基礎無機化学　第13回

分子軌道法(1)

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
（原子軌道はもはや存在しない）

波動方程式の正しい解 ＝ 複数原子間に広がった分子軌道

各原子の原子軌道の足し合わせで，大まかに近似できる

強め合う重なり → 結合性軌道（エネルギー低）

弱め合う重なり → 反結合性軌道（エネルギー高）

重なりが大きいほど，エネルギーの変化は大

∴ σ 結合は π 結合より強い

二原子分子の分子軌道

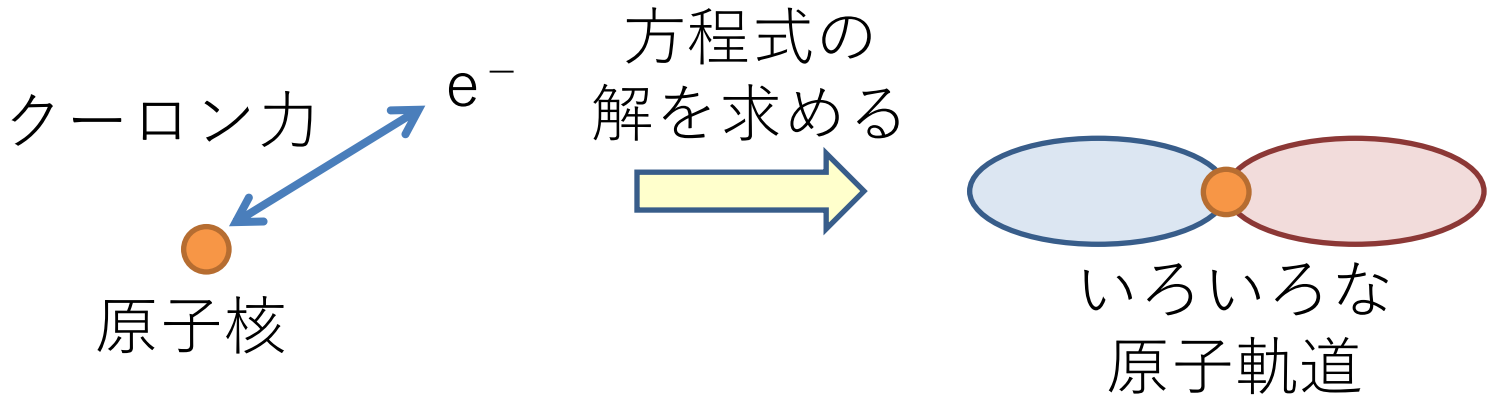
酸素分子（不対電子），貴ガス（結合しない）

ここまで「結合」に関係する事柄を扱ってきたが，ではそもそも「結合」とはいったい何なのか，どうして結合が生成するのか，という部分は説明されていない．

ここからは，「結合」の基礎を量子論の考え方で説明していく．

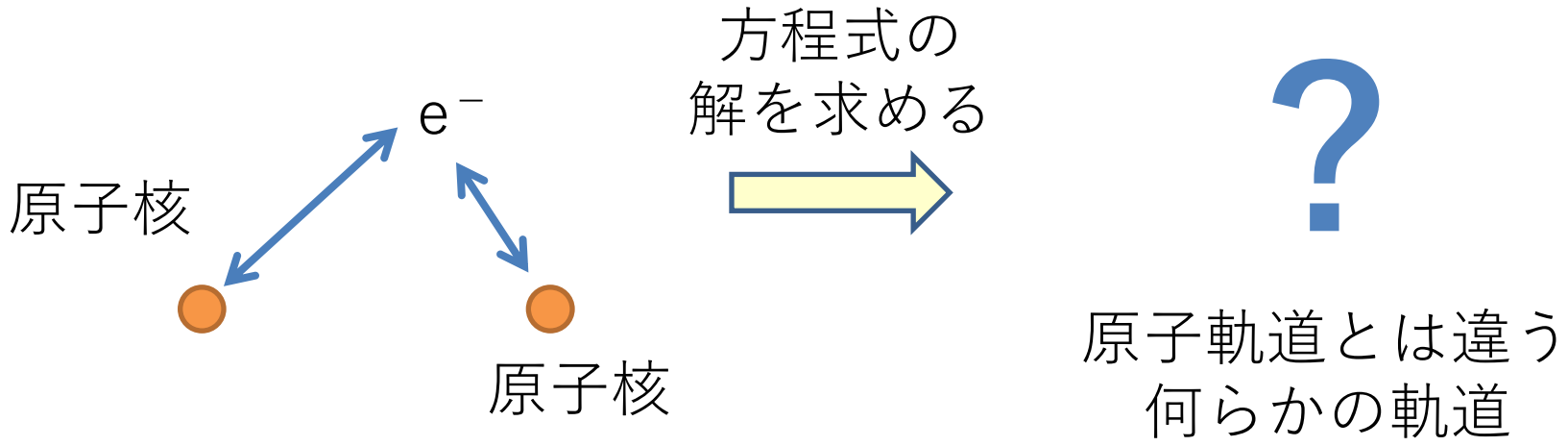
分子軌道法（MO法）の基礎

「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．



（定常状態としては）これら「原子軌道」という解（関数）の形でのみ，電子は広がることが可能である．

実際の分子では，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．であるならば，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？
（方程式で解くべき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，軌道は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（※やっていることは基本的には孤立原子と同じ）

多原子を置いた状態での方程式を解き，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は，小分子なら力業で解くこともある程度可能.

1. 内殻電子は，とりあえず考えない事にしよう．

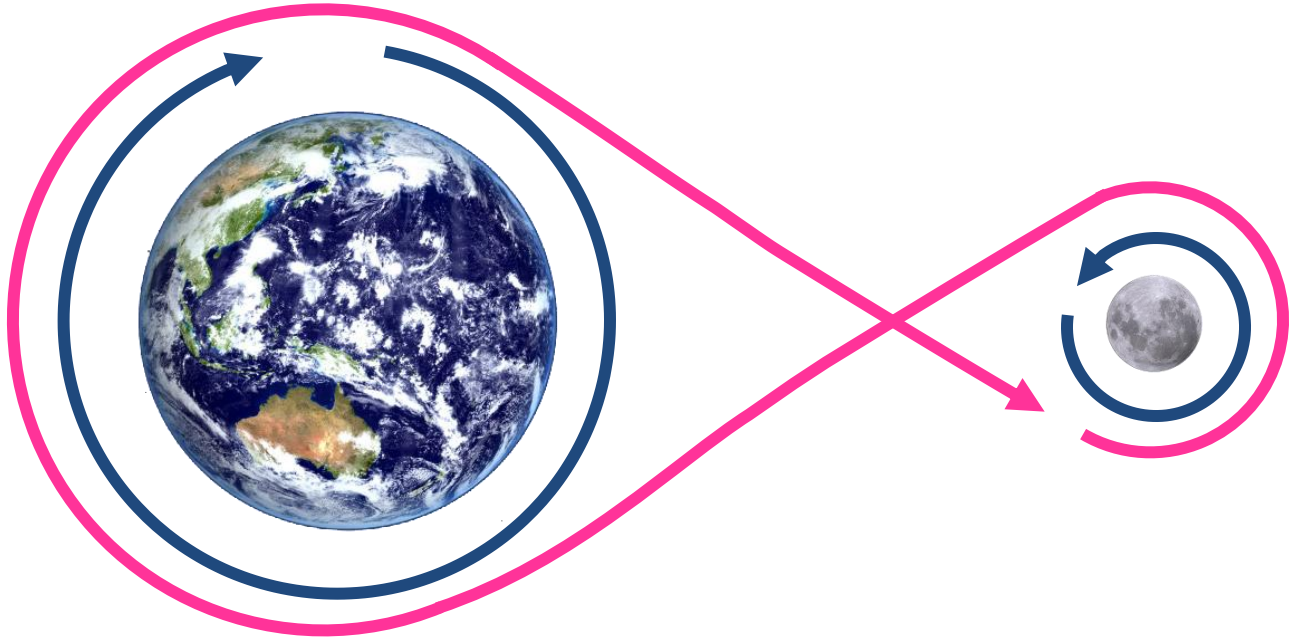
※内殻電子は外側への広がりが小さいので，他の原子核から引力はあまり受けず，孤立原子の時とほぼ同じままだろう．
※精密な計算では，内殻電子も考慮する場合がある．
ただし計算量が激増するので，かなり大変.

2. 各原子の近くでは，軌道の形は元の原子軌道に近いだろう．そこで元の原子軌道の組み合わせで分子軌道を近似する．

※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前の原子核からの引力が十分強いはず．その部分に限れば，軌道の形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，本当の軌道に近いものが（厳密に正しいわけではないが）作れる．

まとめると，こういうこと．

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，
孤立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）

わかりにくいようなので繰り返しておきますが,

・原子軌道（1sとか3dとか）は，「原子核と電子だけが存在」するときの方程式の解である．つまり，それ以外の場合では，違う軌道が発生している（分子になると，原子軌道はもはや存在しない）．

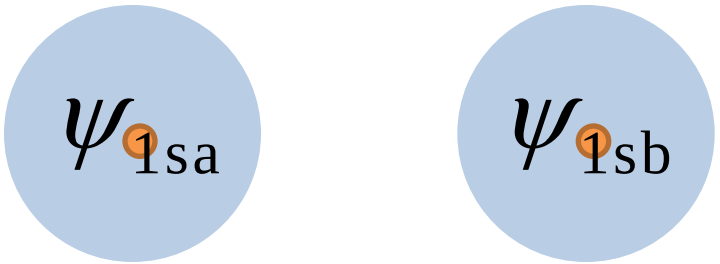
・いくつかの原子核が近接している「分子」では，原子軌道は本当の解ではない．もっと広がった「分子軌道」が本当の解である．

※内殻電子は，他の核の影響をほとんど受けないので，もとの原子軌道とほぼ同じ軌道にいると考えてよい．

・しかし，「分子軌道」は，「複数原子のもともとの最外殻の軌道を組み合わせたもの」で結構うまく近似できるので，原子軌道の足し合わせで分子軌道を再現してやる（そうすると，そこそこ合う）．

具体的に，水素分子（H_2）で見てみる．

元の軌道：それぞれ1s軌道（ψ_{1sa}，ψ_{1sb}）．

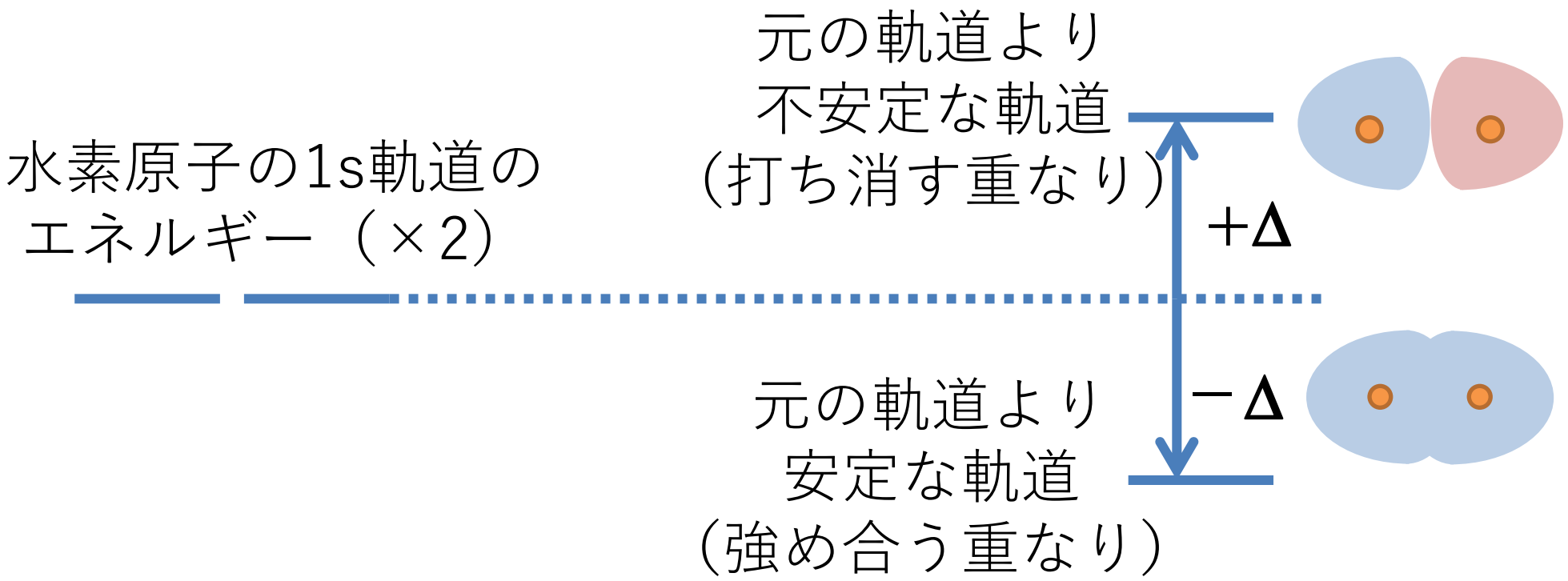


足したり引いたりして，新しい軌道が2つ作れる

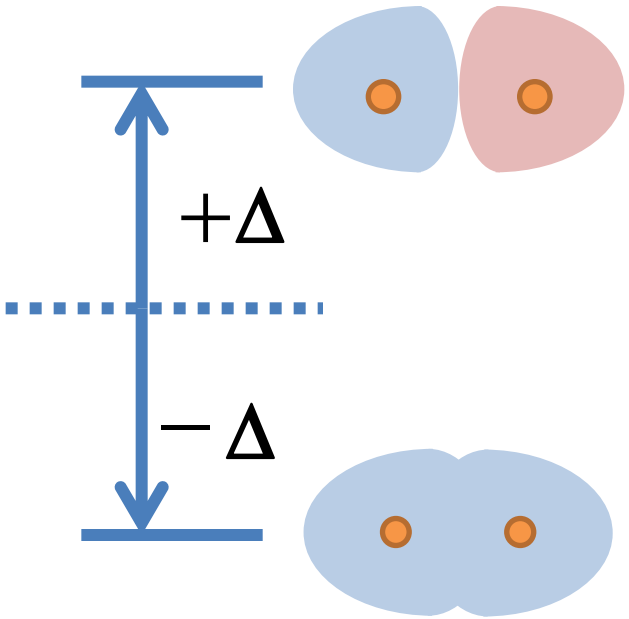
$$\psi_+ = (\psi_{1sa} + \psi_{1sb}) \qquad \psi_- = (\psi_{1sa} - \psi_{1sb})$$

※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
（<u>節面が多い軌道ほどエネルギーが高い</u>）



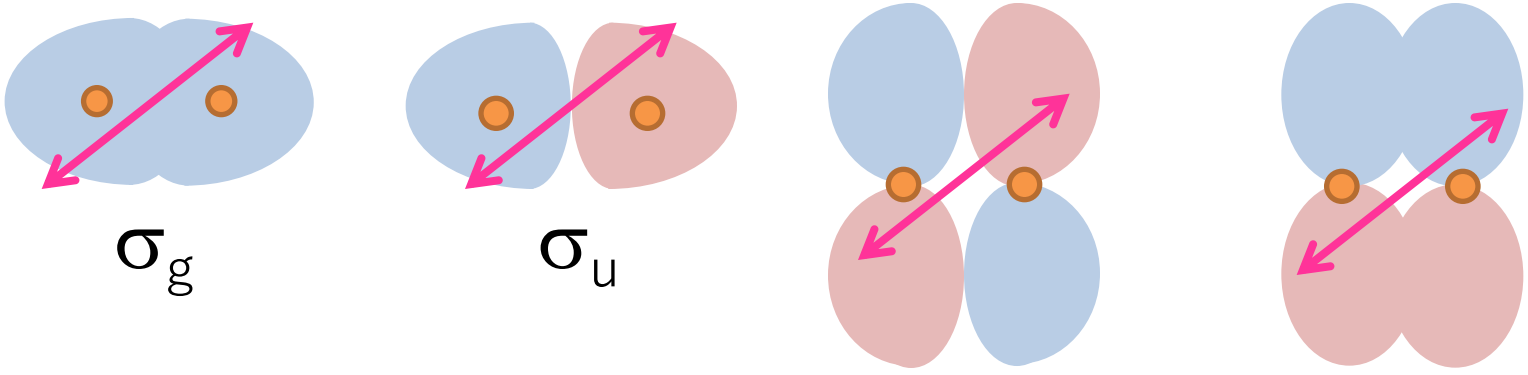
原子の時よりエネルギーが上がる軌道
⇒　反結合性軌道
（結合した方がエネルギー高い）

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

新しく出来たこれらの軌道を「分子軌道」と呼ぶ．元々は1s軌道に由来するが，この軌道は既に1s軌道ではない（形もエネルギーも全く違う）．そのため違う名前を付けて呼ぶ．
名前の付け方は自由だが，σ型の結合性軌道ならσ_{1s}やσ_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σ^*_{1s}やσ^*_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，軌道の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，波動関数の形も符号も変わらないものをゲラーデ（g），形は同じだが正負の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）．エネルギーの低い方から1，2……と番号を付けたり，もととなった軌道の1sなどを添え字として書いたりして区別する．



※中心反転を表す

分子軌道を作ったとき，

<u>どんな時に</u> 安定化 or 不安定化 するのか？

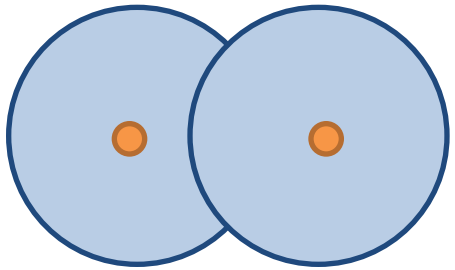
<u>どの程度</u> 安定化 or 不安定化 するのか？

は非常に重要になる．

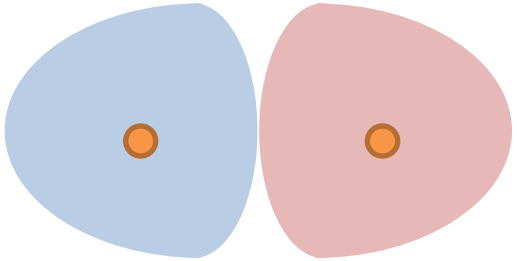
実際に計算するのは非常に大変なのだが，大雑把に以下のような関係が成り立つ．

1. エネルギーが近くて重なりがある軌道同士は，混ざってエネルギーが変化する（混ざって新たな分子軌道に生まれ変わる）
2. 軌道のエネルギーが近く重なりが大きいほど，エネルギー変化が大
3. 軌道の波が強め合う重なりはエネルギーが下がる（結合性軌道）
4. 軌道の波が打ち消しあ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）

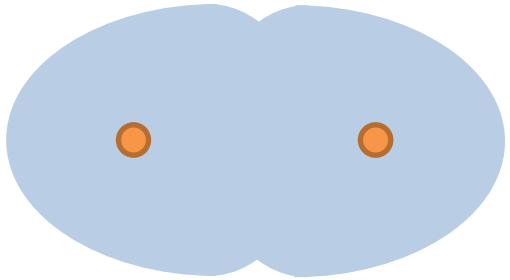
例：



s軌道とs軌道

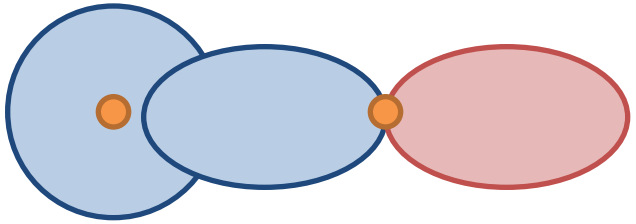


反結合性軌道
（エネルギーかなり高い）

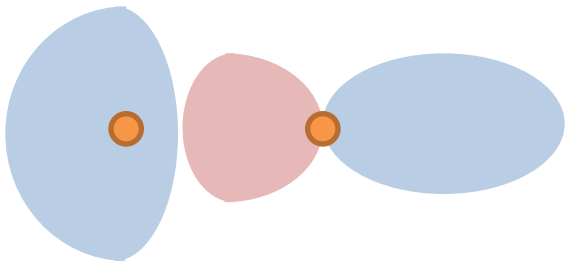


結合性軌道
（エネルギーかなり低い）

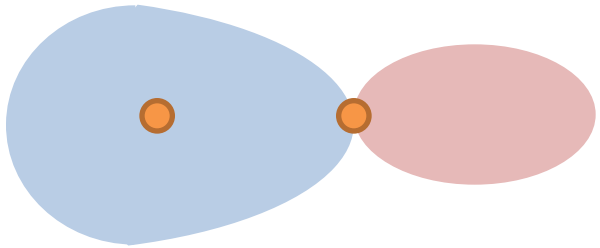
例
：



s軌道とp軌道（横）

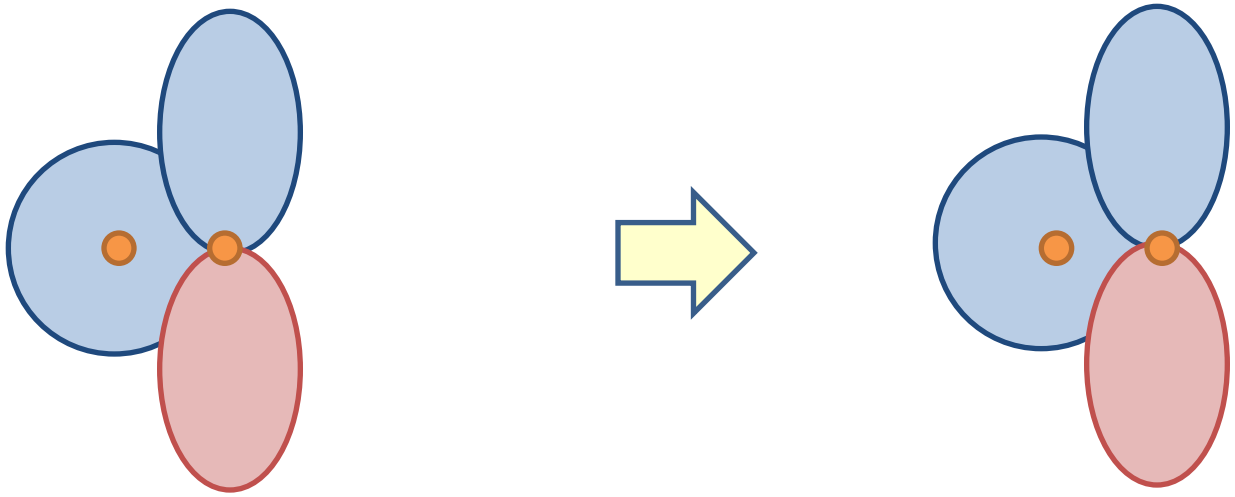


反結合性軌道
（エネルギーかなり高い）



結合性軌道
（エネルギーかなり低い）

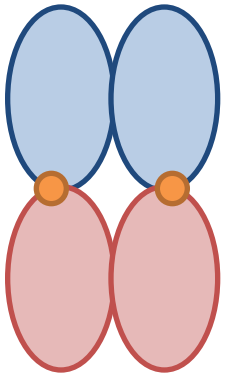
例
：



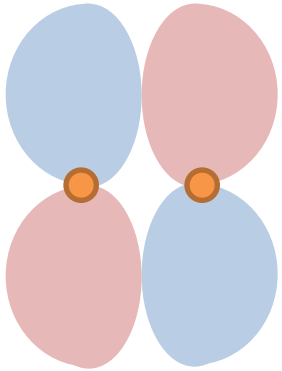
s軌道とp軌道（縦）

変化無し
（sとpの2つの別々の軌道のまま）
∵重なりがゼロなので混ざらない
（正と負の重なりが打ち消し合う）

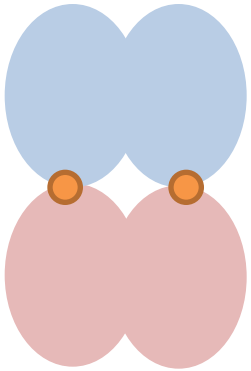
例
：



p軌道（縦）とp軌道（縦）



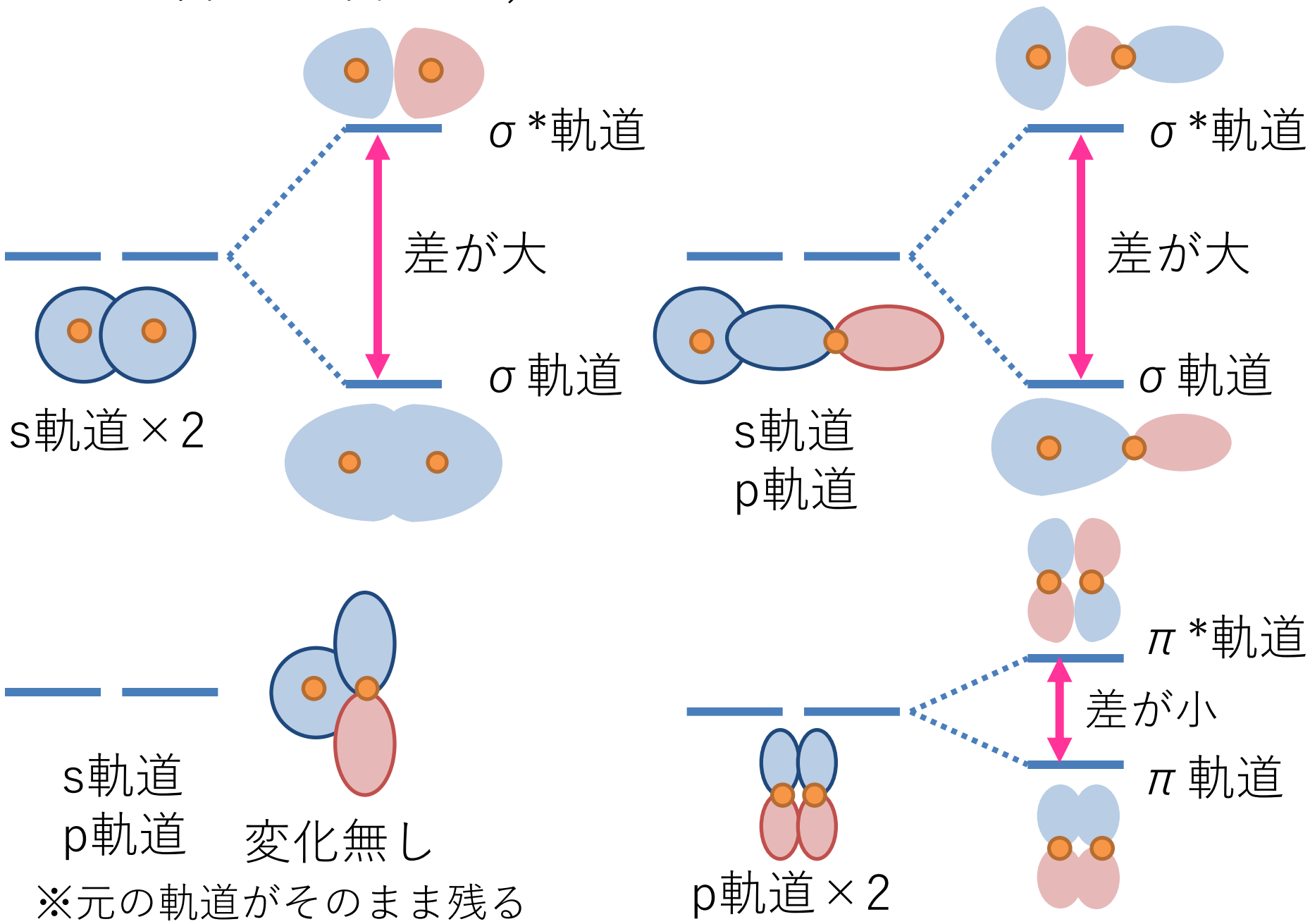
反結合性軌道
（エネルギー少し高い）



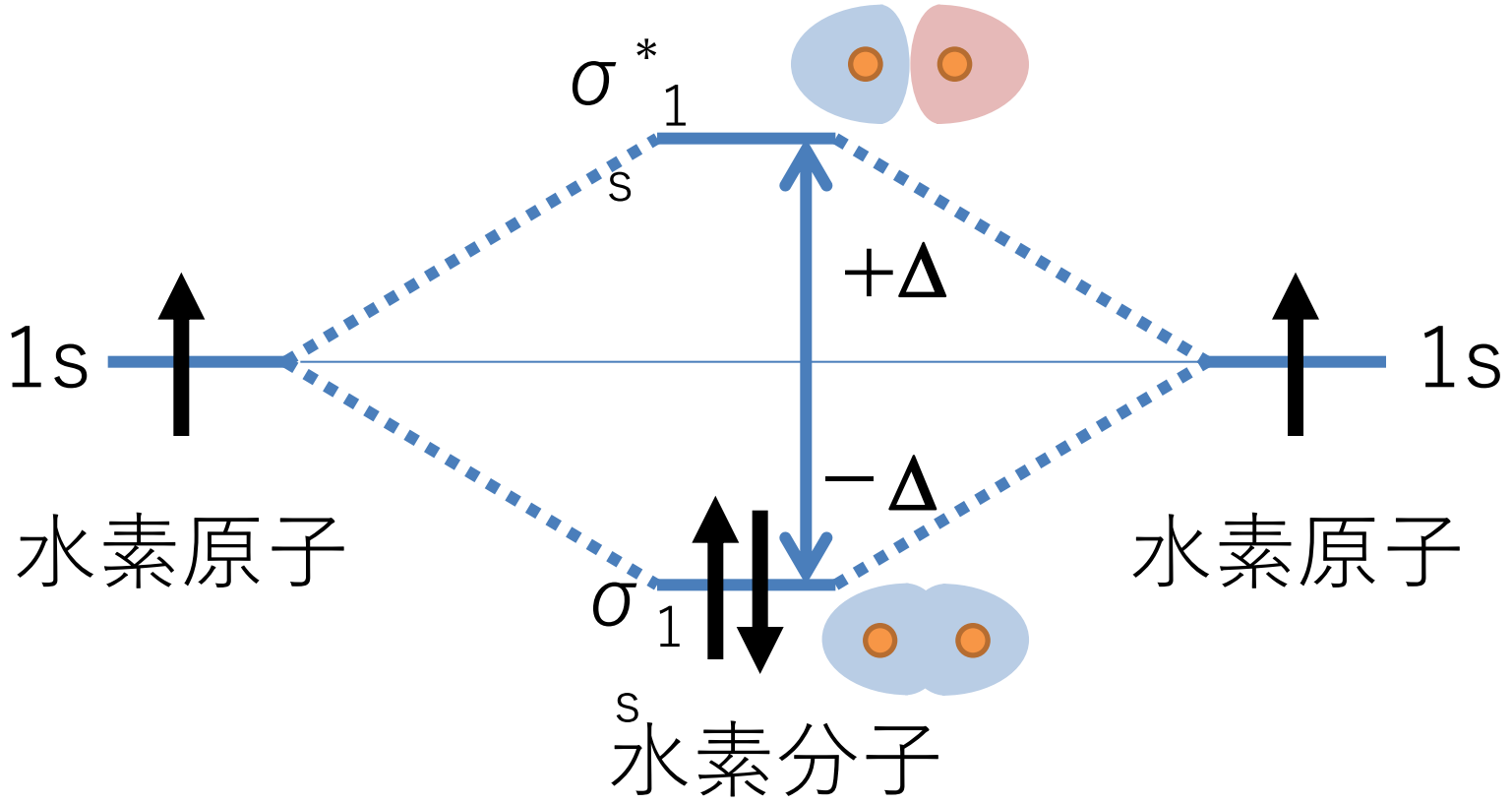
結合性軌道
（エネルギー少し低い）

π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

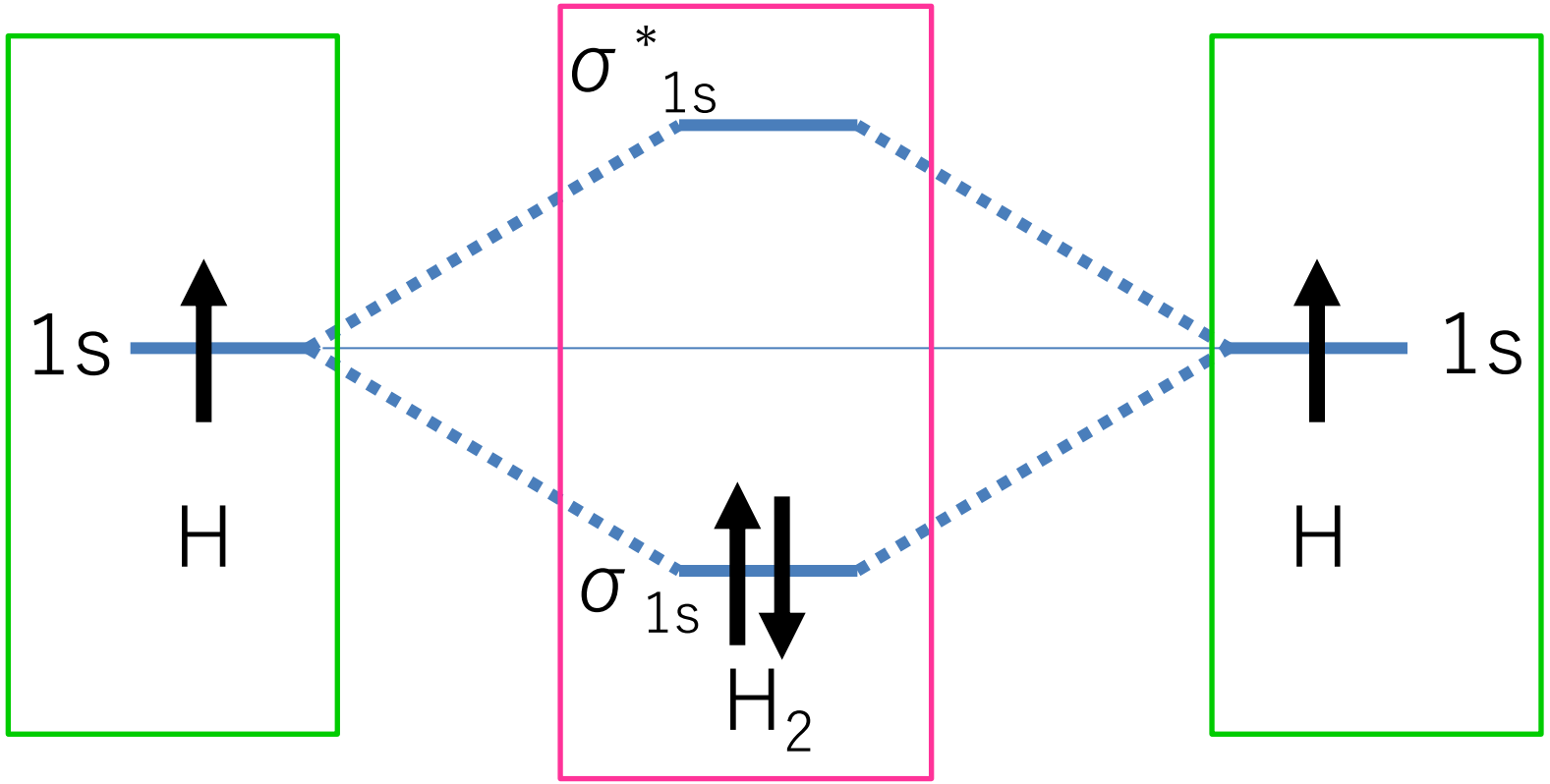


分子の軌道が求まったら，続いて電子配置を考える．
電子は水素原子1つあたり1個だから，計2個．



原子単独の時より2Δだけ安定化
⇒　結合して分子を作った方が得

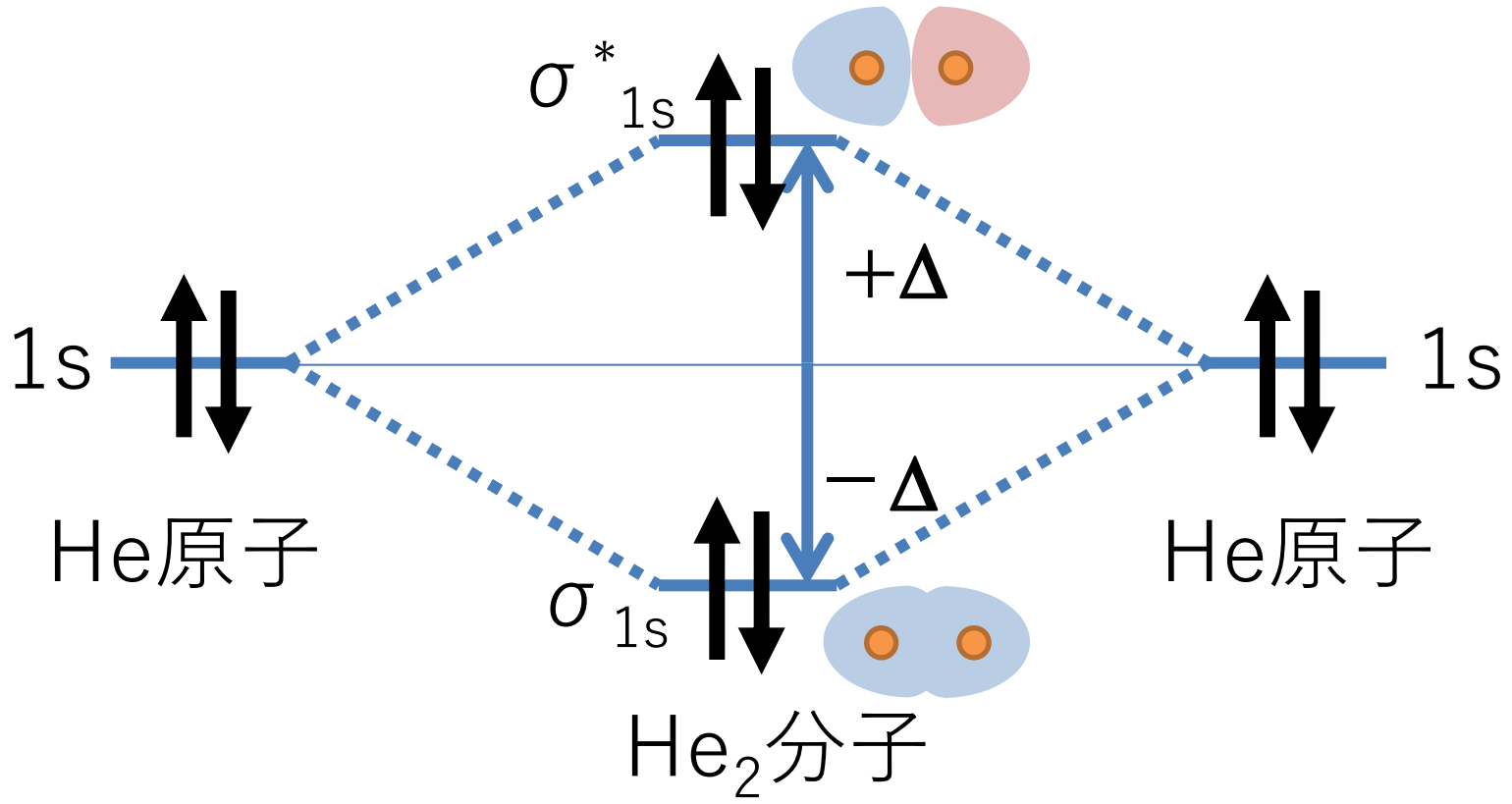
なお，こういった書き方では，左右に結合する「前」の「原子だった時の軌道」の準位を書き，中央に結合「後」である「分子の時の軌道」の準位を書くことが多い．



バラバラな原子のときの軌道と電子配置

分子になったときの軌道と電子配置

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Δだけ安定化する電子×2
反結合性軌道に入ってΔだけ不安定化する電子×2
⇒　トータルでは得をしない（He_2分子にはならない）

結合性軌道に入った電子（エネルギー下がる）と，反結合性軌道に入った電子（エネルギー上がる）は，エネルギーの変化を打ち消し合う．つまり，

「結合性軌道の電子の数－反結合性軌道の電子の数」

という，結合性軌道と反結合性軌道の電子の数の差が重要になる．

この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．
（差が奇数なら，0.5重結合や1.5重結合といった非整数次の結合になる）

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重なり，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（原子軌道は消える）．

・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 ⇒ エネルギー低い軌道（結合性軌道）

打ち消しあう重なり ⇒ エネルギー高い軌道（反結合性軌道）

・重なりが大きいほど，混ざった後の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　⇒　分子を作る

以下，非常に細かい話

大まかには以上の話でよいのだが，精密に計算をしようとすると「電子同士の反発」についても考慮する必要が出てくる．
（考慮しなくてもそこそこは合うのだが，細かい数値や電子相関が重要となる一部の分子でズレが出てくる）

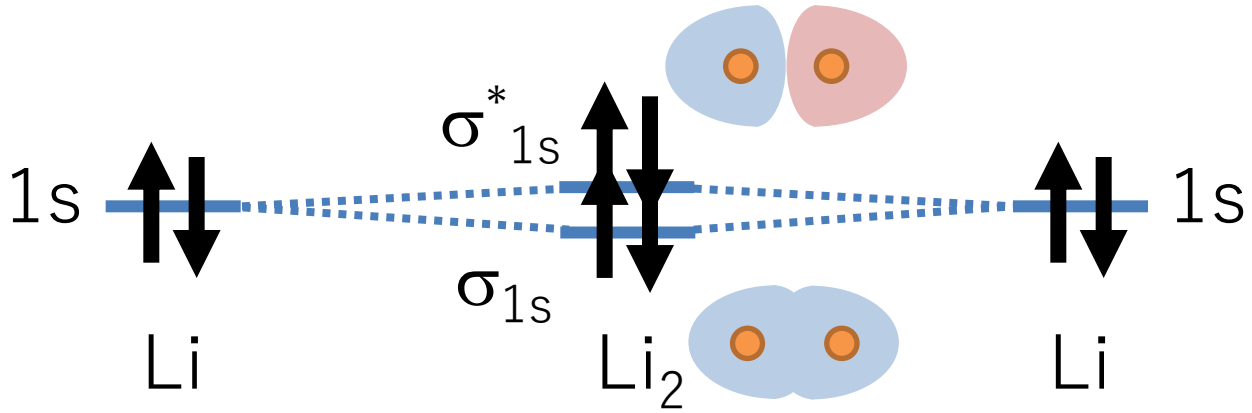
このため，実際の分子の軌道の準位に関しては，この講義でやるような単純な分子軌道法からは少しズレる場合がある．

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．

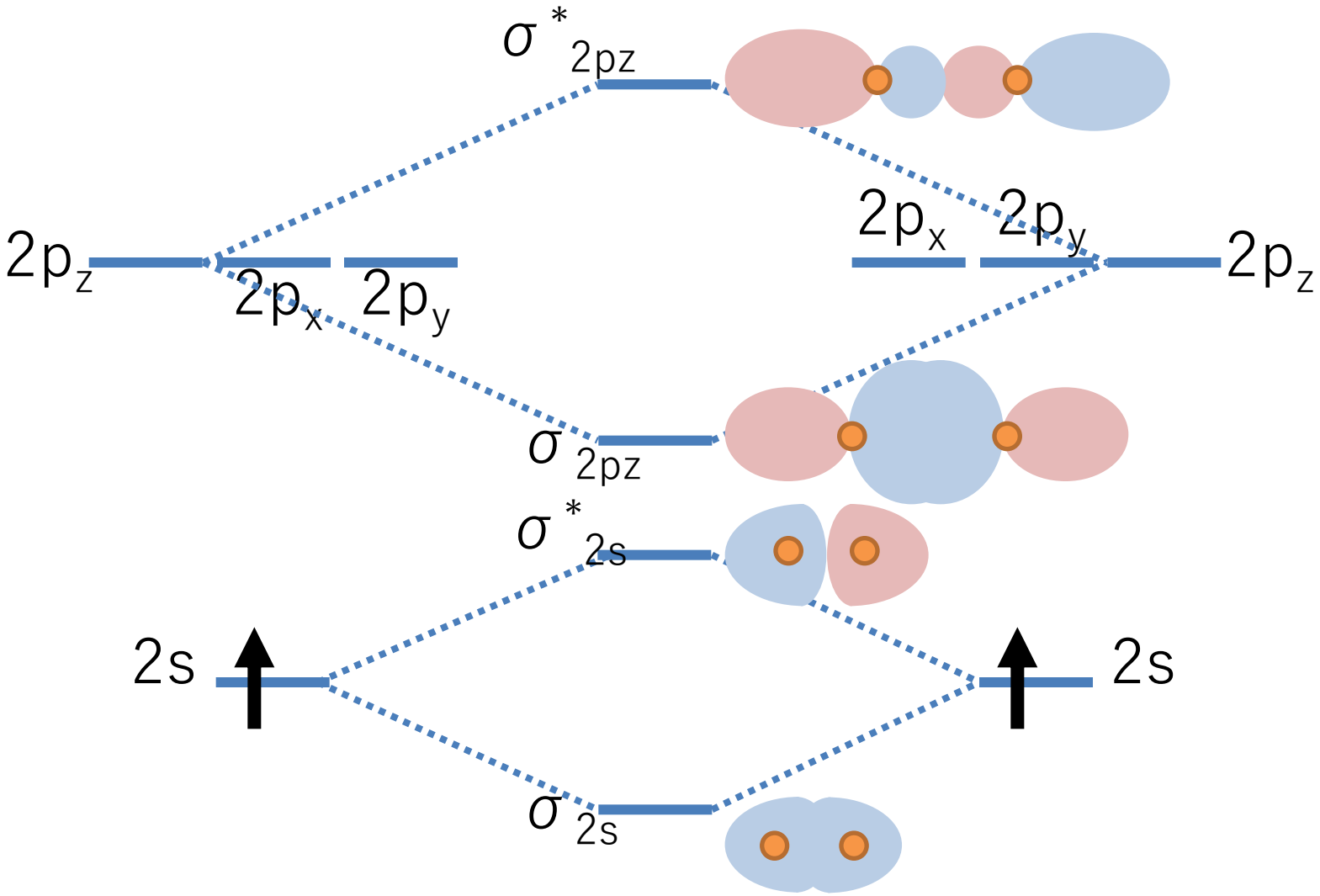
まず内殻電子の1s軌道同士が結び付き，σ_{1s}（結合性）とσ_{1s}^{*}（反結合性）が出来る．ただし内殻軌道はあまり広がっておらず軌道の重なりも小さい．そのため分子軌道へと変化した際のエネルギーの変化は非常に小さくなる（∴無視してもほぼ影響しない）．



ここに，Liの内殻電子（2個×2＝4個）を入れる．

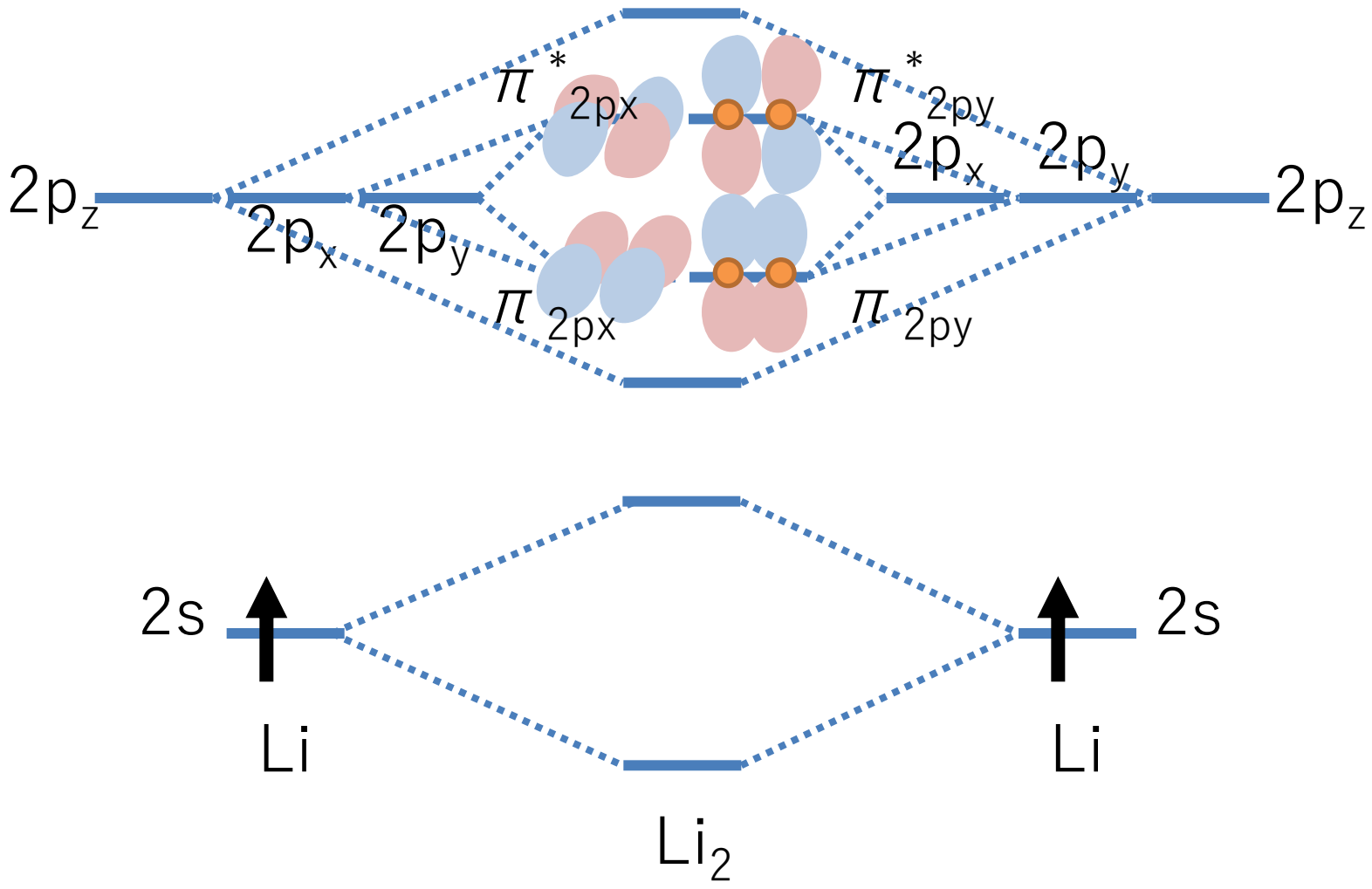
すると，結合性軌道と反結合性軌道が同じ数の電子で埋まる．よって，これらの軌道は結合には関与しない（エネルギー上がる電子と下がる電子が同数なので，トータルでは変化なし）．内殻の電子は結合には関与しないので，今後の議論では最初から内殻電子は無視する．

次に，2sと2p軌道を考えよう．
2s同士，（空の）$2p_z$同士は，σ結合を作る．

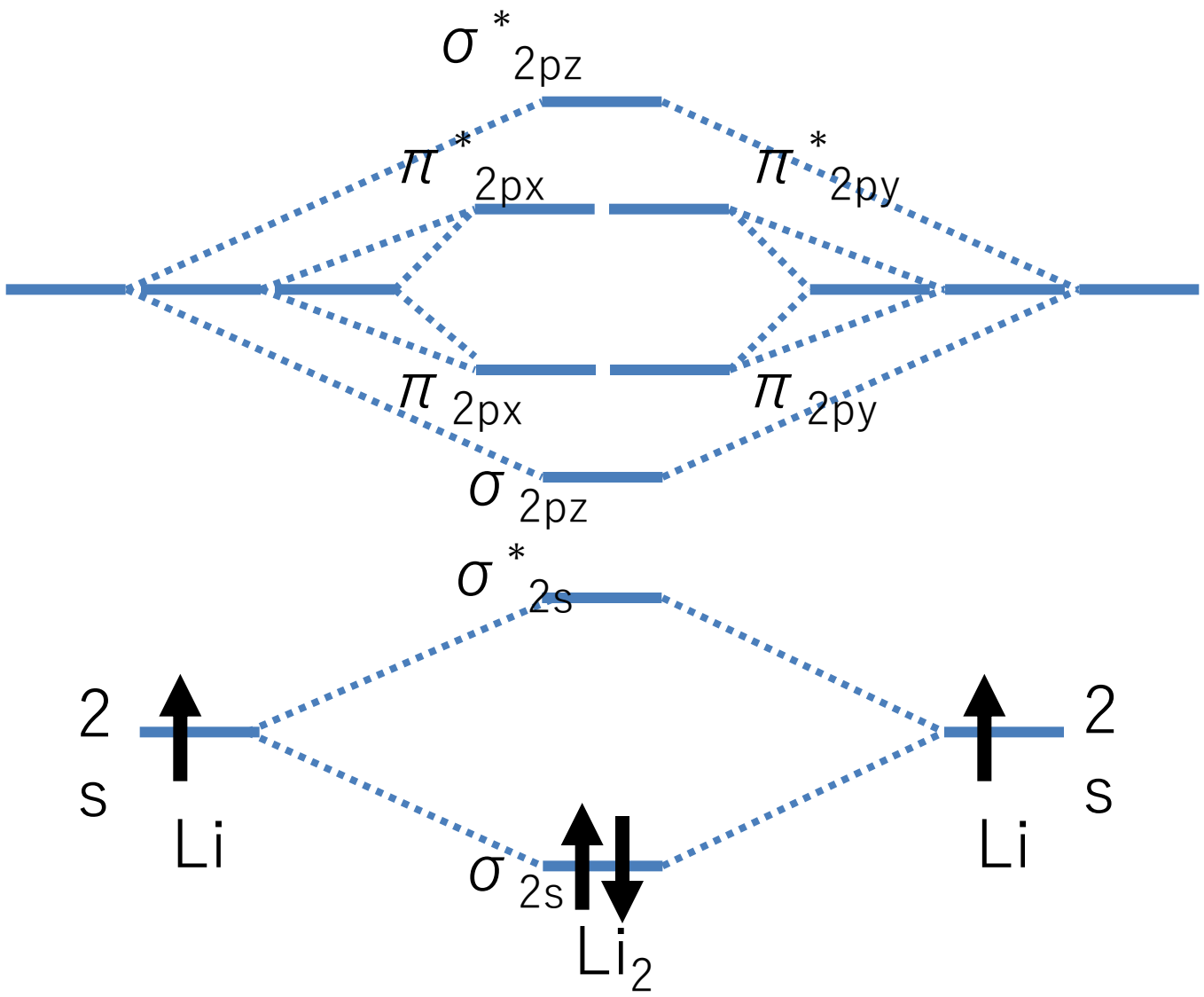


※作図が大変なので，2s軌道由来の球面状の節面は省略して描画

空の$2p_x$同士，2py同士はπ結合を作れる．

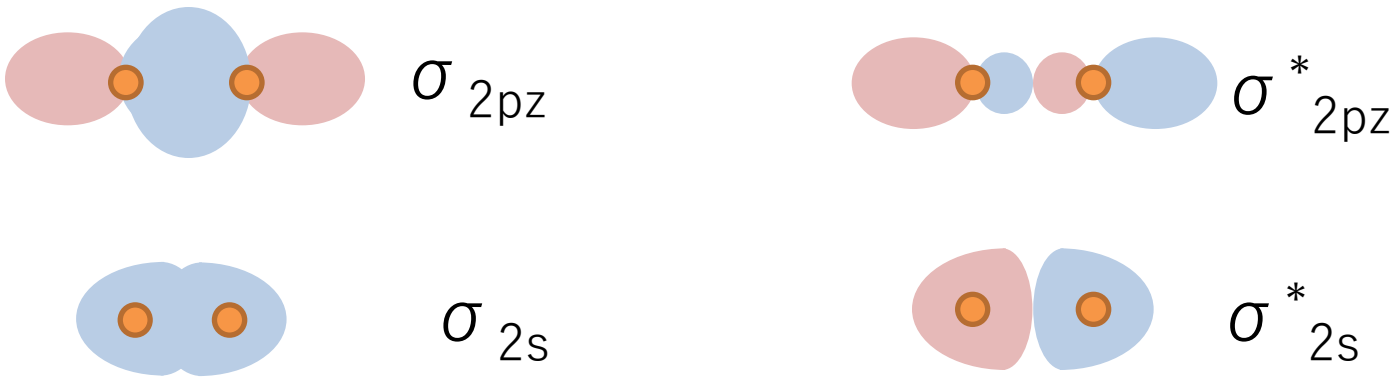


結果，こうなる．電子（Liの価電子：1×2個）を配置すると……

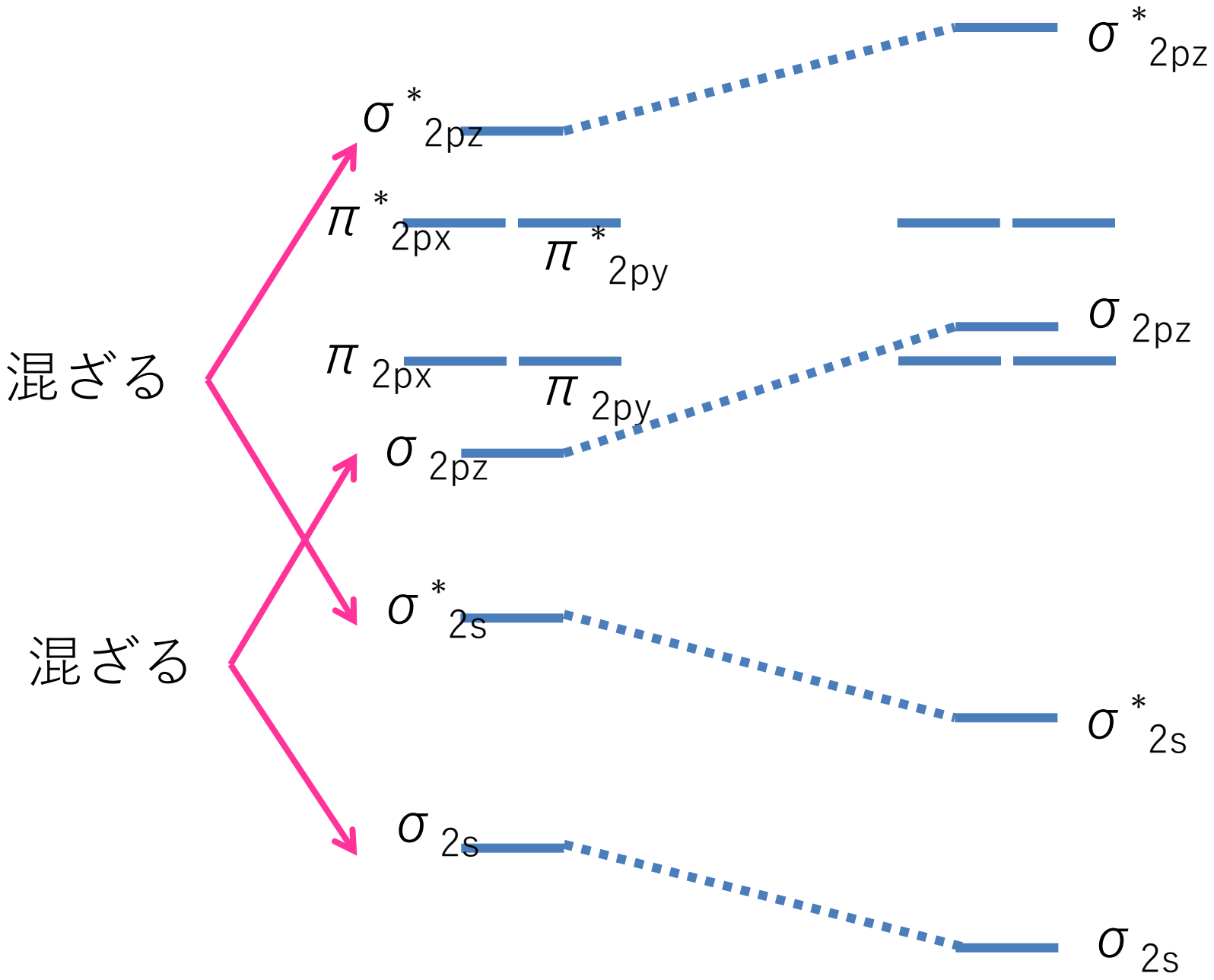


Li_2分子は安定に存在できる（単結合）

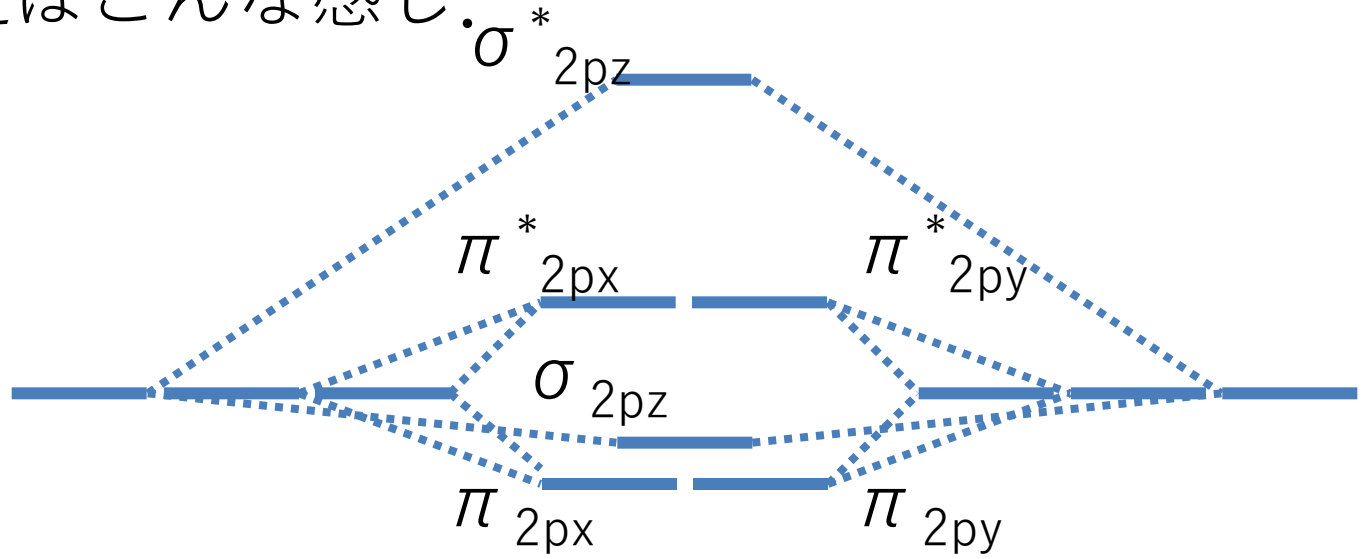
しかし実は，まだ終わらない（以下，細かい話）．
よく見ると，新たに作った分子軌道のσ_{2s}とσ_{2pz}，σ^*_{2s}とσ^*_{2pz}は重なりを持てる（微妙に重なりがゼロではない）．

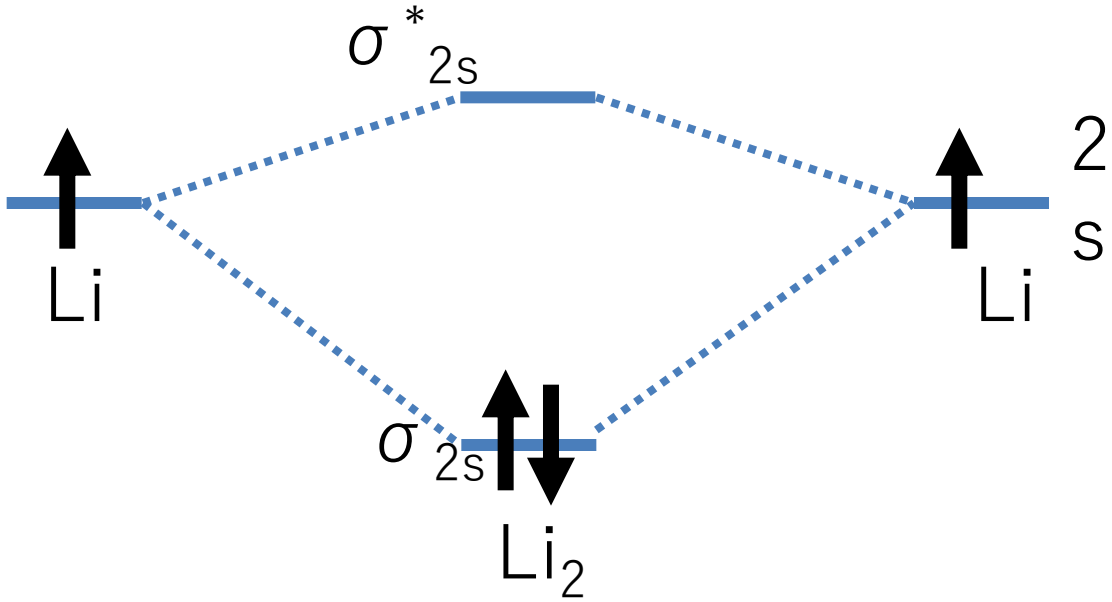


この結果σ_{2s}とσ_{2pz}，が少し混ざり，σ^*_{2s}とσ^*_{2pz}も少し混ざる．すると，エネルギーの低い方はさらに低く，エネルギーの高かった方はさらに高くなる．なお，2s軌道と2p軌道のエネルギー差が大きくなると，この効果は効きにくくなり，このページに書いた補正は効かなくなってくる．
（※エネルギーの離れた軌道は混ざらないため）．

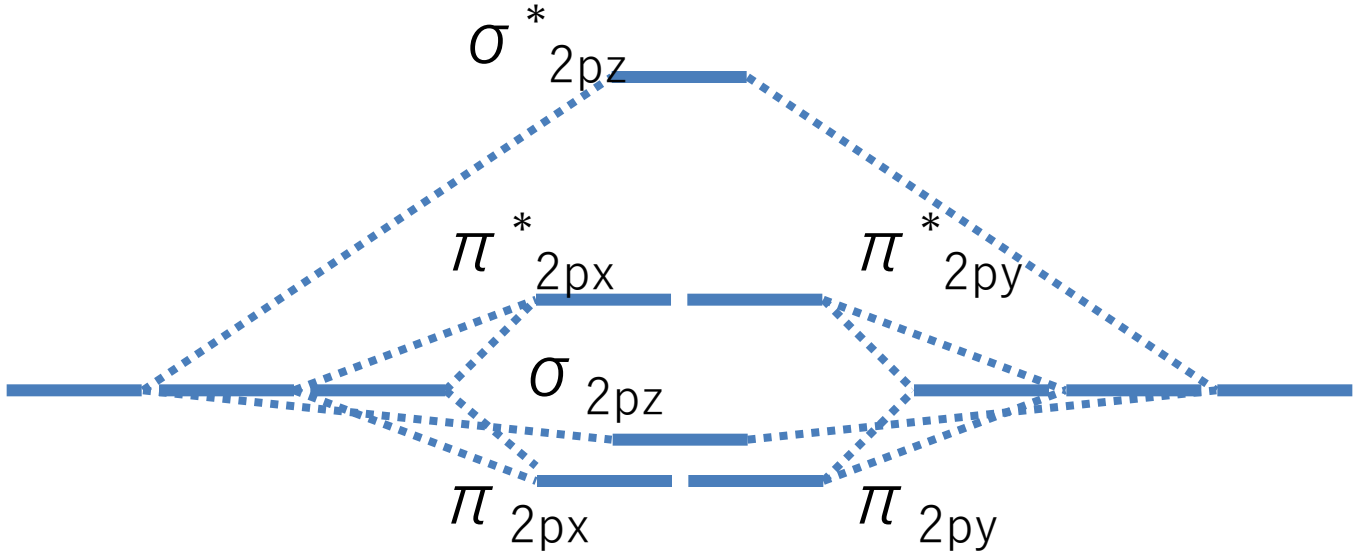

σ*2pz
π*2px
π*2py
π2px
π2py
σ2pz
σ*2s
σ2s
混ざる
混ざる
σ*2pz
σ2pz
σ*2s
σ2s

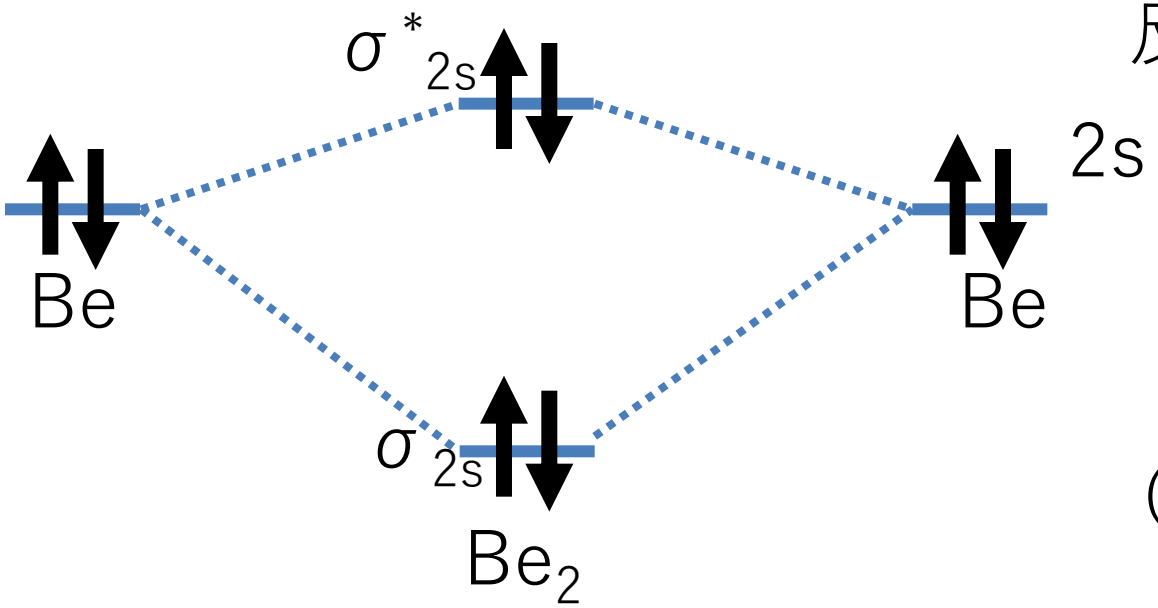
実際のLi_2の軌道はこんな感じ.





次の元素，Be_2だとこうなる（Beの価電子：2×2個）．

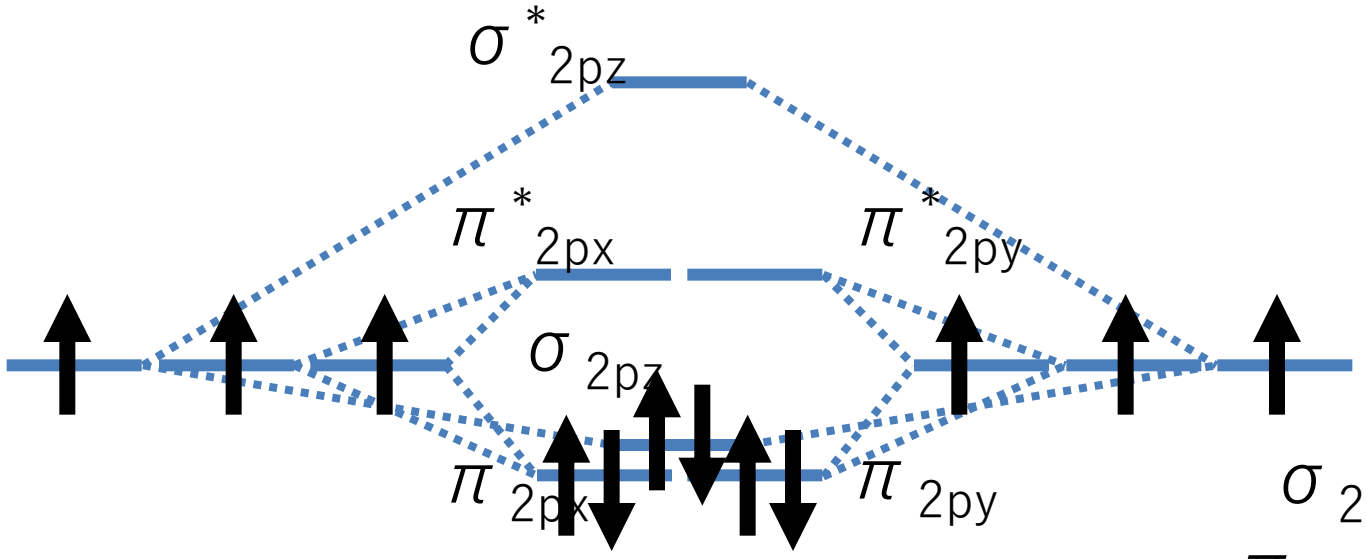




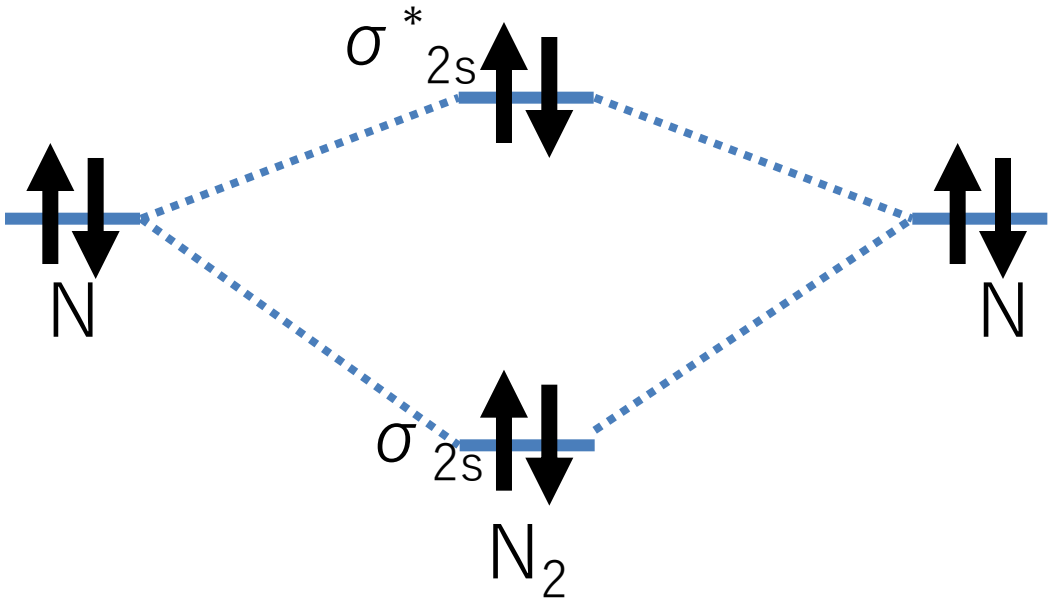
結合性軌道に2
反結合性軌道に2

ゼロ次結合
（ほぼ結合無し）

N_2だとこうなる（Nの価電子：5×2個）.



σ_{2pz}とπ_{2px}, π_{2py}で三重結合（非常に安定）



σ_{2s}とσ^*_{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．

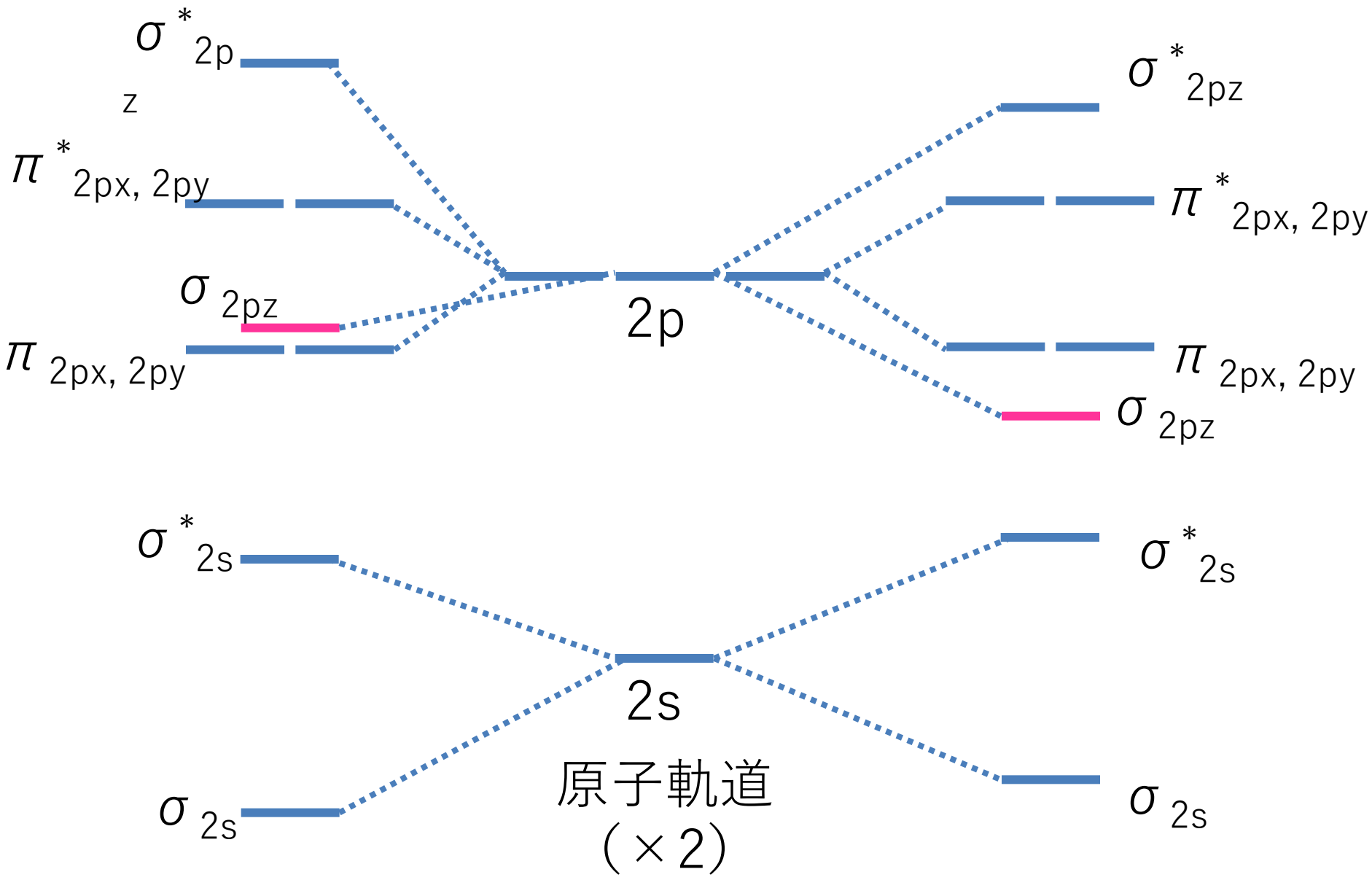
第二周期の元素，LiからFに移動していくと，最外殻の電子が増えていく．すると，当然ながら遮蔽効果も増える．

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と2pのエネルギー差が開く）

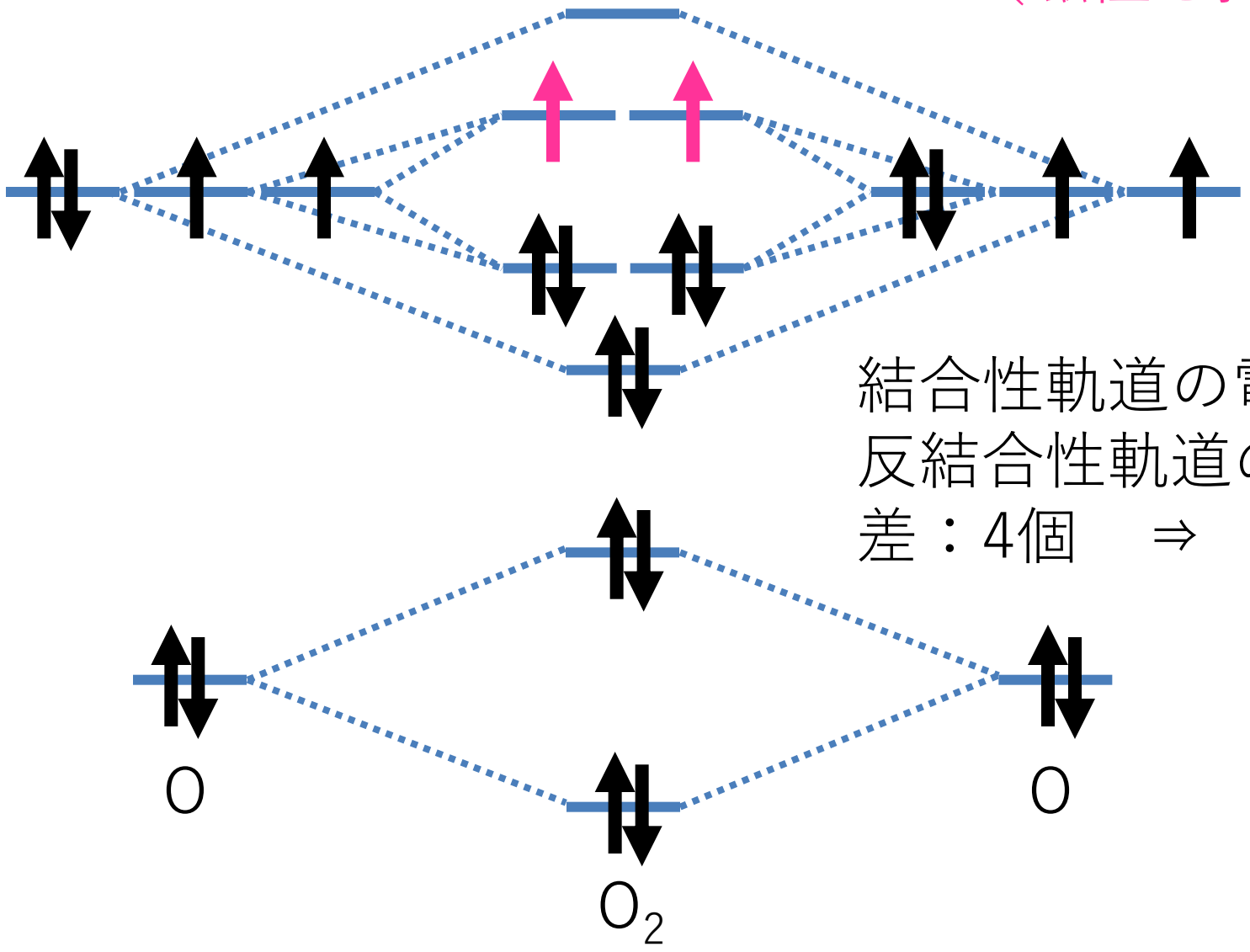
エネルギー差が開くと，σ_{2s}とσ_{2pz}，σ^*_{2s}とσ^*_{2pz}が混ざりにくくなる．このため，「混ざった事によるエネルギーのズレ」が小さくなり，本来の順序に戻る（周期表を右に行くに従って少しずつ軌道のエネルギーが変わってきて，ちょうど入れ替わるのがNとOのあいだ）．



Li_2からN_2までの場合　　O_2からNe_2までの場合

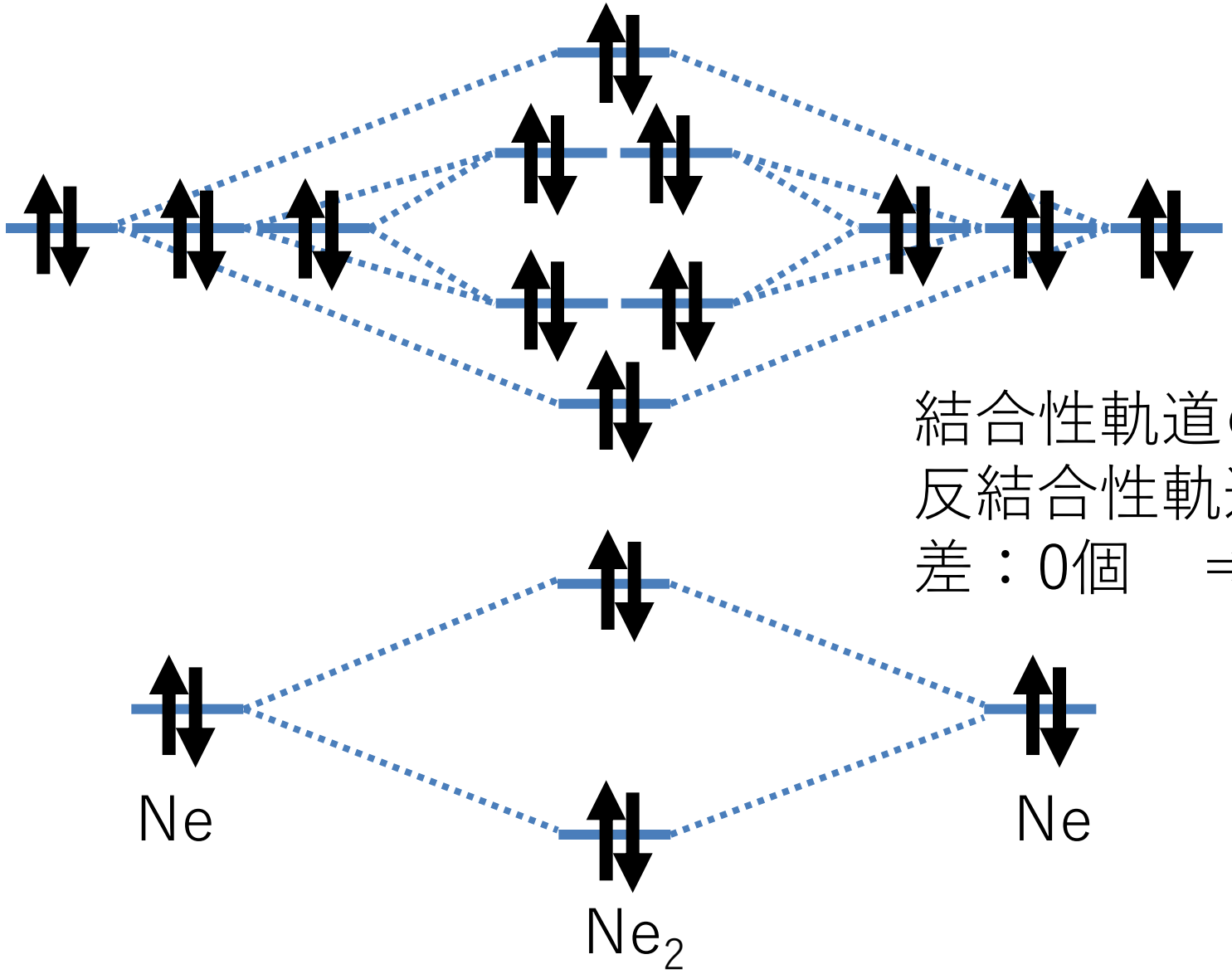
酸素分子（O_2）の場合
（Oの価電子：6×2個）

不対電子×2個
（磁性を持つ）



結合性軌道の電子：8
反結合性軌道の電子：4
差：4個　⇒　二重結合

希ガスのNe_2の場合
（Neの価電子：8×2個）



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
（原子軌道はもはや存在しない）

波動方程式の正しい解 ＝ 複数原子間に広がった分子軌道

各原子の原子軌道の足し合わせで，大まかに近似できる

強め合う重なり → 結合性軌道（エネルギー低）

弱め合う重なり → 反結合性軌道（エネルギー高）

重なりが大きいほど，エネルギーの変化は大

∴ σ 結合は π 結合より強い

二原子分子の分子軌道

酸素分子（不対電子），貴ガス（結合しない）