構造化学

040813F 志村晴季

平成13 年5 月17 日

目 次

第 1 章　量子論の基礎と波動関数 **5**
1.1　シュレディンガー方程式 6
1.1.1　固有関数と固有値 7
1.1.2　波動関数の直交性 9
1.1.3　関数空間とベクトル空間 9
1.1.4　物理量の期待値 10
1.1.5　井戸型ポテンシャルの問題 10
1.1.6　調和振動子の問題 (電子の世界では?) 12
1.2　補遺 ~ 二粒子系の運動 14
1.2.1　相対運動の演算子 14
1.2.2　極座標による波動方程式 15
1.2.3　二原子分子の分子回転 15
1.2.4　補遺:交換関係とハイゼンベルクの不確定性原理 16

第 2 章　原子の電子状態 **17**
2.1　水素原子の電子状態 17
2.1.1　固有状態を求める手順 17
2.1.2　波動関数の観察 22
2.2　多電子原子への拡張 29
2.2.1　独立電子モデル 29
2.2.2　多電子波動関数の制約とスピン 30
2.2.3　電子配置の組立原理 31

第 3 章　分子軌道と分子の構造 **35**
3.1　水素分子イオンと水素分子 35
3.1.1　水素分子イオン 35
3.1.2　等核二原子分子 37
3.1.3　異核分子 41

第 4 章　テスト関連 **43**

第1章　量子論の基礎と波動関数

- 波を表す関数
  波を表す関数

$$\Psi(x,y,z,t)$$

  を考える。粒子を時刻 t に (x,y,z) で見いだす確率 (波の強度)$P(x,y,z,t)$ は、

$$P(x,y,z,t) = |\Psi(x,y,z,t)|^2 = \Psi\Psi^*$$

  と記述することができる。[1]
  さて、粒子はどこかに存在するから、

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} P(x,y,z,t)dxdydz = 1$$

  という条件が付く。

- 自由な電子の波動関数
  何の束縛もなく、運動量 P をもって走っている電子を考える (1 次元で考える)。
  古典論からの類推によって

$$\Psi(x) = A\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \nu t\right) = A\cos\left(\frac{P}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t\right)$$

  と考えるとどうなるだろうか。[2]

$$P(x) = A^2\cos^2\frac{P}{\hbar}x$$

  となる。しかし、これは振動する。しかし、走っている波からみれば、一様の確率で粒子が発見されるはずなのでおかしい。
  そこで、波動関数を

$$\Psi(x) = Ae^{i\frac{P}{\hbar}x}\left(= A\left(\cos\frac{P}{\hbar}x + i\sin\frac{P}{\hbar}x\right)\right)$$

  とすると、この大きさは常に A であり、位相を変化させることもできる。
  つまり、電子が動いているのは複素数空間で動いていると考える。P が大きければ速く動く。
  さて、波動関数は次のような性質をもつ。

---

[1] $*$ は複素共役を表す

[2] $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$　h : プランク定数

- 1 価の関数
- Ψ は連続である (ψ も ψ' も微分可能)
- Ψ は有限である

さて、これを答に持つ方程式は次のようなものである。

1.1　シュレディンガー方程式

ポテンシャルエネルギー $V(x,y,z)$ のもとで運動する 1 粒子の全エネルギー E は

$$E = \frac{P^2}{2m} + V(x,y,z) = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} + V(x,y,z)$$

である。

$$x,y,z \longrightarrow x,y,z, \quad P_x, P_y, P_z \longrightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

と変換すると、全エネルギーは

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(x,y,z)$$

と記述することができる[3]。$\mathcal{H}$ をハミルトニアンと呼ぶ。ハミルトニアンは演算子であることに注意!!

定常状態のシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

を満たす固有関数[4]は、エネルギー E を持った状態を表現する波動関数 $\Psi_E(x,y,z)$ となっている。この方程式が、時間に依存しないシュレディンガー方程式。

定常状態の波動方程式を満たす固有値は、
その系に許されるエネルギーの値=エネルギー準位を意味する。

時間を考慮に入れると、波動関数は

時間を含むシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}\Psi(x,y,z,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,y,z,t)$$

を満たす。これが時間に依存するシュレディンガー方程式。

[3] $\triangle = \nabla^2$ である。ラプラシアンと呼ぶ。
[4] 固有値と同じ言い方。

これは、

$$\Psi(x,y,z,t) = \Psi_E(x,y,z) \cdot f(t)$$

を先ほどのシュレディンガー方程式に代入して整理すると

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(t) = Ef(t)$$

よって

$$f(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

すなわち、

$$\Psi(x,y,z,t) = \Psi_E(x,y,z) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

とできる。一旦時間を含むとこのように記述できることが分かれば OK なので、以下は省略する。
さて、ここで先ほどの電子の波動関数がシュレディンガー方程式を満たしていることを確認しよう。$V = 0$ より、

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

この解は

$\Psi(x) = Ae^{\frac{\pm i\sqrt{2mE}}{\hbar}x} = Ae^{\pm i\frac{P}{\hbar}x}$であるから、

$$\Psi(x,t) = Ae^{\pm i\left(\frac{P}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t\right)}$$

[5]

1.1.1 固有関数と固有値

一般に

$$\hat{A}\Psi = \alpha\Psi$$

を満たす波動関数 Ψ を演算子 $\hat{A}$ に対する固有関数、α を固有値という。
また、同じ固有値 α に属する固有関数 Ψ_1, Ψ_2 があり、一方が他方の定数倍でないならば、この 固有値α は『縮退』しているといい、同じ固有値に属する互いに独立な固有関数の数を『縮重度』という。
さきほどの例では運動量 (これが固有値)P は演算子 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ に対応し、それが固有関数 $Ae^{i\frac{P}{\hbar}x}$ に対応する (実際に計算してみよう)。

[5] $\pm$ は波の進む方向の任意性による。

さて、今までのことを別の見方で考えてみよう。自由粒子が満たす上の式

$$\Psi(x) = Ae^{i\frac{P}{\hbar}x}$$

は、当然のことながら

$$-i\hbar\frac{d}{dx}\Psi(x) = P\Psi(x)$$

の解となっている。P を E=$\frac{P^2}{2m}$ に書き直すことを意識して式変形すると、

$$\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\Psi(x) = -\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = P^2\Psi(x)$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = \frac{P^2}{2m}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

の解が、この自由粒子の満たす状態であると考えることができる。
さて、(ここからが重要!!) 一般に量

$$A(x, P) = A_0$$

という状態を満たす波動関数は

$$\hat{A}\left(x, -i\hbar\frac{d}{dx}\right)\Psi(x) = A_0\Psi(x)$$

であるから[6](P は書き換えた)、A という状態をエネルギー E とすると、

$$E(x, P) = \frac{P^2}{2m} + V(x)$$

である ($V(x)$ をつけたのはポテンシャルエネルギー)。
すなわち、(P に対応する演算子が $-i\hbar\frac{d}{dx}$ なので)

$$\hat{E} = \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\Psi(x) = E_0\Psi(x)$$

(ここまでが肝要)
三次元に拡張すれば

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(x, y, z)$$

である。

[6] 演算子にはハットをつけて表すことが多い。実際、$\mathcal{H} = \hat{H}$ と書く場合もある。

1.1.2 波動関数の直交性

$E_\alpha \neq E_\beta$ とする。つまり、ふたつの状態 α, β は独立である。
$E = E_\alpha$ の状態では

$$\mathcal{H} = \Psi_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha \Psi_\alpha(\mathbf{r})$$

$E = E_\beta$ の状態では

$$\mathcal{H} = \Psi_\beta(\mathbf{r}) = E_\beta \Psi_\beta(\mathbf{r})$$

であるが (α, β は固有値になっているのは上に述べたけど)、演算子がエルミート[7]であれば、以下の関係を満たす。

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} \Psi_\alpha^* \Psi_\beta dx dy dz = 0$$

これを、波動関数 Ψ_α, Ψ_β が直交すると呼ぶ[8]。

1.1.3 関数空間とベクトル空間

さて、ベクトル空間 (大きさ 1, 直交ベクトルで空間を表現するとか...) に対応するような、関数空間を考えてみよう。

$$\Psi_{E_1}(\mathbf{r}), \Psi_{E_2}(\mathbf{r}), \Psi_{E_3}(\mathbf{r}), \cdots$$

を考えると、関数の大きさ

$$|\Psi_{E_i}(\mathbf{r})| = \int \Psi E_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$$

内積

$$\int \Psi E_i(\mathbf{r}) \Psi E_{i'}(\mathbf{r}) = 0, \quad (i \neq i')$$

と表せる。すなわち、

$$\Psi_{E_1}(\mathbf{r}), \Psi_{E_2}(\mathbf{r}), \Psi_{E_3}(\mathbf{r}), \cdots$$

は完全直交基底 (直交完備性をもつ) であり、全ての波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}) = a\Psi_{E_1}(\mathbf{r}) + b\Psi_{E_2}(\mathbf{r}) + c\Psi_{E_3}(\mathbf{r}) + \cdots$$

と表せる。

$$\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 = a^2 + b^2 + c^2 + \cdots = 1$$

現実には、$\Psi(\mathbf{r})$ は特定のエネルギーをもった状態ではない (特定の物理量 A の固有関数ではない) ので、エネルギーは平均値 (期待値) でしか表現できない。

---

[7] 線形代数でやる
[8] 数学的にはベクトルの直交に対応する。

1.1.4　物理量の期待値

エネルギーの平均値

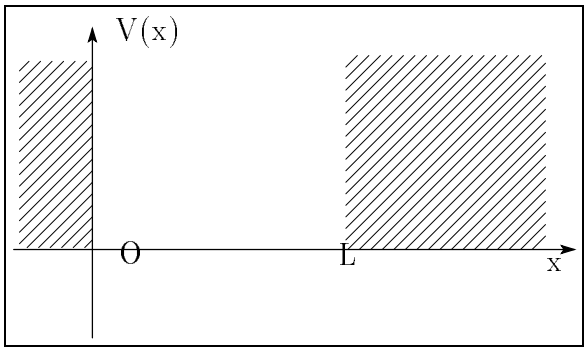
$$\langle E\rangle = \int \Psi(\mathbf{r})\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

である。
一般には物理量 A の平均値は

$$\langle A\rangle = \iiint_{-\infty}^{\infty} \Psi^* A\Psi dxdydz$$

で与えられる。

1.1.5　井戸型ポテンシャルの問題



図のように長さ L の一次元箱に閉じこめられた (その外ではポテンシャルが実質無限大) 粒子の状態を考える。粒子質量を m とすると、ハミルトニアンは次のように記述することができる。

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

$$\begin{aligned} &V(x) = 0 \quad (\text{自由}) \quad 0 \le x \le L \\ &V(x) = \infty \qquad\qquad\quad 0 < x, x > L \end{aligned}$$

これを解くと、
まず当然のことながら $x < 0, x > L$ のとき

$$\Psi(x) = 0$$

である。
$0 \le x \le L$ の場合には、自由粒子の波動関数にほかならないので

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$\Leftrightarrow \Psi(x) = Ae^{\pm\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}ix}$$

となる。ここで $\pm$ をつけたのは、正方向と負方向があるからである。
解はその線形結合で

$$\Psi(x) = \alpha e^{\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}ix} + \beta e^{-\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}ix}$$

と表せる。[9]
ここで、波動関数は連続である必要がある。なぜならば、シュレディンガー方程式は二階微分を考えるので、当然一階導関数が存在しなければならないからである。井戸型ポテンシャルのような不連続な関数の場合にも、波動関数の一階導関数が連続であるという条件がつく。この条件から

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0$$

$$\Psi(0) = \alpha + \beta = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = -\beta$$

$$\Psi(x) = 2\alpha i \sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x$$

$$\Psi(L) = 2\alpha i \sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}L = 0$$

よって

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}L = n\pi \quad n \in \mathbf{N}$$

すなわち、

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \quad n = 1, 2, 3, 4, \cdots$$

これを「量子化」という。
よって、

$$\Psi(x) = 2\alpha i \sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x = 2\alpha i sin\frac{n\pi}{L}x$$

α は、

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 = 1$$

から、

$$\int_0^L 4\alpha^2 \sin^2\frac{n\pi}{L}x = 0$$

---

[9] $\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\kappa^2\phi$ 型の微分方程式は、

$$\phi(x) = \alpha \cdot e^{i\kappa x} + \beta \cdot e^{-i\kappa x}$$

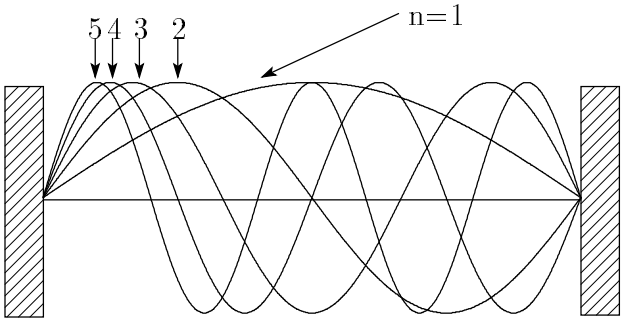
という一般解をもつ。

より

$$\alpha^2 = \frac{1}{2L}$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x, \quad \text{ただし } E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \quad n = 1, 2, 3, 4, \cdots$$

[10]これをグラフにかいてみると、次のようになる。



このように、限られた定在波になる。定在波の存在条件は

$$n\left(\frac{\lambda}{2}\right) = L$$

となるもののみ。
さて、式をみて分かるように、
定在波の節の数が多いほど、エネルギーが高くなっていることが分かる[11] 。また、
L が小さいほど (小さいところに閉じ込められたほど) エネルギーが (の状態の) 高くなっており、
m が小さいほどエネルギー (の状態の) が高くなることもわかる。

1.1.6　調和振動子の問題 (電子の世界では?)

上の問題との類推からすれば、振幅と質量を小さくすれば、量子力学的効果が現れるはず。

$$E = \frac{1}{2}mV^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ として

$$= \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

[10] ここら辺がよく試験の計算問題で出るらしい
[11] これはあとで重要らしい。

以上は古典論から明らかである。これを書き換えて、

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$\mathcal{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$ を解くと (数式は結構複雑らしい)、これを満たす E_n は、

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

というエネルギーのもののみ[12]。このときの波動関数は

$$\Psi_n(x) = N_n \cdot f_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \cdot e^{-\frac{\frac{m\omega}{\hbar}x^2}{2}}$$

ただし、

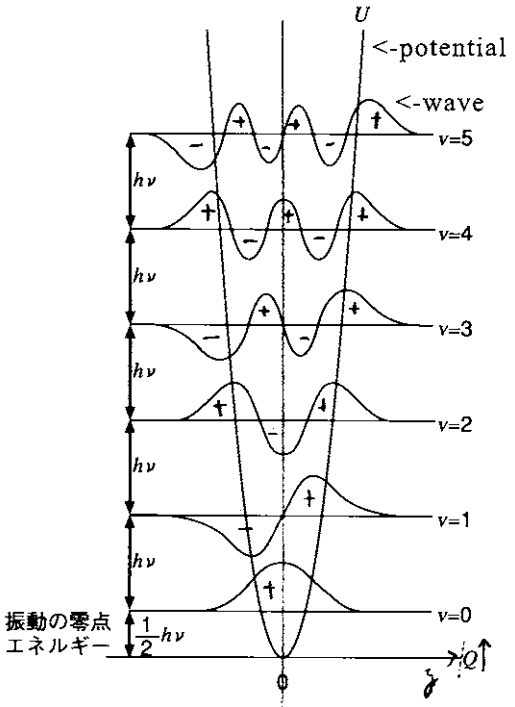
$$\begin{array}{lll} f_n(y) & n=0 & 1 \quad \text{偶関数} \\ & n=1 & 2y \quad \text{奇関数} \\ & n=2 & 4y^2 \quad \text{偶関数} \end{array}$$

N_n は定数、$f_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)$ はエルミート関数になっている (らしい)。
$f(y)$ を見ると、順々に偶奇が逆転している。ここから直交性 (足して 0) と独立性を垣間見ることができる (らしい。← 結構重要なんだって)。さて、これをグラフにかくと、

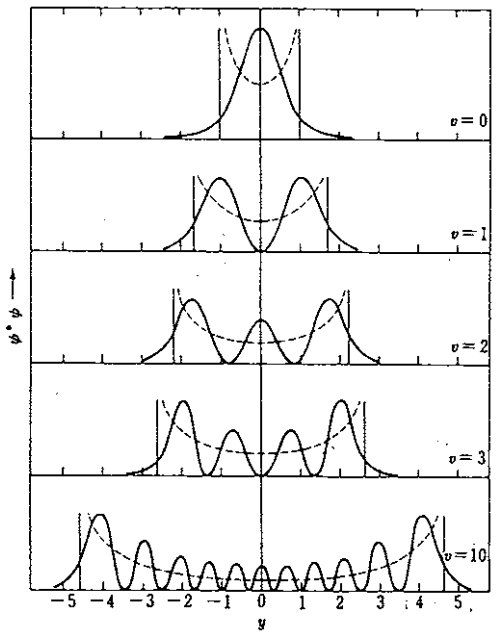
[12] 粒子を波動に戻した。量子化された間隔 $\hbar\omega$ を『振動のエネルギー量子』という。n=0 のときは

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

このエネルギーを『振動の零点エネルギー』という (これは「振動のエネルギー」の半分)。この状態での振動運動を零点運動という。



1 次元調和振動子の位置エネルギー $U = \frac{1}{2}kQ^2$ と
エネルギー準位および波動関数



調和振動子の確率密度関数のいくつか
の略図．各図の破線は，同じ物理定数と同じエネ
ルギーをもつ古典的振動子の確率密度関数である

1.2　補遺 ~ 二粒子系の運動

1.2.1　相対運動の演算子

二粒子系 (m_1, m_2) において、エネルギーを相対運動と並進運動の速度を用いて次のように表すことができるのは周知の通り。

$$E = \frac{1}{2}(m_1 + m_2){\mathbf{V_G}}^2 + \frac{1}{2}\mu\mathbf{V}^2 + U \qquad \mu = \frac{1}{\dfrac{1}{m_1} + \dfrac{1}{m_2}}$$

ここで、(二粒子系なので) 重心を中心とした座標系を用いて考えると、

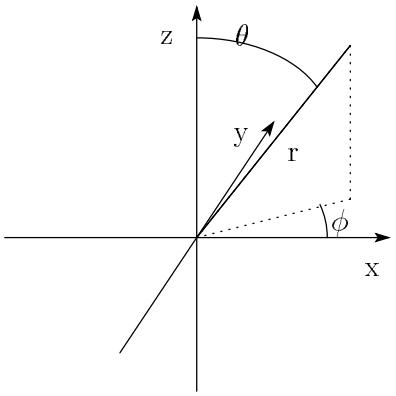
$$E = \frac{1}{2}\mu\mathbf{V}^2 + U$$

とできる。
このハミルトン演算子は、

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\triangle + U$$

とできる。

1.2.2 極座標による波動方程式



二粒子系の相対運動 (前式) の $\triangle$ は次のように表すことができる。

$$\begin{cases} \triangle = \dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2\dfrac{\partial}{\partial r}\right) + \dfrac{1}{r^2}\Lambda \\ \Lambda(\theta) = \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}\right) + \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\phi^2} \qquad Legendrian(\text{ルジャンドル演算子}) \end{cases}$$

これらを用いて相対運動のハミルトン演算子は次のように書き直すことができる。

$$\boxed{\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \Lambda\right) + U}$$

1.2.3 二原子分子の分子回転

前の式を二原子分子の分子回転に適用してみよう。
分子間の重心を軸に回転するとする。結合原子間距離を r、外力が作用しないとする。このとき、ハミルトン演算子は

$$\begin{cases} \mathcal{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2I}\Lambda \\ I = \mu r^2 \quad (\text{慣性モーメント}) \\ \Lambda(\theta) = \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}\right) + \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\phi^2} \qquad Legendrian(\text{ルジャンドル演算子}) \end{cases}$$

これは、質量 μ の粒子が原点から r の長さの軸で固定されている場合と考えることもできる。
さて、$\mathcal{H}\phi = E\phi$ を解くと、次のような エネルギー順位 を得られる。

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) \qquad (J = 0, 1, 2, 3, \cdots)$$

この J は『回転の量子数』という。

$$*\,(\text{回転スペクトル}) = \Delta E = E_{J+1} - E_J = (J+1)\frac{\hbar^2}{I} = 2(J+1)hB \qquad B = \frac{h}{8\pi^2\mu r^2}$$ [13]

B は回転定数という。

[13] 振動スペクトルは、前に書いた項で E の差をとるだけ。$\hbar\omega = h\nu$ と書き換えれば、ν が振動スペクトルの振動数。

1.2.4　補遺:交換関係とハイゼンベルクの不確定性原理

ある状態について、二つの物理量 F と G(位置と運動量、とか) がともに決まった測定値を与えるかどうかは、それらに対応する演算子 $\hat{F}, \hat{G}$ の性質によって決まるわけだが、
一般に演算子 $\hat{F}$ と $\hat{G}$ に共通な固有関数の集合 $\{\phi_i\}$ が存在するとき、次の式が成り立つ。

$$\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}$$

また、逆にこの関係が成り立てば一般に演算子 $\hat{F}$ と $\hat{G}$ に共通な固有関数の集合 $\{\phi_i\}$ が存在する。このとき $\hat{F}$ と $\hat{G}$ は可換である。
ここで、演算子 $\hat{F}$ と $\hat{G}$ が可換であるとすると、

$$\begin{cases} \hat{F}\Psi = f\Psi \\ \hat{G}\Psi = g\Psi \end{cases}$$

が同時に成り立つわけだが、このとき状態 Ψ がただひとつの固有関数 ϕ_1 を含む (純粋状態) になるため、結果として得られる測定値 f は変動しない。
逆にいえば、物理量の二つの測定値が確定値を持つ場合、それらに対応する演算子の可換性が保障されるということだ。
$F = x$ (位置座標)、$G = p_x$ (x 方向の運動量) として考えよう。
$\hat{x} = x,\ \hat{p_x} = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ であるから、任意の $\phi(x)$ について、

$$\begin{cases} \hat{x}\hat{p_x}\phi = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\phi = -i\hbar x\frac{\partial\phi}{\partial x} \\ \hat{p_x}\hat{x}\phi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\phi) = -i\hbar\phi - i\hbar x\frac{\partial\phi}{\partial x} \end{cases}$$

$$\therefore (\hat{x}\hat{p_x} - \hat{p_x}\hat{x})\phi = i\hbar\phi$$

$\phi(x)$ は x に関する任意の関数であるから、

$$\hat{x}\hat{p_x} - \hat{p_x}\hat{x} = i\hbar$$

$\therefore\ \hat{x}, \hat{p_x}$ は交換不可能。
3 次元に拡張しても同じことである。よって、位置と座標の測定値は同時に確定しない。
このとき、その任意性に関して、ハイゼンベルクの不確定性原理が成り立つ。

ハイゼンベルクの不確定性原理

Δq を位置の測定値の不確定さ、Δp を運動量の測定値の不確定さとするとき、

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$$

が成り立つ。
また、ΔE をエネルギーの測定値の不確定さ、Δt を時間の測定値の不確定さとするとき、

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar$$

が成り立つ。

第2章　原子の電子状態

2.1　水素原子の電子状態

原子核のまわりに電子が運動していることから、

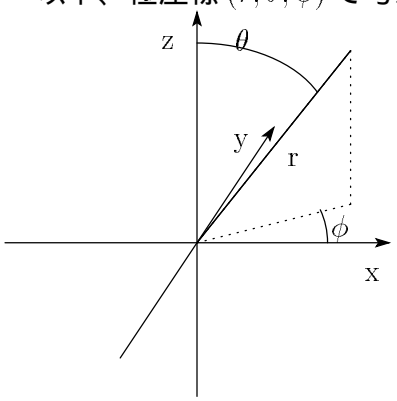
$$E = \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \left(\quad \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \text{をクーロンポテンシャルという} \right)$$

$$\therefore \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \triangle - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

いきなり解くと混乱するので、最初に解を示す。$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0 h^2}\frac{1}{n^2}$ [1]
これはボーアの量子化条件から求めることもできる。が、回転 (角運動量・量子化) だけから求めるのは問題がある。外・内方向での 伸縮運動のエネルギー も考えなければならない。

2.1.1　固有状態を求める手順

以下、極座標 (r, θ, ϕ) で考える。



[1] $\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$ をリュードベリ定数という。(13.6eV)
ちなみにここら辺の式の m は、量子力学的には $\mu = \frac{1}{\frac{1}{M_{\text{原子核}}} + \frac{1}{m_e}}$ でおくのが正しい。この式で $(M_{\text{原子核}} \gg m_e$ より$) M \longrightarrow \infty$ と近似した場合がボーアの場合と共通の式となる。
* ちなみに、このことから量子力学ではリュードベリ定数を R_∞ と表記することが多い。

1. 極座標への変換と変数分離
   $x = r\sin\theta\cos\phi, y = r\sin\theta, z = r\cos\theta$ であるから、

$$\begin{aligned}(\text{波動関数の式}) &= -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right)\psi(r,\theta,\phi) \\ &= \left(\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + 2mr^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)\right)\psi(r,\theta,\phi)\end{aligned}$$

   これで、上の式の演算子は θ のみに作用し、下の式の演算子は r のみに作用している。
   ここで、$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$ と変数分離すると、上の式より、

$$-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right)Y(\theta,\phi) = \alpha Y(\theta,\phi) \tag{2.1}$$

$$\left(\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + 2mr^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)\right)R(r) = \alpha R(r) \tag{2.2}$$

   と変数分離することができる。α の実体は角運動量の二乗に対応する演算子なのだが、これは次で述べる。

2. 軌道角運動量の導入
   角運動量の定義は (古典的にも)$\mathbf{L} = \mathbf{r}\times\mathbf{P}$ である[2]。このとき、
   $|\hat{\mathbf{L}}|^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ とすると、

$$|\hat{\mathbf{L}}|^2 Y(\theta,\phi) = \alpha Y(\theta,\phi)$$

   となる ((2.1) を解いた)。この α はさっきの定数 (つまり $\sqrt{\alpha} =$ (角運動量))。ここで、実は角運動量は量子化されていて (理由は後述の補遺を参照のこと)、

$$\alpha = l(l+1)\hbar^2 \quad l = 0, 1, 2, 3, \cdots$$

   となる。

3. 動径方向の波動関数と全エネルギーを求める
   これを (2.2) に代入して変形すると、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{L^2 l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right)R(r) = ER(r)$$

   となる。
   ここで、物理的には $-\dfrac{\hbar^2}{2mr^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2\dfrac{\partial}{\partial r}\right)$ は r 方向の運動 E,

[2] 量子力学では、古典力学での角運動量と区別するために角運動量を「軌道角運動量」と記述する。

$-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ はクーロンポテンシャル、
$\dfrac{L^2 l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$ は回転エネルギーを表している。

R を表す関数は、後述する。

< エネルギーと量子数 >
このとき、l の値によって次のように E の値が定まる。

	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$\cdots$	$\cdots$
$l=0$	E_1	E_2	E_3	$\cdots$	$\cdots$
$l=1$	$\surd$	E_2	E_3	$\cdots$	$\cdots$
$l=2$	$\surd$	$\surd$	E_3	$\cdots$	$\cdots$
$l=3$	$\surd$	$\surd$	$\surd$	E_4	$\cdots$

ここで、$\surd$ は、l が大きくなると回転エネルギーが大きくなるため、低いエネルギー状態が解としてとれなくなることを意味している。

< 補遺 ~ 軌道角運動量と球面調和関数 >
上に出てきた $\mathbf{L}$ と、それにつく条件から球面調和関数 $(Y_{l,m})$ を求めることができる。
また、L に対応する演算子 $(|\hat{\mathbf{L}}^2|)$ はルジャンドル演算子 Λ と相関性があることから、二粒子系での回転運動の記述 (ルジャンドル演算子でかけたね) に球面調和関数を適用することができる。
$\mathbf{L}$ には量子化条件がつく。

$$\because \begin{cases} mv\cdot 2\pi r = nh(\text{ボーアの量子化条件}) \\ |\mathbf{L}| = mvr \end{cases}$$
$$\Leftrightarrow |\mathbf{L}| = n\hbar$$

さて、演算子 $(\hat{\mathbf{L}})$ の実体はどうなっているのだろうか。これは、ハミルトニアンを求めるときに使った式から (極座標で) 次のように求められる。

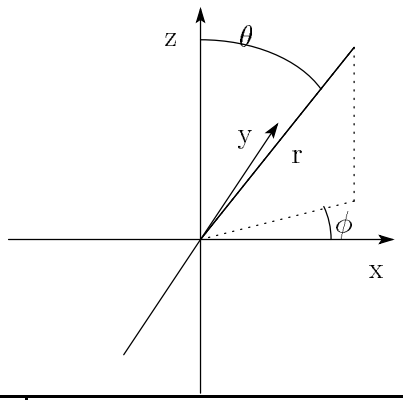
$$(\hat{\mathbf{L}}) = \begin{pmatrix} \hat{L_x} \\ \hat{L_y} \\ \hat{L_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\hbar\left(-\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ -i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \end{pmatrix}$$

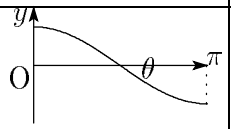
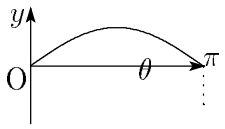
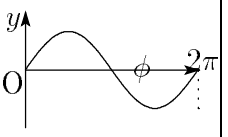
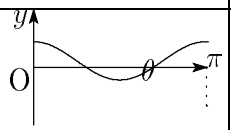
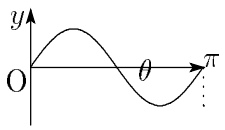
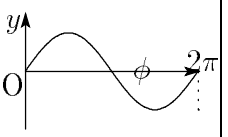
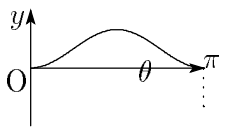
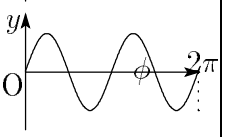
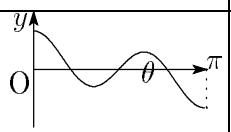
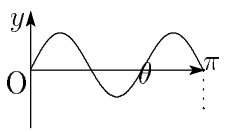
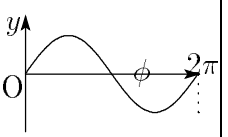
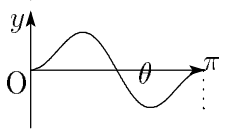
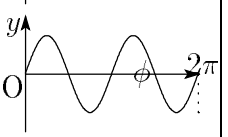
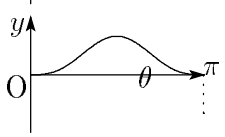
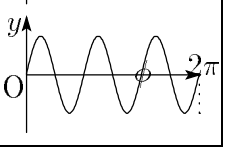
$$\therefore |\hat{\mathbf{L}}^2| = -\hbar^2\cdot\Lambda$$

$$\therefore |\hat{\mathbf{L}}^2|Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m} \Leftrightarrow \Lambda Y_{l,m} = -l(l+1)Y_{l,m}$$

さて、この球面調和関数は (天下りだけど...) 次のようになることが知られている。

球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$



l	$Y_{l,m}$	θ による変化	ϕ による変化
0	$Y_{0,0}=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$	const.	const.
1	$Y_{1,0}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta$		const.
	$Y_{1,\pm1}=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}$		
2	$Y_{2,0}=\sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$		const.
	$Y_{2,\pm1}=\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$		
	$Y_{2,\pm2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm i\cdot2\phi}$		
3	$Y_{3,0}=\sqrt{\dfrac{7}{16\pi}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$		const.
	$Y_{3,\pm1}=\sqrt{\dfrac{21}{64\pi}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta e^{\pm i\phi}$		
	$Y_{3,\pm2}=\sqrt{\dfrac{105}{32\pi}}\cos\theta\sin^2\theta e^{\pm i\cdot2\phi}$		
	$Y_{3,\pm3}=\sqrt{\dfrac{35}{64\pi}}\sin^3\theta e^{\pm i\cdot3\phi}$		

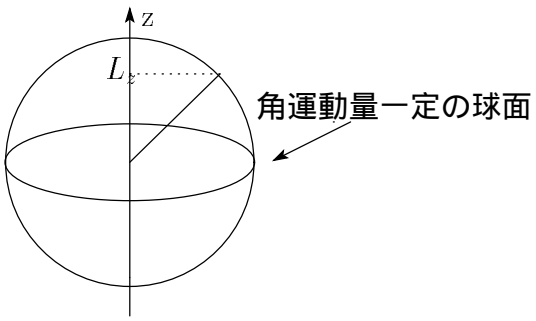
< 量子数 l,m の関係 >

$$n, l, m \text{ の名称} \begin{cases} n & \cdots \text{主量子数} \\ l & \cdots \text{方位量子数} \\ m & \cdots \text{磁気量子数} \end{cases}$$

一覧表を見れば分かるように l が増えると、それに対応する m のとりうる範囲も増えていく。どのような関係があるのだろうか。
z 成分だけに注目すると、

$$\hat{L_z} Y_{l,m} = m\hbar Y_{l,m}$$

が成り立つ。
すなわち、角運動量 (量子化されている) の z 成分がとりうる値の個数に m が対応するのである。



ここで、

$$|\hat{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

より、l=k のとき

$$-\sqrt{k(k+1)}\hbar < L_z < \sqrt{k(k+1)}\hbar \Longrightarrow L_z = -k\hbar \cdots, 0, \cdots, k\hbar$$

となり ($\because (k(k+1) \neq (\text{平方数}))$)、これに対応する m の個数は $\boxed{2l+1}$ 個となる。

< 補遺 : exp 関数を使わない表し方 >
先ほどは例えば $Y_{1\pm1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi}$ のように、
θ 方向に関しては sin 関数、ϕ 方向に関しては exp 関数で表現したが、
先ほど求めた、「ひとつの l に対応する球面調和関数」の 線形結合 を使っても (微分方程式の解だから) 球面調和関数となることを利用すれば、exp 関数も sin 関数に書き直すことができる。
例えば、

$l = 1$ のとき

$$\begin{cases} Y_{1,0} = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta \\ Y_{1,+1} = \sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{+i\phi} \\ Y_{1,-1} = \sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\phi} \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta & = Y_{1,0} \\ \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi & = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,-1} - Y_{1,1}) \\ \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi & = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,-1} + Y_{1,1}) \end{cases}$$

$l = 2$ のとき

$$\begin{cases} Y_{2,0} = \sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{2,+1} = \sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{+i\phi} \\ Y_{2,-1} = \sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi} \\ Y_{2,+2} = \sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{+i\cdot 2\phi} \\ Y_{2,-2} = \sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{-i\cdot 2\phi} \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} \sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) & = Y_{2,0} \\ \sqrt{\dfrac{15}{4\pi}}\cos\theta\sin\theta\cos\phi & = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,-1} - Y_{2,+1}) \\ \sqrt{\dfrac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi & = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,-1} + Y_{2,+1}) \\ \sqrt{\dfrac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi & = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,-2} - Y_{2,+2}) \\ \sqrt{\dfrac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin 2\phi & = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,-2} + Y_{2,+2}) \end{cases}$$

2.1.2　波動関数の観察

次の 3 段階で求める。

- 動径部分の電子存在確率密度
- 角度依存性 (大まかなかたち)
- それらを掛け合わせて得られる波動関数そのもの $\longrightarrow$ 三次元確率密度関数 (ぼわーんとしたもの)

1. 動径部分の電子存在確率密度
   さて、$R(r)$ (ちょっと前に求めたよね) を眺めてみよう。

   $$\psi_{n,l} = R_{n,l}(r) \cdot Y_l(\theta, \phi)$$

   と求まっていた[3]。解のうち、動径部分の関数 $R(r)$ は次のようになる。いろいろな変数が出て

[3] 添え字から分かるが、$R_{n,l}$ は角運動量 l と全エネルギーの n, Y_l は角運動量 l によって定まる。

くるけど r が変数であることに注意。

$$\begin{cases} \rho = \dfrac{2r}{na_0} \\ a_0 = \dfrac{\varepsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2} \\ R_{n,l}(\rho) = -\sqrt{\dfrac{4(n-l-1)!}{n^4((n+l)!)^3}} \left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \end{cases}$$

ただし、$\begin{cases} L_\alpha^\beta(\rho) = \dfrac{d^\beta}{d\rho^\beta} L_\alpha(\rho) \quad (\beta = 0, 1, 2, \cdots, \beta \leq \alpha) \\ L_\alpha(\rho) = e^\rho \dfrac{d^\alpha}{d\rho^\alpha}(\rho^\alpha e^{-\rho}) \quad (\alpha = 0, 1, 2, \cdots) \end{cases}$ $(Laguerre$ 陪多項式$)$

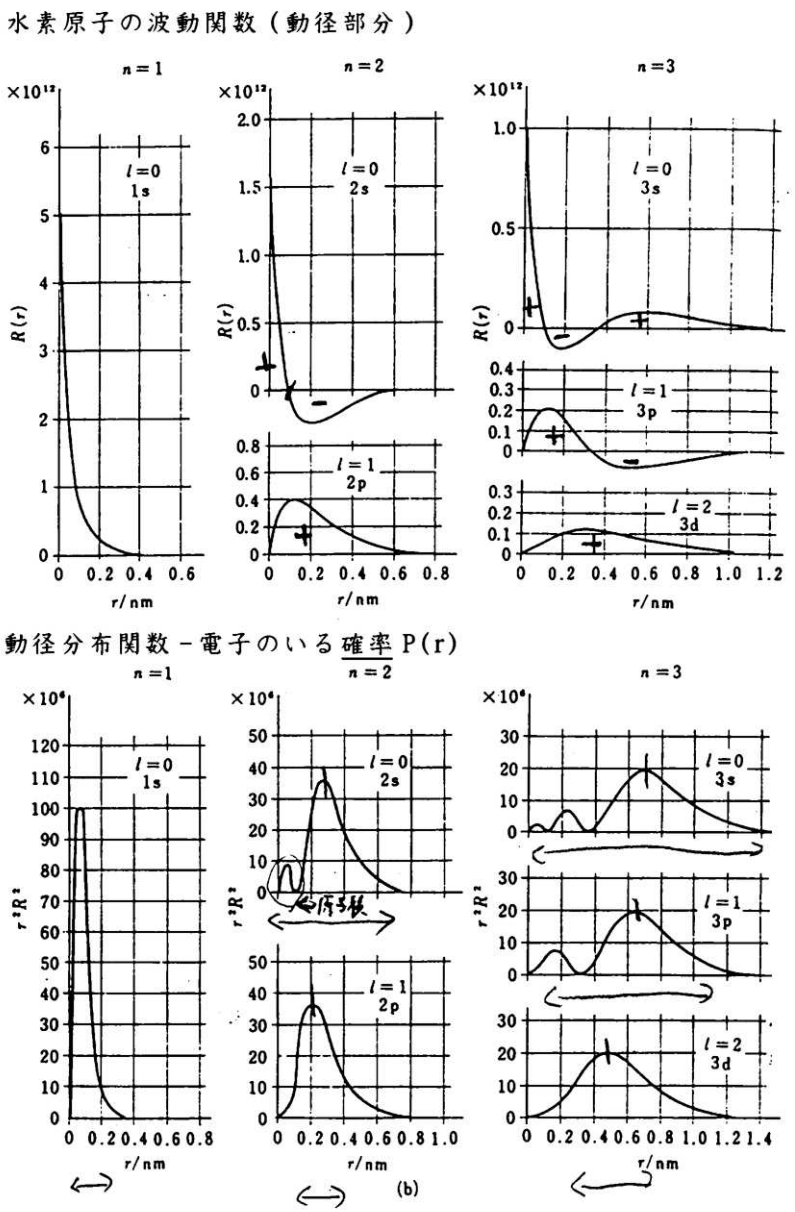
上の式[4] で、μ は m としてもよい (量子力学的には m_e を考慮に入れた μ の方が正しい)。この場合 a_0 はボーア半径となる。n はエネルギー準位を決める量子数 (主量子数)。$R_{n,l}$ のグラフは次のようになる。

[4] ちなみに、原子番号 Z の水素様原子の場合は

$$\begin{cases} \rho = \frac{2Zr}{na_0} \\ a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2} \\ R_{n,l}(\rho) = -\sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4((n+l)!)^3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \end{cases}$$

となる。←Z が加わった。

動径部分の電子波動関数



これを見ると、

- 特定の距離のところで電子の存在確率が 0 になる球面 (すなわち節) が $\boxed{n-l-1}$ 個ある。
  ∴ 同じ n では l が増えるに従って節の数は s 軌道 $>$ p 軌道 $>$ d 軌道 $>\cdots$ の順 (上のグラフ)。

- 同じ n では s 軌道 $>$ p 軌道 $>$ d 軌道 $>\cdots$ の順でグラフの広がり (動径方向の分布) が少ない。(下のグラフ)[5]

[5] r 方向に広がる ⇔ 原子の中心方向へも、原子から外側へも広がる　に注

これらは、s 軌道 $>$ p 軌道 $>$ d 軌道 $>\cdots$ となるほど回転方向の運動により多くのエネルギーが分配されていることを示している。

- n が大きくなるほど節が多くなり、広がりが大きくなる。ま、エネルギーが大きくなるんだから当たり前だよね。

- $l=0$ のとき (s 軌道) 以外では、原子核のところに電子が存在することはない。

ということが分かる (ここ結構重要)。

意。あとで化学結合を学ぶにあたって必要になってくる考え方である。

角運動量と電子軌道

電子殻	主量子数 n	方位量子数 l					
		0	1	2	3	4	5
		s	p	d	f	g	h
K	1	1s					
L	2	2s	2p				
M	3	3s	3p	3d			
N	4	4s	4p	4d	4f		
O	5	5s	5p	5d	5f	5g	
P	6	6s	6p	6d	6f	6g	6h

同じエネルギー (n) について複数の状態があるわけだが、これを量子力学では縮退 (縮重) しているという。ちなみに、上表では右下に行くほどエネルギーは高くなる。

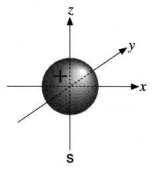
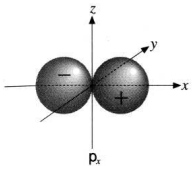
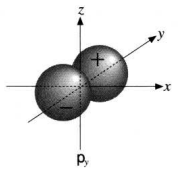
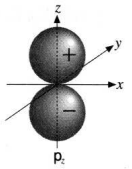
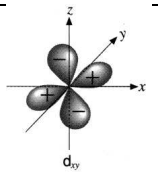
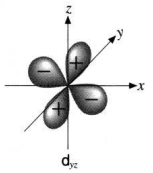
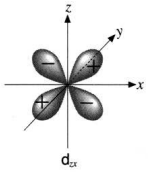
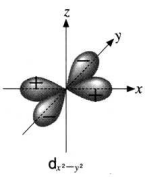
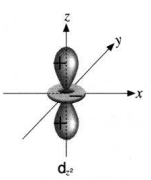
さらに、
p 軌道については回転方向によって **3** 種類、
d 軌道については **5** 種類、
f 軌道については **7** 種類、
の状態が存在する。これは m について考えれば明らかなことである。n と l が定まったとき、m の数は (球面調和関数との相関から) $\boxed{2l+1}$ 個あるからだ。
また、ひとつの n について l が n 通り存在することから、
主量子数 n(K 殻から数えて n 番目の殻) のときに解の波動関数がとりうる軌道の種類は

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = \frac{2 \times n(n-1)}{2} + n = n^2$$

つまり n^2 種類。

2. 角度依存性
軌道の大まかな形を表す関数 $Y_{\theta,\phi}$ は球面調和関数の定在波表現として表せることは前に述べたとおり。この具体形は x, y, z, r を用いて次のように表すことができる。

角度部分の s,p,d 関数

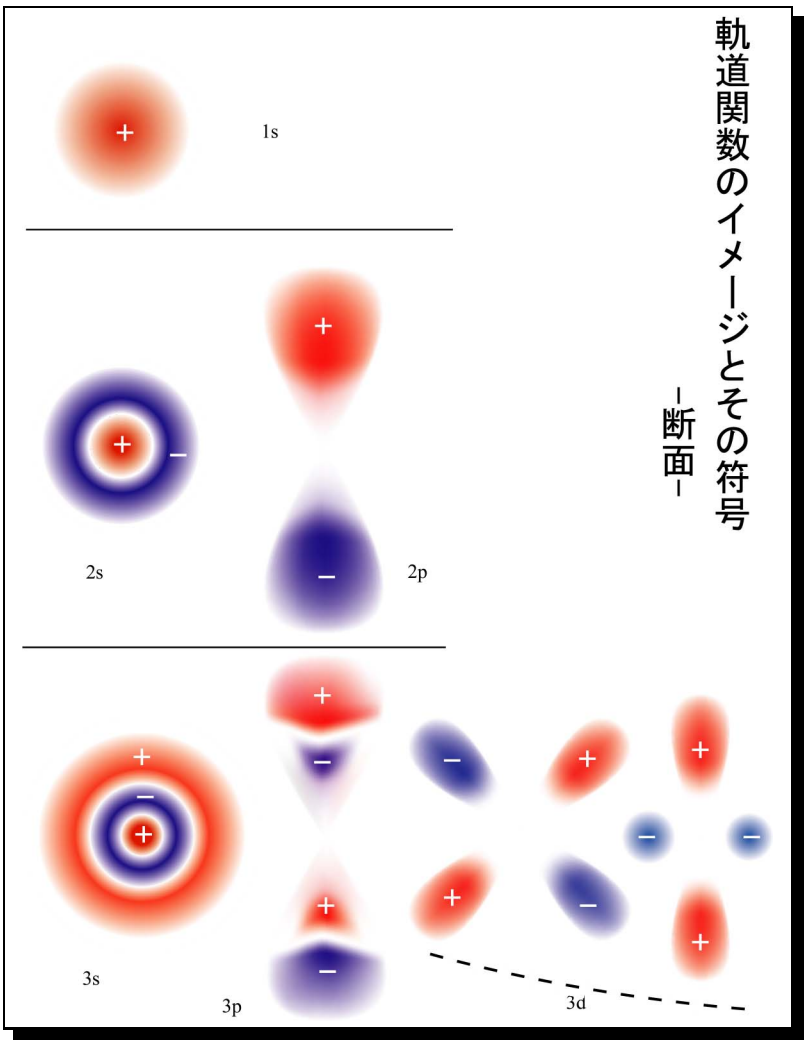
	l	m	定義式	具体形	
s	0	0	$Y_{0,0}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	
p_x	1	±1	$Y_{1,1}{}^{+}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r}$	
p_y	1	±1	$Y_{1,1}{}^{-}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y}{r}$	
p_x	1	0	$Y_{1,0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}$	
d_{xy}	2	±2	$Y_{2,2}{}^{-}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xy}{r^2}$	
d_{yz}	2	±1	$Y_{2,1}{}^{-}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{yz}{r^2}$	
d_{zx}	2	±1	$Y_{2,1}{}^{+}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{zx}{r^2}$	
$d_{x^2-y^2}$	2	±2	$Y_{2,2}{}^{+}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{1}{r^2}(x^2-y^2)$	
d_{z^2}	2	0	$Y_{2,0}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{1}{r^2}(3z^2-r^2)$	

このように、s 軌道は球、p 軌道は正負の球、d 軌道は図示したようなかたちになる。
正負の符号が入れ替わるところが節である。

3. 波動関数の実体
さて、波動関数はこれら R と Y を掛け合わせたものである。
n 一定のとき (Y に見られる節の数) + (動径方向の節の数) = const. となる。(← 確かめよ) [6]
なぜならば、
{(動径方向の関数 = 0) の解の数 + (回転方向の関数 = 0) の解の数 }
= {((動径方向) × (回転方向) = Ψ = 0) の解の数 }
イメージ的には、断面は次のようになる。

[6] d 軌道を数えるとき、計算が合わないと思うかも知れないが、回転して符号が元に戻るタイプのものを数えるときは 2 つの節を 1 ユニット で計算する (こういう場合、節が増えるときは必ず 2 つずつ増えないと符号が戻ってこないことを考えれば納得できる)。
だから 3d 軌道は 2 つの節をもつ。このようにして、

$$\begin{cases} n=1 & \text{節} = 0 \\ n=2 & \text{節} = 1 \\ n=3 & \text{節} = 2 \end{cases}$$



ここから、電子の分布密度を三次元の関数として求めると、やっと原子の周囲の電子密度が分かるようになる。

2.2 多電子原子への拡張

2.2.1 独立電子モデル

まずは、電子同士の相互作用がないと仮定する。また近似的に原子核が静止しているとする。このとき、原子核の電荷が単に Z 倍されると考えれば、エネルギー自体は Z^2 倍。

< 独立電子モデルの特徴 >

1. 多電子系の波動関数は、1 電子系の波動関数の積。
2. 多電子系のエネルギーは、1 電子系のエネルギーの和。

すると、多電子原子がいちばん低いエネルギーをとりたければ、すべての電子ができるだけ低いエネルギー状態 (すなわち s 軌道) をとらなければならないことになる。しかし、全

部の電子が s 軌道に入れるわけではない。なぜならば、実際の電子配置には、次のような規則が存在するからである。

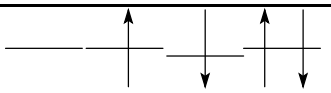
2.2.2　多電子波動関数の制約とスピン

実は電子には固有の角運動量が存在し、その結果磁気モーメントをもつ。自転の向きによって同じエネルギー状態には α スピン、β スピンのふたつの状態が存在する。

Pauli の排他律

各軌道には、α スピン及び β スピンの電子をそれぞれ 1 個収納可能であるが、同じスピンの電子を 2 個収容することはできない。

要するに、軌道に電子が入るときには次の 4 通りがある。



また、同じ軌道エネルギーの軌道が複数あるところに複数の電子を配置するときには、Hund の規則が成り立つ[7]。

Hund の規則

1. できる限り異なる軌道に入る。
2. スピンの向きはできる限り揃える。

また、複数の電子が存在することによる遮蔽効果を考える必要がある。

遮蔽効果

電磁気学でやったように、電子がある半径 r_0 にあるとすると、外側の電子から力は受けないが、内側から斥力を受ける。相変わらず原子核の引力は受けているのだが、この斥力のせいで原子核引力が弱まる。
実は、この原子核の影響の弱まりの程度は原子番号いくつ分ぐらいであるかを遮蔽定数 s で表す。すると、s は「r_0 内側に存在する電子数」と近似できる。

$$\overline{Z} = Z - s$$

を、有効核電荷という[a]。

[a] 例えばアルカリ金属で考えよう。最外殻の軌道に電子が 1 個。すなわち、内側に $Z-1$ 個。よって有効核電荷 $\overline{Z} = Z - s = Z - (Z-1) = 1$ となり、電子 1 個の場合と似た振る舞いを見せる。

また、同じ軌道内でのクーロン反発も無視できない影響がある。
遮蔽効果を考えれば、例えば次のようなことが説明できる。

[7] ここら辺は、sp^3 混成軌道とかが出てくるまでは使わないかも知れないっす。

- 原子番号が増えても軌道のエネルギーが大幅に変わることがない ($E_n = -\dfrac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2n^2}$ から導かれる差より相当小さい)。これはもちろん中の電子による斥力によるものである。

- s,p,d,f軌道にエネルギー差が存在する。これは波動関数の広がりを考えれば分かる。$s < p < d < f$ の順で、外側に広がっている。つまり、外側に広がっている方が原子核の影響を少なく受けるわけ。原子核との引き合いによるエネルギーが負であることに注意すると、
  「s 軌道に近づくに従って原子核による影響が大 $\Rightarrow$ エネルギーが低い」
  となり、主量子数が同じとき、軌道のエネルギーに関して

  $$s < p < d < f (< 0)$$

  が成り立つことが説明できるわけだ。

2.2.3 電子配置の組立原理

以上のことを踏まえて、どのように電子が軌道を満たしていくのか考えてみよう。
遮蔽効果によって、

$$\left\{ \begin{array}{ll} 3d \text{ 軌道のエネルギーは} & 4s \text{ 軌道と} \\ 4d \text{ 軌道のエネルギーは} & 5s \text{ 軌道と} \\ \left\{ \begin{array}{l} 4f \text{ 軌道} \\ 5d \text{ 軌道} \end{array} \right\} \text{は} & 6s \text{ 軌道と} \end{array} \right\} \text{ほぼ同じエネルギーをもつ。}$$

よって電子は、次の順番で軌道に入っていく。

$$1s \to 2s \to 2p \to 3s \to 3p \to \left\{ \begin{array}{l} 4s \\ 3d \end{array} \right\} \to 4p \to \left\{ \begin{array}{l} 5s \\ 4d \end{array} \right\} \to 5p \to \left\{ \begin{array}{l} 6s \\ 4f \\ 5d \end{array} \right\} \to 6p \to \left\{ \begin{array}{l} 7s \\ 5f \\ 6d \end{array} \right\}$$

軌道と周期表との関係は、図 2.1 のようになっている。
それぞれの軌道に応じて、元素は $n-$ ブロック元素と名付けられ、次のようになっている。

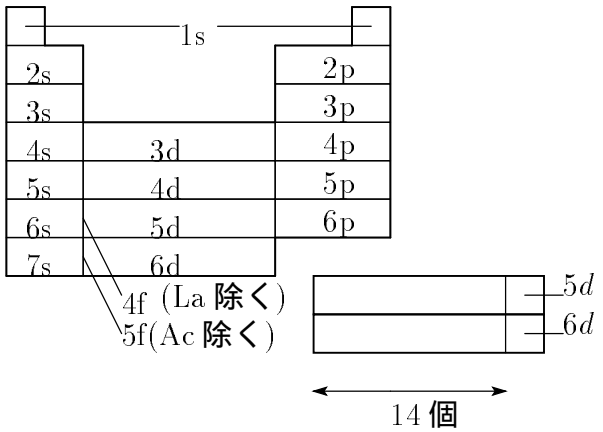
$$\text{典型元素} \left\{ \begin{array}{ll} s- \text{ブロック元素} & 1,2 \text{ 族} \\ p- \text{ブロック元素} & 13-18 \text{ 族} \\ 12 \text{ 族 } (d \text{ ブロックの一部}) & \end{array} \right.$$

[8]

$$\text{遷移元素} \left\{ \begin{array}{ll} d- \text{ブロック元素 (除 12 族)} & 3-11 \text{ 族} \\ f- \text{ブロック元素} & \text{ランタノイド・アクチノイド} \end{array} \right.$$

電子が軌道に入っていく状態を、最外殻電子のエネルギー状態、すなわち第一イオン化エネルギーを用いて考えてみよう。図 2.2 を見てみよう[9]。

[8] 12 族は典型元素であるが d-ブロックであることに注意。



※ ランタンあたりにはイレギュラーなので注意。

図 2.1: 電子軌道と周期表

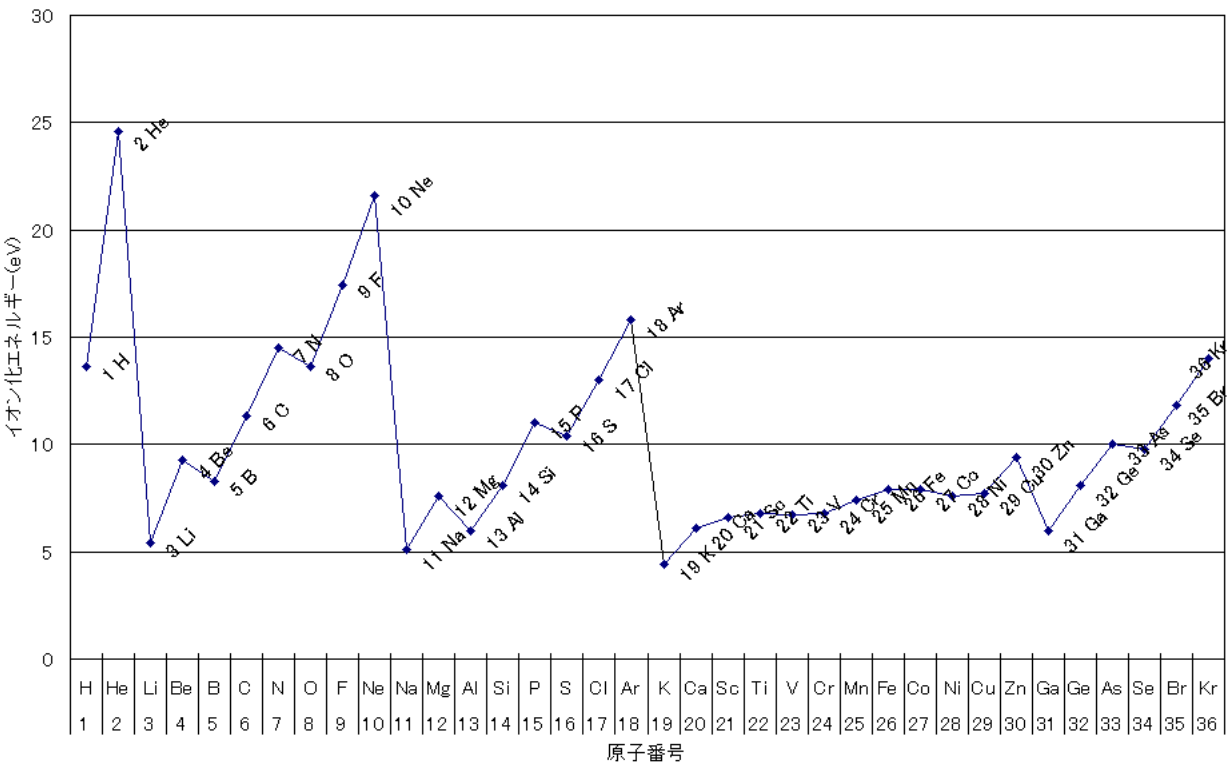


図 2.2: 第一イオン化エネルギー

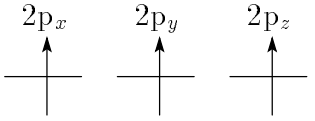
いくつか気づくことを説明してみよう。

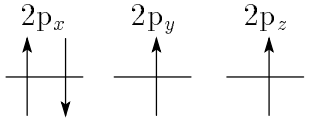
1. $\mathrm{H}\rightarrow\mathrm{He}$
   独立電子モデルで考えると、$\mathrm{H}\rightarrow\ \mathrm{He}$ のエネルギー変化は、もっと大きくなるはずである (Z^2 に比例するから)。しかし、ここでは

   - 遮蔽効果によって有効核電荷が 1.7 倍にしかなっていない
   - $1\mathrm{s}$ 軌道内での電子反発によって、He の $1\mathrm{s}$ 軌道は独立電子モデルの値よりエネルギーが上がる (=イオン化エネルギーの差が縮まる)。

   という理由でイオン化エネルギーが 2 倍弱に収まっている。以下ずっと同じ。

2. $\mathrm{Be}\rightarrow\mathrm{B}$
   ここでは逆に、イオン化エネルギーが下がっている。
   これは Be の最外殻電子が $2\mathrm{s}$ 軌道に入っており、B の最外殻電子が $2\mathrm{p}$ 軌道に入っているためである。$2\mathrm{s}$ 軌道より $2\mathrm{p}$ 軌道の方が電子が奪いやすい ($2\mathrm{p}$ 軌道の方がエネルギーが高い) ので、イオン化エネルギーも下がるのである。

3. $\mathrm{N}\rightarrow\mathrm{O}$
   ここでもイオン化エネルギーが下がっている。
   これは、N の $2\mathrm{p}$ 軌道が 

であるのに対して、
   O の $2\mathrm{p}$ 軌道が 

であるため、O で軌道内での反発によってエネルギーが上がっている (イオン化エネルギーが下がっている) ためである。

このようにして、周期表の謎をいろいろと説明できるのである。

[9] イオン化エネルギーは、原子から電子を奪うために必要なエネルギー (正) だから、これはすなわち最外殻電子が持っているエネルギー (負) の絶対値ということに注意すること。
つまり、イオン化エネルギーが小さいというのは最外殻電子のエネルギーが大きい (陽性) ことを意味する (逆だから陰性というわけではないが)。
例えば $\mathrm{OF_2}$ という分子では O が陽性、$\mathrm{XeF_6}$ というものもあり Xe が陽性になる。

第3章　分子軌道と分子の構造

3.1　水素分子イオンと水素分子

3.1.1　水素分子イオン

まず、水素の原子核ふたつ (それぞれ A,B とする) のまわりに電子がひとつ存在する、水素分子イオンのモデルを考えてみることにしよう。このとき、電子の軌道はどうなるだろうか。
波動関数 ψ は、水素分子イオンの電子の、電子波としての振る舞いを表すものなので、各陽子が別々に存在するときに陽子のまわりで電子が運動する場合の電子波、すなわち水素原子の場合の電子波の重ね合わせとして表されると考え、水素分子の ψ を水素原子の原子軌道 χ_A と χ_B の線形結合で近似できる。[1]
すなわち、分子軌道[2] は

$$\psi(r) = a\psi_{A1s}(r) + b\psi_{B1s}(r)$$

とできる (Linear Combination of Atomic Orbital)。この解は二通りになる[3] 。

[1] これは、シュレディンガー方程式

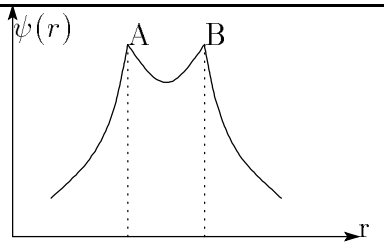
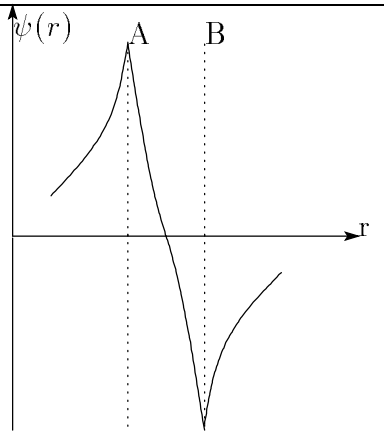
$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

に関して原子核間の距離 $R \longrightarrow \infty$ と考えた場合に相当する。この解は、あとで示す結合軌道・反結合軌道にほぼ一致することが分かっている。

[2] MO(Molecular Orbital) とかく。原子軌道は AO(Atomic Orbital)

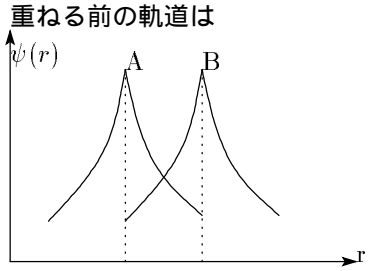
[3] もとの原子軌道の数と、できる分子軌道の数は等しい。

結合性軌道と反結合性軌道

名称	記号	a,b の符号	グラフ	節	エネルギー
結合性軌道	σ	同符号		なし	低
反結合性軌道	σ^*	異符号		あり	高

[a]

[a]結合性軌道=結合軌道, 反結合性軌道=反結合軌道。この場合は σ 結合しているので σ 軌道 (結合方向に延びる軌道)。
あとで 2p 以降の軌道について出てくるが、結合方向と垂直に延びる軌道は π 軌道。
重ねる前の軌道は



$$\begin{cases} \dfrac{a}{b} = 1: & E_{min} = \dfrac{E_{1s} - K}{1 - S} \\ \dfrac{a}{b} = -1: & E_{max} = \dfrac{E_{1s} + K}{1 + S} \end{cases}$$

ただし $S = \int \psi_{A1s}(r)\psi_{B1s}(r)dr, K = \int \psi_{A1s}(r)\mathcal{H}\psi_{B1s}(r)dr$。

このとき、結合によってエネルギーが図 3.1 のようになる。つまり、軌道間に相互作用があるときは、軌道の形とエネルギーが変化し、相互作用する前の軌道よりもより安定化した結合性軌道と、より不安定化した反結合性軌道のふたつができる。

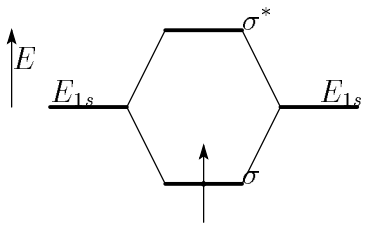


図 3.1: 水素の結合性軌道と反結合性軌道:E_{1s} と各軌道とのエネルギー差 $\sim K$

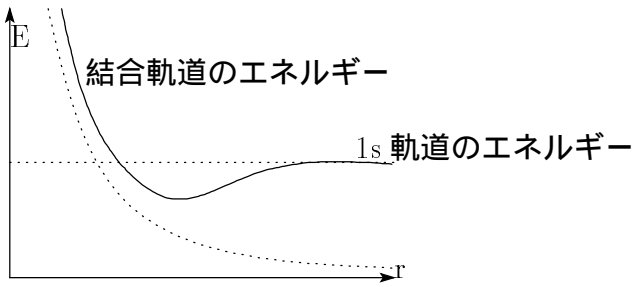


図 3.2: 結合軌道のエネルギー (水素)

すなわち、(水素の場合は) 電子が入る軌道のエネルギーを下げることができる[4]。
電子系のエネルギーと原子核の反発に由来するエネルギーを考え合わせると、結合軌道のエネルギーを表すことができる (図 3.2)。電子は、グラフでエネルギーが一番低くなっているところに安定する。すなわち電子を共有した結合[5]によって、エネルギーの利得 ($\rightarrow$ 結合力になる) が生じた。

< ここまでの要点 >

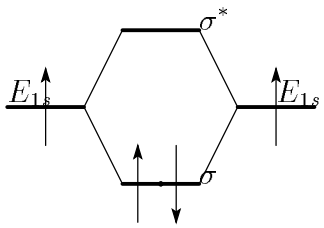
1. 電子波の干渉によって電子分布が決まり、それによって結合力[6]が生じる。
2. 1 個の電子を共有するだけでも結合ができる。

3.1.2 等核二原子分子

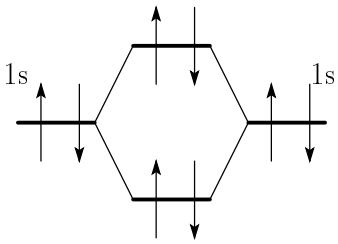
2s まで

- H_2
  図のようになる。

[4] 当然、通常ならば電子は結合性軌道の方から先に入るわけ。
[5] 水素分子イオンの場合、この結合は 1 電子結合と呼ばれる。
[6] 場合によっては反結合力になることもある。

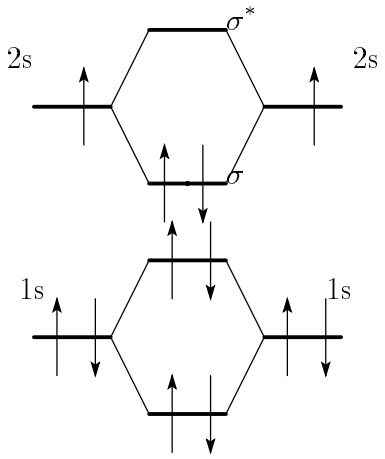


- He_2
  図のようになる。



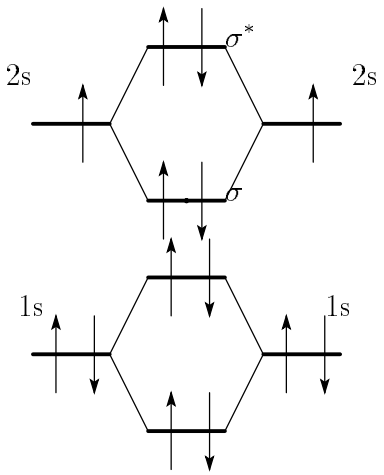
  このとき、σ 軌道で稼いだエネルギーが σ^* 軌道でうち消されてしまうので、分子になることによるエネルギー利得がない。だから単原子。

- Li_2
  図のようになる。



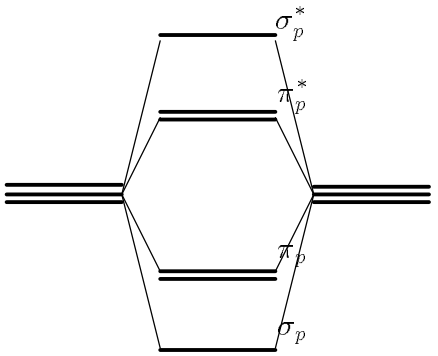
  図に書かなかったが、2s 軌道における結合・反結合軌道のエネルギー格差の方が 1s 軌道におけるそれよりも大きい。これは、2s 軌道の方が重なりが大きいからである。

- Be_2
  図のようになる。



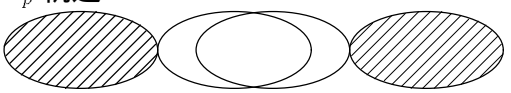
2p 軌道登場以降

以降では、p 軌道の重なりを考えなければならない。結合は次のようになる。



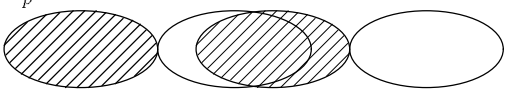
それぞれの軌道について説明しよう。

1. σ_p 軌道



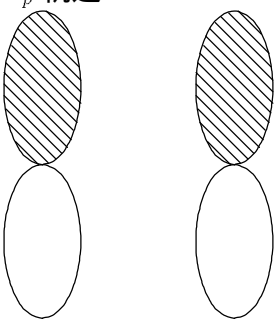
これは軌道の重なりが大きいので、エネルギーの利得 (結合軌道と反結合軌道の開きに対応) は大きい[7]。

2. σ_p^* 軌道



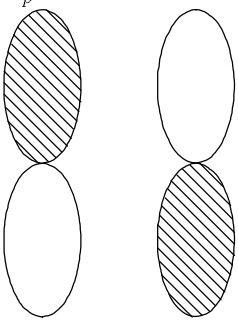
[7]斜線は波動関数の符号に対応している。

3. π_p 軌道



結合の方向と垂直な π 軌道は 2 つあるので、この結合軌道も二通り。

4. π_p^* 軌道



さて、では順番に電子が入っていく様子を見てみよう。
の前に!!
周期表の左側 $(\mathrm{B}\sim\mathrm{CorN})$ の原子では、s 軌道と p 軌道の相互作用のせいで σ 結合のエネルギーが変わる ($2\mathrm{s}$ 軌道と $2\mathrm{p}$ 軌道のエネルギーが近い[8])。
σ_s^*, σ_s 軌道はエネルギーが下がり、σ_p^*, σ_p はエネルギーが上がる。
中でも σ_p 軌道は、π_p 軌道のエネルギーを越えてしまう。
これに注意して図 3.3 を見てみる。
 すると、次のようなことが分かる。

1. B_2,O_2 は磁性を持つ (平行なスピンを持つ電子の存在)。

2. $B_2 \longrightarrow N_2$, $Ne_2 \longrightarrow N_2$ の向きで結合エネルギーが上がる (右に行くほど反結合性軌道に電子が入るせいで、稼いだエネルギー利得が相殺される[9] ため)。これは n 重結合のエネルギーを考えても納得できるだろう。

3. Ne については前に述べた He と同じく、分子になることによるエネルギー利得が全くないので分子にならない。

[8] 前にも書いたように $N \to O$ で $2\mathrm{p}$ のエネルギーが上がるため、$2\mathrm{s}$ と $2\mathrm{p}$ のエネルギー格差が開き、軌道の相互作用は小さくなる。

[9]
$$\frac{\text{結合軌道の電子数} - \text{反結合軌道の電子数}}{2}$$
を結合次数という。

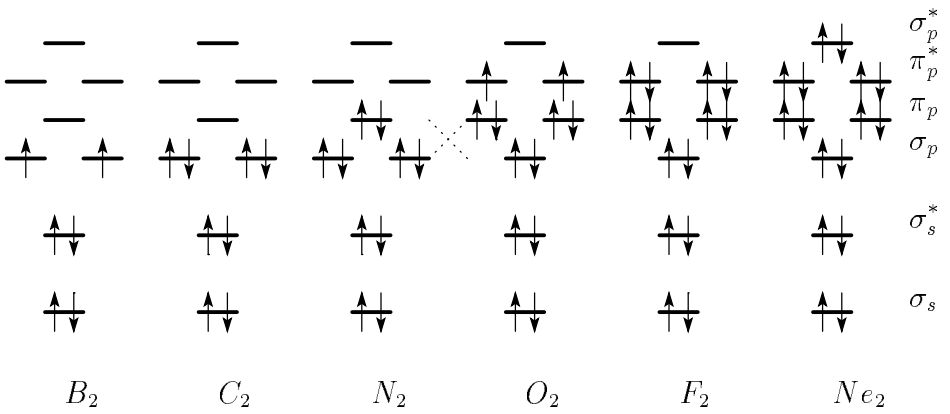


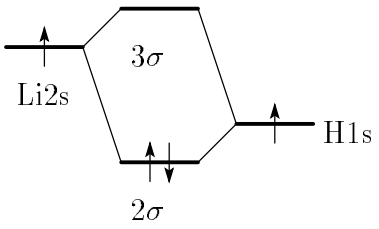
図 3.3: 第二周期の等核二原子分子

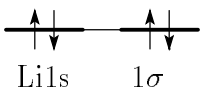
3.1.3 異核分子

分子を構成する原子数が多いと極性が生じる。

AH 型 (範囲外)

異核二原子分子のうち LiH を例にとって説明してみよう。





もともとの軌道に対して

$$Li2s > H1s \gg Li1s(\text{内殻だから})$$

であるから、上のような結合軌道・反結合軌道ができるわけ。[10]
ここで、

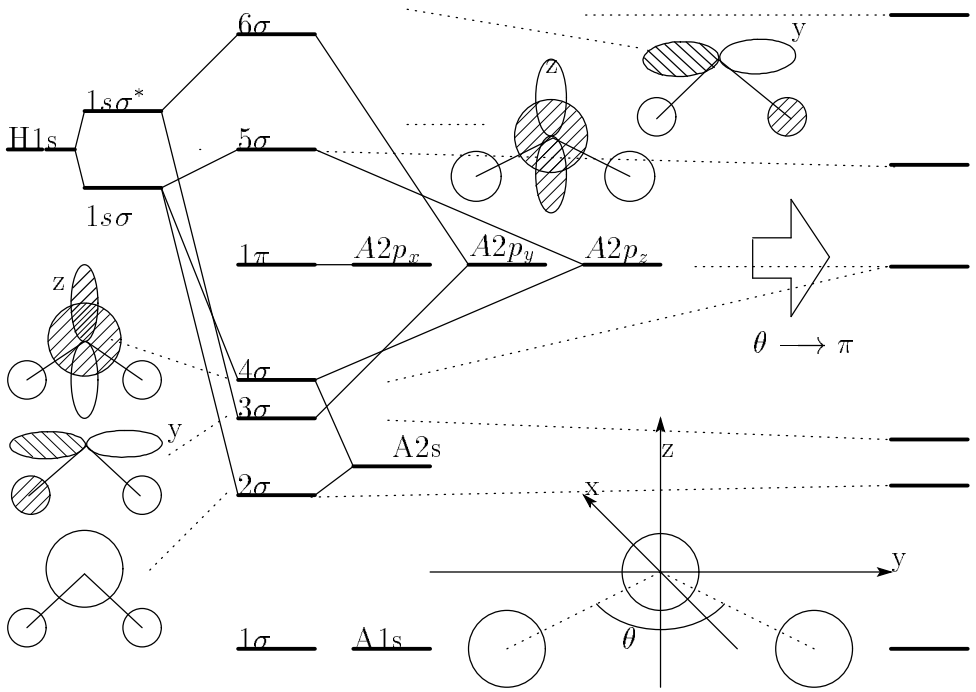
$$\begin{cases} 2\sigma & H1s(\text{主成分}) + Li2s \\ 3\sigma & H1s - Li2s(\text{主成分}) \end{cases}$$

$*\pm$ は異符号かどうかを表している。
さて、H1s が主成分となっている 2σ 軌道に電子が入っているため、電子が H に寄ってい

[10] この場合の $Li1s$ のように、エネルギーレベルや対称性のせいで結合・反結合軌道を形成しない軌道を非結合性軌道という。

る。すなわち、この結合はイオン結合性を持っていると言える (もちろん周期律表の左側ではイオン化ポテンシャルが上がるから ΔE が上がる)。
それでいて、原子核間の結合領域で電子密度が高まっているので共有結合性も持っている。
今回は Li2s と H1s の軌道間エネルギー格差 (ΔE) が小さかったから共有結合性も持っていたが、$\Delta E \longrightarrow \infty$ の極限では、エネルギーレベルの高い側の電子がエネルギーレベルの低い側の軌道に移動するので完全なイオン結合となる。

AH_2 型



左側は AH_2 型の一般形、右側は H-A-H のように一直線に並んだ場合 (x 軸と z 軸が等価になる)。

第4章　テスト関連

http://www.appchem.t.u-tokyo.ac.jp/appchem/labs/takagi/index-j.html
の下に予想問題があります。予想問題の答は作りませんよ~(笑)

以上 typeset by LaTeX 2_ε