

第1章

第1章は、電子の粒子性と波動性が主題で、このなんだかわからないことを、実験が示していることとして受け入れ、今後の話の出発点にすることが解れば OK だと思います。ついでにしておくこと、これはものすごく狭い空間を運動する、ものすごく軽いもののお話です。高校化学では、電子の軽さや運動空間の広さを気にしない。

ボーアの原子モデルで量子数 n が出てきました。これまでにいただいたご質問から、皆さんにもお伝えしようかなと思うことを一つ。

$n=1,2,3$ が（高校化学の範囲にある）K,L,M 殻に相当しますか？ というのがご質問。

で、答えは

予想されている通り、 n は 1 から順に K,L,M 殻に対応します。

第3章で、主量子数と名前が付きます。

ただし、「軌道」というと人工衛星の通り道のような一筋を想像されると思いますが、その意味での「軌道」ではなくなります。（1つの電子の波動関数を表します。）

というわけで、3章（4章も）がお楽しみです。大学「化学」に突入し、原子の姿を描くので、多分、下の図は見たことがある方も多いのでは？ 4章で、この図は卒業してもらいます。なので、印刷教材には載ってない。



(転載禁止です)

さて、ボーアの原子モデルは現在では重要視されていません。が、原子の大きさ、電子の運動の時間スケール（周期）などを見積もるのには役立ちます。高校まで、水素原子中の電子の運動の速さなんて気にもしないので、計算してみてください。大学らしいです。（電子は原子核より、ビュンビュン動きます。水素分子の伸縮振動（原子核の中で一番軽い陽子の動き）の周期はだいたい 10^{-14} 秒。もっと重い原子核の運動はこれよりさらに遅いです。水素原子中の電子の周期と比べましょう ($n=1$)。先の方で登場するボルン・オッペンハイマー近似のよりどころ。 10^{-14} 秒を遅いとか早いとかというのは、化学者のオタクなところ。）

もう一つ、ボーアの量子条件は、電子がまわる円周が、電子の物質波の波長の倍数にぴったり合うという条件だというのが、印刷教材でも放送授業でも出てきます。この辺は、難しい話でもないので、どの教科書でも図を使ってさらっとです。実は高校（物理）でも登場。

もったいないので、ボーアモデルの価値、意義という目で見直してみましよう。水素原子のスペクトル系列で登場する量子数は、実験から発見されますよね。ですから、それだけでは量子数の意味は解らない。ボーアのモデルは、量子数 n がどうやら、物質波の波長の倍数が周回円周とぴったり合う条件らしいと、 n に意味を与えたというのが、当時物理学者がこのモデルに飛びついた理由（と、私は思う）。

さて、円はぐるっと繋がっていてどこで切っても同じですが、とりあえず物質波の波の高さがゼロになるところ一か所で切って、まっすぐな紐に伸ばしてみましよう。すると、ボーアのぴったりあう条件は、伸ばした紐の両端で波の高さがゼロで、私たちも知っている紐（弦でもよい）が形を崩さずにうまく波打つ（定在波）の条件です。

ということだけを頭において、第2章の図 2.4 と図 2.5 を見ると、ぴったり合う波になりますよね。つまり、2章の数学でまじめにやることは絵にすると波がぴったり合う波を取

り出すことで、境界条件は、ぴったり合う波が満たす条件、そんな波を、数学を使って見つける条件といえそうです。そして、この条件で物質波の波長と井戸の幅（運動空間の大きさ）が結び付き（波長が運動空間の大きさにより制限され、制限に合うものだけが選ばれる）、また波長とエネルギーを、シュレーディンガー方程式を作る際に結び付けておいたお陰で、離散的エネルギー準位も、一つ一つの波（長）についてくるという仕掛けです。

で、境界条件は、粒子（電子）がある空間に閉じ込められる条件とも言えます。ここは、大事。（自由に飛び交う電子のエネルギーは連続的。光電効果で飛び出した後の電子のエネルギーは連続的です。井戸の幅が無限大と思えばよい。）

以上、計算が解らないと悩まなくとも、やってることの意味は解ると気楽になっていただけるかと思って書きました。相変わらず、電子の波なんてわかりませんが。もっとも、ボーアモデルでぴったり合うのは1波長の整数倍、井戸型ポテンシャルでは半波長の整数倍ではという人もいるでしょう。ボーアのモデルには仮定があるし、2章の井戸型はシュレーディンガー方程式をまじめに解いているので、ここでは後者採用でよいかと。

第2章

電子は粒子性と波動性を両方持っている（第1章，実験事実）。ここからもうわかりませんよね。日常の世界は，粒は粒，波は波で，両方一緒なんて我々の常識に合いませんから。どうやら，電子に常識は通じません。とすると，常識から想像して，電子を理解する，解ることは無理そうです。実は，想像できないために「解らない」のは，誰でもです。アインシュタインでもわからなかった。よかった？ 仕方がないので，ひとまず常識は横に追いて，実験で観測されることを説明する方法はないかと，解り方を変えてみましょう。

説明したいことは，（何が振動しているのか誰も知らない）電子の波動性と，日常生活で出会う物体ならどれでも連続的なのに，水素原子中（もっと大きく言えば原子，分子中）の電子のエネルギーがとびとび（離散的）なことです。どちらも非常識ですが，今の方針はこの非常識を記述できる式を手に入れることで，その答えがシュレーディンガー方程式です。

問題は，どうやってシュレーディンガー方程式を手に入れるのか。高校までの方法なら，木から落ちるリンゴでもなんでも，一つ一つの粒子の座標と速度を時々刻々観測して関係式を探し出し，どの粒子にも，また何回やってもその発見した式が当てはまることを確認することで手に入れられます。

しかし，残念ながら電子一つ一つを調べても，二重スリット実験が示すようにあっちにもこっちにも行ってしまうので，このやり方はダメです。またまた仕方がないので，式を探すのでなく，作って後から実験で確かめるしかない。それにしても，知られていることから取り掛かるしかありませんね。その知られていることが，一般の波動方程式です。自分は知らなくても知っている人がいるので，借りてきてすませました。しかし，一般の波動方程式にはエネルギーが含まれていないので，無理やり，物質波の波長と運動量，運動量と運動エネルギーの関係を入れ込んでできたのがシュレーディンガー方程式。結果は，演算子という見た目がおっかないものを含んだ，出来ればお目にかからずに済ませたかったものかもしれませんねえ。（この辺は世に出回っている量子化学の本にはあまり書かれていなくて，電子

の波動性と離散的エネルギー準位を得る式としてシュレーディンガー方程式が知られているという具合に済ませるものがほとんどです。なので、結果を受け入れるのでもこの先大丈夫。))

さて、シュレーディンガー方程式を受け入れていいものか確かめると言っても、実験から比べられるものは、エネルギー（準位差）と電子の到達位置（電子を見つける位置）の分布です。つまり、方程式そのものではなくてその解。なので解かねばならんのですが、幸いシュレーディンガー方程式が、数学者がよく研究してくれていた2階の微分方程式の仲間で、境界条件を与えれば解けるということは解っていたので、その方針を使いました（1次元箱、井戸型ポテンシャルの問題）。すると、シュレーディンガー方程式が波動方程式の一種だから波の式が出てくるのはいいとして、なんと、離散的エネルギー準位も波の式（波動関数）と対になって自然に出てきました。おまけに、エネルギーと波動関数は量子数で結ばれています。嬉しい。

そして、解のうちの一つのエネルギー準位は、ポリエン（ π 共役系）の吸収スペクトルからわかる分子のエネルギー準位と比べるとあっています。波動関数の方は、生ではだめですが二乗だと電子を見つける確率と解釈できることが、他の実験（ちょっと高級な実験）で確かめられます（講義では深入りしていません）。というわけで、シュレーディンガー方程式を出発点（基礎方程式）にしようという合意ができました。

それでも、少なくとも2点はもやもやしているはず。一つは、ポリエンのスペクトルで比べたのは、準位差であって準位そのものではないではないかということ。しかしシュレーディンガー方程式自身については、準位差の分子長依存性（ π 共役系が長くなると吸収波長は長くなる）がうまく説明できることから補強されると、水素原子のイオン化エネルギーなど絶対値が比べられる実験との比較で解決されます（イオン化エネルギーは先の章に登場）。もう一つは、結局電子はどんな運動をしているの？という疑問には、断定的（決定的）なことを語ってくれないことです。常識に合わせての理解は、出来ずじまい。実験を

説明する式が得られたただけでした。加えて確率が登場して、一段ともやもやするかもしれません。ここは、アインシュタインは、「神はサイコロを振らない」と言って納得しなかったこと、シュレーディンガーも、「こんなことになるのなら波動方程式など作り出すのではなかった」と呟いた（いずれも読み物から）と言われていて、だれでもがすっきりしていなくて、ある意味残された問題といってもよいかもしれません。じゃあ、自分もしょうがないか。

シュレーディンガー方程式を解いてわかったことは、電子は閉じ込められるとエネルギーがとびとびになる不思議な性質を持っていること、そしてそれを式でもちゃんと書けること。しかし、非常識は続きます。箱の中の粒子（電子）では、励起状態の波動関数は節を持ちます。常識に合わせて理解しようとする、電子は節を飛び越えるんかい？なんて思いますよね。それでもだめです。飛び越える間に節を通過してしまうので。シュレーディンガー方程式とその解は、電子の運動が壁の間を等速で行ったり来たりする常識的な（私たちが知る世界の粒子の）運動ではないことは教えてくれるのですが、どんな運動かを想像できるようには教えてくれません。理解できるのは、運動形態ではなくて、シュレーディンガー方程式が基礎方程式として受け入れられるということ、と言えるでしょうか。実は、相対論的量子力学や量子場理論など、（素粒子を舞台としていますが）マイクロ世界での粒子の振る舞いは現在でも研究が続けられています。難しいです。

さて、これからはシュレーディンガー方程式を出発点として、この科目の本題である化学結合の理解を深めることとしましょう。

シュレーディンガー方程式の解き方は数学者に倣うこととし（自分ではやらない）、解いた結果のエネルギー準位と波動関数の性質、特に両者をつなぐ量子数依存性に集中しましょう。さらに多電子の場合は電子配置を考慮すると、周期表や化学結合の理解が深まります。（実際、これ以降微分方程式を解くことはしません。そもそも厳密な解はほとんどの場合求められず近似解を扱います。この辺は、完全に余談。専門科目にお任せ、よかった。）

第3章

第3章は、3次元の波を相手にする上に、極座標登場で大変ですね。オマケに、原子軌道ってなんて、要注意用語が出てくる.. 要注意なのに決定的に大事だったりもする。

なぜ、要注意かというと,,,

軌道と言えば、普通人工衛星のような物体が移動する道筋ですが、これからは電子の波動関数です。ここはこんがらがるところ。今後人工衛星の意味の軌道は忘れてください。

人工衛星の軌道は英語で orbit, 波動関数の軌道は orbital (オービタル)。先に英語 orbital があって、日本語にするときに軌道とってしまったのが、悲劇の始まり。orbital が orbit からの造語で、対応する日本語がなかった。

ともかくも、この科目で軌道と言えば1電子の波動関数(orbital)です。原子軌道と聞いて、核の周りに円を描いて、それを軌道とってはいけません。はっきりと、区別。

さて、軌道(orbital)の名前(記号, 1s など)と量子数の組(主量子数, 方位量子数, 磁気量子数)の関係は覚えてください。先の章にいつてから、毎回戻るのはかえって大変です。

くどく書いておきます。

一つの原子軌道は3つの量子数の組(n, l, m)で指定される。各量子数は**主量子数(n)**, **方位量子数(l)**, **磁気量子数(m)**と名前がついている。これらの量子数には、以下の制限がある。

$$n = 1, 2, 3 \dots \quad (3-8)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-2, n-1 \quad (3-9)$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0 \dots, l-1, l \quad (3-10)$$

例えば、 $n = 1$ なら、 l は0だけ(0から $1-1=0$ まで)、したがって m も0だけ(-0 から $+0$ まで)。(n, l, m)で表せば、(n, l, m)=(1,0,0)。一方、 $n = 2$ となると、 l は0または1で、 $l=0$ の時 m は0だけ、 $l=1$ の時 m は-1,0,1の3つとなる。まとめると、 $n = 2$ では、(n, l, m)=(2,0,0), (2,1,-1), (2,1,0), (2,1,1)の4通りの組がある。

原子軌道には、 n と l の値に応じて、 $1s, 2s, 2p$ 軌道などの名前がついている。最初の数字は主量子数。次の s, p, \dots のアルファベットは、表 3.1 に示したように方位量子数に対応している。軌道名に磁気量子数は露わに表れない。しかし、 n と l が同じで m が異なる軌道が $2l+1$ 個あるから、同じ n に対して ns 軌道は 1 つ、 np 軌道は 3 つ、 nd 軌道は 5 つある。

エネルギー準位と波動関数は、一つの図にまとめるとごちゃごちゃするので別々になりました。どちらも、量子数が変わるとどう変わるかは押さえどころ。この科目を学ぶ上でのコツでもあります。例えば、4 章で多電子原子になるとエネルギー準位図は、ちょっと変わります。

さて、軌道の特徴を押さえる際は、等値面、特に節、すなわち値（波の高さ、といっても波に見えないので、波動関数の値）がゼロの等値面の形（ s, p なら球面か平面、先々 d は出てこない）に注目。これを式から出すなら極座標にもどって計算しますが、結果の図を押さえるのが先決。2p の複素数の波を足したり引いたりしているのは、実数にして図を描くためです。（規格化してますけど。）まずは、結果の図が解ればよい（量子力学に深入りしなければ。この科目ではしない、おっかない複素数は、もう出ません）。

「ボーアの原子モデルを越えて」で、ボーアモデルを捨てます。実験に合わないのだから捨てるしかない。ボーアモデルなら、原子核から電子を見る場所までの距離を測るといつでもボーア半径のはずですが、そうっていない... ボーアモデルでは、「期待値（平均）」を考えることはありません。分布がないので。他にも実験に合わないことはありますが、捨てる理由は一つあればいいでしょう。

ボーアモデルの方がはっきりくっきりで、「常識で」解るのに、捨てる。量子力学が教えてくれる水素原子の姿の方がぼんやりなのにと、捨てる気持ちはわくわくでしょうが、

ここはきっぱり、捨てます。さらば, orbit.

でも, 電子が陽子を周回運動しているのではないのに, 最大確率の動径がボーア半径に一致するのは驚くべきことです。で, 言えるのはここまで。

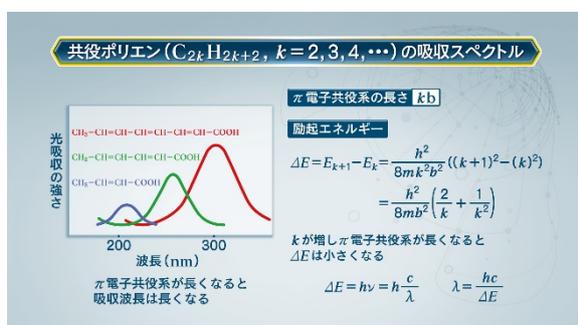
周回運動ではないとして, ではどんな運動なのか, やっぱり「常識で」解るようには教えてくれません。オマケに, $2s, 2p \dots$ には節。量子力学は, あんまり親切ではありません。ここはひとつ, 頭を慣らす前に, この不親切に慣れねば。

最後に

「軌道の理解は, 形と節」。

もうひとつ, 「水素様原子の軌道は「ぎゅっ」, この意味が解らなければ, 放送授業を再度見てください。

解るべきは, どうやら波動関数 orbitalらしい。



第二章にあったご質問から。

放送授業の最後の方に登場する左の図の縦軸は ΔE か? (もっと丁寧に聞いてくださってます。)

回答の要点: 横軸は吸収波長, したがって

遷移エネルギー ΔE に対応。スペクトルの山はポリエン分子が長くなると, 青の山, 緑の山, 赤の山と長波長 (低遷移エネルギー) 側へ移っています。問題の縦軸は, 遷移モーメント (分子分光で学ぶ) と呼ばれるものの二乗に比例するもので, エネルギーとは違います (波動関数から求まる)。光が分子に当たって吸収された後, 残った光は前より, どれだけ暗くなるかと思ってください。上下ひっくり返して谷で描くこともあります。

第4章

第4章は、化学らしくなってきました。

周期表は、量子力学に裏付けられているのでした。

肝は原子の電子配置ですね。構成原理は、よく復習してください。

周期表で周期が変わるところは、電子殻の閉殻と結びついています。

それと、周期表で縦に並ぶ元素の化学的性質の類似性は、最外殻の電子配置が似ているからでした。高校までの化学だと暗記してしまうところ、あるいは似ているから周期表で並べたというところですが（歴史的にはそうです）、理屈が解っておもしろいのではないのでしょうか。

また、高校までだと K,L,M 殻の最大電子数は 2,8,18 と暗記ですが、主量子数の同じ原子軌道が全て占有されるとき電子数として説明できます。

さて、He で登場した遮蔽効果と有効核電荷は先の章の分子でも使う考え方なので、ここでしっかり理解しておくことをお勧めします。直感も効いてそんなに難しくはないと思いますが、理解度チェックによい問題を一つ。

Q He の陽イオン (He^+) の 1s 軌道のエネルギーは He 原子の 1s 軌道のエネルギーに比べて、高いか、低いか、あるいは変わらないか、理由とともに答えなさい。

答えは、印刷教材の図 4.2 をご覧ください。説明に、遮蔽効果、有効核電荷を使います。この問題は、練習問題 4-1 と本質的には同じで、聞き方を変えているだけです。

もう一つ

Q 酸素原子の陽イオン (O^+) の電子配置を図で表しなさい。

答えは、周期表で一つ左の N と同じ。この辺は、100%身につけたいところ。

周期律は面白いですね（今では、周期**律**表とは言わない）。周期が変わって 1 族の原子になると、最外殻の s 軌道の電子は、一杯になった内殻軌道の外側、核から離れたところを運動する。動径分布関数とあわせて考えましょう。高校までの化学だと、電子の運動空間に踏み込まないので、大学らしいと思います。

また原子半径（共有結合半径）は、有効核電荷が大きくなると縮むです。私は何となく原子番号が大きくなると原子も大きくなるように思ってしまうがちで、同一周期では周期表の右ほど小さくなることは何回も復習しました。周期が高くなると原子も大きいという傾向は、前からそう思っていたのですけれど。

第一イオン化エネルギーも、有効核電荷と動径分布関数に見られる電子の運動空間の階層性、各軌道の高い山の位置で大体説明できるのは理論を作っていくうえで意を強くしますね。もちろん、原子半径にせよイオン化エネルギーにせよ、まず実験があって、それを作ってきた理論で説明できるかと挑戦したらできるということなので、言ってみれば理論は後付けです。実際、この科目の範囲では例えば N から O でイオン化エネルギーがいったん下がり、O から F, Ne と再び上がる場所は、ちょっと引っ掛かるなど感じておかしくないと思います。有効核電荷だけを考えれば、N から O もイオン化エネルギーは上がって良さそうです。それに O では 2p の一つの軌道が二つの電子に占有されるために互いに避けあい、その結果、イオン化エネルギーが下がる（減る）効果をもたらす。といっても、この効果は F でも Ne でもあるはずですもの。なので、程度問題です。O だけ、核電荷が増える効果（イオン化エネルギーを上げる）より電子対形成による 2p 電子が避けあう効果が大きいと考えれば、イオン化エネルギーの一時的な小さい下がりを実験で説明できるというところまでのほうが、すっきりかもしれません。しかし、大体理論が正しそうなら、予想に活用することもできます。先に理論計算で予想して実験で確かめることは、イオン化エネルギーだけで

なく様々な物性, 反応研究で行われています. 現代の理論は, 程度問題もちろんと計算でき, 正しさはもう疑いないとされているとあってよいでしょう (専門的な話). 大事なことは, この科目の範囲でも作ってきた理論は正しそうだということです.

水素原子で「原子軌道」は, 一電子の波動関数と強調しました. 多電子になると全電子分の波動関数は, 一電子の波動関数の掛け算になってしまう (変数分離) ので, 一電子とことわっています. もっとも, 原子軌道の掛け算の波動関数なんて抽象的過ぎですよ. その難しいところを電子配置図で表しているわけです. 全電子の波動関数はもう言葉だけです.

さて以前, 大阪の面接授業でいただいた質問に関連付けて一言. 電子親和力と電気陰性度は同じか? が質問の要点. 答えは全く違います. 言葉が似ているだけに, ややこしいです. 電気陰性度の定義は, 印刷教材を見てください. マリケンの電気陰性度では, 定義にイオン化エネルギーと電子親和力が使われています. 電気陰性度は直接測られるものではありません. ですから, 実験で直接は決められない. 一方, イオン化エネルギーや電子親和力は測られる. ポーリングの電気陰性度の定義で出る結合エネルギーも.

最後にオマケ.

第4章のうちは, すっと進んでしまうのですが, 同じ原子軌道でも原子が違えば軌道エネルギーは異なります. 例えば, 1s は原子番号が大きくなるとどんどんエネルギーが下がります. 1s 電子の場合は原子番号が増すと核電荷に強く引っ張られると思えば, そうかなと不思議ではないでしょう.

そうすると, 異なる原子の別の軌道のエネルギーが近くなることもある. 例えば, H の 1s と Li の 2s. この場合 H の 1s が少し低い. 一方, H の 1s と F の 2p では, F の 2p が少し低い. この話は, 分子のところを出します. 電気陰性度にも関連します.

第5章

第5章で化学結合に入りました。前半のハイライトです。

印刷教材の図だけを順に追って行って、講義のストーリーが浮かぶでしょうか？ 特に大切な図は、図 5.4, 5.5, 5.8 です。

結合性軌道、反結合性軌道は重要。これに電子配置を合わせると、化学結合が語れます。構成原理は原子であることを特別に使っていませんから、分子にも適用できます。

- 図 5.6 と図 5.7 について

図 5.6 で核間距離の長いところ、例えば $R=0.28 \text{ nm}$ 位の E_+ , E_- が図 5.7 のエネルギー準位の下と上にあたります。結合ができる過程の本質を語るのに、結合しはじめ、つまり距離の長いところを調べることはよくやります。

- 式(5-4)について

印刷教材 40 頁, (3)期待値の項に登場する「量子力学では、ある系が規格化された波動関数 $\Psi_n(x)$ で記述される状態にあるとき、演算子 \hat{A} に対応した観測量の期待値 (平均値) $\langle a \rangle$ は $\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^*(x) \hat{A} \Psi_n(x) dx$ で計算される」の部分に対し、規格化されていない波動関数 $\psi(x)$ を使った場合の期待値に拡張すると、

$$\langle a \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx} \quad \text{①}$$

となります。①で $\hat{A} = \hat{H}$ としたのが 85 頁の式(5-4)です。式(5-3)は規格化前の波動関数です。ハミルトニアン \hat{H} の固有関数 Ψ を一つ手に入れても、その定数倍 $B\Psi$ も同じ固有値の固有関数になります。具体例が、井戸型ポテンシャルの式(2-20)です (32 頁)。 B が具体的に定まっていませんが、固有値は式(2-21)です (33 頁)。波動関数を一つに定めるのに、確率密度を全空間積分して 1 となるように B を定めます。これが規格化です。±で出てきますが、波動関数の自乗が重要で 1 乗の符号はどちらをとってもよい (波形が変わらない) ので、わざわざマイナスはとらず、プラスの方に定めています。

なお、第 5 章では原子軌道も、その LCAO の係数 C_A, C_B も、したがって分子軌道も実関数、実数としています。複素数の関数をこの先扱わないので簡単にしただけです。

- 式(5-11)の導出について。結果だけ受け入れるのでもよいのですが挑戦したい方は以下を参考に。

$$\text{式(5-9)} \quad \varepsilon(C_A, C_B) = \frac{(C_A C_A + C_B C_B)\alpha + (C_B C_A + C_A C_B)\beta}{(C_A C_A + C_B C_B) + (C_B C_A + C_A C_B)S}$$

右辺の分母を両辺に掛けます。

$$\{(C_A C_A + C_B C_B) + (C_B C_A + C_A C_B)S\}\varepsilon(C_A, C_B) = (C_A C_A + C_B C_B)\alpha + (C_B C_A + C_A C_B)\beta$$

両辺を C_A で偏微分します。

$$\begin{aligned} \{(2C_A) + (2C_B)S\}\varepsilon(C_A, C_B) + \{(C_A C_A + C_B C_B) + (C_B C_A + C_A C_B)S\} \frac{\partial}{\partial C_A} \varepsilon(C_A, C_B) \\ = (2C_A)\alpha + (2C_B)\beta \end{aligned}$$

式(5-10)の第一式 (左の式) $\frac{\partial}{\partial C_A} \varepsilon(C_A, C_B) = 0$ を代入します.

$$\{(2C_A) + (2C_B)S\}\varepsilon(C_A, C_B) = (2C_A)\alpha + (2C_B)\beta$$

左辺を右辺に移して式を整理します.

$$C_A\{\alpha - \varepsilon(C_A, C_B)\} + C_B\{\beta - \varepsilon(C_A, C_B)S\} = 0$$

$\varepsilon(C_A, C_B)$ を式(5-10)が成り立っているときの $\varepsilon(C_A, C_B)$ という意味で E と書くと, 式(5-11)が得られます.

式(5-12)は, 同様の道筋ですのでご自分でやってみてください.

- 結合性軌道は, 波が強め合っているのだからエネルギーが高くなるのではという

ご質問もいただきました.

よく知っている媒質が質量を持つようなものの波からの連想ですね. しかし, 今は媒質のわからない電子の物質波. エネルギーは振幅に結び付いていなくて, 固有値方程式の解の固有値. 振幅から来ているものではないですね.

通信指導が近づいてきましたね. 印刷教材の字面を追っているだけではわからないこともあるでしょう. 手を動かしたり (頭も), 放送授業を見直したりしてくださいね. 原子軌道の説明は放送授業で一生懸命にやったので, 見てほしいです.

第6章

第6章はいかがでしたでしょうか？

2原子分子とはいえ、水素原子のスペクトルから始まって分子ごとの個性（結合距離など）まで来ましたから、だいぶ学習を積み上げてきたものですね。

印刷教材の第1刷には p.99 の 図 6.1, p.116 の問 6-2 の解答に間違いがあり、大変申し訳ありません。wakaba の授業サポート/授業共有ファイルに訂正が纏めてありますのでご利用ください。放送授業では直っています。

さて、この章は大きくは、等核二原子分子(B_2 等)と異核二原子分子(LiH 等)の二つからなっています。共通して根底にあるのは、軌道相互作用と軌道相関図です。これらの中身が大事で、等核二原子分子では前章の図 5.8, 異核二原子分子では図 6.6 を振り返ってください。波動関数やエネルギー準位図が、講義の進行とともにどう変わったかを振り返るのは、大変良い復習になると思います。結合的な相互作用とは、隣り合う原子の間の領域（結合領域）で原子軌道の位相が揃ったそろった相互作用ですね。p 軌道の相互作用 (σ と π) は、見直しどころです。

結合次数は大学らしいし、理論ってお役立ちだなあと思わせてくれます。美しいですね。こんな復習の仕方があります。

- (1) 図 6.1→6.3→6.4 で、講義のストーリーが浮かぶでしょうか？
- (2) 図 6.1 の左の図から $1\sigma_g$ などの記号が抜かれていても、自分で入れられますか？ちょっと難しいかもしれませんが、でもどれが、 σ 軌道で、どれが π 軌道かは押さえてください。原子軌道からのエネルギー準位の変化も、復習出来ます。
- (3) 例えば、 B_2 の電子配置図を軌道のエネルギー準位図（図 6.1 の左側）に電子を矢印で加えた図で描けますか？ 図 6.8 (HF) の B_2 版を描くのです。原子なら p.67 の図 4.4 です。 C_2 - Ne_2 も同様に描けます。やりたいことは図 6.1 と 6.3 を合わせた図を描くことです。
- (4) 図 6.3 を与えられて、図 6.4 を描けますか？ もちろん、結合距離、結合エネルギーの縦軸の数字は不要で、定性的な図です（上がったたり、下がったり）。
- (5) 図 6.4 下段が与えられて、結合距離の分子種依存性を、図 6.3 を描いたうえで説明できますか？
- (6) 結合次数を使って、単結合、二重結合、三重結合を説明できますか？ ルイス式より踏み込んでいます。
- (7) 単結合、二重結合、三重結合の分子、それぞれ例を挙げられますか？
- (8) C_2 の結合と O_2 の結合の違い、説明できますか？
- (9) 表 6.1 が与えられて、図 6.7, 6.8 を描けますか？
- (10) 図 6.7, 6.8 を使って、 LiH , HF の電荷の偏りを説明できますか？電気陰性度

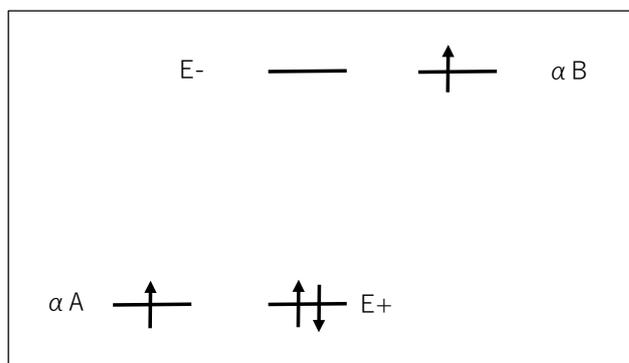
を使ってはいけません。この章で、経験的な電気陰性度に理論的な裏付けを与えたわけなので。

(11) 非結合性軌道を、例を挙げて説明できますか？

皆さんも、問題を考えると復習にはいいかもしれませんよ。この章に限らず。例えば,,
もうやめます。

ちょっと進んだ話をおまけに。

共有結合とイオン結合には明確な境目があるわけではないですね。電荷分布の偏りの程度問題なので。イオン対は、二つの原子軌道のエネルギーがものすごく離れていて、原子同士が近づいても分子軌道のエネルギーが原子軌道のエネルギーから変わらない



場合の極限で、高い原子軌道の電子が低い原子軌道に移る場合と考えられますね。左の図と図 6.6, 6.7 と比べてください。(αA, αB は、原子軌道 χ_A, χ_B の軌道エネルギーと思ってよい。)

分子の極性は、例えば電子を好む相手が近づいたら、どこに結合（攻撃）するかといった反応に関係することもあり面白いものです。イオン結合は、分子内の電荷の偏りの大きい結合として分子軌道的な意味を解って使うとよい言葉だと思います。

第7章

第7章は担当講師も佐藤先生に代わって、分子の構造が主題になりましたね。分子は三次元的なものなのですね。

図7.4→7.6→7.7, エタン, エテン (エチレン), エチン (アセチレン) の流れとともに, sp^3, sp^2, sp 混成軌道を振り返って下さい。分子構造は, 四面体→平面→直線と変わりました。有機分子が多様な構造をとるのは, 炭素の $2s, 2p$ 軌道のエネルギーが近いこと, 混成により最大4電子結合に使えることが原因の一つです。

混成軌道を使って $CH_4, NH_3, H_2O, NH_4^+, H_3O^+$ の構造が, 同じ考え方で説明できるのは美しいですね。それぞれ全部で何個の電子を持つでしょう? 非共有電子対まで含めて考えることが大事なのでした。非共有電子対は孤立電子対 (lone pair, ローンペアー) と呼ばれることもあります。分子内の結合には重要でないのですが, ある意味むき出しの電子対なので, 相手と出会うときには大切です。反応では相手分子で電子を欲しがるところ (正に帯電しているところ) に非共有電子対を向けて近づきます。具体例は, 先の図14.4で, BrがついているCが少し正に帯電しています。詳細は専門科目で。

遷移金属の節で d 軌道も含めた混成軌道が登場すると, 分子構造の多様性が広がりますね。 s, p, d の角度成分 (球面調和関数) が軌道の広がる方向を決めているのが効いてきます。講義ではさらっとですが, 常磁性, 反磁性が出てきます。実験的にはものすごく強い磁石を使わないと確かめにくいのですが, 常磁性とは磁石にくっつく性質です。

こんな機能が、不對電子というミクロな視点から語れるわけです。オマケですが、非共有電子対と不對電子は違いますよ。混同しないようにしましょう。

さて、今では講義の後半に登場するたんぱく質なども含め数百の原子を含む分子の構造や分子軌道をコンピューターで計算して得られる時代で、薬づくりなどに役立っています。この章までに登場した分子ならパソコンで計算できます。グラフィックスで美しい絵を描くこともできます。しかし、計算したらこうなりましたということを超えて、化学結合を理解したいですね。混成軌道はその目的にお役立ちです。例えば、 CH_4 分子は原子軌道の総数が C の $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ の 5 つと 4 つの H の $1s$ で計 9 つ。電子は全部で 10 個なので、9 軌道 10 電子です。それを C の混成軌道と H の $1s$ を組み合わせ、2 軌道 2 電子の 4 つに分けています。そのおかげで、前章までの軌道相互作用の発展として多原子分子の結合が語れました。残り 2 電子は C の内殻の $1s$ を占有する電子対で、結合には重要でない。2 軌道 2 電子の 2 電子が結合する片方由来だと配位結合で、出来る結合の中身が違うわけではありません。

実は、混成軌道は先に CH_4 の四面体構造などが実験事実としてあって、それを説明する考え方として後付けで出てきています。理論の進展も後からの面があるのですが、通常のコンピューターで計算される MO を、電子対を互いのクーロン反発が小さくなるように空間的に配置 (変換) すると混成軌道が得られます。変換後の軌道は局在化軌

道といますが、用語や変換の数学は本質ではないし、広く使われるのは混成軌道なので、こちらを押さえてください。

高校化学で語れない、分子構造の理解まで講義は進んできました。第1-6章は量子化学と呼ばれる分野で、第7章はその肝である軌道の概念を使っています。専門科目になりますが、分子軌道は反応の理解にも大事で、日本の最初のノーベル化学賞（1981年、福井謙一博士）は、これに関連しています。

量子化学を学んだことがあると、復習や曖昧な知識の確認、関連付けに役立ったと期待しています。一方、初めてだと、どこに連れていかれるのか分からないので消化不良、不安はあるでしょう。なんせ、高校までの化学と全く違いますから。しかし、こんな風に進める化学もあるのかと思っていただけたのでは？ 今振り返ると、2章の見え方が最初とは違っていませんか？ 化学で欠かせない軌道概念の元の電子の波動性と離散的エネルギー準位を、高校数学で確認できる例題が井戸型ポテンシャルの問題です。かくいう私も、その位置づけや境界条件の意味に気づいたのは、何回も勉強した後なのでした。三角関数の微分の学習がまだの方も、学びさえすれば現代化学の考え方の基本問題を解けるようになるわけです。分子軌道法は、化学を知りたいものが数学を勉強して役立てたというものです。分子軌道は原子軌道からできている、です。私は、数学者でなく、化学者の執念すら感じます。 (おしまい)