

ChemA 講義補足 (6月10日)

- ・第8回目は、「電子波と結合力」についてお話ししました。前回までに、量子論を踏まえて原子・元素の個性がどのようにして出てくるのか、詳しく学びました。今回は、すでに学んだシュレーディンガー方程式（波動方程式）に基づいて、化学結合がどのような仕組みで生じるのか、その根本について、解説しました。
- ・原子核と電子の集団で、どのようにして化学結合ができるかの基本的な仕組みは、本講義の初回に説明したように、荷電粒子間の静電気力に基づいて理解することができます。原子核同士は、正電荷をもつので互いに反発し斥けあいます。ところが、原子核の間に負電荷をもつ電子が割り込むと、反対符号の電荷をもつ電子が、原子核を電子の方向に引っ張るため、2つの原子核は、その中間に割り込んだ電子による引力によって、互いに結びつこうとします。これが、原子核間（原子間）に化学結合が生じる原動力になります。
- ・電子が原子核に対してもたらす力は、その位置によって、複数の原子核に対し、結合的であったり反結合的であったりします。このため、多数の荷電粒子が原子核の周囲にある一般の場合に、原子核がどの方向に移動しようとするかは、原子核に働く力の「合力」によってきまります。
- ・荷電粒子の集団において、個々の原子核に働く静電気力の合力が、具体的にどうなるかについて、本質的な考察を最初に行ったのは、ファインマンという人です。ファインマンは、原子核物理学で際立った研究成果をあげてノーベル物理学賞を受賞していますが、実は、まだマサチューセッツ工科大学（MIT）の学部生であったころに、原子核に働く静電気力について「ファインマンの静電定理」とよばれる重要な定理を学術論文誌に発表しました。
- ・電荷 Z_A の原子核 A は、その周囲（距離 R の位置）にある電荷 q に対し、 $f=kZ_A q e^2/R^2$ の力（作用）を与えます。逆に、原子核 A はこの電荷 q から、反作用として $-f=-kZ_A q e^2/R^2$ に等しい力をおよぼされます。結局、原子核 A の周囲に複数の電荷があれば、そのそれぞれに原子核 A が及ぼす静電的作用の（-1倍）の反作用としてそれぞれから受ける静電気力の合力が、原子核をどの方向に移動させるかを定めることとなります。
- ・ファインマンの静電定理では、電子によって原子核に及ぼされる効果を、量子論に基づいて考えるときに、個々の電子の位置を直接用いるのではなく、電子による負電荷の効果を、空間の各位置座標に電子がどれだけの数存在するかを表す「電子密度」を用いて

よいことを証明しています。つまり、量子論において、個々の原子核が、その周囲の荷電粒子の集団から受ける静電気力は、(他の原子核からの反作用の合力) + (電子密度からの反作用の合力) になります。これが、ファインマンの静電定理の内容です。

- 電子密度が結合領域にたくさんあれば、結合ができるか強化されることになり、逆に、電子密度が反結合領域にたくさんあると、結合が切れるか結合が弱められることになります。
- 原子や分子（高分子や固体など原子の集団すべて）のハミルトニアンは、その系に含まれるすべての粒子の運動エネルギーを表す演算子（その粒子の質量とラプラシアンを含む）の総和と、すべての荷電粒子間の静電的相互作用の位置エネルギーを表す部分からなります。このハミルトニアンは、原子の場合にも適用できます（原子核が1個だけになる）。
- 原子核の質量が、一番軽い水素原子核（陽子）の場合でも、電子の質量の1840倍もあることに注意すると、多数の粒子があつて複雑になりそうなシュレーディンガー方程式を、かなり簡単なもので近似できるようになります。つまり、原子核の質量は大きいので、その逆数は、非常に小さくなり、0とみなしてもよくなるのです。これは、原子核の運動エネルギーを無視することですので、結局、原子核は動かず、固定されていると考えてよいことになります。この近似を「断熱近似」といいます。この呼び名は、熱が原子（原子核）の動きによる振動・回転・並進によってもたらされるので、原子核の運動を停止させて考える近似は、熱を断ち切ってしまう近似、断熱近似、とよばれるようになりました。
- 断熱近似では、原子核は質量が大きいので固定し、電子の運動だけを考えます。この近似は、牛若丸（義経の幼名）と弁慶が京都の五条大橋で戦った時の状況にたとえられることがあります。重くて動きのにぶい弁慶に対し、身軽な牛若は軽々とすばやく飛び回って、弁慶を降参させ、家来にしてみました。
- 断熱近似をすると、原子でも分子でも、波動関数の変数は、電子の座標だけになります。もちろん、原子核の位置をずらせば、そのずれた原子核配置に対して、電子の運動や確率分布を表す波動関数が決まります。
- 電子の集団運動を表す波動関数には、電子の位置座標を、2つの電子間で交換すると、符号が-1倍に（正なら負に、負ならば正に、つまり逆符号に）変わります。この性質を、反対称性といいます。電子の波動関数の反対称性は、パウリの原理とも関係してい

ます。

- 複数の電子を含む場合の波動関数は、1 個の電子だけの運動を表す波動関数：1 電子波動関数（電子軌道：orbital：オービタルという）を電子の個数だけ組み合わせることで組み立てることができます。基本的には、各電子の存在確率分布を掛け合わせたものとして理解されるので、個々の電子軌道の積で表されるのですが、そのままでは上で述べた反対称性を満たしません。多数の粒子の集団の確率的なふるまいを表し、しかも、反対称性を満たすような波動関数は、スレイターが考案した行列式波動関数によって、非常にうまく表現できます。この行列式の各要素に、電子を収容するオービタルを配置するのです。もしも、同一のオービタルが複数つかわれたら、行列式の性質から、値が0になってしまい、それは電子の存在確率を表現する波動関数としての資格を失います。ということは、同一のオービタルを行列式に複数含ませることはいけないことになります。これは、パウリの原理に相当しています。

- パウリの原理では、1 s、2 s、2 p_xなどのオービタルに、上向きと下向きのスピンの電子をそれぞれ1 個、合計2 個入れることができました。電子が2 個まで入れることと、上の行列式による説明とは、食い違っているように思えるかもしれませんが、深く考えれば、この悩みは解消します。スレイターの行列式波動関数に使われる1 電子関数というのは、空間座標に依存する1 s、2 s、2 p_xなどオービタルそのものではなく、それにさらに、どちらのスピンの電子が入っているか、すなわち、上向きスピン α と下向きスピン β のどちらであるかも含めたものになっています。つまり、1 電子関数としては、

1 s α
1 s β
2 s α
2 s β
2 p_x α
2 p_x β

など、スピンも含めたものが、個々の1 電子関数になります。つまり、1 s α と1 s β は異なる1 電子関数なので、それぞれ別々にスレイター行列式の中を含める（電子を配置する）ことができるのです。これで、スレイター行列式とパウリの原理が、矛盾なく整合していることがわかりました。

- 分子中の電子の運動を表す1 電子関数（オービタル）を分子軌道：Molecular Orbital (MO)とといいます。分子中の電子の振る舞いを表すMOは、数学・物理学・化学の考え方を総合して、つぎのように表されます。

(数学) 複雑な関数は、形の決まったいくつかの単純な関数の線形結合で表す。

(物理) 複雑な波は、いくつかの単純な波の重ねあわせで表す。

(化学) 分子は、いくつかの原子を組み合わせて表す。

以上の考えをまとめた結果、

分子軌道 (MO) は、原子軌道 (AO) の線形結合で表現するということになりました。

- AO を素材にして分子軌道求めて分子のさまざまな特徴や性質を調べる (予測する) 方法を「分子軌道法」とよびます。分子軌道法には、たくさん近似を導入して扱いを簡単にしたものから、できるだけ近似を使わずに厳密にあつかう方法まで、各種あります。この講義では、簡単な取扱いを行う分子軌道法を学びます。
- 「分子軌道を求める」と、AO の線形結合の係数が得られ、その結果、分子軌道に収容された電子が、どのような電子密度を与えるかがわかります。また、個々の分子軌道のエネルギー (軌道エネルギー) も求められます。分子の電子配置は、原子の場合と同様に、パウリの原理とフントの規則を用いて、軌道エネルギーの低い順に電子を配置していくことで決まります。電子が収容された一番高いエネルギーの MO を最高被占軌道 HOMO といい、電子が収容されていない一番低いエネルギーの MO を最低空軌道 LUMO といい、HOMO は相手に電子を与えるときに活躍し、LUMO は相手から電子を受け取る時に活躍します。このことに注目した理論が、福井謙一博士のフロンティア軌道理論です。
- 水素分子イオンを例にとって、MO の求め方を詳しく解説しました。クーロン積分、共鳴積分、重なり積分について、それぞれ説明しましたが、また、これ以降の講義でも、その意味するところを丁寧に解説します。
- 分子軌道法について学んでいくと、高校では暗記物のように扱われていた化学が、量子論に基づいて、どんどん生き生きとしたものになって行きます。
- 今回の最後のスナップ写真は、私の自宅近所の池のハスです。朝早くからお昼過ぎまで開いていますが、午後は、夕方にならないうちに閉じてしまいます。