

原子軌道と分子の形

キーワード

1s 軌道, 2s 軌道, 2p_x 軌道, 2p_y 軌道, 2p_z 軌道, p 軌道, π 結合, π 電子, s 軌道, sp 混成軌道, sp² 混成軌道, sp³ 混成軌道, σ 結合, 原子軌道, 古典的モデル, 混成軌道, 電子雲, 不確定性原理, 量子論的モデル

1 はじめに

「分子がどのような性質をもつのか」は、「分子がどのような形をしているのか」に関する。「分子がどのような形をしているのか」は、「原子と原子とがどのように結び付いているのか」に関する。原子と原子を結びつけているのは電子である。そこで、分子内における電子の振る舞いを理解する必要が生じる。

ここでは電子の振る舞いについて、原子の結合に関係ある範囲で説明する。この説明には厳密には正しくない表現が含まれていることを先に断っておく。それは、厳密に物事を定義して説明しているヒマがないからである。

2 電子はどこにいるのか?

¹H 水素原子を 1 個イメージしてみよう。原子核は陽子が 1 個だけ、これと電子が 1 個から成る最も単純な原子である。この電子はどこにいるのだろうか?

これまでは太陽の周りを地球がまわっているように、原子核の周りを電子がまわっているようなイメージで電子の振る舞いを理解してきた(図 1(a))。しかしこれはとりあえず原子や分子のしくみを理解するためのモデルであって、実際にはそのようなしくみになっているわけではない。ある ¹H 原子について、その原子の電子がどこにいるのかは、「この宇宙のどこかにいる」としか答えられない。なぜならば、電子ほどの小さくて軽い粒子については、位置と運動量を同時に厳密に決めることができないからだ。これを**ハイゼンベルグの不確定性原理**と呼ぶ*1。

*1 コレをそう呼ぶのではなくて、不確定性原理から導かれる結論の一つがコレ

どうして位置と運動量を同時に厳密に求めることができないのだろうか？飛行機だって野球のボールだって、どれくらいの質量を持った物体がどれくらいの速度でどっちへ向かってどれくらいの速度で飛んでいるのか、を高精度に測定できるではないか。

私たちが物体の位置と運動量を測定するとき、その物体に何らかの影響を与えている。どこに存在しているのかを測定するためには「見る」のがもっとも早いですが、「見る」ためには光を物体に当てなければならない。そして光を物体に当てるということは、物体に電磁波というエネルギーを当てていることになる*2。その結果、ごくわずかではあるが、物体は運動エネルギーを変化させている。つまり、私たちが「見る」ことによって物体は運動の状態を変化させているのである。

しかし、私たちが見つめたからといって、飛行機の操縦が困難になることは無いし、野球のボールが進路を変えることもない。なぜならば、飛行機にしる、ボールにしる、莫大な数の原子(10^{23} 個とかそれ以上)から組み立てられていて、光が当たったくらいでは、現実的なレベルでは全く影響を受けないからだ。

ところが電子くらいのスケールになるとハナシが変わってくる。このスケールの粒子に光を当てると、簡単に位置を変えてしまう。そこで遠慮して、光の量を減らしてやると、今度は観察が不正確になって、測定精度が低下してしまう。つまり、電子くらいの小さな粒子については、原理的に位置と運動量を同時に正確に測定することが不可能なのである。

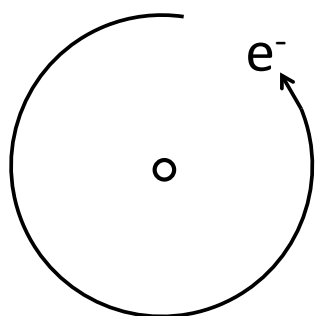
3 それでは¹H原子はどんな形をしているのか？

原子核に対して電子がどこにいるのかは厳密にはわからないし、厳密に答えようとしたら「この宇宙のどこかにいる」としか答えようがない。しかし、「だいたいこのあたりにいるものと考えておいて構わない」という範囲は限られている。具体的には、原子核から一定距離(約 0.05 nm)の場所に電子が見つかりやすい。イメージとしては図 1(b)のようになる。この「だいたいこのあたりに電子が見つかるものと考えて良い空間」のことを**原子軌道**と呼ぶ*3。

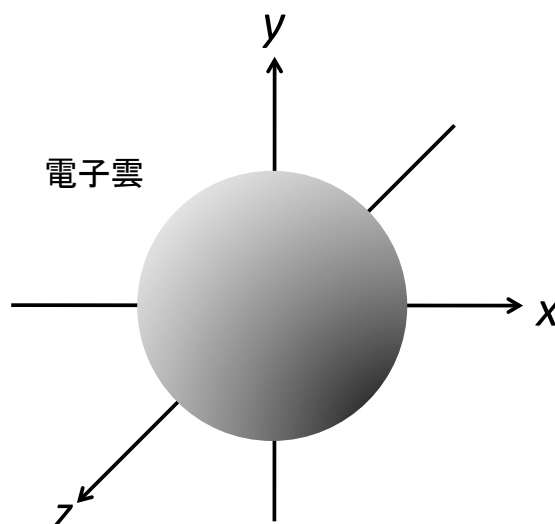
である。

*2 電磁波がエネルギーであることは第3回「化学とエネルギー」で学んだ。

*3 厳密には数学的な定義があるのだが、それは化学を専攻する学生が2年生以降に学ぶ内容なので、ここでは扱わない。微積分に自信のある者が根性を



(a) 古典的モデル・惑星モデル



(b) 量子論的モデル

図 1 (a) 水素原子の古典的モデルと (b) 量子論的モデル. 古典的モデルにおいては太陽の周りを惑星がまわるように、原子核の周りを電子がまわっている. 一方、量子論的モデルにおいては、原子核から一定の距離の範囲に電子が存在確率をもつ. ある瞬間に電子がどこにいてどの方向にどれくらいの速度で動いているのかを、同時に知る事はできない.

図 1(b)においては電子は xyz 軸の交点から一定範囲の空間内に存在している. 「ある点から一定の距離」は球になる*4. これが **K 殻**の姿である. **K 殻**のことを **1s 軌道**と呼ぶ.

電子はこの球面を規則正しく運動しているわけではない. 仮に、高速シャッターを備えたカメラがあって、一定時間おきにこの原子の写真を撮ることができたとしよう*5. すると、あるコマでは原子核の右上に、別のコマでは原子核の左奥に、という具合に、電子は神出鬼没な振る舞いを見せる. こうして撮影されたコマをぜんぶ重ね合わせると、図 1(b)のようになることだろう. この重ね合わせた状態では電子はぼんやりと雲のような状態を見せてくれる. そこで原子核のまわりの電子の存在する空間を**電子雲**と呼ぶ. 電子はマイナスの電気をもった粒子である. これが雲のように広がっているので、この空間はマイナスの電気を帯びている. このことが原子や分子の形や反応に関係してくる.

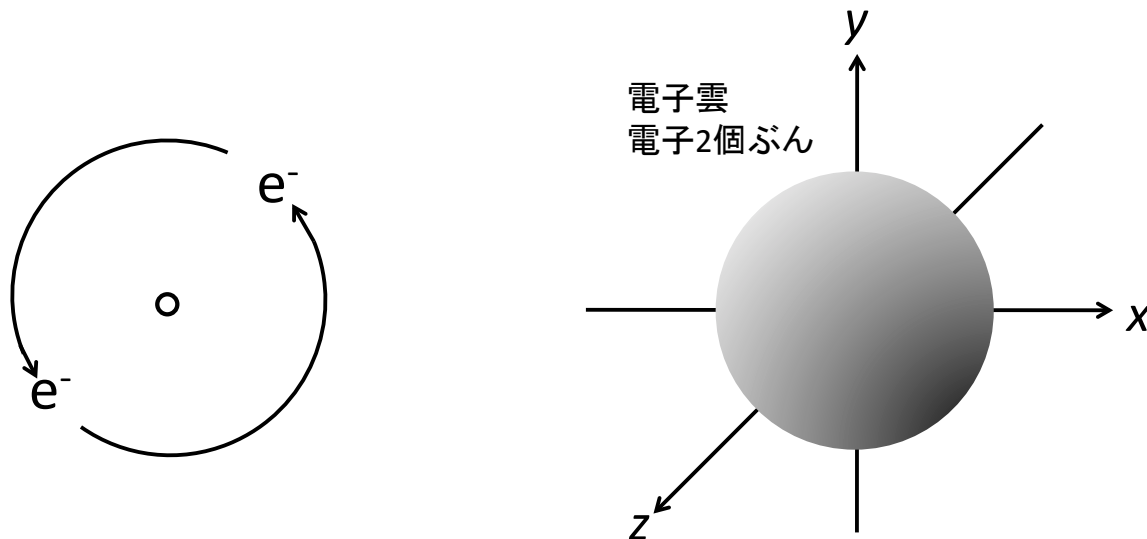
入れて「量子化学」の専門書をめくれば理解できるかもしれない.

*4 $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ となることを高校数学で学んだ.

*5 そのようなカメラは存在し得ないのだが.

4 ヘリウム ${}^2\text{He}$ ではどうなのか?

${}^1\text{H}$ よりも電子が 1 個増えた ${}^2\text{He}$ においても同様である. 電子雲は電子 2 個ぶんのマイナスの電気をもつ.



(a) 古典的モデル・惑星モデル

(b) 量子論的モデル

図 2 (a) ヘリウム原子の古典的モデルと (b) 量子論的モデル. 古典的モデルにおいては原子核の周りの同一電子殻に 2 個の電子がまわっている. 一方, 量子論的モデルにおいては, 原子核から一定の距離の範囲に 2 個の電子が高い確率で存在する.

5 水素分子 H_2 ではどうなのか

水素分子 H_2 では, 2 個の ${}^1\text{H}$ が結びついて 1 個の H_2 になっている. このときに 2 個の ${}^1\text{H}$ が 2 個の電子を共有しているわけだが, これを電子雲のイメージでとらえると図 3 のようになる. ここでは, 2 個の原子がもつ電子雲が一体化して 2 個の原子を覆っている.

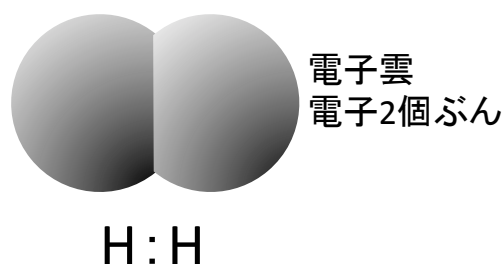


図 3 水素分子 H_2 の量子論的モデル. 2 個の原子がもつ電子雲が一体化して 2 個の原子核を覆っている.

6 L殻はどうなっているのか?

L殻には最大8個の電子が収容可能である*6。L殻内にはこれら8個の電子を収める部屋が2種類ある。片方は2s軌道と呼ばれる部屋で、ここには電子が2個まで収容できる。もう片方は2p軌道と呼ばれる部屋であり、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ の小部屋に分かれている。それぞれ2個までの電子を収容できるので、2p軌道には最大6個の電子を収容できる(図4)。 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ の3部屋は等価*7である。

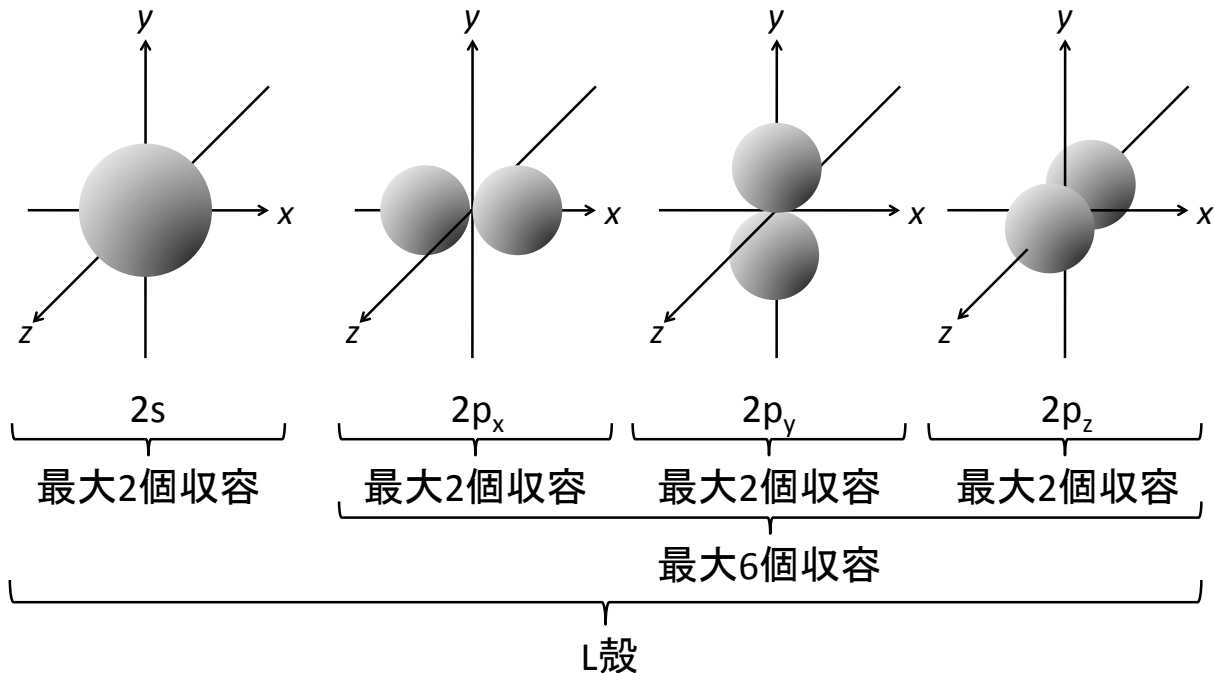


図4 L殻の原子軌道。2s、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ の4軌道から構成される。 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ は等価な軌道だが、これら3軌道と2s軌道とは等価ではない。 $2p_x$ 軌道の場合、 $y-z$ 平面以外の全空間、が電子の存在し得る空間である。同様に $2p_y$ 軌道の場合には $z-x$ 平面以外の全空間、 $2p_z$ 軌道の場合には $x-y$ 平面以外の全空間に電子が存在可能である。いずれも「だいたいこのあたりに電子が見つかる」と考えて良い空間のイメージはこの図のようになる。

これらの軌道に収まった電子のエネルギーを比べてみよう。原子核を基準とする位置エネルギーの大きさには、次の関係がある。

$$2s < 2p_x = 2p_y = 2p_z$$

*6 教科書2章「原子」, p19.

*7 違いがなく区別できないこと.

7 分子を組むときどうなるか？ メタン分子 CH₄ の場合

さて、それでは ⁶C が分子を組んだときに、この原子の電子がどのようにレイアウトされるのかを考えよう。まずはメタン分子 CH₄ の場合を考える。この分子については、実験から以下のことがわかっている。

- 正四面体構造をもつ(4本の等価な C-H 結合をもつ)
- 非極性分子である

この条件に矛盾しないような電子のレイアウトを考えよう。まず、次のようなレイアウトになっている場合を考える。

1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
..	

もしこのレイアウトを採用すると、C 原子が H 原子と共有結合する際に利用できる電子は、2p_x 軌道の電子と 2p_y 軌道の電子の 2 個となり、C-H 結合を 4 本つくることができない。したがって、このレイアウトではない。

そこで次のようなレイアウトを考える。

1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
..

これならば、C-H 共有結合を 4 本つくることができる。しかし、2s の電子と 2p の電子とは等価なエネルギーをもたないので、4 本の等価な C-H 結合をつくることはできない。2 種類の C-H 共有結合ができてしまう(2s を使うものが 1 本と、2p を使うものが 3 本)。

この矛盾を解消するためには、2s と 2p の部屋割りをやりなおして、等価な 4 部屋にしてやればよい。すなわち、次のような電子のレイアウトにするわけである。

1s	2sp ³			
..

このように、もともとは異なる性質をもっていた軌道を合体させて再配分することによってつくられた軌道を**混成軌道**と呼ぶ。メタンの L 殻においては、s 軌道が 1 個と p 軌道が 3 個組み合わさっているので、sp³**混成軌道**と呼ばれる。

アンモニア分子 NH_3 は次のような構造になる。「 $\cdot\cdot$ 」は非共有電子対である。非共有電子対は電子 2 個分の電荷をもち、これを中和する原子核が近くにないため、アンモニア分子 NH_3 は電氣的に分極する。

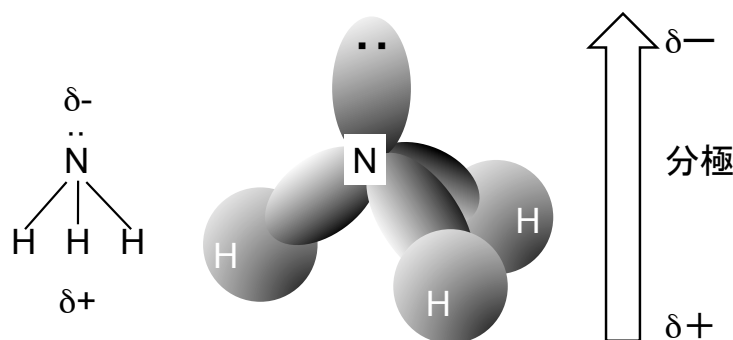


図 6 アンモニア分子 NH_3 の構造.

9 水分子 H_2O ではどうなっているのか?

水分子 H_2O を構成する s O 原子では、さらに電子が 1 個増える。電子のレイアウトを以下に示す。

1s	2sp ³			
$\cdot\cdot$	$\cdot\cdot$	$\cdot\cdot$	\cdot	\cdot

水分子 H_2O の構造は次のようになる。非共有電子対を 2 組もち、分子は極性を示す*8。

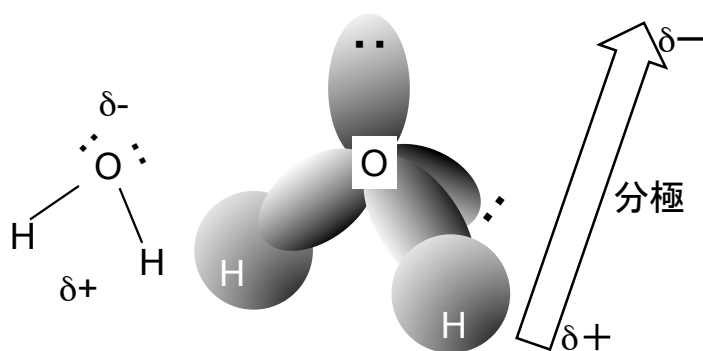


図 7 水分子 H_2O の構造.

*8 これとは異なる理論(原子価殻電子対反発則)で水分子の構造を説明することもできる。

10 混成軌道は sp^3 だけではない

1 個の s 軌道と 3 個の p 軌道(p_x , p_y , p_z)を用いて sp^3 混成軌道がつくられるが、 p 軌道を 2 個あるいは 1 個だけ用いてつくられる混成軌道もある。それぞれを sp^2 混成軌道, sp 混成軌道と呼ぶ(図 8)。なお, 混成軌道には必ず s 軌道が含まれる。

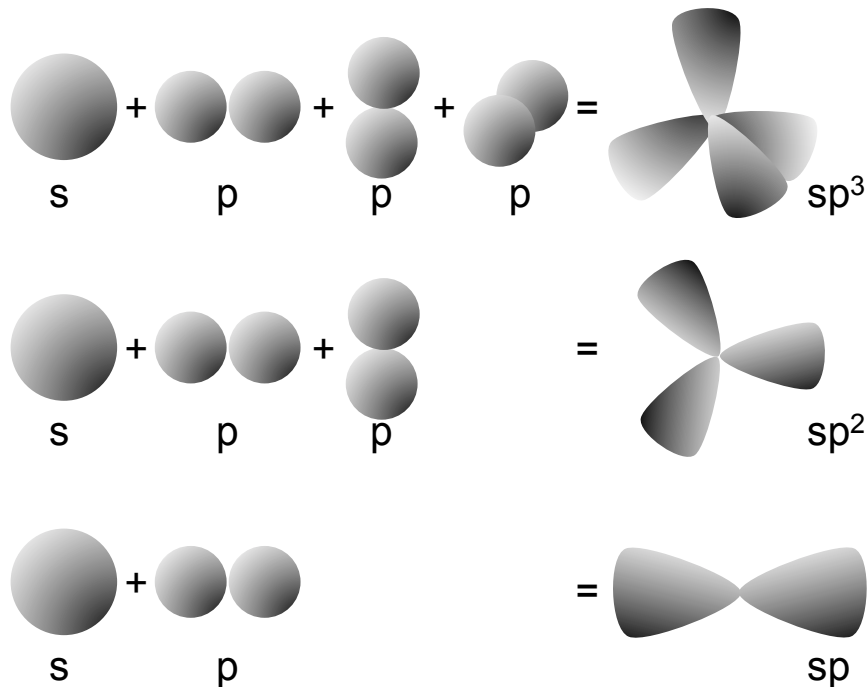


図 8 混成軌道の生成. s 軌道 1 個に p 軌道 3 個で sp^3 混成軌道, s 軌道 1 個に p 軌道 2 個で sp^2 混成軌道, s 軌道 1 個に p 軌道 1 個で sp 混成軌道となる。

11 窒素分子 N_2 はどうなっているのか?

${}_7N$ 原子を 2 個組み合わせて窒素分子 N_2 を組み立てるとき, 点電子図および結合図は次のようになる (図 9)。これによって 2 個の窒素原子 N はそれぞれオクテット則を満たした状態になる*⁹。



図 9 窒素分子 N_2 の構造. (a)点電子図, (b)結合図。

⁹ 教科書 4 章「原子と原子のつながり」, p42.

これはどのようなしくみになっているのだろうか. 軌道の視点で考えてみよう. まず, 窒素原子に順番に電子を割り当てて行ってみよう. 電子は合計 7 個あり, 次のようなレイアウトになる.

1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
..

ここで 3 つの 2p 軌道に分散した電子が 3 個あるが, これだけでは共有結合をつくることができない. 共有結合によって原子どうしを結ぶためには, s 軌道が必要である. 何らかのかたちで 2s 軌道を結合に参加させてやる必要がある. そこで次のような混成軌道に組み替える. すなわち, 2s 軌道に 2p_x 軌道を加えて 2sp 混成軌道とする.

1s	2sp	2p _y	2p _z
..

ここでは 2p_x を混成に用いたが, これは 2p_y や 2p_z でも構わない. 3 つの 2p 軌道は等価だからだ. こうすると, 2 個の N 原子どうしで次のように電子を 3 組交換しあって, N₂ 分子を組み立てられる.

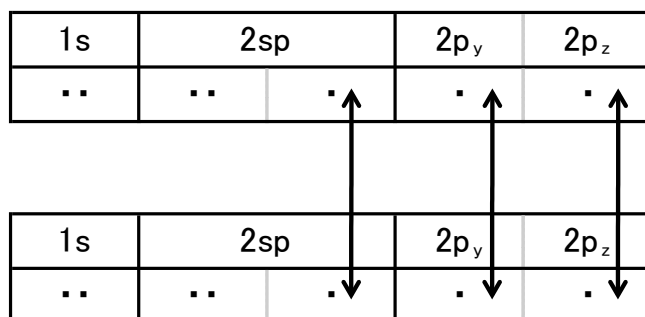


図 10 窒素分子 N₂ を構成する N 原子 2 個それぞれにおける電子配置と, 共有結合の生成.

このときに 2 個の窒素原子が結合をつくる様子を図 11 に示した. 2 個の窒素原子は互いに sp 混成軌道を結合させ, 電子を交換しあい, 共有結合をかたちづくる. このタイプの共有結合を σ 結合*¹⁰ と呼ぶ. σ 結合には何らかのかたちで s 軌道が関係する. 窒素原子どうしの場合には, sp 混成軌道に含まれる 2s 軌道が関係している.

¹⁰ シグマけつごう

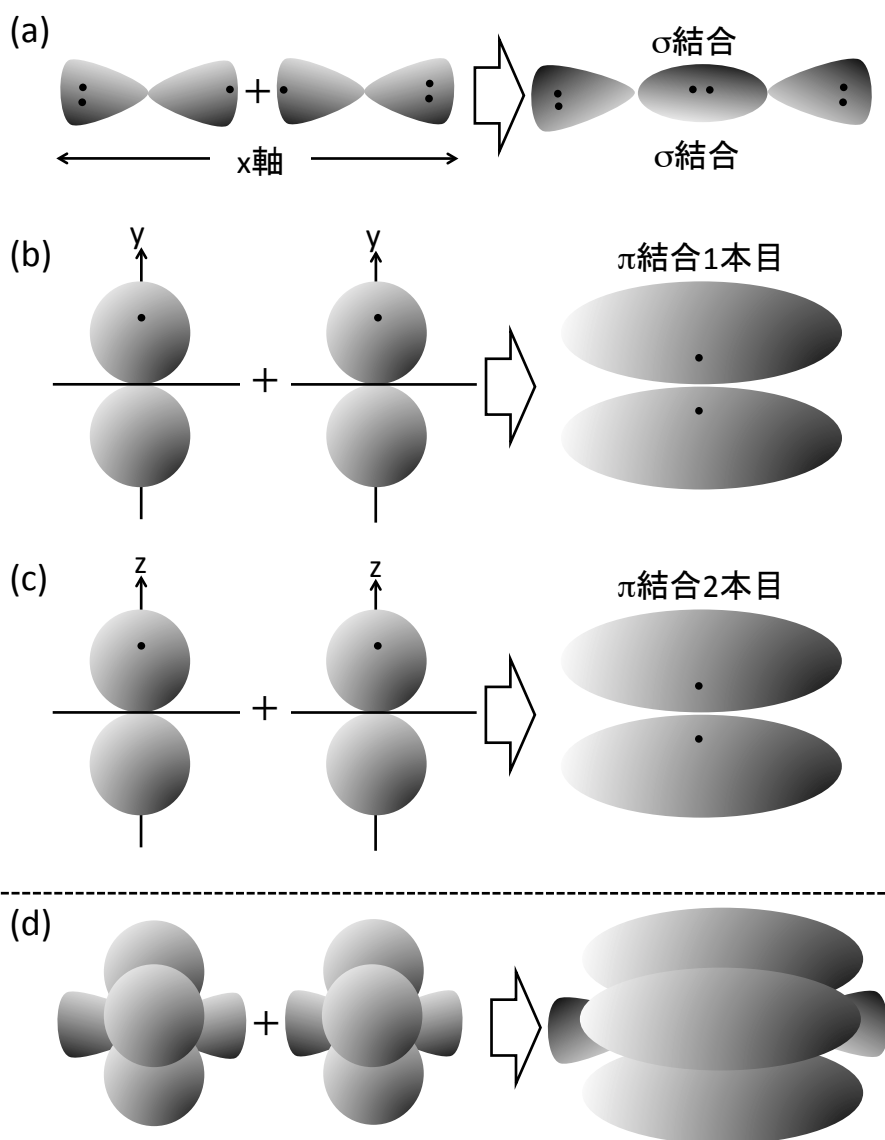


図 11 窒素分子 N_2 を構成する共有結合. (a) sp 混成軌道どうしの結合. x 軸上で 2 個の sp 混成軌道が連結して一体化し, σ 結合ができる. (b) 混成に参加していない p_y 軌道どうしの π 結合, (c) 混成に参加していない p_z 軌道どうしの π 結合. π 結合が 2 セットできる. (d) 3 本の結合を組み合わせる表示したもの.

一方, 横に並んだ $2p_y$ 軌道どうし, および $2p_z$ 軌道どうしも電子を共有して, σ 結合とは違うタイプの結合をつくる. このタイプの結合を π 結合と呼ぶ. π 結合をつくることによって p 軌道の電子は行動範囲を広げることができるようになる. π 結合を構成する電子を π 電子と呼ぶ.

このように, 窒素分子 N_2 においては, 2 個の窒素原子 N が σ 結合および π 結合という 2 種類の結合によって結び付いている. 図 9(b) の 3 本線は 1 本が σ 結合, 残り 2 本が π 結合をあらわしているのだ.

このときに 2 個の酸素原子が結合をつくる様子を図 14 に示した. 2 個の酸素原子は互いに sp^2 混成軌道を結合させ, 電子を交換しあい, σ 結合をかたちづくる.

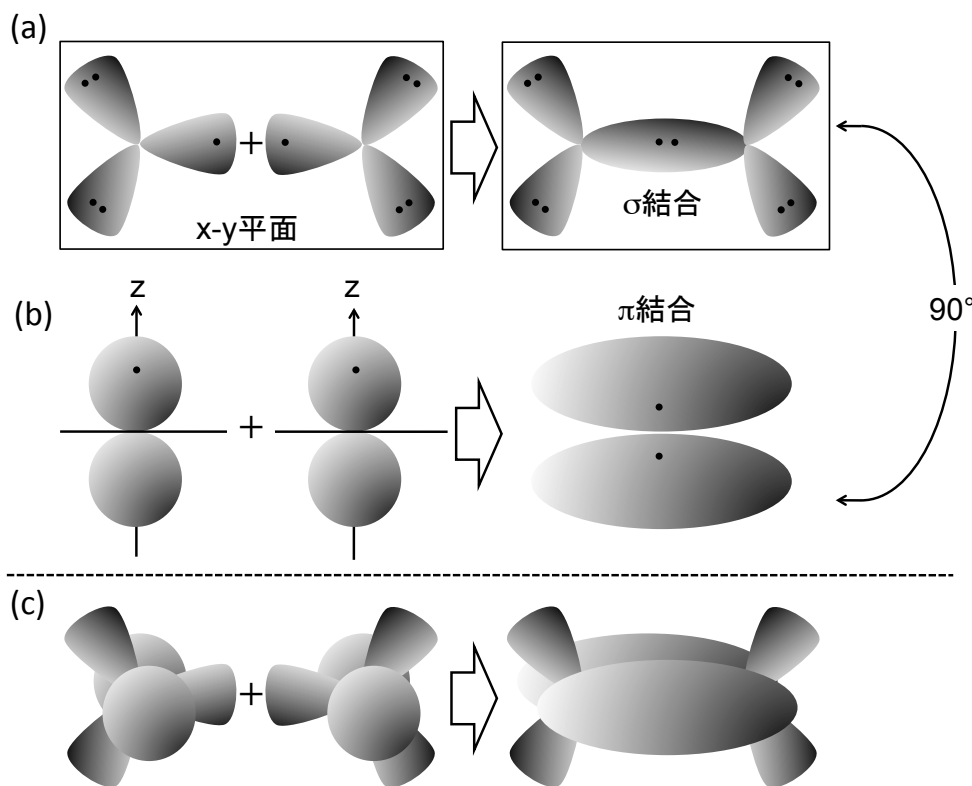


図 14 酸素分子 O_2 の共有結合. (a) sp^2 混成軌道どうしの結合. x-y 平面上で 2 個の sp^2 混成軌道が連結して一体化し, σ 結合ができる. (b) 混成に参加していない p_z 軌道どうしの結合. 隣り合った 2 個の p 軌道どうしは互いに電子の行動範囲を共有しあい, π 結合ができる. (c) 2 本の結合を組み合わせて表示したもの.

13 エチレン分子 $CH_2=CH_2$ はどうなっているのか?

エチレン分子 $CH_2=CH_2$ について点電子図および結合図と用いて表すと図 15 のようになる.

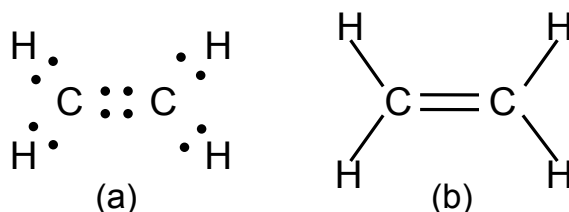


図 15 エチレン分子 $CH_2=CH_2$ の構造. (a) 点電子図, (b) 結合図.

C原子は sp^2 混成軌道を用いて 2 本の C-H 結合と 1 本の C-C 結合を構成する。また、C-C 間には 1 組の π 結合も組み立てられる。この分子を構成する 6 個の原子の電子レイアウトを図 16 に示す。それぞれの原子における混成軌道のイメージは、図 17 による。

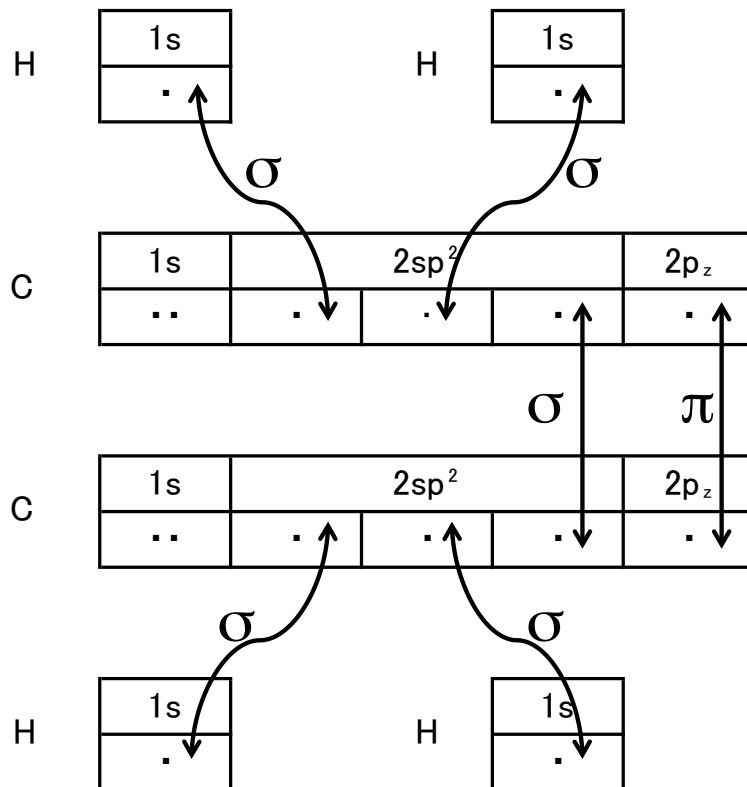


図 16 エチレン分子 $CH_2=CH_2$ を構成する 6 個の原子それぞれにおける電子配置と、共有結合の生成。

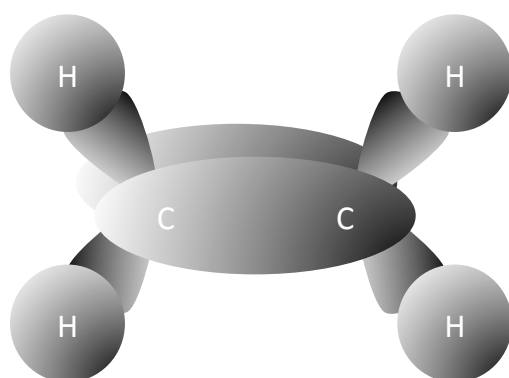


図 17 エチレン分子 $CH_2=CH_2$ の共有結合。

14 アセチレン分子 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ はどうなっているのか?

アセチレン分子 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ について点電子図および結合図と用いて表すと図 18 のようになる

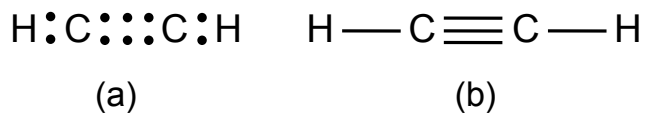


図 18 アセチレン分子 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ の構造. (a)点電子図, (b) 結合図.

C 原子は sp 混成軌道を用いて 1 本の C-H 結合と 1 本の C-C 結合を構成する. また, C-C 間には 2 組の π 結合も組み立てられる. この分子を構成する 4 個の原子の電子レイアウトを図 19 に示す. それぞれの原子における混成軌道のイメージは, 図 20 による.

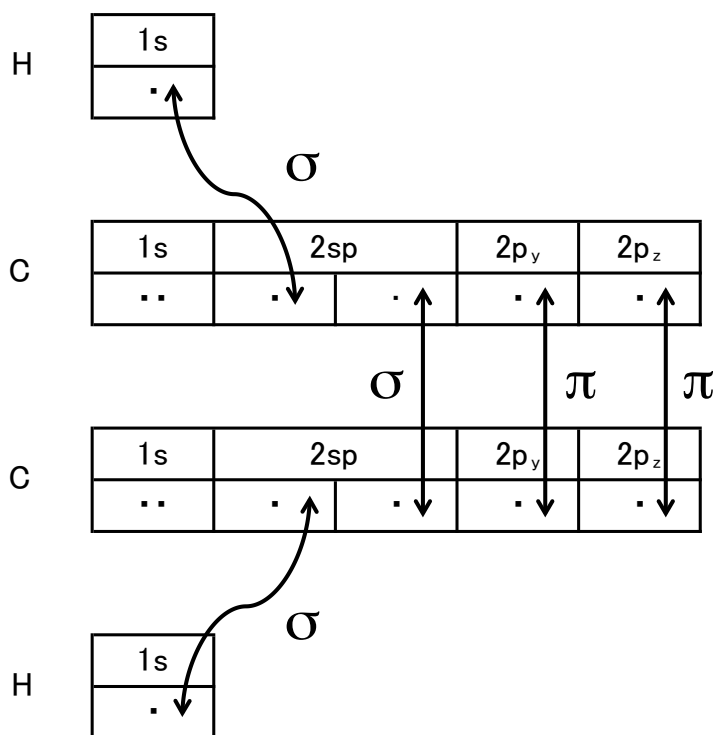


図 19 アセチレン分子 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ を構成する 4 個の原子それぞれにおける電子配置と, 共有結合の生成.

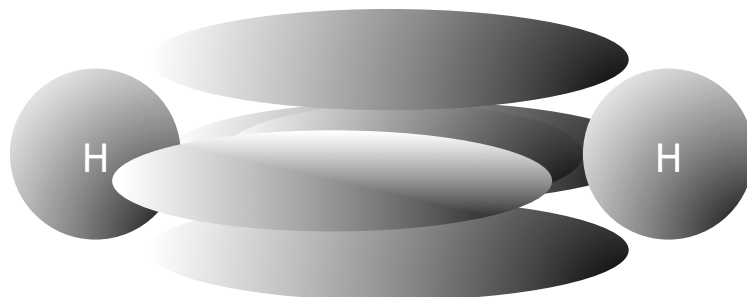


図 20 アセチレン分子 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ の共有結合.

15 分子のかたちと極性

分子のしくみを軌道のしくみで考えると、さまざまな分子が直線形や折れ線形をしている理由が見えてくる。そして、それぞれの分子が極性を示すか示さないかも見えてくる。このように、分子の形は分子の化学的性質を定めるのである。教科書 p45 では分子のかたちと極性に関連性があることを紹介したが、その理由がこれでおわかりいただけたらろう。

□