

第4章 化学結合

4.1 イオン結合

イオン結合は、陽イオンと陰イオン間の静電的な引力による結合である。イオン結合の典型は岩塩(NaCl)にみられるが、以下では、Na原子とCl原子からNaCl分子が生成する反応、



を調べてみよう。この反応はLiとFの距離 R によって次の3つの領域に分けて考えることができる(図4.1)。

(I) $R=\infty$ では、NaとCl間に相互作用はなく、系の全エネルギー $E(R)$ は個々の原子のエネルギーの和に等しい。

(II) NaとClが距離 R_{CT} まで接近すると、Naから1個の電子がClに移動する。

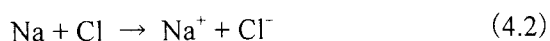


図4.1 NaCl分子の全エネルギー。

この過程を電荷移動(charge transfer, CT)という。Naから電子を取り出すには、Naのイオン化エネルギー(I_{Na})が必要であり、Clに電子を与えると、Clの電子親和力(A_{Cl})のエネルギーが放出される。したがって、陰陽イオンの生成には、 $I_{Na}-A_{Cl}$ のエネルギーが必要となる。陰陽イオンが生成すると、両イオン間には静電引力が働き、系の全エネルギー $E(R)$ は、

$$E(R) = I_{Na} - A_{Cl} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4.3)$$

となる。位置エネルギーによる安定化が、陰陽イオンの生成に必要なエネルギーより大きくなると、 $E(R)<0$ 。すなわち、Na原子とCl原子として存在するよりも Na^+ イオンと Cl^- イオンとして存在する方が安定になる。

(III) このように生成した陰陽イオンがさらに接近すると、静電引力のほかに、陰陽イオンの電子雲の重なりによる反発力がはたらく。この反発力によるエネルギーは近似的に R^{-n} ($n=9\sim 12$)に比例するため、 R の減少とともに急激に大きくなる。その結果、系のエネルギーはある核間距離 R_0 で極小値 $E(R_0)$ をとる。この R_0 を結合距離、 $E(R_0)$ を結合エネルギー(または解離エネルギー)という。NaCl分子では、 $R_0=0.236\text{ nm}$ 、 $E(R_0)=-4.22\text{ eV}$ であることが実験でわかっている。

(4.3)式から、陰陽イオンが生成するのに必要なエネルギーが小さいとき、イオン結合は形成されやすいことがわかる。この条件を満たすのは、アルカリ金属ようにイオン化エネルギーの小さい原子と、ハロゲンのように電子親和力の大きい原子の組合せである。

[問1] 実測値 $I_{Na}=5.14\text{ eV}$ 、 $A_{Cl}=3.61\text{ eV}$ から、電荷移動が生じる距離 R_{CT} を求めよ。

4.2 共有結合

Lewis による電子対結合の理論(1916 年)では, 化学結合は隣接した原子間で 2 個の電子(電子対)を共有することによって生じる. たとえば, 反応



では, 水素原子の未対電子が 2 つ集まって電子対を形成し, これが 2 個の水素原子に共有されて安定な水素分子ができる. このような結合を共有結合という. Heitler と London は水素分子に対して量子論を初めて適用し, 共有結合の本質を明らかにした(1927 年). 彼らの理論的方法は原子価結合(valence bond, VB)法とよばれる. VB 法では, 原子に局在した原子軌道や混成軌道で分子の波動関数を表現するが, 最初から分子全体に広がった軌道を考える理論も発展した. 分子軌道(molecular orbital, MO)法である. 以下では, 取扱いが簡単な MO 法に基づいて共有結合を調べてみよう.

まず, 水素分子イオン(H_2^+)を例にとって, 共有結合の定性的なイメージを描いておこう. 図 4.2(a)は 2 個の原子核(陽子)だけが存在する場合である. 原子核の電荷を $+e$, 核間距離を R とすると, 位置エネルギーは,

$$V(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4.5)$$

この場合, 原子核が無限に離れた状態($V=0$)の方が安定であり, 2 個の原子核は互いに離れてしまう. ところが, 図 4.2(b)のように, 2 つの原子核の中央に電子が入ると, 位置エネルギーは,

$$V(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R} = -\frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4.6)$$

電子と 2 個の原子核が無限に離れた状態よりも安定になる. つまり, 2 個の原子核の間に入った電子は原子核を引きつける接着剤の役割を果たす. この古典的な静電力が共有結合の本質である. ただし, 古典的な粒子と異なり, 電子は狭い空間内で静止することができず, しかも空間を狭くするほど運動エネルギーは増加してしまう. その結果, 電子の運動する空間が 2 つの原子核の中央だけでなく原子核の周囲にも広がることで運動エネルギーの増加が抑えられ, また電子の存在確率(すなわち, 電子密度)が核間で高くなることで位置エネルギーが低下しているのである.

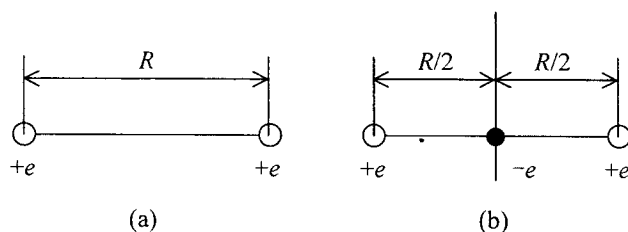


図 4.2 水素分子イオンの古典的模型.

[問 2] 水素分子イオン(H_2^+)において, 2 つの原子核が $(-R/2, 0, 0)$, $(R/2, 0, 0)$ にあるとき, 電子がどのような領域に存在すると, 系の位置エネルギーが負になるか.

4.3 水素分子イオン

一般の分子は2個以上の電子を含む(多体問題になる)ため, Schrödinger 方程式を解析的に解くことができない. そこで, 以下の近似を導入する.

(近似 1) 原子核の運動は無視する. つまり, 原子核は静止させて, 電子の運動のみ注目する.

(近似 2) 分子軌道 ψ を原子軌道 ϕ_i の線形結合で表す. LCAO-MO (linear combination of atomic orbital) 法とよばれる.

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (4.7)$$

すなわち, 未知の関数である分子軌道 ψ を, 既知の関数系である原子軌道 ϕ_i で展開し, 展開係数 c_i を調整することによって最良の近似解を得ようという訳である.

水素分子イオン (H_2^+) の場合, 最も単純な分子軌道 ψ は, 原子核 A, B を原点とする水素原子の 1s 軌道 ϕ_A と ϕ_B によって,

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B \quad (4.8)$$

$$\phi_A = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_A}{a_0}\right), \quad \phi_B = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r_B}{a_0}\right)$$

と表される. a_0 は Bohr 半径 (0.0529 nm), c_A と c_B は展開係数である.

分子軌道として結合性軌道と反結合性軌道が得られる.

(1) $c_A = c_B$ のとき, ψ を結合性軌道という.

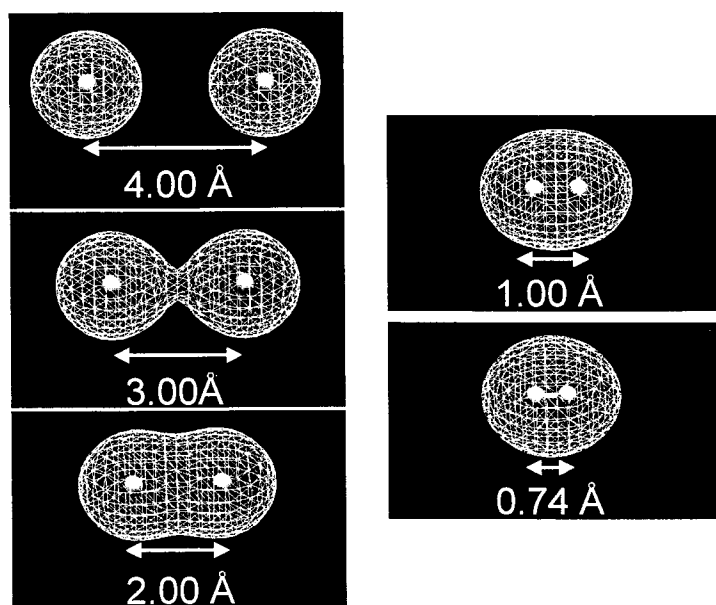


図 4.3 水素原子が接近したときの原子軌道の変化.

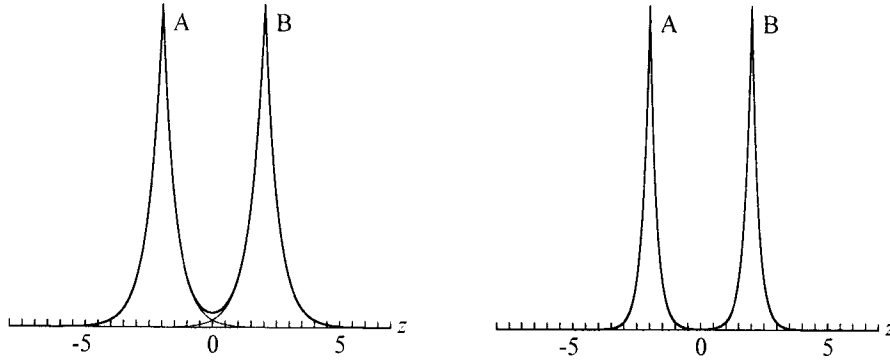


図 4.4 2 個の H 原子が 4 Å まで接近したときの 1s 軌道の変化(左)と電子密度の変化(右).

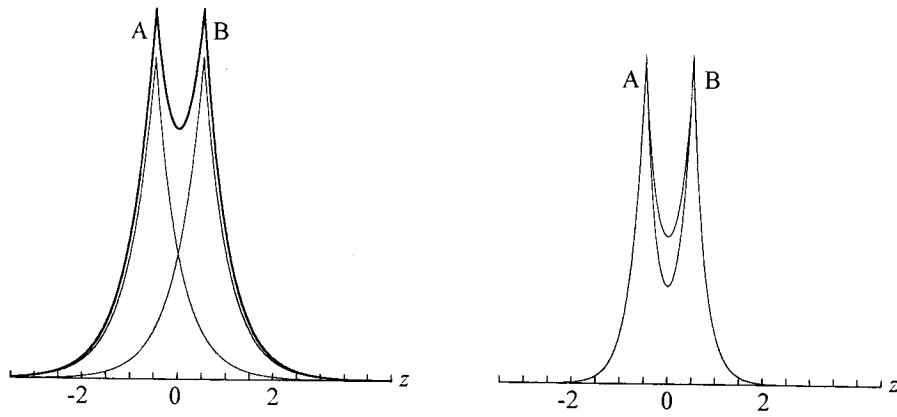


図 4.5 2 個の H 原子が 1 Å まで接近したときの 1s 軌道の変化(左)と電子密度の変化(右).

電子が結合性軌道にあるとき, 電子密度は,

$$\psi^2 = N(\phi_A^2 + 2\phi_A\phi_B + \phi_B^2) \quad (4.9)$$

で与えられる. N は規格化定数を表す. これを図示すると, 図 4.4 および図 4.5 のようになる. 比較のために, 原子軌道間の相互作用がない場合の電子分布,

$$\psi^2 = \frac{1}{2}(\phi_A^2 + \phi_B^2) \quad (4.10)$$

も図に示した. 結合性軌道における電子の密度は, 原子核 A の 1s 軌道による電子密度 $N\phi_A^2$, 原子核 B の 1s 軌道による電子密度 $N\phi_B^2$, および干渉項 $2N\phi_A\phi_B$ の和からなる. この干渉項は, 原子核 A, B の中間領域の電子密度に相当する. 結合性軌道では, 原子核間で電子密度が増大するため, 原子核間のクーロン反発が弱められて, 全エネルギーが安定化するのである.

(2) $c_A = -c_B$ のとき, ψ を反結合性軌道という.

反結合性軌道に電子が収容されると, 電子密度は,

$$\psi^2 = N'(\phi_A^2 - 2\phi_A\phi_B + \phi_B^2) \quad (4.11)$$

となる。 N' は規格化定数を表す。反結合性軌道では、干渉項が負であるため、原子核間で電子密度が減少する。特に原子核 A, B を結ぶ軸の垂直 2 等分面では、電子密度はゼロになる。そのため、原子核間のクーロン反発が打ち勝って、全エネルギーは不安定化することになる。以上のように、共有結合の本質は、隣接する 2 個の原子の間に電子の密度が増すことに起因する。

結合性軌道および反結合性軌道のエネルギーを図 4.6 に示す。結合性軌道では、 $R=0.132 \text{ nm}$ で極小値 -15.37 eV をもつ。水素原子(H)と水素イオン(H^+)のエネルギーの和($E_{1s}=-13.606 \text{ eV}$)を基準にとると、水素分子イオンのエネルギーは 1.76 eV 低くなっている。このエネルギーが結合エネルギー D_e である。実験結果および正確な計算結果によると、 $R_e=0.106 \text{ nm}$, $D_e=-2.79 \text{ eV}$ であることが知られている。一方、反結合性軌道では、極小値をもたない。したがって電子がこの軌道に入ると、水素分子イオンは不安定になり、水素原子と水素イオンに解離してしまう。

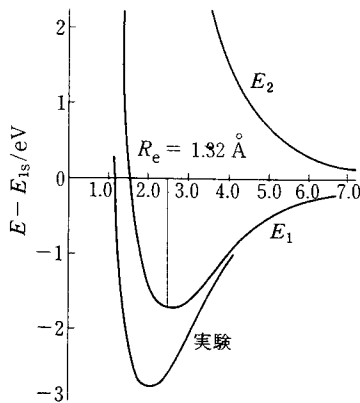


図 4.6 水素分子イオンのエネルギー。

4.4 等核 2 原子分子

水素分子イオンで述べた分子軌道の考え方は、一般の分子においても拡張することができる。分子軌道を組み立てる規則は、以下の 3 点にまとめることができる。

軌道相互作用の原理

- (1) 2 個の原子軌道の線形結合によって、2 個の分子軌道ができる。
- (2) 原子軌道間の重なりが大きいほど、結合性軌道は安定化し、反結合性軌道は不安定化する。これを最大重なり原理という。
- (3) 原子軌道間のエネルギーが近いほど、結合性軌道は安定化し、反結合性軌道は不安定化する。

N_2 分子のように同じ元素の原子からなる 2 原子分子を等核 2 原子分子という。上述の規則にしたがって、このような 2 原子分子の分子軌道を組み立てよう。

まず、原子軌道がともに $1s$ 軌道である場合、この組み合わせから結合性軌道と反結合性軌道が形成される。これらの軌道をあらためて σ_g と σ_u と表すと、

$$\sigma_g = c_{1sA}\phi_A + c_{1sB}\phi_B \quad (4.12)$$

$$\sigma_u = c_{1sA}\phi_A - c_{1sB}\phi_B \quad (4.13)$$

記号 σ は波動関数が軸対称 (z 軸の周りの任意の回転に対して関数形が変わらない) であることを示す。また、添字 g と u は、分子の中心 (原点) での反転に対し、

g : 偶関数 $\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$

u : 奇関数 $\psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z)$

を満たす. 図 4.7 に σ_g 軌道と σ_u 軌道の概形を示す. なお, $2s$, $3s$, ---軌道の組み合わせから結合性軌道 σ_g と反結合性軌道 σ_u ができる.

図 4.7 s 軌道由来の結合性軌道と反結合性軌道.

次に $2p$ 軌道の組み合わせを考えよう. 規則(1)から, 各原子につき $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ と 3 個の原子軌道があるから, 合計 6 個の分子軌道ができる. 図 4.8 に示したように, $2p_z$ 軌道の組み合わせから 2 個の分子軌道,

$$\sigma_g \propto c_{2pzA}\phi_A - c_{2pzB}\phi_B \quad (4.14)$$

$$\sigma_u \propto c_{2pzA}\phi_A + c_{2pzB}\phi_B \quad (4.15)$$

が形成される. σ_g 軌道は, $2p_z$ 軌道が結合領域で同位相で混じった結合性軌道であり, σ_u 軌道は逆位相で混じった反結合性軌道である. σ_g 軌道は結合領域で電子密度が高くなるが, σ_u 軌道は結合領域で節をもち, 結合領域で電子密度が低くなる.

$2p_x$ 軌道の組み合わせから 2 個の分子軌道,

$$\pi_u \propto c_{2pxA}\phi_A + c_{2pxB}\phi_B \quad (4.16)$$

$$\pi_g \propto c_{2pxA}\phi_A - c_{2pxB}\phi_B \quad (4.17)$$

が形成される. π_u 軌道は, $2p_x$ 軌道が同位相で混じるため, 結合領域で電子密度が高く結合性軌道である. 一方, π_g 軌道は $2p_x$ 軌道の位相が逆になるため, 原子核 A, B の中央で節をもつ. その結果, π_g 軌道は結合領域で電子密度が低く, 反結合性軌道となる. 分子軌道の記号 π は分子軸の周りで 180° 回転すると波動関数の符号が変わることを意味する. なお, $2p_y$ 軌道の組み合わせから同様な 2 個の分子軌道 π_u , π_g ができる. これらの軌道は, $2p_x$ 軌道由来の π_u および π_g 軌道を分子軸の周りに 90° 回転させただけなので, 同じエネルギーをもつ.

図 4.8 p 軌道由来の結合性軌道と反結合性軌道.

$2p_z$ 軌道は分子軸 (z 軸) 方向に大きな拡がりもち、 $2p_x$ 軌道や $2p_y$ 軌道は分子軸の垂直方向 (x 軸および y 軸) に大きな分布をもつ。したがって、 $2p_z$ 軌道間の重なりは、 $2p_x$ 軌道間および $2p_y$ 軌道間の重なりよりも大きい。その結果、規則 (2) より、 $2p_z$ 軌道からできた結合性軌道 σ_g は、 $2p_x$ 軌道や $2p_y$ 軌道からできた結合性軌道 π_u に比べて大きく安定化する。一方、 $2p_z$ 軌道由来の反結合性軌道 σ_u は、 $2p_x$ 軌道や $2p_y$ 軌道由来の反結合性軌道 π_g に比べて大きく不安定化する。ゆえに、各分子軌道のエネルギー準位は、 $\sigma_g < \pi_u < \pi_g < \sigma_u$ の順になる。

以上のように、 $1s$, $2s$, $2p$ 軌道の組み合わせから、 (σ_g, σ_u) , (σ_g, π_u) , $(\sigma_g, \pi_g, \sigma_u)$ の分子軌道が得られる。 $1s$, $2s$, $2p$ 軌道のエネルギー準位が互いに十分離れている時、分子軌道のエネルギー準位は、

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 3\sigma_g < 1\pi_u < 1\pi_g < 3\sigma_u \quad (4.18)$$

となる。ここで、同じ対称性をもつ分子軌道はエネルギーの低い順に 1, 2, 3, --- と番号をつけた。各原子軌道のエネルギーが接近してくると、同じ対称性をもつ原子軌道 ($2s$, $2p_z$) 間の相互作用も考慮しなければならない (規則 (3))。

等核 2 原子分子の電子配置を求めるには、Pauli の原理に従って、エネルギーの低い分子軌道から 2 個ずつ電子を収容していけばよい。その際、同じエネルギーをもつ分子軌道が 2 個ある場合、スピンのそろったように電子が入る (Hund の規則)。代表的な等核 2 原子分子の結合距離 (R_e)、結合エネルギー (D_e) を表 4.1 に示す。

H_2 分子は結合性軌道 $1\sigma_g$ に電子が 2 個入り、反結合性軌道 $1\sigma_u$ には電子がない。このとき、電子配置を $(1\sigma_g)^2$ と表わす。化学結合の相対的な強さは、

$$\{(\text{結合性軌道内の電子数}) - (\text{反結合性軌道内の電子数})\} / 2 \quad (4.19)$$

で定義される**結合次数**を用いて評価することができる。 H_2 分子の場合、結合次数は $(2-0)/2=1$ であり、単結合 (一重結合) に相当する。 He_2 分子では、結合性軌道 $1\sigma_g$ 、反結合性軌道 $1\sigma_u$ に電子が 2 個ずつ入る。その結果、結合次数は 0 になり、化学結合はできない。なお、 $1\sigma_u$ 軌道から電子が 1 個抜けた He_2^+ イオンは実在し、 $R_e=1.08 \text{ \AA}$ 、 $D_e=2.46 \text{ eV}$ であることが知られている。この事実、 $1\sigma_u$ 軌道が確かに反結合性軌道であることを示す。

[問 3] H_2^+ , H_2 , H_2^- 分子の結合次数を求めよ。また、これらのうち最も強い結合をもつ分子はどれか。

第 2 周期の 2 原子分子の化学結合は、以下の通り。

[Li₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$ 。 $1\sigma_g$ と $2\sigma_g$ は結合性軌道、 $1\sigma_u$ は反結合性軌道であるから、結合次数は $(4-2)/2=1$ となり、単結合を生じる。

[Be₂] $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$ の電子配置をもつ。結合次数は 0 となり、安定な化学結合はできない。

[B₂] (4.18) 式を適用すると、この分子の電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2$ と期待される。このとき B_2 分子は閉殻構造となるが、実際には開殻構造であることが実験でわかっており、電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$ とされている。

$3\sigma_g$ 軌道と $1\pi_u$ 軌道のエネルギー準位の逆転は、B 2s と B 2p 準位が接近していることによる。このとき、B 2s 軌道と B 2p_z 軌道間の相互作用によって、 $2\sigma_g$ 軌道はより安定化し、 $3\sigma_g$ 軌道はより不安定化するからである。このような $3\sigma_g$ 軌道と $1\pi_u$ 軌道のエネルギー準位の逆転現象は、C₂ や N₂ 分子においても見られる。O₂ や F₂ 分子では、2s と 2p 準位のエネルギー間隔が広がるため、4.18 式の順序にしたがう。

- [C₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$ 。閉殻分子であり、結合次数は 2。
- [N₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ 。結合次数は 3 に達し、第 2 周期の中で最も安定な分子が形成される。結合エネルギーは最も大きく、核間距離も短い。
- [O₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ 。O₂ 分子は開殻構造をとり、結合次数は 2。
- [F₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$ 。結合次数は 1 に低下し、結合エネルギーはさらに減少する。
- [Ne₂] 電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(3\sigma_u)^2$ 。結合次数は 0 であり、安定な分子として存在しない。

表 4.1 2 原子分子の結合距離 (R_e) と結合エネルギー (D_e)。

	R_e (Å)	D_e (eV)
B ₂	1.59	3.0
C ₂	1.24	6.2
N ₂	1.10	9.76
O ₂	1.21	5.08
F ₂	1.44	1.6
Ne ₂	—	—

問題解答

[問 1] 4.3 式より、

$$I_{\text{Na}} - A_{\text{Cl}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = 5.14 - 3.61 - \frac{1.44}{R} = 0$$

$$R_{\text{CT}} = 0.94 \text{ nm.}$$

[問 2] 略。

[問 3] H₂⁺, H₂, H₂⁻ の結合次数は、0.5, 1, 0.5 である。したがって、H₂ 分子が最も強い結合をもつ。