7.6 原子軌道の形

元素や化合物の化学は、その元素の原子にある電子、特に原子価電子と呼ばれる、 n の最も高位の電子によって決まります(3.3 章)。これらの電子が帰属される軌道の形が重要です、それでここでは軌道型と配向の問題に移ります。

s 軌道

電子が $l=0$ である場合、電子は s 軌道に帰属されるとか、 s 軌道を占有すると言います。これは、どういう意味でしょうか？ s 軌道とは？どのように見えるのでしょうか？これらの質問に答えるために、 $n=1$ と $l=0$ 、すなわち $1s$ 軌道の電子の波動関数から始めます。さしあたり電子を物質波ではなく微小な粒子として仮定し、数千秒間にわたって 1 秒間隔で $1s$ 電子の写真を撮るとします、合成写真は Fig. 7.16a に描いたものに似ているでしょう。これは点の雲に似ています、それで化学者は電子の軌道の表現に**電子雲 (electron cloud)**図を用います。

Fig. 7.16 $1s(n=1, l=0)$ 軌道の様々な見方。(a) $1s$ 軌道の電子を点で表した図。各点は瞬間毎の電子の位置を表します。点が核に最も近い処に密集しているのに注目して下さい。 r_{90} は時間の 90%、電子が見つかる領域の半径を表します。(b) $1s$ 電子波動関数で表される 1 電子原子の電子存在確率密度を距離の関数としてプロットしたもの。(c) $1s$ 軌道について時間の 90%、電子が見つかる球面。この表面を境界面と呼びます。(90%表面は任意に選んだものです。電子が時間の 50%見つかる表面を選ぶと、球は極端に小さくなります。)

点の密度が核に近づくにつれて高くなる(電子雲が核の近くで密になっている)という事実は、電子が核の近くで最もよく見出される(逆に言うと離れたところでは余り見出されない)ことを示します。これを量子力学の言葉で言い換えると、電子を最大の確率で見出すのは核の周りの微小な容積の中で、電子が遠く離れて存在することは確率として小さいと言います。Fig. 7.16a の点の密度の減少によって示される、距離の増加による電子雲の薄さは Fig. 7.16b では別の方法で示されます。ここでは $1s$ 軌道の電子の波動関数の自乗を核からの電子の距離の関数としてプロットしてあります。各点での ψ^2 の単位は $1/\text{容積}$ です、従って、このプロットの縦軸上の数字は、例えば核からある距離での立方ナノメートルあたりに電子を見出す確率を表しています。このため ψ^2 を**確率密度 (probability density)**と呼びます。 $1s$ 軌道に関しては、核の周りで直ちに ψ^2 が非常に高くなり、核からの距離が増すと急激に下がります。確率は非常に大きな距離でもゼロに近づきませんが、決してゼロにはならないことに注意して下さい。

$1s$ 軌道に関しては、Fig. 7.16a は電子が核を中心にした球の内で最も見出され易いことを示しています。核からどの方向に進もうと、その方向で線に沿って電子を見出す確率は下がってしまいます(Fig. 7.16b)。 $1s$ 軌道は形が球状です。

Fig. 7.16a の視覚的なイメージは雲の密度が中心から遠くになると小さいということです；電子が全く見つからないはっきりした境界はありません。しかし、 s や他の軌道がはっきりした境界面を持っているようにしばしば表されます、それは主としてそのような絵を描く方が易しいからです。Fig. 7.16c の図にたどり着くためには、その中のどこかで電子を見つける可能性が、90%であるような程度に核の周りに球を描きました。このタイプの図については多くの誤解が生じます。この表面が現実のものではないことを理解して下さい。核は電子雲で囲まれているのであって、電子を含む中に踏み込めない面で囲まれているわけではありません。電子は面で包まれた容積の中を均等に分布されてはいません：代わりに、電子は核の近くで最も見出され易いのです。

異なる n 値の s 軌道に対する ψ の解析から、重要な結論が得られます、すなわち s とラベルされる全ての軌道は型として球型です。あらゆる場合、 s 電子は核のすぐ近くの非常に小さな容積の空間に見出されます。しかしながら、異なる n の s 軌道の間での一つの重要な違いがあります、それは s 軌道の大きさが n が増すに従い、増大することです(Fig. 7.17)。このように $1s$ 軌道は $2s$ 軌道よりぎっしり詰まっており、 $2s$ は $3s$ 軌道より詰まっています。

Fig. 7.17 水素原子の $1s, 2s, 2p, 3s, 3d$ 軌道の電子密度の境界面図。 p 軌道の軌道標記の下付文字は軌道が横たわるデカルト座標を示しています。核を横切る平面(軸に垂直)を平面節と呼びます($l=1$)。 d 軌道は全て 2 つの平面節を持ちます($l=2$)。 d 軌道の区別に用いる表記法はテキストを参照して下さい。

p 軌道

$l=1$ の原子軌道は p 軌道と呼ばれます、そして全てが同じ基本的な形を持っています。全ての p 軌道は核を切るようにして電子密度の領域を半分に分けるような仮想面を持っています。(Fig. 7.17, 7.19) 核を切るようにして進む仮想上の面を節面と呼び、その平面上では電子を見出す確率はゼロです。電子は決して節面では見つかりません；電子密度のある領域は核のどちらかの側においてです。このことは s 軌道とは違い、 p 軌道に関しては核に電子を見出す可能性はないということです。従って距離に対する ψ^2 のプロット(Fig. 7.18) は核での確率ゼロから始まり、最高点に上がり(2p 軌道では 0.1058 nm)、ずっと大きな距離で下がります。もしある面内に 90%の密度の電子を包もうとするなら、Fig. 7.17 の描画が適切なものです。電子雲は 2 分球の型を持ち、重量挙げの垂鈴に似ています、それで化学者は時に p 軌道を垂鈴型と記述します。

Tab. 7.1 によれば $l=1$ の時、 m_l は +1, 0, -1 のみになります。すなわち $l=1$ あるいは p 軌道については、節面の位置によって 3 つの配向が可能になります。空間でお互いに 3 つ (x, y, z) が直交し、 p 軌道はそれらの方向に沿って同じように描画されます(軸に対して節面は直交)。軌道はそれらが位置する軸によってラベルされます(p_x, p_y, p_z)。

Fig. 7.18 $1s, 2s, 2p$ 電子軌道の正確な確率密度プロット。水平軸は a_0 単位(原子単位)で表した核からの距離を示します、ここで a_0 は 0.052nm です。確率あるいは電子強度を表す縦軸の単位は $10^{-3}/a_0^3$ です。1s 電子波動関数には節面がなく、2p 電子波動関数には核に節面があることに注目して下さい。1s の確率は核近くで非常に大きく、プロットは図をはみ出てしまいます。

Fig. 7.19 p および d 軌道の節面。(a) 1 つの節面を持つ、3 種の p 軌道($l=1$ だから)。(b) d_{xy} 軌道。全て 5 つの d 軌道と同じように、2 つの節面を持ちます($l=2$ だから)。ここでは節面は xz -と yz -面にあり、電子密度の領域は xy -平面内にあり、 x -と y -軸に挟まれています。

d 軌道

l の値は核を切って進む節面の数に等しくなります。従って、 $l=0$ の s 軌道では節面はなく、 $l=1$ の p 軌道は 1 つの平らな節面を持っています。さらに $l=2$ の 5 つの d 軌道は 2 つの節面を持ち、電子密度の 4 つの領域を持つこととなります。例えば d_{xy} 軌道は xy 面に位置し、二つの節面は xz -と yz -平面にあります。他の 2 つの軌道 d_{xz} と d_{yz} はそれぞれ xz -と yz -軸で規定される平面に位置し、2 つの相互に垂直な節面を持ちます。

残り二つの d 軌道の内、 $d_{x^2-y^2}$ は描画が簡単です。 d_{xy} 軌道のように $d_{x^2-y^2}$ は切って電子密度を四等分にする 2 つの垂直な面から出来ています。しかしここでは平面が x -と y -軸を二等分します、従って電子密度の領域は x -と y -軸に沿って位置します。

最後の d 軌道 d_{z^2} は z 軸に沿って電子密度の 2 つの主領域を持ちます、しかし電子密度のドーナツ状態が xy -平面に生じます。この軌道は 2 つの節面を持ちますが、面は平面ではありません。

先端が核に付いているアイスクリームのコーンを考えてみて下さい。 z 軸に沿った電子雲の 1 つはコーンの中に収まっています。もう 1 つのコーンが最初のコーンの反対側からその先端を核に向けているとします、電子密度のもう 1 つの領域は 2 番目のコーンの内側にフィットします。2 つのコーンの外側の領域は残りのドーナツ型の電子密度の領域を規定します。

f 軌道

7 つの f 軌道は全て $l=3$ です、核を切断する 3 つの節面があり、電子密度に 8 つの領域のあることを示します。これは軌道の描画を困難にします、しかし 1 例を Fig. 7.20 に示します。

Fig. 7.20 7 つの f 電子軌道の内の一。 $l=3$ の軌道に必要な 3 つの節面があることに注目して下さい。

練習問題 7.8 軌道の形

軌道型と化学

熟考すべきいくつかの問題を示して、この章を閉じます。元素が分子の一部分である時、軌道は同じでしょうか？同じ形でしょうか？何が軌道の形と元素の化学を関係づけるのでしょうか？これらはこの教科書の残りの部分で取り上げる課題です。しかし二三の答えは整っています。

水素原子ではシュレーディンガーの波動方程式を正確に解けます。しかし、より重い原子やイオンについては出来ません。それでも、化学者はその原子が分子の一部である時でも、他の原子の軌道を水素に似ていると仮定します。少なくとも、分子がどのように反応するかに関して、それが実験的な情報を解釈するために見出した最良の方法です。例えば、348 頁に示された分子でエチレン C_2H_4 は白金(II)イオンに結合し、その

白金イオンは3つの塩素イオンと結合しています。エチレンはどのように白金(II)イオンに結合しているのでしょうか？なぜ金属イオンに横向きに結合しているのでしょうか？化学者は、これが、その場合に当たると考えています、なぜなら白金(II)イオンの d 軌道の型が炭素原子の p -型の軌道と丁度いい具合に相互作用出来るからです。

その話には、これ以上のことがあります。なぜ白金(II)イオン上の d 軌道がエチレンとの相互作用の鍵と考えるのでしょうか？なぜなら Pt^{2+} の原子価電子が、その軌道に位置しているからです。次章の主題を取り上げた後、はっきりする一つの事実、元素およびそのイオンの電子配置です。

この章のハイライト(p348) :

波長、周波数(振動数)、波の振幅、波節の用語を理解する。

電磁照射の波長と周波数(振動数)の積は光速の関係式を用いる。

電磁波の種々のスペクトル領域の波長と周波数(振動数)

プランクの式を用いて光子のエネルギーを求める。

ボーアの原子モデルと励起原子の発光線スペクトルの関係およびそのモデルの限界

ボーアモデルによる水素原子における電子のエネルギー準位の理解、

物質の波動力学的特性と量子力学的特性

電子の空間分布に関する不確定性原理

電子の許容されるエネルギー状態を主量子数、角運動量量子数(方位量子数)、磁気量子数によって記述する

valence electron 価電子、 electromagnetic radiation 電磁放射、 wavelength 波長、 frequency 周波数(振動

数)、 hertz ヘルツ、 amplitude 振幅、 nodes 節、 standing(stationary) waves 定在波、 Planck's constant

プランク定数、 quantum theory 量子理論、 quantum 量子、 photoelectric effect 光電効果、 photon 光子、

continuous spectrum 連続スペクトル、 line emission spectrum 輝線スペクトル、 Balmer series バルマー系

列、 principal quantum number 主量子数、 ground state 基底状態、 excited state 励起状態、 Lyman series リー

マン系列、 uncertainty principle 不確定性理論、 probability 確率、 orbitals 軌道、 electron density 電子

密度、 wave function 波動関数、 electron shell 電子殻、 subshell 副殻、 electron cloud 電子雲、 probability

density 確率密度、 nodal plane 節面