

2410 : 分子軌道-1 : 考え方

(分子軌道は定常状態の系の電子の分布を記述する)

キーポイント: 分子軌道とは複数の原子核の電子軌道; 分子軌道と原子軌道の関係; 相関図; 電子密度; Schrödinger 方程式は $E\psi=H\psi$ の形をして, 定在波の波動関数 (ψ) を求める方程式である.

これまで説明した化学結合の理解は“原子軌道の相互作用”という考え方にに基づきます. それなりに筋が通っていて簡便ですので, これからも有機化学の基本的考え方として存続するものと思われます. しかし, 定量的な説明ができないことと化学結合の詳細な解析ができないという欠点があります.

現在, 化学結合をより深く理解するためには**分子軌道論 (molecular orbital theory)** が用いられています. 分子軌道論が成立 (1927 年) してから 80 年以上も経過しています. 当初は計算が複雑なため扱える分子の大きさが小さなものに限られていました. しかし, コンピュータの発達により, 扱える分子の大きさも (精度は落ちますが) 数万原子にも上ります. しかも, 計算のためのソフトウェアも容易に入手できますので, 結合の理解のみならず分子の諸々の性質や化学反応の理解に利用されています.

というわけで, 有機化学者も分子軌道論に無関係ではられません. 分子軌道を求める方法には数多くの方法があります. このテキストでは, 基本的な考え方を, 最も簡略されたヒュッケル (Hückel, E. A. J: 1896-1980 (ドイツ)) 分子軌道法を用いて説明します. ヒュッケル法は, π 電子系にのみ用いられ精度もよくありませんが, 分子軌道の本質的な部分は含まれています. かなり数式が入りますが, すべてを理解する必要はありません. 考え方を把握するように努めてください.

[分子軌道とは]

原子軌道は正電荷の核が 1 個のときの, 時刻に依存しない電子の分布を規定する数学的な関数です. 時刻が関係しないので位置のみの関数です¹⁾. 分子軌道は核が複数あるときの, 時刻に依存しない電子の分布を規定する関数です. 時刻に依存しないので, 分子軌道は定在波 (定常波) の波動関数で, 定常状態の電子状態を記述します.

原子軌道と分子軌道には密接な関係があります. たとえば, 水素分子 (H_2) の分子軌道は, 原子間距離を短くし 2 つの原子核の位置を一致させれば, He の s 軌道と p 軌道になります (図 1). 分子軌道と分子軌道の原子核の融合したときの軌道と関係は**相関図 (correlation diagram)** いますが, 有機化学では用いられない概念ですので省略します.

大きな分子は数多くの原子核があります. 繰り返になますが, 分子軌道とは, “空間に散らばった原子核のポテンシャルの中で電子の時刻独立的に分布することを表す数学的関数”です. これを求めることで, 分子内の電子の分布密度 (**電子密度 (electron density)** という),

分極の度合い、分子のエネルギー、電磁波の吸収波長、化学反応の反応性などなどが理解できるようになるのです。

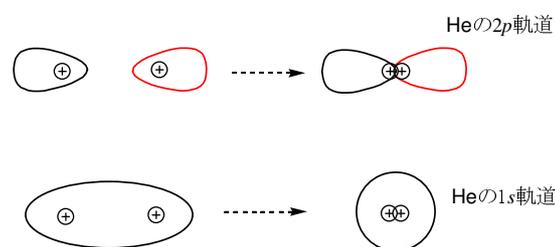


図 1. H₂ 分子と He 原子の軌道の相関.

[分子軌道を求めるには]

すでに述べたように、原子・分子は時刻を経ても変わりません。そのような原子・分子の軌道を求めるには、**時刻（時間）独立型（time-independent）**の Schrödinger 方程式を解きます²⁾。このテキストではすべて時刻独立型の Schrödinger 方程式を扱います

時刻独立型の Schrödinger 方程式では、速い“電子の運動”に比較して原子核は止まっていると仮定します。この仮定は、**ボルン-オッペンハイマー近似（Born-Oppenheimer approximation : BO 近似）**とといいます（Max Born, 1882-1970, ドイツ ; Robert Oppenheimer, 1904-1967, アメリカ）。電子の質量に対し原子核のそれは 1836 倍から数万倍ですので妥当な近似で、ほとんどの分子軌道法に取り入れられています。時刻独立型の Schrödinger 方程式は、どのような系についても 1 式の形をしています。

$$E\psi = H\psi \quad 1$$

$E\psi$ は単純な E と ψ の掛け算ですが、 $H\psi$ は ψ に H という（数学的）操作（を施すという意味なので、1 式の両辺の ψ を除くことはできません。この操作を**演算（operate）**するといひ、 H はハミルトニアンという**演算子（operator）**です。系によって H の中身が異なってきます。

1 式のような関係の方程式は、数学では**固有値問題（eigenvalue problem）**とよび、 ψ を固有関数、 E を固有値とよびます。1 式は定在波の関数（ ψ ）と求める方程式であり、 ψ は分子軌道なのです。

-
- 1) 時刻に依存しない波ですので、定在波あるいは定常波ということになります。原子軌道や分子軌道は定在波の関数です。また、分子軌道で表される状態は（電子の状態としての）定常状態（1240）です。
 - 2) 時間のもともとの意味はある時刻から経過した時刻との間をいいますが、時間は時刻の意味でも用いられます。時刻独立型 Schrödinger 方程式というべきですが、習慣的に多くのテキストでは時間独立型 Schrödinger 方程式という表現が用いられています。