

12章 多電子原子

(1) 前頁のイオン化エネルギーの傾向を示す図において、遷移金属($Z=21\sim30$)のイオン化エネルギーの変化が、典型元素に比べて、大きくないことを講義中に説明するはずである。この内容を文章に纏めよ。

省略

13章 水素分子

(i) (3)式が規格化されていることを示せ。但し、 ϕ_{1sa} と ϕ_{1sb} はそれぞれ規格化されているとせよ。

つまり、

$$\int \phi_{1sa}(\mathbf{r})\phi_{1sa}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1, \quad \int \phi_{1sb}(\mathbf{r})\phi_{1sb}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1$$

(3)式は、

$$\Phi_{VB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+s^2)}} [\phi_{1sa}(\mathbf{r}_1)\phi_{1sb}(\mathbf{r}_2) + \phi_{1sb}(\mathbf{r}_1)\phi_{1sa}(\mathbf{r}_2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]$$

である。規格化の式は、

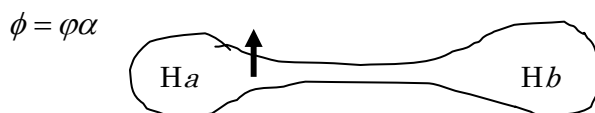
$$\int \Phi_{VB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)^* \Phi_{VB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 1$$

である。右辺に(3)式を代入すると、

$$\begin{aligned} & \int \Phi_{VB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)^* \Phi_{VB}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= \frac{1}{2(1+s^2)} \int [\phi_{1sa}(\mathbf{r}_1)\phi_{1sb}(\mathbf{r}_2) + \phi_{1sb}(\mathbf{r}_1)\phi_{1sa}(\mathbf{r}_2)]^* [\phi_{1sa}(\mathbf{r}_1)\phi_{1sb}(\mathbf{r}_2) + \phi_{1sb}(\mathbf{r}_1)\phi_{1sa}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & \quad \times \frac{1}{2} \int [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] d\sigma_1 d\sigma_2 \\ &= \frac{1}{2(1+s^2)} (1+1+s^2+s^2) = 1 \end{aligned}$$

(ii) 水素原子の距離が大きくなった場合、つまり水素分子が解離状態に近づいた場合、MO法とVB法の妥当性を検討せよ。

水素原子の結合長(原子間距離)が長くなった場合の分子軌道(MO)を図示する。



MO法ではどれだけ結合距離が伸びても、電子は分子全体に広がった軌道を占有する。言い換えれば、共有結合性50%、イオン結合性50%の状態が保たれてしまう。この描像は解離に至る水素分子の電子状態としては妥当とは云えない。一方、VB法は解離すれば2個の原子軌道の相互作用は自然に消えて解離の状態に近い水素分子の電子状態(やエネルギー)を表現できる。