化学第二 講義プリント　５－Ａ	担当　**真島**

演習問題の略解

略解４－１　クリプトン Kr 原子の電子配置

略解その１　主量子数、方位量子数が小さい順に記載する方法

Kr:　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

略解その２　電子が占めていく軌道の順（エネルギーが安定な軌道の順）に記載する方法

Kr:　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

略解４－２　水素分子イオン以外の全ての分子は、波動関数を解析的に解くことができない理由

解析的に解けるとは、波動関数が場所の関数として一意的に式として与えられる場合を指します。

水素分子イオンにおいて、核間距離一定を仮定すると、原子核が一つの場合よりもクーロンポテンシャルは複雑になりますが、クーロンポテンシャルは、場所の関数として一意的にあらわされます。このように、クーロンポテンシャルが場所のみに依存する場合には、シュレディンガーの波動方程式は時間を含む成分と、位置に関する成分に分離（変数分離）でき、波動関数を場所の関数として一意的に求めることができます。

もし、核間距離が一定では無いと仮定すると、3体問題となり、水素分子イオンも解析的に解くことはできなくなります。

【軌道を占める順序の逆転】

原子番号24のクロム Cr 以上の遷移元素では軌道を占める順序が逆転することが、教科書の p93～94 の表から分かります。このように軌道を占める順序がする理由は、対象となる両軌道間のエネルギー差がほとんどないことに由来します。すなわち、多電子原子においては、原子番号が一つ増えて一つ電子を加える際に、これまでの電子の配置に新たに電子を加えるよりも、これまで最外殻にあった電子と新たな電子を、これまでの軌道とは異なる軌道に入れた方が、全エネルギーが安定するケースがあることを示唆しています。このような逆転は、パウリの原理と遮へい効果に起因しています。ちなみに、電子の入り方が逆転するような原子では、隣の軌道のエネルギーが近いため、軌道間遷移が起きやすいことが特徴です。軌道間遷移が起きやすい場合、電子は自由に動きやすいので、電気の流れる金属となります。

※ポイント　エネルギーの期待値 E が $\dfrac{\int \Psi^* \mathbf{H} \Psi dv}{\int \Psi^* \Psi dv}$ となる理由

演算子 $\mathbf{S}$ に対応する物理量を続けて何回か観測した時の期待値（平均値）s は、$s = \dfrac{\int \Psi^* \mathbf{S} \Psi dv}{\int \Psi^* \Psi dv}$ となる。

時間を含まないシュレディンガーの波動方程式は $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$ なので、固有値 E は期待値と等しくなりますが、

固有値であるエネルギー E が未知である時、期待値（平均値）として、$\dfrac{\int \Psi^* \mathbf{H} \Psi dv}{\int \Psi^* \Psi dv}$ を計算することによって、

エネルギーは E は空間積分を行うことによって求めることができます。

化学第二 講義プリント　５－B	担当　**真島**

略解４－３　水素分子イオンのエネルギー E の期待値

$$E=\frac{\int\Psi^*\mathbf{H}\Psi dv}{\int\Psi^*\Psi dv}=\frac{\int(c_1\psi_A+c_2\psi_B)^*\mathbf{H}(c_1\psi_A+c_2\psi_B)dv}{\int(c_1\psi_A+c_2\psi_B)^*(c_1\psi_A+c_2\psi_B)dv}$$

$$=\frac{\int(c_1^2\psi_A^*\mathbf{H}\psi_A+c_1c_2\psi_B^*\mathbf{H}\psi_A+c_1c_2\psi_A^*\mathbf{H}\psi_B+c_2^2\psi_B^*\mathbf{H}\psi_B)dv}{\int(c_1^2\psi_A^*\psi_A+c_1c_2\psi_B^*\psi_A+c_1c_2\psi_A^*\psi_B+c_2^2\psi_B^*\psi_B)dv}$$

$$=\frac{c_1^2H_{AA}+c_1c_2H_{BA}+c_1c_2H_{AB}+c_2^2H_{BB}}{c_1^2+2c_1c_2S+c_2^2}$$

上記のそれぞれのパラメータは、空間積分を行なうことにより、求めることができるので、エネルギーの期待値を計算することができる。

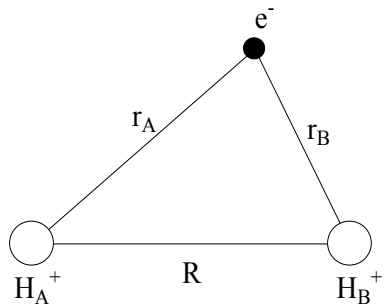
ここで、S は波動関数同士の重なりをあらわすので、重なり積分といい、H_{AA}、H_{BB}はクーロン積分、H_{AB}、H_{BA}は共鳴積分と呼ばれる。

※クーロン積分：水素分子イオンにおいて、電子が片方の原子に属すると仮定した時の全エネルギー

※共鳴積分：水素分子イオンにおいて、電子が原子Ａと原子Ｂに共有される状態を仮定した時の全エネルギー

【水素分子イオンのハミルトニアンの説明】

$$\mathbf{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$



ハミルトニアンは運動方程式を通じて全エネルギーを与える。
全エネルギーは運動エネルギーと位置エネルギーの和であらわされるので、
第一項　運動エネルギー
第二項　H_A^+と e^-の間のクーロンポテンシャル（クーロン力は引力）
第三項　H_B^+と e^-の間のクーロンポテンシャル（クーロン力は引力）
第四項　H_A^+と H_B^+の間のクーロンポテンシャル（クーロン力は斥力）
にそれぞれ相当するものとなる。

【水素分子イオンのハミルトニアンと水素原子のハミルトニアンの関係】

水素分子イオンのハミルトニアンは、$\mathbf{H}=\mathbf{H}_A+V(x,y,z)$のように、水素分子のハミルトニアンにポテンシャルエネルギー項を加えたものと考えることができる。

例えばクーロン積分 H_{AA}は、

$$H_{AA}=\int\phi_A\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\right]\phi_A dv$$

$$=\int\phi_A\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A}\right]\phi_A dv+\int\phi_A\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B}\right)\phi_A dv+\int\phi_A\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\right)\phi_A dv$$

$$=E_{H原子}+\int\phi_A\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B}\right)\phi_A dv+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

となるので、水素原子の全エネルギーに、上記二項を加えたものとなる。

・ポイント　LCAO 法は複数の波動関数を線形結合して分子軌道を作り波動関数を求める方法なので、この手法はあくまでも近似法です。したがって、核間距離を一定として求められる水素分子イオンのかなり実際に近い波動関数と、LCAO 法から近似的に求められる水素分子イオンの波動関数は、若干異なります。

化学第二 講義プリント　５－C	担当　**真島**

5. 水素分子イオンの分子軌道に関するLCAO近似について以下の問に答えよ。

5-1 波動関数の重なり積分 $S=\int \Psi_A^* \Psi_B \, dv$ は、二つの原子核の波動関数の重なり具合をあらわすので、水素原子核（H_A^+, H_B^+）間距離Rに依存する。それでは、重なり積分の核間距離依存性の概形を下記に図示せよ。ただし、波動関数 Ψ_A^*, Ψ_B は、それぞれ規格化されており、

$\psi_A=\left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{r_A}{a}\right)$、$\psi_B=\left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{r_B}{a}\right)$ とあらわされ、

r_A, r_B はそれぞれ原子核 A,B から電子までの距離とする。（S軸の最大値には目盛りを入れること）

5-2 水素分子イオンのエネルギーは変分エネルギー E が $E_1\left(=\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S}\right)$ と $E_2\left(=\frac{H_{AA}-H_{AB}}{1-S}\right)$ になる時に、二つの極小値を持つ。この二つの極小値において、波動関数 ψ は、$E=E_1$ のとき $\psi=c_+(\psi_A+\psi_B)$、$E=E_2$ のとき $\psi=c_-(\psi_A-\psi_B)$ となる。それでは、波動関数 ψ を規格化することにより、c_+, c_- のそれぞれの値を求めよ。

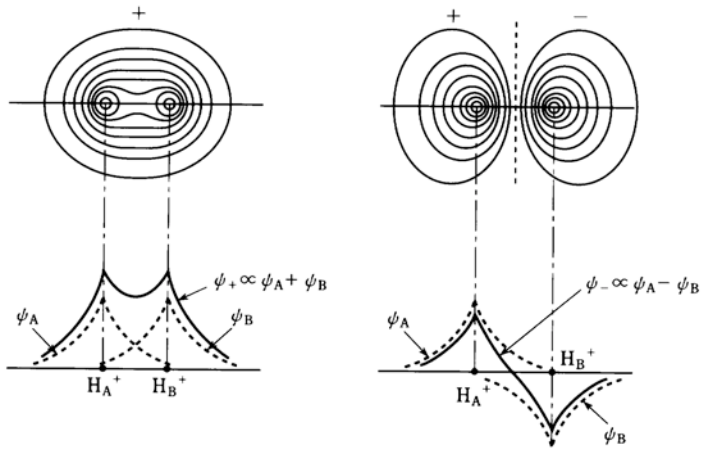
ただし、水素原子の波動関数 ψ_A、ψ_B はそれぞれ規格化済み。

波動関数の重なり積分は $S=\int \Psi_A^* \Psi_B \, dv$。

5-3. 水素分子イオン H_2^+ の波動関数 ψ は、$E=E_1$ のとき結合性分子軌道、$E=E_2$ のとき反結合性分子軌道と呼ばれる軌道となる。

(a) 何故、結合性分子軌道と反結合性分子軌道と呼ばれるのか図を参考にして説明せよ。

(b) 結合性分子軌道と反結合性分子軌道の水素原子核（H_A^+, H_B^+）を結ぶ直線上における電子の存在確率を図示せよ。



(a) 結合性分子軌道 ψ_+　　(b) 反結合性分子軌道 ψ_-