

## 量子力学の基礎

光 light, radiation と可視光線 visible light

電磁波 electromagnetic wave

連続光のスペクトル spectrum

線, X線, 紫外線, 可視光線, 赤外線, 電波

単色光 monochromatic light: 特定の波長のみからなる光

波動 wave

波: 空間的にも時間的にも変動する場の運動

x方向へ速度  $c$  で進む一次元の正弦波

$$u(x,t) = A \sin \left[ \frac{2\pi}{\lambda} (x - ct) \right] \quad (1)$$

: 波長, : 振動数,  $\lambda \nu = c$

干渉 coherence, 回折 diffraction

光の粒子性の発見

Planck(1900)の光量子仮説

光量子 photon のエネルギー

$$E = h\nu \quad (2)$$

: 光の振動数,  $h$ : プランク定数 Planck constant

黒体輻射 (放射) black-body radiation

Einstein(1905)の光量子

光電効果 photoelectric effect

光電子 photoelectron のエネルギー

$$E = h(\nu - \nu_0)$$

光量子 (光子) photon の性質

Einstein の相対性理論

静止質量 rest mass  $m$ , 運動量 momentum  $p$ , エネルギー  $E$  (の粒子に対して)

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4 \quad (3)$$

$c$ : light velocity

光子は静止質量を持たないので  $m = 0$  である。この関係を (3) に代入すれば, 光子 (という粒子の) エネルギーは  $E = pc$  となる。この関係と (2) (および  $\lambda \nu = c$ ) より光子の運動量と波長の間には次の関係式が存在することが解る。

$$\frac{h}{\lambda} = p \quad \text{or} \quad \frac{h}{p} = \lambda \quad (4)$$

## 電子は粒子か

### 粒子の波動性

類推 analogy

光：波                      波動性，粒子性：(4)

電子：粒子                波動性，粒子性：(4)      de Broglie の予測

電子の運動量  $p$ ，波長

$$\lambda = h/p \quad (5)$$

ドブロイ波 de Broglie wave: de Broglie(1924)

実験による検証

結晶による電子波の回折実験 (1927, 1928)

### 微視的世界の特徴

粒子性と波動性の二重性 duality

粒子性：数えることが可能，その運動は軌跡を持つ (因果律の成立)

波動性：場所的な広がりを持ち，干渉，回折を示す

## 量子力学 Quantum Mechanics

粒子性と波動性の二重性を持つ微視的世界の質量  $m$  の粒子の振る舞いを記述する式

シュレーディンガー方程式 Schrödinger equation(1926 Schrödinger)

Time-dependent Schrödinger equation

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = H\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

偏微分 partial differential

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ， $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ：波動関数 wave function<sup>†</sup>， $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ：位置

$H$ ：(量子力学的)ハミルトニアン Hamiltonian

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})，\quad \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla，\quad \nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (7)$$

$V$ ：位置エネルギー， $i^2 = -1$

<sup>†</sup>：時刻  $t$ ，位置  $\mathbf{r}$  において，粒子のとり得る状態を表す。物理的意味

“ $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \equiv \Psi(\mathbf{r}, t)^* \Psi(\mathbf{r}, t)$ ：時刻  $t$ ，位置  $\mathbf{r}$  において，粒子が見出される確率”

\* : の複素共役 complex conjugate

定常状態 stationary states

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp(-iEt/\hbar)\Phi(\mathbf{r}) \quad (8)$$

(8) を (6) に代入すると, 次の時間に独立なシュレーディンガー方程式  
Time-independent Schrödinger equation になる。

$$H\Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}) \quad (9)$$

$E$  : 定常状態において粒子の持つエネルギー

## 古典力学と量子力学の関係 類似と相違

古典力学の究極的な表現形式

(一粒子系に対する) 古典力学的ハミルトニアン

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(q) \quad (10)$$

$m$  : 質量,  $p$  : 運動量(一般化運動量),  $q$  : 位置(一般化座標)

ハミルトン形式の運動方程式

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \dot{q}, \quad \frac{\partial H}{\partial q} = -\dot{p} \quad (11)$$

ここで,  $\dot{X} \equiv \frac{dX}{dt}$

(11) は Newton の運動方程式 :

$$\dot{p} = f(q) \quad (a)$$

と同一である

証明 :

運動量の定義

$$p = m \frac{dq}{dt} = m\dot{q}$$

これは (11) の第一式と同じである :  $\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} = \dot{q}$

仕事, ポテンシャルエネルギー, 外力の関係 :  $f dq = dW = -dV$  より

$$f(q) = -\frac{dV(q)}{dq} \quad (b)$$

(b) を (a) に代入すると,

$$\dot{p} = -\frac{dV(q)}{dq}$$

となる。この式は ( 1 1 ) の第二式と同等である：
$$\frac{\partial H}{\partial q} = \frac{dV(q)}{dq} = -\dot{p}$$
 ( Q . E . D . )

古典力学と量子力学の類似点

ハミルトニアンに関する微分方程式

Bohr の対応の原理 correspondence principle

古典力学と量子力学の相違点

古典力学の解： $q(t), p(t)$

位置と運動量の同時決定：過去, 現在, 未来における粒子の位置と速度が決まる。

古典力学では因果律 causality が成立する。

量子力学の解： $(q)$  or  $(q, t)$

因果律は成立しない。

不確定性原理 uncertainty principle Heisenberg(1927)

$$\Delta p \Delta q \sim \hbar \quad (12)$$

波動性と粒子性を持つ光子, 電子に対するイメージ

波束 wave packet



時間とともに波束は広がっていく

$\Delta q$

速度も確定しない, 運動量空間

細長い管中の粒子の挙動：量子力学の簡単な例

これはもっとも単純化された一次元原子と考えてもよい

また, このモデルを使って,  $-C = C - C = C - \dots = C$  - 鎖における 電子の光吸収などを論じることができる。

$x (0 \leq x \leq l)$  軸上の粒子に対するシュレーディンガー方程式

この場合のハミルトニアン： $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$  を ( 9 ) に代入すると次式となる

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) + k^2 \Phi(x) = 0, \quad (0 \leq x \leq l) \quad (13)$$

ここで

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{8\pi^2 mE}{h^2} > 0 \quad (14)$$

境界条件

$$\Phi(0) = \Phi(l) = 0 \quad (15)$$

微分方程式 (13) の一般解：単振動の微分方程式\*

$$\Phi(x) = C \sin(kx + \delta)$$

に境界条件 (15) を代入すると、 $\delta = 0$  および

$$kl = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (16)$$

が求まる。 $n$  を量子数 Quantum number という。

(16) を (14) に代入すれば、エネルギーは次のように表せる。

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2} = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (17)$$

また、量子数  $n$  の波動関数は

$$\Phi_n(x) = C \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

となる。この関数の係数  $C$  は規格化 normalization 条件

$$\int_0^l |\Phi_n(x)|^2 dx = 1$$

より決まる：

$$C^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = C^2 \cdot \frac{l}{2} = 1$$

従って、シュレーディンガー方程式 (13) を満たす波動関数は

$$\Phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (18)$$

と表される。

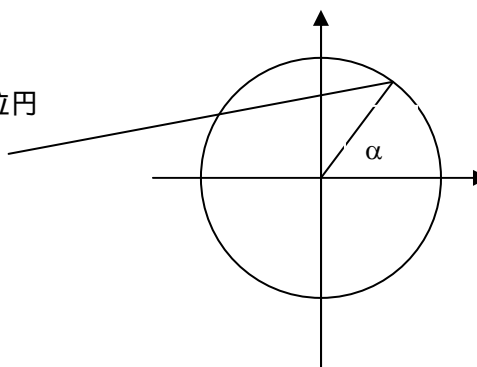
\* 原点廻りの等速円運動の  $y$  軸への射影：単振動

$$y = r \sin(\omega t + \omega_0)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \omega^2 y = 0$$

複素平面  $z = x + iy$  上の単位円

上の点  $e^{i\alpha}$



## Advanced Course

### 量子力学（ハイゼンベルグ表示）と古典力学の類似表現

#### 古典力学

物理量  $A(p, q)$  の時間変化

$$\begin{aligned}dA(p, q) &= \frac{\partial A}{\partial q} dq + \frac{\partial A}{\partial p} dp \text{ より} \\ \dot{A}(p, q) &= \frac{\partial A}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial A}{\partial p} \dot{p} \text{ となる。これに, (11) を代入すると,} \\ \dot{A}(p, q) &= \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \equiv \{A, H\} \quad (\text{A1})\end{aligned}$$

となる。 $\{, \}$  はポアソンカッコと呼ばれる。

Time-dependent Schrödinger equation の解は

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp(Ht/i\hbar)\Psi_0 \quad \Psi_0 = \Psi(\mathbf{r}, 0) = \Phi(\mathbf{r})$$

と書くことができる。この波動関数を用いて、物理量  $A$  の平均値は

$$\langle A \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) A \Psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \int \Psi_0^* A(t) \Psi_0 d\mathbf{r}$$

となる。ここで、

$$A(t) = \exp\left(-\frac{Ht}{i\hbar}\right) A \exp\left(\frac{Ht}{i\hbar}\right)$$

はハイゼンベルグ表示と云われるが、この時間変化は

$$\dot{A} = \frac{1}{i\hbar} (AH, HA) \equiv \frac{1}{i\hbar} [A, H] \quad (\text{A2})$$

と表される。 $[, ]$  は交換関係を表す記号である。

(A1) と (A2) は何と類似していることが。

次の「量子力学と箱の中の粒子」は別のところで述べたものであるが、参考までにここに再掲しておく。

## 量子力学と箱の中の粒子

質量  $m$  の 1 個の粒子 ( 粒子 ) の運動について考えよう。古典力学 classical mechanics によれば、粒子の運動方程式は、 $p$  を運動量、 $x$  を位置とし、運動エネルギー -  $p^2 / 2m$  と位置エネルギー -  $V(x)$  との和として定義されるハミルトニアン hamiltonian :

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (\text{Q1})$$

を使って、

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \dot{x} \left( \dot{x} \equiv \frac{dx}{dt} \right), \quad \frac{\partial H}{\partial x} = -\dot{p} \left( \dot{p} \equiv \frac{dp}{dt} \right) \quad (\text{Q2})$$

と表記されることが知られている。(Q2) のような運動方程式をハミルトン形式の運動方程式とよぶ。多分、君達のほとんどは、この形の運動方程式を初めて目にしたのではないだろうか。

最初の基本定義からはじめて、この運動方程式を導くのに、標準的な古典力学のテキストでは数十頁があてられており、またその導出を理解するためには、かなりの基礎的な知識、学力が必要である。実際このような形で運動方程式が書けるということは、理学部の物理学科でも、第3学年の学生に教えられるのが普通である。もっともこの場合、この運動方程式はより一般化された形式的な形で教えられる。そこでは、運動方程式は、任意の座標変換をした後の、一般化座標、一般化運動量を使って表されている。

このようにいうと、ハミルトン形式の運動方程式など、難しすぎて諸君の手にはおえない、と思うかもしれない。しかし、(Q2) が、簡単な場合には、君達のよく知っている運動方程式と同一であることを、確かめるのは容易である。まず、(Q2) の最初の等式は

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right) \frac{p}{m} = \dot{x} \quad (\text{Q3})$$

を意味する。これはまさに運動量の定義： $p = m v$  ( $v = \dot{x}$ ) そのものである。(Q2) の第二の等式は

$$\left( \frac{\partial H}{\partial x} \right) \frac{dV(x)}{dx} = -\dot{p} \quad (\text{Q4})$$

すなわち、

$$dV(x) = -\dot{p} dx = -f dx \quad (f = \dot{p} = m\dot{v} = ma) \quad (\text{Q5})$$

を表している。これは、ポテンシャルエネルギー - の変化は、外力に逆らって質点になされる仕事の変化に等しいことを示しており、ポテンシャルエネルギー - の定義そのものである。このように、みかけは見慣れた運動方程式と違って、(Q2) は、位置エネルギー - の定義も含んだ運動方程式の、より簡潔で、みごとな、いわば知的に洗練された表現 sophisticated representation である。

前々節で述べたように、ハミルトン形式の運動方程式を、その成立過程、証明、座標変換等との関連も含めて、完全に理解するなどということは、物理学の専門家以外は不可能であろう。しかし、この運動方程式は、私達の先人たちが完成した、古典力学の集約された表現であり、我々人類がたどり着いた知的成果である。物理学者だけのものにしておくのは惜しい。この表現には、無駄は全くないが、これだけで自然の多くを、完全に表現している。この完成された式の、何とみごとで美しいことか。完成された理論は、たとえそれが深く理解されていなくても、十分使用に耐え、使っている間に、それが理解できるようになってくる。

君達は、これまで、時として無味乾燥に思えるようなことにも耐え、学問の修業をしてきて、やっと今日、我々人類が到達したこの至高の自然の表現式が、完全でないまでも、理解でき、使えるところに来たのだ。ぜひとも、ハミルトン形式の運動方程式の有用性を理解し、便利な道具として使って欲しい。すでに、述べたように使うだけなら簡単だ。今後君達は、なにかの機会に、力学の論文を読んだり、書いたりすることがあるかもしれないが、その時には、確実に、ハミルトン形式の運動方程式が必要になる。それに、正直いえば、普通の物理学者は、それほど深くハミルトン形式の運動方程式がわかっているわけではないし、またかつては、解っていても詳細は忘れてしまい、ただ使っているにすぎないのが現状ともいえる。

次に量子力学 quantum mechanics について述べよう。これも、完全に理解しようとすれば、物理学や数学の基礎知識を前提とし、さらに、1年以上の習得のための忍耐強い修業が必要である。しかし、量子力学は、たかだか70年くらい前に始まった新しい学問であるにもかかわらず、既に完成された学問であり、古典力学と同様に、人類がついに見出した、自然の微視的側面に対する、完全な表現式であり、その応用は難しくない。この応用という見地に立って、量子力学を紹介しよう。

古典力学においては、運動方程式 ( Q 2 ) を解けば、任意の時刻での、粒子の運動量と位置がきまる。

$$p = p ( t ) , \quad x = x ( t ) \quad ( Q 6 )$$

これが古典力学の特色である。これを因果律 causality という。古典物理学においては、力学、電磁気学いずれにおいても、ある時刻の状態が決まれば、それ以後の、あるいはそれ以前の状態が完全に決定することになっている。この意味で因果律は決定論の性格をもっている。ところで、この因果律は常に成立するという保証はあるのだろうか。答は否である。20世紀になり、原子や分子などのように極めて小さな物体の存在する世界、すなわち、微視的世界では、この因果律は成立していないことがわかった。

我々の直接観測する対象は、物体を構成する粒子の示す現象か、光や電磁波のように波動が示す現象のどちらかである。すなわち、巨視的世界は、粒子か波動のどちらかに完全に分類することができる。粒子が示す現象は古典力学で説明でき、波動の示す現象は電磁気学で解釈できる。しかし、微視的世界ではこの分類ができない。すなわち、微視的世界



の物体は、ある観測にたいしては、粒子として振る舞い、また別の観測をすると、それは波動として振る舞う、というように我々の常識 - これは当然巨視的世界の体験から出来上がったものであり、その世界の反映にすぎない - と反した振る舞いをしている。これを粒子性と波動性の二重性 duality という。この粒子性と波動性の二重性が微視的世界の特色であり、そこでは因果律は成立しない。

微視的世界では、運動量と位置は同時に決定はできない。ここでは、運動量の測定誤差を  $\Delta p$ 、位置の測定誤差を  $\Delta x$  としたとき、 $\Delta p \Delta x \cong \hbar = h / 2\pi$  という関係が成立する。(ここで  $h$  はプランク定数 Planck constant である。)この関係をハイゼンベルグの不確定性原理 Heisenberg uncertainty principle とよぶ。この関係より、運動量が、位置かどちらか一方を正確に決定しようとするとき、もう一方は不確定になってしまうことがわかる。同様の関係はエネルギー - と時刻についても成立する。これは、エネルギー - および時間の測定誤差をそれぞれ  $\Delta E$ 、 $\Delta t$  とするとき、 $\Delta E \Delta t \cong \hbar$  と表される。この式は、エネルギー - は原理上正確には測定できないことを意味している。すなわち、エネルギー - を正確に測定するには、無限に長い測定時間が必要であるが、そんなことはできないからである。

以上のような特色を持つ、微視的世界での物体の表現は次のようにすればよいことが解った。微視的世界の物体のとり得る状態は波動関数 wave function  $\Psi(x, t)$  で表すことができ、この状態の時刻  $t$  および位置  $x$  に関する変化は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \quad (i^2 = -1) \quad (Q7)$$

で表される。この方程式はシュレ - デインガ - 方程式 Schrödinger equation とよばれ、量子力学の基本方程式である。(Q7)における  $H$  は古典力学のハミルトニアン(Q1)と同じハミルトニアンであるが、量子力学の場合には、運動量は

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (Q8)$$

で置き換えなくてはならない(Bohrの対応の原理 correspondence principle)。なお、ここでは、一次元の場合を考えているが、三次元の場合には、(Q8)は

$$\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (Q9)$$

を意味する。(Q8)を(Q1)に代入すれば、量子力学のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (Q10)$$

となる。

(Q7)、(Q10)から明らかなように、量子力学の基本式であるシュレ - デインガ - 方程式は、数学的には微分方程式にすぎない。この微分方程式の解として、微視的世界の物質のとり得る状態  $\Psi(x, t)$  求まるのである。ここで、古典力学の運動方程式(Q2)に戻ろう。この方程式も数学的には微分方程式であり、その解として  $p(t)$ 、 $x(t)$  が求まる。この微分方程式という点で、古典力学と量子力学は共通であり、しかも、その

微分方程式は、ともに、ハミルトニアンを中心に据えている。すなわち、古典力学も量子力学もともに、ハミルトニアンに関する微分方程式である、という共通点をもっている。

孤立した原子や分子は時間が経っても、状態は変化せず、一定のエネルギー - を持ちつづける。このような場合には、波動関数は、系のエネルギー -  $E$  を使って、 $\Psi = \exp(-iEt/\hbar)\Phi(x)$  と表してよいことが知られている。この関係を (Q 7) に代入すれば、(Q 7) 式は

$$H\Phi = E\Phi \quad (\text{Q 1 1})$$

と書き換えることができる。これは、時間に独立なシュレ - ディンガ - 方程式 time-independent Schrödinger equation いわれ、個別の原子、分子を扱う化学においては、最も重要な量子力学の基本方程式である。この方程式も、(Q 1 0) から明らかのように、位置座標  $x$  に関する微分方程式であり、この方程式をとけば、対象とする量子力学的系の取り得る状態を表す、位置に関する波動関数  $\Phi(x)$  とそれに対応するエネルギー -  $E$  が求まる。

君達の中には、シュレ - ディンガ - 方程式をみた途端、頭がパニック状態になり、それ以後、全く講義についていけなくなった、という者がかなりいる。しかし、それは本当だろうか。辛抱強く新しことを理解しようとしなかったことの言い訳のような気がする。ここでは、何も理学部でなされているように、シュレ - ディンガ - 方程式を原理から厳密に導いたわけではない。実態はどうあれ、本来君達は新しいことを学ぶために大学に来たのではないだろうか。新しい知識を受け入れようという意欲さえ持ってくれるなら、ここで論じていることは、それ程難しくないと思うが、どうだろうか。

古典力学の運動方程式 (Q 2) と量子力学の基本式 (Q 1 1) を良く見て、味わって欲しい。何と美しい形をしていることか。この式を見て、自然とは何と簡潔で美しい式で表されることかと感嘆して欲しいのである。このように、知的で洗練された私達の学問の至宝が何たるかを、理解できるようになった幸せをかみしめて欲しいと思う。これら両式の中に我々の宇宙が凝縮しているのである。このように、自然科学とは、自然科学の研究とは、それが完成された暁には、結果は、何の曖昧さもない、完全で簡潔な形で表せるのである。将来自然科学の一分野で活躍することになる君達に、このように簡潔でみごとな結果で表現される発見にめぐりあって欲しい。

量子力学の基本式 (Q 1 1) を簡単な場合に適用してみよう。長さ  $l$  の細長い箱の中の粒子はどのように振る舞うのか。その答えは、シュレ - ディンガ - 方程式 (Q 1 1) にある。この場合 (Q 1 1) は次のように書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = E\Phi(x) \quad (\text{Q 1 2})$$
$$(0 \leq x \leq l, \quad \Phi(0) = \Phi(l) = 0)$$

既に述べたように、この方程式は数学的には微分方程式にすぎない。数学的な扱いを簡単にするために、(Q 1 2) を次のように書き換えよう。

$$\frac{d^2}{dx^2}\Phi(x) + \varepsilon\Phi(x) = 0 \quad (\text{Q 1 3})$$

ここで,

$$\varepsilon = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{8\pi^2mE}{h^2} \quad (\text{Q 1 4})$$

である。微分方程式をいかにして解くかは、物理学ではなく数学上の問題である。

微分方程式 (Q 1 3) は  $(x)$  に  $\exp(\lambda x)$  を代入し、 $\lambda$  を決定すればよいことが知られている。実際代入してみると、

$$\lambda^2\Phi(x) + \varepsilon\Phi(x) = 0 \quad (\text{Q 1 5})$$

となる。これを満たすのは  $\lambda = \pm i\sqrt{\varepsilon}$  であるので、(Q 1 3) の解は

$$\Phi(x) = a \exp(-i\sqrt{\varepsilon}x) + b \exp(i\sqrt{\varepsilon}x) \quad (\text{Q 1 6})$$

である。定義

$$e^{\pm i\alpha} = \cos\alpha \pm i\sin\alpha \quad (\text{Q 1 7})$$

(この式の成立は両辺の展開式が等しことより確かめられる) を用いれば、(Q 1 6) は

$$\Phi(x) = A\cos(\sqrt{\varepsilon}x) + B\sin(\sqrt{\varepsilon}x) \quad (\text{Q 1 8})$$

と書き換えることができる。これが、微分方程式 (Q 1 3) の一般解といわれるものである。ところで、(Q 1 8) は境界条件  $\Phi(0) = 0$ ,  $\Phi(l) = 0$  を満たさなくてはならない。

$\Phi(0) = 0$  より、 $A = 0$  であり、さらに、

$$\Phi(l) = B\sin(\sqrt{\varepsilon}l) = 0 \quad (\text{Q 1 9})$$

より

$$\sqrt{\varepsilon}l = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{Q 2 0})$$

でなければならない。この関係を (Q 1 4) に代入すれば

$$E = \frac{\hbar^2\varepsilon}{2m} = \frac{n^2\hbar^2}{8ml^2} \quad (\text{Q 2 1})$$

となる。ここで、 $E$  は明らかに  $n$  に依存するので、添え字  $n$  を付けて、

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8ml^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{Q 2 2})$$

と表すことにする。これは、長さ  $l$  の一次元の箱中の質量  $m$  の粒子の取り得るエネルギーは、 $E_1, E_2, E_3, \dots$  という飛び飛びの値になっていることを意味する。ここで、 $n$  を量子数 quantum number という。このようにエネルギーは量子化されている。

箱中の粒子の取り得る状態を表す波動関数は、(Q 2 0) を (Q 1 8) に代入することにより (ただし、 $A = 0$ )、

$$\Phi(x) = B\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (\text{Q 2 3})$$

となる。この波動関数も量子数  $n$  で区別されるので、 $n$  を添え字として、

$$\Phi_n(x) = B \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (\text{Q 2 4})$$

と表すことができる。波動関数は、 $|\Phi_n(x)|^2$  が位置  $x$  に粒子を見出す確率に等しいという物理的意味をもっている。この確率を長さ  $l$  の範囲で全部足し合わせれば、1 となる（1 個の粒子は箱の中のどこかにいる）ので、

$$B^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = B^2 \int_0^l \frac{1}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{l}\right)\right] dx = \frac{B^2 l}{2} = 1 \quad (\text{Q 2 5})$$

すなわち、 $B = \sqrt{2/l}$  である。これを (Q 2 4) に代入して、

$$\Phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (\text{Q 2 6})$$

を得る。これが、一次元の箱中の粒子の取り得る状態を表す波動関数である。ここで得た結果をまとめると、以下ようになる。

長さ  $l$  の一次元の箱中の粒子にたいするシュレ - ディンガ - 方程式

$$H = E \quad (\text{Q 2 7})$$

の解は、エネルギー - , 波動関数として、次の一連のものがある。（ここで状態  $j$  に対応するエネルギー - は  $E_j$  である。）

$$E_1, E_2, E_3, \dots, E_j, \dots$$

$$1, 2, 3, \dots, j, \dots$$

これらエネルギー - および波動関数の具体的表現は、それぞれ (Q 2 2) および (Q 2 6) である。なお、 $E_1, E_2, E_3, \dots$  は固有値 eigenvalue,  $1, 2, 3, \dots$  は固有関数 eigenfunction と呼ばれる。

方程式 (Q 2 7) で  $H$  を行列,  $\psi$  をベクトルとみれば、これはまさに、行列の固有値, 固有ベクトル eigenvector の問題に対応している。実際、advanced course の量子力学では、これらをヒルベルト空間 Hilbert space での行列とベクトルとして、 $H|i\rangle = E_i|i\rangle$  のような記述法が採用される。具体的な量子力学の応用はこのような行列の固有値問題を解くことにすぎない。

一次元での粒子の運動エネルギー - は

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

である。これを (Q 2 2) と等しいとおくと、

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$$

従って、

$$p^2 = \frac{n^2 h^2}{4l^2} \quad (\text{Q 2 8})$$

である。すなわち、運動量  $p$  が (Q 2 8) のように、量子化されていると考えれば、運動

エネルギー - を粒子の取り得るエネルギー - としてよいことになる。ここで、 $n$  を偶数と奇数に分けることにしよう： $n = 2\nu, 2\nu - 1$  ( $\nu$  は正整数)。

$$p^2 = \frac{\nu^2 h^2}{l^2} + \frac{(\nu - 1/2)^2 h^2}{l^2} \quad (\text{Q 2 9})$$

波動関数 (Q 2 6) を調べてみると、 $n$  が奇数および偶数に対応して、箱の中にはそれぞれ半整数波長および整数波長の、両端を固定端とする、定常波が存在している。 $p$  は正負両方の値を取り得ることを考慮し、仮に、正には  $n$  の偶数、負には  $n$  の奇数を割りあててみよう。このとき、

$$p = \frac{\nu h}{l}, \quad -\frac{(\nu - 1/2)h}{l} \quad (\nu = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{Q 3 0})$$

が成立する。

ここで、実際の気体分子では、 $\nu$  はどれくらいの値かを推定してみよう。常温での  $\text{N}_2$  気体分子の平均の運動量は、エネルギー - 等分配則を用い、次のように計算できる。

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} kT \quad (\text{エネルギー - 等分配則})$$

$$p = (m k T)^{1/2} = \left( \frac{28.013 \times 10^{-3}}{6.02214 \times 10^{23}} \times 1.38066 \times 10^{-23} \times 298.15 \right)^{1/2}$$

$$= 1.3838 \times 10^{-23} \text{ kg m/s}$$

この分子 1 個が  $1\text{ l}$  の容器に入っているとすれば、 $l$  は  $0.1\text{ m}$  とできる。したがって、

$$\nu = \frac{lp}{h} = \frac{1.3838 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{s}}{6.626076 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \cong 2.0884 \times 10^{10} \quad (\text{Q 3 1})$$

となる。このように、 $\nu$  は 1 であるので、(Q 3 0) において、 $\nu - 1/2$  を (正しくは  $\nu - 1$ ) と置き換えても、なんら問題はない。これゆえ、(Q 3 0) は

$$p = \frac{\nu h}{l} \quad (\nu = \dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{Q 3 2})$$

と表すことができる。

ここで得た結果をまとめると、長さ  $l$  の一次元の箱中の質量  $m$  の粒子の取り得るエネルギー -  $E$  は

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad p = \frac{h}{l} \nu \quad (\nu = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{Q 3 3})$$

としてよいことになる。

以上は一次元の場合であったが、三次元の場合、 $x, y, z$  三方向の運動は独立に扱え、 $x, y, z$  それぞれに対して、(Q 3 3) の関係が成立する。従って、三辺の長さが  $l_x, l_y, l_z$  である直方体の箱の中に粒子が入っている三次元の場合の粒子の取り得るエネルギー - は

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad \mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = \left( \frac{h\nu_x}{l_x}, \frac{h\nu_y}{l_y}, \frac{h\nu_z}{l_z} \right) \quad (\text{Q 3 4})$$

$$(\nu_x, \nu_y, \nu_z = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots)$$

と表されることになる。これは実際に

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (\text{Q 3 5})$$

というハミルトニアンを用い、シュレ - ディンガ - 方程式

$$H\Phi(x, y, z) = E\Phi(x, y, z) \quad (\text{Q 3 6})$$

を解いた答に相当している。以上、(M 2) の正当性が示せたことになる。

## 水素原子に対する Schrödinger 方程式の解

ここでは、時間に独立なシュレーディンガー方程式(9)の水素原子への適用を考える。その解として、水素原子の原子軌道関数(AO: Atomic Orbitals)とエネルギー準位が求まる。

### 水素原子に対するハミルトニアン

直交座標( $x, y, z$ )を極座標( $r, \theta, \phi$ )に変換すれば、

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \end{aligned} \quad (19)$$

となることが知られている。

これを使えば、(7)式で表されるハミルトニアンは、原子核を原点に固定した場合の水素原子中の電子に対して、

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \end{aligned} \quad (20)$$

と書ける。 $m$ は電子の質量、 $e$ は電気素量、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率である。

### ハミルトニアン(20)の物理的意味

(7)の量子力学的運動量の定義を使えば、運動量の動径成分：

$$p_r = \frac{1}{2} \left[ \mathbf{p} \cdot \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) + \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \cdot \mathbf{p} \right]$$

は

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \cdot \left( \frac{\mathbf{r}}{r} \right) &= p_x \left( \frac{x}{r} \right) + p_y \left( \frac{y}{r} \right) + p_z \left( \frac{z}{r} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{x}{r} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{y}{r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{z}{r} \right) \right] \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[ \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{2}{r} \right] \end{aligned}$$

であることより、

$$p_r = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad (21)$$

と表すことができる。また、(21)と角運動量 angular momentum

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (22)$$

を用いて、運動量の2乗は次のように表すことができる。

$$\mathbf{p}^2 = p_r^2 + \frac{\mathbf{l}^2}{r^2} \quad (23)$$

(証明は大変複雑である。)

以上の関係より、

$$\mathbf{l}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (24)$$

関係式(23)より明らかに、ハミルトニアン(20)は

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\mathbf{l}^2}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (25)$$

と表現される。

### 量子力学の演算子 Operator

#### 運動量演算子

$$\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z), \quad p_\alpha = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha}, \quad \alpha = x, y, z \quad (26)$$

#### 角運動量演算子

$$\begin{aligned} \mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} &= (l_x, l_y, l_z) = (yp_z - zp_y, zp_x - xp_z, xp_y - yp_x) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}, z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}, x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

演習：

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \text{となることを示せ。}$$

演算子の交換関係：commutator  $[A, B] \equiv AB - BA$

演算子の積の順番は重要である。

$$AB \neq BA$$

の関係は一般には成立しない。

例：運動量と位置

$$[\alpha, p_\alpha] \equiv \alpha p_\alpha - p_\alpha \alpha = \frac{\hbar}{i} \left( \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} - \frac{\partial}{\partial \alpha} \alpha \right) = -\frac{\hbar}{i} = i\hbar \quad (28)$$

演習：

$$[y, l_x] = -i\hbar z, \quad [l_x, l_y] = i\hbar l_z$$

の成立することを示せ。



## 角運動量の固有値 Eigenvalues , 固有関数 Eigenfunctions

$l_z$  の固有値 , 固有関数

方程式

$$l_z \Phi(\phi) = \lambda \Phi(\phi) \quad (29)$$

の解を求めよう。  $l_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$  であることより , 方程式 (29) は微分方程式

$$\frac{d\Phi}{d\phi} = \frac{i\lambda}{\hbar} \Phi$$

と同等である。 演習 : この微分方程式を解け。

この解は次の一般形で与えられる。

$$\Phi(\phi) = A e^{i\lambda\phi/\hbar} \equiv A \exp\left(\frac{i\lambda\phi}{\hbar}\right)$$

この関数は周期  $2\pi$  の周期関数である :  $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$  すなわち ,

$$\exp\left(\frac{i\lambda\phi}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{i\lambda\phi}{\hbar} + \frac{i2\pi\lambda}{\hbar}\right)$$

であることより ,

$$\lambda = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (30)$$

となる。 (30) の  $\hbar m$  を  $l_z$  の固有値という。このとき , 微分方程式の解は

$$\Phi(\phi) = A e^{im\phi}$$

と表される。  $A$  は規格化条件 :  $\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\phi = 2\pi A^2 = 1$  より求まる。

$$\Phi_m(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi} \quad (31)$$

これは  $l_z$  の固有関数と呼ばれる。

結局 , 角運動量演算子  $l_z$  ,  $l_z$  の固有値  $\hbar m$  および固有関数  $\Phi_m$  の関係は

$$l_z \Phi_m = \hbar m \Phi_m \quad (32)$$

とまとめられる。

$l_z$  を行列 ,  $\Phi_m$  をベクトルと考えれば , (32) は行列の固有値 , 固有ベクトルの表現とみなすことができる。

## ベクトル空間 Vector Space

$\Phi_m$  をベクトルとみなし ,  $|m\rangle$  と記述することにする。このとき (32) は

$$l_z |m\rangle = \hbar m |m\rangle \quad (33)$$

と書ける。ここで ,  $|m\rangle$  を ket vector という。ket vectors により作られる空間を Hilbert 空間と呼ぶ。  $\Phi_m$  の複素共役  $\Phi_m^*$  に対応するベクトルを bra vector といい ,  $\langle m|$  と書く。なお , 両者の積はベクトルのスカラー積 (内積) に対応し , つぎのように表

される。

$$\langle m|m' \rangle = \int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_{m'} d\phi = \delta_{m,m'} \quad (34)$$

ここで、 $\delta_{m,m'}$  はクロネッカーデルタ Kronecker delta と呼ばれ、 $m, m'$  が等しいときは 1、それ以外のときは 0 を意味する。

(34) より、ket vectors  $|m\rangle$  はベクトル空間における単位直交ベクトル系を構成していることが解る。(完全規格化直交ベクトル系)

以上は、Advanced course における量子力学のエレガントな表記法である。

$\mathbf{I}^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$  の固有値、固有関数を求めるための準備

定義

$$l_+ = l_x + il_y, \quad l_- = l_x - il_y \quad (35)$$

このとき、次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} l_+ l_- &= l_x^2 + l_y^2 + i(l_y l_x - l_x l_y) = l_x^2 + l_y^2 + i\hbar l_z \\ l_- l_+ &= l_x^2 + l_y^2 - i(l_y l_x - l_x l_y) = l_x^2 + l_y^2 - i\hbar l_z \end{aligned}$$

従って、

$$\begin{aligned} \mathbf{I}^2 &= l_+ l_- + l_z^2 - i\hbar l_z \\ &= l_- l_+ + l_z^2 + i\hbar l_z \end{aligned} \quad (36)$$

演習：

$$[l_z, l_{\pm}] = \pm \hbar l_{\pm}$$

の成立を証明せよ。

上の演習の結果を使えば、

$$l_z l_{\pm} |m\rangle = (l_z l_{\pm} \pm \hbar l_{\pm}) |m\rangle = \hbar(m \pm 1) l_{\pm} |m\rangle \quad (3)$$

となる。この関係式は

$$l_+ |m\rangle = \text{constant} \times |m+1\rangle, \quad l_- |m\rangle = \text{constant} \times |m-1\rangle \quad (38)$$

を意味する。

球面調和関数 Spherical Harmonics :  $\mathbf{I}^2$  と  $l_z$  の固有関数

(36), (37), (38) のような関係を使えば、最終的には  $\mathbf{I}^2$  の固有値、固有関数に到達することができる。これ以上の導出は、大変面倒なので、得られる結果のみを与えよう。

$$\mathbf{I}^2 |lm\rangle = \hbar^2 l(l+1) |lm\rangle \quad (39)$$

$$l_z |lm\rangle = \hbar m |lm\rangle \quad (40)$$

$$|lm\rangle = Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad \langle lm| = (-1)^{l-m} |l, -m\rangle \quad (41)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad m = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l \quad (42)$$

$l$  は角運動量子数 angular quantum number,  $m$  は磁気量子数 magnetic quantum

number と呼ばれる。  $l$  が 3 までの球面調和関数は以下のように与えられる。

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}, \quad Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

$$Y_{31} = -\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{i\phi}$$

$$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}, \quad Y_{32} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{2i\phi}$$

$$Y_{33} = -\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{3i\phi}$$

### 動径方程式 Radial Equation

ハミルトニアン ( 2 5 ) を使えば, シュレーディンガー方程式は

$$\left( \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\mathbf{I}^2}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi) \quad (43)$$

と書ける。角運動量演算子の固有値, 固有関数の関係式 ( 3 9 ) を考慮し, ( 4 3 ) 式に

$$\Psi(r, \theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_l(r)$$

を代入すると, 次の微分方程式を得る。

$$\left[ \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] \chi_l(r) = E\chi_l(r)$$

これに,

$$p_r^2 \equiv -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r, \quad y_l(r) = r\chi_l(r)$$

( 演習 :

$$p_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r \text{ を証明せよ。 )$$

代入すれば, 次のようになる。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + l(l+1) \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} - E \right] y_l(r) = 0 \quad (44)$$

シュレーディンガー方程式の固有関数の動径関数の部分はこの微分方程式を解くことにより得られる。方程式(44)は厳密解をもつが、この解法を示すことは大変面倒である。(次に示す(45)と同等な関数を(44)に代入したものはLaplace方程式と呼ばれる微分方程式で、その解はよく知られている。)

得られる結果のみを以下に書く。(A. Messiah, Quantum Mechanics, p415)

$$y_l = y_{nl} = x^{l+1} e^{-x/2} \frac{(n-l-1)!(2l+1)!}{[(n+l)!]^2} L_{n-l-1}^{2l+1}(x) \quad (45)$$

$$x = \kappa r, \quad \kappa^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (46)$$

$$L_p^k(z) = \sum_{s=0}^p (-1)^s \frac{[(p+k)!]^2}{(p-s)!(k+s)!} z^s \quad (47)$$

$$\frac{1}{\kappa a} = n, \quad a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (= 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}) : \text{Bohr radius} \quad (48)$$

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (49)$$

関数(47)はラゲール陪多項式 associated Laguerre polynomial と呼ばれる特殊関数で、数学公式集(例えば岩波数学公式 99p)に載っている。(49)の  $n$  は主量子数 principal quantum number と呼ばれる。エネルギー  $E$  は、(48)式より明らかに、主量子数を使って次のように表すことができる。

$$E_n = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\right)^2 \frac{mc^2}{2n^2} = -\frac{\hbar^2}{2n^2 ma^2} \quad (50)$$

#### 固有関数 Eigenfunctions

以上で、シュレーディンガー方程式(43)の固有関数が求まった。結果をまとめれば以下ようになる。

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (51)$$

ここで、

$$R_{nl}(r) = a^{-3/2} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l \exp\left(-\frac{r}{na}\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right) \quad (52)$$

である。

Table of first few Radial functions

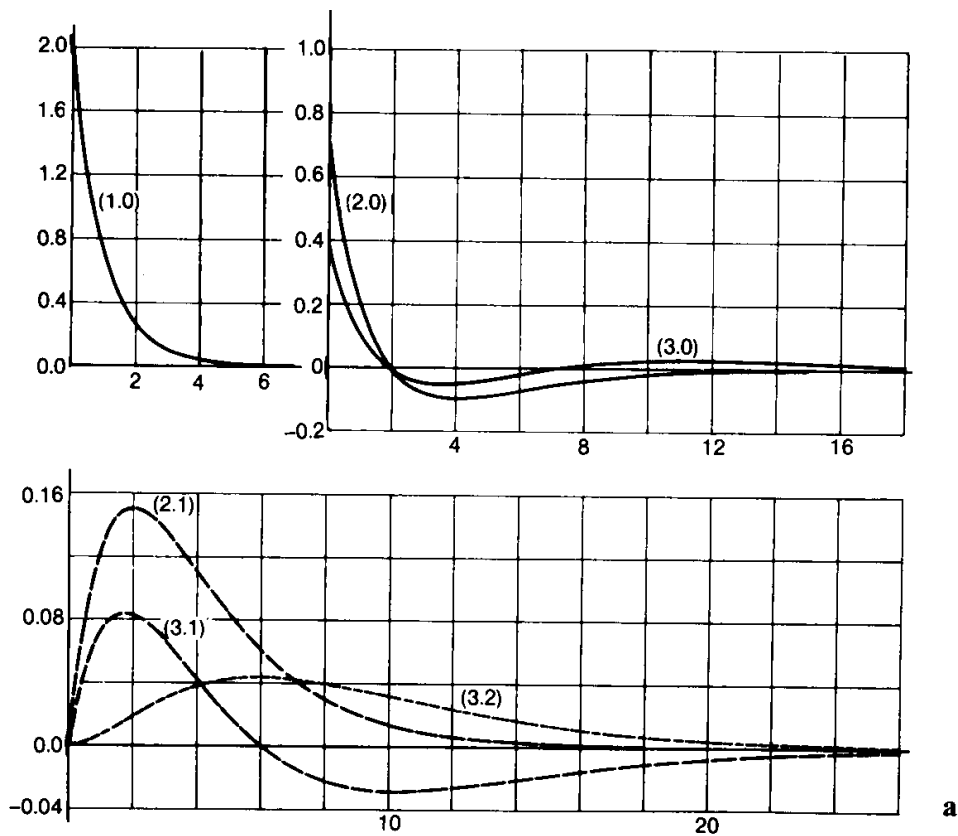
$$\rho = \frac{r}{a}, \quad g_{nl}(\rho) = R_{nl}\left(\frac{2}{n}\rho\right)a^{3/2}$$

$$n = 1 \quad g_{10} = 2e^{-\rho}$$

$$n = 2 \quad g_{20} = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(1 - \frac{1}{2}\rho\right)e^{-\frac{1}{2}\rho}, \quad g_{21} = \frac{\sqrt{6}}{12}\rho e^{-\frac{1}{2}\rho}$$

$$n = 3 \quad g_{30} = \frac{2\sqrt{3}}{9}\left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right)e^{-\frac{1}{3}\rho},$$

$$g_{31} = \frac{8\sqrt{6}}{27}\left(\rho - \frac{1}{6}\rho^2\right)e^{-\frac{1}{3}\rho}, \quad g_{32} = \frac{2\sqrt{30}}{955}\rho^3 e^{-\frac{1}{3}\rho}$$



横軸の単位は Bohr 半径  $a$  である。

電子密度分布 electron density distribution

空間点  $(r, \theta, \phi)$  の微小体積

$$dxdydz = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} drd\theta d\phi = r^2 \sin \theta drd\theta d\phi \quad (53)$$

Jacobian

に電子を見出す確率すなわち電子密度は

$$\begin{aligned} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta drd\theta d\phi \\ = r^2 [R_{nl}(r)]^2 dr \\ \times |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (54)$$

と表される。

ここで、

$$\langle lm | l' m' \rangle \equiv \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin \theta = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (55)$$

の関係を利用し、角度部分について積分すると、電子が半径  $r$  と  $r + dr$  の球面に存在する確率の表現になる：

$$r^2 [R_{nl}(r)]^2 dr : \text{半径 } r \text{ の球殻上の電子密度} \quad (56)$$

次の図は  $n \leq 3, l \leq 2$  に対して、上記の電子密度を図示したものである。ただし、この図では、縦軸のスケールは実際のスケールの 4 倍になっている。また、横軸の単位は Bohr 半径である。

水素原子の原子軌道関数 Atomic Orbitals

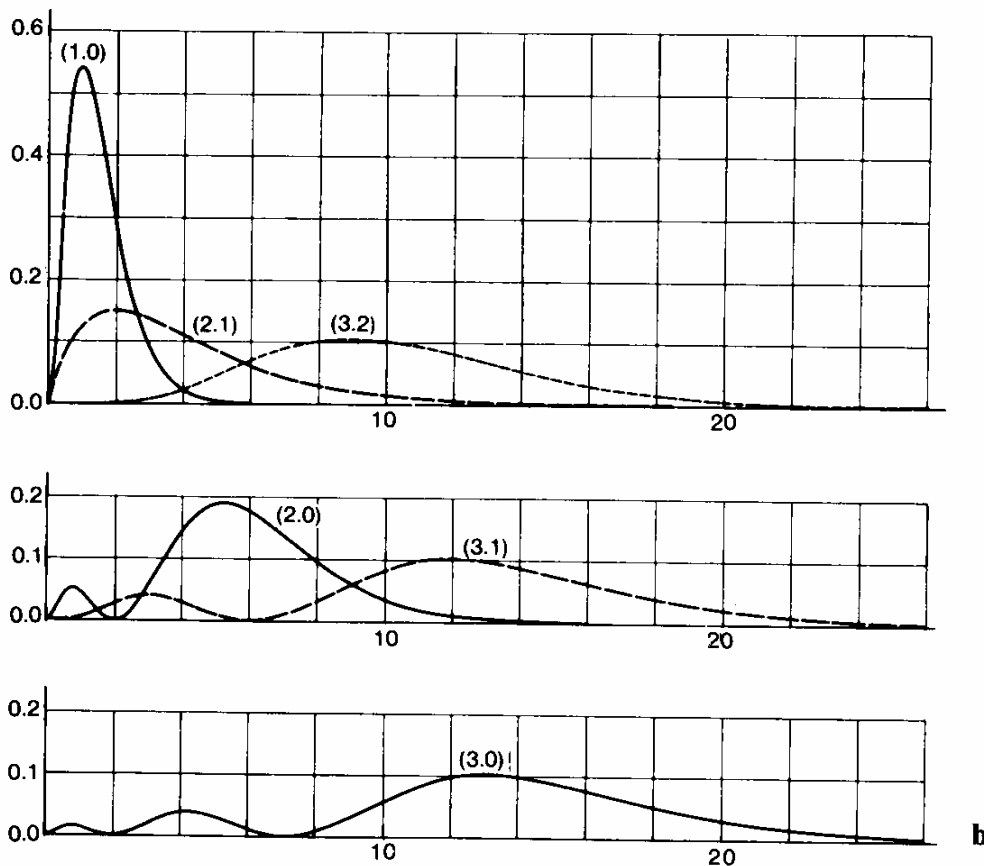
水素原子中の電子が取り得る定常状態は、(51) 式の波動関数で与えられる。この状態を決めるのは 3 つの量子数

主量子数  $n$ :  $n = 1, 2, 3, \dots$

角運動量子数  $l$ :  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

磁気量子数  $m$ :  $m = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l$

であるが、原子が電場や磁場中にない限り、磁気量子数はあまり重要ではない。単に角運動量子数  $l$  の状態が  $2l+1$  重に縮重していることを示すに過ぎない。孤立した原子の定常状態は、主量子数  $n$  と角運動量子数  $l$  (orbital quantum number と呼ばれる) で区別できる。



Orbital の命名

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \rightarrow s, p, d, f, g, \dots$$

( 5 7 )

s: sharp, p: principal, d: diffuse, f: fundamental

s orbitals or s states

$$\Psi_{100}, \Psi_{200}, \dots, \Psi_{n00}, \dots \rightarrow 1s, 2s, \dots, ns, \dots$$

p orbitals or p states

$$\Psi_{21m}, \Psi_{31m}, \dots, \Psi_{n1m}, \dots \rightarrow 2p, 3p, \dots, np, \dots$$

3 つの p orbitals:  $\Psi_{n1m}, m = -1, 0, 1$

$\Psi_{n10}$  の角度依存性  $\cos \theta \rightarrow z/r: np_z$

$\Psi_{n1,\pm 1}$  の角度依存性  $\sin \theta e^{\pm i\phi}, e^{\pm i\phi} = \cos \phi \pm i \sin \phi$

$$\sin \theta \cos \phi = x/r, \quad \sin \theta \sin \phi = y/r$$

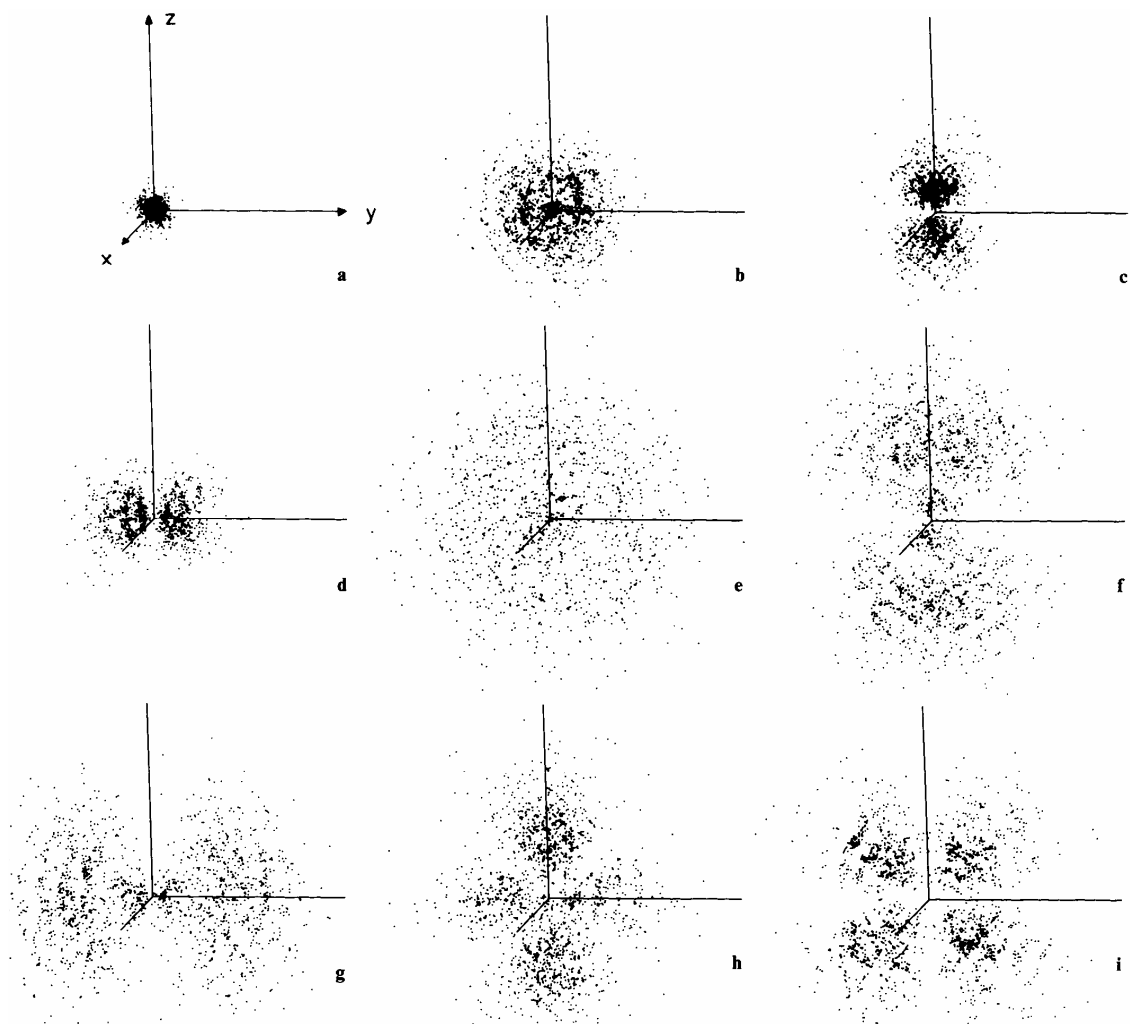
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{n1,-1} + \Psi_{n1,1}): np_x, \quad \frac{i}{\sqrt{2}}(\Psi_{n1,-1} - \Psi_{n1,1}): np_y$$

d orbitals or d states

$$\Psi_{n2m} : nd, \quad m = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$$

演習： $\Psi_{n2m} : nd, \quad m = -2, -1, 0, 1, 2$  をどのように組み合わせる（一次結合をつくる）と、角度依存性が $z^2, x^2-y^2, xy, yz, zx$ の角度依存性と同じになるか。p orbitalsの場合にならって、示せ。



f orbitals or f states

$$\Psi_{n3m} : nf, \quad m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$



## 多電子原子の電子配置

### Electronic Configuration of Many-electron Atoms

前章で、電子を1個しか持たない水素原子に対するシュレーディンガー方程式は厳密解を持つことを示した。電子を2個以上持つ原子に対するシュレーディンガー方程式は厳密解を持たない。ここでは、その近似解を大まかに示し、多電子原子の構造 structure of many-electron atoms を説明する。

#### 多電子原子のシュレーディンガー方程式

$Z$  個の電子を持つ原子の原子核を座標の中心に置くと、 $Z$  個の電子に対するハミルトニアンは次のように書くことができる。

$$H = \sum_{i=1}^Z h_i + \sum_{(i,j)} V_{ij} \quad (58)$$

$$h_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i|} \quad (59)$$

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (60)$$

ここで、 $\mathbf{r}_k$  は  $k$  電子の位置、 $\mathbf{p}_k$  は  $k$  電子の運動量をあらわす。

(60) は  $(i,j)$  2 電子間の静電的な反発 (によるポテンシャルエネルギー) を表す。

(59) は  $i$  電子が中心の原子核に引っ張られて運動する場合のハミルトニアンである。(60) が無視できるなら、各電子はそれぞれ独立に運動するので、(59) を使って、水素原子の場合と同じ方程式を解けばよい。(ただし、 $e^2 \rightarrow Ze^2$  の置き換えが必要である。)

シュレーディンガー方程式はハミルトニアン (58) を使って、

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) \quad (61)$$

と記述することができる。ここで、 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z)$  は原子中の  $Z$  個の電子の挙動を記述する波動関数である。また  $E$  はこの系の占め得るエネルギー ( $Z$  個の電子が有する Total エネルギーと解釈できる) である。

#### Hartree 近似

多電子原子では、各電子は原子核に静電引力で引っ張られると同時に、他の電子とは静電気力で反発し合っている。各電子と他の電子との位置の相関を無視し、各電子は他の電子のつくる平均の静電場の中を運動していると仮定しよう。すなわち、各電子は固有の軌道状態をもつと仮定する。これは (61) の波動関数を次のようにあらわす (近似する) ことに相当する。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\psi_Z(\mathbf{r}_Z) \quad (62)$$

この波動関数を使って，シュレーディンガー方程式（61）を扱うために，次の表記法 notation を使う：

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) \equiv |\Psi\rangle, \quad \Psi_k(\mathbf{r}_k) \equiv |k\rangle, \quad \Psi_k(\mathbf{r}_k)\Psi_l(\mathbf{r}_l) \equiv |kl\rangle$$

規格化直交関係：

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad \langle k | k' \rangle = \delta_{k,k'}$$

シュレーディンガー方程式のエネルギーEは次のようになる。

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle 1 | h_1 | 1 \rangle + \langle 12 | V_{12} | 12 \rangle + \langle 13 | V_{13} | 13 \rangle + \dots + \langle 1Z | V_{1Z} | 1Z \rangle \\ &\quad + \langle 21 | V_{21} | 21 \rangle + \langle 2 | h_2 | 2 \rangle + \langle 23 | V_{23} | 23 \rangle + \dots + \langle 2Z | V_{2Z} | 2Z \rangle \\ &\quad + \dots \\ &\quad + \langle Z1 | V_{Z1} | Z1 \rangle + \langle Z2 | V_{Z2} | Z2 \rangle + \langle Z3 | V_{Z3} | Z3 \rangle + \dots + \langle Z | h_Z | Z \rangle \\ &\quad - \sum_{(i,j)} \langle ij | V_{ij} | ij \rangle \\ &= \langle 1 | (h_1 + v_1) | 1 \rangle + \langle 2 | (h_2 + v_2) | 2 \rangle + \dots + \langle Z | (h_Z + v_Z) | Z \rangle \\ &\quad - \sum_{(i,j)} \langle ij | V_{ij} | ij \rangle \end{aligned} \quad (63)$$

ここで，

$$v_k = \sum_{j(\neq k)} \langle j | V_{kj} | j \rangle \quad (64)$$

とした。（63）式において，

$$\varepsilon_k = \langle k | (h_k + v_k) | k \rangle \quad (65)$$

とおけば，エネルギーEは次のようにかける。

$$E = \sum_{k=1}^Z \varepsilon_k - \sum_{(k,l)} \langle kl | V_{kl} | kl \rangle \quad (66)$$

関係式（65）はk電子に対するシュレーディンガー方程式と同等と考えられる：

$$(h_k + v_k) | k \rangle = \varepsilon_k | k \rangle \quad (67)$$

ここで， $v_k$  はk電子が感じる他の電子からの平均的な反発のポテンシャル場 field で，定義式（60），（64）より次のように近似できるであろう。

$$v_k \approx \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\zeta_k e^2}{r_k} \quad (68)$$

以上で，多電子原子のシュレーディンガー方程式（61）がとけたように見えるが実はまだ全然解けていない。形式上，任意の電子に対して（67）が解ければ，（62）の仮定のもとで，（61）は解けたことになる。しかし，（67）を解くためには，（64）で定義される任意の電子が感じる平均の場が分かっている必要がある。だが，この平均の場は，（67）の解を使って計算できるのである。従ってこの計算のためにはまず，（67）を解いておく必要がある。そのためには，...というように，我々は永遠の堂々巡りに落ち込んでしまい，解決不可能に感じられる。しかし，我々は，このような場合の解決策を持っている。この場合には，次のようにすればよい。

各電子の軌道状態をあらゆる波動関数として、よく分かっている関数、たとえば水素原子に類似の orbitals, を trial function として採用して、平均場 (64) を計算する。

上で求めた平均場のもとで、シュレーディンガー方程式 (67) を解くと、新たな各電子の軌道関数を得ることができる。この新しい関数はよく分かっている関数であり、 の操作へ戻ることができる。

上の操作 , を、結果が変動しなくなる (self-consistent 自己撞着になったという) まで繰り返す。

このようにして得られた平均場 (64) を self-consistent Hartree field と呼ぶ。また、ここで紹介した各電子の軌道関数の計算法は Hartree method といわれる。

### 原子中の個々の電子に対するシュレーディンガー方程式

前節の議論をまとめれば、Z 個の個々の電子 k に対して、Schrödinger equation は

$$\left[ \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z - \zeta_k)e^2}{r_k} \right] \psi_k(r_k, \theta_k, \phi_k) = \epsilon_k \psi_k(r_k, \theta_k, \phi_k) \quad (69)$$

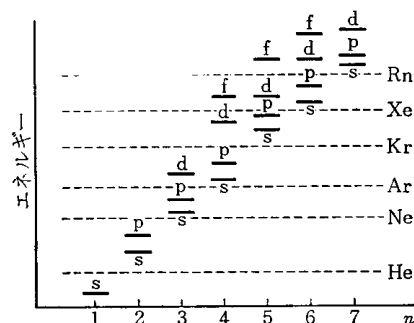
と表せることになる。

Orbitals は水素原子の場合と同様に 3 つの量子数  $n_k, l_k, m_k$  で記述される。

エネルギーは量子数  $n_k, l_k$  に関する。

### Orbitals のエネルギー準位 Atomic energy levels

多電子原子の個々の電子の orbitals とエネルギーの関係は右図のようになる。ただし、縦軸の目盛りは相対的なものにすぎない。



### 電子スピン Electron Spin

原子中の電子は軌道状態以外に、さらにスピンと呼ばれる内部自由度をもっている。すでに述べたように、軌道状態は角運動量演算子

(22) で特徴づけられる。電子スピンは電子に固有の角運動量 intrinsic angular momentum であり、これに関連する量子数をスピン量子数 spin quantum number と呼ぶ。このスピンとは何者であるかということに関しては、うまく説明できない。自転に伴う角運動量と考えればある程度の説明は可能であるが、矛盾が出てきてしまう。ごまかしのよう聞こえても、量子力学量と言わざるをえない。実際、シュレーディンガー方程式の解として、自動的に角運動量量子数が出てきたと同様に、相対論的量子力学 (Dirac 方程式) を解けば、スピン量子数が自然に導かれてくる。

### スピン角運動量演算子

スピン角運動量  $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$  は軌道角運動量  $\mathbf{l} = (l_x, l_y, l_z)$  と同様の性質および同じ交換関係を持つ。

$$\begin{cases} \text{Eigenvalue of } \mathbf{s}^2 &= \hbar^2 s(s+1) \\ \text{Eigenvalue of } s_z &= \hbar m_s, \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s \end{cases} \quad (70)$$

$s$  : スピン (角運動量) 量子数,  $m_s$  : スピン磁気量子数

電子の場合  $s = 1/2$  である。

### 電子状態を区別する量子数

電子の軌道状態は 3 つの量子数  $n, l, m$  で記述できることはすでに示した。さらに電子はスピン角運動量に伴う第 4 の量子数 ( $s = 1/2, m_s$ ) を持つ。

$m_s = -1/2$ : down spin 下向きスピン

$m_s = 1/2$ : up spin 上向きスピン

### パウリの排他原理 Pauli exclusion principle

1 つの電子状態 ( $n, l, m, m_s$  がある決まった値を取る) には 1 個しか電子が入れないという原理。別の言い方をすれば, 電子は自分と同じ状態を他の電子がとることを許さない。電子以外でも, スピン量子数が半整数 ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ) となる粒子: フェルミ粒子 fermion はこの性質を持つ。

### パウリの原理を満たす多電子原子の波動関数

多電子原子に対するシュレーディンガー方程式 (61) の波動関数  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z)$  には上で述べたスピン部分は含まれない。これにスピン部分を含ませるには

$$\Psi(1, 2, \dots, Z)$$

と表記すればよい。  $k = (\mathbf{r}_k, \sigma_k)$ ,  $\sigma_k$  は  $k$  電子のスピン変数を表す。パウリの原理は任意の電子の交換に対して, 波動関数が反対称であることを意味する:

$$\Psi(\dots, j, \dots, i, \dots) = -\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots) \quad (71)$$

この関係を満たすためには (62) は次のように書き換えなければならない。

$$\Psi(1, 2, \dots, Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(Z) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(Z) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_Z(1) & \psi_Z(2) & \dots & \psi_Z(Z) \end{vmatrix} \quad (72)$$

このような行列式はスレーター行列式 Slater determinant と呼ばれる。ここで,  $\psi_k(k)$  は  $k$  電子に対する原子軌道関数とスピン関数の積でスピン-軌道関数

spin-orbitals という。

### Spin-orbitals の例

1s orbital 中の up spin 状態の電子：

$$\psi_k(k) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_k)\alpha(k)$$

1s orbital 中の down spin 状態の電子：

$$\psi_k(k) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_k)\beta(k)$$

一般に、上向きおよび下向きのスピン状態を表すスピン関数として、 $\alpha$  および  $\beta$  が用いられる。

### スレーター行列式の例

(a) 同じ原子軌道関数中の 2 電子：

$$\begin{aligned}\Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \psi(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \\ \psi(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \psi(\mathbf{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\end{aligned}$$

この関数の対称性：反対称（スピン関数） $\times$  対称（軌道関数）= 反対称

(b) 異なる原子軌道関数中の 2 電子：

異なる Atomic Orbitals  $\psi_a, \psi_b$

電子の入りかた

(b-1)  $\psi_a$  : ,  $\psi_b$  : (ともに上向きスピン)

(b-2)  $\psi_a$  : ,  $\psi_b$  : (ともに下向きスピン)

(b-3)  $\psi_a$  : ,  $\psi_b$  : (上向きスピンと下向きスピン)

(b-4)  $\psi_a$  : ,  $\psi_b$  : (下向きスピンと上向きスピン)

(b-1)のスレーター行列式

$$\begin{aligned}\Psi_1(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \psi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \\ \psi_b(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \psi_b(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \alpha(1)\alpha(2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]\end{aligned}$$

(b-2)のスレーター行列式

$$\begin{aligned}\Psi_2(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \psi_a(\mathbf{r}_2)\beta(2) \\ \psi_b(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \psi_b(\mathbf{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \beta(1)\beta(2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]\end{aligned}$$

(b-3)のスレーター行列式

$$\begin{aligned}\Psi_3(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \psi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \\ \psi_b(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \psi_b(\mathbf{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \beta(1)\alpha(2)\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]\end{aligned}$$

(b-4)のスレーター行列式

$$\begin{aligned}\Psi_4(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \psi_a(\mathbf{r}_2)\beta(2) \\ \psi_b(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \psi_b(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\beta(1)\alpha(2)\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \alpha(1)\beta(2)\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]\end{aligned}$$

ここで,  $\Psi_1(1,2)$  および  $\Psi_2(1,2)$  はスピン関数  $\times$  軌道関数の形になっているが,  $\Psi_3(1,2)$  と  $\Psi_4(1,2)$  はそうではない。スピン関数  $\times$  軌道関数の形にするためには,

$$\Psi_3' = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_3 + \Psi_4], \quad \Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_3 - \Psi_4]$$

とすればよい:

$$\begin{aligned}\Psi_3' &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)] \\ \Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]\end{aligned}$$

ここで,

$\Psi_1(1,2)$ ,  $\Psi_2(1,2)$ ,  $\Psi_3'(1,2)$  の軌道関数はすべて同じ反対称関数である。

スピン関数としては

$$\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (73)$$

の3個の対称関数存在する。これはスピン多重度が3であることに対応し, 三重項状態 Triplet states と呼ばれる。実際磁場をかければエネルギーは3つの項に分裂する: 次に述べる Total spin  $S = 1$ ,  $M_S = -1, 0, 1$  に相当する。 $\Psi_S(1,2)$  の軌道関数は対称関数であるが, スピン関数は反対称関数で次のように表される:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (74)$$

これは一重項状態 Singlet state である:  $S = 0$

### 原子の電子配置 (その1)

原子中の個々の電子はそれぞれ固有の軌道状態をとるとした場合, それらの軌道状態は, シュレーディンガー方程式 (69) を解くことより, 水素原子に類似の原子軌道

関数  $1s, 2s, 2p, \dots$  となることはすでに示した。これらにエネルギーの低いものから順に,

Pauli の原理を考慮して, 電子をつめていったものが原子の基底状態 ground state での電子配置である。基底状態より, エネルギーの高い状態は励起状態 excited states といわれる。原子の電子配置に対する初歩的な理解はこの程度で十分である。しかし, この程度の知識では, たとえば炭素原子の基底電子配置:  $1s^2 2s^2 2p^2$  において,  $p$  状態への電子の配りかたは 15 通りある。この 15 通りすべてが本当に基底状態なのか, それとも, 真の基底状態と励起状態に別れるのかはまだ理解できない。以下へは, こういったことを理解したいという知的欲求がある者だけが, 進めばよい。ただし, それに欠けても, そこで述べる Hund の規則 Hund's rule の定性的理解は必要である。

### 角運動量の合成

$Z$  個の電子系が持つ全軌道角運動量

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \dots + \mathbf{l}_Z, \quad L_z = l_{1z} + l_{2z} + \dots + l_{Zz} \quad (75)$$

$Z$  個の電子系が持つ全スピン角運動量

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \dots + \mathbf{s}_Z, \quad S_z = s_{1z} + s_{2z} + \dots + s_{Zz} \quad (76)$$

$Z$  個の電子系が持つ全角運動量

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad J_z = L_z + S_z \quad (77)$$

### 合成角運動量の固有値, 固有関数

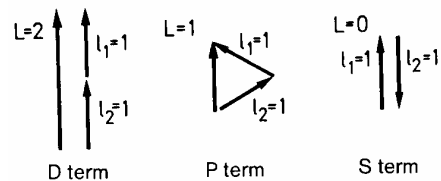
全軌道角運動量:

$$\text{Eigenvalue of } \mathbf{L}^2 = \hbar^2 L(L+1)$$

$$\text{Eigenvalue of } L_z = \hbar M, \quad (M = m_1 + m_2 + \dots + m_Z) \quad (78)$$

$$M = -L, -L+1, \dots, 0, \dots, L$$

右の図は  $l_1 = l_2 = 1$  なる 2 つの角運動量より合成される角運動量のもつ  $L$  を示す。



全スピン角運動量:

$$\text{Eigenvalue of } \mathbf{S}^2 = \hbar^2 S(S+1)$$

$$\text{Eigenvalue of } S_z = \hbar M_S, \quad M_S = m_{s1} + m_{s2} + \dots + m_{sZ} \quad (79)$$

全角運動量:

$$\text{Eigenvalue of } \mathbf{J}^2 = \hbar^2 J(J+1),$$

$$(J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|) \quad (80)$$

$$\text{Eigenvalue of } J_z = \hbar M_J, \quad M_J = M + M_S$$

$L=2, S=1$  から生じる  $J$  は図のようになる。

原子の定常状態 ( $L, S$ )

前に炭素の基底電子配置を考えたとき,  $2p$  状態に電子をつめる場合, その配りかたは 15 通りあり, それらがすべて基底状態かどうか解らないことを述べた。

ここで, この炭素原子の場合, 上に述べた  $L, S$  がどうなっているかを調べてみよう。

まず  $1s$  状態にある 2 個の電子に対しては, 電子の配り方は, 1 通りしかなく, 従ってそのスレーター行列式は 1 つしかない。(例であげた(a)で軌道関数を  $1s$  とすればよい。) 1 つの状態しかないことより明らかに  $L = 0, S = 0$  である。これは,  $2s$  の 2 個の電子についても同様である。このように考えれば,  $ns^2, np^6, nd^0, nf^4$  といった状態も電子の配り方は 1 通りしかない, すなわち, 一重項であるので,  $L = 0, S = 0$  である。原子軌道関数が完全に電子で満たされた殻を閉殻という。結局

閉殻からの  $L, S$  への寄与はない。

満ちていないものを開殻という。従って,

角運動量の合成は開殻のみで考えればよい。

次に, 炭素原子の場合の  $L, S$  を具体的に求めるが, その前に, 原子の定常状態を表すために用いられる記号について述べておこう。

$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$        $S, P, D, F, G, H, \dots$

スピン多重度  $2S+1$  ( $M_S = -S, -S+1, \dots, S$ ) は  $L$  の左上肩につける:  $^{2S+1}L$

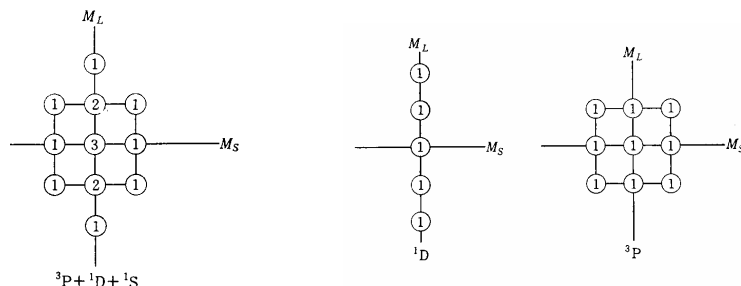
炭素原子の  $2p^2$  の  $L, S$

6 この独立なスピン軌道関数:  $\psi_{211}\alpha, \psi_{211}\beta, \psi_{210}\alpha, \psi_{210}\beta, \psi_{21,-1}\alpha, \psi_{21,-1}\beta$

これに 2 個の電子をいれる入れ方の数:  $\binom{6}{2} = 15$

従って, 15 個のスレーター行列式ができる。これらを, 表および図にすれば次のようになる。

Slater 行列式	$M_L$	$M_S$
$\phi(1+, 1-)$	2	0
$\phi(1+, 0+)$	1	1
$\phi(1+, 0-)$	1	0
$\phi(1+, -1+)$	0	1
$\phi(1+, -1-)$	0	0
$\phi(1-, 0+)$	1	0
$\phi(1-, 0-)$	1	-1
$\phi(1-, -1+)$	0	0
$\phi(1-, -1-)$	0	-1
$\phi(0+, 0-)$	0	0
$\phi(0+, -1+)$	-1	1
$\phi(0+, -1-)$	-1	0
$\phi(0-, -1+)$	-1	0
$\phi(0-, -1-)$	-1	-1
$\phi(-1+, -1-)$	-2	0





(左の表の + , - は上向きスピン , 下向きスピンを意味する。)

以上の表と図より ,

$$2p^2 \quad {}^1S(L=0, S=0) + {}^3P(L=1, S=1) + {}^1D(L=2, S=0)$$

$$1 \times 1 = 1 \quad 3 \times 3 = 9 \quad 5 \times 1 = 5 \quad \text{total 15}$$

と分類できる。

### 原子の電子配置 (その2)

炭素原子における  $2p$  orbitals への 2 個の電子の入り方により , 全軌道角運動量の量子数は  $L = 0, 1, 2$  の 3 通りが生じる。これらは同じエネルギーをもつのかそれとも異なるエネルギーをもつのかどちらであろうか。ところで , (69) 式より求まる解では , この 2 個の  $2p$  電子の直接の静電的反発は考慮されていない。この電子間の相互の反発を取り入れると ,  $L$  の異なる状態は異なるエネルギーを持つ。これは他の原子に対しても一般に成り立つ。

全軌道角運動量量子数  $L$  を持つ原子の状態を  $|nLM\rangle$  , エネルギー固有値を  $E_{nL}$  と書くことにすれば , シュレーディンガー方程式は次のように表される。

$$H|nLM\rangle = E_{nL}|nLM\rangle \quad (81)$$

炭素原子のエネルギーは右図のようになる。†

以上述べたように , 原子の電子状態は  $L, S$  使って表すことができ , これをもって , 原子のスペクトルをほぼ理解できる。しかし , 原子スペクトルにはこれでは , 解釈しきれない微細構造がある。その原因は , 軌道角運動量とスピン角運動量の間 , これまで , 非常に小さいので無視してきた相互作用があるためである。

この効果を取り入れるためには ,

(81) のハミルトニアンに

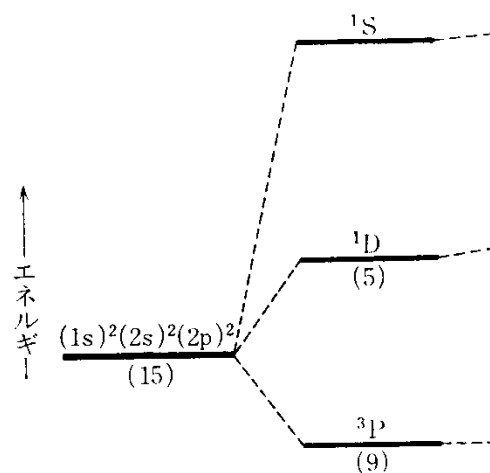
$$AL \cdot S \quad (82)$$

という項を加える必要がある。その結果は次のようになる。

$L, S$  が共通でも , それらから , 合成される [ (77) と (80) で定義した ] 全角運動量量子数  $J$  が異なればエネルギーは異なる :

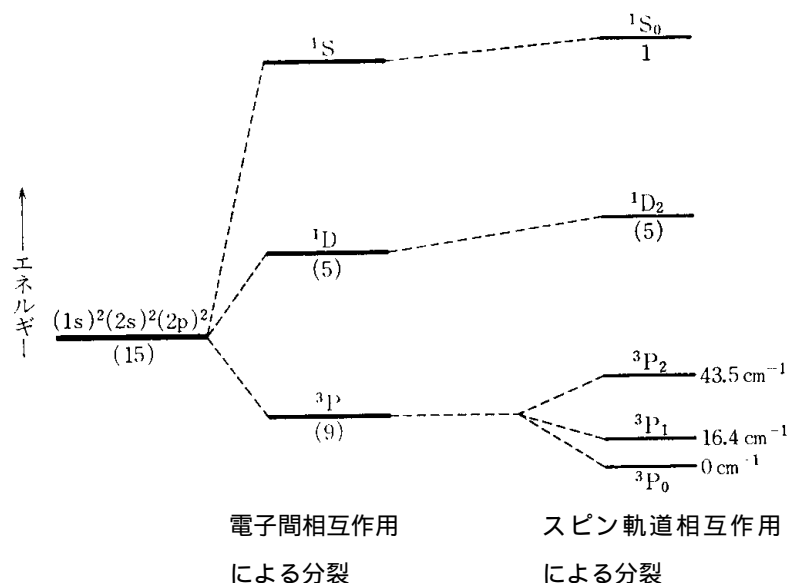
$$\text{エネルギー} = E_{nL} + \frac{A}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (83)$$

$A$  は電子配置と  $L, S$  で決まる定数。



電子間相互作用による分裂

炭素原子の場合次図のようになる



†Hundの規則(岩波理化学辞典, 第4版 1156p)

フントの規則[Hund's rule]原子の電子はパウリの原理に従っていくつかの殻に分かれて分布する。電子があらゆる可能な軌道を埋めつくしている閉殻では合成スピン  $S$ , 合成軌道角運動量  $L$  はともに 0 である。これに対して開殻についてそのエネルギーを最低にする電子配置の  $S$  と  $L$  を定める経験則がフントの規則である(F.フント, 1925)。すなわち, 主量子数  $n$  と方位量子数  $l$  で定めた殻のエネルギーを最小にする電子配置は, パウリの原理が許す範囲で最大の  $S$  をもち, その中で最大の  $L$  をもつものである。この規則は希土類原子におけるように開殻が 2 つ以上ある場合には必ずしも成り立たない。この規則の成り立つ理由は明らかでないが, 定性的には次のように説明される。 $S$  が最大の状態では, 電子はスピンが互いに平行でパウリの原理のため近くにあることができず, クーロン相互作用のきき方が少ない(交換相互作用)。また  $L$  が大きければ磁気量子数  $M$  も大きくなる。このときには軌道関数が赤道面に近く分布し, 互いに比較的離れていて相互作用が小さい( $LS$ 結合)。

演習 : (report)

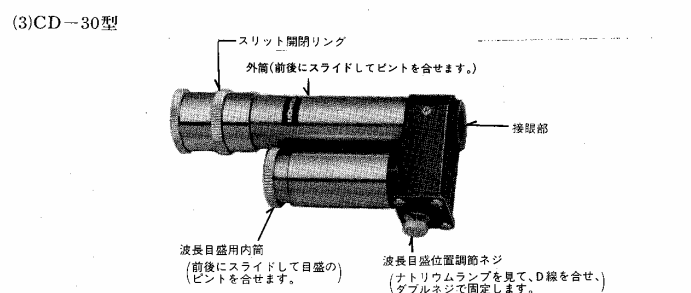
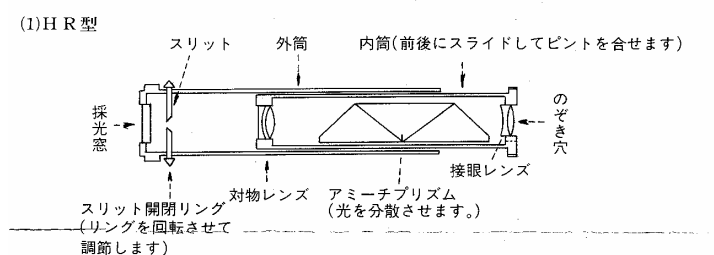
2 つの異なる殻に属する  $p$  電子のスペクトル項とその準位

Ca の  $3d4p$  電子配置のスペクトル項およびその準位

Na の可視スペクトルは  $3p \rightarrow 3s$  への電子遷移に相当する。

このスペクトルは正確には 2 重線であることを示せ。

## 原子スペクトルの観察（直視分光器を用いて）



### 観測方法

#### HR型

外筒と内筒を引き出し、スリットを開いて、蛍光灯を見ます。

光の帯が見えたら赤色が左になるようにして内筒を静かに押し入れて、ピントを合せ、スリット閉閉リングを回してスリットを閉じていくと橙色の輝線(579 nm と 577 nm)が2本に区別できます。

色々な光源のスペクトルを観測します。

#### CD 30 型

HR型の ~ を行ないます。

波長目盛用内筒を前後にスライドして、目盛のピントを合せます。

光源としてナトリウムランプを点灯します。

波長目盛調節ネジを回して、ナトリウムD線；(589 nm)の目盛を合せ、ダブルネジで固定します。

蛍光灯の橙色の輝線 579 nm に合せてもよい。

#### 観察例

蛍光灯の光の観察（水銀ランプ）

輝線スペクトル = 577~579 nm、546 nm、435~436 nm

ナトリウムランプ光の観察

輝線スペクトル = 589 nm , 589.6 nm , 616 nm , 568 nm , 515 nm , 467 nm

太陽光のフラウンホーファー線の観察

炎色反応の輝線の観察

## 分子軌道法と原子価結合法

分子中の電子に対する *Schrödinger* 方程式の近似解

分子（中の電子）に対するシュレーディンガー方程式の解（近似解），すなわち，分子の電子状態を扱う方法として，

分子軌道法 Molecular Orbital method (MO 法)

原子価結合法 Valence Bond method (VB 法)

の 2 つがある。

分子中の電子に対するシュレーディンガー方程式

原子核を固定した場合の分子中の電子に対するハミルトニアン

$$H = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}_{ai}|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_b e^2}{|\mathbf{r}_{bi}|} \right] + \sum_{(i,j)} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{ai} - \mathbf{r}_{bj}|} \quad (84)$$

$Z_a, Z_b$  : 原子核 a, b の陽子数

ここでは、原子核は 2 個のみ顧慮したが、一般には、原子核 c, d, ... と付け加えて行けばよい。

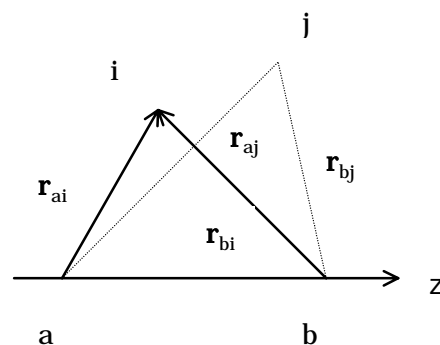
シュレーディンガー方程式はハミルトニアン

(84) を用いて次のように表される。

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (85)$$

$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  : 分子中の n 個の電子の振る舞いを記述する波動関数

$E$  : 分子中の電子の持つ総エネルギー



水素分子イオン  $H_2^+$

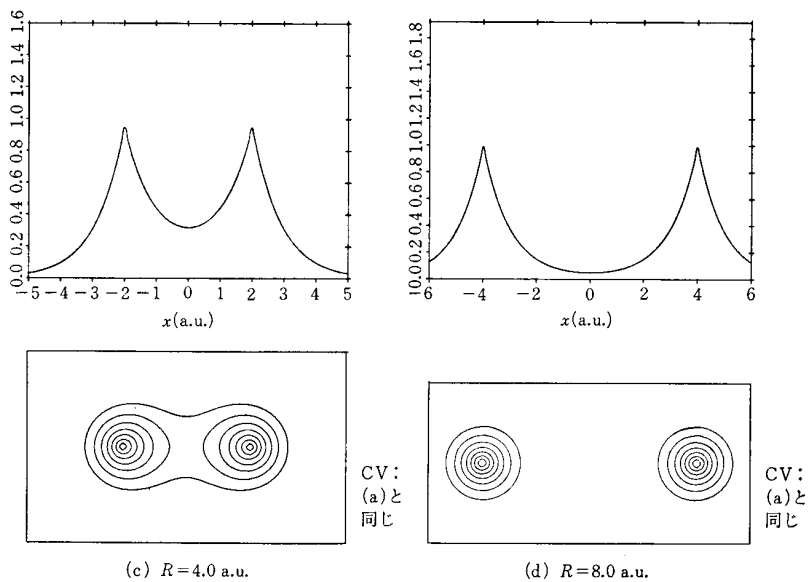
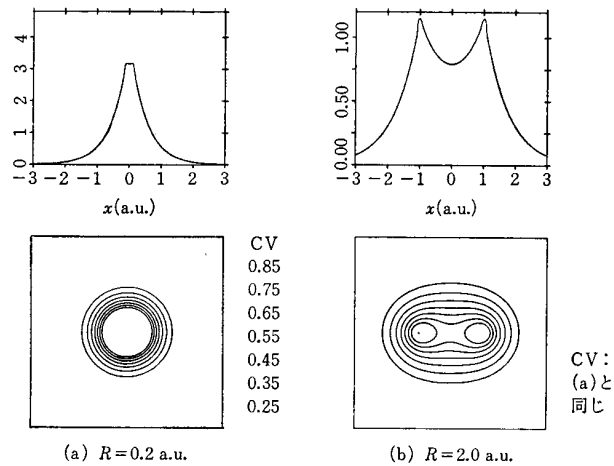
水素分子イオンでは電子は 1 個しかなく、シュレーディンガー方程式は厳密解をもつ。解法は回転楕円体座標を使うなど大変複雑である（分子軌道法：藤永茂，岩波，11p 参照）ので、ここでは述べない。結果として、いろんな原子核間距離  $R$  に対して、波動関数が求まる。この波動関数は水素分子イオン中での電子の振る舞いを表すので、分子軌道関数と呼ぶことができる。

$H_2^+$  イオンの分子軌道関数：

$$1s\sigma_g, 2p\sigma_u, 2p\pi_u, 3s\sigma_g, \dots \quad (86)$$

最初のをいろんな  $R$  に対して図示すれば以下のようなになる。

次ページでは、これらの分子軌道関数とエネルギーの関係も図示されている。



藤永：  $H_2^+$  の  $1s\sigma_g$  軌道 (CV は等高線の値)

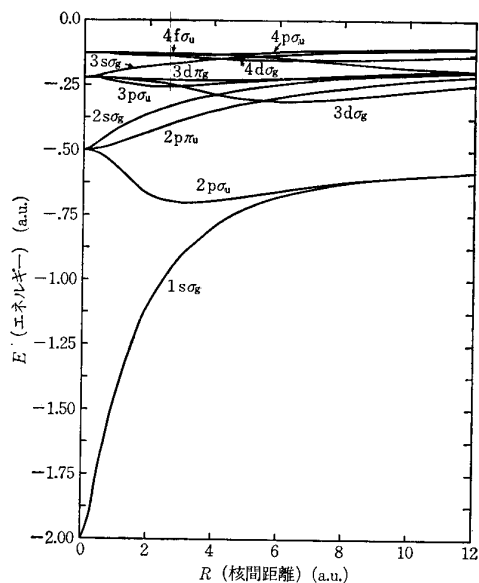
上の図より，

$1s\sigma_g$

$$\approx \text{constant} \times [\phi_{1s}(a) + \phi_{1s}(b)] \quad (87)$$

であることが分かる。

また，核間距離が 0 に近づけば，この分子軌道関数は He 原子の原子軌道関数に近づく：併合原子 united atom



藤永：  $H_2^+$  分子の分子軌道対応図

## VB法の立場

分子中でも、基本的な原子の個性は保たれている。

分子の波動関数は原子軌道関数の組み合わせでできるはずである。

原子の原子価電子の関与により、原子間の結合（化学結合）が生じ分子ができるとする立場で、化学者が伝統的に発達させてきた経験的理論と一致する。

例 1 :

水素分子 $H_2$ の基底状態（Heitler-London theory）

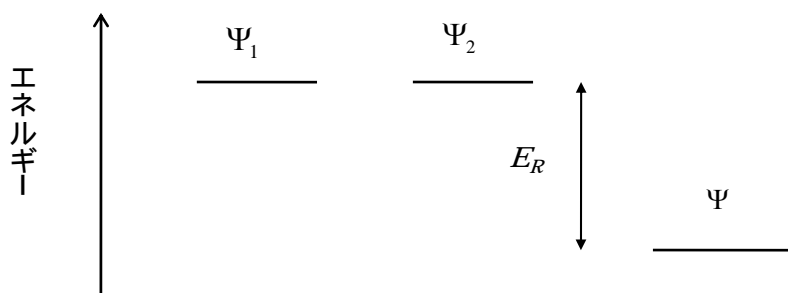
$$\Psi(1,2) = \text{constant} \times [\phi_{1sa}(1)\phi_{1sb}(2) + \phi_{1sa}(2)\phi_{1sb}(1)] \quad (88)$$

ここで、 $\phi_{1s\alpha}(k)$ , ( $\alpha = a, b; k = 1, 2$ ) は、 $k$  番目の電子が入っている、 $\alpha$  点に中心を持つ H 原子の 1s 状態である。

(88) 式の [ ] 内を

$$\Psi_1 = \phi_{1sa}(1)\phi_{1sb}(2), \quad \Psi_2 = \phi_{1sa}(2)\phi_{1sb}(1) \quad (89)$$

と置いて、シュレーディンガー方程式(85)に代入してみれば明らかのように、 $\Psi_1$  は 2 個の水素原子 $H_a, H_b$ にそれぞれ電子 1, 2 が所属している状態であり、それに対応するエネルギーは、水素原子の基底状態のエネルギーと両原子間のクーロン相互作用の和となる。 $\Psi_2$  は電子が交換した状態である。この 2 つの状態の和（一次結合）が水素分子の本質であることをハイトラーとロンドンが見出した。図示すれば以下のようになる。



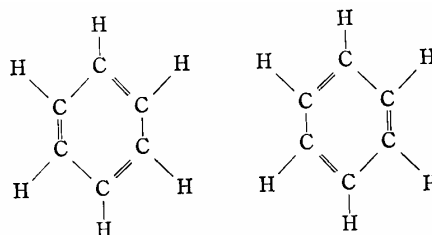
$E_R$  は共鳴エネルギー—resonance energyとも呼ばれ、電子交換による相互作用の結果生じたものである。これが水素分子の化学結合の本質的に重要な部分である。また、 $\Psi$  は  $\Psi_1$  と  $\Psi_2$  の共鳴構造resonance structureを表す波動関数といわれる。

例 2 :

ベンゼン分子の 2 つのケクレ構造を  $\Psi_1$  ,

$\Psi_2$  とすれば、その共鳴構造  $\Psi$  が実際のベ

ンゼン分子の構造をあらわす。



## MO 法の立場

分子中の電子は分子に固有の方法で表される。すなわち，原子中の電子は原子軌道関数で表されるように，分子中の電子は分子軌道関数で表されるとする考え方である。既に述べた水素分子イオンの波動関数は分子軌道関数の特殊な例である。この場合分子軌道関数は厳密に求めたが，分子中の電子が 2 個以上になると，シュレーディンガー方程式は解けず，分子軌道関数なるものは厳密には求まらない。これは原子の場合と同様である。多電子原子では，注目する電子以外の電子からの相互作用を平均し（平均場近似，Hartree 近似），その電子に対するシュレーディンガー方程式（69）を解いた。同様の平均場近似を考えれば，分子中の注目する電子  $i$  のハミルトニアン（いわば有効ハミルトニアン） $h_i$  は次のように書けるであろう。

$$h_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z_a - \zeta_a)e^2}{|\mathbf{r}_{ai}|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z_b - \zeta_b)e^2}{|\mathbf{r}_{bi}|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z_c - \zeta_c)e^2}{|\mathbf{r}_{ci}|} \dots \quad (90)$$

ここで， $a, b, c, \dots$  は原子核， $\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \dots$  はそこでの静電反発による有効電荷を意味する。この電子に対するシュレーディンガー方程式は

$$h_i \psi_i(i) = \epsilon_i \psi_i(i) \quad (91)$$

となる。水素分子イオンの場合（このときは，（85）と（91）は同じものである）には，厳密解が求まることは既に述べた。この場合には，（87）で示したように，分子軌道関数は原子軌道関数の一次結合で近似できる。これを一般の分子軌道の場合にも適用できると仮定しよう。

## LCAO ---Linear Combinations of Atomic Orbitals---

平均場近似のもとでの分子中の任意の電子に対するシュレーディンガー方程式（91）の解である分子軌道関数 *Molecular Orbitals*(MO) は原子軌道関数の一次結合 *Linear Combinations of Atomic Orbitals*(LCAO) で近似できる：

$$\Psi \equiv \psi_i(i) = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + \dots + a_n \phi_n \quad (92)$$

$\phi_j$  :  $j$  番目の原子の原子軌道関数(AO)

この分子軌道関数をシュレーディンガー方程式に代入した場合，求まるエネルギー  $E$  は係数に依存する：

$$E \equiv \epsilon_i = E(a_1, a_2, \dots, a_n) \quad (93)$$

変分法はこのエネルギーを最小にするように，係数  $a_1, a_2, \dots, a_n$  を決めればよいことを教える。

## 変分法 Variation method

この方法はこの場合に限らず，もっと幅広く使えるもので，原子の近似的な解を求めるのにも実は必要であったものである。

任意のシュレーディンガー方程式

$$H\Psi = E\Psi$$

の完全解が求まったと仮定する。

固有関数

$$\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots : \text{完全直交系 complete orthogonal set}^{**}$$

固有値

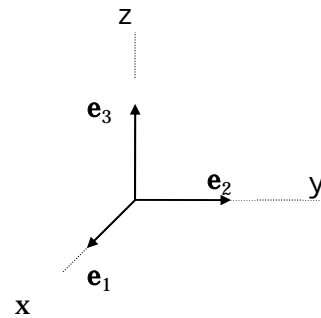
$$E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$$

\*\*一般に, シュレーディンガー方程式の解は完全直交系をなすことが証明されている。

( 解けなくても, その解の性質は分かる。 )

完全直交系の意味 :

3次元空間の3つの直交ベクトル $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ は完全系で, 任意のベクトルはこの完全系で表される。(  $\mathbf{A} = A_1\mathbf{e}_1 + A_2\mathbf{e}_2 + A_3\mathbf{e}_3$  ) これと同様に, ( 無限次元関数空間の ) 任意の関数は完全直交系を用いて表すことができる。



従って, シュレーディンガー方程式の近似解を

$\Psi'$  とすると, この近似解は

$$\Psi' = \sum c_i \Psi_i$$

と書くことができる。この近似解に対応するエネルギー $E'$ は

$$H\Psi' = E'\Psi' \rightarrow \int \Psi'^* H\Psi' d\tau = E' \int \Psi'^* \Psi' d\tau$$

を計算することにより, 以下ようになる :

$$E' = \sum |c_i|^2 E_i$$

これより,

$$E' - E_1 = \sum |c_i|^2 E_i - \sum |c_i|^2 E_1 = \sum |c_i|^2 (E_i - E_1) \geq 0 \quad (94)$$

演習 :

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \text{ であることを示せ。}$$

となる。これは, 近似解のエネルギーは基底状態における真の解のエネルギー以上であることを意味する。( 94 ) で等号が成立するのは  $|c_1| = 1, c_2 = c_3 = \dots = 0$ , すなわち, 近似解が真の解の基底状態になっているときである。

結局

近似解はどんなにうまくやろうとも真の解の基底状態のエネルギー以下のエネルギーをとることはない。最良の近似解ほど真の解のエネルギーに近い。うまく行けば, 近似解は真の解になっている可能性もある。最良の近似解とは考えうる限りの解のうちでもっともエネルギーの低い近似解である。



### LCAO の係数の決定

LCAO による近似関数(MO)( 9 2 )をシュレーディンガー方程式( 9 1 )に代入して、エネルギー ( 9 3 ) を求めるには

$$\int \Psi h \Psi d\tau = E \int \Psi^2 d\tau \quad (h \equiv h_i) \quad (95)$$

を計算すればよい。ただしここでは、原子軌道関数は実数化されているものとする。

$$\begin{aligned} \int \Psi h \Psi d\tau &= a_1(a_1 h_{11} + a_2 h_{12} + \cdots + a_n h_{1n}) \\ &\quad + a_2(a_1 h_{21} + a_2 h_{22} + \cdots + a_n h_{2n}) \\ &\quad + \dots \\ &\quad + a_n(a_1 h_{n1} + a_2 h_{n2} + \cdots + a_n h_{nn}) \end{aligned} \quad (96)$$

ここで、

$$\int \phi_j h \phi_k d\tau = h_{jk}, \quad h_{jk} = h_{kj} \quad (97)$$

とした。

$h_{jj}$  はクーロン積分、 $h_{jk}$  ( $j \neq k$ ) は共鳴積分と呼ばれる。

$$\begin{aligned} \int \Psi^2 d\tau &= a_1(a_1 + a_2 S_{12} + \cdots + a_n S_{1n}) \\ &\quad + a_2(a_1 S_{21} + a_2 + \cdots + a_n S_{2n}) \\ &\quad + \dots \\ &\quad + a_n(a_1 S_{n1} + a_2 S_{n2} + \cdots + a_n) \end{aligned} \quad (98)$$

ただし、

$$\int \phi_j \phi_k d\tau = S_{jk} \quad (j \neq k), \quad S_{jk} = S_{kj} \quad (99)$$

と置いた。この量は異なるところに中心を持つ AO の積の積分で、重なり積分と呼ばれる。

3式( 9 5 )、( 9 6 )、( 9 8 )より、確かに、近似のエネルギーは( 9 3 )の形になっている。

エネルギーの最小値を求めるには この関係式において、

$$\frac{\partial E}{\partial a_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial a_2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial E}{\partial a_n} = 0$$

を計算すればよい。

$$\frac{\partial E}{\partial a_1}: 2(a_1 h_{11} + a_2 h_{12} + \cdots + a_n h_{1n}) = 2E(a_1 + a_2 S_{12} + \cdots + a_n S_{1n})$$

結果は以下のようなになる。

$$\begin{pmatrix} h_{11} - E & h_{12} - S_{12}E & \cdots & h_{1n} - S_{1n}E \\ h_{12} - S_{12}E & h_{22} - E & \cdots & h_{2n} - S_{2n}E \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{1n} - S_{1n}E & h_{2n} - S_{2n}E & \cdots & h_{nn} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = 0 \quad (100)$$

この式の意味のある解 nontrivial solution :

$$\begin{vmatrix} h_{11} - E & h_{12} - S_{12}E & \cdots & h_{1n} - S_{1n}E \\ h_{12} - S_{12}E & h_{22} - E & \cdots & h_{2n} - S_{2n}E \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{1n} - S_{1n}E & h_{2n} - S_{2n}E & \cdots & h_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (101)$$

この式は永年方程式 secular equation と呼ばれる。

次章では、この一般論の2原子分子への応用を考える。

さらにその次の章では、(101)を簡略にして、 $\pi$ 電子系に適用する。(Hückel approximation ヒュッケル近似)

### 補遺 appendix

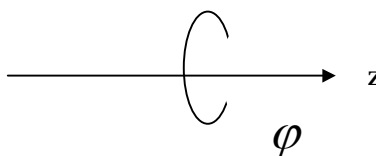
分子軌道関数を表す記号について

分子軌道関数の分子軸(z軸)廻りの

角度変数への依存性は

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi},$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

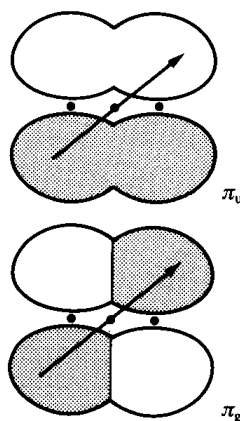
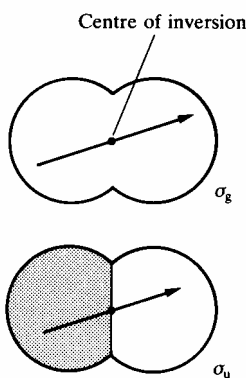


で表される。

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ に対して順に

$\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$ と書く。

g: gerade u: ungerade は分子軸の中心に関する(反転対称性の)対称, 反対称を区別する記号である



The parity of an orbital is even (g) if its amplitude is unchanged under inversion in the centre of symmetry of the molecule, but odd (u) if the amplitude changes sign. Heteronuclear diatomic molecules do not have a centre of inversion, and so the g, u classification is irrelevant.

P.W. Atkins,  
Physical Chemistry,  
4th ed. p.400

## 2 原子分子の電子配置

### Electronic Configuration of Diatomic Molecules

#### MO 法の 2 原子分子への応用

2 個の原子 A, B よりなる AB 分子中の 1 個の電子を対象にする。

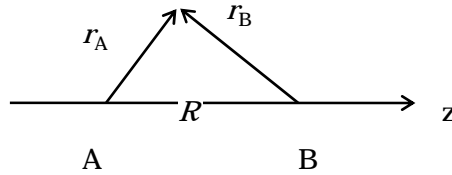
電子の位置座標は図のようにとる。

$r_A$  : 原子核 A と電子間の距離

$r_B$  : 原子核 B と電子間の距離

$R$  : 原子核間の距離

$z$  : (原子の中心を結ぶ軸) 分子軸



分子軌道関数 MO(Molecular Orbital)

分子軌道関数の一般形 ( 9 2 ) 式は 2 原子分子に対しては

$$\Psi = a_A \phi_A + a_B \phi_B \quad (102)$$

と書き表せる。ここで,

$\phi_A, \phi_B$  : 原子 A, B の原子軌道関数 AO(Atomic Orbital)

を意味する。

永年方程式

この場合永年方程式の一般形 ( 1 0 1 ) は次のようになる :

$$\begin{vmatrix} h_{AA} - E & h_{AB} - SE \\ h_{AB} - SE & h_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (103)$$

ただし, ここでは,  $S_{AB} = S$  と表すことにする。

クーロン積分と共鳴積分は負の量である。

$$h_{AA} < 0, \quad h_{BB} < 0, \quad h_{AB} < 0 \quad (104)$$

エネルギーと係数の関係

一般式 ( 1 0 0 ) はこの場合には

$$\begin{pmatrix} h_{AA} - E & h_{AB} - SE \\ h_{AB} - SE & h_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_A \\ a_B \end{pmatrix} = 0 \quad (105)$$

となる。この式に永年方程式から求まるエネルギー値を代入すると, 2 つの係数  $a_A, a_B$  間の ( 比の ) 関係が求まり, これより, ( 1 0 2 ) の MO が決まる。係数の絶対値を決めるには規格化が必要である :

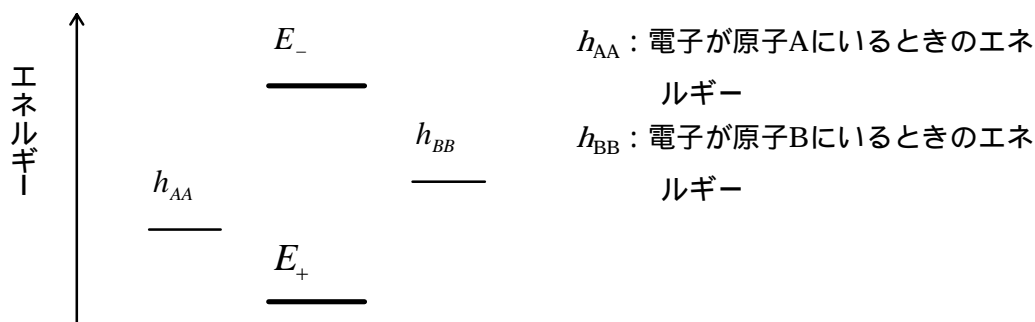
$$\int \Psi^2 d\tau = a_A^2 + a_B^2 + 2a_A a_B S = 1 \quad (106)$$

演習 :

( 1 0 6 ) 式の成立を証明せよ。

### 永年方程式の解

これは2次方程式で2個の解を持つ。これを  $E_+$ ,  $E_-$  ( $E_+ \leq E_-$ ) とすると, クーロン積分との関係は次図のようになる。

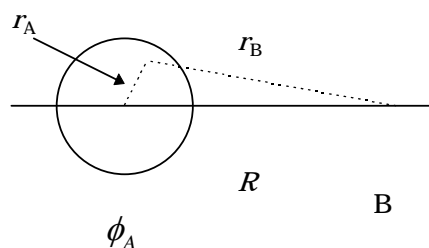


クーロン積分  $h_{AA}$  とは何だろうか

$R$  が大きい場合を想定する。

クーロン積分

$$h_{AA} = \int \phi_A h \phi_A d\tau$$



電子の有効ハミルトニアン

$$h = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A' e^2}{r_A} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_B' e^2}{r_B} \quad (107)$$

ここで,  $Z_A' e$ ,  $Z_B' e$  は原子核 A, B の有効電荷である。

このハミルトニアンの右辺の始めの2項を

$$h_A = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A' e^2}{r_A} \quad (108)$$

と置けば, これは, 原子 A の有効ハミルトニアンである。

原子 A に対するシュレーディンガー方程式:

$$h_A \phi_A = \epsilon_A \phi_A \quad (109)$$

ここで  $\epsilon_A$  は原子 A が  $\phi_A$  状態にある場合のエネルギーである。

このエネルギーを使えば, 問題のクーロン積分は

$$h_{AA} = \epsilon_A + \Delta_A, \quad \Delta_A = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{(\phi_A^2 e)(Z_B' e)}{r_B} d\tau \quad (110)$$

と書ける。  $\Delta_A$  は A 原子中の電子と原子核 B の有効電荷との静電引力によるポテンシャルエネルギーである。このエネルギーは図のように  $R$  が大きい場合には原子核間の

反発によりほとんど打ち消されてしまうであろう。すなわち原子間距離が大きいときには

$$h_{AA} \cong \varepsilon_A \quad (111)$$

となる。

等核 2 原子分子 homonuclear diatomic molecules

$$\phi_A: 1s_A, 2s_A, 2p_{xA}, 2p_{yA}, 2p_{zA}$$

$$\phi_B: 1s_B, 2s_B, 2p_{xB}, 2p_{yB}, 2p_{zB}$$

同種類の AO よりつくられる MO に対する

永年方程式の解

$$\left. \begin{aligned} E_+ &= \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \alpha + \frac{\beta - \alpha S}{1 + S} \\ E_- &= \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = \alpha - \frac{\beta - \alpha S}{1 - S} \end{aligned} \right\} \quad (112)$$

ここで,  $\alpha = h_{AA} = h_{BB}$ ,  $\beta = h_{AB}$  とおいた。

$R$  が大きいと,  $S \cong 0$  であるので,

$$\left. \begin{aligned} E_+ &\cong \alpha + \beta \\ E_- &\cong \alpha - \beta \end{aligned} \right\} \quad (113)$$

となる。

永年方程式の解 (112) に対応する MO

(a)  $E = E_+$  :

このエネルギーを (103) 式に代入しよう :

$$\begin{pmatrix} \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} & \beta - \frac{S(\alpha + \beta)}{1 + S} \\ \beta - \frac{S(\alpha + \beta)}{1 + S} & \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_A \\ a_B \end{pmatrix} = 0$$

これより,  $a_A = a_B$  となる。したがって, この場合の MO は

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_A + \phi_B) \quad (114)$$

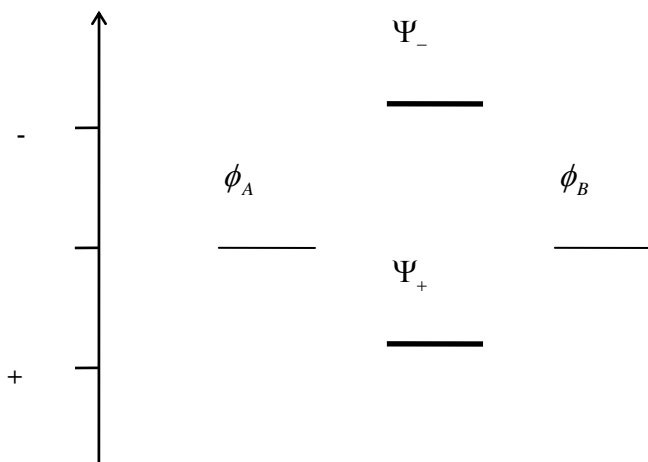
となる。ただし, ここでは, (106) の規格化条件を使った。

(b)  $E = E_-$  :

上と同様にして, 次の MO を得る。

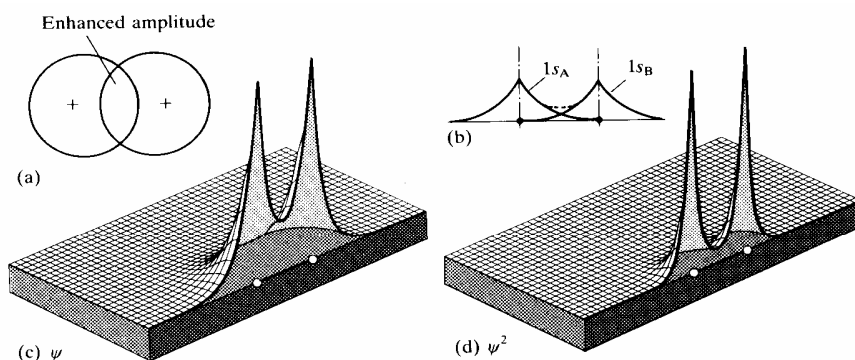
$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_A - \phi_B) \quad (115)$$

エネルギーと AO, MO の関係を図示すれば以下のようなになる。



原子軌道関数が 1s の場合に MO を図示すれば以下のようなになる。

$$(1) \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_A + \phi_B) :$$



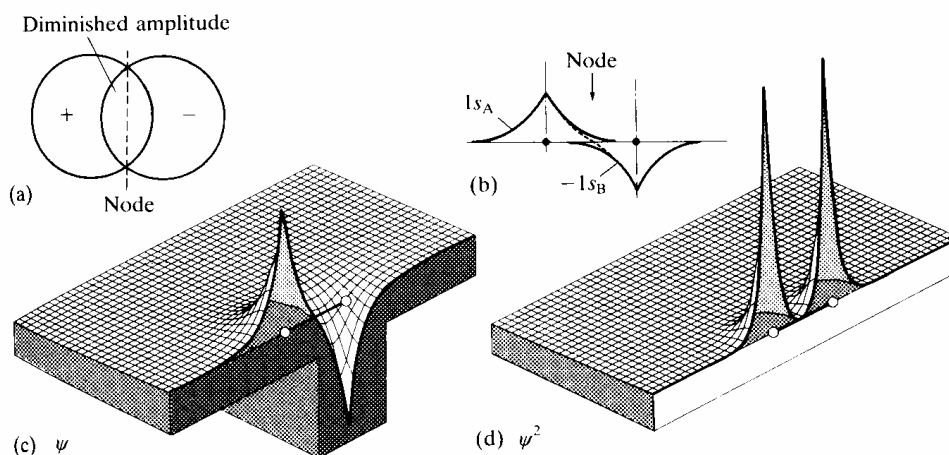
(a) The orbital overlap responsible for bonding in the hydrogen molecule-ion and (b) the constructive interference in the internuclear region. (c) The orbital amplitude in a plane containing the two nuclei. and (d) the corresponding electron density. Diagram (b) is a side view of (c).

$$(2) \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_A - \phi_B) :$$

この関数の挙動は次のページに示される。

以上より次のことが理解できる。

分子軌道関数  $\Psi_+$  はそれを構成する原子より低いエネルギーをもち、その電子密度は原子の間で大きくなっている。すなわち、この分子軌道は化学結合をつくる MO と考えられ、結合分子性軌道関数 bonding molecular orbital といわれる。



(a) The orbital overlap responsible for antibonding in the hydrogen molecule-ion and (b) the destructive interference in the internuclear region. (c) The orbital amplitude in a plane containing the two nuclei. and (d) the corresponding electron density. Diagram (b) is a side view of (c).

反対に、分子軌道関数  $\Psi_-$  はそれを構成する原子より高いエネルギーをもち、その電子密度は原子の間で一旦 0 になる。すなわち、電子は原子間で反発しあい結合を壊していると考えられるので、反結合性分子性軌道関数 antibonding molecular orbital といわれる。

#### 核間距離が十分大きい場合の MO

MO はそれぞれ  $1s, 2s, 2p$  から生じると考えることができ、それは次ページの等核 2 原子分子の分子軌道の模型図のようにまとめることができる。

$$\sigma_g: \sigma_g 1s, \sigma_g 2s, \sigma_g 2p$$

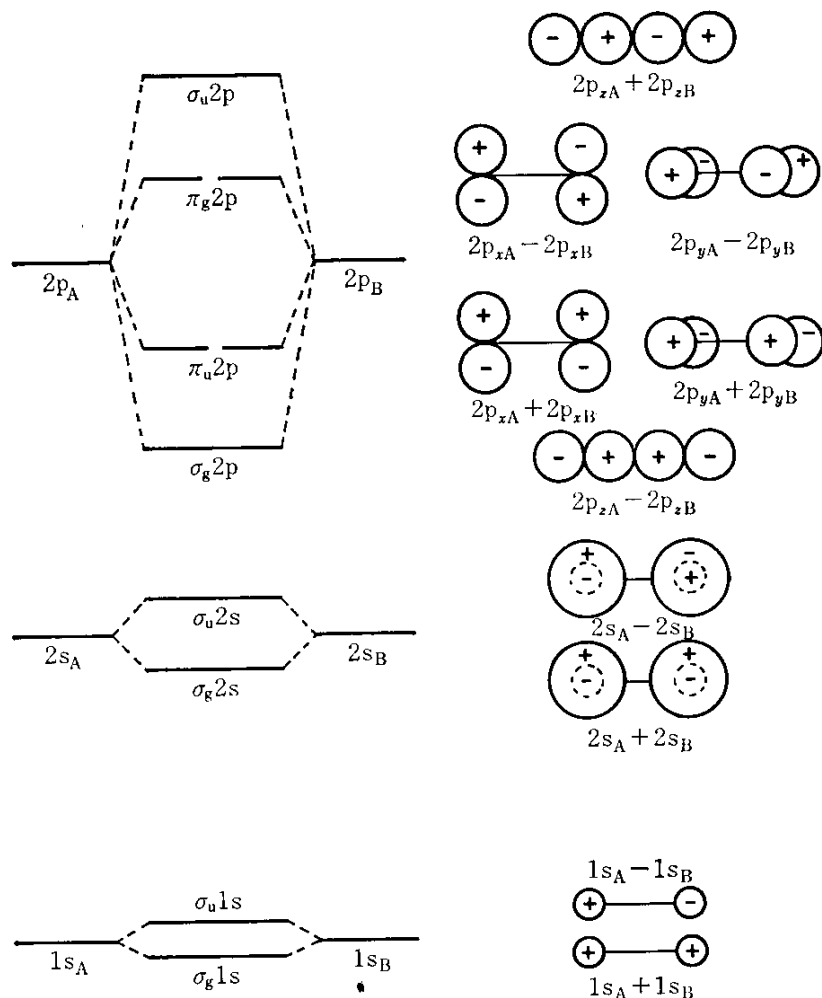
$$\sigma_u: \sigma_u 1s, \sigma_u 2s, \sigma_u 2p$$

$$\pi_u: \pi_u 2p$$

$$\pi_g: \pi_g 2p$$

#### 等核 2 原子分子の MO

実際の分子では、同種類の原子軌道関数の重なり比べれば、小さいけれども、 $1s$  と  $2s, 2s$  と  $2p$  などの間に無視できない重なりがある。この結果、最低エネルギーの MO は  $\sigma_g 1s$  そのものではなくこれに  $\sigma_g 2s$  と  $\sigma_g 2p$  が混ざったものとなる。同様に、 $2$



藤永： 等核 2 原子分子の分子軌道の模型図

番目のエネルギーの MO は  $\sigma_g 2s$  だけでなく、これに  $\sigma_g 1s$  と  $\sigma_g 2p$  がわずかに混ざったものになる。(対称性の違いから、異なる種類、たとえば  $\sigma_g 1s$  と  $\sigma_u 2s$  , の MO は混ざり合わない。) このような MO をエネルギーの低いものから順に  $1\sigma_g, 2\sigma_g, \dots$  と名づける。数式的には以下のように書ける。

$$\left. \begin{aligned} (1\sigma_g) &= C_{11}(\sigma_g 1s) + C_{12}(\sigma_g 2s) + C_{13}(\sigma_g 2p) \\ (2\sigma_g) &= C_{21}(\sigma_g 1s) + C_{22}(\sigma_g 2s) + C_{23}(\sigma_g 2p) \\ (3\sigma_g) &= C_{31}(\sigma_g 1s) + C_{32}(\sigma_g 2s) + C_{33}(\sigma_g 2p) \end{aligned} \right\} \quad (116)$$

ここで、 $C_{11}, C_{22}, C_{33}$  は他の係数に比べて大きく、1に近い。同様に、 $1\sigma_u, 2\sigma_u, \dots, 1\pi_u, \dots, 1\pi_g, \dots$  を得る。

等核 2 原子分子の電子配置は、これらの MO にエネルギーの低いものから順に電子を詰めていけばよい。それは原子間距離  $R$  により異なる。結果は次図のようになる。





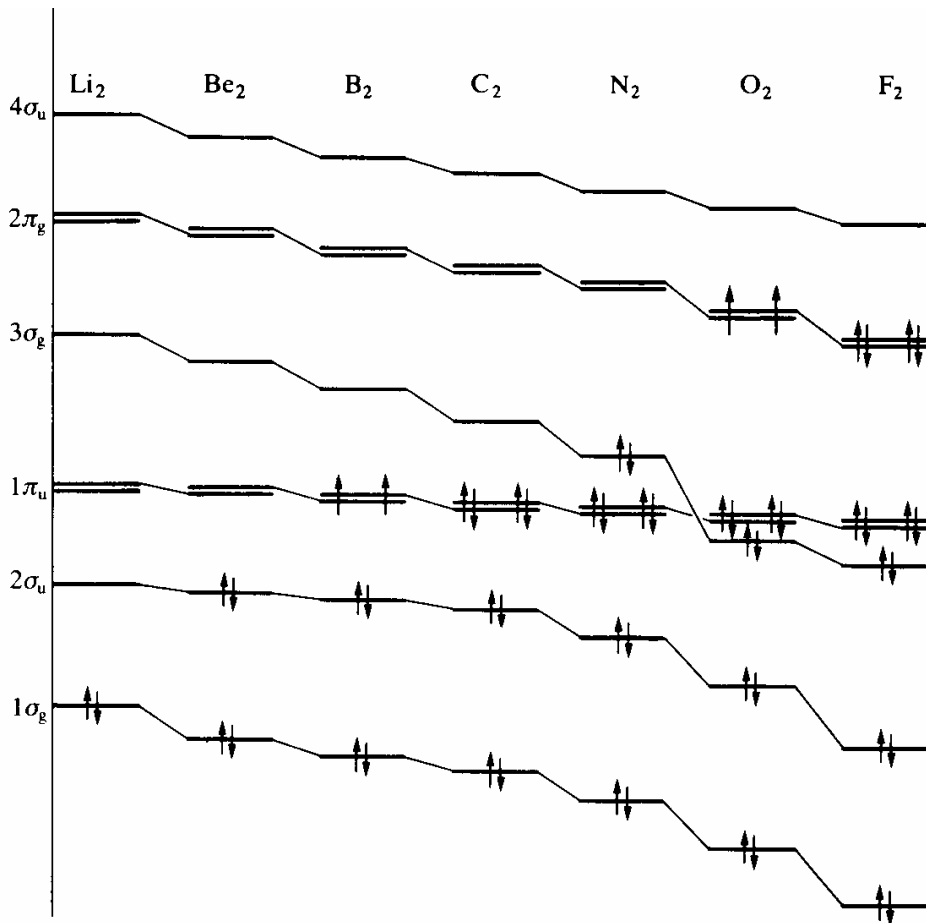


Fig. 14.11 The variation of the orbital energies of Period-2 homonuclear diatomics.

分子の電子状態の指定に用いられる記号

これまで習ったことを復習する。

原子の場合

原子中の 1 電子の状態を表す記号

(1s, 2s, 2p,...)s, p, d, f,... : 小文字

原子の電子状態(原子中にある全電子の状態)を表す記号

S, P, D, F, ... : 大文字

分子の場合

分子中の 1 電子の状態を表す記号

$\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$  : 小文字

以上より, 分子の電子状態(分子中にある全電子の状態)を表す記号は

$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$  : 大文字

となることが予想される。

この予想は正しい。ここでは, この意味に関してはこれ以上触れないが, 以下にこれ

に関するAtkins(Physical Chemistry 4<sup>th</sup> ed. p.400)の文を引用しておく：

### Term symbols

The term symbols of molecules (the analogues of the symbols  $^2P$ , etc, for atoms) are constructed in a similar way to those in atoms, but now we must pay attention to the orbital angular momentum about the internuclear axis. The *total* angular momentum of all the electrons around the axis is denoted by the symbols  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  corresponding to the S, P, D,  $\dots$  of atoms.

A single electron in a  $\sigma$  orbital has zero orbital angular momentum: the orbital is cylindrically symmetrical and has no angular nodes. The term symbol for  $H_2^+$  is therefore  $\Sigma$ . As in atoms, we use a superscript with the value of  $2S + 1$  to denote the multiplicity of the term. In this case, since there is only one electron,  $S = 1/2$  and the term symbol is  $^2\Sigma$ , a doublet term. The overall parity of the term is added as a right subscript, and (if there are several electrons) is calculated using

$$g \times g = g \quad u \times u = g \quad u \times g = u$$

For  $H_2^+$ , the parity of the only occupied orbital is g, so the term itself is also g, and in full dress is  $^2\Sigma_g$ . The term symbol is  $^1\Sigma_g$  for any closed-shell homonuclear diatomic because the spin is zero (all electrons paired), there is no orbital angular momentum from a closed shell, and the overall parity is g.

A  $\pi$  electron has one unit of orbital angular momentum about the internuclear axis, and if it is the only electron outside a closed shell, gives rise to a  $\Pi$  term. If there are two  $\pi$  electrons (as in  $O_2$ ) the term symbol may be either  $\Sigma$  (if the electrons are orbiting in opposite directions) or  $\Delta$  (if they are orbiting in the same direction). For  $O_2$  it is known that  $\Sigma$  lies lower in energy than  $\Delta$ , and so its ground term is  $\Sigma$ . We have already seen that  $O_2$  is a triplet, and the overall parity is

$$(\text{closed shell}) \times g \times g = g$$

The term symbol is therefore  $^3\Sigma_g$ .

Finally, we add another superscript to a  $\Sigma$  term symbol to denote the behaviour of the molecular wavefunction under reflection in a plane containing the nuclei (Fig. 14.18). For  $O_2$ , one electron is  $2p_x\pi$  (which changes sign under reflection in the  $xy$ -plane) and the other is  $2p_y\pi$  (which does not); the overall reflection symmetry is therefore

$$(\text{closed shell}) \times (+) \times (-) = (-)$$

and the full term symbol is  $^3\Sigma_g^-$ . The need for all this dressing of a basic symbol will

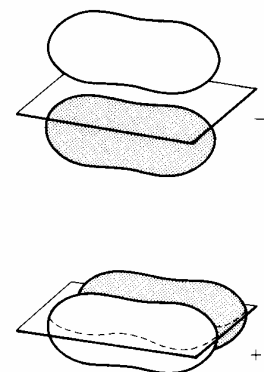


Fig. 14.18 The  $\pm$  symmetry refers to the symmetry of an orbital when it is reflected in a plane containing the two nuclei.

become apparent when we deal with the spectroscopic selection rules in Chapter 17.

等核 2 原子分子の基底状態での電子配置は以下ようになる。

分子	基底状態	$R_e(\text{\AA})$	$D_e(\text{eV})$
$\text{H}_2^+$	$1\sigma_g, ^2\Sigma_g^+$	1.060	2.793
$\text{H}_2$	$1\sigma_g^2, ^1\Sigma_g^+$	0.7413	4.747
$\text{He}_2^+$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u, ^2\Sigma_u^+$	1.080	2.46
$\text{He}_2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2, ^1\Sigma_g^+$	...	...
$\text{Li}_2$	$\text{KK}2\sigma_g^2, ^1\Sigma_g^+$	2.673	1.05
$\text{Be}_2$	$\text{KK}2\sigma_g^2 2\sigma_u^2, ^1\Sigma_g^+$	...	...
$\text{B}_2$	$[\text{Be}_2]1\pi_u^2, ^3\Sigma_g^-$	1.590	~3.0
$\text{C}_2$	$[\text{Be}_2]1\pi_u^4, ^1\Sigma_g^+$	1.242	6.36
$\text{N}_2^+$	$[\text{Be}_2]1\pi_u^4 3\sigma_g, ^2\Sigma_g^+$	1.116	8.86
$\text{N}_2$	$[\text{Be}_2]1\pi_u^4 3\sigma_g^2, ^1\Sigma_g^+$	1.094	9.902
$\text{O}_2^+$	$[\text{Be}_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g, ^2\Pi_g$	1.123	6.77
$\text{O}_2$	$[\text{Be}_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2, ^3\Sigma_g^-$	1.207	5.213
$\text{F}_2$	$[\text{Be}_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4, ^1\Sigma_g^+$	1.418	1.687
$\text{Ne}_2$	$[\text{Be}_2]3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u^2, ^1\Sigma_g^+$	...	...

ここで,

$R_e$ : 平衡核間距離

$D_e$ : 結合エネルギー

である。

$\text{Be}_2$ : 自然界には存在しないと思われる。

$\text{B}_2, \text{O}_2$ : 常磁性paramagnetismであることが実験的に確かめられている。

分子の基底状態は大抵一重項状態であるが、これらは三重項状態である。

$\text{C}_2$ : 星間分子として存在する。反磁性diamagnetismをしめす。

#### 異核 2 原子分子 heteronuclear diatomic molecules

この場合の具体例の詳しい議論は省略する。

特色を一般的に述べるのにとどめることにする。

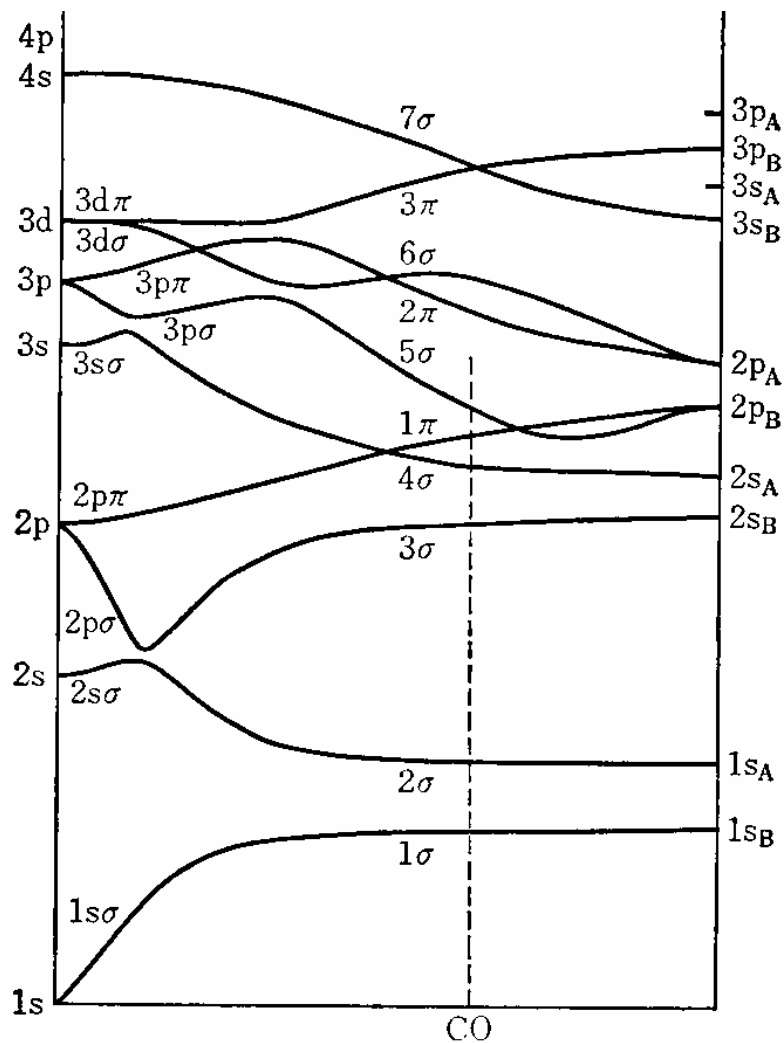
MO を ( 1 0 2 ) で表現する場合, 等核 2 原子分子では  $a_A^2 = a_B^2$  であり, 分子中の A, B 原子間で電子密度の偏りがなく, 分子は非極性である。すなわち, 等核分子では原子間の結合は非極性結合 nonpolar bond といえる。これに対して, 異核 2 原子分子では,  $a_A^2 \neq a_B^2$  であり, A, B 原子間で電子密度の偏りが生じる。原子間の

結合は極性結合 polar bond となる。この結果 , 分子中の原子は正負の部分電荷 (partial positive charge  $\delta+$ , partial negative charge  $\delta-$ ) を持つことになる。電子密度が B 原子に多く偏っている場合には ,



と表すことができる。

異核 2 原子分子の場合には等核 2 原子分子のような対称中心はない。したがて , 異核 2 原子分子の MO には等核 2 原子分子の場合ような g , u による区別はない。A , B 原子のエネルギーが比較的近い ( 原子核の電荷の比が小さい ) 場合には , 1 電子状態の MO は次図のようになる。



原子核の電荷の比が大きい場合 ( AH 型分子 ) については述べない。

## π電子とヒュッケル近似，非局在結合

### *π electron, Hückel approximation and Delocalized bond*

MO法の例として，ブタジエン(CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub>)分子やベンゼンC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>分子中のπ電子にヒュッケル近似法を適応した場合を扱う。ヒュッケル法は極端に単純化された（従って，取り扱いが簡単である）π電子のMOに対する近似法であるが，この単純なモデルで，ブタジエンやベンゼンなどの分子において，π電子が，特別なC原子間に局在 localize しているのではなく，すべてのC原子にまたがって非局在化 delocalize しているというπ結合の本質をみごとに理解できる。

### 炭素原子の原子価状態：混成軌道関数 hybridized orbital

2重結合を含むエチレンC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，ブタジエン，ベンゼンといった分子においては，各炭素原子には，1平面内で，ほぼ120°の角度で他の原子が結合している。ところで，炭素原子の基底状態は(1s<sup>2</sup>)2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>であり，この基底状態のままでは，このような炭素の2重結合を理解できない。従って，炭素原子が2重結合を形成している場合，炭素原子は基底状態ではない原子価状態にあると考えられる。この原子価状態は次のようなものと考えられる。

原子軌道関数は波動性ゆえに，重ね合わせ superposition が可能である。いま，重ね合わせとして，次のものをとってみよう。

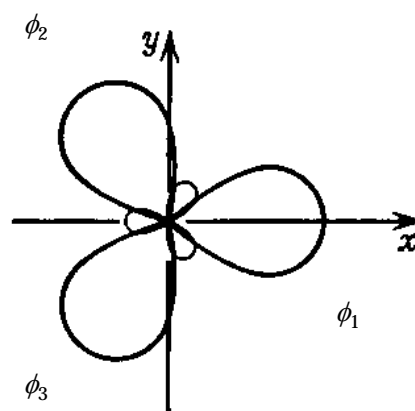
$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}(2p_x) \\ \phi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}(2s) - \sqrt{\frac{1}{6}}(2p_x) + \sqrt{\frac{1}{2}}(2p_y) \\ \phi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}(2s) - \sqrt{\frac{1}{6}}(2p_x) - \sqrt{\frac{1}{2}}(2p_y) \end{aligned} \right\} \quad (117)$$

$\phi_1, \phi_2, \phi_3$ は図のように平面で120°の角度をなしている。またこれらは，明らかに規格化直交系である：

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (118)$$

また，これらは2p<sub>z</sub>とも直交する。

$\phi_1, \phi_2, \phi_3$ のように平面内で120°の角度をなしている軌道関数をsp<sup>2</sup>混成軌道関数 hybridized orbitals という。炭素原子の混成軌道関数には，sp<sup>2</sup>以外に，sp，sp<sup>3</sup>が知られている。



以上より，2重結合の状態にある炭素原子の原子価状態は{(2)sp<sup>2</sup>, 2p<sub>z</sub>}（総計4個のオ

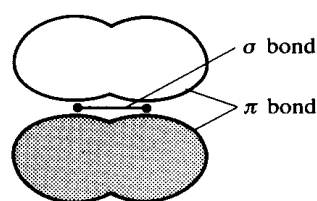
ービタルであることに注意せよ)といえる。

### σ結合とπ結合

エチレン，ブタジエン，ベンゼンといった分子における C-H，C-C 間の化学結合を考慮してみよう。

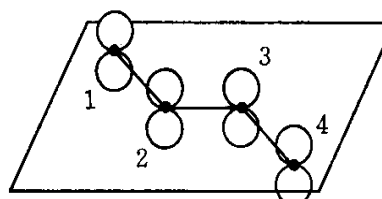
C-H：C原子の $sp^2$ のうちの1つのオービタル(たとえば図の $\phi_1$ )とH原子の1sオービタルの重ね合わせでできる。このMOはCとHの中心を結ぶ分子軸の廻りで回転対称性をもつ。すなわち、これはσMOである。σMOを使ってできる結合をσ結合、これに関与する電子をσ電子と呼ぶ。

C-C：2つの $sp^2$ 間の重なりからできる結合と $2p_z$ 間の重なりから生ずる結合がある。前者は明らかにσ結合である。後者よりできるMOは右図のように、分子軸を含む対称面を持つので、πである。したがって、これによりできる結合はπ結合であり、この結合に関与する電子がπ電子である。



### ブタジエン分子のπ結合

ブタジエン分子においては、炭素原子の $sp^2$ 混成軌道関数と水素原子の1sAOを使って、σ結合の骨格が右図のようにできている。このとき、各炭素原子には図のように、 $2p_z$ オービタルが残っている。この $2p_z$ オービタルの重なりから、πMO



trans-1,3 ブタジエン

ができ、そこに電子が入ることにより、π結合が生じる。このπ結合は1-2, 3-4間に局在しているのか、それとも、1,2,3,4全体に広がった非局在状態にあるのかどちらであろうか。もし、名前から連想されるように、完全に前者なら、この分子は2-3軸の廻りで回転することができる。しかし、分子構造の研究結果によれば、ブタジエンの安定構造は、図のトランス型と、これを2-3軸の廻りに $180^\circ$ 回転したシス型であり、ブタジエンは2-3軸の廻りでほとんど回転できない。また、1-2, 3-4の結合距離は普通のC=C二重結合よりも長いし、2-3間の距離も普通の1重結合より短い。

結局ブタジエンのπ結合は非局在になっている。この理由を、ヒュッケル近似のもとで、MO法により理解するのが、本章の主目的である。

### ブタジエン分子におけるπ電子のMO

MOの一般式(9.2)は次のように書ける。

$$\Psi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_4\phi_4 \quad (119)$$

ここで、 $\phi_1 \sim \phi_4$ は炭素原子 1~4 の  $2p_z$  オービタルである。

これを使って、永年方程式：一般式 (1 0 1) を計算するために次のような極端な簡略化を行う。

### ヒュッケル近似 Hückel approximation

重なり積分は無視する：

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (S_{ij} = 0) \quad (1 2 0)$$

クーロン積分はすべての炭素原子で同じである：

$$h_{ii} = \int \phi_i h \phi_i d\tau = \alpha \quad (\langle 0) \quad (1 2 1)$$

共鳴積分は隣り合う原子間でのみ考え、それ以外の原子間では無視する：

$$h_{ij} = \int \phi_i h \phi_j d\tau = \begin{cases} \beta \quad (\langle 0) : \text{between neighbours} \\ 0 : \text{between non-neighbours} \end{cases} \quad (1 2 2)$$

### 永年方程式

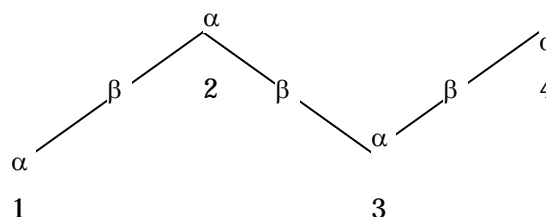
ヒュッケル近似のもとでは、永年方程式 (1 0 1) は次のように表される。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1 2 3)$$

この永年方程式と右下の図との間には簡単な対応関係がある。

演習：

ベンゼン分子の $\pi$ 電子に対して  
同様の図を作り、  
その永年方程式をかけ。



### 永年方程式の解

行列式 (1 2 3) のすべての要素を $\beta$ で割り、 $(\alpha - E)/\beta = x$ とすれば、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1)$$

$$= x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

となる。これより、



$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} = \frac{(\sqrt{5} \pm 1)^2}{2^2}$$

すなわち,

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} = -\frac{\sqrt{5}+1}{2}, -\frac{\sqrt{5}-1}{2}, \frac{\sqrt{5}-1}{2}, \frac{\sqrt{5}+1}{2}$$

となるので, エネルギー  $E$  は次のように求まる。

$$E = \alpha + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta, \alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta, \alpha - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta, \alpha - \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta \quad (124)$$

演習:

ヒュッケル近似のもとでの, ベンゼン分子の  $\pi$  電子に対する永年方程式を解け。

$$\text{必要なら, } \begin{vmatrix} A & B \\ B & A \end{vmatrix} = |A+B||A-B|, \quad A, B: \text{matrix の関係を使え。}$$

ブタジエンの  $\pi$  電子に対する MO の決定

(119) 式の係数  $a_1 \sim a_4$  は一般式 (100) をヒュッケル近似のもとでブタジエン分子の  $\pi$  電子に対して書き直した

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (125)$$

に, 永年方程式から求めたエネルギー (124) を代入することにより決めることができる。

$$E = \alpha + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta \equiv E_1 \text{ の場合}$$

(125) に代入すると,

$$\begin{pmatrix} -\gamma & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\gamma & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\gamma & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = 0, \quad \gamma = \frac{\sqrt{5}+1}{2} \quad (126)$$

となる。これより

$$a_1 : a_2 : a_3 : a_4 = 1 : \gamma : \gamma : 1$$

となり, さらにこの関係を (119) に代入してやれば,

$$\Psi = c(\phi_1 + \gamma\phi_2 + \gamma\phi_3 + \phi_4) \quad (127)$$

となる。規格化条件より

$$c^2(5 + \sqrt{5}) = 1, \quad c = \frac{1}{\sqrt{5 + \sqrt{5}}}$$

である。従ってこの場合の MO を  $\Psi_1$  とすれば,

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} \left( \phi_1 + \frac{\sqrt{5}+1}{2} \phi_2 + \frac{\sqrt{5}+1}{2} \phi_3 + \phi_4 \right) \quad (128)$$

と求まる。

$$\text{同様にして, } E_2 = \alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2} \beta, \quad E_3 = \alpha - \frac{\sqrt{5}-1}{2} \beta, \quad E_4 = \alpha - \frac{\sqrt{5}+1}{2} \beta$$

に対する MO:  $\Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$  を求めることができる。結果は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}} \left( \phi_1 + \frac{\sqrt{5}-1}{2} \phi_2 - \frac{\sqrt{5}-1}{2} \phi_3 - \phi_4 \right) \\ \Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}} \left( \phi_1 - \frac{\sqrt{5}-1}{2} \phi_2 - \frac{\sqrt{5}-1}{2} \phi_3 + \phi_4 \right) \\ \Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} \left( \phi_1 - \frac{\sqrt{5}+1}{2} \phi_2 + \frac{\sqrt{5}+1}{2} \phi_3 - \phi_4 \right) \end{aligned} \right\} \quad (129)$$

演習:

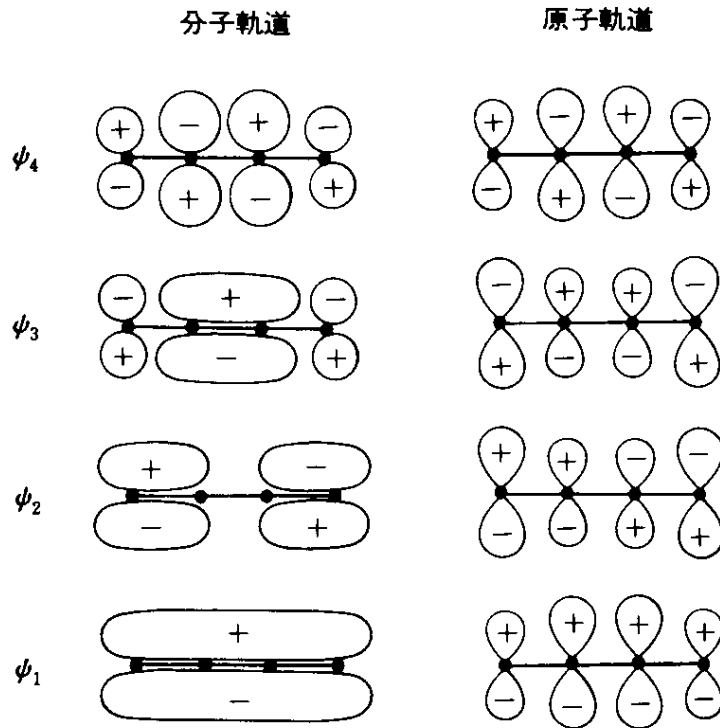
ベンゼン分子の場合には MO は次の 6 つであることを示せ。

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2} [(\phi_2 + \phi_3) - (\phi_5 + \phi_6)] \\ \Psi_2' &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6) \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2} [(\phi_2 - \phi_3) + (\phi_5 - \phi_6)] \\ \Psi_4' &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \\ \Psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) \end{aligned} \right\} \quad (130)$$

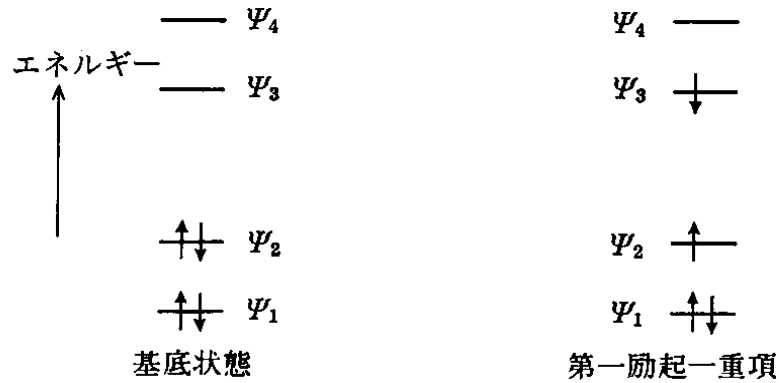
ブタジエンの MO を図示すれば次ページの図のようになる。

#### ブタジエンの(基底)電子配置

ブタジエンの MO に  $\pi$  電子をつめたものが、ブタジエンの電子配置であり、この場合基底状態は  $\Psi_1^2 \Psi_2^2$  と表すことができる。ブタジエンの第一励起状態 first excited state は  $\Psi_1^2 \Psi_2 \Psi_3$  である。化学結合において重要なのは(基底状態を基準にして)電子の入っている MO のうち最もエネルギー高いものと電子の入っていない MO のうち最もエネルギーの低いものの 2 つである。前者を HOMO (Highest Occupied MO 最高被占分子軌道), 後者を LUMO (Lowest Unoccupied MO 最低空位分子軌道) という。ブタジエン



ブタジエンの分子軌道関数



ブタジエンの電子配置

の場合 HOMO は  $\Psi_2$  , LUMO は  $\Psi_3$  である。ブタジエンの基底状態から第一励起状態へは  $\pi$  電子の HOMO から LUMO への遷移により生じる。

ブタジエンの局在  $\pi$  結合

ブタジエンの  $\pi$  結合が 1-2 の炭素原子と 3-4 の炭素原子間に局在していると仮定しよう。どちらの  $\pi$  結合に対しても、永年方程式は

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (131)$$

である。従って、この場合のエネルギーは  $E = \alpha + \beta, \alpha - \beta$  となる。

これらのエネルギーに対応するMOを $\Psi_b, \Psi_a$ と書くことにすれば,

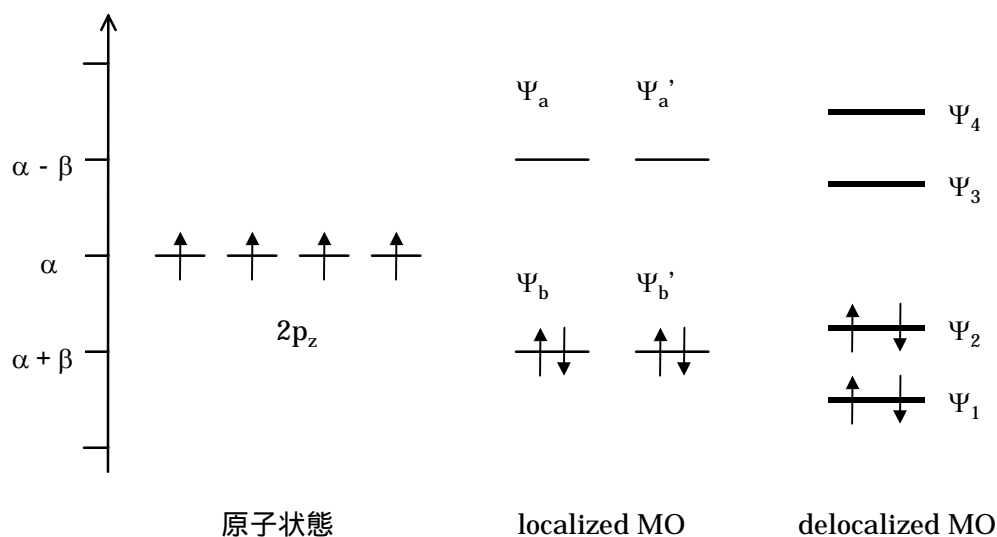
$$\left. \begin{aligned} \Psi_b &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \\ \Psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} \Psi_{b'} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 + \phi_4) \\ \Psi_{a'} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_4) \end{aligned} \right\} \quad (132)$$

となることは明らかである。

ブタジエン分子が局在 $\pi$ 結合をしていると仮定した場合その(基底)電子配置は $\Psi_b^2, \Psi_{b'}^2$ である。

### 非局在化エネルギー

ブタジエン分子の $\pi$ 電子が、結合していない状態にあるとき、局在結合をしている場合、非局在結合の状態にあるときのそれぞれに対して、エネルギーとオービタルの関係は以下のようになる。



非局在結合の場合のエネルギーは局在結合のエネルギーに比べて

$$2E_1 + 2E_2 - 4(\alpha + \beta) = 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta - (4\alpha + 4\beta) = 2(\sqrt{5} - 2)\beta \quad (133)$$

だけエネルギーが低い。このエネルギーを非局在化エネルギー-delocalization energy といふ。この比較より次の結論を得る。局在結合より非局在結合の方がエネルギーが低く安定であるので、ブタジエンの $\pi$ 電子は局在結合よりも非局在結合を選ぶのである。

演習：

ベンゼンの場合の非局在化エネルギーを求めよ。(答： $2\beta$ )

補遺 Appendix

(132) 式の逆変換により,

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_b + \Psi_a), \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_b - \Psi_a)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_b' + \Psi_a'), \quad \phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_b' - \Psi_a')$$

と書ける。これを(128), (129)に代入すると次のように, 非局在 MO を局在 MO を使って表現することができる:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2\sqrt{5-2\sqrt{5}}} \left[ \Psi_b - (\sqrt{5}-2)\Psi_a + (\sqrt{5}-2)\Psi_a' + \Psi_b' \right] \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_b + \Psi_b')$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{5-2\sqrt{5}}} \left[ \Psi_b + (\sqrt{5}-2)\Psi_a + (\sqrt{5}-2)\Psi_a' - \Psi_b' \right] \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_b - \Psi_b')$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2\sqrt{5-2\sqrt{5}}} \left[ (\sqrt{5}-2)\Psi_b + \Psi_a - \Psi_a' + (\sqrt{5}-2)\Psi_b' \right] \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a - \Psi_a')$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2\sqrt{5-2\sqrt{5}}} \left[ (\sqrt{5}-2)\Psi_b + \Psi_a + \Psi_a' - (\sqrt{5}-2)\Psi_b' \right] \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a + \Psi_a')$$

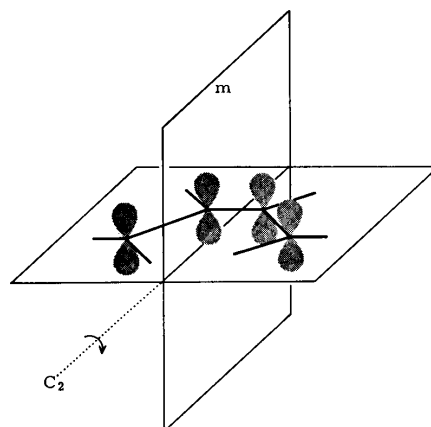
この関係は, 分子の MO をつくるには, まず適当な原子間の局在結合の MO をつくり, それを組み合わせる分子全体の MO をつくってもよいことを意味する。また更には, 分子は化学結合をするのに, まず原子間で局在結合を作り, この結合間で電子が移動した方がエネルギー的に得なら, 結合は非局在になっていくと解釈してもよい。

## 化学反応と軌道（分子軌道関数 MO）の対称性

前章でブタジエンの MO を論じた。シスブタジエンは化学反応により、シクロブテンに変わる。ここでは、この反応を例にして、MO の対称性と化学反応の関連に簡単に触れる。

### シスブタジエンとその MO の対称性

シスブタジエンは図のように 2 回回転対称軸  $C_2$  と鏡映対称面  $m$  をもつ。すなわち、シスブタジエン分子はこれらの対称操作に対して対称 symmetric である。



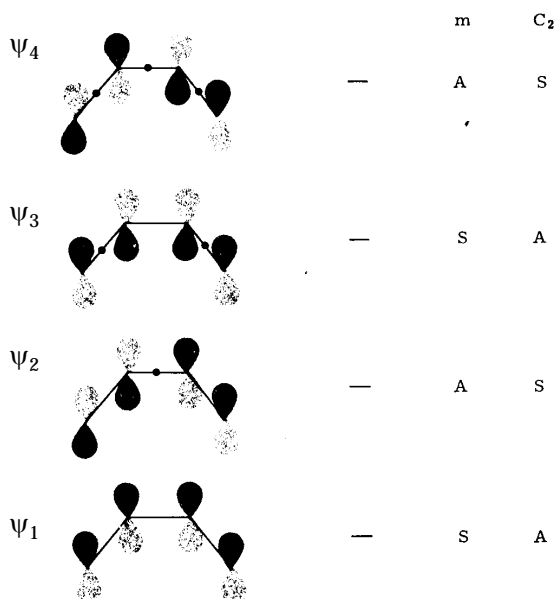
R. B. Woodward & R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry* (軌道対称性の保存, 伊東等訳, 広川書店)

前章で求めた MO の対称性が図にまとめられている。

ここで、

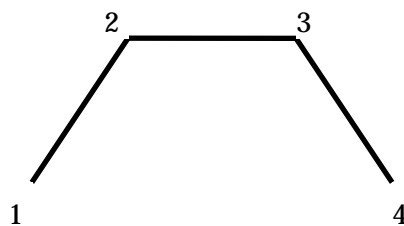
S: 対称操作  $m$ ,  $C_2$  に関して MO が対称 Symmetric であることを表す。

A: 対称操作  $m$ ,  $C_2$  に関して MO が符号を変え反転する、すなわち、反対称 Anti-symmetric であることを表す。

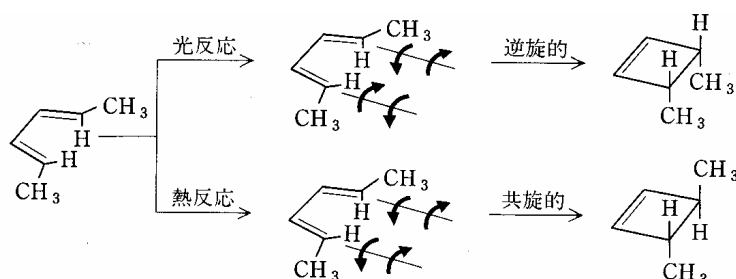


### 1,4-ジメチルブタジエンの電子環状反応

ブタジエンの構造異性体に、シクロブテンがある。この分子はブタジエン分子の 1-2 と 3-4 軸が回転し、非局在  $\pi$  結合が 1-4 間の  $\sigma$  結合と 2-3 間の



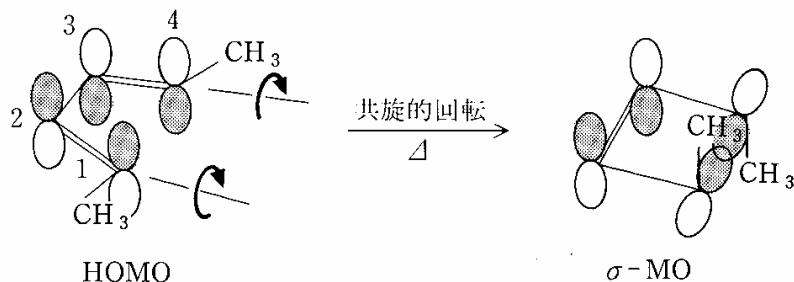
局在 $\pi$ 結合に変わったためと解釈できる。この反応の特徴を調べるため、シスブタジエン分子の両端の H 原子をメチル基で置き換えた 1,4 ジメチルブタジエンの電子環状反応を対象にする。この反応は



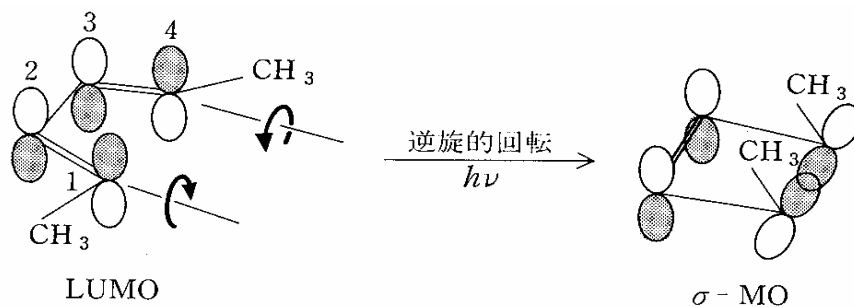
となることが知られている。

前章で、 $\Psi_2$ はHOMO、 $\Psi_3$ はLUMOといい、化学反応で重要な役割をすることを述べた。分子の反応に寄与するのは、電子の入っている最もエネルギーの高いMOと考えられる。福井はこの軌道をフロンティア軌道 Frontier MO(FMO)と名づけた。

熱反応においては、反応は基底状態で進行することが予想されるので、FMOをHOMOとしてよいであろう。次図より明らかなように、HOMOは1-2、3-4軸の廻りに共旋的回転 conrotatory を行えば、1-4間に $\sigma$ 結合（結合性の $\sigma$ MO）をつくることができる。

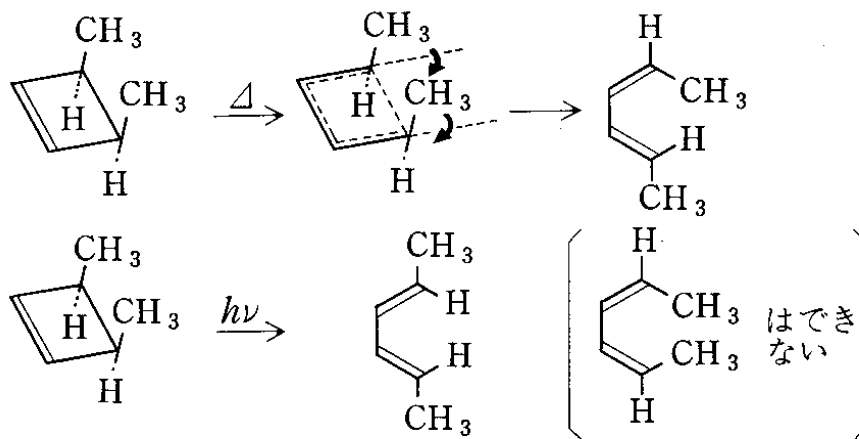


光反応では、励起状態で反応が進行するであろう。したがって、このときには、FMOはLUMOになる。LUMOから1-4間に結合性の $\sigma$ MOができるためには、次図に示されるように、逆旋的回転 disrotatory でなくてはならない。



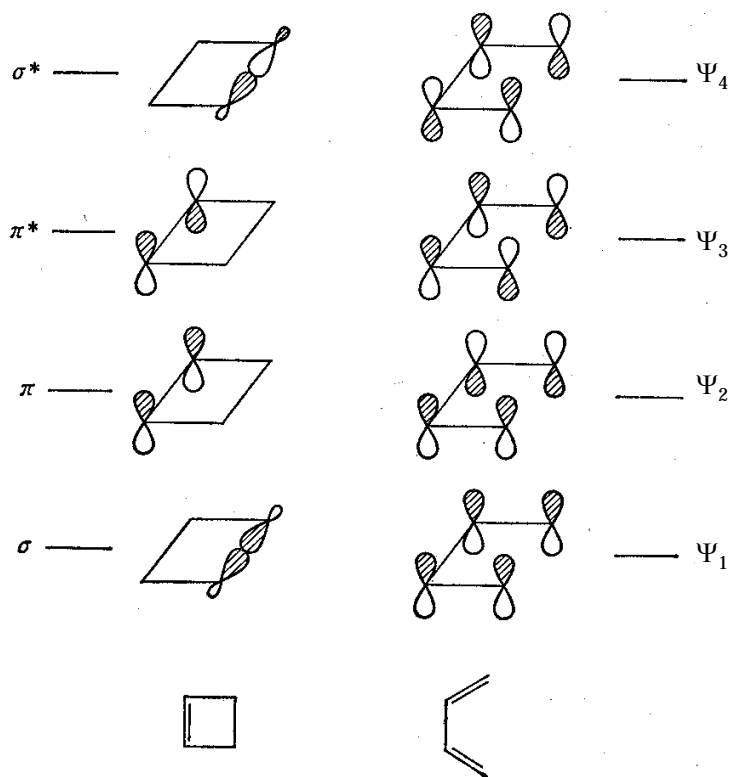
### 1,4 ジメチルブテンの開環反応

1,4 ジメチルブテンの開環反応は次のようになる。



ここで、 $\Delta$ は熱反応、 $h\nu$ は光反応を意味する。また、[ ] ないの生成物は理論上は生成可能であるがメチル基の立体障害のためにできない。

この開環反応を議論するために、シクロブテンのMOを cis-ブタジエンのMO とともにあげておこう。(エネルギー順)



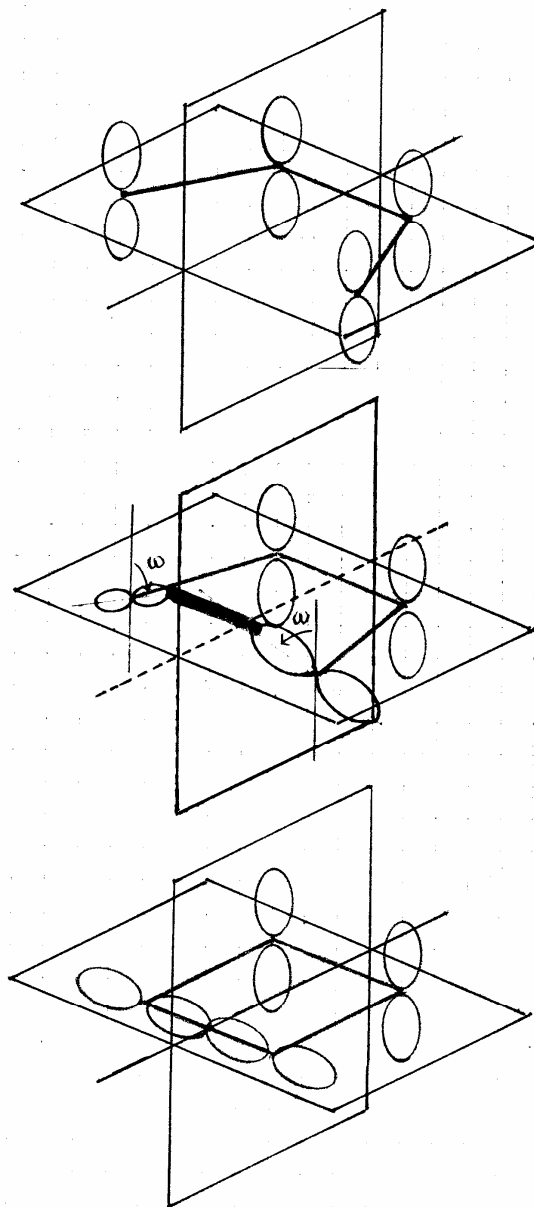


以上述べたように、シスブタジエン → シクロブテンおよびその逆反応は、1 および 4 炭素の  $2p_z$  オービタルの逆旋的回転（光反応の場合）ないしは共旋的回転（熱反応の場合）から生じる。既に述べたように、正反応（閉環反応）は、HOMOやLUMOの対称性から、熱反応では共旋的回転より、光反応では逆旋的回転によりが生じることが定性的に理解できる。しかし、逆反応に対しては、このような定性的理論はどう使ったらよいのかははっきりしない。以下では、反応の途中で生じていると仮定される反応中間体を経由して、生成物に至る全過程に対して、電子のMOおよびそのエネルギー準位を明らかにすることにより、閉環および開環反応の解明を目指すことにする。

#### 逆旋的回転によるシスブタジエンの開環およびシクロブテンの開環反応

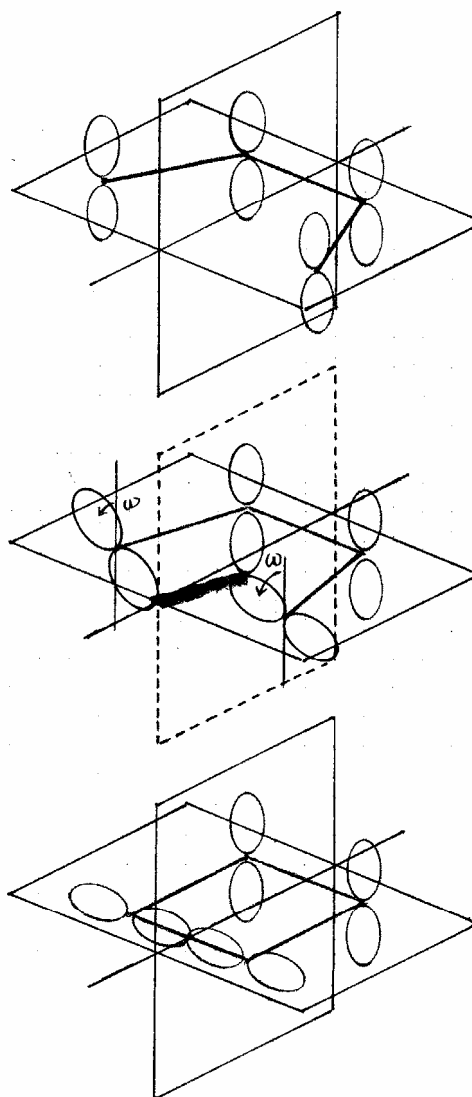
右図は逆旋的回転でのシスブタジエン、反応の中間体、シスブテンの関係を表す。反応の中間体では1および4の位置の  $2p_z$  オービタルは分子面に垂直な位置から、分子軸(12および43)回りに角度  $\omega$  だけ回転している。このため、反応の中間体では、シスブタジエン(右図上)やシクロブテン(右図下)に対しては存在する2回回転軸  $C_2$  は存在しない。すなわち、反応の途中で存在するのは、鏡映対称面  $m$  のみである。

これまで我々は、ヒュッケル近似のもとで、シスブタジエンの12, 23, 34間の共鳴積分を  $\beta$  としてきた。反応の中間体におけるように、分子軸の回りで一方が回転した関係にある場合には12および34間の共鳴積分は  $\beta \cos \omega$  とできる。



反応の中間体では、回転した  $2p_z$  オービタルの重なりにより、14 間に弱い結合が生じていると解釈できる。回転角  $\omega$  が  $\pi/2$  はシクロブテンの相当することより、この 14 間の共鳴積分は  $\beta'(1 - \cos \omega)$  としてよいであろう。ただし、ここで、 $\beta'$  は 14 間の結合の結合エネルギー（共鳴積分）である。

以上に述べた共鳴積分を使うと、ヒュッケル近似のもとで、反応中間体に対する永年方程式をつくり、その MO を解くことができる。  $\omega$  を 0 から  $\pi/2$  まで変化させることにより、シスブタジエンからシクロブテンへと、どのように MO およびそのエネルギー準位が変わっていくかを明らかにすることができる。逆反応ももちろん解明できる。



共旋的回転によるシスブタジエンの開環およびシクロブテンの開環反応

共旋的回転によるシスブタジエンから反応の中間体を経てシクロブテンへの閉環反応は右図の上から下へのように図示できる。下から上へはシクロブテンの開環反応を意味する。

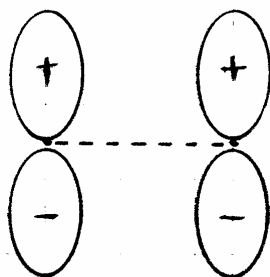
共旋的回転反応においては、反応の途中では、鏡映対称面は存在せず、2 回回転対称軸  $C_2$  のみが存在する。

この場合、14 間の共鳴積分は、逆旋的回転反応の場合とは異なり、  
 $-\beta'(1 - \cos \omega)$  としなければならない。

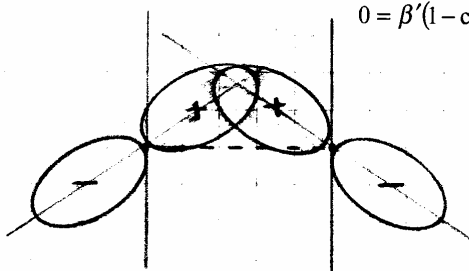
次ページの図に示すように、14 間の  $2p_z$  オービタルの重なりは、逆旋的回転と共旋的回転で正負が逆転するためである。

逆旋的反應の反應中間体に対する永年方程式

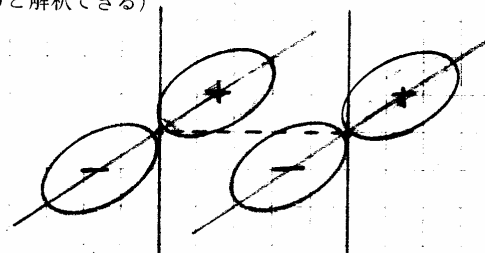
クーロン積分は  $\alpha$ 、23 間の共鳴積分は  $\beta$ 、12、34 間は共鳴積分  $\beta \cos \omega$  および 14 間の共鳴積分は  $\beta'(1 - \cos \omega)$  であることより、反応中間体に対する永年方程式は次のように表される。



ブタジエン分子の炭素原子 1 と 4  
での  $2p_z$  (結合無し: 共鳴積分  
 $0 = \beta'(1 - \cos \omega)$ ,  $\omega = 0$  と解釈できる)



逆旋的回転で生じる反応中間体の  
炭素原子 1 と 4 における  $2p_z$  の重  
なりの様子: 共鳴積分  $\beta'(1 - \cos \omega)$



共旋的回転で生じる反応中間体の  
炭素原子 1 と 4 における  $2p_z$  の重  
なりの様子: 共鳴積分  $-\beta'(1 - \cos \omega)$



シクロブテンの炭素原子 1 と 4 の  
 $\sigma$ 結合: 共鳴積分  $\beta' = \beta'(1 - \cos \pi/2)$



シクロブテンの炭素原子 1 と 4 の  
 $\sigma$ 結合: 共鳴積分  $-\beta' = -\beta'(1 - \cos \pi/2)$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_1 & 0 & \beta_2 \\ \beta_1 & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta_1 \\ \beta_2 & 0 & \beta_1 & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (123')$$

ここで,  $\beta_1 = \beta \cos \omega$  および  $\beta_2 = \beta'(1 - \cos \omega)$  である。

この行列式は前章と同様の方法で解くこともできるが, ここでは, MO の対称性を考慮して解く方法を考えよう。

反応中間体分子の MO を (119) 式と類似の

$$\Psi^d = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4 \quad (119')$$

と表すことにする。分子は鏡映対称面  $m$  に関して対称 (S) である。MO はこの対称面  $m$  に関して, 対称 (S) か反対称 (A) かのどちらかである。対称であれば,  $c_1 = c_4$  かつ  $c_2 = c_3$  であり, 反対称なら  $c_1 = -c_4$  かつ  $c_2 = -c_3$  でなくてはならない。行列と MO の係数との関係は

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta_1 & 0 & \beta_2 \\ \beta_1 & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta_1 \\ \beta_2 & 0 & \beta_1 & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (125')$$

である。これを解くのに、MOの対称性の関係を使うことができる。

S . MOが鏡映面に関して対称である場合

$c_1=c_4$ かつ $c_2=c_3$ を(125')式に代入すると

$$\begin{pmatrix} \alpha - E + \beta_2 & \beta_1 \\ \beta_1 & \alpha - E + \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (134)$$

となる。これから求まるエネルギーを $E_{ds1} < E_{ds2}$ と表記すれば、

$$E_{ds1} = \alpha + \frac{\beta}{2} \left\{ [1 + \xi(1 - \cos \omega)] + \sqrt{[1 - \xi(1 - \cos \omega)]^2 + 4 \cos^2 \omega} \right\} \quad (135)$$

$$E_{ds2} = \alpha + \frac{\beta}{2} \left\{ [1 + \xi(1 - \cos \omega)] - \sqrt{[1 - \xi(1 - \cos \omega)]^2 + 4 \cos^2 \omega} \right\} \quad (136)$$

である。ここで、 $\xi = \beta' / \beta$ と置いたが、この値はほぼ1.27程度と推定される：

C-C : 344 kJmol<sup>-1</sup> , C=C : 615 kJmol<sup>-1</sup>

$2' = -344$  kJmol<sup>-1</sup> ,  $2 + 2' = -615$  kJmol<sup>-1</sup>

式(134)にエネルギー(135) , (136)を代入すると、係数 $c_1$  ,  $c_2$ の比が決まり、対応するMOを求めることができる。

$E = E_{ds1}$ のとき、係数を $c_{ds1,1}$  ,  $c_{ds1,2}$ と書くことにすれば、

$$c_{ds1,1} : c_{ds1,2} = -[1 - \xi(1 - \cos \omega)] + \sqrt{[1 - \xi(1 - \cos \omega)]^2 + 4 \cos^2 \omega} : 2 \cos \omega \quad (137)$$

であり、この係数を用いてMOは

$$\Psi_{S1}^d = c_{ds1,1}(\phi_1 + \phi_4) + c_{ds1,2}(\phi_2 + \phi_3) \quad (138)$$

と表すことができる。

$E = E_{ds2}$ のとき、係数を $c_{ds2,1}$  ,  $c_{ds2,2}$ と書くことにすれば、

$$c_{ds2,1} : c_{ds2,2} = 2 \cos \omega : [1 - \xi(1 - \cos \omega)] - \sqrt{[1 - \xi(1 - \cos \omega)]^2 + 4 \cos^2 \omega} \quad (139)$$

であり、この係数を用いてMOは

$$\Psi_{S2}^d = c_{ds2,1}(\phi_1 + \phi_4) + c_{ds2,2}(\phi_2 + \phi_3) \quad (140)$$

と表すことができる。

A . MOが鏡映面に関して反対称である場合

$c_1 = -c_4$ かつ $c_2 = -c_3$ を(125')式に代入すると

$$\begin{pmatrix} \alpha - E - \beta_2 & \beta_1 \\ \beta_1 & \alpha - E - \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (141)$$

となるが、この式は(134)式と比べると、 $\beta \rightarrow -\beta$ ,  $\beta_2 \rightarrow \beta_2$ と符合が変わっているにすぎない。また、対称の場合には、 $\Psi_{S1}^d, E_{dS1}, c_{dS1,1}$ 等の添え字に見られるように、対称を表す記号Sを使ったが、反対称の場合には、反対称を表す記号Aを使うことにする。従って、対称の場合に求めた結果を、 $\beta \rightarrow -\beta$ ,  $\beta_2 \rightarrow \beta_2$ ,  $S \rightarrow A$ と変えてやれば、反対称の場合の解になる。結果は次のようにまとめることができる。

エネルギーは  $E_{dA1} < E_{dA2}$  と表記でき、

$$E_{dA1} = \alpha - (E_{dS2} - \alpha) \quad (142)$$

$$E_{dA2} = \alpha - (E_{dS1} - \alpha) \quad (143)$$

と求まる。これらに対応するMOは

$$\Psi_{A1}^d = c_{dA1,1}(\phi_1 - \phi_4) + c_{dA1,2}(\phi_2 - \phi_3) \quad (144)$$

$$\Psi_{A2}^d = c_{dA2,1}(\phi_1 - \phi_4) + c_{dA2,2}(\phi_2 - \phi_3) \quad (145)$$

であり、これらのMOの係数の比は次のように与えられる。

$$c_{dA1,1} : c_{dA1,2} = c_{dS2,1} : -c_{dS2,2} \quad (146)$$

$$c_{dA2,1} : c_{dA2,2} = c_{dS1,1} : -c_{dS1,2} \quad (147)$$

### 反応中間体の両極限

以上計算した反応中間体のMOやエネルギー準位は、 $\xi = 0$ ではシスブタジエン、 $\xi = 1/2$ ではシクロブテンのMOやエネルギー準位に対応しているはずである。この対応関係を確かめておこう。

$\xi = 0$  :

$$E_{dS1} = \alpha + \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta, E_{dS2} = \alpha - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta, E_{dA1} = \alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta, E_{dA2} = \alpha - \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta$$

$$\Psi_{S1}^d = \Psi_1, \quad \Psi_{S2}^d = \Psi_3, \quad \Psi_{A1}^d = \Psi_2, \quad \Psi_{A2}^d = \Psi_4$$

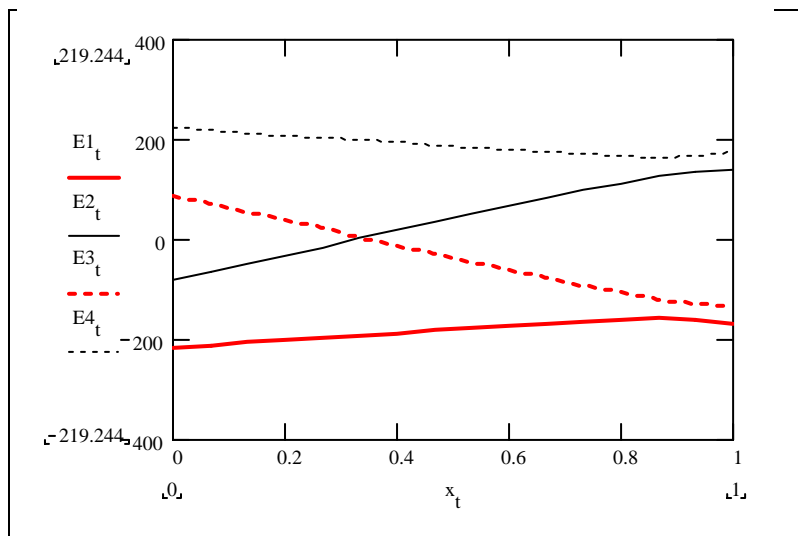
$\xi = 1/2$  :

$$E_{dS1} = \alpha + \xi\beta, E_{dS2} = \alpha + \beta, E_{dA1} = \alpha - \beta, E_{dA2} = \alpha - \xi\beta$$

$$\Psi_{S1}^d = \sigma, \quad \Psi_{S2}^d = \pi, \quad \Psi_{A1}^d = \pi^*, \quad \Psi_{A2}^d = \sigma^*$$

反応中間体のエネルギー準位の変化を図にすれば次のようになる。

右図のエネルギー $E1_t, E2_t, E3_t, E4_t$ はそれぞれ、 $E_{dS1} - \alpha, E_{dA1} - \alpha, E_{dS2} - \alpha, E_{dA2} - \alpha$ に対応する。また $x_t$ は $1 - \cos \omega$ を意味する。この図では、 $\alpha = -135.5 \text{ kJmol}^{-1}$   
 $\xi = 1.27$   
 $\beta$ が使われている。



共旋的反応の反応中間体に対する永年方程式

クーロン積分は  $\alpha$ , 23 間の共鳴積分は  $\beta$ , 12, 34 間は共鳴積分  $\beta \cos \omega$  および 14 間の共鳴積分は  $-\beta'(1 - \cos \omega)$  であることより, 反応中間体に対する永年方程式は逆旋的回転と同様 (123') で表される。ただし,  $\beta_2 = -\beta'(1 - \cos \omega)$  である。形式上は, 逆旋的回転の場合の  $\beta_2$  を  $-\beta_2$  で置き換えれば, この場合の解になるはずであるが, 2 回回転の対称軸  $C_2$  に関する対称性を使って, 解を求めることに触れておこう。

共旋的回転の場合の反応中間体は 2 回回転対称軸に関して対称であるので, その MO :

$$\Psi^c = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (119)$$

はこの軸に関して, 対称 (S) か, 反対称 (A) のどちらかである。対称なら,  $c_1 = -c_4$  かつ  $c_2 = -c_3$ , 反対称なら  $c_1 = c_4$  かつ  $c_2 = c_3$  の関係が成立する。

S . MO が 2 回回転軸に関して対称である場合

$c_1 = -c_4$  かつ  $c_2 = -c_3$  を (125') 式に代入すると

$$\begin{pmatrix} \alpha - E + \beta_2 & \beta_1 \\ \beta_1 & \alpha - E - \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (148)$$

となる。ここで,  $\beta_2$  は逆旋的回転の場合と同じものである。(確かめよ。)これから求まるエネルギーを  $E_{cS1} < E_{cS2}$ , 対応する係数を  $c_{cS1,1}, c_{cS1,2}, c_{cS2,1}, c_{cS2,2}$ , 対応する MO を  $\Psi_{S1}^c, \Psi_{S2}^c$  と書くことにすれば,

$$E_{cS1} = \alpha + \frac{\beta}{2} \left\{ [-1 + \xi(1 - \cos \omega)] + \sqrt{[1 + \xi(1 - \cos \omega)]^2 + 4 \cos^2 \omega} \right\} \quad (149)$$

$$E_{cS2} = \alpha - \frac{\beta}{2} \left\{ [1 - \xi(1 - \cos \omega)] + \sqrt{[1 + \xi(1 - \cos \omega)]^2 + 4 \cos^2 \omega} \right\} \quad (150)$$

$$\Psi_{S1}^c = c_{cS1,1}(\phi_1 - \phi_4) + c_{cS1,2}(\phi_2 - \phi_3) \quad (151)$$

$$\Psi_{S2}^c = c_{cS2,1}(\phi_1 - \phi_4) + c_{cS2,2}(\phi_2 - \phi_3) \quad (152)$$

ここで,

$$c_{cS1,1} : c_{cS1,2} = [1 + \xi(1 - \cos \omega)] + \sqrt{[1 + \xi(1 - \cos \omega)]^2 + 4 \cos^2 \omega} : 2 \cos \omega \quad (153)$$

$$c_{cS2,1} : c_{cS2,2} = -2 \cos \omega : [1 + \xi(1 - \cos \omega)] + \sqrt{[1 + \xi(1 - \cos \omega)]^2 + 4 \cos^2 \omega} \quad (154)$$

である。

#### A . MO が 2 回回転軸に関して反対称である場合

$\beta \rightarrow -\beta$ ,  $\beta_2 \rightarrow -\beta_2$  と符合が変わる変化が起きるのは, 逆旋的回転の場合と同じである。

したがってこの場合の, エネルギー, MO は以下のようになるはずである。

$$E_{cA1} = \alpha - (E_{cS2} - \alpha) \quad (155)$$

$$E_{cA2} = \alpha - (E_{cS1} - \alpha) \quad (156)$$

$$\Psi_{A1}^c = c_{cA1,1}(\phi_1 + \phi_4) + c_{cA1,2}(\phi_2 + \phi_3) \quad (157)$$

$$\Psi_{A2}^c = c_{cA2,1}(\phi_1 + \phi_4) + c_{cA2,2}(\phi_2 + \phi_3) \quad (158)$$

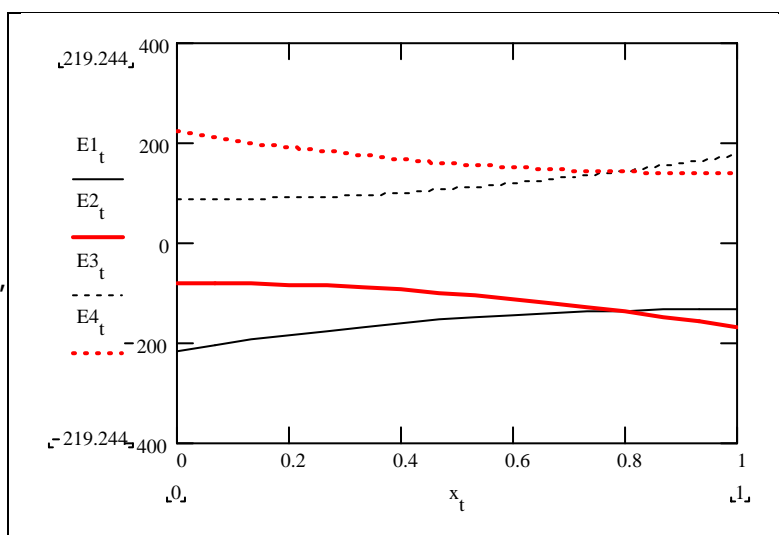
ここで,

$$c_{cA1,1} : c_{cA1,2} = c_{cS2,1} : -c_{cS2,2} \quad (159)$$

$$c_{cA2,1} : c_{cA2,2} = c_{cS1,1} : -c_{cS1,2} \quad (160)$$

である。

共旋的回転で反応が進む場合の反応中間体のMOのエネルギー準位は右図のようになる。ここで  $E1_t, E2_t, E3_t, E4_t$  は, それぞれ,  $E_{cA1} - \alpha, E_{cS1} - \alpha, E_{cA2} - \alpha, E_{cS2} - \alpha$  に対応する。



以上求めた, 逆旋的回転での

反応中間体分子の MO とそのエネルギー準位, 共旋的回転での反応中間体分子の MO とそのエネルギー準位を使えば, それぞれの場合における, 反応中間体分子の基底状態のエネルギーや励起状態のエネルギーが計算でき, 閉環反応や開環反応においてそれらがどのように変化するかを調べることができる。

逆旋的回転での反応中間体分子の基底状態および励起状態のエネルギー

基底状態 ground state とエネルギー

70 ページの図より明らかなように、シスブタジエン側と、シクロブテン側では基底状態が違ふ。

シスブタジエン側での基底状態とそのエネルギー

基底状態，（鏡映対称面 m）に関する対称性，エネルギーは以下ようになる。

$$\begin{aligned} & (\Psi_{S1}^d)^2 (\Psi_{A1}^d)^2, S \times S \times A \times A = S, \\ & 2E_{dS1} + 2E_{dA1} = 4\alpha + \left( 2\sqrt{[1 - \xi(1 - \cos \omega)]^2 + 4\cos^2 \omega} \right) \beta \end{aligned} \quad (161)$$

シクロブテン側での基底状態とそのエネルギー

基底状態，（鏡映対称面 m）に関する対称性，エネルギーは以下ようになる。

$$\begin{aligned} & (\Psi_{S1}^d)^2 (\Psi_{S2}^d)^2, S \times S \times S \times S = S, \\ & 2E_{dS1} + 2E_{dS2} = 4\alpha + 2[1 + \xi(1 - \cos \omega)]\beta \end{aligned} \quad (162)$$

励起状態とエネルギー

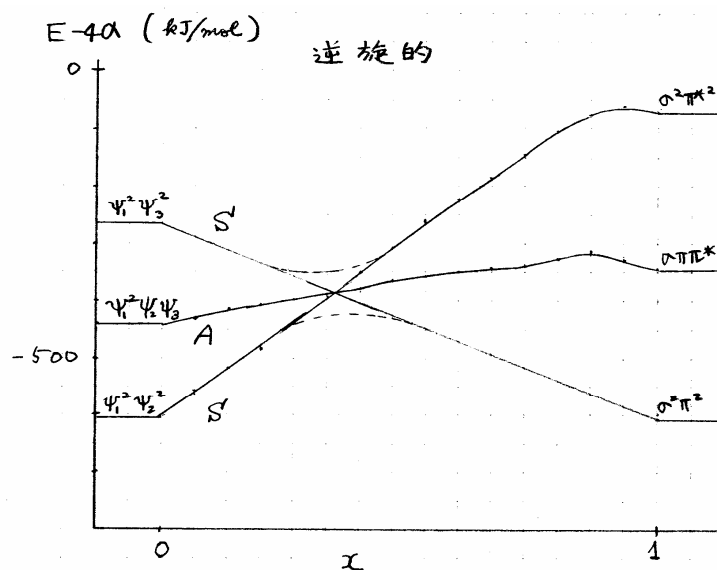
第一励起状態，（鏡映対称面 m）に関する対称性，エネルギーは以下になるのは 70 ページの図より明らかである。

$$\begin{aligned} & (\Psi_{S1}^d)^2 (\Psi_{A1}^d) (\Psi_{S2}^d), S \times S \times A \times S = A, \\ & 2E_{dS1} + E_{dA1} + E_{dS2} = 4\alpha + [1 + \xi(1 - \cos \omega)]\beta + \left( \sqrt{[1 - \xi(1 - \cos \omega)]^2 + 4\cos^2 \omega} \right) \beta \end{aligned} \quad (163)$$

厳密に云えば，上の関係

式 (163) で与えた

$(\Psi_{S1}^d)^2 (\Psi_{A1}^d) (\Psi_{S2}^d)$  はシスブタジエン側での励起状態で，シクロブテン側では  $(\Psi_{S1}^d)^2 (\Psi_{S2}^d) (\Psi_{A1}^d)$  と順番が異なる。以上述べた反応中間体分子の基底状態，励起状態のエネルギーを  $x = 1 - \cos \omega$  の変化とともに図示すると，右図のようになる。この図より，シスブタジエン



の基底状態のエネルギーは，逆旋的回転による閉環反応の進行とともに増大し，閉環反応



の終結時には、シクロブテンの $\sigma^2\pi^{*2}$ 状態のエネルギーになる。逆にシクロブテンの基底状態 $\sigma^2\pi^2$ のエネルギーは逆旋的回転による開環反応の進行につれ増大し、反応が終了したときには、シスブタジエンの $\Psi_1^2\Psi_3^2$ 状態のエネルギーになる。これら2つのエネルギーすなわち反応中間体の(161)と(162)のエネルギーは交差する。ところで、これら2つの状態は同じ対称性Sを持つ。厳密な量子力学的計算によると、同じ対称性の電子状態のエネルギーは交差しないというWigner-Neumannの非交差則が存在することが知られている。そのため、実際には図の実線が交差するところでは、点線に沿うような変化が起こる。結局、基底状態(161)と基底状態(162)は交差の手前で、図の点線に従って変化するような相互の乗り移りがおこり、互いに結びついている。ところで、逆旋的回転による反応が、この基底状態に沿って進行する時には、図から明らかのように、途中にポテンシャルの高い山即ちエネルギー障壁がある。しかし、第一励起状態(163)にはこのようなエネルギー障壁はない。これより、現実の反応は第一励起状態を利用して起こる光反応であることが理解できる。

共旋的回転反応では、基底状態(S)第一励起状態(A)のエネルギーの関係は右図のようになる。記号などの意味は逆旋的回転反応の場合と同じである。基底状態は比較的なだらかに変化しており、大きなエネルギー障壁はない。励起状態の変化にはエネルギー障壁がある。これより、共旋的回転反応は熱反応であると云える。

