

基礎量子化学

2016年4月～8月

4月8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。

2016年度 授業内容

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル | 8. 等核二原子分子 |
| 2. 水素型原子の波動関数 | 9. 多原子分子 |
| 3. 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) |

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/>

「11章 分子構造」の概要

分子構造の理論

原子価結合法
Valence Bond Theory
VB 法

分子軌道法
Molecular Orbital Theory
MO 法

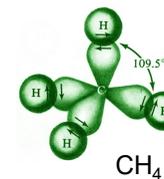
(1)原子価結合法(Valence Bond Theory, VB 法)

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。

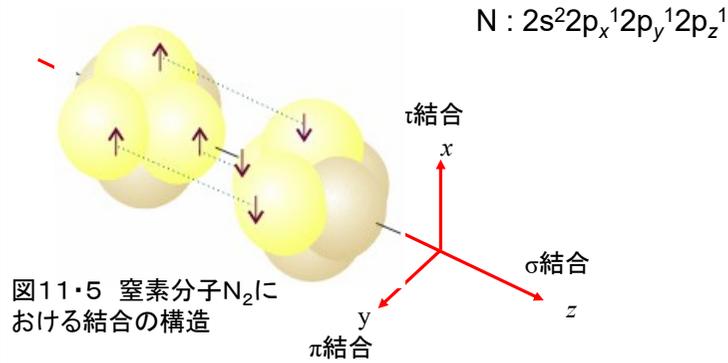
スピン対形成、 σ 結合と π 結合、混成などの用語が導入された。



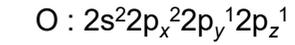
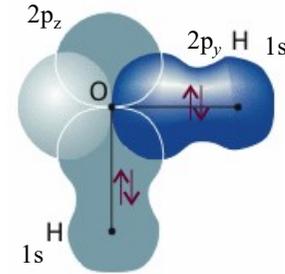
CH₄

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。



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。

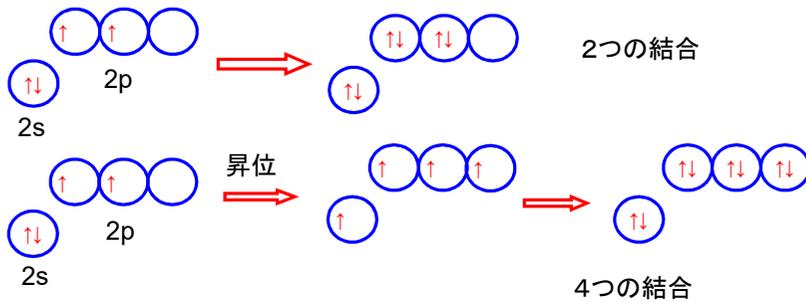
しかし、実際の結合角は 105° である。

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。

(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。



(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。

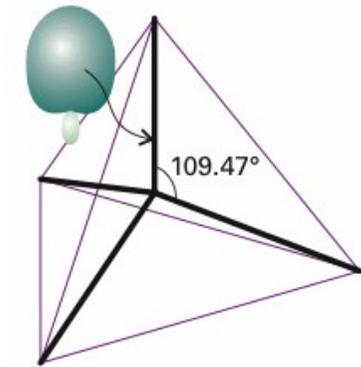
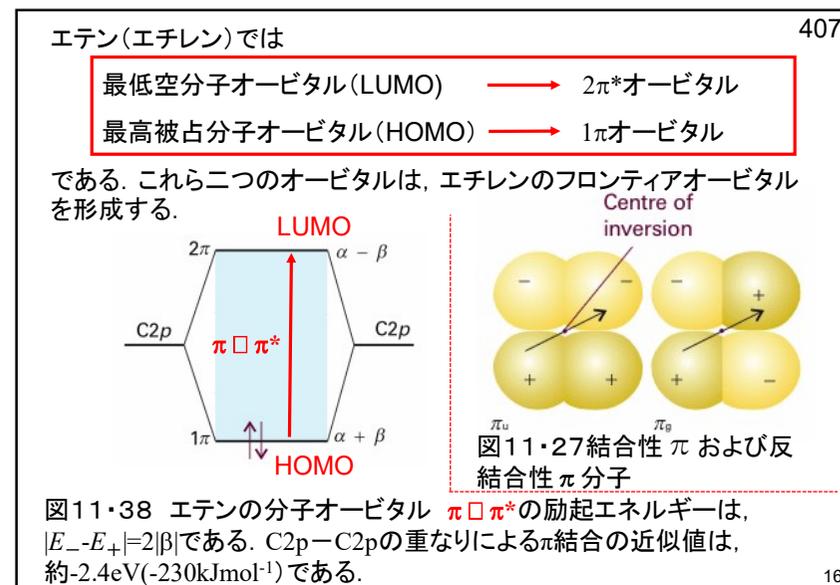
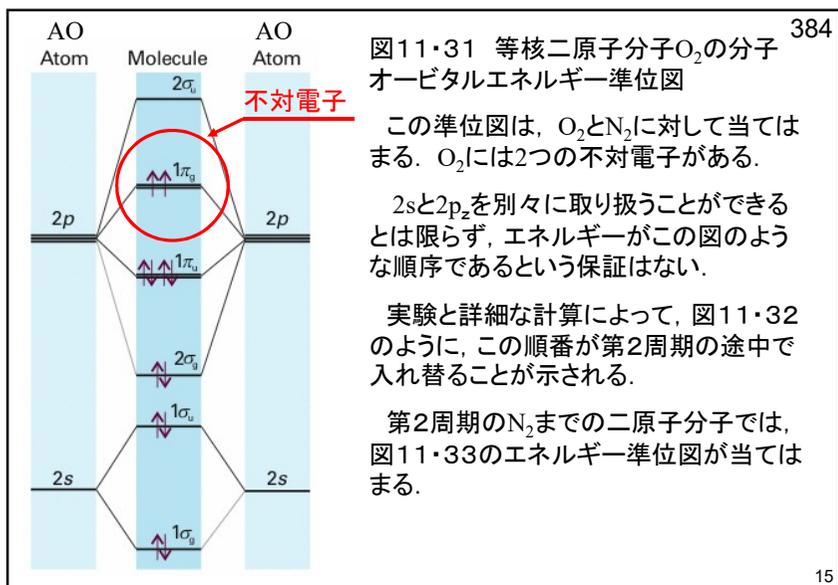
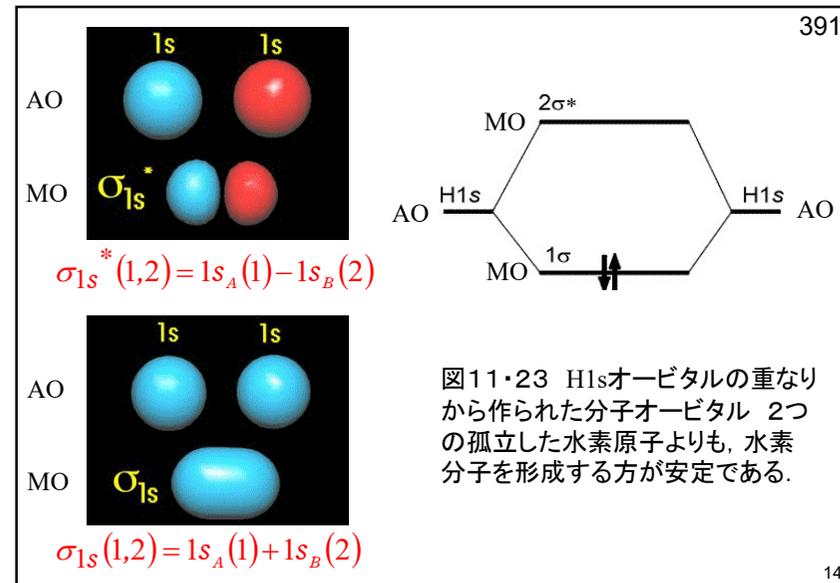
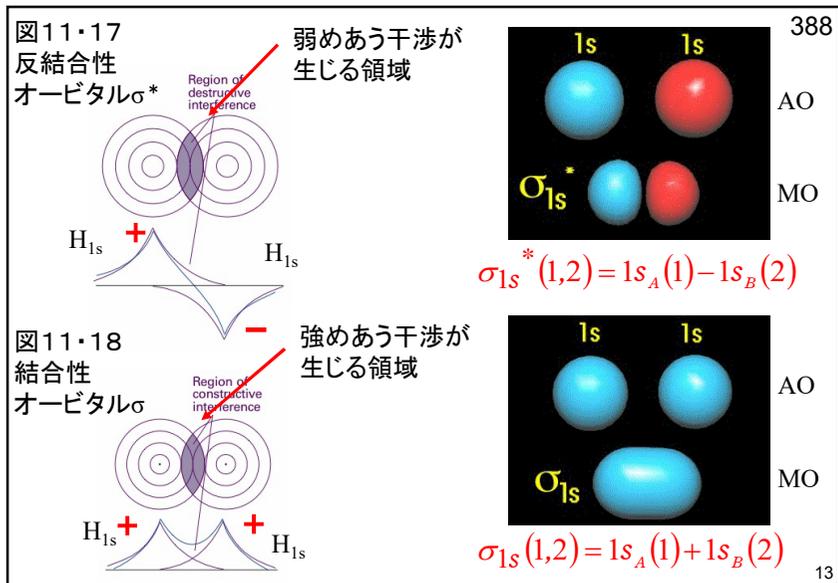
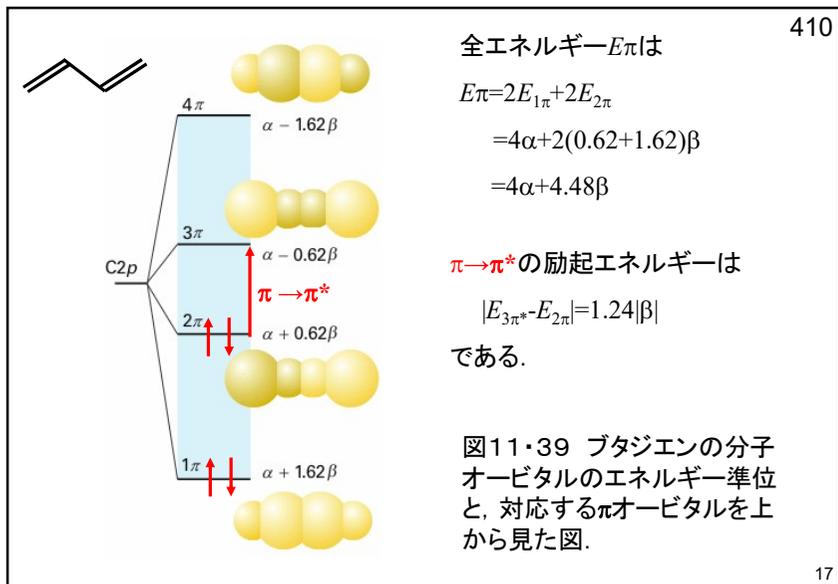


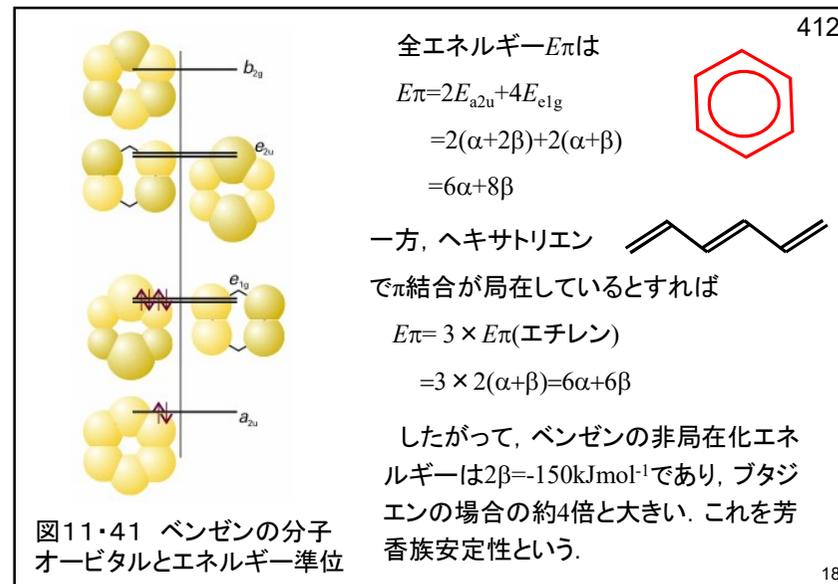
図11・7 メタン





410

17



412

18

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。

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

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

水素の原子スペクトル(可視領域)

図10・5 水素原子のエネルギー準位

331

19

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。

水素の原子スペクトル(可視領域)

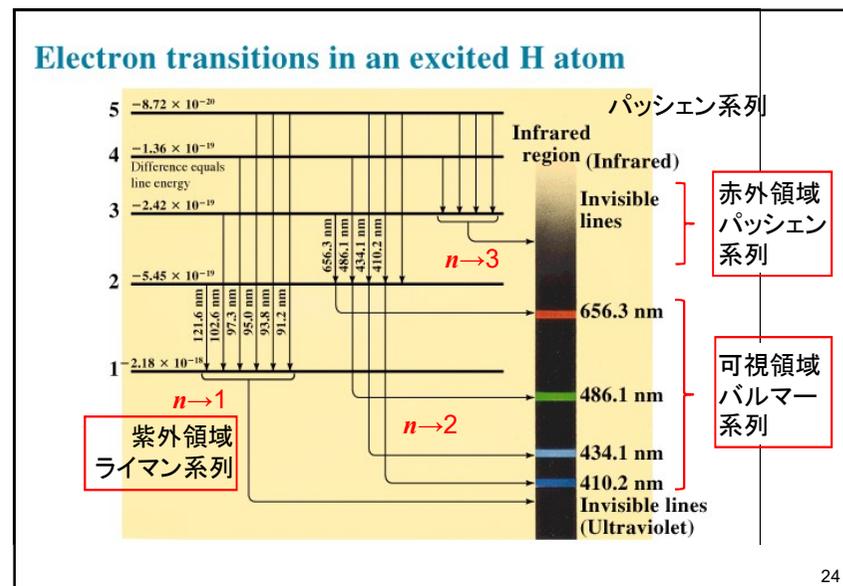
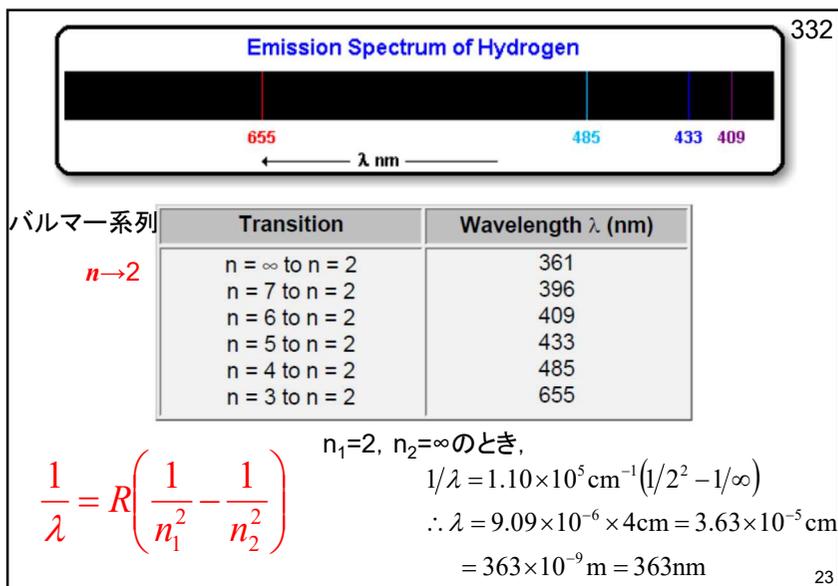
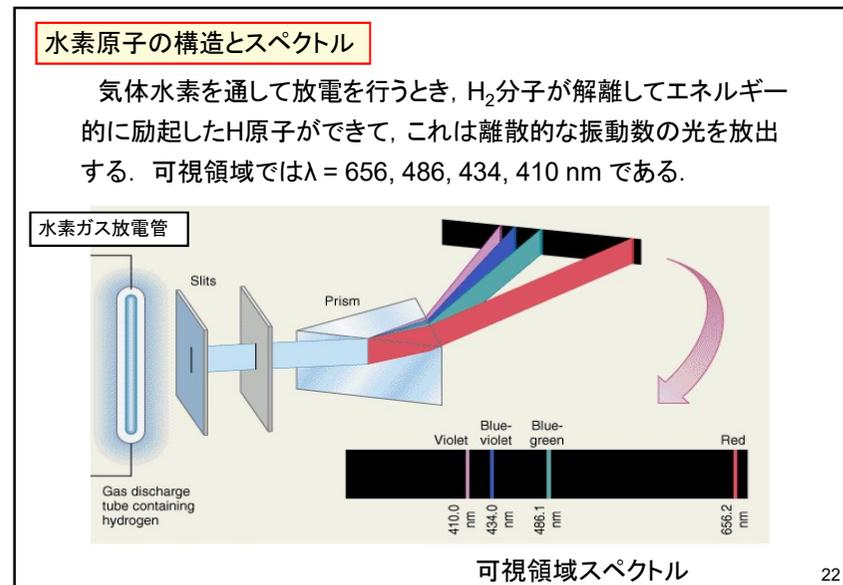
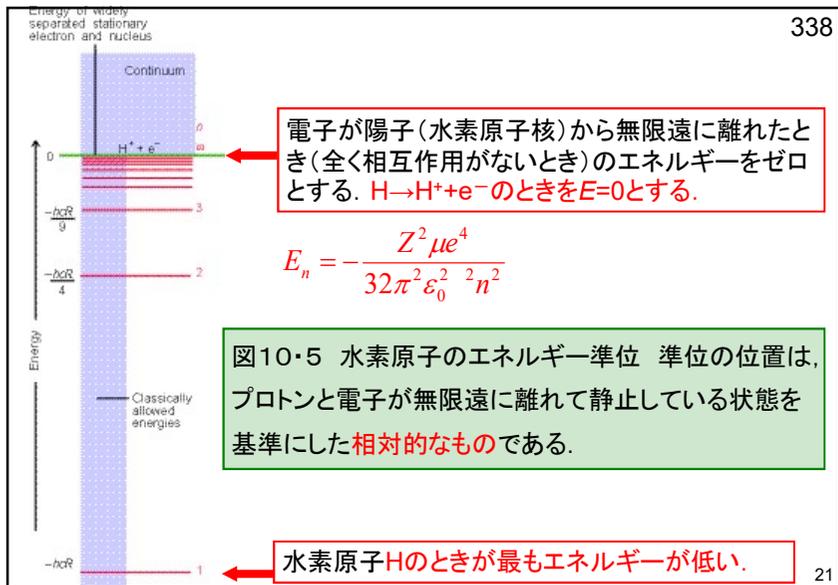
水素の原子スペクトル系列

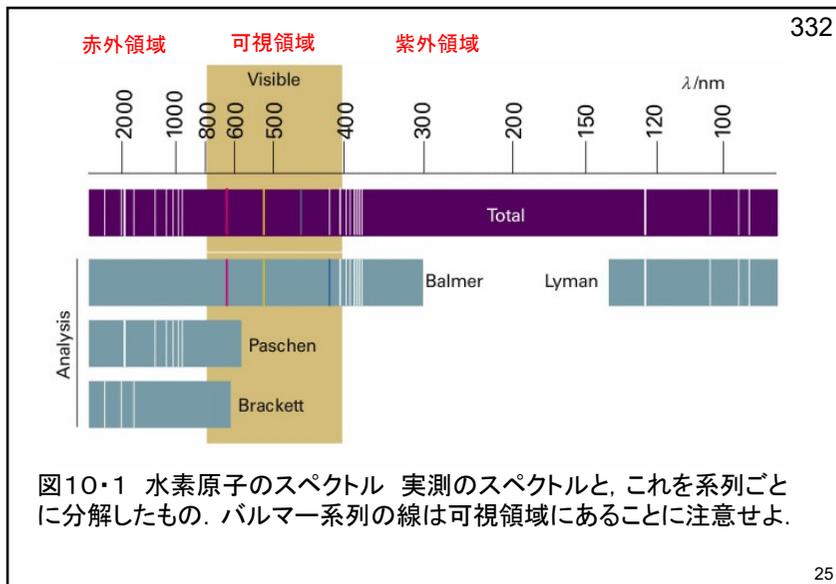
$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2}$$

図10・5 水素原子のエネルギー準位

332

20





数値例

ライマン系列($n_1=1$)で最長波長(最もエネルギーの低い遷移、つまり1つ上のエネルギー状態への遷移である)を持つ遷移は $n=2$ から $n=1$ への遷移である。この遷移の波数は、

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

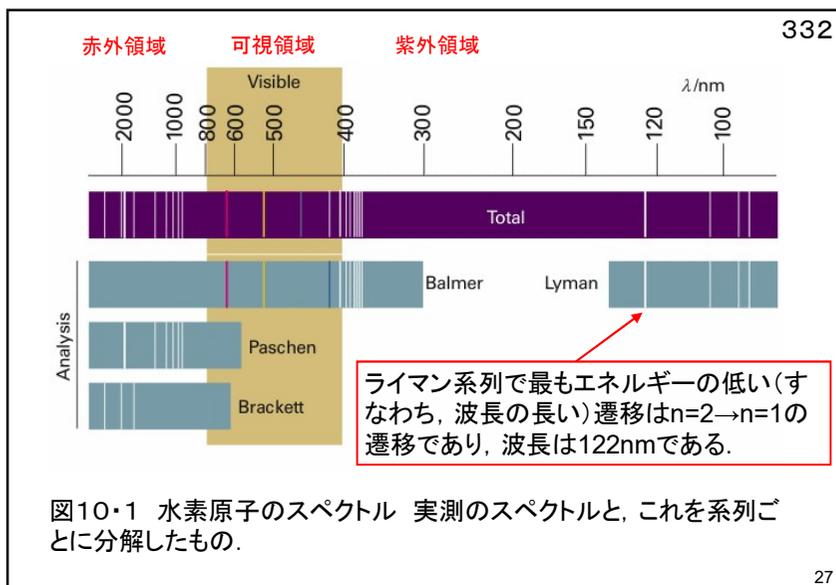
である。したがって、波長は、

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

つまり、122 nmで、スペクトルの紫外領域にある。

第1項の分母の数値は系列による。
ライマン系列では1,
バルマー系列では2, ...
である。

26



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

"saturanian"

ラザフォードの惑星モデル

"plum pudding"

トムソンのプディングモデル

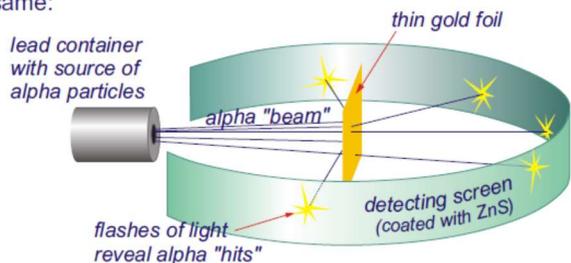
原子の中に電子が存在することが分かった。しかし、原子の構造については、トムソンらのプディングモデルか、ラザフォード・長岡半太郎らの惑星モデルのどちらが正しいのかという議論があったが、ラザフォードの散乱実験の結果、惑星モデルが正しいことが証明された。

28

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:



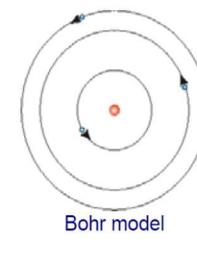
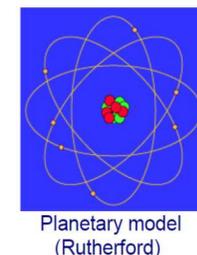
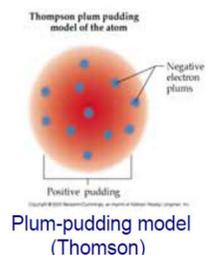
29

原子モデルの発展

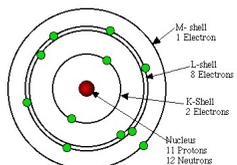
トムソンの
プディングモデル

ラザフォードの
惑星モデル

ボーアの
量子論モデル



30



The Bohr Picture of the Sodium (Na 11) Atom

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。

$$mvr = nh/2\pi$$

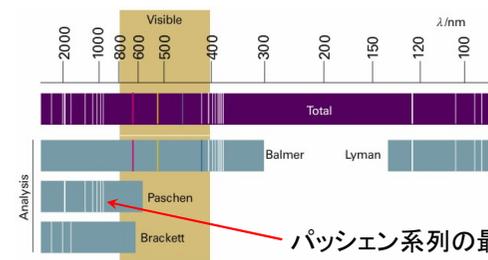
(2)エネルギー E_m の軌道から E_n の軌道($E_m > E_n$)へ遷移する際にエネルギー差と同じエネルギー $h\nu$ を持つ振動数 ν の電磁波を放出する。

$$h\nu = E_m - E_n$$

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 λ /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