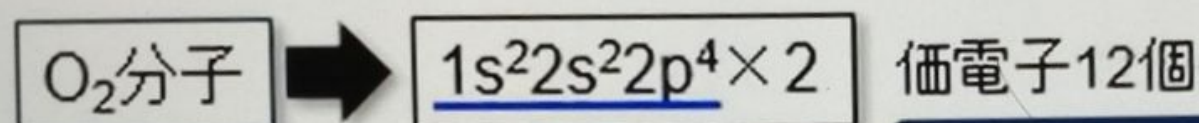


IV 分子軌道法による結合と構造

2. 等核二原子分子の分子軌道

(1) 酸素分子の分子軌道



1sは結合に関与しない
(と考えて良い。)

B, C, Nとの比較

2s軌道と2p軌道のエネルギー差大 \Rightarrow 相互作用無し

p軌道に4電子:
s軌道電子との静電反発

① 2s間, $2p_z$ 間の σ 型の結合

② $2p_x, 2p_y$ 間の π 型の結合

③ 各結合に対する反結合性MO

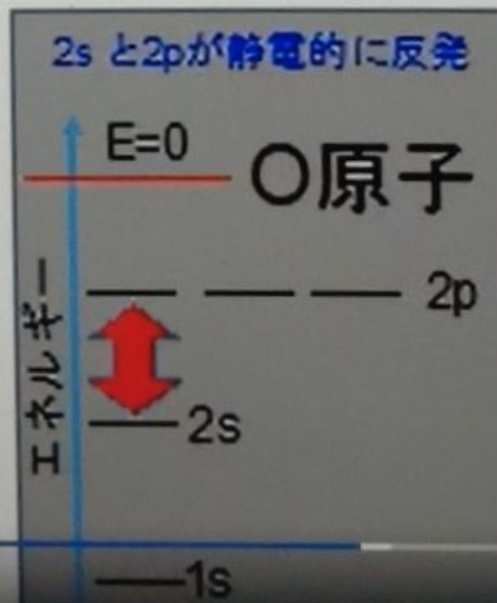
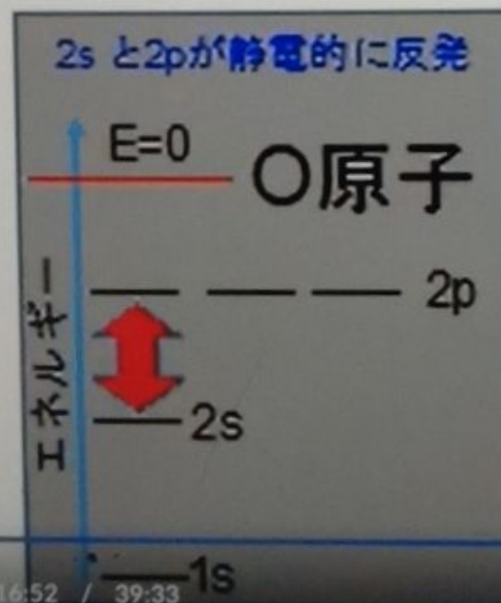
$\sigma^b(s), \sigma^b(z)$

$\pi^b(x, y)$

同エネルギー;縮退

$\sigma^*(s), \sigma^*(z), \pi^*(x, y)$

合計8個の分子軌道を形成



IV 分子軌道法による結合と構造

2. 等核二原子分子の分子軌道

(1) 酸素分子の分子軌道

分子軌道エネルギーの安定性

σ 軌道エネルギー < π 軌道エネルギー

(重なり大きさ)

空軌道

$\sigma^*(z)$: 最低空軌道, LUMO
(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

1個ずつスピンを平行にして入る

$\pi^*(x, y)$: 最高被占軌道, HOMO
(Highest Occupied Molecular Orbital)

不対電子が2個存在

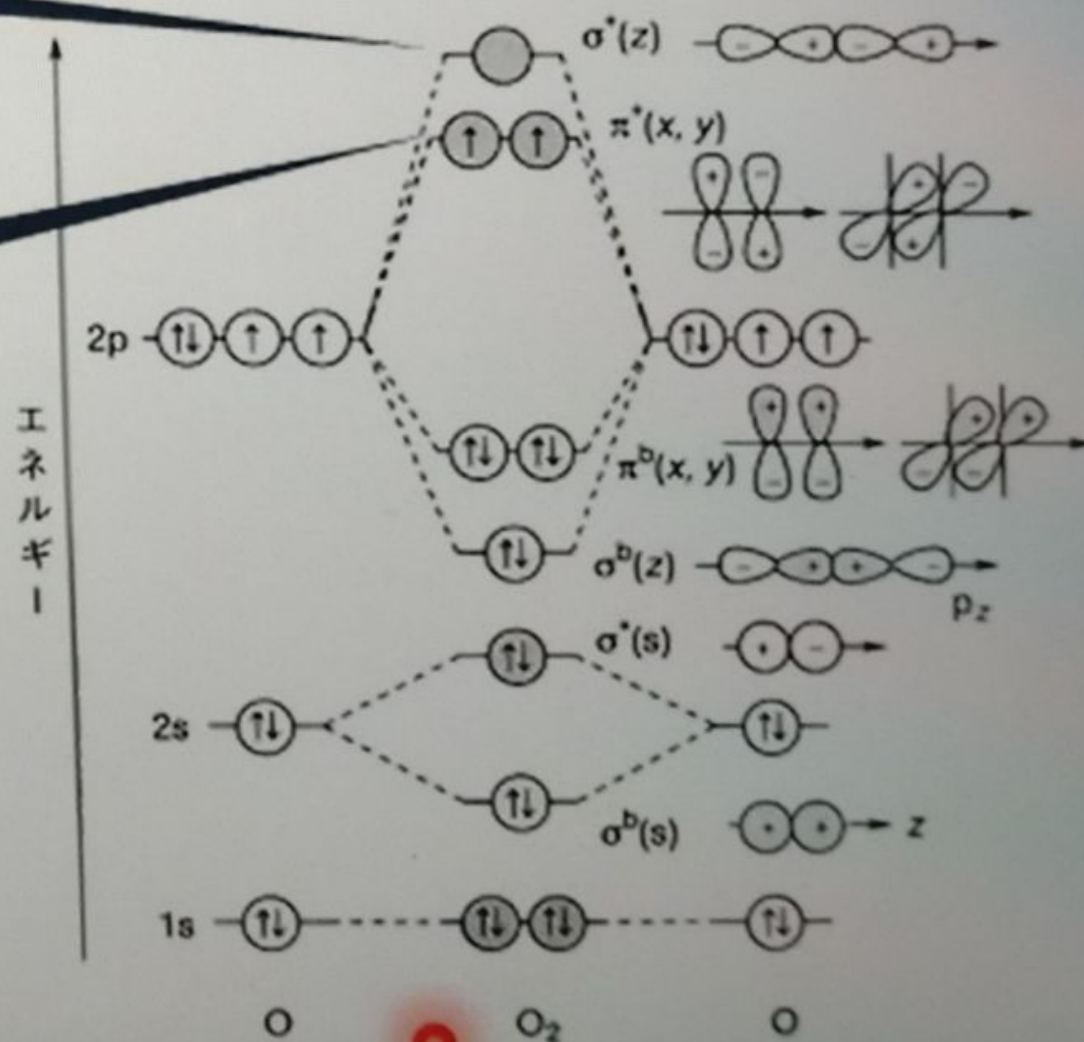


図4.5 O_2 のMOエネルギー準位図 (pp. 85)

IV 分子軌道法による結合と構造

2. 等核二原子分子の分子軌道

(1) 酸素分子の分子軌道

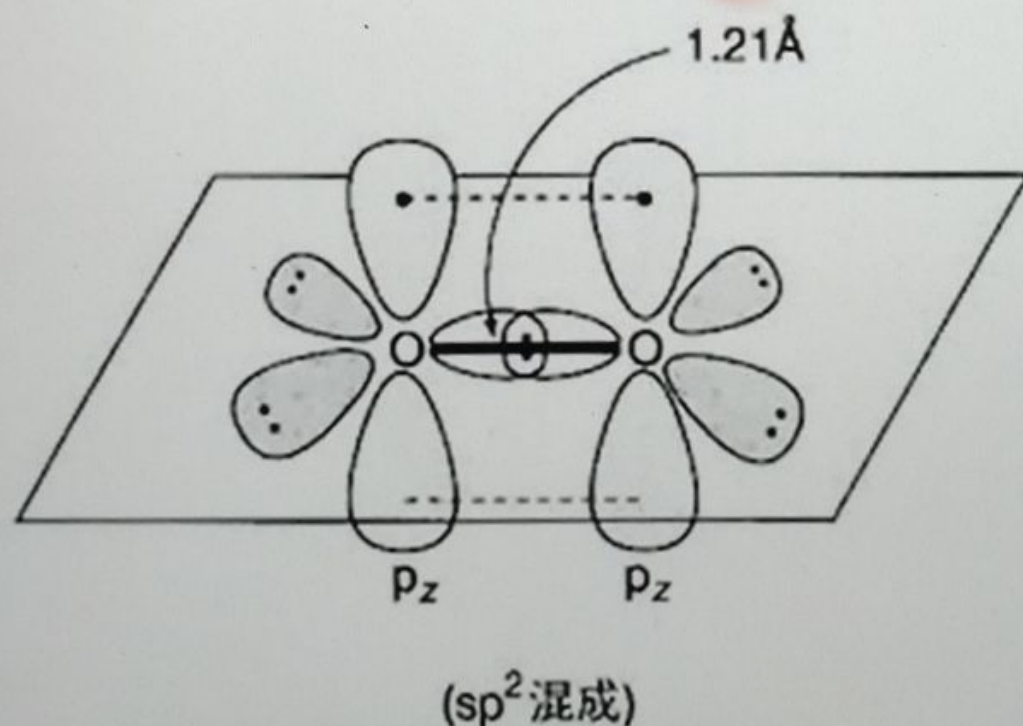
演習問題1

酸素分子の構造を原子価結合法で考えて、分子軌道法との電子状態の相違点を説明してみよう。

${}_8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$

$\rightarrow 1s^2 2p^1 (sp^2 \text{混成})^5$

$\rightarrow \sigma \text{結合} \times 1 + \pi \text{結合} \times 1 : \text{二重結合}$
 $\text{孤立電子対 (lp)} \times 4$



↓
不對電子が存在しない

実験事実と一致

↑
不對電子が2個存在
 $\pi^*(x, y)$ 軌道: HOMO

図3.13 O_2 の混成と構造 (pp. 70, 抜粋)

IV 分子軌道法による結合と構造

2. 等核二原子分子の分子軌道

(2) 結合の次数, n (bond order)

結合の多重性を表す尺度

$$n = 1/2(\text{結合性MO電子数} - \text{反結合性MO電子数})$$

$n=1$: 単結合, $n=2$: 2重結合, ...

結合性MOに2電子: +1の寄与
反結合性MOに2電子: -1の寄与

O₂分子

$\pi^b(x, y)$ に4電子収容
 $\sigma^b(z)$ に2電子収容
 $\pi^*(x, y)$ に2電子収容

結合次数2

二重結合

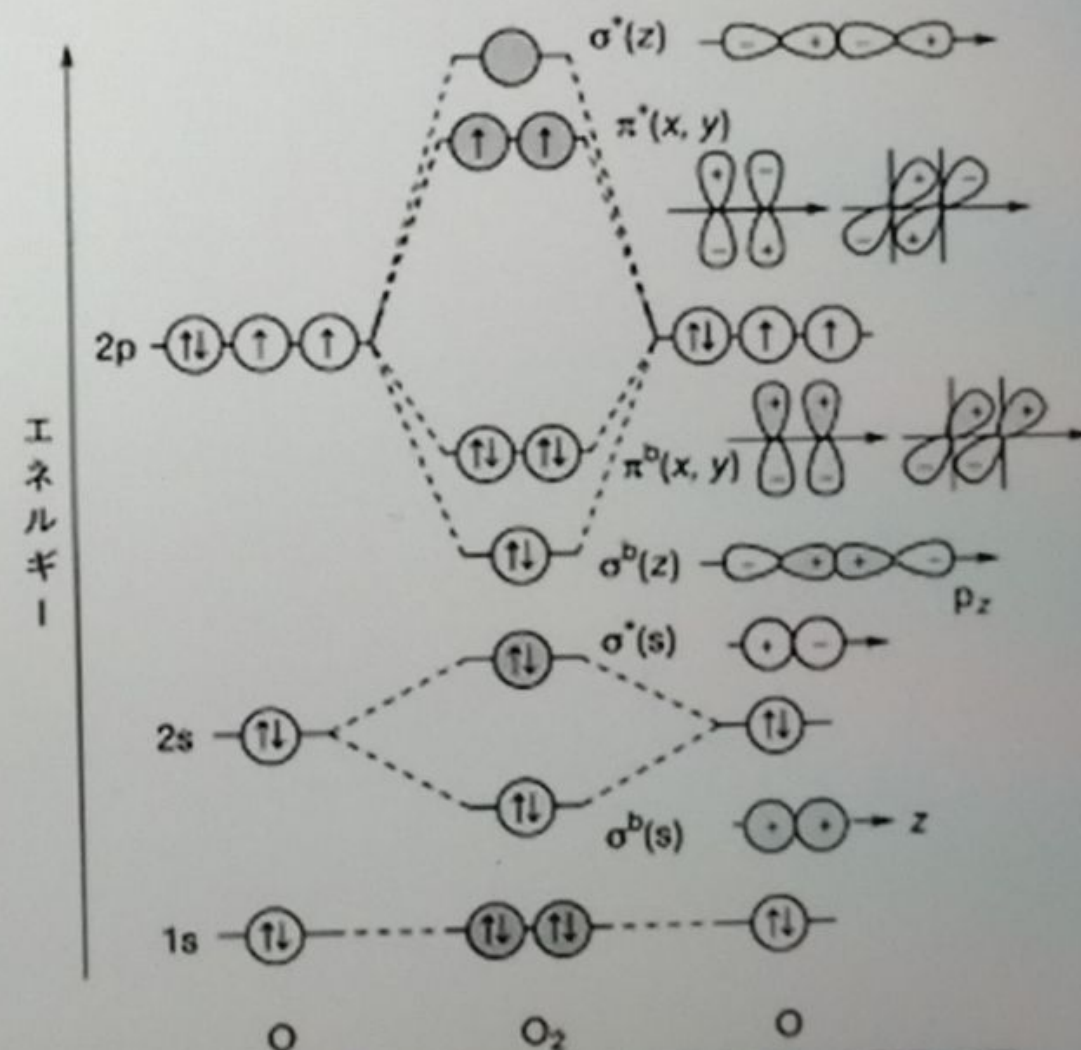


図4.5 O₂のMOエネルギー準位図 (pp. 85)

IV 分子軌道法による結合と構造

2. 等核二原子分子の分子軌道

(2) 結合の次数, n (bond order)

演習問題2

O_2^+ イオンと O_2^- イオンの結合次数を求め、これらのイオンと酸素分子の酸素原子間の結合距離の違いを説明してみよう。

① O_2^+ イオン \rightarrow $\pi^*(x,y)$ に1電子収容

不対電子1、結合次数2.5

② O_2^- イオン \rightarrow $\pi^*(x,y)$ に3電子収容

不対電子1、結合次数1.5

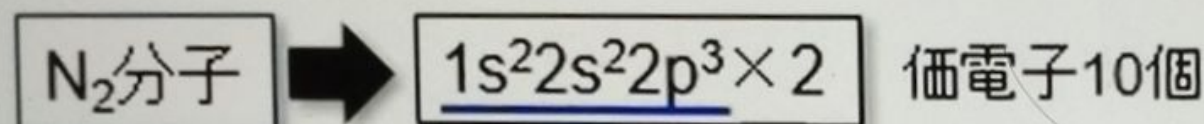
表4.1 O_2 および関連物質の結合次数と結合距離 (pp. 86, 一部改変)

化学種	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}	HO-OH
結合次数	2.5	2.0	1.5	1.0	1.0
結合距離 (nm)	0.116	0.1207	0.126	0.149	0.147
結合E (kJ/mol)	625	495	395	204	213

IV 分子軌道法による結合と構造

2. 等核二原子分子の分子軌道

(3) 窒素分子の分子軌道



1sは結合に関与しない

B, C, N: 2p軌道の電子数 ≤ 3
(異なるp軌道に配置)

2s軌道と2p軌道のエネルギー差小 → 相互作用あり

同じ分子軸上

① 2s間のσ型の結合

→ $\sigma^b(s), \sigma^*(s)$

エネルギー低下

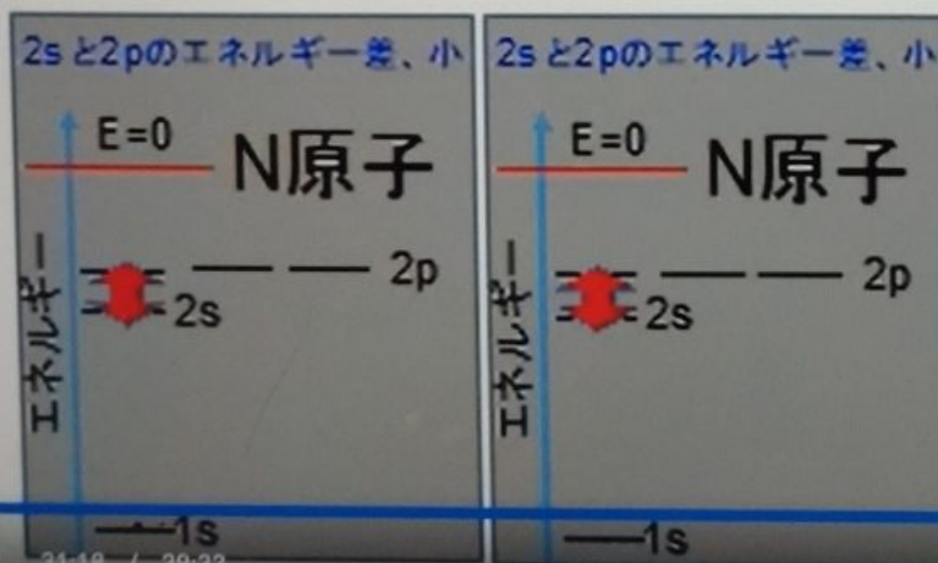
② 2p_z間のσ型の結合

→ $\sigma^b(z), \sigma^*(z)$

エネルギー増加

③ 2p_x, 2p_y間のπ型の結合

→ $\pi^b(x, y), \pi^*(x, y)$



相互作用しない

反結合性 $\sigma^*(s)$ 軌道 → 非結合性 $\sigma^n(s)$ 軌道
結合性 $\sigma^b(z)$ 軌道 → 非結合性 $\sigma^n(z)$ 軌道

IV 分子軌道法による結合と構造

2. 等核二原子分子の分子軌道

(3) 窒素分子の分子軌道

B, C, N: 等核二原子分子の分子軌道エネルギー準位

$$\sigma^b(s) < 2s < \sigma^n(s) < \pi^b(x, y) < \sigma^n(z) < 2p < \pi^*(x, y) < \sigma^*(z) \cdots$$

$$\sigma^b(s) : \sigma\text{結合} \times 1 + \pi^b(x, y) : \pi\text{結合} \times 2 = \underline{3\text{重結合}}$$

2原子分子で最大の結合エネルギー

945 kJ/mol, 0.110 nm (酸素: 495 kJ/mol, 0.121 nm)

非結合性軌道 $\sigma^n(s)$ 、 $\sigma^n(z)$ 軌道は結合に関与しない

孤立電子対

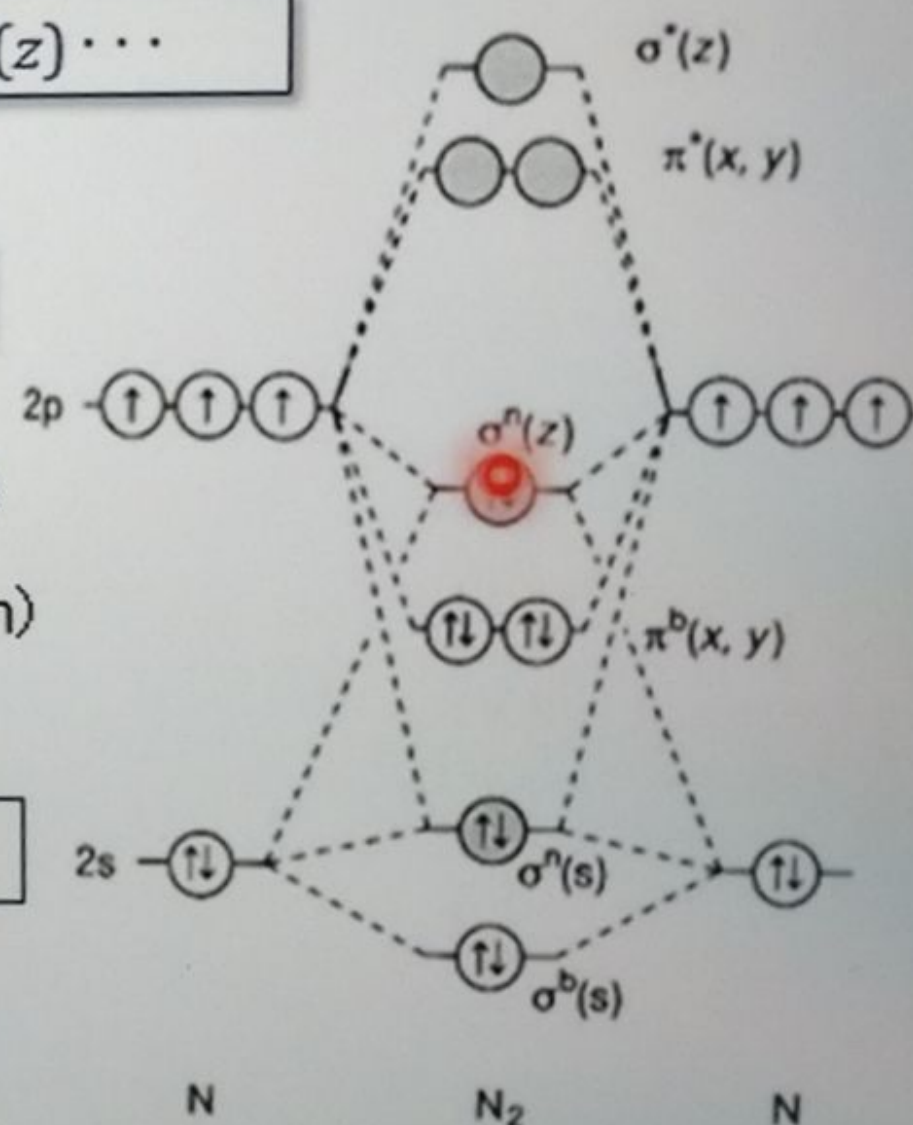


図4.6 N₂のMOと軌道の混合 (pp. 87, 抜粋)

IV 分子軌道法による結合と構造

2. 等核二原子分子の分子軌道

(3) 窒素分子の分子軌道

窒素分子の原子価結合法での説明

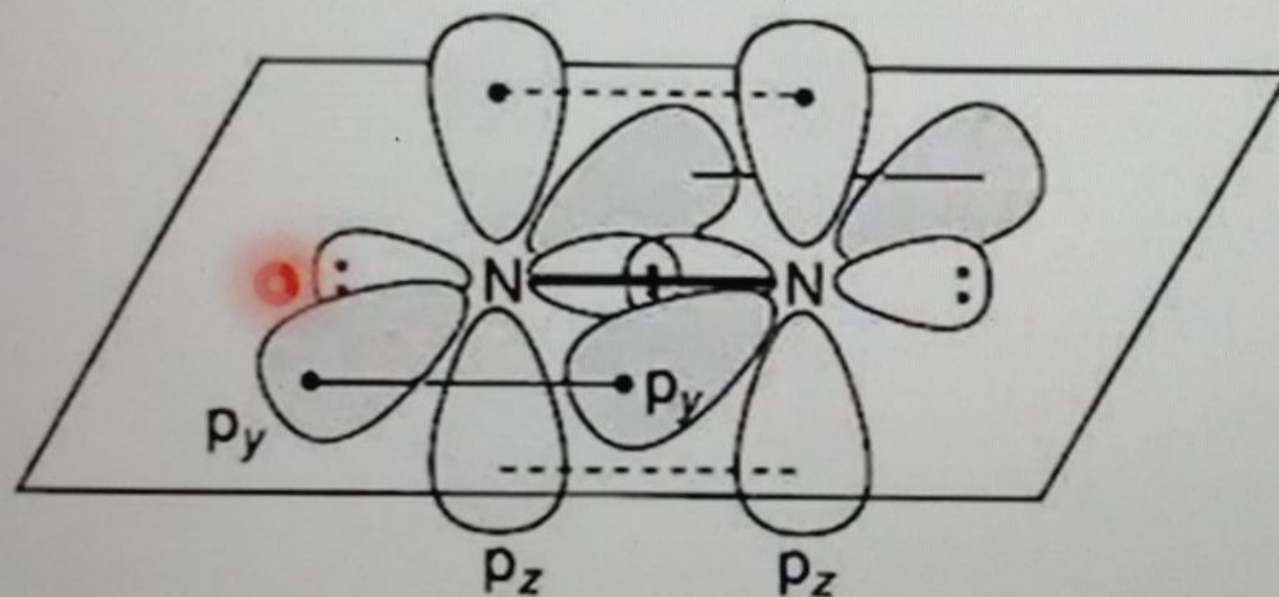
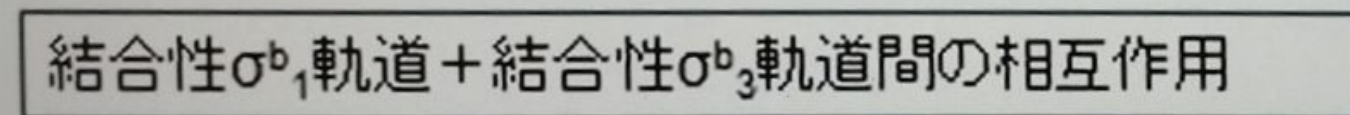
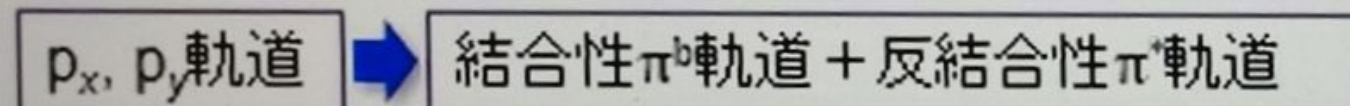
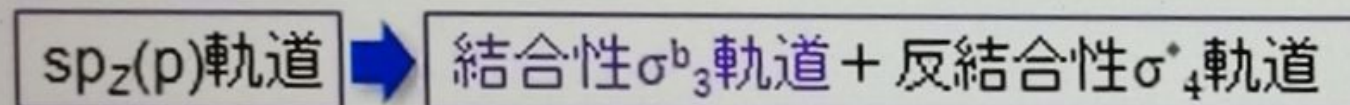
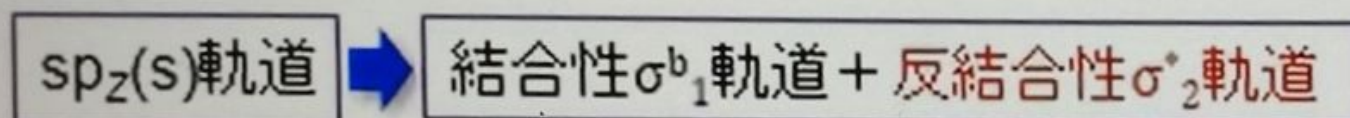
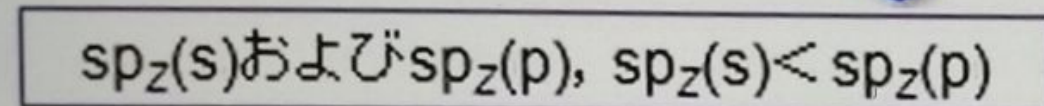


図3.10 (c) N_2 の混成と構造 (pp. 67, 抜粋)

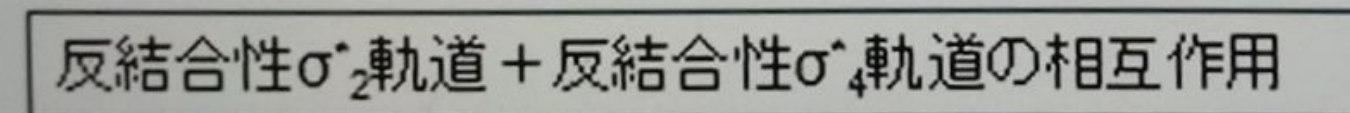
IV 分子軌道法による結合と構造

2. 等核二原子分子の分子軌道

(3) 窒素分子の分子軌道 混成軌道の導入



- 結合性 σ_b^1 軌道 \rightarrow エネルギー低下: 強い結合性
- 結合性 σ_b^3 軌道 \rightarrow エネルギー増加: 非結合性 σ_n^3 軌道



- 反結合性 σ_2^* 軌道 \rightarrow エネルギー低下: 非結合性 σ_n^2 軌道
- 反結合性 σ_4^* 軌道 \rightarrow エネルギー増加: 強い反結合性

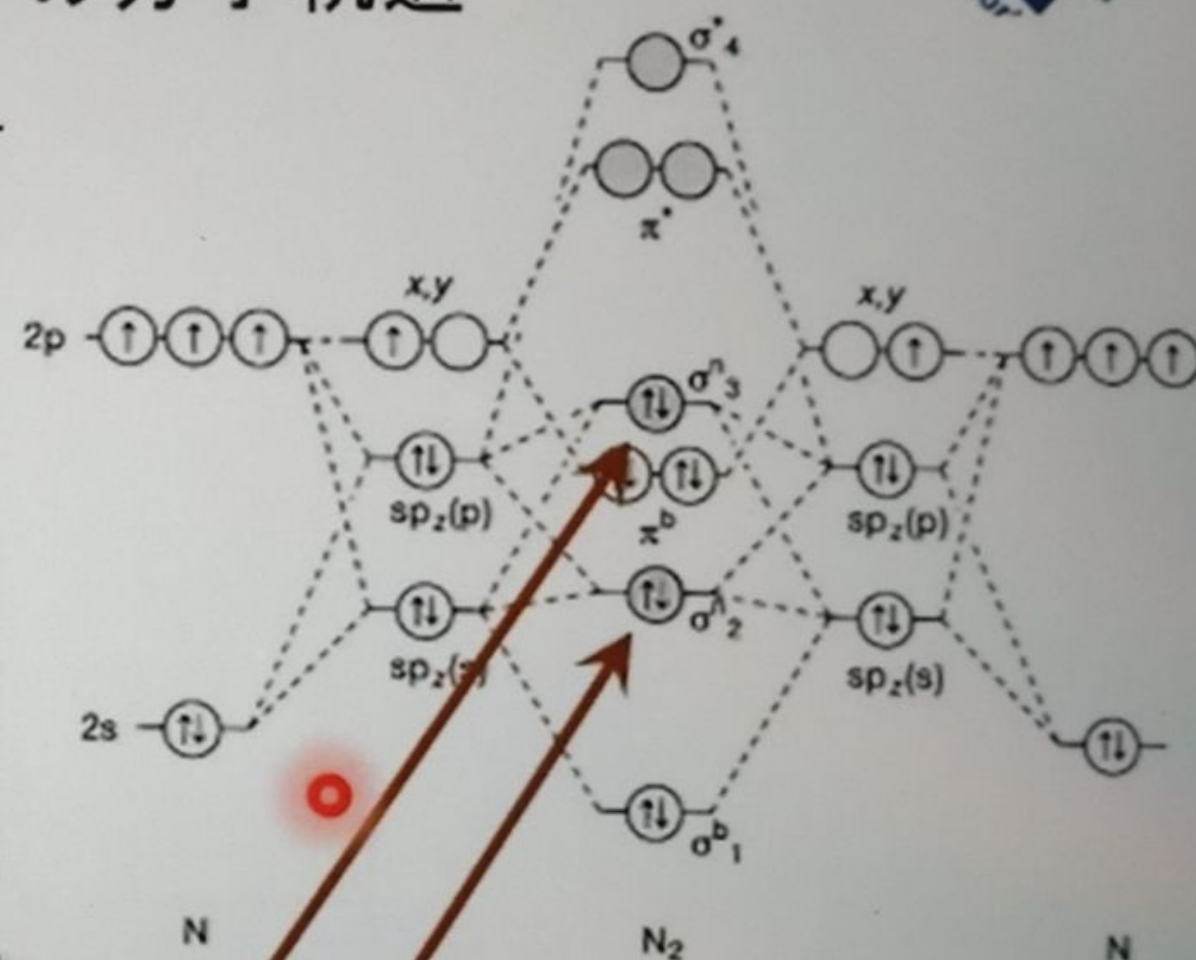


図 4.6 N_2 の MO と軌道の混合
(pp. 87, 抜粋)

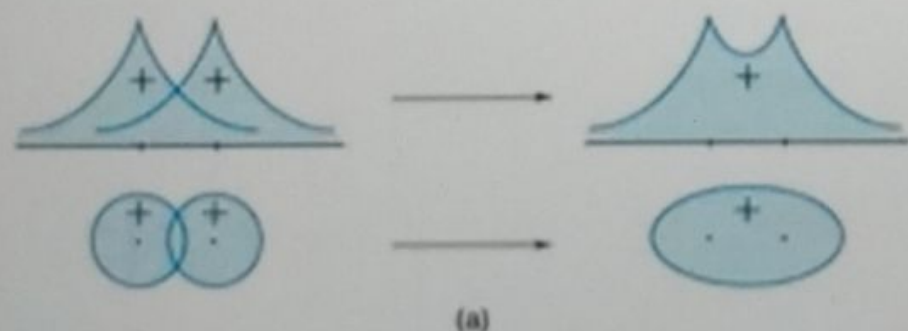
本日のまとめ

分子軌道法

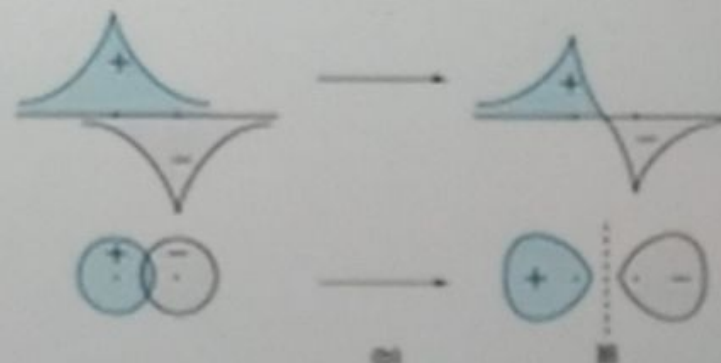
分子軌道の記述では、電子は**全原子上**に広がって原子を結び付ける
(\Rightarrow VB法では孤立原子が軌道を組み替えた(混成の概念))

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るため、波としての電子の性質が色濃く現れる。

$$\varphi_1 = \psi_A(1s) + \psi_B(1s)$$



$$\varphi_2 = \psi_A(1s) - \psi_B(1s)$$



分子軌道法による等核二原子分子結合

結合の次数