

プロGRESS物理化学 II (20121012) M: 以下は宮本のコメント

10s3003: $\sigma, \pi, \delta, \varphi$ 結合が同時に存在する分子は原理的には可能なのでしょうか? 実際に存在しているのでしょうか? M: 四重結合以上であれば, δ 結合まで利用しなければなりません, φ 結合を持つ化合物については, 残念ながら私は知りません.

10s3008: 結合の符号が変化することは, その分子の振る舞いに影響するのですか? また, 結合の種類を知ること以外になにか役割はあるのですか? M: 物理的実体は波動関数を自乗した電子密度分布であるので, 波動関数の符号によって, 分子の振る舞いが変わることは考え難いというのが, 最初の感想かと思われま. しかし Woodward-Hoffman 則は, 生成物の構造が反応に関与する HOMO, LUMO などの軌道の対称性 (MO を構成している AO の符号) に支配されるというものですから, 軌道の符号にも物理的実体に影響を与えることが可能な場合もあるようです. また, 例えば σ -結合と π -結合を比べれば分かるように, 結合の強さや反応性に差異はありますネ.

10s3010: 結合性軌道のエネルギーと反結合性軌道のエネルギーをどちらも求めるのはなぜでしょうか. 反結合性軌道の E はどのようなことに役立つのでしょうか. M: 要らない観点からしか物を見ることが出来ないのは残念です :-p 直接的には, 原子間の結合を弱めることに役立つと言えますが, 空軌道であれば電子を受け入れる役に立つことでしょう. 軌道間の相互作用について, 今後登場することがあると思いますが, 軌道間の相互作用の大小には, 軌道の重なりだけでなく軌道エネルギーの差も関係していると考えられます.

10s3018: N_2 と O_2 では $\sigma_g 2p_z$ 軌道のエネルギー準位が $\pi_u 2p_x, \pi_u 2p_y$ 軌道より低くなるのはなぜ? M: えーと, 図 9.13 を見ると, そんな風にはなっていませんけど (?) // 軌道間の相互作用に対する軌道エネルギーの影響については, 今後の話題ですが, 私は F_2 における軌道の順番の方が, 第一義的な姿ではないかなと思っています. これに対して, 周期表で小さい原子番号の元素になるにつれて, $2s$ 軌道に由来する MO のエネルギー準位が上昇してきていることに気づかれるでしょう. 軌道のエネルギーが接近すると, 軌道間の相互作用が増加して, 対称性が同じ軌道の間で混合が起こります. 結果として下の軌道は少し下へ, 上の軌道は少し上へとエネルギーも変化します. こうして $\sigma_g 2p_z$ の位置が $\pi_u 2p_x, \pi_u 2p_y$ の位置を飛び越えて上昇してしまったと見ればいいのではないかと思います.

10s3020: 指標表の数値でどういったことがわかるのですか? M: 群論を勉強してください (キリッ). // 直接的には対称か反対称かがわかりますが, それを元にした豊かな

世界が広がっています.

10s3023: 今年のノーベル化学賞で, 放っているとあったのですが, 目的のホルですか? M: 詳しくは知りませんが, 換とかヨウ素付加とかするのは, 的性質に違いはないのだから.

10s3025: 物理化学の勉強法がわかりまなりますか? M: 昔の人が漢文“から通ず”と言ったことに習えば, たの言うところの“やる”が, 何をません.

10s3026: 結合軸まわりで 45° 回すと $360^\circ \times \left(\frac{1}{2}\right)^n$ の回転角度とまとめようか?

10s3028: f-f 結合を考えると, 四重結合考えれば三重結合が可能であり, 実すよネ?), 四重結合をするのに f-f

10s3029: ボルン-オープンハイマー近無視するということが, 平均的な電子と核の質量の違い (プロトンとでえているわけです. 比較的ゆっくりうか? という話です. で, 図 9.9 の電子は何なんですか?

10s3036: 変数分離が使えると判断するみてはいかがでしょうか. その手順かを.

08s3003: 結合次数で Li_2 の例を出してればいいのでは? それがわかると,

09s3040: 等核二原子分子のとき, わざをつけて表すのはなぜですか? (号)を見るだけで性質が分かるのは