

【スライドの解説】

● 2

これは前回のおさらいです。

水素原子モデルの各軌道に関する内容について、前回の授業で触れました。

また、各軌道の動径・角度成分のそれぞれの固有関数（波動関数）を、「動径波動関数（動径関数）」「球面調和関数」といいます。その各式は（前回授業でも出てますが）右に示します。動

径波動関数（動径関数） $R_{n,l}(r)$ は

主量子数(n)および方位量子数(l)に、球

面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は方位量子数

(l) および磁気量子数(m)により、それ

ぞれ式が変わることが重要な点です。

最もエネルギー準位の低い(=安定な)

1s 軌道では、 $l=0$ より球面調和関数

$Y_l^m(\theta, \phi)$ は定数となることから、方

向性のない球面の軌道の形となります。

その場合の動径波動関数（動径関

数） $R_{n,l}(r)$ から求められる、距離 r に対する電子の存在確率を示す「動径分布関数」は、 $r = a_0$ を

極大とする図のような波形となります。従って、 $r = a_0$ を最も電子の存在確率の高い球面として、

その付近に（距離にゆらぎがある状態で）電子の存在確率分布が広がった形となるのが 1s 軌道の形

として示されることとなります。なお、動径波動関数（動径関数） $R_{n,l}(r)$ については、前回授業で

は $r \geq 0$ のみを扱った図として示しておりましたが、今後の授業内容では原子同士の結合に関する内容に触れますので、 $r < 0$ の範囲も考慮します。そのため、スライド右下にあるように $r = 0$ を

尖った極大となるような図で動径波動関数（動径関数） $R_{n,l}(r)$ を示すことがよくあります。ここで、

この動径波動関数全体を「 ϕ 」という記号で今後示すことがあります（一つの水素原子 1s 軌道の動径波動関数をまとめた図として。実際、多くの参考書等でもこのような表記がされています）。以前、

軌道	n	l	m	$R_{n,l}(r)$	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
1s	1	0	0	$2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2s	2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} a_0^{-3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2p _z	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
2p _y	2	1	± 1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$
2p _x	2	1	± 1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$
3s	3	0	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}} a_0^{-3/2} \left(27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
3p _z	3	1	0	$\frac{4}{81\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
3p _y	3	1	± 1	$\frac{4}{81\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$
3p _x	3	1	± 1	$\frac{4}{81\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$
3d _{z^2}	3	2	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3d _{xy}	3	2	± 1	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
3d _{yz}	3	2	± 1	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
3d _{x^2-y^2}	3	2	± 2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
3d _{xy}	3	2	± 2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

角度の変数として（極座標で、 θ と並んで） ϕ が出てきましたが、この ϕ とは違う意味で、波動関数を意味するものですので、予め知っておいて下さい。

● 3

前のスライド右下の動径波動関数（動径関数） $R_{n,l}(r)$ を、平面の電子密度とした平面図がこのスラ

イドの右（上が 1s、下が 2s）です。それぞれ左側が波動関数（ $\psi(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)$ ）、右側がその二

乗（ $\psi^2(r,\theta,\phi)$ ）ですので電子の存在確率に相当します。1s 軌道の場合は球状に電子分布し、動径

波動関数（動径関数） $R_{n,l}(r)$ の図で示されるとおり、単位体積あたりの存在確率では中央（ $r=0$ ）

で最も高くなります。二乗の場合（ $\psi^2(r,\theta,\phi)$ ）の分布図でも同様のことがわかります。

これに対し、2s 軌道の場合は球状に電子分布する点は 1s 軌道の場合と変わりませんが、波動関数（ $\psi(r,\theta,\phi)$ ）は 1s と比べて空間的な広がり大きいこと、また動径(r)方向に節面があることです。

これは関数の図にあったノードの存在によるもので、 $R_{n,l}(r) < 0$ の範囲があることに由来します。

二乗の場合（ $\psi^2(r,\theta,\phi)$ ）の分布図でわかりますが、中心部分のやや外側に電子密度の低い球状の部分（白い円の範囲）があり、さらにその外側に電子の存在確率の高い球状の部分が広がることがわかります。

では、これら各軌道の電子の広がり（ r の大きさ）についても考えてみます。1s 軌道では、動径分布関数より極大となるのは $r = a_0$ （ボーア半径）のときです。これに対し、電子の期待値（電子の

中心からの平均距離） $\langle r \rangle$ は、前回の課題にもなっていますが、 $\langle r \rangle = \frac{3}{2}a_0$ と求められます。よっ

て、電子の中心からの平均距離は動径分布関数の極大(a_0)の 1.5 倍にも相当する広がりとなっていることを示します。これと同様に 2s 軌道についても比較すると、2s 軌道の動径分布関数の極大は 2 つ

あり、 $r = (3 \pm \sqrt{5})a_0$ で示されます。よって最も相対密度の高いのは $(3 + \sqrt{5})a_0 \approx 5.24 a_0$ になり

ます。これに対し、電子の期待値 $\langle r \rangle$ は $\langle r \rangle = 6a_0$ となり、やはり r が大の方向に広がっている

ことがわかります。このように、電子の存在が広がった状態ですので軌道の大きさは、定量的に示すことが（実は）難しく、あくまで模式的なとらえ方で電子の存在状態を解釈するのが妥当と言えます。

● 4

前回の授業でも、軌道の形を模式的に示した際に、位相（+と-）の存在を考慮する必要について触れました。1s 軌道については方向性がなく、かつ節面もないので軌道全体を+の位相ととらえることができますが、2s 軌道については前のスライドのように節面があり、波動関数

（ $\psi(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)$ ）が負の値を取る範囲があります。この場合、 $R_{n,l}(r) = 0$ （いわゆる r 軸）

を交差するノードができますが、その部分が位相の節面（ $+$ と $-$ の境界）の存在を意味することになります。既出ですが、[スライド右上](#)の波動関数（ $\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)$ ）の図も参照下さい。

この場合、波動関数の正の値（ $R_{n,l}(r) > 0$ ）の場合に $+$ の位相、逆の場合に $-$ の位相で示されるのが一般ですが、例えば 2s 軌道では[スライド右下](#)の動径分布関数の極大（二つのうち r が大の側）に位置する r では波動関数が負の値を取りますから $-$ の位相であってよいのですが、s 軌道の場合は一般に主量子数 n に限らず方向性のない $+$ の位相の球状の軌道として解釈されます。[前回授業スライド 12](#)で示した軌道の形の図でも、それを反映しています。つまり位相の $+$ と $-$ の区別はあくまで便宜的な符号で、このあと説明します原子間の結合で軌道同士が重なり合う際に、位相の同じもの同士が引き合い、異なるものが反発するという模式的な説明に必須となるためです（ $+$ と $-$ を同一にしていけませんが、一般に位相の $+$ と $-$ の関係を逆にするだけであれば問題はない）。

なお、この位相の $+$ と $-$ は、電子の存在確率や電子密度などとは全く無関係です。波動関数の正負にかかわるものだけで、電子の存在確率はその二乗に比例しますので（波動関数が正でも負でも、位相が $+$ でも $-$ でも）その絶対値の二乗が存在確率に関係します。これは、これまでの授業で出てきた波動関数の解釈（とくに「ボルンの解釈」）と共通します。

● 5

ここで、この後に原子同士の結合（いわゆる「化学結合」）に入りますので、その前に準備しておきたい内容です。ここまで3つの量子数（主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m ）が出てきましたが、これらに依存しない独立した量子数が、もうひとつの「スピン量子数 (s)」です。（このスピン量子数は、この授業では触れませんが「スピン角運動量」として、方位量子数を軌道角運動量とした和を全角運動量として扱うなど、分光学では比較的頻出の量子数にあたります。）スピン量子数は、 $+1/2$ と $-1/2$ のいずれかの値のみで、電子の回転方向（スピンの向き）によって決まります。これは、パウリの排他律により2電子が軌道を占有した場合、片方の電子の回転（スピン）に対して他方の電子は逆方向の回転（スピン）となって安定になろうとするためです。これは、電子の回転によりその回転平面と垂直な方向に磁気モーメント（磁場）が発生することに起因し、2つの電子の回転（スピン）がその磁気モーメントを相殺する（磁場を互いに打消しあう）ためです。なお、参考書によっては、スピン量子数が $+1/2$ の電子を α 電子、 $-1/2$ の電子を β 電子と呼ぶことがあります。

これは一例ですが、原子の軌道に電子または電子対が占有した場合を、酸素原子（8電子）で示した場合を[スライド右下](#)に示します。次の各用語は基本としてよく使われますのでお忘れなく。

- 「被占（被占有）軌道（2電子占有された軌道）」
- 「半占軌道（1電子のみ占有された軌道）」
- 「空軌道（占有されていない軌道）」
- 「電子対（同一の軌道を占有した2電子）」
- 「不対電子（一つの軌道に1電子単独で存在する場合の電子）」

● 6

ここから化学結合のお話になるのですが、ここまでの水素原子モデルを代表とした量子化学のお話から、いわゆる分子軌道法に関するお話に変わります。そのため、数式で導く説明から、模式的な説明に変わることを御了承願います。

その一因には、このスライドで説明する内容があります。それは、「多電子系では、水素原子モデルのような（単純化した）解釈は通じません。任意の原子間でシュレーディンガー方程式を立て、それら全組み合わせを解くことは、（今の理論体系では、近似なしには）不可能なのです。」という現実に基づきます。

例えば、ヘリウム原子（陽子2、中性子2、電子2）を水素原子モデルと同様に考えた場合、原子内に2つの電子の存在により（1電子の水素のように）その影響が無視できません。電子のポテンシャルエネルギーを、原子核からの引力と別の電子からの反発を加味した「平均のポテンシャル」として考えたとしても、核電荷 $+Ze$ が他方の電子の影響で電場に「遮蔽効果 (σ)」が働いて弱められることが大きな理由です。このとき、遮蔽効果を考慮した核電荷を「有効核電荷 ($+Z_{\text{eff}}e$)」として、

$+Z_{\text{eff}}e = +(Z - \sigma)e$ の式で示されるものです（有効核電荷 ($+Z_{\text{eff}}e$) は、分光学などでも時々登場し

ますので、知っておいて損はないかと思います）。この式でも登場するこの遮蔽効果 (σ) は、電子の軌道占有だけでなく、軌道の形によっても変わる（縮退の状態が変わるため）ため、一律に定数化が難しく、何らかの近似式を用いて扱われる場合があります。

昨今では、いわゆる計算化学の分野を中心に、分子単位や分子団をシミュレーション化したような例も多数登場しています。これらは、これまでの授業で長らく登場した量子化学・量子力学などの分野を基盤とするのですが、実はこのような現実があるのです。すなわち、現在も研究がさかんに進められている計算化学の分野（例えば、*ab initio* 非験的量子科学計算）でも、先の問題をどのように精度の高い近似を導入するかが研究の中核となっている一面があります。

● 7

そのような背景で、これ以降の分子軌道法に関する内容では、量子化学的解釈を必要に応じて加えながらお話を進めて参ります。なお、以降は既出の内容も含まれると思いますので、その範囲は簡単に説明いたします。

まず前提となるのは、軌道への電子の占有の過程（入り方）です。ここには、有名な3つの規則（律）があります。「構成原理」「パウリの排他原理」「フントの規則」です。

「構成原理」… 原子番号 Z （電子数 Z ）の原子の電子配置の場合、 Z 個の電子が水素類似軌道を安定な順番に埋めていく規則です。以下は序列ですが、1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (4s, 3d), 4p, (5s, 4d), 5p, (6s, 4f, 5d), 6p, (7s, 5f, 6d) ... の順に占有されます。ただし、カッコ内については原子によって異なります。例えば(4s, 3d)に関しては、原子番号 19-20 (K, Ca)では4sが、21以降では3dがそれぞれ低いポテンシャルエネルギーになることから先に電子が占有することになります。

「パウリの排他原理（パウリの禁制）」… 電子は1つの軌道に2電位以上が占有できない規則、および同一の軌道を占める2つの電子のスピンは、互いに逆向きである（逆スピンとなる）という規則です。特殊な状態（励起三重項状態など）では一部例外となることもありますが、標準の状態で

は大原則です。

「フントの規則（フントの最大多重度の規則）」… 基底状態にある原子の電子配置は、不対電子の数が最高になる配置となる、ということです、すなわち、電子対を可能な限り形成しないよう、1電子ずつの軌道への占有を優先するという原則です。

● 8

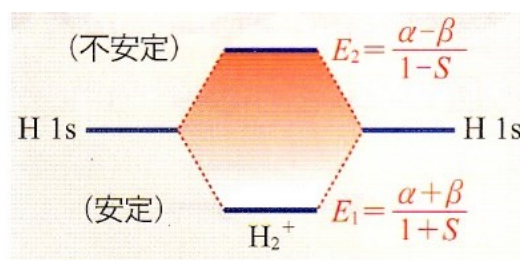
さて、それでは水素分子(H_2)の形成に関するお話です。もういうまでもありませんが、水素原子は2原子が共有結合を形成して水素分子(H_2)の二原子分子となって安定に存在します。その形成過程ですが、2つの水素原子が接近した場合、それぞれの水素原子の有する波動関数（関数 ϕ_1, ϕ_2 ）の重なり合いが生じます。この2つの波動関数は同じ波形ですので、重なり合ったときに「波の干渉」が起こり、互いに強め合う波（ $\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$ ）と、互いに打ち消しあう波（ $\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$ ）の双方が同時に存在しうることになります。このとき、ポテンシャルエネルギーが最も安定化する場合が、互いに強め合う波の強度が最大となったときです。しかしその反作用で、互いに打ち消しあう波も同時に存在することになります。この2つの波が形成されたとき、前者（ $\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$ ）が「結合性軌道」、後者（ $\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$ ）が「反結合性軌道」となって形成されます。水素分子の H-H 結合は σ 結合（直線方向の一次の結合）ですので、結合性軌道を「 σ 」、反結合性軌道を「 σ^* 」の記号で一般に示します。

● 9

この、結合性軌道「 σ 」、反結合性軌道「 σ^* 」を示した「分子軌道図 (MO ダイアグラム)」を、[スライド左下](#)に示します。左右に結合前の水素(H)の各原子軌道(AO)、中央に水素分子(H_2)の分子軌道(MO)を、軌道相関がわかるように点線で結び、さらに分子軌道(MO)で形成される各軌道には先にしたような記号を付記します。[次のスライド](#)でもさらに説明いたしますが、一般的にはこのように表記した AO・MO の図のことを「分子軌道図 (MO ダイアグラム)」といいます。

[スライド左上](#)には、結合性軌道（ $\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$ ）・反結合性軌道（ $\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$ ）の各波動関数の重なり概略を示します。結合性軌道では、同じ位相での2つの波動関数の和により、2原子の中間付近に新たな電子存在の場が広がって形成されます。この状態で電子は（結合前と比べ）ポテンシャルエネルギーが低下し安定化することになります。一方で、反結合性軌道では、2つの異なる位相の波動関数が重なることを意味し、電子の存在できる広がり各水素原子の原子核よりも外側に広がることになります。この場合は（結合前と比べ）ポテンシャルエネルギーが増大し安定化することになります。これら双方が同時に起こったとき、結合性軌道の形成による安定化と反結合性軌道の形成による不安定化によるポテンシャルエネルギー変化は[スライド右図](#)のようになりますので、結果として最安定となる一定の距離（ R_e ）。この水素分子の場合、2つの水素原子(2 H)から2電子が水素分子(H_2)の分子軌道(MO)を占有しますので、結合性軌道に2電子占有、反結合性軌道は空軌道となります。よって H-H の結合により電子は安定化し、安定な二原子分子として形成されることになります。

なお、[スライド右図](#)の「結合性(ψ_1)」の曲線が、ある一定の距離(R_e)を極小とするのには理由があります。これは水素分子モデル (H_2^+ 、水素分子イオンで1電子の



モデル)では量子化学的な説明ができるのですが、この授業では割愛致します。簡単に触れますと、波動関数の重なり合いによって生まれる波動関数の積分項として「重なり積分(S)」「クーロン積分(α)」「スレーター積分(β)」の3つの項を加味した距離(r)の関数を求めたもので、結合性軌道は $E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$ 、および反結合性軌道は $E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$ の式で示されます。先ほどの結合性軌道 ($\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$)・反結合性軌道 ($\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$) で示した波動関数の和と差についても、このように関連付けられるものです。

● 10

これは参考までに、「分子軌道図 (MO ダイアグラム)」についてのさらなる説明です。

このような分子軌道図の表記の方法は一律なものではなく、とくに対象となる分子が複雑になればさらに拡張された表記になりますので、あくまで標準的な表記の仕方と解釈願います。

スライド 8-9 でも示していますが、分子軌道(MO)で形成される各軌道には、結合性軌道であれば σ , π , δ (結合の種類) を、反結合性軌道であれば σ^* , π^* , δ^* のように「* (アスタリスク)」を付記します。なお「 σ^* 」は一般には「シグマスター」と言うことが多く、他の場合も同様です。これとは別に、結合性軌道でも反結合性軌道でもない「非結合性軌道 (結合には寄与しない電子対)」も存在します (次回の授業で登場します)。この軌道の場合は、一般に「 σ_n 」のように「n」を添え字として加えます。

この表記と並んで、位相の対称性を付記する場合も一般的です。これは、軌道の重なり合いを示す場合に位相がどのように (空間的に) 重なっているかを区別するためで、分子中の対称中心を通る反転によって位相が変化するかどうか (つまり、位相の形が点対称か否か) によって「g」か「u」の添え字を付記します。反転で位相が変化しない場合は「g (gerade の意: 独語)」、変化する場合は「u (ungerade の意)」をつけます。

別件ですが、分子軌道(MO)における電子配置の解釈では、「HOMO」(最高占有軌道) および「LUMO」(最低非占有軌道) がよく登場します。本授業では扱いませんが、これらも是非頭に置いておくといでしょう。

● 11

前のスライドで、位相の対称性について触れましたので、実際の軌道同士の重なり (= 化学結合の形成、すなわち結合性軌道・反結合性軌道の形成) の形についても触れます。ここでは図に示されるように、s 軌道と p 軌道 (σ 結合)、および p 軌道同士 (σ 結合または π 結合) の位相の重なりの場合分けです。

s 軌道は方向性がなく、p 軌道は節面のある $+$ —の2つの位相が軸上に対称的に (いわゆる瓢箪型に) 並びます。よって、s 軌道は p 軌道の同じ位相との重なりで結合性軌道 (σ_u)、逆の場合に反結合性軌道 (σ_u^*) となり、図のような位相の分子軌道(MO)が形成されることとなります。p 軌道同士の σ 結合の場合は、 $+$ —の2つの位相がそれぞれ同じ位相同士が向き合って重なりと結合性軌道 (σ_g)、その逆の場合に反結合性軌道 (σ_u^*) となります。一方、 π 結合の場合は p 軌道の軸を含んだ平面状での重なり合いになり、 $+$ 同士および—同士が (σ 結合よりも低い電子密度で) 重なり合って結合性

軌道 (π_u) となり、片方が反対方向に向いた場合に反結合性軌道 (π_u^*) となります。

なお、s 軌道と p 軌道の重なりが p 軌道の直線上にならない場合は、非結合性軌道(σ_n)として形成されることもあり得ます。

これらを次回の授業で応用します。窒素や酸素、一酸化炭素などの分子軌道図について触れる予定ですが、ここで触れた軌道の重なりについてはあくまで模式的な解釈ですので、実際の分子の安定化条件についてはこの授業の 1-4 回までで既出の「イオン化エネルギー」「電子親和力」「電気陰性度」の各パラメータが極めて重要な因子となります。この重要な内容は忘れないで置いて頂きたいと思います。

- 12 (ヒントのみ)

次回授業までの課題です。ヘリウムは2電子を有する原子ですので、水素の分子軌道図と同じように示すことができます (ただし、分子軌道(MO)には計4電子が占有します)。

この場合、スライドの図にあるように (水素の場合で見られる) ポテンシャルエネルギーの極小値がなく、He 原子同士の距離(r)が長くなると0に限りなく近づく曲線となります。つまり、He-He の結合しない状態のポテンシャルエネルギーを0として、He-He の結合で常にポテンシャルエネルギーは正の値となることから、 $r \rightarrow \infty$ (距離が無限大) の場合が最安定と言い換えることもできます。その原因とあわせて、問題に示した4つの用語を使った説明を加えてください。