Molecular Structure

担当: 松下祥子

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

11-5
Role of electron spin
スピンの続き

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
−利休百首−

前回

☆ヒュッケル則

非局在化エネルギーが導けた

ヒュッケル近似だと残るβ は全部同じ値になります

☆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

↑この大事なスピンの説明に失敗した

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－利休百首－

復習　関数表示

$\Psi = \underline{h_1}(1)A\underline{(2)} + h_1(2)A(1)$

混成関数　　電子のラベル。

2個あったら、どっちかを1、どっちかを2、と呼んでいる

（本当は電子にはラベルつけられないんだけどね・・・

でもとりあえず複数ある場合こんな感じでね・・・

まぁとにかくそんな感じでね・・・

納得してください・・・）

上手には　数奇と器用と　功つむと

此の三つそろふ　人ぞよくなる

－利休百首－

スピンが生まれた理由・・・角運動量

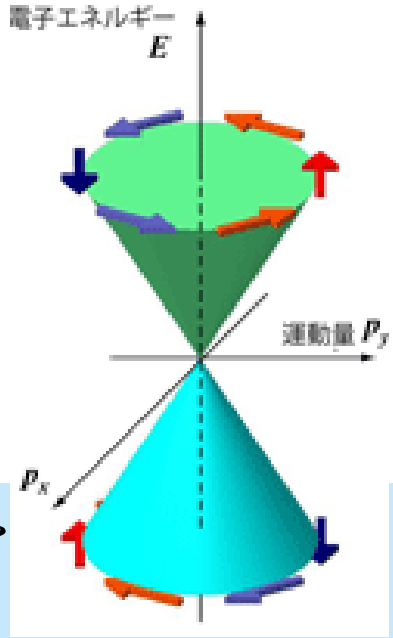
☆パウリの原理 (p.349)

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。

これは、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

2個の電子のラベルを交換するとき、全波動関数は符号を変える（フェルミ粒子）



上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－利休百首－

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

☆2電子のスピン関数(p.350)

ここで説明失敗★

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

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

＜スピン関数　ポイント＞

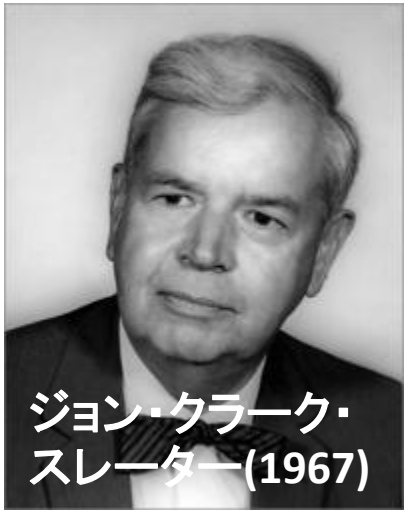
・電子1と電子2の見分けがつかないので、α(1)β(2)とβ(1)α(2)は区別がつかない
（＝α(1)β(2)とβ(1)α(2)が「同じように」生じなくてはいけない）

・区別がつかないのに、入れ替わるとマイナスがつく

そこで・・・

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－利休百首－

スレーター行列式の導入 (p. 351)



2x2のスレーター行列式を使って波動関数を定義する

$$\Psi = \frac{1}{2^{1/2}}\begin{vmatrix}\psi(1)\alpha(1) & \psi(2)\alpha(2)\\ \psi(1)\beta(1) & \underline{\psi(2)\beta(2)}\end{vmatrix}$$

電子2がある波動関数ψにいて、-1/2のスピンをもってる状態

この行列式を展開すると、

$$\Psi = \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}}\left(\psi(1)\alpha(1)\psi(2)\beta(2) - \psi(1)\beta(1)\psi(2)\alpha(2)\right)\cdots①$$

＜演習＞①の電子1と電子2を入れ替えて、ψを計算せよ。

＜答＞$\Psi' = \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}}\left(\psi(2)\alpha(2)\psi(1)\beta(1) - \psi(2)\beta(2)\psi(1)\alpha(1)\right) = -\Psi$

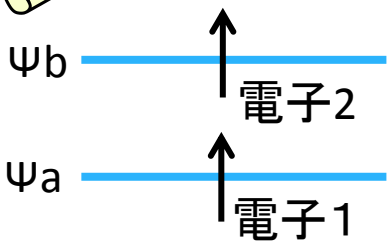
フェルミ粒子の特性を反映した行列になっている！

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
−利休百首−

http://www.aip.org/history/acap/biographies/bio.jsp?slaterj

励起した電子はどうなる？

case1）



スレーター行列は

$$\Psi = \frac{1}{2^{1/2}}\begin{vmatrix} \psi_a(1)\alpha(1) & \psi_a(2)\alpha(2) \\ \psi_b(1)\alpha(1) & \psi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$=\frac{1}{2^{1/2}}(\Psi_a(1)\alpha(1)\Psi_b(2)\alpha(2)-\Psi_a(2)\alpha(2)\Psi_b(1)\alpha(1))$$

$$=\frac{1}{2^{1/2}}\underline{(\Psi_a(1)\Psi_b(2)-\Psi_a(2)\Psi_b(1))}\ \underline{\alpha(1)\alpha(2)}$$

軌道入れ替え反対称　スピン入れ替え対称

ここも説明できたね

$$\boxed{\alpha(1)\alpha(2)}$$

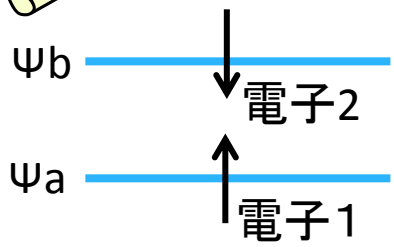
$$\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)$$

$$\boxed{\beta(1)\beta(2)}$$

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

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
−利休百首−

case2）



スレーター行列は

$$\Psi = \frac{1}{2^{1/2}}\begin{vmatrix}\psi_a(1)\alpha(1) & \psi_a(2)\alpha(2)\\ \psi_b(1)\beta(1) & \psi_b(2)\beta(2)\end{vmatrix}$$

$$=\frac{1}{2^{1/2}}(\Psi_a(1)\alpha(1)\Psi_b(2)\beta(2)-\Psi_a(2)\alpha(2)\Psi_b(1)\beta(1))$$

$$=\frac{1}{2^{1/2}}\underbrace{(\Psi_a(1)\Psi_b(2)-\Psi_b(1)\,\Psi_a(2))}_{\text{軌道入れ替え反対称}}\underbrace{(\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1))}_{\text{スピン入れ替え対称}}$$

まとめるとこうだよ

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

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－利休百首－

Molecular Structure

担当： 松下祥子

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

11-6

固体のバンド理論

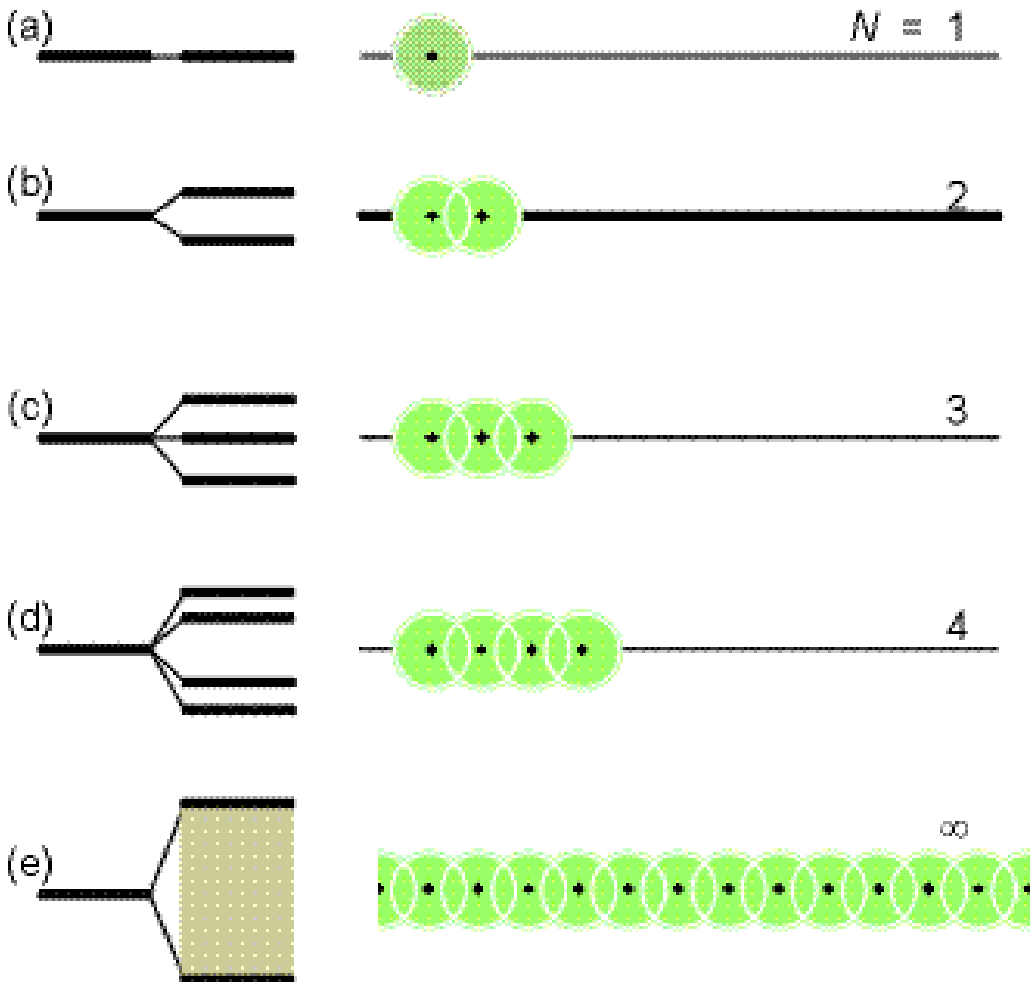
教科書　8版では下巻、6版では上巻

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－利休百首－

バンドの形成 (p.777)

・固体中では、原子が3次元配列をしている

電子数が増えると、対応するエネルギー準位が増える



上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
−利休百首−

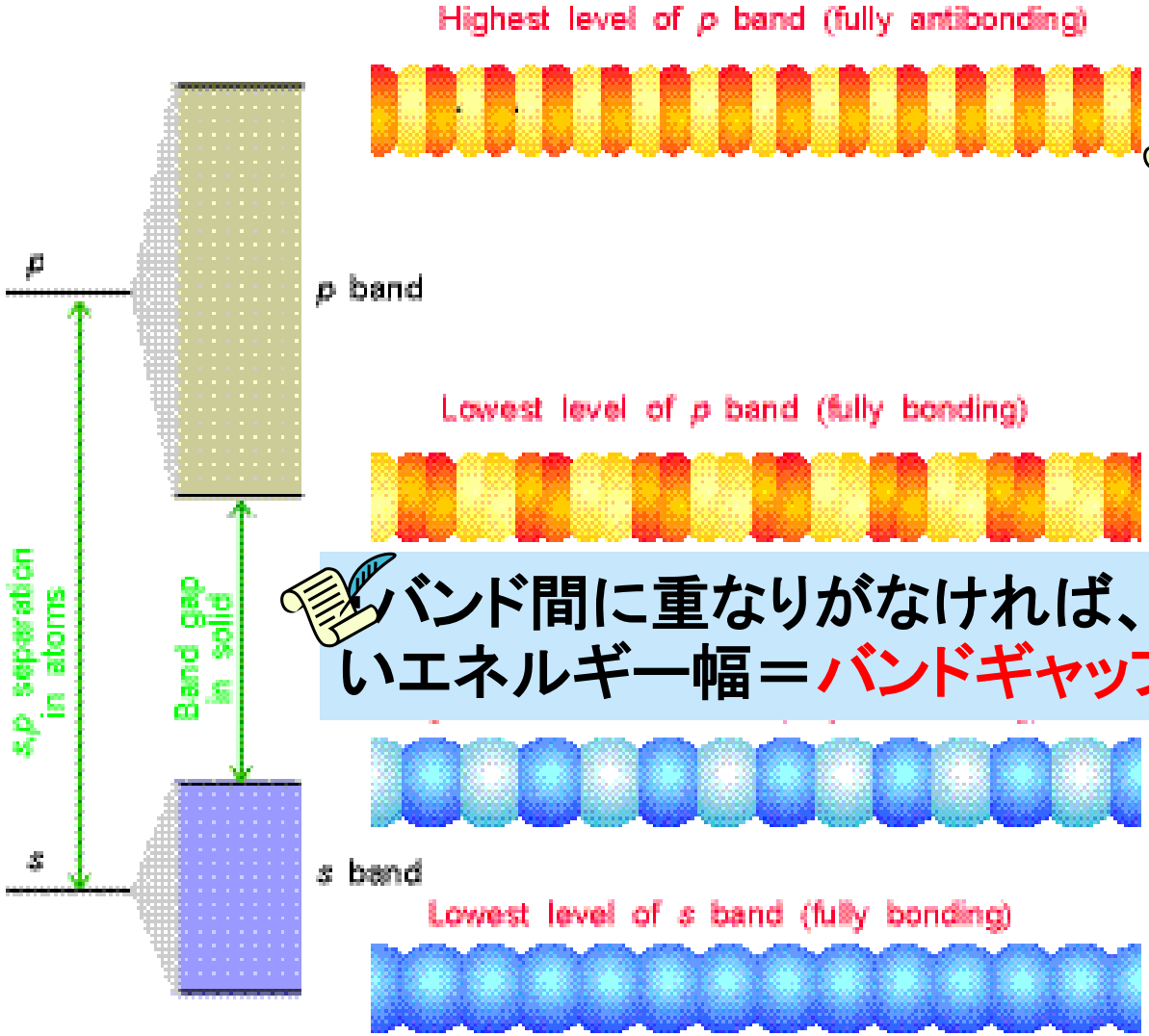
1次元にN個の電子があるときの永年方程式

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

解くと、$E_k = \propto + 2\underline{\beta}\cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right)$ k=1,2,…,N

共鳴積分

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
−利休百首−

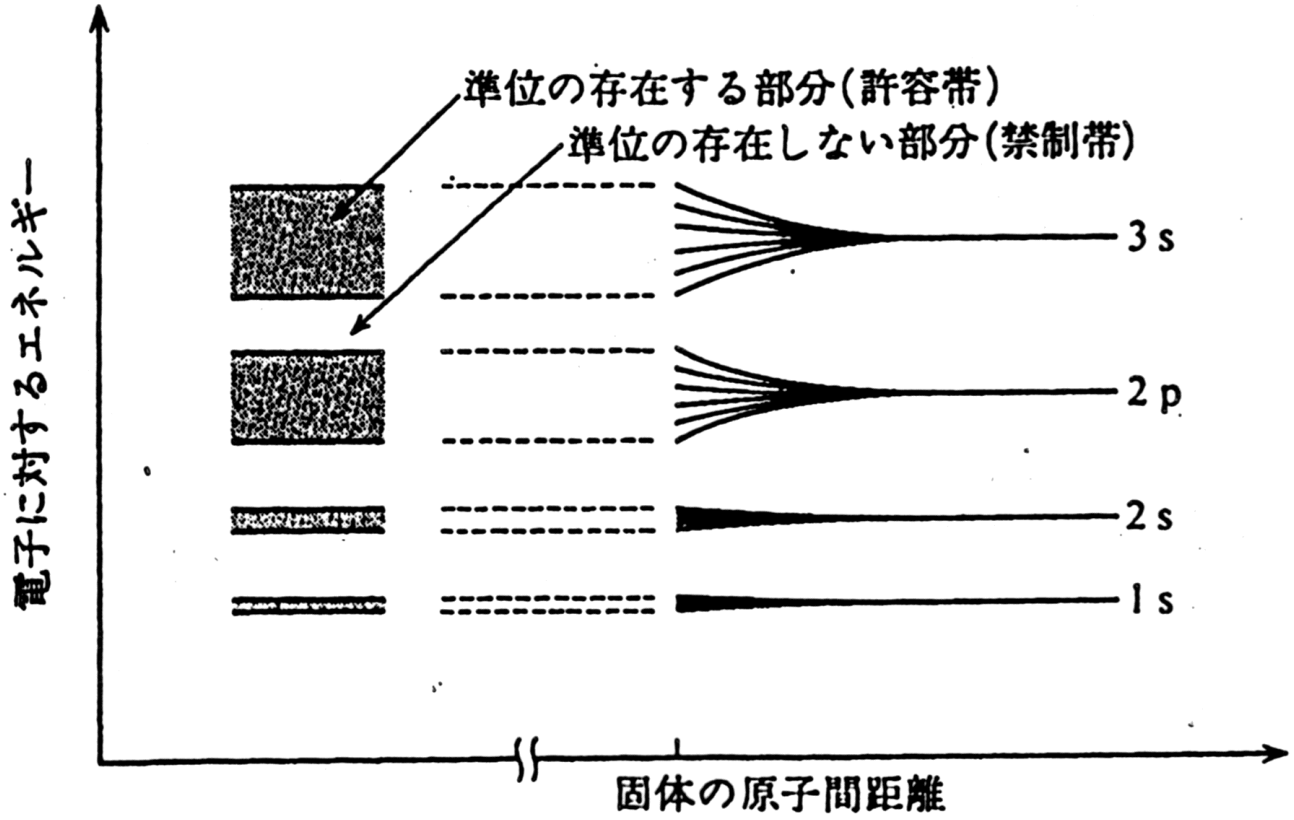


p軌道の重なりによるものをpバンドという

バンド間に重なりがなければ、軌道が存在しないエネルギー幅＝バンドギャップがある

s軌道の重なりによるものをsバンドという

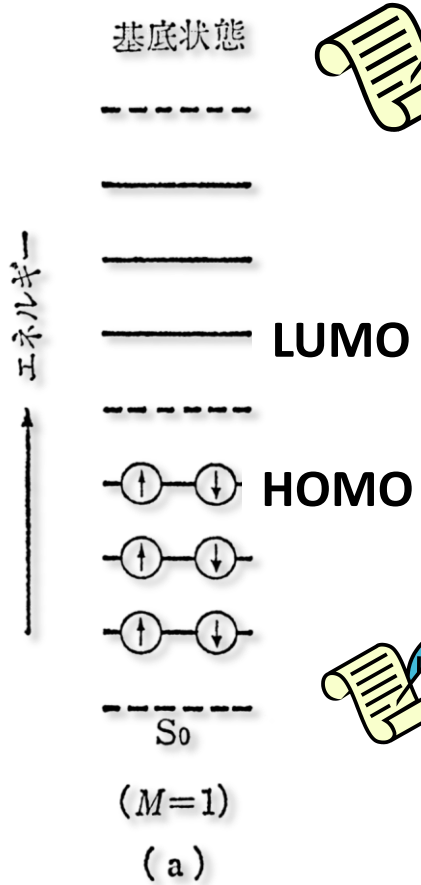
上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－利休百首－



エネルギー帯発生の定性的説明。各原子が十分離れている時は離散的準位となるが，原子間距離が狭くなると，エネルギー準位は帯となる

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－利休百首－

光と電子の関係



★分子について

・電子が埋まっている最高のエネルギー準位・・・

最高被占分子軌道（HOMO）

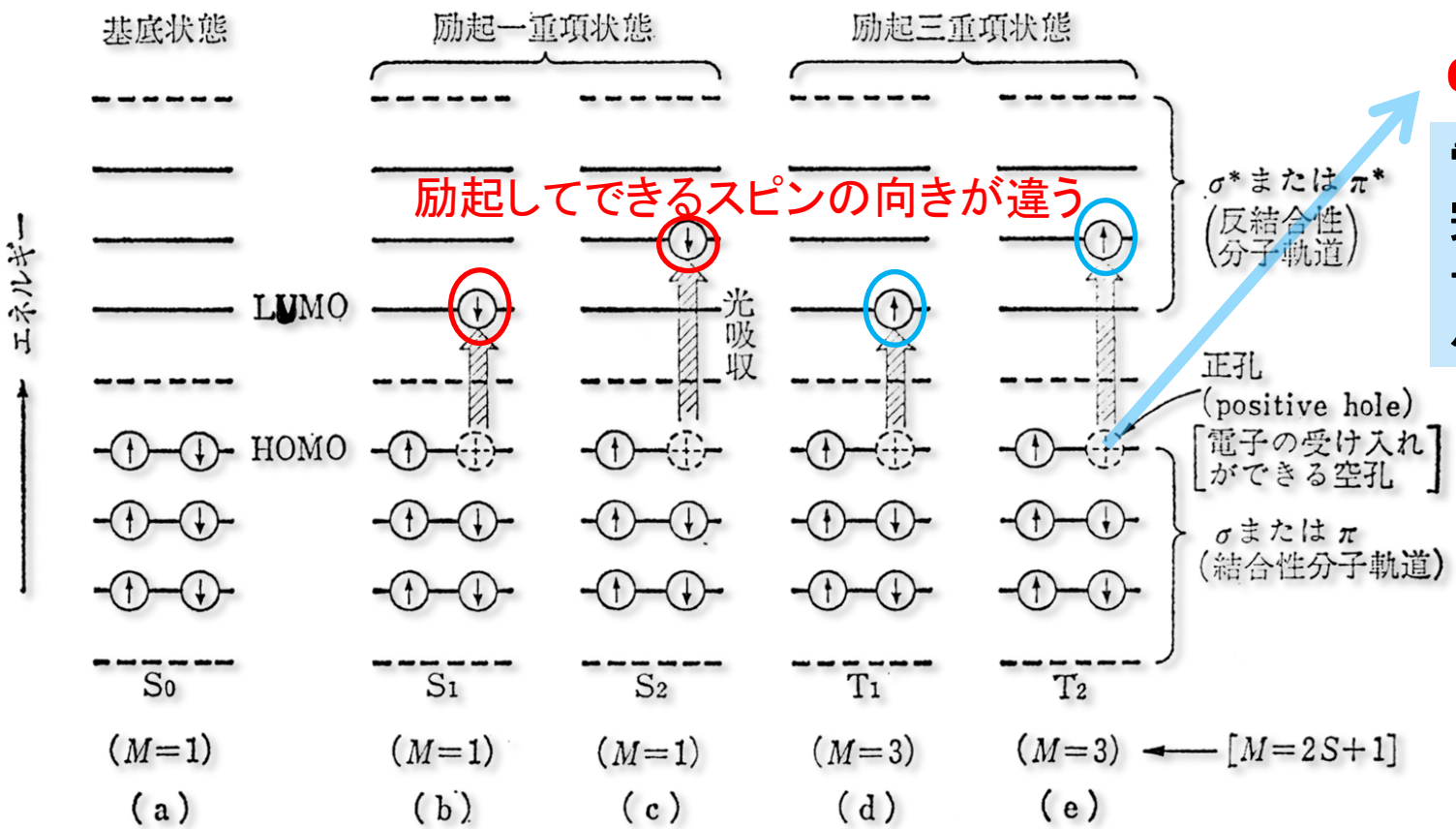
・電子が埋まっていない最低のエネルギー準位・・・

最低空分子軌道（LUMO）

HOMOとLUMOの間のエネルギー以上のエネルギーを熱や光でもらうと、電子はより高いエネルギーの軌道へ「励起」する

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－利休百首－

吸収された光のエネルギーから、励起された軌道のエネルギーが分かる



励起してできるスピンの向きが違う

e-

電子が核から完全に離れる→イオン化エネルギー(p.338)

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－利休百首－

演習

- 学生さんが不思議な材料をつくりました。20 eVの光子を当てたら、9 eVのエネルギーを持つ電子が飛び出してきました。この材料のイオン化エネルギーは何eVでしょう？

- 答え　11 eV

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
−利休百首−

自習

＜光と電子の関係に関して＞

- 教科書p.421 11.10a, 11.10b
- 教科書p.422 11.12

＜ヒュッケル則に関して＞

- 教科書p.421 11.12a, 11.12b, 11.13a
- 教科書p.422 11.13

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
−利休百首−

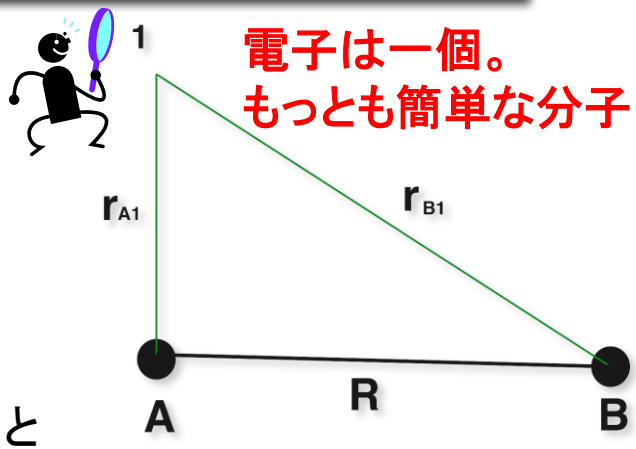
レポート）教科書p.423　問題11.23
H_2^+分子イオンについて、規格化したLCAO-MOを使って、1σ 軌道と1σ *軌道のエネルギーを求めよ。ただし、 試行関数はψ =(1/√2)[ψ 1s(A) +ψ 1s(B)]とし、Hamiltonianには核間の反発の項は入れずに計算し、後ほどつけ加える形で行う。

やり方）

①このイオンに対するハミルトニアンを設定する

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{R}\right)$$

運動エネルギー　　位置エネルギー

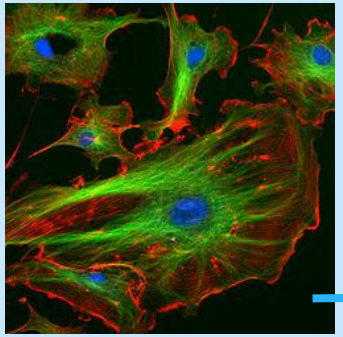


このRの項をハミルトニアン上で無視してよい、ということ

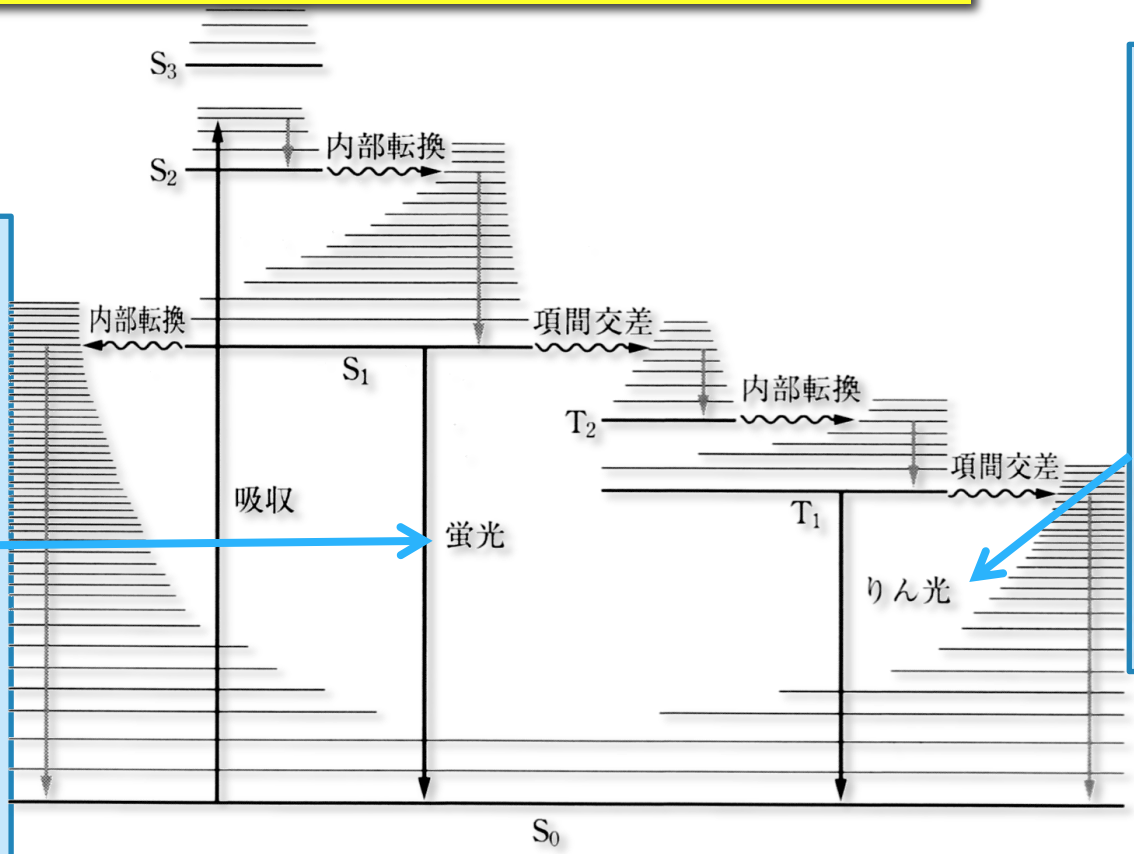
②シュレーディンガー方程式HΨ=EΨに解く。2回目の講義のαとβにHを導入すればよい

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－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

上手には　数奇と器用と　功つむと
此の三つそろふ　人ぞよくなる
－利休百首－

http://ja.wikipedia.org/wiki