

一般教育の化学における原子軌道の 取扱いについて

稲 積 章 生

1 はじめに—化学における原子軌道の重要性—

元素や化合物の性質・反応はもちろんであるが、特に、化学結合や分子・イオンの構造を考えるときには、原子軌道の形とエネルギーがもっとも重要な要素となるのである。化学結合に関する理論には、大別して原子価結合法 (VB法) と分子軌道法 (MO法) があるが、両法では、原子と原子がどのようにして結合するかというそのとらえ方の根本思想に違いがみられる。しかし、原子軌道の重り合いがもっとも大きいときもっとも強い結合ができるという点では、両法の結論は同じである。¹⁾ すなわち、化学結合 (共有結合) は原子軌道の重り合い (overlapping) によって生じると考えることができるのである。たとえば、水素分子 (H_2) は両原子の $1s$ 原子軌道*の重り合いによって結合しており、塩化水素 (HCl) は、水素の $1s$ 原子軌道*と塩素の $3p$ 原子軌道*の重り合いによって生じる。このような二原子分子より複雑な多原子分子の結合と構造は、原子軌道の“混合せ”(混成)、つまり、原子軌道の線型結合ということを考えなければ説明が困難になってくる。たとえば、メタン (CH_4) では、炭素の $2s$ 軌道 1 個と $2p$ 軌道 3 個から、正四面体の頂点の方向にのびた 4 個の sp^3 混成軌道をつくり、この軌道と水素の $1s$ 軌道の重り合いによって C-H 結合が生じると考える。硝酸イオン (NO_3^-) においては、窒素の $2s$ 軌道 1 個と $2p$ 軌道 2 個から sp^2 混成軌道をつくり、これと酸素の $2p$ 軌道の重り合いを考えて、平面三角形構造を説明しなければならない。さらに、この場合、N-O 結合の二重結合性は、分子面に垂直な各原子の $2p_z$ 軌道の重り合いによ

* 以下、 $1s$ 軌道、 $3p$ 軌道などということにする。

る非局在分子軌道によって加味されるという解釈が成り立つ。

このような簡単な例からも明白なとおり、有機化合物はもとより、無機分子・イオンの結合と構造の考察においては、Lewis や Langmuir の考えに従った電子を点とするとりえ方ではもはや満足な解釈は不可能であって、現在は原子軌道（波動関数）や電子雲でその本質をとらえなければならぬ段階に到達している。したがって、原子軌道の概念は化学において非常に重要である。

2 原子軌道の取扱いの変化

上に述べたような理由から、一般教育（特に理学系）における原子軌道の取扱いは、ますます重要性をもってきており、一般教育向け教科書中の原子軌道と化学結合に関する記述の比重が近年増大する傾向がみられる。1950年代後期から1960年代初期の一般教育では、原子内の電子配置の解説はなされたが、原子軌道に関する講義は行われていない。まるい s 軌道とまるを二つ重ねた p 軌道があるということが、教養課程の有機化学の講義ではじめて出てきた。波動方程式、原子軌道、化学結合などの問題は、専門教育の構造化学あるいは大学院の講義のテーマであった。

1970年代になると、原子軌道と化学結合は一般化学における重要なテーマになって来ている。一例として教育学部理科学学生を対象とした講義「化学K」で採用したテキスト²⁾をあげると、原子軌道は「化学結合」の章に取り入れられている。その中では、原子軌道（波動関数）が Schrödinger の波動方程式の解として得られることが述べられ、 s 軌道、 p 軌道の形が描かれている。しかし、その記述の詳細さの点では不十分さが感じられる。

最近の傾向の例として、昭和53年度（1978年）農学部学生を対象とした講義「化学M」で採用しているテキスト³⁾をあげると、原子軌道に関する説明記述の量は、すぐ前にあげたテキストにくらべて変化はないが、その内容の厳密さは増している。特に注目すべきことは、化学結合に関する解説が非常に大きな割合を占めていることである。この傾向は本書にかぎらず一般的な傾向である。

3 原子軌道を取扱う場合の問題点

原子軌道の形は、原子内の電子に対する Schrödinger の波動方程式の物理的意味のある解として得られる波動関数によって決る。極座標を使った場合、波動関数 ψ は r, θ, φ の関数であって、一般に r の関数 $R(r)$ 、 θ の関数 $\Theta(\theta)$ 、 φ の関数 $\Phi(\varphi)$ の積の形で表すことができる。 s 波動関数は、 $\Theta(\theta)$ と $\Phi(\varphi)$ は定数であるから r だけの関数となり、二次元図では円として、三次元図では球面として表すことができる。

問題になるのは p 軌道の表し方である。 p 波動関数は s 波動関数とちがって、 r, θ, φ の関数であるから、これを表すには四次元の図が必要になるわけである。そこで、波動関数の θ と φ だけによる変化、すなわち、波動関数の角部分 $\Theta(\theta)$ $\Phi(\varphi)$ だけで表すのが普通のやり方であり、たいていの教科書・参考書には角部分の啞鈴形をした二つの球が p 軌道の形として示されている。

ここにおいて、三つの重要な問題点ないし注意すべき点が生じる。まず第一は、 p 軌道がどうして啞鈴形になるかということである。第二は、そのような形で表された p 軌道に付けられた $+$ 、 $-$ の符号は何を意味するかということである。第三は、 p 軌道の形としてしばしば啞鈴形の球を軸方向に細長く引延して図示したり、ときには角部分の二乗で示していることがあるが、この点をどのように考えるかということである。

3.1 p 軌道の形と符号

第一の点は多くの（いや全部とっていいだろう）学生がもつ疑問であろう。 s 軌道が球で表されることはよく理解できても、 p 軌道がくっついた二つの球になるという点では煙にまかれた気持になるのではないか。実際この点は原子軌道の説明を行った際に、一般教育課程の学生にかぎらず、専門教育の化学の講義においても学生から一番多く質問を受ける点である。そのため、この点についての納得のゆくような十分な解釈講義が必要であろう。

筆者の講義では次のように考えている。三つの p 軌道のうち p_z 軌道は角部分が θ だけの関数であるので、これを例にとるのがもっとも簡単でよい。 $2p_z$

表1 θ と $\cos \theta$, $\cos^2 \theta$ の関係表

θ (度)	0	15	30	45	60	75	90
$\cos \theta$	1.000	0.966	0.866	0.707	0.500	0.259	0.000
$\cos^2 \theta$	1.000	0.933	0.750	0.500	0.250	0.067	0.000

θ (度)	105	120	135	150	165	180
$\cos \theta$	-0.259	-0.500	-0.707	-0.866	-0.966	-1.000
$\cos^2 \theta$	0.067	0.250	0.500	0.750	0.933	1.000

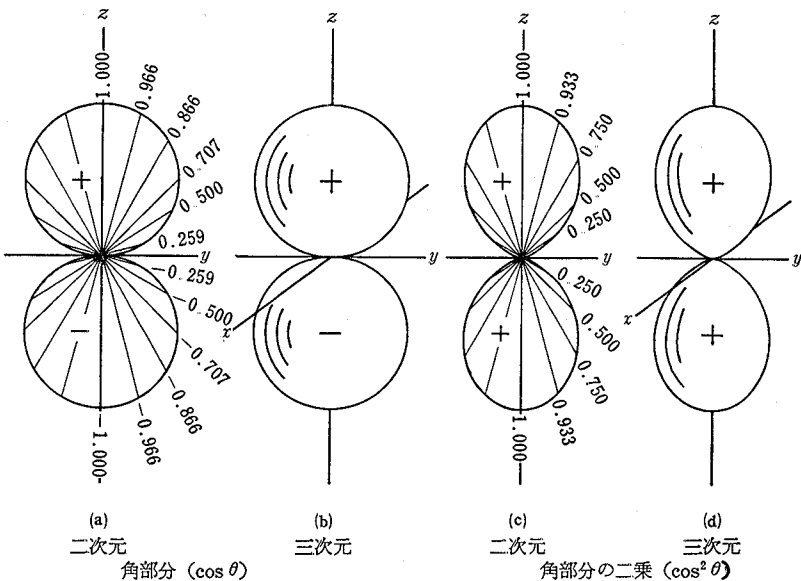


図1 p軌道の種々の表し方

波動関数の角部分は $\frac{\sqrt{3}}{2}\pi \cos \theta$ であるから、定数は省略して $\cos \theta$ だけを問題にする。これをまず二次元図で表すことを試る。ある角度 θ^* における $\cos \theta$ の値を θ の方向に引いた直線上にとる。つまり、角部分の値をその角度の方向の大きさで表すのである。 θ と $\cos \theta$ の関係は表1のような表を作っておけば

* 電子の存在する平面上の点から原点に引いた直線と z 軸のなす角度。

よい*。 θ が 90° 以上では $\cos \theta$ は負の値になるが、この場合はその絶対値をプロットする。各角度における $\cos \theta$ の点をつなぐと y 軸（または x 軸）をはさんで両側に二つの円ができあがる [図 1(a)]。これを x 軸のまわりに 180° 回転させると二つの球ができる [図 1(b)]。このようにすれば p 軌道が啞鈴形になることの意味が学生にも十分のみ込めると思う。しかも第二の問題点については、 p 軌道に記された +, - の符号は波動関数（ここでは $\cos \theta$ ）が正の値をとるか負の値をとるかということを表していると言え、その意味も自然に理解できるであろう。 p 電子は 8 の字形に運動しているという、少し古い時代の参考書⁵⁾にあるような記述は（少し乱暴ないい方だけれどもと断っているが）、考えるヒントとしては役立つが混乱を招くおそれがある。

$2p_x$ 軌道、 $2p_y$ 軌道に対しても同様な図が描かれるかどうかを試すことは恰好の演習問題になろう。

3.2 p 波動関数の二乗

原子軌道の性質の正確な把握のためには、第三の問題についても明確にして学生の理解に混乱のないようにしておくことが肝要である。+, - を付した p 軌道は波動関数そのままを示したものであって、物理的意味のあるもの、つまり電子密度は波動関数を二乗したものである**。 $2p_x$ 軌道の場合、二乗したものは $\cos^2 \theta$ になるから、3.1 節と同様な考えで θ に対して $\cos^2 \theta$ の値を θ の方向にとり、その点を結んだ曲線を描けば $\cos \theta$ に対するよりも少し細身のローブ (lobe) が得られる [図 1(c)]。これは二乗した値であるから θ が 90° 以上でも正の値をとり、近似的に p 電子の電子密度を表すと解釈することができる。これを x 軸のまわりに 180° 回転させると三次元図が得られる [図 1(d)]。入門的教科書、参考書では p 軌道の記述がまちまちで、二乗しないもとの波動関数に基づく図と二乗した波動関数による図のはっきりした区別がなされていない場合がある。両者の明確な区別が原子軌道の正確な理解に役立つと思う。

* $\cos \theta$ についての同様な表は文献 4) に与えられている。

** しかし、原子軌道の線型結合で分子軌道・混成軌道を作るときには、二乗しない波動関数の方が重要な意味をもつ。

また下に述べるように、 p 軌道ではその厳密な形よりも方向性の方が重要であるから、便宜的にこれを少し細身に書くことは、図 1 の形を頭にしっかり描いておれば少しも問題ではない。

4 全波動関数による p 軌道の記述

最後に第四としてもう一つ問題が残っている。 p 軌道の形を示すのに動径部分 $R(r)$ は考慮せずに、角部分 $\theta(\theta)$ $\phi(\phi)$ だけを用いるということはどういうことなのか、そのようにしてもたいした問題はなく実際的な意味があるのかということである。この点はかなり高度の問題であるから、一般教育における議論の範囲を越えているかもしれない。しかし、十分学習し理解力のある学生が必ず懐く疑問であると思われるから看過できない問題である。

化学結合、反応、分子構造の考察では p 軌道は角部分で示したものを使っている。そのようにして差支えないという根拠は、たとえば化学結合の方向性を考えるうえでは、 p 軌道の正確な形よりもその方向性（つまり p_z 軌道は z 軸の方向でもっとも大きな値ないし電子密度をもつという方向性）がもっとも重要になるからである。このことは最初に述べたように、化学結合（共有結合）は原子軌道の重り合いによって形成されると解釈できることに基づいている。そして、その重り合いがもっとも大きいときもっとも強い結合ができるという最大重りの規準 (criterion of maximum overlapping) は化学結合を考えるうえでの根本原理となっているのである。Pauling⁹⁾ はこのことに関して次のように述べている。

「一つの原子のもつ二つの軌道を比較した場合、他の原子との結合に余計にたずさわるものは他の原子の軌道との重り合いの程度の大きなものである。また、所定の軌道によって作られる結合の方向はその軌道の密度の大きな方向に向おうとするものである。」

「結合エネルギーは大体 2 個の結合軌道の大きさ（角に関する部分）の積に比例する。すなわち、 s - p 結合の結合エネルギーは s - s 結合の約 $\sqrt{3}$ 倍、 p - p 結合の強さは s - s 結合の 3 倍程度となる。結合の角に関する部分の大きさを結

合軌道の強さと呼ぶのが便利である。」

このように考えると、 p 軌道の形と性質は角部分で代表させても実際面では支障のないことがわかる。むしろ、角部分だけで考える方が簡単で便利である。第四の問題点の解説にあたってはこの点の強調が必要であろう。

しかし、 p 軌道の最大の特徴であるその方向性という面を強調するためにも、動径部分 $R(r)$ をも入れた正確な波動関数によって p 軌道の形ないし電子密度を考察するのも無駄ではなからう。むしろ、全波動関数とその角部分の区別を明確に理解するために有益であると考えている。この点についての簡単な記述は Cartmell と Fowles の著書⁷⁾にあるが、もう少し詳しく数式的に考察してみよう。

電子の波動関数は一般に

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

で表されるから、電子をある点 (r, θ, φ) の近くの微小体積 dv 中に見出す確率は

$$\psi^2 dv = R^2 \Theta^2 \Phi^2 dv$$

である。 $\Theta^2 \Phi^2$ は 3.2 節に述べた角部分の二乗に相当する。 $2p_z$ 軌道を例にとると

$$\psi_{2p_z}^2 = Nf(r) \cos^2 \theta$$

である。ある r と θ に対する $\psi_{2p_z}^2$ を計算して、その値に比例する数の点を点 (r, θ) のまわりの一定面積内に打てば、 $\psi_{2p_z}^2$ を電子密度（電子雲）として示すことが可能である。しかし、実際この操作を行ってみると、定量的に点を打とうと思えば非常に手間がかかることがわかった。

そこで、電子密度を点の集りの濃さで表すかわりに、同じ電子密度の点を結んだいわゆる等高線で示すことにした。

5 p 軌道の等高線の計算と図示

等高線図作成の過程を次に述べる。一番簡単な例として水素の $2p_z$ 軌道を取りあげる。

水素の $2p_z$ 波動関数は

$$\begin{aligned}\psi_{2p_z} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta \\ &= N\sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta\end{aligned}\quad (1)$$

で与えられる⁸⁾。ここで、 $\sigma=r/a_0$ 、 a_0 =Bohr 半径である。(1)式を二乗すれば

$$\psi_{2p_z}^2 = N^2 \sigma^2 e^{-\sigma} \cos^2 \theta \quad (2)$$

となる。 $\cos \theta = 1$ ($\theta = 0^\circ$) のとき、すなわち z 軸上で $\psi_{2p_z}^2$ が極大になる点を求める。

$$\frac{d(\psi_{2p_z}^2)}{d\sigma} = N^2 \sigma(2-\sigma)e^{-\sigma} = 0 \quad (3)$$

$$\sigma = 0, 2$$

二回微分を行えば、 $\sigma=0$ のとき極小、 $\sigma=2$ のときを極大になることがわかる。 $\cos \theta = 1$ 、 $\sigma=2$ を (2) 式に入れ、距離を Å 単位で表し、 $a_0 = 0.5291 \text{ \AA}$ を入れると、極大点における値は

$$(\psi_{2p_z}^2)_M = 0.03636$$

となる。この極大点では電子密度が最大であるから、このときの値を 1 とおくとすっきりした形で示される。つまり、(2) 式の両辺を 0.03636 で割った式

$$\begin{aligned}(\psi_{2p_z}^2)_A &= \psi_{2p_z}^2 / 0.03636 \\ &= N^2 \sigma^2 e^{-\sigma} \cos^2 \theta / 0.03636\end{aligned}\quad (4)$$

を使えば、極大点の電子密度は 1 になり、他の点では 1 以下になる。(4)式から

$$\begin{aligned}\cos^2 \theta &= \frac{0.03636}{N^2} \cdot \frac{1}{\sigma^2} \cdot e^{\sigma} (\psi_{2p_z}^2)_A \\ &= \frac{0.03636}{N^2} \cdot \frac{a_0^2}{r^2} \cdot e^{r/a_0} (\psi_{2p_z}^2)_A \\ &= 0.1515 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot e^{r/a_0} (\psi_{2p_z}^2)_A\end{aligned}\quad (5)$$

の関係が得られる。

電子密度の等高線を描くには、 $(\psi_{2p_z}^2)_A$ が一定の値となる r と θ を求め、点 (r, θ) をプロットしつなぎ合わせればよい。それには $(\psi_{2p_z}^2)_A$ と r を指定し、(5)式から θ を求める方法をとった。表 2 に一部の計算例を示してある。 θ が

表2 p 軌道に対する電子密度の等高線の計算, 全波動関数を用いて水素の $2p_z$ 軌道に対して行ったものの一部

$(\psi_{2p_z}^2)_A$ (電子密度)	r (Å)	r^2	$\frac{r}{a_0}$	$\frac{r}{e a_0}$	$\cos^2 \theta$ [(5)式による]	$ \cos \theta $	θ (度)
0.8	1.63	2.657	3.081	21.78	0.9935	0.9967	4.62
	1.60	2.560	3.024	20.57	0.9740	0.9869	9.28
	1.40	1.960	2.646	14.10	0.8717	0.9337	20.99
	1.20	1.440	2.268	9.660	0.8131	0.9017	25.62
	1.10	1.210	2.079	7.996	0.8009	0.8950	26.50
	1.00	1.000	1.890	6.619	0.8022	0.8956	26.41
	0.90	0.8100	1.701	5.479	0.8199	0.9054	25.11
	0.80	0.6400	1.512	4.536	0.8590	0.9268	22.05
	0.70	0.4900	1.323	3.755	0.9287	0.9636	15.49
	0.65	0.4225	1.229	3.418	0.9804	0.9902	8.04
0.6	1.00	1.000	1.890	6.619	0.6017	0.7757	39.13
	0.80	0.6400	1.512	4.536	0.6442	0.8027	36.62
	0.60	0.3600	1.134	3.108	0.7848	0.8859	27.64
0.4	1.00	1.000	1.890	6.619	0.4011	0.6333	50.70
	0.80	0.6400	1.512	4.536	0.4295	0.6553	49.05
	0.60	0.3600	1.134	3.108	0.5232	0.7233	43.67
0.2	1.00	1.000	1.890	6.619	0.2005	0.4478	63.39
	0.80	0.6400	1.512	4.536	0.2148	0.4634	62.39
	0.60	0.3600	1.134	3.108	0.2616	0.5115	59.23
0.1	1.00	1.000	1.890	6.619	0.1003	0.3167	71.54
	0.80	0.6400	1.512	4.536	0.1074	0.3277	70.87
	0.60	0.3600	1.134	3.108	0.1308	0.3617	68.80

90° 以上の場合は, θ が 90° までに対して得られた図を x 軸に対称になるように描けばよい。

結果は図2のようになる。 z 軸の方向に電子密度の高い部分があり, x 軸 (xy 平面) ではゼロである。この点は角部分で示した $2p_z$ 軌道の特徴とまったく同じである。ただ角部分で示した図にくらべて電子密度は z 軸のまわりに肉太であることがわかる。

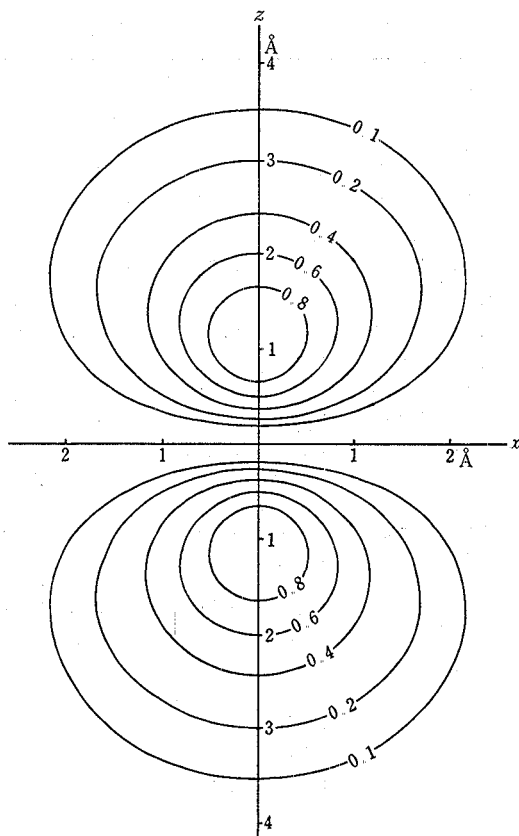


図2 全波動関数による水素の $2p_z$ 軌道の電子密度

6 おわりに

一般教育の化学で原子軌道を取扱うときにおこる具体的な問題点を p 軌道を例にして4点あげて、その解決の仕方を述べた。第一から第三までの問題点は本年度（昭和53年度）の講義において実際上述したような取扱いを行って、十分とはいかないまでもかなりの効果をあげることができた。第四の問題点、全波動関数を用いた電子密度の図は今年度の学生に対しては取上げなかった。来

年度の講義で考察し、原子軌道の理解のためにどのような効果があるかをみるつもりである。

参 考 文 献

- 1) C. A. Coulson, "Valence", 2nd ed., Oxford Univ. Press (1961).
関集三, 千原秀明, 鈴木啓介訳, 「化学結合論」, 第2版, 岩波書店 (1968).
- 2) 化学同人教科書研究会編, 「新化学序説」, 化学同人 (1971).
- 3) 喜多英明, 「化学入門としての基礎物理化学」, 学術図書出版 (1977).
- 4) 大木幸介, 「入門量子化学」, 第2版, 南江堂 (1970), p. 148.
- 5) 井本稔, 「有機電子論 I」, 共立出版 (1953), p. 7.
- 6) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed., Cornell Univ. Press (1960). 小泉正夫訳, 「化学結合論」, 改訂版, 共立出版 (1962), p. 95, 96.
- 7) E. Cartmell and G. W. Fowles, "Valence and Molecular Structure", 3rd ed., Butterworth & Co. (Publishers) Ltd. (1966). 久保昌二訳, 「原子価と分子構造」, 原書3版, 丸善 (1976), p. 39.
- 8) L. Pauling and E. B. Wilson, "Introduction to Quantum Theory", McGraw-Hill (1935), p. 133.