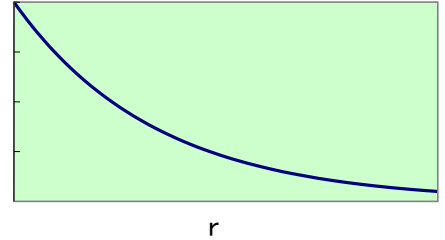
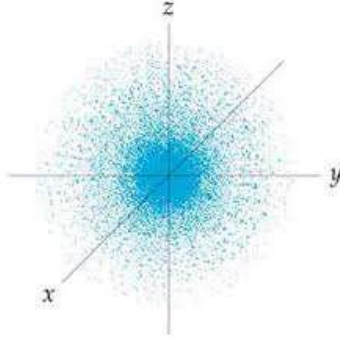


### 3 電子の軌道と波動関数 共有結合

シュレジンガー波動方程式  $H\psi = E\psi$   $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U$

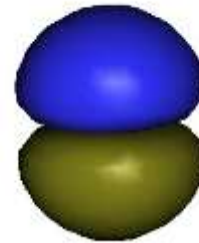
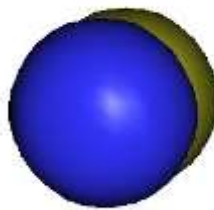
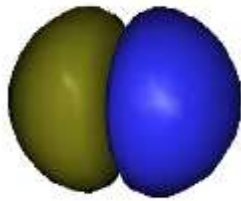
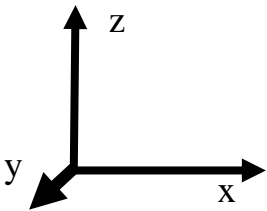
波動関数  $\Psi(x, y, z)$  は  $x, y, z$  の関数 (一つの電子についての関数として考える場合)

s 軌道

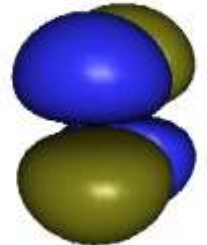
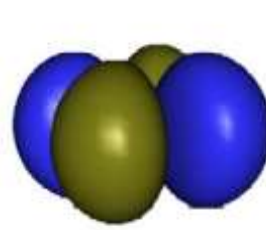
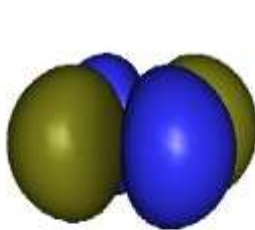
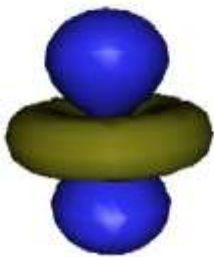


1s 軌道の波動関数の値 (r は原点から電子までの距離)

$p_x, p_y, p_z$  軌道



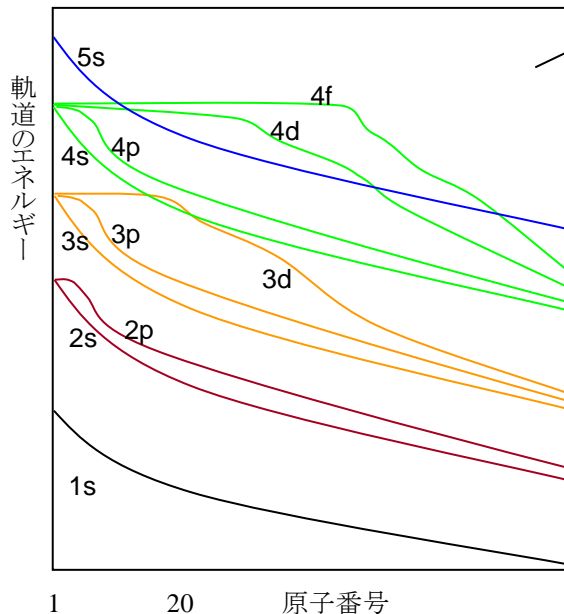
$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}$  軌道



軌道のエネルギーと構成原理

0	_____	n=4 N
エネルギー	_____	n=3 M
	_____	n=2 L
	_____	n=1 K

水素原子の場合の電子の軌道のエネルギー  
水素原子のみこのようになる



電子の軌道のエネルギーが原子番号によってどう変化するかイメージ

共有結合は、電子が1つ入った軌道同士の重なりによって生成する。  
↓  
エネルギーの安定化

## 補足説明

このあたりの内容は一度基礎化学で習ったことと思うが復習を兼ねて下記にまとめておく。詳しくは初等量子力学などでもまた習うであろう。

電子の軌道 20世紀の始めに提唱されたモデルでは(長岡-ボーアのモデルとも言う)、原子核の回りにいくつかの殻(K, L, M...)と呼ばれる軌道があり、そこを電子が回っているというように考えられた。その後量子力学が発展し、電子はそのような起動とは異なったイメージで存在することが明かとなった。軌道とは言っても人工衛星の軌道のようなものではなく、電子が存在する確率が高い部分が綿菓子のように空間内のある部分に広がっているというようなイメージである。

これらの軌道はs軌道、p軌道などそれぞれ特有の形をもっており、また、これらの軌道に入る電子のエネルギーは軌道に固有の値になる。これらの軌道の形やエネルギーはシュレジンガーの式(下式)と呼ばれる微分方程式を解くことにより求めることができる。

$$H\psi = E\psi \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U \quad \left( \text{なお}\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$
  $U$ は電子の受ける位置エネルギー(ポテンシャルエネルギー)を表す式で、求めたい系によって異なる。 $m$ は電子の質量であり、 $E$ が軌道中の電子のエネルギーである。例えば水素原子の中の電子の軌道 $\psi$ とエネルギー $E$ を求めたいときは水素原子の中の電子のエネルギーを表す式を $U$ で表す( $U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ <sup>1</sup>)。それに基づき演算子 $H$ が決まる。すると解くべき微分方程式(波動方程式) $H\psi = E\psi$ が定まるので、これを解くと $E$ と $\psi(x,y,z)$ が求まるというわけである。

この方程式の特徴としては、いくつかの特定の $E$ の値のときに上方程式を満たす $\psi(x,y,z)$ が存在することが挙げられる。それ以外の $E$ の時にはこの方程式を満たす $\psi(x,y,z)$ はない。 $E$ が電子のエネルギーを表し、 $\psi(x,y,z)$ がその軌道を表すので、特定のエネルギーしか許されないことになる。これが「量子化されている(飛び飛びの値を持つ)」ということである。但し実はこのような方程式を満たす $E$ と $\psi(x,y,z)$ は1組ではない。ある $E$ の値のときは特定の1つの関数 $\psi(x,y,z)$ のみが方程式を満たし、別の $E$ の値のときは複数の異なる関数 $\psi(x,y,z)$ が方程式を満たすということがあり得る。原子まわりの電子の軌道の場合、例えば上式を満たす最も小さな $E$ がエネルギーの最も低い軌道(1s軌道)のエネルギーであり、そのエネルギーが $E_1$ (水素原子なら-13.6eV)である。

水素原子のエネルギー準位 水素原子の場合はエネルギー $E$ は主量子数と呼ばれる数値 $n$ によってのみ決まることに注意。主量子数は、殻を表す数で、K殻なら $n=1$ 、L殻なら $n=2$ ・・・となっている。つまりこの場合は例えば2s軌道も2p軌道も同じエネルギーだということである。 $E = -\text{定数}/n^2$ と表される。ここで定数と書いた数値は $hcR$ ( $h$ はプランク定数、 $c$ は光速、 $R$ はリュドベリ定数)で与えられる。<sup>2</sup>よってエネルギー準位を表すと1ページ目左下図のようになる。 $E=E_1$ の時には波動関数 $\psi$ は1s軌道の波動関数となり、 $E=E_2$ の時は、単純に考えると2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>の4つの波動関数の時にシュレジンガーの式を満たす。

なお、水素原子の低いエネルギーの電子の軌道から高い軌道に電子が移動する時にの光の吸収が起こり、一連の光吸収スペクトルが観測される、これらは、ライマン系列・バルマー-系列などと呼ばれることは以前習ったかも知れない。

水素以外の原子のエネルギー準位 それに対して水素以外の原子については同じ殻内の軌道でもエネルギーは異なる。たとえば2s軌道と2p軌道のエネルギーは異なる。

それぞれの軌道には2コずつ電子を収容することができ、エネルギーの低い軌道から順に互いにスピンの反対向きの電子が1つずつ入っていくというのが、構成原理と呼ばれる電子配置(どの軌道に何個電子が入っているかということ)を決定する原理である。スピンというのは量子力学で定義されるものであるが、イメージ的には電子が自転しており、その向きによって右回りと左回りの電子が存在すると考えれば良い。それぞれを上下の矢印で表す。

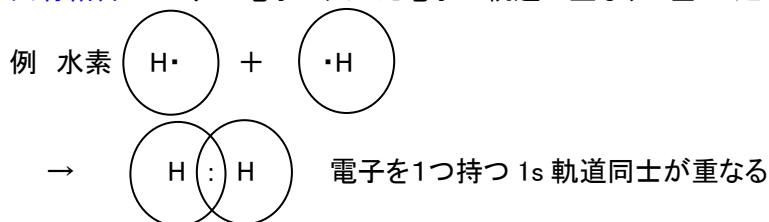
エネルギーの順番は資料の図(前ページ左下)に示すとおり。例えばNa原子の電子配置は1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>1</sup>である。なお、エネルギーが同じ軌道が複数ある場合には、まず別々の軌道に1つずつ電子を、しかも同じ向きのスピンの収納すべきであるというのがフントの規則と呼ばれるものである。例えば窒素は1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>であるが、2p軌道の3個の電子は2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>、2p<sub>z</sub>に1つずつ(しかも同じ向きのスピンの)入るのであって、例えば2p<sub>x</sub>軌道に2個、2p<sub>y</sub>軌道に1個入るのではない。いくつかの原子について各自で電子配置を練習してみよう。例えば3dと4s軌道のようにエネルギーの順番(どちらの軌道のエネルギーの方が低い)が必ずしも一定ではない場合もある。前ページ資料の最後の図のように逆転することもあるので、原子番号19番以降の原子については注意が必要だが、細かいことを覚える必要はない。概ね軌道の数字の順でかつs<p<dの順にエネルギーは大きくなると思えばよい。

<sup>1</sup>  $e$ は陽子1個の電荷(=電子1個の電荷 $\times(-1) = 1.6 \times 10^{-19}$  C)、 $\epsilon_0$ は真空中の誘電率 $8.9 \times 10^{-12}$  J<sup>-1</sup>C<sup>2</sup>m<sup>-1</sup>、 $r$ は原子核(原点にいるとする)から電子(座標 $x,y,z$ )までの距離( $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ )

<sup>2</sup> 別の書き方をすると定数の値は $hcR = me^4 / 32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2$   $m$ は電子の質量、 $\hbar = h/2\pi$

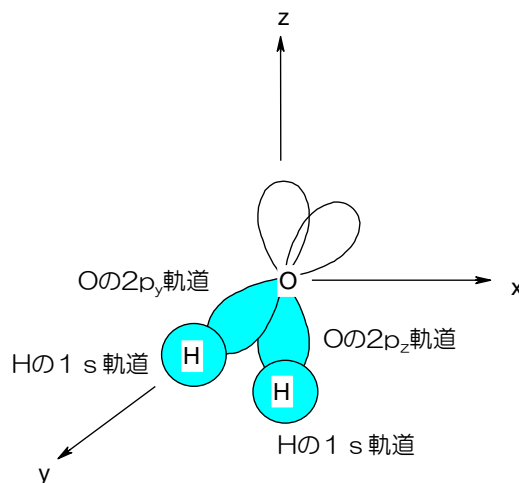
**波動関数の意味** 一つの電子の波動関数  $\Psi$ (プサイ)は電子の座標  $x, y, z$  の関数であり、電子の位置が決まると  $\Psi$  の値が決まるような関数である。本来  $\Psi$  の値は複素数にもなりうる関数であるが、通常はいくつかの工夫によって実数の関数になるようにしている(後述)。実数であるとしても正と負の数がある。資料の図で色が違っているのはこの符号の違いを表している。<sup>3</sup>波動関数自身の物理的な意味は考えにくい、波動関数の二乗は電子の存在確率(正確に言えば確率密度; 単位体積あたり電子を見いだす確率)を表す。最も簡単な波動関数の例としては、原子核の位置を原点におくと、s 軌道の関数は「電子の原点からの距離」 $r$  の関数として  $\Psi = b \times \exp(-r/a)$  のようにあらわされる。これは原点の所で定数  $b$  の値となり、原点から遠ざかるにつれて減少し 0 に近づいていく様な関数である。よって原点からかなり離れたところでも電子は存在する。波動関数の値が例えば 0.5 の点をつないでいくと球面ができ、この中に電子がいる確率が高いと考えられる。このようにして表したのが、よく教科書にでている波動関数(電子の軌道)の図である。

**共有結合** 1つずつ電子の入った電子の軌道の重なりに基づくというのが原子価結合法に基づく考え方である。

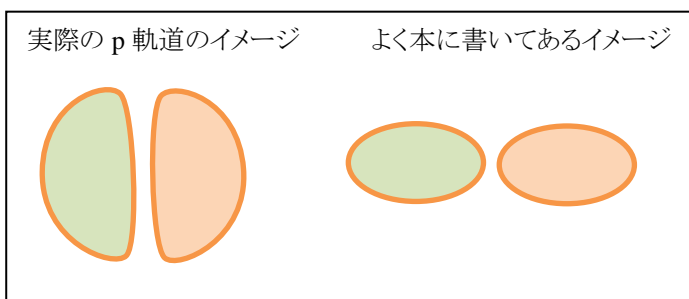


共有結合の力はたいへい非常に強く、ダイヤモンドが非常に固いのもそのせいである。共有結合の理解の仕方は様々であり、時代によっても変わってきた。ここでは「電子を1つ持った軌道同士が重なると共有結合ができる」と考えることにする。電子を2つ持った軌道同士や、電子を1つ持った軌道と電子を2つ持った軌道間ではダメである。なぜこれで結合ができるかの説明は量子力学計算をしなければ分からないが、非常に乱暴な説明では「原子核同士は+の電気を持っているので反発しあってしまうが、間に-の電気を持った電子が入ると陽子-電子間には引力が働くので、電子が原子核間に入ることによってその引力によって結合が生じる」ということになる。このことによって結合する前より結合後の方が全体のエネルギーが下がり、くっつくことになる。講義では水素分子、水分子、さらに時間があればアンモニア分子の例を説明する。後者2つの説明は必ずしも正確ではないがここではこう考えてもらおう。後で混成軌道を用いた別の説明を行う。

水分子の場合は、酸素の電子配置  $1s^2 2s^2 2p^4$  をまず考える。2p 軌道には4つの電子が入る。つまり、一つの軌道(例えば  $2p_x$ )には2個の電子が入り、残りの  $2p_y$  と  $2p_z$  には1個ずつの電子が入る。これらと水素原子の1s 軌道(ここにも1つずつ電子が入っている)が重なれば共有結合となり、ほぼ直角の結合角となる(右図)。なお実際の結合角は  $104.5^\circ$  である。90度より大きくなるのは共有電子対同士が反発するためと考えることができる。



なお、p軌道は(最初のページにも示したように)本来右下図の左のようなメロンパンを二つ重ねたような形をしている。しかし教科書等には右側のようにずっと細い形で書いてあることが多い。この理由としては水の結合の説明のように互いに直交した2つのp軌道を描こうとしたとき、もしメロンパン型にすると軌道が大きく重なってしまっても大変見にくい図になってしまうためであろう。p軌道は実際はもっと太いと覚えておいてほしい。



<sup>3</sup> なお、資料の軌道の図は以下のソフトウェアを利用して作成した。すばらしいソフトが無料で手に入る環境に感謝したい。firefly ([classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html)) と molekel (<http://www.bioinformatics.org/molekel/wiki/>)

アンモニアの場合は N の電子配置が  $[1s^2 2s^2 2p^3]$  なので、N 原子には電子が1個ずつ入った軌道が3個ある ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ )。これらと水素の1s軌道が重なり、互いに垂直な3つの結合ができると考える。実際の結合角は  $107^\circ$  であり、これもここでの考察よりはかなり大きくなっている。

なお、配位結合も共有結合の1種と見なすことができる。通常の共有結合が「電子を1つ持った軌道同士の重なり」によってできるのに対し、配位結合は「電子を2つ持った軌道と電子が入っていない軌道の重なり」と考えることができる。いずれにせよ、結合が生じると電子を2個(電子対)共有することになる。

### 問題

1. 水素からカルシウムまでの原子の電子配置を書け。  $1s^2 2s^2 \dots$  のように
2. ナトリウムイオン、塩化物イオンの電子配置を書け。
3. p軌道の波動関数について原子核の位置を挟んだ対称的な位置で何が異なるか。
4. 波動関数の二乗は何を表すか。
5. 構成原理、フントの規則とはなにか。

### 波動関数に関するさらなる説明

私の思うに、波動関数を分かりにくくしている原因の1つが、波動関数が3変数の関数であると言うことと考える。1変数の関数なら、簡単であろう。

(例えば右図の  $f(x) = a \times \exp(-x)$  のような場合 なお、 $\exp(-x)$  は  $e^{-x}$  を表す)

2変数の関数も、例えば  $f(x,y)$  が  $x$  と  $y$  の関数だとして、

$$f(x, y) = a \times \exp\left(-b\sqrt{x^2 + y^2}\right)$$

であれば、右下図のように表すことができる。原点に近いほど  $f$  の値が大きくなるのが分かる。なお、ルートの部分 ( $(x^2+y^2)^{1/2}$ ) は原点からの距離を表すので、それを  $r$  とおくと、図s1で  $r$  を横軸にしたときのグラフそのものである。

問題は変数が3つある場合である。例えば以下の式のように。

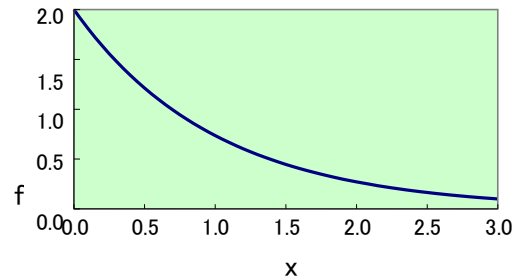
$$f(x, y, z) = a \times \exp\left(-b\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right)$$

この世の中は3次元空間なので、3つの変数が空間内の座標を表すとすると、関数の値をどのように図示していいかわからなくなるのである。例えば、燃える火の玉が空中の原点の位置に浮いていて、周りの  $x, y, z$  の位置の温度分布を関数で表すような状況を考えてみるとイメージがつかめるかもしれない。原点から遠くなるにつれ温度が下がっていく様子は(正確ではないかもしれないが)、上の式のような感じになる。この場合もルートの部分 ( $r = (x^2+y^2+z^2)^{1/2}$ ) は原点からの距離を表すので、それを  $r$  とおくと、図s1と同じことになる。

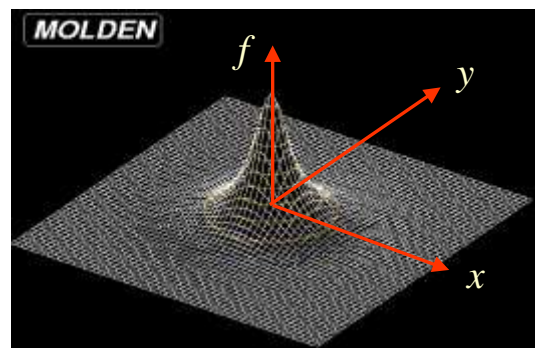
この最後の場合は関数の全貌をうまく図に表すことは不可能であろう。3次元空間の各点における値(先の例では温度)を色で表すようなことを考えることができるかもしれないが、手前側を表示すると裏側は見えないので具合が悪い。

そこで考えられるやり方は2つである。1つは3次元空間全体を1度に表すのはあきらめて、部分的に(例えばある平面で空間を切ったときの断面内)表すことである。例えば3次元空間内の  $x-y$  平面内のみ考えると、この部分の  $Z$  座標は0故、 $f(x,y,z)$  の式で  $z=0$  を代入すると、その上の  $f(x,y)$  と同じ式となり、結局図s2と同じようになる。

もう1つのやり方は、関数  $f(x,y,z)$  の値がある具体的な値(例えば0.5)となる点を結んでいくことで等高面を描くことである。上の  $f(x,y,z)$  の関数は、原点からの距離  $r$  にのみ依存し、 $r$  が大きくなるにつれ値が小さくなる関数であることは、理解できるであろう。ということは、 $f(x,y,z)$  の値が等しくなる点というのは原点からの距離が等しくなる点であり、これを結ぶと原点を中心にして半径がある一定の値である球面と言うことになる。



図s1  $f(x) = a \times \exp(-x)$  のグラフ



図s2  $f(x, y) = a \times \exp\left(-b\sqrt{x^2 + y^2}\right)$  のプロット

実はs軌道の関数は上の  $f(x,y,z)$ と同様な形をしている。だから、s 軌道の形は通常球面で表示される。しかしこの球面は、関数 $f$ (すなわちs軌道の波動関数)の値がある値の面を示したものであり、別の値の時は異なる球面となる。例えば、 $f=0.5$ の時の面(球面)に比べて  $f=0.2$ の時の球面ははるかに大きくなる。つまり、“波動関数の形“はイメージ的なものであり、絶対的に決まっているものではない。

p 軌道の場合、例えば  $p_x$  軌道は下のような関数の形をしている。これをプロットすると見慣れた形になることは、excel を使って自分で確かめることもできる。

$$f(x, y, z) = a \times \exp\left(-b\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) \times x$$

なお、ついでに言えば、p軌道やd軌道の場合は水素原子の周りの電子の波動関数をシュレジンガーの波動方程式から求めた直接の解は、このような我々が普段親しんでいる形ではない。直接求まるのは複素数の解だそうで、それを足したり引いたりして上の式のような実数の、我々に直感的に分かりやすい形にしているのである。詳しく知りたい人は物理化学の教科書を見よ。