

# 基礎無機化学 第13回

## 分子構造と結合 (V)

分子軌道法 (I) : 分子軌道法の基礎と二原子分子

# 本日のポイント

## 分子軌道

原子が近づくと、原子軌道は正しい解では無い  
波動方程式の正しい解 = 広がった分子軌道  
原子軌道の足し合わせで近似

強め合う重なり → 結合性軌道 (安定)

弱め合う重なり → 反結合性軌道 (不安定)

重なりが大きいほど、エネルギーの変化は大

∴  $\sigma$  結合は  $\pi$  結合より強い

## 二原子分子の分子軌道

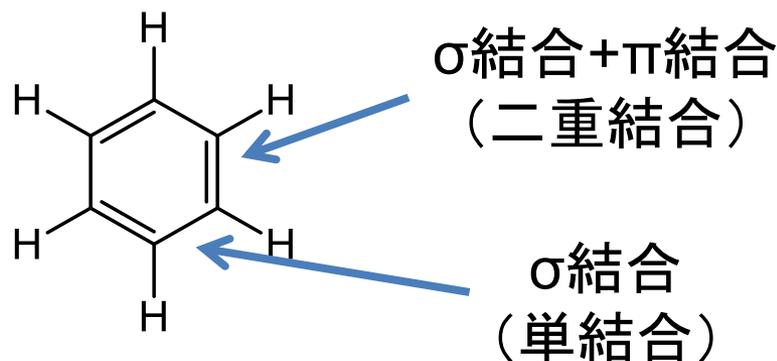
酸素分子 (不対電子), 希ガス (結合しない)

大きな成功を収めた原子価結合法であるが、  
扱いにくかったり、説明が困難な分子も残っていた。

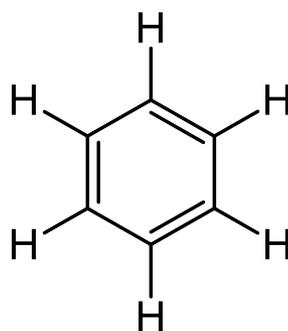
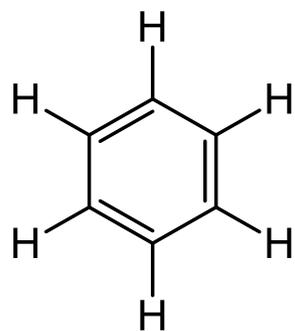
# 1. 共鳴構造の取り扱い(説明できるが、ややぎこちない) 例えばベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

## ① 書けるルイス構造全てを原子価結合法で説明する

Cはsp<sup>2</sup>混成  
Hは1sで結合



## ② 複数の構造を, 量子論的に混ぜたのが実際の状態

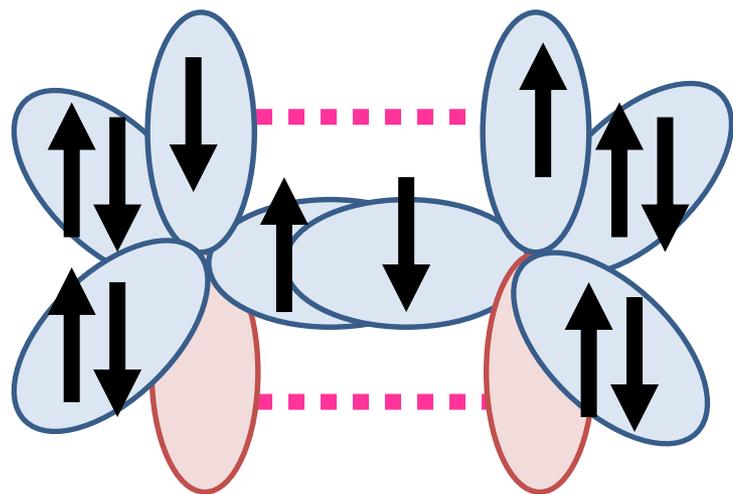


$$\psi_{\text{実際}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\text{左}} + \psi_{\text{右}})$$

最初から6本の結合が等価になる説明はないのか?

## 2. 酸素分子などの不対電子

原子価結合法による酸素分子( $O_2$ )

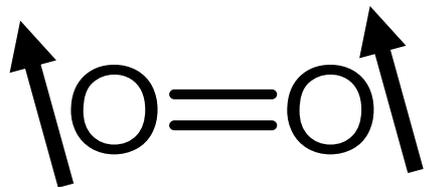


2つの $sp^2$ 混成軌道: 電子対で埋まる  
1つの $sp^2$ 軌道:  $\sigma$ 結合  
残りのp軌道:  $\pi$ 結合



全ての電子は対(↑↓)を作る

現実の酸素分子



ペアを作っていない電子(不対電子)を2つもち, このスピンの磁性を示す.  
(液体酸素は磁石にくっつく)

そのため、これら分子も正確 & 自然に扱える手法として、「分子軌道法」というものが発展することとなる。

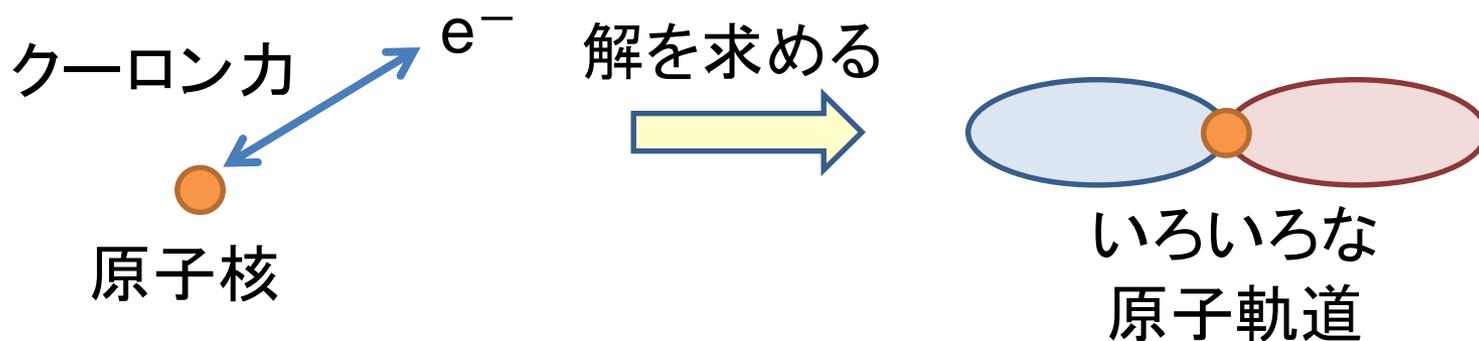
原子価結合法と分子軌道法は以下のような違いがある。

原子価結合法	分子軌道法
直感的でわかりやすい	理解がやや難しい
結合は2原子間に局在	分子全体に広がった軌道
定性的な議論が簡単 ⇒人間が軽く議論するのに向く	定量的な計算に向く ⇒計算機での精密化に向く
内殻電子は原則無視	内殻電子も計算に含まれる
説明しにくい分子がある	どんな分子も説明できる (ただし計算量は多い)

# 分子軌道法(MO法)の基礎

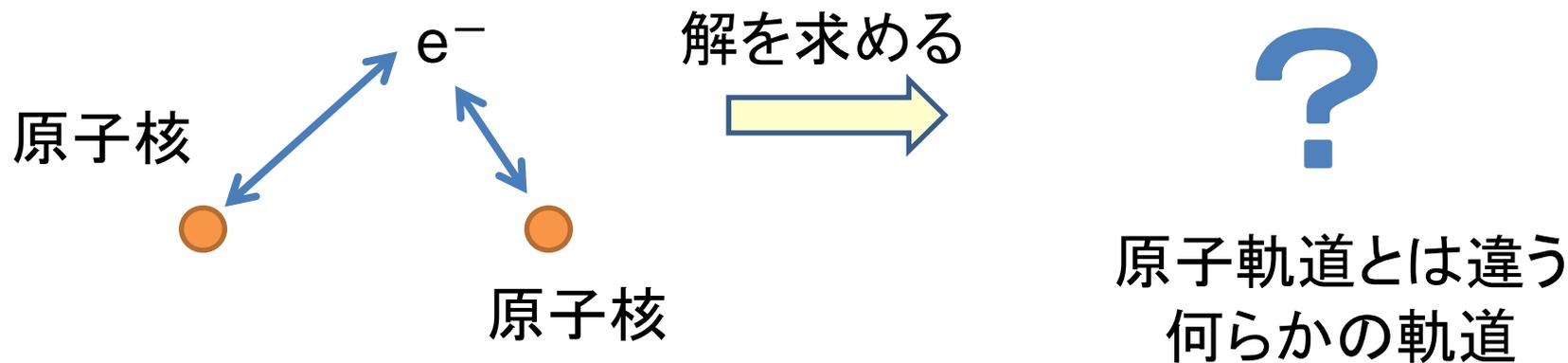
VB法は、原子軌道間の電子の飛び移りで結合を表現した。しかし、分子を作った状態で、「原子軌道」というものは残っているのだろうか？

元々、「原子核1個と電子1つだけある」として求めたシュレディンガー方程式の解が、原子軌道だった。



ところが分子では，原子核同士が接近し，外殻電子は複数の原子核からの引力を強く受けている。

ならもう，「原子軌道」という個別の軌道は存在しないのでは無いか？（問題が違うのだから，解も違うはず）



この状態（分子の形に原子核を配置した状態）でシュレディンガー方程式を解けば，電子の正しい状態が求まる（はず）。この時，電子は（多分）分子全体に広がっているだろう（⇒「分子軌道」と呼ぶ）。

## 孤立原子

原子核1個で方程式を解き，原子軌道を求める。  
エネルギーの低い原子軌道から電子を詰める  
電子を全部詰め終わったら，それが電子配置。  
これで原子の性質がわかる。

## 分子

多原子での方程式を解き，分子軌道を求める。  
エネルギーの低い分子軌道から電子を詰める  
電子を全部詰め終わったら，それが電子配置。  
これで分子の性質がわかる。

つまり，分子軌道さえ計算できれば，状態がわかる。

とは言え、馬鹿正直にシュレディンガー方程式を解くのは難しい。何とか計算を簡単にする必要がある。

※最近のコンピュータなら、小さい分子なら力業でそこそこ解ける。

1. 内殻電子は、とりあえず考えない事にしよう。

内殻電子は外側への広がりが小さいので、他の原子核からの引力はあまり受けないだろう。

※内殻も計算に含めることは出来るが、計算量が増える。

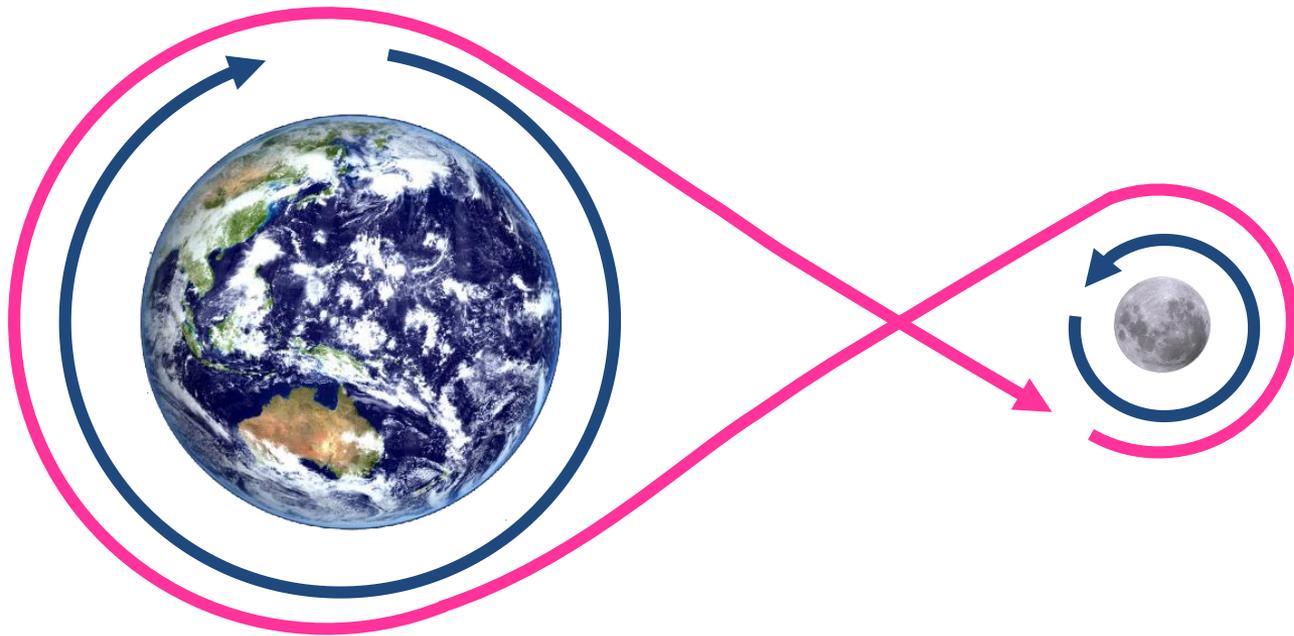
2. 個々の原子の近くでは、元の原子軌道に近いだろう

それぞれの原子核の十分近くなら、他の原子核からの引力に比べて目の前の原子核からの引力が十分強いはず。

その部分では、元の原子軌道とそんなに変わらないだろう。

古典力学で例えると, こんな感じ.

地球-月系を回る軌道は, 地球周回軌道や月周回軌道とは全く違う.



しかし地球の近くでは地球を回る軌道に, 月の近くでは月を回る軌道に近い. このため, 「地球を回る軌道と月を回る軌道を足す」と, 似たものになる.

分子軌道がわかれば，分子の状態がわかる

しかし分子軌道を計算するのは難しいので，  
元の原子の原子軌道の足し合わせで近似する

「N個」の，元になる原子軌道（最外殻の軌道）

 足したり引いたり

「N個」の，分子に広がった分子軌道が作れる  
（組み替えても軌道の数は減ったり増えたりしない）

この考え方は、混成軌道の考え方とよく似ている

混成軌道：

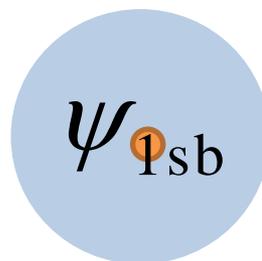
- 「1つの原子」の複数の軌道を混ぜて、
- 一番エネルギーの低い軌道を作る。
- 出来た軌道は、「1つの原子」の軌道。

分子軌道：

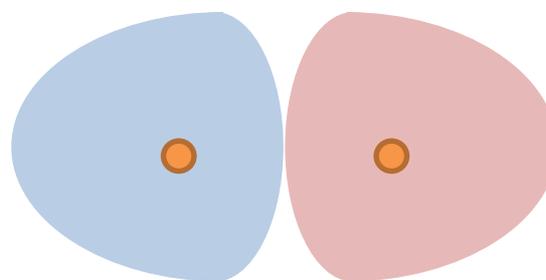
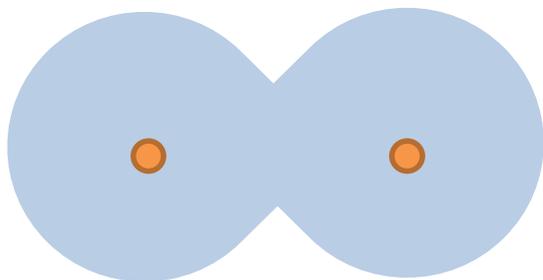
- 「分子内の多数の原子」の軌道を混ぜて、
- 一番エネルギーの低い軌道を作る。
- 出来た軌道は、「分子全体」の軌道。

具体的に、水素分子( $\text{H}_2$ )で見てみる.

元の軌道:それぞれ1s軌道( $\psi_{1sa}$ ,  $\psi_{1sb}$ ).



足したり引いたりして、新しい軌道を2つ作る

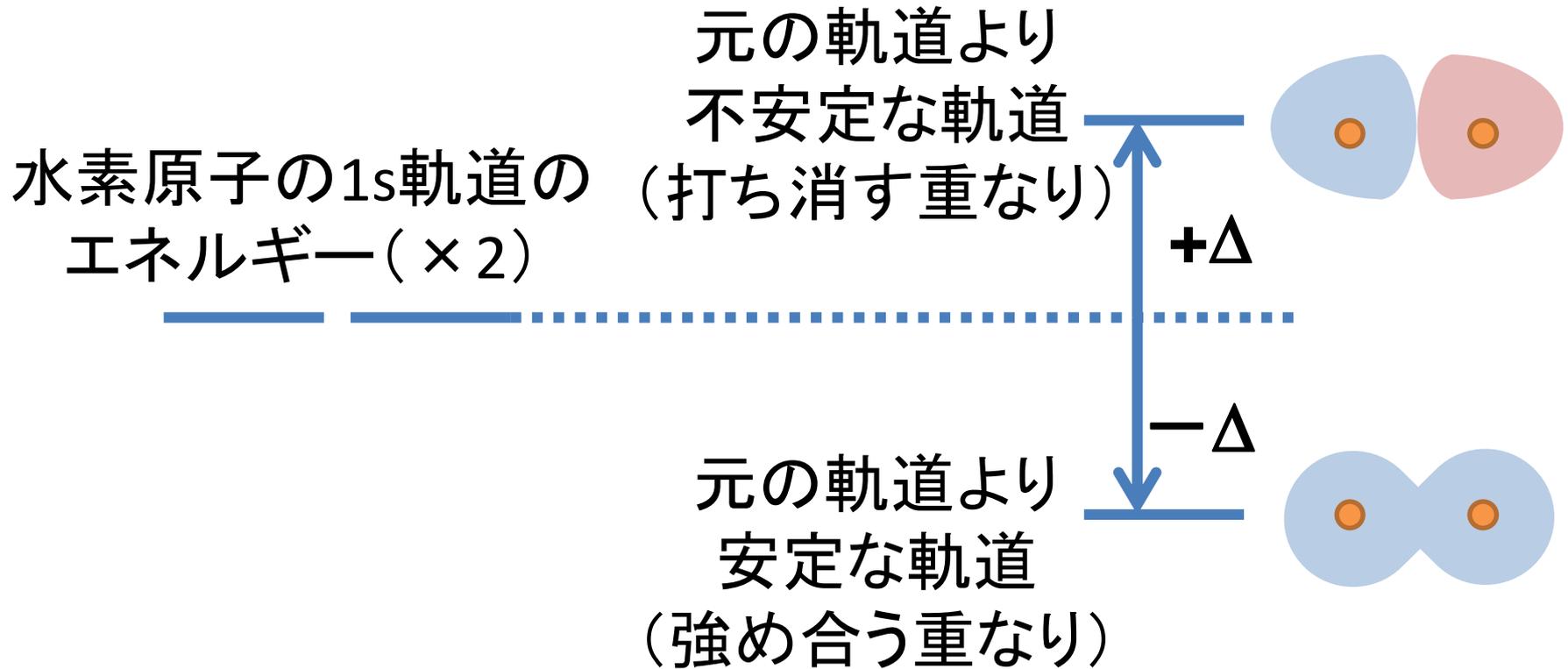


$$\psi_+ = (\psi_{1sa} + \psi_{1sb})$$

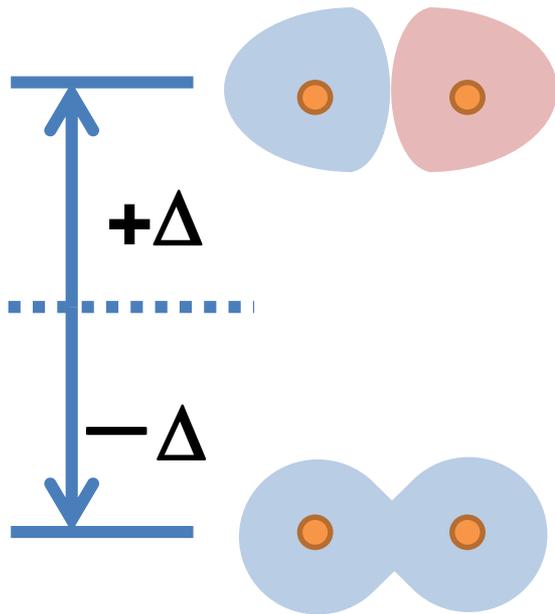
$$\psi_- = (\psi_{1sa} - \psi_{1sb})$$

※正確には、規格化定数がかかる

ここでは実際の計算を行わないが、  
得られた新しい軌道のエネルギーを計算すると.....  
(数学的には、 $\int \psi^* H \psi$ を使って計算できる)



安定な軌道と不安定な軌道がペアで生じる  
(節面が多い軌道ほどエネルギーが高い)



原子の時よりエネルギーが上がる軌道  
⇒ 反結合性軌道  
(結合した方が不安定)

原子の時よりエネルギーが下がる軌道  
⇒ 結合性軌道  
(結合した方が安定)

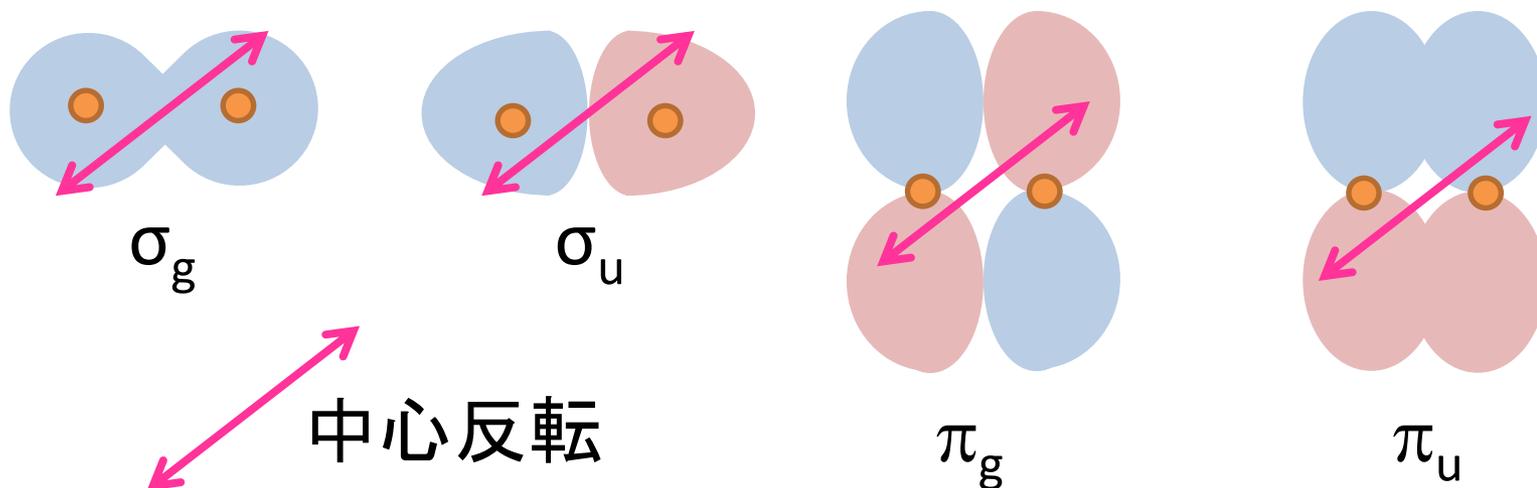
新しく出来た分子としての軌道を、「分子軌道」と呼ぶ。  
元々は1s軌道であっても、この軌道は既に1s軌道では無い。  
(形もエネルギーも全く違うため)。そのため違う名前となる。

名前の付け方はいろいろあるが、 $\sigma$ 型の結合性軌道なら $\sigma_{1s}$   
や $\sigma_1$ (下から1番目)などと名付けられる事も多い。  
反結合性軌道なら $\sigma_{1s}^*$ や $\sigma_1^*$ などとなる。

## 補足説明(無理に覚えておかなくてもOK)

他によく使われる分子軌道の名前の付け方として, 対称性に基づくものがある. 結合中心で軌道を反転したときに符号が変わらないものをゲラーデ(g), 符号が逆になるものをウンゲラーデ(u)と書く(教科書の手法).

そこに軌道をエネルギーの低い方から1, 2.....と番号を付けたり, 元の軌道の1sなどを書いたりして区別する.



分子軌道を作ったとき、

どんな時に安定化(不安定化)するのか？

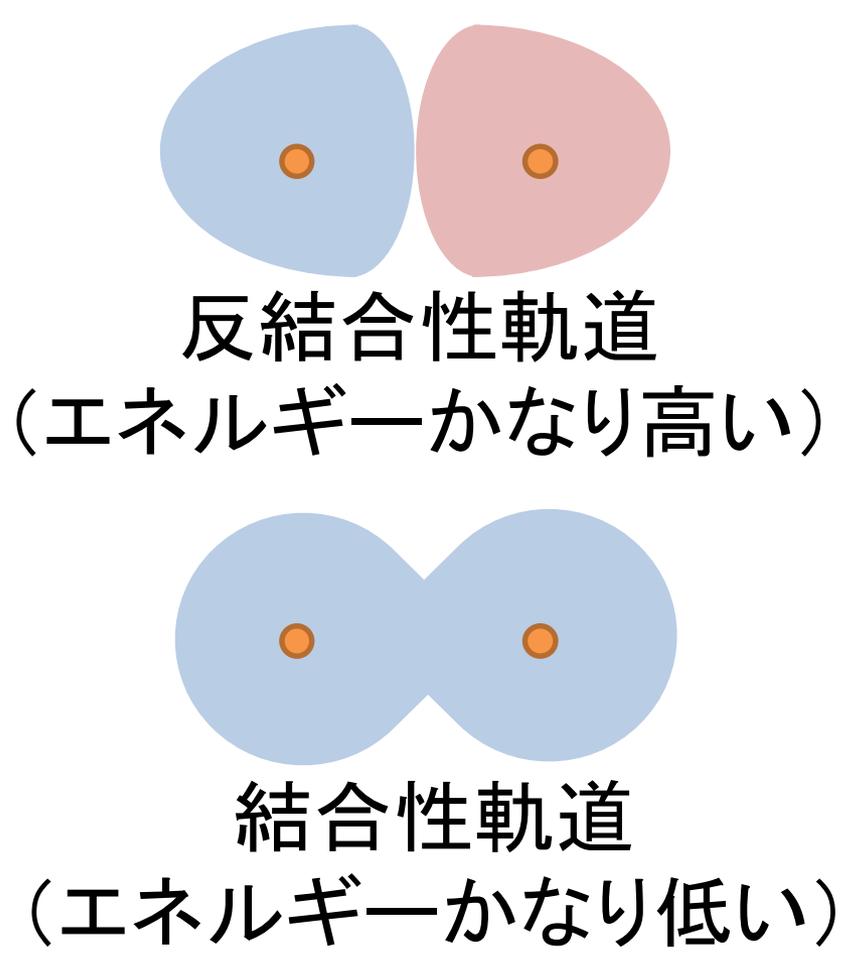
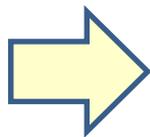
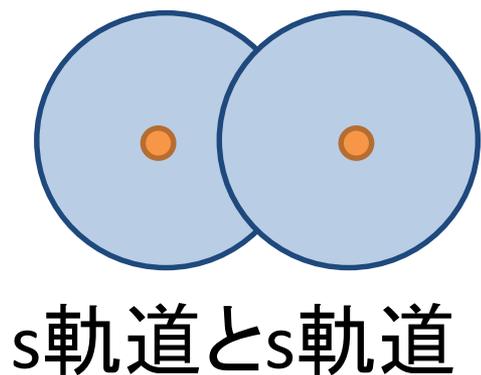
どの程度安定化(不安定化)するのか？

は非常に重要になる。

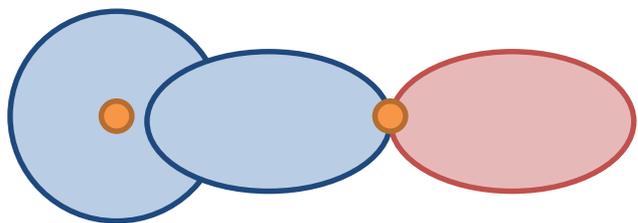
実際に計算するのは非常に大変なのだが、大雑把に以下のような関係が成り立つ。

1. エネルギーの近い軌道同士に重なりがあると、  
軌道が混ざってエネルギーが変化する
2. 元の軌道のエネルギーが近いほど、  
重なりが大きいほど、エネルギーの変化は大きい
3. 強め合う重なりはエネルギーが下がる(結合性軌道)
4. 弱め合う重なりはエネルギーが上がる(反結合性軌道)  
(原子軌道と同じく、節面が多い方がエネルギーが高い)

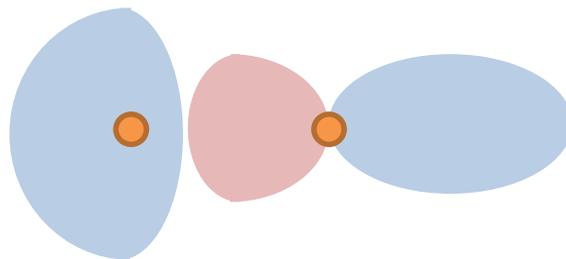
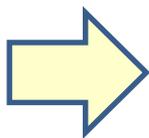
例:



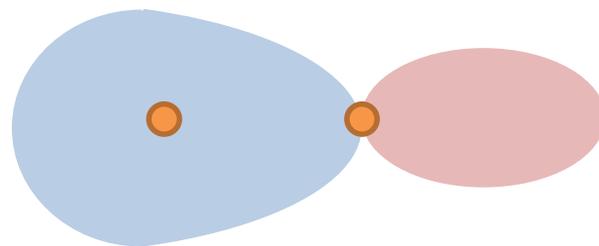
例:



s軌道とp軌道(横)

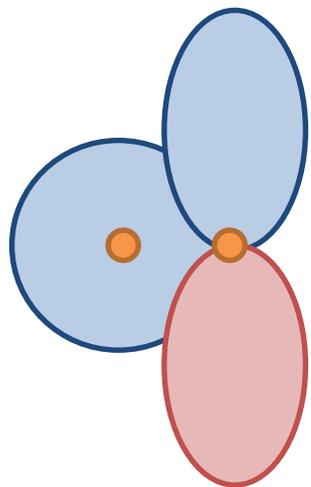


反結合性軌道  
(エネルギーかなり高い)

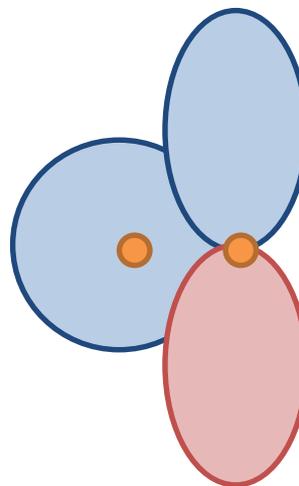
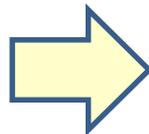


結合性軌道  
(エネルギーかなり低い)

例:

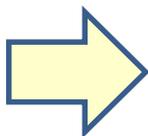
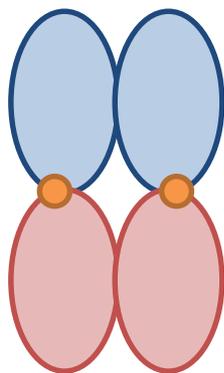


s軌道とp軌道(縦)

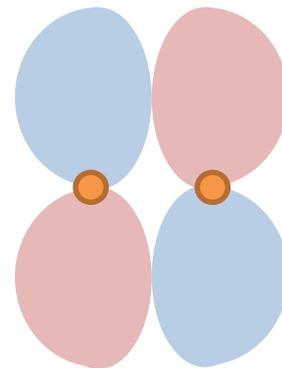


変化無し  
(s軌道とp軌道のまま)  
∴重なりがゼロ  
(正と負の重なりが打ち消し合う)

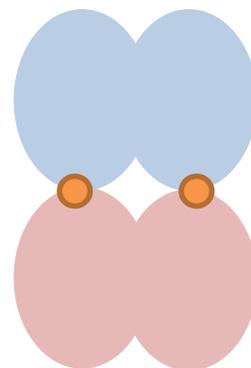
例:



p軌道(縦)とp軌道(縦)



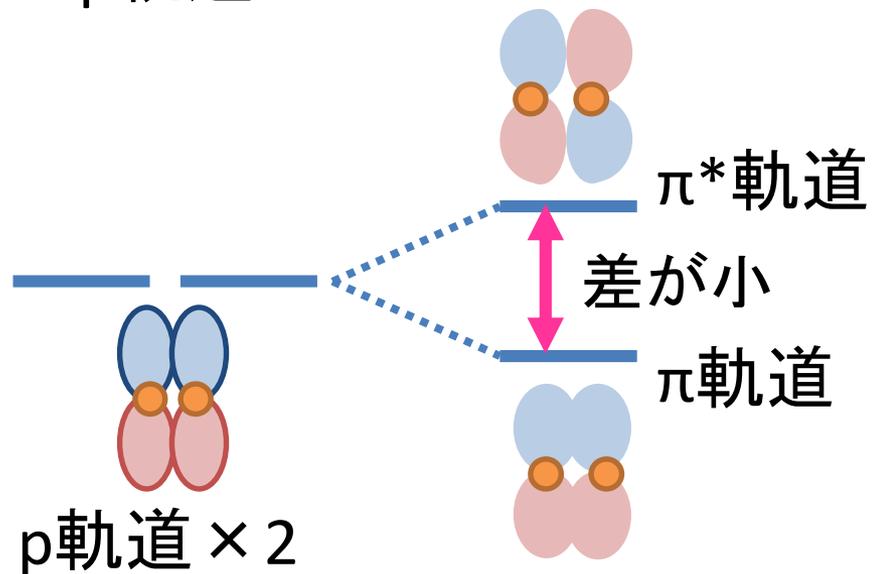
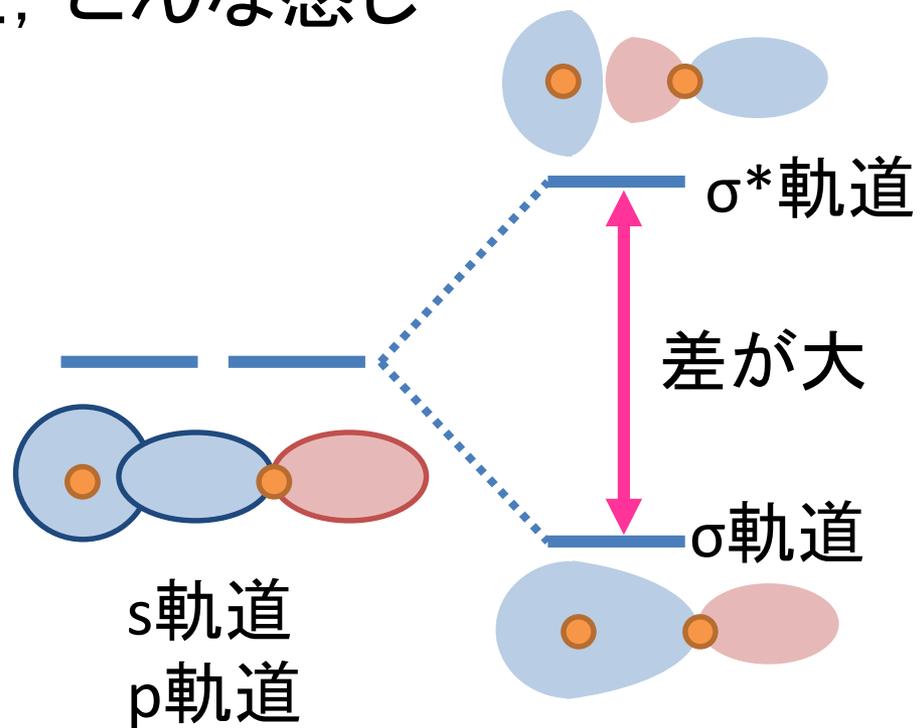
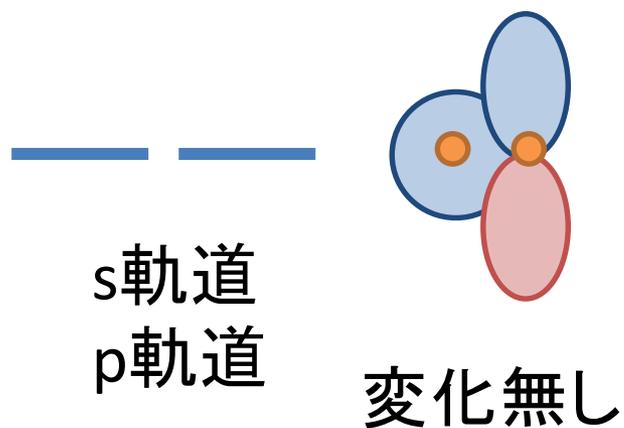
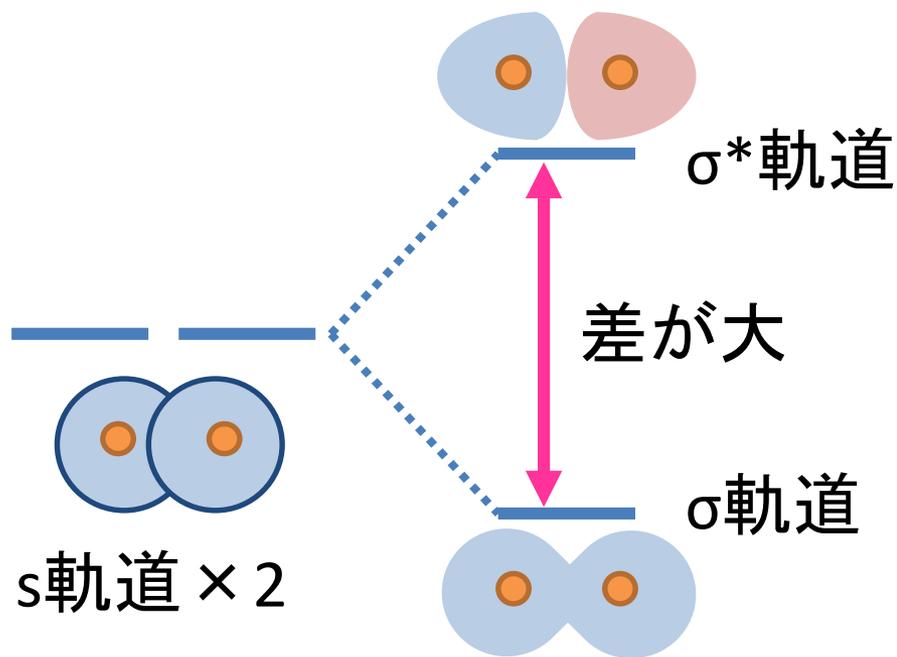
反結合性軌道  
(エネルギー少し高い)



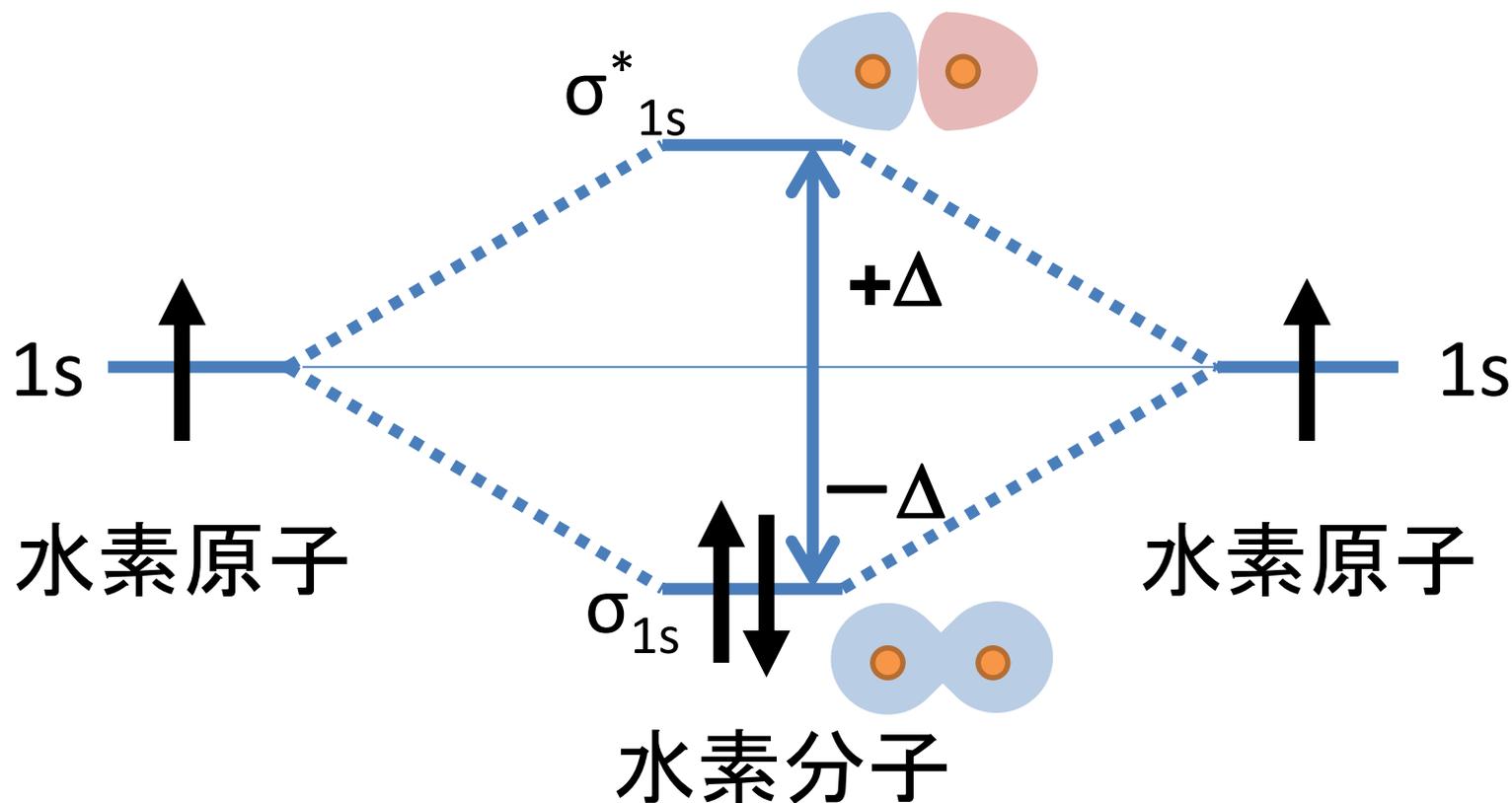
結合性軌道  
(エネルギー少し低い)

$\pi$ 結合は重なりが小さいので、エネルギー変化も小さい

エネルギー差も含めて書くと，こんな感じ



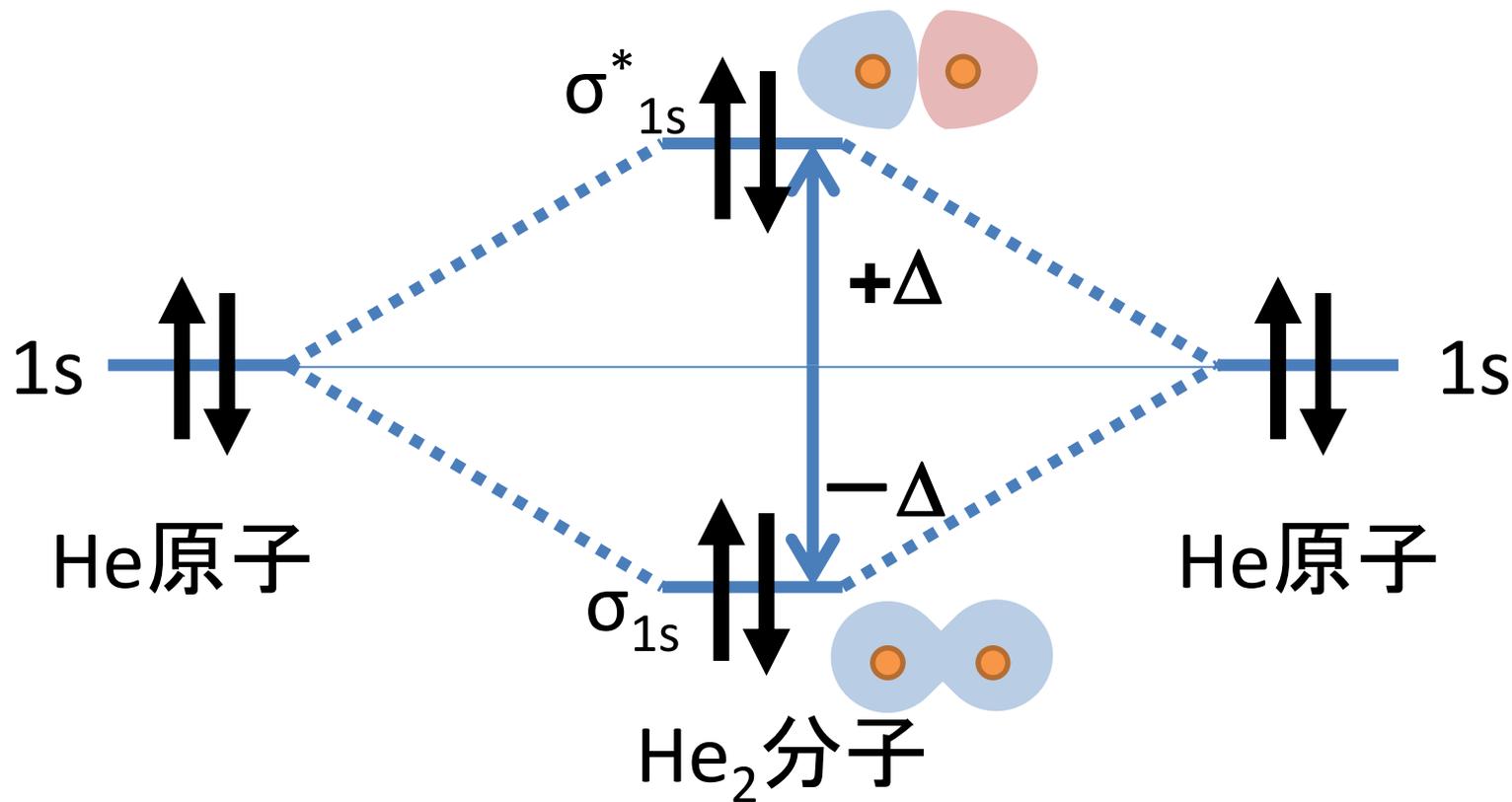
分子の軌道が求まったら、続いて電子配置を考える。  
電子は水素原子1つあたり1個だから、計2個。



原子単独の時より $2\Delta$ だけ安定化  
⇒ 結合して分子を作った方が得

では、水素では無くHeだったら？

使う軌道は同じ(1s). ただし電子の数が増える.



結合性軌道に入って $\Delta$ だけ安定化する電子 $\times 2$   
反結合性軌道に入って $\Delta$ だけ不安定化する電子 $\times 2$   
 $\Rightarrow$  トータルでは得をしない(He<sub>2</sub>分子にはならない)

結合性軌道に入った電子と、反結合性軌道に入った電子は、エネルギーの利得を打ち消し合う。つまり、「結合性軌道の電子の数 - 反結合性軌道の電子の数」が重要になる。

この差し引きの結果、結合性軌道に入っている電子の方が2個多ければ単結合、4個多ければ二重結合、6個多ければ三重結合になる。

(差し引きした結果が奇数なら、0.5重結合や1.5重結合といった結合になる)

二重結合や三重結合ではより多くの電子のエネルギーが下がっている。つまり結合したときの安定化が大きい。言い換えれば、結合を切るのにそれだけ大きなエネルギーが必要ということになる。

まとめると、分子軌道法の考え方は以下のようになる。

- 原子が近づくと、原子軌道が混ざって分子全体に広がった分子軌道へと生まれ変わる。
- この時、エネルギーが近く重なりのある軌道が混ざる。  
強め合う重なり  $\Rightarrow$  安定な軌道 (結合性軌道)  
弱める重なり  $\Rightarrow$  不安定な軌道 (反結合性軌道)
- 重なりが大きいほど、エネルギーの変化も大きい。
- 出来た分子軌道に、電子を詰めていく。
- バラバラな原子の時より総エネルギーが低くなるなら、結合した方が得  $\Rightarrow$  分子を作る

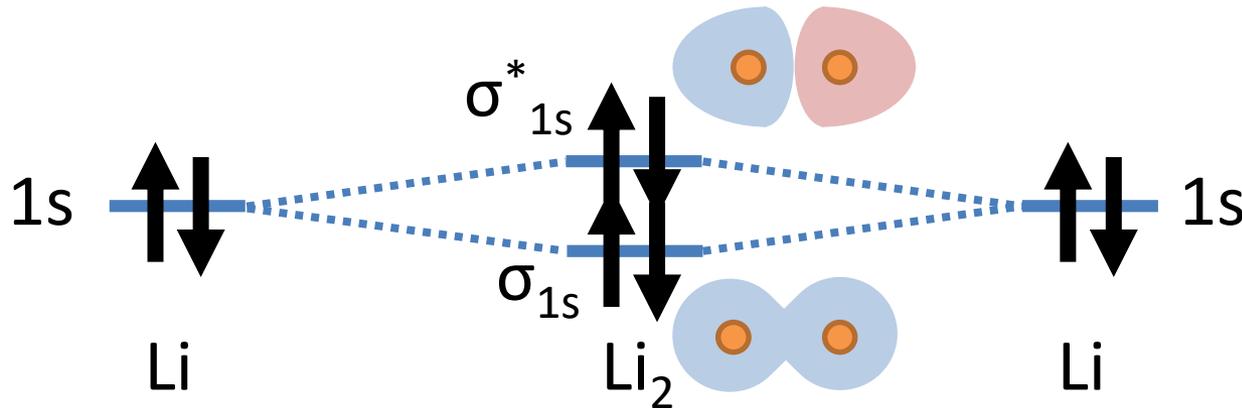
# 等核二原子分子

いくつかの二原子分子の軌道を考えてみよう.  
 $H_2$ ,  $He_2$ は既に扱ったので,  $Li_2$ から見ていく.

なお, 2つの原子を結ぶ方向を $z$ と書くことにする.



まず，内殻電子の1s軌道同士が結び付き， $\sigma_{1s}$ （結合性）と $\sigma_{1s}^*$ （反結合性）が出来る．ただし内殻電子はあまり広がっておらず軌道の重なりも小さい．そのためエネルギーの変化も小さくなる．



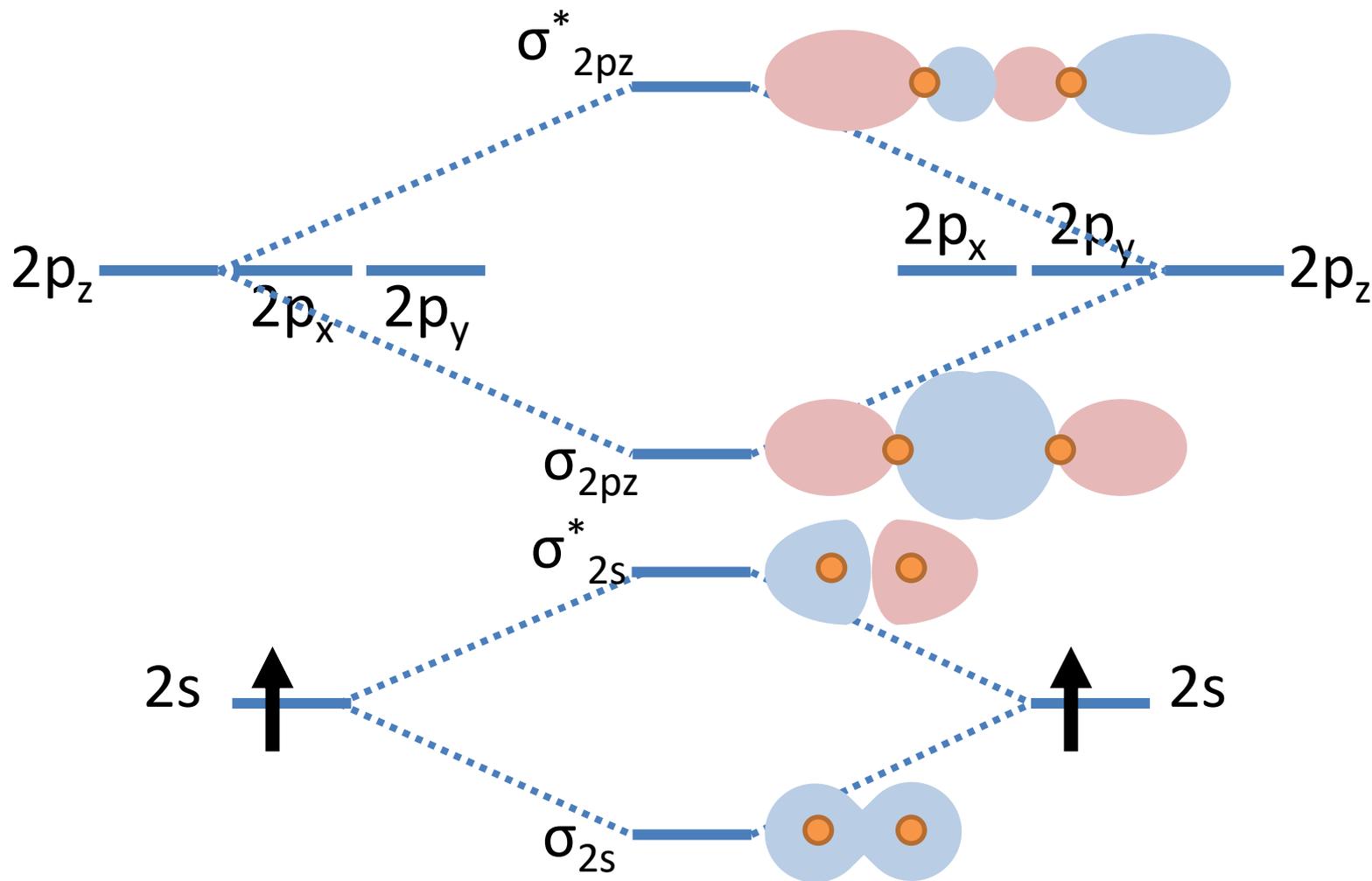
ここに，Liの内殻電子（2個  $\times$  2 = 4個）を入れる．

すると結合性軌道と反結合性軌道が同じ数の電子で埋まるので，これらの軌道は結合には関与しない（ $+2-2=0$ ）．

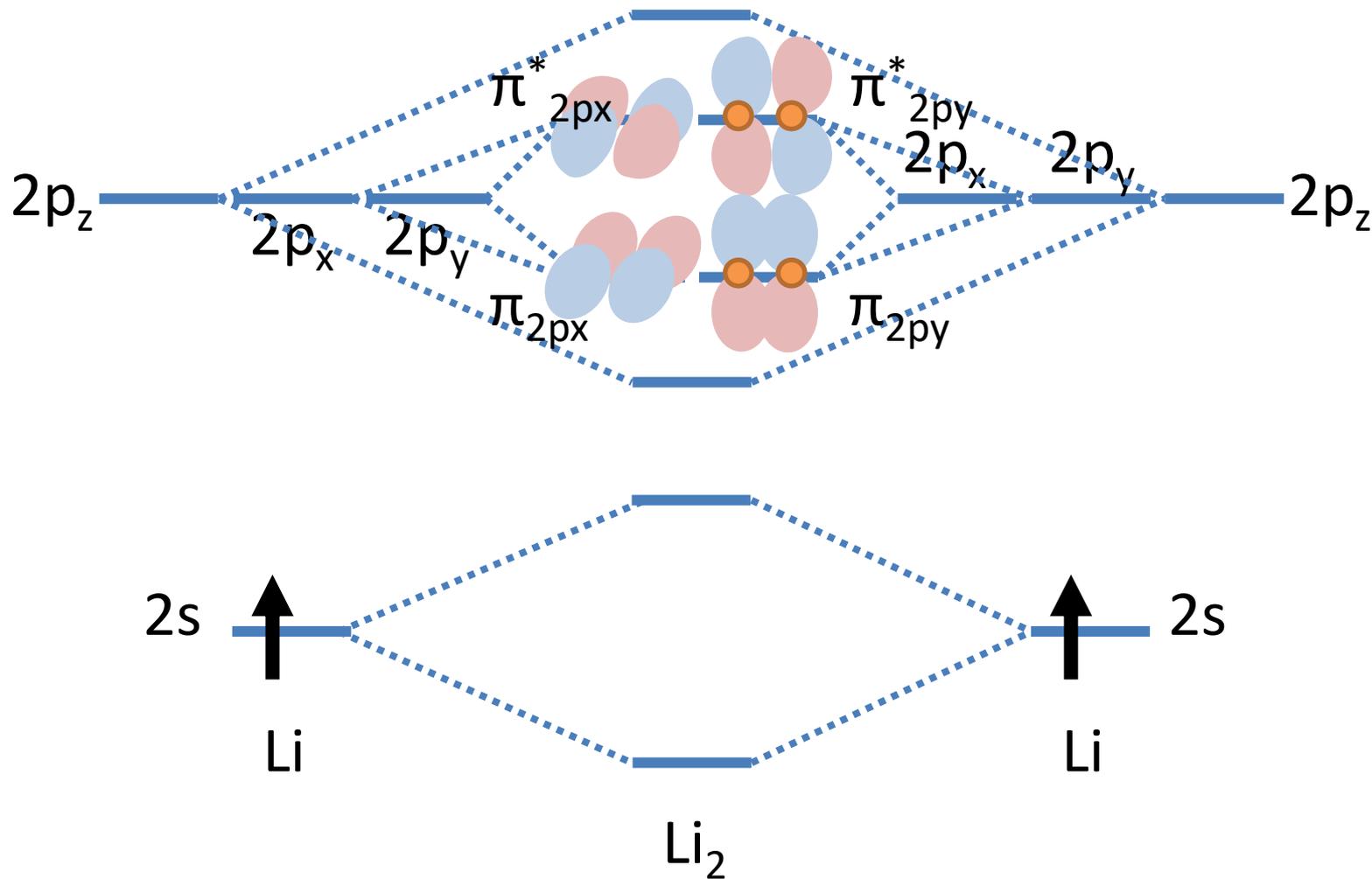
このように，内殻の電子は結合には関与しないので，今後の議論では最初から内殻電子は無視する事にしよう．

次に、 $2s$ と $2p$ 軌道を考えよう。

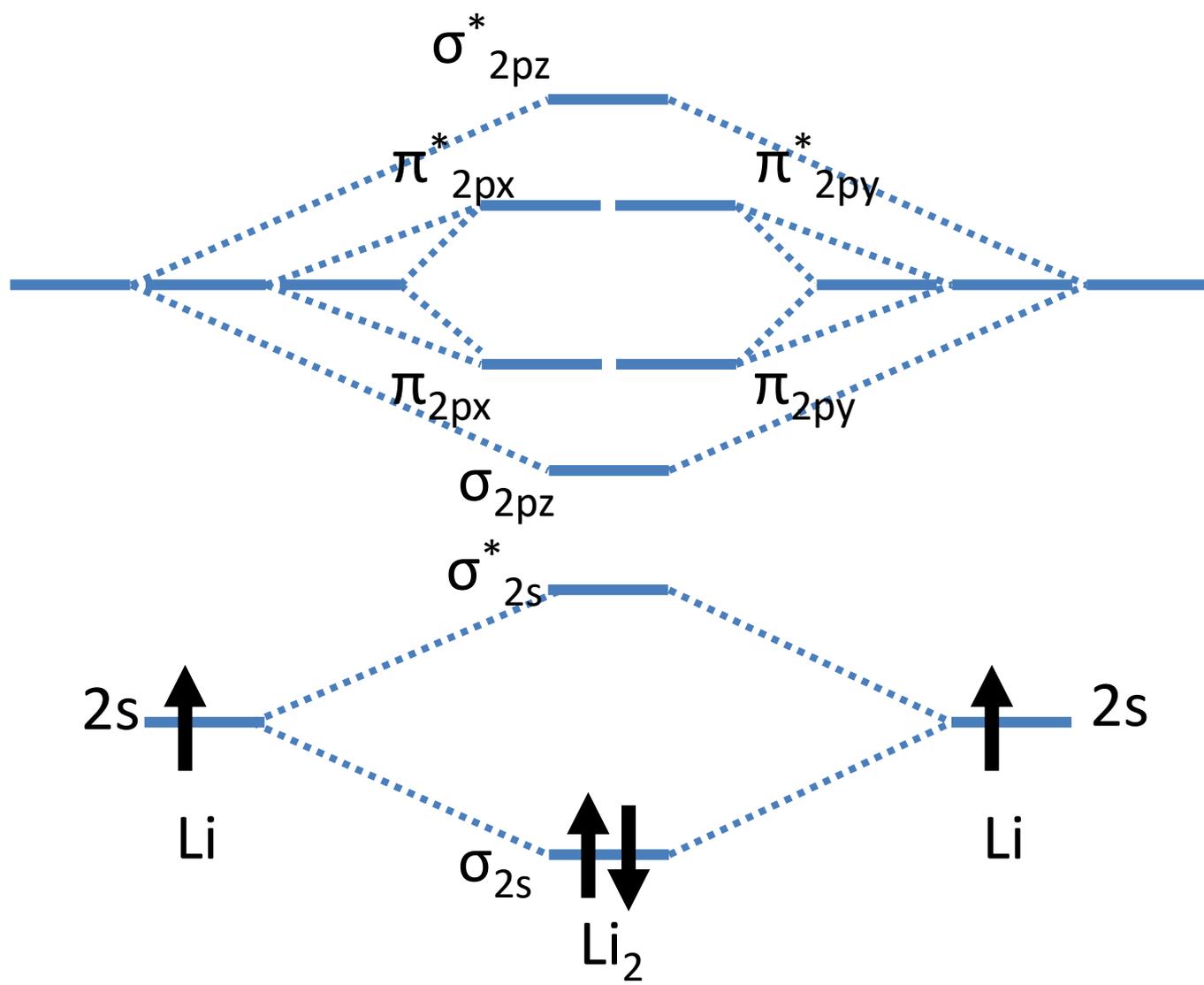
$2s$ 同士、(空の) $2p_z$ 同士は、 $\sigma$ 結合を作る。



空の $2p_x$ 同士,  $2p_y$ 同士は $\pi$ 結合を作れる.

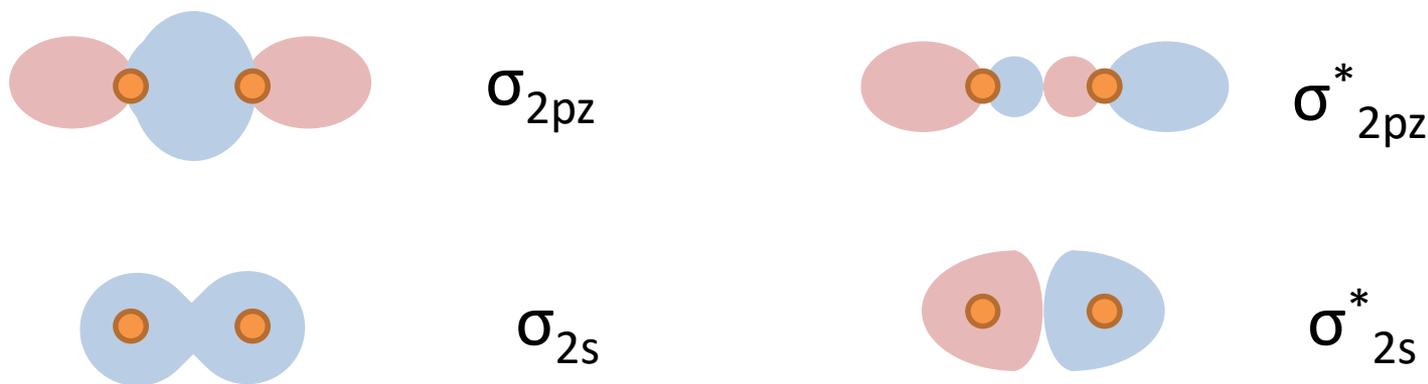


その結果, こうなる. 電子 (Liの価電子: 1) を配置すると.....



$\text{Li}_2$ 分子は安定に存在できる(単結合)

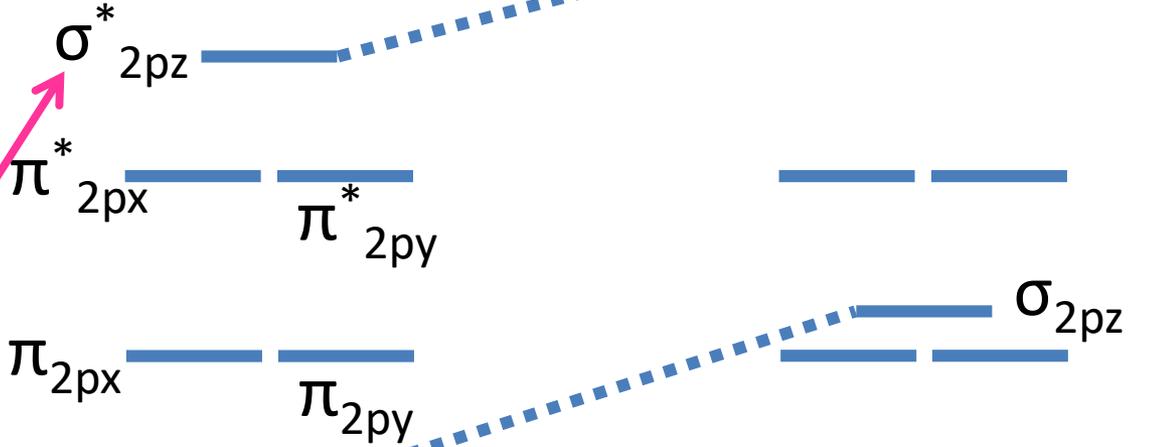
しかし実は、まだ終わらない(以下、細かい話).  
よく見てみると、新たに作った分子軌道の  
 $\sigma_{2s}$ と $\sigma_{2pz}$ ,  $\sigma_{2s}^*$ と $\sigma_{2pz}^*$ 同士は、重なりを持てる事がわかる.



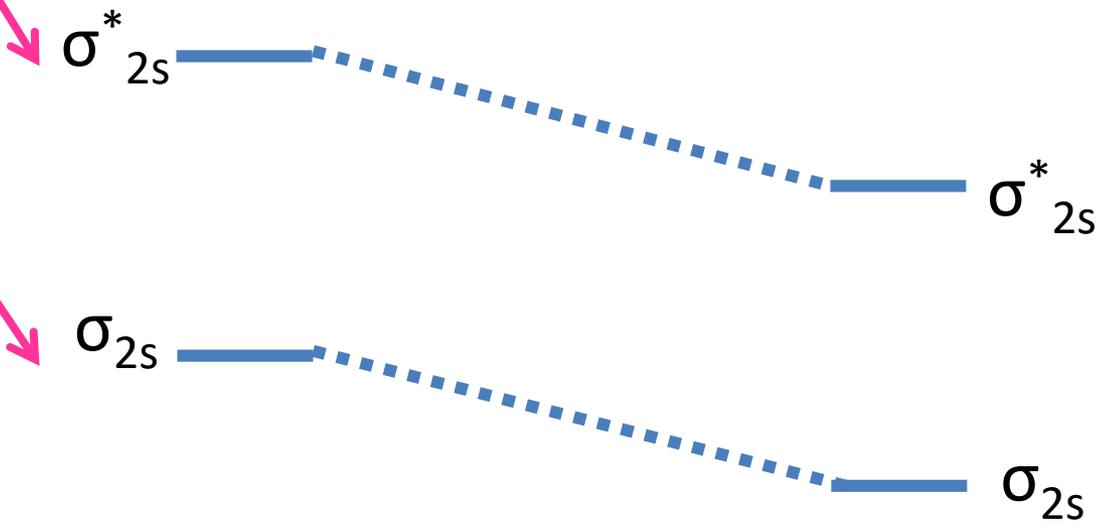
この結果、 $\sigma_{2s}$ と $\sigma_{2pz}$ ,  $\sigma_{2s}^*$ と $\sigma_{2pz}^*$ も少し混ざる.  
すると、エネルギーの低い方はさらに低く、エネルギーの  
高かった方はさらに高くなる.

なお、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギー差が大きくなると、混  
ざりにくくなる(エネルギーの離れた軌道は混ざらない).

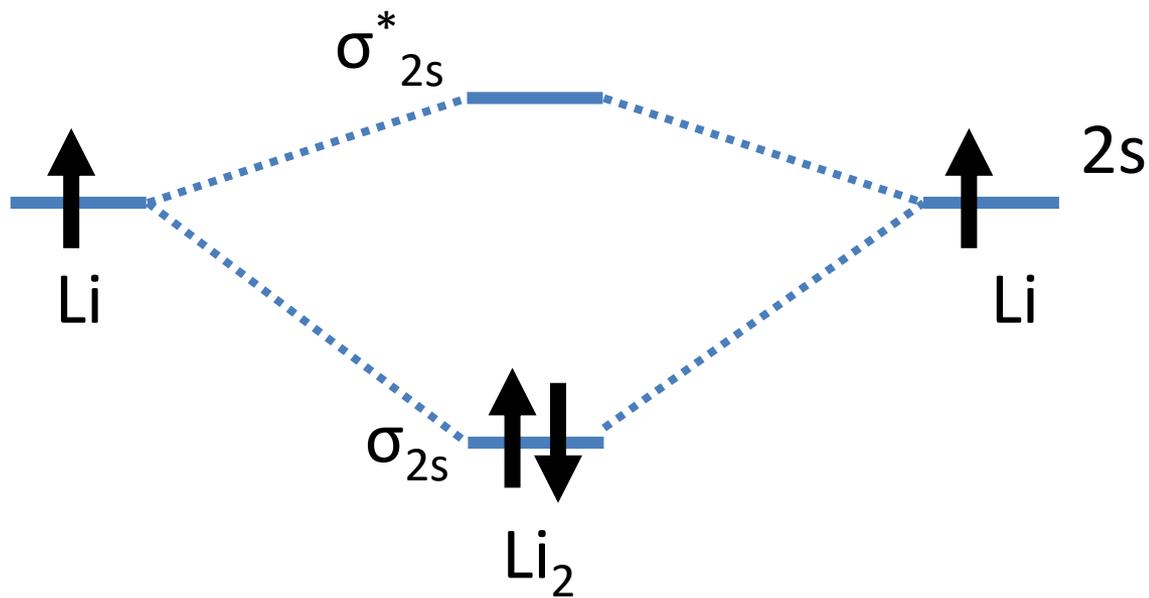
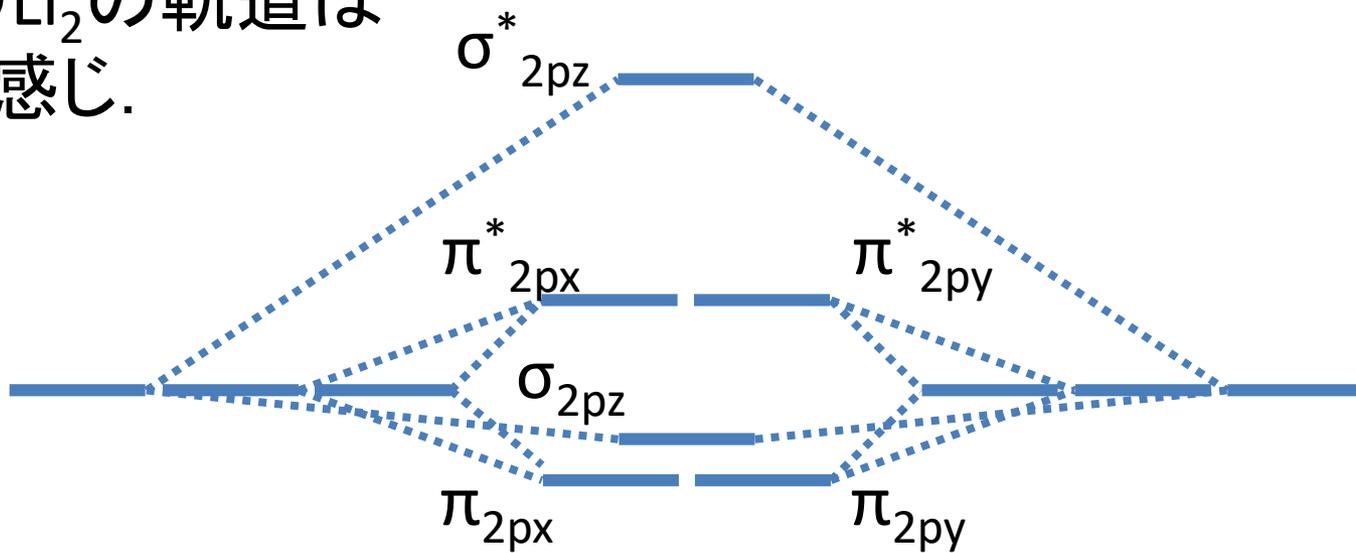
混ざる



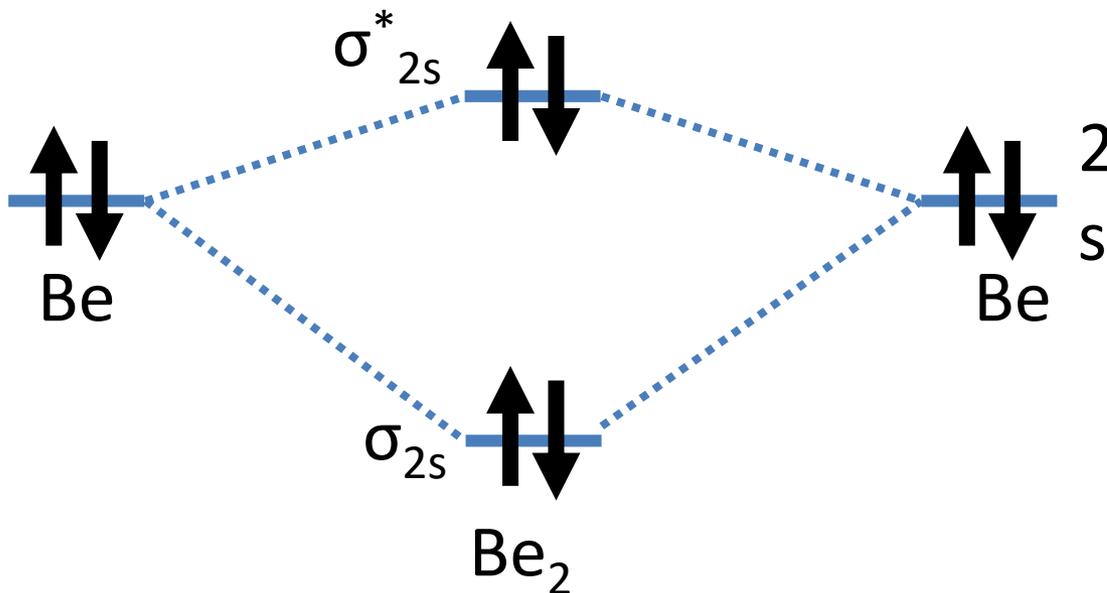
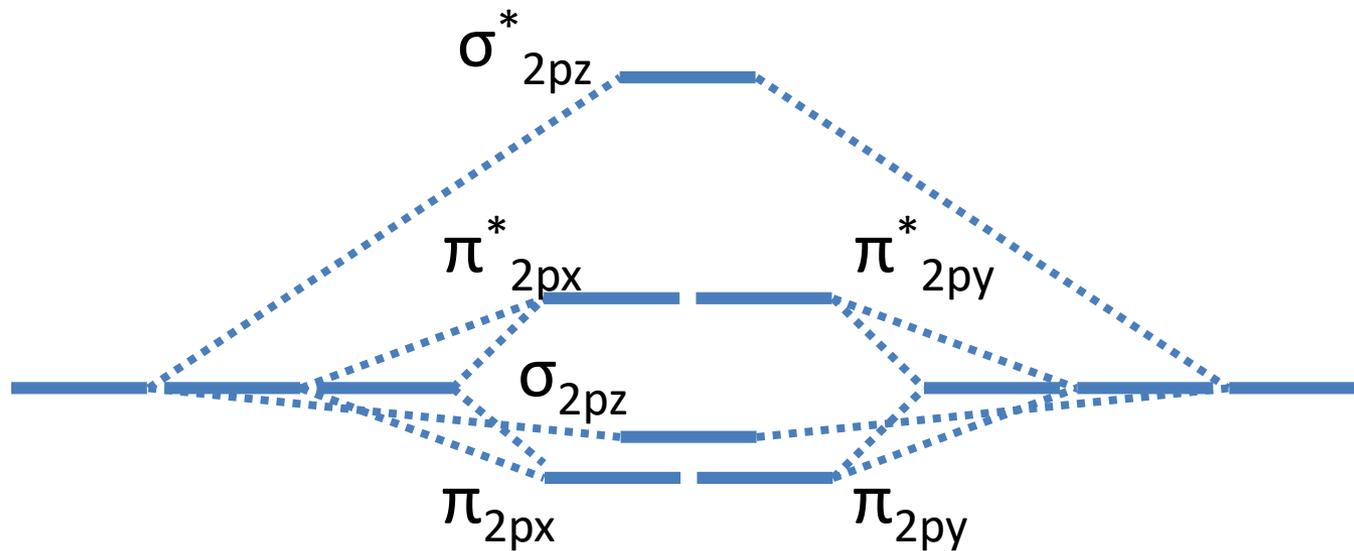
混ざる



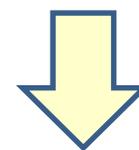
実際のLi<sub>2</sub>の軌道は  
こんな感じ.



次の元素,  $\text{Be}_2$ だとこうなる(Beの価電子:2).

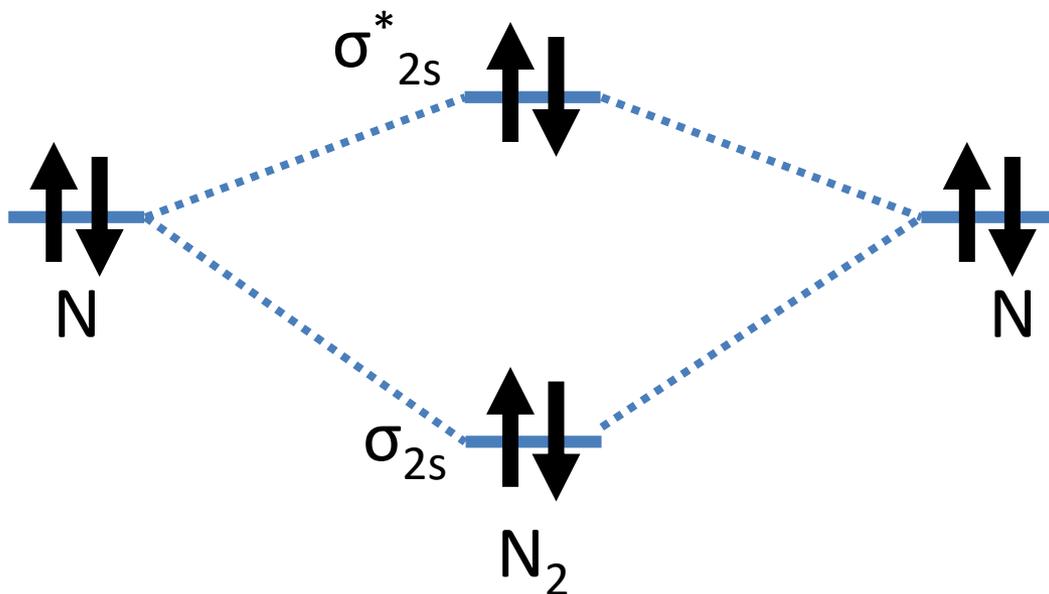
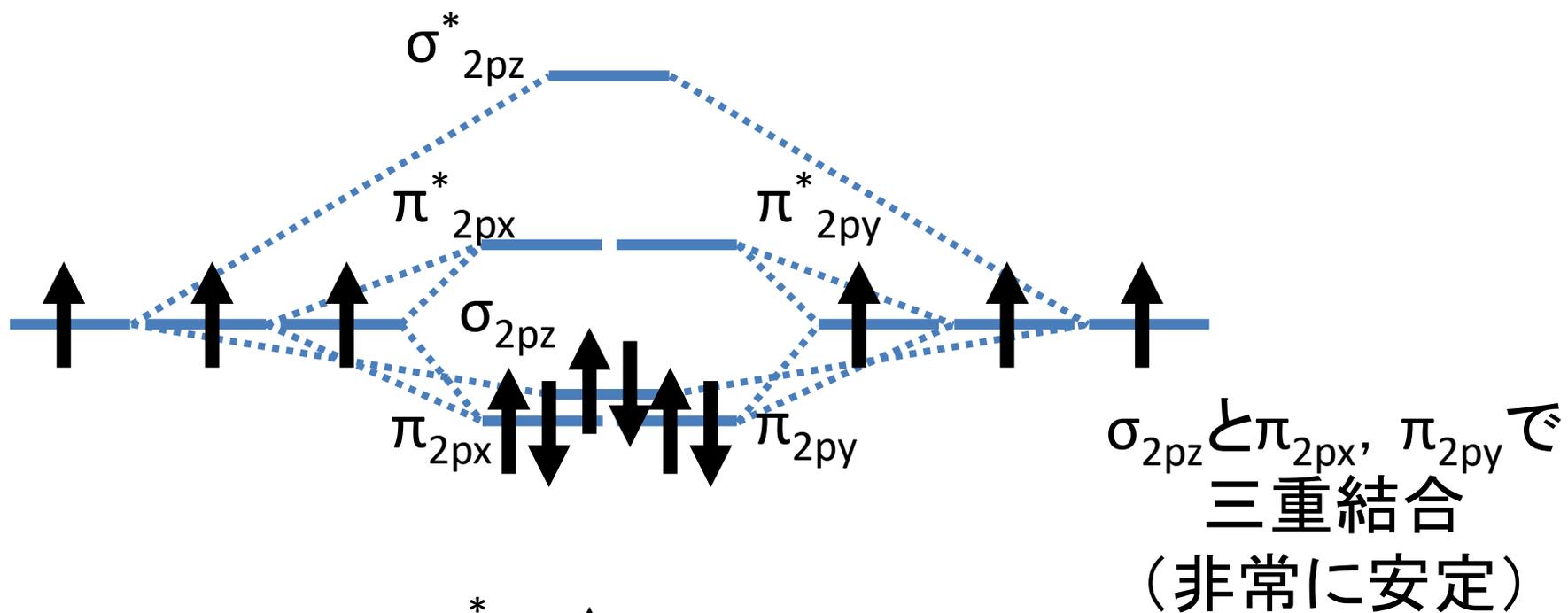


結合性軌道に2  
反結合性軌道に2



ゼロ次結合  
(ほぼ結合無し)

$N_2$ だとこうなる(Nの価電子:5).



$\sigma_{2s}$  と  $\sigma_{2s}^*$  は  
打ち消し合う

酸素とフッ素は少し軌道の順序が変わる.

第二周期の元素, LiからFに移動していくと, 最外殻の電子が増えていく. すると, 当然ながら遮蔽効果も増える.

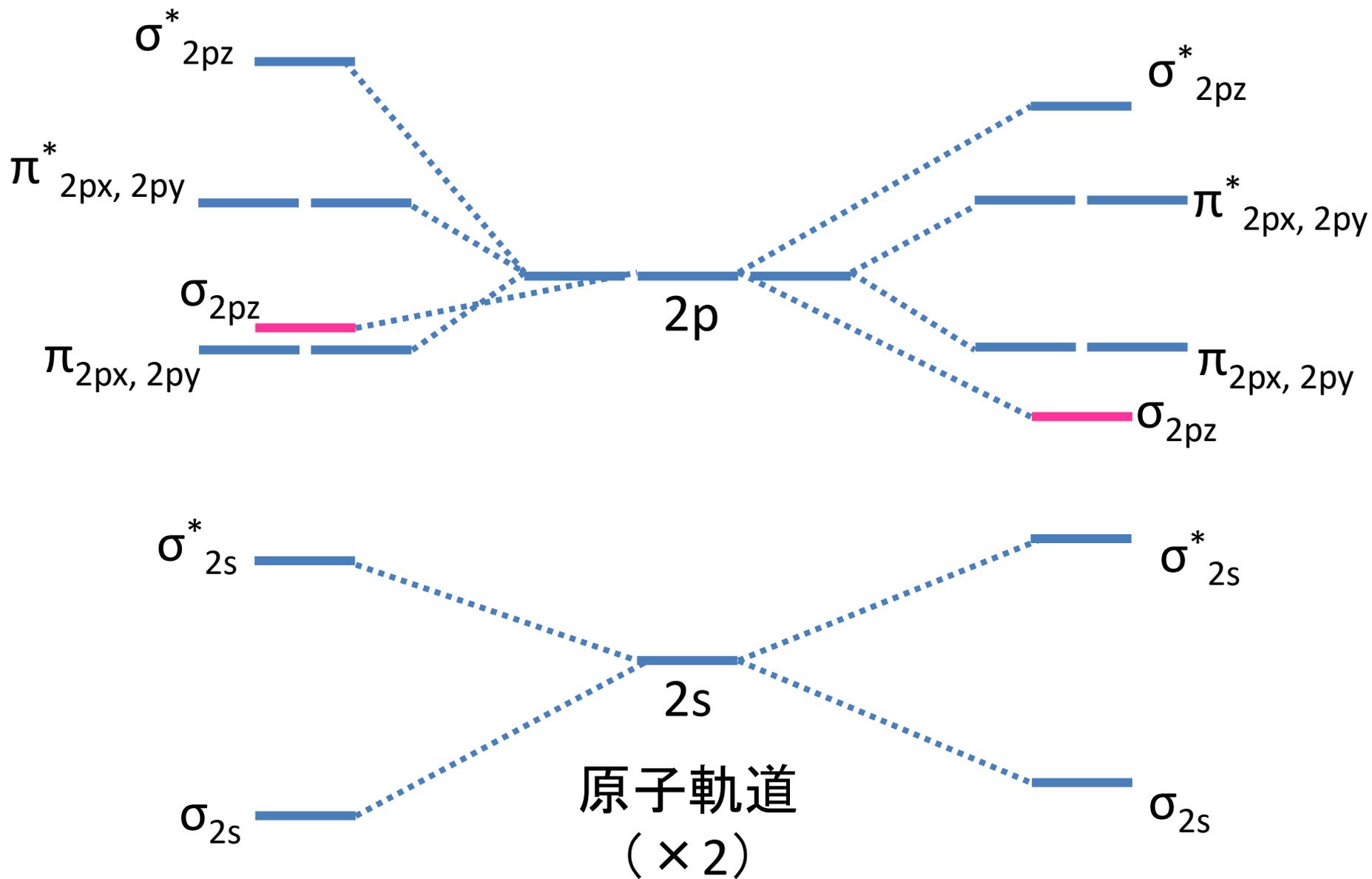
ところが, 遮蔽効果の効き具合は, s軌道とp軌道で違う.

s軌道は核の近くにも存在確率があり, 遮蔽を受けにくいいためだ(復習: 貫入の効果).

この結果, 第二周期の後ろに行けば行くほど, 2s軌道のエネルギーは2p軌道よりどんどん低くなる.

(=2s軌道と2p軌道のエネルギー差が開く)

エネルギー差が開くと,  $\sigma_{2s}$ と $\sigma_{2pz}$ ,  $\sigma_{2s}^*$ と $\sigma_{2pz}^*$ が混ざりにくくなる. このため, 「混ざった事によるエネルギーのズレ」が小さくなり, 本来の順序に戻る.

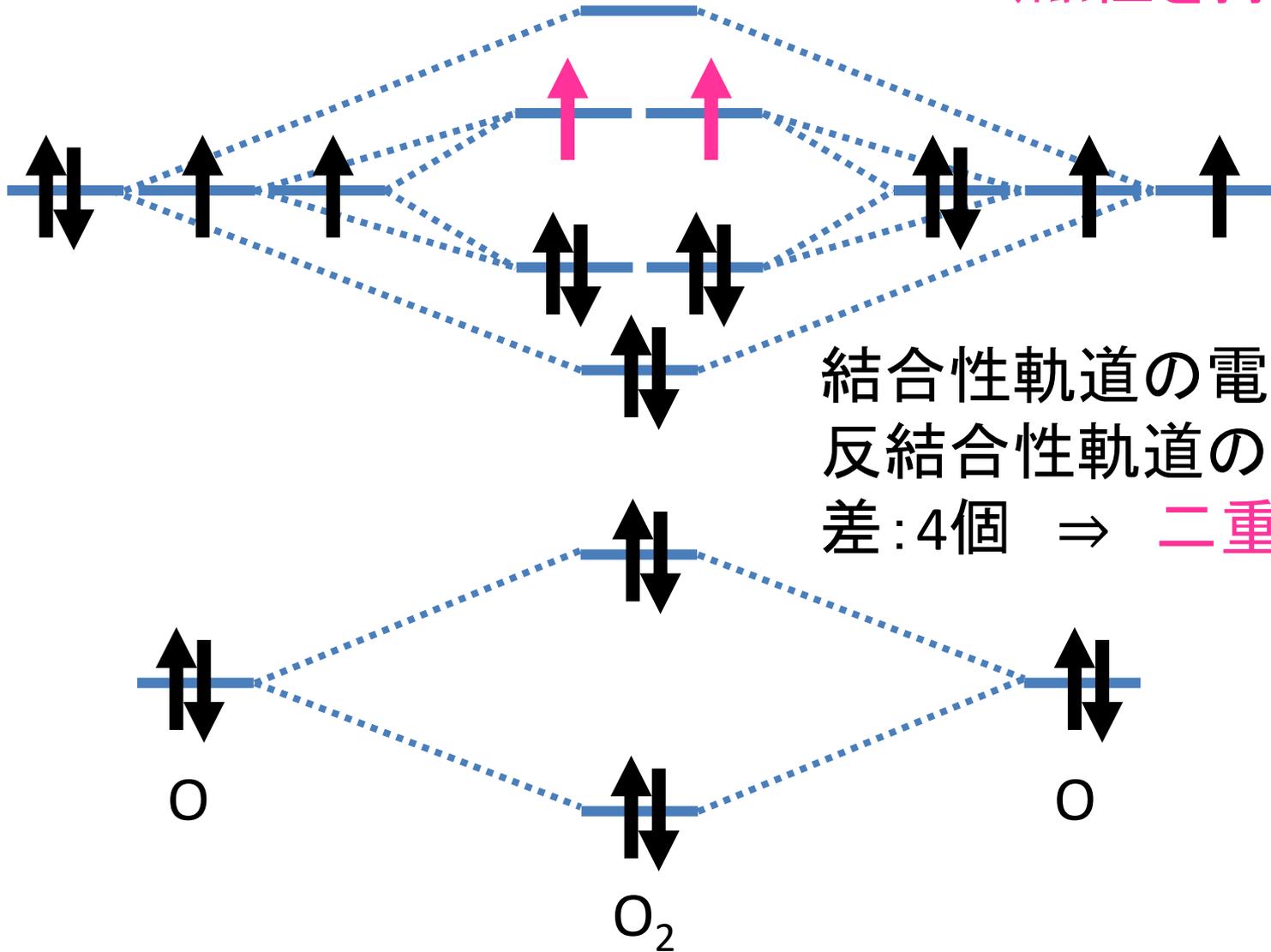


Li<sub>2</sub>からN<sub>2</sub>までの場合

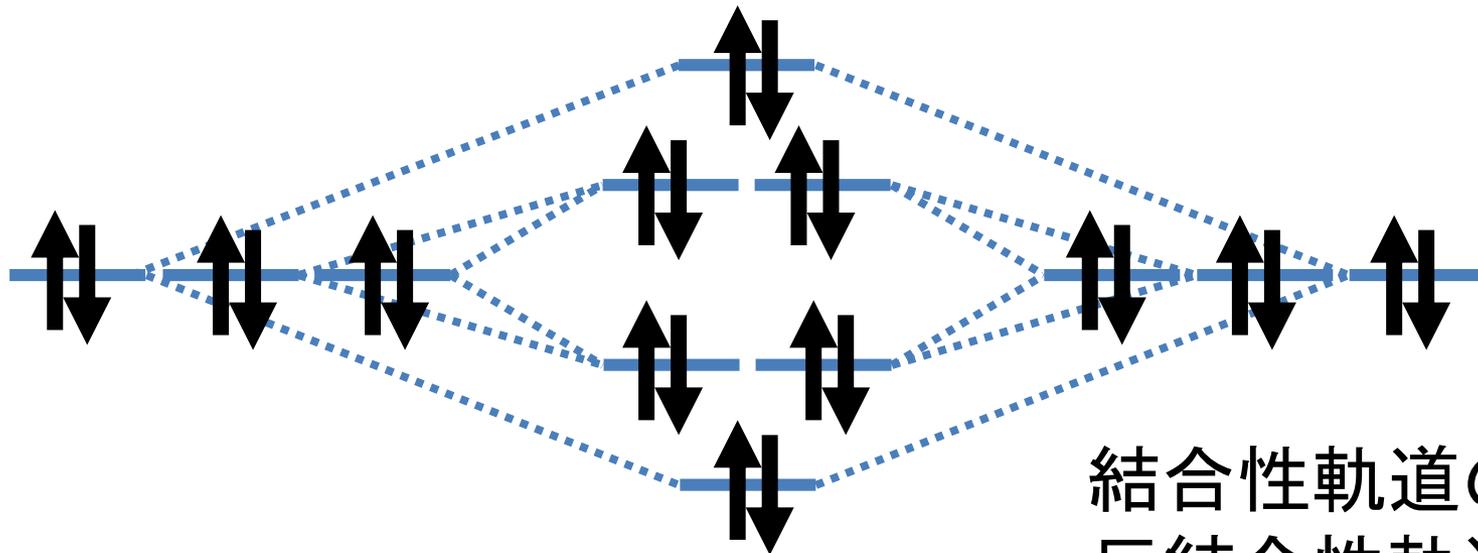
O<sub>2</sub>からNe<sub>2</sub>までの場合

酸素分子 ( $O_2$ ) の場合  
(Oの価電子: 6)

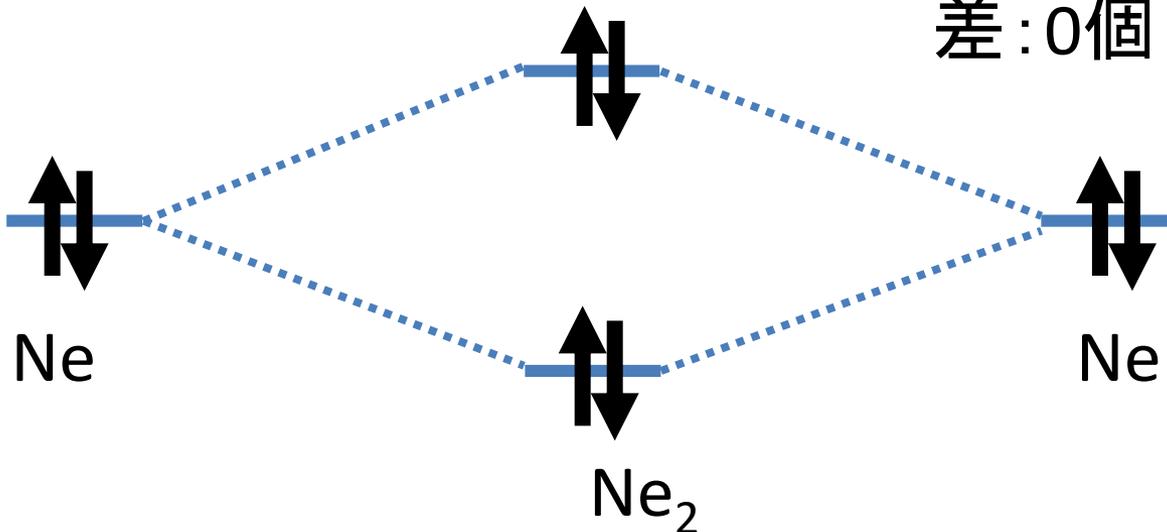
不対電子 × 2個  
(磁性を持つ)



希ガスのNe<sub>2</sub>の場合  
(Neの価電子:8)



結合性軌道の電子:8  
反結合性軌道の電子:8  
差:0個 ⇒ 結合しない



# 本日のポイント

## 分子軌道

原子が近づくと、原子軌道は正しい解では無い  
波動方程式の正しい解 = 広がった分子軌道  
原子軌道の足し合わせで近似

強め合う重なり → 結合性軌道 (安定)

弱め合う重なり → 反結合性軌道 (不安定)

重なりが大きいほど、エネルギーの変化は大

∴  $\sigma$  結合は  $\pi$  結合より強い

## 二原子分子の分子軌道

酸素分子 (不対電子), 希ガス (結合しない)