

● 直線状の場合の図で（アリル系の分子軌道の Π_3 の）軌道係数の値はどのようにして決められているのでしょうか。法則性がよくわかりませんでした。

→ 以下、授業でした説明の繰り返しです。FEM 法で作図したとき、 Π_2 について、 $c_2 = 0$ となる（2 番目の炭素の位置に節がくる）のは、よろしかったでしょうか。そうすると、 Π_2 について $c_1^2 = 1/2$ 、 $c_3^2 = 1/2$ になりますね（ $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$ だからです）。一方で、このような係数の行列について二乗和が横だけではなく、縦でも 1 になっています。そのため、 Π_1 から Π_3 について、 $c_2^2 + c_2^2 + c_2^2 = 1$ です。 Π_2 について、 $c_2 = 0$ というところから、 Π_1 および Π_3 について $c_2^2 = 1/2$ ということが想像つくと思います。すると、あとは、横の和が 1 から自然に Π_1 および Π_3 について $c_1^2 = c_3^2 = 1/4$ でつじつまが合います。なお、つじつまさえ合っていれば、異なる数値の組み合わせであっても、本質的にどちらも正しい係数の組み合わせであると考えて OK です。電子の入り方によってエネルギーが変わってくる場合は、安定なものをとるのですが。

● sp_2 と sp_3 の軌道の形がわかりにくかった。

→ まず、 sp_2 や sp_3 ではなく、 sp^2 、 sp^3 です。これら混成軌道（の球面調和関数）の形については、すでにいろいろな科目でやっていませんか。3 つの sp^2 軌道は、混成しなかった残り 1 つの p 軌道と直交した同一の平面内にあり、互いに 120 度の角度を持っています。4 つの sp^3 混成軌道はメタンの正四面体の構造を説明するときのように、正四面体の頂点の方向を向いています。

● 混成軌道をつくるような線形結合における係数の二乗の例で、 sp^2 のときは理解できるのですが、 sp^3 のときになぜ全体を 12 等分しているかが分かりません。 sp^3 は全部で 12 個の軌道があるという理解で合っていますか。12 個の軌道があるとしたらそれらはどのような形をしているのでしょうか。

→ s と p_x 、 p_y 、 p_z の 4 つの軌道の線形結合でできるのは 4 つの混成軌道です。 sp^3 混成軌道は、炭素がメタンを形成するときのような正四面体の頂点に向いた 4 つの軌道ですので「12 個の軌道がある」ということはありません。ハンドアウトで示した $1/12$ という数値は、以下のように考えて下さい。s と p_x 、 p_y 、 p_z の 4 つの軌道の線形結合でできる sp^3 混成軌道のうち、一つが p_z の 75 % を 25 % の s と混成してできているとするならば、残り 3 つの sp^3 混成軌道は、三つで併せて p_z の 25 % を使っています。1/4 を 3 つで分けているのですから、一つあたり $1/12$ の割合である、というだけです。

● 2.35 式の途中式がわかりません。

→ 特に理解しなければいけない部分があるわけではありません。式 2.34 に、式 2.30 を代入しただけです。実際に代入してみてください。そうしたら教科書と同じ式になるはずです。いちどは面倒くさがらずに計算してみるのがよいと思いますよ。

● p35 教科書の修正。

● 教科書の間違いがよくわからなかった。

→ 私が手元で使用している教科書の版は、初版第一刷です。改訂されて修正されているかもしれません。私の手元にある教科書では、2.45 式ならびに 2.46 式の H および S の添え字に誤字があります。2.42 式を c_1 および c_2 で偏微分して、変分法から求まる係数の方程式（2.44、2.45）を自分で導出してみてください。

なお、2.46 は、この連立方程式の係数をならべた行列式に対し $= 0$ と置いたものです。これは、2.44、2.45 の連立方程式が $c_1 = c_2 = 0$ 以外の解をもつための条件です。この 2.46（および、要素を α や β 、E などの文字で置き換えたもの）を永年方程式と呼びます。この永年方程式を解くことにより、エネルギーと、ついでエネルギーに対応した軌道の軌道係数 c_1 、 c_2 が求まります。

● シュレディンガー方程式が分からない。

→ $\hat{H}\phi = E\phi$ です。水素原子について、きちんと求めた解が p29 の表の 2.1 にまとめられています。

● 永年方程式はなぜ「永年」というのか。

→ さあ、わかりません。

secular equation の訳語として「永年方程式」の語が定着しているようです。ただし、secular も最も一般的な意味とすると「宗教と離れた世俗の」というような意味になります。その一方で、太陽や惑星の動きの中の小さな変化のように「非常に長い時間の。とても長い時間をかけて変化していったり、ごくまれにしか起こらない」(<http://exlight.net/english/words/secular.html>) といったニュアンスで使われることもあるようです。この後者の意味に従って「永年」と訳されたのでしょう。

LCAO で表される分子軌道のエネルギーや軌道係数を、シュレディンガーの方程式に基づいて解く過程にてくるこの係数の方程式から得られた行列式の方程式、「永年方程式」を、なぜ secular equation と呼ぶのか、それがどういうニュアンスで用いられたのか、については、正直、ピンとくるような説明はできません。

この方法（経験的 MO 法）のすごいところは、本来、シュレディンガー方程式 $\hat{H}\phi(r) = E\phi(r)$ をまじめに解くことによって始めて求まるべき、また、そのときにハミルトニアンの中に記述されるポテンシャルエネルギー項（つまり、電子に対する束縛の形）によって答えが変わってしまうような、エネルギーとか、軌道の形を一切考慮することなく、（特にヒュッケル近似では分子の形から機械的に書き起こせる）対応した永年方程式から、分子軌道が原子軌道のどのような係数の線形結合で近似できるのか、エネルギーが相対的にどういう値をもつのかが分かかってしまい、定性的な議論が可能になるところです。

● 教科書 図 2.9 の間違いについて、まとめて正しい図を書いてもらいたいです。今日の授業はやすぎます。

→ 授業で説明した通り、以下の点が事実と違うと思います。

ひとつめ。結合性の π 軌道の方が非結合性の軌道 (n) よりも上にある点。ふたつめ。 π 結合の電子雲が左右対称なように描かれている点。炭素と酸素のように電気陰性度の大きく異なる原子間の分子軌道は、対称ではありません。結合性の軌道では酸素側の軌道係数が大きくなり、反結合性の軌道では炭素側の軌道係数が大きくなります。

● ホルムアルデヒドの他に非結合性軌道をもつ分子にはどのようなものがあるのか。

→ 酸素や窒素の孤立電子対が入るのは、すべて基本的に非結合性の軌道だと思って下さい。結合をつくる前の原子価状態ですでに電子対として考えるので、結合の有無で変化していないのです。その意味では、ハロゲンの孤立電子対も同じことですね。また、アリル系の分子軌道の Π_2 のように、原子軌道の線形結合によって生じた分子軌道であっても、もとの原子軌道をぴったり同じエネルギー（つまり、 α ）となるようなものも非結合性の軌道です。

● 分子軌道が求められることによって、何が得られますか。何に利用されるのか。

→ 前回の授業で配布したハンドアウトにも書いてあったように、光化学では、分子軌道間の電子遷移が重要な意味を持ってきます。そのため、分子軌道を知らないといけないのです。というわけで、量子化学をできるようになるのが光化学の目的ではないのですが、分子軌道を求める最低限の手続きについて復習しているのです。大変かもしれませんがあきらめて下さい。

● α 、 β などの定数（経験的 MO 法のパラメータ）をどうやって求めたのか。

→ クーロン積分 α は、線形結合のもとになる原子軌道のエネルギーに相当するパラメータです。その数値を知りたいければ、原子のシュレディンガー方程式 $\hat{H}\phi(r) = E\phi(r)$ を解くか、あるいは実験的に求めるかします。共鳴積分 β は単なるパラメータとして考えてもよいのですが、授業でも導いたように原子軌道の線形結合によってできる分子軌道の安定化や不安定化の大きさに相当します。これも結合の強さなどから実験的にも求められますね。