

量子化学

山本 典史 著

はじめに

化学を学んでいくと、どこかで「なぜこの分子はこの色をしているのか」「なぜこの結合はこんなに強いのか」「なぜこの反応はこう進むのか」という問いに突き当たります。これらの問いの底には、いつも同じ主役がいます。原子や分子のなかを動く電子です。電子のふるまいを、暗記ではなく仕組みから理解し、さらに手元の計算で予測できるようになること。それが、本書のめざすところです。

本書のねらい

本書は大きく二部構成をとります。

第 I 部では、「厳密に解ける模型」から出発します。箱の中に閉じ込めた粒子や、ばねにつながれた調和振動子といった、鉛筆と紙で最後まで解ける単純な系です。ここで「閉じ込めるとエネルギーがとびとびになる」という量子力学のいちばん大切な感覚をつかみます。そのうえで、原子軌道、多電子原子、化学結合、変分法、二原子分子の分子軌道ダイアグラム、混成軌道による多原子分子の σ 骨格、そしてヒュッケル法へと、近似を一段ずつ丁寧に積み重ねていきます。単純な模型から現実の分子へ、階段を一段ずつのぼるように進むのが第 I 部の筋です。天下り式にならないよう、主要な結果は式変形を省かずに本文で追いかけます。

第 II 部では、視点を一つに絞ります。ベンゼンやポリエン、色素や導電性高分子といった共役 π 系を、「HOMO-LUMO ギャップ」というただ一つの物差しで読み解いていきます。最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) のエネルギー差 ΔE が小さいか大きいのか。この一点で、反応の起こりやすさ、吸収する光の色、電気の流れやすさ、そして新しい機能性材料の設計方針までが、驚くほど一貫して説明できます。第 I 部で組み立てた分子軌道の考え方を、第 II 部では使える物差しとして働かせるわけです。

本書を貫くもう一つの約束が、**視覚 (図) と数式の両輪**です。軌道の形や位相、エネルギー準位の並びは、まず図で直感的につかみます。そのうえで、その直感が数式で裏づけられることを確かめます。図だけでは曖昧さが残り、式だけでは物理像が見

えません。両方をそろえて初めて、わかったという手ごたえが得られます。本書の図には、軌道やエネルギー準位を手で描いた**概念図**と、波動関数やスペクトルを数値から起こした**計算・データ図**の二種類があり、どちらも本文と一体で読めるようにしています。

対象読者

本書は、応用化学・材料・工学系で量子化学を学ぶ方を主な読者として想定しています。そのため、数学的な形式の完全な厳密さよりも、**予測力と計算への接続**を重んじます。つまり「この理論から、実際の分子や材料について何が言えるのか」「それを自分の手や計算ツールでどう確かめるのか」を、つねに意識して書いています。

とはいえ、逃げずに導出する姿勢は崩しません。結果だけを暗記するのではなく、なぜその式になるのかを追えることが、応用場面での応用力につながるからです。三角関数や微分方程式、線形代数といった数学的な道具立ては付録 A にまとめ、本文からは必要に応じて参照します。本文は、化学と物理の筋道そのものに集中できるようにしてあります。

本書の使い方

各章は、おおよそ次の型で進みます。まず章の冒頭に、身近な現象や歴史的な場面をとりあげた**導入エピソード**を置きます。「なぜこの章を学ぶのか」を、まず気持ちの面からつかんでもらうためです。続いて本文で、直感 → 用語 → 式の順に丁寧に導き、途中で**実応用・材料例**、つまりその理論が現場の材料や研究開発でどう効くかを、必ず一つははさみます。途中式込みの**例題**は、その計算が必要になる節の直後か章の後半に置き、最後に**まとめ**と**章末問題**で理解を確かめます。

本文のところどころに、色のついた囲み（教育ボックス）が現れ、章末には区切りの見出しが入ります。ここで一つずつ、その見方を紹介しておきましょう。

- ・「この章のねらい」：各章の冒頭にあります。導入エピソードのすぐ後で、その章で何をつかんでほしいかを短くまとめています。読み始める前と読み終えた後の、二回目を通すのがおすすめです。

- **「定義」**：重要な用語が初めて登場するときに、その語を正式に定義します。「定義：～」という見出しで囲まれた語は、本書を通じて同じ意味で使います。
- **「要点」**：覚えておきたい結果式や結論を囲います。導出の着地点にあたるので、ここに至る筋道を本文でたどってから、結果を頭に入れてください。
- **「よくある誤解」**：学ぶ人がつまずきやすい典型的な勘違いを、その場で正します。たとえば「粒子が静止すれば運動エネルギーは 0 になる」といった直感が、なぜ量子力学では成り立たないのか、といった具合です。
- **「例題」**：数式を使う問題の模範解答を、途中式まで省かずに示します。手を動かして一緒に解いてみてください。
- **まとめ**：各章の末尾に置く区切りの見出しです。その章の要点を数行にまとめます。復習の入り口として使えます。
- **章末問題**：各章の終わりに、概念確認・図示・数理演習・応用/説明の四種類の問題を用意しました。手を動かすことで理解が定着します。略解は巻末にまとめています。また、第 I 部では第 5 章の後と第 8 章の後に、第 II 部では第 14 章の後に **総合演習** を置き、章をまたぐ問題と、試験と同じ選択式の **自己診断** を用意しました。

これらのボックスは、地の文の流れを断ち切らない程度に、要所だけに置いてあります。まずは本文を素直に読み進め、囲みは道しるべとして使ってください。

併用のヒント

本文に入る前の前付けには、読み進めるうえで頼りになる三つの案内を用意しました。一つは「本書の構成」で、第 I 部の「段階的な近似」と第 II 部の「一本の物差し」という二本の筋道を表にしたものです。迷ったらここに戻って現在地を確かめてください。二つめは「主要記号の約束」です。 ψ (波動関数)、 $|\psi|^2$ (確率密度)、 $\hbar$ (換算プランク定数)、 ω (角振動数)、 $\alpha \cdot \beta \cdot S$ (クーロン積分・共鳴積分・重なり積分)、HOMO・LUMO、 ΔE (HOMO-LUMO ギャップ) といった記号は、本書を通じて同じ意味で使います。読みながら記号に迷ったら、ここに立ち戻ってください。三つめは「講義回との対応表」です。量子化学 1・2 の講義を受けている方は、いま学んでいる回がどの章に対応するか、どの節が試験範囲外の発展かをここで確かめられます。

巻末には三つの支えがあります。**付録 A (数学的準備)** は、本文で使う三角関数・微分方程式・複素数・積分記号と期待値・行列式の展開・固有ベクトルの求め方・偏微分・光のエネルギーと波長の換算・ボルツマン因子などの道具を、必要な分だけ具体例つきでまとめたものです。式変形につまずいたら、本文中の参照(章番号や付録の節番号)からたどってください。**付録 B (記号・物理定数一覧)** は、前付けの「主要記号の約束」を拡張した完全版で、物理定数の数値もここに 있습니다。そして章末問題の**略解**は、数理演習を本文の途中式レベルで解いたものです。まず自分で解き、答え合わせと考え方の確認に使ってください。

本書の構成

本書は二部構成です。二つの部は、それぞれ別の筋道に沿って組み立ててあります。読み始める前に、この二本の筋道と、両者がどうつながるのかを掴んでおきましょう。迷ったときは、このページに戻って自分がいまどこにいるかを確かめてください。

第 I 部の筋道は「段階的な近似」です。厳密に解ける模型から出発し、一段ずつ近似を加えて現実の分子へ迫ります。下の表の四つの段が、そのまま第 I 部の道のりです。

表 1 第 I 部の道のり：段階的な近似

段	近似の中身	対応章
①	厳密に解ける (1 電子系)：箱・調和振動子・水素原子	第 2・3 章
②	軌道近似 (多電子=1 電子軌道の積)	第 4 章
③	変分法+LCAO (分子=AO の重ね合わせ・二原子分子 MO・混成軌道で多原子分子の σ 骨格へ)	第 5~7 章
④	さらに単純化 (π 電子・経験パラメータ)：ヒュッケル法	第 8 章

四段目のヒュッケル法で得られる HOMO-LUMO ギャップ (最高被占軌道と最低空軌道のエネルギー差) が、第 I 部の到達点であり、第 II 部へ受け渡す成果です。第 I 部が「どう計算するか」を積み上げる部だとすれば、第 II 部はその成果を「どう読むか」の部です。

第 II 部の中心にあるのは、その HOMO-LUMO ギャップそのものです。共役 π 系に戻り、同じギャップという一本の物差しで、非局在化・芳香族性・反応・色・伝導・設計という別々の性質を次々に読み替えていきます。第 II 部は前後二つのブロックに分かれます。前半の第 9~11 章は、ヒュッケル法の出力 (準位の並び・電子の占有と縮重・係数の位相) を読む練習で、ギャップに加えて占有と位相が主役になります。後半の第 12~14 章は、ギャップそのものを光・バンドという物理量として測り、最後に狙って動かします。下の表の「鍵となる量」に、各章でどの軸を見るかを示しました。

表 2 第 II 部の道のり：共役 π 系と HOMO-LUMO ギャップ

章	π 系で読むもの	鍵となる量
第 9 章	非局在化と分子軌道	鎖長 $\rightarrow$ ギャップ
第 10 章	芳香族性 (安定性)	環状 $\cdot 4n + 2$
第 11 章	反応の許容/禁制	HOMO/LUMO の対称性
第 12 章	色	ギャップ = 吸収エネルギー
第 13 章	伝導	ギャップ $\rightarrow$ バンドギャップ
第 14 章	機能の設計	ギャップを「設計」する

主要記号の約束

読み始めで記号に迷わないよう、主要な記号の約束をまとめます。物理定数と完全版は付録 B を参照してください。

表 1 主要記号の約束

記号	意味
α	クーロン積分
β	共鳴積分
S	重なり積分
ψ	波動関数 (第 5 章からは分子軌道を指す)
χ	原子軌道 (分子軌道 ψ と区別)
$ \psi ^2$	確率密度
n, l, m	量子数 (主・方位・磁気)
$\hbar$	換算プランク定数 $h/(2\pi)$
ω	角振動数
$E_{\pm}$	結合性・反結合性軌道のエネルギー
HOMO / LUMO	最高被占軌道・最低空軌道
ΔE	HOMO-LUMO ギャップ
E_g	バンドギャップ (固体での HOMO-LUMO ギャップ)
k_B	ボルツマン定数 ($k_B T$ は熱エネルギーの目安)

講義回との対応表

表 1 講義回と本書の章の対応

講義回	本書の章	範囲・備考
量子化学 1 第 1 回	第 1 章	1.3 節のハミルトニアンの中身と例題「演算子を作用させる」は第 2 回で扱う
量子化学 1 第 2 回	第 2 章	2.2.1 節 (トンネル効果) は発展。1.3 節後半と 2.1~2.2 節を予習、2.3~2.4 節を復習で
量子化学 1 第 3 回	第 3 章	
量子化学 1 第 4 回	第 4 章	
量子化学 1 第 5・6 回	第 5 章	5.2 節 (ビリアル定理) は発展
量子化学 1 第 7 回	第 I 部 総合演習 A	中間テスト (概念理解)。第 1~5 章 (発展節を除く)
量子化学 1 第 8 回	第 6 章	6.3.2 節 (ハートリー・フォック法) は発展
量子化学 1 第 9・10 回	第 7 章	第 9 回は 7.1 節 (等核)、第 10 回は 7.2~7.3 節 (異核・混成)。7.3.1 節は発展
量子化学 1 第 11・12 回	第 8 章	
量子化学 1 第 13 回	第 I 部 総合演習 B	期末テスト (数理スキル)。第 6~8 章を中心に、第 1~5 章の基礎を含む
量子化学 2 第 01 回	第 9 章	
量子化学 2 第 02 回	第 10 章	
量子化学 2 第 03 回	第 11 章	
量子化学 2 第 04 回	第 12 章	12.4.1 節 (吸収の強さ) と 12.4 節のフランク・コンドン原理は発展
量子化学 2 第 05 回	第 13 章	13.2 節の E_g の導出と 13.4 節のソリトンの段落は発展 (E_g の結果は必修)
量子化学 2 第 06 回	第 14 章	
量子化学 2 第 07 回	第 II 部 総合演習	定期テスト (概念の適用)。第 9~14 章

目次

はじめに	i
本書のねらい	i
対象読者	ii
本書の使い方	ii
併用のヒント	iii
本書の構成	v
主要記号の約束	vii
講義回との対応表	ix
第 I 部 原子・分子の電子構造	1
1 量子論とシュレディンガー方程式	3
1.1 古典物理の破綻（水素原子スペクトル・光電効果・黒体放射）	4
1.2 物質波とド・ブロイ波長 $\lambda = h/p$	9
1.3 シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ （演算子・波動関数・固有値）	11
1.4 段階的な近似 — 本書の地図	17
1.5 R&D と計算化学（構造最適化＝エネルギーの谷底探し）	19
2 箱の中の粒子と調和振動子	23
2.1 一次元の箱：量子数 n の出現と $E \propto n^2/L^2$	24
2.2 零点エネルギーと不確定性原理	31
2.2.1 壁をすり抜ける：トンネル効果（発展）	34
2.3 調和振動子：等間隔準位 $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$ 、零点エネルギー $1/2\hbar\omega$...	37
2.4 分子振動への橋渡し	40
3 原子軌道と確率密度	47
3.1 水素原子と極座標 (r, θ, φ)	48
3.2 3 つの量子数 (n, l, m) と角運動量の量子化	50
3.3 s・p・d 軌道の形	55
3.4 確率密度 $ \psi ^2$ と節（ノード）	57

3.4.1	実応用：軌道の形が材料の性質を決める	61
4	多電子原子とスピン	65
4.1	軌道近似・独立電子近似	66
4.2	スピンとパウリの排他原理、電子配置	68
4.3	遮蔽効果とスレーター則、有効核電荷	71
4.4	周期律のトレンド（原子半径・イオン化エネルギー）	73
4.4.1	実応用：電気陰性度と機能性材料	77
5	化学結合と LCAO 近似	83
5.1	結合の駆動力＝運動エネルギーの低下（非局在化）	84
5.2	ビリアル定理 $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ と平衡状態のエネルギー分配（発展）	86
5.3	LCAO 近似の考え方：AO を足し合わせて MO を作る	88
5.4	積分の物理的意味：重なり積分 S ・クーロン積分 α ・共鳴積分 β	90
5.4.1	実応用：共鳴積分 β が決めるバンド幅と非局在化	92
5.5	係数 c_A, c_B の決め方と変分原理	93
第 I 部	総合演習 A	97
6	変分法と永年方程式	103
6.1	係数を決める原理：変分原理 $E[\psi] \geq E_0$	104
6.2	LCAO から永年方程式へ：行列形式と固有値問題	108
6.3	H_2 ：結合性/反結合性軌道 $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ 、 σ/σ^*	111
6.3.1	実応用：谷底探しとしての構造最適化	114
6.3.2	多電子分子へ：ハートリー・フォック法と自己無撞着場（発展）	115
7	二原子分子の MO ダイアグラム	121
7.1	等核二原子 ($N_2 \cdot O_2$)：軌道順序・結合次数・HOMO/LUMO の命名・ O_2 の常磁性	122
7.1.1	原子軌道をどう組み合わせるか	122
7.1.2	軌道の順序と s - p 混合	123
7.1.3	結合次数を数える	125
7.1.4	HOMO と LUMO を名づける	126
7.1.5	O_2 の常磁性	126
7.1.6	実応用：磁性と結合の強さを設計に使う	127
7.2	異核二原子 ($CO \cdot HF$)：対角項の差と軌道係数の偏り（極性）	128

7.2.1	対角項の差が極性を生む	128
7.2.2	どちらの原子へ偏るか	130
7.2.3	極限としての等核とイオン結合	132
7.3	多原子分子への橋渡し： σ 骨格と混成軌道	134
7.3.1	混成軌道と分子軌道は同じ電子分布の二つの読み方（発展） ..	137
8	ヒュッケル法	141
8.1	π 電子近似と分子トポロジーの行列化	142
8.2	永年行列式 = 0 とエネルギー準位（エチレン）	144
8.3	固有ベクトルから電子密度・結合次数（ブタジエン）	146
8.3.1	電子密度と結合次数	148
8.3.2	ヘテロ原子を含む π 系	152
8.4	HOMO-LUMO ギャップとフロンティア軌道（第 II 部への予告） ...	153
8.4.1	実応用：ヒュッケル法が支える分子設計の第一勘	154
第 I 部のまとめ		159
第 I 部 総合演習 B		163
第 II 部 共役 π 系の反応・物性・設計		169
9 共役 π 系とヒュッケル分子軌道		171
9.1 共役系と π 電子の非局在化		172
9.2 エチレン→ブタジエン→ポリエン：準位と係数（節の増え方）		174
9.3 鎖長と HOMO-LUMO ギャップ		178
9.3.1 実応用：シアニン色素と共役長のチューニング		181
9.4 第 II 部での読み方：手計算の復習から図と概念適用へ		183
10 芳香族性		187
10.1 環状 π 系のヒュッケル MO とフロスト円		188
10.2 非局在化エネルギー・縮重・閉殻的安定化		193
10.3 ヒュッケル則 $4n + 2$ と反芳香族性 $4n$		194
10.3.1 数え方を広げる：ヘテロ環・イオン・縮合環		196
10.3.2 実応用：芳香族性による分子設計		199
10.4 安定性・反応性・物性への影響（環電流と NMR）		200
11 フロンティア軌道とペリ環状反応		205
11.1 フロンティア軌道の考え方（HOMO→LUMO）		206

11.2 軌道の位相と対称性：建設的/破壊的な重なり	208
11.3 Diels–Alder 反応の FMO 3 ステップ	210
11.4 電子環状反応：con/disrotatory と HOMO の位相	212
11.5 ウッドワード–ホフマン則（熱と光でルールが逆転）	214
11.5.1 実応用：ビタミン D 生合成と光でつくる立体	216
12 共役 π 系の光吸収と色	221
12.1 HOMO→LUMO 遷移と可視光の吸収	222
12.2 自由電子模型： $\Delta E \propto 1/L$ と長波長化	224
12.3 発色団・助色団、天然色素（カロテン等）	228
12.4 励起状態・蛍光の初歩	230
12.4.1 吸収の強さ：遷移双極子モーメントとモル吸光係数（発展） ..	236
13 共役 π 系のバンド構造と伝導性	241
13.1 長いポリエンからバンドへ：離散準位から連続準位へ	242
13.2 価電子帯・伝導帯・バンドギャップ	244
13.3 金属・半導体・絶縁体の違い	247
13.4 ドーピングと導電性高分子（ポリアセチレン、白川らの導電性高分 子）	251
13.5 有機半導体・有機 EL の動作原理を HOMO/LUMO で読む	254
14 機能性 π 電子系の分子・材料設計	259
14.1 望む機能から逆算する：色・反応性・伝導性	260
14.2 HOMO/LUMO を動かす設計因子：共役長、置換基、ドナー・アクセプ ター	261
14.2.1 共役長：鎖を伸ばすとギャップが縮む	261
14.2.2 置換基：電子を押し込む基・引き抜く基	262
14.2.3 ドナー・アクセプター：両端から挟んでギャップを狭める	263
14.3 色素増感太陽電池・有機 EL・有機トランジスタにおける分子設計例 .	265
14.3.1 色素増感太陽電池：準位の「上下関係」を積む	265
14.3.2 有機 EL：注入と再結合、そして発光色	267
14.3.3 有機トランジスタ：キャリアを流すために準位をそろえる	268
14.4 究極の共役系：グラフェン・カーボンナノチューブ	270
14.5 計算ツールへの接続：軌道可視化と機能予測	272
14.5.1 実務メモ：計算ソフトで何を見るか	272

第 II 部のまとめ	277
第 II 部 総合演習	281
付録 A 数学的準備	287
A.1 三角関数・微分方程式・一次近似 (第 1・2・7・9・13 章)	287
A.2 複素数・極座標 (第 3・10 章)	289
A.3 線形結合・行列・固有値・偏微分 (第 5～9・11・12・14 章)	291
A.4 光のエネルギーと波長 (第 1・3・12・14 章)	297
A.5 ボルツマン因子 (第 13 章)	298
付録 B 記号・物理定数一覧	299
B.1 記号一覧	299
B.2 物理定数	301
演習問題の解答	303
第 1 章	303
第 2 章	306
第 3 章	308
第 4 章	310
第 5 章	313
第 I 部 総合演習 A	314
第 6 章	318
第 7 章	320
第 8 章	322
第 I 部 総合演習 B	324
第 9 章	328
第 10 章	330
第 11 章	332
第 12 章	334
第 13 章	337
第 14 章	338
第 II 部 総合演習	340
参考文献	345
物理化学・量子化学の基礎	345
分子軌道で反応を読む	346

色・材料・計算への接続	346
改訂履歴	349
索引	351

第 I 部

原子・分子の電子構造

第 I 部では、厳密に解ける模型から出発し、段階的に近似を導入して現実の分子へ迫ります。原子軌道・分子軌道・ヒュッケル法を経て、第 II 部の物差しとなる HOMO-LUMO ギャップへ至ります。

第 1 章

量子論とシュレディンガー方程式

花火の赤はストロンチウム、緑はバリウム、黄はナトリウム。高校の化学で学んだ炎色反応は、元素ごとに決まった色の光を出す現象です。同じ元素なら、いつどこで燃やしても同じ色が出ます。街のネオンサインの橙赤色も、ネオンという一つの元素が出す決まった色です。この「決まった色」は、原子の中の電子のエネルギーがとびとびの値しかとれないことの現れなのですが、19 世紀末の物理学には、それを説明する言葉がありませんでした。

もっとも単純な原子である水素を放電管で光らせ、その光をプリズムで分けると、虹のような連続した帯ではなく、赤・青緑・青・紫のわずか 4 本の線だけが現れます。同じころ、金属に光を当てると電子が飛び出す現象（光電効果）や、熱した物体が放つ光の色の分布（黒体放射）も、古典物理の予言と食い違っていました。これらのほころびは、やがて「エネルギーはとびとびの値しかとれない」というまったく新しい世界観へとつながります。本章では、このほころびから出発して、本書全体の支配方程式であるシュレディンガー方程式にたどり着きます。これは、原子や分子の電子構造を計算で読み解いていく出発点です。

この章のねらい

なぜ古典物理では原子・分子を説明できないのかを知り、支配方程式であるシュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ に至る流れと、本書全体の構成（段階的な近似）を掴みます。あわせて、波動関数 ψ ・演算子・固有値という、以降すべての章で使う共通言語を身につけます。高校で学んだ電子殻や電子雲が、この言葉でどう言い直されるかも確かめます。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **量子化の事実**：線スペクトル・光電効果・黒体放射を $E = h\nu$ の一言で説明できる（章末問題 概念 1、数理 3・4）

- **ド・ブロイ波長**： $\lambda = h/p$ を計算し、電子が原子スケールで波として振る舞う理由を桁で言える（章末問題 数理 1・2、応用 1）
- **固有値問題**： $\hat{H}\psi = E\psi$ を演算子・固有関数・固有値の言葉で説明し、与えられた関数が固有関数か判定できる（章末問題 概念 3、数理 5）
- **波動関数と確率密度**： ψ と $|\psi|^2$ を区別し、どちらが直接測れる量かを言える（章末問題 概念 4）

1.1 古典物理の破綻（水素原子スペクトル・光電効果・黒体放射）

19 世紀末の物理学は、力学（ニュートン）と電磁気学（マクスウェル）でほとんどの現象を説明できる、完成した学問に見えていました。ところが原子スケールの三つの現象が、その足元を崩します。ここでは、化学にいちばん近い水素原子のスペクトルから見ていきます。歴史の順序とは逆になりますが、この順のほうが高校の化学とつながりやすいからです。

水素原子の線スペクトル

光をプリズムで波長ごとに分けたものをスペクトルと呼びます。白熱電球の光は切れ目のない虹になりますが、ナトリウムの炎は黄色の線 1 本、水素の放電管は 4 本の線だけになります（図 1-1）。炎色反応の色が元素ごとに決まっているとは、出てくる光の波長が決まっているということです。ここからは、電子を 1 個しかもたない、いちばん単純な原子である水素で、この線の意味を調べます。

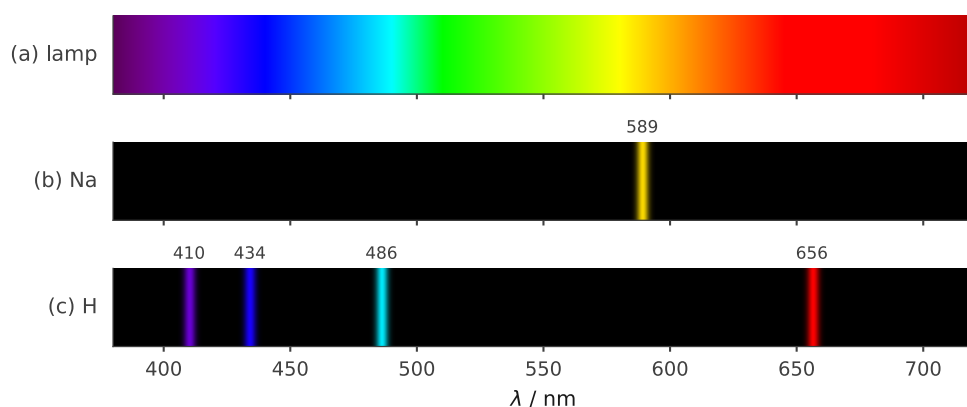


図 1-1 連続スペクトルと線スペクトルの対比です。横軸は波長 λ で、分光器をのぞいたときの見え方を帯で示します。(a) 白熱電球の光は切れ目のない連続スペクトルです。(b) ナトリウムの炎は 589 nm の黄色の線が目立ち、これが炎色反応の黄色です。(c) 水素の放電管は可視部に 656、486、434、410 nm の 4 本の線だけを出します。線の太さは見やすくするためのもので、実際の線はずっと細く見えます。

水素ガスを放電させると、連続的な虹ではなく、決まった波長の光だけがとびとびに現れます。古典的な原子模型では、核のまわりを回る電子は電磁波を出しながらエネルギーを失い（電磁気学によれば、円運動のように向きを変えながら動く電荷は電磁波を放ちます）、らせんを描いて核へ落ち込むはずで、そもそも原子が安定に存在できません。観測される線スペクトルは、原子内の電子のエネルギーがとびとびの値（準位）しかとれず、準位間を移るときにその差 $\Delta E = h\nu$ に等しい光を出し入れしていることを示していました。ここで h はプランク定数、 ν は光の振動数（1 秒あたりに波が振動する回数、単位 Hz）です。電子を上準位へ移すのは、放電や炎の熱です。エネルギーを受け取って上の準位へ移ることを **励起**（excitation）と呼び、励起された電子が下の準位へ落ちるときに光が出ます。図 1-2 に、水素原子の準位と可視部の輝線（バルマー系列）の対応を示します。上の準位から $n = 2$ へ落ちるたびに、準位差に応じた決まった波長の光が 1 本ずつ現れます。

図の準位に番号をつけている整数 n は、高校の化学で学んだ電子殻にあたります。 $n = 1$ が K 殻、 $n = 2$ が L 殻、 $n = 3$ が M 殻です。1913 年、ボーア (Bohr) は「電子はとびとびの軌道だけを回る」と **仮定** して、この 4 本の線の波長を見事に言い当てました。ただしボーアの模型は、なぜ軌道がとびとびなのかを説明できません。本章の終わりに登場するシュレディンガー方程式は、その理由を仮定なしに **導き** ます。とびとびの整数が方程式から現れる仕組みは次章のいちばん単純な模型で目の当た

りにし、第 3 章では水素原子でも同じ仕組みが働くことを確かめます（水素原子の準位の式そのものは、導出が長くなるので結果を使います）。

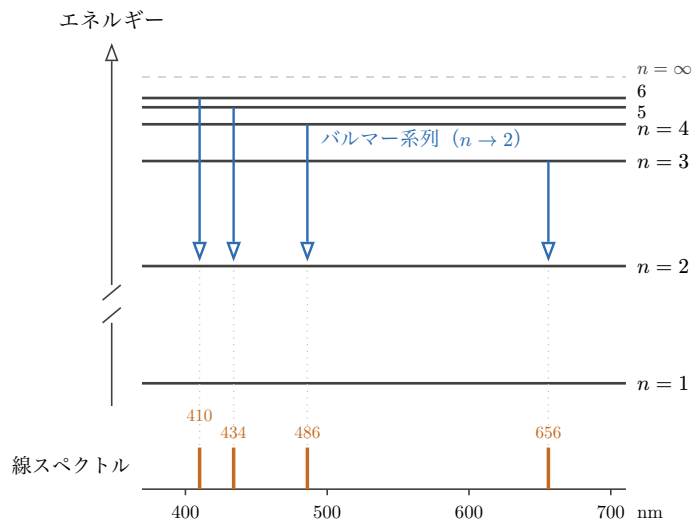


図 1-2 水素原子のエネルギー準位 ($n = 1, 2, 3, \dots$ 、上ほど高い) と線スペクトルの対応です。 $n = 3, 4, 5, 6$ から $n = 2$ へ落ちる遷移 (青の矢印) が、可視部の 4 本の輝線 (656、486、434、410 nm、橙) を生みます。準位の間隔は上へ行くほど狭まり、輝線は短波長側へ詰まっていきます。

光電効果

金属に光を当てると電子が飛び出しますが、飛び出すかどうかは光の **振動数** で決まり、強さ (明るさ) では決まりません。振動数の低い光は、どれだけ強くしても電子を出せないのです。しきい値より高い振動数の光なら、光を強くすると飛び出す電子の **数** は増えますが、電子 1 個あたりの運動エネルギーは変わりません。1905 年、アインシュタイン (Einstein) はこれを、光そのものが $E = h\nu$ のエネルギーをもつ粒 (光子) の集まりだと考えて説明しました。光子 1 個がエネルギーをそっくり電子 1 個に渡すと考えれば、飛び出す電子の運動エネルギーは

$$E_{\text{kin}} = h\nu - W \quad (1.1)$$

です。 W は仕事関数と呼ばれ、電子を金属から引き出すのに要する最小のエネルギーです。 E_{kin} を ν に対して描くと傾き h の直線になり、横軸との交点がしきい振動数 $\nu_0 = W/h$ で、それより低い振動数の光では電子は飛び出しません (図 1-3)。ここから、光は波であると同時に粒でもある、という二重性が見えてきます。

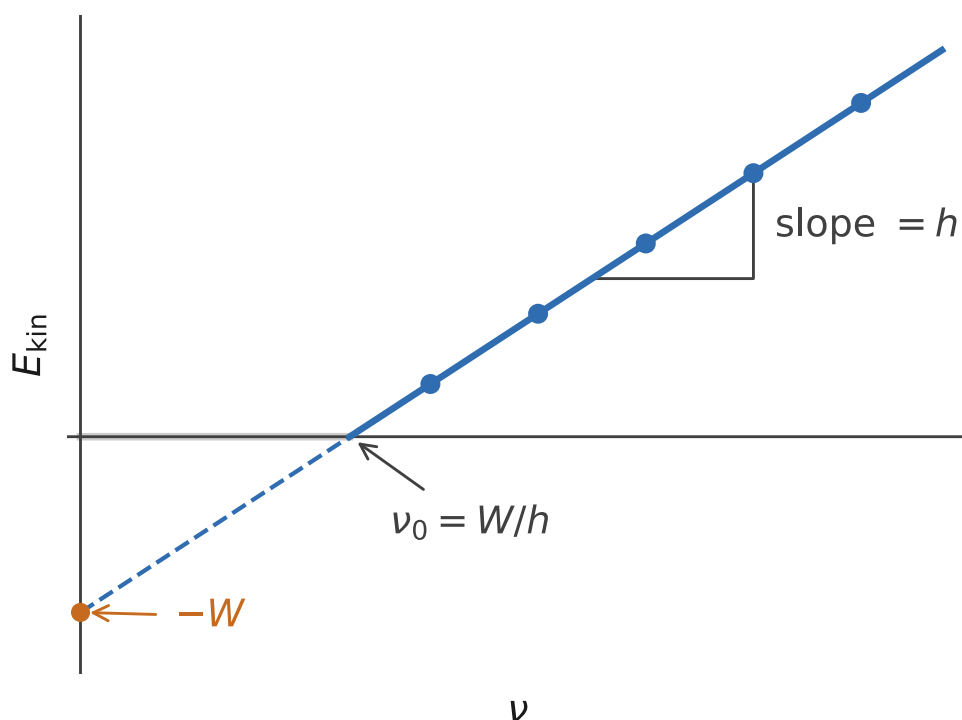


図 1-3 光電効果で飛び出す電子の運動エネルギー E_{kin} を、光の振動数 ν に対して描いたものです。しきい振動数 ν_0 より高い振動数でだけ電子が出て（青の点）、その先は傾き h の直線に乗ります。直線を負側へ延ばした切片（橙）が $-W$ で、仕事関数を読み取れます。

黒体放射

光のエネルギーが $h\nu$ の塊だという考えは、実はそれより前の 1900 年に、プランク (Planck) が別の現象で持ち出したものでした。熱した物体が放つ光のエネルギーを波長ごとに分けて測ると、ある波長で最大になり、それより短い波長では急に弱くなる山型の曲線になります。ところが古典論で計算すると、波長が短いほど放射が際限なく強くなり（発散し）、実測とまったく合いません。この食い違いを「紫外破綻」と呼びます。プランクは、光のエネルギーが

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

という最小単位の整数倍でしかやりとりできない、と仮定することで、この矛盾を解消しました（図 1-4）。これが「エネルギーはとびとびの塊（量子）として授受される」という、量子論の最初の一步です。

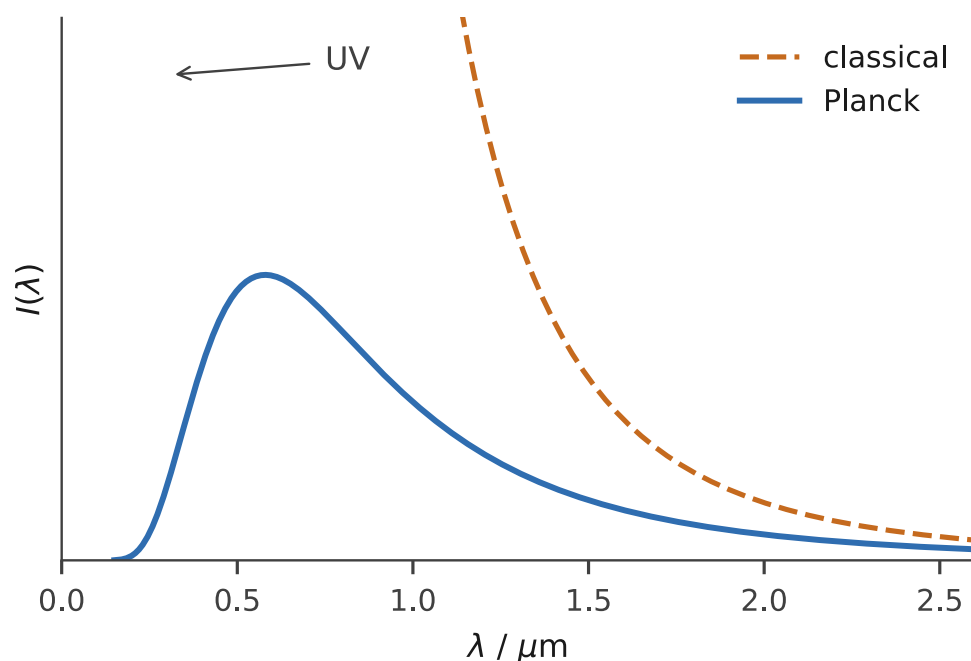


図 1-4 黒体放射のスペクトルです。横軸は波長 λ 、縦軸は放射強度 $I(\lambda)$ です。プランク則（青の実線）は山型になりますが、古典論（橙の破線）は短波長側で際限なく発散し、実測と食い違います（紫外破綻）。

この三つに共通するのは、**エネルギーがとびとび（量子化されている）**という事実です。古典物理はエネルギーを連続量とみなすため、原理的にこれを説明できません。新しい力学が必要でした。

光子のエネルギーを化学で使う単位に直す

$E = h\nu$ は、光の速さ $c = \lambda\nu$ を使えば、波長で $E = hc/\lambda$ とも書けます（付録 A.4）。原子や分子の世界では、エネルギーの単位に電子ボルト（eV。電子 1 個を 1 V の電位差で加速したときに得るエネルギーで、 $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ ）を使うと数値が扱いやすく、波長を nm で測れば $E [\text{eV}] \approx 1240/\lambda [\text{nm}]$ と換算できます。たとえば緑色の光（500 nm）の光子 1 個は約 2.5 eV です。化学でなじみのある 1 mol あたりに直すと、 $1 \text{ eV} \approx 96.5 \text{ kJ/mol}$ なので約 240 kJ/mol になります。これは Cl-Cl 結合の結合エネルギー（約 240 kJ/mol）と同じ程度です。高校で学んだ「塩素に光を当てると反応が始まる」という事実は、可視光の光子 1 個が結合 1 本を切れるだけのエネルギーを運んでいる、というこの計算そのものです。水素の赤い線（656 nm）なら約 1.9 eV で、図 1-2 の $n = 3$ と $n = 2$ の準位差がこの値です。

要点

古典物理の破綻を貫く鍵は、エネルギーの量子化 $E = h\nu$ です。線スペクトル・光電効果・黒体放射はすべて、エネルギーが連続ではなくとびとびの塊としてやりとりされる、という一点から説明されます。

1.2 物質波とド・ブロイ波長 $\lambda = h/p$

光が波と粒の二つの顔をもつなら、逆に「粒」だと思っていた電子も波の顔をもつのではないか。1924 年、ド・ブロイ (de Broglie) はこの大胆な発想を提案しました。

議論に入る前に、この節と次節で使う高校物理の式を三つ、まとめて確かめておきます。

- 光の波長 λ と振動数 ν の関係 $c = \lambda\nu$ 。 c は光の速さです。
- 運動量 $p = mv$ 。質量 m の粒子が速さ v で動くときの「勢い」です。
- 運動エネルギー $E_{\text{kin}} = 1/2 mv^2$ 。これは運動量で書き直せます。 $v = p/m$ を代入すると $E_{\text{kin}} = p^2/(2m)$ です。量子力学では速さより運動量を使うので、以降はこの形を使います。

求めたいもの は、運動する粒子に付随する波の波長です。光子については、エネルギー $E = h\nu$ に加えて、光がエネルギー E に応じた運動量 $p = E/c$ を運ぶこと（電磁波の運動量。光を当てた面が受ける圧力として測れます）が知られていました。この二つと $c = \lambda\nu$ を組み合わせると $p = E/c = h\nu/c = h/\lambda$ の関係が成り立ちます。ド・ブロイは、この $p = h/\lambda$ を光子だけの特権とせず、質量をもつ粒子にもそのまま当てはめようと考えます。そこで波長について解くと、

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.3)$$

が得られます。これを **ド・ブロイ波長** (de Broglie wavelength) と呼びます。運動量 p の大きい（速く・重い）粒子ほど、波長は短くなります。

この波長がどれほど小さいかを見ておきましょう。日常の物体、たとえば時速 150 km ($v \approx 42$ m/s) で飛ぶ質量 0.15 kg の野球ボールでは、

$$\lambda = \frac{h}{mv} \approx \frac{6.6 \times 10^{-34}}{0.15 \times 42} \approx 1 \times 10^{-34} \text{ m} \quad (1.4)$$

となり、原子の大きさ (10^{-10} m) よりはるかに小さく、波の性質はまったく現れません。だからボールは粒として振る舞います。ところが電子のように軽い粒子では話が変わり、波長が原子スケールに達して、波としての性質が前面に出ます (図 1-5)。

実際、電子を結晶に当てると、光の回折とそっくりの縞模様 (回折パターン) が現れます。これはダビソン-ガーマーの実験 (1927 年) で確かめられ、電子が波として振る舞う何よりの証拠になりました。今日の **電子顕微鏡** は、まさにこの短いド・ブロイ波長を使って、可視光では見えない微細な構造を見る道具です。加速電圧を上げて電子の運動量 p を大きくすれば λ が短くなり、分解能が上がります。この指針はそのまま $\lambda = h/p$ から読めます。物質波は、材料観察の現場を支える実体です。

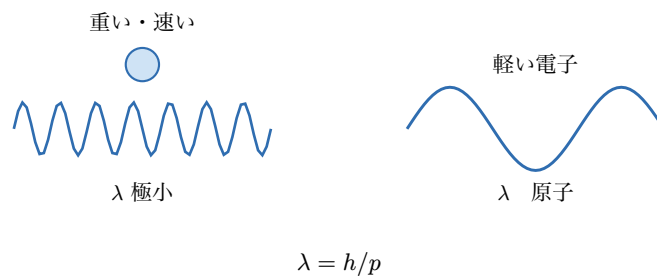


図 1-5 波長と粒子性の対比です。重く速い粒子は波長が極小で粒として振る舞い (左)、軽い電子は波長が原子スケールに達して波が現れます (右)。

定義：ド・ブロイ波長

運動量 $p = mv$ をもつ粒子には、波長 $\lambda = h/p$ の波が付随します。粒子が軽く遅いほど波長は長く、波の性質が顕著になります。電子はこの波長が原子スケールになるため、波として振る舞います。

例題：電子のド・ブロイ波長

電圧 $V = 100 \text{ V}$ で加速された電子 ($m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、電荷の大きさ $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$) のド・ブロイ波長 λ を求め、原子の大きさ (約 0.1 nm) と比べましょう。

まず、運動量を求めます。電荷 e の電子が電位差 V で加速されると eV の仕事を受けるので、得る運動エネルギーは $E_{\text{kin}} = eV$ です (これが電子ボルトの定義

で、 $V = 100 \text{ V}$ なら $E_{\text{kin}} = 100 \text{ eV}$ です)。これが $E_{\text{kin}} = p^2/(2m)$ (この節の冒頭で確かめた書き換え) に等しいので、運動量は

$$p = \sqrt{2meV} \quad (1.5)$$

となります。数値を入れると

$$p = \sqrt{2(9.11 \times 10^{-31})(1.60 \times 10^{-19})(100)} \approx 5.4 \times 10^{-24} \text{ kg}\cdot\text{m/s} \quad (1.6)$$

です。

次に、波長を求めます。ド・ブロイの式 $\lambda = h/p$ に $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ を入れると

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{5.4 \times 10^{-24}} \approx 1.2 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.12 \text{ nm} \quad (1.7)$$

が得られます。これは原子の大きさ (約 0.1 nm) とほぼ同じで、電子が結晶に当たると回折を起こす理由がよくわかります。電圧を上げて p を大きくすれば λ は短くなり、電子顕微鏡の分解能が上がります。まさに $\lambda = h/p$ が効いています。

1.3 シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ (演算子・波動関数・固有値)

電子が波なら、その波を記述する方程式があるはずで、1926 年、シュレディンガー (Schrödinger) はその方程式を書き下しました。本書全体で使う式なので、その意味を一つずつ丁寧に見ていきます。

式に入る前に、身近な波で見通しをつけておきます。ギターの弦のように両端を固定した波は、どんな形でも立てるわけではありません。半波長の整数倍が弦の長さちょうど合う波だけが、時間がたっても形が変わらない **定在波** として残ります。1, 2, 3, ... という番号と節の数は、誰かが決めたものではなく、端を固定したことから自然に出てきます。原子の中の電子も、核の引力で狭い範囲に閉じ込められた波です。1.1 節で電子殻の番号にあたると述べた整数 n は、この定在波の番号ではない

か。これが本章から第 3 章までの見通しです。次章で、式を使って確かめます（第 2 章の図 2-3）。

まず、電子の状態を表すのが **波動関数** (wave function) $\psi(x)$ です。これは位置 x の関数で、それ自体は直接測れる量ではありません。測れるのはその絶対値の 2 乗

$$|\psi(x)|^2 \quad (1.8)$$

で、これは「位置 x の近くで粒子を見つける確率の密度」を表します。波動関数は「どこに電子がいるか」を確率としてしか語らない、というのが量子力学の根本的な立場です。粒子は特定の一点にいるのではなく、 $|\psi|^2$ に従って空間に広がった存在として扱われます。高校の化学で見た「電子雲」の絵は、この $|\psi|^2$ の濃淡を点の密度で描いたものにほかなりません。

定義：確率密度

波動関数の絶対値の二乗 $|\psi|^2$ は、ある位置に粒子を見いだす確率の密度を表します。ある微小な区間（三次元では微小な体積）のなかに粒子が存在する確率は、 $|\psi|^2$ にその区間の長さ（体積）を掛けたもので与えられます（ボルンの規則）。

ここで、初めて学ぶ人が必ず抱く疑問に先に答えておきます。「波」と言うけれど、いったい何が揺れているのか。音の波なら空気が、水の波なら水面が揺れます。しかし波動関数は、そのような目に見える媒質の揺れではありません。 ψ が「波」であるというのは、位置とともに正・負（一般には複素数）の値をなめらかに変え、山と谷をもつ、という意味です。この山と谷が、水面の波と同じように重なり合って強め合ったり打ち消し合ったりします。前節の電子回折の縞模様は、まさにこの重ね合わせの現れです。 ψ の値そのものに物理的な実体はなく、二乗して初めて確率になる。この点さえ押さえれば、波動関数は「確率の分布を、干渉できる形で書いたもの」と読めます。

化学では、 $|\psi|^2$ をもう一つの言葉でも読みます。**電子密度** (electron density) です。電子 1 個の $|\psi|^2$ は、その場所で電子の雲がどれだけ濃いかを表す量とみなせます。高校で見た電子雲の絵も、結合の極性を表す $\delta+$ ・ $\delta-$ の偏りも、計算化学のソフトが描く分子の表面も、この電子密度を見ています。ただし、電子 1 個がちぎれて雲のように薄く広がっているわけではありません。測定すれば、電子はいつも 1 個まるごと、どこか 1 か所に見つかります。同じ測定を何度も繰り返したときの見つか

り方の分布が、雲の濃淡になるのです。確率密度は測定の側から、電子密度は分子の側から、同じ $|\psi|^2$ を読んだ二つの言い方で、本書では場面に応じて両方を使います。

もう一つ、粒子は必ずどこかにはいるので、 $|\psi|^2$ を全空間にわたって足し合わせる(積分する)と、全確率は 1 になります。

$$\int |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (1.9)$$

これを **規格化** (normalization) と呼び、波動関数の大きさを決める条件になります。次章の箱の中の粒子で、この条件から波動関数の係数を実際に決めます。符号をもつ ψ と、その二乗の面積が確率になる様子を 図 1-6 に示します。

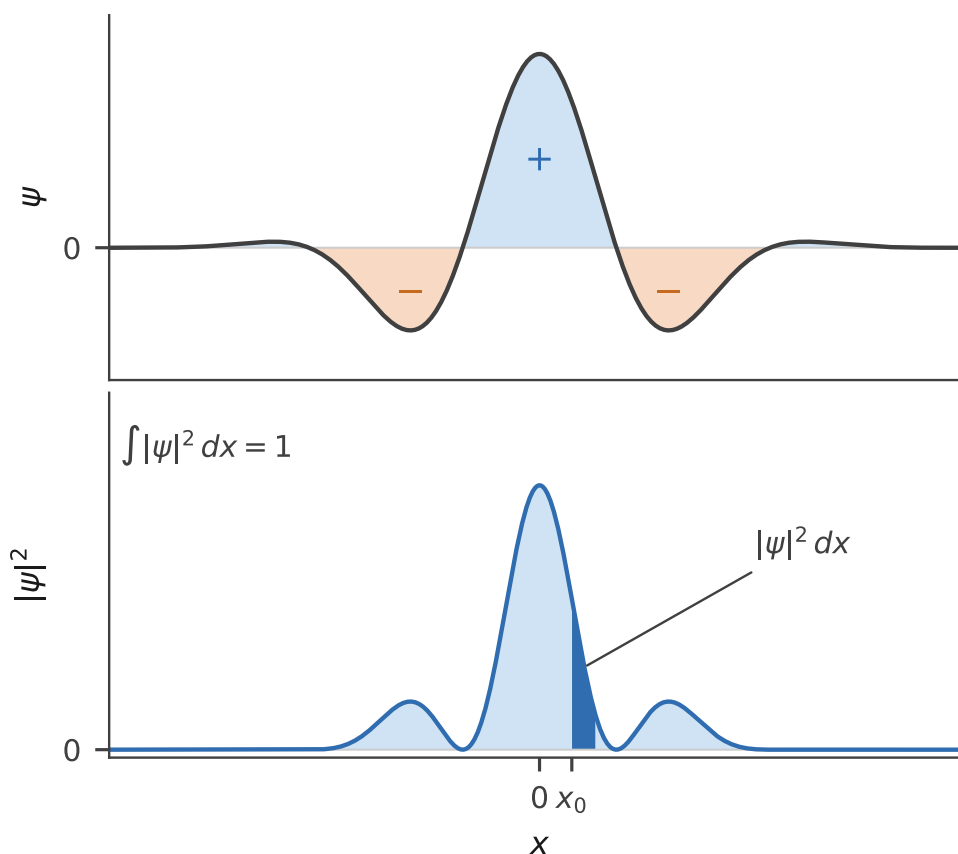


図 1-6 波動関数 $\psi(x)$ (上) と確率密度 $|\psi(x)|^2$ (下) です。 ψ は正 (青) と負 (橙) に振れますが、二乗すると符号が消えて $|\psi|^2$ はどこでも正になります。粒子を x_0 から $x_0 + dx$ のあいだに見つける確率は $|\psi|^2$ の値そのものではなく濃い青の帯の面積 $|\psi|^2 dx$ で、曲線の下全面積が 1 になることが規格化の条件です。

次に **演算子** (operator) です。演算子とは、関数に対する操作の指示書のことで、「微分せよ」「この数を掛けよ」といった命令をひとまとめにした記号だと思ってください

い。量子力学では、位置や運動量やエネルギーといった物理量に、波動関数へ作用する演算子（微分や掛け算）を対応させます。とくに全エネルギーに対応する演算子を **ハミルトニアン** (Hamiltonian) $\hat{H}$ と呼びます。 $\hat{H}$ は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で、一次元では

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (1.10)$$

と書けます。第1項が運動エネルギー、第2項がポテンシャル $V(x)$ です。 $\hbar = h/(2\pi)$ は換算プランク定数で、以降この記号を使います。

運動エネルギーがなぜ「二階微分」で表されるのかは、前節のド・ブロイ波長からたどれます。波長 λ の波を $\psi = \sin(kx)$ と書くと、 $k = 2\pi/\lambda$ は波の細かさ（波数）で、二回微分すると $\psi'' = -k^2\psi$ となります（付録 A.1）。一方、ド・ブロイの関係 $p = h/\lambda = \hbar k/(2\pi) = \hbar k$ を運動エネルギー $p^2/(2m)$ に入れると $\hbar^2 k^2/(2m)$ です。そこで $k^2\psi$ を $-\psi''$ で置き換えれば、運動エネルギーは ψ に $-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$ を作用させたものになります。細かく振動する波ほど（ k が大きいほど）運動エネルギーが大きい、という対応が、この演算子の中身です。

この $\hat{H}$ を使うと、電子の許される状態とエネルギーは、次の **時間に依存しないシュレディンガー方程式** (time-independent Schrödinger equation) で決まります。「時間に依存しない」と断るのは、本書がエネルギーが一つに決まった状態（**定常状態**）だけを扱うからです。定常状態とは、電子の分布 $|\psi|^2$ が時間とともに変わらない状態のことです。弦でいえば、時間がたっても形が変わらない定在波にあたります。時間は式に現れず、位置だけの関数 $\psi(x)$ を考えれば済みます。

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.11)$$

この式の構造に注目してください。左辺は「波動関数 ψ に演算子 $\hat{H}$ を作用させる」、右辺は「同じ ψ に定数 E を掛ける」。つまり **$\hat{H}$ を作用させても形が変わらず、定数倍になるような特別な ψ を探せ**、という要求です。数学では、このような ψ を **固有関数**、掛かる定数 E を **固有値** と呼び、 $\hat{H}\psi = E\psi$ を **固有値問題** と言います。ここで求まる固有値 E こそが、その状態の許されるエネルギーです。

「作用させても形が変わらない」とはどういうことか、いちばん簡単な演算子で確かめておきましょう。二階微分 d^2/dx^2 を $\sin(kx)$ に作用させると、付録 A.1 のとおり

$$\frac{d^2}{dx^2} \sin(kx) = -k^2 \sin(kx) \quad (1.12)$$

となります。右辺は、もとの $\sin(kx)$ に定数 $-k^2$ を掛けただけです。したがって $\sin(kx)$ は二階微分の固有関数で、固有値は $-k^2$ です。一方、同じ演算子を x^3 に作用させると $6x$ となり、もとの関数の定数倍ではなくなります。 x^3 は固有関数ではありません。 $\hat{H}\psi = E\psi$ が求めているのは、この意味で「 $\hat{H}$ に対して形を保つ」 ψ です。さきほど運動エネルギーの演算子が $-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$ だったことを思い出せば、 $\sin(kx)$ に対するその固有値は $\hbar^2 k^2/(2m)$ 、すなわち運動量 $\hbar k$ をもつ粒子の運動エネルギーそのものになっています。この「形を保つ」と「形が変わる」の違いを、図 1-7 で曲線として見比べてください。

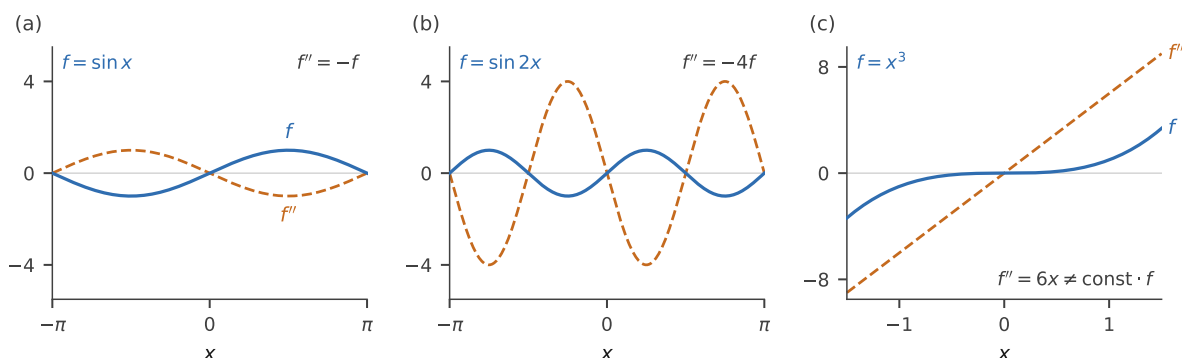


図 1-7 演算子 d^2/dx^2 を作用させたときに、形を保つ関数と保たない関数の対比です。青の実線が元の関数 f 、橙の破線が f'' で、横軸は x です。(a) $f = \sin x$ は $f'' = -f$ となり、曲線の形はそのまま符号だけが反転します (固有値 -1)。 (b) $f = \sin 2x$ は $f'' = -4f$ で、形はそのまま振幅が 4 倍になります (固有値 -4)。細かい波ほど固有値の大きさ k^2 が大きく、運動エネルギー演算子の固有値 $\hbar^2 k^2/(2m)$ もそれだけ大きくなります。(c) $f = x^3$ では $f'' = 6x$ が直線になって形そのものが変わるので、固有関数ではありません。「形が変わらない」とは、曲線の形が同じで縮尺と符号だけが変わることを指します。

固有値問題を「読む」だけでなく、一度は手で動かしておきましょう。次の例題は、本章でいちばん簡単なハミルトニアンを、いちばん簡単な波動関数に作用させるものです。

例題：演算子を作用させる

力を受けずに動く電子 (ポテンシャル $V = 0$) のハミルトニアンは $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$ です。波動関数 $\psi(x) = \sin(kx)$ に $\hat{H}$ を作用させ、 ψ が固有関

数であることを確かめて固有値 E を求めましょう。さらに、1.2 節の例題「電子のド・ブロイ波長」で求めた運動量 $p = 5.4 \times 10^{-24} \text{ kg}\cdot\text{m/s}$ をもつ電子について、 E を eV で求めましょう。

まず、 $\hat{H}$ を ψ に作用させます。 $\sin(kx)$ を二回微分すると $-k^2 \sin(kx)$ です（付録 A.1）。したがって

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \sin(kx) = -\frac{\hbar^2}{2m} (-k^2) \sin(kx) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \sin(kx) \quad (1.13)$$

となります。右辺はもとの $\psi = \sin(kx)$ に定数 $\hbar^2 k^2 / (2m)$ を掛けただけなので、 ψ は確かに $\hat{H}$ の固有関数で、固有値は

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.14)$$

です。ド・ブロイの関係 $p = \hbar k$ を使えば $E = p^2 / (2m)$ 、つまり 1.2 節の冒頭で確かめた運動エネルギーの式そのものです。演算子を作用させて出てきた固有値は、たしかに「エネルギー」でした。

次に、数値を入れます。 $p = 5.4 \times 10^{-24} \text{ kg}\cdot\text{m/s}$ 、 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ を $E = p^2 / (2m)$ に入れると

$$E = \frac{(5.4 \times 10^{-24})^2}{2(9.11 \times 10^{-31})} \approx 1.6 \times 10^{-17} \text{ J} \approx 100 \text{ eV} \quad (1.15)$$

となります（ $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ ）。この電子は 100 V で加速したものでしたから、電子ボルトの定義どおり運動エネルギーはちょうど 100 eV のはずです。演算子から求めたエネルギーが、加速電圧にぴったり戻ってきました。

ここが古典物理との決定的な分かれ目です。固有値問題を **境界条件**（波動関数が端で満たすべき条件。たとえば「壁の位置でゼロ」）のもとで解くと、 E は勝手な連続値ではなく、とびとびの値だけが許されることがしばしば起こります。第1節で見た「エネルギーの量子化」は、この方程式を解いた結果として自然に出てくるのです。量子化を仮定として置く必要はなく、方程式を境界条件のもとで解けばとびとびの値が出てきます。この様子は、次章（第2章）の「箱の中の粒子」で実際に確かめます。

要点

シュレディンガー方程式

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.16)$$

は、ハミルトニアン $\hat{H}$ の固有値問題です。解 ψ (波動関数) が状態を、固有値 E が許されるエネルギーを与え、 $|\psi|^2$ が確率密度 (化学の言葉では電子密度) になります。この一式が、本書のすべての章の共通言語です。

よくある誤解

波動関数 ψ そのものは確率ではありません。確率 (密度) を与えるのは $|\psi|^2$ です。 ψ は負や複素数の値もととり、その符号 (位相) は軌道どうしの重なりを考えると、つまり結合の議論 (第 5 章) で効いてきます。

最後に一つ、予告しておきます。粒子を波で表す以上、位置と運動量を同時に一つの値に決めることはできません。波長 (すなわち運動量) が一つに決まった波は空間のすみずみまで広がり、逆に粒子を狭い範囲に閉じ込めるには多くの波長を混ぜる必要があるからです。この関係を **不確定性原理** (uncertainty principle) と呼びます。次章で、閉じ込められた粒子が静止できない理由 (零点エネルギー) を考える直前に導きます (第 2 章)。

1.4 段階的な近似 — 本書の地図

シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ は、すべての原子・分子について「原理的には」電子の状態を決めてくれます。ところが電子が複数あり、たがいに反発し合う現実の分子では、この方程式を厳密に解くことはできません。そこで本書は、**厳密に解ける単純な模型から出発し、段階的に近似を重ねて** 現実の分子へ近づいていく、という一本道をとります。これが本書全体の構成です。

その道のりは、大きく四つの段階に分かれます (図 1-8)。

段階① 厳密に解ける模型

まず、電子 1 個だけの解ける問題で、量子力学の感覚をつかみます。箱の中の粒子と調和振動子（第 2 章）、そして水素原子の原子軌道（第 3 章）です。ここで量子数・確率密度・節といった基本語彙が出そろいます。

段階② 軌道近似

電子が多数ある原子では、電子どうしの反発を平均的に扱い、一つひとつの電子が独立な軌道に入ると近似します。スピンとパウリの排他原理、電子配置と周期律（第 4 章）がここに入ります。

段階③ 変分法と LCAO

分子では、原子軌道を足し合わせて分子軌道を作ります（LCAO 近似）。足し合わせの係数は変分原理で決め、永年方程式という行列の問題に帰着させます。結合の起源（第 5 章）、変分法（第 6 章）、二原子分子の分子軌道（第 7 章）と進み、ここで HOMO・LUMO という重要な軌道に名前を与えます。

段階④ ヒュッケル法

共役 π 系に的をしぼると、計算はさらに簡単な行列の問題になります（第 8 章）。ここで得られる HOMO-LUMO ギャップは、第 II 部（反応・色・伝導・設計）を通じて「性質を読む物差し」になります。

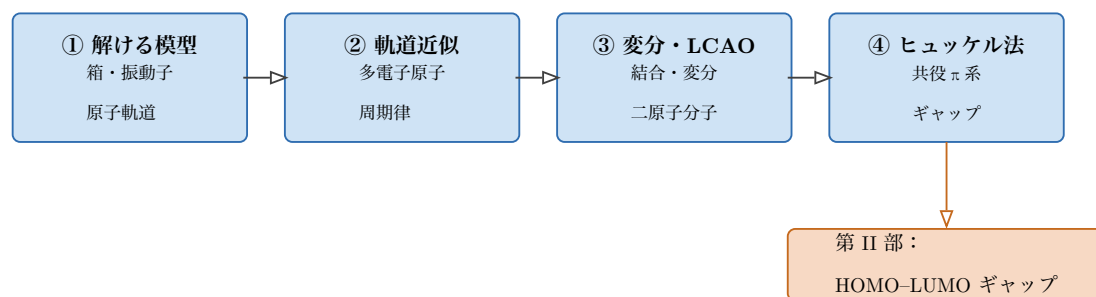


図 1-8 本書の構成です。厳密に解ける模型から出発し、軌道近似・変分/LCAO・ヒュッケル法へと近似を重ねて現実の分子へ近づき、第 II 部の HOMO-LUMO ギャップへつながります。

大切なのは、この四段階が近似を **重ねる方向** に進むことです。前の段で学んだ概念（量子数・軌道・係数・ギャップ）は、次の段でもそのまま使います。迷ったら、いま自分が地図のどこにいるかを確かめてください。

1.5 R&D と計算化学（構造最適化＝エネルギーの谷底探し）

最後に、この理論が現場でどう使われるかに触れておきます。材料開発や創薬の R&D では、「まだ作っていない分子」の性質を、実験の前に計算で予測したい場面が絶えずあります。その中心にあるのが、分子のエネルギーの計算です。

分子のエネルギーは、原子核の配置（結合の長さや角度）を変数とする関数だと考えられます。この「配置に対するエネルギーの地形」を **ポテンシャルエネルギー曲面**（potential energy surface）と呼びます（重い原子核を止めておいて電子だけを解く、という近似を使っています。ボルン・オッペンハイマー近似と呼ばれ、本書の計算はすべてこの立場です）。分子がもっとも安定にとる構造は、この地形のいちばん低い谷底に対応します。したがって **構造最適化**（geometry optimization）とは、要するに **エネルギーの谷底を探す** 作業にほかなりません。計算化学のソフトは、シュレディンガー方程式を（近似して）解いて各配置のエネルギーを求め、坂を下る方向へ構造を少しずつ動かして谷底へたどり着きます（図 1-9）。

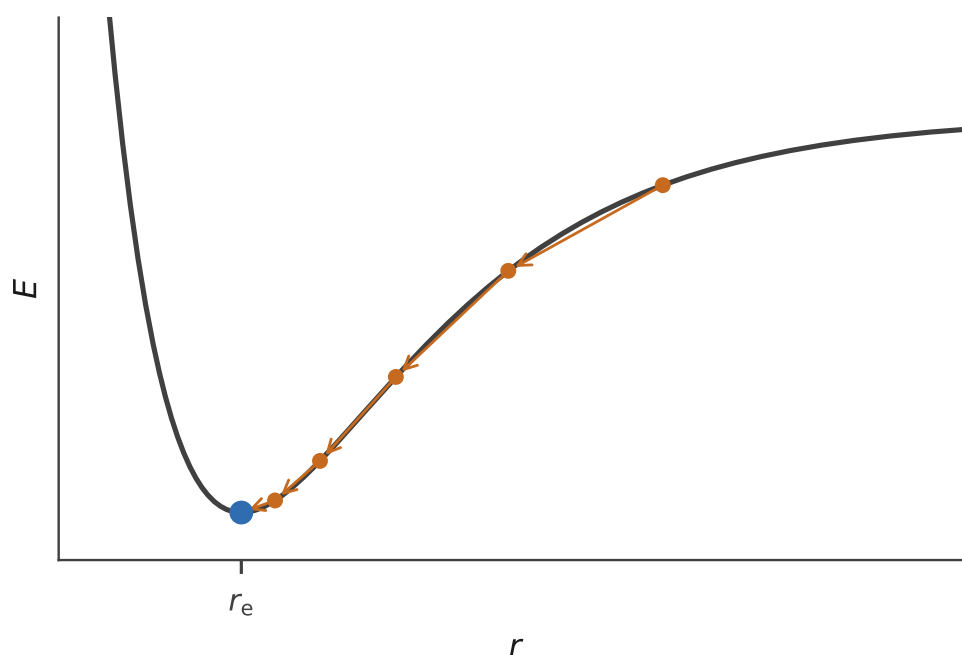


図 1-9 ポテンシャルエネルギー曲面の断面です。横軸は結合長などの反応座標、縦軸はエネルギーで、高いエネルギーの初期構造から坂を下って谷底（安定構造）へ至る構造最適化の様子を橙の矢印で示します。

なぜわざわざ計算するのか。合成と測定には時間も費用もかかりますが、計算なら候補分子を数多く、素早くふるいにかけられます。谷底のエネルギーから安定性を、後

の章で学ぶ HOMO-LUMO ギャップから色や反応性を見積もれば、有望な分子だけを選んで実験に回せます。これが「なぜ R&D に計算が必要か」の答えです。本書で身につけるシュレディンガー方程式・軌道・ギャップの考え方は、そのまま計算化学ツールの基礎になっています。この問いは、終章の計算ツールへの接続（14.5 節）でもう一度回収します。

まとめ

古典物理の破綻 → 物質波 → シュレディンガー方程式、という流れが本章の芯です。水素原子の線スペクトル・光電効果・黒体放射はエネルギーの量子化 $E = h\nu$ を示し、光子 1 個のエネルギー $E = hc/\lambda$ は eV や kJ/mol に直せば化学結合のエネルギーと同じ桁でした。ド・ブローイ波長 $\lambda = h/p$ は電子の波動性を、シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ はその波を決める固有値問題を与えました。両端を固定した弦に整数番号の定在波だけが立つように、閉じ込められた電子の波にも決まった形だけが許される、というのが量子化の見通しです。波動関数 ψ ・確率密度 $|\psi|^2$ （全空間で足すと 1 になる規格化。化学では電子密度として読み、高校の電子雲の絵にあたります）・演算子・固有値という枠組みが、以降すべての章の共通言語になります。粒子を波で表す以上、位置と運動量は同時には定まりません（不確定性原理。次章で導きます）。本書は段階的な近似（解ける模型→軌道近似→変分・LCAO→ヒュッケル法）で現実の分子へ近づき、そこで得るエネルギーやギャップが R&D の計算化学を支えます。

章末問題

概念確認

1. 水素原子の線スペクトル・光電効果・黒体放射に共通する、古典物理では説明できない事実を一言で述べてください。
2. 高校で学んだ電子殻（K 殻・L 殻・M 殻）と、水素原子のエネルギー準位の番号 n はどう対応しますか。また、ボーアの模型とシュレディンガー方程式では、準位がとびとびになる理由の扱いがどう違いますか。
3. シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ を「固有値問題」と呼ぶのはなぜですか。 $\hat{H}$ ・ ψ ・ E がそれぞれ何を表すかに触れて説明してください。

4. 波動関数 ψ と確率密度 $|\psi|^2$ の違いを説明してください。どちらが直接測れる量ですか。
5. 高校の教科書にある電子雲の絵は、 ψ と $|\psi|^2$ のどちらを描いたものですか。また、「電子雲とは、1 個の電子がちぎれて薄く広がったものである」という理解は、どこが誤りですか。

図示

1. 黒体放射のスペクトル（放射強度対波長）を概形で描き、古典論の予言と実測が食い違う領域（紫外破綻）を示してください。
2. 本書の「段階的な近似」の地図を、四つの段階（①→④）と各段階の対応章名を添えて描いてください。

数理演習

1. 室温の窒素分子 N_2 （分子量 28、質量 4.65×10^{-26} kg、速さ約 500 m/s）のド・ブロイ波長を計算し、分子の大きさ（約 0.3 nm）と比べてください。本文の野球ボールの場合と比べて、波の性質はどの程度現れるでしょうか。
2. 電圧 $V = 400$ V で加速した電子のド・ブロイ波長を、例題にならって求めてください。100 V のときと比べて何倍になりますか。
3. 光電効果で、振動数 ν の光を当てたときに飛び出す電子の運動エネルギーが $E_{\text{kin}} = h\nu - W$ で与えられるとします。電子が飛び出し始める最小の振動数（しきい振動数） ν_0 を W と h で表してください。
4. 波長 400 nm（紫）と 700 nm（赤）の光子 1 個のエネルギーをそれぞれ eV と kJ/mol で求め、C-C 単結合の結合エネルギー（約 350 kJ/mol）と比べてください。
5. ポテンシャル $V = 0$ のハミルトニアン $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$ を $\psi(x) = \cos(kx)$ に作用させ、 ψ が固有関数であることを確かめて固有値を求めてください。sin(kx) の場合と固有値は同じですか。

応用・説明

1. 電子顕微鏡が可視光の顕微鏡より細かい構造を見られる理由を、 $\lambda = h/p$ を使って説明してください。加速電圧を上げると分解能はどうなりますか。

2. 「構造最適化はエネルギーの谷底探しである」とはどういう意味か、ポテンシャルエネルギー曲面の言葉で説明してください。R&D で計算が役立つ理由にも触れてください。

第2章

箱の中の粒子と調和振動子

薄型テレビや高演色ディスプレイの色を支えているのが、「量子ドット」と呼ばれる数ナノメートルの半導体の粒です。同じ材料でできているのに、粒を小さくするほど発光する色が青へずれていきます。組成を変えていないのに、大きさだけで色が変わる。これは古典的な感覚では不思議なことです。じつはこの現象の芯には、本章で扱うもっとも単純な量子力学の模型、「箱の中の粒子」がそのまま効いています。電子を小さな箱に閉じ込めると、許されるエネルギーがとびとびになり、箱が小さいほどその間隔が広がる。量子ドットの色は、この一言でおおよそ説明できてしまいます。

本章では、厳密に解ける二つの模型（箱の中の粒子と調和振動子）を通じて、「閉じ込めると量子化が起こる」という量子力学のいちばん大切な感覚をつかみます。これは、第I部で原子や分子へ近似を重ねていくときの出発点（段階①）にあたります。

この章のねらい

粒子を空間に閉じ込めると量子数が現れ、エネルギーがとびとびになる仕組みを、厳密に解ける二つの模型で学びます。あわせて、最低エネルギーが0にならない「零点エネルギー」が不確定性原理の帰結であること、箱を三次元にすると同じエネルギーの状態が複数現れること（縮重）、壁が有限なら粒子が壁をすり抜けること（トンネル効果、発展）、そして調和振動子の等間隔準位が分子振動の基礎になることをつかみます。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **量子化の起源**：境界条件から量子数が現れる筋道をたどり、エネルギーがとびとびになる理由を説明できる（章末問題 概念 1、数理 1）
- **箱の中の粒子**： E_n を計算し、 L を変えたときの変化と ψ_n の節の数を求められる（章末問題 図示 1、数理 2・3、応用 1）

- **零点エネルギーと縮重**：零点エネルギーが残る理由を不確定性原理で述べ、三次元の箱の縮重度を数えられる（章末問題 概念 2、数理 5）
- **調和振動子**：等間隔準位と $\omega = \sqrt{k/\mu}$ から、結合の硬さや同位体置換で振動数がどう変わるかを見積もれる（章末問題 図示 2、数理 4・6、応用 2）

2.1 一次元の箱：量子数 n の出現と $E \propto n^2/L^2$

まず、いちばん単純な閉じ込めを考えます。質量 m の粒子が、長さ L の一次元の区間 $0 < x < L$ にだけ存在でき、その外へは出られないとしましょう。箱の内側では力を受けず（ポテンシャル $V = 0$ ）、壁は無限に高い（ $V = \infty$ ）という理想化です。外へ出られないので、波動関数は箱の外でゼロ、したがって両端で

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(L) = 0 \quad (2.1)$$

を満たさなければなりません。この「両端でゼロ」という境界条件が、以降のすべてを決めます。

求めたいもの は、この粒子に許されるエネルギー E と波動関数 $\psi(x)$ です。出発点は、前章のシュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ （第1章）です。箱の内側では $V = 0$ なので、ハミルトニアンは運動エネルギーだけになり、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x) \quad (2.2)$$

となります。ここで $\psi''(x)$ は ψ の x に関する二階微分 $d^2\psi/dx^2$ です（微分方程式の扱いは付録 A.1 にまとめます）。式を整理すると

$$\psi''(x) = -k^2\psi(x), \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (2.3)$$

という、二階微分すると符号を変えて元に戻る形になります。これを満たすのはサイン・コサインで、一般解は

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad (2.4)$$

と書けます。ここへ境界条件を入れます。まず $\psi(0) = 0$ から、 $\cos(0) = 1$ なので $B = 0$ が決まります。残った $\psi(x) = A \sin(kx)$ に $\psi(L) = 0$ を課すと、 $A = 0$ では波動関数が消えてしまうので、

$$\sin(kL) = 0 \Rightarrow kL = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5)$$

でなければなりません。つまり許される波数は $k_n = n\pi/L$ と、整数 n でとびとびに選ばれます。これを $k^2 = 2mE/\hbar^2$ に戻せば、エネルギーが得られます。

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.6)$$

これが本節の結論です。箱に閉じ込められた粒子のエネルギーは、連続ではなく n^2 に比例したとびとびの値だけをとります。整数 n は、閉じ込めから自然に現れた最初の **量子数** (quantum number) です。量子化を仮定として置いたわけではなく、両端をゼロにする条件を課しただけで整数が出てきた点に注目してください。壁でゼロに戻る波だけが残る様子を 図 2-1 に示します。

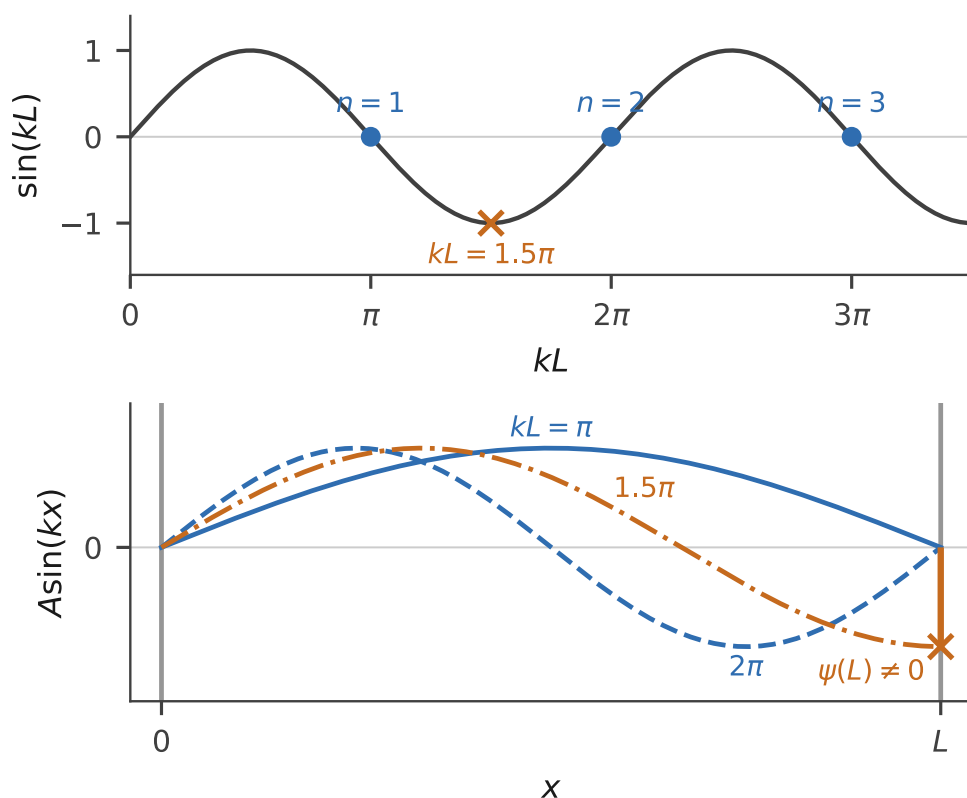


図 2-1 境界条件 $\sin(kL) = 0$ が波数を選別する仕組みです（生き残った波を並べたものが図 2-3 です）。上の $\sin(kL)$ ではゼロ交差 $kL = \pi, 2\pi, 3\pi$ （青の点）だけが許され、 $kL = 1.5\pi$ （橙の $\times$ ）は許されません。下に各波 $A \sin(kx)$ を箱の中で描くと、 $kL = \pi$ （実線）と 2π （破線）は右壁 $x = L$ でちょうどゼロに戻りますが、 1.5π （橙）は $\psi(L) \neq 0$ となって境界条件を満たしません。

最後に係数 A を決めます。粒子は必ず箱の中のどこかにいるので、第 1 章の規格化の条件 $\int |\psi|^2 dx = 1$ を箱の内側で課します。

$$\int_0^L A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = A^2 \cdot \frac{L}{2} = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (2.7)$$

$\sin^2$ の積分が $L/2$ になるのは、半角公式 $\sin^2 \theta = (1 - \cos 2\theta)/2$ （付録 A.1）を使うと、 $\cos$ の項は区間 0 から L のあいだで山と谷がちょうど打ち消し合ってゼロになり、定数 $1/2$ の項だけが残るからです。こうして波動関数は

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (2.8)$$

となります。 ψ_n は箱の中で $n - 1$ 個の節 ($\psi = 0$ となる内部の点) をもち、 n が大きいほど波は細かく振動します (図 2-2)。確率密度 $|\psi_n|^2$ を見ると、粒子は箱の中で一様には分布せず、腹の位置に見つかりやすいことも読み取れます。

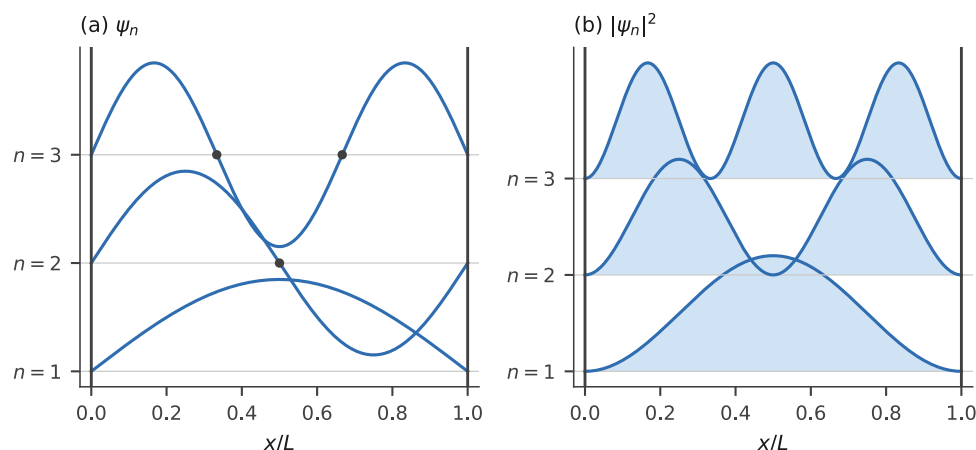


図 2-2 一次元の箱の (a) 波動関数 ψ_n と (b) 確率密度 $|\psi_n|^2$ ($n = 1, 2, 3$) です。横軸は箱の中の位置 x/L 、縦軸は (a) が ψ_n 、(b) が $|\psi_n|^2$ の値です。両端の縦線が壁、点が節を表します。 n が増えるほど節が一つずつ増え、波が細かくなります。

この節の増え方は、ギターのように両端を固定した弦の振動とそっくりです。弦の基本振動は真ん中が大きく揺れる節ゼロの定在波で、倍音になるほど節が一つずつ増え、波は細かくなります。箱の中の粒子では、壁で $\psi = 0$ という境界条件が弦の固定端に当たり、許される波は弦の定在波とまったく同じ $\sin(n\pi x/L)$ の形に選ばれます (図 2-3)。弦の倍音の振動数がとびとびになるのと同じ理由で、粒子のエネルギーもとびとびになるのです。第 1 章で見通しとして述べた「閉じ込めた波は定在波になり、整数が現れる」を、ここで式によって確かめたことになります。

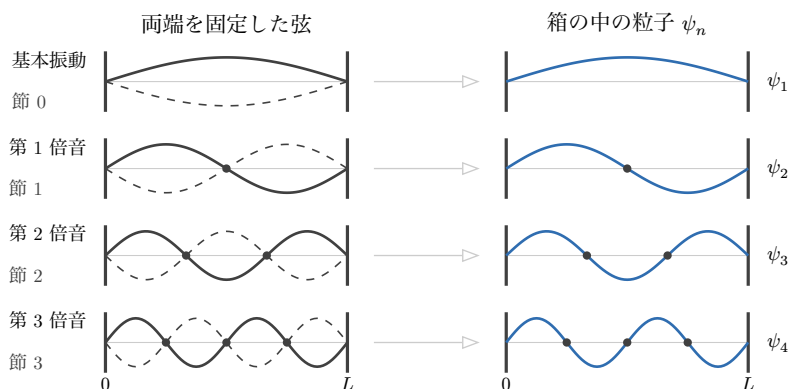


図 2-3 両端を固定した弦の定在波（左）と、一次元の箱の ψ_n （右）の対応です。左の実線と破線は振動の両端の形、黒点が節です。基本振動から第 3 倍音へ節が 0, 1, 2, 3 と増える様子は、箱の ψ_1 から ψ_4 の節の増え方と同じです。

要点

一次元の箱：

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.9)$$

エネルギーは n^2 に比例し、箱の長さの 2 乗に反比例 ($E \propto n^2/L^2$) します。

この「 $E \propto 1/L^2$ 」が、冒頭の量子ドットの色理由です。箱 (= 粒の大きさ) L を小さくすると準位の間隔が広がり、電子がより大きなエネルギーの光を吸収・放出するようになるため、発光色が青へずれます (図 2-4)。同じ考え方は、共役鎖に沿って電子が動ける色素の色にもそのまま使えます。共役鎖を箱とみなして本章の式を当てはめると、シアニン色素という一群の色素では、鎖を一単位伸ばすごとに吸収が 100~130 nm ずつ長波長へ動くと言測でき、実測でも約 100 nm ずつ動きます。この「自由電子模型」による色の説明は、電子の詰め方 (第 4 章) を学んだあと、第 12 章で正面から扱います。本章の箱の式を、そこで色の説明に使います。

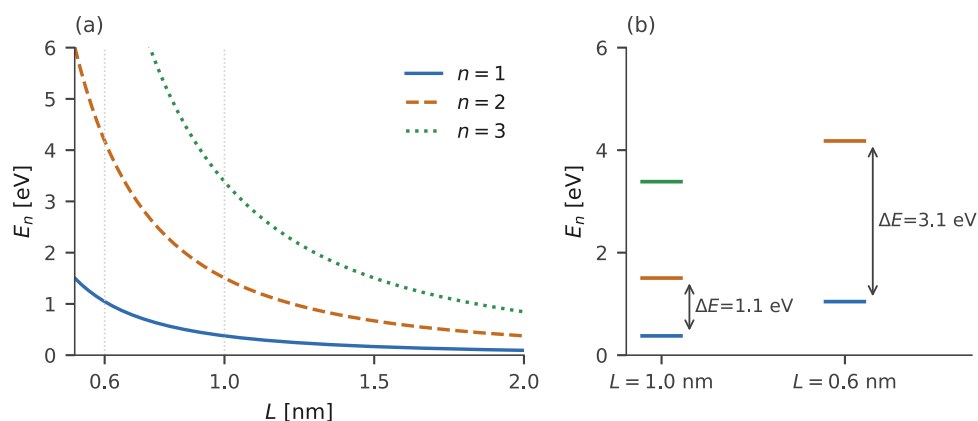


図 2-4 箱の長さ L と準位の関係です。(a) 電子を入れた一次元の箱の準位 E_n ($n = 1, 2, 3$ 、青・橙・緑) を、横軸の L に対して描いたものです。 L を小さくするとすべての準位が $1/L^2$ で持ち上がり、準位どうしの間隔も広がります。(b) $L = 1.0$ nm と 0.6 nm の準位を梯子として並べ、 $n = 1 \rightarrow 2$ の間隔 ΔE を両矢印で示します。箱が小さいほど ΔE が広く、吸収・発光は短波長（青）側へ動きます。

箱を三次元に広げる：縮重の登場

現実の量子ドットも原子も三次元です。辺の長さが L_x, L_y, L_z の直方体の箱では、壁の条件が x, y, z の各方向に別々に効くので、波動関数は各方向の一次元の解の積 $\psi = X(x)Y(y)Z(z)$ に分かれ（**変数分離**）、エネルギーは各方向の和になります。

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (2.10)$$

量子数は方向ごとに一つずつ、合わせて三つになります。三辺が等しい立方体 ($L_x = L_y = L_z = L$) では $E \propto n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ で、最低準位は $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 1)$ の 3 単位（単位は $\pi^2 \hbar^2 / 2mL^2$ ）です。その次は $(2, 1, 1)$ 、 $(1, 2, 1)$ 、 $(1, 1, 2)$ の三つで、いずれも 6 単位。波動関数の形は違う（波が細かい方向が違う）のに、エネルギーはぴったり同じ、という状態が三つ現れました。これを **縮重** と呼びます。

定義：縮重（degeneracy）

異なる状態（波動関数）が同じエネルギーをもつことです。同じエネルギーをもつ状態の数を縮重度と呼びます。立方体の箱の $(2, 1, 1)$ 、 $(1, 2, 1)$ 、 $(1, 1, 2)$ は三重に縮重しています。

縮重は、対称性の帰結です。立方体では x, y, z の三方向がまったく同等なので、どの方向の波を細かくしても同じエネルギーになります。箱を一方向だけ縮めて $L_z < L_x = L_y$ にすると、三つの状態はどれもエネルギーが上がりますが、 z 方向に波を細かくした $(1, 1, 2)$ だけが余分に大きく上がり、三重の縮重は「二重+一つ」に分かれます。これを **縮重が解ける** といいます (図 2-5)。この「対称性が高いほど縮重が多く、対称性を崩すと縮重が解ける」という関係は、この先くり返し登場します。水素原子の三本の $2p$ 軌道が同じエネルギーをもつこと (第3章)、二原子分子で二本の π 軌道が対になること (第7章)、ベンゼンの準位が二本ずつ重なること (第10章) は、みなこの立方体の箱と同じ理屈です。縮重した三つの状態の波動関数そのものは、図 2-6 で見比べられます。

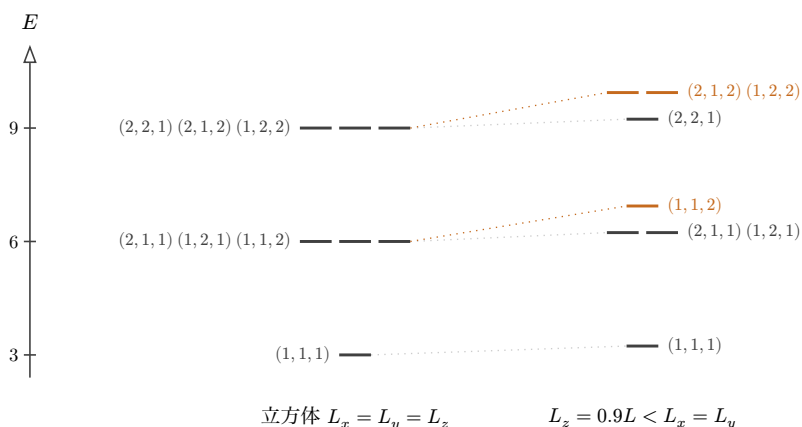


図 2-5 三次元の箱の準位と縮重です。縦軸はエネルギー (単位 $\pi^2 \hbar^2 / 2mL^2$)、各準位に量子数 (n_x, n_y, n_z) を添え、同じ高さに並ぶ短い線が縮重した状態です。左の立方体では $(2, 1, 1) \cdot (1, 2, 1) \cdot (1, 1, 2)$ が三重に縮重します。右のように z 方向だけを縮めると、 z 方向に波を細かくした状態 (橙) だけが余分に持ち上がり、三重縮重は「二重+一つ」に解けます。点線は左右で対応する状態を結んでいます。

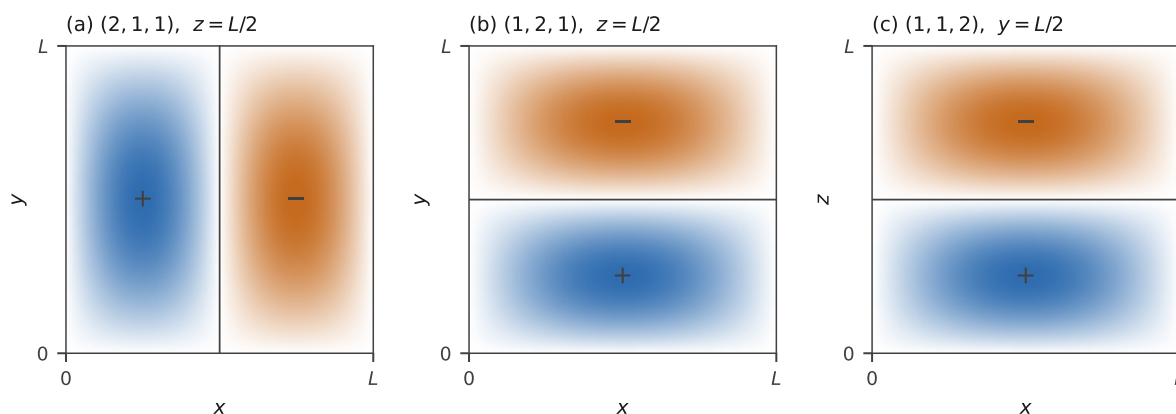


図 2-6 立方体の箱で三重に縮重した $(2, 1, 1) \cdot (1, 2, 1) \cdot (1, 1, 2)$ の波動関数 $\psi = X(x)Y(y)Z(z)$ を箱の中央を通る面で切った断面で、(a)(b) は $z = L/2$ の xy 面、(c) は $y = L/2$ の xz 面です（二次元の箱ではなく、三次元の状態の切り口です）。青が正、橙が負、黒線が $\psi = 0$ の節面で、三枚は同じ模様を x, y, z に向け替えただけなので 90° 回転すれば重なり、これが図 2-5 の三重縮重の実体です。水素原子の軌道 $\psi = R(r)Y(\theta, \varphi)$ （第 3 章）も、同じ「一変数ずつの関数の積」の構造をもちます。

2.2 零点エネルギーと不確定性原理

エネルギーの式 $E_n \propto n^2$ で、許される最小の n は 0 ではなく 1 でした。 $n = 0$ とすると $\psi_0 = \sqrt{2/L} \sin(0) = 0$ 、つまり「どこにも粒子がない」状態になってしまい、物理的に意味をなさないからです。したがって最低エネルギーは

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \neq 0 \quad (2.11)$$

であり、粒子は決して静止できません。

定義：零点エネルギー (zero-point energy)

閉じ込められた粒子がとりうる最低のエネルギーのことで、0 にはなりません。一次元の箱では $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$ がこれにあたります。

なぜ 0 にできないのか。その理由を語るために、波動関数が「波」であることの、避けられない帰結の一つ導いておきます。運動量 p の決まった粒子は、ド・ブロイの関係（第 1 章）から波長 $\lambda = h/p$ の決まった波で表されます。ところが波長が一つに決まった波は、 $\sin(kx)$ のように空間のすみずみまで同じ振幅で続き、「粒子がどこに

いるか」をまったく語れません。逆に、粒子を狭い範囲に閉じ込めた波動関数を作るには、さまざまな波長の波を重ね合わせて、その範囲の外で打ち消し合わせる必要があります (図 2-7)。すると運動量の一つに定まらず、幅をもちます。どれほどの幅が要るかは、次のように見積もれます。波数が Δk だけ違う二つの波は、同じ点から出発して距離 x だけ進むと、位相が $\Delta k \cdot x$ だけずれます。このずれが 1 ラジアン程度に達すると山と谷が入れ替わり始め、二つの波は打ち消し合います。したがって、幅 Δx の外で波を打ち消すには $\Delta k \cdot \Delta x \approx 1$ 、すなわち幅 $\Delta k \sim 1/\Delta x$ の波数を混ぜなければなりません (図の下段が、この幅 Δk です)。ここにド・ブロイの関係 $p = \hbar k$ を入れると、

$$\underbrace{\Delta x \cdot \Delta k \sim 1}_{\text{波の性質}} \Rightarrow \underbrace{\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar}_{p=\hbar k \text{ を代入}} \quad (2.12)$$

となります。左の式は波なら何でも (音でも水面でも) 成り立つ関係で、右の式はそれに「波数が運動量である」というド・ブロイの関係を掛け合わせただけです。位置の不確かさ Δx (波動関数の広がり) の幅) と運動量の不確かさ Δp (重ね合わせた運動量の幅) は、一方を狭めれば他方が広がる関係にあり、幅をきちんと定義して計算すると、その積には

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.13)$$

という下限があります。これを **不確定性原理** (uncertainty principle) と呼びます。この不等式の導出は本書の範囲を越えるので、ここでは結果だけを使います。大切なのは、これが測定の不手際ではなく、粒子を波で表すこと自体に組み込まれた性質だという点です。位置を狭く決めるほど運動量は広がり、逆もまた然りです。

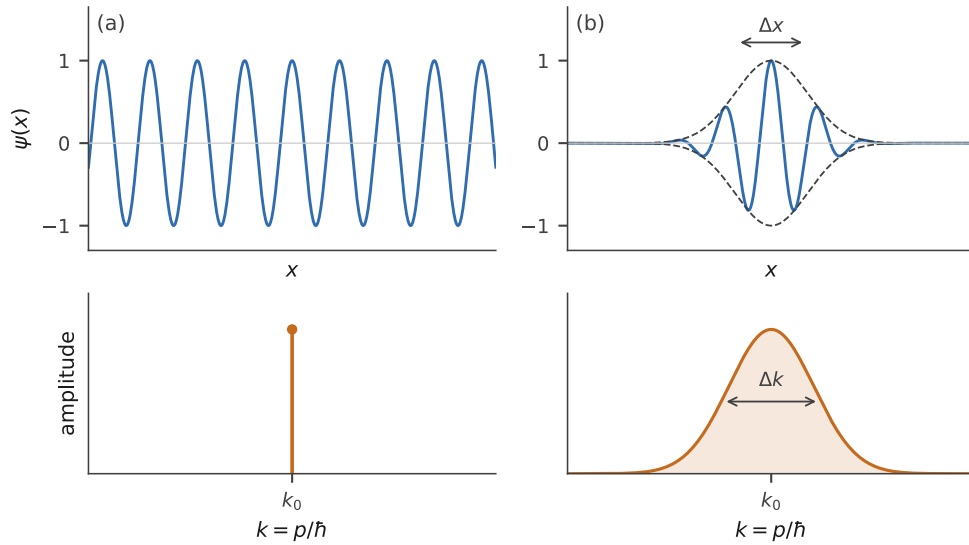


図 2-7 波長が一つに決まった波と、波を重ね合わせて作った波束の対比です。上段は波動関数 $\psi(x)$ 、下段は重ね合わせた波の波数 $k = p/\hbar$ ごとの振幅です。(a) 波数 k_0 だけの波は空間のすみずみまで同じ振幅で続き、位置はまったく定まりません ($\Delta x = \infty$, $\Delta k = 0$)。 (b) k_0 のまわりに幅 Δk の波数をもつ波を重ね合わせると、範囲 Δx の外で打ち消し合って粒子が局在します (破線は包絡線)。 Δx を狭めるほど、必要な Δk 、すなわち運動量の幅 Δp は広がります。

零点エネルギーは、この関係から見積もれます。粒子は箱の中にいるので、位置の不確かさは箱の大きさ程度、 $\Delta x \approx L$ です。不確定性原理 $\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar/2$ より、運動量には少なくとも

$$\Delta p \gtrsim \frac{\hbar}{2\Delta x} \approx \frac{\hbar}{2L} \quad (2.14)$$

のばらつきが残ります。運動量が 0 に定まらない以上、運動エネルギーも 0 にできません。その大きさはおおよそ

$$\frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{8mL^2} \quad (2.15)$$

で、さきほどの $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$ と同じ $\hbar^2 / (mL^2)$ の形をしています (前に付く数は違いますが、どちらも L を小さくすると同じ割合で増えます)。零点エネルギーは、閉じ込めれば運動量が広がるという不確定性の帰結として、必然的に現れるのです。そして箱を小さく (L を小さく) するほど零点エネルギーは大きくなります。

よくある誤解

「最低エネルギー状態では粒子は静止している」は誤解です。閉じ込めがある限り最低エネルギー $E_1 \neq 0$ が残り、粒子は決して静止できません（不確定性原理の帰結）。

例題：箱の中の電子のエネルギー

長さ $L = 1.0 \text{ nm}$ の一次元の箱に電子 ($m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$) を入れます。基底状態のエネルギー E_1 と、 $n = 1 \rightarrow 2$ 遷移で吸収する光の波長を求めましょう。まず、基底状態のエネルギーを求めます。 $E_n = n^2 \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$ に $n = 1$ を入れます。 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、 $L = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$ を代入すると

$$E_1 = \frac{\pi^2 (1.05 \times 10^{-34})^2}{2(9.11 \times 10^{-31})(1.0 \times 10^{-9})^2} \approx 6.0 \times 10^{-20} \text{ J} \approx 0.38 \text{ eV} \quad (2.16)$$

となります ($1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ を使いました)。

次に、遷移の波長を求めます。エネルギー差は $E_2 - E_1 = (4 - 1)E_1 = 3E_1 \approx 1.8 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 1.1 \text{ eV}$ です。吸収する光の波長は $\lambda = hc/\Delta E$ から

$$\lambda = \frac{hc}{3E_1} = \frac{1.99 \times 10^{-25} \text{ J}\cdot\text{m}}{1.8 \times 10^{-19} \text{ J}} \approx 1.1 \times 10^{-6} \text{ m} = 1.1 \text{ }\mu\text{m} \quad (2.17)$$

で、近赤外に相当します。箱を短く (L を小さく) すれば $E \propto 1/L^2$ に従って ΔE が広がり、吸収は可視光側へ移動します。量子ドットのサイズで色が変わるのは、まさにこの計算どおりです。

2.2.1 壁をすり抜ける：トンネル効果（発展）

この節は発展です。第13章で有機EL (organic light-emitting diode, OLED) の電荷注入を読むときに使いますが、初読では飛ばして2.3節の調和振動子へ進んでもかまいません。

ここまで箱の壁は「無限に高い」と仮定してきました。現実の壁、たとえば分子と電極のすきまや、反応の途中に立ちのぼるエネルギーの山は、高さが有限です。壁の高さが有限になると、量子力学は古典力学とはっきり違う答えを出します。

求めたいもの は、高さ V_0 ・厚さ d の壁に、エネルギー $E < V_0$ の粒子がぶつかったとき、壁の向こうへ抜ける確率です。古典力学なら、乗り越えるエネルギーが足りない粒子は必ず跳ね返され、抜ける確率は 0 です。**物理的な仮定** は、壁の中でもシュレディンガー方程式が成り立つ、ということだけです。壁の中 ($0 < x < d$ 、 $V = V_0$) では

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V_0\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.18)$$

となります。 $V_0\psi$ を右辺へ移して整理すると

$$\psi''(x) = \kappa^2\psi(x), \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (2.19)$$

です。 $E < V_0$ なので右辺の κ^2 は正で、2.1 節の $\psi'' = -k^2\psi$ とは符号が逆です。**式変形**。二階微分すると正の定数倍で戻る関数は指数関数で、一般解は $\psi = Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}$ です。二つの項の役割を見ておきましょう。第 1 項は壁の奥へ進むほど小さくなる減衰解、第 2 項は奥へ進むほど大きくなる増大解です。もし増大解が主役なら、粒子は壁の入口より奥のほうで見つかりやすいことになり、壁を厚くするほど中の確率が際限なく増えてしまいます。それでは全確率が 1 に収まりません。入口で入射した波が壁の中へしみ込んでいく状況では、減衰解が主役でなければならず、増大解の係数 D は壁が厚いほど無視できるほど小さくなります。こうして壁の中で波動関数は

$$\psi(x) \propto e^{-\kappa x} \quad (2.20)$$

と、振動せずに指数関数的に減っていきます (図 2-8)。壁を抜けきった $x = d$ での振幅は入口の $e^{-\kappa d}$ 倍で、粒子が見つかる確率は振幅の二乗ですから、壁を抜ける確率 (**透過率**) はおおよそ

$$T \approx e^{-2\kappa d} \quad (2.21)$$

です。「おおよそ」と言うのは、壁の両面での波の反射や、さきほど無視した小さな増大解の分を落としているからです。それらを取り込むと $e^{-2\kappa d}$ の前に 1 程度の係数が付きますが、透過率が壁の厚さとともに指数関数的に減るという肝心の性質は変わりません。本書ではこの指数の部分だけを使います。**結果の解釈**。壁の中でも波

動関数はゼロにならず、壁が有限の厚さなら向こう側にしみ出した分が残ります。これが**トンネル効果** (tunneling) です。エネルギーが足りなくても、粒子は壁を「乗り越える」のではなく「すり抜け」ます。

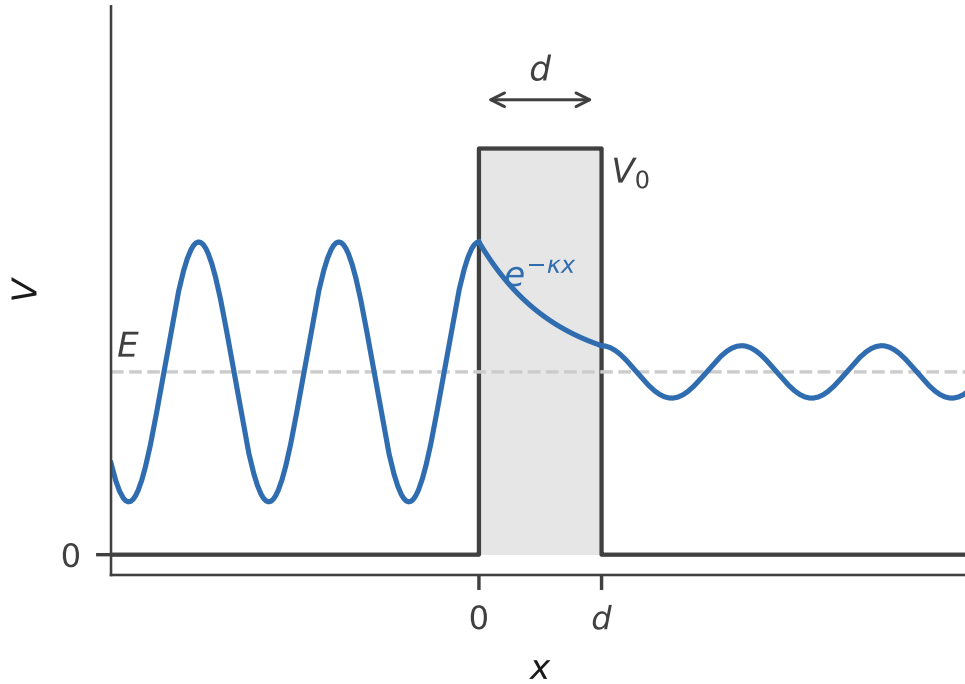


図 2-8 高さ V_0 ・厚さ d の有限の壁 (灰色) にエネルギー $E < V_0$ の粒子が左から入射したときの波動関数です。壁の外では振動し、壁の中では $e^{-\kappa x}$ で減衰し、壁の向こうには小さな振幅の波が残ります。透過率は入口と出口の振幅の比の二乗 $e^{-2\kappa d}$ です。

数値を入れてみましょう。電子 ($m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg) が、自分のエネルギーより $V_0 - E = 1.0$ eV 高い壁に出会うとします。

$$\kappa = \frac{\sqrt{2(9.11 \times 10^{-31})(1.60 \times 10^{-19})}}{1.05 \times 10^{-34}} \approx 5.1 \times 10^9 \text{ m}^{-1} = 5.1 \text{ nm}^{-1} \quad (2.22)$$

壁の厚さが $d = 0.5$ nm なら $2\kappa d \approx 5.1$ で $T \approx e^{-5.1} \approx 6 \times 10^{-3}$ 、 $d = 1.0$ nm なら $T \approx e^{-10} \approx 4 \times 10^{-5}$ です。厚さが 0.1 nm (原子一個分) 増えるごとに、透過率は $e^{-1} \approx 1/3$ に落ちます。この「原子一個分で三分の一」という鋭い距離依存性を逆手にとったのが **走査トンネル顕微鏡** (STM) です。金属の針を試料表面に 1 nm 弱まで近づけ、すきまをトンネルして流れる電流を一定に保ちながら針を走らせると、表面の原子一個一個の凹凸が像になります (図 2-9)。

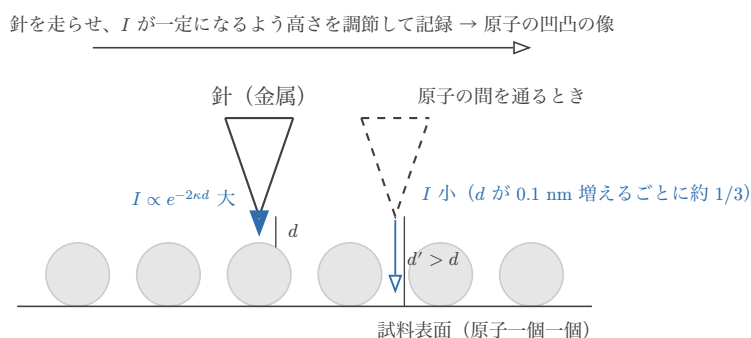


図 2-9 走査トンネル顕微鏡 (STM) の原理です。金属の針を試料表面に 1 nm 弱まで近づけると、針と表面のすきま d を電子がトンネルして電流 $I \propto e^{-2\kappa d}$ が流れます。針が原子の真上 (実線) では d が小さく電流が大きく (太い矢印)、原子の間 (破線) では d が大きく電流が小さくなります (細い矢印)。 d が原子一個分 (0.1 nm) 増えるごとに電流が約 1/3 に落ちる鋭い距離依存性のおかげで、電流を一定に保つように針の高さを調節しながら走らせると、その高さの記録が原子一個一個の凹凸の像になります。

要点

有限の壁の中で波動関数は $e^{-\kappa x}$ ($\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$) で減衰し、厚さ d の壁を抜ける透過率は $T \approx e^{-2\kappa d}$ です。壁が薄いほど、壁が低いほど、粒子が軽いほど、すり抜けやすくなります。

κ の式に質量 m が入っていることにも注意してください。陽子は電子の 1836 倍重いので κ は $\sqrt{1836} \approx 43$ 倍になり、上と同じ 0.5 nm の壁でも $2\kappa d \approx 220$ 、透過率は e^{-220} と事実上ゼロになります。原子の中でトンネルが実際に効くのは、電子と、原子の中で最も軽い水素 (プロトン) だけです。酸や酵素の反応で水素が移るとき、山を越えずにすり抜ける経路が寄与し、水素を重水素に変えると (質量が 2 倍で κ が $\sqrt{2}$ 倍) 反応が目に見えて遅くなることがあります。材料の現場では、第 13 章の有機 EL で電極から分子へ電子や正孔を注入する場面、フラッシュメモリで薄い絶縁膜を通して電荷を出し入れする場面が、どちらもトンネル効果そのものです。

2.3 調和振動子：等間隔準位 $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$ 、零点エネルギー $1/2\hbar\omega$

次に、二つめの解ける模型に進みます。二原子分子の結合は、平衡の結合距離を底にもつ谷のようなポテンシャルでつながられています。その谷の底の近くだけを見れば、どんな谷も放物線でよく近似できます。

定義：調和振動子 (harmonic oscillator)

ポテンシャルの谷の底を放物線 $V(x) = 1/2 kx^2$ で近似した振動の模型です。分子振動を扱う出発点になります。

ばね定数 k (2.1 節の波数 k とは別の量です) のばねにつながれた質量 m の粒子を考えると、ポテンシャルは

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.23)$$

です。 ω は振動の角振動数で、1 秒あたりの往復回数である振動数 ν とは $\omega = 2\pi\nu$ の関係にあります (1 往復を角度 2π に対応させた数え方です)。**求めたいもの** は、やはり許されるエネルギー E と波動関数 $\psi(x)$ で、解くべき方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.24)$$

です。箱のときと違ってポテンシャルが x^2 で効くため、解はサインではなく、中央で大きく外側で急に小さくなる釣鐘型になります。そこで基底状態を

$$\psi_0(x) = e^{-ax^2/2} \quad (2.25)$$

($a > 0$ は未知の定数。規格化定数は省いて形だけを見ます) と見当をつけ、方程式に入れて a と E を決めましょう。一階微分は $\psi_0'(x) = -ax\psi_0$ 、もう一度微分すると (積の微分) $\psi_0''(x) = -a\psi_0 - ax\psi_0' = (a^2x^2 - a)\psi_0$ なので、代入して両辺を ψ_0 で割ると

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}a^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\right)x^2 + \frac{\hbar^2}{2m}a = E \quad (2.26)$$

となります。左辺は x に依存する項 (x^2 の係数) と定数項に分かれますが、右辺 E は定数です。これがすべての x で成り立つには、 x^2 の係数が消えなければなりません。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}a^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad a = \frac{m\omega}{\hbar} \quad (2.27)$$

これで釣鐘の幅 a が決まりました。残った定数項がそのままエネルギーで、

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}a = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{m\omega}{\hbar} = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (2.28)$$

が得られます。基底状態のエネルギーが $1/2\hbar\omega$ 、すなわちここでも零点エネルギーが残ることが、代入だけで確かめられました。

より高い状態は、この釣鐘（ガウス関数）に多項式（エルミート多項式）を掛けた形になります。その完全な導出は本書の範囲を越えるので結果だけを使いますが、許されるエネルギーは

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.29)$$

という簡潔な形になります。 v は振動の量子数です。この式が表すのは、準位が $\hbar\omega$ の **等間隔** で並ぶことです。隣り合う準位の差は

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar\omega \quad (2.30)$$

で、 v によらず一定です。放物線ポテンシャルの上に等間隔の準位が乗り、各準位に釣鐘型の波動関数に対応する様子を 図 2-10 に示します。

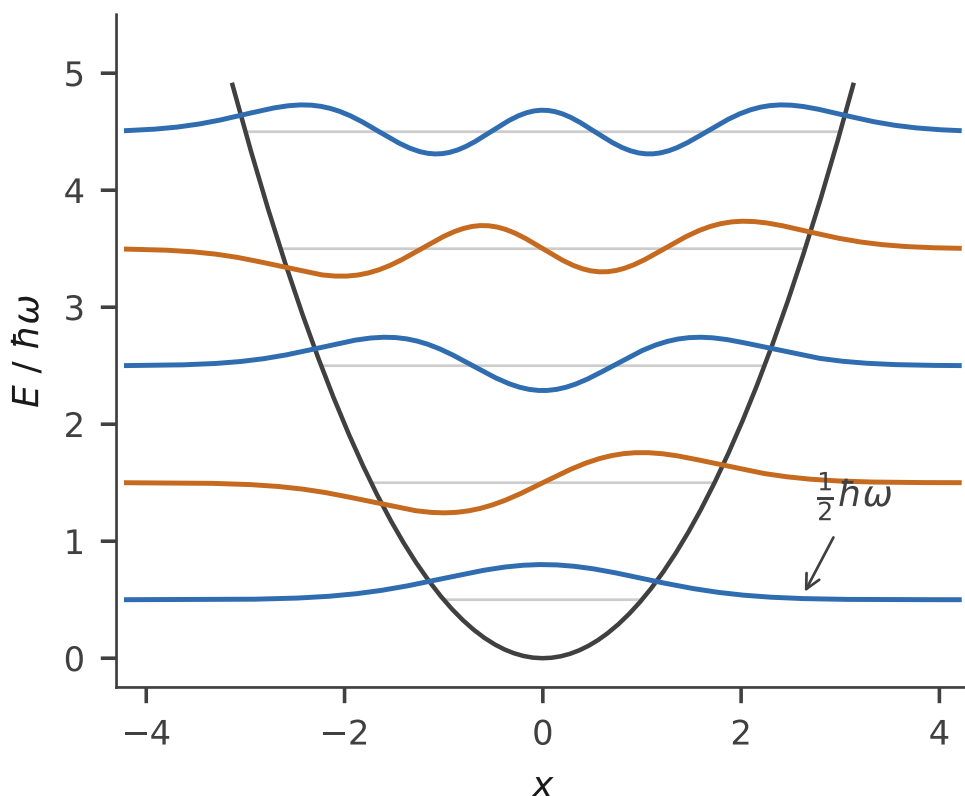


図 2-10 調和振動子のポテンシャル $V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ (黒) と、等間隔に並ぶエネルギー準位、および各準位の波動関数 ψ_v です。横軸は平衡位置からの変位 x 、縦軸はエネルギー ($\hbar\omega$ 単位) で、各準位の高さを基線にして ψ_v を重ねて描いています。青は偶関数、橙は奇関数の状態です。最低準位でも $1/2\hbar\omega$ の零点エネルギーが残ります。

要点

調和振動子：

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.31)$$

準位は $\hbar\omega$ の等間隔に並びます。最低準位 ($v = 0$) でも零点エネルギー $1/2\hbar\omega$ が残ります。

2.4 分子振動への橋渡し

調和振動子は、そのまま分子振動の模型になります。二原子分子を「ばねでつながれた二つの原子核」とみなすと、その伸縮振動はまさに調和振動子であり、振動の角

振動数は $\omega = \sqrt{k/\mu}$ (k は結合の硬さ。 μ は二つの原子核の質量から作る **換算質量** (reduced mass) で、二体の振動を一つの粒子の振動に置き換えたときの質量です。式は後の例題で示します) で決まります。等間隔の準位 $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$ のあいだを電子ならぬ原子核が行き来するとき、 $\Delta E = \hbar\omega$ に等しいエネルギーの赤外線を吸収・放出します。ただし、どの準位間でも遷移できるわけではなく、調和振動子では $\Delta v = \pm 1$ の遷移だけが許されます (選択則。導出は本書の範囲を超えるので結果だけ使います)。これが **赤外分光** (IR) や **ラマン分光** の原理です。

材料や化学の現場では、この吸収の位置 (振動数) が「どんな結合がそこにあるか」の指紋になります。 $\omega = \sqrt{k/\mu}$ を読み替えれば、硬い結合 (k 大) や軽い原子 (μ 小) ほど高い振動数に現れる、と予測できます。実際、 $\text{C} \equiv \text{C}$ や $\text{C}-\text{H}$ の伸縮が高波数側 (振動数の高い側。分光では振動数を、後の例題で見る波数 $\tilde{\nu}$ で表すのでこう呼びます) に出るのはこのためです。単純な放物線近似が、高分子の構造解析やその場計測の基礎になっているわけです。

実際に数値を入れて、この模型がどこまで現実を言い当てるか試してみましょう。

例題：CO の伸縮振動の波数

一酸化炭素 CO の結合の力の定数は $k \approx 1902 \text{ N/m}$ です。CO の伸縮振動の角振動数 ω を求め、赤外吸収が現れる波数を実測値と比べましょう。

求めたいもの は振動の角振動数と吸収の波数です。**物理的な仮定** は「CO を調和振動子とみなす」こと。二原子分子では、二つの原子核の相対的な振動が、この節の冒頭で触れた換算質量

$$\mu = \frac{m_{\text{C}}m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{O}}} \quad (2.32)$$

をもつ一つの粒子の振動に置き換えられます。 $m_{\text{C}} = 1.99 \times 10^{-26} \text{ kg}$ 、 $m_{\text{O}} = 2.66 \times 10^{-26} \text{ kg}$ を入れると

$$\mu = \frac{(1.99 \times 10^{-26}) \times (2.66 \times 10^{-26})}{(1.99 + 2.66) \times 10^{-26}} \approx 1.14 \times 10^{-26} \text{ kg} \quad (2.33)$$

です。これを $\omega = \sqrt{k/\mu}$ に代入して

$$\omega = \sqrt{\frac{1902}{1.14 \times 10^{-26}}} \approx 4.09 \times 10^{14} \text{ rad/s} \quad (2.34)$$

が得られます。振動数にすると $\nu = \omega/(2\pi) \approx 6.5 \times 10^{13} \text{ Hz}$ 、赤外分光で使う波数(波長の逆数 $\tilde{\nu} = \nu/c$ 。2.1 節の波数 $k = 2\pi/\lambda$ と同じ語ですが、分光では 2π を付けずに cm^{-1} で表す慣用の量で、記号も $\tilde{\nu}$ で区別します)にすると、 $c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ で割って

$$\tilde{\nu} = \frac{6.5 \times 10^{13} \text{ Hz}}{3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s}} \approx 2170 \text{ cm}^{-1} \quad (2.35)$$

となります。実測の CO の赤外吸収は約 2143 cm^{-1} です。ばね 1 本の単純な模型が、実測をわずか 1% 余りのずれで言い当てたことになります。

$\omega = \sqrt{k/\mu}$ は同位体の見分けにも使えます。C-H 結合の H を重水素 D に置き換えると、 k はほぼそのままで換算質量 μ が約 2 倍になり、 ω は約 $1/\sqrt{2}$ 倍、吸収は約 2900 cm^{-1} から約 2100 cm^{-1} へ低波数側に動きます。ピークの帰属に迷ったときの実験室の常套手段です(章末の数理演習で HCl と DCl について試します)。ただし実在の結合ポテンシャルは放物線ではなく、引き伸ばすと解離するモース (Morse) 型の非調和な形で、高い v では準位間隔が $\hbar\omega$ より詰まります(図 2-11)。解離や倍音など非調和性が効く場面は本書の範囲を越えるので、ここでは図で形を見るにとどめます。

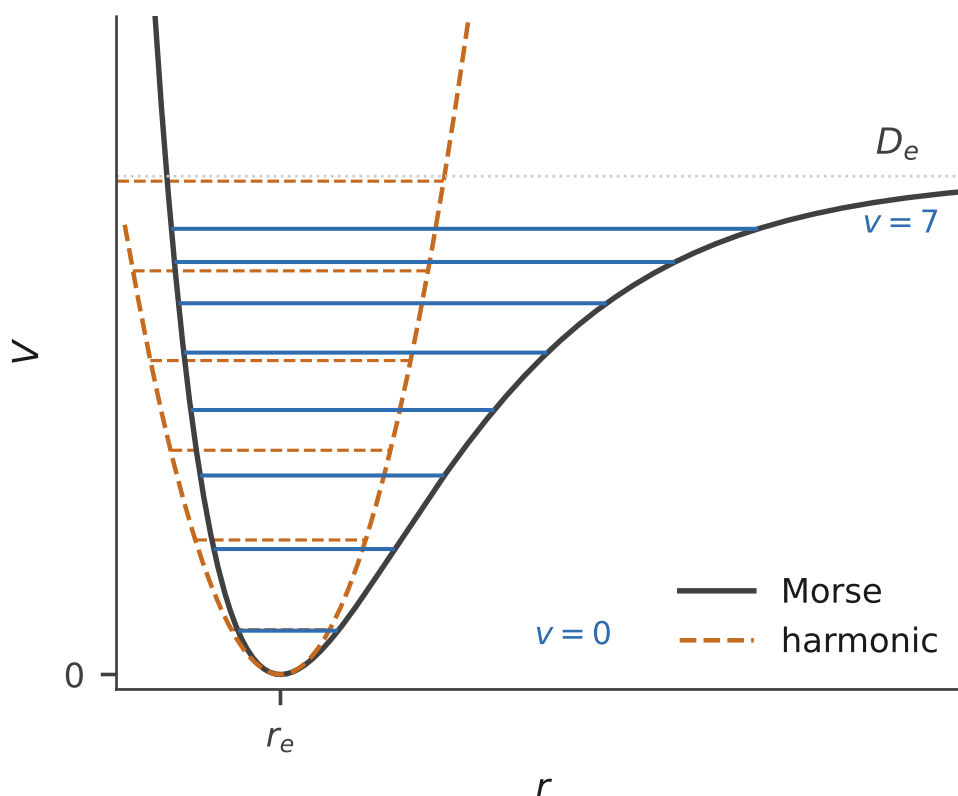


図 2-11 モース型ポテンシャル（黒の実線）と、谷底で同じ曲率をもつ放物線（橙の破線）の比較です。横軸は核間距離 r 、縦軸はポテンシャルエネルギー V です。谷底の近くでは両者はほぼ重なりますが、結合を伸ばす側では放物線が上へ離れ、モース型は解離エネルギー D_e で頭打ちになります。準位はモース型（青の実線）では上へ行くほど間隔が詰まり、調和近似（橙の破線）では等間隔のままです。

まとめ

閉じ込め → 量子化 → 零点エネルギー、という流れが本章の芯です。一次元の箱では境界条件から量子数 n が現れ $E_n \propto n^2/L^2$ に、調和振動子では $\hbar\omega$ の等間隔準位 $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$ になりました。どちらも最低準位に零点エネルギーが残り、これは不確定性原理の帰結です。箱を三次元にすると、対称性のために同じエネルギーの状態が複数現れ（縮重）、壁が有限なら波動関数は壁の中で $e^{-\kappa x}$ と減衰しつつ向こう側へしみ出します（トンネル効果、 $T \approx e^{-2\kappa d}$ ）。 $E \propto 1/L^2$ は量子ドットや色素の色（第 12 章）へ、等間隔準位は分子振動と赤外分光へつながります。

章末問題

概念確認

1. 箱の中の粒子で、エネルギーがとびとびになるのはどの条件のためですか。一言で説明してください。
2. 「粒子が静止すれば運動エネルギーは0になる」という主張は、なぜ量子力学では成り立たないのでしょうか。零点エネルギーと不確定性原理の言葉で述べてください。

図示

1. 一次元の箱について、 $n = 1, 2, 3$ の波動関数 ψ_n と確率密度 $|\psi_n|^2$ をそれぞれ描き、内部の節の数を答えてください。
2. 調和振動子のポテンシャルの上に、 $v = 0, 1, 2$ の等間隔準位を描き入れてください。

数理演習

1. 境界条件 $\psi(0) = \psi(L) = 0$ から $k_n = n\pi/L$ が導かれる過程を、自分の手で再現してください。
2. 箱の長さ L を半分にすると、基底状態のエネルギー E_1 は何倍になりますか。
3. 長さ $L = 0.5 \text{ nm}$ の箱に入れた電子の E_1 を計算してください（例題にならうて）。
4. 基底状態 $\psi_0 = e^{-ax^2/2}$ を調和振動子の方程式に代入し、 $a = m\omega/\hbar$ と $E_0 = 1/2\hbar\omega$ を確かめてください。
5. 一辺 L の立方体の箱について、 $E \propto n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ の値が小さい順に五つの準位を挙げ、それぞれの (n_x, n_y, n_z) の組と縮重度を答えてください。
6. 塩化水素 HCl の結合の力の定数は $k = 516 \text{ N/m}$ です。例題にならうて換算質量 $\mu = m_{\text{H}}m_{\text{Cl}}/(m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}})$ を求め ($m_{\text{H}} = 1.008 \text{ u}$, $m_{\text{Cl}} = 34.97 \text{ u}$, $1 \text{ u} = 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$)、伸縮振動の波数 $\tilde{\nu} = \omega/(2\pi c)$ を計算して実測の 2886 cm^{-1} と比べてください。次に、H を重水素 D ($m_{\text{D}} = 2.014 \text{ u}$) に置き換えた DCl の波数を、 $\omega \propto 1/\sqrt{\mu}$ を使つて見積もってください。
7. (発展) 電子が $V_0 - E = 2.0 \text{ eV}$ の壁に出会ふときの κ を求め、厚さ $d = 0.5 \text{ nm}$ の壁の透過率 $T \approx e^{-2\kappa d}$ を見積もってください。本文の $V_0 - E = 1.0 \text{ eV}$ の場合と比べて、何倍に変わりますか。

応用・説明

1. 量子ドットは、粒を小さくするほど発光色が青くなります。この事実を $E \propto 1/L^2$ を使って説明してください。
2. 調和振動子の準位が等間隔であることは、赤外分光にどう効きますか。 $\omega = \sqrt{k/\mu}$ に触れつつ、硬い結合・軽い原子が高波数側に出る理由を述べてください。
3. (発展) 走査トンネル顕微鏡 (STM) が表面の原子一個一個を見分けられる理由を、透過率 $T \approx e^{-2\kappa d}$ の距離依存性から説明してください。また、同じ壁でも陽子が電子よりはるかにトンネルしにくいのはなぜですか。

第3章

原子軌道と確率密度

化学の教科書の最初のページには、たいてい周期表と並んで、丸い雲や鉄アレイのような形をした「軌道」の絵が載っています。s 軌道は球、p 軌道は二枚のローブ、d 軌道は四つ葉のクローバー。私たちはこれらの形を、半ば暗記のように覚えてきました。けれども、なぜ電子はこんな形に広がるのでしょうか。なぜ球や四つ葉であって、四角や星形ではないのでしょうか。

じつは、これらの形は誰かがデザインしたものではありません。前章までに学んだシュレディンガー方程式を水素原子について解くと、この形が答えとして自然に出てくるのです。第2章では、粒子を箱に閉じ込めると整数の量子数が現れました。原子でも同じことが起こります。電子を原子核のまわりに閉じ込めると、今度は三つの量子数が現れ、それが軌道の大きさ・形・向きを決めます。本章では、あの見慣れた軌道の絵が、閉じ込めと量子化の帰結としてどう生まれるのかを追いかけます。

この章のねらい

水素原子から3つの量子数 (n, l, m) が現れる由来と、s・p・d 軌道の形、確率密度 $|\psi|^2$ の意味を視覚的に理解します。第2章の「閉じ込めれば量子化する」という感覚が、こんどは三次元の原子でどう働くのかをつかみ、次章(第4章)の多電子原子と周期律を学ぶ準備をします。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **量子数の規則**： (n, l, m) の入れ子の規則を述べ、軌道の数を数え上げられる(章末問題 概念 1・2、数理 1・2)
- **軌道の形と節**：s・p・d 軌道の形を描き、動径節と角節の数を n, l から求められる(章末問題 図示 1・2、数理 3)
- **確率密度の読み方**： ψ の位相と $|\psi|^2$ を区別し、p 軌道の二つのローブの意味を説明できる(章末問題 概念 3、応用 2)

- **水素原子の準位**： E_n から遷移で吸収・放出される光のエネルギーを計算できる（章末問題 数理 4）

3.1 水素原子と極座標 (r, θ, φ)

前章までは、一次元の直線上に閉じ込めた粒子を考えてきました。原子の中の電子は、三次元の空間を、原子核からの引力を受けながら動きます。もっとも単純な原子は水素原子で、陽子 1 個と電子 1 個からできています。この電子に許されるエネルギーと波動関数を求めることが、本章の **求めたいもの** です。

定義：原子軌道

原子の中の電子 1 個の状態を表す波動関数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ を **原子軌道** (atomic orbital, AO) と呼びます。「軌道」という名前はボーアの模型の名残で、電子が通る道筋でも、電子を入れる容器でもありません。軌道の絵は、この関数の値（符号つき）や $|\psi|^2$ が一定以上になる領域を描いたものです。

高校で学んだ電子殻、第 1 章で触れたボーアの模型、そして本章の原子軌道は、同じ原子を三つの細かさで描いた模型です。前の模型が間違いだったのではなく、説明できる範囲が順に広がっていきます（表 3-1）。

表 3-1 原子の中の電子を描く三つの模型の対比です。殻の番号 K・L・M は主量子数 $n = 1, 2, 3$ にあたります。

	高校の電子殻	ボーアの模型	原子軌道（本章）
電子の描き方	K・L・M 殻に入る粒	決まった半径の円軌道を回る粒	核のまわりに広がる波。形は波動関数 ψ
説明できること	電子配置、価電子の数	水素原子の線スペクトルの波長	線スペクトル、軌道の形と向き、節、結合の方向
説明できないこと	殻の番号と定員の理由、軌道の形	とびとびになる理由、水素以外の原子	多電子原子は近似が必要（第 4 章）

出発点は、やはりシュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ (第1章) です。電子は原子核 (電荷 $+e$) から静電引力を受けるので、そのポテンシャルは核からの距離 r だけで決まり、

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.1)$$

と書けます。 ϵ_0 は真空の誘電率で、負号は引力を表します。核に近い (r が小さい) ほどポテンシャルが深く、電子は引き止められます。三次元では運動エネルギーの項も三方向ぶんになり、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) \quad (3.2)$$

となります。 m_e は電子の質量です (後で出てくる磁気量子数 m と区別するため、添字を付けて書きます)。ここで ∇^2 はラプラシアンと呼ばれ、三次元での二階微分 (x, y, z それぞれの二階微分の和) をまとめた記号です。第2章の $\psi''(x)$ を三次元に拡張したもの、と考えてください。

ここで一つ工夫をします。ポテンシャル $V(r)$ が距離 r だけの関数、つまり **球対称** であることに注目しましょう。核を中心とする問題では、直交座標 (x, y, z) よりも、核からの距離 r と二つの角度 (θ, φ) で位置を表す **極座標** (球座標、spherical coordinates) のほうが自然です。図 3-1 のように、 r は核からの距離、 θ は北極からの角度 (天頂角)、 φ は経度にあたる角度 (方位角) です。地球儀の上の一点を、緯度・経度で指すのと同じ発想です (極座標の扱いは付録 A.2 にまとめます)。

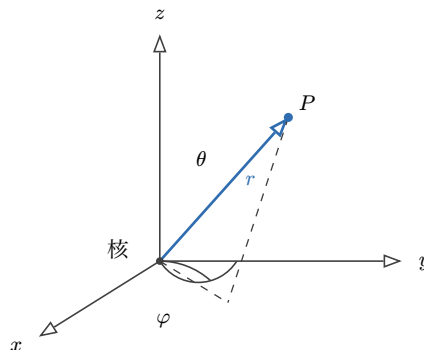


図 3-1 極座標 (r, θ, φ) の定義です。原点に核を置き、電子の位置 P を核からの距離 r 、天頂角 θ (z 軸からの角)、方位角 φ (xy 面内の角) で表します。

極座標に移す利点は絶大です。波動関数を「距離の部分」と「角度の部分」の **積** に分けて書けるのです。

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (3.3)$$

$R(r)$ を **動径部分** (radial part)、 $Y(\theta, \varphi)$ を **角度部分** (angular part) と呼びます。この分離のおかげで、一つの難しい三次元方程式が、距離についての方程式と角度についての方程式に分かれ、それぞれを別々に解けばよくなります。第2章で一次元の方程式を解いたのと同じ解き方が、ここでも使えます。軌道の「大きさ」は主に $R(r)$ が、「形と向き」は $Y(\theta, \varphi)$ が担う、と覚えておくで見通しがよくなります。この分離を、3.3節で正式に扱う水素の $3p$ 軌道の一つを先取りして絵にしたのが図3-2です。図のラベルの意味は3.2～3.4節で順に定義していくので、ここでは「距離だけの関数と角度だけの関数の掛け算で軌道の形ができる」ことだけを見てください。

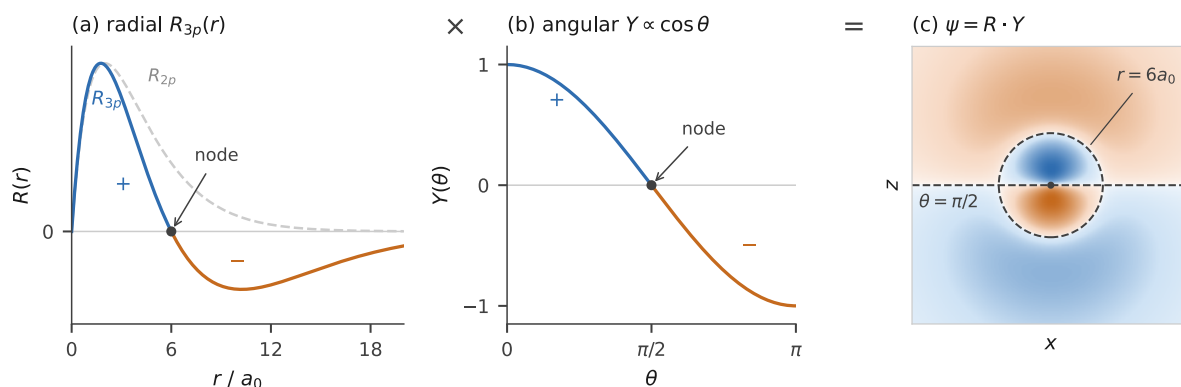


図 3-2 水素原子の $3p_z$ 軌道 (3.3 節) を例にした、 $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$ の分離です。(a) 動径部分 $R_{3p}(r)$ は $r = 6a_0$ (a_0 はボーア半径、3.2 節で定義する長さの単位) で符号を変えます (灰の破線は符号を変えない R_{2p})。 (b) p_z の角度部分は $\cos \theta$ に比例し、 $\theta = \pi/2$ で符号を変えます。(c) 両者の積の xz 断面 (正=青/負=橙) では、動径部分の符号変化が球面 (断面では円)、角度部分の符号変化が平面 (断面では直線) として現れます。波動関数がゼロになるこれらの面を節と呼び、3.4 節で扱います。(c) は図 3-8 の $3p$ と同じ絵です。

3.2 3つの量子数 (n, l, m) と角運動量の量子化

さて、方程式を距離と角度に分けて解くと何が起こるのでしょうか。第2章の一次元の箱では、両端をゼロにする境界条件から一つの量子数 n が現れました。水素原子では変数が r, θ, φ の三つに分かれ、それぞれに「波がつながる」条件 (r では遠方でゼロになる条件、 θ では z 軸上でも値が有限にとどまる条件、 φ では一周しても

とに戻る条件) が課されるので、量子数もちょうど三つ現れます。それが **主量子数** n 、**方位量子数** l 、**磁気量子数** m です。ここで大切なのは、これらが互いに勝手な値をとれるのではなく、階段状に縛り合っている点です。

三つのうち、方位角 φ についての方程式だけは、第2章と同じ方法でそのまま解けます。量子数が現れるところを、一度自分の目で確かめておきましょう。角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ をさらに $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ の積に分けると、 φ だけの関数 $\Phi(\varphi)$ が満たす方程式は

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \quad (3.4)$$

という形になります(分ける手順は本書では追わず、この形になることだけを使います)。 m^2 は分離のときに現れる定数で、この m がやがて磁気量子数になります。この式は、第2章の箱の $\psi'' = -k^2\psi$ とまったく同じ「二階微分すると符号を変えて戻る」形です。したがって解も同じで、 $\Phi = A \sin(m\varphi) + B \cos(m\varphi)$ 、あるいはオイラーの式(付録 A.2) でまとめて

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad (3.5)$$

と書けます。箱では「両端でゼロ」という境界条件が整数を生みました。原子核のまわりを回る角度 φ には端がありませんが、その代わりに「一周してもとの場所に戻ったとき、波動関数も同じ値に戻る」という条件がつきます。 φ と $\varphi + 2\pi$ は空間の同じ点を指すからです。

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) \Rightarrow e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} \Rightarrow e^{2\pi im} = 1 \quad (3.6)$$

オイラーの式より $e^{2\pi im} = \cos(2\pi m) + i \sin(2\pi m)$ なので、これが1になるのは $2\pi m$ が 2π の整数倍のとき、すなわち

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.7)$$

に限られます。整数が出てきました。箱では「端でゼロ」から正の整数 n が、原子では「一周して戻る」から0と正負の整数 m が生まれる。境界条件の種類は違いますが、「波を閉じ込めると、つながる波だけが生き残る」という仕組みは同じです。 $m = 0$ は Φ が φ によらない、つまり z 軸のまわりに対称な状態を表します。この「つながる波だけが残る」ようすを図3-3に描きました。

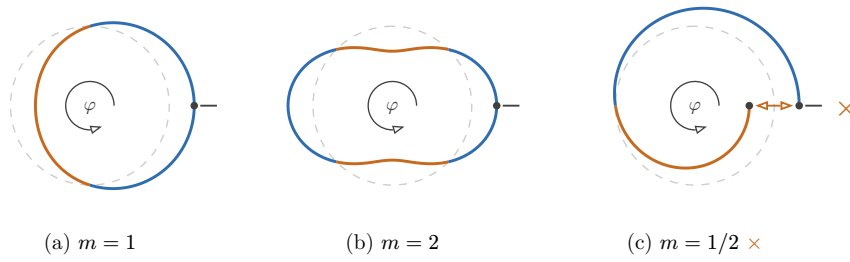


図 3-3 方位角 φ の波 $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$ の実部 $\cos(m\varphi)$ を、灰の破線の円 (φ 軸にあたります) に沿って半径方向の振れとして描いたものです (外側=正=青、内側=負=橙。短い灰線が $\varphi = 0$ の位置)。(a) $m = 1$ と (b) $m = 2$ では一周した終点が始点に重なって波がつながりますが、(c) $m = 1/2$ では一周すると値が $+1$ から -1 へ変わり、継ぎ目が食い違って (橙の両矢印と $\times$) 許されません。円は電子の通り道ではなく、角度 φ に対する関数の値を円周に沿って描いた座標紙です。箱では「端でゼロ」(図 2-3)、円では「一周して戻る」が、整数を生む境界条件になります。

残る θ と r の方程式も同じ精神で解けますが、解が三角関数より複雑な特殊関数になるため、本書では結果だけを使います。 θ の方程式からは方位量子数 l が現れ、あわせて $|m| \leq l$ という制限が m に加わります。 r の方程式 (遠方でゼロになる条件) からは主量子数 n が現れ、 $l \leq n - 1$ という制限が l に加わります。三つの量子数を、この順に見ていきましょう。

まず主量子数 n は、動径部分 $R(r)$ を解くと現れ、

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.8)$$

の正の整数をとります。 n は軌道の大きさとエネルギーを決めます。じっさい、水素原子のエネルギーを解くと、 n だけで

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (3.9)$$

と書けます (導出には動径方程式の特殊関数が必要になるため本書では立ち入らず、ここでは結果だけを使います)。 n が大きいほどエネルギーは 0 に近づき、軌道は大きく広がります。負号は「束縛されている」(自由な電子より安定) ことを表し、 $n = 1$ の基底状態でもっとも低い -13.6 eV になります。これは水素原子から電子を引き剥がすのに 13.6 eV が要る、という実測のイオン化エネルギーとぴたりと一致します。

この式で、第1章の線スペクトル (図 1-2) を一本だけ計算しておきましょう。電子が $n = 3$ から $n = 2$ へ落ちるとき、放出される光のエネルギーは準位の差

$$\Delta E = 13.6 \text{ eV} \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 13.6 \text{ eV} \times \frac{5}{36} \approx 1.89 \text{ eV} \quad (3.10)$$

で、波長は $\lambda \approx 1240/1.89 \approx 656 \text{ nm}$ (付録 A.4) です。バルマー系列の赤い線 ($\text{H}\alpha$ 線) の実測値 656.3 nm とぴたりと合います。とびとびの準位と $1/n^2$ の式だけで、第1章で古典物理を悩ませた線スペクトルが再現できるわけです。

この結果は、水素原子だけの話にとどまりません。核の電荷を $+e$ から Ze に置き換えると (He^+ なら $Z = 2$)、引力が Z 倍になるぶんエネルギーは深くなり、 $E_n \propto Z^2/n^2$ に従います。また、軌道の大きさの目安になるのが **ボーア半径** $a_0 = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$ で、水素原子の $1s$ 軌道はおよそこの半径のスケールに広がっています。核電荷が大きいほど軌道は a_0/Z の割合で縮みます。この「核電荷が強いほど深く・小さく」という感覚は、次章 (第4章) で遮蔽と有効核電荷を考えるときの基礎になります。

次に方位量子数 l は、角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ を解くと現れ、 n に頭を押さえられて

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (3.11)$$

の値だけをとれます。 l は軌道の **形** を決め、後で見る $s \cdot p \cdot d$ の別に対応します。最後の磁気量子数 m は、さらに l に縛られて

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (3.12)$$

の $2l+1$ 個の値をとり、軌道の空間内での **向き** を決めます。三つの量子数が $n > l \geq |m|$ という入れ子の関係で縛り合う、この階段構造こそが、次章で学ぶ電子配置と周期表の骨格になります。この入れ子をエネルギーの高さに沿って描くと 図 3-4 のようになり、水素原子では同じ n の軌道がすべて同じ高さに並びます。

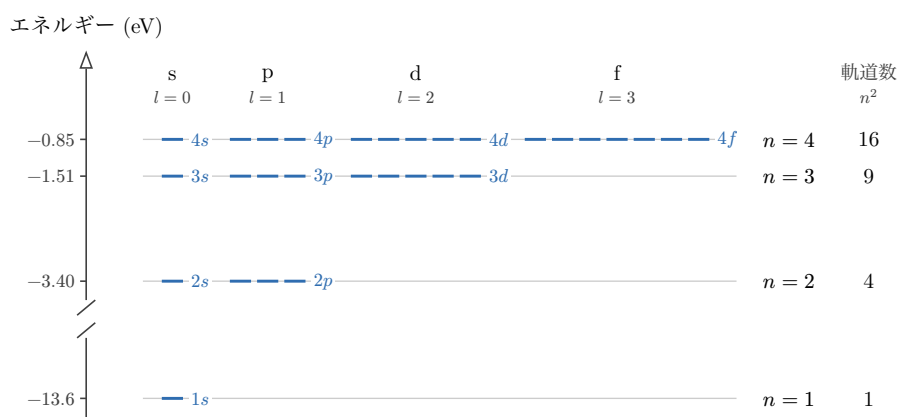


図 3-4 水素原子（1 電子）の軌道を、量子数の入れ子に沿って並べたエネルギー準位図です。縦軸は $E_n = -13.6 \text{ eV} / n^2$ の実スケール（図 1-2 と同じ縮尺で、深い $n = 1$ は軸を切って示します）、横は方位量子数 l の列で、各組の短い線 1 本が m の値 1 つ、すなわち軌道 1 つにあたります。水素原子では同じ n の軌道がすべて同じ高さに並び（縮重）、その数は右端に示した n^2 個ですが、多電子原子では同じ n でも l ごとに高さが割れます（第 4 章、図 4-2）。

要点

水素原子の三つの量子数は、次のように入れ子で縛り合います。

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, \dots, n-1 \quad m = -l, \dots, 0, \dots, +l \quad (3.13)$$

n が大きさとエネルギー、 l が形、 m が向きを決めます。水素原子ではエネルギーが n だけで決まるので、同じ n の軌道はすべて縮重します。それとは別に、同じ l の $2l+1$ 個の軌道は、空間の x, y, z に特別な向きがないために縮重し（第 2 章の立方体の箱と同じ理屈で、多電子原子でも変わりません）、外から特別な向きを与える（磁場や配位子）とこの縮重が解けます。

方位量子数 l には、もう一つ深い意味があります。 l は電子の **軌道角運動量**（orbital angular momentum）の大きさを量子化します。角運動量とは、核のまわりを回る運動の「勢い」を表す量で、古典力学では核からの距離と運動量の積 rp の大きさにあたり、まわる粒子の角運動量は連続的に選べます。ところが量子力学では角運動量の大きさが

$$|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (3.14)$$

というとびとびの値しかとれません（太字の L は角運動量のベクトルで、第 2 章の箱の長さ L とは別の量です）。ここでも第 2 章と同じ現象、すなわち「閉じ込めれ

ば物理量が量子化する」が起きています。一次元の箱ではエネルギーが、原子では角運動量までもがとびとびになるのです。 $l=0$ の軌道は角運動量ゼロ、つまり方向性をもたない球対称の軌道になります。次節で s 軌道が球になる理由も、ここにあります。

3.3 s・p・d 軌道の形

いよいよ、冒頭の見慣れた軌道の形に戻ります。軌道の形を決めるのは方位量子数 l でした。歴史的な事情から、 l の値にはアルファベットの名前が付いています。

定義：軌道の記号 (s, p, d, f)

方位量子数 $l=0, 1, 2, 3$ の軌道を、それぞれ s, p, d, f 軌道と呼びます。 $n=2, l=1$ の軌道なら「2p 軌道」のように、主量子数を頭に付けて表します。

まず $l=0$ の **s 軌道** を見ましょう。 $l=0$ は角運動量ゼロ、すなわち向きをもたない状態でした。したがって角度部分 Y は方向によらず一定で、s 軌道はどの向きから見ても同じ、完全な **球対称** になります。図 3-5 の左のように、核を中心にぼんやりと広がった球状の電子雲です。これが、あらゆる軌道の絵で s 軌道だけが単純な丸で描かれる理由です。

次に $l=1$ の **p 軌道** です。 $l=1$ には $m=-1, 0, +1$ の三つがあり、空間の x, y, z 方向を向いた三つの軌道 p_x, p_y, p_z が得られます。ただし対応は一对一ではありません。 $m=0$ がそのまま p_z で、 $m=\pm 1$ の二つは複素数の関数（前節で解いた $\Phi = e^{\pm i\varphi}$ を含みます）なので、化学では両者を足したものと引いたものを作って実数の p_x, p_y として使います。三つとも同じエネルギー、すなわち三重に **縮重** していて（前節の要点で見たとおり、空間の x, y, z に特別な向きがないためです）、どの組を使っても物理は変わりません。どれも図 3-5 の右のように、核をはさんで二つのローブ（房）が向かい合った「鉄アレイ型」で、核のちょうど位置では波動関数がゼロになります。ここで決定的に大切なのは、二つのローブで波動関数の **符号（位相）が逆** だということです。上のローブが正なら、下のローブは負です。本書では位相を色で区別し、第 1 章の波動関数の図（図 1-6）と同じく **正を青、負を橙** で表します。位相を色で塗るときは、この約束を全章を通じて固定します（状態や軌道の種類を区別するために色を使う図では、その図の説明に従ってください）。

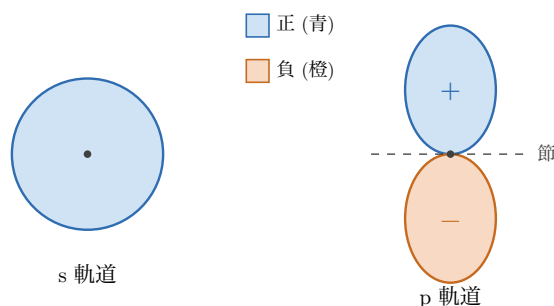


図 3-5 s 軌道は向きをもたず球対称（青）です。p 軌道は核をはさんで向かい合う 2 つのローブからなり、上下で位相の符号が逆（正＝青／負＝橙）で、核を通る面で波動関数がゼロになります（この面を 3.4 節で角節と呼びます）。

p 軌道のローブの符号が逆であることは、単なる数学的な飾りではありません。第 5 章以降（第 5 章）で原子軌道を足し合わせて分子軌道を作るとき、この符号が「建設的に重なるか、打ち消し合うか」を決め、結合の可否そのものを支配します。いま覚えた青と橙のローブが、後の化学結合の話の主役になります。

$l = 2$ の **d 軌道** は m が五つあり、四つ葉のクローバー型が四つと、二つのローブの腰にドーナツ状のリングを巻いた形 (d_{z^2}) が一つ、あわせて五つの軌道になります（図 3-6）。四つ葉では隣り合う葉どうしで位相の符号が逆になり、核を通して波動関数がゼロになる平面が二枚あります。 l が大きいほど、軌道は複雑で方向性の強い形になっていく、という流れをつかめば十分です。d 軌道の方法性は、遷移金属の錯体の色や磁性を左右する鍵になります。

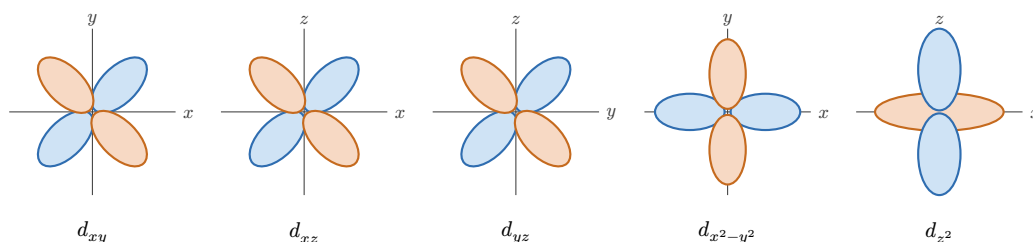


図 3-6 5 つの d 軌道の形です。 $d_{xy} \cdot d_{xz} \cdot d_{yz}$ は軸の間を向く四つ葉、 $d_{x^2-y^2}$ は軸に沿った四つ葉で、いずれも隣り合う葉の位相が逆（正＝青／負＝橙）です。 d_{z^2} は z 軸上の 2 つのローブ（正）と、腰に巻いたドーナツ状のリング（負）からなります。

ここで、章の冒頭の問いに戻しましょう。なぜ球や四つ葉であって、四角や星形ではないのでしょうか。答えは、第 2 章の弦の定在波（図 2-3）を二次元に広げた、太鼓の膜を見るとつかめます。縁を固定した円い膜に立つ定在波は、どんな模様でもよいわけではありません。節のない模様、直径に沿った節が 1 本の模様、2 本の模様、同心円の節が 1 本の模様、と決まったものだけが許されます（図 3-7 の上段）。下段に

並べた水素原子の軌道の断面と見比べると、節の入り方が一つずつ対応しています。膜では面の上下の変位、原子では三次元に広がる ψ の値、という違いはあります。それでも、閉じ込めた波に許される形が境界条件で決まる、という仕組みは同じです。軌道の形は、核のまわりに閉じ込められた電子の波の、定在波の形なのです。節の数え方は次節で扱います。

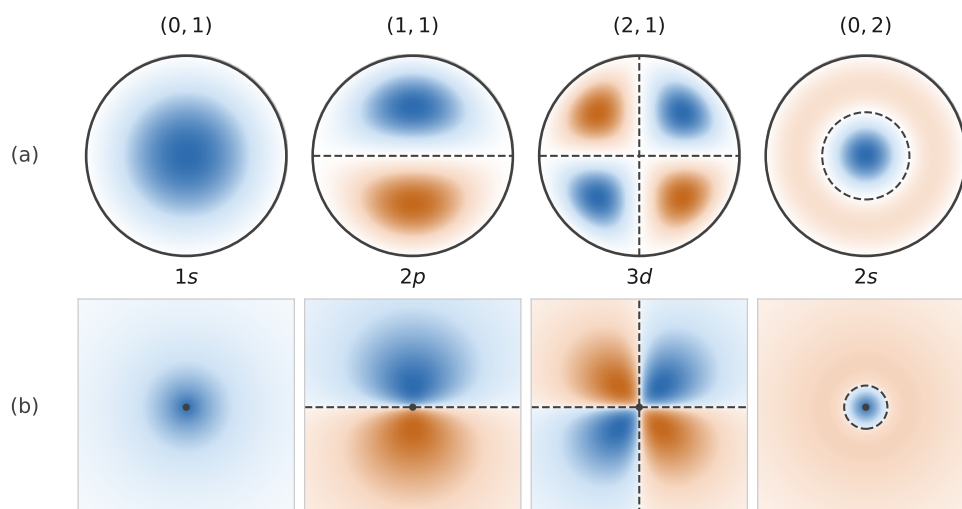


図 3-7 太鼓の膜の定在波と、原子軌道の断面の対比です。(a) 縁を固定した円い膜の定在波で、括弧内は（直径に沿った節の数、同心円の節の数に 1 を足した番号）です。(b) 水素原子の $1s \cdot 2p \cdot 3d \cdot 2s$ 軌道の断面です。どちらも符号を正＝青／負＝橙で塗り、値がゼロになる節を破線で示します。節なしが $1s$ 、直線の節 1 本が $2p$ 、2 本が $3d$ 、円の節 1 本が $2s$ に対応します（円の節は次節の動径節、直線の節は角節です）。

3.4 確率密度 $|\psi|^2$ と節（ノード）

ここまで「軌道の形」と言ってきましたが、波動関数 ψ そのものは、正にも負にもなる量で、直接の物理的な意味をもちません。観測にかかるのは、その絶対値の二乗 $|\psi|^2$ です。

第 1 章のボルンの規則で見たとおり、 $|\psi|^2$ はある位置に電子を見いだす確率の密度です。電子は「ここにある」と点で決まっているのではなく、雲のように広がった確率としてしか語れません。軌道の絵が「電子雲」に見えるのは、この $|\psi|^2$ を濃淡で描いているからです。濃いところは電子を見つけやすく、薄いところは見つけにくい場所です。第 1 章で述べたとおり、化学では同じ $|\psi|^2$ を電子密度とも読みます。雲の濃いところは、電子密度の高いところです。

ここで、p 軌道のローブの符号を思い出してください。 ψ は正と負のローブをもちましたが、二乗すれば $|\psi|^2$ はどちらも正になります。つまり、電子の **存在確率** は上下のローブで対称に分布します。位相の符号は確率としては見えませんが、軌道どうしが重なり合うときに初めて結果を左右します。

もう一つの大切な概念が **節** (node、ノード) です。節とは、波動関数がゼロになり、そこでは電子がまったく見つからない面のことです。第2章の一次元の箱で、 ψ_n が内部に $n-1$ 個の節をもったのを思い出してください。原子軌道でもまったく同じことが起こり、節は二種類に分かれます。

一つは **動径節** (球面状の節) で、動径部分 $R(r)$ がゼロになる、核から一定の距離にある球面です。もう一つは **角節** (平面状の節) で、角度部分 Y がゼロになる面です。p 軌道が二つのローブに分かれていたのは、その真ん中に一枚の角節 (核を通る平面) があるからでした。数えてみると、水素原子の軌道の節の総数は

$$(\text{動径節の数}) + (\text{角節の数}) = (n - l - 1) + l = n - 1 \quad (3.15)$$

と、きれいに $n-1$ になります。第2章の一次元の箱とまったく同じ「 $n-1$ 」が現れる点に注目してください。閉じ込められた波は、量子数が上がるほど節を一つずつ増やして細かく振動します。この描像は、一次元の箱から三次元の原子まで一貫しています。二種類の節の見え方の違いを図3-8で確かめておきましょう。2s と 2p はどちらも節を1つもちますが、2s では球面、2p では平面と、種類が違います。3p はその両方を1つずつもち、合計は $3-1=2$ です。

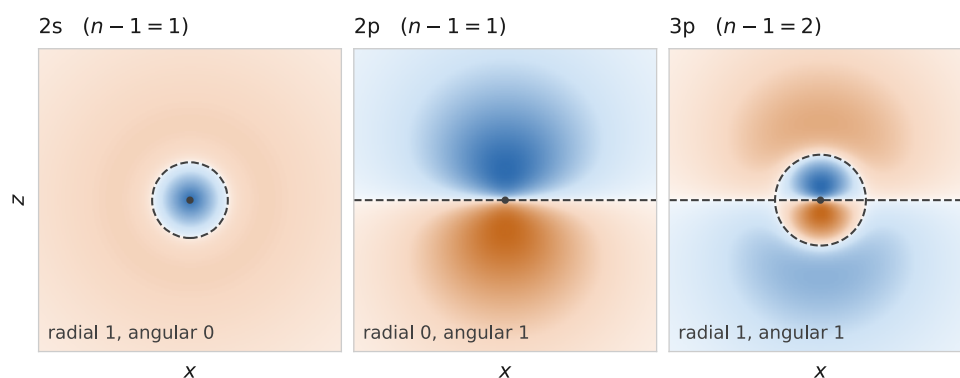


図 3-8 動径節と角節の対比です。水素原子の 2s・2p・3p 軌道の断面 (xz 面) を、波動関数の符号 (正=青/負=橙) で塗り分け、節を破線で示します。動径節は核を中心とする球面 (断面では円)、角節は核を通る平面 (断面では直線) として現れ、節の総数はいずれも $n-1$ です。

ここで、「電子は核からどのくらいの距離に見つかりやすいか」を考えてみましょう。うっかりすると「 $|\psi|^2$ が最大の場所」と答えたくなりますが、たとえば 1s 軌道の $|\psi|^2$ は核の位置でいちばん濃く、それだけを見ると「電子は核の真上にいる」ことになってしまいます。落とし穴は、距離 r の場所が空間に「一点」ではなく「球殻」として広がっていることです。半径 r の球殻の面積は $4\pi r^2$ で、 r が大きいほど殻は広がります。核のごく近くは密度こそ濃いものの殻が小さく、遠くは殻が広いかわりに密度が薄い。この綱引きを式にしたのが **動径分布関数** (radial distribution function)

$$P(r) = 4\pi r^2 |R(r)|^2 \quad (3.16)$$

です。 $P(r) dr$ が、核からの距離 r と $r + dr$ のあいだの球殻に電子を見いだす確率を与えます。式に $|\psi|^2$ ではなく動径部分 $|R|^2$ だけが現れるのは、球殻の上ですべての向きにわたって足し上げると角度部分の依存性が消え、 r だけの関数が残るためです（本書では $\int_0^\infty P(r) dr = 1$ となるように R の大きさを取ります。第 4 章の図では定数 4π を省いて描きます）。p 軌道や d 軌道でも同じ式が使えます。密度に球殻の体積因子 $4\pi r^2$ を掛けたことで、 $P(r)$ は核の位置 ($r = 0$) でゼロから立ち上がり、ある距離で山をつくります。1s 軌道ではこの山がちょうどボーア半径 a_0 に来ます（図 3-9）。「電子がもっとも見つかりやすい距離」を調べるときに使うべき量は、 $|\psi|^2$ ではなくこの $P(r)$ です。図 3-10 に、代表的な軌道の動径分布関数と $|\psi|^2$ 、節の位置を示します。

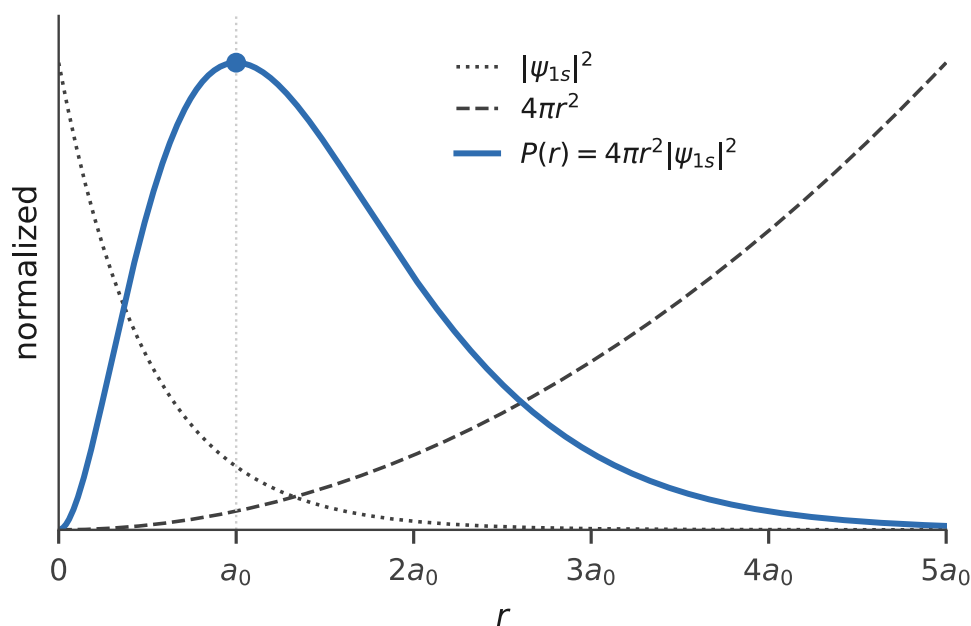


図 3-9 1s 軌道の「綱引き」です。横軸は核からの距離 r (ボーア半径 a_0 単位) で、三本の曲線は最大値が同じ高さになるよう縮尺を揃えて重ねています。確率密度 $|\psi_{1s}|^2$ (点線) は核の位置で最大で単調に減り、球殻の面積 $4\pi r^2$ (破線) は r とともに増えます。両者の積が動径分布関数 $P(r)$ (青の実線) で、核の位置でゼロから立ち上がり、 $r = a_0$ に山をつくります。

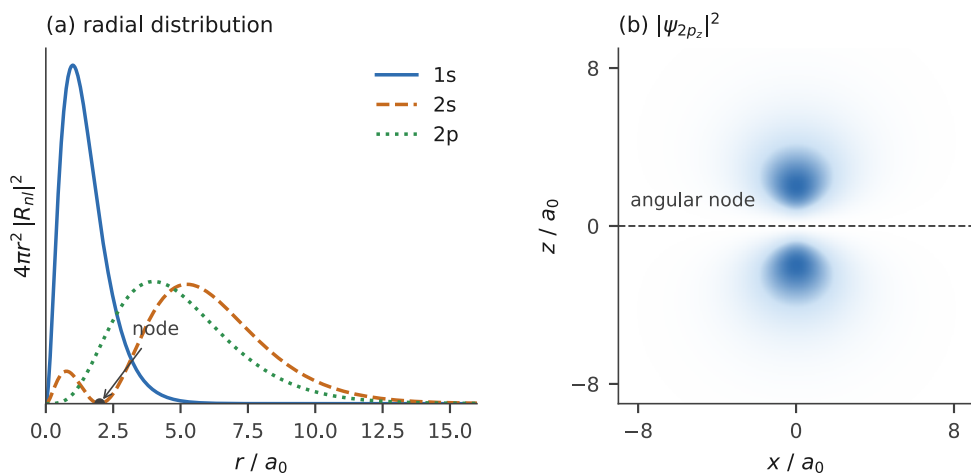


図 3-10 水素原子の代表軌道の確率密度です。(a) 動径分布関数 $4\pi r^2 |R_{nl}|^2$ を距離 r (ボーア半径 a_0 単位) に対して描くと、1s には節がなく、2s は途中で 0 に触れる動径節を 1 つもちます。2p (緑の点線) は動径節をもたず (2p の節は角節 1 枚だけで、動径分布には現れません)、山は 2s の外側の山より内側にあります。(b) $2p_z$ 軌道の断面 $|\psi|^2$ の濃淡で、中央の水平面 (xy 面) が角節です。

よくある誤解

n が大きい軌道の電子が「核から一定の遠い距離にいる」わけではありません。ボーアの模型のような決まった半径の殻の上を回っているのではなく、 $|\psi|^2$ は核の近くから外側まで連続的に広がり、内側にも確率をもちます（平均の広がり n とともに増します）。

3.4.1 実応用：軌道の形が材料の性質を決める

原子軌道の形は、材料の性質を直に左右します。たとえば遷移金属の d 軌道は、四つ葉型の強い方向性をもつため、まわりに配位子が近づく向きによってエネルギーが持ち上がったたり下がったりします。この **d 軌道の分裂** の大きさが、ルビーの赤やエメラルドの緑といった宝石の色や、遷移金属錯体の色を決めています。可視光のうち、d 軌道間のエネルギー差に合った色だけが吸収され、残りの色が私たちの目に届くのです。

軌道の広がり方も重要です。 n が大きく外まで広がった軌道ほど、隣の原子の軌道と重なりやすく、電子を渡しやすくなります。これは金属の電気伝導や、第 13 章で扱う共役分子・半導体の伝導性の基礎になります。s・p・d という軌道の形と広がりの違いが、材料の色や磁性、伝導性を決めています。原子軌道は、材料の性質を考えるときのいちばんの基礎です。

例題：軌道の数え上げと節

主量子数 $n = 3$ の水素原子について、(1) 許される方位量子数 l 、(2) 3p 軌道の個数、(3) 3s 軌道と 3p 軌道それぞれの節の総数を求めましょう。

(1) 許される l は、規則 $l = 0, 1, \dots, n-1$ より、 $n = 3$ では

$$l = 0, 1, 2 \quad (3.17)$$

の三つ、すなわち 3s・3p・3d 軌道があります。

(2) 3p 軌道の個数を数えます。p 軌道は $l = 1$ で、磁気量子数は $m = -1, 0, +1$ の $2l + 1 = 3$ 個です。したがって p_x, p_y, p_z の

$$3 \text{ 個} \quad (3.18)$$

になります。

(3) 節の総数は $n - 1$ で与えられるので、 $n = 3$ ではどちらも $3 - 1 = 2$ 個です。内訳は角節が l 個、動径節が $n - l - 1$ 個なので、

$$3s(l = 0): \text{角節 } 0 + \text{動径節 } 2 = 2 \quad (3.19)$$

$$3p(l = 1): \text{角節 } 1 + \text{動径節 } 1 = 2 \quad (3.20)$$

となります。総数は同じ 2 個でも、s は球面状の節だけ、p は平面状の節を一枚もつ、と形が違う点に注目してください。

まとめ

原子の中の電子 1 個の波動関数を原子軌道と呼びます。電子の通り道でも容器でもなく、核のまわりに閉じ込められた電子の波の、定在波の形です。水素原子のシュレディンガー方程式を極座標で解くと、波動関数が $\psi = R(r)Y(\theta, \varphi)$ と分離し、三つの量子数が入り子 ($n > l \geq |m|$) で現れます。 n が大きさとエネルギー、 l が形 (s・p・d)、 m が向きを決めます。角運動量は $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ に量子化され、 $l = 0$ の s 軌道は球対称になります。観測にかかるのは確率密度 $|\psi|^2$ で、波動関数がゼロになる節は総数 $n - 1$ 個、第 2 章の箱と同じ数え方です。この量子数の階段が、次章の電子配置と周期律の骨組みになります。

章末問題

概念確認

1. 主量子数 $n = 4$ のとき、許される方位量子数 l をすべて挙げ、それぞれ何軌道 (s・p・d・f) と呼ぶか答えてください。
2. s 軌道が球対称になるのはなぜですか。方位量子数 l と角運動量の言葉で一言で説明してください。
3. 観測にかかるのは ψ ではなく $|\psi|^2$ です。この違いが p 軌道の二つのローブでどう表れるか説明してください。

図示

1. p_x, p_y, p_z の三つの軌道を、位相の符号を色（正＝青／負＝橙）で区別して描き、それぞれの角節がどの平面かを示してください。
2. $1s \cdot 2s \cdot 2p$ 軌道について、確率密度 $|\psi|^2$ の広がり と 節の位置を模式的に描き、節の総数がいずれも $n - 1$ になることを確かめてください。

数理演習

1. 方位角の波動関数 $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$ に「一周してもとに戻る」条件 $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$ を課し、オイラーの式を使って m が整数に限られることを示してください。 $m = 1/2$ が許されない理由も述べてください。
2. $n = 1, 2, 3$ それぞれについて、許される (n, l, m) の組の総数を数え上げてください。
3. 節の総数の式 $(n - l - 1) + l = n - 1$ を使って、3d 軌道の動径節と角節の数をそれぞれ求めてください。
4. 水素原子のエネルギー $E_n = -13.6 \text{ eV} / n^2$ を用いて、 $n = 1 \rightarrow 2$ の遷移で吸収・放出される光のエネルギー（eV）を求めてください。

応用・説明

1. 遷移金属錯体や宝石の色が、d 軌道の分裂と可視光の吸収でどう説明されるか、軌道の形（方向性）に触れて述べてください。
2. p 軌道のローブの位相（符号）は $|\psi|^2$ には現れませんが、化学結合を考えると決定的に重要になります。その理由を、第 5 章以降で扱う「軌道の重なり」を念頭に説明してください。

第 4 章

多電子原子とスピン

周期表を見ると、元素はきれいな行と列に整列しています。左下のセシウムはやわらかく、右上のフッ素は激しく電子を奪いにいきます。同じ族の元素は似た顔つきをもち、一つの周期を左から右へ進むと原子はだんだん小さく、電子を手放しにくくなっていきます。メンデレーエフはこの規則性を、原子の中身をまだ知らないまま並べ替えただけで見抜きました。けれども「なぜ」その規則が生まれるのかは、原子の中で電子がどう配置されているか、そして電子どうしがどう影響し合っているかを知ってはじめて答えられます。

前章（第 3 章）で学んだ水素原子は、電子が一つだけの特別な系でした。ところがヘリウム以降のすべての原子には電子が複数あり、電子どうしが反発し合います。この反発を厳密に扱うと方程式はもう解けません。そこで本章では、多電子系を「一つひとつの電子が独立に軌道を占める」という描像で近似します。この軌道近似に、電子固有の性質である **スピン** とパウリの排他原理を組み合わせると、電子配置が決まり、遮蔽と有効核電荷を通じて周期律のトレンドがクーロン力の言葉で説明できます。

この章のねらい

多電子系を 1 電子軌道の積で近似する枠組み（軌道近似）の上で、パウリの排他原理・遮蔽・有効核電荷から周期律のトレンドを説明します。とくに、 $4s$ と $3d$ の順序が入れ替わる理由を浸透と遮蔽で説明できること、有効核電荷 Z_{eff} で周期律のトレンドを読めることを目標にします。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **軌道近似とパウリの原理**：平均場の考え方とパウリの排他原理を正確に述べられる（章末問題 概念 1・2）

- **電子配置**：構成原理・フントの規則で電子配置を書き、遷移金属で予想からずれる理由を説明できる（章末問題 図示 1、応用 5）
- **有効核電荷**：スレーター則で Z_{eff} を計算し、遮蔽が完全でない意味を説明できる（章末問題 概念 3、数理 1～3）
- **周期律のトレンド**：半径・イオン化エネルギーの横・縦の傾向を Z_{eff} と n で説明できる（章末問題 図示 2、応用 1～3）

4.1 軌道近似・独立電子近似

多電子原子で何が難しいのかを、まずヘリウム（電子 2 個）で見ておきましょう。核電荷を Z 、二つの電子の位置を $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ とすると、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{\text{電子 1}} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{\text{電子 2}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\text{反発}} \quad (4.1)$$

と書けます。最初の二つの塊は、それぞれ一つの電子が核に引かれるだけの「水素型」の項で、これだけなら前章の要領で別々に解けます。問題は最後の項です。 $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ は二つの電子の距離で、この項は二つの座標を分けられない形で結びついています。このため方程式は変数分離できず、ヘリウムですら厳密解をもちません。

そこで **物理的な仮定** を置いて、発想を変えます。電子 1 が感じる反発を、電子 2 の「平均的な広がり」がつくる滑らかな反発ポテンシャル $V_{\text{rep}}(\mathbf{r}_1)$ で置き換えてしまうのです。すると電子 1 のハミルトニアンは電子 1 の座標だけの関数になり、

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + V_{\text{rep}}(\mathbf{r}_1) \quad (4.2)$$

という 1 電子問題に戻ります。電子 2 についても同じことをします。こうして各電子が「核+他の電子がつくる平均場」の中を独立に動く、と見なす近似を **独立電子近似**（independent electron approximation）と呼びます。他の電子を個別の相手としてではなく、均された背景として扱うのがポイントです（図 4-1）。平均場 V_{rep} をどう決めるかは本章では問わず、変分法を学んだあとの 6.3.2 節（発展）で「軌道と

平均場が互いに矛盾しなくなるまでくり返す」という手続き（ハートリー・フォック法）として回収します。

本章からは、一つの電子が入る原子軌道を、全体の波動関数 Ψ や後の分子軌道 ψ と区別して χ で書きます（前章の水素原子の ψ_{nlm} は、この意味では χ です）。各電子が自分の 1 電子波動関数（＝軌道） $\chi_{i(r)}$ をもつことになるので、全体の波動関数を軌道の積

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) \approx \chi_1(r_1)\chi_2(r_2)\cdots \quad (4.3)$$

で近似します。これが **軌道近似** (orbital approximation) です。多電子原子を「電子が一つずつ軌道に入っている」という、いつも使う描像で語れるのは、この近似のおかげです。1 電子軌道は水素の s, p, d 軌道と同じ形をもち、量子数 (n, l, m) で分類できます。ただし核電荷が平均場で弱められているぶん、エネルギーの順序や大きさは水素とは変わります。

要点

軌道近似 : 多電子波動関数を 1 電子軌道の積 $\Psi \approx \chi_1\chi_2\cdots$ で近似し、各電子は「核＋他電子の平均場」の中を独立に動くみなします。軌道の形は水素型 (n, l, m) のまま、エネルギー順序だけが変わります。

よくある誤解

軌道近似はあくまで近似で、電子間反発を平均場に均した結果です。実際の電子は互いの位置に応じて避け合っており（電子相関）、軌道の積では取りこぼす分が残ります。それでも周期律の骨格を語るには十分に強力な近似です。

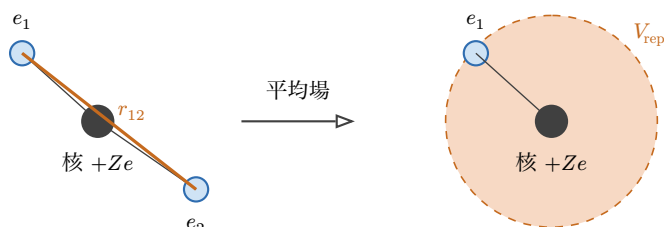


図 4-1 ヘリウムの 2 電子を厳密に扱うと電子間反発 r_{12} （橙）が座標を結びつけますが、独立電子近似では他方の電子を平均場 V_{rep} に均して 1 電子問題に置き換えます。

4.2 スピンとパウリの排他原理、電子配置

軌道近似だけでは、まだ電子配置は決まりません。「なぜ $1s$ 軌道に電子が 2 個までしか入らないのか」を説明するには、電子がもう一つ隠しもつ性質、**スピン** (spin) が必要です。

スピンは、電子が空間の運動とは別にもつ内部的な角運動量です。名前は「自転」を連想させますが、実際に電子が回っているわけではなく、実験 (シュテルン・ゲルラッハの実験など) で見つかった、電子に固有の量子的な性質です。電子のスピンは大きさが決まっていて、その向きは磁場に対して二通りしかとれません。この二状態を上向き $\uparrow$ ($m_s = +1/2$) と下向き $\downarrow$ ($m_s = -1/2$) と呼び、この向きを表す m_s を **スピン量子数** (spin quantum number) と呼びます。 m_s は $+1/2$ と $-1/2$ の二値だけをとりまゝ。したがって一つの電子の状態を完全に指定するには、空間の量子数 (n, l, m) に加えて、スピン量子数 m_s の合計 4 つが要ります。

ここで多電子系を貫く根本原理が登場します。**パウリの排他原理** (Pauli exclusion principle) です (以下では単に **パウリの原理** と呼びます)。電子のような粒子 (フェルミオン) を支配する、次の原理です。

要点

パウリの排他原理 : 一つの原子の中で、4 つの量子数 (n, l, m, m_s) がすべて同じ電子は存在できません。言い換えると、一つの軌道 (n, l, m) には、スピンの上下逆の電子が最大 2 個までしか入れません。

この一文が、電子配置のすべてを支配します。たとえば $1s$ 軌道は $(n, l, m) = (1, 0, 0)$ の一つですが、 $m_s = +1/2$ と $-1/2$ の二席があるので、電子は 2 個まで。 $2p$ は $m = -1, 0, +1$ の 3 軌道あり、各軌道に 2 個ずつで計 6 個。一般に、同じ n と l をもつ軌道のまとまりを **副殻** ($2p$ の三つ、 $3d$ の五つなど)、同じ n の軌道すべてのまとまりを **殻** と呼び、方位量子数 l の副殻は $2(2l + 1)$ 個の電子を収容できます。高校の化学で覚えた電子殻の定員、K 殻 2 個・L 殻 8 個・M 殻 18 個も、ここから出てきます。主量子数 n の殻がもつ軌道の数、第 3 章で数えたとおりの n^2 個 ($1, 4, 9, \dots$) でした。その一つひとつにスピンの向きが逆の電子が 2 個まで入るので、殻の定員は $2n^2$ 個、すなわち $2, 8, 18, \dots$ です。暗記していた数は、軌道の数 n^2 とスピンの 2 という、二つの理由の積だったのです。もしパウリの原理がなければ、すべての電

子が最低の $1s$ に落ち込み、周期表も化学結合も存在しません。物質に多様性があるのは、この排他原理のおかげです。

電子配置の組み立て方

実際に電子を詰めるときは、次の三つの規則に従います。

- **構成原理 (アウフバウ原理)** (Aufbau principle) : エネルギーの低い軌道から順に埋めていきます。多電子原子では概ね $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < \dots$ の順です。
- **パウリの排他原理** : 各軌道には上下スピンの最大 2 個まで。
- **フントの規則** (Hund's rule) : 同じエネルギーの軌道 (縮重した副殻) が複数あるときは、まずスピンをそろえて別々の軌道に 1 個ずつ入れ、そのあとで対を作ります。

たとえば炭素 (電子 6 個) なら $1s^2 2s^2 2p^2$ で、最後の $2p$ 電子 2 個はフントの規則により別々の p 軌道にスピンをそろえて入ります (図 4-4)。スピンをそろえると電子どうしが空間的に避け合い、反発が下がって安定になるからです (「そろえると避け合う」のはパウリの原理の深い帰結で、導出は本書の範囲を越えます。ここでは結果だけを使います)。

構成原理の順序 $\dots < 4s < 3d < \dots$ で、 $4s$ が $3d$ より先に来ることに戸惑うかもしれません。主量子数だけ見れば $3d$ のほうが小さく、内側にありそうに思えるからです。しかし多電子原子では、軌道のエネルギーは n だけでなく方位量子数 l にも依存します。 $4s$ 軌道は核近くまでしみ込む裾 (**浸透**。次節で定義します) をもち、そのぶん内側の電子が核電荷を隠す効果 (**遮蔽**。これも次節) が破れて核の強い引力を受けるため、核近くの裾をもたない $3d$ 軌道よりエネルギーが低くなるのです。これが「 $4s$ を先に埋める」順序の理由です。水素と多電子原子の準位を並べると、この割れ方と順序の入れ替わりが一目でわかります (図 4-2)。この浸透の様子は、動径分布関数を重ねると目に見えます (図 4-3)。 $3d$ は動径節をもたず 1 つの山に集中しますが、 $4s$ は外側の大きな山に加えて、 $3d$ の山より内側に小さな山を 2 つもち、核のすぐ近くまで届いています。

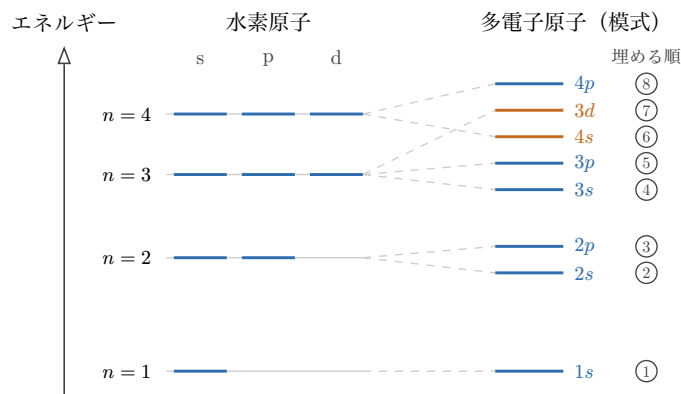


図 4-2 水素原子（左）と多電子原子（右）の軌道エネルギーの並びを模式的に比べたものです（高さは実スケールではなく、 $4d$ 以上は省略しています。水素の実スケールは 図 3-4）。水素では同じ n の s, p, d が同じ高さですが、多電子原子では l が大きいほど高くなるように割れ、その幅が n とともに広がるため $4s$ が $3d$ の下に潜り（橙）、下から ①～⑧ の順に読むと構成原理の順序 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p$ になります。これは電子を入れる前の順序で、電子が入ると（とくに $3d$ が埋まると）順序は動きます（ $4s$ が下に来る理由は 図 4-3）。

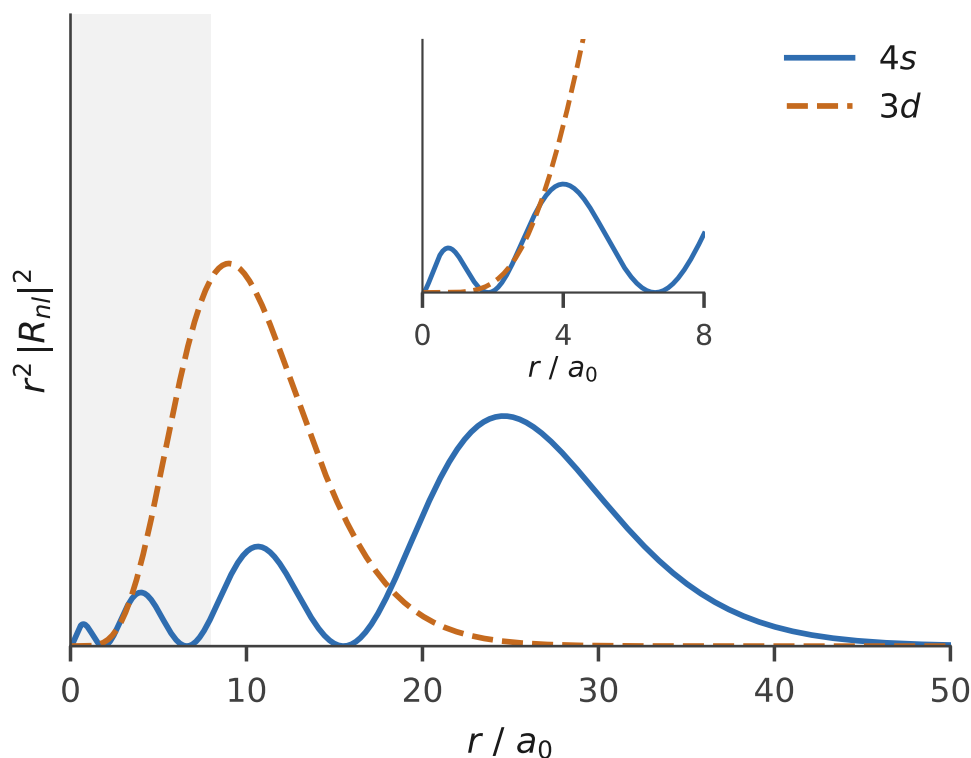


図 4-3 $4s$ （青の実線）と $3d$ （橙の破線）の動径分布関数 $P(r) \propto r^2|R_{nl}|^2$ です（第 3 章の $4\pi r^2|R|^2$ から定数 4π を省いたもの）。水素様原子、 r はボーア半径 a_0 単位）。 $3d$ は 1 つの山に集中し、 $4s$ の主な山はその外側にあります。しかし挿入図（核近傍 $r < 8a_0$ の拡大）のとおり、 $4s$ は内側に小さな山をもって核の近くまでしみ込んでおり、この浸透が遮蔽を破って $4s$ を安定化します。

よくある誤解

「 $3d$ は $4s$ より必ずエネルギーが高い」わけではありません。中性原子でまだ電子が入っていない段階では $4s$ が低く、先に埋まります。ところが $3d$ に電子が入って原子番号が増えると、 $3d$ は $4s$ より内側に集中している（図 4-3 の大きな山）ぶん増えた核電荷をじかに受けて急速に安定化し、多くの遷移金属では $3d$ が $4s$ より **低く** なります。だからイオン化のときは（エネルギーの順序が逆転して上側になった） $4s$ 電子から先に抜けます。例えば Fe^{2+} は $[\text{Ar}]3d^6$ であって $[\text{Ar}]3d^44s^2$ ではありません。軌道の順序は固定された梯子ではなく、電子数に応じて動くのです。

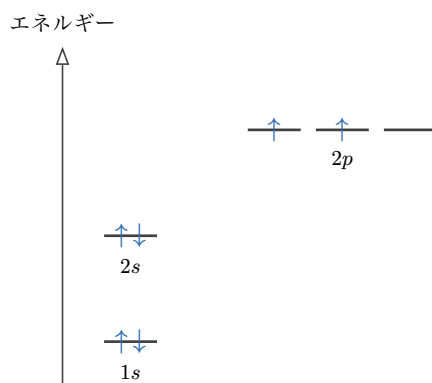


図 4-4 炭素 ($1s^22s^22p^2$) の電子配置です。1s・2s は上下スピン対で埋まり、2p の 2 電子はフントの規則により別々の軌道へスピンをそろえて入ります。

4.3 遮蔽効果とスレーター則、有効核電荷

軌道近似では、電子は「核＋他電子の平均場」を感じるのです。この平均場の効果を一言でまとめる便利な量が、**有効核電荷** (effective nuclear charge) Z_{eff} です。

考え方はこうです。外側の電子から核を見ると、内側にいる電子たちが核の正電荷を部分的に打ち消して見せます。これが **遮蔽** (shielding) です。その結果、外側の電子が実際に感じる引力は、裸の核電荷 Z ではなく、それより小さい

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad (4.4)$$

に弱められます。ここで σ は他の電子による **遮蔽定数** です。 Z_{eff} が求めたいもので、 σ を見積もれば決まります。

ここで大事な注意があります。 σ は「自分より内側の電子の数」そのものではありません。内殻電子は外殻電子を **完全には** 遮蔽しないからです。外側の電子の波動関数は、内側までしみ込む裾（浸透）をもっていて、その間は遮蔽されずに核の強い引力をじかに感じます。同じ殻の電子どうしも、互いのある程度しか遮蔽しません。この「隠すが、完全には隠さない」という事情を図 4-5 に描きました。

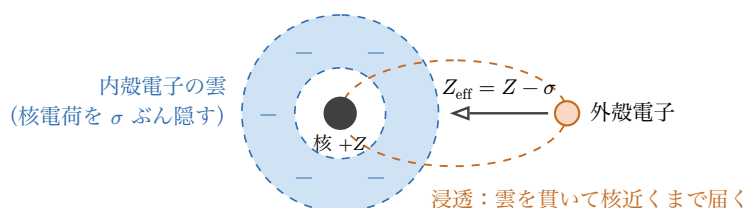


図 4-5 遮蔽と浸透の概念図です。内殻電子の雲（淡青）が核電荷 $+Z$ を σ ぶん隠すので、外殻電子が感じる引力は有効核電荷 $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ に弱まります。ただし外殻電子の軌道（橙の破線）は雲を貫いて核近くまで浸透するため、遮蔽は完全ではありません。

よくある誤解

内殻電子は外殻電子を完全には遮蔽しません。有効核電荷 Z_{eff} は「核電荷 - 電子数」ではなく、遮蔽の効き方（スレーター則）で決まります。

スレーター則

この「完全ではない遮蔽」を数値で見積もる経験則が **スレーター則**（Slater's rules）です。対象の電子から見た遮蔽定数 σ を、他の電子の位置に応じて次のように足し上げます（ s, p 電子を対象とする場合の要点）。殻ごとに数えて足す手順を、ナトリウムを例に 図 4-6 に図解します。

- 対象より **外側** の殻の電子：寄与 0（外の電子は内側を遮蔽しない）。
- **同じ殻** の他の電子：1 個につき 0.35（ $1s$ 内どうしは 0.30）。
- **一つ内側** の殻（ $n-1$ ）の電子：1 個につき 0.85。
- **二つ以上内側** の殻の電子：1 個につき 1.00（ほぼ完全に遮蔽）。

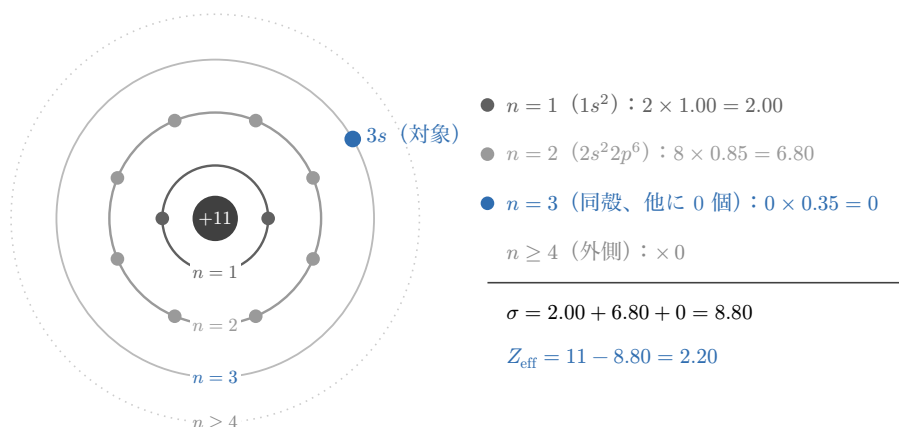


図 4-6 スレーター則の数え方です。ナトリウム ($Z = 11$) の $3s$ 電子を対象に、殻ごとの電子数に重みをかけて足すと $\sigma = 2 \times 1.00 + 8 \times 0.85 = 8.80$ 、 $Z_{\text{eff}} = 11 - 8.80 = 2.20$ となります (後の例題と同じ計算)。図 4-5 が遮蔽の「物理」を描いたのに対し、こちらは「数え方」です。 s, p 電子が対象のときは殻= n の区分で数えればよく、 d, f 電子が対象のときは群の分け方が変わります。

内側ほど寄与が 1 に近く、同じ殻では 0.35 止まりという数値が、「内殻は強く、同殻は弱く遮蔽する」という物理を数字にしています。これで σ が出れば $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ が得られ、外側電子がどれだけ核に引かれているかが分かります。

たとえば炭素 ($Z = 6$ 、配置 $1s^2 2s^2 2p^2$) の $2p$ 電子から見ると、同じ第 2 殻に他の電子が 3 個 ($2s^2$ と $2p$ のもう 1 個)、内側の $1s$ に 2 個あるので

$$\sigma = 3 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 1.05 + 1.70 = 2.75 \quad (4.5)$$

となり、 $Z_{\text{eff}} = 6 - 2.75 = 3.25$ です。裸の核電荷 6 の半分程度まで弱められた引力を、価電子が感じていることになります。

要点

外側の電子が実際に感じる引力は、遮蔽された **有効核電荷** $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ で決まります。遮蔽定数 σ はスレーター則で見積もり、内殻ほど強く (寄与 ≈ 1)、同殻は弱く (≈ 0.35) 遮蔽します。

4.4 周期律のトレンド（原子半径・イオン化エネルギー）

有効核電荷を手がかりにすると、周期表のトレンドをクーロン力の言葉で説明できます。鍵は、 Z_{eff} が周期表のどちらへ動くかです。

周期に沿って (左 → 右)

同じ周期を右へ進むと、電子は同じ殻に足されていきます。同殻の電子どうしの遮蔽は 0.35 と弱いので、原子番号が 1 増えるたびに核電荷 Z は 1 増えるのに遮蔽 σ は 0.35 ほどしか増えません。差し引き Z_{eff} は右へ行くほど大きくなります。すると価電子は強く引き込まれ、原子半径は小さくなります。この 0.65 刻みの増え方は、図 4-8 の下段で確かめられます。

族に沿って (上 → 下)

同じ族を下へ進むと、価電子はより外側の殻 (大きい n) に入ります。主量子数 n が大きい軌道はそもそも核から遠く広がっているうえ、内側の殻が増えて遮蔽もよく効くため、価電子は核から遠ざかります。したがって原子半径は下へ行くほど大きくなります。

この二つの傾向は、水素原子の式 (第 3 章) の核電荷 Z を有効核電荷 Z_{eff} に置き換えるだけで、二本の関係式に畳めます。水素型の軌道の広がり $n^2 a_0 / Z$ (第 3 章の「 a_0 / Z に縮む」と「 n が大きいほど広がる」を合わせた形で、ボーア模型の半径と同じ式です)、エネルギーは $-13.6 \text{ eV} \cdot Z^2 / n^2$ でしたから、価電子の半径とイオン化エネルギー (電子を 1 個引き抜くのに要するエネルギー。以下 IE と略し、正式には次の段落で定義します) について

$$r_{\text{価電子}} \sim \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} a_0, \quad \text{IE} \sim 13.6 \text{ eV} \cdot \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \quad (4.6)$$

と見積もれます。読み方は一つです。周期表を **右** へ進むと Z_{eff} が増えて、半径 (Z_{eff} が分母) は縮み、IE (Z_{eff}^2 が分子) は増える。**下** へ進むと n が増えて、半径 (n^2 が分子) は伸び、IE (n^2 が分母) は減る。前の二段落で言葉で追った因果は、この二本の式で「 Z_{eff} が増えると引きつけが強まり、 n が増えると遠ざかる」と覚えれば足りります。ナトリウムの $3s$ 価電子 ($Z_{\text{eff}} = 2.2$ 、後の例題) で試すと、半径は $9/2.2 \approx 4.1 a_0 \approx 2.2 \text{ \AA}$ (実測の金属半径 $1.9 \text{ \AA}$)、IE は $13.6 \times 2.2^2/9 \approx 7.3 \text{ eV}$ (実測 5.1 eV) で、桁と傾向をよく言い当てます。ただし IE の式が数値まで使えるのは価電子が 1 個のアルカリ金属までで、 p ブロックではスレーター則の Z_{eff} を入れると実測より大きく出ます。同じ殻の電子どうしの反発を平均でしか取り込めないため、そこでは **傾向を読む式** として使ってください。

イオン化エネルギー

気体の原子から電子を 1 個引き抜くのに要するエネルギーを **イオン化エネルギー** (ionization energy, IE) と呼びます。価電子が核に強く引かれているほど、引き抜くのは大変です。 Z_{eff} が大きく半径が小さいほど IE は大きくなる、と予想できます。実際、周期表を右へ行くほど (Z_{eff} 増・半径減) IE は増え、下へ行くほど (半径増) IE は減ります。フッ素やネオンで IE が大きく、アルカリ金属で小さいのは、この一言で説明できます。

第二イオン化エネルギーの飛び

電子をもう 1 個引き抜くのに要するエネルギーを **第二イオン化エネルギー** IE_2 と呼びます。多くの場合 IE_2 は IE_1 より大きいのですが、注目すべきは、その大きさが **どこで急に跳ね上がるか** です。ナトリウム ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) を考えましょう。最初の 1 個は緩く束縛された $3s$ 価電子で、 IE_1 は小さい。ところが 2 個目は、電子で満杯になった第 2 殻 (希ガスのネオンと同じ $1s^2 2s^2 2p^6$ 。このように、その周期で埋まる副殻がすべて満杯になった希ガス型の配置を **閉殻** と呼びます) に手を付けることになります。閉殻の電子は Z_{eff} が格段に大きく深く束縛されているため、 IE_2 は IE_1 の 9 倍以上に跳ね上がります。マグネシウム ($3s^2$) なら価電子が 2 個あるので、飛びは 3 個目 (IE_3) で現れます。この「価電子を使い切って希ガス構造に達すると IE が急増する」という飛びは、閉殻がどれほど安定かをはっきり示しています (図 4-7)。ナトリウムが +1、マグネシウムが +2 のイオンになりやすいのも、同じ理由です。

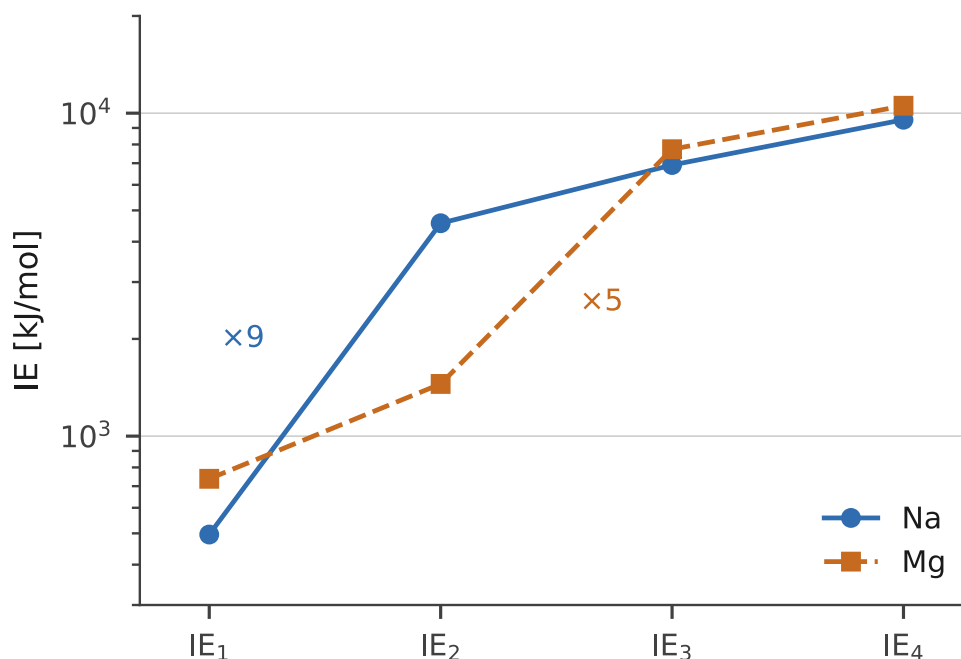


図 4-7 ナトリウム（青の実線）とマグネシウム（橙の破線）の逐次イオン化エネルギーです。横軸は何個目の電子を引き抜くか（ IE_1 から IE_4 ）、縦軸はイオン化エネルギー（kJ/mol、対数目盛）です。ナトリウムは 2 個目、マグネシウムは 3 個目で閉殻のネオン構造に手を付けるため、その段で値が一桁近く跳ね上がります。飛びの位置が価電子の数を表しています。

電子親和力

逆に、気体の原子が電子を 1 個受け取るときに放出されるエネルギーを **電子親和力** (electron affinity, EA) と呼びます。 Z_{eff} が大きく、加わる電子をまだ受け入れる空席がある元素（ハロゲンが典型です）ほど EA は大きくなります。塩素は電子を 1 個受け取ると閉殻（アルゴン構造）に達するので、電子を強く欲しがります。一方、希ガスのように閉殻をすでにもつ元素では次の電子は一つ上の殻に、ベリリウムやマグネシウムのように s 副殻が閉じた元素では同じ n でもエネルギーの高い p 副殻に入らざるを得ず、受け取っても得をしないので EA はほぼゼロか負になります。IE が「電子を手放しにくさ」を、EA が「電子を受け取りたがり」を測るのに対し、この二つを一つにまとめて「結合の中で電子を引き寄せる強さ」を表したのが、次に見る電気陰性度です。

原子半径とイオン化エネルギーが、周期に沿って逆向きのトレンドを描く様子は、図 4-8 のように一望できます。半径が小さい元素ほどイオン化エネルギーが大きい、という反相関がはっきり見て取れます。

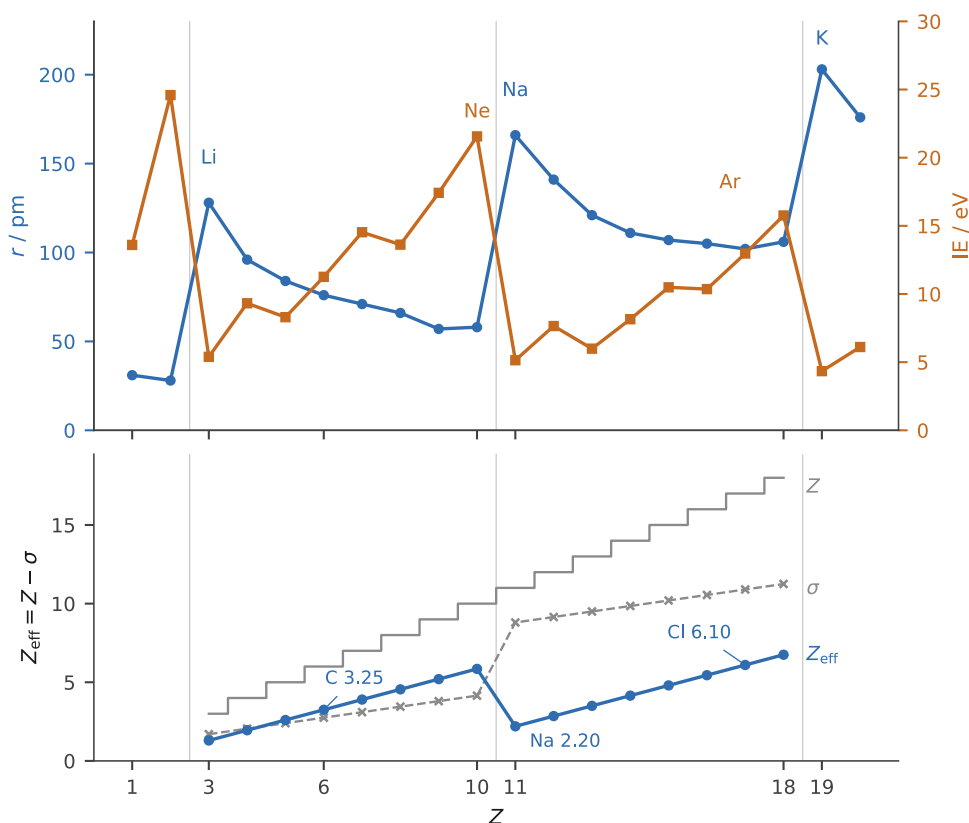


図 4-8 上段は原子番号 Z に対する原子半径（青・左軸）と第一イオン化エネルギー（橙・右軸）です。半径はアルカリ金属で極大、イオン化エネルギーは希ガスで極大となり、両者が反相関することが読み取れます。下段はスレーター則で見積もった最外殻電子の有効核電荷 $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ （Li～Ar。実測値ではなくスレーター則の値）で、灰の階段が Z 、灰の破線が σ です。同じ周期の中では Z が 1 増えるごとに σ は 0.35 しか増えないので Z_{eff} は 0.65 ずつ増え、周期が変わる（Ne → Na）と外殻だった電子が内殻に回って σ が跳ね、 Z_{eff} が落ちます。上段の鋸歯の下に、この Z_{eff} の鋸歯があります。

4.4.1 実応用：電気陰性度と機能性材料

Z_{eff} のトレンドは、化学の現場でいちばん使う指標である **電気陰性度** (electronegativity) の下地でもあります。電気陰性度は、結合の中で原子が電子を引き寄せる強さの尺度で、 Z_{eff} が大きく半径が小さい右上の元素（フッ素や酸素）ほど大きくなります。前節で見た二つの量を使うと、マリケン（Mulliken）の定義で

$$\text{電気陰性度} = \frac{1}{2} \left(\underbrace{\text{IE}}_{\text{手放しにくさ}} + \underbrace{\text{EA}}_{\text{受け取りたがり}} \right) \quad (4.7)$$

と、一行で書けます。電子を手放しにくく (IE 大)、かつ受け取りたがる (EA 大) 原子ほど、結合の中で電子を自分の側へ引き寄せる、という意味です。フッ素 (IE 17.4 eV、EA 3.4 eV) では 10.4 eV、ナトリウム (5.1 eV、0.5 eV) では 2.8 eV で、四倍近い開きがあります。化学でふつう使うポーリングの値 (F が 4.0、Na が 0.9) は目盛りが違っただけで、順序と比はこの式が与えます。第 7 章では、この原子ごとの電子の引き寄せやすさの差が、CO や HF のような異核二原子分子の軌道係数の偏り (結合の極性) を生むことを見ます。周期律のトレンドは、そのまま分子の性質を左右します。

材料設計でも同じ視点が効きます。たとえば半導体では、構成元素の電気陰性度差がバンドギャップの大小に効き、金属酸化物では酸素の強い電子求引性が触媒活性や導電性を左右します。第 II 部で扱う機能性 π 電子系 (第 14 章) でも、分子に電子を押し込むドナーと引き抜くアクセプターを、この周期律のトレンドを手がかりに選び分けます。原子一つの Z_{eff} が、こうして材料の機能にまでつながっています。

もう少し具体的に見てみましょう。まず、半導体のバンドギャップは、大づかみには「価電子がどれだけ深く束縛されているか」で決まります。同族を下る (Si $\rightarrow$ Ge) と価電子が外側の殻に移って Z_{eff} の実効的な束縛が緩み、ギャップは狭くなります (Si の 1.1 eV に対し Ge は 0.7 eV)。化合物半導体では、二つの原子の電気陰性度差が大きいほど価電子帯が電気陰性度の高い側に偏り、ギャップが開く傾向があります。

次に、金属や半導体から電子を真空へ取り出すのに要するエネルギーを **仕事関数** と呼びます (第 1 章の光電効果に出てきた W と同じ量です)。これはいわば固体版のイオン化エネルギーで、 Z_{eff} が大きく電子を強く束縛する元素ほど大きくなります。電子デバイスで電極材料を選ぶとき、この仕事関数の大小が接合のエネルギー整合を左右します。

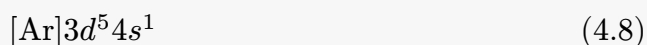
さらに触媒でも、金属表面が反応分子を吸着する強さは、表面原子がどれだけ電子を出し入れできるか、つまり有効核電荷と電気陰性度で決まります。周期表で触媒活性が特定の位置 (遷移金属の中ほど) に集中するのは、この電子の受け渡しやすさが「強すぎず弱すぎず」の元素がそこに並ぶからです。原子の Z_{eff} が、こうしてデバイスや触媒の設計指針にまでつながっています。

例題：電子配置とフントの規則、そして構成原理の例外

クロム ($Z = 24$) の電子配置を書き、不対電子の数を数えましょう。あわせて、なぜクロムが構成原理の素直な予想からずれるのかを考えます。

素直に構成原理で埋めると、エネルギーの低い軌道から順に $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ と詰めるのが、規則どおりの予想です。ここまでで電子は $2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 4 = 24$ 個で、たしかに $Z = 24$ に一致します。 $3d^4$ の 4 個はフントの規則で 5 つある d 軌道のうち 4 つに、スピンをそろえて 1 個ずつ入るので、この予想なら不対電子は 4 個です。

ところが、実測は違います。実際のクロムの電子配置は



です ($[\text{Ar}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$)。4s から電子を 1 個 $3d$ へ移し、 $3d$ を半分だけ埋めた **半閉殻** $3d^5$ をつくっています。このとき $3d$ の 5 軌道すべてに 1 個ずつスピンをそろえて入り、4s にも 1 個あるので、不対電子は合わせて 6 個になります。

なぜ例外が起きるのでしょうか。4s と $3d$ のエネルギーは接近していて、電子を 1 個移す損 ($4s \rightarrow 3d$ へ電子を持ち上げることを **昇位** と呼びます。第 7 章の混成軌道でも登場します) を、別の効果が上回るからです。フントの規則で見たとおり、スピンのそろった電子どうしは空間的に避け合い、反発が下がります。 $3d$ を半分埋めて 5 個すべてのスピンをそろえた **半閉殻** は、この「そろえ得」が最大に効く特別に安定な配置です。 $4s^2 3d^4$ から $4s^1 3d^5$ へ組み替えると、この安定化が昇位の損を上回り、全体としてエネルギーが下がるのです。同じ理由で、銅 ($Z = 29$) も素直な $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$ ではなく、 $3d$ を完全に埋めた **閉殻** $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ をとります。半閉殻や閉殻の安定性が、構成原理の代表的な例外を生みます。二つの配置を箱図で並べたのが 図 4-9 です。

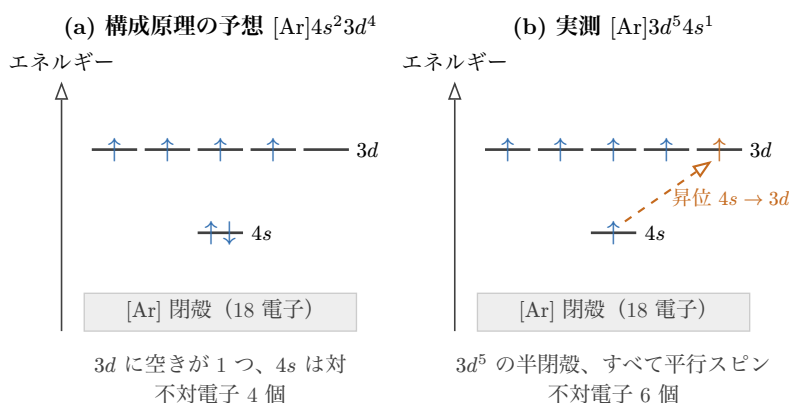


図 4-9 クロム ($Z = 24$) の電子配置を、 $[\text{Ar}]$ の閉殻 (灰の箱) の上に $4s$ と $3d$ だけ描いて比べたものです。(a) 構成原理どおりの予想 $[\text{Ar}]4s^23d^4$ では $4s$ が対になり $3d$ に空きが 1 つ残って、不対電子は 4 個です。(b) 実測の $[\text{Ar}]3d^54s^1$ では $4s$ の電子 1 個を $3d$ へ上げ (昇位、橙の破線矢印)、 $3d$ の 5 軌道すべてに平行スピンの 1 個ずつ入った半閉殻になり、不対電子は 6 個に増えます。 $4s$ と $3d$ は高さが接近しているため昇位の損は小さく、スピンをそろえた電子が増える得がそれを上回ります。準位の高さは模式です。

例題：ナトリウムの価電子が感じる有効核電荷

ナトリウム ($Z = 11$ 、電子配置 $1s^22s^22p^63s^1$) の価電子である $3s$ 電子が感じる有効核電荷 Z_{eff} を、スレーター則で求めましょう。

まず、遮蔽定数を組み立てます。対象は第 3 殻 ($n = 3$) の $3s$ 電子です。この電子から見て、

- 同じ第 3 殻の他の電子： $3s$ には他に電子がないので 0 個 → 寄与 0。
- 一つ内側の第 2 殻 ($n - 1 = 2$) の電子： $2s^22p^6$ で 8 個 → 各 0.85。
- 二つ内側の第 1 殻の電子： $1s^2$ で 2 個 → 各 1.00。

よって遮蔽定数は

$$\sigma = 8 \times 0.85 + 2 \times 1.00 = 6.80 + 2.00 = 8.80 \quad (4.9)$$

となります。

したがって、有効核電荷は

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 11 - 8.80 = 2.20 \quad (4.10)$$

です。裸の核電荷 11 に対し、 $3s$ 価電子が実際に感じる引力は 2.2 程度まで弱められています。これが、ナトリウムの価電子がゆるく束縛され、イオン化エネルギー

ギーが小さく (電子を手放しやすく)、原子半径が大きい理由です。同じ計算を塩素 ($Z = 17$) で行くと $Z_{\text{eff}} \approx 6.1$ となり、右へ行くほど Z_{eff} が大きくなるトレンドが数値でも確かめられます。

まとめ

軌道近似 → パウリの原理 → 遮蔽・有効核電荷、という流れが本章の芯です。多電子系は電子間反発を平均場に均して 1 電子軌道の積で近似し (軌道近似・独立電子近似)、スピンとパウリの排他原理が各軌道の定員 (上下 2 個) を決めて電子配置を組み立てます。外側の電子が感じる引力は有効核電荷 $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ で表され、遮蔽定数 σ はスレーター則で見積もれます。 Z_{eff} は周期表を右へ行くほど増え、下へ行くほど価電子が遠ざかります。ここから、原子半径・イオン化エネルギー・電気陰性度のトレンドがクーロン力として説明でき、次章以降の化学結合と材料設計へつながります。

章末問題

概念確認

1. 独立電子近似では、電子間反発をどのように扱いますか。「平均場」という言葉を使って一言で説明してください。
2. パウリの排他原理を、4 つの量子数 (n, l, m, m_s) を用いて述べてください。また、この原理がなければ周期表がどうなってしまうかを説明してください。
3. 「有効核電荷は核電荷から電子の総数を引いたものだ」という主張は、なぜ正しくないのですか。遮蔽が完全でないことに触れて答えてください。

図示

1. 窒素原子 (電子 7 個) の電子配置 $1s^2 2s^2 2p^3$ を、軌道の準位図に上下の矢印で描き入れてください。2p 電子の入り方に、フントの規則がどう効くかを示してください。
2. 第 2 周期 ($\text{Li} \rightarrow \text{Ne}$) について、原子半径とイオン化エネルギーの大まかなトレンドをそれぞれ折れ線で描き、両者が逆向きになることを図で示してください。

数理演習

1. 酸素 ($Z = 8$, $1s^2 2s^2 2p^4$) の $2p$ 電子が感じる有効核電荷 Z_{eff} を、スレーター則で計算してください (例題にならって)。
2. マグネシウム ($Z = 12$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) の $3s$ 電子について Z_{eff} を求め、ナトリウム ($Z_{\text{eff}} \approx 2.2$) と比べてどちらが大きいのか、理由とともに答えてください。
3. フッ素 ($Z = 9$) の $2p$ 電子の Z_{eff} を求め、同じ第2周期の炭素 ($Z_{\text{eff}} = 3.25$) と比較して、周期を右へ進むと Z_{eff} がどう変わるかを数値で確かめてください。

応用・説明

1. 同じ周期を左から右へ進むと原子半径が小さくなる理由を、 Z_{eff} と遮蔽の言葉で説明してください。
2. アルカリ金属 (Li, Na, K) のイオン化エネルギーが小さく、下へ行くほどさらに小さくなる理由を、有効核電荷と主量子数 n に触れて説明してください。
3. 電気陰性度が周期表の右上 (フッ素・酸素) で大きくなることを、 Z_{eff} のトレンドから説明してください。これが第7章の異核二原子分子 (CO・HF) の結合の極性にどうつながるかも、一言添えてください。
4. ナトリウムの第二イオン化エネルギー IE_2 が、第一イオン化エネルギー IE_1 の9倍以上も大きくなる理由を、電子配置と閉殻の安定性に触れて説明してください。マグネシウムでは、この飛びが何個目のイオン化で現れますか。
5. モリブデン ($Z = 42$) は周期表でクロムの真下、銀 ($Z = 47$) は銅の真下にあります。それぞれについて、構成原理の素直な予想の電子配置と、実際の電子配置を [Kr] (36 電子の閉殻) の外側だけ書いてください。実際の配置が予想からずれる理由を、例題のクロム・銅と比べながら、半閉殻・閉殻の安定性の言葉で説明してください。

第 5 章

化学結合と LCAO 近似

二つの水素原子を近づけると、なぜくっついて水素分子になるのでしょうか。学校では「電子を共有するから」と習います。では、電子を共有すると、いったい何が得をするのでしょうか。素朴に考えると、二つの正の原子核を近づければ反発するはずで、電子はもともと自分の原子核に引きつけられて安定にいます。それでも二原子は自発的に結合し、 H_2 をばらばらにするには分子 1 個あたり約 4.5 eV ものエネルギーが要ります。この安定化はどこから来るのか。それが本章の問いです。

答えは、意外にも **運動エネルギー** にあります。電子を一つの原子に閉じ込めておくより、二つの原子にまたがって「広がって」動けるようにしたほうが、電子の運動エネルギーが下がるのです。前章までに学んだ「閉じ込めると運動エネルギーが上がる」（第 2 章）の裏返しで、「閉じ込めをゆるめると下がる」。この非局在化が結合の駆動力です。本章ではその物理を押さえたうえで、原子軌道を足し合わせて分子軌道をつくる **LCAO 近似** を導入し、そこに現れる三つの積分、すなわち重なり積分 S ・ クーロン積分 α ・ 共鳴積分 β の意味を読み解きます。これは第 I 部の段階③、変分法（第 6 章）へ進むための基礎です。

この章のねらい

「なぜ結合ができるのか」を、運動エネルギーの低下（非局在化）から理解し、LCAO 近似と各積分の物理的意味を掴みます。原子軌道 χ を線形結合して分子軌道 $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ をつくる考え方を身につけ、係数 c_A, c_B を決める原理が次章の変分法であることを見通します。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **結合の駆動力**：結合が非局在化による運動エネルギーの低下で生じることを、静電引力の描像と区別して説明できる（章末問題 概念 1）

- **LCAO の三つの積分**： S, α, β の意味と符号を述べ、 N 個の AO から N 本の MO ができることを説明できる（章末問題 概念 2・3）
- **結合性・反結合性軌道**： $\psi_{\pm}$ の位相と節、核間の電子密度を描き分けられる（章末問題 図示 1・2）
- **二準位の分裂**： $E_{\pm}$ を $S = 0$ と $S \neq 0$ で計算し、分裂の非対称性を比べられる（章末問題 数理 3・4）

5.1 結合の駆動力＝運動エネルギーの低下（非局在化）

まず、素朴な「静電引力で結合する」という描像がどこまで正しいかを吟味しましょう。二つの水素原子が近づくと、一方の電子はもう一方の原子核からも引力を受けます。たしかにこの引力（新しく生まれた核と電子の引き合い）は安定化に寄与します。しかしそれだけでは、正確な計算が示す結合エネルギーの大きさや、結合が生じる核間距離をうまく説明できません。静電引力「だけ」では、結合の物理は語りきれないのです。

そこで **運動エネルギー** に目を向けます。電子が一つの原子核のまわりだけに束縛されている状態は、いわば狭い箱に閉じ込められた状態です。第2章で見たように、閉じ込めが強いほど、つまり空間の広がり L が小さいほど、運動エネルギーは $T \propto 1/L^2$ のように大きくなります。たとえば箱の最低エネルギー $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$ で箱の長さを2倍にすれば、運動エネルギーは4分の1になります。ところが電子が両方の原子にまたがって広がれるようになると、電子が使える空間 L が実効的に広がります。すると運動エネルギーが下がります。これが **非局在化** (delocalization) による安定化の中身です。

求めたいもの は、結合が形成される「過程」で何が得をしているかです。**物理的な仮定** は、電子の波動関数が二つの原子にまたがると、波が空間的にゆるやかになる（傾きが小さくなる）ということです。1.3節で見たように、運動エネルギーは波の細かさで決まりました。 $\psi = \sin(kx)$ なら、細かい波ほど k^2 が大きく、運動エネルギー $\hbar^2 k^2 / (2m)$ も大きいのでした。これを一般の形の波に広げると、一次元では運動エネルギーの平均値（**期待値** と呼び、 $\langle T \rangle$ と書きます。次章 6.1 節で正式に定義します）は

$$\langle T \rangle \propto \int \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 dx \quad (5.1)$$

と、波の **傾きの二乗** を空間全体で足し合わせたものに比例します。 $\psi = \sin(kx)$ で確かめると、傾きは $d\psi/dx = k \cos(kx)$ で、その二乗を足し合わせたものは k^2 に比例しますから、1.3 節の「細かい波ほど運動エネルギーが大きい」と同じことを言っています。三次元では $d\psi/dx$ が勾配 $\nabla\psi$ に置き換わり、積分が空間全体の体積積分 $\int \dots d\tau$ になるだけです (付録 A.3)。この式の読み方は一つです。波動関数がゆるやかに広がるほど、運動エネルギーは小さい。電子が二原子にまたがって広がれば、傾き $d\psi/dx$ がどこでも小さくなり、 $\langle T \rangle$ が下がります。狭い一原子への閉じ込めをゆるめた分だけ、運動エネルギーが得をするわけです (図 5-1)。

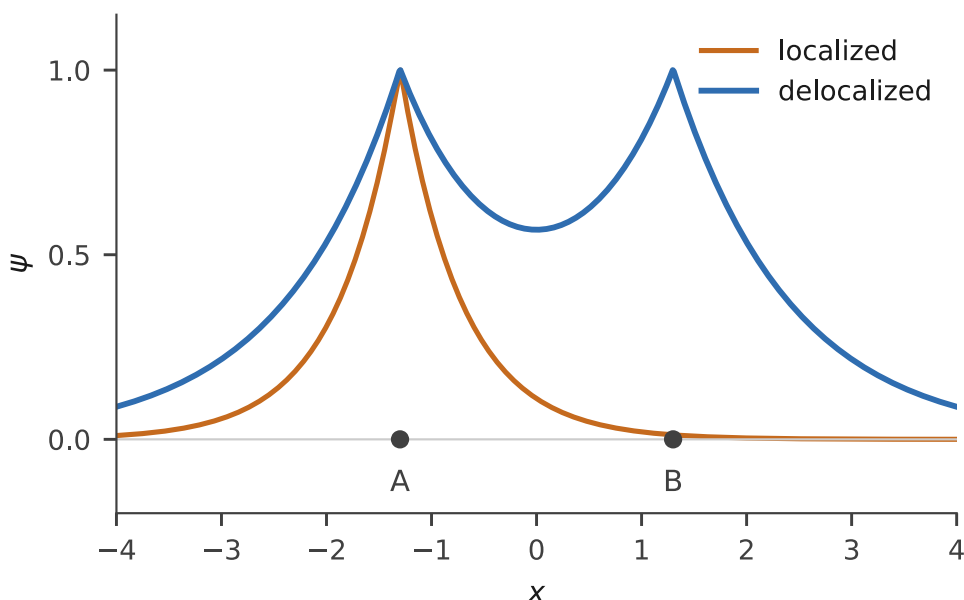


図 5-1 局在した波と非局在の波の比較です。横軸は核間軸に沿った位置 x 、縦軸は波動関数 ψ です。孤立原子に局在した波 (橙) は勾配が急で運動エネルギーが大きく、両核 A・B にまたがって広がった非局在の波 (青) は勾配がゆるく運動エネルギーが下がることを示します。色は軌道の位相ではなく状態の区別を表します。

正確な量子力学の計算をたどると、 H_2^+ (電子 1 個の最小の分子) が結合する主因は、この運動エネルギーの低下だと結論されます。電子が両核のあいだの領域に非局在化することで運動エネルギーが下がり、これが結合の駆動力になります。静電引力はそれを助ける脇役です。直感的に「電子のりで二原子を貼りつける」というイメージは半分正しく、半分は運動エネルギーの物語だ、と覚えておきましょう。

よくある誤解

結合の駆動力は「静電引力だけ」ではありません。結合形成の過程では電子の非局在化による運動エネルギーの低下が本質的です。「電子が両核のあいだに濃く集まって核どうしを静電的にのり付けする」という描像は、直感としては魅力的ですが、主役を取り違えています。

5.2 ビリアル定理 $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ と平衡状態のエネルギー分配 (発展)

この節は発展です。前節の「運動エネルギーの低下が駆動力」という結論を、結合が完成した平衡状態のエネルギー配分と突き合わせて整理します。初読では飛ばして 5.3 節の LCAO へ進んでもかまいません。

前節の「結合の過程で運動エネルギーが下がる」には、一つ注意が要ります。結合が完成した **平衡状態** だけを切り取ると、運動エネルギーは分離した原子よりむしろ増えているのです。矛盾ではありません。見ている段階が違うだけです。それを整理するのに使うのが **ビリアル定理** (virial theorem) です。この節は結果と読み方を押さえれば十分で、次節の LCAO へ進むうえで式を使い込む必要はありません。

求めたいもの は、平衡状態での運動エネルギー $\langle T \rangle$ ・ポテンシャルエネルギー $\langle V \rangle$ ・全エネルギー E の関係です。**物理的な仮定** は、働く力がクーロン力 (ポテンシャル $\propto 1/r$) だけで、系が定常状態にあり、しかも原子核の配置がエネルギーの谷底 (平衡) にあることです。核を動かしている途中の配置では、この後の単純な形は成り立ちません (図 5-2 で $\langle T \rangle$ が途中でいったん下がるのはそのためです)。平衡では

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle \quad (5.2)$$

が厳密に成り立ちます (導出にはポテンシャルの $1/r$ 依存性を使います。本書では結果だけを用います)。**式変形** は一行です。 $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ に $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$ を入れると

$$E = -\langle T \rangle, \quad \langle V \rangle = 2E \quad (5.3)$$

となり、平衡では $E : \langle T \rangle : \langle V \rangle = 1 : (-1) : 2$ の比に固定されます。

結果の解釈。この関係は分離した原子にもそれぞれ成り立つので、結合前後の差をとると $\Delta\langle T \rangle = -\Delta E$ 、 $\Delta\langle V \rangle = 2\Delta E$ です。H₂ の結合で $\Delta E = -4.5$ eV 下がるなら、運動エネルギーは 4.5 eV **増え**、ポテンシャルエネルギーが 9.0 eV 下がって全体を支えています。前節と食い違って見えるのは、前節が「原子が近づく途中」、ここが「平衡に落ち着いた後」を見ているからです。原子が近づく途中では、電子が両核にまたがって広がり、運動エネルギーが下がります。ところが電子が核間に集まるにつれて、各原子のまわりで軌道が収縮し、閉じ込めがかえって強まって運動エネルギーは増加へ転じます。非局在化で得た分と、収縮で戻る分を分けて考えれば、矛盾はありません (図 5-2)。

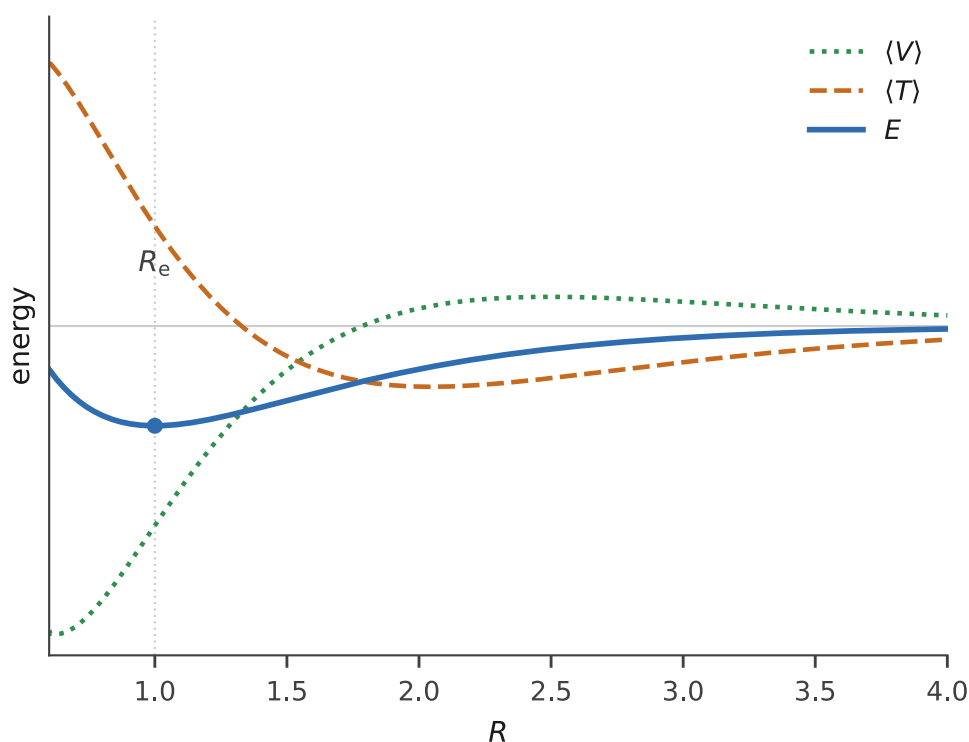


図 5-2 H₂ の核間距離 R に対する全エネルギー E (青・実線)・運動エネルギー $\langle T \rangle$ (橙・破線)・ポテンシャルエネルギー $\langle V \rangle$ (緑・点線) の模式です。 $\langle T \rangle$ は原子が近づく過程でいったん下がってから平衡距離 R_e に向けて増加へ転じ、過程と平衡でのふるまいの違いを一枚で示します。

要点

クーロン系のビリアル定理：

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle \Rightarrow E = -\langle T \rangle = \frac{1}{2}\langle V \rangle \quad (5.4)$$

平衡状態では $E : \langle T \rangle : \langle V \rangle = 1 : (-1) : 2$ です。分離した原子にも成り立つので、結合で ΔE だけ下がるとき、運動エネルギーは $\Delta\langle T \rangle = -\Delta E$ だけむしろ増えます。「過程」の非局在化と「平衡」の配分は別の話です。

5.3 LCAO 近似の考え方：AO を足し合わせて MO を作る

結合の物理がつかめたところで、それを **計算できる形** にしましょう。分子の中で電子が広がる範囲を表す軌道を **分子軌道** (molecular orbital, MO) と呼びます。厳密な MO を最初から解くのは難しいので、私たちがすでによく知っている **原子軌道** (atomic orbital, AO, 第 3 章) を部品にして組み立てます。

その中心的なアイデアが **LCAO 近似** (原子軌道の線形結合、linear combination of atomic orbitals, LCAO) です。考え方はきわめて素直です。電子が原子 A の近くにいるときは A の原子軌道 χ_A に、原子 B の近くにいるときは B の原子軌道 χ_B に似ているはずだから、分子軌道はこの二つの重ね合わせで近似できるだろう、というものです。

定義：LCAO 近似（線形結合による分子軌道）

分子軌道 ψ を、構成原子の原子軌道 $\chi_A, \chi_B, \dots$ の線形結合

$$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B + \dots \quad (5.5)$$

で近似する方法です。係数 $c_A, c_B, \dots$ が各原子軌道の寄与の重み（と符号）を表します。

いちばん簡単な二原子 (H_2^+ や H_2) では、各原子から $1s$ 軌道の一つずつ持ち寄って

$$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B \quad (5.6)$$

とします。ここで注目すべきは **符号** です。二つの $1s$ 軌道はそれぞれ正の広がりを持ちますが、これらを同じ符号で足すか、逆符号で足すかで、まったく違う分子軌道が生まれます。等核二原子 (A と B が同種) では、A と B を入れ替えても確率密度

$|\psi|^2$ は同じでなければならないので $c_A^2 = c_B^2$ 、すなわち $|c_A| = |c_B|$ となり、規格化を別にすれば実質的に二通り、

$$\psi_+ \propto \chi_A + \chi_B, \quad \psi_- \propto \chi_A - \chi_B \quad (5.7)$$

だけが残ります。 ψ_+ では二つの波が核間で同符号に重なり、強め合って電子密度が両核のあいだに厚くなります。これが 5.1 節で見た非局在化した状態、**結合性軌道** (bonding orbital) です。一方 ψ_- では核間で符号が反転し、ちょうど中間に波動関数がゼロになる面 (節) ができます。核間から電子が排除されるこの状態が **反結合性軌道** (antibonding orbital) です (図 5-3)。5.1 節の見方でいえば、節をはさんで波が正から負へ急に変わるので波の傾きが大きくなり、運動エネルギーが上がります。結合性軌道で非局在化が運動エネルギーを下げたのと、ちょうど逆のことが起きているのです。

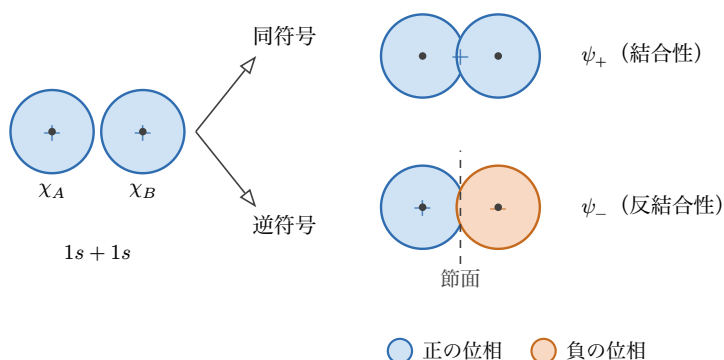


図 5-3 二つの $1s$ 原子軌道 χ_A, χ_B (正=青) を同符号で足すと核間で強め合う結合性軌道 ψ_+ (節なし) が、逆符号で足すと核間に節面をもつ反結合性軌道 ψ_- (正=青・負=橙) が生じます。

位相の絵を、核間軸に沿った数値の絵に描き直したのが 図 5-4 です。(a) は二つの $1s$ 型の波 χ_A, χ_B を同符号で足した ψ_+ と逆符号で足した ψ_- 、(b) はそれぞれの確率密度 $|\psi|^2$ です。 ψ_+ の密度は両核のあいだで途切れずにつながり、中点にも十分な厚みがあります。対して ψ_- は中点でちょうどゼロになり、密度が核間から両側へ押し出されています。電子が核間にいるかどうかという結合の本質が、この一本の曲線の違いに現れています。

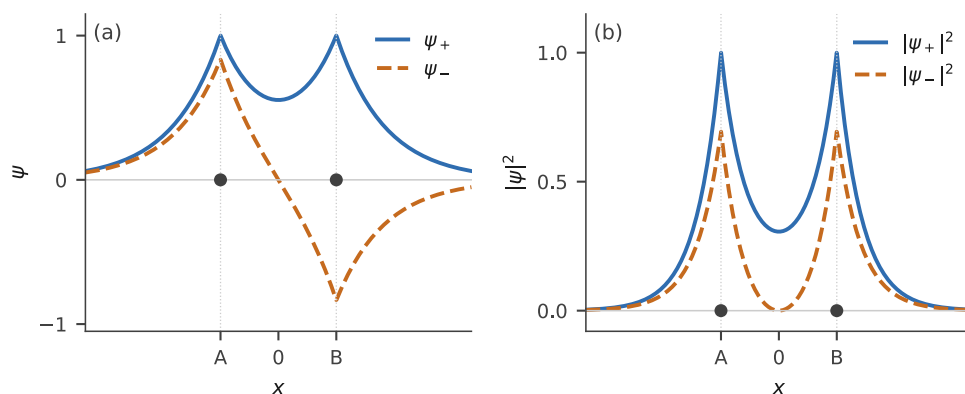


図 5-4 核間軸 x に沿った結合性軌道 $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$ (青・実線) と反結合性軌道 $\psi_- = \chi_A - \chi_B$ (橙・破線) です。(a) 波動関数は ψ_+ が核間で強め合い、 ψ_- が中点で符号を変えます。(b) 確率密度 $|\psi|^2$ では、 ψ_+ が核間に電子を集めるのに対し、 ψ_- は中点で 0 (節) になり核間から電子を排除します。点は核 A・B の位置です。

N 個の原子軌道を持ち寄れば、線形独立な (どれも他の足し合わせでは作れない) N 個の分子軌道が得られます。二つの AO からは二つの MO (結合性・反結合性) が生まれる、というのがここでの結論で、この「入れた数だけ出てくる」規則は、のちのヒュッケル法 (第 8 章) や共役系 (第 9 章) まで一貫して効いてきます。あとは係数 c_A, c_B をどう決めるかですが、それは本節の枠を少し越えます。その前に、係数を決める式に必ず現れる三つの積分の意味を押さえましょう。

5.4 積分の物理的意味：重なり積分 S ・クーロン積分 α ・共鳴積分 β

LCAO で分子軌道を組むと、そのエネルギーはハミルトニアン $\hat{H}$ を原子軌道ではさんだ積分で書けます。ここで三つの基本的な積分が登場します。これらは本書を通じて何度も出てくる主役なので、記号 (S, α, β) と意味をここでしっかり結びつけておきましょう。

一つめは **重なり積分** (overlap integral)

$$S = \int \chi_A^* \chi_B d\tau \quad (5.8)$$

です (χ_A^* は χ_A の複素共役です。付録 A.2。本書で扱う原子軌道は実関数なので、 $\chi_A^* = \chi_A$ と読んでかまいません)。これは二つの原子軌道 χ_A と χ_B が空間でどれ

だけ重なっているかを測る量で、二原子が遠く離れて重なりがなければ $S = 0$ 、完全に重なれば $S = 1$ 、通常は $0 < S < 1$ の値をとります。 S が大きいほど二つの軌道はよく重なり、結合をつくる素地があることを意味します。同じ原子軌道どうしの積分 $\int \chi_A^* \chi_A d\tau$ は規格化により 1 になっています。

二つめは **クーロン積分** (Coulomb integral)

$$\alpha = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_A d\tau \quad (5.9)$$

です。これは電子が原子 A の軌道 χ_A にいるときの平均エネルギーにあたります。おおまかには「電子が孤立した原子 A にいるときのエネルギー」で、その原子軌道の準位の高さを表します。 α は負の値（束縛状態なのでエネルギーは基準より低い）をとり、どの原子の軌道かで大きさが決まります。

三つめは結合を左右する **共鳴積分** (resonance integral)

$$\beta = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau \quad (5.10)$$

です。これは原子 A の軌道と B の軌道を $\hat{H}$ を介して結ぶ積分で、二つの軌道が相互作用して混ざり合う強さを表します。 β は二原子が離れていれば 0、近づいて軌道が重なるほど大きな負の値をとります。二つの準位を結合性(下)と反結合性(上)に分裂させるのは、この β です。 β がなければ二つの原子軌道はただ縮重したまま並ぶだけで、結合の安定化は生まれません。三つの積分が空間のどこに重みをもつかを、図 5-5 で見ておきましょう。

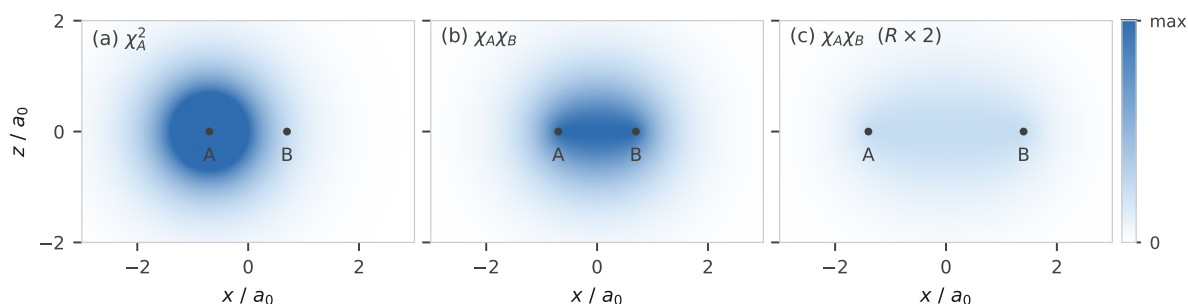


図 5-5 三つの積分の空間像です。H₂ の 1s 軌道 $\chi = e^{-r}$ (a_0 単位) について、核 A・B を通る xz 断面の被積分関数を白から青の濃淡で描きました (三枚とも同じ色尺)。(a) α の被積分関数 $\chi_A \hat{H} \chi_A$ の重みの主因である電子の分布 χ_A^2 で、核 A のまわりに同心円状に広がります ($\hat{H}$ に含まれる核 B の引力は核 B 付近で重みを少し変えますが、 α の大半は核 A のまわりで決まります)。(b) S の被積分関数 $\chi_A \chi_B$ (核間距離 $R = 1.4a_0$) は両核のあいだに集中し、 β の被積分関数 $\chi_A \hat{H} \chi_B$ も (図には描いていませんが) 同じ核間の領域に重みをもちます。(c) 核間距離を 2 倍 ($R = 2.8a_0$) にすると $\chi_A \chi_B$ は同じ色尺で薄くなり、 S と β が核を離すと消える量であることがわかります。

要点

LCAO の三つの積分：

$$\begin{aligned}
 S &= \int \chi_A^* \chi_B d\tau \quad (\text{重なり}) \\
 \alpha &= \int \chi_A^* \hat{H} \chi_A d\tau \quad (\text{準位の高さ}) \\
 \beta &= \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau \quad (\text{混ざる強さ})
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

α, β はともに負です。 β が二準位を結合性・反結合性へ分裂させます。

これらの記号は本書全体で統一して使います (付録 B と前付けの「主要記号の約束」)。とくに α と β は、のちのヒュッケル法 (第 8 章) で π 電子系のエネルギーを組み立てるとき、そのまま「対角の α ・隣接の β 」として現れます。ここで意味をつかんでおくと、第 II 部で共役系の性質を読むときに大きく効いてきます。

5.4.1 実応用：共鳴積分 β が決めるバンド幅と非局在化

三つの積分のうち、材料や機能を考えるときにいちばん効くのが共鳴積分 β です。二つの原子でさえ β が準位を上下に分裂させました。では、同じ原子軌道を N 個一

列に並べたら（たとえばポリアセチレンの炭素鎖）どうなるでしょう。隣どうしが β で結ばれ、 N 個の準位が幅をもった帯、すなわち **バンド** (band) に広がります。このバンドの幅は $|\beta|$ に比例し（ヒュッケル法では $4|\beta|$ 、第 13 章）、 $|\beta|$ が大きい（軌道がよく重なり、非局在化が強い）ほどバンドは広く、電子は動きやすくなります。

これは第 II 部の伝導性（第 13 章）や材料設計（第 14 章）の出発点です。導電性高分子や有機半導体を設計するときは、軌道の重なりを大きくして $|\beta|$ を稼ぎ、電子を非局在化させてバンドを広げます。二原子の結合で学ぶ β が、そのまま材料の電気を流しやすさの目安になるわけです。

5.5 係数 c_A, c_B の決め方と変分原理

残された問題は、分子軌道 $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ の係数 c_A, c_B をどうやって決めるか、です。等核二原子では対称性から $|c_A| = |c_B|$ と見当がつきましたが、異核（A と B が別種）ではそう単純にはいきません。何か一般的な原理が要ります。

その原理が **変分原理** (variational principle) です。要点だけ先取りすると、「試しに用意した波動関数（試行関数）で計算したエネルギーは、必ず真の基底状態エネルギー E_0 以上になる」

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (5.12)$$

という不等式です（試行関数 ψ のエネルギー $E[\psi]$ は、期待値 $\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau$ で計算します。付録 A.3。次章で正面から使います）。だとすれば、係数 c_A, c_B を動かして $E[\psi]$ を **できるだけ小さくした** ところが、この試行関数の枠内での最良の近似、つまり自然が選ぶ答えにいちばん近い形になります。エネルギーが谷底に落ちる係数を探せばよい、という明快な指針です。

この「エネルギーを最小化する c_A, c_B を求める」という手続きを実際に実行すると、係数についての連立方程式 (**永年方程式**) が現れ、そこに前節の S, α, β がそのまま組み込まれます。等核二原子 H_2 を解けば、結合性・反結合性軌道のエネルギーが

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \quad (5.13)$$

という形で得られます。 $\beta < 0$ なので E_+ （結合性）は α より下がり、 E_- （反結合性）は上がります。本章で位相合成から予想したとおりの分裂です。この導出と永年

方程式の扱いは、次の第6章で正面から行います。本章で用意したLCAOの枠組みと三つの積分を、そこで実際の計算に使います。

例題：結合性・反結合性軌道のエネルギー分裂

等核二原子で、重なりを無視できる ($S \approx 0$) とみなせる場合を考えます。クーロン積分を $\alpha = -13.6$ eV、共鳴積分を $\beta = -2.7$ eV とするとき、結合性軌道 E_+ と反結合性軌道 E_- のエネルギー、およびその分裂幅を求めましょう。

まず、エネルギーの式に代入します。 $S = 0$ とおくと、 $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ は分母が1になり、

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta \quad (5.14)$$

と簡単になります。ここで $\beta < 0$ に注意して、結合性軌道（低い方）は

$$E_+ = \alpha + \beta = (-13.6) + (-2.7) = -16.3 \text{ eV} \quad (5.15)$$

反結合性軌道（高い方）は

$$E_- = \alpha - \beta = (-13.6) - (-2.7) = -10.9 \text{ eV} \quad (5.16)$$

となります。 β が負なので、 $\alpha + \beta$ が下、 $\alpha - \beta$ が上に来る点がポイントです。次に、分裂幅を求めます。二つの準位の差は

$$E_- - E_+ = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = 5.4 \text{ eV} \quad (5.17)$$

で、共鳴積分の大きさ $|\beta|$ の2倍に相当します。 $|\beta|$ が大きい（軌道がよく重なる）ほど分裂が大きく、結合が強くなるのが、この一行から読み取れます。重なり S を含めると、下がり幅も上がり幅も $S = 0$ のときの $|\beta|$ より小さくなりますが、上がり幅のほうが下がり幅より大きく、二つの準位は α を中心に非対称に割れます（章末の数値演習4と次章の例題で数値を確かめます）。それでも、 β が分裂を生むという本質は変わりません。

まとめ

結合＝非局在化による運動エネルギー低下が駆動力で、これは「閉じ込めをゆるめると $\langle T \rangle$ が下がる」という前章の裏返しです。ただし（発展 5.2 節）平衡状態ではビリアル定理 $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ から $\Delta\langle T \rangle = -\Delta E$ となり、結合でエネルギーが下がった分だけ運動エネルギーはむしろ増えます。「過程」と「平衡」を区別しましょう。分子軌道は LCAO で $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ と組み、同符号で結合性・逆符号で反結合性が生まれます。そこに現れる三つの積分、すなわち重なり S ・クーロン α ・共鳴 β のうち、準位を分裂させるのが β で、材料ではバンド幅と非局在化の目安になります。係数 c_A, c_B を決める原理は変分原理で、永年方程式と $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ は次章（第 6 章）で導きます。

章末問題

概念確認

1. 「化学結合の駆動力は核と電子の静電引力だけである」という主張のどこが不十分か、運動エネルギーと非局在化の言葉で説明してください。
2. 重なり積分 S ・クーロン積分 α ・共鳴積分 β のそれぞれが物理的に何を表すか、一文ずつで述べてください。また α と β の符号を答えてください。
3. 二つの原子軌道から分子軌道はいくつ生まれますか。一般に N 個の原子軌道からは何個の分子軌道が得られますか。

図示

1. 二つの $1s$ 原子軌道 χ_A, χ_B を同符号で足した結合性軌道 ψ_+ と、逆符号で足した反結合性軌道 ψ_- を、位相（正＝青・負＝橙）がわかるように描き分けてください。核間の節の有無に注目すること。
2. 結合性軌道と反結合性軌道について、核間軸に沿った電子密度 $|\psi|^2$ の概形を描き、どちらが核間に電子を集めるかを示してください。

数理演習

1. （発展）クーロン系のビリアル定理 $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ から、 $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ を用いて $E = -\langle T \rangle$ および $\langle V \rangle = 2E$ を導いてください。

2. (発展) 分離した原子を基準としたエネルギー変化が $\Delta E = -4.5 \text{ eV}$ の平衡状態について、運動エネルギーの変化 $\Delta\langle T \rangle$ とポテンシャルエネルギーの変化 $\Delta\langle V \rangle$ を求めてください。
3. $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ で $S = 0$ とおくと $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ になることを確かめ、 $\alpha = -11.4 \text{ eV}$ 、 $\beta = -2.0 \text{ eV}$ のときの E_+ , E_- と分裂幅を求めてください。
4. $S \neq 0$ (たとえば $S = 0.1$) のとき、上と同じ α, β で E_+, E_- を計算し、 α からの下がり幅 $\alpha - E_+$ と上がり幅 $E_- - \alpha$ を比べてください。重なり S が準位の非対称をどう生むかを述べてください。

応用・説明

1. (発展)「結合の過程では運動エネルギーが下がるのに、平衡状態では運動エネルギーが増える」という一見矛盾する二つの主張が、なぜ両立するのかを説明してください。
2. 導電性高分子を設計するとき「軌道の重なりを大きくして $|\beta|$ を稼ぐ」ことがなぜ望ましいのか、バンド幅と電子の非局在化の観点から説明してください(第13章の予告として)。

第 I 部 総合演習 A

第 1～5 章では、閉じ込めによる量子化から出発して、原子軌道・多電子原子と周期律、そして化学結合の起源と LCAO 近似までを積み上げてきました。ここでは、その筋道を章をまたいで確かめる総合演習を用意します。範囲は第 1～5 章です。発展節 (2.2.1 節のトンネル効果、5.2 節のビリアル定理) は中間テストの範囲外なので、発展節にかかわる問題には (発展) を前置しました。飛ばして進んでもかまいません。前半の **概念問題** は、言葉で答えることで典型的な誤解を正すためのものです。後半の **数理演習** は、手を動かして式を最後まで解ききるためのものです。略解は巻末にまとめてあります。

章末問題

概念問題 (Concept Inventory)

答えは一～数文で構いません。ただし「なぜそうなるのか」を自分の言葉で述べてください。どれも、途中でつまずきやすい要点を突いています。

1. 波動関数 ψ そのものと、確率密度 $|\psi|^2$ を混同しないよう、両者の意味の違いを述べてください。 ψ が負になったり複素数になったりしてもよいのに、観測に結びつくのはなぜ $|\psi|^2$ のほうなのでしょう。
2. 「エネルギーが量子化されるのは、電子がもともととびとびの値しかとれない粒子だから」という説明は正しくありません。箱の中の粒子と水素原子を例に、量子化の本当の起源がどこにあるのかを述べてください。
3. 演算子 $\hat{H}$ と固有値 E について。 $\hat{H}\psi = E\psi$ という式で、 E が「 $\hat{H}$ という数を ψ に掛けたもの」ではないのはなぜですか。固有値方程式が「特別な ψ に対してだけ成り立つ」ことの意味を説明してください。
4. 軌道近似 (各電子が一つの軌道 ψ に入るとみなす近似) は、多電子原子を扱うための出発点でした。この近似が現実と食い違うのは、電子どうしのどんな効果を平均化してしまうからですか。「電子相関」という語を使って述べてください。

5. パウリの原理を「同じ軌道には電子は 2 個まで」とだけ覚えている人がいます。この言い方が不完全である理由を、スピンを含めた正確な言明（同一の量子状態を 2 個の電子が占められない）と対応させて説明してください。
6. LCAO (原子軌道の線形結合) で分子軌道をつくるとき、 N 個の原子軌道からは必ず N 個の分子軌道ができます。この「本数が保存する」ことが、なぜ結合性軌道と反結合性軌道が対になって現れることと結びつくのかを述べてください。
7. (発展) ビリアル定理は、クーロン相互作用でつながれた系で、運動エネルギー $\langle T \rangle$ と位置エネルギー $\langle V \rangle$ のあいだに $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ という関係が成り立つことを言います。「結合が安定化するのには電子の運動エネルギーが下がるからだ」という素朴な予想が、なぜ単純には正しくないのかを、この定理に触れて述べてください。
8. 立方体の箱で $(2, 1, 1)$ 、 $(1, 2, 1)$ 、 $(1, 1, 2)$ の三つの状態が同じエネルギーをもつのは偶然ではありません。この縮重がどこから来るのかを対称性の言葉で述べ、水素原子の三本の $2p$ 軌道が同じエネルギーをもつことと共通する理由を説明してください。箱の一辺だけを縮めると縮重はどうなりますか。
9. 一次元の箱の最低エネルギー E_1 と、調和振動子の最低エネルギー $1/2 \hbar \omega$ は、どちらも 0 ではありません。二つに共通する理由を不確定性原理の言葉で述べ、箱を短くしたとき、またばねを硬くしたとき、それぞれの零点エネルギーがどう変わるかを答えてください。
10. 一次元の箱では量子数 n が 1 増えるごとに節が一つ増えました。水素原子でも節の総数は $n - 1$ で同じですが、節には動径節と角節の二種類があります。 $2s$ と $2p$ はどちらも節を一つもちながら形がまったく違う理由を、二種類の節の違いから説明してください。
11. 水素原子の $1s$ 軌道では、確率密度 $|\psi|^2$ は核の位置で最大です。それにもかかわらず「電子が最も見つけやすい核からの距離」がボーア半径 a_0 になるのはなぜですか。動径分布関数 $P(r) = 4\pi r^2 |R(r)|^2$ を使って説明してください。
12. 「有効核電荷は、核電荷から自分より内側の電子の数を引いたものである」という考え方の誤りを、遮蔽が完全でないこと（浸透）に触れて指摘してください。あわせて、この浸透が $4s$ 軌道が $3d$ 軌道より先に埋まる理由になっていることを説明してください。

数理演習

式を最後まで解ききってください。数値には必ず単位を付し、 $\text{eV} \cdot \text{nm}$ を併用してかまいません。永年方程式や固有値の計算は、途中式を残しながら手で進めてください。

1. 一次元の箱（長さ L ）に閉じ込めた電子について、 $E_n = n^2 \pi^2 \hbar^2 / (2m_e L^2)$ を用いて、 $n = 1 \rightarrow 2$ 遷移のエネルギー差 ΔE を L の関数として表してください。次に $L = 0.80 \text{ nm}$ のときの ΔE を求め、それに対応する吸収波長 $\lambda = hc/\Delta E$ を nm 単位で計算してください。
2. 調和振動子の準位は $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$ で等間隔に並びます。角振動数が $\omega = \sqrt{k/\mu}$ で与えられるとして、ばね定数（結合の硬さ） k が 4 倍になると、隣り合う準位の間隔 $\Delta E = \hbar\omega$ は何倍になりますか。式で示してください。
3. 塩素（ $Z = 17$ 、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ）の $3p$ 電子が感じる有効核電荷 Z_{eff} をスレーター則で求めてください。ナトリウムの $3s$ 電子（ $Z_{\text{eff}} \approx 2.2$ ）と比べ、同じ第 3 周期で右へ進むと Z_{eff} がどう変わるか、原子半径とイオン化エネルギーへの影響とあわせて述べてください。
4. 水素原子のエネルギー $E_n = -13.6 \text{ eV} / n^2$ を使い、 $n = 4$ から $n = 2$ へ落ちるときに放出される光のエネルギー（ eV ）と波長（ nm ）を求めてください。第 1 章の図（バルマー系列）のどの線に対応しますか。
5. 次の三つを求めてください。(a) 主量子数 $n = 4$ の水素原子で許される (n, l, m) の組の総数。(b) $4d$ 軌道の動径節と角節の数。(c) 一辺 L の立方体の箱で、 $E \propto n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 14$ となる状態の縮重度。

自己診断（選択式）

四つの選択肢から一つ選んでください。試験と同じ選択式で、各章の「よくある誤解」を選択肢に織り込んであります。巻末の解答には、正解だけでなく、各選択肢がなぜ正しいか、なぜ誤りかを添えています。

1. 波動関数について、誤っている記述を一つ選んでください。
 - (a) $|\psi|^2$ が、その位置に粒子を見いだす確率密度を与える。
 - (b) ψ は負や複素数の値をとってもよい。
 - (c) ψ の値そのものが、その位置に粒子がいる確率である。
 - (d) $|\psi|^2$ を全空間で積分すると 1 になるように規格化する。

2. エネルギーの量子化について、正しい記述を一つ選んでください。
- (a) 電子はもともととびとびのエネルギーしかとれない粒子なので、量子化が起こる。
 - (b) 閉じ込めと境界条件のもとでシュレディンガー方程式を解くと、とびとびの値だけが許される。
 - (c) 量子化はシュレディンガー方程式とは別に、仮定として置かなければならない。
 - (d) 何にも束縛されず自由に動く電子でも、エネルギーは常にとびとびである。
3. 固有値問題 $\hat{H}\psi = E\psi$ について、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) $\hat{H}$ は微分などを含む演算子で、単なる数ではない。
 - (b) どんな関数 ψ についても、 $\hat{H}\psi$ は ψ の定数倍になる。
 - (c) 固有値 E が、その状態の許されるエネルギーである。
 - (d) $\sin(kx)$ は二階微分 d^2/dx^2 の固有関数で、固有値は $-k^2$ である。
4. 一次元の箱の中の粒子について、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) E_n は n^2 に比例し、 L^2 に反比例する。
 - (b) 基底状態 ($n = 1$) では粒子は静止しており、運動エネルギーは 0 である。
 - (c) ψ_n は箱の内部に $n - 1$ 個の節をもつ。
 - (d) 箱を短くすると、準位の間隔は広がる。
5. 一辺 L の立方体の箱で、 $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1)$ の状態のエネルギーは、 $(1, 1, 1)$ の何倍ですか。
- (a) 4/3 倍
 - (b) 2 倍
 - (c) 3 倍
 - (d) 4 倍
6. 調和振動子について、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) 準位は $\hbar\omega$ の等間隔に並ぶ。
 - (b) 最低準位のエネルギーは 0 である。
 - (c) $\omega = \sqrt{k/\mu}$ なので、結合が硬いほど、また換算質量が小さいほど振動数は高い。
 - (d) C-H を C-D に置き換えると、伸縮振動の吸収は低波数側へ動く。
7. 水素原子の量子数について、正しい記述を一つ選んでください。
- (a) $n = 2$ では $l = 0, 1, 2$ が許される。

- (b) 磁気量子数 m は、 l に対して $2l + 1$ 個の値をとる。
 - (c) s 軌道が球対称なのは、主量子数 n が最小だからである。
 - (d) $3p$ 軌道の節の総数は 3 個である。
8. 電子の存在確率について、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) p 軌道の二つのローブは ψ の符号が逆だが、 $|\psi|^2$ では両方とも正である。
 - (b) $1s$ 電子が最も見つかりやすい核からの距離は、 $|\psi|^2$ が最大となる核の位置である。
 - (c) 動径分布関数 $4\pi r^2 |R|^2$ は $r = 0$ でゼロから立ち上がる。
 - (d) 主量子数 n が大きい軌道の電子も、核の近くに有限の確率をもつ。
9. 多電子原子について、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) 軌道近似では、他の電子の反発を平均場に置き換えて 1 電子問題に帰着させる。
 - (b) パウリの原理により、一つの軌道 (n, l, m) にはスピンの逆な 2 電子までしか入れない。
 - (c) 有効核電荷は、核電荷から内側の電子の数を引いた値に等しい。
 - (d) 同じ周期を右へ進むと Z_{eff} が増え、原子半径は小さくなる。
10. 化学結合の起源について、正しい記述を一つ選んでください。
- (a) 結合の駆動力は、電子が二つの核のあいだに集まって核どうしを静電的にのり付けすることだけである。
 - (b) 結合形成の過程では、電子が二原子にまたがって広がり、運動エネルギーが下がることが駆動力になる。
 - (c) 平衡状態では、運動エネルギーは分離した原子より減っている。
 - (d) LCAO では、 N 個の原子軌道から N より少ない数の分子軌道ができる。

第6章

変分法と永年方程式

物理化学のシミュレーションソフトに分子を入力して「実行」を押すと、計算機はたいてい数秒から数分、黙ってエネルギーを吐き出します。あのあいだ計算機は何をしているのでしょうか。じつは、その中心にあるのは意外なほど素朴な作業です。エネルギーがいちばん低くなるように、波動関数の形を少しずつ調整する。分子軌道を組む係数を動かし、エネルギーの谷底を探す。この「谷底探し」の原理こそ、本章で学ぶ **変分法** (variational method) です。手で解ける模型 (第2章) を離れ、解析的には解けない分子へ踏み込むとき、私たちは「厳密に解く」ことをあきらめる代わりに「いちばんよい近似を選ぶ」道を選びます。その選び方に、明快な物理の原理が一つあるのです。

前章 (第5章) で、二つの原子軌道を足し合わせて分子軌道を作る LCAO 近似 $\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$ を組み立て、重なり積分 S ・クーロン積分 α ・共鳴積分 β の意味を確かめました。しかし肝心の係数 c_A, c_B をどう決めるかは、次章送りにしてありました。本章でその約束を果たします。答えは「エネルギーを最小にする c_A, c_B を選ぶ」。この一言を数式に翻訳すると、**永年方程式** (secular equation) という線形代数の問題が現れ、それを解くと最も単純な分子 H_2 の結合性軌道と反結合性軌道が、 $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ という形で自然に出てきます。

この章のねらい

「エネルギーを最小にする係数を探す」という計算化学の核心を、変分原理と永年方程式で学びます。まず、試しに入れた波動関数のエネルギーは必ず真の基底状態エネルギー以上になる ($E[\psi] \geq E_0$) という変分原理を理解します。次に、LCAO の係数を変分で決めると永年方程式という固有値問題になることを導きます。最後に、最も単純な例として H_2 を解き、結合性/反結合性軌道と σ/σ^* を導きます。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **変分原理** : $E[\psi] \geq E_0$ を述べ、試行関数の良し悪しをエネルギーで判定できる (章末問題 概念 1、数理 1、応用 1)
- **永年方程式** : LCAO の係数を変分で決めると永年方程式になる筋道をたどり、行列式 = 0 とおく理由を説明できる (章末問題 概念 2、数理 2・3)
- **H₂ の分子軌道** : $E_{\pm}$ と係数を求めて規格化し、 σ/σ^* の位相と節を読める (章末問題 図示 1・2、数理 4・5)
- **結合性と反結合性** : 核間の電子密度と節で σ と σ^* を区別し、He₂ が安定でない理由を説明できる (章末問題 概念 3、応用 3)

6.1 係数を決める原理：変分原理 $E[\psi] \geq E_0$

求めたいもの は、「どんな波動関数を選べば正解に近いかな」を判定する基準です。真の波動関数を知らないまま、試しに置いた関数の良し悪しをどう測ればよいのでしょうか。その基準を与えてくれるのが変分原理です。

まず、試しに置く波動関数を **試行関数** (trial function) と呼び、 ψ と書きます。この ψ が、系のハミルトニアン $\hat{H}$ に対してもつエネルギーの期待値を

$$E[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (6.1)$$

で定義します。分子は $\hat{H}$ をはさんだ積分、分母は規格化のための重なり (ψ 自身の大きさ) です。期待値とは、その状態でエネルギーを測ったときの平均値のことで、 ψ が規格化されていれば分母は 1 になります (積分記号と期待値の意味は付録 A.3)。角括弧つきの $E[\psi]$ は、 ψ という関数を一つ決めるごとに一つの数 (エネルギー) が返る、という意味を込めた書き方です (このような「関数を入れると数が返る」対応を汎関数と呼びます)。

物理的な仮定 は、系に厳密なエネルギー準位 $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ と、それぞれに対応する厳密な波動関数 (固有関数) $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$ が存在することだけです。これらは $\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k$ を満たし、互いに直交して規格化されています ($\int \psi_j^* \psi_k d\tau$ は $j = k$ なら 1、 $j \neq k$ なら 0。付録 A.3)。私たちは ψ_k の具体形を知りませんが、「存在する」ことは仮定して構いません。

まず、いちばん簡単な場合として、試行関数が基底状態と第一励起状態の二つだけの混ぜ合わせ

$$\psi = c_0\psi_0 + c_1\psi_1 \quad (6.2)$$

だと考えましょう。**式変形**は二段です。分子では、 $\hat{H}$ が ψ_0 を $E_0\psi_0$ に、 ψ_1 を $E_1\psi_1$ に変えるので、 $\hat{H}\psi = c_0E_0\psi_0 + c_1E_1\psi_1$ です。これに左から $\psi^* = c_0^*\psi_0^* + c_1^*\psi_1^*$ を掛けて積分すると項は四つ出ますが、 ψ_0 と ψ_1 の交差項は直交性で消え、同じ関数どうしの項だけが残ります。

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = |c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_1 \quad (6.3)$$

分母も同じ理由で $\int \psi^* \psi d\tau = |c_0|^2 + |c_1|^2$ です。したがって

$$E[\psi] = \frac{|c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_1}{|c_0|^2 + |c_1|^2} \quad (6.4)$$

が得られます。この式は、 $E[\psi]$ が二つの準位 E_0, E_1 を重み $|c_0|^2, |c_1|^2$ で平均した値(加重平均)であることを言っています。重みはどちらも0以上ですから、加重平均は低いほうの E_0 と高いほうの E_1 のあいだに収まり、 E_0 を下回ることはありません。二つのおもりを棒に下げたとき、重心が低いほうのおもりより下に来ないのと同じです。式で確かめるなら、分子で $E_1 \geq E_0$ を使って

$$E[\psi] \geq \frac{|c_0|^2 E_0 + |c_1|^2 E_0}{|c_0|^2 + |c_1|^2} = E_0 \quad (6.5)$$

の一行で済みます。

固有関数が三つ以上あっても、話は変わりません。固有関数は**完全系**をなす(どんな関数もそれらの足し合わせで表せる)ので、どんな試行関数も $\psi = \sum_k c_k \psi_k$ と展開できます。分子を計算すると $\sum_j \sum_k c_j^* c_k E_k \int \psi_j^* \psi_k d\tau$ という二重和になりますが、直交規格性 $\int \psi_j^* \psi_k d\tau = \delta_{jk}$ (δ_{jk} は $j=k$ のとき1、 $j \neq k$ のとき0)によって $j \neq k$ の項はすべて消え、 $j=k$ の項だけが残ります。分母も同様です。よって

$$E[\psi] = \frac{\sum_k |c_k|^2 E_k}{\sum_k |c_k|^2} \geq \frac{\sum_k |c_k|^2 E_0}{\sum_k |c_k|^2} = E_0 \quad (6.6)$$

結果の解釈 は二準位のときと同じです。 $E[\psi]$ は準位 E_k を重み $|c_k|^2$ で平均した値で、平均されるすべての E_k が E_0 以上ですから、その加重平均も E_0 を下回れません。

すなわち

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (6.7)$$

これが **変分原理** です。どんなにいい加減な試行関数を入れても、そのエネルギー期待値は必ず真の基底状態エネルギー E_0 以上になり、けっして下回ることはありません。等号が成り立つのは ψ が真の基底状態 ψ_0 そのものであるとき、すなわち c_0 以外の係数がすべて0のときだけです。加重平均が最下段より下がれないようすを、図6-1で重心の絵として見ておきましょう。

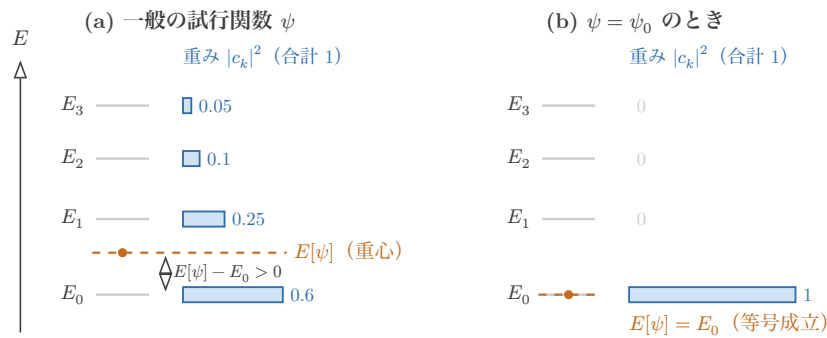


図 6-1 変分原理を「重心」として読む図です。試行関数 $\psi = \sum_k c_k \psi_k$ のエネルギー $E[\psi]$ は、固有準位 $E_0 < E_1 < \dots$ を重み $|c_k|^2$ (青の横棒の長さ。エネルギーではなく重みです) で平均した重心 (橙の破線) にあたります。(a) 一般の試行関数では重みが複数の準位に分かれ、重心は最下段 E_0 より必ず上に来ます。(b) $\psi = \psi_0$ のときは重みが E_0 に集まり、重心が E_0 に一致します (等号成立)。

定義：変分原理

任意の試行関数 ψ について

$$E[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0 \quad (6.8)$$

が成り立ちます。試行関数のエネルギーは真の基底状態エネルギー E_0 を下回りません。ゆえに $E[\psi]$ が小さい試行関数ほど、真の基底状態エネルギーに近い「よい」近似です。

この原理の使い勝手のよさは、絶大です。真の答え E_0 を知らなくても、「エネルギーがより低い試行関数のほうが良い」という判定ができるからです。試行関数の中に自由に動かせるパラメータを仕込んでおき、 $E[\psi]$ を最小にするようにそのパラメータを調整すれば、その範囲でいちばん真に近い近似が得られます。冒頭の計算機がやっていた「エネルギーの谷底探し」とは、まさにこのパラメータ最適化のことでした（図 6-2）。

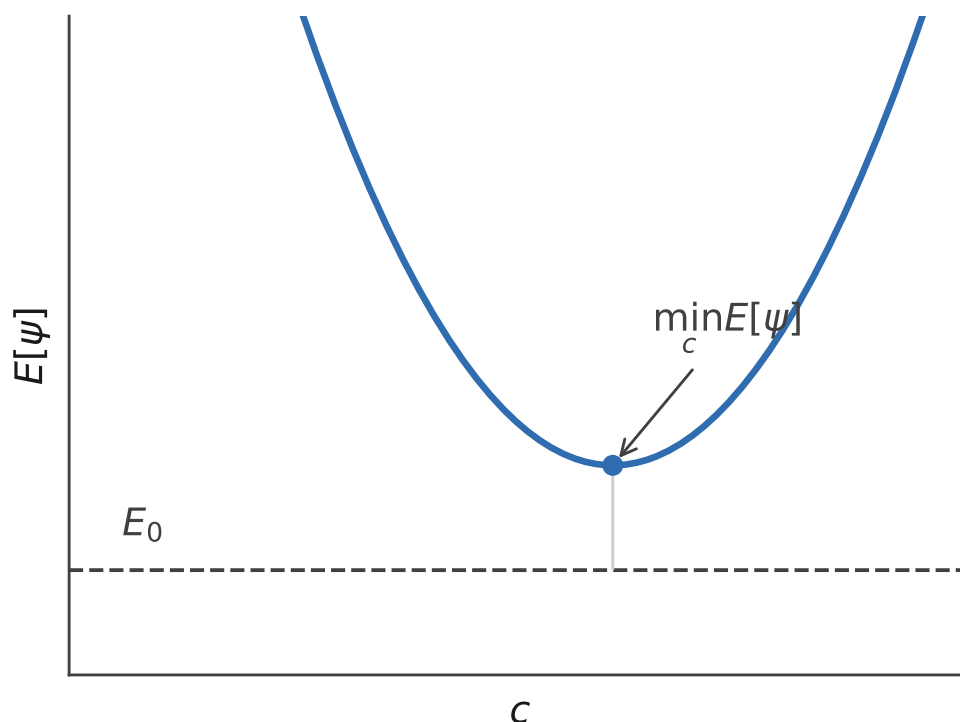


図 6-2 試行関数のパラメータ c を動かすと、エネルギー $E[\psi]$ は谷型に変化します。その谷底（最良の近似）でさえ、真の基底状態エネルギー E_0 （灰破線）を下回ることはありません。

よくある誤解

変分法で得たエネルギーは「真の値にどちらからも近づく近似」ではありません。変分原理により必ず真の値以上 ($E[\psi] \geq E_0$) で、上からしか近づきません。したがって、二つの試行関数を比べたときは、エネルギーの低いほうが真の値に近く、基底状態エネルギーの近似として必ず良いほうです。真の値を知らなくても、この比較だけで優劣を判定できます。

6.2 LCAO から永年方程式へ：行列形式と固有値問題

求めたいもの は、LCAO の係数 c_A, c_B を変分原理で決める具体的な手続きです。前章の試行関数

$$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B \quad (6.9)$$

を用意します。 χ_A, χ_B は二つの原子軌道で、その形は固定し、私たちが動かせるパラメータは係数 c_A, c_B の二つだけです。変分原理に従い、 $E[\psi]$ を最小にする c_A, c_B を探しましょう。

物理的な仮定 として、前章で導入した三つの積分を約束どおり書きます。まず自分自身の重なり（規格化）と相互の重なりを

$$\int \chi_A^* \chi_A d\tau = 1, \quad \int \chi_B^* \chi_B d\tau = 1, \quad \int \chi_A^* \chi_B d\tau = S \quad (6.10)$$

とし、ハミルトニアンをはさんだ積分を

$$\int \chi_A^* \hat{H} \chi_A d\tau = \alpha, \quad \int \chi_B^* \hat{H} \chi_B d\tau = \alpha, \quad \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau = \beta \quad (6.11)$$

とします。ここで χ_A, χ_B は同じ種類の原子軌道 (H_2 なら両方 H の 1s) なので、対角のクーロン積分は等しく α 、非対角の共鳴積分は β 、重なりは S です。 α は電子がその原子軌道にいるときのおおよそのエネルギー（負）、 β は二つの軌道の相互作用による安定化（負）、 S は重なり の度合い ($0 < S < 1$) でした。

これらを使って $E[\psi]$ の分子と分母を書き下します。 $\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$ を代入すると、分子は四つの項に開けます（以下、係数と原子軌道は実数として、複素共役の記号 $*$ は省いて書きます）。

$$\int \psi \hat{H} \psi d\tau = c_A^2 \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau + c_A c_B \int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau + c_B c_A \int \chi_B \hat{H} \chi_A d\tau + c_B^2 \int \chi_B \hat{H} \chi_B d\tau$$

ここで $\int \chi_B \hat{H} \chi_A d\tau = \int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau$ ($\hat{H}$ はどちらの関数に作用させても同じ積分を与える対称な演算子です) なので、中央の二項はまとまって $2c_A c_B \beta$ になります。分母も同じ要領で開くと、分子は

$$\int \psi \hat{H} \psi d\tau = c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2c_A c_B \beta \quad (6.13)$$

分母は

$$\int \psi \psi d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \quad (6.14)$$

となります（対称性から交差項が 2 倍でとまります）。よって

$$E = E(c_A, c_B) = \frac{c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (6.15)$$

これで、 E は二つの変数 c_A, c_B の関数になりました。

式変形に入ります。 E を最小にする条件は、 c_A, c_B それぞれで偏微分した値がゼロになること、すなわち

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0 \quad (6.16)$$

です（偏微分は付録 A.3）。ここで少し賢い書き換えをします。分母を $D = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S$ とおくと $E = N/D$ 、つまり $N = ED$ です。両辺を c_A で偏微分すると、 E が最小の点では $\partial E / \partial c_A = 0$ なので、 E を定数のように扱って

$$\frac{\partial N}{\partial c_A} = E \frac{\partial D}{\partial c_A} \quad (6.17)$$

となります。 $\partial N / \partial c_A = 2(c_A \alpha + c_B \beta)$ 、 $\partial D / \partial c_A = 2(c_A + c_B S)$ を入れて 2 で割ると

$$c_A \alpha + c_B \beta = E(c_A + c_B S) \quad (6.18)$$

整理して

$$(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0 \quad (6.19)$$

同じことを c_B で行くと（ A と B を入れ替えた対称な式になり）

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha - E)c_B = 0 \quad (6.20)$$

が出ます。この二本を並べたものが **永年方程式** です。行列で書くと、その姿がはっきりします。

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.21)$$

結果の解釈。これは「係数ベクトル (c_A, c_B) に行列を掛けるとゼロになる」という連立一次方程式です。もし $c_A = c_B = 0$ なら波動関数が消えてしまい、意味をなしません。 c_A, c_B がともにゼロでない解（自明でない解）をもつためには、係数行列の行列式がゼロでなければなりません。理由は 2×2 で確かめられます。行列式が0でなければ逆行列が作れ、両辺に掛けると $c_A = c_B = 0$ しか残らないからです（付録 A.3）。その条件、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.22)$$

を **永年行列式** (secular determinant) と呼びます。行列式をゼロとおくと E についての方程式が得られ、それを解いて許されるエネルギー E が決まります。つまり LCAO の係数決定は、エネルギー E を固有値とする **固有値問題** に姿を変えたのです。

要点

LCAO の係数を変分原理で決めると、次の永年方程式（固有値問題）に帰着します。

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.23)$$

自明でない解の条件は永年行列式がゼロ：

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.24)$$

これを解いて許されるエネルギー E を、続いて係数 c_A, c_B を求めます。

この手続きは、原子軌道が二つの H_2 にとどまりません。 N 個の原子軌道を足し合わせれば $N \times N$ の永年行列式になり、 N 個のエネルギー準位と N 組の係数（ $=N$ 個の分子軌道）が一度出てきます。次章の二原子分子（第7章）でも、ヒュッケル

法 (第 8 章) でも、骨格はまったく同じこの永年方程式です。本章で二次元の最小例を手で解ききっておけば、以降は行列のサイズが大きくなるだけだと分かります。

6.3 H₂ : 結合性/反結合性軌道 $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ 、 σ/σ^*

求めたいもの は、H₂ の許されるエネルギー E と、それに対応する分子軌道です。

物理的な仮定 は前節の α, β, S の約束のままです。準備は前節で整いました。永年行列式をゼロとおいて、 E を求めます。

式変形。2 × 2 の行列式は「対角の積 − 反対角の積」なので、永年行列式の条件は

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0 \quad (6.25)$$

となります。左辺は $X^2 - Y^2 = (X + Y)(X - Y)$ の形に因数分解できて、

$$[(\alpha - E) + (\beta - ES)] \cdot [(\alpha - E) - (\beta - ES)] = 0 \quad (6.26)$$

二つの因数のどちらかがゼロであればよいので、二通りの E が出ます。まず第一の因数 $(\alpha - E) + (\beta - ES) = 0$ を E について解くと

$$\alpha + \beta = E(1 + S) \Rightarrow E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (6.27)$$

第二の因数 $(\alpha - E) - (\beta - ES) = 0$ からは

$$\alpha - \beta = E(1 - S) \Rightarrow E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (6.28)$$

こうして、二つの原子軌道から二つの分子軌道のエネルギーが得られました。

要点

H₂ の分子軌道エネルギー：

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (6.29)$$

$\alpha < 0, \beta < 0, 0 < S < 1$ のもとで、 E_+ は α より低く (安定)、 E_- は α より高く (不安定) になります。これは $|\beta| > S|\alpha|$ のときに成り立ち、通常の結合距離では満たされます。

結果の解釈。 α と β はともに負の量、 S は 0 と 1 のあいだの正の量でした。この符号を頭に入れて二つのエネルギーを読みます。 E_+ は、分数の上 (分子) で α に β (負) を足し、分母 $1 + S$ (1 より大) で割った値なので、 $|\beta| > S|\alpha|$ のとき (通常の結合距離では満たされます)、もとの原子軌道のエネルギー α より下がります。逆に E_- は β を引いて $1 - S$ (1 より小) で割るので、 α より上がります。さらに、下がり幅と上がり幅を書き下すと $\alpha - E_+ = (S\alpha - \beta)/(1 + S)$ 、 $E_- - \alpha = (S\alpha - \beta)/(1 - S)$ となり、両者の分数の上は共通の $S\alpha - \beta > 0$ で、違いは分母の $1 - S < 1 + S$ だけです。分母が小さいぶん、反結合側の持ち上がり ($E_- - \alpha$) は、結合側の下がり ($\alpha - E_+$) よりも大きくなります。この「反結合性軌道は結合性軌道より強く押し上げられる」という非対称は、以降の分子軌道論でくり返し効いてくる重要な事実です。

それぞれのエネルギーに対応する係数を求めましょう。 E_+ を永年方程式の一本目 $(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$ に戻すと $(\alpha - E_+)c_A + (\beta - E_+S)c_B = 0$ です。ここで $\alpha - E_+ = (S\alpha - \beta)/(1 + S)$ 、 $\beta - E_+S = (\beta - S\alpha)/(1 + S) = -(\alpha - E_+)$ なので、式は $(\alpha - E_+)(c_A - c_B) = 0$ となり、 $c_A = c_B$ が得られます (両軌道が同位相で同じ重みで足し合わされる)。規格化 $\int \psi^2 d\tau = c^2(1 + 2S + 1) = 2c^2(1 + S) = 1$ まで含めると

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_A + \chi_B) \quad (6.30)$$

一方 E_- からは $c_A = -c_B$ (逆位相) となり、

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_A - \chi_B) \quad (6.31)$$

が出ます。 ψ_+ は二つの 1s 軌道を足し合わせた **結合性軌道**で、二核のあいだで波が強め合い、そこに電子密度がたまります。電子が二核にまたがって広がる (非局在化する) ことで運動エネルギーが下がり、結合が生まれます (第5章)。核間に電子がたまるのはその結果であって、静電引力だけで結合を語れないことは前章で確かめたとおりです。 ψ_- は二つを引き算した **反結合性軌道**で、核間のちょうど中央に節 (波

動関数がゼロになる面) があり、そこでは電子が見つかりません。核間の電子密度が抜けるため、二核はむしろ反発します。

ここで一つ、見落とししやすい点を確認しておきます。変分法は「エネルギーを最小にする」原理でしたが、偏微分がゼロという条件は谷底だけでなく山頂も拾い、その山頂が反結合性軌道 ψ_- です。係数の方向を角度 θ で表してエネルギーの変化を描くと、このことがはっきり見えます (図 6-3)。

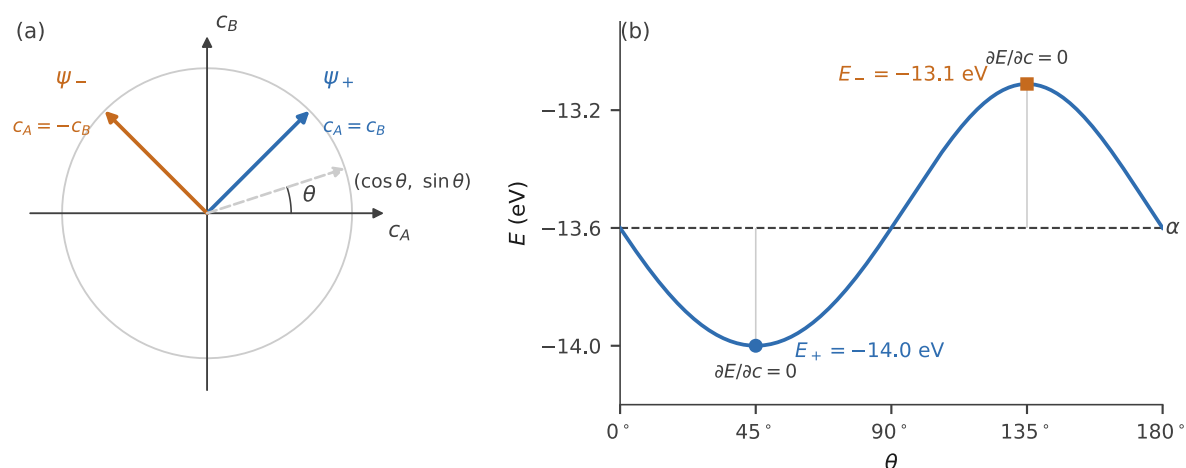


図 6-3 永年方程式は E の谷と山を同時に拾います。エネルギーは係数の比 c_B/c_A だけで決まる (大きさは規格化で消える) ので、 $c_A = \cos\theta$ 、 $c_B = \sin\theta$ と置いて方向だけを動かします。全体の符号を除いた方向を見るので θ は 0° から 180° で十分です。(a) (c_A, c_B) 平面の単位円上で、 $\theta = 45^\circ$ ($c_A = c_B$ 、青) が ψ_+ 、 $\theta = 135^\circ$ ($c_A = -c_B$ 、橙) が ψ_- 、灰の破線は一般の試行方向です。(b) $E(\theta) = (\alpha + \beta \sin 2\theta)/(1 + S \sin 2\theta)$ を、例題と同じ $\alpha = -13.6$ eV、 $\beta = -1.8$ eV、 $S = 0.10$ で描きました。変分法は最小を探す原理ですが、偏微分がゼロという停留条件は $\theta = 45^\circ$ の谷底 ($E_+ \approx -14.0$ eV) だけでなく $\theta = 135^\circ$ の山頂 ($E_- \approx -13.1$ eV) も拾い、山頂が反結合性軌道になります。 α (灰破線) からの下がり幅より上がり幅が大きいのは S のためです。

これらの軌道は、結合軸のまわりに回しても形が変わらない円筒対称をもちます。この対称性をもつ分子軌道を σ 軌道と呼び、結合性のものを σ 、反結合性のものを σ^* (シグマ・スター) と書きます (図 6-5)。H₂ の 2 個の電子は、パウリの原理 (第 4 章) に従って上下スピンで最も低い σ 軌道に収まり、 σ^* は空のままです。結合性軌道に 2 電子が入り反結合性軌道が空。これが「H₂ が安定な分子として存在する」ことの、分子軌道による説明です。図 6-4 に、この H₂ の分子軌道ダイアグラムを示します。

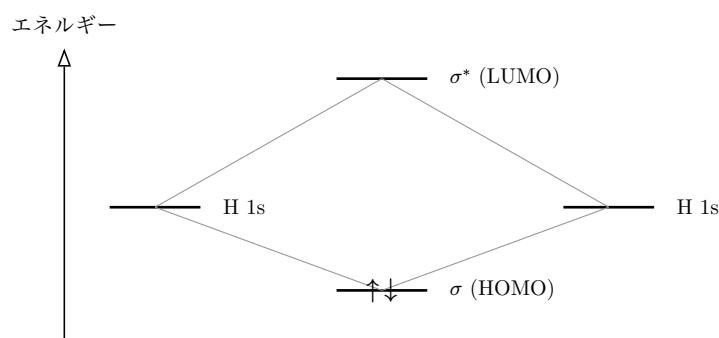


図 6-4 H_2 の MO ダイアグラムです。左右の H 1s 軌道から、下に結合性 σ 、上に反結合性 σ^* ができます。2 個の電子は上下スピンの σ を占め、 σ^* は空です。反結合側の持ち上がりが結合側の下がりより大きいことに注意します。図中の HOMO・LUMO という名前は、第 7 章で正式に導入します。

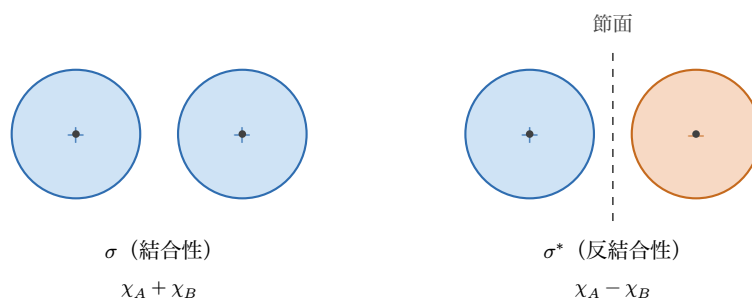


図 6-5 結合性軌道 σ と反結合性軌道 σ^* の位相です。 σ (左) は二つの原子軌道が同位相 (ともに青) で強め合い、核間に電子密度がたまります。 σ^* (右) は逆位相 (青と橙) で、核間中央に節面 (破線) ができ、そこでは電子が見つかりません。

もし電子が二つの H で別々に閉じ込められていたら、それぞれ長さ有限の「箱」に押し込められた状態に近く、運動エネルギーは高いままです。ところが結合性軌道を作ると、電子は二核にまたがるより広い空間に非局在化でき、実効的な「箱」が広がって運動エネルギーが下がります (第 2 章の $E \propto 1/L^2$ 、第 5 章の非局在化)。永年方程式が与える $E_+ < \alpha$ は、この非局在化による安定化を、 β という一つの積分の形で定量化したものにほかなりません。

6.3.1 実応用：谷底探しとしての構造最適化

変分原理は、教科書の中だけの話ではありません。分子設計や材料開発で日常的に使われる量子化学計算ソフトの心臓部が、まさにこの原理で動いています。実際の計算では、試行関数にずっと多くのパラメータ (基底関数の係数) を仕込み、それらを一齐に調整して $E[\psi]$ を最小化します。変分原理が「エネルギーは下からは近づけない」と保証してくれるおかげで、 $E[\psi]$ を下げれば下げるほど良い波動関数だと安

心して最適化を進められます。もしこの下限の保証がなければ、際限なく低いエネルギーの偽の解に落ち込んでしまい、計算は指針を失います。

さらに、原子核の位置そのものを変数にして全エネルギーを最小化すれば、分子の安定な形（平衡構造）が求まります。これが **構造最適化** です。第 1 章で「構造最適化とはエネルギーの谷底探しである」と述べたこと（第 1 章）は、この変分原理の言い換えでした。新しい色素や有機半導体を設計するとき、研究者はまず計算機に構造を最適化させ、続いて分子軌道のエネルギーと形を眺めます。その基礎にあるのが、本章で手を動かして導いた永年方程式です。

6.3.2 多電子分子へ：ハートリー・フォック法と自己無撞着場（発展）

この節は発展です。計算ソフトの中で何が起きているかを知りたい人向けで、第 7 章以降を読むのに必須ではありません。初読では飛ばして、この節の後の例題（H₂ の数値計算）へ進んでください。

本章の H₂ は電子が 2 個で、しかもその 2 個が同じ軌道に入るので、電子どうしの反発を正面から扱わずに済みました。電子が何十個もある実際の分子で、計算ソフトは何をしているのでしょうか。答えは、第 4 章の軌道近似と本章の変分法を組み合わせた **ハートリー・フォック法**（Hartree-Fock method, HF）です。第 14 章で計算ソフトを使うときの出発点になるので、考え方だけをここで押さえておきます。

求めたいもの は、多電子分子の各電子が入る分子軌道 $\psi_1, \psi_2, \dots$ と、そのエネルギーです。**物理的な仮定** は第 4 章と同じ軌道近似で、各電子は「核+他の電子がつくる平均場」の中を独立に動くとみなします（第 4 章）。ただし第 4 章では平均場 V_{rep} を天下一りに置いたままでした。ここで変分原理を使うと、平均場そのものを「エネルギーが最低になるように」決める、という指針が得られます。

手続きは **くり返し** になります。①まず適当な分子軌道の組（たとえば本章の LCAO で作った軌道）を仮に置きます。②その軌道に電子を詰めて電子の分布を求め、各電子が感じる平均場 V_{rep} を計算します。③その平均場を入れた 1 電子のハミルトニアンで永年方程式を解き直し、新しい軌道の組を得ます。④新しい軌道から平均場を作り直すと、ふつう②で使った平均場とは少し違うので、②～③をくり返します。軌道と平均場が互いに矛盾しなくなったところ、すなわち「その軌道が作る平均場から、同じ軌道が返ってくる」状態で計算を止めます。この状態を **自己無撞着場**（self-consistent field, SCF）と呼び、このくり返し計算を SCF 計算と呼びます。

(図 6-6)。計算ソフトが「SCF converged」と表示するのは、この一致に達した合図です。

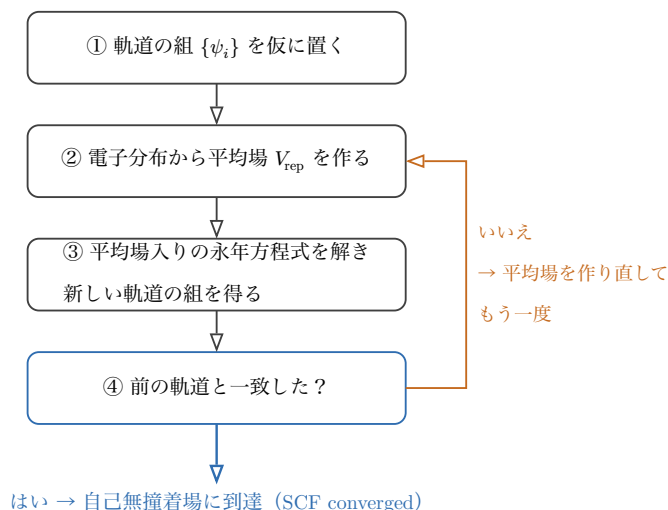


図 6-6 ハートリー・フォック法の反復 (SCF 計算) の流れです。仮に置いた軌道の組から平均場 V_{rep} を作り、その平均場を入れた永年方程式を解いて新しい軌道を得ます。前の軌道と一致しなければ (橙) 平均場を作り直してもう一度、一致すれば (青) 自己無撞着場に達したとして計算を止めます。

もう一つ、第 4 章のパウリの原理も式の中に組み込まれています。軌道近似の $\Psi \approx \chi_1 \chi_2 \dots$ という単純な積は、電子 1 と電子 2 を入れ替えても符号が変わりません。ところが電子は互いに区別できない粒子で、その波動関数は二つの電子を入れ替えると **符号が反転する** (反対称) ことが要請されます。この反対称性を満たすように積の項を符号つきで足し合わせたものが **スレーター行列式** (Slater determinant) で、同じ軌道に同じスピンの電子を 2 個入れると行列式が 0 になって消えます。パウリの排他原理は、この形の中に自動的に含まれているのです。ハートリー・フォック法は、スレーター行列式を試行関数として変分原理を適用した方法だと言えます。

要点

ハートリー・フォック法 = 軌道近似 (第 4 章) + 変分原理 (本章)。各電子は他の電子の平均場の中を動くとし、「軌道 → 平均場 → 軌道」のくり返しで両者が一致する自己無撞着場 (SCF) を求めます。パウリの原理はスレーター行列式の形に組み込まれています。平均場に均したぶん取りこぼす電子相関 (第 4 章) を補うのが、第 14 章で触れる密度汎関数法などの発展です。

計算ソフトの中では、この SCF の一回一回が、本章の永年方程式を大きな行列で解く操作です。基底関数（原子軌道の役をする関数）を増やせば行列は大きくなり、変分原理により結果は必ず真の値に上から近づきます。そして、変分法と並ぶもう一つの近似法が **摂動法** で、こちらは「解けている問題に小さなずれを加えたとき、エネルギーがどれだけ動くか」を見積もります（付録 A.3 の二準位問題）。第 II 部で置換基の効果や反応の起こりやすさを読むときの式は、この摂動法の考え方から来ています。

例題：H₂ の結合性・反結合性軌道のエネルギー

H₂ について、 $\alpha = -13.6$ eV、 $\beta = -1.8$ eV、 $S = 0.10$ とします（値は説明のための概数で、第 5 章の例題とは別の値を使っています）。結合性軌道 E_+ と反結合性軌道 E_- のエネルギーを求め、 α からの下がり幅と上がり幅を比べましょう。結合性軌道については、 $E_+ = (\alpha + \beta)/(1 + S)$ に代入します。

$$E_+ = \frac{-13.6 + (-1.8)}{1 + 0.10} = \frac{-15.4}{1.10} \approx -14.0 \text{ eV} \quad (6.32)$$

反結合性軌道については、 $E_- = (\alpha - \beta)/(1 - S)$ に代入します。

$$E_- = \frac{-13.6 - (-1.8)}{1 - 0.10} = \frac{-11.8}{0.90} \approx -13.1 \text{ eV} \quad (6.33)$$

最後に、下がり幅と上がり幅を比べます。もとの原子軌道 $\alpha = -13.6$ eV を基準にすると、

$$\alpha - E_+ \approx 0.4 \text{ eV} \quad (\text{下がり}), \quad E_- - \alpha \approx 0.5 \text{ eV} \quad (\text{上がり}) \quad (6.34)$$

となり、反結合側の持ち上がり（0.5 eV）が結合側の下がり（0.4 eV）より大きいことが数値でも確かめられます。これは分母の $1 - S < 1 + S$ から来る非対称です。H₂ の 2 電子はともに E_+ に入るので、原子 2 個ばらばらのとき (2α) より $2(\alpha - E_+) \approx 0.8$ eV だけ安定化し、分子として存在できます。実測の結合エネルギー（約 4.5 eV、第 5 章）よりずっと小さいのは、二つの 1s 軌道を固定したまま係数だけを動かす最も単純な LCAO だからです。軌道の形（収縮）まで変分で動かすと、値は実測に近づいていきます。

まとめ

変分原理 → 永年方程式 → H_2 の σ/σ^* 、という流れが本章の芯です。任意の試行関数のエネルギーは真の基底状態を下回らない ($E[\psi] \geq E_0$) ので、エネルギーを最小にする係数を選べば最良の近似が得られます。LCAO の係数を変分で決めると永年方程式 $\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta-ES \\ \beta-ES & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$ という固有値問題になり、 H_2 を解くと $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ 、すなわち結合性 σ と反結合性 σ^* が得られました。反結合側の持ち上がりが結合側の下がりより大きいことも確かめました。この永年方程式は、次章の実在の二原子分子（第7章）やヒュッケル法（第8章）でも骨格は同じで、行列のサイズが大きくなるだけです。（発展 6.3.2 節）多電子分子では、軌道近似と変分原理を合わせたハートリー・フォック法が「軌道 → 平均場 → 軌道」のくり返しで自己無撞着場（SCF）を求めており、これが計算ソフトの出発点です。

章末問題

概念確認

1. 変分原理 $E[\psi] \geq E_0$ は何を保証していますか。二つの試行関数のうち、どちらがより良い近似かを判定する基準とあわせて、一言で説明してください。
2. 永年方程式が「自明でない解をもつ条件」として永年行列式をゼロとおくのはなぜですか。 $c_A = c_B = 0$ という解が使えない理由に触れて述べてください。
3. 結合性軌道 σ と反結合性軌道 σ^* の違いを、核間の電子密度と節の有無の言葉で説明してください。

図示

1. H_2 のエネルギー準位図を描いてください。左右に H 1s (α)、中央に σ (E_+) と σ^* (E_-) を配置し、2 個の電子を書き入れ、下がり幅より上がり幅が大きいことが分かるように描いてください。
2. $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$ と $\psi_- = \chi_A - \chi_B$ の位相（符号）を色分けして描き、 ψ_- の節面がどこにあるかを示してください。

数理演習

1. 試行関数を固有関数で展開し、 $E[\psi] = (\sum_k |c_k|^2 E_k) / (\sum_k |c_k|^2) \geq E_0$ を自分の手で導いてください。等号が成り立つのはどんなときですか。
2. $\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$ の $E[\psi]$ を c_A, c_B で偏微分してゼロとおき、永年方程式 $(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$ などが出る過程を再現してください。
3. 永年行列式 $(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$ を因数分解して、 $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ を導いてください。
4. E_+ を永年方程式に代入して $c_A = c_B$ を、 E_- から $c_A = -c_B$ を確かめ、規格化された $\psi_{\pm}$ を書き下してください。
5. $\alpha = -13.6$ eV、 $\beta = -1.8$ eV、 $S = 0$ (重なりを無視) のとき $E_{\pm}$ を計算し、 $S = 0.10$ の場合 (例題) と比べて、 S が非対称にどう効くかを述べてください。

応用・説明

1. 量子化学計算ソフトが行う「構造最適化」が、変分原理でいう何に対応するかを説明してください (第 1 章の「エネルギーの谷底探し」と結びつけて)。
2. 共鳴積分 β が結合の安定化にどう効くかを、 $E_+ = (\alpha + \beta)/(1 + S)$ を使って説明してください。 $\beta = 0$ ならどうなりますか。
3. He₂ が安定な分子として存在しにくい理由を、 σ と σ^* の両方に電子が入ること、そして反結合側の持ち上がりが結合側の下がりより大きいことを使って説明してください。
4. (発展) ハートリー・フォック法の SCF 計算が「くり返し」になるのはなぜですか。軌道と平均場の関係に触れて説明し、計算ソフトの「SCF converged」が何を意味するかを述べてください。

第 7 章

二原子分子の MO ダイアグラム

私たちが吸う空気の約 2 割は酸素分子 O_2 です。この身近な分子には、じつは古典的な結合の絵では説明できない不思議な性質があります。液体酸素を強い磁石のあいだに注ぐと、磁石にひっかかって橋のように留まるのです。液体窒素では起こらないこの現象は、 O_2 が磁石に引き寄せられる **常磁性** (paramagnetic)、すなわち分子の中に対をなさない電子 (不対電子) をもっていることを意味します。ところが、高校で習う「 $O \equiv O$ の二重結合」の絵では、電子はすべてきれいに対になっていて、不対電子はどこにもありません。ルイス構造は O_2 の常磁性を説明できないのです。

この謎を自然に解くのが、本章で組み立てる **分子軌道 (MO) ダイアグラム** です。前章 (第 6 章) では、変分法と永年方程式を使って、最小の分子 H_2 の結合性軌道と反結合性軌道 $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ を導きました。本章ではその方法を、実在の二原子分子 (等核の $N_2 \cdot O_2$ 、異核の $CO \cdot HF$) へ広げます。原子軌道を積み上げて分子の準位図を描くと、結合の強さ (結合次数) も、磁性も、そして結合の偏り (極性) も、一枚の図から読めるようになります。

この章のねらい

前章の変分・永年方程式を実在の二原子分子へ適用します。本章の学習項目は三つです。

- **等核二原子 ($N_2 \cdot O_2$)** : 原子軌道からの MO の組み立て・軌道順序・結合次数を学び、ここで HOMO と LUMO を命名します。 O_2 の常磁性が MO 図から自然に出ることを確かめます。
- **異核二原子 ($CO \cdot HF$)** : 対角項 (クーロン積分) の差が軌道係数の偏り、すなわち結合の極性を生む仕組みを読み取り、あわせて「近い準位ほど強く反発する」二準位の反発を学びます。

- **混成軌道**：同じ原子の $2s$ と $2p$ を足し合わせて多原子分子の σ 骨格をつくり、平面に垂直に残る $2p_z$ が π 系になることを確かめて、次章のヒュッケル法へ橋を渡します。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **等核二原子分子**：MO ダイアグラムに電子を詰め、結合次数・不対電子数・磁性を答えられる（章末問題 図示 1~3、数理 1・2、応用 1）
- **HOMO と LUMO**：定義を述べ、酸化や光吸収でどちらの軌道が関わるかを言える（章末問題 概念 4）
- **異核二原子分子**： $E_{\pm}$ を計算し、係数の偏りから結合の極性を読み、二準位の反発を見積もれる（章末問題 数理 3・4、応用 2・3）
- **混成軌道**：混成の選び方と π 系の起源を説明し、混成軌道の規格化と直交性を確かめられる（章末問題 概念 5、数理 5）

7.1 等核二原子 ($N_2 \cdot O_2$)：軌道順序・結合次数・HOMO/LUMO の命名・ O_2 の常磁性

前章で扱った H_2 は、各原子がもち寄る軌道が $1s$ ひとつだけの、いちばん単純な分子でした。第 2 周期の等核二原子分子 (Li_2 から Ne_2 まで) では、各原子が $2s$ と三つの $2p$ ($2p_x, 2p_y, 2p_z$) をもち寄ります。**求めたいもの** は、これらの原子軌道 (AO) から作られる分子軌道の並び順とエネルギー、そしてそこへ電子を詰めたときの結合の様子です。

7.1.1 原子軌道をどう組み合わせるか

出発点は前章と同じ LCAO 近似、すなわち「MO は AO の線形結合で作る」という考え方です。ただし、やみくもにすべての AO を混ぜるのではありません。二つの AO が混ざり合っ一組の結合性・反結合性 MO を作るには、二つの条件が必要です。第一に **エネルギーが近い** こと（準位差が大きいと、次節で見るように混ざること準位が動く幅が β^2/Δ に比例して小さくなります）、第二に **対称性（向き）が合う** こと（合わないとき重なりが打ち消し合い、共鳴積分 β が 0 になります）です。

結合軸を z 軸にとりましょう。すると、各原子の軌道は結合軸に対する形で自然に分類できます。 $2s$ どうし、そして結合軸を向いた $2p_z$ どうしは、軸のまわりに回しても形が変わらない円筒対称な重なりを作ります。これを **σ 軌道** と呼びます。一方、結合軸に垂直な $2p_x$ どうし、 $2p_y$ どうしは、軸を含む面で符号が反転する横向きの重なりを作ります。これが **π 軌道** です。図 7-1 のように、 σ は正面衝突、 π は横並びの重なり、とイメージすると分かりやすいでしょう。

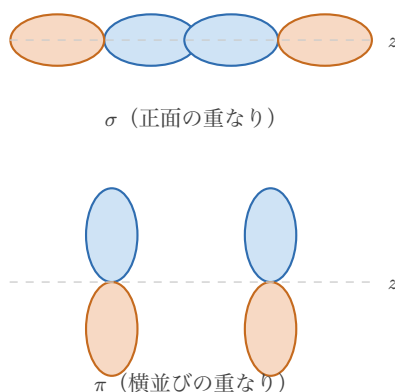


図 7-1 σ 結合は $2p_z$ どうしの正面の重なり、 π 結合は $2p_x$ どうしの横並びの重なりから生まれます。青は正、橙は負の位相です。

それぞれの組み合わせから、前章と同じ要領で結合性・反結合性の一組が生まれます。結合性軌道は二核のあいだで波が強め合い（節がなく）エネルギーが下がった軌道、反結合性軌道は核間で波が打ち消し合い（節をもち）エネルギーが上がった軌道で、慣例として反結合性にはアスタリスクを付けて σ^* 、 π^* と書きます。数え上げると、二つの $2s$ から σ_{2s} と σ_{2s}^* 、二つの $2p_z$ から σ_{2p} と σ_{2p}^* 、そして二組の $2p_x, 2p_y$ から二重に縮重した π_{2p} と、同じく二重縮重の π_{2p}^* ができます。合計 8 個の AO から 8 個の MO ができる勘定です。

7.1.2 軌道の順序と s - p 混合

これら 8 個の MO をエネルギーの低い順に並べたものが、等核二原子分子の MO ダイアグラムです。おおまかには、 $\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$ の順になります。ここで一つ注意すべき点があります。 σ_{2p} と π_{2p} の前後関係が、分子によって入れ替わるのです。

その理由は **s - p 混合** にあります。 $2s$ と $2p_z$ はどちらも σ 対称性をもつため、エネルギーが近いと互いに混ざり合います。この混合は、出来上がった MO である σ_{2s} と σ_{2p} が、AO どうしと同じ理屈でさらに混ざり合うもので、同じ対称性の準位ど

うしが反発するように働き（次節 7.2 節 で導く **二準位の反発** です。近い準位ほど大きく反発します）、上側にある σ_{2p} を押し上げます。その結果、 Li_2 から N_2 までは押し上げられた σ_{2p} が π_{2p} より高くなり、順序は $\pi_{2p} < \sigma_{2p}$ となります。一方、 $\text{O}_2 \cdot \text{F}_2$ では $2s$ と $2p$ のエネルギー差が大きく混合が弱いため、 $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ という素直な順序に戻ります。 N_2 と O_2 で軌道図の見た目が変わるのはこのためです（図 7-3）。この仕組みを図 7-2 に描きました。押し合うのは σ 対称の準位どうしだけで、対称性の違う π_{2p} は混ざれず、その場に残ります。

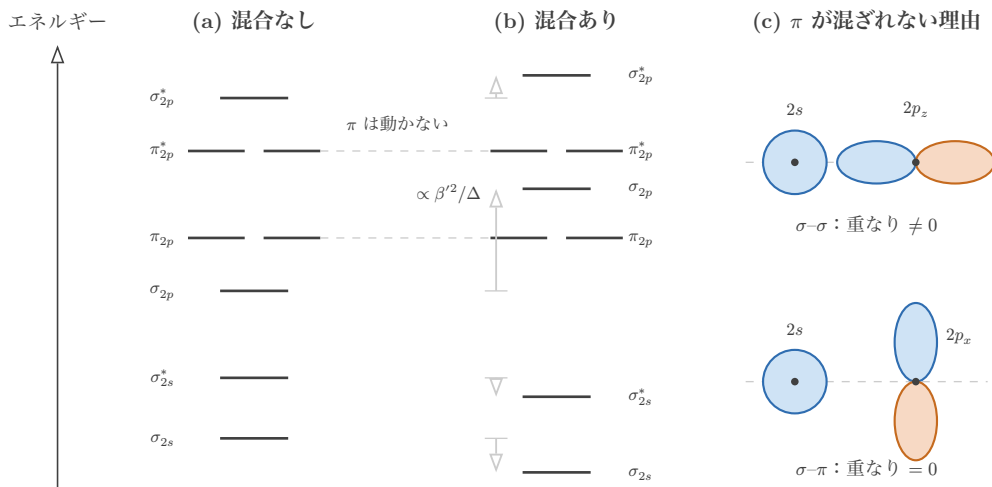


図 7-2 s - p 混合の仕組みです。(a) は混合がないときの順序、(b) は同じ σ 対称性をもつ σ_{2s} と σ_{2p} (および σ_{2s}^* と σ_{2p}^*) が互いに反発し、 σ_{2p} が π_{2p} の上へ押し上げられた配置です。押し上げの幅は二準位の反発（次節）に従って $\propto \beta'^2/\Delta$ で、 σ_{2s} と σ_{2p} を結ぶ相互作用のものは原子間の $2s$ - $2p_z$ の共鳴積分 β' 、 Δ はおよそ $2s$ と $2p$ のエネルギー差です。 Δ が小さいほど押し上げは大きくなります。対称性の違う $\pi_{2p} \cdot \pi_{2p}^*$ は混ざれないので動きません（灰の破線）。(c) はその理由で、 $2s$ と $2p_z$ は核間軸上で同符号の重なりが残りますが、 $2s$ と横向ききの $2p_x$ は上半分（青と青）と下半分（青と橙）の重なりが打ち消し合ってゼロになります。準位の高さは模式です。

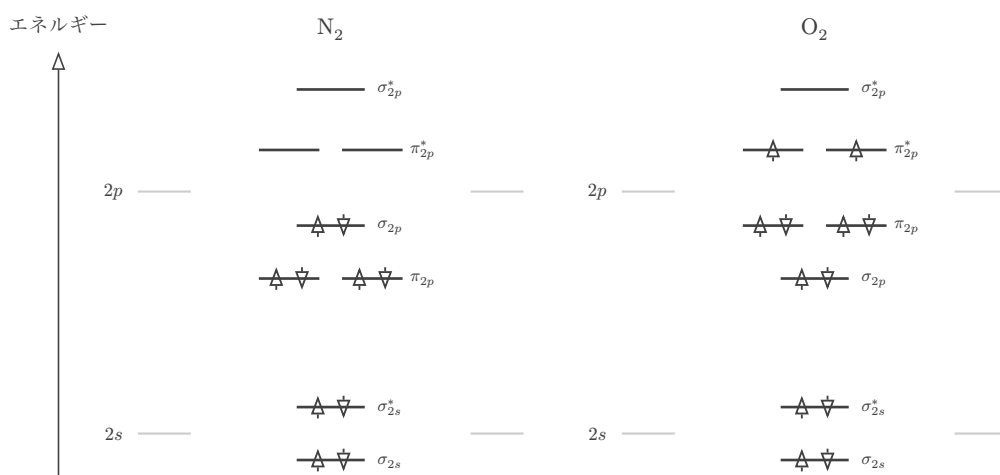


図 7-3 N_2 (左) は s - p 混合により σ_{2p} が π_{2p} の上に来て不對電子をもたず、 O_2 (右) は $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ の順で π_{2p}^* に不對電子を 2 個もちます。

7.1.3 結合次数を数える

MO ダイアグラムができたなら、電子を下から順に詰めます。詰め方は原子のとき (第 4 章) と同じで、パウリの原理 (1 軌道に上下スピン 2 個まで) とフントの規則 (縮重した軌道にはまずスピンを揃えて 1 個ずつ) に従います。詰め終わったら、その分子がどれだけ強く結合しているかを一つの数、**結合次数** (bond order) で測ります。

定義：結合次数

結合性軌道に入った電子数を $N_{\text{結合}}$ 、反結合性軌道に入った電子数を $N_{\text{反結合}}$ とすると、結合次数は

$$\text{結合次数} = \frac{N_{\text{結合}} - N_{\text{反結合}}}{2} \quad (7.1)$$

で定義されます。反結合性電子は結合性電子の効果を打ち消すので、両者の差が正味の結合の本数を表し、電子対 1 組で結合 1 本ぶんとして 2 で割ります。

N_2 で数えてみましょう。N 原子は $2s^2 2p^3$ で価電子 5 個、二原子で 10 個です。低いほうから $\sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \pi_{2p}^4, \sigma_{2p}^2$ と埋まり、反結合性は σ_{2s}^* の 2 個だけです。結合性は $2 + 4 + 2 = 8$ 個、反結合性は 2 個なので、結合次数は $(8 - 2)/2 = 3$ 。窒素分子は三重結合 ($\text{N} \equiv \text{N}$) で、これがルイス構造の三重結合と一致します。しかも N_2 では占有軌道の電子がすべて対になっており、不對電子はありません。これは反磁性で、結合次数 3 の頑丈さとあわせて、窒素が常温で極めて不活性な理由を説明します。

7.1.4 HOMO と LUMO を名づける

ここで、本書を貫く二つの主役に名前を与えます。電子を下から詰めていったとき、**電子が入っている軌道のうち最もエネルギーの高いものを最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital, HOMO)**、その一つ上の**電子が入っていない軌道のうち最もエネルギーの低いものを最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)** と呼びます。電子が 1 個だけ入った軌道も「電子が入っている」に数えます (O_2 の π_{2p}^* や、次章のアリルラジカルの非結合性軌道がその例です)。

定義：HOMO と LUMO

HOMO (最高被占軌道) は電子が詰まった軌道のうち最もエネルギーの高い軌道、LUMO (最低空軌道) はその直上の、まだ電子の入っていない最もエネルギーの低い軌道です。両者は分子がほかの分子や光とやり取りするときの「窓口」になります。

N_2 では、詰まった軌道のいちばん上 σ_{2p} が HOMO、空いている π_{2p}^* が LUMO です。HOMO と LUMO は、いわば分子の反応や光吸収の「顔」です。分子から電子を奪う (酸化する) ときは HOMO から抜き、電子を与える (還元する) ときは LUMO へ入れる。光を吸うときは HOMO の電子が LUMO へ飛び移る。第 II 部では、この HOMO と LUMO の一組だけを見て、反応性・色・伝導性までを読み解いていきます。その物差しとなる HOMO-LUMO ギャップ ΔE は、次章のヒュッケル法 (第 8 章) で正面から導入し、第 II 部全体 (第 12 章 ほか) へ受け渡します。本章はその主役たちの初登場の場です。

7.1.5 O_2 の常磁性

いよいよ冒頭の謎に戻ります。O 原子は $2s^2 2p^4$ で価電子 6 個、二原子で 12 個です。 O_2 では s - p 混合が弱く $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ の順なので、下から $\sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \sigma_{2p}^2, \pi_{2p}^4$ まで 10 個が埋まり、残る 2 個は二重に縮重した π_{2p}^* に入ります。ここでフントの規則が効きます。縮重した二つの π_{2p}^* には、まずスピンを揃えて 1 個ずつ入るのです。

$$\pi_{2p_x}^* \uparrow \quad \pi_{2p_y}^* \uparrow \quad (7.2)$$

つまり O_2 には **向きの揃った不対電子が 2 個** 残ります。これが常磁性の原因です。液体酸素が磁石に引き寄せられるのは、この 2 個の不対電子のスピンが磁場に応答

するからでした。ルイス構造では決して見えなかった不対電子が、MO ダイアグラムでは電子を詰めるだけで自然に姿を現します。結合次数を数えると、結合性 8 個・反結合性 4 個で $(8 - 4)/2 = 2$ 、酸素は二重結合です。この「結合次数 2・不対電子 2」という O_2 の顔つきは、MO 理論の最も鮮やかな成功例の一つです。ルイス構造の絵から「 O_2 は電子がすべて対になった反磁性の分子だ」と早合点しないでください。 O_2 は常磁性であり、その不対電子 2 個は MO 理論でのみ自然に説明できます。

7.1.6 実応用：磁性と結合の強さを設計に使う

MO ダイアグラムから読める「不対電子の有無」と「結合次数」は、材料の性質とまっすぐ結びつきます。不対電子（スピン）は磁性の源です。酸素分子が常磁性であることは、酸素センサーの原理（常磁性ガスは磁場で吸引される）に使われ、また気体の磁化率測定は分子中の不対電子数を数える手段になります。分子性磁石やスピントロニクス材料の設計では、「どの軌道にどれだけ不対電子を残すか」という、まさに本節の電子配置の考え方が出発点になります。

結合次数のほうは、結合の強さと長さの目安です。同じ第 2 周期でも、結合次数 3 の N_2 、2 の O_2 、1 の F_2 と下がるにつれて、結合は弱く長くなります。イオン化して O_2^+ （結合次数 2.5）を作ると結合が強まり、 O_2^- （超酸化物イオン、結合次数 1.5）を作ると弱まります。こうした予測が、電子を 1 個足し引きするだけで MO 図から立つのです。実測の結合長と並べると（図 7-4）、結合次数が 3 から 1 へ下がるにつれて結合が一段ずつ長くなる様子がそのまま読み取れます。反応中間体や電池材料に現れる分子イオンの安定性を見積もるとき、この手軽さは実務で効いてきます。

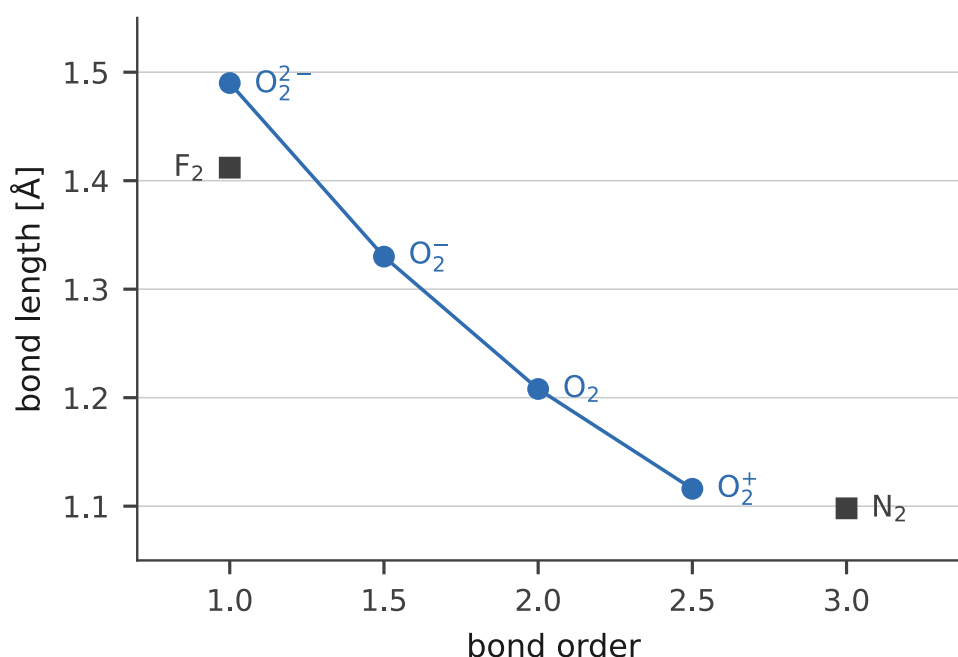


図 7-4 MO 図で数えた結合次数（横軸）と実測の結合長（縦軸、Å）の対応です。青の丸は O_2 から電子を 1 個ずつ足し引きした系列 ($O_2^{2+} \cdot O_2 \cdot O_2^- \cdot O_2^{2-}$)、灰の四角は N_2 と F_2 です。結合次数が下がるほど結合は長く（弱く）なり、電子を足し引きするだけで結合の強さを予測できることを示します。

7.2 異核二原子 (CO・HF) : 対角項の差と軌道係数の偏り (極性)

これまでの等核二原子分子は、左右の原子が同じでした。だから前章の永年方程式でも、二つの原子のクーロン積分は等しく $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ と置けました。しかし CO や HF のように **異なる原子** が結合する異核二原子分子では、この対称性が崩れます。**求めたいもの** は、原子が違うことで MO がどう変わるか、とくに電子が二核のあいだでどちらへ偏るか（結合の極性）です。

7.2.1 対角項の差が極性を生む

二つの原子 A・B が軌道 χ_A, χ_B をもち寄り、 $\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$ と LCAO を組みます。前章と同じ手順で変分すると、永年方程式が立ちます。ここで重なりを簡単のため無視 ($S = 0$) すると、方程式は

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

となります。等核の場合と違うのは、対角項 α_A と α_B が **等しくない** 点です。クーロン積分 α はおよそその原子上に電子がいるときのエネルギーで、電気陰性度の大きい原子ほど電子を強く引きつける (α が低い=深い) ことを反映します。したがって電気陰性度の差が、そのまま対角項の差 $\alpha_A - \alpha_B$ になります。

行列式をゼロと置くと、エネルギーを決める二次方程式

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 = 0 \quad (7.4)$$

が得られます。展開すると $E^2 - (\alpha_A + \alpha_B)E + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 = 0$ で、解の公式の根号の中は $(\alpha_A + \alpha_B)^2 - 4(\alpha_A\alpha_B - \beta^2) = (\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2$ にまとまるので、解の公式から

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_A - \alpha_B}{2}\right)^2 + \beta^2} \quad (7.5)$$

となります。これが異核二原子の結合性 (E_+)・反結合性 (E_-) 軌道のエネルギーです。等核の極限 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ を入れると、根号の中は β^2 だけになり $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ と、前章の結果に戻ることを確かめられます。式の意味は明快です。二原子のエネルギー差 $|\alpha_A - \alpha_B|$ が大きいほど、結合による準位の下がり方は小さく、代わりに軌道の性格が偏っていきます。

要点

異核二原子分子の結合性・反結合性軌道のエネルギーは

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_A - \alpha_B}{2}\right)^2 + \beta^2} \quad (7.6)$$

で与えられます (E_+ =結合性、 E_- =反結合性)。二原子のエネルギー差 $|\alpha_A - \alpha_B|$ が大きいほど結合による安定化は小さく、軌道は電気陰性度の高い原子の側へ偏ります。

この式から、本書でこの先くり返し使う一つの結果を取り出しておきます。二つの準位の差を $\Delta = |\alpha_A - \alpha_B|$ と書き、その差が相互作用より十分大きい ($\Delta \gg |\beta|$) 場合を考えます。根号の中は $(\Delta/2)^2$ が主役で β^2 は小さな補正なので、平方根を

$\sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta^2} \approx \Delta/2 + \beta^2/\Delta$ と近似できます (付録 A.1 の一次近似)。これを $E_{\pm}$ に入れると、 α_A が深い ($\alpha_A < \alpha_B$) として

$$E_+ \approx \alpha_A - \frac{\beta^2}{\Delta}, \quad E_- \approx \alpha_B + \frac{\beta^2}{\Delta} \quad (7.7)$$

となります。深いほうの準位は β^2/Δ だけさらに押し下げられ、浅いほうの準位は同じ量だけ押し上げられる。つまり、二つの準位は相互作用によって互いに **反発** し、その大きさは準位差 Δ が小さいほど、重なり $|\beta|$ が大きいほど大きくなります。前節の s - p 混合で σ_{2p} が押し上げられたのはこの反発であり、第 II 部では反応の起こりやすさ (第 11 章) と置換基が準位を動かす仕組み (第 14 章) を、この同じ式で読みます。

要点

二準位の反発： 準位差 $\Delta = |\alpha_A - \alpha_B|$ が相互作用 $|\beta|$ より十分大きいとき、

$$E_+ \approx \alpha_A - \frac{\beta^2}{\Delta}, \quad E_- \approx \alpha_B + \frac{\beta^2}{\Delta} \quad (7.8)$$

で、深い準位は β^2/Δ 押し下げられ、浅い準位は同じだけ押し上げられます。準位が近いほど、重なりが大きいほど、反発は大きくなります。 s - p 混合 (前節)、フロンティア軌道の相互作用 (第 11 章)、置換基効果 (第 14 章) はすべてこの式の応用です (導出の詳細は付録 A.3)。

7.2.2 どちらの原子へ偏るか

軌道係数の偏りを見ましょう。電気陰性度の大きい原子 A (α_A が深い) を考えると、結合性軌道 ψ_+ では A 側の係数が大きく ($|c_A| > |c_B|$) になります。これは永年方程式の一行目 $(\alpha_A - E)c_A + \beta c_B = 0$ を $c_B/c_A = (E - \alpha_A)/\beta$ と書き直せば読めます。結合性軌道の E_+ は α_A に近いので分数の上 $E_+ - \alpha_A$ が小さく、比は 1 より小さくなります。確率密度 $|\psi_+|^2$ は係数の 2 乗で効くので、結合電子は電気陰性度の大きい A のほうに多く分布します。これが結合の **極性** の起源です。一方、反結合性軌道 ψ_- では逆に、電気陰性度の小さい B 側の係数が大きくなります (図 7-5)。

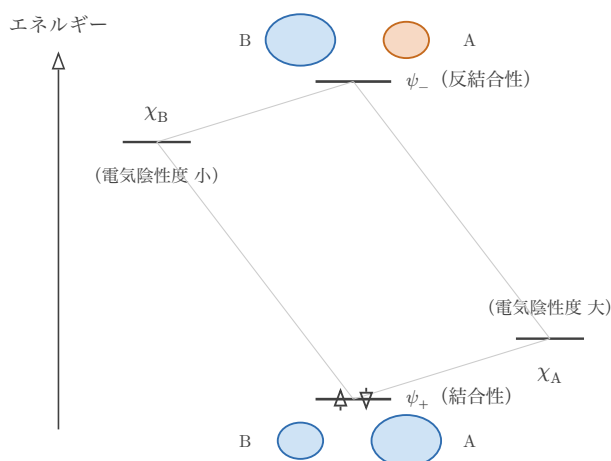


図 7-5 異核二原子では対角項が非対称なため、結合性軌道 ψ_+ は電気陰性度の大きい A 側に大きなローブをもち、反結合性軌道 ψ_- は B 側に偏ります。ローブの大小が軌道係数の偏り、すなわち結合の極性を表します。

具体例で見ます。フッ化水素 HF では、F の $2p$ が H の $1s$ よりずっと深い (F の電気陰性度が大きい) ため、結合性の σ 軌道はほとんど F の $2p$ の性格をもち、電子は F 側に強く偏ります。この偏りが $H^{\delta+} - F^{\delta-}$ の大きな双極子モーメントとして現れます。一酸化炭素 CO も異核ですが、電気陰性度の差は HF ほど大きくありません。C と O の $2s, 2p$ が複雑に混じり合います。結合性の σ 軌道は規則どおり電気陰性度の大きい O 側に偏りますが、HOMO はその上にある別の σ 型の軌道で、反結合性軌道が電気陰性度の小さい側に偏る (上で見たとおり) のと同じ理屈で、炭素側にやや張り出した非共有電子対的な軌道になります。この炭素側に突き出した HOMO が、CO が金属へ配位するときの供与軌道 (金属-カルボニル錯体の要) になります。有機金属化学や触媒で繰り返し出会う話です。この炭素側に張り出した HOMO を 図 7-6 に描きました。

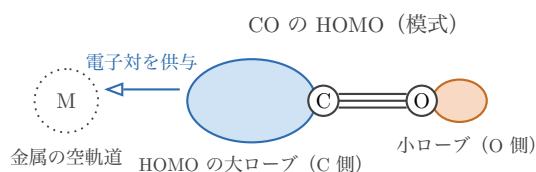


図 7-6 CO の HOMO の模式図です。電気陰性度の小さい炭素側に大きなローブ (正=青) が張り出し、酸素側には小さなローブ (負=橙) が残る、非共有電子対的な σ 型の軌道です (形は模式で、特徴だけを描いています)。この炭素側のローブが金属 M の空軌道へ電子対を供与し、金属-カルボニル錯体の結合の要になります。結合性軌道は電気陰性度の大きい側へ偏りますが (図 7-5)、CO の HOMO は反対の炭素側へ偏っている点に注意してください。

HF を MO ダイアグラムに描いたのが図 7-7 です。持ち寄る原子軌道のエネルギーは、H の $1s$ が $\alpha_H = -13.6$ eV、F の $2p$ が $\alpha_F = -18.6$ eV で、F の $2s$ はさらに深く -40 eV 付近にあります。H $1s$ と結合軸方向の F $2p_z$ が $\sigma \cdot \sigma^*$ の対をつくり、結合性 σ は深い F $2p$ に近いぶん F 側の係数が大きく、これが $H^{\delta+} - F^{\delta-}$ の極性です。残る F の $2p_x, 2p_y$ は結合軸に垂直で H $1s$ と重なれず、エネルギーも -18.6 eV のまま非結合の π 軌道として二重縮重で残ります。価電子 8 個 (H 1 個、F 7 個) を下から詰めると、F $2s$ 由来の非結合 σ に 2 個、結合性 σ に 2 個、非結合 π に 4 個が入って、HOMO は F の非結合 $2p$ 、LUMO は H 寄りの σ^* になります。HOMO が F 上の非共有電子対そのものである、という事実が、HF が水素結合の受け手になれる性質の出どころです。

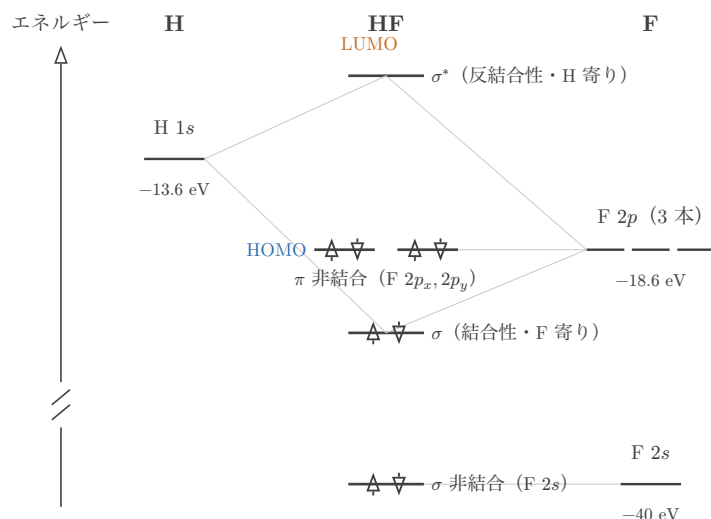


図 7-7 HF の簡略 MO ダイアグラムです。H $1s$ (-13.6 eV) と F $2p_z$ (-18.6 eV) が結合性 σ (F 寄り) と反結合性 σ^* (H 寄り) をつくり、F の $2p_x, 2p_y$ は非結合の π として二重縮重のまま残ります。深い F $2s$ (-40 eV) はほぼそのまま非結合の σ です。価電子 8 個を詰めると HOMO は非結合 π 、LUMO は σ^* になります。

7.2.3 極限としての等核とイオン結合

$E_{\pm}$ の式は、両極端をきれいに含んでいます。 $|\alpha_A - \alpha_B|$ が $|\beta|$ に比べて小さい (電気陰性度が近い) 極限では、根号が β に支配され、係数はほぼ均等になり、共有結合的な等核の姿に近づきます。逆に $|\alpha_A - \alpha_B| \gg |\beta|$ (電気陰性度の差が非常に大きい) 極限では、結合性軌道はほぼ電気陰性原子の AO そのものになり、電子対は片方の原子に完全に乗ってしまいます。これはもはや共有結合ではなく **イオン結合** です。つまり共有結合とイオン結合は、対角項の差という一つのつまみで連続的につながっ

ています。 $E_{\pm}$ の一本の式が、この連続性をそのまま表しています。そのつまみを実際に回してみたのが図 7-8 です。差がゼロなら準位は α の上下に対称に割れ、係数は半々です。差を広げるほど、結合性軌道は深いほうの α_A に張り付いていき、電子対は A の側へ寄っていきます。

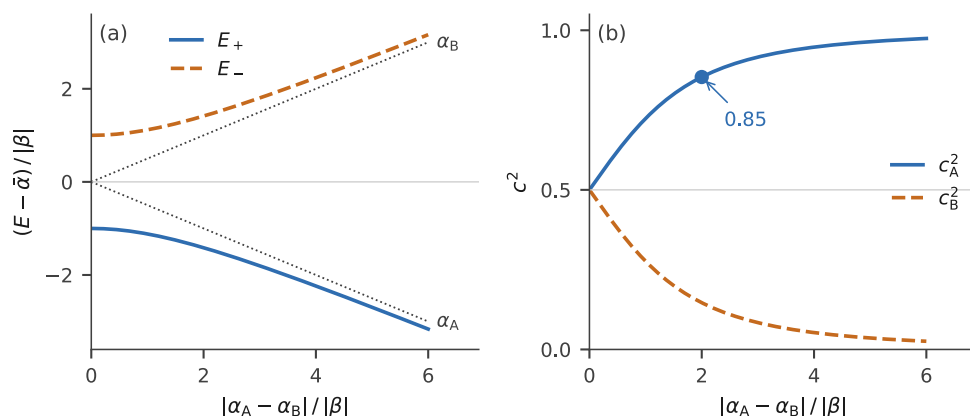


図 7-8 対角項の差を $|\beta|$ で測った $|\alpha_A - \alpha_B|/|\beta|$ を横軸にとり ($S = 0$)、共有結合からイオン結合への移り変わりを描いたものです。(a) 結合性 E_+ (青の実線) と反結合性 E_- (橙の破線) を、二つの α の平均を基準に $|\beta|$ 単位で示します。点線は相互作用がないときの $\alpha_A \cdot \alpha_B$ で、差が大きいほど $E_{\pm}$ はそれぞれに張り付き、結合による安定化は小さくなります。(b) 結合性軌道の係数の二乗 c_A^2 (青) と c_B^2 (橙の破線) です。差がゼロで半々 (共有結合)、差が大きいほど $c_A^2 \rightarrow 1$ (電子対が A に乗るイオン結合) へ近づきます。丸は本節の例題 (差 = $2|\beta|$ 、 $c_A^2 = 0.85$) です。

例題：異核二原子の軌道エネルギーと係数の偏り

ある異核二原子 AB について、 $\alpha_A = -15$ eV、 $\alpha_B = -11$ eV、 $\beta = -2$ eV、重なり $S = 0$ とします。結合性・反結合性軌道のエネルギーを求め、結合電子がどちらの原子へ偏るかを述べましょう。

まず、エネルギーを求めます。平均と半差を先に出します。

$$\frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} = \frac{-15 + (-11)}{2} = -13 \text{ eV}, \quad \frac{\alpha_A - \alpha_B}{2} = \frac{-15 - (-11)}{2} = -2 \text{ eV} \quad (7.9)$$

これを $E_{\pm} = (\alpha_A + \alpha_B)/2 \pm \sqrt{((\alpha_A - \alpha_B)/2)^2 + \beta^2}$ に入れると、根号の中は $(-2)^2 + (-2)^2 = 8$ なので

$$E_{\pm} = -13 \pm \sqrt{8} = -13 \pm 2.83 \text{ eV} \quad (7.10)$$

よって結合性軌道 $E_+ = -15.83$ eV、反結合性軌道 $E_- = -10.17$ eV です。
 次に、偏りを見ます。 $E_+ = -15.83$ eV は、電気陰性度の大きい A の $\alpha_A = -15$ eV に近い値です。結合性軌道は A の性格を強くもち、係数の比は $c_B/c_A = (E_+ - \alpha_A)/\beta = (-15.83 + 15)/(-2) = 0.41$ 、規格化 $c_A^2 + c_B^2 = 1$ から $c_A = 0.92$ 、 $c_B = 0.38$ です。電子の分布は $c_A^2 : c_B^2 \approx 85 : 15$ で、A 側に大きく偏ります。したがって結合電子は A 側へ偏り、 $A^{\delta-} - B^{\delta+}$ の極性が生じます。もし $\alpha_A = \alpha_B$ なら根号は $|\beta| = 2$ eV だけになり、 $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ の等核の結果（係数は均等）に戻ることも確かめられます。

7.3 多原子分子への橋渡し： σ 骨格と混成軌道

ここまでの二原子分子は、原子軌道を「一対ずつ」組み合わせるだけで済みました。ところが化学で出会う分子の大半は、メタン・エチレン・ベンゼンのように炭素が三つ以上の相手と結合する多原子分子です。炭素の価電子は $2s^2 2p^2$ (第4章) で、 $2s$ は球形、 $2p$ は三本が互いに直角を向いています。この形のまま四つの水素と結合しても、メタンの正四面体（結合角 109.5° ）は出てきません。そもそも $2s^2 2p^2$ では対をつくっていない電子が二つしかなく、四本の結合を作るには $2s$ の電子一つを空いている $2p$ へ上げて（第4章の例題で触れた **昇位**） $2s^1 2p^3$ にする必要があります。昇位に要するエネルギーは、結合が二本増える得で十分に埋め合わされます。この節では、二原子分子で使った「軌道を足し合わせる」という同じ方法で、この食い違いを解消します。それが **混成軌道** (hybrid orbital) です。

求めたいもの は、炭素が結合相手に向けて差し出す、方向のそろった軌道です。**物理的な仮定** は、同じ原子の $2s$ と $2p$ はエネルギーが近いので、LCAO と同じ要領で **同じ原子の中で** 足し合わせてよい、ということです。いちばん簡単な例として、 $2s$ と $2p_z$ を一本ずつ混ぜてみましょう。

$$h_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{2s} \pm \chi_{2p_z}) \quad (7.11)$$

$2p_z$ は $+z$ 側が正、 $-z$ 側が負の符号をもつので、 h_+ では $+z$ 側で $2s$ と足し合わさって大きく、 $-z$ 側では打ち消し合って小さくなります（図 7-9）。 h_- はその逆です。つまり、球形の $2s$ と両向きの $2p_z$ を混ぜると、**一方向に大きく張り出した二**

本の軌道が、たがいに 180° 反対を向いて生まれます。これが **sp 混成** で、アセチレンの直線構造の由来です。 $2s$ と $2p$ を「何本混ぜるか」で向きが決まります。

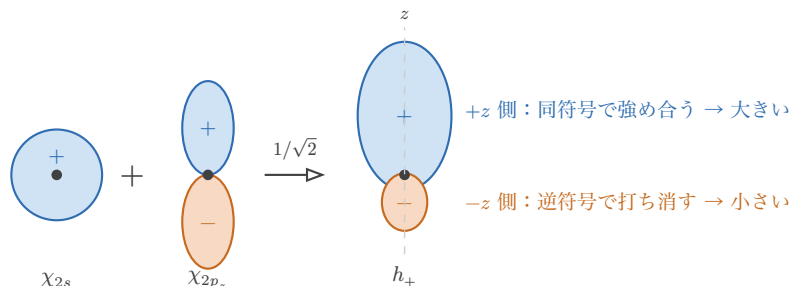


図 7-9 球形の χ_{2s} (正=青) と両ローブの χ_{2p_z} (+z 側が正=青、-z 側が負=橙) を足し合わせた **sp 混成軌道** h_+ の形です。+z 側は同符号で強め合って大きなローブになり、-z 側は逆符号で打ち消し合って小さなローブが残ります。

- **sp³ 混成**： $2s$ と $2p$ 三本をすべて混ぜると、正四面体の四つの頂点を向く等価な四本ができます (結合角 109.5°)。メタン CH_4 、ダイヤモンド、飽和炭化水素の骨格です。水 H_2O やアンモニア NH_3 も **sp³** で、四本のうち二本 (または一本) に非共有電子対が入り、結合角は 104.5° 、 107° と少し縮みます。
- **sp² 混成**： $2s$ と $2p$ 二本 ($2p_x, 2p_y$) を混ぜると、一つの平面内で 120° ずつ開いた三本ができます。混ぜずに残った $2p_z$ 一本は、その平面に **垂直** に立ったままです。エチレン、ベンゼン、グラフェンの骨格です。ベンゼンでは六つの炭素の $2p_z$ が環に沿って横並びに重なり、第 10 章 の環状 π 系になります。
- **sp 混成**：上の $h_\pm$ の二本 (直線、 180°) に、 $2p_x, 2p_y$ 二本が垂直に残ります。アセチレン、二酸化炭素の骨格です。アセチレンでは、残った二本がそれぞれ隣の炭素の $2p$ と横並びに重なって、互いに垂直な二本の π 結合をつくります。三重結合は、 σ 結合一本と π 結合二本からなります。

sp² 混成の三本を具体的に書くと、たとえば

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\chi_{2p_x}, \quad h_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_{2p_x} \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{2p_y} \quad (7.12)$$

です。係数の二乗を足すと各 h で 1 (規格化)、 $2s$ の重み $1/3$ を三本で足すと 1 ($2s$ 一本分) になっており、「軌道の本数は混ぜても変わらない」ことが式でも確かめられます。

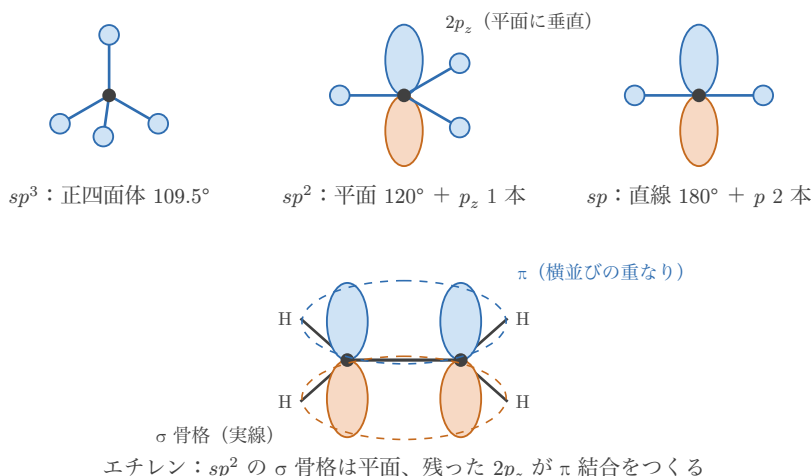


図 7-10 上段は三種の混成軌道の向きです。 sp^3 は正四面体、 sp^2 は平面 120° で $2p_z$ 一本が平面に垂直に残り、 sp は直線で p 二本が残ります。下段はエチレンで、 sp^2 混成軌道どうし・混成軌道と H 1s の正面の重なりが σ 骨格 (実線) をつくり、平面に垂直な $2p_z$ 二本の横並びの重なりが π 結合 (破線で囲んだ部分) をつくります。

結果の解釈 が、次章以降の基礎になります。エチレンを見てください (図 7-10 下段)。二つの炭素はそれぞれ sp^2 混成で、混成軌道どうしの正面の重なりが C-C の σ 結合を、混成軌道と H 1s の重なりが四本の C-H σ 結合をつくります。これで六つの原子が **一つの平面** に固定されます。この平面を保つ強い結合のあつまりを **σ 骨格** と呼びます。一方、混ぜずに残った $2p_z$ は平面に垂直に立っていて、隣の炭素の $2p_z$ と **横並び** に重なります (図 7-1 の下段と同じ重なり方)。これが π 結合です。

σ 結合は正面から重なるので強く、電子は結合の位置に局在します。 π 結合は横並びの重なりなので弱く、その電子は平面の上下にふんわりと広がり、隣にも $2p_z$ があればさらに隣へと広がれます。二重結合と単結合が交互に並んだ共役系で、 π 電子が分子全体に非局在化するのはこのためです。しかも π の重なりは、分子がねじれて二つの $2p_z$ が平行でなくなると急に小さくなり、 90° ねじれて直交すると重なりはゼロになって π 結合は切れます。共役系が平面をとりたがるのも、 π 電子の非局在化を保つためです。平面分子で σ 骨格と π 系を別々に扱えるのは、対称性が違うからです。分子面を鏡にして上下を入れ替えると、面内にある σ 軌道は符号を変えませんが、面の上下で符号が逆の $2p_z$ からできる π 軌道は符号を変えます。このため σ 軌道と π 軌道の重なりは上下で打ち消し合ってゼロになり、両者は混ざりません。次章のヒュッケル法が π 電子だけを取り出して解けるのは、この性質のおかげです。

要点

同じ原子の $2s$ と $2p$ を足し合わせると、方向のそろった混成軌道ができます (sp^3 ：正四面体、 sp^2 ：平面 120° 、 sp ：直線)。混成軌道は正面の重なりで強い σ 骨格をつくり、 $sp^2 \cdot sp$ で混ぜ残した $2p$ は骨格に垂直に立って、横並びの重なりで弱く広がる π 系をつくります。 σ 骨格 (局在・平面を固定) と π 系 (非局在・化学的性質の主演) のこの分離が、次章のヒュッケル法 (第 8 章) が π 電子だけを扱ってよい根拠です。

よくある誤解

混成軌道は「炭素に最初からある軌道」ではなく、結合相手に合わせて $2s$ と $2p$ を足し合わせた **組み替え** です。孤立した炭素原子の電子配置は $2s^2 2p^2$ のままで (第 4 章)、分子をつくるときに混成と考えると結合の向きと本数がうまく説明できる、というのが混成軌道の位置づけです。したがって、混成の種類は「結合相手と非共有電子対をあわせて、電子対を何方向に向けるか」で決まります。

7.3.1 混成軌道と分子軌道は同じ電子分布の二つの読み方 (発展)

この節は発展です。次章以降で HOMO・LUMO を「分子全体に広がった軌道」として扱う根拠を述べますが、初読では飛ばして章のまとめへ進んでもかまいません。

ここでもう一つ、混乱しやすい点を整理しておきます。本章の前半では、分子軌道を分子全体に広がった (非局在化した) ものとして N_2 や CO の準位図を描きました。ところが混成軌道の描像では、 $C-H$ や $O-H$ の結合が「その二原子のあいだに局在した」軌道として現れます。どちらが本当なのでしょう。答えは、どちらも同じ電子分布を別の形に分けて見ているだけ、です。水 H_2O で比べてみましょう。混成の描像では、酸素が sp^3 に近い四本の軌道を出し、二本が H との σ 結合、二本が非共有電子対になります。分子軌道の描像では、酸素の $2s \cdot 2p$ と二つの $H 1s$ から分子全体に広がる分子軌道を組み、8 個の価電子を下から四本の被占軌道に詰めます。電子の入った軌道どうしを足し引きして組み替えても、分子全体の電子密度と全エネルギーは変わりません。局在した結合軌道は、非局在化した分子軌道を「結合ごと」に組み替えたものにあたります。ただし、組み替えると一本一本の軌道エネルギーは意味を失います。そのため、軌道のエネルギーを一本ずつ測る実験 (光電子分

光) に対応するのは非局在化した分子軌道のほうです。実際、水の光電子スペクトルには、およそ 12.6、14.7、18.5、32 eV という高さの違う四本のイオン化エネルギーが現れ、「等価な sp^3 四本」ではなく「高さの違う四本の分子軌道」が見えます。結合の向きと本数を数えて構造を語るときは混成軌道、軌道エネルギー・HOMO/LUMO・スペクトルを語るときは非局在化した分子軌道。次章以降、本書が π 系の HOMO と LUMO を扱うときは、後者の読み方を使っていることになります。二つの描像の準位を並べて比べたものが図 7-11 です。

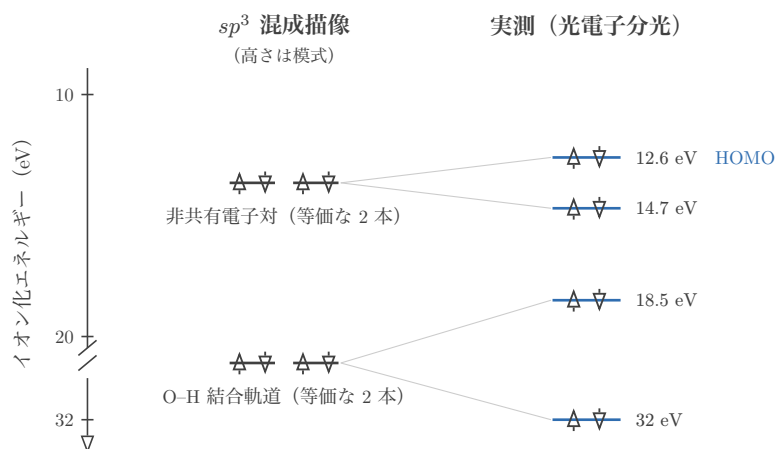


図 7-11 水の軌道エネルギーを、 sp^3 混成描像 (左) と光電子分光の実測 (右) で比べたものです。混成描像では、等価な非共有電子対二本と等価な O-H 結合軌道二本が同じ高さに二組並ぶはずですが、実測のイオン化エネルギーは 12.6、14.7、18.5、32 eV と高さの違う四本です。混成軌道と分子軌道は同じ電子分布の二つの読み方ですが、一本一本の軌道エネルギーに意味があるのは非局在化した分子軌道のほうです。左列の高さは模式で、灰の線は二組が四本に割れる対応を示します。

まとめ

本章では、原子軌道を積み上げて二原子分子の MO ダイアグラムを描きました。学習項目は三つでした。

等核二原子分子の $N_2 \cdot O_2$ では、 σ/π の対称性と $s-p$ 混合で軌道順序が決まり、電子を詰めて結合次数を数えました。ここで HOMO (最高被占軌道) と LUMO (最低空軌道) を命名し、 O_2 の常磁性が縮重した π_{2p}^* への不対電子として自然に現れることを見ました。

異核二原子分子の $CO \cdot HF$ では、対角項の差 $\alpha_A - \alpha_B$ が $E_{\pm} = (\alpha_A + \alpha_B)/2 \pm \sqrt{((\alpha_A - \alpha_B)/2)^2 + \beta^2}$ を通じて軌道係数の偏り、すなわち結合の極性を生み、共有結合とイオン結合を連続的につなぐことを確かめました。準位差が大きい極限では、

二つの準位が β^2/Δ だけ互いに反発します (二準位の反発)。この式は第 II 部で、反応性と置換基効果を説明するのに使います。

多原子分子では、同じ原子の $2s$ と $2p$ を足し合わせる混成軌道 ($sp^3 \cdot sp^2 \cdot sp$) で骨格を説明し、平面を固定する σ 骨格と、平面に垂直な $2p_z$ が横並びに重なってできる π 系とが分かれることを見ました。次章のヒュッケル法 (第 8 章) では、ここで名づけた HOMO・LUMO の差 ΔE を HOMO-LUMO ギャップとして導入し、第 II 部の「性質を読む物差し」へ受け渡します。

章末問題

概念確認

1. 二つの原子軌道がよく混ざって強い結合性・反結合性軌道を作るための二つの条件を挙げてください。
2. σ 軌道と π 軌道は、原子軌道のどのような重なり方の違いから生まれますか。結合軸との関係で説明してください。
3. 反結合性軌道に電子が入ると、結合はなぜ弱くなるのですか。結合次数の定義に触れて述べてください。
4. HOMO と LUMO をそれぞれ定義し、分子が「酸化される」「光を吸う」とき、どちらの軌道に関わるかを説明してください。
5. 炭素が $sp^3 \cdot sp^2 \cdot sp$ のどの混成をとるかは何で決まりますか。エチレンの σ 骨格が平面になる理由と、 π 結合が平面に垂直な $2p_z$ から生まれる理由を、混成の言葉で説明してください。
6. (発展) 水分子について、混成軌道の描像 (sp^3 四本) と分子軌道の描像 (分子全体に広がる被占軌道四本) はどう対応しますか。光電子分光で見えるのはどちらの描像の軌道か、理由とともに述べてください。

図示

1. N_2 の MO ダイアグラムを自分で描いてください。 N_2 は $s-p$ 混合が強く、準位は下から σ_{2s} 、 σ_{2s}^* 、二重縮重の π_{2p} 、 σ_{2p} 、二重縮重の π_{2p}^* 、 σ_{2p}^* の順に並びます。価電子 10 個を下から上向き・下向きの矢印で詰め、HOMO と LUMO に印を付けてください。

2. O_2 の MO ダイアグラムを自分で描いてください。 O_2 は $s-p$ 混合が弱く、準位は下から σ_{2s} 、 σ_{2s}^* 、 σ_{2p} 、二重縮重の π_{2p} 、二重縮重の π_{2p}^* 、 σ_{2p}^* の順 (σ_{2p} が π_{2p} の下) に並びます。価電子 12 個を下から詰め、縮重した π_{2p}^* にはフントの規則に従って電子を入れて、不対電子を明示してください。
3. N_2 と O_2 で σ_{2p} と π_{2p} の順序が入れ替わる理由を、 $s-p$ 混合の言葉で図に添えて説明してください。

数理解演習

1. $N_2 \cdot O_2 \cdot F_2$ の結合次数をそれぞれ計算し、結合の強さ (長さ) の順に並べてください。
2. O_2 から電子を 1 個抜いた O_2^+ と、1 個加えた O_2^- の結合次数を求め、 O_2 と比べて結合が強まるか弱まるかを述べてください。
3. 異核二原子の永年方程式 ($S=0$) から、 $E_{\pm} = (\alpha_A + \alpha_B)/2 \pm \sqrt{((\alpha_A - \alpha_B)/2)^2 + \beta^2}$ (E_+ = 結合性、 E_- = 反結合性) を解の公式を用いて導いてください。
4. $\alpha_A = -14$ eV、 $\alpha_B = -10$ eV、 $\beta = -3$ eV、 $S=0$ のときの $E_{\pm}$ を求め、結合電子がどちらの原子へ偏るかを答えてください。
5. sp 混成軌道 $h_{\pm} = (\chi_{2s} \pm \chi_{2p_z})/\sqrt{2}$ について、 χ_{2s} と χ_{2p_z} が規格化され互いに直交している ($\int \chi_{2s}\chi_{2p_z} d\tau = 0$) ことを使って、 h_+ が規格化されていること、および h_+ と h_- が直交していること ($\int h_+h_- d\tau = 0$) を確かめてください。

応用・説明

1. 液体酸素が磁石に引き寄せられる (常磁性) のはなぜですか。MO ダイアグラムを根拠に説明してください。また、なぜルイス構造ではこれを説明できないのかも述べてください。
2. HF の結合が強く極性をもつ ($H^{\delta+} - F^{\delta-}$) ことを、対角項 α_H と α_F の差と軌道係数の偏りから説明してください。
3. 対角項の差 $|\alpha_A - \alpha_B|$ を小さい極限から大きい極限まで動かすと、結合の性格が共有結合からイオン結合へ移り変わります。 $E_{\pm}$ の式を使って、この連続的な移り変わりを説明してください。

第 8 章

ヒュッケル法

1,3-ブタジエン $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ は、二重結合と単結合が交互に並ぶ「共役系」の、いちばん小さな見本です。構造式のとおりなら、両端の $\text{C}=\text{C}$ は二重結合、中央の $\text{C}-\text{C}$ は単結合のはずです。ところが実測の結合長は、両端が 1.34 Å、中央が 1.47 Å。中央はエタンの単結合 (1.54 Å) より明らかに短く、いくらか二重結合の性格を帯びています。描いた二重結合が特定の場所に固定されているわけではなく、 π 電子が鎖全体に広がって、結合の長さまで決めているのです。こうした π 電子の広がりを、鉛筆と紙だけで (今の私たちならせいぜい電卓で) 見通せるようにしたのが、エーリッヒ・ヒュッケルが 1930 年代に提案した大胆な近似でした。

その大胆さの核心は、「分子のつながり方 (トポロジー) だけで π 電子のエネルギーが決まる」と言い切ってしまう点にあります。原子間の距離も、積分の細かい値も、いったん脇へ置く。ただ「どの炭素とどの炭素が隣り合っているか」という骨組みだけを行列に書き写し、その固有値問題を解く。それだけで、共役分子のエネルギー準位・電子の分布・結合の強さ、そして本書の後半を貫く HOMO-LUMO ギャップまでが求められます。本章ではまず鎖状のエチレンとブタジエンで手順を身につけ、8.3 節で冒頭の結合長の問いに答えます。ベンゼンのように環に閉じた系は、第 10 章で扱います。

本章は、第 I 部で積み上げてきた「段階的な近似」(第 1 章) の最後の段 (段階④) にあたります。変分法と永年方程式 (第 6 章) で得た解法を、二原子分子 (第 7 章) から共役 π 系へと押し広げます。

この章のねらい

分子の「つながり (トポロジー)」を永年行列式に落とし込み、 π 準位と係数を求めます。固有ベクトルから電子密度・結合次数を計算し、HOMO-LUMO ギャップとフロンティア軌道を導きます。ここで得るギャップが、第 II 部で反応性・色・電子物性を読むための共通の物差しになります。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **永年行列式への翻訳**：共役系のつながり方をヒュッケルの永年行列式に書き写し、近似の意味を述べられる（章末問題 概念 1・2、数理 1・2）
- **π 準位と係数**：エチレン・ブタジエン・アリル系の準位と係数を求め、節の数と位相を描ける（章末問題 概念 3、図示 1・2、数理 3）
- **電子密度と結合次数**：係数から q_r と p_{rs} を計算し、電荷分布と結合長の順序に対応づけられる（章末問題 数理 4・5、応用 1）
- **HOMO–LUMO ギャップ**：準位図で HOMO・LUMO を指し、鎖長でギャップがどう変わるかを説明できる（章末問題 応用 2）

8.1 π 電子近似と分子トポロジーの行列化

共役分子の電子には、二種類の顔があります。一つは、 sp^2 混成軌道の正面の重なりで炭素骨格を平面につなぎとめる σ 電子。もう一つは、混成に使われずに残り、その平面に垂直に立った $2p_z$ 軌道の横並びの重なりからできる π 電子です（前章の 7.3 節）。化学の面白いところ（色、反応性、伝導性）のほとんどは、動きやすい π 電子が担っています。そこでヒュッケル法は、思い切って **π 電子だけ** を相手にし、 σ 骨格は背景として固定してしまいます。これを **π 電子近似** (π -electron approximation) と呼びます。

定義：共役系 (conjugated system)

二重結合（または非共有電子対・空軌道）と単結合が交互に並び、隣接する p 軌道が連続して重なった構造です。 π 電子はこの重なりを通じて分子骨格の広い範囲に非局在化します。エチレン・ブタジエン・ベンゼンは、いずれも共役系です。

求めたいもの は、 N 個の炭素からなる共役系の π 分子軌道 (MO) とそのエネルギーです。各炭素が一つずつ出す p 軌道 $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$ を基底にとり、MO をそれらの線形結合 (LCAO, 第 5 章) で書きます。

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_N\chi_N = \sum_{r=1}^N c_r\chi_r \quad (8.1)$$

係数 c_r の決め方は、変分法の永年方程式（第 6 章）と同じです。あとは、そこに現れる三つの積分、すなわちクーロン積分 α 、共鳴積分 β 、重なり積分 S をどう見積もるかです。ヒュッケルは、ここで四つの約束を置きました。

まず、対角のクーロン積分 $H_{rr} = \int \chi_r \hat{H} \chi_r d\tau$ は、炭素ならどの原子でも同じ値 α とします。これは「 p 軌道にいる電子がもつ基準のエネルギー」で、負の値です。次に、隣り合う（結合している）炭素どうしの共鳴積分 $H_{rs} = \int \chi_r \hat{H} \chi_s d\tau$ を、共通の値 β とします。これも負の値で、電子が隣の原子へ乗り移ることで得をする「非局在化のもうけ」を表します。そして、隣り合っていない原子間の H_{rs} は 0 と置きます。

$$H_{rs} = \begin{cases} \alpha(r=s) \\ \beta(r,s \text{ が結合している}) \\ 0(\text{それ以外}) \end{cases} \quad (8.2)$$

さらに重なり積分についても、 $S_{rr} = 1$ （規格化）、 $r \neq s$ では $S_{rs} = 0$ と割り切ります。異なる原子の p 軌道は重ならない、という近似です。

定義：ヒュッケル近似

共役系の π 電子だけを扱い、(1) 対角項 $H_{rr} = \alpha$ 、(2) 隣接原子間の $H_{rs} = \beta$ 、(3) 非隣接原子間の $H_{rs} = 0$ 、(4) 重なり $S_{rs} = \delta_{rs}$ と置く近似です。分子のエネルギーは「どの原子が隣り合うか」という **つながり方だけ** で決まります。

この四つの約束の効果は、思った以上に劇的です。永年行列 H の (r, s) 成分は、 r と s が結合していれば β 、そうでなければ（対角を除いて）0。つまり H という行列は、そのまま分子の **隣接関係の地図** になっているのです。原子を点、結合を線で結んだ図（分子グラフ）を思い浮かべれば、線でつながった二点の成分だけが β 、あとは 0 です。ヒュッケル法は、この隣接関係の行列の固有値と固有ベクトルを求める（線形代数ではこれを **対角化** と呼びます）手続きです。図 8-1 に、小さな共役系の分子グラフと対応する行列を並べました。

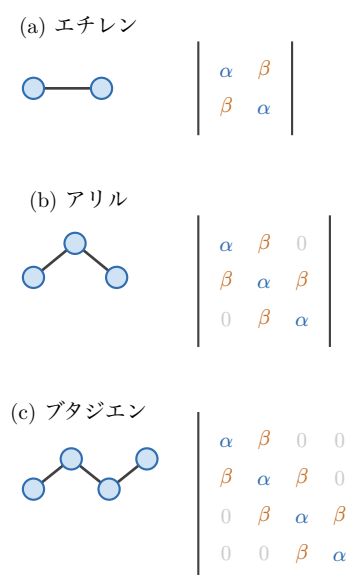


図 8-1 エチレン・アリル・ブタジエンの分子グラフ（炭素＝点、結合＝線）と、対応するヒュッケル行列を並べます。線でつながった二点だけが β 、対角が α 、あとは 0 で、つながり方がそのまま行列になっています。

8.2 永年行列式 = 0 とエネルギー準位（エチレン）

いちばん小さな共役系、エチレン $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ で手を動かしてみましょう。 π 系は炭素二つ、 p 軌道 χ_1, χ_2 の二個だけです。MO を $\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$ と書き、変分法から導いた永年方程式（第 6 章）に当てはめます。 $S_{rs} = \delta_{rs}$ の約束のもとで、連立方程式は次の形です（第 6 章の $(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$ で $S = 0$ とし、 $\alpha \cdot \beta$ を一般の行列要素 $H_{11} \cdot H_{12}$ の記号で書いたものです）。

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2 &= 0 \\ H_{21}c_1 + (H_{22} - E)c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (8.3)$$

となります。ヒュッケルの約束を入れると $H_{11} = H_{22} = \alpha$ 、 $H_{12} = H_{21} = \beta$ なので、

$$\begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (8.4)$$

です。**物理的な仮定** は、この連立方程式が $c_1 = c_2 = 0$ 以外の解（波動関数が消えない解）をもつこと。線形代数（付録 A.3）が教えるとおりの、それには係数行列の行列式が 0 にならなければなりません。これが **永年行列式** です。

$$\det(H - E1) = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (8.5)$$

行列式を展開すると、

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \quad (8.6)$$

これは因数分解できて $(\alpha - E - \beta)(\alpha - E + \beta) = 0$ 、すなわち

$$E = \alpha + \beta \quad \text{または} \quad E = \alpha - \beta \quad (8.7)$$

二つのエネルギー準位が出てきました。ここで α, β がともに負であることを思い出すと、 $\alpha + \beta$ のほうが $\alpha - \beta$ より低い (安定) ことがわかります。低いほうが結合性の π 軌道、高いほうが反結合性の π^* 軌道です (図 8-2)。

よくある誤解

「 α や β は正の量だから、 $E = \alpha + \beta$ のほうが高い」と考えてしまいがちです。実際には α も β も **負** の量 (電子が束縛・安定化されるエネルギー) です。したがって $E = \alpha + \beta$ は α よりさらに **低く**、これが結合性軌道です。 $E = \alpha - \beta$ は α より高く、反結合性軌道になります。準位図で「 $+\beta$ が下、 $-\beta$ が上」となるのは、この符号のためです。

それぞれの係数も求めましょう。 $E = \alpha + \beta$ を第一式に戻すと $(\alpha - (\alpha + \beta))c_1 + \beta c_2 = -\beta c_1 + \beta c_2 = 0$ 、つまり $c_1 = c_2$ 。規格化 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ とあわせて $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ です。同様に $E = \alpha - \beta$ では $c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$ となります。

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2) \quad (E_1 = \alpha + \beta) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2) \quad (E_2 = \alpha - \beta) \end{aligned} \quad (8.8)$$

低い ψ_1 では二つの p 軌道が同じ符号で足し合わさり、原子間で位相がそろって結合をつくります。高い ψ_2 では符号が反対で、原子間に節ができます (第 3 章)。これは二原子分子の結合性・反結合性軌道 (第 7 章) とまったく同じ描像で、エチレンではそれが π 結合として現れているわけです。

要点

エチレン：

$$E_1 = \alpha + \beta \quad \left(\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2) \right), \quad E_2 = \alpha - \beta \quad \left(\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2) \right) \quad (8.9)$$

$\alpha, \beta < 0$ なので $E_1 < E_2$ 。低い E_1 が結合性 π 軌道です。

π 電子は二個。パウリの原理（第4章）に従い、二個とも低い ψ_1 に入ります。したがって π 電子の全エネルギーは

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta \quad (8.10)$$

です。もし二つの p 軌道が孤立していて相互作用しなければ、電子は α の準位に二個いるだけで 2α 。差の 2β （負なので安定化）が、 π 結合をつくったことによるもの、すなわちエチレンの **π 結合エネルギー** です。ブタジエンやベンゼンのように π 電子がさらに広がる分子では、この「孤立した二重結合ぶん」を差し引いた残りが非局在化エネルギーで、第9章で定義し、第10章で芳香族性の説明に使います。

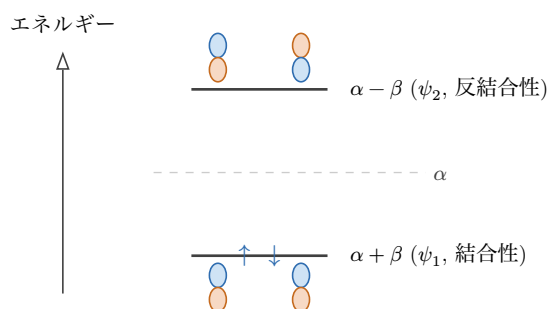


図 8-2 エチレンの π 準位図です。 α を基準に、低い $\alpha + \beta$ が結合性 π 軌道（電子二個）、高い $\alpha - \beta$ が反結合性 π^* 軌道（空）で、各準位に位相ローブ（正＝青／負＝橙）を添えています。

8.3 固有ベクトルから電子密度・結合次数（ブタジエン）

炭素が四つ並んだ 1,3-ブタジエン $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ に進みます。 π 系は $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ の四つ。隣り合うのは (1, 2)、(2, 3)、(3, 4) の三組だけなので、ヒュッケル行列式は次のようになります。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (8.11)$$

1 と 3、1 と 4、2 と 4 はつながっていないので、その成分が 0。行列の 0 の位置が、そのまま「離れている原子どうし」を表しています。ここで $x = (\alpha - E)/\beta$ と置くと、各行を β で割って見通しよくできます（行列式が 0 という条件は、各行を定数で割っても変わりません）。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (8.12)$$

この四次の行列式は、一行目で余因子展開すると三次の行列式二つに分かれ（展開の手順は付録 A.3 に一行ずつ示しました）、

$$x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1) = x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \quad (8.13)$$

という x^2 についての二次方程式になります。 $y = x^2$ とおいて解の公式を使うと $y = (3 \pm \sqrt{5})/2$ 、すなわち $y = 2.618$ と $y = 0.382$ で、平方根をとると $x = \pm 1.618$ と $x = \pm 0.618$ の四つが得られます。 $E = \alpha - x\beta$ に戻せば（ $\beta < 0$ に注意）、低いほうから

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta, \quad E_2 = \alpha + 0.618\beta, \quad E_3 = \alpha - 0.618\beta, \quad E_4 = \alpha - 1.618\beta \quad (8.14)$$

の四準位が得られます（図 8-3）。数 1.618 は黄金比で、鎖状ポリエンのヒュッケル解にはきれいな規則性が潜んでいます。 π 電子は四個なので、下の二つ ψ_1, ψ_2 が被占、上の二つ ψ_3, ψ_4 が空。節の数は ψ_1 から順に 0, 1, 2, 3 と一つずつ増え、これは箱の中の粒子（第 2 章）で波が細くなっていったのとそっくりです。共役鎖は、まさに電子を閉じ込めた「箱」なのです。

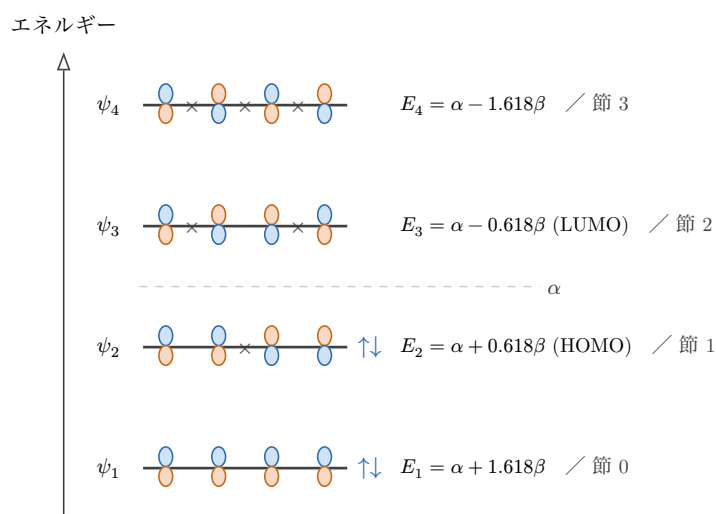


図 8-3 ブタジエンの四準位と各 MO の位相ローブです。 ψ_1 から ψ_4 へ上がるにつれ、原子間の節が 0, 1, 2, 3 と一つずつ増えます。下二つが被占、上二つが空で、 ψ_2 が HOMO、 ψ_3 が LUMO です。

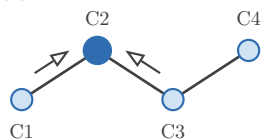
8.3.1 電子密度と結合次数

行列式の各行は、係数についての連立方程式の一本ずつに対応しています（付録 A.3）。ブタジエンでは

$$xc_1 + c_2 = 0, \quad c_1 + xc_2 + c_3 = 0, \quad c_2 + xc_3 + c_4 = 0, \quad c_3 + xc_4 = 0 \quad (8.15)$$

の四本です。各準位の係数（固有ベクトル）は、求めた x をこの連立方程式に戻せば手で出せます。 ψ_1 ($x = -1.618$) で試しましょう。ブタジエンの永年方程式の一行目は $xc_1 + c_2 = 0$ なので $c_2 = 1.618c_1$ 。二行目 $c_1 + xc_2 + c_3 = 0$ から $c_3 = 1.618c_2 - c_1 = (2.618 - 1)c_1 = 1.618c_1$ 。三行目 $c_2 + xc_3 + c_4 = 0$ から $c_4 = 1.618c_3 - c_2 = c_1$ （四本目 $c_3 + xc_4 = 1.618c_1 - 1.618c_1 = 0$ は自動的に満たされます。行列式を 0 にしたおかげです）。四つの係数が c_1 の倍数で決まり、規格化 $c_1^2(1 + 1.618^2 + 1.618^2 + 1) = 7.236c_1^2 = 1$ から $c_1 = 0.372$ 、 $c_2 = 0.602$ です（残りの準位も同じ手順で、付録 A.3 に一覧を置きました）。こうして各 MO の p 軌道係数がわかります。この「端から順に決める」手順を図 8-4 にまとめました。

(a) 原子 r の式 (r 行目) には r と両隣だけが現れる



$$2 \text{ 行目: } c_1 + xc_2 + c_3 = 0$$

原子 2 (青) と両隣 1・3 の係数だけ。原子 4 は現れない

端の 1 行目 $xc_1 + c_2 = 0$ ・4 行目 $c_3 + xc_4 = 0$ は隣が一つ

(b) 端から順に決める ($\psi_1: x = -1.618$)

$$c_1 = 1 \xrightarrow{\text{出発点}} c_2 = 1.618 \xrightarrow{\text{1 行目}} c_3 = 1.618 \xrightarrow{\text{2 行目}} c_4 = 1 \xrightarrow{\text{3 行目}} \text{4 行目: 検算 } \checkmark$$

$$c_3 + xc_4 = 1.618 - 1.618 = 0$$

図 8-4 ブタジエンの永年方程式を、行列ではなく原子ごとの局所則の集まりとして読んだ図です。(a) 原子 r の式 (r 行目) には、 r とその両隣の係数だけが現れます。(b) ψ_1 ($x = -1.618$) では $c_1 = 1$ から出発し、1 行目・2 行目・3 行目で c_2, c_3, c_4 が端から順に決まり、4 行目は検算になります (規格化は後で行います)。この局所則を「両隣の係数の和は真ん中の係数の定数倍 (定数は $-x$)」と読んだものが、第 9 章で鎖状ポリエンの準位を一気に求める漸化式になります。

ブタジエンの被占軌道二つは

$$\begin{aligned}\psi_1 &\approx 0.372\chi_1 + 0.602\chi_2 + 0.602\chi_3 + 0.372\chi_4 \\ \psi_2 &\approx 0.602\chi_1 + 0.372\chi_2 - 0.372\chi_3 - 0.602\chi_4\end{aligned}\quad (8.16)$$

で、 ψ_1 では内側の炭素 (2, 3) の係数が外側 (1, 4) より大きくなっています。 ψ_2 は逆に外側が大きく、中央 (2-3 間) に節をもちます。ここから二つの化学量を読み取れます。

一つめは **π 電子密度** (π -electron density) q_r 。原子 r にどれだけ π 電子が乗っているかで、被占 MO について「その原子の係数の二乗 $\times$ 占有電子数」を足し上げます。

$$q_r = \sum_{j \text{ (被占)}} n_j c_{jr}^2 \quad (8.17)$$

ここで n_j は MO ψ_j の占有電子数 (0, 1, 2)、 c_{jr} は ψ_j の原子 r における係数です。ブタジエンでは、たとえば原子 1 について $q_1 = 2(0.372)^2 + 2(0.602)^2 = 0.277 + 0.725 = 1.0$ 、原子 2 について $q_2 = 2(0.602)^2 + 2(0.372)^2 = 1.0$ と、対称性から $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1.0$ となり、どの炭素にもちょうど π 電子が一個ずつ。電荷の偏りがない中性の炭化水素では、これは自然な結果です。

二つめは **結合次数** (bond order) p_{rs} 。隣り合う原子 r, s の π 結合がどれだけ強いかで、被占 MO について両原子の係数の積を足し上げます。

$$p_{rs} = \sum_{j \text{ (被占)}} n_j c_{jr} c_{js} \quad (8.18)$$

第7章の結合次数（結合性電子数と反結合性電子数の差の半分、第7章）を、係数の重みをつけて π 結合だけについて数え直したものが、この π 結合次数です。エチレンでは $p_{12} = 2 \cdot (1/\sqrt{2})(1/\sqrt{2}) = 1$ となり、第7章流の「 π 結合1本」と一致します。

ブタジエンでは被占の ψ_1, ψ_2 に電子が二個ずつ入っているので、たとえば1-2結合なら

$$p_{12} = 2(0.372 \cdot 0.602) + 2(0.602 \cdot 0.372) \approx 0.894 \quad (8.19)$$

と計算できます。同様にして $p_{12} = p_{34} \approx 0.894$ 、 $p_{23} \approx 0.447$ です。1-2結合と3-4結合が二重結合的に強く、中央の2-3結合は弱いことがわかります。古典的な構造式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ が示す「端が二重結合、中央が単結合」という描像を、この数値が裏づけています。しかも中央の0.447という値は、純粋な単結合(0)よりは大きい値です。中央にもいくらか π 的性格が残っている、つまり電子が鎖全体に非局在化していることを、この結合次数が示しています。MOごとの内訳を描いた図8-5を見ると、中央の2-3結合が弱いのは、そこに節をもつ ψ_2 の寄与が負で、 ψ_1 の正の寄与を食っているからだとわかります。どの炭素の電子密度も1.0にそろっているのは、内側に大きい ψ_1 と外側に大きい ψ_2 を足すと過不足が埋め合わされるためです。

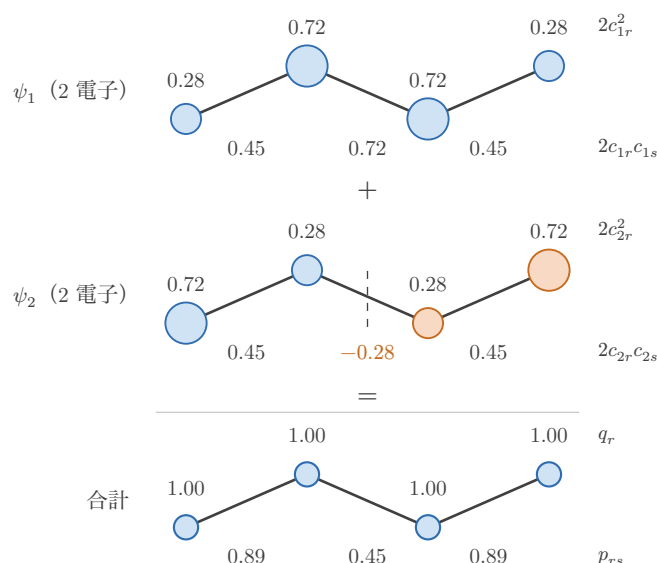


図 8-5 ブタジエンの π 電子密度と π 結合次数を、被占 MO ごとの寄与に分けて示します。上段が ψ_1 、中段が ψ_2 (いずれも電子二個)、下段がその和で、各炭素の上の数値が $n_j c_{jr}^2$ 、各結合の下の数値が $n_j c_{jr} c_{js}$ です (小数 2 桁に丸めています)。丸の大きさは $|c_{jr}|$ 、色は符号 (正 = 青・負 = 橙) を表し、節をまたぐ ψ_2 の 2-3 結合には負の寄与 (橙の数値) が入るため、合計の結合次数が小さくなります。

要点

固有ベクトル (係数 c_{jr}) から二つの化学量が読めます。

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2 \quad (\pi \text{ 電子密度}), \quad p_{rs} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js} \quad (\text{結合次数}) \quad (8.20)$$

和は被占 MO についてとります。 q_r は電荷の偏り、 p_{rs} は結合の強さ (結合長) を予言します。

結合次数が高い結合ほど短く強い、という対応は実測ともよく合います。ここで章の冒頭の問いに戻しましょう。ブタジエンでは実際に端の C-C が 1.34 Å、中央が 1.47 Å と測られていて、エチレンの二重結合 (1.34 Å) とエタンの単結合 (1.54 Å) のあいだに中央の結合が収まります。ヒュッケル法という最も粗い近似でも、結合長の長短を正しく順序づけられるのです。これらの数値を骨格の上書き込んで並べると (図 8-6)、結合次数の大小と結合長の長短がそのまま対応していることが一目でわかります。

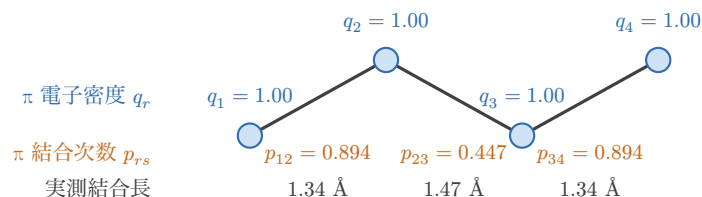


図 8-6 ブタジエンの炭素骨格に、ヒュッケル法で求めた π 電子密度 q_r (各炭素の上) と π 結合次数 p_{rs} (各結合の下)、および実測の結合長を書き込んだものです。結合次数の大きい端の結合ほど短く、小さい中央の結合ほど長くなっています。

8.3.2 ヘテロ原子を含む π 系

ここまでの π 系は炭素だけでできていました。窒素や酸素のようなヘテロ原子が π 系に加わっても、手続きは変わりません。変えるのは行列の対角要素だけです。電気陰性な原子は電子を深く束縛するので、その原子の対角要素を炭素の α より低くとり、

$$H_{XX} = \alpha + h\beta \quad (h > 0) \quad (8.21)$$

とおきます。 $\beta < 0$ なので $\alpha + h\beta$ は α より低く、 h が大きいほど電気陰性な原子を表します。隣接する C-X の非対角要素は、ここでは炭素どうしと同じ β とします。これは第 7 章の異核二原子 ($\alpha_A \neq \alpha_B$) を、ヒュッケル法の記号で書き直したものです。

例題：C=N の π 系

炭素と窒素の 2 中心 π 系 (π 電子 2 個) で、窒素の対角要素を $\alpha + 0.5\beta$ とします。二つの準位と、結合性軌道で π 電子がどちらの原子に偏るかを求めましょう。まず、永年行列式を立てます。 $x = (\alpha - E)/\beta$ と置くと、炭素の対角要素は x 、窒素の対角要素は $(\alpha + 0.5\beta - E)/\beta = x + 0.5$ になります。

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 0.5 \end{vmatrix} = x(x + 0.5) - 1 = 0 \quad (8.22)$$

次に、この二次方程式を解きます。 $x^2 + 0.5x - 1 = 0$ から $x = (-0.5 \pm \sqrt{0.25 + 4})/2 = 0.78, -1.28$ です。 $E = \alpha - x\beta$ に戻すと、

$$E_1 = \alpha + 1.28\beta, \quad E_2 = \alpha - 0.78\beta \quad (8.23)$$

となります。等核のエチレン ($\alpha \pm \beta$) と比べると、結合性軌道は深くなり、反結合性軌道の持ち上がりは小さくなっています。

最後に、結合性軌道の係数を求めます。永年方程式の一行目 $xc_C + c_N = 0$ に $x = -1.28$ を入れると $c_N = 1.28c_C$ 。規格化 $c_C^2 + c_N^2 = 1$ から $c_C = 0.62$ 、 $c_N = 0.79$ です。 π 電子 2 個がこの軌道に入るので、窒素上の π 電子密度は $q_N = 2 \times 0.79^2 = 1.24$ 、炭素上は $q_C = 0.76$ になります。 π 電子は電気陰性な窒素の側へ偏ります。これが C=N 結合の π 分極です。

h を大きくすると、結合性軌道はますますヘテロ原子に、反結合性軌道は炭素に偏ります。準位の離れた二つの軌道は混ざりにくい、という第 7 章の結論のとおりです。置換基やヘテロ原子で HOMO と LUMO を動かす分子設計 (第 14 章) は、この対角要素の操作を出発点にしています。

8.4 HOMO-LUMO ギャップとフロンティア軌道 (第 II 部への予告)

準位と占有がわかると、分子のいちばん大事な二つの軌道が特定できます。被占軌道のうち最も高いものが **HOMO** (最高被占軌道)、空軌道のうち最も低いものが **LUMO** (最低空軌道) です。名前そのものは二原子分子 (第 7 章) で導入しました。ここではその間隔に注目します。

ブタジエンなら、HOMO は ψ_2 ($E_2 = \alpha + 0.618\beta$)、LUMO は ψ_3 ($E_3 = \alpha - 0.618\beta$)。この二つのエネルギー差が **HOMO-LUMO ギャップ** (HOMO-LUMO gap) ΔE です。

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = (\alpha - 0.618\beta) - (\alpha + 0.618\beta) = -1.236\beta = 1.236|\beta| \quad (8.24)$$

エチレンでは $\text{HOMO} = \alpha + \beta$ 、 $\text{LUMO} = \alpha - \beta$ なので $\Delta E = -2\beta = 2|\beta|$ 。ブタジエンの $1.236|\beta|$ と比べると、炭素が二個から四個へ増えて共役が伸びると、ギャップは狭くなっています (図 8-7)。この傾向は第 9 章でポリエンとして一般化し、鎖が長いほどギャップが縮むことを見ます。箱の中の粒子 (第 2 章) で準位が箱型に並び、箱を広げると準位が詰まっていったのと同じ筋道です。

なぜ HOMO と LUMO がそれほど大事なのか。化学反応では電子の授受が起こり、いちばん動きやすいのは最もゆるく束縛された HOMO の電子と、最も電子を受け入れやすい LUMO です。この二つを **フロンティア軌道** (frontier orbitals) と呼び、反応性を読む主役になります (第 11 章)。また光を当てたとき、電子は HOMO から LUMO へ飛び移るので、 ΔE が吸収する光の色を決めます (第 12 章)。さらに ΔE が閉じていくと、離散準位が連続的なバンドになり、伝導性が生まれます (第 13 章)。

被占軌道のうち最高のものが HOMO、空軌道のうち最低のものが LUMO、その間隔が HOMO-LUMO ギャップです。これらのフロンティア軌道は、第 II 部で分子の反応性・色・電子物性を読む共通の物差しになります。

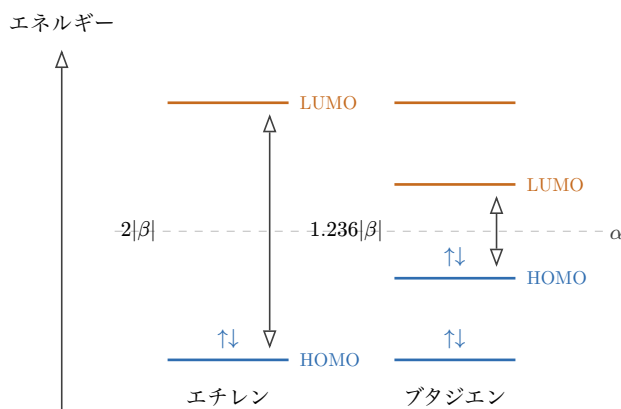


図 8-7 エチレンとブタジエンの準位を並べ、HOMO-LUMO ギャップ ΔE を矢印で示します。炭素が二個から四個へ増えて共役が伸びると、ギャップは $2|\beta|$ から $1.236|\beta|$ へ狭くなります。

8.4.1 実応用：ヒュッケル法が支える分子設計の第一勘

ヒュッケル法は、今日の精密な量子化学計算に比べれば粗い近似です。それでも現役なのは、**紙の上で分子の傾向を先読みできる** からです。有機半導体や色素、発光材料の分子を設計する研究者は、候補分子を数百・数千と描き分けます。その一つひとつを本格計算にかける前に、「共役をどこまで伸ばすと吸収がどちらへ動くか」「置換基を入れると HOMO と LUMO のどちらがより動くか」を、ヒュッケル的な直感でふるいにかけるのです。

たとえば有機 EL の発光層では、狙った色 ($= \Delta E$) を出す共役長を選ぶ必要があります。青色発光には広いギャップ、赤色には狭いギャップ。共役が伸びるほどギャップが縮むというヒュッケルの結論は、この設計の出発点そのものです。同じ論理は色

素増感太陽電池の吸収域や、有機トランジスタの電荷輸送にも効いてきます。第 14 章では、この「ギャップを動かす」設計を正面から扱います。ヒュッケル法は、その設計勘を最小のコストで与えてくれる手法なのです。

例題：アリルラジカルのヒュッケル解

炭素三つが直線状につながったアリル系 $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$ (π 電子は 3 個) の π 準位を求め、HOMO を特定しましょう。

まず、永年行列式を立てます。隣り合うのは (1, 2) と (2, 3) だけです。 $x = (\alpha - E)/\beta$ と置くと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (8.25)$$

次に、行列式を展開します。一行目で余因子展開すると $x(x^2 - 1) - 1 \cdot (x - 0) = x^3 - 2x = x(x^2 - 2) = 0$ 。よって $x = 0$, $x = \pm\sqrt{2}$ です。

これを $E = \alpha - x\beta$ でエネルギー準位に戻すと (低い順に)

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad E_2 = \alpha, \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \quad (8.26)$$

中央の $E_2 = \alpha$ は、 α とちょうど同じ高さの **非結合性軌道** です。

最後に、電子を詰めて HOMO を決めます。 π 電子は 3 個。 ψ_1 (結合性) に 2 個、 ψ_2 (非結合性) に 1 個入ります。したがって HOMO は ψ_2 ($E = \alpha$)、これは不対電子をもつラジカルの中心です。 ψ_2 の係数を求めると中央炭素の係数が 0 となり、不対電子は両端の炭素にだけ分布します。アリルラジカルが両端で反応しやすいことを、ヒュッケル法が言い当てているのです。三つの準位と係数の形を図 8-8 に示します。

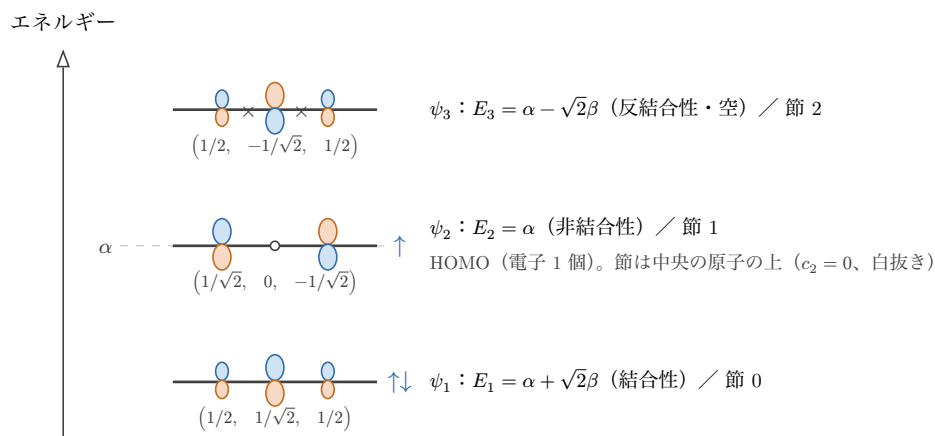


図 8-8 アリルラジカルの三準位と各 MO の位相ローブです。丸の大きさが $|c_r|$ 、色が符号 (正=青・負=橙) を表し、 ψ_2 の中央炭素は係数が 0 なので白抜きの小丸で示します (第 10 章のベンゼンの ψ_2, ψ_3 でも同じ記法を使います)。ブタジエンでは節がつねに原子のあいだにありましたが、 ψ_2 では節が中央の原子の上に乗ります。この ψ_2 が α と同じ高さの非結合性軌道で、不対電子の入る HOMO です。

まとめ

ヒュッケル法は、共役 π 系の「つながり方 (トポロジー)」だけを永年行列式に書き写し、その固有値問題を解いて (対角化して) 準位と係数を得る近似です。 $H_{rr} = \alpha$ 、隣接 $H_{rs} = \beta$ 、非隣接 $= 0$ 、 $S_{rs} = \delta_{rs}$ の四つの約束で、行列は分子グラフそのものになります。エチレンで $E = \alpha \pm \beta$ 、ブタジエンで四準位を求め、固有ベクトルから π 電子密度 q_r と結合次数 p_{rs} を読みました。被占最高が HOMO、空最低が LUMO、その差が HOMO-LUMO ギャップ ΔE 。共役が伸びるとギャップは縮み、この ΔE が第 II 部で反応性・色・伝導性を読む共通の物差しになります。

章末問題

概念確認

1. ヒュッケル法で置く四つの近似 (H_{rr} 、隣接 H_{rs} 、非隣接 H_{rs} 、 S_{rs}) を挙げ、それぞれの物理的な意味を一言で述べてください。
2. 「分子のエネルギーがつながり方だけで決まる」とは、ヒュッケル行列のどんな性質を指しているのか、 β の入る位置に触れて説明してください。
3. α と β はともに負です。エチレンで結合性軌道が $\alpha + \beta$ 、反結合性軌道が $\alpha - \beta$ のどちらかを、符号の根拠とともに答えてください。

図示

1. エチレンとブタジエンの π 準位図を並べて描き、電子 (上向き・下向き矢印) を配置し、HOMO・LUMO とギャップ ΔE を書き入れてください。
2. ブタジエンの四つの MO $\psi_1 \sim \psi_4$ について、各原子の p 軌道の符号 (位相ローブ) を描き、節の数が 0, 1, 2, 3 と増えることを確かめてください。

数理演習

1. エチレンの永年行列式 $(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$ を展開し、 $E = \alpha \pm \beta$ と係数 c_1, c_2 を自分の手で求めてください。
2. ブタジエンの行列式から $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ を導き、 $x = \pm 1.618, \pm 0.618$ を確かめてください ($x = (\alpha - E)/\beta$)。
3. アリル系 (例題) の ψ_2 ($E = \alpha$) の係数を、永年方程式に $x = 0$ を代入し、規格化条件から求め、中央炭素の係数が 0 になることを示してください。
4. ブタジエンの被占 MO の係数を使い、結合次数 p_{12} と p_{23} を計算して、 $p_{12} > p_{23}$ を確かめてください。
5. アリルカチオン (π 電子 2 個) では、被占軌道は $\psi_1 = (1/2, 1/\sqrt{2}, 1/2)$ の一つだけです。各炭素の π 電子密度 q_r を求め、中性の炭素 ($q_r = 1$) からのずれ $1 - q_r$ を電荷として読み、正電荷がどの炭素に現れるかを答えてください。

応用・説明

1. ブタジエンで、端の C-C 結合が中央より短く強いのはなぜですか。結合次数 p_{rs} を使って説明してください。
2. 共役鎖が長くなると HOMO-LUMO ギャップ ΔE はどう変化しますか。エチレン ($2|\beta|$) とブタジエン ($1.236|\beta|$) を比べ、これが有機 EL の発光色の設計にどう効くかを述べてください。

第 I 部のまとめ

第 I 部では、厳密に解ける模型から出発し、段階的に近似を重ねて現実の分子へ迫ってきました。ここで学んだことを、第 II 部へ進む前にひとまとめにしておきましょう。

出発点は、閉じ込めが生むエネルギーの量子化でした。箱の中の粒子と調和振動子（第 2 章）で量子数・節・零点エネルギーという語彙をつかみ、水素原子の原子軌道（第 3 章）で $s \cdot p \cdot d$ の形と確率密度を得ました。次に、多電子原子（第 4 章）ではスピンとパウリの原理、有効核電荷を導入し、周期律を軌道の言葉で読み解きました。ここまでの「一つひとつの電子がどんな軌道に入るか」の話です。

分子に進むと、原子軌道を足し合わせて分子軌道をつくる LCAO の考え方（第 5 章）が中心になりました。足し合わせの係数は変分原理で決まり、永年方程式という行列の問題に帰着します（第 6 章）。この枠組みを二原子分子（第 7 章）に当てはめて MO ダイアグラムを描き、そこで HOMO と LUMO に名前を与え、混成軌道で多原子分子の σ 骨格と π 系を分けました。最後に共役 π 系への的をしぼると、計算はさらに単純なヒュッケル法（第 8 章）になり、HOMO-LUMO ギャップ ΔE という一つの量が得られます。

各章の内容を、式一本ずつで振り返っておきます。

- **解ける模型**（第 2 章）：閉じ込めると量子数が現れ、エネルギーはとびとびになります。

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad E_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

- **原子軌道**（第 3 章）：三次元の閉じ込めで量子数が三つになり、 n が大きさとエネルギーを決めます。

$$\psi = R(r) Y(\theta, \varphi), \quad E_n = -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

- **多電子原子**（第 4 章）：他の電子は平均場に均され、外側の電子は遮蔽された核電荷を感じます。

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

- **化学結合** (第 5 章) : 分子軌道は原子軌道の重ね合わせで、混ざる強さを共鳴積分が表します。

$$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B, \quad \beta = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau$$

- **変分法** (第 6 章) : エネルギーを最小にする係数が最良の近似で、二つの準位が結合性・反結合性に分裂します。

$$E[\psi] \geq E_0, \quad E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

- **二原子分子** (第 7 章) : 電子を詰めて結合次数を数え、対角項の差が結合の極性を生みます。

$$\text{結合次数} = \frac{N_{\text{結合}} - N_{\text{反結合}}}{2}, \quad E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_A - \alpha_B}{2}\right)^2 + \beta^2}$$

- **ヒュッケル法** (第 8 章) : つながり方だけで π 準位が決まり、HOMO と LUMO の差が第 II 部の物差しになります。

$$H_{rs} = \begin{cases} \alpha(r=s) \\ \beta(r, s \text{ が隣接}), & \Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \\ 0(\text{それ以外}) \end{cases}$$

七本の式は、どれも「閉じ込めると量子化する」(境界条件が整数を生む)か「重ね合わせると分裂する」(係数 c と β が準位を割る)のどちらかでできています。この振り分けを図 I-1 に示します。

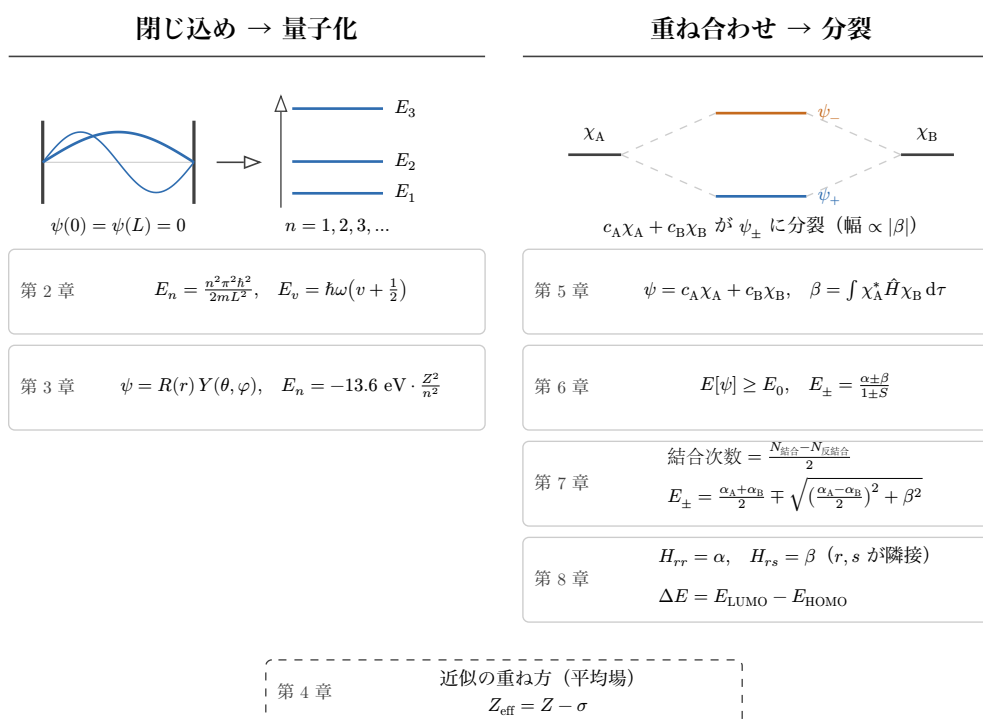


図 I-1 第 I 部で学んだ式は、二つの仕組みのどちらかでできています。左の串は境界条件が整数を生む「閉じ込め → 量子化」(第 2 章、第 3 章)、右の串は係数 c と共鳴積分 β が準位を割る「重ね合わせ → 分裂」(第 5 章～第 8 章) です。本文の二分類に対し、他の電子を平均場に均す第 4 章の $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ はどちらの仕組みでもない近似の式なので、下に別の帯として置きました。

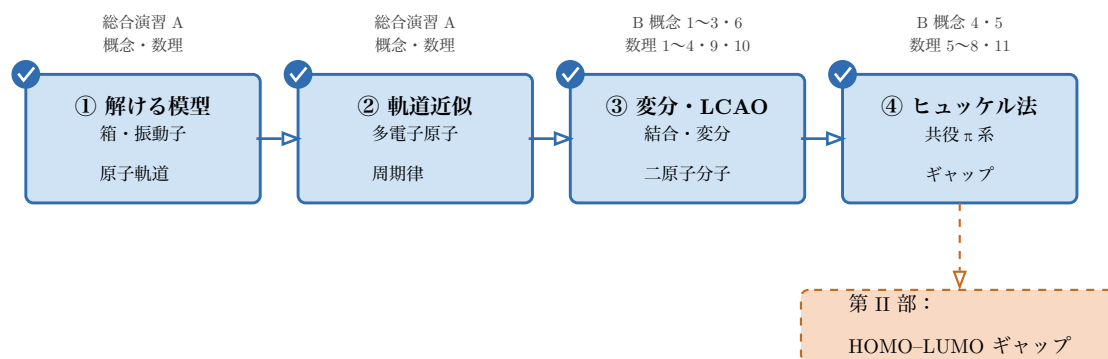


図 I-2 第 1 章で示した本書の道筋 (図 1-8) を、第 I 部を終えた地点から見直したものです。四つの段はすべて通過済みで、各段の上には、その段の内容を総合演習 A・B のどの問題で確かめられるかを添えました。破線で描いた第 II 部の箱が、これから向かう先です。

こうして第 I 部は、次の一本道を通ってきたことになります (図 I-2)。

解ける模型 → 原子軌道 → 分子軌道 → ヒュッケル法 → HOMO-LUMO ギャップ

大切なのは、この道のりで身につけた概念、すなわち量子数・軌道・位相・係数・そしてギャップが、近似を捨てるのではなく重ねることによって積み上がってきた点です。

第 II 部では、この最後に得た HOMO-LUMO ギャップを、性質を読む物差しとして使います。計算で得たエネルギー・係数・軌道の図を、非局在化・芳香族性・反応・色・伝導・設計へと読み替えていきましょう。物差しは同じ一本、見る性質だけが変わります。

第 I 部 総合演習 B

第 6～8 章では、変分法と永年方程式から出発して、二原子分子の分子軌道ダイアグラム、そしてヒュッケル法までを積み上げ、HOMO-LUMO ギャップという第 II 部の物差しを得ました。ここでは、その計算を章をまたいで手で解ききる総合演習を用意します。範囲は第 6～8 章を中心に、第 1～5 章の基礎（演算子・軌道・LCAO・調和振動子）も含みます。発展節（6.3.2 節のハートリー・フォック法、7.3.1 節の混成軌道と分子軌道の二つの読み方）は含みません。前半の **概念問題** で第 6～8 章の要点を言葉で確かめ、後半の **数理演習** で永年方程式・固有値・係数の計算を最後まで追ってください。略解は巻末にまとめてあります。

章末問題

概念問題 (Concept Inventory)

答えは一～数文で構いません。ただし「なぜそうなるのか」を自分の言葉で述べてください。どれも、途中でつまずきやすい要点を突いています。

1. 変分原理は「試行関数で計算したエネルギーは、必ず真の基底状態エネルギー以上になる」と主張します。この **以上** という不等号の向きがあるおかげで、私たちは試行関数のパラメータをどう調整すればよいと判断できるのでしょうか。
2. 結合次数について。同じ第 2 周期の等核二原子分子でも、 N_2 の結合は強く、 F_2 の結合は弱いことが分子軌道から説明できます。結合次数がどのように定義され、なぜ両者で差が出るのかを述べてください。
3. 酸素分子 O_2 は磁石に引き寄せられる（常磁性である）ことが知られています。ルイス構造 $\text{O}=\text{O}$ ではこの事実が説明できないのに、分子軌道の考え方では自然に説明できます。その理由を、どの軌道に何個の電子がどう入るかに触れて述べてください。
4. HOMO（最高被占軌道）と LUMO（最低空軌道）、そして両者のギャップ ΔE について。 ΔE が小さい分子ほど、光の吸収や反応性にどんな傾向が現れると予

想できますか。ギャップを「エネルギーの物差し」として使う意味を述べてください。

5. ヒュッケル法では、 π 電子だけを取り出し、クーロン積分 α ・共鳴積分 β ・重なり積分 S に大胆な近似 ($S = 0$ とし、 β は隣接原子間だけ) を置きました。これほど粗い近似でも、共役分子の性質をうまくとらえられるのはなぜでしょうか。何を捨てて何を残した近似なのかを述べてください。
6. LCAO の三つの積分、重なり積分 S ・クーロン積分 α ・共鳴積分 β の意味を一言ずつ述べてください。 α と β が負になる理由と、 S が 0 と 1 のあいだにある理由もあわせて説明し、 $\beta = 0$ のとき結合性・反結合性の分裂がどうなるかを述べてください。

数理演習

式を最後まで解ききってください。数値には必ず単位を付し、 $\text{eV} \cdot \text{nm}$ を併用してかまいません。永年方程式や固有値の計算は、途中式を残しながら手で進めてください。

1. 二準位系の永年方程式 $\det(H - ES) = 0$ を、 $H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$ 、 $S = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$ として書き下してください。行列式を展開すると $(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$ となります。これを因数分解して $(\alpha - E) = \pm(\beta - ES)$ を得る過程を経て、固有値が

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \quad (8.1)$$

になることを、途中式を残して導いてください。

2. 前問で $S = 0$ (重なりを無視) とすると、固有値はどうなりますか。 E_+ と E_- が α を中心に β だけ上下に分かれること、および $\beta < 0$ のとき E_+ が結合性 (低エネルギー) 側になることを確かめてください。
3. 水素分子イオン H_2^+ 的な二準位模型で $\alpha = -13.6 \text{ eV}$ 、 $\beta = -2.0 \text{ eV}$ 、 $S = 0.10$ とします。 $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ に代入して E_+ と E_- を eV 単位で求め、結合性軌道の安定化と反結合性軌道の不安定化が非対称 (反結合性側のほうが大きく持ち上がる) になることを数値で確かめてください。
4. 各分子軌道の係数 c_1, c_2 について。 E_+ に対応する固有ベクトルが $(c_1, c_2) \propto (1, 1)$ 、 E_- に対応するものが $(1, -1)$ になることを、永年方程式 $(\alpha - E)c_1 +$

$(\beta - ES)c_2 = 0$ に $S = 0$ の固有値を代入して確かめてください。得られた係数の符号から、結合性・反結合性の位相の違いを説明してください。

5. ブタジエン $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ の π 系をヒュッケル法で扱います。 $S = 0$ 、対角成分を α 、隣接する炭素間の非対角成分を β として、 4×4 の永年行列 $H - E\mathbf{1}$ を書き下してください。 $x = (\alpha - E)/\beta$ とおくと、永年方程式が

$$\det \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} = 0 \quad (8.2)$$

という形になることを示してください。

6. 前問の 4×4 行列式を展開し、 $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ を導いてください。これを x^2 の二次方程式として解き、 $x = \pm 0.618, \pm 1.618$ を求めてください。 $x = (\alpha - E)/\beta$ に戻して、ブタジエンの 4 つの π 軌道のエネルギー $E = \alpha + 1.618\beta, \alpha + 0.618\beta, \alpha - 0.618\beta, \alpha - 1.618\beta$ を書き下してください ($\beta < 0$ に注意して低い順に並べること)。
7. ブタジエンの π 電子は 4 個です。前問のエネルギー準位に電子を詰め、全 π 電子エネルギーが $E_\pi = 4\alpha + 4.472\beta$ になることを示してください。同じ炭素 4 個ぶんを、孤立した二重結合 2 本 (エチレン 2 分子ぶん、 $E = 2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$) と比べ、その差 0.472β が非局在化による安定化 (非局在化エネルギー) であることを確かめてください。 $\beta < 0$ なのでこの差は安定化 (負のエネルギー) であることも述べてください。
8. ブタジエンで HOMO は $E = \alpha + 0.618\beta$ の軌道、LUMO は $E = \alpha - 0.618\beta$ の軌道です。HOMO-LUMO ギャップ ΔE を β を用いて表してください。一般に共役鎖が長くなるほど $|\beta|$ 換算のギャップが縮むこと (箱の中の粒子で箱を広げると準位間隔が詰まること、第 2 章、に対応します) を、定性的に述べてください。
9. N_2^+ と O_2^- について、それぞれ MO ダイアグラム (N_2 型と O_2 型で σ_{2p} と π_{2p} の順序が違うことに注意) に電子を詰め、結合次数と不対電子の数を求めてください。 $\text{N}_2 \cdot \text{O}_2$ と比べて結合が強まるか弱まるか、常磁性かどうかを答えてください。

10. 異核二原子 AB で $\alpha_A = -12 \text{ eV}$ 、 $\alpha_B = -9 \text{ eV}$ 、 $\beta = -2 \text{ eV}$ 、 $S = 0$ とします。
 $E_{\pm}$ を求め、結合性軌道の規格化された係数 c_A, c_B と電子分布の比 $c_A^2 : c_B^2$ を計算して、結合電子がどちらの原子へ偏るかを述べてください。
11. 第 8 章の例題で準位を求めたアリル系について、下から二つの軌道の係数は $\psi_1 = (1/2, 1/\sqrt{2}, 1/2)$ 、 $\psi_2 = (1/\sqrt{2}, 0, -1/\sqrt{2})$ です。これを使い、アリルカチオン (π 電子 2 個)・ラジカル (3 個)・アニオン (4 個) について、各炭素の π 電子密度 q_r と結合次数 p_{12} を求めてください。正電荷・負電荷がどの炭素に現れるか、結合次数が三者で変わるかを述べてください。

自己診断 (選択式)

四つの選択肢から一つ選んでください。試験と同じ選択式で、各章の「よくある誤解」を選択肢に織り込んであります。巻末の解答には、正解だけでなく、各選択肢がなぜ正しいか、なぜ誤りかを添えています。

- 変分原理について、誤っている記述を一つ選んでください。
 - 試行関数のエネルギー期待値は、真の基底状態エネルギー E_0 を下回らない。
 - 二つの試行関数のうち、エネルギーの低いほうがよい近似である。
 - 試行関数を工夫すれば、真の値に下から近づけることもできる。
 - 等号が成り立つのは、試行関数が真の基底状態そのものであるときだけである。
- 永年方程式について、正しい記述を一つ選んでください。
 - 永年行列式をゼロとおくのは、 $c_A = c_B = 0$ 以外の解をもつための条件だからである。
 - 永年方程式は、係数 c_A, c_B について非線形な方程式である。
 - 固有値の数は、使った原子軌道の数より常に少ない。
 - $S \neq 0$ でも、結合性の下がり幅と反結合性の上がり幅は等しい。
- $\alpha = -13.6 \text{ eV}$ 、 $\beta = -2.0 \text{ eV}$ 、 $S = 0$ のとき、 E_+ と E_- はいくらですか。
 - $E_+ = -15.6 \text{ eV}$ 、 $E_- = -11.6 \text{ eV}$
 - $E_+ = -11.6 \text{ eV}$ 、 $E_- = -15.6 \text{ eV}$
 - $E_+ = -14.2 \text{ eV}$ 、 $E_- = -12.9 \text{ eV}$
 - $E_+ = -15.6 \text{ eV}$ 、 $E_- = -13.6 \text{ eV}$

4. 二準位系の固有ベクトルについて、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) $E_+ = \alpha + \beta$ に対応する係数は $(1, 1)$ で、核間に節がない。
 - (b) $E_- = \alpha - \beta$ に対応する係数は $(1, -1)$ で、核間に節がある。
 - (c) $(1, 1)$ の軌道は、 $\beta < 0$ のとき高エネルギー側に来る。
 - (d) $S = 0$ で規格化すると、係数の大きさは $1/\sqrt{2}$ になる。
5. N_2 と O_2 の MO ダイアグラムについて、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) N_2 の結合次数は 3、 O_2 は 2 である。
 - (b) O_2 の常磁性は、縮重した π_{2p}^* に不対電子が 2 個入ることによって説明される。
 - (c) N_2 では σ_{2p} が π_{2p} より低い。
 - (d) O_2^+ の結合次数は 2.5 で、 O_2 より結合が強い。
6. HOMO と LUMO について、正しい記述を一つ選んでください。
- (a) HOMO は、電子の入った軌道のうち最もエネルギーの高いものである。
 - (b) LUMO は、電子の入った軌道のうち最もエネルギーの低いものである。
 - (c) 分子が光を吸収するとき、電子は LUMO から HOMO へ移る。
 - (d) HOMO-LUMO ギャップが小さいほど、吸収する光は短波長になる。
7. 異核二原子 AB ($\alpha_A < \alpha_B$, $S = 0$) について、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) 結合性軌道のエネルギーは α_A より低い。
 - (b) 結合性軌道の係数は、電気陰性度の大きい A の側が大きい。
 - (c) $|\alpha_A - \alpha_B|$ を大きくすると、結合性軌道はますます A の原子軌道に近づき、イオン結合的になる。
 - (d) $|\alpha_A - \alpha_B|$ を大きくすると、分裂幅 $E_- - E_+$ は小さくなる。
8. ヒュッケル法の近似について、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) 対角要素はすべて α 、隣接原子間の非対角要素は β 、非隣接は 0 とする。
 - (b) 重なり積分 S は、隣接原子間でも 0 とする。
 - (c) α と β は正の量なので、 $E = \alpha + \beta$ が反結合性軌道である。
 - (d) 永年行列式は、分子のつながり方（トポロジー）だけで決まる。
9. ブタジエンの準位 ($x = \pm 0.618, \pm 1.618$) について、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) 準位は低い順に $\alpha + 1.618\beta$ 、 $\alpha + 0.618\beta$ 、 $\alpha - 0.618\beta$ 、 $\alpha - 1.618\beta$ である。
 - (b) 全 π 電子エネルギーは $4\alpha + 4.472\beta$ である。

- (c) 非局在化エネルギーは 0.472β で、 $\beta < 0$ なので安定化である。
- (d) HOMO–LUMO ギャップは $0.618|\beta|$ である。
10. アリルラジカルについて、正しい記述を一つ選んでください。
- (a) 三つの準位は $\alpha + \sqrt{2}\beta$ 、 α 、 $\alpha - \sqrt{2}\beta$ で、HOMO は非結合性軌道 α である。
- (b) 不対電子は中央の炭素に局在する。
- (c) 非結合性軌道の係数は、三つの炭素で等しい。
- (d) π 電子は 4 個である。

第 I 部を終えて

解ける模型（段階①）から軌道近似（②）、変分法と LCAO（③）、そしてヒュッケル法（④）まで、第 1 章で示した四つの段をすべて通過しました。ここまでで身につけたのは、準位・係数・位相と、それらを一つの数にまとめた HOMO–LUMO ギャップ ΔE です。第 II 部では、このギャップを物差しにして、同じ共役 π 系の反応・色・伝導を読んでいます。

第 II 部

共役 π 系の反応・物性・設計

第 II 部では、同じ共役 π 系に戻り、同じ「ギャップ」という物差しで別の性質（非局在化・芳香族性・反応・色・伝導・設計）を読みます。前半（第 9～11 章）はヒュッケル法の出力である準位・占有・位相を読む練習、後半（第 12～14 章）はギャップを光とバンドとして測り、設計で動かす段です。計算の細部より、軌道で現象を説明・予測する力に重点を置きます。

第9章

共役 π 系とヒュッケル分子軌道

写真フィルムの感光色素として古くから使われてきた、シアニン色素という一群があります。両端に窒素を置き、そのあいだを二重結合と単結合が交互に連なる鎖でつないだ分子です。この鎖を $-\text{CH}=\text{CH}-$ 単位ずつ規則正しく伸ばした系列を作って並べると、吸収の極大はおよそ 100 nm ずつ、420、520、620、720 nm と階段を踏んで長波長側へ動き、溶液の色も黄から赤紫、青へと一段ずつ変わっていきます。原子の種類は何も変えていません。同じ炭素・水素・窒素でできているのに、つなぐ長さだけで色が動くのです。これは第2章で見た量子ドットの話、つまり箱を長くすると準位の間隔が縮むという話とよく似ています。なお、色がなぜ・どのように決まるのかという本論は第12章で正面から扱います。本章ではその基礎となる仕組み、すなわち鎖の長さと準位の間隔の関係を取り出すことに専念しましょう。

本章は第II部の入り口です。第I部で組み立てたヒュッケル法（第8章）を共役鎖に当てはめ、「鎖が長いほど HOMO-LUMO ギャップが縮む」という一つの結果を取り出します。この結果が、以降の章で扱う色・反応・伝導のすべての出発点になります。第II部では新しい計算手法を積み増すのではなく、この結果を別々の性質として読み替えていきます。

この章のねらい

共役 π 系で電子が非局在化する様子をヒュッケル MO で表し、「鎖が長いほど HOMO-LUMO ギャップが縮む」ことを掴みます。これが色・反応・伝導すべての出発点になります。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **非局在化**： π 電子の非局在化と非局在化エネルギーを説明し、「共役が多いほど不安定」の誤りを正せる（章末問題 概念 1～3、数理 2）

- **係数の符号パターン** : 直鎖ポリエンの j 番目の軌道の符号と節の数を、行列式を解かずに描ける (章末問題 図示 2・3)
- **ギャップの鎖長依存** : 鎖を伸ばすと準位が密集し HOMO-LUMO ギャップが縮むことを、公式と図で示せる (章末問題 図示 1、数理 1、応用 1~4)

9.1 共役系と π 電子の非局在化

共役系とは、第 8 章 で定義したとおり、二重結合と単結合が交互に並んだ構造のことです。エチレン $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ には二重結合が一つしかありませんが、ブタジエン $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ では二つの二重結合が単結合をはさんで隣り合っています。このとき、二重結合を作る π 電子は、もとの二重結合の場所に縛られたままなのでしょうか。それとも、鎖全体に広がって動けるのでしょうか。ここが共役系を理解する分かれ目です。

答えは「広がって動ける」です。共役系では、隣り合う炭素の p 軌道が横に重なり合い、 π 電子は特定の二原子の間に閉じ込められず、鎖全体に **非局在化** します (図 9-1)。これは第 5 章 で見た「結合の駆動力 = 電子が広い空間に広がって運動エネルギーを下げること」の、もっとも見やすい実例です。電子は広い箱に入るほど落ち着きます。共役はその箱を長く伸ばす仕掛けなのです。

非局在化がなぜ得かは、エネルギーで確かめられます。二重結合を切り離してばらばらに置いた「局在化した」描像より、鎖全体に広げた「非局在化した」描像のほうが、 π 電子系の全エネルギーが低くなります。この差を **非局在化エネルギー** (delocalization energy) と呼び、共役による安定化の大きさを表します。

定義：非局在化エネルギー

共役系の実際の π 電子の全エネルギー E_π と、同じ数の孤立した二重結合 (エチレン単位、各 $2\alpha + 2\beta$) を寄せ集めた参照系のエネルギーとの差 $E_{\text{deloc}} = E_\pi - E_{\text{参照}}$ です。負であるほど ($\beta < 0$) 非局在化による安定化が大きく、鎖状でも環状でも同じ定義で使います。

ヒュッケル法は、この非局在化を数値として取り出すための、いちばん簡潔な方法です。

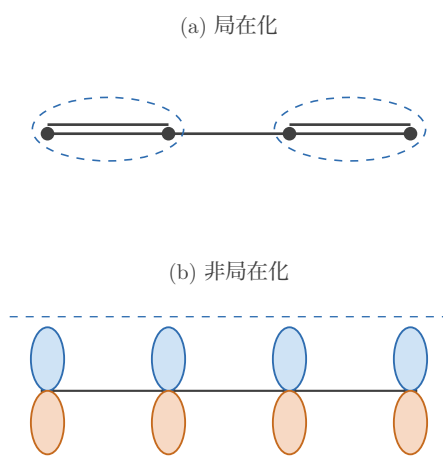


図 9-1 ブタジエンの π 電子の描像です。(a) 二重結合が離れて 2 本に閉じた局在化と、(b) 各炭素の p 軌道（正＝青・負＝橙）が横に連続して重なり鎖全体へ広がる非局在化を対比しています。

ここで、第 I 部のヒュッケル法（第 8 章）の手順を一度そろえておきましょう。共役系の π 電子だけを相手にし、各炭素の p 軌道 χ_r を一つずつ並べます。エネルギーの目盛りは二つの積分で決まります。一つは炭素上に電子がいたときのエネルギーを表す **クーロン積分** α 、もう一つは隣り合う炭素の間で電子が飛び移る効果を表す **共鳴積分** β です。 β は負の量で、その絶対値 $|\beta|$ が大きいほど電子は動きやすく、非局在化の利得も大きくなります。半期ぶりにこの本を開いた人は、次の箱と例題で手順を取り戻してから先へ進んでください。

第 I 部からの持ち物

ヒュッケル法（第 8 章）は、どんな共役系でも次の六段で解けます。

1. **四つの約束**： π 電子だけを扱い、 $H_{rr} = \alpha$ 、隣接原子間は $H_{rs} = \beta$ 、非隣接は 0、重なりは $S_{rs} = \delta_{rs}$ と置きます ($\alpha, \beta < 0$)。
2. **行列**：原子を点・結合を線とした分子グラフを、そのまま $N \times N$ の永年行列にします（対角 α 、結合のある成分 β 、他は 0）。
3. **無次元化**： $x = (\alpha - E)/\beta$ と置いて各行を β で割り、対角 x ・隣接 1 の行列式 $= 0$ を x について解きます。
4. **準位**： $E = \alpha - x\beta$ に戻します。 $\beta < 0$ なので、 $x < 0$ の解が α より低い結合性、 $x > 0$ が反結合性です。
5. **係数**： x を連立方程式に戻し、端から順に c_r を決めて規格化 $\sum_r c_r^2 = 1$ 。MO は $\psi_j = \sum_r c_{jr} \chi_r$ です。

6. 化学量： π 電子密度 $q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2$ 、結合次数 $p_{rs} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js}$ (和は被占 MO)。HOMO と LUMO の差が HOMO-LUMO ギャップ ΔE です。

例題：エチレンを 5 行で解き直す

上の手順を、いちばん小さな共役系であるエチレン (炭素 2 個、 π 電子 2 個) で通しておきましょう。第 8 章では行列要素のまま解きましたが、ここでは x を使って同じ結果を出します。

まず、行列式を書きます。炭素 1 と 2 は結合しているので、 $x = (\alpha - E)/\beta$ と置いた永年行列式は

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = 0 \quad (9.1)$$

です。

次に、 x を解きます。 $x^2 = 1$ から $x = \pm 1$ の二つです。

次に、準位に戻します。 $E = \alpha - x\beta$ に入れて、 $x = -1$ で $E_1 = \alpha + \beta$ (結合性 π)、 $x = +1$ で $E_2 = \alpha - \beta$ (反結合性 π^*) です。

次に、係数を求めます。一行目 $xc_1 + c_2 = 0$ に $x = -1$ を入れると $c_2 = c_1$ 、規格化 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ から $(c_1, c_2) = (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$ です。 $x = +1$ では $c_2 = -c_1$ で $(1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2})$ となり、 $\psi_1 = (\chi_1 + \chi_2)/\sqrt{2}$ 、 $\psi_2 = (\chi_1 - \chi_2)/\sqrt{2}$ が得られます。最後に、ギャップを読みます。 π 電子 2 個はともに ψ_1 に入るので HOMO = $\alpha + \beta$ 、LUMO = $\alpha - \beta$ 、その差は

$$\Delta E = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = 2|\beta| \quad (9.2)$$

です。この $2|\beta|$ が、次節で鎖を伸ばしていくときの出発点になります。

9.2 エチレン→ブタジエン→ポリエン：準位と係数 (節の増え方)

まず、第 8 章で手計算した二つの結果を、ギャップの目で読み直します。エチレン (炭素 2 個、 π 電子 2 個) の π 準位は、前節の例題で解き直したとおり $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$

でした。 $\beta < 0$ なので $\alpha + \beta$ が結合性 π 軌道、 $\alpha - \beta$ が反結合性 π^* 軌道で、 π 電子 2 個は下の π に入ります。したがって HOMO と LUMO の間隔は $2|\beta|$ です。

ブタジエン（炭素 4 個、 π 電子 4 個）では、 4×4 の永年行列式（展開の手順は第 8 章と付録 A.3）から四つの準位

$$E = \alpha + 1.618\beta, \quad \alpha + 0.618\beta, \quad \alpha - 0.618\beta, \quad \alpha - 1.618\beta \quad (9.3)$$

ができました。1.618 と 0.618 は黄金比に現れる数で、後で見ると一般式の $2\cos(j\pi/5)$ から出てきます。 π 電子 4 個は下の二つに 2 個ずつ入り、HOMO は $\alpha + 0.618\beta$ 、LUMO は $\alpha - 0.618\beta$ です。そのギャップは

$$\Delta E = (\alpha - 0.618\beta) - (\alpha + 0.618\beta) = 1.236|\beta| \quad (9.4)$$

となり、エチレンの $2|\beta|$ より確かに小さくなりました。鎖を 2 個から 4 個に伸ばしただけで、ギャップが縮んだのです（図 9-2）。

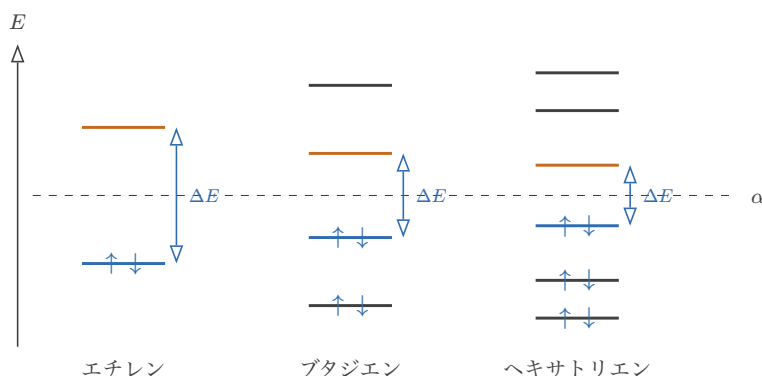


図 9-2 エチレン・ブタジエン・ヘキサトリエンの π 準位を α を基準線にして並べた図です。占有電子を上下スピンの矢印で、HOMO を青・LUMO を橙で示し、鎖が伸びるほど HOMO-LUMO ギャップ ΔE が縮む様子を強調しています。

軌道の **係数** にも規則があります。各 π 軌道は p 軌道の線形結合 $\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots$ で、係数の符号が隣どうして変わる箇所が **節** (node) です。最低準位の軌道は符号がすべて同じで節が 0 個、次の準位は節が 1 個、その次は 2 個……と、準位が一つ上がるごとに節が一つ増えます。これは第 2 章の箱の中の粒子で、 n が増えると波の節が増えたのとまったく同じ話です。共役鎖はいわば「炭素の点で区切った箱」であり、 π 軌道はその上の定在波なのです。

この符号の規則を、ブタジエンの四つの軌道 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ で具体的に読んでみましょう（係数の数値は第 8 章で求めたものです）。いちばん低い ψ_1 は四つの係数

がすべて同符号、たとえば $(+, +, +, +)$ で、隣どうしで符号が変わる箇所がありません。節はゼロです。次の ψ_2 (HOMO) は $(+, +, -, -)$ のように前半と後半で符号が入れ替わり、中央の 2-3 間に節が一つ。さらに ψ_3 (LUMO) は $(+, -, -, +)$ と符号が二回変わって節が二つ、いちばん高い ψ_4 は $(+, -, +, -)$ と隣どうしがことごとく逆符号で、節は三つ、これが考えうる最大です。 ψ_1 から ψ_4 へ一段上がるたびに、符号の切り替わり(節)が一つずつ増えていきます。これが「係数を読む」ということの中身です。

同じ規則を鎖の長さによらず言い切れます。どんなに長いポリエンでも、**最低準位はつねに全係数が同符号**(節ゼロ・電子がもっとも滑らかに広がった状態)、**最高準位はつねに隣どうしが交互符号**(節が最大・もっとも激しく振動した状態)になります。低い軌道ほど波が緩やかで、高い軌道ほど波が細かくなります。電子の波が細かく折れ曲がるほどエネルギーが高い、というわけです。

このふるまいは、両端を固定した弦の振動とそっくりです(第2章)。弦の基本振動は真ん中が大きく揺れる節ゼロの定在波、倍音になるほど節が一つずつ増えて波が細かくなります。共役鎖では、弦の代わりに炭素の p 軌道が等間隔に並び、係数の大小がその点での「揺れの振幅」、符号が「揺れの向き」を表します。だからポリエンの π 軌道は、炭素の点で標本化した弦の定在波として眺められるのです。行列式を解かなくても、節の数さえ数えれば準位の高さの順序が読めます。第II部で何度も使う見方です。

この対応を一枚にまとめたのが図9-3です。左にブタジエンの ψ_1 から ψ_4 の係数を、四つの炭素上の丸の色(正=青・負=橙)と大きさ $(|c_r|)$ で示し、符号が切り替わる位置に節の破線を引いてあります。右には両端を固定した弦の基本振動から第3倍音までを並べ、弦を炭素の位置で標本化した点を同じ色で打ちました。左右の丸の色と大きさが行ごとにそろっていること、そして節の破線の本数が 0, 1, 2, 3 と一段ずつ増えることを確かめてください。この節の後半で導くように、ヒュッケル法の係数は $c_r \propto \sin(rj\pi/(N+1))$ の形をとり、まさに弦の定在波 $\sin(j\pi x/L)$ を $x_r = rL/(N+1)$ で読み取った値になっています。

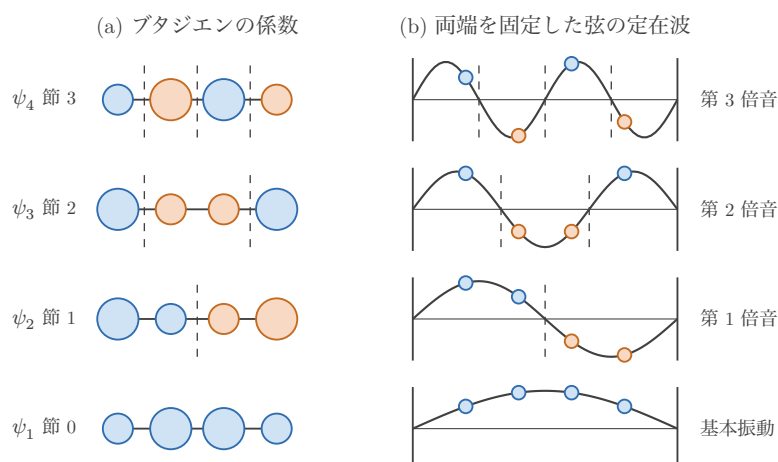


図 9-3 (a) ブタジエンの π 軌道 $\psi_1 \sim \psi_4$ の係数です。丸の色が符号（正＝青・負＝橙）、大きさが $|c_r|$ を表し、破線が節の位置です。(b) 両端を固定した弦の定在波（基本振動～第 3 倍音）を炭素の位置で標本化すると、(a) と同じ符号と大きさの並びが現れます。準位が一段上がるごとに節が一つ増えます。

要点

共役鎖の π 軌道は $\psi = \sum_r c_r \chi_r$ の形をとり、準位が一つ上がるごとに係数の符号が変わる節が一つ増えます。最低準位は節 0（すべて同符号）、最高準位は節が最大（隣どうし交互符号）です。これは両端を固定した弦の定在波・箱の中の粒子（第 2 章）と同じ「節の増え方」で、節が多い軌道ほど高エネルギーです。

炭素 N 個の直鎖ポリエン（polyene）では、この規則がきれいな公式にまとまります。 j 番目の準位のエネルギーは

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right), \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (9.5)$$

と書けます。この式は、係数を定在波の形 $c_r = \sin(rj\pi/(N+1))$ （ r は鎖の端から数えた原子の番号、 j は準位の番号。原子番号 Z とは無関係です）に置くと導けます。ヒュッケルの永年方程式の r 行目は

$$\beta c_{r-1} + (\alpha - E)c_r + \beta c_{r+1} = 0 \quad (9.6)$$

です。ここに定在波の形を入れ、三角関数の和積公式 $\sin A + \sin B = 2 \sin((A+B)/2) \cos((A-B)/2)$ （付録 A.1）を $A = (r+1)j\pi/(N+1)$ 、 $B = (r-1)j\pi/(N+1)$

に当てはめると、 $(A+B)/2 = rj\pi/(N+1)$ 、 $(A-B)/2 = j\pi/(N+1)$ なので、 $c_{r-1} + c_{r+1} = 2 \cos(j\pi/(N+1)) c_r$ です。これを永年方程式に入れると

$$(\alpha - E) + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right) = 0 \quad (9.7)$$

すなわち上の E_j が得られます。鎖の外側 $r=0$ と $r=N+1$ では $\sin 0 = \sin(j\pi) = 0$ で係数が自動的にゼロになり、これが箱の中の粒子の「両端でゼロ」(第2章)にあたります。cos の中身 $j\pi/(N+1)$ が箱の $n\pi/L$ に対応していることだけ、味わっておいてください。エチレン ($N=2$) でこの式に $j=1,2$ を入れると $E = \alpha + 2\beta \cos(\pi/3) = \alpha + \beta$ と $\alpha - \beta$ になり、さきほどの $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ をちゃんと再現します。

9.3 鎖長と HOMO-LUMO ギャップ

いよいよ本章の芯です。第8章の HOMO-LUMO ギャップ (8.4 節) を物差しに、鎖長 N を変えたときギャップがどう動くかを見ます。**求めたいもの** は HOMO と LUMO のエネルギー差 ΔE の、 N 依存性です。

炭素 N 個 (N は偶数とします) のポリエンには π 電子が N 個あり、下から $N/2$ 本の軌道が満たされます。したがって HOMO は $j = N/2$ 番目、LUMO は $j = N/2 + 1$ 番目の準位です。準位の公式 $E_j = \alpha + 2\beta \cos(j\pi/(N+1))$ にこれを代入すると、

$$\Delta E = E_{N/2+1} - E_{N/2} = 2\beta \left[\cos\left((N/2+1)\frac{\pi}{N+1}\right) - \cos\left((N/2)\frac{\pi}{N+1}\right) \right] \quad (9.8)$$

となります。二つの cos の角度を $\theta_1 = (N/2)\pi/(N+1)$ 、 $\theta_2 = (N/2+1)\pi/(N+1)$ と置くと、和は $\theta_1 + \theta_2 = \pi$ 、差は $\theta_2 - \theta_1 = \pi/(N+1)$ で、二つの角度はちょうど $\pi/2$ を挟んで対称に並んでいます。この様子を、半径 $2|\beta|$ の半円に準位を射影して描いたのが図 9-4 です。ここで和積の公式 $\cos \theta_2 - \cos \theta_1 = -2 \sin\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_2 - \theta_1}{2}\right)$ を使うと

$$\cos \theta_2 - \cos \theta_1 = -2 \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi}{2(N+1)}\right) = -2 \sin\left(\frac{\pi}{2(N+1)}\right) \quad (9.9)$$

と一気に片づきます。 $\beta < 0$ すなわち $2\beta = -2|\beta|$ に注意してこれを掛け合わせると、結果は

$$\Delta E = 4|\beta| \sin\left(\frac{\pi}{2(N+1)}\right) \quad (9.10)$$

という簡潔な形になります。この式が本章のいちばんの結論です。言っているのは、「鎖が長いほど（ N が大きいほど） $\sin$ の中身が小さくなり、ギャップ ΔE が縮む」ということです。

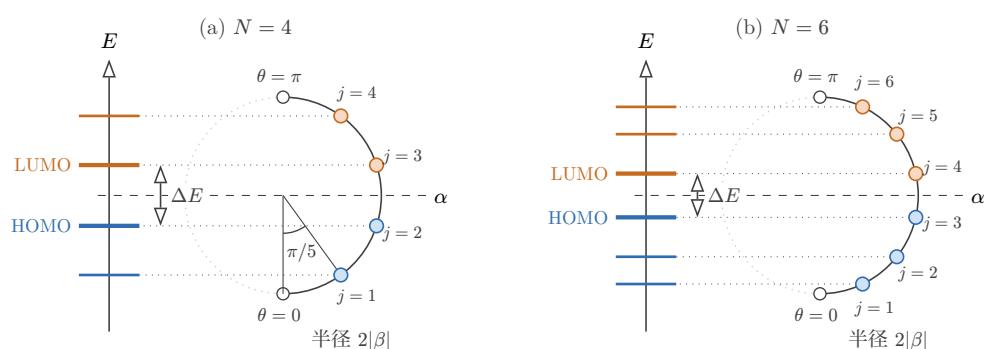


図 9-4 直鎖ポリエンの準位 $E_j = \alpha + 2\beta \cos \theta_j$ ($\theta_j = j\pi/(N+1)$) を、半径 $2|\beta|$ の半円を $N+1$ 等分した点の高さとして読む図で、(a) が $N=4$ 、(b) が $N=6$ です。各点を左の準位軸へ水平に射影すると準位が得られ（被占＝青、空＝橙、HOMO と LUMO は太線）、HOMO と LUMO は水平直径（破線 α 、 $\theta = \pi/2$ ）を挟んで対称な二点なので、その高さの差 $\Delta E = 2 \cdot 2|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ がギャップになります。第 10 章のフロスト円は $\theta = 0$ を含む $2\pi/N$ 刻みですが、直鎖では両端 $\theta = 0, \pi$ （白抜きの点）を含まない $\pi/(N+1)$ 刻みです。

要点

炭素 N 個の直鎖ポリエンの HOMO-LUMO ギャップは

$$\Delta E = 4|\beta| \sin\left(\frac{\pi}{2(N+1)}\right) \quad (9.11)$$

で、鎖が長い（ N が大きい）ほど縮みます。 $N \rightarrow \infty$ で $\Delta E \rightarrow 0$ に近づきます。

数値でも確かめましょう（図 9-5）。 $N=2$ （エチレン）では $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/6) = 4|\beta| \times 0.5 = 2|\beta|$ 、 $N=4$ （ブタジエン）では $4|\beta| \sin(\pi/10) \approx 1.24|\beta|$ 、 $N=6$ （ヘキサトリエン）では $4|\beta| \sin(\pi/14) \approx 0.89|\beta|$ ……と、確かに一段ずつ縮んでいきます。 N

を無限に大きくすると、 $\sin$ の中身が 0 に近づくので $\Delta E \rightarrow 0$ 、つまり準位は密集して連続的な帯（バンド）に変わります。これが第 13 章で扱うバンド構造の芽です。

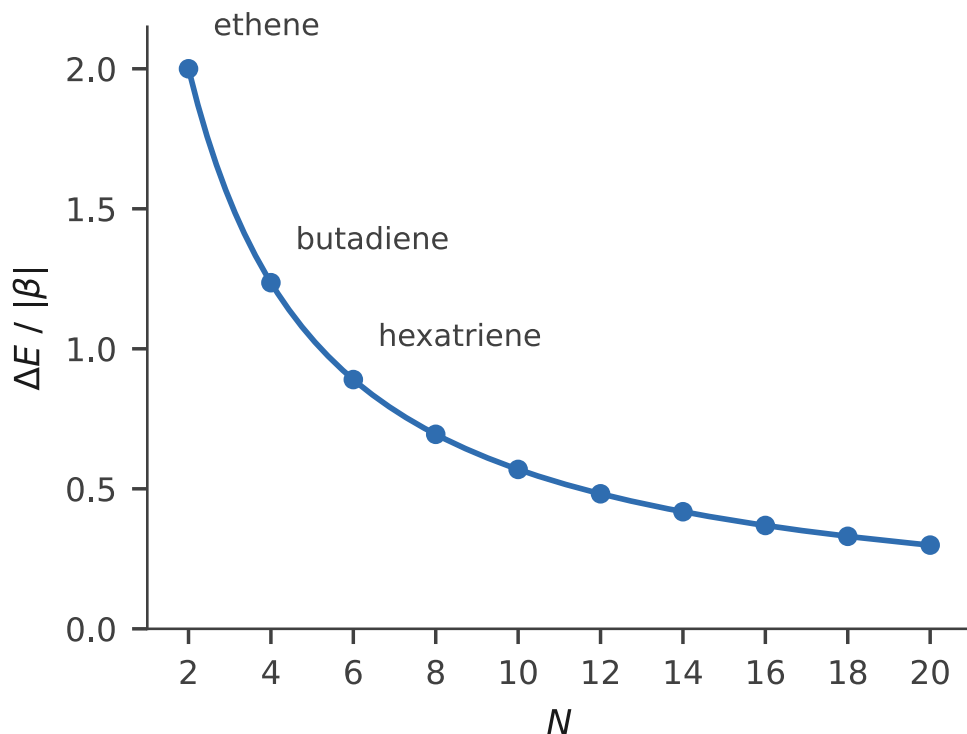


図 9-5 炭素数 N に対する HOMO-LUMO ギャップ $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ です。鎖が長いほどギャップは単調に縮み、 $N \rightarrow \infty$ で 0 へ漸近します。

この「ギャップが縮む」という一つの結果が、なぜ第 II 部の背骨になるのでしょうか。それは、HOMO-LUMO ギャップが π 系のさまざまな性質を測る共通の物差しだからです。ギャップが小さいほど、HOMO から LUMO へ電子を持ち上げるのに要するエネルギーが小さくなります。すると、長波長（低エネルギー）の光で電子を励起できるので色が赤へずれ（第 12 章）、電子が動きやすくなって電気を通しやすくなり（第 13 章）、HOMO が上がり LUMO が下がるので、反応相手の LUMO や HOMO とのエネルギー差が縮んで反応性も高まります（第 11 章）。冒頭のシアニン色素で、鎖を一段伸ばすたびに吸収が長波長へ動いたのは、まさに共役鎖が伸びてギャップが縮んだ結果なのです。

よくある誤解

「二重結合が多いほど不安定だ」と単純化するのは誤りです。共役して非局在化した π 系は、局在化した孤立二重結合より**安定**です（非局在化エネルギーの分

だけエネルギーが下がります)。共役で縮むのはギャップであって、安定性が失われるわけではありません。ギャップが縮んで光や反応相手と応じやすくなること（反応性）と、分子そのもののエネルギーが高いこと（不安定）は別の話です（第 11 章）。HOMO は上がるのに合計は下がる、という二つの量の逆向きの動きを図 9-6 で確かめてください。

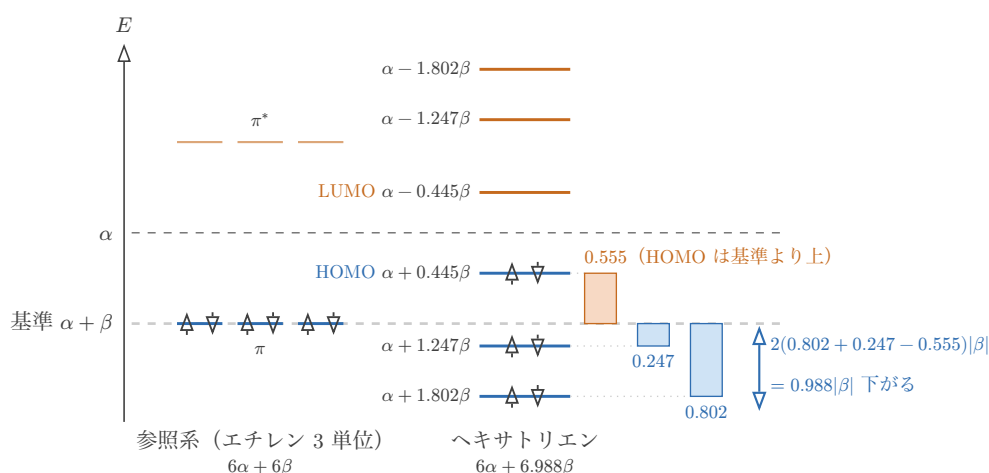


図 9-6 ヘキサトリエンの非局在化エネルギーを、参照系（孤立したエチレン単位 3 つ、各 $2\alpha + 2\beta$ ）との差として読む準位図です。基準線 $\alpha + \beta$ （灰の破線）より下がった被占準位 ψ_1, ψ_2 の分（青の帯、 $0.802|\beta|$ と $0.247|\beta|$ ）が、HOMO ψ_3 が上がった分（橙の帯、 $0.555|\beta|$ ）を上回り、電子 2 個ずつを掛けて足した全エネルギーは $2(0.802 + 0.247 - 0.555)|\beta| = 0.988|\beta|$ だけ下がります。HOMO は基準より上がる（ギャップは縮む）のに合計は下がる、という二つの動きが同時に起こっているのです。なお、占有軌道のエネルギーを電子の数だけ足した和を全エネルギーとみなすのは、電子間反発を陽に扱わないヒュッケル法の中での約束です。

9.3.1 実応用：シアニン色素と共役長のチューニング

章の冒頭で見た **シアニン色素** (cyanine dye) に戻りましょう。「鎖長でギャップを動かせる」という本章の結果を、いちばん系統的に見せてくれる材料です。両端の窒素のあいだをつなぐ共役鎖を $-\text{CH}=\text{CH}-$ 単位ずつ規則正しく伸ばした「系列」が作れ、同じ骨格のまま鎖だけを一段ずつ長くしていくと、吸収極大がおよそ 100 nm ずつ (420、520、620、720 nm と)、きれいな階段を踏んで長波長側へずれていきます。原子の種類は何も変えていません。動かしたのは共役の長さ、ただそれだけです。

なぜこうなるかは、もう本章の言葉で言えます。鎖を一単位伸ばすことは、実質的に炭素 N を増やすこと。 N が大きくなれば HOMO-LUMO ギャップ $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ が縮み、より小さいエネルギー＝より長い波長の光で電子を

持ち上げられるようになります。だから鎖が長いほど吸収は赤へ、さらに近赤外へと動くのです。シアニン色素はこの階段が目に見える形で並ぶので、「鎖長 → ギャップ → 色」という本章の筋道を、そのまま実験で確かめられる教材になっています。実際、写真フィルムの感光波長を赤や赤外まで広げる増感色素として、この鎖長チューニングは古くから使われてきました。

設計者にとってのうれしさは、原子の種類を変えずに「つなぐ長さ」という一つのつまみで機能を連続的に動かせる点です。色素増感太陽電池の増感色素や有機 EL の発光材料では共役長が第一の設計因子になり、有機トランジスタの半導体でも、分子の並びと合わせて共役長が効きます。

例題：ヘキサトリエンの HOMO-LUMO ギャップと非局在化エネルギー

1,3,5-ヘキサトリエン（炭素 6 個、 π 電子 6 個）について、(a) HOMO-LUMO ギャップと、(b) 非局在化エネルギーを、 α と β で表しましょう。準位は一般式 $E_j = \alpha + 2\beta \cos(j\pi/7)$ から、 $\cos(\pi/7) = 0.901$ 、 $\cos(2\pi/7) = 0.623$ 、 $\cos(3\pi/7) = 0.223$ を使って

$$E = \alpha + 1.802\beta, \quad \alpha + 1.247\beta, \quad \alpha + 0.445\beta, \quad \alpha - 0.445\beta, \quad \alpha - 1.247\beta, \quad \alpha - 1.802\beta$$

です ($\beta < 0$ 、図 9-2 の右の列)。

(a) まず HOMO-LUMO ギャップです。 π 電子 6 個は下から 3 本の軌道に 2 個ずつ入ります。よって HOMO = $\alpha + 0.445\beta$ 、LUMO = $\alpha - 0.445\beta$ です。ギャップは

$$\Delta E = (\alpha - 0.445\beta) - (\alpha + 0.445\beta) = -0.890\beta = 0.890|\beta| \quad (9.13)$$

となります ($\beta < 0$ なので $-\beta = |\beta|$)。公式 $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2 \cdot 7)) = 4|\beta| \sin(\pi/14) = 4|\beta| \times 0.2225 \approx 0.890|\beta|$ と一致し、エチレンの $2|\beta|$ 、ブタジエンの $1.236|\beta|$ よりさらに縮んでいます。

(b) 次に非局在化エネルギーです。非局在化した実際の π 電子エネルギーは、占有軌道のエネルギーを電子数だけ足して

$$E_\pi = 2(\alpha + 1.802\beta) + 2(\alpha + 1.247\beta) + 2(\alpha + 0.445\beta) = 6\alpha + 6.988\beta \quad (9.14)$$

です。一方、二重結合が 3 本の局在化した描像では、エチレン 1 本あたり $2(\alpha + \beta)$ なので、3 本で $6\alpha + 6\beta$ です。差をとると

$$E_{\text{deloc}} = (6\alpha + 6.988\beta) - (6\alpha + 6\beta) = 0.988\beta = -0.988|\beta| \quad (9.15)$$

となり、非局在化によって $0.988|\beta|$ だけエネルギーが下がります。ブタジエンでは同じ計算で $0.472|\beta|$ (章末の数値演習で確かめてください) ですから、二重結合 1 本あたりでも $0.24|\beta|$ から $0.33|\beta|$ へ増えています。鎖が長いほど、共役の得は一本あたりでも大きくなるのです。

9.4 第 II 部での読み方：手計算の復習から図と概念適用へ

ここまでで、第 I 部で学んだ手法 (永年行列式・固有値・係数・HOMO-LUMO ギャップ) を共役鎖に当てはめ、鎖長とギャップの関係という一つの結果を取り出しました。この結果を手で導けることは大切ですが、第 II 部の主役は計算そのものではありません。

第 II 部では、ヒュッケル法を新たに深掘りするのではなく、第 I 部で得た MO・HOMO/LUMO・ギャップの見方を、反応性・色・伝導性・材料設計へ適用します。つまり、これからは毎回行列式を解くのではなく、**準位図・軌道の位相・電子の占有・縮重・ギャップの大小** という五つの「読み取り軸」を使って、 π 系の性質を説明していきます。行列式は付録と第 I 部で一度きちんと解いておけば十分で、以降は解いた結果として得られる図を眺めるほうへ、重心を移していくのです。手計算で「なぜそうなるか」を理解したあとは、図から「だから何が起こるか」を素早く読み取る。第 II 部はこの後半に重心を置きます。

道案内として、これから本章のどの見方がどこで効くかを予告しておきましょう。芳香族性 (第 10 章) では、環状の π 系に本章の「準位と占有」の目を向け、縮重した準位が閉殻に埋まるかどうかで安定・不安定を読みます。ここでは **占有と縮重** が主役です。フロンティア軌道と反応 (第 11 章) では、HOMO・LUMO の係数の **符号 (位相) と対称性** に目を移し、反応が「許されるか禁じられるか」を軌道の重なりで判定します。色 (第 12 章) と伝導 (第 13 章) では、本章の主役だった **HOMO-LUMO ギャップ** をそのまま物差しに使い、ギャップの大小が吸収波長や電気の流れやすさを決めることを見ます。そして材料設計 (第 14 章) では、これらの読

み取り軸を逆向きに使い、望む機能から必要なギャップ・占有・位相を逆算します。どの章でも、行列式を解き直す場面はほとんどありません。本章で身につけた「図と概念で読む」感覚を、そのまま持って行ってください。

まとめ

鎖長 $\rightarrow$ 準位の密集 $\rightarrow$ ギャップ縮小。この一つの結果を、以降の章で別々の性質として読みます。共役系では π 電子が非局在化して安定化し（非局在化エネルギー）、ヒュッケル準位は $E_j = \alpha + 2\beta \cos(j\pi/(N+1))$ 、HOMO-LUMO ギャップは $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ で鎖が長いほど縮みます。準位が上がるほど係数の節が増えるのは箱の中の粒子（第2章）と同じで、 $N \rightarrow \infty$ でのギャップ 0 はバンド（第13章）の芽になります。このギャップが、色（第12章）・反応（第11章）・伝導・設計（第14章）を貫く物差しです。

章末問題

概念確認

1. 共役系で π 電子が「非局在化する」とはどういうことか、 p 軌道の重なりという言葉で一文で説明してください。
2. 非局在化エネルギーとは何と何のエネルギー差ですか。共役が安定化をもたらす理由とあわせて述べてください。
3. 「共役二重結合が多い分子ほど不安定だ」という主張のどこが誤りか、非局在化の観点から指摘してください。あわせて、共役が伸びると反応性が高まることと、分子が不安定になることの違いを説明してください。

図示

1. ブタジエン（炭素 4 個）とヘキサトリエン（炭素 6 個）の π 準位図を、 α を基準線にして横に並べて描き、電子の占有を矢印で書き入れ、それぞれの HOMO と LUMO、HOMO-LUMO ギャップを示してください。二つを比べてギャップがどちらで小さいか答えてください。
2. ブタジエンの 4 つの π 軌道について、各炭素上の係数の符号（+を青、-を橙）を模式的に描き、それぞれの軌道の節の数を答えてください。

3. ブタジエンの ψ_1 から ψ_4 を、両端を固定した弦の定在波（基本振動・第 1～第 3 倍音）と対応づけて並べ、「節が一つ増えるごとに準位が一段上がる」ことを図で説明してください。

数理演習

1. ギャップの公式 $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ に $N = 8$ を入れ、オクタテトラエン（炭素 8 個）のギャップを $|\beta|$ の単位で数値評価し、例題のヘキサトリエン ($0.890|\beta|$) と比べてください。
2. ブタジエンの非局在化エネルギーが 0.472β ($= -0.472|\beta|$) になることを、例題にならって計算し直してください。
3. (発展) 鎖状ポリエンの係数が定在波 $c_r \propto \sin\left(\frac{rj\pi}{N+1}\right)$ になると仮定して、ヒュッケル方程式 $\beta c_{r-1} + (\alpha - E)c_r + \beta c_{r+1} = 0$ から一般式 $E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right)$ を導いてください。

応用・説明

1. β -カロテンは長い共役鎖をもつために橙色に見えます。「鎖が長い $\rightarrow$ ギャップが縮む $\rightarrow$ 長波長の光を吸収」という筋道で、この色を説明してください。
2. シアニン色素は共役鎖を一単位ずつ伸ばした系列を作れます。鎖を一段長くすると吸収の色がどちらへ（短波長側／長波長側）ずれるか、ギャップの公式 $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ を使って理由とともに答えてください。
3. 直鎖ポリエンで $N \rightarrow \infty$ とすると HOMO-LUMO ギャップはどうなりますか。ギャップの公式を使って述べ、それが第 13 章のバンド構造とどうつながるかを説明してください。
4. 色素の吸収波長を長波長側へずらしたいとき、共役長をどう変えればよいですか。ギャップと吸収エネルギーの関係にもとづいて答えてください。

第 10 章

芳香族性

ベンゼンは、六個の炭素が正六角形に並んだだけの単純な分子です。ところが、この分子は不思議なほど安定で、簡単には反応しません。化学の黎明期、ケクレは炭素どうしを単結合と二重結合が交互に並ぶ環として描きましたが、それだけでは説明のつかない性質が次々に見つかりました。二重結合を三つもつはずなのに臭素を付加せず、置換反応でむしろ環を保とうとする。似た大きさの鎖状ポリエンよりずっと安定で、特有の匂い（芳香）をもつ。19 世紀の化学者はこの一群を「芳香族」と呼びましたが、なぜ安定なのかは長らく謎のままでした。

その謎を解く鍵は、環をひとまわりに閉じた π 電子の非局在化にあります。前章（第 9 章）では鎖状の共役系をヒュッケル法で扱いましたが、鎖の両端をつないで環にすると、準位の並び方が大きく変わります。環状 π 系では、電子がちょうど $4n + 2$ 個のときだけ格別に安定になる。これが芳香族性 (aromaticity) です。本章では、環状ヒュッケル MO をフロスト円という作図で求め、 $4n + 2$ の規則が閉殻構造から導かれることを確かめます。そのうえで、この安定性が反応性や物性（環電流と NMR）にどう現れるかを見ていきます。

この章のねらい

環状 π 系のヒュッケル MO をフロスト円で描き、 $4n + 2$ のとき格別に安定になる（芳香族性）仕組みと、その安定性・反応性・物性への効き方を理解します。この章を終えると、次のことができるようになります。

- **フロスト円**： N 員環のフロスト円を描き、準位の高度と縮重を読める（章末問題 図示 1・2、数理 1・2）
- **芳香族性の判定**：ヒュッケル則 $4n + 2$ をイオン・ヘテロ環に適用し、 π 電子の数を説明できる（章末問題 概念 4、数理 4、応用 2）

- **閉殻の安定化** : $4n + 2$ 系が閉殻、 $4n$ 系が開殻になる理由を準位図で示し、非局在化エネルギーを見積もれる (章末問題 概念 2・3、数理 3、応用 1)
- **前提の確認** : 平面・環状・共役の前提を確かめ、シクロオクタテトラエンが反芳香族性を示さない理由を説明できる (章末問題 概念 1、図示 2)

10.1 環状 π 系のヒュッケル MO とフロスト円

まず、環状 π 系のヒュッケル準位を求めましょう。前章と同じく、 π 電子だけを取り出し、炭素 r の p 軌道に対角要素 α (クーロン積分)、隣り合う炭素どうしに β (共鳴積分) を割り当てます。違いは、鎖のときは両端が「行き止まり」だったのに対し、環では N 番目の炭素が 1 番目の炭素とつながって輪が閉じることです。

求めたいもの は、 N 員環 (頂点が N 個) の環状 π 系のエネルギー準位です。**物理的な仮定** は、環に沿って炭素が等価に並び、系がまわりに一周分の周期性をもつことです。この周期性のおかげで、係数は環に沿って波のように回る形になると期待できます。そこで、 r 番目の炭素の係数を

$$c_r = e^{ir\theta} \quad (10.1)$$

と置いてみます (i は虚数単位、 θ は一頂点ごとに進む位相の刻みです。添字は鎖状系と同じく、原子を r 、準位を j で書きます)。複素数を使うのは計算を短くするために、実数の $\cos(r\theta)$ や $\sin(r\theta)$ を置いても同じ準位が得られます (両者は付録 A.2 のオイラーの式でつながっています)。このとき、ヒュッケルの永年方程式の r 行目は、両隣の炭素 $r-1$ と $r+1$ からの寄与を集めて

$$\alpha c_r + \beta(c_{r-1} + c_{r+1}) = E c_r \quad (10.2)$$

と書けます。 $c_r = e^{ir\theta}$ を代入し、両辺を c_r で割ると、 $c_{r-1}/c_r = e^{-i\theta}$ 、 $c_{r+1}/c_r = e^{i\theta}$ なので

$$\alpha + \beta(e^{-i\theta} + e^{i\theta}) = E \quad (10.3)$$

となります。オイラーの式 (付録 A.2) $e^{i\theta} + e^{-i\theta} = 2 \cos \theta$ を使えば、エネルギーはすっきりと

$$E = \alpha + 2\beta \cos \theta \quad (10.4)$$

にまとまります。あとは環が閉じる条件から θ を選ぶだけです。一周 (N 頂点分) まわって元の係数に戻らなければならないので、 $c_{r+N} = c_r$ 、すなわち $e^{iN\theta} = 1$ が必要です。これを満たすのは

$$\theta_j = \frac{2\pi j}{N}, \quad j = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (10.5)$$

という、とびとびの位相だけです。これを代入すると、 N 員環の許されるエネルギーは

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi j}{N}\right), \quad j = 0, 1, \dots, N-1 \quad (10.6)$$

と決まります。これが本節の結論です。 $\cos(2\pi j/N) = \cos(2\pi(N-j)/N)$ なので、 j と $N-j$ の準位はつねに同じ高さです。最下点 ($j=0$) と、 N が偶数のときの最上点 ($j=N/2$) を除いて、準位は必ず二つずつ縮重します。環状 π 系の準位は、基準 α を中心に、 $\cos$ の値に応じて $\alpha \pm 2\beta$ の範囲 (全幅 $4|\beta|$) に分布します。 $\beta < 0$ なので、 $\cos = 1$ ($j=0$) が最もエネルギーの低い準位になります。この条件を、環をほどこいて横一列に並べた波の形で 図 10-1 に描きました。

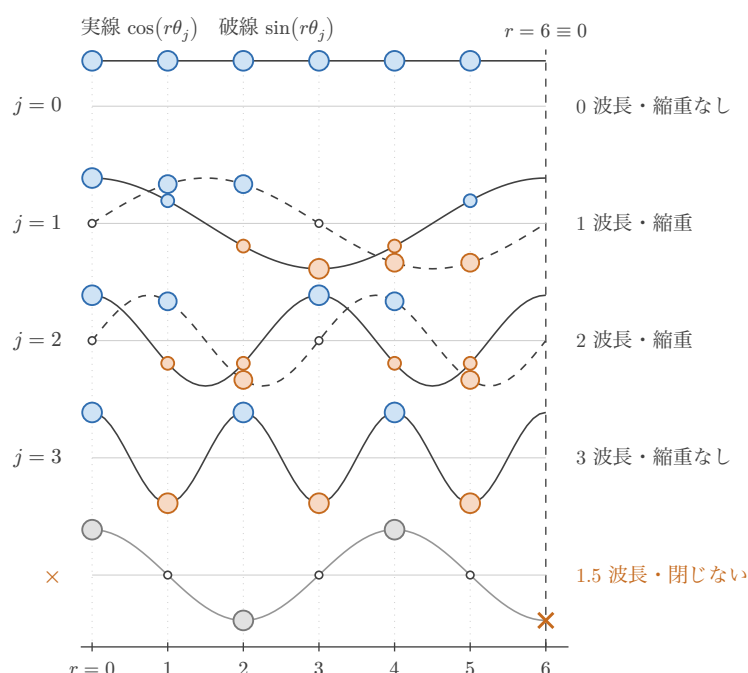


図 10-1 環に巻いた波は整数波長だけが許されることを、六員環 ($N = 6$) をほどいて横一列に並べて描いた図です。横軸 r は炭素の番号で、 $r = 6$ (破線) は $r = 0$ と同じ炭素です。実線が $\cos(r\theta_j)$ 、破線が $\sin(r\theta_j)$ 、丸は各炭素での値 (正=青・負=橙、大きさが $|c_r|$ 、0 は白抜き) を表します。一周にちょうど整数個の波長が収まる波 ($j = 0, 1, 2, 3$) だけが閉じ、 $j = 1, 2$ では同じ波長の $\cos$ 型と $\sin$ 型が同じエネルギーをもつ (縮重) のに対し、最下段の 1.5 波長の波は $r = 6$ で $r = 0$ の値と食い違って (橙の $\times$) 許されません。水素原子で φ に課した周期条件 (第 3 章) と同じ仕組みです。

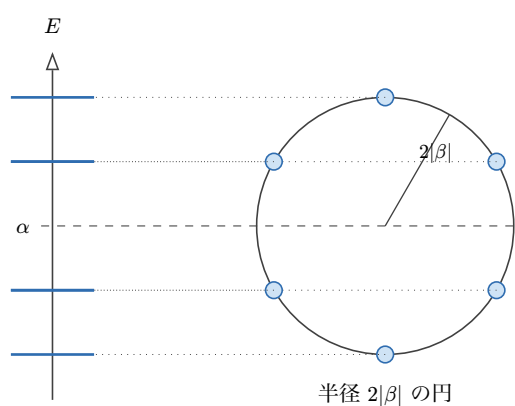


図 10-2 半径 $2|\beta|$ の円の上に等間隔に並べた頂点 (ここでは $N = 6$) を、その高さ ($\cos \theta_j$) のまま左の準位軸へ水平に射影すると、各準位 $E_j = \alpha + 2\beta \cos \theta_j$ が読み取れます。円の半径が $2|\beta|$ 、中心の高さ (破線) が α に対応します。

この $E_j = \alpha + 2\beta \cos(2\pi j/N)$ は、作図で準位を求められます。半径 $2|\beta|$ の円を用意し、その中心の高さを α に合わせます。この円に頂点が下向きになるように正 N 角形を内接させると、各頂点の高さがそのまま π 準位のエネルギーになります。これ

が **フロスト円** (Frost circle) です。角度 $\theta_j = 2\pi j/N$ が円周上の等分点に対応し、その高さ (y 座標) が $2\beta \cos \theta_j$ を与えるので、円に多角形を描くだけで全準位が読み取れます (図 10-2)。

定義：フロスト円

環状 π 系のヒュッケル準位を作図で求める方法です。半径 $2|\beta|$ の円の中心をエネルギー α に置き、頂点を最下点にして正 N 角形を内接させます。各頂点の高さがそのまま準位 $E_j = \alpha + 2\beta \cos(2\pi j/N)$ を表します。

フロスト円を見ると、準位の縮重 (同じ高さに重なること) が一目でわかります。最下点の頂点はいつも一つきり (縮重なし) ですが、それより上では左右対称な二頂点と同じ高さに並び、二重に縮重します。 N が偶数のときは最上点にも縮重のない頂点の一つ来ます。図 10-3 に、四員環・六員環・八員環のフロスト円を並べました。

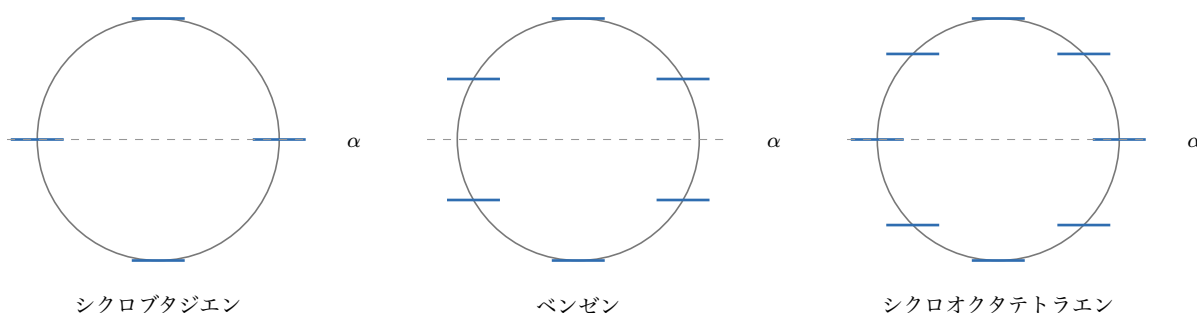


図 10-3 フロスト円で求めた環状 π 系の準位です。円の中心 (破線) が α 、頂点の高さが各準位を表します。最下点は縮重なし、その上は左右一対で二重に縮重します。

具体的にベンゼン ($N = 6$) で確かめましょう。 $j = 0, 1, \dots, 5$ を代入すると、 $\cos$ の値は $1, 1/2, -1/2, -1, -1/2, 1/2$ となり、準位は下から

$$\alpha + 2\beta, \underbrace{\alpha + \beta, \alpha + \beta}_{\text{二重縮重}}, \underbrace{\alpha - \beta, \alpha - \beta}_{\text{二重縮重}}, \alpha - 2\beta \quad (10.7)$$

と並びます。 $\beta < 0$ なので、最低準位 $\alpha + 2\beta$ が一つ、その上に $\alpha + \beta$ が二つ (縮重)、さらに上に $\alpha - \beta$ が二つ (縮重)、最上に $\alpha - 2\beta$ が一つ、という構成です。フロスト円の六角形の頂点の高さと、ぴたり一致しています。

これら六つの π 軌道の係数を、六角形の上に位相で描いたのが図 10-4 です (軌道は第 9 章と同じく下から $\psi_1, \psi_2, \dots$ と番号を付けます。準位式の j は 0 から始ま

るので、 ψ_1 が $j = 0$ 、縮重した ψ_2, ψ_3 が $j = 1, 5$ 、 ψ_4, ψ_5 が $j = 2, 4$ 、 ψ_6 が $j = 3$ に対応します)。最低準位 ψ_1 は六つの炭素すべてが同符号で節面がなく、縮重した ψ_2, ψ_3 は環を二つに分ける節面を一枚、縮重した ψ_4, ψ_5 は二枚、最高準位 ψ_6 は隣どうしがことごとく逆符号で三枚もちます。第 9 章で鎖に対して使った「節を数えれば準位の順序が読める」という見方は、環に閉じててもそのまま通用します。縮重した二つの軌道は節面の枚数が同じで、向きが違うだけです。

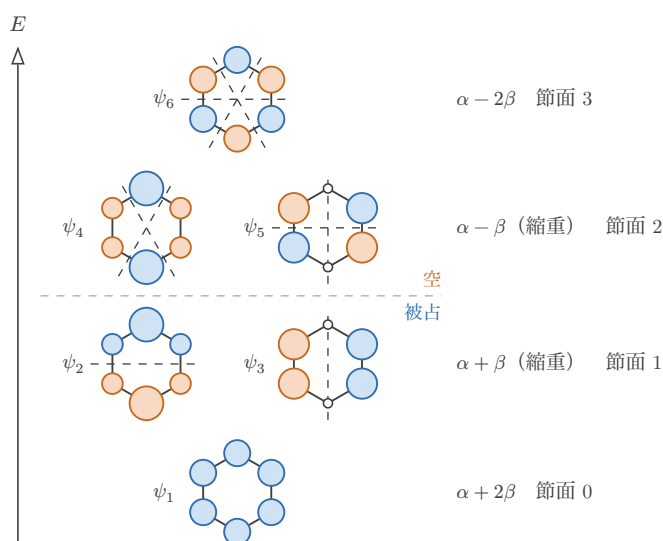


図 10-4 ベンゼンの六つの π 軌道の位相図です。各炭素の丸の色が係数の符号（正＝青・負＝橙）、大きさが $|c_r|$ を表し、係数が 0 の炭素は白抜きの小丸、節面は破線です。下から ψ_1 （節面 0）、縮重した ψ_2, ψ_3 （節面 1）、縮重した ψ_4, ψ_5 （節面 2）、 ψ_6 （節面 3）の順に並び、 α の破線より下が被占、上が空です。

要点

N 員環の環状 π 系の準位：

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi j}{N}\right), \quad j = 0, 1, \dots, N-1 \quad (10.8)$$

半径 $2|\beta|$ のフロスト円に正 N 角形（頂点を下）を内接させると、頂点の高さがそのまま準位になります。最下点は縮重なし、上の準位は左右一対で二重縮重します。

10.2 非局在化エネルギー・縮重・閉殻的安定化

準位がわかったので、そこに電子を詰めてエネルギーの合計を求め、環状であることがどれだけ得かを見積もりましょう。ベンゼンには π 電子が六個あります。低い準位からパウリの原理（第 4 章）に従って二個ずつ入れると、最低準位 $\alpha + 2\beta$ に二個、二重縮重した $\alpha + \beta$ に四個が入り、ちょうど埋まります。 π 電子系の全エネルギーは

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta \quad (10.9)$$

です。ここで、この 8β がどれだけ「余分に」安定なのかを測るために、比較対象を用意します。もしベンゼンが、独立した二重結合（エチレン型の π 結合）を三つ寄せ集めただけの分子だったとしましょう。エチレンの π エネルギーは $2\alpha + 2\beta$ （第 8 章）なので、三つ分では

$$E_{\text{参照}} = 3 \times (2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta \quad (10.10)$$

です。実際のベンゼンとの差が、環に閉じて非局在化したことによる余分の安定化で、

$$E_{\text{deloc}} = E_{\pi} - E_{\text{参照}} = (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta \quad (10.11)$$

となります。これが第 9 章で定義した非局在化エネルギー（有機化学では共鳴エネルギーとも呼びます）のベンゼンでの値です。 $\beta < 0$ なので 2β は負、すなわちベンゼンは孤立二重結合三つ分より $2|\beta|$ だけ安定です。実測の熱化学データから見積もった $|\beta|$ はおよそ 75 kJ/mol 程度（第 5～7 章で結合エネルギーの説明に使った 1.8～3 eV より小さい値です。使い分けは本章後半の水素化熱の段落で説明します）なので、非局在化による安定化は 150 kJ/mol 前後にもなります。ケクレを悩ませたベンゼンの格別な安定性は、この 2β の一項に帰着します。

要点

ベンゼンの非局在化エネルギー（定義は第 9 章）は $E_{\text{deloc}} = 2\beta \approx -150$ kJ/mol です。孤立二重結合三つ分より $2|\beta|$ だけ安定で、これが芳香族性による安定化です。

なぜ環状だとこれほど得をするのでしょうか。鍵は **縮重** と **閉殻** にあります。フロスト円で見たとおり、環状 π 系では最低準位の上に二重縮重した準位が並びます。ベンゼンの六個の π 電子は、最低準位（二個）と二重縮重準位（四個）を過不足なく満たし、被占準位がすべて完全に埋まった **閉殻** 構造をつくります。空準位との間にはっきりしたギャップが開き、これ以上詰めても崩れない安定な電子配置になります。希ガスの電子配置が安定なのと同じ理屈で、ちょうど詰まりきることが安定さの源です。

よくある誤解

非局在化エネルギーは二重結合が多いほど大きい、というわけではありません。環に閉じて縮重準位が閉殻的に埋まることが効いていて、電子数が縮重の切れ目とずれると（後述の $4n$ 系）閉殻による格別な安定化は失われ、実際の分子はむしろ不安定になります。

このことは、電子数がずれた場合を考えるとよく分かります。もし縮重準位を半分しか埋められないと、閉殻にならず、二個の電子が縮重した二つの準位に一個ずつ分かれて入る開殻状態になってしまいます。次節で見るように、これが反芳香族性です。つまり芳香族性には、環状であることと、電子数が縮重の構造にぴたり合うことの両方が要ります。

10.3 ヒュッケル則 $4n + 2$ と反芳香族性 $4n$

では、どんな電子数のときに閉殻になるのかを、フロスト円から一般に読み取りましょう。環状 π 系では、最下点にいつも縮重のない準位が一つあり、その上は二重縮重した準位が対になって続きます。低いほうから順に閉殻的に埋めていくと、閉殻になる電子数は、最下点の 2、そこに縮重の対を一つ加えた $2 + 4 = 6$ 、さらにもう一つ加えた $2 + 4 + 4 = 10$ 、……と続きます。つまり 2, 6, 10, 14, ...、すなわち一般に $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) と書ける数の列です。 π 電子がこの数のとき、被占準位がすべて閉殻的に埋まり、芳香族性という格別な安定化が生じます。これが **ヒュッケル則** です。

要点

ヒュッケル則：平面環状で共役が一周つながった π 系は、 π 電子数が

$$4n + 2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (10.12)$$

すなわち 2, 6, 10, 14, ... のとき閉殻となり、芳香族性 (格別な安定化) を示します。

逆に、 π 電子が $4n$ 個 (4, 8, 12, ...) のときはどうなるでしょう。フロスト円で見ると、この電子数では、二重縮重した準位に電子が二個だけ残り、一個ずつ分かれて入る開殻状態になります。閉殻の安定化は得られません。実際の分子はこのとき芳香族とは逆にむしろ不安定で、これを **反芳香族性** (antiaromaticity) と呼びます。ただし一つ注意が要ります。本章の単純なヒュッケル法で計算すると、シクロブタジエンの非局在化エネルギーは 0 (孤立二重結合二つ分とちょうど同じ)、平面のシクロオクタテトラエンでは 1.66β の安定化になり、不安定化そのものは出てきません。反芳香族性の不安定化は、開殻に入った電子どうしの反発など、この模型が捨てている要因から来ます (正方形を避けて長方形に歪むのは、その不安定さから逃れる分子側の応答です)。ヒュッケル法が教えてくれるのは「閉殻にならない」という事実までで、そこから先は実験 (後述の分子の構造) が答えます。同じ環状共役でも、電子数が $4n + 2$ なら格別に安定、 $4n$ ならむしろ不安定になります。芳香族性は、環状でありさえすればなんとなく安定になる、という漠然とした性質ではありません。

代表例で確かめましょう。シクロブタジエン ($N = 4$, π 電子四個) は $4n$ ($n = 1$) にあたります。フロスト円の四角形を描くと、最下点に一準位、中央の高さ (α と同じ) に二重縮重した準位、最上点に一準位が並びます。四個の電子は最低準位を二個で満たした後、残り二個が縮重した二準位に一個ずつ入り、開殻になってしまいます。実際、シクロブタジエンはきわめて不安定で、正方形の構造を避けて長方形に歪むほどです。一方、ベンゼン ($4n + 2$, $n = 1$) は閉殻で安定です。同じ環状の二重結合でも、電子数が二つ違うだけで安定性が正反対になります。図 10-5 に、この二つの分子のフロスト円に電子を詰めた様子を並べました。シクロブタジエンでは α の高さの縮重準位に上向きの矢印が一本ずつ孤立しているのに対し、ベンゼンでは被占準位がすべて上下の対で埋まり、空準位との間に $2|\beta|$ のギャップが開いています。

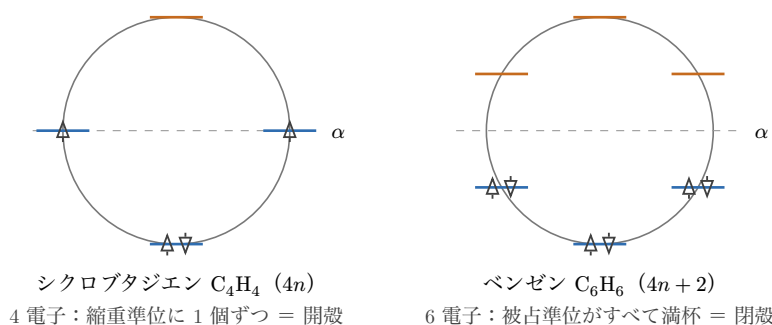


図 10-5 フロスト円に π 電子を詰めた図です。左のシクロブタジエン (4 電子) は最低準位を満たした後、縮重準位に 1 個ずつ分かれて入る開殻になります。右のベンゼン (6 電子) は最低準位と縮重準位がすべて対で埋まった閉殻です。青が被占準位、橙が空準位です。

よくある誤解

ヒュッケル則が成り立つのは「平面で、環に沿って共役が一周つながる」場合だけです。たとえばシクロオクタテトラエン ($N = 8$, $4n$) は、平面なら反芳香族ですが、実際は平面を避けてタブ型 (たらい型) に折れ曲がり、共役を切って普通のポリエンのように振る舞います。規則を当てはめる前に「平面・環状・共役」の前提を確かめてください (平面とタブ型の違いは 図 10-6)。



図 10-6 シクロオクタテトラエン ($N = 8$, π 電子 8 個) の (a) 仮定の平面構造と (b) 実際のタブ型 (たらい型) 構造です。各炭素の棒は p 軌道 (上半分 = 正 = 青、下半分 = 負 = 橙)、二重線が二重結合です。(a) 平面なら 8 個の p 軌道が平行に並んで共役が一周つながり、 $4n$ 電子の反芳香族になるはずですが。(b) 実際の分子は二重結合を 2 本ずつ上下に傾けたタブ型に折れ、単結合をはさむ隣どうしの p 軌道が平行でなくなって共役が切れるため、孤立した二重結合 4 本のポリエンとして振る舞います。幾何と傾きは模式です。

10.3.1 数え方を広げる：ヘテロ環・イオン・縮合環

ヒュッケル則を実際の分子に当てはめるとき、いちばん間違えやすいのは π 電子の**数え方**です。炭素だけの環なら二重結合一つにつき 2 個と数えれば済みますが、窒素や酸素、硫黄を含む**ヘテロ環**では、ヘテロ原子の非共有電子対を数えるかどうか

で答えが変わります。判断の基準は一つだけです。**その電子対が、環の平面に垂直な p 軌道に入っているかどうか** (7.3 節の sp^2 混成を思い出してください)。

- **ピリジン** (六員環、N 一つ) : 窒素は sp^2 混成で、二重結合の一部として p_z 電子を 1 個出します。非共有電子対は環の **平面内** の混成軌道に入っているので π 系には参加しません。 π 電子は炭素 5 個から 5 個、窒素から 1 個で合計 6 個。 $4n + 2$ で芳香族です。この平面内の電子対が、ピリジンが塩基として働く出所です。
- **ピロール・フラン・チオフェン** (五員環、N・O・S 一つ) : 二重結合二つで 4 個。ヘテロ原子は二重結合に参加していない代わりに、非共有電子対を **平面に垂直な p 軌道** に置いて π 系へ差し出します。合計 $4 + 2 = 6$ 個で芳香族です。ピロールの窒素がピリジンと違ってほとんど塩基性を示さないのは、電子対が π 系に組み込まれて環の安定化に使われているからです。
- **イオン** : シクロペンタジエニルアニオン (後の例題) は五員環に 6 個で芳香族、逆に七員環の **トロピリウムカチオン** $C_7H_7^+$ は炭素 7 個から 1 個ずつの 7 個のうち 1 個を失って 6 個になり、やはり芳香族です。七員環のカチオンが例外的に安定で単離できる理由がここにあります。
- **縮合環** : ナフタレン (六員環二つ、 π 電子 10 個) やアントラセン (14 個) は $4n + 2$ を満たし芳香族ですが、単環ではないのでフロスト円はそのままでは使えません。フロスト円が使えるのは「一つの環に沿って共役が一周する」単環だけです。縮合環では、ヒュッケル行列を直接解くか、各六員環がベンゼンに似た閉殻を保っていると見て芳香族性を読みます。

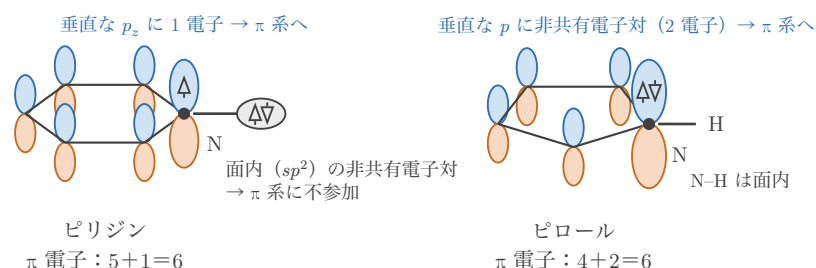


図 10-7 ピリジンとピロールの窒素の電子対の向きです。ピリジンの窒素は垂直な p_z に 1 電子を出し、非共有電子対は環の平面内の sp^2 軌道 (灰) に収まって π 系に参加しません。ピロールの窒素は N-H が平面内にあり、非共有電子対 2 個が垂直な p 軌道に入って π 系へ差し出されます。

まとめると、非共有電子対は「いつも π 電子に数える」ものでも「いつも数えない」ものでもありません。図 10-7 に二つの窒素を並べて描いたように、ピリジンの窒素

(二重結合に参加、電子対は平面内) は 1 個、ピロールの窒素 (二重結合に不参加、電子対は p 軌道) は 2 個を π 系に出します。判断は「その電子対がどの軌道にいるか」だけで決まり、それは sp^2 混成の原子が環の平面に垂直な p 軌道を一本しかもたないことから決まります。イオンと縮合環まで含めた四つの例で、各原子が出す電子の数を並べたのが 図 10-8 です。

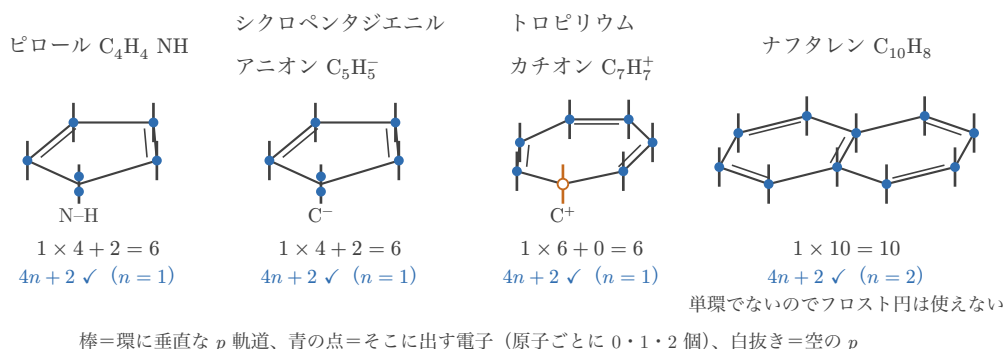


図 10-8 π 電子の数え方を四つの例で並べた図です。数えるのは各原子が環に垂直な p 軌道 (棒) に出す電子 (青の点) だけで、二重結合をもつ炭素は 1 個、電子対を出すピロールの窒素やアニオンの炭素は 2 個、カチオンの炭素は電子を出さず (空の p 、白抜き)、必ず $0 \cdot 1 \cdot 2$ のどれかです。合計が $4n + 2$ なら芳香族で、単環でないナフタレンにはフロスト円は使えませんが、数え方は同じです。

数値で確かめる

芳香族安定化は熱化学でも測れます。シクロヘキセン (二重結合一つ) の水素化熱は約 120 kJ/mol なので、ベンゼンに孤立した二重結合が三つあるとみなせば $3 \times 120 = 360 \text{ kJ/mol}$ が出るはずですが、ところが実測は約 208 kJ/mol で、およそ 150 kJ/mol だけ「余分に安定」です (図 10-9)。これが前節の非局在化エネルギー $2|\beta|$ にあたり、 $|\beta| \approx 75 \text{ kJ/mol}$ という見積もりを与えます (10.2 節で断ったとおり、この熱化学的な β が第 5~7 章の値より小さいのは、ヒュッケル法の β が何を再現させるかで値が変わる経験的なパラメータで、章によって使い分けているためです)。同じ安定化は酸性度にも現れます。シクロペンタジエンの pK_a は約 16 で、ふつうの炭化水素 (40 以上) よりはるかに酸性です。プロトンを手放して芳香族のアニオンになれるためです。

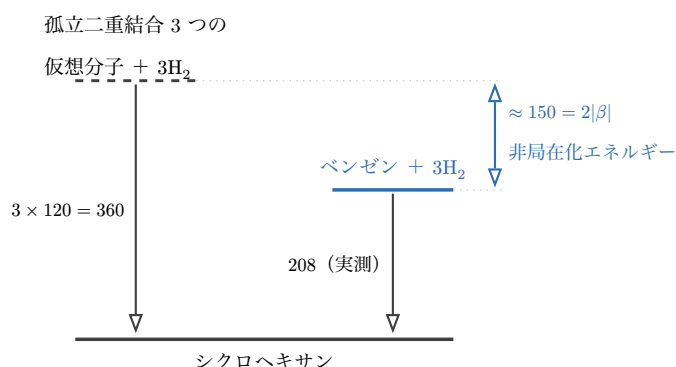


図 10-9 ベンゼンの水素化熱から非局在化エネルギーを読み取る準位図です。縦軸はエネルギー (kJ/mol) で、水素化の生成物であるシクロヘキサンを基準の 0 に置きます。孤立した二重結合を三つもつ仮想の分子 (破線) はシクロヘキセンの三倍の 360 kJ/mol だけ高いはずですが、実際のベンゼン (青) は実測の水素化熱 208 kJ/mol ぶんしか高くありません。その差およそ 150 kJ/mol が非局在化エネルギー $2|\beta|$ です。

水素化熱が測るのは全エネルギーの差ですが、閉殻と開殻の違いは、第 9 章以来の物差しである HOMO-LUMO ギャップにもそのまま現れます。

要点

芳香族性はギャップの言葉でも言い直せます。ベンゼンは被占 3 本 ($\alpha + 2\beta$ と二重縮重の $\alpha + \beta$) が閉殻で、HOMO = $\alpha + \beta$ と LUMO = $\alpha - \beta$ のあいだに HOMO-LUMO ギャップ $\Delta E = 2|\beta|$ が開きます。シクロブタジエンは α の高さで縮重した非結合準位に電子が 1 個ずつ入り、HOMO と LUMO が同じ高さ、すなわちギャップ 0 です。閉殻＝ギャップが開く、開殻＝ギャップが閉じる、と読み替えれば、芳香族性も第 II 部を貫く一本の物差しで測れます (第 II 部総合演習の前提です)。

10.3.2 実応用：芳香族性による分子設計

芳香族性は、分子を分類するのに使えるだけでなく、材料設計の実践的な指針になります。有機エレクトロニクス (有機 EL や有機トランジスタ) で使われる π 電子材料の骨格には、ベンゼン環を縮環させた多環芳香族、すなわちナフタレンやアントラセン、ペンタセン、さらにはグラフェンが数多く登場します。これらが平面性と安定性を保てるのは、各環が芳香族的な閉殻構造を維持しているからです。芳香環をうまくつなぐと、 π 電子が広い範囲に非局在化し、HOMO-LUMO ギャップ (第 8 章) が縮んで、電荷が流れやすく、光を吸いやすい材料になります。

逆に、反芳香族性はあえて利用する対象にもなります。反芳香族性をわずかに帯びた分子は、外部刺激で芳香族と反芳香族を切り替えられる分子スイッチや、特異な電子物性をもつ材料として研究されています。 $4n + 2$ か $4n$ かという数の違いが安定性と平面性を大きく左右し、第 12～14 章で扱う色素や有機半導体の骨格（縮合多環芳香族など）を選ぶときの前提になります（第 14 章）。芳香族性は、機能性 π 電子系を設計するときにまず確かめる目安になります。

10.4 安定性・反応性・物性への影響（環電流と NMR）

芳香族性は、分子の安定性だけでなく、反応性と物性にもはっきり現れます。

反応性

芳香環は、二重結合を三つもつにもかかわらず、アルケンのような付加反応を好みません。付加すると環の閉じた共役が切れ、せつかくの非局在化エネルギー $2|\beta|$ を失ってしまうからです。そのためベンゼンは、環を保ったまま水素だけを置き換える置換反応を選びます。芳香族性の安定化を守るこの傾向が、芳香族化合物の反応の筋を決めています。

物性（環電流）

芳香環に磁場をかけると、閉じた環に沿って π 電子が一周ぐるりと流れます。これを**環電流**（ring current）と呼びます。輪をなす電流は、電磁気の法則どおり、環の内側と外側で向きの異なる誘導磁場をつくります。この誘導磁場が、核磁気共鳴（nuclear magnetic resonance, NMR）で観測する水素核の感じる磁場を局所的に強めたり弱めたりします（図 10-10）。NMR は、磁場の中に置いた水素核が吸収する電波の振動数を測る分光法で、核の感じる磁場が強いほど吸収の振動数が高くなります。慣用ではこれを「低磁場側」、すなわち化学シフト（chemical shift） δ の大きい側に信号が出る、と言います。

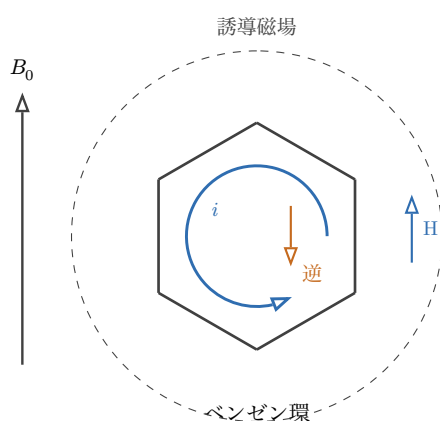


図 10-10 ベンゼンの環電流の模式図です。外部磁場 B_0 をかけると、環に沿って π 電子が周回電流をつくり、その誘導磁場が環の外側（水素 H の位置）では外部磁場を強める向き（青）、環の内側では逆向き（橙）に働きます。

具体的には、ベンゼンの水素は環の外側にあり、そこでは誘導磁場が外部磁場を強める向きに働きます。すると水素核はより強い磁場を感じ、NMR の信号が低磁場側（化学シフト δ の大きいほう、 $\delta \approx 7.3$ ppm）へずれます。ふつうのアルケンの水素（ $\delta \approx 5\text{--}6$ ppm）より明らかに大きな化学シフトは、環電流が流れていること、すなわち環状の非局在化が実際に起きていることの証拠になります。逆に、環の内側に水素をもつ大きな芳香環では、その水素が異常な高磁場に現れ、これも環電流で説明できます。十八員環の [18]アヌレン（ π 電子 18 個、 $4n + 2$ で $n = 4$ ）では、環の外側の 12 個の水素が $\delta \approx 9$ ppm、内側の 6 個の水素が $\delta \approx -3$ ppm と、同じ分子の中で 12 ppm も離れて観測されます。反芳香族系では環電流が逆向きに流れ、シフトの方向も反転します。NMR は、芳香族性を実験で確かめる手段になっています。[18]アヌレンの内外の水素と化学シフトの並びを 図 10-11 に示します。

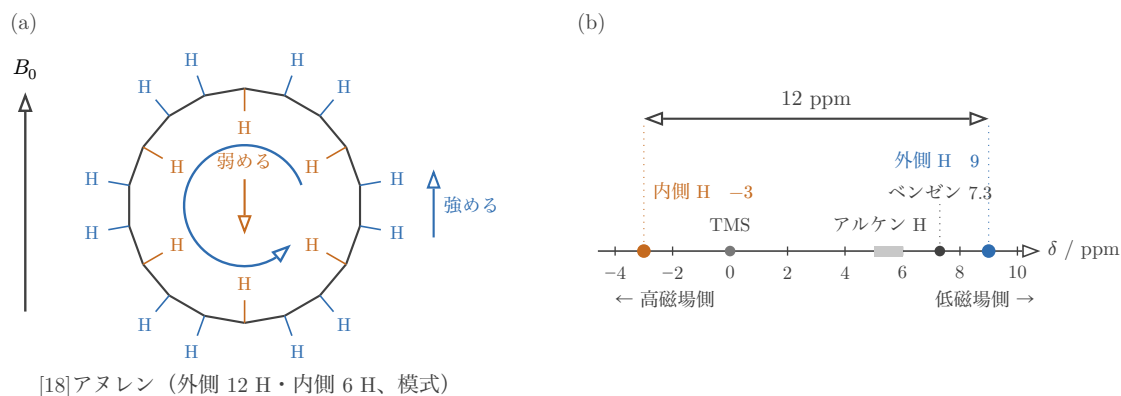


図 10-11 [18]アヌレンの環電流と水素の化学シフトです。(a) 環電流の誘導磁場は環の外側では外部磁場を強め（青、低磁場側へ）、内側では弱める（橙、高磁場側へ）ので、(b) 同じ分子の外側 12 個の水素 ($\delta \approx 9$ ppm) と内側 6 個の水素 ($\delta \approx -3$ ppm) が 12 ppm も離れて観測されます。幾何は模式で、実際の分子は平面からわずかにずれています。

例題：環状 π 系の準位と芳香族性の判定

シクロペンタジエニルアニオン（五員環、 $N = 5$ 、 π 電子六個）が芳香族かどうかを、フロスト円と電子数から判定しましょう。

まず、準位を求めます。 $N = 5$ の準位は $E_j = \alpha + 2\beta \cos(2\pi j/5)$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) です。 $\cos$ の値を並べると、 $j = 0$ で 1、 $j = 1, 4$ で $\cos 72^\circ \approx 0.31$ 、 $j = 2, 3$ で $\cos 144^\circ \approx -0.81$ となります。したがって準位は下から

$$\alpha + 2\beta, \quad \underbrace{\alpha + 0.62\beta, \quad \alpha + 0.62\beta}_{\text{二重縮重}}, \quad \underbrace{\alpha - 1.62\beta, \quad \alpha - 1.62\beta}_{\text{二重縮重}} \quad (10.13)$$

の三段（縮重なし一つ＋二重縮重二対）です。フロスト円の正五角形の頂点の高さと一致します。

次に、電子を詰めます。 π 電子は六個。最低準位 $\alpha + 2\beta$ に二個、その上の二重縮重準位 $\alpha + 0.62\beta$ に四個が入り、ここで閉殻になります。被占準位がすべて埋まりきり、空準位との間にギャップが開いています。

最後に判定します。 π 電子数は $6 = 4 \cdot 1 + 2$ 、すなわち $4n + 2$ ($n = 1$) に一致し、閉殻構造をとります。よってシクロペンタジエニルアニオンは **芳香族** です。実際このアニオンは著しく安定で、シクロペンタジエンが弱酸として容易にプロトンを手放す（この安定なアニオンになりたがる）理由になっています。中性の五

員環ラジカルやカチオン（ π 電子五個・四個）は $4n + 2$ を外れ、芳香族安定化を得られません。

まとめ

環状 π 系のヒュッケル準位は $E_j = \alpha + 2\beta \cos(2\pi j/N)$ で、半径 $2|\beta|$ のフロスト円に正 N 角形を内接させれば頂点の高さとして一目で読めます。最下点は縮重なし、上は二重縮重するため、 π 電子が $4n + 2$ 個のとき被占準位が閉殻的に埋まり、非局在化エネルギー（ベンゼンで $2\beta \approx -150$ kJ/mol）による格別な安定化、すなわち芳香族性が生じます。 $4n$ 個では開殻となり、実際の分子はむしろ不安定な反芳香族性を示します（この不安定化は単純なヒュッケル法の外にある要因によります）。ギャップの言葉では、閉殻のベンゼンは HOMO–LUMO ギャップ $2|\beta|$ が開き、開殻のシクロブタジエンはギャップ 0 です。この安定性は、付加より置換を好む反応性や、環電流による NMR の低磁場シフトとして観測され、多環芳香族を骨格とする有機エレクトロニクス材料の設計指針にもなります。

章末問題

概念確認

1. 芳香族性が生じるための三つの前提（平面・環状・共役）を挙げ、それぞれが欠けるとなぜ芳香族性が失われるのかを一言ずつ説明してください。
2. 非局在化エネルギーとは何と何の差ですか。ベンゼンを例に、どちらが低いエネルギーでどちらが参照系かを述べてください。
3. $4n + 2$ 系が安定で $4n$ 系が不安定になる理由を、「縮重」と「閉殻」という言葉を使って説明してください。
4. ピリジンとピロールはどちらも芳香族ですが、窒素が π 系に出す電子の数が違います。それぞれ何個で、その違いは窒素の非共有電子対がどの軌道に入っているかからどう決まりますか。ピリジンは塩基性でピロールはほとんど塩基性を示さない理由にも触れてください。

図示

1. 六員環（ベンゼン）と四員環（シクロブタジエン）のフロスト円をそれぞれ描き、準位に電子を詰めて、芳香族／反芳香族を判定してください。
2. シクロオクタテトラエン（ $N = 8$ ）のフロスト円を描き、平面と仮定した場合の電子配置が開殻になることを示してください。あわせて、実際の分子がこの配置をどう避けるかを述べてください。

数理演習

1. 係数を $c_r = e^{ir\theta}$ と置く仮定から、 $E = \alpha + 2\beta \cos \theta$ と環の閉じる条件 $\theta_j = 2\pi j/N$ を、自分の手で導いてください。
2. ベンゼン（ $N = 6$ ）の六準位を $E_j = \alpha + 2\beta \cos(2\pi j/N)$ からすべて計算し、縮重を含めて下から並べてください。
3. ベンゼンの π 電子の全エネルギー $E_\pi = 6\alpha + 8\beta$ を確かめ、孤立二重結合三つ分 $6\alpha + 6\beta$ との差から非局在化エネルギー 2β を求めてください。
4. シクロプロペニルカチオン（三員環、 π 電子二個）の準位をフロスト円と式の両方で求め、 $4n + 2$ （ $n = 0$ ）に合致して芳香族となることを確かめてください。

応用・説明

1. ベンゼンが付加反応より置換反応を好むのはなぜですか。非局在化エネルギーの言葉で説明してください。
2. ベンゼンの水素化熱（約 208 kJ/mol）とシクロヘキセンの水素化熱（約 120 kJ/mol）から、ベンゼンの非局在化エネルギーを見積もり、それを $2|\beta|$ とおいて β の値を kJ/mol で求めてください。フラン・チオフエン・トロピリウムカチオンのそれぞれについて π 電子数を数え、芳香族かどうかも判定してください。
3. ベンゼンの水素の NMR 信号が、ふつうのアルケンの水素より低磁場（大きな化学シフト）に現れるのはなぜですか。環電流に触れて説明してください。
4. 多環芳香族（ナフタレン・アントラセン・ペンタセン）が有機エレクトロニクス材料の骨格に選ばれる理由を、平面性・安定性・HOMO-LUMO ギャップの観点から述べてください。

第 11 章

フロンティア軌道とペリ環状反応

天然ゴムやビタミン D、香料や医薬品の合成の現場で、化学者たちはある不思議な経験則に気づいていました。ある反応は加熱すると滑らかに進むのに、まったく同じ材料でも光を当てて進めると、できてくる生成物の立体構造がきれいに逆になります。しかも、二つの二重結合が向き合えば環がすっとできるのに、二重結合が一つ足りないだけで反応はまるで起こらないのです。1965 年、ウッドワード (R. B. Woodward) とホフマン (R. Hoffmann) は、これら一見ばらばらの規則が、反応にあずかる分子軌道のかたち、正確には位相と対称性ただ一つで説明できることを見抜きました。ほぼ同じころ、福井謙一は、反応を決めるのは分子のすべての電子ではなく、境界に立つごく少数の軌道、すなわち HOMO と LUMO だという **フロンティア軌道** の考え方を打ち立てます。ホフマンと福井は 1981 年、この業績でノーベル化学賞を分け合いました (ウッドワードは受賞を待たずに世を去りました)。

本章では、軌道のかたちが反応を決めるという見方を、紙と鉛筆でたどれる範囲でつかみます。第 I 部で計算してきた HOMO/LUMO (第 7 章) と、位相・符号 (第 9 章) が、ここでは反応の許容・禁制と立体化学を読み解く手がかりになります。エネルギーの目安 (第 9 章 で見たように、共役を伸ばしてギャップが縮んだ分子ほど HOMO が高く LUMO が低く、反応相手の軌道とのエネルギー差が縮みます) に加えて、軌道の **位相** という新しい手がかりを使います。

この章のねらい

HOMO/LUMO の「かたち (対称性・位相)」が反応の許容/禁制と立体を決めることを、Diels–Alder 反応と電子環状反応を通して、紙と鉛筆で理解します。あわせて、同じ分子でも熱と光でルールが逆転するのはなぜか (ウッドワード–ホフマン則) を、HOMO の位相の言葉で説明できるようになります。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **フロンティア軌道の選び方**：反応で働く HOMO と LUMO の組を選び、安定化が準位差で決まることを説明できる（章末問題 概念 1）
- **許容と禁制**：向き合う軌道の位相から重なりを判定し、 $4+2$ が許容・ $2+2$ が禁制になる理由を図で示せる（章末問題 概念 2、図示 1・2）
- **電子環状反応**：HOMO の両端の位相から con/dis を予測し、熱と光で逆転する理由を説明できる（章末問題 概念 3、図示 3、数理 1〜3、応用 1・2）

11.1 フロンティア軌道の考え方（HOMO→LUMO）

化学反応とは、突きつめれば電子の受け渡しです。二つの分子が近づいて新しい結合を作るとき、電子はどこからどこへ流れるのでしょうか。全部の電子が一斉に動くと考えると手に負えませんが、福井謙一は「動くのは境界に立つ軌道の電子だけでよい」と見抜きました。これが **フロンティア軌道理論**（frontier orbital theory）です。

定義：フロンティア軌道

分子のうち、電子で満たされた最も高いエネルギーの軌道 HOMO（最高被占軌道）と、空のうち最も低い LUMO（最低空軌道）を合わせて **フロンティア軌道** と呼びます。反応の起こりやすさと選択性は、主にこの二つの軌道が決めます。

なぜ境界の軌道だけが効くのか、直感で押さえておきましょう。二つの分子 A、B が近づくと、A の占有軌道と B の空軌道が相互作用します。第 7 章の異核二原子分子で導いた **二準位の反発**（7.2 節。準位差が大きい極限で、深い準位が β^2/Δ 押し下げられる式です。摂動法の考え方で、詳細は付録 A.3）をそのまま使うと、二つの軌道の相互作用による安定化エネルギーは、およそ

$$\frac{(|\beta|)^2}{|E_{\text{占}} - E_{\text{空}}|} \quad (11.1)$$

に比例し、**エネルギー差が小さいほど大きく** なります（ β は、分子内の共鳴積分と同様、軌道どうしの重なりに比例する相互作用の大きさで、ここでも β と書きます）。この式が言っているのは、たくさんある軌道の組み合わせのうち、エネルギーが最も近い組、つまり一方の HOMO ともう一方の LUMO の相互作用が飛び抜けて

効く、ということです。深いところの占有軌道や高い空軌道は、分母が大きくてほとんど効きません (図 11-1)。

したがって反応は、電子を差し出す側 (求核的) の HOMO と、電子を受け取る側 (求電子的) の LUMO の組み合わせで読みます。電子は **HOMO から LUMO へ** 流れる、と言えます。どちらの分子の HOMO を使うかは、HOMO のエネルギーが高い (電子を出しやすい) 分子と、LUMO が低い (電子を受け入れやすい) 分子を選べば、上の分母が小さくなって最も有利です。準位が近いほどよく混ざる、という第 7 章の二準位の反発が、分子どうしのあいだでもそのまま働いているわけです。

もう一つ、第 8・9 章で求めた係数の **大きさ** も使います。HOMO の係数が大きい炭素ほど HOMO の電子がそこに多く、相手の LUMO と大きく重なります。つまり反応点は「HOMO の係数がいちばん大きい炭素」です。アリルラジカルの不對電子が両端にだけ分布して両端で反応する (第 8 章の例題) のはその例で、ブタジエンの HOMO ψ_2 も端の炭素の係数 (0.602) が内側 (0.372) より大きいので、Diels-Alder 反応は両端の炭素で起こります。

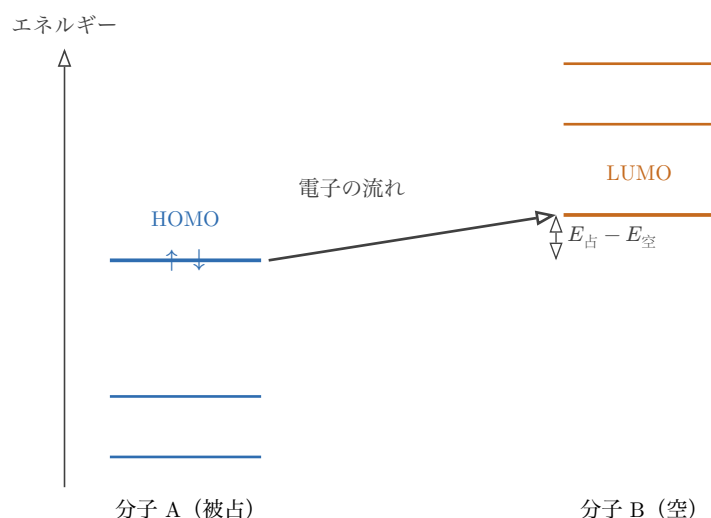


図 11-1 分子 A の被占軌道群と HOMO、分子 B の空軌道群と LUMO を左右に並べたフロンティア軌道相互作用の準位図で、エネルギーの近い A-HOMO と B-LUMO の組が最も強く相互作用します。

要点

反応で主に働くのはフロンティア軌道 (HOMO と LUMO) です。電子は一方の分子の HOMO から他方の分子の LUMO へ流れ、安定化エネルギーはおよそ

$|\beta|^2/|E_{\text{占}} - E_{\text{空}}|$ に比例します。分母 $|E_{\text{占}} - E_{\text{空}}|$ (HOMO と LUMO のエネルギー差) が小さい組み合わせほど安定化が大きく、強く相互作用します。

分母の効き方を、数字で一つ確かめておきます。11.3 節で扱う Diels–Alder 反応は、二重結合を二つもつ **ジエン** と二重結合を一つもつ **ジエノフィル** が出会って六員環を作る反応です。ジエンのブタジエンの HOMO はおよそ -9 eV、ジエノフィルのエチレンの LUMO はおよそ $+1.5$ eV で、分母は約 10.5 eV です。エチレンの代わりに $\text{C}=\text{O}$ をもつアクロレイン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$) を使うと LUMO が 0 eV 近くまで下がり、分母は約 9 eV に縮みます。分母が 15% 縮むだけでも、 β^2/Δ ($\Delta = |E_{\text{占}} - E_{\text{空}}|$ は上の分母) の安定化はそのぶん増え、反応は目に見えて速くなります。シクロペンタジエンと無水マレイン酸の Diels–Alder 反応が室温でも速やかに進むのは、この分母の効果です。 $-\text{CN}$ や $\text{C}=\text{O}$ のような電子求引基 (π 系から電子を引き抜く置換基) が LUMO を下げる仕組みは、第 14 章 で三つのつまみの一つとして式にします。

ここまではエネルギーの話でした。しかし相互作用が実際に **安定化** をもたらすには、もう一つ条件があります。重なりが打ち消し合わずに足し合わさること、すなわち軌道の **位相** がそろふことです。次の節で、この位相を正面から扱います。

11.2 軌道の位相と対称性：建設的/破壊的な重なり

軌道の波動関数 ψ には符号があります。 p 軌道なら、核を挟んだ二つのローブが逆符号 (+ と -) になっていました (第 3 章)。ヒュッケル法で求めた π 分子軌道の係数も、正・負・大小をもっていました (第 9 章)。本書ではこの符号を色で表します。正のローブを青、負のローブを橙とし、第 1 章の波動関数の図以来、全巻で固定しています。

二つの軌道が近づいて重なるとき、向かい合うローブの符号が **同じ** なら、波は足し合わさって核間に電子密度がたまり、結合ができます。これを **建設的な重なり** (constructive overlap) と呼びます。逆に符号が **違う** と、波は打ち消し合って核間に節ができ、結合になりません。これが **破壊的な重なり** (destructive overlap) です。LCAO で結合性軌道と反結合性軌道が生まれた話 (第 5 章) の、まさに同じ原理です (図 11-2)。

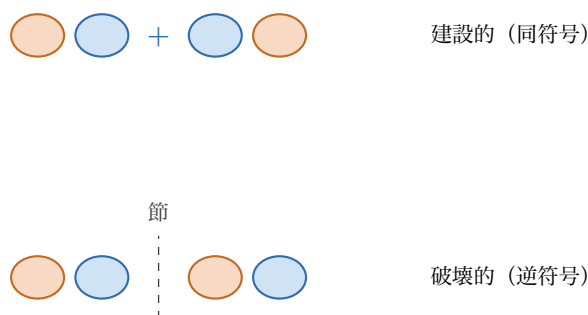


図 11-2 向き合うローブが同符号なら波が足し合わさる建設的な重なり（上段）、逆符号なら核間に節ができて打ち消し合う破壊的な重なり（下段）です。

よくある誤解

軌道の重なりは「近ければ必ず結合」ではありません。向き合うローブの位相(符号)がそろって初めて建設的になり、逆符号だと打ち消し合って結合しません。反応の許容/禁制はこの位相のそろい方で決まります。

反応にあずかる原子は分子の端にあることが多く、そこでの HOMO・LUMO の **端のローブの位相** が反応の許容・禁制を決めます。二つの分子が出会う二か所（新しく結合ができる二か所）で、**両方とも** 建設的に重なれるなら反応は **許容** (allowed)、どちらか一方でも符号が合わなければ **禁制** (forbidden) です。判定に大がかりな道具は要りません。HOMO と LUMO の端のローブの符号を見れば十分です。

ここで言う **対称性** とは、軌道を分子の真ん中で鏡に映したとき、符号がどう変わるかのことです。ブタジエンの π 軌道で確かめてみましょう（図 11-3）。HOMO の ψ_2 は、中央の鏡面で映すと C1 と C4 (C2 と C3) の符号が入れ替わるので **反対称**、LUMO の ψ_3 は映しても符号が変わらないので **対称** です。両端のローブが逆符号か同符号かという先ほどの手がかりは、この鏡映に対する対称性を言い換えたものにほかなりません。反応の許容・禁制はこの対称性で読めるので、本章で扱う規則は **軌道対称性** の規則とも呼ばれます。

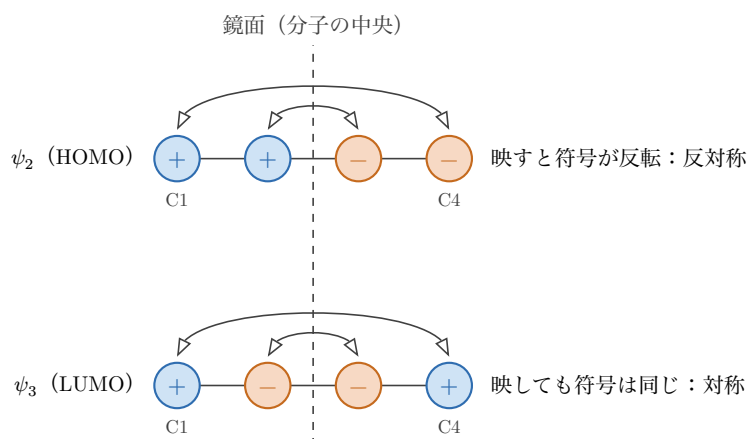


図 11-3 ブタジエンの ψ_2 (HOMO) と ψ_3 (LUMO) の位相を、分子中央の鏡面 (破線) で映してみた図です。 ψ_2 は映すと青と橙が入れ替わる反対称、 ψ_3 は映しても変わらない対称で、両端の符号のそろい方はこの対称性の言い換えです。

こうして、フロンティア軌道理論の実務は、どの HOMO と LUMO が効くか (エネルギー)、その端のローブの位相はどうか (対称性)、二か所とも建設的に重なるか (許容/禁制)、の順に読むことになります。以下、Diels–Alder 反応と電子環状反応で、この読み方を実際にやってみましょう。

11.3 Diels–Alder 反応の FMO 3 ステップ

Diels–Alder 反応 は、11.1 節で触れたとおり、ジエン (例：ブタジエン) とジエノフィル (例：エチレン) が出会って六員環を一気に作る反応です。新しい σ 結合が **二か所同時** にでき、環が閉じます。このように、二重結合の組み替えが環状の遷移状態を経て一段階で進む反応を **ペリ環状反応** (pericyclic reaction) と呼びます。Diels–Alder 反応は、医薬品や香料、樹脂の合成で今も主役級に使われる、もっとも有名なペリ環状反応です。これをフロンティア軌道 (FMO) の 3 ステップで読み解きます。

ステップ 1：重なり図を描く

ブタジエンの四つの炭素とエチレンの二つの炭素を、反応で結合ができる向きに向かい合わせます。ブタジエンの端の炭素 (C1 と C4) が、エチレンの二つの炭素にそれぞれ近づき、二か所で新しい結合を作ろうとします (図 11-4)。

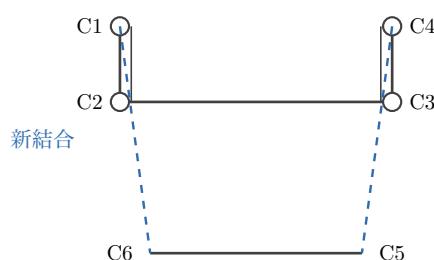


図 11-4 s-cis 配座のブタジエン（上）とエチレン（下）を向かい合わせ、C1-C6 と C4-C5 の二か所で新しい結合ができる Diels-Alder の反応配置です。

ステップ 2：HOMO/LUMO を割り当てる

どちらの HOMO とどちらの LUMO を使うか決めます。ここでは代表として、電子豊富なジエンの HOMO と、電子不足なジエノフィルの LUMO の組を見ます（逆の組でも結論は同じになります）。以下では、 p 軌道の上下二つのローブのうち、相手の分子と向かい合う **反応面** のローブだけを見ます（図も反応面のローブだけを描いています）。ブタジエンの π 分子軌道はヒュッケル法で求めたとおり四つあり（第 9 章。下から j 番目の π 軌道を ψ_j と書きます）、下から二つが占有、HOMO は下から二番目の ψ_2 です。この ψ_2 は分子の中央に節を一つもち、端の二つのローブ（C1 と C4）は **逆符号** になっています。一方エチレンの LUMO は反結合性の π^* 軌道で、二つのローブが **逆符号** です。

ステップ 3：建設的な重なりを確認する

結合ができる二か所で、ローブの符号がそろうかを見ます。ブタジエン HOMO の端は C1 が青・C4 が橙（逆符号）、エチレン LUMO の二つのローブも青・橙（逆符号）です。反応の配置で向き合わせると、C1（青）にはエチレン側の青が、C4（橙）にはエチレン側の橙が来るように分子をそろえられます。すると **二か所とも建設的に重なり**、Diels-Alder 反応は熱で滑らかに進む **許容** 反応になります。

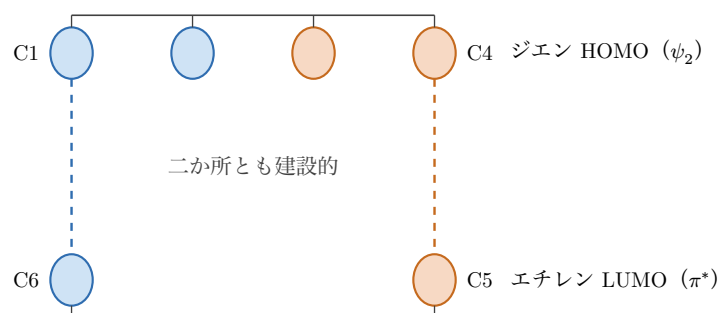
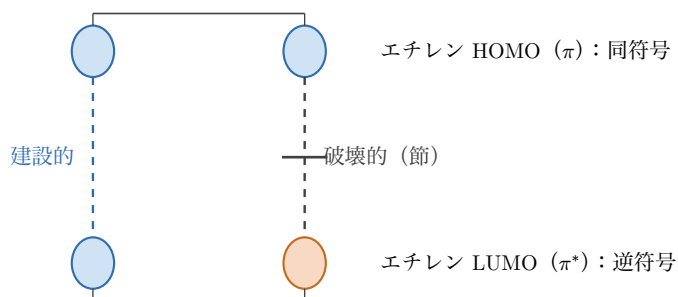


図 11-5 ブタジエン HOMO (ψ_2 、端の C1 が青・C4 が橙) とエチレン LUMO (π^*) を向かい合わせると、結合する二か所とも同符号どうしが会って建設的に重なります。

なぜエチレン単独どうし ($2+2$ の付加、二つのエチレンで四員環を作る反応) は同じようにいかないのでしょうか。エチレンの HOMO (π) は二つのローブが **同符号**、LUMO (π^*) は **逆符号** です。二か所で重なりを見ると、一方は建設的でも、もう一方は必ず破壊的になってしまいます。二か所を同時に満たせないで、熱的な $2+2$ 付加は **禁制** です。図 11-6 を図 11-5 と見比べてください。左端では青どうしが出会えても、右端では青と橙が向かい合って節ができてしまいます。関与する π 電子の総数は、Diels–Alder では $4+2=6$ 、 $2+2$ では 4 です。 $4n+2$ 個なら熱で許容という数の規則 (第 10 章の芳香族性の $4n+2$ と同じ数ですが、こちらは反応の途中の状態についての別の規則です) の裏には、いま見た端の位相のそろい方があります。



二か所を同時には満たせない → 熱で禁制

図 11-6 二つのエチレンによる $2+2$ 付加です。HOMO (π 、同符号) と LUMO (π^* 、逆符号) を向かい合わせると、一方の端は建設的に重なっても、もう一方の端は必ず逆符号が向き合っ節ができるため、熱では禁制になります。

要点

Diels–Alder ($4+2$) は、ジエンの HOMO とジエノフィルの LUMO が結合する二か所で **両方とも建設的に** 重なるため、熱的に **許容** です。同じ見方で $2+2$ 付加は一方が破壊的になり **禁制** になります。

11.4 電子環状反応：con/disrotatory と HOMO の位相

もう一つのペリ環状反応が **電子環状反応** (electrocyclic reaction) です。鎖状の共役ポリエンの両端がくると回って結びつき、環を作る (またはその逆に環が開く) 反応です。ここで面白いのは、両端の炭素が結合を作るために **どちら向きに回るか** に二つの流儀があることです。

両端が **同じ向き** に回る（片方が時計回りなら、もう片方も時計回り）のを **同旋** (conrotatory, con)、両端が **逆向き** に回る（一方が時計回り、他方が反時計回り）のを **逆旋** (disrotatory, dis) と呼びます。con と dis では、置換基が最終的に環の同じ側に来るか反対側に来るかが変わります。つまり **できる立体構造が違う** のです。どちらが起こるかは、反応にあずかる HOMO の **端のローブの位相** だけで決まります。

判定の原理はこうです。両端が回って新しい σ 結合を作るには、回転の結果、向き合う二つのローブが **同符号** になって建設的に重ならねばなりません。HOMO の両端のローブが **逆符号** なら、同じ向きに回してこそ (con) 同符号どうしが出会えます。両端が **同符号** なら、逆向きに回してこそ (dis) 同符号が出会えます。つまり「HOMO の両端が逆符号 $\rightarrow$ con」「同符号 $\rightarrow$ dis」と読めます (図 11-7)。

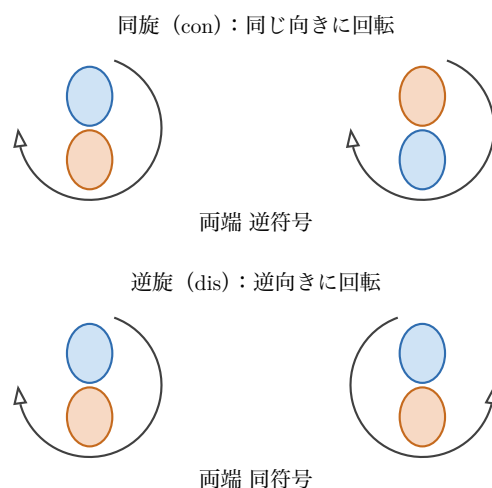


図 11-7 HOMO の両端が逆符号なら同旋 (con) で、両端が同符号なら逆旋 (dis) で、回転後に向き合うローブの符号がそろって新しい結合ができます。

例として、ブタジエン (π 電子 4 個) が環化してシクロブテンになる場合を見ます。熱で反応するときは基底状態の HOMO、すなわち ψ_2 が働きます。 ψ_2 は中央に節をもち、両端のローブは **逆符号** でした (前節)。したがって、両端が逆符号 $\rightarrow$ **同旋 (con)** が熱的に許容されます。図 (図 11-7) で確かめると、両端を同じ向きに回すと、一方の端では上のローブが、もう一方の端では下のローブが内側を向きます。両端が逆符号なら、こうして内側で出会う二つのローブは同符号になり、結合ができます。逆向きに回す (dis) と上のローブどうしが内側で出会って逆符号になり、結合できません。ブタジエンの熱的な電子環状反応は con で進む、と HOMO の位相だけから予言できるわけです。

置換基をつけると、con と dis の違いが立体構造として目に見える形になります。両末端に CH_3 をもつ (E,E)-2,4-ヘキサジエンで考えましょう (図 11-8)。 π 電子は 4 個ですから HOMO はブタジエンと同じ ψ_2 で、両端は逆符号、したがって熱では同旋で環が閉じます。両端が同じ向きに回ると、一方の CH_3 は環の上へ、もう一方は下へ向くので、生成物は二つの CH_3 が反対側にある trans-3,4-ジメチルシクロブテンです。光を当てると働く軌道が一段上の ψ_3 が変わって逆旋になり (その理由は次節で説明します)、二つの CH_3 はそろって同じ側を向いた cis 体になります。

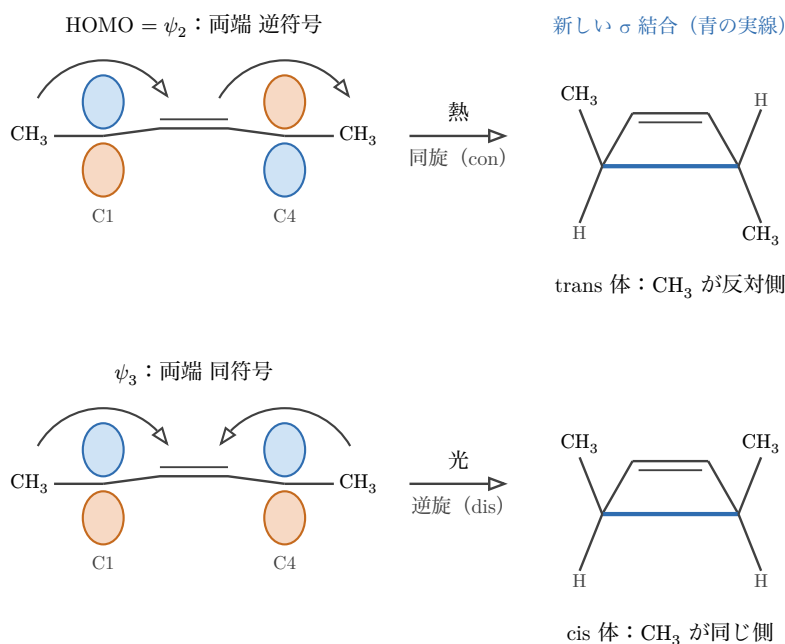


図 11-8 両末端に CH_3 をもつ (E,E)-2,4-ヘキサジエンの電子環状反応です。熱では HOMO ψ_2 (両端 逆符号) が同旋で回って CH_3 が反対側の trans 体、光では ψ_3 (両端 同符号) が逆旋で回って CH_3 が同じ側の cis 体を与えます。青の実線が新しくできた σ 結合です。

π 電子 6 個のヘキサトリエンなら、基底状態の HOMO は ψ_3 で、両端のローブは **同符号** になります。したがって熱では **逆旋 (dis)** が許容です。 π 電子数が $4n$ (ブタジエン) か $4n+2$ (ヘキサトリエン) かで、熱的な立体が con と dis にきれいに分かります。

11.5 ウッドワード-ホフマン則 (熱と光でルールが逆転)

同じブタジエンの環化でも、**熱** で反応させると同旋 (con) で進むのに、**光** で反応させると逆旋 (dis) で進みます。立体が逆転するわけです。なぜでしょうか。

鍵は「どの軌道が HOMO として働くか」が熱と光で変わることです。光を吸収すると、電子が一つ HOMO から LUMO へ飛び上がります (第 12 章 で扱う HOMO→LUMO 遷移そのものです)。すると、いまや電子が入っている最も高い軌道、つまり反応を支配する実効的な HOMO は、基底状態の LUMO に入れ替わります。このように電子が一つだけ入った軌道を **半占軌道** (singly occupied molecular orbital, SOMO) と呼びます。励起状態では半占軌道が 2 つでき、上側の半占軌道が反応を決めます。要は反応を決める軌道が一段上へずれるということです。

ここで、第 9 章 で見た「共役鎖の π 分子軌道は、下から上へ一つずつ節が増えていく」という規則から、一つの事実を引き出します。節が一つ増えると両端の係数の符号関係は反転するので、隣り合う軌道では **両端の位相のそろい方が入れ替わり**ます。ある軌道で両端が同符号なら、一つ上の軌道では両端は逆符号になります。したがって、熱で働く HOMO と、光で働く一段上の軌道とでは、両端の対称性が必ず逆になります。だから許容される回り方 (con/dis) も逆転します。

ブタジエンで具体的に確かめましょう。熱では HOMO ψ_2 (両端 逆符号) $\rightarrow$ con。光では電子が ψ_3 へ上がり、これが実効 HOMO になります。 ψ_3 は ψ_2 より節が一つ多く、両端は **同符号** です。両端が同符号 $\rightarrow$ **逆旋 (dis)**。熱の con と、光の dis がきれいに入れ替わりました。この入れ替わりを準位図で見たのが 図 11-9 です。

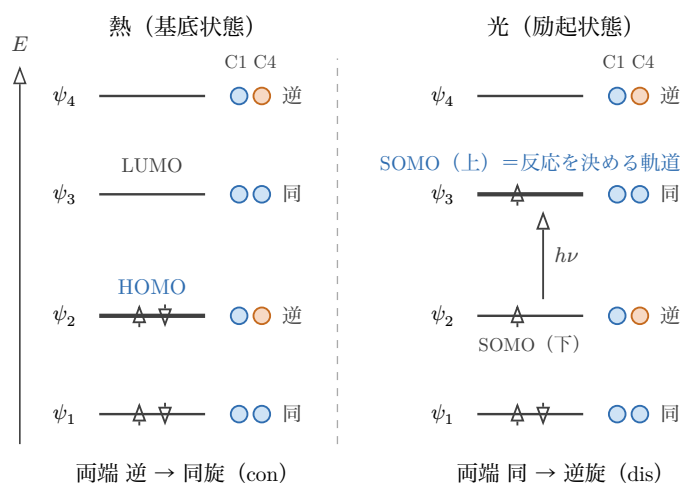


図 11-9 ブタジエンの π 準位に電子を詰めた熱 (左) と光 (右) の比較です。各準位の右の二つの丸は両端の炭素 C1・C4 の位相 (正=青・負=橙) で、隣り合う軌道では節が一つ増えるので、両端の符号関係は同・逆・同・逆と必ず入れ替わります。熱では HOMO ψ_2 (両端 逆符号) が同旋を選びます。光では電子が ψ_3 に上がって半占軌道が二つできますが、反応を決めるのは上側の SOMO ψ_3 (両端 同符号) であって ψ_2 に残った 1 電子ではなく、だから逆旋に反転します。

これを一般化したのが **ウッドワード-ホフマン則** (Woodward-Hoffmann rules) です。電子環状反応について、規則は表 11-1 のようにまとめられます (π 電子数と、熱/光で許容される立体の対応)。

表 11-1 電子環状反応で許容される立体 (回転様式) をまとめた表です。 π 電子数の型 ($4n$ か $4n+2$) と、熱か光かで、許容される con/dis が決まります。熱と光で必ず逆転します。

π 電子数	熱 (基底状態)	光 (励起状態)
$4n$ (例: ブタジエン, 4)	同旋 con	逆旋 dis
$4n+2$ (例: ヘキサトリエン, 6)	逆旋 dis	同旋 con

表の各行は、いま HOMO の位相でたどった論理をまとめたものにすぎません。丸暗記する必要はなく、「反応を決める軌道の両端が同符号か逆符号か」を一度描けば、その場で再構成できます。これがフロンティア軌道の見方の強みです。

よくある誤解

同じ分子でも、熱と光でペリ環状反応の立体 (con/disrotatory) ルールは逆転します。熱では基底状態の HOMO が、光では一段上の軌道 (励起で電子が入った LUMO) が反応を支配し、両端の対称性が逆になるためです。

11.5.1 実応用: ビタミン D 生成と光でつくる立体

熱と光で立体が変わるこの規則は、生体内でも働いています。私たちの体の中でビタミン D ができる過程には、**光** による電子環状反応が組み込まれています。皮膚にあるプロビタミン D は、日光 (紫外線) を浴びると六員環が **光化学的に** 開き、ウッドワード-ホフマン則が予言する立体で開環体 (プレビタミン D) へと変わります。開く部分は B 環にある 5,7-ジエンで、 π 電子は 4 個です。ただし、数えるのはこれだけではありません。開環では、切れる C-C σ 結合の電子対がそのまま生成物の π 系に入るので、反応にあずかる電子は π 4 個 + σ 2 個 = 6 個と数えます。開環は閉環 (ヘキサトリエンが環を閉じる反応) の逆反応にほかならないので、開いた側のヘキサトリエンの π 電子 6 個で数えても同じ答えになります。したがって表 11-1 では $4n+2$ の行にあたり、熱なら逆旋、光なら同旋です。熱で同じ環を開こうとすれば逆の立体になってしまうため、この反応は **光** でなければ正しい生成物にたどり着けません。生体内の反応も、この軌道対称性の規則に従っています。開環で数える電子と、働く軌道の両端の位相を図 11-10 にまとめました。

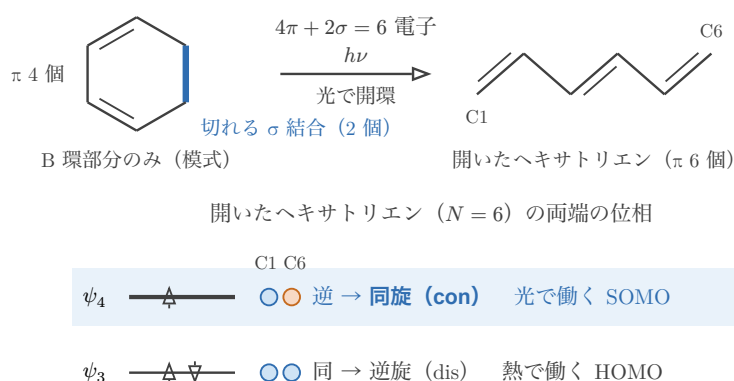


図 11-10 ビタミン D 生合成の開環部分を簡略化した図です。開環と閉環は同じ電子環状反応で、数える電子は B 環の 5,7-ジエンの π 4 個と切れる σ 結合 (太線) の 2 個をあわせた 6 個です。光では一段上の ψ_4 が働き、開いたヘキサトリエンの両端が逆符号なので同旋 (con) になります。

合成化学の現場でも、同じ原理が立体制御に使えます。目的の立体構造をもつ化合物を作りたいとき、熱で回すか光で当てるかを選ぶだけで、con と dis を作り分けられます。反応にあずかる HOMO の位相を紙の上で描いておけば、高価な触媒や試薬に頼らずに立体を決められます。医薬品や天然物の全合成で、ペリ環状反応が今も戦略的に使われ続けているのは、軌道のかたちから立体を読めるからです。

例題：ヘキサトリエンの電子環状反応 (熱と光)

π 電子 6 個の直鎖共役ポリエンであるヘキサトリエンが環化するとき、熱と光でそれぞれ許容される回転様式 (con / dis) を、HOMO の位相から判定しましょう。

まず、熱 (基底状態) の場合です。 π 分子軌道は下から $\psi_1, \dots, \psi_6$ の六つで、電子 6 個は下の三つ ψ_1, ψ_2, ψ_3 を満たします。したがって HOMO は ψ_3 です。 ψ_3 は下から三番目なので節を 2 個もち、両端のローブは **同符号** になります (節の数が偶数だと両端は同符号)。両端が同符号なので、逆向きに回してこそ同符号どうしが建設的に重なります。よって熱では **逆旋 (dis)** が許容です。

次に、光 (励起状態) の場合です。光を吸収すると電子が一つ ψ_3 から ψ_4 へ上がり、 ψ_4 が実効的な HOMO になります。 ψ_4 は ψ_3 より節が一つ多く (節 3 個)、両端のローブは **逆符号** に変わります。両端が逆符号なので、同じ向きに回してこそ同符号が出会います。よって光では **同旋 (con)** が許容です。

まとめると、ヘキサトリエンは熱で dis、光で con。ブタジエン ($4n$) とちょうど逆の組み合わせで、 π 電子数が $4n + 2$ 型であることに対応します。表と一致します。

まとめ

反応で主に働くのは境界の軌道 HOMO と LUMO です。エネルギーが近い組ほど強く相互作用し (安定化エネルギーはおおよそ $|\beta|^2/|E_{\text{占}} - E_{\text{空}}|$ に比例します)、電子は一方の HOMO から他方の LUMO へ流れます。ただし実際に結合ができるには、向き合うローブの **位相** (符号) がそろって **建設的に重なる** ことが必要で、これが反応の許容/禁制と立体を決めます。Diels–Alder ($4 + 2$) は二か所とも建設的で熱的に許容、電子環状反応の con/dis は HOMO の両端の位相で決まります。そして熱と光では反応を支配する軌道が一段ずれ、両端の対称性が逆転するため、立体ルールも逆転します。これがウッドワード–ホフマン則です。この位相の手がかりは、第 14 章の軌道可視化 (14.5 節) で HOMO・LUMO のローブを読むときにも使います。

章末問題

概念確認

1. 反応において、なぜすべての軌道ではなくフロンティア軌道 (HOMO・LUMO) だけを見ればよいのか、安定化エネルギーがおおよそ $|\beta|^2/|E_{\text{占}} - E_{\text{空}}|$ に比例することに触れて説明してください。
2. 「建設的な重なり」と「破壊的な重なり」の違いを、軌道の位相 (符号) の言葉で一文ずつ述べてください。
3. 同旋 (con) と逆旋 (dis) とは、それぞれ両端がどう回ることを指しますか。

図示

1. ブタジエンの HOMO (ψ_2) とエチレンの LUMO (π^*) の位相を青・橙で描き、Diels–Alder の反応配置で二か所とも建設的に重なることを示してください。
2. 二つのエチレンによる $2 + 2$ 付加について、HOMO と LUMO の位相を描き、二か所を同時に満たせない (一方が破壊的になる) ことを図で確かめてください。

3. ブタジエンの ψ_2 と ψ_3 について、両端のローブの符号を描き分け、それぞれ con / dis のどちらを許容するかを示してください。

数理演習

1. 直鎖共役ポリエンの π 分子軌道は、下から数えて j 番目の軌道が節を $j-1$ 個もちます。両端のローブが同符号になるのは j が奇数・偶数のどちらのときか、節の数から説明してください。
2. π 電子 8 個の直鎖ポリエン (オクタテトラエン) について、基底状態の HOMO が下から何番目の軌道かを求め、その両端が同符号か逆符号かを判定して、熱で許容される回転様式 (con / dis) を答えてください。
3. 上の分子について、光を当てた場合に働く実効的な HOMO を求め、熱の場合と比べて回転様式が逆転することを示してください。

応用・説明

1. 皮膚でのビタミン D 生成では、環の開裂が熱ではなく光で起こる必要があります。ウッドワード-ホフマン則を使い、なぜ光でなければ正しい立体が得られないのかを説明してください。
2. ある目的化合物を作るのに、同旋 (con) で閉環したいとします。手元のポリエンの π 電子数が $4n$ 型であるとき、熱と光のどちらで反応させるべきかを、理由とともに述べてください。

第 12 章

共役 π 系の光吸収と色

秋の野菜売り場に並ぶニンジンやカボチャの鮮やかなオレンジ、トマトの赤、そして緑の葉が枯れるときに現れる黄色。これらの色は、どれも共役した二重結合が長く連なった分子（カロテノイド）が生み出しています。ニンジンの色素 β -カロテンは、炭素の二重結合と単結合が交互に 11 組も連なった長い共役鎖をもち、そのおかげで 450 nm 付近（青～青緑）の光をよく吸い、補色であるオレンジを私たちに返します。もし二重結合の数が数個少なければ、この色素は無色に近くなってしまいます。色があるかないか、そして何色かは、共役がどれだけ長いかで決まるのです。

なぜ長い共役が可視光を吸うのでしょうか。その芯にあるのは、第 8 章で導入した HOMO-LUMO ギャップと、第 2 章で学んだ箱の中の粒子です。共役鎖に沿って自由に動ける π 電子を、一本の箱に閉じ込められた電子とみなします。すると、鎖が長いほどギャップが縮み、吸収する光が長波長へずれます。これが色を決める仕組みです。本章では、色という身近な現象を、これまで積み上げてきた量子化学の言葉だけで読み解いていきます。

この章のねらい

色 = HOMO-LUMO ギャップ = 光の吸収エネルギー、という見方をつかみます。共役が長いほどギャップが縮み、吸収が長波長へ動くことを自由電子模型で導きます。あわせて、発色団・助色団の役割と、蛍光がどのように起こるかの初歩をつかみます。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **色とギャップ**：ギャップ $\leftrightarrow$ 吸収波長 $\leftrightarrow$ 見える色（補色）を両方向に読める（章末問題 概念 1・2、図示 1）
- **自由電子模型**：共役鎖の吸収波長を見積もり、鎖長でどう動くかを式で示せる（章末問題 図示 2、数理 1～5、応用 1）

- **発色団・助色団**：置換基がギャップと色に与える効果を説明できる（章末問題 概念 3、応用 2・3）
- **蛍光と燐光**：蛍光・燐光・ストークスシフトを区別し、「蛍光は反射」の誤りを正せる（章末問題 概念 4・5、図示 3）

12.1 HOMO→LUMO 遷移と可視光の吸収

まず、「分子が色をもつ」とはどういうことかをはっきりさせましょう。物体の色は、その分子が可視光（およそ波長 400–700 nm）のうち、ある波長帯の光を **吸収** し、残りを透過・反射することで生まれます。私たちが目にするのは、吸収された色の **補色** です。450 nm 付近（青～青緑）の光を吸う β -カロテンがオレンジに見えるのは、このためです。吸収する波長と見える色の対応を図 12-1 にまとめました。青～青緑を吸えば黄～橙、黄や橙を吸えば青紫～青に見える、というように、見える色は吸収した色のちょうど向かい側にあります。

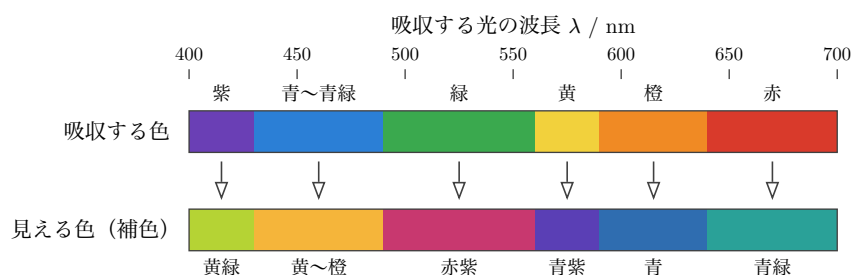


図 12-1 吸収する光の波長（上の帯）と、そのとき目に見える色（下の帯、補色）の対応です。可視光のうち一部の波長帯を吸うと、残りの光が混ざって補色として見えます。

求めたいもの は、分子がどの波長の光を吸うか、です。分子が光を吸収するとき、電子は占有された軌道から空の軌道へ飛び移ります。もっとも起こりやすいのは、いちばんエネルギーの高い占有軌道 HOMO から、いちばん低い空軌道 LUMO への遷移です（HOMO・LUMO の命名は第 7 章、ギャップの導入は第 8 章）。この遷移に必要なエネルギーが、ちょうど HOMO–LUMO ギャップ ΔE です。

光は、その振動数 ν に比例したとびとびのエネルギーの粒（光子）として吸収されます。一個の光子のエネルギーは

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (12.1)$$

で、 h はプランク定数、 c は光速、 λ は波長です（光のエネルギーと波長の関係は付録 A.4 にまとめます）。分子がこの光子を吸って HOMO の電子を LUMO へ持ち上げられるのは、光子のエネルギーがギャップにちょうど等しいときです（図 12-2）。すなわち吸収の条件は

$$\frac{hc}{\lambda} = \Delta E \quad (12.2)$$

となります。この式を波長について解けば、その分子が吸う光の波長が得られます。

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (12.3)$$

これが本節の結論です。この式は「HOMO-LUMO ギャップが小さいほど、吸収する光の波長は長い」ことを言っています。ギャップと波長は反比例の関係にあり、 ΔE を小さくしていくと、吸収は紫外から可視光、さらに赤外へと動いていきます。

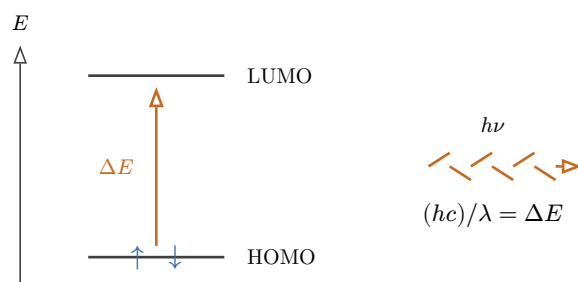


図 12-2 HOMO の被占電子が光子 $h\nu = hc/\lambda$ を吸って LUMO へ遷移するようすです。矢印の長さが HOMO-LUMO ギャップ ΔE に対応します。

色を数で扱うために、可視光のエネルギーとおおまかな波長を頭に入れておくとう便利です。波長 400 nm（紫）はおよそ 3.1 eV、700 nm（赤）はおよそ 1.8 eV に相当します。この換算には、eV 単位のエネルギーと nm 単位の波長の積がつねに約 1240 になるという関係 $\lambda [\text{nm}] \approx 1240/(\Delta E [\text{eV}])$ （付録 A.4）が便利で、本章と第 14 章で繰り返し使います。つまり、分子が可視光を吸って色をもつには、ギャップ ΔE がおよそ 1.8–3.1 eV の窓に収まっている必要があります。ギャップがこれより大きい ($> 3.1 \text{ eV}$) と紫外しか吸えず無色に見えます。逆にこれより小さい ($< 1.8 \text{ eV}$) と、吸収の中心は近赤外に移りますが、吸収帯には幅があるので可視域の赤側まで広く吸ってしまい、黒っぽい濃い色に見えることが多くなります。ギャップと波長の反比例、そして色の付く 1.8–3.1 eV の窓を図 12-3 に描きました。

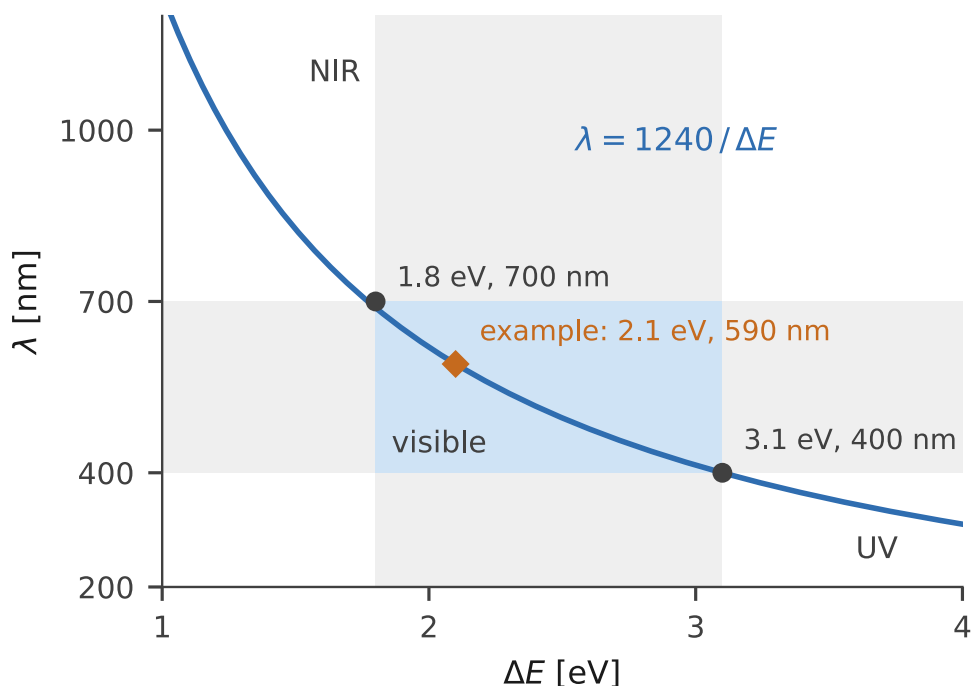


図 12-3 HOMO–LUMO ギャップ ΔE と吸収波長 $\lambda = 1240/\Delta E$ の関係です。ギャップが大きいほど波長は短く（紫外へ）、小さいほど長く（赤外へ）なります。縦横の帯が可視域（1.8–3.1 eV、400–700 nm）で、曲線がこの窓を通る範囲でだけ分子は色をもち、窓の外では無色（UV 側）か黒っぽく（NIR 側）見えます。菱形は本章の例題のシアニン色素（2.1 eV、590 nm）です。

要点

色は HOMO→LUMO 遷移で決まります。吸収波長は

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (12.4)$$

で、HOMO–LUMO ギャップ ΔE が小さいほど吸収は長波長へ動きます。可視光を吸って色をもつのは、 ΔE がおよそ 1.8–3.1 eV のときです。

吸収の強さ（モル吸光係数）は、12.4 節末の発展（12.4.1 節）で扱います。

12.2 自由電子模型： $\Delta E \propto 1/L$ と長波長化

前節で「ギャップが小さいほど長波長を吸う」ことがわかりました。では、ギャップ ΔE は分子の何で決まるのでしょうか。共役ポリエンやシアニン色素では、その答え

を驚くほど簡単な模型で見積もれます。それが **自由電子模型** (free-electron model) です。

物理的な仮定 はこうです。共役鎖に沿って、 π 電子は原子の区別を忘れて鎖全体を自由に動き回れる、と考えます。二重結合と単結合が交互に並んだ共役系では、 π 電子は特定の結合に縛られず非局在化していました (第 9 章)。第 9 章のヒュッケル法は、この鎖の HOMO–LUMO ギャップが $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ で縮み、 N が大きいところでは ($\sin x \approx x$, 付録 A.1) $\Delta E \propto 1/N$ になることを教えました。本節の自由電子模型は同じ結論に別の道でたどり着き、ギャップを β ではなく鎖の長さ L に結びつけます。この仮定のもとで、鎖の両端で電子が外に出られない、つまり長さ L の一次元の箱に閉じ込められていると思い切って近似します。こうすると、色の問題がそっくり第 2 章の箱の中の粒子に帰着します。

箱の中の粒子のエネルギー準位は、第 2 章で導いたとおり

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (12.5)$$

でした。 m_e は電子の質量、 L は箱 (= 共役鎖) の長さ、 n は量子数です。エネルギーが n^2 に比例し、箱の長さの 2 乗に反比例する、というあの結果をそのまま使います。

次に電子を詰めます。共役鎖に N 個の π 電子があるとしましょう。パウリの排他原理 (第 4 章) から、一つの準位には電子が 2 個まで入るので、下から順に $N/2$ 本の準位が埋まります (図 12-4 の (a))。したがって、いちばん上の占有準位 (HOMO) は

$$n_{\text{HOMO}} = \frac{N}{2} \quad (12.6)$$

で、そのすぐ上の空準位 (LUMO) は $n_{\text{LUMO}} = N/2 + 1$ です。求めたいギャップは、この二つの準位のエネルギー差です。

$$\Delta E = E_{N/2+1} - E_{N/2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right] \quad (12.7)$$

角括弧の中を展開します。 $(N/2 + 1)^2 - (N/2)^2 = N + 1$ ですから、

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} (N + 1) \quad (12.8)$$

が得られます。これが自由電子模型のギャップです。式の後ろの $(N + 1)$ は電子の本数から来る因子で、鎖が長くなると N も L も一緒に増える点に注意が必要です。

ここで、共役鎖の性質を思い出します。二重結合が一つ増えるごとに π 電子は 2 個増え、鎖もほぼ一定の長さ（結合一つ分）だけ伸びます。つまり N と L はほぼ比例し、 $L \propto N$ と書けます。これを上の式に入れると、 $\Delta E \propto (N + 1)/L^2 \propto (N + 1)/N^2$ となり、 N が大きいところでは

$$\Delta E \propto \frac{1}{N} \propto \frac{1}{L} \quad (12.9)$$

とギャップが縮んでいきます。単一の準位のエネルギーは第 2 章のとおり $1/L^2$ で決まりますが、鎖が伸びると電子数 N も一緒に増えて HOMO の量子数が上がるため、ギャップそのものは $1/L$ で縮みます。この違いが本節のポイントです。いずれにせよ、鎖が長くなるほどギャップは小さくなります。これが **長波長化** の起源です (図 12-5)。第 2 章の $E \propto 1/L^2$ が、ここで色を決める式になりました。一つの準位は $1/4$ に下がるのにギャップはほぼ半分にしか縮まない、というこの関係を、同じスケールで並べて描いたのが 図 12-4 です。

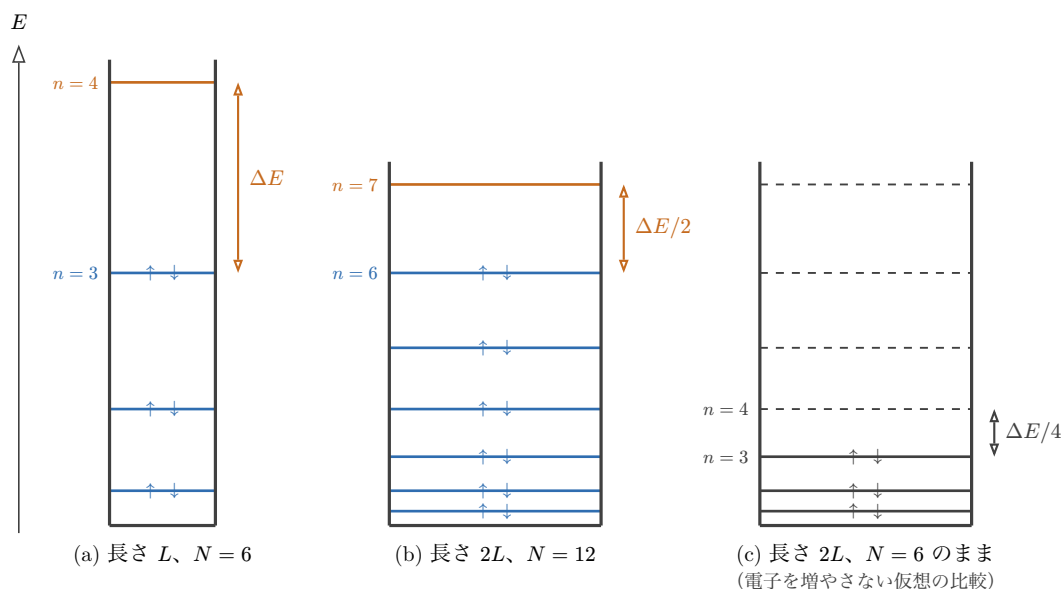


図 12-4 箱の長さを L から $2L$ にしたときの準位とギャップを、同じエネルギースケールで並べた図です。(a) 長さ L に電子 $N = 6$ (HOMO は $n = 3$)、(b) 長さ $2L$ に電子 $N = 12$ (HOMO は $n = 6$)、(c) 長さ $2L$ のまま電子を増やさない仮定の比較 ($N = 6$ 、灰) です。箱を 2 倍にすると各準位は $1/4$ に下がりますが、電子も 2 倍入って HOMO が上の段に移るため、実際のギャップ (b) は (a) のほぼ半分にしかなりません。電子を増やさなければ (c) のように $1/4$ になるはずでした。

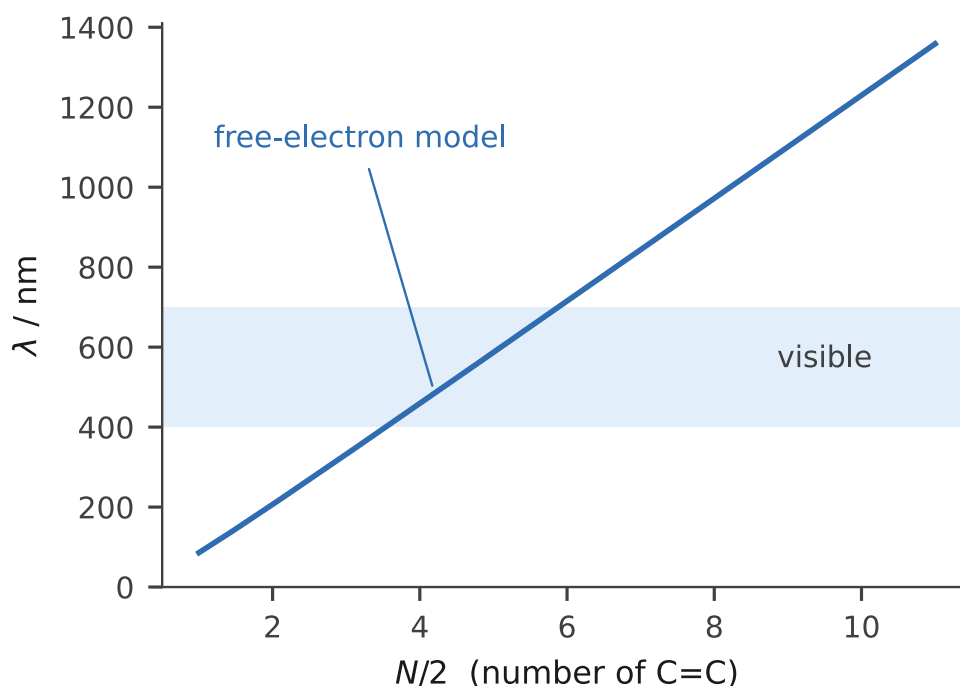


図 12-5 共役二重結合の数 $N/2$ が増えるほど吸収波長 λ が長くなるようすです。曲線は自由電子模型 $\Delta E = \pi^2 \hbar^2 (N+1)/(2m_e L^2)$ 、 $L = N\ell$ （箱の長さは結合長 ℓ の N 倍。本章末の例題で使うシアニン色素の約束と同じです）、 $\ell = 0.14$ nm の予測で、可視域（400–700 nm）を淡い帯で示しました。実測点は重なっていません。ポリエンでは結合交替のために実際の吸収はこの曲線より短波長で頭打ちになります（本文）。

要点

自由電子模型：共役鎖を長さ L の箱、 π 電子を箱の中の粒子とみなすと、

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} (N+1) \quad (12.10)$$

で、 N は π 電子数です。一つの準位は $1/L^2$ で決まりますが、鎖を伸ばすと N も L に比例して増えるため、ギャップは $\Delta E \propto 1/L$ で縮みます。吸収波長 $\lambda = hc/\Delta E$ はそのぶん長くなります。これが共役が長いほど色づく理由です。

この単純な模型は、意外なほどよく合います。シアニン色素という一群の色素は、両端の窒素のあいだを共役鎖でつないだ構造をもち、鎖を一単位ずつ伸ばすと吸収が規則正しく長波長へずれます。この移動幅を、上の式はよく再現します。一方、 β -カロテンのようなポリエンでは、鎖を伸ばしても吸収は 450 nm 前後で頭打ちになり、模型の予想（ $N/2 = 11$ で 1400 nm 近く）よりずっと短波長にとどまります。ポリエ

ンでは二重結合と単結合の長さが交互に違う **結合交替** があり、これがギャップを開いて縮み方に歯止めをかけるためです（第 13 章 の 13.2 節）。箱という単純な模型でも、色素設計の見当をつけるには十分に役立ちます。

12.3 発色団・助色団、天然色素（カロテン等）

自由電子模型は「なぜ長い共役が色づくか」を教えてくださいました。ここでは、化学の現場で使われてきた色の言葉と、その裏にある量子化学の対応を整理します。

定義：発色団 (chromophore)

分子の中で、光の吸収を担う不飽和結合の部分構造です。共役した $C=C$ 、 $C=O$ 、 $N=N$ （アゾ基）などがこれにあたり、共役が長いほど吸収が長波長へ動きます。

定義：助色団 (auxochrome)

それ自身は強い色をもちませんが、発色団に結合して吸収を長波長側へずらし、色を濃くする置換基です。 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-OR$ など、非共有電子対をもつ基が典型です。

発色団は、いわば色の本体です。共役した二重結合の連なりがこれにあたり、その長さが HOMO-LUMO ギャップを決めます。一方の助色団は、発色団につながることで π 系に電子対を供給し、実質的に共役を延ばしたり電子分布を偏らせたりして、ギャップをさらに縮めます。助色団には、 $-NH_2$ や $-OH$ のように電子対を π 系へ押し出す供与型と、 $C=O$ や $-NO_2$ のように π 系から電子を引き抜く求引型があり、前者はおもに HOMO を押し上げ、後者はおもに LUMO を引き下げます。向きは逆でも、どちらもギャップを縮めて吸収を長波長へ動かす点は共通です（この二つの型を準位の動きとして式にするのは第 14 章です）。染料化学で「アミノ基やヒドロキシ基をつけると色が濃くなる」と言われてきた経験則は、この「ギャップを縮める」効果として量子化学で読み替えられます。助色団による長波長シフトを **深色シフト** (bathochromic shift、レッドシフト)、逆に短波長へ動くことを **浅色シフト** (hypsochromic shift) と呼びます。

身近な合成染料で、この役割分担を具体的に見てみましょう。もっとも大きな染料の一群である **アゾ染料** (azo dye) は、二つの芳香環をアゾ基 $-N=N-$ でつないだ

構造をもちます。中央のアゾ基と両側の環がひと続きの共役系（発色団）をつくり、そこに $-\text{NH}_2$ や $-\text{OH}$ といった供与性の置換基（助色団）を付け加えると、吸収が可視域へ深色シフトして鮮やかな黄・橙・赤が現れます。置換基の種類と位置を変えるだけで色を細かく調整できるため、アゾ染料は繊維から食品まで幅広く使われてきました。藍染めでおなじみの **インジゴ** (indigo) も、二つの環をつなぐ短い共役骨格（発色団）に、二つの $-\text{NH}-$ と二つの $\text{C}=\text{O}$ （助色団）が付くことで、比較的短い骨格ながら青を出しています。発色団だけでは足りない色の深みを、助色団が電子を送り込んで補っています。染料分子は、発色団と助色団の二役の組み合わせでできています。

図 12-6 に、本章に登場する三つの色素の骨格を並べました。(a) のシアニン色素は、両端の窒素を含めて鎖に沿った原子を数えた数が、後の例題で使う p です。(b) のアゾベンゼンでは青で示したアゾ基が発色団で、環のパラ位に $-\text{NH}_2$ などの助色団を付けたものがアゾ染料になります。(c) のインジゴは中央の $\text{C}=\text{C}$ を含む短い共役骨格が発色団で、そこに助色団の $\text{N}-\text{H}$ と $\text{C}=\text{O}$ が付いています。

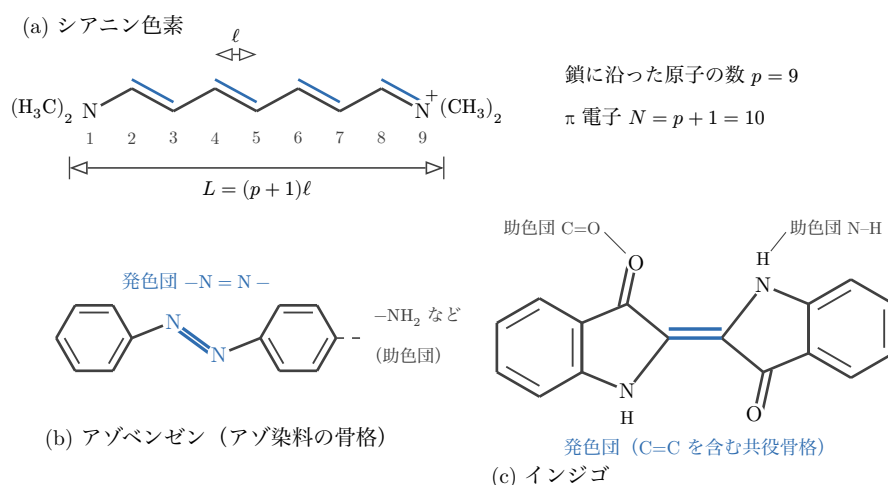


図 12-6 発色団と助色団の例です。(a) シアニン色素は両端の N を含む鎖に沿った原子数を p とし、 π 電子 $N = p + 1$ 、箱の長さ $L = (p + 1)l$ と約束します。(b) アゾベンゼンの発色団はアゾ基 $-\text{N}=\text{N}-$ (青)、(c) インジゴの発色団は中央の $\text{C}=\text{C}$ を含む共役骨格 (青) で、 $\text{N}-\text{H}$ と $\text{C}=\text{O}$ が助色団です。

天然色素と合成染料を並べると、対照的な作り方が見えてきます。カロテンのような天然色素は、長い共役鎖で発色団そのものを伸ばして色を出します。いっぽうアゾ染料のような合成染料は、共役骨格は比較的短く、助色団を巧みに配することで狙った

色をつくり込みます。共役を伸ばすか、置換基でギャップを削るか。色を決める二つのつまみがあり、天然色素と合成染料はそれぞれ別のつまみを主に使っています。

天然色素は、この見方のよい例になります。ニンジンの β -カロテンは 11 個の共役二重結合をもち (図 12-7)、450 nm 付近 (青～青緑) を吸ってオレンジに見えます。トマトのリコペン共役二重結合の本数こそ β -カロテンと同じ 11 本ですが、末端が鎖状に開いているぶん有効共役が長く、吸収が赤側へ寄って深い赤を返します。緑の葉のクロロフィルや、私たちの網膜で光を受け取るレチナールも、共役 π 系がその色と機能の中心にあります。共役の長さという一つの尺度で、これほど多様な色を説明できます。

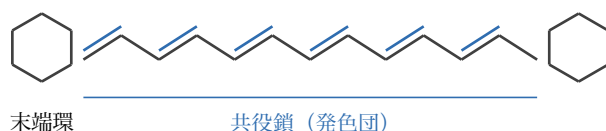


図 12-7 β -カロテンの骨格式です。中央の長い共役鎖 (青で示した二重結合の連なり) が発色団で、この長さが吸収波長を決めます。両端には環構造がつきます。

この見方は、応用化学・材料の現場でそのまま役立ちます。染料や顔料、有機色素を設計するとき、狙った色を出すには、共役をどれだけ伸ばすか、どんな助色団をどこにつけるかを選べばよいわけです。第 14 章で扱う色素増感太陽電池や有機 EL の分子設計も、要は HOMO-LUMO ギャップを狙った値に合わせる作業です。色は、分子の設計で狙って作れる物性なのです。

12.4 励起状態・蛍光の初歩

ここまでは光を吸う話でした。最後に、吸ったあとに何が起こるか、とくに光を返す 蛍光を初歩だけ見ておきます。

光子を吸収すると、電子は HOMO から LUMO へ飛び移り、分子はエネルギーの高い **励起状態** (excited state) になります。もとの、すべての電子が下から詰まった安定な状態を **基底状態** (ground state) と呼びます。励起状態は不安定で、分子はやがて余分なエネルギーを捨てて基底状態へ戻ります。このとき、エネルギーの捨て方が色の見え方を分けます。

エネルギーを熱 (分子の振動) として静かに逃がす道もあれば、光として放出する道もあります。後者のうち、励起状態からすぐに (同じスピンの状態を保ったまま)

光を出して基底状態へ戻る現象が **蛍光** (fluorescence) です。蛍光灯の白、蛍光ペンの鮮やかな発色、生体イメージングで細胞を光らせる蛍光色素は、どれもこの仕組みで光っています。

ここで一つ、大事な点があります。放出される蛍光は、吸収した光より必ず波長が**長い** (エネルギーが低い) のです。これを **ストークスシフト** (Stokes shift) と呼びます。理由はこうです。電子が LUMO へ上がった直後、分子はまず振動のエネルギーを熱として少し失い、励起状態のいちばん低いところまで落ちてから光を出します。そのぶん、放出される光子のエネルギーは吸収した光子より小さくなり、波長は長くなります。式にすれば

$$\underbrace{h\nu_{\text{蛍光}}}_{\text{返す光}} = \underbrace{h\nu_{\text{吸収}}}_{\text{吸った光}} - \underbrace{E_{\text{緩和}}}_{\text{熱として失う分}} \quad (12.11)$$

で、右辺の $E_{\text{緩和}}$ は励起状態で振動として捨てるぶん (と、後で見るように基底状態に戻った直後に捨てるぶん) の合計です。 $E_{\text{緩和}} > 0$ なので $\nu_{\text{蛍光}} < \nu_{\text{吸収}}$ 、つまり蛍光は必ず吸収より長波長です。吸った光より赤い光を返すのが、蛍光の目印です。

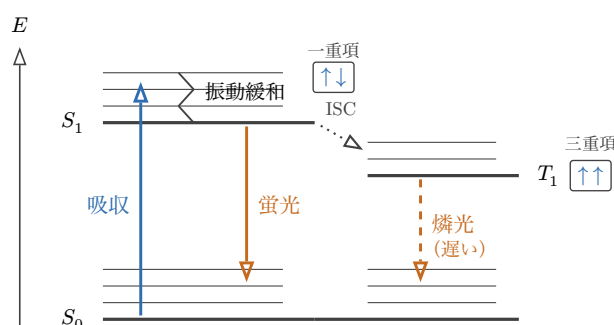


図 12-8 基底状態 S_0 と励起状態 S_1 に振動準位を添えたヤブロンスキー型の図です。吸収 (青の上向き) ののち振動緩和で S_1 の最下点まで落ち、そこから蛍光 (橙の下向き) を出すため、蛍光は吸収より長波長になります (ストークスシフト)。右の T_1 は電子 2 個のスピンのそろった三重項 (本文でこの後に定義します) で、 S_1 より少し低い位置にあります (フントの規則、第 4 章)。 $S_1 \rightarrow T_1$ の項間交差 (ISC、灰の点線) にはスピンの反転が要するため確率が低く、 T_1 からの発光である燐光 (橙の破線) は蛍光より格段に遅くなります。

この吸収・振動緩和・発光の流れを一枚に描いたのが、図 12-8 の **ヤブロンスキー図** (Jablonski diagram) です。基底状態 S_0 と励起状態 S_1 を電子状態の帯として置き、それぞれに細かい振動準位を添えて描くのが約束です。まず吸収 (青の上向き矢印) で S_0 の最下点から S_1 の高い振動準位へ一気に跳ね上がり、次に振動緩和で S_1 の

最下点までゆるゆると落ち、最後に蛍光（橙の下向き矢印）で S_0 へ戻ります。上向きの矢印より下向きの矢印のほうが短く、この差がそのままストークスシフトです。図の縦方向がエネルギー、矢印の長さが光子のエネルギーに対応する、と読むのが要点です。

なぜ吸収の矢印は S_1 の高い振動準位に向くのか（発展）

この段落と次の図は発展です。ストークスシフトの由来をもう一段深く知りたい人向けで、初読では飛ばして燐光の段落へ進んでもかまいません。ここには **フランク・コンドン原理** (Franck-Condon principle) と呼ばれる、はっきりした理由があります。電子が HOMO から LUMO へ移る時間はおおよそ 10^{-15} s で、原子核が振動する周期 (10^{-13} s 程度) より百倍も短い。したがって吸収の瞬間、原子核は動く暇がなく、その場に止まったままです。一方、励起状態では反結合性の LUMO に電子が入るので、結合はゆるみ、平衡の核間距離は基底状態より少し伸びます。基底状態の平衡位置から核を動かさずに「縦に」 S_1 へ上がると、そこは S_1 の平衡位置からずれた場所、すなわち S_1 の振動が励起された準位に当たります。これが、吸収の矢印が S_1 の最下点ではなく高い振動準位へ届く理由です (図 12-9)。同時に、吸収は S_1 のいくつもの振動準位へ同時に起こるので、吸収スペクトルは一本の線ではなく、振動準位の数だけ並んだ線が重なった **幅のある帯** になります。12.1 節で「吸収帯には幅がある」と述べたことの理由がこれです。蛍光は逆向きで、 S_1 の最下点から縦に下りて S_0 の振動励起準位へ着地するため、蛍光の帯は吸収の帯を鏡に映したような形（鏡像関係）になります。

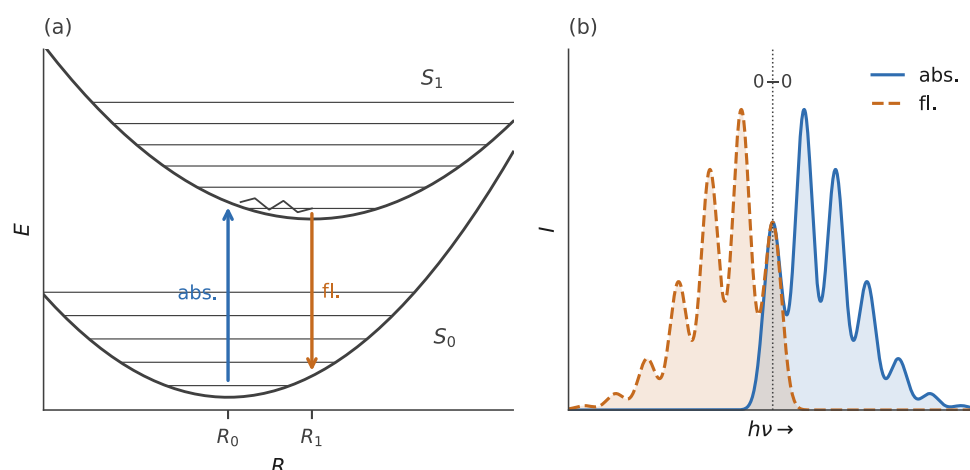


図 12-9 フランク・コンドン原理の図です。(a) 基底状態 S_0 と励起状態 S_1 のポテンシャル曲線を核間距離 R に対して描き、それぞれに振動準位を添えています。 S_1 は反結合性の LUMO に電子が入るぶん平衡位置 R_1 が R_0 より伸びています。吸収（青の上向き矢印）は S_0 の最下点から核を動かさずに縦に跳ぶので S_1 の高い振動準位に届き、振動緩和（灰の折れ線）で S_1 の最下点まで落ちてから、蛍光（橙の下向き矢印）が縦に下りて S_0 の高い振動準位に着地します。(b) その結果の吸収帯（青）と蛍光帯（橙の破線）です。横軸は光子のエネルギー $h\nu$ 、縦軸は強度 I で、振動準位ごとの線が重なって幅のある帯になり、0-0 遷移（点線）を挟んで鏡像になります。

もう一つ、蛍光とよく混同される発光に **燐光** (phosphorescence) があります。両者の違いは **スピン多重度** にあります。ふつうの励起状態では、跳ね上がった電子はもともとと同じ向きのスピンを保っており、この状態を一重項 (S_1) と呼びます（この S はスピン多重度の一重項を表す記号で、重なり積分 S とは別物です）。ところが、電子のスピンが途中で反転した別種の励起状態、すなわち三重項 (T_1) へ移り変わることがあり、これを **項間交差** (intersystem crossing) と呼びます。三重項からの発光が燐光です。スピンを反転させながら基底状態へ戻る過程は起こりにくいため、燐光は蛍光よりずっとゆっくりと、光を切ったあとも長く続きます。暗がりでも長く光り続ける「蓄光」は、原理としてはこの燐光の仲間で、励起状態にいったん電子が蓄えられ、禁制ゆえにゆっくり放出されるものです（市販の蓄光材の多くは無機結晶で、電子を結晶の欠陥に蓄える仕組みですが、「遅い放出」という点は同じです）。すぐ消える蛍光と、じわじわ残る燐光。この時間差の裏には、スピンという量子力学の量が効いています。図 12-8 には、この三重項 T_1 と、そこへ至る項間交差、そこからの燐光も添えてあります。

よくある誤解

蛍光は「光の反射」ではありません。反射は光をそのまま跳ね返すだけですが、蛍光はいったん光子を **吸収** して分子を励起し、振動緩和のぶんだけ低いエネルギーで **あらためて** 光子を放出する現象です。だから蛍光は吸った光より必ず長波長になります（ストークスシフト）。また、光を消したあとも長く光り続ける「蓄光」は蛍光ではなく **燐光** です。すぐ消えるのが蛍光、じわじわ残るのが燐光と区別しましょう。

蛍光の強さや色そのものも、やはり共役 π 系の HOMO-LUMO ギャップで決まります。ギャップが可視域に収まる分子を設計すれば、狙った色で光る蛍光材料が作れます。この原理は、応用化学・材料の現場で幅広く使われています。たとえば生命科学では、目的のタンパク質や細胞小器官にだけ結びつく **蛍光プローブ** (fluorescent probe) を使い、そこを光らせて顕微鏡で観察します。このバイオイメージングは、現代の生物学・医学を支える基盤技術です。身近なところでは、洗剤や紙に加える **蛍光増白剤** が、目に見えない紫外線を吸って青白い蛍光を返すことで、白物をより白く見せています。有機 EL の発光層は、電気エネルギーで分子を励起状態にし、その蛍光（あるいは燐光）を取り出す仕組みで、まさにこの励起状態の設計そのものです。有機 EL については第 13 章と第 14 章で詳しく扱います。色を吸う設計も、色を返す設計も、HOMO-LUMO ギャップという一つの尺度の上で行われています。

例題：シアニン色素の吸収波長を自由電子模型で見積もる

両端の窒素を含め、共役鎖に沿って炭素・窒素が一行に並んだシアニン色素を考えます。鎖に沿って原子が p 個あり（この p は運動量ではなく原子の個数です）、その間隔（結合長）を $\ell = 0.14 \text{ nm}$ とします。 π 電子は $N = p + 1$ 個あり、鎖の長さを $L = (p + 1)\ell$ とみなすと約束します（数え方は図 12-6 (a)）。ここでは $p = 9$ （ π 電子 $N = 10$ ）の場合の吸収波長 λ を求めましょう。

まず、箱の長さは $L = (p + 1)\ell = 10 \times 0.14 \text{ nm} = 1.4 \text{ nm} = 1.4 \times 10^{-9} \text{ m}$ です。次に、ギャップを求めます。自由電子模型の式 $\Delta E = \pi^2 \hbar^2 (N + 1) / (2m_e L^2)$ に、 $N = 10$ 、 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、 $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ を入れます。

$$\Delta E = \frac{\pi^2(1.05 \times 10^{-34})^2(10+1)}{2(9.11 \times 10^{-31})(1.4 \times 10^{-9})^2} \approx 3.4 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 2.1 \text{ eV} \quad (12.12)$$

最後に、吸収波長を求めます。 $\lambda = hc/\Delta E$ に $hc = 1.99 \times 10^{-25} \text{ J}\cdot\text{m}$ を使うと

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1.99 \times 10^{-25} \text{ J}\cdot\text{m}}{3.4 \times 10^{-19} \text{ J}} \approx 5.9 \times 10^{-7} \text{ m} = 590 \text{ nm} \quad (12.13)$$

となり、黄～橙の光を吸う、すなわち補色の青みがかって見える色素だと見積もれます。 $\Delta E = 3.4 \times 10^{-19} \text{ J}$ は 2.1 eV なので、 $1240/2.1 \approx 590 \text{ nm}$ と暗算でも同じ答えが確かめられます。鎖を一単位伸ばして $p = 11$ ($N = 12$) にすると L が増え、 ΔE が縮んで λ はさらに長波長へ動きます。単純な箱の模型で、色の移り変わりをここまで再現できることに注目してください。

例題：鎖を一単位伸ばしたときの深色シフトを見積もる

前の例題のシアニン色素 ($p = 9$, $N = 10$) は $\lambda \approx 590 \text{ nm}$ を吸いました。ここで鎖を一単位伸ばして $p = 11$ ($N = 12$) にしたとします（助色団を付ける効果も、目安としてはこの「実効的な共役の延長」と同じ向きに働きます）。このとき吸収波長がどれだけ長波長へ動く（深色シフトする）かを見積もりましょう。まず考え方です。自由電子模型では吸収波長は $\lambda = hc/\Delta E$ 、ギャップは $\Delta E = \pi^2 \hbar^2 (N+1)/(2m_e L^2)$ で、 $L = (p+1)\ell$ です。二つの状態の比を取れば、共通の定数はきれいに消えます。

$$\frac{\lambda_{p=11}}{\lambda_{p=9}} = \frac{\Delta E_{p=9}}{\Delta E_{p=11}} = \frac{(N+1)_{p=9}}{(N+1)_{p=11}} \times \frac{L_{p=11}^2}{L_{p=9}^2} \quad (12.14)$$

数値を入れます。 $p = 9$ では $N+1 = 11$ 、 $L = 10\ell$ 。 $p = 11$ では $N+1 = 13$ 、 $L = 12\ell$ 。したがって

$$\frac{\lambda_{p=11}}{\lambda_{p=9}} = \frac{11}{13} \times \frac{12^2}{10^2} = \frac{11}{13} \times \frac{144}{100} \approx 1.22 \quad (12.15)$$

となり、 $\lambda_{p=11} \approx 1.22 \times 590 \text{ nm} \approx 720 \text{ nm}$ です。共役をわずか一単位延ばすだけで、吸収は約 130 nm も赤側へ動きました（実測のシアニン系列ではおよ

そ 100 nm ずつで、単純な箱の模型としては十分な一致です)。助色団を付けて実質的な共役長を稼ぐと色が深くなる、という染料化学の経験則が、こうして数値で裏づけられます。深色シフトは、共役長というつまみを回した当然の帰結なのです。

12.4.1 吸収の強さ：遷移双極子モーメントとモル吸光係数（発展）

この節は発展です。色の「どの波長か」は 12.1～12.3 節で決まります。「どれだけ強く吸うか」を決める量を知りたい人向けで、初読では飛ばして章のまとめへ進んでもかまいません。第 14 章の実務メモ（TD-DFT の振動子強度）から参照します。

12.1～12.3 節は「どの波長を吸うか」の話でした。色素を実際に使う場面では、もう一つの問い「どれだけ強く吸うか」が同じくらい大切です。同じ 450 nm を吸う分子でも、薄い溶液で濃い色を出すものと、ほとんど色の見えないものがあります。この強さを表す量と、それを決める量子化学の量を押さえておきましょう。

吸収の強さを表す量

濃度 c の溶液に光を通すと、透過光の強さは通した距離とともに指数関数的に減ります。入射光と透過光の強さの比の対数を **吸光度** A と呼び、これは濃度と光路長 l に比例します。

$$A = \epsilon c l \quad (12.16)$$

これが **ランベルト・ベールの法則** (Lambert–Beer law) で、比例定数 ϵ が **モル吸光係数** (molar absorption coefficient。単位は $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。真空の誘電率 ϵ_0 とは別の量です) です。 ϵ はその波長でその分子が光を吸う強さを表す分子固有の数で、 β -カロテンの 450 nm では $\epsilon \approx 1.4 \times 10^5$ と非常に大きく、ケトンの $\text{C}=\text{O}$ が 280 nm 付近にもつ弱い吸収では $\epsilon \approx 10$ 程度しかありません。四桁もの開きがあります。

何が強さを決めるのか

光は振動する電場で、分子の電子を揺さぶります。HOMO から LUMO への遷移がどれだけ起こりやすいかは、二つの軌道のあいだで定義される

$$\mu_{if} = \int \psi_{\text{LUMO}}^*(-e\mathbf{r}) \psi_{\text{HOMO}} d\tau \quad (12.17)$$

という量の二乗 $|\mu_{if}|^2$ に比例します。 μ_{if} を **遷移双極子モーメント** (transition dipole moment) と呼びます (第 2 章の換算質量 μ とは別の量です)。式の形は期待値 (付録 A.3) に似ていますが、左右に **違う** 軌道が入っている点が要点で、「電子が HOMO から LUMO へ移るときに、電荷の重心がどれだけ動くか」を測っています。 μ_{if} が大きくなる条件は二つあります。一つは、HOMO と LUMO が空間の同じ領域に広がっていて、積 $\psi_{\text{LUMO}}^* \psi_{\text{HOMO}}$ がゼロにならないこと。もう一つは、遷移で電荷が長い距離を動くこと、つまり r の重みが効くことです。長い共役鎖では HOMO も LUMO も鎖全体に広がり、電子は鎖の端から端までの距離を動けるので、 μ_{if} は大きく、 ϵ は 10^5 級になります。カロテンやシアニンが「少量で濃く色づく」のは、共役の長さがギャップを縮めると同時に μ_{if} も伸ばしているからです。逆にケトンの弱い吸収は、酸素の非共有電子対の軌道 (分子面内にあります。結合にも反結合にも関わらない非結合性軌道で、分光の慣用で n と書きます。量子数の n とは別の記号です) から π^* 軌道 (面に垂直) への遷移で、二つの軌道がほとんど重なりません。 μ_{if} がほぼゼロで、ぎりぎり許される程度にしか起こらないのです。この二つの条件を、弱い $n \rightarrow \pi^*$ と強い $\pi \rightarrow \pi^*$ の対比で描いたのが 図 12-10 です。

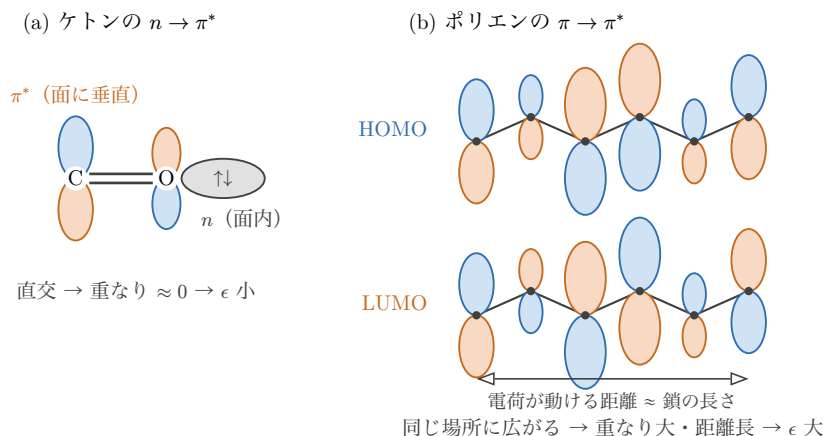


図 12-10 遷移双極子モーメント μ_{if} の大きさは、HOMO と LUMO の重なりと、遷移で電荷が動く距離で決まります。(a) ケトンの $n \rightarrow \pi^*$ では、分子面内にある非共有電子対 n (灰) と面に垂直な π^* (青と橙。反結合性なので C と O で位相が逆) が直交して重なりがほぼゼロになり、吸収は弱くなります (ϵ 小)。(b) ポリエンの $\pi \rightarrow \pi^*$ では HOMO と LUMO がともに鎖全体に広がって重なりが大きく、電荷は鎖の端から端まで動けるので、吸収は強くなります (ϵ 大)。ローブの大きさは各炭素の係数の絶対値に比例させています。

このように「 μ_{if} がゼロになる遷移は起こらない」という判定を **選択則** (selection rule) と呼びます。第 2 章の調和振動子で $\Delta v = \pm 1$ だけが許されると述べたのも、同じ μ_{if} の計算から出る選択則です。スピンについても一言添えておくと、 μ_{if} の中

の r はスピンの作用しないので、スピンの向きが変わる遷移（一重項 $\rightarrow$ 三重項）は $\mu_{if} = 0$ で禁制です。燐光が蛍光よりずっとゆっくりとしか起こらないと先ほど述べた理由は、ここにあります。

計算ソフトは、吸収の強さを **振動子強度** (oscillator strength) f という無次元の数で出力します。 f は $|\mu_{if}|^2$ と遷移エネルギーの積に比例するように定義され、完全に許容な強い遷移で $f \approx 1$ 、禁制に近い遷移で $f \approx 10^{-3}$ 以下になります。第 14 章の実務メモで励起状態の計算 (TD-DFT) に触れますが、そこで読む「どの遷移が強いかな」の数字がこの f です。

要点

吸収の強さはモル吸光係数 ϵ ($A = \epsilon cl$) で測り、その大きさは遷移双極子モーメント $\mu_{if} = \int \psi_{\text{LUMO}}^*(-e\mathbf{r})\psi_{\text{HOMO}} d\tau$ の二乗で決まります。HOMO と LUMO が同じ領域に広がり、遷移で電荷が長い距離を動くほど強く吸います。 $\mu_{if} = 0$ の遷移は禁制です（選択則）。

この強さは、材料の設計でも実務上の主要指標です。第 14 章の色素増感太陽電池では、色素は TiO_2 表面に一分子層で吸着しているだけなので、薄い層で太陽光を取りきるには ϵ の大きい色素が要ります。代表的なルテニウム錯体 N719 の ϵ は吸収極大でおよそ 1.4×10^4 ですが、共役鎖の両端に電子を押し出す基と引き抜く基を付けた有機色素（第 14 章で D- π -A 構造と呼びます）は、共役を長くすることでその数倍の ϵ をもつように設計され、そのぶん薄い膜で済みます。「どの波長を」だけでなく「どれだけ強く」も、軌道の広がりから設計できる量なのです。

まとめ

色は HOMO $\rightarrow$ LUMO 遷移で決まり、吸収波長は $\lambda = hc/\Delta E$ 、すなわち HOMO-LUMO ギャップが小さいほど長波長を吸います。共役鎖を長さ L の箱、 π 電子を箱の中の粒子とみなす自由電子模型から $\Delta E = \pi^2 \hbar^2 (N+1)/(2m_e L^2)$ が導かれ、鎖が長いほどギャップが縮んで吸収が長波長へ動く（長波長化）ことが説明できました。第 2 章の $E \propto 1/L^2$ が、ここで色を決める式になっています。発色団は共役の本体、助色団はギャップを縮める置換基で、アゾ染料やインジゴなどの合成染料も、 β -カロテンなどの天然色素も、この一言で読めます。吸収したあとに起こる蛍光は、振動緩和のぶんだけ吸収より長波長になり（ストークスシフト）、吸収が S_1 の高い振動準

位へ届いて帯に幅が出るのはフランク・コンドン原理（発展）の帰結です。スピンを反転させて起こる燐光はゆっくりと長く光り続けます。（発展、12.4.1 節）吸収の強さはモル吸光係数 ϵ で測り、HOMO と LUMO のあいだの遷移双極子モーメント μ_{if} の二乗で決まります。長い共役は、ギャップを縮めると同時に μ_{if} も伸ばすので、少量で濃く色づきます。蛍光プローブや有機 EL といった励起状態の設計は、第 14 章へつながります。

章末問題

概念確認

1. 分子が「色をもつ」とは物理的にどういうことか、吸収・補色という言葉を使って一文で説明してください。
2. HOMO-LUMO ギャップ ΔE と吸収波長 λ の関係を式で書き、ギャップが縮むと色がどう変わるかを述べてください。
3. 発色団と助色団の違いを、それぞれが HOMO-LUMO ギャップに与える効果に触れて説明してください。
4. 蛍光の波長が吸収の波長より長くなるのはなぜですか。ストークスシフトという語を使って説明してください。
5. 蛍光と燐光の違いを、スピン多重度と項間交差という語を使って説明してください。暗がりでも長く光り続ける「蓄光」がどちらにあたるかも述べてください。
6. （発展）同じ可視光を吸う分子でも、 β -カロテン ($\epsilon \approx 10^5$) とケトンの $C=O$ ($\epsilon \approx 10$) では吸収の強さが四桁も違います。この違いを、遷移双極子モーメント μ_{if} と二つの軌道の重なりという言葉で説明してください。
7. （発展）吸収スペクトルが一本の線ではなく幅のある帯になる理由を、フランク・コンドン原理を使って説明してください。

図示

1. HOMO と LUMO の準位を描き、光の吸収による HOMO $\rightarrow$ LUMO 遷移を上向き矢印で書き入れてください。矢印の長さがギャップ ΔE に対応することを添えてください。
2. 共役二重結合の数を横軸、吸収波長を縦軸にとった図を描き、鎖が長いほど吸収が長波長へ動く傾向（長波長化）を曲線で示してください。

3. 基底状態と励起状態、それぞれに振動準位を添えて描き、吸収・振動緩和・蛍光の 3 段階を矢印で示して、ストークスシフトが生じる理由を図で説明してください。

数理解習

1. 自由電子模型で、 N 個の π 電子をもつ共役鎖の HOMO・LUMO の量子数がそれぞれ $N/2$ 、 $N/2 + 1$ になることを、パウリの排他原理から説明してください。
2. $(N/2 + 1)^2 - (N/2)^2 = N + 1$ を自分の手で確かめ、 $\Delta E = \pi^2 \hbar^2 (N + 1) / (2m_e L^2)$ を導いてください。
3. 例題にならって、 $p = 7$ (π 電子 $N = 8$) のシアニン色素の吸収波長を、結合長 $\ell = 0.14$ nm として見積もってください。
4. $L \propto N$ とみなせるとき、 ΔE が N の大きいところで $1/N$ のように縮むことを式で示してください。
5. 例題にならい、 $p = 9$ ($N = 10$ 、 $\lambda \approx 590$ nm) の色素の共役を $p = 13$ ($N = 14$) まで延ばしたとき、吸収波長が何 nm になるかを比の形で見積もってください。
6. (発展) β -カロテンのヘキサン溶液を光路長 $l = 1.0$ cm のセルで測ると、450 nm の吸光度が $A = 0.70$ でした。 $\epsilon = 1.4 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ として、この溶液のモル濃度を求めてください。また、 $\epsilon \approx 10$ の分子で同じ吸光度を得るには、濃度を何倍にする必要がありますか。

応用・説明

1. ニンジンの β -カロテンは 11 個の共役二重結合をもちオレンジに見え、二重結合の数を数個減らすと無色に近づきます。この違いを自由電子模型で説明してください。
2. 染料にアミノ基やヒドロキシ基(助色団)をつけると色が濃くなる(深色シフト)経験則を、HOMO-LUMO ギャップの言葉で説明してください。
3. 色素を「狙った色で吸収・発光させる」ために、分子設計でどんなつまみ(共役長・置換基)を回せばよいかを、第 14 章の設計因子と結びつけて述べてください。

第 13 章

共役 π 系のバンド構造と伝導性

プラスチックは電気を通さない。これは長いあいだ常識でした。コンセントのカバーや電線の被覆にプラスチックが使われるのは、まさに絶縁体だからです。ところが 1977 年、白川英樹らは、ポリアセチレンという単純な共役高分子に微量のヨウ素などを加えるだけで、その電気伝導度が 1 千万倍 (約 7 桁) も跳ね上がることを見いだしました。その後の改良で伝導度は銅に迫る水準にまで達します。プラスチックが金属のように電気を通す。この発見は「導電性高分子」という分野を切り開き、2000 年のノーベル化学賞につながります。

なぜプラスチックが電気を通すのでしょうか。鍵は、これまで扱ってきた共役 π 系にあります。第 9 章で見たように、鎖を長くするほどヒュッケルの準位は密に詰まり、HOMO-LUMO ギャップは縮んでいきました。この「準位が詰まる」流れを最後まで押し進めると、離散的だった準位は連続的な帯、すなわち **バンド** になります。そしてバンドとバンドのあいだのギャップの大小が、その物質が金属か・半導体か・絶縁体かを決めるのです。本章では、第 I 部で学んだ MO・HOMO/LUMO・ギャップの考え方を、固体の伝導性の説明へ広げます。

この章のねらい

共役を長く伸ばすと離散的な MO 準位が連続的なバンドになり、ギャップの大小が伝導性を決めることを理解します。価電子帯・伝導帯・バンドギャップという言葉で金属・半導体・絶縁体を区別し、ドーピングによる導電性の飛躍、そして有機半導体・有機 EL の動作原理を HOMO/LUMO で読み解けるようになることが目標です。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- ・ **バンドの形成**：鎖長とともに準位が帯になる仕組み (帯幅一定・本数増加) を図で説明できる (章末問題 概念 1、図示 1、数理 1)

- **金属・半導体・絶縁体**：価電子帯・伝導帯・ E_g で三者を描き分け、電気が流れるかを判定できる（章末問題 概念 2・3、図示 2、応用 3）
- **ギャップの見積もり**：結合交替の $E_g = 2|\beta_1 - \beta_2|$ と $\lambda = hc/\Delta E$ で発光波長を見積もれる（章末問題 数理 2・3、応用 2）
- **ドーピング**：p 型・n 型でキャリアが生まれる仕組みをバンド図で説明できる（章末問題 図示 3、応用 1）

13.1 長いポリエンからバンドへ：離散準位から連続準位へ

第 9 章で、鎖状ポリエンのヒュッケル準位を並べました。炭素 N 個からなる直鎖ポリエンの j 番目の π 準位は

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right), \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (13.1)$$

という形で書けました ($\beta < 0$)。エチレン ($N=2$) では準位は 2 本、ブタジエン ($N=4$) では 4 本、と炭素の数だけ準位が並びます。ここで **求めたいもの** は、 N を限りなく大きくしたときに準位の集まりがどうふるまうか、です。

まず、準位が入る範囲を見ておきましょう。 $\cos$ は -1 から $+1$ のあいだを動くので、 E_j は $\alpha + 2\beta$ から $\alpha - 2\beta$ のあいだ、幅 $4|\beta|$ の帯の中にすべて収まります。 N をいくら大きくしても、準位はこの決まった幅の中に押し込まれます。つまり、準位の本数だけが増えて、入れ物の幅は変わらないのです。

次に、隣り合う準位の間隔を見積もります。 j を 1 つ増やしたときのエネルギー差は、 $\cos$ の中身が $\pi/(N+1)$ だけ変わることに対応するので、 N が大きい範囲では

$$\Delta E_j = E_{j+1} - E_j \approx -2\beta \sin\left(\frac{j\pi}{N+1}\right) \cdot \frac{\pi}{N+1} \propto \frac{1}{N} \quad (13.2)$$

とおおよそ $1/N$ で縮みます ($\cos$ の中身のわずかな変化に対する $\cos$ の変化を、微分 $d \cos \theta / d\theta = -\sin \theta$ で見積もっています。付録 A.1 の一次近似)。この式が言っているのは、鎖を 2 倍長くすれば準位のすきまはおおよそ半分になる、ということです。決まった幅 $4|\beta|$ の帯の中に、 N に比例して増える準位が詰め込まれるので、一

本一本の間隔は N に反比例して詰まっていきます。準位を $\cos$ 曲線の上の点として描くと、このようすがひと目でわかります (図 13-1)。

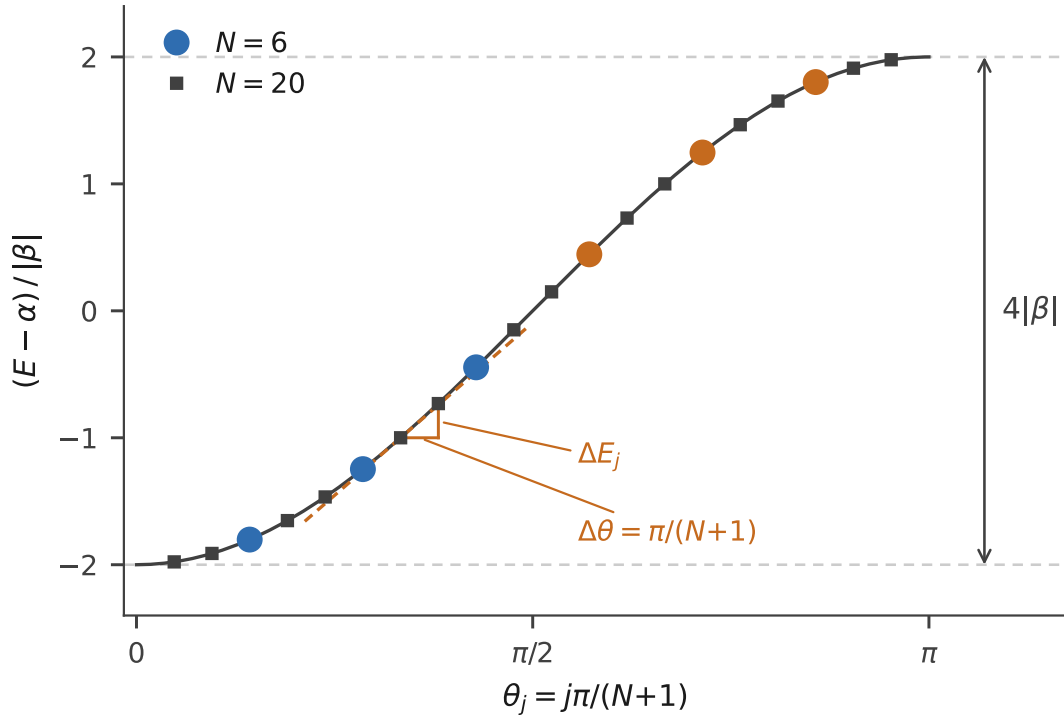


図 13-1 直鎖ポリエンの準位を、 $\cos$ 曲線 $(E - \alpha)/|\beta| = -2 \cos \theta_j$ の上の点 $\theta_j = j\pi/(N+1)$ として描いたものです。曲線は N によらず同じで、 N が大きいほど点が詰まります ($N=6$ の丸は被占が青・空が橙、 $N=20$ は小さい四角)。準位は帯の端 ($\theta \approx 0, \pi$) で密、中央で疎になります (曲線の傾きがゼロに近い)。1 点に引いた接線が付録 A.1 の一次近似で、 $\Delta E_j \approx \text{傾き} \times \pi/(N+1)$ です。

そこで $N \rightarrow \infty$ の極限を考えます。準位の本数は無限に増え、間隔は 0 へ近づきます。もはや一本一本を区別できず、準位は幅 $4|\beta|$ の帯の中で連続的につながった **バンド** になります。これが本節の結論です。離散的な分子軌道の準位が、鎖を無限に伸ばした極限で、連続的なエネルギーの帯に変わるわけです。仕組みは図 13-1 で見たとおり、同じ $\cos$ 曲線の上で点だけが詰まっていくことでした。図 13-2 では準位そのものを N ごとに並べ、 $N=2$ のとびとびの準位が鎖長とともに密集し、やがて塗りつぶされた帯になる骨格を確かめてください。

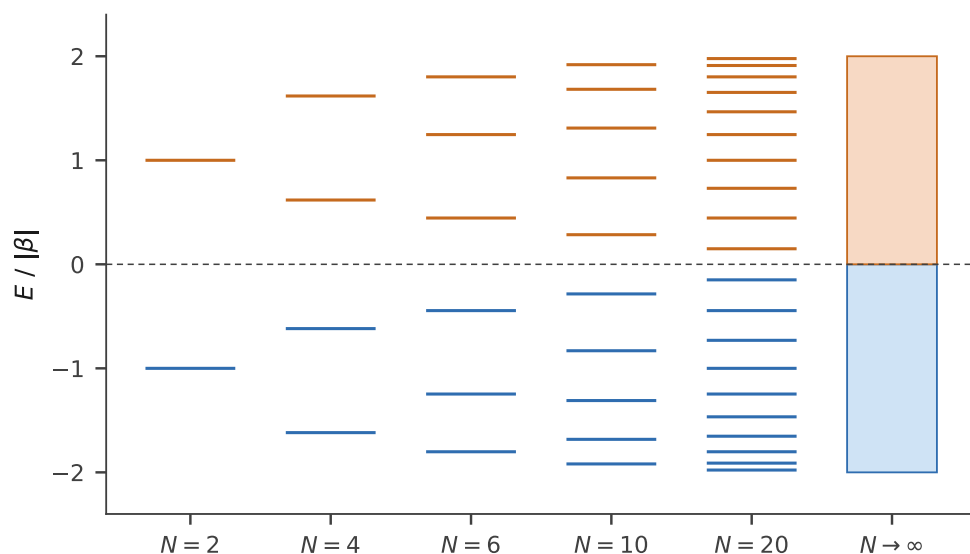


図 13-2 直鎖ポリエンのヒュッケル準位を炭素数 N ごとに並べたものです。決まった幅 $4|\beta|$ の帯の中で準位が N とともに詰まり、 $N \rightarrow \infty$ で連続の帯（下半分＝被占の青、上半分＝空の橙）になります。

この「準位が詰まってバンドになる」描像は、第 2 章の箱の中の粒子とも地続きです。長い共役鎖は、 π 電子にとって長さ L (炭素数 N に比例) の「箱」のようなもので、一つの準位は $1/L^2$ 、HOMO-LUMO ギャップは電子数も一緒に増えるので $\Delta E \propto 1/L$ に従って縮みました (第 12 章)。鎖を伸ばすほど間隔が詰まるという結論は、ヒュッケルの $1/N$ でも自由電子模型の $1/L$ でも共通しています。無限に伸ばせば、とびとびの準位は連続の帯になる。これが固体の電子構造をバンドで語る出発点です。

13.2 価電子帯・伝導帯・バンドギャップ

さて、バンドができたとして、そこに電子をどう詰めるかを考えましょう。**求めたいもの** は、基底状態でどのバンドまで電子が埋まり、どこが空くか、です。

炭素 N 個の共役鎖には π 電子が N 個あり、パウリの排他原理 (第 4 章) に従って、エネルギーの低い準位から 2 個ずつ詰めていきます。準位は N 本、電子は N 個なので、ちょうど下半分の $N/2$ 本が満席、上半分が空席になります。ここまでは第 9 章の HOMO/LUMO の話とまったく同じです。バンドの言葉では、電子で満たされた下側の帯を **価電子帯** (valence band)、その上の空の帯を **伝導帯** (conduction band) と呼びます (図 13-5)。

定義：バンドギャップ

価電子帯の上端 (= HOMO に相当) と伝導帯の下端 (= LUMO に相当) のあいだの、電子が取りうる状態が存在しないエネルギー幅を **バンドギャップ** (band gap) E_g といいます。分子の HOMO-LUMO ギャップ ΔE (第 8 章) が、固体では価電子帯と伝導帯のすきまへと引き継がれたものです。

ここで大切なのは、価電子帯の上端と伝導帯の下端が接するのか、離れるのか、です。単純な鎖状ポリエンでは、 $N \rightarrow \infty$ で HOMO と LUMO の間隔が 0 へ近づき、ギャップは閉じてしまいそうに見えます。しかし実際のポリアセチレンは、二重結合と単結合が交互に並ぶ **結合交替** (bond alternation) を起こしています。長短 2 種類の結合があると、共鳴積分 β が β_1 (短い=二重結合) と β_2 (長い=単結合) の 2 つに分かれ、バンドは上下に割れて、有限のギャップが開きます。そのギャップは

$$E_g = 2|\beta_1 - \beta_2| \quad (13.3)$$

と書けます。この式が言っているのは、結合の長短の差が大きいほどギャップが広がる、ということです。ポリアセチレンでは $E_g \approx 1.5$ eV 程度で、これがこの物質を「電気を通さないプラスチック」にしている原因です。この式は、13.1 節と同じ「準位が帯に広がる」論法で導けます。以下の三段落の導出は発展です。結果の式 $E_g = 2|\beta_1 - \beta_2|$ と、「結合交替がギャップを開く」という読みだけ押さえれば、図 13-4 へ進んでかまいません。

鎖をエチレン単位 (結合 β_1 でつながった炭素二個) の列とみなすと、単位ごとの π 準位は $\alpha \pm \beta_1$ の二つです (第 8 章)。単位どうしをつなぐ弱いほうの結合 β_2 は、13.1 節と同じ仕組みで各準位を帯に広げます。ただし幅は $4|\beta_2|$ ではなく $2|\beta_2|$ です。

隣り合う単位の結合性軌道 $\psi_+ = (\chi_1 + \chi_2)/\sqrt{2}$ どうしは、向かい合う端の原子一組だけが β_2 でつながっているの、その相互作用は

$$\int \psi_+^{(i)} \hat{H} \psi_+^{(i+1)} d\tau = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \beta_2 = \frac{\beta_2}{2} \quad (13.4)$$

と、係数 $1/\sqrt{2}$ が二つ掛かって半分になります。13.1 節の帯幅 $4|\beta|$ に $\beta \rightarrow \beta_2/2$ を入れると $2|\beta_2|$ です。

すると下の帯の上端は $\alpha + \beta_1 + |\beta_2|$ 、上の帯の下端は $\alpha - \beta_1 - |\beta_2|$ になり、その差が

$$E_g = (\alpha - \beta_1 - |\beta_2|) - (\alpha + \beta_1 + |\beta_2|) = 2|\beta_1| - 2|\beta_2| = 2|\beta_1 - \beta_2| \quad (13.5)$$

です。結合が等しければ ($\beta_1 = \beta_2$) 帯はつながって一本になり、差が開くほど帯は二つに割れます。二準位が帯に広がるこのようすを 図 13-3 に描きました。

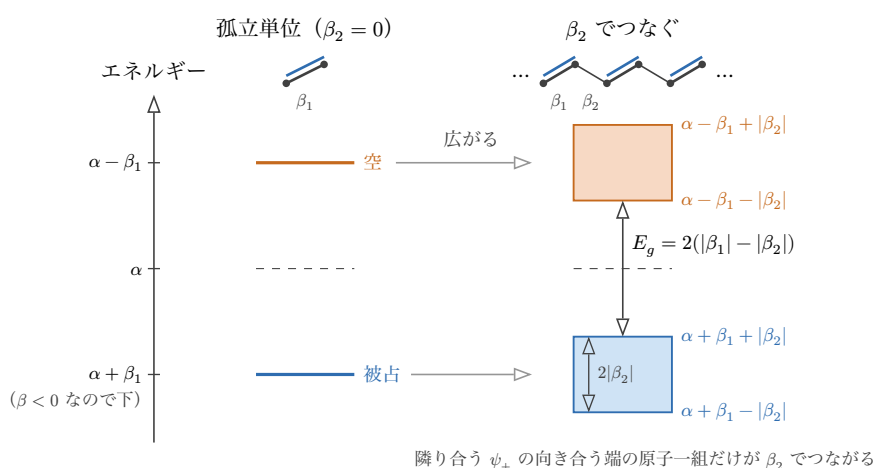


図 13-3 エチレン単位の二準位が β_2 で帯に広がるようすです。左は孤立した単位 ($\beta_2 = 0$) の二準位 $\alpha \pm \beta_1$ で、 $\beta < 0$ なので $\alpha + \beta_1$ が下（被占、青）、 $\alpha - \beta_1$ が上（空、橙）です。右のように隣の単位と β_2 でつながると、各準位は上下 $|\beta_2|$ ずつ、幅 $2|\beta_2|$ の帯に広がります。二つの帯の内側の端の差がギャップ $E_g = 2(|\beta_1| - |\beta_2|)$ で、 $\beta_1 = \beta_2$ では二つの帯がちょうど接して閉じます（ギャップ 0）。

図 13-4 に、この分裂のようすを描きました。全結合が等しい鎖では、一本の帯が半分だけ埋まった金属になるはずですが、ところが鎖が歪んで結合交替を起こすと、帯は上下二つに割れ、下の帯が満席・上の帯が空の半導体になります。満席になった下の帯は、割れ目の近くの準位が押し下げられるぶん、もとの帯の下半分よりわずかに低いエネルギーに落ちます。この電子エネルギーの得が σ 骨格を歪めるのに要する損を上回るため、等間隔の一次元鎖はこの歪みを自発的に起こします。これを **パイエルス歪み** (Peierls distortion) と呼びます（本書では結果だけを使います）。

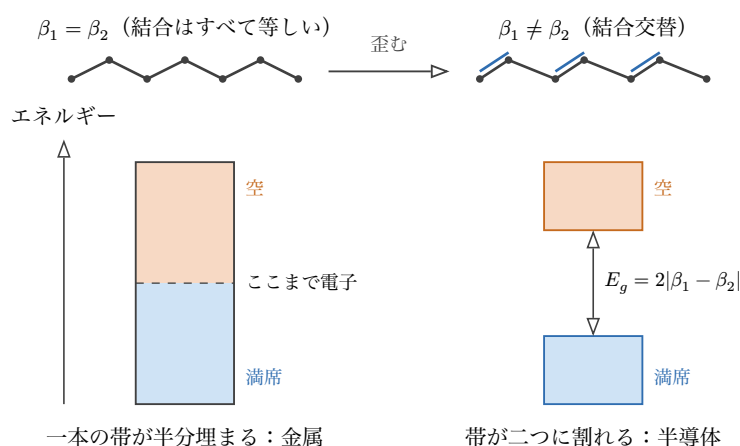


図 13-4 パイエルス歪みの二帯図です。結合がすべて等しい鎖（左）では一本の帯が半分まで埋まった金属になりますが、結合交替した鎖（右）では帯が二つに割れてギャップ $E_g = 2|\beta_1 - \beta_2|$ が開き、下の帯が満席の半導体になります。

要点

共役固体のバンド：電子で満たされた **価電子帯** と、その上の空の **伝導帯** のあいだに **バンドギャップ E_g** が開きます。 E_g は分子の HOMO-LUMO ギャップ ΔE が固体へ引き継がれたもので、その大小が伝導性を左右します。

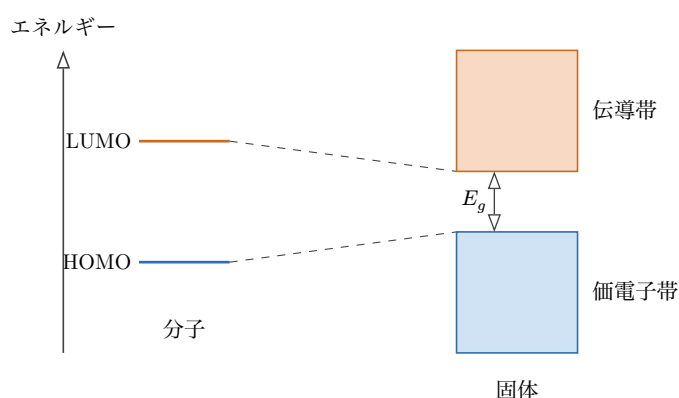


図 13-5 分子の HOMO-LUMO ギャップが、固体では価電子帯（青）と伝導帯（橙）のあいだのバンドギャップ E_g へと引き継がれます。

13.3 金属・半導体・絶縁体の違い

物質を電気の通しやすさで分けると、金属・半導体・絶縁体になります。この違いを、たった一つの量、バンドギャップ E_g だけで説明できるのが、バンド理論の強みです。**求めたいもの** は、 E_g の大小と伝導性の関係です。この節では、熱で電子がギャッ

プを越える割合を表す **ボルツマン因子** $\exp(-\Delta E/k_B T)$ を一つだけ新しく使います (意味は節の後半で説明します)。

電気が流れるには、電子がエネルギーを少しもらって動き出せる「空きの行き先」が必要です。ここが物理的な要になります。価電子帯が電子で満席のとき、電場をかけても電子は動きません。満席のバンドの中では、ある電子が動こうとしても行き先がなく、全体として電流にならないからです。動けるようになるには、電子が伝導帯 (空のバンド) へ上がって、そこで自由に動ける必要があります。伝導帯へ上がるのに必要なエネルギーが、まさにバンドギャップ E_g です。

この視点で三者を分けましょう (図 13-7)。

- **金属** ($E_g = 0$ 、またはバンドが半分だけ埋まる) : 価電子帯と伝導帯が重なるか、バンドが途中までしか埋まっています。すぐ上に空きの行き先があるので、電場をかけると電子はただちに動き出します。だから金属はよく電気を通します。
- **半導体** ($E_g \approx 1 \sim 3 \text{ eV}$) : ギャップは開いていますが、それほど広くありません。室温の熱エネルギーや光で、一部の電子がギャップを飛び越えて伝導帯へ上がれます。伝導帯へ上がった電子と、価電子帯に残った空席 (**正孔**、hole) の両方が電流を運びます。シリコン ($E_g \approx 1.1 \text{ eV}$) が代表例です。
- **絶縁体** ($E_g \gtrsim 4 \text{ eV}$) : ギャップが広すぎて、常温では電子がまず飛び越えられません。だから電気を通しません。ダイヤモンド ($E_g \approx 5.5 \text{ eV}$) が典型です。

伝導帯へ電子が熱で上がる割合は、おおまかに $\exp(-E_g/2k_B T)$ に比例します。この $\exp(-\Delta E/k_B T)$ の形が節の冒頭で予告したボルツマン因子で、温度 T の熱運動でエネルギー ΔE だけ高い状態に見つかる割合を表します (k_B はボルツマン定数で、室温では $k_B T \approx 0.026 \text{ eV}$ 。付録 A.5)。半導体では電子が上がった跡に正孔も同時にでき、ギャップの中央が基準になるため、指数が $E_g/2$ になります。この指数関数のため、 E_g が数 eV 違うだけで伝導度は桁違いに変わります (図 13-6)。半導体と絶縁体の境目がはっきりしないのは、あくまで E_g の連続的な大小の問題だからです。

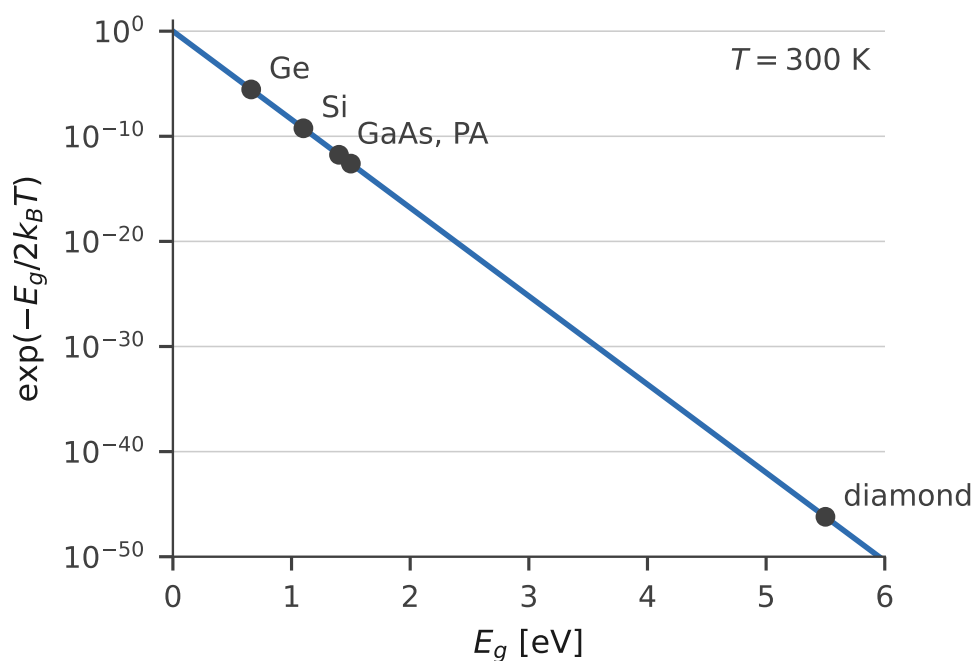


図 13-6 バンドギャップ E_g (横軸) に対する室温 (300 K) のボルツマン因子 $\exp(-E_g/2k_B T)$ (縦軸、対数目盛) です。対数目盛では直線になり、 E_g が 1 eV 増えることにおよそ 8 桁減ります。Ge・Si・GaAs・ポリアセチレン (PA)・ダイヤモンドの位置を打点しています。半導体と絶縁体を分けるのはこの連続的な傾きの上のどこににいるかであり、境目に段差はありません。

よくある誤解

「半導体は金属と絶縁体の中間の、中くらいに電気を通す物質」ではありません。純粋な半導体は室温ではほとんど絶縁体に近く、電気を通すか通さないかを決めるのはバンドギャップ E_g の大小と、熱や光やドーピングで電子 (正孔) を作れるかどうかです。半導体が有用なのは、その伝導度を外から自在に制御できるからです。

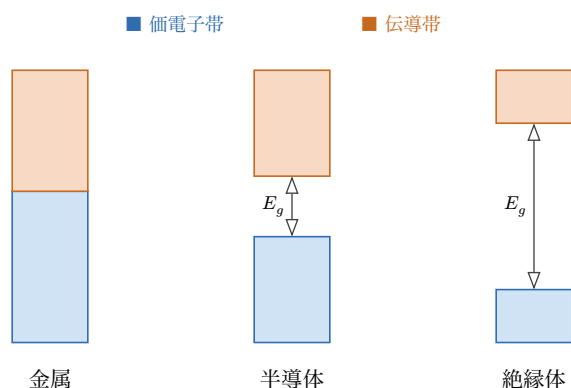


図 13-7 金属・半導体・絶縁体をバンドギャップ E_g の大小で描き分けます。金属は価電子帯と伝導帯が重なり、半導体は狭いギャップ、絶縁体は広いギャップをもちます。

数字で並べると、三分類が実感を伴います（表 13-1）。

表 13-1 代表的な材料のバンドギャップ E_g です。金属は 0、半導体は 1～3 eV、絶縁体は 4 eV 以上という目安で、有機半導体は分子の HOMO-LUMO ギャップがそのまま E_g の役をします。

材料	E_g [eV]	分類	備考
銅・銀（金属）	0	金属	バンドが半分だけ埋まる
ポリアセチレン（ドーパ）	—	金属的	ドーピングで価電子帯に正孔、または伝導帯に電子ができる（13.4 節）
シリコン	1.1	半導体	集積回路・太陽電池
ポリアセチレン（未ドーパ）	≈ 1.5	半導体	結合交替によるギャップ（13.2 節）
ガリウムヒ素	1.4	半導体	発光ダイオード・高速素子
P3HT（ポリチオフェン系）	≈ 1.9	有機半導体	有機太陽電池で電子を出す側の分子（ドナー、13.5 節）
ペンタセン	≈ 2.2	有機半導体	有機トランジスタ（正孔の移動度（13.4 節） $\approx 1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ）
Alq ₃	≈ 2.7	有機半導体	有機 EL の緑色発光層。発光は振動緩和のぶんギャップより低い $\approx 520 \text{ nm}$ （2.4 eV 相当）
ダイヤモンド	5.5	絶縁体	sp^3 の σ 結合だけで π 系がない

13.4 ドーピングと導電性高分子（ポリアセチレン、白川らの導電性高分子）

ここで冒頭のポリアセチレンに戻ります。純粋なポリアセチレンは $E_g \approx 1.5$ eV の半導体で、そのままではほとんど電気を通しません。ところが白川らは、微量の不純物を加える **ドーピング** (doping) で、伝導度を 7 桁 (1 千万倍) 以上も跳ね上げました (図 13-8)。何が起きたのでしょうか。**求めたいもの** は、ドーピングがバンドの電子数をどう変えるか、です。この節では、電気伝導度を $\sigma = ne\mu$ (キャリアの数 n と動きやすさ μ の積) という一本の式で読みます。式そのものは節の後半で定義します。

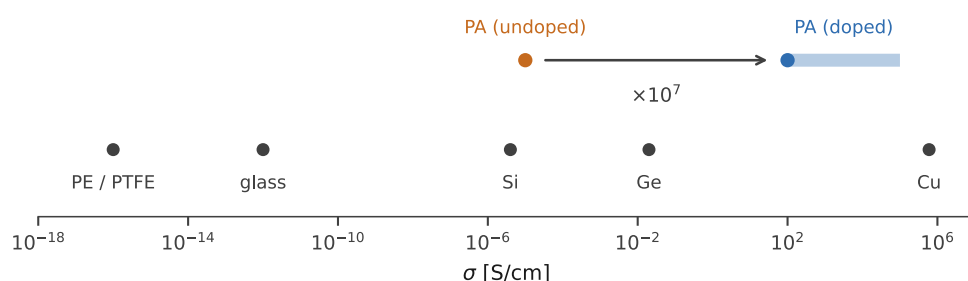


図 13-8 電気伝導度 σ (電気を通しやすさの指標で、式はこの後の本文で定義します。単位の S はジーメンズ=抵抗の単位 Ω の逆数。横軸は対数目盛) の軸の上に代表的な物質を並べたものです。下段の灰の点は絶縁体 (ポリエチレン・ガラス)、半導体 (Si・Ge)、金属 (Cu) の室温での目安です。上段は未ドーピングのポリアセチレン (橙) と、ドーピング後 (青。1977 年の値から、その後の延伸・配向による改良値までの範囲) で、矢印がドーピングによる 7 桁の跳びを表します。絶縁体寄りの半導体だったプラスチックが、金属の領域まで届いています。値はいずれも桁の目安です。

ドーピングには 2 種類あります。ヨウ素のような電子を奪う物質 (酸化剤) を加えると、価電子帯の上端から電子が引き抜かれ、価電子帯に **正孔** ができます (p 型)。逆にナトリウムのような電子を与える物質 (還元剤) を加えると、伝導帯の下端に電子が注入されます (n 型)。どちらの場合も、満席だった価電子帯に空きができるか、空だった伝導帯に電子が入るかして、動ける電荷担体 (キャリア) が生まれます (図 13-9)。

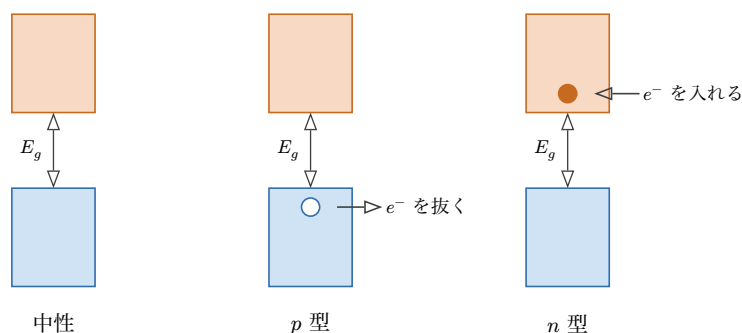


図 13-9 ポリアセチレンのドーピングです。p 型では価電子帯上端から電子を抜いて正孔（白丸）をつくり、n 型では伝導帯下端に電子（●）を入れて、動けるキャリアを生みます。

ここが核心です。満席のバンドは電気を通せませんでした、ドーピングで空席（正孔）を作れば、価電子帯の中で電子が動けるようになります。少数の空席を作るだけで、満席の壁が破れて電流が流れ出すのです。ギャップを飛び越えさせるのではなく、バンドの埋まり方そのものを変える。これがドーピングの要点です。

ここで、電気の通しやすさを一本の式に畳んでおきます。電気伝導度 σ は

$$\sigma = \underbrace{n}_{\text{キャリアの数}} \cdot e \cdot \underbrace{\mu}_{\text{動きやすさ}} \quad (13.6)$$

と書けます。 n は単位体積あたりのキャリア（電子または正孔）の数、 e は電気素量、 μ は **移動度** (mobility) で、単位電場あたりにキャリアが進む速さ（単位は $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ）です（この $\sigma \cdot n \cdot \mu$ は、遮蔽定数・量子数・換算質量とは別の量です）。この式は、本章の話が二本立てだったことを示しています。13.3 節のバンドギャップとボルツマン因子、そして本節のドーピングは、すべて **n を作る** 話です。一方、共役を伸ばし軌道の重なり $|\beta|$ を稼いで電子を非局在化させる話（第 5 章）は、 **μ を上げる** 話です。シリコンで確かめると、室温の真性キャリア密度 $n \approx 10^{10} \text{cm}^{-3}$ に電子（ $\mu \approx 1400$ ）と正孔（ $\mu \approx 450 \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ）を合わせて入れれば $\sigma \approx 3 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ となり、図 13-8 のシリコンの位置と合います。ドーピングが 7 桁効くのは n を 7 桁増やすからで、有機半導体の伝導度が無機に及ばないのは主に μ が小さい（分子から分子へ飛び移る）からです。この二本立てを n と μ の平面に描いたのが図 13-10 です。

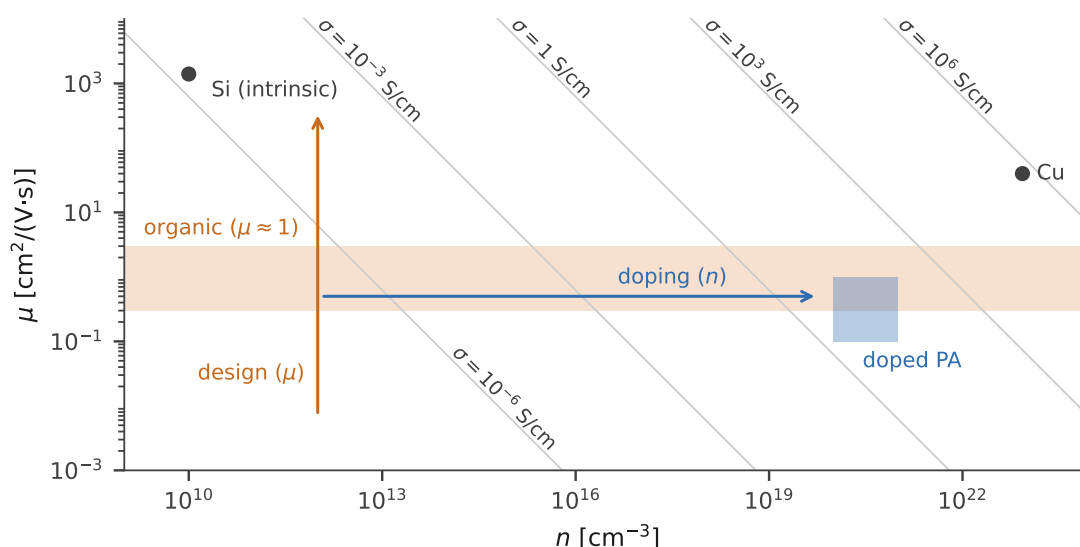


図 13-10 伝導度 $\sigma = ne\mu$ を、キャリア密度 n （横軸）と移動度 μ （縦軸）の平面で見たものです（両対数、値はいずれも桁の目安）。灰の斜線は等 σ 線で、同じ σ でも n と μ の組み合わせは違います。真性 Si は n が極小でも μ が大きく、Cu は n で圧倒し、ドーピングしたポリアセチレン（青、図 13-8 の $\sigma \approx 10^2$ S/cm に対応）は n で稼ぐぶん μ は低いままです。有機半導体は $\mu \approx 1$ の帯（橙、表 13-1 のペンタセンの値）にとどまります。ドーピングは横（ n ）を、共役や分子の並びの設計は縦（ μ ）を動かします。

要点

ドーピングは、価電子帯から電子を抜く（ p 型、正孔を作る）か、伝導帯に電子を入れる（ n 型）ことで、動けるキャリアを生みます。満席／空という「動けない」状態を崩すことで、半導体の伝導度を桁違いに引き上げられます。伝導度は $\sigma = ne\mu$ で、ギャップとドーピングはキャリア数 n を、共役と軌道の重なりは移動度 μ を決めます。

この段落と次の図は発展です。ドーピングで生まれたキャリアが鎖の上でどんな姿をとるかを知りたい人向けで、初読では飛ばして次の段落へ進んでもかまいません。実際の導電性高分子では、話はもう少し豊かです。ポリアセチレンにドーピングすると、電荷は鎖に沿って局在した **ソリトン** (soliton) や **ポーラロン** (polaron) と呼ばれる特殊な状態をつくり、これが鎖に沿って動くことで電気を運びます。結合交替のパターンが途中で反転する境目（ソリトン）に電荷が乗る、という共役 π 系ならではのしくみです。詳しい理論は本書の範囲を越えますが、根っこにあるのは「共役で非局在化した π 電子」と「ドーピングでキャリアを作る」という、これまで積み上げてきた考え方です。継ぎ目の構造だけを 図 13-11 に描きました。

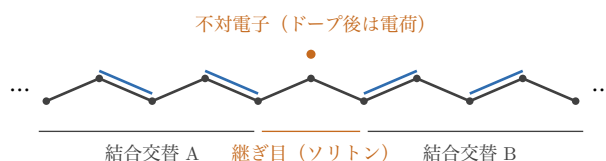


図 13-11 ポリアセチレン鎖のソリトンです。左半分と右半分で二重結合の位置（結合交替の位相）が反転しており、継ぎ目の炭素は二重結合をもちません。そこに不対電子（中性ソリトン）や、ドーピング後には電荷が乗り、鎖に沿って動きます。理論の詳細は本書の範囲外です。

導電性高分子は、いまや軽くて曲げられる電極や、帯電防止フィルム、有機太陽電池の材料として実用化されています。金属を使わずにプラスチックだけで電気を運ぶ。白川らの発見は、ここまで見てきたバンドとドーピングの言葉で理解できます。

13.5 有機半導体・有機 EL の動作原理を HOMO/LUMO で読む

無機半導体ではバンドで語りますが、分子性の有機半導体では、個々の分子の HOMO と LUMO がそのまま働きます。分子どうしの相互作用が弱いと、バンドは狭く、電荷は分子から分子へ「飛び移り」ながら運ばれます（ $\sigma = ne\mu$ の移動度 μ が、シリコンの 10^3 に対して $1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 前後にとどまる理由です）。とはいえ読み方は同じで、価電子帯の上端は分子の HOMO、伝導帯の下端は分子の LUMO に対応します。だから有機エレクトロニクスは、これまでの HOMO/LUMO の物差しでそのまま読み解けます。

有機 EL を例にとりましょう。動作は 3 拍子です（図 13-13）。まず陽極から分子の HOMO へ正孔を、陰極から分子の LUMO へ電子を注入します。この注入は、電極と分子のあいだの薄いエネルギー障壁を電荷がすり抜けるトンネル効果（2.2.1 節、発展）で起こります。次に両者が発光層で出会い、電子が LUMO から HOMO へ落ちます。このとき、ほぼ HOMO-LUMO ギャップ ΔE に等しいエネルギーが光として放出されます（正確には、第 12 章のストークスシフトのぶんだけ、吸収より少し低いエネルギーになります）。放出される光の色は

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (13.7)$$

で決まり、これは第 12 章の吸収の逆過程、すなわち発光にほかなりません。ギャップが広い分子ほど青く、狭い分子ほど赤く光ります。分子設計でギャップを調節すれば、狙った色の発光素子が作れるわけです。

一重項 1 対 三重項 3：なぜ燐光材料が要するのか

電子と正孔が発光層で出会うとき、二つのスピンの組み合わせは 4 通りあります。素朴には $\uparrow\uparrow \cdot \downarrow\downarrow \cdot \uparrow\downarrow \cdot \downarrow\uparrow$ の 4 つで、平行が 2 つ・逆向きが 2 つと数えたくくなります。ところが量子力学では、逆向きの二つはそのままの形では現れず、足した組 $\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$ と引いた組 $\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$ に組み替わります。足した組は $\uparrow\uparrow \cdot \downarrow\downarrow$ と同じ仲間で、この 3 つが **三重項**、引いた組の 1 つだけが **一重項** です (図 13-12。一重項・三重項の区別は第 12 章。組み替えの導出は本書の範囲外で、結果だけ使います)。したがって、できる励起状態の 4 分の 3 は三重項で、一重項からの蛍光だけを使うと、光になるのは 4 分の 1 にとどまります。イリジウム錯体 Ir(ppy)_3 のように重い原子を含む発光分子は、重い核の強い電場がスピンと軌道運動を結びつけてスピン反転の禁制をゆるめるため、三重項からの燐光も光に変えられ、原理上すべての励起状態を発光に使えます。有機 EL に燐光材料が要るのは、この 1 対 3 の数え方のためです。

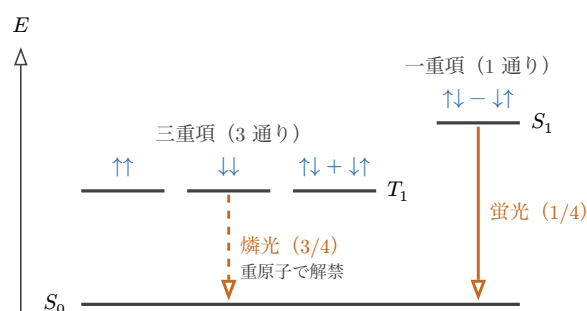


図 13-12 電子と正孔のスピンの組み合わせ 4 通りを準位図風に並べたものです。 $\uparrow\uparrow \cdot \downarrow\downarrow \cdot$ 足した組の 3 つが三重項 T_1 、引いた組の 1 つだけが一重項 S_1 で、一重項からの蛍光（実線）だけでは励起状態の 4 分の 1 しか光にならず、残りの 4 分の 3 は重原子で解禁した燐光（破線）で取り出します。

有機トランジスタや**有機太陽電池**も、同じ HOMO/LUMO の言葉で読めます。太陽電池では、光がドナー分子の HOMO の電子を LUMO へ持ち上げ、その電子を LUMO の低いアクセプター分子へ渡すことで、電荷を分離して取り出します。ドナーとアクセプターの HOMO/LUMO の高さを組み合わせる設計が要になります。これらの分子設計の考え方は、次章（第 14 章）でまとめて扱います。

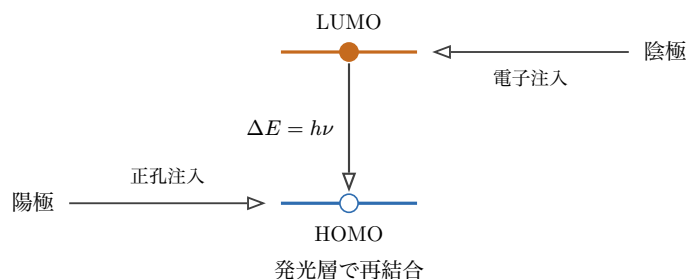


図 13-13 有機 EL の動作です。陽極から HOMO へ正孔を、陰極から LUMO へ電子を注入し、発光層で再結合して HOMO-LUMO ギャップに等しい $\Delta E = h\nu$ の光を放出します。

例題：バンドギャップから発光色を見積もる

ある有機 EL 材料の HOMO-LUMO ギャップが $\Delta E = 2.6 \text{ eV}$ でした。この材料が発する光の波長 λ を求め、何色かを答えましょう。

まず、波長を求めます。発光エネルギーと波長の関係は $\Delta E = hc/\lambda$ なので、 $\lambda = hc/\Delta E$ です。まず ΔE をジュールに直します。

$$\Delta E = 2.6 \text{ eV} \times 1.60 \times 10^{-19} \text{ J/eV} \approx 4.16 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (13.8)$$

$hc = 1.99 \times 10^{-25} \text{ J}\cdot\text{m}$ を使って

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1.99 \times 10^{-25} \text{ J}\cdot\text{m}}{4.16 \times 10^{-19} \text{ J}} \approx 4.8 \times 10^{-7} \text{ m} = 480 \text{ nm} \quad (13.9)$$

が得られます。

次に、色を答えます。480 nm は青緑あたりの波長です。したがってこの材料は青緑色に発光します。ギャップをもう少し狭く（たとえば 2.0 eV）すれば波長が伸びて赤側へ、広く（たとえば 3.0 eV）すれば青側へ移ります。発光色は ΔE を設計するだけで狙えることが、この計算から読み取れます。

まとめ

鎖長 $\rightarrow$ 準位間隔 $\rightarrow$ バンドギャップ、という流れが本章の芯です。共役を無限に伸ばすと、ヒュッケルの離散準位は決まった幅の帯に詰まってバンドになり、結合交替によって価電子帯と伝導帯のあいだにバンドギャップ E_g が開きます。 E_g の大小が金属 ($E_g = 0$)・半導体 (1 ~ 3 eV)・絶縁体 ($\geq 4 \text{ eV}$) を分けます。ドーピングは満席／空の状態を崩して動けるキャリアを作り、ポリアセチレンを金属のように電気

を通す導電性高分子に変えます。有機 EL・有機太陽電池は、分子の HOMO/LUMO とギャップ ΔE でそのまま読み解け、 $\Delta E = hc/\lambda$ が発光色を決めます。

章末問題

概念確認

1. 鎖状ポリエンの炭素数 N を大きくすると、ヒュッケル準位の間隔はどうなりますか。準位が入る帯の幅とあわせて、一言で説明してください。
2. 満席の価電子帯だけでは電気が流れないのはなぜですか。「動ける空きの行き先」という言葉を使って述べてください。
3. 金属・半導体・絶縁体の違いを、バンドギャップ E_g の大小だけで説明してください。

図示

1. 短い鎖の離散準位が、鎖長とともに密集してバンドになる様子を模式的に描いてください。
2. 金属・半導体・絶縁体の 3 つについて、価電子帯・伝導帯・バンドギャップを描き分けてください。
3. p 型ドーピングと n 型ドーピングを、バンド図に正孔・電子を描き入れて区別してください。

数理演習

1. 直鎖ポリエンの準位 $E_j = \alpha + 2\beta \cos(j\pi/(N+1))$ が、 N の大小にかかわらず幅 $4|\beta|$ の帯に収まることを示してください。
2. 結合交替で β が β_1, β_2 に分かれるとき、バンドギャップが $E_g = 2|\beta_1 - \beta_2|$ になります。 $\beta_1 = \beta_2$ のときギャップがどうなるかを述べ、結合交替がギャップを生む理由を説明してください。
3. HOMO-LUMO ギャップが $\Delta E = 2.0$ eV の有機 EL 材料の発光波長を、 $\lambda = hc/\Delta E$ から求めてください（例題にならって）。

応用・説明

1. プラスチックであるポリアセチレンが、ドーピングによって金属のように電気を通すようになるしくみを、バンドとキャリアの言葉で説明してください。
2. 有機 EL の発光色を青からより赤へ変えたいとき、分子の HOMO-LUMO ギャップをどう動かせばよいですか。 $\Delta E = hc/\lambda$ に触れて述べてください。
3. シリコン ($E_g \approx 1.1$ eV) とダイヤモンド ($E_g \approx 5.5$ eV) は、どちらも同じ族の炭素・ケイ素からなる結晶ですが、電気の通しやすさが大きく異なります。その理由をバンドギャップの言葉で説明してください。

第 14 章

機能的 π 電子系の分子・材料設計

有機 EL ディスプレイの赤・緑・青は、それぞれ別の分子が担っています。青く光る分子、緑に光る分子、赤に光る分子。どれも炭素と水素と少しの窒素や酸素からできた、よく似た共役分子です。にもかかわらず発光色が違うのは、分子の骨格をほんの少し設計し分けているからです。化学者はいま、「この波長で光ってほしい」「この電圧で電流を流してほしい」という要求から出発して、それを満たす共役分子を紙の上で、あるいは計算機の中で、先に描いてしまいます。望む機能から分子を逆算する。これが **分子設計** (molecular design) です。

本章は、第 II 部でひとつずつ積み上げてきた見方の総仕上げです。色 (第 12 章) も、反応性 (第 11 章) も、伝導性 (第 13 章) も、結局は HOMO と LUMO、そしてそのあいだのギャップ ΔE という一つの物差しで読めました。ならば逆に、その物差しを狙って動かせば、機能を設計できるはずです。本章では、共役長・置換基・ドナー・アクセプターという三つのつまみで HOMO/LUMO を動かす方法を整理し、実在の材料設計の例を見て、最後に第 1 章で問うた「なぜ R&D に計算が必要か」へ帰ってきます。

この章のねらい

HOMO/LUMO とギャップを「設計する」ことは機能をデザインすることです。共役長・置換基・ドナー・アクセプターでギャップを動かし、望む色・反応性・伝導性を実現する視点を養います。第 II 部を貫いてきた HOMO-LUMO ギャップという物差しが、設計の共通言語になることをつかみます。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **三つのつまみ** : 共役長・置換基・D-A がギャップをどう動かすかを準位図で説明できる (章末問題 概念 2・3、図示 1、数理 3)

- **ギャップの設計**：HOMO・LUMO の値から吸収波長を見積もり、置換基による色の変化を予測できる（章末問題 数理 1・2、応用 1）
- **準位の絶対位置**：色素増感太陽電池の注入条件で、ギャップだけでなく準位の高さそのものが効くことを図で説明できる（章末問題 図示 2）
- **逆問題としての設計**：計算で得た HOMO・LUMO から色・反応性・D- π -A 性を予測できる（章末問題 概念 1、応用 3）

14.1 望む機能から逆算する：色・反応性・伝導性

これまでの章は、いつも「分子を与えられて、その性質を読む」向きに進んできました。ある共役分子の HOMO と LUMO を求め、ギャップ ΔE を出し、そこから吸収する色や起こりうる反応や電気の通しやすさを予測する。設計とは、この矢印を逆向きにたどる作業です。「この性質がほしい」という出口から入って、それを実現する ΔE や軌道の形を決め、最後にそれを実現する分子骨格を選ぶ。順問題に対する**逆問題**と言ってもよいでしょう（図 14-1）。

まず、第 II 部で見た「性質とギャップの対応」を一枚に集めておきましょう。どれも同じ ΔE という量が、違う性質の顔をして現れているだけです。

- **色**：HOMO→LUMO 遷移で吸収する光は $\Delta E = hc/\lambda$ 。ギャップが狭いほど長波長（赤側）の光を吸収します。だから「吸収を長波長側（赤側）へ動かしたい」は「ギャップを狭くしたい」と同じ要求です（見える色は吸収の補色なので、吸収が赤側へ動くに見える色は黄→赤→紫→青と回ります。第 12 章）。
- **反応性**：フロンティア軌道が近い（HOMO と相手の LUMO のギャップが小さい）ほど、電子の受け渡しが起こりやすく反応が進みます（第 11 章）。反応性を上げたければ、HOMO を上げるか LUMO を下げるかです。
- **伝導性**：固体になるとギャップはバンドギャップ E_g に育ちます。 E_g が小さいほどキャリアを作りやすく、電気を通しやすくなります（第 13 章）。「半導体として使いたい」は「ほどよい E_g がほしい」という要求です。

三つとも、要求の言葉こそ違え、行き着く先は「HOMO と LUMO をどこに置くか」という一点です。ここが設計の勘どころです。色・反応性・伝導性という別々に見える機能を、たった二本の準位、HOMO と LUMO の高さで統一的に扱えるのです。

要点

分子設計は「望む機能 → 必要な ΔE ・軌道の形 → それを実現する骨格」という逆算です。色・反応性・伝導性は、いずれも HOMO と LUMO の **絶対位置** と、その差 ΔE で決まります。設計とは、この二本の準位を狙った場所へ動かすことです。

ここで「絶対位置」と断ったのには理由があります。色のように差 ΔE だけで決まる機能もあれば、太陽電池のように、相手の準位との **上下関係**、すなわち HOMO や LUMO の高さそのものが効く機能もあるからです。その具体例は本章後半の色素増感太陽電池で見ます。次節では、まずその二本を動かす具体的なつまみを見ていきます。

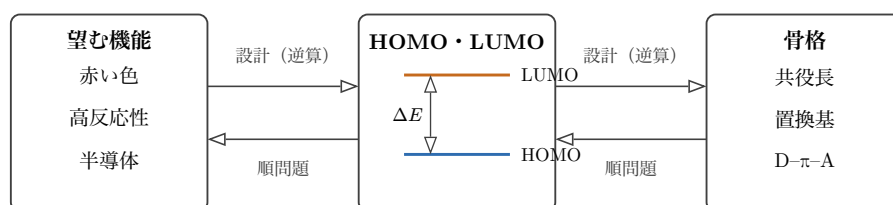


図 14-1 望む機能から骨格へたどる逆算のフローです。性質を読む「順問題」（右から左）と、機能を実現する骨格を決める「設計」（左から右）は、HOMO・LUMO とギャップ ΔE を要にした双方向の道すじです。

14.2 HOMO/LUMO を動かす設計因子：共役長、置換基、ドナー・アクセプター

では、HOMO と LUMO を実際に動かす「つまみ」は何でしょうか。共役分子で主に効くのは三つです。共役長・置換基・ドナー・アクセプター。順に、何がどう動くのかを見ていきます。

14.2.1 共役長：鎖を伸ばすとギャップが縮む

一つめのつまみは、共役の長さです。第 9 章で、エチレンからブタジエン、ヘキサトリエンとポリエンを伸ばすほど、準位が上下に増えて密集し、HOMO と LUMO の間隔が狭まることを見ました。第 2 章の「箱の中の粒子」で言えば、電子が動ける箱の長さ L が伸び、電子数 N もそれに比例して増えるので、ギャップが $\Delta E \propto 1/L$

に従って縮む、という描像です。この関係は第 12 章の自由電子模型で色の説明に使いました。

つまり **共役を伸ばせばギャップは単調に縮む**。これは最も素直で強力なつまみです。短い共役は無色～紫外吸収、伸ばすと可視の青、さらに伸ばすと黄・赤へと吸収が移り、究極まで伸ばせば第 13 章 で見たように準位が帯になります（ただし結合交替のためギャップは有限にとどまり、ポリアセチレンで $E_g \approx 1.5$ eV です。金属のように電気を通すにはドーピングが要ります）。「もっと赤くしたい」「もっと電気を通したい」の第一手は、たいてい共役を伸ばすことです。

ただし、共役長には現実的な頭打ちがあります。むやみに長い分子は合成が難しく、溶けにくく、ねじれて共役が切れます。だから実際には、次の二つのつまみで細かく調整することになります。

14.2.2 置換基：電子を押し込む基・引き抜く基

二つめのつまみは、共役骨格にくっつける **置換基** (substituent) です。置換基は、自分の電子を π 系へ押し込んだり、逆に π 系から電子を引き抜いたりして、HOMO と LUMO の高さをずらします。ここで二つの型を区別します。

電子供与基 (electron-donating group) は、 $-\text{NH}_2$ や $-\text{OCH}_3$ のように、非共有電子対や高い被占軌道を π 系へ差し出します。これは π 系全体の被占軌道を押し上げるので、おもに **HOMO を上げます**。逆に **電子求引基** (electron-withdrawing group) は、 $-\text{NO}_2$ や $-\text{CN}$ のように π 系から電子を引き抜き、空軌道を下げるので、おもに **LUMO を下げます**。どちらになるかは、周期律（第 4 章の電気陰性度）と、その原子が π 系にどう接しているかで決まります。電気陰性度が高いこと自体は「電子を引く」性質ですが、効き方は接し方で変わります。N や O のように電気陰性度が高く非共有電子対をもつ原子が π 系に直接つながると、その電子対が π 系と平行な p 軌道に入って π 系へ差し出され（第 10 章のピロールの窒素と同じ形です）、供与基になります。同じ電気陰性度の高い原子が、 $\text{C}=\text{O} \cdot \text{N}=\text{O} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ のように π 系と共役する多重結合の相手として、あるいは $-\text{NO}_2$ のように差し出せる電子対をもたない形でつながると、 π 系の電子を自分の側へ引き寄せるので、求引基になります。

定義：電子供与基・電子求引基

共役 π 系へ電子を押し込み、被占軌道 (HOMO 側) を押し上げる置換基を **電子供与基** (donor, D)、 π 系から電子を引き抜き、空軌道 (LUMO 側) を引き下げる置換基を **電子求引基** (acceptor, A) と呼びます。前者は HOMO を上げ、後者は LUMO を下げる向きに働きます。第 13 章では有機太陽電池で電子を出す分子・受け取る分子をドナー・アクセプターと呼びましたが、本章の D・A は置換基を指します。

置換基が準位を動かす仕組みは、第 7 章の異核二原子分子で導いた **二準位の反発** (7.2 節。詳細は付録 A.3) で式にできます。供与基のもつ非共有電子対の準位 E_D が、 π 系の HOMO E_{HOMO} と相互作用 β' で混ざると、二つの準位は互いに反発し、高いほうの準位は

$$E_{\text{HOMO}} \rightarrow E_{\text{HOMO}} + \frac{\beta'^2}{|E_{\text{HOMO}} - E_D|} \quad (14.1)$$

だけ **押し上げられ** ます。供与基の電子対は HOMO より少し低いところにあるので、押し上げられるのは HOMO の側です。求引基では逆に、LUMO の少し上にある空の準位 E_A が LUMO と混ざり、LUMO が $\beta'^2/|E_{\text{LUMO}} - E_A|$ だけ押し下げられます。準位が近いほど、重なりが大きいほど、動く量は大きくなります。図 14-2 の D と A のパネルには、この相手準位 $E_D \cdot E_A$ を短い破線で描き足してあります。

置換基の効き方は、ギャップにとって二通りあります。供与基か求引基の **どちらか一方だけ** を付けると、HOMO か LUMO の片方が動いてギャップは少し狭まります (図 14-2 の左三つ)。ここで威力を発揮するのが、両方を同時に付ける三つめのつまみです。

14.2.3 ドナー・アクセプター：両端から挟んでギャップを狭める

三つめは、共役骨格の一方の端に電子供与基 (ドナー D) を、もう一方の端に電子求引基 (アクセプター A) を付ける手です。D- π -A 構造と呼ばれます。ドナーが HOMO を押し上げ、アクセプターが LUMO を引き下げるので、両側から挟み込むようにギャップ ΔE が大きく縮みます (図 14-2 の右端)。共役長を変えずにギャップだけを狙って狭められるのが、この設計の強みです。

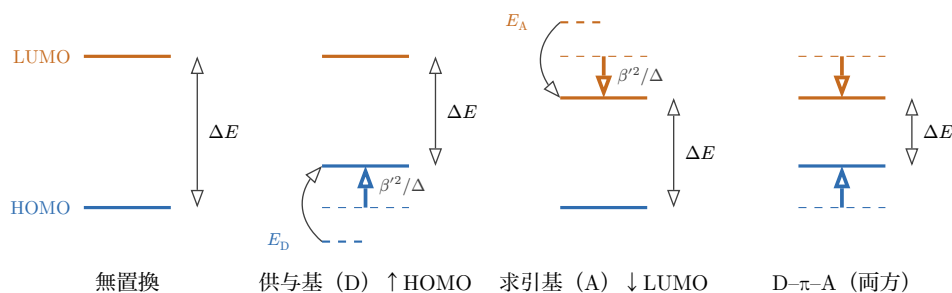


図 14-2 置換基が準位を動かす様子です。無置換を基準に、供与基 (D) は HOMO を押し上げ、求引基 (A) は LUMO を引き下げます。どちらか一方では片側だけが動いてギャップ ΔE は少し狭まり、右端の D- π -A では両方が同時に動いて ΔE が最も狭くなります (長い破線は無置換の位置)。D のパネルの短い破線は供与基の電子対の準位 E_D で HOMO の少し下に (電気陰性度の高い N・O の電子対は深い)、A のパネルの短い破線は求引基の空準位 E_A で LUMO の少し上にあります。二準位の反発 (7.2 節。第 7 章の s - p 混合 図 7-2 と同じ仕組み) で、 E_D と混ざった HOMO は β'^2/Δ (Δ は相手の準位との差 $|E_{\text{HOMO}} - E_D|$) だけ上へ、 E_A と混ざった LUMO は同じ形で下へ動きます (弧の矢印)。

さらに D- π -A 構造では、HOMO がドナー側に、LUMO がアクセプター側に偏って分布します (図 14-3)。つまり HOMO $\rightarrow$ LUMO の遷移は、電子がドナー側からアクセプター側へ **移る** 遷移になります。これを **電荷移動** (charge transfer, CT) 遷移と呼びます。電荷移動遷移は、光を当てた瞬間に分子の中で電荷が片側へ動くことを意味し、これはあとで見る色素増感太陽電池で決定的な役割を果たします。「光を吸ったら電子をこちら側へ寄せておきたい」という要求に、D- π -A 構造はうってつけなのです。

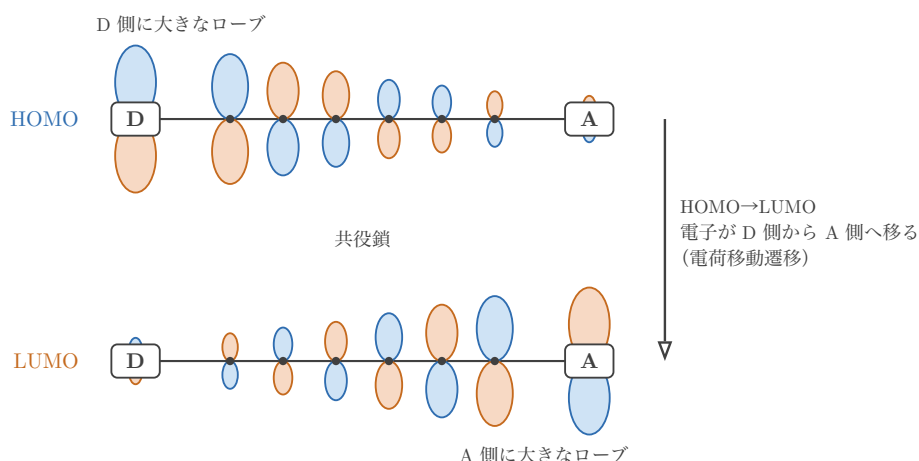


図 14-3 D- π -A 分子の HOMO と LUMO の分布の模式図です。各サイトの p 軌道ローブの大きさが係数の大きさ、色が位相 (正=青・負=橙) を表し、HOMO はドナー D 側、LUMO はアクセプター A 側に大きなローブが集まります。HOMO $\rightarrow$ LUMO の遷移では電子が D 側から A 側へ移るので、電荷移動遷移になります。

要点

HOMO/LUMO を動かす三つのつまみ：

- ・ **共役長**：伸ばすとギャップが縮みます（自由電子模型で $\Delta E \propto 1/L$ 、両準位が接近します）。
- ・ **電子供与基 (D)**：HOMO を上げます。**電子求引基 (A)**：LUMO を下げます。
- ・ **D- π -A 構造**：両端から挟んでギャップを大きく狭め、HOMO→LUMO を電荷移動遷移にします。

三つのつまみは独立ではなく、組み合わせて使います。共役でおおまかに合わせ、D-A で微調整する。これが機能性 π 電子系設計の基本作法です。

14.3 色素増感太陽電池・有機 EL・有機トランジスタにおける分子設計例

抽象論だけでは実感がわきません。三つのつまみが実際の材料でどう効いているかを、代表的な三つのデバイスで見ていきましょう。どれも第 II 部で身につけた HOMO/LUMO の言葉だけで、設計の勘どころが読めてしまいます。

14.3.1 色素増感太陽電池：準位の「上下関係」を積む

色素増感太陽電池 (dye-sensitized solar cell, DSSC) は、太陽光を吸う色素分子を酸化チタン (TiO_2) の表面に敷き詰めた電池です。ここでの設計は、単一分子のギャップだけでなく、色素・半導体・電解質という複数の材料の準位の **上下関係** を積み上げる仕事になります。

動作はこう読めます。まず色素が太陽光を吸って、HOMO の電子を LUMO へ持ち上げます（吸収を太陽光に合わせるため、ギャップ ΔE を可視光域に置きます。ここで共役長と D- π -A のつまみを使います）。次に、LUMO に上がった電子を TiO_2 の伝導帯へ渡します。これが起こるには **色素の LUMO が TiO_2 の伝導帯より高く** なければなりません。電子を失った色素は、電解質から電子をもらって元に戻ります。これには **色素の HOMO が電解質の準位より低い** 必要があります。

つまり良い増感色素の条件は、(1) ギャップが太陽光を吸える大きさと、(2) LUMO が TiO_2 より高く、(3) HOMO が電解質より低いこと。三つとも軌道の高さの話で

す (図 14-4)。D- π -A 色素が DSSC で好まれるのは、アクセプター側を TiO_2 に向けて付けば、光で生じた電子が自然と TiO_2 側へ流れ込むからです。電荷移動遷移の向きを、電子を渡したい方向へ設計しておくわけです。

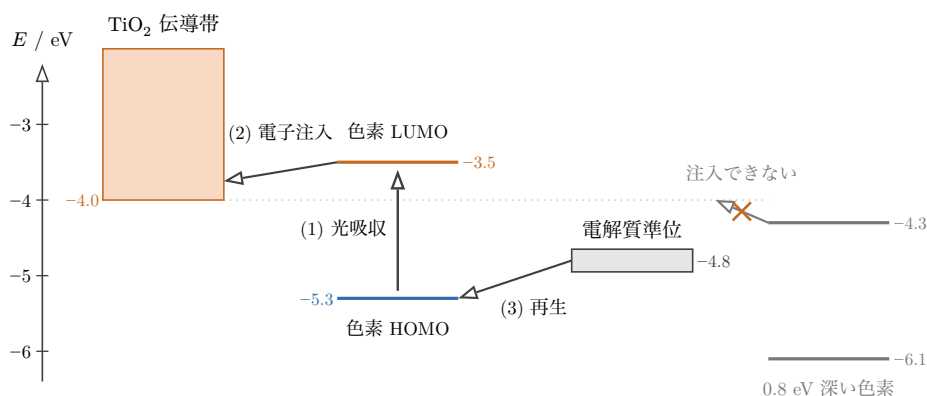


図 14-4 色素増感太陽電池の準位整合です。(1) 色素が光を吸って HOMO→LUMO へ電子を上げ、(2) 色素 LUMO から TiO_2 伝導帯へ電子を注入し、(3) 電解質から HOMO へ電子をもらって色素が再生します。色素 LUMO が TiO_2 より高く、HOMO が電解質より低いという上下関係が動作の鍵です。軸は真空準位 (電子を無限遠まで取り去った状態。本文で定義します) を 0 とした絶対位置 (eV) で、 TiO_2 伝導帯の下端 -4.0 、電解質 -4.8 、色素の LUMO -3.5 ・HOMO -5.3 eV を実スケールで置いています。右の灰の色素はギャップは同じですが全体が 0.8 eV 深く、LUMO (-4.3 eV) が TiO_2 の伝導帯より低いので電子を渡せません。ギャップだけでなく準位の絶対位置が効く、という次の「落とし穴」の中身です。

数値を入れておきましょう。 TiO_2 の伝導帯の下端は、電子を無限遠まで取り去った状態を 0 とする **真空準位** から測っておよそ -4.0 eV、電解質としてよく使われるヨウ素系 (I^-/I_3^-) の酸化還元準位はおよそ -4.8 eV です。したがって増感色素には、LUMO が -4.0 eV より高く (たとえば -3.5 eV)、HOMO が -4.8 eV より低く (たとえば -5.3 eV)、その差のギャップが 1.8 eV 前後 ($\lambda \approx 700$ nm まで吸える) であることが求められます。代表的な色素はルテニウム錯体の N719 (吸収極大 ≈ 530 nm) で、金属を使わない有機色素では、インドリンやトリアリールアミンをドナー、シアノアクリル酸をアクセプターにした D- π -A 色素が同じ準位条件を満たすように設計されています。

よくある誤解

「ギャップさえ合えばよい」と思いがちですが、それだけでは足りません。機能によって、効くのが「ギャップ ΔE (=差)」なのか、「HOMO や LUMO の 絶

対位置 (=高さそのもの)」なのかが変わります。色は差 ΔE で決まりますが、いま見たように、太陽電池で電子を TiO_2 へ渡せるかどうかは、色素の LUMO と相手の準位の高さの **上下関係** で決まります。設計では、差だけでなく二本の準位の絶対位置まで意識する必要があります。

14.3.2 有機 EL：注入と再結合、そして発光色

有機 EL は、電圧をかけて電子と正孔を分子に注入し、分子の中で再結合させて光を出すデバイスです。第 13 章でその 3 ステップを見ました。設計の勘どころは二つあります。

一つは **注入のしやすさ**。陰極から LUMO へ電子を、陽極から HOMO へ正孔を入れるので、電極の準位と分子の HOMO/LUMO の高さが合っていないと、電子・正孔がうまく入りません。そこで発光層のまわりに、準位を階段状につないだ「電子輸送層」「正孔輸送層」を挟み、準位の段差を橋渡しします。

図 14-5 に、各層の HOMO・LUMO と電極の準位を深さ (eV) で並べました。陽極から入った正孔は HOMO の階段を右へ、陰極から入った電子は LUMO の階段を左へたどり、発光層で出会って再結合します。図は電圧をかけていない状態の準位で、このままでは電子も正孔も坂を上る向きです。実際には電圧をかけて図全体を傾け、どちらのキャリアも坂を下って発光層へ流れ込むようにします。電極と発光層のあいだの大きな段差を、輸送層が小さな段に刻んでいるようすが見てとれます。

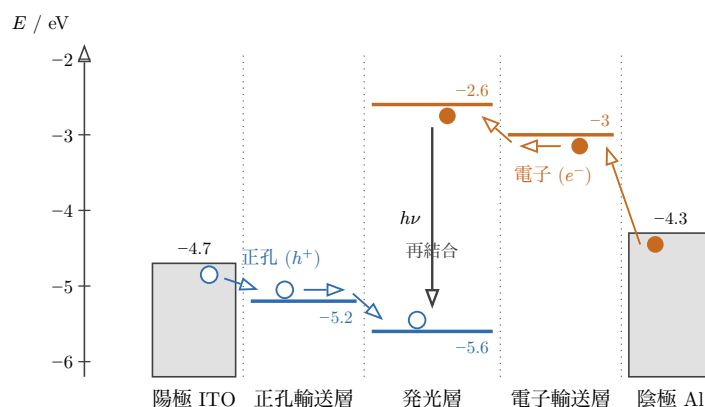


図 14-5 有機 EL の階段状の準位図です。陽極 ITO・正孔輸送層・発光層・電子輸送層・陰極 Al の準位を真空準位からの深さで並べ、正孔 (白丸) は HOMO を、電子 (●) は LUMO をたどって発光層で出会います。数値は代表的な材料の目安で、電圧をかけると全体が傾いてキャリアが流れます。

もう一つは **発光色**。再結合で放たれる光は $\Delta E = h\nu$ 、すなわち発光分子の HOMO-LUMO ギャップそのものです。青く光らせたければギャップの広い分子、赤く光らせたければ狭い分子を選びます。冒頭で触れた赤・緑・青の作り分けは、まさに共役長と D-A のつまみでギャップを刻む仕事だったわけです。青色発光材料が長く難物とされたのは、広いギャップを保ったまま安定に効率よく光らせるのが難しかったからです。発光材料の実例を挙げると、緑色の Alq_3 (第 13 章の表で見たアルミニウム錯体、発光 $\approx 520 \text{ nm}$) が初期の有機 EL を支え、いまはイリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ のような燐光材料 (第 13 章) が緑を、より広いギャップの分子が青を担います。

14.3.3 有機トランジスタ：キャリアを流すために準位をそろえる

有機トランジスタ (organic field-effect transistor, OFET) は、共役分子の薄膜をチャネルにして、ゲート電圧でキャリアの流れをオン・オフする素子です。ここで効くのは、一つの分子の中というより、**分子から分子へキャリアが飛び移れるか** です。第 13 章の $\sigma = ne\mu$ で言えば、キャリアの数 n はゲート電圧で外から与えるので、分子設計が担うのは移動度 μ のほうです。

キャリア (正孔なら HOMO、電子なら LUMO を伝って動きます) が隣の分子へ移るには、分子どうしが π 面を重ねて軌道がよく重なり合い、かつ準位の高さがそろっている必要があります。だから OFET 用分子の設計は、ギャップを狭めることより、(1) 平面性の高い共役骨格で π - π 重なりを稼ぎ、(2) 電極からキャリアを注入しやすい HOMO/LUMO の高さに合わせる、という方向に向かいます。ここでも置換基は、準位を微調整すると同時に、分子を並べやすくし溶けやすくする役目を担います。代表例はペンタセン (ベンゼン環五つの縮合環、正孔移動度 $\approx 1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) やルブレンで、いずれも平面な芳香族骨格が π 面を重ねて並びます。ゲートが与えるキャリアの数 n と、分子の並びが決める移動度 μ の二つを、図 14-6 に描きました。

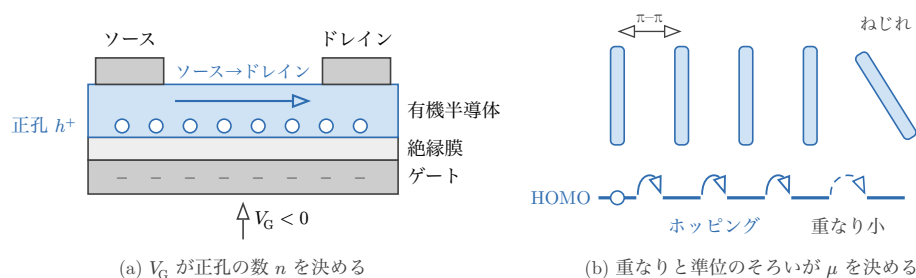


図 14-6 有機トランジスタ (OFET) の模式図です。(a) は素子の断面で、ゲートを負にすると ($V_G < 0$) 絶縁膜との界面の有機半導体側に正孔 (白丸) が誘起され、ソースからドレインへ流れます。ゲート電圧が決めるのはキャリアの数 n です。(b) は薄膜の拡大で、 π 面を重ねて並んだ平面分子を横から見た板として描いてあります。正孔は隣の分子の HOMO へ飛び移り (ホッピング) ながら運ばれ、面がねじれて重なり的小さい分子 (右端) へは飛び移りにくいので、重なりと準位のそろいが移動度 μ を決めます。第 13 章の $\sigma = ne\mu$ で言えば、ゲートは n を、分子設計は μ を担います。シリコンではキャリアが結晶全体に広がる帯を走るのに対し、有機半導体では分子から分子へ飛び移る点が違います。

三つのデバイスに共通するのは、「単一分子のギャップ」だけでなく「複数の準位の上下関係とつながり」を設計している点です。設計の視野は、一分子から材料系全体へと広がります。

例題：D- π -A 色素で吸収を赤へずらす

ある共役色素の HOMO が -5.6 eV、LUMO が -2.6 eV にあり、ギャップは $\Delta E = 3.0$ eV だとします。この分子が吸収する光のおおよその波長と色を見積もり、次に一方の端に電子供与基、もう一方に電子求引基を付けて HOMO を 0.4 eV 上げ、LUMO を 0.4 eV 下げたとき、吸収がどう変わるかを述べましょう。まず、もとの吸収波長を求めます。吸収は $\Delta E = hc/\lambda$ より $\lambda = hc/\Delta E$ で見積もれます。 $hc \approx 1240$ eV $\cdot$ nm なので、便利な関係 λ [nm] $\approx 1240/(\Delta E$ [eV]) を使おうと、

$$\lambda \approx \frac{1240}{3.0} \approx 410 \text{ nm} \quad (14.2)$$

です。410 nm は紫～青の光の吸収なので、透過して見える色はその補色にあたる黄色付近になります。

次に、置換後のギャップを求めます。供与基が HOMO を 0.4 eV 上げると HOMO は -5.2 eV、求引基が LUMO を 0.4 eV 下げると LUMO は -3.0 eV。ギャップは両側から挟まれて

$$\Delta E' = (-3.0) - (-5.2) = 2.2 \text{ eV} \quad (14.3)$$

に縮みます。対応する吸収波長は

$$\lambda' \approx \frac{1240}{2.2} \approx 560 \text{ nm} \quad (14.4)$$

で、緑～黄の光を吸収するようになります。吸収が長波長側（赤方向）へ 150 nm ほどずれ、見た色は赤～紫寄りへ変わります。D と A を両端に置くだけで、共役長を変えずに色を狙って動かせたわけです。あわせて、HOMO はドナー側・LUMO はアクセプター側に偏るので、この HOMO→LUMO 遷移は電荷移動遷移になっています。

14.4 究極の共役系：グラフェン・カーボンナノチューブ

共役を伸ばすつまみを、想像しうる極限まで回したらどうなるでしょうか。ベンゼン環を平面いっぱい敷き詰め、炭素原子を蜂の巣状に無限に連ねた一枚のシートが **グラフェン** (graphene) です。炭素一原子ぶんの厚みしかない、究極の共役 π 系です (図 14-7)。

第 13 章で、共役を伸ばすと離散準位が密集してバンドになることを見ました。一次元の鎖では結合交替 (パイエルス歪み) がギャップを開きましたが、二次元に敷き詰めた蜂の巣格子ではその歪みは起こりません。グラフェンはその極限で、価電子帯と伝導帯がバンドギャップを開けずに一点で **接して** います。 $E_g = 0$ 、すなわちギャップのない半導体 (半金属) です。このため電子は質量のない粒子のようにきわめて速く動き、グラフェンは並外れた電気伝導性を示します。共役長 → ギャップという第 9 章以来の話が、 $\Delta E \rightarrow 0$ の極限に到達した姿がグラフェンだ、と読めます。

グラフェンのシートを筒状に丸めたものが **カーボンナノチューブ** (carbon nanotube, CNT) です。ここで注目したいのは、丸め方、つまりどの向きにどれだけの周でまるめるかによって、筒のまわりを一周する電子波に境界条件がかかり、金属

的にも半導体的にもなり分けることです。これは第2章で見た「閉じ込めが境界条件を生み、境界条件が許される状態を選ぶ」という話が、そのまま再び現れた例です。円周方向に閉じ込められた電子波が整数本ぴったり収まる条件が、そのチューブのギャップを決めます。条件は式で書けます。筒の円周を C とすると、円周方向の電子波は一周してもとに戻らなければならないので、波長 λ は $n\lambda = C$ (n は整数) を満たす必要があります。これは環状ヒュッケル (第10章) で環を一周する条件 $\theta_j = 2\pi j/N$ を課したのとまったく同じ「閉じる条件」です。この条件を満たす波の中に、グラフェンの帯が接する点 (ギャップ0の点) が含まれるかどうかで丸め方で決まり、含めば金属、外れれば半導体になります (帯を波の向きごとに考える二次元の話で、判定の中身は本書の範囲を越えます。ここでは「円周に整数個の波が収まる条件が金属か半導体かを定める」という結論だけを使います)。同じ炭素でできた筒が、丸め方だけで導線にも半導体にもなる。設計因子が「組成」ではなく「幾何」で決まる、はっきりした例です。

グラフェンやナノチューブを見ると、これまで積み上げてきた「共役 → 非局在化 → バンド → ギャップ」の理屈が、そのまま最先端材料の設計指針になっているとわかります。本書の小さな模型は、いちばん大きな共役系までひと続きなのです。

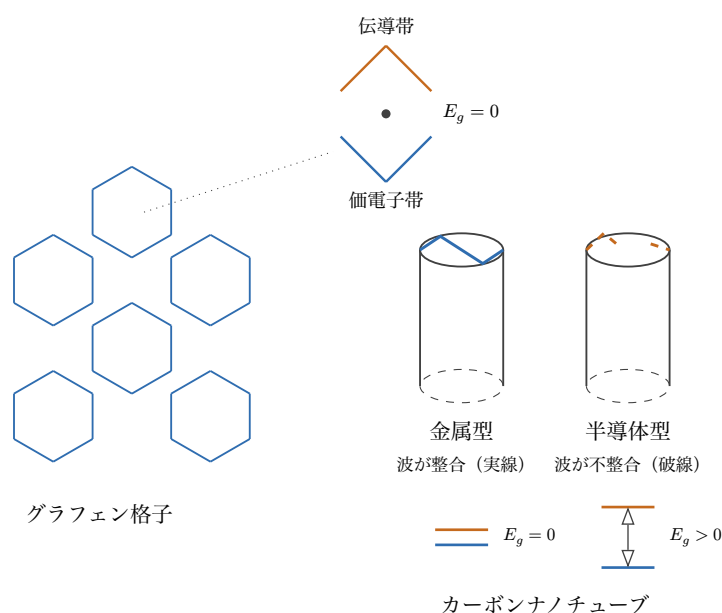


図 14-7 究極の共役系です。グラフェンの蜂の巣格子では価電子帯と伝導帯が一点で接し ($E_g = 0$)、ギャップのない半金属になります。シートを丸めたカーボンナノチューブは、円周方向の境界条件が許す波の中に帯の接する点 ($E_g = 0$ の点) が含まれるか否かで、金属型 ($E_g = 0$) にも半導体型 ($E_g > 0$) にも分かれます。

14.5 計算ツールへの接続：軌道可視化と機能予測

ここまでの設計は、紙の上の準位図と直感で進めてきました。しかし実際の R&D では、候補分子の HOMO/LUMO の高さやギャップ、軌道がどこに分布するかを、合成する前に **計算** で見積もります。第 1 章で問うた「なぜ R&D に計算が必要か」(1.5 節) は、ここで軌道可視化と機能予測という形で回収されます。

やっていることは、本書で学んだ手続きの延長線上にあります。分子の構造を入力し、シュレディンガー方程式を(ヒュッケル法よりずっと精密な近似で)解いて、軌道のエネルギーと係数を求める。得られた HOMO/LUMO を空間に描けば、電子がどこにいるかが色つきのローブとして見えます(位相は本書と同じく正=青・負=橙)。第 8 章で手計算した固有値・固有ベクトルを、原子の数だけ増やして計算機に解かせている、と思えばよいのです。

この可視化が設計に効くのは、たとえば D- π -A 色素で「HOMO がほんとうにドナー側に、LUMO がアクセプター側に分かれているか」を目で確認できるからです。分かれば電荷移動遷移が期待でき、太陽電池で電子を狙った方向へ流せます。ギャップの計算値から吸収波長 $\lambda = hc/\Delta E$ を見積もれば、合成前に「だいたい何色か」も言えます。合成 → 測定 → やり直し、という長いループを、計算 → 選別 → 合成、という短いループに置き換える。これが計算による設計の利点です。

もちろん計算は万能ではありません。近似の程度によって精度は変わり、溶媒や集合状態、励起状態のふるまいは単純な計算では捉えきれないこともあります。だからこそ、計算で当たりをつけ、実測で確かめ、また計算に戻す。第 1 章の「エネルギーの谷底を探す構造最適化」から始まった計算化学は、こうして機能の設計までひと続きにつながっています。

14.5.1 実務メモ：計算ソフトで何を見るか

本書で学んだことを計算ソフトにつなぐとき、押さえておくことは四つだけです。

1. **方法と基底関数を選ぶ**：ソフトは、変分法(第 6 章)を多数の基底関数で実行しています。各電子が他の電子の平均場の中を動くとし、軌道と平均場が一致するまでくり返す **ハートリー・フォック法**(6.3.2 節の SCF 計算)が出発点で、電子相関(第 4 章)を近似的に取り込んだ **密度汎関数法**(DFT)が現在の標準です。「B3LYP/6-31G(d)」のような表記は「DFT の汎関数 B3LYP を、6-31G(d)

という基底関数の組で使う」という意味で、有機分子の HOMO/LUMO を眺める第一歩にはこの型で十分です。

2. **まず構造最適化、次に軌道**：第 1 章の「谷底探し」(1.5 節) を先に走らせ、安定構造で軌道エネルギーと軌道の形を出します。ねじれた構造で計算すると π 系の共役が切れ、ギャップを過大に見積もります。
3. **どの数字を読むか**：出力の軌道エネルギーは原子単位 (ハートリー、1 hartree = 27.2 eV) で出ることが多いので eV に直します。HOMO の高さは酸化されやすさ、LUMO の低さは還元されやすさ、差が本書の ΔE です。14.3 節の例題で使った HOMO -5.6 eV・LUMO -2.6 eV は、まさにこの形でソフトから読み取る数字で、図 14-5 の発光層も同じ値にしてあります。軌道の形は正=青・負=橙のローブとして描かせ、D- π -A 分子なら HOMO と LUMO が分かれて分布しているかを目で確かめます (図 14-3 のような絵になります)。
4. **計算ギャップは光学ギャップと同じではない**：軌道エネルギーの差 ΔE は色の目安にはなりますが、実際の吸収エネルギーは励起状態の計算 (TD-DFT) で求めるもので、両者は 0.5 eV 程度ずれることも珍しくありません。TD-DFT はあわせて各遷移の **振動子強度** f (12.4.1 節) を出力し、どの遷移が強く吸うかはこの数字で読みます (許容な強い遷移で $f \approx 1$ 、禁制に近い遷移で 10^{-3} 以下)。傾向 (どちらが赤いか) は信頼し、絶対値は実測で合わせる、が実務の作法です。

無料で使えるツールとしては、分子を組んで軌道を眺める Avogadro、軽い計算を素早く回す xTB、本格的な DFT 計算ができる ORCA や GAMESS があります。商用の Gaussian も広く使われています。どれを使っても、出てくるのは本章までに手で行ってきた固有値と固有ベクトルです。実際に手を動かしてみたい人のために、章末の応用・説明の最後に任意の計算課題を置きました。

まとめ

ギャップを設計する=機能をデザインする。共役をどう設計し HOMO/LUMO をどう動かすかが、分子・材料設計の共通言語になります。動かすつまみは三つ、共役長 (伸ばすと縮む)、置換基 (供与基は HOMO を上げ、求引基は LUMO を下げる)、D- π -A 構造 (両端から挟んでギャップを狭め、電荷移動遷移を作る) でした。色素増感太陽電池・有機 EL・有機トランジスタでは、単一分子のギャップに加えて複数準位の上下関係を積み上げます。グラフェンやカーボンナノチューブは、共役の極限とそ

の境界条件が最先端材料の設計指針になる例です。そして合成の前に軌道を計算で可視化して機能を予測する。第 1 章の問いは、ここで機能設計として回収されました。第 II 部を貫いたのは、HOMO-LUMO ギャップという一本の物差しでした。

章末問題

概念確認

1. 分子設計が「順問題の逆」だといえるのはなぜですか。「性質を読む」向きと「機能を設計する」向きの違いを一言で説明してください。
2. 電子供与基は HOMO と LUMO のどちらを、どちら向きに動かしますか。電子求引基についても教えてください。
3. D- π -A 構造がギャップを大きく狭められるのはなぜですか。二つの置換基の役割から説明してください。

図示

1. 無置換の共役分子の HOMO と LUMO を基準の高さとして左端に描き、これを枠として、次の三つの場合に準位がどう動くかを同じ高さ軸の上に描き足してください：(1) 供与基を付けて HOMO を押し上げた場合、(2) 求引基を付けて LUMO を押し下げた場合、(3) D- π -A で両方を同時に動かした場合。各場合について HOMO-LUMO ギャップ ΔE を両矢印で示し、無置換と比べてギャップが広がるか狭まるかが矢印の長さで分かるように描いてください。
2. 色素増感太陽電池の準位整合を、次の高さ関係を枠として描いてください：色素の LUMO は TiO_2 の伝導帯より高く、色素の HOMO は電解質の酸化還元準位より低い、という並びです。この枠の上に、(1) 光吸収 (色素 HOMO $\rightarrow$ LUMO)、(2) 電子注入 (色素 LUMO $\rightarrow$ TiO_2 伝導帯)、(3) 色素再生 (電解質 $\rightarrow$ 色素 HOMO) の 3 本の矢印を描き入れ、各段が「坂を下る」向きになっていることを確認してください。

数理演習

1. HOMO = -5.5 eV、LUMO = -2.0 eV の分子が吸収する光の波長を λ [nm] $\approx 1240/(\Delta E$ [eV]) で見積もってください。

2. 上の分子に供与基（HOMO を 0.5 eV 上げる）と求引基（LUMO を 0.5 eV 下げる）を付けたとき、新しいギャップと吸収波長を求め、色の変化を述べてください。
3. 「共役を伸ばすとギャップが縮む」を自由電子模型（第 12 章）で説明してください。一つの準位は $E_n \propto 1/L^2$ なのに、ギャップは $\Delta E \propto 1/L$ になるのはなぜですか。共役長 L （と π 電子数 N ）を 1.5 倍にするとギャップが何倍になるか計算してください。

応用・説明

1. 「青く光る有機 EL 材料を作りたい」という要求から出発して、共役長・置換基・D-A の三つのつまみをどう使うか、設計方針を数行のレポートにまとめてください。
2. カーボンナノチューブが、丸め方だけで金属にも半導体にもなる理由を、第 2 章の「閉じ込めと境界条件」の言葉で説明してください。
3. ある共役分子の HOMO と LUMO の計算による可視化から、その分子の色・反応性・D- π -A 性（電荷移動遷移が起こるか）を、どのように予測できますか。機能ごとにどの軌道情報を見るかを述べてください。
4. （任意課題。授業の課題ではなく、計算ソフトを使ってみたい読者のための演習です）計算ソフト（Avogadro、xTB など無料のもので十分です）が使える人は、好きな共役分子を一つ選び、構造最適化のあと HOMO と LUMO を描いてください。ギャップから吸収波長を $\lambda [\text{nm}] \approx 1240/(\Delta E [\text{eV}])$ で見積もって文献値と比べ、さらに HOMO・LUMO が分子のどこに分布しているかを、第 8 章の係数の読み方（係数の大きい原子と節の位置）で言葉にしてください。

第 II 部のまとめ

第 II 部では、第 I 部の最後に導入した HOMO-LUMO ギャップという一本の物差しだけを使って、共役 π 系のさまざまな性質を横断してきました。計算の細部よりも、軌道で現象を説明し予測する力に重心を置いた旅でした。ここで見てきたことを、その物差しに沿って振り返ります。

第 8 章で HOMO-LUMO ギャップ ΔE を導入して以来、私たちはずっと同じ一本の物差しで、まったく違って見える性質を測ってきました。

- **非局在化と共役** (第 9 章) : 共役を伸ばすとギャップが縮みます。すべての出発点です。

$$\Delta E = 4|\beta| \sin\left(\frac{\pi}{2(N+1)}\right)$$

- **芳香族性** (第 10 章) : 閉殻で大きなギャップをもつ環が安定です。 $4n+2$ の由来です。

$$E_{\text{deloc}} = 2\beta \quad (\text{ベンゼン})$$

- **反応性** (第 11 章) : フロンティア軌道の位相と対称性が、反応の許否を決めます。

$$\text{安定化} \propto \frac{\beta^2}{|E_{\text{占}} - E_{\text{空}}|}$$

- **色** (第 12 章) : ギャップが吸収波長、すなわち色を決めます。

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

- **伝導性** (第 13 章) : ギャップがバンドギャップ E_g に育ち、金属・半導体・絶縁体を分けます。

$$E_g = 2|\beta_1 - \beta_2|, \quad \sigma = ne\mu$$

- **設計** (第 14 章) : 三つのつまみでギャップと軌道位置を狙って動かし、機能をデザインします。

$$\Delta E \propto \frac{1}{L}, \quad E_{\text{HOMO}} \rightarrow E_{\text{HOMO}} + \frac{\beta'^2}{|E_{\text{HOMO}} - E_{\text{D}}|}$$

この筋道を、縦軸をエネルギーにとった一枚の図にまとめたのが図 II-1 です。左から右へ鎖を伸ばすと HOMO と LUMO が近づき (第 9 章)、ギャップが可視の窓 (1.8 ~ 3.1 eV) を通るところで分子は色をもち (第 12 章)、鎖が無限に長いポリアセチレンでは二本の準位が価電子帯と伝導帯に育って、結合交替のぶんのバンドギャップ $E_g \approx 1.5$ eV が残ります (第 13 章)。右の eV 目盛は $|\beta| = 2.5$ eV とおいた目安です (第 10 章の水素化熱から出る 0.8 eV 程度の値とずれるのは、ヒュッケル法の β が吸収 (分光) と安定化 (熱化学) で別の値になるためです)。単純なヒュッケル法は長い鎖のギャップを縮めすぎる (実測ではヘキサトリエンの吸収はまだ紫外にあります) ので、読み取るべきは絶対値ではなく、「伸ばすと縮み、帯になっても閉じきらない」という形のほうです。

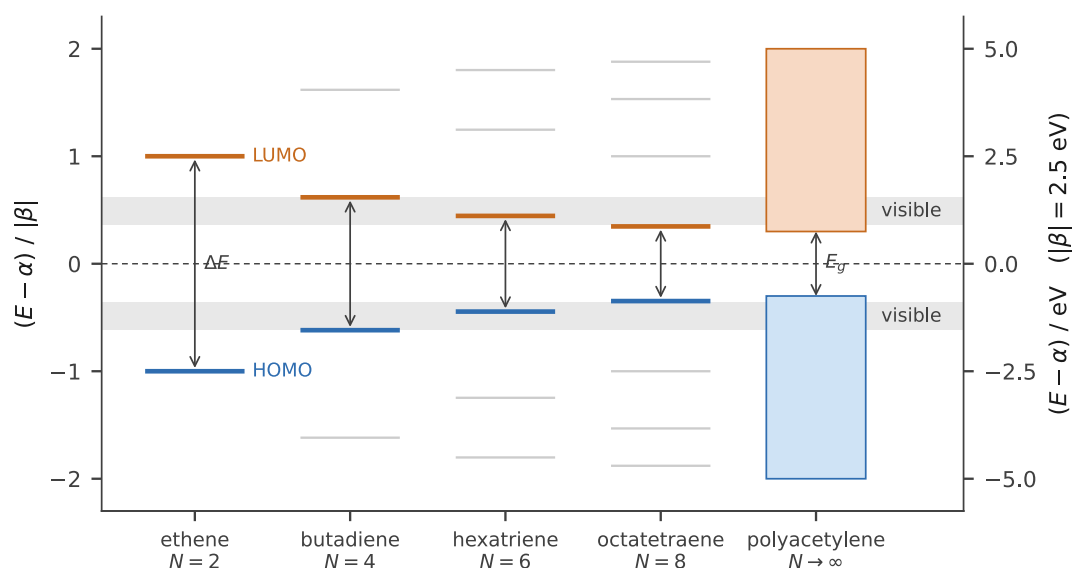


図 II-1 エチレンからポリアセチレンまで、鎖を伸ばしたときの HOMO (青) と LUMO (橙) の準位をヒュッケル法で並べたものです (左目盛は $|\beta|$ 単位、右目盛は $|\beta| = 2.5$ eV での eV 換算、灰の細線はその他の準位)。灰の帯は HOMO と LUMO がそこに入るとギャップが可視の窓 1.8 ~ 3.1 eV に収まる高さで、右端のポリアセチレンでは準位が価電子帯・伝導帯に育ち、結合交替による E_g が残ります。

各章の式は、 β (軌道の重なり) と準位の差 ($\Delta E \cdot E_g \cdot \text{分母}$) で決まる式か、その差を光や電流に読み替える式 ($\lambda = hc/\Delta E$, $\sigma = ne\mu$, $\Delta E \propto 1/L$) かのどちらかです。言い換えれば、第 II 部の全体は次の一言にまとまります。

同じ HOMO-LUMO ギャップを、別の性質として読み替える。

要点

第 II 部の背骨：HOMO と LUMO の **位置** とギャップ ΔE が、共役 π 系の安定性・反応性・色・伝導性・設計をすべて貫く共通の物差しです。性質を読むのも機能を設計するのも、この二本の準位をどう見るか・どう動かすかに帰着します。

安定性・反応性・色・伝導性・設計という一見ばらばらの主題が、たった一つの量で貫かれていたこと。これが本書のいちばん伝えたかったことです。第 1 章で「なぜ R&D に計算が必要か」と問い、終章で「計算ツールへの接続」に至った道のり（第 1 章・第 14 章）は、その物差しを自分の手で動かせるようになるための準備でもありました。ここから先、みなさんが未知の π 系を渡されたとき、まず HOMO と LUMO を思い浮かべ、ギャップを見積もり、性質を予測できるなら、本書の狙いは達せられています。本書が終わる場所が、みなさんの R&D の始まる場所です。

できるようになったこと

量子化学 2 のシラバスに掲げた六つの到達目標を、本書のどの節で身につけたかと並べておきます（表 II-1）。一つずつ、本を閉じて自分の言葉で言えるか確かめてみてください。言えない項目があれば、右の節へ戻り、続く総合演習で試してください。

表 II-1 量子化学 2 の到達目標と、それを扱った本書の節です。

できること	教科書の節
共役 π 系のヒュッケル MO を描き、鎖長と環状／鎖状の違いが HOMO-LUMO ギャップに与える影響を説明できる	9.2～9.3 節、10.1 節
芳香族性（ヒュッケル則 $4n + 2$ ）を判定し、安定性・反応性への意味を説明できる	10.2～10.4 節
フロンティア軌道と軌道対称性から、ペリ環状反応の許容／禁制と立体（con/disrotatory）を予測できる	11.1～11.5 節
HOMO-LUMO ギャップと共役長から、分子の色（吸収波長の傾向）を定性的に見積もれる	12.1～12.3 節
共役の拡張が電子バンドと導電性につながる仕組みを説明できる	13.1～13.4 節
望む機能（色・反応性・伝導性）を実現する分子・材料設計の視点を、フロンティア軌道の言葉で述べられる	14.1～14.3 節、14.5 節

第 II 部 総合演習

第 II 部では、HOMO-LUMO ギャップという一本の物差しで、芳香族性・反応性・色・伝導性・材料設計を貫いて眺めてきました。ここでは章をまたいで概念を「適用」する問題を集めます。第 I 部のように手で行列式を解くのではなく、軌道の図を描き、性質を予測し、設計方針を言葉で述べることに重心があります。一つの分子について、安定性・反応性・色・伝導性・設計を一貫して語れるようになれば、第 II 部の狙いは達成されています。

章末問題

概念確認：ギャップという物差し

1. 「共役を伸ばすと HOMO-LUMO ギャップが縮む」という一言が、色・反応性・伝導性の三つにそれぞれどう効くのかを、一文ずつで述べてください (第 12 章・第 11 章・第 13 章)。
2. 芳香族性 ($4n + 2$) と反芳香族性 ($4n$) は、閉殻・開殻とギャップの大小のどちらに対応しますか。安定な分子ほどギャップが大きい傾向にある理由を、被占準位の埋まり方から説明してください (第 10 章)。
3. 色 (吸収) と伝導 (バンドギャップ E_g) は、どちらも同じ「ギャップ」の言葉で語れます。分子一個の HOMO-LUMO ギャップが、長い鎖では何に育つのかを述べ、両者が地続きであることを説明してください (第 13 章)。

図示：軌道と準位で考える

1. ベンゼン ($4n + 2$, $n = 1$) とシクロブタジエン ($4n$, $n = 1$) について、フロスト円をそれぞれ描き、準位に電子を詰めてください。閉殻・開殻の別と、予想される安定性の違いを図から読み取ってください (第 10 章)。
2. 無置換の共役分子と、両端にドナー (D) とアクセプター (A) を付けた D- π -A 分子について、HOMO と LUMO の準位図を並べて描き分け、ギャップ ΔE を

両矢印で示してください。D- π -A でギャップが狭まる様子が見えるように描いてください (第 14 章)。

3. Diels-Alder 反応について、ジエンの HOMO とジエノフィルの LUMO の端の係数の符号 (位相) を丸の色で描き、両端が同符号どうしで重なって結合ができる様子を図示してください。この重なりが「許容」である理由を一言添えてください (第 11 章)。
4. ある半導体的な共役ポリマーについて、価電子帯・伝導帯・バンドギャップ E_g を高さで描き、ドーピングによって新たに現れる準位 (またはキャリア) を描き入れてください。ドーピングでなぜ電気が流れやすくなるのかを図から説明してください (第 13 章)。
5. ブタジエン (炭素 4 個) とヘキサトリエン (炭素 6 個) の π 分子軌道をすべて、各炭素の係数の符号を青・橙で描き分け、節の数を書き入れてください。それぞれの HOMO と LUMO を示し、ギャップがブタジエンの $1.236|\beta|$ からヘキサトリエンの $0.890|\beta|$ へ縮むことを、準位図を並べて比べてください (第 9 章)。

応用・説明：性質を予測する

1. 光で開環・閉環する電子環状反応について、熱のときと光のときで生成物の立体化学 (con/disrotatory) が逆転するのはなぜですか。反応をつかさどる軌道が、熱では HOMO、光では HOMO $\rightarrow$ LUMO 励起後の軌道に変わることについて説明してください (第 11 章)。
2. 「赤い色素がほしい」という要求は、HOMO-LUMO ギャップに対する要求に翻訳するとどうなりますか。 $\lambda [\text{nm}] \approx 1240/(\Delta E [\text{eV}])$ を使い、吸収波長・吸収する光の色・見える色 (補色) の関係を整理して答えてください (第 12 章)。
3. 同じ材料でできた共役ポリマーが、ある鎖長では絶縁体的でも、鎖を伸ばしドーピングすると電気を通すようになります。この変化を「ギャップが縮む」「キャリアができる」の二つの言葉で説明してください (第 13 章)。
4. HOMO/LUMO を動かす三つのつまみ、すなわち共役長・置換基 (供与基/求引基)・D- π -A を挙げ、それぞれがギャップをどちら向きに動かすかを一覧にまとめてください。「共役長を変えずに色を動かしたい」ときにどのつまみが有効かも述べてください (第 14 章)。
5. 鎖に沿って原子が $p = 5$ 個並んだ短いシアニン色素 (π 電子 $N = 6$ 、結合長 $\ell = 0.14 \text{ nm}$ 、 $L = (p + 1)\ell$) の吸収波長を自由電子模型で見積もり、可視光を吸うか

どうかを判定してください。 $p = 9$ の色素が 590 nm を吸って青みがかって見えるのに対し、この色素はどう見えるかを述べてください (第 12 章)。

ケーススタディ：一つの π 系を貫いて説明する

1. **長い共役ポリエン (例：カロテン系色素) を一貫して読む**：炭素が一行に多数つながった共役ポリエンを一つ考えます。次の五つを、HOMO-LUMO ギャップを軸に、たがいに矛盾なく説明してください。(a) 鎖状で非局在化しているとき、ギャップは短い分子と比べて大きい小さいか (第 9 章)。(b) その結果、可視光のどのあたりを吸収し、何色に見えると予想されるか (第 12 章)。(c) フロンティア軌道が反応相手に近づくことで、反応性はどうなる傾向か (第 11 章)。(d) さらに鎖を極端に伸ばすと、離散準位はどうなり、伝導性の観点で何に近づくか (第 13 章)。(e) この分子を「もっと長波長側で吸収させたい」とき、共役長・置換基・D- π -A のどれをどう使うか、設計方針を数行でまとめてください (第 14 章)。
2. **未知の π 系を渡されたときの読み方 (総合)**：構造式だけ与えられた (あるいは計算で HOMO/LUMO を可視化しただけの) 共役分子があるとします。この分子について、次の問いに順に答える「読み方の手順」を、自分の言葉でレポートにまとめてください。(a) **安定性**：環状に共役が一周しているかを確認、平面・環状・共役の前提がそろえば π 電子数を数えて $4n + 2$ か $4n$ かを判定し、芳香族性・反芳香族性を論じてください (第 10 章)。(b) **反応性**：HOMO と LUMO の広がりや位相を見て、どこが反応点になりそうか、どんな相手と許容の重なりを作れそうかを述べてください (第 11 章)。(c) **色**：ギャップの大きさから吸収波長と見える色を見積もってください (第 12 章)。(d) **伝導性**：この骨格をつないで長い鎖・二次元シートにしたら、ギャップはバンドギャップとしてどうふるまい、金属・半導体・絶縁体のどれに近づきそうかを論じてください (第 13 章)。(e) **設計方針**：望む機能 (色・反応性・伝導性のいずれか一つを選ぶ) を実現するために、三つのつまみをどう回すかをまとめ、最後に、合成の前に軌道計算で何を確認すべきかを述べてください (第 14 章)。

自己診断 (選択式)

四つの選択肢から一つ選んでください。試験と同じ選択式で、各章の「よくある誤解」を選択肢に織り込んであります。巻末の解答には、正解だけでなく、各選択肢がなぜ正しいか、なぜ誤りかを添えています。

1. 共役鎖を長くしたときの変化として、正しい記述を一つ選んでください。
 - (a) HOMO-LUMO ギャップが縮み、吸収は長波長へ動く。
 - (b) 二重結合が増えるぶん非局在化による安定化は失われ、分子は必ず不安定になる。
 - (c) 非局在化エネルギーは、二重結合 1 本あたりでは減っていく。
 - (d) ギャップは $|\beta|$ に比例して大きくなる。
2. 芳香族性について、誤っている記述を一つ選んでください。
 - (a) 平面で、環に沿って共役が一周つながることが前提である。
 - (b) π 電子が $4n + 2$ 個で閉殻となり、特別に安定化する。
 - (c) シクロオクタテトラエン (π 電子 8 個) は平面をとり、芳香族である。
 - (d) ピロールの窒素は非共有電子対の 2 個を π 系に出し、6 電子系になる。
3. フロスト円について、正しい記述を一つ選んでください。
 - (a) 円に内接する正多角形の頂点の一つを最下点に置くと、頂点の高さがそのまま準位を表す。
 - (b) ベンゼンの最高被占準位は縮重していない。
 - (c) シクロブタジエンは閉殻で安定である。
 - (d) 円の半径は $|\beta|$ に対応し、準位は $\alpha \pm |\beta|$ の範囲に収まる。
4. Diels-Alder 反応について、正しい記述を一つ選んでください。
 - (a) ジエンの HOMO とジエノフィルの LUMO の両端の位相が合うので、熱で許容である。
 - (b) 二つのエチレンの $2 + 2$ 付加は、熱で許容である。
 - (c) 軌道は近づきさえすれば、位相によらず結合を作る。
 - (d) 反応に関わるのは、最もエネルギーの低い被占軌道である。
5. 電子環状反応について、誤っている記述を一つ選んでください。
 - (a) 熱反応では、HOMO の両端の位相が回転様式 (con/dis) を決める。
 - (b) 光反応では励起により実効的な HOMO が一段上がり、ルールが逆転する。
 - (c) ヘキサトリエン (π 電子 6 個) の熱閉環は逆旋 (dis) である。
 - (d) 同じ分子なら、熱でも光でも回転様式は同じである。

6. 色について、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) $\lambda \text{ [nm]} \approx 1240/(\Delta E \text{ [eV]})$ で吸収波長が求まる。
 - (b) 吸収した光の色が、そのまま目に見える色になる。
 - (c) 助色団はギャップを縮め、吸収を長波長へ動かす。
 - (d) 自由電子模型では、ギャップは鎖長とともに $\Delta E \propto 1/L$ のように縮む。
7. 蛍光について、正しい記述を一つ選んでください。
- (a) 蛍光は、光の反射である。
 - (b) 蛍光の波長は吸収の波長より長い（ストークスシフト）。
 - (c) 燐光は蛍光より寿命が短い。
 - (d) 燐光は、蛍光と同じく一重項 S_1 からの発光である。
8. バンドについて、誤っている記述を一つ選んでください。
- (a) 鎖長を伸ばすと離散準位が密集し、幅 $4|\beta|$ の帯になる。
 - (b) 半導体は、金属と絶縁体の中間の「中くらいに電気を通す」物質である。
 - (c) 満席の価電子帯だけでは、電流は流れない。
 - (d) ドーピングは、価電子帯に正孔を作るか伝導帯に電子を入れて、キャリアを供給する。
9. HOMO–LUMO ギャップが $\Delta E = 2.5 \text{ eV}$ の有機 EL 材料の発光波長は、およそいくらですか。
- (a) 248 nm
 - (b) 496 nm
 - (c) 992 nm
 - (d) 3100 nm
10. 分子設計について、正しい記述を一つ選んでください。
- (a) 電子供与基は HOMO を押し上げ、電子求引基は LUMO を押し下げる。
 - (b) D– π –A 構造はギャップを広げ、吸収を短波長へ動かす。
 - (c) 色素増感太陽電池では、ギャップの大きささえ合えば準位の上下関係は問わない。
 - (d) 共役長を伸ばすと HOMO も LUMO も同じ向きに動くので、ギャップは変わらない。

付録 A 数学的準備

本書の本文は化学と物理の筋に集中させたいので、途中で使う数学の道具立てはこの付録にまとめました。どれも高校～大学初年級の内容ですが、量子化学で「どう使うか」に的をしぼって、必要最小限を具体例つきで復習します。本文で数式に詰まったら、対応する節に戻ってきてください。

A.1 三角関数・微分方程式・一次近似（第 1・2・7・9・13 章）

サインとコサイン

$\sin \theta$ と $\cos \theta$ は、角度 θ とともに -1 から $+1$ のあいだをなめらかに往復する関数です。 θ が 2π 進むとともに戻る（周期 2π ）ことと、特別な値

$$\sin 0 = 0, \quad \cos 0 = 1, \quad \sin \pi = 0, \quad \sin(\pi/2) = 1$$

を覚えておけば十分です。とくに大切なのは、微分すると互いに移り合うという性質です。

$$\frac{d}{dx} \sin(kx) = k \cos(kx), \quad \frac{d}{dx} \cos(kx) = -k \sin(kx)$$

ここで k は定数、 d/dx は「 x で微分する」という記号です。これをもう一度微分すると

$$\frac{d^2}{dx^2} \sin(kx) = -k^2 \sin(kx)$$

となり、二階微分するともとの関数に $-k^2$ を掛けた形に戻ります。コサインでも同じです。

加法定理と和積公式

角度の和の三角関数は、加法定理

$$\sin(A \pm B) = \sin A \cos B \pm \cos A \sin B, \quad \cos(A \pm B) = \cos A \cos B \mp \sin A \sin B$$

で展開できます。上の二式を足したり引いたりして $A = (X + Y)/2$ 、 $B = (X - Y)/2$ と置き直すと、二つの三角関数の和や差を積に直す **和積公式**

$$\sin X + \sin Y = 2 \sin\left(\frac{X + Y}{2}\right) \cos\left(\frac{X - Y}{2}\right), \quad \cos X - \cos Y = -2 \sin\left(\frac{X + Y}{2}\right) \sin\left(\frac{X - Y}{2}\right)$$

が得られます ($\cos X + \cos Y = 2 \cos((X + Y)/2) \cos((X - Y)/2$ も同様)。第 9 章でポリエンの準位の式と HOMO-LUMO ギャップを導くとき、この二つを使います。

加法定理で $A = B = \theta$ とおくと $\cos 2\theta = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta = 1 - 2 \sin^2 \theta$ となり、ここから **半角公式**

$$\sin^2 \theta = \frac{1 - \cos 2\theta}{2}$$

が得られます。 $\sin^2$ を一周期にわたって積分すると、 $\cos 2\theta$ の項は山と谷が打ち消し合ってゼロになり、平均値 $1/2$ だけが残ります。第 2 章で箱の中の粒子の波動関数を規格化するときに使います。

二階線形微分方程式

いま見た性質から、次の微分方程式が主役になります。

$$y'' = -k^2 y$$

ここで $y = y(x)$ は求めたい関数、 y'' はその二階微分です。この式は「二階微分したら、もとの自分に $-k^2$ を掛けたものになる関数はどれか」と尋ねています。答えはさきほどのサイン・コサインで、一般解は両者を足し合わせた

$$y(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$$

と書けます。 A と B は、まだ決まっていない任意の定数です。実際に代入すれば $y'' = -k^2(A \sin(kx) + B \cos(kx)) = -k^2 y$ となり、確かに方程式を満たします。

境界条件の使い方

二つの定数 A, B は、関数が満たすべき端の条件 (**境界条件**) で決まります。たとえば「 $x = 0$ と $x = L$ で $y = 0$ 」という条件を課してみましょう。まず $y(0) = 0$ を入れると、 $\sin 0 = 0 \cdot \cos 0 = 1$ なので

$$y(0) = A \cdot 0 + B \cdot 1 = B = 0$$

となり $B = 0$ が決まります。残った $y(x) = A \sin(kx)$ に $y(L) = 0$ を課すと、 $A = 0$ では関数が消えてしまうので、 $\sin(kL) = 0$ でなければなりません。 $\sin$ がゼロになるのは角度が π の整数倍のときなので、

$$kL = n\pi \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

と、 k がとびとびの値に選ばれます。両端をゼロにする条件を課すると整数 n が現れます。これがそのまま第2章の「箱の中の粒子」で量子数が現れる仕組みです。

一次近似 (小さな変化の見積もり)

関数 $f(x)$ の x を少しだけ δ 動かしたときの変化は、その点での傾き (微分) を使って

$$f(x + \delta) \approx f(x) + f'(x) \delta$$

と見積もれます。曲線を、その点での接線で置き換える近似です。たとえば $\cos(\theta + \delta) - \cos \theta \approx -\sin \theta \cdot \delta$ 、また $\sqrt{1 + \varepsilon} \approx 1 + \varepsilon/2$ ($f(x) = \sqrt{x}$ の $x = 1$ での傾きが $1/2$) です。第13章で準位の間隔を見積もるときと、A.3の二準位問題で使います。

A.2 複素数・極座標 (第3・10章)

複素数

二乗すると -1 になる数を虚数単位といい、 i で表します ($i^2 = -1$)。実数 a, b を使って $z = a + bi$ の形に書ける数を **複素数** と呼び、 a を実部、 b を虚部といいます。複素数の絶対値 (大きさ) は

$$|z| = \sqrt{a^2 + b^2}$$

で定めます。量子力学では波動関数 ψ が複素数の値をとり、その大きさの二乗 $|\psi|^2$ が確率密度という実数の量になります。 $|z|^2 = z^* z$ ($z^* = a - bi$ は共役複素数) と書けることも覚えておくと便利です。

オイラーの式

複素数と三角関数を結ぶ、量子化学でくり返し使う関係が **オイラーの式** です。

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

左辺は指数関数、右辺はサインとコサインの組で、角度 θ の点を単位円の上に置いたものと読めます。 $|e^{i\theta}| = \sqrt{\cos^2 \theta + \sin^2 \theta} = 1$ なので、 $e^{i\theta}$ は大きさ 1 のまま偏角だけが θ の複素数です。たとえば $\theta = \pi$ を入れると $e^{i\pi} = \cos \pi + i \sin \pi = -1$ という有名な関係が得られます。波が空間を進む様子や、原子軌道の角度部分を表すときに、この形が自然に現れます。複素数の平面上での見え方を 図 A-1 にまとめました。

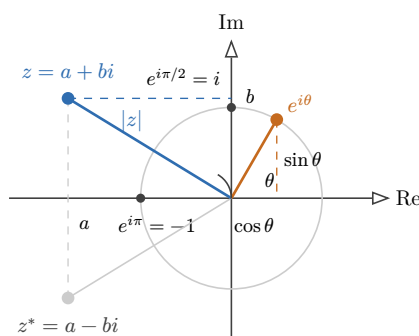


図 A-1 複素平面です。複素数 $z = a + bi$ は横に実部 a 、縦に虚部 b をとった平面の一点で、絶対値 $|z| = \sqrt{a^2 + b^2}$ は原点からの距離、共役 $z^* = a - bi$ は実軸での鏡映です。オイラーの式 $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ は単位円上の角度 θ の点を表し、 $\theta = \pi/2$ で i 、 $\theta = \pi$ で -1 になります。

三次元の極座標

原子の中の電子を扱う第 3 章では、直交座標 (x, y, z) より、原点（原子核）からの距離と向きで位置を測る **極座標**（球座標） (r, θ, φ) が便利です。

- $r \geq 0$: 原点からの距離（動径）。
- θ ($0 \leq \theta \leq \pi$) : z 軸からの傾き。
- φ ($0 \leq \varphi < 2\pi$) : xy 平面内で x 軸から測った回転角。

直交座標との対応は

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta$$

です。原子核が原点にあり、電子の感じる力が距離 r だけで決まる (球対称) ため、この座標だと波動関数が「距離だけの部分」と「向きだけの部分」にきれいに分かれます。この分離が、 s, p, d のような軌道の形 (角度部分) と、原子核からの広がり (動径部分) を別々に議論できる理由です。

A.3 線形結合・行列・固有値・偏微分 (第 5～9・11・12・14 章)

ベクトルの線形結合

いくつかの原子軌道 $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$ に、それぞれ係数 $c_1, c_2, \dots, c_N$ を掛けて足し合わせた

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_N\chi_N = \sum_{r=1}^N c_r\chi_r$$

を **線形結合** といいます。本書で分子軌道を「原子軌道の線形結合 (LCAO)」として組み立てるとき (第 6 章、第 8 章)、この形が主役になります。係数 c_r の大小が、その原子軌道が分子軌道にどれだけ寄与するかを表します。

行列と行列式

数を長方形に並べたものを **行列** といいます。 2×2 の行列とその **行列式** (determinant) は

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad \det A = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

で定義されます。行列式は一つの数で、これが 0 になるかどうかは後で決定的な意味をもちます。

固有値問題

行列 A をベクトル x に作用させたとき、向きが変わらず大きさだけが λ 倍になる、すなわち

$$Ax = \lambda x$$

を満たす特別な x (固有ベクトル) と数 λ (**固有値**) を求める問題を **固有値問題** といいます。量子力学のシュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ は、まさにこの形をしてい

て、エネルギー E が固有値、状態 ψ が固有ベクトルにあたります。一般のベクトルと固有ベクトルの違いを図 A-2 に描きました。

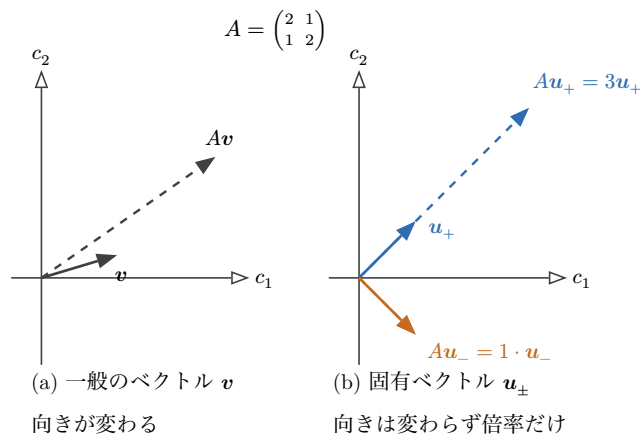


図 A-2 固有ベクトルの意味です。行列 $A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ を一般のベクトル v に作用させると向きが変わりますが (a)、固有ベクトル $u_{\pm} = (1, \pm 1)/\sqrt{2}$ は向きを保ち、倍率（固有値 3 と 1）だけが変わります (b)。ヒュッケル行列 $\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$ でも同じ二つの向きが固有ベクトルで、 $(1, 1)/\sqrt{2}$ が ψ_+ （倍率 $\alpha + \beta$ ）、 $(1, -1)/\sqrt{2}$ が ψ_- （倍率 $\alpha - \beta$ ）に対応します。線形代数の固有ベクトルが、分子軌道の係数そのものです。

永年方程式の意味

$Ax = \lambda x$ を移項すると $(A - \lambda 1)x = 0$ （ 1 は単位行列）となります。 $x = 0$ という自明な答え以外に解をもつには、係数の行列式がゼロでなければなりません。分子軌道では重なり積分 S が入るため、これは

$$\det(H - ES) = 0$$

という形になります。これが **永年方程式**（secular equation）です。この式は「 ψ が消えずに残る（＝意味のある分子軌道が存在する）ような E はどれか」を問うており、これを解くと許されるエネルギー E が定まります。第 6 章～第 8 章で、この行列式を実際に展開してエネルギー準位を求めます。

偏微分と極値

変数が二つ以上ある関数 $f(x, y)$ を、片方だけ動かして微分したものを **偏微分** といい、 $\partial f / \partial x$ 、 $\partial f / \partial y$ と書きます（他の変数は定数とみなす）。一変数の関数が極大・極小で $df / dx = 0$ になったのと同じように、多変数でも極値では **すべての** 偏微分が同時にゼロになります。

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

変分法 (第 6 章) では、エネルギーを係数 c_i の関数とみなし、これを最小にする条件 $\partial E / \partial c_i = 0$ を課します。その連立条件を整理したものが、上の永年方程式にほかなりません。つまり「エネルギーを最小にする係数を探す」という物理の条件が、偏微分を通じて行列式の計算に書き換えられるのです。

積分記号 $\int \dots d\tau$ と期待値

第 5 章以降では、波動関数を空間全体で足し上げる積分がくり返し現れます。 $d\tau$ は「体積の小片」を表す略記で、三次元なら $d\tau = dx \, dy \, dz$ 、積分範囲は空間全体です。この記号で書ける三つの量を押さえておきましょう。

- **規格化**： $\int |\psi|^2 d\tau = 1$ 。粒子がどこかに必ずいる（確率の合計が 1）という条件です。
- **直交**： $\int \psi_j^* \psi_k d\tau = 0 \ (j \neq k)$ 。異なる固有関数は「重なりがない」ことを意味し、上の規格化とあわせて **直交規格性** $\int \psi_j^* \psi_k d\tau = \delta_{jk}$ と書きます (δ_{jk} は $j = k$ で 1、それ以外で 0)。積の正負がどう打ち消すかを 図 A-3 に描きました。
- **期待値**：物理量 A に対応する演算子 $\hat{A}$ について $\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$ (ψ は規格化済み)。その状態で A を何度も測ったときの **平均値** です。変分法 (第 6 章) の $E[\psi]$ は、規格化していない ψ でも使えるように分母で $\int \psi^* \psi d\tau$ を割ったエネルギーの期待値です。

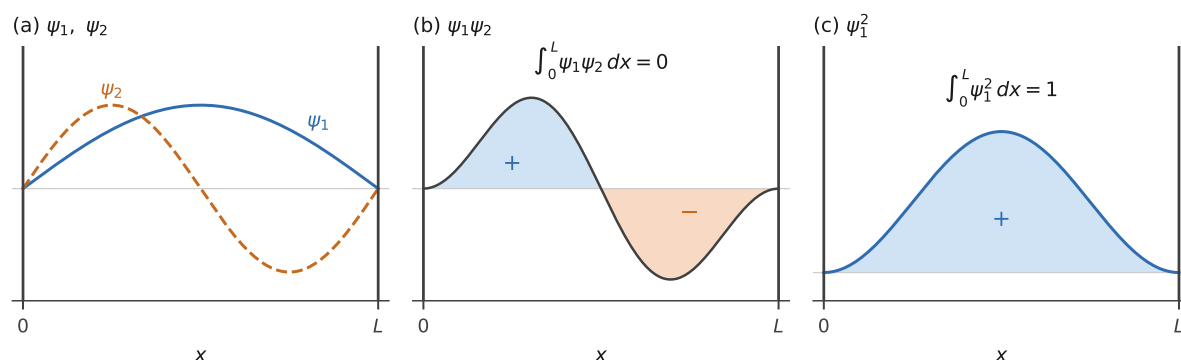


図 A-3 直交と規格化を、積の面積で見た図です。箱の中の粒子の ψ_1 と ψ_2 (a) はどちらも箱の全域に広がっていて「場所を分けている」わけではありませんが、積 $\psi_1\psi_2$ (b) は正の面積（淡い青）と負の面積（淡い橙）がちょうど打ち消して $\int \psi_1\psi_2 dx = 0$ になります。これが直交です。一方 ψ_1^2 (c) は全域で正なので面積は打ち消さず、それを 1 に揃えるのが規格化です。A.1 で $\sin^2$ の平均が $1/2$ になったのも、 $\cos 2\theta$ の山と谷が同じように打ち消した結果です。

第 5 章に出る $\nabla\psi$ は ψ の **勾配** で、 x, y, z 方向の傾き ($\partial\psi/\partial x, \partial\psi/\partial y, \partial\psi/\partial z$) を並べたものです。 $|\nabla\psi|^2$ はその大きさの二乗、つまり「波がどれだけ急に変化しているか」を測ります。

行列式が 0 でなければならない理由

2×2 の連立方程式 $ac_1 + bc_2 = 0$ 、 $cc_1 + dc_2 = 0$ を考えます。 $ad - bc \neq 0$ なら、第一式 $\times d$ から第二式 $\times b$ を引いて $(ad - bc)c_1 = 0$ 、すなわち $c_1 = 0$ 、続けて $c_2 = 0$ しか残りません。 $c_1 = c_2 = 0$ 以外の解が欲しければ、 $ad - bc = 0$ が必要です。これが永年行列式 $= 0$ を要求する理由で、行列のサイズが増えても同じです。

$3 \times 3 \cdot 4 \times 4$ の行列式：余因子展開

大きな行列式は、一行目の各成分に「その行と列を取り除いた小さい行列式」を掛け、符号を $+, -, +, -, \dots$ と交互に付けて足します（**余因子展開**）。 3×3 では

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} = a \begin{vmatrix} e & f \\ h & i \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} d & f \\ g & i \end{vmatrix} + c \begin{vmatrix} d & e \\ g & h \end{vmatrix}$$

です。アリル系（第 8 章の例題）の行列式に当てはめると

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

となります。ブタジエンの 4×4 も同じ手順です。一行目の非ゼロ成分は x と 1 の二つだけなので、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

一つめの 3×3 はいま求めた $x^3 - 2x$ 。二つめは一行目で展開して $1 \cdot (x \cdot x - 1 \cdot 1) - 1 \cdot (0 \cdot x - 1 \cdot 0) + 0 = x^2 - 1$ 。よって

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

です。 $y = x^2$ とおけば $y^2 - 3y + 1 = 0$ という見慣れた二次方程式で、解の公式から $y = (3 \pm \sqrt{5})/2$ 、数値では $y = 2.618$ と 0.382 。平方根をとって $x = \pm 1.618$ 、 ± 0.618 が四つの解です。

固有ベクトル (係数) の求め方

求めた x を永年方程式に戻すと、係数の **比** が決まります。ブタジエン ($xc_1 + c_2 = 0$ 、 $c_1 + xc_2 + c_3 = 0$ 、 $c_2 + xc_3 + c_4 = 0$) で $x = -1.618$ を入れると、上から順に $c_2 = 1.618c_1$ 、 $c_3 = 1.618c_2 - c_1 = 1.618c_1$ 、 $c_4 = 1.618c_3 - c_2 = c_1$ と、すべて c_1 の倍数で決まります。最後に規格化 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$ で c_1 の大きさを決めます。四つの準位すべてについて同じ手順を踏むと、表 A-1 になります (符号の並びが節の数を表します)。

表 A-1 ブタジエンのヒュッケル係数です。 $x = (\alpha - E)/\beta$ で、 ψ_1 から ψ_4 へ符号の変わり目 (節) が 0, 1, 2, 3 と増えます。

準位	x	c_1	c_2	c_3	c_4
ψ_1	-1.618	0.372	0.602	0.602	0.372
ψ_2	-0.618	0.602	0.372	-0.372	-0.602
ψ_3	+0.618	0.602	-0.372	-0.372	0.602
ψ_4	+1.618	0.372	-0.602	0.602	-0.372

二つの準位の相互作用 (二準位問題)

エネルギー α_A と α_B の二つの軌道が相互作用 β で混ざるとき、第 7 章で導いた

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_A - \alpha_B}{2}\right)^2 + \beta^2}$$

が成り立ちます。準位差 $\Delta = |\alpha_A - \alpha_B|$ が相互作用 $|\beta|$ よりずっと大きいとき、根号は $\sqrt{1+\varepsilon} \approx 1 + \varepsilon/2$ (ε が小さいとき。A.1 の一次近似) を使って

$$\sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \beta^2} = \frac{\Delta}{2} \sqrt{1 + \frac{4\beta^2}{\Delta^2}} \approx \frac{\Delta}{2} + \frac{\beta^2}{\Delta}$$

と近似できます。したがって、低いほうの準位は β^2/Δ だけ **押し下げられ**、高いほうは同じ量だけ **押し上げられ** ます。この「安定化はおよそ β^2/Δ 、つまり準位が近いほど大きい」という結果が、第 11 章で HOMO と LUMO の組み合わせだけが効く理由であり、第 14 章で置換基が HOMO や LUMO を動かす仕組みでもあります。

これが摂動法の考え方

いま行った計算は、量子化学で変分法（第 6 章）と並ぶもう一つの近似法、**摂動法**（perturbation theory）の最も簡単な例になっています。摂動法では、解けている問題（ここでは相互作用のない二つの準位 α_A, α_B ）に小さなずれ（**摂動**。ここでは相互作用 β ）が加わったとき、エネルギーがどれだけ動くかを、ずれの大きさの一次・二次・… と段階的に見積もります。一次の補正は、もとの状態でずれの平均をとったもの（期待値）です。二準位問題では β は二つの状態を結ぶ非対角の量なので、 α_A の状態でとった平均は 0 で、一次では準位は動きません。二次の補正が、いま導いた $\mp\beta^2/\Delta$ です。一般に、ある準位 E_j が他の準位 E_k と相互作用 β_{jk} で結ばれているとき、二次までの補正は

$$E_j \rightarrow E_j + \sum_{k \neq j} \frac{\beta_{jk}^2}{E_j - E_k}$$

で、分母の符号から「下の準位は押し下げられ、上の準位は押し上げられる」こと、分母が小さい（準位が近い）相手ほど効くことが読み取れます。変分法が「試行関数を置いてエネルギーを最小にする」方法なら、摂動法は「解けている答えからの小さなずれを式で追う」方法です。 Δ が $|\beta|$ に比べて小さいときは近似が崩れるので、そのときは上の厳密な二準位の式に戻ります。

A.4 光のエネルギーと波長 (第 1・3・12・14 章)

光子のエネルギー

光は振動数 ν (単位 Hz)、あるいは波長 λ (単位 m) で特徴づけられ、一個の光子がもつエネルギー E は

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

で与えられます。ここで $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s はプランク定数、 $c = 3.00 \times 10^8$ m/s は光の速さです。 $\nu = c/\lambda$ の関係を使えば、二つの表し方は同じものとわかります。エネルギーが大きい光ほど波長が短い (振動数が高い)。この反比例が要点です。分子の吸収スペクトルや色を扱う第 12 章で、この式を使います。

eV と nm の換算

原子や分子のスケールでは、エネルギーの単位に電子ボルト (eV)、波長の単位にナノメートル (nm) を使うと数値が扱いやすくなります。 $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19}$ J、 $1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m です。 $E = hc/\lambda$ にこれらを入れて整理すると、覚えやすい換算式

$$E [\text{eV}] \approx \frac{1240}{\lambda [\text{nm}]}$$

が得られます。つまり「eV 単位のエネルギー」と「nm 単位の波長」を掛けると、いつでも約 1240 になるということです。

たとえば波長 $\lambda = 500$ nm (緑色の光) の光子のエネルギーは

$$E \approx \frac{1240}{500} \approx 2.5 \text{ eV}$$

と、暗算に近い手間で求まります。逆に、ある分子の HOMO-LUMO ギャップが $\Delta E = 2.5$ eV なら、 $\lambda \approx 1240/2.5 \approx 500$ nm の光を吸収する、と読み替えられます。ギャップ ΔE が小さい分子ほど長い波長 (低いエネルギー) の光を吸収する、という第 12 章の中心的な関係も、この一本の式に集約されています。

A.5 ボルツマン因子 (第 13 章)

熱で高い状態に上がる割合

温度 T の物質では、原子や電子が熱運動でたえずエネルギーをやりとりしています。ある状態より ΔE だけ高い状態に粒子が見つかる割合は、おおよそ

$$\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

に比例します。これを **ボルツマン因子** と呼び、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K は **ボルツマン定数** です。 $k_B T$ は「熱がひと押しで供給できるエネルギーの目安」で、室温 ($T = 300$ K) では

$$k_B T = (1.38 \times 10^{-23})(300) \approx 4.1 \times 10^{-21} \text{ J} \approx 0.026 \text{ eV}$$

です。 ΔE が $k_B T$ より小さければ因子はほぼ 1 (楽に上がれる)、 $k_B T$ の数十倍になると因子は指数関数的に 0 へ近づきます (ほとんど上がれない)。

バンドギャップへの当てはめ

半導体 (第 13 章) では、価電子帯の電子が伝導帯へ上がると、抜けた跡に正孔が残ります。電子と正孔が対で生まれるため基準がギャップの中央になり、伝導帯に電子が見つかる割合は $\exp(-E_g/2k_B T)$ に比例します。たとえば $E_g = 1.1$ eV (シリコン) なら室温で $\exp(-1.1/(2 \times 0.026)) = \exp(-21) \approx 6 \times 10^{-10}$ 、 $E_g = 5.5$ eV (ダイヤモンド) なら $\exp(-106) \approx 10^{-46}$ です。ギャップが数 eV 違うだけで割合が何十桁も変わる、という半導体と絶縁体の違いは、この指数関数から来ています。

付録 B 記号・物理定数一覧

本書で使う主要な記号と物理定数をまとめます。前付け「主要記号の約束」の完全版にあたるもので、記号に迷ったらここへ戻ってください。値はすべて標準値（2018 CODATA 系）です。

B.1 記号一覧

本文で使う記号を、意味と初出章とともに一覧にします。同じ量には全巻で同じ記号を使う約束です。初出章の番号は、その記号がはじめて主役として登場する章を示します。

表 B-1 本書で用いる主要記号の一覧。

記号	意味	初出章
ψ	波動関数	第 1 章
$ \psi ^2$	確率密度	第 1 章
$\hat{H}$	ハミルトニアン（エネルギー演算子）	第 1 章
E	エネルギー（固有値）	第 1 章
$\hbar$	換算プランク定数 $\hbar/(2\pi)$	第 1 章
m	粒子の質量（電子質量は m_e ）	第 1 章
n, l, m	量子数（主・方位・磁気）	第 2・3 章
L	箱の長さ（閉じ込めの幅）	第 2 章
k	波数（または調和振動子のばね定数）	第 2 章
E_n	箱の中の粒子の第 n 準位のエネルギー	第 2 章
ω	角振動数	第 2 章
v	振動量子数	第 2 章
E_v	調和振動子の第 v 準位のエネルギー	第 2 章
μ	換算質量	第 2 章
n_x, n_y, n_z	三次元の箱の量子数（方向ごとに一つ）	第 2 章
κ	有限の壁の中での波動関数の減衰定数 $\sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$	第 2 章
T	透過率（トンネル効果。三重項 T_1 とは別）	第 2 章
ν	振動数（周波数）	第 1 章
$\tilde{\nu}$	分光の波数 $1/\lambda = \nu/c$ （単位 cm^{-1} 。波数 $k = 2\pi/\lambda$ とは別）	第 2 章

記号	意味	初出章
λ	波長	第 1 章
W	仕事関数	第 1 章
a_0	ボーア半径	第 3 章
Z	原子番号 (核電荷)	第 3 章
m_s	スピン量子数	第 4 章
Z_{eff}	有効核電荷 ($Z - \sigma$)	第 4 章
σ	遮蔽定数 (σ 軌道と区別)	第 4 章
χ	原子軌道 (基底関数)	第 4 章
$h_{\pm}, h_1, h_2, h_3$	混成軌道 ($2s$ と $2p$ の線形結合)	第 7 章
c	分子軌道を組む原子軌道の係数	第 5 章
α	クーロン積分	第 5 章
β	共鳴積分	第 5 章
S	重なり積分	第 5 章
$E_{\pm}$	結合性・反結合性軌道のエネルギー	第 5 章
HOMO / LUMO	最高被占軌道・最低空軌道	第 7 章
ΔE	HOMO-LUMO ギャップ	第 8 章
q_r	原子 r の π 電子密度	第 8 章
p_{rs}	原子 r - s 間の結合次数	第 8 章
r / j	原子の添字 / 準位 (分子軌道) の添字 (鎖状・環状とも共通)	第 8 章
x	$(\alpha - E)/\beta$ (ヒュッケル行列式の無次元化)	第 8 章
N	共役系の原子数 (炭素数)、環員数。中性の炭化水素では π 電子数と同じ数になるが、イオン・ヘテロ環では π 電子数を別に数え、シアニン色素 (第 12 章) では π 電子数 $N = p + 1$ を N と書く	第 8 章
E_j	ポリエン・環状 π 系の第 j 準位のエネルギー	第 9 章
E_{deloc}	非局在化エネルギー ($E_{\pi} - E_{\text{参照}}$)	第 9 章
n	ヒュッケル則 $4n + 2$ の整数 (箱の量子数 n 、占有数 n_j 、ナノチューブの整数 n 、非結合性軌道の記号 n ($n \rightarrow \pi^*$ 遷移、第 12 章) とは別)	第 10 章
p, ℓ	シアニン鎖の原子数、結合長 ($L = (p + 1)\ell$)	第 12 章
S_0, S_1, T_1	基底一重項・励起一重項・励起三重項 (重なり積分 S とは別)	第 12 章
ϵ	モル吸光係数 (真空の誘電率 ϵ_0 とは別)	第 12 章
μ_{if}	遷移双極子モーメント (換算質量 μ とは別)	第 12 章
f	振動子強度	第 12 章
β_1, β_2	結合交替した鎖の短い結合・長い結合の共鳴積分	第 13 章
β'	異種の軌道のあいだの相互作用 (共鳴積分の類似量。 s - p 混合の $2s$ - $2p_z$ 間、置換基と π 系のあいだ)	第 7 章
δ	化学シフト (NMR)	第 10 章

記号	意味	初出章
E_g	バンドギャップ	第 13 章
σ	電気伝導度 ($\sigma = ne\mu$ 。遮蔽定数・ σ 軌道とは別)	第 13 章
n (伝導)	単位体積あたりのキャリア数 (量子数 n とは別)	第 13 章
μ (伝導)	移動度 (単位電場あたりのキャリアの速さ。換算質量 μ とは別)	第 13 章

なお、光速 c と軌道係数 c 、ばね定数と波数の k 、磁気量子数 m と質量 m 、遮蔽定数 σ と σ 軌道と電気伝導度 σ 、重なり積分 S と一重項 S_1 、運動量 p とシアン鎖の原子数 p 、換算質量 μ と遷移双極子モーメント μ_{if} と移動度 μ 、量子数 n とキャリア数 n 、真空の誘電率 ϵ_0 とモル吸光係数 ϵ 、透過率 T と三重項 T_1 のように、分野の慣習で同じ文字を別の量に使う場面があります。どちらの意味かは、その場の文脈と単位から読み取ってください (本文でも初出時に明示します)。

B.2 物理定数

計算に使う基本的な物理定数を、値と単位とともにまとめます。例題の数値はこの表の値 (適宜 3 桁に丸めたもの) を用いています。

表 B-2 本書で用いる物理定数。値は標準値 (2018 CODATA 系) です。

定数	記号	値
プランク定数	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
換算プランク定数	$\hbar = h/(2\pi)$	$1.055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
電気素量	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
電子質量	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
光速 (真空中)	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$
真空の誘電率	ϵ_0	$8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
ボルツマン定数	k_B	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
アボガドロ定数	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ /mol}$
ボーア半径	a_0	$5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$
電子ボルト	1 eV	$1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$

演習問題の解答

本文の演習について、**数理演習は途中式を追った詳解**を、概念確認・図示・応用/説明は要点だけを短く示します。総合演習の自己診断（選択式）は、正解に加えて各選択肢がなぜ正しいか、なぜ誤りかを一行ずつ示します。数理演習は、式変形と数値計算を本文と同じ丁寧さで最後まで追えるようにしてあります。図示問題は、着眼点を「確認ポイント」として列挙したうえで、完成形にあたる本文の図を示します（位相は正＝青・負＝橙）。本文にそのままの完成形がない問題（第3・4・10章と第II部総合演習の各1問）には、確認ポイントの後に略図を添えました。まず自分で描き、確認ポイントで照らし合わせてから図を見てください。数値には単位を付し、必要に応じて $\text{eV} \cdot \text{nm}$ を併用します。

第1章

概念確認.

1. いずれも「エネルギーや作用がとびとび（量子化）である」という、連続を前提とする古典物理では説明できない事実です。線スペクトルは離散的な輝線、光電効果はしきい振動数の存在、黒体放射は高振動数側の破綻として現れます。
2. 準位の番号 n がそのまま電子殻に対応し、 $n=1$ が K 殻、 $n=2$ が L 殻、 $n=3$ が M 殻です。ボーアの模型は「電子はとびとびの軌道だけを回る」と仮定して準位を得たのに対し、シュレディンガー方程式は境界条件のもとで固有値問題を解いた結果として、仮定なしにとびとびの準位を導きます。
3. $\hat{H}\psi = E\psi$ は「演算子 $\hat{H}$ を ψ に作用させると、同じ ψ が定数 E 倍で戻る」形で、特別な ψ （固有関数）に対してだけ成り立ちます。 $\hat{H}$ は全エネルギーの演算子（ハミルトニアン）、 ψ は状態を表す波動関数、 E はその状態のエネルギー（固有値）です。許される E が離散化するので固有値問題と呼びます。
4. ψ は符号や複素数の値をとりうる確率振幅で、直接は測れません。測定にかかるのは確率密度 $|\psi|^2$ （実で非負）のほうで、位置に粒子を見いだす確率を与えます。

5. 電子雲の絵は $|\psi|^2$ (電子密度) の濃淡を描いたもので、 ψ の符号の情報は絵に出ていません。電子は測定すればいつも 1 個まるごと、どこか 1 か所に見つかります。ちぎれて広がっているのではなく、同じ測定を何度も繰り返したときの見つかり方の分布が、雲の濃淡になります。

図示.

1. 実測曲線は波長とともに立ち上がり、ピークを一つ過ぎて短波長側で落ちる山型です。古典論 (レイリー-ジーンズ) の曲線は短波長で発散して上へ抜けていきます。**確認ポイント**：曲線は 2 本 (実測とレイリー-ジーンズ) / 実測はピークを 1 つもつ山型 / 短波長側で実測は 0 へ落ち、古典曲線は発散する / 二者が長波長側で一致し短波長側で乖離する (この乖離が紫外破綻)。完成形は 図 1-4 と同じ形です。
2. 段階は 4 つで一方向の矢印でつながります。**確認ポイント**：ボックス 4 個 / ①厳密に解ける模型 (第 2・3 章 : 箱・調和振動子・水素原子) → ②軌道近似 (第 4 章 : 多電子原子) → ③変分法と LCAO (第 5~7 章) → ④ヒュッケル法 (第 8 章) の順 / 各段が次段の基礎になる (矢印は左から右へ 1 方向)。完成形は 図 1-8 と同じ形です。

数理演習.

1. ド・ブロイ波長は $\lambda = h/p = h/(mv)$ 。

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(4.65 \times 10^{-26} \text{ kg})(500 \text{ m/s})} \approx 2.9 \times 10^{-11} \text{ m} \approx 0.03 \text{ nm}$$

分子の大きさ (約 0.3 nm) の 10 分の 1 ほどです。野球ボール (本文、 10^{-34} m) より 23 桁も大きく、質量が およそ 10^{24} 分の 1 に軽くなったぶん、波長が分子そのもののスケールに迫っています。室温の気体でも、分子どうしの衝突や表面への吸着を精密に扱うときには、この波の性質が現れる桁です。極低温にして v を下げれば波長はさらに伸び、ヘリウム原子線の回折のように原子・分子の波動性を直接観測できます。

2. 加速電子は $eV = p^2/(2m)$ より $p = \sqrt{2meV}$ 、 $\lambda = h/\sqrt{2meV}$ 。 $V = 400 \text{ V}$ で

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.11 \times 10^{-31})(1.60 \times 10^{-19})(400)}} \approx 6.1 \times 10^{-2} \text{ nm}$$

$\lambda \propto 1/\sqrt{V}$ なので、100 V (≈ 0.12 nm) に比べ電圧 4 倍で波長は $1/\sqrt{4} = 1/2$ 倍になります。

3. 電子が飛び出す条件は運動エネルギーが非負、すなわち $E_{\text{kin}} = h\nu - W \geq 0$ です。これを ν について解くと $\nu \geq W/h$ 。等号の境目がしきい振動数で、

$$\nu_0 = \frac{W}{h}$$

これより低い振動数では、 $h\nu < W$ で運動エネルギーが負になってしまうため、光をどれだけ強くしても電子は飛び出しません（強さ＝光子の数を増やすだけで、光子 1 個のエネルギー $h\nu$ は変わらないからです）。

4. E [eV] $\approx 1240/\lambda$ [nm] と 1 eV ≈ 96.5 kJ/mol を使います。400 nm では $E \approx 3.1$ eV ≈ 300 kJ/mol、700 nm では $E \approx 1.8$ eV ≈ 170 kJ/mol です。C-C 単結合（約 350 kJ/mol）に対し、紫の光子はやや足りず、赤の光子は半分程度です。可視光の光子 1 個は、弱い単結合なら切れるが C-C 結合は切れない、という桁です（紫外線になると C-C 結合も切れます）。
5. $\cos(kx)$ を二回微分すると $-k^2 \cos(kx)$ なので

$$\hat{H} \cos(kx) = -\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2) \cos(kx) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \cos(kx)$$

となり、もとの関数の定数倍で戻るなので固有関数です。固有値は $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ で、 $\sin(kx)$ の場合と同じです（同じ波長の波は同じ運動エネルギーをもちます）。

応用・説明.

1. 分解能は使う波の波長でおおよそ決まります。電子は $\lambda = h/p$ を可視光よりはるかに短くできる（加速電圧を上げるほど p が増え λ が縮む）ので、細かい構造まで見分けられます。ただし波長を縮めるほど分解能は上がりますが、レンズ収差など別の限界も効いてきます。
2. 分子のエネルギーは核配置の関数（ポテンシャルエネルギー曲面）で、安定な構造はその谷底に対応します。構造最適化とは、力（勾配）がゼロになる谷底を数値的に探すことです。合成前に安定構造・反応経路・物性を計算で見通せるため、R&D の試行錯誤を減らせます。

第 2 章

概念確認.

1. 「箱の外に出られない (両端で $\psi = 0$)」という境界条件のためです。定在波が端で節をもつ条件から波数が $k_n = n\pi/L$ に限られ、エネルギーがとびとびになります。
2. 閉じ込めがある限り位置の不確かさ $\Delta x \approx L$ は有限で、不確定性原理 $\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar/2$ から運動量のばらつきが残ります。運動量が 0 に定まらない以上、運動エネルギーも 0 になれず、零点エネルギー $E_1 \neq 0$ が残ります。

図示.

1. $\psi_n = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$ を $n = 1, 2, 3$ について描き、その下に $|\psi_n|^2$ を並べます。
確認ポイント： ψ_n は内部に $n-1$ 個の節 ($n=1$: 0 個、 $n=2$: 1 個、 $n=3$: 2 個) / 両端 $x=0, L$ で必ず $\psi=0$ / $|\psi_n|^2$ は ψ_n と同じ位置で 0 になり、腹の位置で最大 / $|\psi_n|^2$ は全域で非負。完成形は 図 2-2 と同じ形です。
2. 放物線 $V = 1/2 m \omega^2 x^2$ の上に、 $v = 0, 1, 2$ の水平線を等間隔で引きます。**確認ポイント**：準位は等間隔で間隔は $\hbar\omega$ (等しい) / 最低線 ($v=0$) は底から $1/2 \hbar\omega$ の高さ (零点エネルギー、底に接しない) / 準位が放物線の内側に収まる。完成形は 図 2-10 と同じ形です。

数理演習.

1. 一般解 $\psi = A \sin(kx) + B \cos(kx)$ に $\psi(0) = 0$ を課すと $B = 0$ 。残る $\psi = A \sin(kx)$ に $\psi(L) = 0$ を課すと、 $A \neq 0$ より $\sin(kL) = 0$ 、したがって $kL = n\pi$ 、すなわち

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

2. $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2) \propto 1/L^2$ なので、 $L \rightarrow L/2$ で E_1 は $(1/(1/2))^2 = 4$ 倍になります。
3. $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$ に $L = 0.5 \text{ nm} = 5.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ を代入。

$$E_1 = \frac{\pi^2 (1.05 \times 10^{-34})^2}{2(9.11 \times 10^{-31})(5.0 \times 10^{-10})^2} \approx 2.4 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 1.5 \text{ eV}$$

例題 ($L = 1.0 \text{ nm}$ で 0.38 eV) の 4 倍で、 $E \propto 1/L^2$ と整合します。

4. $\psi_0 = e^{-ax^2/2}$ の二階微分は $\psi_0'' = (a^2x^2 - a)\psi_0$ 。方程式 $-\hbar^2/(2m)\psi_0'' + 1/2m\omega^2x^2\psi_0 = E\psi_0$ に入れ ψ_0 で割ると

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}a^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\right)x^2 + \frac{\hbar^2}{2m}a = E$$

すべての x で成り立つには x^2 の係数が 0、すなわち $-\hbar^2/(2m)a^2 + 1/2m\omega^2 = 0$ より $a = m\omega/\hbar$ 。残る定数項が $E_0 = \hbar^2/(2m) \cdot m\omega/\hbar = 1/2\hbar\omega$ です。

5. $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ の小さい順に並べます (単位は $\pi^2\hbar^2/2mL^2$)。

- 3 : (1, 1, 1) の 1 通り → 縮重度 1
- 6 : (2, 1, 1)、(1, 2, 1)、(1, 1, 2) の 3 通り → 縮重度 3
- 9 : (2, 2, 1)、(2, 1, 2)、(1, 2, 2) の 3 通り → 縮重度 3
- 11 : (3, 1, 1)、(1, 3, 1)、(1, 1, 3) の 3 通り → 縮重度 3
- 12 : (2, 2, 2) の 1 通り → 縮重度 1

三つの量子数がすべて等しい状態だけが縮重せず、二つ以上が異なると入れ替えのぶんだけ縮重します。

6. 換算質量は

$$\mu = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}} = \frac{(1.008)(34.97)}{1.008 + 34.97} \text{ u} \approx 0.980 \text{ u} \approx 1.63 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

で、軽い H の質量とほぼ同じです (重い Cl はほとんど動かず、H だけが振動していると読めます)。角振動数は

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{516}{1.63 \times 10^{-27}}} \approx 5.63 \times 10^{14} \text{ rad/s}$$

波数は $c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ を使って

$$\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{5.63 \times 10^{14}}{2\pi(3.00 \times 10^{10})} \approx 2990 \text{ cm}^{-1}$$

実測の 2886 cm^{-1} より約 4% 高く、CO の例題 (1% 余り) よりずれは大きいものの、位置は言い当てています。ずれの主因は非調和性で、実測の吸収は $v = 0 \rightarrow 1$ の遷移なので、モーソ型の準位の詰まりのぶんだけ調和近似より低く出ま

す。DCI では $\mu \approx ((2.014)(34.97))/(2.014 + 34.97) \text{ u} \approx 1.904 \text{ u}$ で、HCl の 1.94 倍です。 $\omega \propto 1/\sqrt{\mu}$ より

$$\tilde{\nu}_{\text{DCI}} \approx \frac{2990 \text{ cm}^{-1}}{\sqrt{1.94}} \approx 2140 \text{ cm}^{-1}$$

本文の「約 $1/\sqrt{2}$ 倍」の見積もりどおり低波数側へ大きく動き、実測 (2091 cm^{-1}) もこの位置に現れます。

7. (発展) $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ に $V_0 - E = 2.0 \text{ eV} = 3.2 \times 10^{-19} \text{ J}$ を入れると

$$\kappa = \frac{\sqrt{2(9.11 \times 10^{-31})(3.2 \times 10^{-19})}}{1.05 \times 10^{-34}} \approx 7.3 \times 10^9 \text{ m}^{-1} = 7.3 \text{ nm}^{-1}$$

本文の 1.0 eV の場合 (5.1 nm^{-1}) の $\sqrt{2} \approx 1.4$ 倍です。 $d = 0.5 \text{ nm}$ で $2\kappa d \approx 7.3$ 、透過率は $T \approx e^{-7.3} \approx 7 \times 10^{-4}$ 。 1.0 eV のとき ($\approx 6 \times 10^{-3}$) の約 $1/9$ で、壁を 1 eV 高くしただけで透過率は一桁近く落ちます。

応用・説明.

1. 粒 (箱) の大きさ L を小さくすると $\Delta E \propto 1/L^2$ で準位間隔が広がり、吸収・発光する光のエネルギーが増える＝波長が短くなるため、発光色が青へずれます。
2. 準位が $\Delta E = \hbar\omega$ の等間隔なので、 ΔE に等しい赤外線が吸収され、一本の振動数として観測されます。 $\omega = \sqrt{k/\mu}$ より、硬い結合 (k 大) や軽い原子 (換算質量 μ 小) ほど ω が高く、高波数側に吸収が出ます。
3. (発展) 透過率 $T \approx e^{-2\kappa d}$ は針と表面のすきま d に指数関数的に依存し、電子・ $V_0 - E \approx 1 \text{ eV}$ では d が 0.1 nm (原子一個分) 増えるごとに T が約 $1/3$ に落ちます。トンネル電流を一定に保ちながら針を走らせると、針の高さが原子一個分の凹凸に敏感に追従するため、原子一個一個が像になります。陽子は電子の 1836 倍重く、 $\kappa \propto \sqrt{m}$ が約 43 倍になるので、同じ壁でも $2\kappa d$ が数百に達し、透過率は事実上ゼロになります。トンネルが効くのは電子と、原子の中では最も軽い水素だけです。

第 3 章

概念確認.

1. $n = 4$ では $l = 0, 1, 2, 3$ が許され、順に $4s \cdot 4p \cdot 4d \cdot 4f$ です。
2. s 軌道は $l = 0$ (角運動量ゼロ) で、角度依存性をもたないため球対称になります。
3. p 軌道は正負二つのローブをもち ψ は符号が反転しますが、 $|\psi|^2$ では両ローブとも正になり、電子密度としては対称な二つのふくらみに見えます。位相の情報は $|\psi|^2$ には現れません。

図示.

1. p_x, p_y, p_z を各座標軸方向に伸びた亜鈴 (二ローブ) 型で描きます。**確認ポイント** : 各軌道はローブ 2 個で計 3 軌道 / 角節は 1 枚ずつ (p_x : yz 面、 p_y : zx 面、 p_z : xy 面 = 軌道に垂直な節面) / 二つのローブは符号が逆で、正 = 青・負 = 橙 / 原点で $\psi = 0$ 。本文の 図 3-5 は p 軌道を 1 つだけ示しているので、三つを並べた完成形を 図 解-1 に示します。

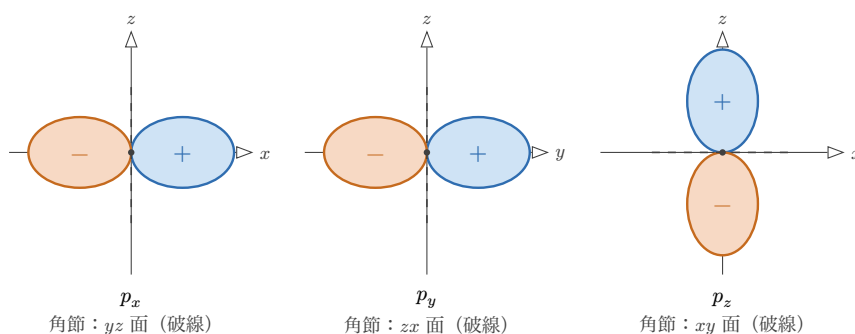


図 解-1 p_x, p_y, p_z の三つの軌道を、それぞれの軸を含む断面で描いた完成形です。ローブは軸に沿って正 (青)・負 (橙) が向かい合い、角節は核を通って軸に垂直な平面 (p_x は yz 面、 p_y は zx 面、 p_z は xy 面) で、断面では破線として現れます。

2. $1s \cdot 2s \cdot 2p$ の $|\psi|^2$ (動径分布) を描き、節を数えます。**確認ポイント** : 節の総数はいずれも $n - 1$ / $1s$ は節 0 個、 $2s$ は動径節 1 個 (球面)、 $2p$ は角節 1 個 / 節の位置で $|\psi|^2$ が 0 になる。完成形は 図 3-10 と同じ形です。

数理演習.

1. $\Phi(\varphi + 2\pi) = e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} e^{2\pi im}$ なので、条件は $e^{2\pi im} = 1$ です。オイラーの式で $e^{2\pi im} = \cos(2\pi m) + i \sin(2\pi m)$ と書くと、これが 1 になるには $\cos(2\pi m) = 1$ かつ $\sin(2\pi m) = 0$ 、すなわち $2\pi m$ が 2π の整数倍でなければならず、 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ に限られます。 $m = 1/2$ では $e^{\pi i} = -1$ となり、一周すると波動関数の符号が反転して同じ点で二つの値をもつことになるため、許されません。
2. 各 n で (n, l, m) は $l = 0 \dots n - 1$ 、各 l に $m = -l \dots l$ の $2l + 1$ 個。総数は

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) = n^2$$

(連続する奇数の和は平方数)。よって $n=1$: 1 個、 $n=2$: $1+3=4$ 個、 $n=3$: $1+3+5=9$ 個です。スピンを含めれば収容電子数はこの 2 倍の $2n^2$ です。

3. 3d は $n=3, l=2$ 。動径節は $n-l-1=3-2-1=0$ 個、角節は $l=2$ 個で、合計 $n-l=1$ 個です。

4. $E_n = -13.6 \text{ eV} / n^2$ より

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -13.6 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{1} \right) \text{ eV} = 13.6 \times \frac{3}{4} = 10.2 \text{ eV}$$

$n=1 \rightarrow 2$ の吸収エネルギーは 10.2 eV です。

応用・説明.

1. 配位子場で d 軌道が方向性ゆえにエネルギー分裂し ($t_{2g} \cdot e_g$ など)、その分裂幅が可視光域にあると、対応する波長の光を吸収して補色が見えます。宝石や錯体の色はこの d-d 遷移によります。
2. 結合は原子軌道の重なりで決まり、同符号どうしが重なりと結合性、逆符号だと反結合性になります。ローブの位相 (符号) は $|\psi|^2$ には出ませんが、どう重なるかを定めるため、化学結合を論じるうえで決定的です (第 5 章)。

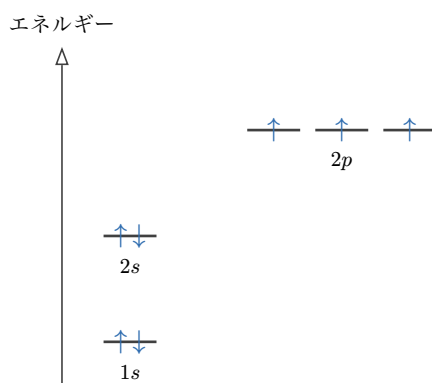
第 4 章

概念確認.

1. 各電子が、他の電子がつくる電荷分布を平均化した「平均場」の中を独立に動くとし、瞬間的な電子どうしの反発 (相関) は個別には追いません。
2. パウリの排他原理は「4 つの量子数 (n, l, m, m_s) の組がすべて同じ電子は 2 個存在できない」。これがなければ全電子が 1s に落ち込み、殻構造も周期性も生じません。
3. 遮蔽は不完全だからです。内側の電子は核電荷をある程度隠しますが、同殻の電子は弱くしか遮蔽せず、外側の電子は核の一部を「透けて」感じます。よって $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ の σ は電子数より小さく、単純な引き算にはなりません。

図示.

1. $1s \cdot 2s \cdot 2p$ を下から準位順に並べ、窒素 ($1s^2 2s^2 2p^3$) の 7 電子を詰めます。確認ポイント: $1s$ と $2s$ は上下ペアの矢印 (各 2 電子) / $2p$ の 3 つの箱には同じ向きの矢印を 1 本ずつ (フントの規則) → 不対電子 3 個 / 全 7 電子。本文の図 4-4 は炭素 ($2p$ に矢印 2 本 = 不対 2 個) なので、窒素の完成形を図解-2 に示します。 $2p$ の 3 軌道すべてに同じ向きの矢印が 1 本ずつ入り、不対電子が 3 個になる点が違います。



図解-2 窒素 ($1s^2 2s^2 2p^3$) の電子配置です。 $1s \cdot 2s$ は上下スピ対で埋まり、 $2p$ の 3 電子はフントの規則により三つの軌道へ 1 個ずつスピをそろえて入ります。

2. $\text{Li} \rightarrow \text{Ne}$ について、原子半径とイオン化エネルギー (IE) のトレンドを描きます。確認ポイント: 右へ進むほど原子半径は減少 (曲線は右下がり) / 同じ向きに進むほど IE は増大 (曲線は右上がり) / 両者は逆向き = Z_{eff} の増加が半径を縮め IE を上げるため。完成形は図 4-8 と同じ形です。

数理演習.

1. 酸素 ($1s^2 2s^2 2p^4$) の $2p$ 電子 ($n = 2$)。同殻 ($2s^2 2p^4$) に他が 5 個で各 0.35、内殻 $1s^2$ が 2 個で各 0.85。

$$\sigma = 5 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 1.75 + 1.70 = 3.45$$

$$Z_{\text{eff}} = 8 - 3.45 = 4.55$$

2. マグネシウム ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) の $3s$ 電子 ($n = 3$)。同殻 $3s$ の他 1 個で 0.35、 $n - 1 = 2$ 殻の $2s^2 2p^6$ が 8 個で各 0.85、 $1s^2$ が 2 個で各 1.00。

$$\sigma = 1 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1.00 = 0.35 + 6.80 + 2.00 = 9.15$$

$$Z_{\text{eff}} = 12 - 9.15 = 2.85$$

ナトリウムの 2.2 より大きく、同じ第 3 周期で右へ進むほど Z_{eff} が増えます。

3. フッ素 ($1s^2 2s^2 2p^5$) の 2p 電子。同殻 6 個で各 0.35、 $1s^2$ が 2 個で各 0.85。

$$\sigma = 6 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 2.10 + 1.70 = 3.80, \quad Z_{\text{eff}} = 9 - 3.80 = 5.20$$

炭素の 3.25 より大きく、右へ進むと Z_{eff} が増える (1 進むごとに約 0.65) ことが数値で確かめられます。

応用・説明.

1. 右へ進むと Z_{eff} が増え、外殻電子がより強く核に引かれるため、同じ主量子数のまま軌道が縮み、原子半径が小さくなります。
2. アルカリ金属は最外殻に 1 個の s 電子をもち、内殻に強く遮蔽されて Z_{eff} が小さいため、電子を手放しやすく (イオン化エネルギーが小さい) になります。下へ行くほど主量子数 n が増えて価電子が核から遠ざかり、さらに束縛が弱まります。
3. 電気陰性度は電子を引きつける強さで、 Z_{eff} が大きく原子が小さい右上 (F・O) で最大になります。この Z_{eff} の差が、第 7 章の CO・HF で対角項 α の差 = 結合の極性につながります。
4. Na は $[\text{Ne}]3s^1$ で、 IE_1 (496 kJ/mol) は遮蔽の厚い外側の 3s 電子 1 個を外すだけです。Na⁺ は閉殻 $[\text{Ne}]$ になり、次に外す電子は $n = 2$ の 2p 電子で、核に近く Z_{eff} も大きい (≈ 6.85) ため $\text{IE}_2 = 4562$ kJ/mol と約 9 倍に跳ね上がります。Mg ($[\text{Ne}]3s^2$) では 3s 電子 2 個を外すまでは緩やかで、閉殻 $[\text{Ne}]$ を壊す 3 回目、すなわち IE_3 で飛びが現れます。この飛びの位置が、価電子の数 (Na は 1、Mg は 2) を示しています。
5. Mo ($Z = 42$) は $[\text{Kr}]$ の外に 6 電子、Ag ($Z = 47$) は 11 電子をもちます。構成原理の素直な予想は Mo が $[\text{Kr}]4d^4 5s^2$ 、Ag が $[\text{Kr}]4d^9 5s^2$ ですが、実際は Mo が $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$ (4d の半閉殻)、Ag が $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^1$ (4d の閉殻) です。4d と 5s はエネルギーが近く、5s の電子 1 個を 4d へ移す損 (昇位) を、4d⁵ では同じ向きのスピンをそろえる交換相互作用の得が、4d¹⁰ では球対称に近い閉殻の安定化が上回るからです。これは例題の Cr ($3d^5 4s^1$)・Cu ($3d^{10} 4s^1$) と同じ機構で、主量子数が一つ増えた同族でもそのまま働きます。不対電子は Mo が 6 個、Ag が 1 個です。

第 5 章

概念確認.

1. 静電引力だけでは不十分です。二核間に電子が非局在化して広がると、閉じ込めがゆるむぶん運動エネルギーが下がり、これが結合初期の駆動力になります。結合は引力と運動エネルギーの両方で理解すべきです。
2. S は二つの原子軌道の空間的な重なりのおおきさ、 α はある原子軌道にいる電子のエネルギー（原子的な準位）、 β は隣接軌道間の相互作用による安定化の目安です。安定な軌道では $\alpha < 0$ 、 $\beta < 0$ （ともに負）です。
3. 2 個の原子軌道からは 2 個（結合性・反結合性）、一般に N 個からは N 個の分子軌道が生まれます（本数保存）。

図示.

1. $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$ と $\psi_- = \chi_A - \chi_B$ の位相を描きます。**確認ポイント**： ψ_+ は二つの原子軌道が同符号で核間に節なし→電子が核間に集まる（結合性）／ ψ_- は逆符号で核間中央に節面 1 枚→核間の密度が減る（反結合性）／符号は正＝青・負＝橙。完成形は 図 5-3 と同じ形です。
2. $|\psi_+|^2$ と $|\psi_-|^2$ を核間軸に沿って描きます。**確認ポイント**： $|\psi_+|^2$ は核間で密度が高い（山が 1 つ）／ $|\psi_-|^2$ は核間中央でちょうど 0（節面）／どちらも全域で非負／前者が核間に電子を集めて結合を安定化。完成形は 図 5-4 の (b) と同じ形です。位相の対応は 図 5-3 と同じで、 ψ_+ （青のみ、節なし）が核間で膨らみ、 ψ_- （青と橙、節あり）が核間で 0 になります。

数理演習.

1. $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ にビリアル $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ すなわち $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$ を代入すると

$$E = \langle T \rangle - 2\langle T \rangle = -\langle T \rangle$$

また $\langle T \rangle = -E$ を $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$ に戻すと $\langle V \rangle = 2E$ を得ます。

2. 分離した原子もビリアル定理を満たすので、差をとると $\Delta\langle T \rangle = -\Delta E$ 、 $\Delta\langle V \rangle = 2\Delta E$ が成り立ちます。 $\Delta E = -4.5 \text{ eV}$ のとき $\Delta\langle T \rangle = +4.5 \text{ eV}$ 、 $\Delta\langle V \rangle = -9.0 \text{ eV}$ 。（和は確かに -4.5 eV 。）
3. $S = 0$ なら $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm 0) = \alpha \pm \beta$ 。 $\alpha = -11.4 \text{ eV}$ 、 $\beta = -2.0 \text{ eV}$ で

$$E_+ = -11.4 + (-2.0) = -13.4 \text{ eV}, \quad E_- = -11.4 - (-2.0) = -9.4 \text{ eV}$$

分裂幅は $E_- - E_+ = 2|\beta| = 4.0 \text{ eV}$ 。

4. $S = 0.1$ のとき

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{-13.4}{1.1} \approx -12.18 \text{ eV}, \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = \frac{-9.4}{0.9} \approx -10.44 \text{ eV}$$

$\alpha = -11.4 \text{ eV}$ を基準にすると、下がり幅 $\alpha - E_+ \approx 0.78 \text{ eV}$ 、上がり幅 $E_- - \alpha \approx 0.96 \text{ eV}$ 。 $S = 0$ では両者とも 2.0 eV で対称でしたが、 $S > 0$ では分母 $1 - S < 1 + S$ のため反結合側の持ち上がりが結合側の下がりより大きくなります（第 6 章の例題と同じ非対称）。なお $|\beta| = 2.0 > S|\alpha| = 1.14$ なので、 E_+ が α より下にある条件は満たされています。

応用・説明.

1. 結合が形成される途中では電子が広がって運動エネルギーが下がりますが、平衡ではビリアル定理が働き、分離した原子との差で見ると $\Delta\langle T \rangle = -\Delta E > 0$ 、つまり全エネルギーが下がったぶん運動エネルギーは最終的に増えます。過程（動的）と平衡（定常）で見ている量が違うため両立します。
2. $|\beta|$ が大きいほど準位の分裂幅が広がり、鎖状につなげたときのバンド幅が広がって電子が非局在化しやすくなります。伝導性を高めるには重なりを大きくして $|\beta|$ を稼ぐのが有効です（第 13 章）。

第 I 部 総合演習 A

概念問題.

1. ψ は符号・複素数をとる確率振幅で直接は測れず、確率密度 $|\psi|^2$ （実で非負）が測定に結びつきます。干渉のように ψ の位相が効く現象はありますが、ある位置に粒子を見いだす確率そのものは $|\psi|^2$ です。
2. 電子はもともと離散値をとる粒子ではありません。量子化は「閉じ込め＋境界条件」から生じます。箱では両端 $\psi = 0$ 、水素原子では核まわりで波が一価・有限・規格化可能である条件が、許されるエネルギーをとびとびに選びます。
3. $\hat{H}$ は微分などを含む演算子で、単なる数ではありません。 $\hat{H}\psi = E\psi$ は「 ψ に $\hat{H}$ を作用させた結果が、同じ ψ の定数 E 倍になる」特別な関係で、任意の ψ では成り立たず、固有関数に対してだけ成立します。

4. 軌道近似は電子どうしの瞬間的な相関（電子相関）を平均場に均してしまいます。実際には電子は互いを避け合って運動しており、その相関エネルギーが近似から抜け落ちます。
5. 正確には「同一の量子状態 (n, l, m, m_s の組がすべて同じ) を 2 電子が占められない」。「同じ軌道に 2 個まで」はスピン $m_s = \pm 1/2$ で区別された 2 状態が埋まる特別な場合の言い換えにすぎず、スピンを含めて述べないと不完全です。
6. N 個の原子軌道の線形結合からは N 個の独立な分子軌道ができます（本数保存）。対称・反対称の組み合わせが対になって現れるため、原子準位より下がった結合性と、上がった反結合性が対で生じます。
7. ビリアル定理 $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ より $E = -\langle T \rangle$ 。結合で全エネルギー E が下がると、平衡では逆に $\langle T \rangle = -E$ が増えます。「安定化＝運動エネルギー低下」という素朴な予想は、過程と平衡を混同しており単純には成り立ちません。
8. 立方体では x, y, z の三方向が同等なので、どの方向の波を細かくしても同じエネルギーになります。縮重は対称性の帰結です。水素原子の三本の $2p$ 軌道も、核のまわりで x, y, z の三方向が同等（球対称）だから同じエネルギーをもちます。箱の一辺 L_z だけを縮めると、 z 方向に波を細かくした $(1, 1, 2)$ だけがエネルギーを上げ、三重の縮重は「二重＋一つ」に解けます。
9. 閉じ込めると位置の不確かさ Δx が有限になり、不確定性原理 $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ から運動量の広がりが残るため、運動エネルギーは 0 になれません。箱では $E_1 \propto 1/L^2$ なので短くするほど零点エネルギーは増え、調和振動子では $1/2 \hbar \omega = 1/2 \hbar \sqrt{k/m}$ なのでばねを硬くするほど増えます。どちらも「閉じ込めを強めると零点エネルギーが上がる」という同じ向きです。
10. 節の総数は $(n - l - 1) + l = n - 1$ で、 $2s$ ($l = 0$) は動径節 1 個、 $2p$ ($l = 1$) は角節 1 個です。動径節は核を中心とする球面で、 $2s$ は内側の小さな球と外側の殻に分かれた球対称の形になります。角節は核を通る平面で、 $2p$ は平面の両側に符号の逆なローブをもつ形になります。数は同じでも、球面か平面かの違いが形の違いを生みます。
11. $|\psi|^2$ は「一点あたり」の密度で、たしかに核の位置で最大です。しかし「核からの距離 r 」にある場所は一点ではなく半径 r の球殻で、その面積は $4\pi r^2$ と r とともに広がります。密度と球殻の面積を掛けた $P(r) = 4\pi r^2 |R|^2$ が、距離 r に電子を見いだす確率を表し、 $r = 0$ でゼロから立ち上がって $1s$ では a_0 で山をつくり、 r を問うときに使うべき量は $|\psi|^2$ ではなく $P(r)$ です。

12. 内殻電子は外殻電子を完全には遮蔽しません。外殻電子の波動関数は核の近くまでしみ込む裾（浸透）をもち、そのあいだは遮蔽されずに核の引力をじかに感じるため、遮蔽定数 σ は内側の電子数より小さくなります（スレーター則で同殻 0.35、一つ内側 0.85）。4s は内側に小さな山をもち 3d より深く浸透するので、遮蔽が破れて核の強い引力を受け、主量子数が大きいのに 3d より低くなって先に埋まります。

数理演習.

1. $\Delta E = E_2 - E_1 = (4 - 1)\pi^2\hbar^2/(2m_e L^2) = 3\pi^2\hbar^2/(2m_e L^2)$. $L = 0.80 \text{ nm} = 8.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ で

$$\Delta E = \frac{3\pi^2(1.05 \times 10^{-34})^2}{2(9.11 \times 10^{-31})(8.0 \times 10^{-10})^2} \approx 2.8 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 1.75 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1.99 \times 10^{-25}}{2.8 \times 10^{-19}} \approx 7.1 \times 10^{-7} \text{ m} \approx 710 \text{ nm}$$

2. $\Delta E = \hbar\omega = \hbar\sqrt{k/\mu}$ は $\sqrt{k}$ に比例します。 $k \rightarrow 4k$ で

$$\Delta E \propto \sqrt{4k} = 2\sqrt{k}$$

すなわち間隔は 2 倍になります。

3. 3p 電子から見て、同じ第 3 殻の他の電子は $3s^2 3p^5$ の $7 - 1 = 6$ 個（各 0.35）、一つ内側の第 2 殻は 8 個（各 0.85）、第 1 殻は 2 個（各 1.00）なので

$$\sigma = 6 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1.00 = 2.10 + 6.80 + 2.00 = 10.90$$

$$Z_{\text{eff}} = 17 - 10.90 = 6.10$$

ナトリウムの 2.20 に対して約 3 倍です。同じ周期を右へ進むと、加わる電子は同殻で遮蔽が弱い (0.35) ため Z_{eff} が増え、価電子は強く引き込まれて原子半径は小さく、イオン化エネルギーは大きくなります。

4. $\Delta E = 13.6 \text{ eV} \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 13.6 \times \frac{3}{16} = 2.55 \text{ eV}$

$$\lambda \approx \frac{1240}{2.55} \approx 486 \text{ nm}$$

バルマー系列の青緑の線 (H β 線、 $n = 4 \rightarrow 2$) に対応します。第 1 章の図では 656 nm の赤い線の隣です。

5. (a) 各 l に $2l + 1$ 個の m があるので $1 + 3 + 5 + 7 = 16 = n^2$ 個。(b) $4d$ は $n = 4$ 、 $l = 2$ で、動径節 $n - l - 1 = 1$ 個、角節 $l = 2$ 個、合計 $3 = n - 1$ 個。(c) $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 14$ となるのは $(1, 2, 3)$ とその並べ替えで、 $3! = 6$ 通り。縮重度は 6 です。

自己診断.

- 正解 (c)。** ψ そのものは確率ではなく、負や複素数の値もとる確率振幅です。確率密度を与えるのは $|\psi|^2$ (a) で、規格化は全確率を 1 にする条件です (d)。
- 正解 (b)。** 量子化は電子固有の性質ではなく、閉じ込め+境界条件の帰結です (a・c は誤り)。自由電子は連続的なエネルギーをとれます (d)。
- 正解 (b)。** $\hat{H}\psi$ が ψ の定数倍になるのは固有関数という特別な ψ だけです。 x^3 を二階微分すると $6x$ で、定数倍にはなりません。a・c・d はいずれも正しい記述です。
- 正解 (b)。** 閉じ込めがある限り $E_1 \neq 0$ で、粒子は静止できません (零点エネルギー、不確定性原理の帰結)。a・c・d は箱の結果そのものです。
- 正解 (b)。** 単位 $\pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$ で $(1, 1, 1)$ は 3、 $(2, 1, 1)$ は $4 + 1 + 1 = 6$ なので 2 倍です。(d) の 4 倍は n_x^2 だけを見た誤りです。
- 正解 (b)。** 最低準位でも $1/2 \hbar \omega$ の零点エネルギーが残ります。a は等間隔準位、c は $\omega = \sqrt{k/\mu}$ 、d は換算質量が約 2 倍になって ω が $1/\sqrt{2}$ 倍になる同位体効果で、いずれも正しい記述です。
- 正解 (b)。** (a) l は $n - 1$ までなので $n = 2$ では $l = 0, 1$ 。(c) 球対称なのは $l = 0$ で角運動量がゼロだからで、 n とは無関係。(d) 節の総数は $n - 1 = 2$ 個です。
- 正解 (b)。** 最も見つかりやすい距離は動径分布関数 $4\pi r^2 |R|^2$ の山で、 $1s$ では a_0 です。核の位置は密度は高くても球殻の面積がゼロなので、距離としての確率はゼロです。a・c・d は正しい記述です。
- 正解 (c)。** 内殻電子は外殻電子を完全には遮蔽しないので、 $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ の σ は内側の電子数より小さくなります (スレーター則)。a・b・d は正しい記述です。
- 正解 (b)。** (a) 静電的なり付けは脇役で、駆動力は非局在化による運動エネルギー低下です。(c) 平衡ではビリアル定理により運動エネルギーはむしろ増えます。(d) N 個の原子軌道からは N 個の分子軌道ができます (本数保存)。

第 6 章

概念確認.

1. 変分原理は「どんな試行関数で計算したエネルギーも真の基底状態 E_0 以上」を保証します。ゆえに $E[\psi]$ が小さい試行関数ほど良い近似で、パラメータは E を最小化する向きに調整すればよいと判断できます。
2. $c_A = c_B = 0$ は「波動関数がゼロ」で物理的に無意味な自明解です。意味のある（非自明な）解が存在する条件が「係数行列の行列式（永年行列式）=0」で、これがエネルギーを決めます。
3. σ は核間に節がなく電子密度を集める結合性軌道、 σ^* は核間に節面をもち密度を減らす反結合性軌道です。

図示.

1. H_2 の分子軌道準位図を描きます。**確認ポイント**：左右に $H\ 1s$ （同じ高さ α ）を 1 本ずつ／中央に σ (E_+ 、下) と σ^* (E_- 、上) の 2 準位／2 電子は σ に上下ペアで入り σ^* は空／ $S \neq 0$ のため E_- の上がり幅を E_+ の下がり幅より大きく（非対称に）描く。完成形は 図 6-4 と同じ形です。
2. $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$ と $\psi_- = \chi_A - \chi_B$ のローブと節面を描きます。**確認ポイント**： ψ_+ は核間で同符号＝節なし（結合性）／ ψ_- は核間中央に節面 1 枚（反結合性）／符号は正＝青・負＝橙。完成形は 図 6-5 と同じ形です。

数理解習.

1. 試行関数を固有関数で展開 $\psi = \sum_k c_k \psi_k$ ($\hat{H}\psi_k = E_k \psi_k$)。規格直交系なら

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_k |c_k|^2 E_k}{\sum_k |c_k|^2}$$

各 $E_k \geq E_0$ なので分子 $\geq E_0 \sum_k |c_k|^2$ 、したがって $E[\psi] \geq E_0$ 。等号は ψ が基底状態 ψ_0 に一致する ($c_k = 0$ ($k \neq 0$)) ときだけです。

2. $\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$ の $E[\psi] = (\sum c_i c_j H_{rs}) / (\sum c_i c_j S_{rs})$ を c_A, c_B で偏微分して 0 とおくと、 $\partial E / \partial c_A = 0$ から

$$(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

同様に $\partial E / \partial c_B = 0$ から $(\beta - ES)c_A + (\alpha - E)c_B = 0$ 。これが永年方程式です。

3. 非自明解の条件は

$$\det \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

因数分解して $(\alpha - E) = \pm(\beta - ES)$ 。上符号から $\alpha - E = \beta - ES \rightarrow \alpha - \beta = E(1 - S) \rightarrow E = (\alpha - \beta)/(1 - S)$ 、下符号から $E = (\alpha + \beta)/(1 + S)$ 。まとめて

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

4. E_+ ($= (\alpha + \beta)/(1 + S)$) を上符号の式に入れると $c_A = c_B$ 、 E_- を下符号の式に入れると $c_A = -c_B$ 。規格化 $\langle \psi | \psi \rangle = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1$ から

$$\psi_+ = \frac{\chi_A + \chi_B}{\sqrt{2(1 + S)}}, \quad \psi_- = \frac{\chi_A - \chi_B}{\sqrt{2(1 - S)}}$$

5. $S = 0$ なら $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ 。 $\alpha = -13.6$ eV、 $\beta = -1.8$ eV で

$$E_+ = -13.6 - 1.8 = -15.4 \text{ eV}, \quad E_- = -13.6 + 1.8 = -11.8 \text{ eV}$$

下がり幅も上がり幅も $|\beta| = 1.8$ eV で対称です。 $S = 0.10$ (例題) では分母 $1 \pm S$ の差から反結合側の上がり幅が結合側の下がり幅を上回り、非対称になります。 S は準位を非対称にずらす効果をもちます。

応用・説明.

1. 構造最適化は、原子配置というパラメータを動かして全エネルギー E を最小化する操作で、変分原理でいう「 E を下げるほど良い」の実行そのものです (第1章の「エネルギーの谷底探し」)。
2. $E_+ = (\alpha + \beta)/(1 + S)$ で $|\beta| > S|\alpha|$ (通常の結合距離で成立) なら $E_+ < \alpha$ となり、結合が安定化します。安定化幅は $|\beta|$ で決まります。 $\beta = 0$ なら $E_+ = \alpha$ で分裂も安定化も起こらず、結合ができません。
3. He₂ は電子4個で σ と σ^* の両方が埋まります。反結合側の持ち上がりが結合側の下がりより大きいため、正味では不安定化し、安定な分子として存在しにくくなります (結合次数 0)。
4. (発展) 各電子が感じる平均場は他の電子の分布 (=他の電子の軌道) で決まり、その平均場を入れて解くと軌道が変わり、変わった軌道は平均場を変えます。軌道と平均場が互いに依存しているため、一度では決まらず、「仮の軌道 → 平均場

→ 永年方程式を解いて新しい軌道 → 新しい平均場 → …」とくり返して、軌道が作る平均場からその同じ軌道が返ってくる点（自己無撞着場）を探します。「SCF converged」は、このくり返しで軌道と平均場が矛盾しなくなった（前回と今回の結果の差が許容値以下になった）という合図です。

第 7 章

概念確認.

1. ①エネルギーが近いこと (α が近い)、②対称性が合い空間的によく重なること ($|\beta| \cdot S$ が大きい)。この二つがそろって強い結合性・反結合性軌道になります。
2. σ は結合軸まわりに回転対称な重なり ($s-s$ 、 p_z-p_z の頭合わせ)、 π は結合軸に垂直な p 軌道どうしの横並びの重なりで、軸を含む節面をもちます。
3. 反結合性軌道は核間に節をもち電子密度を減らすので、そこに電子が入ると結合を弱めます。結合次数 = (結合性電子数 - 反結合性電子数)/2 が減るためです。
4. HOMO は電子が入っている最も高い軌道、LUMO は空の最も低い軌道。酸化(電子を奪われる)では HOMO から電子が抜け、光吸収では HOMO→LUMO 遷移が起こります。
5. 混成の種類は結合相手の数(向きの数)で決まります。相手が 4 個なら sp^3 (正四面体)、3 個なら sp^2 (平面 120°)、2 個なら sp (直線)。エチレンの各炭素は相手が 3 個 (C 1 個と H 2 個) なので sp^2 で、三本の混成軌道は一つの平面内にあり、正面の重なりで σ 骨格をつくるため六原子が平面に固定されます。混成に使われなかった $2p_z$ はその平面に垂直に立ち、隣の炭素の $2p_z$ と横並びに重なって π 結合になります。
6. どちらも 8 個の価電子を四本の被占軌道に入れる点は同じで、混成描像の「二本の O-H 結合軌道+二本の非共有電子対」は、非局在化した四本の分子軌道を結合ごとに足し引きして組み替えたものにあたります。組み替えても全体の電子密度と全エネルギーは変わりません。ただし組み替えると一本一本の軌道エネルギーは意味を失うので、軌道を一本ずつイオン化して測る光電子分光に対応するのは非局在化した分子軌道のほうです。実際、水のスペクトルには等価な四本ではなく、高さの違う四本 (およそ 12.6、14.7、18.5、32 eV) が現れます。

図示.

1. N_2 の分子軌道図を描きます。**確認ポイント** :価電子 10 個 / $s-p$ 混合で σ_{2p} が π_{2p} より上 (順序入替型) / 下から $\sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*, \pi_{2p}$ (二重縮重), σ_{2p} と詰める / HOMO = σ_{2p} 、LUMO = π_{2p}^* / 不対電子 0 個 (全て対)。完成形は 図 7-3 の N_2 側と同じ形です。
2. O_2 の分子軌道図を描きます。**確認ポイント** :価電子 12 個 / 順序は通常型 ($\sigma_{2p} < \pi_{2p}$) / π_{2p}^* (二重縮重) にフントの規則で同じ向きの矢印を 1 本ずつ → 不対電子 2 個 / これが常磁性の起源。完成形は 図 7-3 の O_2 側と同じ形です。
3. N_2 と O_2 で σ_{2p} と π_{2p} の上下が入れ替わるようすを並べます。**確認ポイント** : N_2 は $s-p$ 混合が強く σ_{2p} が押し上げられ π_{2p} の上 / O_2 は $2s-2p$ のエネルギー差が広く混合が弱いため σ_{2p} が π_{2p} の下 (通常順序) / 入れ替わるのは σ_{2p} と π_{2p} の 2 準位。完成形は 図 7-3 の左右比較と同じ形です。

数理演習.

1. 結合次数 = (結合性 - 反結合性) / 2. $N_2 = (8 - 2) / 2 = 3$ 、 $O_2 = (8 - 4) / 2 = 2$ 、 $F_2 = (8 - 6) / 2 = 1$ 。強い (短い) 順に $N_2 > O_2 > F_2$ 。
2. O_2^+ は反結合 π^* から 1 個抜けて結合次数 $(8 - 3) / 2 = 2.5$ (強まる)、 O_2^- は π^* に 1 個加わって $(8 - 5) / 2 = 1.5$ (弱まる)。
3. 異核二準位の永年式 ($S = 0$) $\det \begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{pmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 = 0$ 。 E の二次方程式 $E^2 - (\alpha_A + \alpha_B)E + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 = 0$ を解の公式で解き、 E_+ = 結合性 (低い側) とする本書の規約で複号を書くと

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_A - \alpha_B}{2}\right)^2 + \beta^2}$$

4. $\alpha_A = -14$ eV、 $\alpha_B = -10$ eV、 $\beta = -3$ eV。中心 $(\alpha_A + \alpha_B) / 2 = -12$ eV、根号内 $\sqrt{2^2 + 3^2} = \sqrt{13} \approx 3.61$ eV。

$$E_+ \approx -15.6 \text{ eV}, \quad E_- \approx -8.4 \text{ eV}$$

結合性軌道 E_+ はより低い α_A に近く、結合電子は A (電気陰性度の高い側) へ偏ります。

5. 規格化 : $\int h_+^2 d\tau = \frac{1}{2} \int (\chi_{2s} + \chi_{2p_z})^2 d\tau = \frac{1}{2} \left(\int \chi_{2s}^2 d\tau + 2 \int \chi_{2s} \chi_{2p_z} d\tau + \int \chi_{2p_z}^2 d\tau \right) = \frac{1}{2} (1 + 0 + 1) = 1$ 。直交 : $\int h_+ h_- d\tau = \frac{1}{2} \int (\chi_{2s} + \chi_{2p_z})(\chi_{2s} -$

$\chi_{2p_z}) d\tau = \frac{1}{2} \left(\int \chi_{2s}^2 d\tau - \int \chi_{2p_z}^2 d\tau \right) = \frac{1}{2}(1 - 1) = 0$ 。交差項 $\int \chi_{2s} \chi_{2p_z} d\tau$ は $2s$ と $2p_z$ の直交性で消えます。

応用・説明.

1. O_2 は π_{2p}^* に不対電子を 2 個もつため常磁性で、磁石に引かれます。ルイス構造 $O=O$ はすべての電子が対を作っていると描くので、不対電子を説明できません。MO では縮重軌道へのフントの規則から自然に導けます。
2. HF では $\alpha_F < \alpha_H$ (F のほうが深い) ため、結合性軌道の係数が F 側に大きく偏り、電子が F 寄りになって $H^{\delta+} - F^{\delta-}$ の極性を生みます。
3. $|\alpha_A - \alpha_B|$ が小さいと $E_{\pm}$ は対称で係数が均等 (共有結合的)、大きいと結合性軌道はほぼ深い側の原子軌道に一致し、電子がそこへ偏ってイオン結合的になります。 $E_{\pm}$ の根号 $\sqrt{((\alpha_A - \alpha_B)/2)^2 + \beta^2}$ が、対角差の増大とともに極性を連続的に強めます。

第 8 章

概念確認.

1. ①対角 $H_{rr} = \alpha$ (各炭素の p 軌道の基準エネルギー)、②隣接 $H_{rs} = \beta$ (結合した炭素間の相互作用)、③非隣接 $H_{rs} = 0$ (離れた炭素間は無視)、④重なり $S_{rs} = \delta_{rs}$ ($S = 0$ とし規格直交とみなす)。
2. ヒュッケル行列は、 β が隣接 (結合した) 炭素の位置にだけ入るので、分子のつながり方 (隣接関係=グラフ) だけで決まります。原子の種類や距離の詳細は α, β にまとめられ、行列の骨格はトポロジーが決めます。
3. $\beta < 0$ なので、 $\alpha + \beta$ のほうが $\alpha - \beta$ より低エネルギーです。よって結合性軌道が $\alpha + \beta$ 、反結合性軌道が $\alpha - \beta$ です。

図示.

1. エチレンとブタジエンの準位図を並べ、ギャップを比べます。**確認ポイント** : エチレンは 2 準位 ($\alpha + \beta = \text{HOMO}$ に電子 2、 $\alpha - \beta = \text{LUMO}$) でギャップ $\Delta E = 2|\beta|$ / ブタジエンは 4 準位 (低い順に $\alpha + 1.618\beta, \alpha + 0.618\beta = \text{占有}, \alpha - 0.618\beta, \alpha - 1.618\beta = \text{空}$) でギャップ $\Delta E = 1.236|\beta|/\alpha$ を挟んで準位が上下対称 / ブタジエンのギャップのほうが狭い。完成形は 図 8-7 と同じ形です。

2. ブタジエンの $\psi_1 \sim \psi_4$ を各炭素 4 個の p ロープの符号で描きます。**確認ポイント**：節（符号反転）の数は $\psi_1: 0, \psi_2: 1, \psi_3: 2, \psi_4: 3$ / 符号は正＝青・負＝橙 / 下の準位ほど節が少ない / ψ_1 は全ローブ同符号。完成形は 図 8-3 と同じ形です。

数理演習.

1. エチレン $\det \begin{pmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{pmatrix} = (\alpha-E)^2 - \beta^2 = 0$ より $\alpha-E = \pm\beta, E = \alpha \pm \beta$ 。規格化した係数は $\psi_1 = (\chi_1 + \chi_2)/\sqrt{2} (E = \alpha + \beta), \psi_2 = (\chi_1 - \chi_2)/\sqrt{2} (E = \alpha - \beta)$ で、 $c_1 = \pm c_2 = 1/\sqrt{2}$ 。
2. $x = (\alpha - E)/\beta$ とおくと、ブタジエンの永年行列式は $\det \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} = x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ 。 $x^2 = (3 \pm \sqrt{5})/2$ 、すなわち $x^2 = 2.618$ または 0.382 、 $x = \pm 1.618, \pm 0.618$ 。 $E = \alpha - x\beta$ に戻すと、 $\beta < 0$ に注意して低い順に $\alpha + 1.618\beta, \alpha + 0.618\beta, \alpha - 0.618\beta, \alpha - 1.618\beta$ 。
3. アリル (3 炭素) の ψ_2 は $E = \alpha (x = 0)$ 。永年方程式 $xc_1 + c_2 = 0, c_1 + xc_2 + c_3 = 0, c_2 + xc_3 = 0$ に $x = 0$ を入れると $c_2 = 0, c_1 + c_3 = 0$ 。規格化 $c_1^2 + c_3^2 = 1$ とあわせ

$$\psi_2 = \frac{\chi_1 - \chi_3}{\sqrt{2}}, \quad c_2 = 0$$

中央炭素の係数はゼロです。

4. ブタジエンの被占 MO は ψ_1 (係数 0.372, 0.602, 0.602, 0.372) と ψ_2 (0.602, 0.372, -0.372, -0.602)。 π 結合次数 $p_{rs} = \sum_{\text{占}} 2c_r c_s$ (本文の規約による) を評価すると $p_{12} = p_{34} \approx 0.894, p_{23} \approx 0.447$ で、 $p_{12} > p_{23}$ 。 端の結合のほうが二重結合性が強いことがわかります。
5. 被占軌道は ψ_1 だけで、電子 2 個が入るので $q_r = 2c_{1r}^2$ 。 $c_{1r}^2 = (1/4, 1/2, 1/4)$ より

$$q_1 = 0.5, \quad q_2 = 1.0, \quad q_3 = 0.5$$

電荷は $1 - q_r$ なので両端の炭素が +0.5、中央は 0。正電荷は両端の炭素に半分ずつ分かれて現れ、中央炭素は中性です (合計 +1 で、カチオンの電荷と一致します)。総合演習 B の数理 11 では、この計算をラジカル・アニオンと結合次数へ広げます。

応用・説明.

1. π 結合次数 p_{rs} が大きい結合ほど二重結合性が強く、短く硬くなります。ブタジエンは $p_{12} > p_{23}$ なので、端の C-C が中央より短く強くなります。
2. 共役鎖が長くなると HOMO-LUMO ギャップは縮みます。エチレン $2|\beta| \rightarrow$ ブタジエン $1.236|\beta|$ 。ギャップが縮むと吸収・発光が長波長へ動くので、鎖長は有機 EL の発光色を調整するつまみになります。

第 I 部 総合演習 B

概念問題.

1. $E[\psi] \geq E_0$ の不等号のおかげで、試行関数のパラメータは「 E が小さくなる向き」に調整すれば必ず真の基底状態エネルギーに近づく、と一方向に判断できます。
2. 結合次数 = (結合性電子数 - 反結合性電子数)/2. N_2 は反結合性軌道が空で結合次数 3、 F_2 は π^* まで埋まって結合次数 1. 反結合性軌道の占有が差を生みます。
3. O_2 は縮重した π_{2p}^* にフントの規則で不対電子 2 個が入るため常磁性です。ルイス構造 $O=O$ は全電子対を描くので不対電子を表せません。MO ではどの軌道に何個入るかから自然に説明できます。
4. ΔE が小さいほど、低エネルギーの（長波長の）光を吸収し、フロンティア軌道が反応相手と近づいて反応性が高くなる傾向があります。ギャップは光学・反応の両方を測る共通の物差しです。
5. $S = 0$ 、 β を隣接のみとする大胆な近似でも、 π 電子系の骨格（つながり方＝トポロジー）が保たれるため、非局在化・ギャップ・結合次数といった相対的な傾向をよくとらえます。定量的な絶対値（ σ 骨格や電子相関）を捨て、 π 系の相対構造を残した近似です。
6. $S = \int \chi_A \chi_B d\tau$ は二つの原子軌道が空間でどれだけ重なるかの度合いで、離れていれば 0、同じ軌道なら 1 なので $0 \leq S \leq 1$ です。 $\alpha = \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau$ は電子が原子 A の軌道にいるときの平均エネルギーで、束縛された電子のエネルギーなので負です。 $\beta = \int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau$ は二つの軌道が $\hat{H}$ を介して混ざる強さで、重なり領域で核の引力が効くため負になります。 $\beta = 0$ なら $E_{\pm} = \alpha$ で分裂は消え、結合性・反結合性の区別がなくなります。

数理演習.

1. $H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$ 、 $S = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$ より

$$\det(H - ES) = \det \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

因数分解して $(\alpha - E) = \pm(\beta - ES)$ 。上符号: $\alpha - E = \beta - ES \rightarrow \alpha - \beta = E(1 - S) \rightarrow E = (\alpha - \beta)/(1 - S)$ 。下符号: $\alpha - E = -(\beta - ES) \rightarrow \alpha + \beta = E(1 + S) \rightarrow E = (\alpha + \beta)/(1 + S)$ 。まとめて $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ 。

2. $S = 0$ で $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ 。 α を中心に β だけ上下へ分かれます。 $\beta < 0$ なら $E_+ = \alpha + \beta < \alpha$ が結合性 (低い側) です。

3. $\alpha = -13.6$ eV、 $\beta = -2.0$ eV、 $S = 0.10$:

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{-15.6}{1.10} \approx -14.2 \text{ eV}$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = \frac{-11.6}{0.90} \approx -12.9 \text{ eV}$$

$\alpha = -13.6$ eV から見ると、 E_+ は約 0.6 eV 下がり、 E_- は約 0.7 eV 上がっており、反結合側のほうが大きく持ち上がる非対称が数値で確かめられます。

4. $S = 0$ 、 $E_+ = \alpha + \beta$ を $(\alpha - E)c_1 + \beta c_2 = 0$ に入れると $-\beta c_1 + \beta c_2 = 0 \rightarrow c_1 = c_2$ 、すなわち $(1, 1)$ 。 $E_- = \alpha - \beta$ で $\beta c_1 + \beta c_2 = 0 \rightarrow c_1 = -c_2$ 、すなわち $(1, -1)$ 。 $(1, 1)$ は同符号で核間に節がなく結合性、 $(1, -1)$ は逆符号で核間に節をもつ反結合性です。

5. $S = 0$ 、対角 α 、隣接 β 、非隣接 0 より

$$H - E\mathbf{1} = \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix}$$

各行を β で割り $x = (\alpha - E)/\beta$ とおくと

$$\det \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} = 0$$

6. 一行目で余因子展開すると (本文 8.3 節と同じ手順)

$$x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1) = x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$x^2 = (3 \pm \sqrt{5})/2 = 2.618, 0.382$ 、 $x = \pm 1.618, \pm 0.618$ 。 $E = \alpha - x\beta$ で $\beta < 0$ に注意し低い順に

$$E = \alpha + 1.618\beta, \alpha + 0.618\beta, \alpha - 0.618\beta, \alpha - 1.618\beta$$

7. π 電子 4 個を下 2 準位に 2 個ずつ:

$$E_\pi = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

エチレン 2 分子分は $2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$ 。差 $E_\pi - (4\alpha + 4\beta) = 0.472\beta = -0.472|\beta| < 0$ ($\beta < 0$) で、非局在化による安定化です。

8. HOMO = $\alpha + 0.618\beta$ 、LUMO = $\alpha - 0.618\beta$ 。ギャップは

$$\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO} = -2 \times 0.618\beta = 1.236|\beta|$$

($\beta < 0$ より正)。共役鎖が長くなると $|\beta|$ 換算のギャップは縮みます。箱の中の粒子 (第 2 章) で箱を広げると準位間隔が詰まったのと同じ筋道で、鎖が伸びるほど準位が詰まり、HOMO と LUMO の間隔も狭くなります。

9. N_2^+ : N_2 型の順序 ($\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$) から HOMO の σ_{2p} の電子を 1 個抜くので σ_{2p}^1 。結合次数は $(7 - 2)/2 = 2.5$ 、不対電子 1 個で常磁性。 N_2 (3) より結合は弱まります。 O_2^- : O_2 型の順序で π_{2p}^* に 1 個加えて π_{2p}^{*3} 。結合次数は $(8 - 5)/2 = 1.5$ 、不対電子 1 個で常磁性。 O_2 (2) より結合は弱まります。
10. 平均 $(\alpha_A + \alpha_B)/2 = -10.5 \text{ eV}$ 、半差 $(\alpha_A - \alpha_B)/2 = -1.5 \text{ eV}$ 、根号の中は $1.5^2 + 2^2 = 6.25$ で

$$E_\pm = -10.5 \mp 2.5 \text{ eV}, \quad E_+ = -13.0 \text{ eV}, \quad E_- = -8.0 \text{ eV}$$

結合性軌道の係数比は $c_B/c_A = (E_+ - \alpha_A)/\beta = (-13.0 + 12)/(-2) = 0.5$ 。規格化 $c_A^2 + c_B^2 = 1$ から $c_A = 0.894$ 、 $c_B = 0.447$ 、電子分布は $c_A^2 : c_B^2 = 0.80 : 0.20$ で、結合電子は α の低い A 側へ偏ります。

11. $q_r = \sum n_j c_{jr}^2$ 、 $p_{12} = \sum n_j c_{j1} c_{j2}$ です。 ψ_1 の寄与は各炭素で (1/4, 1/2, 1/4)、 ψ_2 の寄与は (1/2, 0, 1/2) なので、カチオン (ψ_1 に 2 個) : $q = (0.5, 1.0, 0.5)$ 、両端に +0.5 の正電荷。ラジカル (ψ_2 に 1 個追加) : $q = (1.0, 1.0, 1.0)$ 、電荷なし。アニオン (ψ_2 に 2 個) : $q = (1.5, 1.0, 1.5)$ 、両端に -0.5 の負電荷。結合次数は ψ_2 の中央係数が 0 なので ψ_2 は寄与せず、三者とも

$$p_{12} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

で変わりません。電荷は両端の炭素にだけ現れ、中央炭素は常に中性です。

自己診断.

- 正解 (c)**。変分原理 $E[\psi] \geq E_0$ により、試行関数のエネルギーは真の値に上からしか近づけません。a・b・d は変分原理そのものの内容です。
- 正解 (a)**。(b) 永年方程式は c_A, c_B について線形な連立方程式です。(c) N 個の原子軌道から N 個の固有値が出ます。(d) $S \neq 0$ では $E_- = (\alpha - \beta)/(1 - S)$ の上がり幅のほうが大きく、非対称です。
- 正解 (a)**。 $S = 0$ で $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ 、 $\beta < 0$ なので $E_+ = -15.6$ eV が結合性 (低い側) です。(b) は β の符号を取り違えた値、(c) は $S = 0.10$ のときの値、(d) は反結合性を α に置いた誤りです。
- 正解 (c)**。(1, 1) は $E_+ = \alpha + \beta$ に対応し、 $\beta < 0$ なので低エネルギー側 (結合性) です。a・b・d は正しい記述です。
- 正解 (c)**。 N_2 は s - p 混合が強く、 π_{2p} が σ_{2p} より **低く** なります (O_2 では逆)。a・b・d は正しい記述です。
- 正解 (a)**。(b) LUMO は空の軌道のうち最も低いもの。(c) 吸収では HOMO から LUMO へ移ります。(d) ギャップが小さいほど吸収は低エネルギー、すなわち長波長です。
- 正解 (d)**。分裂幅は $E_- - E_+ = 2\sqrt{((\alpha_A - \alpha_B)/2)^2 + \beta^2}$ なので、対角項の差が大きいほど **広が**ります。第 7 章が「差が大きいほど安定化が小さい」と言うのは α_A からの下がり幅のことで、 $E_- - E_+$ 自体は広がります。a・b・c は異核二原子の結果そのものです。
- 正解 (c)**。 α も β も負なので、 $E = \alpha + \beta$ が低い結合性軌道です。a・b・d はヒュッケル法の約束そのものです。

9. **正解 (d)**。ギャップは $\text{LUMO} - \text{HOMO} = (\alpha - 0.618\beta) - (\alpha + 0.618\beta) = 1.236|\beta|$ です。a・b・c は正しい記述です。
10. **正解 (a)**。(b) 非結合性軌道 ψ_2 の中央係数は 0 で、不対電子は両端に分布します。(c) 係数は $(1/\sqrt{2}, 0, -1/\sqrt{2})$ で等しくありません。(d) アリルラジカルの π 電子は 3 個です。

第 9 章

概念確認.

1. 隣り合う p 軌道が次々に重なり、 π 電子が特定の結合上だけでなく共役系全体に広がって存在することです。
2. 非局在化エネルギーは「実際の共役系の全 π エネルギー」と「孤立した二重結合の寄せ集めのエネルギー」の差で、共役のほうが低い (安定) ぶんが安定化の大きさです。
3. 「不安定」が誤りです。共役で非局在化するとむしろエネルギーが下がって安定化します (非局在化エネルギー)。一方、共役が伸びるとギャップが縮み、光や反応相手と応じやすくなります。これは反応性の話で、分子そのもののエネルギーが高い (不安定) こととは別です。

図示.

1. ブタジエンとヘキサトリエンの準位を α 基準で並べて比べます。**確認ポイント** : ブタジエンは 4 準位 (占有 2・空 2) でギャップ $\Delta E = 1.236|\beta|$ / ヘキサトリエンは 6 準位 (占有 3・空 3) でギャップ $\Delta E = 0.890|\beta|$ / 各準位は α を挟んで上下対称 / 鎖が長いヘキサトリエンのほうがギャップが小さい。完成形は 図 9-2 と同じ形です。
2. ブタジエンの $\psi_1 \sim \psi_4$ の係数の符号を描き分けます。**確認ポイント** : 節の数は ψ_1 : 0、 ψ_2 : 1、 ψ_3 : 2、 ψ_4 : 3 / 符号は正=青・負=橙 / ψ_1 は全係数同符号 / 下の準位ほど節が少ない。完成形は 図 9-3 と同じで、第 8 章 図 8-3 のローブ図も参照できます。
3. 左に $\psi_1 \sim \psi_4$ の係数の符号 (正=青・負=橙)、右に両端固定の弦の基本振動・第 1~第 3 倍音を並べます。**確認ポイント** : 節の数は ψ_1 : 0、 ψ_2 : 1、 ψ_3 : 2、 ψ_4 : 3 で、弦の定在波の節 0~3 と一対一に対応する / 係数は定在波 $\sin(rj\pi/5)$ を炭

素の位置 $r = 1 \sim 4$ で標本化した値／節が一つ増えるごとに波が細くなり（運動エネルギーが上がり）準位が一段上がる。完成形は 図 9-3 と同じです。

数理演習.

1. $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ 、 $N = 8$:

$$\Delta E = 4|\beta| \sin\left(\frac{\pi}{18}\right) = 4|\beta| \times 0.1736 \approx 0.695|\beta|$$

ヘキサトリエンの $0.890|\beta|$ よりさらに縮み、鎖を伸ばすほどギャップが小さくなる傾向が続きます。

2. ブタジエンの被占準位は $\alpha + 1.618\beta$ と $\alpha + 0.618\beta$ 、電子 4 個で $E_\pi = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$ 。孤立二重結合 2 本は $2 \times (2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$ 。差は

$$E_\pi - (4\alpha + 4\beta) = 0.472\beta = -0.472|\beta|$$

($\beta < 0$ より安定化)。

3. (発展) ヒュッケル方程式 $\beta c_{r-1} + (\alpha - E)c_r + \beta c_{r+1} = 0$ に $c_r \propto \sin(r\theta)$ ($\theta = j\pi/(N+1)$) を代入します。加法定理 $\sin((r \pm 1)\theta) = \sin(r\theta) \cos \theta \pm \cos(r\theta) \sin \theta$ より $c_{r-1} + c_{r+1} = 2 \cos \theta \cdot c_r$ となるので、 $(\alpha - E) + 2\beta \cos \theta = 0$ 、すなわち $E_j = \alpha + 2\beta \cos(j\pi/(N+1))$ が得られます。端の条件 $c_0 = c_{N+1} = 0$ も $\sin 0 = \sin((N+1)\theta) = 0$ で満たされています。

応用・説明.

1. β -カロテンは共役鎖が長く HOMO-LUMO ギャップが小さいので、吸収が可視域 (450 nm 付近、青～青緑) まで届き、その補色である橙に見えます。「鎖が長い→ギャップ縮小→長波長吸収」の筋道とおりです。
2. 鎖を一単位 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 伸ばすと炭素数 N が 2 増え、 $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ の $\sin$ の中身が小さくなるのでギャップは縮みます。吸収エネルギー hc/λ が小さくなるので、吸収は **長波長側** へずれます (実測ではおよそ 100 nm ずつ)。
3. $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ で $N \rightarrow \infty$ とすると $\sin(\pi/(2(N+1))) \rightarrow 0$ 、すなわち $\Delta E \rightarrow 0$ 。離散準位が密集して連続的な帯 (バンド) に育ち、第 13 章のバンド構造・伝導性へつながります。

4. 吸収を長波長へずらすには共役長を伸ばします。 $\Delta E \propto$ (ギャップ縮小) で $\lambda = hc/\Delta E$ が長くなるためです。

第 10 章

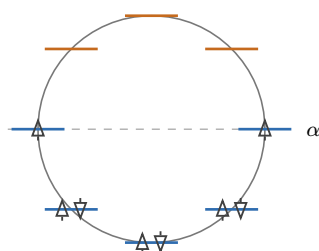
概念確認.

1. 平面でなければ p 軌道がそろって重ならず、環状でなければ電子が一周して非局在化できず、共役が途切れれば連続した π 系にならない。いずれも環全体の非局在化を壊すため芳香族性が失われます。
2. 環状共役系の全 π エネルギーと、同数の孤立二重結合 (参照系) のエネルギーの差。ベンゼンでは環状共役のほうが低く、参照系はケクレ構造の孤立二重結合 3 本分です。
3. ピリジンの N は sp^2 で二重結合に参加し、 p_z 電子 1 個を π 系に出します。非共有電子対は環の平面内の混成軌道にあり π 系に入らないので、外へ差し出せる (塩基性)。ピロールの N は二重結合に参加せず、非共有電子対を平面に垂直な p 軌道に置いて 2 個を π 系に出します (合計 $4 + 2 = 6$)。電子対が芳香族の安定化に使われているため、プロトンを受け取ると芳香族性を失い、塩基性はほとんど示しません。
4. $4n + 2$ 系は被占準位がすべて対で埋まる閉殻になり安定。 $4n$ 系は最高被占準位が縮重して電子 2 個が別々に入る開殻となり不安定 (反芳香族) になります。

図示.

1. ベンゼンとシクロブタジエンをフロスト円で描きます。ベンゼン (六員環) は正六角形を内接させ、最下点に 1 準位・その上に二重縮重が 2 組・最上点に 1 準位の計 6 準位。 π 電子 6 個を下から詰めると $\alpha + 2\beta$ に 2 個、二重縮重の $\alpha + \beta$ に 4 個で閉殻です。**確認ポイント**：準位 6 本 / α より下に 3 本 (うち上の 2 本は縮重) / 全電子が対で埋まり不對電子なし → 芳香族。シクロブタジエン (四員環) は正方形で最下点 1・中央に二重縮重 2・最上点 1。 π 電子 4 個は $\alpha + 2\beta$ に 2 個、縮重した α の 2 準位に 1 個ずつ不對で入る開殻です。**確認ポイント**：縮重準位に不對電子 2 個 → 反芳香族。準位の位置は 図 10-3 の左と中央、電子を詰めた完成形は 図 10-5 と同じ形です。

2. シクロオクタテトラエン ($N = 8$) をフロスト円で描きます。正八角形を内接させ、最下点 1・二重縮重 3 組・最上点 1 の計 8 準位。**確認ポイント**：準位 8 本／ π 電子 8 個を詰めると最高被占が二重縮重準位で、そこに不対電子 2 個が入る開殻（平面と仮定した場合）→ 反芳香族的で不安定／実際は環が折れ曲がって（非平面のタブ型）共役を断ち、単なるポリエンとしてこれを避ける。準位の位置は 図 10-3 の右と同じです。電子を詰めた完成形は本文にないので 図 解-3 に示します。



シクロオクタテトラエン C_8H_8 ($4n$ 、平面と仮定)
8 電子：縮重準位に 1 個ずつ = 開殻

図 解-3 シクロオクタテトラエンを平面と仮定したときのフロスト円に、 π 電子 8 個を詰めた図です。最下点と二重縮重の 2 組（計 5 準位）を満たしたあと、 α の高さにある二重縮重準位に 1 個ずつ不対で入る開殻になります。

数理演習.

1. 環状 N 員環で $c_r = e^{ir\theta}$ と置くと、 r 番目の永年方程式 $\beta c_{r-1} + \alpha c_r + \beta c_{r+1} = E c_r$ に代入して c_r で割ると $\alpha + \beta(e^{-i\theta} + e^{i\theta}) = E$ 、すなわち

$$E = \alpha + 2\beta \cos \theta$$

周期境界条件 $c_{r+N} = c_r$ から $e^{iN\theta} = 1$ 、よって $\theta_j = 2\pi j/N$ ($j = 0, 1, \dots, N-1$)。

2. $E_j = \alpha + 2\beta \cos(2\pi j/6)$ 、 $j = 0 \dots 5$: $j = 0$: $\alpha + 2\beta$ 。 $j = 1, 5$: $\alpha + \beta$ (縮重)。 $j = 2, 4$: $\alpha - \beta$ (縮重)。 $j = 3$: $\alpha - 2\beta$ 。 下から ($\beta < 0$) : $\alpha + 2\beta$ (1)、 $\alpha + \beta$ (2 重)、 $\alpha - \beta$ (2 重)、 $\alpha - 2\beta$ (1)。
3. ベンゼンの π 電子 6 個は $\alpha + 2\beta$ に 2 個、 $\alpha + \beta$ (縮重) に 4 個。 $E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$ 。 孤立二重結合 3 本は $3 \times (2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta$ 。 差

$$E_\pi - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta = -2|\beta|$$

が非局在化エネルギーです。

4. シクロプロペニルカチオン ($N = 3$, π 電子 2 個)。フロスト円 (正三角形) で最下点 1 個 $E = \alpha + 2\beta$ 、上に縮重 2 個 $E = \alpha - \beta$ 。式でも $E_j = \alpha + 2\beta \cos(2\pi j/3)$ 、 $j = 0$: $\alpha + 2\beta$ 、 $j = 1, 2$: $\alpha - \beta$ 。電子 2 個が最下点を閉殻で埋め、 $4n + 2$ ($n = 0$) の芳香族です。

応用・説明.

1. 孤立二重結合三つなら $3 \times 120 = 360$ kJ/mol、実測 208 kJ/mol との差 ≈ 150 kJ/mol が非局在化エネルギー。 $2|\beta| = 150$ から $|\beta| \approx 75$ kJ/mol ($\beta \approx -75$ kJ/mol)。フラン：二重結合二つ (4 個) + O の p 軌道の電子対 (2 個) = 6 個で芳香族。チオフェン：同様に S から 2 個で 6 個、芳香族。トロピリウムカチオン：炭素 7 個から 7 個、正電荷で 1 個減って 6 個、芳香族。
2. 付加反応は芳香族の環状共役を壊して大きな非局在化エネルギー ($2|\beta|$) を失うため不利で、置換反応なら芳香族性を保てるため、ベンゼンは置換を好みます。
3. 環電流：外部磁場で π 電子が環を回る誘導電流が生じ、環の外側の水素位置では外部磁場を強める向きの磁場ができます。そのぶん遮蔽が弱まり、低磁場 (大きな化学シフト) に現れます。
4. 多環芳香族は平面で安定 (大きな非局在化エネルギー)、かつ環を増やすほど HOMO-LUMO ギャップが縮んで可視域の吸収・発光や電荷輸送に適するため、有機エレクトロニクスの骨格に選ばれます。

第 11 章

概念確認.

1. 相互作用の安定化は $E_{\text{安定化}} \propto |\beta|^2 / (E_{\text{占}} - E_{\text{空}})$ で、エネルギー差が小さい軌道の組ほど大きく効きます。占有側で最高の HOMO と空側で最低の LUMO の組が最もエネルギー差が小さく支配的なので、フロンティア軌道だけを見れば足ります。
2. 建設的な重なりは接触する二つのローブが同符号で重なって結合性の相互作用を生むこと、破壊的な重なりは逆符号で重なって打ち消し合うことです。
3. 同旋 (con) は両端が同じ向きに回る (ともに時計回り、または反時計回り)、逆旋 (dis) は両端が逆向きに回ることです。

図示.

1. Diels–Alder のジエン HOMO (ブタジエン ψ_2) とジエノフィル LUMO (エチレン π^*) の端のローブを面対面配置で描きます。**確認ポイント**：接触箇所は 2 か所／両方とも同符号どうし (青と青、橙と橙) が接する＝建設的／二か所同時に建設的に閉じられる→許容／符号は正＝青・負＝橙。完成形は 図 11-5 と同じ形です。
2. $2+2$ 付加で、一方の HOMO と他方の LUMO の端を合わせて描きます。**確認ポイント**：接触箇所は 2 か所／片側が同符号 (建設的) でも、もう片側は必ず逆符号 (破壊的) になる／二か所同時に建設的にはできない→熱では禁制。完成形は 図 11-6 と同じ形です。図 11-5 の許容例と対比し、Diels–Alder では二か所とも同符号なのに対し、 $2+2$ では一方が反転してしまう点を確認します。
3. ψ_2 と ψ_3 の両端ローブを描き、con/dis の許容を判定します。**確認ポイント**： ψ_2 は節 1・両端逆符号→両端を同じ向きに回して同符号で閉じる同旋 (con) が許容／ ψ_3 は節 2・両端同符号→両端を逆向きに回す逆旋 (dis) が許容／符号は正＝青・負＝橙。完成形は 図 11-7 と同じ形です。

数理演習.

1. 下から j 番目の軌道は節 $j-1$ 個。両端ローブの相対符号は節の数の偶奇で決まり、節が偶数 (j 奇数) なら両端同符号、節が奇数 (j 偶数) なら両端逆符号です。
2. π 電子 8 個は下から 4 軌道が占有され、HOMO は 4 番目 ($j=4$ 、節 3 個)。 $j=4$ は偶数＝両端逆符号。熱反応は HOMO 支配で、両端逆符号を建設的に閉じるには両端が同じ向きに回る必要があり、同旋 (conrotatory) が許容です ($4n$ 系は熱・con)。
3. 光を当てると電子 1 個が LUMO (5 番目、 $j=5$ 、節 4 個) へ上がり、実効 HOMO が $j=5$ (奇数＝両端同符号) に変わります。両端同符号を閉じるには逆旋 (disrotatory) が許容となり、熱の場合 (con) と逆転します。

応用・説明.

1. プロビタミン D の B 環が開いてプレビタミン D になる反応は、5,7-ジエンの π 電子 4 個と切れる σ 結合の電子 2 個をあわせた 6 電子 ($4n+2$) 系の電子環状反応です。 $4n+2$ 系では熱なら逆旋 (dis)、光なら同旋 (con) が許容で、生体を使う立体は同旋で開いたときにだけ得られます。熱では逆旋で開いて逆の立体になってしまうため、皮膚では紫外線による光反応で進める必要があります。

2. 目的が同旋 (con) で、 π 電子が $4n$ 型なら、その電子数の HOMO の両端対称性から熱で con が許容される ($4n$ 系は熱・con/光・dis) ので、熱で反応させるべきです。

第 12 章

概念確認.

1. 分子が可視光の一部を HOMO→LUMO 遷移で吸収し、吸収されずに残った光 (吸収した色の補色) が目に届くことです。
2. $\lambda = hc/\Delta E$ 。ギャップ ΔE が縮むと λ が伸び、吸収が長波長側へ動きます (色が深色化・長波長化)。
3. 発色団は π 共役の本体で光を吸う骨格そのもの、助色団はそれに付く置換基 (アミノ基・ヒドロキシ基など) で、HOMO-LUMO ギャップを縮めて吸収を長波長へずらし色を濃くします。
4. 吸収で励起した後、振動緩和で一部エネルギーを失ってから発光するため、蛍光は吸収より低エネルギー＝長波長になります。この差がストークスシフトです。
5. 蛍光は、励起一重項 S_1 から基底一重項 S_0 へ、スピン多重度を変えずに戻る発光で、許容なので速い (ナノ秒)。燐光は、 S_1 から項間交差でスピンが反転した三重項 T_1 に移ったあと、 $T_1 \rightarrow S_0$ とスピン多重度を変えて戻る発光で、禁制なので遅い (ミリ秒～秒)。暗がりでも長く光り続ける蓄光は、この「禁制で遅い放出」という点で燐光の仲間です (市販の蓄光材の多くは無機結晶で、電子を欠陥に蓄える仕組みですが、原理は同じです)。
6. 吸収の強さは遷移双極子モーメント $\mu_{if} = \int \psi_{\text{LUMO}}^* (-er) \psi_{\text{HOMO}} d\tau$ の二乗に比例します。 β -カロテンでは HOMO も LUMO も長い共役鎖の全体に広がって同じ領域で重なり、遷移で電荷が鎖の端から端まで動くので μ_{if} が大きく、 $\epsilon \approx 10^5$ になります。ケトンの $\text{C}=\text{O}$ の弱い吸収は、酸素の非共有電子対の軌道 (分子面内) から π^* 軌道 (面に垂直) への遷移で、二つの軌道がほとんど重ならず積 $\psi_{\text{LUMO}}^* \psi_{\text{HOMO}}$ が小さいため、 μ_{if} がほぼゼロ (ほぼ禁制) で $\epsilon \approx 10$ にとどまります。
7. 電子遷移 ($\approx 10^{-15}$ s) は核の振動 ($\approx 10^{-13}$ s) よりはるかに速いので、吸収の瞬間に核は動かず、基底状態の平衡位置から「縦に」励起状態へ上がります (フランク・コンドン原理)。励起状態では反結合性の LUMO に電子が入って平衡

核間距離が伸びているため、縦に上がった先は S_1 のいくつかの振動励起準位にまたがります。それぞれの振動準位への遷移が少しずつ違うエネルギーで同時に起こり、線が重なって幅のある帯になります。

図示.

1. HOMO と LUMO を上下に描き、吸収を矢印で示します。**確認ポイント**：準位 2 本 (HOMO 下・LUMO 上) / 上向き矢印 1 本で HOMO→LUMO 遷移 / 矢印の長さがギャップ ΔE / 対応波長は $\lambda = hc/\Delta E$ (ギャップが狭いほど長波長)。完成形は 図 12-2 と同じ形です。
2. 横軸に共役二重結合数、縦軸に吸収波長をとって曲線を描きます。**確認ポイント**：曲線は右上がり (鎖が長いほど長波長化) / 自由電子模型の予測に沿って単調増加 / 可視域 (400–700 nm) を帯で示せると照合しやすい。完成形は 図 12-5 と同じ形です。
3. 基底状態と励起状態に振動準位を添え、吸収・振動緩和・蛍光の 3 段階を描きます。**確認ポイント**：状態は 2 つ (基底 S_0 ・励起 S_1) で各々に振動準位 / 矢印は 3 本 (吸収=上向き、振動緩和=励起状態内で下降、蛍光=下向き) / 蛍光の矢印は吸収の矢印より短い=低エネルギー=長波長 (この差がストークスシフト) / 吸収=青・蛍光=橙で描くと分かりやすい。完成形は 図 12-8 と同じ形です。

数理演習.

1. N 個の π 電子はパウリの原理で下から 2 個ずつ準位を埋めます。最高被占準位は $N/2$ 番目 (HOMO)、その上の空準位は $N/2 + 1$ 番目 (LUMO) です。
2. 箱の準位 $E_n \propto n^2$ で

$$\left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2 = \left(\frac{N^2}{4} + N + 1\right) - \frac{N^2}{4} = N + 1$$

よって $\Delta E = E_{\frac{N}{2}+1} - E_{\frac{N}{2}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} (N + 1)$ 。

3. $p = 7$ ($N = 8$, $L = (p + 1)\ell = 8 \times 0.14 \text{ nm} = 1.12 \text{ nm}$)。 $N + 1 = 9$ で

$$\Delta E = \frac{\pi^2 (1.05 \times 10^{-34})^2 \times 9}{2(9.11 \times 10^{-31})(1.12 \times 10^{-9})^2} \approx 4.3 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 2.7 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1.99 \times 10^{-25}}{4.3 \times 10^{-19}} \approx 4.6 \times 10^{-7} \text{ m} \approx 460 \text{ nm}$$

青付近を吸収し、橙～黄に見えると見積もれます。

4. $L \propto N$ なら $\Delta E = \pi^2 \hbar^2 (N+1)/(2m_e L^2) \propto (N+1)/N^2$ 。 N が大きいと $(N+1)/N^2 \approx 1/N$ で、 $\Delta E \propto 1/N$ のように縮みます。
5. 自由電子模型では $\lambda = hc/\Delta E \propto L^2/(N+1)$ 。 $p = 9$ では $L = 10\ell$ 、 $N+1 = 11$ 、 $p = 13$ では $L = 14\ell$ 、 $N+1 = 15$ なので

$$\frac{\lambda_{13}}{\lambda_9} = \frac{14^2/15}{10^2/11} = \frac{196 \times 11}{15 \times 100} \approx 1.44$$

よって $\lambda_{13} \approx 590 \times 1.44 \approx 850 \text{ nm}$ で、吸収は近赤外に入ります（可視光をほとんど吸わないので、色としては薄く見えます）。

6. ランベルト・ベールの法則 $A = \epsilon cl$ を c について解きます。

$$c = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0.70}{(1.4 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.0 \text{ cm})} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

5 $\mu\text{mol/L}$ という希薄な溶液で、はっきり測れる吸光度が得られます。 $\epsilon \approx 10$ の分子で同じ $A = 0.70$ を得るには $c = 0.70/10 = 7.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、すなわち 1.4×10^4 倍の濃度が必要です。吸光係数の比 $1.4 \times 10^5/10$ がそのまま必要濃度の比になります。

応用・説明.

1. β -カロテンは共役二重結合 11 個で L が長く、 ΔE が小さいので可視の青緑を吸収して橙に見えます。二重結合を減らすと L が短くなり ΔE が広がって、吸収が紫外へ抜け無色に近づきます。
2. 助色団は非共有電子対を共役系へ供給して実質的に共役を広げ、HOMO-LUMO ギャップを縮めます。 $\lambda = hc/\Delta E$ が長くなり、吸収が長波長へ動いて色が濃く（深色シフト）なります。
3. 共役長を伸ばす、または供与基（HOMO を上げる）・求引基（LUMO を下げる）を付けてギャップを縮めれば長波長側へ、逆に短くすれば短波長側へ。狙う色に合わせて共役長と置換基を回します（第 14 章の設計因子）。

第 13 章

概念確認.

1. 炭素数 N を増やすと準位が次々に増えて間隔が詰まり、 $N \rightarrow \infty$ で連続的な帯（バンド）になります。帯の全幅は $4|\beta|$ で、 N によらず一定です。
2. 満席の帯では、すべての状態が電子で埋まり「動ける空きの行き先」がないため、電場をかけても電子が正味で移動できず電流が流れません。空の準位（伝導帯）か空席（正孔）が必要です。
3. バンドギャップ E_g の大小だけで分けます。 $E_g = 0$ （帯が重なる／半充填）＝金属、 E_g が小さい（数 eV 以下、熱・光で越えられる）＝半導体、 E_g が大きい＝絶縁体。

図示.

1. 短い鎖の離散準位から、鎖長を伸ばすと連続の帯になるようすを描きます。**確認ポイント**：左は数本の離散準位／右へ進むほど準位数が増えて間隔が詰まる／十分長いと連続の帯（バンド）になる／帯の全幅は $4|\beta|$ で鎖長によらず一定。完成形は 図 13-2 と同じ形です。
2. 金属・半導体・絶縁体を帯とギャップの高さで描き分けます。**確認ポイント**：金属は価電子帯と伝導帯が重なる（または半充填）で $E_g = 0$ ／半導体は小さいギャップ（数 eV 以下）／絶縁体は大きいギャップ／三者の違いは E_g の大小だけ。完成形は 図 13-7 と同じ形です。
3. p 型・ n 型のドーピングを描きます。**確認ポイント**： p 型は価電子帯の上端付近に正孔（空席）を描く／ n 型は伝導帯の下端付近に電子を描く／どちらも動けるキャリアが 1 種できて電気を通す。完成形は 図 13-9 と同じ形です。

数理演習.

1. $E_j = \alpha + 2\beta \cos(j\pi/(N+1))$ で $\cos$ は $-1 \sim +1$ 。よって E_j は $\alpha - 2|\beta|$ から $\alpha + 2|\beta|$ ($\beta < 0$) の範囲に収まり、帯幅は N によらず $4|\beta|$ です。準位数だけが N とともに増えて密集します。
2. 結合交替で β_1, β_2 に分けられると、バンドの中央（HOMO-LUMO 境）に $E_g = 2|\beta_1 - \beta_2|$ のギャップが開きます。 $\beta_1 = \beta_2$ なら $E_g = 0$ （金属的、パイルス歪みが起こる前）。交替（結合長の長短）が対称性を破ってギャップを生みます。
3. $\Delta E = 2.0$ eV の材料の発光波長は

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \approx \frac{1240 \text{ nm}\cdot\text{eV}}{2.0 \text{ eV}} = 620 \text{ nm}$$

赤付近の光です。

応用・説明.

1. ポリアセチレンは結合交替でギャップをもつ半導体ですが、ドーピングで電子を抜く (p 型) / 加える (n 型) と、価電子帯に正孔、または伝導帯に電子という動けるキャリアが生じ、金属的に電気を通します。
2. 赤へ動かすには $\Delta E = hc/\lambda$ を小さくします。共役を伸ばす、供与基・求引基でギャップを縮めるなどで ΔE を下げれば発光が長波長 (赤) へ動きます。
3. シリコンは $E_g \approx 1.1 \text{ eV}$ と小さく、熱・光で電子を伝導帯へ励起できるため半導体として電気を通します。ダイヤモンドは $E_g \approx 5.5 \text{ eV}$ と大きく、キャリアを励起しにくいため絶縁体的です。同族でも E_g の差が伝導性を分けます。

第 14 章

概念確認.

1. 順問題は「与えられた構造から性質を計算・予測する (性質を読む)」向き、分子設計は「望む機能から構造を逆算する (機能を設計する)」向きで、矢印が逆になっています。
2. 電子供与基は HOMO を押し上げ (LUMO も少し上がる)、正味でギャップを縮めます。電子求引基は LUMO を押し下げ (HOMO も少し下がる)、やはりギャップを縮めます。
3. D- π -A では、供与基が HOMO を上げ、求引基が LUMO を下げるので、両端から同時にギャップを挟み込み、大きく狭められます (分子内電荷移動遷移)。

図示.

1. 無置換・供与基付き・求引基付き・D- π -A の 4 つで HOMO・LUMO の準位図を並べます。**確認ポイント** : 4 本の準位図 / 無置換を基準に、供与基は HOMO $\uparrow$ 、求引基は LUMO $\downarrow$ / D- π -A では HOMO $\uparrow$ ・LUMO $\downarrow$ が同時に起きてギャップが最小 / 各ギャップを両矢印で示し、D- π -A が最短。完成形は 図 14-2 の四枚

と同じ形で、D- π -A は D と A の両方の動きを一つの準位図に重ねた形になります。

2. 色素増感太陽電池 (DSSC) の準位整合を描きます。**確認ポイント**：左に色素の HOMO/LUMO、右に TiO_2 の伝導帯、下に電解質準位を高さで並べる／矢印は 3 本＝光吸収(色素 HOMO $\rightarrow$ LUMO)・電子注入(色素 LUMO $\rightarrow$ TiO_2 伝導帯)・色素再生(電解質 $\rightarrow$ 色素 HOMO)／注入が下り坂になるよう色素 LUMO が TiO_2 伝導帯より高い。完成形は 図 14-4 と同じ形です。

数理演習.

1. $\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO} = -2.0 - (-5.5) = 3.5 \text{ eV}$ 。

$$\lambda \approx \frac{1240}{3.5} \approx 350 \text{ nm}$$

紫外域の吸収です。

2. 供与基で HOMO $-5.5 \rightarrow -5.0 \text{ eV}$ 、求引基で LUMO $-2.0 \rightarrow -2.5 \text{ eV}$ 。新しいギャップは $\Delta E = -2.5 - (-5.0) = 2.5 \text{ eV}$ 、

$$\lambda \approx \frac{1240}{2.5} \approx 500 \text{ nm}$$

吸収が $350 \rightarrow 500 \text{ nm}$ (紫外 $\rightarrow$ 可視の青緑)へ長波長化し、無色に近い状態から色づく(補色の橙～赤みが見える)方向に変わります。

3. 自由電子模型では $\Delta E = \pi^2 \hbar^2 (N+1)/(2m_e L^2)$ 。一つの準位は $1/L^2$ で下がりますが、共役を伸ばすと π 電子数 N も L に比例して増え、HOMO の量子数 $N/2$ が上がります。 $N+1 \propto L$ を入れると $\Delta E \propto L/L^2 = 1/L$ です。共役長(と N) を 1.5 倍にすると

$$\Delta E \propto \frac{1}{1.5} \approx 0.67$$

すなわちギャップは約 0.67 倍(三分の二)に縮みます。もし電子数を変えずに箱だけ 1.5 倍に伸ばせたなら $1/2.25 \approx 0.44$ 倍ですが、共役鎖ではそうはなりません。

応用・説明.

1. **青色有機 EL の設計方針（レポート例）**．青は短波長＝大きなギャップ（ $\Delta E \approx 2.7 \text{ eV}$ 、 $\lambda \approx 460 \text{ nm}$ ）が必要。したがって①共役長は伸ばしすぎない（長いとギャップが縮んで赤へ動く）、②置換基は供与基・求引基を強く付けすぎない（ギャップを縮める向きに効くため）、③D-A の電荷移動性も抑え気味にする。逆に赤くしたいなら三つのつまみをすべてギャップ縮小の向きに回す、という設計になります。
2. カーボンナノチューブは、丸め方（カイラリティ）で円周方向の境界条件が変わります。第2章の「閉じ込めと境界条件」により、許される波数がとびとびに選ばれ、その選ばれ方がバンドがギャップを開けるか（半導体）閉じるか（金属）を決めます。同じ材料でも丸め方だけで金属・半導体が分かれるのはこのためです。
3. 色は HOMO-LUMO ギャップの大きさ（ $\lambda = hc/\Delta E$ ）、反応性は HOMO・LUMO の広がり・位相（どこが反応点でどう重なるか）、D- π -A 性（電荷移動遷移の有無）は HOMO が供与部・LUMO が求引部に偏って空間的に分離しているかを見ます。機能ごとに見る軌道情報を選べば、計算による HOMO/LUMO 可視化から性質を予測できます。
4. 任意課題なので決まった正解はありません。**確認ポイント**：(1) 構造最適化を先に済ませてから軌道を出したか（ねじれた構造では共役が切れてギャップを過大に見積もる、14.5 節の実務メモ）／(2) 軌道エネルギーの差 ΔE を eV に直し、 $\lambda \approx 1240/\Delta E$ で見積もった波長が文献の吸収極大と 0.5 eV 程度の範囲で合っているか（計算ギャップと光学ギャップは同じではないので、ずれの向きまで含めて「傾向は合う」と読めれば十分）／(3) HOMO と LUMO のローブが係数の大きい原子に乗り、節の位置が第8章の係数の符号の変わり目に対応していると言えたか（D- π -A 分子なら HOMO がドナー側・LUMO がアクセプター側に偏っているかも確認）。

第 II 部 総合演習

概念確認：ギャップという物差し。

1. 色：ギャップが縮むと $\lambda = hc/\Delta E$ が伸びて吸収が長波長化。反応性：HOMO-LUMO 差が縮むとフロンティア相互作用が強まり反応性が上がる。伝導性：ギャップが縮むほどキャリアを励起しやすく（バンドギャップ小）電気を通しやすくなります。

- 芳香族性 ($4n + 2$) は閉殻で大きなギャップ、反芳香族性 ($4n$) は開殻でギャップが小さい (縮重準位に不対電子)。被占準位がきれいに対で埋まる閉殻ほど HOMO が下がりギャップが大きく、安定になります。
- 分子一個の HOMO-LUMO ギャップは、鎖を伸ばすとバンドギャップ E_g に育ちます。離散準位が密集してバンドになり、その最上占有帯と最下空帯の差が E_g です。色のギャップと伝導のギャップは地続きの同じ概念です。

図示：軌道と準位で考える。

- ベンゼンとシクロブタジエンをフロスト円で描きます。**確認ポイント**：ベンゼン ($4n + 2$) は 6 準位で最下点 1・二重縮重 2 組・最上点 1、 π 電子 6 個が閉殻に詰まり不対電子 0 = 芳香族 (大ギャップ・安定) / シクロブタジエン ($4n$) は 4 準位で中央の二重縮重に不対電子 2 個の開殻 = 反芳香族 (不安定) / 閉殻 = 大ギャップ = 安定。準位の位置は 図 10-3、電子を詰めた完成形は 図 10-5 と同じ形です。
- 無置換と D- π -A の準位図を並べます。**確認ポイント**：D- π -A では HOMO $\uparrow$ ・LUMO $\downarrow$ が同時に起きてギャップが最小 / 各ギャップを両矢印で示し、D- π -A のほうを短く描く。完成形は 図 14-2 の四枚と同じ形で、D- π -A は D と A の両方の動きを一つの準位図に重ねた形になります。
- Diels-Alder のジエン HOMO とジエノフィル LUMO の端のローブを描きます。**確認ポイント**：接触箇所は 2 か所 / 両側とも同符号どうし (青と青、橙と橙) が重なる = 建設的 / 二か所同時に建設的に閉じられる $\rightarrow$ 許容 / 符号は正 = 青・負 = 橙。完成形は 図 11-5 と同じ形です。
- 半導体的ポリマーの帯とドーピングを描きます。**確認ポイント**：価電子帯・伝導帯・ギャップ E_g を高さで描く / ドーピングで価電子帯に正孔 (p 型) または伝導帯に電子 (n 型) のキャリアを書き入れる / 動けるキャリアができて電気が流れる。完成形は 図 13-7 と 図 13-9 を組み合わせた形です。
- ブタジエンは $\psi_1 \sim \psi_4$ を節 0, 1, 2, 3 個、ヘキサトリエンは $\psi_1 \sim \psi_6$ を節 0~5 個で描きます。**確認ポイント**：どちらも ψ_1 は全炭素が同符号 (青)、最上位は隣り合う炭素がすべて逆符号 / HOMO はブタジエンで ψ_2 ($\alpha + 0.618\beta$)、ヘキサトリエンで ψ_3 ($\alpha + 0.445\beta$)、LUMO はそれぞれ ψ_3 、 ψ_4 / 準位図を α を基準線にして並べると、ヘキサトリエンのほうが準位が密で、ギャップは $1.236|\beta| \rightarrow$

$0.890|\beta|$ に縮む。準位図は 図 9-2、ブタジエンの係数は 図 9-3 と同じ形です。ヘキサトリエンの係数の完成形は本文にないので 図 解-4 に示します。

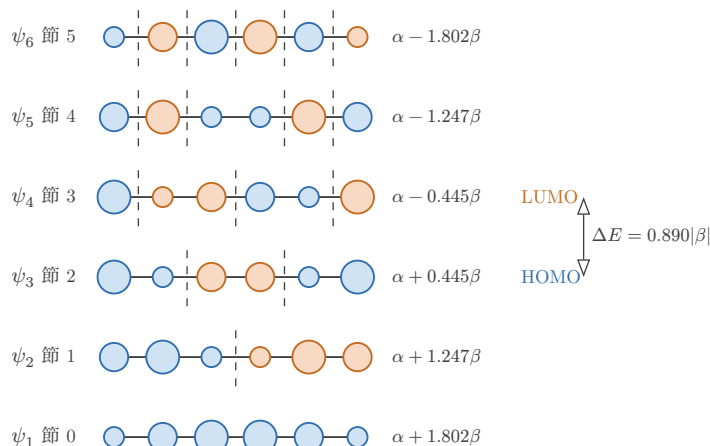


図 解-4 ヘキサトリエンの π 軌道 $\psi_1 \sim \psi_6$ の係数です。丸の色が符号（正＝青・負＝橙）、大きさが $|c_r|$ 、破線が節の位置で、上の準位ほど節が一つずつ増えます。右に各準位と HOMO (ψ_3)・LUMO (ψ_4)、そのギャップ $0.890|\beta|$ を示します。

応用・説明：性質を予測する。

- 熱では基底状態の HOMO が反応を支配し、光では HOMO→LUMO 励起で実効的な最高被占軌道が一つ上の対称性の軌道に変わります。両端ローブの相対符号が入れ替わるため、許される回転様式 (con/dis) が逆転します。
- 「赤い色素」＝長波長 ($\lambda \approx 630\text{--}700\text{ nm}$) を吸収したいわけではなく、赤く見えるには補色の緑～青緑 (およそ $490\text{--}560\text{ nm}$ 。図 12-1 で赤紫～橙に見える帯) を吸収します。 $\Delta E \approx 1240/490 \sim 1240/560 \approx 2.5 \sim 2.2\text{ eV}$ のギャップが目標で、第 14 章の例題の 2.2 eV (560 nm 吸収) はこの範囲に入ります。吸収波長・吸収する光の色・見える補色を取り違えないよう整理して答えます。
- 鎖を伸ばすとギャップが縮み (色でいう長波長化と同じ機構)、ドーピングで動けるキャリアができます。「ギャップが縮む」＋「キャリアができる」の二つがそろって、絶縁体的だったポリマーが電気を通すようになります。
- 三つのつまみ：共役長を伸ばす→ギャップ縮小、供与基→HOMO↑でギャップ縮小、求引基→LUMO↓でギャップ縮小、D- π -A→両方でギャップ大幅縮小。共役長を変えずに色を動かしたいときは、置換基 (供与基・求引基) や D- π -A 化が有効です。
- $L = (p + 1)\ell = 6 \times 0.14 = 0.84\text{ nm}$ 、 $N = 6$ で

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2 (N+1)}{2m_e L^2} = \frac{\pi^2 (1.05 \times 10^{-34})^2 \times 7}{2(9.11 \times 10^{-31})(0.84 \times 10^{-9})^2} \approx 5.9 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 3.7 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \approx \frac{1.99 \times 10^{-25}}{5.9 \times 10^{-19}} \approx 3.4 \times 10^{-7} \text{ m} = 340 \text{ nm}$$

紫外域なので可視光を吸わず、この色素はほぼ無色に見えます。 $p = 9$ では L が伸びてギャップが 2.1 eV (590 nm) まで縮み、黄橙の光を吸って青みがかって見えます。鎖を伸ばすほど吸収が長波長化するという第 12 章の筋道が、短い側から確かめられます。

ケーススタディ：一つの π 系を貫いて説明する。

1. **長い共役ポリエンを一貫して読む。** (a) 鎖が長く非局在化しているので、短い分子よりギャップは **小さい** (自由電子模型で $\Delta E \propto 1/L$ 、また $\Delta E = 4|\beta| \sin(\pi/(2(N+1)))$ で N 大→縮小)。(b) ギャップは小さいものの、この長さの鎖では吸収帯はまだ可視の短波長側 (青～青緑、450 nm 付近) にあり、その補色の橙～赤に見えます。鎖をさらに伸ばせば吸収は長波長側へ動いていきます。(c) HOMO が高く LUMO が低いので、フロンティア軌道が反応相手と近づきやすく、反応性は高まる傾向です。(d) さらに鎖を伸ばすと離散準位が密集して連続バンドになり、ギャップが縮んで半導体 (やがて金属) 的な伝導性に近づきます。(e) もっと長波長で吸収させたいなら、共役長を伸ばす／供与基・求引基を付ける／D- π -A 化する。いずれもギャップを縮める向きに回します。
2. **未知の π 系を渡されたときの読み方。** (a) 安定性：平面・環状・共役がそろえば π 電子数を数え、 $4n+2$ なら芳香族 (閉殻・安定)、 $4n$ なら反芳香族 (開殻・不安定) と判定。(b) 反応性：HOMO・LUMO の広がりや位相を見て、係数の大きい原子を反応点、相手のフロンティア軌道と同符号で重なれる配置を許容と判断。(c) 色：ギャップから $\lambda \approx 1240/\Delta E$ [eV] で吸収波長を出し、その補色を見える色とする。(d) 伝導性：骨格を長い鎖・二次元シートにするとギャップはバンドギャップに育ち、その大小で金属 ($E_g \approx 0$)・半導体 (小)・絶縁体 (大) を見積もる。(e) 設計方針：望む機能に合わせ共役長・置換基・D- π -A の三つを回し、合成前に軌道計算で HOMO/LUMO のエネルギーと空間分布 (ギャップ・電荷移動性・反応点) を確認する、とまとめます。

自己診断。

1. **正解 (a)**。(b) 共役は非局在化で安定化するので、二重結合が多いほど不安定とは言えません。(c) 非局在化エネルギーは二重結合 1 本あたりでも増えます (ブタジエン $0.24|\beta|$ 、ヘキサトリエン $0.33|\beta|$)。(d) ギャップは $|\beta|$ 換算で縮みます。
2. **正解 (c)**。シクロオクタテトラエンは $4n$ 系で、平面なら開殻になるため平面を避けてタブ型にゆがみ、芳香族ではありません。a・b・d は正しい記述です。
3. **正解 (a)**。(b) ベンゼンの最高被占準位は二重に縮重しています。(c) シクロブタジエンは縮重準位に電子が 1 個ずつ入る開殻で不安定です。(d) 円の半径は $2|\beta|$ で、準位は $\alpha \pm 2|\beta|$ の範囲に収まります。
4. **正解 (a)**。(b) $2+2$ は熱では位相が合わず禁制です。(c) 位相が逆なら近づいても打ち消し合います。(d) 反応を支配するのはフロンティア軌道 (HOMO と LUMO) です。
5. **正解 (d)**。熱と光では反応をつかさどる軌道が HOMO から励起後の実効 HOMO に変わり、両端の位相が逆になるため回転様式は逆転します。a・b・c は正しい記述です。
6. **正解 (b)**。見える色は吸収した光の補色です。a・c・d は正しい記述です。
7. **正解 (b)**。(a) 蛍光は吸収して励起した分子が光を出す発光で、反射ではありません。(c) 燐光はスピン多重度が変わる遷移なので寿命が長く、蓄光に使われます。(d) 燐光は項間交差で移った三重項 T_1 からの発光で、一重項 S_1 からの蛍光とはスピン多重度が違います。
8. **正解 (b)**。半導体は「中くらいに通す」のではなく、ギャップが熱エネルギーで越えられる程度に小さく、温度やドーピングでキャリアの数が大きく変わる物質です。a・c・d は正しい記述です。
9. **正解 (b)**。 $\lambda \approx 1240/2.5 = 496 \text{ nm}$ で青緑です。(a) は $1240/5$ 、(c) は 2 倍の誤り、(d) は 1240×2.5 と掛けてしまった誤りです。
10. **正解 (a)**。(b) D- π -A はギャップを狭め、吸収を長波長へ動かします。(c) 色素増感太陽電池では色素の LUMO が TiO_2 の伝導帯より高く、HOMO が電解質の準位より低いという上下関係が必須です。(d) 共役を伸ばすと HOMO は上がり LUMO は下がり、ギャップは縮みます。

参考文献

本書を読み進めるうえで、あるいは読み終えたあとにさらに深く学ぶうえで、手元に置くと心強い本を挙げます。いずれも 2026 年 9 月の時点で新刊として入手できる和書に絞りました。各書には、本書のどのあたりと響き合うかを一言添えています。興味の向いた章から、気軽に手を伸ばしてみてください。

物理化学・量子化学の基礎

第 I 部の数理を、より広い文脈で確かめたいときの定番です。

D. A. マッカーリ, J. D. サイモン 著, 千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥 訳『マッカーリ・サイモン 物理化学 ―分子論的アプローチ(上・下)』東京化学同人, 1999–2000
量子論から出発して化学結合・分光へと積み上げる、分子論を軸にした物理化学の教科書です。箱の中の粒子・調和振動子・水素原子・変分法の数理を本書より詳しく追いたいときの第一候補で、第 I 部(第 2 章～第 6 章)と並べて読めます。

P. W. アトキンス, J. デ・パウラ, J. キーラー 著, 中野元裕・上田貴洋・奥村光隆・北河康隆 訳『アトキンス 物理化学(上・下) 第 12 版』東京化学同人, 2025–2026
物理化学全体を見渡す世界標準の教科書の最新版です。量子論・分光・固体まで守備範囲が広く、本書のほぼ全章の背景を確認できます。分光は第 12 章、固体とバンドは第 13 章の副読に向きます。

原田義也 著『量子化学(上・下)』裳華房, 2007

日本語で書かれた量子化学の定番で、電子版もあります。原子・分子の電子状態を体系的に扱い、第 3 章～第 7 章の分子軌道法を深めるのに向きます。下巻の半経験的手法や化学反応の章は、第 II 部の先にある景色を見せてくれます。

真船文隆 著『量子化学 ―基礎からのアプローチ』化学同人, 2008

波動関数・水素原子・多電子原子・二原子分子を、本書とほぼ同じ順で丁寧に導く入門書です。第 I 部の全体像をもう一度別の筋で見直したいときに。共役ポリエンの光吸収の項があり、第 12 章の自由電子模型ともつながります。

分子軌道で反応を読む

第 II 部の背骨をなす、軌道の位相と相互作用で化学を考える本です。

友田修司 著『分子軌道法 ―一定性的 MO 法で化学を考える』東京大学出版会, 2017
数式を最小限にとどめ、軌道相互作用の原理から分子軌道を組み立てる本です。共役 π 系の芳香族性やフロンティア軌道と反応を「図と概念で読む」姿勢は本書の第 II 部と同じで、第 8 章・第 9 章・第 10 章の理論的背景を厚く補います。

稲垣都士・池田博隆・山本尚 著『フロンティア軌道論で理解する有機化学』化学同人, 2018

複雑な計算なしに、HOMO・LUMO の軌道図から有機反応の本質を読む本です。精緻な軌道図とその読み方の解説が特徴で、位相と対称性で反応の許容・禁制を判定する第 11 章の中心テキストになります。

野依良治・中筋一弘・玉尾皓平・奈良坂紘一・柴崎正勝・橋本俊一・鈴木啓介・山本陽介・村田道雄 編『大学院講義 有機化学 I ―分子構造と反応・有機金属化学 第 2 版』東京化学同人, 2019

有機化学を分子軌道の言葉で組み立て直した大学院向けの教科書です。化学結合と軌道相互作用の基礎、共役電子系の章が、第 9 章～第 11 章の理解を一段深めます。

色・材料・計算への接続

第 II 部の後半で扱う現象と、計算ツールへの入口です。

小島憲道・末元徹 著『色と光の科学 ―物理と化学で読み解く色彩の起源』講談社 (講談社サイエンティフィク), 2023

色と色彩の起源を、物理と化学の両面からひもとく読みやすい一冊です。有機色素の発色のしくみや「ポリアセチレンはなぜ銀白色なのか」の章は、第 12 章と第 13 章の導入エピソードをそのまま広げてくれます。

野田秀俊 著『Python で動かして始める量子化学計算』コロナ社, 2024

Python と無料のソフトを使って、量子化学計算を知識ゼロから動かす入門書です。ハートリー・フォック法と密度汎関数法、構造最適化、分子軌道 (HOMO・LUMO) の可視化、TD-DFT による吸収スペクトルと、第 14 章の実務メモで挙げた四つの項目がそのまま章立てになっています。1.5 節で立てた問いを、自分の手で確かめる出口です。

本書は、これらの本への入口となることを願って書かれています。一冊でも手に取っていただければ、著者としてこれ以上の喜びはありません。

改訂履歴

本書は、授業の進行に合わせて順次改訂しています。お手元の版は、表紙の最下部と奥付の版番号で確かめられます。版番号の 3 つの数字は、左から順に、大きな改訂、内容の追加や差し替え、誤植などの修正を表します。

版	発行日	改訂内容
0.10.0	2026 年 9 月 21 日	第 8 章にヘテロ原子を含む π 系の節と例題 ($C=N$) を追加。第 1 章の光電効果、第 5 章の反結合性軌道、第 7 章の σ 骨格と π 系の分離の説明を補足。第 2 章・第 6 章・第 11 章の表現を修正。
0.9.1	2026 年 9 月 21 日	第 1 章 §1.1 に、線スペクトルの説明として電子の励起の記述を追加。第 2 章の縮重が解ける説明、第 6 章の変分原理の説明 (エネルギーの低い試行関数ほど基底状態エネルギーの良い近似)、第 11 章の反応点の説明の表現を修正。
0.9.0	2026 年 9 月 21 日	全 14 章の初稿を公開。

索引

索引は本文の確定後に作成します。

量子化学

発行日 2026 年 9 月 21 日 第 0.10.0 版発行
著 者 山本 典史

© 2026 山本 典史

本書の著作権は著者が保有します。本書は、学習と教育のために、無償で閲覧・ダウンロード・印刷できます。著者の許可なく、本書の全部または一部を再配布・転載・改変・販売することはできません（著作権法が認める引用を除きます）。授業や勉強会で紹介するときは、ファイルを配らずに、下の公開ページを案内してください。

本書は、講義に合わせて改訂を続けています。引用するときは版番号を添えてください。

最新版と改訂履歴 <https://yamlab.jp/books/quantum-chemistry/>

誤りの報告 <https://yamlab.jp/access>