



# 材料の化学1



(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



14回目

- (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

- (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

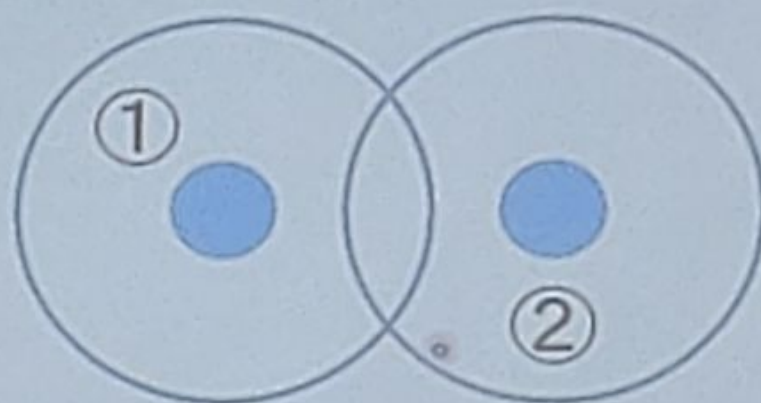
分子軌道の記述では、電子は**全原子**上に広がって原子を結び付ける( $\Rightarrow$ VB法では孤立原子が軌道を組み替える(混成の概念))

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。



## IV 分子軌道法による結合と構造

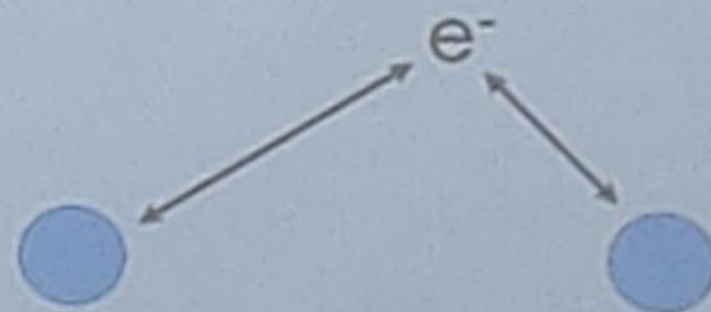
原子価結合法(VB法)では、原子軌道間の電子の飛び移りで結合を表現した。



しかし、分子を作った状態で、「原子軌道」というものは残っているのだろうか？

分子では、原子核同士が接近し、外殻電子は複数の原子核からの引力を強く受けている。

電子は分子全体に広がっている  
→ 「分子軌道」





## IV 分子軌道法による結合と構造

### 原子(孤立した原子)

- 原子核1個で方程式を解き、原子軌道を求める。
- エネルギーの低い原子軌道から電子を詰める。
- 電子を全部詰め終わったら、それが電子配置となり、原子の性質がわかる。

### 分子

- 多原子での方程式を解き、分子軌道を求める。
- エネルギーの低い分子軌道から電子を詰める。
- 電子を全部詰め終わったら、それが電子配置となり、分子の性質がわかる。

分子軌道の計算するにあたって、シュレディンガー方程式を解くのは難しい。





## IV 分子軌道法による結合と構造



### 分子軌道の計算

■ 内殻電子は考えない。

内殻電子は外側への広がりが小さいので、他の原子核からの引力はあまり受けないと考える。

■ 個々の原子の近くでは、元の原子軌道に近い。

それぞれの原子核の十分近くなら、他の原子核からの引力に比べて目の前の原子核からの引力が十分強いと考える。

しかし、分子軌道を計算するのは難しいため、元の原子の原子軌道の足し合わせで近似する。

「N個」の元になる原子軌道(最外殻の軌道)

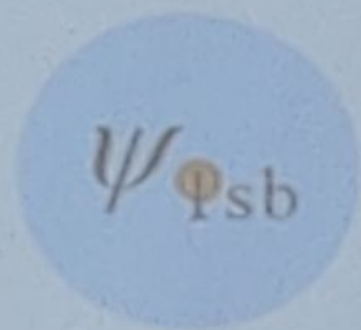
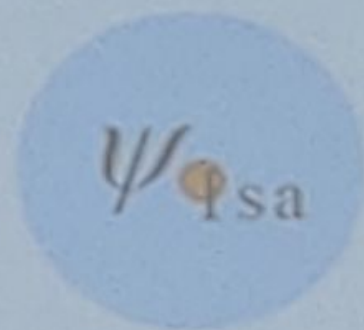


「N個」の分子に広がった分子軌道を作成  
(組み替えても軌道の数は減ったり増えたりしない)

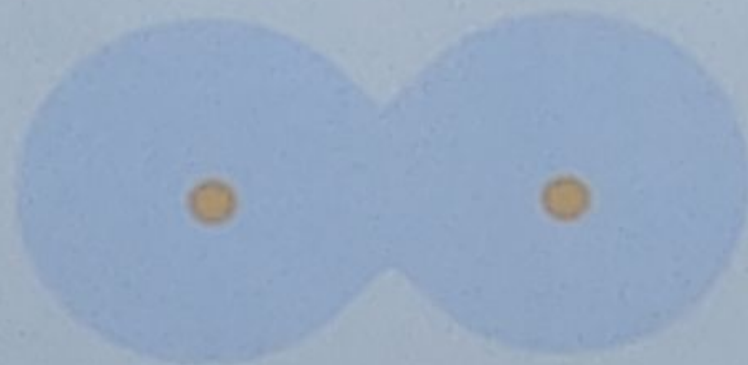
# IV 分子軌道法による結合と構造

水素分子( $\text{H}_2$ )

元の軌道: それぞれ1s軌道( $\psi_{1sa}$ ,  $\psi_{1sb}$ )



新しい軌道を2つ作る



$$\psi_+ = (\psi_{1sa} + \psi_{1sb})$$

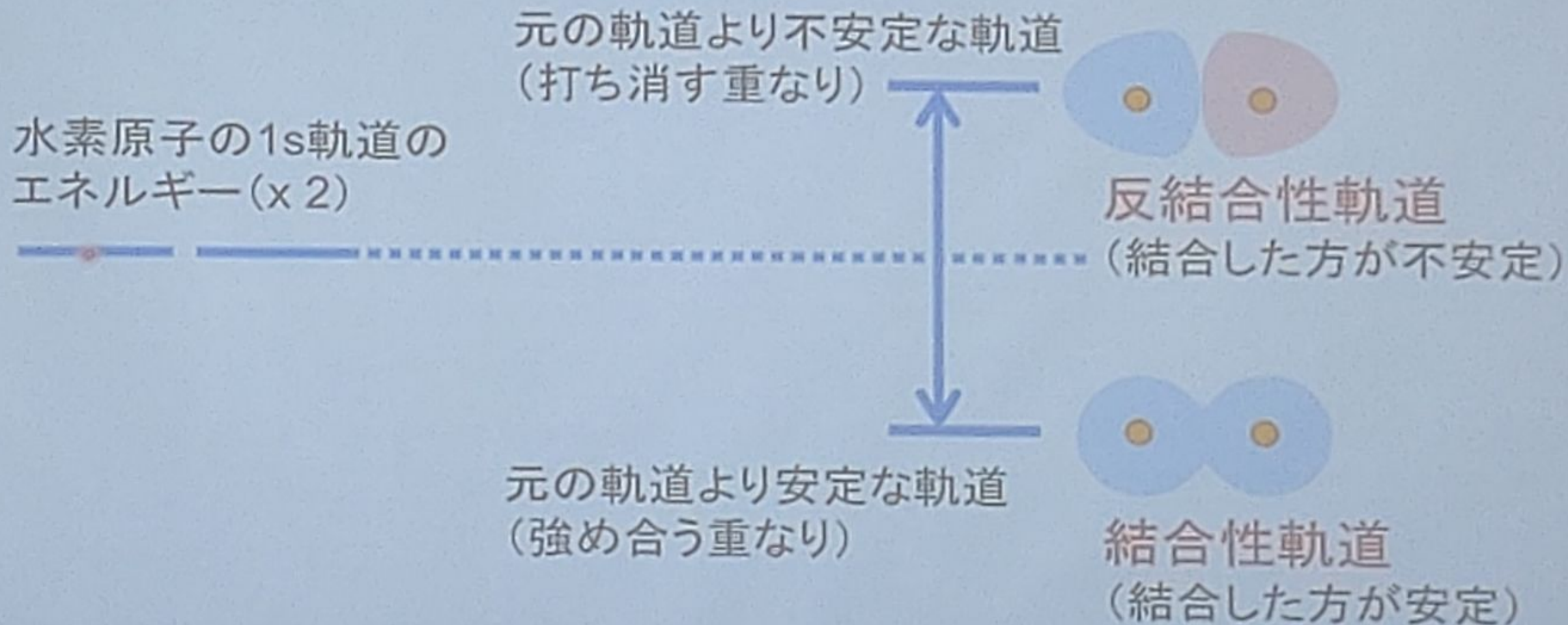


$$\psi_- = (\psi_{1sa} - \psi_{1sb})$$



## IV 分子軌道法による結合と構造

新しい軌道のエネルギーを計算すると、



安定な軌道と不安定な軌道がペアで生じる  
(節面が多い軌道ほどエネルギーが高い)



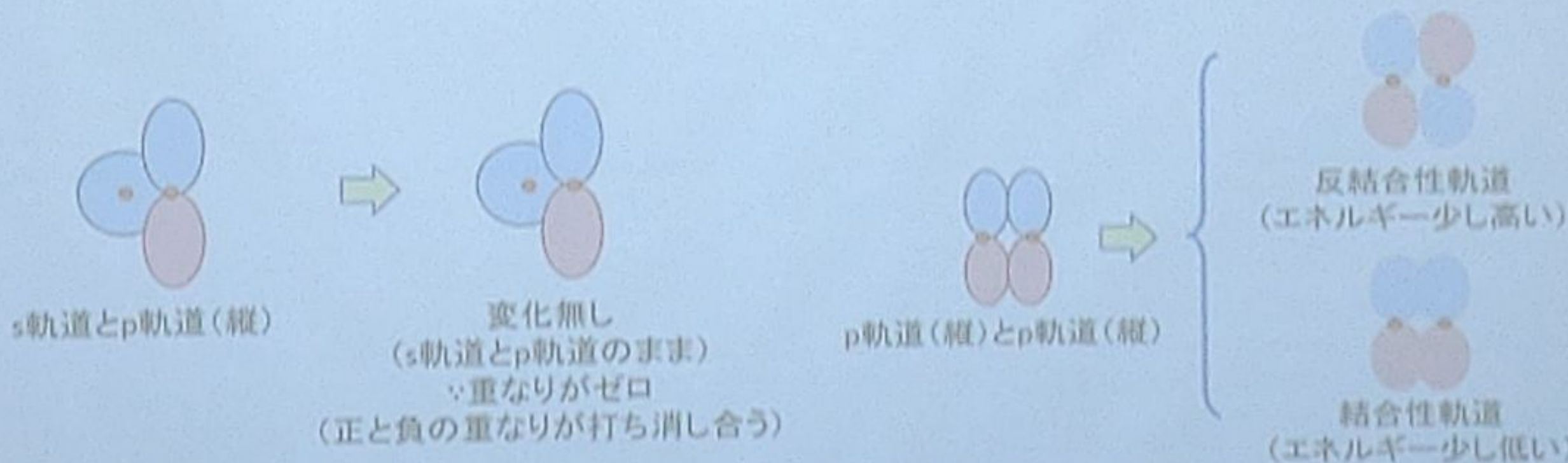
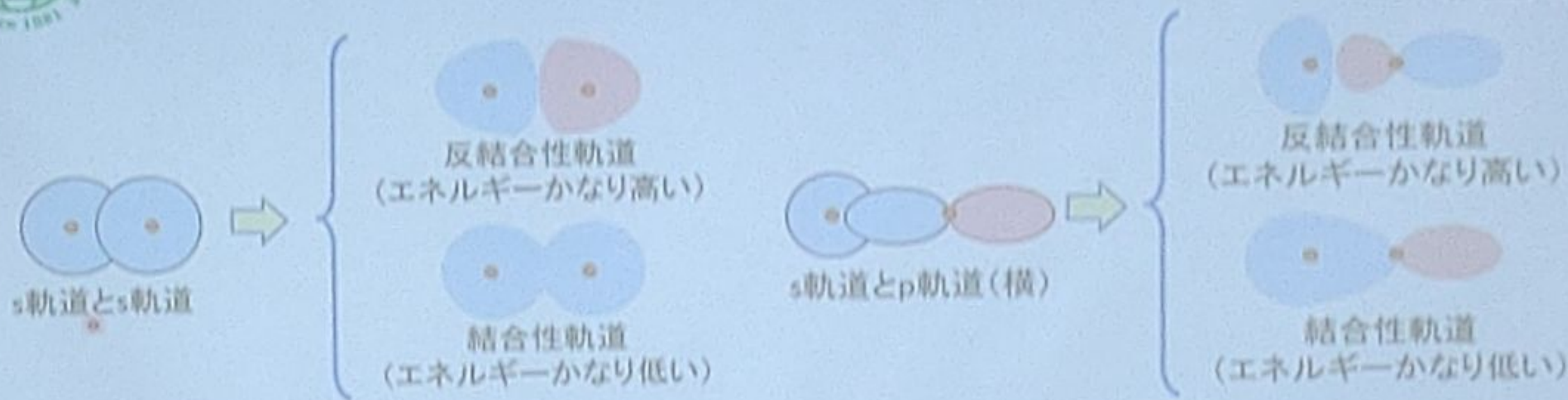
## IV 分子軌道法による結合と構造

### 分子軌道について、

1. エネルギーの近い軌道同士に重なりがあると、軌道が混ざってエネルギーが変化する。
2. 元の軌道のエネルギーが近いほど、重なりが大きいほど、エネルギーの変化は大きい。
3. 強め合う重なりはエネルギーが下がる。(結合性軌道)
4. 弱め合う重なりはエネルギーが上がる。(反結合性軌道)  
(原子軌道と同じく、節面が多い方がエネルギーが高い)



# IV 分子軌道法による結合と構造



$\pi$ 結合は重なりが小さいので、エネルギー変化も小さい



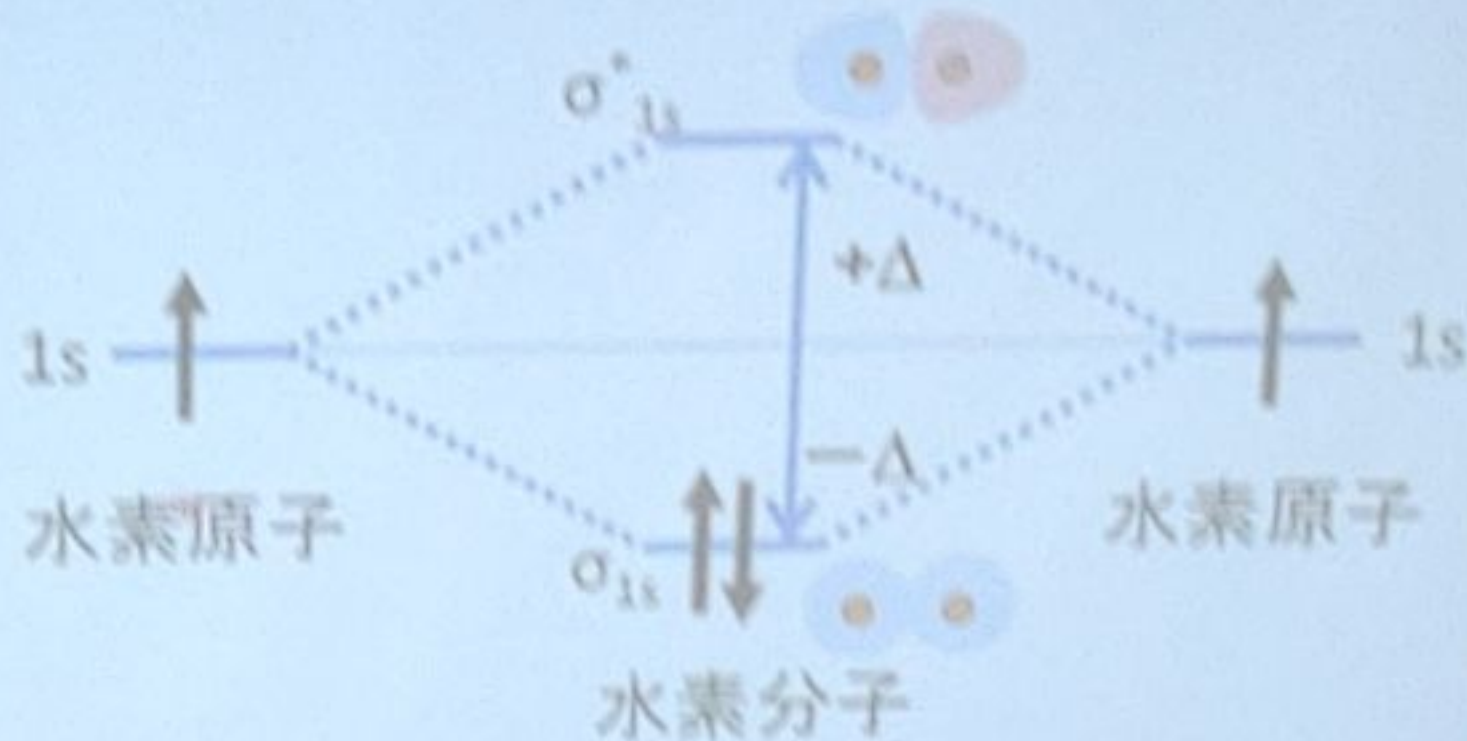


## IV 分子軌道法による結合と構造



### 水素分子( $\text{H}_2$ )

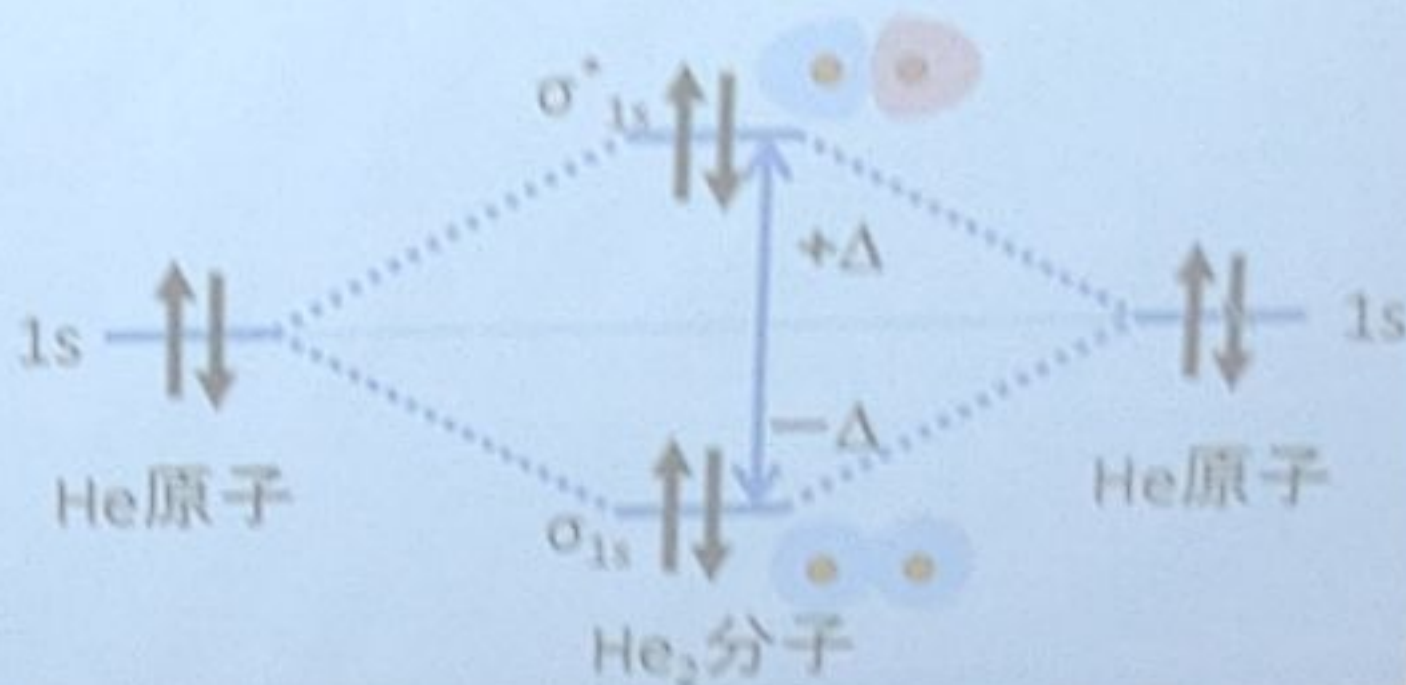
原子単独の時より、 $2\Delta$ だけ安定化  
↓  
結合して分子を作った方が得



### ヘリウム(He)の場合は？

- 結合性軌道に入って $\Delta$ だけ安定化する電子が2個
- 反結合性軌道に入って $\Delta$ だけ不安定化する電子が2個

↓  
トータルで得をしない  
つまり、 $\text{He}_2$ 分子にはならない





## IV 分子軌道法による結合と構造

結合性軌道に入った電子と、反結合性軌道に入った電子は、エネルギーの利得を打ち消し合う。つまり、  
 $(\text{結合性軌道の電子の数}) - (\text{反結合性軌道の電子の数})$   
が重要になる。

この差し引きの結果、結合性軌道に入っている電子の方が2個多ければ単結合、4個多ければ二重結合、6個多ければ三重結合になる。

二重結合や三重結合ではより多くの電子のエネルギーが下がっている。つまり結合したときの安定化が大きいので、結合を切るのにそれだけ大きなエネルギーが必要になる。



# IV 分子軌道法による結合と構造

## 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

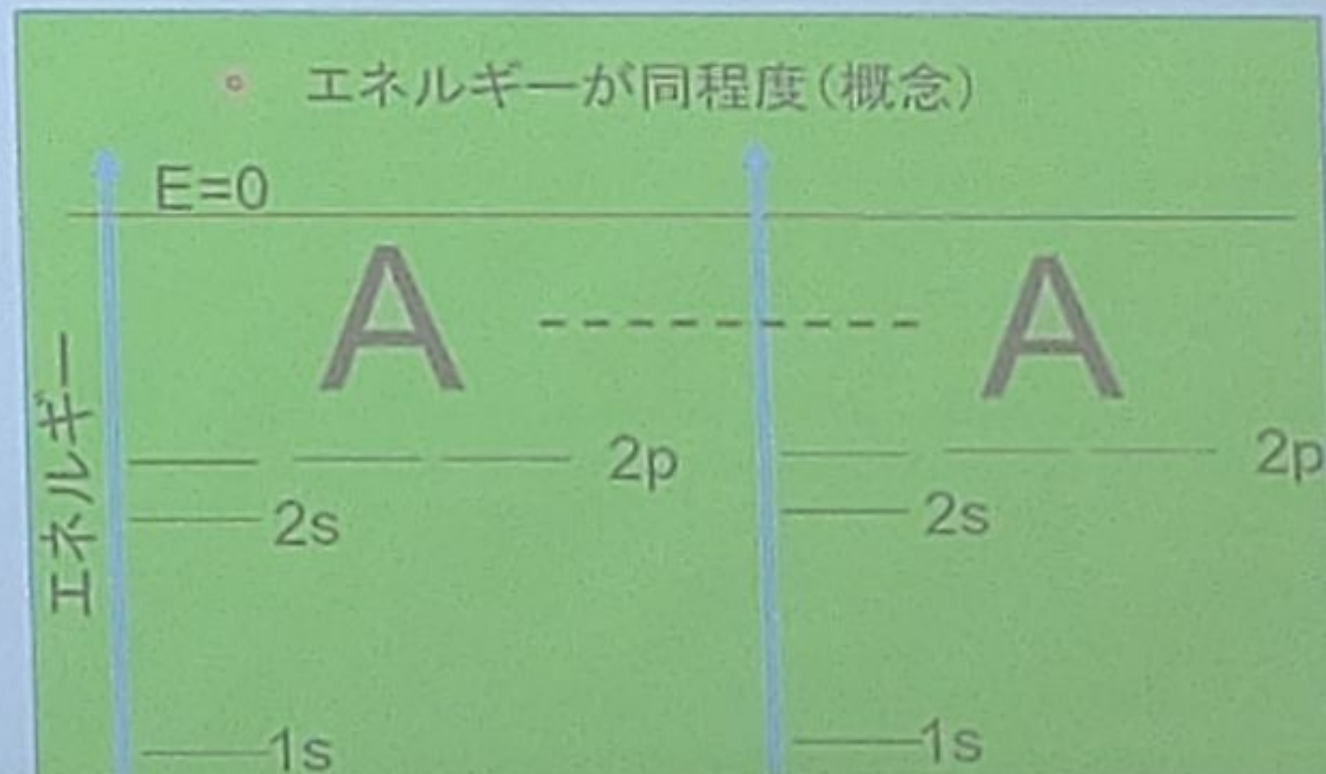
1s-2s 2s-3sなど

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

次ページのモデル図で表示





# IV 分子軌道法による結合と構造

## 1. 分子軌道法

(3) 軌道の分類 分子軌道の形状; s, p軌道 (一部, d軌道)

① 分子軸の周りの180°回転に対称



$\sigma$ 結合 ( $s-s$ ,  $s-p_z$ ,  $p_z-p_z$ )

② 分子軸の周りの180°回転に反対称



$\pi$ 結合 ( $p_x-p_x$ ,  $p_y-p_y$ )

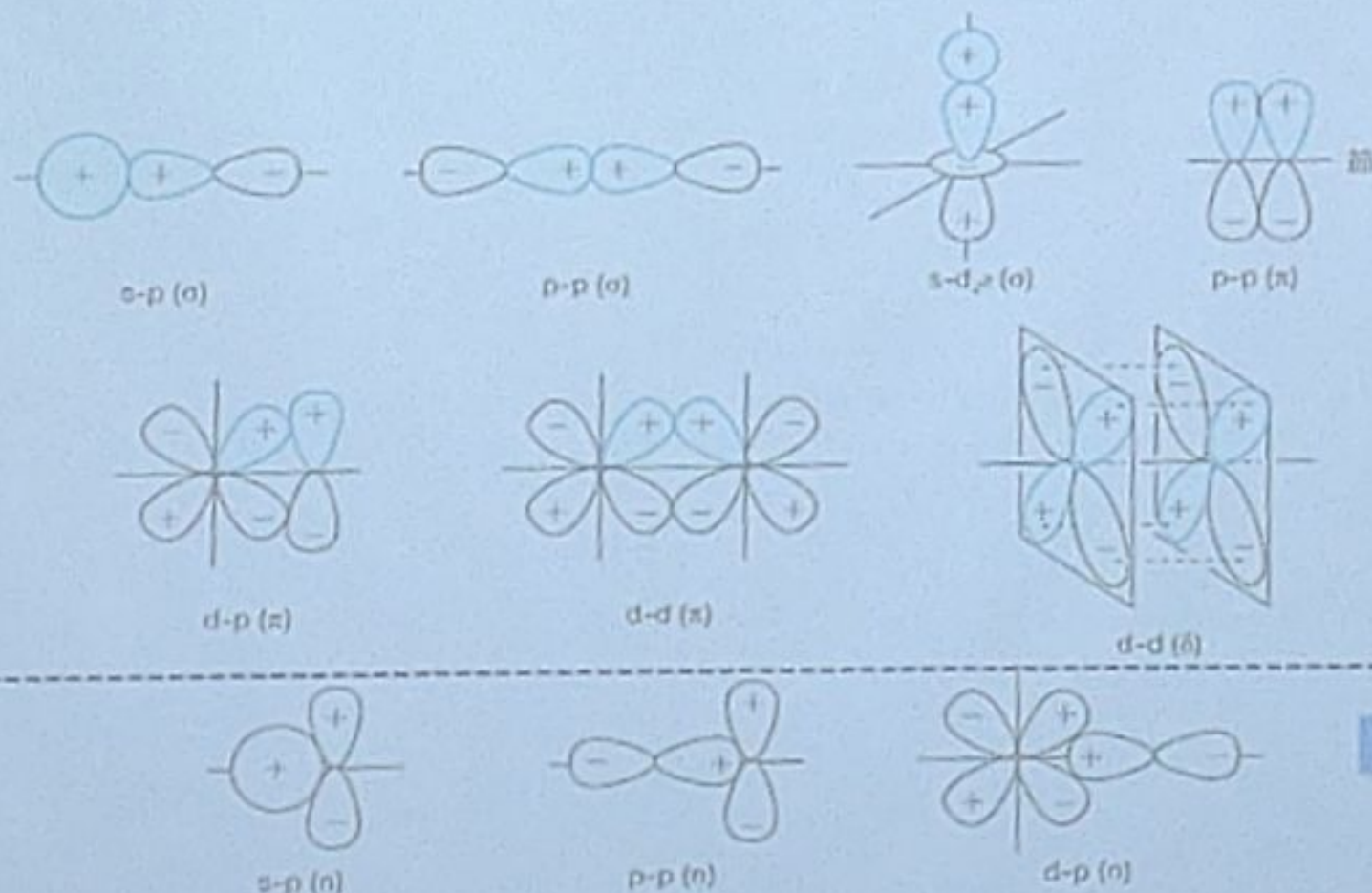


図4.3 軌道の重なり (pp. 83)

軌道の相互作用ができない



# IV 分子軌道法による結合と構造

## 1. 分子軌道法

### (4) 分子軌道の形成

例) 水素分子

2個の水素原子A, Bの1s軌道の原子軌道関数

$\psi_A(1s), \psi_B(1s)$

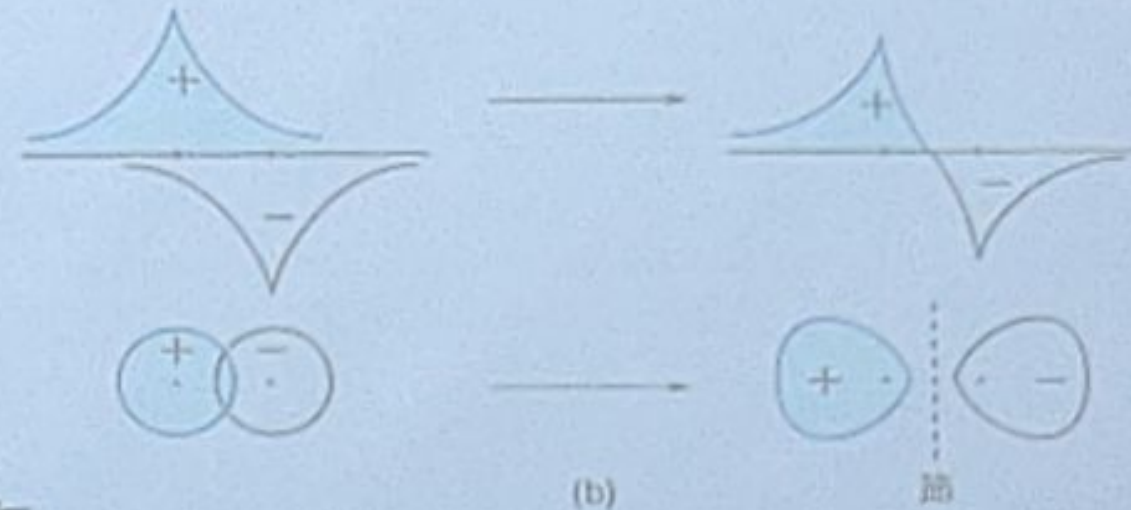
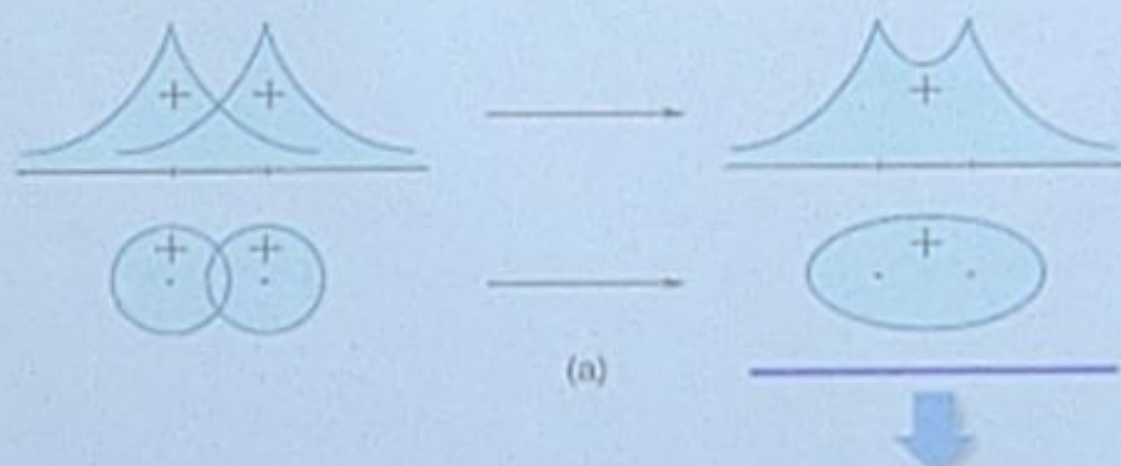
$\varphi_1 = \psi_A(1s) + \psi_B(1s)$

2個の分子軌道

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

原子軌道関数が同符号

原子軌道関数が異符号



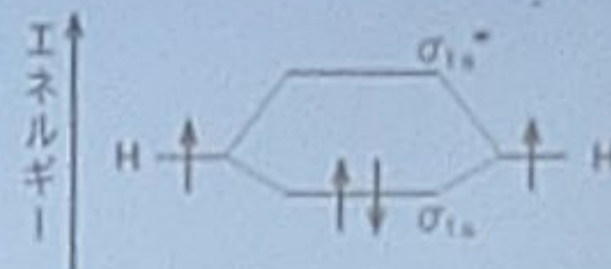
二乗したものが電子密度分布

図4.1 同位相の重なりと反位相の重なり (pp. 82)



# IV 分子軌道法による結合と構造

## 1. 分子軌道法



### (4) 分子軌道の形成

例) 水素分子

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

結合性 (bonding) MO

電子が核間に多く存在

電子-核間引力 > 電子間、核間に働く斥力

$$\text{確率密度: } \{\psi_A(1s) + \psi_B(1s)\}^2$$

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

反結合性 (anti-bonding) MO

核間の電子分布が少

斥力大

$$\text{確率密度: } \{\psi_A(1s) - \psi_B(1s)\}^2$$

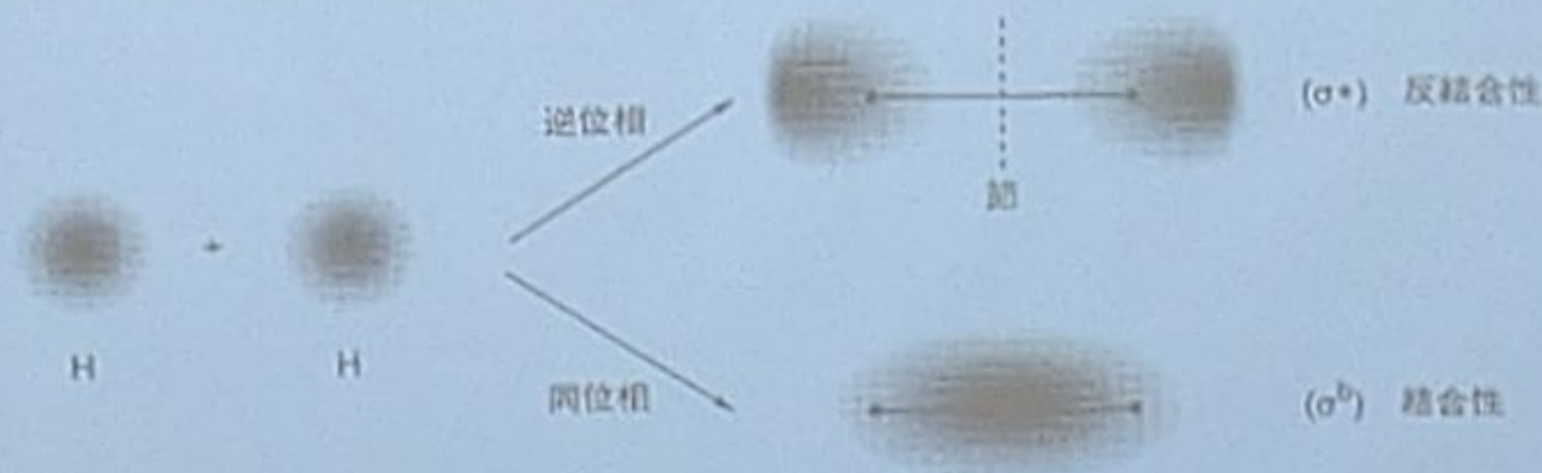


図4.2 H<sub>2</sub>の結合性MOと反結合性MO (pp. 82, 抜粋)



# IV 分子軌道法による結合と構造

## 1. 分子軌道法

### (4) 分子軌道の形成

#### $\pi$ 軌道による分子軌道の形成

結合性 (bonding) MO



反結合性 (anti-bonding) MO

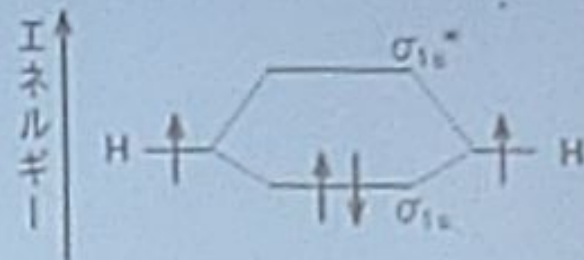


図4.4  $\pi$ 結合性MOと $\pi$ 反結合性MO (pp. 84)



# IV 分子軌道法による結合と構造

## 1. 分子軌道法



### (5) 分子軌道のエネルギー

結合性MOの安定性 < 反結合性MOの不安定性 ← 核間の反発が大

結合性MOのエネルギー < 原子軌道エネルギー < 反結合性MOエネルギー

$\sigma$ 軌道エネルギー <  $\pi$ 軌道エネルギー ← 軌道の重なり大きさ(一般に)

等核二原子分子の分子軌道のエネルギー準位

$$\sigma_{1s} < 1s < \sigma_{1s}^*$$

$$\sigma_{2s} < 2s < \sigma_{2s}^*$$

$$\sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x}, \pi_{2p_y} < 2p_{x,y,z} < \pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

...

\* 反結合性軌道の記号

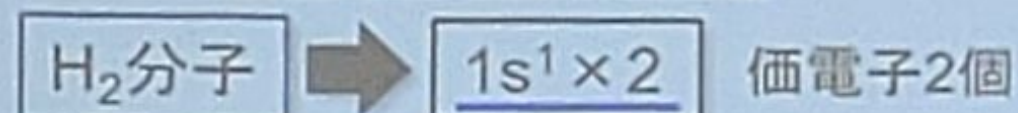
読み方の例) シグマ スター



# IV 分子軌道法による結合と構造

## 1. 分子軌道法

### (7) 水素分子の分子軌道



$\sigma_{1s}$ 軌道(結合性分子軌道)に2電子収容

$\sigma_{1s}$ 軌道のエネルギー <  $1s$ 軌道エネルギー  $\Rightarrow$  共有結合 ( $\sigma$ 結合)

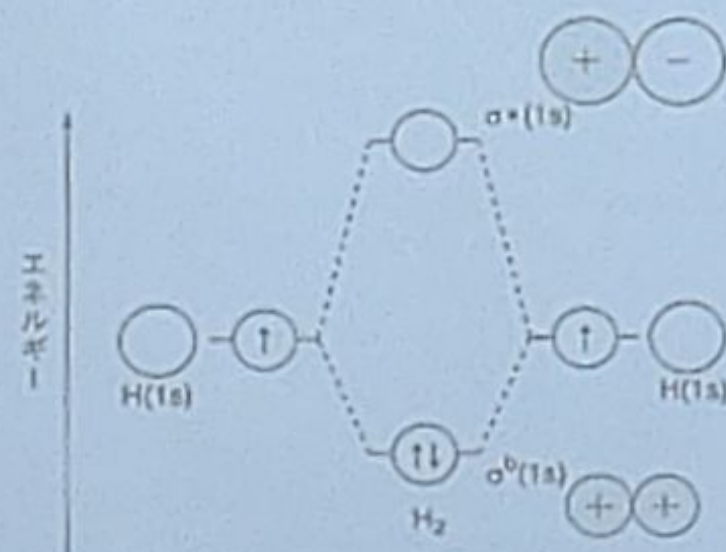


図4.2  $\text{H}_2$ の結合性MOと反結合性MO (pp. 82, 抜粋)



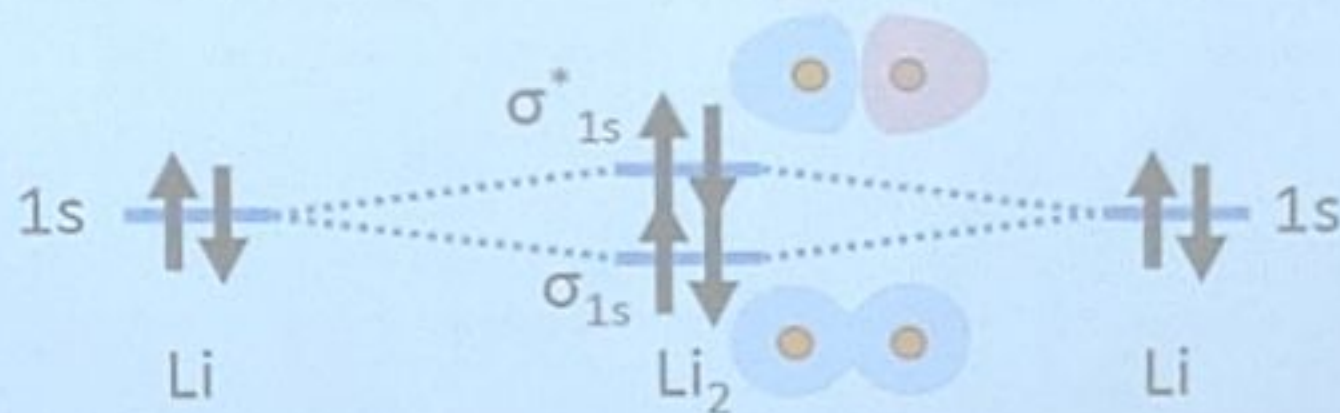
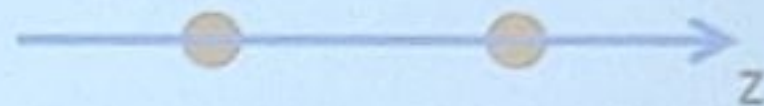
# IV 分子軌道法による結合と構造

## 2. 等核二原子分子

### リチウム分子 ( $\text{Li}_2$ )

内殻電子の1s軌道同士が結び付き、  
 $\sigma_{1s}$  (結合性) と  $\sigma_{1s}^*$  (反結合性) が出来る。  
 ただし、内殻電子はあまり広がっておらず、  
 軌道の重なりも小さいため、エネルギーの変化も小さい。

2つの原子を結ぶ方向をzとする。



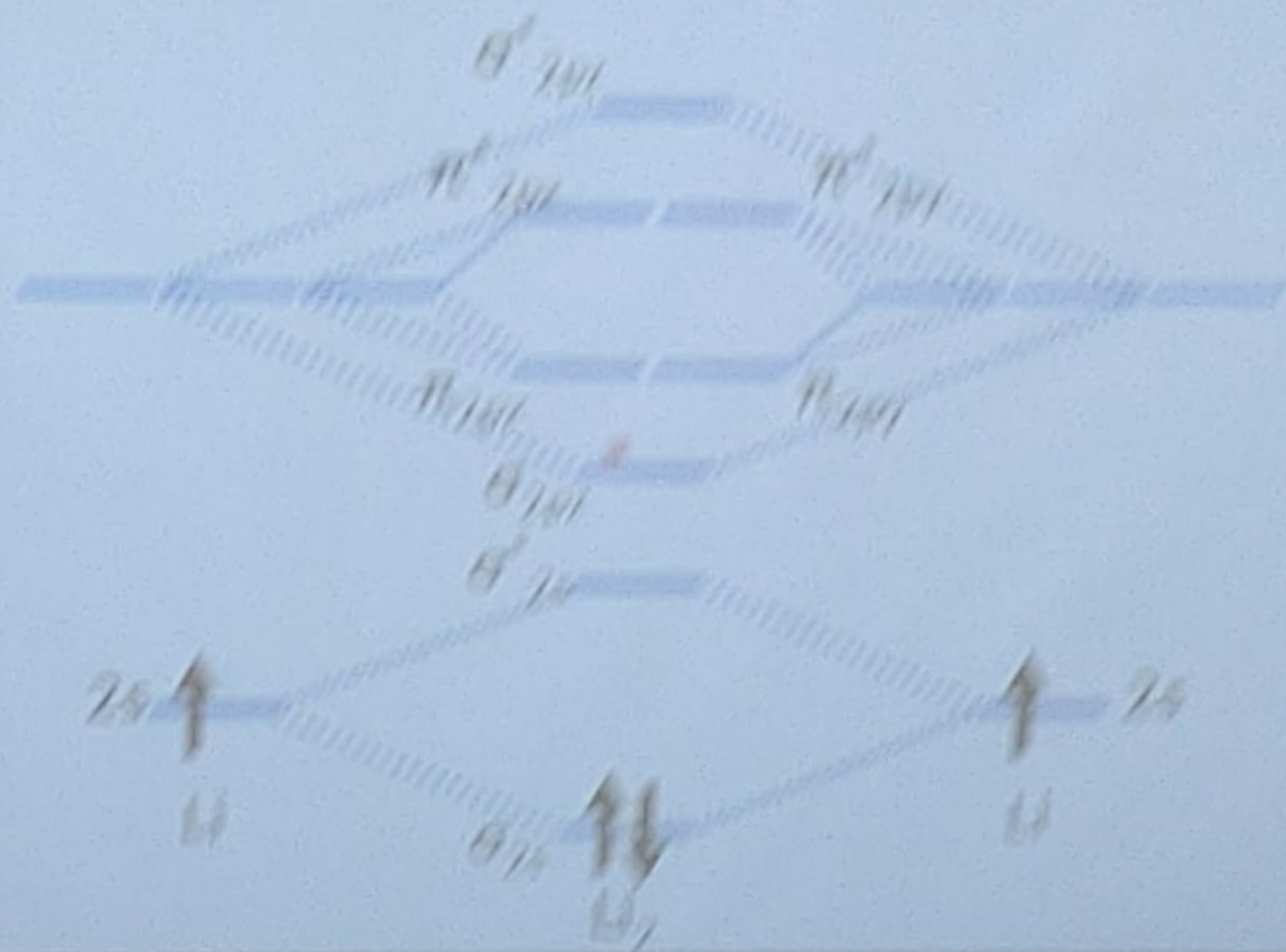
結合性軌道と反結合性軌道が同じ数の電子で埋まるので、  
 これらの軌道は結合には関与しない (+2-2=0)

内殻の電子は結合には関与しないので、内殻電子は無視する。



## リチウム分子 ( $\text{Li}_2$ )

電子 ( $\uparrow$ ) の価電子 ( $\uparrow$ ) を配置すると、 $\text{Li}_2$  分子は安定に存在できる (離結合)



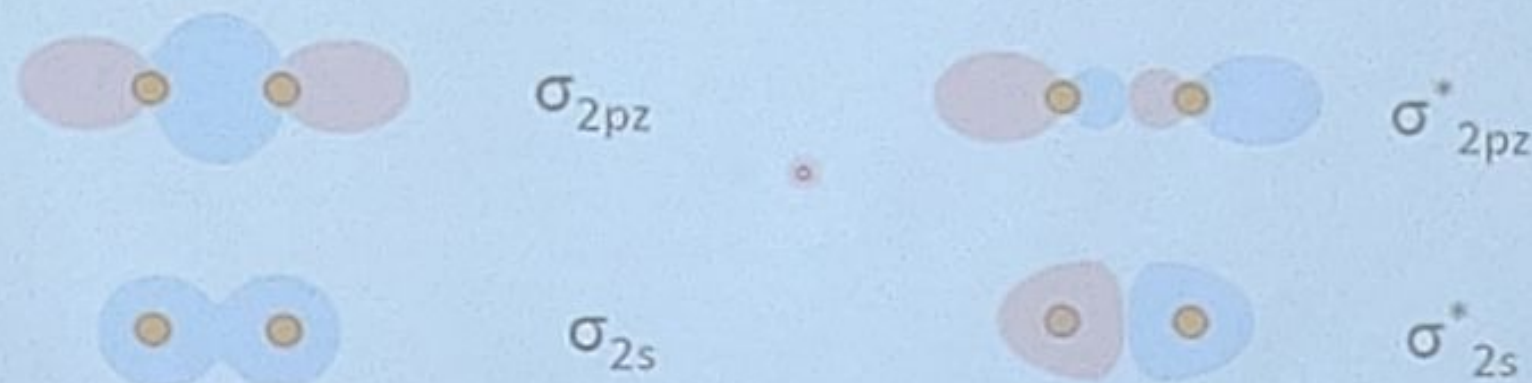


# IV 分子軌道法による結合と構造

## 2. 等核二原子分子

### リチウム分子 ( $\text{Li}_2$ )

新たに作った分子軌道の $\sigma_{2s}$ と $\sigma_{2pz}$ 、 $\sigma_{2s}^*$ と $\sigma_{2pz}^*$ 同士は、重なりを持てる。



この結果、 $\sigma_{2s}$ と $\sigma_{2pz}$ が少し混ざり、 $\sigma_{2s}^*$ と $\sigma_{2pz}^*$ も少し混ざる。

エネルギーの低い方はさらに低く、エネルギーの高かった方はさらに高くなる。

ただし、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギー差が大きくなると、混ざりにくくなる。

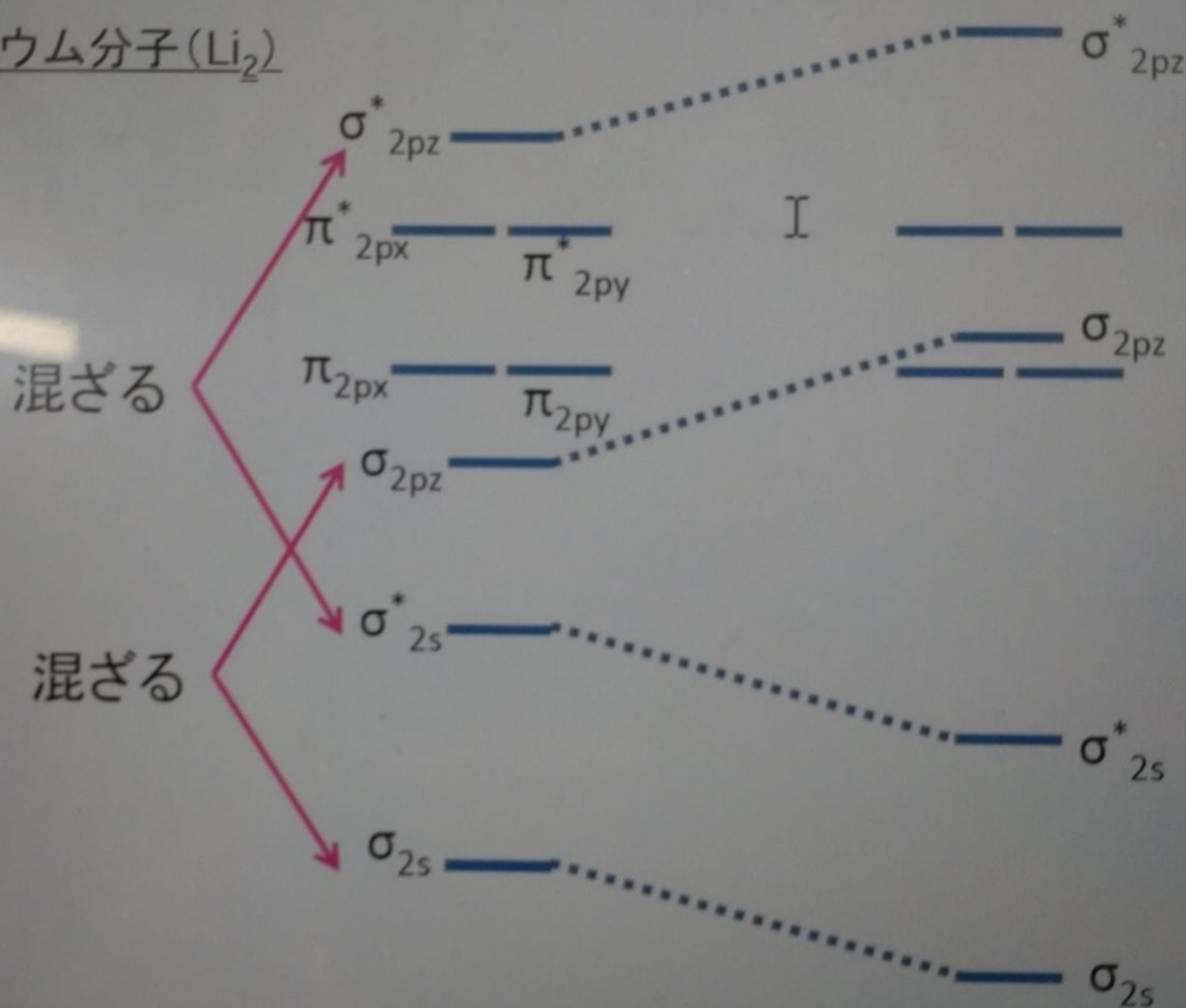
(エネルギーの離れた軌道は混ざらない)



# IV 分子軌道法による結合と構造

## 2. 等核二原子分子

リチウム分子 ( $\text{Li}_2$ )



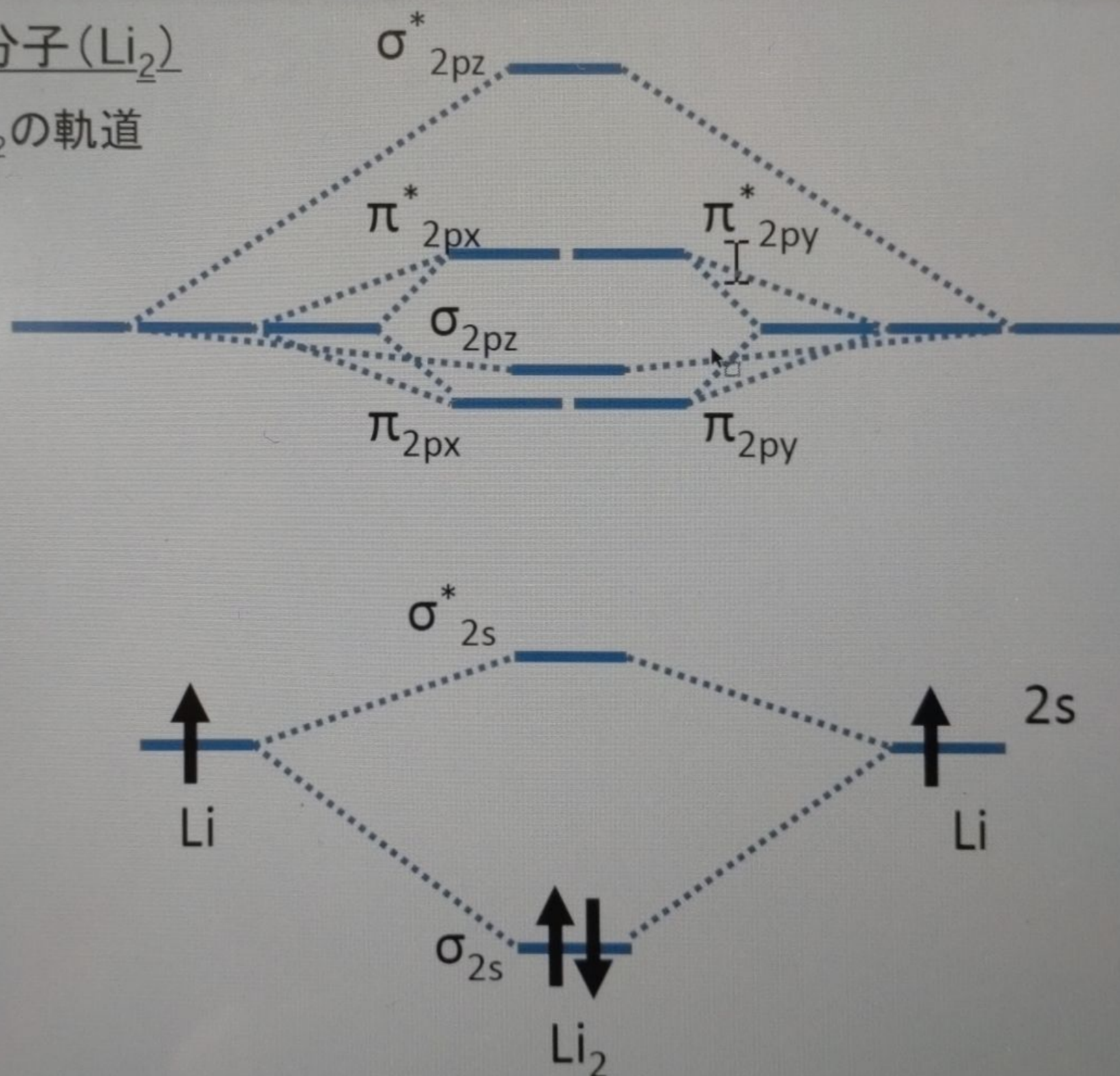


# IV 分子軌道法による結合と構造

## 2. 等核二原子分子

リチウム分子 ( $\text{Li}_2$ )

実際の  $\text{Li}_2$  の軌道

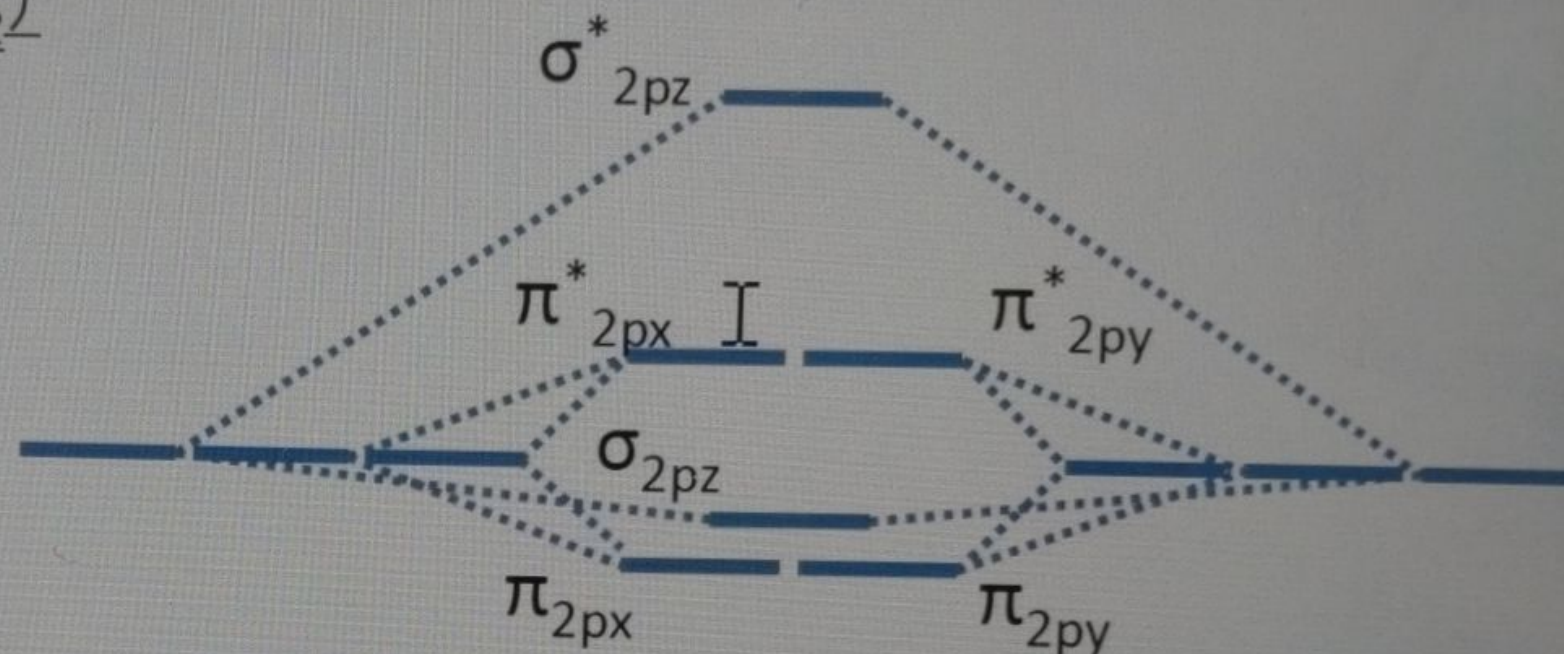




## 2. 等核二原子分子

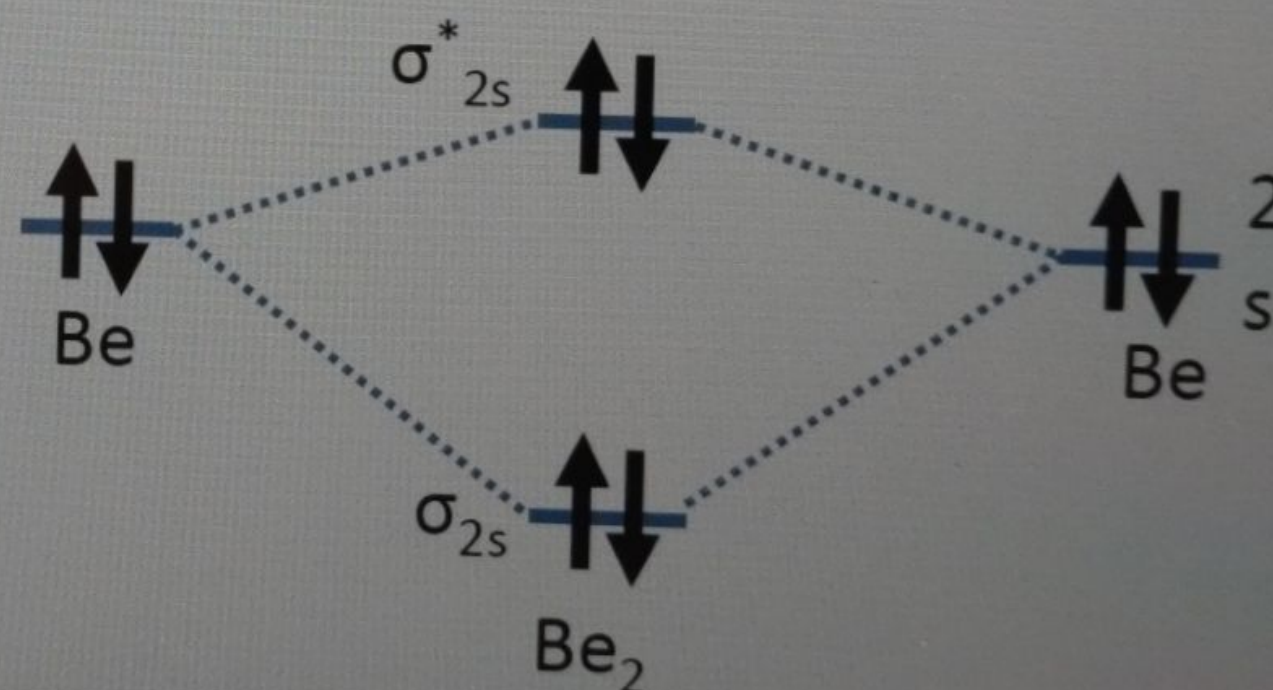
ベリリウム分子( $\text{Be}_2$ )

Beの価電子: 2



結合性軌道に2  
反結合性軌道に2

↓  
ゼロ次結合  
(ほぼ結合無し)





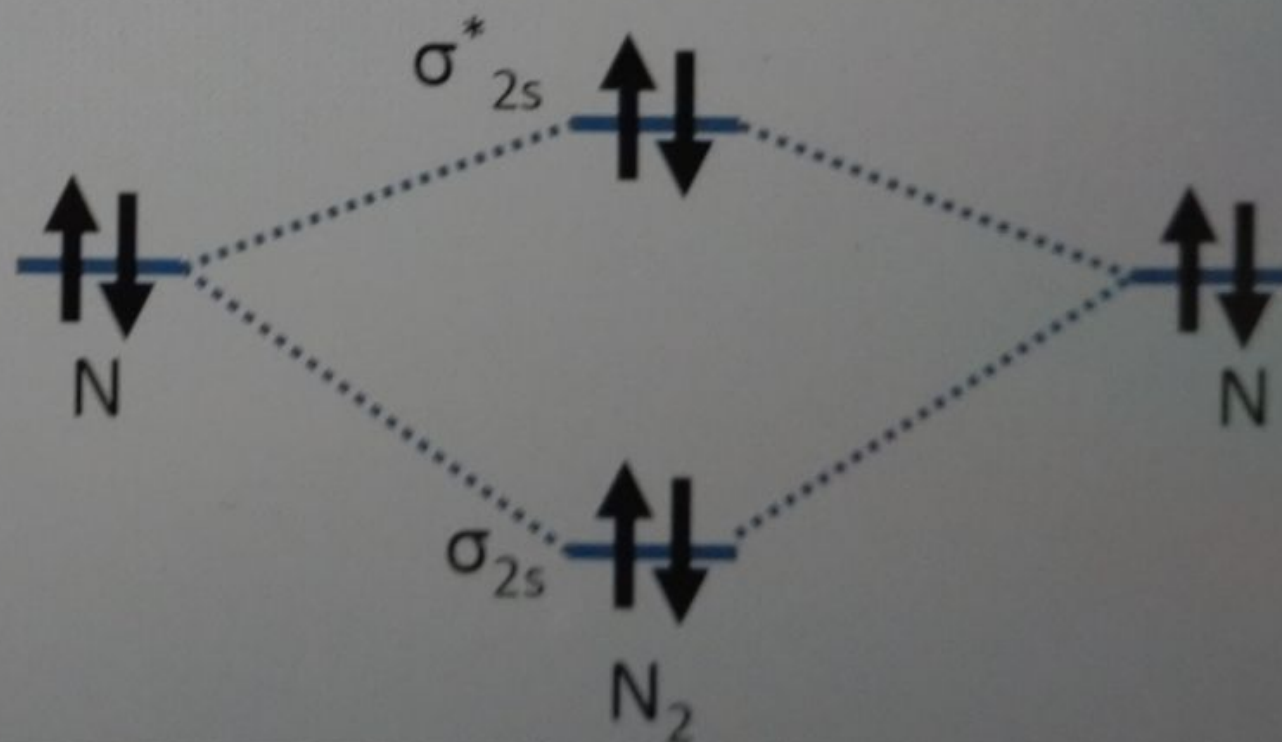
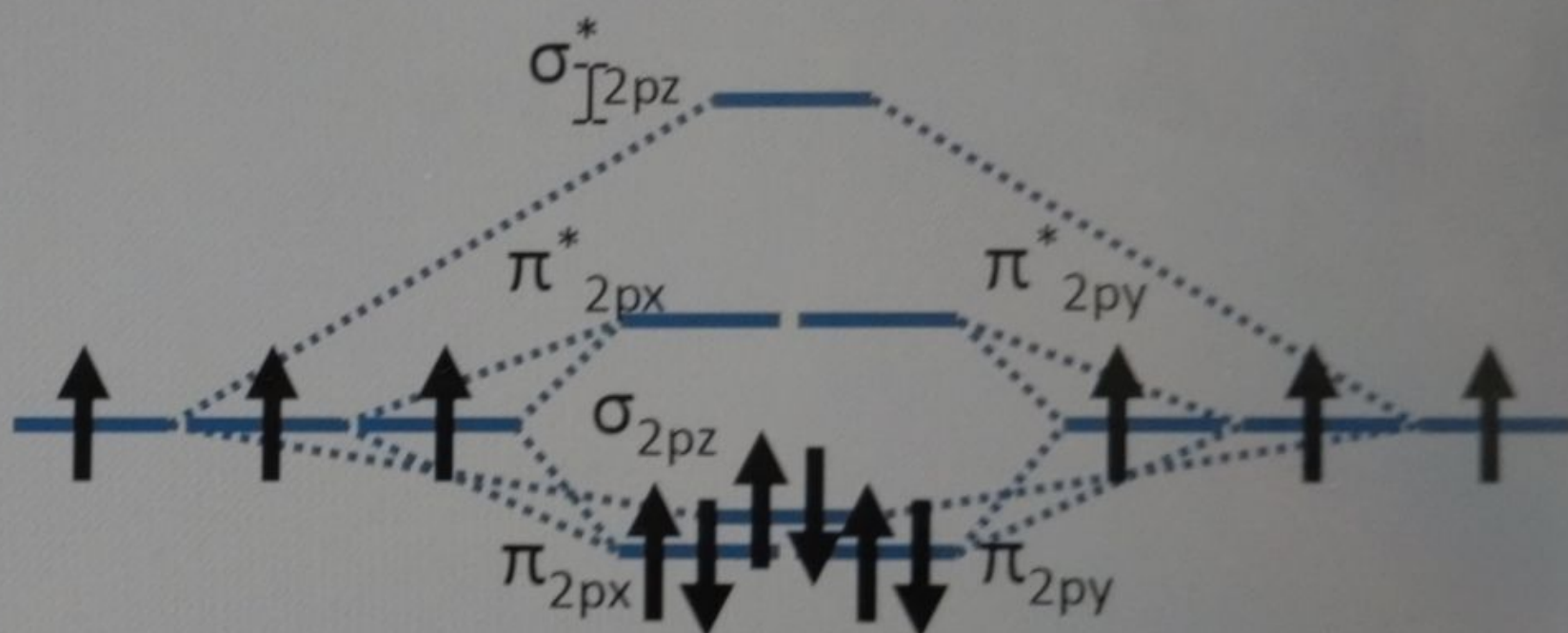
# IV 分子軌道法による結合と構造

## 2. 等核二原子分子

窒素分子( $N_2$ )  
 Nの価電子: 5

$\sigma_{2pz}$  と  $\pi_{2px}$ 、 $\pi_{2py}$  で  
 三重結合  
 (非常に安定)

$\sigma_{2s}$  と  $\sigma_{2s}^*$  は  
 打ち消し合う





## IV 分子軌道法による結合と構造

### 2. 等核二原子分子

酸素(O)とフッ素(F)は少し軌道の順序が変わる。

第二周期の元素、LiからFに移動していくと、最外殻の電子が増えていく。そして、遮蔽効果も増える。ところが、遮蔽効果は、s軌道とp軌道で違う。s軌道は核の近くにも存在確率があり、遮蔽を受けにくいいため。(貫入の効果)

この結果、第二周期の後ろに行けば行くほど、2s軌道のエネルギーは2p軌道よりどんどん低くなる。

→ 2s軌道と2p軌道のエネルギー差が開く

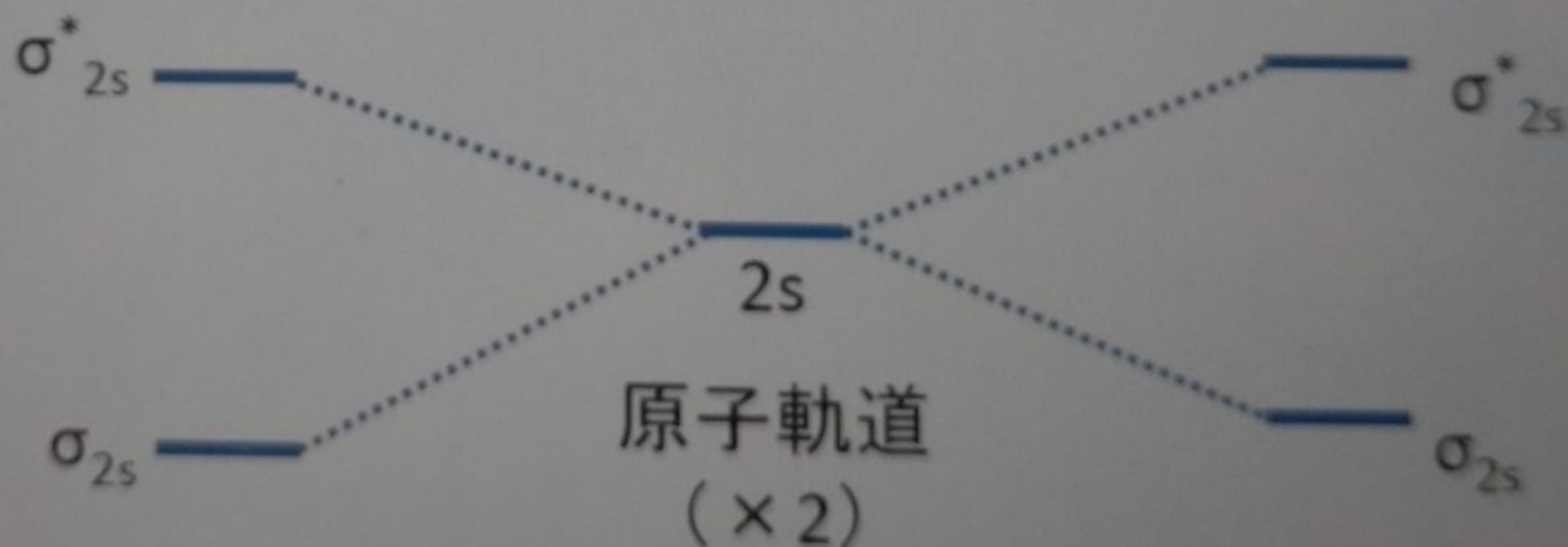
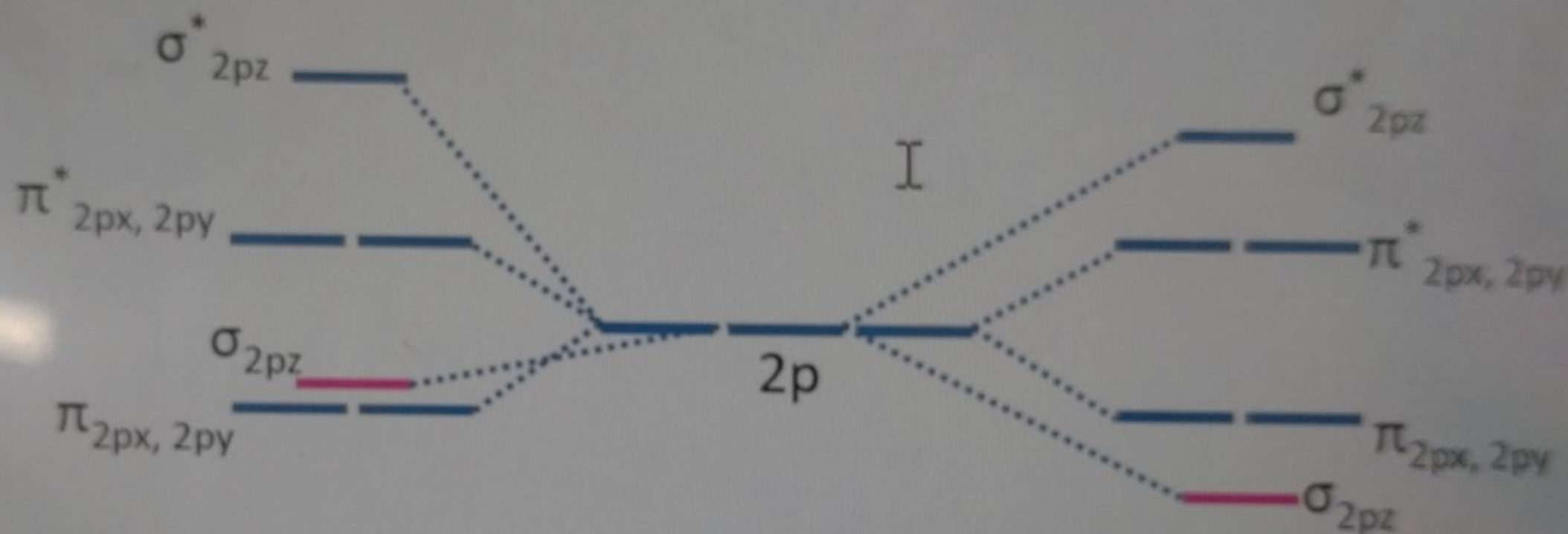
エネルギー差が開くと、 $\sigma_{2s}$ と $\sigma_{2pz}$ 、 $\sigma_{2s}^*$ と $\sigma_{2pz}^*$ が混ざりにくなる。このため、「混ざった事によるエネルギーのズレ」が小さくなり、本来の順序に戻る。





# IV 分子軌道法による結合と構造

## 2. 等核二原子分子



Li<sub>2</sub>からN<sub>2</sub>までの場合

O<sub>2</sub>からNe<sub>2</sub>までの場合

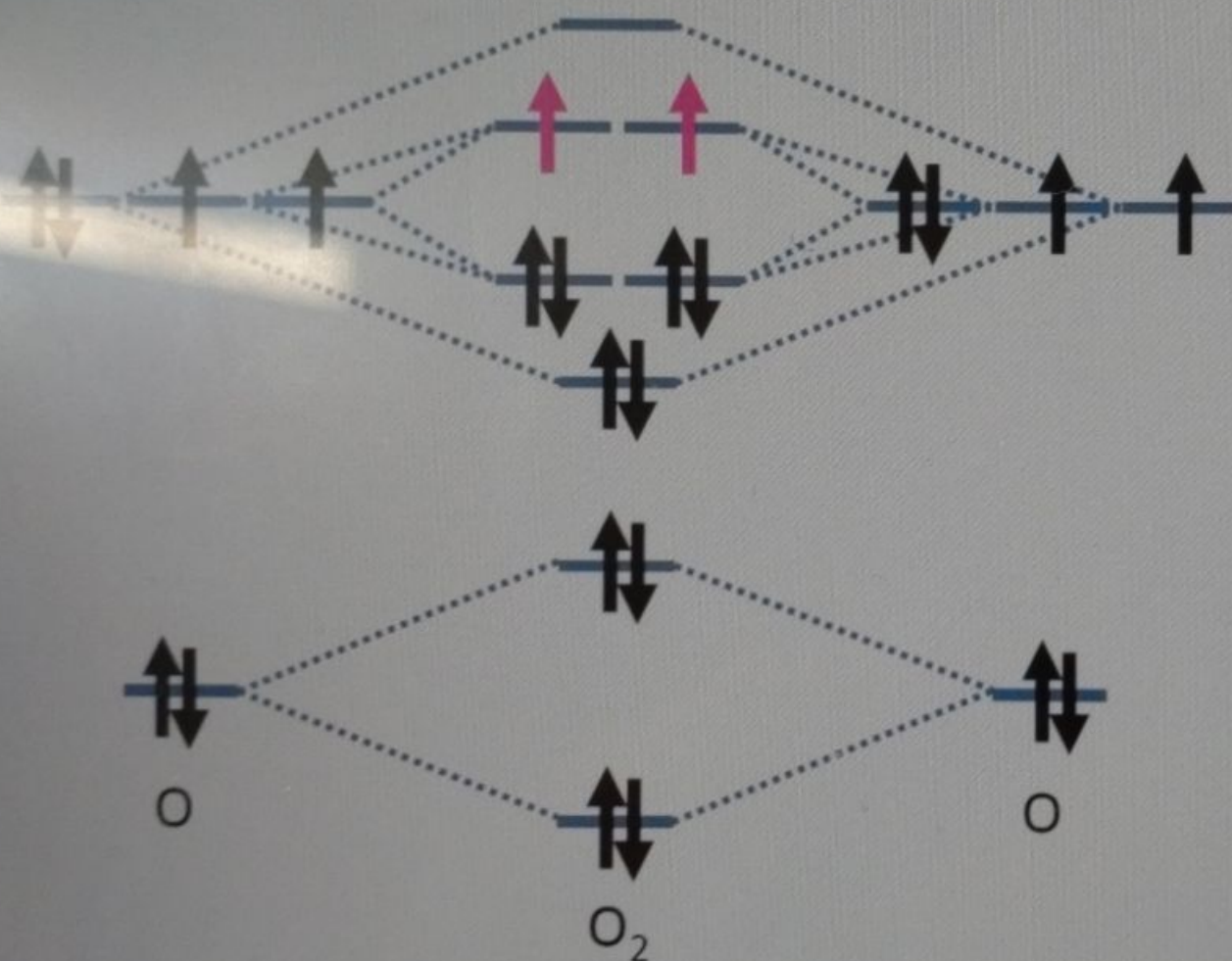


# IV 分子軌道法による結合と構造

## 2. 等核二原子分子

酸素分子 ( $O_2$ )

Oの価電子: 6



結合性軌道の電子: 8

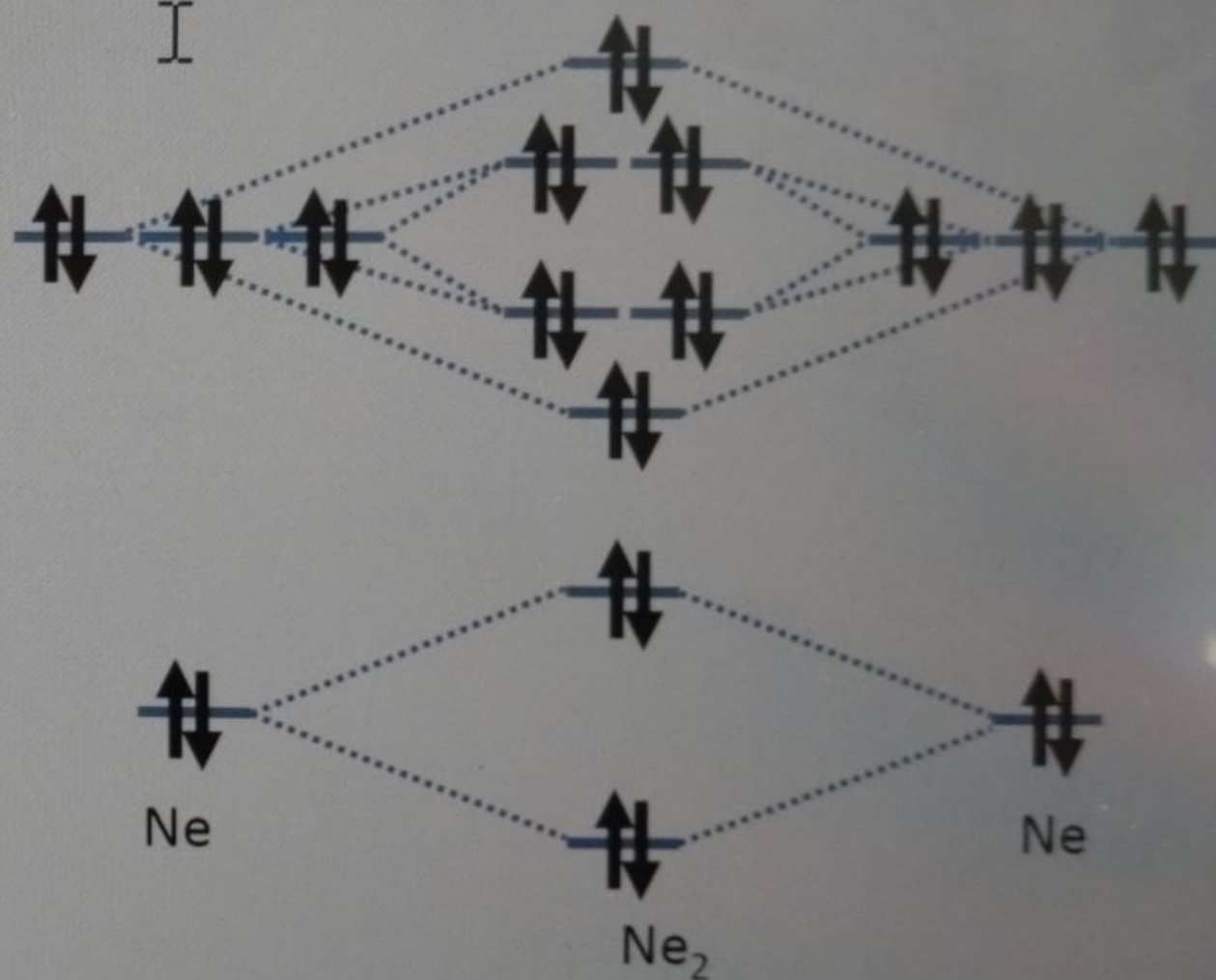
反結合性軌道の電子: 4

差: 4個 → 二重結合

希ガスのネオン分子 ( $Ne_2$ )

Neの価電子: 8

I



結合性軌道の電子: 8

反結合性軌道の電子: 8

差: 0個 → 結合しない