

● FEM 法を用いるにあたり、節の作り方がわからない。

→ エネルギーの低い方から、節の数 = 0, 1, 2... としてください。

● 対称性と安定性の関係を教えて下さい。

→ 節が少ない方が安定な軌道となります。弦の上にできる定常波と同じです。

● FEM 法を用いることで、軌道係数がわかり、エネルギーがわかるという流れでよろしいでしょうか。

→ LCAO により分子軌道を表す際の（基底となる、骨格を形成する原子の原子軌道の）軌道係数（、従って分子軌道の概形）は分かりますが、それぞれの軌道のエネルギーは FEM 法では求めることができません。節の数でエネルギーの順番が決まりますから、あとは、単に半円の図に適用して読み取りました。

● FEM 法で求めた数字はどんな研究により役立っているのか。

→ FEM 法と、円、半円のダイアグラムは、分子軌道、およびそのエネルギーに関して、ヒュッケル法で求めるのと同じ情報を与えますから、計算を省略できる分だけ楽です。

● 円と化合物の固？形の対応で、軌道のエネルギーを求めることができるというのがとても分かりやすかったのですが、球？状ではない化合物（鎖状）になると、永年方程式で解くしかないのでしょうか。

→ （少なくとも π 系と共役するような）側鎖を持たない単環状、ならびに枝分かれのない直鎖状の π 系では、この円のダイアグラムでエネルギーを求めることができます。それ以外は、残念ながら永年方程式を解いてください。

● 軌道係数の符号（+/-）の付け方がわかりません。例として、（シクロプロペンの 3π 系で、 π_2 で C_1 の上を通る節面を書いた図、 C_1 の軌道係数が 0 になっている。 C_2 , C_3 の軌道係数がともに（二乗和が 1 になるようにするので） $1/\sqrt{2}$ と書いてある）というところまではわかります。+と-の決め方（？）がわかりません。

→ 節面をまたぐと符号が入れ替わるだけです。シクロプロペンの 3π 系の π_2 の軌道係数は、 $c_1 = 0$ のとき、 $(c_2, c_3) = (+1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2})$ でも、 $(c_2, c_3) = (-1/\sqrt{2}, +1/\sqrt{2})$ でも、どちらでも構いません。どちらを選んでも、他に全く影響しませんし、どちらかが間違い、正解ということもないです。

● 軌道係数の表の縦の列の符号の組合せはどうして決まりますか。

→ 節の位置をまたいだところで符号が変わるように選べば OK です。分子軌道が 4 つできるのであれば、符号の組合せは（+/-）の二択を 4 回繰り返すので、 $2^4 = 16$ 通りありますが、どれでも OK です。

● ヒュッケル分子軌道法と線形結合における係数の二乗の関係は何ですか。

→ 単純な分子軌道として、原子軌道 ϕ_A と ϕ_B の線形結合により $\psi = c_1\phi_A + c_2\phi_B$ で表されるものを考えます。ここで、 c_1 , c_2 が軌道係数です。授業中にも述べたように、まず、 ψ の規格化条件より（そして、 ϕ_A と ϕ_B の直交性から導かれる $\int \phi_A \phi_B \, dr = 0$ の要請から） $c_1^2 + c_2^2 = 1$ である必要があります。 $c_1 = c_2$ の場合は、 $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ です。特に炭素と酸素のようにもともと原子軌道のエネルギーが異なる場合、軌道係数は等しくならず、相互作用前の原子軌道のうちエネルギーの近いものの寄与が大きくなります。

さて、 $\int \psi^2 \, dr = \int (c_1\phi_A + c_2\phi_B)^2 \, dr = c_1^2 \int \phi_A^2 \, dr + 2c_1c_2 \int \phi_A \phi_B \, dr + c_2^2 \int \phi_B^2 \, dr$ と展開されますが、上述したように、 ϕ_A と ϕ_B の直交性から導かれて $\int \phi_A \phi_B \, dr = 0$ なので、 $\int \psi^2 \, dr = c_1^2 \int \phi_A^2 \, dr + c_2^2 \int \phi_B^2 \, dr$ となります。この式からわかることは、2 つの原子上に広がったひとつの分子軌道 $\psi = c_1\phi_A + c_2\phi_B$ に電子が 1 つ入ったとき、電子が原子 A の原子軌道 ϕ_A で見つかる確率は c_1^2 であり、電子が原子 B の原子軌道 ϕ_B で見つかる確率は c_2^2 であるということです。つまり、軌道係数の二乗はその原子上の電子密度に対応します。

● 軌道係数の表で、横（ひとつの分子軌道の軌道係数の二乗の和が、規格化条件から 1 になる）は分かるのですが、縦の二乗の和を 1 にする意味にピンときません。

→ そういうものだと思ってしまっても良いです。というか、そういうものだと思って下さい。

なお、上の質問の答えの一部を再掲しますが、

$$\psi_1 = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

の軌道係数 c_1 が意味するところは、電子 1 つが分子軌道 ψ_1 に入ったとき、電子が原子軌道 ϕ_1 で見つかる確率は c_1^2 であるということです。ベンゼンについて説明したときには、ベンゼンの分子軌道のうち占有軌道 π_1 から π_3 に 2 つずつ電子が入ったものが実際のベンゼンの電子配置であり、その実際の電子配置は 6 個の炭素に区別なく、同じ電子密度で（つまり、平均して一つの炭素ごとに 1 つずつの電子が）存在しているはずだと申し上げました。だから、少なくとも π_1 から π_3 について縦に軌道係数の二乗の和をとったものが、各分子軌道に入った電子によるそれぞれの炭素上での電子密度になっているので、それぞれ等しいという要請があるのだと申し上げました。

本当のところ、もっと本質的な理由もあります。いま、LCAO 近似により、原子軌道の線形結合で分子軌道を作ることをしてしていますが、逆に分子軌道の線形結合で原子軌道を表現することだってできるわけです。たとえば、 ϕ を原子軌道、 ψ を分子軌道としましょう。一番簡単なパターンで、

$$\psi_1 = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

$$\psi_2 = c_2\phi_1 - c_1\phi_2$$

ただし、 c_1 、 c_2 は規格化定数で、 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ であるものとしましょう。

このとき、表を縦にみた関係

$$\phi_1 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (= c_1(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) + c_2(c_2\phi_1 - c_1\phi_2) = (c_1^2 + c_2^2)\phi_1 = \phi_1)$$

$$\phi_2 = c_2\psi_1 - c_1\psi_2 \quad (= c_2(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) - c_1(c_2\phi_1 - c_1\phi_2) = (c_2^2 + c_1^2)\phi_2 = \phi_2)$$

も同時に成り立っていることを確認してみてください。

さらに大きな表でも同様のことが成り立っているはずです。つまり、表を横方向に見るのと、縦方向に見るのはどちらも原子軌道、分子軌道という単語の入れ替えはありますが、同じことをしているだけです。

● （軌道係数の二乗の和を足した時）縦が 1 になるのは芳香族だけでしょうか。

→ 上の答えで説明した通り、対象の分子に依らず、すべての分子軌道で言えるはずですよ。

● （ベンゼンの） π_4 以降の分け方（節面のおき方）がよくわかりませんでした。

● ベンゼンの分子軌道の軌（？節面を示す線？）のとり方、 π_5 はなぜ 2 本の軸（？節面を表す線？）をとるか。また、 π_4 はテーブルの列の二乗の和を 1 にしたかったから、中途半端な軸のとり方をしたのか？

● 対象性と線（節面）の引き方については、数学的にもう少し厳密に説明できそうな気がするのですが、詳しく知りたいです。※

→ 別に中途半端な線の引き方はしていませんよ。ただ、すべての分子軌道は互いに直交している（重なり積分を取ったときにゼロとできる）必要がありますので、 π_2 と π_3 のうち、一方を定めればもう一方も自然に決まりますし、同様に、 π_4 と π_5 のうち、一方を定めればもう一方も自然に決まります。

環状の場合は、節面をもたず最安定の π_1 につづいて、縮退した（同じエネルギーをもつ） π_2 と π_3 では、環を 2 分するように節面を 1 つおきます。この時、 π_3 で選ぶ節面は、 π_2 で選んだ節面と直交させます。こうしないと、 π_2 と π_3 の軌道の直交性が失われます。無置換のベンゼン（要は、他から何も影響を受けていない状態）では、 π_2 は正六角形の中心を通る任意の直線を節面に選んで構わないのですが、2 つの炭素上を通るように選んでやると、軌道係数が綺麗に決められるのです。次いで、 π_4 と π_5 には環を 4 分するように直交した節面 2 つを置きます。この時、同様に π_4 では任意の角度で選んで良いのですが、軌道係数が綺麗に決まるように π_2 と呼応するような節面を選ぶことが多いです。さらに先ほどと同様に π_4 と π_5 の軌道が直交していなければなりませんので、 π_4 で選んだ 2 つの節面のちょうど間にくるように（45 度回転させて）、 π_5 の節面を選びます。ベンゼンの π_6 は、3 つの節面により 6 分されていて、炭素毎に波動関数の符号が正、負、

正、負、正、負と交互になります。

数学的には、原子軌道から分子軌道の作成が、基底変換に相当するので、原子軌道も、出来上がる分子軌道もともに基底をはる必要があり、互いに直交なものを選んで、という言い方でどうでしょうか。

※ なお質問者氏の書いてくれた DOI(Digital Object Identifier) ですが、「prefix のみで suffix が無いので該当する文献が見当たりません」という表示が出て参照できません。/ の前後のどちらかが落ちていませんか。

● FEM 法では結合角を無視できる理由がいまいちわかりませんでした。もう一度説明をお願いします。(角度があろうとなかろうと、振動(波)に関係ないから?)

→ まあ、質問者氏がカッコ書きで書いたようなことですね。FEM の近似では、電子の波が並んでいる原子の列に沿ってできていると考えているだけで、結合の角度は考慮されていません。

なので、実際にはエネルギーの異なる 1,3-ブタジエンの s-cis 型と s-trans 型で計算結果に差がでません。s-cis 型の方が不安定になっているのは、末端の 1,4 位の 2 つの炭素(と、その上の水素)の間の立体障害ですが、このような要素は、FEM 法(や、単純ヒュッケル計算では)計算に考慮されていないからです。

● 原子の位置は固定して考えますか。

→ 環状の場合、自分で好きな位置の位置番号を 1 にしていただいて結構です。化合物名が決まってくる場合は、その化合物名の上の位置番号とそろえることが多いですが、これも必須ではありません。明示さえいただければなんでもありです。ただし、隣り合うところはなるべく連番にとるのが普通です。

● この考え方で正しいですか。(図は省略)

- ・縦が二乗の和で 1 になるようにする。→ OK です。横も同じです。
- ・ π_2 の軌道の対称性(の選び方と、対応した分子軌道) → OK です。
- ・ π_1 のところ $\psi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 \rightarrow \times$ です。規格化定数が必要。 $\pi_1 = \psi = [1/\sqrt{3}](\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$ です。

● ヒュッケル法で求まるような、直線状の π 系のエネルギーや、環状の π 系のエネルギーを、中心を α とし、半径 2β の半円および円のダイアグラムから求めることができるのは、偶然なのか、計算から示されたことなのか。

→ この質問に答えるために調べていて名称が判明しました。フロスト円、フロスト・ムスリン円などと呼ばれるものだそうです。もともと単環化合物が芳香族性をもつかどうかの指標を与えるグラフの手法で、出典は

Frost, Arthur A.; Musulin, Boris (1953年). "A Mnemonic Device for Molecular Orbital Energies".

J. Chem. Phys. 21(3): 572-573., doi:10.1063/1.1698970

だそうです。mnemonic は、記憶を助ける、記憶のための、などの意味。要はヒュッケル計算の結果を、図的に描いたものと対応づけることで、いちいち計算しなくても導出できるようになる方法、というような意味でしょう。円の一番底を 0 とし、半円を $n+1$ 等分にした中の下から m 番目の軌道における、円の中心(エネルギー α)とのエネルギー差は、(図の幾何学的な関係から) $2\beta \sin(2\pi(m/n) - \pi/2)$ で求められ、これが単純ヒュッケル法によるエネルギー計算の結果と一致するという内容です。

● 円の図(フロスト円)を使用して軌道のエネルギーを求めるところがよくわかりませんでした。たとえば、三角形を書くとき $\triangle$ と書くのか、 ∇ と書くのかで違った軌道(のエネルギー)がでてきてしまいましたが、何故なのか、などです。

→ なので、フロスト円を用いるとき、頂点の一つが真下(時計の 6 時の方向)を指すように書くという約束があります。もちろん、この約束をたがえると間違ったエネルギーの値が得られます。

● 半円をもちいたエネルギーの求め方において、両端が $\alpha + 2\beta, \alpha - 2\beta$ と表される意味について、お願いします。

→ α はクーロン積分、意味は原子軌道のエネルギーです。また、 β は共鳴積分で、意味は2つの原子が結合性の相互作用をしたときに生じる安定化の大きさです。電子が原子核に束縛されていないときのエネルギーを基準としてゼロにしたとき、 α, β ともに符号が負の値をもつエネルギーの次元をもつ量です。

以下、次回以降の授業であらためて説明します。 H をハミルトニアン (演算子を表すハットを省略)、原子軌道を ϕ 、そのエネルギーを E としたとき、シュレディンガーの波動方程式は $E\phi = H\phi$ です。さて、この両辺の左側から ϕ を掛けて、全空間に対して積分を取ります。

$$E\phi = H\phi \rightarrow \phi E\phi = \phi H\phi \rightarrow \int \phi E\phi \, dr = \int \phi H\phi \, dr$$

さて、左辺の $\int \phi E\phi \, dr$ ですが、 E が単なる定数となる (空間座標 r に依存せず、 H のような微分演算子でもない) ので、

$$\int \phi E\phi \, dr = E \int \phi \phi \, dr$$

のように積分の外に括りだすことができます。 $\int \phi H\phi \, dr$ の部分は、順序を入れ換えることは一切できません。

$\int \phi \phi \, dr = \int |\phi|^2 \, dr$ は、 ϕ が規格化された原子軌道なら1になりますから、全体として、

$$E = \int \phi H\phi \, dr$$

と表すことができます。この E が原子軌道のエネルギーで、 α 、クーロン積分です。

一方で、隣接する2つの原子軌道を ϕ_1, ϕ_2 としたとき、 $\int \phi_2 H\phi_1 \, dr$ で表される量が、同じようにエネルギーの次元をもつ量で、共鳴積分と呼ばれ、 β で表されます。

● 半円をもちいたエネルギー準位の求め方について、なぜ上の頂点が $\alpha - 2\beta$ で、下の頂点が $\alpha + 2\beta$ なのか。逆でも特に問題ないのではないか。

→ 逆でも特に問題ありませんが、エネルギーの低い方 (安定な方) を下側に書くのが通例です。

● 分子軌道を求める際、計算の方が (FEM 法および軌道係数の表やフロスト円を用いる方法と比べて) 有利な点もあるのか。

→ まず、FEM 法やフロスト円の方法は、枝分かれの無い直鎖状、あるいは側鎖の無い単環状の分子にしか適用できません。配布資料では、対象性を考慮して、表だけから軌道係数が決められてしまうものを載せましたが、表だけでは絶対値を決めることができないものもあります。計算ではそういった限界はありません。

● 答え合わせをお願いします (シクロブタジエンの分子軌道の軌道係数の表)。

→ OK です。ちゃんとできてますよ。

ただ、授業でもアナウンスしましたように、シクロブタジエンの π_2, π_3 の概形が、1) 節面が対角線上の2つの原子を通るパターン、2) 節面がいずれの原子上も通らないパターン、の2種類でも書いてみて下さい。

少しスペースがあまったので、水素の原子軌道の xz 断面での等高線 (電子のある割合が必ず含まれる範囲、10% から 90% まで10刻み、一番外側は 99.9%) を描いてみたものを貼っておきます。軸の数値の単位はボーア半径です。左 2s 軌道、右 2p_z 軌道。

