

化学結合ができるのは、どのような仕組みによるのか? その謎にせまってみよう。

化学結合はどのような仕組みでできるのか。意外にも、その本質をよく知らない人が多い。ここでは、結合力の原因に焦点を当てて、化学結合の本質にせまっていくことにする。

原子や分子では、クーロン力が粒子の集団を支配している。電荷間に働くクーロン力は、電荷の符号が同じならたがいに反発し合い、電荷が異符号ならたがいに引き合う。クーロン力の大きさは、電荷の積に比例し電荷間の距離の2乗に反比例する(クーロンの法則という)。この法則によって、原子核と電子の間にたいへん面白い効果をもたらされる。

図1aのように、陽子が2つ置かれているとしよう。同符号の電荷には反発力が働くため、2つの陽子はたがいに反対方向に離れていく。つぎに、図1bのように、2つの陽子の真ん中に電子が割り込むとどうなるであろうか。図1aと同様に陽子どうしはたがいに遠ざかってしまうだろうか。今度はそうはならない。中央に存在する電子が、それぞれの陽子を電子の方向に引っ張るからである。では、陽子どうしの反発力と陽子が電子から受ける引力とは、どちらが強いだろうか。クーロン力の大きさは、電荷の積に比例し距離の2乗に反比例する。電荷の大きさは、陽子も電子もともに素電荷(電気素量ともいう)に等しいため、電荷の積の大きさは同じである。一方、距離は大きく異なる。電子は2つの陽子の中央にあるので、電子と陽子の距離は、陽子どうしの距離の1/2である。このため、電子と陽子の間の引力は、距離が1/2で距離の2乗に反比例するから、陽子どうしの反発力より $1/(1/2)^2=4$ 倍大きくなる。結局、個々の陽子に働く力は、相手から遠ざかる方向の反発力より、電子を介して相手の陽子の方へ引かれる引力の方が4倍大きい。中央の電子は、2つの陽子から引力を受けるが、それらは大きさが等しく方向が逆なのでたがいに打ち消しあう。結果として、電子はつねに中央にとどまり2つの陽子は中央の電子の方に引き寄せられることになる。

電子の位置が変わるとどうだろうか。図1cのように、電子が2つの陽子の間ではなく外側にはずれた位置にあると、どちらの陽子も電子の方向に引かれるが、電子の近くにある陽子に働く引力の方がはるかに大きいため、2つの陽子間の距離は次第に大きくなっていく。結局、クーロンの法則に基づいて、電子が2つの陽子に及ぼす力の効果を電子の位置に対して詳しく調べてみると、図2に示すように、空間を、陽子どうしを相対的に近づける場合(結合領域)と相対的に遠ざける場合(反結合領域)とに区分することができる。これらの領域の境界線は、陽子間の中央で交差する2直線を漸近線とする双曲線に似た形をしている。電子が結合領域にあれば2個の陽子をたがいに結びつける結合力がもたらされ、電子が反結合領域にあれば電子が存在しない場合よりさらに強力に陽子どうしが反発する反結合力がもたらされる。つまり、2つの原子核(陽子)の間の結合領域に存在する電子が原子核をたがいに近づけようとする化学結合の原動力となり、反結合領域に電子があると化学結合を切り離す引き金になるのである。

原子核に働く静電気力に着目する結合論は、R.P. Feynman が1939年に発表した静電定理によって理論的な根拠が与えられ、この定理に基づき1951年T. Berlin が空間を結合領域と反結合領域に区分した。Feynman の静電定理は、電子によって原子核に及ぼされる力は、量子力学で求められる電子密度(後出)を用いれば、古典的な静電気力のように扱えることを示したものである。(注: 参考文献: (1, 解説) 中辻博、化学、28巻、17、1973年、(2, 原著論文) R.P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939); T. Berlin, J. Chem. Phys. 19, 208 (1951).)

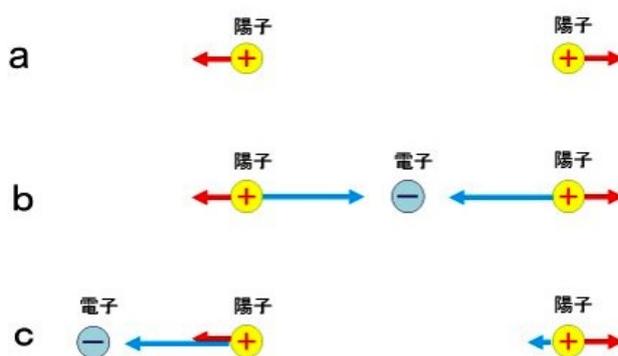


図1 陽子に働く静電気力

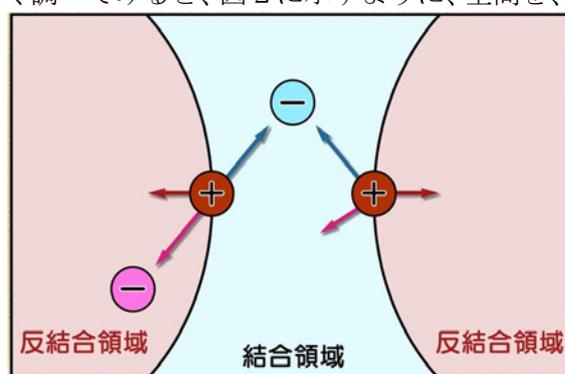


図2 結合領域と反結合領域

原子核に働く静電気力に着目する結合論は、R.P. Feynman が1939年に発表した静電定理によって理論的な根拠が与えられ、この定理に基づき1951年T. Berlin が空間を結合領域と反結合領域に区分した。Feynman の静電定理は、電子によって原子核に及ぼされる力は、量子力学で求められる電子密度(後出)を用いれば、古典的な静電気力のように扱えることを示したものである。(注: 参考文献: (1, 解説) 中辻博、化学、28巻、17、1973年、(2, 原著論文) R.P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939); T. Berlin, J. Chem. Phys. 19, 208 (1951).)

図 1 b のように電子が 2 つの陽子の中央に割り込んでそこにとどまることができるだろうか。実は、それは起こりえない。瞬間的に電子が 2 つの陽子の中央に位置することがあったとしても、ずっとそこに電子がとどまることはできない。このことは、1926 年に Schrödinger らによって築かれた量子力学によって明らかにされた。だからといって、Feynman の静電定理や Berlin の結合領域・反結合領域の考え方が無効になるわけではない。以下でも述べるように、量子力学に基づいて電子密度を求めれば、Feynman や Berlin の考え方にしたがって化学的結合力の考察を進めることができる。

Schrödinger が提案した量子力学の基礎方程式 (Schrödinger 方程式) を水素原子について解くと、Bohr の原子模型(1913 年)で得られるエネルギー準位が再現できるのみならず、個々のエネルギー準位に対し、電子が原子核 (陽子) を中心とする空間のどの位置にどのような確率で存在しうるかを教えてくれる波動関数というものが求められる。低いほうから n 番目のエネルギー準位に対し、波動関数の種類は n^2 個存在する。 $n=1$ (K 殻)は 1s のみの $1^2=1$ 種類、 $n=2$ (L 殻) は 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z の $2^2=4$ 種類、 $n=3$ (M 殻) は 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{x²-y²}, 3d_{z²} の $3^2=9$ 種類がある。これらは、電子の位置座標の関数で原子軌道(atomic orbital)とよばれ、2 乗すると各位置座標に電子を見出す確率密度 (電子密度) を与える (各原子軌道を表す関数の 2 乗を全空間で積分した結果は、確率密度の総和なので 1 に等しく、そのように波動関数の比例定数を定めることを規格化という)。原子軌道の空間的な形は原子核を中心として点対称であるため、原子軌道の電子密度が原子核を引っ張る力の合力は全体として完全に相殺され、原子軌道の電子は原子核をどの方向にも動かさない。

原子核が複数ある場合についても、Schrödinger 方程式を解いて、エネルギーと波動関数を求めることができる。図 1 b, c のように、2 つの陽子 (左の陽子を A、右の陽子を B とする) と 1 個の電子がある場合について調べてみよう。ここで、もしも陽子 B がなければ、陽子 A と電子 1 個の問題になるので、水素原子と同じになる。同様に陽子 A がなければ、陽子 B と電子 1 個の問題になり、これも水素原子と同じになる。そこで A の 1s 軌道 χ_A と B の 1s 軌道 χ_B から A と B を含む分子軌道(molecular orbital)

$$\phi_+ = \chi_A + \chi_B \quad (1)$$

を組み立てると、1 項目は電子が A の近くにある状況を表し、2 項目は電子が B の近くにある状況を表すので、A と B を含む水素分子イオンの分子軌道となる。電子の存在確率を調べるために、 ϕ_+ を 2 乗して電子密度を求めてみよう。

$$(\phi_+)^2 = (\chi_A + \chi_B)^2 = (\chi_A)^2 + 2\chi_A\chi_B + (\chi_B)^2 \quad (2)$$

この式から、A と B がばらばらに離れている場合と比べて、A と B の 1s 原子軌道どうしが重なる部分で、 $2\chi_A\chi_B$ だけ、電子の存在確率が増えることがわかる。図 3a に A と B を結ぶ軸上での ϕ_+ と $(\phi_+)^2$ のようすを示した。明らかに核間の値が大きくなり、核間で電子密度が増えている。その結果、図 3a のように、2 つの陽子の中間の結合領域で電子密度が増加し、増加した電子密度が 2 つの陽子をその方向に引っ張るため、結合力が発生する。このため、(1) で表される分子軌道 ϕ_+ は、結合性軌道とよばれる。注：(1) 式や次に出てくる (3) 式では、規格化することを省略したが、結合性軌道や反結合性軌道の重要な特徴は、規格化していなくてもよく表されている。規格化のやりかたや規格化された分子軌道については、参考書 (大野公一、量子化学、裳華房、2012 年、および、そこに記載された参考書) にゆずる。

2 つの原子軌道の差で表されるつぎの分子軌道

$$\phi_- = \chi_A - \chi_B \quad (3)$$

を組み立てると、原子間の電子の存在確率は、まったく異なる振る舞いをする。 ϕ_- を 2 乗すると、

$$(\phi_-)^2 = (\chi_A - \chi_B)^2 = (\chi_A)^2 - 2\chi_A\chi_B + (\chi_B)^2 \quad (4)$$

となり、A と B の 1s 原子軌道どうしが重なる部分で、 $2\chi_A\chi_B$ だけ、電子の存在確率が減ることがわかる。図 3b に A と B を結ぶ軸上での ϕ_- と $(\phi_-)^2$ のようすを示した。明らかに核間で χ_A と χ_B の値が打ち消しあって絶対値が小さくなり、核間の電子密度が減っている。その結果、図 3b に示すように、結合領域の電子密度は減少し、外側の反結合領域で電子密度が相対的に増加するため、反結合力が発生する。このため、(3) で表される分子軌道 ϕ_- は、反結合性軌道とよばれる。

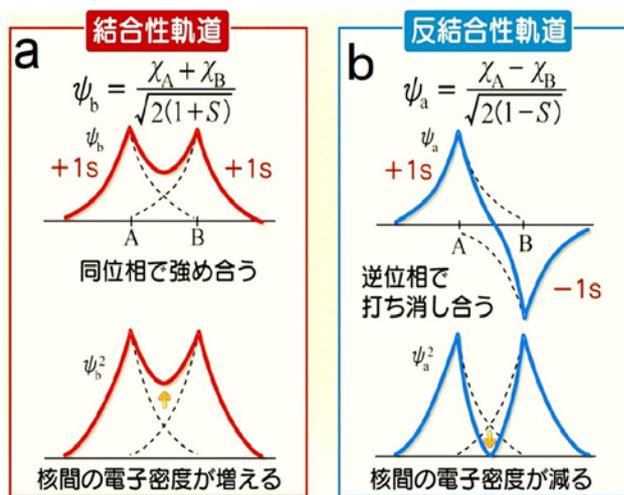


図 3 結合性軌道と反結合性軌道

分子軌道は、分子中での電子のふるまいを表す関数であり、原子軌道を用いて組み立てられる。ここで大切なことは、原子軌道や分子軌道は、電子がもつ波動性を表していることである。分子軌道を表す(1)や(3)は、原子中での電子の波(電子波という)を表す原子軌道 χ_A と χ_B が、たがいに重なりあつて干渉することを示しており、 χ_A と χ_B がたがいに重なる領域において、結合性軌道 ϕ_+ ではたがいに強めあい、反結合性軌道 ϕ_- ではたがいに弱めあう。

原子軌道から分子軌道がどのように組み立てられるかを見てきたが、分子軌道のエネルギーはどうなるだろうか。結合性軌道では、核間の電子密度が2つの原子核から引力を受けるため、単独の原子の場合よりエネルギーが低くなる。これに対し、反結合性軌道では、電子の空間分布が外側に追いやられてしまうため、単独の原子の場合よりエネルギーが高くなる。この結果をまとめると、図4のようになる。

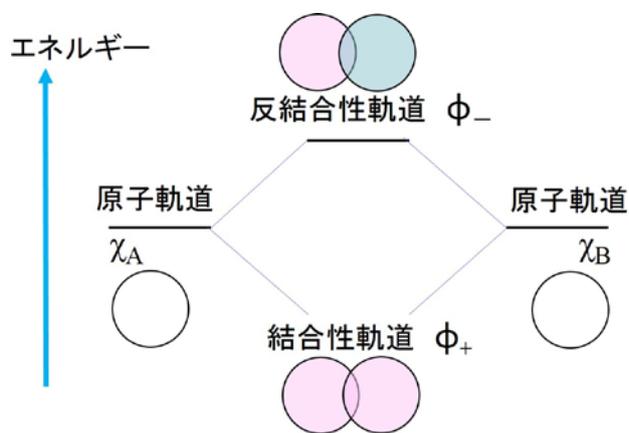


図4 原子軌道間の相互作用

つぎに、原子軌道や分子軌道には、どのように電子が配置されるか、調べてみよう。当然のことながら、エネルギーが低い軌道に電子が配置されるとエネルギーの低い状態を表し、エネルギーが高い軌道に電子が配置されるとエネルギー

の高い状態を表すことになる。ところで、個々の軌道には、電子を何個まで配置できるだろうか。単純に考えると、原子の場合に、1s軌道のエネルギーが一番低いので、最もエネルギーの低い状態(基底状態という)では、電子の数がいくら増えても全部1s軌道に配置されると予想される。もしもそうなら、周期表のすべての原子で1s軌道に全電子が配置され、原子(元素)の個性は消えてしまう。実際には、1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_zなど、個々の原子軌道にそれぞれ2個までしか電子が配置されず、その結果、原子(元素)に個性が与えられ周期律が生じる。このことは、電子にスピンとよばれる磁気的性質(磁気モーメント)があり、電子にはスピンの方向の異なる2種類の状態(↑で表される上向きスピンと↓で表される下向きスピン)が許されることと関係していることが、原子の分光実験や原子線(原子の線状の流れ)の実験で明らかにされた。いろいろな原子の電子配置を調べた結果、最も安定な状態である基底状態について、つぎの規則(構成原理)が成り立つことが知られている。

<基底状態の電子配置の構成原理>

1. エネルギーの低い軌道から順に配置される。
2. (Pauliの原理) 1つの軌道に可能な電子配置は、——、—↑—、—↓—、—↑↓—の4通りのいずれかである。(注: 電子が配置されていない場合を空軌道、電子が1個だけ配置されている場合を不対電子、↑↓一對の電子が配置されている場合を電子対という。)
3. 同じエネルギーの軌道(たとえば、2p_x, 2p_y, 2p_z)に複数の電子が配置されるときは、(Hundの規則1)できるだけ異なる軌道にばらばらに配置される。
(Hundの規則2)スピンの向きはできるだけ同じ向きにそろうように配置される。

以上の規則(原理)は、分子の場合にも適用される。

図4を水素分子イオン(H₂⁺)と水素分子(H₂)に適用すると、図5に示す電子配置が得られる。水素分子イオンでは、結合性軌道に電子が1個ある。これに対し、水素分子では、結合性軌道に電子対が配置され、電子対結合(共有結合)を形成している。水素分子の結合は、いわゆる単結合であり、結合次数は1である。一方、水素分子イオンでは結合性軌道の電子が1個だけなので、1電子結合ともよばれ、結合次数は1/2となる。(注: 電子配置の安定性・反応性については、このシリーズの3回目「化学反応の仕組みにせまる」で解説する)

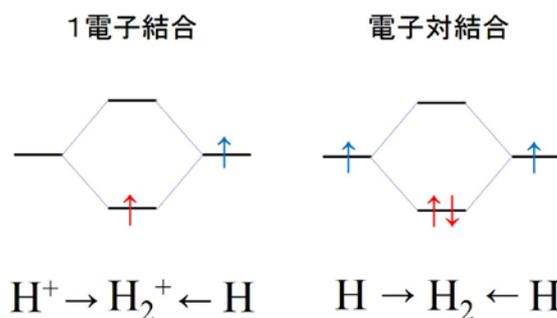


図5 水素分子イオンと水素分子

今回は、化学結合ができる仕組みについて、原子核に働く電子密度からの静電引力に焦点を当てて解説した。次回は、分子ができる仕組みをさらに調べ、分子の形が折れ曲がる謎にせまる。