

科目名	学年	番号	学籍番号	氏名
量子化学 第9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16.3.5項～16.4節（251頁～256頁）を読みなさい。

[2] 結合次数は， の1/2として定義される。これは，古典的な化学結合論における の数に相当する。また， とは結合性軌道を占める電子数から反結合性軌道を占める電子数を差し引いたものである。

窒素 N 原子の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ であり，電子は7個ある。これが N_2 となると14電子系になる。この14個の電子は次のように分子軌道に配置する。

$$\underbrace{(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2}_{Be_2 \text{ と同じ}}$$

ここで， $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2$ は Be_2 と電子配置が同じなので， と書く場合もある。結合次数は，

$$\begin{aligned} \text{結合次数} &= \frac{1}{2} \left[\text{} \right] \\ &= \text{} \end{aligned}$$

と計算される。ここで， の正味の結合電子数が0であることに注意せよ。

[3] 以下の規則に従い, O_2 と F_2^+ の項記号を定めよ。

分子の項記号

- 電子の配置を決める。
- 電子の詰まっている軌道の λ の和をとって記号で表す。
 - $\sum_i \lambda_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ を $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ で表す。
- 上の記号の左肩にスピン多重度 $2S + 1$ を書く。
 - $S = \sum_i s_i$ で合成スピン角運動量を求め, 上の記号の左肩にスピン多重度 $2S + 1$ を書く。
- 全波動関数が分子の中心に対して対称か反対称かを, 上の記号の右下に g, u で表す。
 - 分子軌道を原子軌道の積で表すかぎりにおいては, 次のようにして g, u を決める^a。
 - * u (反対称) 軌道に偶数個の電子が詰まっている場合は全波動関数は g となる。
 - * u (反対称) 軌道に奇数個の電子が詰まっている場合は全波動関数は u となる。

^a g を偶数, u を奇数と読み替えれば, 奇数 \times 偶数 = 偶数, 奇数 \times 奇数 = 奇数となり, よく知っている規則と一致する。

[4] 2つの原子軌道から分子軌道をつくることを考える。下表に示した原子軌道の組み合わせでできる分子軌道の種類を σ, π, δ で表しなさい。なお、結合を作らない組み合わせには $-$ を記入しなさい。ただし、分子軸は z 軸にとりなさい。

表 1: 原子軌道と分子軌道の関係 (分子軸を z 軸にとる)

	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
s									
p_z									
p_x									
p_y									
d_{z^2}									
d_{xz}									
d_{yz}									
d_{xy}									
$d_{x^2-y^2}$									

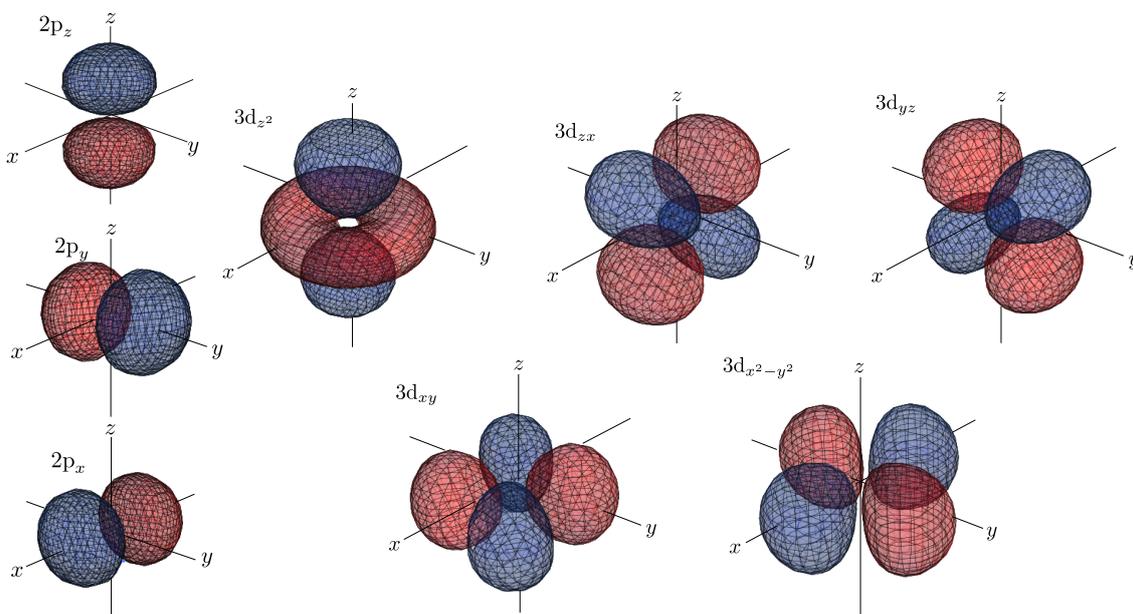


図 1: p orbital と d orbital。

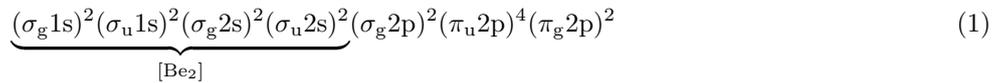
解答

[1] なし

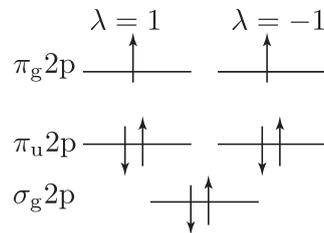
[2] (a) : 正味の結合電子数 (b) : 結合電子対 (c) : $[\text{Be}_2]$ (d) : $(2 - 2 + 2 - 2) + 4 + 2$ (e) : 3

[3] O_2 :

- O_2 の基底状態の電子配置は以下のとおり。



基底状態を考えるかぎり、電子の配置の仕方には原子の場合と同じように Hund の規則が成り立つことが知られている。すなわち、下図に示したように、縮退している 2 つの $\pi_g 2p$ 軌道に 1 個ずつ電子が入り、スピンの平行になる状態をとる。ただし、 $[\text{Be}_2]$ の電子配置は省略した。



- 電子の詰まっている軌道の λ の和をとって記号で表す。

$$- \sum_i \lambda_i = \underbrace{0 \times 2}_{\sigma_g 2p} + \underbrace{1 \times 2}_{\pi_u 2p} + \underbrace{(-1) \times 2}_{\pi_g 2p} + 1 + (-1) = 0 \text{ なので, 記号は } \Sigma \text{ と決まる (} [\text{Be}_2] \text{ は } \sum_i \lambda_i = 0 \text{ だから考えなくてよい)}$$

- 上の記号の左肩にスピン多重度 $2S + 1$ を書く。

– S を求めるために、まず M_S がいくつなのかを勘定する。 $\pi_g 2p$ 軌道を占める電子がアップスピンの場合は $M_S = \sum_i (m_s)_i = 1/2 + 1/2 = 1$ であり、ダウンスピンの場合は $M_S = \sum m_s = -1/2 - 1/2 = -1$ である ($\sigma_g 2p$ と $\pi_u 2p$ は考慮しなくてよいのは、もう明らかだろう)。 $M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$ の関係から $S = 1$ と決まる。けっきょく、スピン多重度は、 $2S + 1 = 3$ となる。

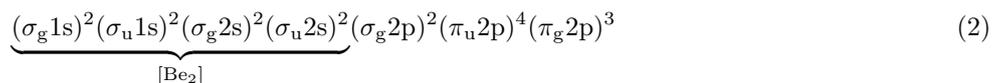
- 全波動関数が対称か反対称かを上の記号の右下に u, g で表す。

– u (反対称) 軌道に偶数個の電子が詰まっているので、全波動関数の対称性は g と決まる。

- 以上より、 ${}^3\Sigma_g$ と決まる。

F_2^+ :

- 電子配置を決める。F 原子の電子配置は $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5$ であり、電子は 9 個ある。これが F_2^+ となると 17 電子系になる。この 17 個の電子は次のように分子軌道に配置する (「詳解 量子化学の基礎」249 頁 (16.36) 式参照)



これは、すぐ前を見た O_2 より 1 つだけ電子が多い系であるから、前図で完全に満たされていない $\pi_g 2p$ 軌道のどちらかに、さらに電子が 1 つ詰まった状態と考えられる。

- 電子の詰まっている軌道の λ の和をとって記号で表す。

$$- \sum_i \lambda_i = \underbrace{0 \times 2}_{\sigma_g 2p} + \underbrace{1 \times 2}_{\pi_u 2p} + \underbrace{(-1) \times 2}_{\pi_g 2p} + 1 + (-1) + (1 \text{ or } -1) = 1 \text{ or } -1 \text{ なので, 記号は } \Pi \text{ と決まる。}$$

- 上の記号の左肩にスピン多重度 $2S + 1$ を書く。
 - S を求めるために、まず M_S がいくつなのかを勘定する。 $M_S = \sum_i (m_s)_i = 1/2 - 1/2 + 1/2 = 1/2$ もしくは $M_S = \sum m_s = 1/2 - 1/2 - 1/2 = -1/2$ である。 $M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$ の関係から $S = 1/2$ と決まる。けっきょく、スピン多重度は、 $2S + 1 = 2$ となる。
- 全波動関数が対称か反対称かを上の記号の右下に u, g で表す。
 - u (反対称) 軌道に偶数個の電子が詰まっているので全波動関数の対称性は g と決まる。
- 以上より、 $^2\Pi_g$ と決まる。

[4] 下表のとおりである。

表 2: 原子軌道と分子軌道の関係 (分子軸を z 軸にとる)

	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
s	σ	σ	–	–	σ	–	–	–	–
p_z	σ	σ	–	–	σ	–	–	–	–
p_x	–	–	π	–	–	π	–	–	–
p_y	–	–	–	π	–	–	π	–	–
d_{z^2}	σ	σ	–	–	σ	–	–	–	–
d_{xz}	–	–	π	–	–	π	–	–	–
d_{yz}	–	–	–	π	–	–	π	–	–
d_{xy}	–	–	–	–	–	–	–	δ	–
$d_{x^2-y^2}$	–	–	–	–	–	–	–	–	δ

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