

# 化学 A：初等量子化学

Anonymous Coward

2006 年 7 月 15 日

## 目次

1	粒子性と波動性	3
1.1	光の粒子性と波動性 . . . . .	3
1.2	光の二重性と物質波 . . . . .	4
1.3	電子の波動性 . . . . .	4
2	水素原子のボーア (Bohr) モデル	6
2.1	ラザフォード (Rutherford) の実験 . . . . .	6
2.2	水素原子の発光スペクトル . . . . .	6
2.3	ボーアの原子モデル . . . . .	6
3	シュレーディンガー (Schrödinger) 方程式	9
3.1	波動方程式 . . . . .	9
3.2	シュレーディンガー方程式 . . . . .	10
3.3	波動関数の意味 . . . . .	11
3.4	波動方程式を解く . . . . .	12
4	水素原子の波動関数	17
4.1	シュレーディンガー方程式を解く . . . . .	17
4.2	波動関数の具体的な表式と形状 . . . . .	18
4.3	電子の存在確率と動径分布関数 . . . . .	19
4.4	電子スピン . . . . .	20
5	多電子原子と周期律	22
5.1	多電子原子の電子配置規則 . . . . .	22
5.2	多電子原子の軌道エネルギー . . . . .	22
5.3	周期律 . . . . .	22
5.4	遮蔽効果 . . . . .	24
5.5	水素様原子の波動関数 . . . . .	24
6	二原子分子の化学結合	25

6.1	水素分子イオン ( $\text{H}_2^+$ ) の波動関数 . . . . .	25
6.2	水素分子 . . . . .	29
6.3	等核二原子分子 . . . . .	29
6.4	異核二原子分子 . . . . .	31
7	混成軌道 . . . . .	33
7.1	3 種類の混成 . . . . .	33
7.2	共役 $\pi$ 電子系 . . . . .	33
7.3	ポリエンの共役 $\pi$ 電子系と光吸収 . . . . .	33

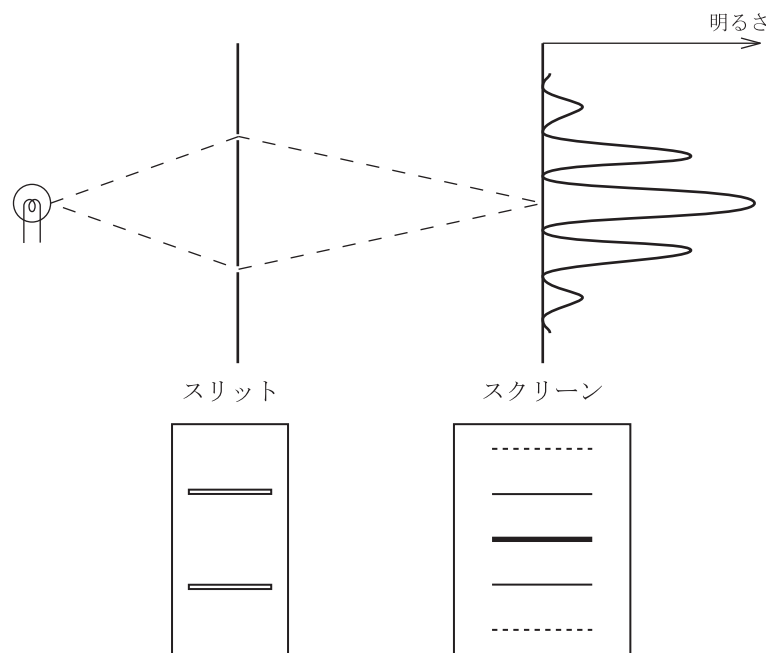
# 1 粒子性と波動性

## 1.1 光の粒子性と波動性

### 1.1.1 光(電磁波)の粒子性

光は光速 ( $c \cong 3.0 \times 10^8 [\text{m/s}]$ ) で伝播する波の性質を持つ .

⇒ 干渉 , 回折 etc...



例：ヤングの二重スリットの実験

スクリーン上に光の明暗ができる .

→ 波の位相が合うかどうか .

同位相 . . . 強めあう (明るい)

逆位相 . . . 弱めあう (暗い)

### 1.1.2 光の粒子性

光は波の性質だけでなく , 粒の性質も持つ .

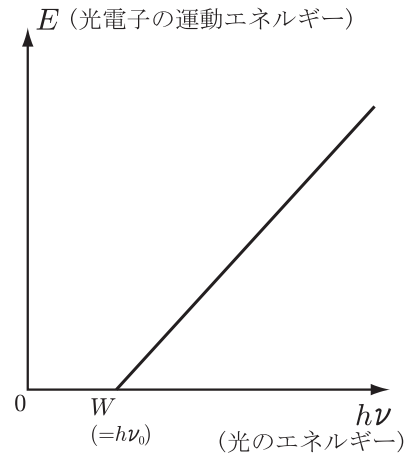
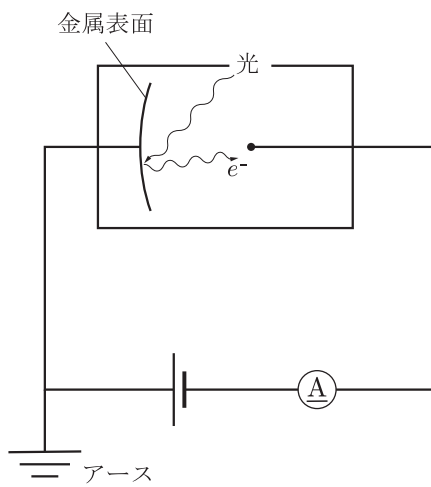
⇒ 光電効果 etc...

・ Lenard(レーナルト) の実験 (1902) → Einstein(アインシュタイン) の光量子仮説 (1905)

金属表面に光を当てると , 電子 (特に光電子という) が飛び出る . 光電子の運動エネルギー  $E$  は , 照射した光の波長に依存するが , 光の強さとは無関係である .

光電子 1 個あたりの運動エネルギー  $E$  は ,

$$E = h\nu - h\nu_0 = h\nu - W$$



であり<sup>\*1</sup>，光のエネルギーが  $h\nu_0 = W$  以下では，光の強度  $I$  を増しても光電子は放出されない．

⇒ 光は 1 つの粒子 (光子 (photon)) として，光電子 1 つを生成する．

⇒ 振動数  $\nu$  の光は， $h\nu$  のエネルギーを持つ粒子である．

$$\boxed{\varepsilon = h\nu} \quad (\text{Einstein の光量子仮説}) \quad (1.1)$$

## 1.2 光の二重性と物質波

光  $\left\{ \begin{array}{l} \text{波動性} \cdots \text{干渉, 回折 etc...} \\ \text{粒子性} \cdots \text{光電効果, 黒体放射, コンプトン効果 etc...} \end{array} \right.$

・ド・ブロイ (de Broglie)

光や電子は波動性と粒子性の両方を持っている．

粒子の運動量  $p$ ，波長  $\lambda$  の間には，

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}} \quad (\text{de Broglie の式}) \quad (1.2)$$

が成り立つ．

## 1.3 電子の波動性

電子は素粒子の 1 つ．

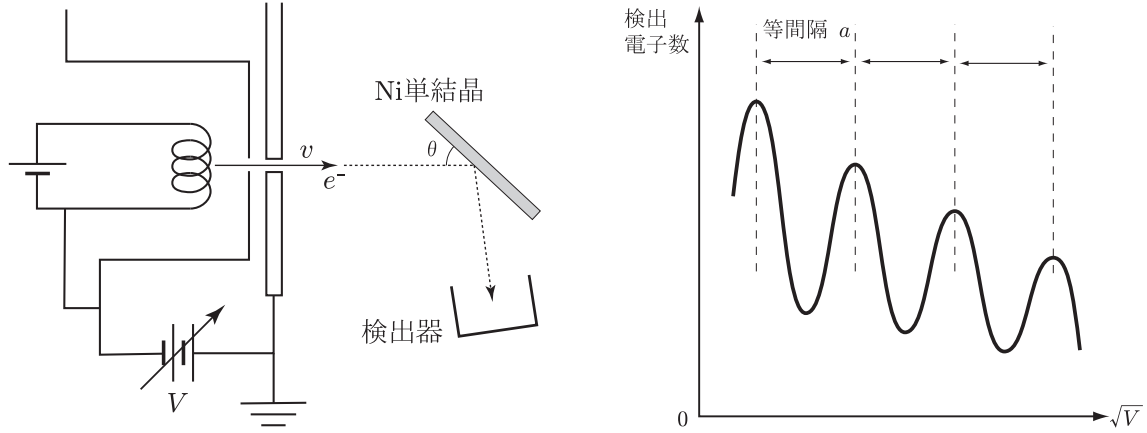
質量：  $9.1 \times 10^{-31} [\text{kg}]$

電荷：  $-1.6 \times 10^{-19} [\text{C}]$

<sup>\*1</sup> ここで， $h$  はプランク定数 ( $h = 6.62618 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{m}]$ ) であり， $W$  は仕事関数 (物質表面から電子を取り出すのに必要な最小エネルギー．金属ごとに固有の値を取る．) である．

・Davisson と Germer の実験 (1925)

⇒ Ni の単結晶に電子線を入射したとき，散乱された電子線が回折現象を示すことを発見．



電子は電場によって加速され， $eV$  の運動エネルギーをもつ．

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}(mv)^2 = \frac{p^2}{2m} = eV$$

したがって，電子は運動量

$$p = \sqrt{2meV} \quad (1.3)$$

をもつ．

また電子はその運動量  $p$  に付随した，(1.2) 式で与えられる波長  $\lambda$  の波動性を持つ．この実験結果は，回折現象として説明される．

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (1.4)$$

ここで，波の回折現象をブラッグ (Bragg) の反射条件を用いて考える．

$$\begin{aligned} \text{2つの光路差} &= BA' + A'C \\ &= 2d \sin \theta = n\lambda \end{aligned} \quad (1.5)$$

のとき強めあう．( $n$ : 整数)

(1.4) 式を (1.5) 式に代入すると，

$$\begin{aligned} 2d \sin \theta &= n \frac{h}{\sqrt{2meV}} \\ \sqrt{V} &= \underbrace{\frac{h}{\sqrt{2me}} \cdot \frac{1}{2d \sin \theta}}_{\text{定数扱い可能}} \cdot n \end{aligned} \quad (1.6)$$

となり，この (1.6) 式を満足するとき，電子線の回折は強度大となる．実際に等間隔  $a$  は， $\frac{h}{\sqrt{2me}} \cdot \frac{1}{2d \sin \theta}$  に一致し，電子に波動性があることが実証された．

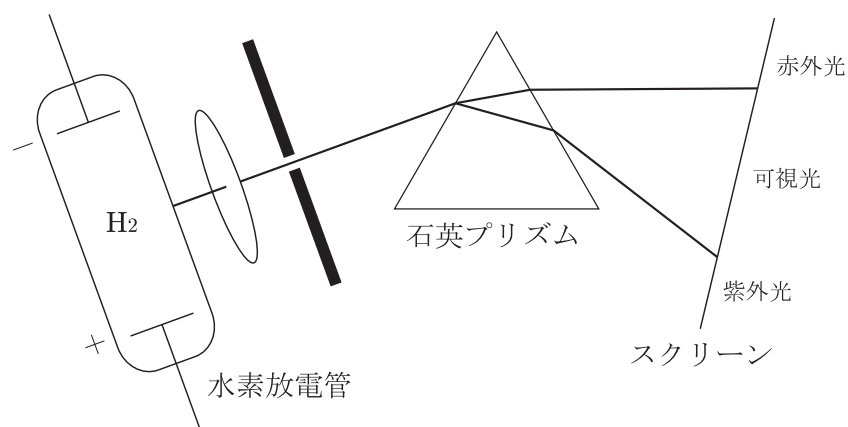
## 2 水素原子のボーア (Bohr) モデル

### 2.1 ラザフォード (Rutherford) の実験

$\alpha$  粒子線 ( $\text{He}^{2+}$ : 質量数 4, 電荷 +2) を金箔に衝突させたところ, ほとんどすべての  $\alpha$  粒子は直進したが, わずかに大きく反跳する粒子が  $\sim 10^{-5}$  の確率で観測された. この結果から, 原子がごく小さな重い部分とその周りを取り巻く軽い電子とから構成されていると推定できる.

$$\text{質量比} = \frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$$

### 2.2 水素原子の発光スペクトル



スクリーン上には放電管から出た光を波長の順に空間的に分離した発光スペクトルが得られる.

水素原子の発光スペクトルは, 特定の波長のみに現れる線スペクトルであった. そしてその解析から, 波長  $\lambda$  は一般に

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (n, m \text{ は } m > n \geq 1 \text{ を満たす整数}) \quad (2.1)$$

で表された.  $R$  はリュードベリ (Rydberg) 定数といい, また

- $n = 1$ : ライマン (Lyman) 系列 ... 紫外域
- $n = 2$ : バルマー (Balmer) 系列 ... 可視域
- $n = 3$ : パシェン (Paschen) 系列 ... 赤外域
- $n = 4$ : ブラケット (Brackett) 系列 ... 遠赤外域
- $n = 5$ : プント (Pfund) 系列 ... 遠赤外域

という.

### 2.3 ボーアの原子モデル

ボーア (Bohr) の原子モデルは,

1. 電子は原子核の回りを円運動し、円運動による遠心力と原子核（陽子）とのクーロン力がつりあっている。
2. この電子は波として時間的に安定になるように、電子の de Broglie 波長の整数倍が円運動の円周長  $2\pi r$  に一致する。

$$2\pi r = n\lambda \quad (2.2)$$

の2つの条件を提示した。

de Broglie 波長  $\lambda$  は (1.2) 式より  $\lambda = h/p = h/mv$  であるから、

$$\boxed{mvr = \frac{h}{2\pi}n} \quad (\text{ボーアの量子条件}) \quad (2.3)$$

を満たさなければならない。この  $n(=1, 2, \dots)$  を量子数とよぶ。

まず、電子の運動方程式向心成分

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (2.4)$$

から、(2.3) 式を用いて  $v$  を消去すると、 $r$  は量子数  $n$  の関数として、

$$r(n) = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 \quad (2.5)$$

とかける。つまり、電子の存在できる半径はとびとび\*2である。

電子のエネルギー  $E$  は運動エネルギーと静電ポテンシャルの和、すなわち

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \quad (2.6)$$

で与えられる。(2.6) 式に (2.4)(2.5) 式を代入すると  $E$  は、

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, \dots) \quad (2.7)$$

という離散的な値をとる。

水素原子は  $n=1 \sim \infty$  の範囲であるから

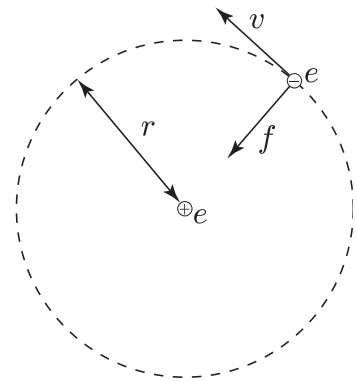
$$-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \leq E(n) \leq 0$$

となる。

ここで (2.1) 式より量子数  $m$  と  $n(m > n)$  の状態間のエネルギー差  $\Delta E$  は、

$$\Delta E = E(n) - E(m) = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (2.8)$$

となる。 $m$  と  $n$  のエネルギー間隔は、符号を無視して  $\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$  である。



\*2 離散的である、という。

ところで、 $|\Delta E| = ch/\lambda$  であるから、 $m$  と  $n$  との間の発光波長  $\lambda$  は、

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (2.9)$$

と表される。

実際に、 $me^4/8\varepsilon_0^2 ch^3$  を計算すると (2.1) 式の  $R$  と一致した。つまり、

$$\begin{aligned} R &= \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \\ &= 1.097 \times 10^7 [\text{m}^{-1}] \\ &= 2.179 \times 10^{-19} [\text{J}] \end{aligned} \quad (2.10)$$

であった。

また、原子核に  $ze$  の正電荷を持ち、電子を 1 個のみ持つ原子<sup>\*3</sup> に拡張すると、

$$R_2 = \frac{z^2 me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \quad (2.11)$$

$$E(n) = -\frac{z^2 me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2.12)$$

とかける。(2.7) 式は、(2.12) 式で  $z = 1$  とした場合に相当する。

---

<sup>\*3</sup> 水素様原子という。水素様原子には  $\text{H}, \text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}, \dots, \text{Ne}^{9+}, \dots, \text{Ar}^{17+}$  などがある。



### 3 シュレーディンガー (Schrödinger) 方程式

#### 3.1 波動方程式

$x$  方向に進行している最大振幅  $A$  の波の関数  $u$  を考える .

関数  $u$  は時間  $t$  と位置  $x$  の関数  $u(x, t)$  である .

波特有の周期条件 (波長  $\lambda$ , 周期  $T$ ) を考える .

1. ある時刻  $t$  でみたとき , 1 波長ずれた点での  $u$  の値は等しい .

$$u(x, t) = u(x \pm \lambda, t) \quad (3.1)$$

2. ある位置  $x$  でみたとき , 1 周期後の点での  $u$  の値は等しい .

$$u(x, t) = u(x, t \pm T) \quad (3.2)$$

また ,

$$T = \frac{\lambda}{v_0} \quad (v_0: \text{進行速度}) \quad (3.3)$$

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{v_0}{\lambda} \quad (\nu: \text{振動数}) \quad (3.4)$$

となる .

(3.1)(3.2) 式の周期条件を満たす関数は , 例えば正弦波

$$u(x, t) = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - v_0 t) \quad (3.5)$$

がある . もっと一般的には , 複素関数を用いて

$$u(x, t) = A \exp \left\{ \frac{2\pi i}{\lambda} (x - v_0 t) \right\} \quad (3.6)$$

とかける .<sup>\*4</sup>この (3.6) 式から波動関数を求める .

(3.6) 式を  $t$  について偏微分すると ,

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \left( -\frac{2\pi i}{\lambda} v_0 \right) \exp \left\{ \frac{2\pi i}{\lambda} (x - v_0 t) \right\} \quad (3.7)$$

(3.7) 式をもう 1 度  $t$  について偏微分する ( $t$  についての 2 階偏微分を求める) と ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} &= \left( -\frac{2\pi i}{\lambda} v_0 \right)^2 \exp \left\{ \frac{2\pi i}{\lambda} (x - v_0 t) \right\} \\ &= \left( -\frac{2\pi i}{\lambda} v_0 \right)^2 u(x, t) \end{aligned} \quad (3.8)$$

<sup>\*4</sup> 記号  $\exp$  は指数関数を表す . すなわち ,  $e^x = \exp(x)$  である .

次に, (3.6) 式を  $x$  について2階偏微分すると,

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} &= \left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)^2 \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(x - v_0 t)\right\} \\ &= \left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)^2 u(x, t)\end{aligned}\quad (3.9)$$

(3.8)(3.9) 式を整理すると,

$$\boxed{v_0^2 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2}} \quad (\text{波動方程式}) \quad (3.10)$$

となる.

ところで (3.6) 式は

$$\begin{aligned}u(x, t) &= A \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda}x\right) \exp\left(-\frac{2\pi i v_0}{\lambda}t\right) \\ &= A \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda}x\right) \exp(-2\pi i \nu t)\end{aligned}\quad (3.11)$$

と  $x$  と  $t$  とを分離して書くことができる.

### 3.2 シュレーディンガー方程式

シュレーディンガーは, この波の関数  $u(x, t)$  を物質波の関数として見直し, 物質波の関数  $\Phi(x, t)$  は

$$\Phi(x, t) = \psi(x) \exp(-2\pi i \nu t) \quad (3.12)$$

である考えた. (振動数  $\nu$ , 振幅  $\psi(x)$  の波が物質波であるとした.)

(3.12) 式は形の上では (3.11) 式と同じであるから波動方程式 ((3.10) 式) を満足する. そこで (3.12) 式を (3.10) 式に代入する ( $u(x, t)$  のかわりに  $\Phi(x, t)$  を用いる) と

$$\begin{aligned}v_0^2 \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \exp(-2\pi i \nu t) &= -4\pi^2 \nu^2 \psi(x) \exp(-2\pi i \nu t) \\ \therefore \left\{ v_0^2 \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + 4\pi^2 \nu^2 \psi(x) \right\} \exp(-2\pi i \nu t) &= 0\end{aligned}\quad (3.13)$$

(3.13) 式が常に成り立つことから

$$v_0^2 \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + 4\pi^2 \nu^2 \psi(x) = 0 \quad (3.14)$$

(3.14) 式の変数は  $x$  だけなので,  $\partial$  を  $d$  に直して

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2 \nu^2}{v_0^2} \psi(x) = 0 \quad (3.15)$$

ここで, (3.4) 式と de Broglie の式 ((1.2) 式) から

$$\frac{\nu^2}{v_0^2} = \frac{1}{\lambda} = \frac{p^2}{h^2}$$

であるから (3.15) 式は

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi(x) = 0 \quad (3.16)$$

となる .

さて , 考えている物質のエネルギー  $E$  は ,

$$\begin{aligned} E &= \text{運動エネルギー} + \text{位置エネルギー} \\ &= \frac{1}{2}mv^2 + U \\ &= \frac{p^2}{2m} + U \end{aligned} \quad (3.17)$$

(3.17) 式より

$$p^2 = 2m(E - U) \quad (3.18)$$

となる .

(3.18) 式を (3.16) 式に代入 , 整理して

$$\boxed{-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + U \cdot \psi(x) = E \cdot \psi(x)} \quad (3.19)$$

( 1 次元のシュレーディンガー方程式 )

同様に , 3 次元における式は

$$\boxed{-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) + U \cdot \psi(x, y, z) = E \cdot \psi(x, y, z)} \quad (3.20)$$

( 3 次元のシュレーディンガー方程式 )

となる .

$\psi(x)$  や  $\psi(x, y, z)$  は波動関数 (wave function) とよばれる .

### 3.3 波動関数の意味

波動関数は物質波の振幅を意味する . またその 2 乗  $|\psi(x, y, z)|^2$  は空間に広がった物質密度を意味する .

$$\text{物質密度} \begin{cases} \text{音} \cdots \text{音の強さ} \\ \text{光} \cdots \text{光の密度} \\ \text{電子} \cdots \text{個数} \end{cases}$$

また ,  $\psi(x)$  や  $\psi(x, y, z)$  は複素関数である .

⇒ 波動関数の定数化 (ボルン (Born) の考え)

⇒ 物理量と対応するのは  $|\psi(x)|^2$  である .

$\psi = a + ib$  とすると , その複素共役  $\psi^* = a - ib$  との積が実数になる .

$$\underbrace{|\psi(x)|^2}_{\text{強度や個数に対応}} = \psi(x) \cdot \psi^*(x) = a^2 + b^2$$

ここで、規格化条件

$$\int |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (3.21)$$

を与えると、 $|\psi(x)|^2$  は微小区間  $dx$  中での存在確率を意味することになる。

### 3.4 波動方程式を解く

#### 3.4.1 波動関数 $\psi$ の条件

$\psi$  は 1 価連続有限でなければならない。

1 価 変数に値を代入すると解が唯一求まる

連続 なめらかに値がつながっている

有限 無限でない

また、 $|\psi(x, y, z)|^2 = \psi(x, y, z) \cdot \psi^*(x, y, z)$  は  $(x, y, z)$  に粒子が存在する確率を表す。<sup>\*5</sup>

#### 3.4.2 1次元中の箱の中の粒子

ポテンシャルエネルギー  $U$  が

$$U(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq a) \\ \infty & (x < 0, a < x) \end{cases}$$

与えられるとき、シュレーディンガー方程式をみたす  $\psi(x)$  を求める。

$U = 0$  と  $U = \infty$  の領域にわけて考える。

i)  $U = \infty$  ( $x < 0, a < x$ ) のとき

$E, d^2\psi(x)/dx^2$  が有限である限り、(3.19) 式をみたすためには

$$\psi(x) = 0$$

でなければならない。よって  $|\psi(x)|^2 = 0$  となり、この領域には粒子は存在しない。

ii)  $U = 0$  ( $0 \leq x \leq a$ ) のとき

$U = 0$  より (3.19) 式は

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \cdot \psi(x) \quad (3.22)$$

とかける。(3.22) 式は  $\psi(x)$  を 2 回微分すると自身の定数倍だけ異なる値になることを意味している。ここで、(3.22) 式の特解を

$$\psi(x) = \exp(\lambda x) \quad (3.23)$$

<sup>\*5</sup> 正確には  $|\psi|^2$  が表すのは確率密度(単位体積あたりの存在確率)であり、存在確率自体は  $|\psi|^2$  とその場所での体積素片との積をもって表現される。

とする．(3.23) 式を (3.22) 式に代入すると

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\lambda^2 \exp(\lambda x) = E \exp(\lambda x) \quad (3.24)$$

(3.24) 式が恒等的に成立することから

$$\begin{aligned} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2m}\lambda^2 - E\right) \exp(\lambda x) &= 0 \\ \therefore -\frac{h^2}{8\pi^2m}\lambda^2 &= E \end{aligned}$$

でなければならない．したがって，

$$\lambda = \pm i \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} \quad (3.25)$$

(3.25) 式を (3.23) 式に代入して

$$\psi(x) = \exp\left(\pm i \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} x\right) \quad (3.26)$$

が求まる．

(3.22) 式は 2 階微分方程式とよばれ，この解は一般に 2 つの特殊解の線形結合により表される．つまり特殊解を  $\psi_1, \psi_2$  とすれば，一般解  $\psi$  は定数  $A, B$  を用いて

$$\psi = A\psi_1 + B\psi_2 \quad (3.27)$$

と表される．

いま，

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \exp\left(i \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE}\right) \\ \psi_2 &= \exp\left(-i \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE}\right) \end{aligned} \right\} \quad (3.28)$$

として，(3.28) 式を (3.27) 式に代入すれば，

$$\psi(x) = A \exp\left(i \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE}\right) + B \exp\left(-i \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE}\right) \quad (3.29)$$

となる．(3.29) 式は (3.22) 式の一般解であるが，3.4.1 で述べた  $\psi$  の条件「1 価連続有限」を与えて解を求める．つまり  $U = \infty$  の領域と， $\psi(x)$  がつながらなければならない．

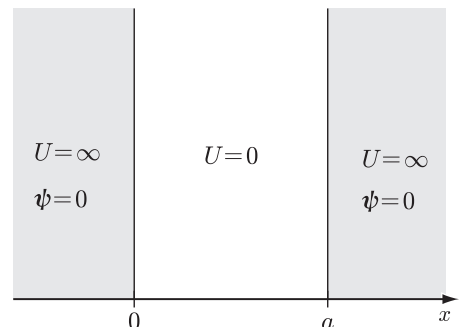
i) より， $U = \infty$  の領域と連続であるためには，

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \quad (3.30)$$

でなければならない．

$\psi(0) = 0$  を (3.29) 式にあてはめると，

$$A + B = 0 \quad (3.31)$$



(3.31) 式を (3.29) 式に代入すると

$$\psi(x) = A \left\{ \exp \left( i \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE} \right) - \exp \left( -i \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE} \right) \right\} \quad (3.32)$$

となる．ところで一般に  $2i \sin ax = \exp(iax) - \exp(-iax)$  とかける<sup>\*6</sup> ことから

$$\psi(x) = 2iA \sin \left( \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE} \right) \quad (3.33)$$

とかける．また  $\psi(a) = 0$  より

$$\psi(a) = 2iA \sin \left( \frac{2\pi a}{h} \sqrt{2mE} \right) = 0$$

$A \neq 0$  より,  $n = 1, 2, \dots$  として

$$\frac{2\pi a}{h} \sqrt{2mE} = n\pi \quad (3.34)$$

$$\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} = \frac{n\pi}{a} \quad (3.35)$$

となる．

以上 (3.35) 式を (3.33) 式に代入すると, 定数  $C = 2iA$  を用いて

$$\psi(x) = C \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) \quad (3.36)$$

と表現できる．

そして最後に, 規格化条件 ((3.21) 式) より

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = C^2 \int_{-\infty}^{\infty} \sin^2 \left( \frac{n\pi}{a} x \right) dx = 1$$

いま,  $0 \leq x \leq a$  の範囲でしか値を得られないことに注意すると,

$$\begin{aligned} 1 &= C^2 \int_0^a \sin^2 \left( \frac{n\pi}{a} x \right) dx \\ &= \frac{C^2}{2} \int_0^a \left( 1 - \cos \frac{2n\pi x}{a} \right) dx \\ &= \frac{C^2}{2} \left[ x - \frac{a}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{a} \right]_0^a \\ &= \frac{a}{2} C^2 \end{aligned}$$

よって, 波動関数を正にするように  $C$  を定めると,

$$C = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (3.37)$$

となる．

以上より, (3.22) 式の解は

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0, a < x) \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left( \frac{n\pi}{a} x \right) & (0 \leq x \leq a) \end{cases} \quad (3.38)$$

$$(3.39)$$

---

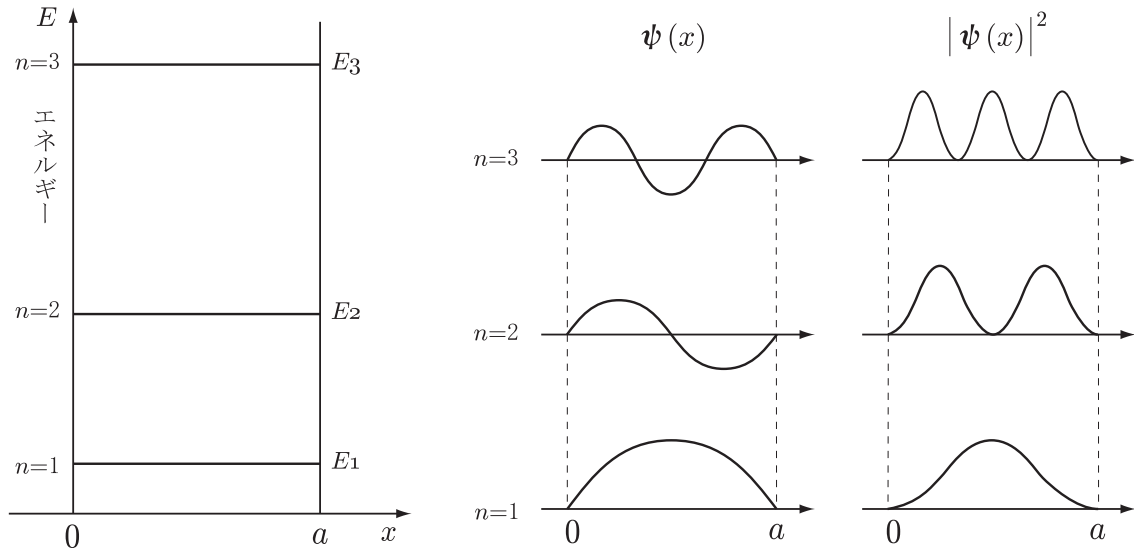
<sup>\*6</sup> Euler(オイラー) の公式  $\exp(i\theta) = \cos \theta + i \sin \theta$  から求まる．

と求まる．

また，エネルギー  $E_n$  は (3.35) 式より

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3.40)$$

よってエネルギー準位を図示すると，下図左のようになる．また， $\psi(x)$ ,  $|\psi(x)|^2$  は下図右のようになる．



< 別解 >

定常波が崩れないための条件  $n\lambda/2 = a$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) と de Broglie の式より

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2a} n$$

よってエネルギーは

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

となり，(3.40) 式と一致する．

### 3.4.3 3次元の箱の中の粒子

ポテンシャルエネルギー  $U$  が

$$U_x = U_y = U_z = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c) \\ \infty & (\text{上以外の } x, y, z) \end{cases}$$

で与えられるとき，シュレーディンガー方程式をみたす  $\psi(x, y, z)$  を求める．

このとき波動関数  $\psi(x, y, z)$  は

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \cdot \psi_y(y) \cdot \psi_z(z)$$

とかけるはずである．

1次元で  $0 \leq x \leq a$  において (3.39) 式より

$$\psi_{x_n}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

であることを参考にすると、3次元の箱の中では

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) \sin\left(\frac{n\pi}{c}z\right) \quad (3.41)$$

となり、箱の外では

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = 0 \quad (3.42)$$

で与えられる。

また、エネルギー  $E$  は1次元で

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

であることを参考にすると、3次元では  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$  として

$$\begin{aligned} E_{n_x, n_y, n_z} &= E_x + E_y + E_z \\ &= \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \end{aligned} \quad (3.43)$$

である。



## 4 水素原子の波動関数

### 4.1 シュレーディンガー方程式を解く

陽子を原点において，クーロン力で結ばれた電子の運動を考える．

3次元のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) + U \cdot \psi(x, y, z) = E \cdot \psi(x, y, z) \quad (4.1)$$

である． $U$  はクーロンポテンシャル  $U = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$  であり， $m_e$  は電子の質量である．

ここで，座標変換：直交座標  $(x, y, z) \mapsto$  極座標  $(r, \theta, \phi)$  を行う．<sup>\*7</sup>

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} (r \geq 0, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi) \quad (4.2)$$

すると (4.1) 式は

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \psi(r, \theta, \phi) + \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \cdot \psi(r, \theta, \phi) = E \cdot \psi(r, \theta, \phi) \quad (4.3)$$

と変形できる．(4.3) 式の方程式の波動関数  $\psi(r, \theta, \phi)$  は，3つの量子数  $n, l, m$  を用いて

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{動径波動関数 (ラゲール陪関数)}} \cdot \underbrace{Y_{l,m}(\theta, \phi)}_{\text{角度波動関数 (球面調和関数)}} \quad (4.4)$$

という，動径  $r$  の関数  $R_{n,l}(r)$  と角度  $\theta, \phi$  の関数  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  との積で厳密に表現される．

ただし，

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, \dots && \text{(主量子数)} \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 && \text{(方位量子数)} \\ m &= 0, \pm 1, \dots, \pm l && \text{(磁気量子数)} \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

と， $l$  は  $n$  に， $m$  は  $l$  に制約されている．

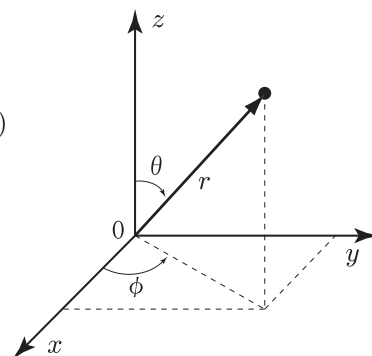
原子核をとりまく電子の取りうる軌道は  $n, l, m$  の3つの量子数により指定される．主量子数  $n$  は電子殻 K 殻，L 殻，M 殻... に，方位量子数  $l$  は s 軌道，p 軌道，d 軌道，f 軌道... に対応している．磁気量子数の違いは配位の違いとしてのみ現れるため，電子軌道の名称には影響しない．<sup>\*8</sup>

さらに，エネルギーは量子数  $n$  のみに依存して

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (4.6)$$

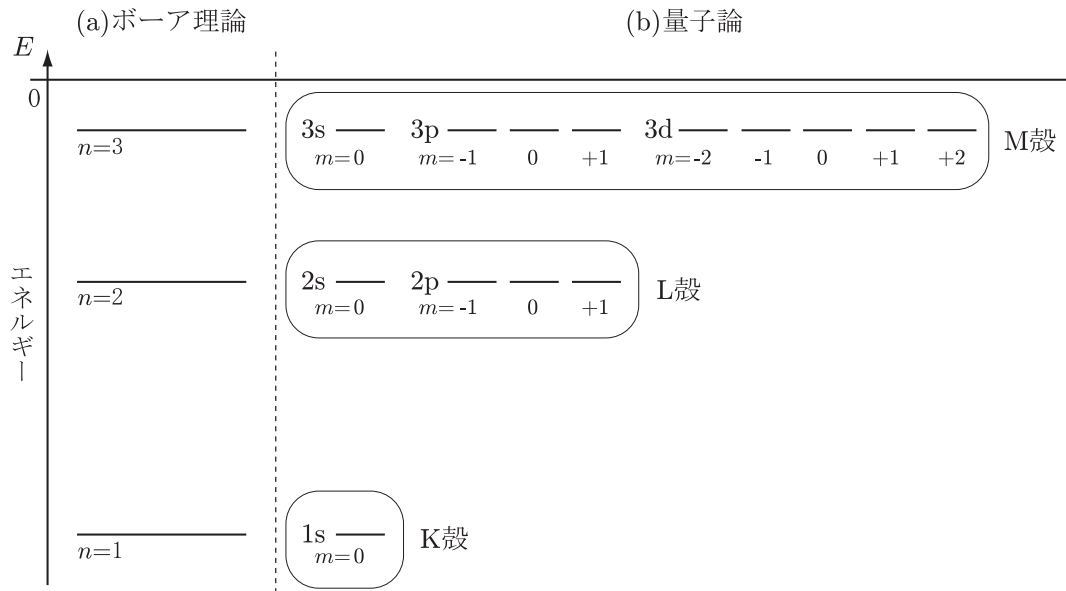
<sup>\*7</sup> 距離にのみ依存する力が働く場合には一般に，距離を一変数  $r$  で書き表す方が便利である．

<sup>\*8</sup> 例えば  $n=1, l=0, m=0$  のときは 1s， $n=2, l=1, m=0, -1$  のときは 2p，などと表現される．  
後者の例における磁気量子数の違いは， $2p_x, 2p_y, 2p_z$  という異なる配位をもつ3つの軌道として現れる．



となり，ボーアのモデルから求めた (2.7) 式と一致する．

$n$  のみに依存することから，例えば「2s と 2p」「3s と 3p と 3d」は同じエネルギーである．これを縮退と呼ぶ．例えば，下図において  $n = 2$  のときは「4重に縮退している」などと表現される．



H 原子 (水素様原子) の場合

## 4.2 波動関数の具体的な表式と形状

水素原子の波動関数は (4.4) 式で表現される．つまり，3つの量子数  $n, l, m$  を用いて

$$\psi(n, l, m) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

とかける．具体的には，

$$\left. \begin{aligned} 1s: & \quad \psi(1, 0, 0) = R_{1,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \\ 2s: & \quad \psi(2, 0, 0) = R_{2,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \\ 2p_z: & \quad \psi(2, 1, 0) = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos \theta \\ 2p_x, 2p_y: & \quad \psi(2, 1, \pm 1) = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \begin{cases} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \theta \cos \phi \\ \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \theta \sin \phi \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

となる．ここで  $a_0$  はボーア半径と呼ばれ (2.5) 式において  $n = 1$  としたときの値である．

・各波動関数 (オービタル:orbital) の形

s 軌道 (1s, 2s, 3s, ...)

⇒  $r$  のみに依存することから，球対称である．

p 軌道(2p,3p,...)

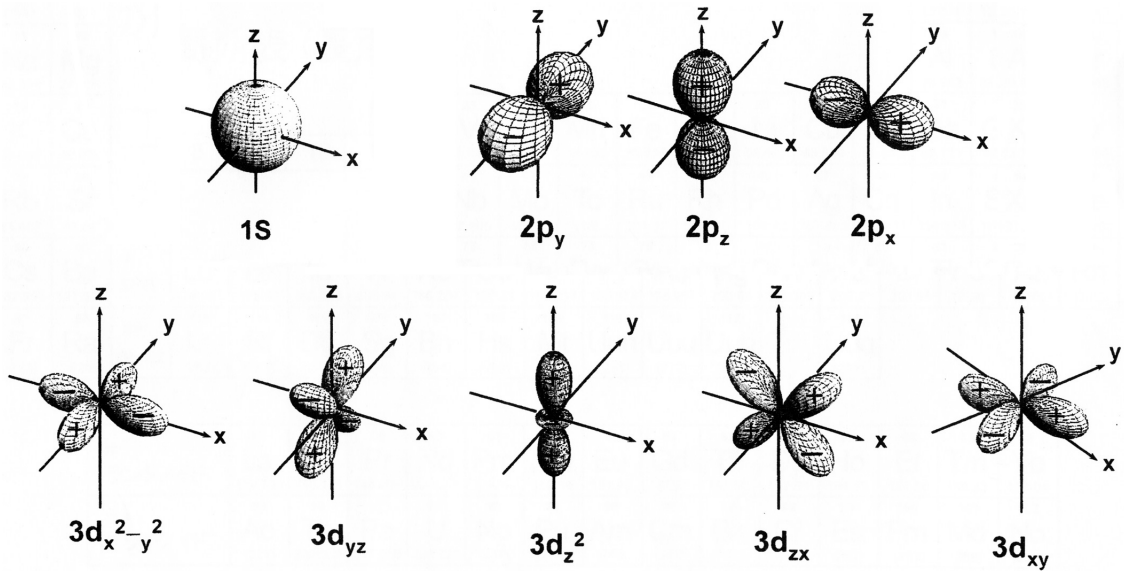
⇒ 角度部分を加味すると亜鈴状である .

例として  $2p_z$  軌道を考える .  $\psi(2, 1, 0)$  は ,  $1s$  軌道同様に距離  $r$  が大きくなるにつれ指数関数的に減衰する . しかし  $\psi(2, 1, 0)$  は ,  $\cos \theta = \cos(z/r)$  という角度部分を含むので , 同じ距離  $r$  に対しても  $z$  座標が小さい , すなわち  $z$  軸に近いほうがその絶対値は大きくなる . また ,  $\phi$  に関する項を含まないのでこれは  $xy$  平面に関して対称である . さらに ,

$$\psi(2, 1, 0) \begin{cases} > 0 & \left( 0 \leq \theta < \frac{\pi}{2} \right) \\ = 0 & \left( \theta = \frac{\pi}{2} \right) \\ < 0 & \left( \frac{\pi}{2} < \theta \leq \pi \right) \end{cases}$$

と  $xy$  平面の上側か下側かにより符号を変化させるが , 絶対値は等しいことから  $|\psi(2, 1, 0)|^2$  は上下対称である .

以上のことを考え合わせれば ,  $2p_z$  軌道の形として直立した亜鈴状が求まる .



原子軌道の形状

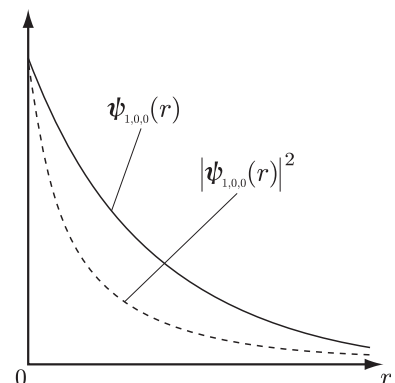
#### 4.3 電子の存在確率と動径分布関数

電子の確率密度は ,  $|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2$  で与えられる .

例えば ,  $(n, l, m) = (1, 0, 0)$  の  $1s$  軌道では , 右図のようになる . なお ,  $\psi_{1,0,0}(r)$  は (4.7) 式の第一式である .

電子が中心正電荷からどのくらい離れた位置に存在するかを ,  $r$  と  $r + dr$  で囲まれた領域での存在確率として考える . その分布関数は動径分布関数  $D(r)$  と呼ばれ ,

$$D(r) = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 \underbrace{r^2 \sin \theta}_{\text{ヤコビアン}} d\theta d\phi \quad (4.8)$$



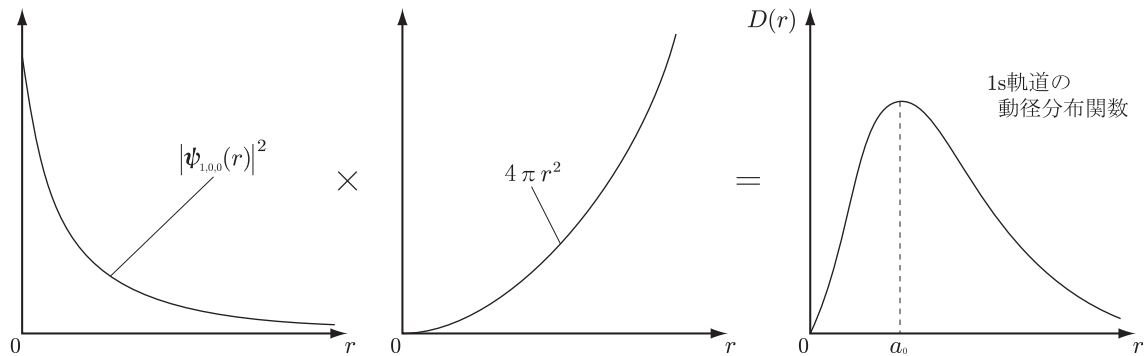
で表される。<sup>\*9</sup>

先の 1s 軌道の例では、

$$D(r) = |\psi_{1,0,0}(r)|^2 \cdot r^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi = |\psi_{1,0,0}(r)|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

となる。

これを図示すると下図のようになる。



1s, 2s, 3s の軌道の動径分布関数を比較すると、分布には  $(n - 1)$  個の節 (node) がある。また、1s 軌道の  $D(r)$  の最大値をとる  $r$  はボーア半径  $a_0$  である。

#### 4.4 電子スピン

・シュテルンとゲルラッハの実験 (1922)

⇒ 不均一磁場中に加熱して蒸発させた銀粒子をビームとして入射すると、ビームは 2 本に分かれた。

まず、ビームの向きが変わることから個々の銀粒子は磁石の性質 (磁気モーメント) を持つことがわかった。

古典力学的に考えると、個々の銀粒子が取りうる磁気モーメントの向きおよび大きさは自由であるから、粒子が磁場から受ける力は様々である。したがって、ビームの先のスクリーン上ではビーム軸を中心に広がる分布として銀粒子が観測されると予測される。

しかし、観測結果は「ビームは 2 本に分かれる」というものであった。これは、ビーム中の銀粒子の磁気モーメントは大きさが等しく、向きは磁場に引き寄せられるか反発するかという 2 状態のどちらかしかないことを意味する。これは古典力学的には説明がつかないが、量子力学においてスピンという概念を導入することにより説明される。

<sup>\*9</sup>  $dx dy dz \Rightarrow dr d\theta d\phi$  という座標変換を考える。

$r \sim r + dr$ ,  $\theta \sim \theta + d\theta$ ,  $\phi \sim \phi + d\phi$  の領域を考えると、座標変換後の体積素片に関して

$$dx dy dz = dr \cdot r d\theta \cdot r \sin \theta d\phi = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

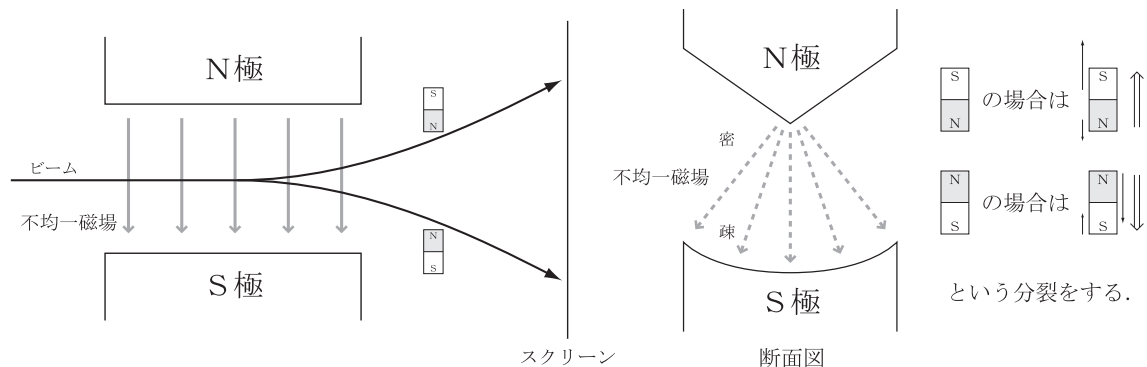
という関係が成立する。この座標変換後の面積や体積の素片を与える係数をヤコビアン (Jacobian) といい、ヤコビ行列と呼ばれる特殊な行列の行列式として定義される。

なお、動径分布関数  $D(r)$  は次の規格化条件を満たす。

$$\int D(r) dr = \iiint \underbrace{|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2}_{\text{確率密度}} \underbrace{r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi}_{\text{体積素片}} = 1$$

電子はスピン  $1/2$  という属性を持つが、スピン  $1/2$  の粒子は、実験者が任意の方向に特徴的な軸 (量子化軸) を設けると、その方向に対し「上向き」( $+1/2$ ) または「下向き」( $-1/2$ ) の 2 つの状態のみを取るとされる。この実験では磁場の方向が量子化軸となる。銀粒子の場合も同様に「上向き」と「下向き」のスピンを持ち、このスピンは磁気モーメントと比例関係があるため、結果ビームは磁力を受け 2 本に分かれたと解釈される。

なお、この電子のスピンを表す量を電子スピン量子数  $s$  と名づけ、 $s = +1/2, -1/2$  とする。電子スピン量子数  $s = +1/2, -1/2$  をそれぞれ  $\alpha$  スピン・ $\beta$  スピン、上向きスピン・下向きスピンなどと呼ぶこともある。



シュテルン・ゲルラッハの実験

## 5 多電子原子と周期律

### 5.1 多電子原子の電子配置規則

#### 5.1.1 パウリ (Pauli) の排他原理

原子中の電子は，4 個の量子数  $(n, l, m, s)$  に規定される 1 つの状態に 1 個しか存在しない．

⇒ 1 つの軌道  $(n, l, m)$  には，上向き・下向きスピンの電子が 1 つずつ収容され得る．

#### 5.1.2 フント (Hund) の規則

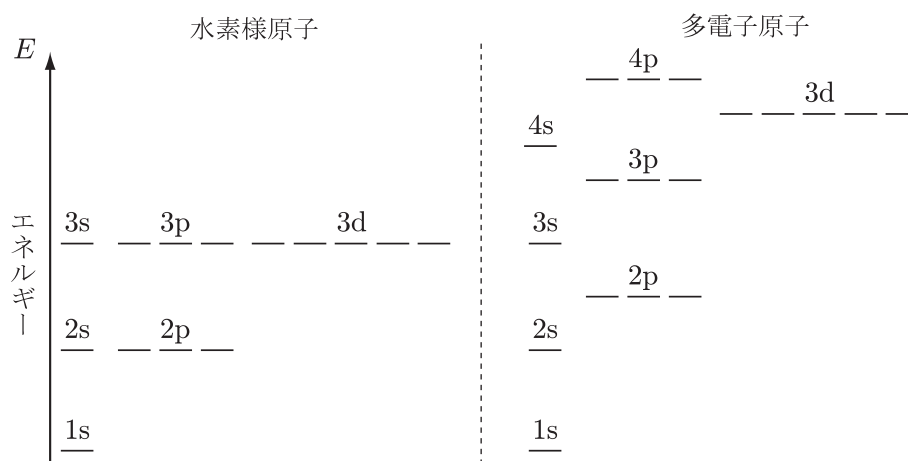
方位量子数  $l$  の等しい軌道（例えば， $2p_x \cdot 2p_y \cdot 2p_z$ ）に電子が複数入るときには，できるだけ平行スピンの電子で別の軌道に入る．

### 5.2 多電子原子の軌道エネルギー

水素様原子とは異なり，多電子原子の軌道エネルギーは，主量子数  $n$  だけでなく方位量子数  $l$  にも依存する．  
一般に，エネルギーの順位は

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < \dots$$

となり， $(n + l)$  則に従う．<sup>\*10</sup>



水素様原子と多電子原子の軌道エネルギー

### 5.3 周期律

多電子原子における電子配置は

1. s,p,d,f 軌道に入りうる電子の数はそれぞれ 2,6,10,14 電子である

<sup>\*10</sup>  $(n + l)$  の値が小さいほどエネルギーが低く，同じ  $(n + l)$  の値ならば  $n$  の小さいほうがエネルギーが低い．この規則を  $(n + l)$  則と呼ぶ．

2. Pauli の排他原理

3. Hund の規則

4.  $(n + l)$  則

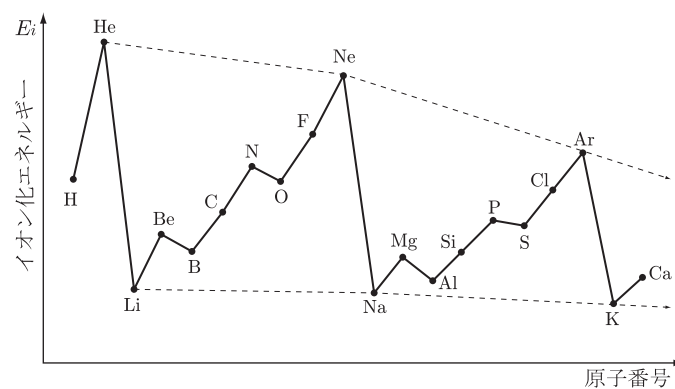
の 4 つの規則をもって決定される .

	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
H	↑				
He	↑↓				
Li	↑↓	↑			
Be	↑↓	↑↓			
B	↑↓	↑↓	↑		
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

原子の電子配置と電子スピン

### 5.3.1 イオン化エネルギー

イオン化エネルギー (ionization energy) とは最外殻にある電子を取り去るために必要なエネルギーのことで、希ガス (18 族原子) で極大を、アルカリ金属 (1 族原子) で極小を取る .



イオン化エネルギー

1. 希ガスの中では,  $\text{He} > \text{Ne} > \text{Ar} > \text{Kr} > \text{Xe}$  の順である .

2. アルカリ金属の中では,  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$  の順である .

3.  $1s^2, 2s^2$  の閉殻電子配置で Be の  $E_i$  は小さな極大となる .

4.  $1s^2, 2s^2, 2p^3$  の半閉殻電子配置で  $N$  の  $E_i$  は小さな極大となる。

### 5.3.2 電子親和力

電子親和力 (electron affinity, EA) とは 1 電子分余分に加えて陰イオンにすることで安定化するエネルギーのことで、ハロゲン (17 族原子) で極大を、希ガス (18 族原子) で極小を取る。なお、希ガスでは EA は負の値となり安定な陰イオンにはならない。

## 5.4 遮蔽効果

なぜ、水素原子では  $E_{2s} = E_{2p}, E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$  などと主量子数によってのみエネルギーが決まっていたのに、多電子原子では  $E_{2s} < E_{2p}, E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$  などと  $(n + l)$  則によってエネルギーが異なるのであるうか。

これは、内側の電子による中心電荷の遮蔽効果による。

例えば、 $2s$  電子と  $2p$  電子とでは内側にともに  $1s$  電子を持つので、 $1s$  軌道の外側にいる確率が大きいほど中心電荷は小さく見える。

ここで、ある軌道の電子が  $1s$  軌道の外側にいる確率  $P$  は、

$$P(2s) > P(2p)$$

であるので、 $2p$  電子は  $2s$  電子よりも  $1s$  電子の遮蔽によって不安定化する。これより、

$$E_{2s} < E_{2p}$$

となる。 $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$  についても同様の遮蔽効果により導かれる。

## 5.5 水素様原子の波動関数

原子核に  $ze$  の正電荷を持ち、電子を 1 個のみ持つ原子のことを水素様原子と呼んだ。この波動関数を考えてみよう。

一般に、二体問題は厳密に解けるので、水素様原子の波動関数も厳密に求まる。その表式は、(4.7) 式の  $a_0$  を  $a_0/z$  に置き換えればよく、

$$\left. \begin{array}{ll} 1s: & \psi(1, 0, 0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{zr}{a_0} \right) \\ 2p_z: & \psi(2, 1, 0) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{zr}{a_0} \exp \left( -\frac{zr}{2a_0} \right) \cos \theta \end{array} \right\} \quad (5.1)$$

などとなる。



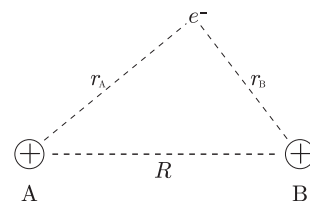
## 6 二原子分子の化学結合

### 6.1 水素分子イオン ( $\text{H}_2^+$ ) の波動関数

水素分子イオンの波動関数を求める．このような波動関数は分子軌道と呼ばれる．

シュレーディンガー方程式は，陽子 A, B を固定して電子のみが動いているとしたとき，(3.20) 式より

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) + U \cdot \psi(x, y, z) = E \cdot \psi(x, y, z) \quad (6.1)$$



である．ただし，

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \underbrace{-\frac{e^2}{r_A}}_{\text{A と電子}} \underbrace{-\frac{e^2}{r_B}}_{\text{電子 B と電子}} + \underbrace{\frac{e^2}{R}}_{\text{A と B}} \right) \quad (6.2)$$

となる．

ここで，ハミルトニアン (Hamiltonian operator)  $\hat{H}$  を定義する．<sup>\*11</sup>  $\hat{H}$  は全エネルギーであり，水素分子イオンの場合には，

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right) \quad (6.3)$$

となる．(6.3) 式を用いると (6.1) 式は

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E \cdot \psi(x, y, z) \quad (6.4)$$

とかける．

しかし，一般に三体問題は厳密には解くことができない．したがって，(6.1) 式のシュレーディンガー方程式も厳密に解くことはできない．そこで，近似解を求める．

#### 6.1.1 原子軌道の線形結合近似

原子軌道とは，原子での電子の波動関数のことである．この線形結合近似 (Linear Combination of Atomic Orbital; LCAO 近似) を用いて分子軌道の近似解を求める．

水素分子イオンでは， $\psi(x, y, z)$  を求めるのに近似として

- 電子が陽子 A に近いときは， $\chi_A \cdots \chi_B$  (A の位置に存在する水素原子 + B の位置に存在する陽子)
- 電子が陽子 B に近いときは， $\chi_A \cdots \chi_B$  (A の位置に存在する陽子 + B の位置に存在する水素原子)

と考える．

ここで，水素原子の波動関数を  $\chi_A, \chi_B$  として，水素分子イオンの波動関数  $\psi$  を表すと，

$$\psi_+ = N_+(\chi_A + \chi_B) \quad (6.5)$$

$$\psi_- = N_-(\chi_A - \chi_B) \quad (6.6)$$

<sup>\*11</sup>  $\hat{H}$  の上の記号 ^ は， $H$  が単なる数因子ではなく演算子であることを強調するためのものである．

という2つの波動関数  $\psi_+, \psi_-$  が LCAO 近似によって得られる．具体的には  $\chi_A, \chi_B$  は，水素原子の 1s 軌道を考えればよい．(4.7) 式の第1式より，

$$\left. \begin{aligned} \chi_A &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_A}{a_0}\right) \\ \chi_B &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_B}{a_0}\right) \end{aligned} \right\} \quad (6.7)$$

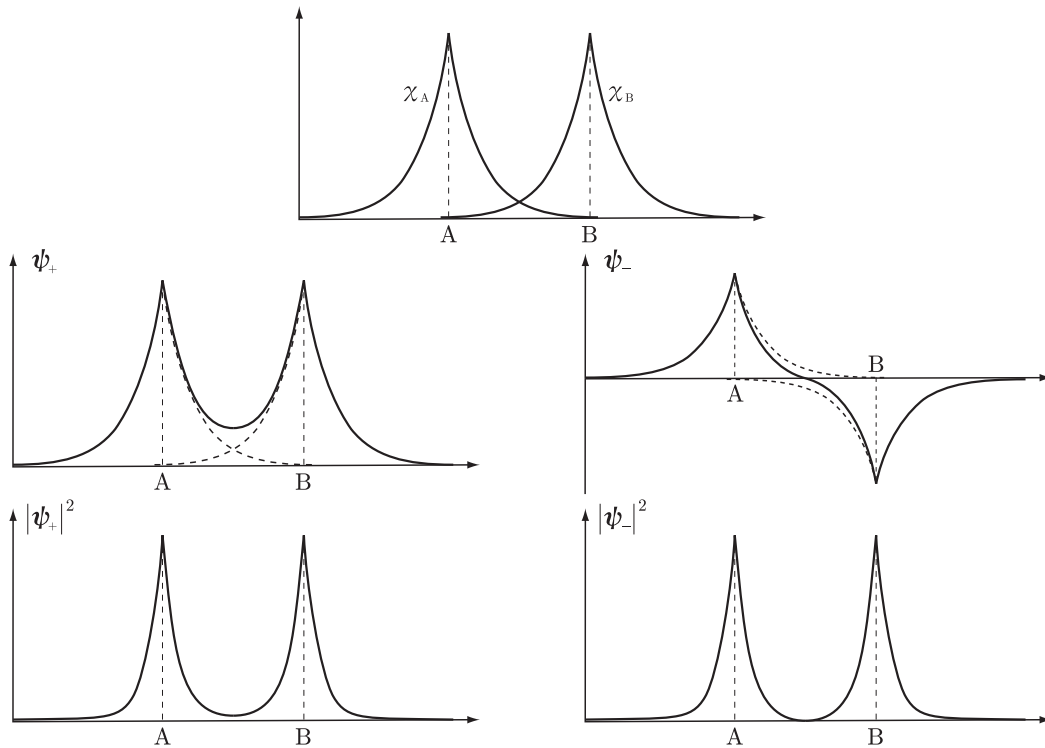
となる．

ここで，陽子 A を原点に陽子 B を  $(0, 0, R)$  と座標を定義して  $\psi_+, \psi_-$  の  $z$  成分を図示しよう．

$\chi_A, \chi_B$  の  $z$  成分はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \chi_{Az} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{|z|}{a_0}\right) \\ \chi_{Bz} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{|z - R|}{a_0}\right) \end{aligned} \right\} \quad (6.8)$$

であるから，これらと  $\psi_+, \psi_-$  は下図のようになる．



水素分子イオンの波動関数と電子密度

なお， $\psi_+$  は結合性分子軌道， $\psi_-$  は反結合性分子軌道と呼ばれる． $N_+, N_-$  は，(3.21) 式の規格化条件から定まる規格化定数であり，以下のように求める．

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\psi_+|^2 d\tau = \int |N_+(\chi_A + \chi_B)|^2 d\tau \\ &= N_+^2 \left\{ \int \chi_A^2 d\tau + 2 \int \chi_A \chi_B d\tau + \int \chi_B^2 d\tau \right\} \end{aligned} \quad (6.9)$$

ここで,  $\int \chi_A^2 d\tau = \int \chi_B^2 d\tau = 1$  であるから,<sup>\*12</sup>

$$\int \chi_A \chi_B d\tau = s \quad (\text{重なり積分: } 0 \leq s \leq 1) \quad (6.10)$$

とおくと,

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2+2s}} \quad (6.11)$$

同様に

$$N_- = \frac{1}{\sqrt{2-2s}} \quad (6.12)$$

となる.

したがって, (6.1) 式の近似解として

$$\left. \begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2+2s}}(\chi_A + \chi_B) \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2-2s}}(\chi_A - \chi_B) \end{aligned} \right\} \quad (6.13)$$

が求まった.

#### 6.1.2 エネルギーの陽子 A,B 間距離 $R$ 依存性

まず, シュレーディンガー方程式からエネルギー  $E$  を求める方法を考える.

シュレーディンガー方程式のハミルトニアン  $\hat{H}$  を用いた表式

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

の両辺に  $\psi^*$  を左からかけて積分すると,

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* E \psi d\tau \quad (6.14)$$

$E$  は定数なので積分の外に出すことができる. また  $\psi$  は規格化されていることを用いると,

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = E \underbrace{\int \psi^* \psi d\tau}_1 = E$$

となり, エネルギー  $E$  は

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (6.15)$$

と表される.

(6.15) 式より,  $\psi_+$  のエネルギー  $E_+$  は (6.13) 式を用いて

$$E_+ = \frac{1}{2+2s} \int (\chi_A + \chi_B)^* \hat{H} (\chi_A + \chi_B) d\tau$$

---

<sup>\*12</sup> 水素原子の波動関数  $\chi_A, \chi_B$  はすでに規格化されていた.

$\chi_A, \chi_B$  は実関数ゆえ,  $(\chi_A + \chi_B)^* = (\chi_A + \chi_B)$  であるから

$$= \frac{1}{2 + 2s} \left( \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau + 2 \int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau + \int \chi_B \hat{H} \chi_B d\tau \right) \quad (6.16)$$

さらに,  $\chi_A, \chi_B$  は互いに平行移動しただけの違いであるから,

$$\int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau = \int \chi_B \hat{H} \chi_B d\tau = \alpha \quad (\text{クーロン積分}) \quad (6.17)$$

$$\int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau = \beta \quad (\text{交換積分}) \quad (6.18)$$

とおくと, (6.16) 式より

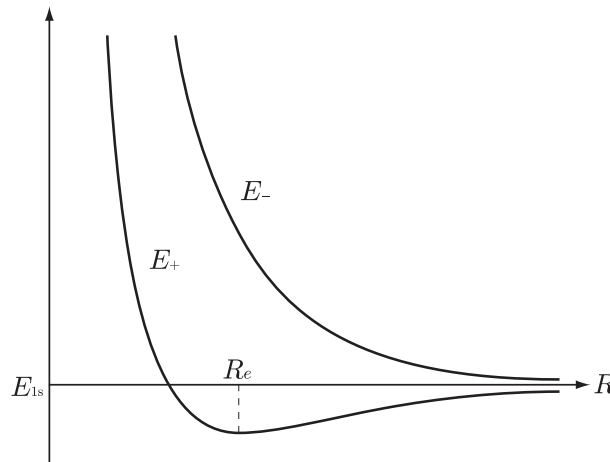
$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + s} \quad (6.19)$$

同様に

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - s} \quad (6.20)$$

とかける.

次に, エネルギー  $E_+, E_-$  の距離  $R$  依存性を考える.



水素分子イオンのエネルギー

1.  $E_-$  はどのような  $R$  でも水素原子 1s 軌道のエネルギーよりも不安定.  $\rightarrow$  反結合性軌道
2.  $E_+$  は  $R = \infty$  から近づけていくと,  $E_{1s}$  よりも安定化して  $R_e$  を極小にとる.  $R_e$  よりもさらに近づけると不安定化する.  $\rightarrow$  結合性軌道

## 6.2 水素分子

水素分子のシュレーディンガー方程式の近似解は (6.5)(6.6) 式とほぼ等しい．水素分子の結合性軌道の波動関数  $\psi(1, 2)$  と反結合性軌道の波動関数  $\psi^*(1, 2)$  はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \psi(1, 2) &= \underbrace{\psi_+(1)}_{\text{電子 1}} \cdot \underbrace{\psi_+(2)}_{\text{電子 2}} = \sigma(1) \sigma(2) \\ \psi^*(1, 2) &= \psi_-(1) \cdot \psi_-(2) = \sigma^*(1) \sigma^*(2) \end{aligned} \right\} \quad (6.21)$$

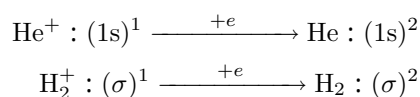
となる．<sup>\*13</sup>ここで， $\psi_+$ ,  $\psi_-$  をそれぞれ  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  と書いた．

また，エネルギー  $E(1, 2)$  は

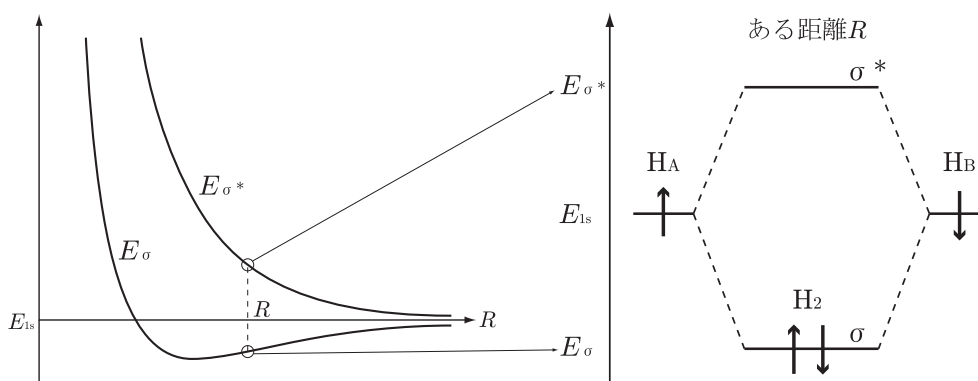
$$E(1, 2) = \varepsilon(1) + \varepsilon(2) \quad (6.22)$$

と，電子 1 と電子 2 のもつエネルギーの和で表される．

・原子と分子の類似性



分子でも原子でも同じ Pauli の排他原理によって分子軌道に電子がつまっていくな．



$\text{H}_2$  を  $\text{H}_A$  と  $\text{H}_B$  とに引き離すために必要なエネルギー（解離エネルギー，結合エネルギー）は，

$$2E_{1s} - 2E_{\sigma} > 0$$

となる．

## 6.3 等核二原子分子

同じ原子同士からなる二原子分子を等核二原子分子と呼ぶ．

$\text{H}_A + \text{H}_B \rightarrow \text{H}_2$  では，2つの  $1s$  軌道から  $\sigma, \sigma^*$  が分子軌道として形成された．このときの  $\sigma$  をそれぞれ  $\sigma_{1s}, \sigma_{1s}^*$  のようにと書くことにしよう．

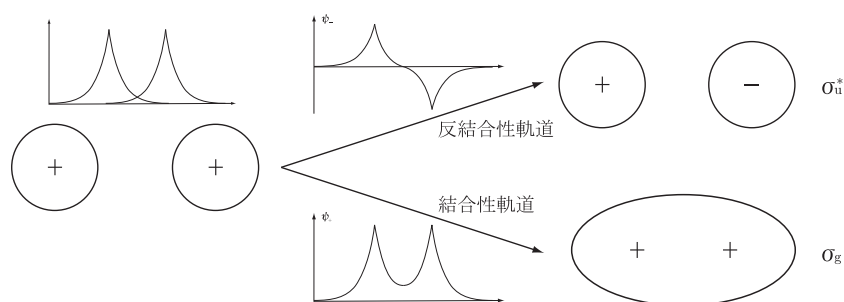
<sup>\*13</sup> ここでの記号  $\sigma^*$  は複素共役ではなく，反結合性軌道を表すことに注意．

この表記を用いれば、例えば2つの2s軌道からは $\sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*$ が、2つの3s軌道からは $\sigma_{3s}, \sigma_{3s}^*$ が形成される。  
 また、2つの2p軌道からは分子軸を $z$ 軸とすると $\sigma_{2p_z}, \sigma_{2p_z}^*, \pi_{2p_x}, \pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}, \pi_{2p_y}^*$ が形成される。  
 さらに、対称心で反転させたときに軌道の符号が変わるかどうか<sup>\*14</sup>により添え字 $g, u$ を与える。

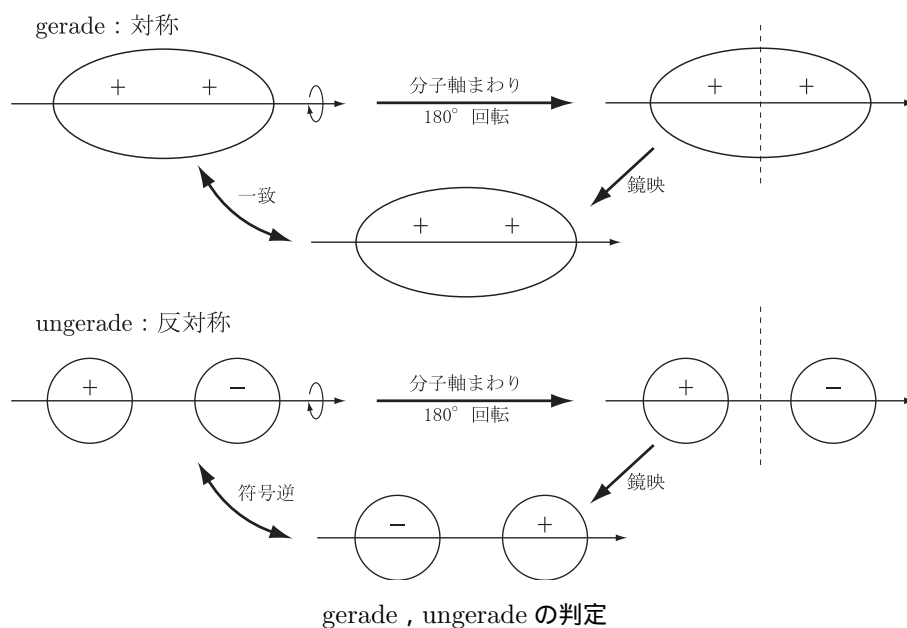
$g$ (gerade) 対称・反転させたときに符号が変わらない。

$u$ (ungerade) 反対称・反転させたときに符号が変わる。

・s軌道とs軌道の $\sigma_g$ と $\sigma_u$



結合性軌道 $\sigma$ は gerade, 反結合性軌道 $\sigma^*$ は ungerade である。



$\Rightarrow \sigma_{g:1s}, \sigma_{u:1s}^*, \sigma_{g:2s}, \sigma_{u:2s}^*$  などが形成される。

・p軌道とp軌道の $\sigma_g$ と $\sigma_u$

$\Rightarrow \sigma_{g:2p_z}, \sigma_{u:2p_z}^*$  などが形成される。

・p軌道とp軌道の $\pi_u$ と $\pi_g$

$\Rightarrow \pi_{u:2p_x}, \pi_{g:2p_x}^*, \pi_{u:2p_y}, \pi_{g:2p_y}^*$  などが形成される。

<sup>\*14</sup> 軌道を分子軸回りに180度回転させたのちに分子軸に垂直な面で鏡映したとき、元の軌道と符号が一致するかどうか、と考えてもよい。

以上をまとめると、以下のような等核二原子分子の分子軌道相関図を得る。

### 6.3.1 電子のつまり方

等核二原子分子の場合も、電子は下から Pauli の排他原理、Hund の規則に従ってつまっていく。

例えば、

$$\begin{aligned} B_2 : & (\sigma_{g:1s})^2 (\sigma_{u:1s}^*)^2 (\sigma_{g:2s})^2 (\sigma_{u:2s}^*)^2 (\pi_{u:2p_x})^1 (\pi_{u:2p_y})^1 \\ F_2 : & (\sigma_{g:1s})^2 (\sigma_{u:1s}^*)^2 (\sigma_{g:2s})^2 (\sigma_{u:2s}^*)^2 (\sigma_{g:2p_z})^2 (\pi_{u:2p_x})^2 (\pi_{u:2p_y})^2 (\pi_{g:2p_x}^*)^2 (\pi_{g:2p_y}^*)^2 \end{aligned}$$

などとなる。

### 6.3.2 分子の結合次数

分子の結合次数は次式で定義される。

$$\text{結合次数} = \frac{(\text{結合性軌道の電子数}) - (\text{反結合性軌道の電子数})}{2}$$

例えば、

$$\begin{aligned} B_2 : & \frac{1}{2}(6 - 4) = 1 & : & \quad 1 \text{ 重結合} \\ C_2 : & \frac{1}{2}(8 - 4) = 2 & : & \quad 2 \text{ 重結合} \\ N_2 : & \frac{1}{2}(10 - 4) = 3 & : & \quad 3 \text{ 重結合} \\ O_2 : & \frac{1}{2}(10 - 6) = 2 & : & \quad 2 \text{ 重結合} \\ F_2 : & \frac{1}{2}(10 - 8) = 1 & : & \quad 1 \text{ 重結合} \end{aligned}$$

などとなる。このような結合を共有結合と呼ぶ。

なお、陽イオン化すると結合次数は

$$\begin{aligned} N_2^+ : & \frac{1}{2}(9 - 4) = 2.5 \\ O_2^+ : & \frac{1}{2}(10 - 4) = 3 \end{aligned}$$

などとなる。つまり、 $N_2 \longrightarrow N_2^+$  では結合が弱まり、 $O_2 \longrightarrow O_2^+$  では結合が強まる。結合が強まるか弱まるかは、結合性軌道と反結合性軌道のどちらから電子が取り去られたかにより決まる。

また、分子軌道上の電子において、 $\alpha$ スピンの電子数  $\neq$   $\beta$ スピンの量子数 のときには、分子は常磁性を持つ。例えば液体酸素は常磁性をもち磁石にくっつく。

## 6.4 異核二原子分子

異なる原子 A, B 同士からなる二原子分子を異核二原子分子と呼ぶ。

異核二原子分子には、原子の違いにより分子内で電荷の片寄り ( $A^{\delta+}$ ,  $A^{\delta-}$ ) が生じるという特徴がある。

⇒ 結合にイオン結合性が加わる。

#### 6.4.1 電気陰性度

電気陰性度は電子を引きつける尺度のことで、記号  $\chi$  を用いて表す。

電気陰性度は、同じ周期内ではハロゲン元素が大きな値をもち、同じ族内では原子番号が小さいほど大きな値をもつ。したがってフッ素原子で最大となる。

また、AB という異核二原子分子において  $\chi_A < \chi_B$  のとき、電荷の片寄りは  $A^{\delta+}$ 、 $B^{\delta-}$  となる。

#### 6.4.2 双極子モーメント

双極子モーメント (dipole moment) は分子内の電荷の片寄り (分極) を表す量のことで、記号  $\mu$  を用いて表す。

電気量  $q$ ,  $-q$  を持つ粒子が距離  $r$  だけ離れている場合の双極子モーメントは、

$$\mu = qr \quad (6.23)$$

と表現される。また、 $\pm e$  の単位電荷が  $1 \text{ \AA} (= 0.1 \text{ nm} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ m})$  離れているとき

$$\mu = 4.80 \text{ D} \quad (\text{D : Debye(デバイ)}) \quad (6.24)$$

と定義する。例えば、

$$\begin{aligned} \text{HCl(気)} : \mu &= 1.11 \text{ D} \quad , \quad r = 1.27 \text{ \AA} \\ \text{NaCl(気)} : \mu &= 9.0 \text{ D} \quad , \quad r = 2.36 \text{ \AA} \end{aligned}$$

などとなる。

HCl では、もし  $\text{H}^+ \cdots \text{Cl}^-$  となっていたとすると、 $\mu = 4.80 \times 1.27 \text{ D}$  となるはずだが、実際には  $(1.11/4.80 \times 1.27) \times 100 = 18.1 \%$  の双極子モーメントの大きさしかもたない。

つまり、HCl は  $\text{H}^{0.2+}\text{Cl}^{0.2-}$  程度のイオン結合性しか持たないと考えられる。



## 7 混成軌道

メタン ( $\text{CH}_4$ ) , エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) , アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) の結合を考える .  
実際の分子の中では , C 原子の 2p 軌道とともに 2s 軌道も結合に関与する .  
 $\Rightarrow$  2p と 2s が再配列して混成軌道を形成する .

### 7.1 3 種類の混成

#### 7.1.1 $\text{sp}^3$ 混成 : メタンの場合

s : p = 1 : 3 で , 4 つの  $\text{sp}^3$  混成軌道をつくる .

#### 7.1.2 $\text{sp}^2$ 混成 : メタンの場合

s : p = 1 : 3 で , 3 つの  $\text{sp}^2$  混成軌道をつくる .

#### 7.1.3 sp 混成 : メタンの場合

s : p = 1 : 1 で , 2 つの sp 混成軌道をつくる .

$\Rightarrow$   $\text{sp}^2$  混成 , sp 混成によって C 原子は  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合による多重結合が形成される .

結合距離は

$$r(1 \text{ 重結合}) > r(2 \text{ 重結合}) > r(3 \text{ 重結合})$$

と , 結合次数の増加に伴って短くなる .

### 7.2 共役 $\pi$ 電子系

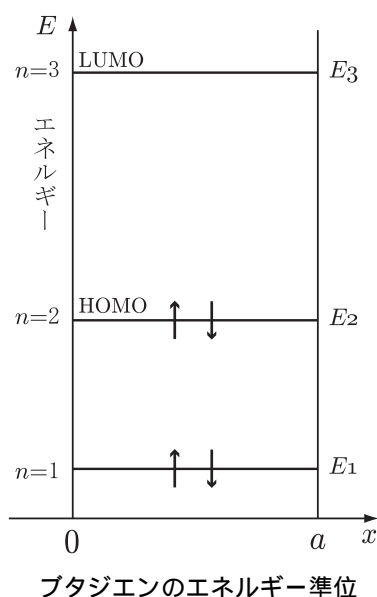
ブタジエン ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) の C - C 単結合は , エタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) の C - C 単結合に比べて短い .  
これは中央の C - C 部分にも , 部分的に  $\pi$  結合性が現れるためである . また , ベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) でも , 下のような構造の重ね合わせになる .  
これによりベンゼンの炭素間の結合の様子は  
となり , すべての C - C 結合の距離は等しくなる . この C - C 結合は共役 2 重結合と呼ばれる .

### 7.3 ポリエンの共役 $\pi$ 電子系と光吸収

ブタジエンのように , C - C 単結合と C = C 2 重結合が繰り返された構造を持つ化合物をポリエンという .  
ポリエンの  $\pi$  電子は , 単結合を通じて隣の  $\pi$  結合へと非局在化して安定化する .  
ここで  $\pi$  電子は , ポリエン分子の鎖状の部分のみを移動できることから「一次元の箱の中の粒子」として考えることができる .  
箱の長さ  $a$  をポリエン分子の長さとし , 置き換えて光吸収の波長を考えてみる . なお ,  $\pi$  電子数は ,  $\text{sp}^2$  混成した炭素の数  $N$  に一致する .  
(3.40) 式より電子のエネルギー準位  $E_n$  は ,

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

であり，電子は周期律に従って各エネルギー準位の軌道に2つずつ詰まっていく．



例えば，ブタジエンの場合  $\pi$  電子は4個なので， $n = 2$  まで電子が詰まる．

このとき， $n = 2$  の軌道，すなわち電子の入っている軌道のうちエネルギーがもっとも大きい軌道を最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) と呼ぶ．

一方， $n = 3$  の軌道，すなわち電子の入っていない軌道のうちエネルギーがもっとも小さい軌道を最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) と呼ぶ．

$N$  個の  $sp^2$  混成した炭素を持つポリエン分子では， $n = N/2$  まで電子が入る．つまり，

$$\text{HOMO} : \frac{N}{2} \quad , \quad \text{LUMO} : \frac{N}{2} + 1$$

となる．

ここで， $N/2 \rightarrow N/2 + 1$  へ電子を励起させると光を吸収する．その吸収波長  $\lambda$  は

$$\lambda = \frac{ch}{\varepsilon} = \frac{ch}{E_{\frac{N}{2}+1} - E_{\frac{N}{2}}} = \frac{8mca^2}{h(N+1)}$$

である．ここで  $a$  (分子の長さ)  $\propto N$  ( $sp^2$  混成する炭素数) であるから，

$$\lambda \propto N$$

となる．したがって，ポリエンの長さが長くなると吸収波長は長波長側にシフトする．