

基礎化学1 第14回(基礎無機分野6)
分子構造と結合(3)
量子論による結合(1)

本日のポイント

結合の本質: 量子論的な電子の非局在化

エネルギーの近い2つの原子の軌道が重なる

→ 電子が2原子間を移動可能に

原子Aにいる状態と, Bにいる状態が混ざる

→ 電子の非局在化.

原子軌道が新たな軌道へ組み変わる

σ結合とπ結合

結合の形, 強さが違う. 多重結合に関係.

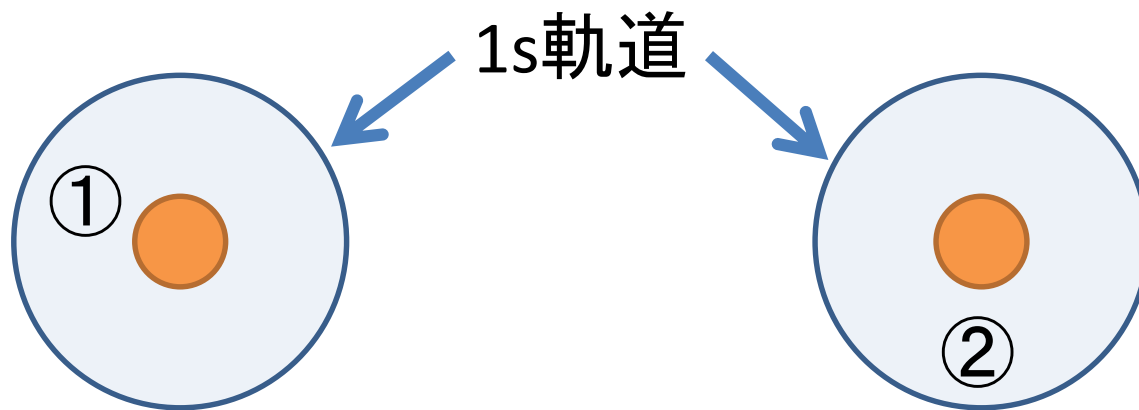
軌道が混ざって, 分子全体に広がった軌道に

→ 分子軌道と呼ばれる

結合とは何か？

一番単純な分子である，水素分子を考える．

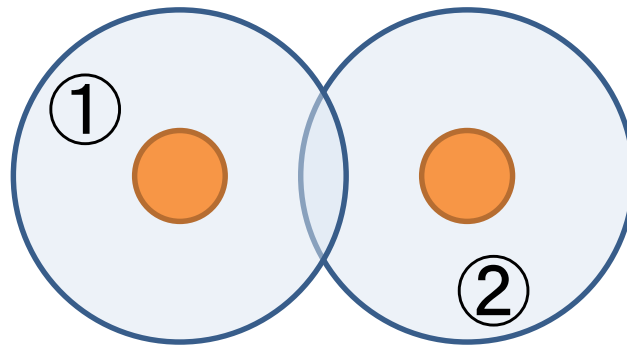
遠く離れているとき



※①と②は，電子1と電子2を表す

単に水素原子が2つあるだけ

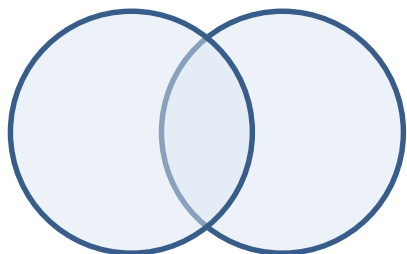
原子同士が近づくと、軌道の重なりがどんどん大きくなる



ここで、量子論の重要な特徴:

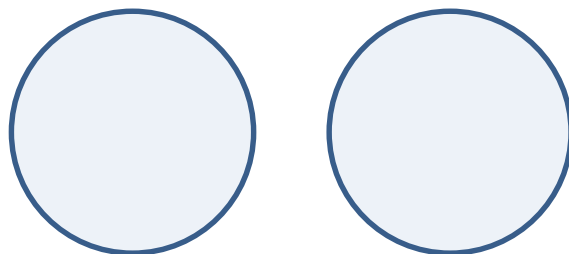
「(1)エネルギーが近くて, (2)重なりがある軌道」
の間を、電子は飛び移る事が出来る
(さらに、重なりが大きい方が飛び移りやすい)

「重なり」= 掛け算して積分(足し合わせ)



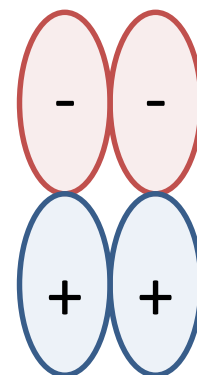
重なり: 大

(距離が近い)



重なり: 小

(距離が遠い)

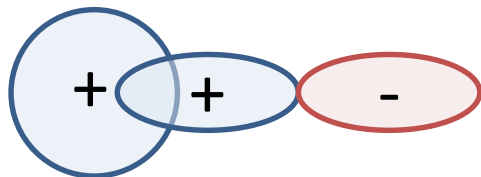


重なり: 中

(π 結合)

※実際の軌道は薄く無限に広がる

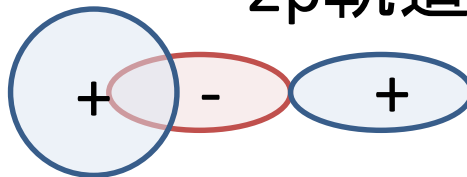
1s軌道 2p軌道



重なり: 大

(正の重なり)

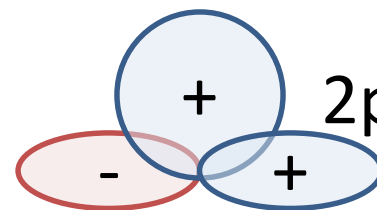
1s軌道 2p軌道



重なり: 大

(負の重なり)

1s軌道

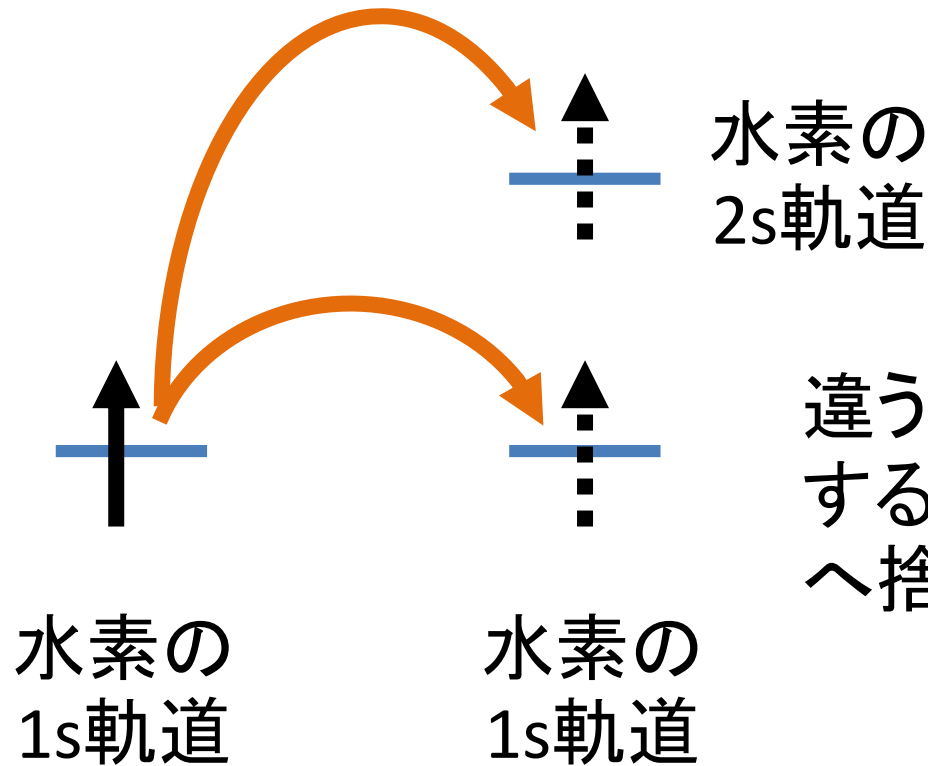


2p軌道

重なり: ゼロ

(正と負が打ち消す)

エネルギーも近い方が良い

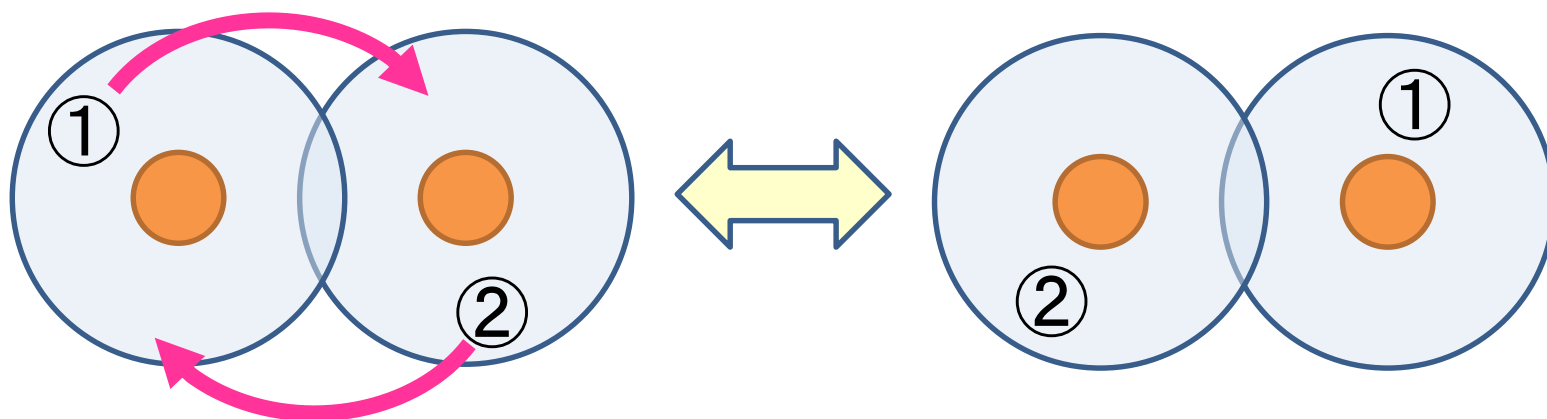


違うエネルギーの軌道へ移動するには、エネルギーをどこかへ捨てたり、もらう必要がある。

→ 移動しにくい

このため、エネルギーの近い水素の1s軌道間では電子が移動しやすいが、水素の1s-2s間では電子が移動しにくい。

つまり下図の状態では、電子は左の原子から右の原子へ、右の原子から左の原子へと飛び移る事が可能になる。



※原子1つに電子が2ついる状態は、反発でエネルギーが高いのでここでは無視(実際は少し寄与する)。

こうやって電子が移動できると、何が起こるか？

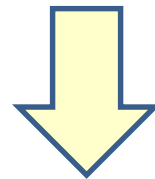
量子論の重要な特徴その2:

「相互に行き来しやすい状態は混ざる」

「電子1が左の原子に、電子2が右の原子にいる状態」



「電子1が右の原子に、電子2が左の原子にいる状態」



状態が混ざる
(重ね合わせ, 共鳴)

2つの電子が、右と左の両方の原子に存在する状態
が新たに発生(代わりに、原子軌道は消える)

※数学的には、もうちょっと厳密な話がある。

気になる場合は量子化学や量子論の本を参照。

数学的な細かいところを気にせずまとめると

1. 原子が近づくと、隣の原子同士で軌道が重なる.
2. 軌道が重なると、電子は隣の原子に移動できる.
3. この結果、「電子がAの原子に存在する状態」と、「電子がBの原子に存在する状態」が混ざる.
4. 状態が混ざると、もともと2つあった原子軌道が、新たな別の軌道2つに生まれ変わる(分子軌道, と呼ばれる).

新たに生まれる状態(分子軌道):

エネルギーの低い分子軌道 × 1

電子が入るとエネルギー下がる = 結合が得

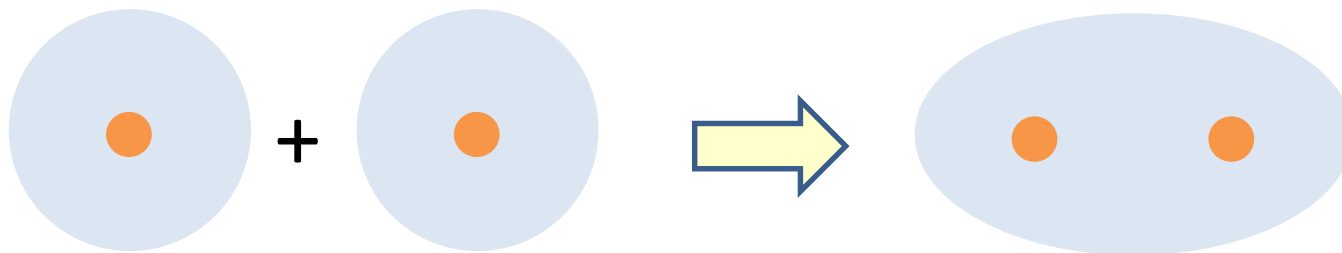
エネルギーの高い分子軌道 × 1

電子が入るとエネルギー上がる = 結合が損

一般的に,

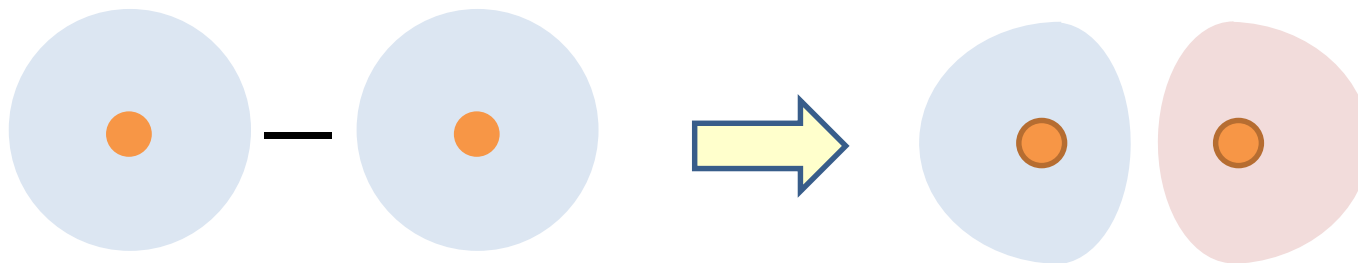
・軌道に「節」が無いように組み合わせる

→ エネルギーの低い軌道ができる(結合性軌道)

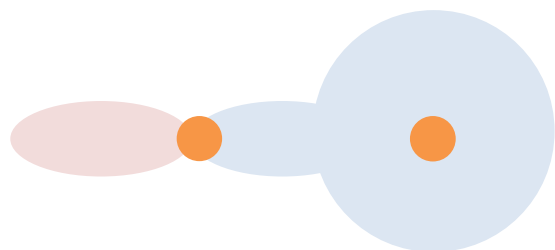


・軌道に「節」ができるように組み合わせる

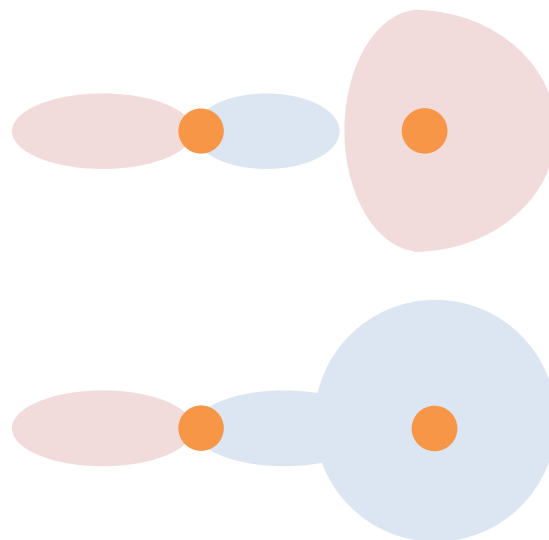
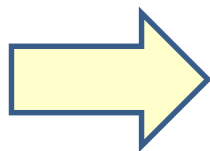
→ エネルギーの高い軌道ができる(反結合性軌道)



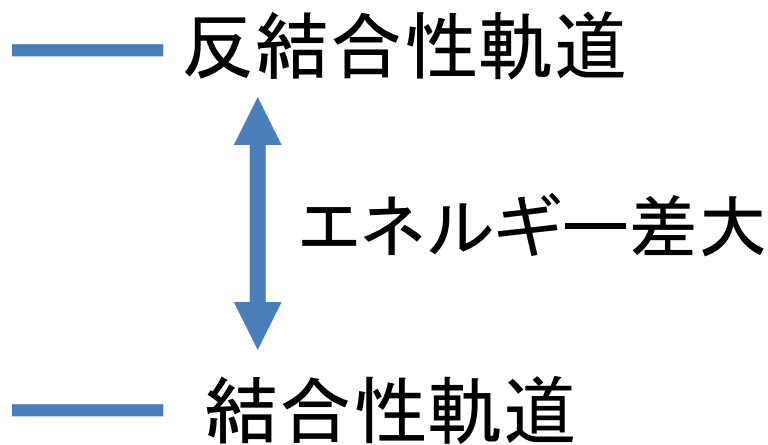
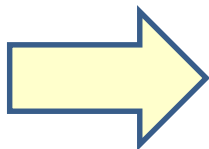
軌道の重なりが大きい方が、エネルギーの上下が大きい



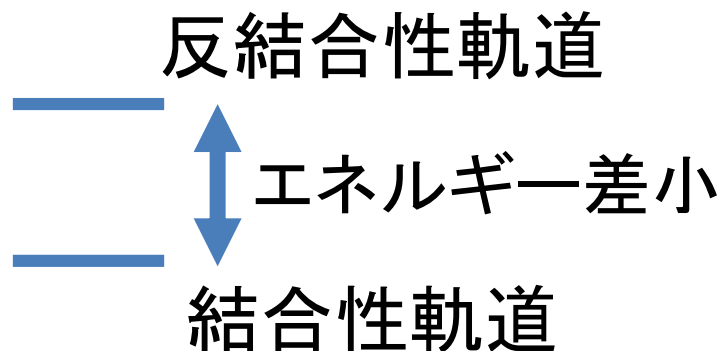
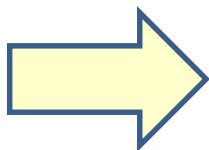
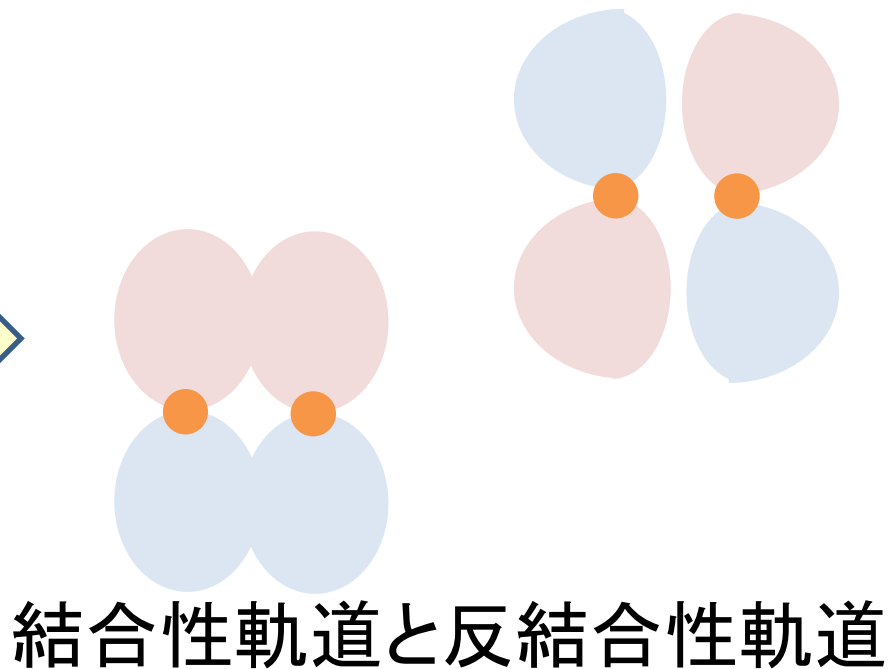
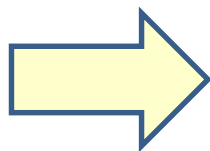
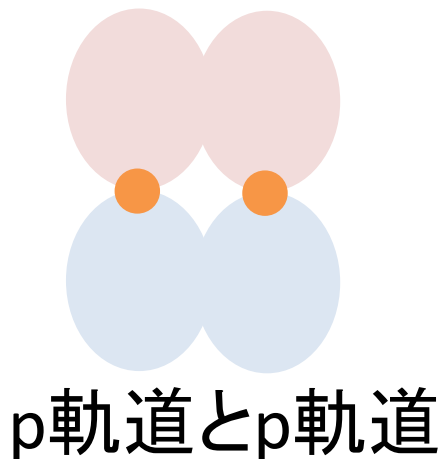
p軌道とs軌道



結合性軌道と反結合性軌道

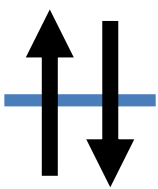
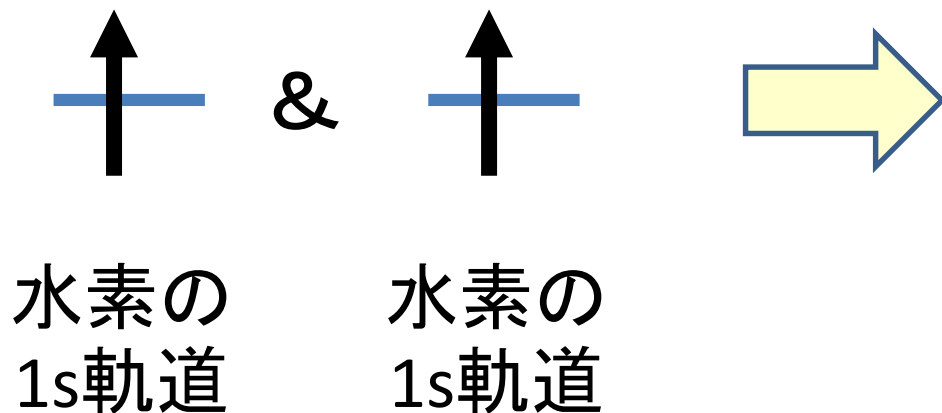


軌道の重なりが小さいと、エネルギーの上下が小さい



こうして生まれた新しい軌道(二つの原子に広がっている)のうち, エネルギーの低いほうだけに電子が入っていると原子が近づく=結合したときの方がエネルギーが低くなる(=結合した方が得). このため, 結合ができる.

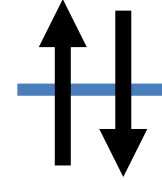
結合した時に
エネルギー上がる軌道
(反結合性軌道)



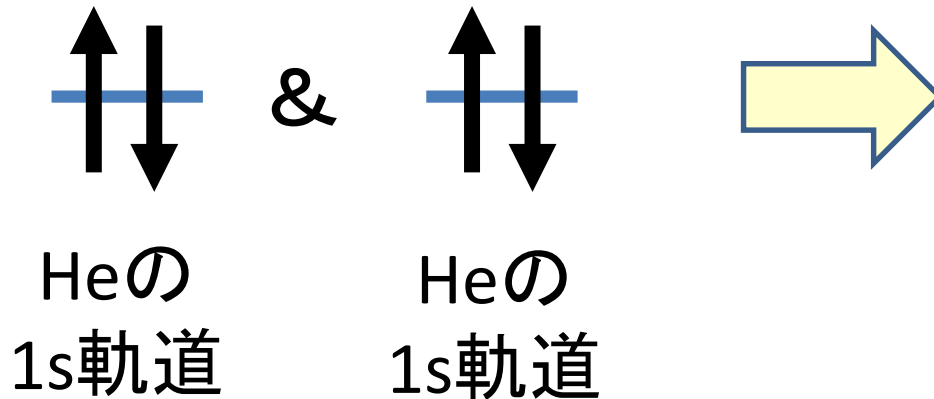
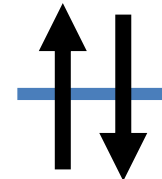
結合した時に
エネルギー下がる軌道
(結合性軌道)

ただし、もともとの軌道に電子が2個ずついるような場合、結合してもエネルギーの下がる電子が2つ、上がる電子が2つになって全く得をしないので、結合を作らない。

結合した時に
エネルギー上がる軌道
(反結合性軌道)

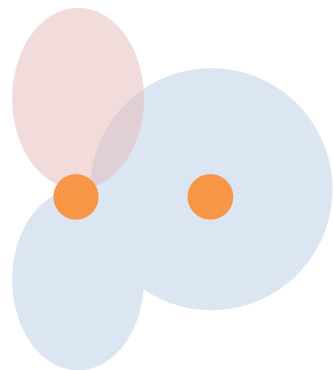


結合した時に
エネルギー下がる軌道
(結合性軌道)

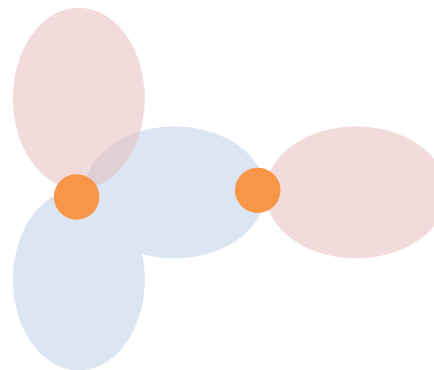


わざわざ結合しても得がない → 結合しない

なお、重なりがない時には、基本的には結合を作れない。



p軌道(縦)とs軌道



p軌道(縦)とp軌道(横)

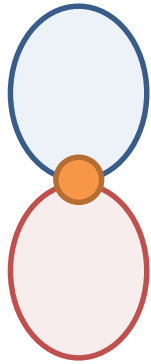
+と+の重なり } 打ち消しあって
+と-の重なり } 結合できない

軌道のエネルギー差が大きいときも結合は作りにくい。

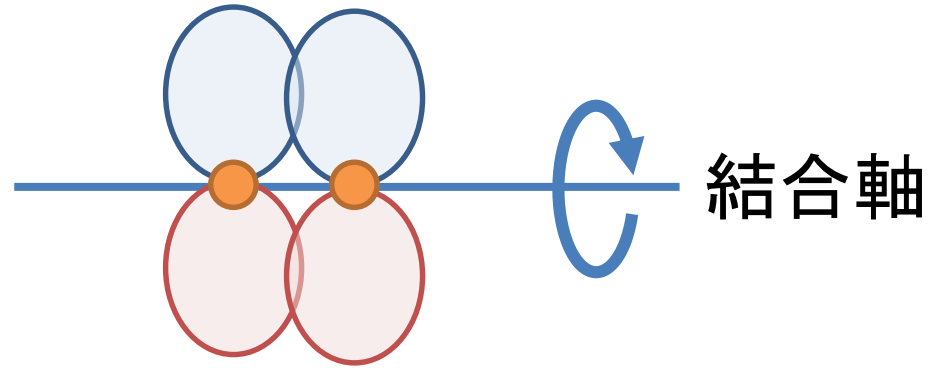
∴重なりがあり、エネルギーの近い軌道が結合を作る

軸周りに回転すると, 180° で符号が反転(p軌道と同じ)

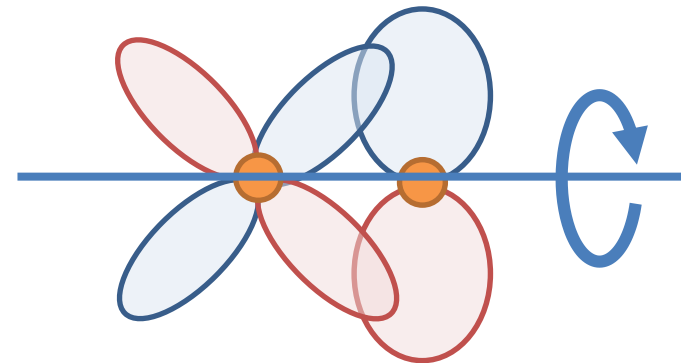
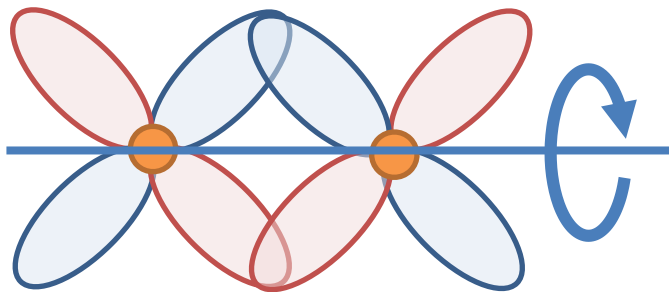
→ π (パイ)結合(「 π 」はアルファベットだと「p」)



原子:p軌道



分子: π 結合

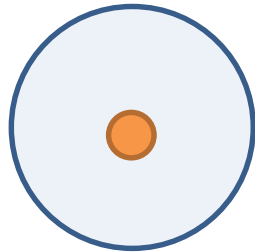


「 π 結合」 重なり: やや小さい 結合: やや弱い

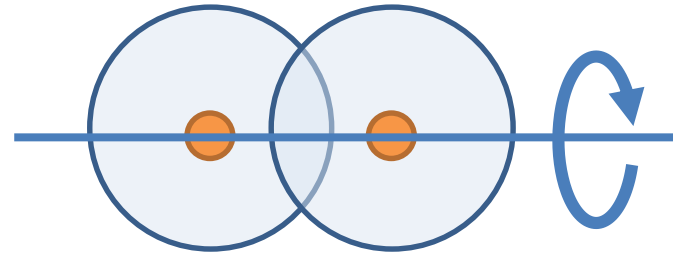
結合はその対称性により名前が付けられている

軸周りに回しても軌道の符号が変わらない(s軌道と同じ)

→ σ (シグマ)結合(「 σ 」はアルファベットだと「s」)

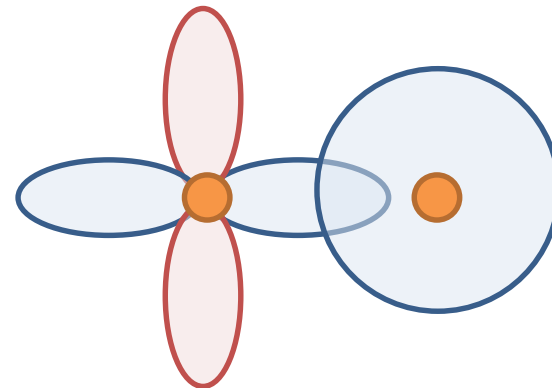
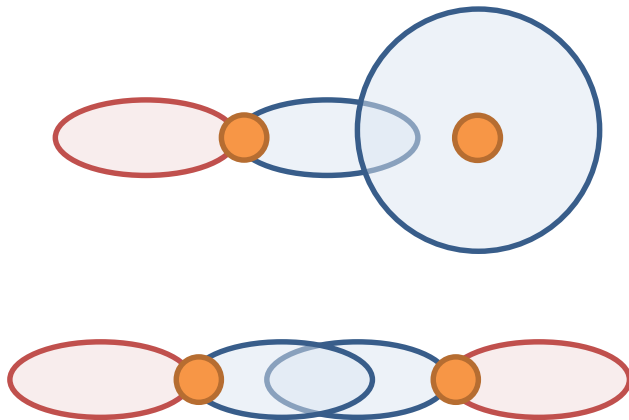


原子:s軌道



結合軸

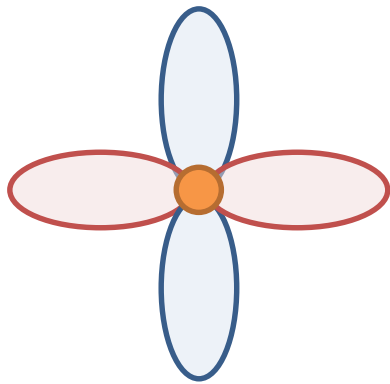
分子: σ 結合



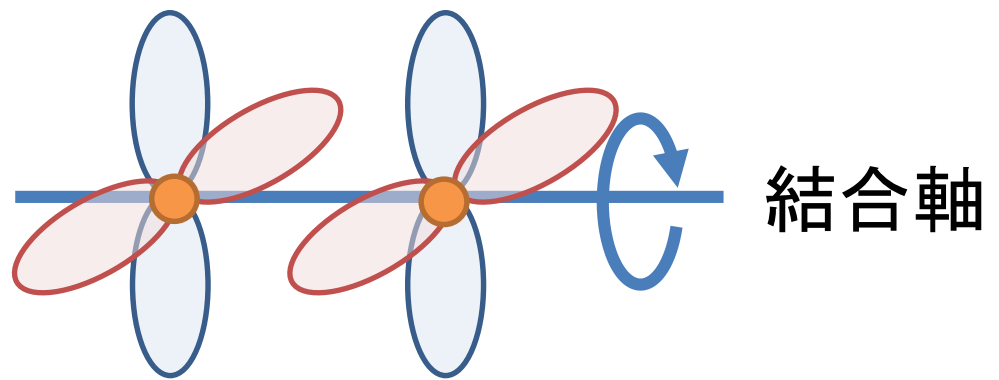
「 σ 結合」
重なり:大
結合:強い

軸周りに1/4回転するごとに符号が反転

→ δ (デルタ)結合(「 δ 」はアルファベットだと「d」)



原子:d軌道



分子: δ 結合

「 δ 結合」 重なり: やや小さい 結合: やや弱い

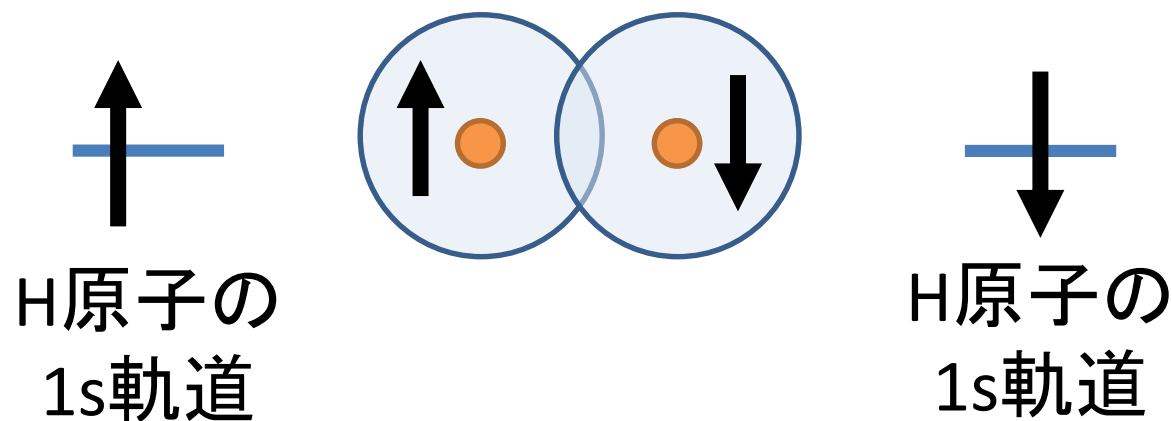
※だいたいの結合は σ か π で, δ はあまりない

実際の分子で考えてみよう

1. 水素分子 (H_2 , 最も基本)

電子配置: $(1s)^2$

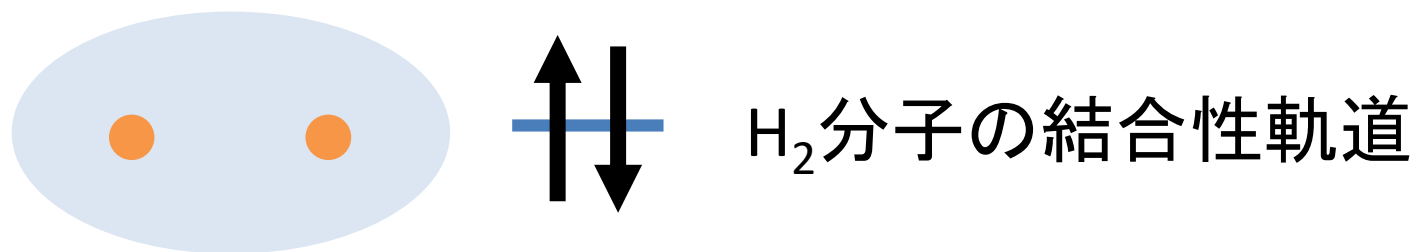
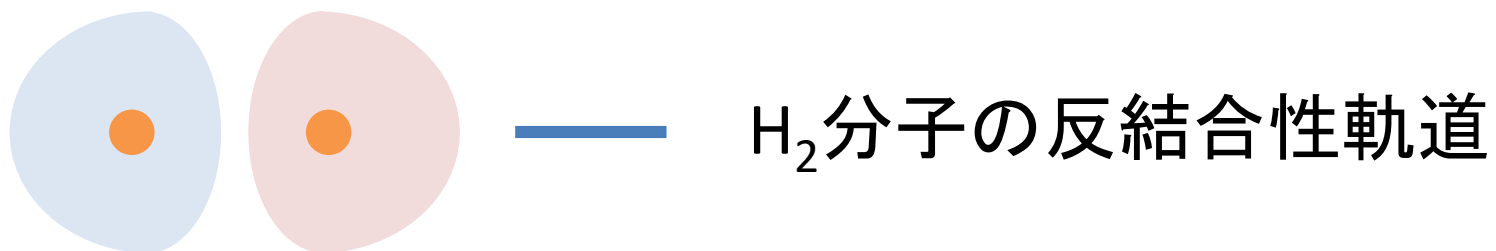
使える軌道: $1s$



- ・2つの水素原子の1s軌道が重なる
→ 分子軌道二つに生まれ変わる

※原子軌道はなくなります

1. 水素分子 (H_2 , 最も基本)



エネルギーが下がる電子の数=2

→ 単結合 (結合の次数=1) と呼ばれる

結合を作ることによって、電子のエネルギーがトータルで

電子2個分下がる → 単結合 (結合の次数=1)

電子4個分下がる → 二重結合 (結合の次数=2)

電子6個分下がる → 三重結合 (結合の次数=3)

etc.

※奇数個分下がることもあり得る.

電子1個分下がる → 0.5重結合 (結合の次数=0.5)

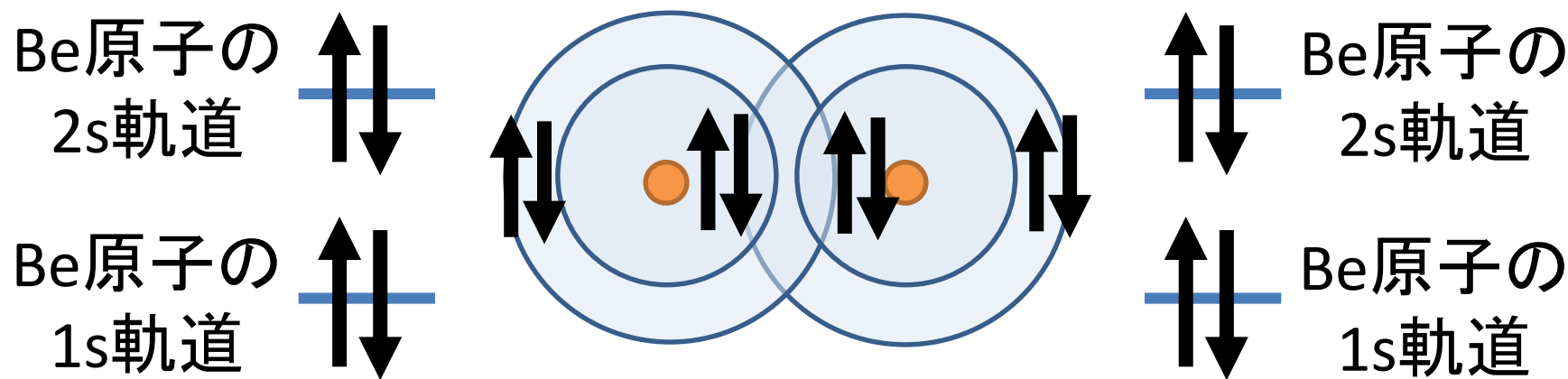
電子3個分下がる → 1.5重結合 (結合の次数=1.5)

電子5個分下がる → 2.5重結合 (結合の次数=2.5)

etc.

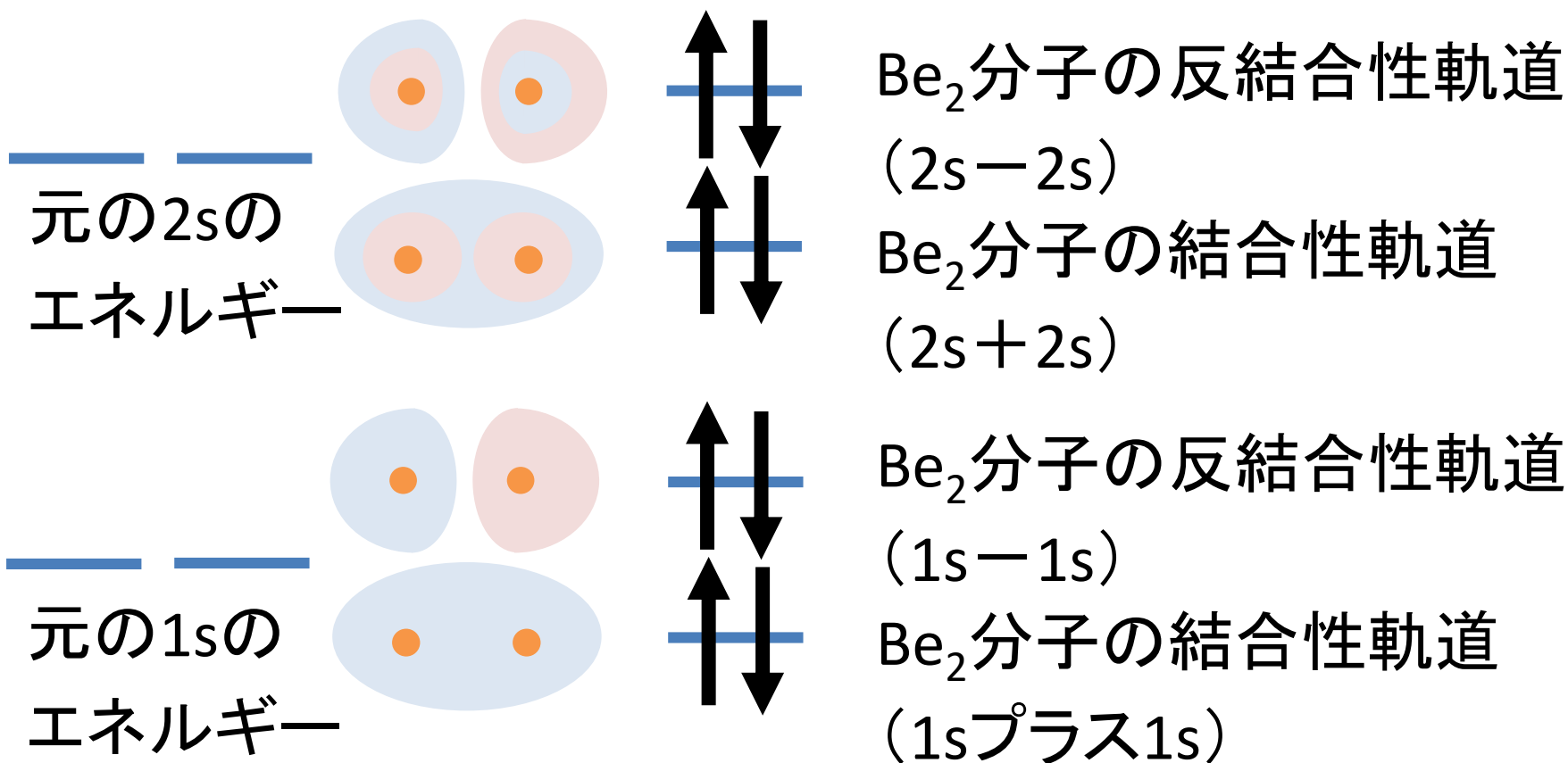
2. Be₂分子

電子配置: $(1s)^2(2s)^2$



「エネルギーが近くて」重なりのある軌道が混ざる
∴ 1sと1s, 2sと2sが混ざるのが基本

2. Be₂分子



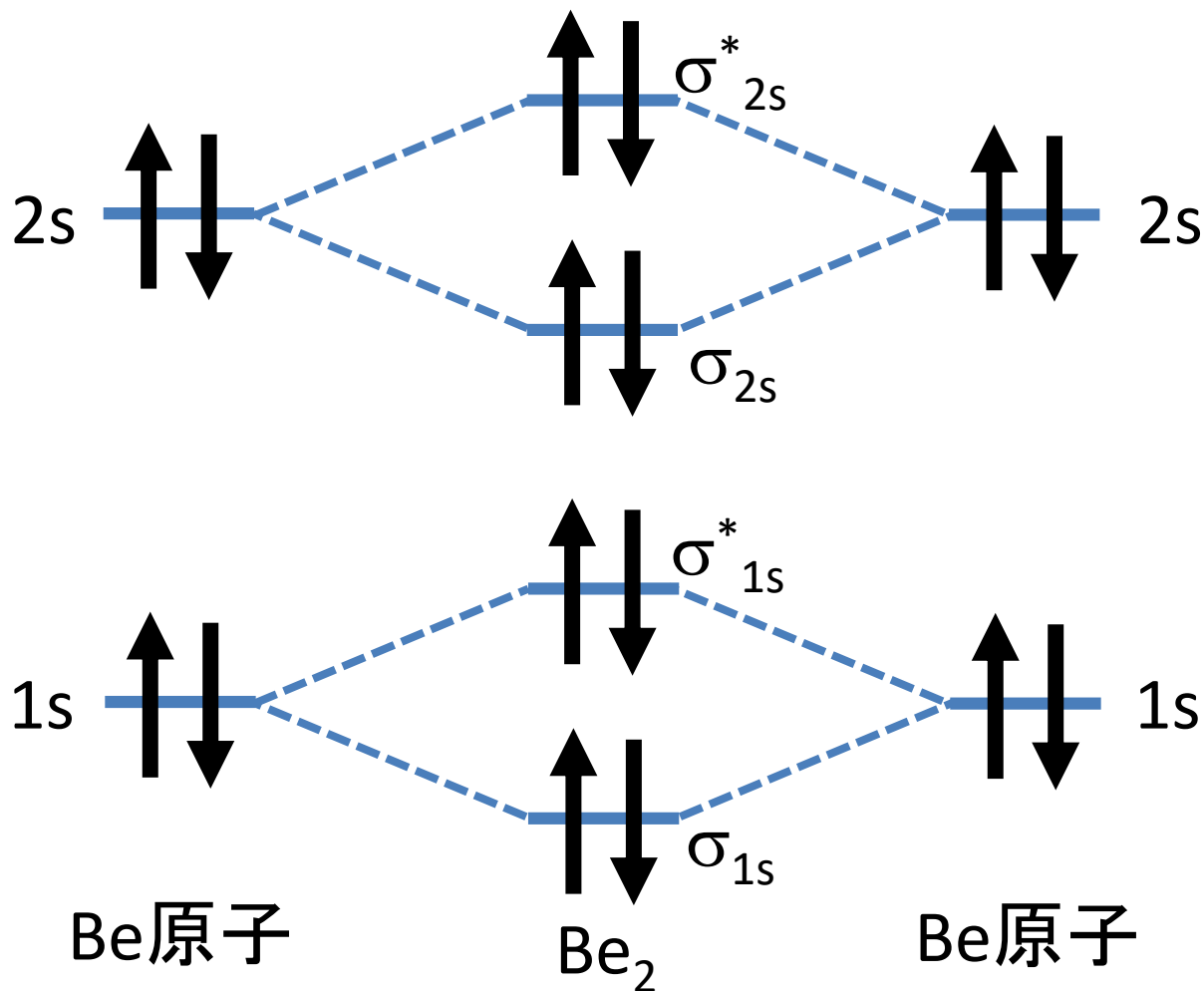
エネルギーが下がる電子の数=2

エネルギーが上がる電子の数=2

差し引きゼロ → 0次結合(結合しない)

2. Be₂分子

エネルギー変化だけをわかりやすく準位図で書くと.....



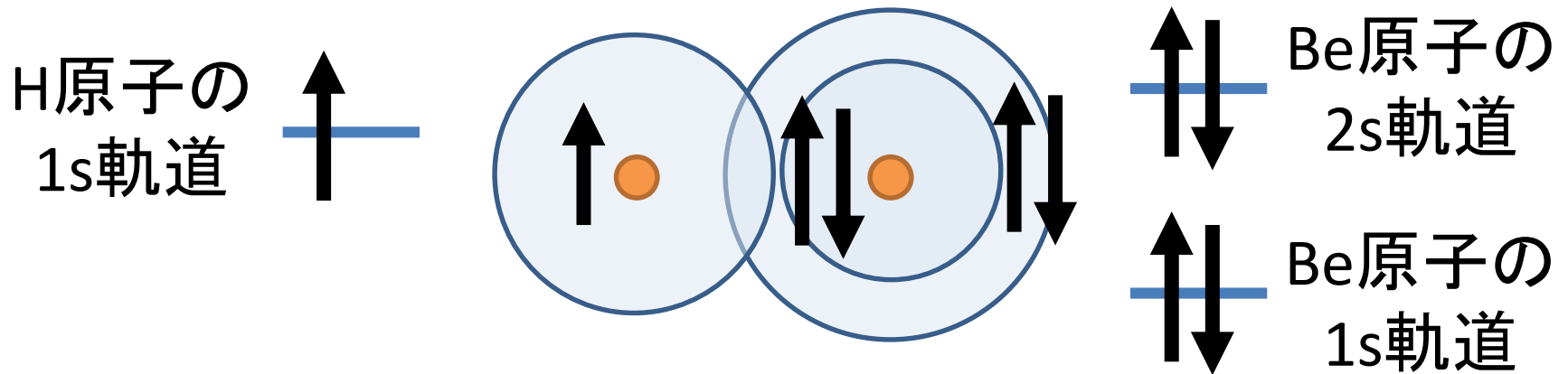
得がないので結合しない

内殻の軌道(電子が埋まった軌道)同士の重なりは、
どうせできる軌道が反結合性軌道, 結合性軌道とも
電子で埋まり, 結合の次数は合計でゼロになる.

このため, たいていの場合内殻電子は無視してよい.

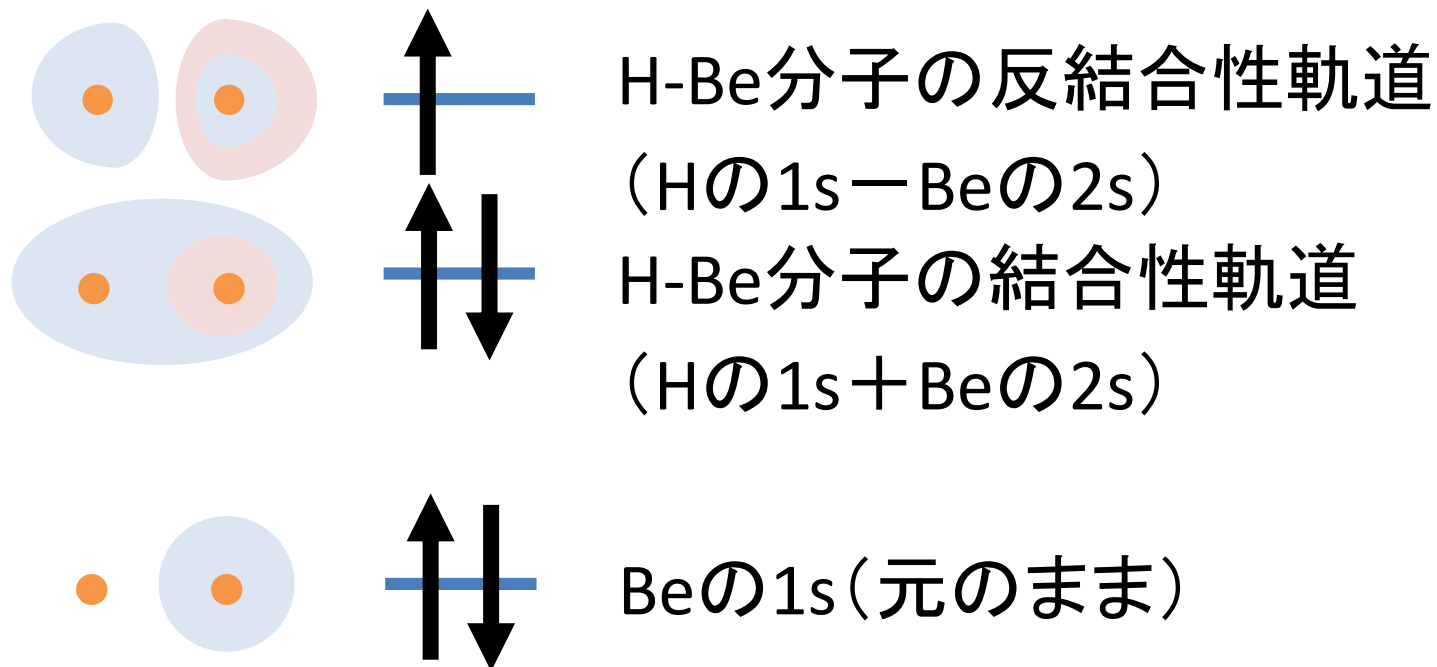
3. H-Be分子

電子配置: $(1s)^1$ と $(1s)^2(2s)^2$

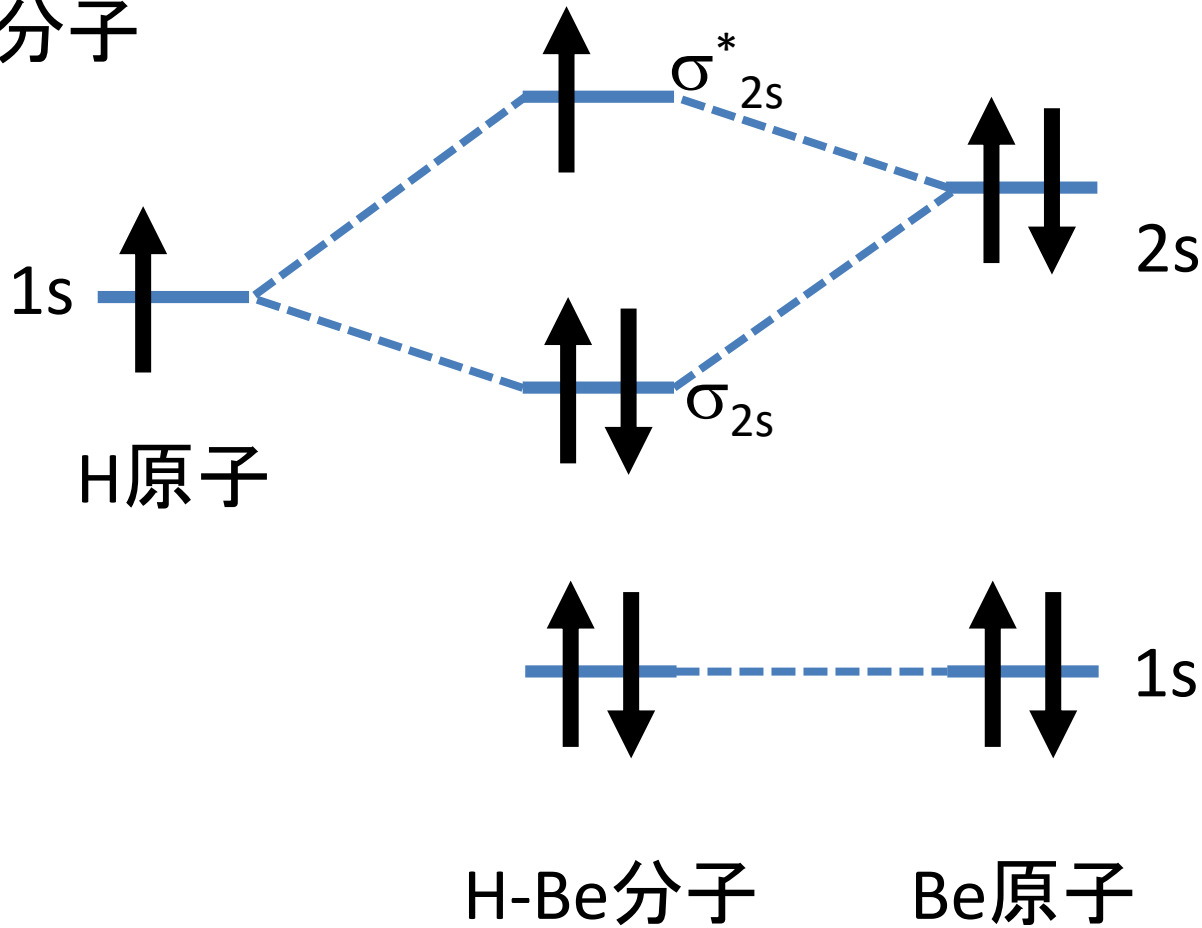


「エネルギーが近くて」重なりのある軌道が混ざる
∴ Hの1sとBeの2sが混ざるのが基本
混ざらないBeの1s軌道は, 元のまま残ってくる

3. H-Be分子



3. H-Be分子



エネルギーが下がる電子:2 上がる電子:1 変わらない電子:2
(結合に無関係)

結合した方が電子1個分下がるので, 結合可能(0.5重結合)

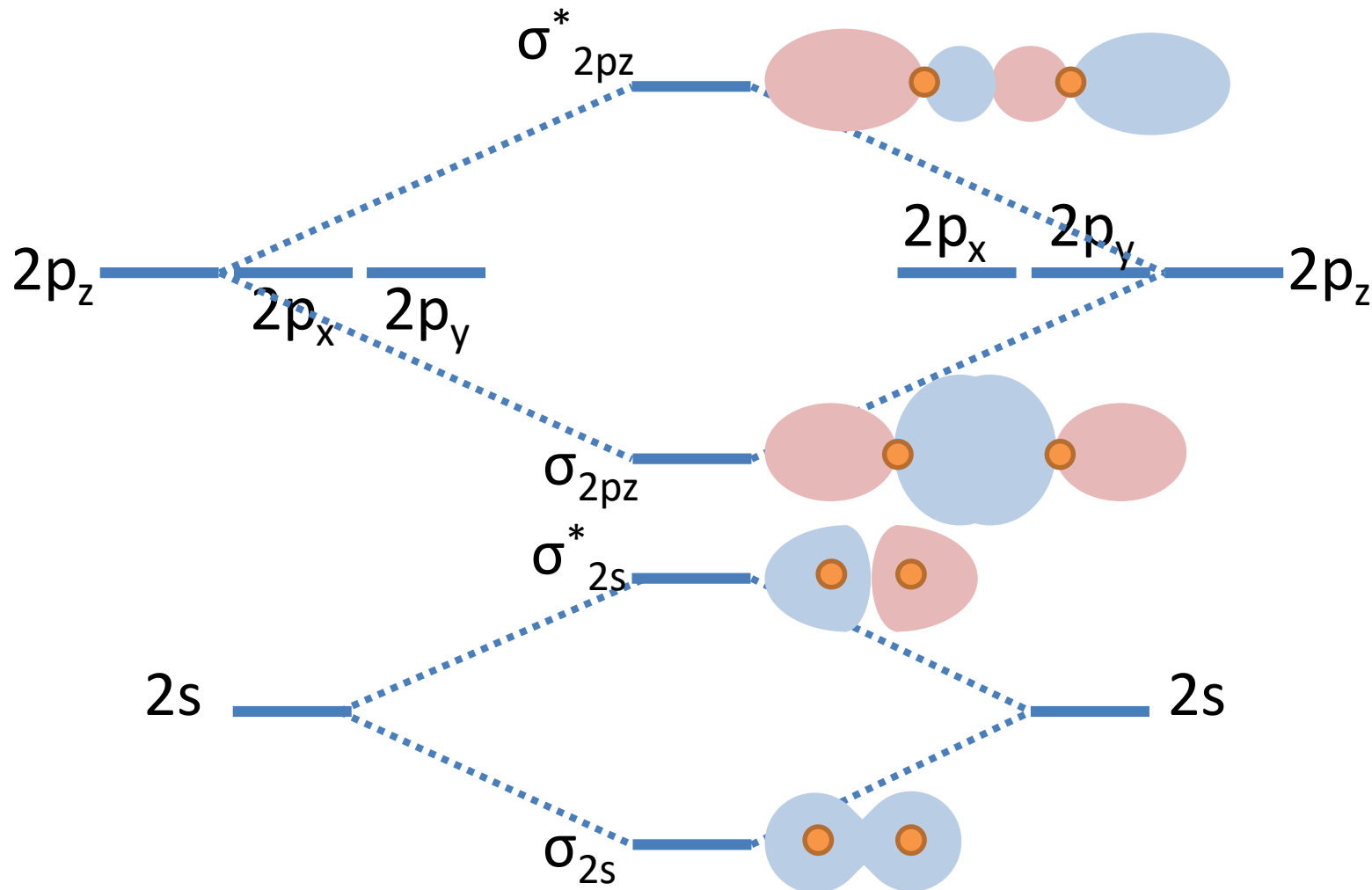
4. $B_2 \sim N_2$ 分子 (軌道が増えて面倒くさくなってくる)

ここから、いくつかの等核二原子分子の軌道を考える。
 H_2 , Be_2 を既に扱ったので、 B_2 から見ていく。

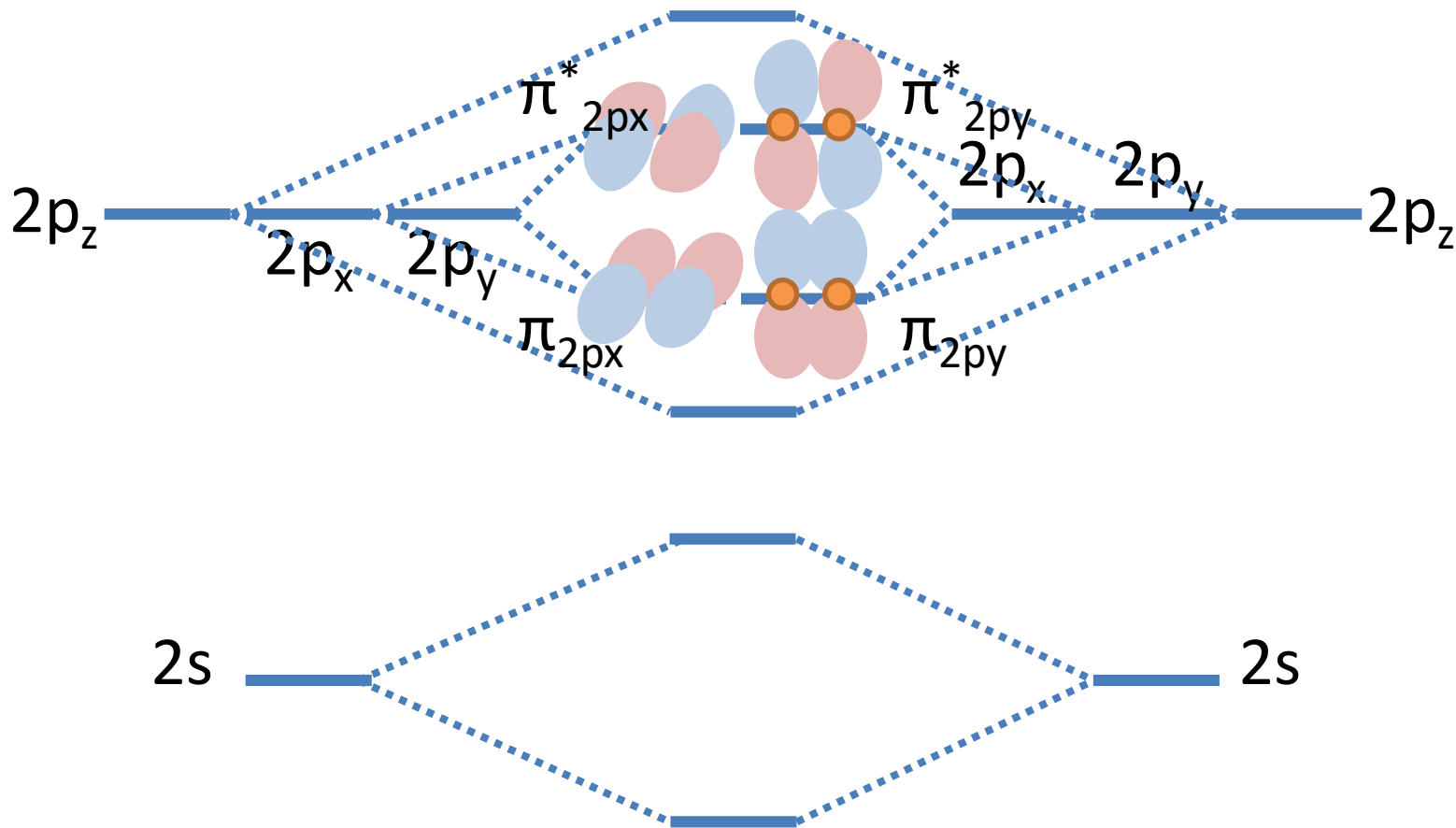
なお、2つの原子を結ぶ方向を z と書くことにする。



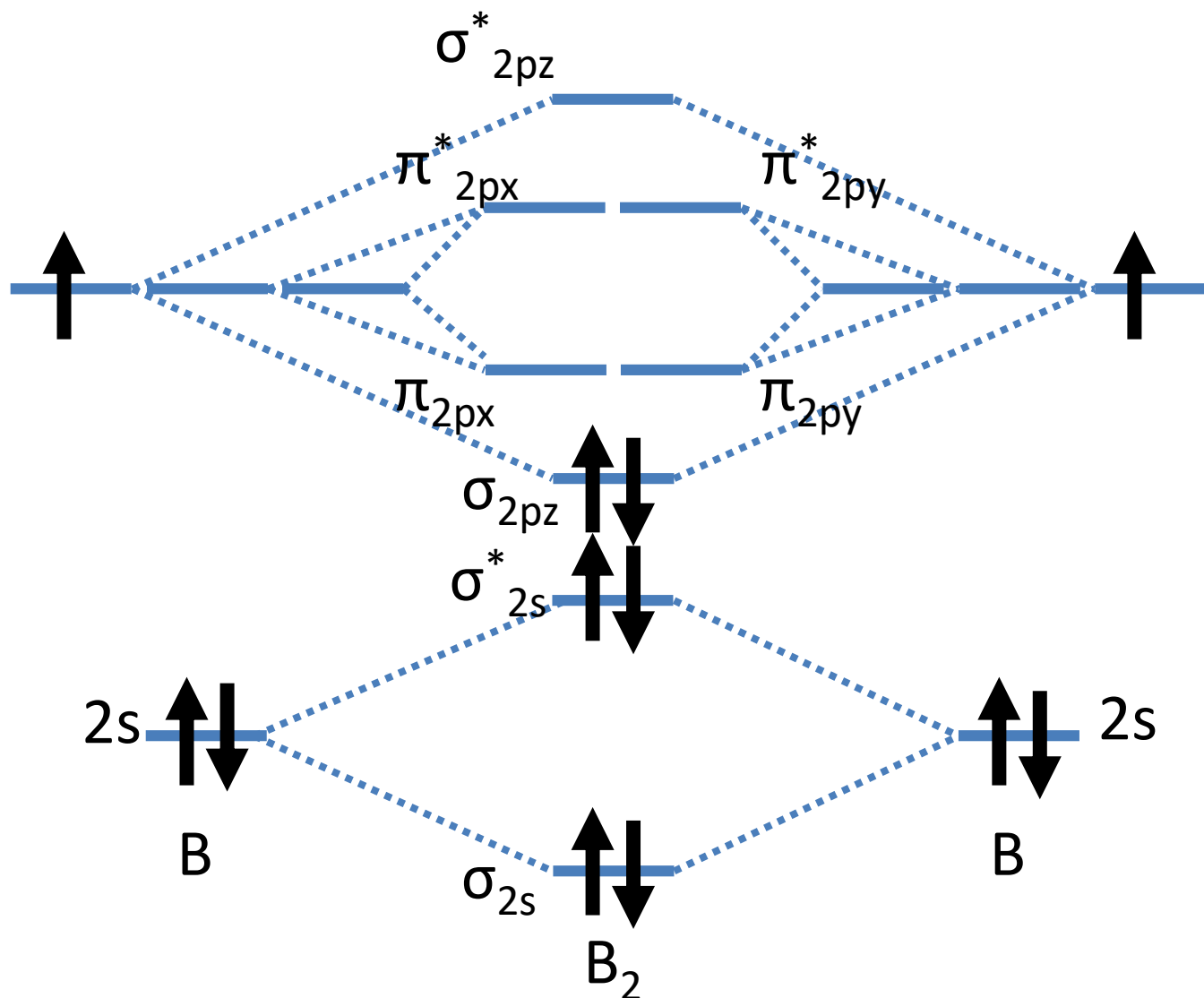
内殻の1sは無視できるので、2sと2p軌道を考えよう。
2s同士, 2p_z同士は、大きく重なりσ結合を作る。
重なりが大きいので、エネルギー変化も大きい。



$2p_x$ 同士, $2p_y$ 同士は π 結合を作れる.
重なりが小さいので, エネルギー変化は小さい.



その結果, こうなる. 電子 (Bの価電子: 3) を配置すると.....



B₂分子は安定に存在できる(単結合)

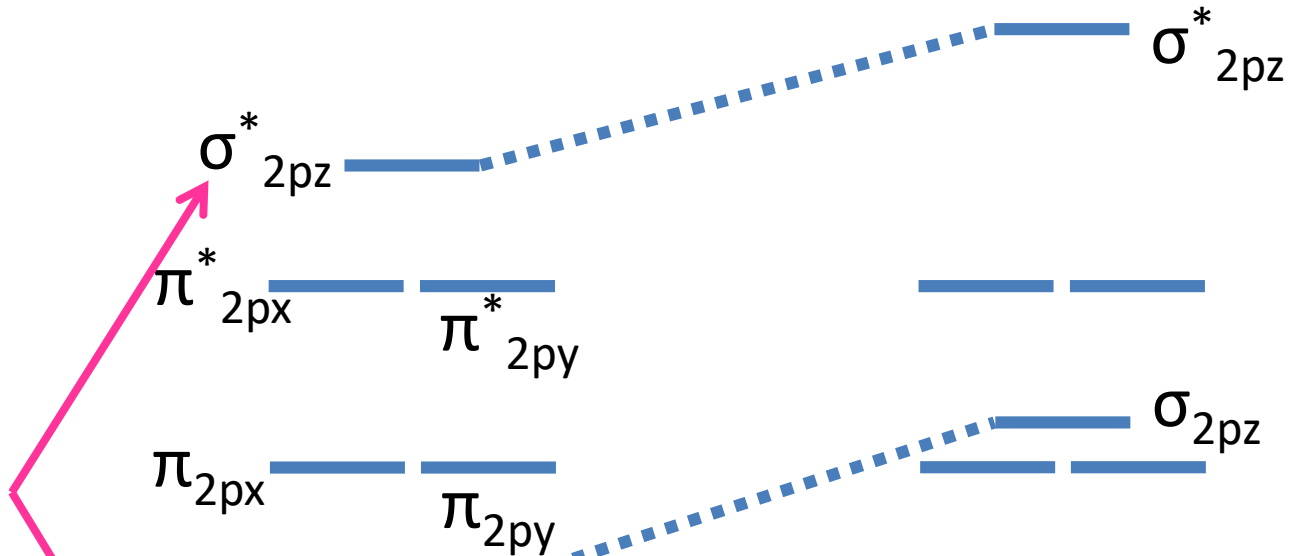
しかし実は、まだ終わらない(以下、細かい話).
よく見てみると、新たに作った分子軌道の
 σ_{2s} と σ_{2pz} , σ_{2s}^* と σ_{2pz}^* 同士は、重なりを持てる事がわかる.



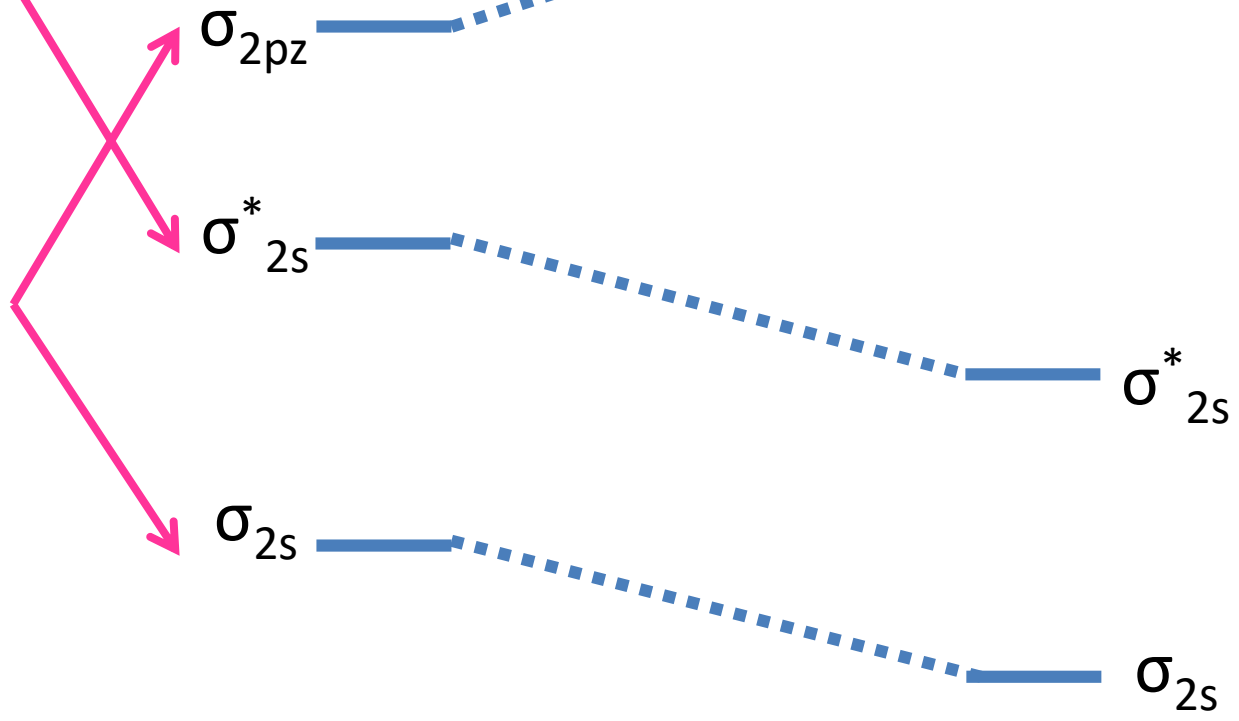
この結果、 σ_{2s} と σ_{2pz} , σ_{2s}^* と σ_{2pz}^* も少し混ざる.
すると、エネルギーの低い方はさらに低く、エネルギーの
高かった方はさらに高くなる.

なお、2s軌道と2p軌道のエネルギー差が大きくなると、混
ざりにくくなる(エネルギーの離れた軌道は混ざらない).

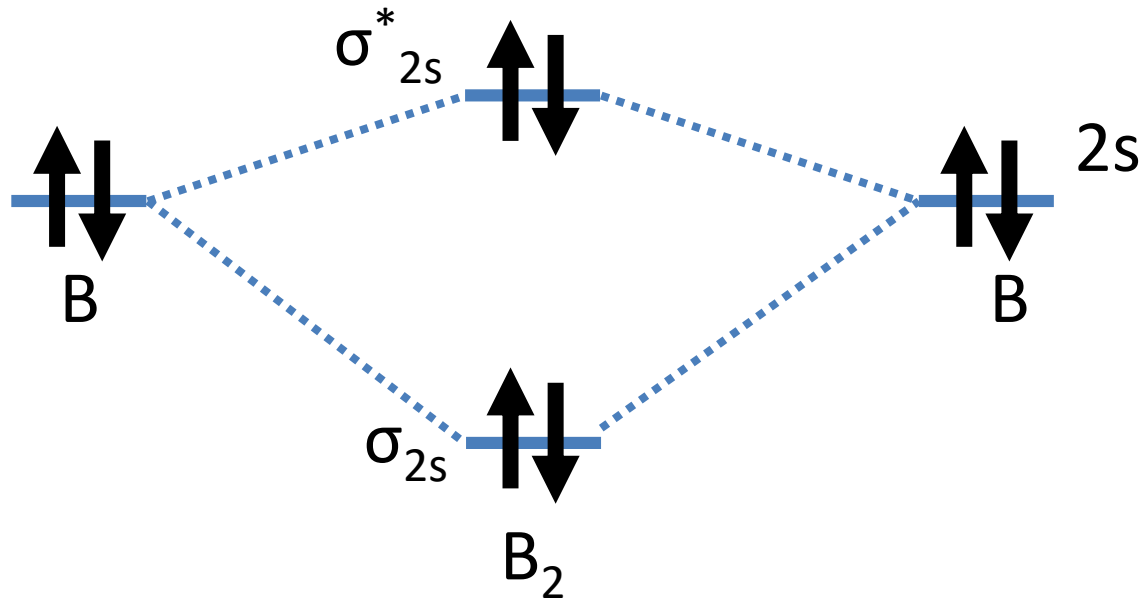
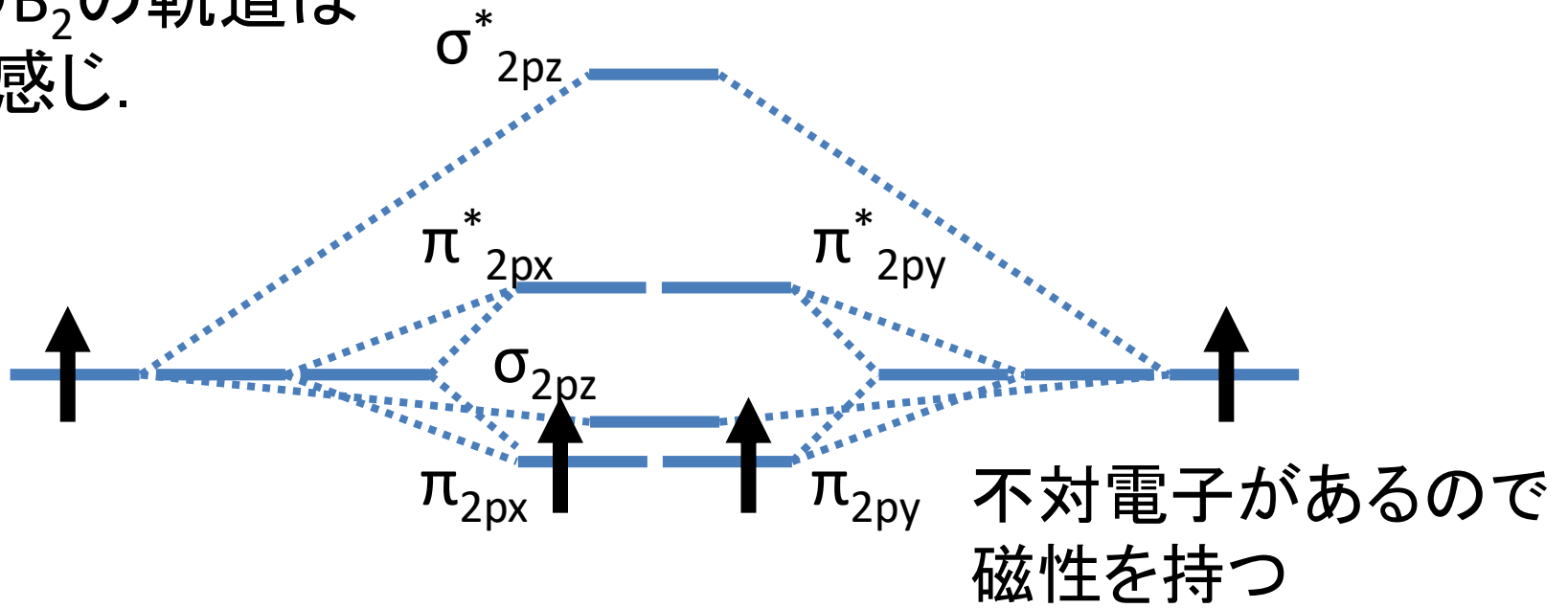
混ざる



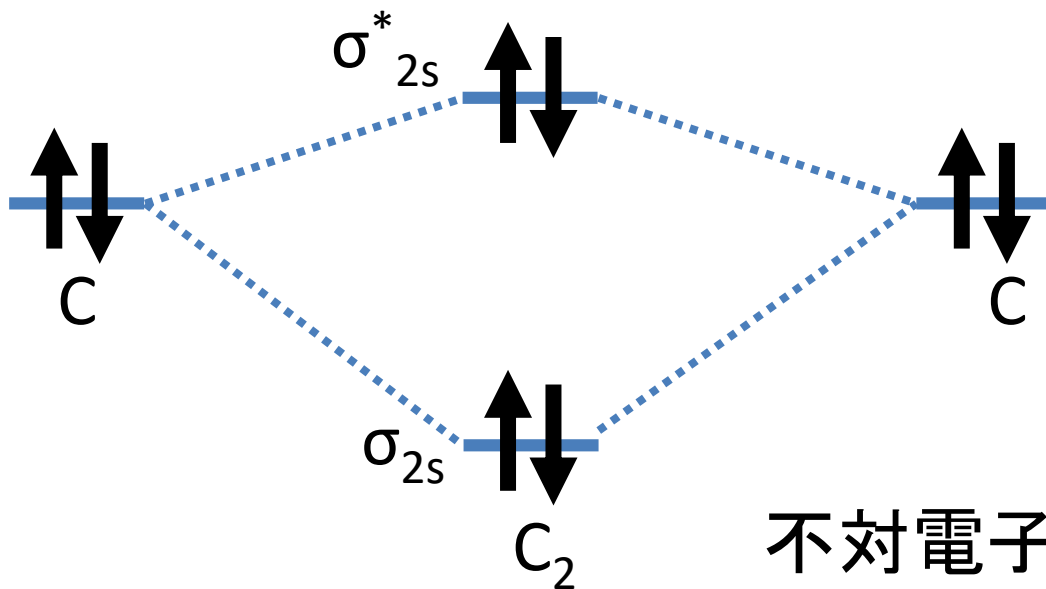
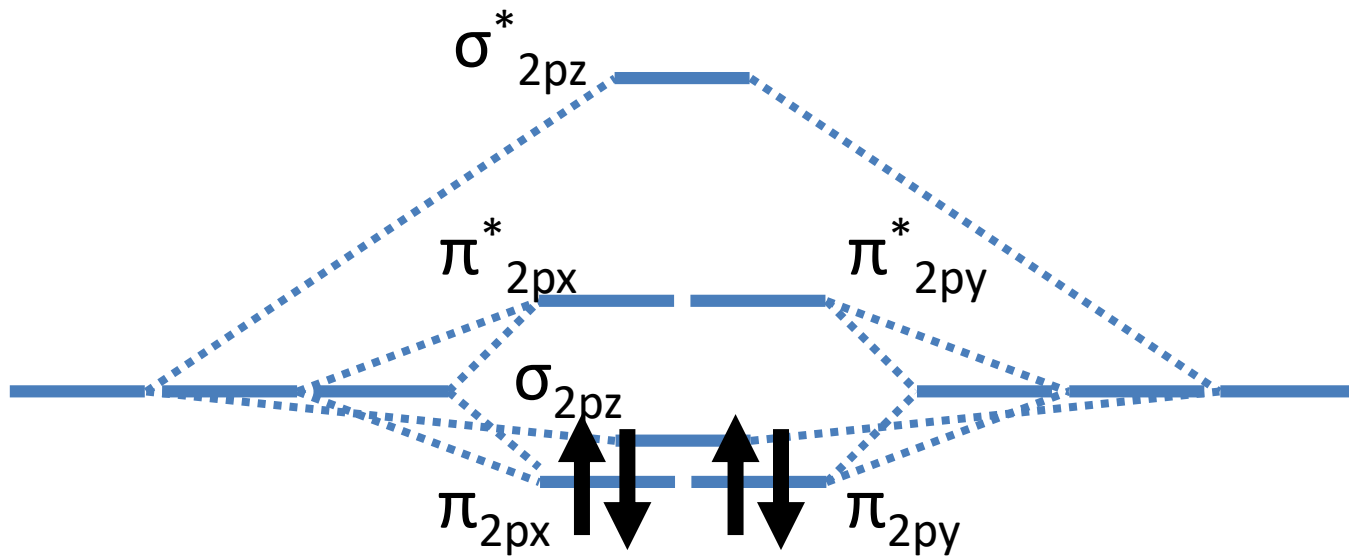
混ざる



実際の B_2 の軌道は
こんな感じ.



次の元素, C_2 だとどうなる(Cの価電子:4).



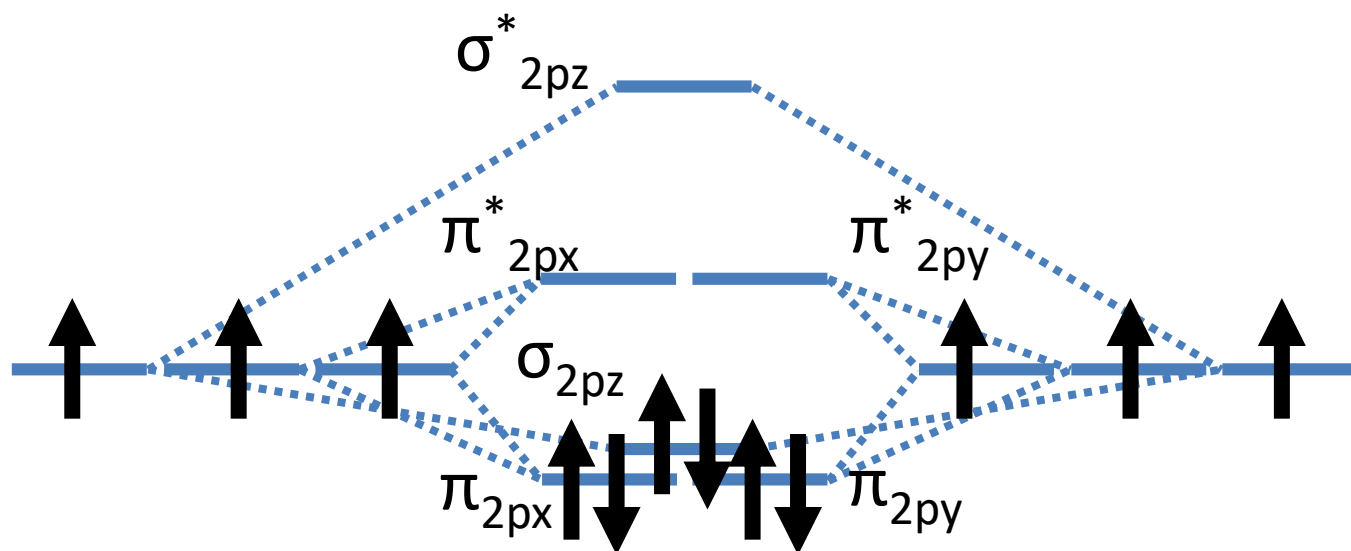
結合性軌道に6
反結合性軌道に2



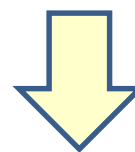
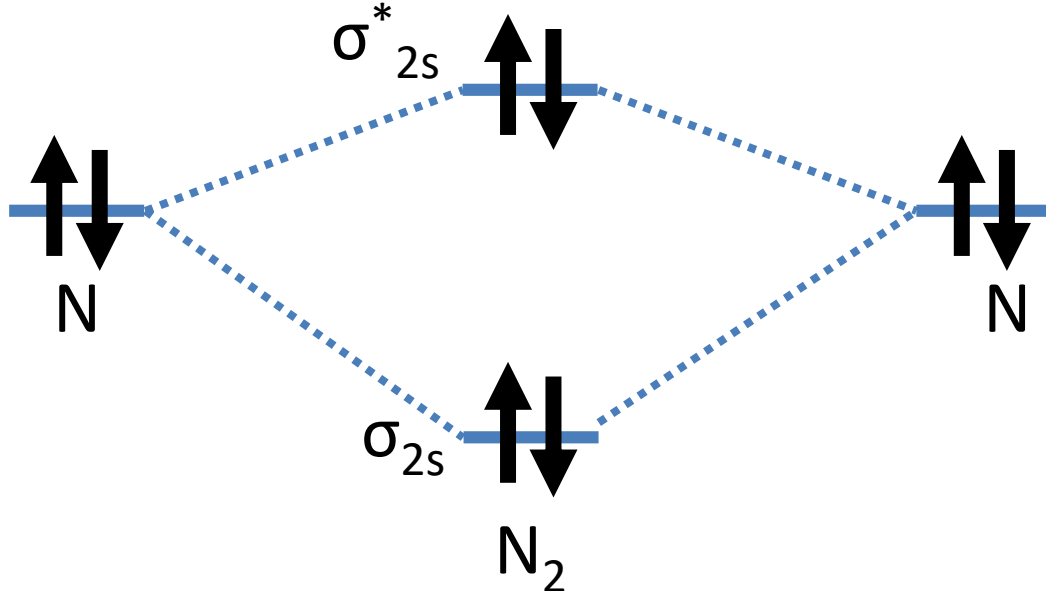
二重結合

不対電子なし → 磁性はない

N_2 だとこうなる(Nの価電子:5).



結合性軌道に8
反結合性軌道に2



三重結合
(非常に安定)

O₂以降は軌道の順序が変わる。(以下, 細かい話)

第二周期の元素, LiからFに移動していくと, 最外殻の電子が増えていく. すると, 当然ながら遮蔽効果も増える.

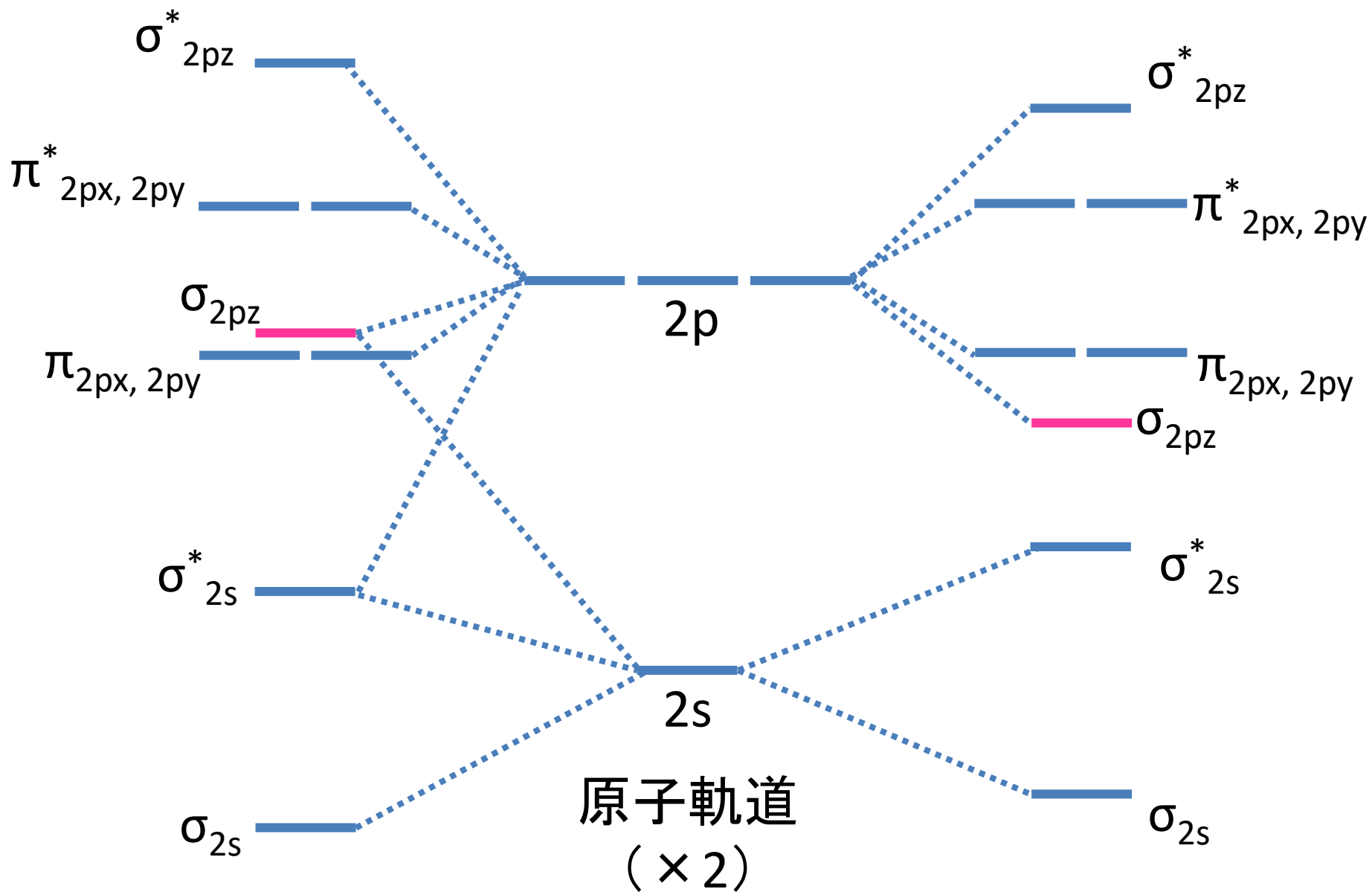
ところが, 遮蔽効果の効き具合は, s軌道とp軌道で違う.

s軌道は核の近くにも存在確率があり, 遮蔽を受けにくいいためだ(復習: 貫入の効果).

この結果, 第二周期の後ろに行けば行くほど, 2s軌道のエネルギーは2p軌道よりどんどん低くなる.

(=2s軌道と2p軌道のエネルギー差が開く)

エネルギー差が開くと, σ_{2s} と σ_{2pz} , σ_{2s}^* と σ_{2pz}^* が混ざりにくくなる. このため, 「混ざった事によるエネルギーのズレ」が小さくなり, 本来の順序に戻る.

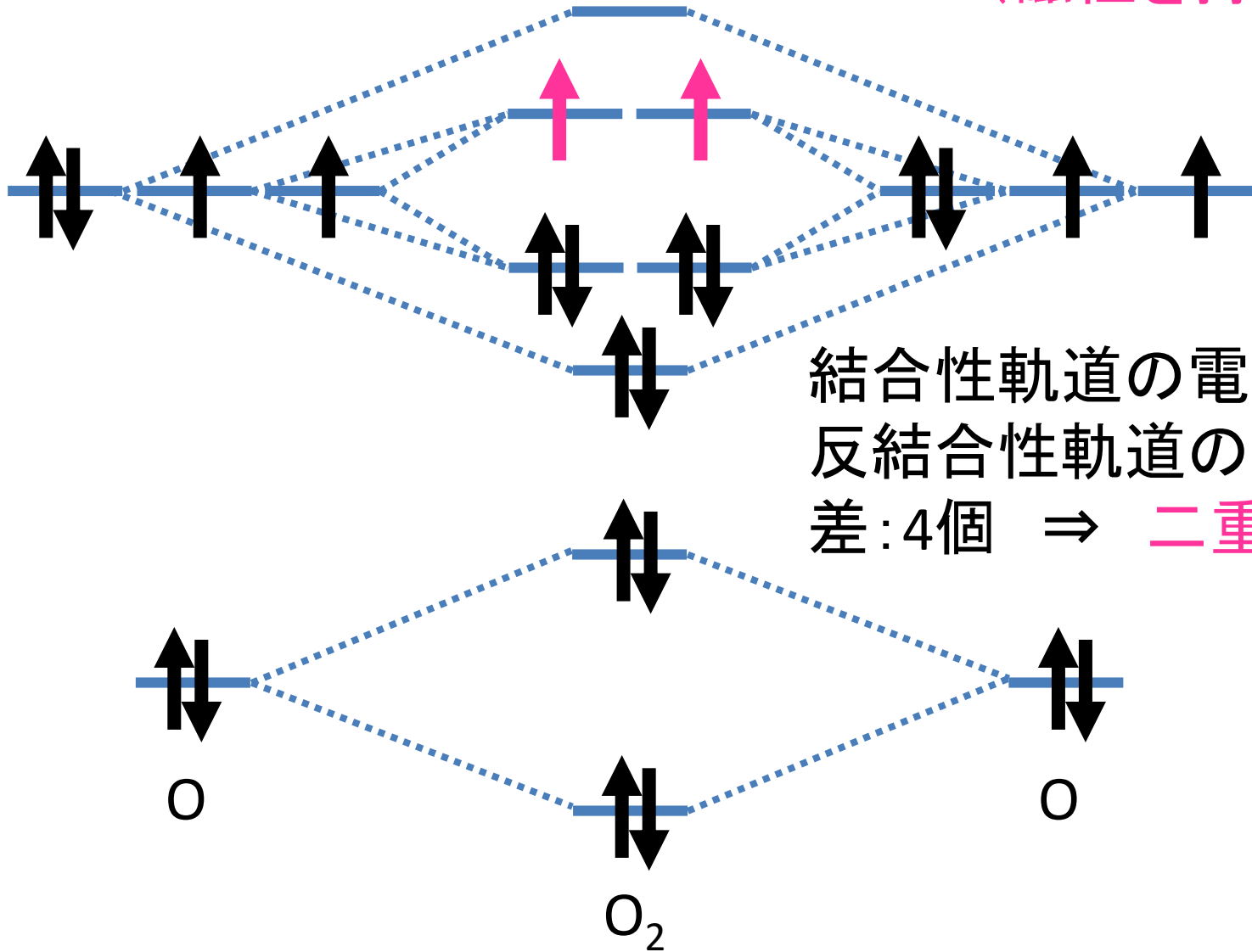


Li₂からN₂までの準位

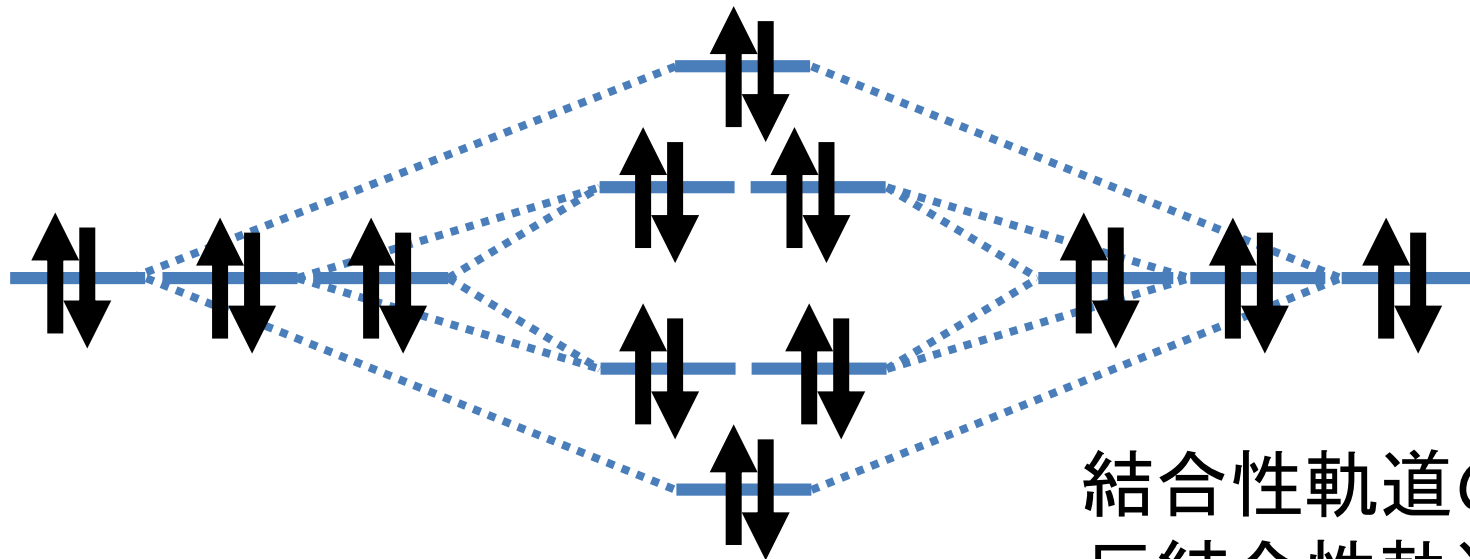
O₂からNe₂までの準位

酸素分子 (O_2) の場合
(Oの価電子: 6)

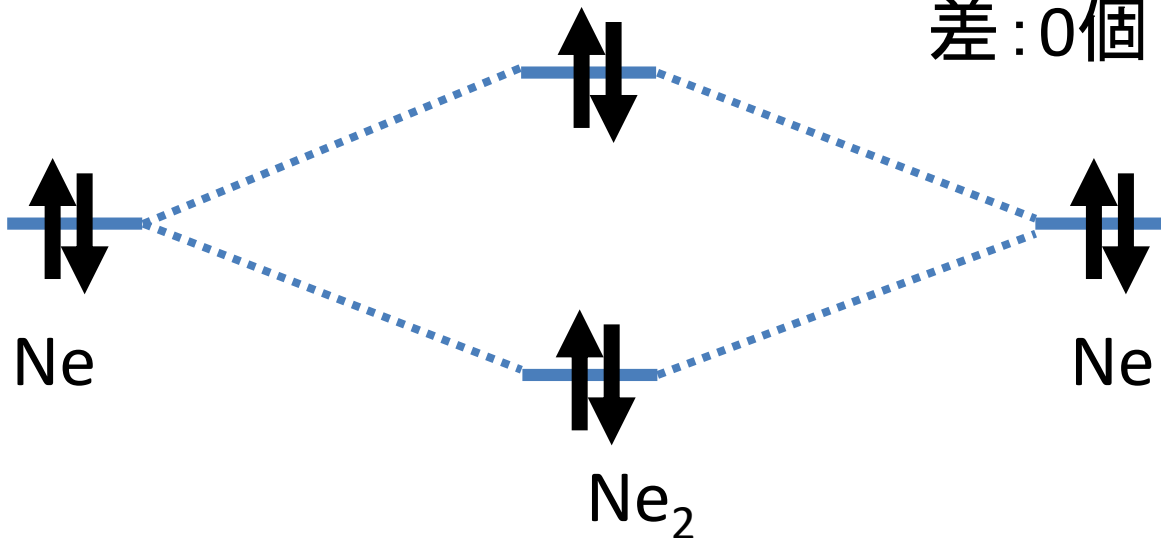
不対電子 × 2個
(磁性を持つ)



希ガスのNe₂の場合
(Neの価電子:8)



結合性軌道の電子:8
反結合性軌道の電子:8
差:0個 ⇒ 結合しない



とりあえず、今日はこれだけは覚えておこう

原子が近づくと、軌道が混ざって生まれ変わる

ただし、重なりがありエネルギーが近いことが必要
この時原子軌道は消え、分子軌道が生まれる

結合性軌道と反結合性軌道

元の軌道よりエネルギーが低い: 結合性軌道

エネルギーが高い: 反結合性軌道

結合性軌道のほうが軌道の節面が少ない

軌道の重なりが大 → 結合でのエネルギー変化大

(結合性の電子 - 反結合性の電子) ÷ 2 = 結合次数

結合性軌道に入っている電子の数の方が多ければ、

バラバラな原子より結合した方がエネルギーが低い

→ 結合して分子を作ることができる