

基礎無機化学 第15回

単純化した結合の考え方

混成軌道, 部分的な量子論の導入

本日のポイント

超単純化した結合の考え方

「軌道が重なって，電子2個入れれば結合」

混成軌道

s軌道とp軌道を混ぜて，新しい軌道を作る

sp^3 混成：正四面体型 \Leftrightarrow 単結合（が多い）

sp^2 混成：三角形 \Leftrightarrow 二重結合（が多い）

sp 混成：直線形 \Leftrightarrow 三重結合（が多い）

逆に，分子の形から混成を予想することも出来る

ルイス構造 \rightarrow VSEPRで構造予想 \rightarrow 軌道を予想

部分的な量子論の導入

古典的なルイス構造では表せない分子も表現

簡略化した結合の考え方

分子軌道法は非常に精密に分子のエネルギーや電子状態を再現することができるが、分子軌道を得るための計算量は多く、しかも得られた結果が直観的でないことも多い。

化学が関連する多くの分野ではそこまでの精度は必要ないので、もっと簡便でわかりやすく、ほどほどの正確さで分子の結合を再現できる手法が良く用いられる。

(有機化学、生化学などの多くの分野。ただしそれらの分野でも、光が絡む場合や軌道が影響してくる場合には、分子軌道論が必要になることもあるので分子軌道法が不要なわけではない)

ここでは、簡略化した結合の考え方を見ていこう。

単純化した結合と、
混成軌道の導入による原子軌道の修正

分子軌道法による結合の考えかたの中心にあるのが、

- エネルギーの近い軌道が重なると、
それらが混ざり結合性軌道と反結合性軌道へと再構成.
- 結合性軌道に入っている電子が多ければ結合.

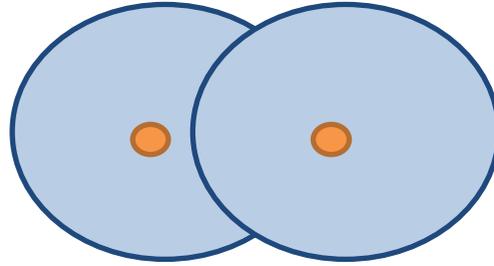
というものである. そこでこの考え方を非常に簡略化してしまい、

- 最外殻の軌道が2原子間で重なっていて
- そこに電子が2ついれば結合を作る
(2つの原子で, $1+1$ 個, または $2+0$ 個)

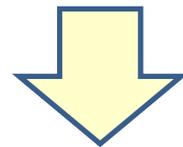
と, シンプルに考えてしまおう.

(正確ではないが, そこそこ合う結果が得られる)

この「超単純化した考え方」での水素分子の説明



- 2つの水素原子の，1s軌道同士が重なる
（必要条件の一つ，「価電子の軌道が重なる」）
- そこに価電子が，合わせて2個存在する
（もう一つの必要条件，「結合箇所電子が2つ」）



2条件を満たしたので，結合を作れる！
（と，簡略化して考えてしまう）

本来の分子軌道は、

「たくさんの軌道を組み合わせ、分子全体に広がった分子軌道ができ、そこに電子が入る」

というものだが、これだと正確だが人間が考えにくい。そこで、

「2つの軌道が重なり結合性軌道（と、反結合性軌道）を作る。そこに電子が2個入れば結合できる」

と、結合を非常に局所的なものに限定し人間が考えやすくしたのがこの「簡略化した考えかた」である。

もちろんこの考え方は正確ではない。正確ではないが、大抵はこの簡略化した考え方（& プラスアルファ）でそこそこ説明できる。

この簡略化した考え方で現実の分子を説明するには、もう少しだけ追加が必要である。それが「混成」という考え方になる。

混成

炭素原子の価電子は $(2s)^2(2p)^2$ という配置である。このままだと

- ・ 2s軌道：電子2個で埋まっており，結合を作りにくい。
- ・ 2p軌道：電子を1つだけ持つ軌道が2個しかなく，このままでは結合を2本しか作れない。

となり，炭素で一般的な「等価な4本の結合」を再現できない。しかも結合角は2p軌道2つが 90° で交差しているので， 90° に限定されてしまう（多くの単結合でできた化合物では，炭素周りはほぼ正四面体の 109.5° の結合角であり，再現できない）。

そこで「混成軌道」という考え方を導入し，今考えている手抜きの手法が現実の分子に合うように修正する。

「混成軌道」

量子論では、複数の軌道を組み合わせ別な軌道に再構築できる。

→ 2s, 2p軌道を混ぜて、新しい軌道を作ろう

ただし、量子論の数学的な要請から

- 出来上がる軌道は、元の軌道の数と同じ数でなくてはいけない。
- 軌道はきっちり使い切る（混ぜるために使った軌道は、合計で1個分がちゃんとどこかに混ざっている）

というルールは守る必要がある。

いろいろな混ぜ方（混成）が可能だが，以下の3つの混成が結合を説明するのに便利で，よく用いられる．

sp^3 混成軌道：s軌道1つとp軌道3つ（計4つ）を混ぜ，四面体状に伸びる4つの等価な軌道に再編成

sp^2 混成軌道：s軌道1つとp軌道2つ（計3つ）を混ぜ，正三角形的に伸びる3つの等価な軌道に再編成
（使わなかったp軌道1つは，そのまま残る）

sp 混成軌道：s軌道1つとp軌道1つ（計2つ）を混ぜ，左右両側に伸びる2つの等価な軌道に再編成
（使わなかったp軌道2つは，そのまま残る）

※ sp^2 や sp^3 などの2や3は必ず右上に書くこと！

sp^3 混成軌道の具体的な記述：

元になる軌道： $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

新しい軌道1： $\frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$

新しい軌道2： $\frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$

新しい軌道3： $\frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$

新しい軌道4： $\frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$

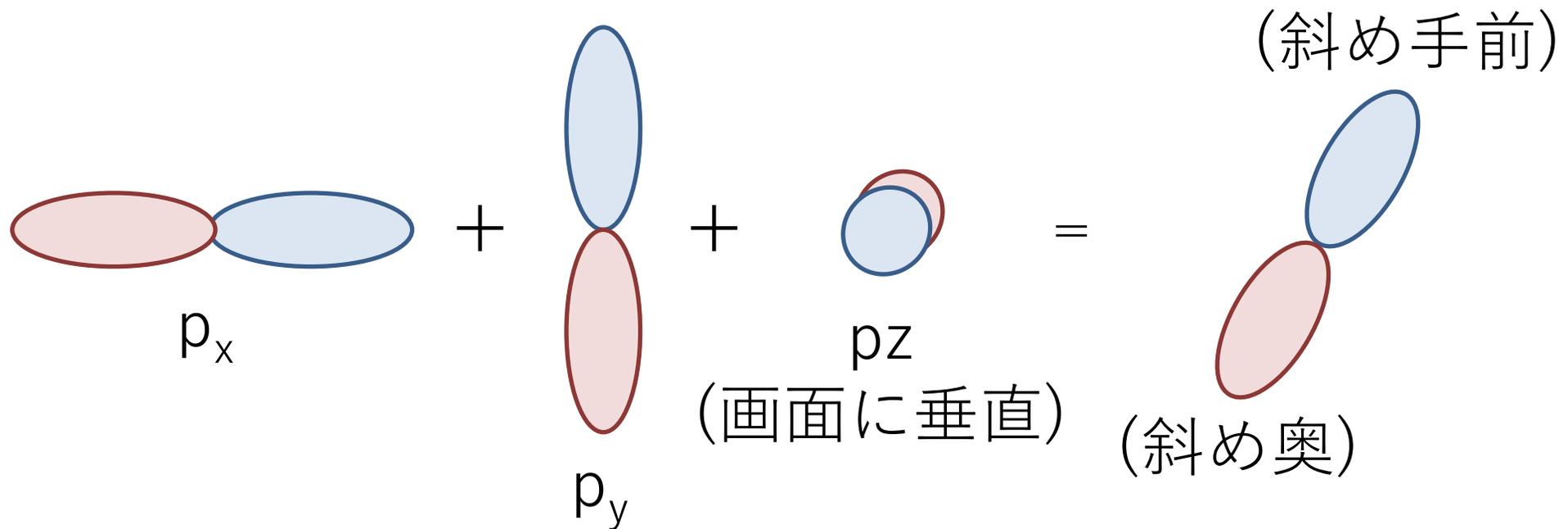
※二乗したものが電子密度なので、全ての軌道を1/4ずつ混ぜ合わせていることになる（1/2の二乗で1/4）。

一つ目の軌道を詳しく見てみよう。

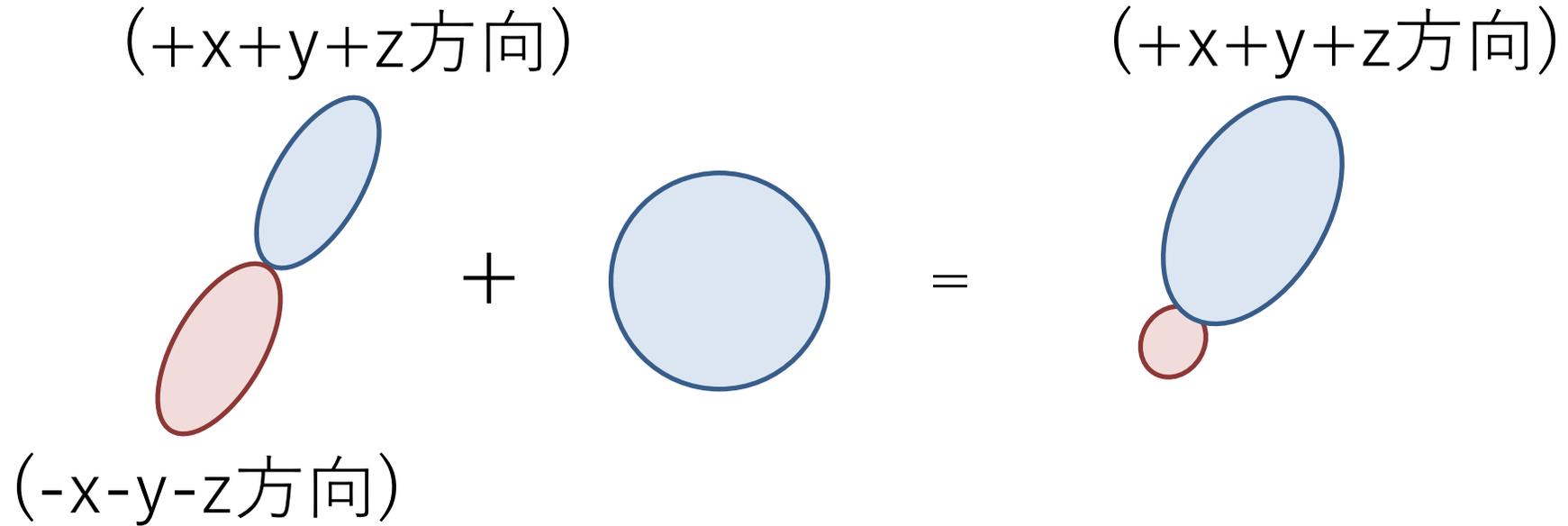
$$\frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

1/4個（※波動関数の二乗が電子密度なので、1/2ではなく1/4個になる）の2s軌道に、1/4個の p_x 軌道 + 1/4個の p_y 軌道 + 1/4個の p_z 軌道を足す。

まず、p軌道3つを先に足し合わせてみる。電子は波なので、同じ符号は強めあい、逆符号は打ち消しあう。



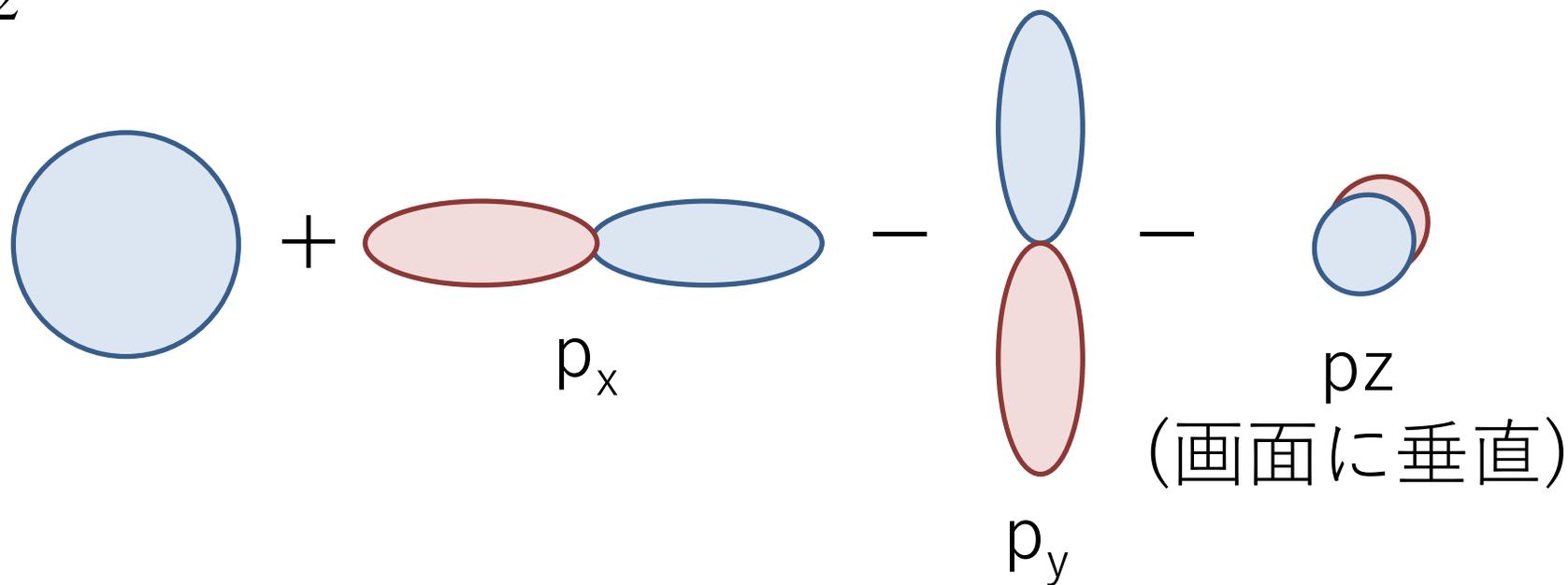
そこにさらに2s軌道（の1/4）を足す.



すると, $\{+x,+y,+z\}$ 方向 (右上 手前方向)
に伸びた軌道になる.

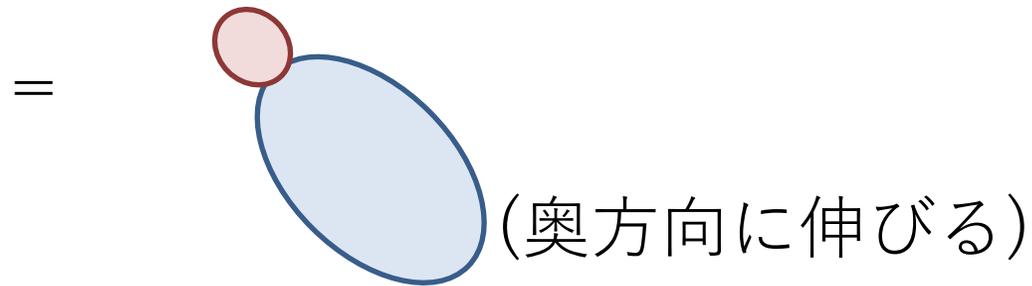
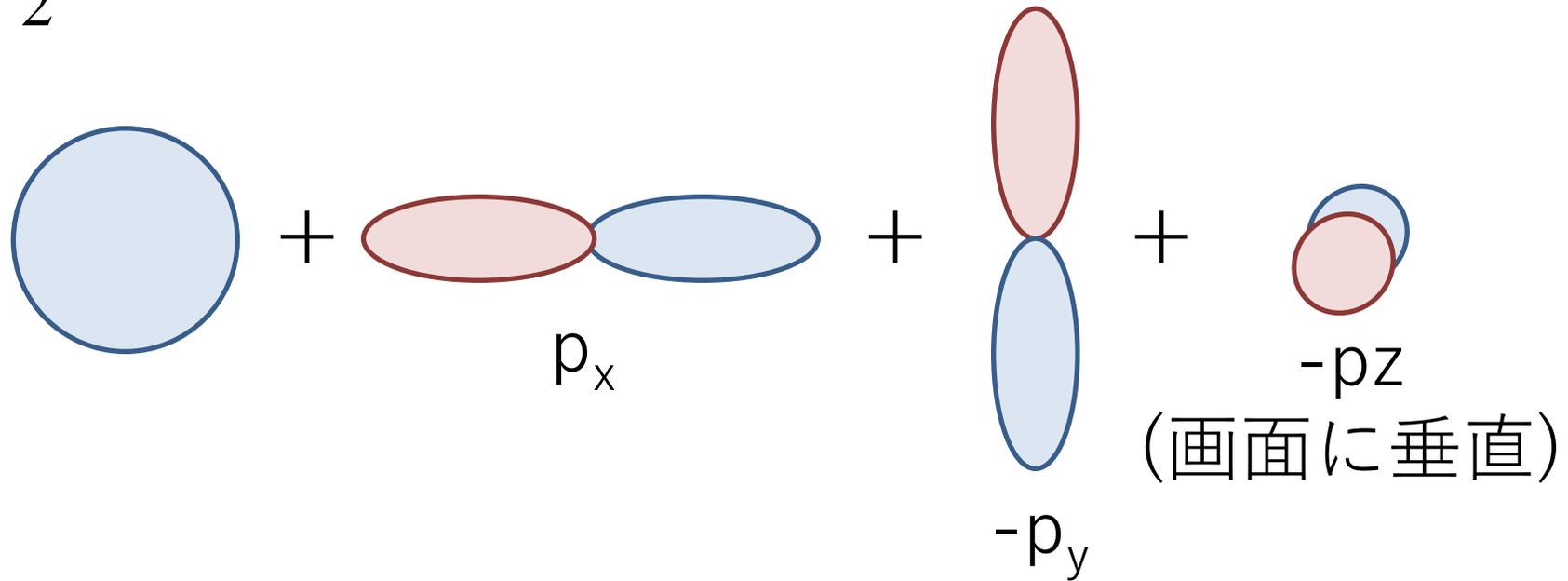
他の軌道も同じように見てみよう

$$\frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$



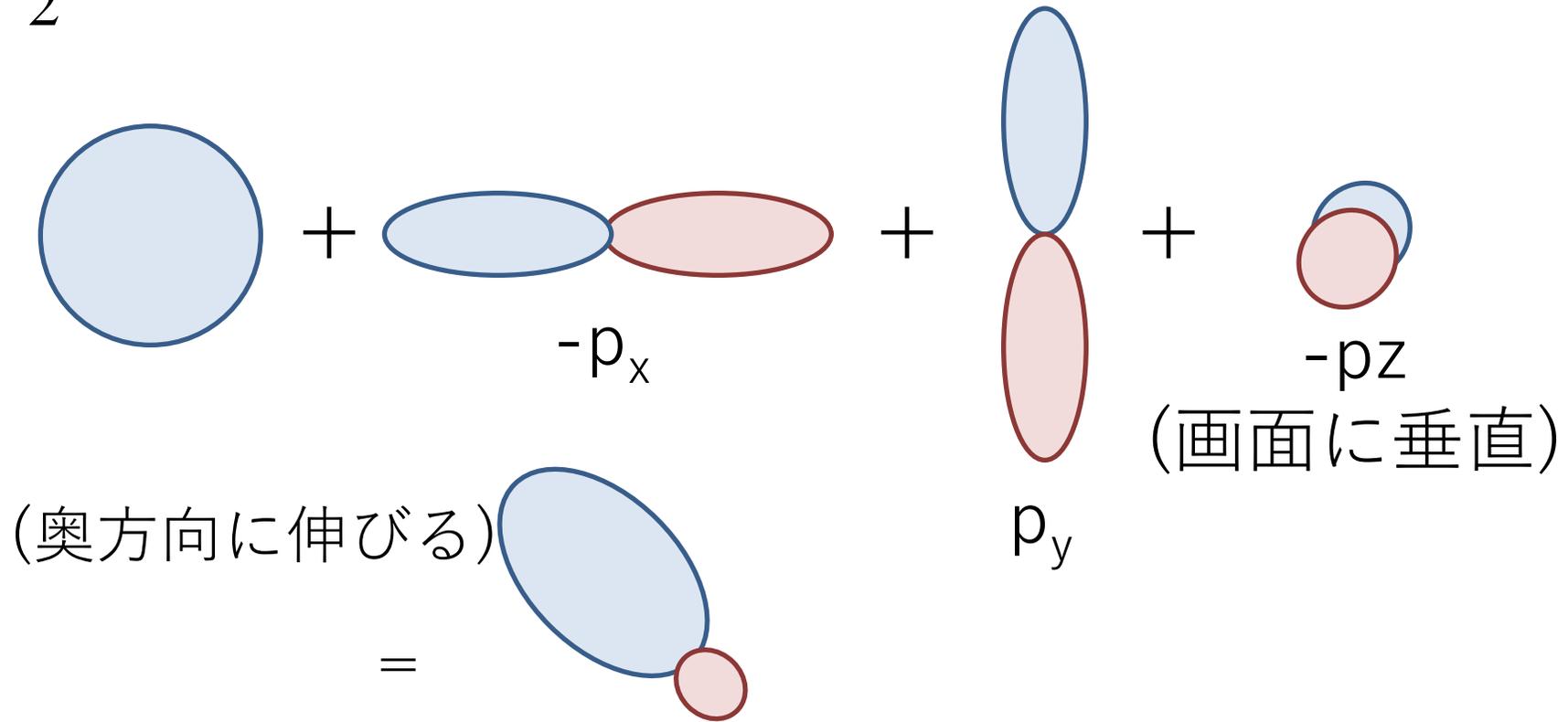
軌道を「引く」のは，符号を反転させた軌道を「足す」と同じ意味
(数学的に，引き算はマイナスを足すのと同じ)

よって、 $\frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$ は



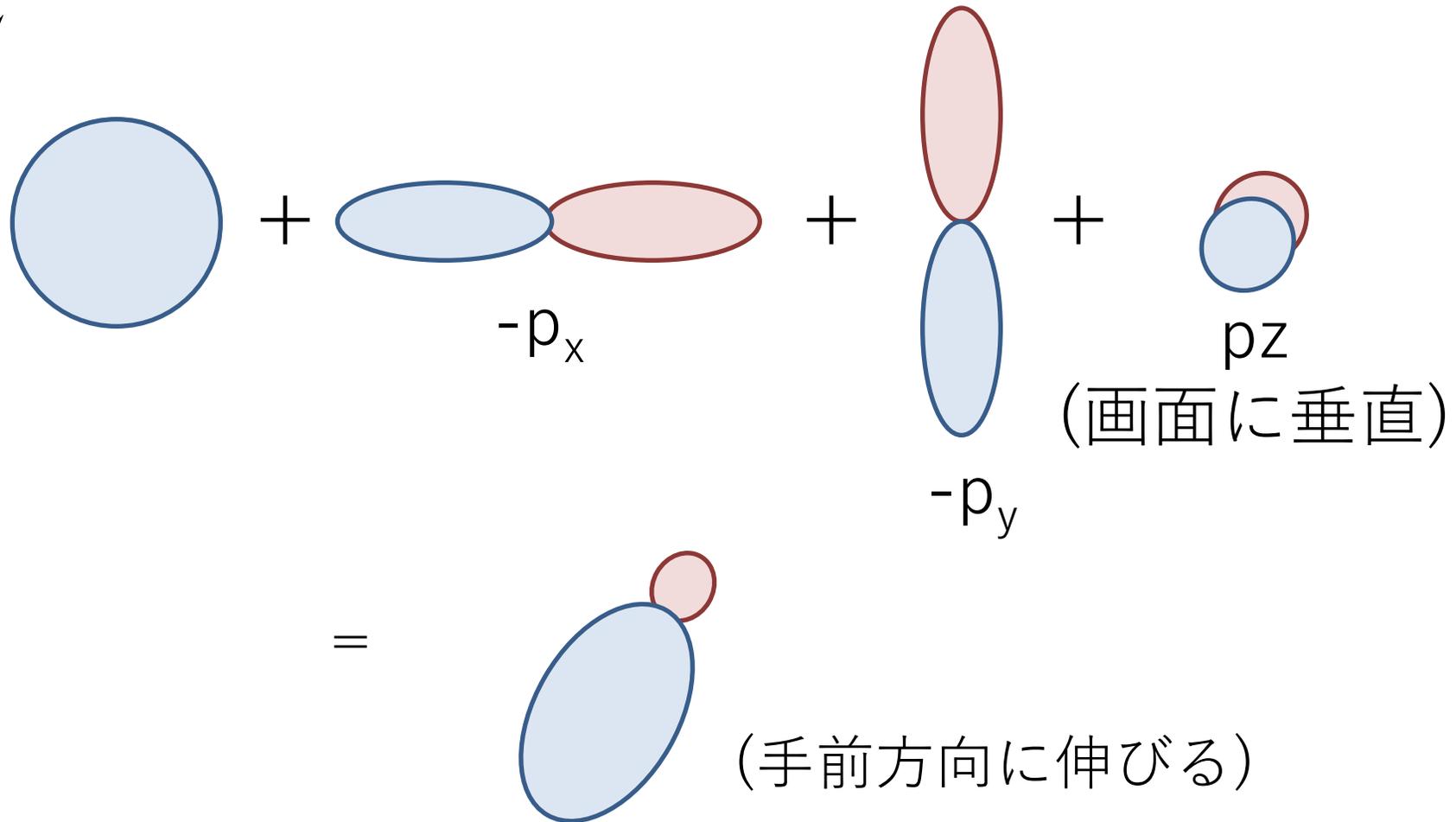
{+x, -y, -z}方向 (右下 奥方向)
に伸びた軌道になる.

同様に $\frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$



$\{-x, +y, -z\}$ 方向 (左上奥方向)
に伸びた軌道になる。

$$\frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$



$\{-x, -y, +z\}$ 方向 (左下手前方向)
に伸びた軌道になる。

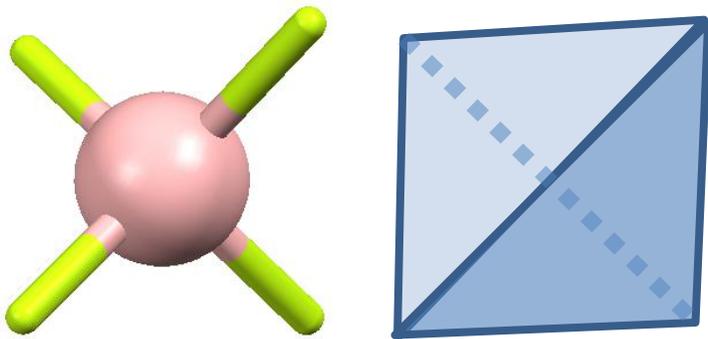
つまり、s軌道1つとp軌道3つを混ぜ合わせる事で

- ・「右上手前」に伸びる軌道
 - ・「左下手前」に伸びる軌道
 - ・「右下奥」に伸びる軌道
 - ・「左上奥」に伸びる軌道
- の4つの軌道へと再構築できる

この、s軌道1つとp軌道3つが生まれ変わった4本の新しい軌道を

「 sp^3 混成軌道」

と呼ぶ（このとき、s軌道やp軌道はもはや存在しない）。

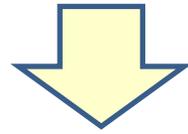


この4つの方向は、正四面体の頂点方向に等しい。

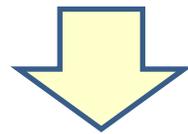
まとめると，こうなる．

もともとの炭素原子： $(2s)^2(2p)^2$

（単純化した楽な考え方では）結合は2本しか作れない．



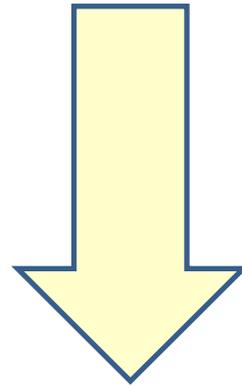
s軌道1つとp軌道3つを混ぜて，4つの sp^3 混成軌道へと作り変える．
この4つの sp^3 混成軌道に電子は1つずつ入る： $(sp^3)^4$



4本の等価な軌道それぞれで結合を作る．

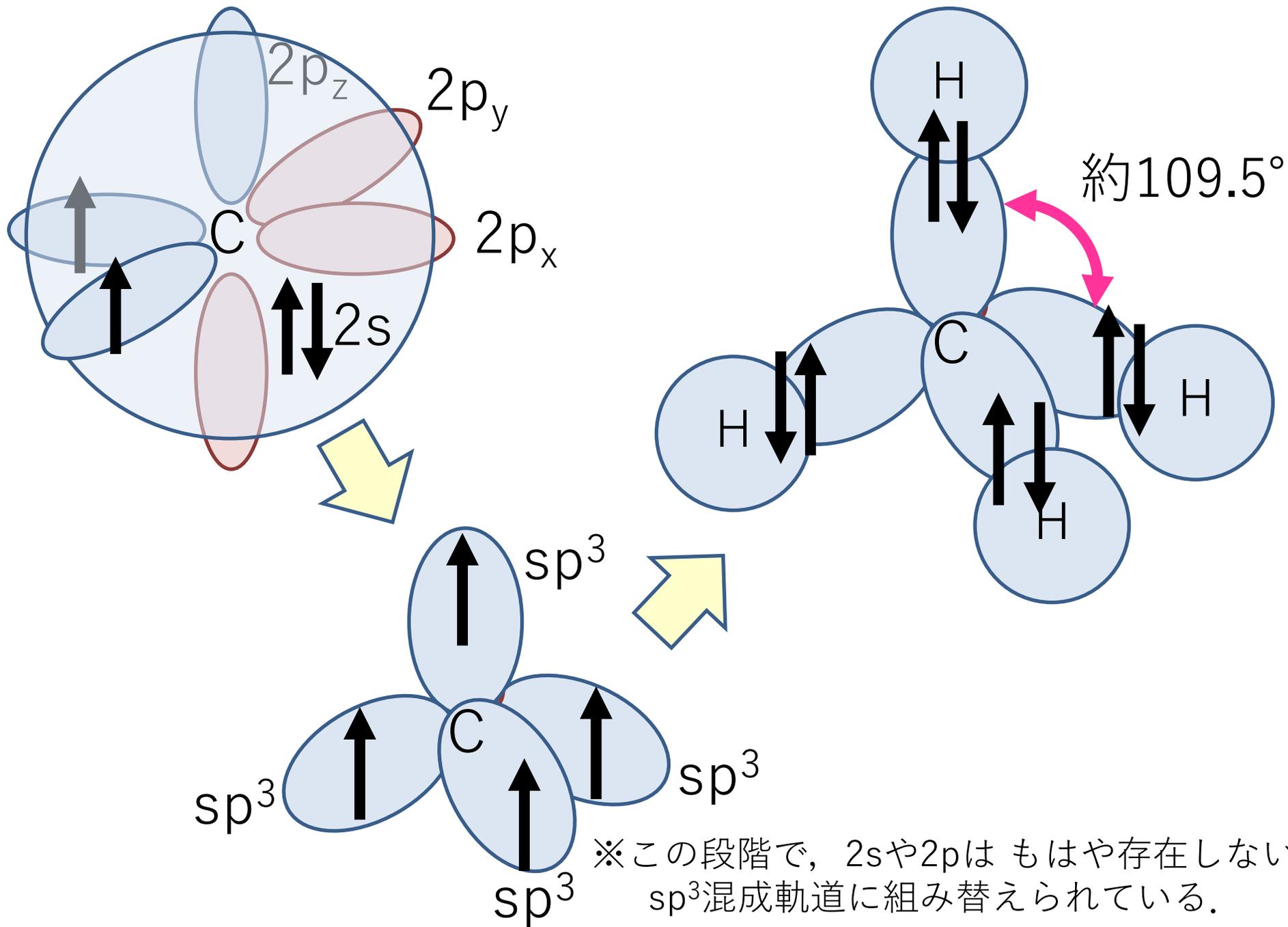
→ 四面体型の単結合4本を実現可能（現実とよく合う）

2s軌道, $2p_x$ 軌道, $2p_y$ 軌道, $2p_z$ 軌道



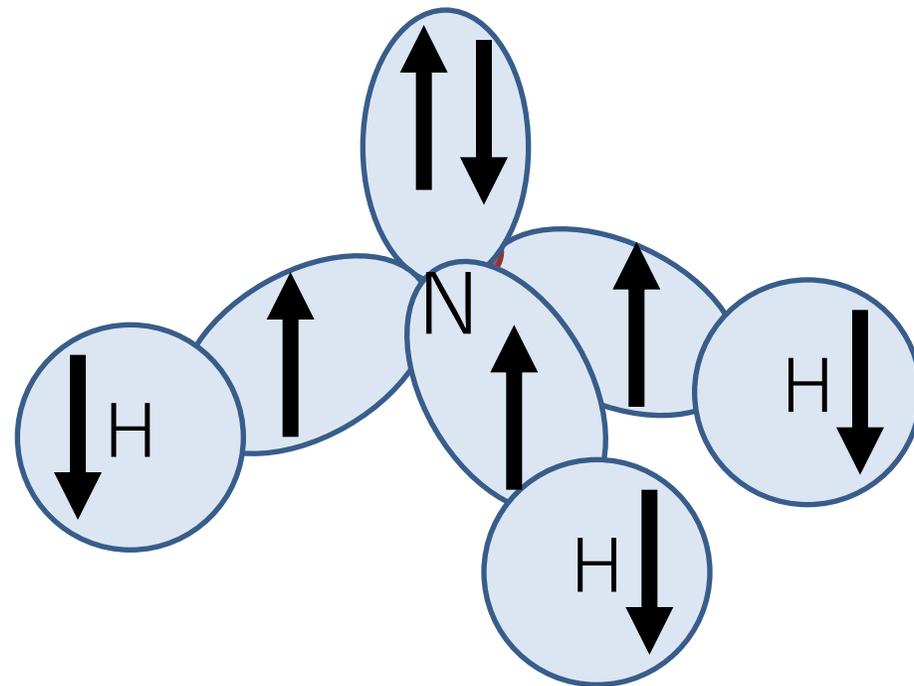
ごちゃ混ぜにして
作り直す

sp^3 混成軌道 × 4本



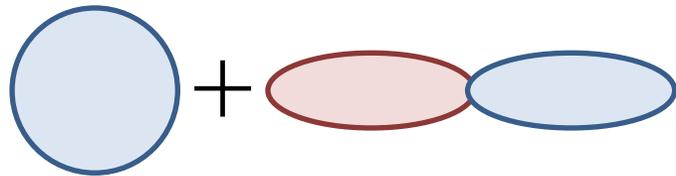
この sp^3 混成軌道を使う事で、メタン (CH_4) やアンモニア (NH_3) の結合角を説明しつつ、原子価結合法で原子同士の結合を説明できるようになる。

なお、アンモニアの場合は、4つの sp^3 軌道のうち3つを結合に使い、残り1つに非共有電子対が詰まっている。

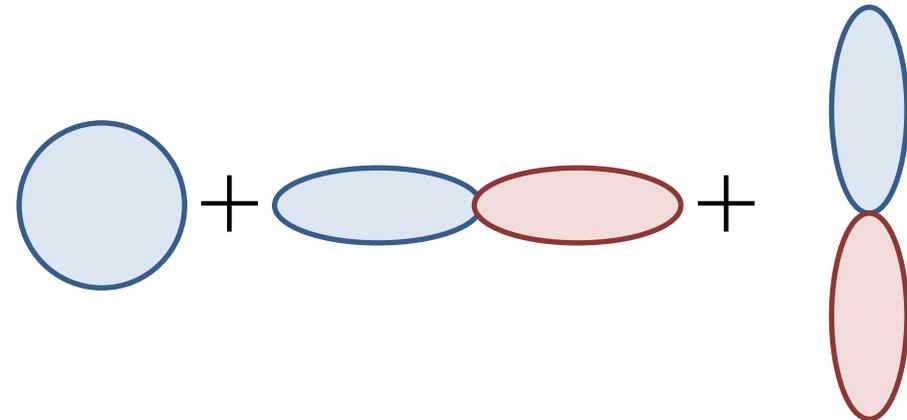


sp²混成軌道の場合

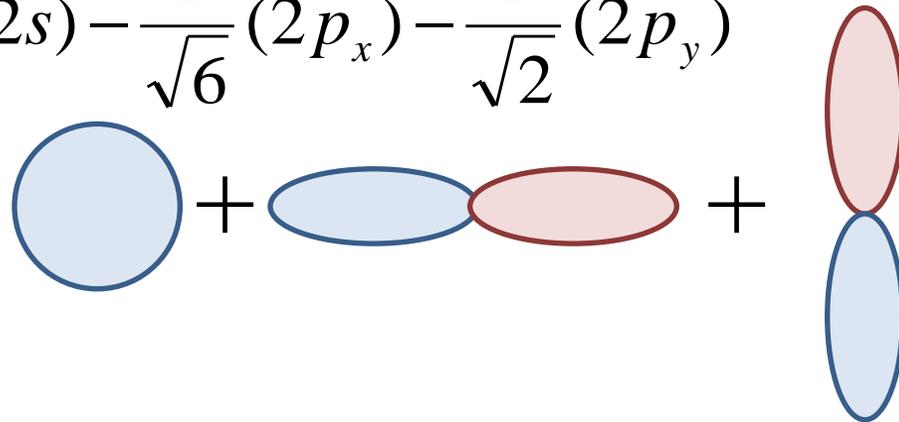
$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}(2p_x)$$



$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$

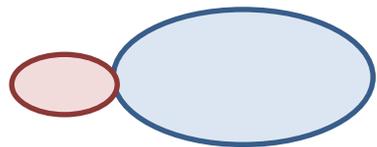


$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$

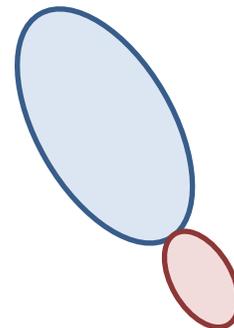


sp²混成軌道の場合

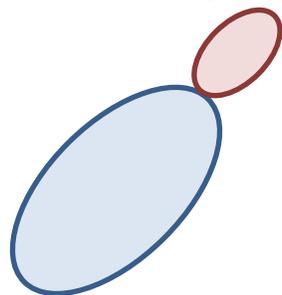
$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}(2p_x)$$



$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$



$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$



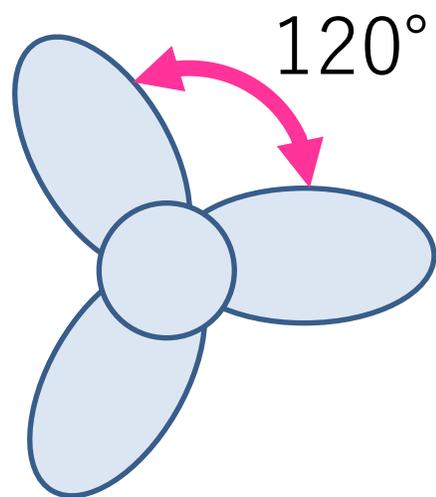
この結果出来上がるのは、

s軌道1つとp軌道2つ

→ 3方向に伸びる軌道

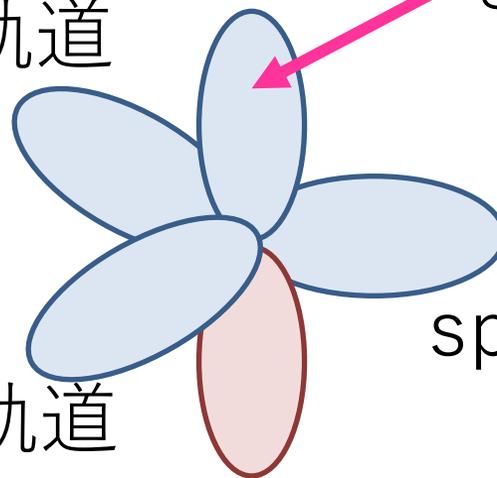
残りのp軌道1つ

→ そのままp軌道として残る



上から見た図

sp²混成軌道



もとのままの
p軌道

sp²混成軌道

sp²混成軌道

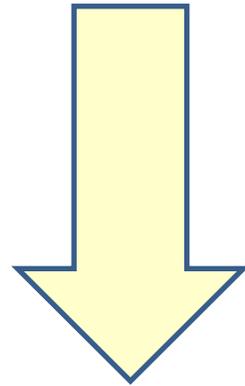
横から見た図

という4つの軌道である。これをsp²混成と呼ぶ。

2s軌道, $2p_x$ 軌道, $2p_y$ 軌道



混ぜて
作り直し



sp^2 混成軌道 × 3本

$2p_z$ 軌道

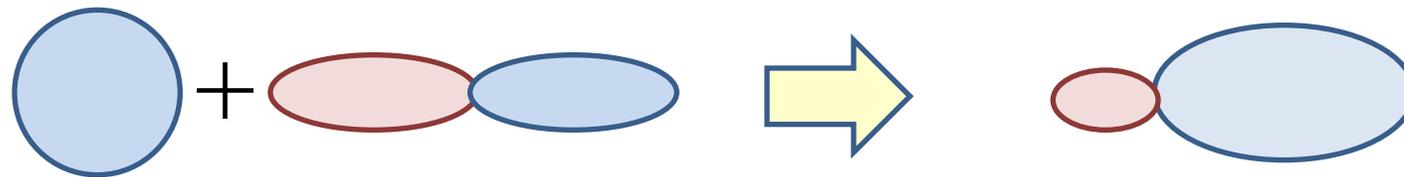


そのまま

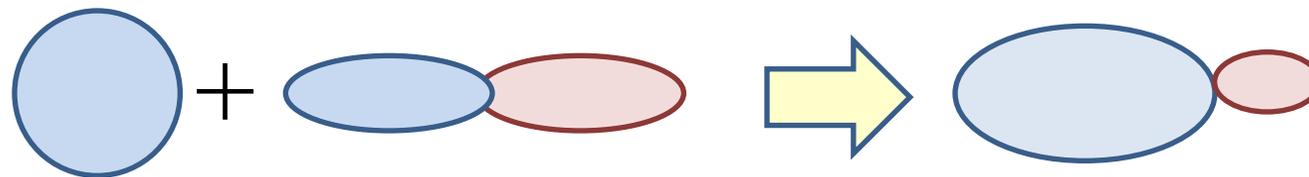
$2p_z$ 軌道

sp混成の場合

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s) + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x)$$



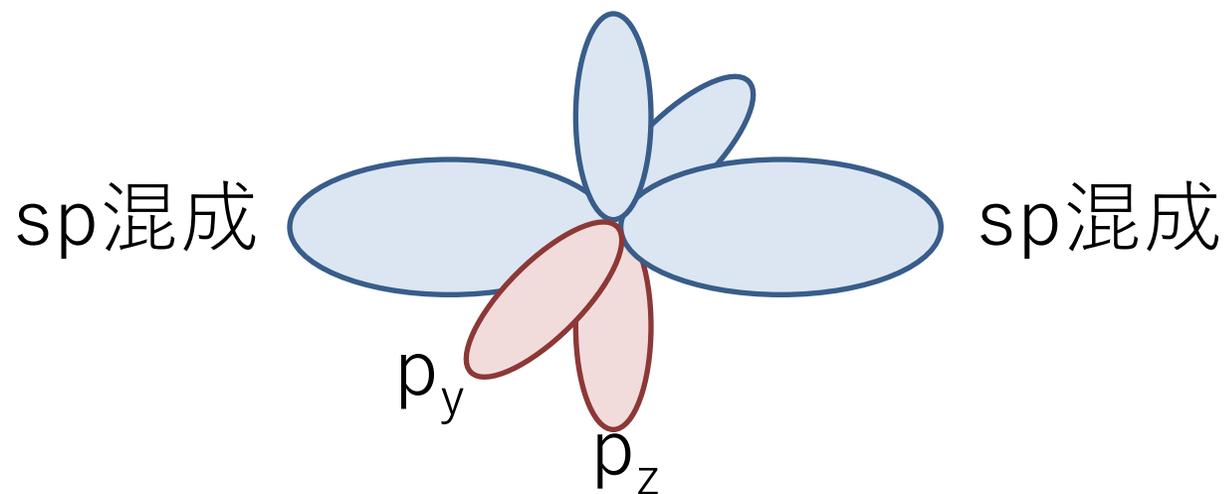
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x)$$



この結果出来上がるのは、

s軌道1つとp軌道1つ → 2方向に伸びる軌道

残りのp軌道2つ → そのままp軌道として残る



という4つの軌道である。これをsp混成と呼ぶ。

2s軌道, $2p_x$ 軌道

混ぜて
作り直し

sp混成軌道 × 2本

$2p_y$ 軌道, $2p_z$ 軌道

そのまま

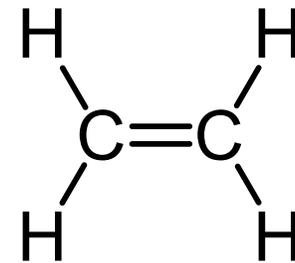
$2p_y$ 軌道, $2p_z$ 軌道

sp^3 混成軌道は4本の等価な結合をもつ場合に重要だったが、 sp^2 や sp 混成軌道は二重結合や三重結合を説明するのに重要な役割を果たす。

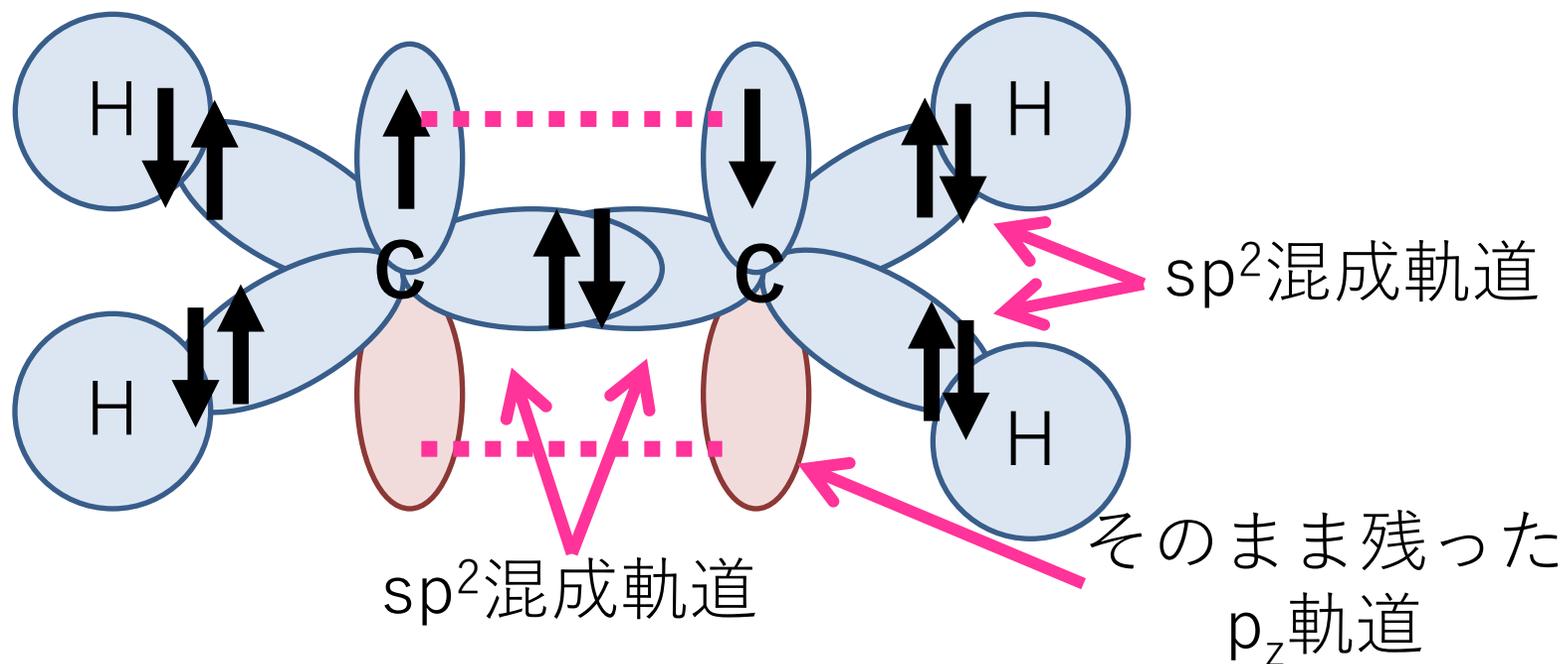
sp²混成軌道：二重結合

例えばエチレン分子

→



炭素をsp²結合で考えると良い。

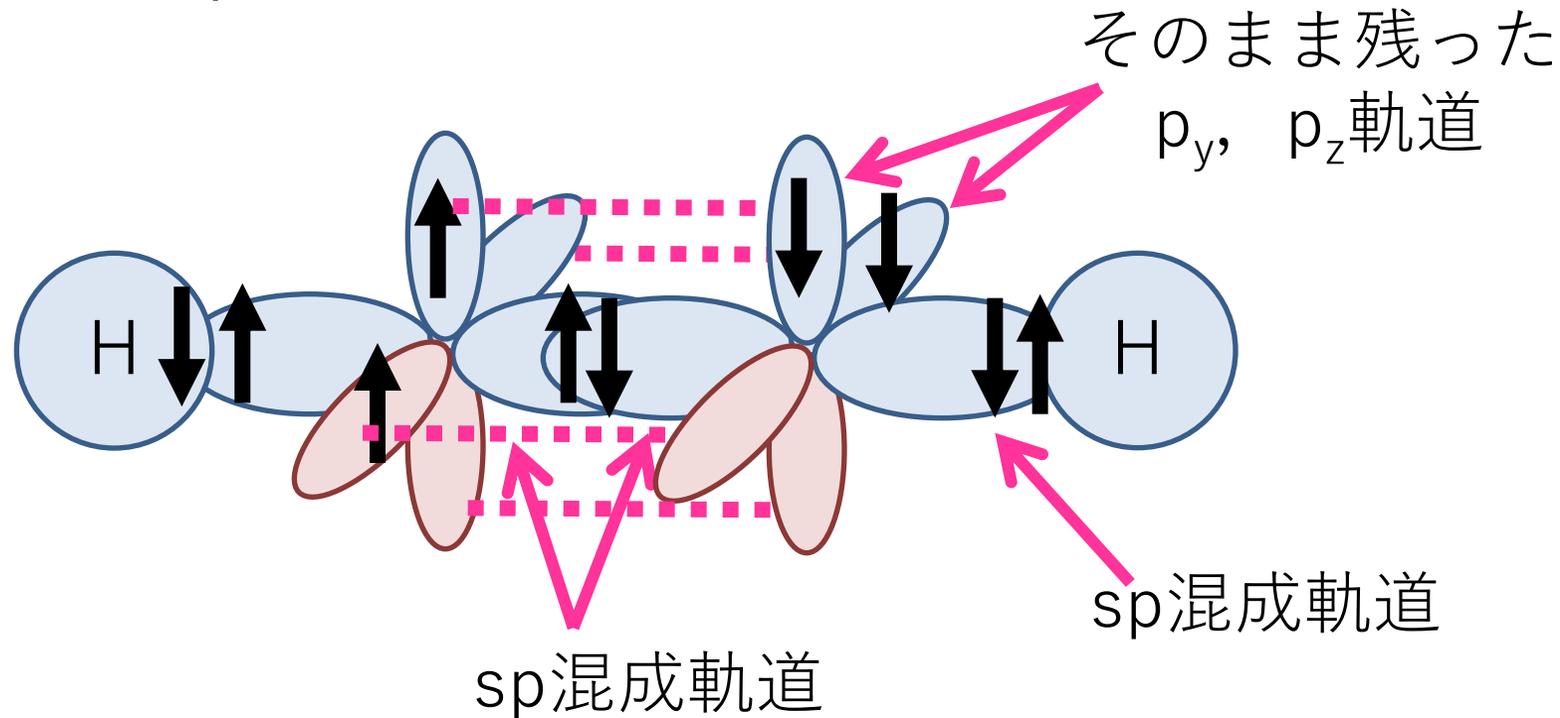


C=Cの間は，重なりが大きく強いσ結合が1つ，
重なりが小さく弱いπ結合が1つ， の計2本（二重結合）

sp混成軌道：三重結合

例えばアセチレン分子 → $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

炭素をsp結合で考えると良い。

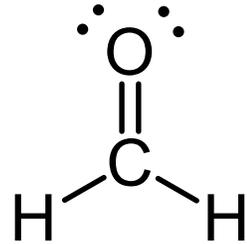


$\text{C}\equiv\text{C}$ の間は、重なりが大きく強い σ 結合が1つ、
重なりが小さく弱い π 結合が2つ、の計3本（三重結合）

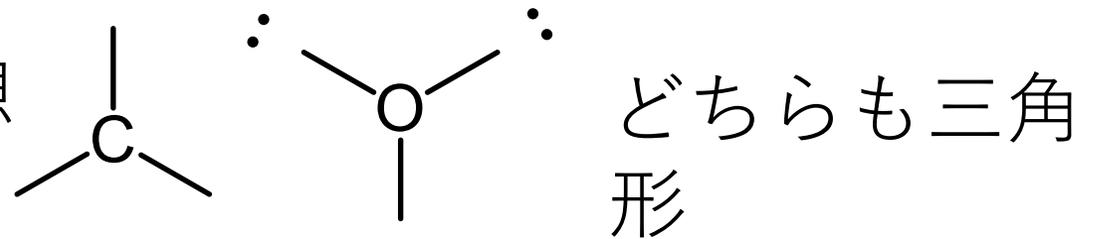
原子の混成軌道は，ルイス構造とVSEPR則からおおよそ予想可能

例えばホルムアルデヒドの場合：

① ルイス構造を書く



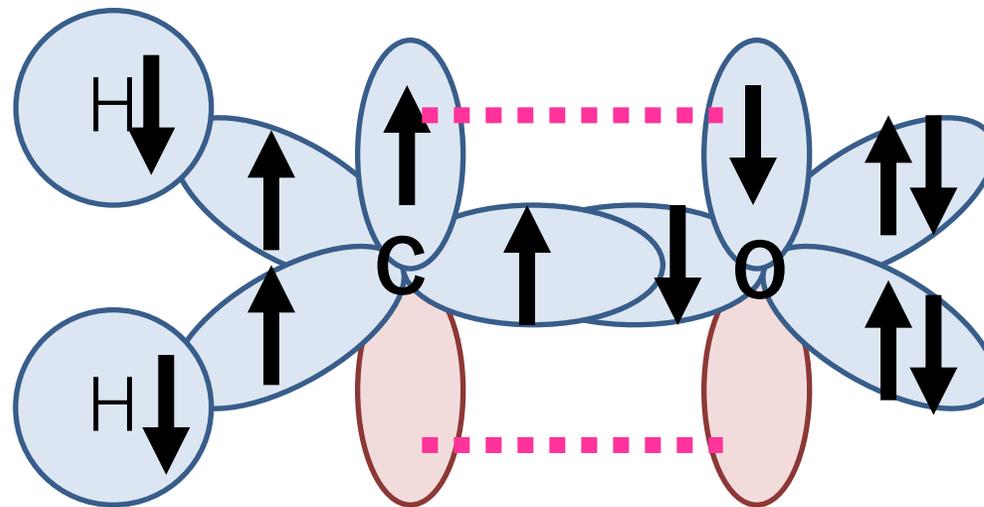
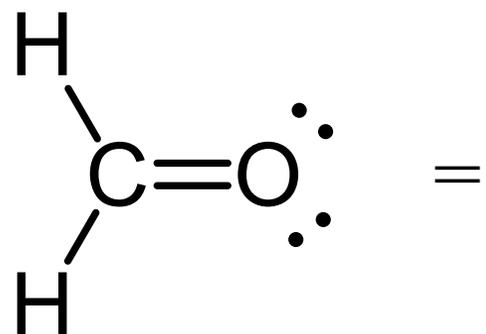
② VSEPRで電子の伸び方を予想



③ その形に伸びる混成軌道を選ぶ

三角形 → sp^2 混成
(四面体なら sp^3 混成，直線なら sp 混成)

④ 実際の結合を考える



- 炭素も酸素も sp^2 混成
- C-Hは， sp^2 軌道と水素の $1s$ で σ 結合
- C-Oは， 両者の sp^2 で σ 結合+両者の p 軌道で π 結合（二重結合）
- Oの非共有電子対2つは， 残りの sp^2 軌道に

もう一例だけやってみよう. 二酸化炭素の場合:

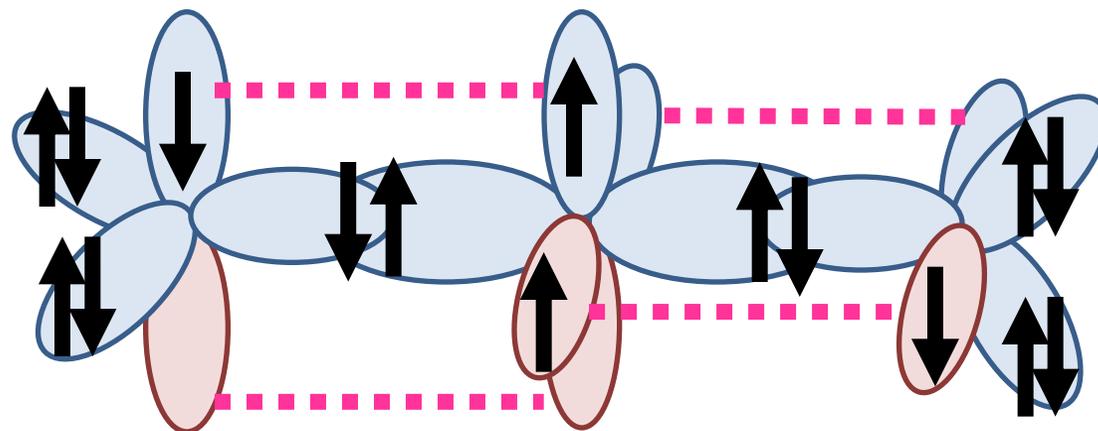


② VSEPRで形を予想 C周りは直線, O周りは三角形

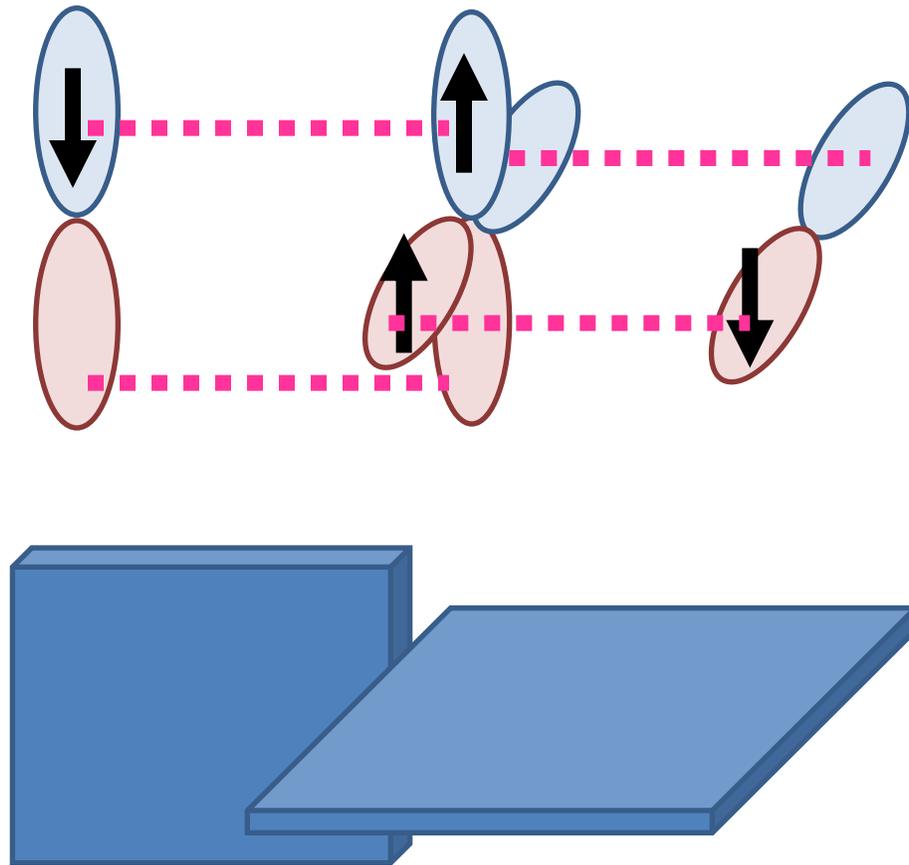
③ その形になる混成軌道を選ぶ

C:直線 \rightarrow sp混成, O:三角形 \rightarrow sp²混成

④ 実際の結合 (左右の π 結合は向きが90度違う)



p軌道 (π 結合) だけ抜き出して書くと





全てがこの通りになるわけでは無いが、大抵は
こうなるので、この関係は必ず覚えておくこと。

「粗い近似だがそこそこ分子を説明できる」混成軌道の考え方は、有機化学を含めさまざまなところで利用されているので、十分に理解しておくこと。

特に構造と混成軌道との対応（例えば、四面体型なら sp^3 混成になっていて、単結合4本、など）はわかるようにしておこう。

分子軌道法の考え方の部分的な導入

結合を「2軌道間の局所的な結合」へ簡略化してしまう考え方は、混成の考え方と組み合わせると大抵の分子をうまく説明できる。

しかし、すべての分子が説明できるわけではなく、一部の分子は説明に無理が生じてくる。

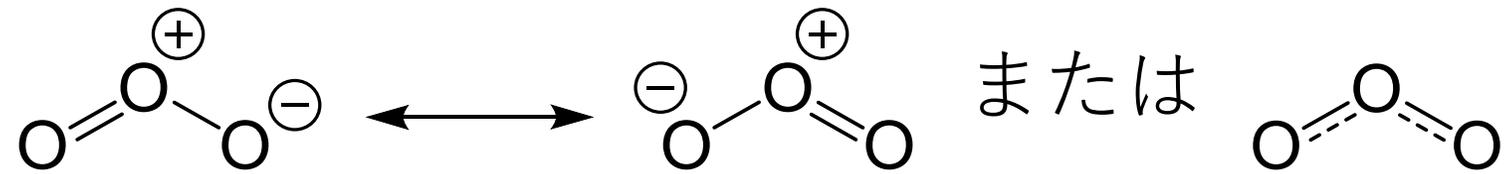
特に説明が難しいのが「そもそも結合が局所的ではない」ような広い π 結合を持つ分子（特に、共鳴がかける分子）である。

※これはまあ当然のことで、「広範囲に広がった軌道」を持つ分子を「広がらず二原子の間だけに局在した軌道」で表現しようというのだから、そもそも無理がある。

そういった「広い π 系を持つ分子」をうまく表しつつ、できるだけ簡略化しよう（＝本格的な分子軌道法より楽をしよう）という方法が「広い π 系の部分にだけ分子軌道法の考え方を導入する」というものである。

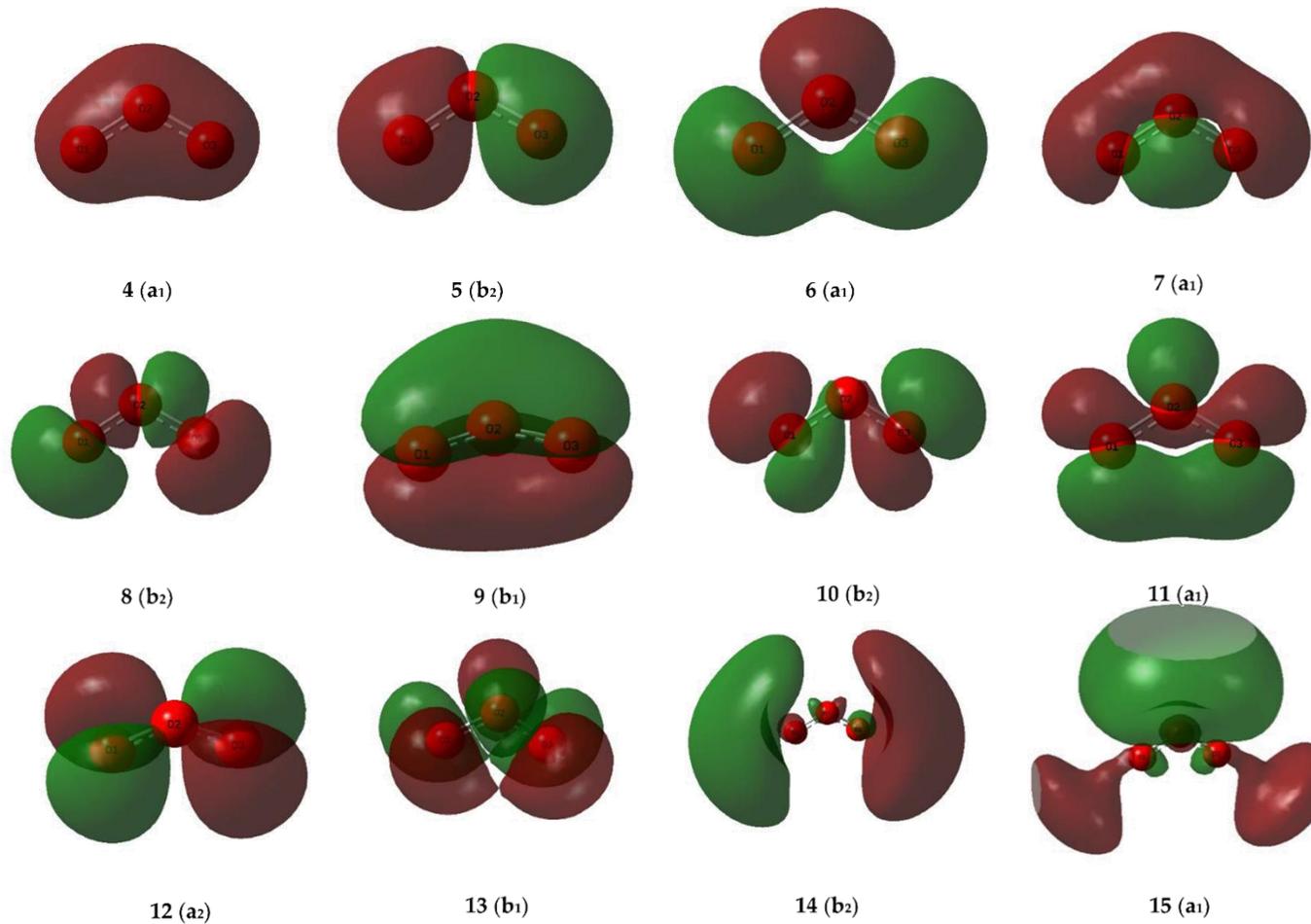
ここでは、オゾン分子を例にこの考え方を見ていこう。

オゾン分子 O_3



3つの酸素原子に広がった結合があるため、
そのまま局在した結合だけであらわすことはできない。

まずは、「ちゃんと分子軌道法で計算した軌道」を見てみよう（数字が少ないほうが、エネルギーの低い軌道）。



T. A. Ford, *molecules* **26**(3) 626 (2021)より

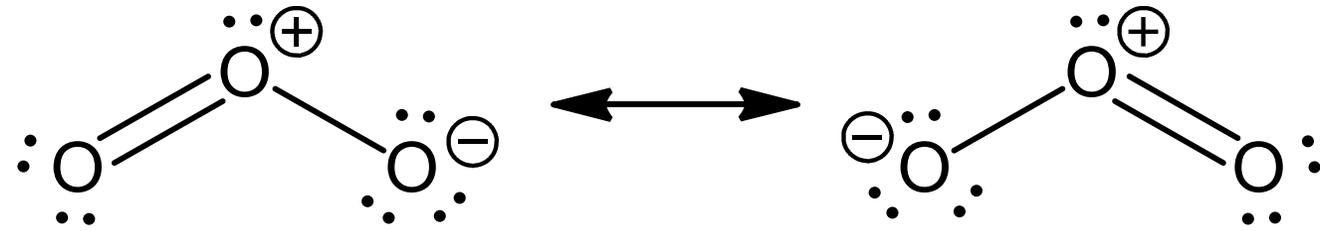
直観的にわかりにくい軌道もいくつか見受けられる。

これを頭で考えるのは（無理ではないが）大変なので，大胆に簡略化して考えてしまう．

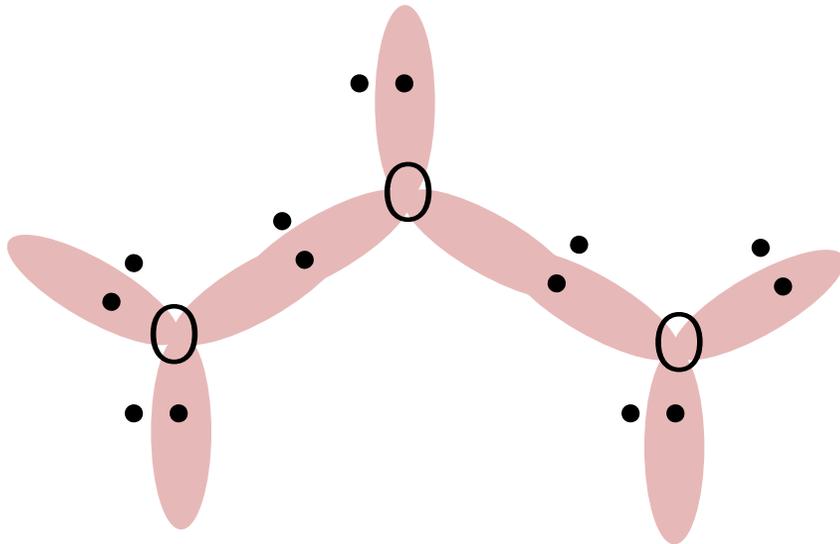
まず，広がった π 結合以外の部分は「局在した結合」とみなし，今日の「簡略化した結合の考え方」で表現してしまう．

そして残った「どうにもならない π 結合」の部分にだけ，分子軌道法の考え方を導入する．

まず，基本的な骨格部分は単純化した手法で扱う。

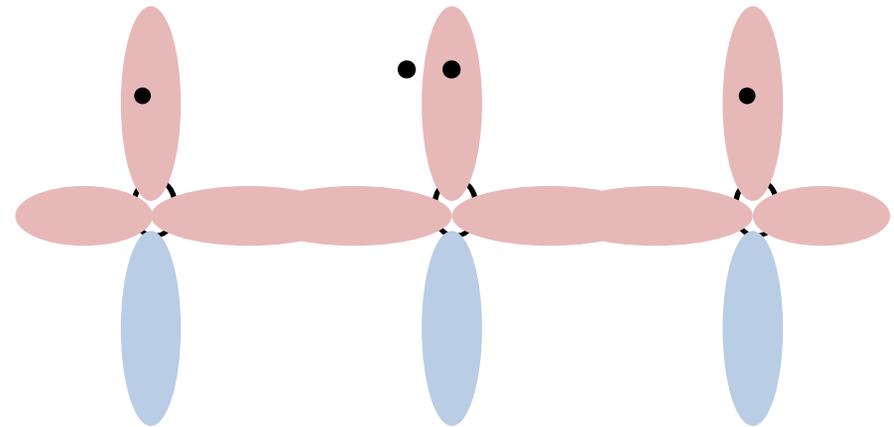


3原子とも， $sp^2 + p$ 軌道



上から見た図

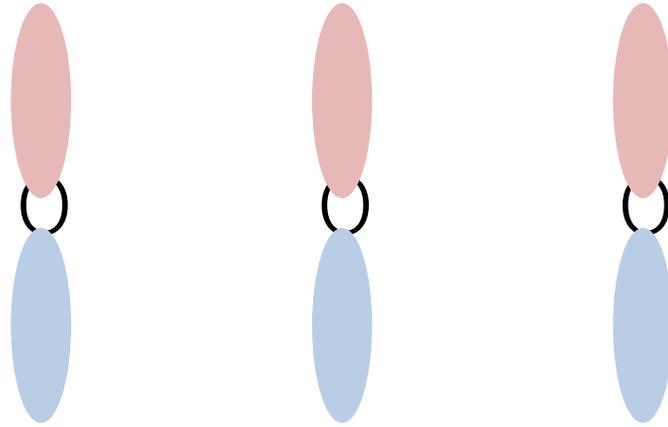
σ 結合の電子：4，非共有電子：10



横から見た図

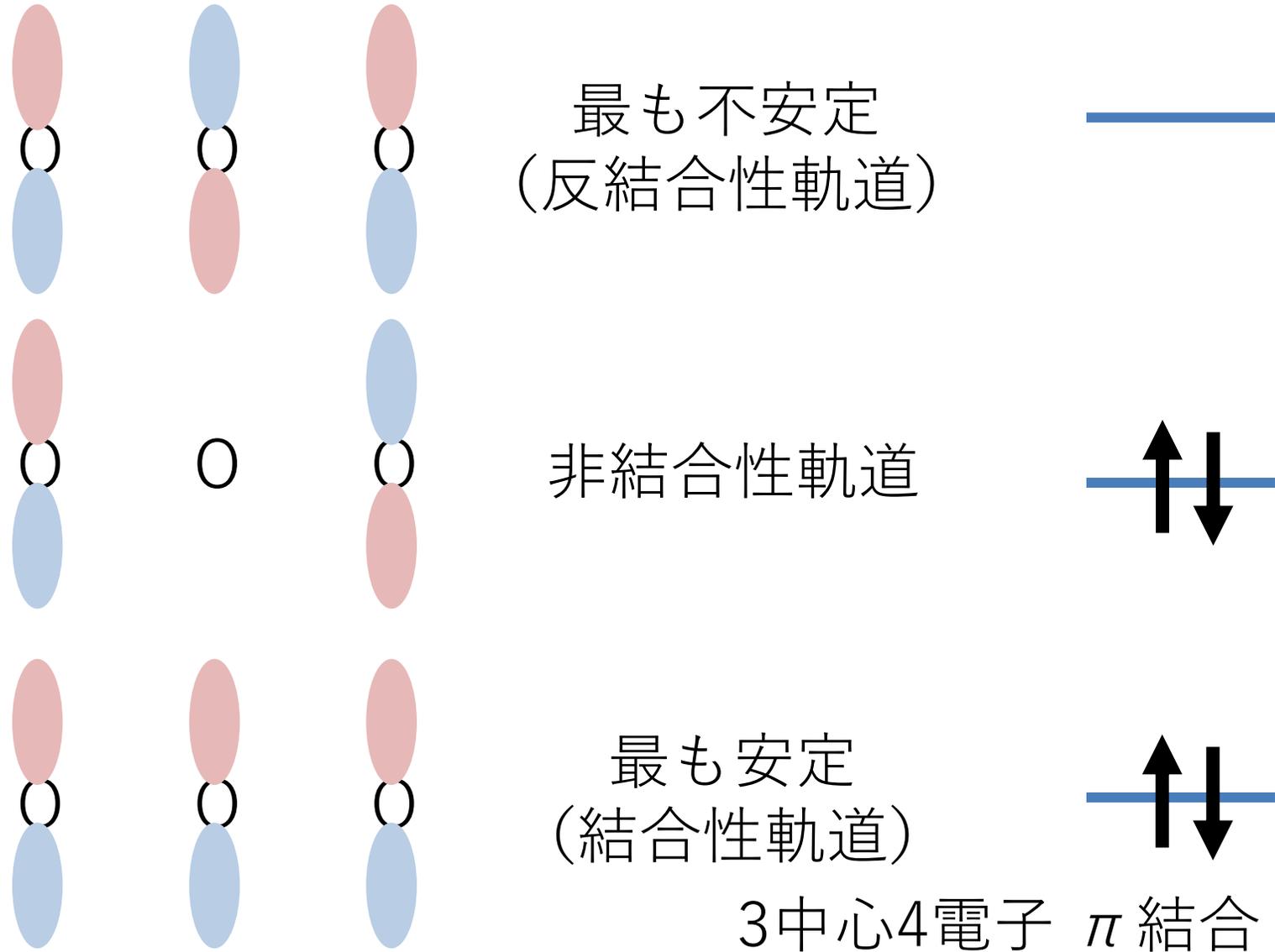
残りの電子 = $6 \times 3 - 14 = 4$

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



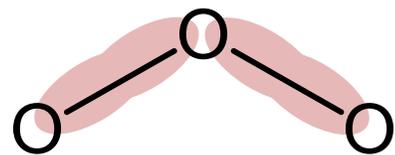
この3つのp軌道を組み合わせて分子軌道3つを作って,
そこに電子4個を入れれば良い.

以下の分子軌道に、電子が4個入る



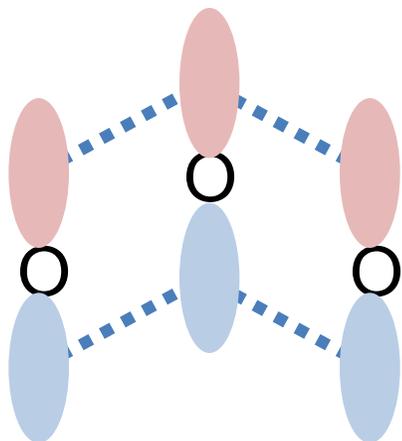
※原子軌道同様、節面が多いほど高エネルギーな軌道。

この結果，オゾン分子の結合は，



sp^2 軌道の重なりによる単結合 \times 2本

+



π 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結合には寄与しない)

このように、

- ・ 基本的な部分は「軌道が重なり電子が2個で結合」と考える。
- ・ うまくいかない部分（主に π 系）だけ、分子軌道法を部分導入。

というハイブリッドな手法で、そこそこ簡単かつ、そこそこうまく分子を説明することが可能となる。

本日のポイント

超単純化した結合の考え方

「軌道が重なって，電子2個入れれば結合」

混成軌道

s軌道とp軌道を混ぜて，新しい軌道を作る

sp^3 混成：正四面体型 \Leftrightarrow 単結合（が多い）

sp^2 混成：三角形 \Leftrightarrow 二重結合（が多い）

sp 混成：直線形 \Leftrightarrow 三重結合（が多い）

逆に，分子の形から混成を予想することも出来る

ルイス構造 \rightarrow VSEPRで構造予想 \rightarrow 軌道を予想

部分的な量子論の導入

古典的なルイス構造では表せない分子も表現