

N_2 , CO , NO^+ ではいずれも3である。

分子軌道理論では、結合次数によって二原子間の結合の正味の数を評価する。

(b) 結合特性の相関関係

結合の強さと結合距離とは互いに相関関係を示し、また結合次数との間にもよい相関がある。

- ・与えられた2個の原子間の結合エンタルピーは、結合次数が大きいにほど大きくなる。
- ・結合距離は、結合次数が大きいにほど短くなる。

これらの傾向を図3・25および図3・26に示す。結合エンタルピーが結合次数に依存する程度は元素によって違う。第2周期元素のうちCC結合では変化が比較的緩やかで、その結果C=C二重結合の強さはC-C単結合の強さの2倍に達しない。このことは、有機化学なかんずく不飽和化合物の化学に深いかわりをもっている。すなわち、たとえばエテンやエチンは重合した方がエネルギー的に有利である（しかし、触媒がないと反応速度は遅い）ということに興味している。重合の際に多重結合を切るのに要するエネルギーは、それに応じた数の単結合ができるときに放出されるエネルギーでまかなうことができるからである。

炭素のこういう性質から不注意に他の原子間の結合を類推してはならない。N=N二重結合 (409 kJ mol^{-1}) はN-N単結合 (163 kJ mol^{-1}) の2倍よりも強く、N≡N三重結合

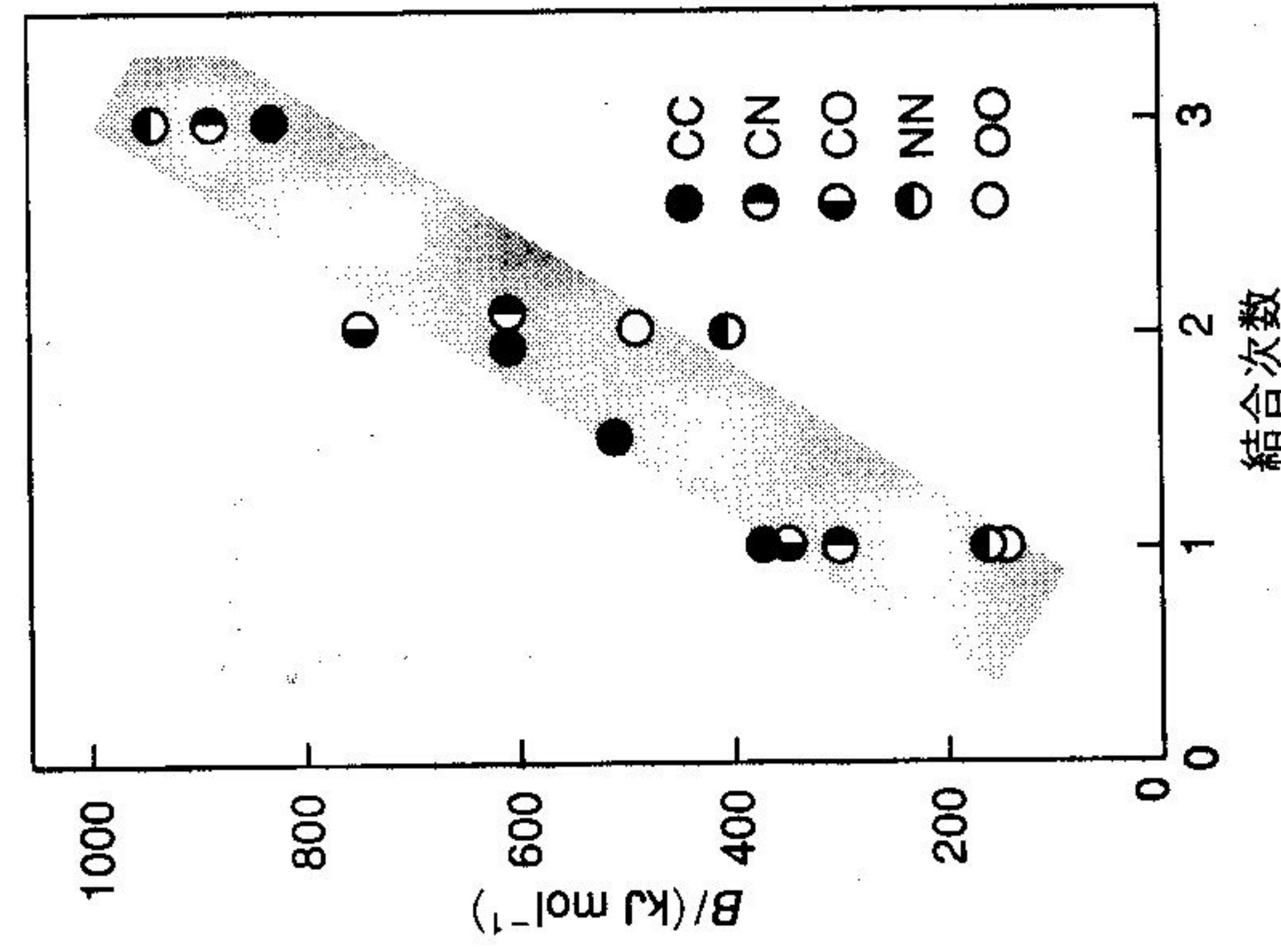


図 3・25 結合の強さと結合次数との相関関係

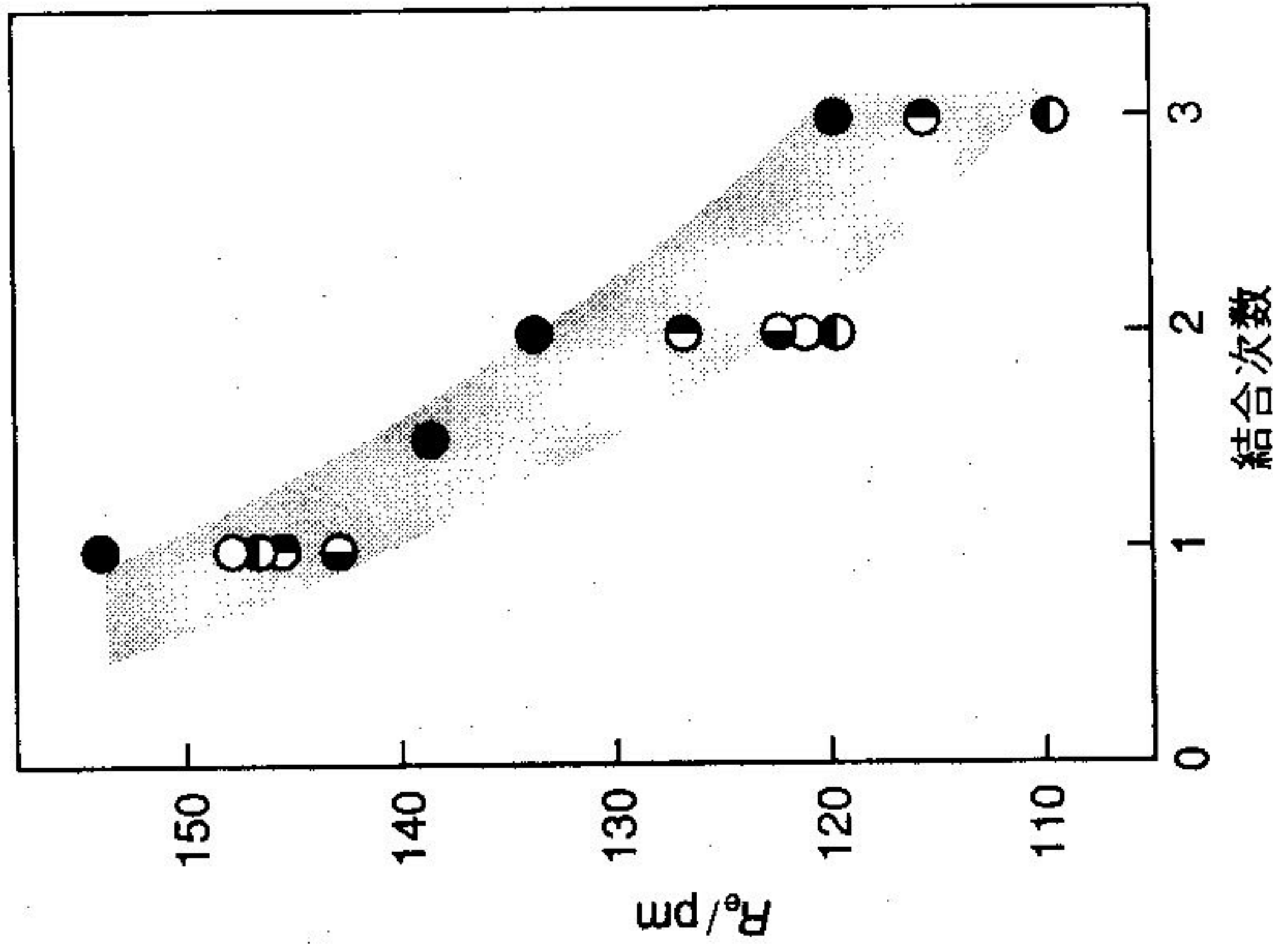


図 3・26 結合距離と結合次数との相関関係。記号の説明は図3・25を参照せよ。

(946 kJ mol^{-1}) は5倍以上強い。NN多重結合をもつ化合物が、単結合だけでできているポリマーや三次元化合物に対して安定なのは、この傾向の故である。ところがリンでは、結合エンタルピーがP-P 201 kJ mol^{-1} , P=P 310 kJ mol^{-1} , P≡P 480 kJ mol^{-1} であるから、また話が違ってくる。リンの場合、多重結合よりもそれに対応する数の単結合の方が安定である。そのためリンは、 P_2 分子としてではなく、P-P単結合をもつ多様な固体として存在する。たとえば、白リンは、単結合でできた四面体形 P_4 分子である。上に示した結合次数との二つの相関関係をまとめれば

- ・与えられた二つの元素の組合わせでは、結合距離が短いほど結合エンタルピーが大きい。

ということになる。この関係を示したのが図3・27である。結合距離のデータはいろいろなところから入手しやすいから、この事実を覚えておくことと分子の安定性を考える際に役立つ。

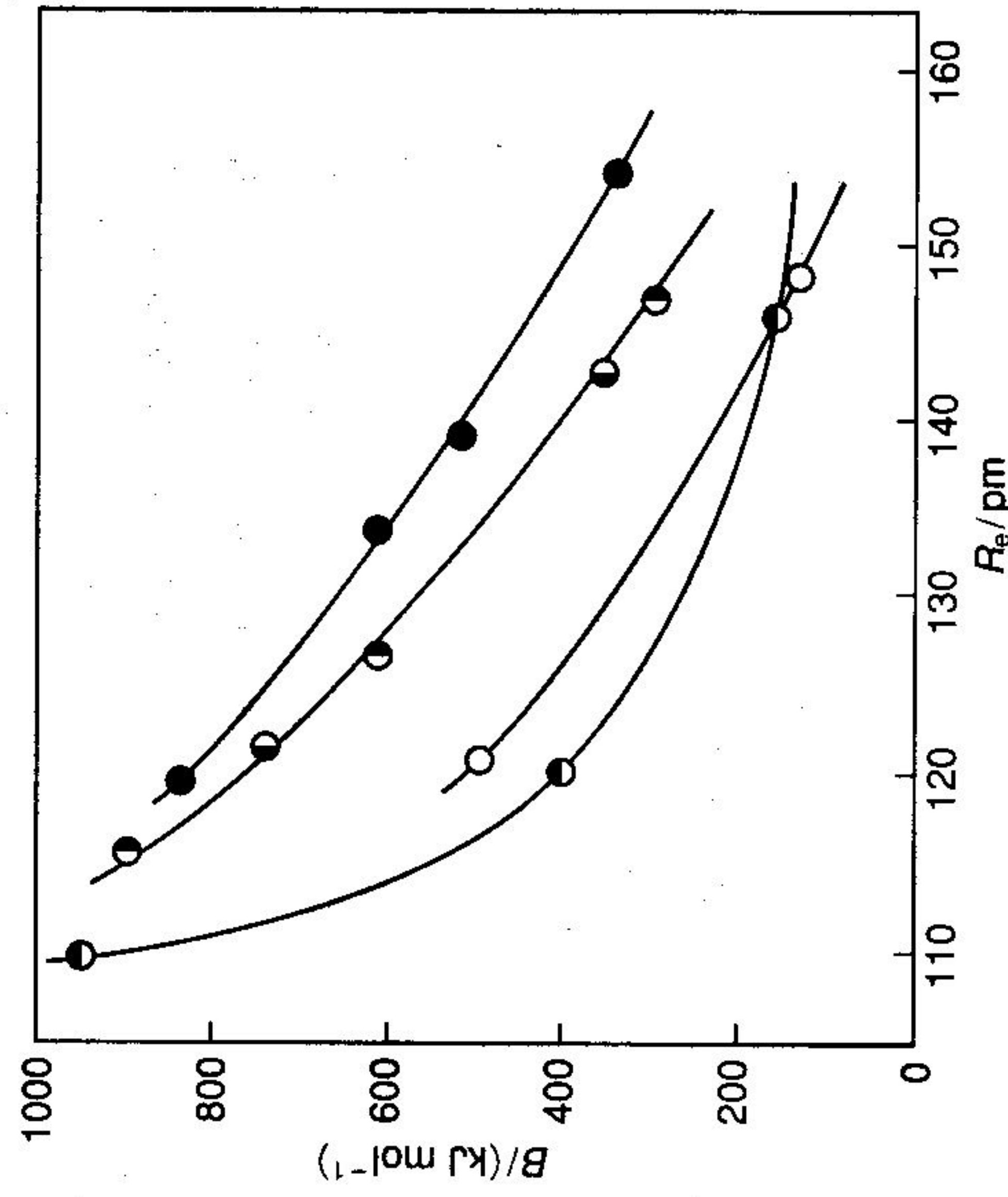


図 3・27 結合距離と結合の強さとの相関関係。記号の説明は図3・25を参照せよ。

与えられた二つの元素の組合わせでは、結合距離が短いほど結合エンタルピーが大きい。

多原子分子の分子軌道

分子軌道理論を用いて、三原子分子、有限個の原子の集団、および固体の電子構造を系統的に論じることができる。どの場合にも、分子軌道は二原子分子の分子軌道と似ている。

大きく違うのは、分子軌道を組上げるのに使う基底系の原子軌道の数が多くなる点だけである。覚えておくべきポイントには、前に述べたように、 N 個の原子軌道から N 個の分子軌道をつくり出すということである。

§3・8でみたように、分子軌道エネルギー準位図の一般的構造は、分子軌道の形に従って σ 軌道と π 軌道というように軌道を組分けすることによって導くことができた。同様の方法は多原子分子の分子軌道を論じる際にも用いるが、多原子分子になると軌道の形が多原子分子よりも複雑になるので、もっと強力なやり方が必要になる。そこで、ここでは多原子分子を2段階に分けて議論することにしよう。本章では、分子の形から直観的に考えによって分子軌道を組立てる。次章では、まず分子の形を調べ、ついで分子軌道を組立てる際に、また、その他の性質を議論するに当たって、分子の対称性を用いることとする。本章のやり方方の理論的根拠は次章で説明する。

3・11 分子軌道の組立て

最も簡単な多原子化学種である H_3^+ と H_3 とを用いて、多原子分子の中心特徴のいくつかを示すことにする。 H_3^+ や H_3 というとおよそ現実な無機化学種のようにみえるかもしれないが、これから導こうとしている軌道は、 NH_3 などの場合に、また、 BF_3 など他の場合にも少し形を変えて、広くみられるものなのである。気相中の短寿命分子イオン H_3^+ は木星、土星、天王星のオーロラ中で分光学的に検出されている⁸⁾、また、 H_3^+ が溶液中で反応中間体として存在するらしい証拠がトレーサー実験によって得られている。

多原子分子に関してわれわれがいただく主要な問いの一つは、その形を決めているのは何かということである。そこで、まず H_3 および H_3^+ の形として二つの可能性——直線形と三角形——を考え、なぜ一方が他方より低いエネルギーをもつかという理由を探ることにしよう。

(a) 直線形三水素

H_3 分子およびそのイオンの基底系として最も簡単なものは、各H原子の1s軌道の組である。これら水素原子を $\text{H}_A, \text{H}_B, \text{H}_C$ とし^{*}、各1s軌道を $\phi_{A,1s}, \phi_{B,1s}, \phi_{C,1s}$ と書くことにしよう。いつものように、 N 個の原子軌道からは N 個の分子軌道ができる。この場合は $N=3$ である。直線形 H_3 化学種 (H_3 分子およびそのイオンすべて) の3個の分子軌道は、これら3個の原子軌道を組合わせたもので、図3・28のようになる。一つの組合わせは強い結合性軌道、もう一つは強い反結合性軌道で、第三のものはその中間になるはずである。以下の式でも規格化定数は省略する。その方が軌道の形がはつきりするからであるが、必要

8) I. R. McNab, 'The spectroscopy of H_3^+ ', *Adv. Chem. Phys.*, **89**, 1 (1995).

* 訳注: ここで H_B が中央の水素原子である。

に応じて規格化された形を脚注に示すことにする。

この場合についての計算 (詳しいことは省く) によると、三つの組合わせのうち最も結合性の強いものは

$$\psi(1\sigma) = \phi_{A,1s} + 2^{1/2}\phi_{B,1s} + \phi_{C,1s}$$

である。この軌道のエネルギーが低いのは、 H_A と H_B とを、また、 H_B と H_C とを結合させているからである (この軌道は H_A と H_C とをも結びつけているが、 H_A と H_C とは遠すぎるので、この結合の寄与は少ない)。この軌道が σ 軌道とされるのは、それが分子軸に関して対称だからである。このすぐ上の軌道も σ 軌道であって

$$\psi(2\sigma) = \phi_{A,1s} - \phi_{C,1s}$$

で与えられる。この軌道には中心の原子からの寄与がなく、両端の軌道は遠すぎるので相互作用は無視できる。したがって、この軌道は非結合性軌道の一例であって、そこに電子が入っても分子のエネルギーは上がりも下がりもない。ここで考えている基底系からつくりうる3番目の分子軌道もやはり σ 軌道であって

$$\psi(3\sigma) = \phi_{A,1s} - 2^{1/2}\phi_{B,1s} + \phi_{C,1s}$$

である。この軌道は、隣り合う二原子同士に関して反結合性であるため、以上の3個の σ 軌道⁹⁾の中でエネルギーが最も高い。

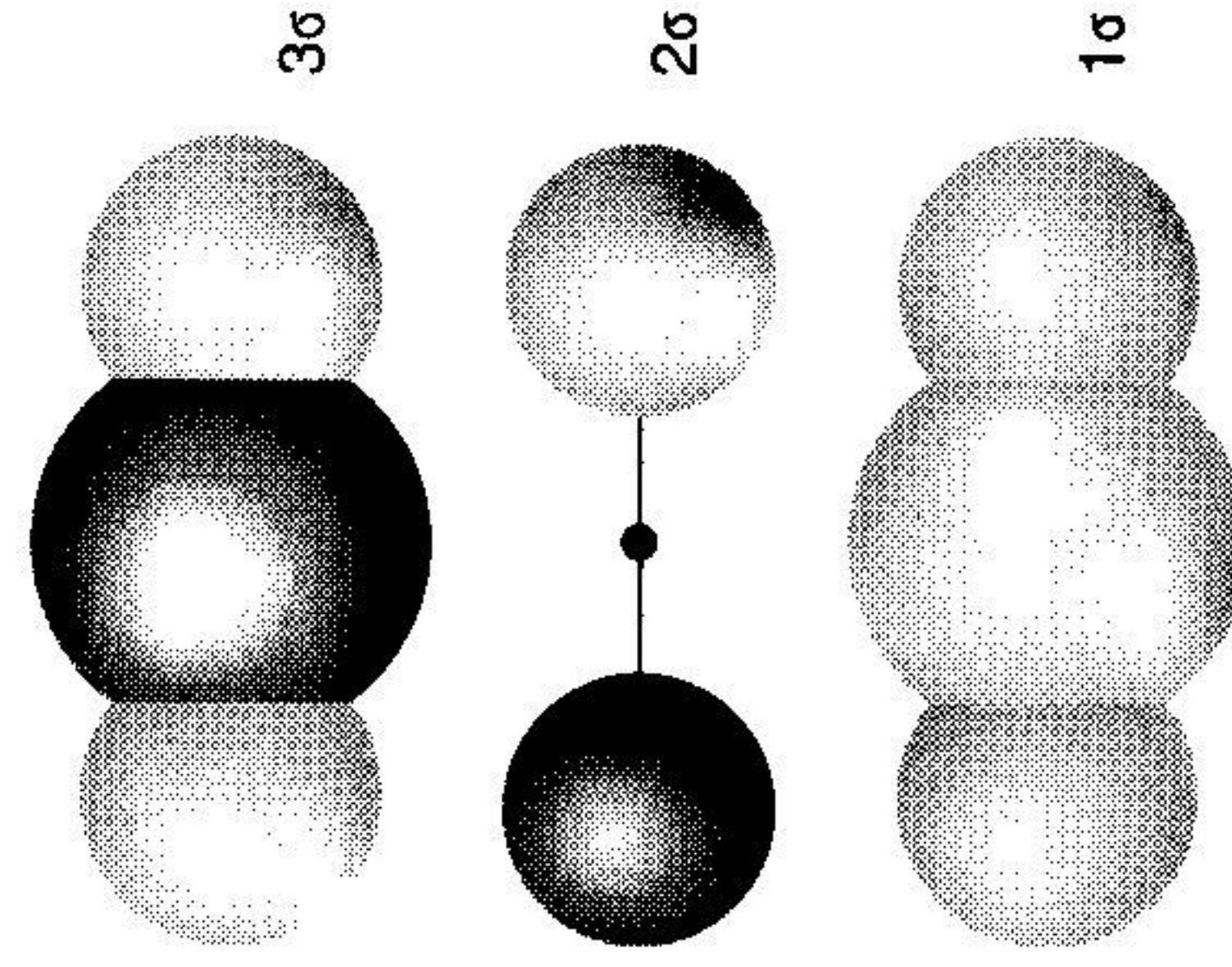


図 3・28 H 1s 軌道の重ね合わせでつくられる直線形 H_3 分子の3個の分子軌道。以下、本章を通じて、網かけの濃さの違いは、波動関数の符号が逆であることを示す。

9) これら3個の軌道の規格化した形は、重なり合いを無視すれば下式のようにになる。

$$\psi(1\sigma) = \frac{1}{2}(\phi_{A,1s} + 2^{1/2}\phi_{B,1s} + \phi_{C,1s})$$

$$\psi(2\sigma) = \frac{1}{2^{1/2}}(\phi_{A,1s} - \phi_{C,1s})$$

$$\psi(3\sigma) = \frac{1}{2}(\phi_{A,1s} - 2^{1/2}\phi_{B,1s} + \phi_{C,1s})$$

以上の3個の σ 軌道は、記憶すべき一つの特徴を示している。すなわち、

- 一般に隣接原子間の節面の数が多いほど分子軌道のエネルギーが高くなる

この傾向の物理的理由は、節面が増えるにつれて電子が核間の領域から閉め出されるといふことである。

直線形三水素化学種は、3個の σ 分子軌道をもつ。節面のない軌道は結合性軌道、節面1個のものは非結合性軌道、節面2個のものは反結合性軌道である。これら3個の分子軌道は縮退していない。

(b) 三角形三水素

H_3 (またはそのイオン) が正三角形であるとしよう。この分子の3個の分子軌道 (図3・29) は直線形分子のときと同じような形をしている。しかし、直線形分子の 2σ および 3σ に対応する2個の軌道が、ここでは同じエネルギーをもっている。これらの軌道が縮退していることは一目瞭然ではないが、第4章で紹介する対称性の議論を用いると、これらが実際にまったく同じエネルギーをもつことを証明できる。ここでは、これらのエネルギーが等しいのが物理的にもっともであることを簡単に示そう。三角形分子では、AとCが隣り合う (図3・29) ので、AC間では 2σ に当たる軌道は反結合性である。そこで、

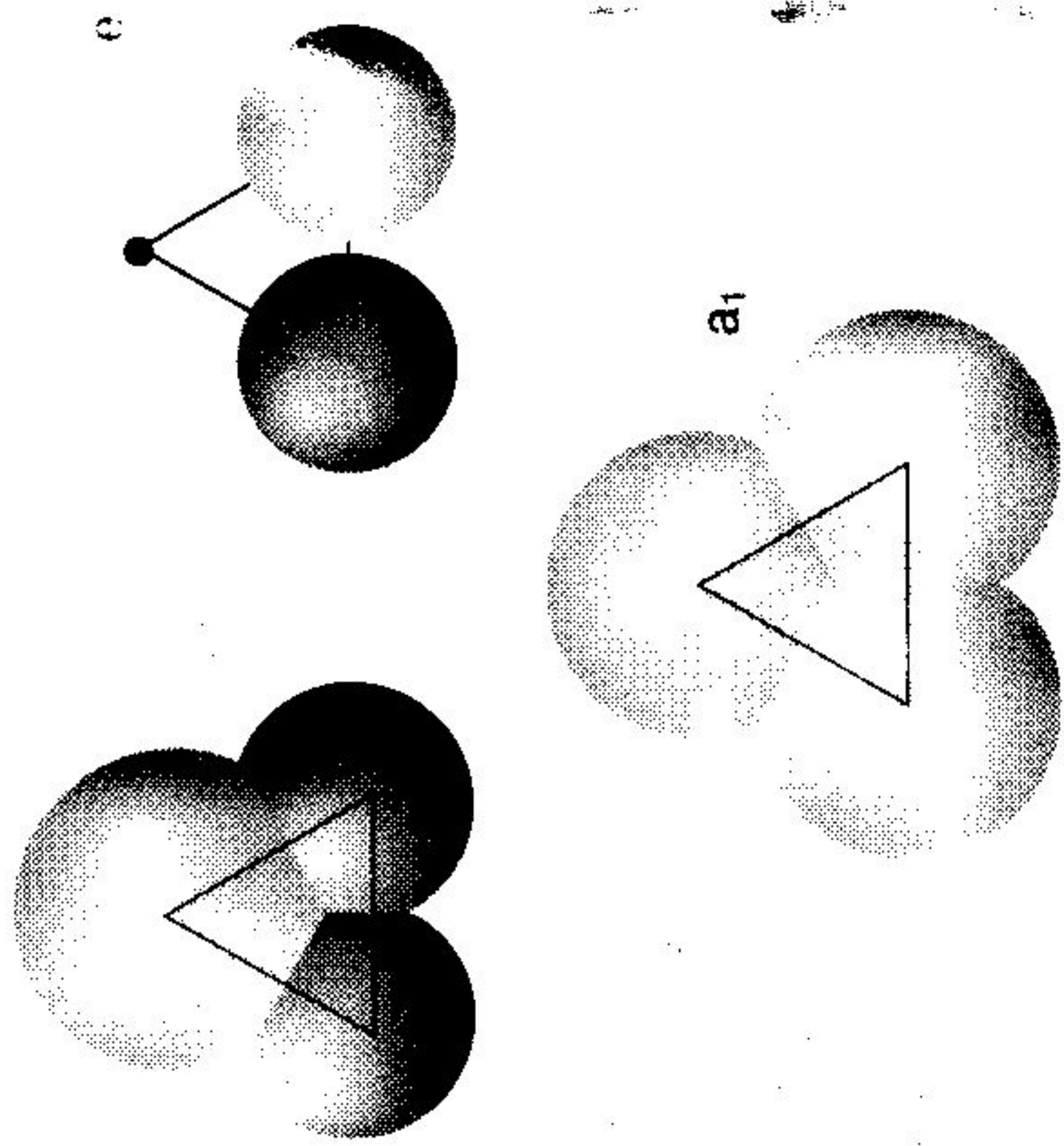


図3・29 H 1s軌道の重ね合わせでつくられる正三角形 H_3 分子の3つの分子軌道

線形分子のときに 2σ であった軌道は、三角形分子になるとエネルギーが高くなる。 3σ 型の軌道は、三角形分子ではAC間が結合性 (AB間およびCB間では相変わらず反結合性である) になるのでエネルギーは低くなる。したがって、直線形分子が折れ曲がらなれば、 2σ と 3σ とに当たる軌道のエネルギーは互いに近づく、H-H間隔がすべて同じになったときには、同じエネルギーになる。

三角形分子になると、線形分子に用いられる“ σ ”という名前を使うことは、厳密にいう

不適當である。ただし、二つの隣り合う原子間の結合軸に対する軌道の形、つまり、軌道の局所的な形式に注目する場合には、 σ (また、他の分子では π も) という記号をそのまま使う方が便利なおことが多く、多原子分子の軌道を分子の対称性にとつて名づける正しいやり方は、第4章に述べることにして、さし当たっては、つぎのことを知っていればよい。

- 縮退していない軌道は a, b と表す
- 二重縮退軌道は e と表す
- 三重縮退軌道は t と表す

いろいろの a, b, e, t 軌道を区別する必要がある場合には、さらに細かい対称性の解析に従って、これらの記号に上付き、下付き添字を付けて、 a_1, b_1, e_g, t_2 などの記号を用いる。詳細については、§4・5で説明する。

この規則を念頭におくと、 1σ とよんだ軌道はaになり、 2σ と 3σ とは二重に縮退しているからeということになる。そこで、正三角形分子の分子軌道は

$$\psi(a) = \phi_{A1s} + \phi_{B1s} + \phi_{C1s}$$

$$\psi(e) = \begin{cases} \phi_{A1s} - \phi_{C1s} \\ 2\phi_{B1s} - \phi_{A1s} - \phi_{C1s} \end{cases}$$

となる*。結合角が 180° (直線形) から 60° (正三角形) まで変化して、直線形分子の3つの σ 軌道が正三角形分子の a および e 軌道に移り変わっていくとき、これら3つの軌道のエネルギーがどうなるかを計算することができる。このようにしてできる図 (図3・30) は、(軌道) 相関図^{a)}とよばれる。後でみるように、この種の図が、多原子分子の形やスペクトル、反応を理解するのに重要な役割を演じる。ここで、a 軌道は結合性であるが、e 軌

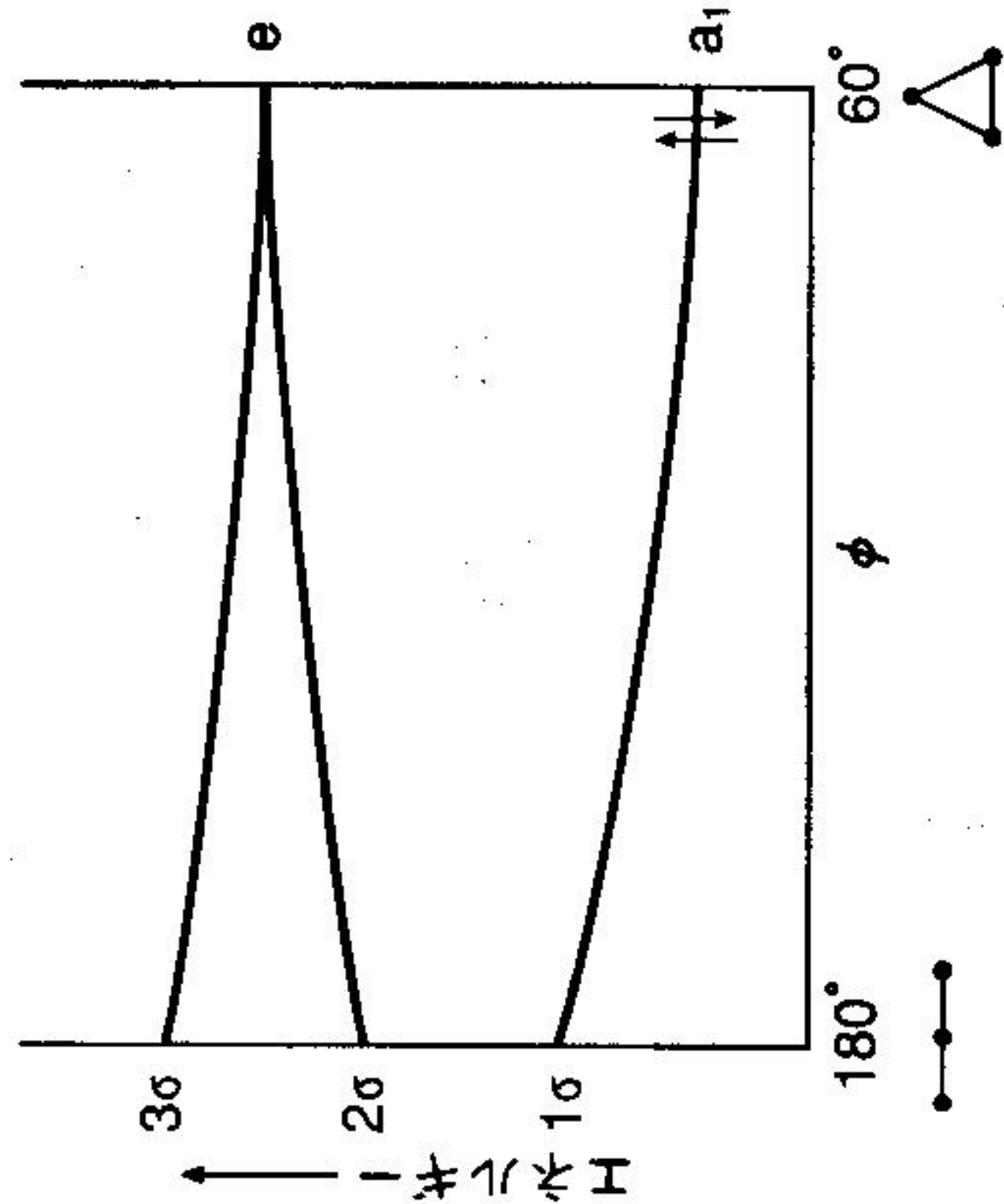


図3・30 H_3 の軌道相関図。直線形分子から正三角形分子になるにつれて軌道エネルギーが変化する様子を示す。

a) correlation diagram

* 訳注: 本節では軌道の標識の上付き・下付き記号は省略してある。正式に書くと a_1' および e' である。規格化した形は、それぞれ $(1/3^{1/2})(\phi_{A1s} + \phi_{B1s} + \phi_{C1s})$, $(1/2^{1/2})(\phi_{A1s} - \phi_{C1s})$, $(1/6^{1/2})(2\phi_{B1s} - \phi_{A1s} - \phi_{C1s})$ 。

道は原子の組み合わせにより結合性だったり反結合性だったり混じり合った性格をもつもの、全体として反結合性であることに注意せよ。

正三角形三水素は3個の分子軌道をもつ。一つは完全に結合性、他の二つは縮退していて全体として反結合性である。

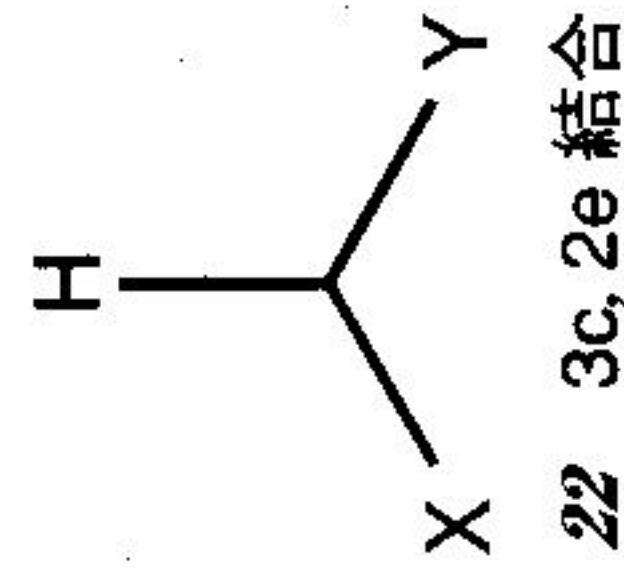
(c) H_3^+ の電子配置

分子軌道の形とそれら相互のエネルギー関係とがわかったから、任意の結合角の H_3^+ 二電子分子イオンの電子配置を導き出すことができる。

H_3^+ の2個の電子は、両方とも最低エネルギー軌道を占める。したがって電子配置は、直線形なら $(1\sigma)^2$ 、正三角形なら $(a)^2$ である。どちらの分子形のエネルギーが低いかは、細かい計算をすれば決められる。しかし、 a が三つの原子すべてを結び合わせているのに対して、 1σ は AB 間と BC 間とだけを結び合わせているということから、正三角形の方が低エネルギーであると想像できる。実際その通りで、分光学的データと数値計算とは、 H_3^+ が $(a)^2$ 配置をもつ正三角形種であることを示している。

重要な点は、図3・29からわかるように a 軌道が全原子にわたって広がっていることである。直線形の場合の 1σ 軌道についても同じである。したがって、2個の電子のそれぞれが集団全体を結び合わせているのである。このように、軌道は一般に2原子間に限局されず、いくつかの原子に広がっている。この意味で、分子軌道は**非局在軌道**^{a)} である。

H_3^+ 分子イオンは実際に、3個の原子核が2個の電子だけで結ばれている**三中心二電子結合**^{b)} ($3c, 2e$ 結合) の最も簡単な例である。この型の結合は、3本のスポークのような形(22)で書き表す。 $3c, 2e$ 結合といっても別に不思議なものではなく、非局在分子軌道ができることの当然な結果である。



三角形 H_3^+ では、電子が入っている軌道は1個だけで、これは完全に結合性軌道である。この結合は三中心二電子結合とよばれる。

3・12 一般の多原子分子

NH_3 の光電子スペクトル (図3・31) には、多原子分子構造の理論が説明すべきいくつ

a) delocalized orbital b) three-center, two-electron bond

かの特徴が現れている。スペクトルには二つのバンドがあり、イオン化エネルギーの低い方のバンド (11 eV 領域) には、はっきりした振動構造がある。このことから、この電子が出てきた軌道は分子の形を決めるうえで重要な役割を占めていることがわかる。16 eV 領域の広がったバンドは、もっと強く結びつけられた電子に由来する。

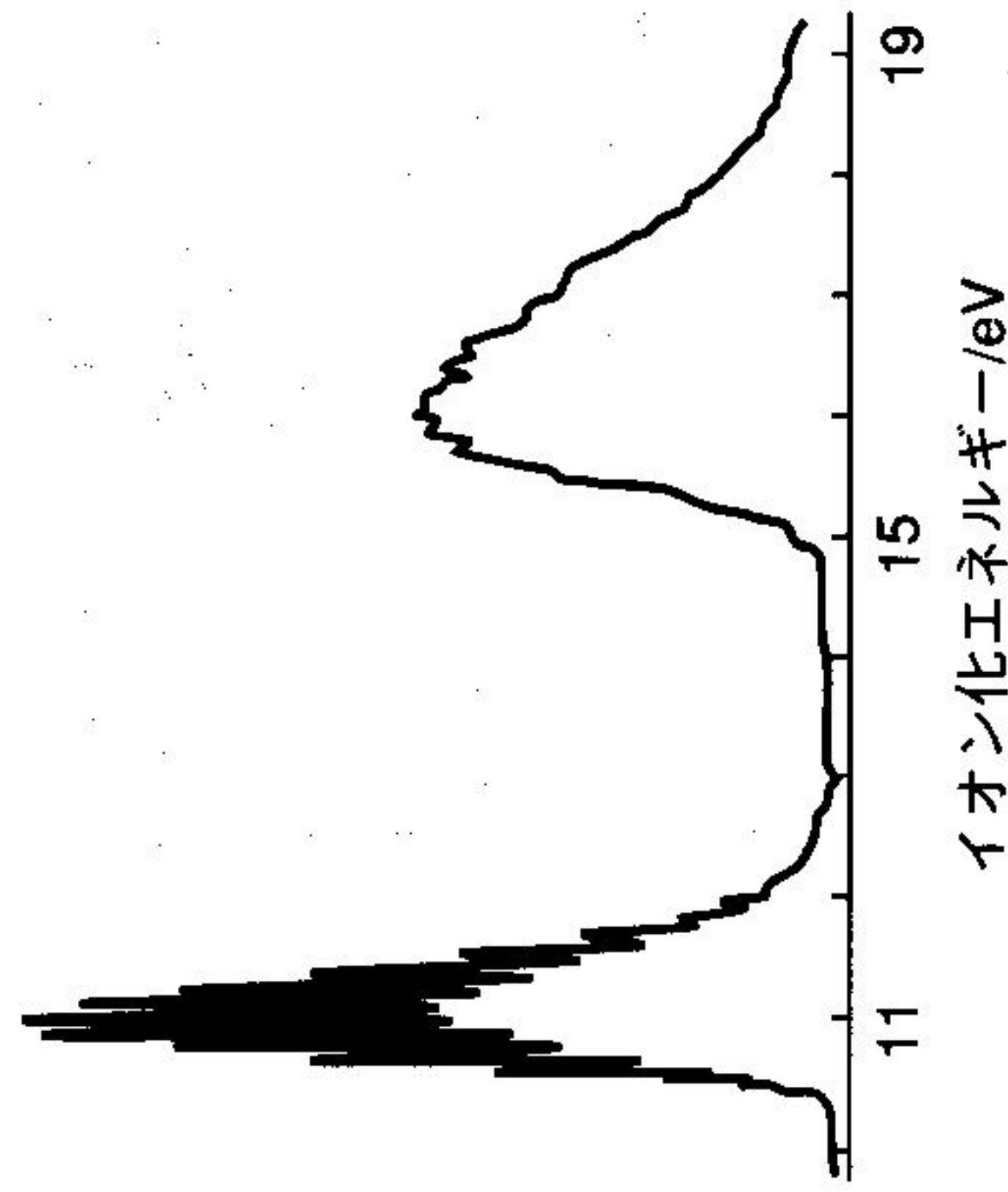


図 3・31 NH_3 の紫外光電子スペクトル。ヘリウムの21 eV 放射を使用。

(a) 分子軌道の形成

三水素のときに紹介した特徴は、多原子分子のどれにもみられる。いずれの場合にも、ある対称性 (線形分子の σ 軌道というような) をもつ分子軌道は、その対称性の軌道をつくるように重ね合わせることができるすべての原子軌道の和として書き表すことができる。すなわち、

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (11)$$

この線形結合で、 ϕ_i は i 番目の原子軌道 (通常、分子中の各原子の原子価軌道) であり、 i は分子中で適合する対称性をもった原子軌道のすべてにわたる。 N 個の原子軌道から、 N 個の分子軌道を組立てることができる。その際、

1. 分子軌道の節面が多いほど、その分子軌道は反結合性が大きく、エネルギーが高い。
2. 隣り合っていない原子の間の相互作用は、両方の原子軌道の膨らみが同符号 (干渉で強めあう) ならば弱い結合性であり (エネルギーを少し下げる)、異符号 (干渉で弱めあう) ならば弱い反結合性である (エネルギーを少し上げる)。
3. 低エネルギーの原子軌道からつくられる分子軌道のエネルギーは低い。(ここで、 s 原子軌道は、同じ殻の p 原子軌道よりも、低エネルギーの分子軌道をつくりだすのが普通である。)

NH_3 を例にとると、その光電子スペクトルの特徴を説明するには、分子中の8個の価電子を収容する分子軌道を組立てる必要がある。各分子軌道は、7個の原子軌道——3個の