

# 基礎量子化学

2015年4月～8月

4月10日 第1回

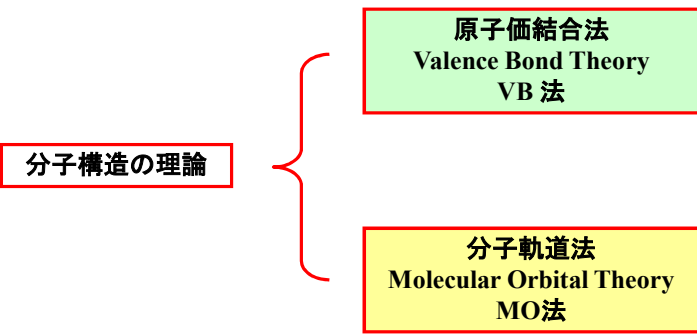
- (1) 授業の目標・内容
- (2) 「11章 分子構造」の概要説明
- (3) 10章 原子構造と原子スペクトル  
水素型原子の構造とスペクトル

担当教員:  
福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 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

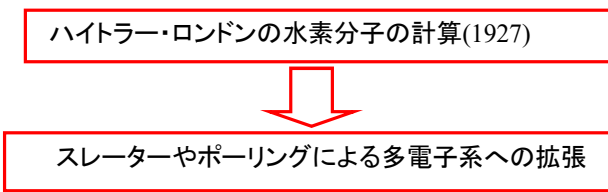
この授業ではカードリーダーによる出席を取ります。各自学生証をカードリーダーに通してから、着席すること。学生証を忘れた人は、当日の授業終了時までには申し出た人だけ出席扱いとします。後日出席の申し出は受け付けません。

休講・補講通知	休講	補講		
	5月15日	4月17日(金)	3時間目	118M
	5月22日	6月5日(金)	3時間目	118M

## 「11章 分子構造」の概要

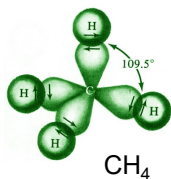


## (1) 原子価結合法(Valence Bond Theory, VB法)



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。



## 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、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。

$$N : 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$$

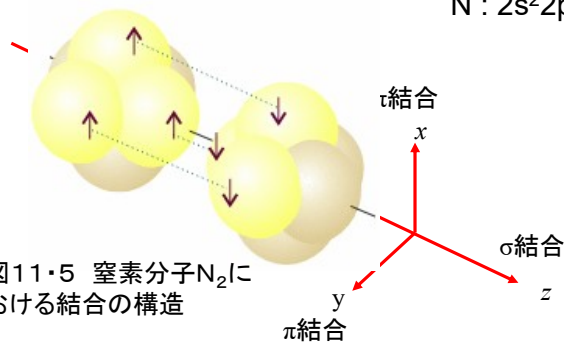
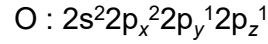
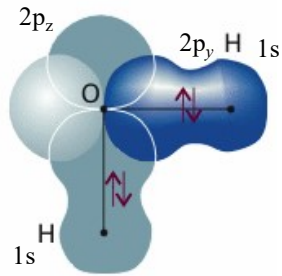


図11.5 窒素分子N<sub>2</sub>における結合の構造

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 $105^\circ$ である。

図11・6 VB法によるH<sub>2</sub>O分子の結合の様子を一次近似で表したもの。

(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<sup>3</sup>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。

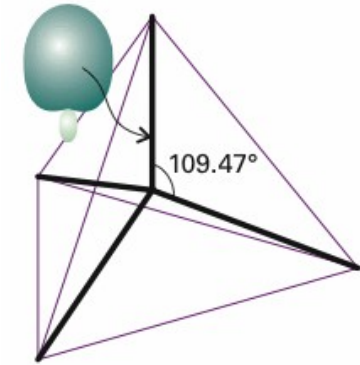


図11・7 メタン

(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。

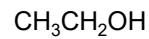
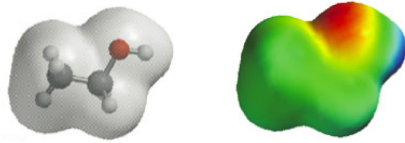
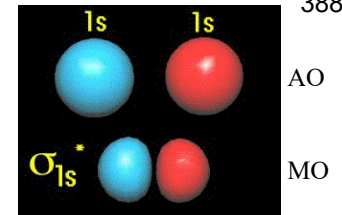
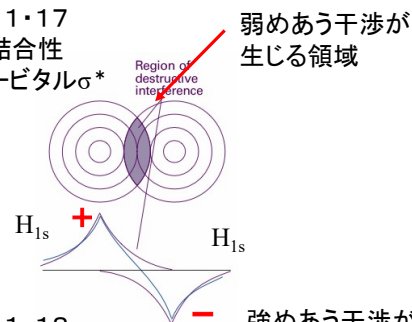
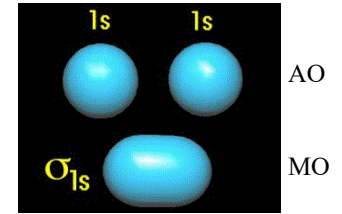
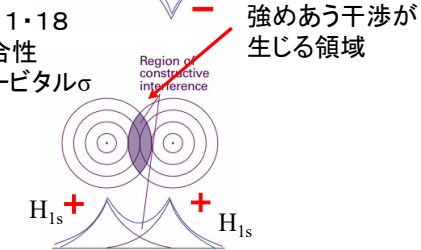


図11・17 反結合性オービタルσ\*

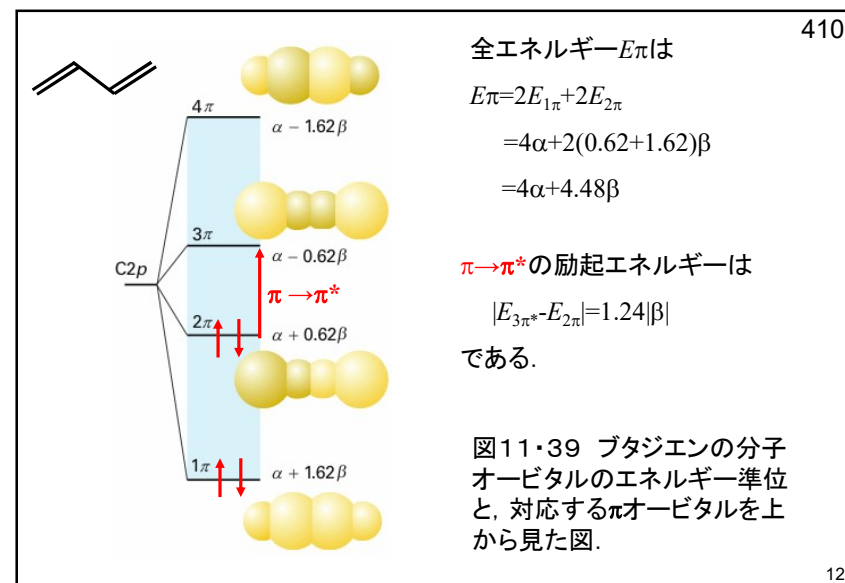
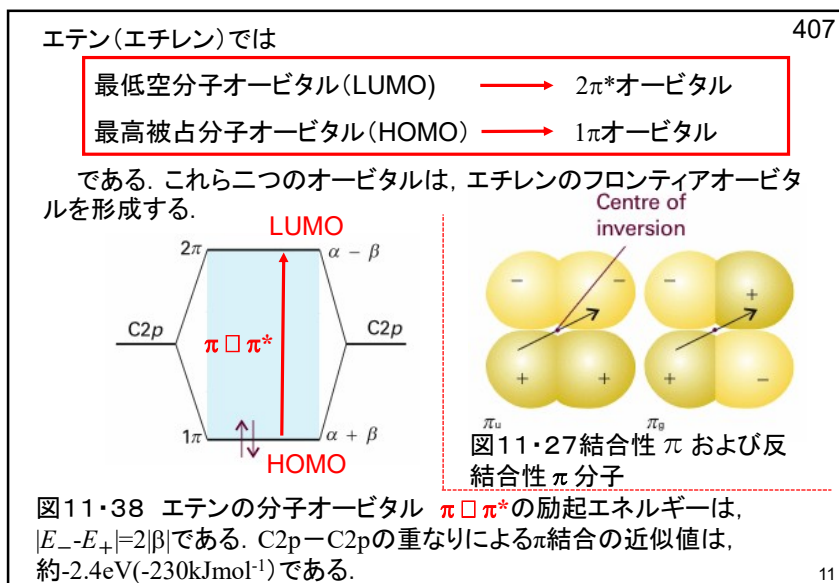
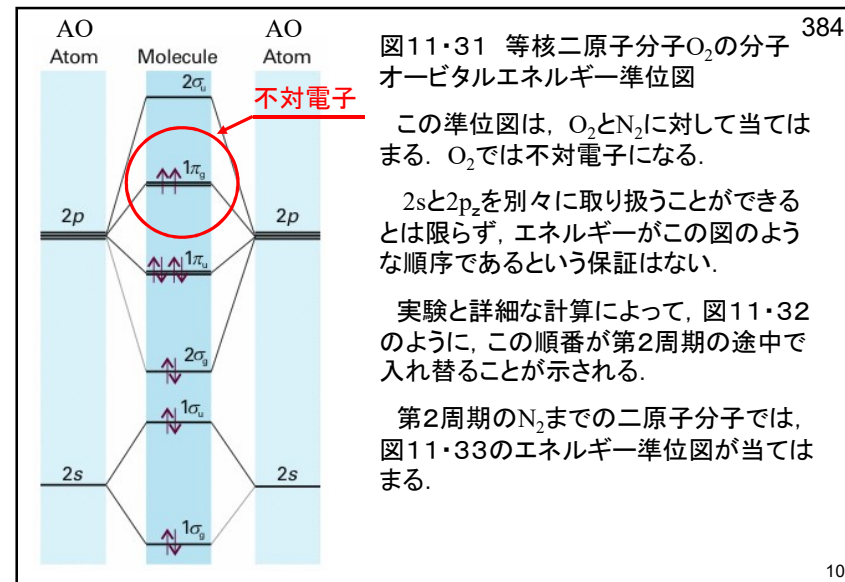
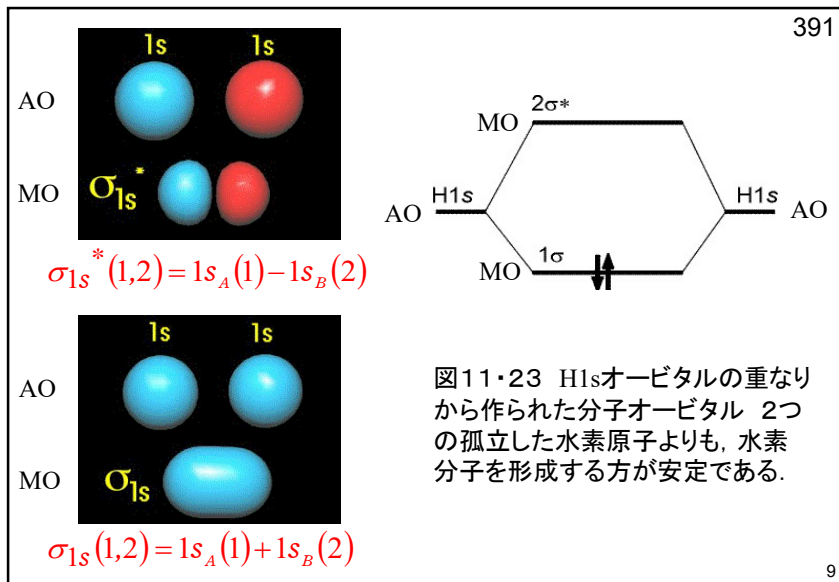


$\sigma_{1s}^*(1,2) = 1s_A(1) - 1s_B(2)$

図11・18 結合性オービタルσ



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



412

全エネルギー $E\pi$ は

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

一方、ヘキサトリエン CH2=CH-CH=CH-CH=CH2 で $\pi$ 結合が局在しているとすれば

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

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。

13

10章 原子構造と原子スペクトル 331

水素の原子スペクトル(可視領域)

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。

水素の原子スペクトル

水素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

$$H\psi = E\psi$$

方程式を解いて、1電子波動関数を求める。

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2}$$

図10・5 水素原子のエネルギー準位

14

10章 原子構造と原子スペクトル 332

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。

水素の原子スペクトル(可視領域)

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2}$$

図10・5 水素原子のエネルギー準位

水素の原子スペクトル系列

15

338

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。

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2}$$

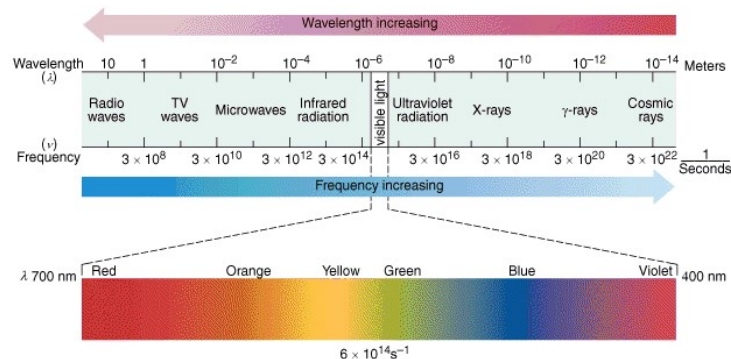
図10・5 水素原子のエネルギー準位 準位の位置は、プロトンと電子が無限遠に離れて静止している状態を基準にした相対的なものである。

水素原子Hのときが最もエネルギーが低い。

16

## 電磁波スペクトル

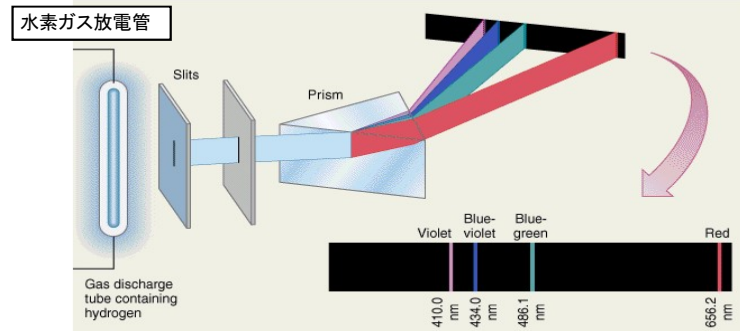
電磁波は、波長の短い、宇宙線、γ線から、波長の長いマイクロ波、ラジオ波まで広く分布している。可視領域の電磁波を光という。



17

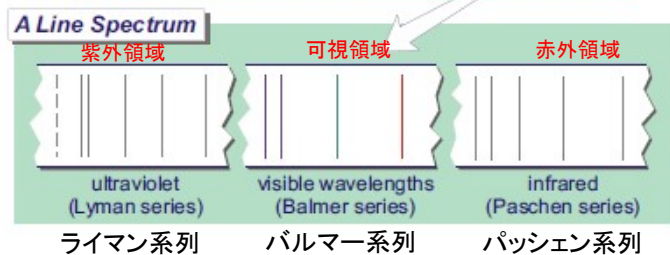
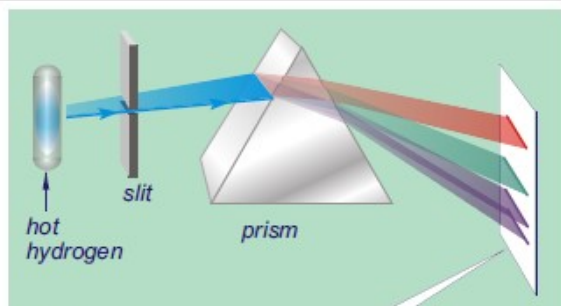
## 水素原子の構造とスペクトル

気体水素を通して放電を行うとき、H<sub>2</sub>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λ = 656, 486, 434, 410 nmである。



可視領域スペクトル

18



19

スイスのバルマーは、185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  $R_H$  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:

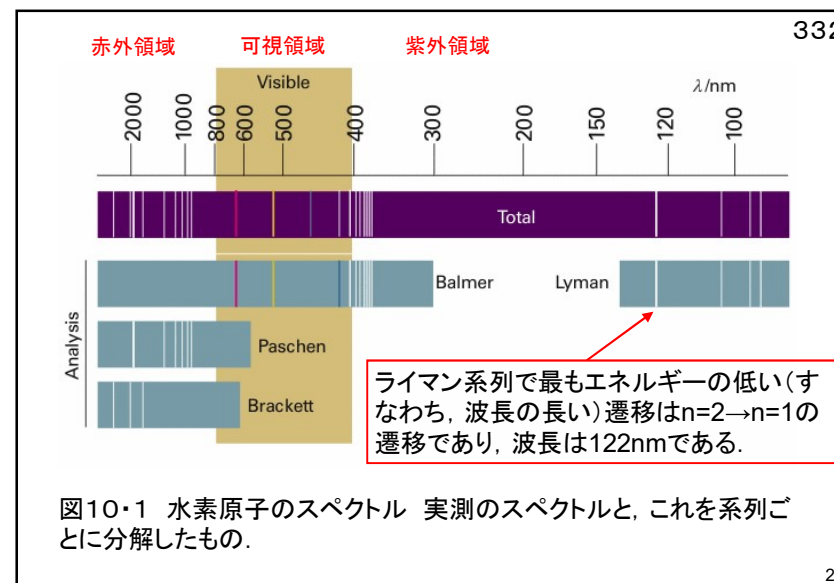
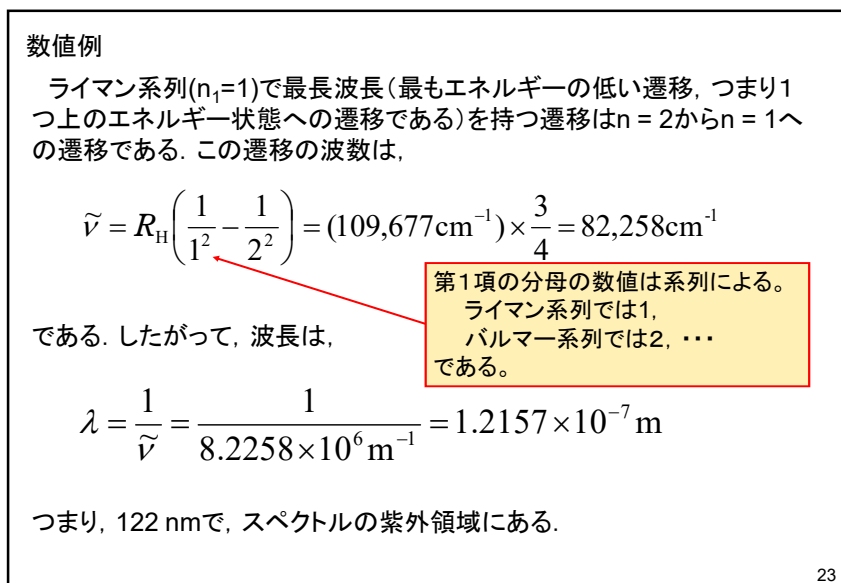
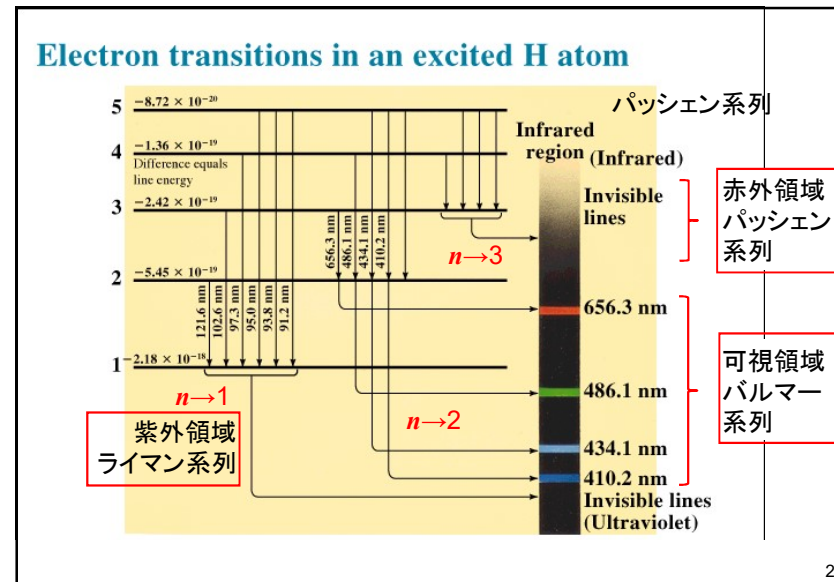
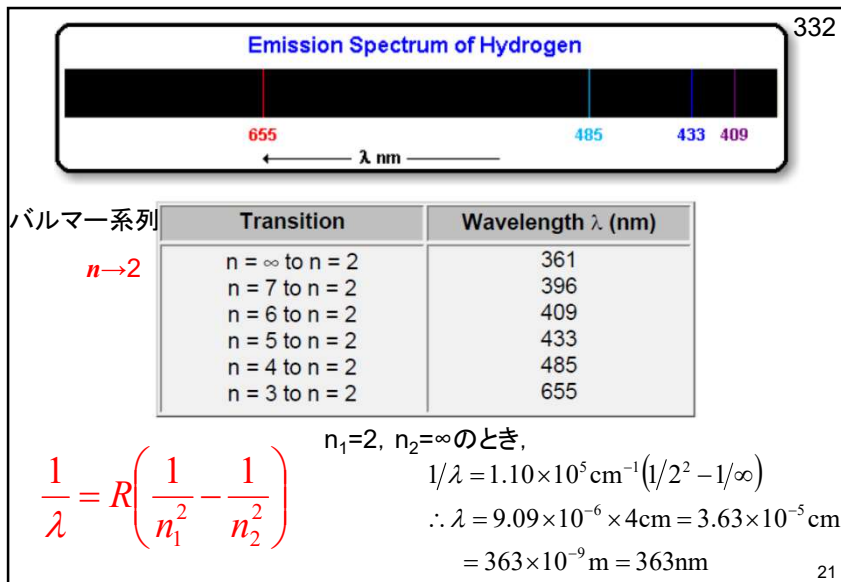
$$\frac{1}{\lambda} = R \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

wavelength →  $\frac{1}{\lambda}$  a constant → R an integer →  $n$

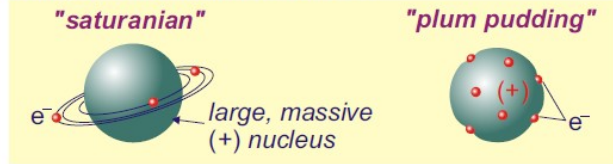
line color	n
violet	6
violet	5
blue-green	4
red	3

20





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

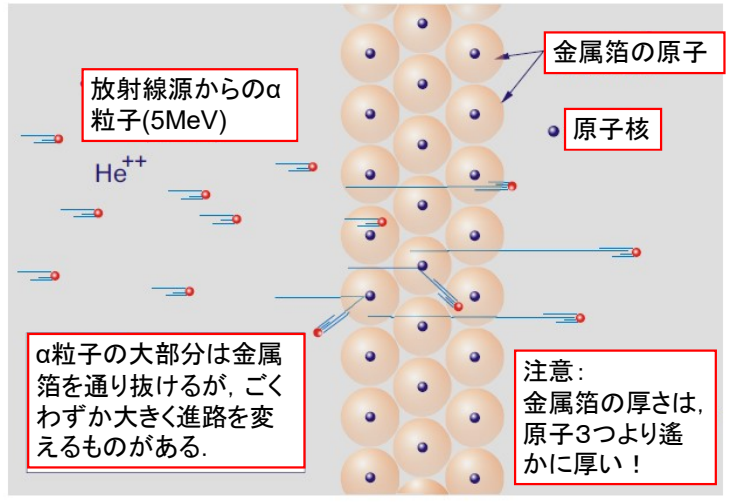
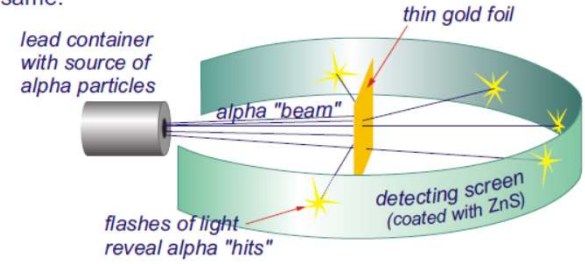


原子の中に電子が存在することが分かった。しかし、原子の構造については、トムソンのプディングモデルか、ラザフォード・長岡半太郎らの惑星モデルのどちらが正しいのかという議論があったが、ラザフォードの散乱実験の結果、惑星モデルが正しいことが証明された。

ラザフォードの実験

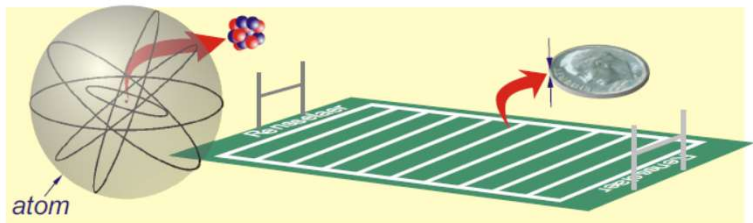
α粒子(ヘリウム原子核 $He^{2+}$ )を薄い金箔に照射すると、ほとんどは真っ直ぐ進むが、直角あるいはそれ以上の角度に散乱されるα粒子もあることが分かった。

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



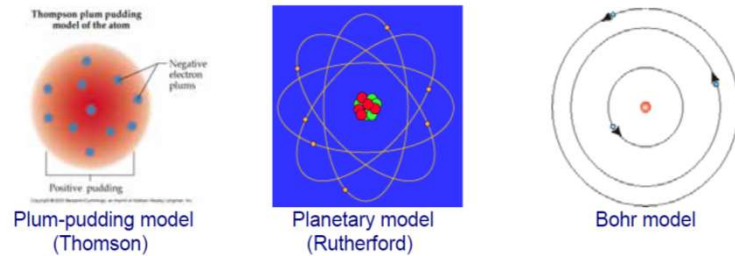
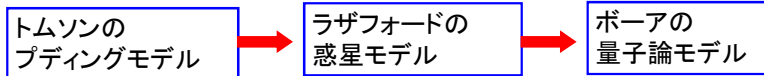
ラザフォードモデルによる説明

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.

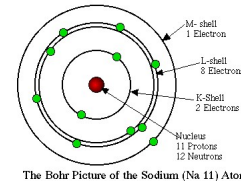


ラザフォードは、散乱実験の結果から、原子核は原子の大きさとは比べると非常に小さいと結論した。原子核の大きさを10セント硬貨の厚さ(1.4mm)だとすると、原子の大きさはフットボール場の広さ(110m×49m)くらい大きさである。つまり、原子はほとんど空の空間である。

## 原子モデルの発展



29



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、2つの条件、(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。

$$mvr = nh/2\pi$$

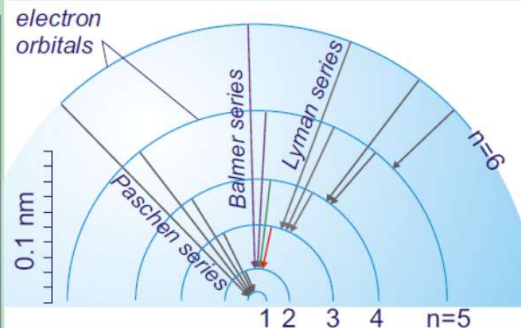
- (2)エネルギー $E_m$ の軌道から $E_n$ の軌道( $E_m > E_n$ )へ遷移する際にエネルギー差と同じエネルギー $h\nu$ を持つ振動数 $\nu$ の電磁波を放出する。

$$h\nu = E_m - E_n$$

30

## The scale of Bohr's hydrogen atom

**Note:** Photons of appropriate energy are emitted during electron transitions with arrows as shown. Photons of the same energy can be absorbed during an "up-energy" transition as well.

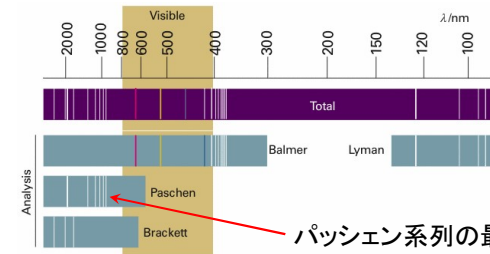


注意: 図に示された矢印の電子遷移にともなって適当なエネルギーを持ったフォトンが放出される。それと同じエネルギーを持ったフォトンが、逆向きの遷移にともなって吸収される。

31

4月10日, 学生番号, 氏名

- (1)自習問題10・1 パッシェン系列の最短波長の吸収線の波長を計算せよ(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)。



パッシェン系列の最短波長の吸収線

- (2)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。

32