

基礎無機化学 第11回
分子構造と結合(III)
原子価結合法(I)

本日のポイント

結合の本質: 量子論的な電子の非局在化

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

電子のスピンが逆向きの時, 安定化(結合)

結合を作る条件

軌道のエネルギーが近い

軌道の重なりがゼロじゃない

σ結合とπ結合

結合の形, 強さが違う. 多重結合に関係.

結合とは何か？

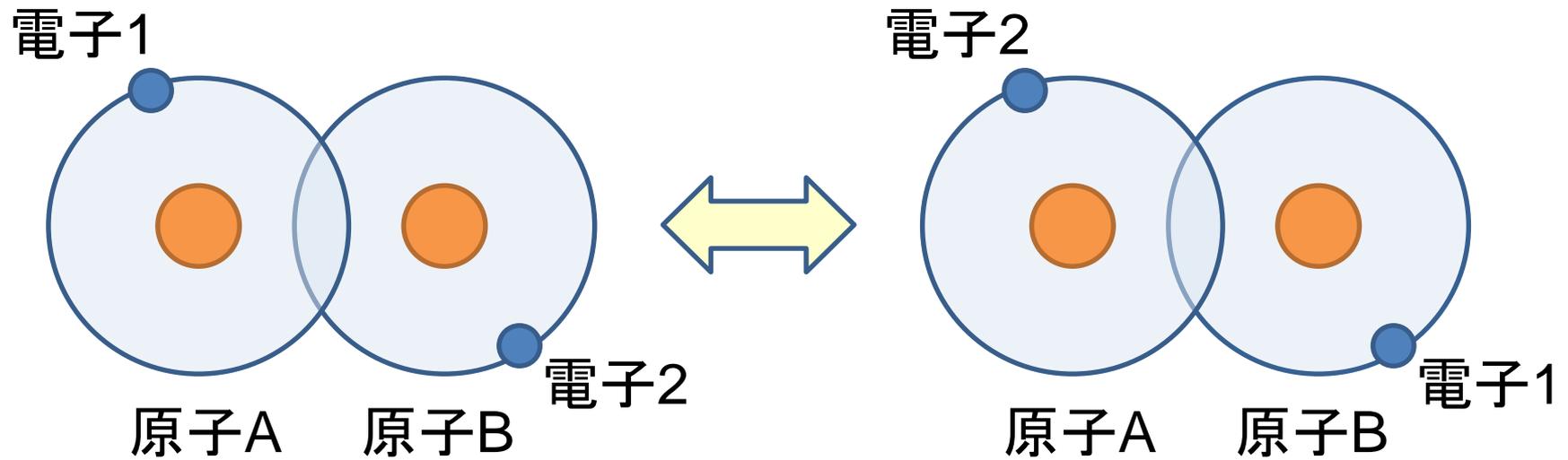
原子価結合法 (Valence Bond Theory, VB法)

- ・結合を説明する, 量子論ベースの理屈
- ・「原子軌道」の概念を強く残している (\leftrightarrow MO法)

VB法による, 結合の説明

- ・AとB, 2つの原子が近づくと, 原子軌道が重なる.
- ・電子は重なった軌道を行き来することが出来る.
(Aの原子にいる状態とBにいる状態が「混ざる」)
- ・この時, 電子のエネルギーが下がる.
(=原子が近づいた方が安定, つまり結合する)

注釈: 標準的な説明では

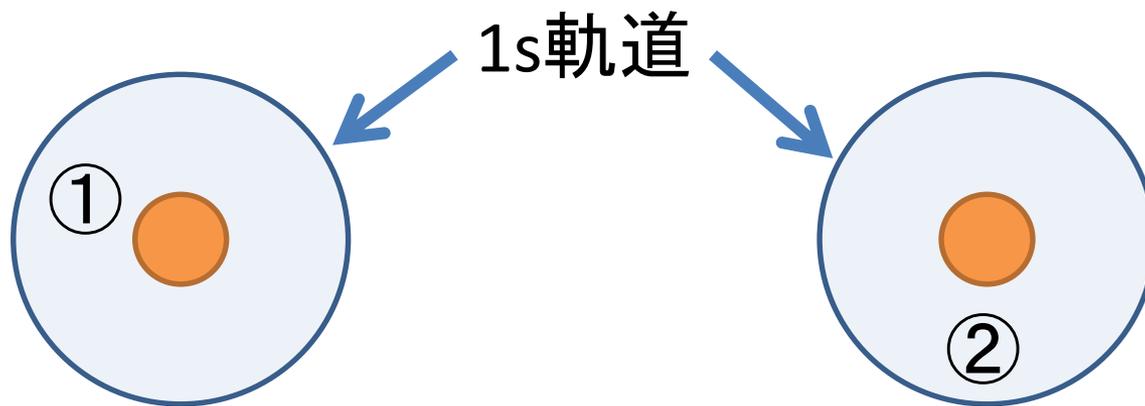


この2つの状態は区別できない(電子に個性は無い).
だから2つの状態の「重ね合わせ」が正しい「状態」になり,
その「電子の交換」によりエネルギーが下がる.

と, 説明します. 以下では微妙に異なる表現をしますが,
数学的には等価です.

一番単純な分子である，水素分子を考える．

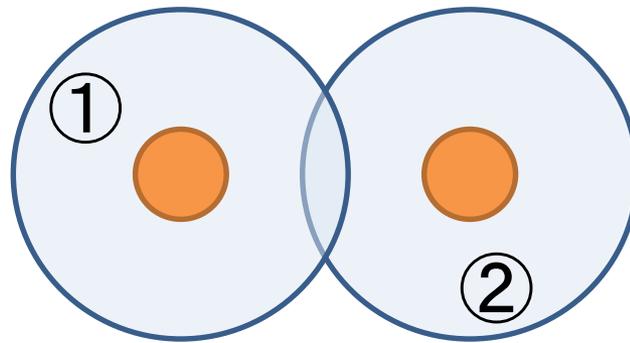
遠く離れているとき



※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

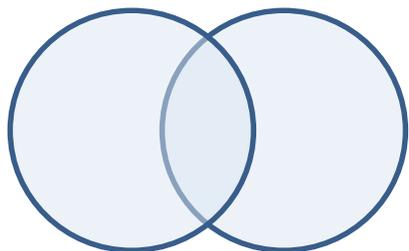
原子同士が近づくと、軌道の重なりがどんどん大きくなる



ここで、量子論の重要な特徴：

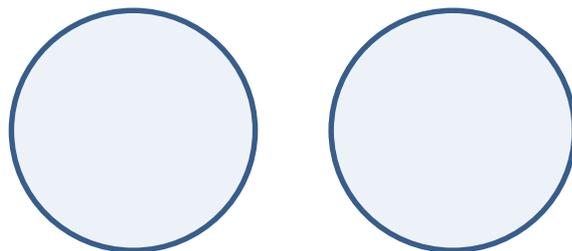
「エネルギーが近くて、重なりがある軌道」
の間を、電子は飛び移る事が出来る
(さらに、重なりが大きい方が飛び移りやすい)

「重なりがある」とは



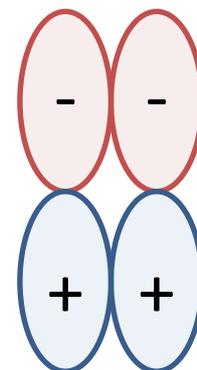
重なり: 大

(距離が近い)



重なり: 小

(距離が遠い)

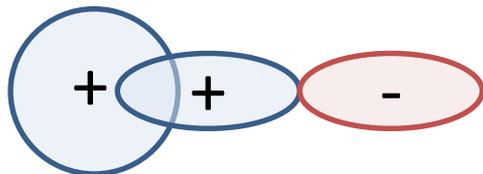


重なり: 中

(π 結合)

※実際の軌道は薄く無限に広がる

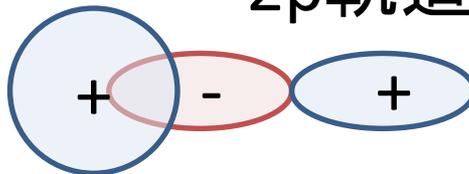
1s軌道 2p軌道



重なり: 大

(正の重なり)

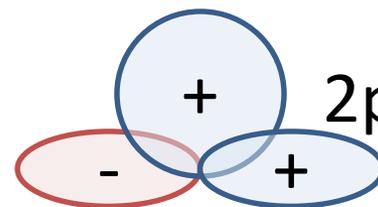
1s軌道 2p軌道



重なり: 大

(負の重なり)

1s軌道

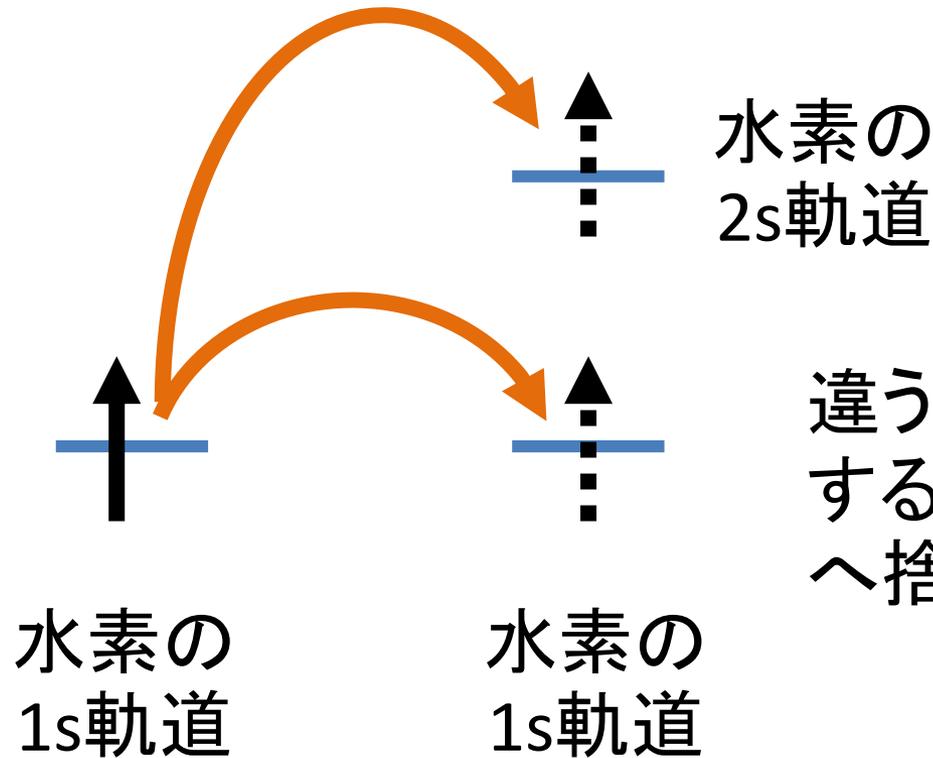


2p軌道

重なり: ゼロ

(正と負が打ち消す)

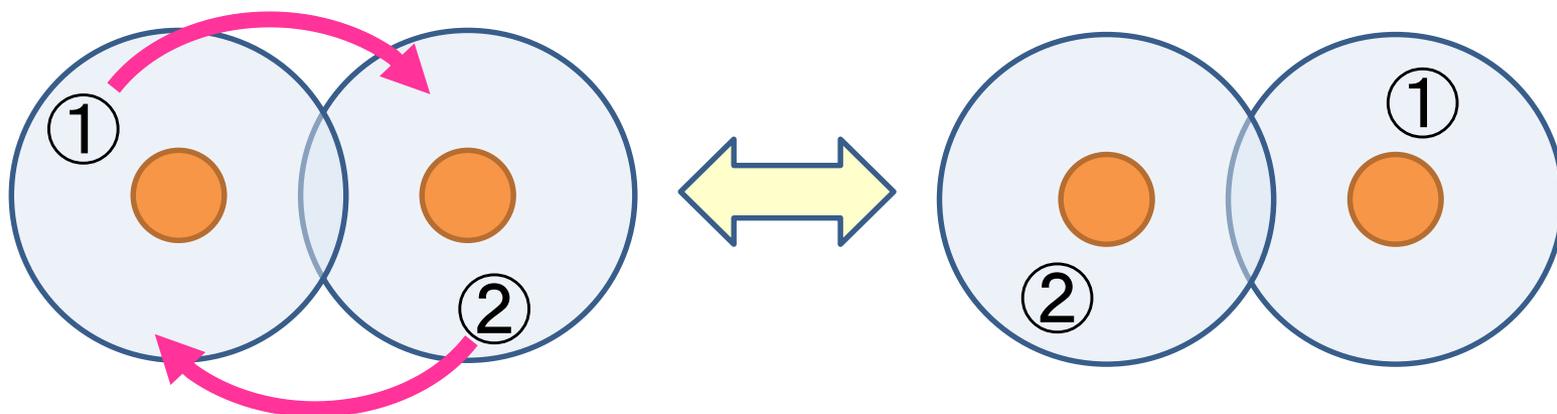
エネルギーも近い方が良い



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？

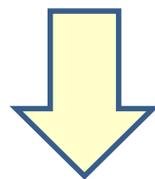
量子論の重要な特徴その2:

「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

ここから先, ちょっと数学的な話をする.

「混ぜる」とはどういうことか?

混ぜるとなぜ結合できるのか?

を理解するには, 量子化学を理解する必要がある.

この先の話を(基礎無機化学の講義としては)完全に理解する必要は無いが, 「こんな流れで出てくるんだ」という程度に, ニュアンスは掴んで欲しい.

電子の状態は，波動関数という関数で書ける。

原子Aに電子1が，原子Bに電子2がいる状態

$$\rightarrow \psi = \phi_a(r_1)\phi_b(r_2)$$

ϕ_a : 原子Aの原子軌道を表す関数

原子Bに電子1が，原子Aに電子2がいる状態

$$\rightarrow \psi = \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)$$

二つの状態が「混ざった」(共鳴した)関数

$$\rightarrow \psi = \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)$$

$$\text{または} \psi = \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)$$

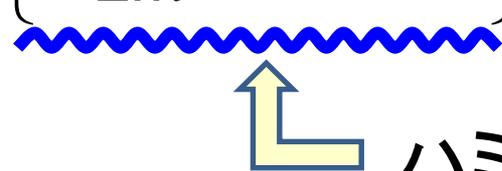
※実際には，規格化(波動関数を二乗すると存在確率，存在確率は全空間で足し合わせると1でないといけない)のために，定数で割ったものが波動関数になる。

「混ざった」状態だと、エネルギーが変わる.

エネルギー: ハミルトニアンを波動関数で挟んで積分.

ハミルトニアン: 運動エネルギー+位置エネルギー

$$E = \int_{\text{全空間}} \psi^* \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \psi \quad \text{※規格化されている時}$$

 ハミルトニアン



簡略化して $E = \psi^* H \psi$ と書こう.

混ざる前のエネルギー

$$\psi^* H \psi = \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) H \phi_a(r_1) \phi_b(r_2)$$

混ぜた後のエネルギー(規格化定数は省略)

$$\psi^* H \psi = \{ \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) + \phi_a(r_2) \phi_b(r_1) \} H \{ \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) + \phi_a(r_2) \phi_b(r_1) \}$$

$$= \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) H \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) \\ + \phi_a(r_2) \phi_b(r_1) H \phi_a(r_2) \phi_b(r_1)$$

混ぜる前と同じ項×2
※規格化定数がかかるので、
2倍になるわけではない。

$$+ \phi_a(r_2) \phi_b(r_1) H \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) \\ + \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) H \phi_a(r_2) \phi_b(r_1)$$

混ぜた事で新たに
生じたエネルギー

この「余分に出てくる項」によりエネルギーが下がる

$$\phi_a(r_1)\phi_b(r_2)H\phi_a(r_2)\phi_b(r_1) \quad \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)H\phi_a(r_1)\phi_b(r_2)$$

→ 原子が近い方がエネルギーが低い(=結合)

なお、「状態の混ぜ方」には2種類あった.

$$\psi = \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)$$

↑と↓の電子のペアの時だけ可能
エネルギーが下がる

$$\psi = \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)$$

↑と↑の電子のペアの時だけ可能
エネルギーが上がる

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、エネルギーに新しい項が加わる.
5. この結果,

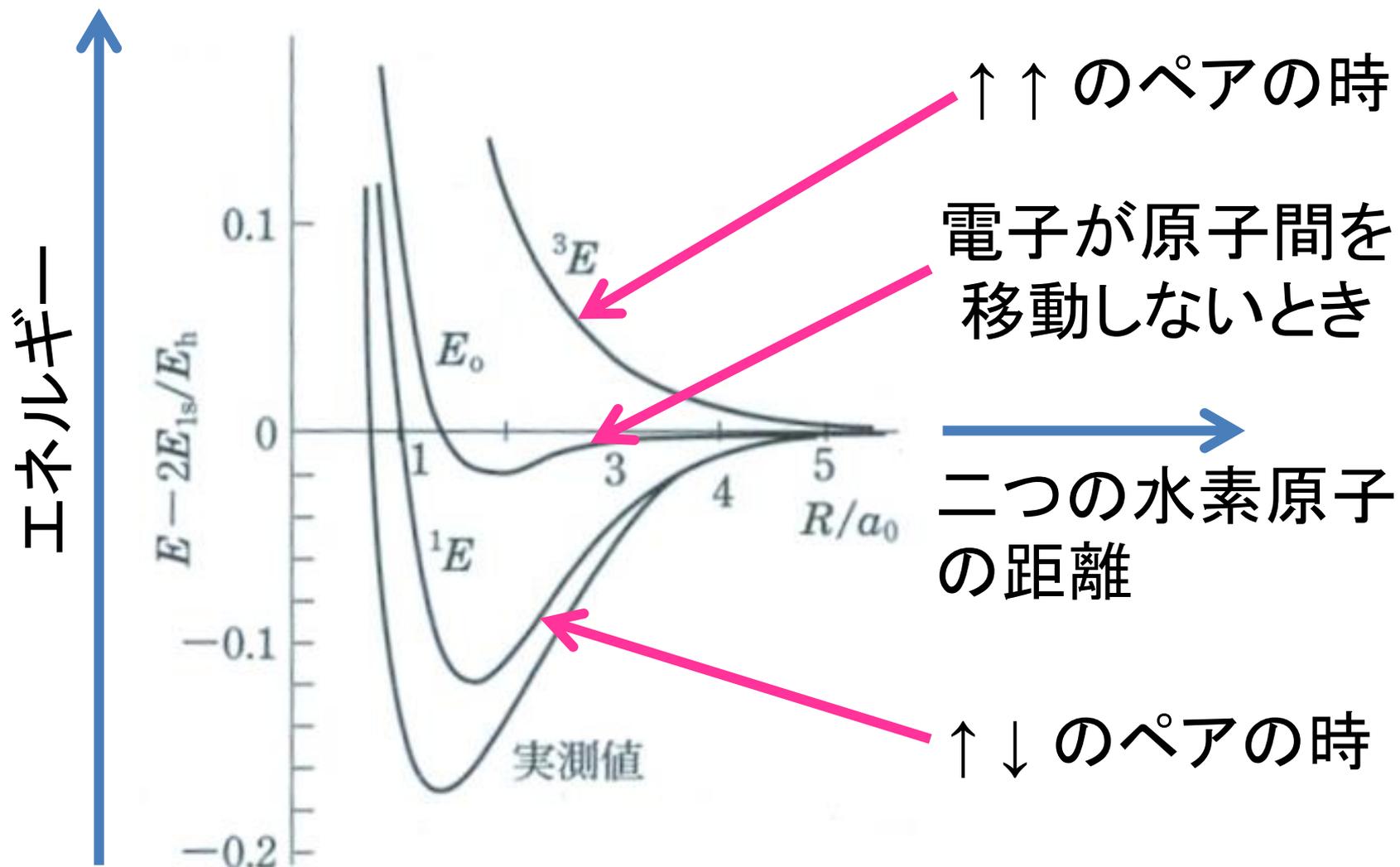
逆向きスピンのペア → エネルギーが下がり安定化

原子が近づいた方がエネルギーが低い = 結合

同じスピンのペア → エネルギーが上がり不安定化

原子が近づいた方がエネルギーが高い = 反発

エネルギーをちゃんと計算するとこうなる



図：原田義也「量子化学(上)」より

数学の話はここまで.

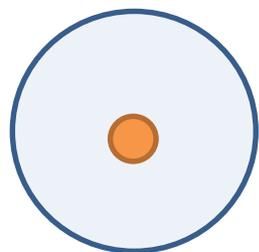
要するに

- ・原子が近づいて合計2つの電子をもつ軌道が重なると,
- ・逆向きのスピンを持つ電子のペアが行き来して
- ・エネルギーが下がって安定になる
- ・原子が近づいた方がエネルギーが低いのだから,
原子は近くにしようとする(結合)

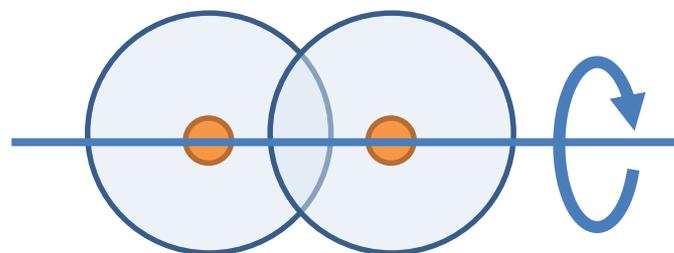
と言う事.

ルイスの理論では謎だった「何で結合では, 2つの電子がペアを作るのか?」という点が, 量子化学では数学で自然に出てくる.

なお、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」)

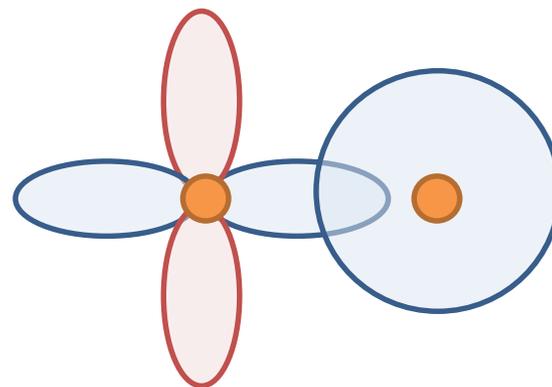
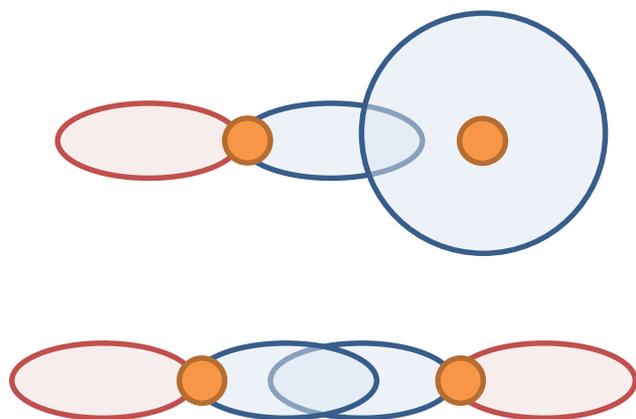


原子:s軌道



結合軸

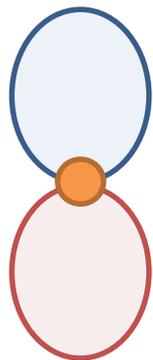
分子: σ 結合



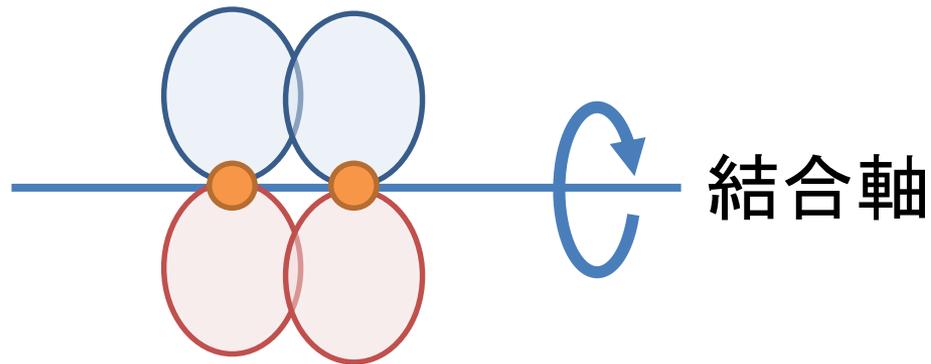
「 σ 結合」
重なり:大
結合:強い

軸周りに回転すると, 180° で符号が反転(p軌道と同じ)

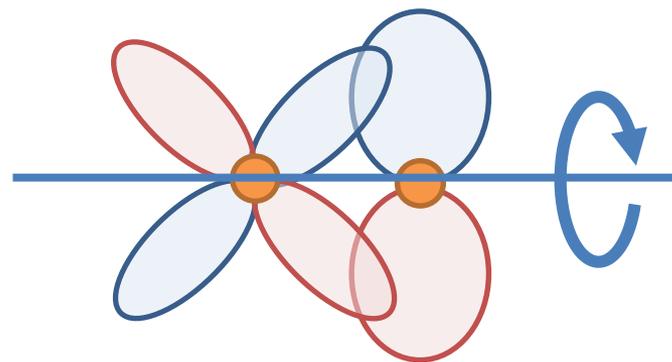
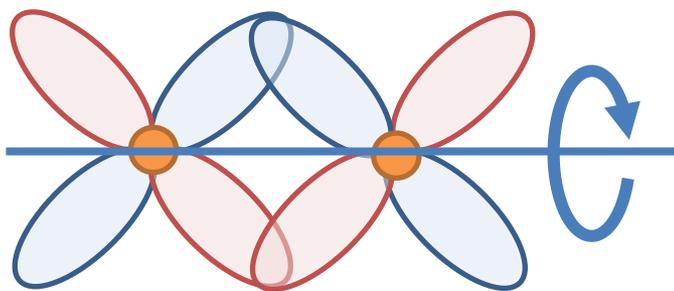
→ π (パイ)結合(「 π 」はアルファベットだと「p」)



原子:p軌道



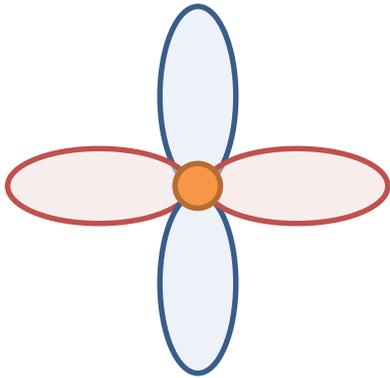
分子: π 結合



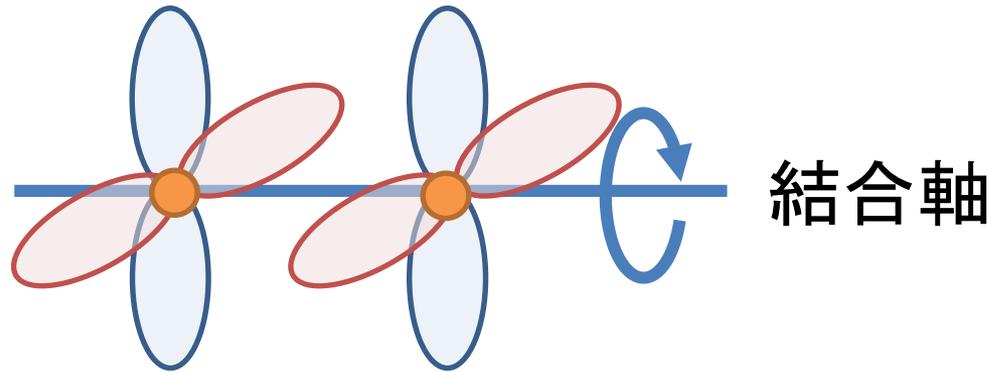
「 π 結合」 重なり: やや小さい 結合: やや弱い

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

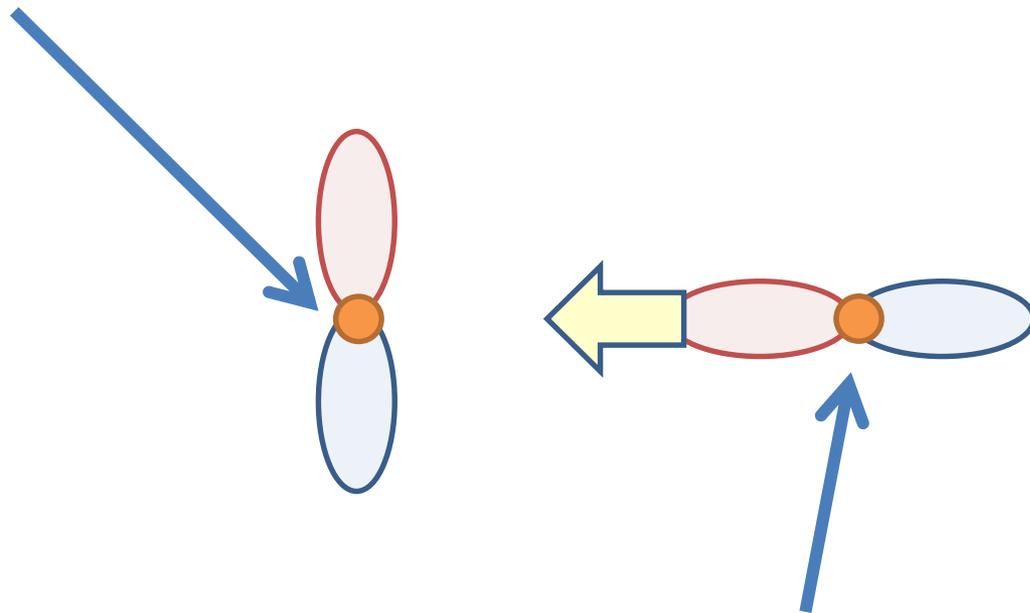


分子: δ 結合

「 δ 結合」 重なり: やや小さい 結合: やや弱い

一応、注釈(以下、ちょっと細かい話)

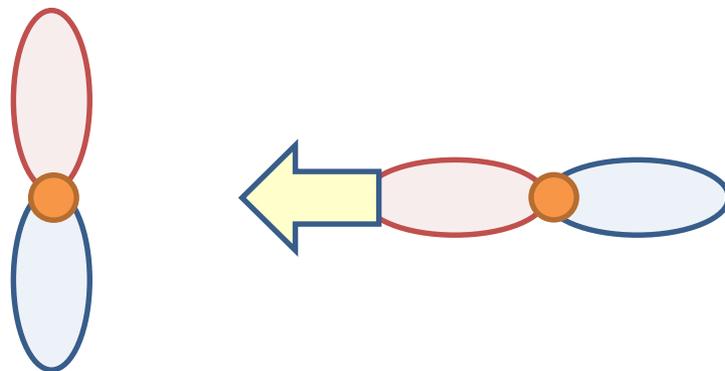
電子が1つ入ったこのp軌道(を持つ原子)に対し



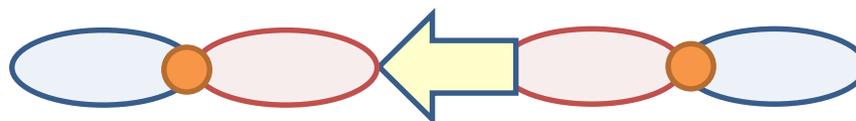
別な電子1つが入ったp軌道(を持つ原子)が、
図のような位置関係で近づく時

当然、重なりがゼロなので結合は作れない

ただし、左の原子が「他の原子と結合していない場合」
軌道は自由に回転できる。

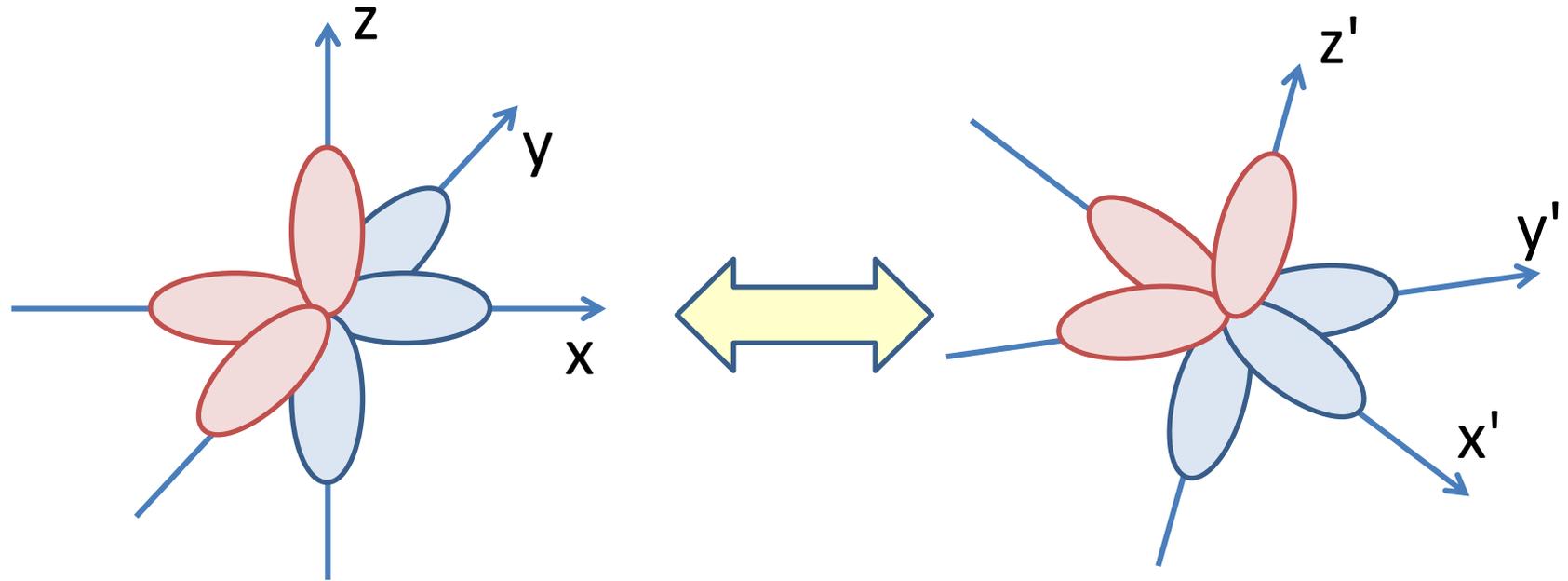


ただし、左の原子が「他の原子と結合していない場合」
軌道は自由に回転できる。



そのため、結合を作れる

そもそも、 x 方向、 y 方向、 z 方向は人間が勝手に決めただけなので、実際の軌道はぐるぐると好きな方向を向ける。

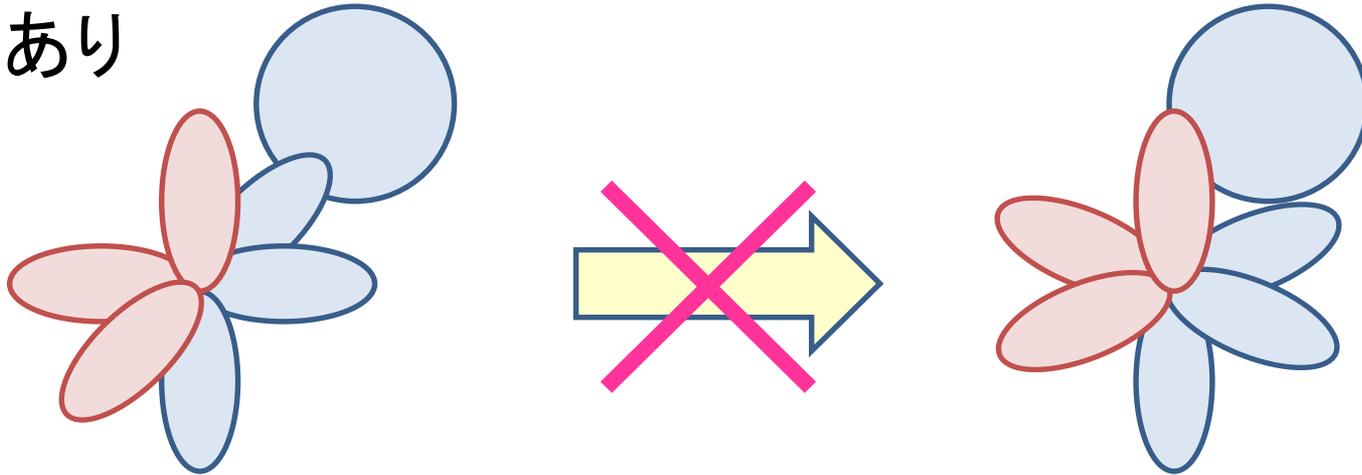


原子にとってはどちらも同じで区別は無い
(好きなように回転しても良い)

ただし、他の原子と結合している場合は、自分だけ勝手に回転することは出来ない。

回転すると、
結合が切れてしまう

結合あり



原子(軌道)は基本的に、
「全体としてエネルギーが一番低くなる方向」を向く。

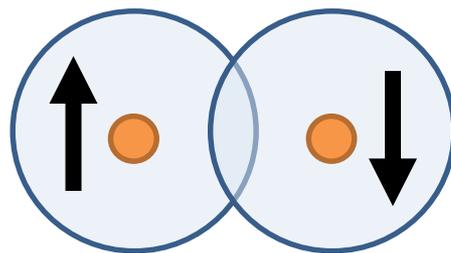
.....細かい話はとりあえずここまで。

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: $(1s)^1$

使える軌道: $1s$



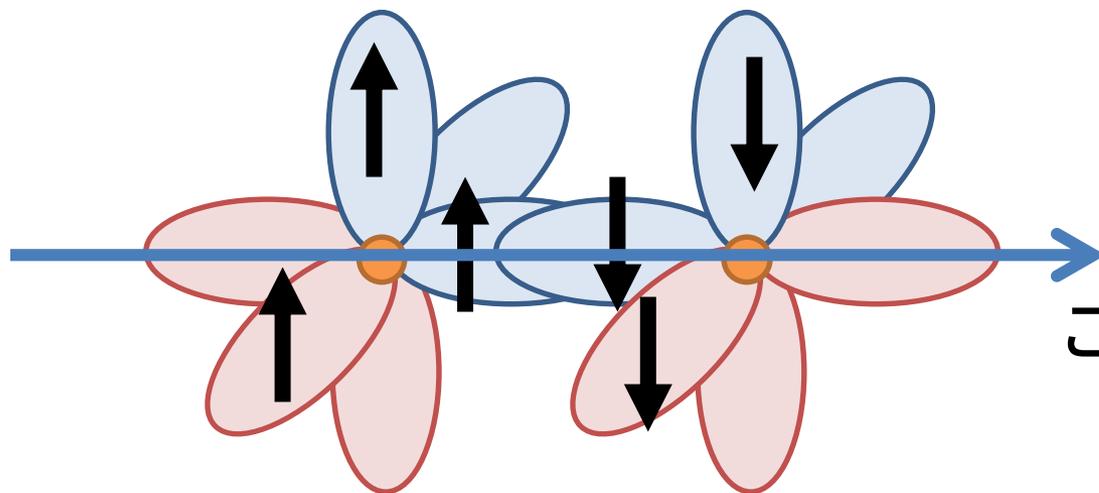
- ・2つの水素原子の $1s$ 軌道を重ねる
- ・スピン逆向きの電子が1つずつ
→ σ 結合が1本

2. 窒素分子 (N_2)

電子配置: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$

使える軌道: $2p_x, 2p_y, 2p_z$

※ $1s$ は内殻, $2s$ は電子2個入っているので駄目.



とりあえず今は
こちらをx方向として
名前を付ける

- ・ p_x と p_x が大きく重なる (σ 結合)
- ・ p_y と p_y が弱く重なる (π 結合)
- ・ p_z と p_z が弱く重なる (π 結合)

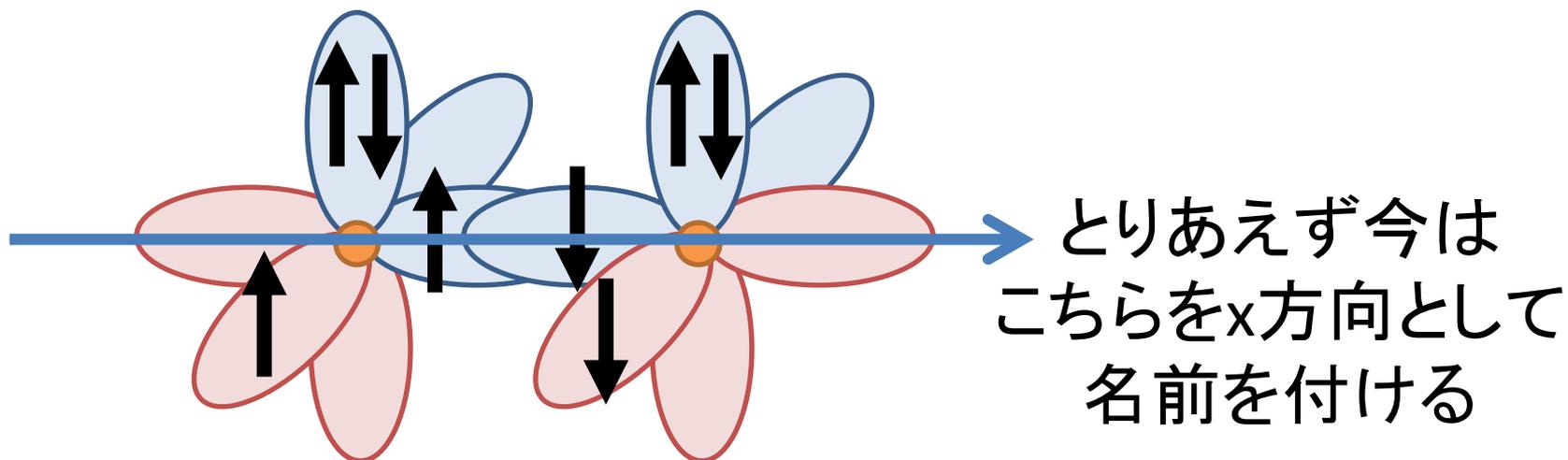
} 三重結合

3. 酸素分子 (O_2)

電子配置: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$

使える軌道: $2p_x, 2p_y$

※ $1s$ は内殻, $2s$ と $2p_z$ は電子が2個入っている



- ・ p_x と p_x が大きく重なる (σ 結合)
- ・ p_y と p_y が弱く重なる (π 結合)

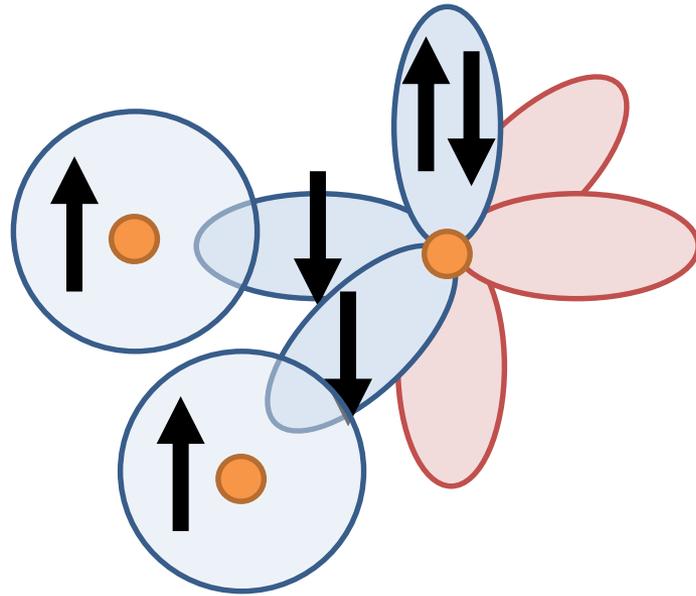
} 二重結合

※ただし実際の結合とは異なる! (分子軌道法の所で扱う)

4. 水分子(H_2O)

水素の電子配置: $(1s)^1$ (1sが1つ使える)

酸素の電子配置: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ (2pが2つ使える)

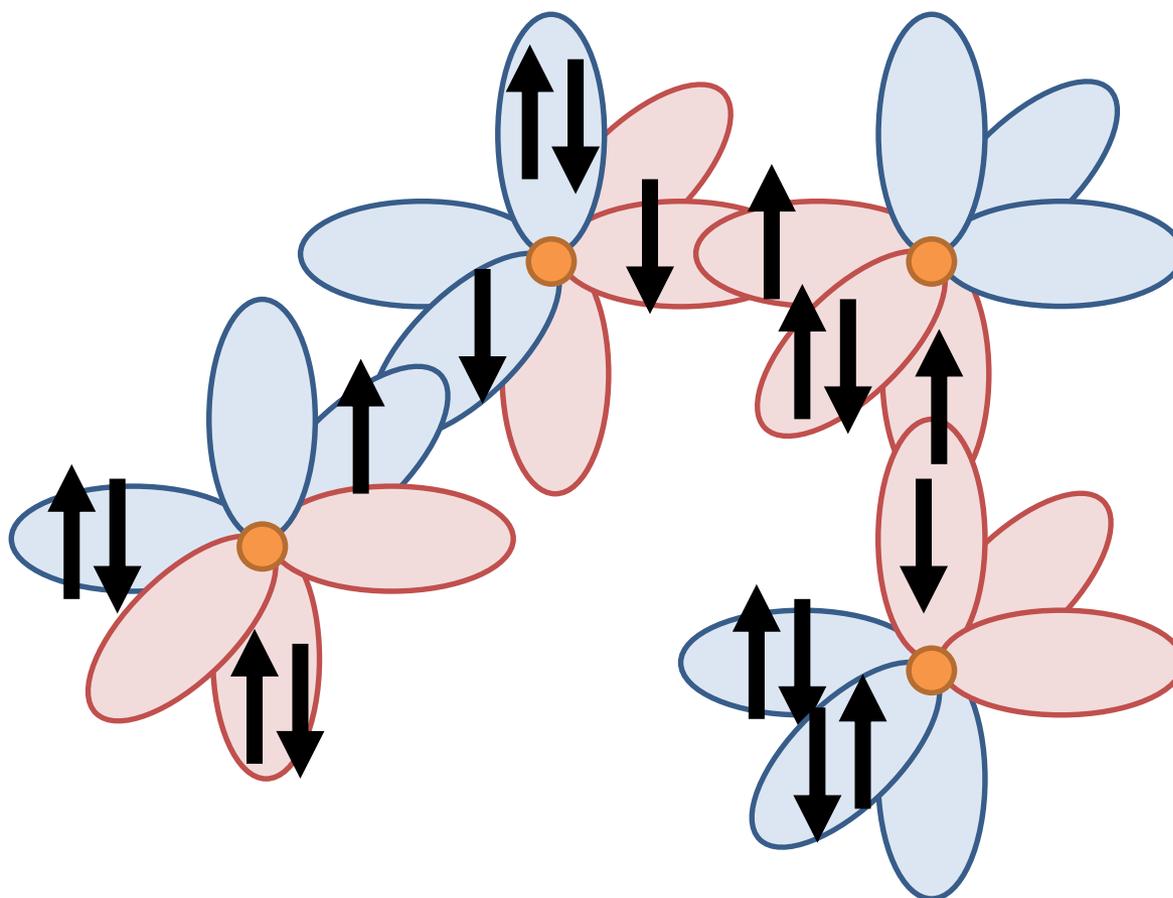


- ・酸素の2p軌道と水素の1sで結合(σ 結合)
この結合が2本で H_2O 分子

5. ニフッ化二酸素分子 (F-O-O-F)

フッ素の電子配置: $(1s)^2(2s)^2(2p)^7$ (2pが1つ使える)

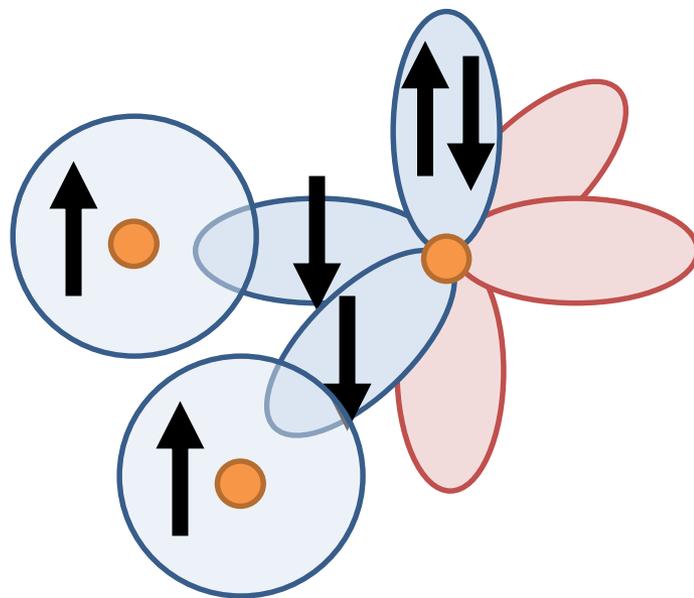
酸素の電子配置: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ (2pが2つ使える)



このように、実際の分子の結合を「ある程度」説明
できた原子価結合法だが、すぐに限界が判明した。

1. 結合角がおかしい

例えば水分子やアンモニアの結合角が 90° になるが、実際には正四面体(109°)に近い。



単純な原子価結合法での水分子。

2つのp軌道を使うので結合角は 90° になり、現実とズれる。

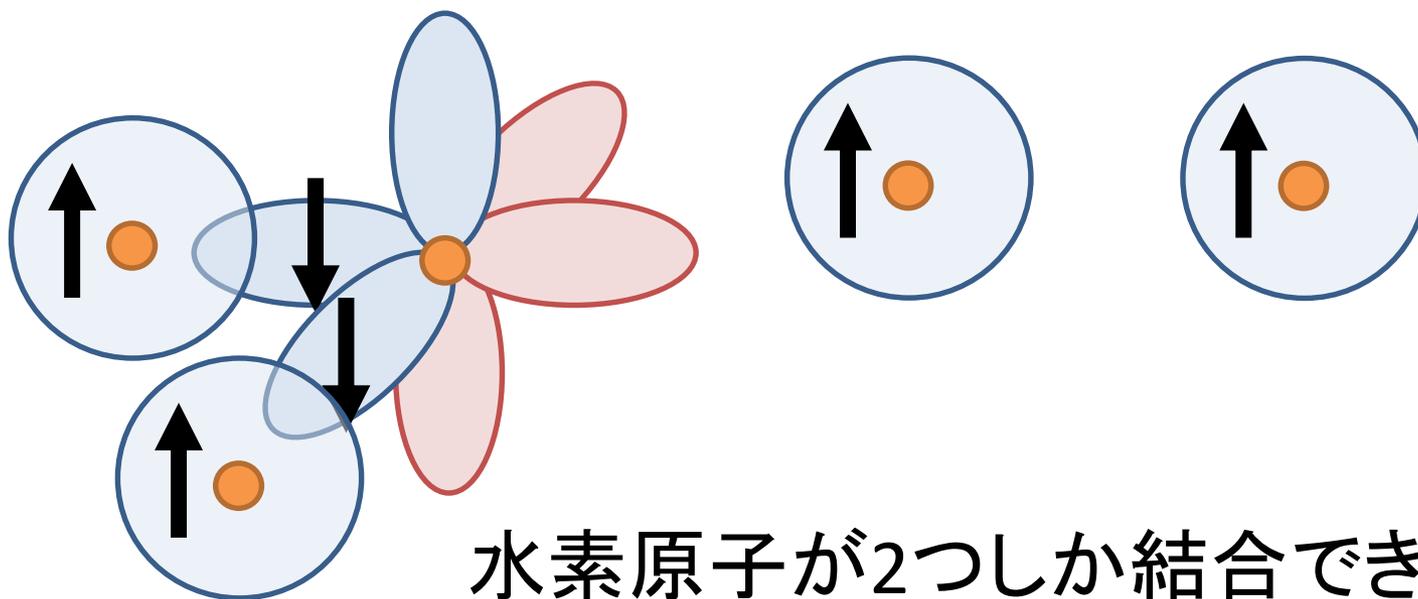
2. メタン(CH₄)など説明できない分子が多い

炭素原子の電子配置: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

使える軌道 → $2p_x, 2p_y$

水素原子の電子配置: $(1s)^1$

使える軌道 → $1s$



水素原子が2つしか結合できない
(実際には4つ結合する)

これらの問題を解決するため、ポーリングが「昇位」と「混成軌道」という考え方を導入した。これにより、原子価結合法はより正確なものとなる。

「昇位」と「混成軌道」に関してはまた次回。

本日のポイント

結合の本質: 量子論的な電子の非局在化

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

電子のスピンが逆向きの時, 安定化(結合)

結合を作る条件

軌道のエネルギーが近い

軌道の重なりがゼロじゃない

σ結合とπ結合

結合の形, 強さが違う. 多重結合に関係.