

講義(ノート)の流れに対応した補間説明?的な文を書いてみました。基本的に数式その他はノート、プリントを参照してください。割と長くなっていますが、内容の理解の一助となればと思います。

書いてある内容自体は他のシケプリと大差ない(むしろシケプリが充実しすぎ)ですが、微妙にコレどうなってるの?というときに使えるかもです。

完全な理解とは程遠く、よくわかってない部分もあるのでむしろ批判的に読むと良いと思います。間違いやおかしい所があればツッコミを入れてください。

## 構造化学(流れ・後半)

### ○水素様原子から多電子原子、そして分子へ

さて、これまでのことから、水素様原子の波動関数、電子の状態が分かりました。

水素様原子は電子が一つ、ある電荷を持った核が一つというものでした。

しかし実際の原子は、水素以外すべて2つ以上の電子を持っています。(多電子原子)

分子に至ってはそうした多電子原子が結びついたものです。

分子はひとまず置くとしても、多電子原子はどう説明してやればいいのでしょうか。

実は、そのような原子についてシュレディンガー方程式を厳密に解く、というのは難しかったり、不可能であったりするようです。

なので近似を用いて、その説明を行うこととなります。

### ○He原子(最も簡単な多電子原子)

まず、水素の次に簡単な原子、He原子について考えます。

He原子は $+2e$ の電荷を持つ、1つの核と、 $-e$ の電荷を持つ電子2つからできています。

このハミルトニアンを水素様原子の時と同じ様に考えていってやると、電子が二つあるものの、それらと核に対する運動はそれぞれ水素様原子の場合と同じと考えれば、まず核電荷が $+2e$ の水素様原子のハミルトニアンを二つ足した項が出てきます。

しかし今は電子が二つあり、その間の相互作用(ここではクーロン相互作用)も考えなくてはなりません。

その分の影響を表すハミルトニアンも足すこととします。

その3つの項の和が、He原子のハミルトニアンということになります。

しかしこれは解析的にひとまとめには解くことができないようです。

かといって、ただ水素様原子の場合のエネルギーを足しただけではHeのエネルギーは説明できません(詳しくはノート参照)。

とはいえ、様々な要素(クーロン反発、有効核電荷など。後述)を織り込んだり、違う手法を用いたりすることで、近似の精度をもっと高めることができます。

講義内では、摂動法→変分法→HF-SCF→電子相関と近似手法・要素が紹介され、Heのエネルギーの実測値を説明できるとしています。

### ○摂動法

まず、最初の近似、摂動法について。

ここではHe原子の波動関数が、同じ軌道の水素様原子の波動関数の積として計算します。講義内で行ったのは1s軌道についてです。

これを計算すると、Heのエネルギーは「大きい」水素原子の場合のエネルギー×4の項二つ(=8E<sub>1s</sub>)と、「小さい」電子間のクーロン反発の影響を表す項の和となります。

これは水素原子のエネルギーという厳密に解ける、大きい項の和に、クーロン反発という小さい修正(摂動)が加わっただけのものとして近似をしています。これが摂動法です。

これにより、ハミルトニアンにクーロン反発(相互作用)の効果を近似的に取り込めることとなります。

### ○変分法、及び有効核電荷

さて、摂動法で近似し実験値に大分近づきました。が、まだ差があります。

次は変分法と有効核電荷についてです。

摂動法においては、水素様原子の波動関数の積として、Heの波動関数が表されていたのです。

しかし、水素様原子は電子が1つの時のものだったはずで、電子が2つに増えた時、単純に同じ式を使えるのでしょうか。また、電子間反発も単純に考えていいのでしょうか。それ以外にも何か影響する要素がある可能性はないのでしょうか。

その一つが有効核電荷です。

電子と核が1つずつの時は、単純に2体間の相互作用がかかるのは分かります。しかし電子が二つになると、話が違ってきます。

1つの電子と1つの核がすごく近くにあって、一方、もう1つの電子が遠くにあったら、どのようなことになるでしょうか。

近くにある電子と原子は水素様原子の時と同じように考えても良さそうです。

しかしその二つから遠くにある電子にとっては、それら2つで1つの様に見えてしまいそうです。つまり真の核電荷 $+2e$ ではなく、真の核電荷と電子の電荷が組み合わさった、 $+2e - e = +e$ の電荷の影響を受けると考えられるのです。

実際はそれほど極端な訳ではありませんが、内側の電子により外側の電子が感じる核電荷が小さくなることは考えられます。

このように核に近い電子により外の電子が受ける電荷が小さくなるのを、遮蔽と呼びます。

実際に電子が核に感じる電荷を、有効核電荷と呼びます。

電子の位置の占め方、つまり軌道の形によって、電荷の影響度が変わってしまうのです。

摂動法ではこの影響が考えられていませんでした。

この影響度を織り込んで、水素様原子の波動関数における電荷の項をパラメータ的に変化できるようにしてやり、変分法で最適な形のを求めてやるのが2種類の近似です。

変分法はノートに書いてある通りですが、ここで言えば波動関数の式の中の電荷部分をパラメータとして動かしてやり、その中で一番Eが低くなったものを採用してやるのです。エネルギーが低いほど安定であるからです。

この場合、電荷は $+2e$ ではなく、 $+1.69e$ ほどというのがパラメータ的に最適になっています。

### ○He原子における、摂動法(クーロン反発)と変分法(有効核電荷)の違い

マサル氏が自らのページで解説していますが、それを参考にさせてもらい、ここにも書いておきます。

摂動法ではクーロン反発という形で電子の相互作用を取り入れているのだから、なんで変分法において有効核電荷なんて考えなくてはならないのだ、二重ではないか、ということについてです。

この一見不自然な考慮は、近似の適用先の違いに起因するようです。

固有エネルギーは波動関数とハミルトニアンから導かれます。それゆえ、エネルギーを正確に求めるには波動関数とハミルトニアン、両方を精密に近似する必要があります。

摂動法はハミルトニアンの近似に用いられたもので、クーロン反発が取り込まれたのはハミルトニアンについてです。

一方、変分法における有効核電荷は、波動関数のパラメータとして考えられたのでした。

つまり、電荷の相互作用についての補正という1つのことを、二通りの方法で二通りの対象に対して行っていたのです。

ではなぜ、同じような補正を別々の方法でやらなければならなかったのでしょうか。

ハミルトニアンを考える際はエネルギーだけを考えればいいのですから、電磁気学的に3体問題としてのクーロン反発を考えればいい(られる)のです。

波動関数の場合、事態はより複雑であり、3体問題に分割してやることは不可能と思われるので、有効核電荷というものを考え、パラメータ化してやる方が簡単に補正できます。

#### ○Hartree-FockのSCF(Self Consistent Field)

有効核電荷を取り入れた変分法の近似でもまだ実測値に届きません。

摂動法、変分法ではHe原子の波動関数が水素様原子の波動関数の積として表せるとして考えてきました。しかしそもそも、水素様原子の波動関数そのままの形の積で表せるなんて決まりはありません。もはや多電子であるのに、実在の軌道が指数関数の形(の積)などで表される必然性はないのです。

そこで空間上の各点において数値を与え、関数の形をEが一番小さい形(一番安定な形)に求め直すのがこの近似法です。(実際は1つの電子に注目し、他の電子のポテンシャルを平均的な場とする近似によって導かれた式を用いて、計算を繰り返してじつじつが合う場(SCF)にするまでやる、ということのようです。)

しかし残念なことに、Heの場合、変分法によるものとそれほど値が変わりません。逆に言えば、この場合に水素様原子の波動関数の積で表せるという仮定はそんなに悪くないということです。

#### ○電子相関

実測値との差を埋める最後は、電子相関だそうです。

電子たちは無秩序に飛び回っているわけではなく、近づけば反発するので、互いを避けあって運動するはず。

とすれば、位置には傾向があり、避けあっている分、クーロンエネルギーが下がるはず。これが最後の要素です。Hartree-Fockのように電子1つに注目し近似するのではなく、変化してゆく電子の相互作用を考えなければなりません。

これで、He原子のエネルギーが説明されます。

### ○多電子原子の軌道

エネルギーのしっかりとした説明には、多くの近似や工夫が必要なのが分かりました。

しかしその一方、水素様原子の波動関数を利用した摂動法、変分法による近似でも、それなりに多電子原子を説明できることも見えてきます。

そこで、多電子原子の軌道がどうなりそうか考えてみます。

水素様原子の時は、 $n$ によってのみ、軌道のエネルギーが決まっていました。

多電子原子になると、電子は複数あります。ここで有効核電荷の効果を考えると、軌道の形によって、エネルギーの違いが出てきます。

その違いを反映すると、 $n$ が同じなら、 $s, p, d, \dots$ の順にエネルギーが高くなることとなります。

つまり $n$ に加えて、 $l$ によってもエネルギーが影響を受けるのです。一般に、 $l$ が大きくなるほど( $s, p, d, \dots$ となるほど)、軌道が外に張り出し、遮蔽が強まります。そのため、有効核電荷が小さくなり、電子の引きつけが弱くなってエネルギーが不安定化すると考えられます。

基本的にエネルギーは $1s < 2s < 2p < 3s < 3p \dots$ みたいになりますが、 $4s$ と $3d$ ,  $5s$ と $4d$ などは微妙な所で、原子によって異なります。

このような軌道に、電子が入っていく(存在する、占める)と考えます。

その際の順番、規則が構成原理というものです。

## ○構成原理

軌道に電子が入っていく順番を説明する構成原理とは大体次のようなものです。

1. 電子はエネルギーの低い軌道から順に入っていく。
2. 1つの軌道に電子は2つまでしか入らない。電子はアップ(↑)とダウン(↓)があり、2つ入る場合は↑↓と対になる。
3. エネルギーが等しい軌道が複数ある時、電子はなるべく別々の軌道に、同じ向きで入る(フント則)。

1は特に説明の必要がないと思います。2、3における、電子の↑と↓に関わってくるのが、次の電子スピンです。

## ○電子(と核)スピン、それに伴う磁気モーメント

電子は同じ関数(状態)を取れないはずですが。仮に同じ関数(状態)を二つの電子が取るとすれば、規格化の意味もなくなりますし、おかしいことになります。

しかし1つの軌道には2つの電子が入ります。これはどうしたことでしょう。

実は、軌道(1s, 2p<sub>x</sub>など)は一つでも、電子の状態によって、二つの状態がありうるのです。そのため、1つの軌道に対して電子が2つ入る、2つの違う状態を満たせるのです。

その電子の状態というのが、電子スピンというものです。

古典的なモデルで考えてみます。(つまり、核や電子を粒子として、回転とかそういう力学的運動をしているとします。実際は文字通りに電子とかいう粒が存在して回転しているというのは正しくないはずですが。あくまでそのように古典的にはイメージできる、ということで)

電子は核の周りを回っています。この時、軌道角運動量というものを考えたのでした。

しかし電子は同時に、それ自身、回転しているのです。

核を太陽、電子を惑星と考えれば、軌道角運動量は公転から導かれます。

それとは別に、電子は地球がしているように、自転しているというのです。

この自転が電子スピンです。

電子スピンはその回転方向で二種類(通称上と下、upとdown)があり、これにより二種の状態が生まれます。二種の状態はそれぞれ電子スピン磁気量子数 $m_s=+1/2$ 、 $-1/2$ で表されます。

(ちなみに電子スピン量子数は $s=1/2$ で固定みたいです)

つまり、軌道は $n, l, m$ の3つの量子数によって決まりますが、実際の電子の状態は $m_s$ を加えて4つの量子数によって1つに決まると解釈できるわけです。これで同じ関数(状態)を取れないと悩む必要はなくなります。

この電子スピンは、電子という電荷を持ったものが(古典的なイメージでは)回転しているために、磁気を生み出します。そのため、最小の磁石のもと、とも考えられます。

その磁気のモーメントは、電子が負の電荷を持つために、電子スピン角運動量とは反対方向ということになります。

今、電子が(古典的なイメージでは)回転しているとしていますが、核についても同様のことが考えられ、核スピンとなります。核スピンにおいては、電荷が正のものが回転しているので、磁気モーメントは核スピン角運動量と同じ方向になります。

これはすべての原子→分子が持っているものです。これをうまく測定、利用したのが、よく病院で使われるMRIらしいです。

こうして電子のスピン状態が二種あることにより、1つの軌道に電子が2つ入ることができることが分かりました。

## ○スピンの状態とフント則

講義中での説明が謎でした。

厳密にはスピンは凄く難しそうです。なんか相対論とか関わってるらしいです。

正直よく分からなかったので割愛しようかと思いましたが少し書いてみます。

もっと知りたい、という人はシケプリ6やアトキンスなどを御覧下さい。

まず、すべての電子の電子スピン角運動量を足しあわせたものを $S$ とします。

今、1つの軌道に $\uparrow\downarrow$ と電子が入っているとします。これが一重項です。状態が1つしかありえないかららしいです。このとき $S=0$ です。

1つの軌道に↑か↓どちらか一つ電子が入っているとします。これが二重項です。多分↑か↓で2つ状態があり得るからでしょう。 $S=1/2$

2つの軌道に↑、↑とか入っているのが三重項らしいです。この場合(↑,↑),(↑,↓),(↓,↓)と3つ組み合わせがあり得るからでしょうか。スピンの打ち消されないということになるようです。 $S=1$

結局、可能ならば三重項の方が一重項より安定ということのようです。フント則を表しているのでしょうか。

### ○水素分子イオン(最も簡単な分子モデル)

構成原理を考えることで、多電子原子の場合にどのような軌道にどのような順番で電子が入っていくのか、その状態が分かりました。

多電子原子について分かった所で、ついに分子の構造を考えます。

水素分子イオンは核が2つ、電子が1つと、複数の核を持つ分子のようなものとしては最も単純なものです。この時の軌道、分子軌道(MO, Molecular Orbital)がどうなるかを考えます。

さて、多電子原子の時は電子が2つありそれらが動き回っているので大変でしたが、今は電子は1つ。核は動いてないようなものなので楽です。(講義中では説明がありませんでしたが、多分核を固定して考えています。Born-Oppenheimer近似) そうすれば、水素様原子の時の波動関数が近似に使えるそうです。

実際、分子軌道をそれぞれの原子と電子、1対1を考えた波動関数(つまり水素様原子のやつ)の重ね合わせ(線形結合)で近似することができます。そうしてできた分子軌道が、LACO(Liner Combination of Atomic Orbits) MOというものです。

各係数はどちらの原子も同じなので交換可能、つまり等しいとします。その係数が決まれば、分子軌道を近似的に求められます。

係数は規格化によって求められます。当然電子は1つ、どこかに絶対存在するはずですから。

分子軌道の二乗を全空間に渡り積分して $=1$ となるように係数を決めるのです。

その際、それぞれの原子軌道の二乗は当然同じように規格化されていますから、 $=1$ となります。問題は二つの軌道の積の積分です。これを重なり積分と呼び、 $S$ と表します。

この $S$ は二つの軌道の重なり具合を示します。

波動関数の直交性を考えてみるといいかもしれません。 $=0$ ということはそれぞれが独立であり、 $=1$ と



いうことは同じもの(完全に重なっている)のです。

波動関数の二乗は確率密度なので、積が小さければ当然二乗絶対値である確率も小さくなり、逆もまたしかりです。

こうして係数を決定してやれば、分子軌道が近似的に求まります。

最初の線形結合の時、二つの項を足すか引くかにより、二つの分子軌道がありえます。

足した方が結合性軌道、引いた方が反結合性軌道となります。

なぜそのように呼ぶかは、エネルギーを計算すると明らかです。

各軌道のエネルギーをブラケット記法で表し、解いてやると、今二つの原子の波動関数は対称であることから、ノートのように導けます。

同じ波動関数から導かれた項がクーロン積分、別の波動関数から導かれたのが共鳴積分とします。

この結果より、元の軌道より反結合性軌道は大体共鳴積分の分ぐらいエネルギーが高く、結合性軌道は反対に低くなっています。

こうして、元の軌道よりエネルギーが低い安定な軌道ができることで、そこに電子が入ります。

このように「結合」が解釈されます。結合した方が安定な状態なのです。

## ○クーロン積分と共鳴積分

分子軌道はイメージとしてはクーロン積分をベースとして共鳴積分の影響で高・低エネルギーの軌道に分裂しているように考えられるのでした。

上述のように結合性軌道に電子が入ることでよりエネルギー的に安定な状態となるのです。

しかしその一方で、今核が二つあるので、それらの相互作用も考えなくてはなりません。

そこで、クーロン積分と共鳴積分の中身を見ていってやります。

まずクーロン積分から。式変形についてはノートを見てみてください。

結局クーロン積分は水素原子の場合のエネルギーに、核間相互作用とaの波動関数から見たbの影響を受ける項の和となります。後者二つの項は核間の距離が大きくなれば、0に近づくことが予想できます。

つまり、クーロン積分は元の軌道、水素原子の軌道のエネルギーとさほど変わらないのです。核間の距離が近くなり、核間反発が大きくなる限りは。

今度は共鳴積分について考えます。すると共鳴積分は水素原子のエネルギーに重なり積分(以下S)をかけた項、核間反発にSをかけた項、aとbの重なり部分とaとの相互作用を表す項の和になります。

ある程度近づかなければ、当然重なりというのは出てきません。よって近づくにつれ、共鳴積分の安定化作用は大きくなりますが、かといって近づきすぎると、核間反発の影響で逆に不安定化させます。

これらを総合した影響によりエネルギーが大きく低下する距離のあたりで安定化することになります。

### ○分子軌道と結合、その例

とりあえず、二つの原子が近づけば何やら分子軌道なるものが、結合性軌道と反結合性軌道とに別れてでき、結合性軌道に電子が入れば安定化して結合が起き、分子が存在できるというモデルを見てきました。

ここで少し例を挙げますと、水素分子イオンの場合は当然、安定性軌道に電子が一つ入って安定となります。

水素分子の場合は、というと、電子が2つなので話が同じではありませんが、まあ同じように結合性軌道と反結合性軌道ができます。そして結合性軌道に2つ電子が入り、これも安定しそうです。

ではHe分子の場合はどうでしょう。同じく結合性・反結合性軌道に電子を入れていくと、両方とも電子が2つずつ入り、満杯です。

これでは安定化の意味がなく、近づけば核間の反発ばかりが目立って不安定化してしまいます。こうして「He分子」なるものができない、というのが解釈出来ます。

### ○電子が2つの場合の関数(よく分かってないです)

電子が2つの場合は話が違うと書きました。ではどう違うのでしょうか。

まず電子の性質がノートに示されています。

分子軌道は原子の波動関数の積として考えていました。

しかし電子はフェルミ粒子であることから、ある電子とある電子を交換した際、波動関数の符号が反転しなければならぬというのです。

原子の波動関数の積で、その条件を満たすには、それらの積とそれの電子の番号を入れ替えたものの差を求め、規格化してやればよいことになります。

これがノートで書かれている反対称の波動関数です。

実際、番号を交換してやると符号が反転することが容易に確かめられるでしょう。

この条件を満たす形を行列式で表してやったのがスレーター行列式です。

ここにさらにスピンについても条件を取り入れます。

スピンを交換しても符号が反転するようにしたいのです。(多分)

そのためには、上で求めた波動関数を、スピンを入れ替えたら負になるように式を作り、結合して規格化してやればよいことになります。

そうしてできた式が $S=0$ 、一重項の条件式です。

仮に元の二つの波動関数がスピンを含みまったく同じものとすれば、この式は0となります。

電子が同じ状態を同時に占めることはないということです(パウリの原理)。おそらく。

他の $S=1$ 、つまり三重項の場合には、スピンを交代させても負になったりしません。(別々の軌道なので満たさなくて良い?)

## ○等核二原子分子

以上のことを踏まえ、等核二原子分子(酸素分子など)を考えてみます。

軌道はエネルギーが近いと互いに影響を受けます。そうして結合性軌道と反結合軌道に分裂してイメージできたわけです。

今、酸素分子のことを考えるとします。

この場合、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギー差は大きく、互いの干渉はないものとみなせます。

ここで、 $2p$ 軌道が $x, y, z$ に分かれていること思い出してください。

この内、 $p_z$ 軌道はお互い直線的に向きあって相互作用をします。一方、 $p_x, p_y$ 軌道は横向きです。

結果的に、 $p_z$ 軌道は互いの重なり合いが大きく、相互作用が大きくなり、その分軌道の安定化・不安定化が大きくなります。

$P_z$ 軌道のようなものを $\sigma$  (シグマ) 軌道、 $p_x, p_y$ 軌道のようなものを $\pi$  (パイ) 軌道と呼びます。

また軌道が分子中心に対して点対称のものを偶対称としてg(gerade)、点対称に符号が反転しているものを奇対称として、u(ungerade)と添字を付けます。(注意：g=結合性、u=反結合性 ではありません)

こうして酸素分子の軌道の様子が見えてきます。

一方、Li~Nまでの分子では、2pと2sのエネルギー差が小さく、互いに影響を及ぼします。

結果、2pの $\sigma_g$ 軌道と2sの $\sigma_u$ 軌道のエネルギーが逆転しています。電子はエネルギーが低い方から入っていくのですから、入り方がちょっと違ってくるわけです。

実際、酸素分子の場合、下から順に電子を詰めていくと、残り2個のところではエネルギーが同じ、縮退している $p_x, p_y$ 軌道にさしかかります。ここには同じスピン状態を持つ電子を二つに分けていれることとなります。つまり三重項です。

この状態では電子は対になっておらず、2つとも並行な方向であるので、スピンは打ち消されませんから、磁性を持つこととなります。

窒素分子の場合、埋めてゆくと分かると思いますが、一番上は電子が対になった状態、一重項となります。これはスピンの打ち消されているので、磁性を持たないのです。

## ○異核二原子分子

最後に等核ではない、異核の二原子分子を考えてみます。

この場合、エネルギーが近い軌道同士が相互作用を起こし、分裂した軌道を生じさせると考えられます。

LiH分子の例をとると、

Liの1s軌道は影響を受けずそのまま分子軌道となりますが、Hの1s軌道と、Liの2s軌道は相互作用を起こし、元々エネルギーの低かったHの1s軌道が安定化され、一方元からエネルギーが高かったLiの2s軌道はよりエネルギーが上がり不安定になっているのが分かります。

このように異核の場合の分子軌道は、結合性軌道は元エネルギーが低い方、反結合性軌道は元エネルギーが高い方の軌道の寄与が大きくなります。等核の場合どちらもエネルギーが同じだったので、そのような側面は見えませんでした。

この結果、結合性軌道に電子が入るとするのはHの方の軌道にどちらかといえば電子が流れ込んでいる、とも考えられます。

これが電荷の偏りとなります。Hの方に電子が偏っているので、Hの方は負、Liの方は正の電荷の偏りを帯びるのです。こうして、極性というものが解釈出来ます。電気陰性度も似たようなものです。