

混成について、もう一つの要点は、混成に至る推進力は何かということである。“炭素は sp^3 に混成しているので、メタンは正四面体の形をしている”という意味のいい方がよくされる。これは非常に散漫な表現であり、事の順序が逆である。メタンが正四面体形なのは、こうなっていると結合のエネルギーが大きく、また反発のエネルギーが小さくなっているのがおもな理由で、分子のエネルギーが一番低くなっているからなのである。この分子が正四面体であるから、VB 理論では sp^3 混成が起こっているとしているのである。したがって、分子の形状を混成のためであるとするのは正しくない

分子軌道で混成に相当するもの

混成は MO 理論には表立って入ってこないが、軌道の混ざり合いは VB 理論におけるのと同様に起こっている。MO 法の分子への応用の例はあとの章でいくつか述べることになるので、ここではきわめて簡単な例——直線状の三原子分子 BeH_2 ——だけをあげる。この分子の分子軌道は水素原子 (H および H' と記す) の 1s 軌道とベリリウムの 2s 軌道と 2p 軌道一つとからできている。ベリリウムのあと二つの 2p 軌道は、水素の軌道との重なりがゼロになるので、結合に加わることはできない。この結合には四つの原子軌道が参加するので、四つの分子軌道ができると考えられる。結合性分子軌道は原子軌道の線型結合ででき、重なりが最も大きくなるものである。

$$\psi_g = a\psi_{2s} + b(\psi_H + \psi_{H'}) = \sigma_g \quad (3.57)$$

$$\psi_u = c\psi_{2p} + d(\psi_H - \psi_{H'}) = \sigma_u \quad (3.58)$$

$$\psi_g^* = b\psi_{2s} - a(\psi_H + \psi_{H'}) = \sigma_g^* \quad (3.59)$$

$$\psi_u^* = d\psi_{2p} - c(\psi_H - \psi_{H'}) = \sigma_u^* \quad (3.60)$$

下つき g と u は分子軌道の対称性を示すものであり (p.102 参照)、役に立つ記号である。a, b, c, d のパラメーターは加重係数であり、これは Be と H の電気陰性度が異なるため必要とされるものである。このことは極性結合のところで説明する。この分子軌道のエネルギーを図 3.37 に示し、電子密度の境界面を図 3.38 に描いてある。結合性分子軌道は両方とも 3 原子にわたって非局在化している。こういうのは多原子分子を MO で取扱った場合に一般的に得られるものである。この二つの非局在化している分子軌道を、VB 法で得られるものと似た、局在化している分子軌道に転換することができる⁴⁹⁾。どんな場合でも、原子軌道の混ざり合いは、MO 法では自然に起こっている。あらかじめ原子軌道を混成することは必要ないけれども便利ではあるだろう。混成の段階を経るにしても、あるいはそうせずにすますにしても、“25% s 性格”といったいい方は MO 法でも、VB 法のとときと同様、適切なものであるということを見失わないことである。

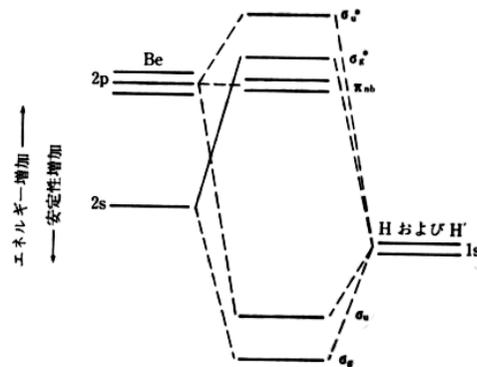


図 3.37 BeH_2 分子の分子軌道エネルギー単位

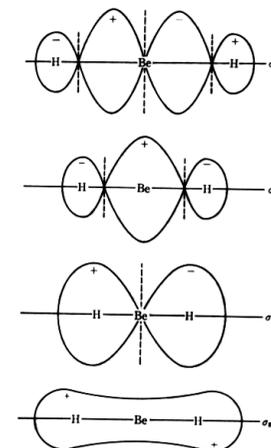


図 3.38 BeH_2 分子の反結合性 (上端) および結合性 (下端) 分子軌道

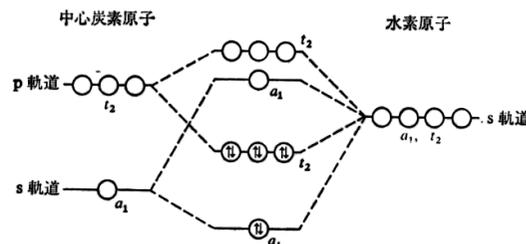


図 3.10 メタンの原子価分子軌道エネルギー単位図

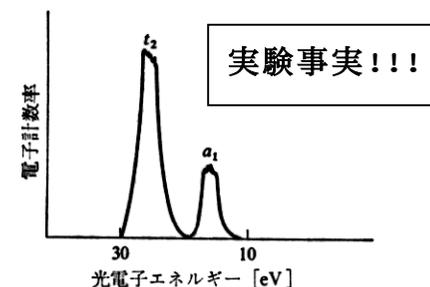
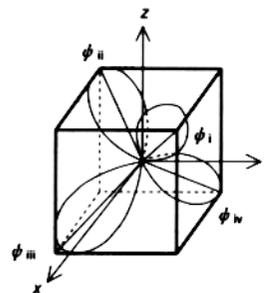


図 3.11 メタンの紫外光電子スペクトル。光子エネルギー 41 eV。横軸は放出電子の運動エネルギーに対応している

sp^2 混成 (上) と sp^3 混成 (下) の導出は化学結合の基礎第二版 松林著、三共出版 付録 p.203 にあります。



$$\left. \begin{aligned} \phi_I &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ \phi_{II} &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \\ \phi_{III} &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ \phi_{IV} &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \end{aligned} \right\}$$