

いくつかの原子から分子ができるのは、どのような仕組みによるのか？結合どうしの角度はどのようにして決まるのか。その謎にせまってみよう。

最近では、コンピュータを使って簡単に分子軌道が求められるようになり、分子構造の理論計算も容易にできるようになった。その反面、コンピュータの使い方や理論計算にどれだけ習熟しても、計算結果がなぜそうなるかを理解し説明できるようにはならない。ここでは、分子軌道がどのような仕組みで形成されるかを、軌道間相互作用の原理として紹介する。この原理をマスターすると、最先端の量子化学計算プログラムで求められる分子軌道計算の結果を定性的に予測することができ、計算結果の解釈や説明ができるようになる。

1. 軌道間相互作用の原理

図1に示すように、2つの原子軌道 χ_A と χ_B がたがいに近づいて重なりをもつと、相互作用して新しい軌道を生じる。図1の左右に、 χ_A と χ_B が遠く離れていて重なりをもたない場合を示す。各原子軌道のエネルギー α_A, α_B は、電子が原子に束縛されて安定化するので、どちらも負であり、それらの大きさは各原子軌道から電子を取り出すのに必要なイオン化エネルギーに相当する。図1では便宜的に、Bの方の電気的陰性がより強いとして、 $\alpha_A > \alpha_B$ としてあり、左端の α_A のレベルの方が右端の α_B のレベルより高い位置になっている ($\alpha_A = \alpha_B$ となる場合については必要に応じ補足する)。

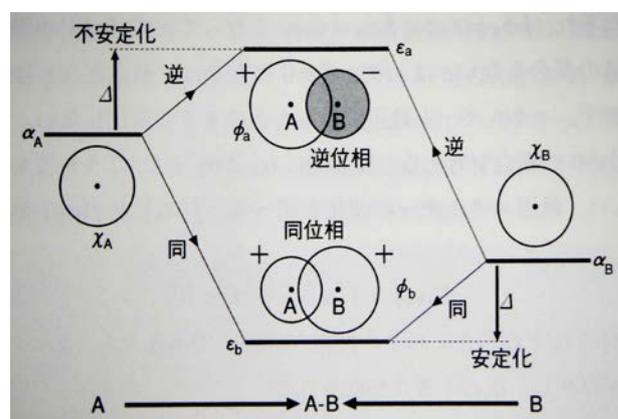


図1 1 : 1 軌道間相互作用

中央には、新しくできた軌道のエネルギー準位を水平線で示す。 χ_A と χ_B の 1 : 1 の軌道間相互作用によって、低い方の α_B よりさらに低い位置に結合性軌道(bonding orbital) ϕ_b の準位 ϵ_b ができ、高い方の α_A よりさらに高い位置に反結合性軌道(antibonding orbital) ϕ_a の準位 ϵ_a ができる。結合性軌道 ϕ_b は、低い方の χ_B が主成分で、高い方の χ_A が χ_B に同符号で重なって核間の電子密度を増加させる。一方、反結合性軌道 ϕ_a は、高い方の χ_A が主成分で、低い方の χ_B が χ_A に逆符号で重なって核間の電子密度を下げる。ここで、 $\alpha_A = \alpha_B$ なら左右のレベルが同じ高さになり、新しくできる軌道への χ_A と χ_B の寄与は (符号を除き) 同じ割合になる。

1 : 1 の軌道間相互作用には、「重なり」の原理」と「エネルギー差の原理」が含まれている。

重なりの原理：相互作用する2つの軌道 χ_A と χ_B の重なりが大きいほど相互作用が強く、結合性軌道の安定化や反結合性軌道の不安定化の程度が大きくなる。逆に重なりが小さいと相互作用が弱くなり、安定化や不安定化の程度が小さくなる。重なりがなくなると、相互作用は起こらず、2つの軌道は、エネルギー準位も軌道の形も元のままで変化しない。重なりがないケースとしては、遠方に離れている場合が該当するが、近距離でも2つの軌道の対称が合わないため重なりが消えてしまうケースもある (後出参照)。

エネルギー差の原理：相互作用する2つの軌道のエネルギーの差 $|\alpha_A - \alpha_B|$ が小さいほど相互作用が強くなり、新しい軌道の安定化・不安定化の程度が大きくなる。逆に、エネルギーの差が大きすぎると (たとえば、価電子の軌道と内殻電子の軌道) 相互作用は小さくなり無視できる。

以上で述べた 1 : 1 の軌道間相互作用で新しいエネルギー準位や軌道ができる仕組みをまとめて、「1 : 1 軌道間相互作用の原理」という。

ここで、結合性軌道の主成分が、原子軌道のエネルギーが低く電気的に陰性の強い方になり、陰性の強い方が δ^- になって、結合に電気的偏り (電気的極性) を生じさせることは重要である。これは、LiH や HF などの異核2原子分子が電気的な極性 (電気双極子モーメント) をもつことと関係している。

軌道間相互作用において、多数の原子軌道を全部考慮すると、非常に複雑になり、簡単に考察できなくなる。幸いなことに、軌道どうしに重なりがないか無視できる場合やエネルギー差が大きすぎる場合は、考慮の対象からはずすことができる。多くの場合、1 : 1 軌道間相互作用で対応できるが、相互作用の相手が2つあると対応が困難になる。そこで、次に示す「2 : 1 軌道間相互作用の原理」を学んで、分子軌道を組み立てる技を磨いておこう。

図2の左端に、高さの違う2つの軌道 χ_A と χ_B をセットし、高い方のエネルギーを α_A 、低い方のエネルギーを α_B ($\alpha_A > \alpha_B$) とする。図2の右端には、相互作用の相手となる軌道 χ_C をセットし、そのエネルギーを α_C とする。相互作用する軌道の総数は3なので新しく生じる準位と軌道の数も3になり、その様子を図の中央に示す。一番安定な軌道 ϕ_b は、低い方の α_B よりさらに低い位置 ϵ_b ($\epsilon_b < \alpha_B$) に現れ、 ϕ_b は、相手 χ_C に対し低い方の χ_B も高い方の χ_A もともに同符号で重なってでき、結合性の強い軌道となる。一番不安定な軌道 ϕ_a は、高い方の α_A よりさらに高い位置 ϵ_a ($\epsilon_a > \alpha_A$) に現れ、 ϕ_a は、相手 χ_C に対し低い方も高い方もともに逆符号で重なってでき、反結合性の強い軌道となる。残り1つの軌道 ϕ_m は、高い方と低い方の間の位置 ϵ_m ($\alpha_A > \epsilon_m > \alpha_B$) に現れ、 ϕ_m は、 χ_C に対し低い方の χ_B は同符号で高い方の χ_A は逆符号でそれぞれ重なって、中間的な性質の軌道となる。その際、相手の軌道 χ_C の高さ α_C が非常に高くなると、 ϵ_a は α_C より高くなり、 ϵ_m は α_A を超えない範囲で α_A に近づき、その逆に、相手の軌道 χ_C の高さ α_C が非常に低くなると、 ϵ_b は α_C より低くなり、 ϵ_m は α_B を超えない範囲で α_B に近づく。新しい軌道への各成分 χ_A, χ_B, χ_C の寄与は、エネルギーの近い軌道ほど大きくなる。図2の場合、 ϕ_b では χ_B 、 ϕ_m では χ_C 、 ϕ_a では χ_A が、それぞれ主成分となっている。

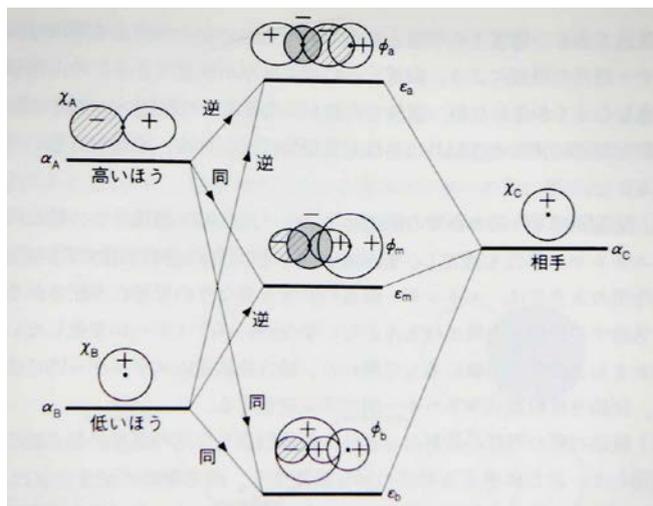


図2 2 : 1 軌道間相互作用

2. AH₂型分子の分子軌道の組み立て

原子A (Be, B, C, N, O) とH原子2個を含むH-A-H (AH₂型)分子をとりあげ、その分子軌道を組み立ててみよう。3原子を一度に扱うのは大変なので、まず、H原子2個を並べ、一方を他方に近づけて(図3のステップ1)、1 : 1 軌道間相互作用の原理を適用する。その結果は、H₂分子に相当し、結合性軌道1s σ と反結合性軌道1s σ^* ができる。つぎに、H-H間を垂直2等分する方向(x軸とする)から原子Aを \angle HAHが直角(90°)になるまで近づけ(図3のステップ2)、左側にまとめて示したH₂の軌道(1s σ と1s σ^*)と右端に示したAの原子軌道(1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)との相互作用を考える(Aを座標原点とし、H-Hと平行にy軸、AH₂全体を含む面(分子面)に垂直な方向をx軸とする)。

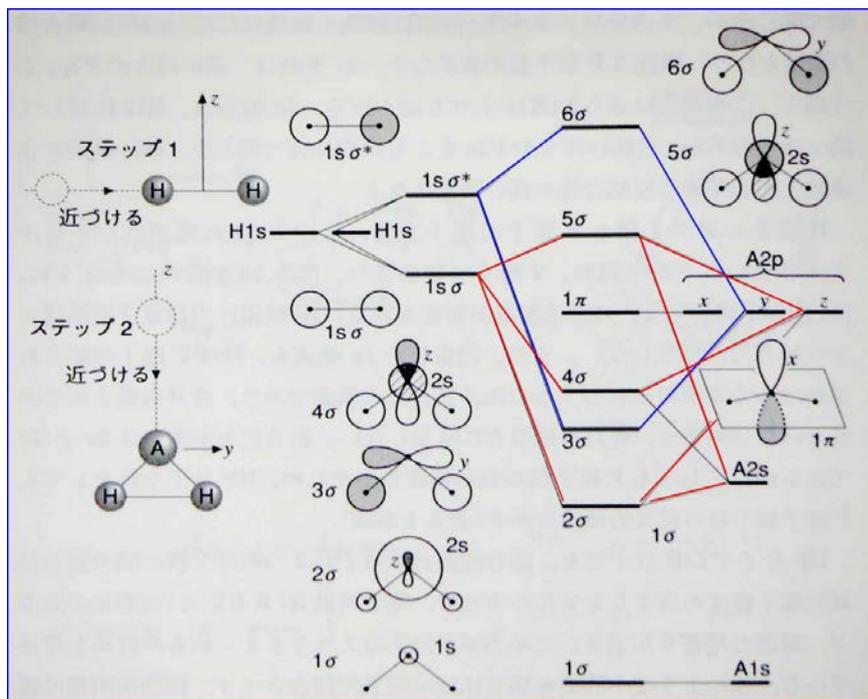


図3 直角型AH₂分子の分子軌道の形成

軌道の組み合わせは2 : 5なので非常に複雑に見えるが、相互作用しない組み合わせがあるため、意外と簡単に分子軌道を組み立てることができる。

A1sは内殻の軌道なので非常にエネルギーが低いため、価電子で構成されたH₂の軌道とは、エネルギー差の原理によって、まったく相互作用せず、単独でAH₂分子の1 σ 軌道になる。また、Aの2p_x軌道は分子面(yz面)に垂直なx軸方向を向きyz面の上下で符号が変わるのに対し、いま問題となっている他のすべての軌道はyz面の上下で符号が変わらずA2p_xとは対称性が異なっている。このため、A2p_xは他の軌道とまったく相互作用せず、単独でAH₂分子の1 π 軌道になる。これで問題は2 : 3になった。まだかなり複雑だが、1s σ と1s σ^* の対称性を考慮すると問題はさらに簡単になる。1s σ は節面(注: 値が0で符号が変わる境界となる面を節面という)を持たないが、1s σ^* はxz面が節面となっている。xz面の左右で、

$A2s$ と $A2p_z$ は符号が変わらない ($1s\sigma$ と同じ対称性) のに対し、 $A2p_y$ は符号が変わる ($1s\sigma^*$ と同じ対称性)。このため、相互作用する組み合わせは、($1s\sigma$ と $A2s, A2p_z$)、($1s\sigma^*$ と $A2p_y$) とに分離される。

$1s\sigma$ と $A2s, A2p_z$ には、2 : 1 軌道間相互作用を適用でき、その結果、 $A2s$ を主成分とし全体的に同符号で重なって結合性の高い軌道 2σ が一番安定な価電子軌道となる。 $A2s$ と $A2p_z$ の中間の位置に、相手となる $1s\sigma$ に対し、低い方の $A2s$ は同符号、高い方の $A2p_z$ は逆符号で重なって、結合性と反結合性をあわせもつ 4σ 軌道ができる。もうひとつ、関係するどの軌道よりも高い位置に、 $1s\sigma$ に対し $A2s, A2p_z$ どちらも逆符号で重なった反結合性の軌道 5σ ができる。

$1s\sigma^*$ と $A2p_y$ に 1 : 1 軌道間相互作用を適用すると、2組の AH 間に同符号の重なりをもつ結合性軌道 3σ と、2組の AH 間に逆符号の重なりをもち非常に反結合性の強い軌道 6σ ができる。ここで、1 : 1 の相互作用で生じた 3σ より、2 : 1 の相互作用で生じた 4σ の方が高くなるのは、 4σ には $A2s$ の反結合的重なりが含まれているためである。

これで $\angle HAH$ が 90° に折れ曲がった場合の AH_2 型分子の分子軌道の成り立ちがわかったが、 AH_2 型分子が直線型の場合はどうであろうか。図 4 に、AH の長さはそのままにして、結合角 θ を 90° から 180° へと増加させたときの変化を、ステップ 3 として調べた結果を示す。 1σ 軌道は内殻の $A1s$ 成分だけからなり、そのエネルギーは結合角によらないため、図 4 では省略した。 2σ 軌道は、少しだけ含まれる $A2p_z$ と H_2 の $1s\sigma$ の同符号の重なりが直線型に近づくにつれ次第に消えるため弱い右上がりになる。 3σ 軌道は、直線型になるにつれ $A2p_y$ と H_2 の $1s\sigma^*$ との重なりが増すため右下がりになる。 4σ 軌道は、直線型になるにつれ他の成分は消え $A2p_z$ 成分だけになるため大きく右上がりになり、 $\theta=180^\circ$ では 1π と同じレベルになる。 $A2p_x$ だけからなる 1π 軌道は、角度が変わっても他の軌道と相互作用しないため、そのエネルギーは一定で変化しない。(注：図 4 は、1 : 1 および 2 : 1 の軌道間相互作用の原理に基づいて描いたものである。実際に H_2O について量子化学計算をやってみると、図 4 とよく似た結果が得られる。)

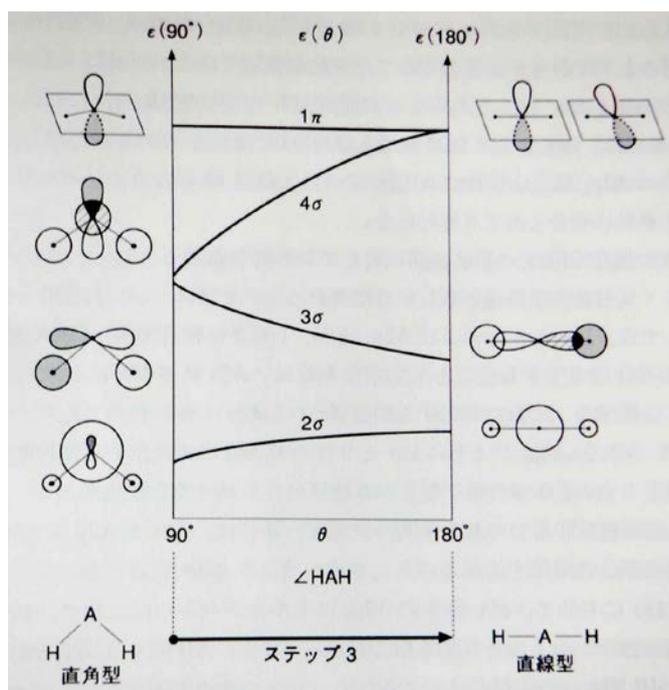


図 4 AH_2 の分子軌道の結合角による変化

3. AH_2 型分子の電子配置と結合角

結合角に対し分子軌道のエネルギーがどう変化するかで、その分子軌道に電子が配置されたときに結合角にどのような効果もたらされるかがわかる。 AH_2 型分子の 3σ 軌道に電子が配置されると、2つの H 間が反結合的で、結合角が開くほどエネルギーが下がるため、結合角を開こうとする。 4σ 軌道に電子が配置されると、2つの H 間が結合的で、結合角が閉じるほどエネルギーが下がるため、結合角を閉じようとする。 2σ 軌道の場合も結合角が閉じるほどエネルギーがゆるやかに下がるので、 4σ 軌道ほどではないが、結合角を閉じようとする。 1π 軌道のように結合角でエネルギーが変わらない場合は、結合角の開閉に影響しない。内殻の 1σ 軌道も、結合角には関係しない。

AH_2 型分子の結合角について、A として周期表第 2 周期の Be から O までの範囲で調べてみよう。Be H_2 では、価電子数が全部で 4 であり、 3σ 準位まで電子対が配置されるので、主に 3σ の大きな右下がりの効果によって結合角は 180° になる。次の BH $_2$ では、価電子が 1 個増えて 5 個になり、 4σ 準位に電子が 1 個追加される。図 4 の結合角に対するエネルギーの変化を詳しく調べてみると、 4σ の方が 3σ よりほぼ 2 倍大きい。このため、 4σ 電子 1 個は 3σ 電子 2 個分の働きをちょうど打ち消すので、BH $_2$ の結合角は直角型と直線型のほぼ中間 (135°) 付近になると予想される。実際の BH $_2$ 分子の結合角は 131° であり、予想した角度に非常に近い。

CH $_2$ (メチレン) は、さらに価電子が 1 個追加されて価電子数が 6 になるが、結合角の大きい方で 4σ と 1π の準位が接近するため、 $(4\sigma)^2$ の電子対をもちスピンの状態が一重項のメチレンと、 $(4\sigma)^1(1\pi)^1$ の電子配置をもちスピンの状態が三重項のメチレンの 2 種類がある。このうち、三重項のメチレンでは、結合角

に関係しない 1π に電子が追加されるため、その結合角は、 BH_2 の結合角 131° と同程度と予想される。実際の三重項メチレンの結合角は 136° であり、この予想に近い。一重項のメチレンでは結合角を閉じる働きをもつ 4σ に電子が追加されるので BH_2 の 131° よりはるかに結合角が小さくなると予想される。一重項メチレンの実際の結合角は 102.4° であり、確かに BH_2 の結合角より小さい。

次の NH_2 では、どちらの CH_2 に電子を 1 個追加しても、 1σ から 4σ まですべて電子対になり、 1π に電子が 1 個配置された状態になる。 1π は結合角に関係しないので、 NH_2 の結合角は、 4σ まで電子対が配置されている一重項メチレンの結合角 (102.4°) と同様になると予想される。実際の NH_2 の結合角は 103.4° であり、この予想に非常に近い。 H_2O の場合も、追加される電子は結合角に関係しない 1π なので、その結合角は、一重項メチレン (102.4°) や NH_2 (103.4°) に近いと推定される。実際の H_2O 分子の結合角は 104.5° であり、ほぼ予想通りである。

AH_2 型分子の結合角 (実験値)・価電子数・電子配置・不対電子数・スピン状態を表 1 にまとめておく。今回は、分子構造について、最先端の観測手法や理論計算法で得られる結果が、なぜそうなるのかを理解したり、あるいは、未知の結果がどうなるかを予測したりすることが、「軌道間相互作用の原理」に基づく考察で可能になることを、 AH_2 型分子を例にして解説した。次回は、化学反応の仕組みにせまる。

表 1 AH_2 型分子の結合角 (実験値)・価電子数・電子配置・不対電子数・スピン状態

AH_2	結合角 $\theta / ^\circ$	価電子数	電子配置					不対電子数	スピン状態
			1σ	2σ	3σ	4σ	1π		
BeH_2	180	4	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			0	一重項
BH_2	131	5	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow		1	二重項
CH_2	136	6	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	2	三重項
CH_2	102.4	6	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		0	一重項
NH_2	103.4	7	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	1	二重項
H_2O	104.5	8	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	0	一重項

(注：不対電子を 1 個持つスピン状態は、二重項とよばれる)