

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 = 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
∴ σ 結合は π 結合より強い

二原子分子の分子軌道

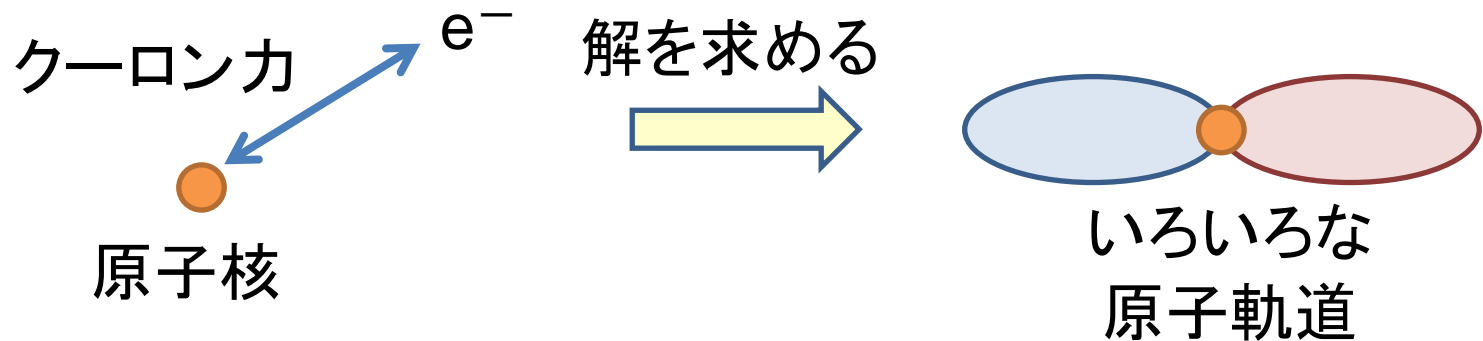
酸素分子(不対電子), 希ガス(結合しない)

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「結合がなぜ生じるのか」の基礎を、量子論の考え方にもとづいて説明していく。

分子軌道法(MO法)の基礎

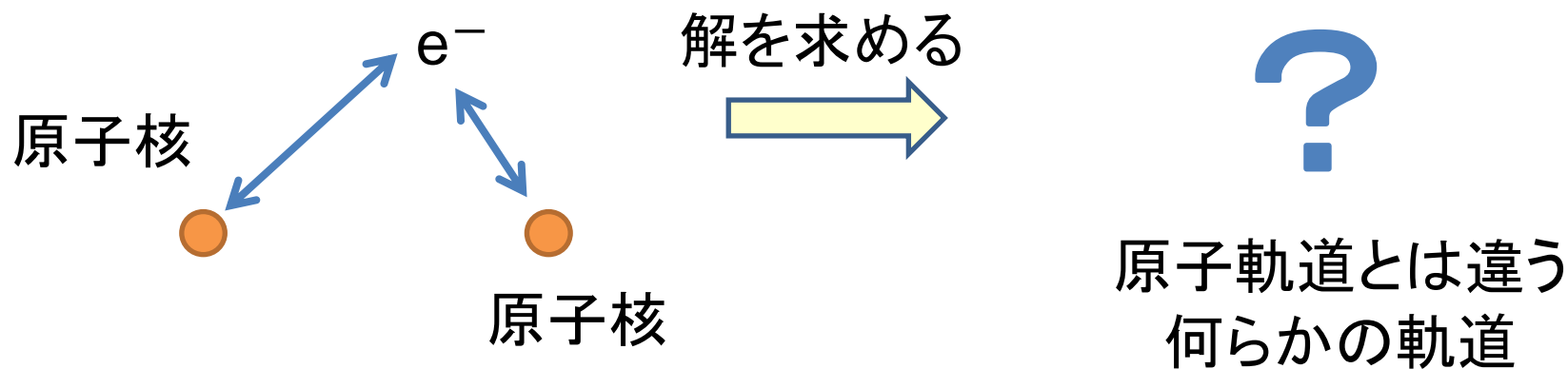
元々、「原子核1個と電子1つだけある」として求めたシュレディンガー方程式の解が、原子軌道だった。



(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。

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（⇒これを「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、計算量が激増。

精密な計算では、内殻電子も考慮する場合がある。

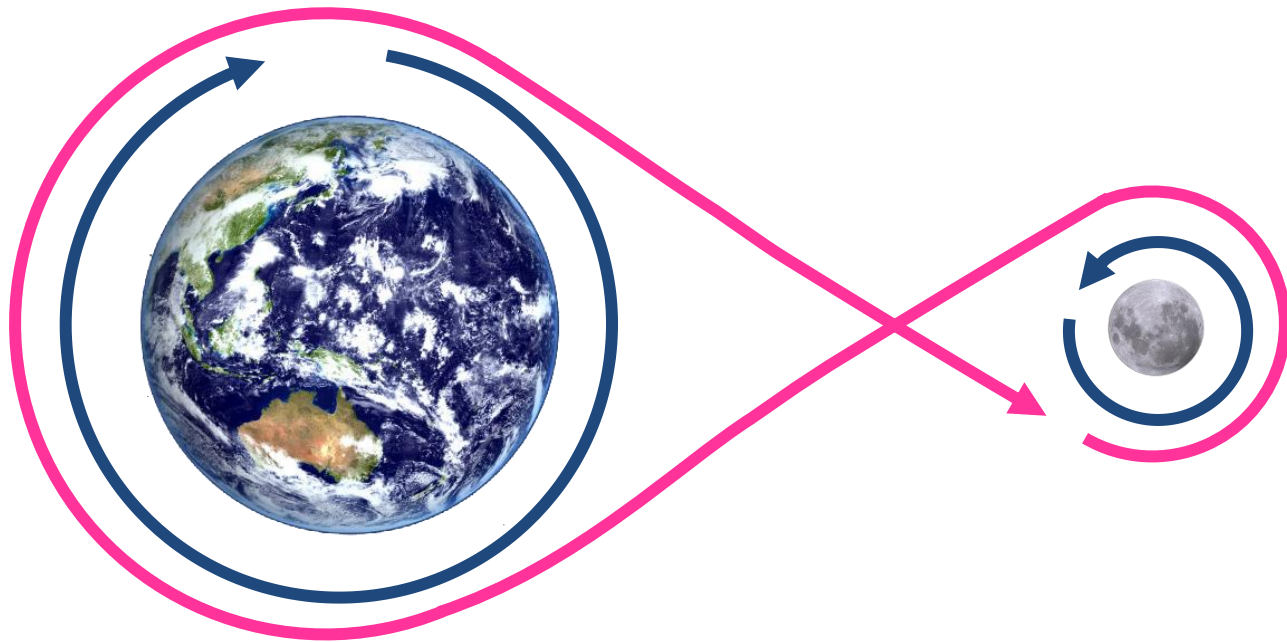
2. 個々の原子の近くでは、元の原子軌道に近いだろう
そこで、元の原子軌道の組み合わせで分子軌道を近似

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, 本当の軌道に近いものが作れる.

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

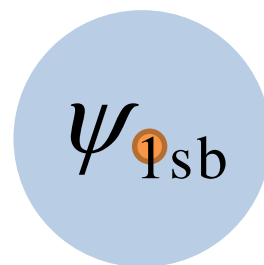
「N個」の，分子に広がった分子軌道が作れる
（組み替えても軌道の数は減ったり増えたりしない）

わかりにくいようなので繰り返しておきますが、

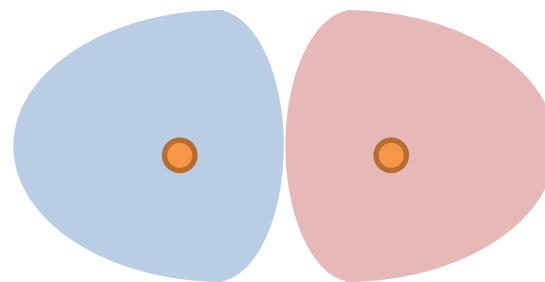
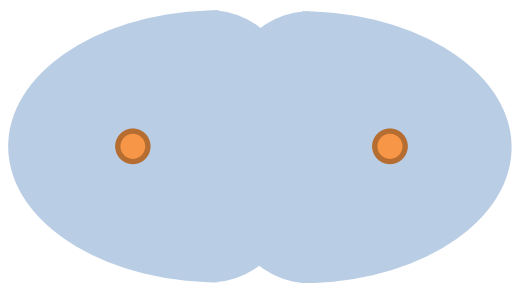
- ・原子軌道(1sとか3dとか)は、「原子核と電子だけが存在」するときの方程式の解である。つまり、それ以外の場合では、違う軌道が発生している(分子になると、原子軌道はもはや存在しない)。
- ・いくつかの原子核が近接している「分子」では、原子軌道は本当の解ではない。もっと広がった「分子軌道」が本当の解である。
 - ※内殻電子は、他の核の影響をほとんど受けないので、もとの原子軌道とほぼ同じ軌道にいると考えてよい。
- ・「分子軌道」は、「複数原子のもともとの最外殻の軌道を組み合わせたもの」でそこそこうまく近似できる。

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

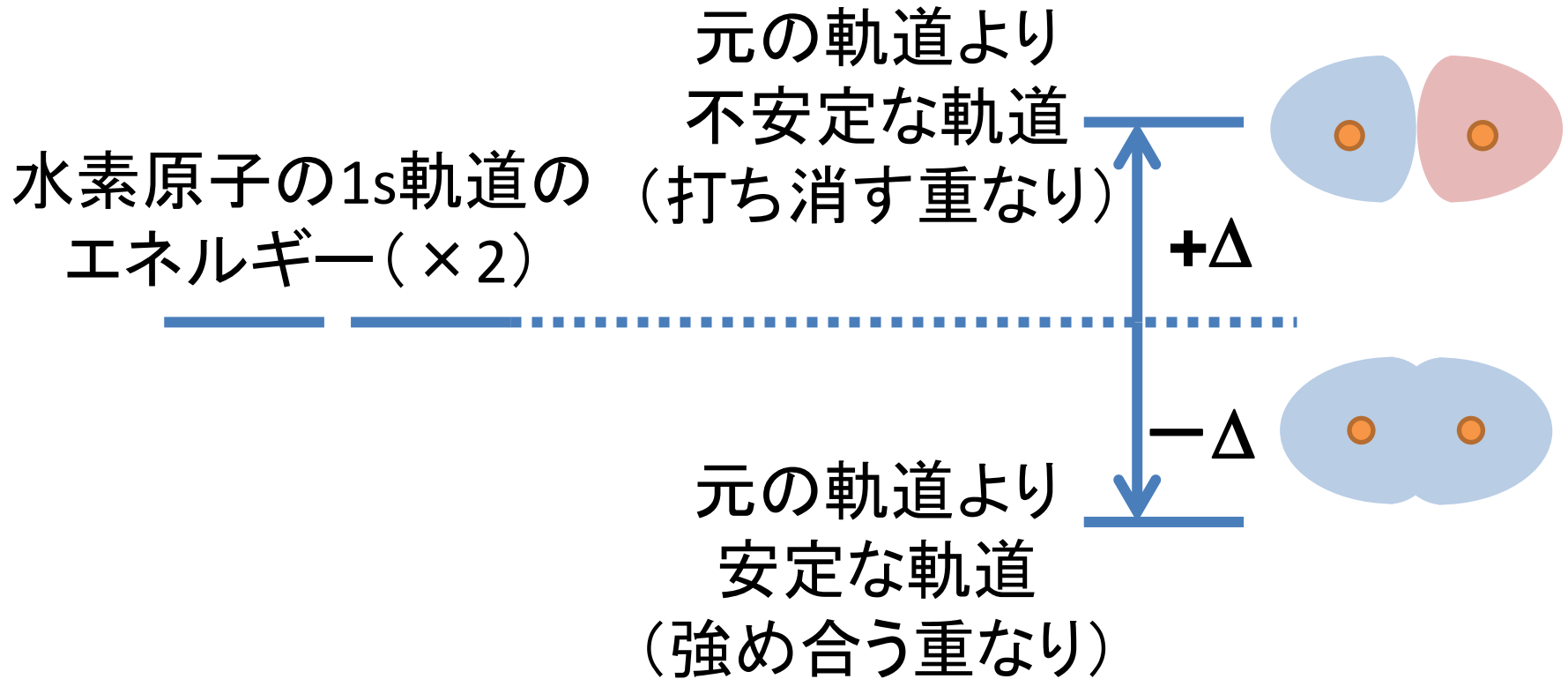


$$\psi_+ = (\psi_{1sa} + \psi_{1sb})$$

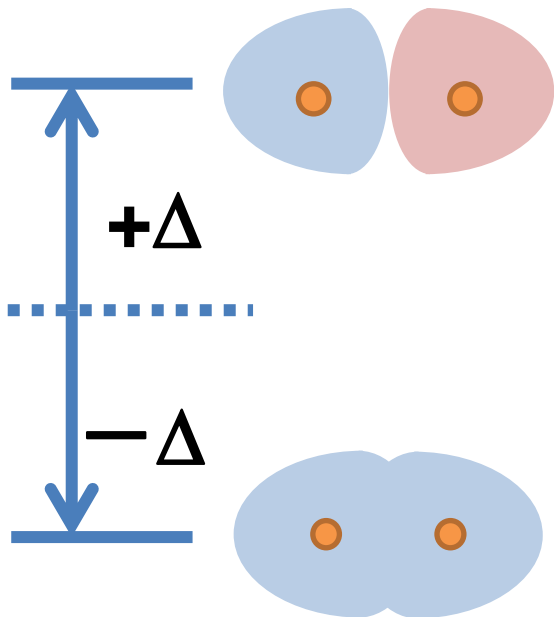
$$\psi_- = (\psi_{1sa} - \psi_{1sb})$$

※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)

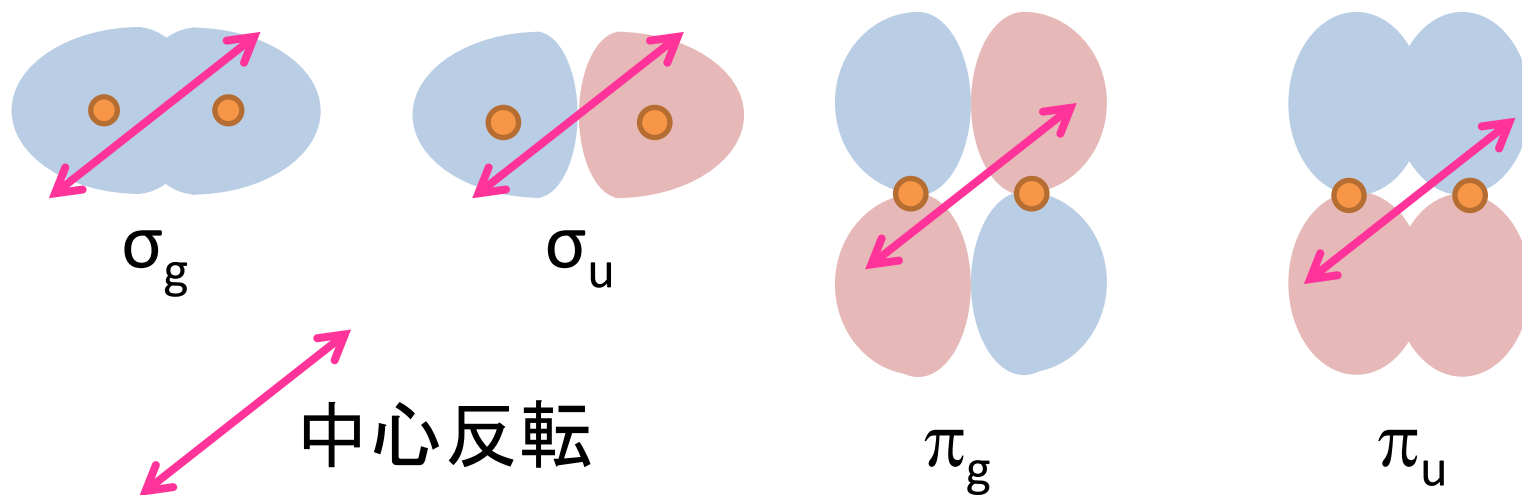
新しく出来た分子としての軌道を、「分子軌道」と呼ぶ。
元々は1s軌道であっても、この軌道は既に1s軌道では無い。
(形もエネルギーも全く違うため)。そのため違う名前となる。

名前の付け方はいろいろあるが、 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, 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？

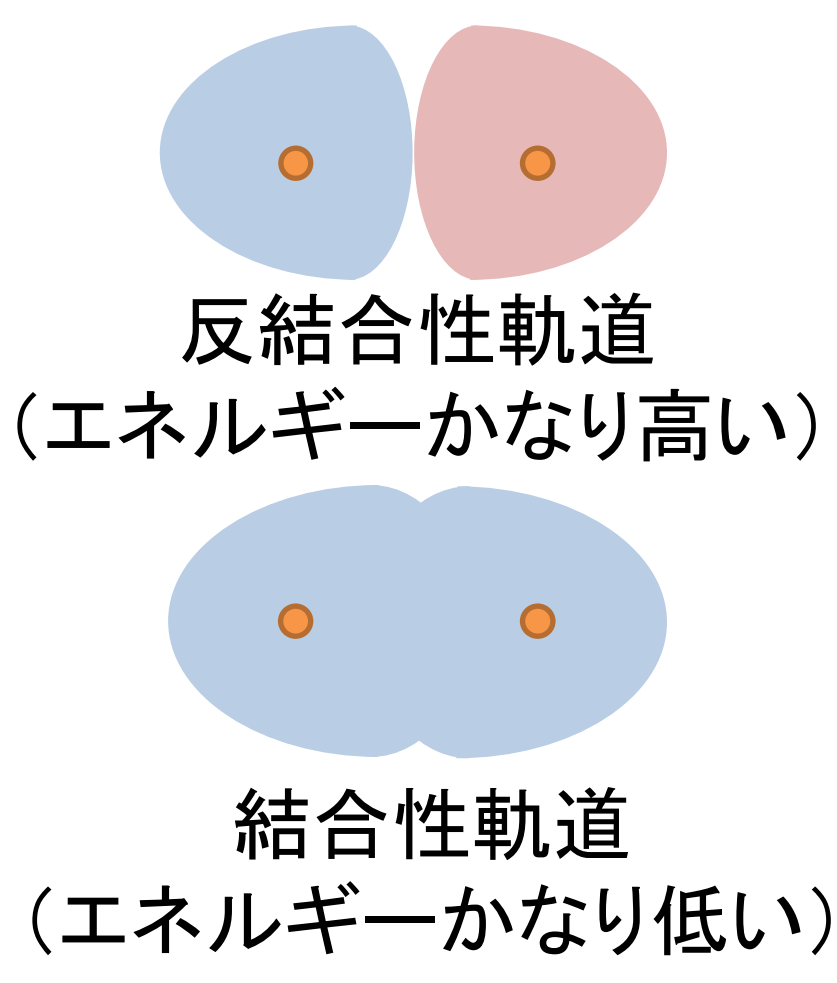
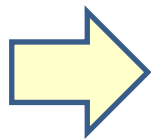
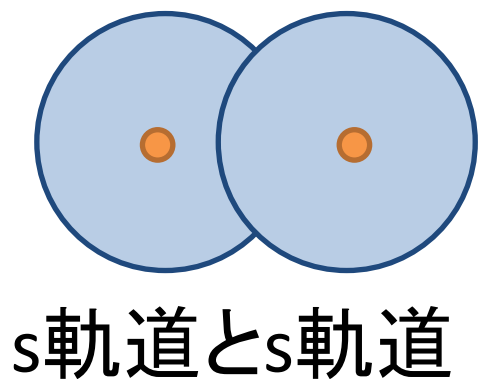
どの程度安定化(不安定化)するのか？

は非常に重要になる。

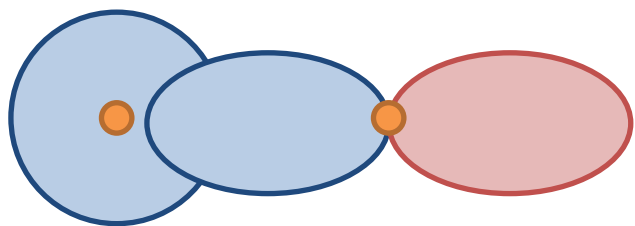
実際に計算するのは非常に大変なのだが、大雑把に以下のような関係が成り立つ。

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)

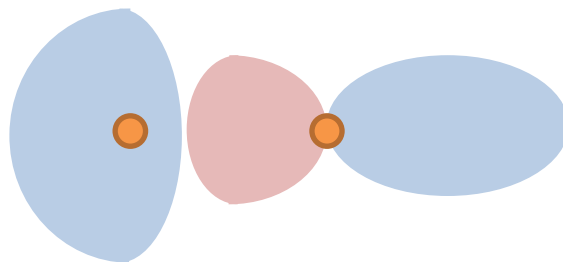
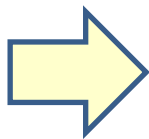
例:



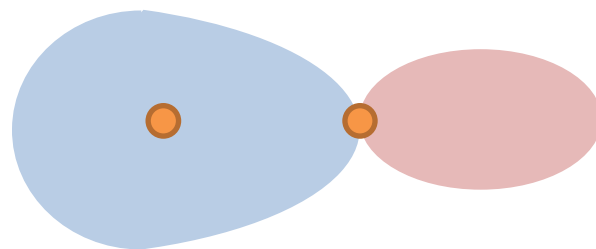
例:



s軌道とp軌道(横)

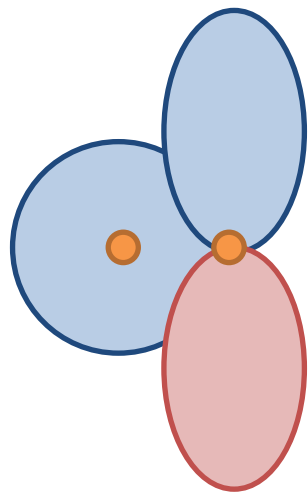


反結合性軌道
(エネルギーかなり高い)

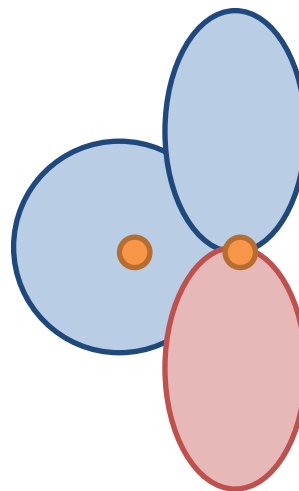


結合性軌道
(エネルギーかなり低い)

例:

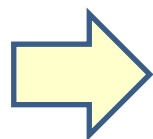
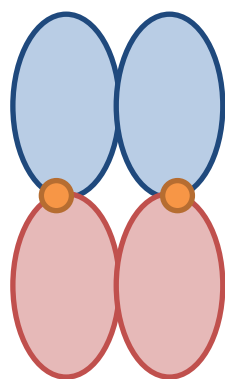


s軌道とp軌道(縦)

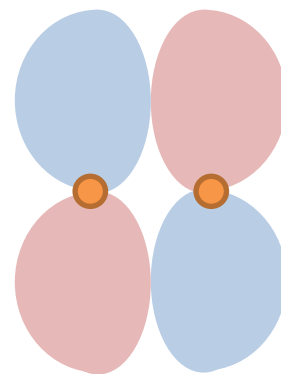


変化無し
(s軌道とp軌道のまま)
∵ 重なりがゼロ
(正と負の重なりが打ち消し合う)

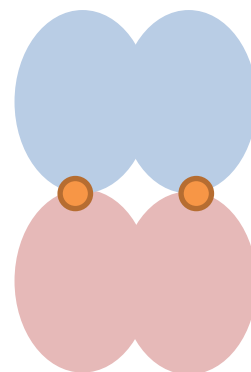
例:



p軌道(縦)とp軌道(縦)



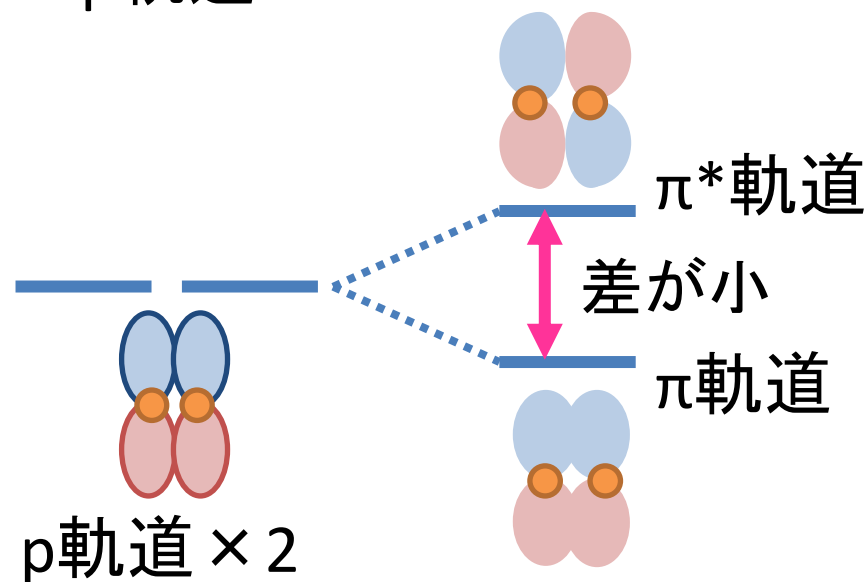
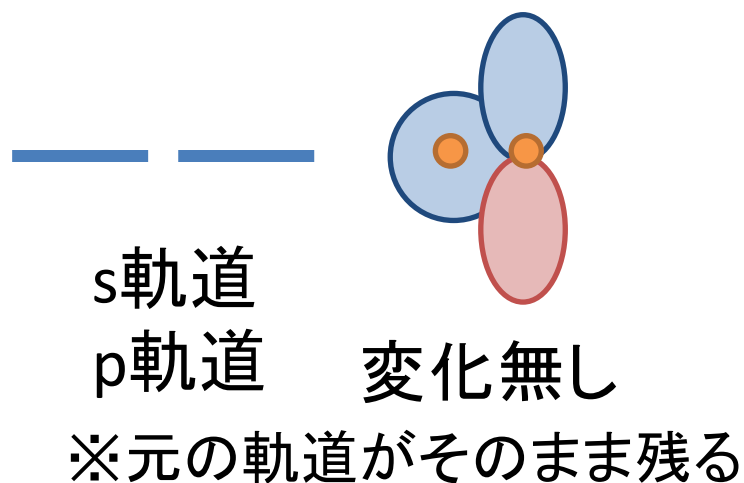
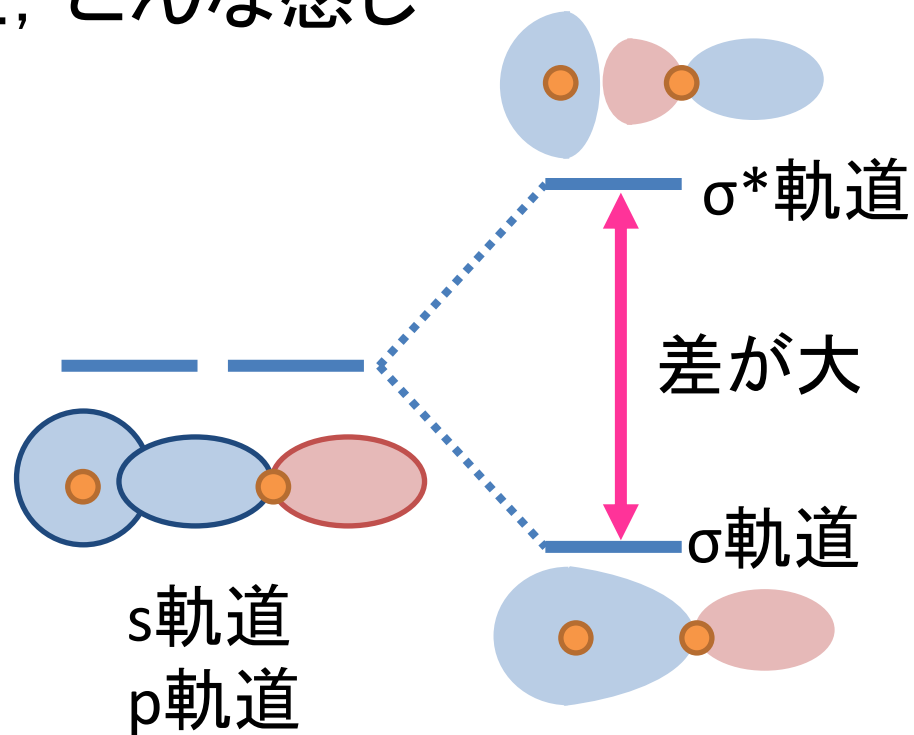
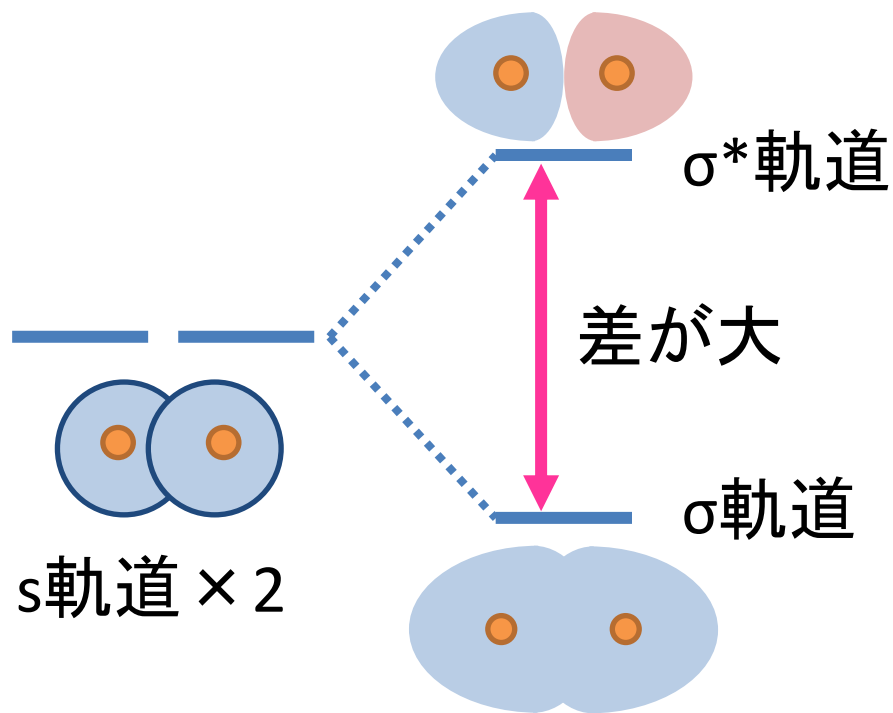
反結合性軌道
(エネルギー少し高い)



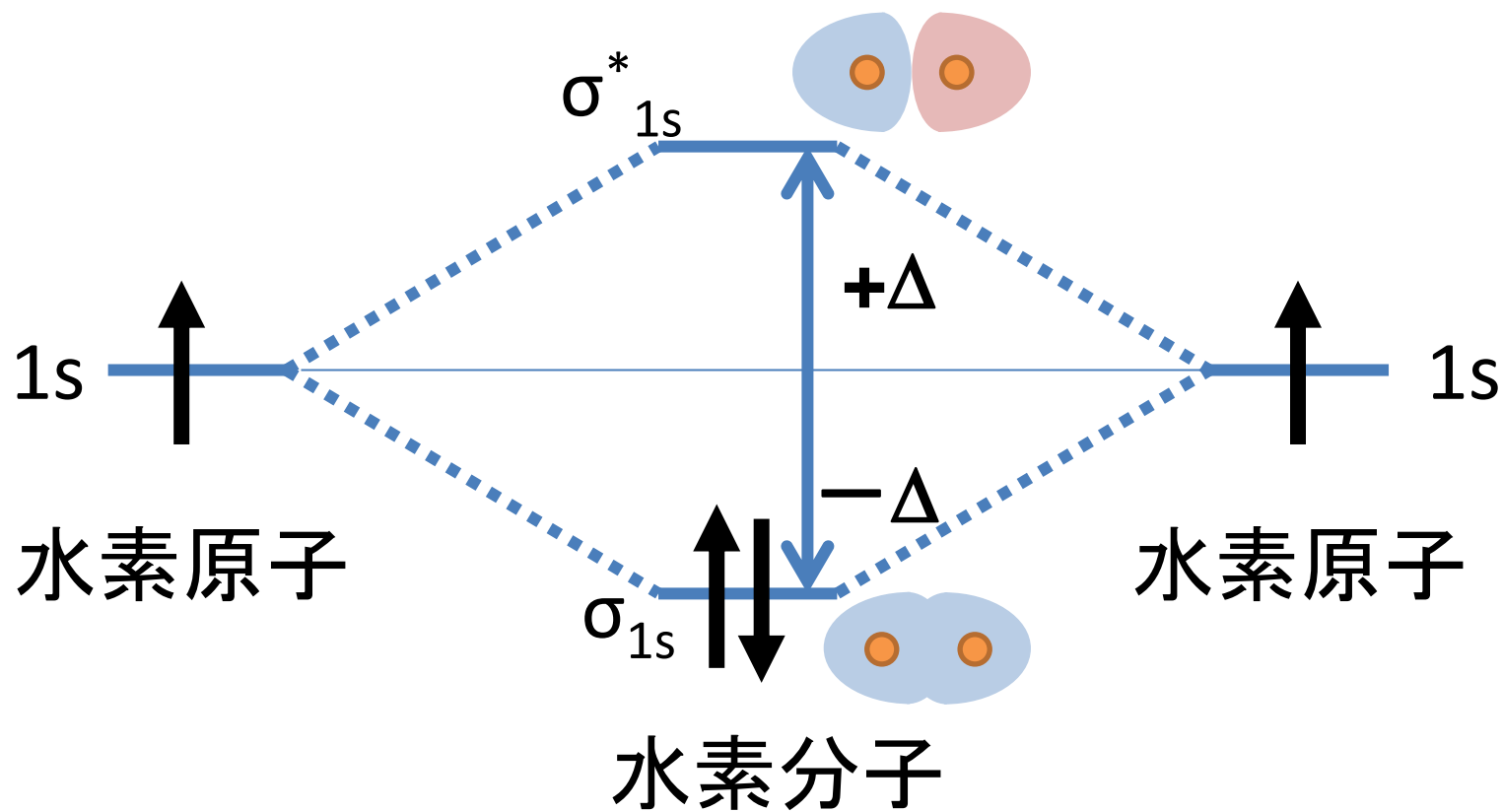
結合性軌道
(エネルギー少し低い)

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

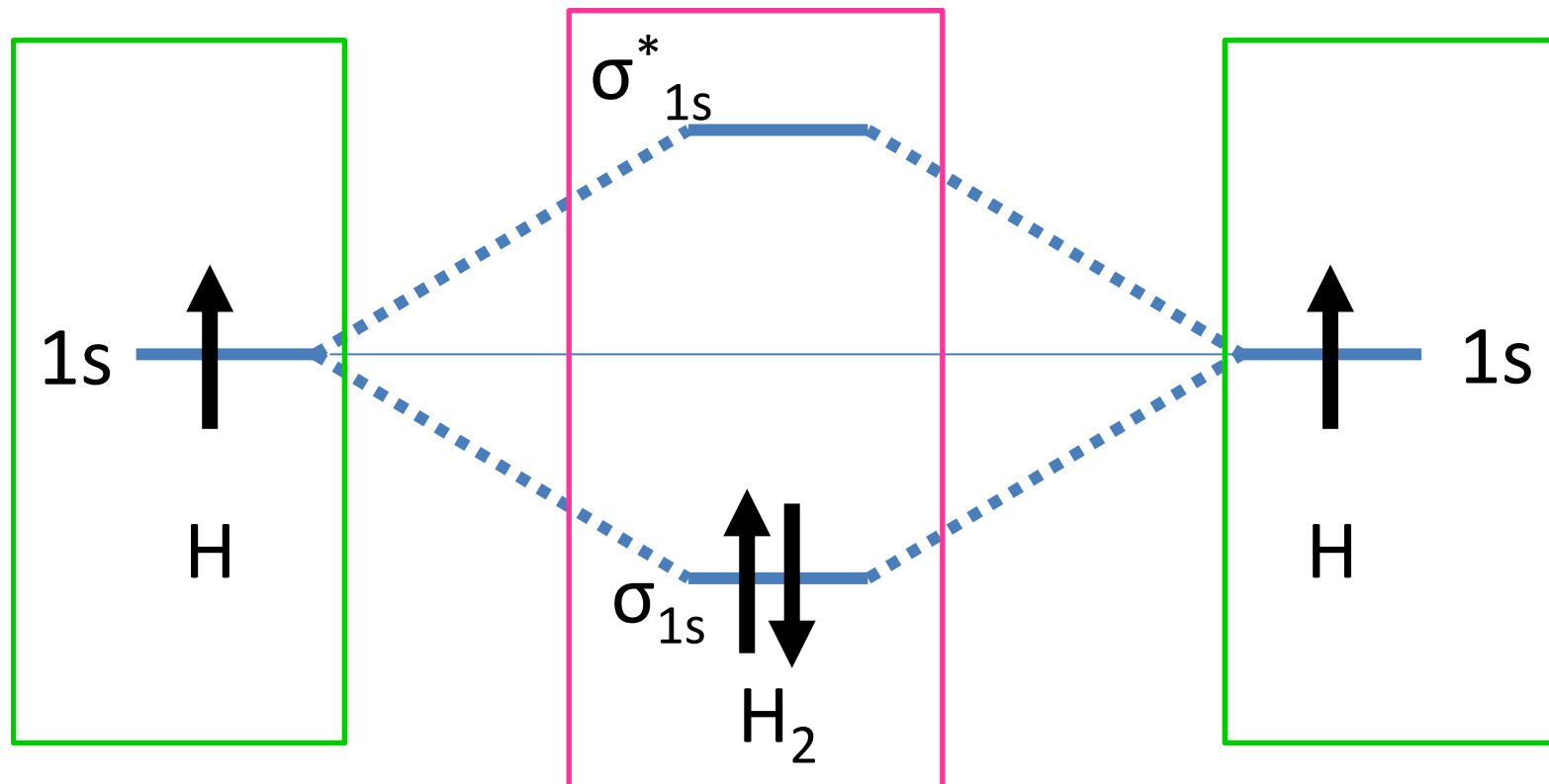


分子の軌道が求まったら、続いて電子配置を考える。
電子は水素原子1つあたり1個だから、計2個。



原子単独の時より 2Δ だけ安定化
 \Rightarrow 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.

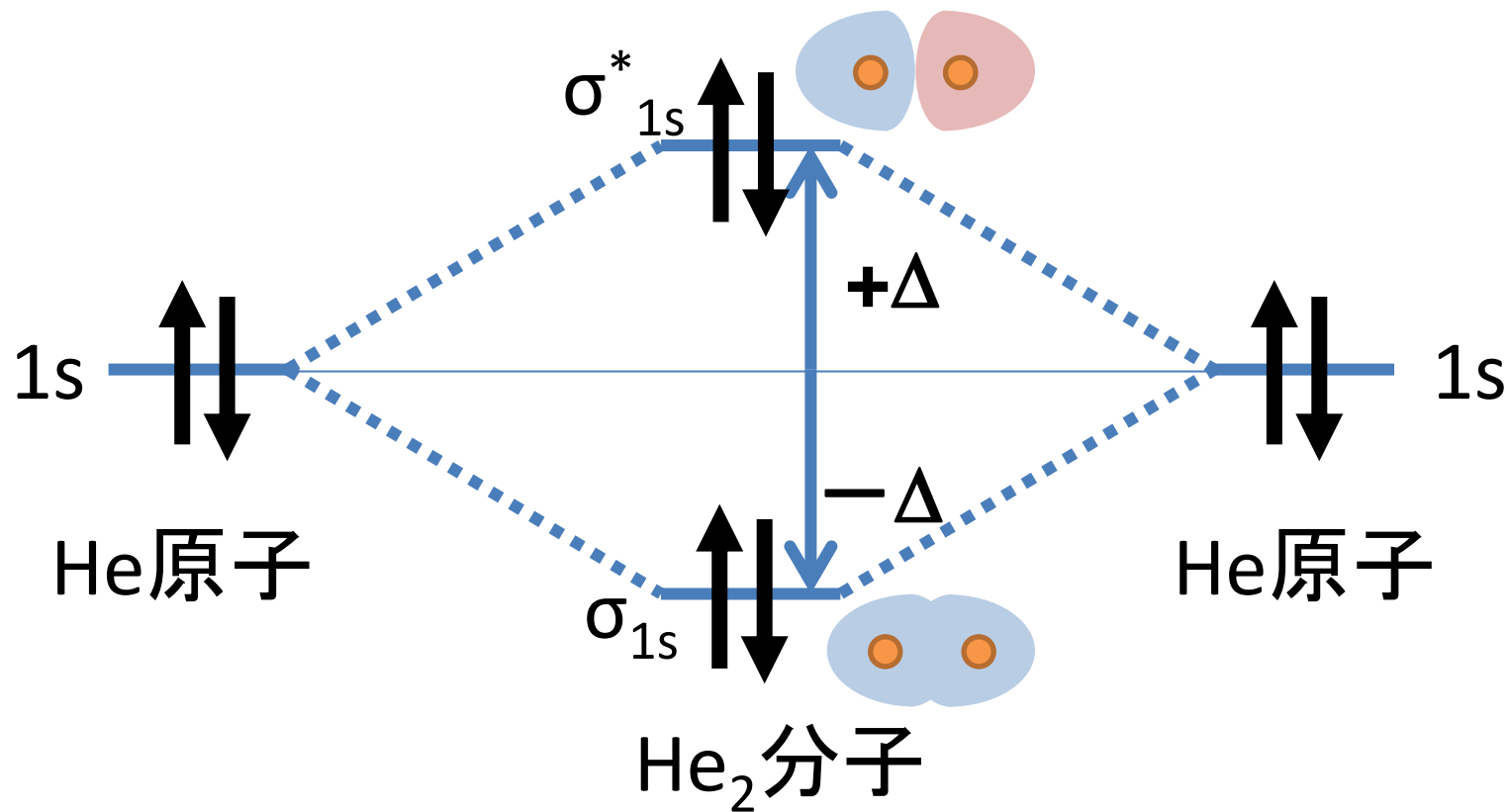


□ バラバラな原子のときの軌道と電子配置

□ 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 $\times 2$
反結合性軌道に入って Δ だけ不安定化する電子 $\times 2$
 \Rightarrow トータルでは得をしない(He₂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

以下，非常に細かい話

大まかにはここまでの話でよいのだが，精密に計算をしようとする「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な一部の分子で合わなくなる)

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。

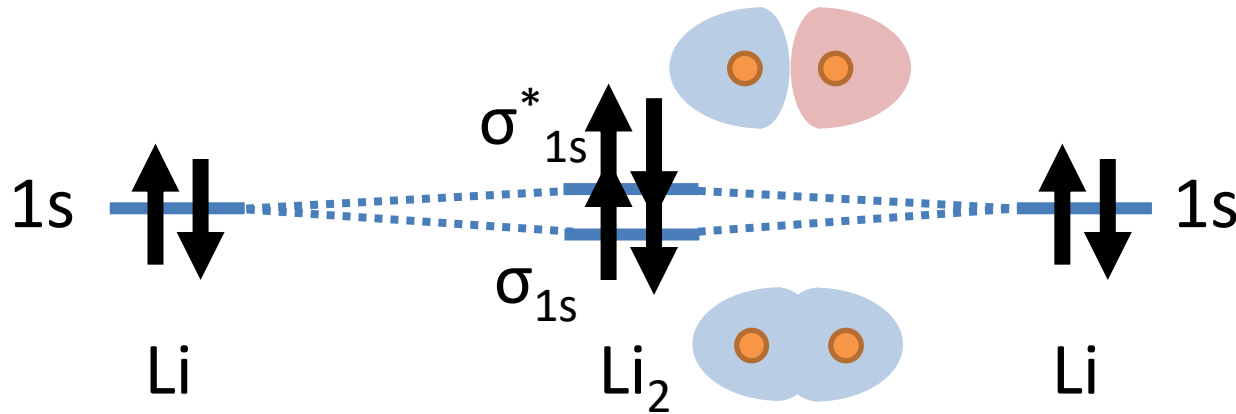
等核二原子分子

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は非常に小さくなる（ \therefore 無視してもほぼ影響しない）．



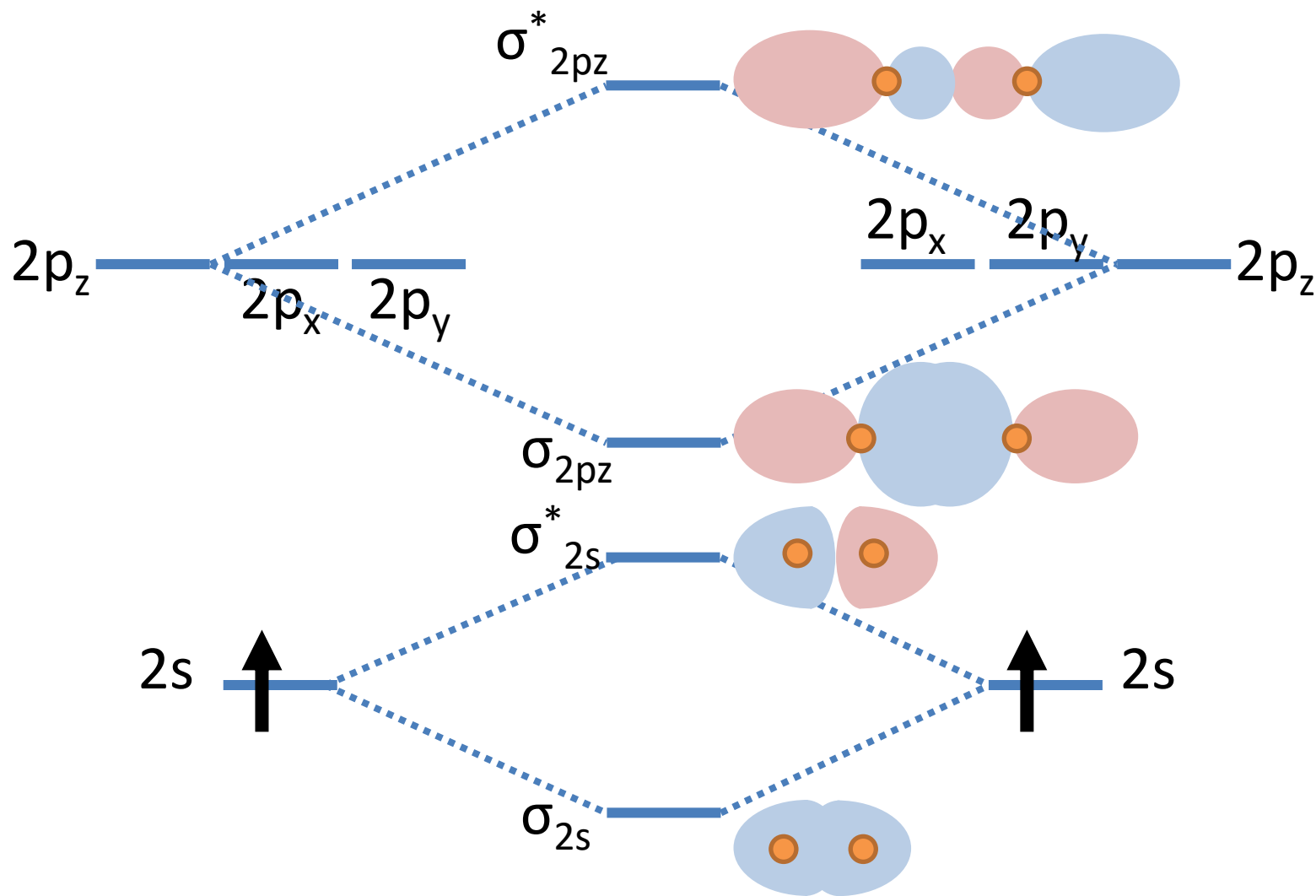
ここに，Liの内殻電子（2個 \times 2 = 4個）を入れる．

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．

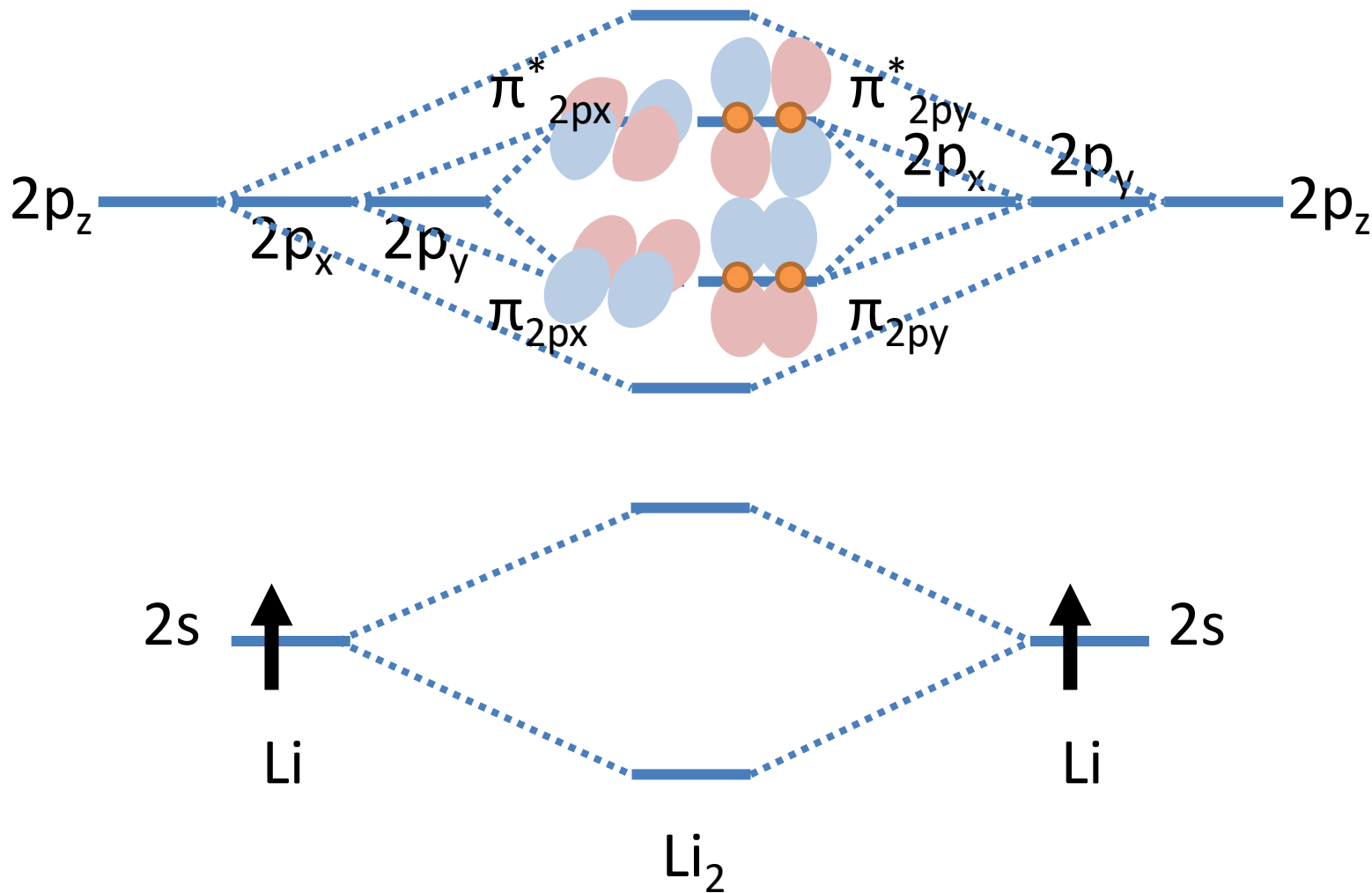
次に、 $2s$ と $2p$ 軌道を考えよう。

$2s$ 同士、(空の) $2p_z$ 同士は、 σ 結合を作る。

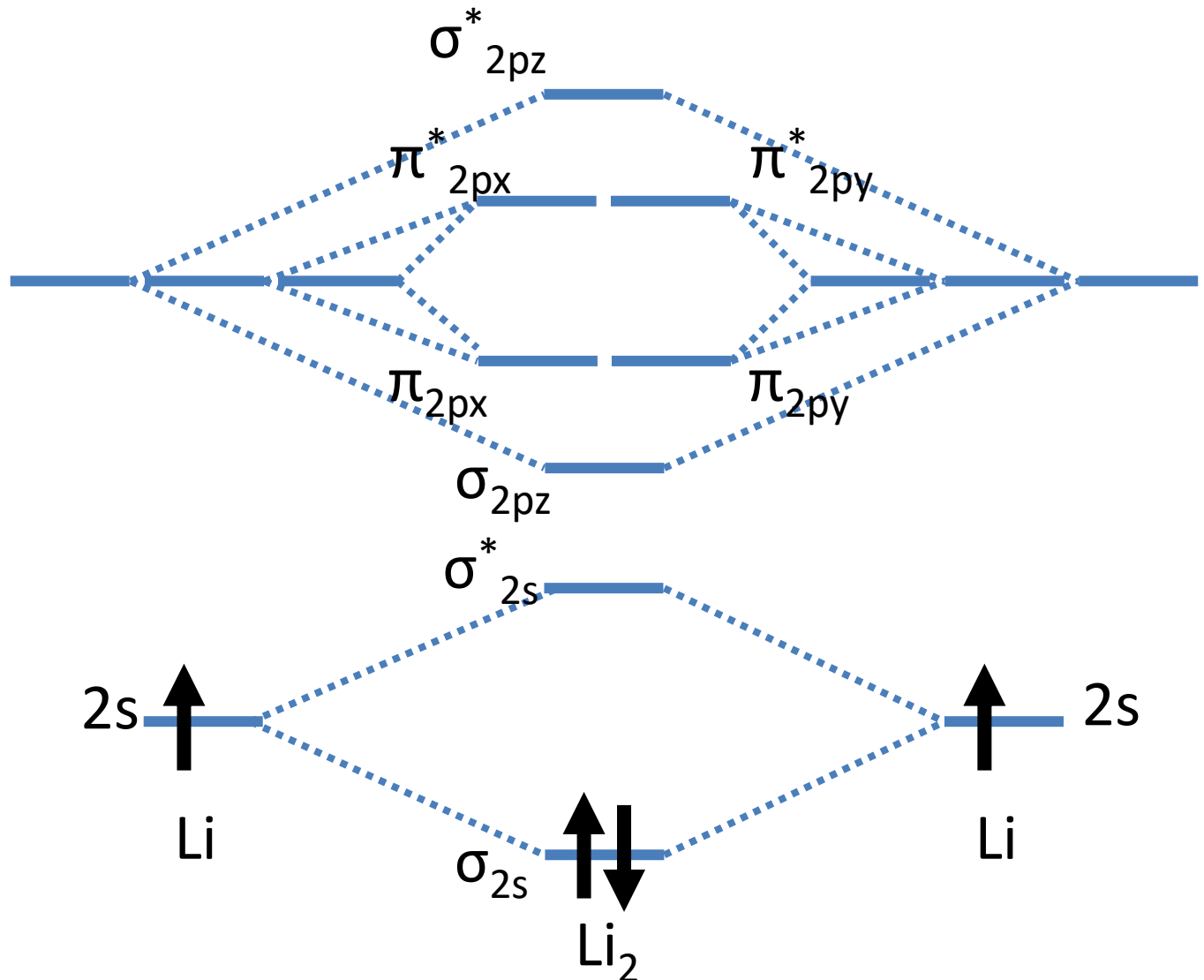


※作図が大変なので、 $2s$ 軌道由来の球面状の節面は省略して描画

空の $2p_x$ 同士, $2p_y$ 同士は π 結合を作る.



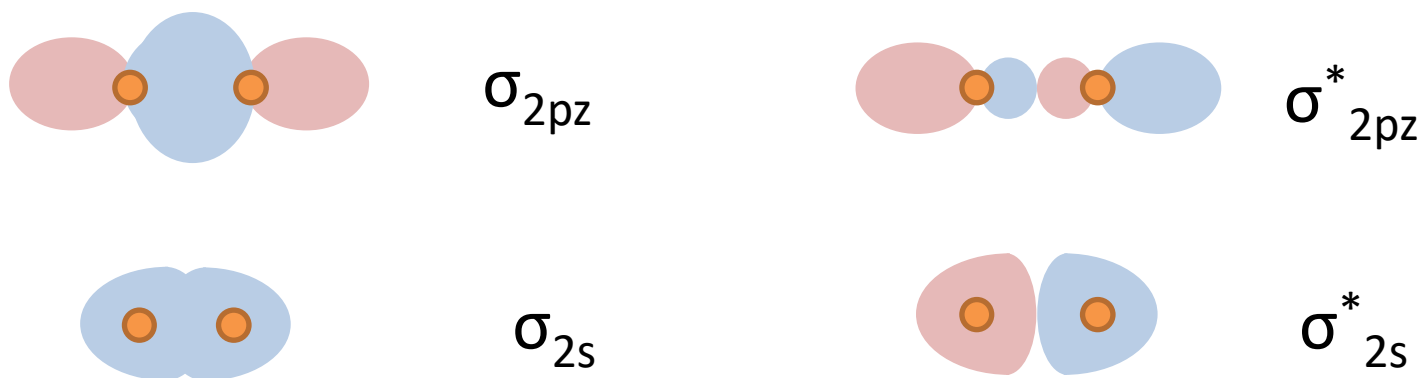
結果, こうなる. 電子 (Liの価電子: 1×2 個) を配置すると.....



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).

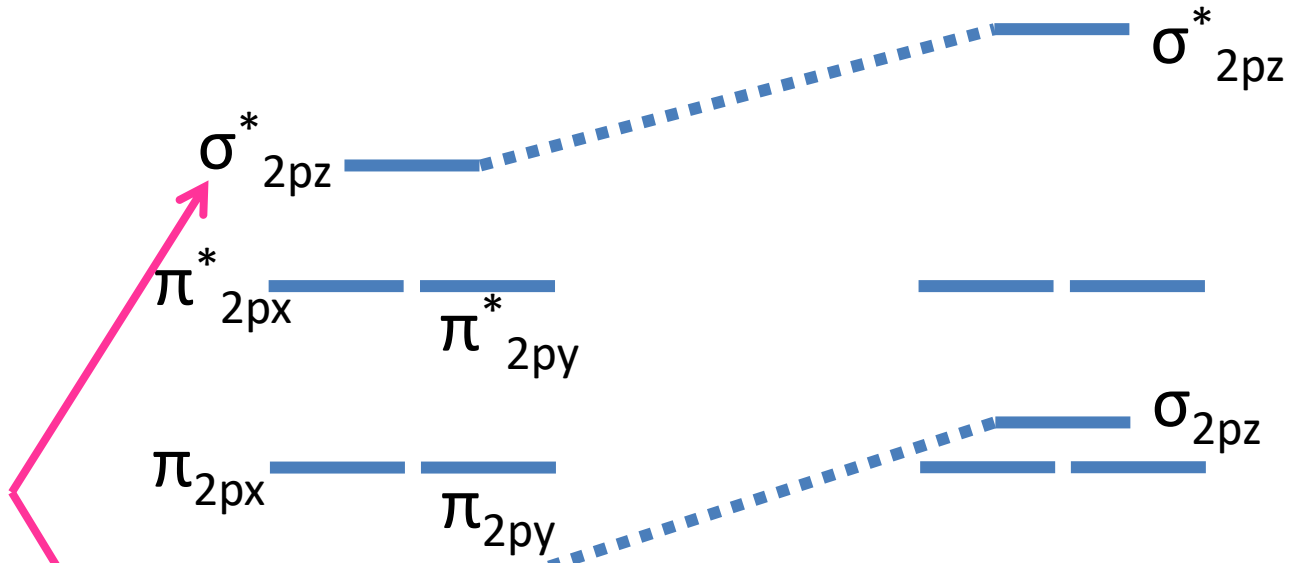
よく見ると、新たに作った分子軌道の σ_{2s} と σ_{2pz} , σ_{2s}^* と σ_{2pz}^* は重なりを持てる(微妙に重なりがゼロではない).



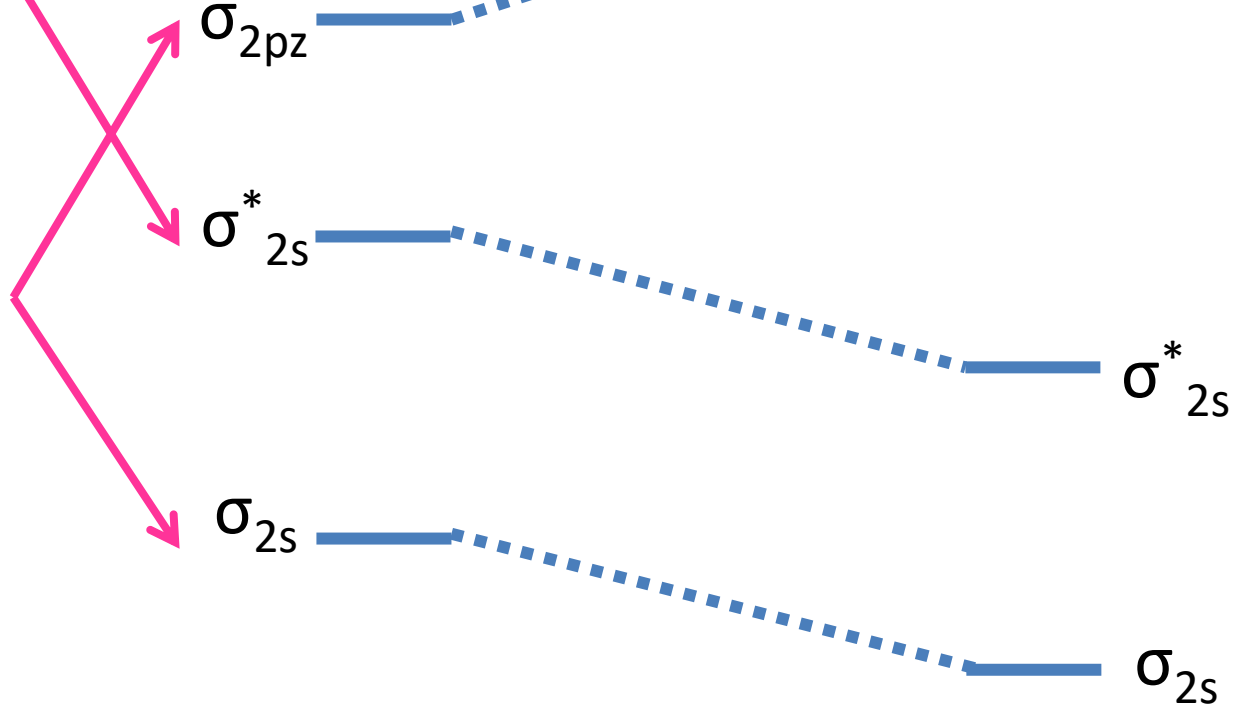
この結果、 σ_{2s} と σ_{2pz} , σ_{2s}^* と σ_{2pz}^* も少し混ざる。すると、エネルギーの低い方はさらに低く、エネルギーの高かった方はさらに高くなる。

なお、2s軌道と2p軌道のエネルギー差が大きくなると、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)。

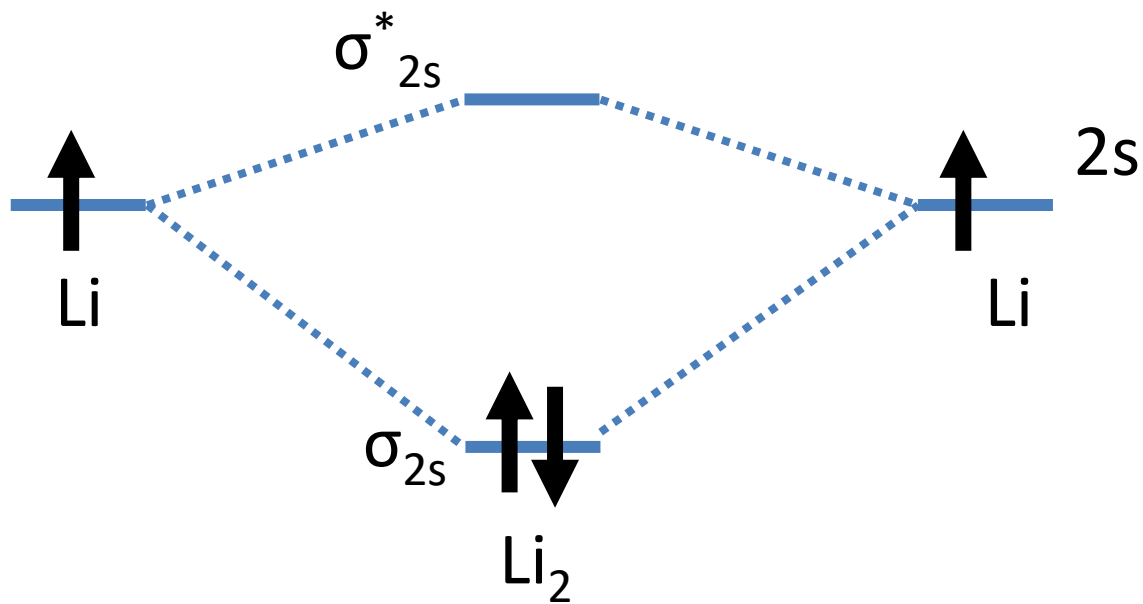
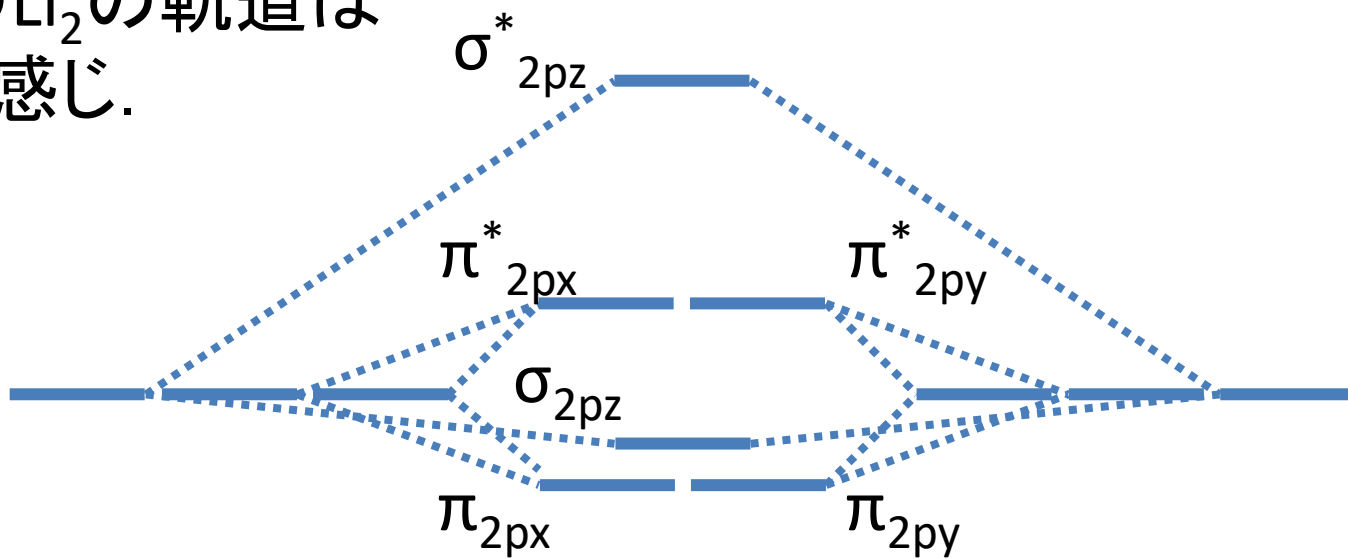
混ざる



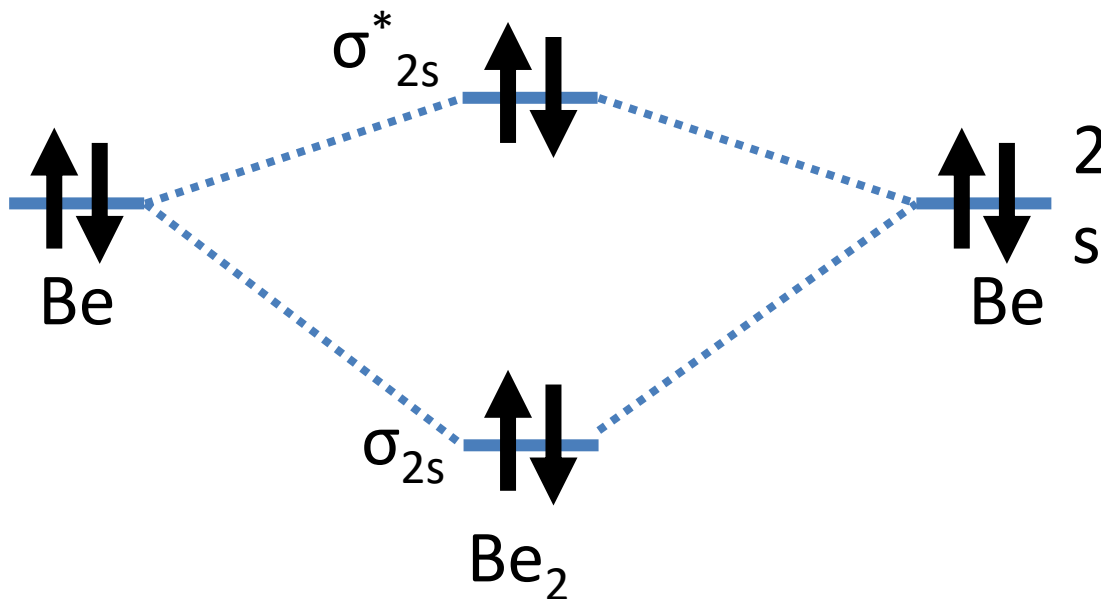
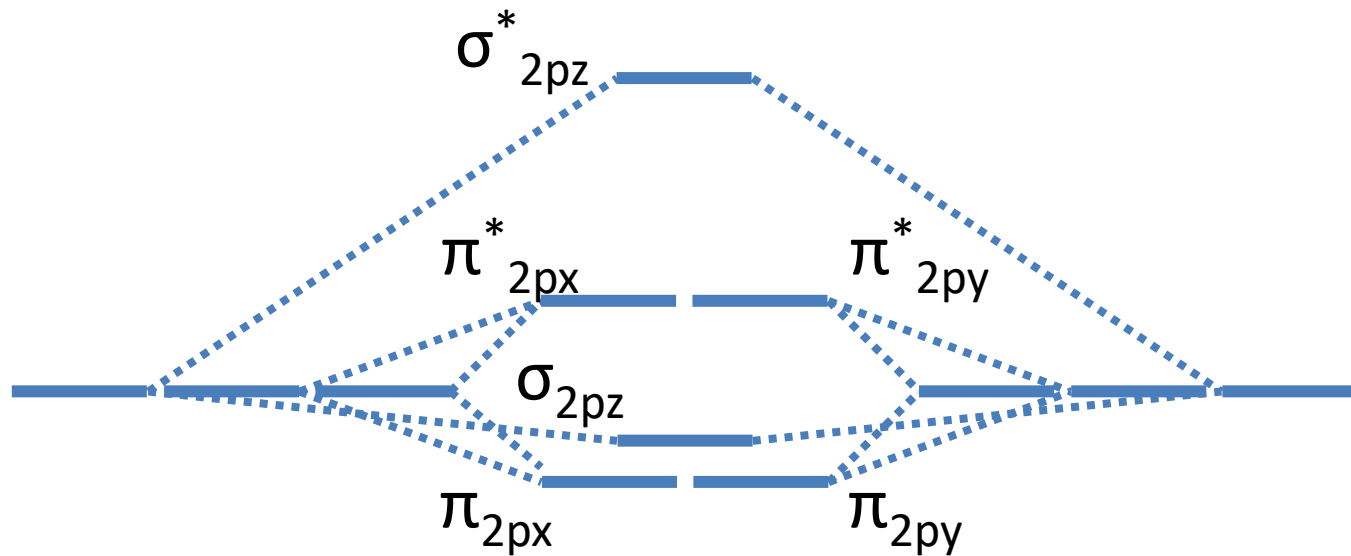
混ざる



実際のLi₂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).

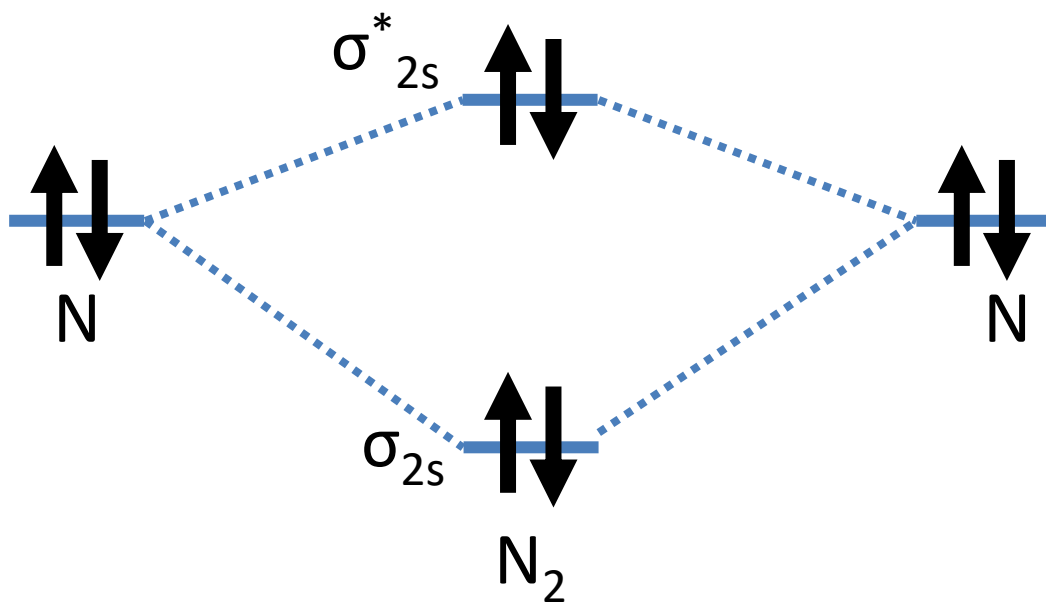
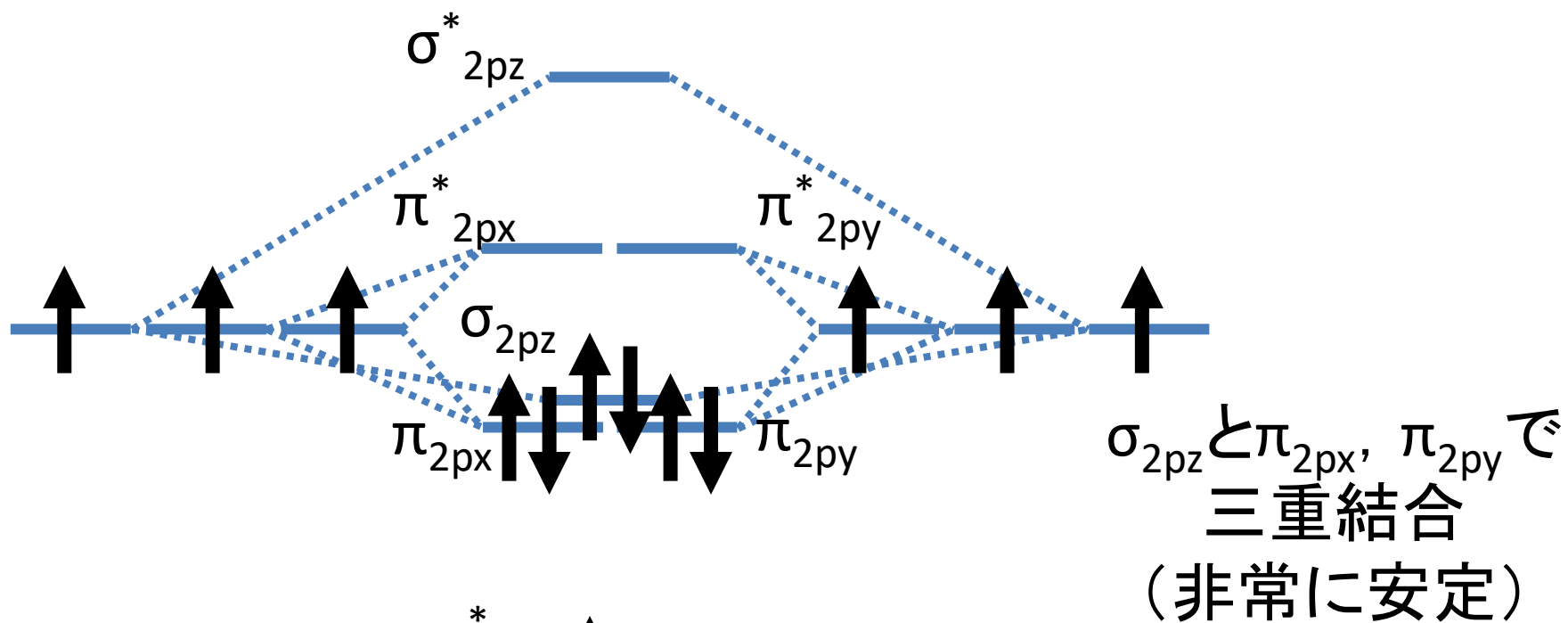


結合性軌道に2
反結合性軌道に2



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).



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.

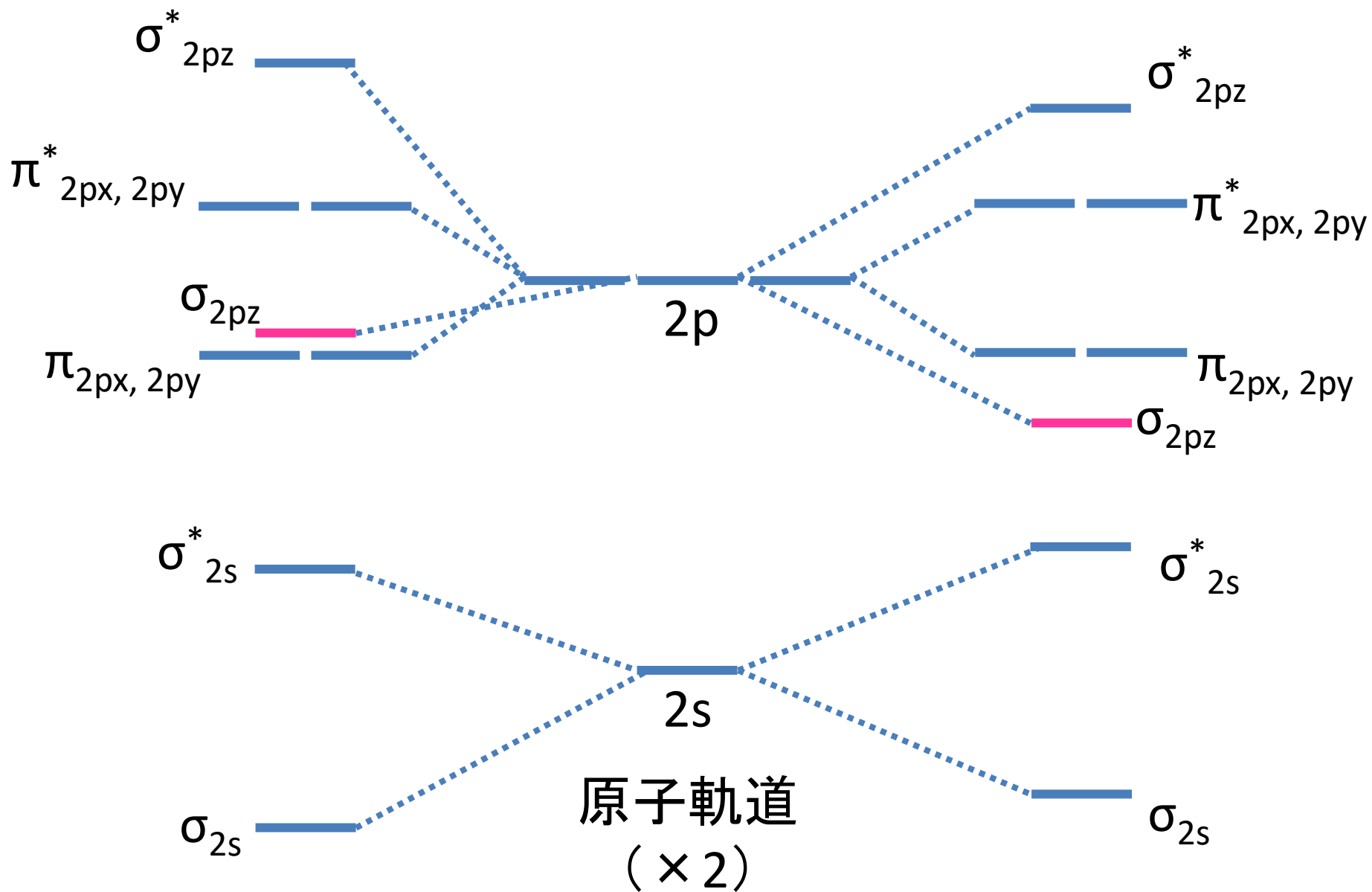
ところが, 遮蔽効果の効き具合は, s軌道とp軌道で違う.

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, σ_{2s} と σ_{2p_z} , σ_{2s}^* と $\sigma_{2p_z}^*$ 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.

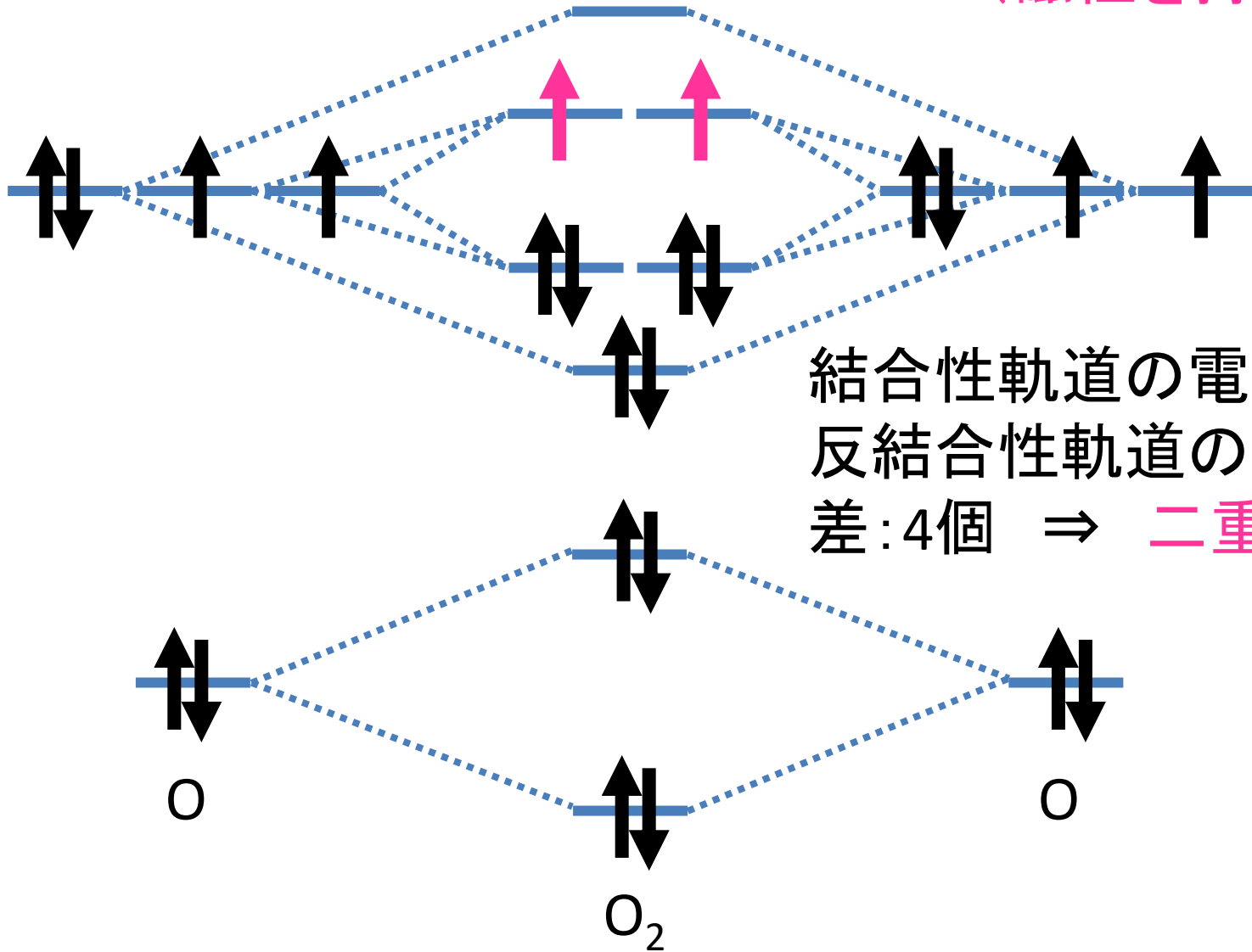


Li₂からN₂までの場合

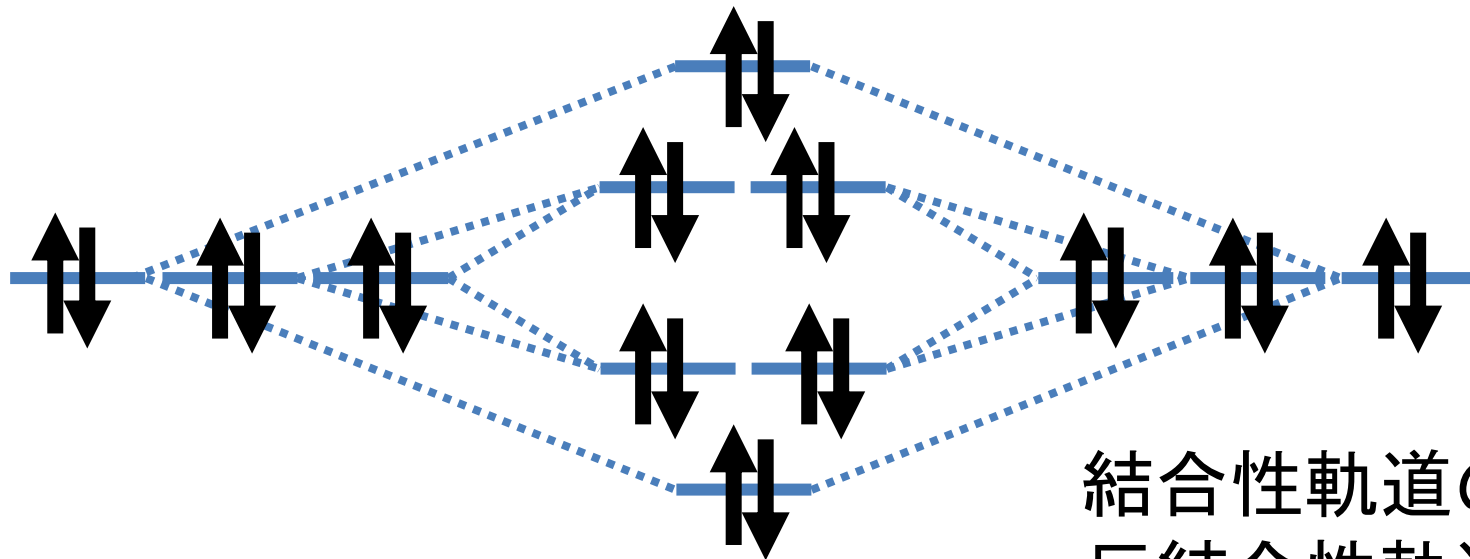
O₂からNe₂までの場合

酸素分子 (O_2) の場合
(O の価電子: 6×2 個)

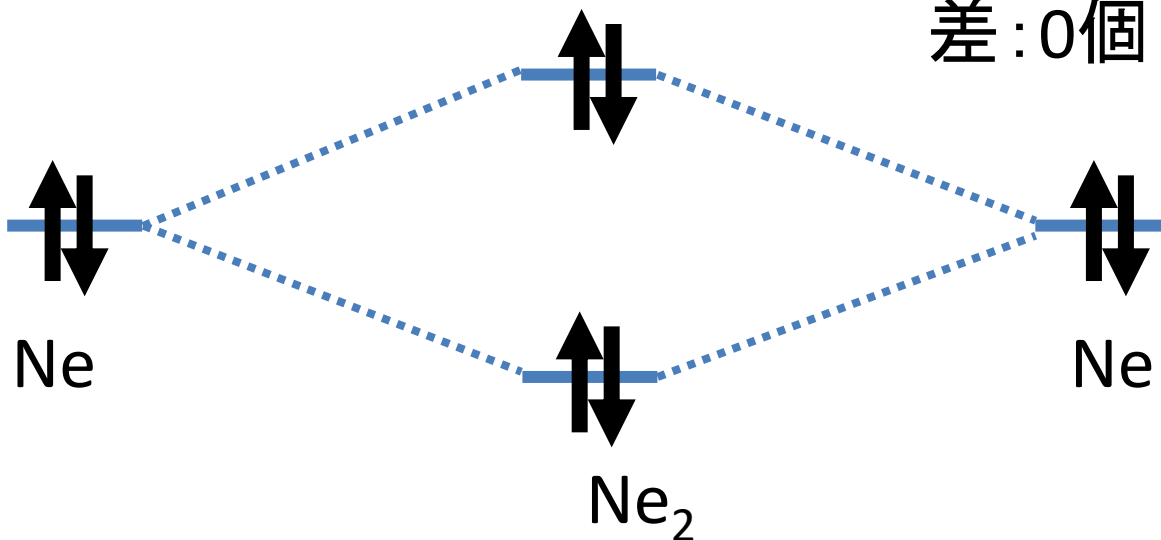
不対電子 $\times 2$ 個
(磁性を持つ)



希ガスのNe₂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 = 広がった分子軌道
もともとの原子軌道の足し合わせで近似できる

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

∴ 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), 希ガス(結合しない)