

## 2章 復習問題

### ☆確認

- [1] 電磁波において、光速  $c$ 、振動数  $\nu$ 、波長  $\lambda$  の関係は？
- [2] 電磁波において、波数  $\bar{\nu}$  と波長  $\lambda$  の関係は？
- [3] 光子 1 個のエネルギー  $E$ 、プランク定数  $h$ 、振動数  $\nu$  の関係は？
- [4] 物質波において、運動量  $p$ 、プランク定数  $h$ 、波長  $\lambda$  の関係は？

### ☆☆基本

- [1] 可視光の波長領域を 400~700 nm として、光子 1 個当りのエネルギーを [eV] 単位で求めよ。
- [2] 太陽から地表に届く光のエネルギーは、昼頃に約  $1 \text{ kW m}^{-2}$  に達する。そのうちの 45% が可視光である。可視光を波長 500 nm の光とみなして、1 s 間に地表の  $1 \text{ cm}^2$  に届く可視光の光子の数を求めよ。ただし、ワット W とは仕事率の単位で、 $[W] = [J s^{-1}]$ 。
- [3] 金属の仕事関数を以下に示す。可視光の波長領域を 400 ~ 700 nm とすると、可視光で光電子放出の起きる金属はどれか。  
Cs: 1.95 eV, Na: 2.36 eV, Cu: 4.65 eV, Pt: 5.64 eV.
- [4] 陽子と電子が 0.0529 nm (Bohr 半径) 離れているとき、位置のエネルギーを [eV] 単位で求めよ。
- [5] Bohr モデルによると、水素原子内の電子のエネルギー準位は、次式で与えられる。

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

- (1) 基礎定数を代入して、係数部分の値を [eV] 単位で示せ。
  - (2)  $n=\infty$  のとき、水素原子はどのような状態にあるか？
  - (3) 基底状態にある水素原子の色は？
  - (4) 基底状態にある水素原子に  $h\nu=5 \text{ eV}$  および  $20 \text{ eV}$  の光を照射すると、水素原子はどのようなになるか？
- △ [6] Bohr モデルの欠陥について述べよ。
- [7] ヘリウムイオン ( $\text{He}^+$ ) における電子のエネルギー準位は、次式で与えられる。

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

基底状態 ( $n=1$ ) の  $\text{He}^+$  を励起状態 ( $n=2$ ) に遷移させるのに必要な光の波長  $\lambda$  を求めよ。また、基底状態にある  $\text{He}^+$  のイオン化エネルギーを求めよ。

- [8] ヘリウムイオン ( $\text{He}^+$ ) の 1s 軌道の動径部分は、次式で与えられる。

$$R_{1s} = \sqrt{\frac{32}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

動径分布関数  $D(r) = 4\pi r^2 R_{1s}^2$  より、電子の存在確率が最大になる半径を求めよ。

- [9] H,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  など 1 個の原子核と 1 個の電子からなる系を水素様原子という。原子番号を  $Z$  とすると、水素様原子内の電子のエネルギー準位は、次式で与えられる。

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

水素様原子のイオン化エネルギーが、 $Z$  とともに大きくなることを示せ。

[10] 水素様原子の 1s 軌道の動径部分は、次式で与えられる。

$$R_{1s} = \sqrt{\frac{4Z^3}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

動径分布関数  $D(r) = 4\pi r^2 R_{1s}^2$  より、電子の存在確率が最大になる半径が、 $Z$  とともに小さくなることを示せ。

[11] 主量子数  $n=3$  の場合、方位量子数  $l$ 、磁気量子数  $m$  のとりうる値を記せ。

[12] 動径分布が原子核の近くに最も偏っている原子軌道はどれか。1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d 軌道の内から選べ。

### ☆☆☆発展

[1] 微分方程式、

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x)$$

において、 $\psi(x) = \exp(ikx)$  が解になっていることを確かめよ。また、エネルギー  $E$  を求めよ。

[2] 1 辺の長さが  $a$  の立方体中に閉じ込められた電子のエネルギー準位は、

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2}{8m_e a^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (n_1=1, 2, 3, \dots, n_2=1, 2, 3, \dots, n_3=1, 2, 3, \dots)$$

で与えられる。ただし、位置エネルギーは立方体中で 0、それ以外では  $+\infty$  と仮定した。エネルギー準位を図示せよ。また、 $a=1 \text{ cm}$ ,  $0.1 \text{ nm}$  のとき、基底状態におけるエネルギーを [eV] 単位で求めよ。

[3] 水素原子の 1s 軌道は次式で与えられる。

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

この関数が規格化されていることを示せ。必要なら、次の積分公式を使え。

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

また、極座標で表された関数の全空間での積分は次式で与えられる。

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

なお、 $r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$  は体積要素を表す(右図参照)。

[4] 上問[3]の式を使って、 $\psi(x, y, z)$  の値を  $x$  軸上の点についてプロットせよ。

[5] 水素原子の 2p<sub>z</sub> 軌道は次式で与えられる。

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{32\pi a_0^5}} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos\theta$$

$\psi(x, y, z)$  の値を  $z$  軸上の点についてプロットせよ。

## 2章 復習問題略解

### ☆確認

[1]  $c = \lambda\nu$ .

[2]  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ .

[注] 右辺の分子の1を1 cmとすると、 $\bar{\nu}$ の単位は  $\text{cm}^{-1}$ . 1 cmの長さに含まれる波の数を表す. また、場合によっては、波数は  $k = 2\pi/\lambda$ と定義されることもある.

[3]  $E = h\nu$ .

[4]  $p = \frac{h}{\lambda}$ .

### ☆基本

[1]  $\lambda = 400 \text{ nm}$  のとき,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{400 \times 10^{-9}} = 4.966 \times 10^{-19} \text{ J}$$
$$= 3.10 \text{ eV.}$$

同様に、 $\lambda = 700 \text{ nm}$  のとき、 $E = 1.77 \text{ eV}$ .

[2]  $\lambda = 500 \text{ nm}$  のとき、光子1個のエネルギーは、

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{500 \times 10^{-9}} = 3.973 \times 10^{-19} \text{ J}$$

また、 $1 \text{ kW m}^{-2} = 0.1 \text{ W cm}^{-2} = 0.1 \text{ J s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . 光子の数を  $N$  とすると、

$$N = \frac{0.1 \times 0.45}{3.973 \times 10^{-19}} = 1.13 \times 10^{17} \text{ 個 s}^{-1} \text{ cm}^{-2}.$$

[注] この値は  $11.3 \text{ 個 s}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  に相当する. 大気中の分子には毎秒当り数10個の光子が衝突している. われわれは、まさに光子の海の中で生活しているといえる.

[3] [1]の結果を利用すると、CsとNa.

[4] 位置のエネルギーを  $V$  とすると、

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \times 0.0529 \times 10^{-9}} = -4.363 \times 10^{-18} \text{ J}$$
$$= -27.2 \text{ eV.}$$

[注]  $+e$  と  $-e$  が  $1 \text{ \AA}$  離れているとき、 $V = -14.4 \text{ eV}$  と憶えておこう.

[5] (1) 代入して、 $-13.60 \text{ eV}$ .

(2) イオン化状態. 詳しくは、プリント p.9 参照.

(3) 基底状態にある水素原子を励起するには、少なくとも、

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 13.60 \times \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 10.20 \text{ eV}$$

が必要. [1]の結果から、可視光では励起できないことが分かる. つまり、基底状態にある水素原子は可視光を吸収することができず、その色は無色透明となる.

(4) 上問より、 $h\nu = 5 \text{ eV}$  の場合、光は吸収されず、水素原子に変化はない.

また、 $h\nu = 20 \text{ eV}$  の場合、水素原子はイオン化される.

[6] 仮定に根拠がない。また、多電子原子に適用できない。

[7]  $n=1$  と  $n=2$  のエネルギー差は、

$$E_2 - E_1 = \frac{m_e e^4}{2\epsilon_0^2 h^2} \times \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

光速を  $c$  とすると、 $E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$  より、 $\lambda = \frac{8\epsilon_0^2 h^3 c}{3m_e e^4}$ 。

[8]

$$D(r) = 4\pi r^2 R^2 = \frac{128\pi}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{4r}{a_0}\right)$$

$$\frac{dD(r)}{dr} = \frac{128\pi}{a_0^3} \left(2r - \frac{4r^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{4r}{a_0}\right) = 0$$

よって、 $r = a_0/2$  のとき、最大となる。

[注] 動径分布関数は、この問のように  $4\pi r^2 R^2$  と定義されることもある。

[9] イオン化エネルギーを  $I$  とすると、

$$I = E_\infty - E_1 = E_n = \frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

$I$  は  $Z^2$  に比例して大きくなる。

[10]

$$D(r) = 4\pi r^2 R^2 = \frac{16\pi Z^3}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$$

$$\frac{dD(r)}{dr} = \frac{16\pi Z^3}{a_0^3} \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) = 0$$

よって、 $r = a_0/Z$  のとき最大。存在確率が最大になる半径は  $Z$  とともに小さくなる。

[11]  $(l, m) = (2, -2), (2, -1), (2, 0), (2, 1), (2, 2), (1, -1), (1, 0), (1, 1), (0, 0)$ 。

[12]  $1s$ 。

### ★発展

[1] 微分して整理すると、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

[注] この微分方程式は、位置エネルギーがゼロの空間(自由空間という)での Schrödinger 方程式。確認問題[2]より、 $k = 2\pi/\lambda$ 。また、確認問題[4]より、 $\lambda = h/p$ 。これらを代入すると、

$$E = \frac{p^2}{2m_e}$$

となる。これは電子の運動エネルギーにほかならない。

[2] 図参照。

$n_1 = n_2 = n_3 = 1$  のとき基底状態。基礎定数を代入すると、

$a = 1 \text{ cm}$  のとき、 $1.128 \times 10^{-14} \text{ eV}$ 。 $a = 0.1 \text{ nm}$  のとき、 $112.8 \text{ eV}$ 。

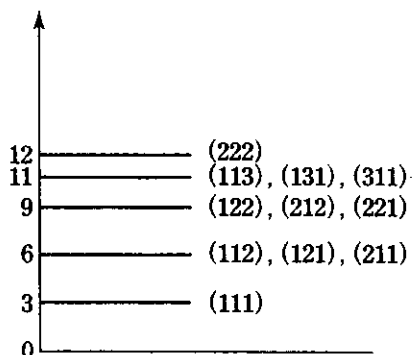


図. 縦軸の単位は  $h^2/8m_e a^2$ . ()内は  $n_1, n_2, n_3$  の値.

[注] この間から以下のことが判る.

(1) 巨視的なサイズの立方体では, 電子のエネルギー(運動エネルギー)は実質上, 連続的になる. つまり, 微視的な世界に特有な効果(量子効果)が消える. 最近のナノテクノロジーのナノとは(nm)のことで, 量子効果が本質的な役割を果たす.

(2) 基底状態でも, 電子の運動エネルギーはゼロにならない. これをゼロ点エネルギーという. 言い換えれば, 箱に閉じ込められた電子は静止することができない. 何とも不思議!

(3) 箱のサイズが小さくなるほど, 運動エネルギーが大きくなる. 擬人的に表現すれば, 電子のような質量の小さい粒子は閉所恐怖症で, 狭い空間に閉じ込められると暴れ出すと言えよう.

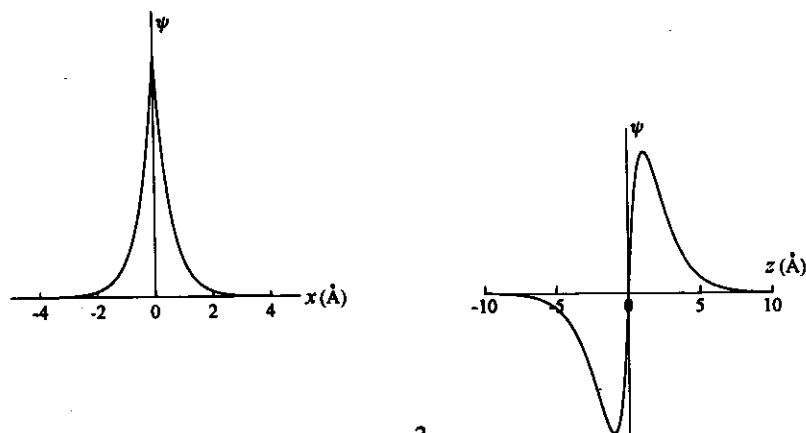
[3] 直交座標の体積要素は,  $dv = dx dy dz$ . 極座標の体積要素は,  $dr d\theta d\phi$ ではなく,  $r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ . 全空間での積分は,  $r: 0 \rightarrow +\infty, \theta: 0 \rightarrow \pi, \phi: 0 \rightarrow 2\pi$ で行う.

$$\int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr = \frac{2!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^3} = \frac{a_0^3}{4}, \quad \int_0^\pi \cos\theta d\theta = -2, \quad \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi \text{ より,}$$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr \int_0^\pi \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{1}{\pi a_0^3} \times \frac{a_0^3}{4} \times 2 \times 2\pi = 1$$

[4] 下図左参照.

[5] 下図右参照.



### 3章 復習問題

#### ☆確認

- [1] K 殻, L 殻, M 殻に收容される電子の最大数は?
- [2] イオン化エネルギーとは?
- [3] 電子親和力とは?

#### ☆☆基本

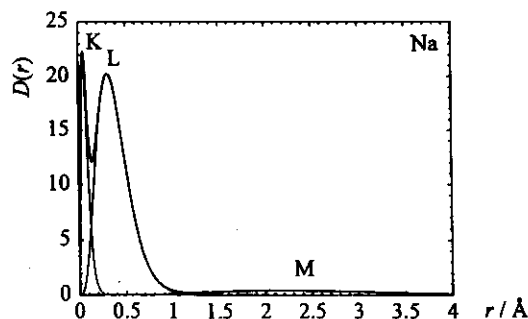
- [1]  $n=2, l=1$  および  $n=3, l=2$  で指定される原子軌道の名称を記せ.
- [2] K 殻, L 殻, M 殻を構成する原子軌道をすべて記せ.
- [3] O および Ar 原子の原子番号は各々 8, 18 である. これらの原子の電子配置を例にならって示せ. 例. H:  $1s^1$ .
- [4] Mg および Cl 原子の原子番号は各々 12, 17 である.  $Mg^{2+}$  および Cl イオンの電子配置を例にならって示せ. 例. H:  $1s^1$ .
- [5] 確認問題[1]を以下の量子数から導け.

$$n=1, 2, \dots$$

$$l=0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m=-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

- [6] Na 原子の電子分布を計算で求めた結果を下図に示す. この図を使って, Na 原子の電子状態を解説せよ.



#### ☆☆☆発展 (詳しく知りたい人向き. 「構造化学」で学ぶはず)

- [1] 多電子原子の電子エネルギー準位は, 主量子数  $n$  のみならず, 方位量子数  $l$  にも依存し,  $n$  が同じなら,  $l$  が小さいほど安定である. その理由を, 「遮蔽」という概念に結びつけて説明せよ. プリント p.15 図 2.11 参照.
- [2] Slater は, 原子番号  $Z$  の原子の原子軌道を, 水素原子の原子軌道と同様な形で近似することを提案した.

$$\psi = Nr^{n^*-1} \exp\left\{-\frac{(Z-\sigma)r}{n^* a_0}\right\}$$

ここで,  $N$  は規格化定数,  $n^*$  は水素原子の主量子数  $n$  に対応する定数,  $\sigma$  は遮蔽定数,  $Z-\sigma$  は有効核電荷を表す.  $n^*$  と  $\sigma$  は以下の規則によって定める (Slater の規則とよばれる).

- (1)  $n$  と  $n^*$  の関係は下表の通り.

$n$	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1	2	3	3.7	4.0	4.2

(2)  $\sigma$  の値を決めるために、電子を以下のグループに分ける。

(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), ---

1s 軌道に入った電子は、原子の最も内側に分布する。右側のグループに行くに従い、その軌道に入った電子は原子の外側に分布する。 $\sigma$  の値は以下のように、各グループに属する電子の和で与えられる。

- ・着目した電子よりも外側のグループに属する電子→寄与はない。
- ・着目した電子と同じグループに属する電子→電子 1 個当り 0.35 の寄与がある。  
ただし、1s の場合のみ、0.30 とする。
- ・内側のグループに属する電子→電子 1 個当り 1.0 の寄与がある。  
ただし、着目した電子が s, p グループに属する場合、 $n$  が 1 だけ小さい電子からの寄与は 0.85,  $n$  が 2 以上小さい場合は 1.0 の寄与があるとする。

少し計算例を挙げると、

(A) He の場合

原子番号  $Z=2$ 。電子配置は  $1s^2$ 。

1s 軌道にある 1 個の電子に着目すると、この電子に対する有効核電荷は、1s 軌道にあるもう 1 個の電子による遮蔽を考慮して、

$$Z-\sigma=2-0.30=1.70 e$$

となる。つまり、He の 1s 電子は電荷が  $+1.70e$  の核の周りを運動するものとしている。

このようにすると、He の 1s 軌道は、

$$\psi = N \exp\left(-\frac{1.70r}{a_0}\right)$$

と表される。H の 1s 軌道は、

$$\psi = N \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

であるから、原子半径は He の方が小さいことや、イオン化エネルギーは He の方が大きいことを定量的に説明することができる。

(B) Li の場合

原子番号  $Z=3$ 。電子配置は  $1s^2 2s^1$ 。

1s 軌道にある 1 個の電子に着目すると、1s 軌道にあるもう 1 個の電子による寄与は 0.30。2s 軌道にある電子の寄与はない。従って、有効核電荷は、

$$Z-\sigma=3-0.30=2.70 e$$

となる。また、2s 軌道にある電子に着目すると、1s 軌道にある 2 個の電子による寄与を取込んで、有効核電荷は、

$$Z-\sigma=3-2 \times 0.85=1.30 e$$

となる。

print p.23 の右下の表の値を確かめよ。

### 3章 復習問題略解

#### ☆確認

- [1] K殻:2個, L殻:8個, M殻:18個.
- [2] 原子から1個の電子を無限遠に引き離して, 陽イオンと電子に解離させるのに要するエネルギー.
- [3] 原子と1個の電子が結合して陰イオンが生成する際に放出されるエネルギー.

#### ☆☆基本

- [1]  $n=2, l=1$  のとき, 2p 軌道.  $n=3, l=2$  のとき, 3d 軌道.
- [2] K殻:1s 軌道. L殻:2s, 2p 軌道. M殻:3s, 3p, 3d 軌道.
- [3] O:  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Ar:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .
- [4]  $Mg^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6$ .  $Cl^-$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .
- [5] 方位量子数は,  $l=0, 1, 2, \dots, n-1$  なので, ある主量子数  $n$  に対して  $n$  通りの値をとる. また, 磁気量子数は,  $m=-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$  なので, ある主量子数  $l$  に対して  $2l+1$  通りの値をとる. 従って, ある主量子数  $n$  に対して  $(l, m)$  の組合せの総数は,

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \times \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2$$

すなわち, ある主量子数  $n$  に対して  $n^2$  個の原子軌道がある. 1つの原子軌道につき電子の最大収容数は2個なので,

- $n=1$  (K殻) では,  $1^2 \times 2 = 2$  個.
- $n=2$  (L殻) では,  $2^2 \times 2 = 8$  個.
- $n=3$  (M殻) では,  $3^2 \times 2 = 18$  個.

となる.

[6] Na原子の電子配置は,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . 1s電子はK殻を形成し, 原子核の近傍に局在する, 2s, 2p電子はL殻を形成し, K殻の外側に分布する. 3s電子はM殻に収容され, 原子核から最も離れ, 大きく広がった分布をもつ. 原子のサイズは3s電子の空間分布によって決まる. また,  $Na^+$ イオンになると, イオンのサイズは2s, 2p電子の空間分布によって決まるため, 原子のサイズよりも著しく小さくなると考えられる.

#### ☆☆☆発展

[1] プリント p.15 図 2.11 を見ると(少し判りづらいが),  $n$  が同じなら,  $l$  の小さい軌道ほど原子核近傍で大きな電子密度をもつ. 従って,  $l$  の小さい軌道に入った電子は原子核からのクーロン引力が大きくなり, エネルギー準位も低くなる. 逆に言えば,  $l$  の大きい軌道に入った電子は,  $l$  の小さい軌道に入った電子によって原子核の電荷がより有効に遮蔽されるため, そのエネルギー準位は高くなる.

[2] 問題文の例参照.

注. 現代では, このような近似を使わずとも, 原子のサイズやイオン化エネルギーをより正確に計算(コンピューターで数値計算)することができる. しかし, Slater のモデルを使うと, 物理的な意味を大変分かり易く理解することができる. 「コンピューターによる計算結果がそうなるから」では, 化学や物理を理解したことにならない.



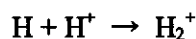
#### 4章 復習問題

##### ☆確認

- [1]  $N_2$ および $H_2O$ 分子の構造式と電子式を記せ。
- [2] イオン結合とは何か、具体例を挙げて説明せよ。
- [3] 共有結合とは何か、具体例を挙げて説明せよ。

##### ☆☆基本

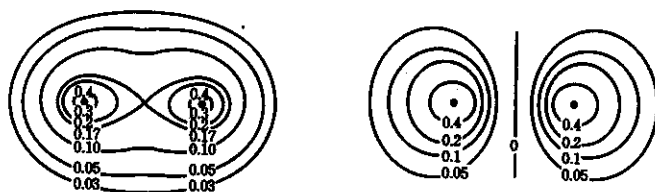
- [1] 反応,



において、分子が形成されると全エネルギーが低下することを確かめよ。ただし、H原子の全エネルギー(電子の運動エネルギーと位置エネルギーの和、1s準位に相当)は $-13.60\text{ eV}$ 、電子がない $H^+$ イオンの全エネルギーは0、 $H_2^+$ の全エネルギーは $-16.39\text{ eV}$ であることが実験で判っている。

- [2] 上問[1]で、 $H_2^+$ 分子が形成されるときに放出されるエネルギーを求めよ。また、このエネルギーは何と呼ばれるか。
  - [3] 上問[1]で、 $H_2^+$ 分子を解離するのに必要なエネルギーを求めよ。また、このエネルギーの名称を記せ。
- [4]  $H_2$ 分子の分子軌道をH原子の1s軌道の線形結合で組立てよう。軌道相互作用の原理を用いると、何個の分子軌道が形成されるか。 2こ
- [5] 上問[4]で、より正確な分子軌道を得るために、H原子の2s軌道も取り入れて線形結合を作ると、何個の分子軌道が形成されるか。
  - [6]  $H_2$ 分子の結合性軌道 $\psi_b$ は、一方のH原子の1s軌道を $\phi_1$ 、他方のH原子の1s軌道を $\phi_2$ とすると、次式で表される。
$$\psi_b = N(\phi_1 + \phi_2)$$
ここで、 $N$ は定数を表す(発展問題[1]参照)。
    - (1) 分子軌道の概形を描け。
    - (2)  $\psi_b^2$ を全空間で積分すると、次式が得られる。
$$\int \psi^2 dv = N^2 \left( \int \phi_1^2 dv + 2 \int \phi_1 \phi_2 dv + \int \phi_2^2 dv \right) = 1$$
この式にはどのような物理的意味があるか。
    - (3) 原子核の距離が変わると、 $\int \phi_1 \phi_2 dv$ の値も変わる。とり得る値を示せ。ただし、原子軌道は規格化されているものとする。
    - (4) 結合性軌道 $\psi_b$ は、対称性から $\sigma$ 軌道ともよばれる。その対称性とは何か。
- [7]  $H_2$ 分子の反結合性軌道 $\psi_a$ は、2個のH原子の1s軌道を $\phi_1$ 、 $\phi_2$ とすると、次式で表される。
$$\psi_a = N(\phi_1 - \phi_2)$$
分子軌道の概形を描け。また、節の位置も示せ。
- [8]  $H_2$ 分子の結合性軌道を $1\sigma_g$ 、反結合性軌道を $1\sigma_u$ としたとき、 $H_2^+$ 、 $H_2$ 、 $H_2^-$ 分子における電子配置を記せ。また、結合エネルギーの最も大きな分子はどれか。結合距離の最も短い分子はどれか。

- [9] 原子の p 軌道には  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  軌道がある.  $N_2$  のような 2 原子分子において, p 軌道の線形結合からなる分子軌道を考えよう. 慣例として, 分子軸は  $z$  軸にとることとする.
- (1) 分子軌道は何個形成されるか.
  - (2) すべて分子軌道の概形を描け. また, 節の位置を示せ.
  - (3) エネルギーが最も低い分子軌道はどれか.
  - (4)  $p_x$  軌道と  $p_x$  軌道の線形結合によってできた分子軌道は, 対称性によって  $\pi$  軌道とよばれる. その対称性とは何か.
  - (5)  $\pi$  軌道は 2 重に縮重している. 縮重とは何か.
- [10]  $F_2$  分子の分子軌道について, 定性的なエネルギーダイアグラムを描き, 電子配置を示せ.
- [11] He は安定な分子を形成しない. その理由を分子軌道のエネルギーダイアグラムを使って説明せよ.
- [12] 第 2 周期の原子からなる等核 2 原子分子では,  $N_2$  分子の結合が最も強い. その理由を分子軌道のエネルギーダイアグラムを使って説明せよ.
- [13]  $O_2^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$  分子において, 最も結合エネルギーの大きな分子はどれか. 結合次数を使って説明せよ.
- [14] 下図は  $H_2^+$  の電子密度を等高線で表したものである. いずれが結合性軌道か. また, その根拠を示せ.



☆☆☆発展 (詳しく知りたい人向き)

- [1]  $H_2$  分子の結合性軌道  $\psi_b$  は, 2 個の H 原子の 1s 軌道を  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  とすると,

$$\psi_b = N(\phi_1 + \phi_2)$$

で与えられる.  $\psi_b$  を規格化して定数  $N$  を求めよ. ただし,  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  は規格化されており, 重なり積分を  $S$  とする.

$$\int \phi_1^2 dv = \int \phi_2^2 dv = 1, \quad \int \phi_1 \phi_2 dv = S$$

ここで,  $dv$  は体積要素 ( $= dx dy dz$ ) であり,  $x, y, z$  の積分範囲は  $-\infty$  から  $+\infty$  までである.

- [2] 上問 [1] において,  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  軌道間に相互作用がない ( $\phi_1$ ,  $\phi_2$  という「波」の間で干渉がない.  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  軌道間に重なりがない) と仮定すると, 分子軌道は,

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

で与えられることを示せ.

#### 4章 復習問題略解

##### ☆確認

[1] 図参照.



[2] 陽イオンと陰イオン間の静電引力により形成される化学結合. 例: NaCl の結晶. なお, NaCl という分子もあるが, その場合には共有結合の寄与がある. 言い換えれば, 完全なイオン結合は結晶に限られる.

[3] 電子対が 2 つの原子に共有されて形成される化学結合. 例:  $\text{N}_2$  分子.

##### ☆基本

[1]  $\Delta E = -16.39 + 13.60 = 2.79 \text{ eV}$ .

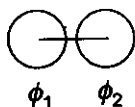
[2] 同上. 結合エネルギー.

[3] 同上. 解離エネルギー.

[4] 2 個.

[5] 1 個の原子当り 1s, 2s の 2 個の原子軌道があるため,  $\text{H}_2$  分子では 4 個の分子軌道が形成される.

[6] (1) 下図.

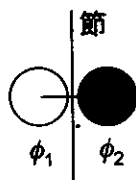


(2) 右辺第 1 項, 3 項は原子 1, 2 における電子密度を表す. 第 2 項は原子軌道間の干渉に生じたもので, 重なり電子密度とよばれる. 原子核 1, 2 の中間領域で大きな値を持ち, 化学結合に本質的な役割を演じる.

(3) 重なり積分を  $S$ , 原子間の距離を  $R$  とすると,  $R=0$  のとき  $S=1$ ,  $R=+\infty$  のとき  $S=0$ . したがって,  $0 \leq S \leq 1$ .

(4) 結合軸の周りの回転. 任意の回転に対して関数形は不変に保たれる.

[7] 下図.



[8]  $\text{H}_2^+ : (1\sigma_g)^1$

$\text{H}_2 : (1\sigma_g)^2$

$\text{H}_2^- : (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$

$\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2^-$  の結合次数は,  $(1-0)/2 = 0.5$ ,  $(2-0)/2 = 1$ ,  $(2-1)/2 = 0.5$ .

したがって,  $\text{H}_2$  の結合エネルギーが最も大きく, 結合距離も短い.

[9]

(1) 1原子当りの p 軌道は 3 個であるため, 2 原子分子では 6 個の分子軌道が形成される.

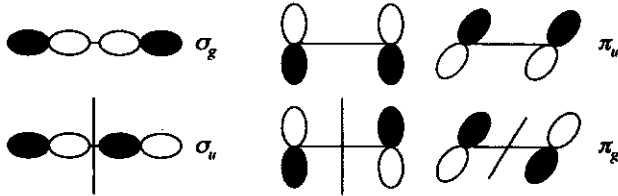
(2) 下図.

(3)  $\sigma_g$  軌道.

(4) 分子軸の周りの回転.

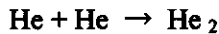
180°回転すると, 関数の符号が変わる. すなわち, 180°回転に対して p 軌道は奇関数であると言える.

(5) エネルギーは同じであるが, 波動関数が異なる状態が複数あるとき, その状態を縮重しているという. 状態が 2 つなら 2 重縮重, 状態が 3 つなら 3 重縮重.



[10] 右図. 電子配置は  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$ .

[11]  $\text{He}_2$  の電子配置は  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$  であり, 結合性軌道に 2 個, 反結合性軌道に 2 個電子が入る. その結果, 結合次数は 0 であり, 反応,



において, 全エネルギーが低下しない.

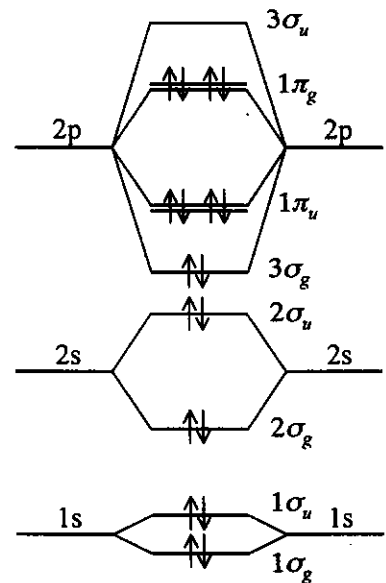
[12] p 軌道から 3 つの結合性軌道と 3 つの反結合性軌道が形成される.  $\text{N}_2$  分子では, すべての結合性軌道に電子が入り, また反結合性軌道には電子が入らない. その結果, 結合次数は 3 となり, 最も強い化学結合を形成する.

[13]  $\text{O}_2$  の電子配置は  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ .

$\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$  の結合次数は,  $(10-5)/2=2.5$ ,  $(10-6)/2=2$ ,

$(10-7)/2=1.5$ . 従って,  $\text{O}_2^+$  の化学結合が最も強い.

[14] 左の等高線には節がなく, 右の等高線には節がある. 従って, 左が結合性軌道, 右が反結合性軌道.



### ★発展

[1]

$$\int \psi_b^2 dv = N^2 \left( \int \phi_1^2 dv + 2 \int \phi_1 \phi_2 dv + \int \phi_2^2 dv \right) = N^2 (2 + 2S) = 1 \text{ より,}$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}$$

[2]  $S=0$  より,  $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$ . 従って,  $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$ .

## 第2回レポート

- 有効核電荷, 有効核電荷の計算について
  - 1個の電子からなる原子(水素様原子という)では, 電子は原子核の電荷をもろに感じる. 2個以上の電子からなる原子(多電子原子という)では, ある電子は原子核の電荷と他の電子の電荷の両方からクーロン力を受ける. 有効核電荷という考えを導入すれば, 多電子原子の問題を水素様原子の問題として捉え直すことができる. つまり, 有効核電荷とは, 他の電子による寄与を繰り込んだ仮想上の原子核の電荷.
  - 有効核電荷の計算は, 実験に合うようにパラメータが設定されている. 従って, 近似的なものであるが, 有効核電荷の概念は大変有用で, 定性的な(半定量的な)理解には欠かせない.
- 分子軌道がなぜ原子軌道の線形結合で表されるのか
  - 分子軌道という未知関数を原子軌道という既知の関数系の線形結合で近似しようというのが, LCAO MO 法. 分子軌道を三角関数や指数関数の線形結合で表現することは数学的には可能. ただし, あまりにも関数の形が違うので, 展開の項の数が膨大になって非現実的. 分子軌道を原子軌道で展開するのは両者の関数形が似ているからだ. さらに言えば,  $H_2$  の問題で, 分子軌道を  $H\ 1s$  軌道のみで表したが, それでも共有結合の本質は捉えられる(ちなみに,  $H_2^+$  の問題では, 実験値を6割程度を再現できる). 正確な解に近づけるには,  $1s$  軌道だけでなく,  $2s, 2p, \dots$  を取り入れればよい.
- Schrödinger 方程式
  - 講義でも繰り返し強調したように, この方程式は本講義の枠を逸脱している. ただし, 原子軌道を何ら根拠もなしに導入しても, 理解を得るのは困難という事情がある. 論理的に得られたものではなく, 実験事実を正確に再現するので, 基礎方程式としての認知されたのだ. 初めて学ぶ人には, 数学における定理(証明可能)でなく, 公理(証明不可能)のようなものだと考えることをお勧めする. Schrödinger 方程式を深く理解できたと感じられる人は, 大天才か勘違いかいずれか.
- 結合性軌道, 反結合性軌道における位相
  - 原子軌道という関数を「波」と見立てたときの表現. 二つの波が重なるとき, 干渉が起こることはご存知の通り. 位相が合えば(例えば, 正弦波の山と山なら)強め合うし, 位相が逆なら(正弦波の山と谷なら)弱め合う. 原子軌道の正の部分を山, 負の部分を谷と見立てている.
- 電子の位置は確率的にしか判らないのであれば, 電子は実在するものなのか
  - 誰も眼で見たことはないけれど, 電子が実在することは様々な実験で判っている. 電子の位置が確率的にしか判らないのは, 何とももどかしい限りであるが, 我々の住む世界(巨視的世界)と電子などが活躍する世界(微視的世界)を支配する法則が違うのだから, 仕方がない. きちんと言えば, 電子は存在するが, その正確な位置は確率的にしか判らない. 「存在するかどうか」を認識論や哲学の立場から問い直すのは別の大問題ではあるけれど.
- 重なり積分
  - これも講義の枠を越えた話. 原子軌道間の重なりが大変重要ということは理解して頂きたい. これを使えば, 原子間の結合領域における電子密度, どの分子軌道が化学結合に寄与するかを定量的に評価できるのだ. 詳しい話は2学期の構造化学で.
- NaCl 分子の結合エネルギーが負の値
  - Na, Cl 原子が無限に離れ, かつ静止している状態をゼロとしたため. ちなみに, 運動エネルギーは常に正またはゼロの値をとるが, 位置エネルギーは基準の取り方次第で正にも負にもなる.

・ HF 分子の結合

→これも講義の枠を越えた話。分子軌道を導入すれば、この分子が極性をもつことが自然に理解できることは覚えておこう。構造化学の最後辺りに登場する。高校の化学で生んだ電気陰性度の概念も、元を辿れば電子の結合エネルギーから見積もられた量(Mullikenの電気陰性度)。

・ 2 原子分子における  $3\sigma_g$  と  $1\pi_u$  準位の高低

→ $3\sigma_g$ : 結合軸の方向に原子軌道が伸びている(大きな値をもつ)ので、原子軌道間の重なりが大きく、結合性軌道である  $3\sigma_g$  軌道は大きく安定化する(エネルギーが下がる)。  $1\pi_u$ : 結合軸と垂直な方向に原子軌道が伸びているので、原子軌道間の重なりは、 $3\sigma_g$  軌道の場合に比べて、小さくなり、エネルギーの安定化の減少する。これすべて「軌道相互作用の原理」から導かれる。さらに言えば、結合性軌道では、原子軌道間の重なりが大きくなる→原子間で結合ができる領域(原子と原子の間の領域)で電子密度が増大する→この領域の電子と原子核との間にクーロン引力が働く→エネルギーが低下する、という案配。

・ 2 原子分子における 1s 軌道と 2s 軌道との間の相互作用

→1s 軌道と 2s 軌道のエネルギー差が大きければ、それらの間の相互作用は無視しうる。これ「軌道相互作用の原理」そのもの。具体的には、プリント、付録 1 原子軌道のエネルギーと空間的な広がりを見よ。一般にエネルギー差が 10 eV 以上離れていれば、相互作用は無視できるほど小さくなる。

・ 2 原子分子における結合次数

→高校化学で学んだ単結合、二重結合を分子軌道と対応付けるもので、定量的な指標ではない(正確に言えば、結合次数から結合距離が判る訳ではない)。しかし、結合次数という指標を導入することによって、結合距離の長短は上手く説明することができる。

・ 分子軌道の描き方

→プリント参照。

・ 水素原子の 1s 軌道には正のものと負のものがあり、これは 2 種類の水素原子があるということか  
→正のものも負のものも Schrödinger 方程式の解であり、同一のエネルギーを与える。従って、原子を扱う際には、正負に物理的な意味はない。2 乗して初めて、電子を見出す確率(電子分布ともいう)という実験にかかる量が出てくるのだから。波動関数が正であろうが、負であろうが、複素関数であろうが、絶対値の 2 乗は皆同じ関数になる。従って、水素原子に区別はない。ただし、他の原子との相互作用により分子を形成する場合には、原子軌道の符号は決定的な意味をもつ。

・  $\psi^2$  がなぜ電子を見出す確率になるのか

→これは難しい。そう考えると、実験事実とよく合う、としか答えようがない。これを論理的に説明することは、私だけでなく、誰にもできない。眼を瞑って認めてしまうことから始めよう。ここで悩み出すと、一歩も前進できなくなるので要注意。

・ 量子って何

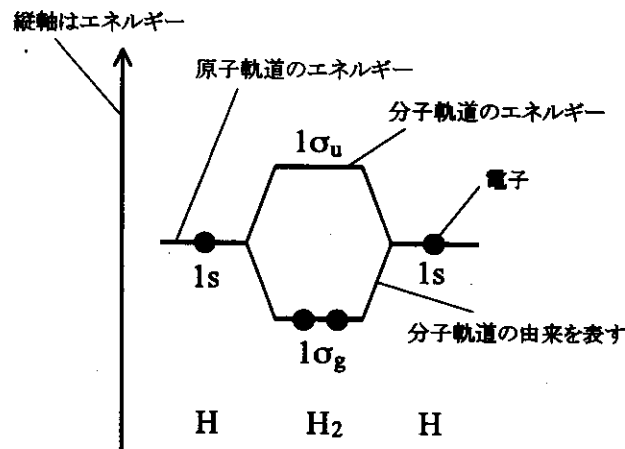
→ある単位量の整数倍の値しか取らない量について、その単位量をいう(理化学辞典)。電気素量(電子のもっている電荷、正確にはその絶対値)、振動数  $\nu$  の光のエネルギー  $h\nu$  ( $h$ : プランク定数)など。高校物理の教科書に載っている。将来、化学や物理を専攻しない人も、高校物理の基本知識は欠かせない。また、2 学期の構造化学(必修)で苦労しないように復習しておこう。今からでも遅くはない!

## 第2回レポート(続き)

### ・原子・分子のエネルギーダイアグラム

→原子・分子のエネルギー準位を表した図で、2種類ある。ひとつは原子や分子の全エネルギーを表したものであり、他ひとつは原子・分子の電子の軌道のエネルギーを表示したもの。水素様原子や水素分子イオン  $H_2^+$  など電子が1個しかない系では、両者は同じ意味をもつ。以下では、 $H_2$  分子を例にとり、分子軌道のエネルギーダイアグラムの描き方をまとめておこう。

- 1)  $H_2$  の構成原子であるHの原子軌道のエネルギーを両側に水平の線で表す。ちなみに、H 1s軌道のエネルギーは-13.606 eVであるが、数値は省略されることが多い。
- 2)  $H_2$  の分子軌道のエネルギーを中央に水平の線で表す。原子軌道よりもエネルギーが低下する(安定化する)分子軌道は結合性軌道、上昇する(不安定化する)分子軌道は反結合性軌道と呼ばれることは何度も講義で述べた通り。
- 3) 分子軌道の由来が判るように、原子軌道のエネルギー準位と分子軌道のエネルギー準位を線で結ぶ。下図では、 $1\sigma_g$  や  $1\sigma_u$  という記号で表された分子軌道は、H 1s軌道の線形結合によってできていることが直ちに判る。
- 4) エネルギーの低い軌道から順に電子を詰めていく。電子は1つの軌道当たり最大2個まで入る。○印で記す場合もあれば、スピンというものを考慮して↑(up spin)と↓(down spin)で表現する場合もある。



### ・分子軌道とは一体、何を表すのか。

→分子の中の電子の状態を表す関数。分子軌道法と呼ばれる方法では、原子軌道の線形結合で近似される。分子軌道  $\psi(x, y, z)$  は3次元の関数であり、 $(x, y, z)$  の値が決まれば、 $\psi(x, y, z)$  の値も決まる。 $\psi$  という記号で表されることが多いが、高校数学のように  $f(x, y, z)$  と書き直してもよい。 $(x, y, z)$  の値によって、 $\psi(x, y, z)$  は正の値をとることもあれば、負の値をとることもある。これは、例えば、 $f(x, y, z) = xyz$  なら、 $f(1, 1, 1) = 1$ 、 $f(1, 1, -1) = -1$  と事情は同じ。講義で繰り返し述べたように、 $\psi(x, y, z)$  で表される分子軌道に電子が1個入れば、その電子を見出す確率(電子の存在確率、電子密度、電子空間分布ともいう)は、 $|\psi(x, y, z)|^2$  で与えられる。従って、孤立した分子の電子状態を扱う際には、 $\psi(x, y, z)$  に現れる正負の符号には物理的な意味はない。2乗して初めて、観測にかかる量になるのだから。ただし、分子が他の原子や分子と反応して化学結合を形成する場合には、 $\psi(x, y, z)$  の符号は決定的に重要な役割をもつ。これは原子と原子から分子ができる場合と同じ。最初の一文では意味不明なら、分子軌道とは、「2乗すれば、電子がどこにいるかを表す関数」としておこう。

### ・参考書について

→量子論、量子化学、物理化学(量子論の章)などのタイトルが付いたものを探そう。図表満載のものから量子力学の基本から詳しく論じられているまで様々なレベルのものが出版されている。

・この講義で何を覚えておく必要があるか。

→高校化学と違って、数式など暗記する必要はない。ただし、基本的な事柄、特に量子論の考え方やそこで導かれる結果をどう解釈するのかを理解してほしい。

・結合性軌道と反結合性軌道の違い。

→上の項目でも述べた通り、結合性軌道とは原子軌道よりもエネルギーが低下する分子軌道。反結合性軌道とは原子軌道よりもエネルギーが上昇する分子軌道。結合性の意味は、結合性軌道に電子が入る→2つの原子核の間で電子密度が増大する→増大した電子密度によって、2つの原子核を繋ぎとめる力(クーロン力)が働く→化学結合が形成されるということに起因。一方、反結合性の意味は、反結合性軌道に電子が入る→2つの原子核の間で電子密度が減少する→2つの原子核間では反発力(クーロン力)がもろに働く→化学結合を壊す。あるいは、他の電子によって化学結合ができていた場合でも、化学結合を弱めるということから来ている。

例えば、水素分子イオンの結合性軌道に電子が入れば、その分子イオンは安定に存在する。しかし、電子を結合性軌道から反結合性軌道に励起すれば、分子イオンは解離する。

もうひとつ例として、水素原子2個から水素分子1個ができる発熱反応を考えよう。原子軌道のエネルギーを $E_A$ 、結合性軌道のエネルギーを $E_A - \Delta$  ( $\Delta > 0$ )とし、系の全エネルギー $E$ を(軌道のエネルギー) × (電子の個数)で定義すれば、2個の水素原子がばらばらに存在するとき、 $E = 2E_A$ 。水素分子の状態では、 $E = 2(E_A - \Delta)$ となって、 $2\Delta$ だけエネルギーが下がる。つまり、結合性軌道に電子が入れば、系の全エネルギーが低下し、その低下した分が熱として外部に放出されることになる。

・スピンって何。

→電子スピンとも言い、構造化学で学ぶ。電子の自転運動に対応したもので、この運動も量子化されている。2つの状態があり、 $\alpha$ スピン(上向きスピン, up spin)と $\beta$ スピン(下向きスピン, down spin)と呼ばれる。電荷をもったものが回転すると、磁場が発生する。このため、電子スピンは物質の磁性に決定的な役割を担う。簡単に言えば、磁石の起源。ちなみに原子核にもスピンがあり、核スピンという。病院での診断でよく使われるMRI(磁気共鳴画像)はこれを利用したもの。

・黒体放射。

→黒体とはすべての波長の電磁波を完全に吸収する物質。グラファイトがそれに近い。黒体放射とは、一定温度に保たれ平衡状態になった黒体から電磁波が放出される現象。放出される電磁波の波長分布や強度は温度のみによって決まる。太陽(表面温度~6000 K)のように高温なら、紫外線、可視光、赤外線などが放出され、我々の体のように低温なら、赤外線などが放出されている。

・分子軌道には、結合性軌道と反結合性軌道しかない？

→ $N_2$ のような2原子分子の場合には、結合性軌道と反結合性軌道しかない。ただし、N 1s軌道からできる分子軌道は、1s軌道間の重なりが小さく、本質的には原子軌道と変わらない。また、HFのような2原子分子の場合には、F 2p軌道の一部(分子軸をz軸とすると、F 2p<sub>x</sub>およびF 2p<sub>y</sub>)は、H 1s軌道と重なりがないため、分子になっても原子軌道のままである。このような軌道は、非結合性軌道と呼ばれる。非結合性軌道に入った電子は、分子の化学結合に影響を及ぼさない。

・質量欠損の要因

→原子核において核子(陽子, 陽子)間の結合エネルギーに由来する。核子が結合して原子核を形成すると、特殊相対性理論( $E=mc^2$ )に従って、結合エネルギーに相当する質量が減少する。この質量の減少を質量欠損と呼んでいる。

・分子軌道はコンピューターで計算できるか。

→Yes. 研究レベルでは、コンピューターをフルに活用する。現在では、精度のよいパソコン用計算ソフトも市販され、分子の構造、有機合成の有効な反応経路、果ては生体分子などの巨大な系の安定構造なども計算できる時代になっている。ただし、コンピューターは解を解釈してくれないので、その根底にある理屈をしっかりと把握しておくことが不可欠。



・物質波では粒子の波長や振動数が出てきたが、シュレディンガー方程式ではこれらは姿を消した？

→物質波は自由な空間(位置エネルギーがゼロの空間)での等速直線運動を想定している。この条件をシュレディンガー方程式に適用すれば、同じ答が導かれる。

・全体的に難しい。

→数式が煩わしいことよりも、具体的なイメージが湧かないことが大きなネックになっていると思われるが、少し我慢すれば、そのうちに慣れてくる。我々が住んでいる世界とは支配する法則が違うので、最初に戸惑うのは自然なこと。構造化学や物性化学が楽になるだけでなく、こんな便利なものはないと実感できるようになる。

・重なり積分。

→定義は、2つの原子軌道の積を全空間で積分したもの。例えば、ある分子軌道が、

$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$

で表されたとき、これを2乗して、全空間で積分すれば、

$$\int \psi^2 dv = C_1^2 \int \phi_1^2 dv + 2C_1C_2 \int \phi_1\phi_2 dv + C_2^2 \int \phi_2^2 dv = 1$$

原子軌道が規格化されていれば、

$$C_1^2 + 2C_1C_2 \int \phi_1\phi_2 dv + C_2^2 = 1$$

となる。これは、ある分子軌道に電子が1個入ったとき、電子を見出す確率が全体で見れば1であること、そして3つの項はその内訳を表している、と解釈できる。すなわち、第1項は原子1で見出す確率、第3項は原子2で見出す確率、そして問題の第2項は原子間で見出す確率を表す。この第2項の値が正なら、原子間で電子が溜まる(電子密度が増す)ことになるので、この分子軌道は化学結合の形成に寄与する。また負の値なら、化学結合を弱めることになる。従って、重なり積分は、原子軌道間の電子密度を反映する量であり、化学結合への寄与の程度を表す量と言えよう。

・原子軌道と原子の挙動の関係は？

→原子は様々な状態をとるが、エネルギーの最も低い安定な状態を基底状態、エネルギーの高い不安定な状態を励起状態という。これは、原子内の電子の状態が異なることに起因する。つまり、電子のエネルギーや電子の空間分布が変化することに基づく。この電子の空間分布は原子軌道という関数を2乗して得られる。例えば、基底状態にある水素原子では、電子を原子核の近傍で見出す確率は大きくなるが、励起状態では、原子核の近傍だけでなく離れた場所でも見つかる。このような電子の存在確率の元になっているのが原子軌道。

・ $\sigma$ 軌道と $\pi$ 軌道。

→ともに分子軌道。分子軌道という関数の対称性で分類して、 $\sigma$ や $\pi$ 、gやuなどと記号で表している。定義についてはプリント参照。

・主量子数、方位量子数、磁気量子数とは何を表す？

→これらの量子数を指定すると、波動関数やエネルギーが決まる。従って、原子内の電子の状態を規定する数と言えよう。

・電子が粒子性と波動性をともにもっていることが直感的に理解できない。

→巨視的世界の住人には、誰も理解できません。ただ微視的世界に慣れるだけ。これはどうしようもないこと。