

生命環境化学特別演習 (物理化学)

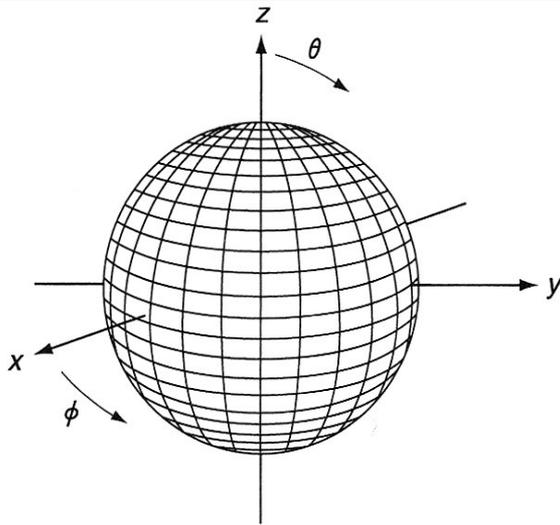
2025.6.30 (第7回)
化学結合と軌道

有谷 博文



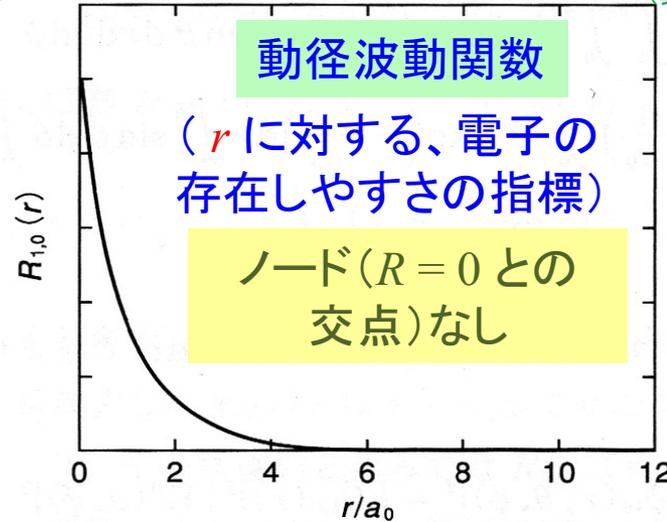
おさらいです

(真船文隆「量子化学-基礎からのアプローチ」より)



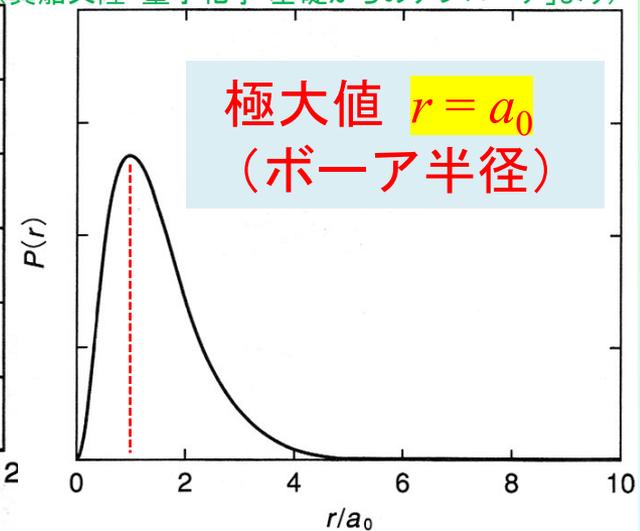
水素原子の1s軌道の角度成分

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \text{ の三次元極座標表示}$$



水素原子の1s軌道の動径成分

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$



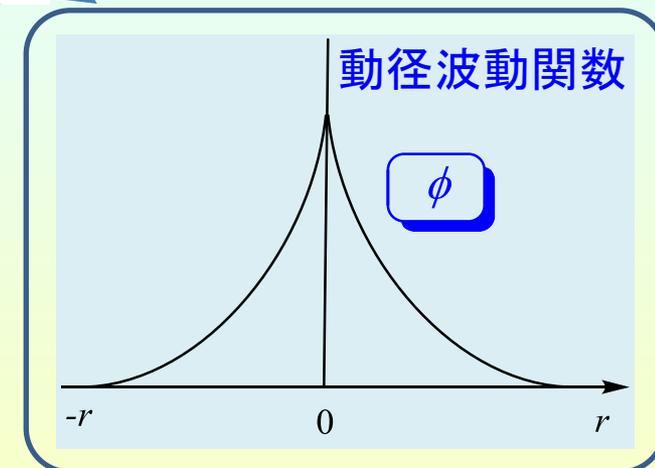
水素原子の1s軌道の動径分布関数
 $r = a_0$ で極大値をとる。

水素原子の1s軌道

- ・方向性のない、球面の形(角度成分は定数項)
- ・動径分布関数から、電子の存在密度の極大は

$$r = a_0 \text{ (ボーア半径 } a_0 \text{ と一致)}$$

ただし軌道は球面ではなく、 r に広がりを持つ



電子の「期待値」(平均距離)

● 1s軌道の電子の期待値

先週の課題

$$\langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0$$

動径分布関数の極大 $r = a_0$ よりも大

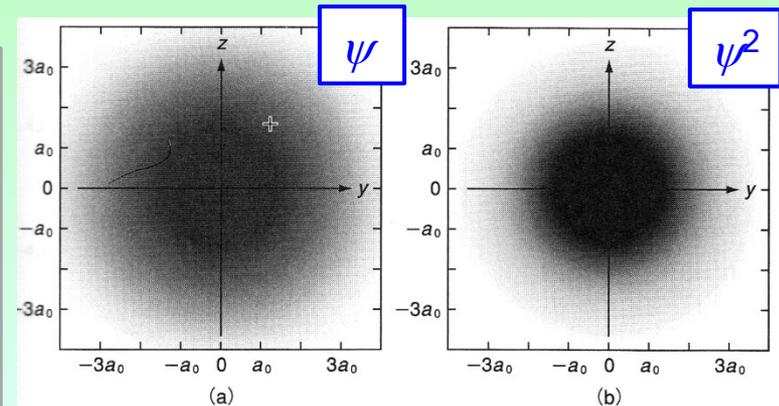
● 2s軌道の電子の期待値

$$\langle r \rangle = 6a_0$$

動径分布関数の極大 $r = (3 \pm \sqrt{5})a_0$ よりも大

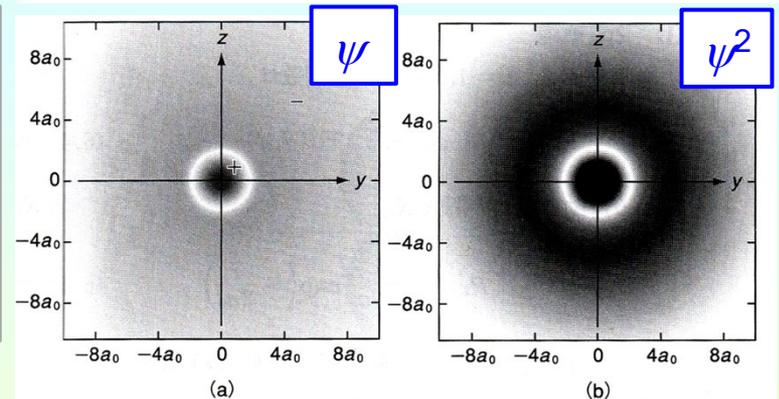
《参考》期待値 $\langle r \rangle$ の一般式
(n は主量子数, l は方位量子数)

$$\langle r_{n,l} \rangle = \int_0^\infty r^3 R_{n,l}^2(r) dr = \frac{a_0}{2} \{3n^2 - l(l+1)\}$$



水素原子の 1s 軌道

(a) yz 平面の断面における $\psi_{1s}(r, \theta, \phi)$ の値と (b) yz 平面の断面における $|\psi_{1s}(r, \theta, \phi)|^2$ の値。



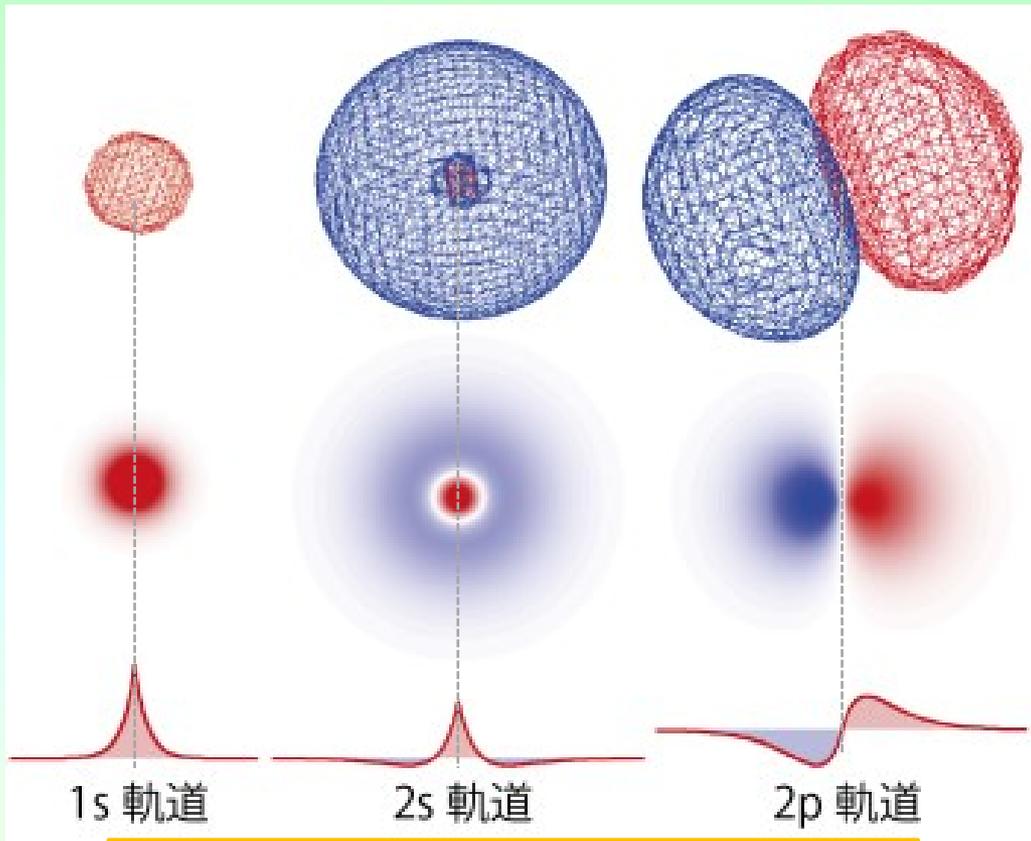
水素原子の 2s 軌道

(a) yz 平面の断面における $\psi_{2s}(r, \theta, \phi)$ の値と (b) yz 平面の断面における $|\psi_{2s}(r, \theta, \phi)|^2$ の値。

(真船文隆「量子化学-基礎からのアプローチ」より)

軌道の大きさは、定量的に示すことが(実は)難しい

「位相」の解釈

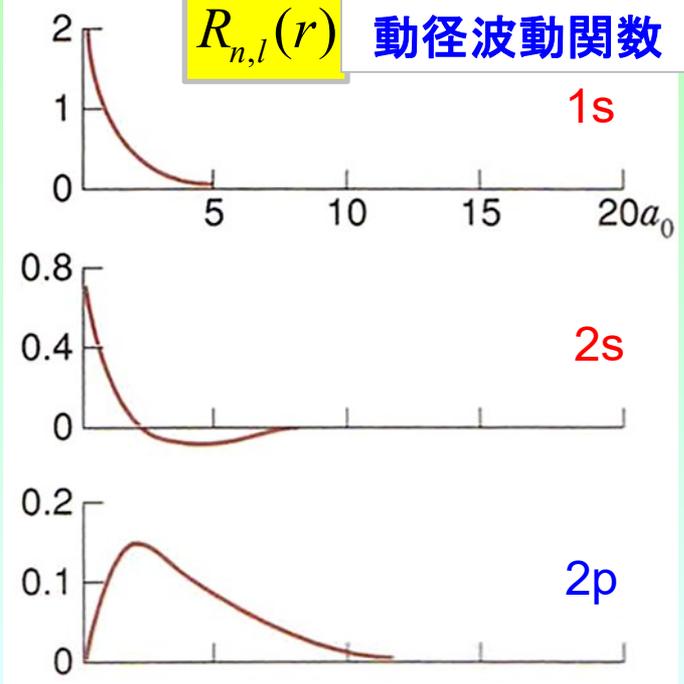


$R_{n,l} = 0$ のノードがあるとき、
位相の節面 (+ - の境界)

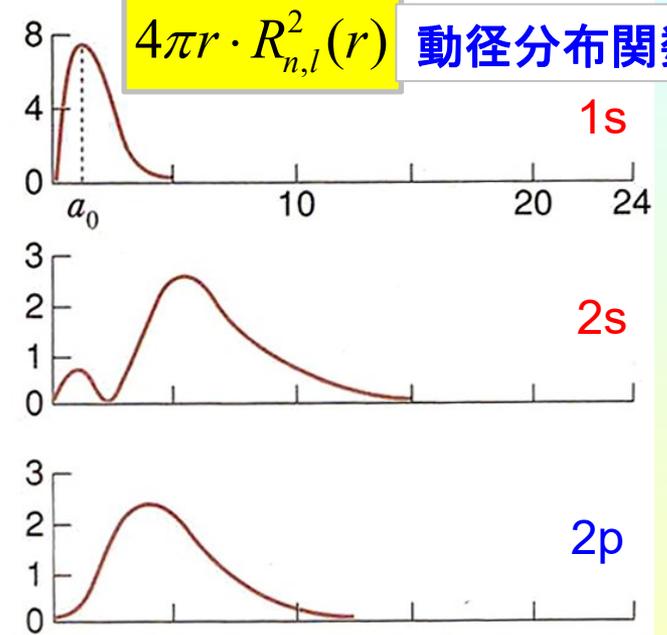
2p軌道: $r < 0$ のとき ($r > 0$ の場合と
点対称な波形の) 逆位相をとる

位相の+-は、電子の存在確率とは無関係

$R_{n,l}(r)$ 動径波動関数



$4\pi r \cdot R_{n,l}^2(r)$ 動径分布関数



スピン量子数 (s)

一つの軌道には、1対の電子 (=2電子) が占有できる。それ以上は占有できない。

【パウリの排他律】

1対の電子は、必ず電子の回転方向 (スピンの向き) が逆方向 (逆回転) となる

電子の回転 (自転) により、その垂直方向に磁気モーメント (磁場) が発生する。この磁気モーメントを、互いに打ち消しあう状態が安定となるため。

【用語】

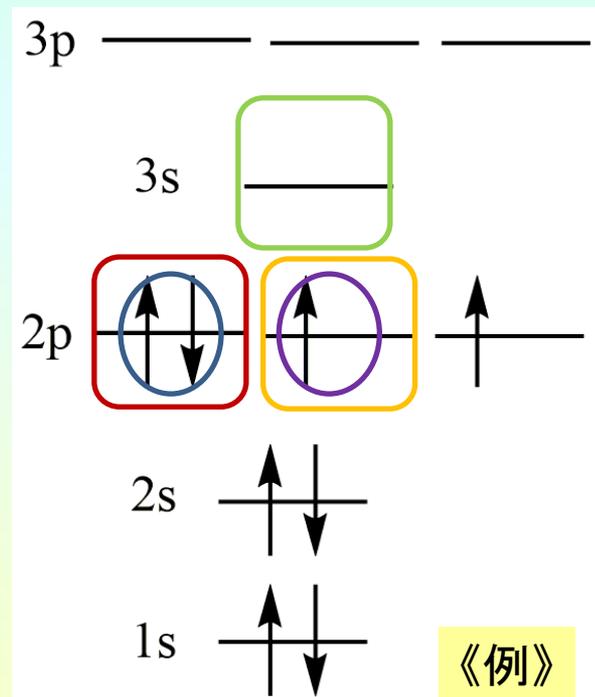
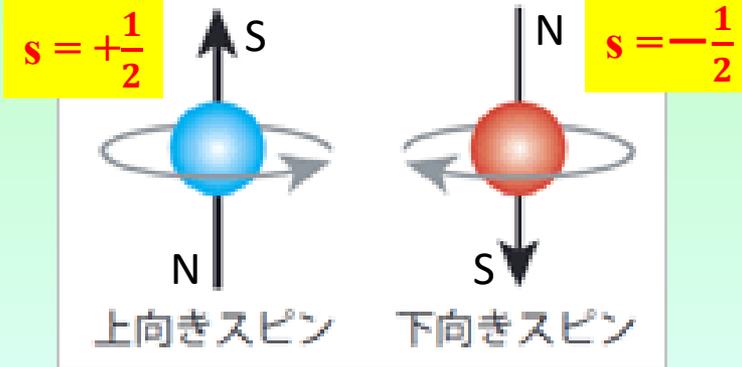
被占 (被占有) 軌道

半占軌道

空軌道

電子対

不対電子



酸素(${}_8\text{O}$)原子の電子配置

「化学結合」のお話の前に...

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。

【例】 ${}_2\text{He}$ (陽子2・電子2) の場合

電子のポテンシャルエネルギーを「平均のポテンシャル」
 (原子核からの引力と、別の電子からの反発を考慮)
 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ため。

$$\text{有効核電荷 } [+Z_{\text{eff}}e] \quad +Z_{\text{eff}}e = +(Z - \sigma)e$$

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)。

大事な規則

構成原理

原子番号 Z (電子数 Z) の原子の電子配置は、 Z 個の電子が水素類似軌道を安定な順番に埋めていく。【以下は序列】

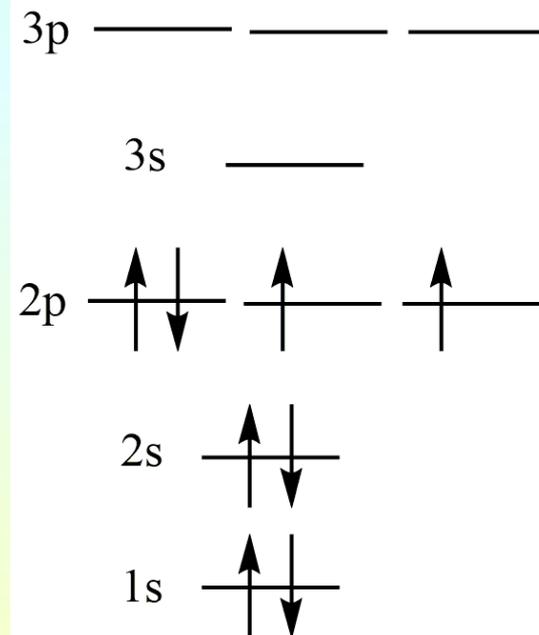
1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (4s, 3d), 4p, (5s, 4d), 5p, (6s, 4f, 5d), 6p, (7s, 5f, 6d)

パウリの排他原理(パウリの禁制)

電子は1つの軌道に2つ以上占有できない。
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)。

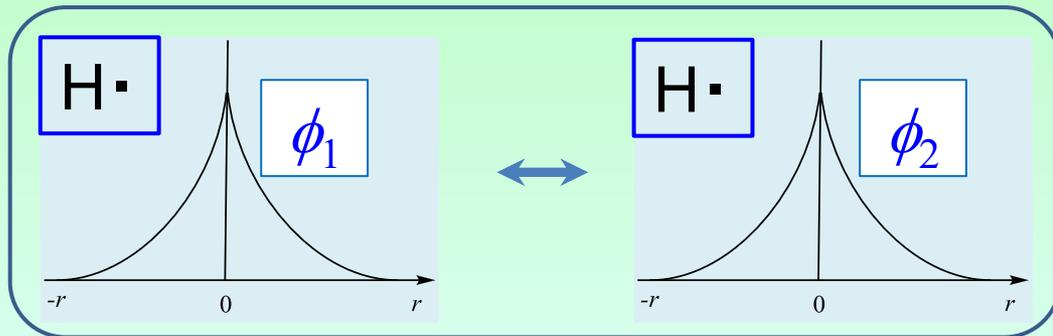
フントの最大多重度の規則 (フントの規則)

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。



酸素(8O)の電子配置

水素分子 (H_2) – 分子軌道(MO)



$2H \rightarrow H_2$ の過程

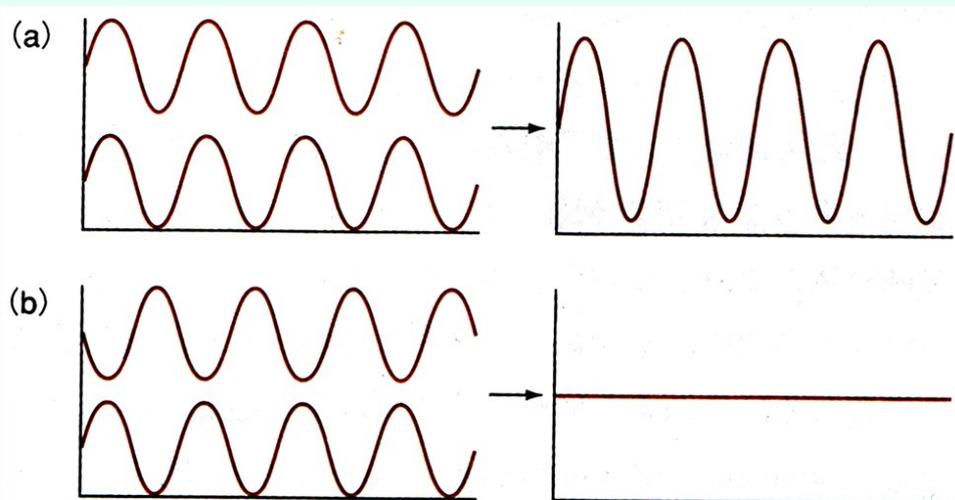
二つの(波動関数 ϕ_1, ϕ_2 をもつ)水素原子が接近する。

二つの波動の間で干渉現象が起こり、同位相(ψ_1)では大きな波となるが、逆位相(ψ_2)では波が打ち消し合う相互作用が発生。

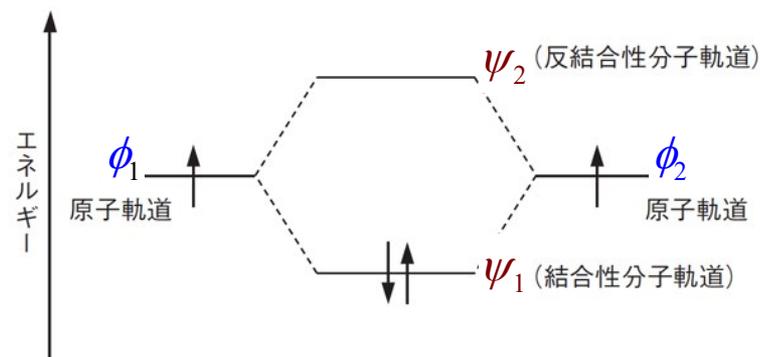
結合性軌道	$\psi_1 = \phi_1 + \phi_2$
反結合性軌道	$\psi_2 = \phi_1 - \phi_2$

LCAO(原子軌道の一次結合)

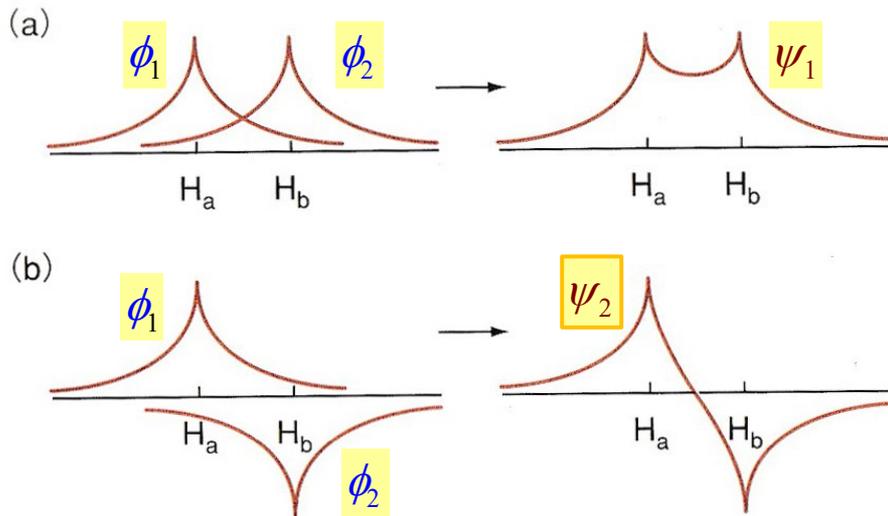
結合性MO (ψ_1) と反結合性MO (ψ_2) の二つにエネルギー状態が分裂



波の干渉 (a) 強め合う重なり, (b) 打ち消し合う重なり



結合性軌道・反結合性軌道

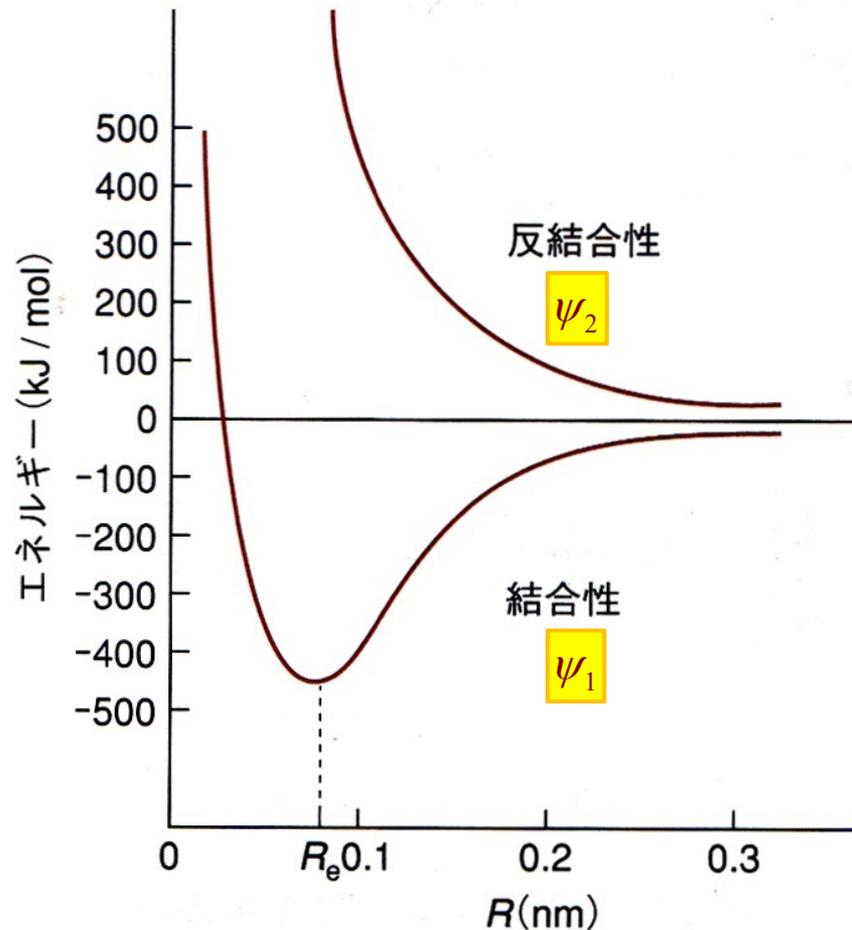
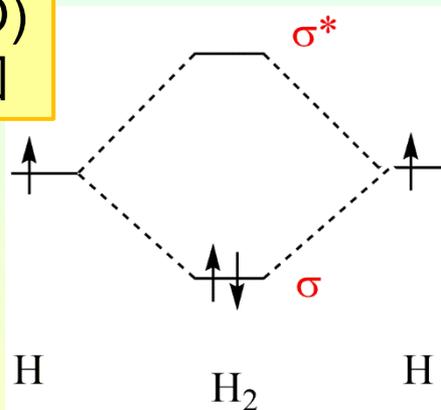


2個の水素原子による1s-AOの重なり
(a) 同位相の重なり, (b) 逆位相の重なり

H₂の分子軌道(MO) エネルギー準位図

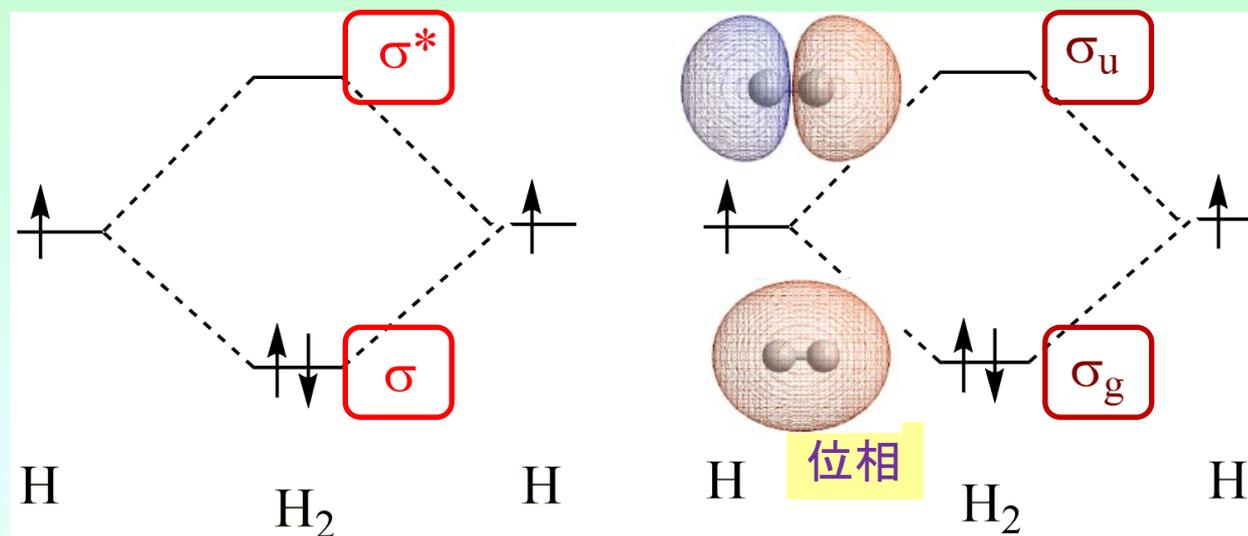
σ が結合性 σ 結合
 σ^* が反結合性 σ 結合
矢印は電子

H₂では結合性軌道
のみを占有し安定化



H₂分子の結合性MOと反結合性MOからの
エネルギーの、核間距離 (R) に対する変化
(R_e : 平衡核間距離)

【参考】分子軌道図 (MOダイアグラム)



表記方法が統一
的ではなく、結合
様式を中心とした
場合と、位相を考
慮した場合の示し
方が各々ある。

σ, π, δ

「結合性軌道」

$\sigma^*, \pi^*, \delta^*$

「反結合性軌道」

σ_n, n, \dots

「非結合性軌道」

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(点対称か)否か

σ_g, \dots

g = 変化せず(gerade)

σ_u, \dots

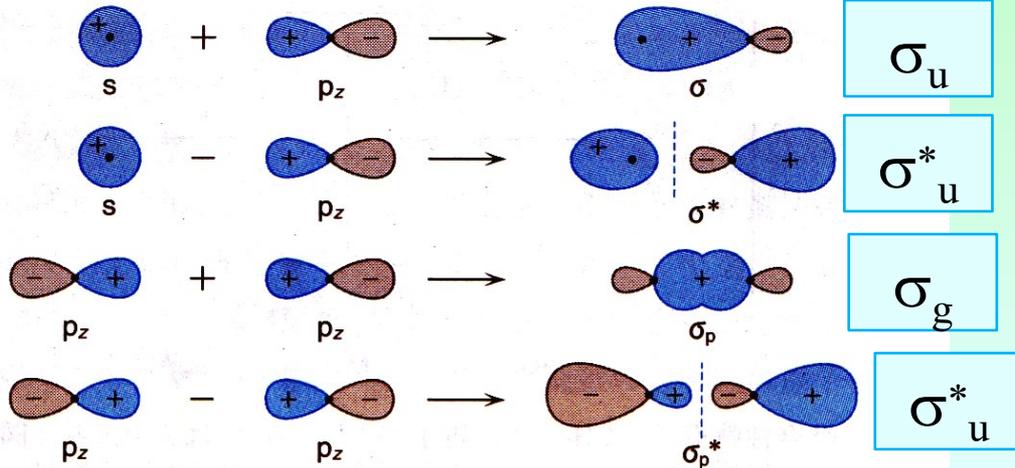
u = 変化する(ungerade)

HOMO〔最高被占軌道〕 エネルギーが最大の電子占有MO

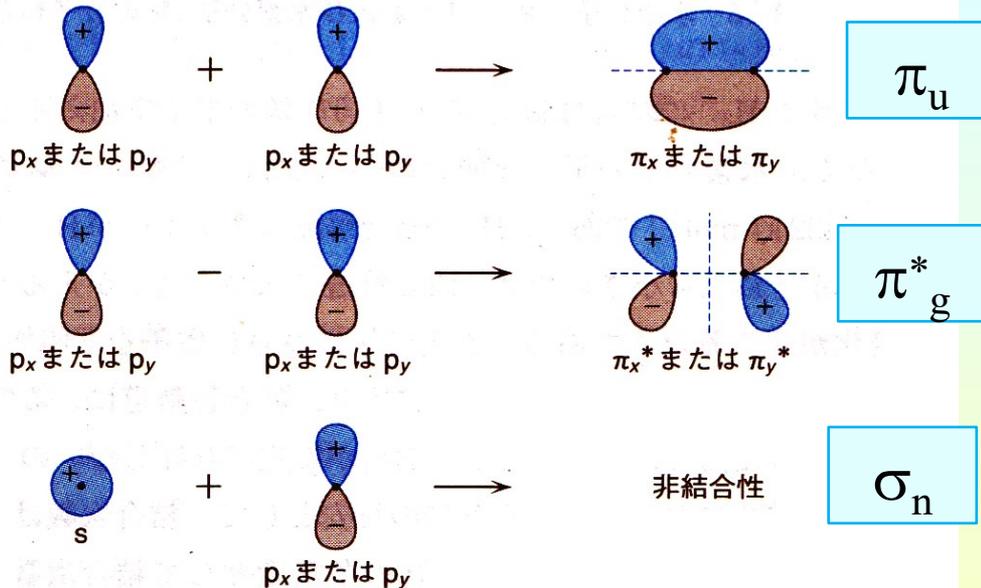
LUMO〔最低空軌道〕 エネルギーが最小の電子非占有MO(HOMOの直上)

p軌道の「位相」の重なり

σ 結合



π 結合



s 軌道では（混成軌道でない限り）
σ 結合のみ形成。
p 軌道では、σ 結合および π 結合を形成できる。

（項記号は一例）

σ 結合の方が π 結合と比べ、結合軸付近の電子密度が大きいため、結合エネルギーが大きく、結合性軌道の安定化も大きい。

s 軌道と p 軌道の線型結合の図式的表現（結合方向を z 軸とする。----- は節面）

課題です

- (1) 水素分子(H_2)にならって、ヘリウムの二原子分子(He_2)の分子軌道図を(模式的に)作図せよ。
- (2) ヘリウムの二原子分子(He_2)は、実際には安定に存在せず2 He(2つの単原子分子)で存在する。その理由を、次の図も参照して説明せよ。

なお、説明には次の各用語を(少なくとも一度ずつ)用いよ。順序は問わない。

「結合性軌道」「反結合性軌道」「電子」「安定化」

