

分子軌道をもともめるための近似

1. LCAO近似 (Linear Combination of Atomic Orbitals)

2. 原子価結合法

1は全体としての軌道を、個々の軌道の和や差として求め、それからエネルギーの低い順に電子を入れていくというもの。2は個々の原子(大体は炭素とか骨格となる物)に注目して、それが結合した後での電子つきの軌道をあらかじめ考えてから、分子として組み合わせるというもの。

1の考え方としては、原子が近づいたときに、電子と原子核が引き合うことによってエネルギーが減少する一方、近づきすぎると電子どうしが反発しだすことによってエネルギーが上がってしまう効果があるので、その両方を考えてエネルギーが最小になるようになるというもの。

結合性、反結合性というのは波動関数の正負が同じか逆かということらしい。よく分からないが、反結合性のほうが不安定(エネルギーが高い)だということだ。

σ (シグマ) 結合、 π (パイ) 結合について。ここらへんの話になるともはや関係してくるのは価電子とs軌道とp軌道のみとなる。しかも、よくわからなかった。しかし、テストに出ると困るので一応書く。 σ 結合は高校の頃にかいたH-Hとかの単結合のことである。講義資料の図を見たほうがわかりやすい。 π 結合とはつまり、2重結合とか3重結合のときに出てくるもの。資料(第4回)としては、酸素分子を1で考えるとどんな軌道が出来ますか?みたいにかいてあるが、これを解く考えとしては、まず、エネルギー準位の大きく異なる軌道同士は組み合わせられないということらしい。s軌道は結合性か反結合性かの判別しかなないので簡単だが、p軌道はすこし考える必要がある。p軌道はx、y、zの3つの方向があるからである。まず、近づく方向を一つ決めてから考える。資料では、z軸方向から近づけているようである。あとは、それぞれの形をイメージして、 σ 結合とか π 結合、そしてそれらの結合性や反結合性を考えると終わりである。また、答えの確認として、元の軌道が10個だったなら、組み合わせても出てくる軌道は10ということらしい。10個の基底を組み合わせると新たに作れる基底はやはり10個だからとかいっていたが、よくわからん。同様の問題で、フッ化水素があるが、これはもうさっぱり。最初の軌道の数と最後の軌道の数が同じことがせめてもの救いか。

結合次数について。実際に軌道を1で求めたら、エネルギーの低い順に電子を入れていくこととなる。エネルギーなんか計算機に計算させないと良く分からないと思うが、テストに出ると困るので一応概算方法を書く。第一に、主量子数(1s、2pとかの数字のこと)の大きいものどうしの結合はやっぱりエネルギーが高い。第二に、主量子数が同じなら、sよりpの方がエネルギーが高い。第三に、図を書いてみて節の多そう、窮屈なもの(イメージ)はエネルギーが高い。よくわからん。これでエネルギーを求めて電子をいれたら、結合性の軌道にある電子の数から反結合性の軌道にある電子の数をひいて2で割ると結合次数となる。使い方としては正確にはわからないが、この数が分子全体の実質的

な（反結合性の軌道によって打ち消されていない）結合の数となるように見える。ちなみに、電子の入り方によっては、フント則によりスピンの平衡になってはいることになるが、このときはその分子は磁性を持つこととなる。もっとも、全体でみればとんでばらばらなので、磁性を持つことを実感できないが、温度が異常に低くなると規則正しく並ぶので磁性を示していることが目に見えて分かる。

ここからの話は、2の話となる。1でも出来たようなことを2でもやるので混同しないように注意されたし。さて各論だが、炭素を考える。この場合、 sp^3 混成軌道、 sp^2 混成軌道、 sp 混成軌道がある。資料の図を見たほうがわかりやすい。図としては、きのこみたいな図ではないほうの方がいいと思う。大事なのは、 sp^2 には1つ、 sp には2つのp軌道が残っているということ。これが、2重結合3重結合の原因となる。1の酸素の例では、軌道を決めて、電子を入れてから、反結合性の軌道によってエネルギー的に打ち消されなかった軌道が2つあって、それがたまたま σ と π だったから2重結合となったが、2では確信犯的に2重結合とか3重結合にしている。2重結合や3重結合の重要なところは、分子の形を固定するために、立体異性体が生まれてくることだが、これは周知の通り。

ベンゼンについて。高校のときに考えていたのは実質的に2の方法だったことになるが、ベンゼンはそれではうまくいかないの、1で考える必要がある。2で考えてできるベンゼンの構造は共鳴構造と呼ばれるが、これは極限的な構造なので現実には存在しないようだ。しかし、形が分かっているので、1で考えるにしても、考えるのは sp^2 であまったp軌道のみとなる。いい加減だなあと思うわけだが、現実はそのものだ。炭素それぞれにあるあまったp軌道は一つずつで、6個なので、出来る軌道も6個。これは2次元の振動の様子に良くあうようだ。

光と分子について。光の吸収と発光はまったく逆だけで実質同じなので、吸収だけ考える。ある分子が光を吸収するというのは、その分子のエネルギー状態からより高いエネルギー状態に変わるということ。エネルギー状態を決めているのは、今までやってきた、電子の軌道のエネルギーと、分子の振動、分子の回転である。

電子の軌道の変化について。電子の軌道のが変化するとき、普通は1個の電子だけがかかる。これを1電子過程という。そして、その遷移に関するものはほとんど、LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) と HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) である。つまり、HOMOよりLUMOのほうがエネルギーは一つ高いこととなる。普通は、HOMOからLUMOへ遷移するのである。これによって π 結合であった電子が遷移すると、元に戻るときに違う軌道に戻るときがある。これが光異性化である。また、光を吸収するときには、 π 結合がたくさん並んでいると大きな波長（エネルギー小）の光を吸収できるようである。

電子の軌道の変化のうち金属の配位について。もうすでに配位子がつくことが決定していると考えると、電子が配位子からうける反発が大きい軌道と小さい軌道がある。大きいものをe軌道、小さいものをt軌道というらしい。このtからeへ電子が遷移するときのエ

エネルギー差がちょうど可視光領域と重なることが多いから金属イオンは色つきが多いのだ
そう。

発光その他。発光にもいろいろあって、蛍光とりん光があるらしい。蛍光は普通の発光
だが、りん光は無ふく射遷移によって少しエネルギーの低い軌道にうつってから光ること
らしい。無ふく射遷移は分子同士の衝突によって熱としてエネルギーを失うことらしく、
その時間が蛍光に比べて圧倒的に遅いので、しばらく光っているということになるようだ。
また、今までの発光は光を吸収してそれをまた吐き出すという形だったが、励起状態にす
るために、化学的な結合エネルギーをつかうこともできる。

分子の振動と回転について。分子の振動や回転によるエネルギーの差は電子が遷移した
ときのそれに比べてずいぶん小さい。また、振動と回転では、回転のほうがさらに小さい
(つまりそれだけ長い波長の光を吸収するということ)。振動については、振動の自由度を
考える必要がある。N個の原子から構成された分子ではそれぞれについて、3次元的に動
けるので、3Nの自由度があるように思えるが、ここで考えているのは原子同士の相対的
な位置なので、全体としての並進運動の自由度3と、全体としての回転の自由度3を引か
なければならない。よって、自由度は3N-6となる。しかし、直線分子の場合は、その直
線の方向にたいする全体としての回転が意味を持たないので自由度は3N-5となる。振
動には対称伸縮、反対称伸縮、変角振動があるが、分子全体の双極子に変化しない対称伸
縮は光と相互作用しない。ちなみに、資料の変角振動と反対称伸縮は図が逆になっている。
また、その図の細かい構造は回転によるものである。回転みたまんま。赤外スペクトルを
みると、分子の構造に特有な振動が観測されるので、それで分子を同定できる。宇宙の観
測にもつかえる。

光解離について。結局のところ、軌道のエネルギー準位、分子の振動回転により、エネ
ルギー状態はたくさんある。しかし、そのなかで、大きな変化として、軌道のエネルギー
準位が光によって励起されてから、光をまた吐き出したとき、結合性の軌道だったのが反
結合性の軌道になっていることがある。そうなると分子は解離してしまう。これの例はオ
ゾンなどがある。これの平衡の式は高校の話。以下は、反応速度係数について考える。反
応速度係数kは

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

とかける。このとき、eの指数で表されるの部分の意味は、分子が反応に必要なエネルギー
をもって衝突する確率である。Aは、分子が衝突する頻度に、立体因子をかけた物である。
立体因子というのは、分子と分子がぶつかってもいつも反応が起きるわけではなく、適切
な個所にぶつからないと反応しないという性質を確率として数値化したもの。

ベンゼンのニトロ化について。高校のときまでは、2を使って共鳴構造をもとに考えて
きていたし、それでなんとなく納得してきたものである。しかし、ここでは波動関数を用
いてベンゼンのニトロ化を考えている。ここで、ニトロ化が起りやすいかを判断する基

準は、中間体の電子密度が広く薄く分布しているかである。どこかに偏っているようだと、エネルギー的に不安定で反応しにくいこととなる。

結合の切り替えと、ポテンシャルについて。まず注意として、資料6頁の上の図において、Walden 反転が起こるのはF-CH₃の結合が形成されつつCl⁻が離れていくときである。6頁7頁の図は分かりにくい、反応に重要な電子が各状態においてどこにいるかをあらわしたものである。ここで出てくるポテンシャルは、任意の状態のエネルギーを示しているものである。実際の反応がこのポテンシャルのどこを通過して起きているのかが分かるときといいことがあるのだろう。よく分からないが。

エントロピーS、エンタルピーH、ギブスの自由エネルギーGについて。端的にいうと、Hの変化が負なら発熱反応。逆は吸熱反応。Sが大きいほど乱雑。Sが反応物質そのものの乱雑さについての量であるのに対し、Gはガスバーナーとか、反応が行われている系全体での乱雑さを表すもの、ただし小さいほうが乱雑。自然界的には乱雑へ向かうらしいので、反応が起こるかどうかはGが小さくなるかどうかにかかっている。ちなみにエントロピー増加の法則は断熱系でという条件が入ることに注意しないと騙されます。Gが反応後に小さくなるような反応ならば、反応は起こりうる。発熱だと起こりやすそうで、吸熱だと起こりにくそうな感じがするが、反応が起きるかを決めるのは、HではなくG。Maxwell分布はある速さの分子がどのくらいぶつかってくるかを表すグラフ。速いほどいっぱい動き回るのでぶつかりやすいが、すごく速いやつは少ないという影響が入っている。Sは

$$S = k \log W$$

と、統計熱力学では表すらしい。

平衡について。結局のところ反応が進むか進まないかはGによってきまる。今まで議論していたのは最初と最後のGだけだったが、反応途中でもっとGが小さいところがあるならばそこで反応は止まってしまう。それが平衡点である。しかし、注意しなければいけないのは、Gは反応の方向性を決めるだけで反応速度に対しては何の言及もしていないということである。平衡点が同じでも触媒を入れると反応速度は速くなります。

分子間に働く力について。分極率の定義は資料参照。大事なのは、体積（電子の動く範囲、波動関数の広がり）が大きいほど、分極率も大きいということ。その分極によって出来た双極子による相互作用は、誘起相互作用と配向相互作用と分散力がある。誘起は、双極子と粒子の相互作用、配向は双極子と双極子の相互作用。分散力とは、電荷分布の揺らぎによって出来た双極子モーメントによる相互作用のこと。誘起と配向が極性のある分子にだけ働くのに対し、分散力は無極性分子にも働くので重要。そして、誘起、配向相互作用も分散力も、そのポテンシャルがrの-6乗の形をしている。分散力の特徴と大きさを決める物は資料参照のこと。特に重要な物は、分散力は無極性分子でも働くこと、分子量、分子の大きさ、分散力の比例関係である。

実在気体の状態方程式について。Van der Waals 方程式は、分子の大きさと分子間力を考慮した状態方程式である。注意すべき点は、a（はC₆に比例し、そのC₆が）は分子の大き

さに（つまり分子量にも）比例することと、 b のなかで σ は球の直径みたいなものを表している点である。ポテンシャルが無限となっているのは、分子の直径より内側には他の分子は入ってこれないということである。半径と思うかもしれないが、両方の分子の半径をたすという意味で直径となる。 a も b も大きさに比例しているので、 a と b は正の相関を示していることには注意を払うべきである。

水素結合の中身について。水素結合はおなじみである。ここではフッ化水素で考えている。電荷の偏りによって受ける相互作用は分かりやすい。問題は方向が 90° のものだが、あれはおそらく、あの力が働く向きが 90° なわけではなくて、相対的な向きが 90° になったときにあの力が働くという意味ではないかと思う。また、図にかいてあるのはある一つの電子の軌道であって、5個の電子が飛び回っているのを表した図ではない。あの+と-は位相のこと。それに関連して、一方のHOMOにある電子と他方のHF分子中の電子間反発というのは、図の+と+が反発しているという意味ではなくて（あれはある1つの電子の軌道）、図に軌道がかいてある電子が、右側のHFの図にはかいてない電子と反発しているということ。