

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*1。

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

*1 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。

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*2。

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*3。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^{20} 個とか 10^{30} 個とか)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。

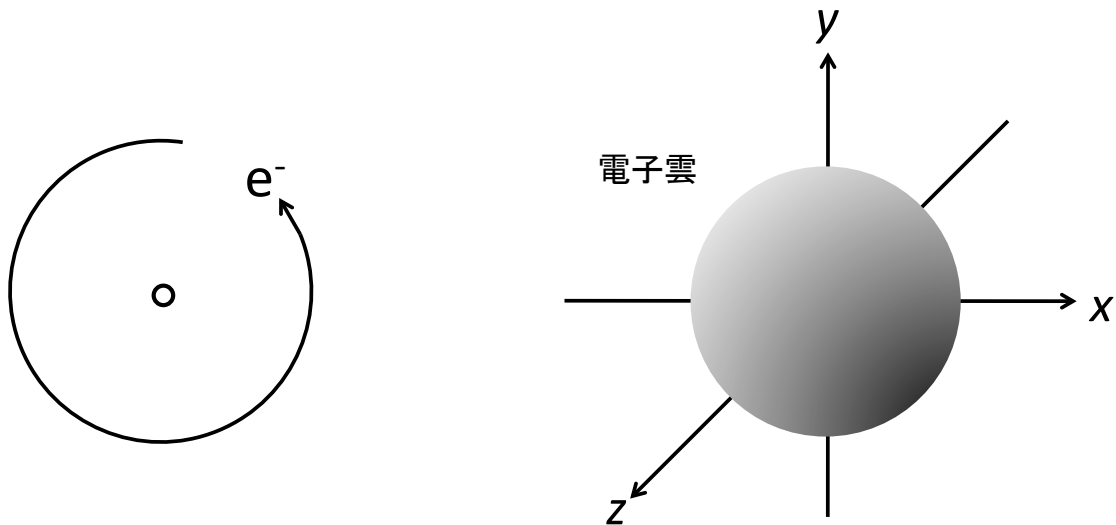
3 それでは ^1H 原子はどんな形をしているのか？

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

*2 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である。

*3 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。

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*4.



(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*5. 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の撮ることができたとしよう*6. 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

4 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.

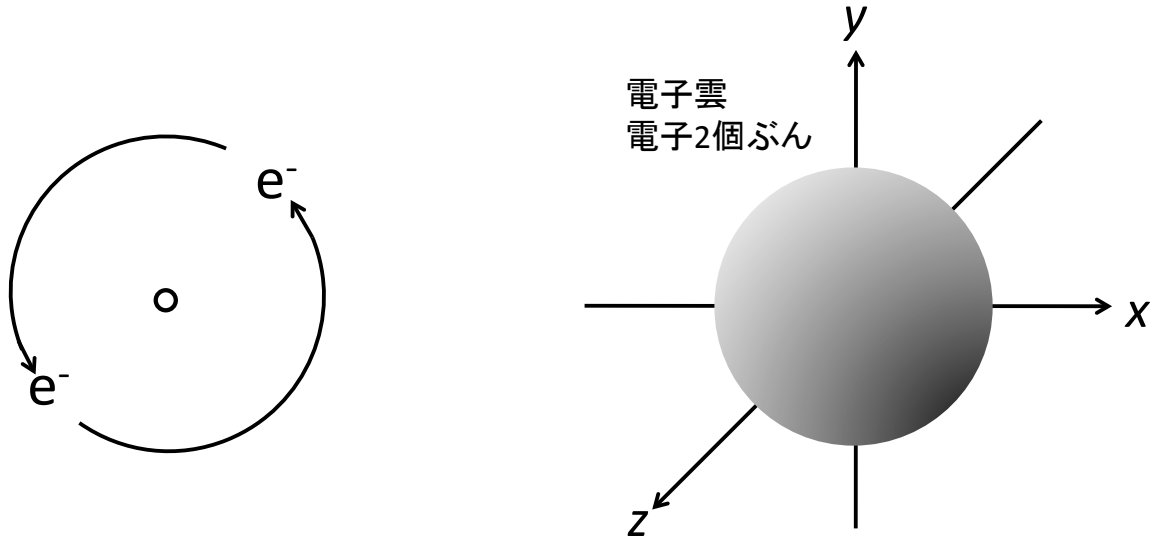
5 $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ となることを高校数学で学んだ.

6 そのようなカメラは存在し得ないのだが.

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。

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。

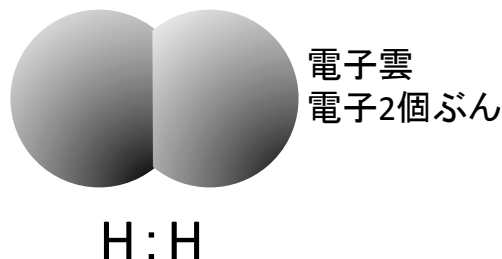


図 3 水素分子 H_2 の量子論的モデル。2 個の原子がもつ電子雲が一体化して 2 個の原子核を覆っている。

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*7. 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*8である.

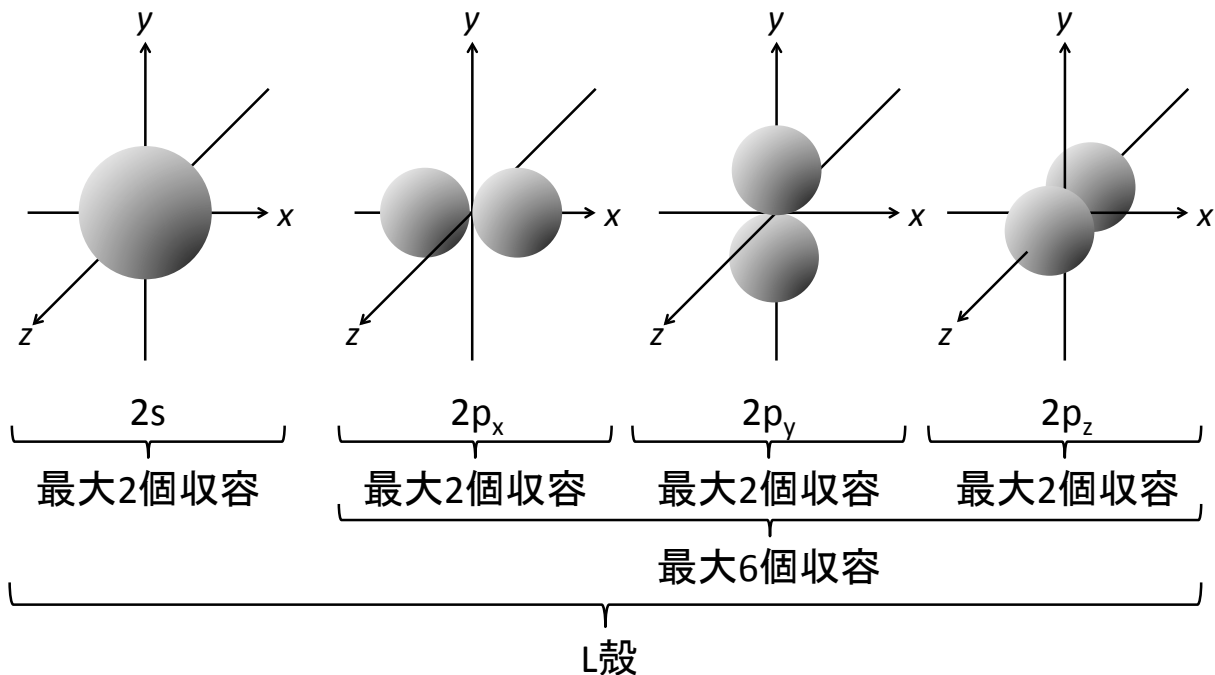


図 4 L 殻の原子軌道. $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ の 4 軌道から構成される. $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ は等価な軌道だが, これら 3 軌道と $2s$ 軌道とは等価ではない. $2p_x$ 軌道の場合, $y-z$ 平面以外の全空間, が電子の存在し得る空間である. 同様に $2p_y$ 軌道の場合には $z-x$ 平面以外の全空間, $2p_z$ 軌道の場合には $x-y$ 平面以外の全空間に電子が存在可能である. いずれも「だいたいこのあたりに電子が見つかる」と考えて良い」空間のイメージはこの図のようになる.

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.

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

*7 教科書 2 章「原子」, p19.

*8 違いがなく区別できないことを等価と呼ぶ.

7 分子を組むときどうなるか？メタン分子 CH_4 の場合

さて、それでは ${}^6\text{C}$ が分子を組んだときに、この原子の電子がどのように割り当てられるのかを考えよう。まずはメタン分子 CH_4 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割り当て方を考えよう。まず、次のような割り当て方になっている場合を考える。

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

もしこの割り当て方を採用すると、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、この割り当て方ではない。

そこで次のような割り当て方を考える。

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、次のような電子の割り当て方にするわけである。

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。

混成軌道をつくることによって、図 4 に示した原子軌道は図 5(a)のように姿を変える。

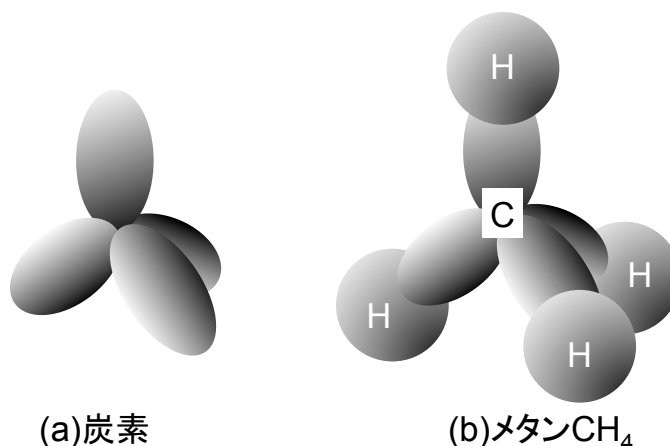


図 5 (a) メタン分子 CH₄ 中の炭素原子 C の sp³ 混成軌道と、(b) メタン分子 CH₄ の構造. 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z の 4 軌道を、等価な 4 本の共有結合ができる状態に分けなおした形になる. メタン分子 CH₄ においては、炭素 C の sp³ 混成軌道と、水素 H の 1s 軌道とが重なり合うことによって、4 本の等価な共有結合をつくっている。

このようにして sp³ 混成軌道をもった状態の炭素原子 C は、図 5(b)のように 4 個の水素 H 原子と等価な共有結合をつくり、正四面体型のメタン分子をつくる。

以上はメタン CH₄ が等価な 4 本の C–H 結合をもつことに対するおおざっぱな解釈の方法である。メタン分子が図 5 を小さくしたような形をしているわけではなく、電子のもっともよく存在する領域をイメージであらわすところのような感じになる、といった程度に理解してほしい。

8 アンモニア分子 NH₃ ではどうなっているのか?

メタン CH₄ に続いてアンモニア NH₃ を考えよう。アンモニア分子 NH₃ は 3 本の等価な N–H 結合を持つことがわかっている。

アンモニア分子 NH₃ を構成する窒素原子 ⁷N は、炭素 ⁶C よりも 1 個多い電子を持っている。そのため、3 本の N–H 共有結合をつくるためには、次のような電子の割り当て方をとることになる。

1s	2sp ³			
..

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。

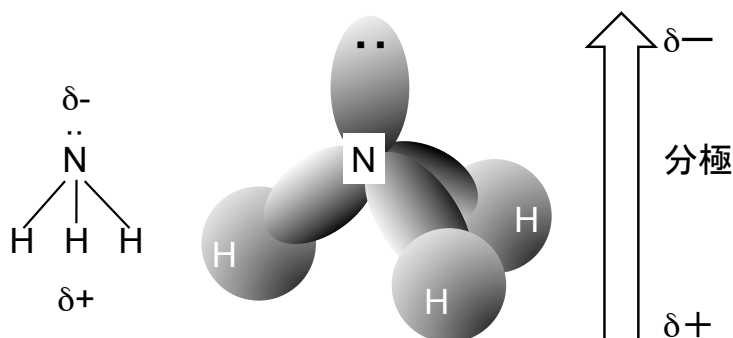


図 6 アンモニア分子 NH_3 の構造.

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 ${}_8\text{O}$ 原子では、さらに電子が 1 個増える。電子の割り当て方を以下に示す。

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*9。

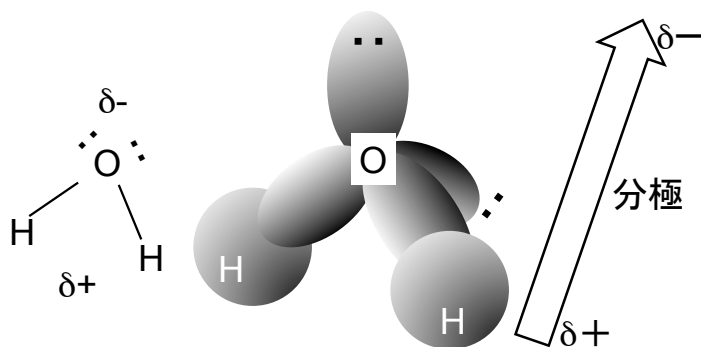


図 7 水分子 H_2O の構造.

*9 これとは異なる理論(原子価殻電子対反発則, VSEPR 理論)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。

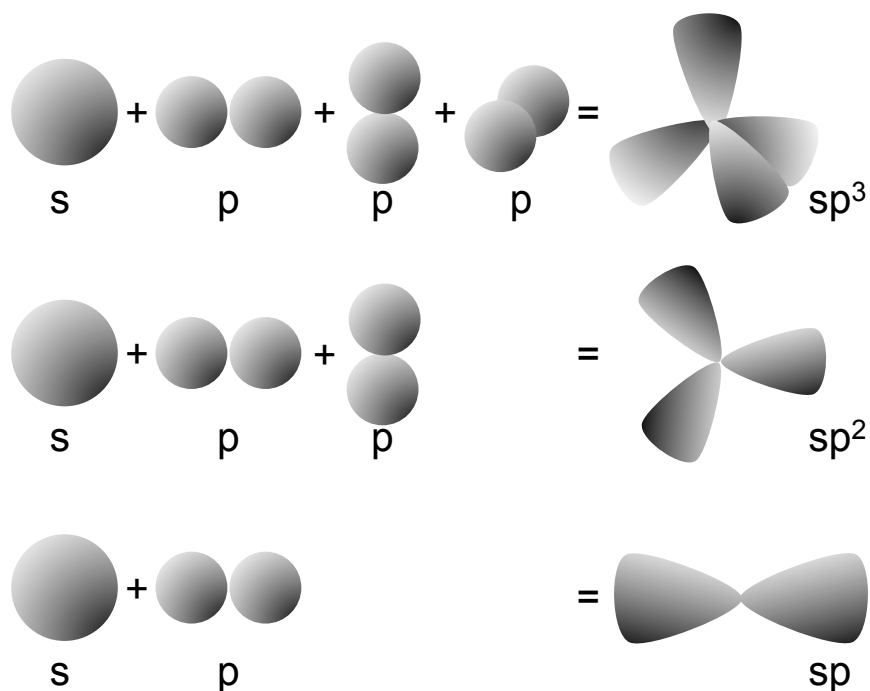


図 8 混成軌道の生成. s 軌道 1 個に p 軌道 3 個で sp^3 混成軌道, s 軌道 1 個に p 軌道 2 個で sp^2 混成軌道, s 軌道 1 個に p 軌道 1 個で sp 混成軌道となる.

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*¹⁰。



図 9 窒素分子 N_2 の構造. (a)点電子図, (b)結合図.

¹⁰ 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, 次のような割り当て方になる.

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.

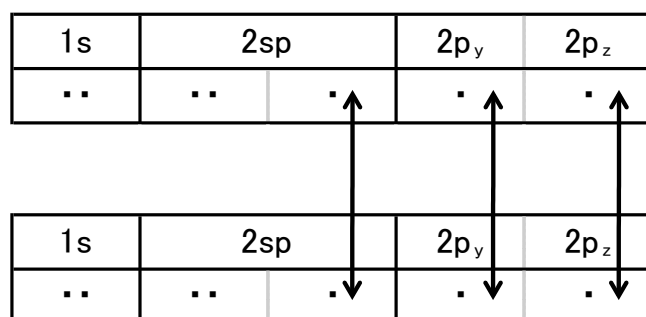


図10 窒素分子N₂を構成するN原子2個それぞれにおける電子配置と, 共有結合の生成.

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*¹¹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.

¹¹ シグマけつごう

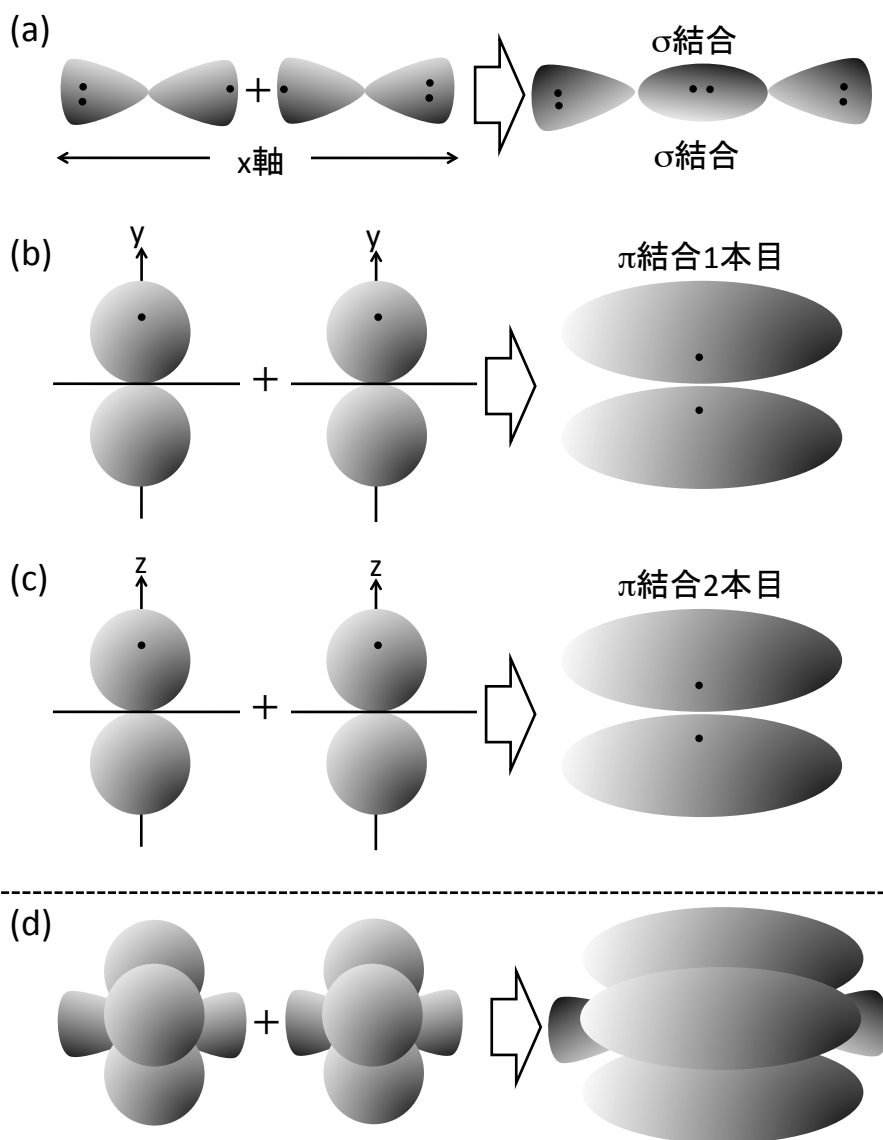


図 11 窒素分子 N_2 を構成する共有結合. (a) sp 混成軌道どうしの結合. x 軸上で 2 個の sp 混成軌道が連結して一体化し, σ 結合ができる. (b) 混成に参加していない p_y 軌道どうしの π 結合, (c) 混成に参加していない p_z 軌道どうしの π 結合. π 結合が 2 セットできる. (d) 3 本の結合を組み合わせて表示したもの.

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.

12 エチレン分子 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ はどうなっているのか?

エチレン分子 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ について点電子図および結合図と用いて表すと図 12 のようになる。

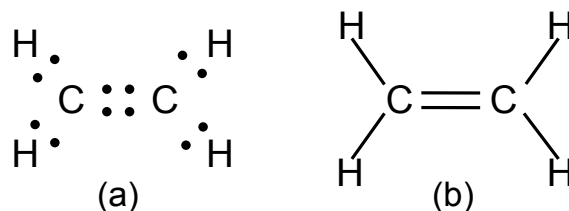


図 12 エチレン分子 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の構造. (a)点電子図, (b) 結合図.

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 個の原子の電子割り当て方を図 13 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 14 による。

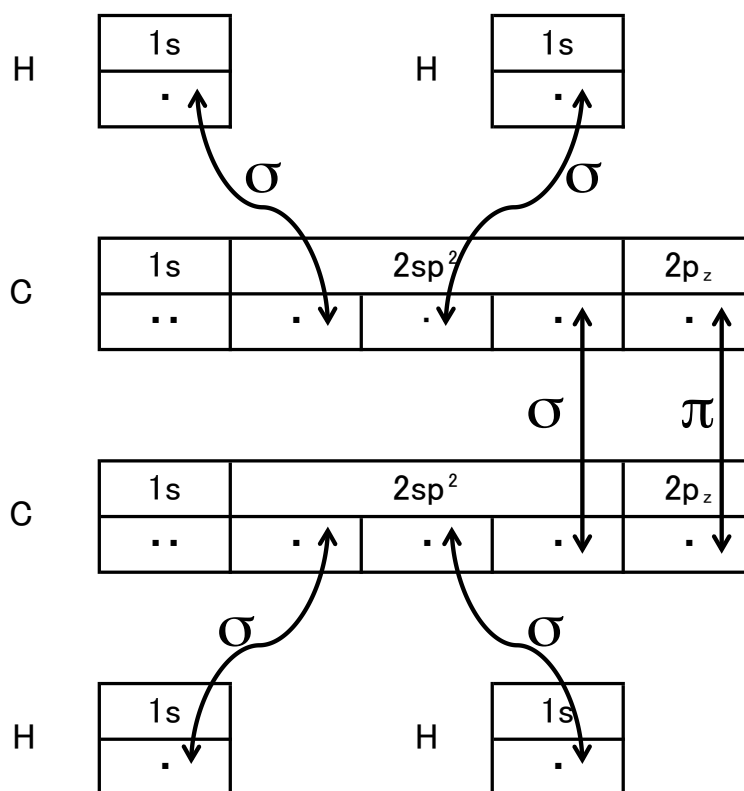


図 13 エチレン分子 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ を構成する 6 個の原子それぞれにおける電子配置と、共有結合の生成.

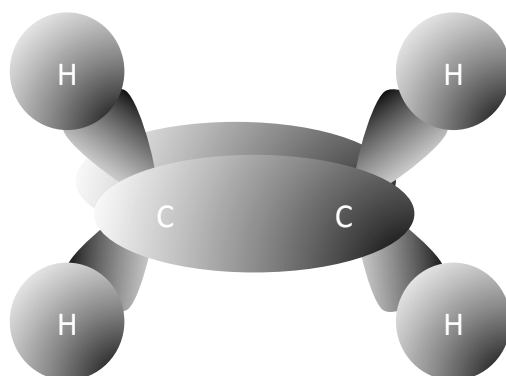


図 14 エチレン分子 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の共有結合.

13 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 15 のようになる。

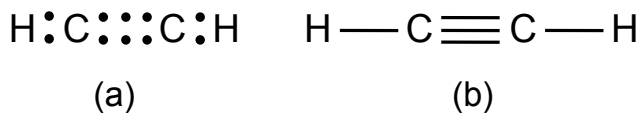


図 15 アセチレン分子 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ の構造. (a)点電子図, (b) 結合図.

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 個の原子の電子割り当て方を図 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。

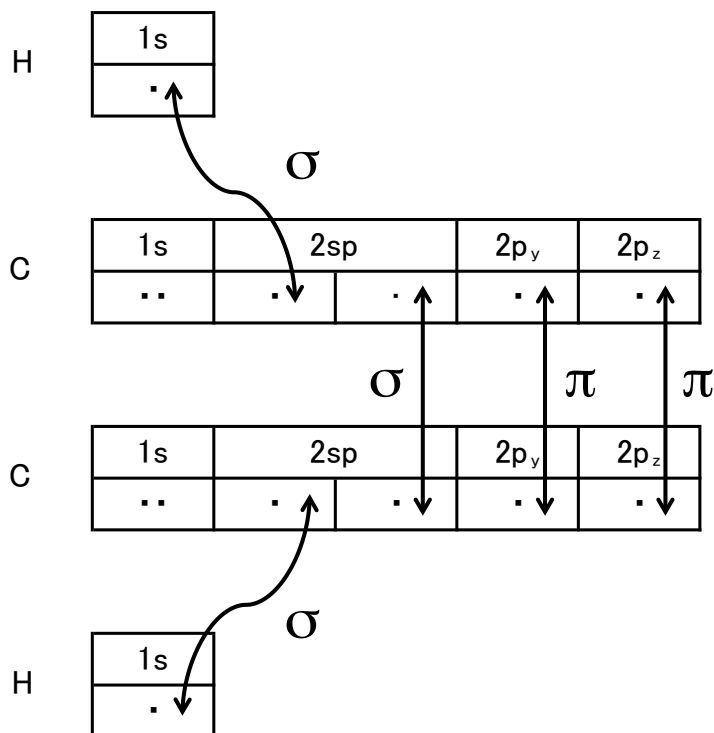


図 16 アセチレン分子 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ を構成する 4 個の原子それぞれにおける電子配置と, 共有結合の生成.

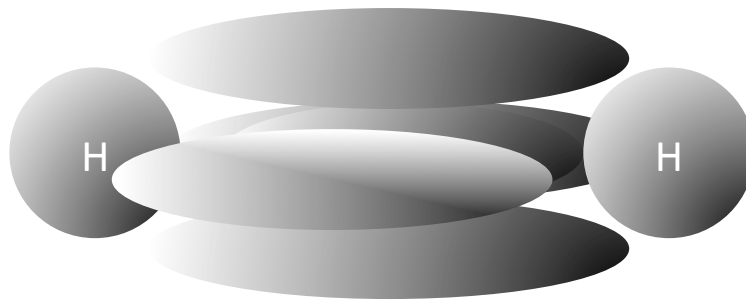


図 17 アセチレン分子 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ の共有結合.

14 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」の間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。

15 原子軌道の理解に役立つ動画

<http://youtu.be/SJdlffWUqg>



□