

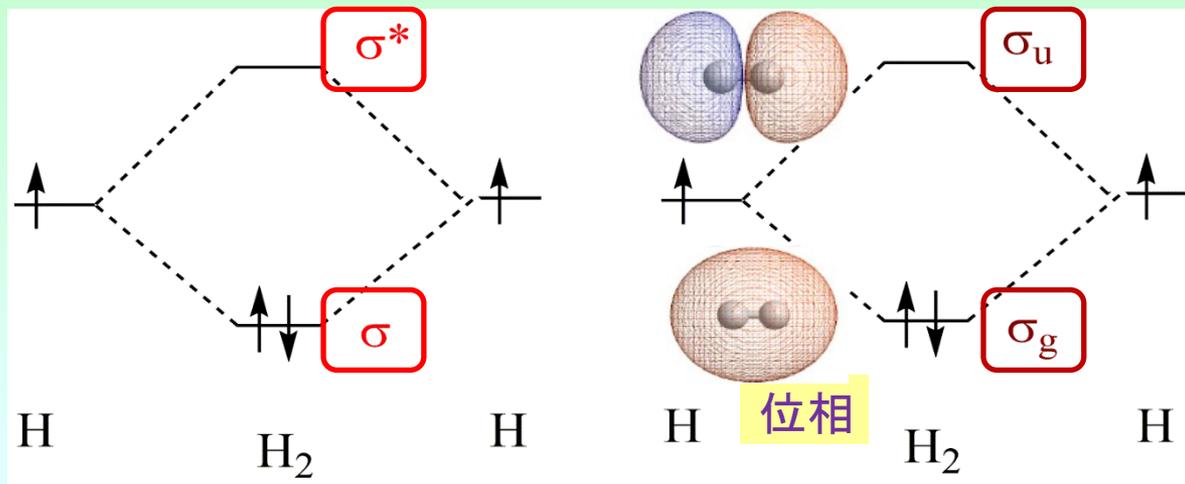
生命環境化学特別演習 (物理化学)

2025.7.7 (第8回・最終)
分子軌道

有谷 博文



おさらいです


 σ, π, δ

「結合性軌道」

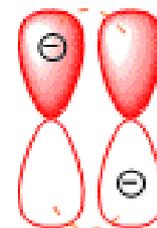
 σ_g
反転対称性あり
(gerade)
 $\sigma^*, \pi^*, \delta^*$

「反結合性軌道」

 σ_u
反転対称性なし
(ungerade)
 $\sigma_n (n), \dots$

「非結合性軌道」

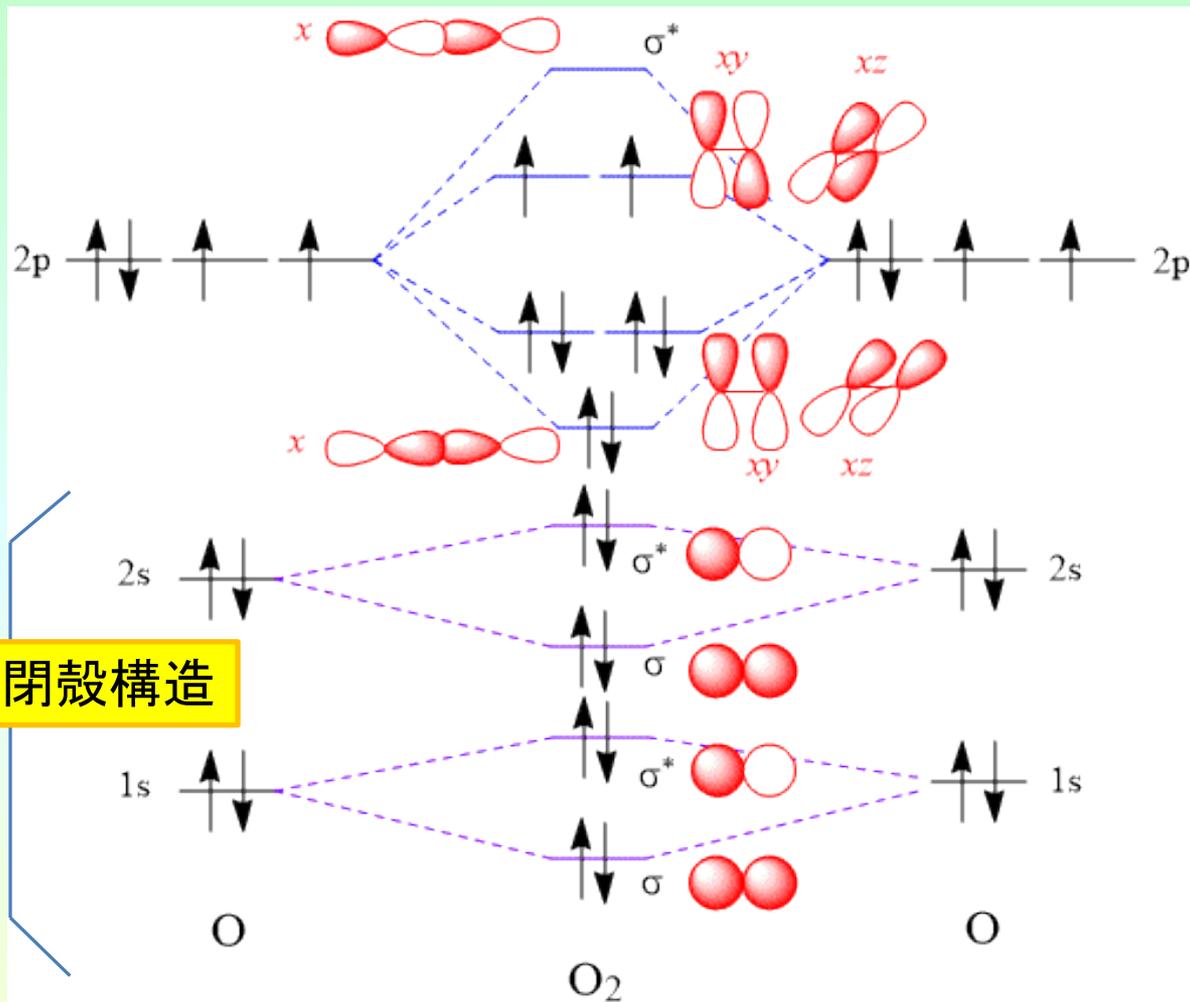
位相の重なり
(共有結合の形成)

s-s (σ)s-p (σ)p-p (σ)p-p (π)

共有結合 =
共有電子対の形成

不対電子(1つの電子)が占有された軌道同士が
重なり合って形成される結合

酸素分子 (O₂) の分子軌道図



MOの別表記

$\sigma^* (2p)$ $3\sigma_u$

$\pi^* (2p)$ $1\pi_g$

$\pi (2p)$ $1\pi_u$

$\sigma (2p)$ $3\sigma_g$

$\sigma^* (2s)$ $2\sigma_u$

$\sigma (2s)$ $2\sigma_g$

$\sigma^* (1s)$ $1\sigma_u$

$\sigma (1s)$ $1\sigma_g$

2p MOのエネルギー一序列

$\sigma < \pi < \pi^* < \sigma^*$

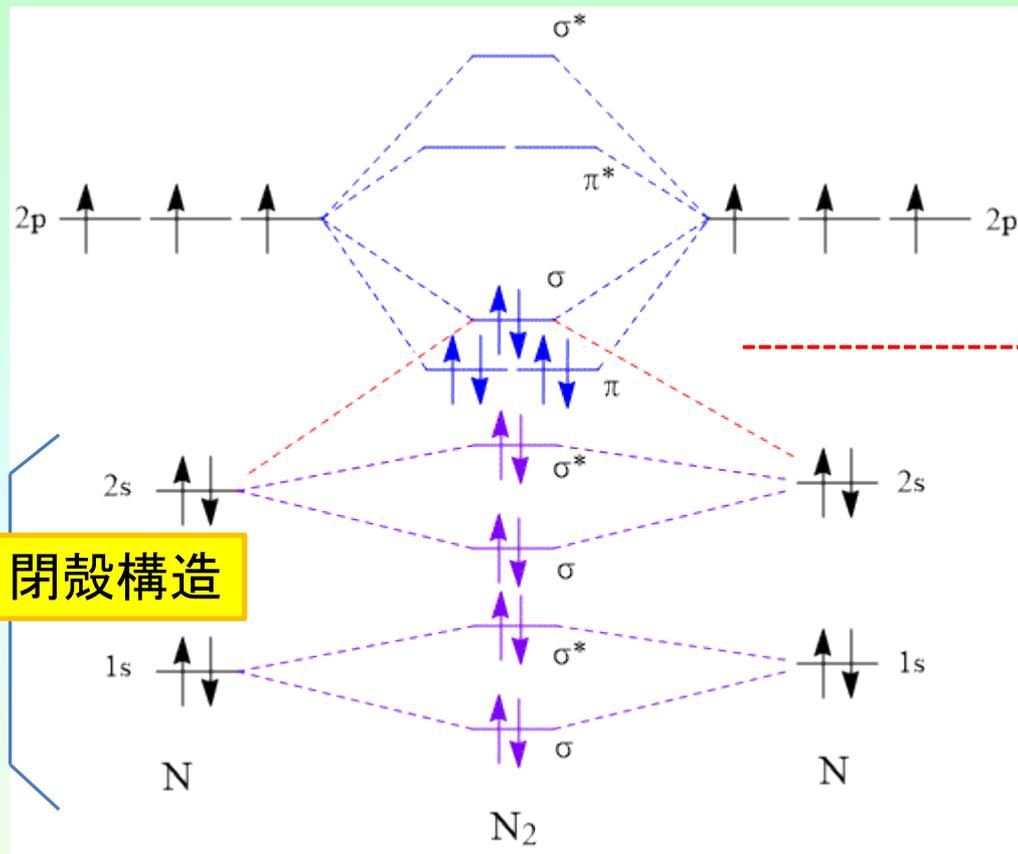
結合次数 (b)

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

n : 結合性軌道の電子数

n^* : 反結合性軌道の電子数

窒素分子 (N₂) の分子軌道図

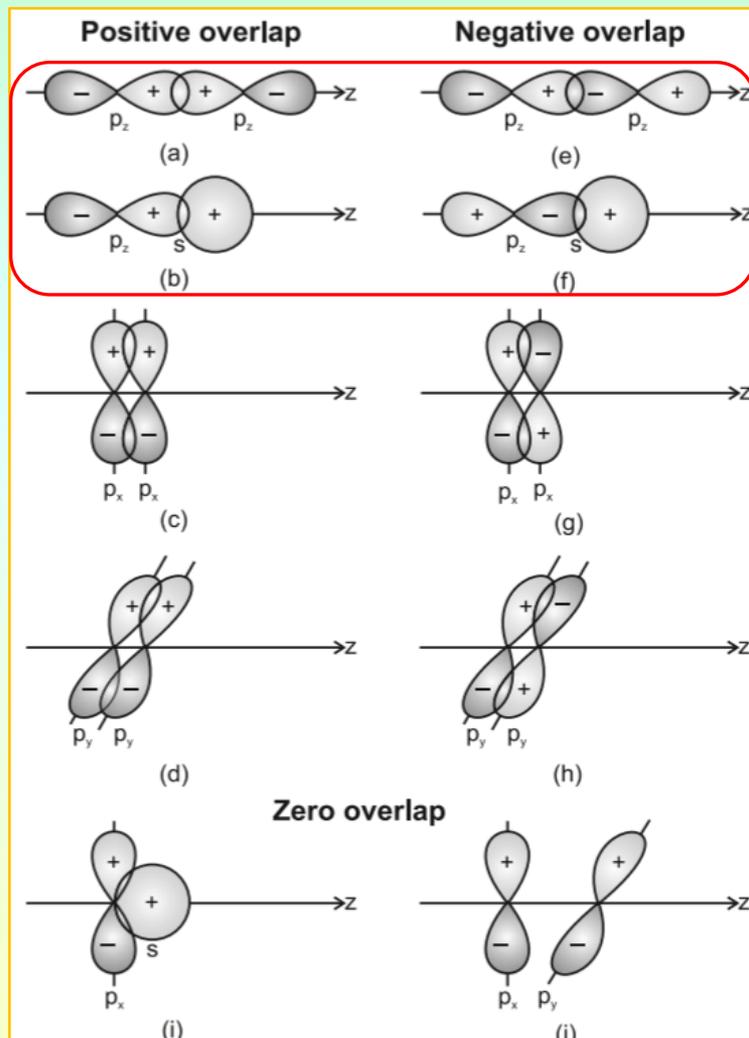


2p MOのエネルギー序列

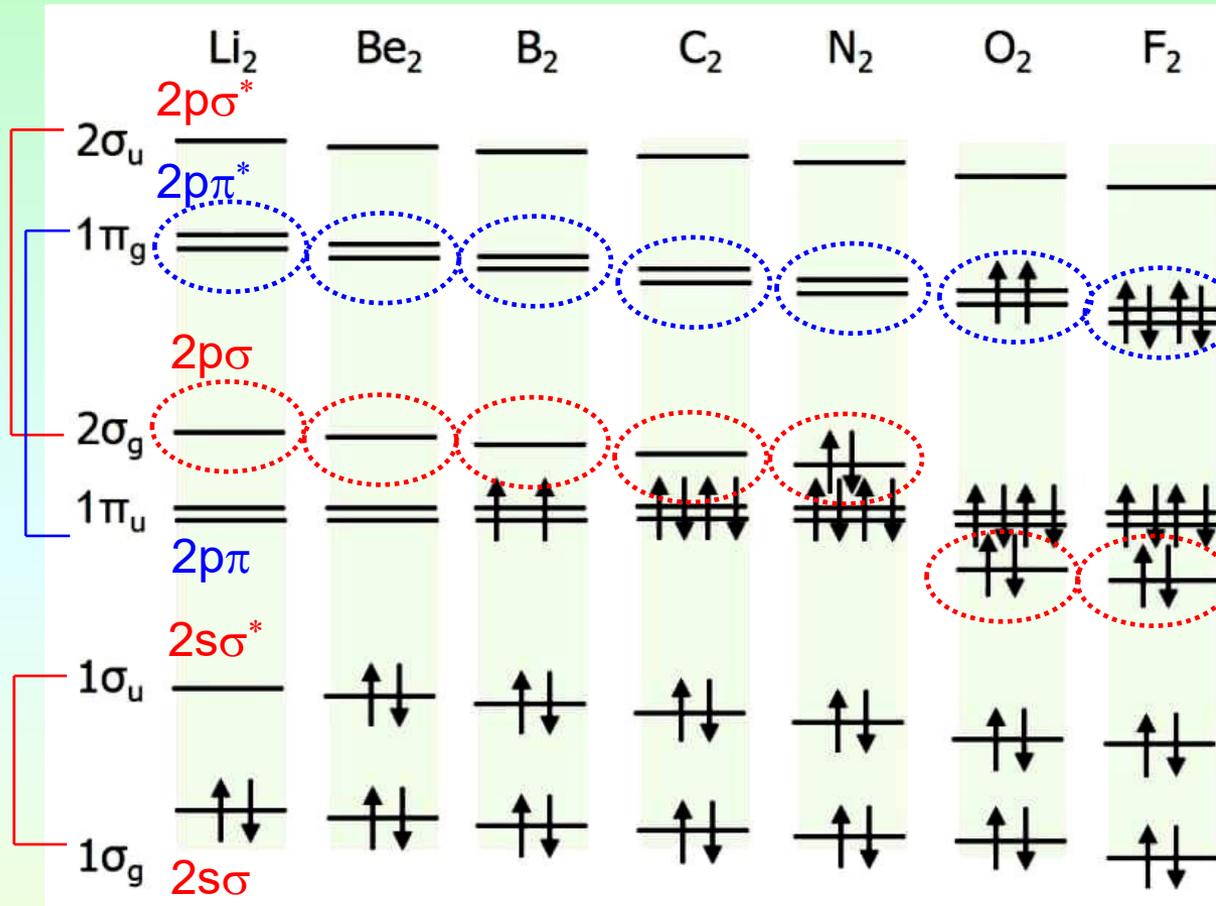


2sと2p(結合性軌道)同士の相互作用
(MO図の赤線に相当)

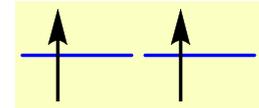
2sと2p(結合性軌道)
同士の相互作用



等核二原子分子のMO



B₂・O₂は常磁性
(他はすべて反磁性)
2つの不対電子の存在

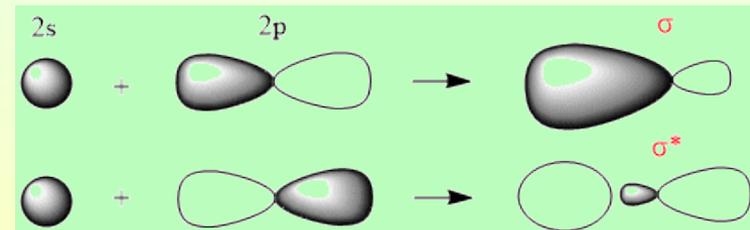


**2p MOの
エネルギー序列**

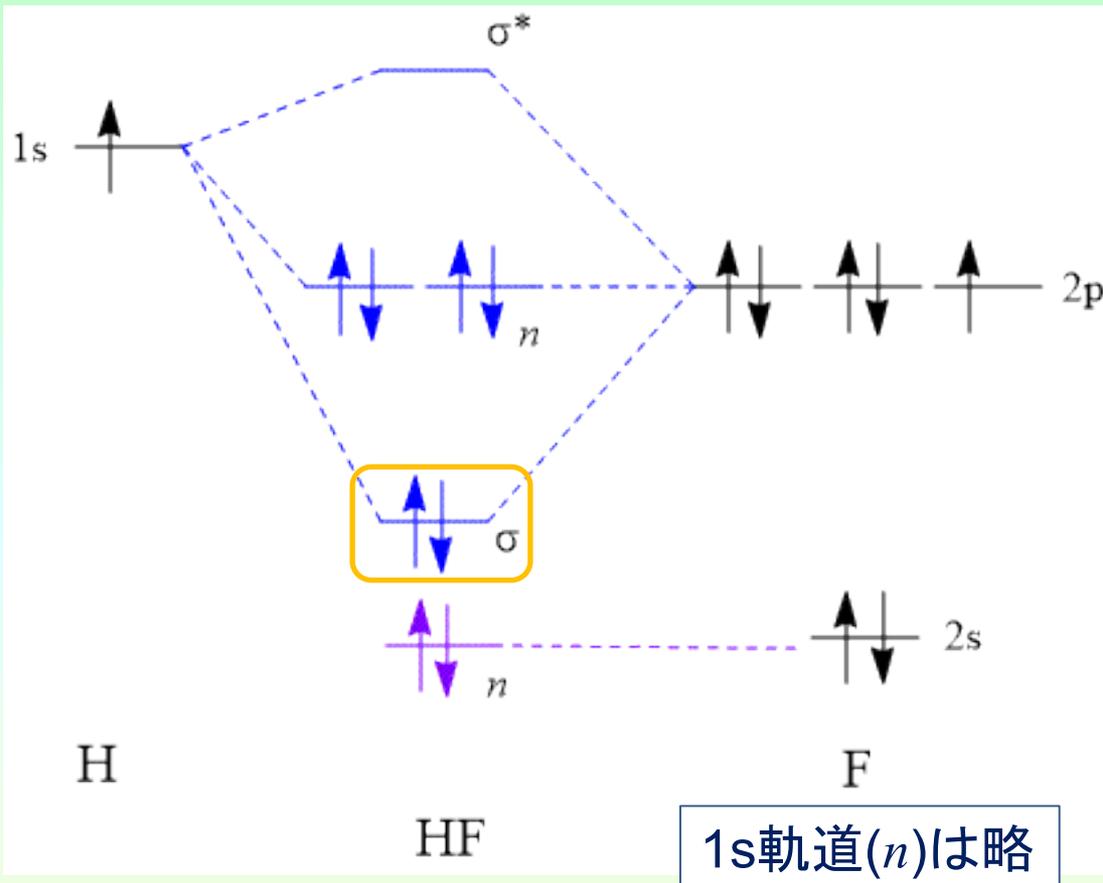
N₂以前
 $\pi < \sigma < \pi^* < \sigma^*$

O₂以降
 $\sigma < \pi < \pi^* < \sigma^*$

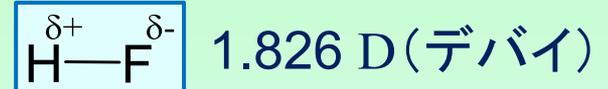
2sと2p軌道のエネルギー差が小さいので、2sと2p(結合性軌道)同士の相互作用を考慮する必要。O₂やF₂にはそれがない。



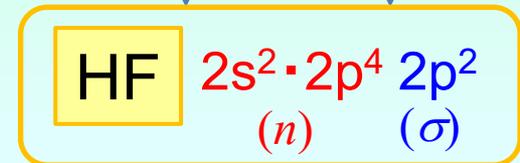
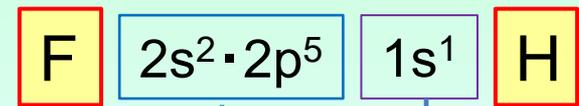
異核二原子分子 (HF) の例



電気双極子モーメントをもつ



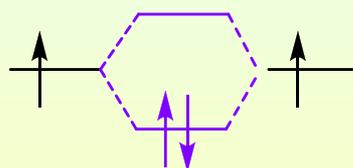
イオン結合性



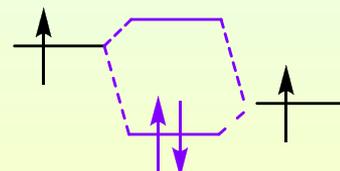
F-電子対は非結合性軌道としてエネルギー準位に変化なし

H-1s電子はF-2p側に強く引きつけられる(大幅に安定化)

分子軌道での一般的な表記



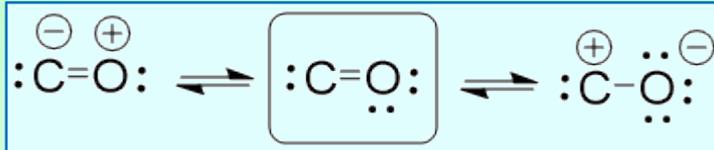
等価な結合



異核の結合

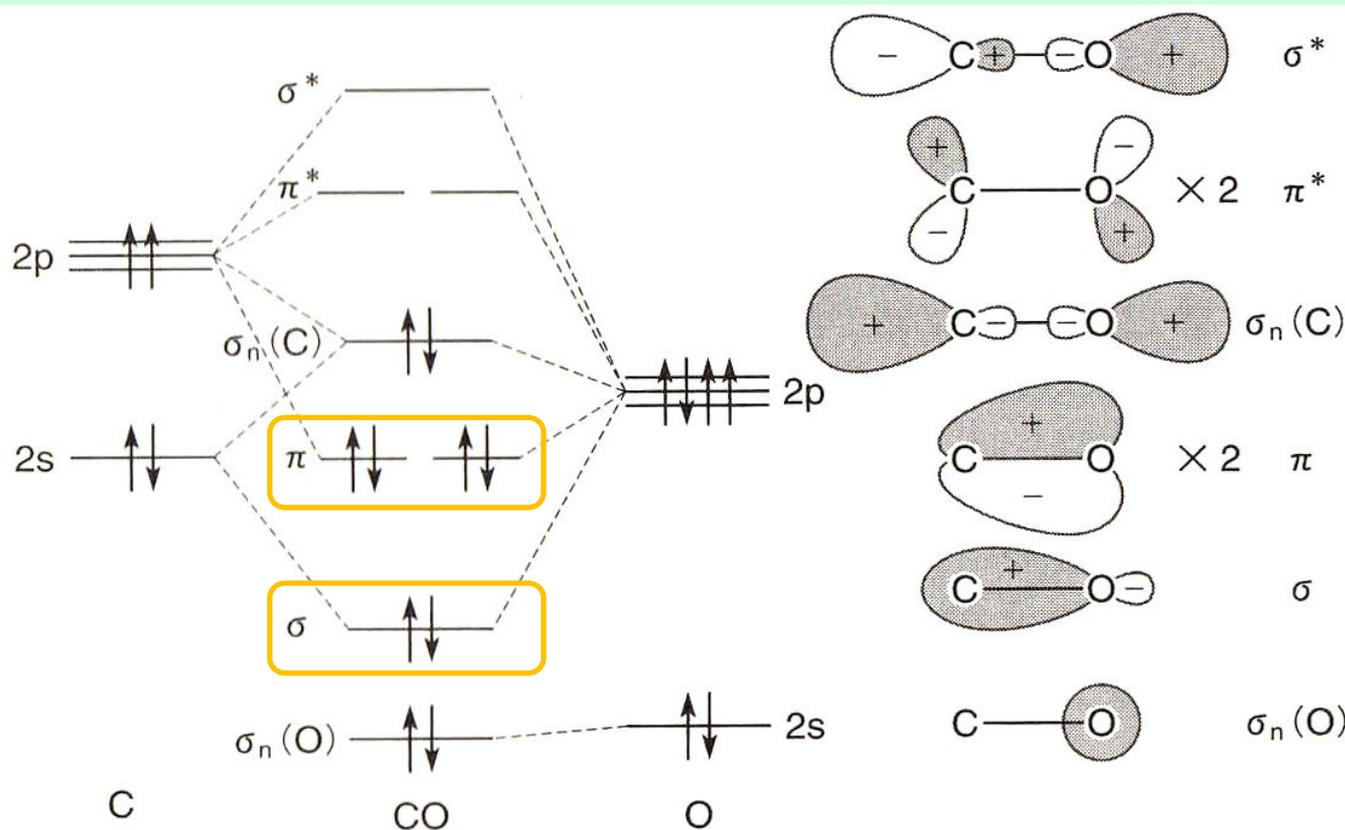
電気陰性度が大きいほどエネルギー準位が小さい

一酸化炭素 (CO) の例



電気双極子モーメントをもつ
ただし、0.112 D(デバイ)と小さい

**C-O間は
3重結合性**



2つの非結合性軌道(実際はC-2s・O-2sの寄与あり)に加え、結合性軌道に3つの電子対(反結合性軌道に電子なし)

COの分子軌道図は多種の表記方法があり画一的ではないので、この図もあくまで一例。

1s軌道の σ , σ^* は(C, O)両原子とも略

3原子分子（直線型分子） BeH_2



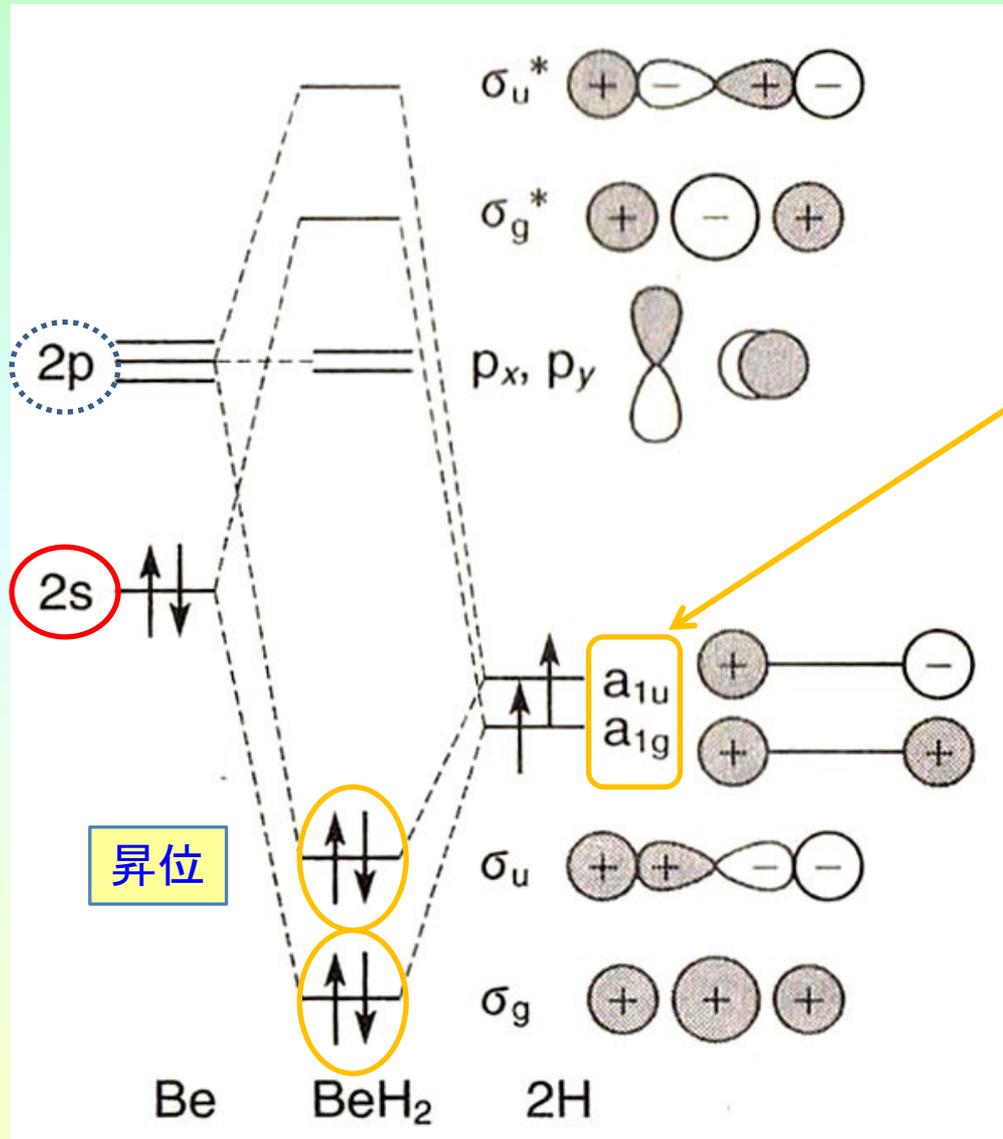
BeH_2 (直線型分子) の例

ここで、2つの水素について
「群軌道」の記号を使います。

群軌道とは、中心原子の軌道と対称性が合うように、等価な原子軌道を結合させた軌道の組のこと。
「対称適合軌道」ともいいます。

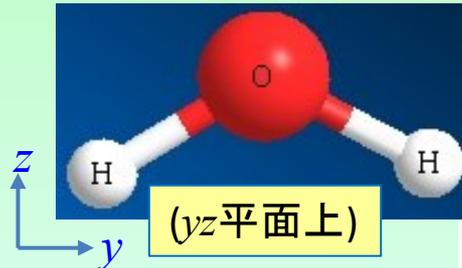
2Hを、 a_{1g} (対称な位相)・ a_{1u} (非対称な位相) の2つとして、

a_{1g} は、Beの2sとの間に σ_g 結合
 a_{1u} は、Beの2pとの間に σ_u 結合
いずれも σ^* は空軌道
残るBeの2pは非結合性軌道



3原子分子（折れ線型） H_2O

分子軌道の形を 対称性で分類

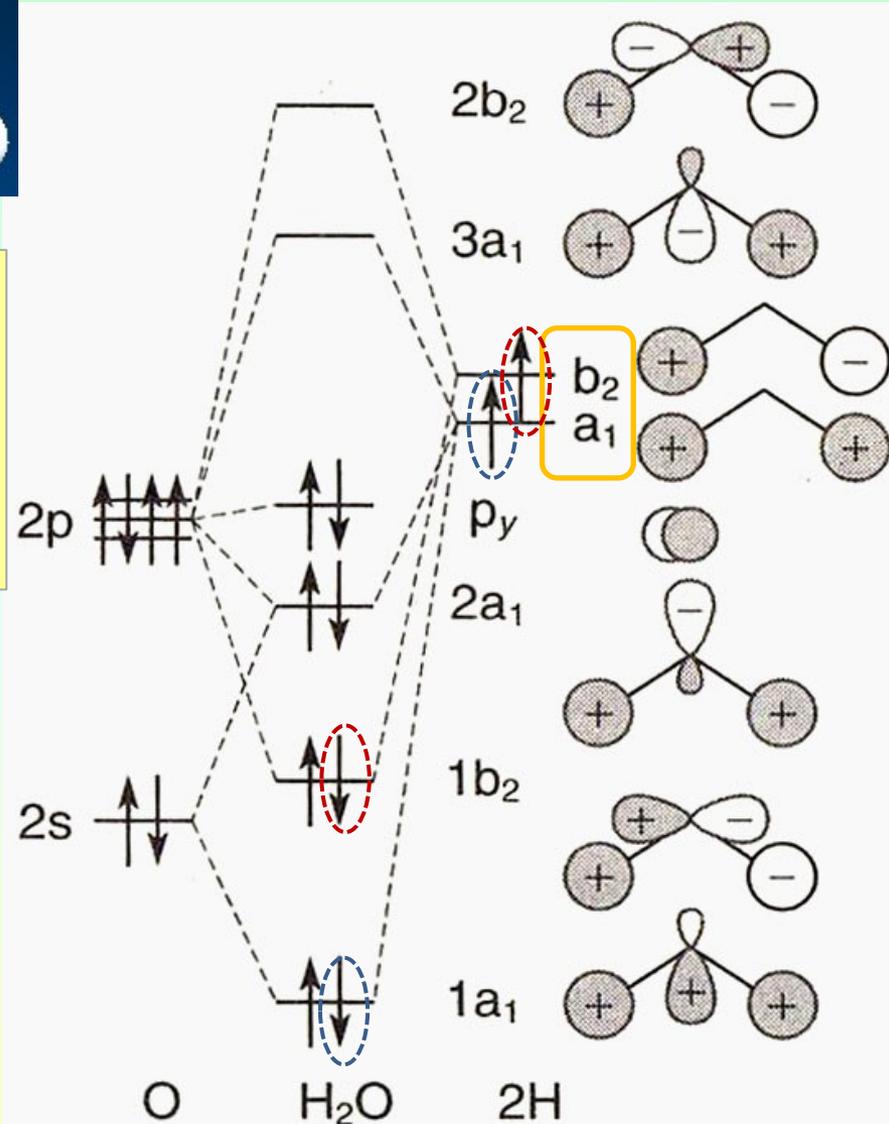


対称操作は、以下4通り。

- (1) 左右の交換 σ_v (xz 面鏡面反射)
- (2) 紙面前後の交換 σ_v (yz 面鏡面反射)
- (3) 180度回転 C_2 (Oを通る z 軸で回転)
- (4) 恒等操作 E (何も動かさない)

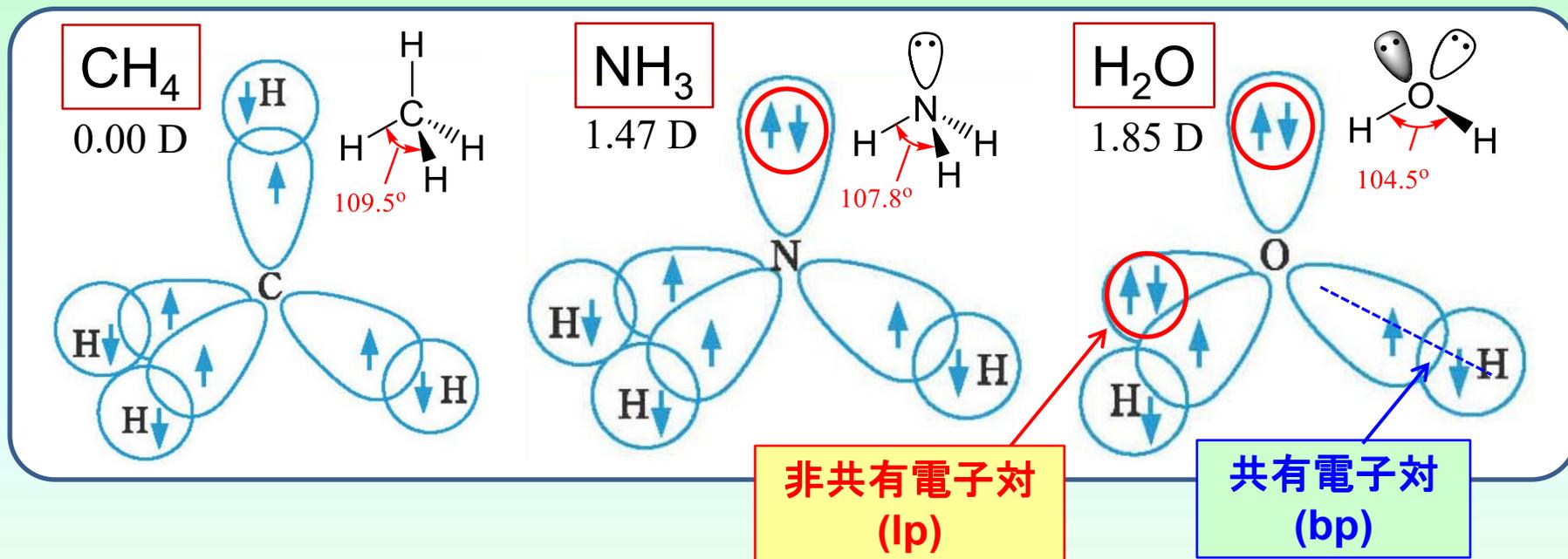
(1)-(4)それぞれ行ったとき、元の形の
ままとなるか、形は同じで符号が逆転
するかのいずれか。

- (1)-(4)全てで符号が不変: a_1
 (1)と(2)のみ符号が逆転: a_2
 (2)と(3)のみ符号が逆転: b_1
 (1)と(3)のみ符号が逆転: b_2

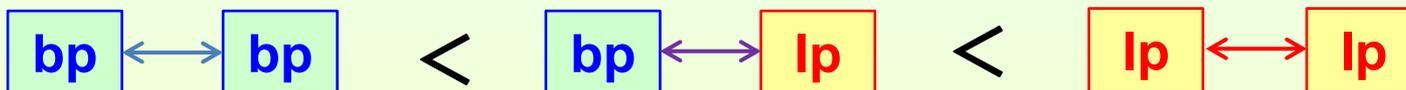


電子対の反発

4つの電子対を持つ分子の場合



電子対の反発 (結合角にも反映)



非共有電子対による反発は、共通電子対による反発より大。
 また、共有電子対による反発は、結合次数が大きい方が大。

原子価殻 電子対反発理論 (VSEPR理論)

分子の構造を簡単に予測するためのモデル。

原子を取り囲む価電子対が互いに反発するので、この反発を最小化する空間的配置を取ると仮定し、分子の幾何構造を予測する理論。



A: 中心原子

X: 置換基

E: 非共有電子対

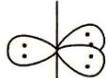
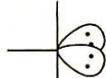
$n + m$ 個の電子対

化合物 AX_nE_m の $n + m$ 個の電子対がとる最も好ましい形[†]

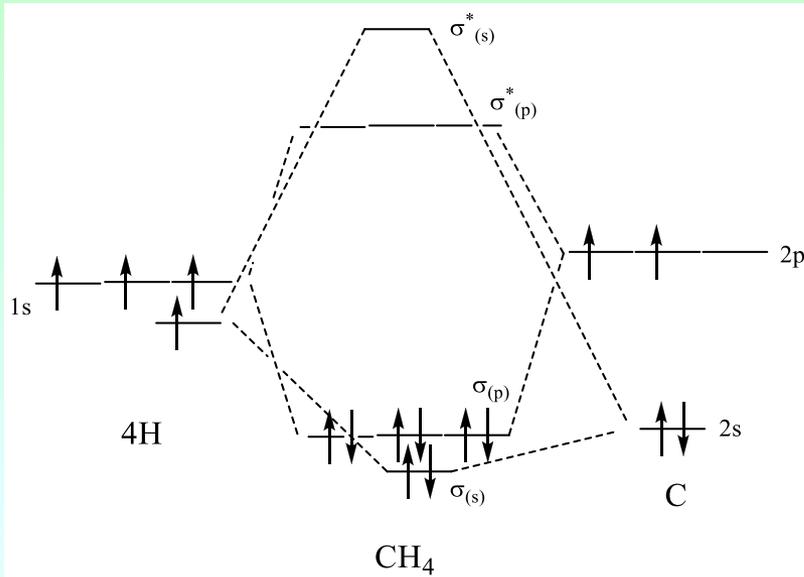
電子対の数 $n + m$	2	3	4	5	6	7
分子の形	直線型	平面三角形	四面体	三方両錐	八面体	五方両錐

† X: 置換基, E: 非共有電子対, n: 結合電子対の数, m: 非共有電子対の数

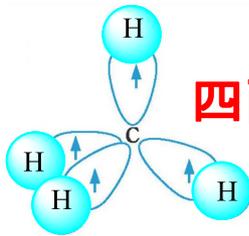
化合物 AX_nE_m に対して VSEPR 理論から予想される形

$n + m$	n	2	3	4	5	6	7
2		 BeCl ₂ , CO ₂					
3		 SnCl ₂ , SO ₂	 BF ₃ , SO ₃				
4		 H ₂ O, ClO ₂ ⁻	 NH ₃ , SO ₃ ²⁻	 CCl ₄ , SO ₄ ²⁻			
5		 ICl ₂ ⁻	 ClF ₃	 SF ₄	 PF ₅		
6				 XeF ₄ , ICl ₄ ⁻	 BrF ₅	 SF ₆	
7							 IF ₇

混成軌道



sp^3

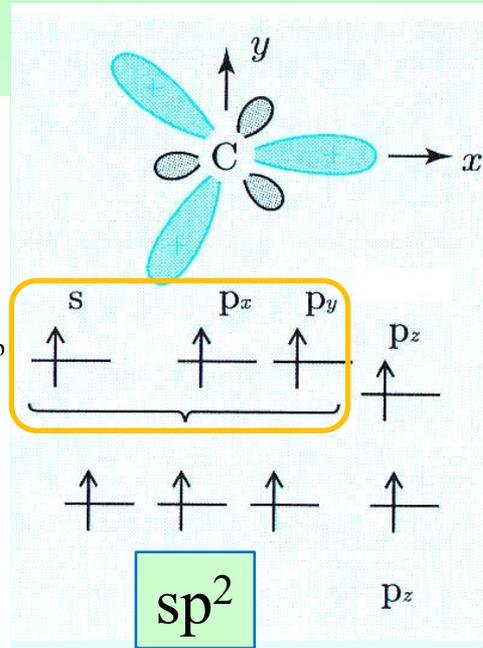


四面体配位

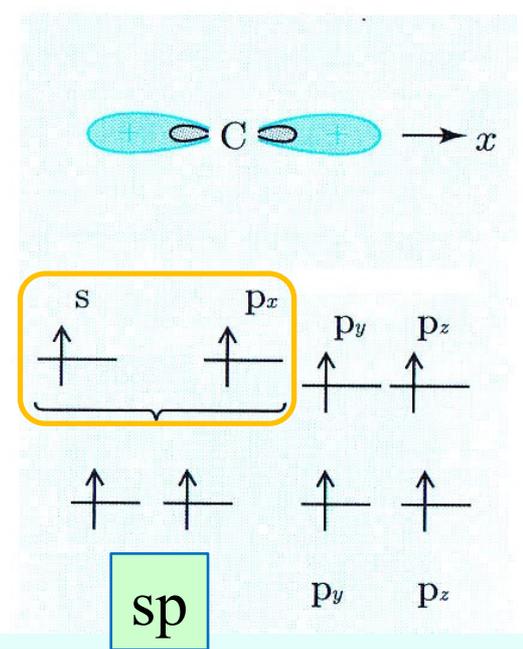
メタンは sp^3 混成軌道による

σ 軌道 (4軌道・8電子占有)

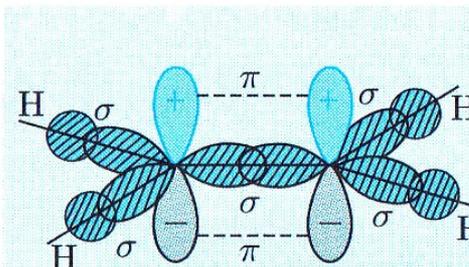
σ^* 軌道 (4軌道・空軌道)



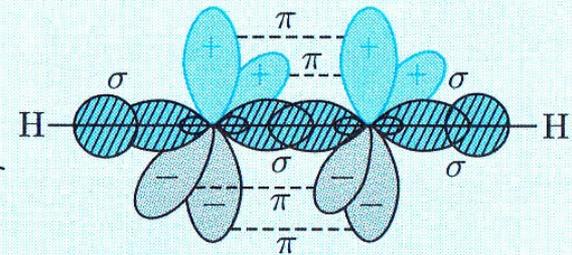
平面三配位



直線二配位



エチレン



アセチレン

課題です

1. 次の①～②のイオンについて、分子軌道図をそれぞれ作成せよ。
 なお、1s軌道は省略してもよい。
 また、O₂の分子軌道図は今回授業の **スライド3** に示している。

- ① O₂⁺ (O₂の一価陽イオン)
 ② O₂⁻ (O₂の一価陰イオン)

2. 次の①～③について、以下の(1)～(3)をそれぞれ求めよ。

- ① O₂⁺ (O₂の一価陽イオン)
 ② O₂ (O₂分子)
 ③ O₂⁻ (O₂の一価陰イオン)

(1) 酸素原子間の結合次数

(2) 分子全体のスピン量子数

(分子内にある全電子のスピン量子数の総和の絶対値。
 これを「スピン角運動量(S)」という。)

(3) スピン多重度

((2)で求めたスピン角運動量(S)に対して、 $2S+1$ で求められる値。
 磁場中でエネルギー状態が $2S+1$ 個に分裂することから、磁気
 共鳴分析によく用いられる。

スピン多重度が n のときを「 n 重項」状態 [$n = 1, 2, 3, \dots$] という。)

