

基礎無機化学 第14回

分子軌道法(2)

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

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軌道が混ざると、エネルギーの低い結合性軌道と、エネルギーの高い反結合性軌道の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

という原則は変わらない。ただし、

- 異なる原子だと、エネルギーが近くなる軌道が変わる場合がある
- 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

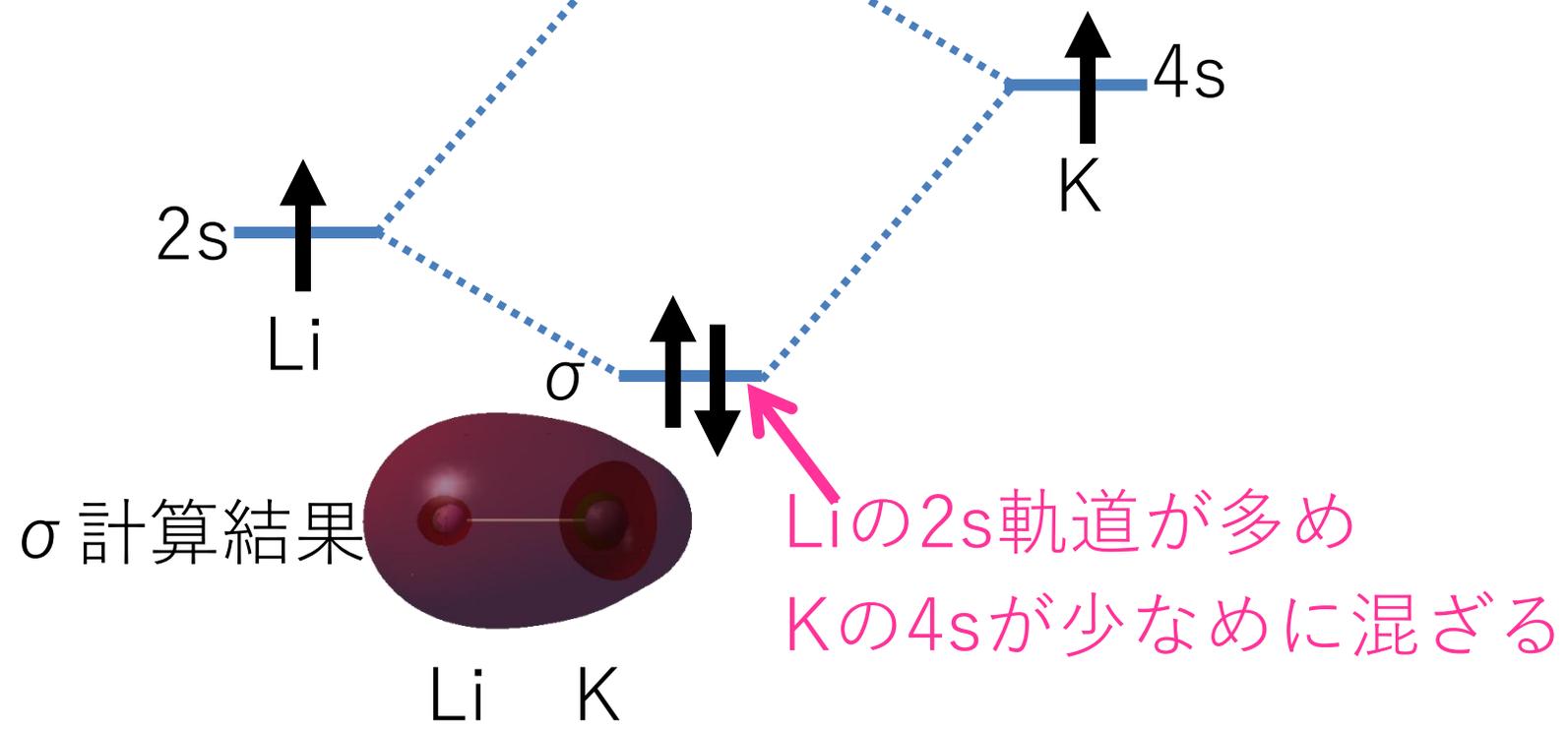
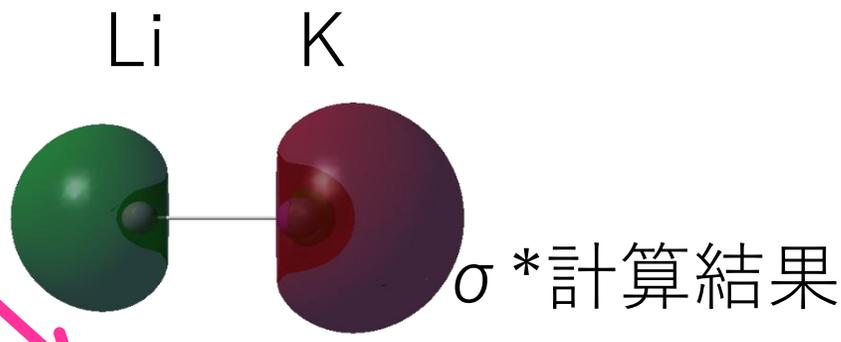
Kの4sの方が，Liの2sよりエネルギーが高い
(復習：周期表の下の元素ほど電子を放出しやすい)

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



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

例えば同種原子だと，2つの原子の，同エネルギーの ψ_a と ψ_b から

$$\text{結合性軌道} : \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a + \varphi_b)$$

$$\text{反結合性軌道} : \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a - \varphi_b)$$

と， ψ_a と ψ_b が同じ比率で混ざった結合性 & 反結合性軌道ができる。

これに対し，エネルギーが低い ψ_a と，エネルギーが高い ψ_b を組み合わせることができる分子軌道は例えば，

$$\text{結合性軌道} : \varphi = \sqrt{0.6}\varphi_a + \sqrt{0.4}\varphi_b$$

$$\text{反結合性軌道} : \varphi = \sqrt{0.4}\varphi_a + \sqrt{0.6}\varphi_b$$

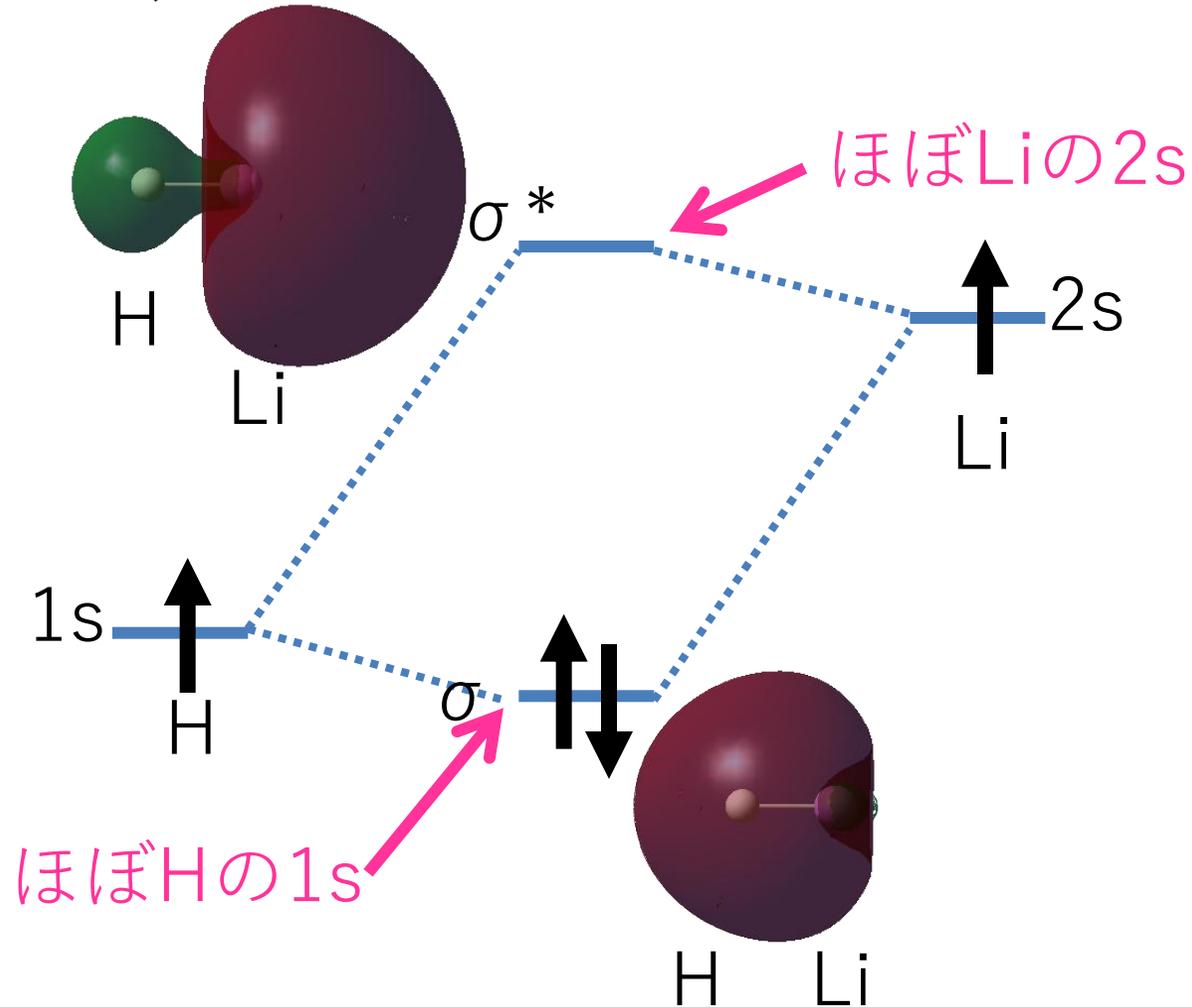
のように，結合性軌道はエネルギー低めの ψ_a が多め（60%），逆に反結合性軌道はエネルギーの高い ψ_b が多め（60%），という感じ。

※実際には，軌道間に重なりがあると規格化係数はちょっと違ってきますが，ここでは細かいことは抜きにしています。

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 (H^- - Li^+)

教科書に出ているHFの場合も扱ってみる

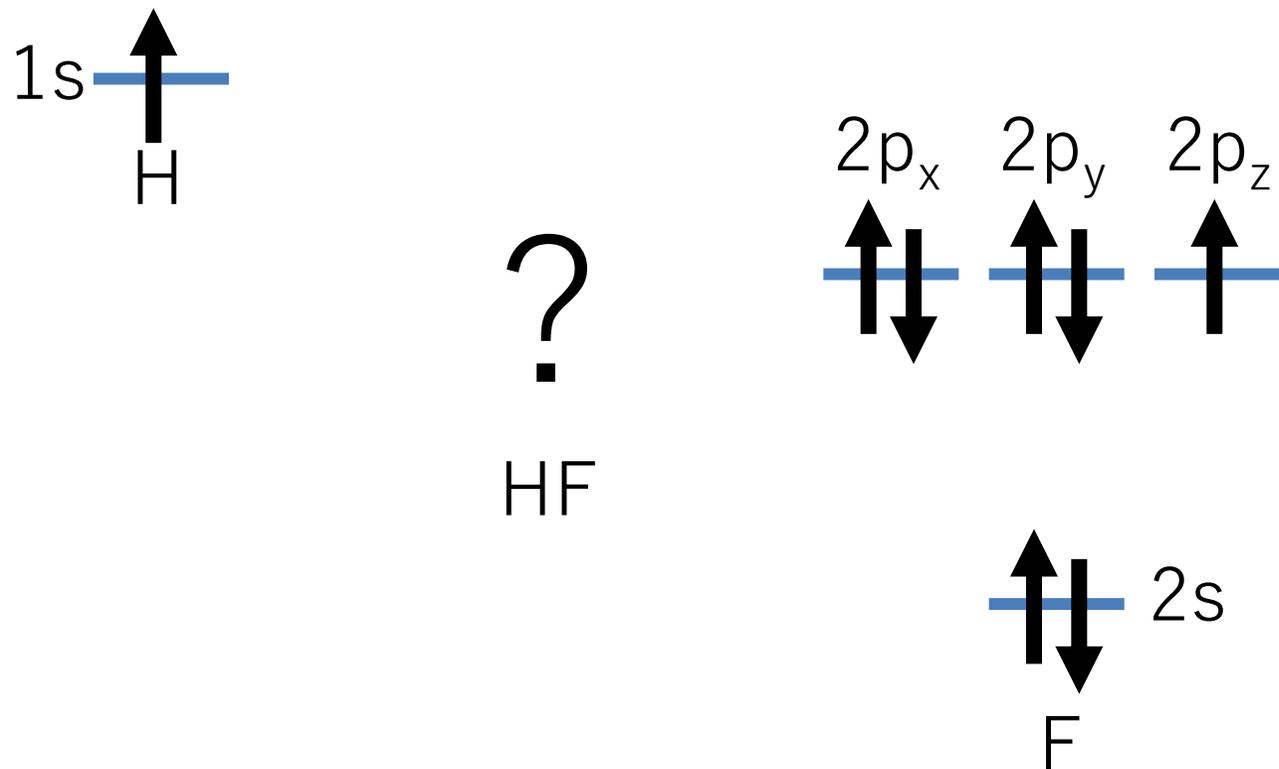
Hの最外殻軌道：1s（最外殻電子1個）

Fの最外殻軌道：2s, 2p（最外殻電子7個）

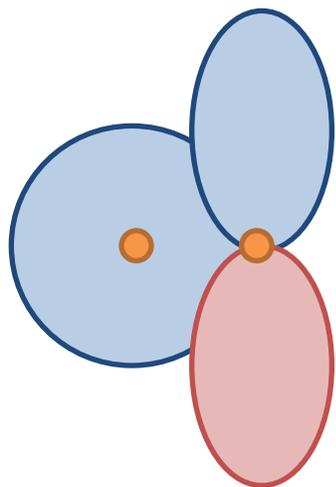
教科書p36の第一イオン化エネルギーを見ると、

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

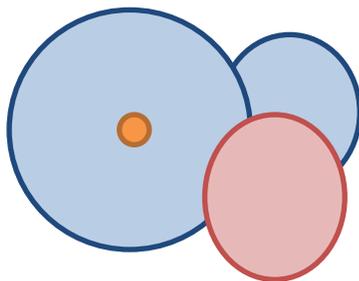
つまり、Fの2p軌道の方がだいぶ下にある（エネルギー低い）。



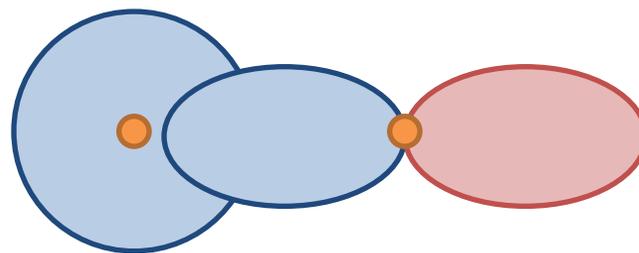
Hの1sと、エネルギーの近いFの2pだけが混ざる，と仮定
(=Hの1sとFの2sの混ざる効果は無視，と簡略化)



1sと $2p_x$
重なりゼロ
(混ざらない)



1sと $2p_y$
重なりゼロ
(混ざらない)



1sと $2p_z$
重なりあり
(混ざる)

なお実際には、Hの1sとFの $2p_z$ から生じた結合性軌道 & 反結合性軌道とFの2s軌道との間にも少し重なりがあり、これらにさらにFの2s軌道も少し混ざってくる。

(結合性軌道, 反結合性軌道, Fの1sという3つの軌道が混ざり合って、新しい3つの分子軌道ができる)

ただ、そこまで考えると少し面倒 (& Fの2sの混ざる量は少ないので、軌道の形やエネルギーへの影響も小さい) ので、ここではそれを無視している。

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」，多原子分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非常に難しい（特に，原子数が多い場合）．

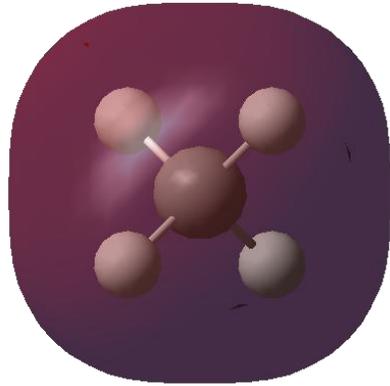
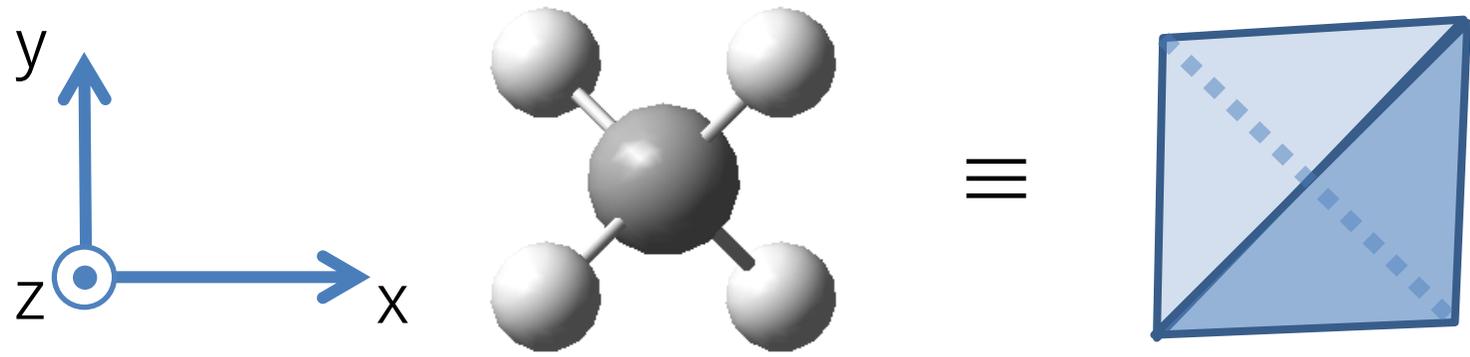
例えば単純な有機分子，正四面体構造のメタン分子（ CH_4 ）を考えてみよう．

結合に関与できる最外殻の軌道は，

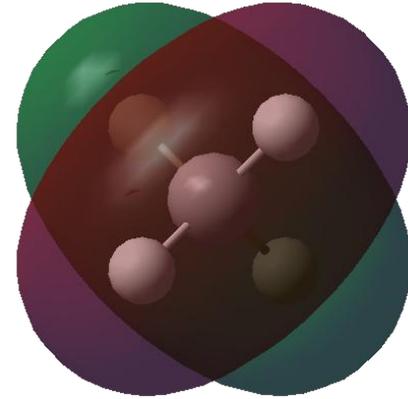
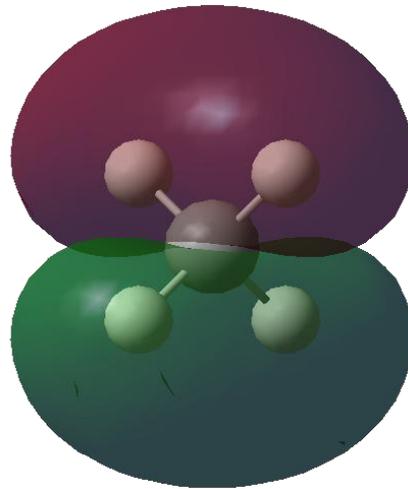
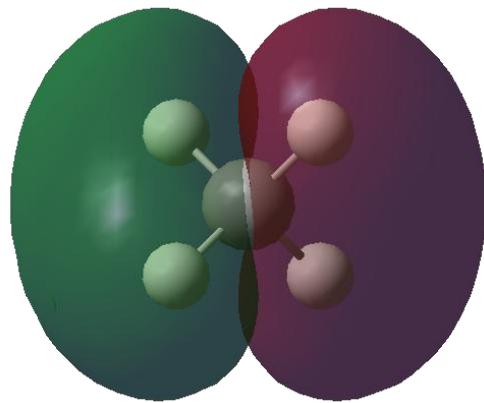
H：1s軌道（電子1個） $\times 4$ ， C：2s， 2p軌道（電子4個）

である．古典的な描像では，「C-H結合」というものが4本ある．では，分子軌道法ではどうなるだろうか？

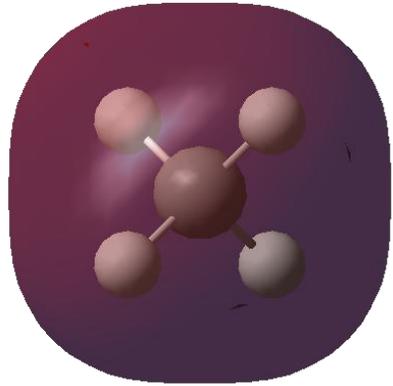
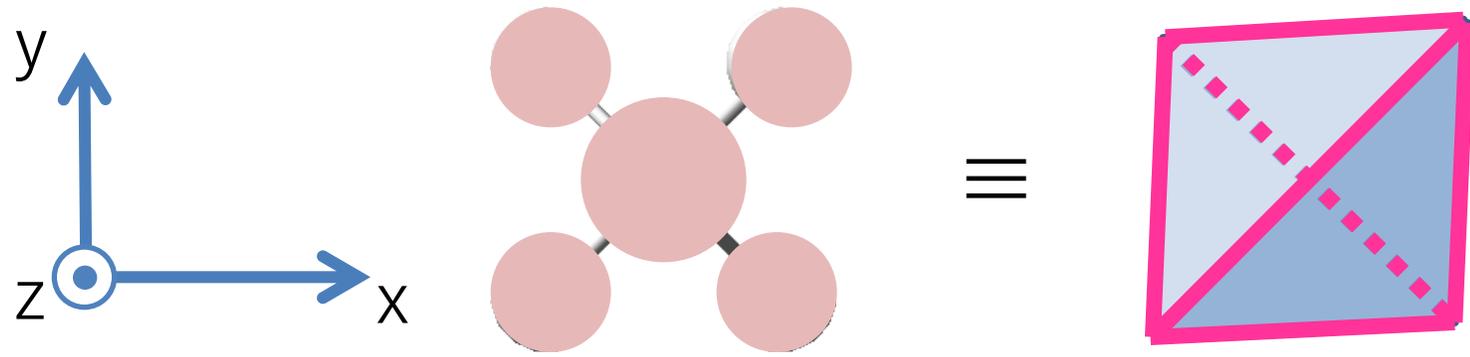
計算によれば，これらの軌道を組み合わせで実際に生まれる分子軌道は……



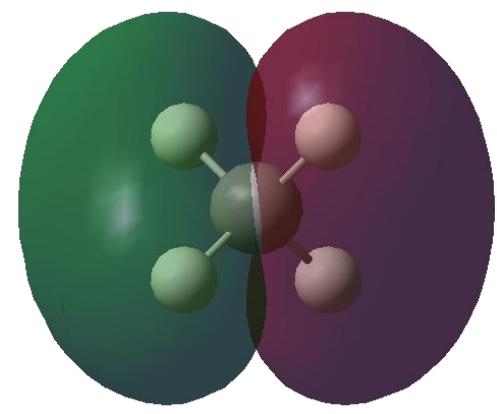
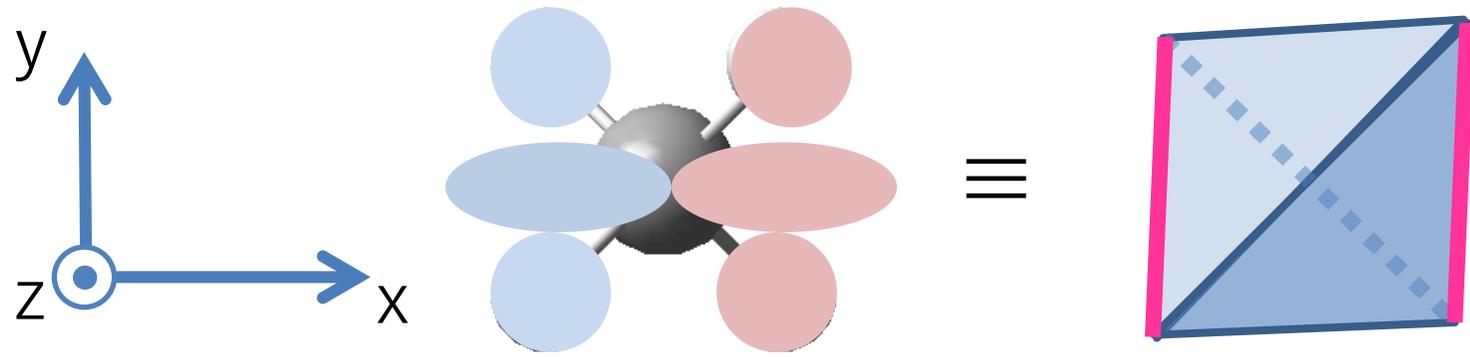
最安定軌道
4つのH_{1s} + C_{2s}



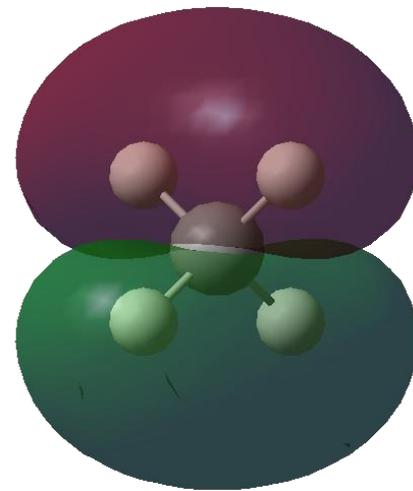
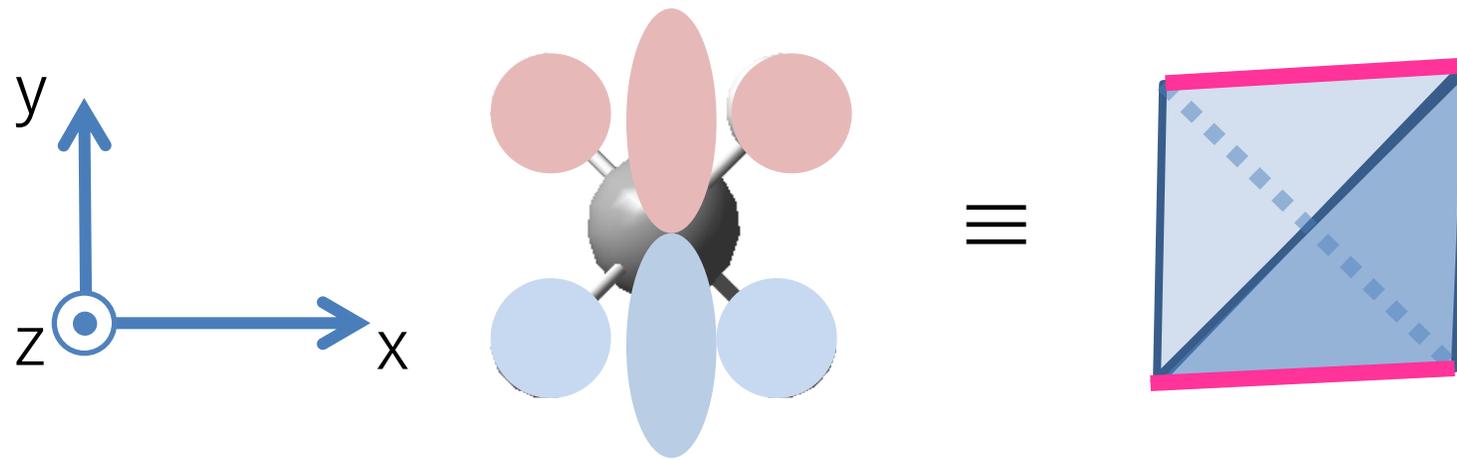
3つの等価な軌道(少しエネルギーが高い)
2つのH_{1s} - 2つのH_{1s} + 1つのC_{2p}



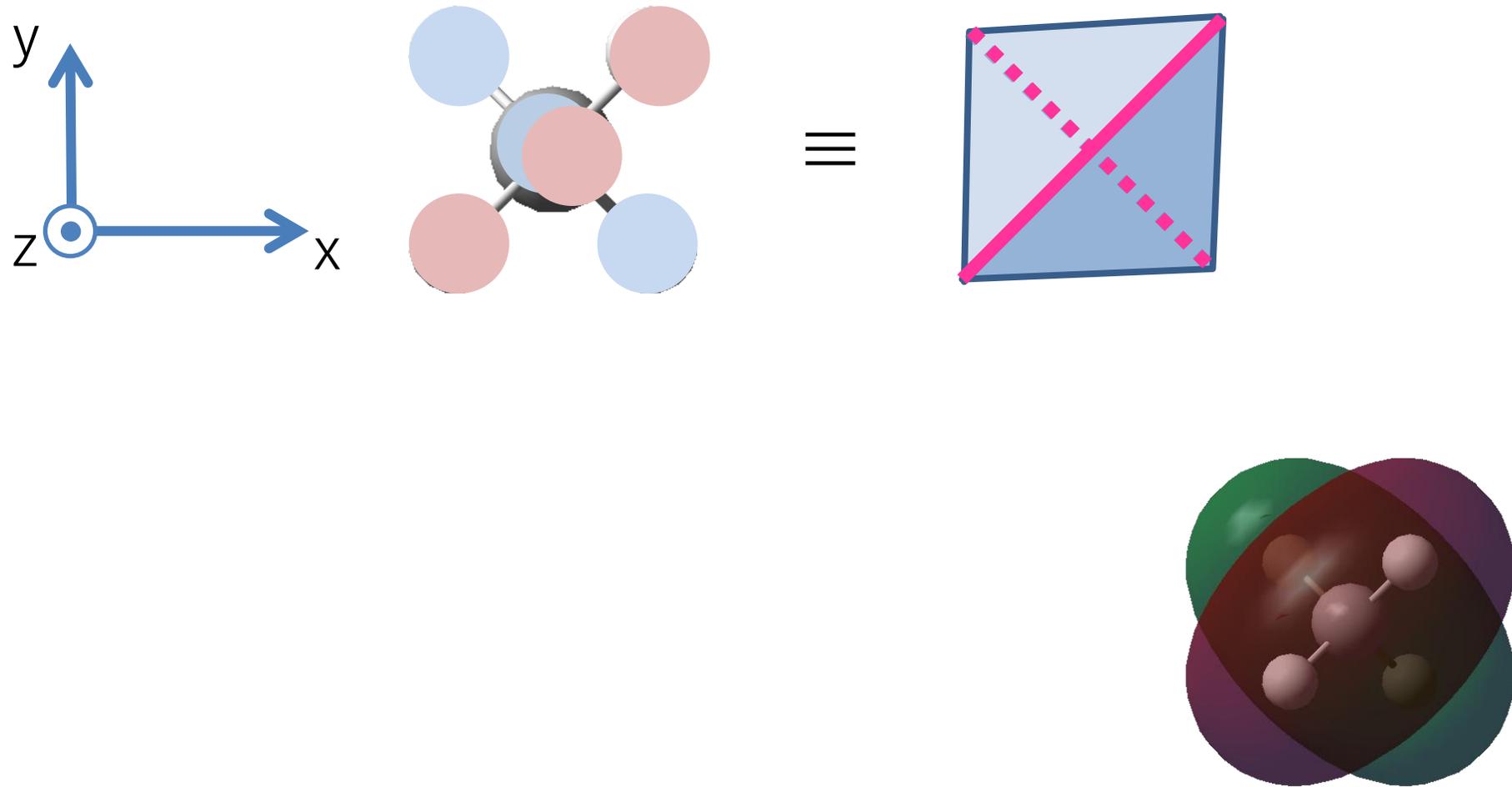
最安定軌道
4つの $H_{1s} + C_{2s}$



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}



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}



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}

分子軌道法でも，ちゃんと正四面体となる．しかしその中身はだいぶ違う．

古典的な考え方 → 4本の等価なC-H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種類の軌道があることが見つかる)

しかし，正しい軌道は直感的では無く，導出しにくい．
(人間にわかりにくい)

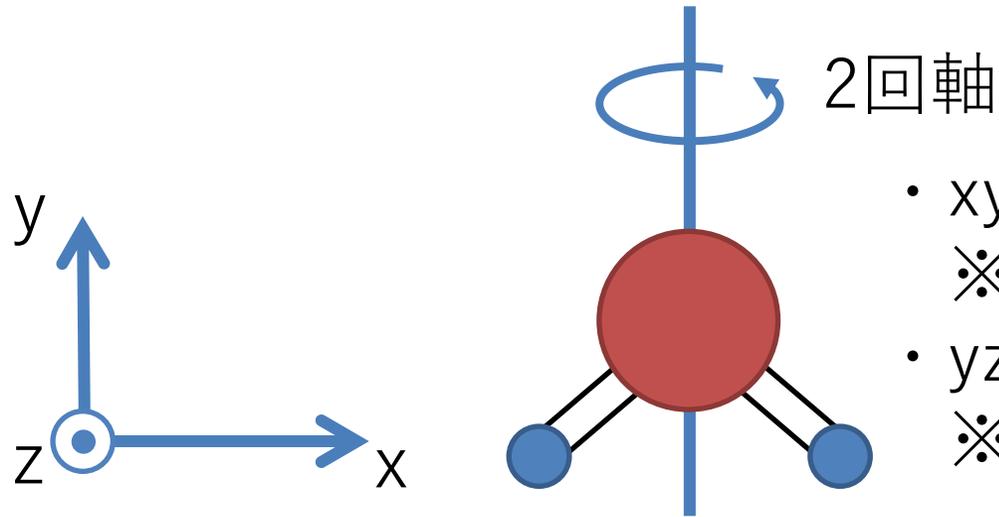
注：「群論」という数学的手法を使うと，分子の対称性からどんな軌道が可能かわかるので，それを使って分子軌道を導出することがある程度可能となる．ただし群論自体がかなり面倒な分野で，理解するのは結構大変．

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

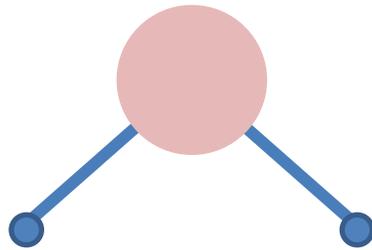


- xy平面に対し反転しても同じ（鏡映対称）
※xy平面が「鏡映面」になる。
- yz平面に対し反転しても同じ（鏡映対称）
※yz平面が「鏡映面」になる。

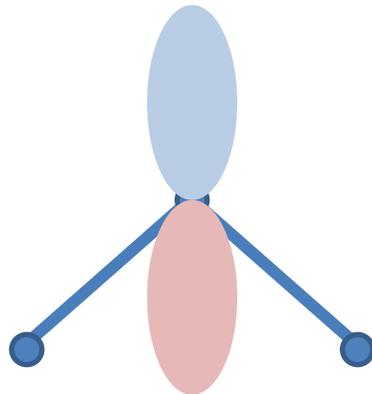
分子がこういった対称性を持っているのだから，その軌道もこれら対称操作に対して対称（形も位相も変わらない）か，反対称（形は変わらず，正負の符号だけ入れ変わる）かのどちらかでないと不自然だろう。

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。

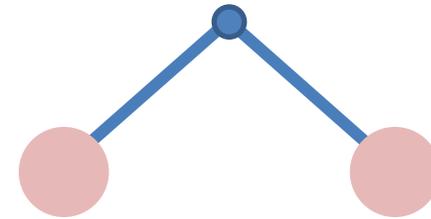
1. C_2 軸で1/2回転しても，2つの鏡映面のどちらかで反転しても形も位相も変わらないというグループ → A_1 という対称性に分類される



酸素の2s



酸素の2p_y

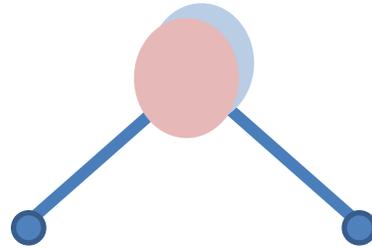


水素Aの1s+水素Bの1s

※片方のHだけではどうしても対称なものは作れないので，最初から2個組み合わせる。

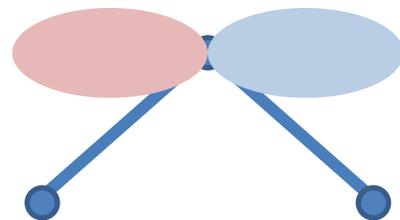
2. C_2 軸で1/2回転しても元通りだが，2つの鏡映面のどちらかで反転すると符号が反転というグループ → A_2 という対称性に分類される
(※水分子には該当する軌道は存在しない)

3. C_2 軸で1/2回転したり， xy 平面で反転すると符号が反転するが， yz 平面での反転だと符号がそのまま，というグループ → B_1 という対称性に分類

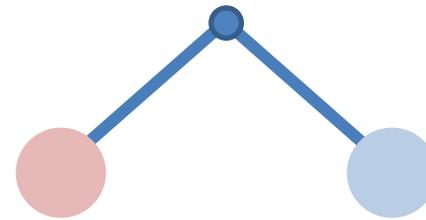


酸素の $2p_z$

4. C_2 軸で1/2回転したり， yz 平面で反転すると符号が反転するが， xy 平面で反転しても符号がそのまま，というグループ → B_2 という対称性に分類



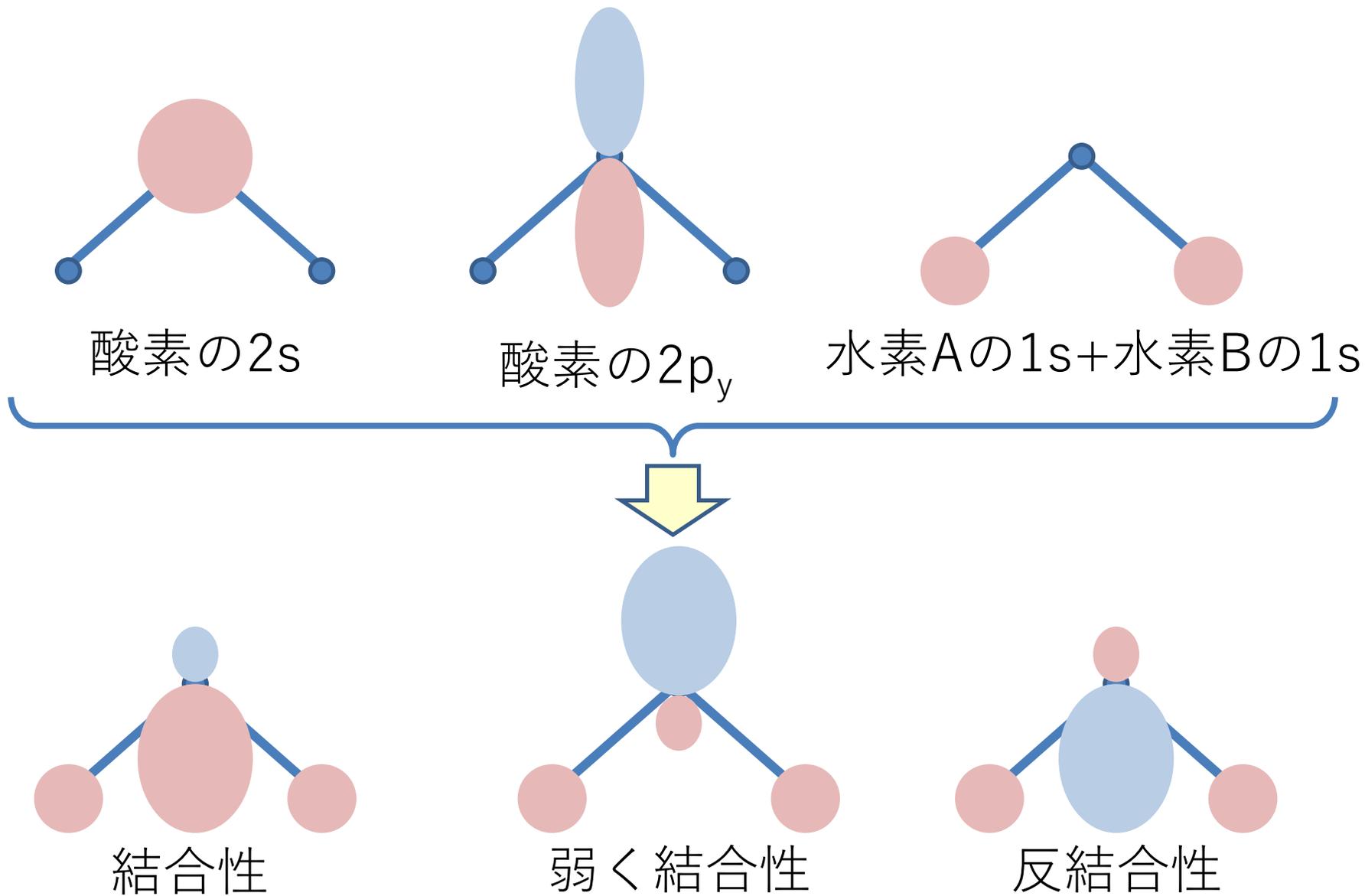
酸素の $2p_x$



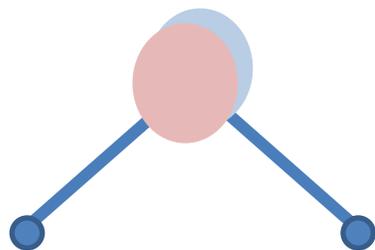
水素Aの $1s$ - 水素Bの $1s$

同じ対称性の軌道同士しか重ならない（違う対称性間だと重なりがゼロ）

- A_1 という対称性のグループ（3つ） → 混ざって、新たな3つの分子軌道に

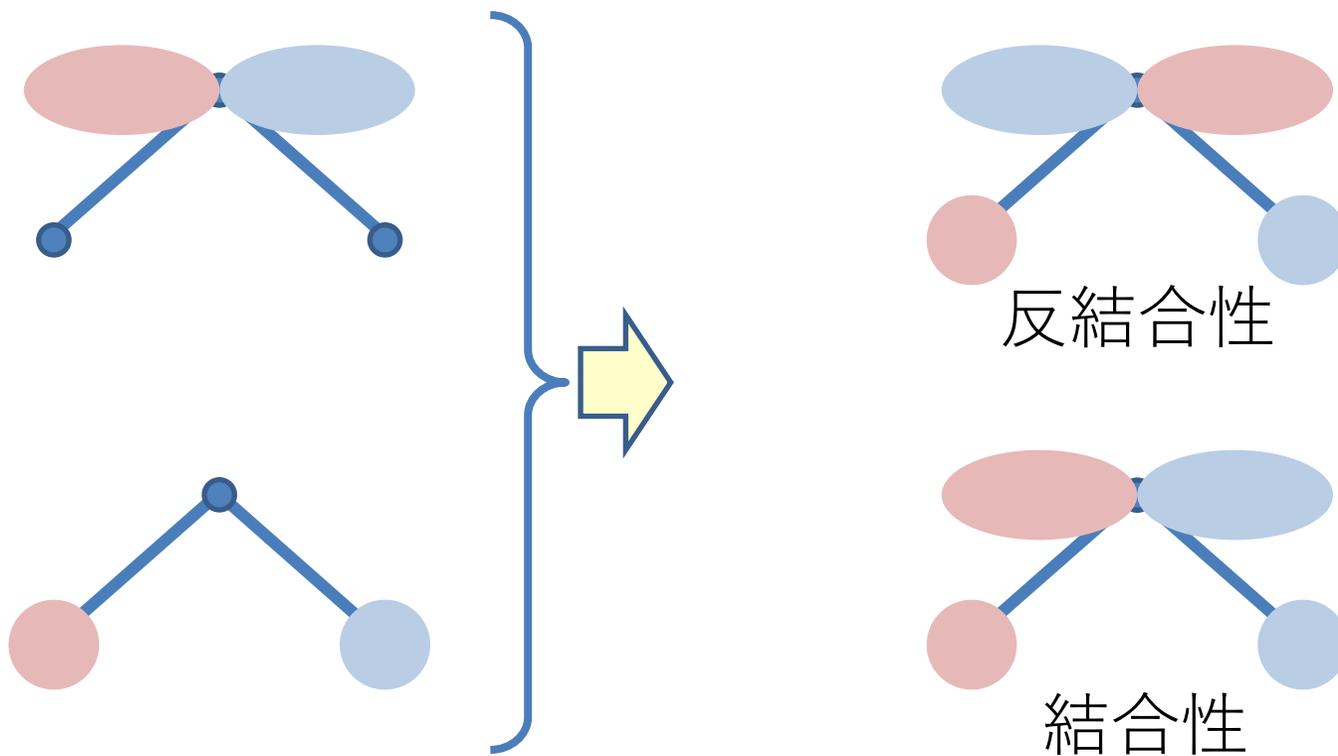


- B_1 という対称性のグループ

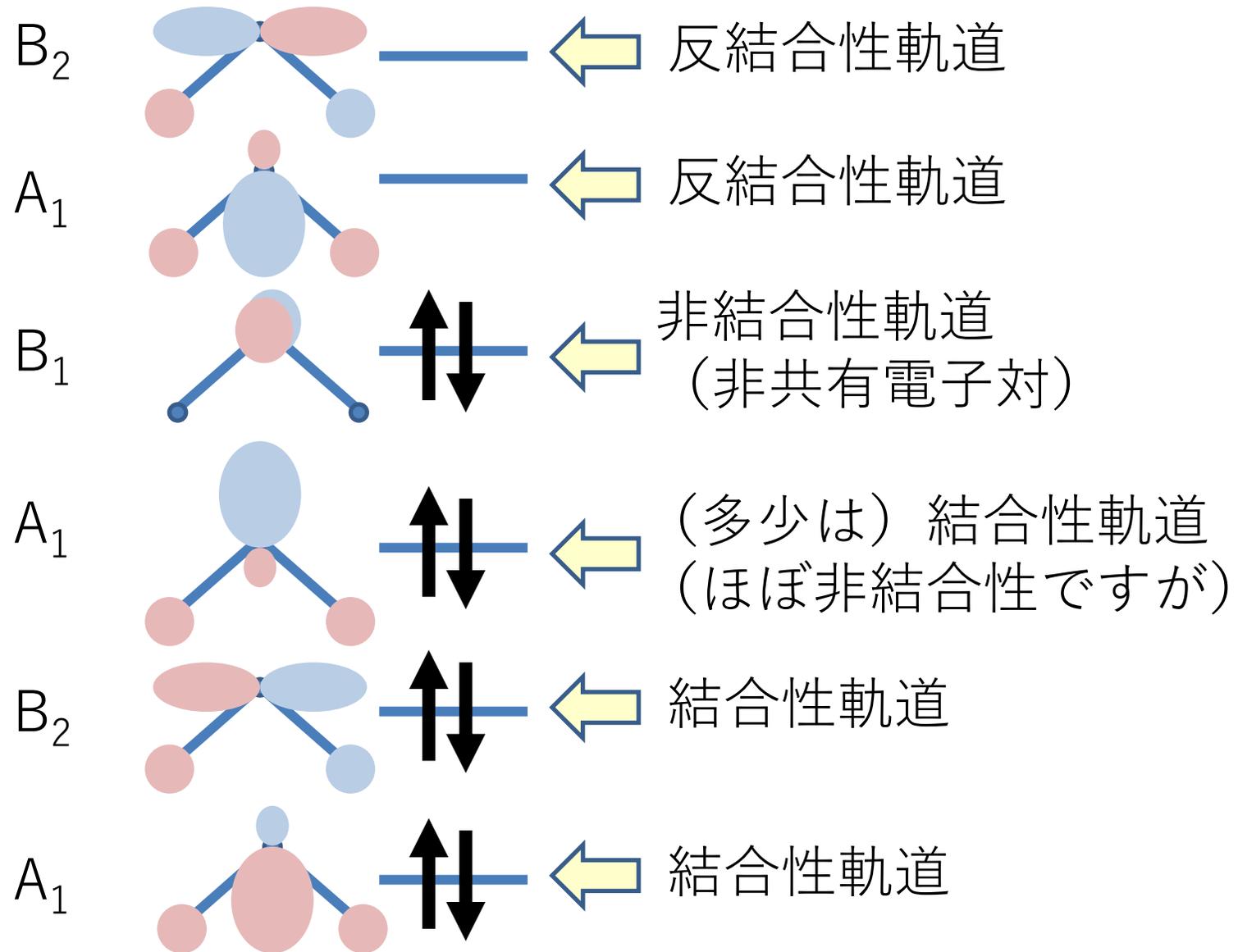


軌道が一つしか無いので混ざれる相手はなく、そのまま分子軌道に（非結合性軌道）

- B_2 という対称性のグループ：2つの軌道が混ざって、2つの分子軌道へ



結局、水分子の分子軌道は以下のようなになる。

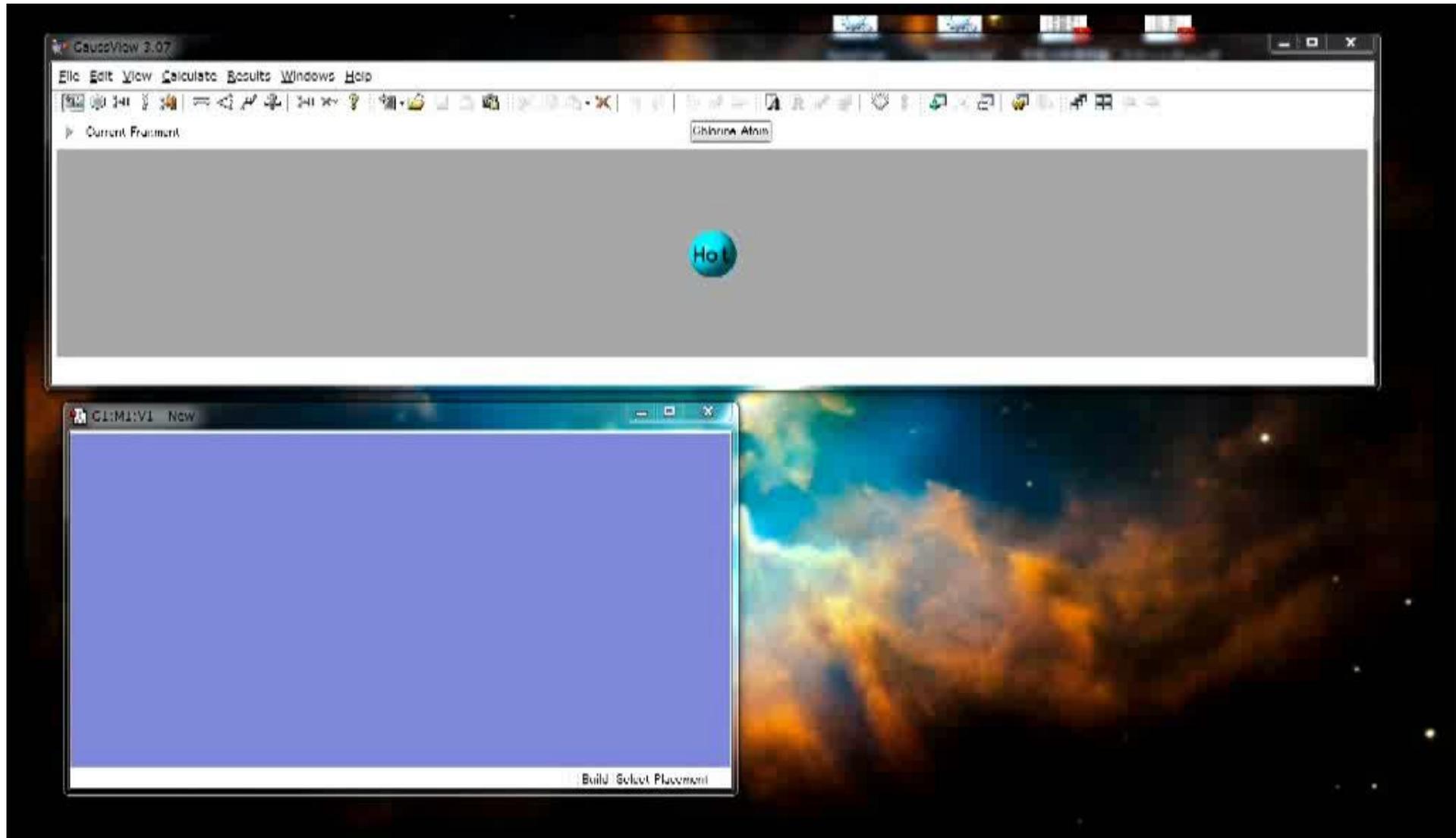


水分子の分子軌道法による結果は，メタンの時と同様に
原子価結合法による結果とはまるで違っている。
(今回も，より実際の分子に近いのは分子軌道法の結果である)

古典的な考え方	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つの独立・等価なO-H結合	H-O-Hという3原子に全体に 広がった結合性軌道

*混成軌道に関しては，次回やります。

簡単な分子なら，簡単 & 正確に計算できる（例： CF_3H ）。



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。

- ・古典的な考え方：現実と一致しない分子もあるが直感的
- ・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、古典的な考え方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、そういった古典的で簡単な考え方では誤差が大きい上に、分子軌道を正しく予想できない。そのため計算は面倒だが分子軌道法を使う必要がある。

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