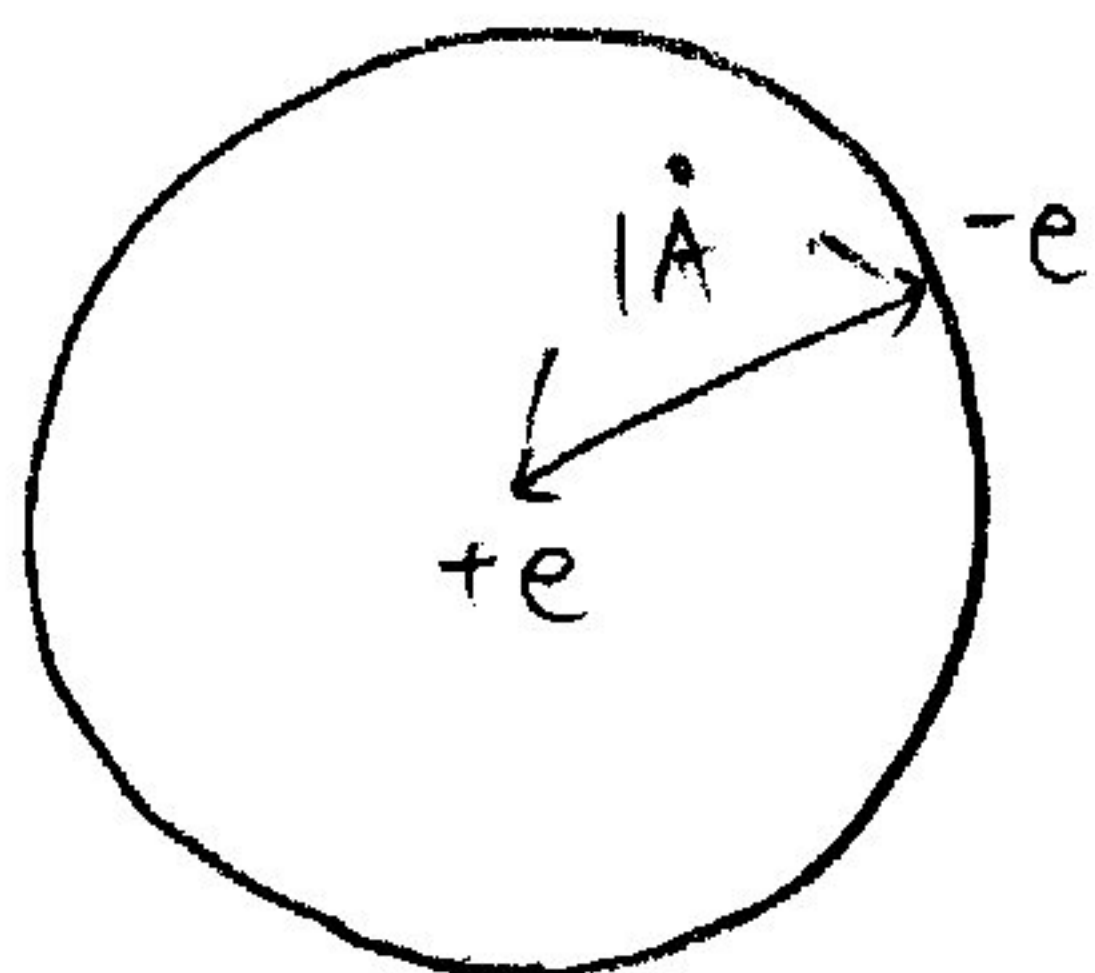


Chapter 1. 原子の電子状態.

§1.1. 原子の構造

- ・ 大きさ 原子: 原子核 $\approx 10^{-10} : 10^{-15}$.
- 質量の比 原子: 原子核 $\approx 1000 : 1$

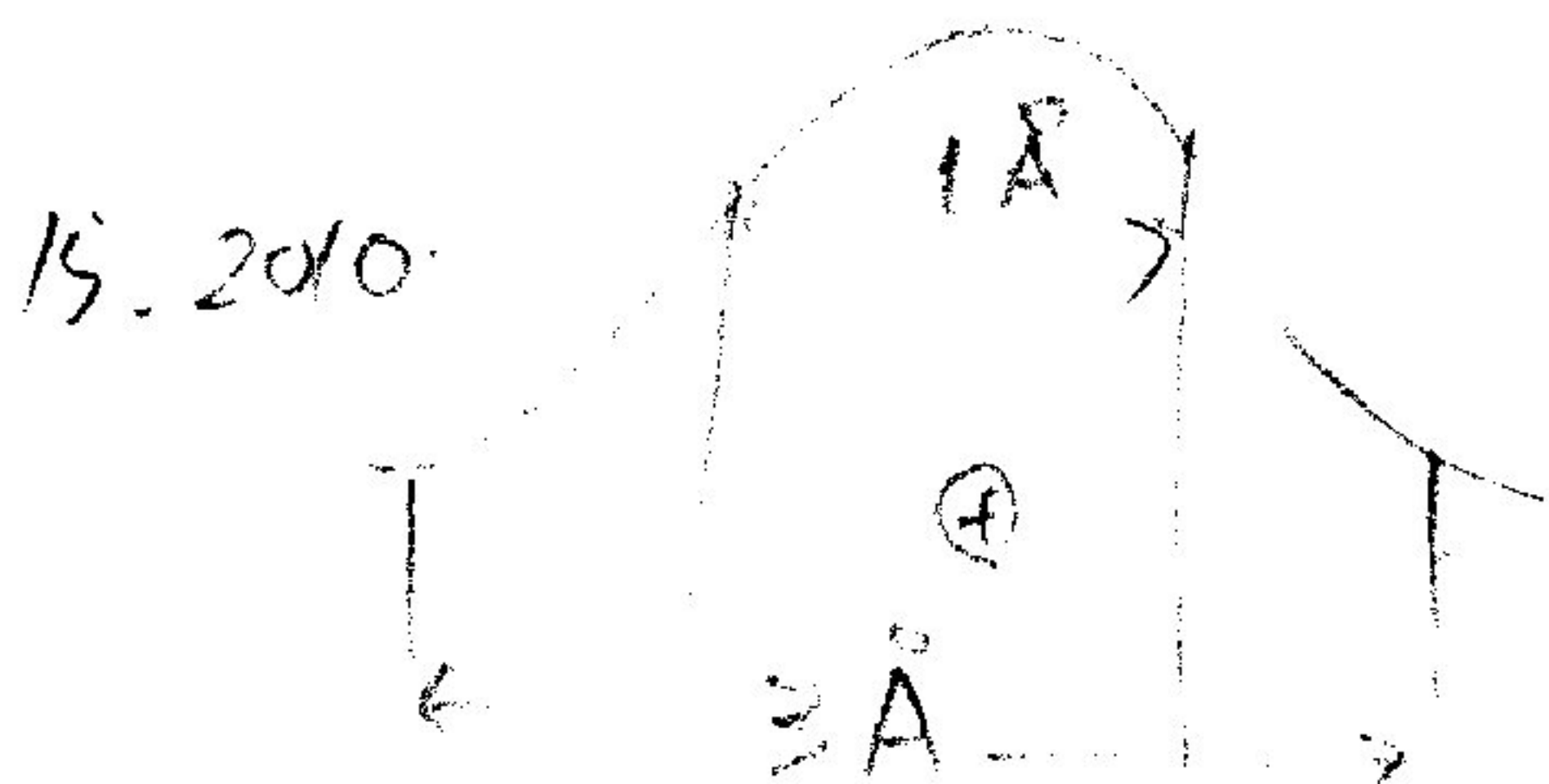


$m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$	
クーロンエネルギー	$-2 \times 10^{-18} \text{ J}$
運動エネルギー	$1 \times 10^{-18} \text{ J}$
速度	10^6 m/s
運動量	$10^{-24} \text{ kg ms}^{-1}$

ド・ブロイの式

$$\lambda = \frac{6 \times 10^{-34}}{10^{-24}} = 6 \times 10^{-10} \text{ m.}$$

↑
惑星モデルでは説明できない。



電子の波束としての広がり $\sim 3 \text{ Å}$

§1.2. 状態の表記法.

確率的に決まる運動状態をどうやって記述するか.

ある人の心理状態

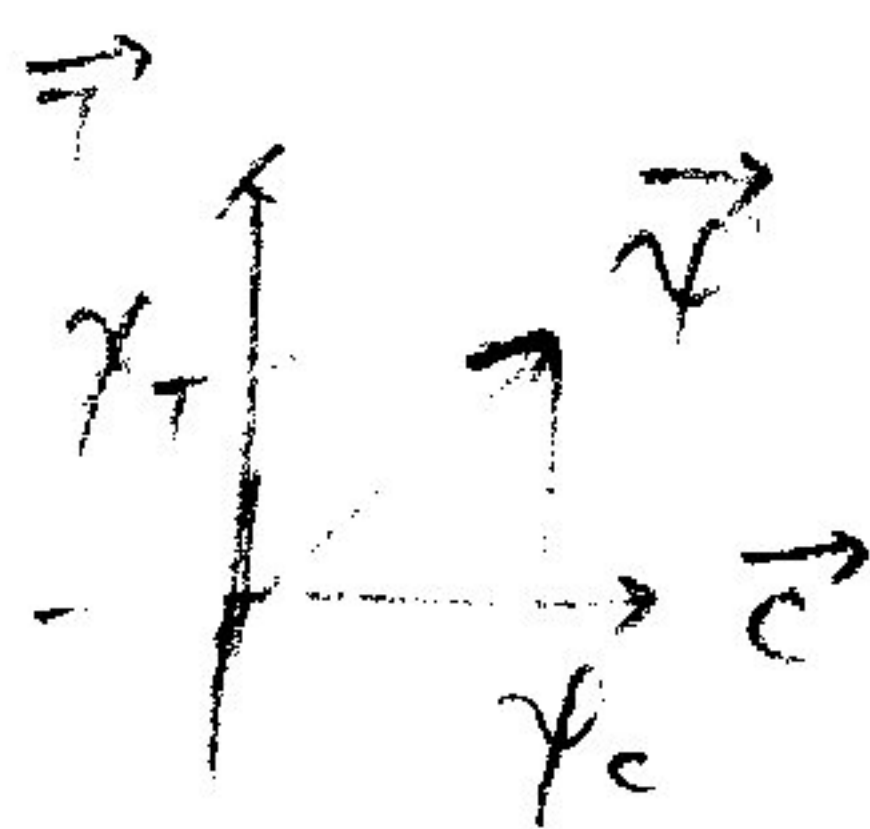
psyche $\rightsquigarrow$ } psychic
(心) psychology

波動関数のこと
state function?

$$\vec{\psi} = \psi_c \vec{c} + \psi_r \vec{r}$$

$\vec{c}$: 必ずコ-ヒーレント $\Rightarrow \vec{\psi} = \vec{c}$

$\vec{r}$: 必ず相系 $\Rightarrow \vec{\psi} = \vec{r}$



$$\vec{\psi} \equiv |\psi\rangle \text{ by Dirac}$$

Apr. 15 2010

$$|\psi\rangle = \psi_c |c\rangle + \psi_T |T\rangle$$

ベクトルの大きさ

$$|\vec{A}|^2 = (\vec{A} \cdot \vec{A})$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = |0\rangle$$

$$(000) = \langle 0 |$$

$$|\psi|^2 = \langle 0 | 0 \rangle$$

$$= (\psi_c \langle c | + \psi_T \langle T |) (\psi_c |c\rangle + \psi_T |T\rangle)$$

$$= \psi_c^2 \langle c | c \rangle + \psi_T^2 \langle T | T \rangle + \psi_c \psi_T \langle c | T \rangle + \psi_T \psi_c \langle T | c \rangle$$

$$= \psi_c^2 + \psi_T^2 + 0 + 0$$

$$= 1 \quad (\text{規格化条件})$$

$$\underline{\psi_c^2} + \underline{\psi_T^2} = 1$$

$$0.64 \quad 0.36$$

$$\psi_c = 0.8, \psi_T = 0.6$$

カフエイン含有量を測る人

オハルター Q

$$Q|c\rangle = g_c |c\rangle \quad \text{定数になる}$$

$$Q|T\rangle = g_T |T\rangle$$

$$Q|\psi\rangle = Q(\psi_c |c\rangle + \psi_T |T\rangle)$$

$$= \psi_c Q|c\rangle + \psi_T Q|T\rangle$$

$$= \psi_c g_c |c\rangle + \psi_T g_T |T\rangle$$

<ψ| との内積をとる

$$\langle \psi | Q | \psi \rangle$$

$$= (\langle \psi_c \langle c | + \psi_T \langle T |) (\psi_c g_c |c\rangle + \psi_T g_T |T\rangle)$$

$$= \psi_c^2 g_c \langle c | c \rangle + \psi_c \psi_T \langle c | T \rangle + \psi_T^2 g_T \langle T | T \rangle$$

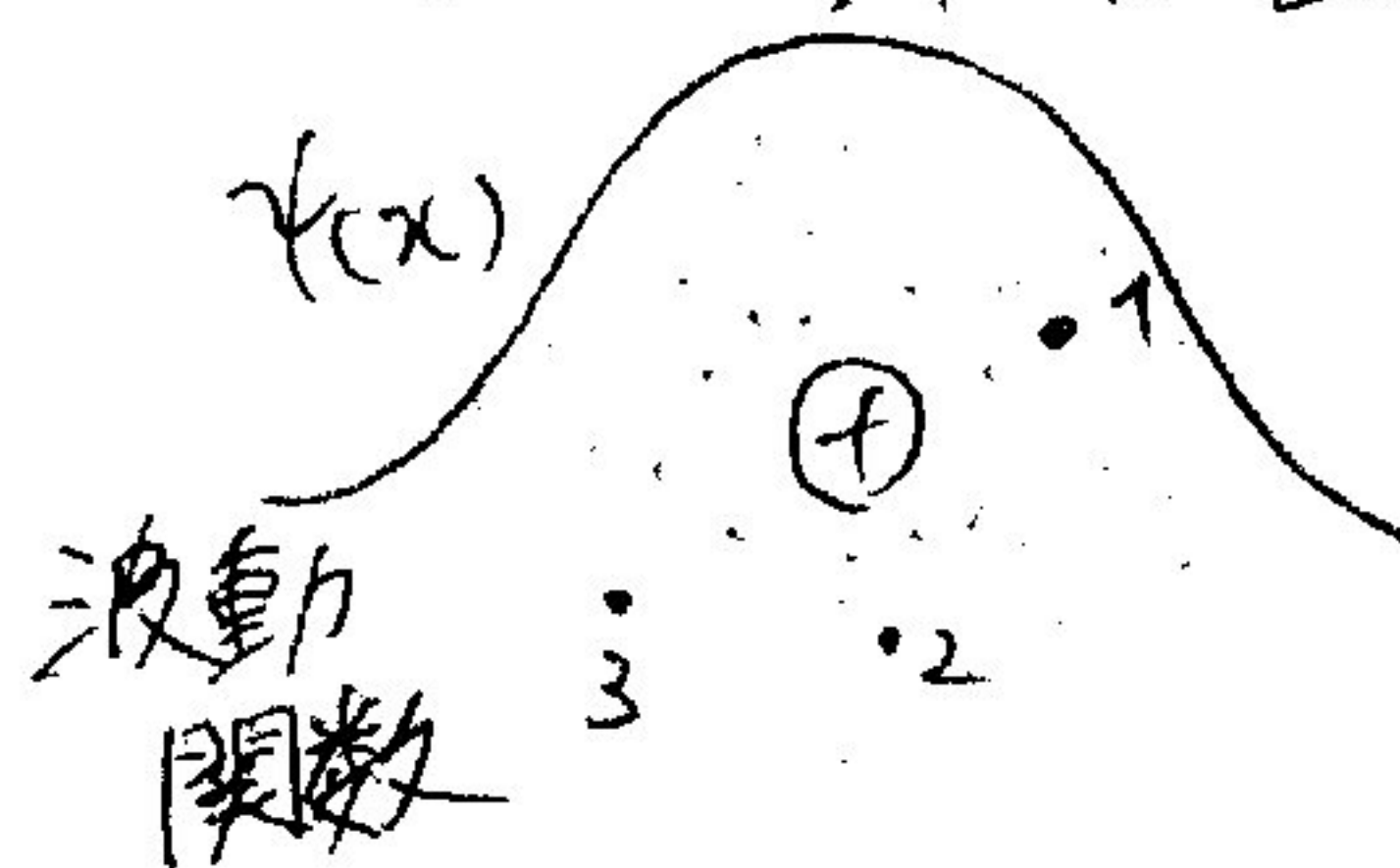
$$+ \psi_T \psi_c g_c \langle T | c \rangle$$

$$= \psi_c^2 g_c \langle c | c \rangle + \psi_T^2 g_T \langle T | T \rangle$$

$$\therefore \langle \psi | Q | \psi \rangle = \underbrace{\psi_c^2}_{\substack{(\psi_c > 0)} \\ \text{確率}}} g_c + \underbrace{\psi_r^2}_{\substack{(\psi_r > 0)} \\ \text{確率}}} g_r$$

⇒ 1個あたりの平均的な力ファイン含有量
(重み付き平均)

確率的に位置が決まる電子



$$|\psi\rangle = \psi_1 |1\rangle + \psi_2 |2\rangle + \psi_3 |3\rangle + \dots$$

↓ 離散的な和から連続的な積分へ

$$\int \psi(x) |x\rangle dx$$

$\psi(x)$: $|x\rangle$ である確率が $|\psi(x)|^2$
 e^- が x で見つかる

エネルギーを測るオペレータ

H (Hamilton: 5/15/16の物理学)

$$H|x\rangle = E(x)|x\rangle$$

$$H|\psi\rangle = H \int \psi(x) |x\rangle dx$$

$$\langle E \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

$$= \left\{ \int \psi(x') |x'\rangle dx' \right\} H \left\{ \int \psi(x) |x\rangle dx \right\}$$

✓ e.f.

✓ e.v.

$$H|x\rangle = E|x\rangle$$

⇒ $|\psi\rangle$ は H の固有状態

⇒ 安定に e^- が存在するのは H の固有状態

⇒ シュレーディンガー $eq.$ の解 $|\psi\rangle$

Apr. 22. 2010.

§1.3. 原子の電子状態.

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = |1s\rangle, |2s\rangle, |2p_x\rangle, \dots$$

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + U(x).$$

$\Rightarrow E, |\psi\rangle$ のセットが得られる.

ex) 水素型原子の場合.

$$\psi(x) = \psi_{n,l,m,s}(x)$$

$$|\psi\rangle = \int \psi(x) |x\rangle dx$$

$$E_{n,l,m,s} = \frac{Z^2}{2} \cdot \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$= -\frac{Z^2}{2} \cdot \frac{\Gamma_h}{n^2} \quad (\Gamma_h = 4.56 \times 10^{-18} \text{ J})$$

$|\psi\rangle$ は電子の運動に関するすべての状態をもつ

○ 軌道角運動量 (l) とその z 成分 (m)

$$L^2|\psi\rangle = l(l+1)|\psi\rangle$$

$$L_z|\psi\rangle = m|\psi\rangle$$

○ スピン (s)

粒子そのものの性質

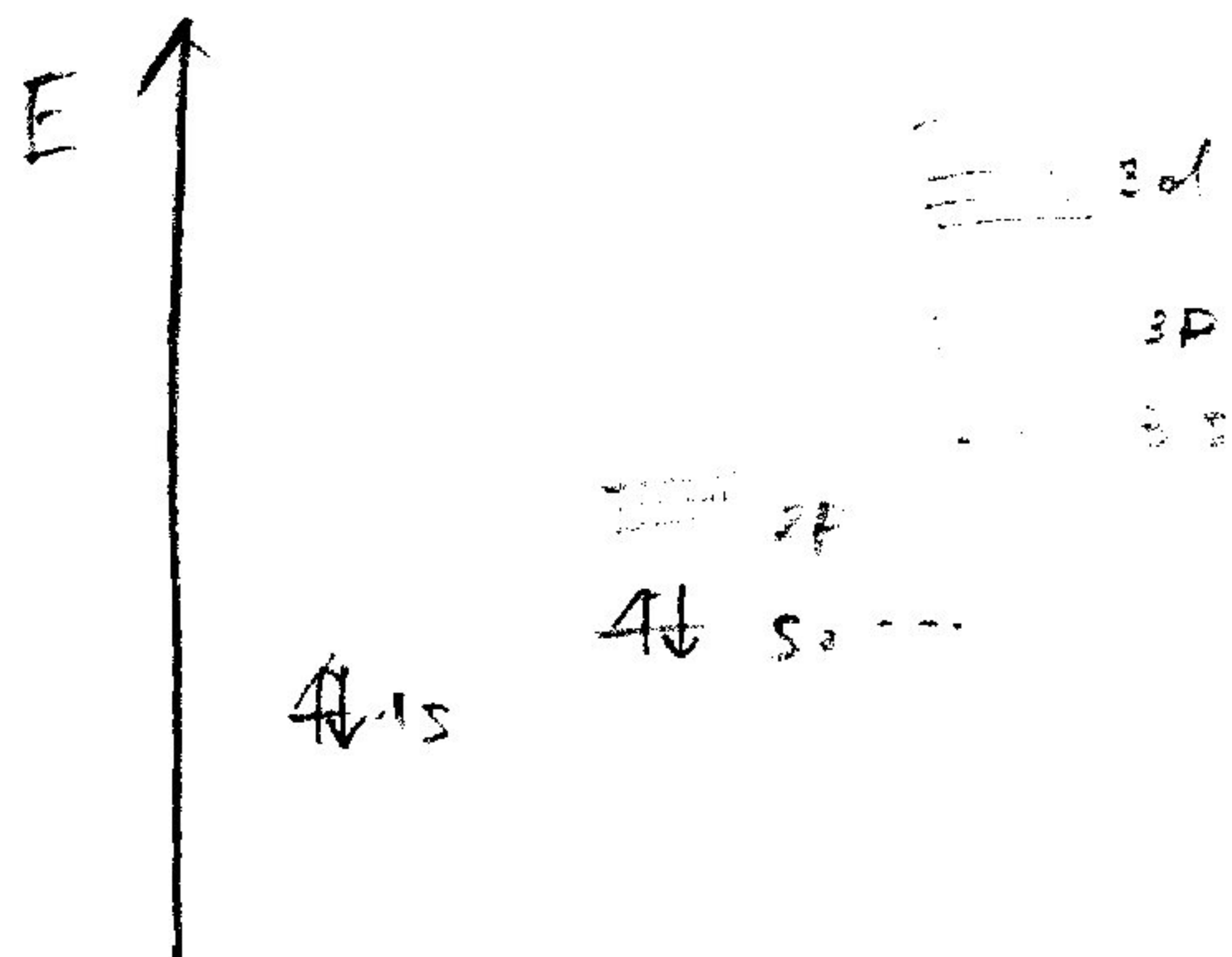
$$S^2|\psi\rangle = s(s+1)|\psi\rangle, \quad S_z|\psi\rangle = s|\psi\rangle$$

電子の場合. $s = \frac{1}{2}, \quad s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

§1.4. エネルギー準位

各電子の運動を表す波動関数は、 H, L^2, L_z^2, S^2, S_z の固有関数。一つの電子はある瞬間では通りの m_l, m_s の組み合わせしかとれない。

⇒ パウリの排他律



パウリの排他律

フントの規則

↓
構成原理

Chapter 2. 分子の構造と電子状態

§ 2.1. 共有結合

○ 内殻電子と価電子

原子核の付近に
収縮

半径 $1 \sim 2 \text{ \AA}$ の範囲に
広がる $\Rightarrow$ 原子の性質を決める。

○ 共有結合の起源

クーロン力説 : $A + B \rightarrow A^+ + B^- \rightarrow A^+B^-$

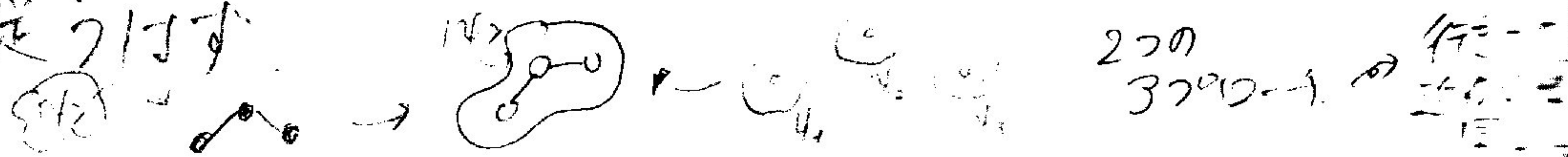
↓

ハ隅説
はちどり

: 各原子は周囲に 8つの電子を
与えようとする。

○ 分子の真の姿に迫る

分子の中の電子の運動もシュレーディンガー方程式に従うはず



分子軌道法

MO法 molecular orbit.

今ではこっちが主流

PCでの解析に向く

原子価結合法

VB法 valence bond

こっちが先に提案された。

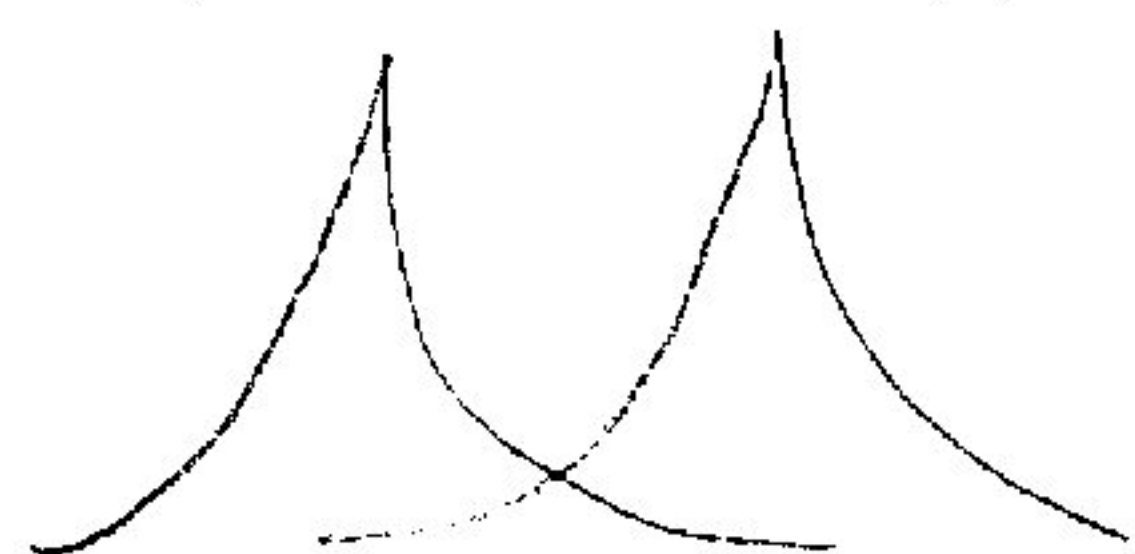
§ 2.2. 原子価結合法と混成軌道



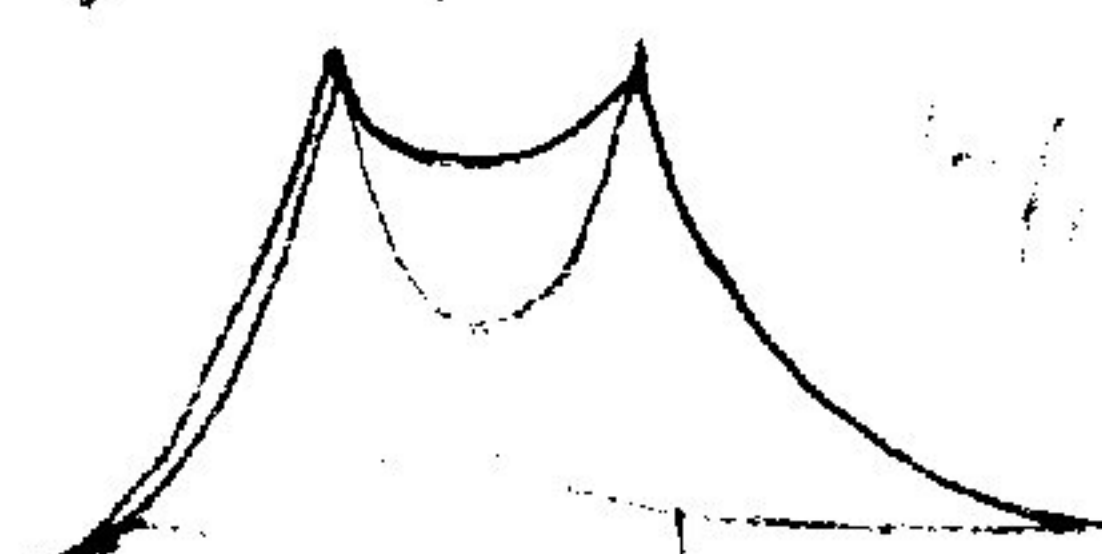
$$|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$$

$$|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle$$

$$|\psi_1(x)\rangle^2, |\psi_2(x)\rangle^2, |\psi_1(x)\rangle^2 + |\psi_2(x)\rangle^2 + 2|\psi_1(x)\psi_2(x)\rangle$$



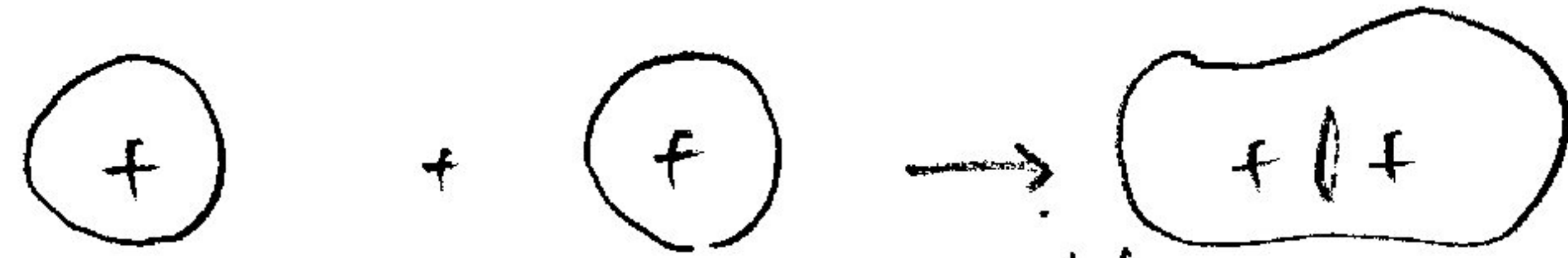
$\rightarrow$



$$|\psi_1(x) + \psi_2(x)|^2$$

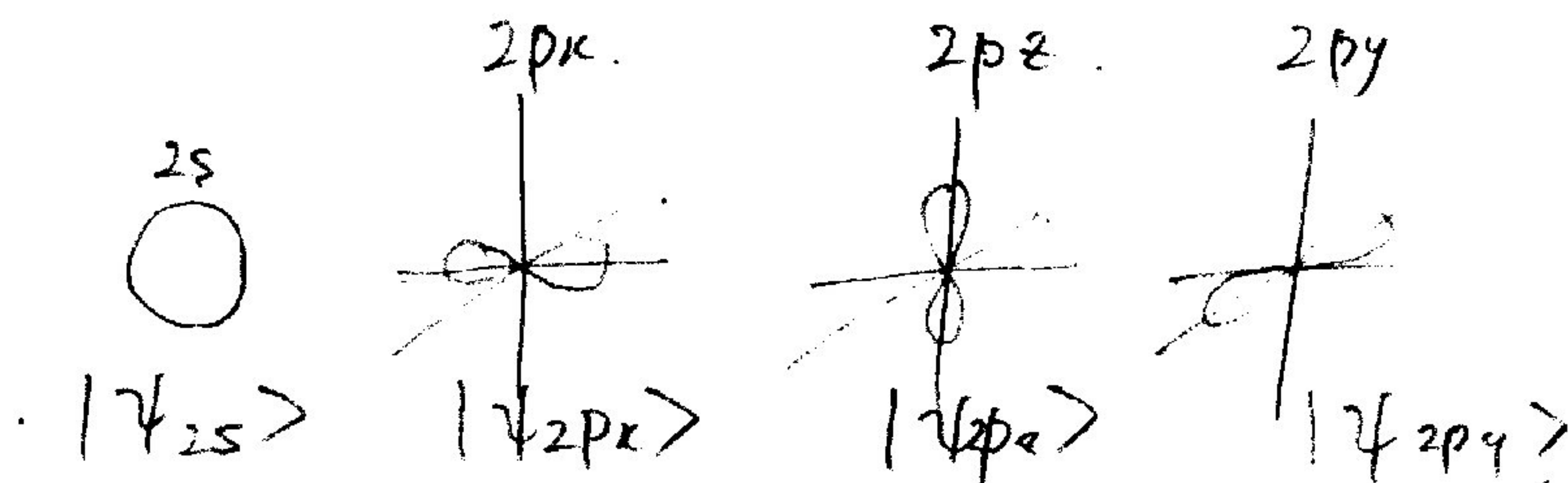
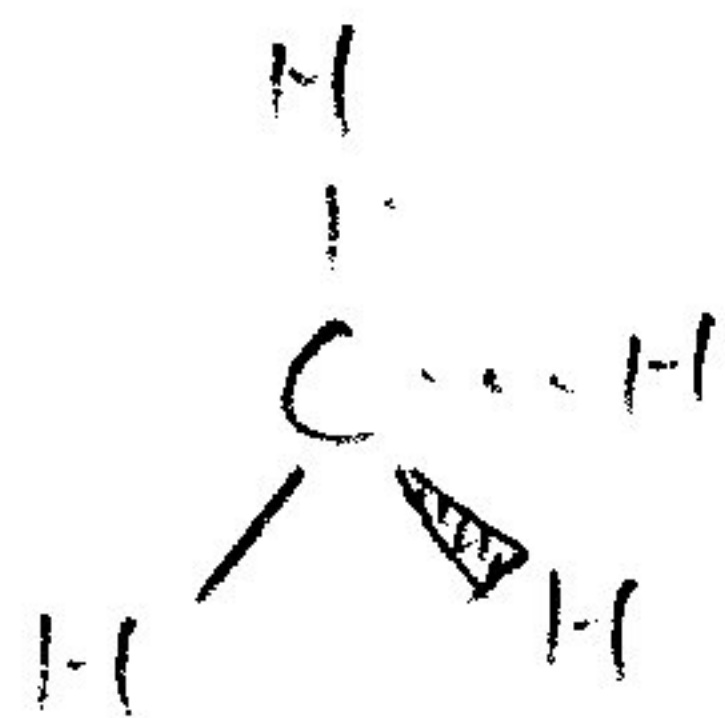
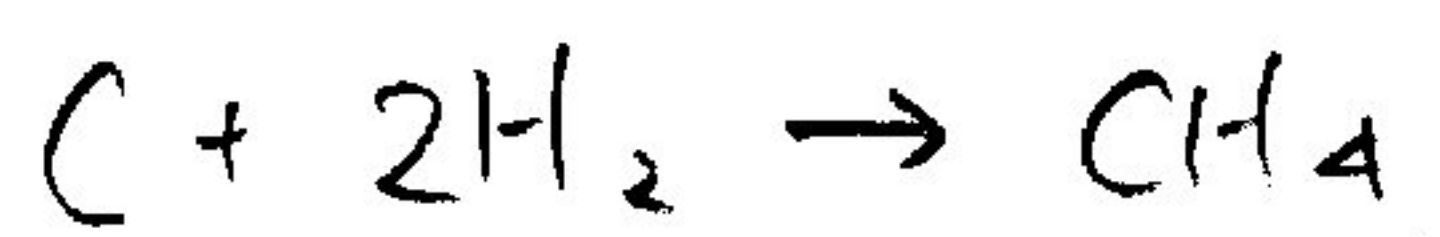
May 6 2010

原子価結合法

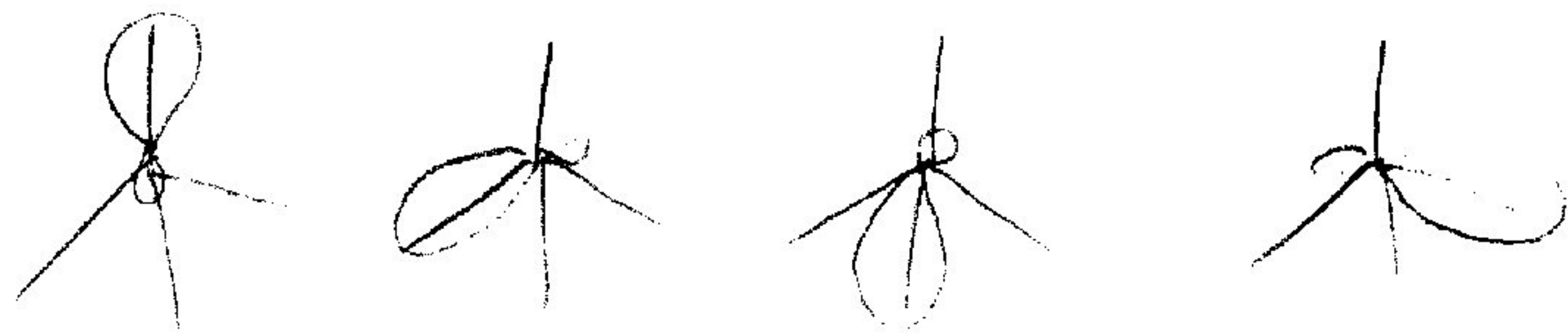


$$|\psi_{1s}(1)\rangle |\psi_{1s}(2)\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_{1s}(1)\rangle + |\psi_{1s}(2)\rangle \}$$

$$2 \times \langle \rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \psi_{1s}(1) | \psi_{1s}(1) \rangle + \dots + 2 \langle \psi_{1s}(1) | \psi_{1s}(2) \rangle + \dots \}$$



$$|\psi_{sp^3}^I\rangle = \frac{1}{2} \{ |\psi_{2s}\rangle + |\psi_{2px}\rangle + \dots \}$$

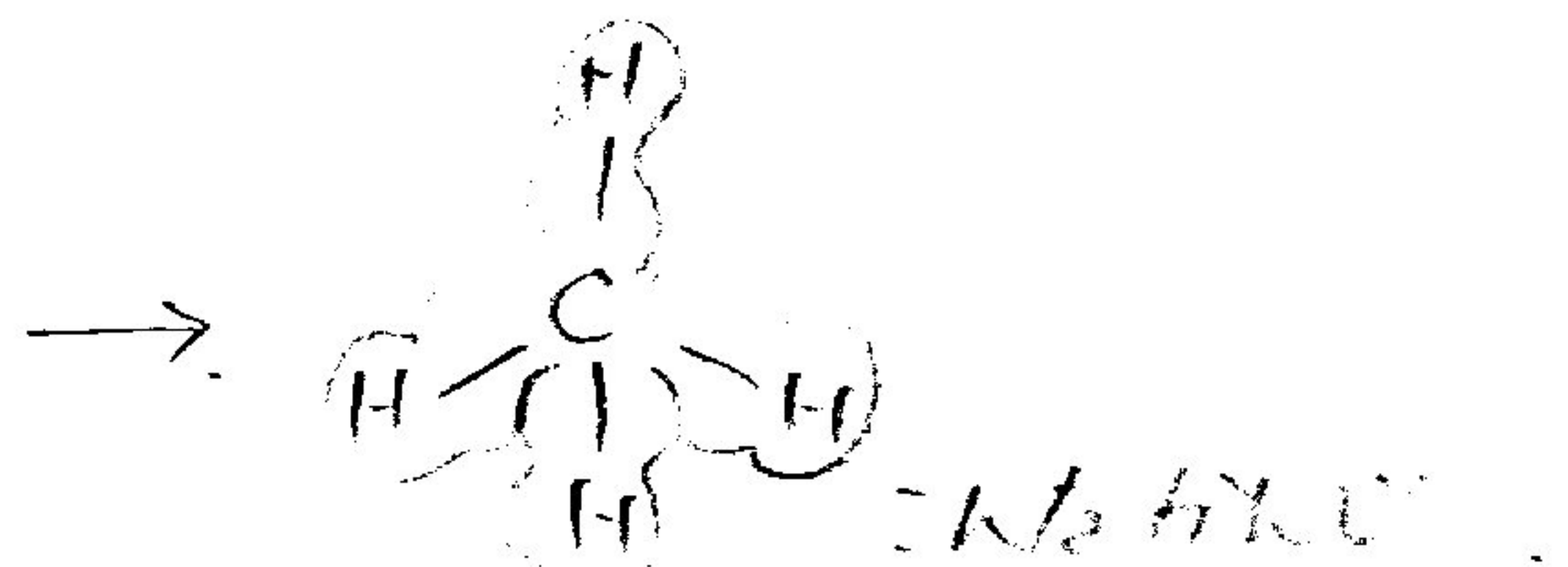
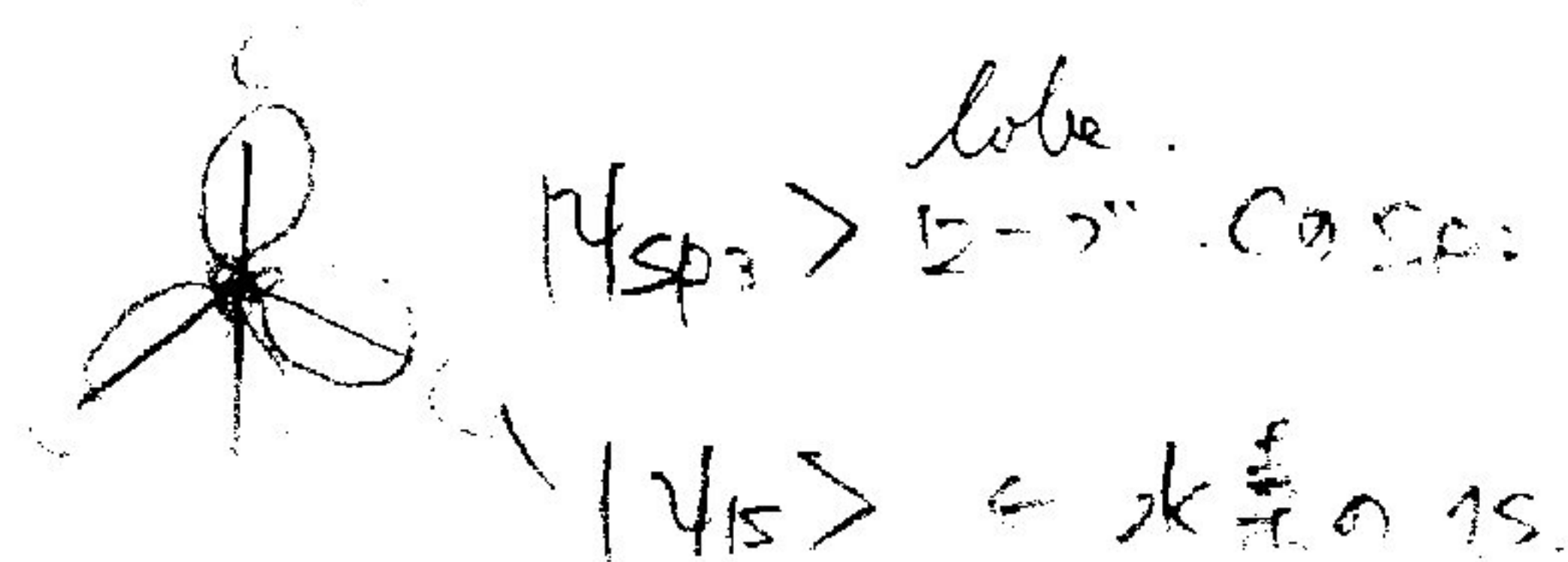


← 空間的に互に
垂直になっているため
4つのsp3軌道は互に
垂直になる。

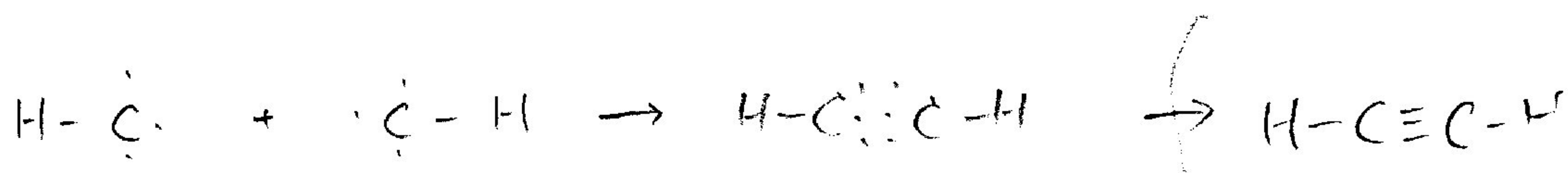
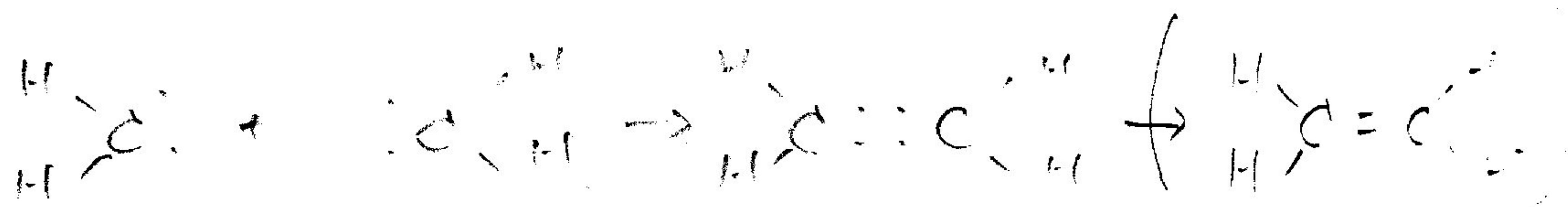
$$\langle \psi_{sp^3}^x | \psi_{sp^3}^y \rangle = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_p \equiv \\ \alpha_s \equiv \end{array} \right\} \equiv \text{混成}$$

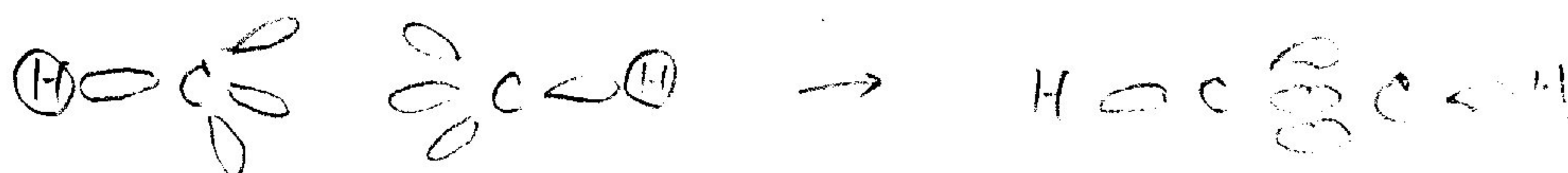
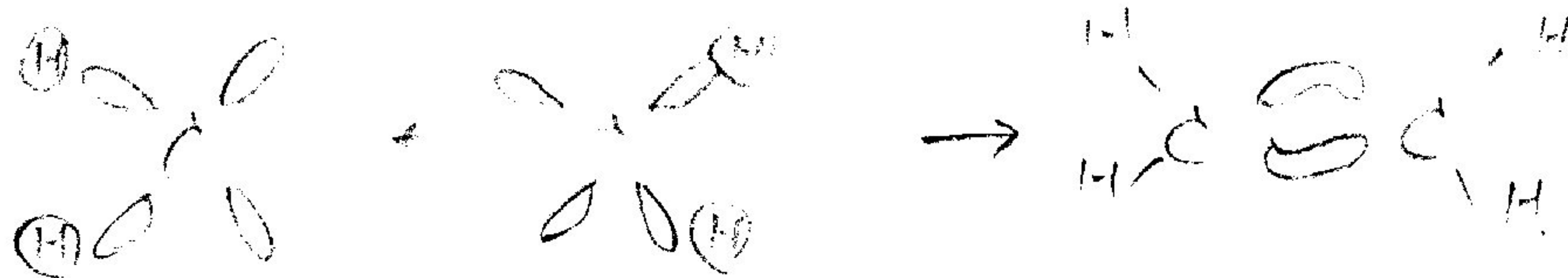
$$\langle \psi_{sp^3}^x | H | \psi_{sp^3}^x \rangle = \frac{\alpha_s + 3\alpha_p}{4}$$



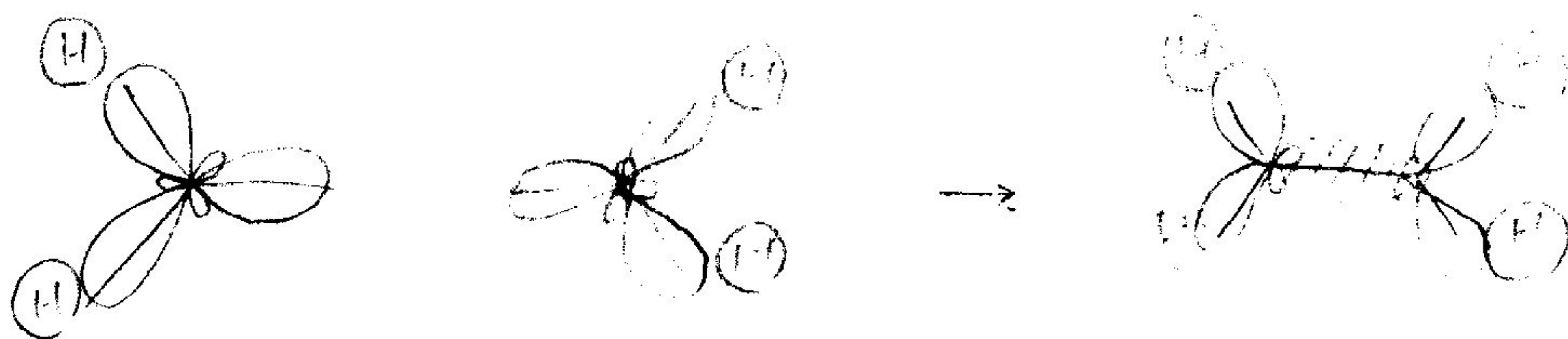
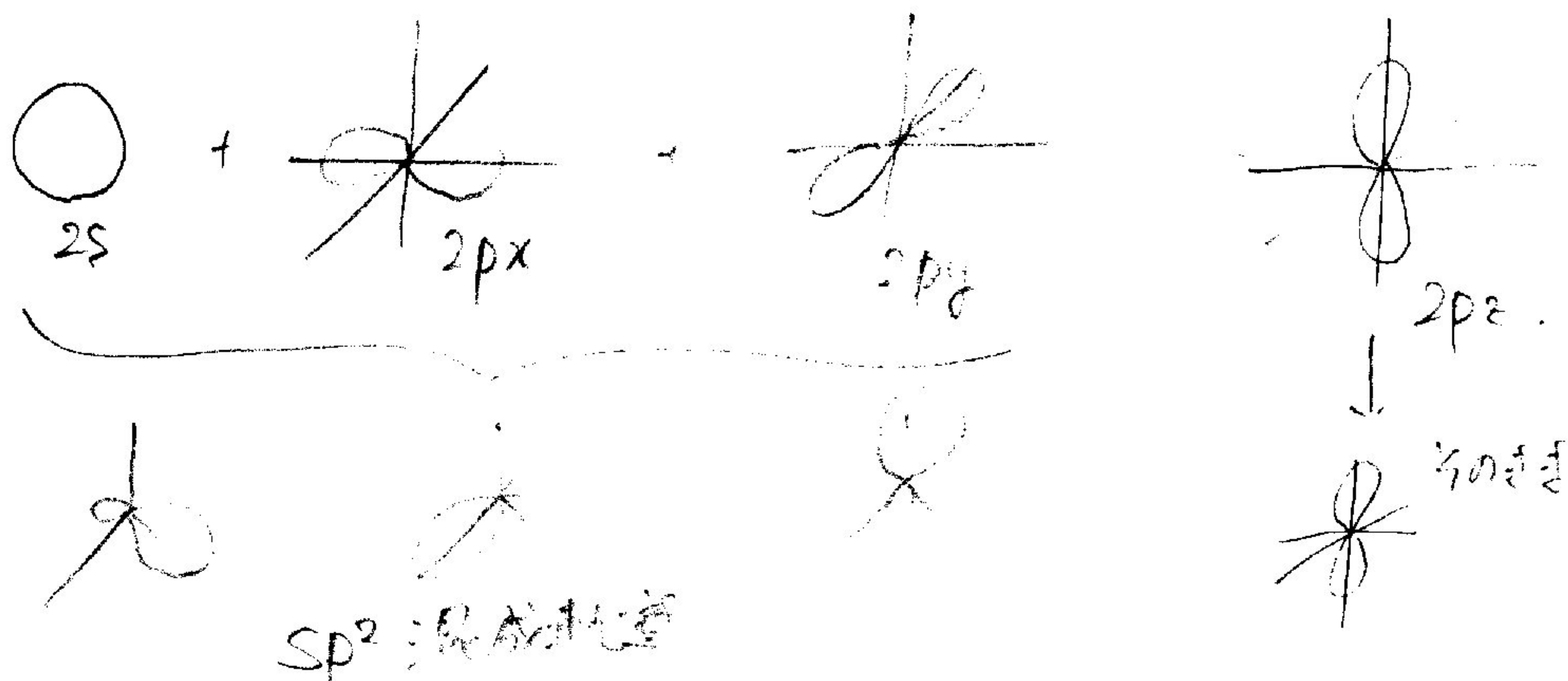
0. 多重結合



sp³ 混成軌道による解釈



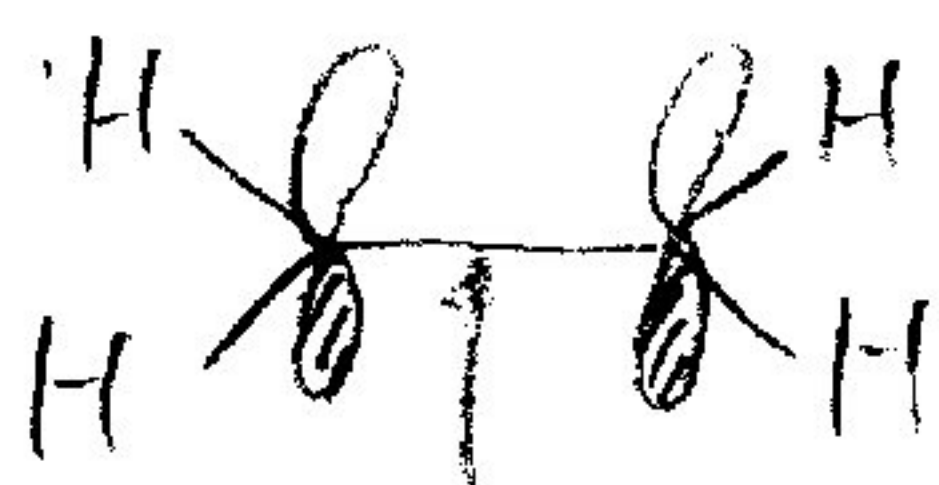
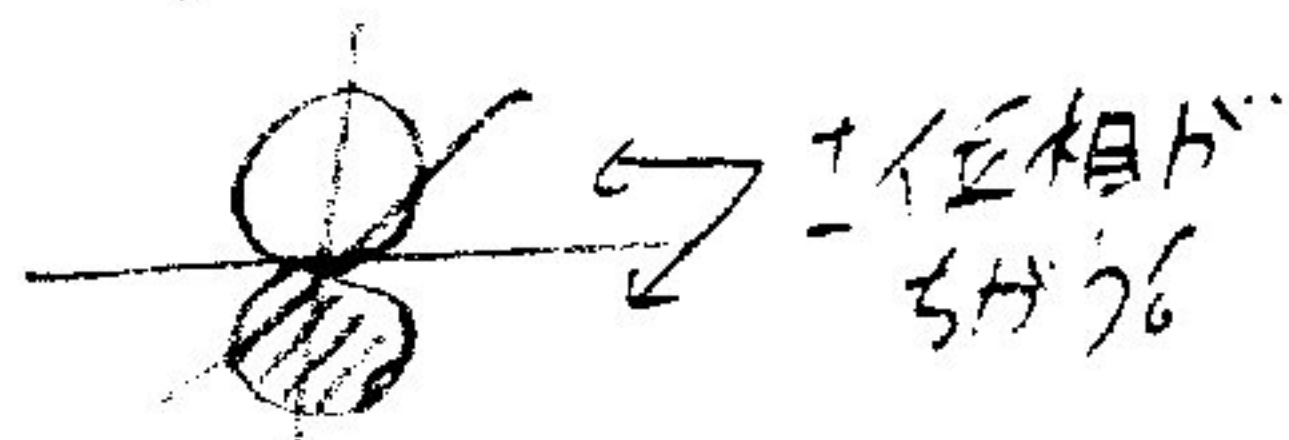
(↑ 実際には測定値でい？ 値とちがふ (角度が) 誤差といはう
 ができるが。



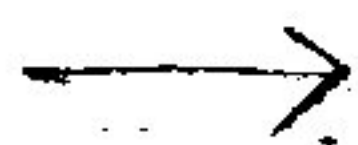


$\sigma \rightarrow s$ s軌道と結合する (←軌道が無い)

$\pi \rightarrow p$ p軌道と結合する



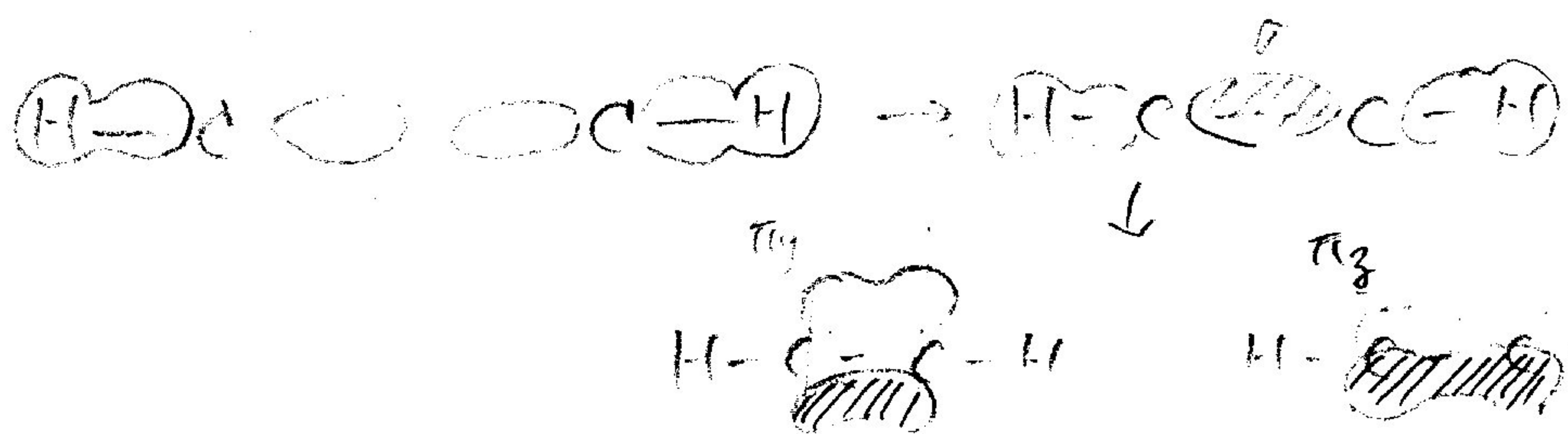
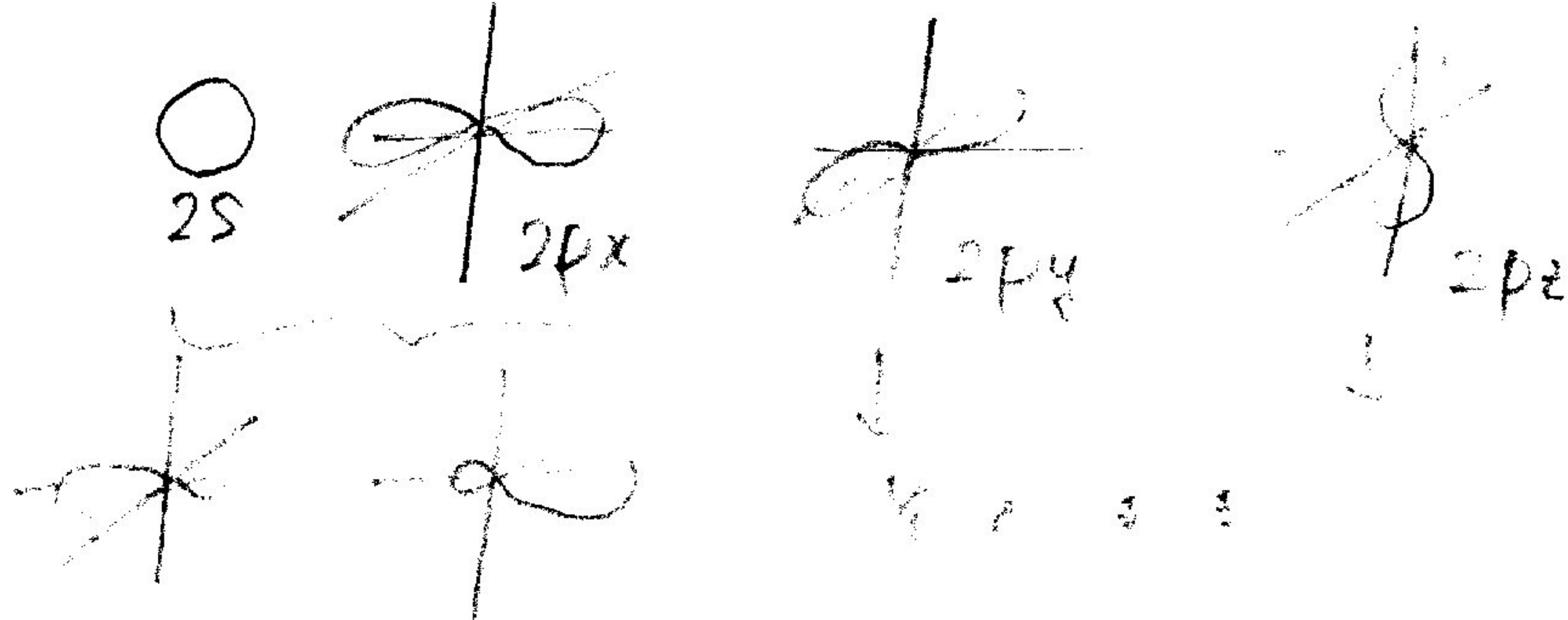
σ 結合



π 結合

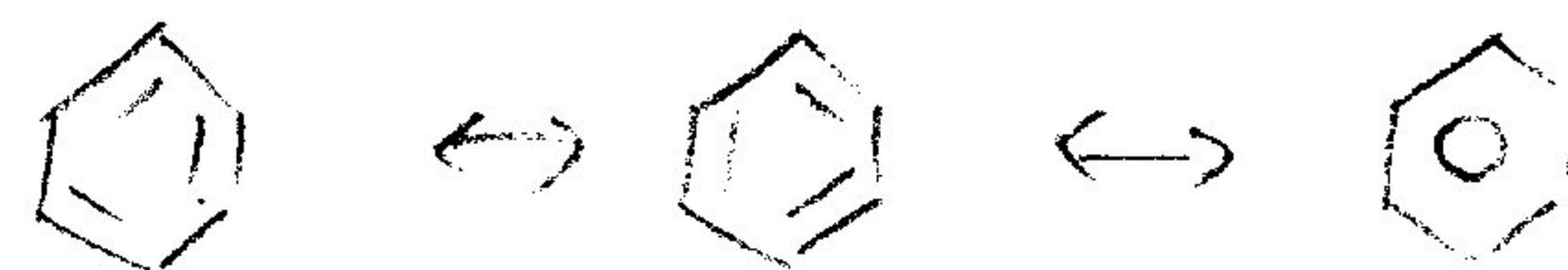
←位相が合う!

o sp 混成.



④ 分子の形が軌道をつくり直している。
(観測したことを説明する手段である。本質に近づける...)

o 芳香族化合物

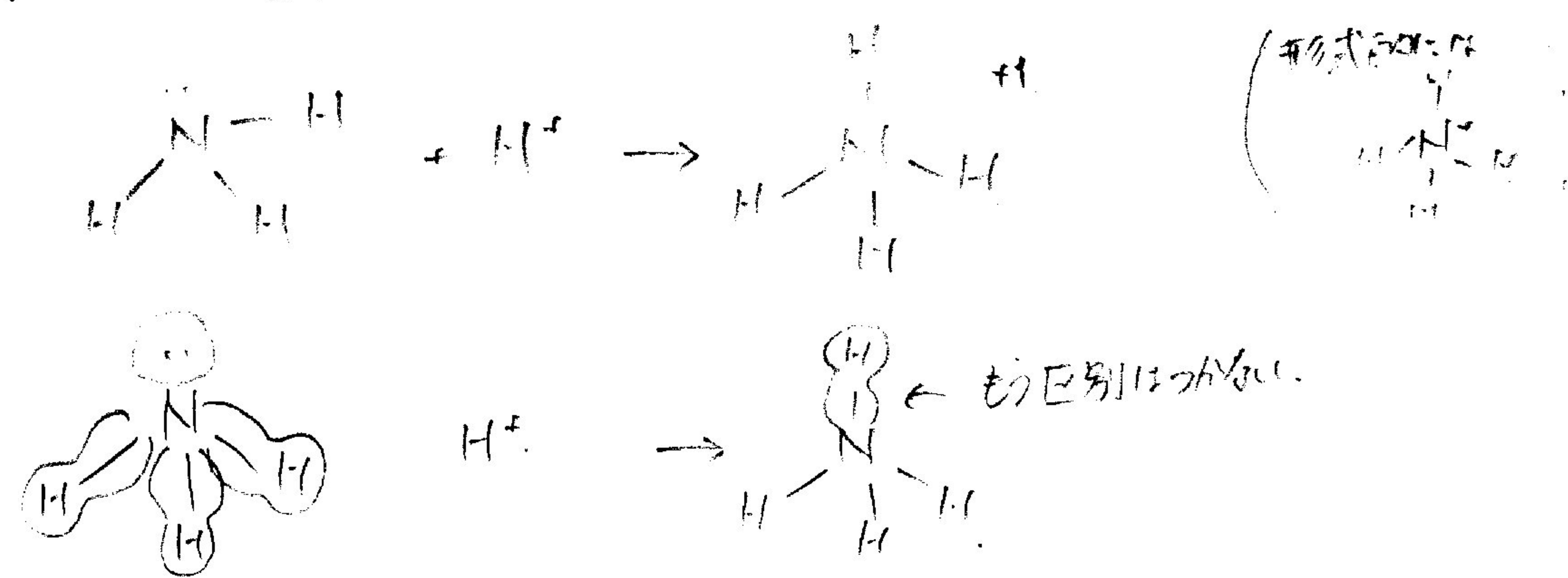


← 全てのCがsp²混成している。

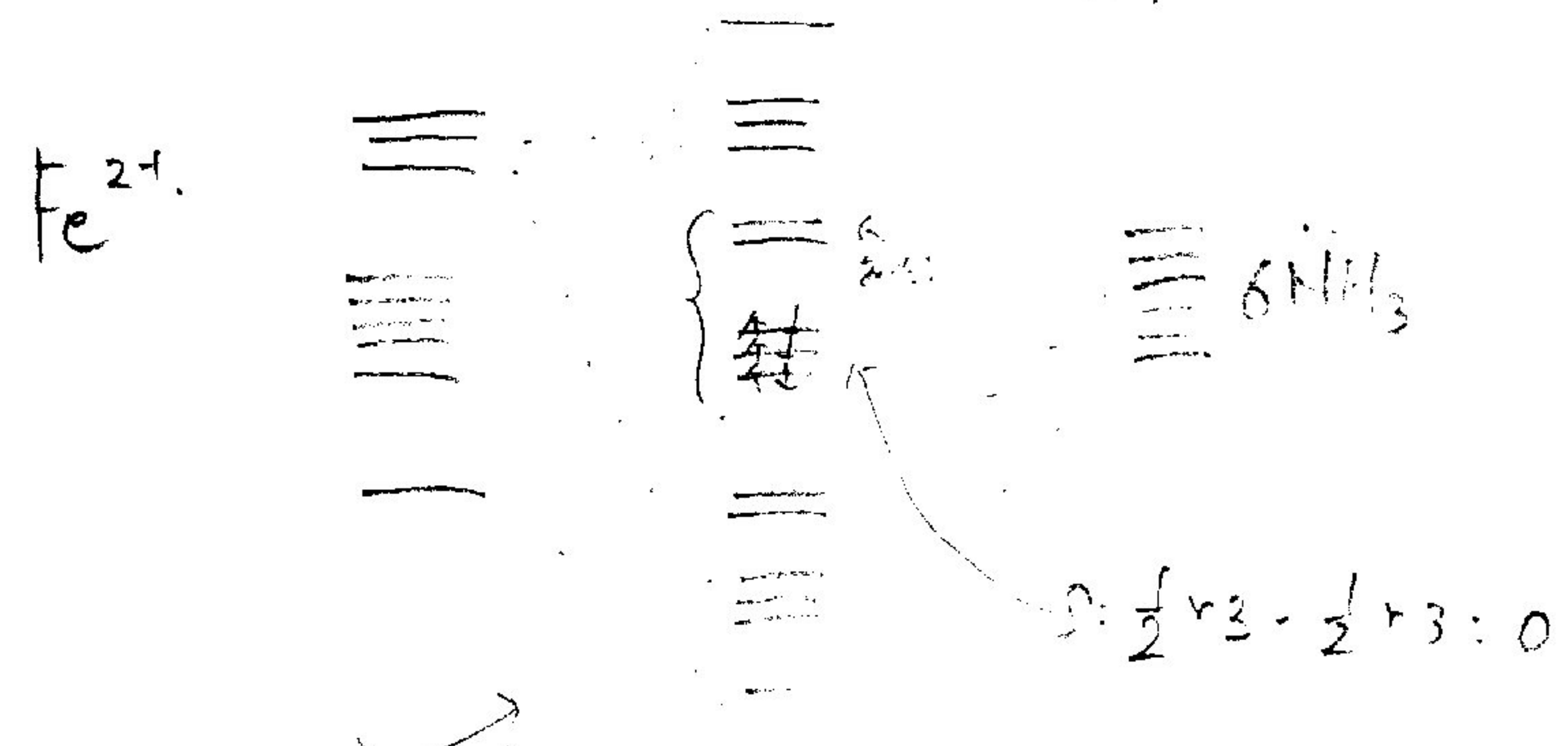
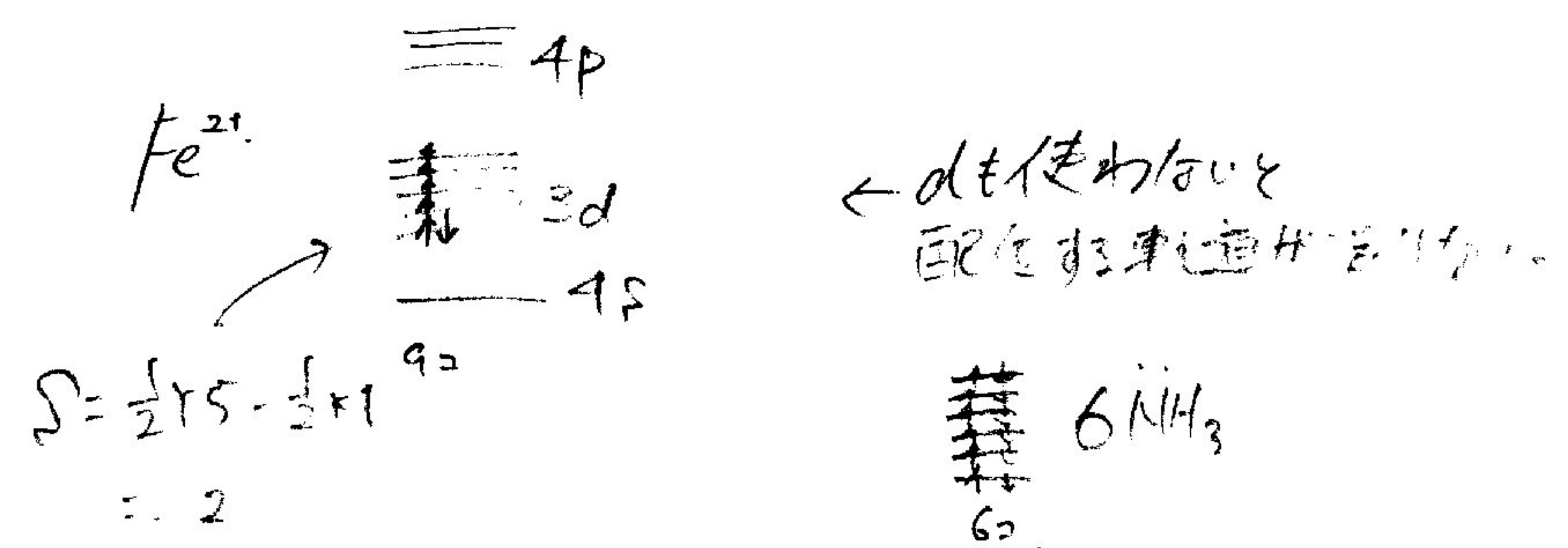
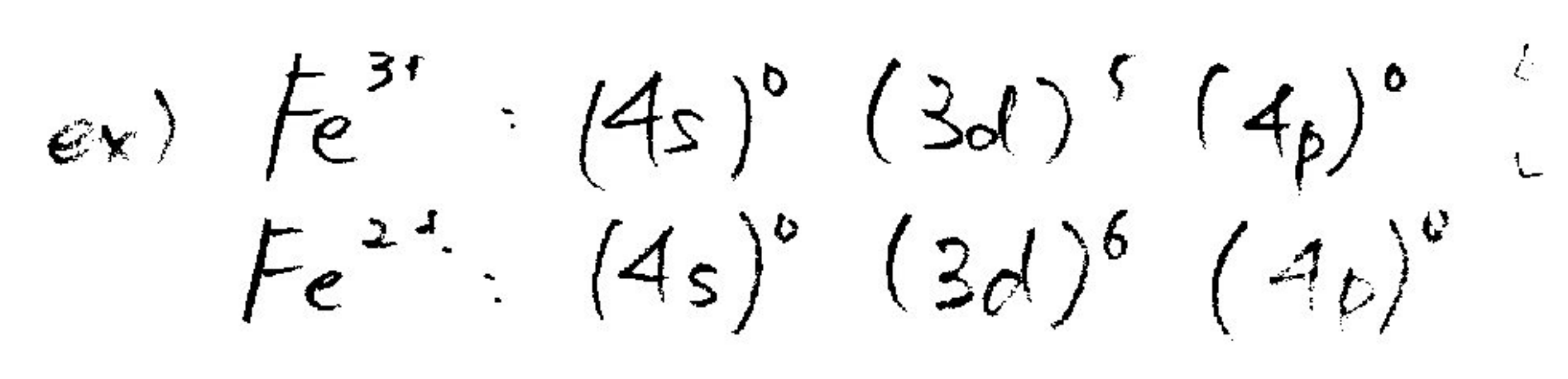
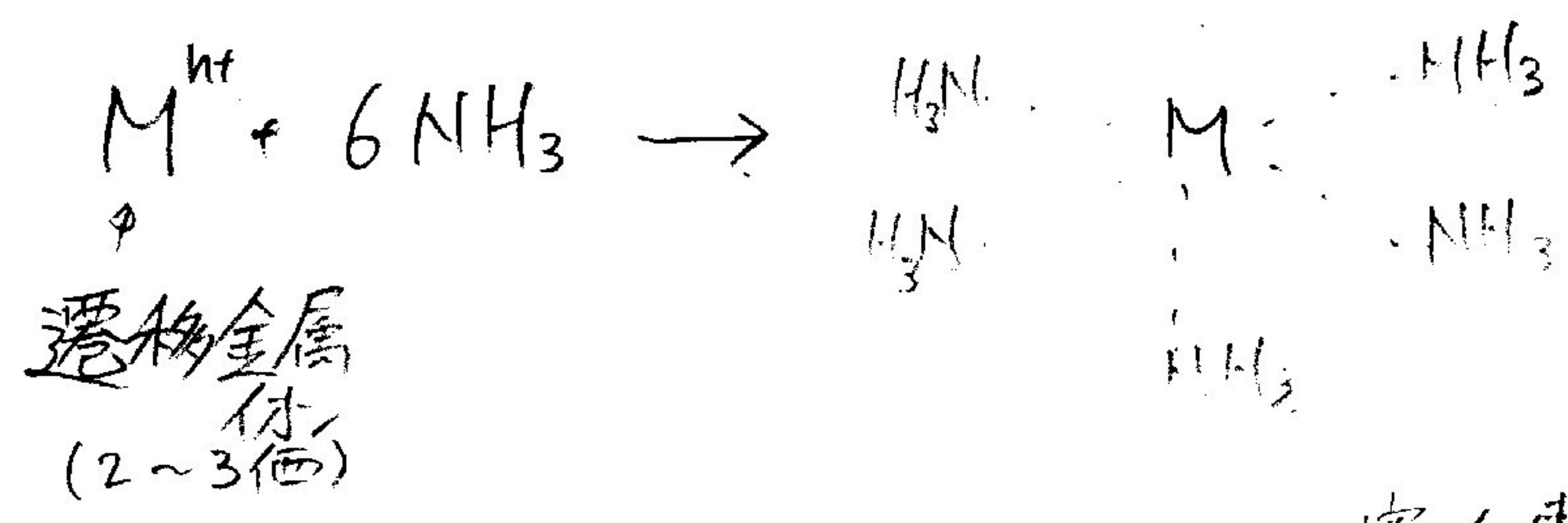


④ V.B.法にH.限界がある
④ H.O.法へ
芳香族を考慮する時、
適している。

§2.4 配位結合



○ 金属錯体



軌道が...
15個の新しい軌道が...

○ d 電子と磁性
 磁気モーメント

$$\mu_m = g_e \mu_B \mu_0 \sqrt{S(S+1)} \rightarrow \mu_{eff} \text{ (無次元)}$$

$g_e \approx 2$
 μ_0 : 真空の透磁率
 μ_B : d-電子の磁子

$$\mu_B / \mu_0 = \mu_c = 1.7 \times 10^{-29} \text{ Wb} \cdot \text{m}$$

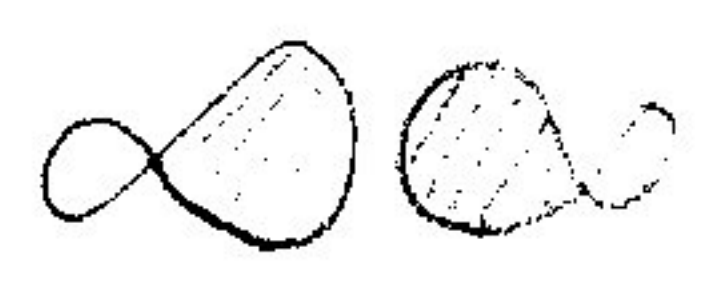
$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

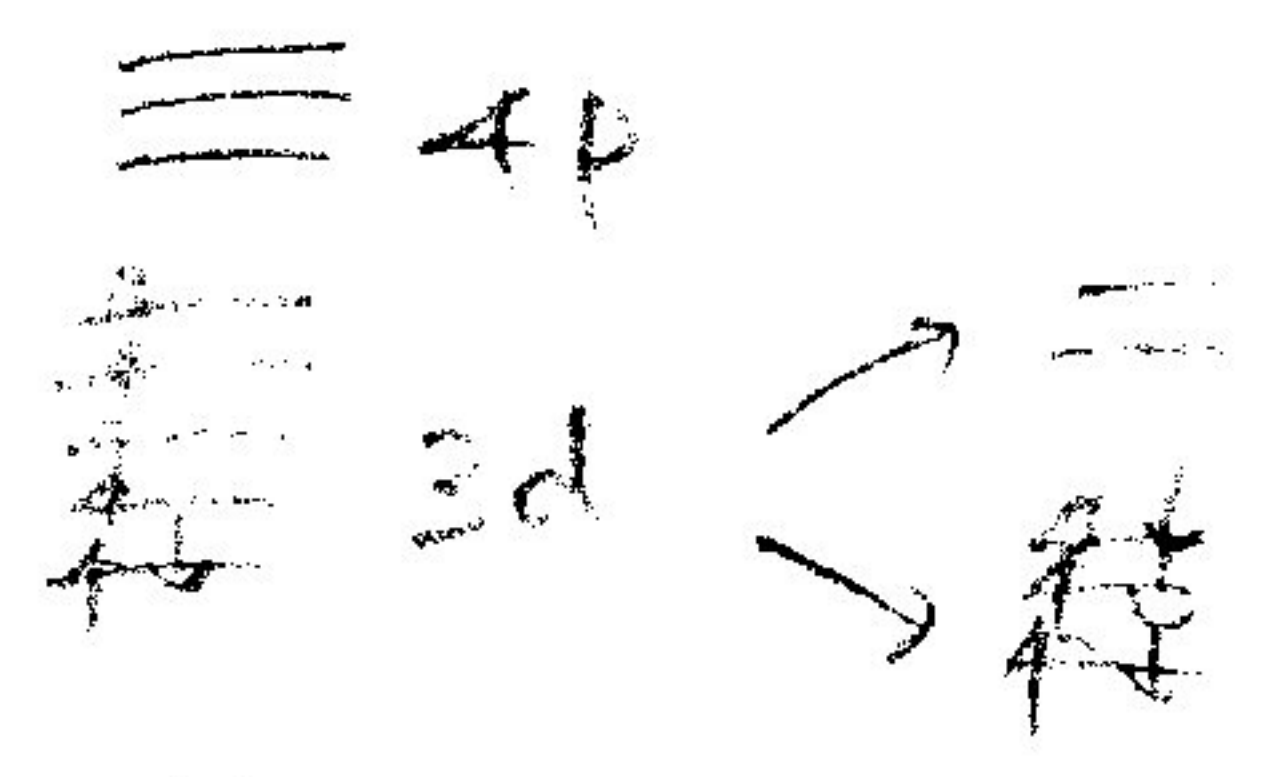
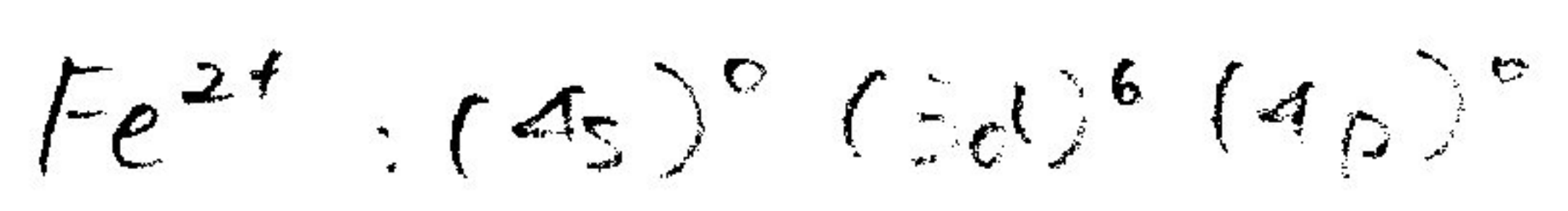
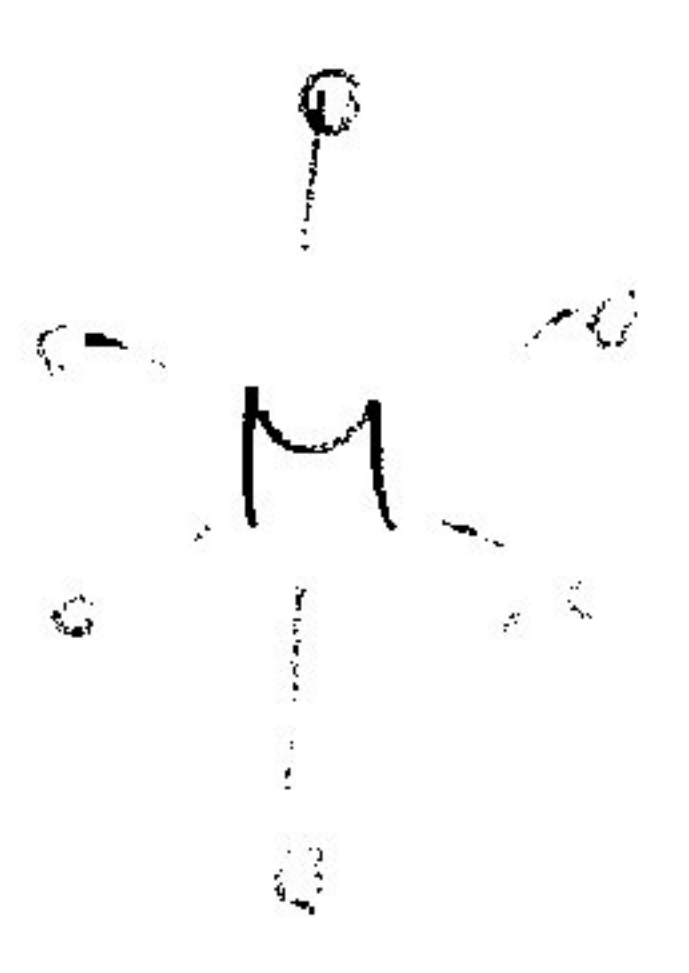
	S	$2\sqrt{S(S+1)}$
Fe^{2+}	2	4.90
$\text{Fe}^{2+}(\text{NH}_3)_6$	0	0

May 6, 2010

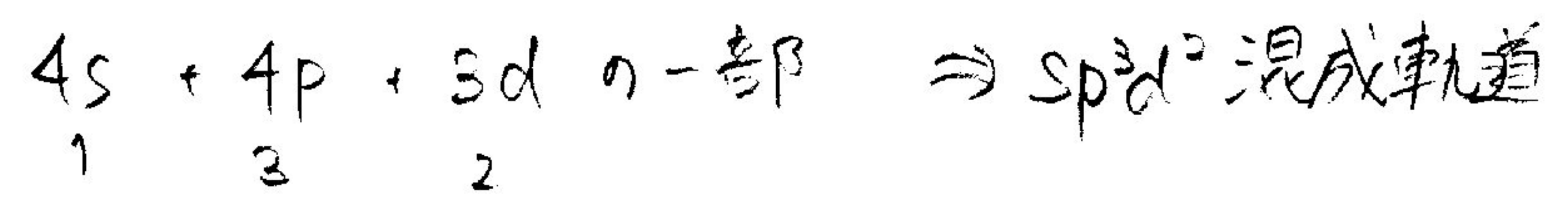
May 13, 2010



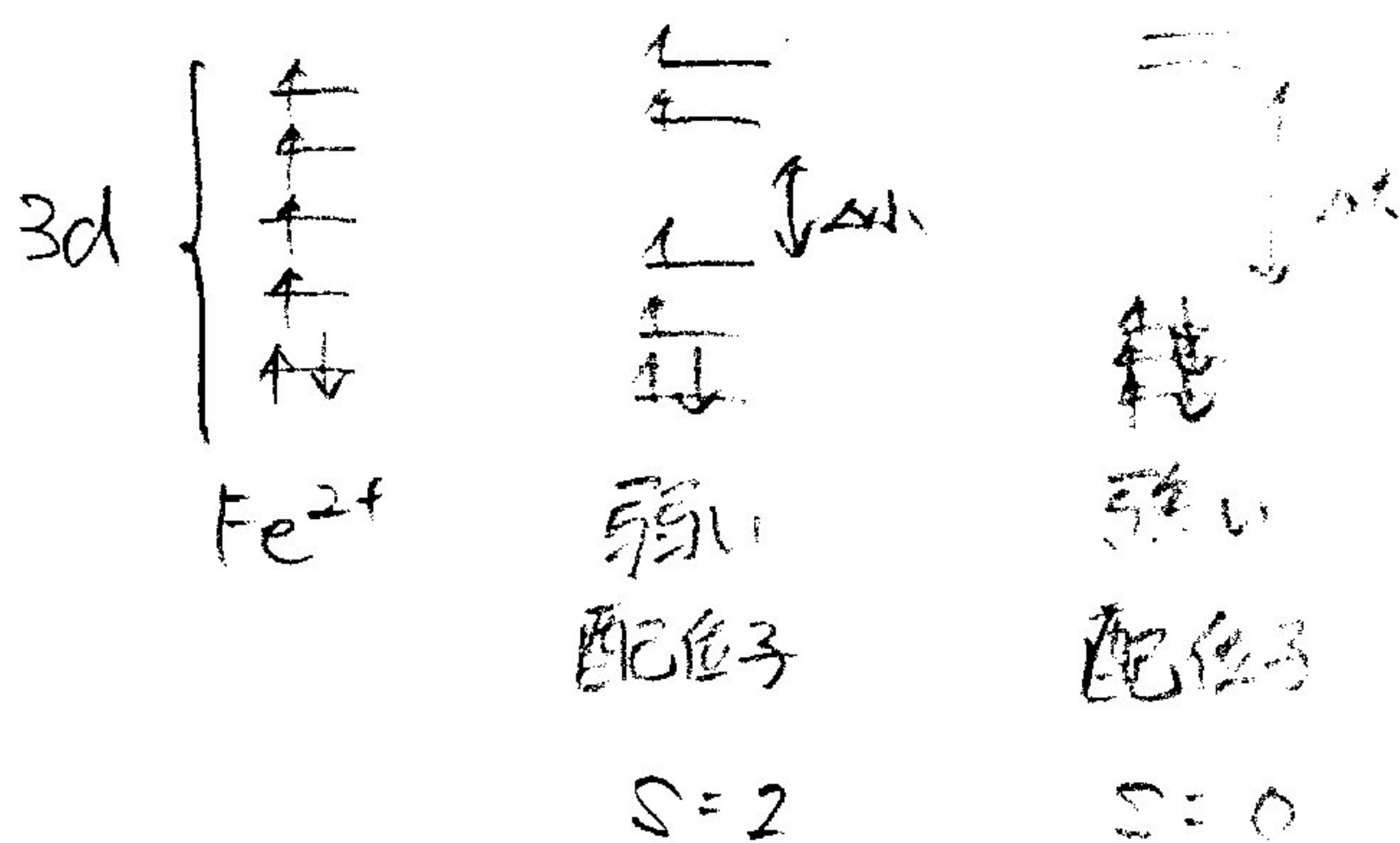
lobeの重なり合いで考える



↑ 4s 3p
 ↑ 3d 4p



May 13 2010.



§2.5. 分子軌道法

$$VB \rightarrow \textcircled{|\psi\rangle} \leftarrow MO$$

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\text{単核-電子 } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\text{多核} = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \sum \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r-R|}$$

$$\text{多核多電子 } \hat{H} = -\underbrace{\sum_i \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{N}{A} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r-R|} \right\}}_{\text{注目}} - \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}}_{\text{とらえず無視する}}$$

○独立-電子近似

⇒ 電子間の反発相互作用ととらえず無視

多電子系のシュレーディンガー方程式を変数分離できる

$$|\psi(1, 2, 3, \dots, n)\rangle = |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle \dots |\psi_g(n)\rangle$$

(* 内積 $\langle a|b\rangle$ とは違う!)
 $|a\rangle|b\rangle$ は直積!

* 電子間の反発相互作用を無視する

計算ル-ル①

$$\begin{aligned}
 |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle & \text{に } \langle \psi_c(1) | \text{ を作用させる} \\
 \Rightarrow \langle \psi_c(1) | (|\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle) \\
 & = (\langle \psi_c(1) | \psi_a(1) \rangle) |\psi_b(2)\rangle = \delta_{ac} |\psi_b(2)\rangle
 \end{aligned}$$

δ_{ac} は $a=c$ のとき 1, $a \neq c$ のとき 0 となる。

$$\begin{aligned}
 \hat{H} |\psi(1, 2, \dots, n)\rangle & = E |\psi(1, 2, \dots, n)\rangle \\
 \hat{H} |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle \dots |\psi_g(n)\rangle & = E |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle \dots |\psi_g(n)\rangle \\
 \hat{H} & = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_n \quad (\hat{H}_i \text{ は } i \text{ 粒子のハミルトニアン}) \\
 \hat{H} |\psi\rangle & = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_n) |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle \dots |\psi_g(n)\rangle \\
 & = E |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle \dots |\psi_g(n)\rangle
 \end{aligned}$$

計算ル-ル②

$$\begin{aligned}
 |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle & \text{に } \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \text{ を作用させる} \\
 (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle \\
 & = (\hat{H}_1 |\psi_a(1)\rangle) |\psi_b(2)\rangle + |\psi_a(1)\rangle (\hat{H}_2 |\psi_b(2)\rangle)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{仮定} \quad \hat{H}_1 |\psi_a(1)\rangle & = \epsilon_a |\psi_a(1)\rangle \\
 \hat{H}_2 |\psi_b(2)\rangle & = \epsilon_b |\psi_b(2)\rangle
 \end{aligned}$$

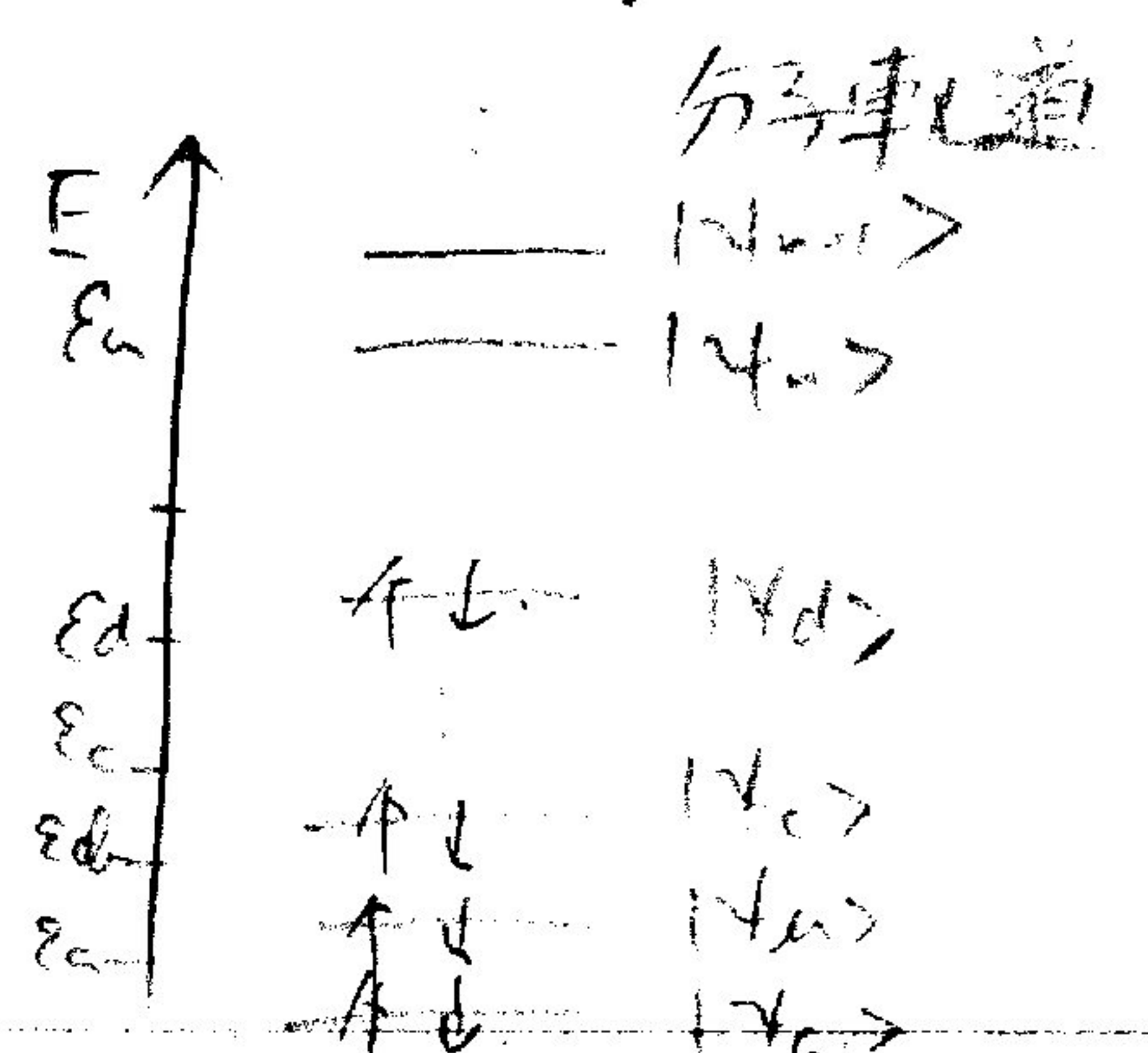
$$\begin{aligned}
 & = \epsilon_a |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle + \epsilon_b |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle \\
 & = (\epsilon_a + \epsilon_b) |\psi_a(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle
 \end{aligned}$$

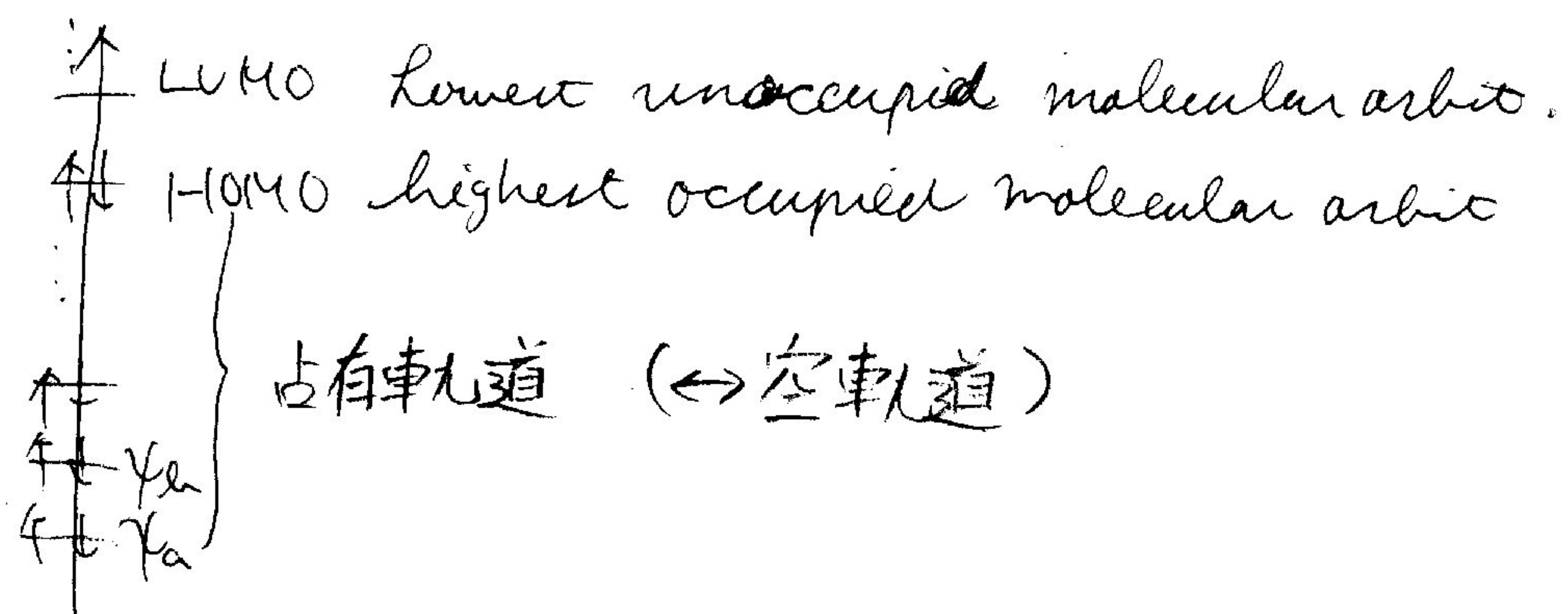
$|\psi\rangle$ として $(\epsilon_a + \epsilon_b)$ 元の Schrödinger 方程式の形

$$\hat{H}_i |\psi_{a(i)}\rangle = \epsilon_{a(i)} |\psi_{a(i)}\rangle$$

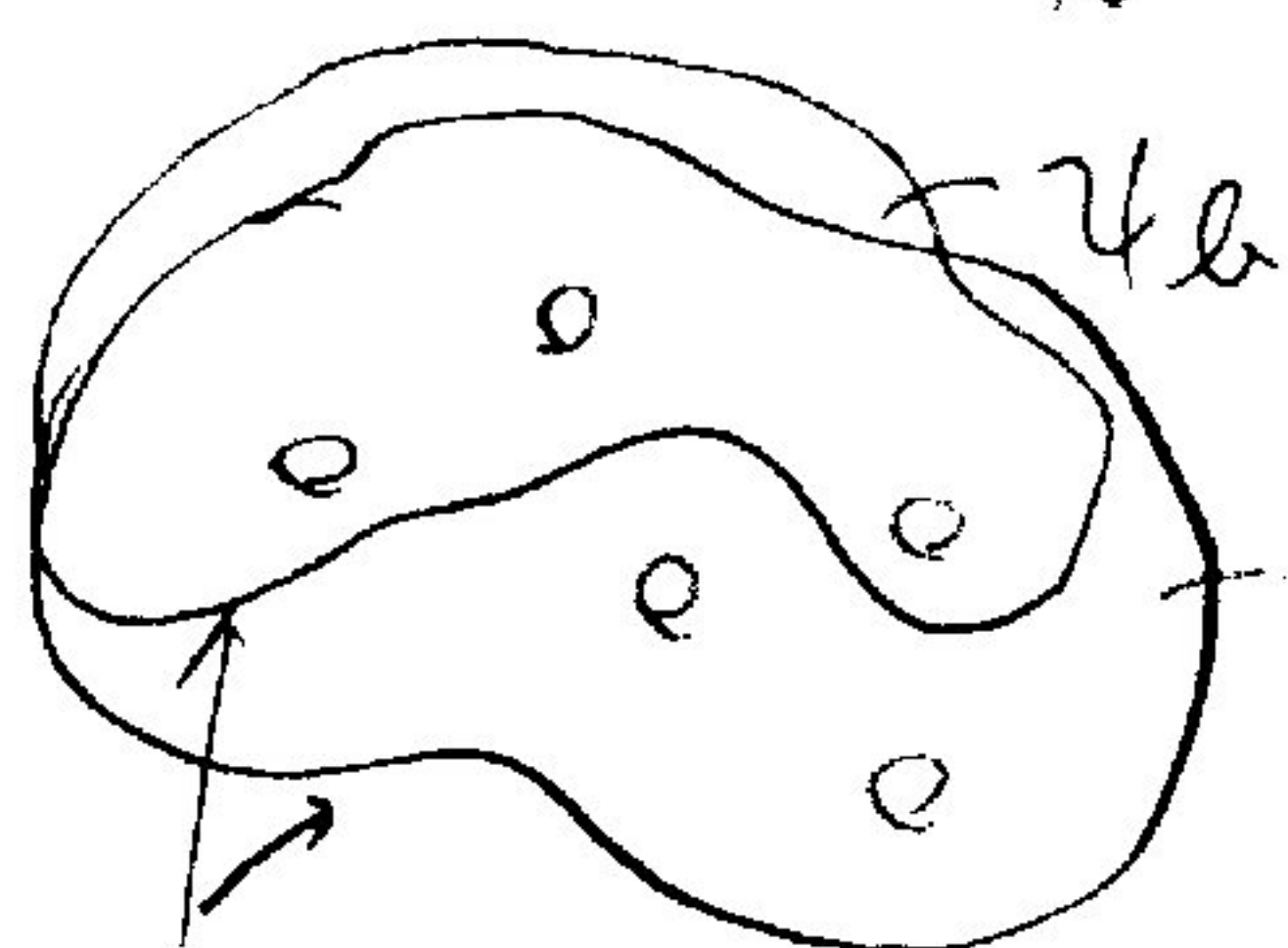
$$\Rightarrow \hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

複数個の $\epsilon |\psi\rangle$ の組が得られる





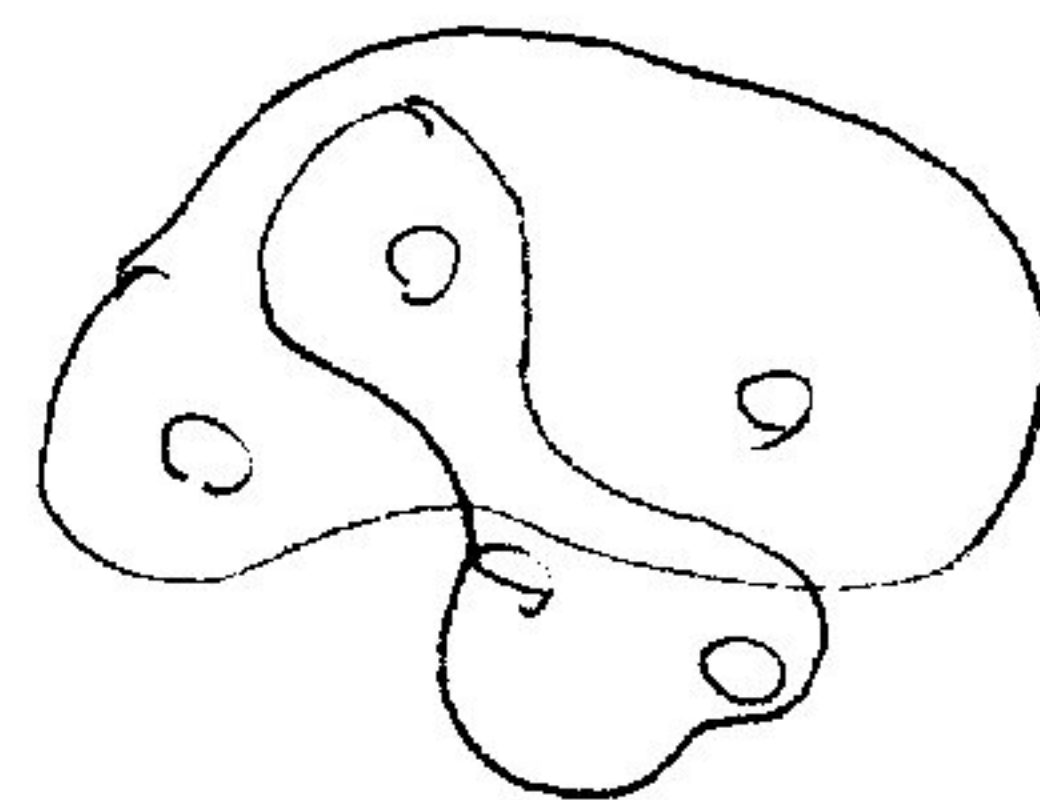
$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$



もともと解いた形

干渉とか

→



形が変わると思われ... → 変えて
"同じ形の場の方法"

May 20, 2010.

一電子系 $\hat{H}_1 |\psi_a(1)\rangle = \epsilon_a |\psi_a(1)\rangle$
 $\hat{H}_2 |\psi_a(2)\rangle = \epsilon_a |\psi_a(2)\rangle$

多電子系 $\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad |\psi\rangle = |\psi(1), \dots, (n)\rangle$
 独立電子近似

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_n$$

$$|\psi\rangle = |\psi_a(1)\rangle |\psi_a(2)\rangle \dots |\psi_z(n)\rangle \quad (\text{直積})$$

$$\Rightarrow \hat{H}_n |\psi_i(n)\rangle = \epsilon_i |\psi_i(n)\rangle$$

§ 2.7. ヒュッケル法

分子軌道法の概略

多電子系方程式. $|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ 一電子系 $= \hat{F}_i |\psi_i(\omega)\rangle = \epsilon_i |\psi_i(\omega)\rangle$

$$E_i = \sum_i \epsilon_i$$

LCAO近似 (Linear combination of Atomic Orbital)

$$|\psi_a\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle + \dots + c_m |\phi_m\rangle$$

 $|\phi_i\rangle$ として原子軌道関数を使う

永年方程式.

⇒ LCAO係数をどうやって求めるのか?

$$\hat{F} |\psi_a\rangle = \epsilon_a |\psi_a\rangle \quad (\text{一電子問題})$$

$$c_1 \hat{F} |\phi_1\rangle + c_2 \hat{F} |\phi_2\rangle + \dots + c_m \hat{F} |\phi_m\rangle$$

$$= c_1 \epsilon_1 |\phi_1\rangle + c_2 \epsilon_2 |\phi_2\rangle + \dots + c_m \epsilon_m |\phi_m\rangle$$

↓ 左から $\langle \phi_1 |$ を "かける" (内積をとる)

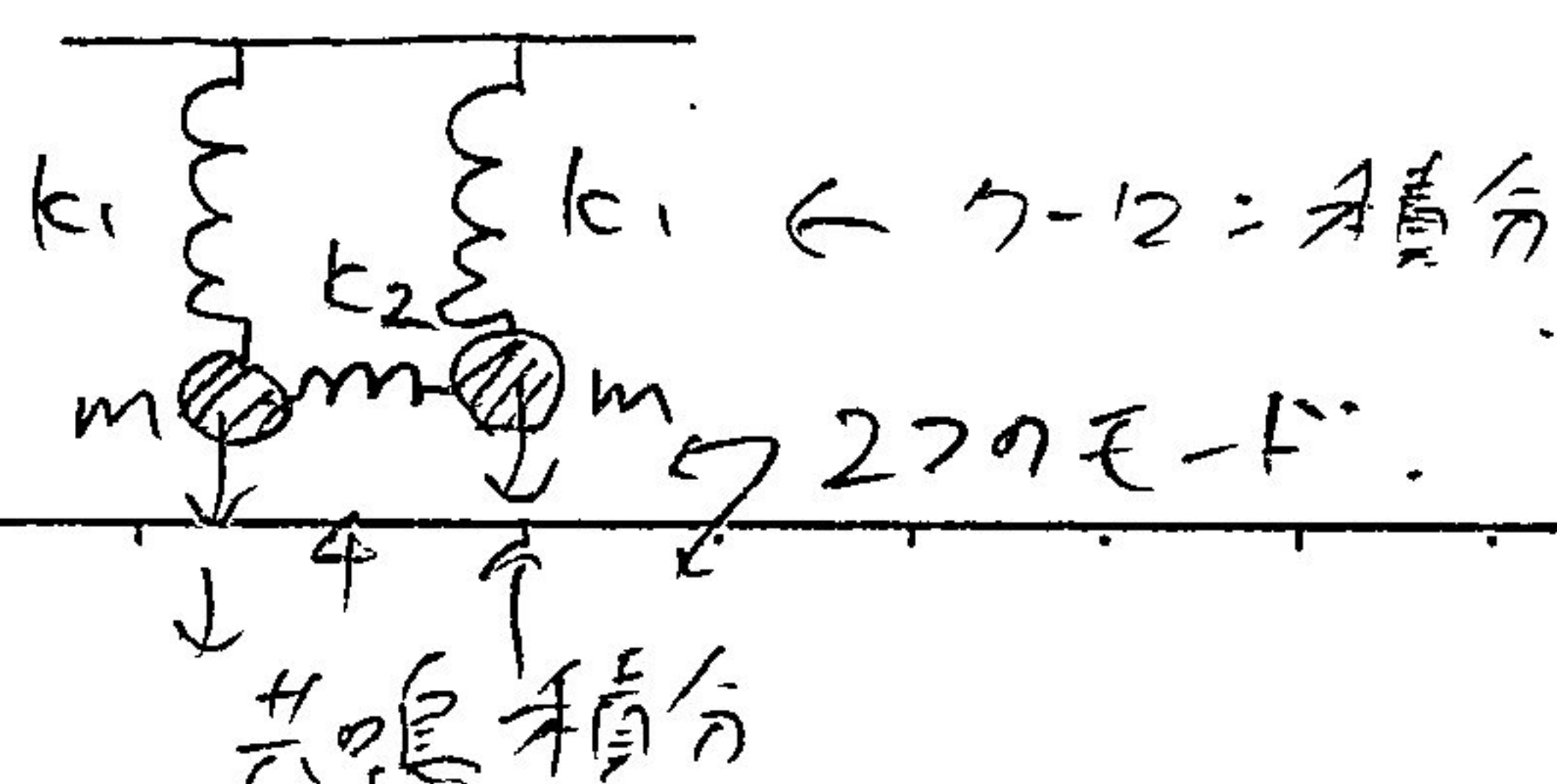
$$c_1 \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_1 \rangle + c_2 \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle + \dots + c_m \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_m \rangle$$

$$= c_1 \epsilon_1 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + c_2 \epsilon_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + \dots + c_m \epsilon_m \langle \phi_1 | \phi_m \rangle$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} H_{11} & & H_{1m} \\ H_{21} & & \\ \vdots & & \\ H_{m1} & & H_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 & & c_{12} \\ \vdots & & \vdots \\ c_m & & c_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 & \dots & c_{12} \\ \vdots & & \vdots \\ c_m & \dots & c_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \epsilon_m \end{pmatrix}$$

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \text{ と仮定}$$

• $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle \rightarrow \phi_i$ を運動する、電子のエネルギーの目安⇒ クーロン積分 = α とおく. ($\sim -10\text{eV}$ くらい)• $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle \rightarrow \phi_i$ の e^- と ϕ_j の e^- が互いの運動に及ぼす影響の目安⇒ 共鳴積分 = β とおく
($\sim -1\text{eV}$)

ex.) H_2 分子水素原子1の1s軌道 $|\phi_1\rangle$ $= 2s = |\phi_2\rangle$ H_2 の MO $|\psi_a\rangle = c_1 a |\phi_1\rangle + c_2 a |\phi_2\rangle$

$$\begin{array}{cc} \textcircled{1s} & \textcircled{1s} \\ H(1) & H(2) \end{array} \quad \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 a & c_1 b \\ c_2 a & c_2 b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 a & c_1 b \\ c_2 a & c_2 b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_a & 0 \\ 0 & \epsilon_b \end{pmatrix}$$

$$\langle \phi_1 | F | \phi_1 \rangle = \alpha$$

$$\langle \phi_1 | F | \phi_2 \rangle = \beta$$

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

 $c_1 \neq 0, c_2 \neq 0$ の解の存在条件

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

$$(\alpha - \epsilon)^2 - \beta^2 = 0 \quad \epsilon = \alpha + \beta, \alpha - \beta$$

 $\epsilon = \alpha + \beta$ のとき

$$\begin{cases} c_1 = c_2 \\ c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad (\text{規格化}) \end{cases}$$

$$\therefore c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow \psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle)$$

 $\epsilon = \alpha - \beta$ のとき

$$\begin{cases} c_1 = -c_2 \\ c_1^2 + c_2^2 = 1 \end{cases}$$

$$\therefore c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow \psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle)$$

分子軌道のエネルギー固有値 = 軌道エネルギー

全エネルギー = $\sum_{\text{軌道}} (\text{軌道エネルギー} \times \text{電子の数})$

$$E = 2 \times \epsilon_a + 0 \times \epsilon_b = 2(\alpha + \beta)$$

(比較: 孤立のH原子のエネルギー = α)

May 21 200

$$\begin{array}{c}
 \uparrow \\
 \alpha - \sqrt{2}\beta \quad - \\
 \alpha \quad - \\
 \alpha + \sqrt{2}\beta \quad -
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 - \\
 + \\
 +
 \end{array}
 \quad
 E_{\text{tot}} = 2 \times (\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

C を求める $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$ のとき

$$C_1 = C_3 \quad C_2 = \sqrt{2}C_1$$

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1$$

$$C_1 = \frac{1}{2}, \quad C_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad C_3 = \frac{1}{2}$$

$E = \alpha + \sqrt{2}\beta$

$$C_1 = \frac{1}{2}, \quad C_2 = -\frac{\sqrt{2}}{2}, \quad C_3 = \frac{1}{2}$$

$$|\psi_c\rangle = \frac{1}{2}|\varphi_1\rangle - \frac{\sqrt{2}}{2}|\varphi_2\rangle + \frac{1}{2}|\varphi_3\rangle$$

$$|\psi_a\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}|\varphi_1\rangle - \frac{\sqrt{2}}{2}|\varphi_2\rangle$$

$$|\psi_b\rangle = \frac{1}{2}|\varphi_1\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2}|\varphi_2\rangle + \frac{1}{2}|\varphi_3\rangle$$



$$C = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

$|\psi_c\rangle \quad |\psi_a\rangle \quad |\psi_b\rangle$

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$E = \begin{pmatrix} \alpha + \sqrt{2}\beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - \sqrt{2}\beta \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow H C = C E \Rightarrow C^T H C = E$$

C の逆置は C^{-1} である (ユニタリ行列)

$$C^T = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

$$C^T C = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$$

$$H C = C E$$

$$C^T H C = E \quad (\text{対角行列})$$

対角化

(C は H を対角化するユニタリ行列)

C^T と C で行列ではさむこと $\Rightarrow$ ユニタリ変換

$$H = C \epsilon C^{-1} \quad (\text{逆変換})$$

○ 電子密度 と結合次数

$$|\psi_a\rangle = C_{1a}|\phi_1\rangle + C_{2a}|\phi_2\rangle + C_{3a}|\phi_3\rangle$$

$$1 = \langle \psi_a | \psi_a \rangle = C_{1a}^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + C_{2a}^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle + C_{3a}^2 \langle \phi_3 | \phi_3 \rangle \\ + 2C_{1a}C_{2a} \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + 2C_{2a}C_{3a} \langle \phi_2 | \phi_3 \rangle \\ + 2C_{3a}C_{1a} \langle \phi_3 | \phi_1 \rangle$$

$$\text{仮定 } \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

	C_1	C_2	C_3	C_1
$ \psi_a\rangle$	$2C_{1a}^2$	$2C_{2a}^2$	$2C_{3a}^2$	
2個	$2C_{1a}C_{2a}$	$2C_{2a}C_{3a}$	$2C_{3a}C_{1a}$	

$ \psi_b\rangle$	$1C_{1b}^2$	$1C_{2b}^2$	$1C_{3b}^2$	
1個	$1C_{1b}C_{2b}$	$1C_{2b}C_{3b}$	$1C_{3b}C_{1b}$	

$ \psi_c\rangle$	$0C_{1c}^2$	$0C_{2c}^2$	$0C_{3c}^2$	
0個	$0C_{1c}C_{2c}$	$0C_{2c}C_{3c}$	$0C_{3c}C_{1c}$	

June 3, 2010.

$$P \rightarrow P = C N C^+$$

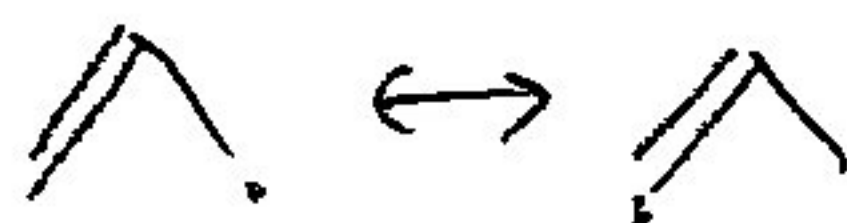
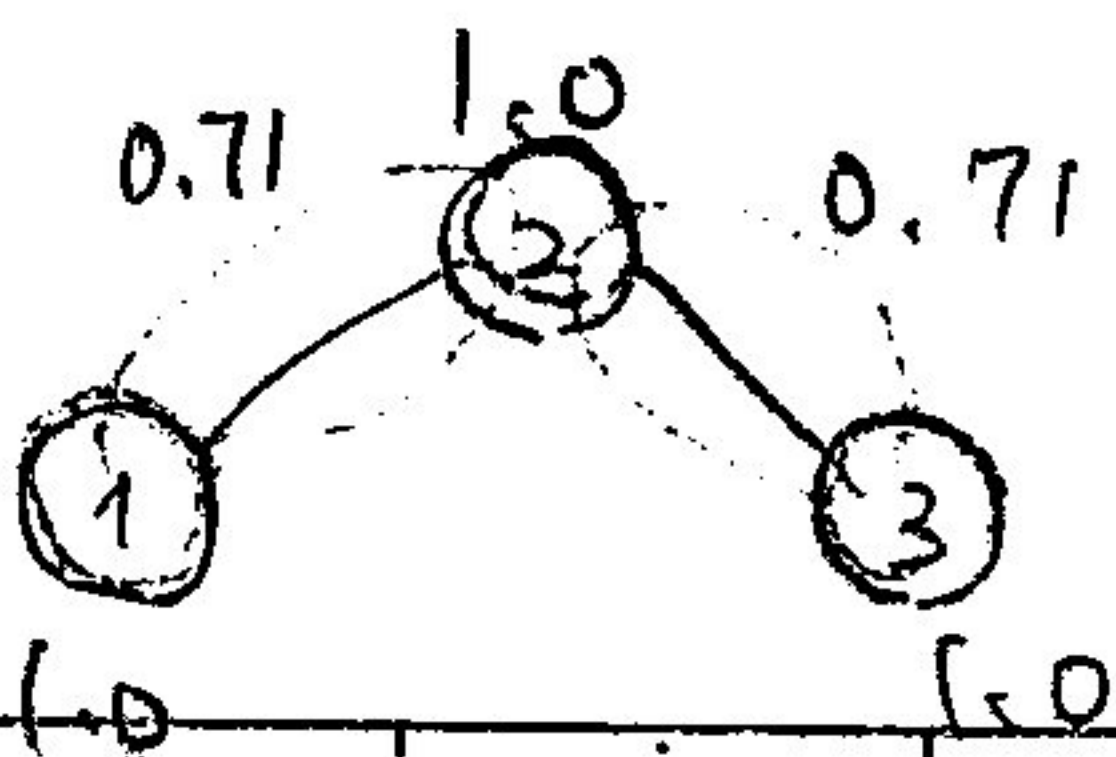
$$N = \begin{pmatrix} n_a & n_{ab} & \dots & n_b \end{pmatrix} = \text{分子軌道の占有電子数を表す行列}$$

アールの場合.

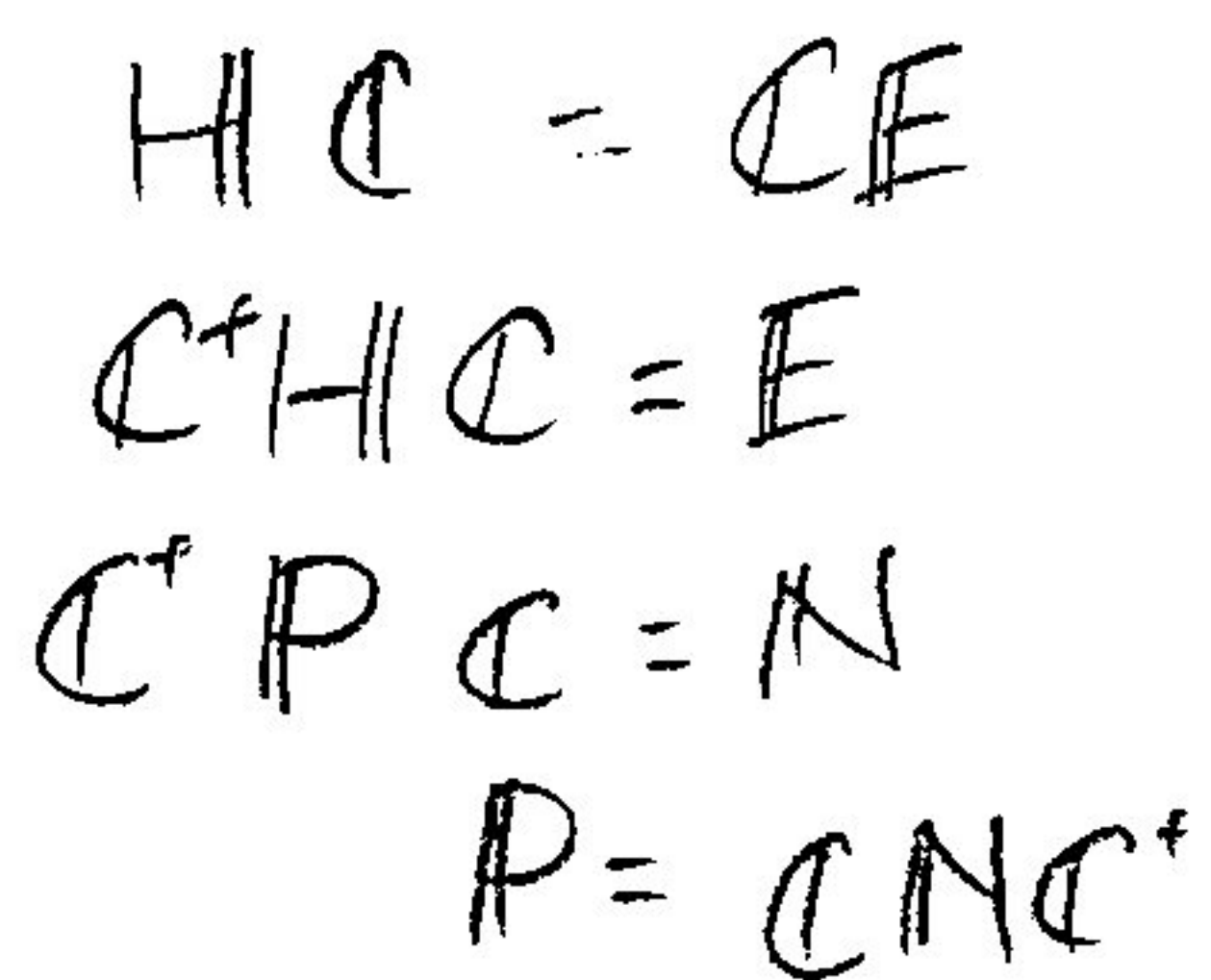
$$N = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

↑ ↑ ↑
 $|\psi_a\rangle$ $|\psi_b\rangle$ $|\psi_c\rangle$

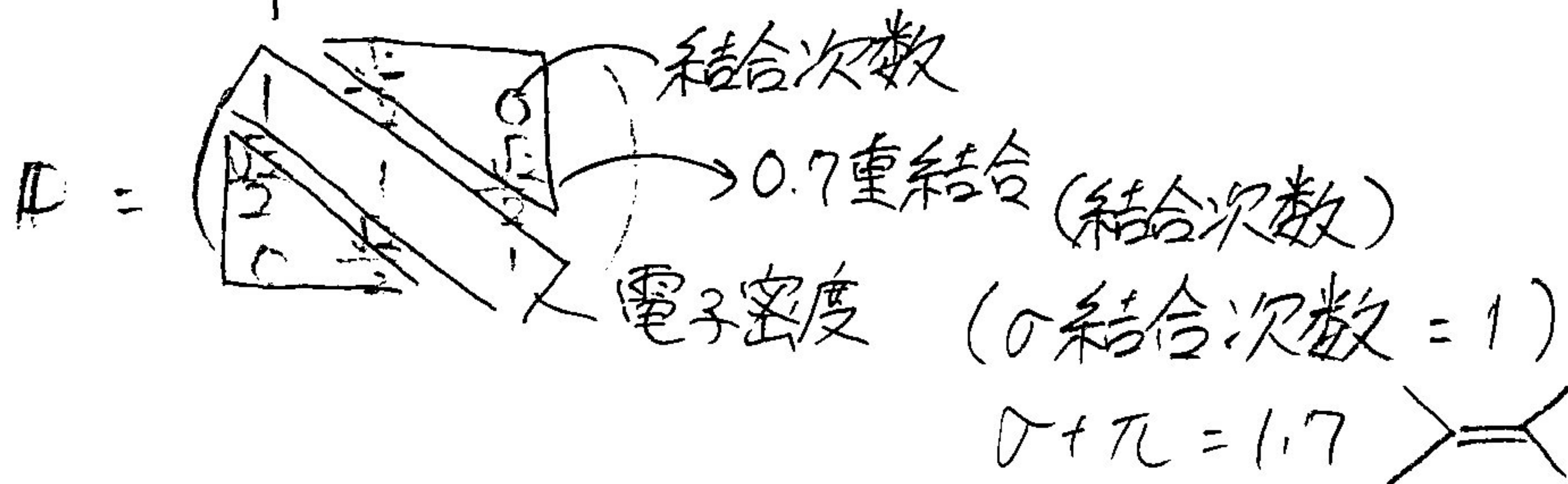
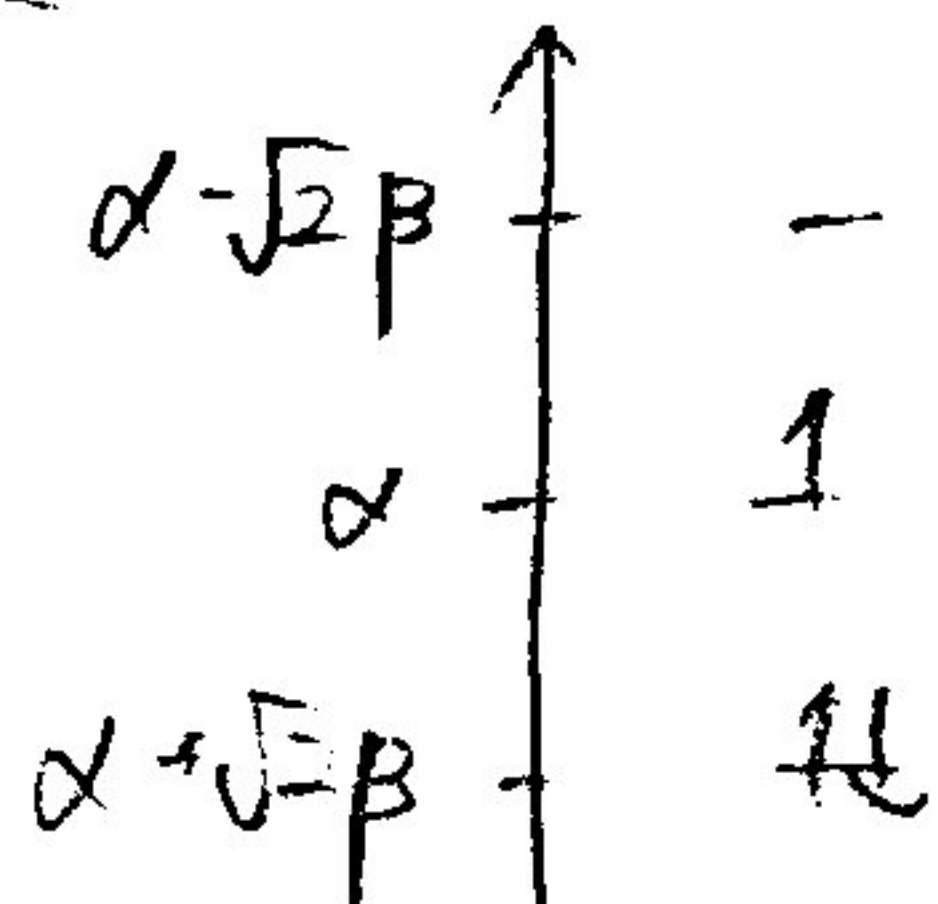
$$P = \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ \sqrt{2}/2 & 1 & \sqrt{2}/2 \\ 0 & \sqrt{2}/2 & 1 \end{pmatrix}$$



電子密度と結合次数



$$N = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$



軌道エネルギーの意味

$$H| \psi_a \rangle = \epsilon_a | \psi_a \rangle$$

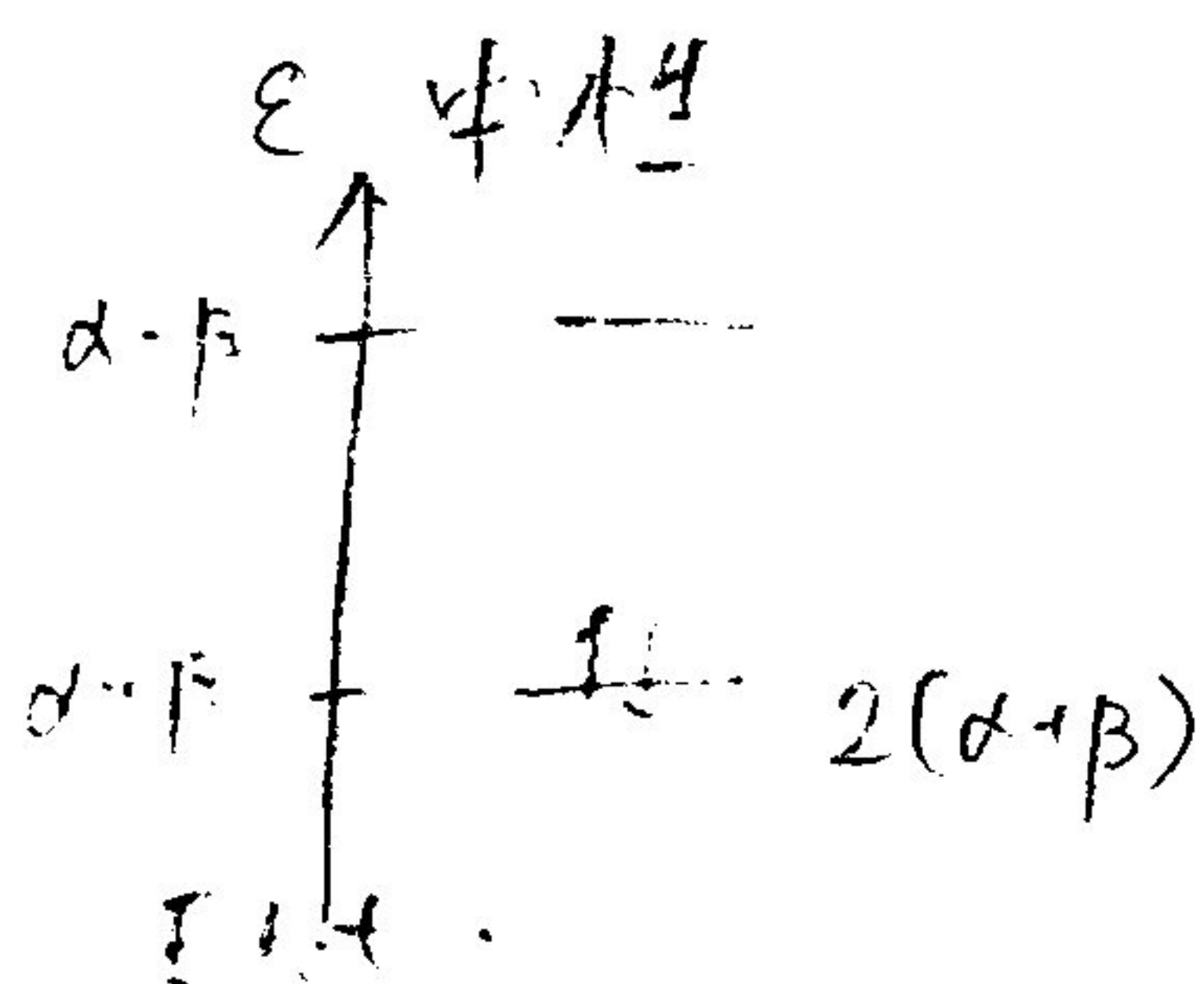
$$H \psi_a = \epsilon_a \psi_a$$

$$E_{tot} = \sum_a \epsilon_a n_a$$

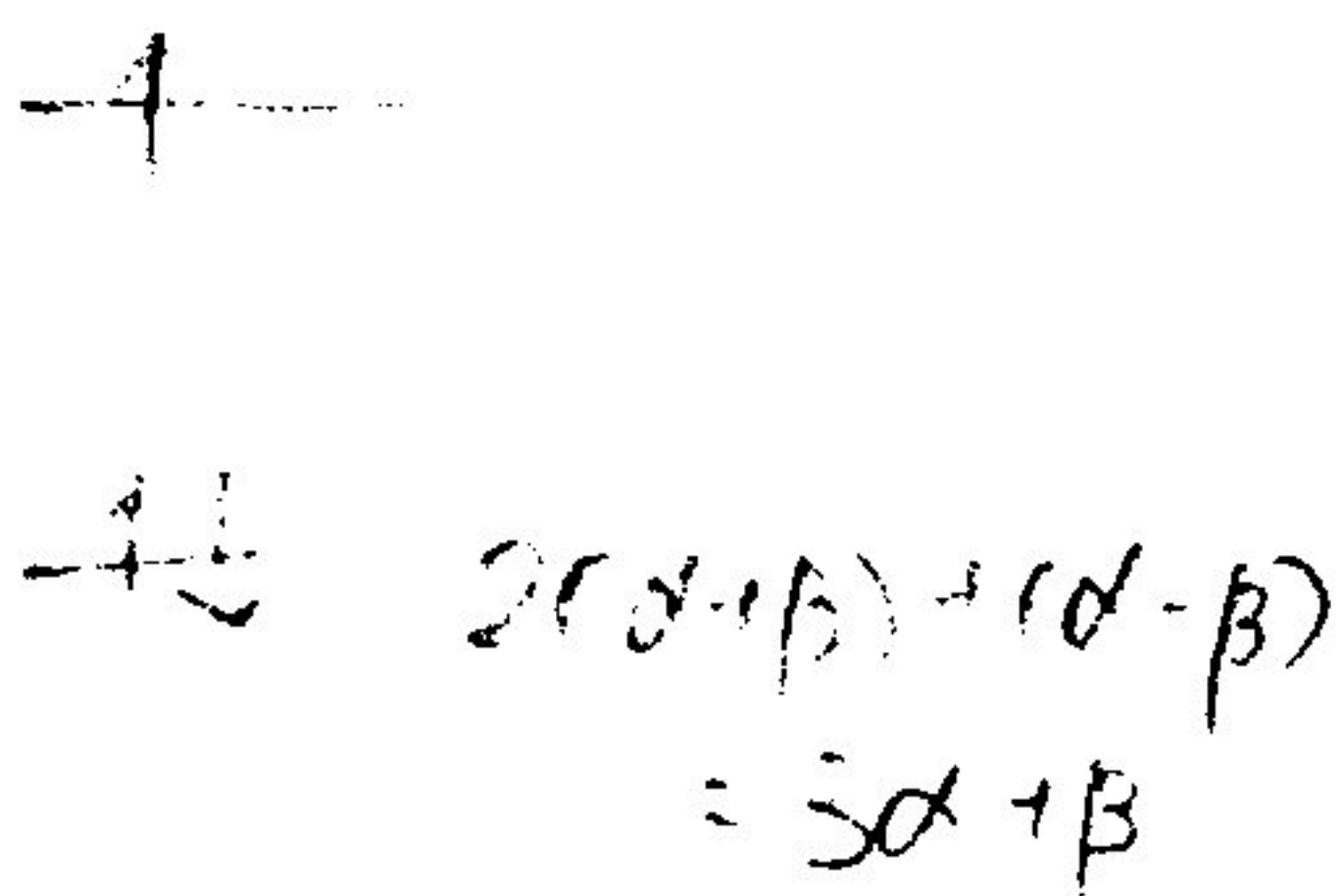
$$N = \begin{pmatrix} n_a & & \\ & n_b & \\ & & \ddots \\ & & & n_g \end{pmatrix}$$

$\epsilon_a \Rightarrow$ 分子軌道 ψ_a を運動する電子のエネルギー

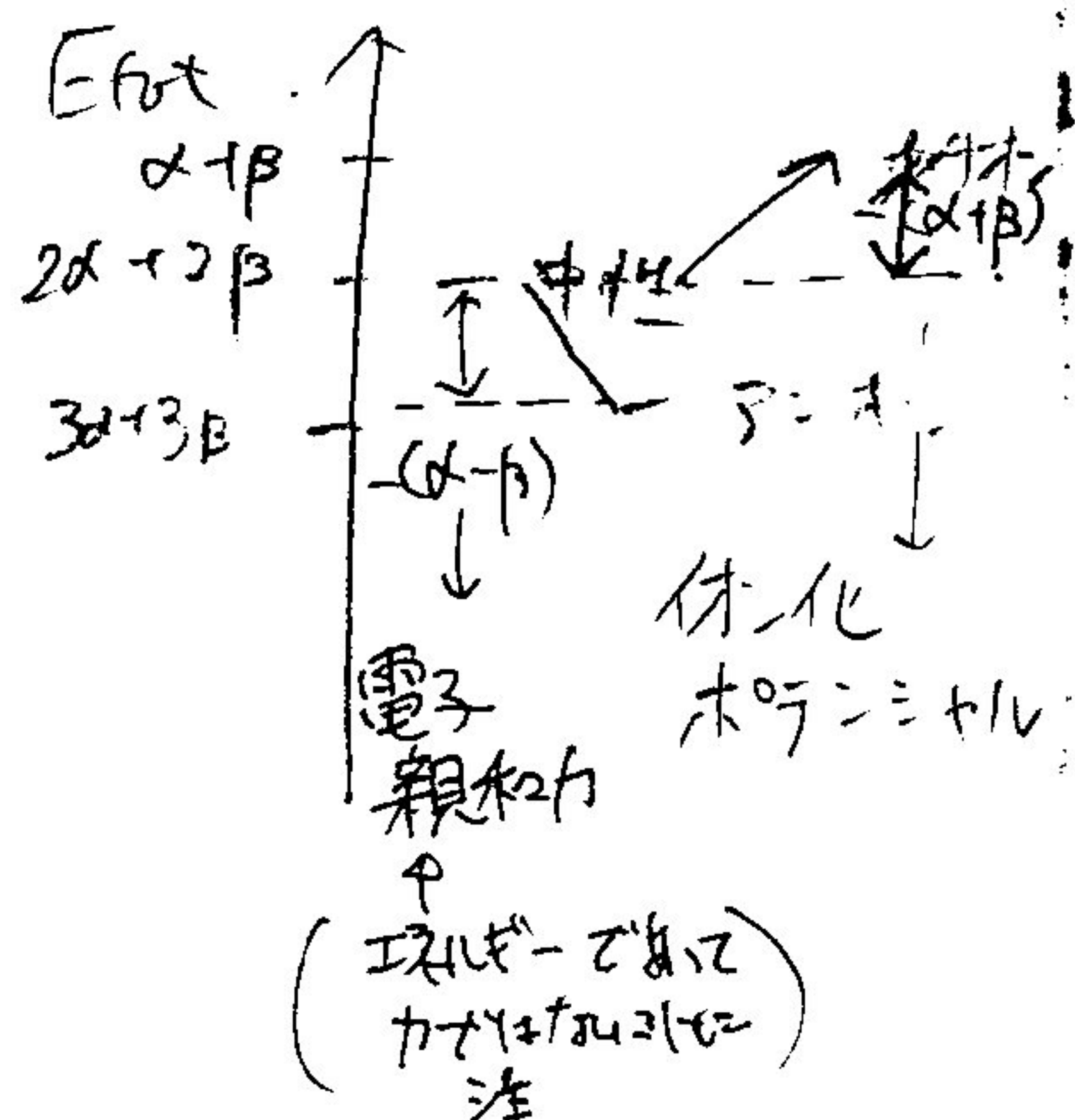
イオン



アニオン



カチオン



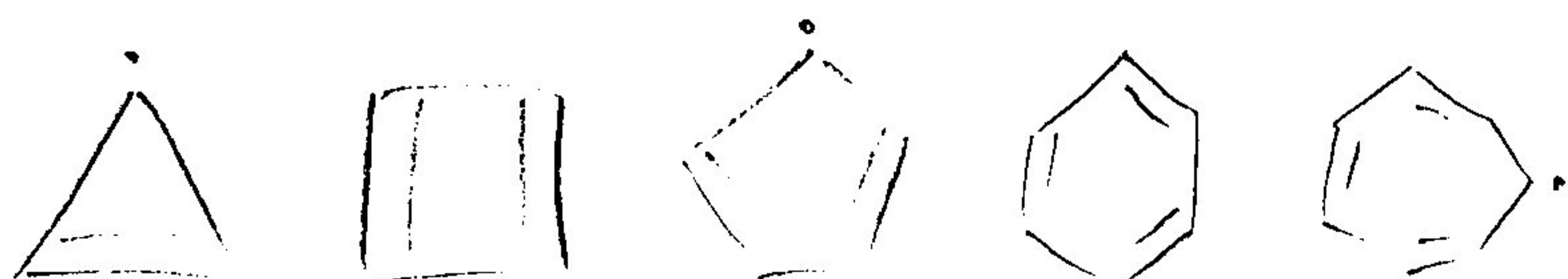
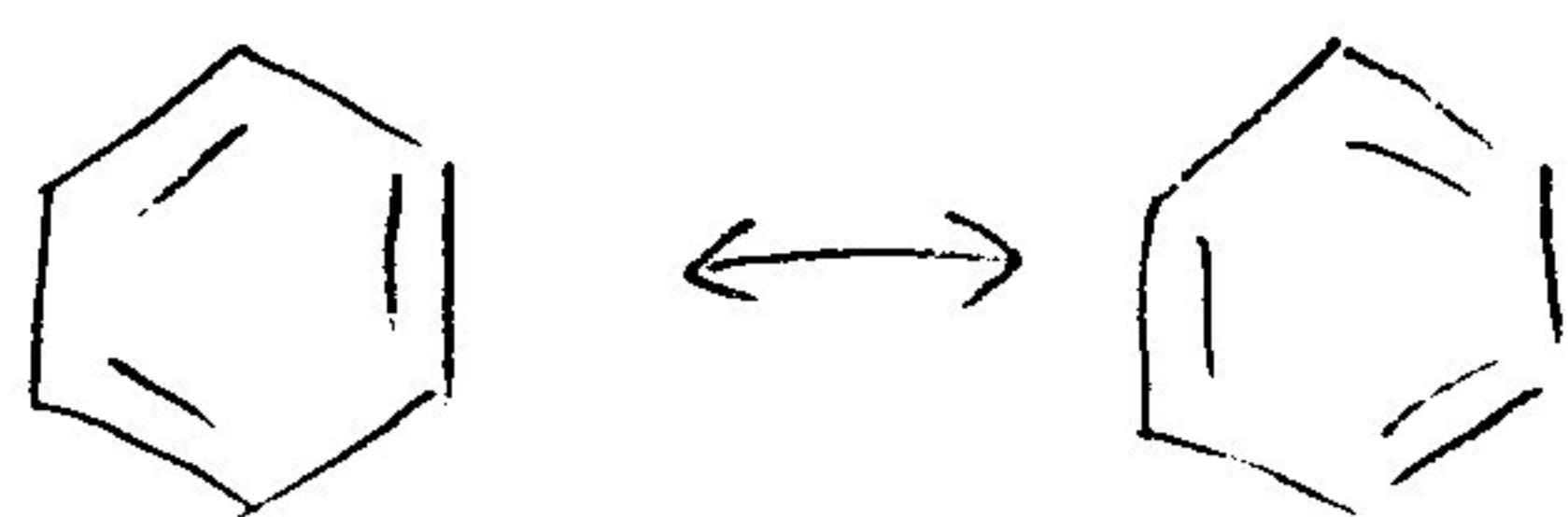
イオン化ポテンシャル $I_p = -\epsilon_a$ (a は電子が抜ける軌道)

$\Rightarrow$ 分子から電子をとってカチオンにするためのエネルギー

電子親和力 $E_a = -\epsilon_b$ (b は電子を受け入れる軌道)

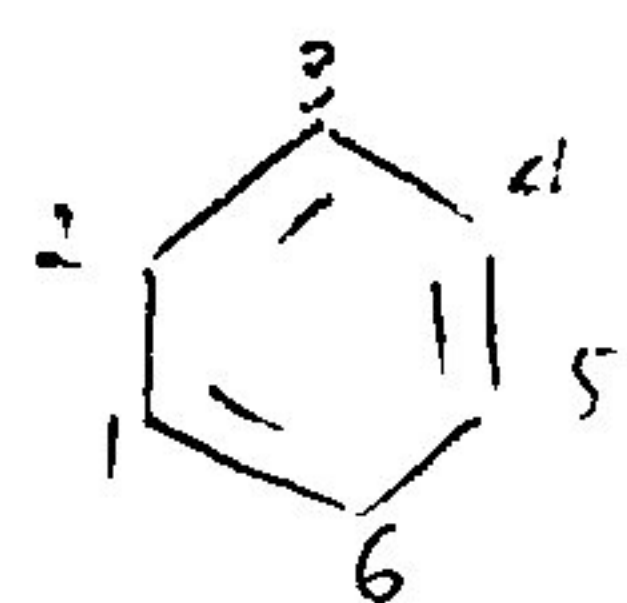
$\Rightarrow$ 分子が電子を受け入れてアニオンになるとき放出されるエネルギー

§2.8. 芳香族性



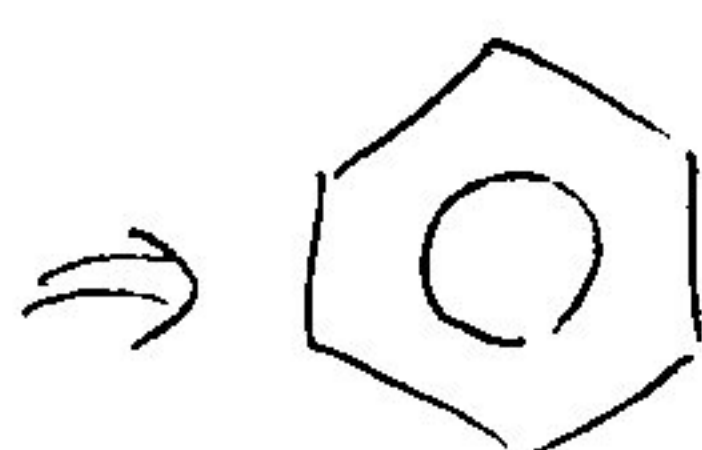
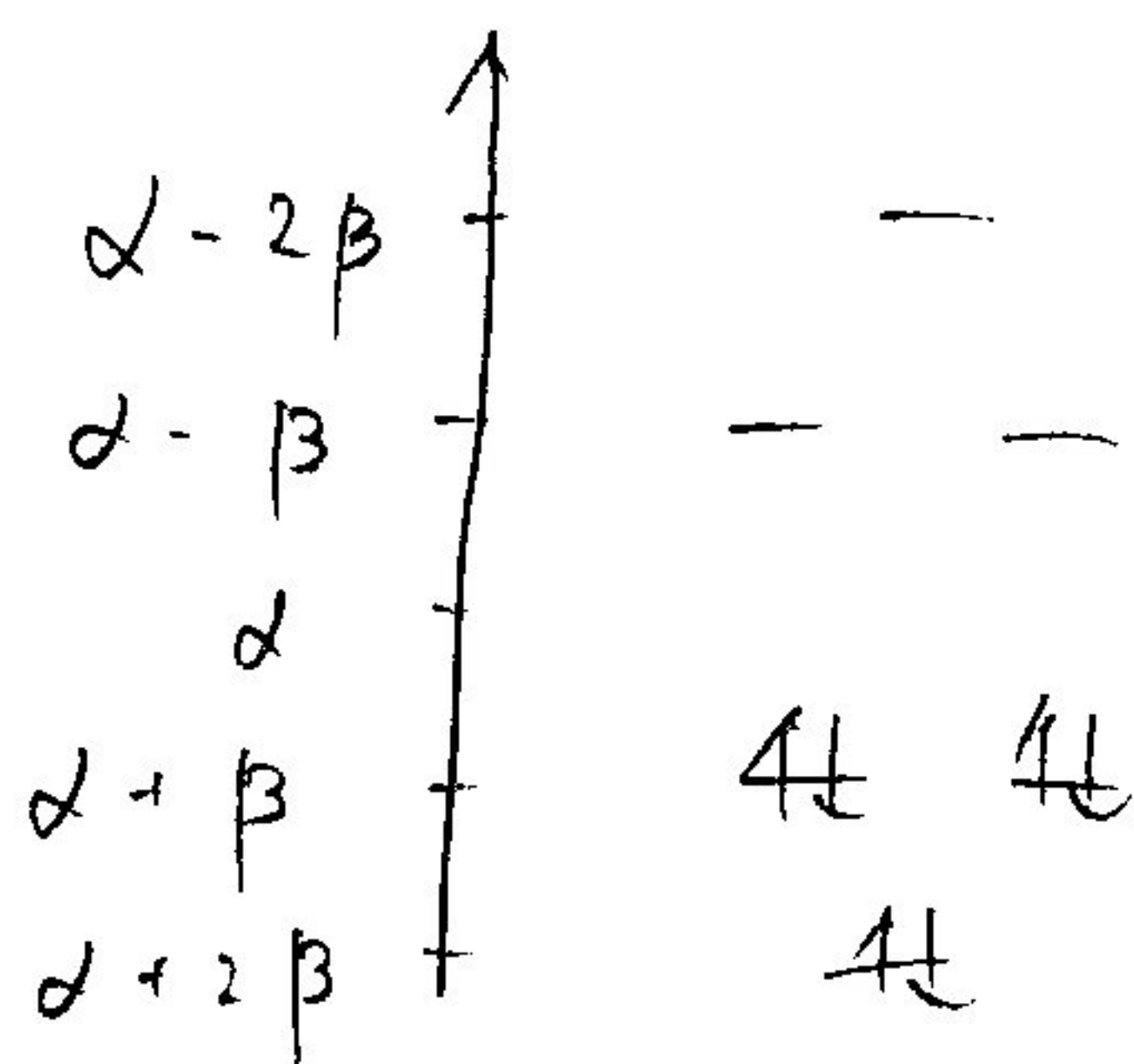
芳香族性とは何か？

ベンゼンの分子軌道

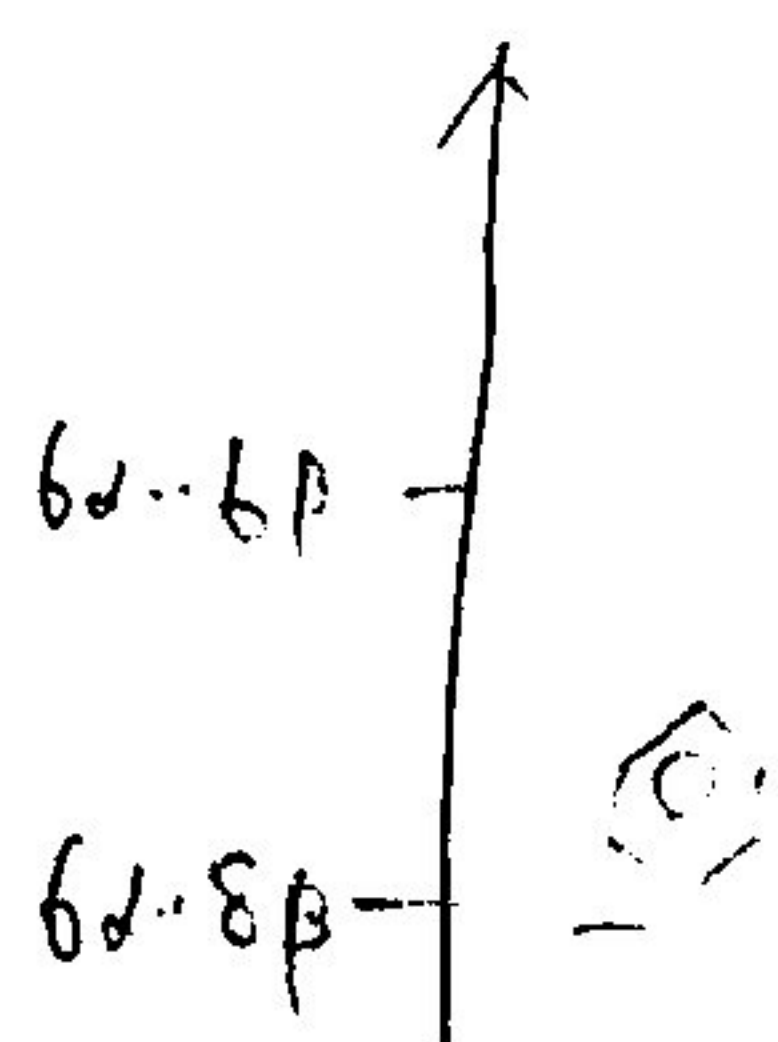


$$\begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix}$$

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle + \dots + c_6|\varphi_3\rangle$$



$$E_{\pi} = 2(\alpha + \beta) + 4(\alpha - \beta) = 6\alpha + 6\beta$$



$\alpha - \beta = E_{\text{res}}$
共鳴安定化エネルギー



← 3つの二重結合を持つと
異なる。

$$E_{\text{lin}} = 6(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta$$

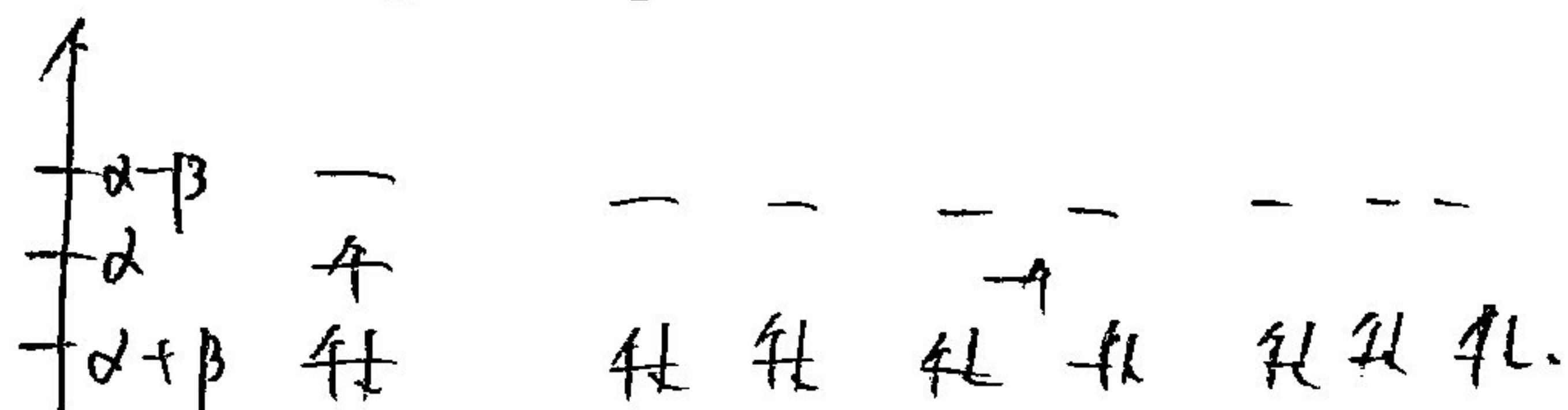
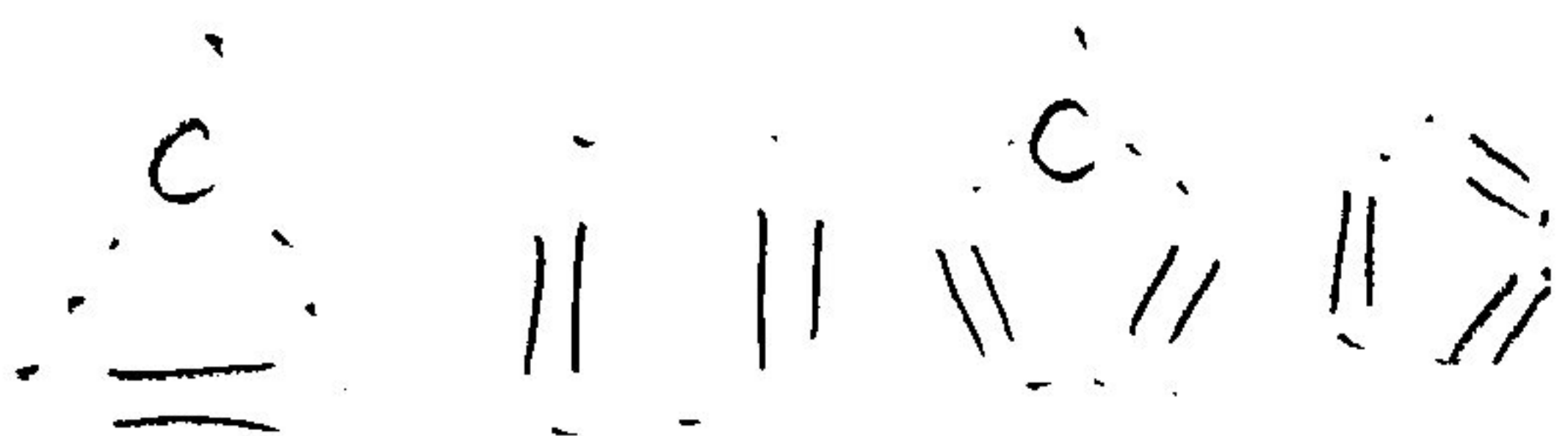
共鳴安定化エネルギー E_{res}

$$E_{\text{res}} = E_{\pi} - E_{\text{lin}}$$

⇒ 極限構造を基準とした時のπ電子が非極在化したことによる安定化のエネルギー

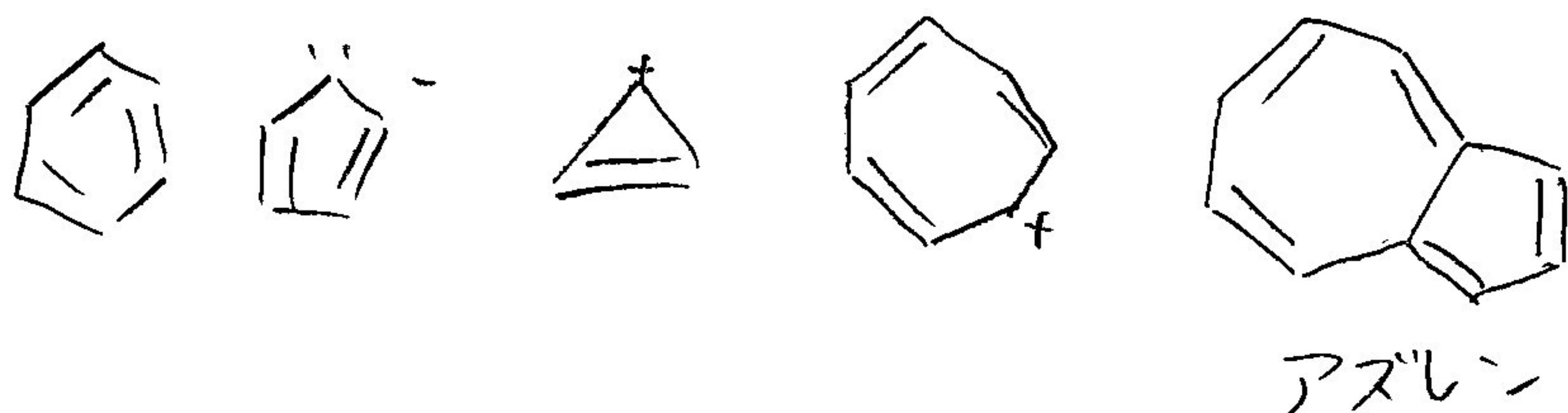
June 10, 2010

§ 2.8



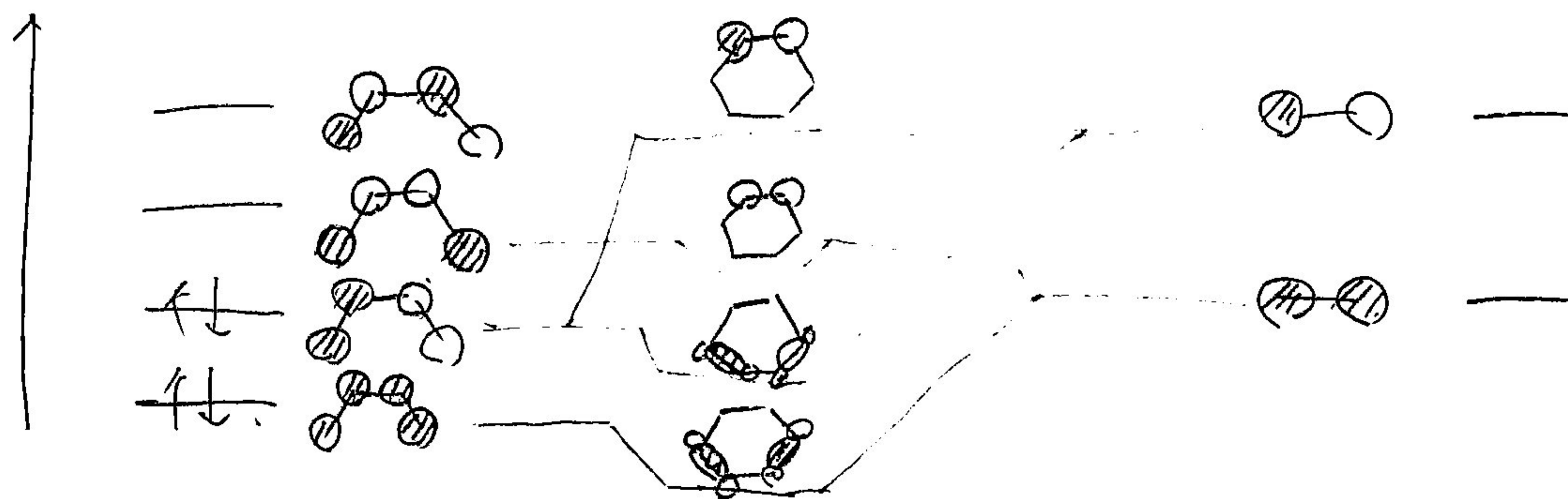
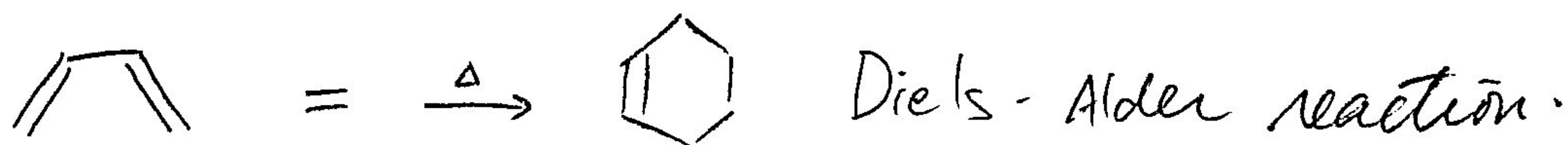
π 電子の数 $4n+2$ のとき.

$E_{\text{res}} = E_{\text{lin}} - E_{\text{rel}}$ が極大 $\Rightarrow$ 芳香族性の new def

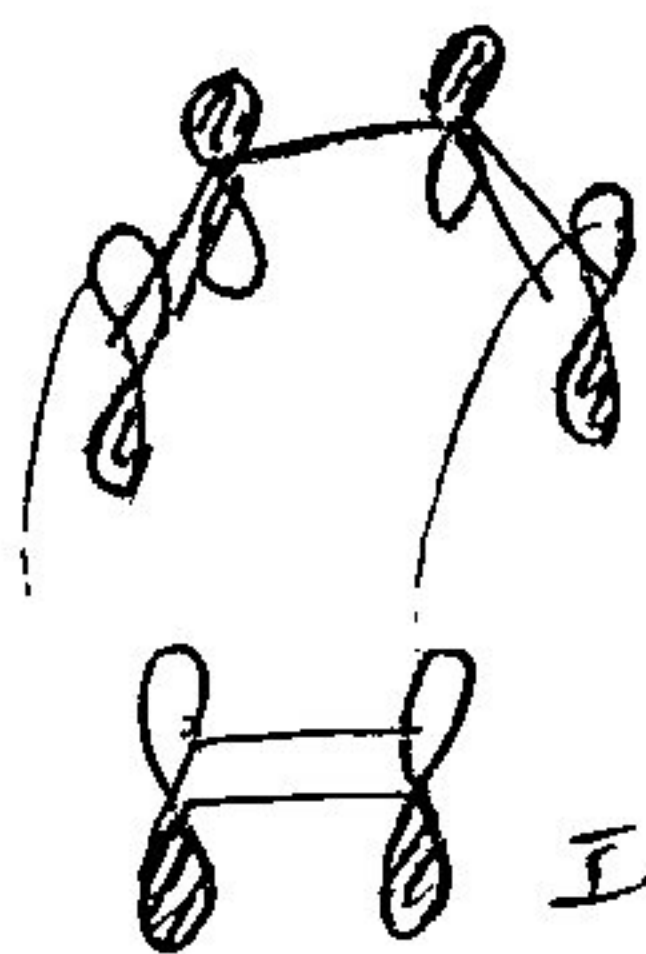


§ 2.9 分子の対称性と軌道の型

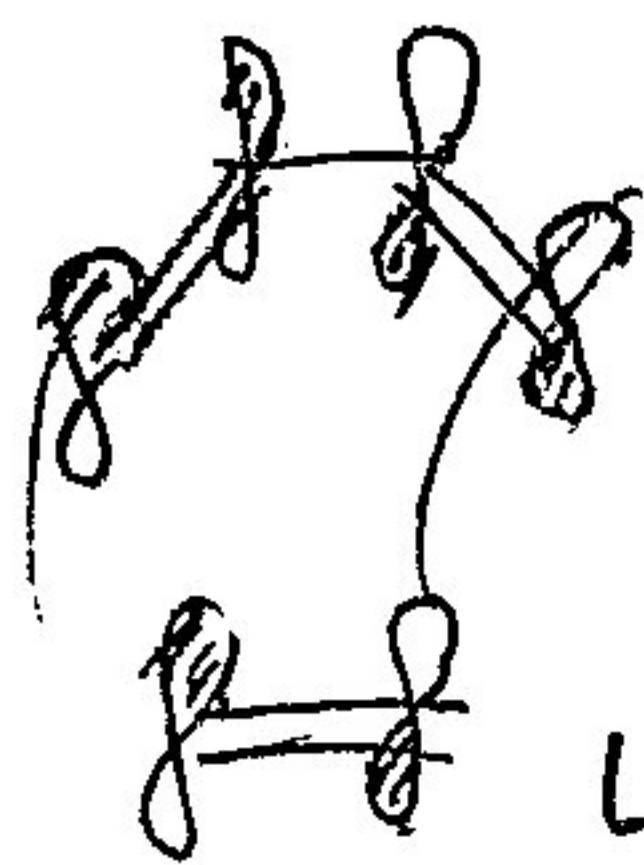
§ 2.10 分子軌道理論と化学反応.



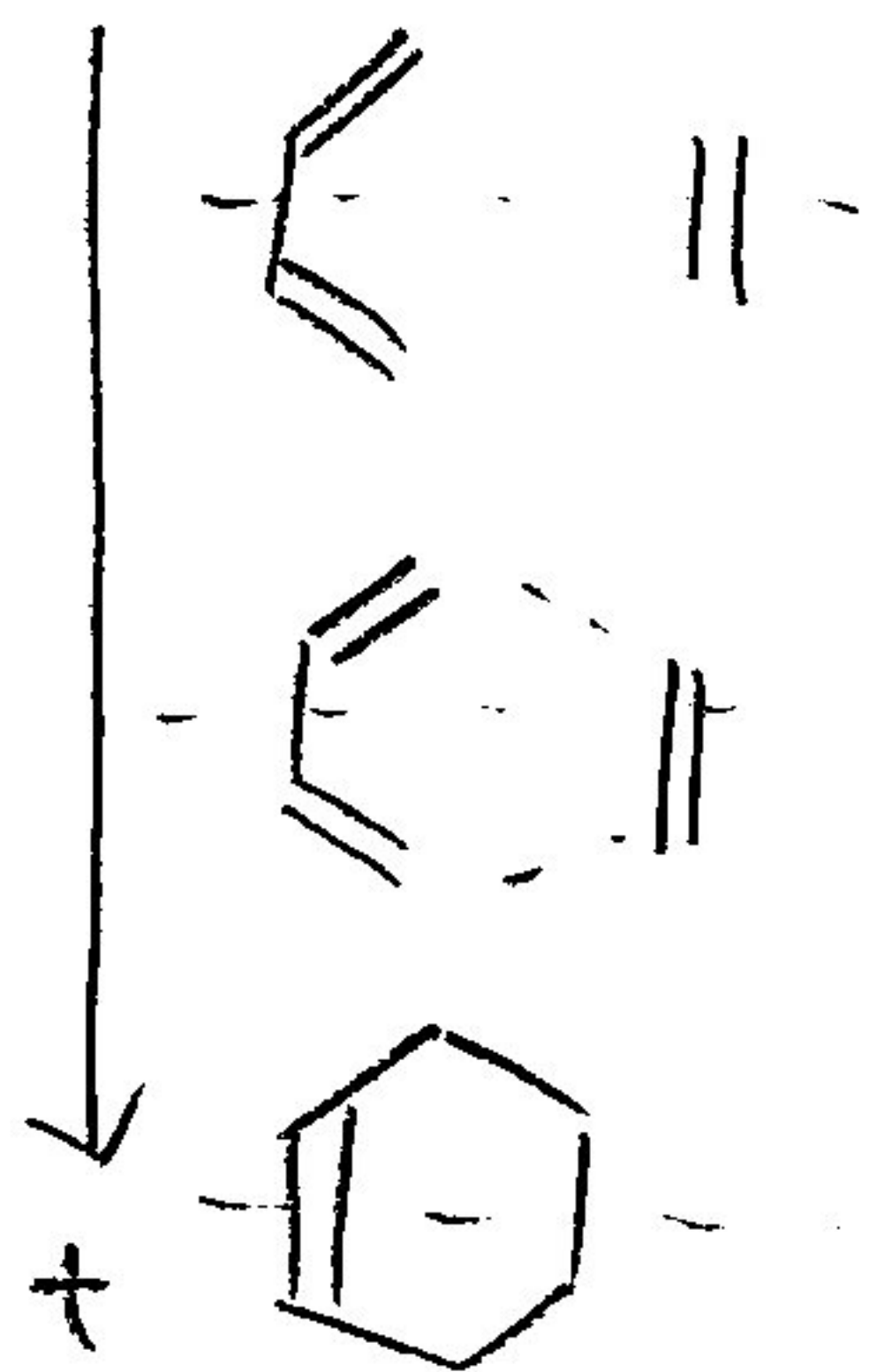
ブタジエン



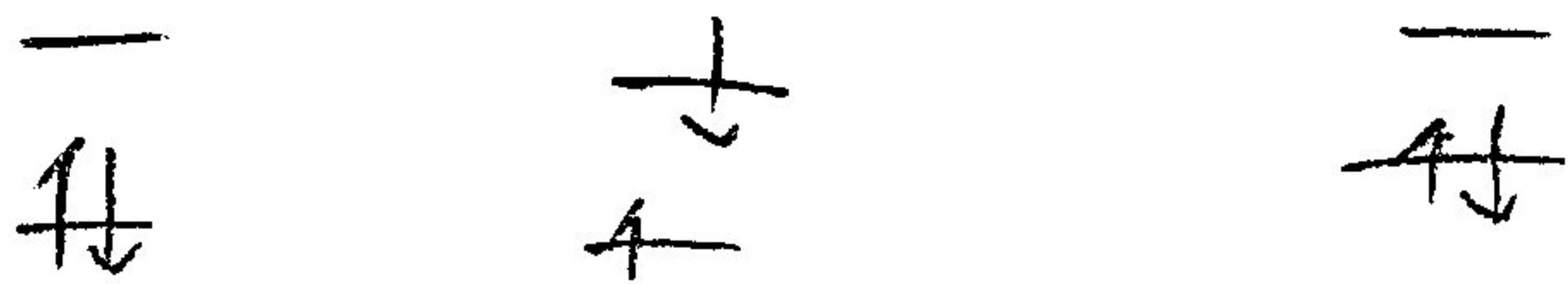
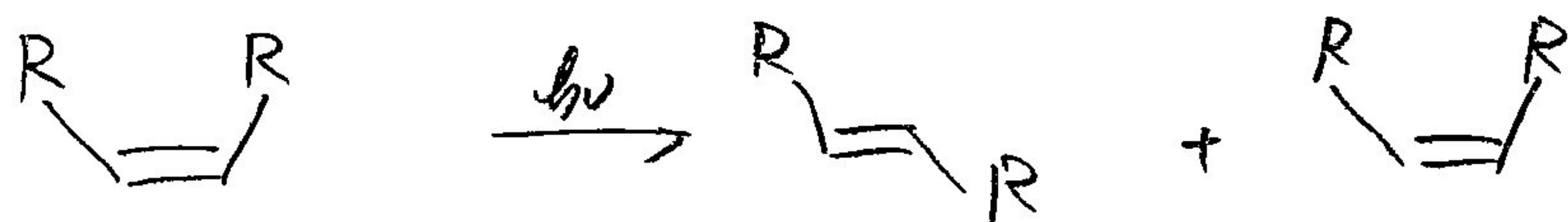
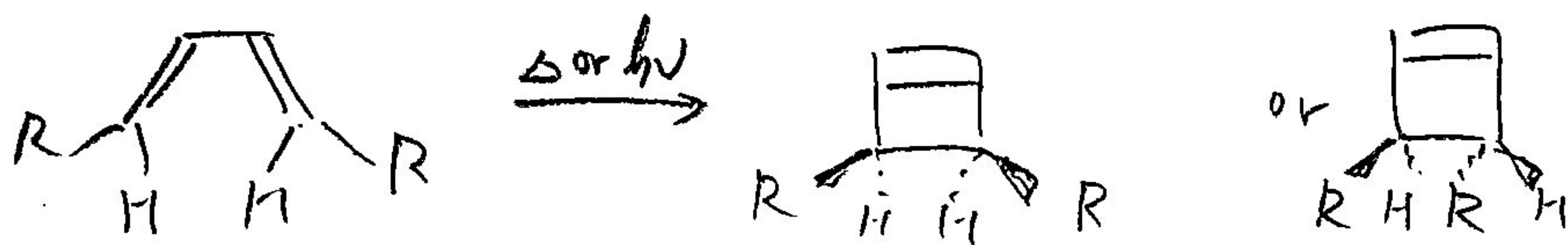
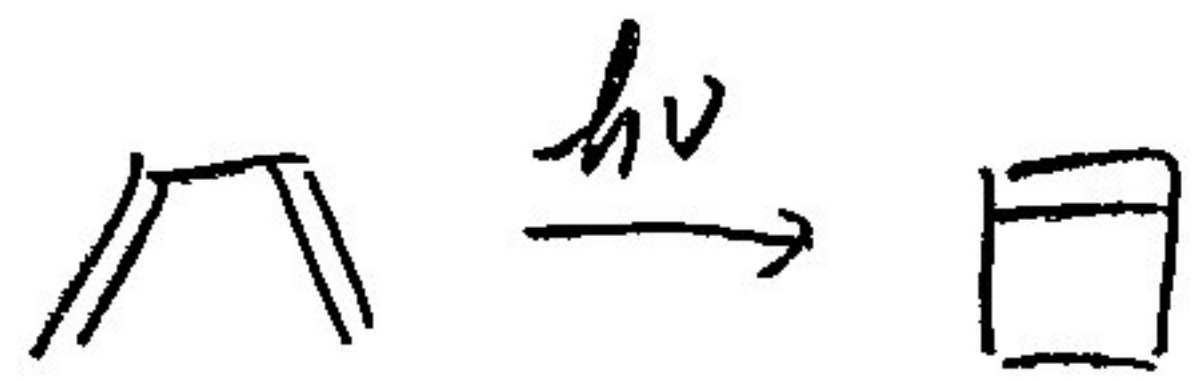
エチン HOMO



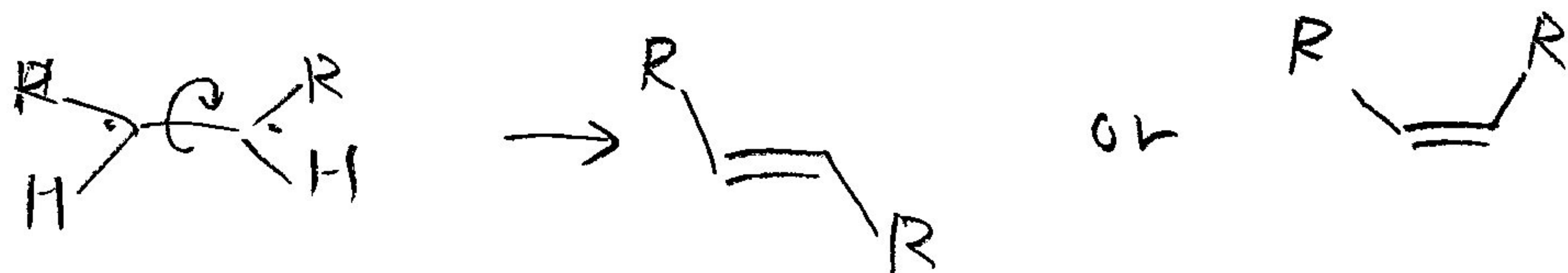
LUMO



対称性は保たれている。



$$P = C N C^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$



17, 2010

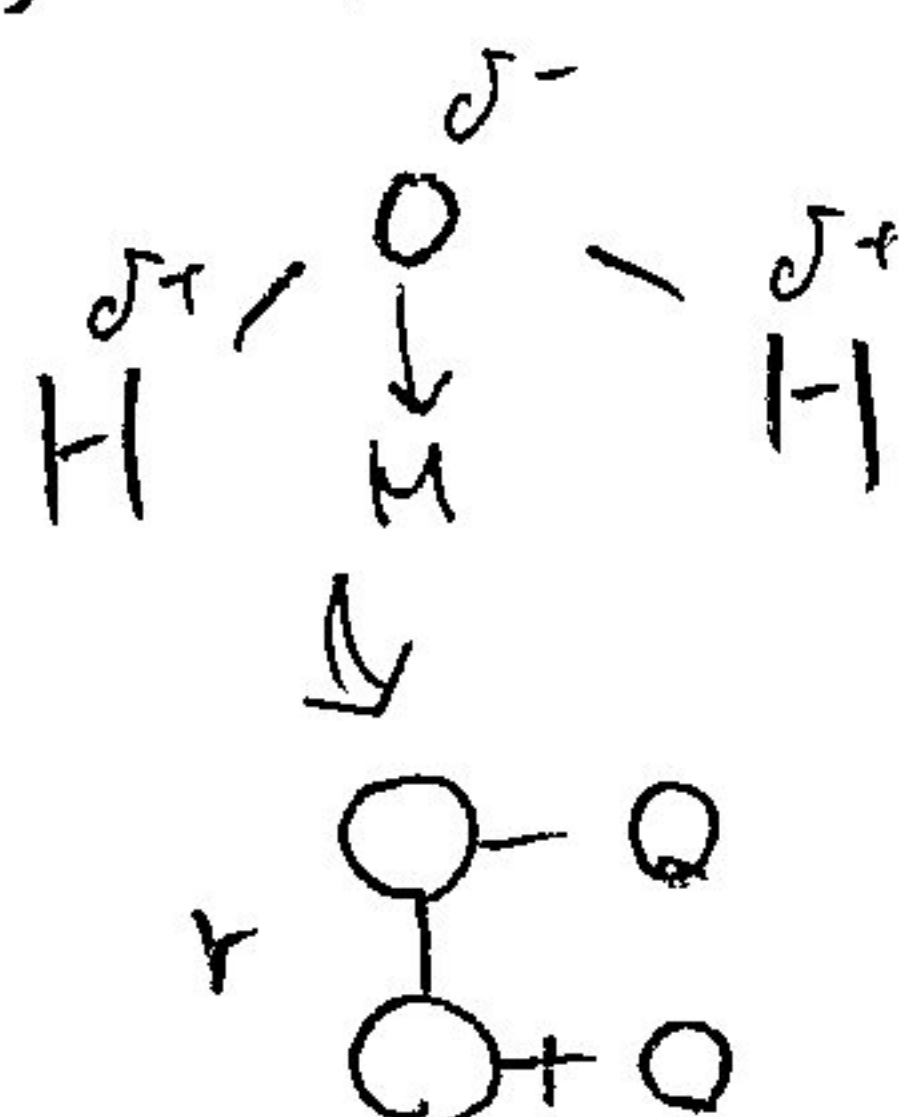
Chapter 3 分子間にはたらく力

物質の三態 $S \leftrightarrow L \leftrightarrow G$

⇒ 分子間の相互作用の仕方が異なる

↳ 量子力学的起源
液体の構造と性質
固体

§3.1 分子の分極



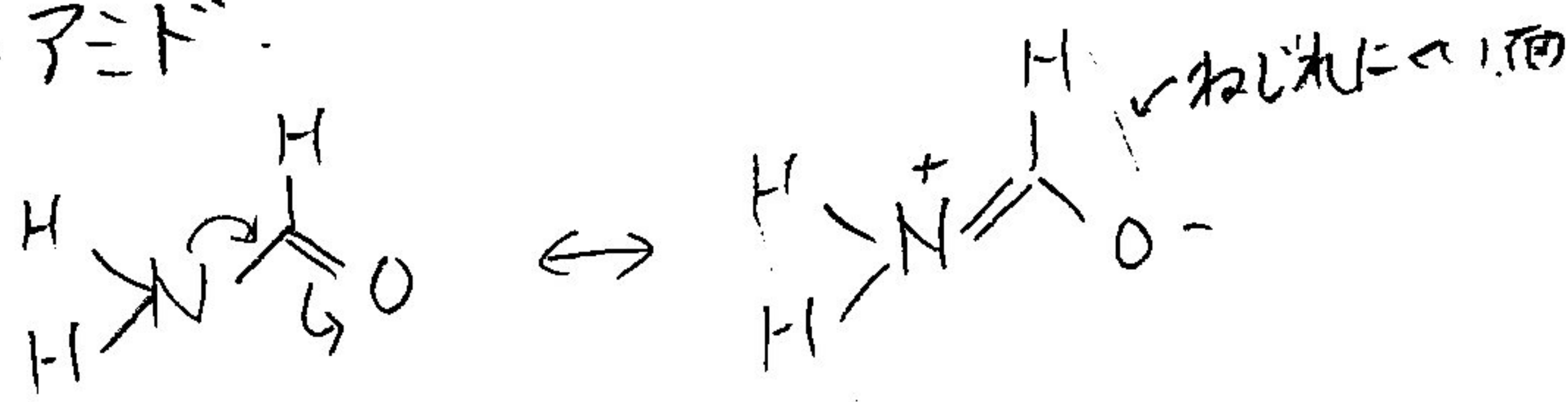
$M = Qr$ 双極子モーメント

電荷の片寄りの起源は? ⇒ 電気陰性度

H-Cl

↑
Q.M. 的には?

ex. ホルムアルデヒド



$$|\psi\rangle = c_1|\phi_0\rangle + c_2|\phi_c\rangle + c_3|\phi_N\rangle$$

$$\langle\phi_0|H|\phi_0\rangle = \alpha + 0.8\beta$$

$$\langle\phi_c|H|\phi_c\rangle = \alpha$$

$$\langle\phi_N|H|\phi_N\rangle = \alpha + 1.6\beta$$

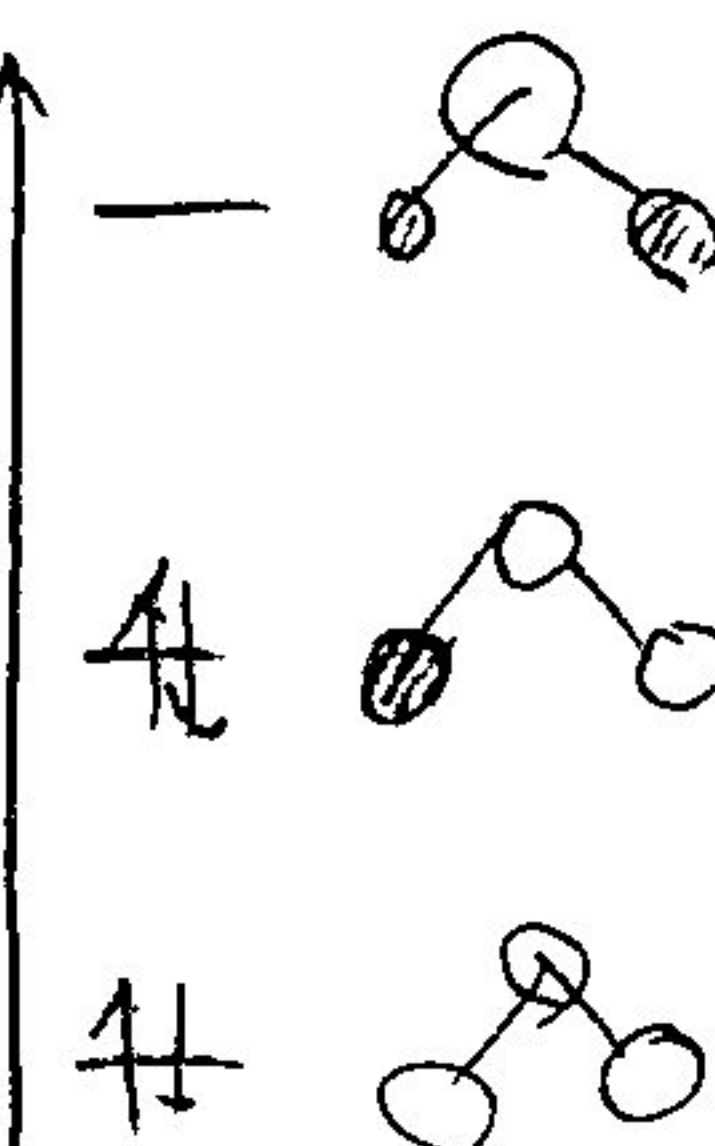
$$\langle\phi_0|H|\phi_c\rangle = 1.6\beta$$

$$\langle\phi_c|H|\phi_N\rangle = 0.8\beta$$

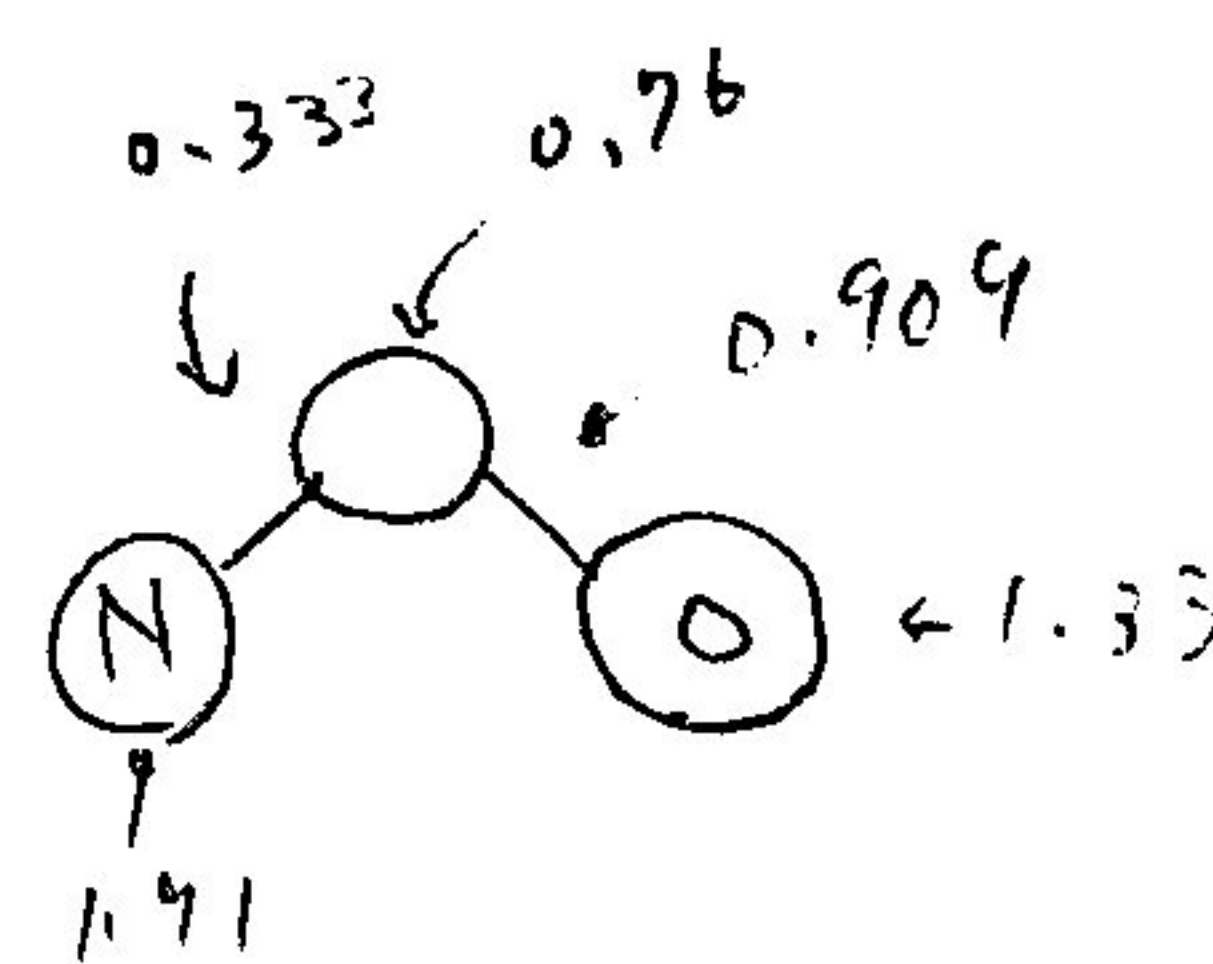
$$\begin{pmatrix} \alpha + 0.8\beta & 1.6\beta & 0 \\ 1.6\beta & \alpha & 0.8\beta \\ 0 & 0.8\beta & \alpha + 1.6\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

$$C = \begin{pmatrix} 0.58 & 0.58 & -0.58 \\ 0.58 & 0.21 & 0.77 \\ 0.58 & -0.79 & -0.21 \end{pmatrix}$$

$\alpha - 3\beta$
 $\alpha - \sqrt{3}\beta$
 $\alpha + \sqrt{3}\beta$



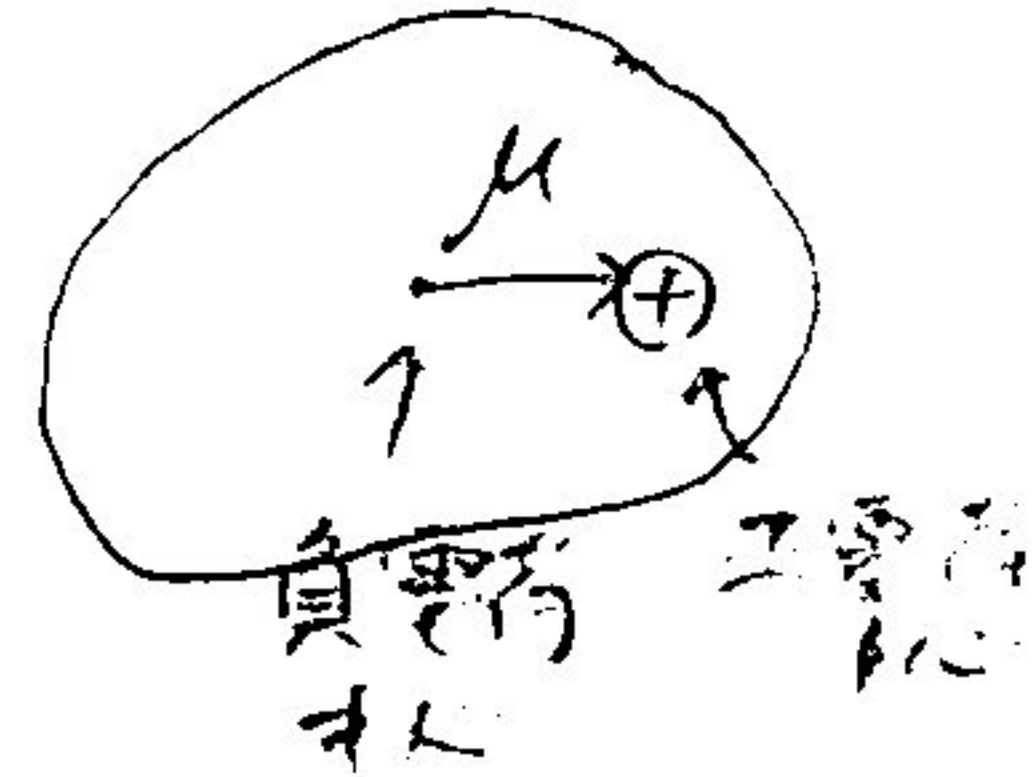
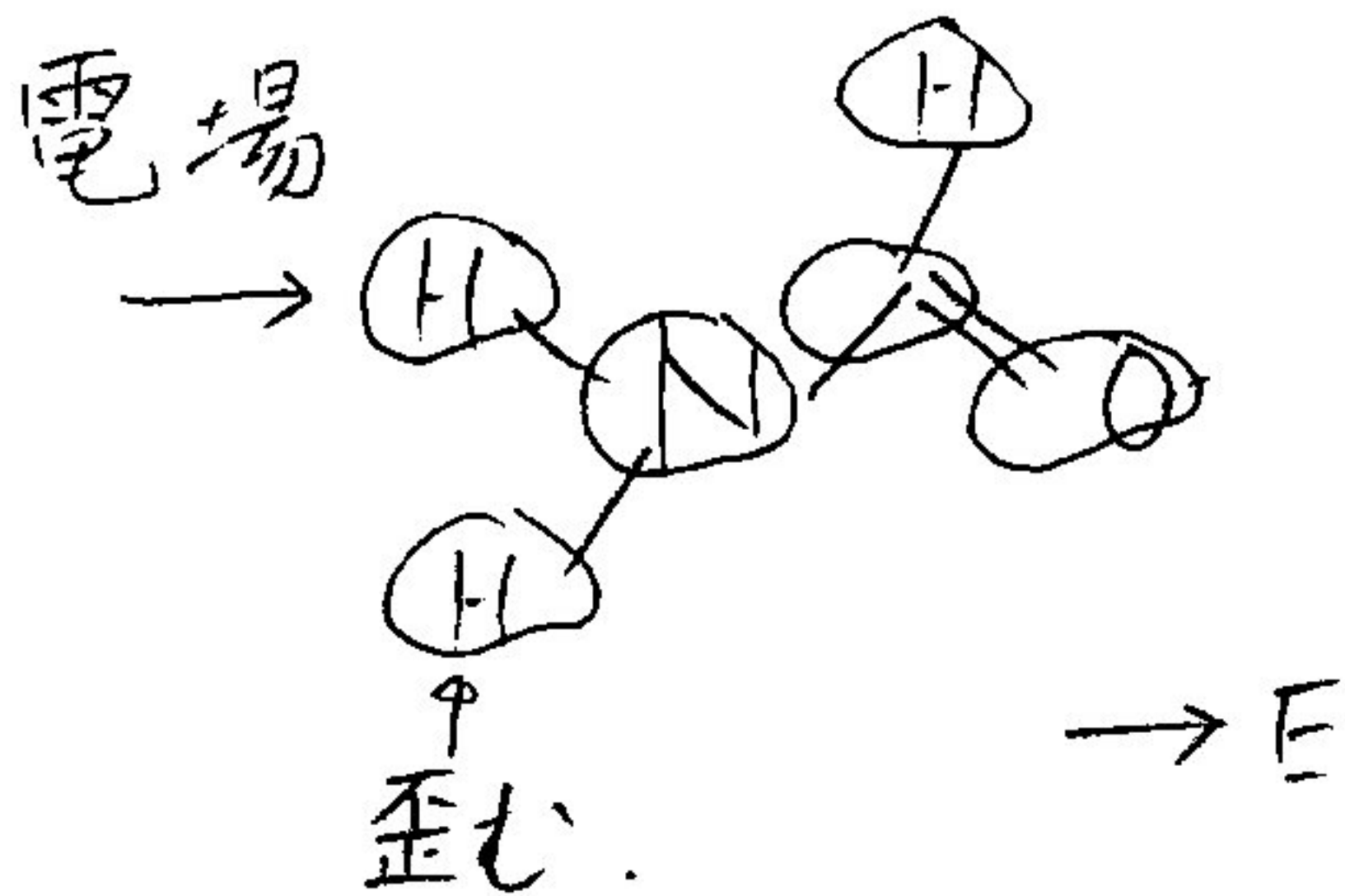
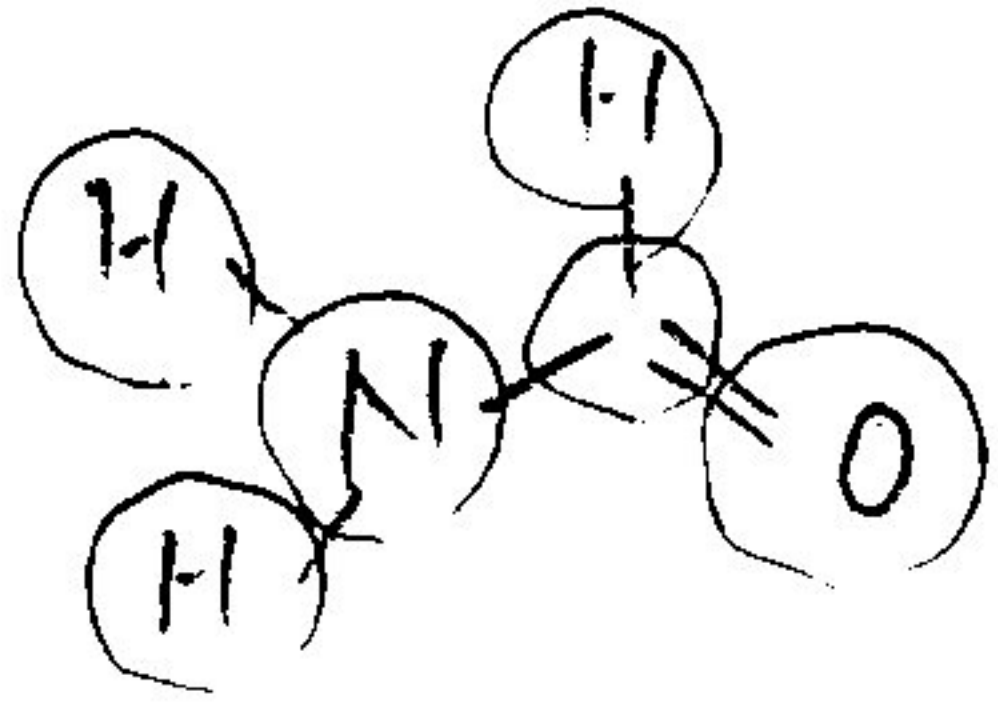
$N < O$



誘起分極

双極子モーメント

- ・ 結合軸上の電子の偏りによる $\Rightarrow$ 永久双極子モーメント
- ・ 電子雲の一時的な歪みによる $\Rightarrow$ 誘起双極子モーメント



$$\mu_{\text{誘}} = \alpha E$$

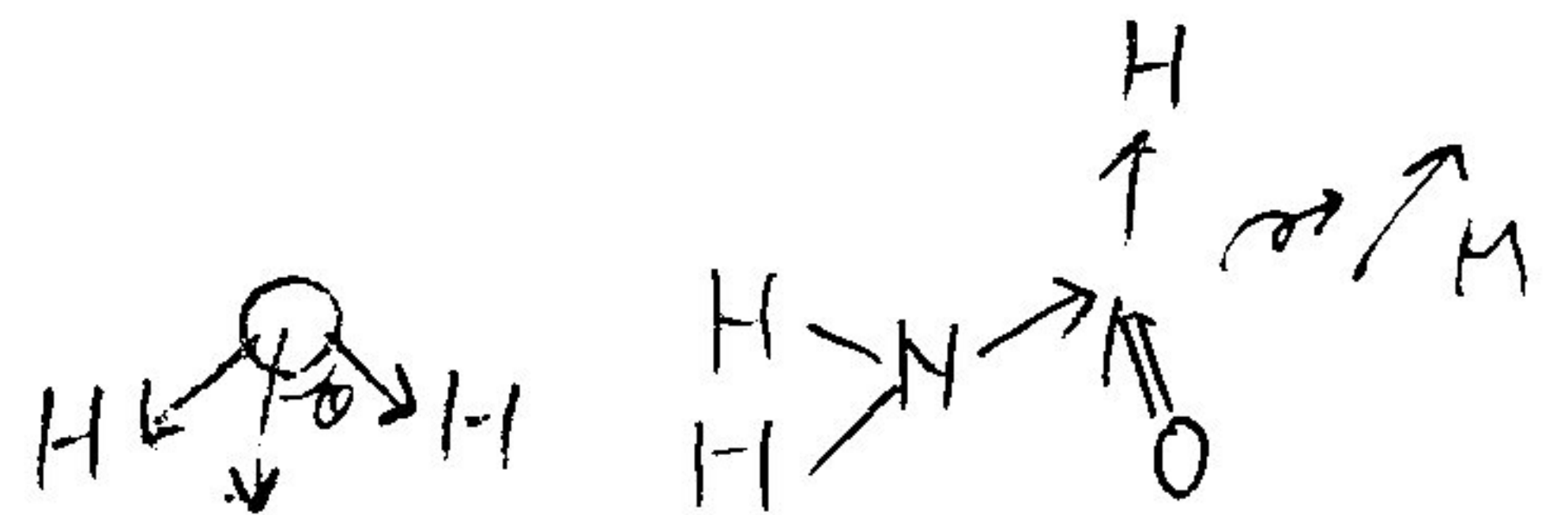
↑
誘起
分極率!!
(α は極化率の略)

分子全体の双極子モーメント

$$\mu_{\text{全}} = \mu_{\text{永}} + \mu_{\text{誘}} = \sum_i Q_i r_i + \alpha E$$

永久双極子モーメント

= 各結合の結合モーメントのベクトル和



誘起双極子モーメント

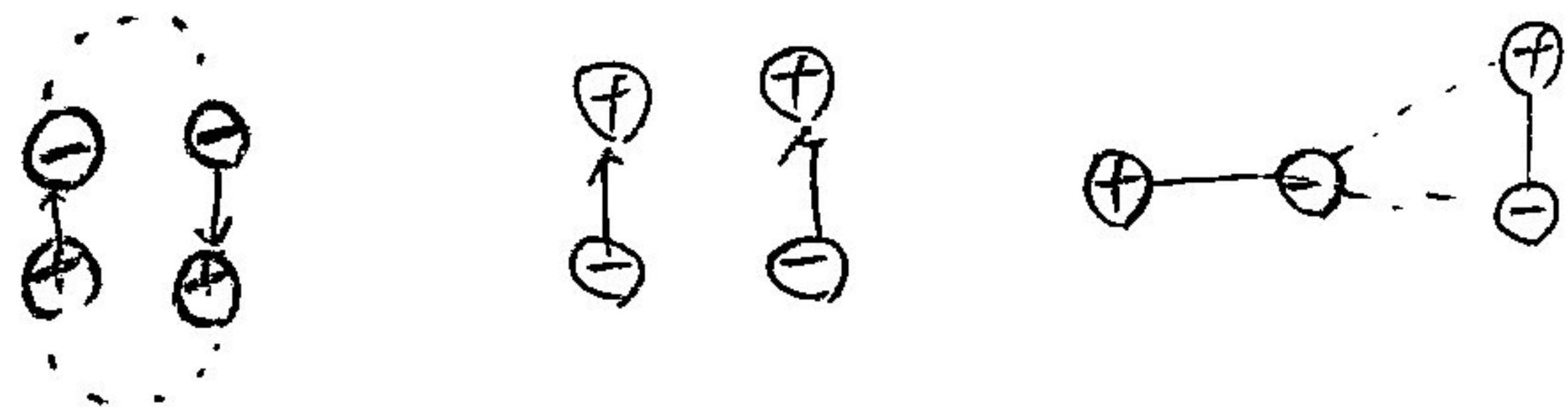
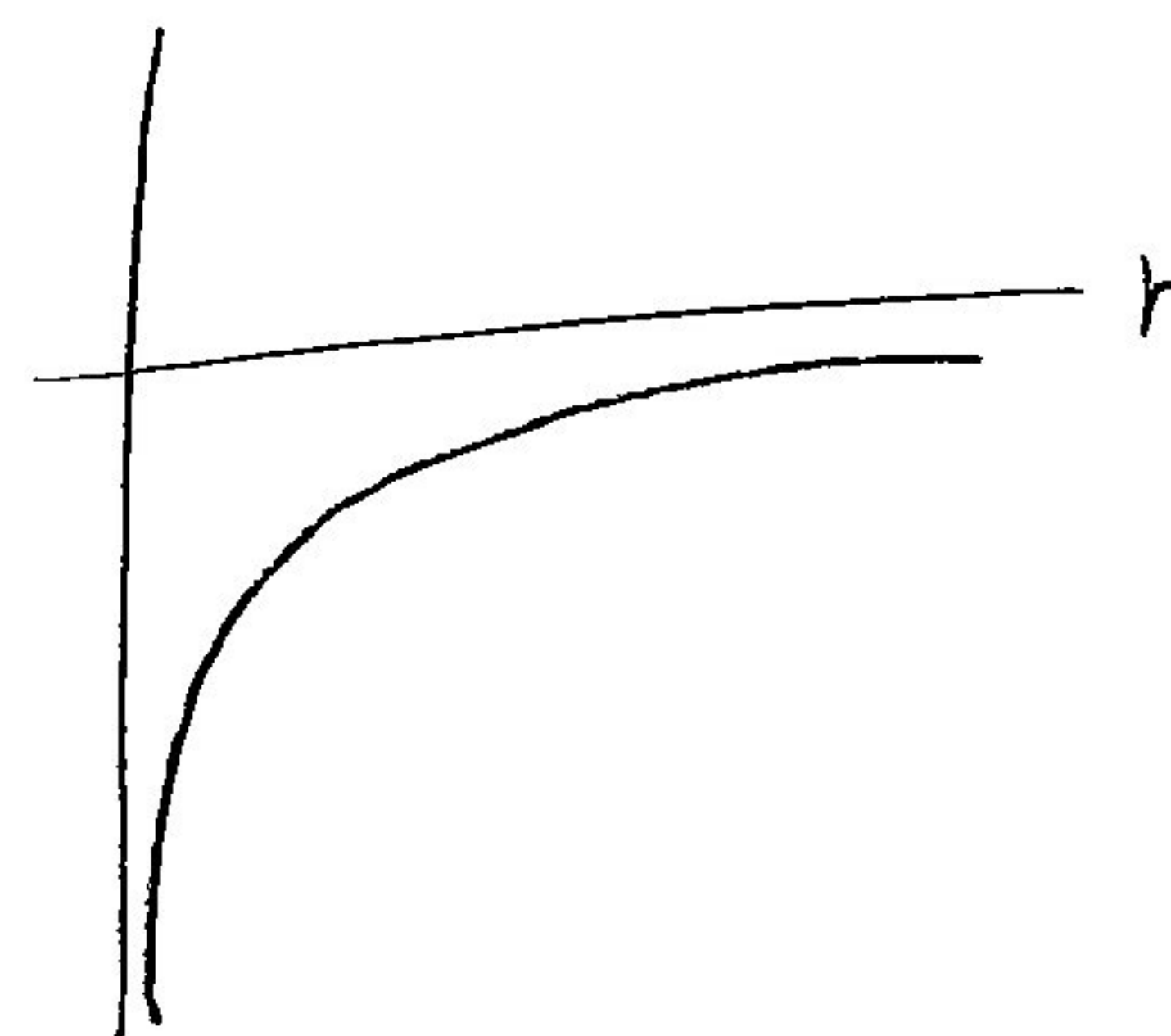
= 各原子の原子分極の和 $\times$ 電場
(スカラー和)

$$\mu_{\text{誘}} = \sum_{\text{原子}} \mu_{\text{誘}}(\text{原子}) = \left\{ \sum_{\text{原子}} \alpha(\text{原子}) \right\} E$$

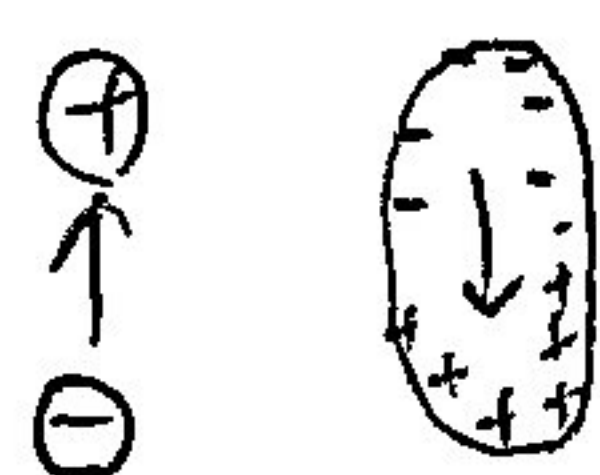
June 24, 2010

§3.2 分子間力

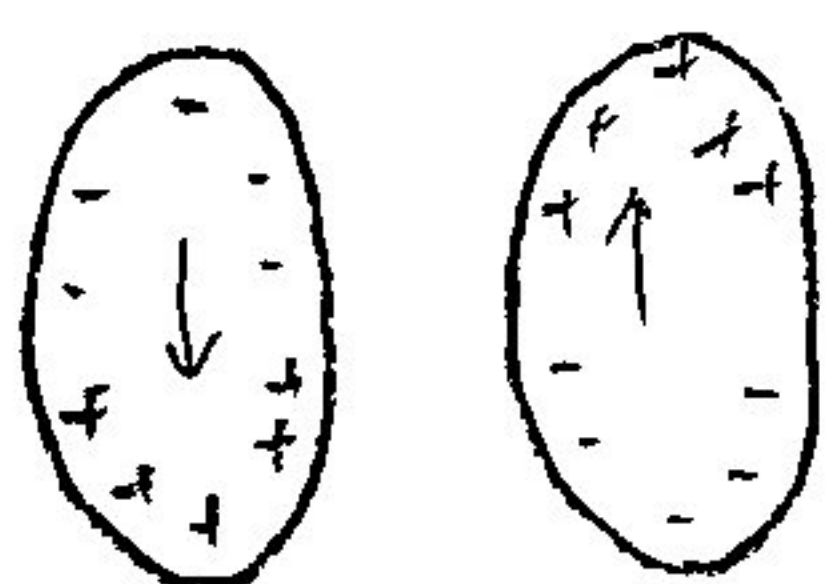
○ 双極子間にはたらく静電的な力

→ 統計的に加算 → 正味の引力 $\propto \frac{1}{r^6}$ 

○ 双極子と誘電体間にはたらく力

→ 必然的に $\propto \frac{1}{r^6}$
= 誘起力

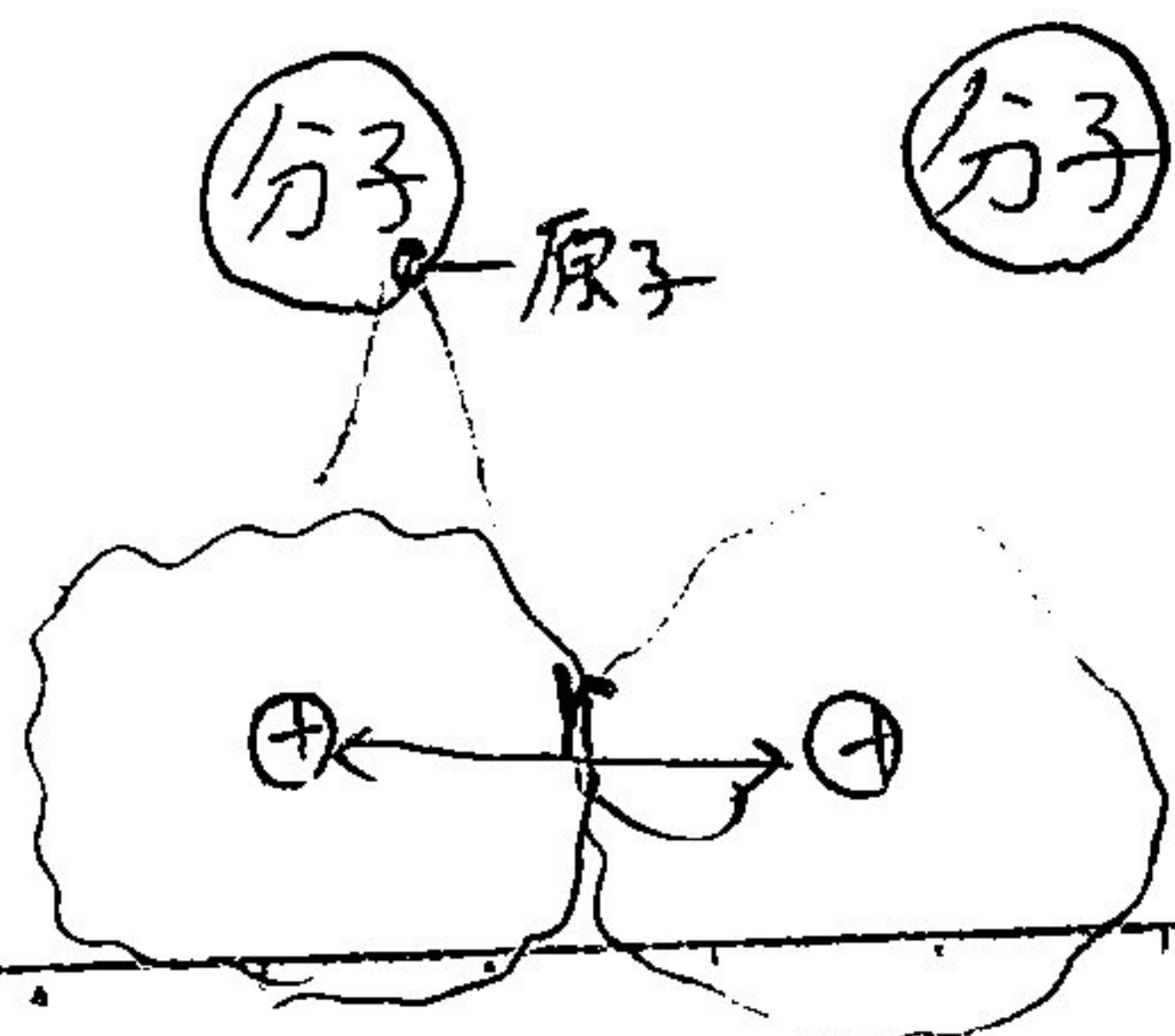
○ 誘電体間にはたらく力

→ 時間平均を考慮すると引力
= 分散力 $\propto \frac{1}{r^6}$
↑
dispersion

$\sim 10^{15}$ Hz
で分子が変
化している。
→ 可視光領域

dispersion - stat. the extent to which values of a variable differ from a fixed value such as the mean.

○ 分子間にはたらく斥力



2個の電子は同時に同じ

エネルギー状態をとることはできない

→ パウリの排他原理 $\leftrightarrow e^-$ の交換相互作用にお

(↑: "ぶつかる" 確率が急に上がる)

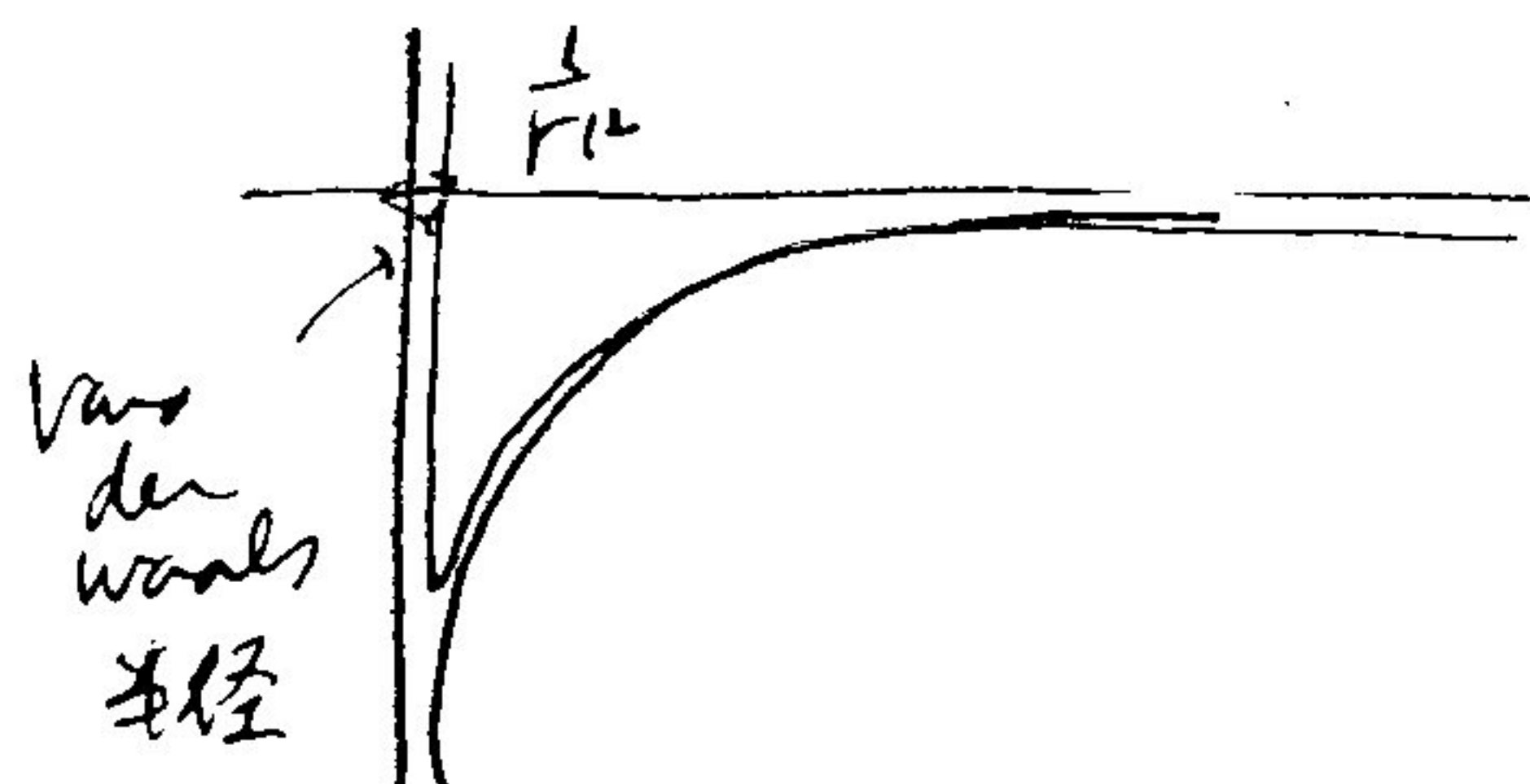
おろし. のやりやそのだと考える

図の $\frac{1}{2}$ = Van der Waals 半径

交換相互作用 ... $+$ $-$ が逆になる α に関係して

◦ Van der Waals 力

分子間力 = 配向力 + 誘起力 + 分散力 + 交換力



配向力

水-水 ($\mu_1 = \mu_2 = 1.9D$; $r = 3.8 \text{ \AA}$)

$$E = 1.9 \text{ kJ/mol}$$

水-ベンゼン ($\mu_1 = 1.9D$, $\mu_2 = 0D$, $r = 3.8 \text{ \AA}$)

$$E = 0 \text{ kJ/mol}$$

ベンゼン-ベンゼン

$$E = 0 \text{ kJ/mol}$$

	μ	$\alpha / 4\pi\epsilon_0$
水	1.9D	1.48 $\text{\AA}^3$
ベンゼン	0D	10.35 $\text{\AA}^3$

§ 3.3 溶媒の極性

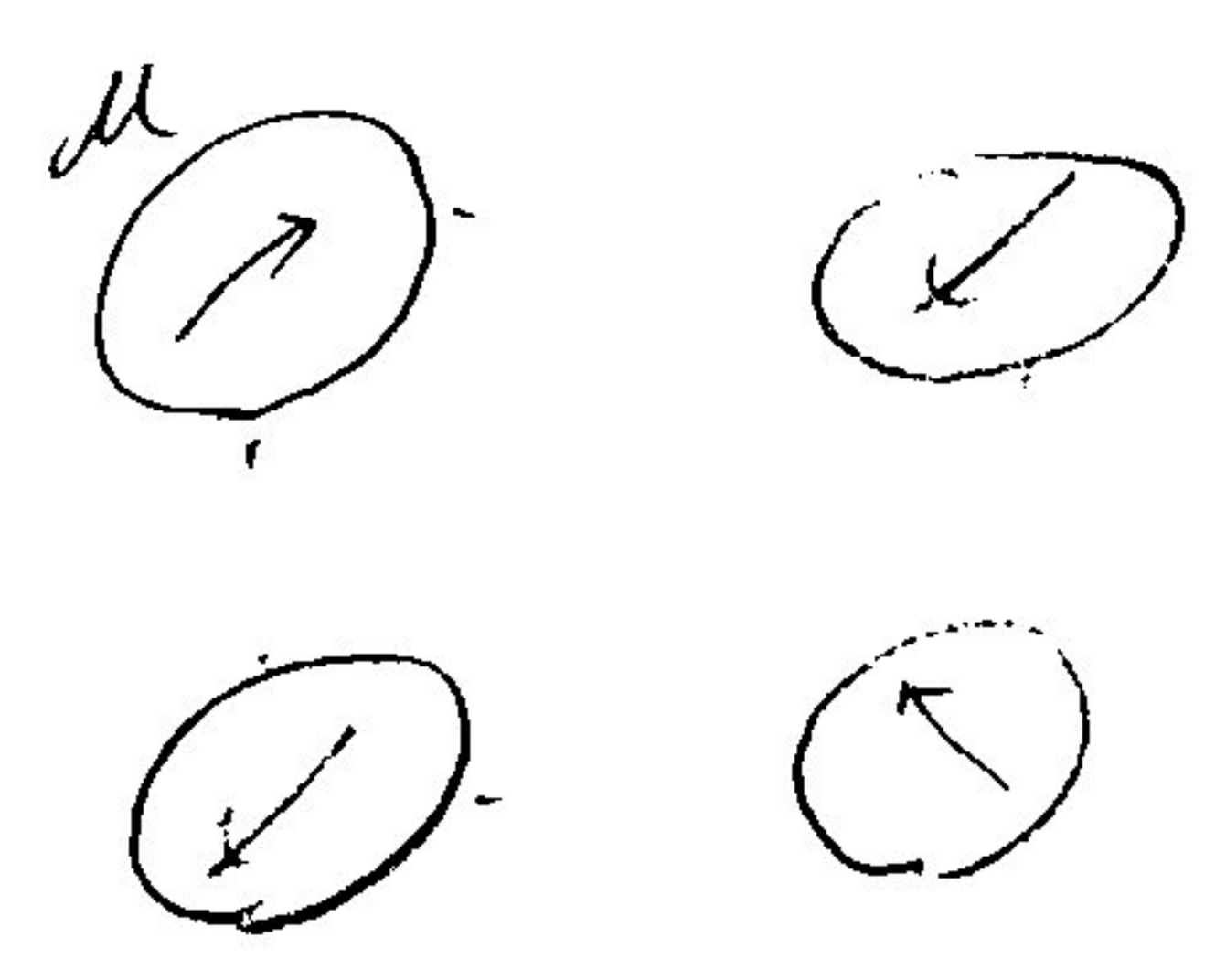
誘電率 ϵ : 電場に対する分子の配向度合いを表す

屈折率 n : 光の電場に対する分子の誘起分極の度合いを示す

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha \right)$$

$$\epsilon \propto M$$

3. 溶媒の極性



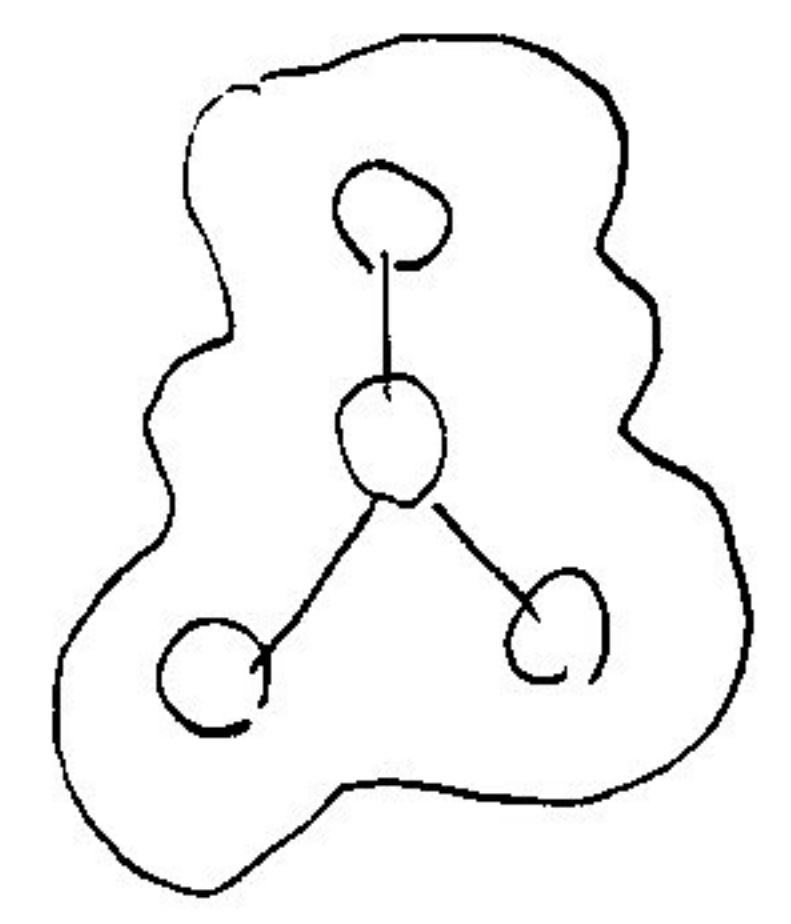
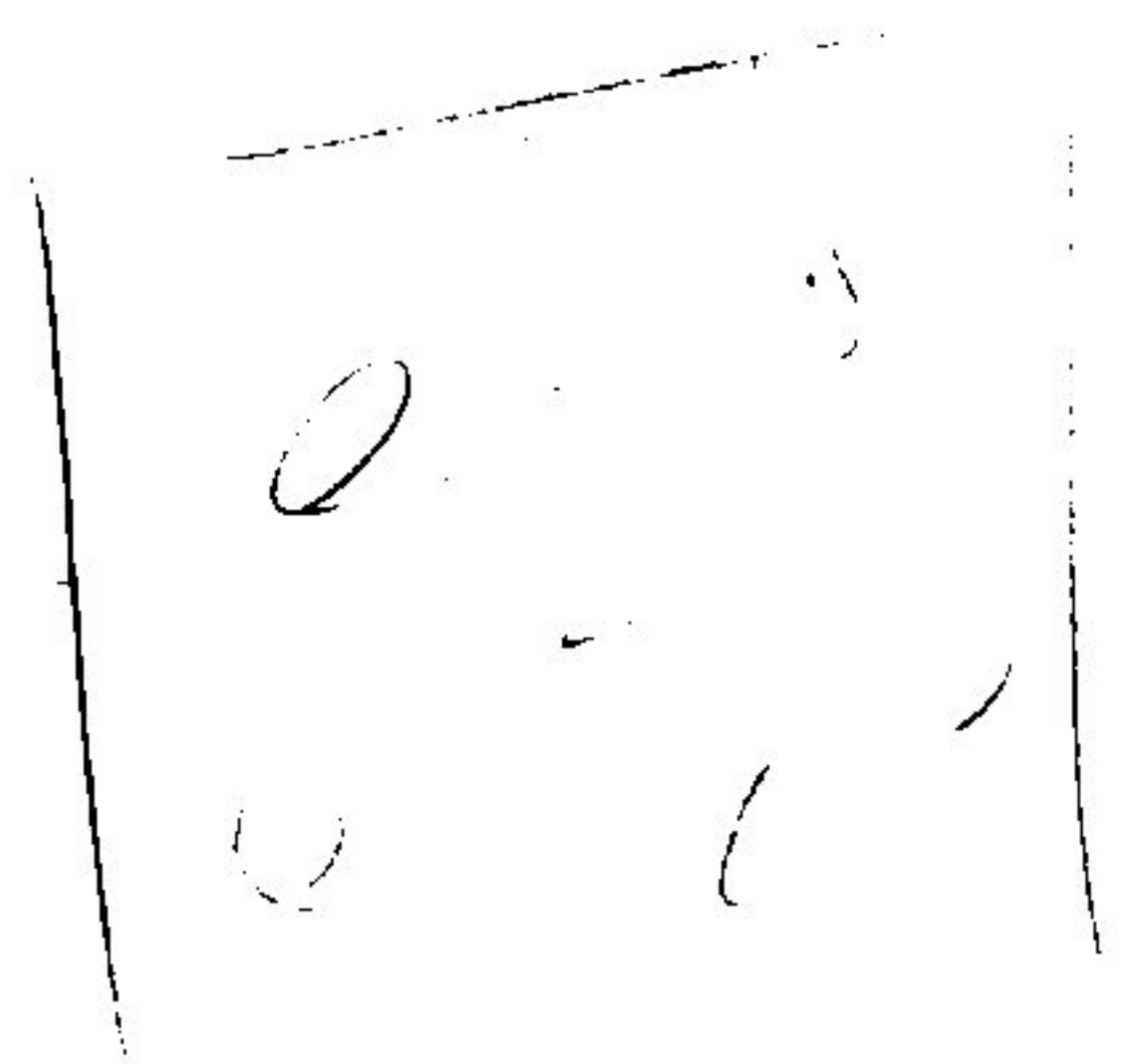
分子間力 { 配向力 μ μ
誘起力 μ α
分散力 α α

$\mu, \alpha \rightarrow$ 物質の誘電率 ϵ を決める

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{M}{\rho} = \frac{NA}{3\epsilon_0} \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha \right) \quad (\text{デバイスの式})$$

$\alpha \rightarrow$ 物質の屈折率 n を決める

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{\rho} = \frac{NA}{3\epsilon_0} \alpha$$



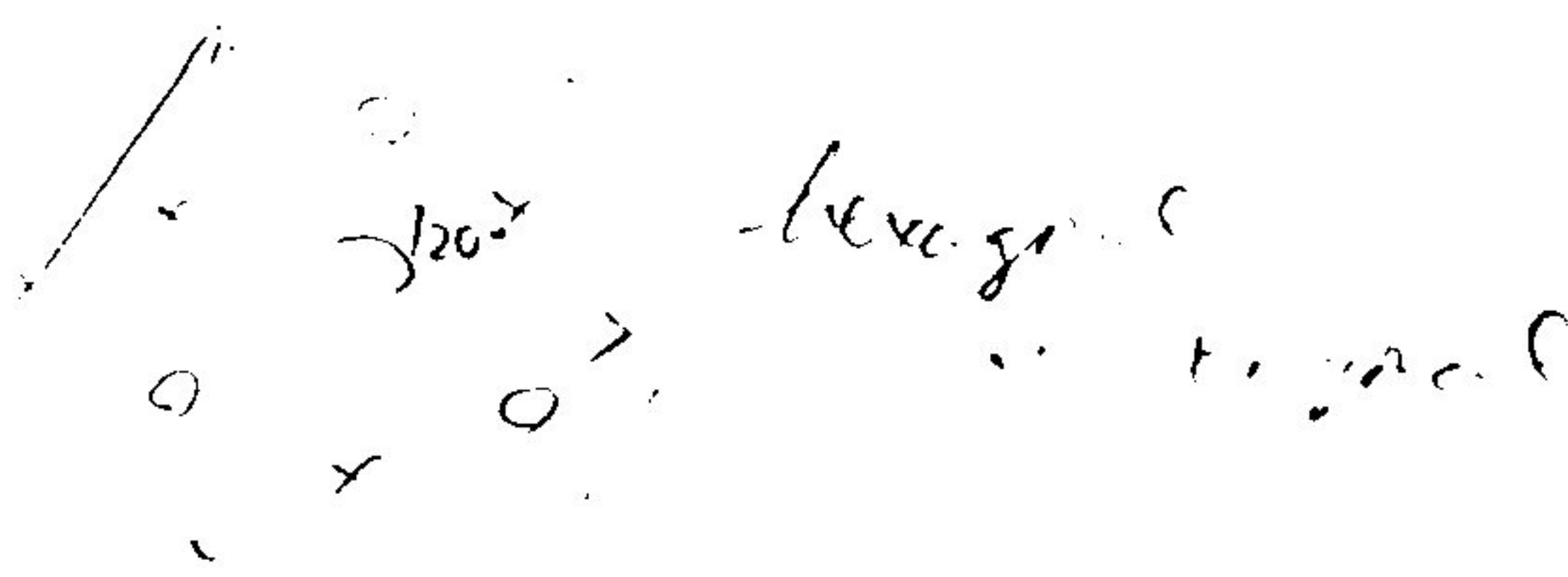
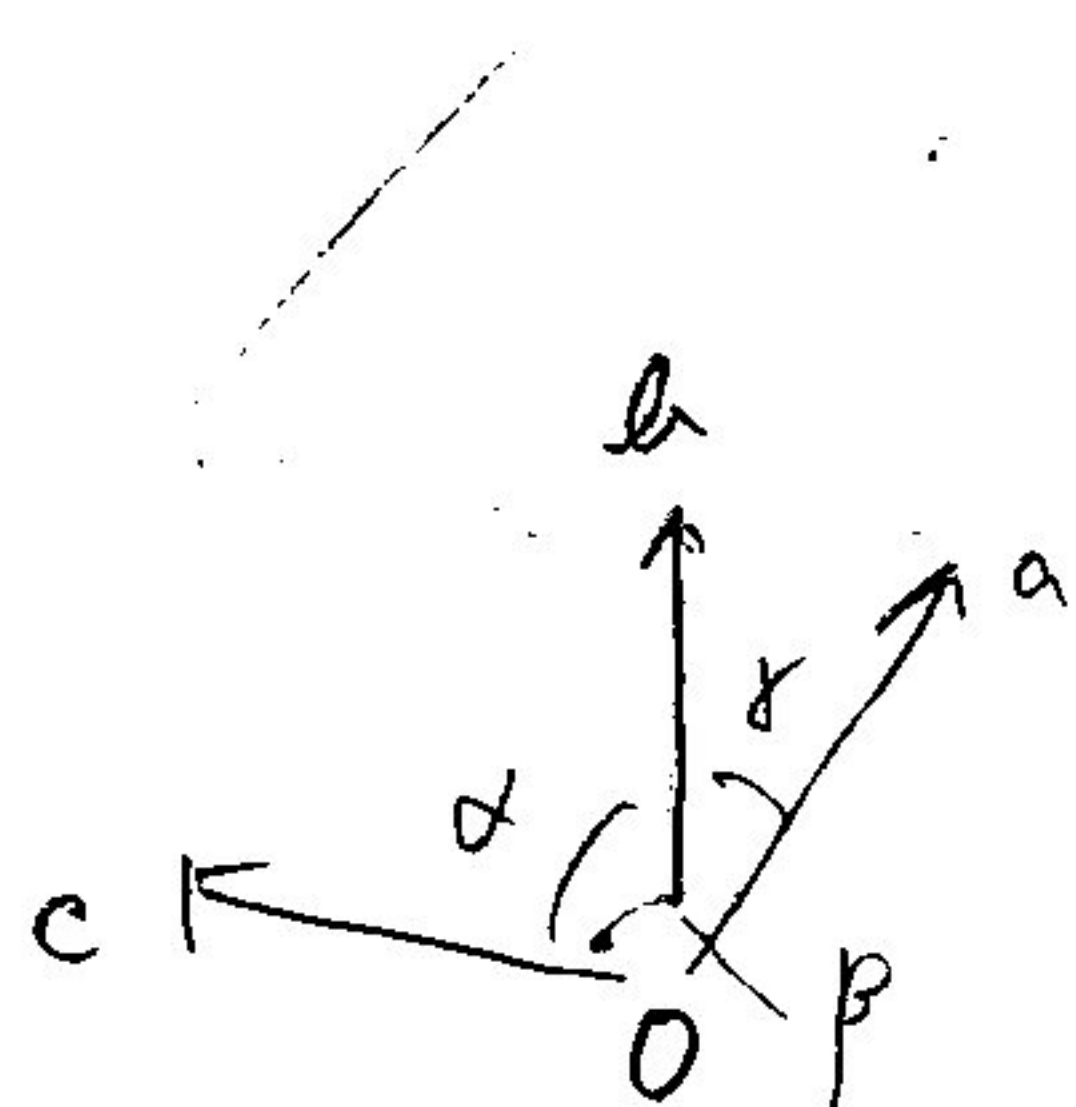
VdW球
↓
VdW体積

§ 3.5. 固体状態

固体 $\begin{cases} \text{非晶} \\ \text{結晶} \end{cases}$



- 金属結合結晶
- 共有結合結晶
- イオン結晶
- 分子結晶



○ 結晶性固体の特徴

- ・ 金属 - 電気を通す (導体)
- ・ 共有 - 絶縁体 or 半導体
- ・ イオン - 絶縁体、透明 (可視光)
- ・ 分子 - 絶縁体、低融点

ITO

酸化インジウムスズ

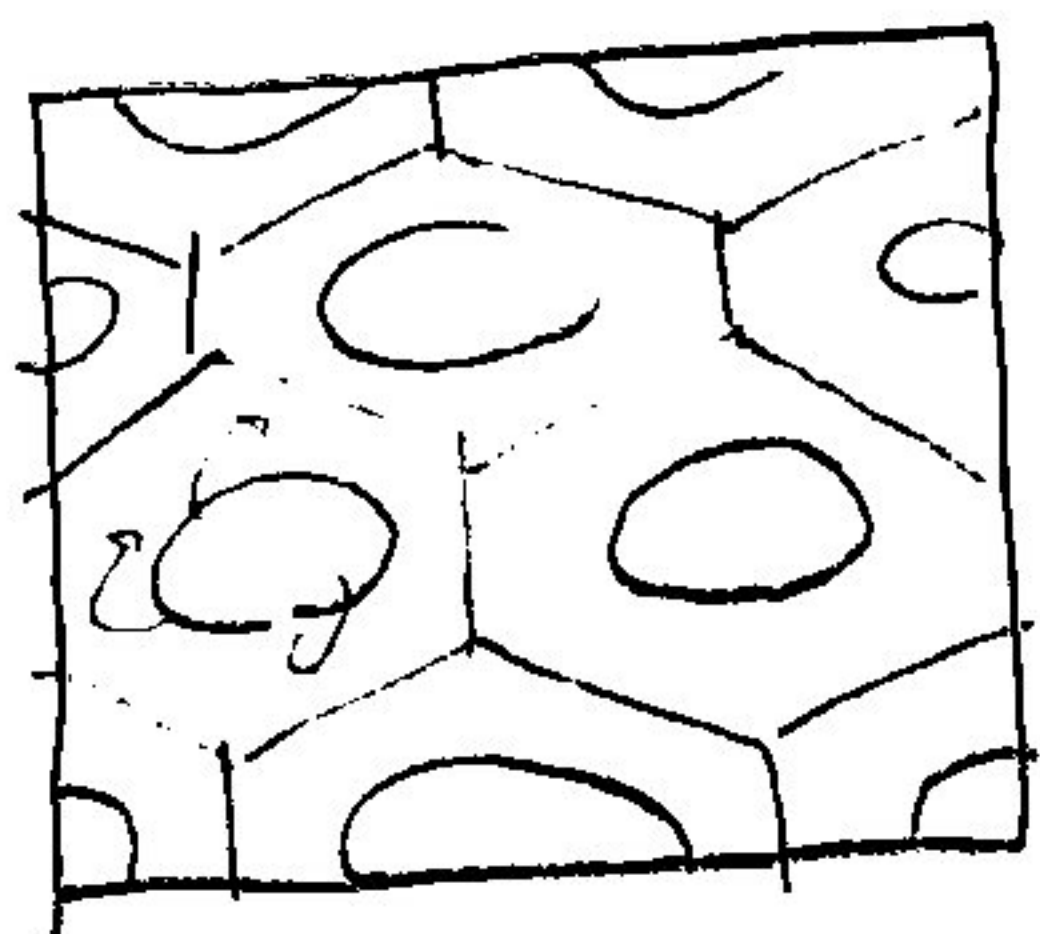
○ 分子結晶の融点

分子間力 (弱い、解離エネルギー小)

融点 (T_m) $\leq 200^\circ\text{C}$

分子の対称性高 $\rightarrow$ 高融点

		$T_m (^\circ\text{C})$	$T_b (^\circ\text{C})$
ヘキサン		-95	69
1-ヘキシレン		-140	63
ヘキサン	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	18	287
1-ヘキサデセン	$\text{C}(\text{CH}_3)_{15}$	4	284

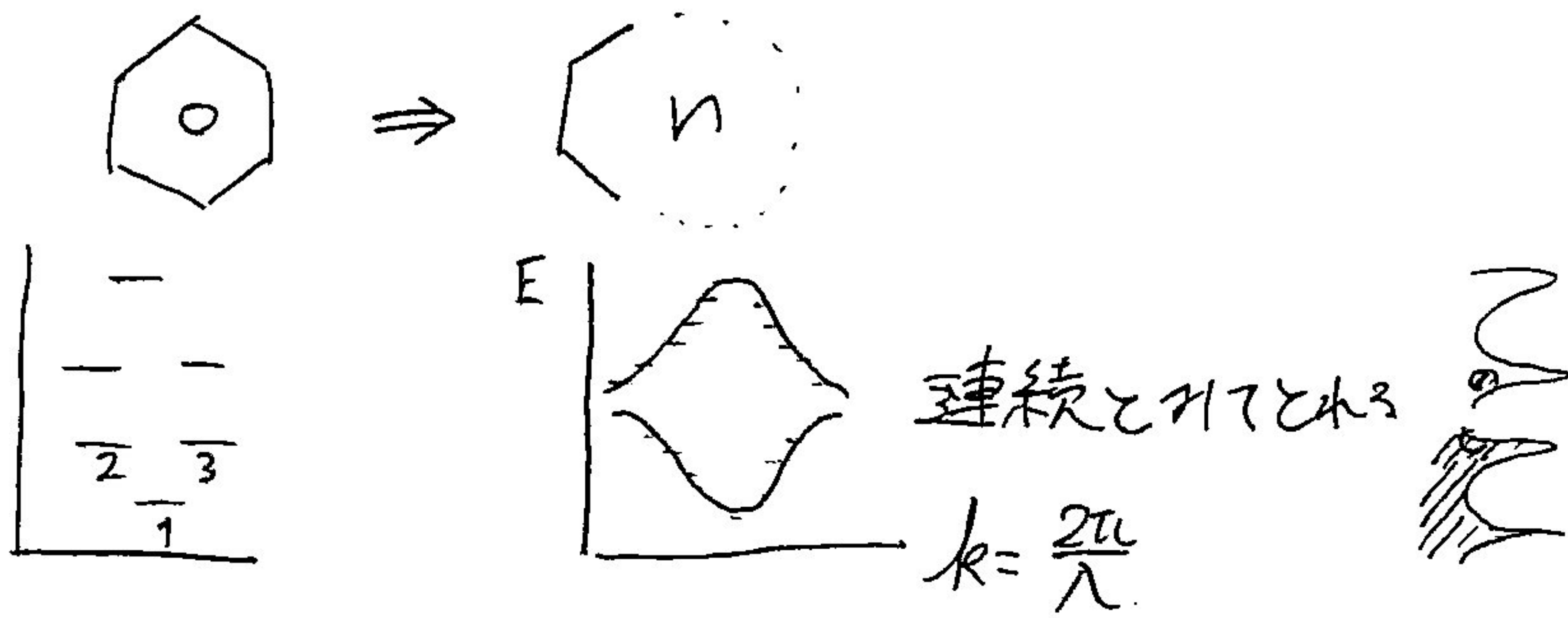
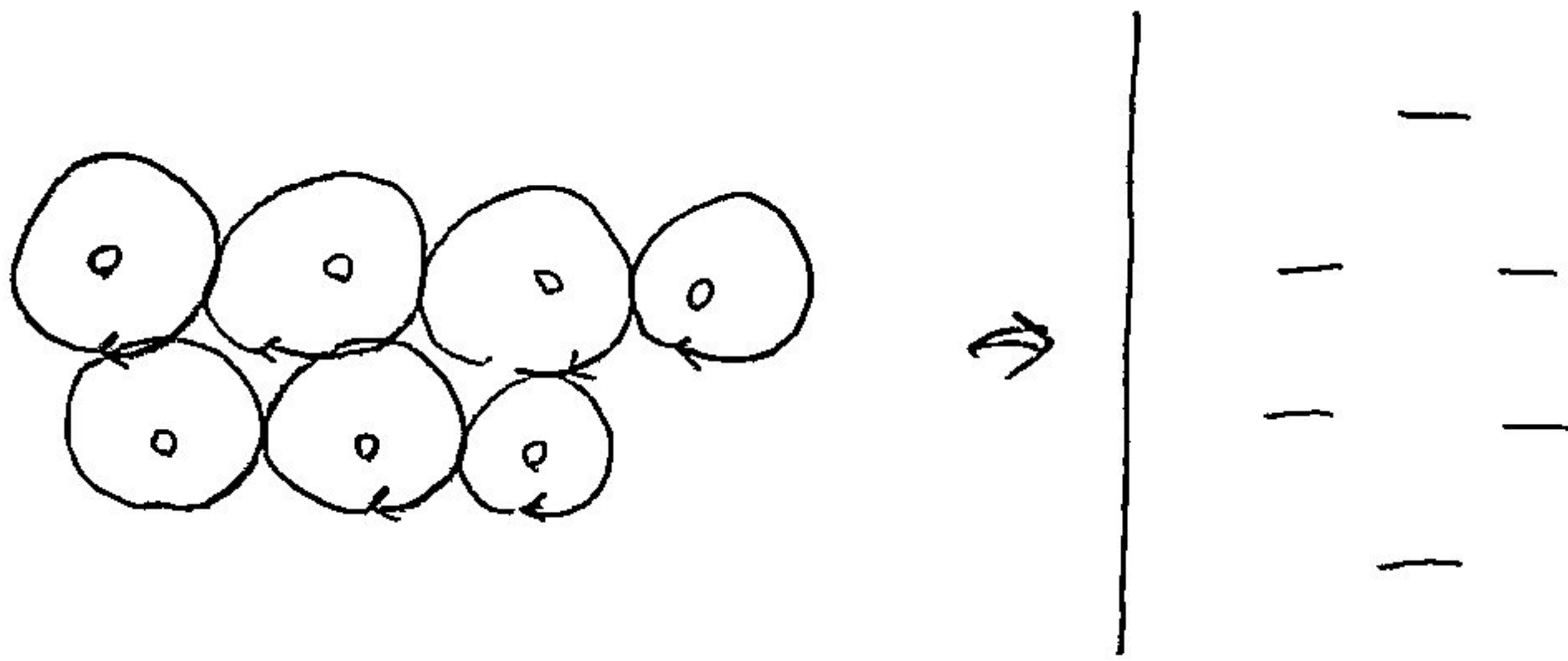


← 格子内の空間で分子は振動
⇒ 格子振動

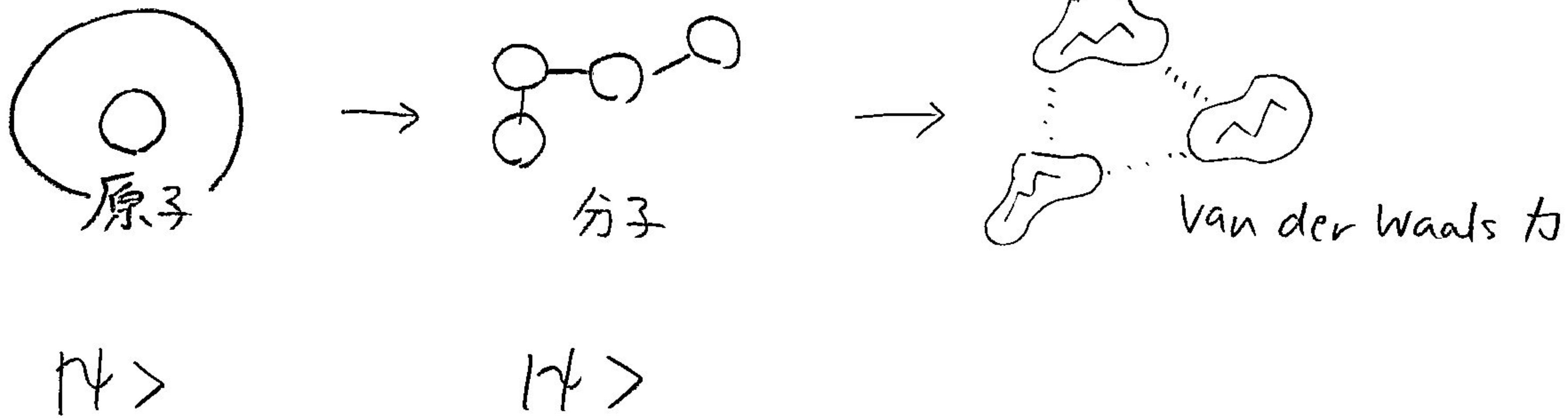


Jul 8, 2010

§ 3.6. 結晶とバンド理論



§ 3.7. 分子構造と物性



水とアルコール

