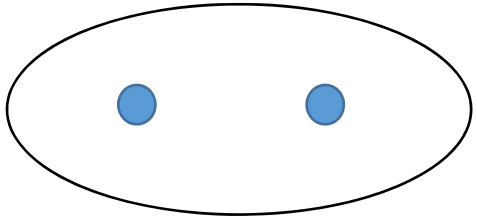
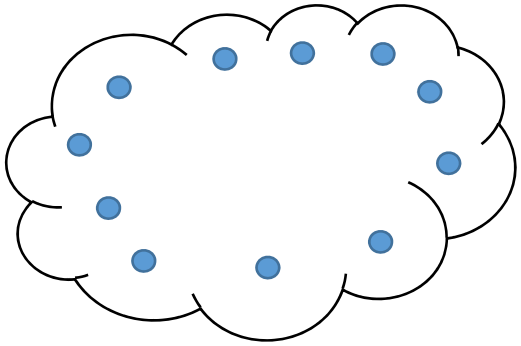
分子軌道法

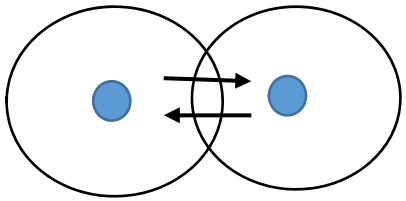
電子は分子全体にわたって広がっている→分子軌道 (molecular orbital)
各電子はすべての結合に寄与する

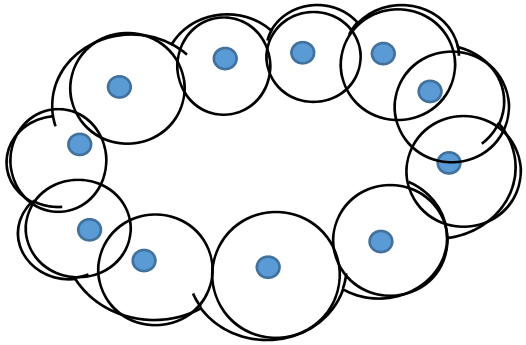




原子価結合法

２つの原子オービタル間で電子が対をつくる→電子の交換



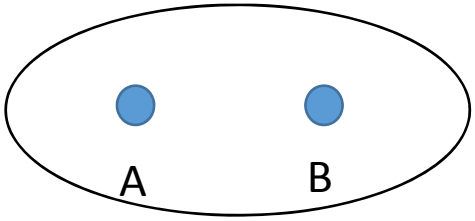


波動関数を数式でどう表すか？

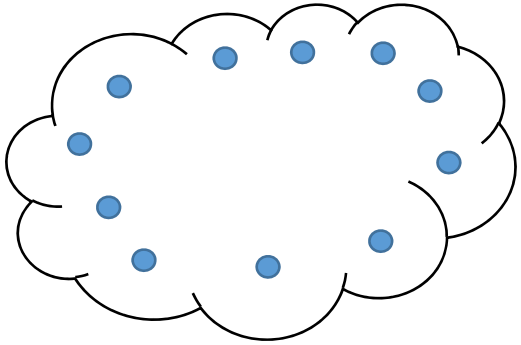
分子軌道法

核Aの周囲では原子Aの原子オービタルに沿って、核Bの周囲では原子Bの原子オービタルに沿って運動
→可能な複数の状態があるときは和をとる（量子力学の一般原理）
→原子オービタルの一次結合 (linear combination of atomic orbitals: LCAO)

$$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B$$

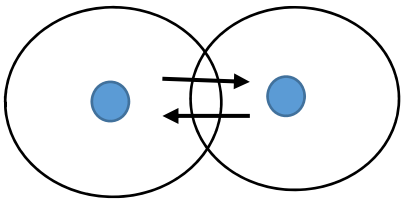


$$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B + c_C\psi_C + \cdots$$

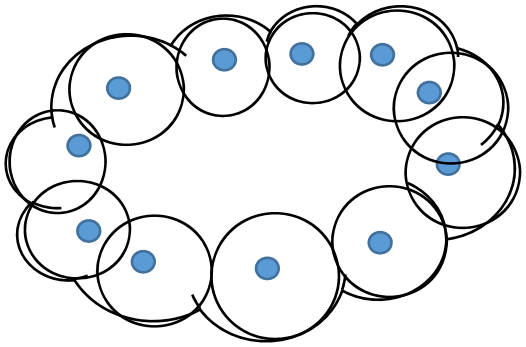


原子価結合法

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$$



複雑な式になってしまう



等核二原子分子を考えると
原子オービタルの結合の仕方は2種類ある

結合性 1σオービタル

$\psi=\psi_A+\psi_B$

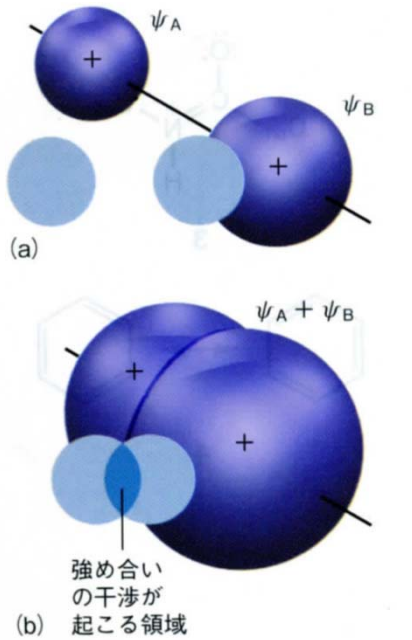


図 10・14　結合性の分子オービタル（σオービタル）の形成．(a) H1sオービタル2個が近づく．(b) 原子オービタルが重なり，強め合う干渉が起こり，核間の領域で振幅が大きくなる．生じたオービタルは結合軸のまわりに円柱対称をもつ．それが対をつくった2個の電子で占有されると σ^2 の配置となり，σ結合1本ができる．

反結合性 1σ*オービタル

$\psi=\psi_A-\psi_B$

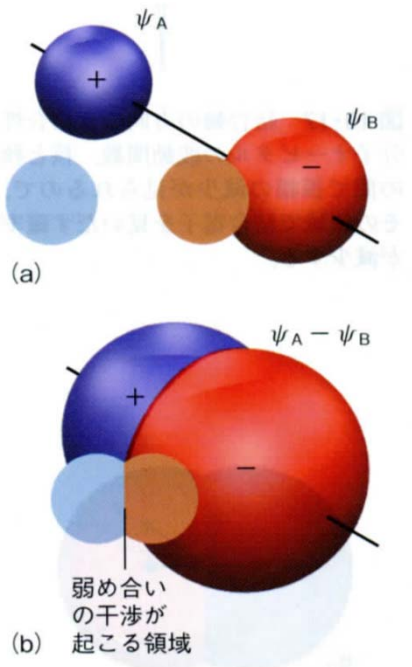


図 10・16　反結合性の分子オービタル（σ^*オービタル）の形成 (a) H1sオービタル2個が近づく．(b) 原子オービタルが符号が逆で重なり（色を変えて表してある），弱め合う干渉が起こり，核間領域で振幅が減少する．核間のちょうど中央に節面が存在し，その面上ではこのオービタルを占める電子は見いだされない．

結合性オービタルと反結合性オービタルの電子密度分布の違い

$$\psi^2=(\psi_A+\psi_B)^2=\psi_A{}^2+\psi_B{}^2+2\psi_A\psi_B$$

$$\psi^2=(\psi_A-\psi_B)^2=\psi_A{}^2+\psi_B{}^2-2\psi_A\psi_B$$

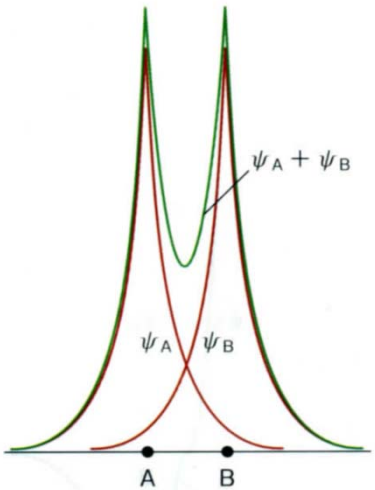
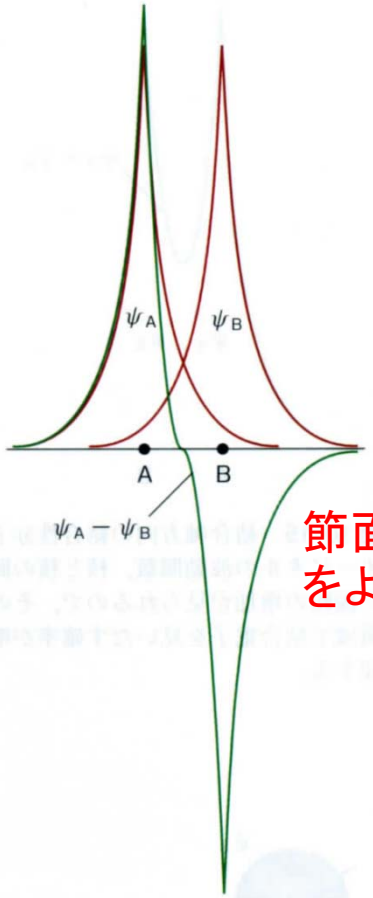


図 10・15　結合軸方向の結合性分子オービタルの波動関数．核と核の間で振幅の増加が見られるので，その領域で結合電子を見いだす確率が増加する．



節面（波動関数が0をよぎる面）がある

図 10・17　結合軸の方向の反結合性分子オービタルの波動関数．核と核の間で振幅の減少が見られるので，その領域で結合電子を見いだす確率が減少する．

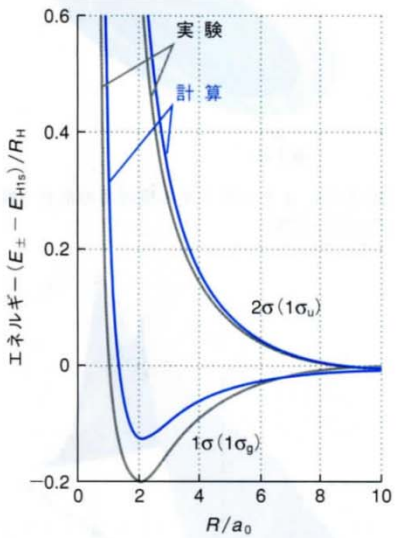


図 11・16　水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算と実験結果．結合長の変化に従って分子のエネルギーが変化する様子を示してある．添え字の記号 g，u は，11・3c 節で導入する．

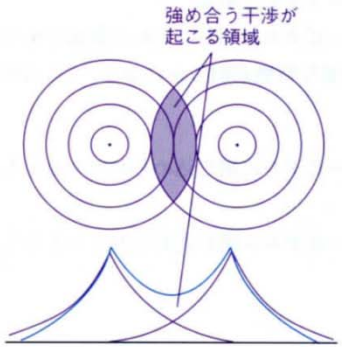


図 11・17　2 個の H1s オービタルが重なり合って結合性 σ オービタルを形成するときに，強め合う干渉が起こる様子．

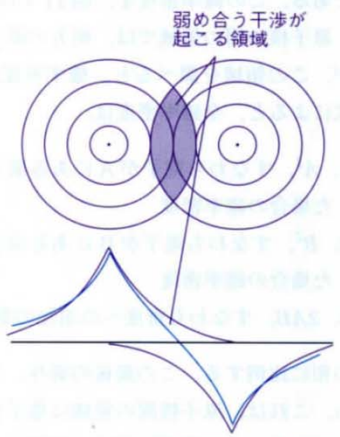


図 11・18　2 個の H1s オービタルが重なり合って反結合性 2σ オービタルを形成するときに，弱め合う干渉が起こる様子．

1）bonding orbital　2）σ electron

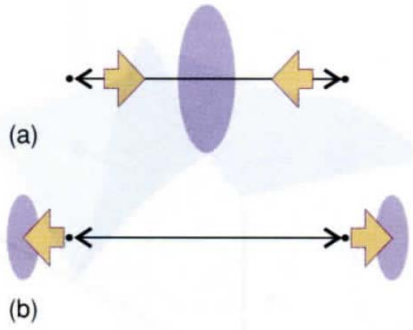


図 11・21　結合効果と反結合効果の起源の部分的な説明．(a) 結合性オービタルでは，原子核は核間領域に集積した電子密度に引き寄せられるが，(b) 反結合性オービタルでは，核間領域の外側に集積した電子密度に引き寄せられる．

H_2^+のポテンシャルエネルギー曲線

計算
平衡結合長：130 pm
結合解離エネルギー：171 kJ/mol

実験
平衡結合長：106 pm
結合解離エネルギー：250 kJ/mol

反結合性オービタルは、対応する結合性オービタルが結合性である程度よりも強く反結合性である。

∵ 電子の“のり”作用と“逆のり”作用は同程度だが、どちらの場合にも核間の反発作用が両方のエネルギーをもちあげるため。

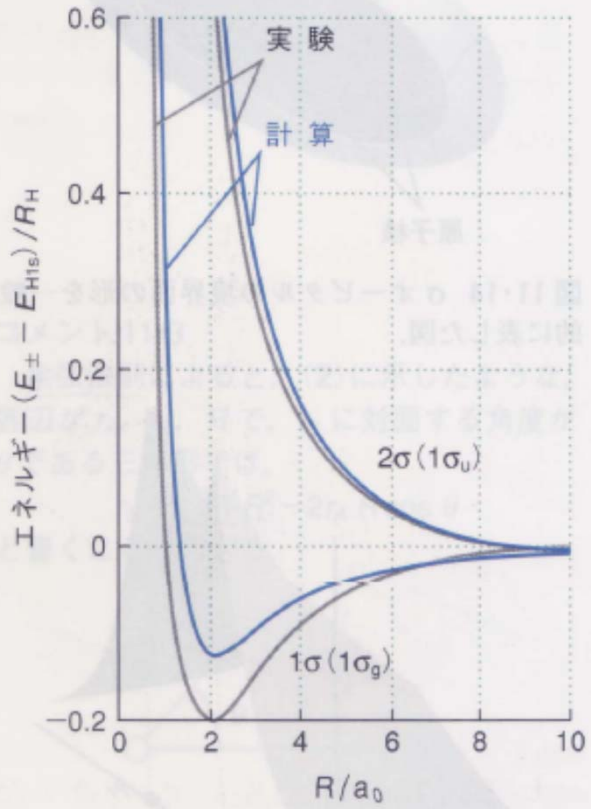


図 11・16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算と実験結果．結合長の変化に従って分子のエネルギーが変化する様子を示してある．添え字の記号 g, u は，11・3c 節で導入する．

アトキンス　物理化学（上）　第8版

反転対称

分子の中心（反転中心）に関して波動関数を反転する。

“偶”の対称性　g
“奇”の対称性　u

オービタルの分類や電子スペクトルの説明のとき役に立つ

異核二原子分子では反転中心がないので適用外

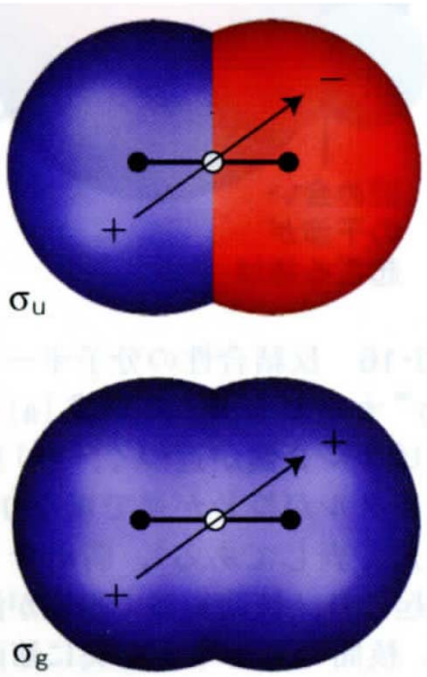


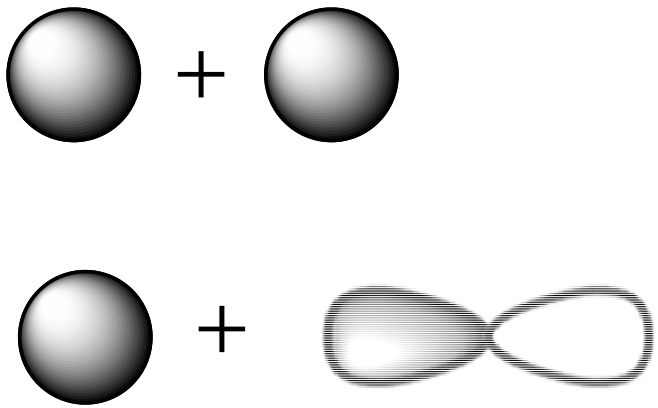
図 10・18　結合性σ結合と反結合性σ結合の偶奇性（反転対称性）.

等核二原子分子

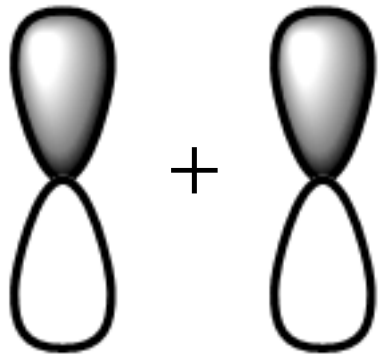
分子オービタルを形成するときの指針

LCAO近似で分子オービタルをつくるとき、結合軸に関して同じ対称性をもつ原子オービタルのみ考慮すればよい。

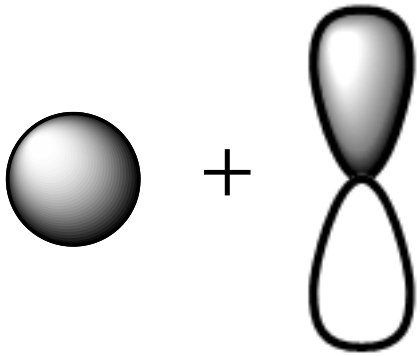
σ対称性



π対称性



考慮しなくてよい



2個のオービタルの重なりの度合いは、重なり積分ではかる。

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau$$

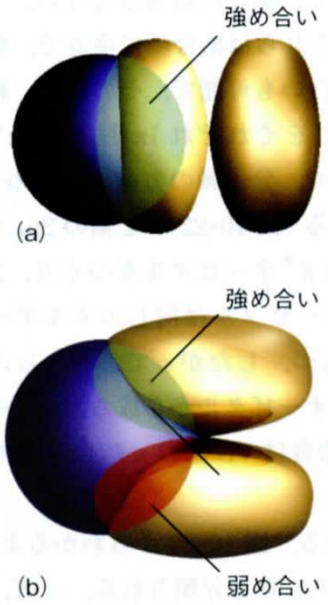


図 10・19　s オービタルと p オービタルの重なり．(a) 縦向きに重なると重なりは 0 とならず，軸対称のσオービタルができる．(b) 側面から重なると電子密度には正味の蓄積も減少もなく，結合には寄与しない．

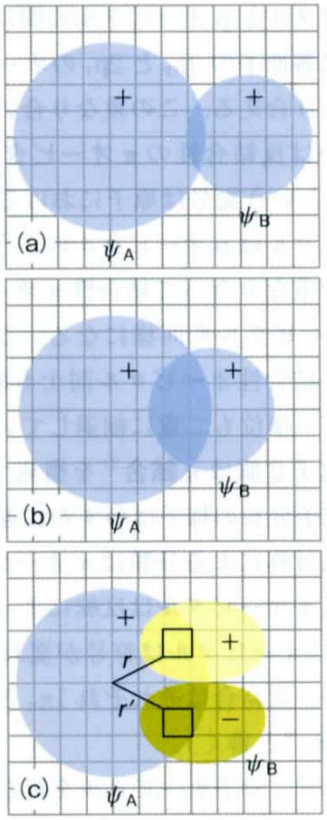
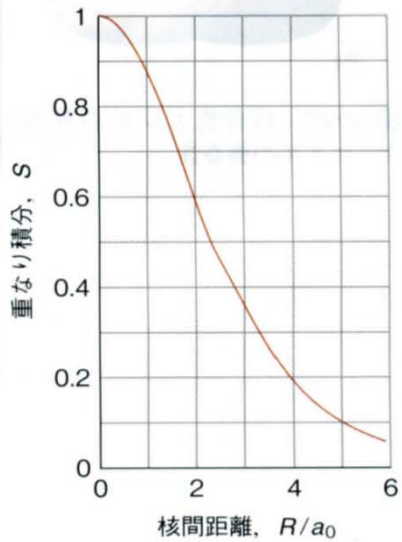


図 10・20　重なり積分に対する寄与を模式的に表したもの．(a) オービタル同士が遠く離れていてその積が常に小さいから $S \ll 1$ である．(b) 積 $\psi_A \psi_B$ がかなり広い領域にわたって大きいので S は大きい（しかし，1 よりも小さい）．(c) 正の重なりの領域が負の重なりの領域とちょうど相殺するので $S = 0$ である．



$$S = \left\{1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3}\left(\frac{R}{a_0}\right)^2\right\} e^{-R/a_0}$$

図 10・21　2 個の H1s オービタルの重なり積分が核間距離によって変化する様子．

π オービタル

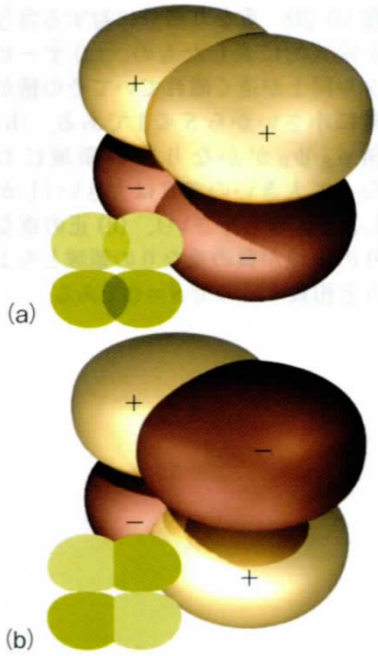


図 10・22　干渉によって結合性 π オービタル (a) と，それに対応する反結合性オービタル (b) が形成される．

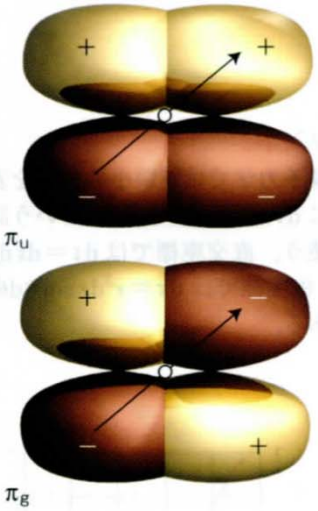


図 10・23　結合性と反結合性の π オービタルの偶奇性

δ オービタル

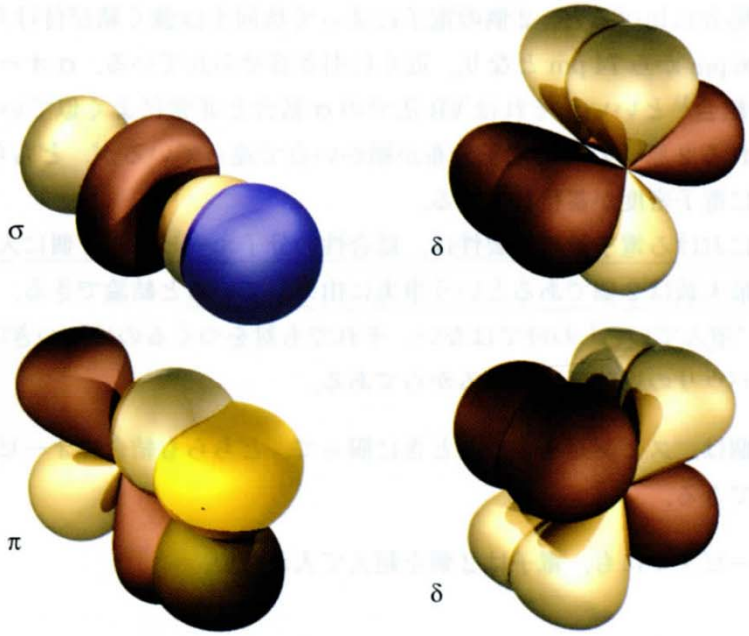


図 10・25　d オービタルが寄与できる分子オービタルの型．適当な対称をもつ s, p, d オービタルを使えば σ 型および π 型の一次結合がつくれるが，δ オービタルは 2 個の原子の d オービタル同士の重なりによってしかできない．

各型（σかπ）のオービタルのエネルギーは核と核の間に存在する節の数とともに高くなる。

最低エネルギーのオービタル：節がない

最高エネルギーのオービタル：隣接する原子間に必ず節あり

一次元の箱中の粒子の結果と類似　(p.332)

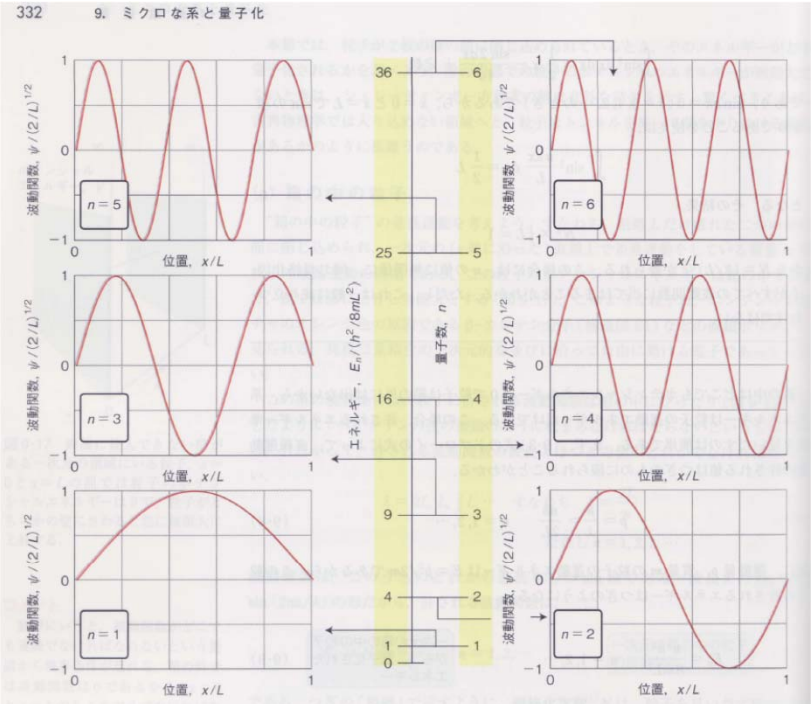


図 9·18　箱の中の粒子の許されるエネルギー準位と対応する（sin 波）波動関数．エネルギー準位は n^2 に比例して増加するので，その間隔は n が大きくなると増加する．波動関数はすべて定在波で，n が一つ進むごとに半波長増え，それに応じて波長が短くなる．

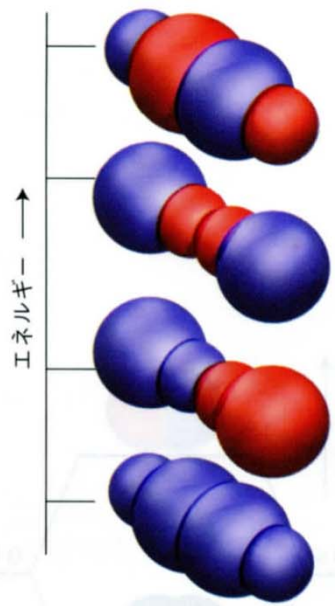


図 10·24　原子が 4 個連なった鎖において，4 個の s オービタルから形成される 4 個の分子オービタルを模式的に表したもの．エネルギーが最低の一次結合（一番下の図）は符号が同じ原子オービタルでできており，核間に節はない．次に低いオービタルは節を一つ（分子の中央に）もっており，その次のオービタルには核間に 2 個の節がある．最も高いエネルギーをもつオービタルは核間の隣合う原子との間に 1 個ずつ，合計 3 個の節をもち，完全に反結合性である．分子オービタルに対する原子オービタルの寄与の大きさを球の大きさに反映させてある．色を違えることによって符号が違うことを表してある．

分子オービタルを形成するときの指針

１．原子価殻オービタルをすべて使う。

２．選んだ原子オービタルをσ対称性とπ対称性に分類。与えられた対称性をもつすべての原子オービタルを使ってσおよびπオービタルをつくる（一次結合をつくる）。

３．σ対称性の原子オービタルがN_σ個あれば、σ分子オービタルはN_σ個できる。結合性の強いものから反結合性の強いものまで、順にエネルギーが高くなる。

４．π対称性の原子オービタルがN_π個あれば、π分子オービタルはN_π個できる。結合性の強いものから反結合性の強いものまで、順にエネルギーが高くなる。これらのπ分子オービタルは2重縮退の2個ずつが対になる。

基底状態の電子配置のつくり方

１．一つのオービタルには2個より多くの電子を入れてはならない。
2個入れるときはスピンを対にする。これはパウリの排他原理。

２．縮退しているオービタルに電子を入れる場合は、それぞれのオービタルに1個ずつ入れた後に、2個目を入れてゆく。これは電子－電子間反発を最小に抑えるため。

３．２.で各オービタルに1個目の電子を収容する際は、スピンを平行にして入れる。これはフントの規則。

水素分子

基底電子配置　$1\sigma_g^2$

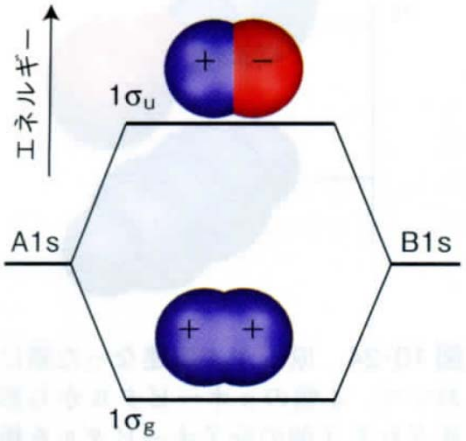


図 10・26　(1s, 1s) の重なりによってできるオービタルの分子オービタルエネルギー準位図．準位の間隔は平衡結合長に対応している．

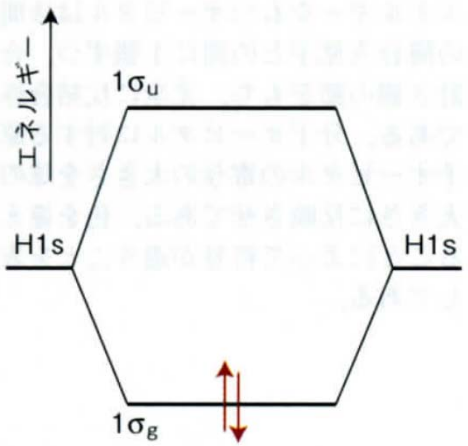


図 10・27　H_2 の基底電子配置は，使えるオービタルのうちエネルギーが最も低いもの（結合性オービタル）に電子を 2 個収容することにより得られる．

σ 結合（結合長 74 pm）

分子軌道法による 水素分子の波動関数 $\psi(1,2)$

２つの電子はいずれも同じ空間波動関数$\psi(i)$ に入るが、スピンを反平行にしなければならない。２つの電子が独立だと仮定すると、$\psi(1,2)$は$\psi(1)$と$\psi(2)$の積として書けるから、

$$\psi(1,2) = \psi(1)\alpha(1)\psi(2)\beta(2)$$

が水素分子全体の波動関数の候補である。しかし、ラベルの交換に関して反対称（符号が変わる）になっていない（パウリの排他原理を満足していない）ので、受け入れられない。そこで、

$$\psi(1,2) = \psi(1)\alpha(1)\psi(2)\beta(2) - \psi(1)\beta(1)\psi(2)\alpha(2)$$
$$= \psi(1)\psi(2)\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$$

を考えると、これは

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

となりパウリの排他原理を満たしている。$\psi(1)$をLCAO近似で表すと

$$\psi(1,2) = \{\psi_A(1)+\psi_B(1)\}\{\psi_A(2)+\psi_B(2)\}\{\quad\}$$
$$= \{\psi_A(1)\psi_B(2)+\psi_A(2)\psi_B(1)+\psi_A(1)\psi_A(2)+\psi_B(1)\psi_B(2)\}\{\quad\}$$

これと原子価結合法の波動関数(p.373)を比較せよ。

$$\psi = \{\psi_A(1)\psi_B(2)+\psi_A(2)\psi_B(1)\}\{\quad\}$$

ヘリウム分子は存在するか

基底電子配置　$1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2}$

He_2分子は離れた2個の原子でいるよりエネルギーが高い。
よって、存在しない。

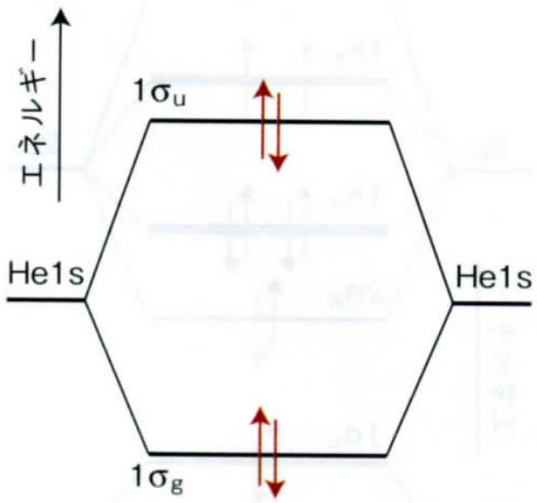


図 10·28　四電子分子である He_2 の基底電子配置には，結合性電子 2 個と反結合性電子 2 個がある．この配置は，原子が別々に存在する場合よりもエネルギーが高い．つまり，He_2 は He 原子 2 個に比べて不安定である．

多電子の等核二原子分子 （Li_2～Ne_2)

1. 原子価オービタルは、2sと2p
2. 2s－2s → $1\sigma_g$ と$1\sigma_u^*$
3. $2p_z$－$2p_z$ → $2\sigma_g$ と$2\sigma_u^*$
4. $2p_x$－$2p_x$ → $2\pi_u$ と$2\pi_g^*$
   $2p_y$－$2p_y$ → $2\pi_u$ と$2\pi_g^*$

2sと$2p_z$のエネルギーが近い場合

$$\psi = c_1\psi_{A2s} + c_1\psi_{B2s} + c_1\psi_{A2p_z} + c_1\psi_{B2p_z}$$

を考慮する必要有り

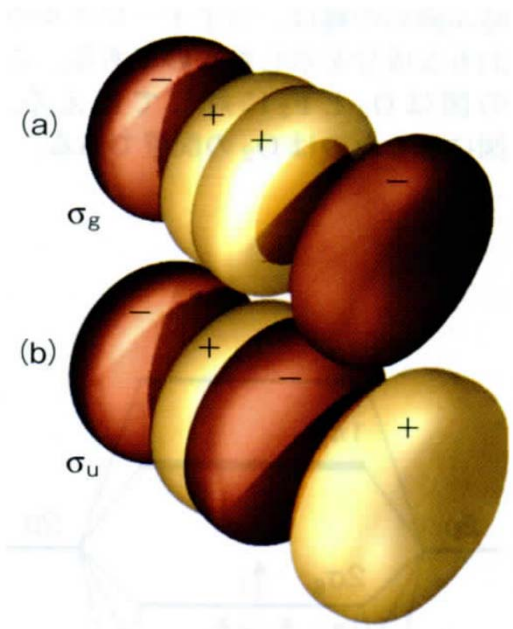


図 10・29　p オービタル 2 個が結合軸に沿って重なり合うと，(a) 干渉によって結合性 σ_g オービタルと，(b) それに対応する反結合性オービタル σ_u が形成される．

周期表第二周期の原子がつくる等核二原子分子

Li_2～N_2

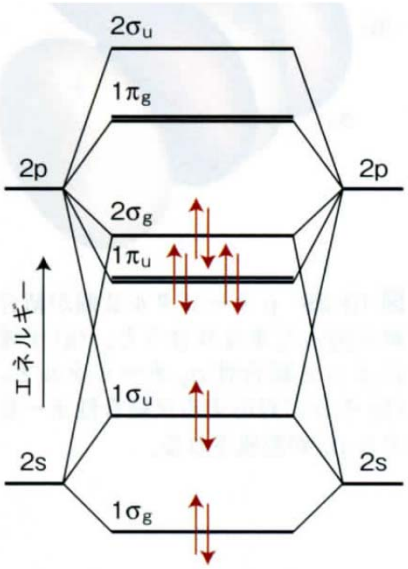


図 10・31　第 2 周期の等核二原子分子で見られる代表的な分子オービタルのエネルギー準位図．N_2 とそれ以前の元素の分子に適用できる．図に示したのは N_2 の配置である．

O_2とF_2

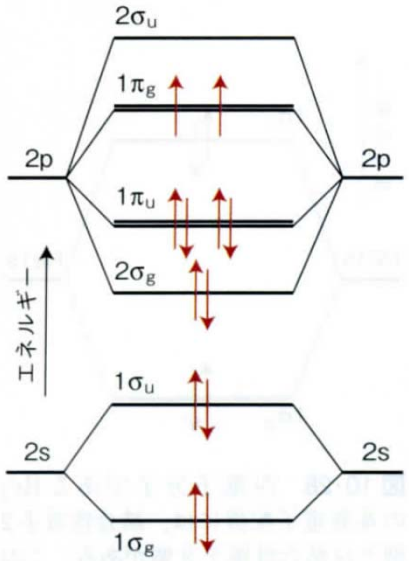


図 10・30　第 2 周期の等核二原子分子で見られる代表的な分子オービタルのエネルギー準位図．左右に価電子の原子オービタルを，中央には分子オービタルをそれぞれ示してある．π オービタルは二重に縮退した対を形成していることに注意せよ．分子オービタルと原子オービタルを結ぶ斜めの線は，分子オービタルのおもな成分を示したものである．この図は O_2 と F_2 に対して使える．図に示したのは O_2 の配置である．

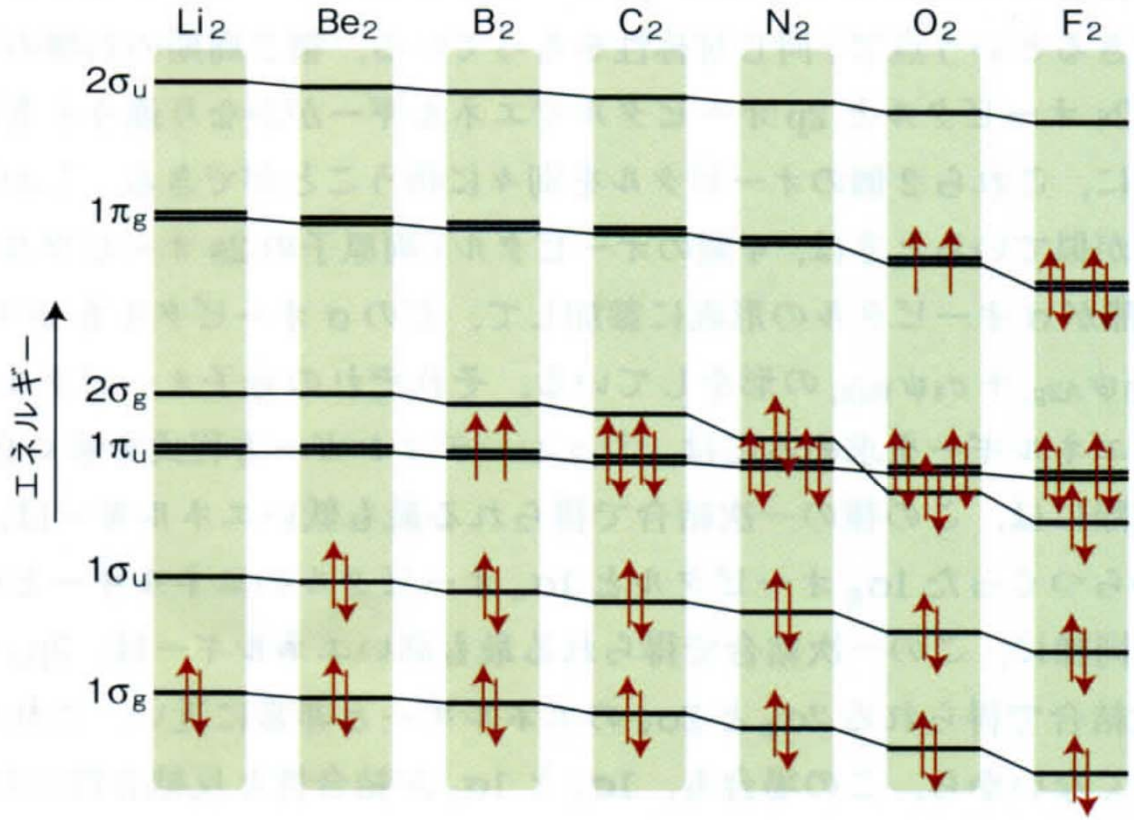


図 10・32　第 2 周期の等核二原子分子のオービタルエネルギーの移り変わり．原子価殻のオービタルだけを示してある．

結合次数の定義

$$b = \frac{1}{2}(n-n^*)$$

N_2: b=1/2(8-2)=3
O_2: b =1/2(8-4)=2　ビラジカル　常磁性
F_2: b=1/2(8-6)=1
Ne_2: b=1/2(8-8)=0

N_2とO_2の生化学的反応性の違いについて議論する。具体例10・1

異核二原子分子

極性と電気陰性度

ポーリングの電気陰性度目盛

$|\chi_A - \chi_B|$=0.102× $\Delta E^{1/2}$

$$\Delta E = E(A-B) - \frac{1}{2}\{E(A-A) + E(B-B)\}$$

*E*は結合解離エネルギー (kJ/mol)

マリケンの電気陰性度目盛

$$\chi = \frac{1}{2}(I + E_{ea})$$

I: イオン化エネルギー
E_{ea}:電子親和力

表 10・2　水素と主要族元素の電気陰性度*

H 2.1						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	

*　ポーリングの値.

異核分子の分子オービタル

$$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B$$

結合性オービタル
$\chi_A > \chi_B$のとき、$c_A^2 > c_B^2$

反結合性オービタル
$\chi_A > \chi_B$のとき、$c_A^2 < c_B^2$

最適な係数の値はどのように求めるのか
↓
変分法

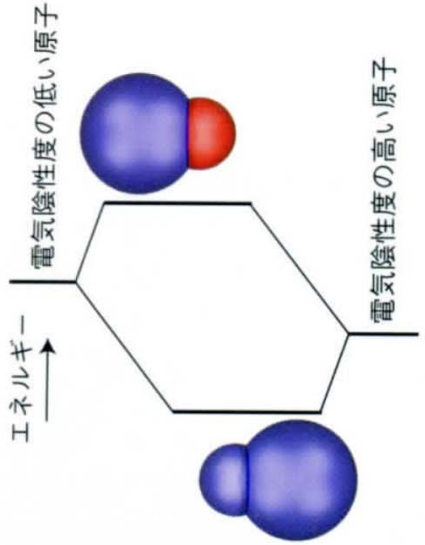


図 10·33　結合性分子オービタルおよび反結合性分子オービタルについて，電気陰性度の異なる原子が及ぼす相対的な寄与を模式的に表したもの．結合性オービタルについては，電気陰性度の高い原子の方が大きな寄与をする（大きな球で示してある）ので，結合に関与する電子はその原子上で見いだされる確率の方が高い．反結合性オービタルではこれが逆である．反結合性オービタルのエネルギーの方が高い理由の一つは，これを占める電子が電気的に陽性な原子の方で見いだされる確率が高いことである．

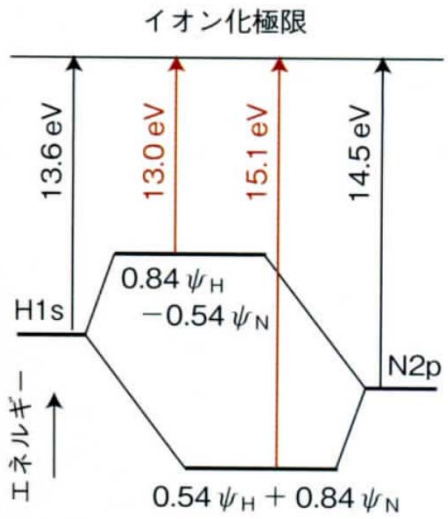


図 10·34　H 原子および N 原子の原子オービタルとそれからできた分子オービタルのエネルギー準位．結合性オービタルはだいたい N 原子の性格をもち，反結合性オービタルはだいたい H 原子の性格をもつ．

NOの生化学

1. 役割：血圧調整、血小板凝集阻害、炎症や免疫系への攻撃に対する防御などの過程を開始する化学情報の伝達
2. 合成：一酸化窒素シンターゼによって触媒される反応によって、O_2とNADPHを使ってアルギニンから合成。
3. 基底電子配置
   $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$
   HOMOは2π: OよりもNの性格をもつ
   ラジカルはNに局在
   LUMOは4σ：Nに局在
4. 高い反応性、活性酸素の発生
   $NO\cdot + O_2^- \rightarrow ONOO^-$

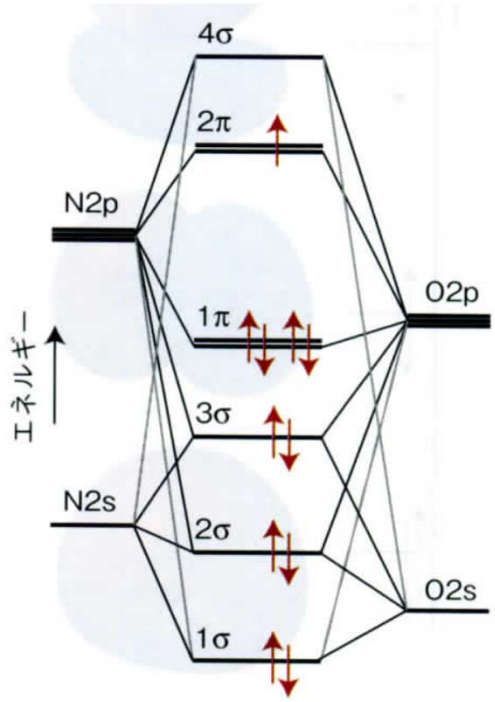
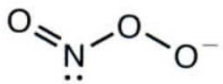


図 10·35　NO の分子オービタルのエネルギー準位図.



5　$ONOO^-$

ペルオキシ亜硝酸イオン

変分原理

任意の波動関数（試行関数ψ）を使ってエネルギー期待値を計算すると、その計算値(E)は真のエネルギー（E_0)より決して低くはならない。

$$E_0 \leq E = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

試行関数　$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B$　　極小の条件　$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0$　$\frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$

分母＝$\int \psi^2 d\tau = \int (c_A\psi_A + c_B\psi_B)^2 d\tau$

$$= c_A^2 \int {\psi_A}^2 d\tau + c_B^2 \int {\psi_B}^2 d\tau + 2c_Ac_B \int \psi_A\psi_B d\tau$$
$$= c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS$$

分子＝$\int \psi^* \mathcal{H} \psi d\tau = \int (c_A\psi_A + c_B\psi_B)\mathcal{H}(c_A\psi_A + c_B\psi_B) d\tau$

$$= c_A^2 \int \psi_A \mathcal{H} \psi_A d\tau + c_B^2 \int \psi_B \mathcal{H} \psi_B d\tau + c_Ac_B \int \psi_A \mathcal{H} \psi_B d\tau + c_Bc_A \int \psi_B \mathcal{H} \psi_A d\tau$$
$$= c_A^2\alpha_A + c_B^2\alpha_B + 2c_Ac_B\beta$$

$\alpha_A = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_A d\tau$　$\alpha_B = \int \psi_B \mathcal{H} \psi_B d\tau$　クーロン積分

$\beta = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B \mathcal{H} \psi_A d\tau$　共鳴積分

$$E = \frac{c_A^2\alpha_A + c_B^2\alpha_B + 2c_Ac_B\beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{2 \times (c_Ac_A - c_AE + c_B\beta - c_BSE)}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS} = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{2 \times (c_Bc_B - c_BE + c_A\beta - c_ASE)}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS} = 0$$

$$c_Ac_A - c_AE + c_B\beta - c_BSE = (\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$c_A\beta - c_ASE + c_B\,c_B - c_BE = (\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

永年方程式