

一般教育の化学における混成軌道の 取扱いについて

稲 積 章 生

1 はじめに——混成軌道の必要性——

化学結合（共有結合）は原子軌道の重り合いによって生じると考えてよいのであるが、この考えによって二原子分子の結合は簡潔に説明することができる。前報にも述べたように、水素分子（ H_2 ）の結合は、¹⁾両方の原子の $1s$ 軌道の重り合いによって生じ、塩化水素（ HCl ）の結合は、水素の $1s$ 軌道と塩素の $3p$ 軌道の重り合いで説明できる。ただし、注意すべきことは、塩化水素の場合、両原子の原子軌道が勝手に重り合うのではなく、塩素の $3p$ 軌道として $3p_x$ 軌道を使用すると、 $H-Cl$ 結合は x 軸の方向、つまり、 p 軌道がのびている方向にできるのである。これは、 $H-Cl$ の 原子間距離が一定のとき、原子軌道どうしが x 軸方向で重り合うとき、その重り合いの度合いが最大になるからである。つまり、最大重りの規準によって、 x 軸方向で重り合うときもっとも強い結合ができるからである。 x 軸からずれると重り合いの度合いが減少し、結合は弱くなる。

このように考えると、直角折線形またはそれに近い形をした三原子分子、たとえば硫化水素（ H_2S ）においては、その結合はイオウの互に 90° の方向にのびた 2 個の $3p$ 軌道のおのおのと、水素の $1s$ 軌道の重り合いによって説明できる。つまり、 p 軌道によって結合ができるとすると結合角は 90° になるのである。ところが、実際には、分子の結合角が 90° になることは稀であって、むしろ 90° 以外（多くの場合 90° 以上）の場合が多いのである。このような分子の場合にもし純粋な p 軌道を使うなら、重り合いの度合いが小さくなって結合が弱くなることになる。原子軌道の重り合いを最大にして、強い結合をつくらうと思えば、純粋な p 軌道を使うことを放棄しなければならない。

この問題を解決するために提出されたのが混成（hybridization）の概念であ

る。混成の考えは1931年 Pauling²⁾によって発表されたが、分子の構造を考えるうえできわめて有用である。さらに、化学結合を視覚的に表しうること、説明が明解であるという利点をもっている。混成軌道 (hybrid orbital) を使用することによって、有機分子は言うまでもなく、多くの無機分子の構造と結合はきわめて系統的に説明されうるのである。逆に言えば、これらの分子の構造は、混成軌道を使わなければ明解に説明することは困難である。

この意味において、化学における混成の概念は非常に重要である。したがって、一般教育（とくに理学系向け）の化学においては、混成軌道の取扱いは避けることのできないことがらである。というより、むしろ積極的にとり上げるべき問題である。

筆者は、混成ということをごどのように考え、どのように解釈説明したらよいかを、各年度の講義でいろいろの試みを行いながら考えてきた。この小論は、10年あまりの経験をもとに、一般教育（とくに理学系向け）の化学における混成軌道の取扱い上の問題点を抽出し、その解釈講義と解決のしかたについて筆者の考えをまとめたものである。さらに、混成軌道の図示の方法として、1つの新しい試みを提出するものである。

2 混成軌道を取扱うときの問題点

前報にも述べたように、最近の一般教育用教科書では、化学結合に関する記述はかなりの比重を占めており、その中には混成軌道の説明も必ず含まれている。この場合、混成軌道の解説は次のように行うのが一般的なやり方である。

化学結合（共有結合）は原子軌道の重り合いによって生じるが、実際に結合ができるのは、各軌道に電子が1個ずつ含まれている、つまり、不對電子がある場合である*。基底状態の炭素の最外殻の電子配置は $2s^2 2p_x 2p_y$ であるから、不對電子を含む軌道は2個あり、したがって、それらが水素の $1s$ 軌道と重り合って CH_2 が生じる。ところが実際のメタンは CH_4 であるから、4個の水素原子が結合しなければならず、そのためには4個の不對電子が必要になる。それには $2s$ 電子1個を励起して $2p_z$ 軌道に入れればよい。こうしてできた、

* 厳密には、重り合いによって生じた軌道に電子が2個はいったとき、電子を2個含む軌道と空の軌道の重り合いによっても結合は生じる。

不対電子をもつ4個の軌道のおのおのと、水素の1s軌道が重り合えば、4個の水素原子が結合して CH_4 なる分子をつくることができる。

しかし、これでもなお問題を含んでいるのである。最大重りの規準にしたがって、もっとも強い結合をつくると、3個の水素原子は、各軸上で炭素の2p軌道のおのおのと結合して、結合角 $\angle\text{HCH}$ は 90° になる(図1)。一方、残りの

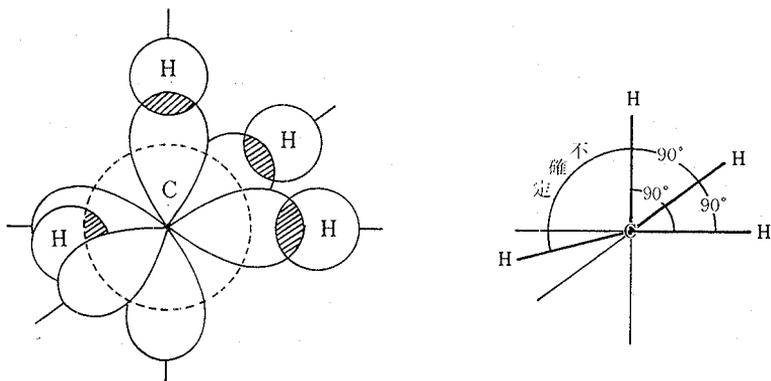


図1 混成しない軌道によるメタン分子の形成

1個の水素原子は、炭素の2s軌道と重って結合することになる。この結合は球状のs軌道どうしの重り合いによって生じるわけであるから、どの方向で重っても、重り合いの度合はまったく同じであり、 $\angle\text{HCH}$ の角度は不確定である。つまり、結合の方向性がないのである。

しかも、もう1つ大事な点は、C-H結合のうち、3個はp-s結合であるが、残りの1個はs-s結合であることである。つまり、4個のC-H結合が等価でないのである。

結合角と、結合の非等価性の2点は、メタンに対する実測結果と一致しない。メタンは四面体形構造をしており、しかも、4個のC-H結合のどれかが長いとか、強いということはなく、まったく等しい性質をもっているのである。

この不一致は、重り合う軌道として、純粋なs軌道とp軌道を使用したから生じたものである。これを解決するために、混成という考えを導入する。混成軌道は、原子軌道を“混合”せて、つまり、たしたり、引いたりしてつくった

新しい軌道である。炭素の $2s$ 軌道 1 個と $2p$ 軌道 3 個を混合せると、中心の炭素から四面体の頂点の方向にのびた 4 個の新しい軌道 (sp^3 混成軌道) ができる。この混成軌道のおのおのと、水素の $1s$ 軌道の重り合いによって、C-H 結合をつくることができる。したがって、 CH_4 の形は四面体になるのである。さらに、この 4 個の混成軌道の形 (電子分布) はまったく同じであるから、生じた C-H 結合 (sp^3-s 結合) はまったく同じ性質をもつ。つまり、等価である。

以上が、混成軌道を取扱う場合の一般的な解釈説明のしかたであり、筆者も同じ過程をたどっている。論理の過程としては、上に述べたことがもっとも簡単で適当であると思われるが、各段階における内容の意味はそれほど簡単ではない。学生の立場に立って問題点を拾い出してみよう。

まず第一は、混成軌道とは、原子軌道をたしたり、引いたりしてつくる軌道というが、これはどういうことなのかということである。

第二は、原子軌道というものは、 s 軌道とか、 p 軌道とか、きまった波動関数で表され、これを図で示すとあるきまった形をしたものとして表されるが、そのようなものを混合せて、新しい軌道がいったいつくれるのかということである。

第三は、第一と第二は問題が解決したとして、それでは、原子軌道をたしたり、引いたりしたら、どうして、たとえば下に示す図 2 のような混成軌道が得られるかということである。

これらの問題点について少し考えてみよう。

2.1 混成軌道のつくり方

第一の問題点、混成軌道は、原子軌道をたしたり、引いたりしてつくるということの説明のためには、メタンを例にした sp^3 混成よりも、アセチレン (C_2H_2) または塩化ベリリウム ($BeCl_2$) を例にして、 sp 混成で説明する方が簡単でわかりやすい。それゆえ、これを例にした解説も多く見かけ、一般教育用教科書にもとり入れられている場合がある。

原子軌道をたしたり、引いたりするということは、数式で表せば

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

$$\psi_{sp}(\text{ii}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s} - \psi_{2pz})$$

となり、 $2s$ 、 $2p_z$ 波動関数を（そのままあるいは係数をかけて）たしたり、引いたりすることであり、別のことばで言えば、波動関数の一次結合によって別の波動関数をつくることである。筆者の講義ではこの点を強調している。

$1/\sqrt{2}$ という係数は、規格化定数、すなわち、混成軌道に電子が 1 個はいったとき、全空間の電子密度が 1 になるようにする定数である。しかし、これは、混成軌道の形には関係しないから、必要に応じて省略してよい。

+（たす場合）と -（引く場合）の 2 種類があることは、一般式

$$\psi_{sp} = c_1\psi_{2s} + c_2\psi_{2pz}$$

を書いて、エネルギーが最小になるように係数を選ぶと、2 つの場合が出てくるといふ説明がもっとも簡単かもしれない。この点はこの程度にとどめて、むしろ、混成軌道は、使った原子軌道の数だけ（この場合、2 個から 2 個）できるといふ結果の方を強調したい。

2.2 混成軌道作製の根拠

第二の問題は、混成軌道ということを知った場合、学生が懐く卒直な疑問であろう。前報¹⁾で述べたように、化学における原子軌道の重要性を強調しておく、 s 軌道や p 軌道というものが、一定不変の形を持って厳然と存在すると考え込んでいるであろう。それゆえ、これをうちこわして、まったく別の形を持った軌道をつくると言われてもピンとこないのではないだろうか。そんなことをしてもかまわないのかという疑問が起るのが当然である。

これは、波動関数に関する基本的なことからであるから、電子の波動関数の性質にたちもどらなければならない。波動関数は Schrödinger の方程式の解として得られ、量子数 n, l, m を指定すれば具体的な解 ($2s$ 、 $2p$ 波動関数など) が得られる。しかし、それと同時にこれらの波動関数の一次結合も解になりるのである。波動関数（原子軌道）をたしたり、引いたりしてもよいという根拠はここに求められる。このことをわかりやすく解説するには、原子軌道というものは固定したものではなく、使う波動関数によって変るといふことを強調

する必要がある。

しかし、この点を一般教育の受講者が十分把握できるかどうか疑問である。混成の考えが非常に有用であるにもかかわらず、その十分な解説がむづかしい点はどこにあるのである。

2.3 sp 混成軌道の形 (角部分)

第三の問題点の取扱いはほとんどの教科書で、きわめて模式的定性的に行われている。それには、図2のようなやり方がふつうである。

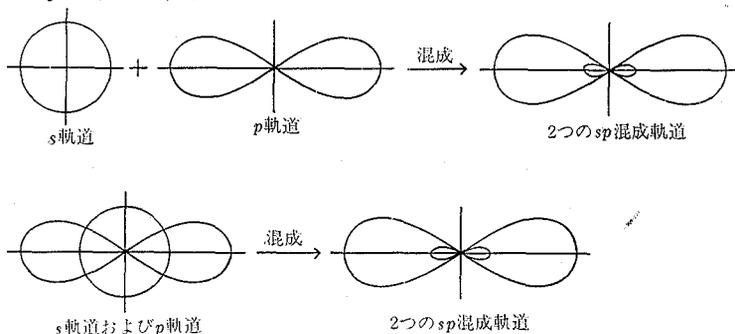


図2 sp 混成軌道のよく見かける表し方

筆者が混成軌道というものを最初に学んだときの経験から考えて、学生には、 s 軌道と p 軌道をたしあわせると図2のような形をした軌道ができるということ不思議に思われると推測される。+の符号をもった s 軌道と、+、-の符号をもった p 軌道をたし合せると、右側では+と+で+の値が大きくなり、左側では+と-で差引きされて-の値になる。したがって、右側では大きくふくらみ、左側では小さなコブができる。定性的にはこの説明はもっともなのであるが、図2を見て、右側に示した形の混成軌道ができることがわかる者は皆無であろう。なぜか。その原因は混成軌道の描き方にあるのである。左側の原子軌道をたし合せても、混成軌道は正確には右側に示したような形にはならないからである。

筆者は、この問題は次のように取扱うのがよいと考えている。 p 軌道などと同じように、混成軌道もその角部分で表す。 s 軌道の角部分は定数であるから、符号は+とする。別の言い方をすれば、 s 軌道の角部分は1とするのである。

p 軌道を角部分で示すと、それぞれ+と-の符号をもった2つの円で示されるが、この円の直径は、 s 軌道の半径の $\sqrt{3}$ 倍とする*。これを単純にたし合わせるのである。ただし、 θ の方向にである。この操作はコンパスと定規があれば簡単に行うことができる。図3にその結果を示してある。

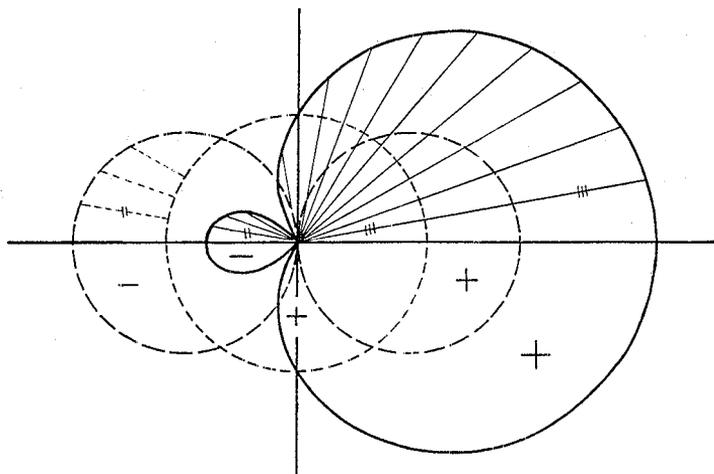


図3 sp 混成軌道の角部分のつくり方

この図を見てわかることは、ふつうに描かれている混成軌道の形（たとえば図2）とは異り（右側でふくらみ、左側で小さなコブができる点は同じであるが）、+のふくらみが左まで張り出していることである。このような図を何の説明もなく、図2のように描くから、原子軌道のたし合せの意味がわからなくなるのである。まず、図3のような図**を示すことが学生の理解に効果があると思う。

もちろん、混成軌道の特徴は、 p 軌道よりも強調された方向性にあるのであ

* $2s$, $2p$ 波動関数の角部分はそれぞれ、 $1/\sqrt{2\pi}$, $\sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi / 2\sqrt{\pi}$ であるから、 $2s$ 軌道の値を1とすると、 x 軸上 ($\theta=90^\circ$, $\varphi=0^\circ$) では $2p$ 軌道の値は $\sqrt{3}$ になる。 $2s$, $2p$ 波動関数の動径部分は非常によく似ているから、これを省略すると、波動関数は角部分で代表させることができる。^{3), 4)}

** 専門的参考書にば図3のような図形が描かれているものがあるが（たとえば、文献5), 6)), どういう種類の波動関数を使ったかの記述がぬけている場合がある。

るから、図示しやすいように、それを少し細く描くことは差支えない。

3 sp^2 , sp^3 混成軌道の形 (角部分)

前節では sp 混成軌道の角部分を図示したが、同様の図は sp^2 , sp^3 混成軌道に対しても描くことができる。

sp^2 混成軌道の 1 つは

$$\psi_{sp^2}(i) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{2s} + \sqrt{2}\psi_{2px}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \frac{2}{\sqrt{3}}\psi_{2px}\right)$$

与えられる。したがって、 sp 混成軌道のもとの s 軌道の大きさを 1 とした場合、 $\sqrt{2}/\sqrt{3}$ 倍の大きさの s 軌道と、 $2/\sqrt{3}$ 倍の大きさの p 軌道を描いて、2.1 節と同様に、 θ の方向の値をたし合せば、 sp^2 混成軌道の角部分の図ができてくるのである [図 4 (b)]。

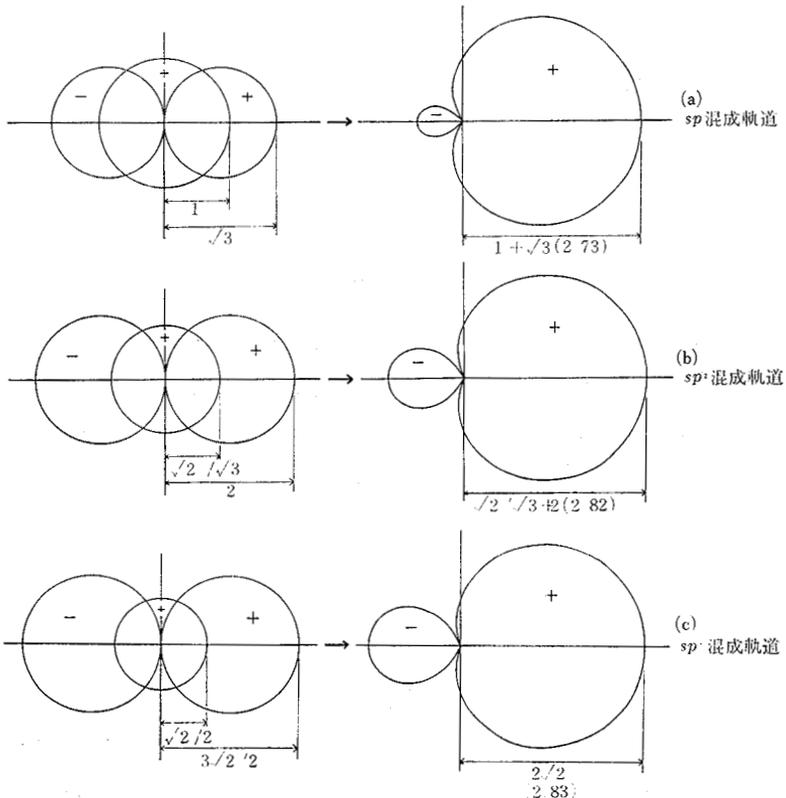


図 4 sp 混成軌道, sp^2 混成軌道および sp^3 混成軌道の角部分の比較

sp^3 混成軌道の 1 つは

$$\psi_{sp^3}(\mathbf{i}) = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2px} + \psi_{2py} + \psi_{2pz})$$

のように与えられている場合が多いが^{*}、これを使用すると図の作製がやっかいになるので、混成軌道の 1 つを x 軸の方向にとる方がよい。そうすれば、その混成軌道は

$$\psi_{sp^3}(\mathbf{i}) = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \sqrt{3}\psi_{2px}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\psi_{2s} + \frac{\sqrt{6}}{2}\psi_{2px}\right)$$

で与えられる。 $\sqrt{2}/2$ 倍の大きさの s 軌道と $\sqrt{6}/2$ 倍の大きさの p 軌道を描いて、 θ の方向の値をたし合えれば図ができ上る〔図 4(c)〕。なお、比較のため図 4 には sp 混成軌道の図も示してある。

sp^2 , sp^3 混成軌道も sp 混成軌道と同様に、決してよく教科書、参考書に書いてあるように細長い形はしていない。前にも強調したように、図 2 のような図は、このような肉太の軌道を便宜的に細長く描いたものであるから、まずもとの図形を示すのがよい。

sp , sp^2 , sp^3 混成軌道の比較もおもしろい。これらの 3 種の混成軌道の形は非常によく似ているが、 sp から sp^3 にゆくにしたがってわずかに右側 (+) のふくらみが大きくなっている。しかし、いずれも + の側で値が非常に大きくなることは共通した性質である。

4 おわりに

混成軌道を取扱う場合の二、三の問題点をとり上げて、具体的にそれをどのように解決してゆくかを、これまでの一般教育の講義における経験をもとにして、筆者の考えをくわしく述べてきた。

上に述べたことをすべて詳細に解説しようとするれば、相当の時間を要するし、またそれはある意味において親切すぎるかもしれない。さらに、ある事項については、一般教育の議論の範囲を越えているから、この中から適宜取捨選択して講義してゆきたい。2.3 節で述べた sp 混成軌道の図は数年前より取扱

* これは、 x , y , z 軸を立方体の稜と平行にとり、立方体の中心から頂点の半分 (4 個) にのびている混成軌道と考えた場合。

っており、混成軌道の理解に大きな効果があったように思う。

参 考 文 献

- 1) 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).
- 2) L. Pauling, The nature of the chemical bond; application of results obtained from the quantum mechanics and from theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1367-1400 (1931).
- 3) 安積宏, 「量子化学」, 三訂版, 培風館 (1967), p.90.
- 4) L. Pauling, "The nature of the chemical bond", 3rd ed., Cornell Univ. Press (1960). 小泉正夫訳, 「化学結論」, 改訂版, 共立出版 (1962), p.102, 103.
- 5) J. N. Murrell, S. F. A. Kettle and J. M. Medder, "Valence theory", Wiley (1965). 神田慶也, 島田良一, 小柳元彦, 島田広子訳, 「量子化学」, 広川書店 (1967), p.44.
- 6) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治, 「改訂量子化学入門(上)」, 化学同人 (1968), p.34.