

# 講義資料

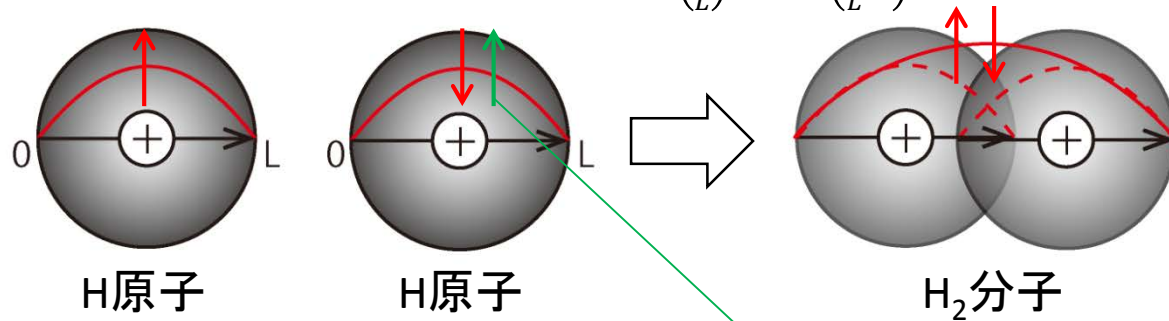
## 量子化学4～6 訂正箇所

緑字の部分が訂正追記箇所です

## 波の重なり条件を考えてから、後付けでスピンを考える

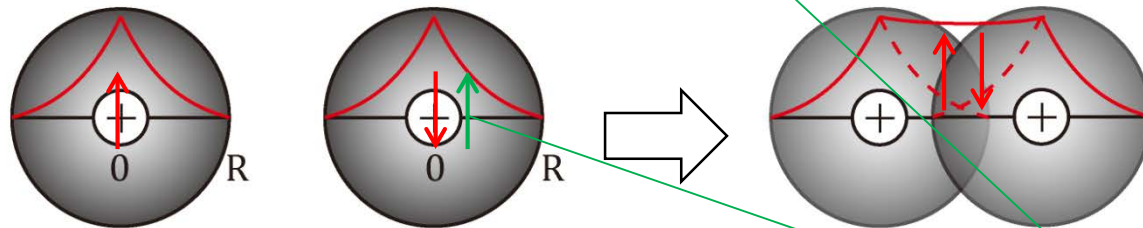
1次元ポテンシャルでの波動関数は  $\psi_{n=1} = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)$

電子波を  
sin波で書くと



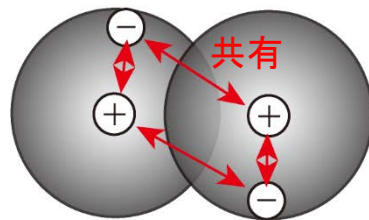
水素原子（球座標）での動径波動関数は  $\psi_{n=1,l=0,m=0} = \pi^{-1/2}a_0^{-3/2}e^{-r/a_0}$

電子波を  
動径波動関数で  
書くと

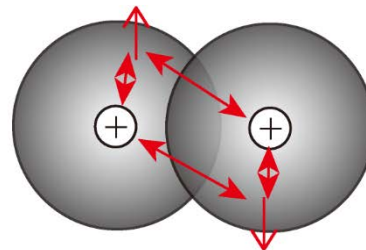


波がつながると、お互いの電子を共有できて  
共有結合が形成されて、H<sub>2</sub>分子が形成される

電子を電荷で書くと



電子をスピンで書くと

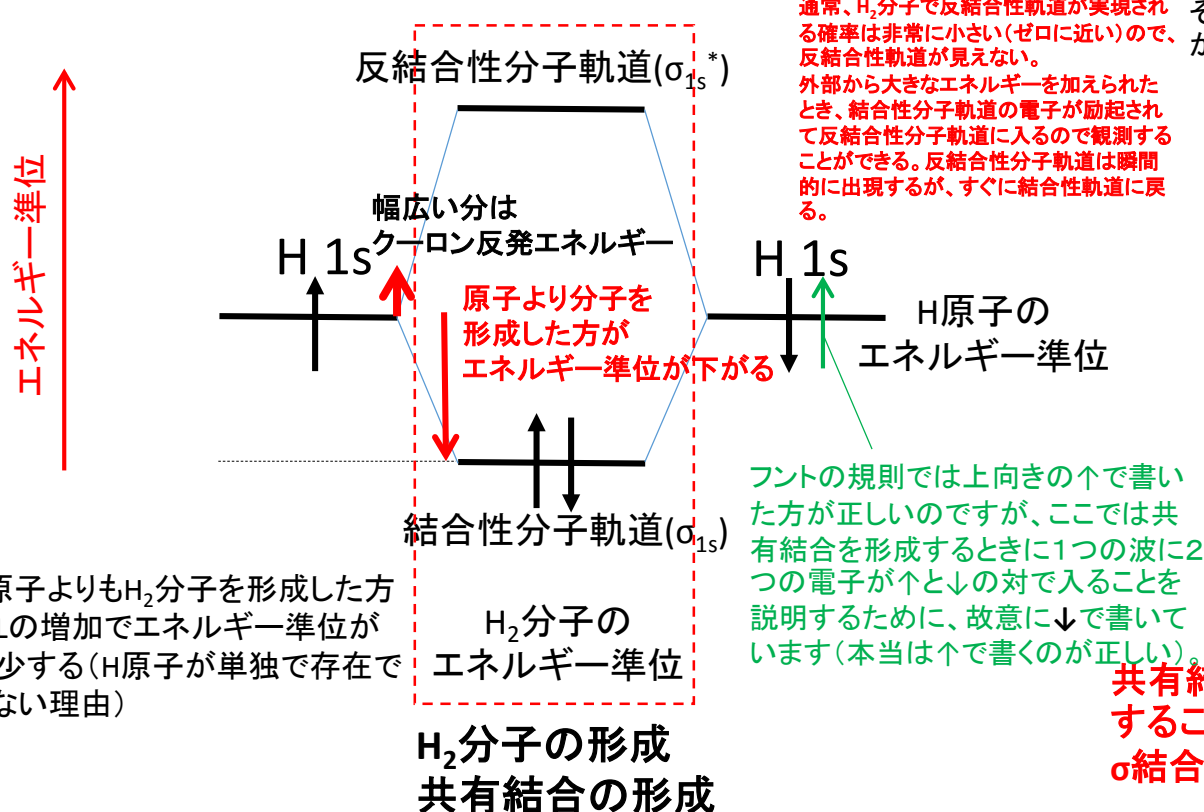


フントの規則では上向きの↑で書いた方が正しいのですが、ここでは共有結合を形成するときに1つの波に2つの電子が↑と↓の対で入ることを説明するために、故意に↓で書いています(本当は↑で書くのが正しい)。

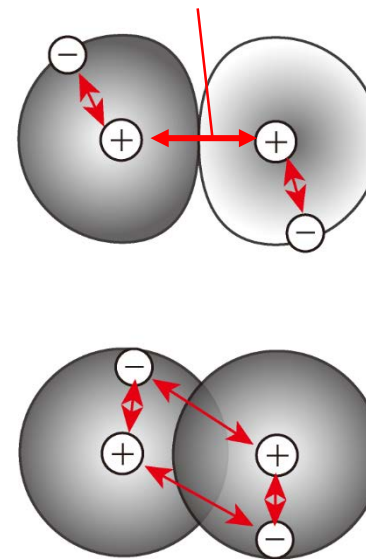
# H<sub>2</sub>分子形成は波動のLとエネルギー準位で理解できる

$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \propto 1/L^2$ で考えると、原子軌道から結合性分子軌道と反結合性分子軌道のエネルギー準位が理解できる

アトキンス物理化学(上) p.438



反結合性分子軌道するとき、原子核間の電子の雲が薄くなるので、クーロン反発エネルギーも加わる。その結果、反結合性分子軌道のエネルギー準位が余計に上がる



共有結合: お互いの原子が持つ電子を共有することで形成される化学結合  
σ結合とも呼ばれる

エネルギー準位の低い結合性分子軌道から電子が充填される  
電子が2個しかないので、反結合性分子軌道には充填されない

# H<sub>2</sub>分子、He<sub>2</sub>分子以外を考える前に

## 結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー準位の関係(実験事実)

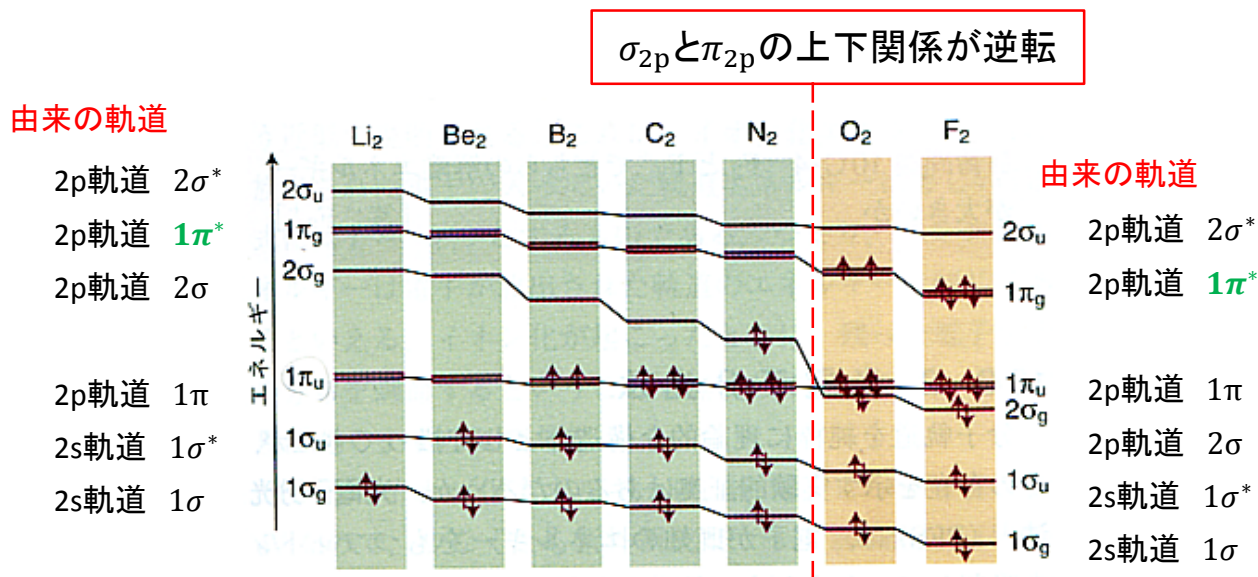
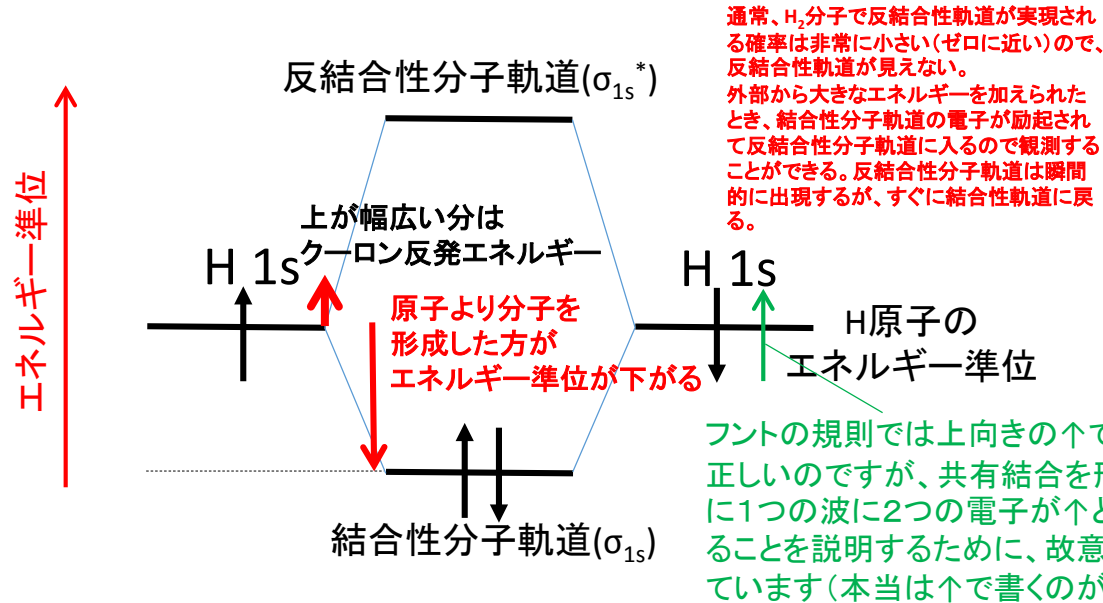


図 10C・11 第 2 周期の等核二原子分子の分子軌道のエネルギーの変化.

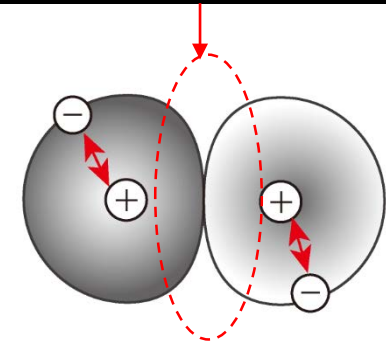
対象となる電子は価電子である。  
この図では1s軌道の電子は考えていない。  
1s軌道の電子のエネルギー準位は低いので、結合に関係しない。  
そのため考えない。

3つある2p軌道のうち、1つはσ結合の重なり方をして  
他の2つはπ結合の重なり方をすることに注意する。

# H<sub>2</sub>分子の反結合性軌道の概念の補足説明のスライド



波が途切れているということは電子の存在確率がゼロ  
お互いに電子が自由に行き来することができない(結合に寄与しないので反結合)



## 反結合性軌道の理解の道筋

- 結合エネルギーは温度に換算すると $10^4$  Kの桁になる。
- 我々の世界の温度は100 Kの桁である。
- 我々の世界(100 Kの桁)で、分子に電磁波でエネルギー( $10^4$  Kの桁)を与えると、電子が結合性軌道から反結合性軌道に移動する。
- このとき、電子が反結合性軌道に滞在する時間は非常に短く( $10^{-12} \sim 10^{-9}$  s)、すぐに電子は結合性軌道に戻ってきて、分子は原子に分解しない。このため、分子の反結合性軌道があると考えることができる。
- 反結合性軌道に滞在する時間が長いと、分子が原子に分解してしまう。
- 例えば、分子の周りの温度が $10^4$  Kの桁であれば、エネルギーを与えられなくても、電子は結合性軌道から反結合性軌道に移動し、そこでの滞在時間が長くなる。このとき、分子は原子に分解する。
- 反結合軌道を考えることができるのは、分子の周りの温度がせいぜい1000 K程度までである。

すぐに冷めるか  
冷めないか

(7)式をスライド6の一番下の関係式を使って展開

$$\begin{aligned}
 & c_A^2 \int \phi_A H \phi_A d\tau + 2c_A c_B \int \phi_A H \phi_B d\tau + c_B^2 \int \phi_B H \phi_B d\tau \\
 &= E c_A^2 \int \phi_A \phi_A d\tau + 2E c_A c_B \int \phi_A \phi_B d\tau + E c_B^2 \int \phi_B \phi_B d\tau \quad (9)
 \end{aligned}$$

一方、スライド6の一番下の関係式を使って(8)式を展開すると

$$E = \frac{c_A^2 \int \phi_A H \phi_A d\tau + 2c_A c_B \int \phi_A H \phi_B d\tau + c_B^2 \int \phi_B H \phi_B d\tau}{c_A^2 \int \phi_A \phi_A d\tau + 2c_A c_B \int \phi_A \phi_B d\tau + c_B^2 \int \phi_B \phi_B d\tau} \quad (10)$$

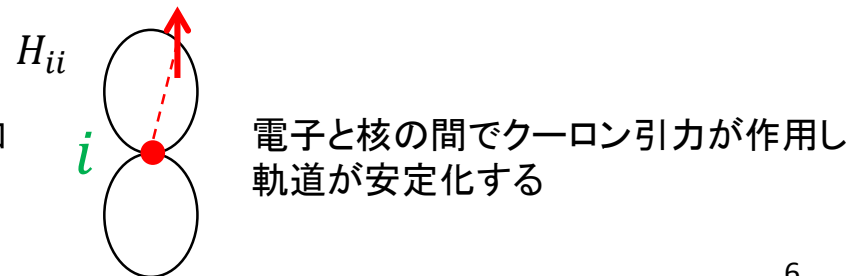
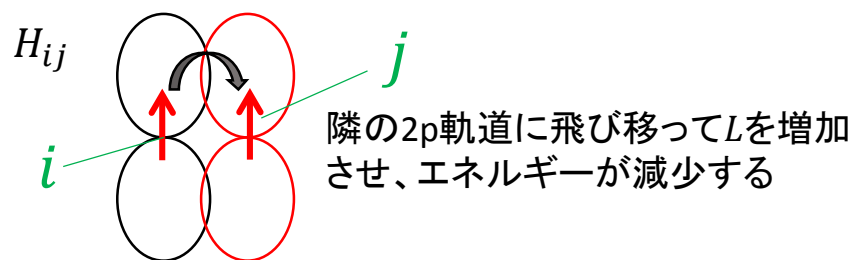
計算の際に表記が煩雑である。表記を簡略化するために、以下の定義を導入する。

表記の簡略化1  $\int \phi_i H \phi_j d\tau$  について

意味の理解が重要

$i \neq j$ で、隣りあうとき  $H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j d\tau = \beta$  (共鳴積分: 隣の軌道へ移動して安定化するエネルギー)

$i = j$ のとき  $H_{ii} = \int \phi_i H \phi_i d\tau = \alpha$  (クーロン積分: 電子と核の間で作用して安定化するエネルギー)



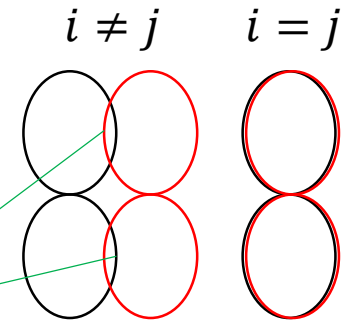
## 表記の簡略化2 重なり積分 $\int \phi_i \phi_j d\tau$ について 意味の理解が重要

2つの軌道の重なりを考えているので、重なり積分と呼ばれる。

$$i \neq j \text{ のとき } S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau = 0 \quad \text{大胆な近似}$$

$$i = j \text{ のとき } S_{ii} = \int \phi_i \phi_i d\tau = 1$$

重なり  
ゼロ



隣り合う軌道との重なりは小さい  
自分自身と重なり

### 簡略化した表記による計算式

(9)式は以下のように簡略化できる。

$$c_A^2 H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB} + c_B^2 H_{BB} = E c_A^2 + E c_B^2 \quad (11)$$

クーロン積分  $\alpha$  と共鳴積分  $\beta$  を使うと

$$c_A^2 \alpha + 2c_A c_B \beta + c_B^2 \alpha = E c_A^2 + E c_B^2 \quad (12)$$

一方、(10)式は以下のように簡略化できる。

$$E = \frac{c_A^2 H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB} + c_B^2 H_{BB}}{E c_A^2 + E c_B^2} \quad (13)$$

$$E = \frac{c_A^2 \alpha + 2c_A c_B \beta + c_B^2 \alpha}{c_A^2 + c_B^2} \quad (14)$$



**C原子Bのエネルギー最小の条件( $\partial E/\partial c_B = 0$ )を計算**

$\partial f/\partial c_B = 0$ から

$$\frac{\partial f}{\partial c_B} = 2c_A\beta + 2c_B\alpha - 2Ec_B = 0$$

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

$c_A$ と $c_B$ が変数であることを明確にするために各項の前後を入れ替えてまとめると

$$\beta c_A + (\alpha - E)c_B = 0 \quad (17)$$

**行列と行列式を用いた計算**

(16)式と(17)式をならべると、**連立1次方程式**であることが分かる。

$$(\alpha - E)c_A + \beta c_B = 0 \quad (18)$$

$$\beta c_A + (\alpha - E)c_B = 0 \quad (19)$$

**連立1次方程式**を求めるとき、行列と行列式を用いると比較的容易に解を求めることができる。

行列と行列式についてはここでは説明しません。



分子軌道とエネルギーを求める①  $\lambda = +1$ より

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = 1 \quad (25)$$

$$E = \alpha - \beta \quad (26)$$

$\alpha$ と $\beta$ は安定化エネルギー(マイナスの値)なので、 $E = \alpha - \beta$ は反結合性軌道のエネルギーである。

次に $c_A$ と $c_B$ を求める。

(18)式と(19)式に(26)式を代入して

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

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

整理すると

$$\beta c_A + \beta c_B = 0 \quad (27A)$$

$$\beta c_A + \beta c_B = 0 \quad (27B)$$

となり、

$$c_B = -c_A \quad (28)$$

(2)式により

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_B = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad (29)$$

エチレンの反結合性軌道 $\psi^*$ は

$$\psi^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_A - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_B \quad (30)$$

エチレンの反結合性軌道 $\psi^*$ とそのエネルギーが求められた。

アトキンス(上)p. 453

具体例10E・1 エテン(エチレン)

$$\alpha = -776 \text{ kJ/mol}$$

$$\beta = -230 \text{ kJ/mol}$$

②  $\lambda = -1$ より

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = -1 \quad (31)$$

$$E = \alpha + \beta \quad (32)$$

$\alpha$ と $\beta$ は安定化エネルギー(マイナスの値)なので、 $E = \alpha + \beta$ は結合性軌道のエネルギーである。

次に $c_A$ と $c_B$ を求める。

(18)式と(19)式に(32)式を代入して

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

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

整理すると

$$\beta c_A - \beta c_B = 0 \quad (33A)$$

$$\beta c_A - \beta c_B = 0 \quad (33B)$$

となり、

$$c_B = c_A \quad (34)$$

(2)式により

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_B = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (35)$$

エチレンの結合性軌道 $\psi$ は

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_A + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_B \quad (36)$$

エチレンの結合性軌道 $\psi$ とそのエネルギーが求められた。