

# 基礎無機化学 第14回

## 分子構造と結合 (VI)

分子軌道法 (II) : 異核二原子分子, 多原子分子

# 本日のポイント

## 異核二原子分子

エネルギーの違う軌道間での結合

→ 軌道の混ざり具合が減ってくる

(元の原子軌道に近づく)

エネルギー差の大きい極限 = イオン結合

## 多原子分子

多数の原子軌道の合わさった複雑な軌道

実際の計算は大変 → 簡略化

VB法や混成軌道とのハイブリッド化

→ 解釈しやすくなる. 定性的議論に向く.

ルイス構造の書けない分子も表現できる

# 異核二原子分子

違う原子との結合でも、

- ・エネルギーが近い & 重なりのある軌道が  
混ざって分子軌道を作る
- ・2つの軌道が混ざると、安定な軌道と  
不安定な軌道の2つの分子軌道が出来る
- ・節面の少ない分子軌道ほどエネルギーが低い  
というあたりは変わらない。

ただし、

- ・2つの原子で有効核電荷が違うので、  
異なる軌道のエネルギーが近くなる事がある
- ・エネルギー差が大きいと、混ざり方が少なくなる  
というあたりが違ってくる。

非常に単純な場合として, s軌道だけを考えれば良い  
アルカリ金属原子同士の結合を考えよう.

## 例1. LiとKとの結合

Liの最外殻軌道: 2s

Kの最外殻軌道: 4s

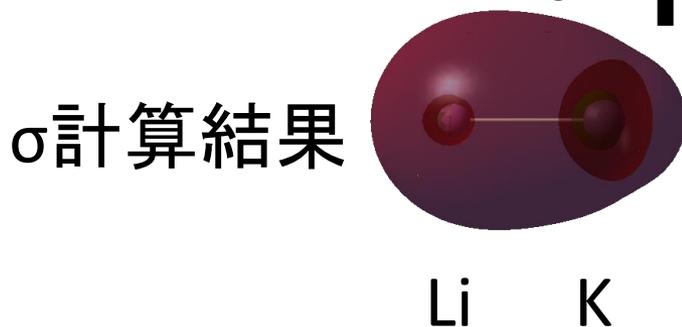
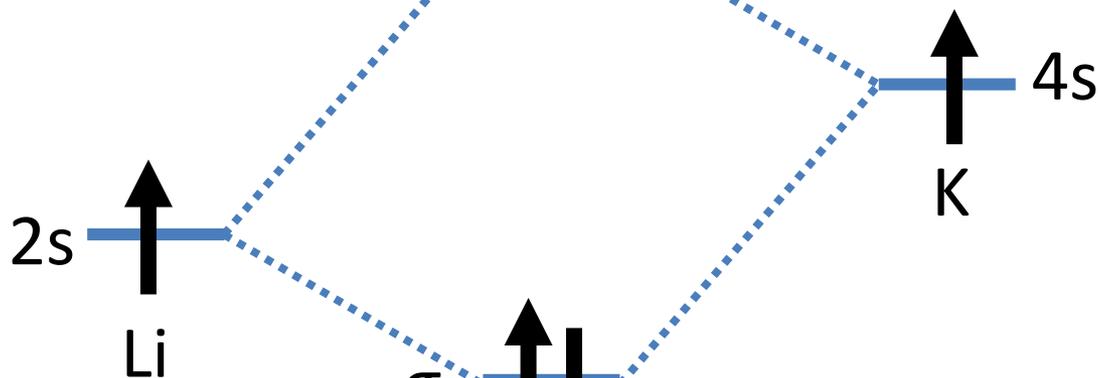
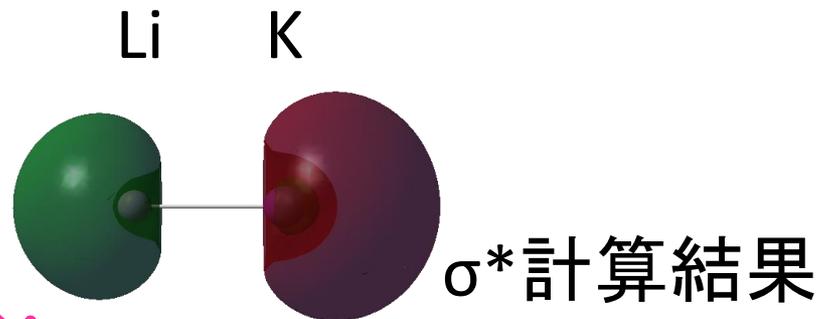
Kの4sの方が, Liの2sよりエネルギーが高い  
(復習: 周期表の下の元素ほど電子を放出しやすい)

等核二原子分子の場合: 軌道のエネルギーが同じだった  
→ この時, 軌道は1:1で等しく混ざる

Li-Kの場合: 軌道 (Liの2s, Kの4s) にエネルギー差がある  
→ エネルギーの近い軌道がメイン

エネルギーの高い反結合性軌道はKの4sが多め  
エネルギーの低い結合性軌道はLiの2sが多め

Kの4s軌道が多め  
Liの1sが少なめに混ざる



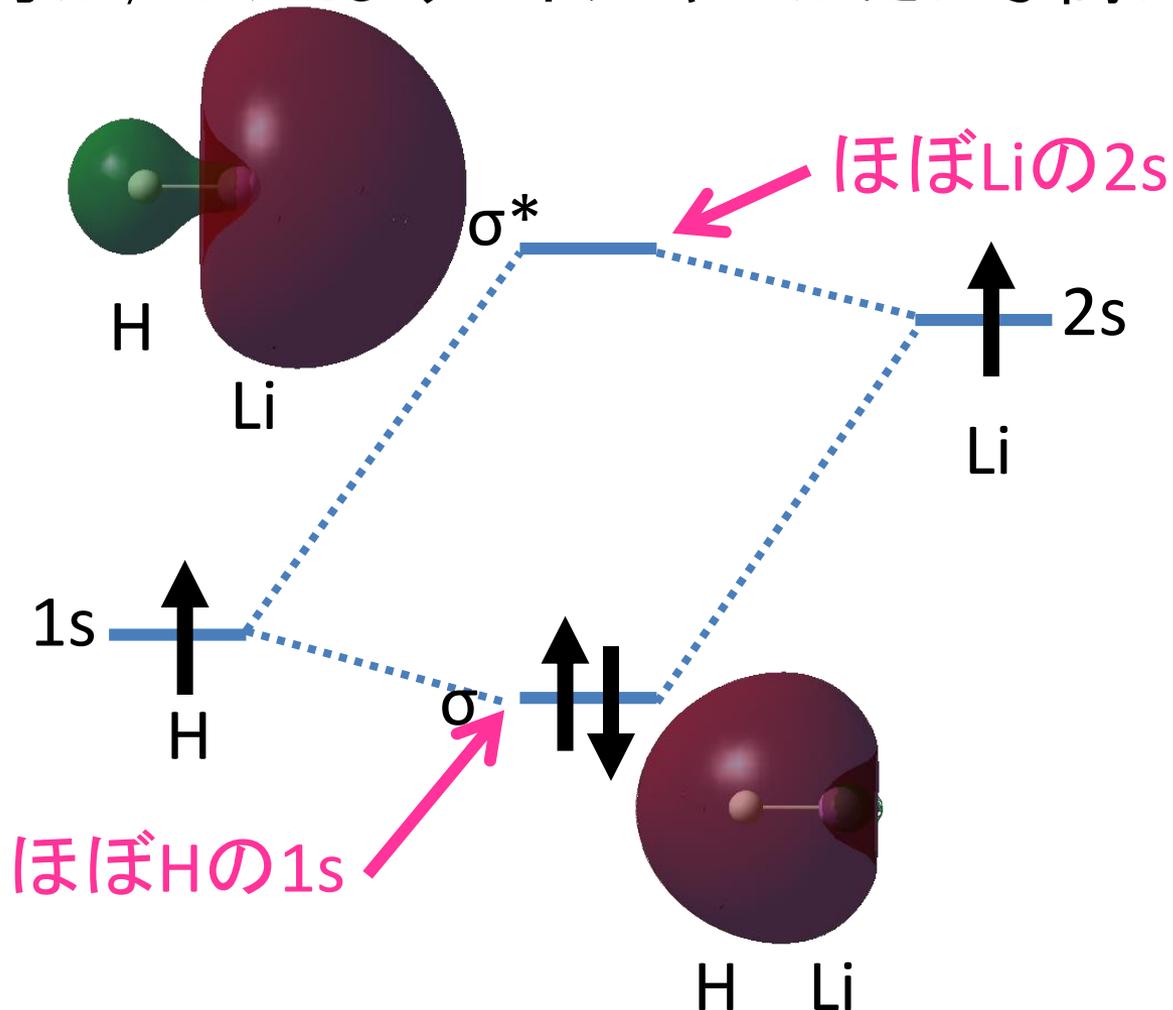
Liの2s軌道が多め  
Kの4sが少なめに混ざる

電子はLiの方に多く分布 ( $\text{Li}^{\delta-}-\text{K}^{\delta+}$ ). 電気陰性度の差に相当.

## 例2. LiとHとの結合 (軌道のエネルギー差が大きい場合)

Liの最外殻軌道: 2s, Hの最外殻軌道: 1s

Liの2sの方が, Hの1sよりエネルギーがだいぶ高い



電子はほとんどH上に分布  $\Rightarrow$  ほぼイオン結合 ( $\text{H}^-$ - $\text{Li}^+$ )

教科書に出ているHFの場合も扱ってみる

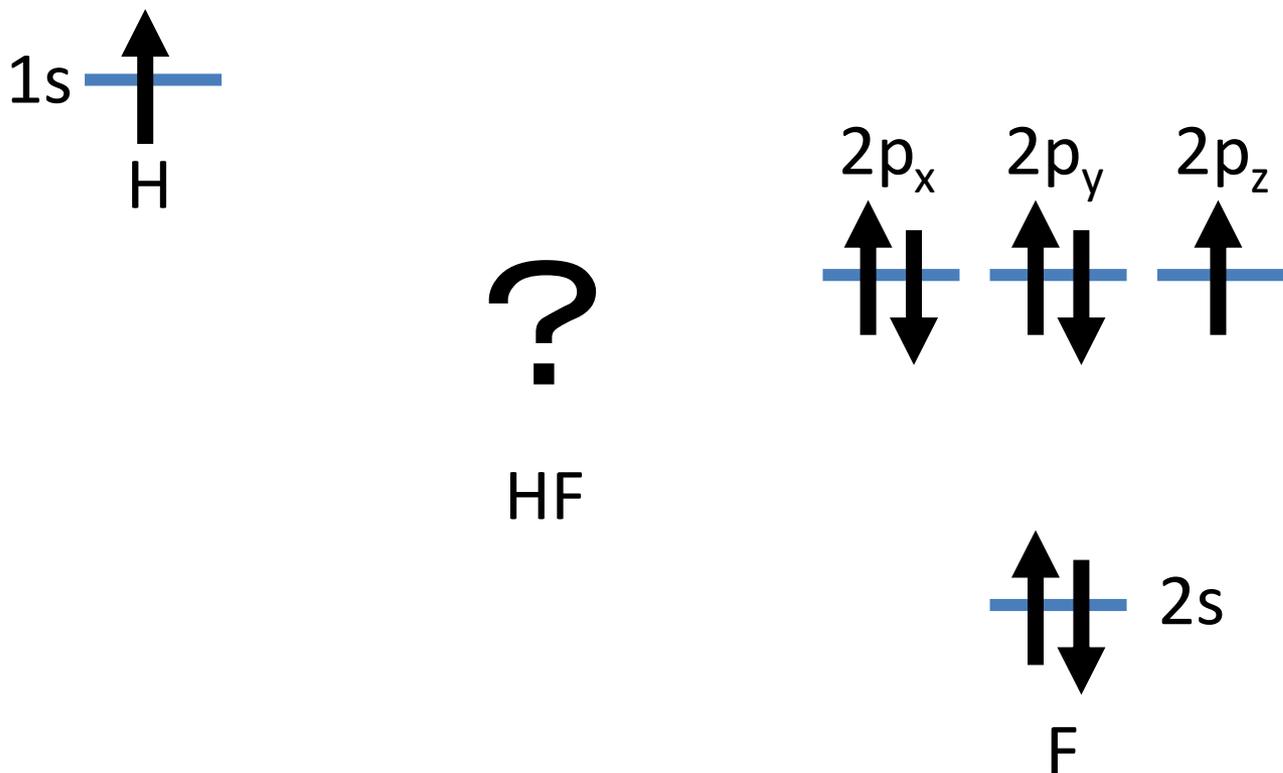
Hの最外殻軌道: 1s (最外殻電子1個)

Fの最外殻軌道: 2s, 2p (最外殻電子7個)

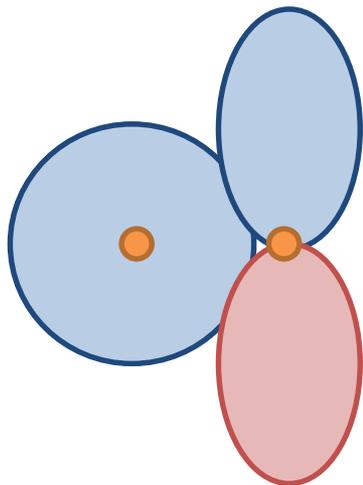
教科書p36の第一イオン化エネルギーを見ると,

$$F(1681 \text{ kJ/mol}) > H(1312 \text{ kJ/mol})$$

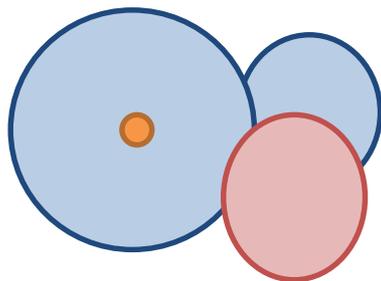
つまり, Fの2p軌道の方がだいぶ下にある.



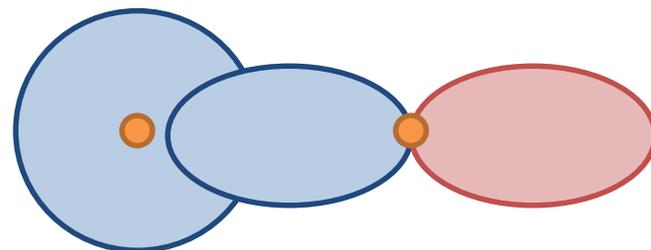
Hの1s軌道とエネルギーの近いFの2p軌道が結合する, と仮定



1sと2p<sub>x</sub>  
重なりゼロ  
(結合できない)

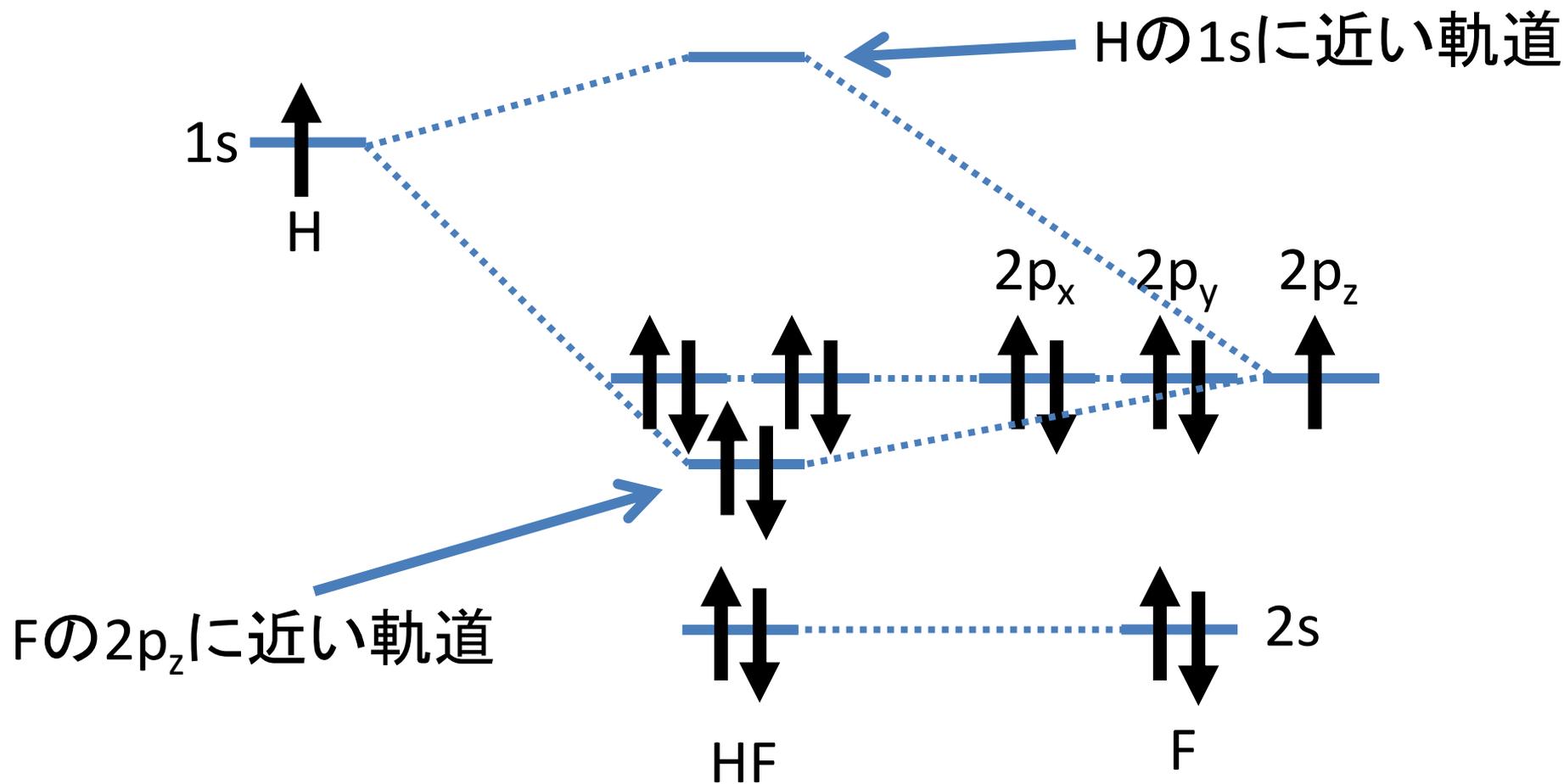


1sと2p<sub>y</sub>  
重なりゼロ  
(結合できない)



1sと2p<sub>z</sub>  
重なりあり  
(結合できる)

HFの分子軌道は，基本的にはこんな感じになる



非結合性軌道(分子になってもエネルギーが同じ軌道) × 3  
結合性軌道 × 1 (1s+2p<sub>z</sub>), 反結合性軌道 × 1 (1s-2p<sub>z</sub>)  
結合次数 = 1 (単結合), 電子はかなりFに分布 (H<sup>δ+</sup>-F<sup>δ-</sup>)

なお実際には, Hの $1s$ とFの $2p_z$ から生じた  
結合性軌道 & 反結合性軌道にFの $2s$ 軌道が混ざって,  
教科書p56にあるような組み合わせになる.  
(Fの $sp$ 混成軌道とHの $1s$ 軌道が結合するイメージ)

# 多原子分子

多原子分子の結合も、分子軌道法で正しく取り扱える。  
原子軌道を「うまく組み合わせ」、多原子でのシュレディンガー  
方程式の解(に近いもの)を作れば良い。

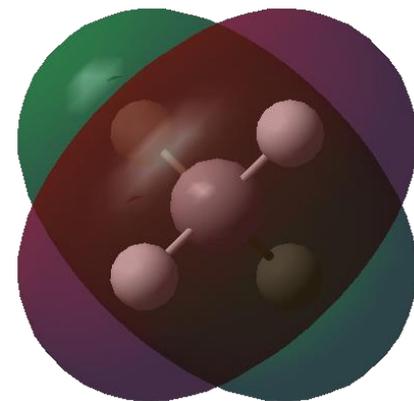
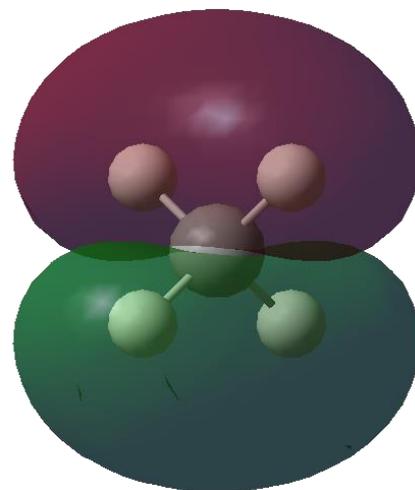
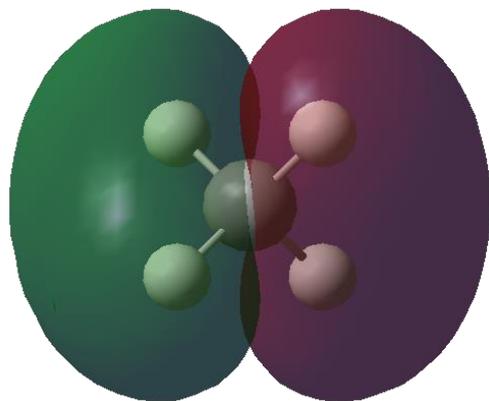
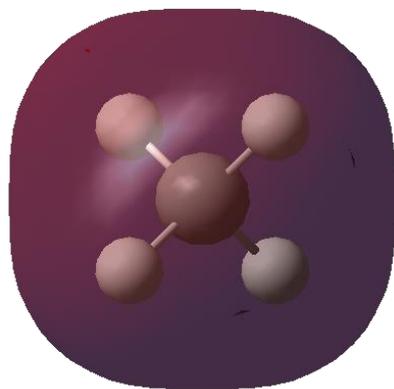
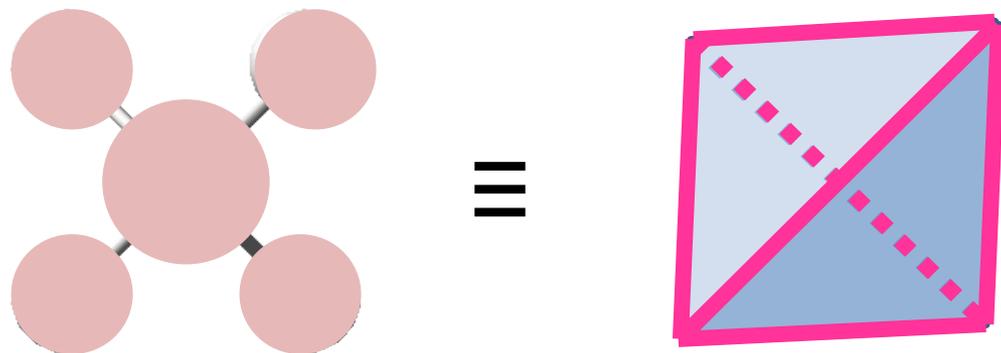
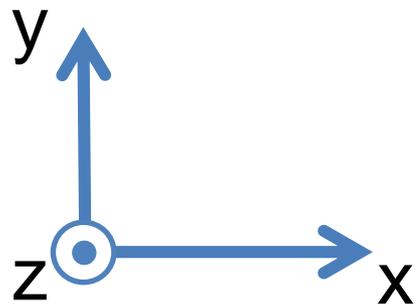
しかし、「どの軌道の組み合わせで分子軌道が出来るのか？」  
を正しく見極めるのはかなり難しい。

例えば、正四面体構造のメタン分子( $\text{CH}_4$ )を考えてみよう。

結合に関与できる最外殻の軌道は、

H: 1s軌道(電子1個)  $\times$  4, C: 2s, 2p軌道(電子4個)  
である。VB法では、 $sp^3$ 混成により4本の等価な軌道を作っ  
ていると予想された。では、分子軌道法ではどうなるだろうか？

計算によれば、ここから実際に生まれる分子軌道は.....

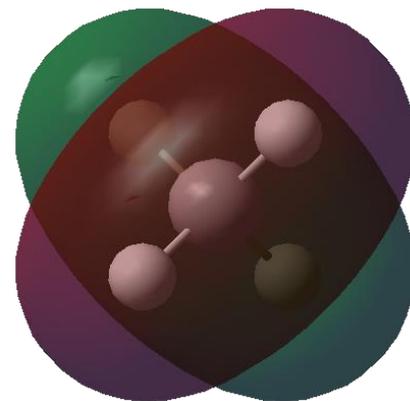
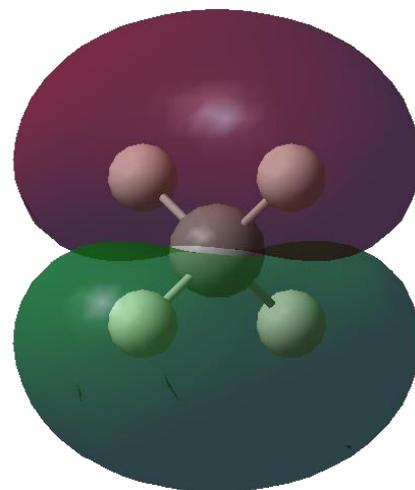
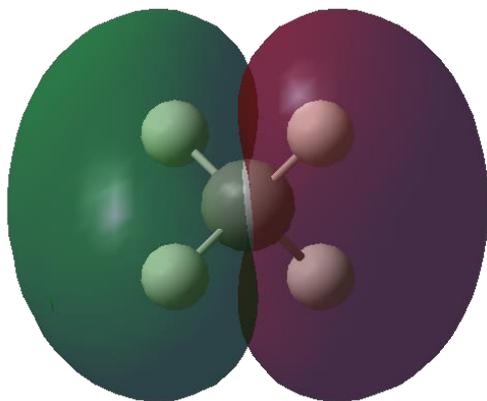
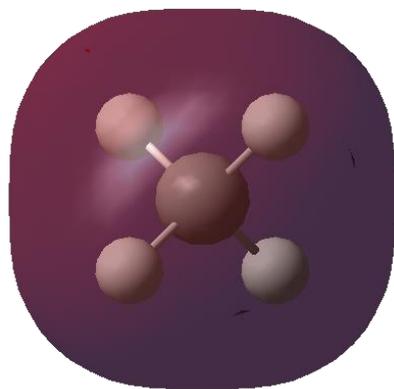
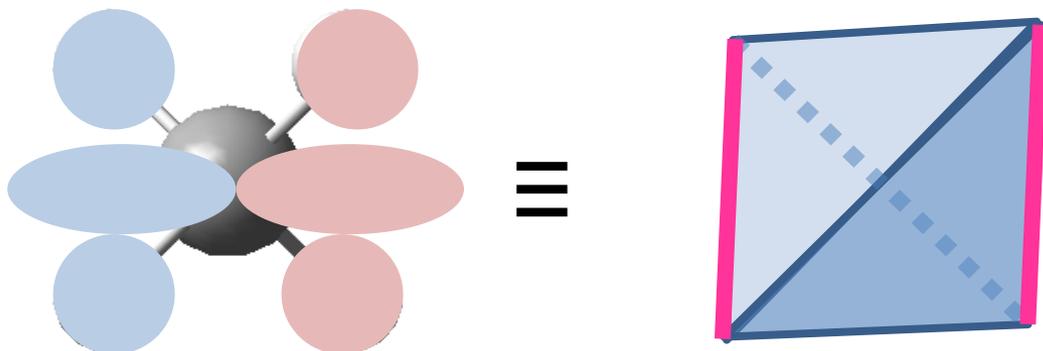
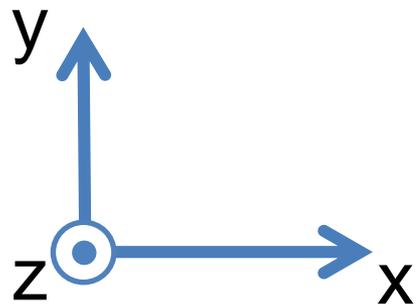


最安定軌道

4つの $H_{1s} + C_{2s}$

3つの等価な軌道(少しエネルギーが高い)

2つの $H_{1s} - 2$ つの $H_{1s} + 1$ つの $C_{2p}$

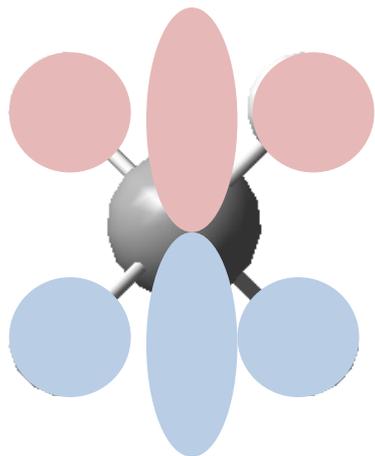
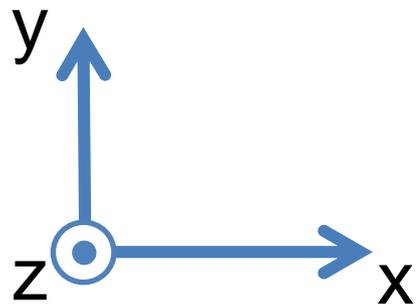


最安定軌道

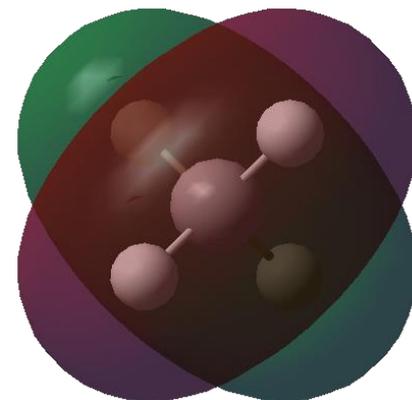
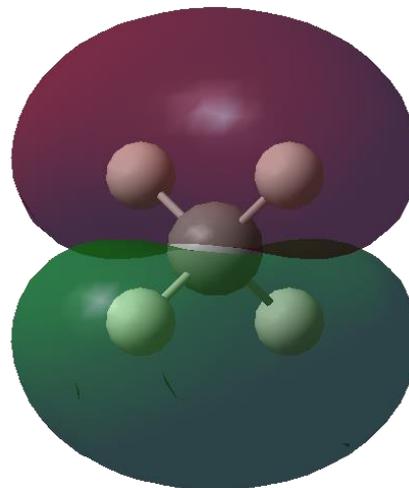
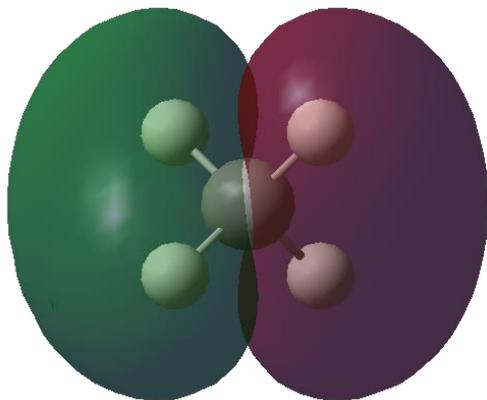
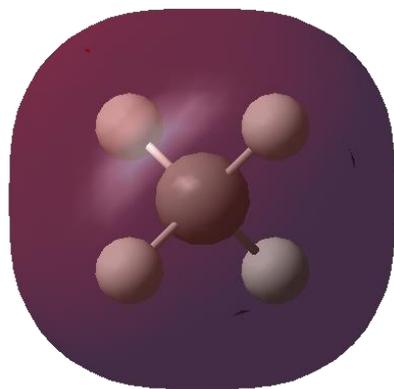
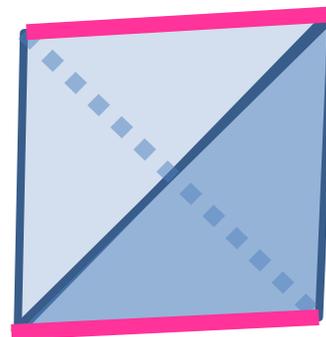
4つの $H_{1s} + C_{2s}$

3つの等価な軌道(少しエネルギーが高い)

2つの $H_{1s} - 2$ つの $H_{1s} + 1$ つの $C_{2p}$



≡

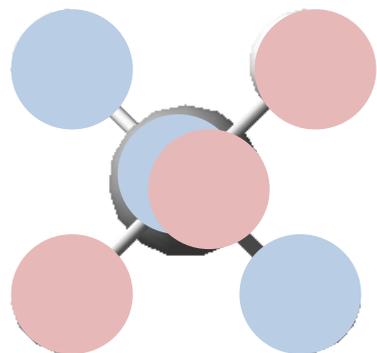
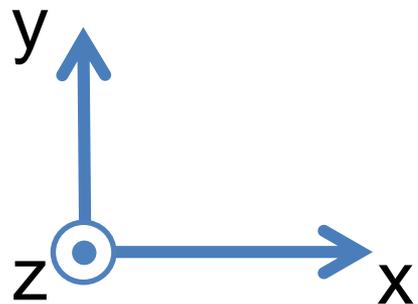


最安定軌道

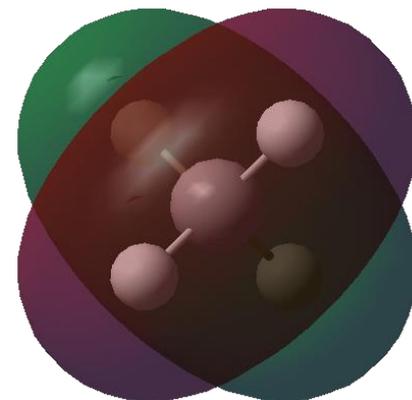
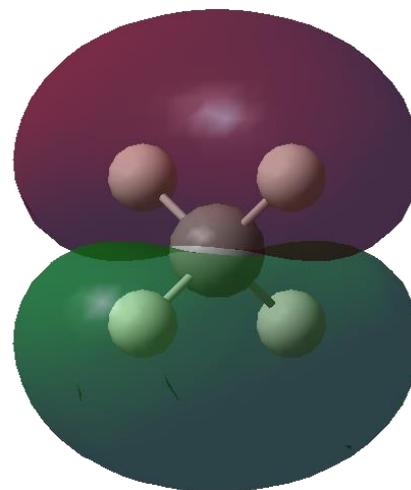
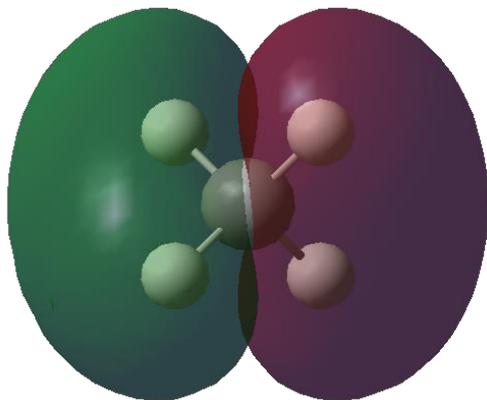
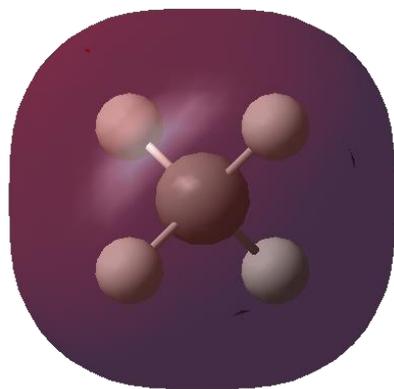
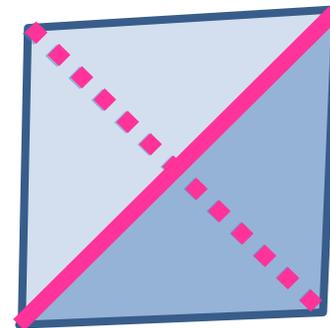
4つの $H_{1s} + C_{2s}$

3つの等価な軌道(少しエネルギーが高い)

2つの $H_{1s} - 2$ つの $H_{1s} + 1$ つの $C_{2p}$



≡



最安定軌道

4つの $H_{1s} + C_{2s}$

3つの等価な軌道(少しエネルギーが高い)

2つの $H_{1s} - 2$ つの $H_{1s} + 1$ つの $C_{2p}$

分子軌道法で計算しても、ちゃんと正四面体はでる。  
しかしその中身はだいぶ違う。

原子価結合法 → 4本の等価な結合が4方向に伸びる

分子軌道法 → 4方向に同時に伸びる最安定な軌道 × 1  
+ 「正四面体の2辺」の軌道 × 3

どちらが正しいのか？ → 実験的には分子軌道法が正しい  
(光電子分光で、エネルギーの違う2種類の軌道が見つかる)

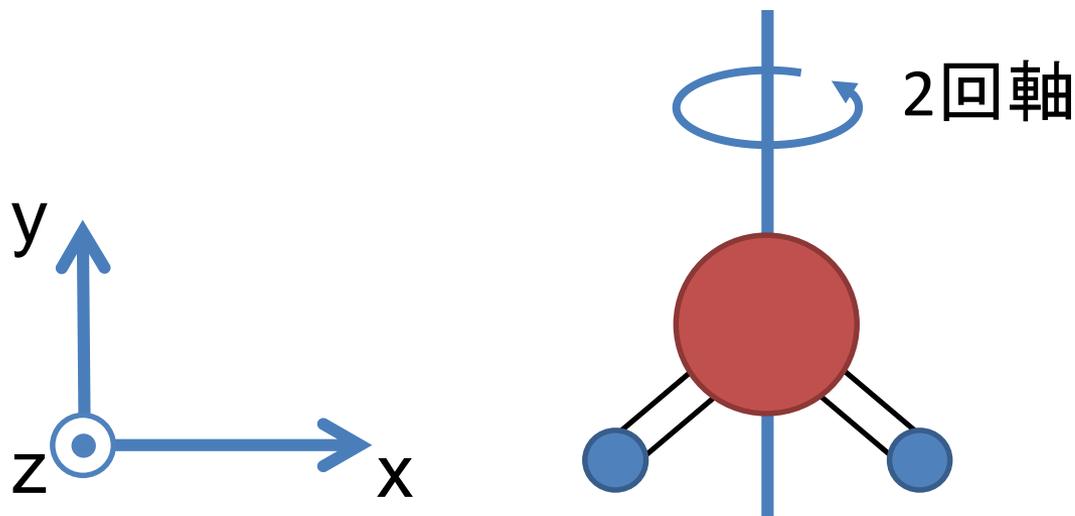
しかし、正しい軌道はあまり直感的では無く、導出しにくい。  
(人間にわかりにくい)

注:「群論」という数学的手法を使うと、分子の対称性から  
どんな軌道が可能なのか、はわかる。ただし、群論自体が  
かなり面倒な分野で、理解するのはそこそこ大変。

水分子を例に, ちょっとだけ群論の部分を紹介.  
(難しいので, 聞き流してOK)

水分子の対称性:  $C_{2v}$

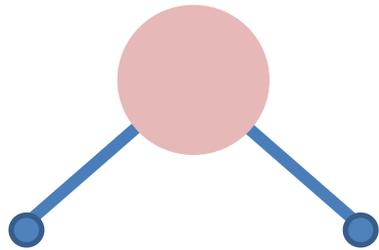
2回軸(この周りに1/2回転で元に戻る軸)が1つ  
鏡映面(この面に対し反転して元に戻る)が2つ



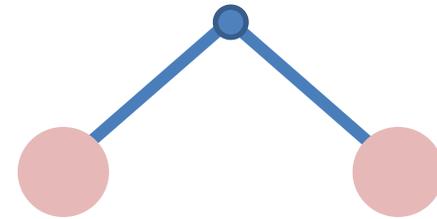
- xy平面に対し反転しても同じ(鏡映面)
- yz平面に対し反転しても同じ(鏡映面)

群論の本などを参照すると、この時に許される軌道が以下の4グループのみだとわかる。

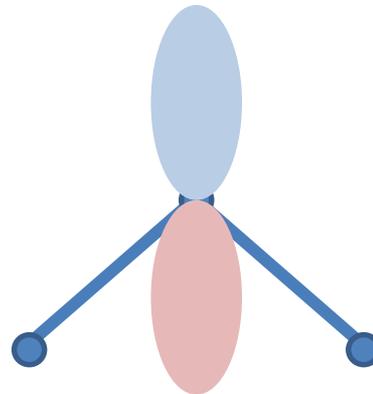
1.  $C_2$ 軸で1/2回転しても、2つの鏡映面のどちらかで反転してもそのままというグループ →  $A_1$ という対称性に分類される



酸素の2s



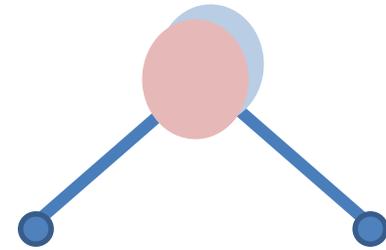
水素Aの1s+水素Bの1s



酸素の2p<sub>y</sub>

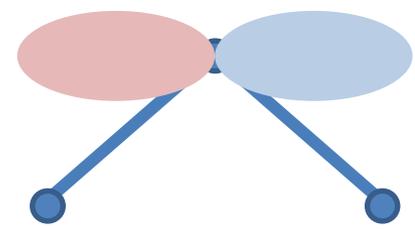
2.  $C_2$ 軸で1/2回転しても元通りだが, 2つの鏡映面のどちらかで反転すると符号が反転 →  $A_2$ という対称性に分類される  
(※水分子には該当する軌道は存在しない)

3.  $C_2$ 軸で1/2回転したり,  $xy$ 平面に対し反転すると符号が反転.  
 $yz$ 平面での反転だとそのまま →  $B_1$ という対称性に分類

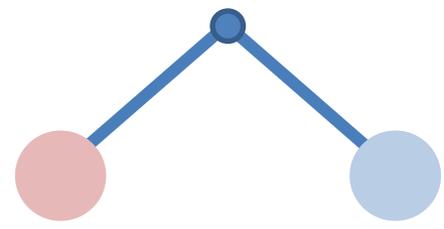


酸素の $2p_z$

4.  $C_2$ 軸で1/2回転したり,  $yz$ 平面に対し反転すると符号が反転.  
 $xy$ 平面での反転だとそのまま →  $B_2$ という対称性に分類



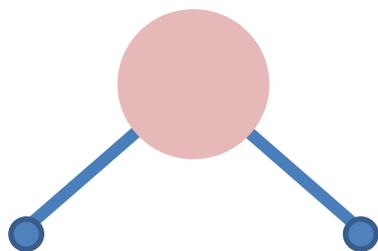
酸素の $2p_x$



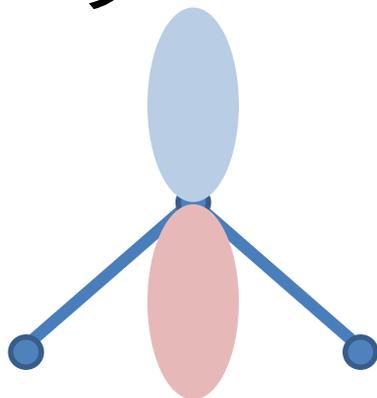
水素Aの $1s$  - 水素Bの $1s$

同じ対称性の軌道だけが混ざって分子軌道を作る事が出来る

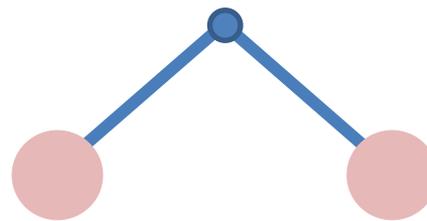
・ $A_1$ という対称性のグループ



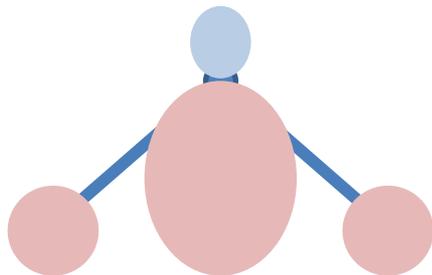
酸素の2s



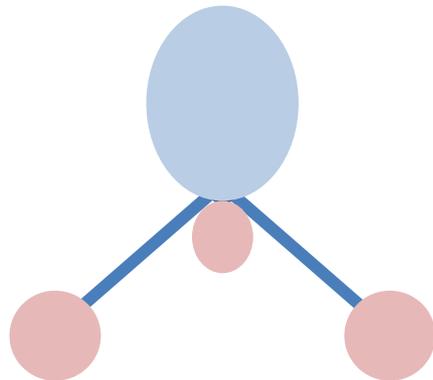
酸素の2p<sub>y</sub>



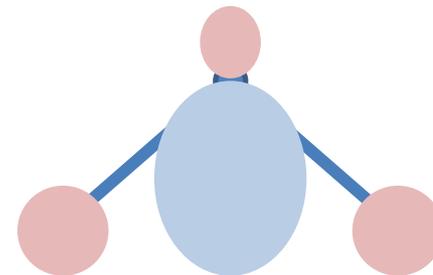
水素Aの1s+水素Bの1s



結合性

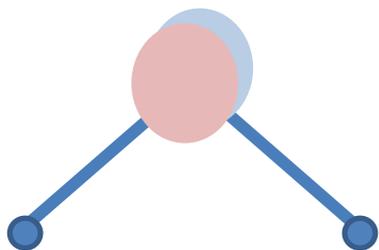


弱く結合性



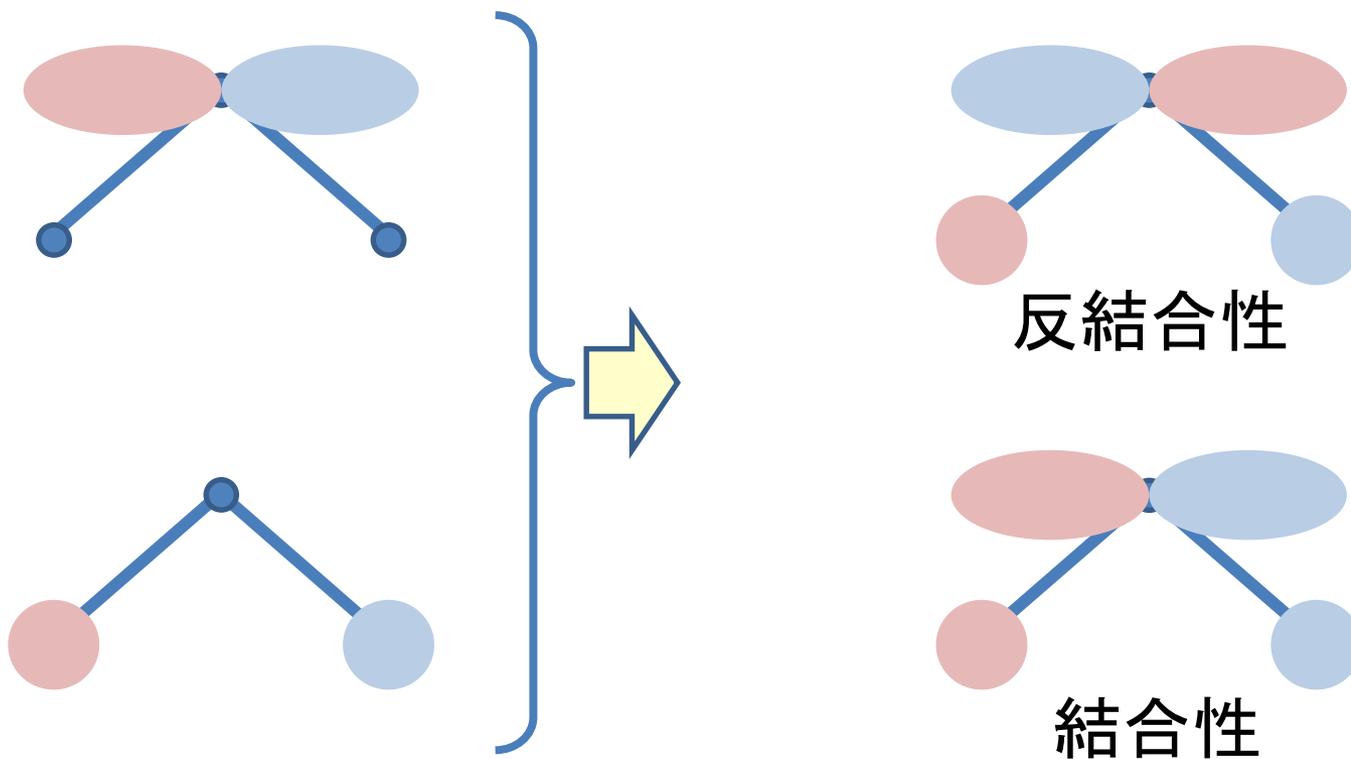
反結合性

・ $B_1$ という対称性のグループ

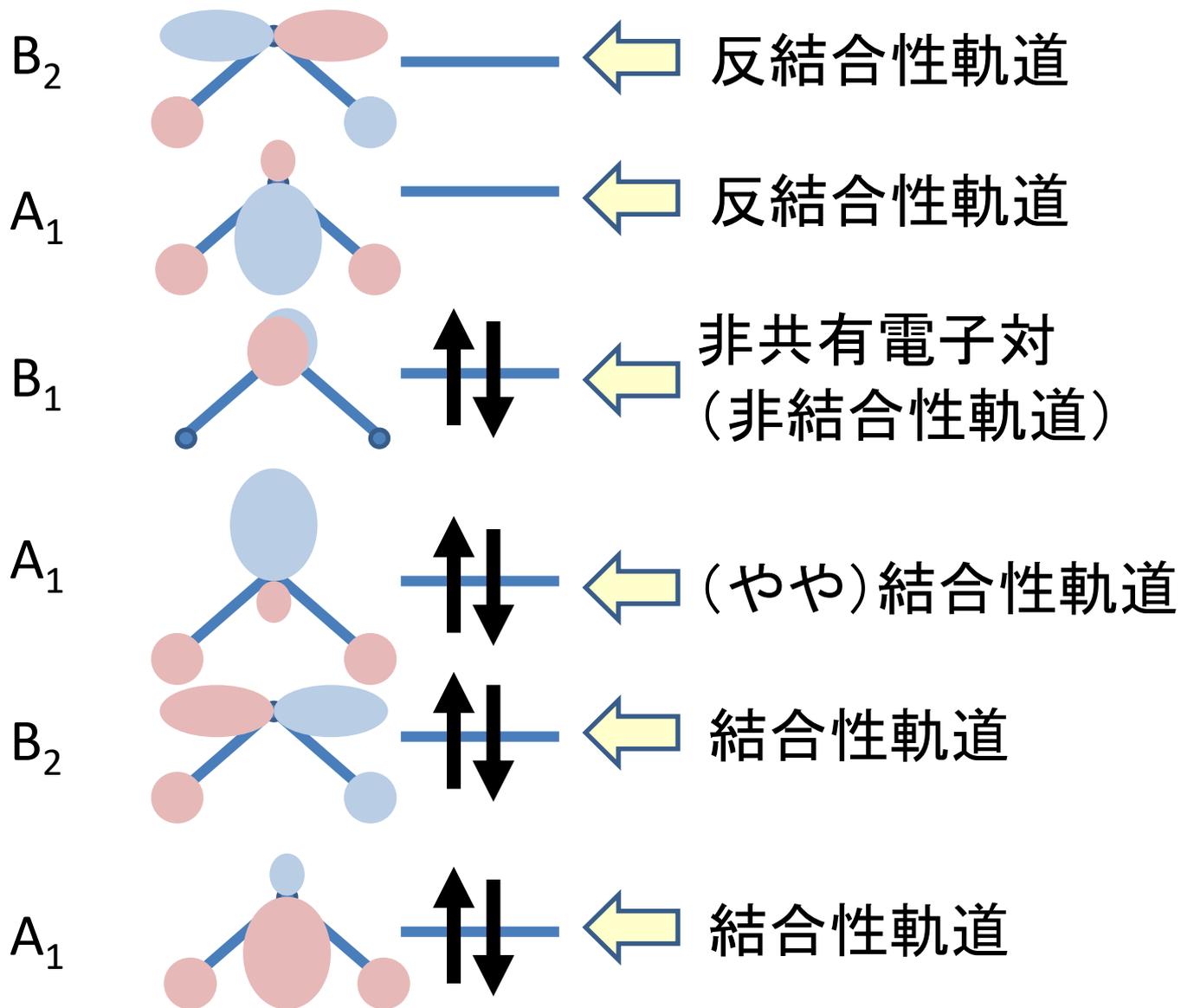


軌道が一つしか無いのでそのまま  
(非結合性軌道)

・ $B_2$ という対称性のグループ



結局、水分子の分子軌道は以下のようになる。

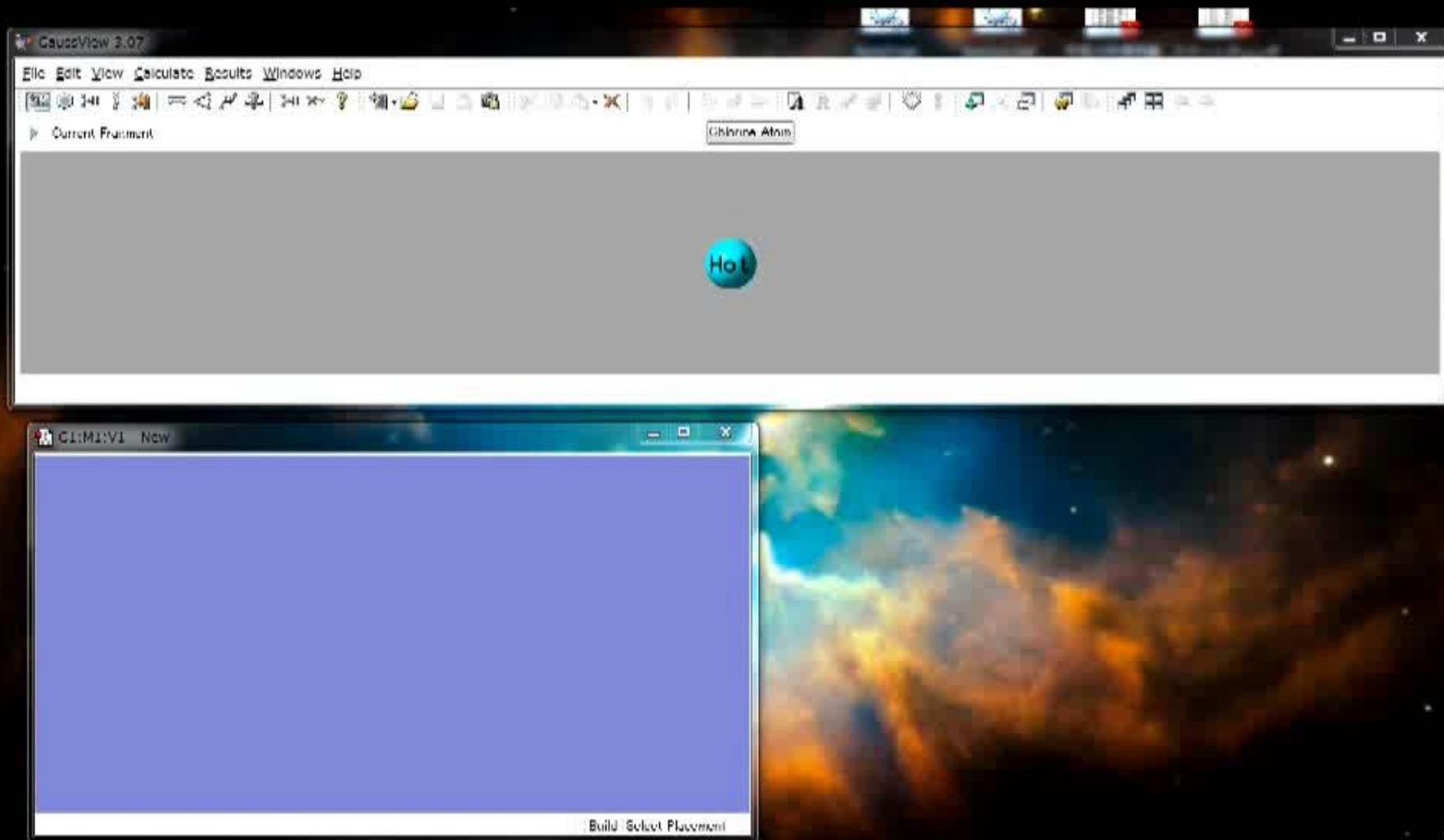


水分子の分子軌道法による結果は、メタンの時と同様に  
原子価結合法による結果とはまるで違っている。  
(今回も、正しいのは分子軌道法の結果である)

原子価結合法	分子軌道法
Oは $sp^3$ 混成, Hは1s	分子全体に広がった軌道
2つの非共有電子対	1つの非共有電子対※
2つの独立なO-H結合	H-O-H全体に広がった 結合が3種類

※分子軌道法で出てくる「やや結合性の軌道」を非結合性軌道  
(と、そこに入った非共有電子対)と見なせば、原子価結合法に  
よる結果とほぼ同等になる。

簡単な分子なら，簡単 & 正確に計算できる(例： $\text{CF}_3\text{H}$ )．



しかし，これを人間がやるのは非常に大変．

このように、分子軌道法は分子の状態を正確に計算できるのだが、結合は分子全体に広がっており、人間が直感的に理解しにくい。

- ・原子価結合法：誤差が大きいですが、直感的
- ・分子軌道法：正確だが、計算が大変で非直感的

そのため、有機化学など多くの分野では、今でもVB法がよく利用されている(それで困らない用途も多い)。

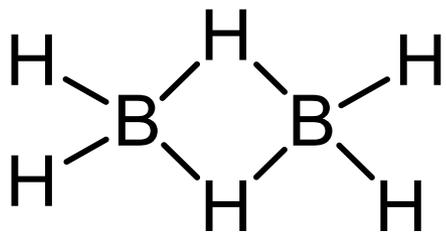
ただし、エネルギーなどの精度の必要な計算や、光の吸収や分子間での反応性(どちらも分子軌道が直接影響)などを予測する場合には、誤差が大きい上に分子軌道を正しく予想できないVB法は不適切である。

# 分子軌道法とVB法の併用による簡略化

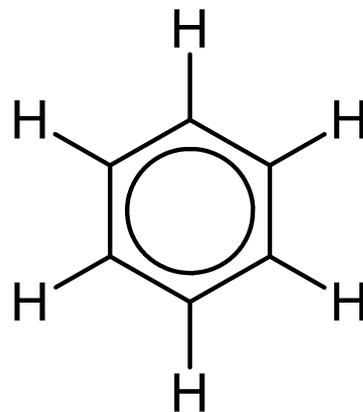
VB法はわかりやすく使いやすいが、  
それだけでは説明できない分子も多い。

そこで部分的に分子軌道法の考え方を取り入れ、VB法のわかりやすさを残したまま、特殊な結合を説明する、という事が(特に有機化学に近い分野で)行われている。

例えば以下のような分子である。



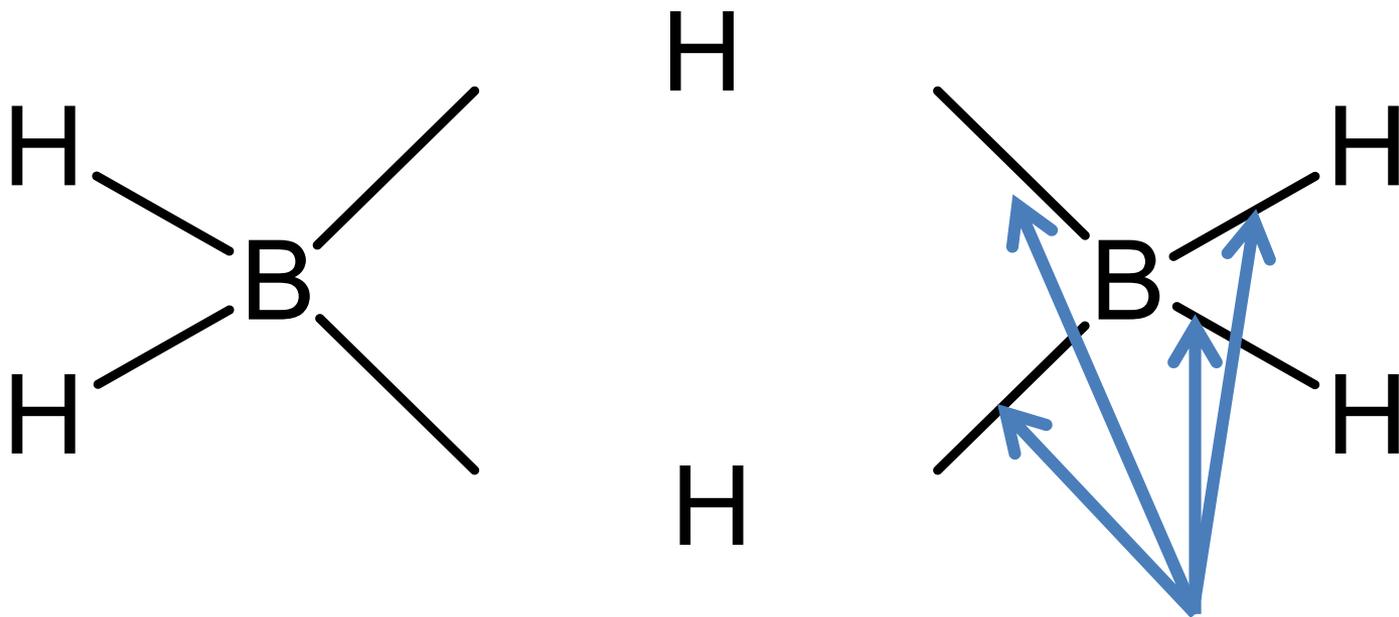
ジボラン  
(Hが2原子と結合)



ベンゼン  
(非局在化した $\pi$ 結合など、  
共鳴構造を含む系)

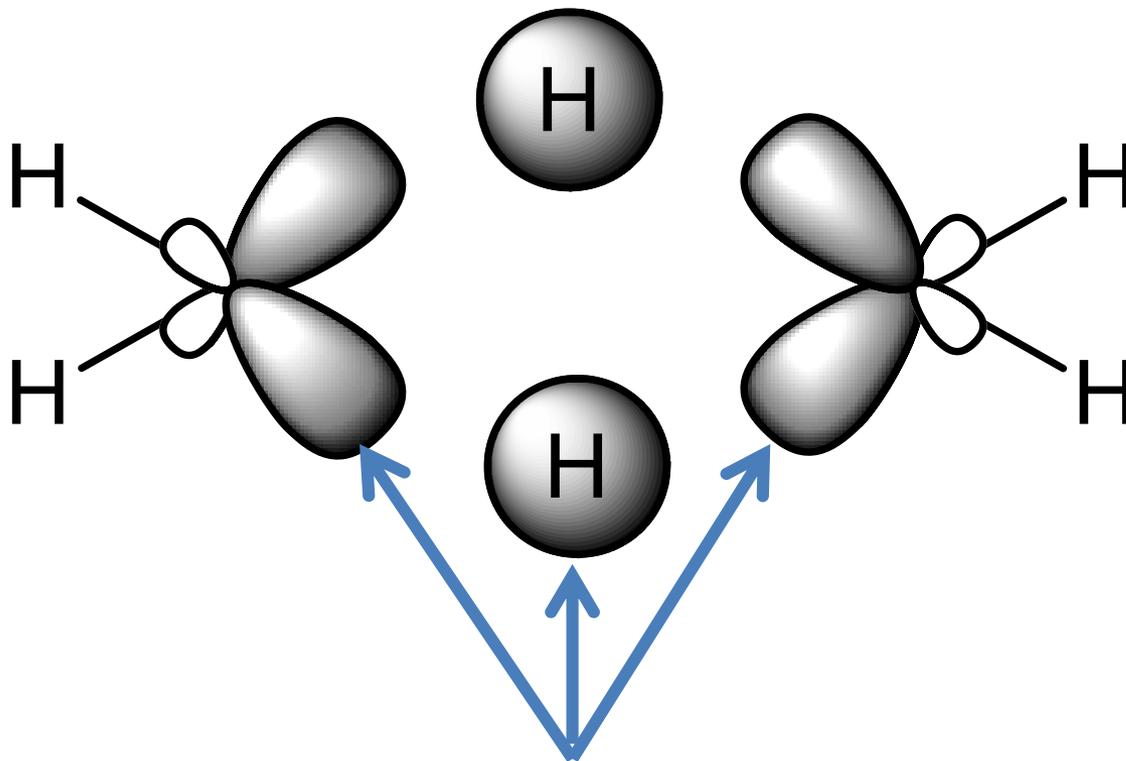
まずは、ジボランから見ていこう

まずは、混成軌道の考え方を使って、  
通常の結合部分を説明してしまう



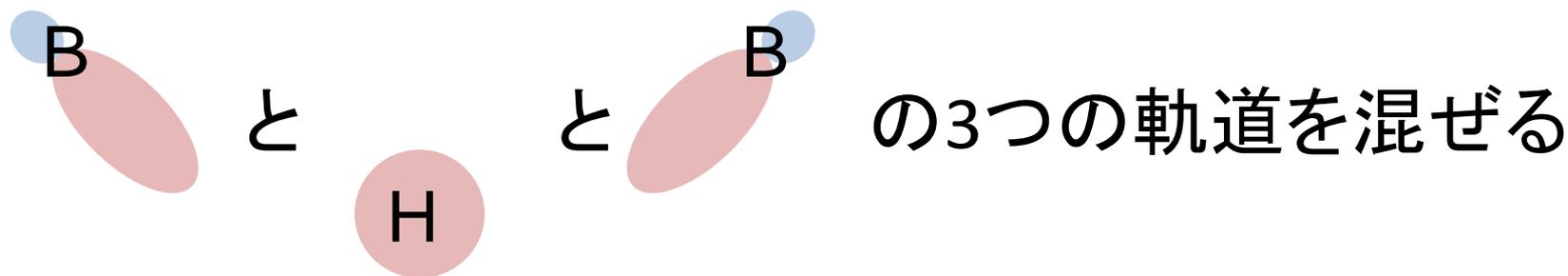
B: 4本の $sp^3$ 軌道  
2本はHの1sと普通に結合

残った部分に，分子軌道法の考え方を適用  
使える電子は，上下合わせて4つ（2Hから2，2Bから2）



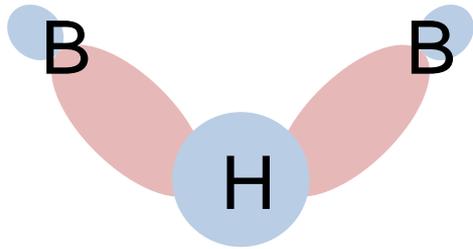
B(左)の $sp^3$ 軌道，Hの $1s$ 軌道，B(右)の $sp^3$ 軌道  
を混ぜて，分子軌道(もどき)を作る。  
片側で使える電子は2つ（Bから1つ，Hから1つ）。

下側のB-H-Bにだけ注目すると.....

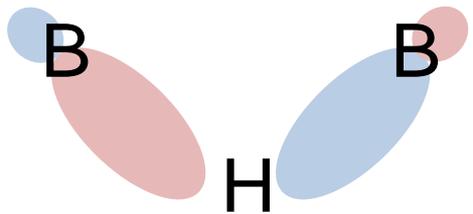


新しい3つの軌道が出来るので、そこに電子を配置  
(分子軌道法の考え方を利用)

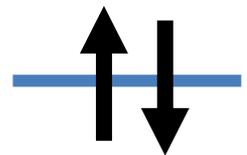
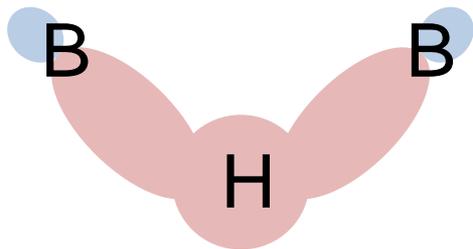
最も不安定な軌道：全部弱め合う重ね方



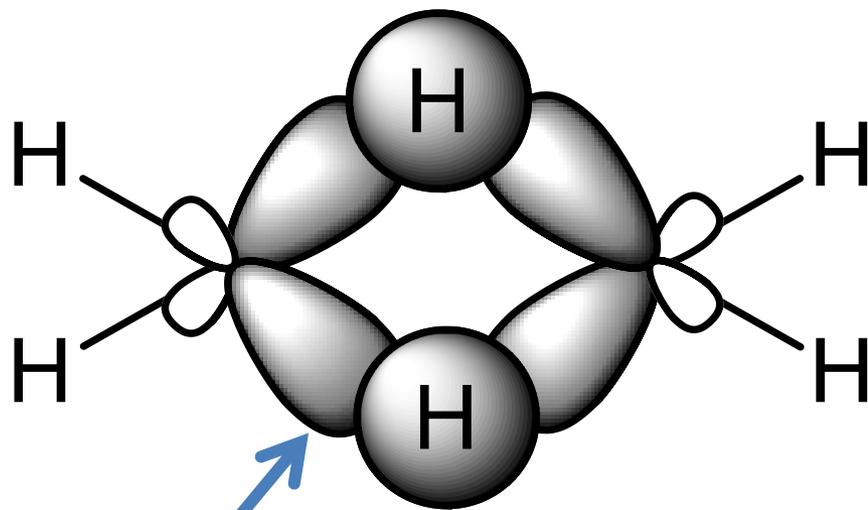
中間の軌道：非結合性軌道



最も安定な軌道：全部強め合う重ね方



安定なB-H-Bの結合性軌道に電子2個  
( $sp^3+s+sp^3$ )



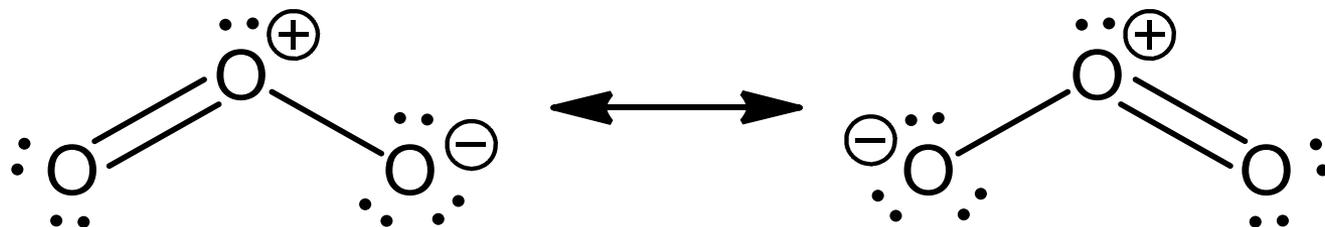
「3中心2電子結合」

安定なB-H-Bの結合性軌道に電子2個  
( $sp^3+s+sp^3$ )

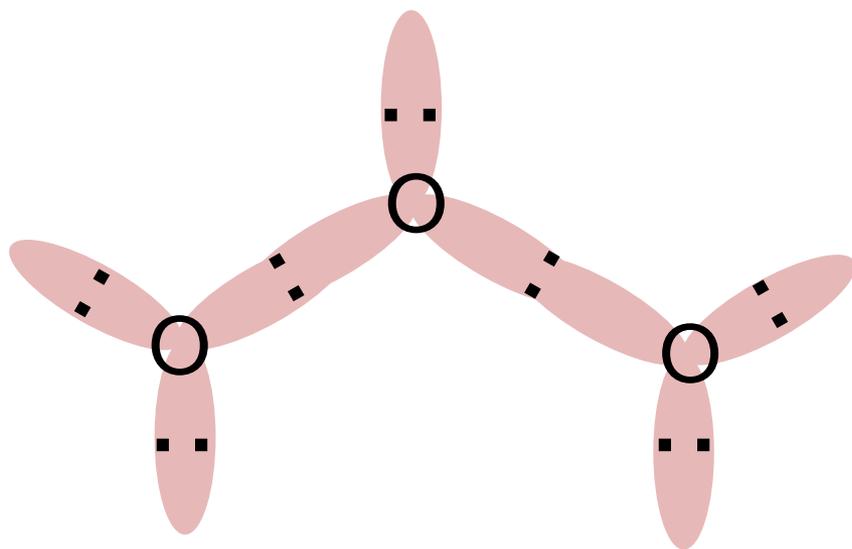
結合次数: B-H-Bで単結合(安定化した電子が2個)  
∴B-H結合一つあたり, 0.5重結合(弱い結合)

次は共鳴が書ける分子の例として、オゾンを考えよう

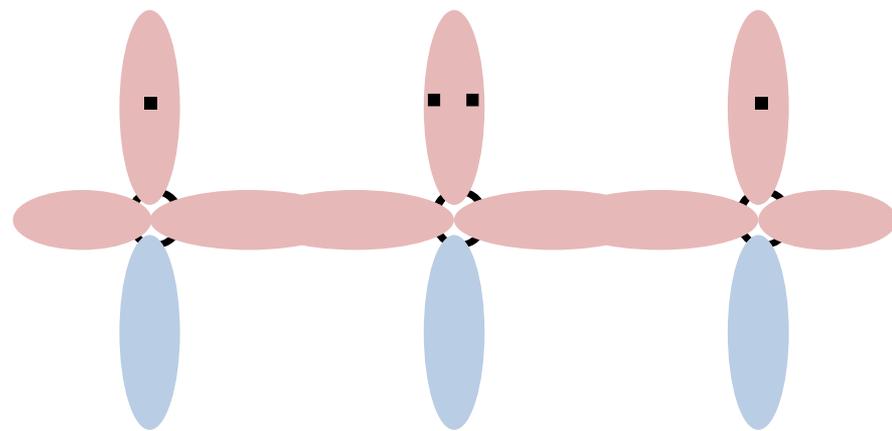
まず、基本的な骨格部分をVB法で扱う。



3原子とも,  $sp^2 + p$ 軌道



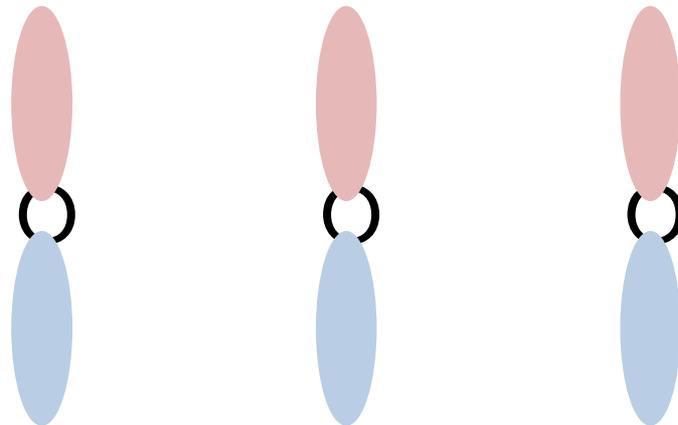
上から見た図



横から見た図

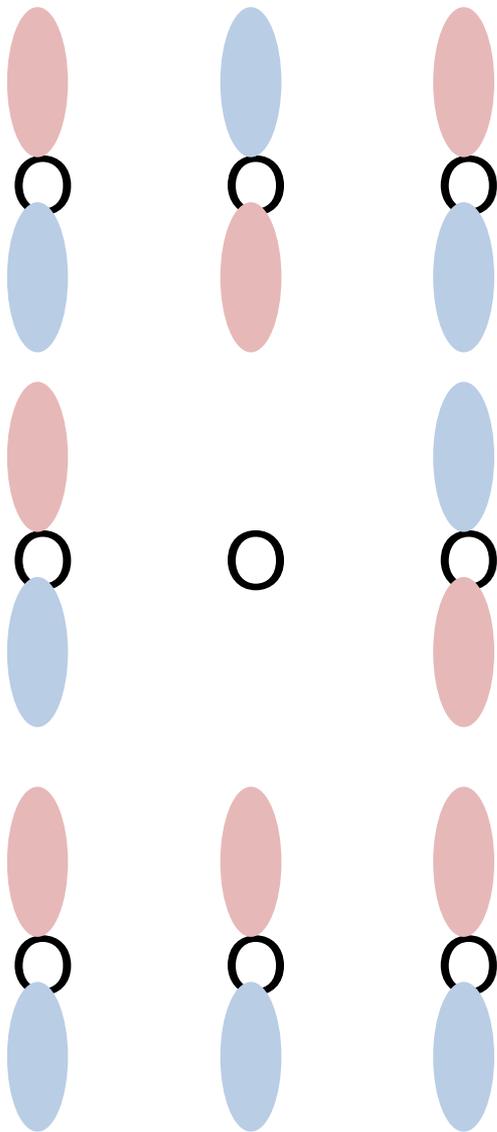
$\sigma$ 結合: 電子4個, 非共有: 電子10個 残りの電子 =  $6 \times 3 - 14 = 4$

残っているp軌道  $\times 3$  (電子4個)の部分に,  
分子軌道法の考え方を適用



この3つのp軌道を組み合わせて分子軌道3つを作って,  
そこに電子4個を入れれば良い.

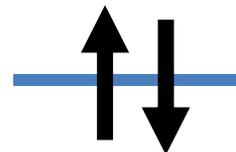
以下の分子軌道に、電子が4個入る



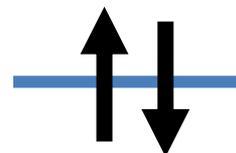
最も不安定  
(反結合性軌道)



非結合性軌道

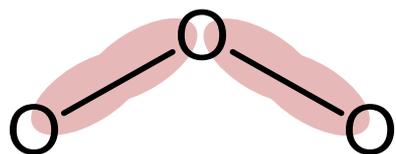


最も安定  
(結合性軌道)



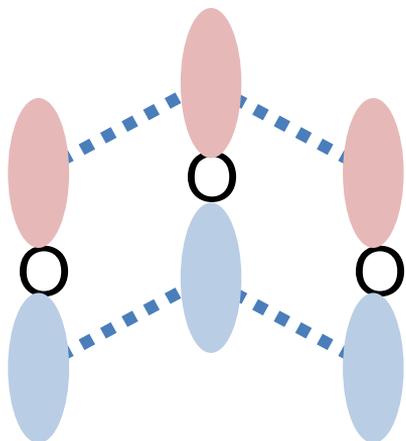
3中心4電子  $\pi$ 結合

この結果, オゾン分子の結合は,



$sp^2$ 軌道による単結合  $\times$  2本

+



$\pi$ 軌道(分子軌道)による  
0.5重結合(全体で単結合に相当)

の, 計1.5重結合である事がわかる.  
(非結合性軌道の電子と非共有電子対は寄与しない)

# 本日のポイント

## 異核二原子分子

エネルギーの違う軌道間での結合

→ 軌道の混ざり具合が減ってくる

(元の原子軌道に近づく)

エネルギー差の大きい極限＝イオン結合

## 多原子分子

多数の原子軌道の合わさった複雑な軌道

実際の計算は大変 → 簡略化

VB法や混成軌道とのハイブリッド化

→ 解釈しやすくなる. 定性的議論に向く.

ルイス構造の書けない分子も表現できる