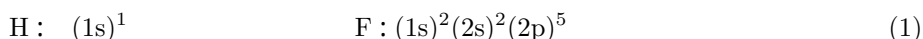


科目名	学年	番号	学籍番号	氏名
量子化学 第10回	3			

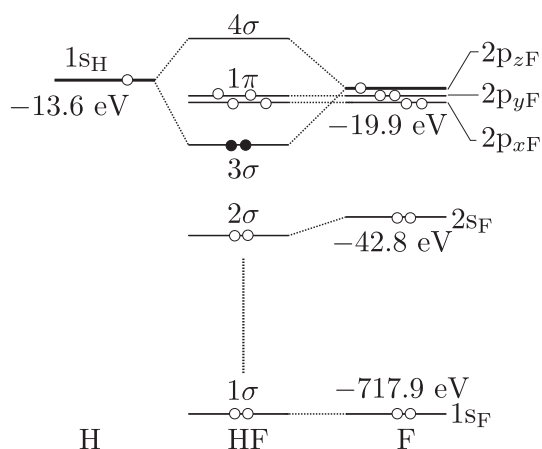
全問解答し、答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。

授業時間外の学習時間： _____ 時間 _____ 分

- [1] 「詳解 量子化学の基礎」の16章の16.5節～16.8節（256頁～264頁）を読みなさい。
- [2] このプリントでは異核2原子分子を扱う。異核2原子分子の分子軌道の記号は、 σ, π などの対称性を持った軌道に対して、エネルギーの低い順に $1\sigma, 2\sigma, \dots; 1\pi, 2\pi, \dots$ とする。HFを例として、共有結合の例をみる。HとFの電子配置は次のとおりである。



右図にエネルギー 図を示した。異核2原子分子の場合には、左右に構成原子のエネルギー準位を描き、中央に分子のエネルギー準位を描く。図を見ると、 $1s_H$ と相互作用して分子軌道を形成するのは だけであることがわかる。理由は次の2点である。



根拠1 , $2s_F$ は $1s_H$ とエネルギー的に離れすぎている。

根拠2 $2p_{xF}, 2p_{yF}$ は $1s_H$ と対称性が異なる。

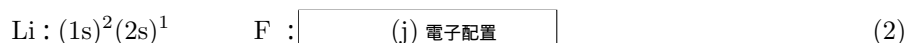
すなわち、HとFからHF分子が作られるとき、 $1s_F, 2s_F, 2p_{xF}, 2p_{yF}$ は変化せずにそのままの形を保つ。ただし、分子中では $1s_F \rightarrow 1\sigma, 2s_F \rightarrow 2\sigma, 2p_{xF} \rightarrow 1\pi, 2p_{yF} \rightarrow 1\pi$ という具合に「記号」が変わる。 $1s_H$ と $2p_{zF}$ は相互作用して と 4σ を形成する。

HFの軌道に10個の電子を詰めていくと、右上図のように となる。ここで、

- 1σ と 2σ はおもに $1s_F$, からなる軌道である。
- 1π は分子軌道を形成しない。

ということを考慮すれば、結合に寄与しているのは 3σ だけということになり、これによってHF間に 結合（もしくは一重結合とよばれる）が形成することが理解できる。また、 1π 軌道は結合にまったく関与していないため 軌道とよばれる。また、この軌道にある電子を 電子対とよぶ。

- [3] 次に、 LiF を例としてイオン結合^{けつごう}をみる。LiとFの電子配置は次のとおりである。



次頁に示したエネルギー 図を見ると、 $1s_{Li}$, , $2s_F$ はおたがいにエネルギー値が大きくかけ離れているので、ほとんど相互作用することなく（すなわち、ほとんど原子軌道の形のままで）分子軌道になる。記号はエネルギーの小さい順に $1s_F \rightarrow 1\sigma, 1s_{Li} \rightarrow \text{ }, 2s_F \rightarrow 3\sigma$ である。エネルギー的に近く、相互作用する可能性のある原子軌道は $2s_{Li}$ と $2p_F$ だが、HFのときに確認したように、 $2p_{xF}$ と は

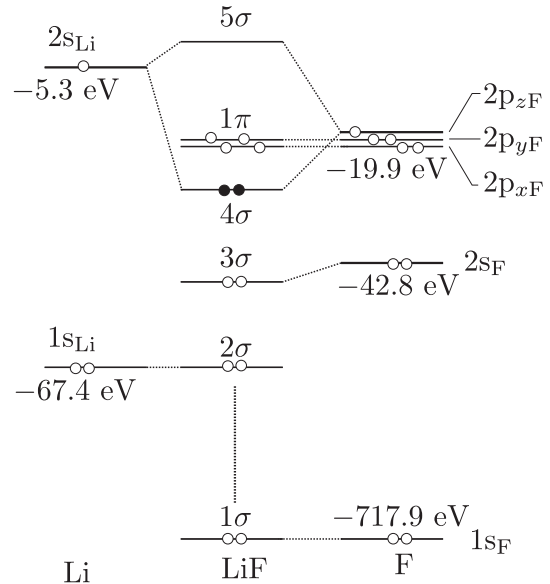
対称性が合わないので $2s_{\text{Li}}$ と相互作用して分子軌道を作ることではなく、(n) 軌道 1π となる。すなわち、相互作用するのは $2s_{\text{Li}}$ と $2p_{z\text{F}}$ だけで、これらから 4σ と 5σ が作られる。LiF の軌道に 12 個の電子を詰めていくと、下図のように $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4$ となる。ここで、

- $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma$ はおもに $1s_{\text{F}}, 1s_{\text{Li}}, 2s_{\text{F}}$ からなる軌道である。
- 1π は分子軌道を形成しない。

ということ を考慮すれば、結合に寄与しているのは (o) だけということになり、これが LiF の単結合であることが理解できる。この 4σ のもとになった $2s_{\text{Li}}$ と $2p_{z\text{F}}$ のエネルギーはかなり異なっているので、 $2s_{\text{Li}}$ に比べて $2p_{z\text{F}}$ のほうが 4σ への寄与が (p) 大きい or 小さい と理解できる。詳しい計算によると、 4σ はほとんど $2p_{z\text{F}}$ によるものであることがわかる。すなわち、Li と F から LiF が形成される過程では、

- Li の (q) 軌道の電子が F の $2p$ 軌道に移動してイオン結合が形成される。

と理解してよい。



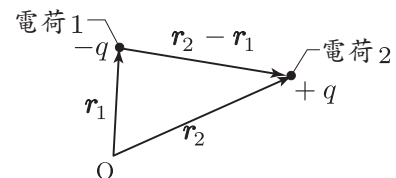
[4] 電荷が離散的に存在する場合、(r) モーメント μ は次のように定義される。

$$\mu := \sum_{i=1}^n q_i \mathbf{r}_i \quad (3)$$

ここで、 q_i は位置 \mathbf{r}_i に存在する電荷を表す。右図に示す 2 電荷系に (3) 式をあてはめると、

$$\begin{aligned} \mu &= \sum_{i=1}^2 q_i \mathbf{r}_i \\ &= q_1 \mathbf{r}_1 + q_2 \mathbf{r}_2 \\ &= -q \mathbf{r}_1 + q \mathbf{r}_2 = q \left(\text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">(s)} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

とよく知った形を得る。



次に、電荷が連続的に分布している場合を考えよう。電荷の分布を $q(\mathbf{r})$ で表すと、電気双極子モーメントは (3) 式を拡張して、次のように定義される。

$$\mu := \int q(\mathbf{r}) \mathbf{r} dv \quad (5)$$

なお、電気双極子モーメントは、単に (t) モーメントとよばれることも多い。

[5] ここでは、異核 2 原子分子の分子軌道 φ を占める 2 個の電子と核に起因する電気双極子モーメントを計算する。具体的には次頁の図で示したような分子軌道を想定する。まずは、2 原子分子の波動関数と電荷の偏りについて考える。2 原子分子の分子軌道は、原子軌道 ϕ_a, ϕ_b を用いて、

$$\varphi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (6)$$

と表せる。ただし、等核 2 原子分子では $|c_a| = |c_b|$ であり、異核 2 原子分子では $|c_a| \neq |c_b|$ となる。

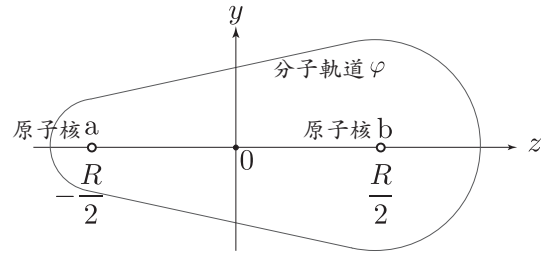
ここで $c_b/c_a = \lambda$ とおくと, $\varphi = c_a(\phi_a + \lambda\phi_b)$ と表せる。さらに, 分子軌道に規格化条件を課すと,

$$\varphi = N(\phi_a + \lambda\phi_b)$$

$$\text{ただし, } N = \frac{1}{\sqrt{1 + 2\lambda S + \lambda^2}} \quad (7)$$

となる。ここで N は規格化定数である。 $|\lambda| > 1$ のときは, 分子軌道 φ に対する原子軌道の寄与が a (u) > or < b である。すなわち, a 原子のまわりよりも b 原子の近く

で電子を見いだす確率が (v) 大きい or 小さい ということであり, これはまさに電子分布の偏りである。



次に, 核と電子による双極子モーメントの分子軸方向の成分 μ_z を計算する (2 原子分子を考える場合は明らかに $\mu_x = \mu_y = 0$ である)。上図には示していないが, 原子核 a と原子核 b の位置ベクトルを r_a と r_b とし, 電子の座標ベクトルを r とすると, 電気双極子モーメントは次のように書き表せる。

$$\mu = \underbrace{\sum_{i=1}^n q_i r_i}_{\text{核 (正電荷)}} + \underbrace{\int q(r) r dv}_{\text{負電荷}} = q_a r_a + q_b r_b + \int \underbrace{(-2)|\varphi|^2}_{q(r)} r dv$$

$$\xrightarrow{z \text{ 方向だけ考えると}} \mu_z = 1 \times \left(-\frac{R}{2}\right) + 1 \times \left(\frac{R}{2}\right) - 2 \int |\varphi|^2 z dv = -2 \int |\varphi|^2 z dv \quad (8)$$

ここで, φ は規格化された波動関数であるから, $\int |\varphi|^2 z dv$ は z の (w) $\langle z \rangle$ を表す。 φ が (7) 式で表されるとして, さらに計算をすすめよう。

$$\mu_z = -2 \int |\varphi|^2 z dv = -2 \frac{1}{1 + 2\lambda S + \lambda^2} \int (\phi_a^2 + 2\lambda\phi_a\phi_b + \lambda^2\phi_b^2) z dv \quad (7) \text{ 式を代入した}$$

$$= \frac{-2}{1 + 2\lambda S + \lambda^2} \left[\underbrace{\int \phi_a^2 z dv}_{=\langle z \rangle_a} + 2\lambda \underbrace{\int \phi_a\phi_b z dv}_{=\langle z \rangle_{ab}} + \lambda^2 \underbrace{\int \phi_b^2 z dv}_{=\langle z \rangle_b} \right] \quad \text{積分を展開した}$$

$$= \frac{-2}{1 + 2\lambda S + \lambda^2} \left[\langle z \rangle_a + 2\lambda \langle z \rangle_{ab} + \lambda^2 \langle z \rangle_b \right] \quad (9)$$

$\langle z \rangle_a$ は ϕ_a によって計算される z の (w) 再出 であるから, 電荷分布 $|\phi_a|^2$ の z 軸上での平均位置を意味する。 $|\phi_a|^2$ の重心位置は核 a の位置になるから $\langle z \rangle_a = -R/2$ を得る。 $\langle z \rangle_b$ も同様に考え $R/2$ を得る。 $\langle z \rangle_{ab}$ は小さい値だから無視する。すると, μ_z は次のように計算される。

$$\mu_z = \frac{-2}{1 + 2\lambda S + \lambda^2} \left[-\frac{R}{2} + 2\lambda \cdot 0 + \lambda^2 \frac{R}{2} \right] = \frac{-(\lambda^2 - 1)}{1 + 2\lambda S + \lambda^2} R \quad (10)$$

これからただちに μ が得られる。

$$\mu = |\mu| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$

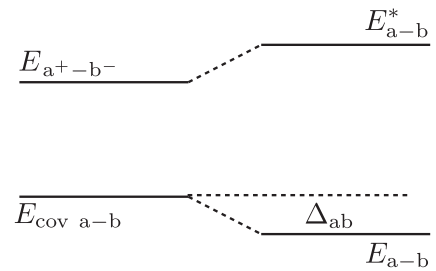
$$= \sqrt{\mu_z^2} \quad \mu_x = 0, \mu_y = 0 \text{ より}$$

$$= \boxed{\text{(y)}} \quad (10) \text{ 式より} \quad (11)$$

[6] 異核 2 原子分子の波動関数 φ_{a-b} を、共有結合構造 $\varphi_{\text{cov } a-b}$ とイオン結合構造 $\varphi_{a^+-b^-}$ の線形結合で表現する。

$$\varphi_{a-b} = N \left(\varphi_{\text{cov } a-b} + \lambda' \varphi_{a^+-b^-} \right) \quad (12)$$

ただし、a よりも b のほうが電子を引きつけやすいと仮定して、イオン結合構造は $a^+ - b^-$ とした。パラメータ λ' は変分法により求めることができる。



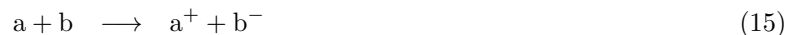
この波動関数 φ_{a-b} を用いて計算されるエネルギー準位 E_{a-b} と E_{a-b}^* を右上図に示した (ただし $E_{a-b} < E_{a-b}^*$ とする)。これには、比較のため $\varphi_{\text{cov } a-b}$ と $\varphi_{a^+-b^-}$ に対応するエネルギー $E_{\text{cov } a-b}$ と $E_{a^+-b^-}$ も示した。 E_{a-b} は、 $E_{\text{cov } a-b}$ と $E_{a^+-b^-}$ のより低い方のエネルギー ($E_{\text{cov } a-b}$) よりも、さらに低いエネルギー値を示す。この差を (z) エネルギーとよび、 Δ_{ab} で表す。

$$\Delta_{ab} := E_{\text{cov } a-b} - E_{a-b} \quad (13)$$

ところで、 $\varphi_{\text{cov } a-b}$ に対して $\varphi_{a^+-b^-}$ の寄与が大きければ大きいほど、 Δ_{ab} が大きくなる。 $\varphi_{a^+-b^-}$ の寄与が大きいということは、原子 a と原子 b で電子を引きつける力に大きな差が (α) ある or ない ということだから、原子 a, b の電子を引きつける能力、すなわち電気陰性度の差と共鳴エネルギー Δ_{ab} には相関があると考えられる。 (β) 人名 はこの考えのもと、電気陰性度 χ_P を次のように定義した。

$$\chi_P^b - \chi_P^a \sim (\gamma) \quad (14)$$

[7] 2 個の原子 a, b からイオン a^+, b^- を作る場合を考える。



これは、a から電子を 1 個無限遠に取り去り、それを b に付加するという一連の操作と考えられる。すなわち、この一連の過程に必要なエネルギーは a の (δ) IP と b の電子親和力 EA の差 $IP_a - EA_b$ であると理解できる。これと同じように考えれば、



に必要なエネルギーは $IP_b - EA_a$ となる。ここで、b のほうが電子をより引きつけやすいと仮定すれば、先の過程のほうが容易に起こるはずである。すなわち、先の過程のほうがエネルギーが小さいわけで、

$$IP_a - EA_b < IP_b - EA_a \xrightarrow{\text{少しだけ変形して}} IP_a + EA_a < IP_b + EA_b \quad (17)$$

を得る。いまは b のほうが電子を引きつける力が強いと仮定しているので、電子を引きつける能力が高いほど $IP + EA$ が大きいことになる。これを利用して (ϵ) 人名 は原子 a の電気陰性度 χ_M^a を次のように定義した。

$$\chi_M^a = \frac{1}{2} \left((\zeta) \right) \quad (18)$$

[8] オールレッドとロコウ Allred と Rochow は、原子表面の電場の強さが電気陰性度を決定するとして、電気陰性度 χ_{AR} を

$$\chi_{AR} = 0.744 + \frac{35.90 Z_{\text{eff}}}{r^2} \quad (19)$$

で定義した。 Z_{eff} は (η) を表し、 r は (θ) (pm 単位) を表す。


[9] スピンを含まない軌道に収容される電子数は $n_i = 0, 1, 2$ のいずれかである。電子を収容している軌道 ($n_i = 1$ または 2) を被占軌道ひせんきどうといい、 $n_i = 0$ の軌道くうきどうを空軌道という。被占軌道は、 $n_i = 1$ のとき 電子または 軌道 (semioccupied orbital, SOMO) といい、 $n_i = 2$ のとき、電子対でんしつまたは全占軌道ぜんせんきどうという。被占軌道のうち、もっともエネルギーが高いものを最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital,) といい、電子を収容するための空きのある軌道 (空軌道もしくは半占軌道) のうち、エネルギーがもっとも低いものを最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital,) という。

HOMO, LUMO, SOMO は化学反応性と密接にかかわるので、ほかの軌道と区別され 軌道とよばれる。また、フロンティア軌道の役割にとくに注目して化学反応を論ずる方法を 軌道論という。この化学反応の量子論は により展開された。

解答

-
- [1] なし
- [2] (a) : 相関 (b) : $2p_{zF}$ (c) : $1s_F$ (d) : 3σ (e) : $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$
(f) : $2s_F$ (g) : 単 (h) : 非結合性 (i) : 孤立
- [3] (j) : $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$ (k) : $1s_F$ (l) : 2σ (m) : $2p_{yF}$ (n) : 非結合性 (o) : 4σ
(p) : 大きい (q) : $2s$
- [4] (r) : 電気双極子 (s) : $r_2 - r_1$ (t) : 双極子
- [5] (u) : $<$ (v) : 大きい (w) : 期待値 (x) : $\phi_a^2 z$ (y) : $\frac{(\lambda^2 - 1)}{1 + 2\lambda S + \lambda^2} R$
- [6] (z) : 共鳴 (α) : ある (β) : Pauling (ポーリング) (γ) : $\sqrt{\Delta_{ab}}$
- [7] (δ) : イオン化ポテンシャル (イオン化エネルギー) (ϵ) : Mulliken (マリケン) (ζ) : $IP_a + EA_a$
- [8] (η) : 有効核電荷 (θ) : 原子半径
- [9] (ι) : 不對 (κ) : 半占 (λ) : HOMO (μ) : LUMO (ν) : フロンティア (ξ) : 福井謙一
-

今日の講義でわからないことがあれば、お伝えください。また、講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん、成績等には一切関係ありません。

 記述欄