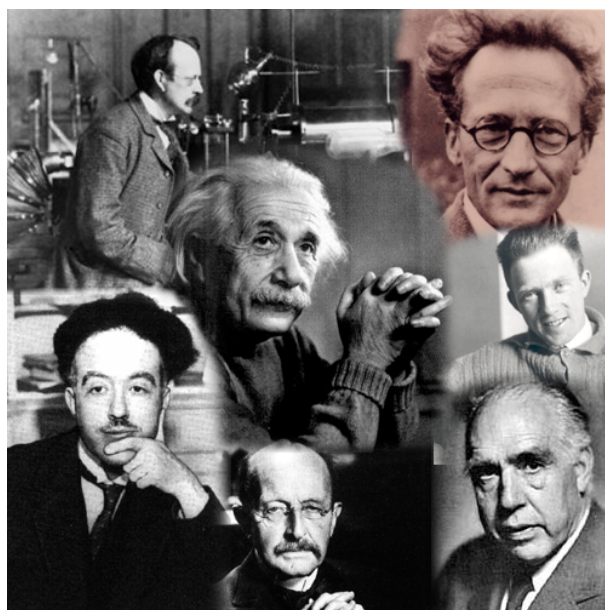


2005 年度冬学期

# 構造化学試験対策プリント

-水素原子から最後まで-

by シケ対



## 読み方



授業で配られたプリントに、授業の内容を加えて、場合により詳しい説明をしながら構成してあります。このプリントを読めば、授業に出たのと同等くらいの情報を得ることができるように作ってあるつもりです。

## プリント 8 枚目

### 水素原子の Schrödinger 方程式の解

水素原子の Schrödinger 方程式は、Born-Oppenheimer 近似を用いると、球面座標系では次のように書くことができた。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi(r, \theta, \phi) + U(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi)$$

ここで、いままでと同様に変数分離することを考える。 $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$  を代入すると、次のように変数分離することができる。

$$\begin{aligned} \text{動径方向: } & -\hbar^2 \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + 2mr^2 [U(r) - E] = -\lambda \\ \text{角度方向: } & \hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = \lambda Y \end{aligned}$$

some cheating...

### 角度方向の解

解析的な解を求めることについては、重点が置かれていないので手短に。

角度方向の式を解くと、角運動量演算子についての固有値と固有関数が求まる。固有関数は  $Y_l^m(\theta, \phi)$ 、固有値は  $\hbar^2 l(l+1)$  となる。 $Y_l^m(\theta, \phi)$  は球面調和関数と呼ばれる。 $Y_l^m(\theta, \phi)$  は整数  $l$  (方位量子数) と整数  $m$  (磁気量子数) でその形が決まる。ただし、 $m = -l, -(l-1), \dots, l+1, l$  である。

### 動径方向の解

動径方向の式を解くと、固有関数  $R_{n,l}(r)$  を得る。その形は整数  $n$  (主量子数) と整数  $l$  (方位量子数) で決まる。ただし、 $l = 0, 1, \dots, n-1$  である。

水素原子のエネルギー固有値 水素原子のエネルギー固有値  $E_n$  は、主量子数  $n$  のみに依存する。

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} \quad (a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}, n = 1, 2, \dots)$$

驚くべきことに、この結果は Bohr の原子モデルから得られた結果と完全に一致する。つまり、Bohr の原子モデルは正しい見方とはいえないが、本質的に重要なことをいくらか内包しているということである。

## プリント9枚目～11枚目

### 水素原子の波動関数

おさらい。

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l} Y_l^m(\theta, \phi)$$

$R_{n,l}, Y_l^m(\theta, \phi)$  はそれぞれ球面調和関数。 $\theta$  は  $z$  軸に対する振れ角、 $\phi$  は  $z$  軸に対する回り角を表している。

Mafuné の授業の HP に、いくつか球面調和関数の具体的な式が載っているので、興味がある人は参照してみるべし。

### 3つの量子数

系の状態は3つの量子数によって決まる。量子数のとりうる値には、次のルールがある。

主量子数	$n = 1, 2, \dots$
方位量子数	$l = 0, 1, \dots, n - 1$
磁気量子数	$m = -l, -(l-1), \dots, l-1, l$

しかし、ある軌道を指定するときに、「主量子数 2, 方位量子数 1 の軌道」というのはわずらわしいため、それぞれの軌道には次の命名規則によって名前がついている。

方位量子数  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  にそれぞれアルファベットの s, p, d, f,  $\dots$  を対応させて、主量子数の数字の後ろにつなげたものを、その軌道の名前とする。

ex)  $n = 1, l = 0 \dots 1s$  軌道  $n = 3, l = 2 \dots 3d$  軌道

### 3つの量子数の関係、及び軌道の命名規則は重要なので必ず身に付けるように by Mafuné エネルギー固有値

なんとというか、この授業同じトピックを2回くらい扱うことが多い気がする。苦手な人にはありがたいのかもしれないけど、ちょっとくどい気も。。

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} \quad (a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}, n = 1, 2, \dots)$$

ここで、エネルギー固有値は  $l, m$  にはよらないため、 $n$  の値が同じ軌道は全て同じエネルギー準位にある。すなわち、縮退 (縮重)<sup>1</sup> している。縮退については、プリント 8 枚目の解説を参照。

### 波動関数の概略図

Mafuné の HP で、第 8 回目の pdf を参照してください。綺麗な図がいっぱい載ってます。

さまざまな量子論系の資料で目にする軌道の形状は、球面座標系で  $r = Y_l^m$  をプロットしたものである。 $R_{n,l}$  は球対称な形をしているから、 $Y_l^m$  の値が大きいほうが、その方向に電子がいる確率が高くなる。

### 動径分布関数

動径分布関数とは、中心から  $r \sim r + dr$  の領域に電子が存在する確率であり、 $P(r)dr$  などと表す。中心から  $r \sim r + dr$  の領域とは、半径  $r$ 、厚さ  $dr$  の球殻である。

電子の存在確率密度 (波動関数の絶対値の 2 乗) は、中心に行くほど大きくなるのだが、球殻の体積は中心に行くほど小さくなるため、その積である動径分布関数はある位置で極値を持つ。

動径分布関数は、半径  $r = \text{const.}$  の条件で、波動関数の絶対値の 2 乗を角度方向全域で積分すれば得られる。電子が微小体積  $d\tau$  に存在する確率は

$$|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 d\tau = |R_{n,l}(r)|^2 |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

<sup>1</sup>Mafuné は縮重という言い方が好きみたいです。

したがって、動径分布関数は次のようになる。

$$\begin{aligned} P(r)dr &= \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |R_{n,l}(r)|^2 |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta \\ &= |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta \end{aligned}$$

ここで、角度方向の球面調和関数については、すでに規格化されているので

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta = 1$$

であるから、結局動径分布関数は次のようになる。

$$P(r)dr = |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$$

1s 軌道では、

$$P(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

となり、Bohr 半径で極大値をとる。この結果も、Bohr モデルから得られる結果と一致する。

まとめ

水素原子に関して、量子論から得られる結果は、Bohr の原子モデルから得られる結果と以下の 2 点で一致する。

1. 1s 軌道の動径分布関数の極大値と、Bohr 半径
2. エネルギー固有値

## プリント12枚目

水素類似原子 過去問に出題されている範囲です。重要。

さて、前回までは水素原子について見てきたが、そこで得られた結果を応用することを考えよう。水素原子の構造は、核(電荷+1)と電子(電荷-1)が一つずつある、というものであったので、ここでは核の電荷が+ $Z$ である場合を考える。これは、 $\text{He}^+$  や、 $\text{Li}^{2+}$  などの場合に相当するが、核と電子の相互作用する力が定数倍されただけと考えることができるから、微分の線形性から容易に答えを得ることができる。このようにして考えた原子(イオン)を、水素類似原子と呼ぶ。

では、水素類似原子の Schrödinger 方程式を書いてみよう。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi = E\Psi$$

この Schrödinger 方程式を見てわかるとおり、水素類似原子と水素原子の相違点はただ1つである。

水素類似原子の解を、水素原子の解から得る方法

$$e^2 \rightarrow Ze^2 \text{ と置き換えを行う}$$

これだけでよい。また、この置き換えによって Bohr 半径  $a_0$  も影響を受ける。

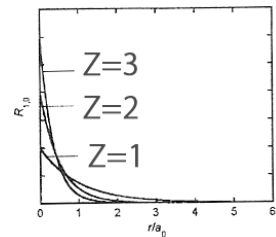
$$a_0 = \frac{\hbar^2\epsilon_0}{\pi m e^2}$$

であったから、 $a_0 \rightarrow a = a_0/Z$  である。

この系のハミルトニアン固有関数である水素類似原子の 1s 軌道の波動関数は、水素原子の波動関数を以上の規則にしたがって書き換えることで

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

となる。この関数が、 $Z$  の値によってどのように様子が変わるか、グラフのイメージとしてつかんでおくことが重要である。 $Z$  が大きくなると、切片、つまり  $\Psi_{1s}(0) = (Z/a_0)^{\frac{3}{2}}/\sqrt{\pi}$  は大きくなり、また 0 に近づく早さ ( $\exp(-Zr/a_0)$  の  $-Z/a_0$ ) は早くなる。よって、下に示すようなグラフとなる。このことは、つまり確率密度  $|\Psi_{1s}|^2$  は  $Z$  が大きいほど、核に近い領域で大きくなるから、電子は水素原子よりもより核に近い場所に存在する確率が高いということである。核と電子の相互作用が強くなったことを考えれば、当然の帰結である。



$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

固有値、つまりエネルギーは次のようになる。

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2n^2} \simeq -13.6\frac{Z^2}{n^2}$$

これは、水素原子のときのちょうど  $Z^2$  倍になっている。<sup>2</sup>このことが何を意味するかというと、水素類似原子の場合のほうが、軌道のエネルギーはより低くなり、より安定であるということである

<sup>2</sup>エネルギーは負の値なので、絶対値が大きくなっているということは、エネルギーがより低くなっているということ。

る。このことも、核と電子の相互作用が大きくなり、強く束縛されることを考えれば自然であるといえよう。

### 多電子原子<sup>3</sup>

では、今までの議論を応用して、電子が複数ある原子について考察してみる。

この場合は、ひとつ着目する電子を決めて、残りの電子と核をまとめてひとつの点電荷として見る考え方が有効である事が知られている<sup>4</sup>。すなわち  $i$  番目の電子に着目し、残りの電子と核を全てひとまとめにして、 $Z_i^{\text{eff}}e$  の電荷をもつ核と考える<sup>5</sup>。すると、先に議論した水素類似原子の考え方がそのまま適応できる。

有効電荷については、次のような見方が自然である。核の電荷が  $Z^{\text{nuc}}e$  であり、着目した電子と核の間には引力が働くが、核の周りにはあるほかの電子からは斥力をうける。これを、核との相互作用を、他の電子が遮蔽すると考え、結局この電子からは核の電荷が  $Z_i^{\text{eff}}e$  ( $Z_i^{\text{eff}} < Z^{\text{nuc}}$ ) であるように見える、とみなす。

参考までに、独立粒子近似における  $i$  番目の電子の Schrödinger 方程式を記しておく。

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z_i^{\text{eff}}e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i)$$

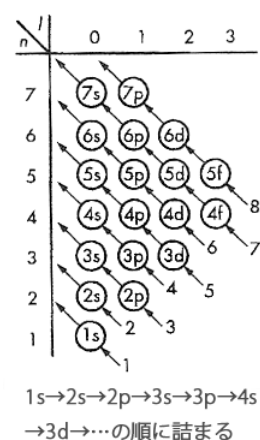
### 軌道に電子をつめてゆくときの規則 (構成原理) ここも重要。

1. エネルギー準位：エネルギー準位の低い順に電子をつめてゆく。
2. スピン：電子には、自転に相当する上向きスピンと下向きスピンの2つの状態があり、スピン量子数  $s$  により表される。
3. Pauli の排他律：原子における電子の状態は、4つの量子数 ( $n, l, m, s$ ) で決まる ( $n$ -主量子数,  $l$ -方位量子数,  $m$ -磁気量子数,  $s$ -スピン量子数)。この4つの量子数で指定される状態には、1つの電子しか存在できない。つまり、( $n, l, m$ ) で指定されるある軌道には、スピンの上向きと、下向きの2つの電子しか存在することができない。
4. Hund の規則：方位量子数が等しい(かつ、エネルギー準位が同じ)軌道に電子が複数入る場合は、できるだけ異なる軌道に、それぞれの電子が同じ向きのスピンで存在しようとする。

これらの規則により、多電子原子については、一意に電子配置が決まる。ところで、一般には多電子原子において、主量子数の同じ軌道でも、遮蔽などの効果によりエネルギーの縮退が解けている。これにより、軌道のエネルギー準位が変化し、理論的にはエネルギーの低い順に軌道を並べることができない。しかし、経験的事実により、図で示される順番になることが知られている。

構成原理は実際に様々な原子に適応できることが重要であるので、いくつかの適当な原子 (Ar より小さい典型元素が手ごろ) で、実際に書いて練習することを強くお勧めする。

原子のどの軌道に電子が詰まっているかを表現する記法として、次のような記法が用いられる。電子が詰まっている軌道の名前  $X(1s, 2s, 2p, \text{etc} \dots)$



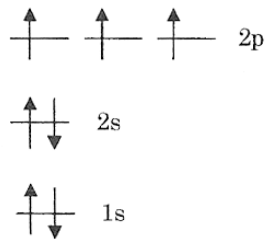
<sup>3</sup>プリントに、“ここらへん寝た” とか書いてあった。

<sup>4</sup>独立粒子近似

<sup>5</sup> $Z_i^{\text{eff}}e$  のことを有効電荷とか言ったりするはず。

と、電子が詰まっている数  $n$  を用いて、 $X^n$  とし、エネルギー準位の低い方から書き並べてゆく。たとえば、窒素原子 N の場合だと、1s に 2 個、2s に 2 個、2p に 3 個詰まっているので、 $N(1s)^2(2s)^2(2p)^3$  となる。

例 N  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$



閉殻

He  $(1s)^2$

Be  $(1s)^2(2s)^2$

Ne  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

Mg  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2$

Ar  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$

Ca  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2$

Zn  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}$

Kr  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6$

.....

## プリント13枚目

このプリントの内容は、計算が主なので大幅に端折ります。次のプリントの内容、というか授業の最後の議論に必要な、計算の結果だけを解説します。

今回は、水素分子イオンの場合に、電子がどのような確率で分布するかを調べる。水素分子イオンは、二つの水素原子核（陽子）と、一つの電子から成る。さて、二つの水素原子核を A,B とし、この系のハミルトニアンをそのまま書くとすると

$$\hat{H} = - \left( \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_e^2 + \frac{\hbar}{2m_A} \nabla_A^2 + \frac{\hbar}{2m_B} \nabla_B^2 \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$m_e$  は電子の質量、 $m_{A,B}$  は水素原子核の質量、 $r_{A,B}$  はそれぞれの原子核と電子の間の距離、 $R$  は原子核の間の距離とした。各項の意味については、第 1~3 項までがそれぞれの粒子の運動エネルギー、第 4,5 項は、電子と原子核 A,B との相互作用によるポテンシャルエネルギー、第 6 項は原子核同士のポテンシャルエネルギーとなっている。

さて、ここから Schrödinger 方程式を解析的に解くことは不可能ではない(らしい)が、Schrödinger 方程式は一般に解析的に解くことができないので、この場合の解析解を求める手順は汎用性がない。そこで、しばしば用いられる一般的な近似手法を用いて近似的な解を求めることにする。

近似手法の考え方は次のようになる。2つの原子核のうち、電子が水素原子核 A に近い領域にいる場合、水素原子核 A と電子が水素原子を作っているとみなす。また同様にして、電子が水素原子核 B の近くの領域にいる場合は、水素原子核 B と電子が水素原子を作っているとみなす。このように考えると、水素分子イオンとは「水素原子核 A と電子が水素原子を作っている」状態と「水素原子核 B と電子が水素原子を作っている」状態を重ね合わせた状態である、と見ることができる。状態の重ね合わせというのは、慣れない人にとっては奇妙に思われるかもしれないが、量子論では非常に重要な見方である。

状態の重ね合わせを、数式で表現するとどうなるか。量子力学では、系の状態を表しているのは波動関数であった。つまり、状態を足し合わせればよいのだから、状態の重ね合わせは、波動関数の線形結合をとることによって表現される。水素原子の波動関数については、すでに知っているから、水素原子核 A,B と電子がつくる水素原子の波動関数をそれぞれ  $\phi_{A,B}$  とすると、水素分子イオンの波動関数は

$$\Psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

と書くことができる。このような仮定のもとで、実際の水素分子イオンに最も近いような波動関数を、変分法によって求める。この近似手法は LCAO 法 (Linear Combination of Atomic Orbitals) と呼ばれている。授業では、クーロン積分や共鳴積分を用いて実際に計算していったが、ここでは計算は省略する。

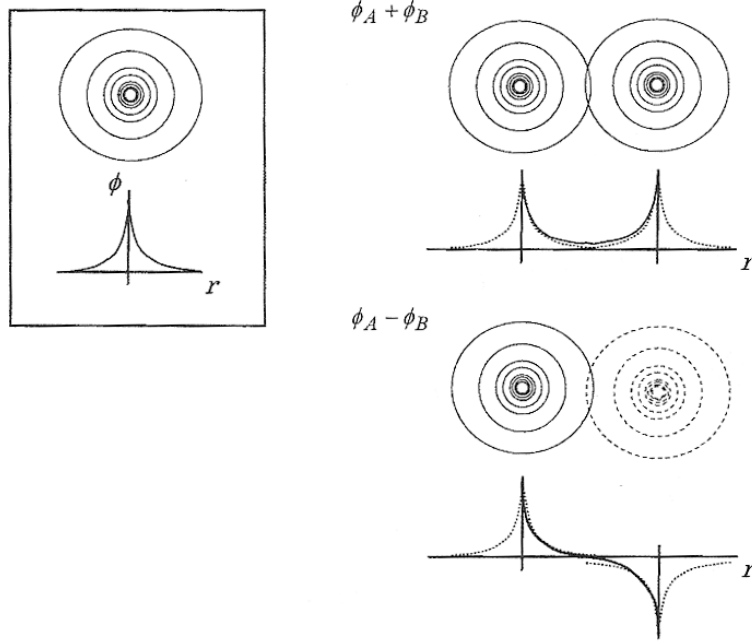
この方法を用いて計算すると、次の二つの波動関数を得る。

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{2+2S}} (\phi_A + \phi_B) \\ \Psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{2-2S}} (\phi_A - \phi_B) \\ S &\equiv \int \phi_A^* \phi_B d\tau = \int \phi_B^* \phi_A d\tau \end{aligned}$$



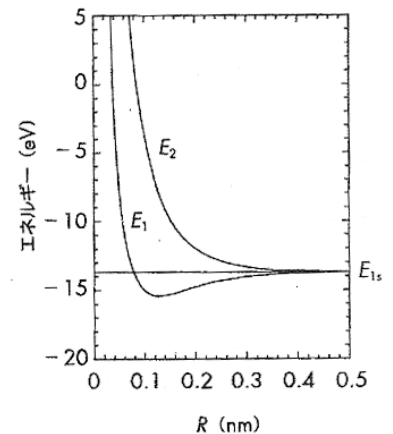
この2つは、それぞれが新しくできた軌道の状態を表す波動関数である。すなわち、LCAO法を用いて2つの水素原子の状態を重ね合わせると、新しく2つの異なった状態の軌道ができる、ということである。

水素原子の波動関数については、言わずもがな、同じ形をしているので、 $\Psi_1, \Psi_2$  についてそれぞれ次の図に示すような形になる。



さて、この結果から何がわかるかを考えてみよう。量子力学では最終的に何が意味を持つかという、波動関数の絶対値の2乗から得られる、確率分布である。 $\Psi_1, \Psi_2$  から得られる確率分布について考えてみると、 $\Psi_1$  のほうは、2つの水素原子核の間に電子が存在する確率があるが、 $\Psi_2$  のほうでは、ちょうど真ん中が節になっており、 $|\Psi_2|^2 = 0$  だから、2つの原子核に電子が存在する確率が、 $\Psi_1$  に比べて低くなっていることがわかる。2つの原子核はもちろん正電荷をもつから、反発しあう。つまり、2つの原子核が結合して、分子となるためには、その間に電子が介在して、2つの原子核を引き寄せていると考え、電子が  $\Psi_1$  の軌道にいるほうが、結合しやすいということがわかるであろう。

結合のしやすさについては、それぞれの軌道のエネルギーを比べてみれば一目瞭然である。右の図は、 $E_1, E_2$  をそれぞれ、2つの1s原子軌道からできた波動関数  $\Psi_1, \Psi_2$  が表す軌道のエネルギーとして、原子核の間の距離  $R$  についてプロットしたものである。 $E_1$  は、ある距離  $R \approx 0.1\text{nm}$  周辺でもとの1s原子軌道のエネルギー準位  $E_{1s}$  よりもエネルギーが低くなる、すなわち一番安定な状態をとる。つまり、電子が  $\Psi_1$  の軌道にあるときは、一番安定な状態である、原子核間距離  $\approx 0.1\text{nm}$  になろうとするから、結合ができる。 $E_2$  については、 $R$  の値が大きいほうが安定なので、できるだけ2つの原子核を遠ざけようとして、結合を解こうとする。



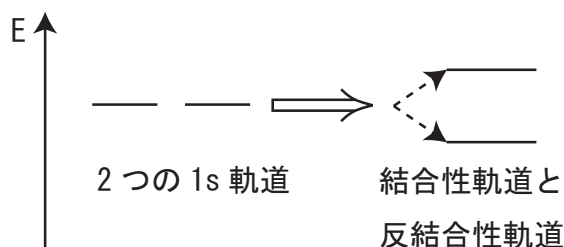
まとめると、 $\Psi_1$  の軌道に電子があるときは、結合ができやすい。 $\Psi_2$  の軌道に電子があるときは、結合ができにくい。これらのことから、 $\Psi_1, \Psi_2$  はそれぞれ「結合性軌道」「反結合性軌道」と呼ばれる。

## プリント14枚目

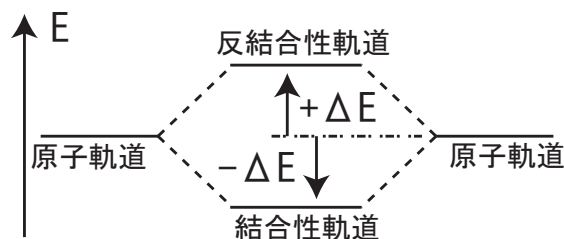
これでおわり。お疲れ様でした。

### エネルギーダイアグラム

diagram - 図解、図表



前回は、水素分子イオンができるときに、上図のように2つの原子軌道から新しい2つの軌道、すなわち結合性軌道と反結合性軌道ができることという結果を得た。このように軌道ができることをわかりやすく図示するために、しばしば下のような図が用いられる。縦方向がエネルギーとなっており上にあるほうが、エネルギーが高い軌道という意味である。



さて、結合性軌道と反結合性軌道は、もとの原子軌道よりもエネルギーが低く/高くなる、つまり安定化/不安定化するが、その安定化/不安定化の度合いは、同程度であるということがわかっている。どういうことかということ、結合性軌道のエネルギーが、もとの原子軌道のエネルギーより  $\Delta E_1$  だけ低くなり、反結合性軌道のエネルギーが、もとの原子軌道のエネルギーより  $\Delta E_2$  だけ高くなるとすると、 $\Delta E_1 \simeq \Delta E_2$  であるということである。このことは、一般的に成り立つことが知られている。

### 原子軌道から分子軌道を作るルール

1. エネルギーの近い原子軌道同士から、分子軌道ができる。つまり、等核2原子分子の場合は同じ軌道同士から分子軌道ができる。
2. 対称性が同じ原子軌道から分子軌道ができる(後で詳しく見る)。
3. 原子軌道の空間的重なりが大きいほど、結合性軌道はより安定化し、反結合性軌道はより不安定化する。

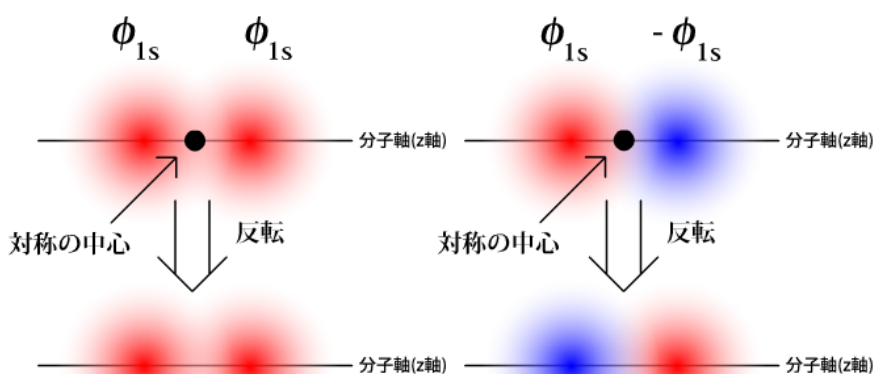
3. について、念のため補足。結合性軌道が安定化するという事は、2つの原子核の間に電子がある確率が高くなるということは、前回の内容でやったことである。原子軌道の空間的重なりが大きいとは、結局波動関数の値が、原子核の間で大きくなるということであるから、電子が原子核の

間にある確率が高くなり、より軌道が安定化するということである。反結合性軌道についても、同様に考えればより不安定化することが明らかであろう。

### 分子軌道の種類と対称性

分子軌道を作るルールの、2. について詳しく見ていこう。ここでは、等核2原子分子について扱う。よって、同じ軌道同士からできる分子軌道について扱うことになる。

s 軌道同士



図では、分子軸 (2つの原子核を結ぶ直線) に  $z$  軸を取った。以降の議論は、断り無しに分子軸を  $z$  軸とする。

左側が結合性軌道を作るときの、原子軌道の重なり、右側が反結合性軌道を作るときの、原子起動の重なりとなっている。ルール 2. によると、対称性が同じ原子軌道から分子軌道ができるがあるが、s 軌道はそれぞれの主量子数に対して1つしかなく、全て球形であるから、等核であれば、s 軌道同士が分子軌道を作るのは明らかである。

さて、分子軌道には様々な名前が付けられている。その名前の付け方を、順を追って紹介していこう。まず、s 軌道のように、球形の軌道は、分子軸に対して回転対称である。分子軸に対して回転対象である軌道は、 $\sigma$  (シグマ) と呼ばれる。しかし、これでは結合性軌道と反結合性軌道の区別がつかない。そこで、結合している2つの原子核の中点を対称の中心として、軌道を点対称の位置に投影する、すなわち反転<sup>6</sup>したときに、符号がそのままか、あるいは逆になるかという基準で判断することができる。反転に対して、符号がそのままのものは gerade (ゲラーデ)、符号が反転するものは ungerade (ウンゲラーデ) 呼ばれている。そして、 $\sigma$  軌道で、gerade、ungerade のものは、それぞれ頭文字をとって  $\sigma_g, \sigma_u$  と表記する。

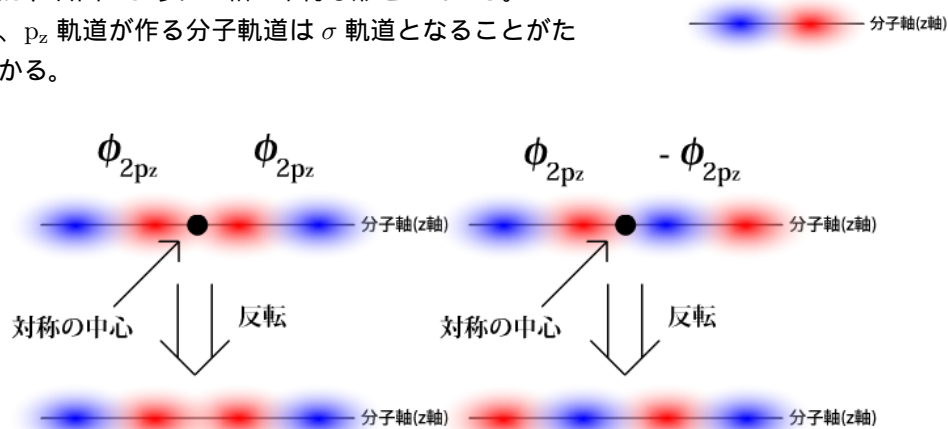
波動関数	点対称性による分類	分子軸対称性による分類	表記
結合性: $\Psi \propto \phi_s + \phi_s$	$\sigma$	gerade	$\sigma_g$
反結合性: $\Psi \propto \phi_s - \phi_s$	$\sigma$	ungerade	$\sigma_u$

表 1: s 軌道からできる分子軌道

<sup>6</sup>対称の中心を原点にとれば、反転という操作は  $\Psi(x, y, z) \rightarrow \Psi(-x, -y, -z)$  という変換に相当する。

## p<sub>z</sub> 軌道同士

p<sub>z</sub> 軌道は、右図のように z 軸と平行な形をしている。このことから、p<sub>z</sub> 軌道が作る分子軌道は σ 軌道となることがただちにわかる。



左側が結合性軌道、右側が反結合性軌道となっている。図から明らかなように、結合性が gerade、反結合性が ungerade である。

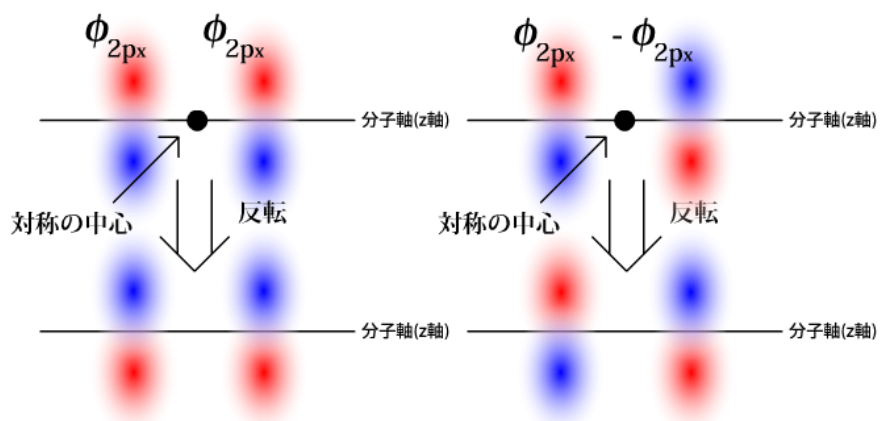
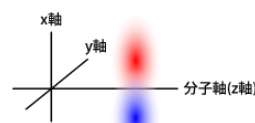
波動関数	点対称性による分類	分子軸対称性による分類	表記
結合性: $\Psi \propto \phi_s + \phi_s$	$\sigma$	gerade	$\sigma_g$
反結合性: $\Psi \propto \phi_s - \phi_s$	$\sigma$	ungerade	$\sigma_u$

表 2: p<sub>z</sub> 軌道からできる分子軌道

## p<sub>x</sub> 軌道同士

p<sub>x</sub> 軌道は、空間的に見て p<sub>y</sub> 軌道と等価であるから、p<sub>y</sub> 軌道も以下と同様である。

p<sub>x</sub> 軌道は、右図のように z 軸と直角をなすような形をしている。このことから、p<sub>x</sub> 軌道が作る分子軌道は分子軸に対して回転対称ではない、つまり σ 軌道でないことがわかる。



図の左側が結合性軌道、右側が反結合性軌道である。図から明らかなように、p<sub>x</sub> 軌道からできる分子軌道は、分子軸に対して 180 度回転すると符号が逆転する。このような軌道は π 軌道と呼ばれる。π 軌道の結合性/反結合性の分類は、σ 軌道のとおり同様であり、gerade、ungerade で分類する。これも図から明らかなように、結合性軌道が ungerade、反結合性軌道が gerade となっている。

波動関数	点対称性による分類	分子軸対称性による分類	表記
結合性: $\Psi \propto \phi_s + \phi_s$	π	ungerade	$\pi_u$
反結合性: $\Psi \propto \phi_s - \phi_s$	π	gerade	$\pi_g$

表 3: p<sub>x</sub> 軌道からできる分子軌道

以上の議論を、簡単に表にまとめておく。

原子軌道	分子軌道
s - s	$\sigma_g$ (結合性), $\sigma_u$ (反結合性)
p <sub>z</sub> - p <sub>z</sub>	$\sigma_g$ (結合性), $\sigma_u$ (反結合性)
p <sub>x</sub> - p <sub>x</sub>	$\pi_u$ (結合性), $\pi_g$ (反結合性)
p <sub>y</sub> - p <sub>y</sub>	$\pi_u$ (結合性), $\pi_g$ (反結合性)

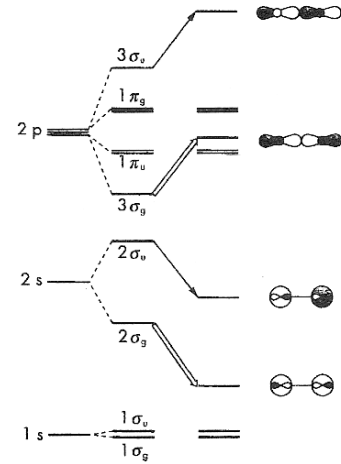
表 4: 分子軌道の種類のまとめ

## 原子軌道の重なりと分子軌道のエネルギー

ルール 3. によると、原子軌道の空間的重なりが大きいほうが、結合性/反結合性軌道はより安定化/不安定化するということであった。今まで見てきた中で、分子軌道の種類は  $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$  の 4 種類であったので、この 4 種類について空間的重なりという観点からそれぞれの軌道のエネルギー準位の大きさを比べてみる。

$\sigma$  と  $\pi$  を比べると、明らかに  $\sigma$  のほうが空間的重なりが大きいので、安定化/不安定化の度合いが大きい。つまり、 $\sigma_g$  は最も安定でエネルギー準位が最も低く、 $\sigma_u$  は最も不安定でエネルギー準位が最も高い。 $\pi$  は  $\sigma$  の間にはさまれる形になって、結局  $\sigma_g < \pi_u < \pi_g < \sigma_u$  である。

また、分子軌道は大体的な場合において、いくつかの原子軌道からそれぞれ分子軌道ができたときに、原子軌道のエネルギー準位の順番を守ったまま新しい分子軌道ができる (右図

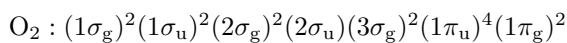
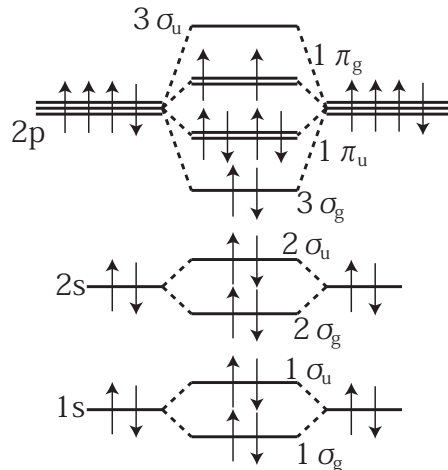


2 列目参照)。しかし、右図のダイアグラムの 3 列目のように、近接する分子軌道の相互作用によって、順番が入れ替わることがある。ただし、これらは例外的である。多分テストでは重視されない。

ある分子内での、分子軌道の名前の付け方は簡単で、 $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$  のそれぞれについて、エネルギーが下のほうにあるものから 1, 2, ... と数字をつけてゆけばよい。たとえば、 $\sigma_g$  ならば  $1\sigma_g, 2\sigma_g, 3\sigma_g, \dots$  となる。

### 分子軌道の電子の詰まり方

原子の場合の構成原理と同じと考えてよい。すなわち、エネルギーの低いほうの軌道から、パウリの排他律とフントの規則を守りながら詰まってゆく。表記の仕方も、原子の場合と同様で  $H_2 : (1\sigma_g)^2$  のように書く。参考までに、 $O_2$  の場合を書いておく。 $F_2$  や  $Ne_2$  の場合も自分の手で書いて、確かめてみることをお勧めする。



## Postscript

### 免責事項

このシケプリを使って勉強し、その結果何が起ころうとも責任は取れませんのであしからず。金もらって作ってるわけではないので、精査していないため間違いを多分に含んでいる可能性があります。

### あとがき

愚痴とか書きます。むしろ愚痴ばかりです。読むと気分を害すると思います。読むかどうかは好きにしてください。

シケ対って、責任ある仕事なんですかね。シケプリ作らなかつたら非難されるんですかね。

なんていうか、自分はまあパソコンでパコパコ文章打ったりするのが好きだし、構造化学とか自分が勉強するのもいいかな、とか思って多分誰もシケ対なんてやらないだろうから、構造化学のシケ対になったわけですが。

授業出る人の数めっちゃ減っていくし。<sup>7</sup>

それに伴って、なんかシケプリ作らないと終わってく人いっぱいいるみたいな雰囲気っぽいし。

テスト前になると、各方面から「後半のシケプリは？」とか催促の声が出てきたり。

まあ、最初のころにオーバーペースでシケプリ作って、期待させてしまった自分が悪いんでしょうけど。一時期病気で体調崩して、大学いくのも大変だった時期あたりから、正直人の面倒まで見てらんねえって気分だったけど、そんなことはクラスの大勢にとっては関係のないこと。

シケ対に責任があると考えている人もいるようなので、めんどくせーなーとか思いながら、シケプリできましたけど。

自分はシケ対に責任があるとも思ってないから、別にシケ対が何もしなくてもなんとも思わない。ただ、そうじゃない人が多数派だとしたら、シケ対とかいう面倒な制度には今後あまり関わりたくないなあ、と思うわけです。

---

<sup>7</sup>火曜のほうにみんな出てた、とは考えにくい。