

材料の化学1

第15回

今回の目標：

- ・ 異核二原子分子の結合

本講義のロードマップ



<原子の電子構造の復習> (5回)

量子論の創成

量子化学の復習

多電子原子の構成原理

電子配置

<原子価結合法と化合物構造> (2回)

ルイス構造とオクテッド則

混成軌道

原子価結合法による共有結合解釈

VSEPR則

<原子の性質と周期性> (4回)

イオン化エネルギー

電子親和力

電気陰性度

原子半径とイオン半径

結合エネルギー

<分子軌道法による結合と構造> (2回)

分子軌道法

等核二原子分子の分子軌道

異核二原子分子の分子軌道

簡単な多原子分子の分子軌道

(14-15回の内容): **4章 分子軌道法による結合と構造**

1. 分子軌道法

- (1) 分子軌道関数の概念の導入
- (2) 分子軌道形成の必要条件
- (3) 軌道の分類
- (4) 分子軌道の形成
- (5) 分子軌道のエネルギー
- (6) 分子軌道への電子配置
- (7) 水素分子の分子軌道

2. 等核二原子分子の分子軌道

- (1) 酸素分子の分子軌道
- (2) 結合次数, n (bond order)
- (3) 窒素分子の分子軌道

3. 異核二原子分子の分子軌道

↓ 15回目

- (1) フッ化水素分子の分子軌道
- (2) 一酸化炭素分子の分子軌道

4. 簡単な多原子分子の分子軌道

- (1) 水素化ベリリウム分子の分子軌道
- (2) 水分子の分子軌道

分子軌道法

分子軌道の記述では、電子は**全原子**上に広がって原子を結び付ける(⇔VB法では孤立原子が軌道を組み替える(混成の概念))

分子軌道法では、各原子の原子軌道(波動関数)の**線形結合**により、分子としての新しい波動関数を与えられる。波としての電子の性質が色濃く現れる。

分子軌道形成条件(復習)

1. 分子軌道法

(2) 分子軌道形成の必要条件

結合に関与する2個の原子軌道

1s-2s, 2s-3sなど

① エネルギーが同程度



主量子数が異なる軌道は分子軌道を形成できない

② 重なりが十分大きい



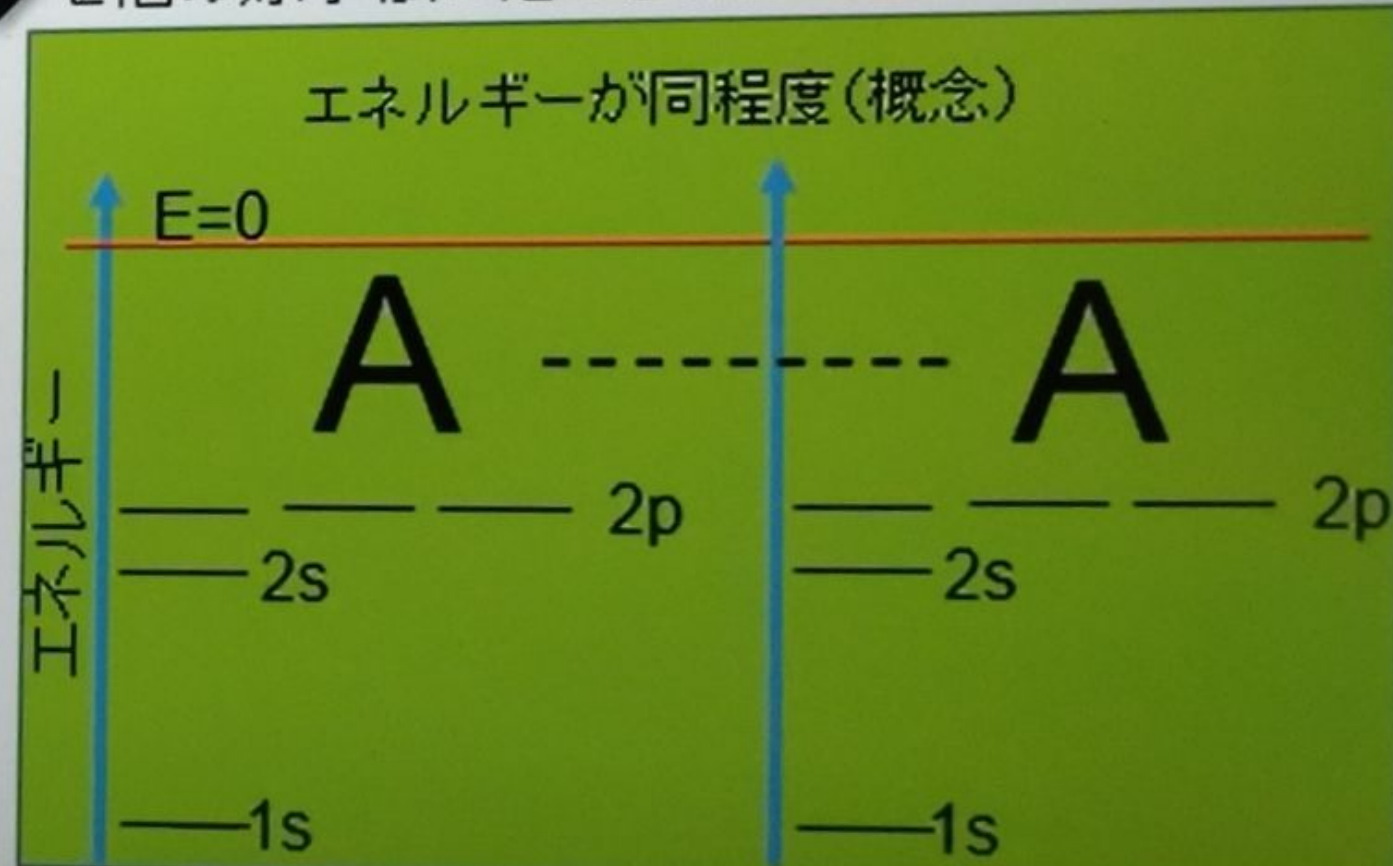
重なり積分: $s = \int \psi_A \psi_B dv$

③ 分子軸に関して同じ対称性



2個の原子核を結ぶ直線: z軸

“結合の重なり”
結合性と反結合性



IV 分子軌道法による結合と構造

3. 異核二原子分子の分子軌道

等核二原子分子と同じところ

- エネルギーが近い、重なりのある軌道が混ざって分子軌道を作る。
- 2つの軌道が混ざると、安定な軌道と不安定な軌道の2つの分子軌道が出来る。
- 節面の少ない分子軌道ほどエネルギーが低い。

異核二原子分子で考えるとこ

- 2つの原子で有効核電荷が違うので、異なる軌道のエネルギーが近くなる事がある。
- エネルギー差が大きいと、混ざり方が少なくなる。

IV 分子軌道法による結合と構造

3. 異核二原子分子の分子軌道

s軌道だけを考えれば良いアルカリ金属原子同士の結合を考えてみる。

リチウム(Li)とカリウム(K)との結合

Liの最外殻軌道: 2s

Kの最外殻軌道: 4s

→ Kの4sの方が、Liの2sよりエネルギーが高い
(周期表の下の方ほど電子を放出しやすい)

等核二原子分子の場合: 軌道のエネルギーが同じだった
→ 軌道は 1:1 で等しく混ざる

Li-Kの場合: 軌道(Liの2s、Kの4s)にエネルギー差がある
→ エネルギーの近い軌道がメイン

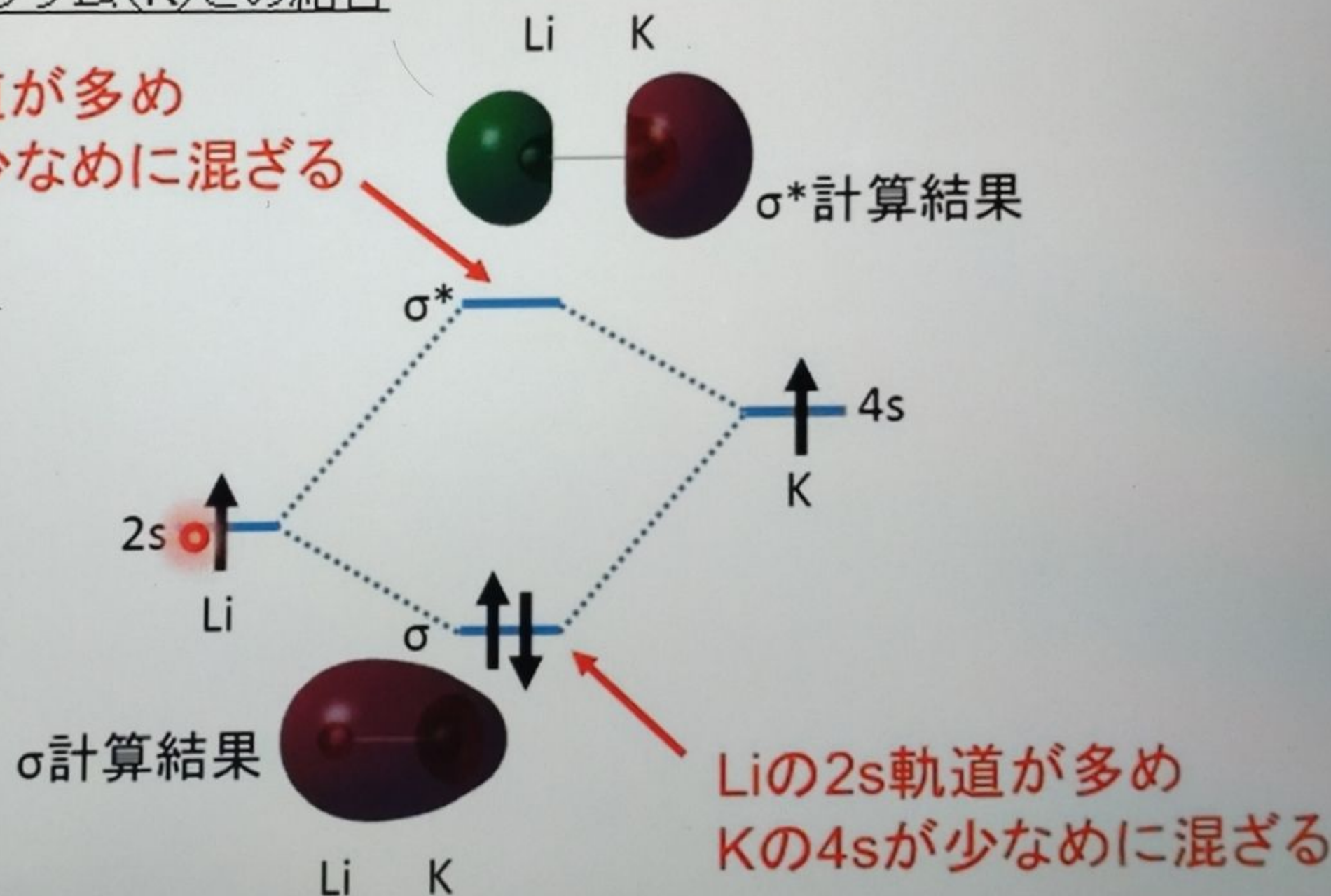
エネルギーの高い反結合性軌道はKの4sが多め
エネルギーの低い結合性軌道はLiの2sが多め

IV 分子軌道法による結合と構造

3. 異核二原子分子の分子軌道

リチウム(Li)とカリウム(K)との結合

Kの4s軌道が多め
Liの2sが少なめに混ざる



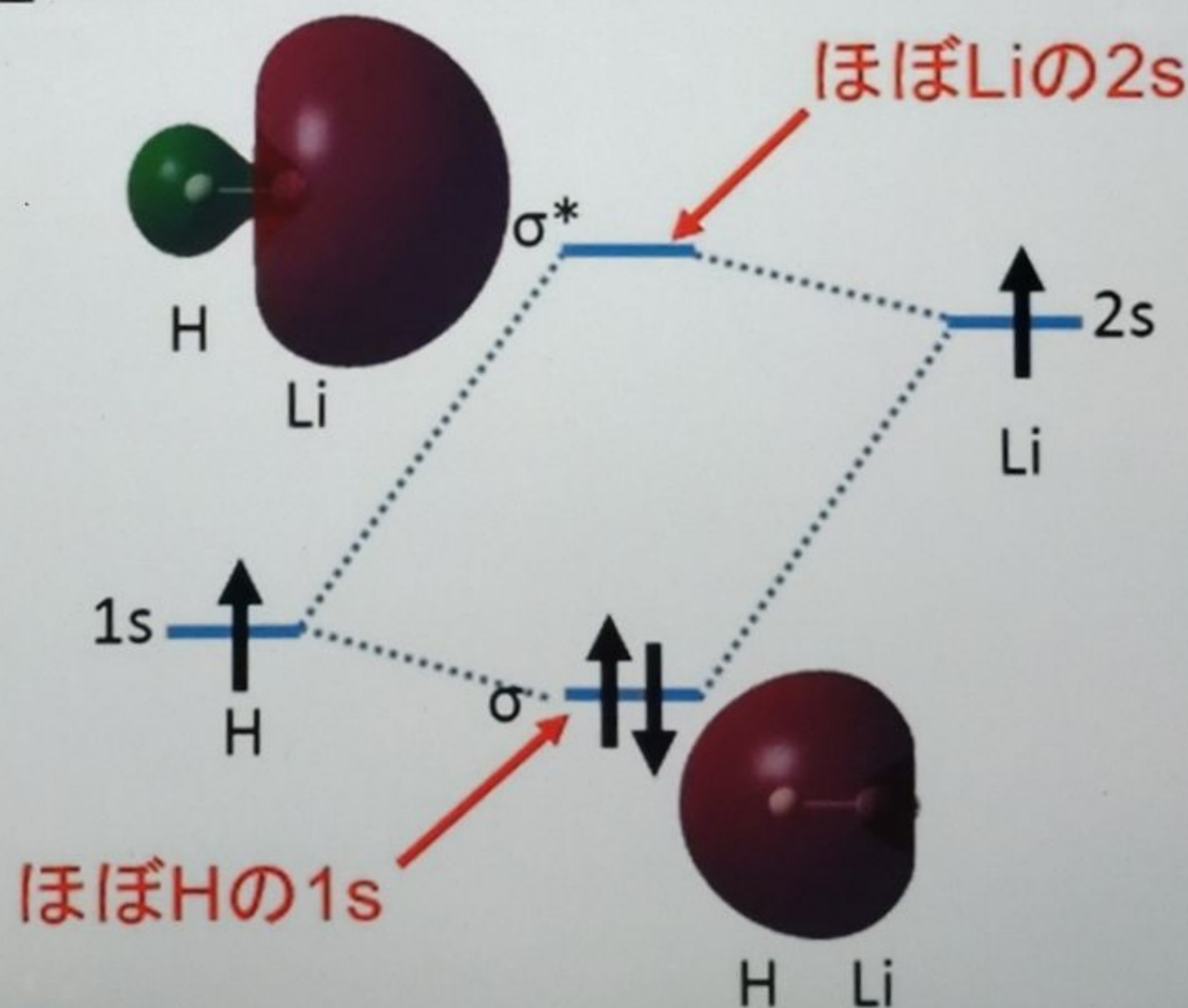
・電子はLiの方に多く分布 ($\text{Li}^{\delta-}\text{-K}^{\delta+}$): 電気陰性度の差に相当

IV 分子軌道法による結合と構造

3. 異核二原子分子の分子軌道

リチウム(Li)と水素(H)との結合

Liの最外殻軌道: $2s$ → Liの $2s$ の方が、Hの $1s$ よりエネルギーがだいぶ高い
Hの最外殻軌道: $1s$



電子はほとんどH上に分布 → ほぼイオン結合 (H^-Li^+)

IV 分子軌道法による結合と構造

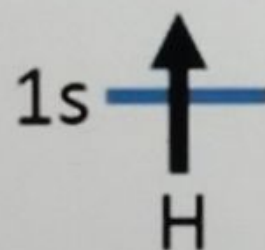
3. 異核二原子分子の分子軌道

水素(H)とフッ素(F)の結合

Hの最外殻軌道: 1s(最外殻電子1個)

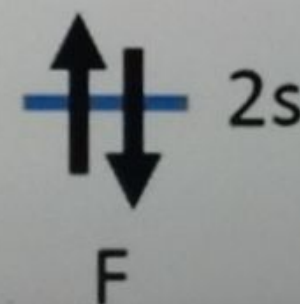
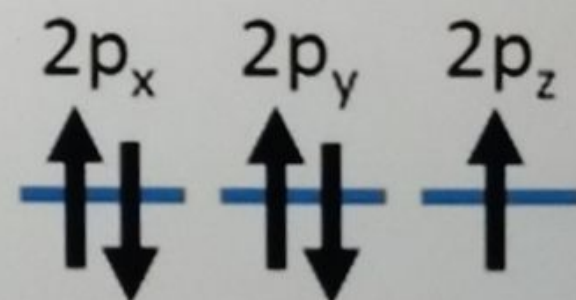
Fの最外殻軌道: 2s、2p(最外殻電子7個)

第一イオン化エネルギーをみると、 $H(1312 \text{ kJ/mol}) < F(1681 \text{ kJ/mol})$
Fの2p軌道の方がだいぶ下にある。



?

HF

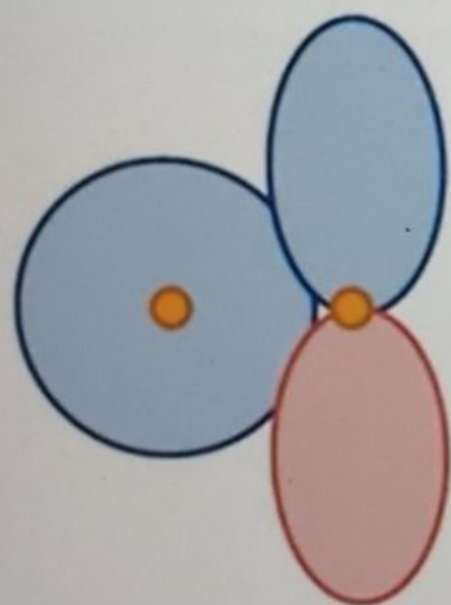


IV 分子軌道法による結合と構造

3. 異核二原子分子の分子軌道

水素(H)とフッ素(F)の結合

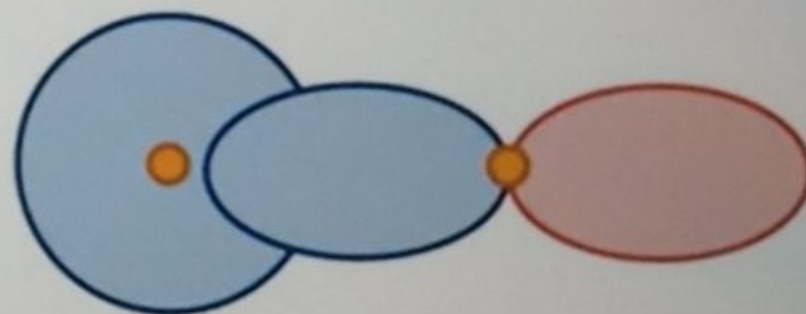
Hの1s軌道とエネルギーの近いFの2p軌道が結合すると考える。



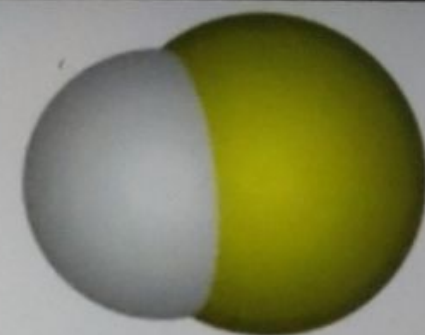
1sと $2p_x$
重なりゼロ
(結合できない)



1sと $2p_y$
重なりゼロ
(結合できない)



1sと $2p_z$
重なりあり
(結合できる)



IV 分子軌道法による結合と構造

3. 異核二原子分子の分子軌道

(1) フッ化水素分子の分子軌道

分子軌道のエネルギー: $\sigma^b < 2p_{x,y}(F) < 1s(H) < \sigma^*$

結合性MO → エネルギーが低い $2p_z(F)$ 軌道の寄与が大

反結合性MO → エネルギーが高い $1s(H)$ 軌道の寄与が大

H原子1s軌道の成分:大

H原子1s軌道

孤立電子対

F原子 $2p_z$ 軌道の成分:大

F原子2p軌道:結合に関与する

F原子2s軌道:結合に関与しない

図4.7 HFのMO (pp. 89, 抜粋)

IV 分子軌道法による結合と構造

3. 異核二原子分子の分子軌道

(1) フッ化水素分子の分子軌道

混成軌道の導入 (2s軌道の結合への関与)

2sと2p_zの混合と1s(H)間の相互作用 → 分子軌道を形成

VB法によるsp₂混成軌道に相当

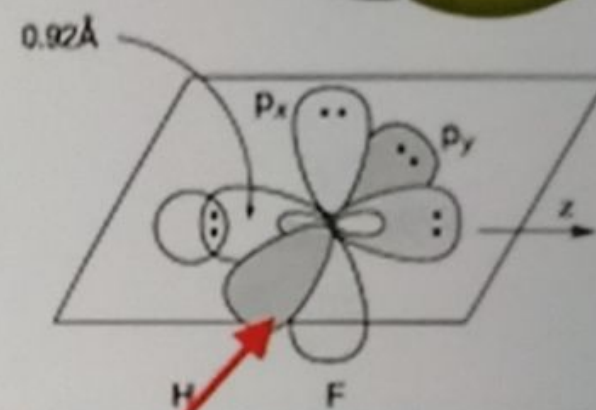


図3.4 HFの混成と構造

反結合性MO: σ^*

H原子1s軌道の成分: 大
軌道はHに偏在

F原子2p_z軌道の成分: 大

非結合性MO: σ^n

2電子はFに偏在

分極大

孤立電子対

F原子2s軌道の成分: 大

結合性MO: σ^b

2電子はFに偏在

図4.7 HFのMO (pp. 89, 抜粋)

IV 分子軌道法による結合と構造

3. 異核二原子分子の分子軌道



(2) 一酸化炭素分子の分子軌道

混成軌道の導入 (C, O両方の軌道)

C原子 sp_z (s)軌道の寄与:大

反結合性MO: σ^* O: sp_z (p), C: sp_z (s)

C原子 $2p_{x,y}$ 軌道の寄与:大

反結合性MO: π^* O: $2p_{x,y}$, C: $2p_{x,y}$

結合性MO: π^b O: $2p_{x,y}$, C: $2p_{x,y}$

O原子 $2p_{x,y}$ 軌道の寄与:大

非結合性MO: O^n

O: sp_z (s)のエネルギー低

相互作用せず
(孤立電子対)

結合性MO: σ^b

O: sp_z (p), C: sp_z (s)

O原子 sp_z (p)軌道の寄与:大

sp_z (s), sp_z (p)混成軌道

非結合性MO: C^n

C: sp_z (p)のエネルギー高

相互作用せず
(孤立電子対)

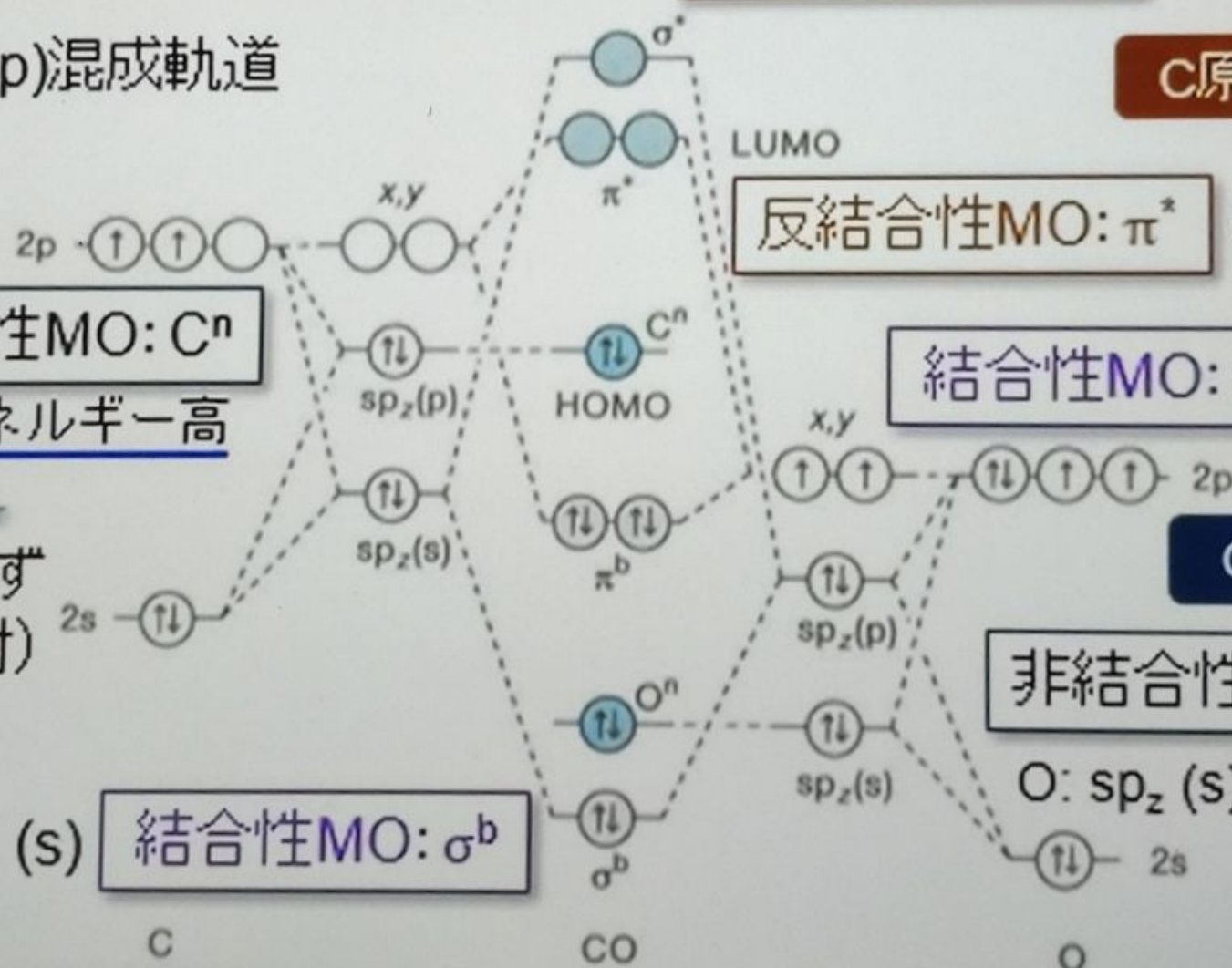


図4.8 COのMO (pp. 90, 抜粋)

IV 分子軌道法による結合と構造

3. 異核二原子分子の分子軌道



(2) 一酸化炭素分子の分子軌道

結合次数 (結合性軌道: $1\sigma + 2\pi$; 電子6個, 反結合性軌道: 電子無し)

$n=3$, 三重結合

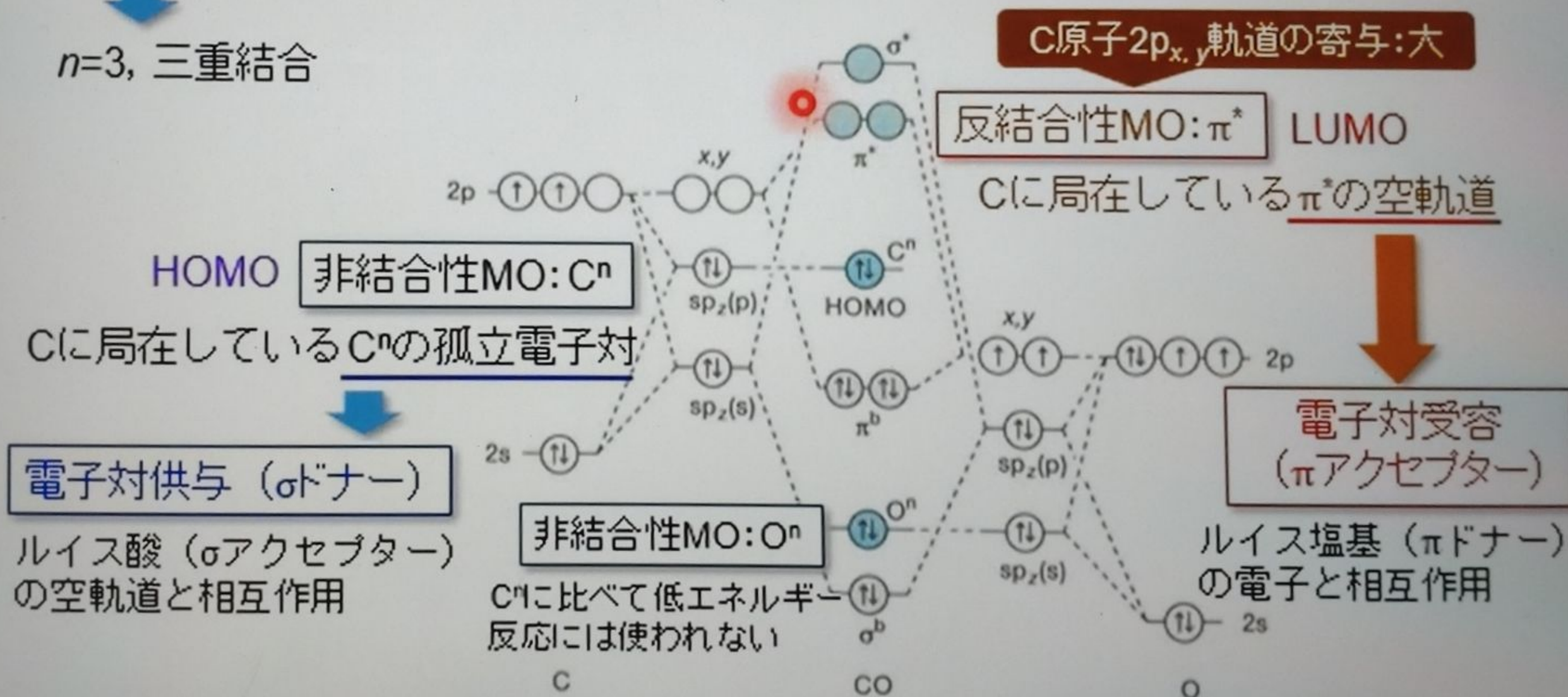


図4.8 COのMO (pp. 90, 抜粋)

IV 分子軌道法による結合と構造



3. 異核二原子分子の分子軌道

(2) 一酸化炭素分子の分子軌道

反応例 (血液中のヘモグロビン(ヘム+グロビン)の Fe^{2+} イオンとの強い結合)
 Fe^{2+} とポルフィリンから成る錯体

Fe^{2+} イオン ($\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 \rightarrow \text{Fe}^{2+}\text{イオン}: 3d^6 4s^0$)

σ 対称性の空軌道 (σ アクセプター) ← 非結合性MO: C^n HOMO

電子対供与 (σ ドナー)

π 対称性の占有軌道 (π ドナー) → 反結合性MO: π^* LUMO

電子対受容 (π アクセプター)

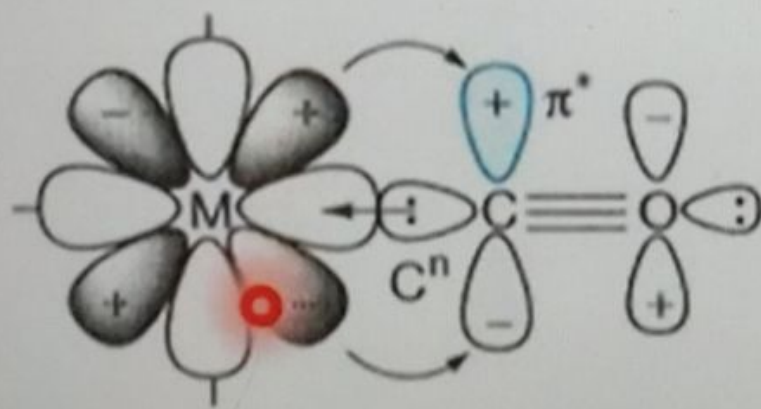


図4.8 COと遷移金属の相互作用
(pp. 90, 抜粋)

等電子構造の N_2 分子と違い (価電子数10)
HOMOとLUMO

N_2 : 電子分布が平均化 → 反応に不活性

CO : Cに偏在 → CN^- や NO^+ も同様の電子構造

IV 分子軌道法による結合と構造

4. 簡単な多原子分子の分子軌道

(1) 水素化ベリリウム分子の分子軌道

BeH₂分子 ➡ 原子軌道のエネルギー : $1s(\text{Be}) < 1s(\text{H}) < 2s(\text{Be}) < 2p(\text{Be})$

↓
2個の水素原子A, Bの1s軌道の原子軌道関数; $\psi_A(1s)$, $\psi_B(1s)$

↓
2個の群軌道

$\psi_{(++)} = \psi_A(1s) + \psi_B(1s)$ ➡ 原子軌道関数が同符号

$\psi_{(+-)} = \psi_A(1s) - \psi_B(1s)$ ➡ 原子軌道関数が異符号

↓
分子軌道の形成 (BeH₂は4電子収容の電子不足型化合物)



IV 分子軌道法による結合と構造

4. 簡単な多原子分子の分子軌道



(1) 水素化ベリリウム分子の分子軌道

今までと異なるので注意

① 直線型分子 (分子軸: x軸)

$$\varphi(\sigma(s)) = c_1 \psi(2s) + c_2 \psi(++)$$

$\sigma^b(s)$ および $\sigma^*(s)$: $\sigma^b(s)$ に2電子占有

$$\varphi(\sigma(s)) = c_3 \psi(2p_x) + c_4 \psi(+ -)$$

$\sigma^b(x)$ および $\sigma^*(x)$: $\sigma^b(x)$ に2電子占有

$$\varphi(2p_{y,z}) = \psi(2p_y) \text{ または } \psi(2p_z)$$

$2p_y$ および $2p_z$: 空軌道

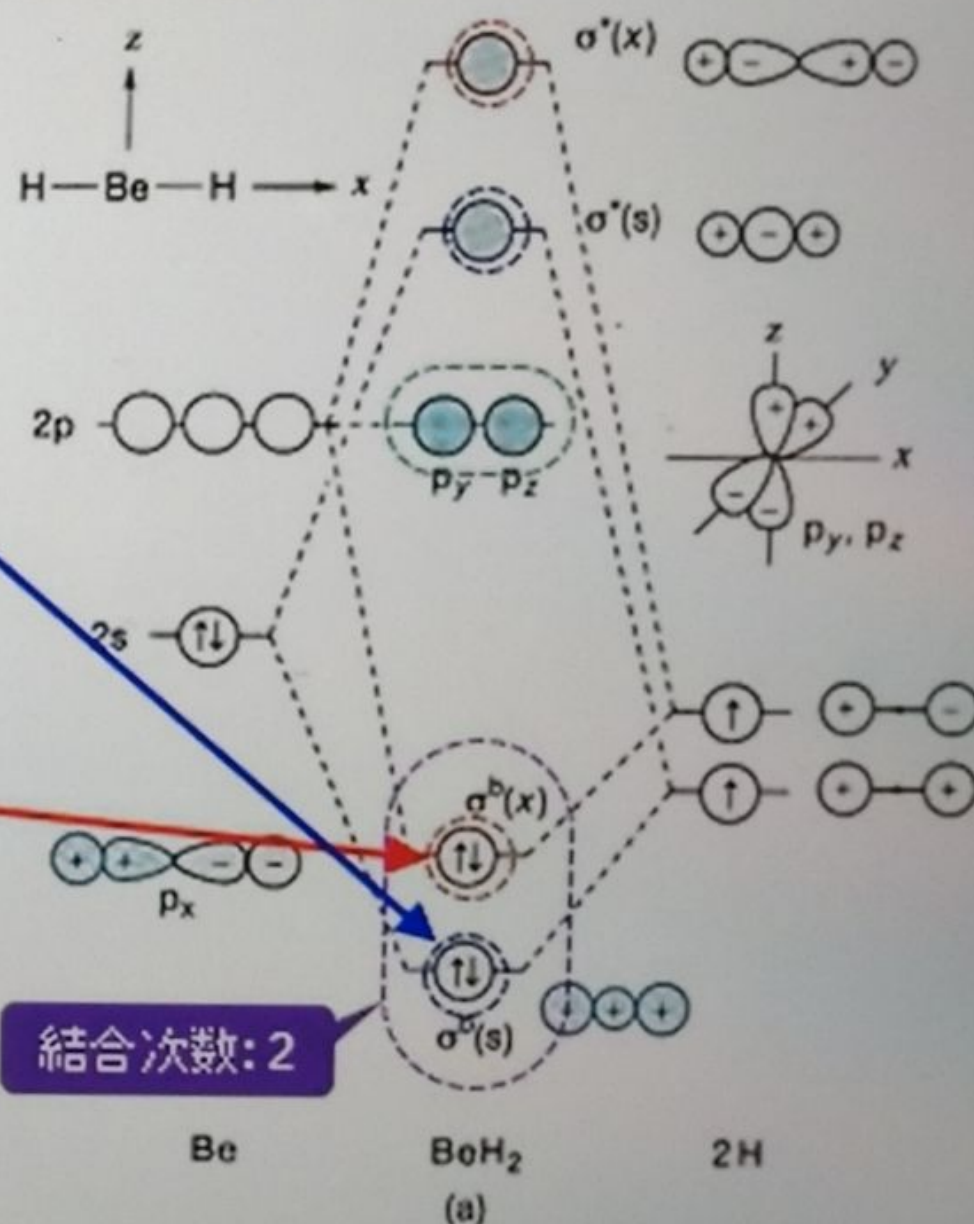


図4.9 直線形のBeH₂のMO (pp. 92 抜粋)

IV 分子軌道法による結合と構造

4. 簡単な多原子分子の分子軌道

(1) 水素化ベリリウム分子の分子軌道

② 折れ線型分子 (H-Be-H二等分線: z軸、分子面: x軸)

$$\varphi(\sigma(s, z)) = c_1 \psi(2s) + c_2 \psi(2p_z) + c_3 \psi(++)$$

$\sigma^b(s, z), \sigma^n(s, z), \sigma^*(s, z)$: $\sigma^b(s, z)$ に2電子占有

$$\varphi(\sigma(s)) = c_4 \psi(2p_x) + c_5 \psi(+ -)$$

$\sigma^b(x)$ および $\sigma^*(x)$: $\sigma^b(x)$ に2電子占有

$$\varphi(2p_y) = \psi(2p_y)$$

$2p_y$: 空軌道

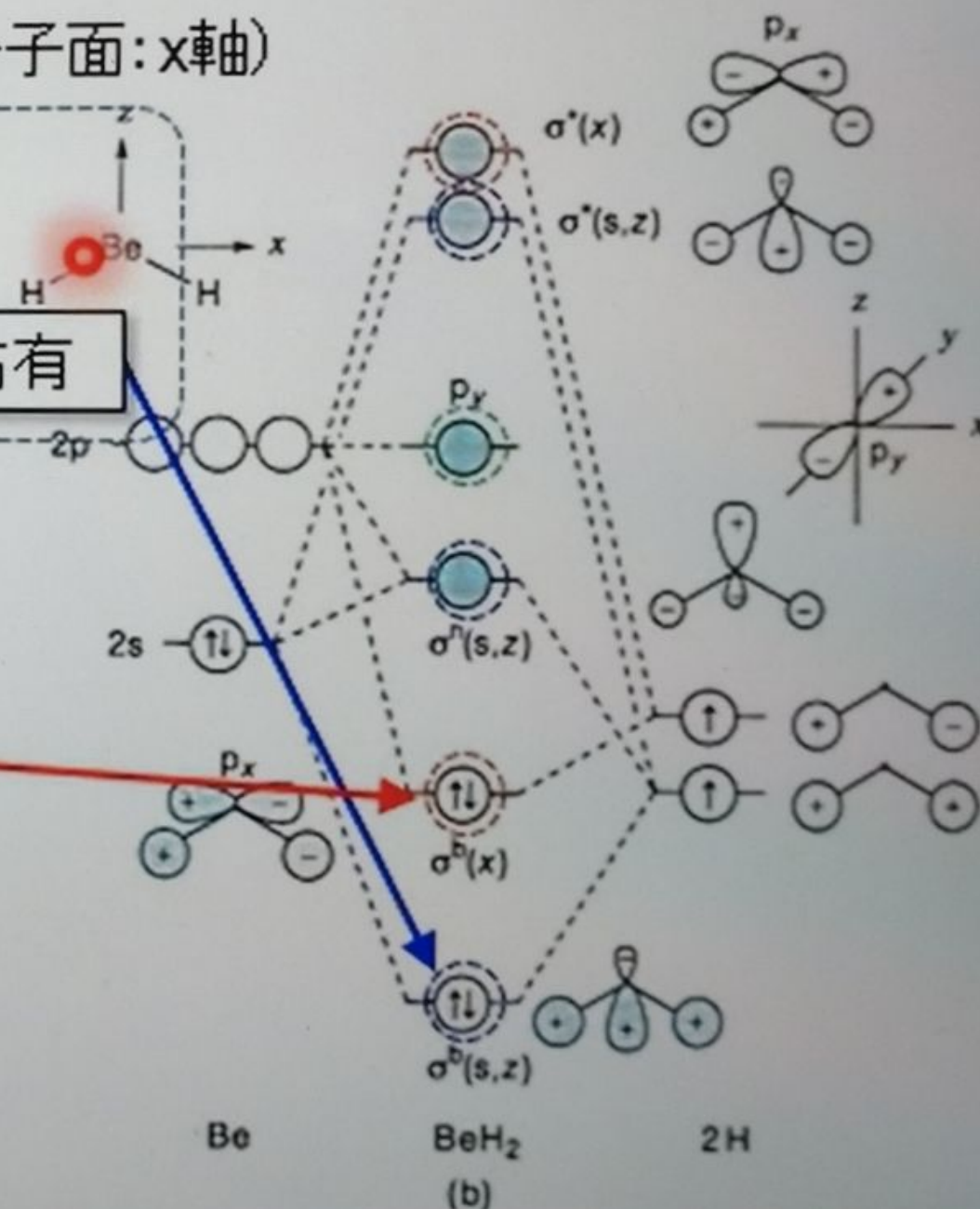


図4.9 直線性のBeH₂のMO (pp. 92, 抜粋)

IV 分子軌道法による結合と構造

4. 簡単な多原子分子の分子軌道

(1) 水素化ベリリウム分子の分子軌道

③ 分子の安定性

H(1s) 群軌道(++) : 2sの重なりわずかに減少
: Be(2p_z)の重なり増加

$\sigma^b(s, z)$ のエネルギー : $\sigma^b(s)$ よりわずかに減少
新たに非結合性 $\sigma^n(s, z)$ の形成

Be(2p_x)と群軌道(+ -)の重なりが減少

$\sigma^b(x)$ のエネルギー : 直線型より増加

全体として折れ線型にするとエネルギーは増加
直線型分子が安定 (VB法でのsp混成軌道)

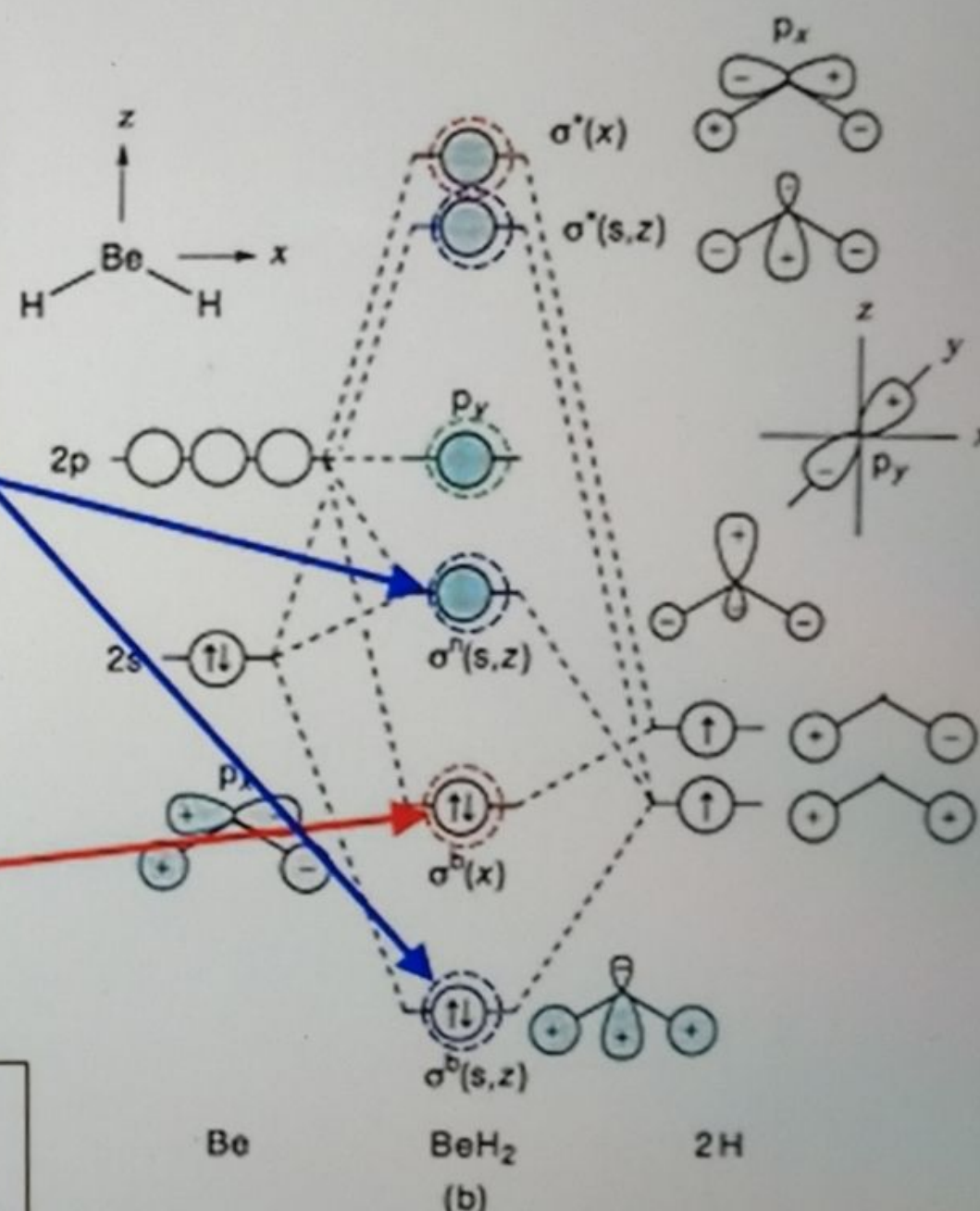


図4.9 直線性のBeH₂のMO (pp. 92, 抜粋)



IV 分子軌道法による結合と構造

4. 簡単な多原子分子の分子軌道



(2) 水分子の分子軌道

H₂O分子

原子軌道のエネルギー: $1s(O) < 2s(O) < 2p(O) < 1s(H)$

分子軌道はBeH₂に類似: 8電子収容

$2p_y, \sigma^n(s, z)$ に+4電子占有

折れ線型構造の方が安定

酸素上の孤立電子対:
電気陰性の酸素原子による束縛大、
ルイス塩基としては弱い

VB法での sp^2 混成軌道による金属イオンへの配位

$\sigma^n(s, z)$

電子対供与
(σ ドナー)

HOMO: $2p_y$

電子対供与
(π ドナー)

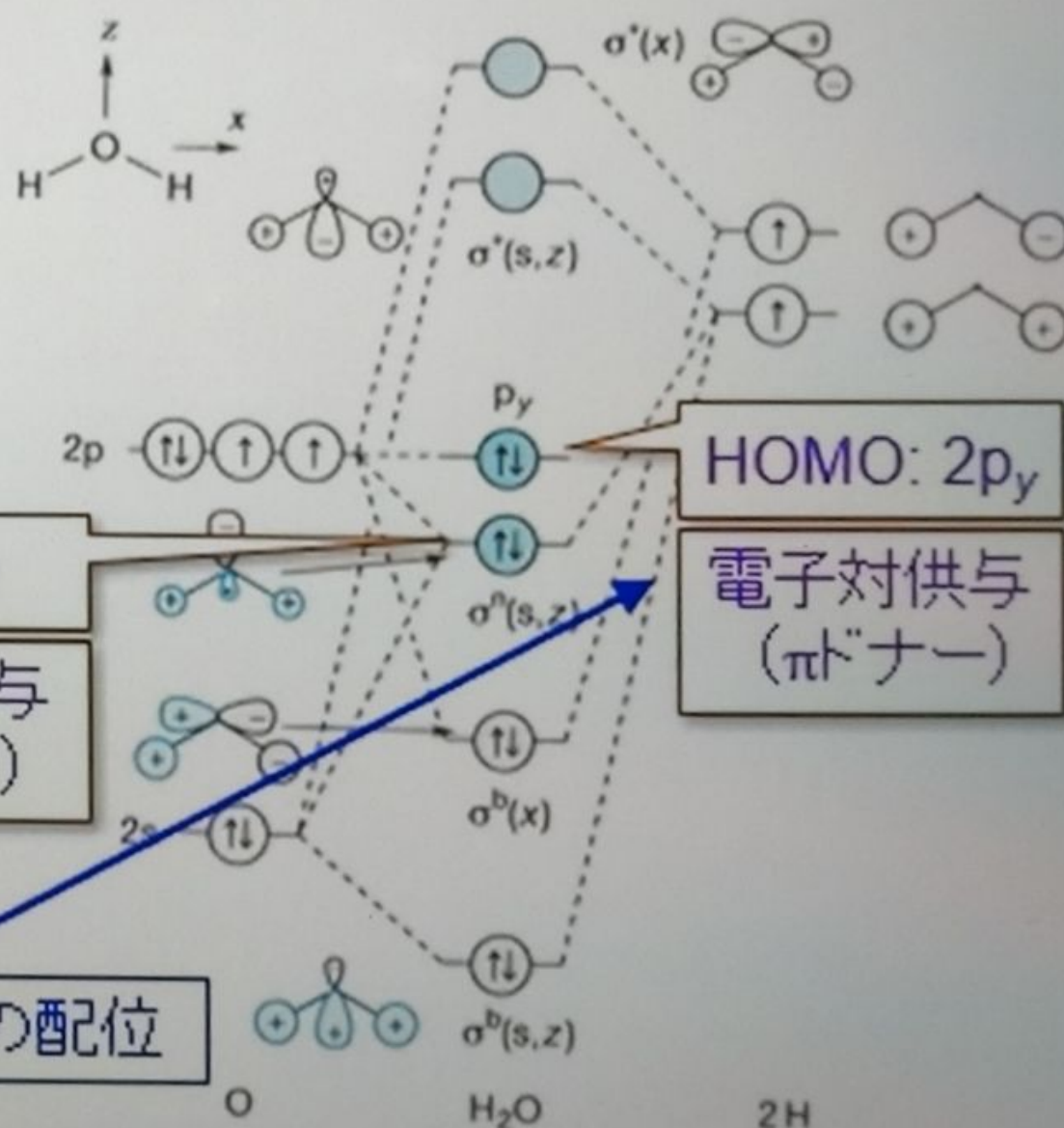


図4.10 H₂OのMO (pp. 94 抜粋)

本日のまとめ

- ・ 異核二原子分子の結合
（フッ化水素の場合）
（一酸化炭素の場合）
- ・ 多原子分子の結合
（水素化ベリリウムの場合）
（水の場合）