

→ GW 終わっちゃいましたね (5/8 現在)。

● 方位量子数について

→ ご指摘感謝。板書を訂正しておきます。

方位量子数 l については、**0 から $n-1$ の範囲**の整数となります。詳細は教科書 p29

● 原子軌道についてもう少しわかりやすく教えてほしい。

● $E \propto (Z^2/n^2)$ の意味がいまいちよくわからなかった。図との関係もよくわからなかった。

→ 原子軌道の何について訊きたいのでしょうか。原子軌道とはなにか、と言う質問に対して一般的な説明をするなら、原子核に束縛された電子がとる波動関数の形、または波動関数を二乗して得られる電子が存在する確率が高い領域の形です。

主量子数 n に応じて得られる波動関数は、**K 殻($n=1$)、L 殻($n=2$)、M 殻($n=3$)、...**に分かれます。原子核の周囲に電子を 1 個だけ置くとき、その電子のエネルギー (軌道のエネルギー) E は、 (Z^2/n^2) に比例します。これは、波動方程式を解いたときに得られる答え (固有方程式となる波動関数 Ψ に対し、その固有値 E が上の形の式になっている) であるわけです。ただし、 Z は原子番号、(原子核中の陽子の数に等しいのだから) 原子核の陽電荷の大きさですね。いま、この原子核から距離 r の位置に負電荷をもつ電子をおいてやると、その静電引力 (クーロン力) は Z^2/r^2 に比例しますね。つまり、主量子数の違いによって異なる軌道のエネルギーの式 $E \propto (Z^2/n^2)$ の n が 距離 r に相当することから、非常に大雑把な言い方になりますが、それぞれの殻に入っている電子を粒であると考えたときの原子核からの距離は、**K 殻**に対し、**L 殻**では 2 倍、**M 殻**では 3 倍、**N 殻**では 4 倍...という関係があると言ってよいことがわかります。きちんとした話をするためには、動径分布関数 (後述) についても参照してください。

本来、波動関数の解として固有値で求まる E は、その電子の全エネルギー (古典力学では、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和) ですが、上述のように原子核からの位置の差により決まってくるので、ポテンシャルエネルギーとして捉えることができますね。つまり、電子を原子核から無限遠に引き離れたところ、原子核からの静電引力による束縛がない場合のエネルギーを基準として 0 と置くと、原子核に束縛された電子は、負の値を持つこととなります。また、その絶対値は、核電荷 Z と、原子核からの主量子数 n (または、原子核からの平均距離 r) のそれぞれに二乗に反比例します。これが、式 $E \propto (Z^2/n^2)$ の意味です。ここで比例係数を E_H と表したとしましょう。 $E(Z,n) = E_H Z^2/n^2$ です。電子のエネルギー E は、核電荷 Z と主量子数 n に依存するので、これらの関数として $E(Z,n)$ と書きました。 $Z=1$ 、すなわち原子番号 1 の水素に束縛される (1 つ目の) 電子が、**K 殻 ($n=1$, 1s 軌道)** に入る場合のエネルギーは E_H であり、**L 殻 ($n=2$, 2s でも 2p でも同じです)** に入る場合のエネルギーは $E_H/2^2 = E_H/4$ 、**M 殻 ($n=3$, 3s, 3p, 3d のどれでも同じ)** に入る場合のエネルギーは $E_H/9$ 、...となります。これが板書した図の意味になります。この式を異なる元素に適用する場合は、 Z が変わりますから、ヘリウムの **K 殻**のエネルギーは水素の **L 殻**のエネルギーに等しい、などが導かれますね。

● Z_{eff} の計算の仕方

● スレーターの規則について

→ 1 つの原子核の周囲に 1 つの電子が束縛される場合のエネルギーが上の説明ですが、実際の原子ではヘリウム以上では、**2 個以上の電子を持つこと**になります。1 つ目の電子は、上式の Z をそのまま用いて計算して良いのですが、**2 つ目以降の電子は**、自分より前に捕獲されている電子によって原子核の核電荷が原子番号の値 Z よりも小さくなっている (遮蔽されている) ものとして計算することができ、この遮蔽を考慮したいわば「実効の」核電荷を、「有効核電荷」 Z_{eff} と呼びます。遮蔽定数 S の大きさは、無機化学などで学習した通り、スレーターの規則でおよその値を算出することができます。この S を Z から引いたものが Z_{eff} です。

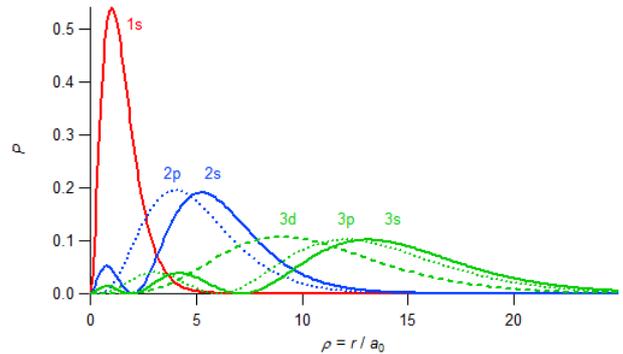
● 1s、2s などの波動のイメージがつきにくかった。

● 2s の方が 2p よりも外側に軌道が広がっているのに、電子は 2s から電子を占有するのかを詳しく知りたいです。

→ それぞれの軌道の動径分布を調べてみるとよいでしょう。動径分布関数を求める際には、波動関数の絶対値が大きくても、原子核からの距離 r について $4\pi r^2$ で与えられる球の表面積が小さい場合は、「その距離で電子が見つかる確率」が小さくなることに注意です。

http://www.chem.ous.ac.jp/~waka/compchem/hydrogen-like_atom/hy-5.html

の説明が、波動関数の距離依存性、動径分布関数（波動関数の二乗に、上述の $4\pi r^2$ が掛けられている）のグラフもあり、分かりやすいです。1 枚だけ、図を引用しておきます。横軸は、原子核からの距離 r をボーア半径 a_0 で割ったものです。1s では 距離 $r=a_0$ に極大があります。つまりこれが 1s の電子が見つかる確率の高い距離です。2s 電子は、 $0.76a_0$ と $5.24a_0$ に極大を持ちます。これに対し、2p 電子は $4a_0$ に極大を持ちます。つまり、2s 軌道に入った電子の方が、2p 軌道に入った電子より



も外側でまで見つかるわけです。しかし、2s 軌道に入る電子の一部は、1s 軌道よりも内側にも見つかることになり、これを「軌道の貫入」と言います。このため、2p 軌道に入った電子よりも 2s 軌道に入った電子の方が、(1s にも電子が入っていて、1s 軌道よりも外側にいる部分では核電荷が遮蔽を受けてしまう場合には、) より強いクーロン安定化を受けることができることになり、エネルギーは安定となります。(1s が空の場合は、2s と 2p のエネルギーは同じだったことを忘れないように。) そのため、構成原理でも学んだように、電子は、2s が占有されてから 2p に電子が入っていくこととなります。

原子核 1 個、電子 1 個の系における波動関数や動径分布の数式の詳細まで知りたい方は、次を参照。

<https://ja.wikipedia.org/wiki/水素原子におけるシュレーディンガー方程式の解>

● (図あり) のイメージだったのですが、違いますか？

→ 方位量子数 0 の、つまり s 軌道の波動関数の符号が変化する距離においては、波動関数の二乗（その距離で電子が見つかる確率）も 0 ですから、節面を形成します。1s と書かれたものを除いて図はだいたいあっているように思われますが。ただし、上の質問で引用した図からも分かるように、内側の軌道と、外の軌道における節面（より内側に貫入した部分）は、大きさも分布の仕方も、互いに一致するわけではありません。

● 3d 軌道 (d_{z^2} 軌道) の節面が 2 であること

→ まず、主量子数は、軌道における節（面）の数を支配します。主量子数を n としたとき、節（面）の数は、必ず $n-1$ に決まっています。この「-1」の部分が気持ち悪いのなら、節の数ではなく、腹の数で数えれば良いですね。腹の数は必ず n です。だから、そもそも 3d 軌道 ($n=3$) の節面は 2 に決まっています（というか、そのように軌道の形が決まります）。

図をみて、節面が 2 だと数えられないということでしょうか。授業中には、節面の形として、z 軸と x 軸の間に原点を通り傾き 45 度の直線を書き、もう 1 本、これと原点で直交する直線を書いて（これで、節が 2）、これを z 軸の周りにぐるっと回した形、と表現しました。空間が 4 つに切れていないのが気持ちわるいのでしょうか。なぜなら？パズル？で、(よくある、丸いパンケーキを積み上げたような、高さの低い円筒型の) 丸いホールケーキを、ナイフを 3 回入れるだけで 8 等分してください、という問題がありますよね。このナイフの刃を入れた跡が節だと思ってもらえれば良いです。ナイフの入れ方によっては、ケーキは六分円の柱に 6 等分することができます。

→ 以下、質問に対する直截の答えというわけではありませんが、補足です。上で、主量子数は、軌道における節（面）の数を支配するという話をしました。次に、方位量子数 (l) は、軌道の形を変えるとされます

が、球面の対称性を持つ（動径方向を横切る、あるいはその節の存在によって軌道の形について方向ごとの偏りのできない）以外の節がどれだけあるのかを指す数字です。

$l=0$ は s 軌道ですが、その軌道においてすべての節面は同心球の形になっています。

$l=1$ は p 軌道ですが、この球面の対称ではない節面が 1 種類（方向まで考慮すると、磁気量子数が $-1 \sim +1$ なので 3 種類）あります。結果として 3 種類の (p_x , p_y , p_z) p 軌道にすべて電子が同数入っているとき、その空間における全電子の分布は、原子核との距離に対して依存性をもつものの、球対称となっています（これは当たり前のことなのですが、なぜかよく見落とされます。閉殻構造にあるネオン原子が空間的に球対称の形であることを疑う人を見たことはありませんが）。そうすると、セットになっている 3 つ p 軌道の節面は、いくつかの制約の下で選ぶことになり、そのうちで最も単純な形は、互いに直交した原点（原子核の位置）を通る平面となるわけです。この平面の法線方向を任意の x , y , z の直交系の座標軸の方向にとるのが、軌道の形を表す数式が単純な形になることから、たとえば p_z 軌道は、 z 軸方向に伸びた亜鈴（ダンベル）型で描かれます。よく分子軌道の形を模式的に図とする際、p 軌道を涙の滴を 2 つ向き合わせたような、ほっそりとした形で表したりしますが、これは結合等の方向性を強く意識したときに描かれるものです。p 軌道を電子雲表示すると、誤解を恐れずに極端な説明の仕方をすると、球に 3 回垂直に刃を入れて 8 等分したときの向かい合っている 2 片が 1 つの p 軌道のイメージです（ただしこの説明では軌道の伸びる方向から見たときに三角形になっている点、p 軌道は 3 つなので 6 等分した 2 片でなければならない点、で当然正しくありませんが）。

$l=2$ は d 軌道ですが、上と同様に、磁気量子数によって区別される 5 種類があります（下図、出典 <https://www.yodosha.co.jp/jikkenigaku/chemistry/cfb01.pdf>）。これらすべてに同数の電子が入った閉殻（または半閉殻）では、電子の全電子の分布は球対称となります。さて、これに 2 回ナイフを入れて切り分けていきましょう。

まず、2 回ともナイフを z 軸に沿って下げていくやり方です。これは、 $m = \pm 2$ に相当します。 $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} ですが、どちらも主に xy 平面内にありますが、この 2 つがあることによって、閉殻になったとき、 xy 平面の角度を変えても電子の存在確率が同じになるようになっていることは直感的に理解できるでしょう。この 2 つを z 軸の周りに高速回転するようにミックスしてしまうと、 xy 平面内の大きな浮輪（ドーナツでも可）になり、この 2 つの軌道が主に z 軸に垂直な（ z 軸に対する射影が 0 である）成分を担当していることも分かると思います。

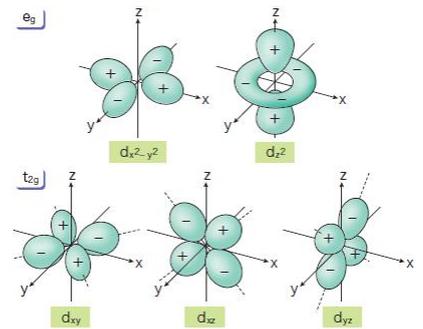


図2 d軌道の形

$m = \pm 1$ に相当する d_{xz} と d_{yz} は、 z 軸の周りに高速回転するようにミックスしてしまうと（なんとも酷い説明ですが、勘弁）、 xy 平面の上下に中くらい*の浮輪があり、この 2 つの軌道が主に z 軸に対する射影が 0 と 1 の間の成分を担当していることがわかります。（※ ここで大小と言っているのは、 z 軸からの距離が近づいている、 $1/\sqrt{2}$ になっていることだけを指しています。） z 軸に対する射影が 1 である成分を担当しているのが、 $m = 0$ の d_{z^2} 軌道です。

d 軌道をもつ元素（つまり、遷移金属）は、d 軌道と、配位子（電子対をもつ）の相互作用により、錯体において d 軌道のエネルギーが分裂するのですが、今回の授業の範囲を超えるのでここでは省略します。

● LCAO

→ LCAO（原子軌道の線形結合）とは、分子軌道を記述するための近似法です。

● LCAO を用いた計算では、概形を求められるが、正確な値はわからない、と聞いた。実際どのくらいずれるのか。

→ LCAO 法というのは、分子軌道を原子軌道の線形結合で近似できると仮定して、その係数（軌道係数）を求めることで分子軌道を記述できるようにします。この場合にも、基底にどの原子軌道を用いるのか、さらにどのような近似を追加して軌道係数を求めるのか、など、その後の計算手法により近似の程度は大きく異なります。この授業では、この後は、近似の程度が大きいために計算量が少なく、主に定性的な説明に用いることの多いヒュッケル近似について扱っていきます。

● 線形結合のイメージがしにくい。

● 原子軌道が分子軌道を作るときの基底である、の意味。

→ 線形代数の用語ではあるのですが、ここではおおざっぱに。適当な係数をつけて足し合わせることを線形結合と言います。たとえば、直交座標系における単位ベクトル \vec{x} と \vec{y} を使って、この座標系内のすべての点を示すベクトルを合成することができますね。また、ある組のベクトルの線形結合で、その(線形)空間内の点を示すベクトルを合成することができる時、その元のベクトルの組を「基底」basis と呼びます。

原子軌道を混成して「混成軌道」を作り出しました。このとき、例えば s 軌道と p 軌道の混成で sp 混成軌道をつくる時、s、p の文字がそれぞれの軌道に対応する波動関数として、混成軌道の波動関数を sp_1, sp_2 とすると、規格化係数 $c = 1/\sqrt{2}$ を用いて、 $sp_1 = c(s+p)$ 、 $sp_2 = c(s-p)$ となります。また、例えば 2 の炭素上にあり平行な方向を向いた 2 つの p 軌道の波動関数を p_1, p_2 とし、これらからできる π 軌道および π^* 軌道の波動関数を π, π^* とすると、 $\pi = c(p_1+p_2)$ 、 $\pi^* = c(p_1-p_2)$ となります*。

これらの規格化係数 c は「規格化」(波動関数を二乗したときに、空間内での積分が 1 になるようにしなければならない) のために必要です。今、直交座標系に対し、右に 45 度回転してできる新しい座標軸を考えることにしましょう。もとの単位ベクトルを \vec{x} と \vec{y} としたとき、新しい直交座標系に対応する単位ベクトルは、これらの線形結合により、同じ規格化定数 $c = 1/\sqrt{2}$ を用いて、 $c(\vec{x}+\vec{y})$ 、 $c(\vec{x}-\vec{y})$ で表しました。もっと一般化しておくと、 $c_1 \vec{x} + c_2 \vec{y}$ 、 $c_2 \vec{x} - c_1 \vec{y}$ は、 $c_1 = \cos \theta$ 、 $c_2 = \sin \theta$ のとき、回転角 θ の回転に対応しています。これらの規格化定数を用いることでもと同じ長さのベクトルに保っているわけです。

※ 波動関数の二乗がある位置における電子の存在確率(密度)を表していました。では、これらの波動関数の二乗をとってみましょう。 $\pi^2 = c^2(p_1+p_2)^2 = c^2(p_1^2 + p_2^2 + 2p_1p_2)$ 、また、 $\pi^{*2} = c^2(p_1-p_2)^2 = c^2(p_1^2 + p_2^2 - 2p_1p_2)$ です。結合性および反結合性の軌道(波動関数)を二乗したときに出てきた「 $+ 2p_1p_2$ 」および「 $- 2p_1p_2$ 」の項は、重なり積分と対応しています(そのため、ある場合には、0 である、0 に近いと近似してしまいます)が、2 つの原子間での電子密度の増加と減少に対応しているイメージです。

※ また、炭素と酸素のように異種原子の p 軌道を用いる場合には、規格化定数は 2 つの原子では同じにならずに、 $\pi = c_1 p_1 + c_2 p_2$ 、 $\pi^* = c_2 p_1 - c_1 p_2$ ($c_1 = \cos \theta$ 、 $c_2 = \sin \theta$ 、 θ は任意の値) となります。

● 授業の最後で書いた座標はあんまり理解できていない。

→ 何を指しているのかがわかりません。もう一度、図などに基づいて質問してください。

● 今の話がどう光化学につながるのか。

→ はじめにお話ししたと思うのですが、分子などが光を吸収する際に生じる電子遷移をきちんと理解するためには、分子軌道が定性的にどのようなになっているのかを理解する必要があります。