

無機化学1 第3回

化学結合

本日のポイント

分子軌道

- ・原子が近づく \Rightarrow 原子軌道が重なる
- ・軌道が重なると, 原子軌道が組み合わさって「分子軌道」というものに変化(分子全体に広がった軌道に変わる)
- ・結合性軌道(結合時エネルギー低)と反結合性軌道(同 高い)
- ・軌道の重なりが大きい=エネルギー変化が大きい
- ・分子軌道に電子が詰まった時に, 元の原子よりエネルギーが下がるなら結合を作ったほうが得になる.

混成軌道と原子価結合法(もっと単純な考え方)

- ・わかりやすく, 有機化学で便利(ただし不正確)
- ・sp混成(直線), sp²混成(Y字), sp³混成(四面体)

「原子一個」の性質を知るための基本である

「原子軌道」「電子配置」「遮蔽」

などに関して復習してきた。

しかし我々の身の回りのほとんどの物質は、いくつかの原子が「結合」して「多原子分子」となっている。

従って、物質の特徴を理解するには、「化学結合」を知る必要がある。

ではそもそも、結合とは何だろうか？

量子化学における結合

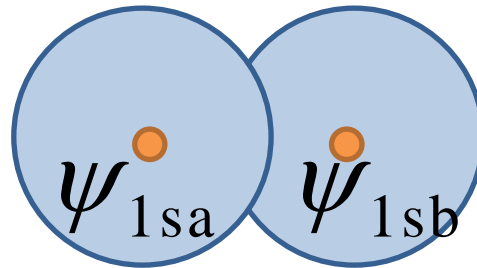
- ・2つ(以上)の原子が近づくと, 原子軌道が重なる
 - ※この状態では, 原子軌道はもはやシュレディンガー方程式の解ではなくなるので, 別な「状態」が安定となる.
- ・2つの軌道が重なると, 重なり合った原子軌道が混ざり合って, 新しい軌道へと再編成される. 分子上に広がった「分子軌道」
- ・この時, 新しく出来る軌道は
 - 元の時よりエネルギーが低い安定な軌道
 - 元の時よりエネルギーが高い不安定な軌道の2つがペアで生じる(ことが多い).
- ・エネルギーの低い軌道に電子が入る
 - 結合した方がエネルギー下がる = 原子は結合を作る

一番わかりやすい例: 水素分子 (H_2)

元の軌道: それぞれ1s軌道 (ψ_{1sa} , ψ_{1sb}).



原子が近づくと, 軌道が重なる



→ 原子軌道2つから, 新しい軌道2つが生まれる

2つの軌道を組み合わせて、2つの新しい軌道へ
(N個の軌道からは、新しいN個の軌道が生まれる)

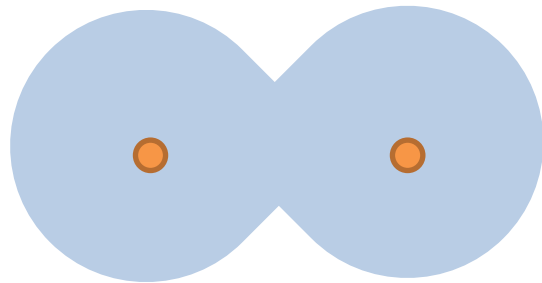
どんな軌道が生まれるのか？

通常は、

同じ位相で重なり強め合う重なり軌道(安定)

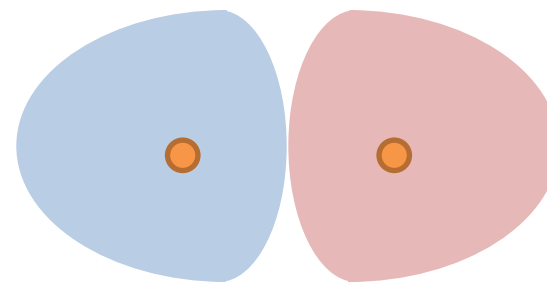
逆位相が重なり節面が増えた軌道(不安定)

の2つの軌道へと再構築される



$$\psi_{1sa} + \psi_{1sb}$$

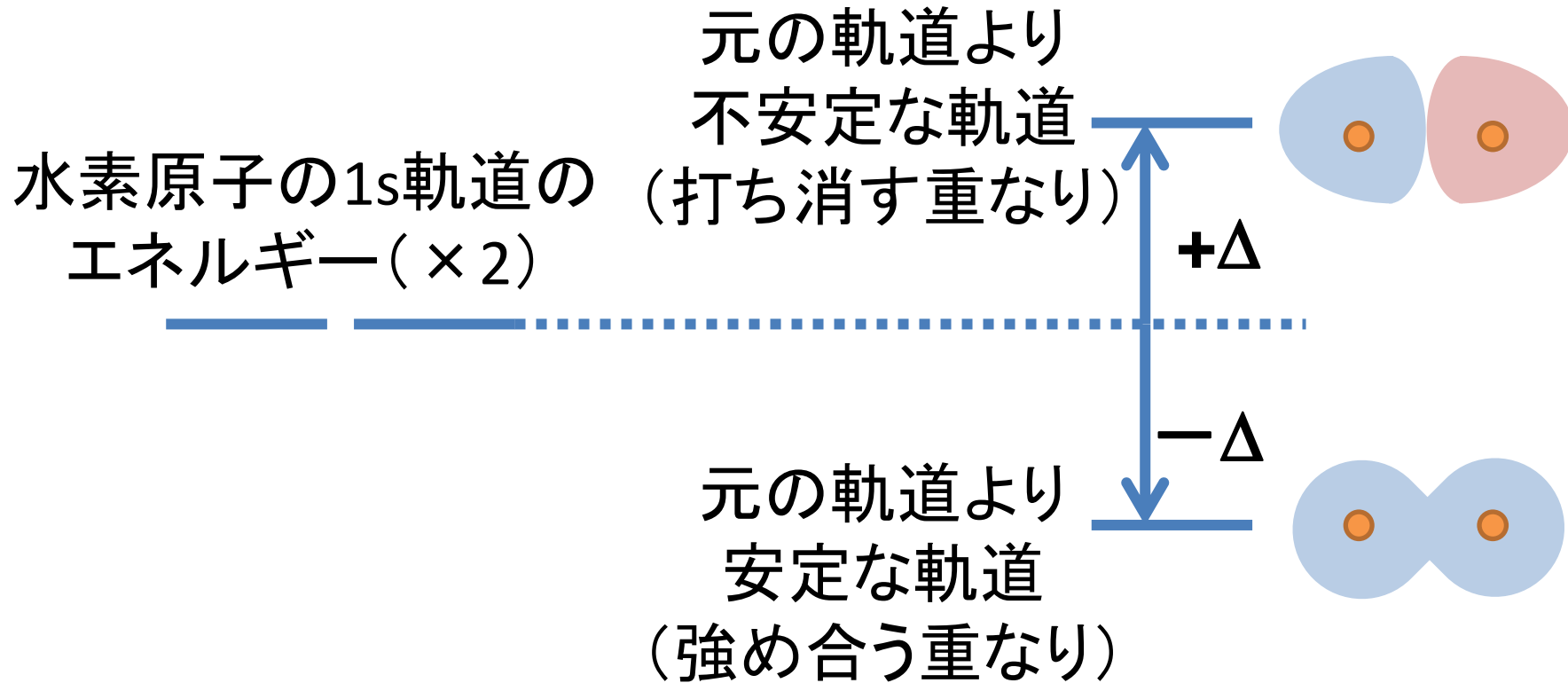
安定(低エネルギー)



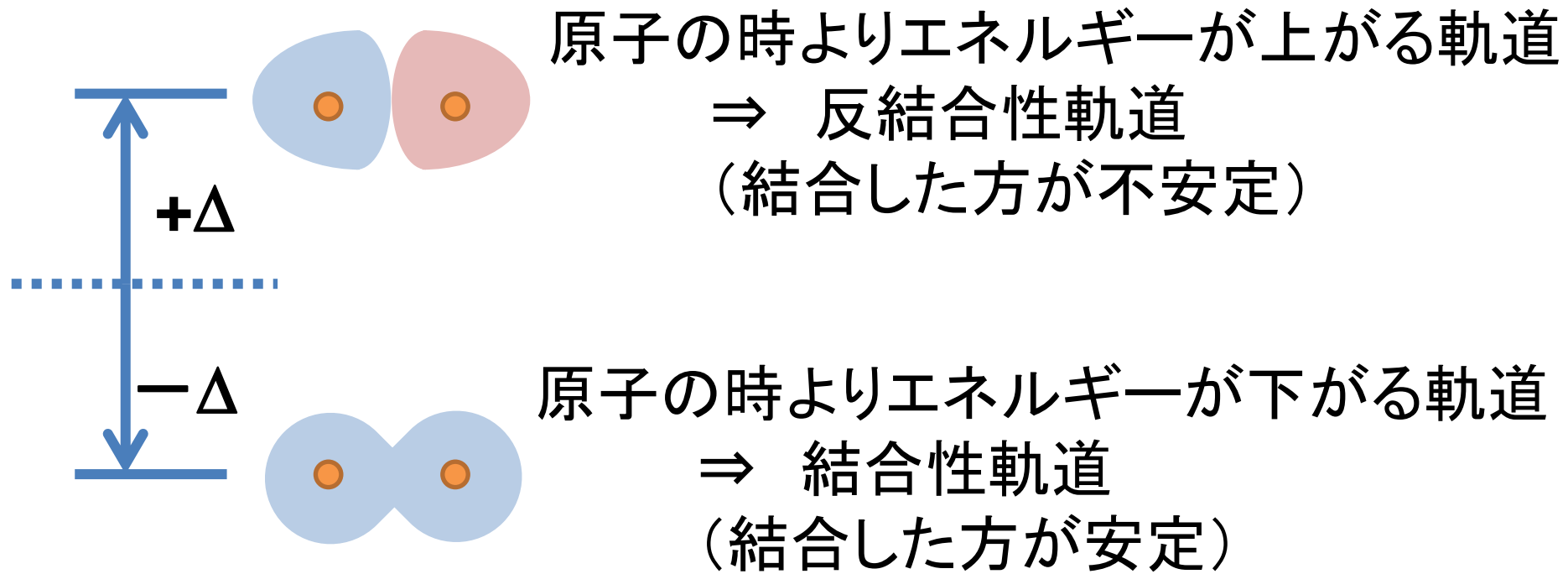
$$\psi_{1sa} - \psi_{1sb}$$

不安定(高エネルギー)

ここでは実際の計算を行わないが、
得られた新しい軌道のエネルギーを計算すると.....
(数学的には、 $\int \psi^* H \psi$ を使って計算できる)



安定な軌道と不安定な軌道がペアで生じる
(節面が多い軌道ほどエネルギーが高い)



新しく出来た分子としての軌道を、「分子軌道」と呼ぶ。
元々は1s軌道であっても、この軌道は既に1s軌道では無い。
(形もエネルギーも全く違うため)。そのため違う名前となる。

名前の付け方はいろいろあるが、 σ 型の結合性軌道なら σ_{1s}
や σ_1 (下から1番目)などと名付けられる事も多い。
反結合性軌道なら σ_{1s}^* や σ_1^* などとなる。

分子軌道を作ったとき,

どんな時に安定化(不安定化)するのか?

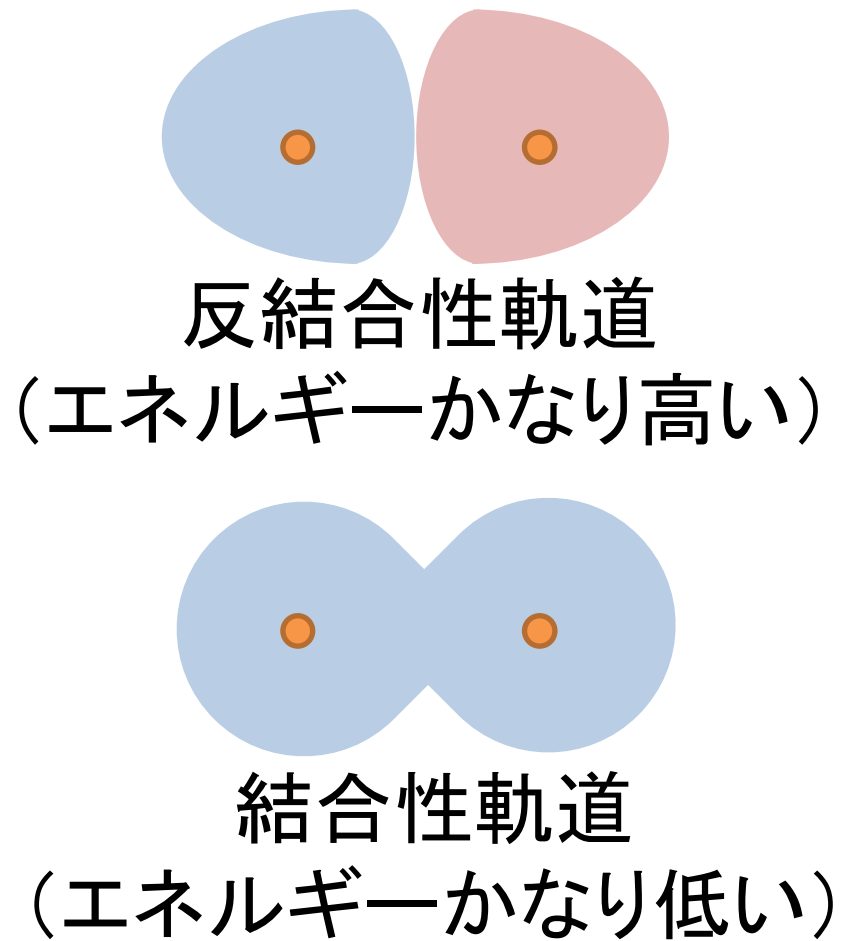
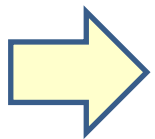
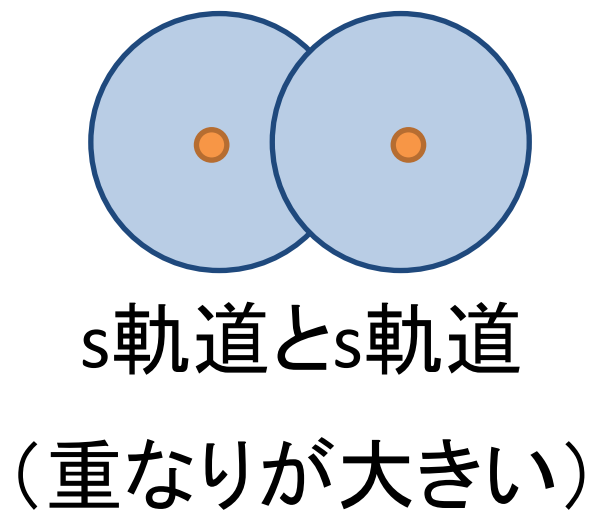
どの程度安定化(不安定化)するのか?

は非常に重要になる.

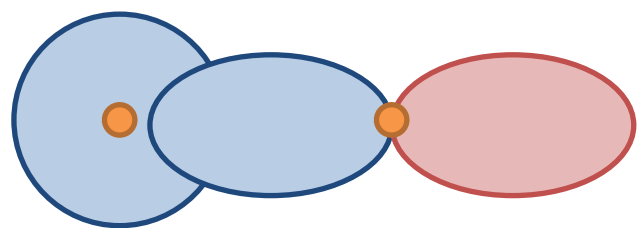
実際に計算するのは非常に大変なのだが, 大雑把に以下のような関係が成り立つ.

1. エネルギーの近い軌道に重なりがあると,
軌道が混ざってエネルギーが変化する
2. 元の軌道のエネルギーが近いほど,
重なりが大きいほど, エネルギーの変化は大きい
3. 強め合う重なりはエネルギーが下がる(結合性軌道)
4. 弱め合う重なりはエネルギーが上がる(反結合性軌道)
(原子軌道と同じく, 節面が多い方がエネルギーが高い)

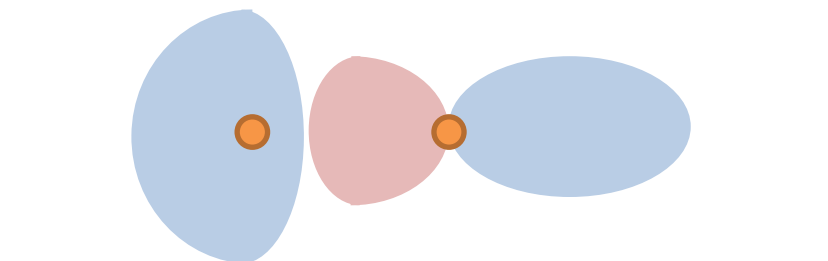
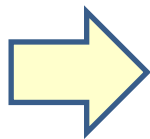
例:



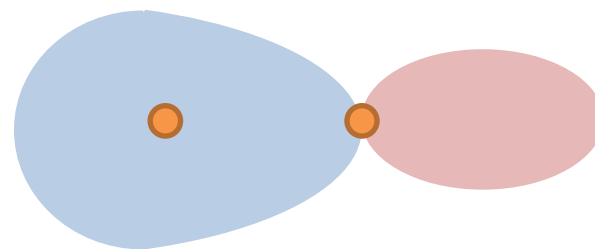
例:



s軌道とp軌道(横)
(重なりが大きい)

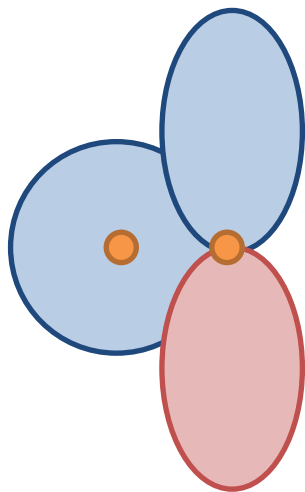


反結合性軌道
(エネルギーかなり高い)

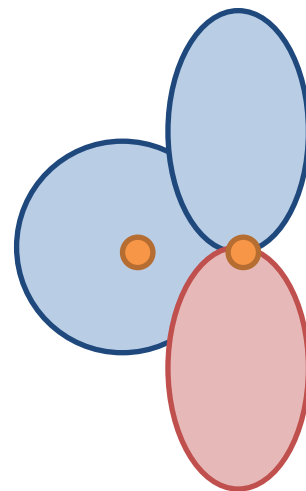
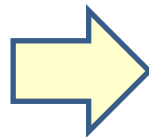


結合性軌道
(エネルギーかなり低い)

例:

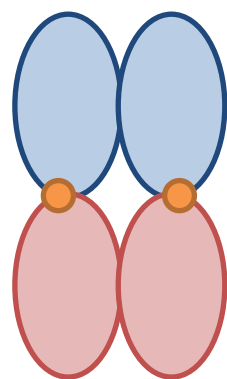


s軌道とp軌道(縦)

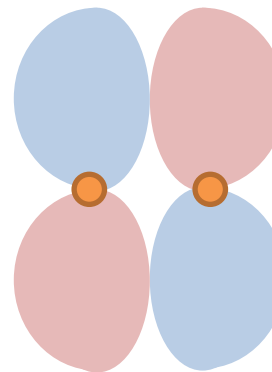
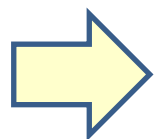


変化無し(2つの別々の軌道のまま)
(s軌道とp軌道のまま)
∵ 重なりがゼロ
(正と負の重なりが打ち消し合う)

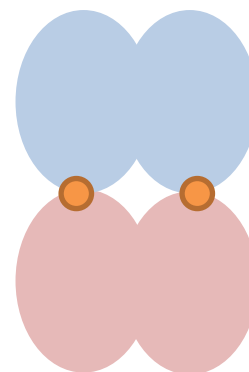
例:



p軌道(縦)とp軌道(縦)
(重なりが小さい)



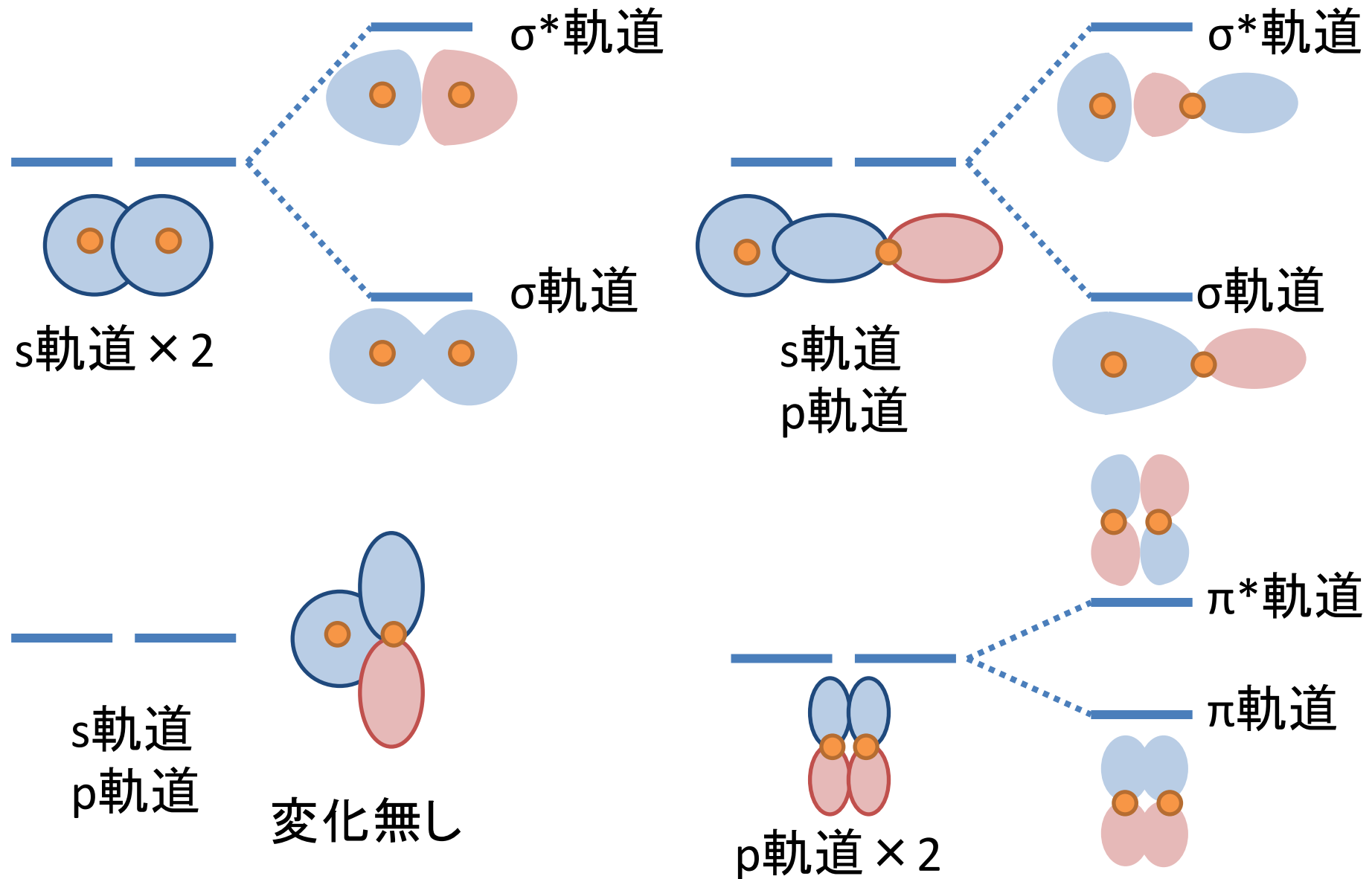
反結合性軌道
(エネルギー少し高い)



結合性軌道
(エネルギー少し低い)

π 結合は重なりが小さいので、エネルギー変化も小さい

エネルギー差も含めて書くと, こんな感じ



軌道が求まったら、次に考えるのは電子配置.

原子の場合

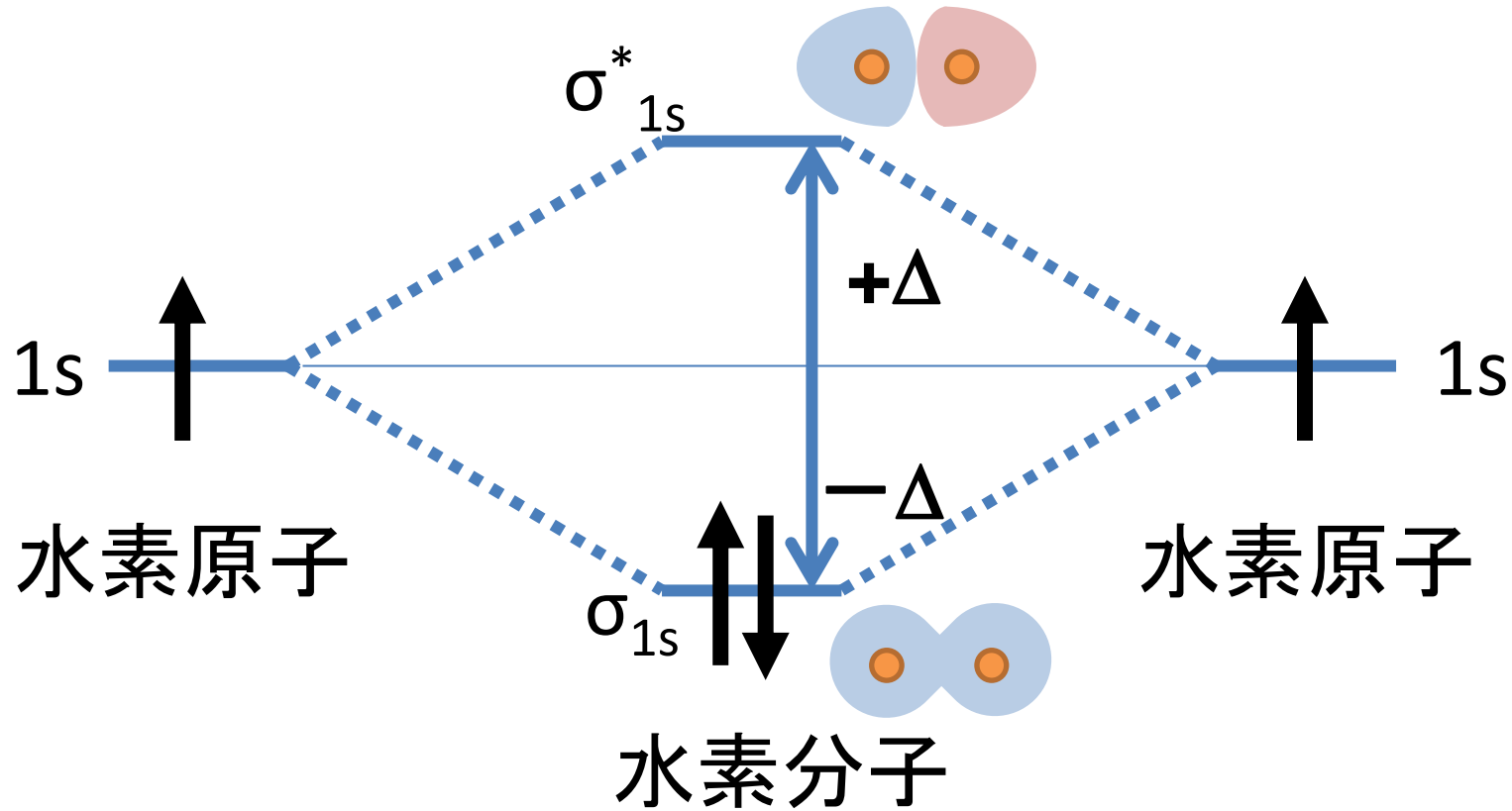
1. 原子軌道が決まる.
2. 原子軌道のエネルギーの順序が決まる.
3. エネルギーの低い原子軌道から電子を詰める.
⇒ 原子の電子配置が決定

分子の場合

1. 原子軌道が重なって分子軌道が出来る.
2. 分子軌道のエネルギーの順序が決まる.
3. エネルギーの低い分子軌道から電子を詰める.
⇒ 分子の電子配置が決定

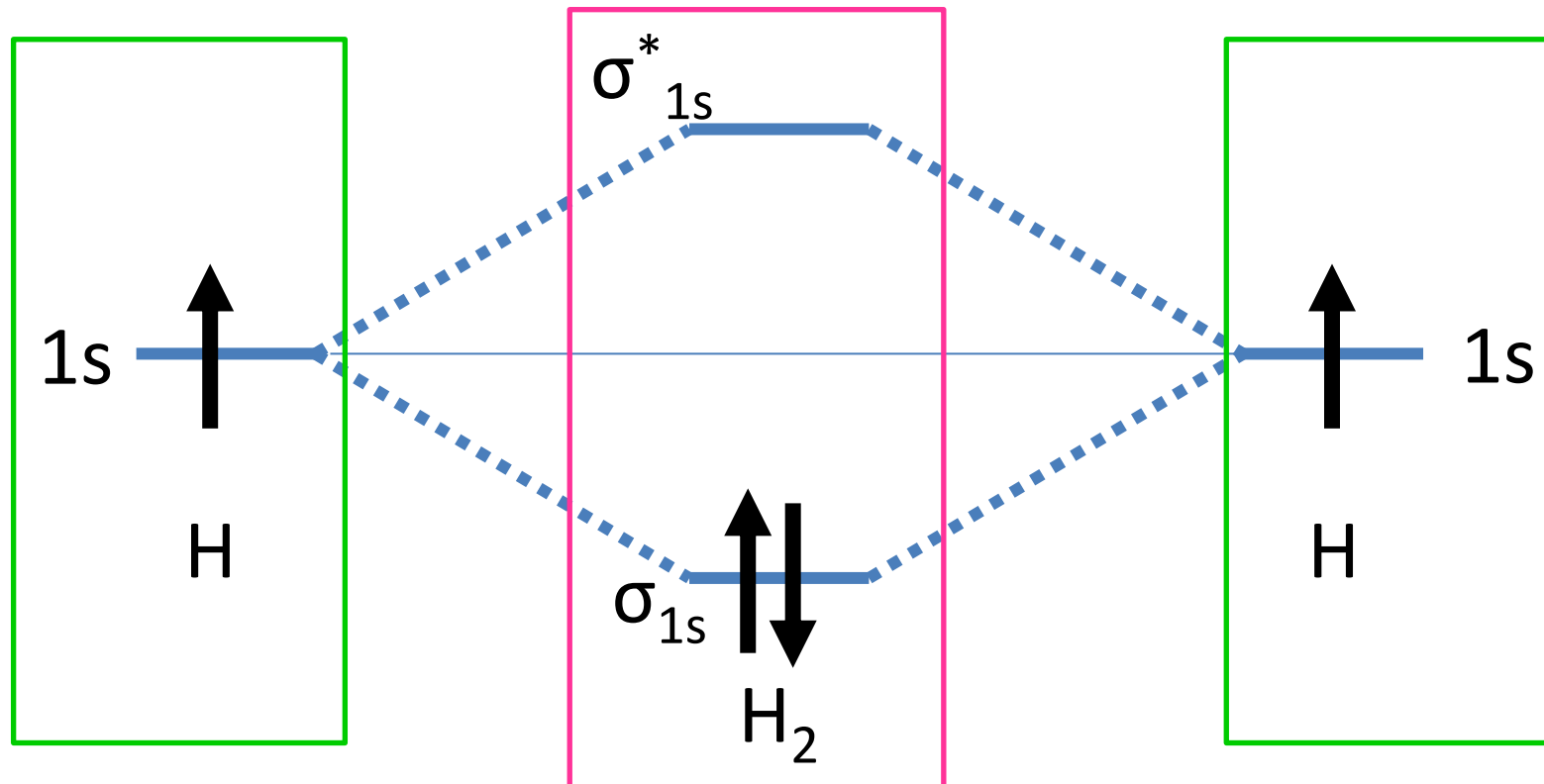
バラバラの原子の時よりエネルギーが低くなるなら、分子を作った方が得. だから結合を作って分子になる.

水素分子の場合，電子は2個。
(価電子を1個持つ水素原子が2つだから)



原子単独の時より 2Δ だけ安定化
 \Rightarrow 結合して分子を作った方が得

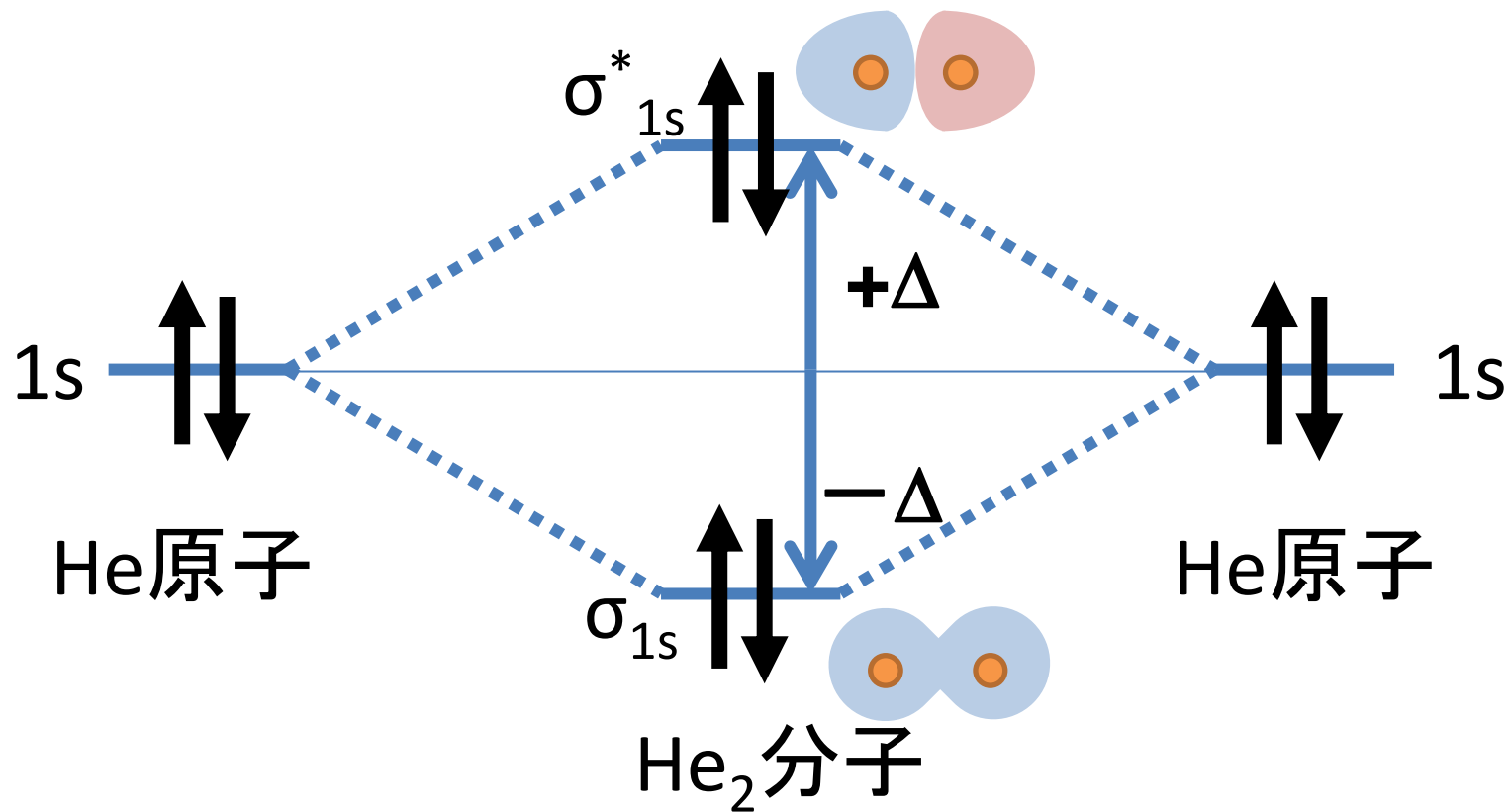
なお, こういった書き方では, 左右に結合する「前」の「原子だった時の軌道」の準位を書き, 中央に結合「後」である「分子の時の軌道」の準位を書くことが多い.



□ バラバラな原子のときの軌道と電子配置

□ 分子になったときの軌道と電子配置

では、水素では無くHeだったら？
使う軌道は同じ(1s). ただし電子の数が増える.



結合性軌道に入って Δ だけ安定化する電子 $\times 2$
反結合性軌道に入って Δ だけ不安定化する電子 $\times 2$
 \Rightarrow トータルでは得をしない(He₂分子にはならない)

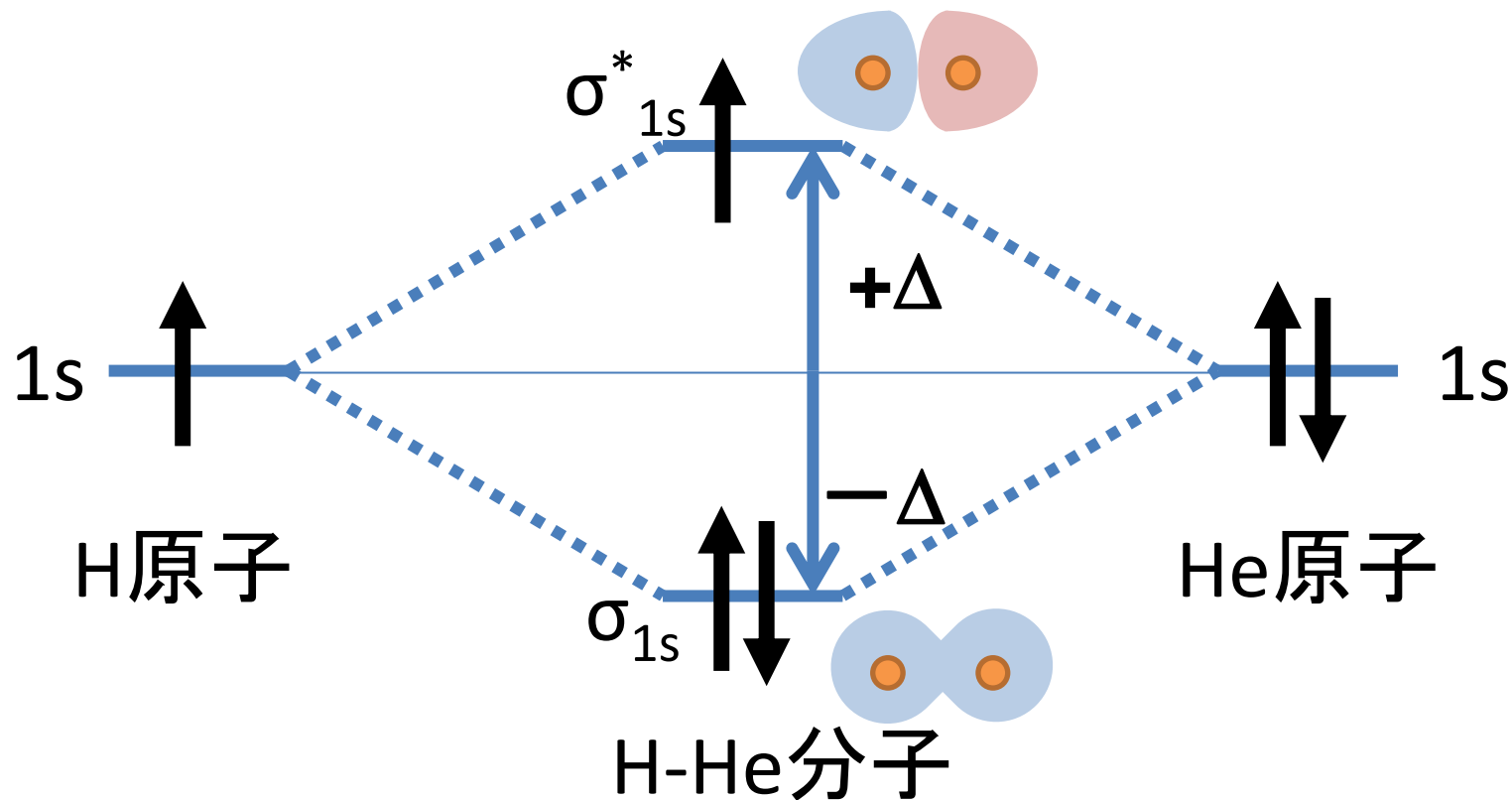
結合性軌道に入った電子と、反結合性軌道に入った電子は、エネルギーの利得を打ち消し合う。つまり、「結合性軌道の電子の数－反結合性軌道の電子の数」が重要になる。

この差し引きの結果、結合性軌道に入っている電子の方が2個多ければ単結合、4個多ければ二重結合、6個多ければ三重結合になる。

(差し引きした結果が奇数なら、0.5重結合や1.5重結合といった結合になる)

二重結合や三重結合ではより多くの電子のエネルギーが下がっている。つまり結合したときの安定化が大きい。言い換えれば、結合を切るのにそれだけ大きなエネルギーが必要ということになる。

H-He分子はどうだろう？



結合性軌道に入って Δ だけ安定化する電子 $\times 2$
反結合性軌道に入って Δ だけ不安定化する電子 $\times 1$
 \Rightarrow 少し得をするので存在 (0.5重結合で分解しやすい)

まとめると、分子軌道法の考え方は以下のようなになる。

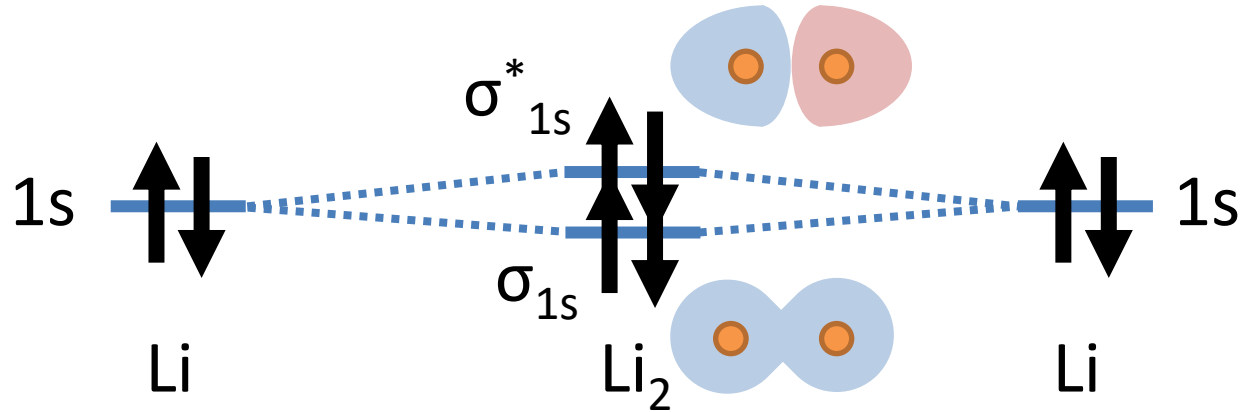
- ・原子が近づくと、原子軌道が混ざって分子全体に広がった分子軌道へと変化する。
- ・この時、エネルギーが近く重なりのある軌道が混ざる。
強め合う重なり \Rightarrow 安定な軌道(結合性軌道)
弱める重なり \Rightarrow 不安定な軌道(反結合性軌道)
- ・重なりが大きいほど、エネルギーの変化も大きい。
- ・出来た分子軌道に、電子を詰めていく。
- ・バラバラな原子の時より総エネルギーが低くなるなら、結合した方が得 \Rightarrow 分子を作る

いくつかの二原子分子の軌道を考えてみよう.
 H_2 , He_2 は既に扱ったので, Li_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.



まず、内殻電子の1s軌道同士が結び付き、 σ_{1s} (結合性)と σ_{1s}^* (反結合性)が出来る。ただし内殻電子はあまり広がっておらず軌道の重なりも小さい。そのためエネルギーの変化も非常に小さくなる。

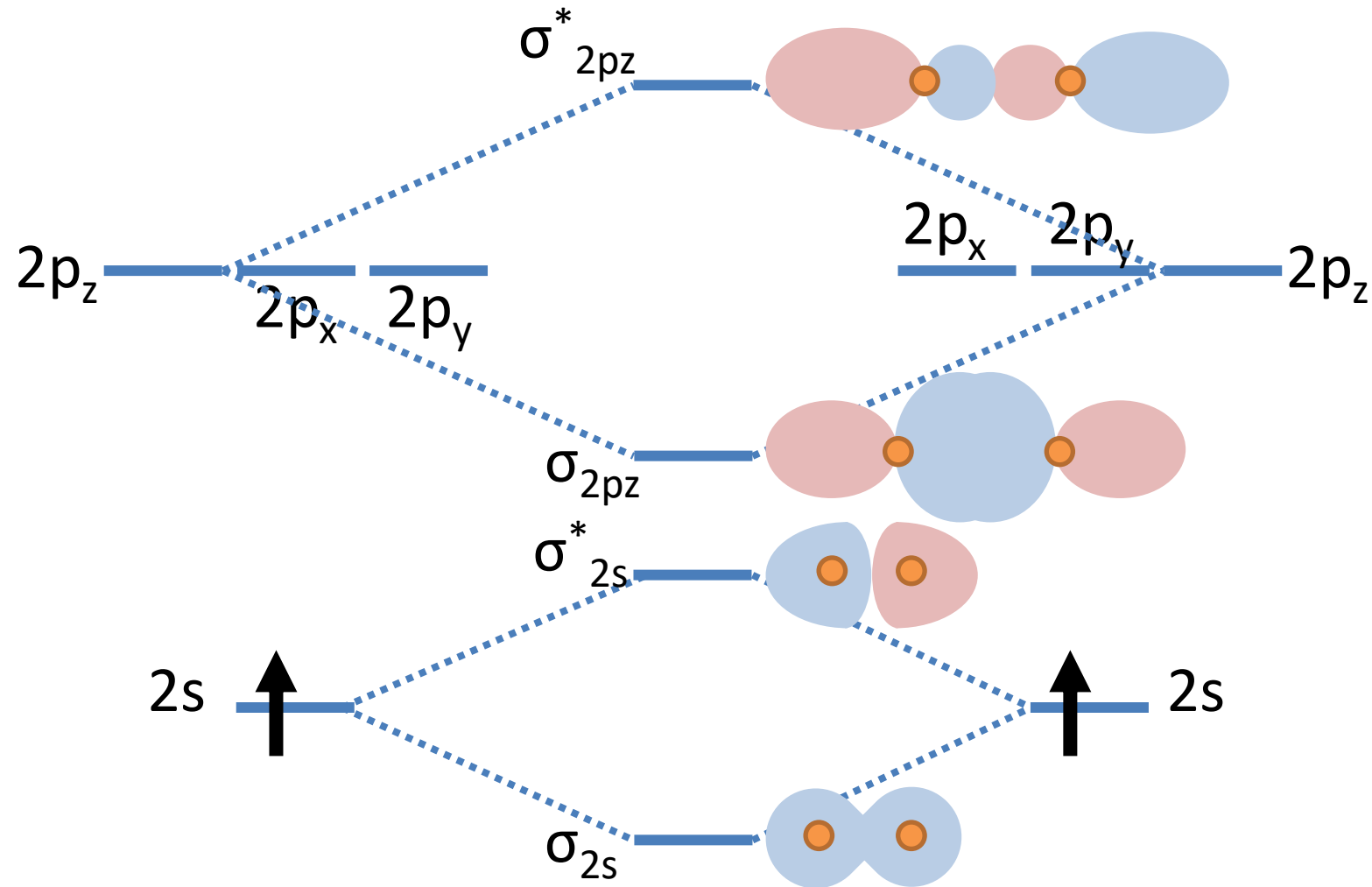


ここに、Liの内殻電子(2個 \times 2 = 4個)を入れる。

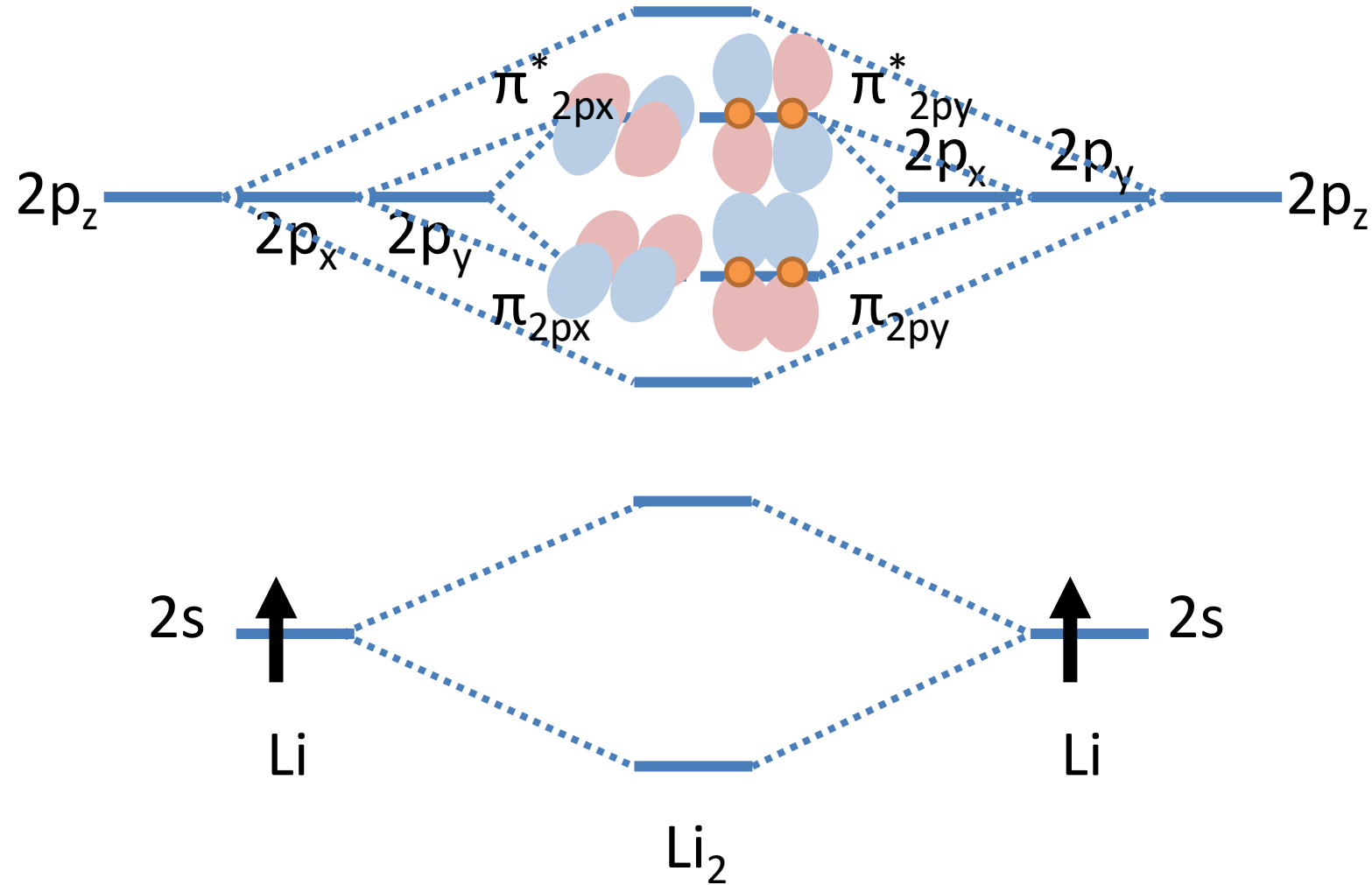
すると結合性軌道と反結合性軌道が同じ数の電子で埋まるので、これらの軌道は結合には関与しない(+2-2=0)。

このように、内殻の電子は結合には関与しないので、今後の議論では最初から内殻電子は無視する事にしよう。

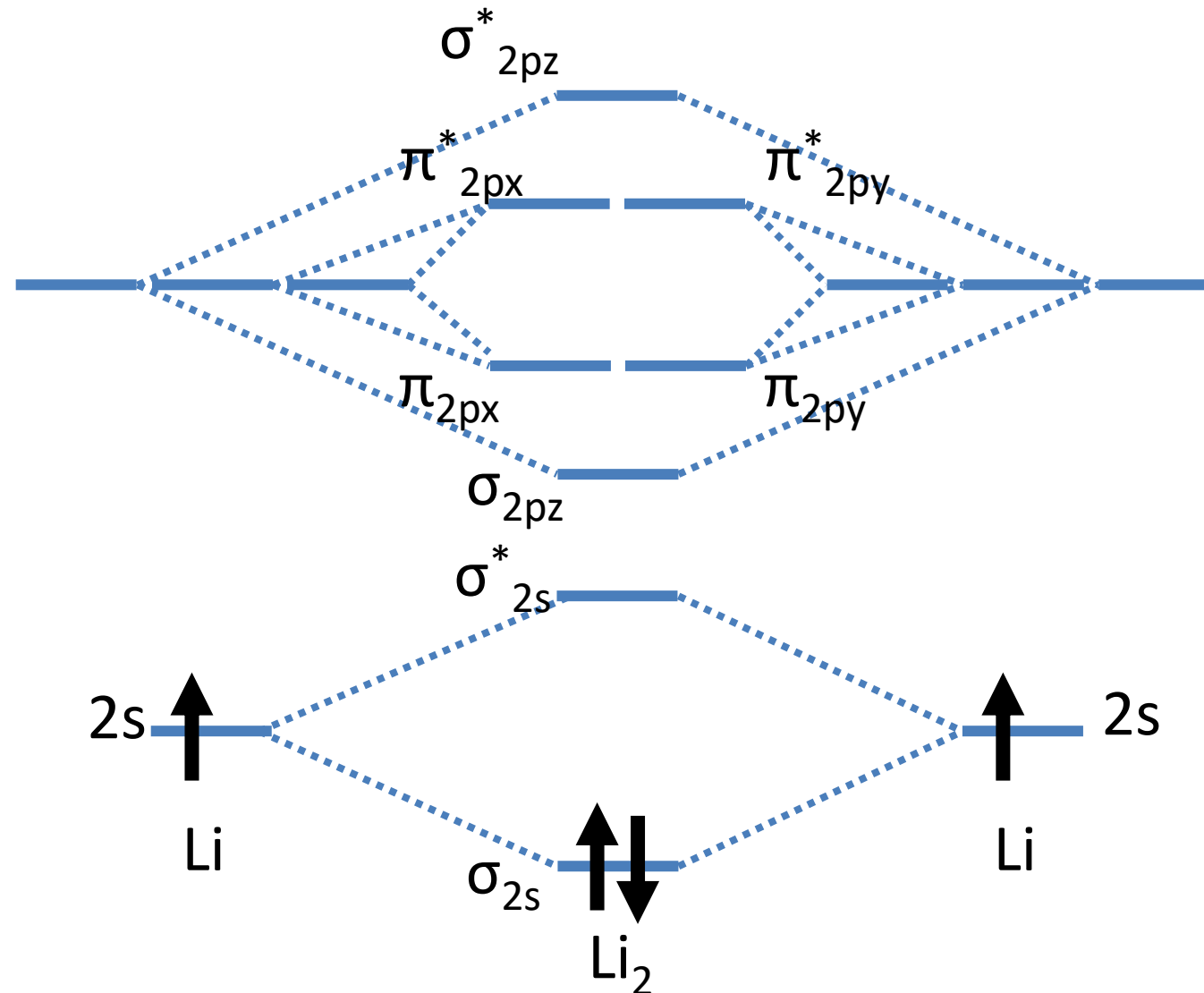
次に、 $2s$ と $2p$ 軌道を考えよう。
 $2s$ 同士、(空の) $2p_z$ 同士は、 σ 結合を作る。



空の $2p_x$ 同士, $2p_y$ 同士は π 結合を作れる.



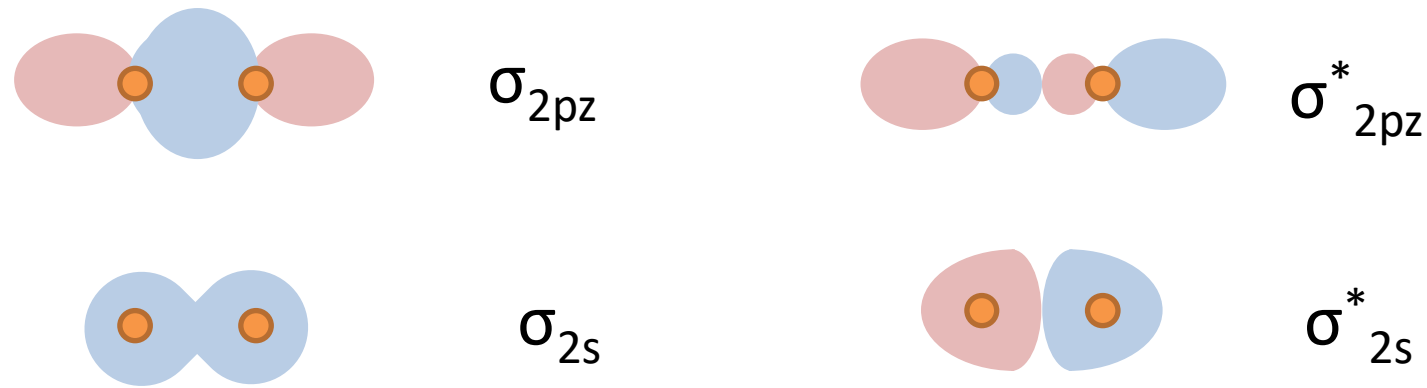
その結果, こうなる. 電子 (Liの価電子: 1) を配置すると.....



Li_2 分子は安定に存在できる(単結合)

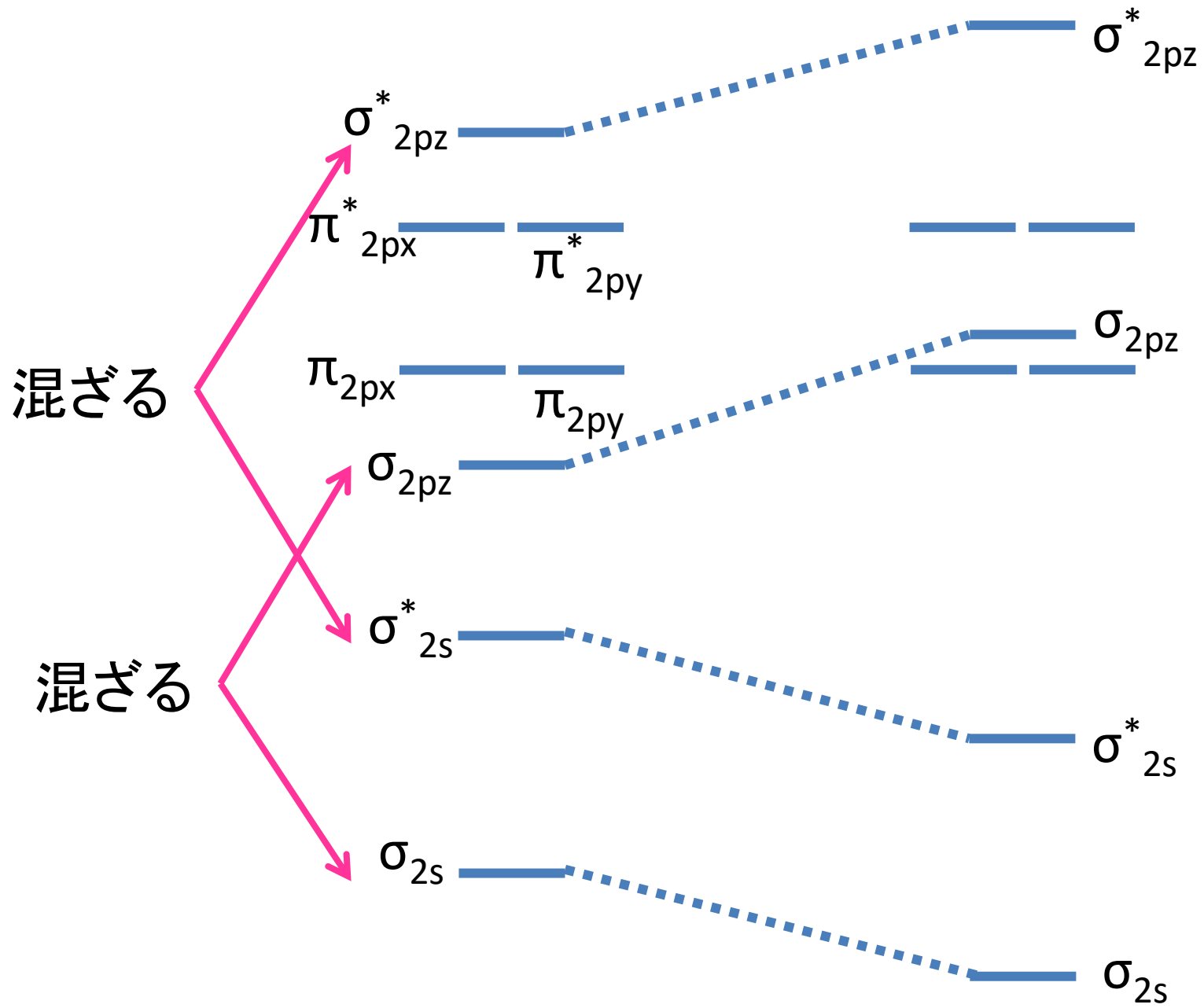
以下ちょっと細かい話

※実際は, さらに σ_{2s} と σ_{2pz} , σ_{2s}^* と σ_{2pz}^* が混ざる.
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.

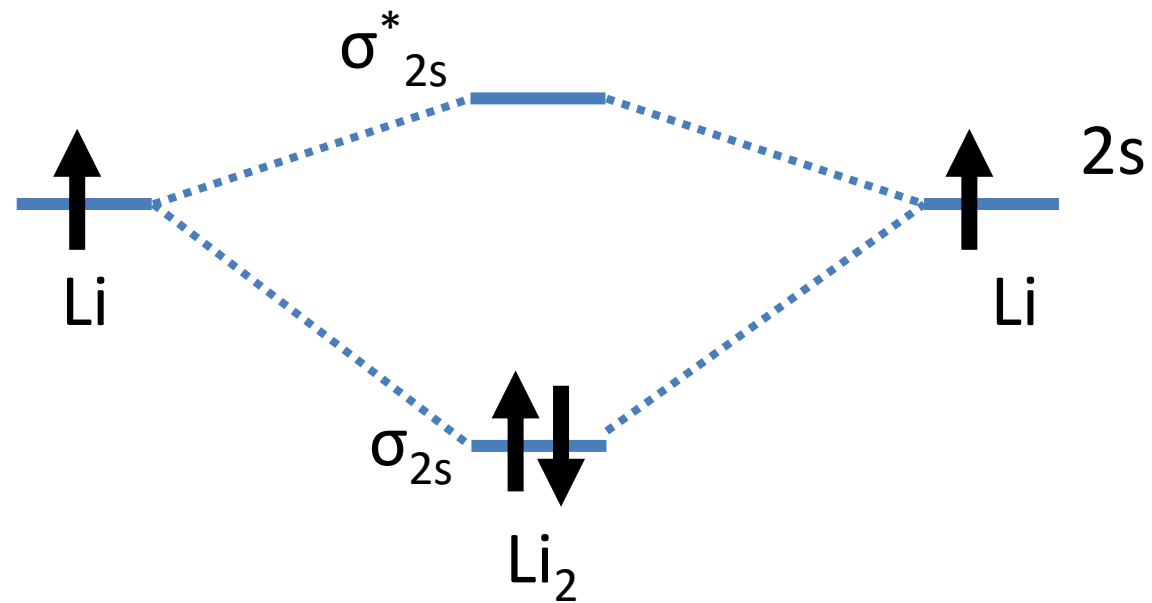
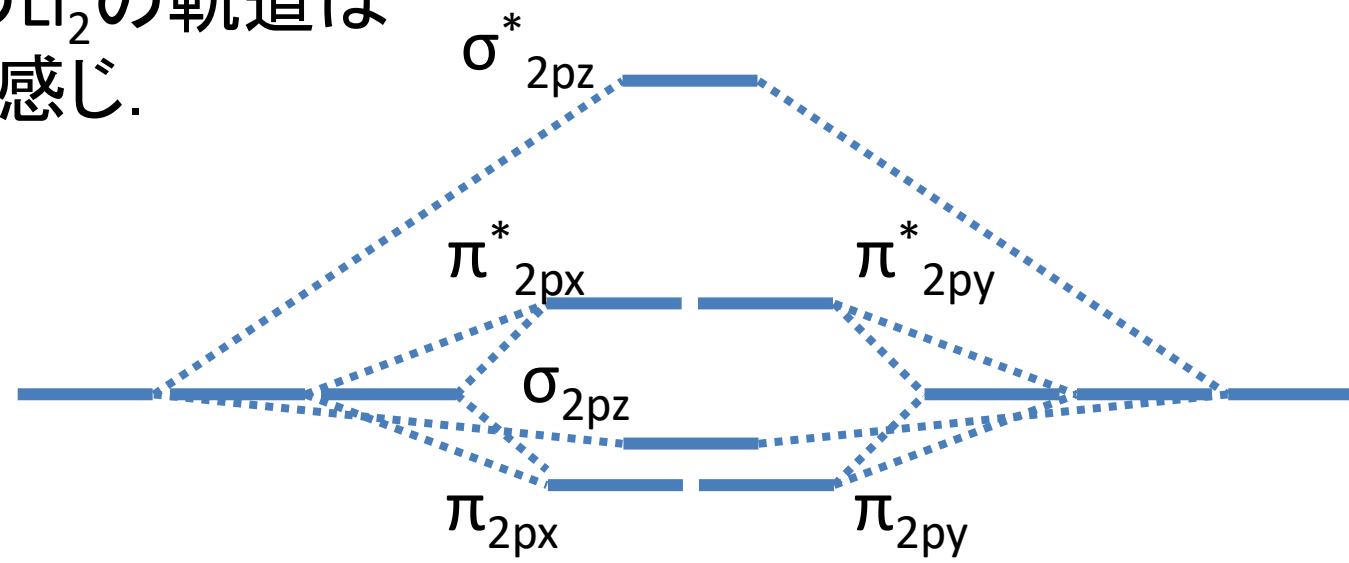


この結果, σ_{2s} と σ_{2pz} , σ_{2s}^* と σ_{2pz}^* も少し混ざる.
すると, エネルギーの低い方はさらに低く, エネルギーの
高かった方はさらに高くなる.

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).

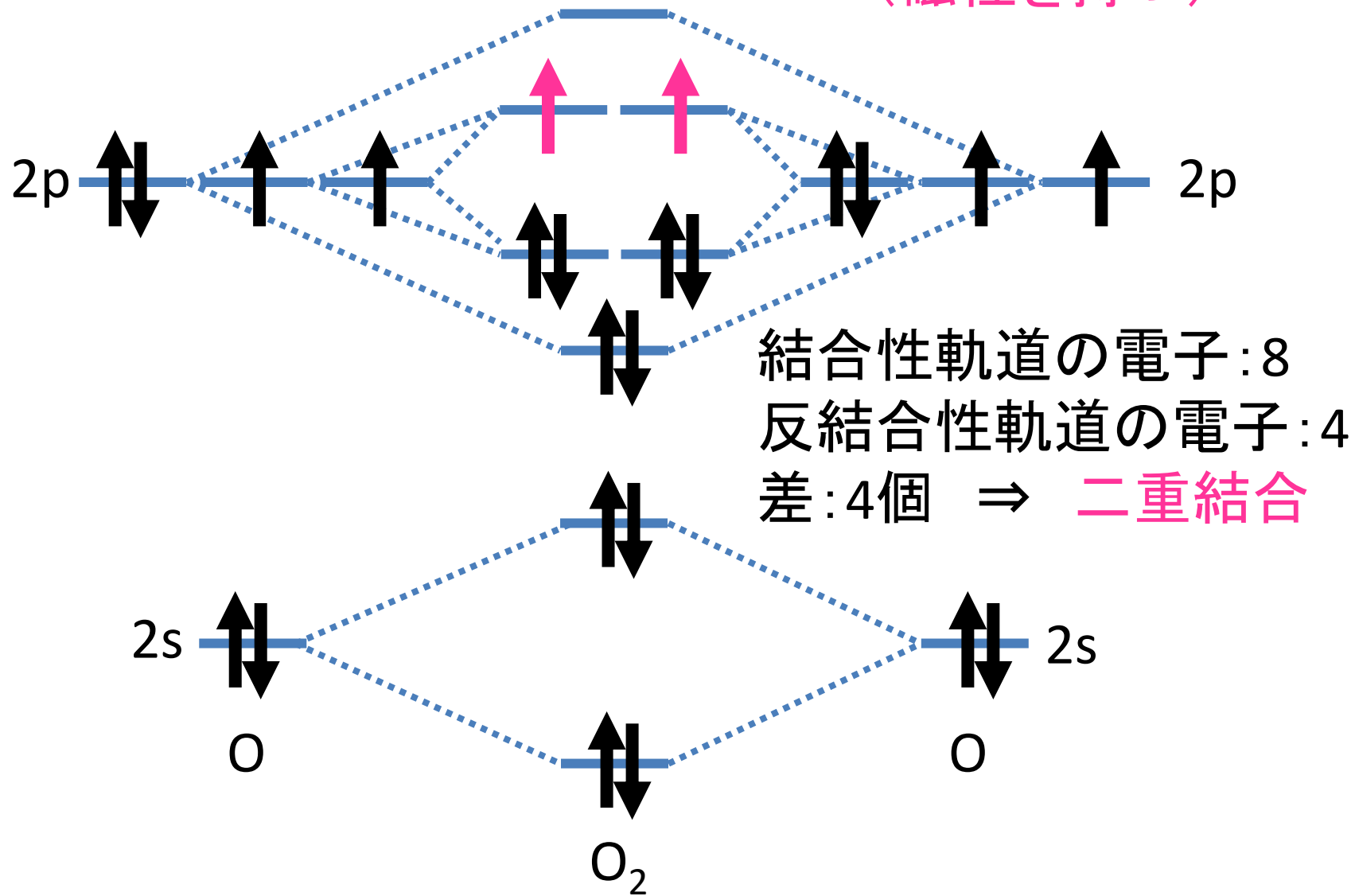


実際のLi₂の軌道は
こんな感じ.

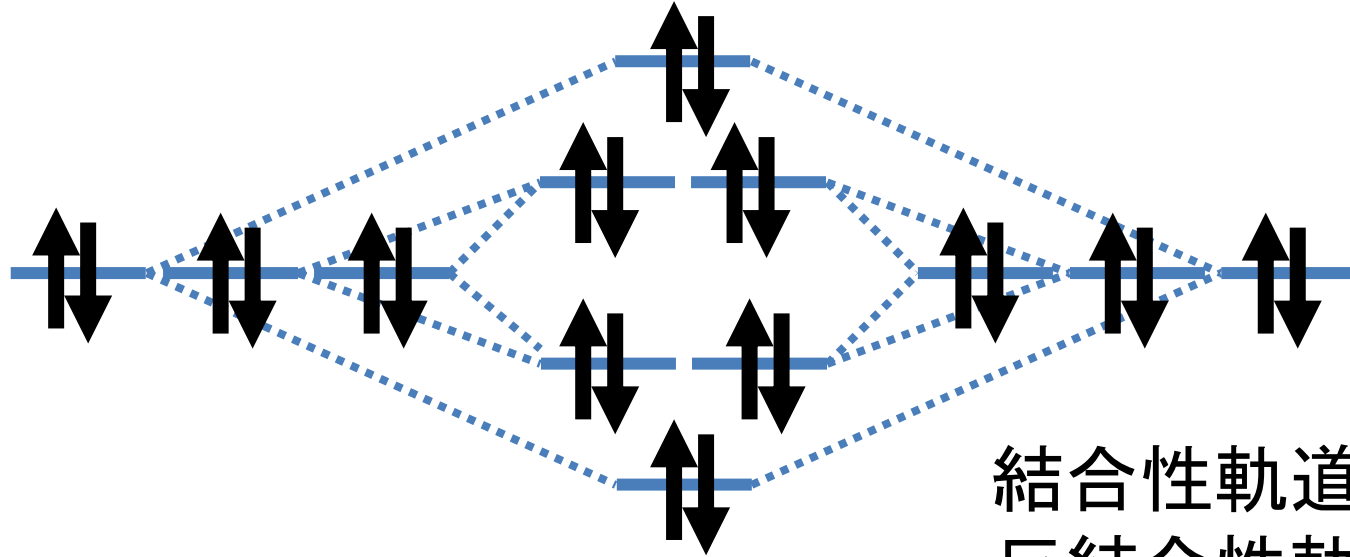


酸素分子 (O_2) の場合
(Oの価電子: 6)

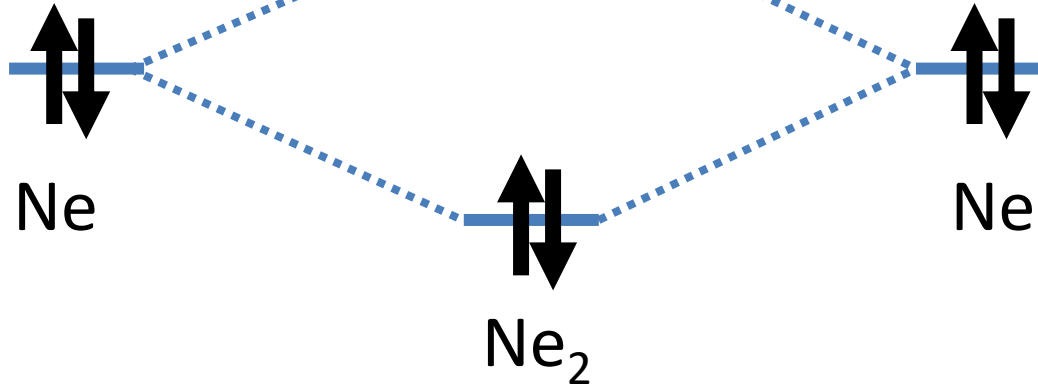
不対電子 × 2個
(磁性を持つ)



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



分子の軌道をまじめに考える「分子軌道法」は正確な結果を与えるが、考えるのが難しい。

そのため、あまり厳密な議論を必要としない場合には、もっと単純な考え方（混成軌道と原子価結合法）がよく使われる。

特に有機化学の分野では、混成軌道 & 原子価結合法による考え方がよく使われる。

（細かい議論には分子軌道法も使われる）

考えやすいように, もっと単純化する場合
(有機化学, 生化学などの大部分はこれでいける)

非常に単純に,

- ・2つの原子の,
- ・価電子を1つ持つ軌道同士が重なると
- ・結合が出来る

と考える.

これは分子軌道法をものすごく単純化したモデル.

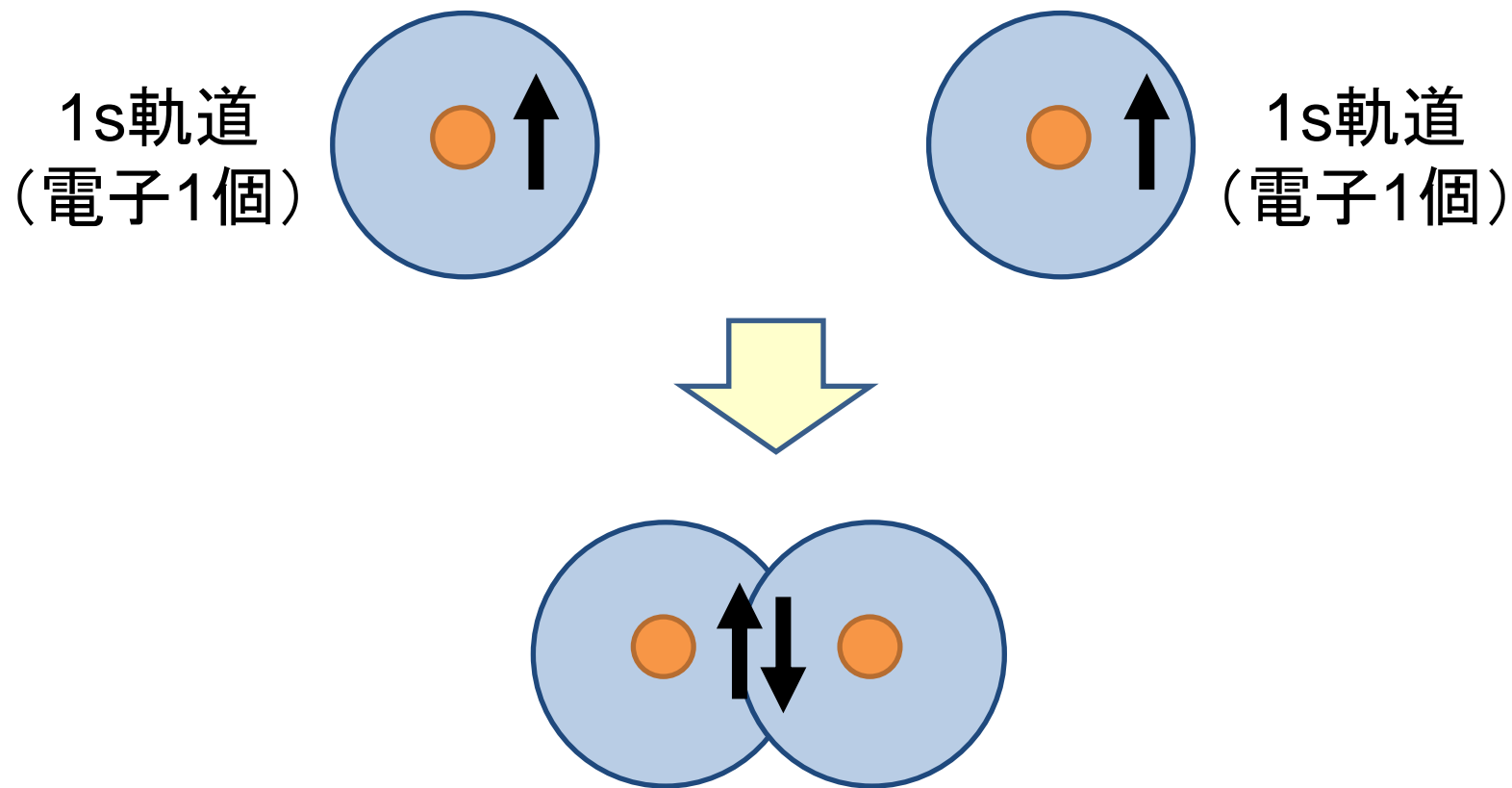
(軌道が重なる \Rightarrow 結合性 & 反結合性軌道が出来る)

(価電子1つずつ \Rightarrow 結合性軌道に電子2つ)

簡単なので, 人間が頭で考えるのに便利(ただし不正確)

※分子軌道法は正確だが, 多くの場合で計算機が必要

例：水素分子の結合



電子1個を持つ軌道同士が重なる
⇒ 結合が出来る

この考え方に、s軌道とp軌道の「混成」を導入すると、大抵の化合物(特に有機物)は説明できるようになる。

s軌道とp軌道はエネルギーが近い

⇒ 混ぜ合わせて、新しい軌道に再編成

元々はs軌道が1つ、p軌道は3つ.

s軌道1つとp軌道3つを混ぜる

⇒ sp^3 混成軌道が4つ

s軌道1つとp軌道2つを混ぜる

⇒ sp^2 混成軌道が3つ

混ぜっていないp軌道が1つ

s軌道1つとp軌道1つを混ぜる

⇒ sp 混成軌道が2つ

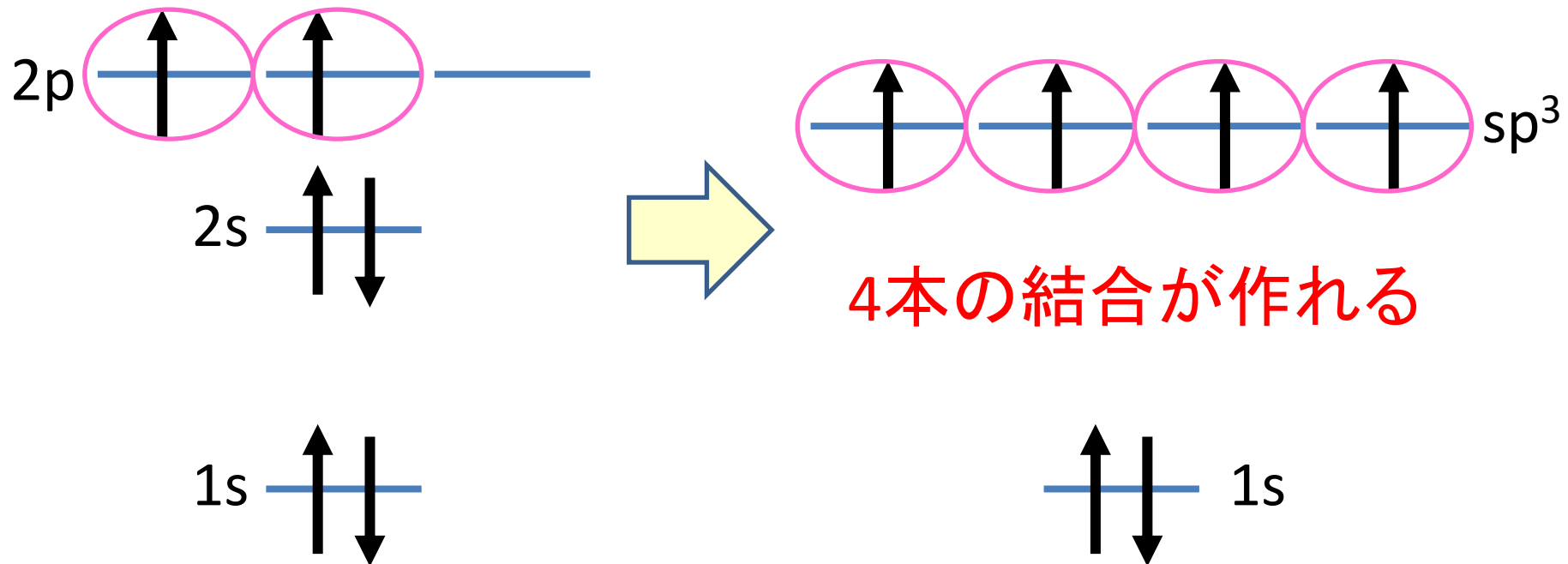
混ぜっていないp軌道が2つ

なぜ混成なんて事が起こるのか？

⇒ 結合本数が増え, エネルギーが下がるから

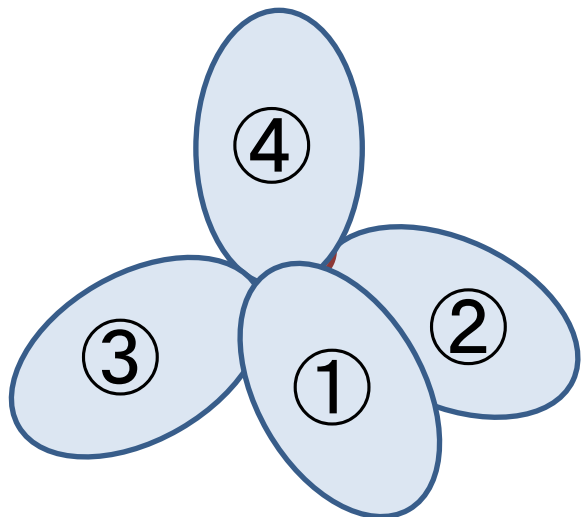
例: 炭素原子の場合

電子配置: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ ← 結合2本しか作れない

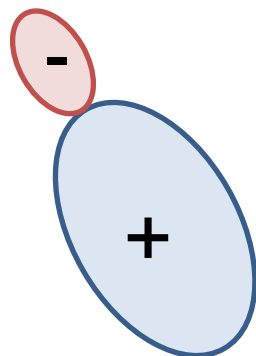


混成軌道の形(1): sp^3 混成(四面体型)

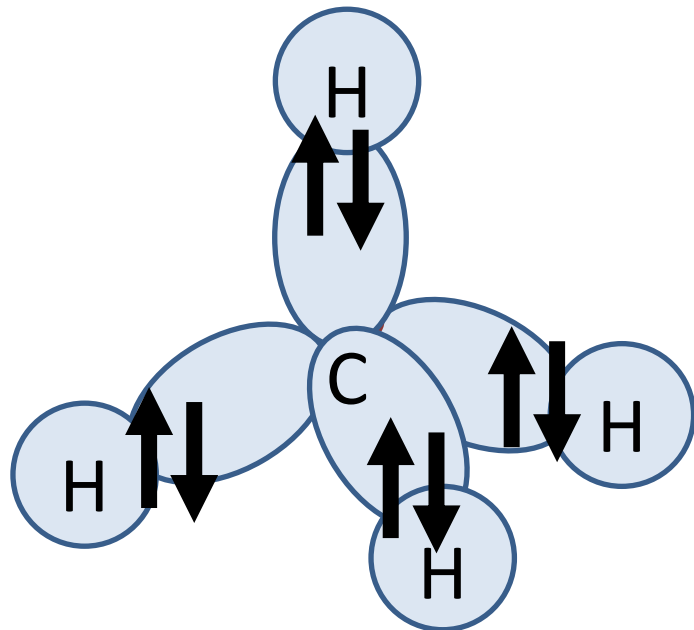
- s軌道と3つのp軌道全部を混ぜて作る4つの軌道
- 等間隔な4方向に伸びる → 正四面体型



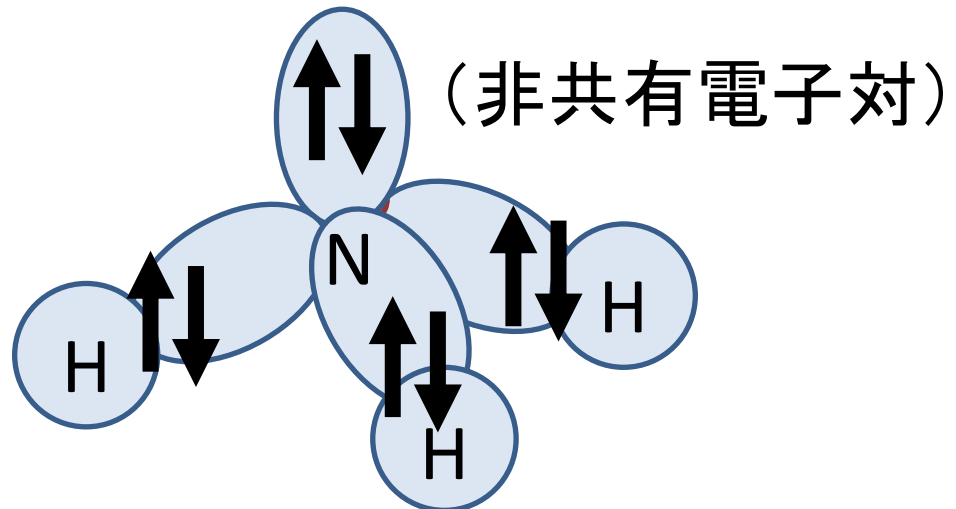
4本の単結合を作るのに使われる。
例: メタン(CH_4), エタン(H_3C-CH_3)
など多くの有機物に見られる。



※実際には, それぞれの軌道には
反対側に位相が逆の成分もある。
(書く時は省略する事が多い)

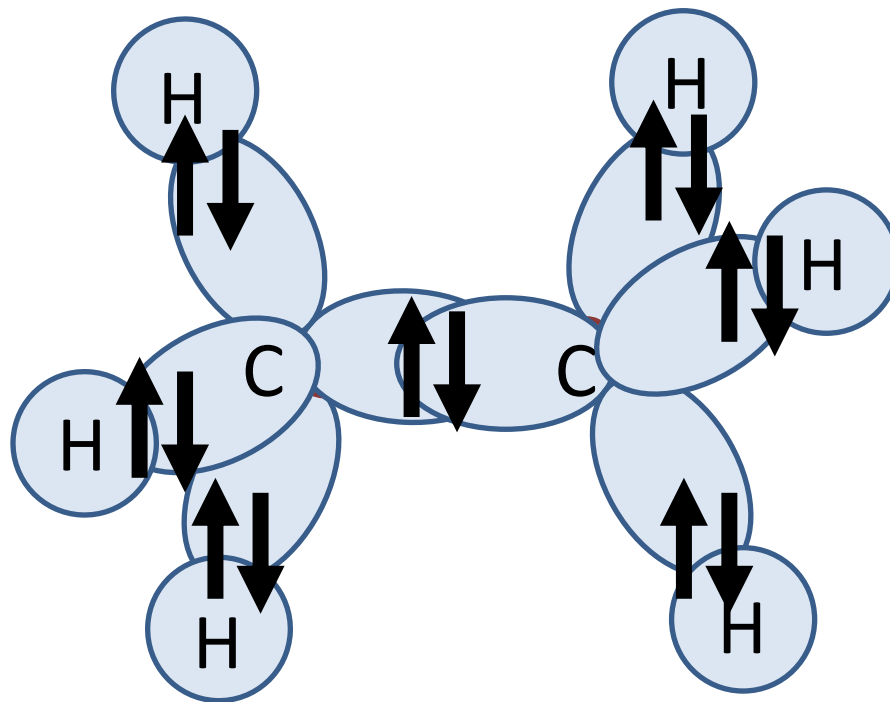


メタン



(非共有電子対)

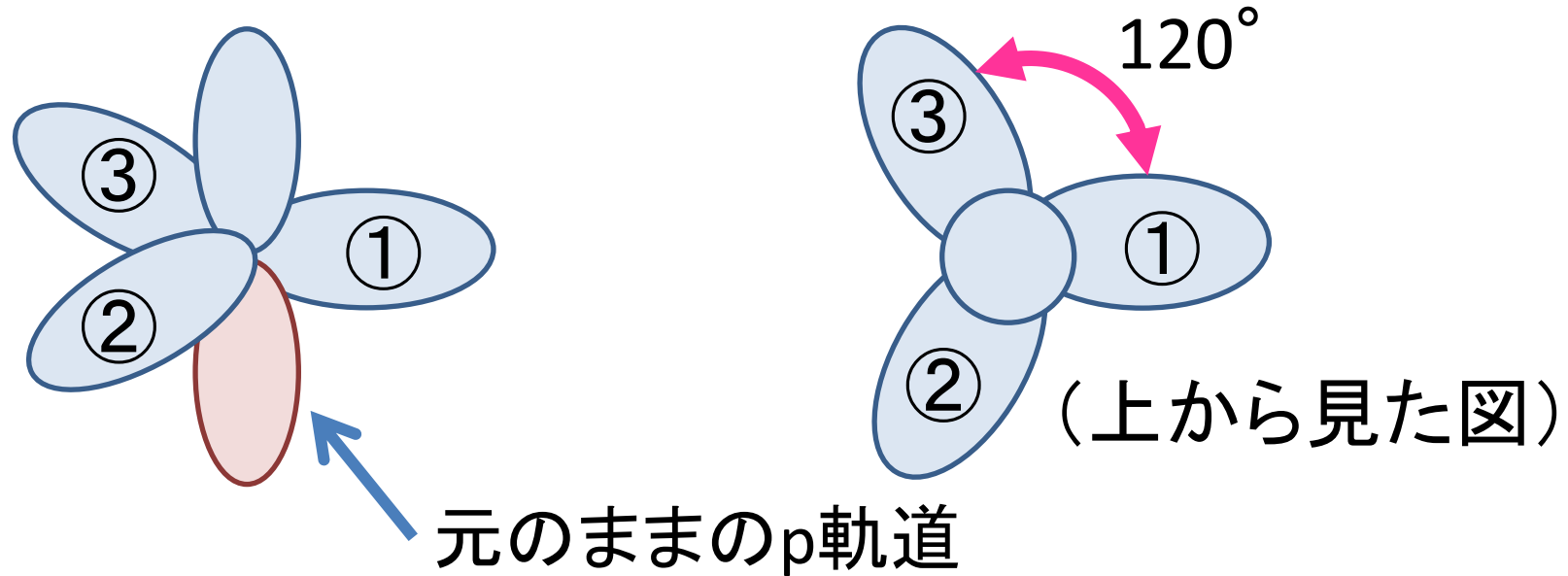
アンモニア



エタン

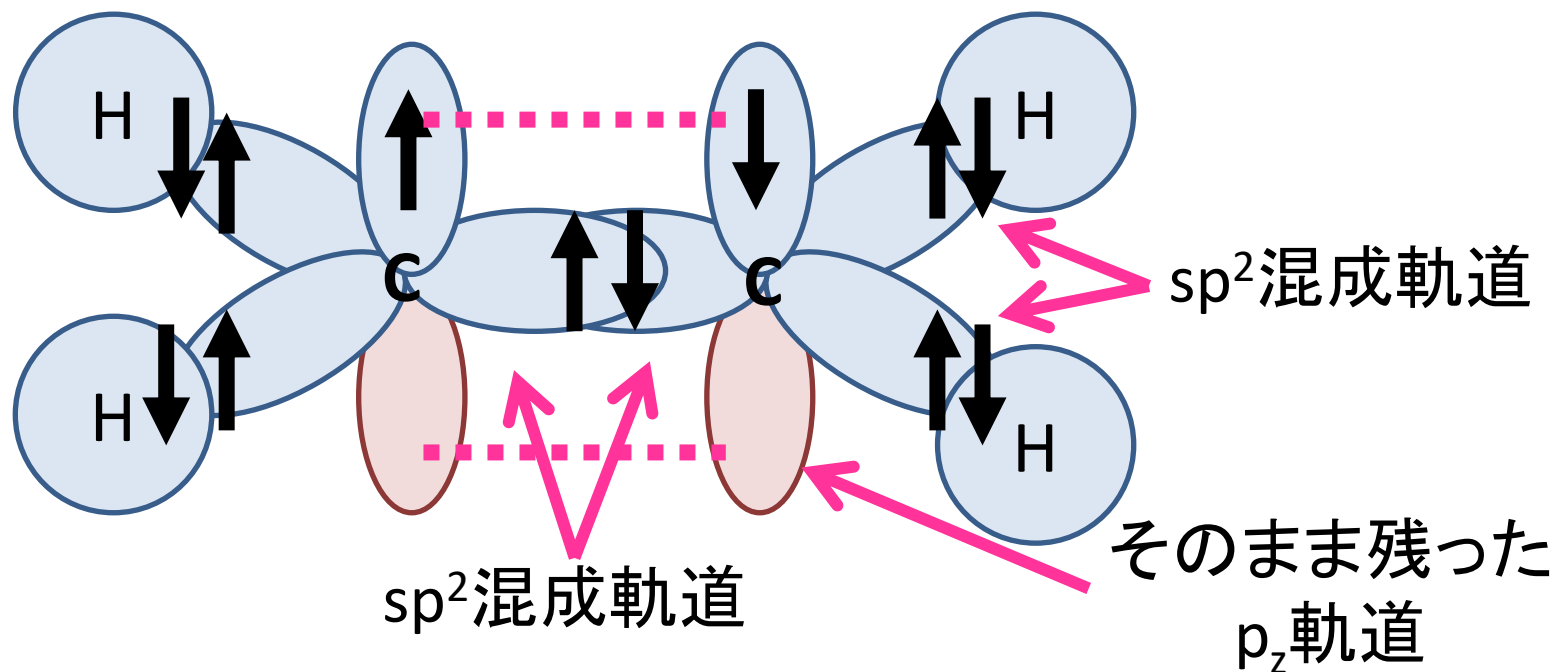
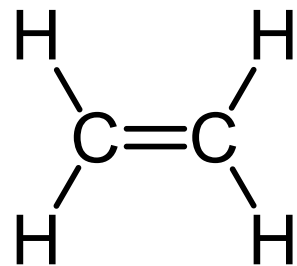
混成軌道の形(2): sp^2 混成(Y字型)

- s軌道と2つのp軌道を混ぜて作る3つの軌道
- Y字型の3方向に伸びる軌道
- 使わなかったp軌道1つはそのまま残る



二重結合を作るのに使われる。
例: エチレン($H_2C=CH_2$)など

例えばエチレン分子

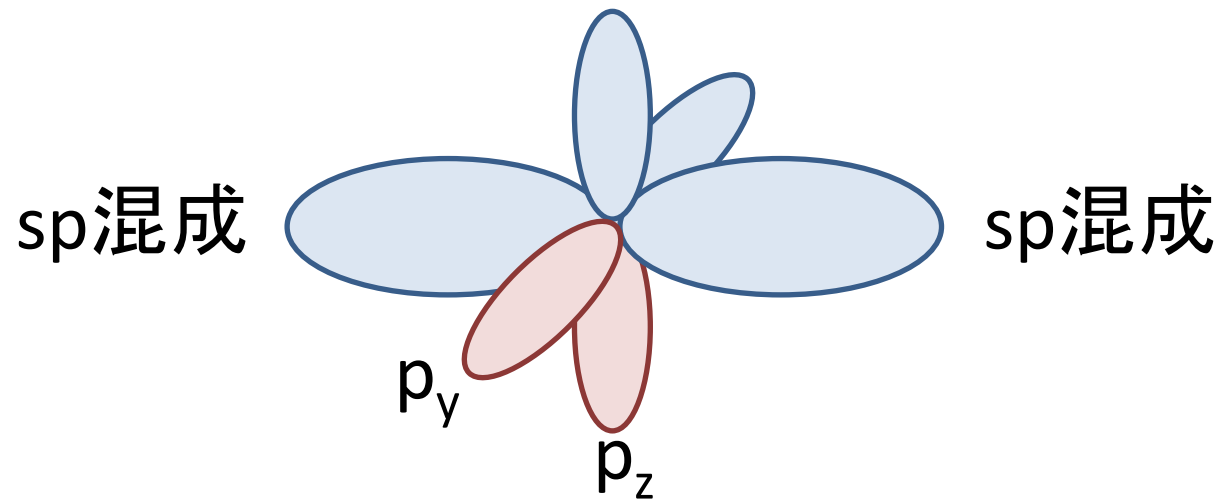


C=Cの間は、重なりが大きく強いσ結合が1つ、
重なりが小さく弱いπ結合が1つ、の計2本(二重結合)

混成軌道の形(3): sp混成(一直線型)

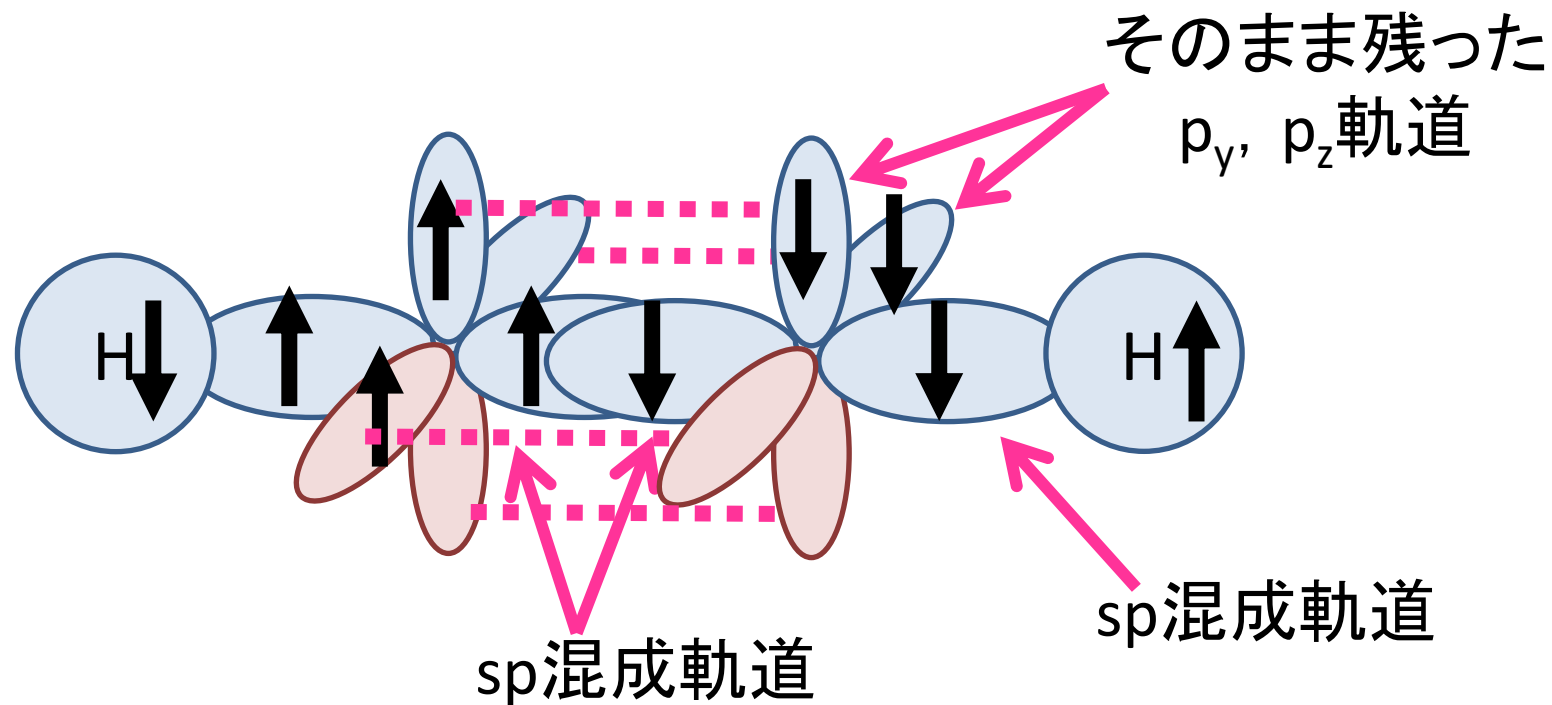
s軌道1つとp軌道1つ → 2方向に伸びる2つの軌道

残りのp軌道2つ → そのまま



主に三重結合を作るのに使われる。
例: アセチレン($\text{HC}\equiv\text{CH}$)など

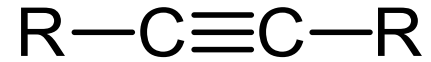
アセチレン分子 → $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
炭素をsp結合で考えると良い。



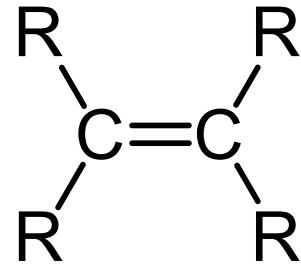
$\text{C}\equiv\text{C}$ の間は、重なりが大きく強い σ 結合が1つ、
重なりが小さく弱い π 結合が2つ、の計3本(三重結合)

大雑把に、以下の関係が成り立つ(事が多い)

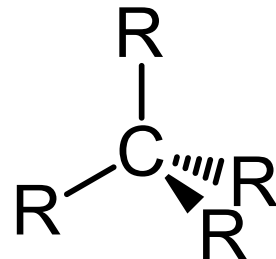
▪ 直線型の結合 \Leftrightarrow sp 混成 \Leftrightarrow 三重結合



▪ Y字型の結合 \Leftrightarrow sp^2 混成 \Leftrightarrow 二重結合



▪ 四面体型の結合 \Leftrightarrow sp^3 混成 \Leftrightarrow 単結合



本日のポイント

分子軌道

- ・原子が近づく \Rightarrow 原子軌道が重なる
- ・軌道が重なると, 原子軌道が組み合わさって「分子軌道」というものに変化(分子全体に広がった軌道に変わる)
- ・結合性軌道(結合時エネルギー低)と反結合性軌道(同 高い)
- ・軌道の重なりが大きい=エネルギー変化が大きい
- ・分子軌道に電子が詰まった時に, 元の原子よりエネルギーが下がるなら結合を作ったほうが得になる.

混成軌道と原子価結合法(もっと単純な考え方)

- ・わかりやすく, 有機化学で便利(ただし不正確)
- ・ sp 混成(直線), sp^2 混成(Y字), sp^3 混成(四面体)