

2260 : 混成軌道ができる要因

(原子が化学結合するとき原子軌道が混成軌道へ変化する場合とそうでない場合があります)

キーポイント：混成軌道ができる条件；原子軌道の重なり；対称の崩れ；軌道のエネルギー準位；重なり積分；直交； H_2O ， H_2S の結合角の違い

混成軌道ができる条件は2つあります。一つは、その原子の近くに他の原子があること（つまり単独の原子状態では混成軌道は作らない），もう一つは混成軌道を構成する原子軌道のエネルギー準位が近いことです。

混成軌道をつくるためには、原子軌道が重なる必要があります。一般に原子軌道は互いに重ならないことになっています¹⁾。一般的な理由は省きますが、 s 軌道と p 軌道の場合を見ましょう。

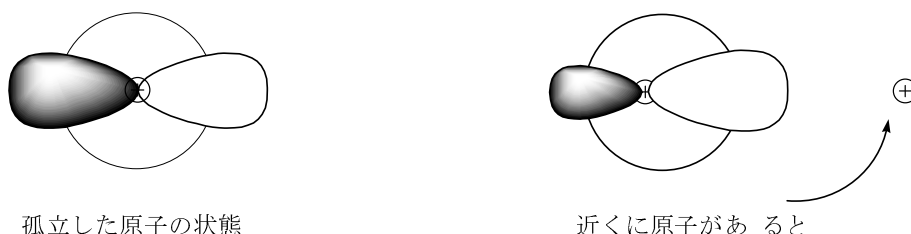


図 1. 原子軌道の重なり.

孤立した原子 (図 1 左側) では s 軌道と p 軌道の負の位相のとの重なり (負の領域) が、 p 軌道の正の位相のとの重なり (正の領域) が同じであり、それらが相殺して重なりが 0 となります。ところが、近くに原子 (核) があると、もともとの対称性は崩れて重なりが 0 とはならなくなり、混成が可能となります²⁾。

もう一つの条件は軌道間のエネルギー差です。一般に、 s 軌道と p 軌道のエネルギー差が大きくなるに従って混成はよりできにくくなります³⁾。

B, C, N 原子はどのような場合でも混成軌道を形成して化学結合をつくります。O 原子は、 O_2 分子を除いて混成を形成します。F 原子は混成軌道を形成しません。このように混成軌道を形成するあるいはしないは s 軌道と p 軌道とのエネルギー差に起因し、エネルギー差が大きくなるほど混成軌道をつくりにくくなります。 O_2 分子およびハロゲン原子の結合は混成をつくらず、これらの場合、 $2s$ は結合に関与せず p 軌道がそのまま結合に関わりません。

M 殻では、 $3s$ と $3p$ とのエネルギー差が大きいため、混成は $2s$ と $2p$ の場合よりはるかにできにくくなります。M 殻原子 (Si, P, S) の混成軌道形成の可否は化合物によって異なります。周期律表の VIB (酸素の列) の元素と水素の化合物の結合角 ($\text{H}-\text{X}-\text{H}$) は、 H_2O : 104.5° , H_2S : 92.1° , H_2Se : 91.0° , H_2Te : 89.5° であることがわかっています。 H_2O のみが他の化合物と大きく異なっています。この違いは H_2O では sp^3 混成軌道に H が結合して、他は 2

つの p 原子軌道に結合しているためと理解されています。なお, sp^3 の結合角は 109.5° です。
 H_2O での結合角のずれは, O 原子の 2 つの非共有電子対同士のクーロン反発によるものです。

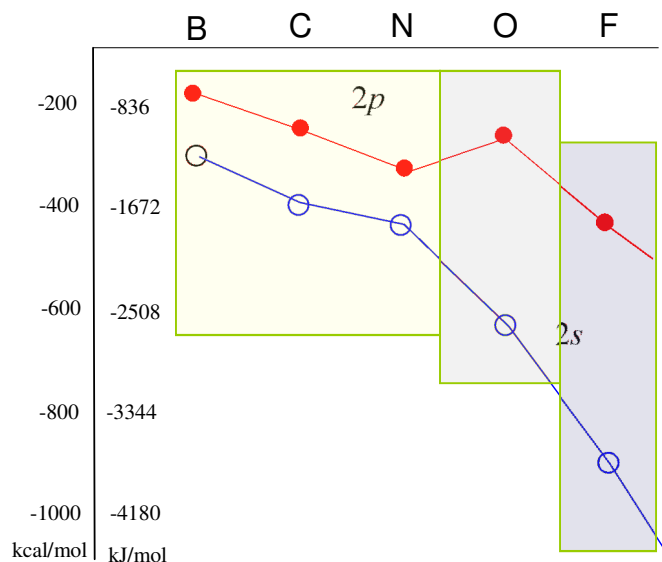


図 2. L 殻原子の軌道のエネルギー準位と混成軌道形成. 赤は $2p$ 軌道, 青は $2s$ 軌道のエネルギー準位を示す.

- 1) 原子の原子軌道は複数ありますが, それらは互いに直交する (次の 2) を参照) ことを容易に証明することができます.
- 2) 一般に, 軌道 χ_1 と軌道 χ_2 の重なるの割合は, 次の式で表されます. これを **重なり積分**

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_1(x, y, z) \chi_2(x, y, z) dx dy dz \left(\equiv \int \chi_1 \chi_2 d\tau \right) \quad (1)$$

(overlap integral) といいます. (原子) 軌道は 3 次元空間に広がっていますので, 空間の位置変数たとえば x, y, z の変数です. 軌道 χ_1 と軌道 χ_2 の積は軌道の位相によって正になる場合と負になる場合があります. (1)式はそれらを体積素片 $dx dy dz$ とかけて足し合わせることを意味します. この値は $-1 \sim 1$ の値をとり, 0 の場合は軌道 χ_1 と軌道 χ_2 は **直交 (orthogonalize)** しているといいます. これはこれらの軌道は互いに独立している (互いに干渉しあわない) という意味です. 1 は 2 つの軌道が完全に重なることを, -1 は **位相を異にして完全に重なる** ことを示しますが, 直交ではないので軌道間の干渉が可能です. この重なり積分は, (1)式のカッコ内の等号の右辺のように省略して書かれます.

- 3) この理由は, 混成軌道生成のため必要な昇位のエネルギーが混成軌道による化学結合エネルギーで十分に補われないことによると理解してください.