

配布 4/27 予定。次の授業は連休あけです。有意義にすごしてください。

- ファイリングのため、もう 1 文字分くらい印刷をずらしていただけるとすごくありがたいです。
- ページの余白を、左右 3 mm ずつ増やしてみました。

- 軌道の絵に書かれている+と-って何でしたっけ。

→ 軌道の形は、空間内の各位置において、波動関数の二乗  $\phi^2$  で計算される電子の存在確率について、その値がある程度より大きい位置を囲ったものでした。電子の存在確率が同じであっても、波動関数の値は正であったり負であったりしてよいわけです。ここでは、その符号を図中の+と-で示しています。この符号は電子密度とは関係ありませんし、ましてや空間における電荷とも関係ありません。なので、有機化学の教科書などでは、図中の+と-の記号の代わりに、軌道の部分の色(赤と青だったり、白と黒、または影ありと影なしなど)で表したりもします。たとえば一次元の波動関数として、0 から  $2\pi$  の範囲で  $\phi(x) = (1/\sqrt{\pi}) \sin x$  という関数があったとします。これは、一次元の宇宙における p 軌道のようなイメージです。また、 $(1/\sqrt{\pi})$  は、この関数の二乗を積分したときに 1 となるための規格化定数です。さて、ラフにこの関数のグラフを描いてみてください。この関数の極大  $x=\pi/2$  では  $\phi(x)$  は正の値(約 0.56)をとります。また、極小  $x=3\pi/2$  では、負の値(約-0.56)をとります。この 2 箇所付近において、どちらも  $\phi^2$  は同じ値をとるので、同じ電子密度で存在するということになります。ですから、1 つの軌道だけを考えたときには、このような波動関数の符号は特に意味を持ちませんが、2 つの軌道を相互作用させるときには、 $(\phi_1 + \phi_2)$  または  $(\phi_1 - \phi_2)$  などとするわけですので、波動関数の符号が意味をもってきます。一般的には、同じ符号同士の場合に同位相で、逆の符号同士の場合は逆位相で相互作用させるといいます。

- 波動関数のへんがよくわからなかった。

→ もう少し具体的に質問してください。

- 線形結合(LCAO)で考える理由。
- Hückel の近似とちょっとさわったが、その原理がわからない。
- ab initio 法について、教科書の記述が少ないのですが、一般的ではないのでしょうか。知っておいた方がいいのか。

→ 分子軌道論では、電子が結合電子対としてのみ存在すると考える原子価結合法とは異なり、分子を構成する原子核に束縛された分子全体に広がる分子軌道の中に電子を配置していきます。この分子軌道(を表す波動関数)は、シュレディンガー方程式を満たす、つまり、電子を束縛するポテンシャル項と運動エネルギー項を含む演算子(ハミルトニアン)に対して固有関数である必要があります。そして、その分子軌道を表す波動関数  $\phi$  を書き上げるのに、原子軌道を表す波動関数  $\phi_1, \phi_2, \phi_3 \dots$  を利用、その線形結合で表現できると仮定します。これは、一つには、そうするのが楽だし、出来上がった分子軌道の様子をイメージしやすいからです。なお、原子軌道を表す波動関数  $\phi_1, \phi_2, \phi_3 \dots$  のことを、分子軌道を展開するための基底関数(展開: 線形結合の式で表すこと)であるといえます。さて、分子軌道を LCAO で表すことにした場合、ある分子軌道における各原子軌道(基底関数)についての軌道係数(その二乗を、その分子軌道におけるもとの原子軌道の寄与の割合と読むことができる)を決めれば、分子軌道が決まった(式で表すことができた)ことになります。その軌道係数を決める部分で、いくつかの計算法がでできます。

$\pi$  共役系をもつ有機化合物では、簡便であるため Hückel 法がよく用いられます。Hückel 法は、 $\sigma$  結合による分子の骨格には触れず、p 軌道の線形結合として  $\pi$  共役系を扱う方法です。以下に、buta-1,3-diene の分子軌道を求める手順を例として概略を次に述べておきます。

- ① 4つの炭素の p 軌道を順に  $\phi_1$  から  $\phi_4$  とします。すると、分子軌道は、 $\Psi_i = \sum_{n=1}^4 c_{ni} \phi_n$  と表せます。
- ② ここで、シュレディンガー方程式  $\hat{H} \Psi = E \Psi$  が成り立たなければいけないので、これに、 $\Psi_i = \sum_{n=1}^4 c_{ni} \phi_n$  を代入します。続いて、式の両辺に左より  $\phi_k$  を乗じてから積分し、式を整理すると  $\sum_{n=1}^4 c_n H_{kn} = E \sum_{n=1}^4 c_n S_{kn}$  となります。ただし、 $H_{nm}$  は  $\int \phi_n \hat{H} \phi_m d\tau$  で、クーロン積分 ( $n=m$  のとき) または共鳴積分 ( $n \neq m$  のとき) と呼ばれます。また  $S_{nm}$  は重なり積分  $\int \phi_n \phi_m d\tau$  を表します。
- ③ 近似を導入します。 $S_{nm}$  は、規格化直交条件により、1 ( $n=m$ ) または 0 ( $n \neq m$ ) の値をとるので、右辺は、 $E \sum_{n=1}^4 c_n S_{kn} = E c_k$  と整理されます。これを用いて式全体を書き直すと  $\sum_{n=1}^4 c_n (H_{kn} - E \delta_{kn}) = 0$  となります。ただし、 $\delta_{kn}$  はクロネッカーのデルタです。
- ④ この式を任意の  $k$  (ただし 1 から 4 の範囲の整数) について展開して書いたものが「係数の方程式」です。係数の方程式 ( $k$  が 1~4 に対応する 4 つの連立方程式) が、 $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 0$  以外に解を持つ条件は、係数のつくる行列式がゼロであることです。この行列式  $= 0$  とおいた式を永年方程式といいます。次式では、対角線上以外の場所では、 $S_{kn} = \delta_{kn} = 0$  となり、エネルギー項が消えていることに注目してください。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0$$

- ⑤ もういちど近似を導入します。クーロン積分 ( $H_{nm}, n=m$ ) は、どの炭素も同じ値をもつと考え、パラメータ  $\alpha$  とします。共鳴積分 ( $H_{nm}, n \neq m$ ) は、隣接している (間に結合がある) 原子間の組み合わせ (炭素原子の番号が  $n$  と  $m$ ) ではどこも同じ値 (パラメータ  $\beta$ ) をとると考え、非隣接原子間では 0 とします。buta-1,3-diene では、炭素の番号 1 と 2、2 と 3、3 と 4 が隣接しているので、 $H_{12}, H_{21}, H_{23}, H_{32}, H_{34}, H_{43}$  が  $\beta$  です。非隣接の組み合わせ、 $H_{13}, H_{14}, H_{24}, H_{31}, H_{41}, H_{42}$  は 0 です。なので、buta-1,3-diene の永年方程式は次のようになります。

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

- ⑥ これを解くと、エネルギー  $E$  が、4 つの解 ( $\alpha$  と  $\beta$  で表される式) として求まるので、これをもういちど係数の方程式に代入すると、それぞれのエネルギーごとに対応する分子軌道の軌道係数  $c_1$  から  $c_4$  が定まります。このようにして定まった分子軌道の式とエネルギーを以下に示しておきます。

$$\Psi_4 = 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4 \quad E_4 = \alpha - \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta$$

$$\Psi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4 \quad E_3 = \alpha - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta$$

$$\Psi_2 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \quad E_2 = \alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta$$

$$\Psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \quad E_1 = \alpha + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta$$

Hückel 法では、軌道係数が求まると同時に、エネルギーの相対的な大きさは決まりますが、 $\alpha$  クーロン積分、 $\beta$  共鳴積分の大きさに対する答えを与えません。この  $\alpha$ 、 $\beta$  の値は、他の実験から得られた（経験的に得られた）値を用いるしかありません。そのため、Hückel 法は、分子軌道法の中でも「経験的分子軌道法」と呼ばれます。ab initio 法は、ここではその詳細は省略しますが、 $\alpha$ 、 $\beta$  などの経験的パラメータを用いずに計算する方法です。そのため「非経験的分子軌道法」と呼ばれます。「経験的分子軌道法」と「非経験的分子軌道法」の間には「半経験的分子軌道法」もあります。それぞれ、計算の目的に応じて使い分けることになります。この授業では、ab initio 法については詳細を扱う予定はありません。まあ、ab initio 法というものがあるという程度でよろしいでしょう。

- 重なり積分  $S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$  で 1 になるときはどのような状態か、聞き逃したので教えてください。

→  $\chi_1 = \chi_2$  であるときですね。それ以外では、かならず 1 より小さくなりますね。

- 同じ元素の同じ軌道にある電子の波動関数（p18 での  $\chi_1(2p_z)$  と  $\chi_2(2p_z)$ ）は、同じものではないのか。

→  $\chi_1$  と  $\chi_2$  は、同じように炭素の  $p_z$  軌道であるとはいえ、別の原子の軌道です。もしここで、軌道係数の大小関係が  $C_1 > C_2$  であるような分子軌道が生じているなら、それは、炭素 1 の上に電子が多く存在できるような軌道になります。

- 教科書と板書が異なっていましたが、どちらがあっていましたか。（ $\phi_1$  と  $\phi_2$  の規格化係数の  $\sqrt{\quad}$  の中の符号、 $1/\sqrt{2-2S}$  と  $1/\sqrt{2+2S}$ 。）

- $1/\sqrt{2-2S}$  の係数がしっくり来ない。

→ 教科書の式を板書するときに、 $2S$  の前の符号を逆に写してしまったようです。この部分は規格化定数といって、出来上がった分子軌道を二乗して全空間に対して積分したときに 1 になるための係数です。この授業では、皆さんにこの規格化定数を算出することを求める予定はありません。授業で説明した程度のイメージで OK です。

- Pauli の排他原理について。p20～p21 を読んだが、結局 2 個以上の電子が同じ状態をとらない理由が Pauli の排他原理に矛盾するからであり、その理由がよくわからない。

→ 2 個以上の電子が同じ状態をとることができないのは、それが電子の性質だからです。その性質を持つ粒子のことをフェルミ粒子と言います。プロトンや中性子もフェルミ粒子です。一方、ボース粒子と呼ばれるものは、2 個以上の粒子が同じ量子状態をもつことが許されます。光子や  $^4\text{He}$  原子はその例であることが知られています。（ある粒子がフェルミ粒子であるかボース粒子であるかは、その粒子がとるスピンの値と関係しています。ここでは、これ以上触れるつもりはありませんので、気になったら自分で調べてみましょう。）

- 最後の説明（p27）くわしく。

→ ここで詳しく書こうとすると、教科書（p27）を繰り返すことにしかありませんので、まずは教科書のそのページを精読してみてください。その上でわからないところは、あらためて具体的に質問してください。

- 結合性に関与しない（結合性であるかどうかを示す記号ではない）なら、 $g$  と  $u$  とは、何を議論するための概念なのでしょうか。

→ 反結合性であることを示すのに「\*」が使われるのに、同じ目的で別の記号を準備する必要はありませんね。 $g$  と  $u$  は、授業で説明したとおり、 $\sigma$  や  $\pi$  と同じように、軌道の形（対称性）を区別するための記号です。

- 各混成軌道がそれぞれ何度だったか忘れました。

→ 質問の意図が不明です。

- 最後の方に、C=O の二種類の表記を習ったが、C は  $sp^2$  と  $sp$  両方とりうるということか。優先順位はないのか。

→ おそらく、質問者の意図は、C ではなく、O でしょうか。炭素はもちろん、酸素も、結合の結果できあがる分子の形に合わせて  $sp^2$  混成や  $sp$  混成を考えてよいです。だから「両方ともとり得る」が答えですし、優先順位というか、いま、目の前の分子に対してどちらの混成を考えるべきであるのかというのは、分子の形に合わせてやればよいということになります。授業で説明した内容をもういちど述べておくならば、カルボニル酸素を考えたとき、 $sp^2$  混成を考えても、 $sp$  混成で考えても、結果としてそれらが表している分子の形（孤立電子対まで含めたもの）に、大して違いはありませんよ、ということです。孤立電子対が  $sp$  軌道と  $p$  軌道に入っているという状態と、孤立電子対が 2 つの  $sp^2$  軌道に入っているという状態は、授業で説明したような理由により、よく似ているのです。

- C=O の  $\pi^*$  が炭素側に電子が偏るのは何故ですか。

→  $\pi^*$  はあくまでも軌道であり、電子が入っているか入っていないかは関係ありませんので、「 $\pi^*$  が炭素側に電子が偏る」ではなく、「 $\pi^*$  軌道に入った電子は、炭素側に偏る」または「 $\pi^*$  軌道が炭素側に偏る（炭素側で軌道係数が大きい）」などとすべきですね。

で、質問の答えですが、たとえば、 $\pi$  が炭素の  $p$  軌道 20%、酸素の  $p$  軌道 80% からできているとすると、 $\pi^*$  は、残りの部分、つまり、炭素の  $p$  軌道 80% と酸素の  $p$  軌道 20% の寄与を含むはずだからです。ただし、この 20%、80% という具体的な数値は、この説明のために便宜的に用いたもので定量的な考察をした結果ではありませんので、念のため。なお、この仮の数値をもとに分子軌道を展開しておくとし、 $\pi = (1/\sqrt{5})p_c + (2/\sqrt{5})p_o$ 、 $\pi^* = (2/\sqrt{5})p_c - (1/\sqrt{5})p_o$  です。この式において、重なり積分  $\int p_c \times p_o d\tau$  を 0 としてよいなら、 $\int \pi^2 d\tau = (1/5) \int p_c^2 d\tau + (4/5) \int p_o^2 d\tau = 1/5 + 4/5 = 1$  です。つまり  $\pi$  に電子が入っているとき、それは、 $p_c$  軌道の電子が 20% の寄与と  $p_o$  軌道の電子 80% の寄与があるというのと同じことであるわけです。

- 軌道を 45° 傾ける（2 つの  $p$  軌道：  $+$   $\rightarrow$   $\times$ ）ことが、軌道の混成を意味するのですか。

→ 混成軌道で、たとえば  $sp$  混成が  $s$  性 50%、 $p$  性 50% であるというような表現を覚えていますか。これは、 $s$  軌道を表す波動関数を  $\phi_s$ 、 $p$  軌道を表す波動関数を  $\phi_p$  とするなら、 $sp$  混成軌道の波動関数をこの 2 つの線形結合で表し、 $\phi_1 = (1/\sqrt{2})\phi_s + (1/\sqrt{2})\phi_p$ 、 $\phi_2 = (1/\sqrt{2})\phi_s - (1/\sqrt{2})\phi_p$  と表すことができるということと同じです（図 1）。同様に、 $sp^2$  混成軌道では、 $\phi_1 = (1/\sqrt{3})\phi_s + (\sqrt{2}/3)\phi_{px}$ 、 $\phi_2 = (1/\sqrt{3})\phi_s - (1/\sqrt{6})\phi_{px} + (1/\sqrt{2})\phi_{py}$ 、 $\phi_3 = (1/\sqrt{3})\phi_s - (1/\sqrt{6})\phi_{px} - (1/\sqrt{2})\phi_{py}$ （図 2）などとなります。

では、今、 $p_x$  と  $p_y$  を同様に混成させることを考えてみましょう。 $\phi_1 = (1/\sqrt{2})\phi_{px} + (1/\sqrt{2})\phi_{py}$ 、 $\phi_2 = (1/\sqrt{2})\phi_{px} - (1/\sqrt{2})\phi_{py}$  で生じるのは、 $p_x$ 、 $p_y$  を 45 度回転させたような軌道です。また、この係数を適当に変えることで、任意の回転に対応させたような機動も作ることができます（図 3）。

図 1

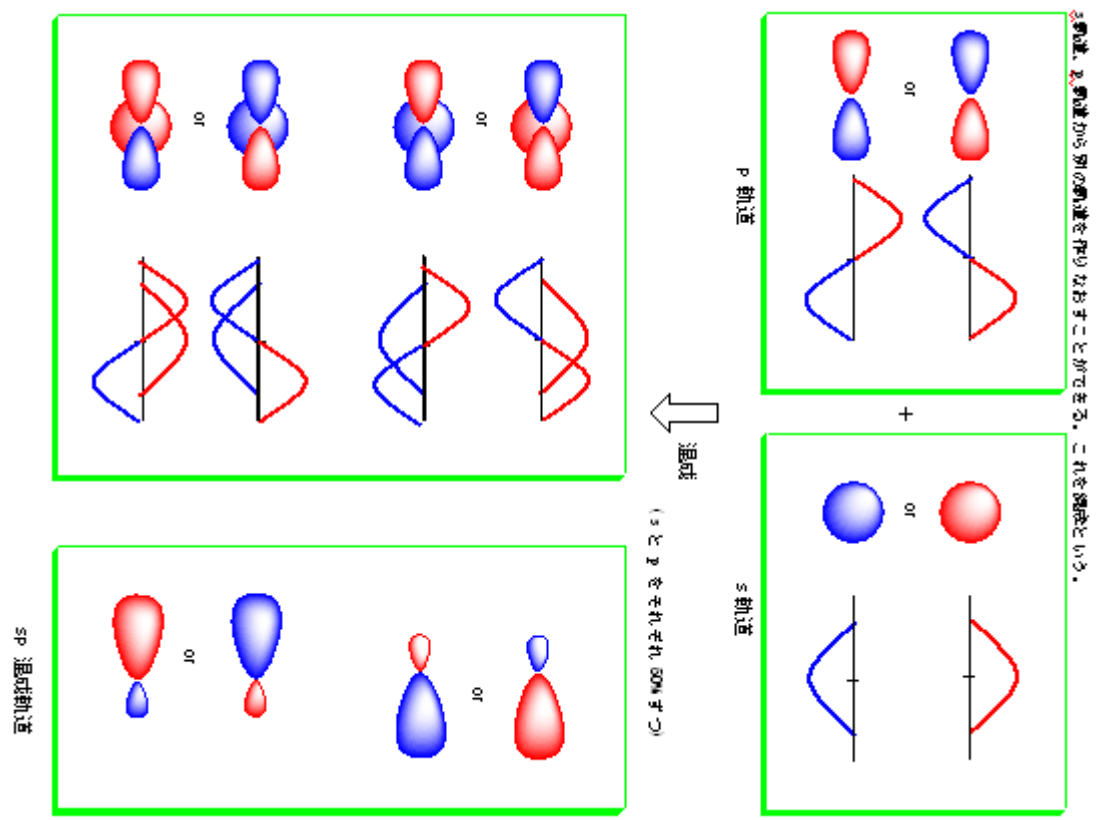


図 2

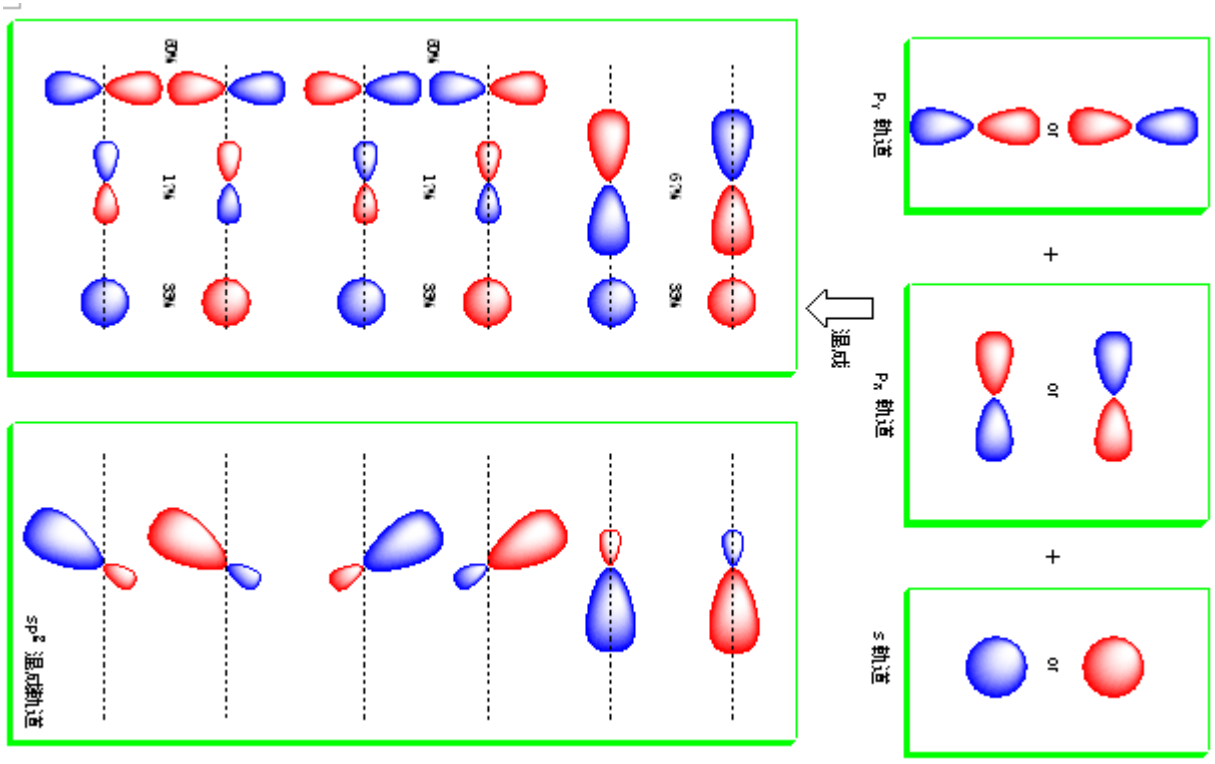


図 3

