

# $sp$ , $sp^2$ および $sp^3$ 混成軌道の等高線図

——水素類似型波動関数を使用した場合——

稲 積 章 生

## 1. はじめに

筆者はさきに<sup>(1)</sup>一般教育の化学における混成軌道の取扱いについて述べた。ここでは混成軌道作製における問題点を指摘するとともに、実際  $sp$ ,  $sp^2$  および  $sp^3$  混成軌道の角部分による表示方法を記しその結果を図示した。混成軌道の形あるいは電子分布の様子は混成軌道関数の角部分で示すのが実用上もっとも簡便な方法であり、普通に行われているやり方である。その理由は、 $p$ 軌道と同じく混成軌道でもその方向性つまり電子分布の最大になる方向がもっとも重要な要素となるからである。

しかし、動径部分も含めた全波動関数で混成軌道を表示することは、その電子分布の空間的広がりを考察するうえで重要かつ興味ある問題である。筆者は全波動関数による $p$ 軌道の電子分布を計算し、その等高線を図示したが、それも同様な意味のもとで行ったものであった。そこで使用した方法は混成軌道の場合にも適用できよう。<sup>(2)</sup>

全波動関数を使用して混成軌道の形（等高線）を図示したものとしては、Moffitt と Coulson<sup>(3)</sup>による炭素の  $sp$ ,  $sp^2$  および  $sp^3$  混成軌道の例がある。これらのうち  $sp^3$  混成軌道の等高線図は Coulson の著書に<sup>(4)</sup>掲載されるとともに、他の著者にも引用されて著名なものとなっている。ここで明記しなければならないことは、混成軌道の形はその作製にあたって使用した原子波動関数の種類に依存するということである。Moffitt と Coulson の使用したのは、当時最新であった Torrance<sup>(5)</sup>の自己無撞着場の波動関数(self-consistent-field wave function)である。これは多電子系原子におけるある電子の運動に対する他の電子の影響を“ならし”てつくった波動関数である。水素以外の多電子系原子に対

して、水素類似型波動関数 (hydrogen-like wave function) を適用できないことは自明のことである。しかし、それを使って作製した混成軌道の形を検討することは、波動関数の種類による変化の比較のうえから意義あるものと思ひ、本論ではあえてこれを行ってみた。

2. *sp* 混成軌道の等高線の作製

$2s, 2p_z$  軌道に対する水素類似型波動関数はそれぞれ

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\sigma)e^{-\sigma/2} \tag{1}$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta \tag{2}$$

で与えられる。<sup>(6)</sup>ここで、 $\sigma = \frac{Z}{a_0}r$ ,  $Z =$ 原子番号,  $a_0 =$ Bohr 半径である。*sp* 混成軌道の1つを  $z$  軸方向にとるとその波動関数は

$$\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p_z}) \tag{3}$$

で与えられるが、 $\psi_{2s}$  を(1)式のまま使用すると、できあがった  $\psi_{sp}$  は負になる範囲が広がるので、便宜上  $\psi_{2s}$  の符号を反対にする。よって、

$$\begin{aligned} \psi_{sp} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\psi_{2s} + \psi_{2p_z}) \\ &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2} \{\sigma(\cos \theta + 1) - 2\} \end{aligned} \tag{4}$$

となる。距離を  $a_0$  単位で表すと、炭素( $Z=6$ )では

$$\sigma = 6r, \quad \frac{Z}{a_0} = 6$$

であるから、

$$\begin{aligned} \psi_{sp} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} (6)^{3/2} e^{-3r} \{6r(\cos \theta + 1) - 2\} \\ &= \frac{3\sqrt{6}}{2\sqrt{\pi}} e^{-3r} \{3r(\cos \theta + 1) - 1\} \end{aligned} \tag{5}$$

となる。 $\cos \theta = 1$  ( $\theta = 0^\circ$ ) のとき、すなわち  $z$  軸上では

$$\phi_{sp} = \frac{3\sqrt{6}}{2\sqrt{\pi}} e^{-3r} (6r-1) \quad (6)$$

となる。(6)式を微分して0とおけば、

$$\frac{d\phi_{sp}}{dr} = \frac{27\sqrt{6}}{2\sqrt{\pi}} e^{-3r} (1-2r) = 0 \quad (7)$$

$$1-2r=0$$

$$r = \frac{1}{2}$$

(6)式を2回微分して  $r=1/2$  を入れれば負になるから、このとき(6)式は極大値をとる。 $r=1/2$  を(6)式に入れると極大値は

$$\frac{3\sqrt{6}}{2\sqrt{\pi}} e^{-3/2} (3-1) = 0.925082$$

となる。極大点における値を1とするため(5)式をこの極大値で割ると

$$(\phi_{sp})_A = \frac{3\sqrt{6}}{2\sqrt{\pi}} e^{-3r} \{3r(\cos\theta+1)-1\} / 0.925082 \quad (8)$$

となる。(8)式から

$$\begin{aligned} \cos\theta &= \frac{0.925082 \cdot 2 \cdot \sqrt{\pi}}{9\sqrt{6}} \cdot \frac{e^{3r}}{r} \cdot (\phi_{sp})_A + \frac{1}{3r} - 1 \\ &= 0.148754 \cdot \frac{e^{3r}}{r} \cdot (\phi_{sp})_A + \frac{1}{3r} - 1 \end{aligned} \quad (9)$$

の関係が得られる。(9)式で  $(\phi_{sp})_A$  の値を指定して  $r$  を入れると、 $\cos\theta$ 、さらに  $\theta$  が得られる。 $r$  と  $\theta$  の関係の計算結果は表1のようになる。同一  $(\phi_{sp})_A$  に対する点  $(r, \theta)$  を平面上にプロットし、つなぎ合せれば  $sp$  混成軌道の等高線が得られる。結果を図1に示す。

### 3. $sp^2$ および $sp^3$ 混成軌道の等高線

水素類似型波動関数による  $sp^2$  および  $sp^3$  混成軌道の等高線は  $sp$  混成軌道の場合とまったく同様な方法で作製することができる。

#### (1) $sp^2$ 混成軌道

(1), (2)式を使えば炭素の  $sp^2$  混成軌道関数の1つは次のようになる。

表1 炭素における  $sp$  混成軌道の等高線の計算 (水素類似型波動関数を使用した場合)

$(\psi_{sp})_A$	$r(a_0)$	$\theta$ (度)	$(\psi_{sp})_A$	$r(a_0)$	$\theta$ (度)	$(\psi_{sp})_A$	$r(a_0)$	$\theta$ (度)
0.1	1.796	4.03	0.2	1.43	41.31	0.4	0.25	33.16
	1.79	13.64		1.40	49.06		0.23	15.19
	1.78	21.60		1.35	59.22		0.226	6.50
	1.77	27.26		1.30	67.23	0.6	0.958	3.89
	1.75	35.87		1.25	73.82		0.95	12.82
	1.73	42.62		1.20	79.33		0.94	18.64
	1.70	50.85		1.10	87.92		0.92	26.48
	1.65	61.66		1.00	93.96		0.90	32.22
	1.60	70.24		0.90	97.92		0.85	42.53
	1.55	77.36		0.80	99.99		0.80	49.72
	1.50	83.40		0.70	100.18		0.75	55.00
	1.45	88.58		0.60	98.31		0.70	58.84
	1.40	93.06		0.50	93.82	0.60	62.91	
	1.30	100.27		0.40	85.40	0.50	62.18	
	1.20	105.58		0.30	69.20	0.40	54.96	
	1.10	109.29	0.25	54.18	0.30	32.56		
	1.00	111.59	0.20	20.33	0.27	12.14		
	0.90	112.56	0.195	10.50	0.266	3.25		
	0.80	112.23	0.4	1.174	1.25	0.8	0.774	3.33
	0.70	110.50		1.17	9.62		0.77	14.09
	0.60	107.13		1.16	17.76		0.75	18.22
	0.50	101.54		1.15	23.12		0.73	24.05
	0.45	97.57		1.13	31.01		0.70	30.18
	0.40	92.48		1.10	39.68		0.65	36.90
	0.30	76.52		1.05	50.22		0.60	40.94
	0.25	62.66		1.00	58.10		0.50	42.83
	0.20	36.66		0.95	64.30		0.40	34.81
0.19	26.77	0.90		69.26	0.35		22.48	
0.18	6.45	0.85		73.22	0.33		11.30	
0.2	1.498	1.63		0.80	76.32		-0.1	1.03
	1.405	9.01	0.70	80.19	1.00	164.89		
	1.49	14.54	0.60	81.05	0.95	156.90		
	1.48	21.66	0.50	78.46	0.90	151.11		
	1.47	26.90	0.40	70.90				
	1.45	34.96	0.30	53.21				

表1 (つづき)

$(\psi_{sp})_A$	$r(a_0)$	$\theta$ (度)	$(\psi_{sp})_A$	$r(a_0)$	$\theta$ (度)	$(\psi_{sp})_A$	$r(a_0)$	$\theta$ (度)		
-0.1	0.85	146.30	-0.2	0.144	4.74	-0.8	0.32	158.37		
	0.80	142.03		-0.4	0.574		177.92	0.30	149.83	
	0.70	134.21			0.57		172.92	0.25	132.41	
	0.60	126.47			0.55		163.19	0.20	114.68	
	0.50	117.82			0.50		150.07	0.15	91.26	
	0.40	106.87			0.45		140.29	0.12	69.12	
	0.30	90.62			0.40		131.34	0.10	42.37	
	0.25	78.03			0.30		112.13	0.09	13.69	
	0.20	57.92			0.25		99.82	0.0	1.40	139.63
	0.16	21.08			0.20		82.84		1.30	138.04
0.155	3.84	0.15	53.12		1.20	136.24				
-0.2	5.805	178.13	0.13	27.37	1.10	134.18				
	0.80	173.35	0.124	7.21	1.00	131.81				
	0.75	158.73	-0.6	0.437	174.23	0.90	129.02			
	0.70	150.56		0.43	168.19	0.80	125.69			
	0.65	143.99		0.40	155.16	0.70	121.59			
	0.60	138.11		0.35	140.93	0.60	116.39			
	0.50	126.87		0.30	128.36	0.50	109.47			
	0.40	114.43		0.25	114.99	0.40	99.59			
	0.30	97.63		0.20	98.42	0.30	83.62			
	0.25	85.33		0.15	73.20	0.25	70.53			
0.20	66.70	0.12		44.63	0.20	48.19				
0.17	47.98	0.106		9.10	0.18	31.59				
0.15	24.33	-0.8	0.342	174.95	0.167	5.12				

$$\begin{aligned}
 \psi_{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-\psi_{2s} + \sqrt{2}\psi_{2p_z}) \\
 &= \frac{3}{\sqrt{\pi}}e^{-3r}\{3r(\sqrt{2}\cos\theta + 1) - 1\} \tag{10}
 \end{aligned}$$

$\psi_{sp^2}$  は  $r=0.471404$  で極大値  $0.993431$  をとるが、比較に都合のよいように  $sp$  混成軌道関数の極大値を  $1$  として尺度を等しくすると(10)式は

$$(\psi_{sp^2})_A = \frac{3}{\sqrt{\pi}}e^{-3r}\{3r(\sqrt{2}\cos\theta + 1) - 1\} / 0.925082 \tag{11}$$

となる。これより

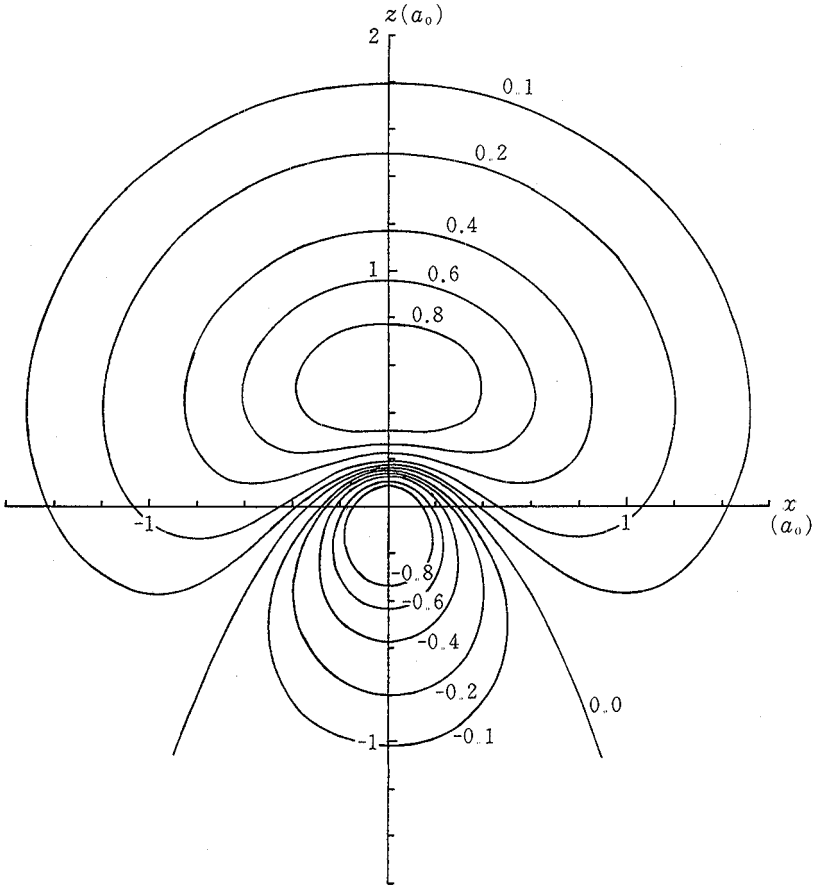


図1 炭素の  $sp$  混成軌道の等高線(水素類似型波動関数を使用した場合)

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{0.925082 \cdot \sqrt{\pi}}{9\sqrt{2}} \cdot \frac{e^{3r}}{r} \cdot (\psi_{sp^2})_A + \frac{1}{3\sqrt{2}r} - \frac{1}{\sqrt{2}} \\ &= 0.128824 \cdot \frac{e^{3r}}{r} \cdot (\psi_{sp^2})_A + 0.235702 \cdot \frac{1}{r} - 0.707106 \end{aligned} \quad (12)$$

の関係が得られる。 $sp$  混成軌道の場合と同様に、(12)式よりある  $(\psi_{sp^2})_A$  に対して  $r$  と  $\theta$  の関係を求め、等高線を描けば図2のようになる。

(2)  $sp^3$  混成軌道

(1), (2)式を使えば炭素の  $sp^3$  混成軌道関数の1つは次のように与えられ

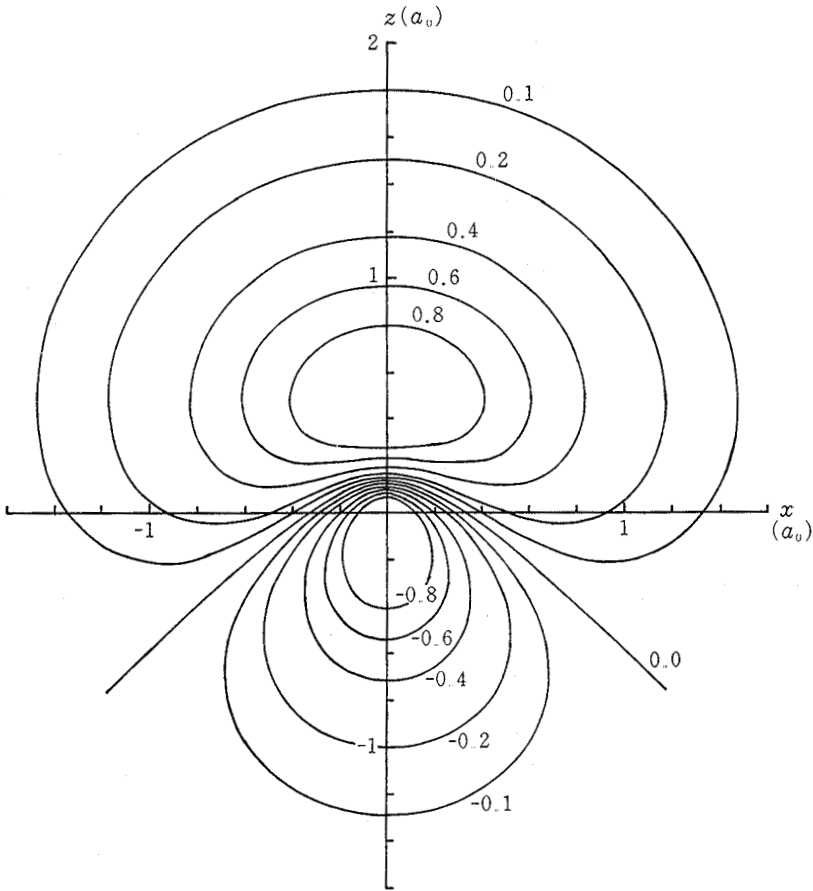


図2 炭素の  $sp^2$  混成軌道の等高線(水素類似型波動関数を使用した場合)

る。

$$\begin{aligned} \phi_{sp^2} &= \frac{1}{2}(-\phi_{2s} + \sqrt{3}\phi_{2p_z}) \\ &= \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}e^{-3r}\{3r(\sqrt{3}\cos\theta + 1) - 1\} \end{aligned} \quad (13)$$

$\phi_{sp^2}$  は  $r=0.455342$  で極大値  $1.02166$  をとるが,  $sp$  混成軌道関数の極大値を  $1$  として尺度を統一すれば(13)式は

$$(\phi_{sp^2})_A = \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}e^{-3r}\{3r(\sqrt{3}\cos\theta + 1) - 1\}/0.925082 \quad (14)$$

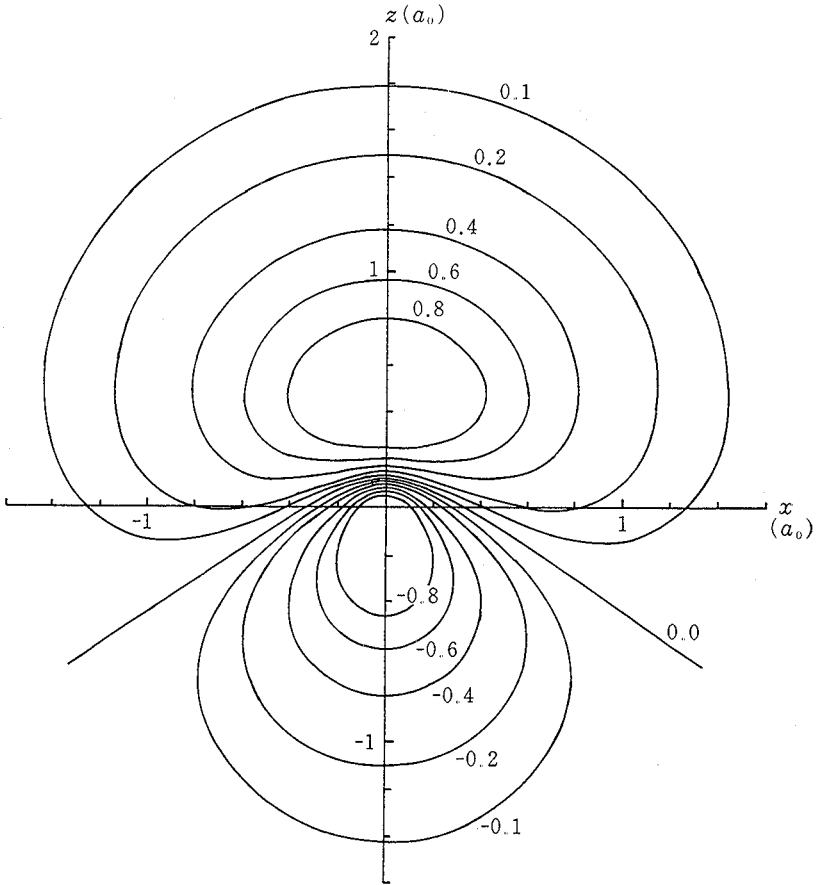


図3 炭素の  $sp^3$  混成軌道の等高線(水素類似型波動関数を使用した場合)

となる。これより

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{0.925082 \cdot 2 \cdot \sqrt{\pi}}{27} \cdot \frac{e^{3r}}{r} \cdot (\phi_{sp^3})_A + \frac{1}{3\sqrt{3}r} - \frac{1}{\sqrt{3}} \\ &= 0.121457 \cdot \frac{e^{3r}}{r} \cdot (\phi_{sp^3})_A + 0.192450 \cdot \frac{1}{r} - 0.577351 \end{aligned} \quad (15)$$

の関係が得られる。(15)式よりある  $(\phi_{sp^3})_A$  に対して  $r$  と  $\theta$  の関係を求め、等高線を作成すれば図3のようになる。



#### 4. 混成軌道の等高線の比較

$sp, sp^2, sp^3$  混成軌道はいずれも正の部分が大きく張り出している。それぞれ、 $r=0.500, 0.471, 0.455$ で極大を示す。直角方向 ( $x$ 軸)の張り出しは  $sp$  混成軌道から  $sp^3$  混成軌道にゆくにしたがってわずかに減少する傾向がみられる。小さい負の値の等高線は  $sp$  混成軌道から  $sp^3$  混成軌道にゆくにしたがって大きくなっている。しかし、 $z$ 軸の正方向の張り出しの程度は  $sp, sp^2, sp^3$  混成軌道の間でほとんど差がない。 $sp, sp^2$  および  $sp^3$  混成軌道の等高線は上のような差があることよりも、むしろその間の類似性が大きいことにより特徴づけられよう。

水素類似型波動関数による図1、図2および図3の等高線を自己無撞着場の波動関数による混成軌道の等高線と比較してみると、両者の間に本質的な差はみられない。両者とも正方向に正の部分が大きく張り出している。したがって、この部分では電子密度が大きくなり、混成軌道の方向性が表れている。また、水素類似型波動関数による場合と同じように自己無撞着場の波動関数による  $sp, sp^2$  および  $sp^3$  混成軌道においてもその等高線の差はおどろくほど小さい。<sup>(3)</sup> 使用した波動関数による違いは、混成軌道の形よりもその大きさに表れている。水素類似型波動関数による場合が、極大点の  $r$  がかなり小さく、混成軌道は全体として小さい。

#### 5. おわりに

水素類似型原子波動関数を使用した  $sp, sp^2$  および  $sp^3$  混成軌道の等高線を作製し、それら三者間および自己無撞着場の原子波動関数による混成軌道の等高線との比較を試みた。混成軌道は使用する波動関数の種類によってその形には本質的な違いがないが、大きさに差があることが明らかとなった。

#### 参 考 文 献

- 1) 稲積章生：一般教育の化学における混成軌道の取扱いについて。香川大学一般教育研究, No. 16, 1—10 (1979)。
- 2) 稲積章生：一般教育の化学における原子軌道の取扱いについて。香川大学一般教

- 育研究, No. 15, 1—11 (1979).
- 3) W.E. Moffitt and C.A. Coulson: Position of nodes in atomic wave functions. *Phil. Mag.*, **38**, 634—640 (1947).
  - 4) 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 (1963).
  - 5) C.C. Torrance: Hartree fields of carbon. *Phys. Rev.*, **46**, 388—390 (1934).
  - 6) L. Pauling and E.B. Wilson: "Introduction to quantum theory", McGraw-Hill (1935), p. 138.