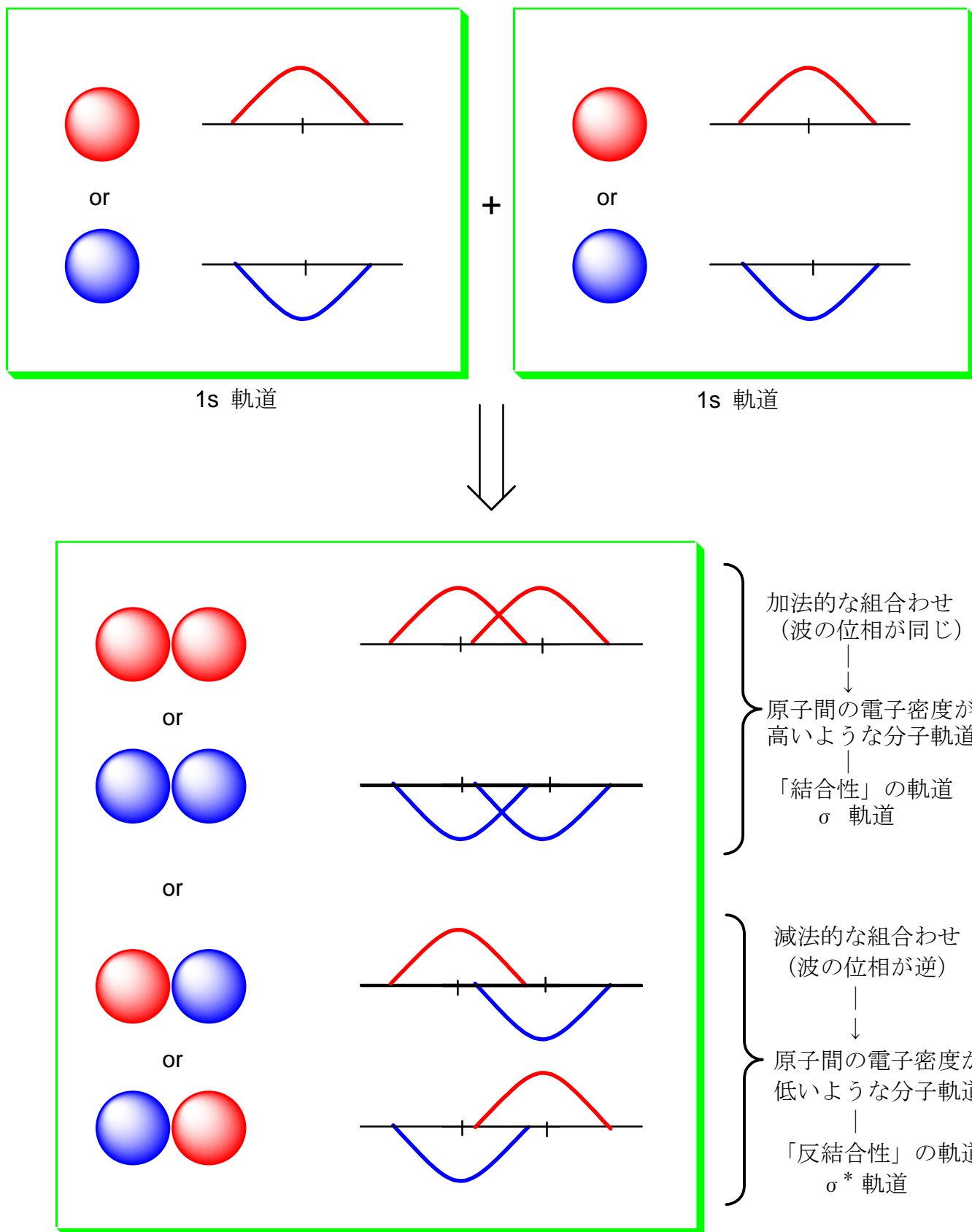
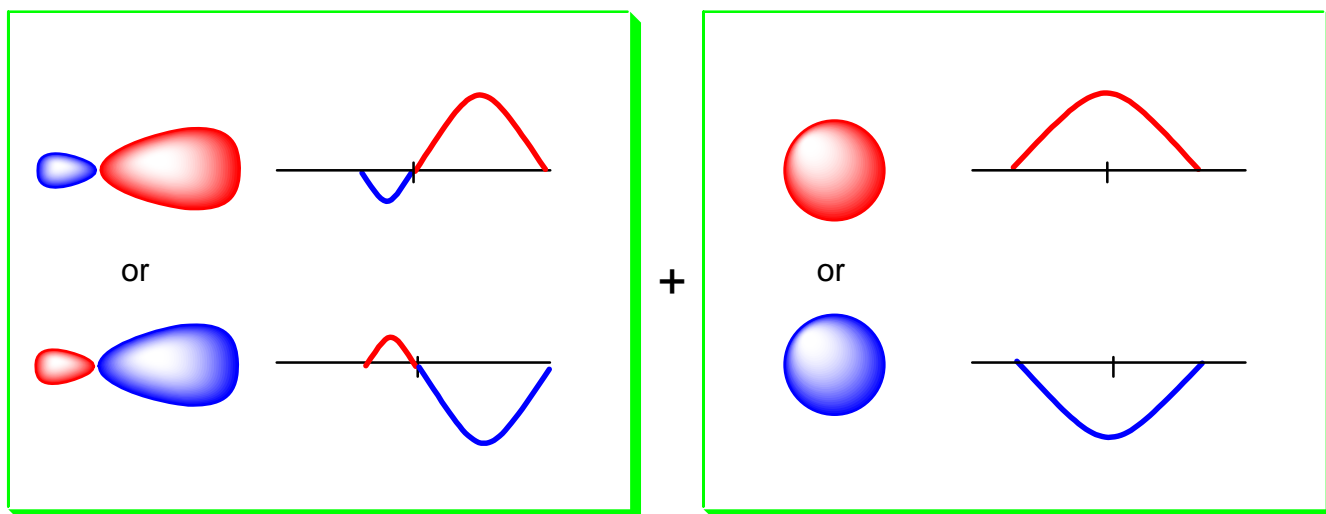


分子軌道

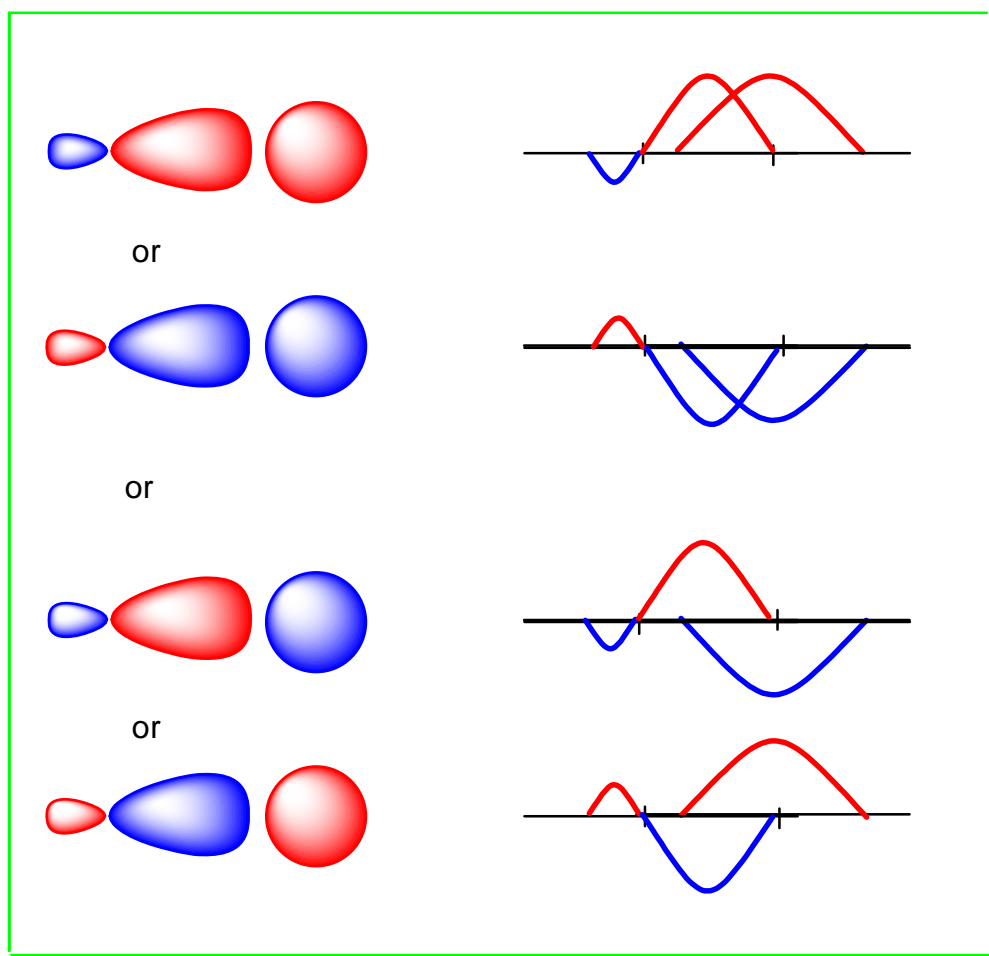
共有結合 σ 結合





混成軌道

s 軌道



加法的な組合わせ
(波の位相が同じ)

↓
原子間の電子密度が
高いような分子軌道

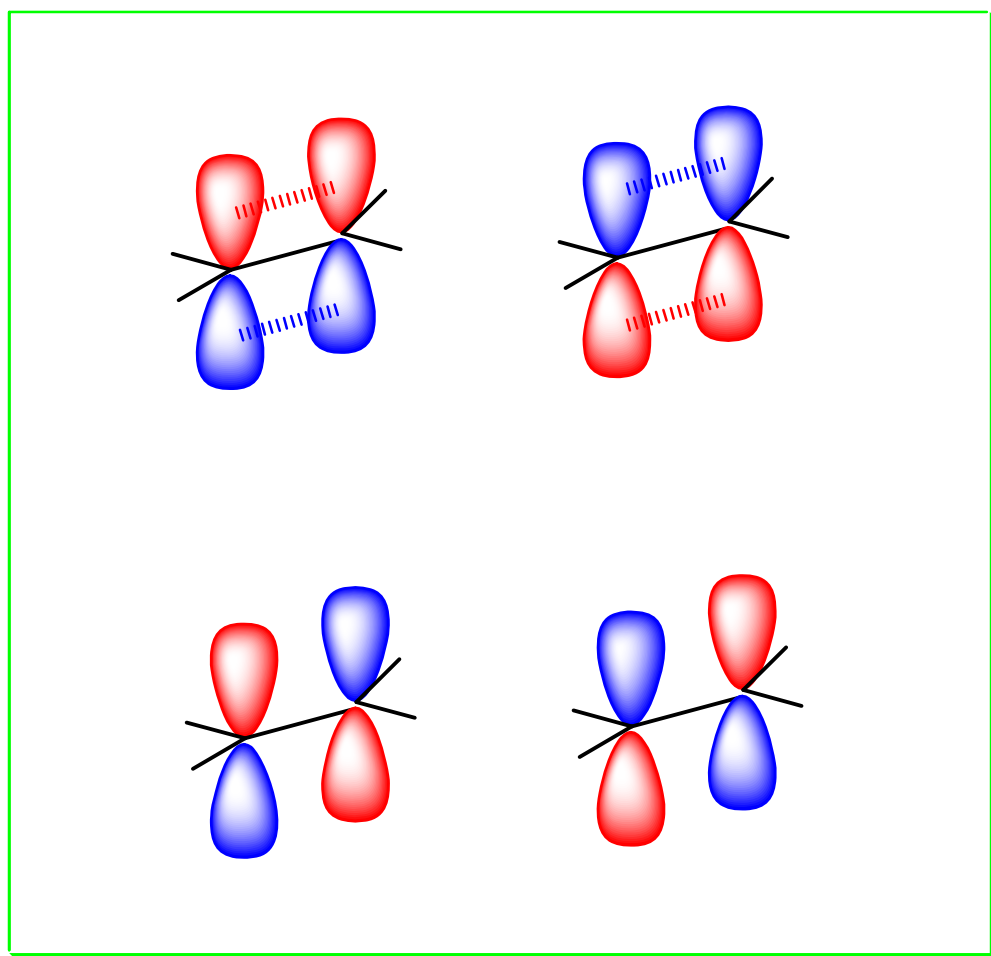
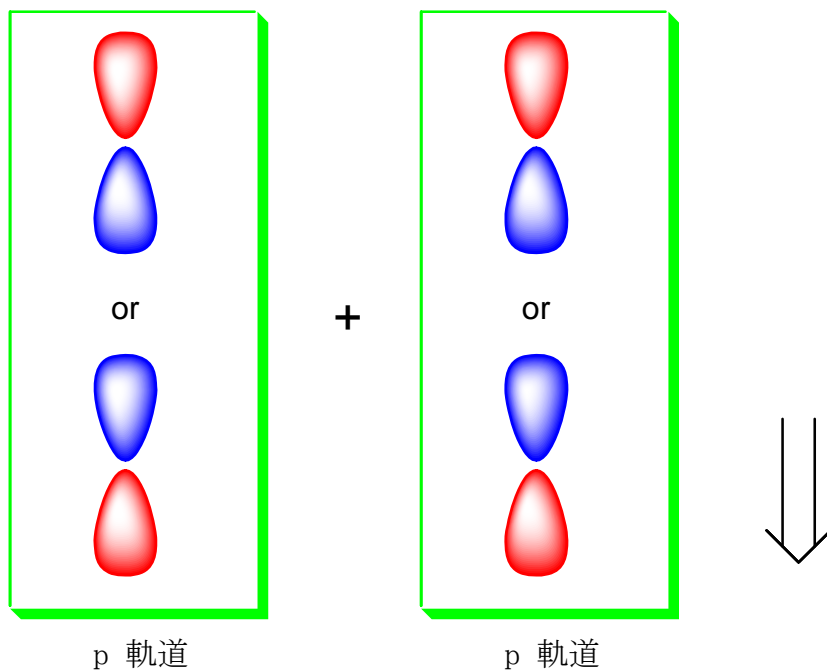
↓
「結合性」の軌道
 σ 軌道

減法的な組合わせ
(波の位相が逆)

↓
原子間の電子密度が
低いような分子軌道

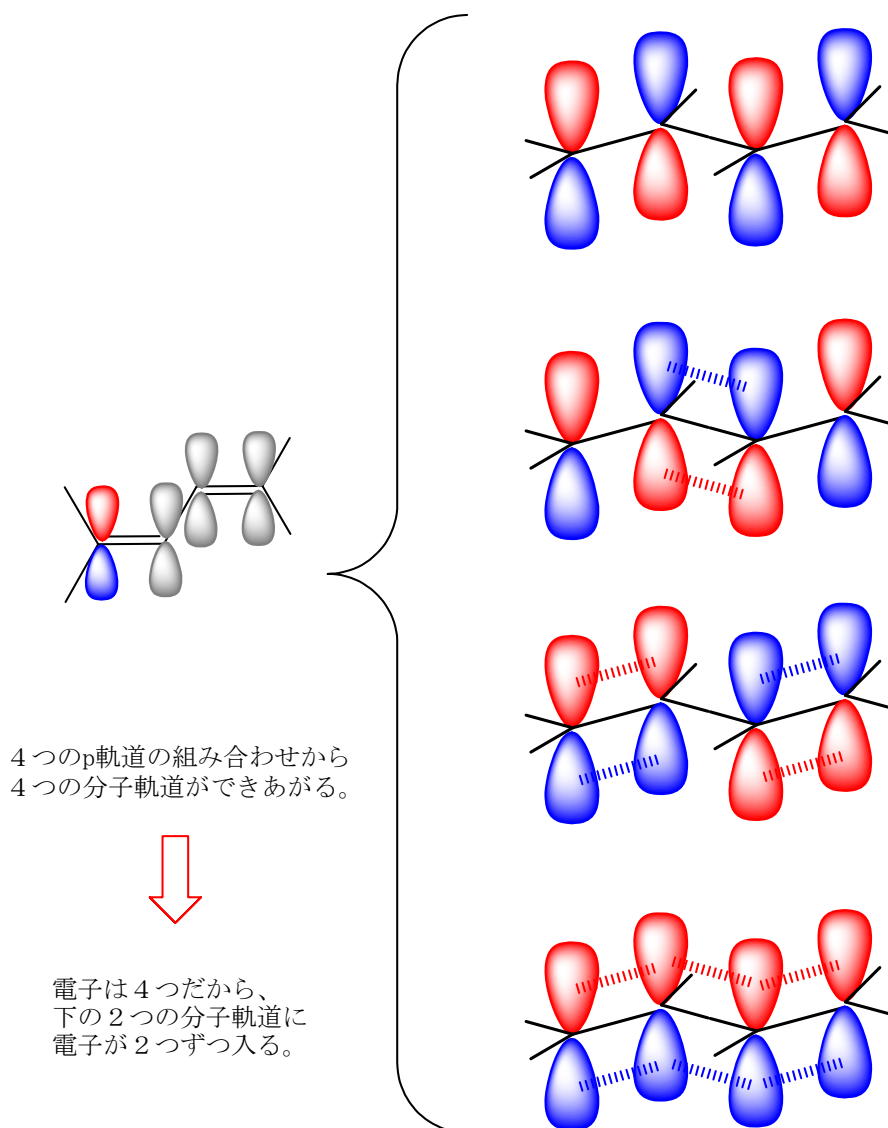
↓
「反結合性」の軌道
 σ^* 軌道

共有結合 π 結合



加法的な組合わせ
(波の位相が同じ)
↓
原子間の電子密度が
高いような分子軌道
↓
「結合性」の軌道
 π 軌道

減法的な組合わせ
(波の位相が逆)
↓
原子間の電子密度が
低いような分子軌道
↓
「反結合性」の軌道
 π^* 軌道



- ※ 分子の長軸方向（炭素鎖の方向）を横切る分子軌道の節の数は、2つの軌道の組み合わせで作られた2つの分子軌道については、0と1である。4つの軌道の組み合わせで作られた4つの分子軌道では0、1、2、3となっている。（節の数が少ないものほど、電子が入ったときに大きく安定化する軌道である。）
- ※ もとの原子軌道（sやp）よりも安定なエネルギーの分子軌道は、結合性であるといい、不安定になる分子軌道は、反結合性であるという。
- ※ 「電子が1つ入った軌道」と「電子が1つ入った軌道」の相互作用により、結合性の軌道に電子が2つ入り、反結合性の軌道が空のままとなると、トータルとしてエネルギーの得を生じるから、共有結合ができる。「電子が2つ入った軌道」と「空の軌道」の相互作用により、結合性の軌道に電子が2つ入り、反か結合性の軌道が空のままとなるとエネルギーの得を生じ、配位結合ができる。
- ※ 「空の軌道」と「空の軌道」の相互作用で2つの新しい軌道ができて、電子が全く入らない場合は、損も得も生じない。「電子が2つ入った軌道」と「電子が2つ入った軌道」の相互作用でも、2つの新しい軌道がともに電子2つずつ入るので、（軌道の安定化と不安定化は同じだけであるから）、結局損も得も生じない。

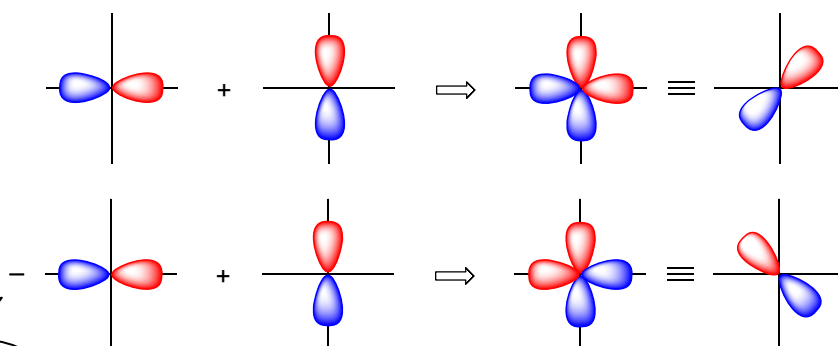
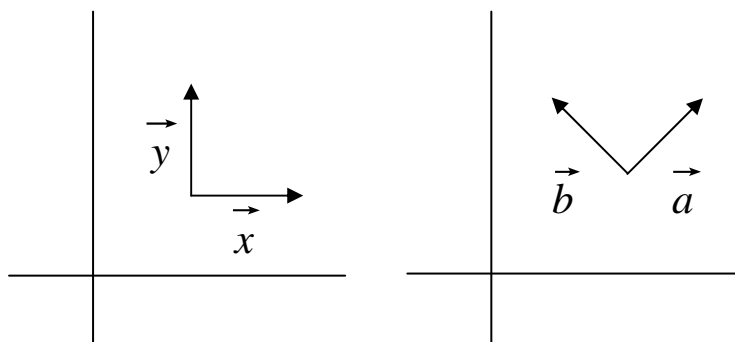
混成軌道 …のちょっと前にベクトルの和による基底の変換と、原子軌道との対応。

2つの p 軌道を「混成」させて、新しい座標軸に対応した p 軌道を作ってみる。

互いに直交して基底をなす2つのベクトル \bar{x} および、 \bar{y} の線形結合は、新しい基底を与える。

$$\bar{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\bar{x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\bar{y}$$

$$\bar{b} = -\frac{1}{\sqrt{2}}\bar{x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\bar{y}$$

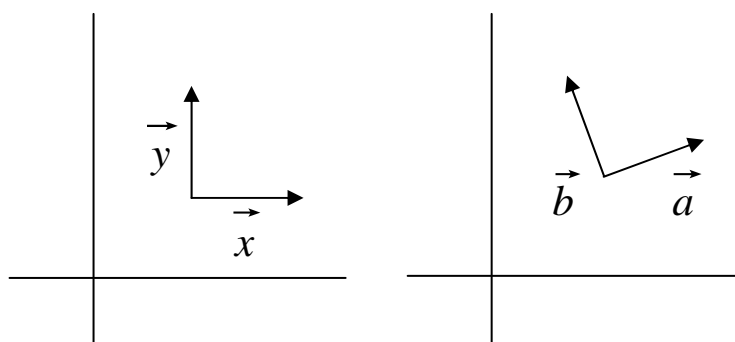


負号は、原子軌道の形を表す元になった波動関数の符号を変える。すなわち、赤と青を入れ替える。

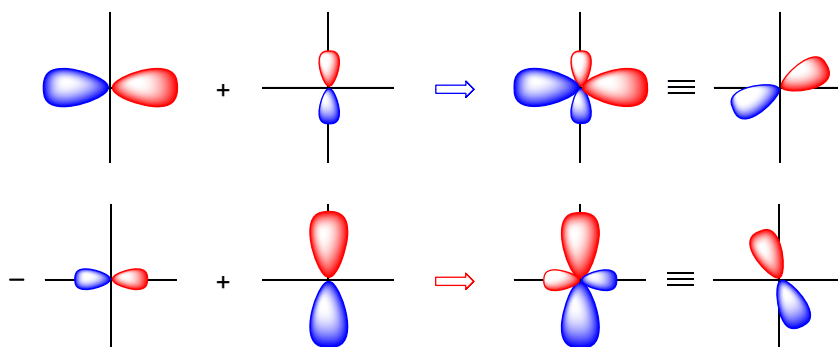
同じ色同士 (もとの波動関数の符号が同じ同士) では、強め合う。逆の色同士では打ち消しあう。軌道は、電子がその空間内で見つかる確率の分布を示すので、1に規格化する (ベクトルの計算では、 $1/\sqrt{2}$ 倍していることに対応)。

$$\bar{a} = \frac{2}{\sqrt{5}}\bar{x} + \frac{1}{\sqrt{5}}\bar{y}$$

$$\bar{b} = -\frac{1}{\sqrt{5}}\bar{x} + \frac{2}{\sqrt{5}}\bar{y}$$

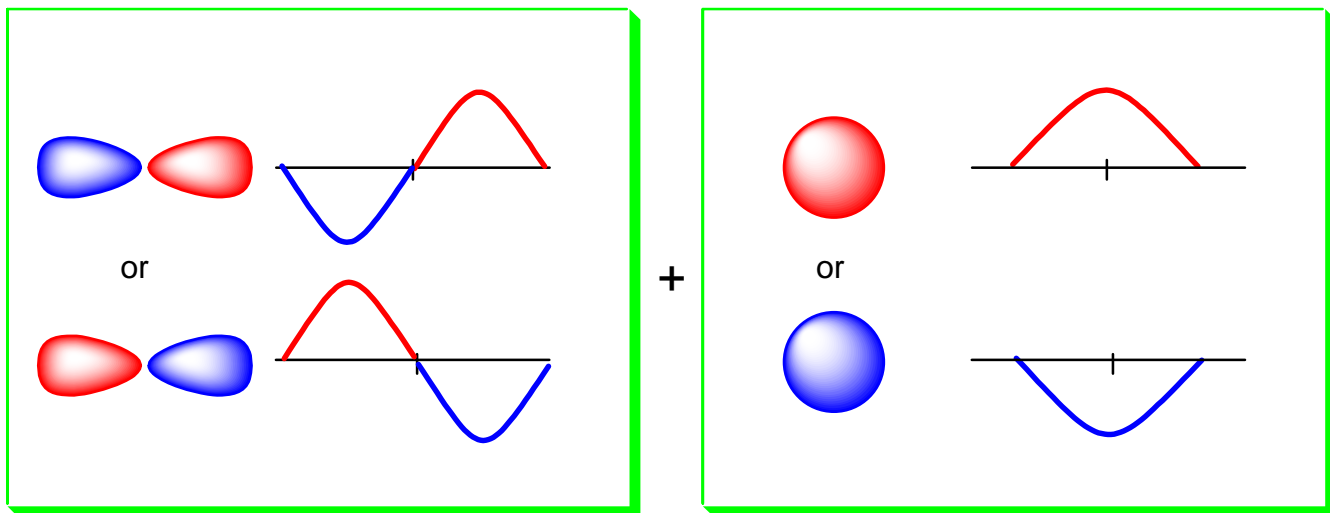


係数は、規格化の条件 (ベクトルの長さが変わらない) を満たせば、 $1/\sqrt{2}$ 以外でも、自由に選んでよい。



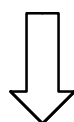
混成軌道 分子の形を説明するため

s 軌道、p 軌道から同数の別の軌道を作りなおすことができる。これを混成という。



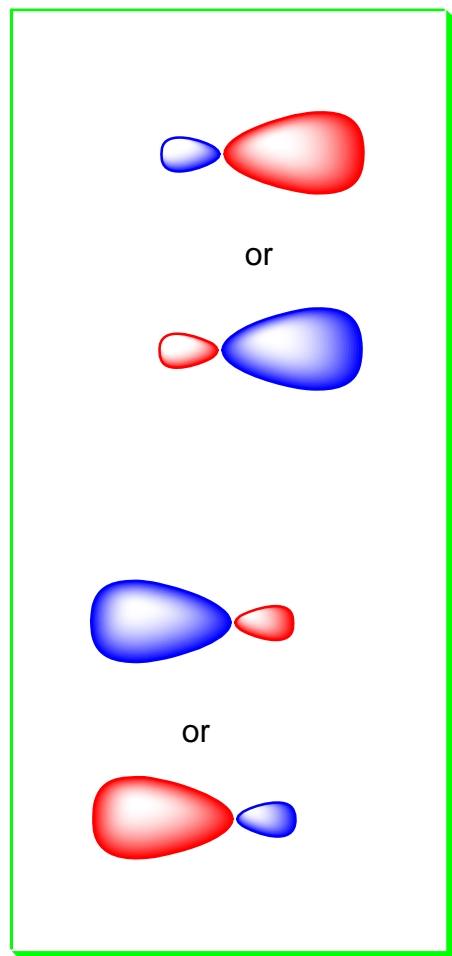
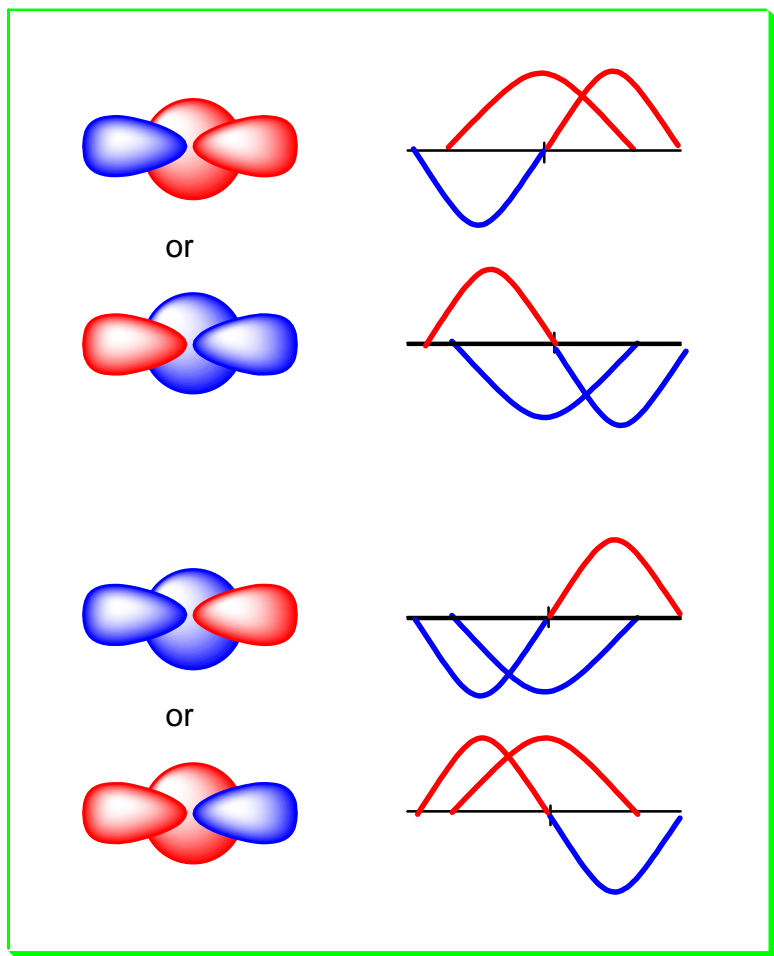
p 軌道

s 軌道

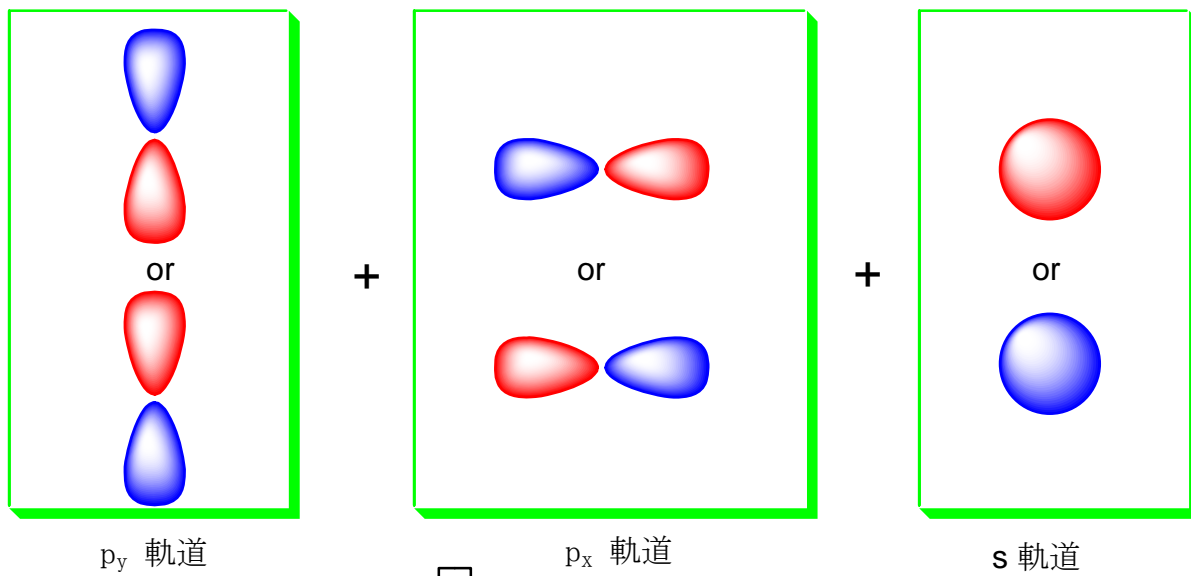


混成

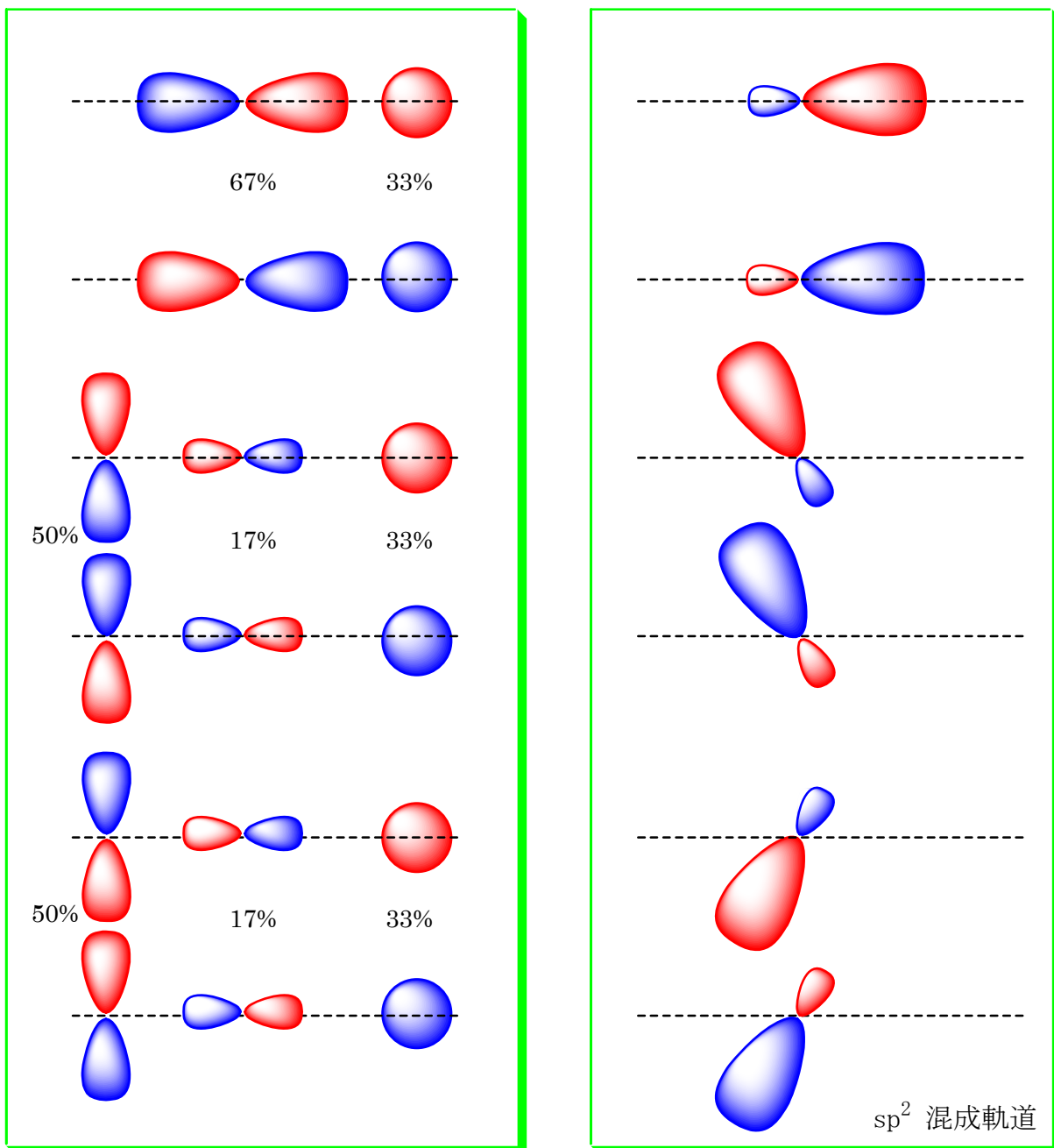
(s と p をそれぞれ 50%ずつ)

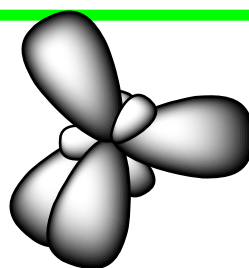
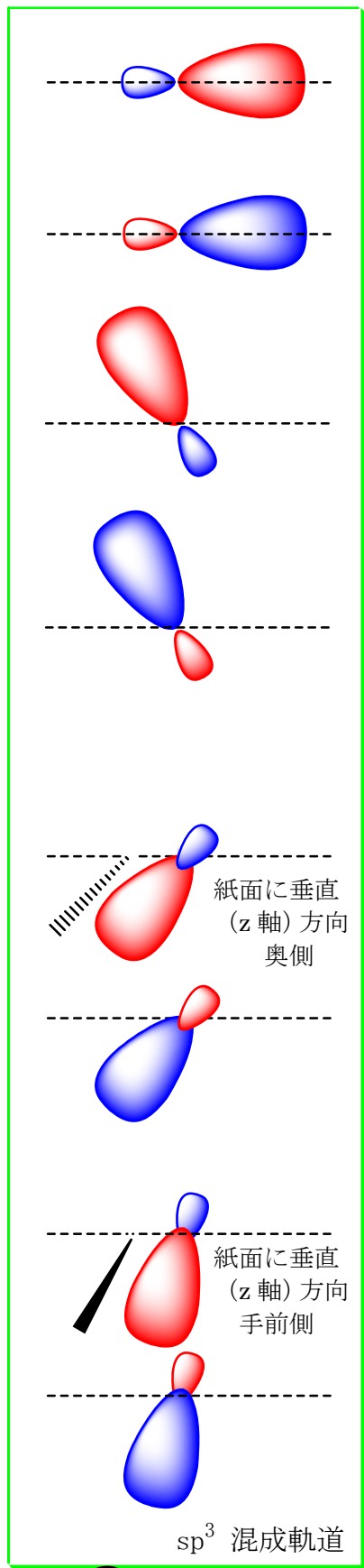
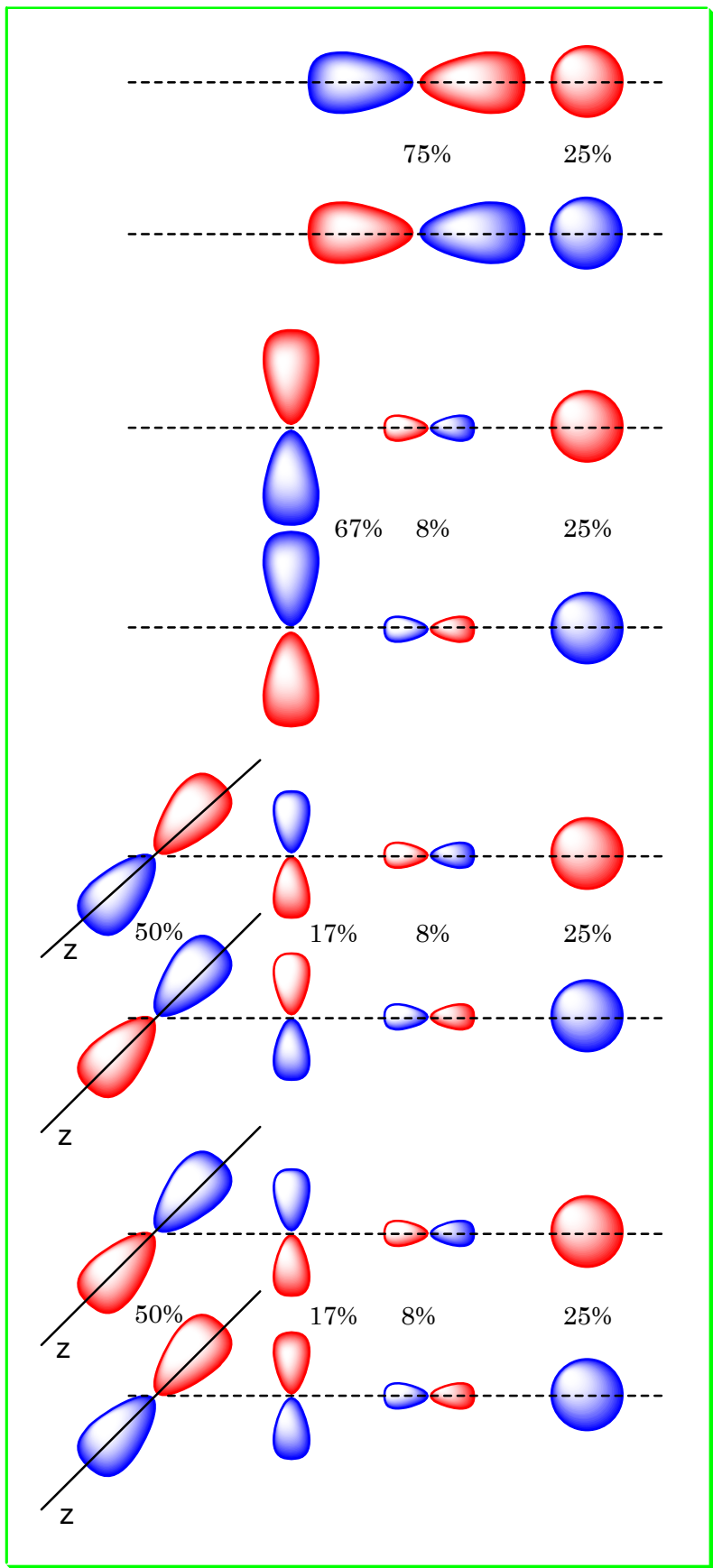


sp 混成軌道



↓ 混成





まとめ

- n 個の軌道から、形の異なる n 個 (**同数**) の別の軌道を作ることができる。
- 組み合わせたり組み替えたりして生じた軌道も、もとの原子軌道と同じように、入る電子は逆向きのスピんで、2つまで、などに従う。
- 組み替えの前の軌道のエネルギーの和と、組み替えた後の軌道のエネルギーの和は同じになる。
- とはいえ、どの軌道に電子が入るかにより、全体のエネルギーは上下する。
- **異なる原子の軌道の組み合わせでは、分子軌道をつくる。**
 - 分子軌道のうち、原子と原子の間に電子が多く存在する軌道は、**結合性軌道**と呼ばれ、エネルギーが低い。
 - 分子軌道のうち、原子と原子の外側に電子が多く存在する軌道（原子と原子の間に節面が存在する軌道）は、**反結合性軌道**と呼ばれ、エネルギーが高い。
 - たとえば、2つの $1s$ 軌道からは、 σ 軌道と σ^* 軌道を生じる。このうち、結合性の σ 軌道はエネルギーが低く、反結合性の σ^* 軌道はエネルギーが高い。
 - 水素原子同士を考えると、もともとそれぞれの $1s$ 軌道に電子が1つずつ入っていたのであるから、出来上がった分子軌道の中に、計2つの電子を入れる。すなわち、 σ 軌道には電子が2つ入り、 σ^* 軌道は空のままである。そのため、全体として安定となる。（ばらばらの水素原子が2つあるより、**分子 H_2 を作ったほうが安定**である。）
 - ヘリウム原子で同じことを考えると、もともとそれぞれの $1s$ 軌道に電子が2つずつ入っていた。分子軌道を作って考えると、 σ 軌道と σ^* 軌道の中に4つの電子を入れることになるから、 σ 軌道に電子が入ることによる安定化は、 σ^* 軌道に電子が入ることによる不安定化で打ち消されてしまう。従って、**分子を作ることによる安定化がない**。
- **同じ原子の中の軌道の組み合わせでは、混成軌道をつくる。**
 - 軌道に入った電子対 (σ 結合、または孤立電子対) 間で反発を生じる。その数と、軌道の反発による結合の形に応じて、混成軌道をつくる。空の軌道は反発しないので、 p 軌道として残るのが原則。
 - 反発する軌道の数が2 : s 軌道と p 軌道1つから、 **sp 混成軌道**が2つできる。そして、その混成軌道と直交した方向に2つの p 軌道が残る。2つの sp 混成軌道は、結合角が180度になるような方向を向いている。
 - 反発する軌道の数が3 : s 軌道と p 軌道2つから、 **sp^2 混成軌道**が3つできる。そして、その3つの混成軌道が作る平面に対して直交した方向に1つの p 軌道が残る。3つの sp^2 混成軌道は、平面内で結合角が120度になるような方向を向いている。
 - 反発する軌道の数が4 : s 軌道と p 軌道3つから、 **sp^3 混成軌道**が4つできる。4つの sp^3 混成軌道は、互いが最も離れる方向、すなわち正四面体の頂点をむく。このときの結合角は、およそ109.5度である。