

● 式 2.35 の展開が間違っているため、その後の式が間違っている。正しく永年方程式を導いてほしい。

● 式 2.45 と 2.46 が違っていたら、式 2.35 も違うんじゃない？

● H_{21} , S_{21} を修正したが急にでてきた感じがするので、どこから現れているのか知りたいです。

● p35 の式 2.46 の行列式で 2 行目の成分が間違っていると言いましたが、p34 の式 2.35 の式の分子の展開が間違っていることが原因ですか？ $c_2\phi_2 H c_1\phi_1 = c_1 c_2 \phi_2 H \phi_1$ などが間違っている？

→ 4 番目の質問者氏の挙げた式は正しいです。ハミルトニアン H は 2 階微分を含む演算子ですので、波動関数 ϕ と順序を入れ換えることはできませんが、単なる係数である c_1, c_2 は、前にまとめることが可能です。

基本的には簡単な式変形ばかりですから、**自分で紙の上に式を書きながら誘導してみることをお勧めします**。式 2.35 およびその展開は正しいです。従って、この記号を書き換えただけの式 2.41 も正しいです。式 2.41 の分母を左辺に掛けて、 c_1^2 、 $c_1 c_2$ 、 c_2^2 ごとに整理した式 2.42 も正しいです。式 2.43 の意味は授業中に解説したとおりです。波動関数のエネルギー値が最小になるように c_1, c_2 の組み合わせを探すわけですが、各自でも**式 2.42 に対してそれぞれ c_1, c_2 で偏微分してみてください**。式 2.44 は正しいですが、式 2.45 は間違っていますね。従って、式 2.46 の 2 行目に、授業中に指摘しておいたような間違いがあります。

● アルデヒドの C と O では、 $2sp^2$ 、 $2p$ のエネルギーが同じでないのはなぜですか。

→ 質問が 2 通りに読み取れるのですが。

炭素と酸素で原子軌道のエネルギーに差があるのは、授業中に説明したはずですが、元素の電気陰性度の差があるためです。混成した $2sp^2$ 軌道と、 $2p$ 軌道でエネルギーに差があるのは、これも授業中に説明しましたが、 $1s$ 軌道に電子が入っている場合、軌道の貫入のある $2s$ 軌道の方が $1s$ 電子からの遮蔽が小さいため、 $2p$ 軌道よりも安定になっているためです。

● p37、 $(\alpha-\beta)/(1-S)$ が $(\alpha+\beta)/(1+S)$ よりもエネルギー順位が高いのですか？

→ はい。結合性軌道のエネルギー $((\alpha+\beta)/(1+S))$ よりも反結合性軌道のエネルギー $((\alpha-\beta)/(1-S))$ の方が高いのはおかしいことですか？ちなみに（これも授業中にコメントしましたが） α も β も負の値です。よって足し合わせた方が大きく負（より安定）となります。また、 $S \ll 1$ です。

● 授業中に表で示したものの意味が分からない。

→ 表は、ある原子軌道の線形結合で表される軌道（分子軌道や混成軌道）が、もとの軌道を何%の割合で持っているのかを表したものです。軌道係数の二乗が、その割合になることを説明し、表の横方向に割合を全て足すと 1 になり、また、表の縦方向に足した場合も 1 になるということを説明しました。

$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ のように線形結合で表されている分子軌道や混成軌道があったとします。 ϕ_1 と ϕ_2 が異なる原子の軌道の場合は、分子軌道を表しているわけですし、同じ原子の（たとえば s 軌道と p 軌道のように）軌道の場合は、混成軌道を表していることになります。この線形結合で表された軌道 Ψ にはいる電子がある位置にどの程度の確率で存在するのかを計算するためには、 Ψ^2 を積分してやればよいですね。つまり、 $\int \Psi^2 d\tau = \int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 d\tau = c_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + c_2^2 \int \phi_2^2 d\tau + 2 c_1 c_2 \int \phi_1 \phi_2 d\tau$ です。今、計算を簡単にするために、 ϕ_1 と ϕ_2 が直交している、または重なり積分を 0 で近似できる（つまり完全ではないが、ほとんど直交している）とみなすと、 $\int \phi_1 \phi_2 d\tau = 0$ ですから、上の二乗を展開した最後の項が無視できるようになって、 $\int \Psi^2 d\tau = c_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + c_2^2 \int \phi_2^2 d\tau$ と書けることになります。つまり、この値は、もともとの軌道 ϕ_1 と ϕ_2 に電子が入っていたときに、その位置で見つかる確率 $\int \phi_1^2 d\tau$ と $\int \phi_2^2 d\tau$ に、軌道係数の二乗 c_1^2 と c_2^2 を乗じて足したものであるということになります。軌道係数の二乗 c_1^2 と c_2^2 は、たとえば 0.5 と 0.5、あるいは 0.3 と 0.7 のように、和が 1 になっています（これは、 Ψ が規格化されているという要請からそうなります）。

たとえば sp 混成軌道の一つは、 s 軌道 50 % と p 軌道 50 % からできています。表の横方向に足して 1 になるのは s 性 50 % と p 性 50 % で、計で 100 % となっていることに対応していますし、表の縦方向に足して 1 になるのは、 s 軌道が一つ目の sp 混成軌道で 50 % 使用され、もう一つ

	s	p		s	p_1	p_2
sp_1	0.5	0.5	sp^2_1	0.33	0.67	0
sp_2	0.5	0.5	sp^2_2	0.33	0.17	0.5
			sp^2_3	0.33	0.17	0.5

の sp 混成軌道でも 50 % 使用されており、併せて 100 % 使い切られているということです。またこの右側の表において、 sp^2_1 軌道 (sp^2 混成軌道のうち、 p_1 と平行な方向に伸びた軌道) は、 s 軌道 33 %、 p_1 軌道 67 % で出来ていて、 $(1/\sqrt{3})s + (\sqrt{2/3})p_1$ と書かれますし、 sp^2_2 軌道は、 s 軌道 33 %、 p_1 軌道 17 %、 p_2 軌道 50 % で出来ていて、 $(1/\sqrt{3})s + (1/\sqrt{6})p_1 + (1/\sqrt{2})p_2$ と書かれます。

● g (ゲラーデ) と u (アンゲラーデ) のゲラーデは、日本語で何と言いますか。

→ ゲラーデは対称、アンゲラーデ (ウンゲラーデ) は反対称かな。もうすこし厳密にいうと「反転対称操作に関する」「対称」と「反対称」でしょう。

● シュレディンガー方程式がスラスラと理解できない。他にわかりやすい教材があったら教えてほしいです。

→ 今回の光化学の教科書は、かなり完結に要点が述べられています。これでは説明が少なくてわからないというのなら、量子化学の教科書、物理化学の教科書の量子化学パートなどを読むことをお勧めします。しかし、一般論として申し上げますと、シュレディンガー方程式について、単に読むだけでスラスラと理解できてしまうような教材は、なかなかないんじゃないかな。自分でできる限り式を変形したり誘導したりしながら教科書の記述をおいかけてみるのがどうしても必要になると思いますよ。

● ヒュッケル近似と永年方程式

→ ヒュッケル近似は、教科書 p42 の中ほどに述べたような近似です。これにより、永年方程式が簡単になり、手計算でも解を求めることができ、また定量性には難があるものの、定性的な説明には十分ということで、しばしば使用されます。永年方程式は、軌道係数についての連立方程式を行列方程式で表したもので、式 2.47 や式 2.68 の形をしています。ヒュッケル近似の下では、buta-1,3-diene については式 2.69、benzene については式 2.75 などのように簡単な形になります。

● ヒュッケル近似された永年方程式との関係を示した、○○○○の図の説明

→ ○で表したのが、分子骨格の炭素がある位置で、紙面に垂直に突き出している p 軌道だと思ってください。隣接した炭素間では、共鳴積分を β というパラメータで表し、直接隣接していない炭素間では共鳴積分をゼロとするのがヒュッケル近似 (の説明の(2)) です。これが、永年方程式の対角項以外が β なのかゼロなのかを決めているという説明です。

● ϕ って何ですか。なんで ϕ なんですか。

→ ファイの小文字です。原子軌道などを表す波動関数を一般化して表しているものです。プサイ ψ を使っても構いません。事前に断りさえすれば、どんな文字を用いても構いませんが、一般的には ϕ または ψ を用います。また、その線形結合で生じる軌道を表す場合には大文字にして Φ や Ψ を用いる場合もあります。

● p 軌道と s 軌道の違いを文章で表すと。

→ 方位量子数が 0 の軌道が s 軌道で球の対称性を持つ。方位量子数が 1 の軌道が p 軌道で、2 つの楕円子のように表される対称性を持つ。