

第4章！

さて、ややこしい結合のお話です。

高校では共有結合とは、それぞれの原子が不対電子を出し合って電子対を作ることによってできる結合、と習いましたね。しかし何故電子を共有すると結合力が生まれるのでしょうか？

ものすごく簡単に言うと、2つの原子核の間に電子が入ると全体の位置エネルギーが下がるからなんです。

簡単すぎ！なので水素分子について、分子軌道法（MO法）の中でも簡単なLCAO MO法と呼ばれる近似を用いてもう少し丁寧に考えましょう。

まずLCAO MO法による近似とは？→電子の状態が各原子に属している時と似ていると考え、その状態をつなぎ合わせようというものです。

水素分子の波動関数 ϕ は、二つの水素原子A,Bの波動関数 χ によって $\phi = C_a\chi_a + C_b\chi_b$ と表されます。

このように近似するとそのエネルギーは真実のものよりも大きい値をとることがわかっているの、できるだけ低いエネルギーを与えるよう展開係数Cを調整してやれば精度の高い近似が得られます。（ちなみにこのとき変分法と呼ばれるやり方を用いるのですが、それはまた2学期に。）

そのようなCの条件を求めてやると、 $\frac{C_b}{C_a} = 1$ $\frac{C_b}{C_a} = -1$ と求まります。
更に規格化の条件より $C_a^2 + 2C_aC_bS_{ab} + C_b^2 = 1$

結合性軌道： $C_a = C_b$ * S_{ab} は重なり積分と呼ばれるもので $S_{ab} = \int \chi_a \chi_b d\tau$

この時の電子密度は $\rho^2 = N(\phi_a^2 + 2S_{ab}\phi_a\phi_b + \phi_b^2)$ で原子軌道間の相互作用がない時よりも大きい。

電子密度 大→原子核間のクローン反発 小→安定

反結合性軌道： $C_a = -C_b$

この時逆に、電子密度 小→原子間のクローン反発 大→不安定

結合性軌道に電子が入ると確かに全体のエネルギーが下がりますね！

□ 等核二原子分子

では次に等核二原子分子に拡張して考えましょう。

原子は1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z…の原子軌道を持ちます。（結合軸はz軸）

重なり積分が0になるとき、係数Cは一方が1、もう一方が0となり分子軌道はできません。

具体的には(2s, 2p_x) (p_x, p_y) などですね。これらの軌道の相互作用は考えなくていいのです。

さて、重なり積分が0とならない軌道の組み合わせは(1s_a, 1s_b), (2s_a, 2s_b, 2p_z_a, 2p_z_b), (2p_x_a, 2p_x_b), (2p_y_a, 2p_y_b) です。

（2つの原子を区別するためにa, b とつけました）

ここでは2s軌道と2p軌道のエネルギー差が大きく、相互作用を無視できるとします。

とすると、(2s_a, 2s_b, 2p_z_a, 2p_z_b)は(2s_a, 2s_b), (2p_z_a, 2p_z_b)と分けて考えられます。

(1s_a, 1s_b), (2s_a, 2s_b), (2p_z_a, 2p_z_b)→結合軸まわりの回転に関して不変な σ 軌道を作る。

(2p_x_a, 2p_x_b), (2p_y_a, 2p_y_b)→分子軸周りの回転に関して対象な π 軌道を作る。

* 2原子分子ではx軸とy軸は90度回転させただけであり、(2p_x_a, 2p_x_b), (2p_y_a, 2p_y_b)からはエネルギーの等しい（縮重した）軌道が得られる。

また、この組み合わせの1つからは、原子軌道が同位相で重なったもの（結合性軌道）と逆位相で重なったもの（反結合性軌道）と、2つの軌道が得られます。

以上よりエネルギーダイアグラムが書けますね。1 σ_g <1 σ_u <2 σ_g <2 σ_u <3 σ_g <1 π_u <1 π_g <3 σ_u

・・・ごめん、図を貼る気力がなくてプリント見て。

*B,C,N：第二周期においてこれらの二原子分子は、2s軌道と2p軌道のエネルギー差が小さく、それらの相互作用を考える必要があり、3 σ_g と1 π_u のエネルギー準位の大きさが逆転して1 σ_g <1 σ_u <2 σ_g <2 σ_u <1 π_u <3 σ_g となるので注意が必要です。

まあ、上の説明がよく分んなくてもダイアグラムが書ければ試験は大丈夫なんじゃないかな。

このようにして書けた分子軌道の中に、Pauliの排他原理、及びHundの規則に従ってエネルギーの低い軌道から順に電子が入っていくのです。

ちなみにg,uというのは、gerade(軌道の位相が原点对称)、ungerade(原点对称でない)という意味なので、結合性かそうでないかを表している訳ではないことに注意です。1 π_g 軌道は反結合性軌道ですね。ちなみに普通、反結合性軌道は*をつけて表されています。

□結合次数

結合次数 = { (結合性軌道に入っている電子の数) - (反結合性軌道に入っている電子の数) } ÷ 2

分子の結合力は、結合性軌道に入っている電子の数が多いほど強くなり、反結合性軌道に入っている電子の数が多いほど弱くなります。つまり、上の式からわかると思いますが、結合次数は結合の強さを表しているのです。

これが0やマイナスの値を取ることはありません。(特別な状態でなければ) それだと結合しても安定になりませんからね。

この後ノートでは異核二原子として HF を取り上げていましたが、発展なので割愛—。

また、今回は原子軌道法を用いて考えましたが、分子軌道法を用いて考える場合については参考プリント参照。これは物性化学で学ぶそうです。

参考文献：三訂 量子化学入門 米澤貞次郎ほか著

←分厚いからとつつきにくいけどなかなかおもしろいです。

参考 url：理科ねっとわーく 目で見て操作する「分子の世界」 <http://rikanet2.jst.go.jp/contents/cp0200a/start.html>

サムネール一覧ページが分りやすいかな。中ほどあたりから波動関数の説明があります。・・・ここ小中高向けの HP なんだが。

←著作権の関係で画像持ってこれなかったけどすごくオススメ！画像がたくさんあるので理解しやすいかと。

ぶっちゃけこのプリント見るよりむしろこっち見りゃいいんじゃない？

第1章と第5章は自分でプリントを見てね！

あとこれだけ覚えれば？っていうプリントも作ってあげる予定です。でも自分用だからとっても不親切だと思うよ。