

水曜 1 限 基礎現代科学 (永田敬)

～第 1 回～

- ・原子の構造は太陽系モデルでは表せない。

電子が原子核の周りを円運動しているとすると、古典力学的には半径はどんな値でもとれてしまう。しかし、実際の軌道半径はとびとびの値をとることしか許されていない (これを量子化されているという)

- ・ボーアの水素モデル

水素原子には半径がとびとびの値しか取れない円軌道が存在し、エネルギーのやり取り (光の吸収、放出) を通して各軌道間を行き来しているという原子モデル。これにより原子スペクトルの説明がついた。しかし、何故量子化が起こるのか証明されていない等の欠陥もある。

- ・電子の波動性

電子は波としてとらえることができ、その振る舞いは波動関数 (ψ) で表すことが出来る。

～第 2 回～

- ・定在波の節

r 、 θ 、 ϕ 各座標軸上に何個の節があるかによって波動関数の形が決まる。

θ 座標軸上の節面は x y 平面上もしくはコーン形。 ϕ 座標軸上の節面は z 軸を含む面。

$$\begin{aligned} N_r + N_\theta + N_\phi &= n \\ N_\theta + N_\phi &= l \\ N_\phi &= |m| \end{aligned}$$

n 、 l 、 m はそれぞれエネルギー、形、向きを決める量子数

- ・シュレディンガー方程式

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z)$$

ただし、 (ハミルトン演算子)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{ラプラス演算子})$$

シュレディンガー方程式を解くことにより粒子の全エネルギーを初め様々な情報を得る事ができ、更に波動関数そのものを求めることができる。

なお、波動関数 ψ を二乗すると粒子（電子）の存在確率を表す。

また、 ψ^2 を全範囲において積分すると 1 になる（確率をすべて足し合わせると 1 になるので当然と言えば当然）

～第 3 回～

・水素の波動関数

1 s、2 s、3 s いずれも球対称の波動関数である。また、 $\psi = 0$ となる点は 1 s では $r = \infty$ のみ、2 s では $r = \infty$ ともう 1 つ、3 s では $r = \infty$ ともう 2 つある。

・多電子原子への拡張

ここまで電子が 1 つしかない水素原子を扱ってきたが、これを電子が複数個ある原子に拡張したい。多電子原子では原子核の電荷が大きくなるので核、電子間の引力が増し、また電子同士で反発しあう。これにより軌道の大きさ（軌道のエネルギー）は水素と異なるが、波動関数の形は保たれる。

・遮蔽と浸透

遮蔽とは内側にある電子の影響で外側にある電子から見て原子核の電荷が小さく見える事。浸透とは n の値が同じ軌道では l の値の大きな軌道ほど遮蔽が大きくなること。（ l が大きい程電子が核の近傍に存在する確率が小さいため）

・2 s、2 p の比較

n	2	2	2	2
l	0	1	1	1
m	0	-1	0	1
name	2s	2p	2p	2p

2 p の方が l の値が大きく、2 s よりも大きな遮蔽を受ける。よって、2 s 軌道にいる電子は比較的強い引力を受けるので安定（＝エネルギーが低い）する。

また、原子番号が大きくなるにつれて核の電荷が増し、より安定する。

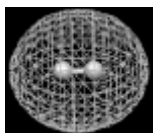
・電子配置の原理

- 1、エネルギーの低い軌道から入る。
- 2、一本の軌道に二個まで入るが、スピンを逆平行にしなければならない。
- 3、エネルギーの同じ軌道があれば異なる軌道にスピンを平行にして入れた方が安定する。

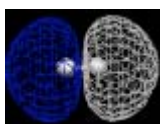
～第 4 回～

・重ね合わせ

同位相の水素原子を近づけると、間の電子の確率密度が増し、



逆位相の水素原子を近づけると、間に節が生じ、



・結合距離

核間の距離が小さいほど位置エネルギーは小さくなり系は安定する。しかし、電子がより小さな領域に束縛され、運動エネルギーが増し系は不安定になる。よって、全エネルギーが最小となるようなバランスのとれた距離 R が結合距離となる。

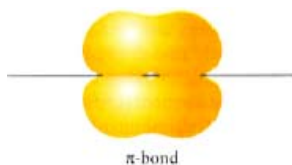
～第 5 回～

・2p 原子軌道の結合

2p 軌道の結合には二種類ある。一つは σ 結合



もう一つは π 結合



・酸素分子の分子軌道

酸素原子同士がうまく重なり合うための条件：1、対称性 2、エネルギー

酸素分子の分子軌道はレジューメの通りです。偶奇性の g 、 u はそれぞれ点対称、非点対称の意味です。

- ・電子配置の表し方

エネルギーの低い軌道から順に、() の右上に入っている電子の数を書く。

- ・常磁性

酸素の $1\pi_g$ 軌道の電子はフントの規則よりスピンの打ち消しあっていないため、磁気モーメントを持ち、液体酸素は常磁性を持つ。

- ・混成軌道

炭素原子は $2s$ 軌道と 3 つの $2p$ 軌道を組み合わせることにより 4 つの荷電子を収容し、「原子に局在した軌道」を表現することが出来る。これを用いると単価水素分子の骨格を容易に推測することができる。

～第 6 回～

- ・原子価結合論

原子に局在した軌道をその原子固有の原子価＝結合の手として化学結合を表現する方法。原子軌道を組み合わせて表現する。この論は分子全体を考えなくても着目している原子の周囲の結合の様子を知ることができるという点で優れている。
ただし、分子軌道論の方が現象の約 8 割を説明出来るという点で優位である。

- ・ sp^3 混成軌道

図のように各軌道が 109.5° ずつ離れた上体で正四面体のような形をとる。

エタンの結合は sp^3 混成軌道を使った C－C 間の σ 結合と C－H 間の σ 結合で表すことが出来る（単結合）

- ・ sp^2 混成軌道

図のように同一平面で各軌道が 120° ずつ離れた状態。（3 つの軌道は等価）

エチレンの結合は sp^2 混成軌道を使った σ 結合と $2p$ 軌道を使った π 結合で表すことができる（二重結合）

- sp 混成軌道

図のように直線的な軌道。 sp^3 混成軌道や sp^2 混成軌道に比べ電子が偏っており、結合しやすい軌道として表現できる。

アセチレンの結合は sp 混成軌道をつかった σ 結合と $2p$ 軌道を使った 2 つの π 結合で表すことが出来る（三重結合）

炭化水素分子の形

オクタン C_8H_{18} のような直鎖炭化水素は実際には sp^3 の混成軌道の影響で炭素原子がジグザグに並んでおり、隣の原子との結合のまわりにひねることも可能であり、色々な形をとることが出来る。

分子の中の電子

ベンゼンの分子骨格は sp^2 混成で説明出来る。各原子に残った $2p$ 軌道で **side-by-side overlap** を考えると 2 つの共鳴構造が書ける。しかし実際はベンゼンの π 電子は分子全体に非局在化していて、この状態を原子価結合法で記述することは適切ではない。ここにも原子化結合法の限界を見出せる。

また、ベンゼンの π 電子の軌道は 6 つの電子を使って 6 つの軌道を形成している。ベンゼンの π 軌道とティンパニーの皮の振動モードは同類（ベンゼン面の上から見ると同じ対称性を持っている）

～第 7 回～

- ・ 光のエネルギー $E = h\nu$

- ・ 電磁波に伴う電場 E 、磁場 B は同じ振動数、位相関係を持った進行波でその偏りは直行している。

- ・ 電子遷移

分子内の電子の分布を変化させるような光の吸収、放出過程を電子遷移という。主に光と分子の相互作用によって電子がある分子軌道から他の分子軌道に移ること。通常はこの電子の移動は 1 つだけ起こり、これを 1 電子過程という。これは電子を局在化して扱っている原子価結合論では表せないので分子軌道論で表す。これによって可視から紫外線領域の光を放出、吸収する。

LUMO：最低空軌道、電子の入っていない空の軌道で最もエネルギーの低い軌道

HOMO：最高被占軌道、電子の入っている軌道で最もエネルギーの高い軌道

- ・ エチレンの光吸収

基底状態のときは π 軌道が HOMO で π^* 軌道が LUMO である。光吸収によって HOMO の電子一つが LUMO に移ると分子は励起状態になる。励起状態では分子は基底状態より 90° ひねられた状態となり、二重結合だった部分は単結合的な状態となっている。励起状態の分子は無輻射過程（ある程度の時間がたつと光を出さずに励起状態から基底状態へと自然と落ちる）を経て基底状態に戻るが、このときさらに 90° 回転が起こるため、基底状態の分子配置が光吸収の前後で変化することがある。これが光異性体（シス・トランス）につながっている。

ちなみに、エネルギーの低いほうを右に書くという規則があるため $\pi^* \leftarrow \pi$ と書く。

・共役ポリエンの光吸収

共役ポリエンは一つおきに二重結合を持っている sp^2 混成で構成された直線炭化水素であり、 $2p$ 軌道の重ね合わせにより分子全体に広がる π 分子軌道を作ることが出来る。量子数 n が一定のとき、鎖の長さが長くなると電子の波長も長くなる。つまり吸収する光の波長も長くなる。このときエネルギーの式から電子遷移のエネルギーを ΔE とすると鎖の長さが長くなるほど ΔE は小さくなる（ λ が大きくなる $\rightarrow \nu$ が小さくなる）。これは波長の長い光はエネルギーが低いことと矛盾しない。

・遷移金属錯体の色

遷移金属元素イオンの錯化合物を含む水溶液にはきれいな色を呈するものが多い。これは配位子の効果によるものである。配位子は金属イオンに引き付けられた負の点電荷であると考えられる。すると配位子がつくことによって中心金属原子の d 軌道にいる電子が反発を感じる。このとき d 軌道が配位子に接近している（ e 軌道）と反発は大きく、逆に接近していない（ t 軌道）と反発は小さい。この反発によるエネルギー差はあまり大きいものではなく、分子は e 軌道と t 軌道のエネルギー差に相当する波長を吸収して電子は t 軌道から e 軌道へ励起される。これを $d-d$ 遷移という。このエネルギー差の大きさが丁度可視光を吸収する大きさのため、きれいな色を呈する。

・蛍光とりん光

励起状態の電子スピンの向きによって、励起状態から基底状態に変化したときに放出される光が異なる。基底状態を S_0 、 π^* 軌道と π 軌道のスピンの向きが異なる励起状態を S_1 、 π^* 軌道と π 軌道のスピンの向きが同じ励起状態を T_1 とすると、 $S_1 \rightarrow S_0$ のときに蛍光が、 $T_1 \rightarrow S_0$ のときにりん光が出される。

・化学発光

例：ライトスティック

化学反応により分子の励起状態を作り出し基底状態に遷移するときに発する光を利用している。

～第 8 回～

- ・ 電子双極子

距離 l 離れた二つの電荷 q と $-q$ で構成される大きさ $q l$ のベクトル μ

- ・ 双極子モーメント μ

q と l の積 $q l$ のこと、単位は **debye**。二つの素電荷 e と $-e$ が $1 \text{ \AA}$ 離れて存在するとき、その双極子モーメントは $4.8D$ である。書くときは矢印に縦棒を入れる。

- ・ 極性分子

双極子モーメントがゼロでない分子。

- ・ 分子の振動運動

振動している分子は振動している電子双極子として振舞うため、電磁波と相互作用する（すなわち光を吸収、放出できる）。分子の結合はバネのように振る舞い、ほぼフックの法則に従うため、距離とエネルギーの関係を図にすると放物線が現れる。しかし、分子の運動エネルギーは飛び飛びの値しかとることができず、振動運動も量子化されている。そのため、分子の振動エネルギーの移動は滑らかではなく、飛び飛びになる。その移動の際のエネルギーの吸収・放出が光の吸収・放出によって行われる。実際に計算すると分子の振動運動では赤外線を吸収・放出していることになる。

- ・ 振動モード

分子に許される振動モード（振動の仕方のパターン）の数は振動の自由度に等しい。振動の自由度は分子を構成する原子の自由なパラメーターの数である。振動モードには対称伸縮運動、反対称伸縮運動、変角運動がある。対称伸縮運動では分子全体の双極子の大きさが変化せず、光を吸収・放出しない。

- ・ CO_2 と地球温暖化

CO_2 には赤外活性な振動があり、それによる大気の温室効果でエネルギーが地球に戻される。

- ・ 分子の回転運動

回転している分子も振動している分子同様に電子双極子として振舞うので電磁波と相互作用することができる。また回転運動も量子化されており、エネルギーは飛び飛びの値しか

とることができない。実際に計算すると分子の回転運動ではマイクロ波領域の光を吸収・放出している。

・スペクトル測定の応用

赤外吸収スペクトルにはその分子が持つ化学結合に固有の吸収バンドが出現する。この性質を利用して外吸収スペクトルからその分子が何の原子から構成され、どのような構造をとっているのかを調べることができる。このことよりスペクトル測定は新しい分子の同定（分子構造の決定、分子の内部運動の観察、分子の相互作用の研究）や遠方にある原子・分子の観察に用いられる。

～第 9 回～

・光励起状態の行き先

分子が光を吸収すると、基底状態にあったものが励起状態になる。そして励起状態の分子が基底状態に戻る際には色々な過程（発光、無輻射遷移、光異性化、光解離）を通して戻る。これを図にしたものを **Jablonski** ダイアグラムという。

・酸素分子の光解離

酸素分子は紫外線・真空紫外光を吸収して酸素原子を生成する。この際 2 つの反応があり一つは紫外光 ($\lambda < 242.4\text{nm}$) を吸収する反応、一つは真空紫外光 ($\lambda < 175.0\text{nm}$) を吸収する反応。この反応は地球のオゾン濃度を保つ重要な反応となっている。

・大気の熱構造・組成

大気は温度分布によって分類されている。オゾンの分布と温度の分布は一致していない。対流圏・成層圏の主成分は窒素と酸素である。しかし大気反応では微量の成分が多く寄与する。O と OH の濃度が夜間低下しているのは光が当たらず反応が止まるからである。

・Chapman Cycle

Chapman は①酸素分子の光解離によってオゾンが生成②オゾンは紫外光によって光解離して分解される③②で生成された酸素原子がすぐ酸素分子と反応しオゾンを再生する④オゾンと酸素原子の反応によってオゾンは消失する と考え①～④が釣り合うことによって成層圏のオゾン濃度が一定に保たれると考えた。

・反応速度

多くの場合反応速度は温度と共に増加し、**van't Hoff**、**Arrhenius** の法則によると反応速度は温度の指数関数であるとされている。反応速度は反応系と生成系の間にある活性化障壁の高さによって決まり、反応がうまく起こるような方向から **E_a** 以上のエネルギーで衝突す

る確率に比例する。

～第 10 回～

・プロピレンへのHBr付加反応

プロピレンへのHBr付加反応はまずプロトン H^+ がプロピレンの二重結合部分を攻撃し、その結果できたカチオン中間体にBr $^-$ が結合するという2段階の反応を経て起こる。プロトン H^+ がプロピレンの二重結合部分のどちら側を攻撃するかでカチオン中間体の構造が異なり、最終生成物も異なる。図のようにそれぞれ A^+ 、 B^+ と名づけると、 A^+ より B^+ のほうが電子配置に対称性を持ちエネルギー状態が低い。そのため B^+ を経由したほうが活性化エネルギーが小さいため B^+ の生成量のほうが多くなる。またBr $^-$ は炭素原子上の空軌道（LUMO）を攻撃する。そのためこの反応の主生成物は2-ブロモプロパンとなる。

・ベンゼンのニトロ化

分子骨格の変化という観点から見ると、求電子剤 NO_2^+ がベンゼン環の炭素原子に接近して結合を作り始める。同時にその炭素原子についている水素原子側から遠ざかり、その結合が弱まる。この状態がカチオン中間体である。その後、 NO_2 基が完全にベンゼン環に結合し、溶媒が H^+ を運び去って反応が完了する。

分子軌道論的立場から見ると、 NO_2^+ は電子を求めてベンゼン環に攻撃を仕掛ける。このとき反応に関係するのは NO_2^+ のLUMOである。ベンゼン環上の電子は攻撃してくる NO_2^+ に電子を与える。電子を与えるのはベンゼンのHOMOである。反応に関与するLUMOとHOMOを合わせてフロンティア軌道と呼ぶ。

・置換ベンゼンのニトロ化

ニトロベンゼンとクロロベンゼンにニトロ化を行うと、 NO_2^+ がベンゼン環を攻撃し、オルト、メタ、パラそれぞれの異性体についてカチオン中間体が生成する。しかしニトロ化が完了すると最終生成系における異性体の分率がニトロベンゼンとクロロベンゼンとで全く異なっている。これを置換基効果と呼ぶ。

・結合の切り替えを量子論的に見る

置換気反応 $F + CH_3Cl \rightarrow CH_3F + Cl^-$ を例にして考える。

F^- は電子の詰まった $2p_z$ 軌道を使って CH_3Cl の電子の詰まっていない空軌道（LUMO）を攻撃する。 F^- が近づくと電荷が全体に広がっている活性錯合体（遷移状態）が形成される。その後、 F^-CH_3 間の結合が形成されるにつれて Cl^- が離れていく。このとき CH_3 軌道の「傘」が反転している（Walden 反転）

活性錯合体（遷移状態）の特徴

活性錯合体は反応経路に沿ってポテンシャルエネルギーが極大となる位置に相当する状態である。分子のとある振動モードと反応のモードが一致したときだけ遷移状態となり、エネルギーの山を乗り越えることができる。様々な分子の振動モードの中でただひとつのモードだけが反応に関与している。

- ・原子の運動と反応時間のスケール

原子の組替え反応は1回の接触（反応）だけで組替わり、フェムト秒（ 10^{-12} 秒）の時間スケールで反応が進行している。