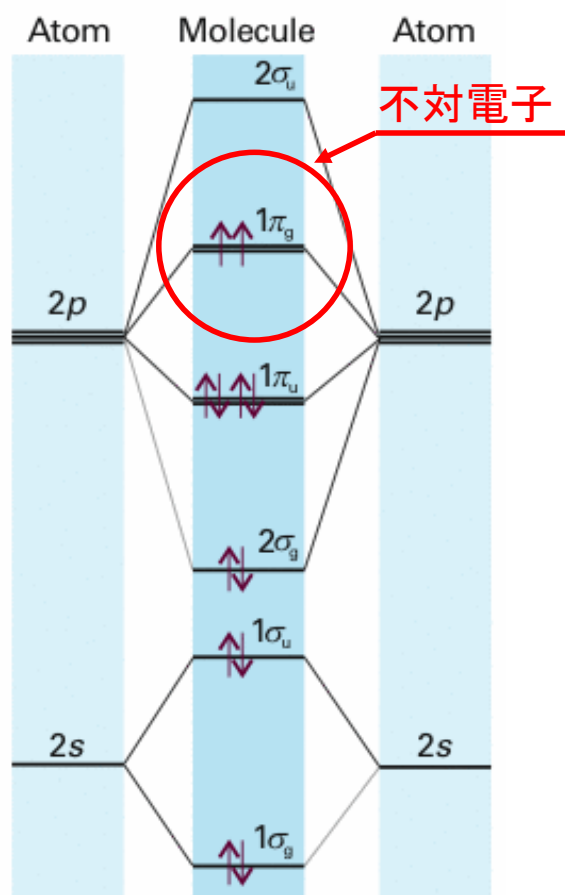


図11・31 等核二原子分子 O_2 の分子オービタルエネルギー準位図

この準位図は、 O_2 と N_2 に対して当てはまる。 O_2 では不対電子になる。

$2s$ と $2p_z$ を別々に取り扱うことができるとは限らず、エネルギーがこの図のような順序であるという保証はない。

実験と詳細な計算によって、図11・32のように、この順番が第2周期の途中で入れ替ることが示される。

第2周期の N_2 までの二原子分子では、図11・33のエネルギー準位図が当てはまる。

19

エテン(エチレン)では

最高被占分子オービタル(HOMO) $\longrightarrow$ 1π オービタル
最低空分子オービタル(LUMO) $\longrightarrow$ $2\pi^*$ 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。

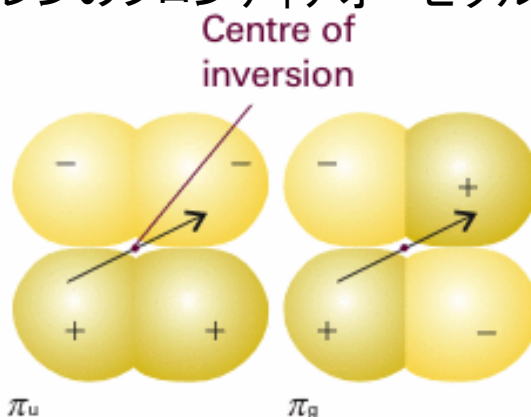
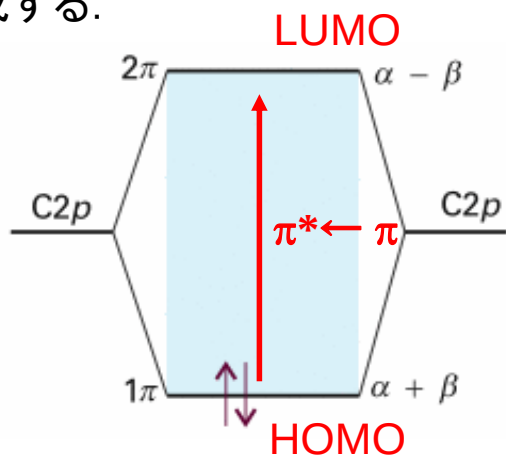
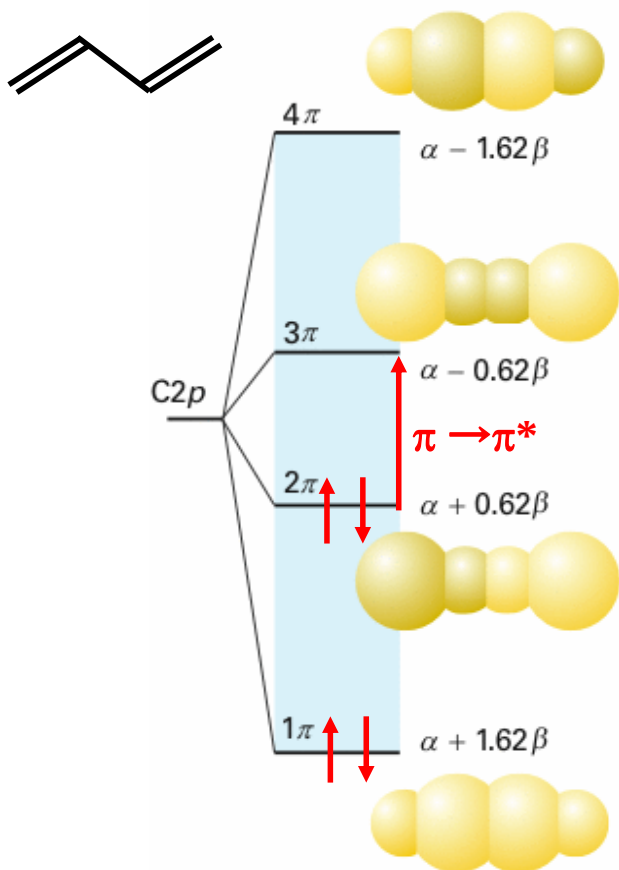


図11・27結合性 π および反結合性 π 分子

図11・38 エテンの分子オービタル $\pi^* \leftarrow \pi$ の励起エネルギーは、 $|E_- - E_+| = 2|\beta|$ である。 $C2p-C2p$ の重なりによる π 結合の近似値は、約 -2.4eV (-230kJmol^{-1})である。

20



全エネルギー $E\pi$ は

$$\begin{aligned} E\pi &= 2E_{1\pi} + 2E_{2\pi} \\ &= 4\alpha + 2(0.62 + 1.62)\beta \\ &= 4\alpha + 4.48\beta \end{aligned}$$

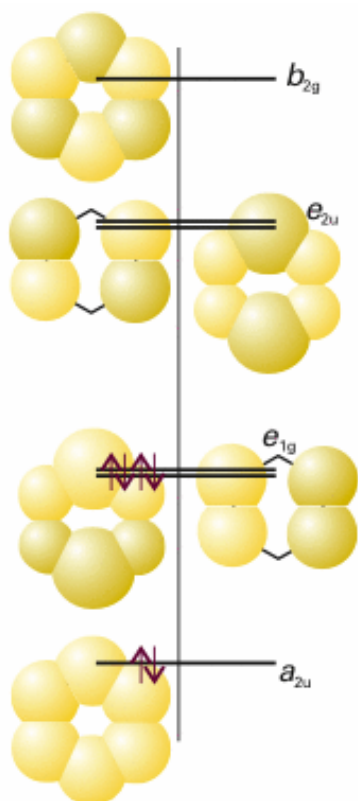
$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

$$|E_{3\pi^*} - E_{2\pi}| = 1.24|\beta|$$

である.

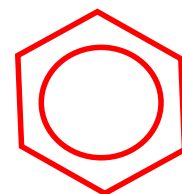
図11・39 ブタジエンの分子
オービタルのエネルギー準位
と、対応する π オービタルを上
から見た図.

21



全エネルギー $E\pi$ は

$$\begin{aligned} E\pi &= 2E_{a_{2u}} + 4E_{e_{1g}} \\ &= 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) \\ &= 6\alpha + 8\beta \end{aligned}$$



一方、ヘキサトリエン



で π 結合が局在しているとすれば

$$\begin{aligned} E\pi &= 3 \times E\pi(\text{エチレン}) \\ &= 3 \times 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta \end{aligned}$$

したがって、ベンゼンの非局在化エネルギーは $2\beta = -150 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、ブタジエンの場合の約4倍と大きい. これを芳香族安定性という.

図11・41 ベンゼンの分子
オービタルとエネルギー準位

22

10章 原子構造と原子スペクトル

この章では、8・9章で導入した量子力学の原理を使って原子の内部構造を説明する.

水素原子のスペクトル



水素型原子の電子波動関数について
シュレディンガー方程式をたてる



方程式を解いて、1電子波動関数を求める.

23

10章 原子構造と原子スペクトル

原子の電子構造は、原子・分子の構造や反応を理解するために重要であり、広い範囲にわたって化学・生化学の分野に応用できる.

原子の2つの型

1) **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.

2) **多電子原子**・・・2個以上の電子を持つ原子またはイオン

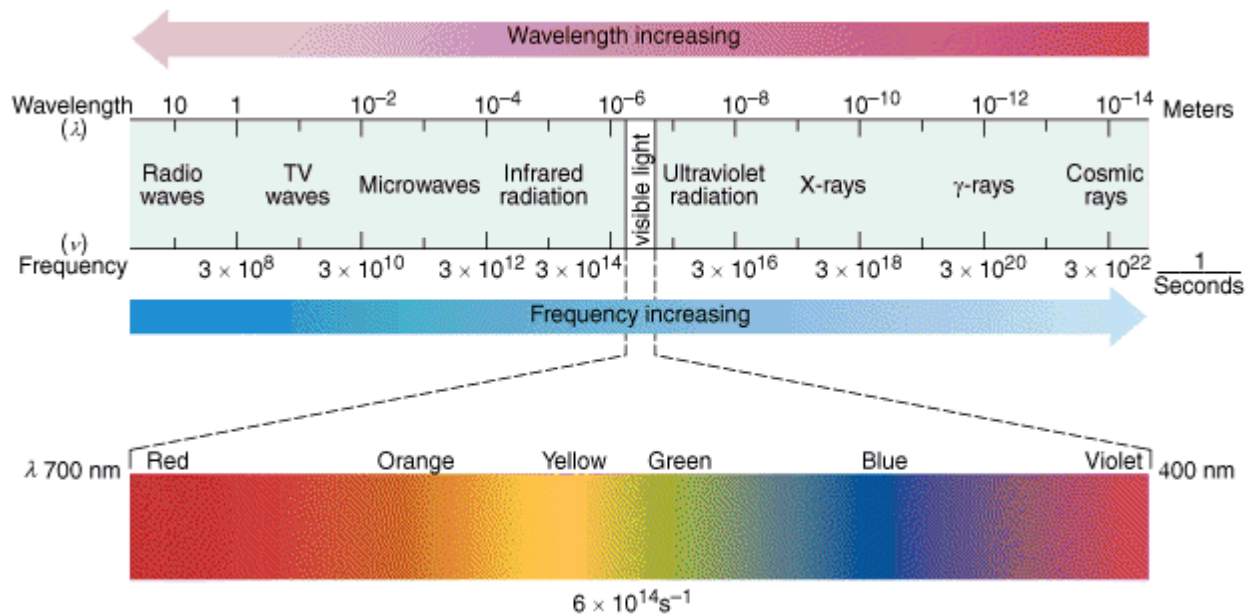
H 以外のすべての中性原子が含まれる

シュレディンガー方程式は近似的にしか解けない.

24

電磁波スペクトル

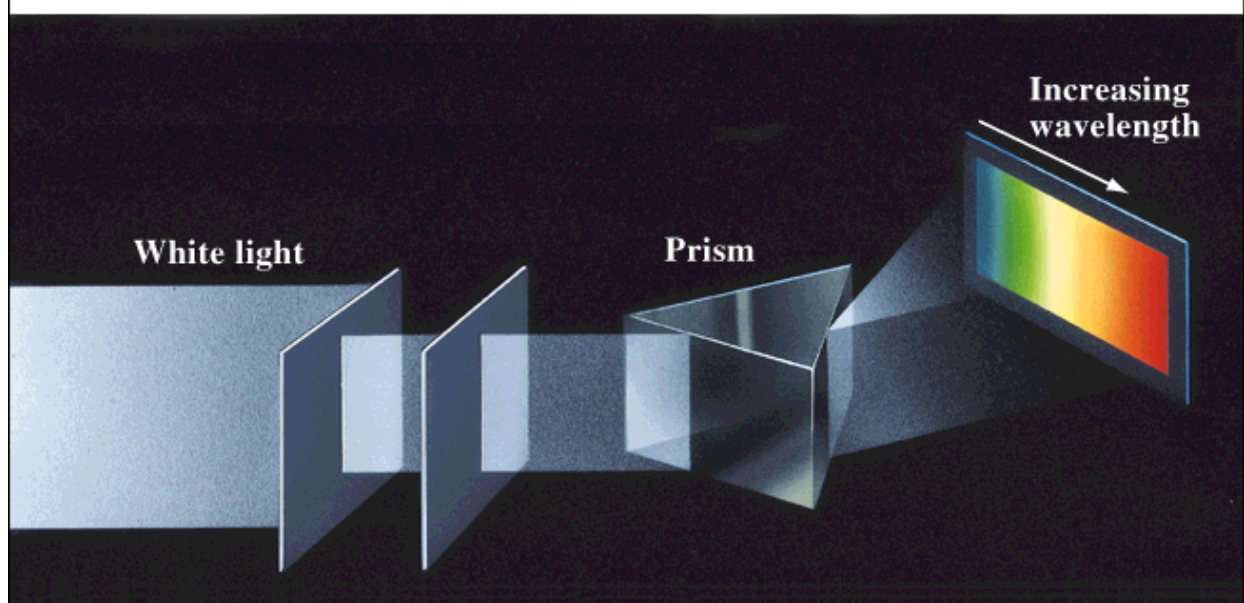
電磁波は、波長の短い、宇宙線、 γ 線から、波長の長いマイクロ波、ラジオ波まで広く分布している。可視領域の電磁波を光という。



25

A spectrum of white light

白色光は赤、橙、黄、緑、青、紫の光が重なり合ったものである。

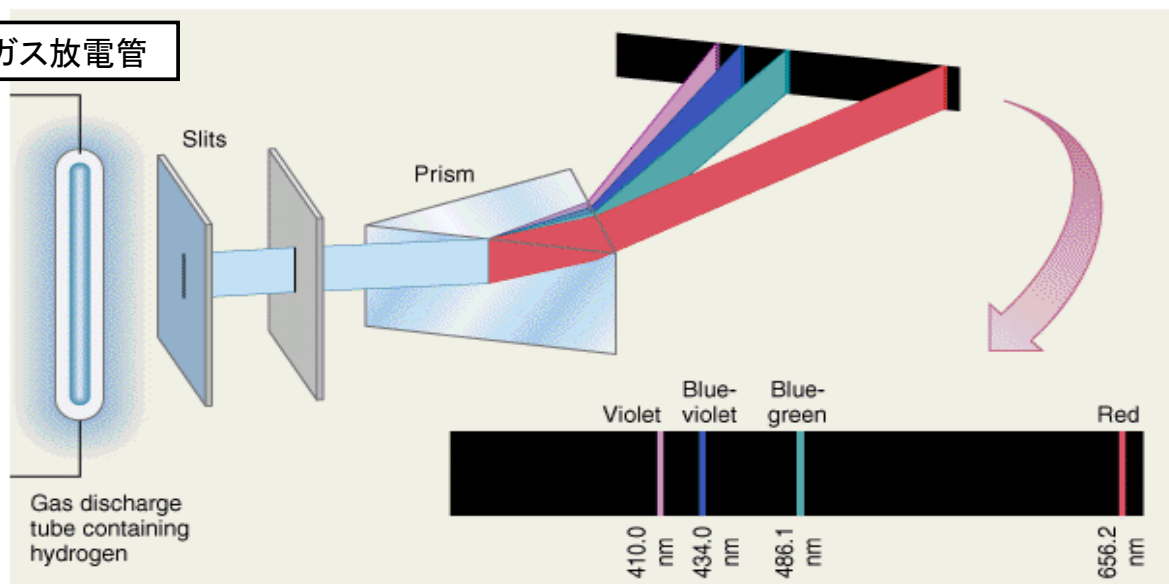


26

水素型原子の構造とスペクトル

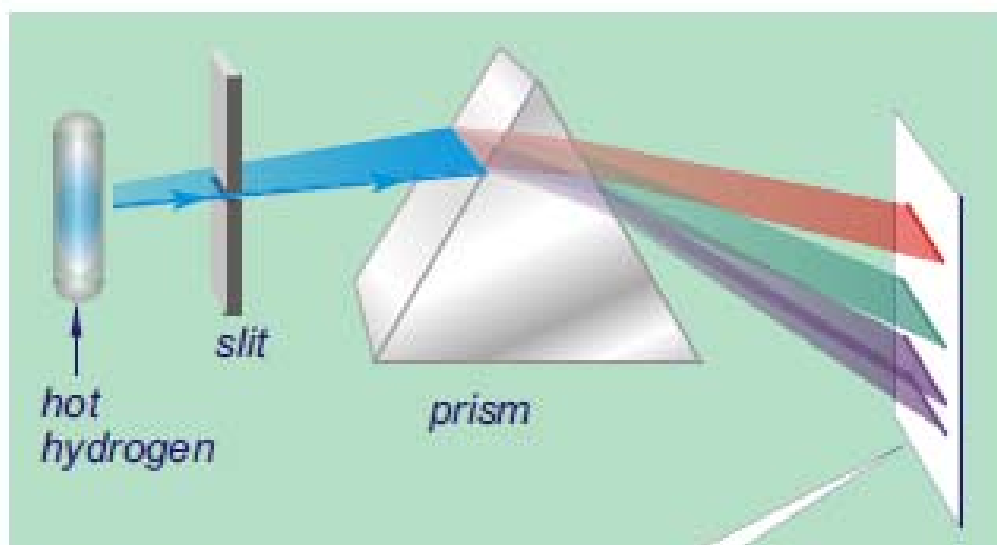
気体水素を通して放電を行うとき, H_2 分子が解離してエネルギー的に励起したH原子ができて, これは離散的な振動数の光を放出する. 可視領域では $\lambda = 656, 486, 434, 410 \text{ nm}$ である.

水素ガス放電管



可視領域スペクトル

27



A Line Spectrum



28

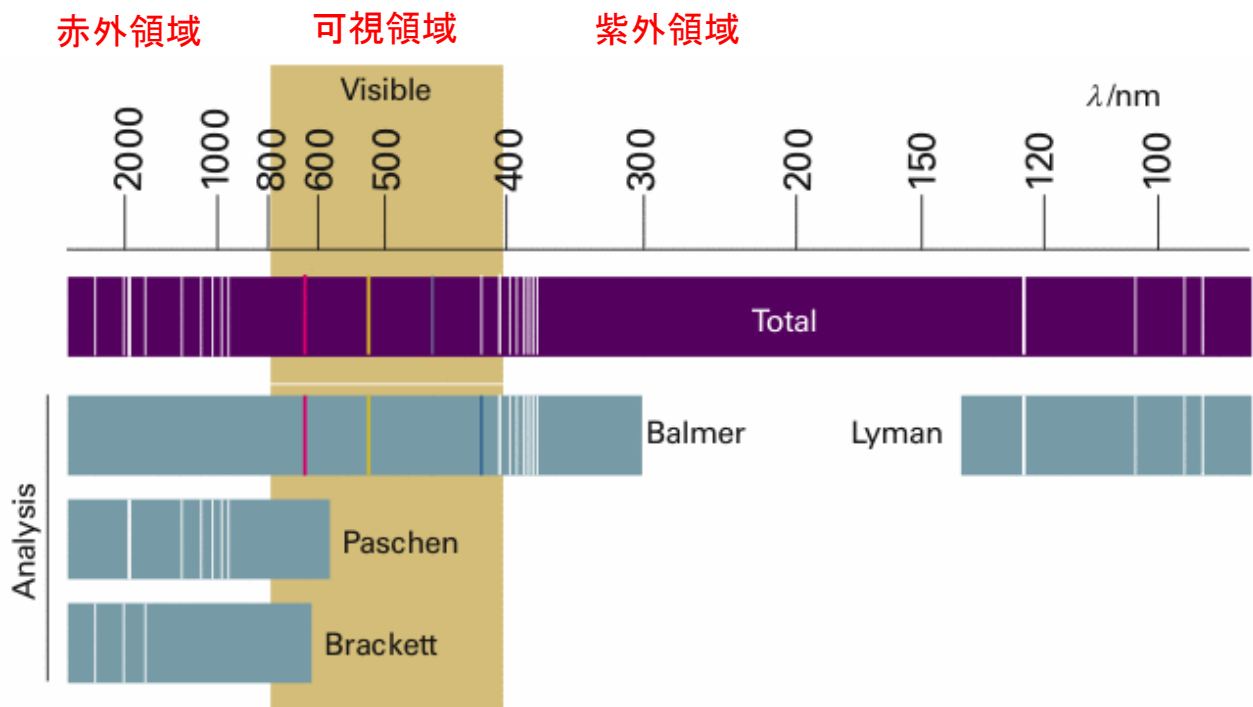


図10・1 水素原子のスペクトル 実測のスペクトルと、これを系列ごとに分解したもの。バルマー系列の線は可視領域にあることに注意せよ。

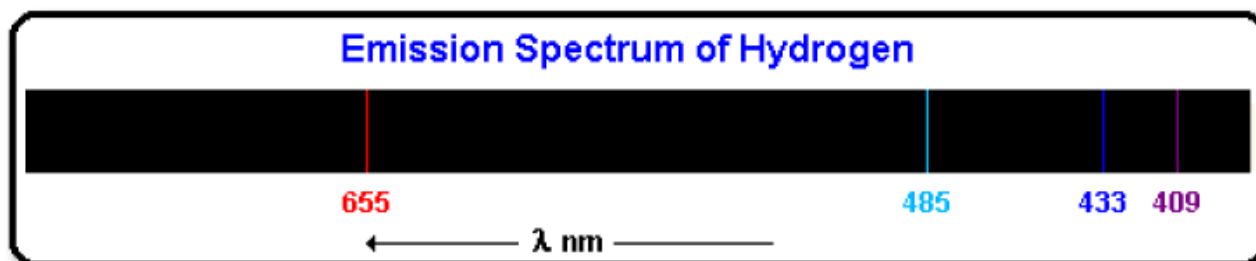
スイスのバルマーは、1885年に、可視領域のスペクトル線の波数が下の式に合うことを指摘した。定数 $\mathcal{R}_H$ をリュードベリ定数という。

The Balmer series (see bottom of page 5) gets its name from a Swiss mathematician who figured out some regularities in the spacing of the lines:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

wavelength → λ
 $\uparrow$ *a constant*
 $\uparrow$ *an integer*

line color	n
violet	6
violet	5
blue-green	4
red	3



バルマー系列

$n \rightarrow 2$

Transition	Wavelength λ (nm)
$n = \infty$ to $n = 2$	361
$n = 7$ to $n = 2$	396
$n = 6$ to $n = 2$	409
$n = 5$ to $n = 2$	433
$n = 4$ to $n = 2$	485
$n = 3$ to $n = 2$	655

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

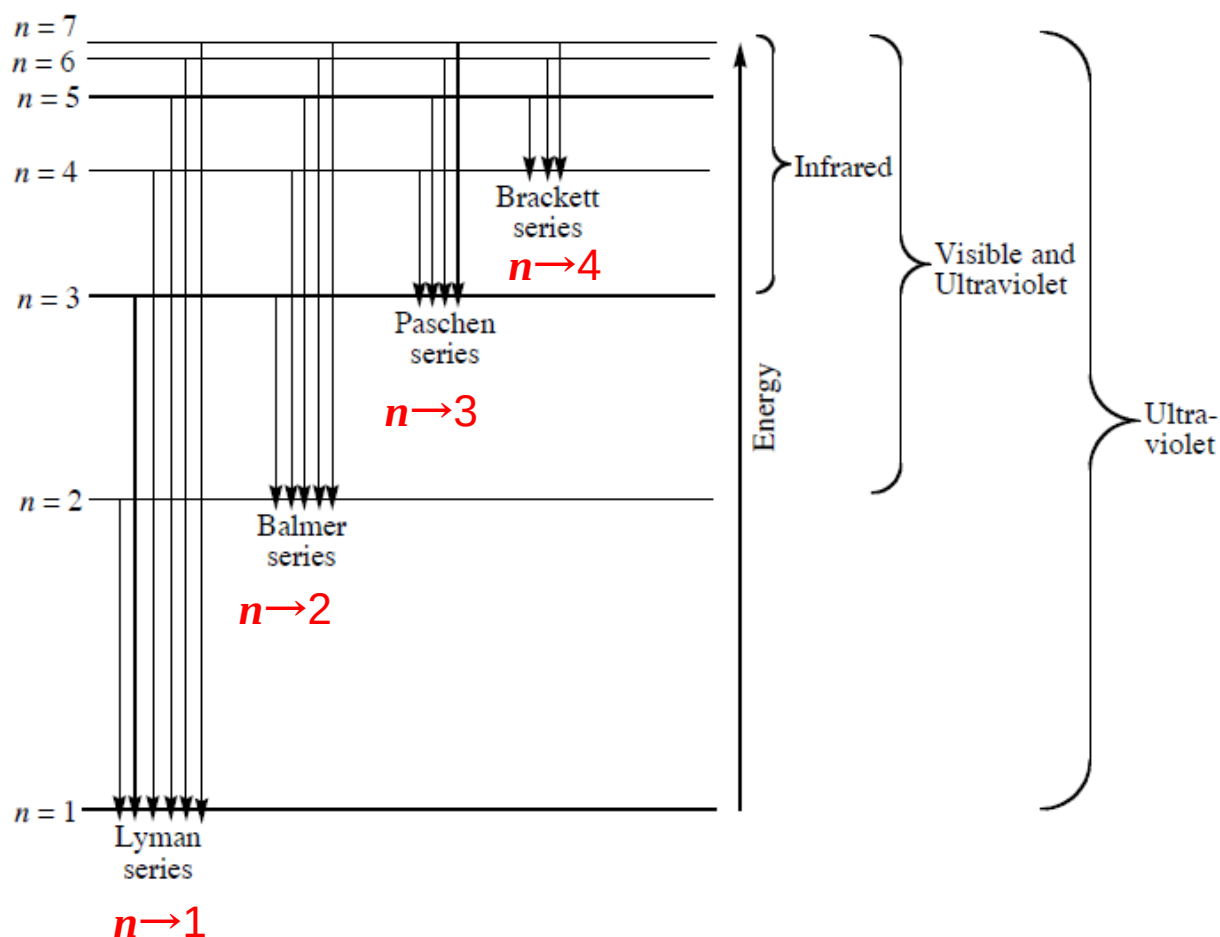
$n_1=2, n_2=\infty$ のとき,

$$1/\lambda = 1.10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} (1/2^2 - 1/\infty)$$

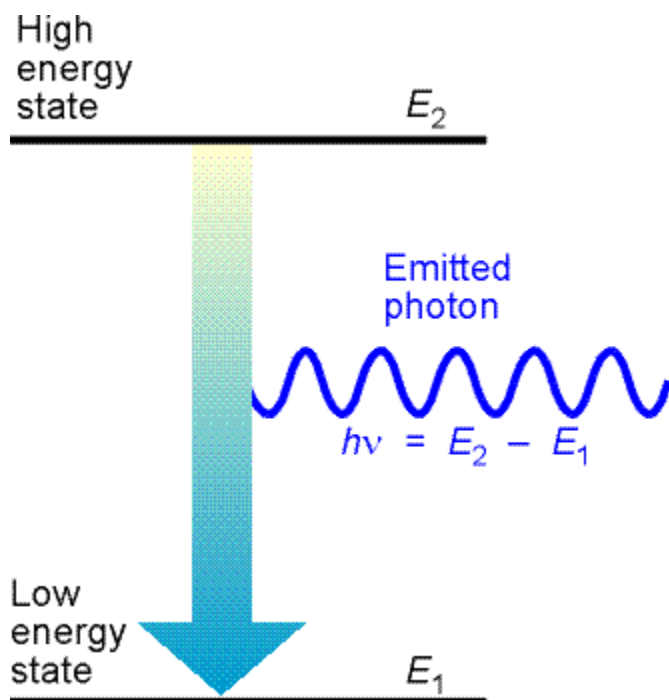
$$\therefore \lambda = 9.09 \times 10^{-6} \times 4 \text{ cm} = 3.63 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$= 363 \times 10^{-9} \text{ m} = 363 \text{ nm}$$

31



32

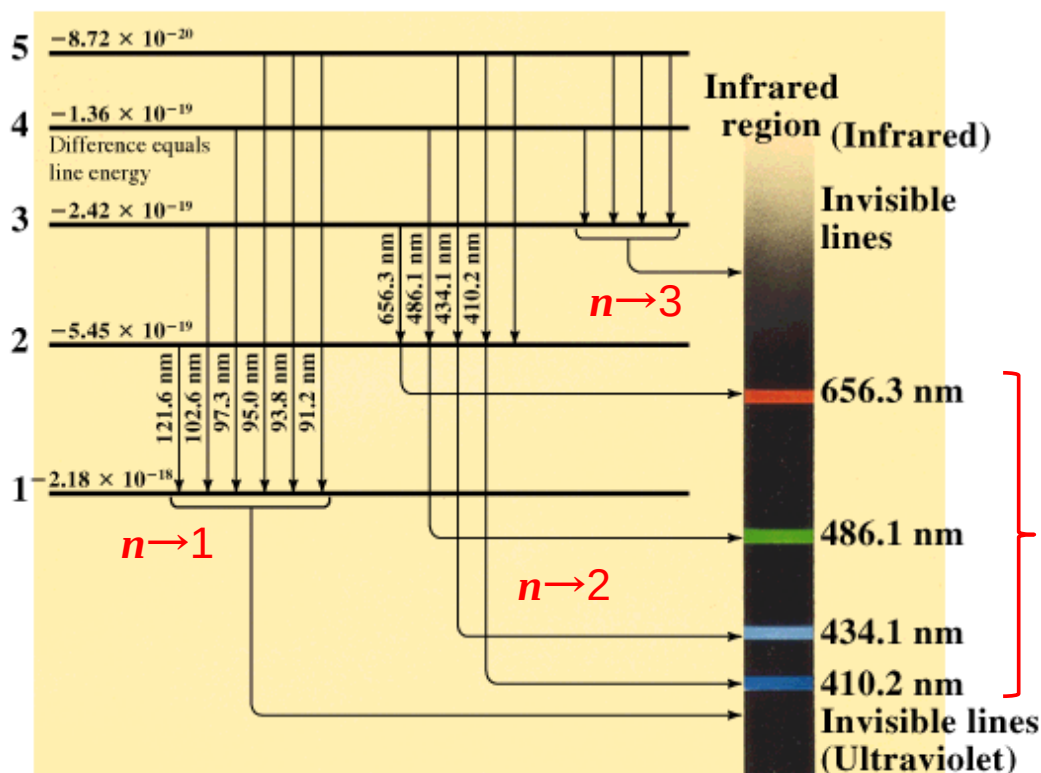


⑥図13・2 フォトンが放出される
ときにエネルギーが保存されるの
で、放出の前後の原子のエネル
ギーの差は、放出されるフォトン
のエネルギーに等しくなければな
らない。

⑥は第6版の図であることを示す。

33

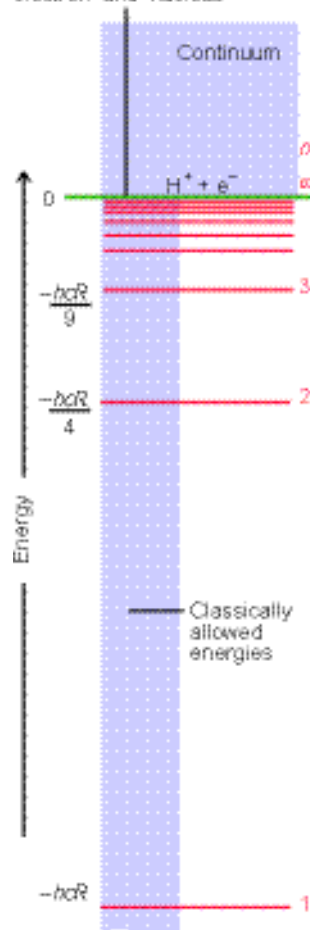
Electron transitions in an excited H atom



可視領域
バルマー
系列

34

Energy of widely separated stationary electron and nucleus



電子が陽子（水素原子核）から無限遠に離れたとき（全く相互作用がないとき）のエネルギーをゼロとする。 $H \rightarrow H^+ + e^-$ のときを $E=0$ とする。

図10・5 水素原子のエネルギー準位 準位の位置は、プロトンと電子が無限遠に離れて静止している状態を基準にした相対的なものである。

水素原子Hのときが最もエネルギーが低い。

35

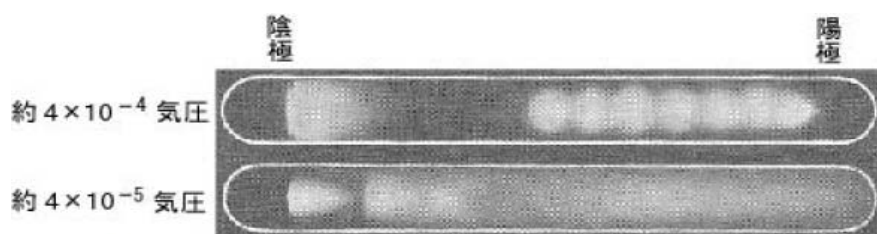
電子の発見

(<http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld/MicroWorld.html>)

「ミクロの世界」—その1, その2—（九州大学名誉教授 高田健次郎）

「真空放電, 陰極線」

ガラス管の中に1対の電極を入れ, その間に数 kVの高電圧をかける。管内の気体が低圧 (0.1 気圧以下) になると放電が起こる。これを真空放電という。このとき管内には下図のように縞模様が見られる。

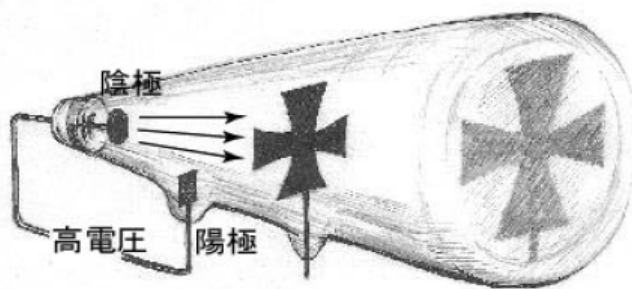


圧力が 0.000001 (10^{-6}) 気圧くらいになると, 縞模様が消えて, 管内が暗くなるが, 放電が止まったわけではなく, 電流は依然として流れている。つまり電極間に何かが流れていることになる。

36

この放電管内を流れている何物かが**陰極線**と呼ばれるものである。この陰極線をつくる装置を、その発明者クルックス(イギリス: 1832-1919)にちなんで、クルックス管という。

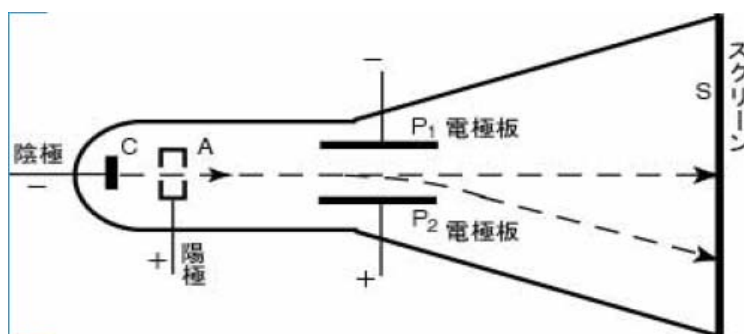
陰極線の性質を調べるため、下図のように、クルックス管の中に十字の板を置き、管の反対側に蛍光物質のスクリーンを張っておくと、その上に影ができる。このことから、陰極線は陰極から陽極へ向かって発射され、直進する性質があることが分かった。



37

「陰極線の正体」

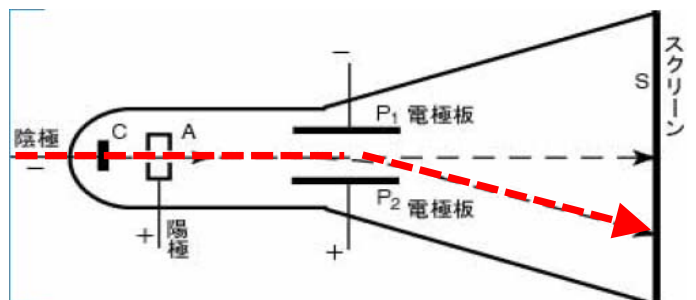
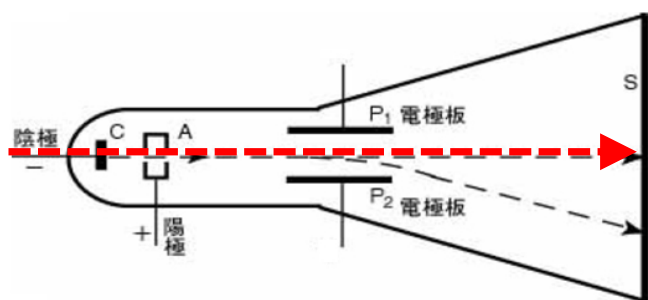
陰極線の正体は何であるか、J.J. トムソン (イギリス: 1856 ~1940) によって研究された(1897)。J.J. トムソンが用いた実験装置の概要は下図のように、基本的にはクルックス管と同じ原理である。トムソンは、陰極から発射される陰極線はマイナスの電荷を帯びた同一粒子の集まり(粒子の束)ではないか、と推定した。



陰極から出たこの「粒子」は陽極に引っ張られて加速し、陽極の中央に開けられた孔を通して直進し、1対の電極板(P1とP2)の間を通る。

38

電極板P1とP2に間に電圧がかかっていなければ,「粒子」はそのまま直進し, 蛍光物質を塗布したスクリーンSにあたって中心点に 小さなスポットを作る. 上側の電極板P1がマイナス, 下側の電極板P2がプラスになるように電圧をかけると,「粒子」は下に曲げられて, スポットは下方へ動く. しかし, スポットは大きく広がったり, ボケたりはしない. 陰極線がマイナスの電荷を持ち, 同一粒子からなるというトムソンの推定は正しかった.



電極板に電圧がかかっていないとき

電極板に電圧がかかっているとき

39

「陰極線の比電荷」

トムソンは 陰極線の実験装置で, 陰極線の中の「粒子」の比電荷 e/m を測定した (e は「粒子」の電荷, m は質量). 電極板間に電場を加えることによって陰極線は下に曲がる(図A). そこで, 図Bのように, さらに磁場を加えることによって, 陰極線を上方に曲げて, 電場がかかっていないときにスポットができる中心点に到達するようにした.

図 (A) 電場の効果

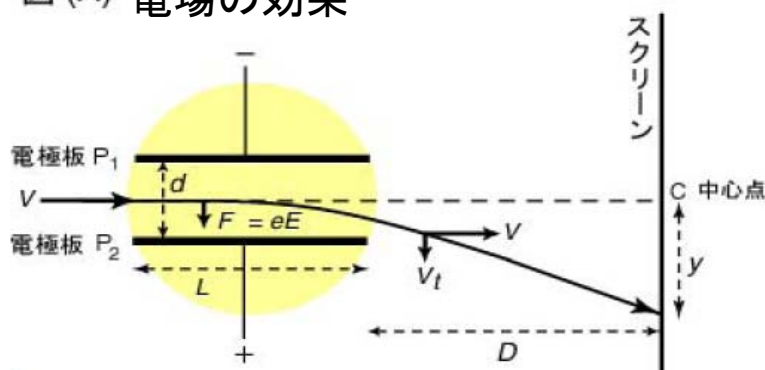
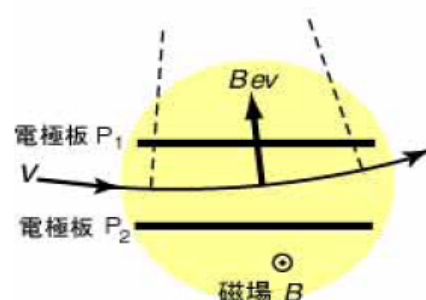


図 (B) 磁場の効果



40

電場と磁場の効果が相殺する条件から比電荷 e/m を求めることができる。トムソンは、陰極線中の「粒子」の比電荷を測定し、 $e/m = 1.76 \times 10^{11} \text{ C/kg}$ という値を得た。さまざまな条件のもとで、いつもほぼ一定の比電荷が得られることから、陰極線は同一粒子の集まりであることが分かった。

「陰極線の本性, 電子の発見」

上で得られた陰極線中の「粒子」の比電荷の測定値を、ファラデーの電気分解の法則から求められた水素イオンの比電荷と比べてみる。水素イオンの比電荷は約 $9.65 \times 10^7 \text{ C/kg}$ である。

(陰極線の比電荷(e/m)) $\div$ (水素イオンの比電荷)

$$= (1.76 \times 10^{11}) \div (9.65 \times 10^7) \doteq 1800$$

となる。水素イオンの原子量はほぼ1であるから、陰極線中の

41

「粒子」の質量が極めて軽く水素原子に比べて約 $1/1800$ であるか、あるいは陰極線の「粒子」が水素イオンより1800 倍も多くの荷電を運ぶことができることを意味する。J.J.トムソンは、後者はありそうにもないので、前者の考えを取り、陰極線の「粒子」は 最も軽い元素である水素より、さらに約 $1/1800$ 軽い微小な粒子であると考え、これを**電子** (electron)と名付けた。

42

「電子は原子の共通の構成要素」

さまざまな実験の結果、陰極線の性質は放電管の中のガスの種類によらないことが分かった。また、金属を 2000°C 近くまで熱すると、おびただしい数の電子が放出されることも分かった。これは熱電子と呼ばれている。リチャードソン（イギリス: 1879–1959）はこの熱電子の詳しい研究をして、原子の中の電子が高熱によって激しく運動して原子から飛び出してくるのだと考え、電子が全ての原子に共通の構成要素の1つであることを確かめた。

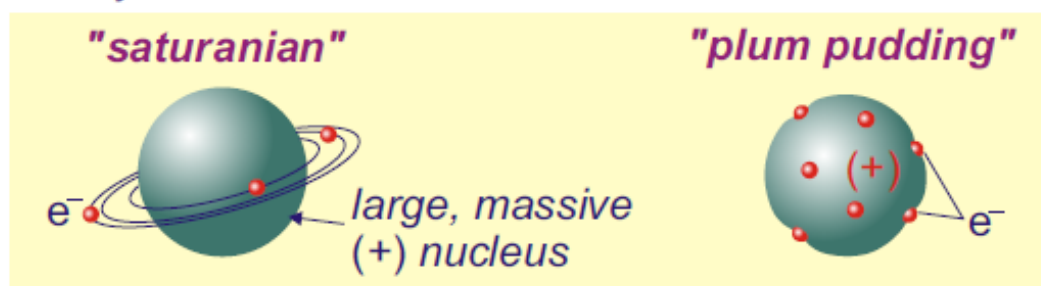
「ミクロの世界」ーその1, その2ー

<http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld/MicroWorld.html>

（九州大学名誉教授 高田健次郎）

43

*Two models had been put forth prior to Rutherford's experiments.
Which do you now think is "correct"?*



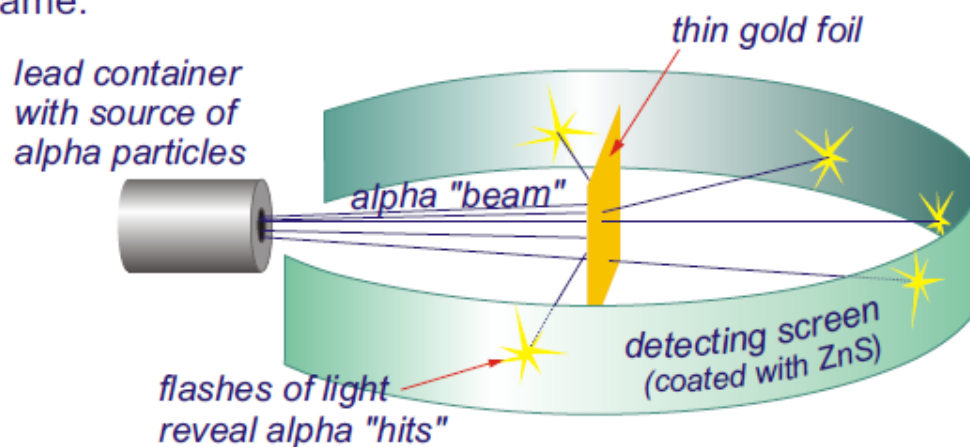
原子の中に電子が存在することが分かった。しかし、原子の構造については、トムソンらのプディングモデルか、ラザフォード・長岡半太郎らの惑星モデルのどちらが正しいのかという議論があったが、ラザフォードの散乱実験の結果、惑星モデルが正しいことが証明された。

44

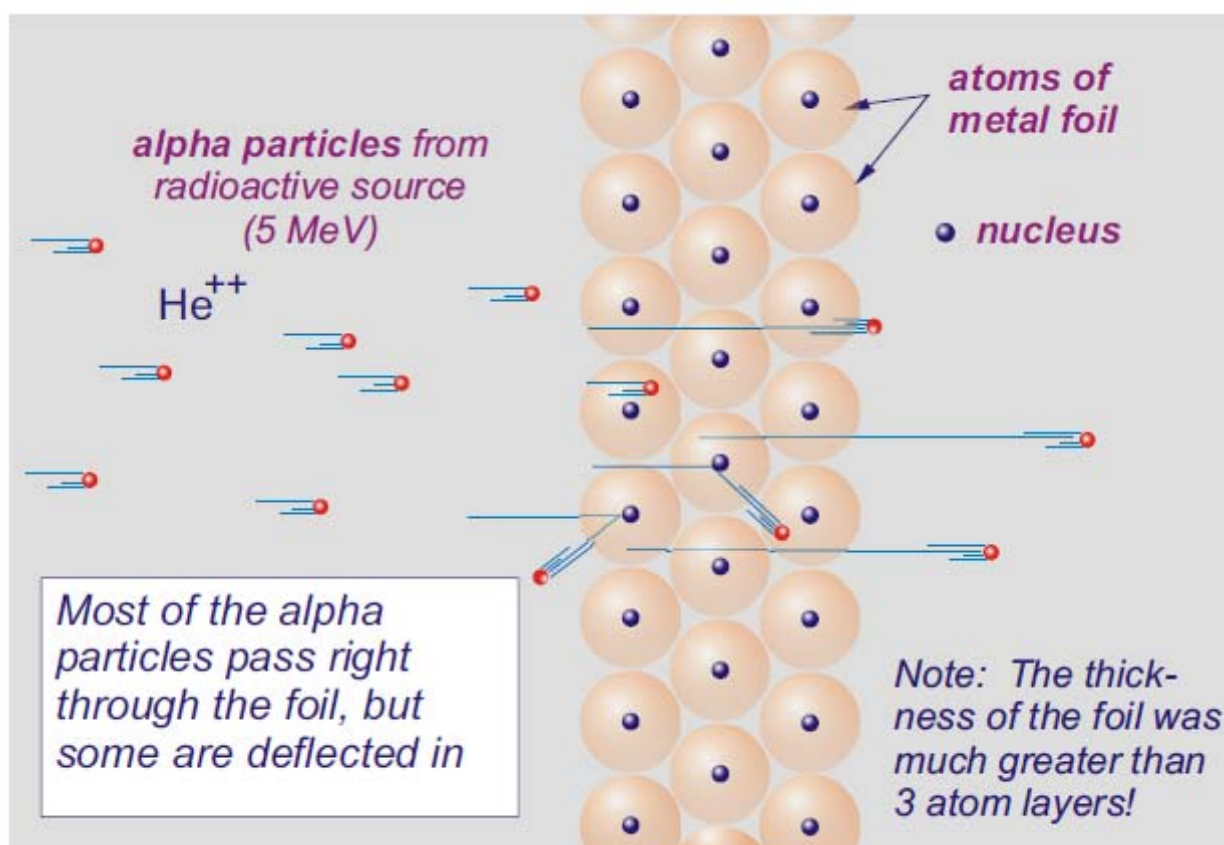
ラザフォードの実験

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。

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



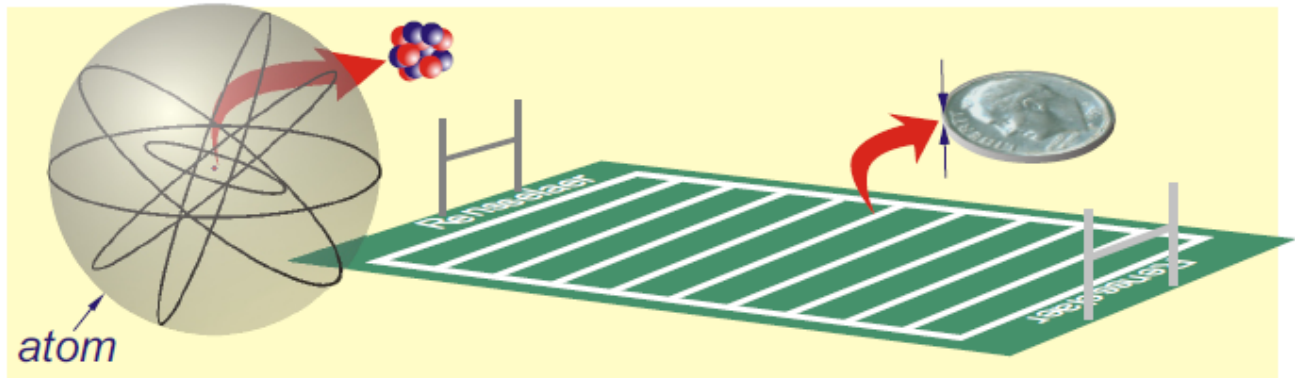
45



ラザフォードモデルによる説明

46

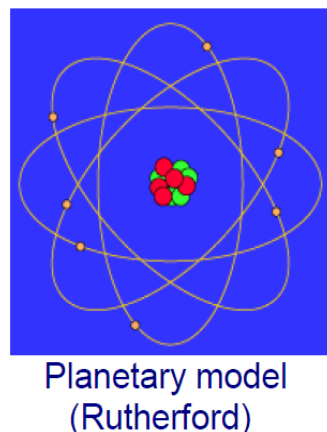
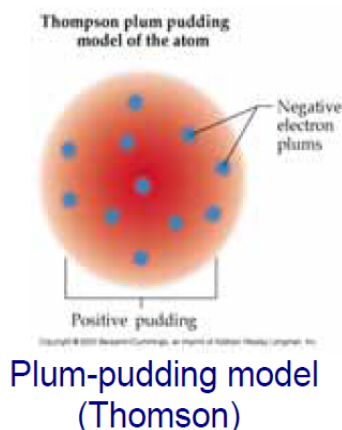
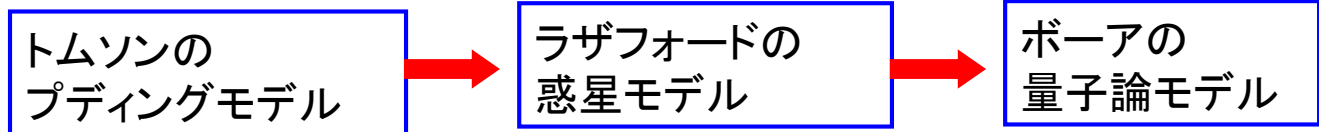
On the basis of his alpha-scattering results, Rutherford concluded that the nucleus is tiny in comparison with the overall size of the atom: the size difference is about the same as that between the thickness of a dime and a football field (a factor of 100,000)!...So, in a way, the atom is mostly empty space. It has a tiny but very massive nucleus at its center in which almost all of the mass of the atom is concentrated.



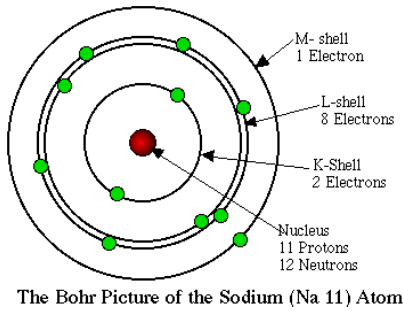
ラザフォードは、散乱実験の結果から、原子核は原子の大きさと比べると非常に小さいと結論した。原子核の大きさを10セント硬貨の厚さだとすると、原子の大きさはフットボール場の広さくらいのものである。つまり、原子はほとんど空の空間である。

47

原子モデルの発展



48



The Bohr Picture of the Sodium (Na 11) Atom

Na原子のボーアモデル

ラザフォードの惑星型モデルとボーアモデルは同じように見えるが、どこが違うのか。

- (1)ラザフォードモデルでは、原子核からの半径 r の値を規定する条件がないので任意の値を取ることができる。
- (2)古典電磁気学にしたがうと電子は電磁波を放射しながらエネルギーを失って行き原子核に落ち込んでしまうはずである。原子が安定に存在できることを保証していない。

ボーアは、プランクの量子仮説にしたがって、次の(1)量子条件、(2)振動数条件を取り入れた。

- (1)電子の角運動量 $L = mvr$ はプランク定数 h の $n/2\pi$ 倍でなければならない。

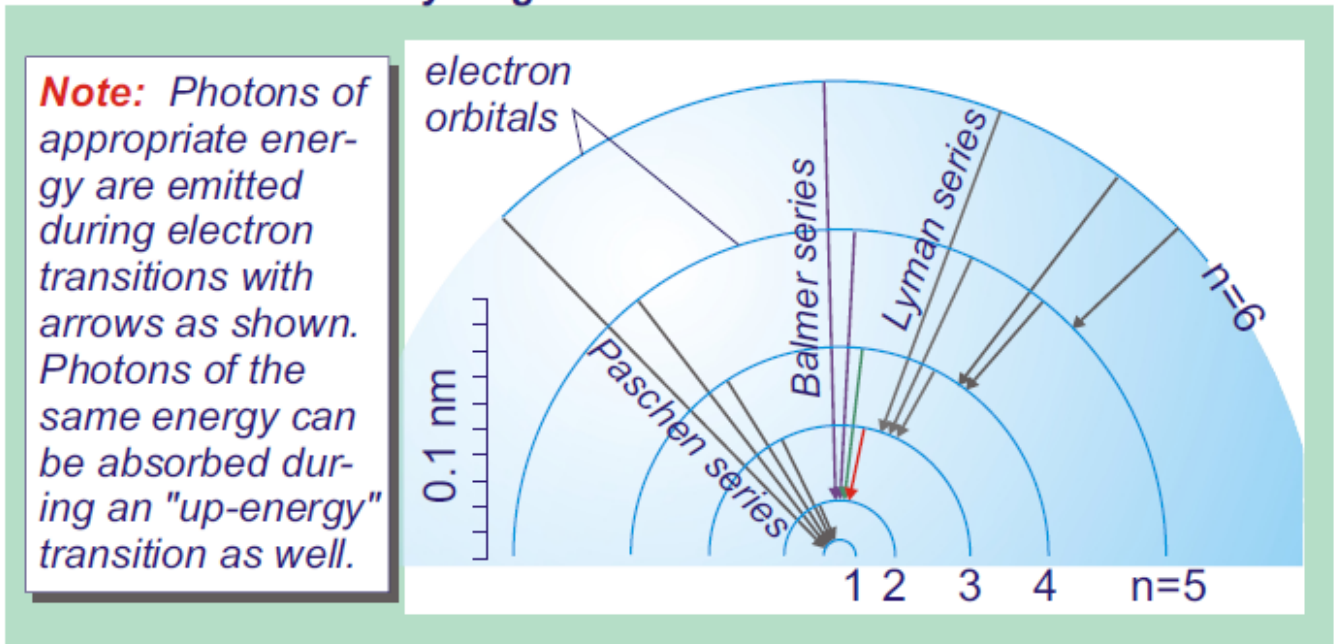
$$mvr = nh/2\pi$$

- (2)エネルギー E_m の軌道から E_n の軌道($E_m > E_n$)へ遷移する際にエネルギー差と同じエネルギー $h\nu$ を持つ振動数 ν の電磁波を放出する。

$$h\nu = E_m - E_n$$

49

The scale of Bohr's hydrogen atom



注意：図に示された矢印の電子遷移にともなって適当なエネルギーを持った光子が放出される。それと同じエネルギーを持った光子が、逆向きの遷移にともなって吸収される。

50

4月12日, 学生番号, 氏名

(1) 水素型原子とはどういうものか.

(2) 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.

(3) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.