

## H30 年度 基礎化学 量子化学 練習問題 2

提出の必要はありません。考え方を確認してください。

**問題 1** 1s 軌道と 2s 軌道と 2p 軌道の各軌道が、3つの量子数（主量子数 $n$ 、方位量子数 $l$ 、磁気量子数 $m$ ）とどのように関係しているか、答えなさい。

以下に3つの量子数を考えた理由と量子数の考え方とともに解答例を示した。

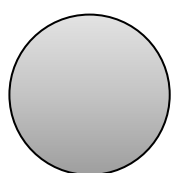
3つの量子数を考えた理由：水素原子の電子の軌道をシュレーディンガー方程式で考えるとき、デカルト座標  $(x, y, z)$  よりも球座標  $(r, \theta, \varphi)$  で考えた方が数学的に簡単に扱うことができる。原子核を原点として球状に電子の波が広がっていると考えるためである。デカルト座標では原子核を中心とした同心円状に分布する電子の波を扱うことには適していない。

球状に安定して存在できる波を表現するために、数学的に3つの変数を考えなければならない。これが3つの量子数（主量子数 $n$ 、方位量子数 $l$ 、磁気量子数 $m$ ）に相当する。数学的な問題であるため、ここではこれ以上は考えない。

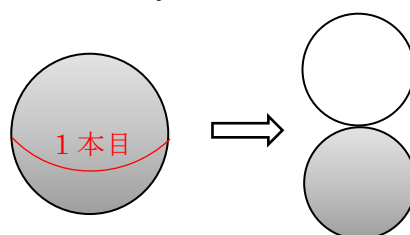
3つ量子数の考え方は以下のとおりである。

- $n$ は電子の波の山の個数と谷の個数を合計した数である。  $n = 1, 2, 3, \dots$  (整数)
- $l$ は球状の軌道につくるくびれの本数で、 $n$ で決まる。  $l = 0, 1, n - 1$
- $m$ は $l$ で取れる値が決まる量子数で、軌道の数を決める。  $m = -l, -(l - 1), \dots, 0, 1, \dots, l - 1, l$

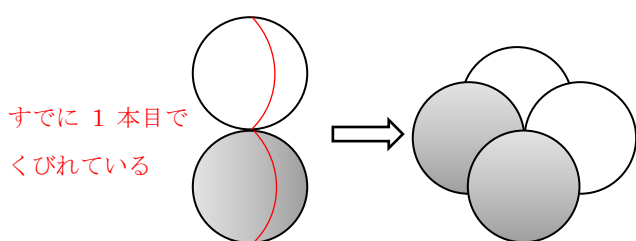
$l$ は球に作るくびれの数と考える。下図上端左に示したように、 $l = 0$ なら球状の軌道につくるくびれが0本なので、球状のままである。下図上段右のように、 $l = 1$ のとき（くびれが1本）は赤道をすぼめてくびれをつくれば、球が2つくっついた形の軌道になることが分かる。下図下段左のように、 $l = 2$ のとき（くびれが2本）は、（すでに1本目のくびれが入ってできている）2つくっついた球のそれぞれの子午線をつないで2本目のくびれをつくれば、団子が4つくっついた形の軌道になることが分かる。また、下図下段右のように球状の軌道の赤道に平行にくびれを2本つくってもよい。



$l = 0$  (s 軌道)

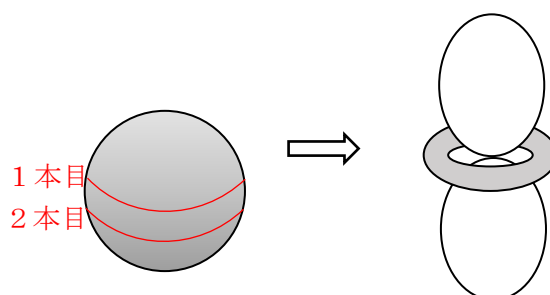


$l = 1$  (p 軌道 :  $p_x, p_y, p_z$ )



すでに1本目でくびれている

2本目



1本目  
2本目

$l = 2$  (5つある内の4つのd軌道 :  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}$ )     $l = 2$  (5つある内の1つのd軌道 :  $d_{z^2}$ )

このように、 $l$ の値で軌道の形が決まる。 $l = 0$ はs軌道、 $l = 1$ はp軌道、 $l = 2$ はd軌道、 $l = 3$ はf軌道となる。

$m$ は、その $l$ の値をとる軌道が何個あるかに関係する。例えば、s軌道 ( $l = 0$ ) のときは、 $m = 0$ のものしか存在できないので、軌道が1個しかない。また、p軌道 ( $l = 1$ ) は、 $m = -1, 0, 1$ の3つの状態が取れるので、p軌道は3個になる。d軌道 ( $l = 2$ ) は、 $m = -2, -1, 0, 1, 2$ の5つの状態が取れるので、d軌道は5個になる。

以上をまとめると、1s軌道と2s軌道と2p軌道の各軌道と3つの量子数の関係は以下のようにまとめられる。

1s軌道 :  $n = 1, l = 0, m = 0$

2s軌道 :  $n = 2, l = 0, m = 0$

2p軌道 :  $n = 2, l = 1, m = -1, 0, 1$

なお、シュレーディンガー方程式 (1926年) では電子のスピンは考えていない。電子のスピンは1922年に実験的に発見され、1926年にウーレンバックとハウスミットにより電子のスピン概念が提唱されている。シュレーディンガーは電子のスピンの実験結果を知っていたと思うが、スピンを無視して、まずは水素原子内の電子の分布の理解するための研究を優先したと考えられる。

新しい実験事実によって新しい概念が形成され、科学 (化学、物理、生物) は段階的に発展している。たった1本の論文で、全ての実験事実を説明できるような研究は存在しないことを考えれば、シュレーディンガー方程式にスピが含まれていない理由が理解できる。

**問題2** 1s 軌道と 2s 軌道と 2p 軌道の各軌道の 3 つの量子数（主量子数 $n$ 、方位量子数 $l$ 、磁気量子数 $m$ ）と電子のスピンの（上向き  $\uparrow$  と下向き  $\downarrow$ ）がどのように関係しているか、答えなさい。

1 つの軌道に  $\uparrow$  と  $\downarrow$  が入るので、以下のようにまとめることができる。

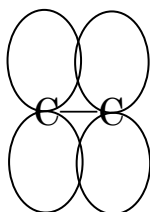
$n$	$l$	$m$	電子のスピン	軌道
1	0	0	$\uparrow$ 、 $\downarrow$	1s
2	0	0	$\uparrow$ 、 $\downarrow$	2s
	1	-1	$\uparrow$ 、 $\downarrow$	2p
		0	$\uparrow$ 、 $\downarrow$	
		1	$\uparrow$ 、 $\downarrow$	

問題3 エチレンの2つのC原子の2p軌道がつくる分子軌道について、以下の各問に答えなさい。

問1 エチレンの2つのC原子の2p軌道がつくる分子軌道は下記の関係式で表される。分子軌道 $\psi$ の意味を説明しなさい。なお、下付きの数字は何番目のC原子を考えているかを意味しており、 $c_1, c_2$ は係数、 $\phi$ は各C原子の2p軌道の波動関数である。

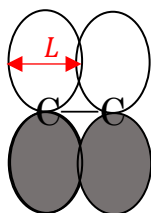
$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

分子軌道は2つの2p軌道で形成される分子軌道は2p軌道の重ね合わせで考える(スピンは後付けで考える)。2p軌道の山と谷は考えないで2p軌道をならべて書くと

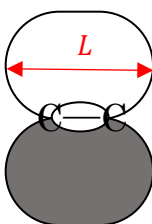


$c_1, c_2$ のそれぞれの符号が正か負かによって、2つの2pの山と谷の向きや、2p軌道の中の山と谷の並び方が決まり、結合性軌道を形成するか、反結合性軌道を形成するかが決まる。

次に $c_1, c_2$ のそれぞれの符号が正のときを考える。波の山を白で、波の谷を灰色で分子軌道 $\psi$ を書くと、下図のような模式図になる。

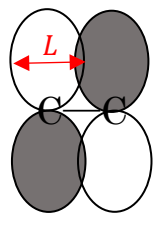


山と山、谷と谷が並んでいる。お互いを強めあう条件なので、山と山、谷と谷がつながる。すると下図のような模式図になる。

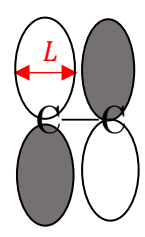


それぞれの2p軌道を占めていた電子がお互いの軌道を行き来できるようになり、波の大きさ $L$ (2p軌道の横幅)が増加し、エネルギー準位( $E \propto 1/L^2$ :  $L$ の2乗に反比例)が下がる。さらに、それぞれの2p軌道を占めていた電子がお互いの軌道を行き来できるということは共有結合の形成を意味している。以上のように、 $c_1, c_2$ のそれぞれの符号が正のときは結合性軌道になることがわかる。 $c_1, c_2$ のそれぞれの符号が負のときも、模式図を書くと結合性軌道になることが理解できる。

$c_1$ の符号が正で、 $c_2$ の符号が負のときを考える。波の山を白で、波の谷を灰色で分子軌道 $\psi$ を書くと、下図のような模式図になる。



山と谷、谷と山が並んでいる。この重なり方はお互いを弱めあう条件なので、重なった部分が消失する。すると下図のような模式図になる。



それぞれの 2p 軌道を占めていた電子はお互いの軌道を行き来することができない。2p 軌道の間が生じた、波が消失した空間 (電子が存在することができない空間) を飛び越えることができないためである。その結果、波の大きさ  $L$  (2p 軌道の横幅) が減少し、エネルギー準位 ( $E \propto 1/L^2$ :  $L$  の 2 乗に反比例) が上がる。さらに、それぞれの 2p 軌道を占めていた電子がお互いの軌道を行き来できないということは共有結合が形成されないことを意味している。以上のように、 $c_1$ の符号が正で、 $c_2$ の符号が負のときは反結合性軌道になることがわかる。 $c_1$ の符号が負で、 $c_2$ の符号が正のときも、模式図を書くと反結合性軌道になることが理解できる。

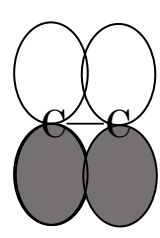
問2 問1で考えた $\psi$ をヒュッケル法で計算すると、以下の $\pi$ 結合の結合性軌道 $\psi_1$ と反結合性軌道 $\psi_2$ の関係式が得られる。それぞれについて模式図を描きなさい。

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B$$

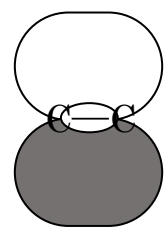
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B$$

模式図を書けば、

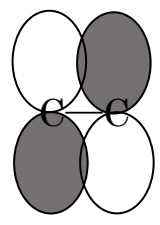
$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B$ は



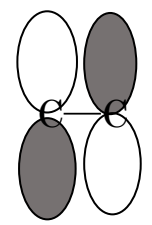
または



$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_A - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_B$ は



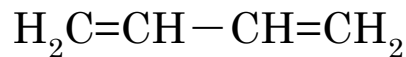
または



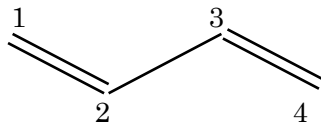
問題4 ブタジエンの 2p 軌道が形成する分子軌道 $\psi$ を考えて、以下の各問に答えなさい。

問1 ブタジエンの構造式を書きなさい。

ブタジエンの構造式は



もしくは



問2 分子軌道 $\psi$ を答えなさい。ただし、左から*i*番目の C 原子の 2p 軌道（原子軌道）を $\phi_i$ と定義し、そのときの係数を $c_i$ とする。

C 原子の番号の定義は問1の解答例に併記した。

分子軌道は

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$$

問3 分子軌道 $\psi$ をヒュッケル法で計算すると、以下のような分子軌道が得られた。

$$\psi_A = 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 + 0.372\phi_4$$

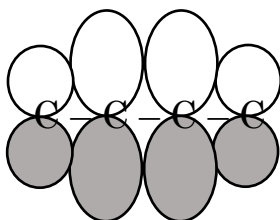
$$\psi_B = 0.602\phi_1 - 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 + 0.602\phi_4$$

$$\psi_C = -0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 - 0.602\phi_3 + 0.372\phi_4$$

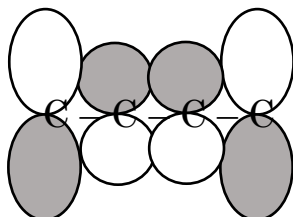
$$\psi_D = 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4$$

それぞれの分子軌道のときの 2p 軌道の模式図を書きなさい。さらに、 $\psi_A \sim \psi_D$ をエネルギー準位の低い方から並べたときの順番を示しなさい。

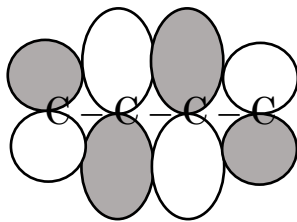
$\psi_A$ の模式図は



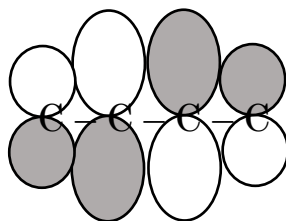
$\psi_B$ の模式図は



$\psi_C$ の模式図は



$\psi_D$ の模式図は



波のつながり方が長いか短いかを考えると、エネルギー準位の低いほうから並べたときの順番を理解することができる。

順番は

$$\psi_A, \psi_D, \psi_B, \psi_C$$

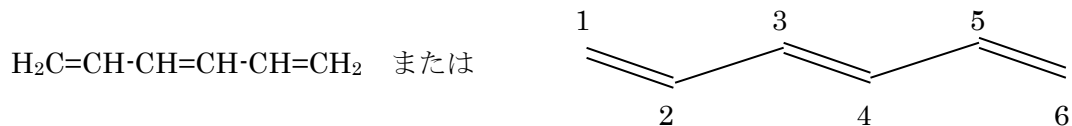
となる。

問題5 1, 3, 5-ヘキサトリエンとベンゼンの分子軌道を考える。以下の各問に答えなさい。

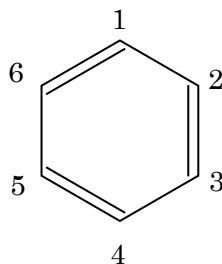
問1 1, 3, 5-ヘキサトリエンとベンゼンのそれぞれの構造式を書きなさい。

1, 3, 5-ヘキサトリエンは、ヘキサンの1番目、3番目、5番目のC原子に二重結合の端があることを意味している（両端の小さいほうの番号を表記するルールがある）。

1, 3, 5-ヘキサトリエンの構造式は



ベンゼンの構造式は



問2 1, 3, 5-ヘキサトリエンの 2p 軌道がつくる分子軌道 $\psi_{\text{hexatriene}}$ と、ベンゼンの 2p 軌道がつくる分子軌道 $\psi_{\text{benzene}}$ を答えなさい。ただし、 $i$ 番目のC原子の 2p 軌道を $\phi_i$ と定義し、そのときの係数を $c_i$ とする。

C原子の番号の定義は問1の解答例に併記した。

$\psi_{\text{hexatriene}}$ は

$$\psi_{\text{hexatriene}} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6$$

$\psi_{\text{benzene}}$ は

$$\psi_{\text{benzene}} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6$$

問3 ヒュッケル法のクーロン積分、共鳴積分、重なり積分を説明しなさい。

クーロン積分と共鳴積分については 講義資料6スライド11を参照

重なり積分については同資料スライド12を参照

問4 1, 3, 5-ヘキサトリエンの 2p 軌道がつくる分子軌道 $\psi_{\text{hexatriene}}$ と、ベンゼンの 2p 軌道がつくる分子軌道 $\psi_{\text{benzene}}$ をそれぞれヒュッケル法で計算するとき、分子構造の違いをどのようにヒュッケル法での計算に反映させるのか、説明しなさい。

分子構造を見ると、1, 3, 5-ヘキサトリエンでは両端があるのに対してベンゼンでは両端がない。したがって、分子構造の違いは1番目と6番目のC原子の2p軌道の間の共鳴積分がゼロになるか、有限の値になるかに反映される。

1, 3, 5-ヘキサトリエンの1番目と6番目のC原子の2p軌道の間の共鳴積分は $\int \phi_1 H \phi_6 d\tau = 0$ となる。

ベンゼンでは $\int \phi_1 H \phi_6 d\tau = \beta \neq 0$ となる。