分子軌道の矛盾・・・

◆演習では・・・
それぞれの軌道に電子が1個ずつ存在するとき、Aとh_1によって形成される結合
$\Psi = h_1(1)A(2)+h_1(2)A(1)$　掛けてる

◆極性結合では・・・
例えばHF。分子軌道は

$$\psi = c_A\psi_H + c_B\psi_F$$

ψ_H : H1s 軌道　足してる

ψ_F: F2p 軌道

言ってること
違うじゃん★

こっちは原子価結合法。
電子はどっちかにしかいない
混成軌道、と言われた時点で
原子価結合法★

こっちは分子軌道法。
電子はどっちも行ったり来たりするので、電子情報をカッコで足さない

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

自習

- 教科書演習11.1-11.6までのaの回答を配ります。自習してください。
- 回答方法が分からないものに関し、いつもの紙に演習番号を記載してください。授業で取り上げます。
  - 軌道のつけ方がアトキンス式になってるので気を付けてください

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
−利休百首−

前回の内容

☆ヒュッケル近似

永年方程式において、
(1) すべての重なり積分をゼロとおく (S=0).
(2) 隣接しない原子間の共鳴積分はすべてゼロとおく
(3) 残りのすべての共鳴積分をβ に等しいとおく

とても強引な近似★

忘れちゃった人のために・・・
ざっとタイムマシン

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

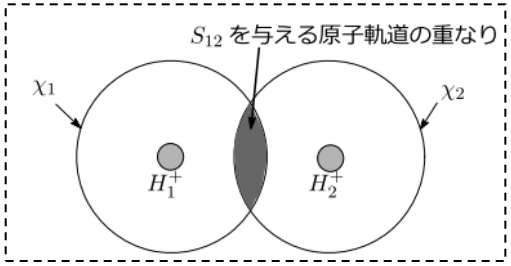
変分原理で解いてみる(p.400)

ここから数学です★

試行関数 $\psi = c_A\psi(A) + c_B\psi(B)$

この試行関数で、エネルギーが最小になるものを見つけなければならない

エネルギー $E = \dfrac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ の分母は



$$\int \psi^* \psi d\tau = \int \psi^2 d\tau = \int (c_A\psi(A) + c_B\psi(B))^2 d\tau$$

$$= c_A^2 \int \psi(A)^2 d\tau + c_B^2 \int \psi(B)^2 d\tau + 2c_A c_B \int \psi(A)\psi(B) d\tau$$

$$= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S$$

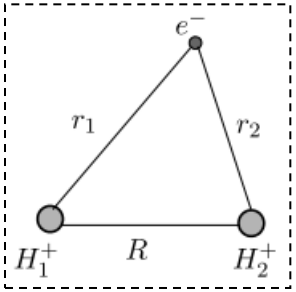
S: 重なり積分(p.393)

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
−利休百首−

エネルギー $E = \dfrac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ の分子は

$$\int \psi^* H \psi d\tau = \int (c_A \psi(A) + c_B \psi(B)) H (c_A \psi(A) + c_B \psi(B)) d\tau$$
$$= c_A^2 \int \psi(A) H \psi(A) d\tau + c_B^2 \int \psi(B) H \psi(B) d\tau +$$
$$c_A c_B \int \psi(A) H \psi(B) d\tau + c_A c_B \int \psi(B) H \psi(A) d\tau$$

$$\alpha_A = \int \psi(A) H \psi(A) d\tau \qquad \alpha_B = \int \psi(B) H \psi(B) d\tau$$



a: クーロン積分

$$\beta = \int \psi(A) H \psi(B) d\tau = \int \psi(B) H \psi(A) d\tau$$

b: 共鳴積分（重なっている電子がさらに原子核に引っ張られて共鳴している）

Then

$$\int \psi H \psi = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2 c_A c_B \beta$$

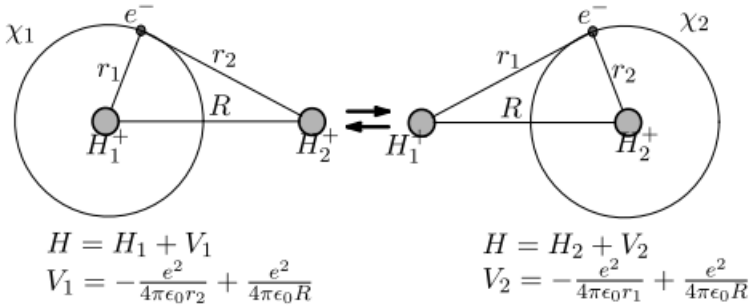


図 61: 共鳴積分

したがって、エネルギーは

$$E = \frac{c_A^2\alpha_A + c_B^2\alpha_B + 2c_Ac_B\beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS}$$

これの極小は、2個の係数について微分して、その結果をゼロに等しいと置くと求まる。このやり方を**変分原理**という。

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 \qquad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

これをガツガツ計算すると、**「永年方程式」**と呼ばれる次の式が出てくる

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

↑これがヒュッケル近似で使うやつ

ヒュッケル近似：演習

Butadiene
CH_2=CH-CH=CH_2

$$\psi = c_A\psi(A) + c_B\psi(B) + c_c\psi(c) + c_D\psi(D)$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{AB} - ES_{AB} & \beta_{AC} - ES_{AC} & \beta_{AD} - ES_{AD} \\ \beta_{BA} - ES_{BA} & \alpha - E & \beta_{BC} - ES_{BC} & \beta_{BD} - ES_{BD} \\ \beta_{CA} - ES_{CA} & \beta_{CB} - ES_{CB} & \alpha - E & \beta_{CD} - ES_{CD} \\ \beta_{DA} - ES_{DA} & \beta_{DB} - ES_{DB} & \beta_{DC} - ES_{DC} & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

この永年方程式にヒュッケル近似を導入して書け。
（解かなくていいです）

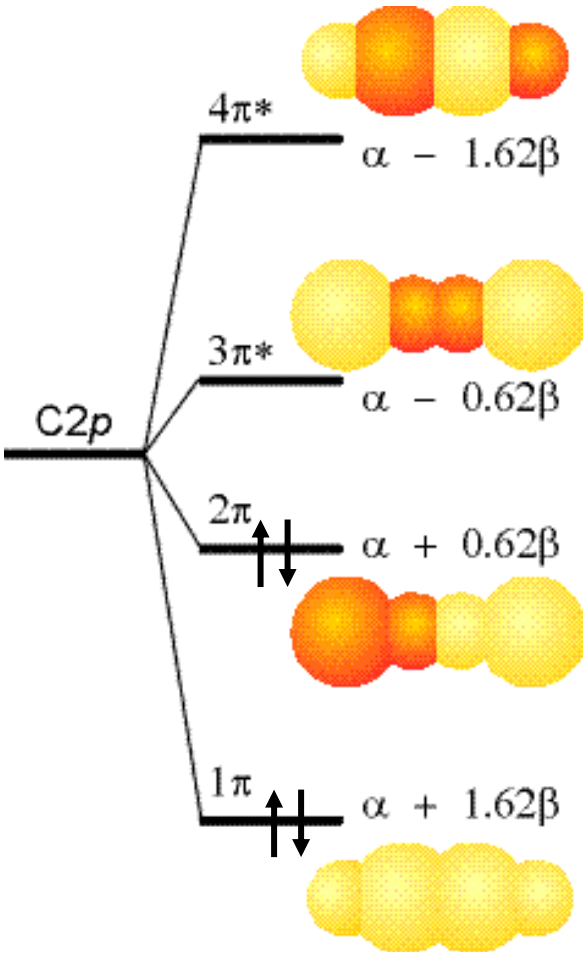
志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

答）Butadiene

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

例題11.4

$$E = \alpha \pm 1.62\beta$$
$$E = \alpha \pm 0.62\beta$$



志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
−利休百首−

$$E = \alpha \pm 1.62\beta$$

$$E = \alpha \pm 0.62\beta$$

Ethene
$CH_2{=}CH_2$

Butadiene
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$

ということはつまり、

$$E_\pi = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$$

$$= \underline{4(\alpha + \beta)} + \underline{0.48\beta}$$

エテン2個分

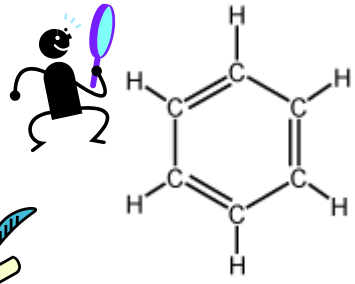
２個の別々のπ結合の和よりも0.48β分安定

→非局在化エネルギー

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

例題 2） p.411

Benzene C_6H_6の永年方程式を、ヒュッケル近似をつかって求めよ。



$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

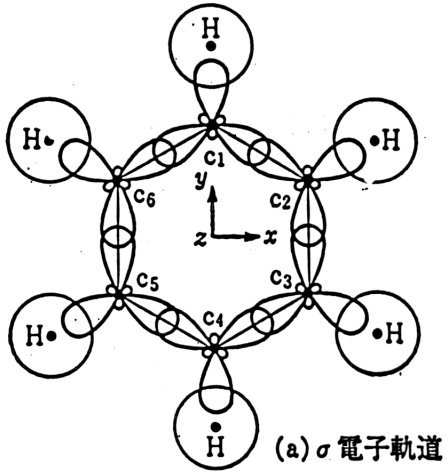
端っこも繋がっているところがポイント

$$E = \alpha \pm 2\beta, \alpha \pm \beta, \alpha \pm \beta$$

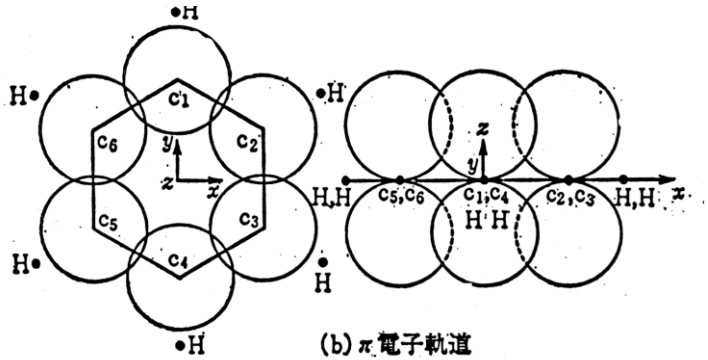
$E_\pi = 6(\alpha+\beta)+2\beta$ 非局在化エネルギーが大きい

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
−利休百首−

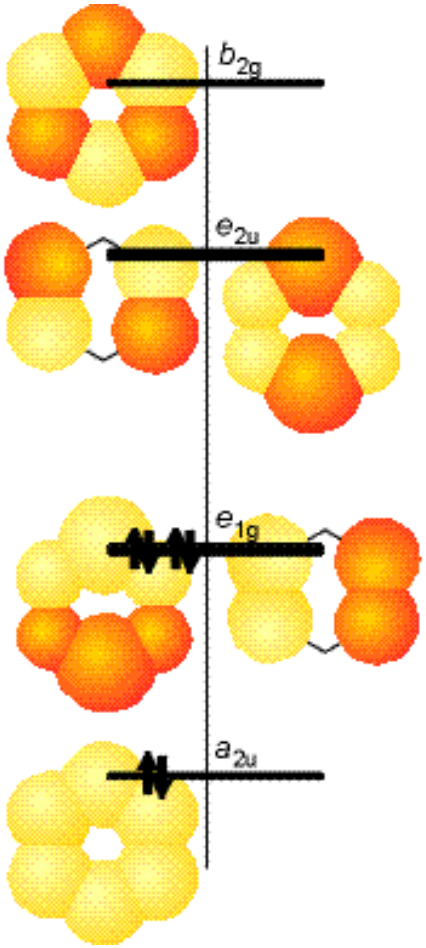
Benzene molecule



(a) σ 電子軌道



(b) π 電子軌道



Energy level

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

Molecular Structure

担当： 松下祥子

教科書： Physical chemistry(P. W. Atkins) 8th Ed

11-5
Role of electron spin
スピン

過去の復習を行います

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

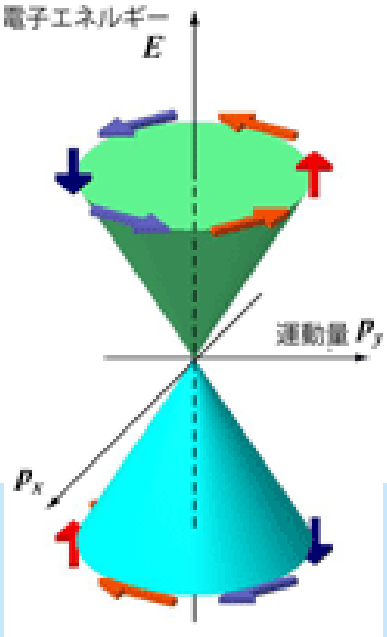
なぜ軌道に二つの電子が入るのか

☆パウリの原理 (p.349)

2個より多くの電子が1つの軌道を占めることはできない。もし2個が1つの軌道を占めるなら、そのスピンは対になっていなくてはいけない。

2つの電子が入ったとき、角運動量＝0になるようにするため

→円錐のどこにあっても、もう一個の運動量ベクトルは反対方向を向いているので、両者を合わせるとゼロになる



志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

 http://www.hiroshima-u.ac.jp/top/news_events/2010nendo/p_np3ygm.html

☆パウリの排他原理(p.350)

・2個の同じフェルミ粒子のラベルを交換するとき、**全波動関数は符号を変える**。

・2個の同じボーズ粒子のラベルを交換するときは、**全波動関数の符号は同じまま。**

エンリコ・フェルミ
(1949)

フェルミ粒子・・・
一つの状態に一個しか入れない.電子はこっち。
（半整数スピン）

ボース粒子・・・
一つの状態に複数個入れる。光子はこっち。
（整数スピン）

サティエンドラ・
ボース(1916)

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

スピンと波動関数(p.350)

- 2個の電子の波動関数ψ(1,2)を考える。
  - 波動関数の形は球面調和関数で、1と2は、電子1と電子2の「核からの距離」
- 1と2の順番を変えると、ψ(1,2)= − ψ(2,1)

球面調和関数の形を思い出せば簡単。赤と緑が対象だったもんね。

- ここで原子価結合法の考えを使うと、ψ(1,2)=ψ(1)ψ(2)
  - 各電子が自分の軌道を占めていると考えてる
- これにスピンの情報を足す。2個のスピンを表す波動関数をそれぞれα、βとする。
  - ↑クーロン積分と共鳴積分と同じ記号なので注意

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
−利休百首−

☆2電子のスピン関数(p.350)

この四つの状態がある

波動関数表示	電子1	電子2
$\alpha(1)\ \alpha(2)$	↑	↑
$\beta(1)\ \beta(2)$	↓	↓
$\alpha(1)\ \beta(2)$	↑	↓
$\beta(1)\ \alpha(2)$	↓	↑

波動関数的
組み合わせは

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

$$\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)$$

どちらの電子がαでどちらの電子がβかが言えないのです。
等しい確率で1つのスピンがαで1つがβというためには

$$\sigma_+(1,2)=\frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)\}$$

$$\sigma_-(1,2)=\frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\}$$

と置くといいのです。

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

☆1重項と3重項(p.361)

軌道波動関数の対称性とスピン

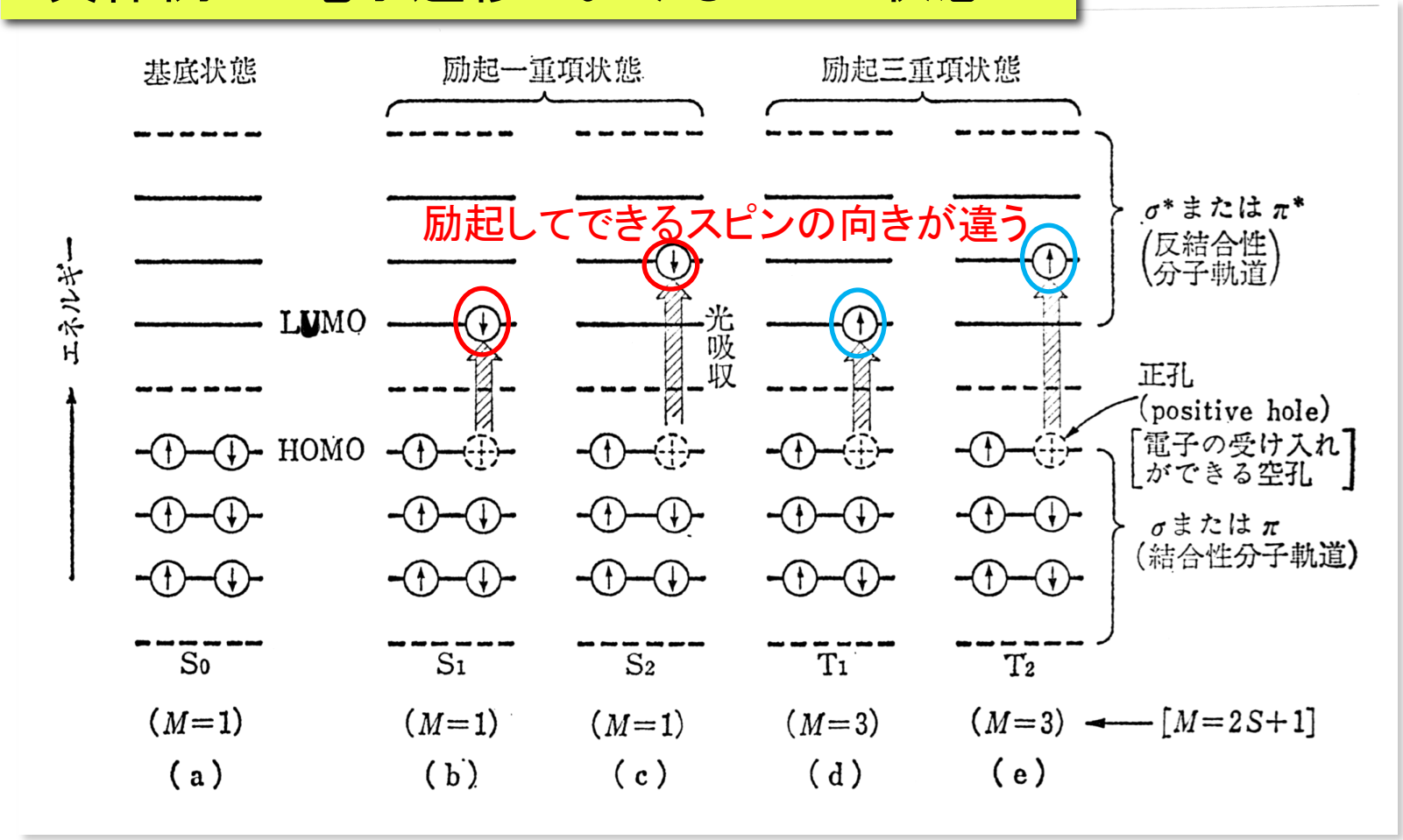
	軌道波動関数	スピン波動関数	全スピン	
$a \neq b$	$\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)$	$\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)$	$\Uparrow\!\Downarrow$ 0	(一重項)
	$\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)$	$\left\{\begin{array}{c}\alpha(1)\alpha(2)\\ \beta(1)\beta(2)\\ \alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)\end{array}\right\}$	$\Uparrow\Uparrow$ 1	(三重項)
$a = b$	$\psi_a(1)\psi_a(2)$	$\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)$	0	(一重項)

スピンがゼロになる状態は1個だけ

スピンが1になる状態は3個ある

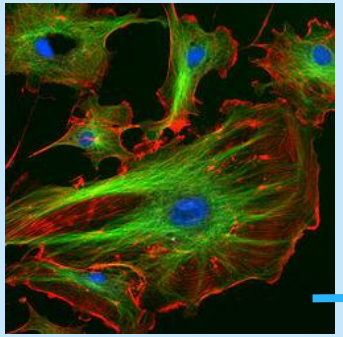
志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

・具体例・・・電子遷移におけるスピン状態

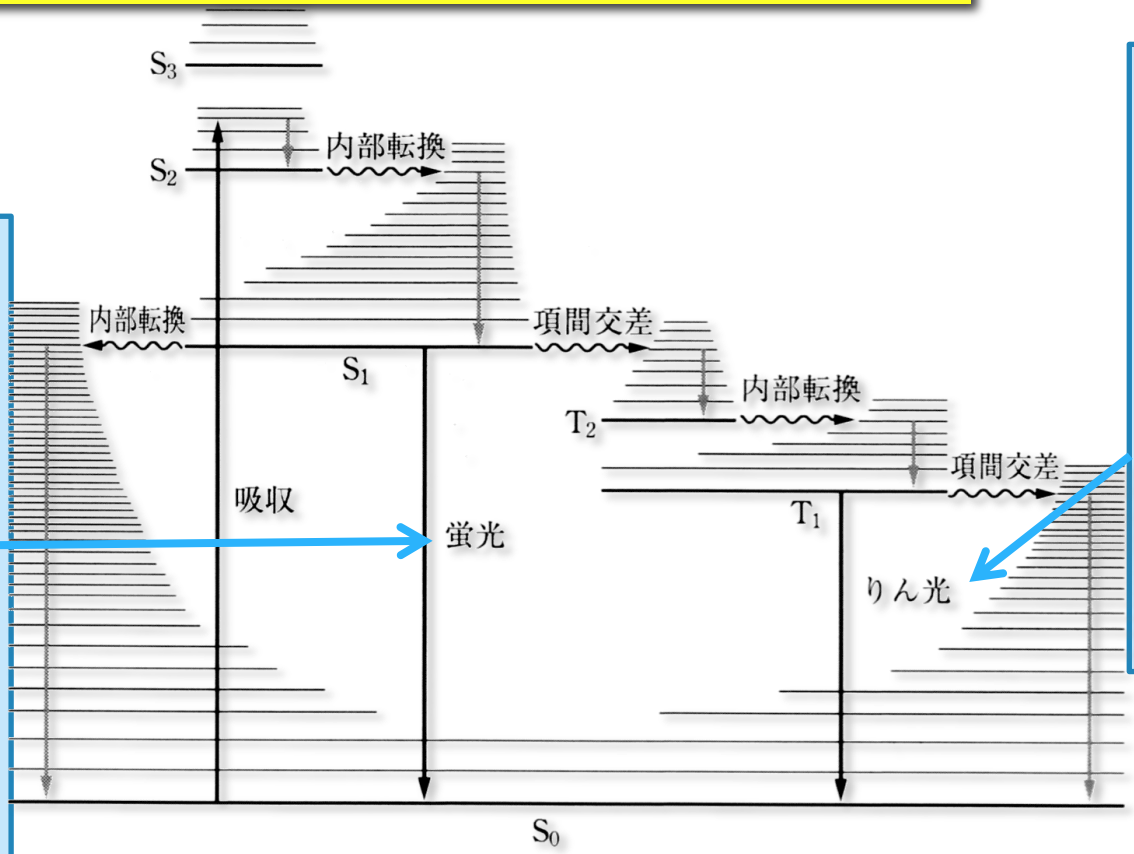


志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

☆具体例･･･分子の光吸収と蛍光



一般には、励起光がなくなると光は弱まる（長寿命蛍光も最近は存在する）



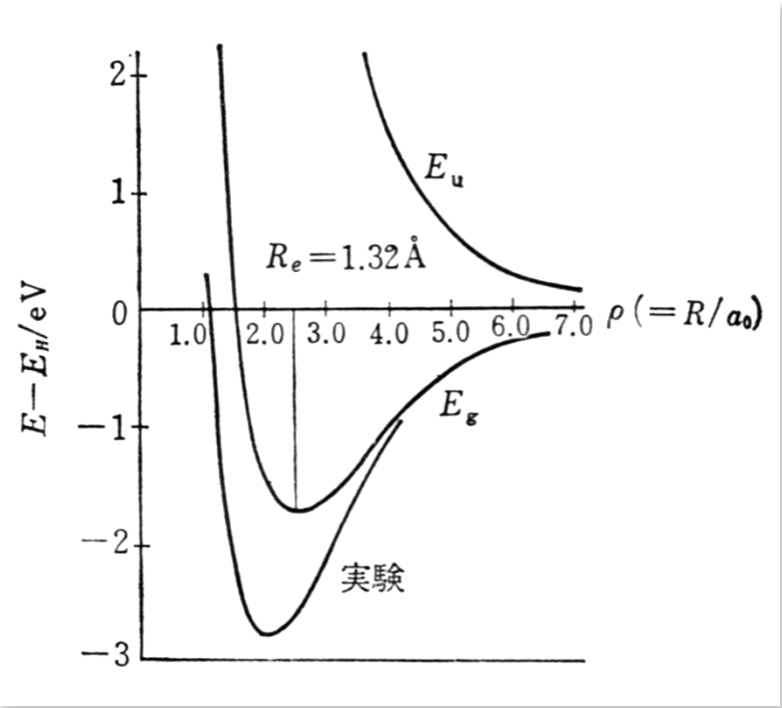
Jabloński diagram による分子の光吸収，発光および緩和過程

励起光がなくなった後も光ってる

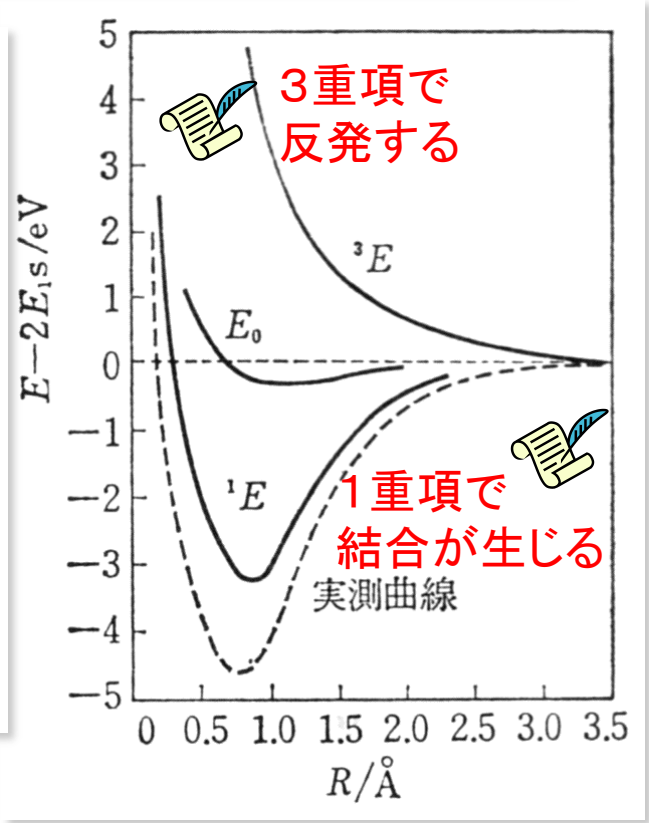
志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

http://ja.wikipedia.org/wiki

☆水素分子イオンのポテンシャルエネルギー曲線



水素分子イオン



水素分子

^{1}E singlet（1重項）

^{3}E triplet（3重項）

E_0 電子の同等性を考慮しない

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－

今回のまとめ

☆ヒュッケル則

非局在化エネルギーが導けた

☆スピンの重要性

スピンの向きが結合を左右することがある

水素分子は、１重項だと結合するけれど、３重項だと結合しない

志　深き人には　いくたびも
あわれみ深く　おくぞ教ふる
－利休百首－