物性化学

040813F 志村晴季

平成 14 年 11 月 15 日

目 次

1 まずは復習 **2**
1.1 さまざまな波動方程式 2

2 ボルン・オッペンハイマー近似と分子軌道法の基礎 **4**
2.1 ボルン・オッペンハイマー近似 4
2.2 分子軌道法の復習 5
2.2.1 LCAO 近似 5
2.2.2 エネルギーの期待値 6
2.2.3 変分法 6
2.2.4 分子オービタルが有効にできる条件 7

3 2 原子分子 **7**
3.1 等核二原子分子 8
3.2 異核分子 8

4 群論と分子軌道への応用-水分子- **8**
4.1 群論と対称操作 8
4.2 分子軌道の対称性 12
4.3 直積 (direct input) 12
4.4 AH_2 分子のオービタル (屈曲形と直線形) 13
4.5 光電子分光法 (photoelectron spectroscopy) 14

5 VSEPR(Valence Shell Electron Pair Repulsion) **15**
5.1 分子のかたちを決定する因子 15
5.2 VSEPR による分子の形状 15

6 混成軌道 **19**

7 π 軌道 Hückel 近似その 1 **20**
7.1 Hückel 近似の計算法 20
7.2 π 電子系の性質 23
7.3 環状 π 電子系における Hückel 近似 24
7.4 N 個の原子鎖・原子環の電子状態 26

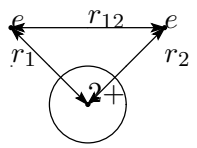


図 1: He 原子

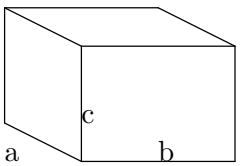


図 2: 三次元の箱

7.4.1 N 個の原子環 26
7.4.2 無限大の 1 次元原子列 27
7.5 金属結合 28

8 フロンティア軌道理論と化学反応 28

9 分子から固体へ 32

10 表面の化学 32

1 まずは復習

1.1 さまざまな波動方程式

- 水素原子

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$$

- 水素様原子 (原子番号 Z)

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$$

- He 原子

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\psi - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2\psi - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\psi + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\psi = E\psi$$

- 三次元の箱

$$E(n_1, n_2, n_3) = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right)$$

$$\psi(n_1, n_2, n_3) = \sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\left(\frac{n_1\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{b}\right)\sin\left(\frac{n_3\pi z}{c}\right)$$

「復習」といいつつ結構難しいことをやっているので補足しておく。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}\right)=E\phi$$

という Schrödinger 方程式を x,y,z それぞれひとつにしか依存しない関数の積で表すことによってこの解を求めたい。すなわち、

$$\phi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z)$$

各々独立であるから、

$$\begin{cases}\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}=YZ\frac{d^2X}{dx^2}\\ \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2}=XZ\frac{d^2Y}{dy^2}\\ \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}=XY\frac{d^2Z}{dx^2}\end{cases}$$

$$\therefore\ -\frac{\hbar^2}{2m}\left(YZ\frac{d^2X}{dx^2}+XZ\frac{d^2Y}{dy^2}+XY\frac{d^2Z}{dx^2}\right)=EXYZ$$

両辺を XYZ で割って、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{X''}{X}+\frac{Y''}{Y}+\frac{Z''}{Z}\right)=E$$

さて、$\dfrac{X''}{X}$ は y,z から独立、他も同様。だから例えば y が変わると $\dfrac{Y''}{Y}$ の項だけが変わる。しかし、E は定数であるから合計は定数となる。すなわち、$\dfrac{Y''}{Y}$ ほか二つは定数。

$\therefore X=E^X,\ Y=E^Y,\ Z=E^Z$　と書くことができる ($X''=EX$ から計算すれば分かる)。

$$\therefore\begin{cases}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X}{dx^2}=E^xX\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y}{dy^2}=E^yY\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z}{dz^2}=E^zZ\end{cases},\ E^X+E^Y+E^Z=E$$

井戸形 Schrödinger 方程式からの類推によって、

$$\begin{cases}X_{n1}=\left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\frac{n_1\pi x}{a}\\ Y_{n2}=\left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\frac{n_2\pi y}{b}\\ X_{n3}=\left(\frac{2}{c}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\frac{n_3\pi z}{c}\end{cases}$$

$\phi=XYZ,\ E=E^X+E^Y+E^Z$ であるから、

$$\begin{cases}\phi_{n_1,n_2,n_3}=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\frac{n_1\pi x}{a}\sin\frac{n_2\pi y}{b}\sin\frac{n_3\pi z}{c}\\ E_{n_1,n_2,n_3}=\frac{h^2}{8m}\left\{\left(\frac{n_1}{a}\right)^2+\left(\frac{n_2}{b}\right)^2+\left(\frac{n_3}{c}\right)^2\right\}\end{cases}$$

(証明終わり)

さて、箱が大きくなるとエネルギーが下がることを示してみよう。

1. 1 辺が a の立方体の場合

$$E(n_1, n_2, n_3) = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}{a^2}\right)$$

たとえば $a = 1$ とすると、

$$E = \frac{h^2}{8m} = \frac{3}{a^2} = 3X$$

2. 1 辺が a の立方体を 2 つくっつけた場合

$$E(n_1, n_2, n_3) = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1^2}{4a^2} + \frac{n_2^2}{a^2} + \frac{n_3^2}{a^2}\right)$$

たとえば $a = 1$ とすると、

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{1}{4a^2} + \frac{1}{a^2} + \frac{1}{a^2}\right) = 2.25X$$

このように、運動の領域が増大すると、全てのエネルギー準位が低下する。

また、対称性がある形の容器の中では、縮退しやすい。上の例だと、第一励起状態

$E(1,1,2) = E(1,2,1) = E(2,1,1)$　縮退

第二励起状態

$E(1,2,2) = E(2,1,2) = E(2,2,1)$　縮退

参考書:

- 量子化学 (大野公一) 岩波
- Chemical Bonding (M.J.Winter) Oxford
- Symmetry and Spectroscopy (Horris and ?) Dover

2　ボルン・オッペンハイマー近似と分子軌道法の基礎

2.1　ボルン・オッペンハイマー近似

分子を考える。

$$H(\mathbf{R}(\text{核}), \mathbf{r}(\text{電子})) = T_n(\text{核}) + T_e(\text{電子})(\text{以上運動エネルギー}) + V(\text{位置エネルギー})$$

$$T_n = -\sum_a^{\text{核}} \frac{\hbar^2}{2M_a}\nabla_a^2$$

$$T_e = -\sum_i^{\text{電子}} \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2$$

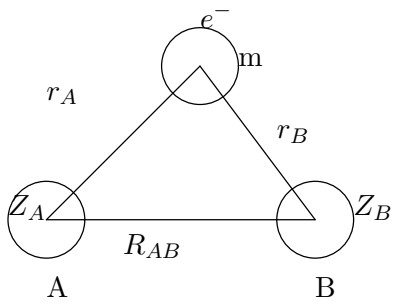


図 3: LCAO 近似

$$V = -\sum_{a}^{\text{核}}\sum_{i}^{\text{電子}} \frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ia}} + \sum_{i>j}^{\text{電子対}} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \sum_{a<b}^{\text{核対}} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{ab}}$$

$H(\mathbf{R},\mathbf{r})$ に原子核の運動が入ってくると、分子の並進・振動・回転を問題にせねばならず、それゆえ $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$ も $\mathbf{r}$ のみならず $\mathbf{R}$ の関数となる。これは簡単には解けない。
そこで、原子核の質量は電子の質量よりも遙かに重いので、電子は原子核が静止したものとしてポテンシャルを感じると近似する。
すなわち、

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \Psi_e(\mathbf{R},\mathbf{r})\Psi_a(\mathbf{R})$$

という積で近似することができる。[1]

2.2 分子軌道法の復習

2.2.1 LCAO 近似

分子の原子軌道を、原子の原子軌道の「一次結合」で表す近似。B-O 近似をすると、図 (3) においては $-\frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_A^2 - -\frac{\hbar^2}{2M_B}\nabla_B^2$ の項が無視できて、

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{AB}}$$

さて、ここで LCAO 近似を適用すると最後の項も無視できて、

$$\psi = c_A\phi_A + c_b\phi_B$$

ただし、ϕ_A, ϕ_B は原子 A,B のシュレディンガー方程式を満たす波動関数であり、

$$\mathcal{H}_\mathcal{A} = -\frac{\hbar^2}{2m_A}\nabla_A^2 - \frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A},\ \mathcal{H}_A\phi_A = E\phi_A,\ \int \phi_A\phi_A^* dt = 1$$

[1] 断熱近似ともいう。E_e 電子 : E_{vib} 振動 : E_{rot} 回転 $\sim 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M}$

であることを考えると、基底状態の分子などについてはかなりよい近似が得られる。ただし、多原子分子のある種の励起状態や、カチオンの基底状態についてはこの近似が適用できない。

2.2.2　エネルギーの期待値

$$E = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi^* d\tau}$$

ここで、

$$S = \int \phi_A^* \phi_B d\tau = \int \phi_B^* \phi_A d\tau \quad (\text{重なり積分})$$

$$H_{AA} = \int \phi_A^* \mathcal{H} \phi_A d\tau, H_{BB} = \int \phi_B^* \mathcal{H} \phi_B d\tau \quad (\text{クーロン積分})$$

$$H_{AB} = \int \phi_A^* \mathcal{H} \phi_B d\tau = \int \phi_B^* \mathcal{H} \phi_A d\tau (\mathcal{H} \text{ のエルミート性により}) = H_{BA} = \beta$$

$$E = \frac{C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB}}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S}$$

2.2.3　変分法

E の極小値を求める。$\rightarrow C_A, C_B$ を求める。

$$\frac{\partial E}{\partial C_A}, \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0$$

という条件より、次の永年方程式が導かれる。

$$\begin{cases} C_A(H_{AA} - E) + C_B(H_{AB} - ES) = 0 \\ C_A(H_{AB} - ES) + C_B(H_{BB} - E) = 0 \end{cases}$$

これは、線形代数によって、

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - S & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES)^2 = 0 \tag{1}$$

この式の解 E から C_A, C_B を求めることができる。
$R_{AB} \rightarrow 0$ のときは、

$$S \rightarrow 1, R_{AB} \rightarrow 0, S \rightarrow 0, 0 < S < 1$$

$S \rightarrow 0, \beta \rightarrow 0$ のときには、$E = H_{AA}, H_{BB}$ となり、分子になることによるエネルギー利得はない。
次に、等核分子を考える。

$$H_{AA} = H_{BB} = \alpha(\text{クーロン積分}),\ H_{AB} = H_{BA} = \beta(\text{共鳴積分})$$

(1) は、この場合

$$(\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2 \quad \therefore \alpha - E = \pm(\beta - ES)$$

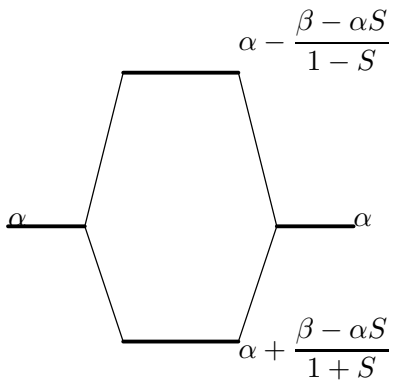


図 4: 結合・反結合軌道

$$E = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} = \alpha \pm \frac{\beta - \alpha S}{1 \pm S}$$

(図 4) のように、$E = \frac{\alpha + \beta}{1 + s}$ が結合性軌道、$E = \frac{\alpha - \beta}{1 - s}$ が反結合性軌道。なお、

$$0 < S < 1, \alpha, \beta > 0$$

そして、結合性軌道のエネルギー $E_{bonding}$ を永年方程式に代入し、規格化条件 $(C_A^2 + C_B^2 = 1)$ より、

$$E_{bond} : \psi_{bond} = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}(\phi_A + \phi_B)$$

反結合軌道については、

$$E_{anti} : \psi_{anti} = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}(\phi_A - \phi_B)$$

のようになっている。

2.2.4　分子オービタルが有効にできる条件

重要。(特に三番目。)

1. ϕ_A と ϕ_B のエネルギーが近い。
2. ϕ_A と ϕ_B が有効に重なり合う (離れすぎていない)。
3. 分子軸 AB について ϕ_A と ϕ_B の対称性が等しい。

3　2原子分子

分子 A と B の場合

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \, (LCAO)$$

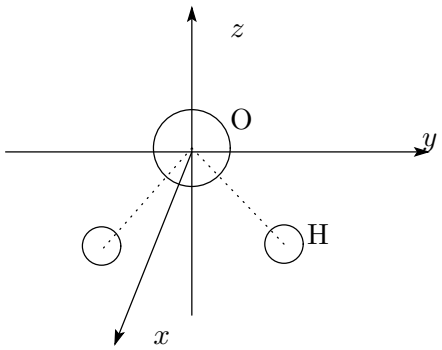


図 5: 水分子と対称操作

クーロン積分 α_a, α_B
重なり積分 S
共鳴積分 β のとき、等核なら

$$E = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

であるが、一般にはどうなるだろうか。

有効なオービタルを形成する条件の三番目「分子軸 AB について ϕ_A と ϕ_B の対称性が等しい」について考えよう。
... と思ったけど、前の構造化学のところで分かると思うから略。よーするに、軌道が重ならないような立体構造だと、結合にも反結合にもならないから非結合になるってこと。

3.1 等核二原子分子

構造化学にあるので略。

3.2 異核分子

構造化学にあるところは略。ここではそれを補完する。

4 群論と分子軌道への応用-水分子-

以下、水分子を例にとって説明する。

4.1 群論と対称操作

対称操作:元の位置と見分けが付かない位置に移動する操作のこと。水の場合 (!) 次のようなものがある。

- 恒等操作 (E)

- z 軸まわりに 180° 回転 (C_2)
  ※ $\boxed{C_n \text{ という操作は、} \dfrac{360^\circ}{n} \text{ 回転することをあらわしている}}$(重要)。$C_n^p$ とかくと、$p \times \dfrac{360^\circ}{n}$ 回転。

- xz 面に対する鏡映操作 σ_V
  ※ 対称軸が複数ある時、n(回転して対称にできる数) が最も多いのが主軸C_n[2]。それを含む面を V と書く。
  σ_V はその面に対する鏡映。主軸に垂直な面に対する鏡映は σ_h[3]。σ_d は二等分鏡面。主軸に垂直な二つの回映軸が互いになす角を二等分する鏡面。

- yz 面に対する鏡映操作 σ_V'

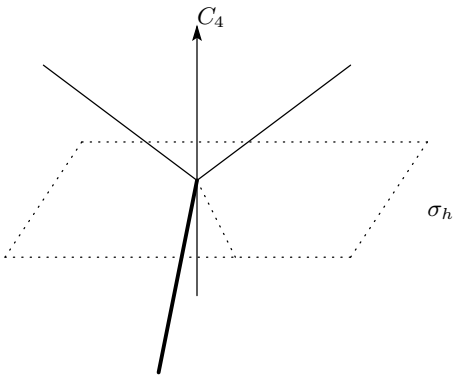
他に、$\boxed{\text{対称中心を } i}$, $\boxed{\text{回映軸を } S_n}$とかく。回映とは、$\dfrac{360^\circ}{n}$ 回転したあと σ_h をとること[4]。
(例えば、ここでは水分子の場合)$\{E, C_2, \sigma_V, \sigma_V'\}$ の操作で表されるものを$\boxed{C_{2V} \text{ 群}}$という。一般的には (E, C_n, σ, i, S_n) の形でかく。
他の群の定義について一般的に分類してみる。

1. C_1, C_i, C_s 群
   $C_1(E)$[5],$C_i(E, i), C_s(E, \sigma)$

2. C_n, C_{nV}, C_{nh} 群
   $C_2(E, C_2), C_{2V}(E, C_2, 2\sigma_V)$[6], $C_{nV}(E, C_n, n\sigma_V), \cdots, C_{\infty V}(E, C_\infty, (\infty)\sigma_V)$
   $C_{2h}(E, C_2, \sigma_h), C_{3h}(E, C_3, \sigma_h)$ (h の場合は鏡面の枚数が n 枚にはならないね)

3. D_n, D_{nh}, D_{nd}群
   $D_{3h}(E, C_3$(主軸に対して)$, 3C_2$(主軸に垂直)$, \sigma_h),\ D_{2h}(E, C_2, 2C_2, \sigma_h) = D_{2h}(E, 3C_2, \sigma_h),$

[2]と言われることが多いが、必ずしもそういうことはない。対称性の高い軸が主軸として採用される都合上、立方晶の場合などではむしろ x, y, z 軸について対称な $(1, 1, 1)$ 方向を主軸として採用する。これの決め方はよく分かりません。
[3]主軸に対する geometry じゃない。主軸は z 軸 (縦) にとる ことが多い(必ずしもそうとは限らないけど) ので、地平から見て vertical / horizontal ということね。
ちなみに、結晶格子に関する議論のときには、σ の代わりに m と書くこともある。
[4]例えば



(メタン分子) の場合だと、90 度回転して鏡映するともとに戻るから、S_4
また、先ほどと同様に S_n^p は $p \times \dfrac{360^\circ}{n}$ 回転してから σ_h の鏡映。
[5]C_1 は恒等操作のみについて対称という意味。以下同様)
[6]$2\sigma_V$ は Vertical な対称面が 2 枚存在するということ。

$D_{6h}(E, C_6, 6C_2, \sigma_h)$(ベンゼンなど), $D_{\infty h}(E, C_\infty, (\infty)C_2, \sigma_h)$(窒素、二酸化炭素、アセチレンなど)
$D_{2d}(E, C_2, 2\sigma_d)$

4. S_N 群

群の定義

- 操作の集合の中の 2 つの積は、この集合の中の操作のひとつ
- 各操作 A について、$AE = EA = A$ となる E が存在する。
- 積の合成則が成り立つ。$(AB)C = A(BC)$
- 全ての操作 A に対して、$AA^{-1} = A^{-1}A = E$ となる A^{-1} が集合の中に存在する。

この C_{2V} 群では、各々の対称操作の積は次のようになる (O の表裏、H の左右を考えれば分かるよね)。

	E	C_2	σ_V	σ'_V
E	E	C_2	σ_V	σ'_V
C_2	C_2	R	σ'_V	σ_V
σ_V	σ_V	σ'_V	E	C_2
σ'_V	σ'_V	σ_V	C_2	E

横の列は第一操作、縦の列は第二操作[7]。
では、これから各操作についてどう変化があるかを水分子の各部分について考えていく。

水分子全体

	E	C_2	σ_V	σ'_V	
	1	1	1	1	水分子全体

ここの「1」は、変化しないということを表す「指標」。本当は意味がある[8]のだが、今はただの記号ということにしておこう。

$1s, 2s$ 軌道

	E	C_2	σ_V	σ'_V	
	1	1	1	1	$O(1s, 2s)$

$2p_x$ 軌道

	E	C_2	σ_V	σ'_V	
	1	-1	1	-1	$O(2p_x)$

$2p_y$ 軌道

	E	C_2	σ_V	σ'_V	
	1	-1	-1	1	$O(2p_y)$

[7] ちなみに、指標表の上に $h = 6$(位数) などと書いてあることがあるが、これは表の一番上に書いてある操作の項目数を足せばいいらしい。例えば、$E, 2C_3, 3\sigma_V$ なら 6 だね。
また、その下に z,(x, y) などと書いてあったら、p 軌道関数の対称性がどれに属しているかという意味らしい。(x, y) は p_x, p_y を線形結合したものがその対称性に属しているという意味らしい。その右に二次形式が書いてあることも多い。これは d 軌道に関するもの (アトキンス p662)。

[8] n だと n 重縮退、0 だと不定らしい (たとえば 3 回回転の対称性について、デカルト座標系の対称性を考えたときなどは 0)。

$2p_z$ 軌道

	E	C_2	σ_V	σ'_V	
	1	1	1	1	$O(2p_z)$

$3d_{xy}$ 軌道[9]

	E	C_2	σ_V	σ'_V	
	1	1	-1	-1	$O(3d_{xy})$

$3d_{xz}$ 軌道

$3d_{yz}$ 軌道

$3d_{z^2}$ 軌道

$3d_{x^2-y^2}$ 軌道

以上の操作を分類すると、次の 4 種類に行き着くことが分かるであろう。

C_{2V}	E	C_2	σ_V	σ'_V	
A_1	1	1	1	1	$O(2s), O(2p_z)$
A_2	1	1	-1	-1	$O(3d_{xy})$
B_1	1	-1	1	-1	$O(2p_x)$
B_2	1	-1	-1	1	$O(2p_y)$

この A_1 ~ B_2 を「表現」と呼ぶ ($A_1 \sim B_2$ の対称性を持つ軌道は $a_1 \sim b_2$ と小文字で表す。)。A は対称軸に対して変化しないもので、B は変化するものである。
このようにひとつの群について、対称操作に対する指標を表にしたものを、指標表という。
話は戻って、水分子の水素について考える。ただ、この二つの水素原子は equivalent なので、二つまとめて考える。
二つの軌道をまとめて考えるとどうなるだろうか[10]。
1s 軌道が二つ相互作用すると、当然

$$\begin{cases} \psi_A(1s) - \psi_B(1s) & \text{反結合性軌道} \\ \psi_A(1s) + \psi_B(1s) & \text{結合性軌道} \end{cases}$$

C_{2V}	E	C_2	σ_V	σ'_V	軌道 (イメージ)
A_1	1	1	1	1	結合性軌道 (○ ○ ... 同位相)
B_2	1	-1	-1	1	反結合性軌道 (○ ● ... 逆位相)

逆位相になると左右対称じゃなくなること (当たり前だけど) に注意。

[9] 軌道の形は、構造化学参照のこと。
[10] 水素と酸素の相互作用はあとで考えるということで、ここでは水素原子の二つの 1s 軌道が相互作用する様子を見てみる。

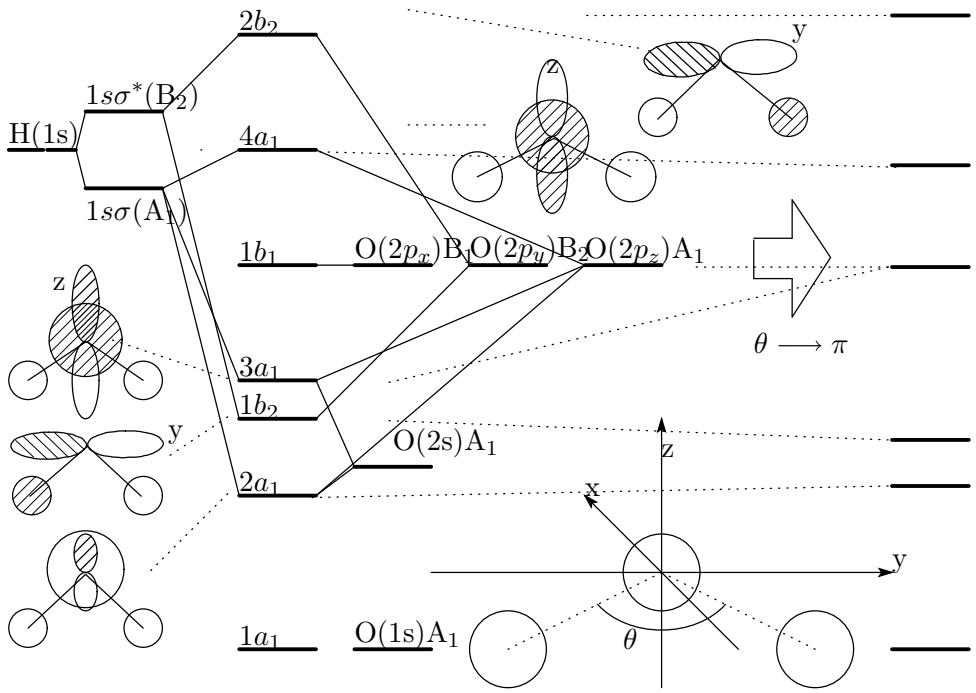


図 6: H_2O 分子の軌道

4.2 分子軌道の対称性

それぞれの軌道同士について、重なり積分が 0 でなければ相互作用があることになる。上で調べた軌道の対称性を使って分子軌道を考えてみよう。
一番重要なのは、異なる表現に属するオービタル間相互作用が常に 0 ということ。例として (図 6) には水の場合をとりあげたが、A_1 と B_1,B_2 はそれぞれ別々に相互作用していることに注意してほしい。
また、分子軌道の名前は、「(同じ軌道から) 出てきた順番 もととなった軌道の名称 」という名前をつける。
(図 6) の場合には、当然電子配置は $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ となる。

4.3 直積 (direct input)

下の例のような計算を行う (単純に上下をかけるだけ)。

$O(2p_x) \rightarrow B_1$	:	1	-1	1	-1
$O(2p_y) \rightarrow B_2$	:	1	-1	-1	1
$B_1 \times B_2$	:	1	1	-1	-1

すなわち、

$$B_1 \times B_2 = A_2$$

となるわけ。当然ながら、同じ表現同士の直積は A_1 となる。
また、どんな表現でも A_1 との直積はそれ自身になるから、A_1 は 全対称表現 といわれる。

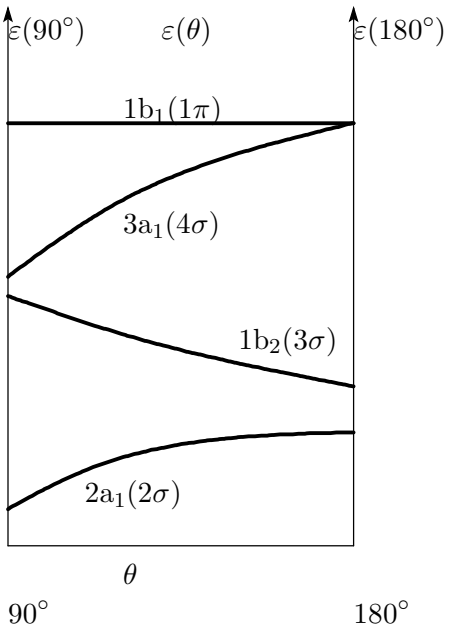


図 7: Walsh diagram

重要

- ある分子のハミルトニアンは、その分子の属する群の対称操作によって変化しない (全対称表現に属している)。
- 全空間にわたる積分において、全対称表現に属する関数のみ積分値が 0 にならない[a]。

[a]全対称表現に属さないということは、正負に分かれた非対称な部分がどこかにあるということ。すなわち、全空間で積分すれば 0 になってしまう。

この規則があるせいで、重なり積分 $\int \phi_A \phi_B d\tau$ や共鳴積分 $\int \phi_A \mathcal{H} \phi_B d\tau$ の値を計算する前から、0 かどうかわかることになる。さきほどの図の段階ですでに表現の違う軌道関数同士の相互作用は無視していたのだが、これは、共鳴積分 $\int \phi_A \mathcal{H} \phi_B d\tau$ について直積を考えたとき ($\mathcal{H}$ は A_1 だから) 結局 $\phi_A \times \phi_B$ が A_1、すなわち、ϕ_A と ϕ_B の表現が一緒でないとダメだからである。

ちなみに、電子励起の選択則は、$\mu = (\mu_x, \mu_y, \mu_z) = (x, y, z)$ として、あとは $\mu_{fi} = \langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle$ が 0 になれば禁制、そうでないときは許容。

4.4 AH_2 分子のオービタル (屈曲形と直線形)

(図 6) にも、$\theta \longrightarrow \pi$ というかたちで示しておいたのだが、分子軌道は屈曲型と直線型ではエネルギーが違うことが多い。これを表すために、(図 7) のような図を使う。これを Walsh 図 (Walsh diagram) という。
この図で分かるように、屈曲する角度によって各軌道のエネルギーが違う。すなわち、全体のエネルギーが最も小さくなる角度に安定するのは明らかなことであろう。
(図 7) に電子を入れてみて考えれば、たとえば H_2O は屈曲形で、BeH_2 は直線形、CH_2 は屈曲形であることがわかる。実際にやってみよう。

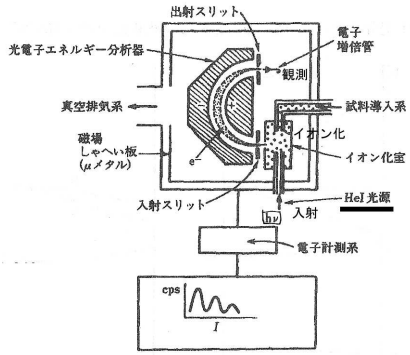


図 8: 光電子分光法の概念図

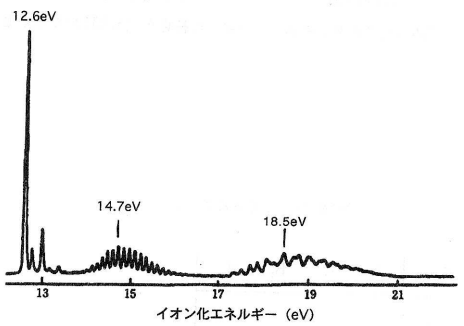


図 9: 分光結果

4.5 光電子分光法 (photoelectron spectroscopy)

(図 8) のような装置を使って光で分子を電離させ、その際に生じる電子のエネルギー (k_j) を測定する。

$$\mathrm{M} + h\nu \longrightarrow \mathrm{M}^+ + \mathrm{e}^-$$

I_j をイオン化エネルギーとすれば、

$$k_j = h\nu - I_j$$

ということになる。
実際の測定結果は (図 9) のようになる。ここで Koopman's theorem を認めると、

$$I_j = -\varepsilon_j$$

とできる。つまり、観測されるスペクトルは「(最後にいた電子軌道のエネルギー)+(イオン化エネルギー)」を反映するため、どこの電子軌道から電子が飛び出してきたかによって幾つかに分かれる (図 9)。
ちなみに、スペクトルが横方向に分散するのは結合に使われている軌道の電子を叩き出した場合などに分子が振動するからである。

5 VSEPR(Valence Shell Electron Pair Repulsion)

分子の構造決定の話の続き。[11]

5.1 分子のかたちを決定する因子

分子中の核の位置は、全エネルギーによって決まる。

1. 核の場の中の、電子の運動エネルギー (負 のエネルギー)
2. 電子間の反発・斥力エネルギー (正のエネルギー)
3. 原子核間の電子間の反発・斥力エネルギー (正のエネルギー)

これらが一番小さくなるように分子のかたちが決まるわけ。

VSEPR 法のポイント

「価電子殻の電子対は、できるだけ空間的に離れようとする[a]。」

- 分子の内の原子は結合電子対(電子対)[b]で結合している。
- 結合に関与していない電子対を、非結合電子対[c]という。
- 電子対は (b.p. でも l.p. でも) に互いに離れようとする。
- l.p. の方が b.p. よりも空間的に大きく占有する。
- 二重結合は、単結合よりも多くの空間を占有する。

電子間の相互作用の強さは、
l.p. vs l.p. $>$ l.p. vs b.p. $>$ b.p. vs b.p.
となっている。

[a] これは Pauli の排他原理と同じ。
[b] bonding pair 以下 b.p. と略すことがある。
[c] non-bonding pair / lone pair 以下 l.p. と略すことがある。

5.2 VSEPR による分子の形状

電子対の数から幾何学的配置をおおかた予想することができる。次のようになっている。

電子対の数	幾何学的配置
2	直線
3	平面内三角
4	正四面体頂点
5	三角両錐の頂点
6	正八面体

[11] ちなみに、valence は価電子・原子価の意味。

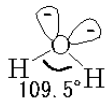


図 10: H_2O 分子

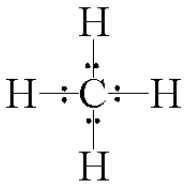
では、VSEPR の手順は具体的にどのようになっているか。

VSEPR の手順

1. 分子式を Lewis 構造式でかく。
2. 中心原子の価電子数を数える。
3. 中心原子に結合している原子 or 基が、単結合か二重結合か、三重結合かを決める。
4. 陰 (陽) イオンの電荷は、中心原子に配る。
5. π 結合に関与している電子数を中心原子の価電子数から差し引く。

例 (挿入)

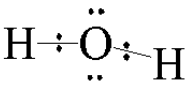
- メタン



C の価電子	4	
H の電子	4	(+
	8	$\div 2 = 4$

全部対称で、4 電子対であるから正四面体。

- 水



O の価電子	6	
H の電子	2	(+
	8	$\div 2 = 4$

4 電子対であるから (電子対を含めて) 四面体。ただし、l.p. と b.p. の反発は、b.p. 同士の反発よりも強い。だから、H-O-H の結合角は正四面体の 109.5° より少しきつく、104.5° になる ((図 10) 参照)。

- アンモニア

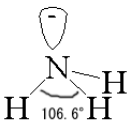
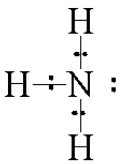


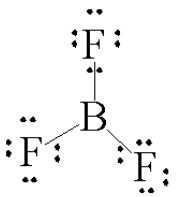
図 11: アンモニア:電子を与えられるからルイス塩基



N の価電子	5	
H の電子	3	(+
	8	÷2 = 4

4 電子対であるから四面体。やはり l.p. と b.p. の反発の問題で、H-N-H の角度は 109.5° よりも多少小さい 106.6°((図 11) 参照)。

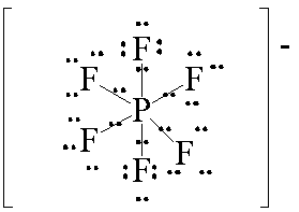
- BF_3



B の価電子	3	
F の電子	3	(+
	6	÷2 = 3

3 電子対であるから平面内三角。対称であるから 120°[12]。

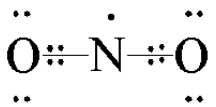
- 六フッ化リンイオン $[PF_6]^-$



P の価電子	5	
F の電子	6	
陰イオン	1	(+
	12	÷2 = 6

6 電子対なので、正八面体構造。

- 二酸化窒素



[12]この分子は B のところの軌道がまだ全部埋まっていないのでルイス酸。

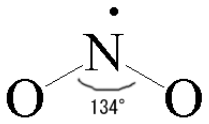


図 12: 二酸化窒素

N の価電子	5	
O の電子 (σ 結合)	2	
O の電子 (π 結合)[13]	-2	(+
	5	$\div 2 = 2.5$

2.5 電子対なので、2 電子対 (直線構造) と 3 電子対 (平面内三角) の間になる。実際のかたちは (図 12) を参照のこと。

中心原子に対する形式的な結合の分類は次のようになっている。

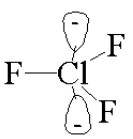
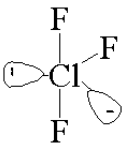
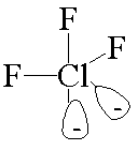
単結合	二重結合	三重結合
H,F,Cl,Br,-OH,-SH,-NH_2,-CH_3	=O,=S,=NH,=PH	≡N,≡P

複ハロゲン化物などに関しては、もう少し複雑な考察が必要になる。

- 三フッ化塩素

Cl の価電子	7	
F の電子	3	(+
	10	$\div 2 = 5$

5 電子対なので、三角両錐構造。では、空間的には F と非共有電子対の 5 つがどのように振り分けられるのだろうか。候補としては次の 3 つ。

1	2	3
		

このうちどれが適切だろうか。

	1	2	3
反発の様子[14]	6「b.p. vs l.p.」	2「b.p. vs b.p.」 4「l.p. vs b.p.」	2「b.p. vs b.p.」 3「b.p. vs l.p.」 1「l.p. cs l.p.」
共通部分を引くと	3「b.p. vs l.p.」	2「b.p. vs b.p.」 1「l.p. vs b.p.」	2「b.p. vs b.p.」 1「l.p. vs l.p.」

ということで、2 が最安定と分かった。実際の結合角は (図 13) に図示したとおり。

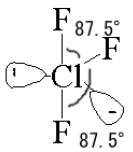


図 13: 結合角

6 混成軌道

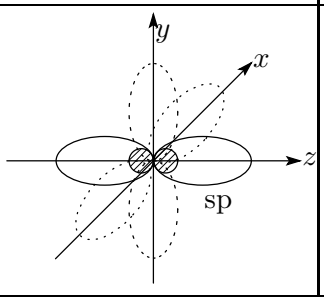
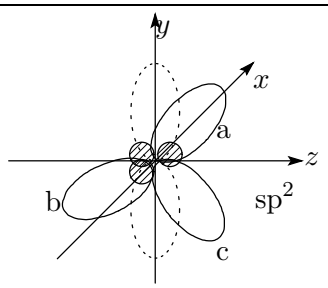
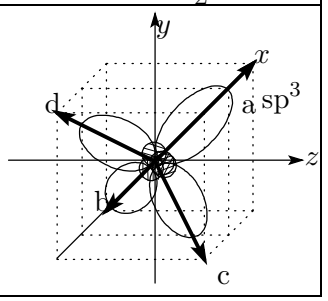
同一原子の 異種 軌道が混合して、方向性を強化した[15]軌道が生じる効果 = 混成 。これによって生じた軌道 = 混成軌道 。

混成軌道の特徴

1. 方向性が強まり、その方向から近付く相手との重なりが大きくなる。

2. 電子分布が非対称になり、方向性が強まった方向の電子密度が上がるので、そちらから近づく相手に自分の原子核を強く結びつけようとする力が生まれる。

では、順番に解説していこう。以下、p 軌道を p_x(波動関数 $\mathbf{x}$),p_y(波動関数 $\mathbf{y}$),p_z(波動関数 $\mathbf{z}$),α_{i} : 軌道のエネルギー とする。

名称	sp	sp^2	sp^3
s:p	1:1	1:2	1:3
ϵ(エネルギー)	$\epsilon_{\mathrm{sp}} = \dfrac{\alpha_{\mathrm{s}} + \alpha_{\mathrm{p}}}{2}$	$\epsilon_{\mathrm{sp}^2} = \dfrac{\alpha_{\mathrm{s}} + 2\alpha_{\mathrm{p}}}{3}$	$\epsilon_{\mathrm{sp}^3} = \dfrac{\alpha_{\mathrm{s}} + 3\alpha_{\mathrm{p}}}{4}$
波動関数	$\phi_a = \dfrac{\mathbf{s}+\mathbf{z}}{\sqrt{2}}$ $\phi_b = \dfrac{\mathbf{s}-\mathbf{z}}{\sqrt{2}}$	$\phi_a = \sqrt{\dfrac{1}{3}}\mathbf{s} + \sqrt{\dfrac{2}{3}}\mathbf{x}$ $\phi_b = \sqrt{\dfrac{1}{3}}\mathbf{s} - \sqrt{\dfrac{1}{6}}\mathbf{x} + \sqrt{\dfrac{1}{2}}\mathbf{y}$ $\phi_c = \sqrt{\dfrac{1}{3}}\mathbf{s} - \sqrt{\dfrac{1}{6}}\mathbf{x} - \sqrt{\dfrac{1}{2}}\mathbf{y}$	$\phi_a = \dfrac{\mathbf{s}+\mathbf{x}+\mathbf{y}+\mathbf{z}}{2}$ $\phi_b = \dfrac{\mathbf{s}+\mathbf{x}-\mathbf{y}-\mathbf{z}}{2}$ $\phi_c = \dfrac{\mathbf{s}-\mathbf{x}-\mathbf{y}+\mathbf{z}}{2}$ $\phi_d = \dfrac{\mathbf{s}-\mathbf{x}+\mathbf{y}-\mathbf{z}}{2}$
概形			

では、今まで習ったことを使ってカルベン[16](CH_2:メチレン) の分子構造を考えてみる。

[15]位相の合う方向が強め合うからである。

[16]カルベン: 反応中に生じる $\mathrm{X}-\ddot{\mathrm{C}}-\mathrm{Y}$ のかたちの分子の総称。

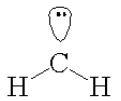


図 14: 一重項メチレン

1. VSEPR を使った場合
   C の価電子　4
   F の電子　2　(+
   6　÷2 = 3
   つまり、非共有電子 対 をひとつ持った屈曲型の分子になると考えられる。
   この場合は、電子対であるからスピンは互いに逆向き。この場合を一重項メチレンという ((図 14) 参照のこと)。
2. 分子軌道で考えた場合... かな?
   炭素の分子軌道が sp 混成軌道 +p 軌道 2 つからなっていると考えると、
   sp 混成軌道に 2 つ、2 つの p 軌道に 1 つずつ電子が入ると考えられる (sp 混成だから直線形ね)。この場合は、結合に関与していない電子 2 つのスピンは平行になる。この場合を三重項メチレンという。

実験的には三重項よりも一重項の方が安定である。

7　π 軌道 Hückel 近似その 1

7.1　Hückel 近似の計算法

エチレンを例にとって考えよう。最初からエチレンでは面倒なので、CH_2 二つに分けて考える。この前考えた AH_2 型のそれぞれについて、同位相/逆位相がそれぞれできる。
$CH_2$2 つを近づけると、図のようなエネルギーを持った軌道ができる。さて、この HOMO[17] と LUMO[18] がちょうど 2 分子間の π 結合を 司(つかさど) っているわけだ。
LCAO-MO 近似によって、

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

永年方程式をたてると、

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \end{cases} \tag{2}$$

ここまでは変分法の基本 (笑)。さて、ここで問題の π 軌道 Hückel 近似を導入する。

[17] Highest Occupied Molecular Orbital
[18] Lowest Unoccupied Molecular Orbital

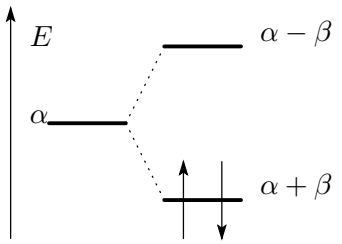


図 15: エチレンの π 電子のエネルギー

π 軌道 Hückel 近似

1. 重なり積分 S_{ij} は $\begin{cases} i=j & 1 \\ i \neq j & 0 \end{cases}$

2. クーロン積分[a]の値はすべて等しく、α とする。

3. 共鳴積分の値は、$\begin{cases} \text{最近接のオービタル} & \beta\,(\text{負の値}) \\ \text{それ以外のオービタル} & 0 \end{cases}$ とする。

[a]値は大体「電子軌道の電子を取り去るのに必要な仕事」。

すると、(2) は、次のように書き直すことができる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

よって、

$$E = \alpha + \beta,\ \alpha - \beta$$

$\beta < 0$ に注意して図を描くと、(図 15) のようになる。電子はどちらとも、$\alpha + \beta$ の軌道にいるから、エチレンの π 電子のエネルギーは $2(\alpha + \beta)$ となる。さて、エネルギーが求まったので軌道関数に戻してみよう。
変分法の行列式に、ここで求めたエネルギーを代入して解けば、出てくる $c_1, c_2, \cdots$ が、$\phi_1, \phi_2, \cdots$ の係数となって出てくる。そこで、規格化して係数を合わせればよし。

- $E = \alpha + \beta$ のとき

$$\Psi_{bond} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

- $E = \alpha - \beta$ のとき

$$\Psi_{antibond} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

まあ、antibond の場合は $\begin{array}{c|c} \circ & \bullet \\ \hline \bullet & \circ \end{array}$ となって節がとても多いわけだから、エネルギーが高いのも分かるよね。

一つレベルをあげてみよう。

例) アリルラジカル $\mathrm{CH_2CHCH_2}\cdot$ の π 軌道エネルギー準位

今度は、並んでいる π 軌道が三つある。左から 1,2,3 とすると

$$\begin{vmatrix} 1\text{の共鳴} & 1-2\text{相互} & 1-3\text{相互} \\ 2-1\text{相互} & 2\text{の共鳴} & 2-3\text{相互} \\ 3-1\text{相互} & 3-2\text{相互} & 3\text{の共鳴} \end{vmatrix}$$

に対応する関係を書き出せばよい。隣にない π 軌道との相互作用は無視して構わないので、

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

と式を立てることができる。以下はこれを解いているだけ。

$x = \dfrac{\alpha - E}{\beta}$ とおくと[19]、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

よって、

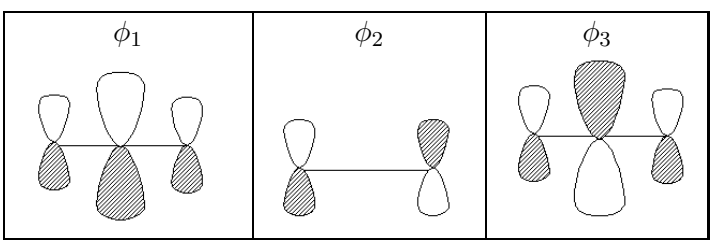
$$x = 0, \pm\sqrt{2}$$

$$\begin{cases} E_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta \\ E_2 &= \alpha \\ E_3 &= \alpha - \sqrt{2}\beta \end{cases}$$

エネルギーが求まったので、それをもとに波動関数を規格化して、

$$\begin{cases} \Psi_1 &= \frac{1}{2}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3) \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3) \end{cases}$$

絵で描けば次のようになる。



ϕ_1 以外はそれほど結合に関与していない[20]。

[19] こうおくと解きやすいのは分かるよね

[20] 節の数も見よ。

さて、同じようにブタジエンについて考えてみよう。この場合は π 電子を 4 個にするだけである。
よって、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$x = \dfrac{\alpha - E}{\beta}$ とおいてこれをとくと、

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

より、

$$x = \pm\sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}} \quad (\text{複号任意})$$

よって、β が負であることに注意すれば、エネルギーは低い方から

$$E_1 = \alpha + \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}\beta,\ E_2 = \alpha + \sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}}\beta,\ E_3 = \alpha - \sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}}\beta,\ E_4 = \alpha - \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}\beta$$

であり、そのうち下から 2 つの軌道に 2 つずつ電子が入る。
さて、π 軌道エネルギーの合計はどうなるだろうか。

$$E_{\pi_{butadiene}} = 2(E_1 + E_2) \approx 4\alpha + 4.472\beta < 2(2\alpha + 2\beta) = 2E_{\pi_{ethylene}}$$

このように、ブタジエンの π 軌道エネルギーは、単純にエチレンの π 軌道を二つつけたよりも -0.472β だけ小さい (β は負)。
なぜだろうか。これは、この授業の冒頭で学んだように、電子の「非局在化」によって存在できるエリアが広がるとエネルギー的に安定するからである。
この 0.472β を 非局在化エネルギー という。
話はこれで終わりだが、ついでに波動関数も求めておこうか。E を変分法の行列式に代入して解き、

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.372 & 0.602 & 0.602 & 0.372 \\ 0.602 & 0.372 & -0.372 & -0.602 \\ 0.602 & -0.372 & -0.372 & 0.602 \\ 0.372 & -0.602 & 0.602 & -0.372 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}$$

分子軌道の絵は略。大きさと符号と、最後にできる節を確認すればよい。

7.2 π 電子系の性質

1. 非局在化エネルギー
   分子の大きさが大きくなると、電子の軌道が広がり安定化する (既出)。

2. 個々の炭素原子上の電荷密度

$$\Psi_{\pi_j} = \sum c_{ij}\phi_i$$
$$\Psi^2_{\pi_j} = \sum c^2_{ij}\phi^2_i + \sum_{i,k} c_{ij}c_{kj}\phi_i\phi_k$$

ここで、i 番目の炭素上の π 電子の密度は、

$$q_i = \sum_\mu \nu_\mu c^2_{i\mu}$$

で定義する。ただし、ν_μ は μ 番目の分子軌道に入る電子の数である。

例) ブタジエンの場合

$$q_1 = 2 \times (0.372)^2 + 2 \times (0.602)^2 = 1 = q_2 = q_3 = q_4$$

このように、(ブタジエンの場合は)π 電子は各炭素原子の上に同等に電荷分布している。

3. 結合次数

$$P_{ij} = \sum_\mu \nu_\mu c_{i\mu}c_{i\mu}$$

で定義する。すると、例えばブタジエンの場合ならば (端から 1,2,3,4 と番号を振って)

$$P_{12} = 2 \times 0.372 \times 0.602 + 2 \times 0.602 \times 0.372 \simeq 0.89 = P_{34}$$
$$P_{23} = 2 \times 0.602 + 0.602 - 2 \times 0.372 \times 0.372 \simeq 0.445$$

これを見ると (π 電子密度は同じであるにも関わらず)、12 間,34 間の結合は、23 間の結合よりも強い。

結合間距離は、$\begin{cases} R_{12} = R_{34} & 1.35\mathring{A} \\ R_{23} & 1.46\mathring{A} \end{cases}$ となっている。これはどちらも単結合距離よりは短い。

7.3 環状 π 電子系における Hückel 近似

ベンゼンについて、Hückel 近似を適用してみよう。(16) のように番号を振って、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

さて、四分割してみると

$$\begin{vmatrix} A & B \\ B & A \end{vmatrix} = 0$$

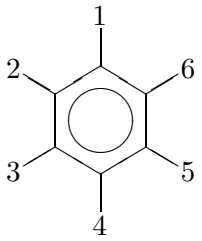


図 16: ベンゼン

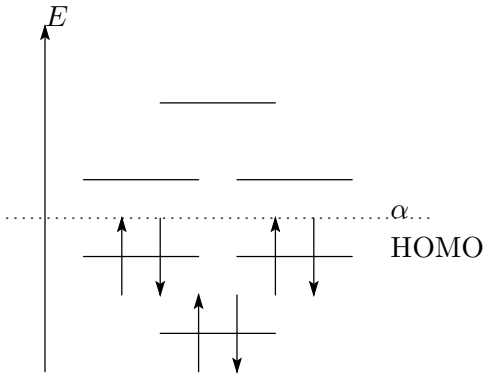


図 17: ベンゼンの π 電子軌道

とおくことができる。この解は

$$|A+B||A-B|=0$$

から求めることができるから解くと、エネルギーは低い順に

$$\begin{cases} E_1 = & \alpha+2\beta \\ E_2=E_3 & \alpha+\beta \quad \text{(HOMO)} \\ E_4=E_5 & \alpha-\beta \\ E_6 & \alpha-2\beta \end{cases}$$

電子配置は、(図 17) のようになる。縮退している部分があることに注意。
π 電子エネルギーの総和は

$$\begin{aligned} E_{\pi_{benzene}} &= 2(\alpha+2\beta)+4(\alpha+\beta) \\ &= 6\alpha+8\beta \\ &= 6(\alpha+\beta)+2\beta = 6E_{\pi_{ethylene}}+2\beta \end{aligned}$$

よって、非局在化エネルギーは 2β となり、ブタジエンの場合と比べてさらに安定していることが分かる。

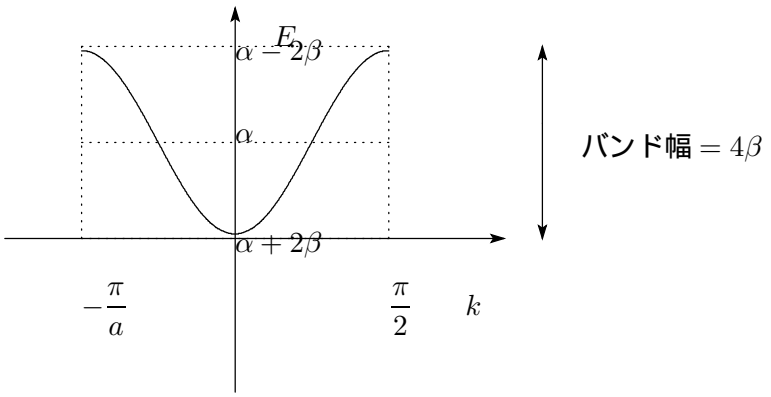


図 18: $E-k$ の関係

ちなみに、波動関数全体は

$$\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\\ \psi_5\\ \psi_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\\ \phi_3\\ \phi_4\\ \phi_5\\ \phi_6\end{pmatrix}$$

7.4 N 個の原子鎖・原子環の電子状態

7.4.1 N 個の原子環

Hückel 近似して、

$$E_i = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{2j\pi}{N}\right) \quad j = 0, \pm1, \pm2, \cdots, \frac{N}{2} \begin{cases} N \text{ が奇数} & \frac{N-1}{2}\text{まで} \\ N \text{ が偶数} & \frac{N}{2}\text{まで} \end{cases}$$

$$\phi_j = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_r \exp\left(i\frac{2\pi j}{N}r\right)\phi_r$$

j が $\pm$ となっているのは縮退していることを表す。

$$E_j = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{2j\pi}{N}\right)$$

$\frac{2j\pi}{N} = ka$ とおいて、$(k = \frac{2j\pi}{aN})$:波数ベクトル

$$= \alpha + 2\pi\cos ka \quad (-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a})$$

このとき、k と E の関係は (図 18) のようになる[21]。
ここでの k の変域 $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ を「第一ブリルアンゾーン」という。

[21] もちろん原子数 $N \longrightarrow \infty$ の場合のグラフだ。

このグラフに k の値を原子数によってとってやれば E がそれぞれに対応して出てくる。実際やってみれば分かるように、原子 N 個の環のエネルギー順位は、その環を頂点を下にして置いた場合の頂点の位置関係に対応する。

7.4.2 無限大の 1 次元原子列

$$\phi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_r e^{ikra} \phi_r$$

※ この $e^{ikra}\phi_r$ を Broch 関数という[22]。

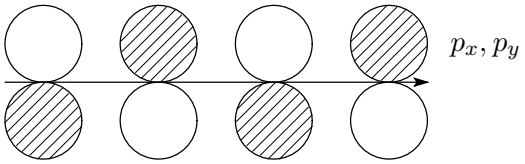
$$k = 0 \phi_0 (\phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \cdots)$$

これは先ほどのエネルギー最小:$\alpha + 2\beta$ の場合に対応し (結合性軌道)、

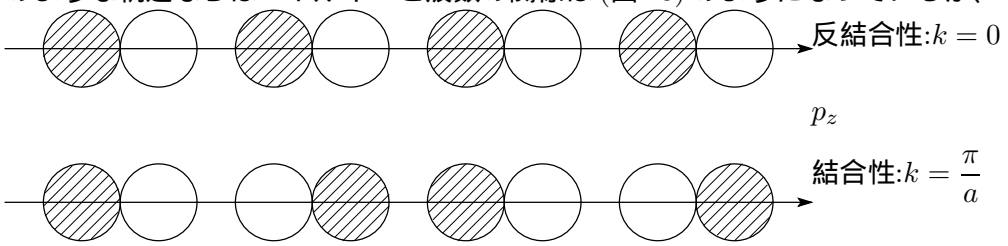
$$k = \frac{\pi}{a} \phi_{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{\sqrt{N}} (\phi_0 - \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \cdots)$$

これは先ほどのエネルギー最大:$\alpha - 2\beta$ の場合に対応する (反結合性軌道)。

エネルギー最小の場合と最大の場合の差 ((図 18) 参照)4β を バンド幅 という。これは、波動関数同士の相互作用が大きいほど大きくなる。
E と波数の対応関係を「エネルギー分散関係」という。
軌道と分散関係は、軌道の空間的な形状によって違うのは容易に想像がつくだろう。例えば



のような軌道ならばエネルギーと波数の関係は (図 18) のようになっているが、



のような軌道だと、先ほどと違って $k = 0$ のとき最も不安定になる。この場合は $k = \frac{\pi}{a}$ のときの方が軌道のオーバーラップが大きいわけ。このときの分散関係は (図 19) のようになる。

バンド分散の形状は、軌道の相互作用の位相 (トポロジー) で決まる。

[22] 環状の場合と式は同じ。物理学者のアプローチらしい。

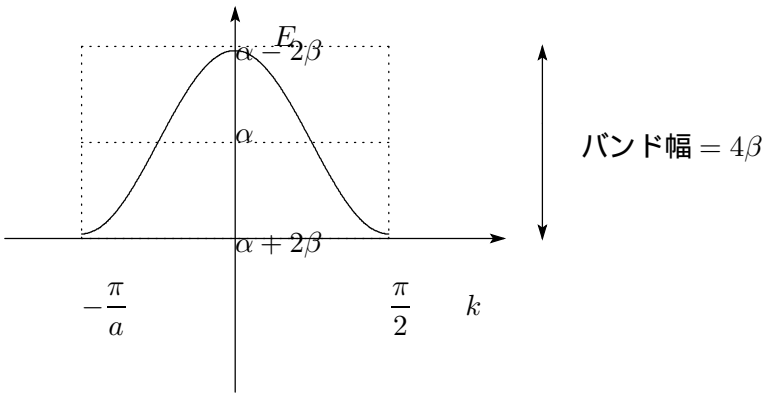
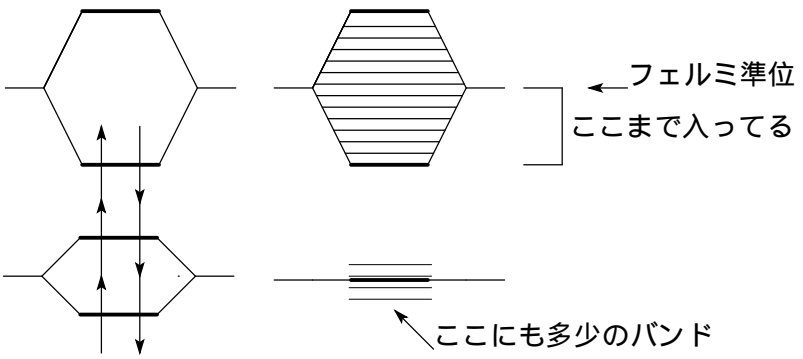


図 19: p_z の場合



Li_2 Li_N (内殻の相互作用は弱いから大したことはない)

図 20: リチウムの場合

7.5 金属結合

N 個の電子が非局在化した場合と考えられる。例えばリチウムの場合 (図 20) のようになり、電子の詰まる最高の準位 (= フェルミ準位) より上に電子の入るところが空いているので自由電子が動ける。

ベリリウムの例も考えよう。(図 21) を見れば分かるように、Be_2 は結合・反結合軌道が全部埋まってしまうのでエネルギー利得がなく、分子ができない。だが、Be_N となると $2p$ 軌道がオーバーラップして大きなバンドができ、これが $2s$ のところにまでかかってくる。ここの一部に電子を渡すことにより、エネルギー利得を得ることができる。このとき、両者の最高エネルギー (= フェルミ準位) は等しい。その上に $2p$ バンドがあり、空いているので自由電子が動ける。すなわち、ベリリウム結晶は金属性をもつ。

遷移金属の場合は d, s, p のバンドがオーバーラップしており、その中に電子が入るわけ。金属性があるのが納得できるだろうか。

8 フロンティア軌道理論と化学反応

分子軌道間の相互作用と化学反応について考える。フロンティア軌道理論では、HOMO-LUMO

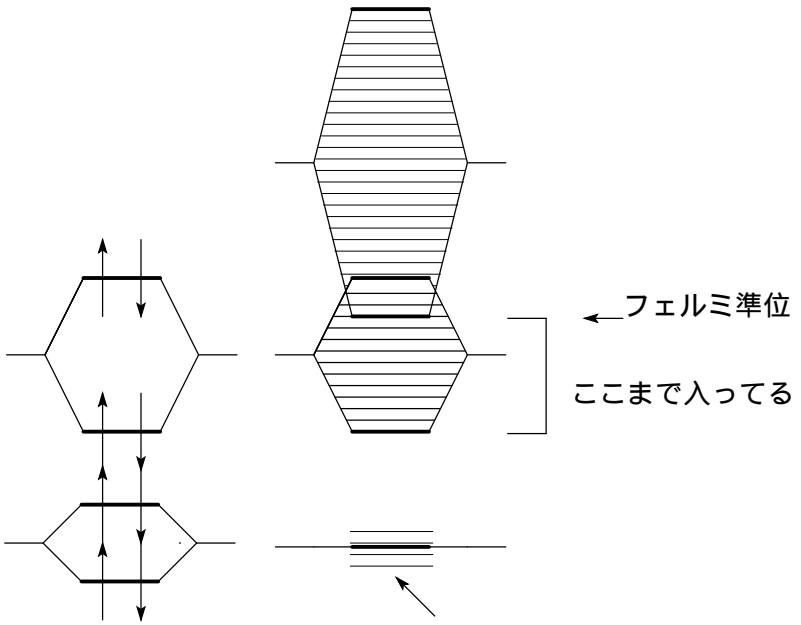


図 21: ベリリウムの場合

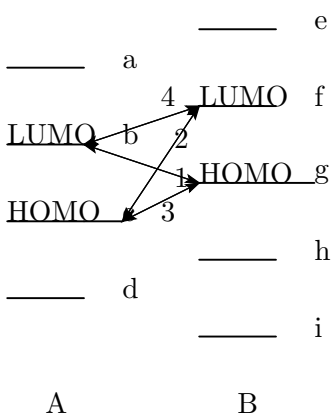


図 22: HOMO-LUMO 相互作用

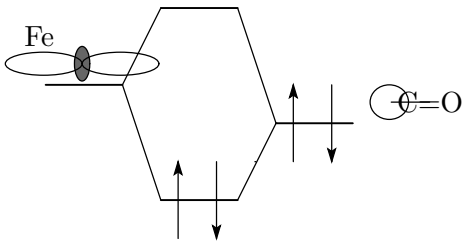


図 23: σ 供与

相互作用[23]を中心に考える。(図 22) で、

1. b と g の相互作用
   片方に電子が 2 つ入っているわけだから、できた結合性軌道に 2 つちょうど電子がうまって安定化。

2. c と f の相互作用
   上と同じ理由で安定化。

3. c と g の相互作用
   相互作用して出来た結合性軌道・反結合性軌道の両方に電子がはいる。こういう場合、反結合性軌道に電子が 2 つ入ることによるエネルギーの損失の方が、結合性軌道に電子が 2 つ入ることによるエネルギー利得よりも大きいので[24]、不安定。

4. b と f の相互作用
   うーん、結合性軌道ができてもなぁ。電子が入りませんからなぁ。

分子軌道が互いに接近したとき、このような相互作用が起こって新しい軌道ができる。
これを使って幾つかの反応を考えてみよう。

酸・塩基反応　ルイスの定義に従えば電子を与える側 (=ルイス塩基) の HOMO と電子を受け取る側 (=ルイス酸) の LUMO が相互作用して、そこに出来た結合性軌道に HOMO の電子対が入って安定化するという風に考えられる。
ex.) NH_3+BH_3 $\longrightarrow$ NH_3BH_3

カルボニルの遷移金属錯体　まず (図 23) のように鉄などの遷移金属の d_{z^2} 軌道と CO の 5^σ 軌道の相互作用で出来た軌道に電子が安定化する (金属の HOMO と CO の LUMO)。また、(図 24) のように金属の LUMO と CO の HOMO が相互作用し、出来た分子軌道に電子が安定化する[25]。

---

[23]まあ、互いに有効に相互作用するためには、

- エネルギー準位が近い
- 空間的に重なり合う

という条件が必要なのは分かってるよね。

[24]構造化学参照。

[25]ちなみに、分子全体だと安定化するんだけど、π 逆供与によって CO を結合させていた電子が外の結合に使われ、反結合軌道だった軌道から形成された軌道に電子が入ってくることになるから CO の結合よりも弱くなる。事実 r(CO) は $1.13\mathring{A}$ であるのに $Ni(CO)_4$ の r(C-O) は $1.15\mathring{A}$。

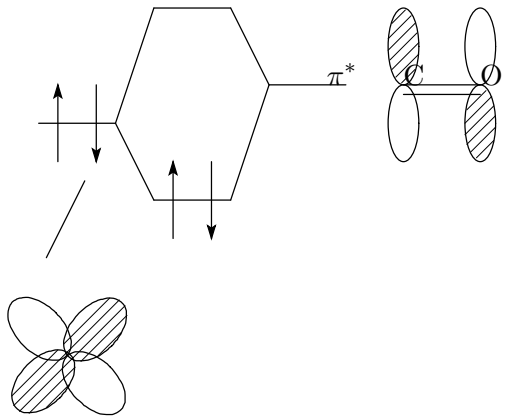


図 24: π 逆供与 (back donation)

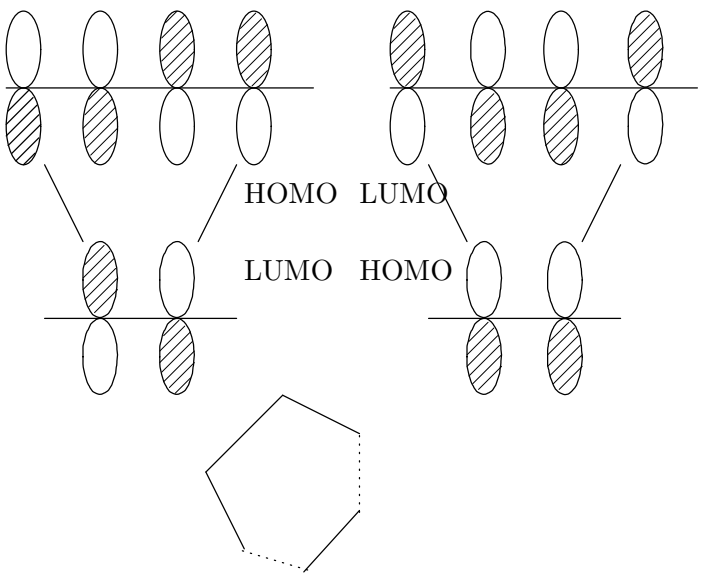


図 25: ブタジエンとエチレンの Diels-Alder 反応

遷移金属エチレン錯体　これは上と同じ話。全体としては HOMO-LUMO 相互作用で安定化。エチレンの立場からすればちょっと不安定になる。

環状付加反応:**Diels-Alder** 反応　これもブタジエンの両端の C とエチレンなどの軌道が相互作用し、環状の物質 (この場合はシクロヘキセン) が生成する反応[26]。下からエチレン分子がブタジエンに接近するため (図 25) のように HOMO-LUMO の位相が (下から近づいているから!) 一致し、σ 結合ができる。反応は一度で起こるので $cis-$,$trans-$ 異性が直接分子構造に反映される。

[26]詳しくは有機化学でやる。

9　分子から固体へ

10　表面の化学

Typeset by XeLaTeX