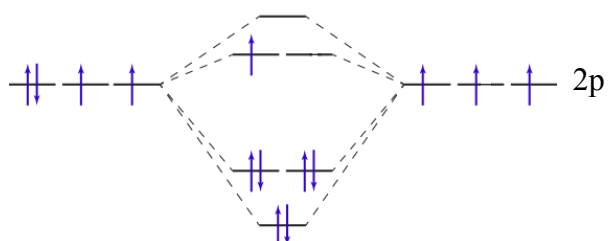


【前回 (第 10 回(7/7)) の Quiz の答え】

1. 次の等核二原子分子 (イオン) の MO ダイアグラムを書き、結合次数を求めなさい。  
 (a)  $O_2^+$     (b)  $C_2^{2+}$     (c)  $Cl_2^-$

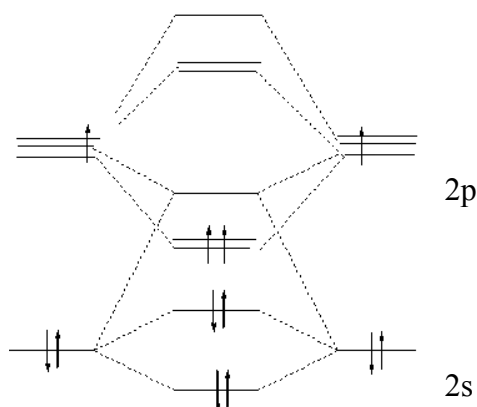
【答】

1. (a)  $O_2^+$



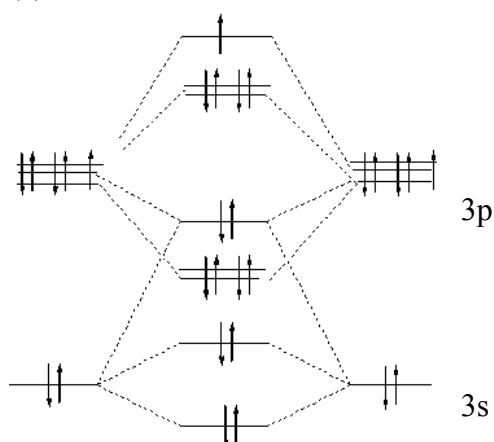
2s 軌道以下は省略。結合次数は  $(6-1)/2 = 2.5$ 。二重結合を持つ  $O_2$  から、反結合性軌道の電子が一つ減っているため、さらに結合次数が高いことに注意。

- (b)  $C_2^{2+}$



$3\sigma_g$  と  $1\pi_u$  の準位が逆転することは伝えましたね。理由は今日説明します。 $C_2$  分子から電子が 2 個減っているため、電子配置は  $B_2$  分子と同じになります。結合次数は  $(4-2)/2 = 1$

- (c)  $Cl_2^-$



$3\sigma_g$  と  $1\pi_u$  の準位が逆転する上記の効果は、s-p 軌道間の相互作用が原因なので、「s 電子が核電荷に強く引き込まれるほど弱くなる。したがって、核に最も近い L 殻電子 (2s-2p) で最も弱く、周期表を下の方へ下るほど強くなる」と前回のプリントに書きましたが、説明するヒマがありませんでした。この点を考慮すると、M 殻電子 (3s-

3p) が最外殻となる Cl<sub>2</sub> の 3p 軌道由来分子軌道の準位は、上図のように N<sub>2</sub> や C<sub>2</sub> の場合と同じになります。ただ、今回の場合はこの点を考慮しなくても結合次数は変わりません。結合次数は(10-9)/2 = 0.5

**【質問】** MO ダイアグラムはどこまで書けばいいのか？

**【回答】** 「どこから」という意味でしょうか。内殻軌道となっている分子軌道は、核電荷に強く引き込まれているので軌道相互作用が弱く原子間結合にあまり寄与しないのと、結合性軌道と反結合性軌道の寄与が打ち消し合うので結合次数にもカウントされませんから、下の方で閉殻になっている分子軌道は省略しても構いませんが、上記の C<sub>2</sub> や Cl<sub>2</sub> のように s-p 軌道間の相互作用で軌道の準位が逆転している場合は、個人的にはその殻の s 軌道から書いたほうが良いと思います。

**【質問】** 下の軌道が効く場合と効かない場合があるのは、どう区別すればいいのか？

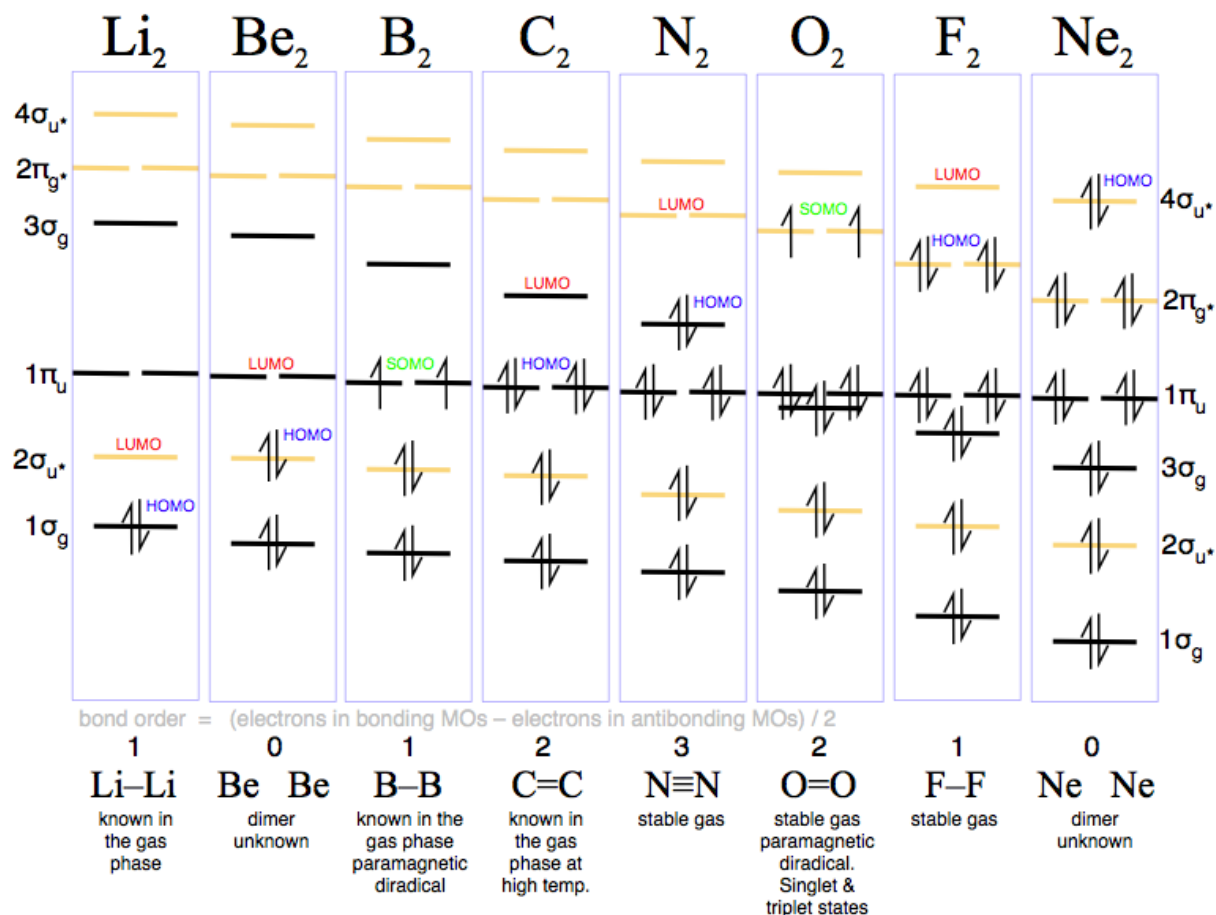
**【回答】** 厳密に言うと、「効かない場合」というのはなくて、必ず多少の相互作用はあります。ただ、それが軌道の順番を変えるほどには強くない、ということです。では「どこを境に逆転するのか」という質問に対しては、「ちょうどそこで逆転するように自然ができていますので、境界は覚えるしかない」ということになります。軌道準位の正しい序列は、最終的には実験によって決められています（理論は実験によって修正される）。

## 第 10 回(7/14)

### 第 5 章 二原子分子の化学結合

#### 5.3 p 軌道の重なり：酸素などの二原子分子

第 2 周期の二原子分子においては、2s-2p 軌道間の相互作用の結果、3σ<sub>g</sub> (σ<sub>2pz</sub>) のエネルギーが跳ね上げられて、1π<sub>u</sub> (π<sub>2px,y</sub>) との上下関係が逆転している。核電荷（原子番号）の増加に伴って 2s 軌道のエネルギーが下がるため、この効果は周期表を右に行くほど弱まり、O<sub>2</sub> 以降では一次の相互作用だけの順番に戻る。この様子を二原子分子の電子配置とともに下に示す。



この図では、分子軌道の番号がσ、π軌道でそれぞれ共通の通し番号になっていることに注意。

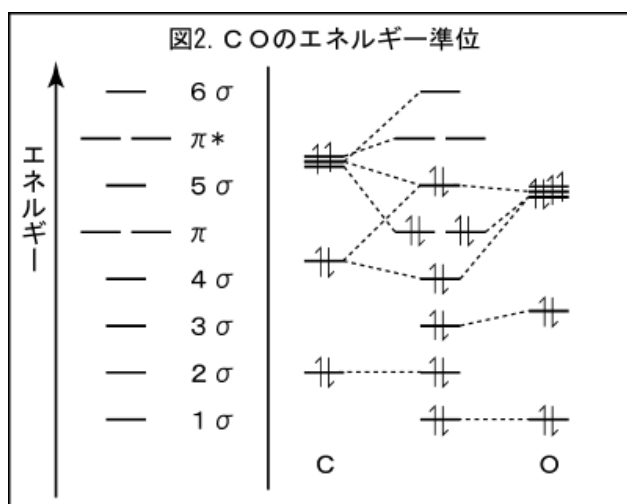
## 5.4 異核二原子分子

異核二原子分子においては、対称中心がなくなるので分子軌道に g や u の記号はつかない。二つの原子の軌道エネルギーが食い違っているため、エネルギーが近く対称性が同じ原子軌道同士が相互作用して分子軌道を形成する。10 eV 以上離れている軌道は相互作用しないと考えてよい。原子軌道のエネルギーは下の表を参照。

表 4.4 原子軌道エネルギー  $-\epsilon$  の計算値/eV<sup>a)</sup>

| Z  | 元素 | $-\epsilon_{1s}$ | $-\epsilon_{2s}$ | $-\epsilon_{2p}$ | $-\epsilon_{3s}$ | $-\epsilon_{3p}$ |
|----|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1  | H  | 13.606           |                  |                  |                  |                  |
| 2  | He | 24.980           |                  |                  |                  |                  |
| 3  | Li | 67.422           | 5.342            |                  |                  |                  |
| 4  | Be | 128.78           | 8.416            |                  |                  |                  |
| 5  | B  | 209.40           | 13.461           | 8.433            |                  |                  |
| 6  | C  | 308.20           | 19.200           | 11.793           |                  |                  |
| 7  | N  | 425.29           | 25.723           | 15.445           |                  |                  |
| 8  | O  | 562.43           | 33.859           | 17.195           |                  |                  |
| 9  | F  | 717.92           | 42.790           | 19.864           |                  |                  |
| 10 | Ne | 891.77           | 52.529           | 23.141           |                  |                  |
| 11 | Na | 1101.5           | 76.110           | 41.310           | 4.955            |                  |
| 12 | Mg | 1334.2           | 102.52           | 62.099           | 6.884            |                  |
| 13 | Al | 1591.9           | 133.63           | 87.574           | 10.705           | 5.714            |
| 14 | Si | 1872.5           | 167.53           | 115.81           | 14.691           | 8.082            |
| 15 | P  | 2176.1           | 204.38           | 146.97           | 18.950           | 10.656           |
| 16 | S  | 2503.6           | 245.02           | 181.84           | 23.935           | 11.902           |
| 17 | Cl | 2853.9           | 288.66           | 219.66           | 29.201           | 13.783           |
| 18 | Ar | 3227.5           | 335.30           | 260.45           | 34.760           | 16.082           |

a) ハートリー=フォック (Hartree-Fock) 法による ; E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **14**, 177 (1974).



CO 分子の  $C2s$  と  $C2p_z$  に対する  $O2p_z$  の相互作用のように、互いに直交した 2 つの原子軌道が存在するところへ、これらの両方と相互作用できるもう一つの軌道が接近した場合について、もう少し一般的に考えてみよう。

下図のように、直交する原子軌道  $\psi_1$ 、 $\psi_2$  の軌道エネルギーを  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、とし、もう一つの原子軌道  $\psi_3$  のエネルギーを  $\alpha_3$  とする。3 つの軌道の相互作用により新たに生成する 3 つの分子軌道を  $\phi_1$ 、 $\phi_2$ 、 $\phi_3$  としよう。このような場合、原子軌道  $\psi_1$ 、 $\psi_2$  が  $\phi_1$ 、 $\phi_2$ 、 $\phi_3$  へ混入するときの位相は、直接相互作用可能な相手である  $\phi_3$  に対して下図のようになる。つまり、 $\psi_1$  と  $\psi_3$  の相互作用による反結合性の  $\phi_2$  に対し、 $\psi_2$  は結合的に相互作用する。結合性軌道  $\phi_1$  については  $\psi_1$ 、 $\psi_2$  とともに結合的に、反結合性軌道  $\phi_3$  については  $\psi_1$ 、 $\psi_2$  とともに反結合的に相互作用することは

当然であろう。各分子軌道に含まれる反結合的な節の数は、下から 0、1、2 と軌道エネルギーの上昇とともに増加しており、1 次元井戸型ポテンシャルの場合と同様である。

この状況を CO に適用してみると、 $C2p_z$  ( $\psi_2$ ) と  $O2p_z$  ( $\psi_3$ ) の結合的相互作用で結合性  $5\sigma$  軌道となるはずだった  $\psi_2$  軌道は、今度は  $C2s$  ( $\psi_1$ ) と  $C2p_z$  ( $\psi_3$ ) の相互作用によって押し上げられ、結果的に元の  $O2p_z$  ( $\psi_3$ ) とそんなにエネルギーは変わらないことになってしまう。これが前ページの CO の MO ダイアグラム中の  $5\sigma$  軌道である。この相互作用に際し、 $C2s$  ( $\psi_1$ ) は逆位相で混入することになるので、この  $5\sigma$  軌道は結合形成にあまり寄与できない。このような軌道を非結合性軌道 (nonbonding orbital) とよび、 $n$  軌道と略称する。

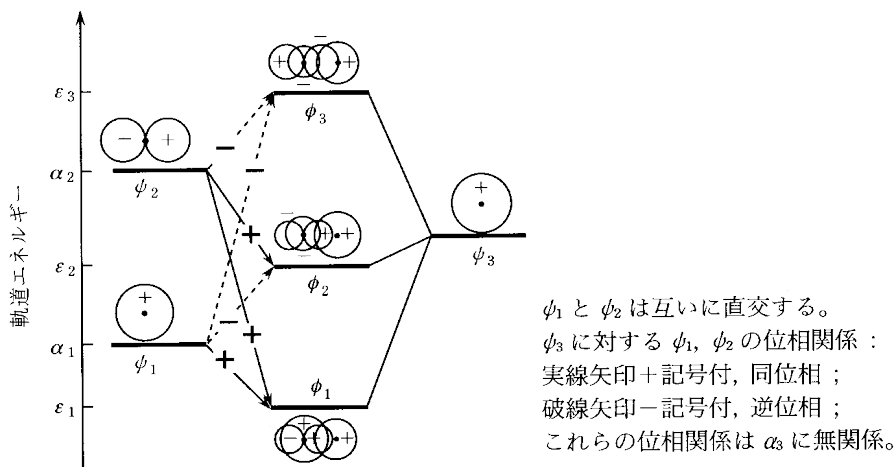


図 5.18 三軌道の混合の位相

第二周期元素異核二原子分子の一般的な MO ダイアグラムは、以下のように  $C_2$  や  $N_2$  のダイアグラムの左右を少しずらしたようなものになる。

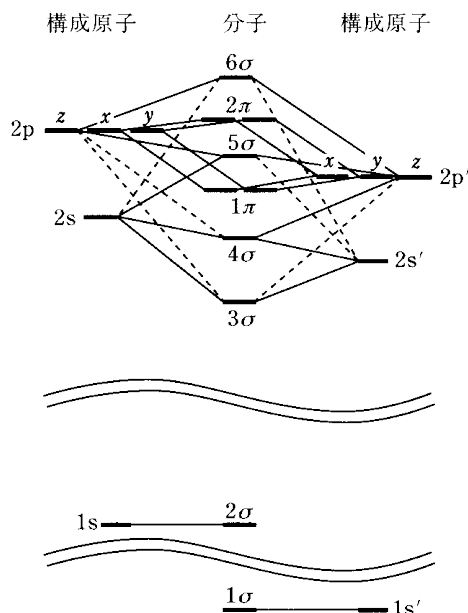


図 5.20 第二周期元素異核二原子分子の分子軌道

### 【本日の Quiz】

1. 異核二原子分子 ICl の MO ダイアグラムを書き、結合次数を推測しなさい。ただし、I の  $5s$  軌道のエネルギーは、Cl の  $3p$  軌道より少し高い。

以上。