

第4章 原子から分子

4.1 ルイスが考えた共有結合

- ・非金属元素の原子 → 分子の形成 (金属錯体分子も存在)
- ・オクテット説(八偶説)
- ・共有結合: 2原子が電子対を共有することによってできる結合 (それぞれの原子に**不対電子**が存在していること)

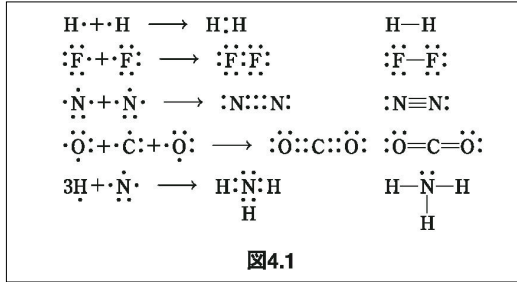


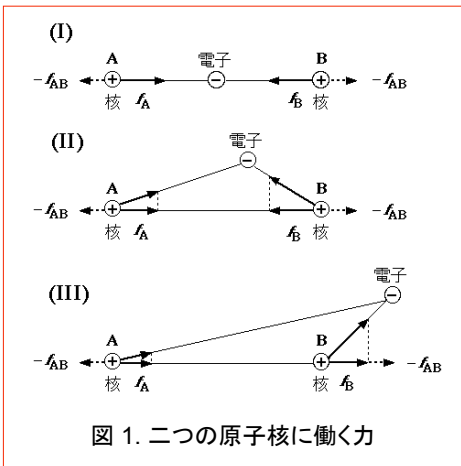
図4.1

- ・そもそも共有結合が形成される源は何か
- ・なぜ、二重結合や三重結合が形成されるのか
- ・分子の形は何に基づいているのか

●直感的な共有結合の理解

二つの原子核(A, B)が1個の電子を共有すると核間に引力が生じて、核同士を引きつける。(結合性領域と反結合性領域が生じる)

<注> 核間に電子が2個入ると電子間の反発が生じるが、電子のスピンの向きが逆向きだと反発力が小さい。



核Aと核Bの軸上に沿って働く総合的な力Fの見積もり

(1)核Aと核B間の反発力 $-2f_{AB}$
 (2)核Aと電子間の引力 f_A
 (3)核Bと電子間の引力 $(\pm)f_B$

(I)・(II)のとき(結合性領域)
 $F = f_A + f_B - 2f_{AB} > 0$ (引力)

(III)のとき(反結合性領域)
 $F = f_A - f_B - 2f_{AB} < 0$ (反発力)

<核間距離Rの変化にも注意>
 近づきすぎると反発力が増大

$$f = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

●分子軌道法 (分子軌道: MO, Molecular Orbital) <参考>

- (a) **分子軌道**: 複数の原子核が作るポテンシャルの場の中で運動している電子の波動関数(分子中の電子軌道)。分子軌道(MO)に対しても、原子軌道(AO)のときと同様に、**パウリの排他原理およびフントの規則が成り立つ**とする。
- (b) 多電子原子のときと同様に、分子中の電子に対するシュレディンガー方程式の厳密解は得られない。そこで、**分子軌道(MO)として、結合に関係する原子の電子軌道(原子軌道-AO)を用いて近似する**。
- (c) 分子軌道(ϕ)は結合に関係する原子軌道(ψ_a, ψ_b)の**線形結合で近似する**。
(線形結合: LCAO, Linear Combination of Atomic Orbital)

$$\phi = c_a \psi_a + c_b \psi_b$$

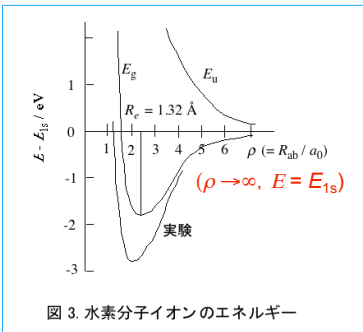
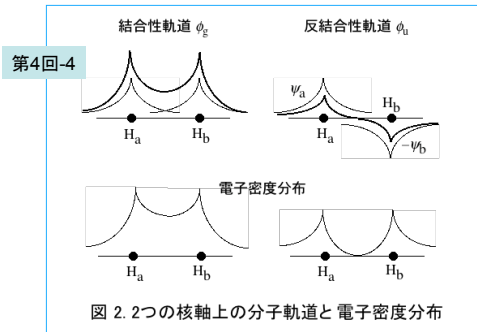
- (d) **原子が結合距離に近づいたとき、原子軌道(AO)が干渉して新しい波動性の分子軌道(MO)が形成される**と考える。
- (e) 原子軌道の重みを表す係数(c_a, c_b)は、波動関数 ϕ に対応するエネルギー E が最低になるように決定される(**変分法**)。⇒(異核二原子分子の極性)
- (f) 結合に関係する**原子軌道(AO)が2個利用される**ときには、**分子軌道(MO)も2個形成される**。⇒**結合性軌道, 反結合性軌道**

●水素分子イオン(H_2^+)の分子軌道とエネルギー <参考>

- ・多電子原子の原子軌道 ⇒1電子系の水素類似原子を基本とした。
- ・分子軌道においても、**1電子系の2原子分子を基本として考える**。

○水素分子イオン(H_2^+)の分子軌道

結合性軌道: $\phi_g = c[\psi_a(1s) + \psi_b(1s)]$ (→エネルギーの安定化)
 反結合性軌道: $\phi_u = c[\psi_a(1s) - \psi_b(1s)]$ (→不安定化)



○水素分子イオン(H₂⁺)のエネルギーEの計算 <参考>

・分子軌道(結合性軌道と反結合性軌道)

$$\begin{aligned}\phi_g &= c_a\psi_a(1s) + c_b\psi_b(1s) = c[\psi_a(1s) + \psi_b(1s)] \\ \phi_u &= c_a\psi_a(1s) - c_b\psi_b(1s) = c[\psi_a(1s) - \psi_b(1s)]\end{aligned}$$

・ハミルトニアン(エネルギーに対する演算子)

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\nabla_1^2 + V \\ &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\nabla_1^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{R}\right) \\ \left(\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right)\end{aligned}$$

・水素分子イオン(H₂⁺)のエネルギーE

$$\begin{aligned}\hat{H}\phi &= E\phi, \quad \int\phi\hat{H}\phi dv_1 = \int\phi E\phi dv_1 = E\int\phi\phi dv_1 = E \\ E_g &= \int\phi_g\hat{H}\phi_g dv_1, \quad E_u = \int\phi_u\hat{H}\phi_u dv_1 \\ &(\text{全空間積分}) \quad (E_u: \text{核間斥力大})\end{aligned}$$

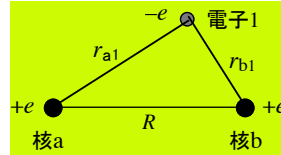


図4. 水素分子イオンの座標

・水素原子のハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e}\nabla_1^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{1}{r_{a1}}\right)$$

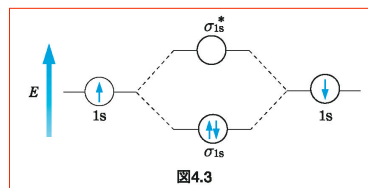
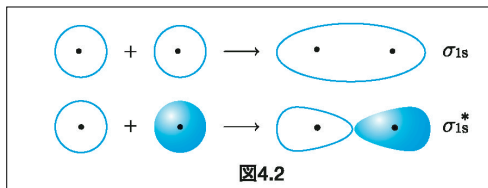
・水素原子のエネルギーE_{H(1s)}

$$E_{H(1s)} = \int\psi_a(1s)\hat{H}\psi_a(1s)dv_1$$

4.2 共有結合1:シグマ(σ)結合

[σ結合-電子分布が結合軸に関して方向性をもたない(結合軸上)]

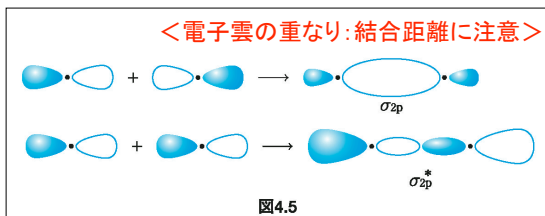
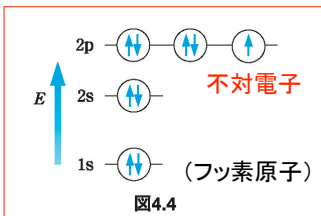
・水素分子(H₂): (1s軌道 ± 1s軌道), 結合性軌道(+, σ_{1s})と反結合性軌道(-, σ_{1s}^{*})



<注: HeがHe₂分子をつらないのはなぜか?>

・リチウム分子(Li₂): (2s軌道 ± 2s軌道) (+, σ_{2s}; -, σ_{2s}^{*})

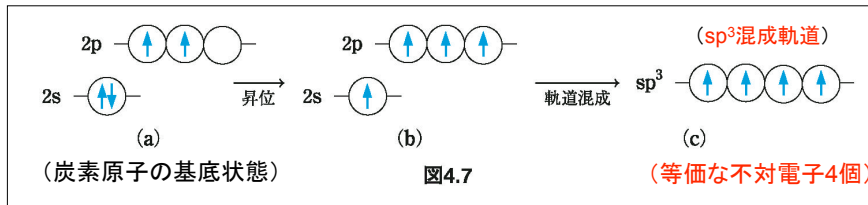
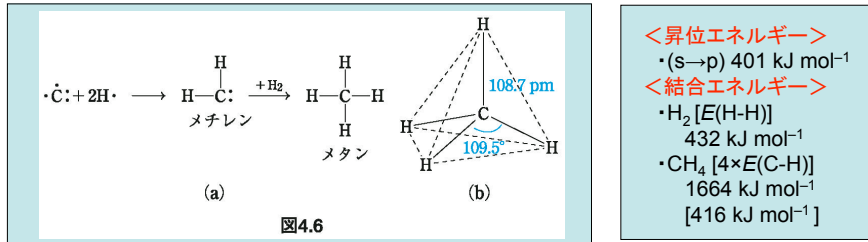
・フッ素分子(F₂): (2p軌道 ± 2p軌道) (+, σ_{2p}^{*}; -, σ_{2p})



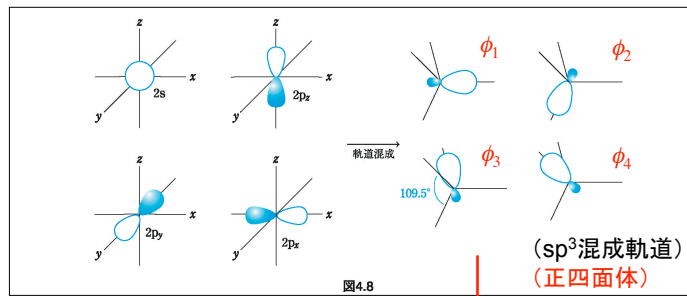
4.3 分子の形と軌道の混成

- ・3原子以上からなる分子の成り立ち
- ・ここでは、メタンCH₄、アンモニアNH₃、水H₂Oを中心に考える。

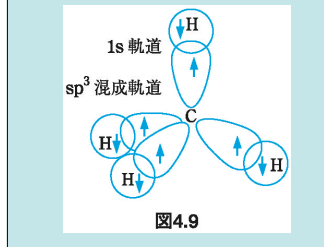
(a) 混成軌道(sp³混成軌道)-炭素原子中の電子の軌道⇒メタンCH₄



・混成軌道(sp³混成軌道)の成り立ち



・メタンCH₄(CとHがσ結合)



(4つの等価なsp³混成軌道) <参考>

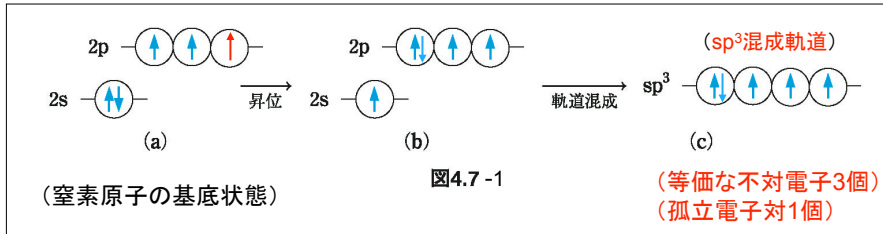
$$\phi_1(sp^3) = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \rightarrow \phi_1(1,1,1)$$

$$\phi_2(sp^3) = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \rightarrow \phi_2(1,-1,-1)$$

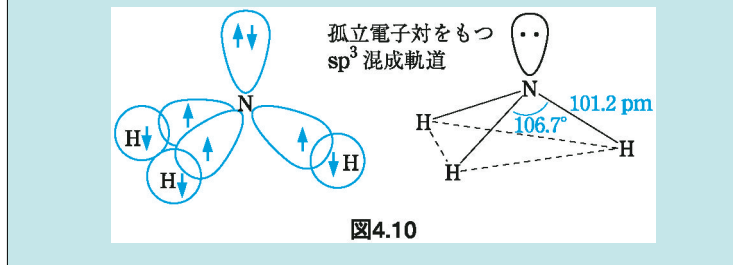
$$\phi_3(sp^3) = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \rightarrow \phi_3(-1,-1,1)$$

$$\phi_4(sp^3) = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \rightarrow \phi_4(-1,1,-1)$$

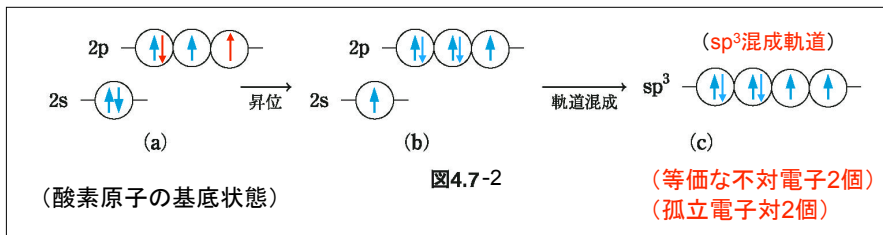
(b) 混成軌道 (sp^3 混成軌道) - 窒素原子中の電子の軌道



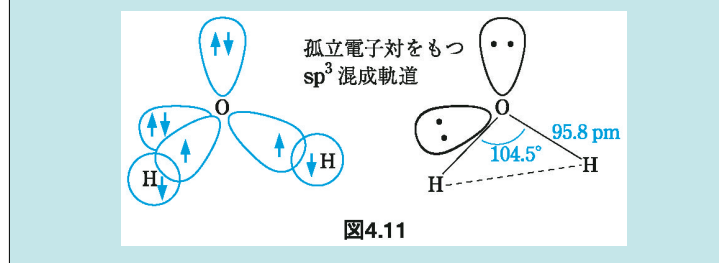
・アンモニア NH_3 (NとHが σ 結合)



(c) 混成軌道 (sp^3 混成軌道) - 酸素原子中の電子の軌道



・水 H_2O (OとHが σ 結合)



(d) 炭素原子と、水素原子以外の原子(C, N, O)との σ 結合

エタン: $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, メチルアミン: $\text{CH}_3\text{—NH}_2$, メタノール: $\text{CH}_3\text{—OH}$

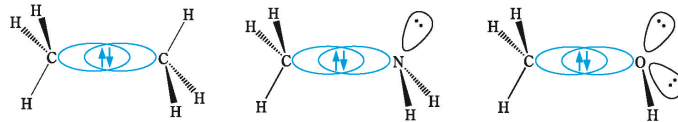


図4.12

共有結合 (σ 結合, π 結合-次回)

- ・共有結合が形成されるには, 相手原子も不対電子をもつこと。
- ・不対電子の軌道が**相互に最も大きく重なる方向**に, 共有結合が形成される。

混成軌道(ポーリング) (次回のspおよび sp^2 混成軌道を含める)

- ・原子中の電子軌道の組み合わせ(混成)
分子の形(結合角)に深く関係する。
- ・不対電子の数で, その**原子の原子価**が決まる。
(配位結合では, 不対電子が残ることがある-次回)