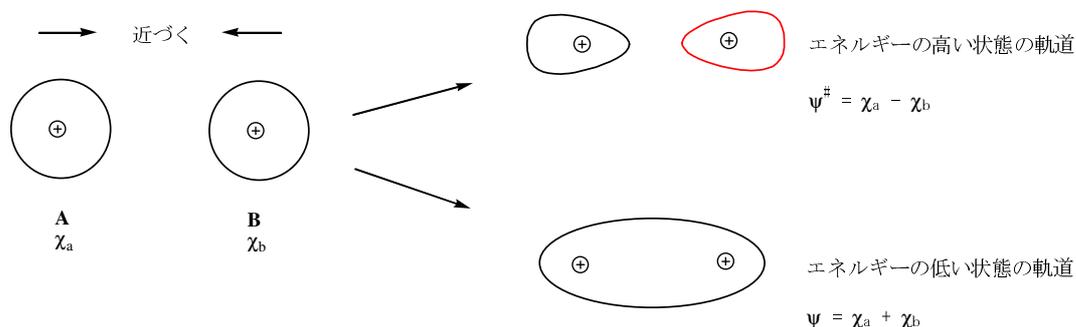


## 2300 : 原子軌道の相互作用

(軌道相互作用の理由と原則を理解しましょう)

キーポイント：分子軌道；結合性分子軌道；反結合性分子軌道；軌道相互作用のダイアグラムとその作成の原則；反結合性軌道の役割

2つの波が重なると干渉作用を起こします<sup>1)</sup>。2つの水素原子が共有結合をする様子を“波の干渉”という観点から眺めましょう。2つの1s原子軌道は、電子が入っているの電子の波です。そのような原子軌道が近づくと原子軌道同士が重なり、干渉を起こします。



ここで重要なことは、干渉は“正”の干渉と”負“の干渉が必ずペアで起こることです<sup>2)</sup>。正の干渉とは、和の形の干渉、負のそれは差の形の干渉です。原子Aの1s原子軌道を $\chi_a$ 、原子Bのそれを $\chi_b$ とします。正の干渉は $\chi_a + \chi_b$ 、負の干渉は $\chi_a - \chi_b$ となります<sup>3)</sup>。このようにしてできた新しい軌道を**分子軌道 (molecular orbital)** といいます。原子軌道はポテンシャルの中心となる核が1つであるのに対し、分子軌道とは核が複数ある場合の電子の入る軌道と定義されています。

正の相互作用の場合は、同じ位相同士の干渉ですので、原子間に電子が分布することになります。その電子に向かって2つの原子核が引き寄せられますので、原子AとBは結合します。その軌道に電子が入るとエネルギーは低下します。このような軌道を**結合性軌道 (bonding (molecular)orbital)** といいます。結合した状態が、2つの原子の状態に比べて“どのくらい低下したか”が**結合エネルギー (bond energy)**の主要部分になります<sup>3)</sup>。

一方、負の干渉の場合は、 $\chi_b$ の方に負の符号が付きますので、 $\chi_b$ の位相は逆転します。位相の異なる波の干渉は互いに相殺し消滅あるいは減少します。その軌道に電子が入った場合、電子は、2つの原子間ではなく反対側に分布します。そのような軌道に電子が入った場合、原子A、Bは(外側にある電子に引き寄せられ)互いに離れようとします。つまり結合に反しますので、このような軌道を**反結合性軌道 (antibonding orbital)** といいます。反結合性軌道に電子が入った場合は、エネルギーは原子状態のそれより高くなります。

上に述べた原子軌道の相互作用を図2に示すようなエネルギーダイアグラムで表します。

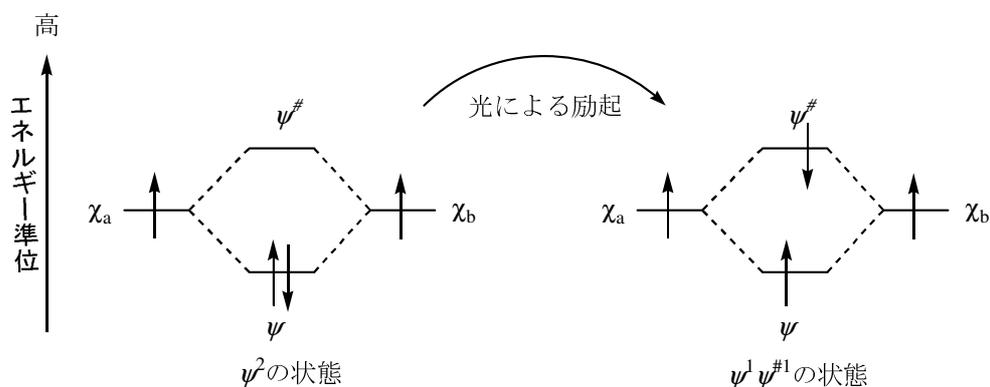


図2. エネルギーダイアグラムによる共有結合と励起の表示.

2つの原子軌道の相互作用(干渉)によって結合性分子軌道( $\psi$ )と反結合性分子軌道( $\psi^{\#}$ )が生じ、2つの電子(結合電子対)が結合性分子軌道を占めることによりエネルギーが低下するというものです。以上の考え方は、 $s$ 軌道同士の相互作用のみならず、 $p$ 軌道同士の相互作用、混成軌道同士あるいは混成軌道と原子軌道の相互作用に拡張できます。エネルギーダイアグラムを作成するには次のような原則があります。いずれも量子化学的理由があります(詳細は本テキストの範囲外です)。

#### [エネルギーダイアグラム作成の原則]

- ・ 2つの原子軌道の相互作用が強いほど、その結合性分子軌道のエネルギー準位はより低く(深く)、反結合性分子軌道のエネルギー準位はより高い(2つの分子軌道のエネルギー準位差は大きい)。
- ・ 逆に2つの原子軌道の相互作用が弱いほど、その結合性分子軌道のエネルギー準位はより浅く、反結合性分子軌道のエネルギー準位は高くない(2つの分子軌道のエネルギー準位差は小さい)。
- ・ 結合性分子軌道は、そこに入る電子を介し“結合”に寄与する。
- ・ 反結合性軌道に電子が入るとそこに入る電子は“反結合”の寄与をする。
- ・ 結合性分子軌道と反結合性分子軌道両軌道が電子で埋まると、両原子軌道間の相互作用は0となる(結合に寄与しなくなる)。

#### [反結合性分子軌道の役割]

基底状態の分子では反結合性軌道にはなんの役割もありませんが、励起状態では分子に大きな変化を与えます。分子は電磁波(光)(=エネルギー)を吸収し、分子は励起状態となります。可視光より短い波長の光の吸収は主として化学結合で起こります。光の振動数を $\nu$ とすると、 $h\nu$ のエネルギーを持ちます。適切なエネルギーを持つ光が照射されると $h\nu$ を吸収

し、電子が励起して図2の右図の状態になります。もっと正確にいうと、結合性軌道に電子が2つ占めているエネルギーを  $E(\psi^2)$ 、結合性と反結合性軌道に1つずつ占めているときのそれを  $E(\psi^1\psi^{\#1})$  としそれらの差、 $E(\psi^1\psi^{\#1}) - E(\psi^2)$  と  $h\nu$  が一致する振動数の光が照射されると励起状態となるのです。

反結合性軌道に入った電子は、“反結合”の働きをしますので、A-B間の結合は非常に弱くなり、通常は解離します。反結合性軌道に電子が入ることによる結合解離は、光励起のみならず化学反応にも見られます。詳しくは、反応の部(第3部)で述べますが、SN2反応とよばれる  $X^- \rightarrow C-Y \rightarrow X-C + Y^-$  の過程では、 $X^-$  の非共有電子がC-Y結合の、結合の方向とは反対方向に広がっている反結合性軌道に入ることによって、C-Yの結合が弱くなり解離するのです。



図3.  $X^-$ の電子が反結合性軌道に入ることによって、C-Yの結合が解離する。

- 1) 干渉しない2つの波は互いに直交している波です (2260を参照)。
- 2) 軌道の相互作用がなぜ正の相互作用と負の相互作用のみがある理由を考えてみましょう。

s軌道は通常正の位相のみを扱いますが、時刻によって正負いずれの位相にも変わります。つまり、1s軌道の時間変数も含めた関数は

$$\chi_{1s}(x, y, z, t) = \chi_{1s}(x, y, z) \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E t} \quad (E \text{ は軌道のエネルギー, } i \text{ は虚数符号})$$

となります。1s軌道のほかすべての原子軌道、分子軌道には時刻関数  $(e^{-\frac{2\pi i}{h} E t})$  がついているのです。通常は1sの原子軌道として時刻関数を除いた  $\chi_{1s}(x, y, z)$  を用いますが、 $t$ の関数( $t$ によって-1~+1の値をとる)をつけると位相は正、負いずれにも変わります。したがって軌道間相互作用には、+と+との相互作用のほか同数の+と-の相互作用があらわれるのです。(時刻関数として-1から+1までのいろんな値をとりますが、相殺されて、値として-1と+1のときのみ互いに直交するので残るのです。)

- 3) 波動関数は規格化 (normalization) されているため、これらには  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  の係数がつき、

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_a + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_b \\ \psi^{\#} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_a - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_b \end{aligned} \quad 1$$

となります。規格とは、その軌道に入った1個の電子の分布を全部合わせると1(個)

になるという（当然の）条件（規格化条件）を与えることです。具体的には、任意の波動関数を  $\psi$  とすると、 $\psi^2$ （ $\psi$  が複素数を含む場合は  $\psi^* \psi$ ）は電子の分布関数ですので、規格化条件とは、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, y, z) \psi(x, y, z) dx dy dz \equiv \int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad 2$$

となります。なお、2式から1式を得るとき、途中に現れる  $\int \chi_a \chi_b d\tau$  を簡略化のため 0 とおいています（ $\chi_a$  と  $\chi_b$  が直交しているわけではありません、念のため・・・）。

結合エネルギーは熱力学的な量で観測によって求めます。それには解離の前後の電子エネルギー差のみではなく、分子の構造変化と物質としての状態変化のエネルギー差も含まれますが、電子エネルギー差が結合エネルギーの大部分を占めます。