

メモ：分子軌道法（MO 法）のあらすじ

水素原子のスペクトル系列の教えたこと：

1s 以外にも外側に軌道がたくさんある。例えば、電車が走っていないくてもレールだけは敷かれているという状況

はじめに軌道有りき、続いて電子を配置せよ。

この立場は、分子軌道にも成り立つ。（ VB 法、はじめに電子ありき、電子を出し合って軌道を作る）さらに、『分子軌道に電子を配置するルール』は原子軌道のとときと同じルールが適用できる。

- 1) 構成原理
- 2) パウリの排他原理
- 3) フント則

（ちなみに、原子の性質を決めているのは最外殻電子配置であった。これと同様に、分子の性質も分子軌道の最外殻電子配置が決めているとするのが「フロンティア軌道論」）

分子軌道のレシピ

計算プログラムに採用されている linear combination of atomic orbitals という近似によれば（LCAO MO 法）

- 1) n 個の AO ϕ_i を使うと、n 個の係数（未知数 C_i ）が必要（すなわち、分子軌道 $= C_i \phi_i$ ）
- 2) 永年方程式は n 連立 1 次方程式から導かれて、 $n \times n$ の行列式となる。
- 3) これは一般に n 次方程式と同等で、n 通りの解（固有値 λ_j ）が得られる。
- 4) それぞれの λ_j に対して、係数の組み C_1, C_2, \dots, C_n が求められる。
- 5) エネルギー準位が n 個あり、 λ_j で定められる。 C_i は λ_j に対するそれぞれの ϕ_i の寄与を示す。

Hückel 法は通常の LCAO 解法に加えて、次の近似を採用する：

- 1) すべての AO のクーロンエネルギー（積分）は等しい。（ <0 ）とおく。
- 2) 隣りあう AO 間のすべての共鳴エネルギー（積分）は等しい。（ <0 ）とおく。隣りあわない場合はゼロ。
- 3) 重なり s （無次元量）はゼロとする（実際には隣りあってもせいぜい 0.2~0.3 程度（ $\ll 1$ とみなす））、 β は既知の扱いである。実際、水素原子なら、 $\beta = -13.6 \text{ eV}$ となるが、要するに原子のときの軌道エネルギーである。 β は結合エネルギーの本質である。例えば $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ 間なら -3.0 eV 程度だという。

この近似により永年方程式は単純化され、筆算でも解くことができるようになる。構造式を見たら永年方程式を直ちに書き表すという芸当もできる。

結果、n 個のエネルギー $\epsilon_j = \alpha + \lambda_j \beta$ が得られ、それぞれの分子軌道が求められる。原子でいるときよりも安定化された分子軌道（結合性軌道と呼ばれる）が生成することが理解できる。

分子軌道法を解くという作業は、分子軌道が原子軌道（ $\epsilon = \alpha$ ）に較べて、 β を単位として、何 安定化したか（あるいは何 不安定化したか）を求める作業であると言える。

軌道の種別、通称

結合性 bonding 分子軌道（ $\lambda_j > 0$ ）、非結合性 nonbonding 分子軌道（ $\lambda_j = 0$ ）、反結合性 antibonding 分子軌道（ $\lambda_j < 0$ ）

占有 occupied 軌道、うち最高のを HOMO、空 unoccupied 軌道、うち最低のを LUMO

分子軌道の描画

C_i と C_{i+1} が結合的（同符号）、非結合的（零）、反結合的（異符号）。

符号は位相を表す。二乗は電子密度を表す。

関連用語

電子密度と結合次数（表）、HOMO-LUMO 相互作用、フロンティア電子（軌道）密度と反応指数、芳香族の Hückel 則、SOMO、経験的手法、半経験的手法