



基礎化学 4

化学結合と分子の形

Part 2

軌道を使った考え方を学ぶ



§3 原子価結合法 (VB法)

共有結合の本質は軌道の重なり
軌道を意識した結合を簡単に理解する



共有結合の本質は軌道の重なり

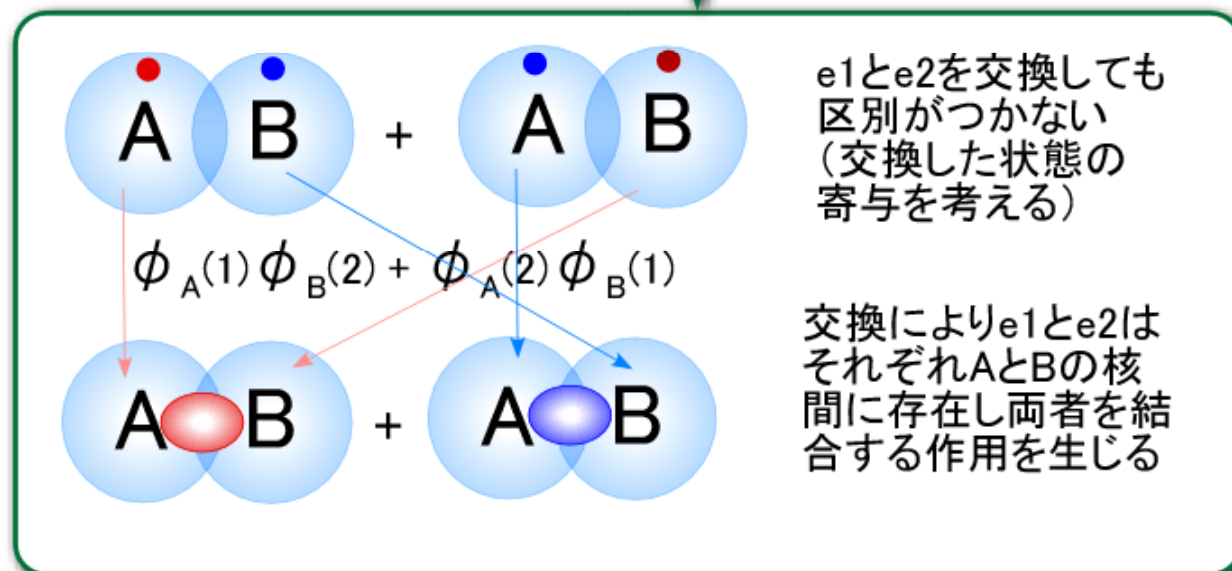
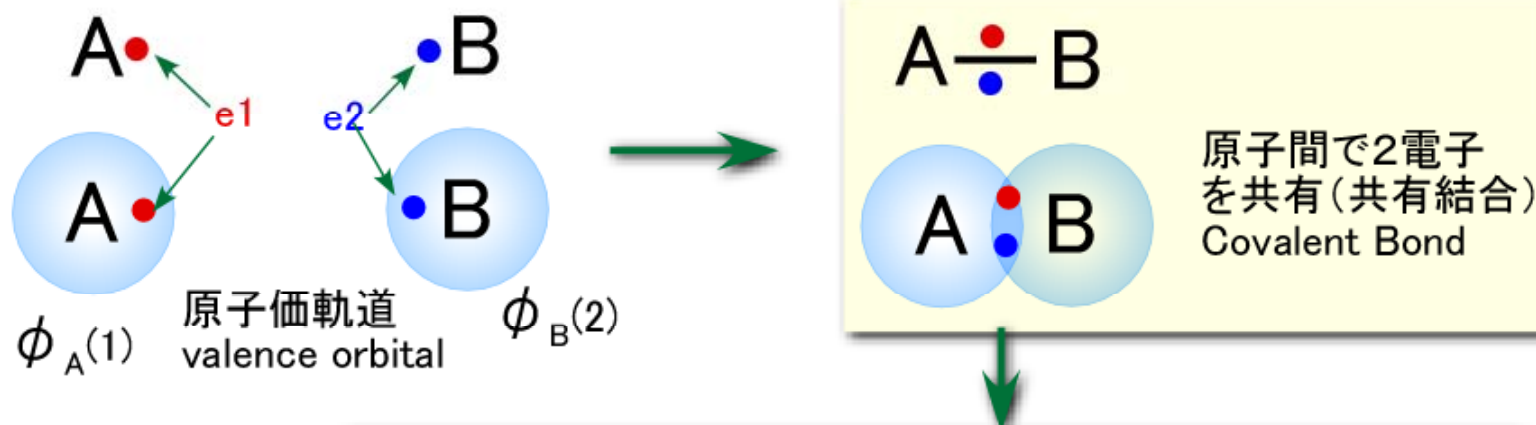
原子価結合法 (VB法)

Valance
Bond
Method

原子価結合法とは

1個の電子(不対電子)が収容された2つの最外殻軌道(原子価軌道)が重なると結合が生じる

2個の電子(対電子)を収容した軌道や空の軌道どうしが重なっても結合は生じない





原子価結合法

VB法で用いる原子価軌道とその重なり方

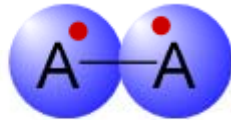
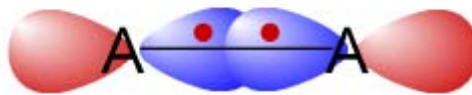

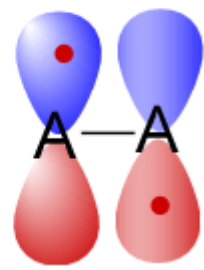
原子価軌道
Valence Orbital

最外殻の原子軌道 (AO)
s軌道
p軌道
d軌道
...



混成軌道
hybrid orbital
sp³混成軌道
sp²混成軌道
sp混成軌道
...

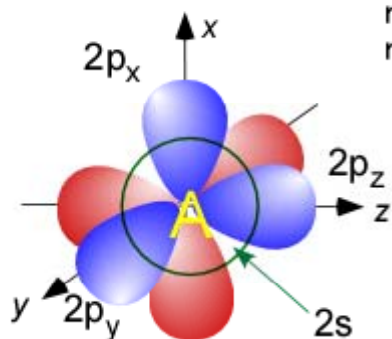
軌道の重なり方から見た共有結合の種類

σ結合		s-s
		p-p
		s-p (s-d, p-d, d-d ...)
π結合		p-p (p-d, d-d ...)
δ結合		d-d



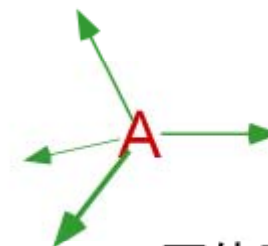
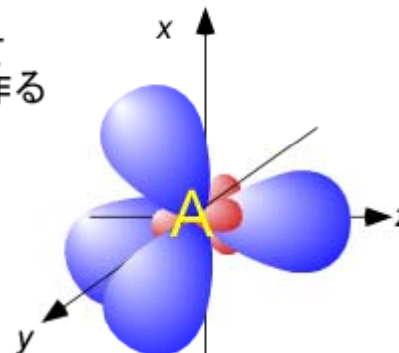
メタンはなぜ四面体形になるのか？ (sp³混成軌道)

第2周期元素の最外殻軌道
(L殻)



sp³混成

軌道の混成
n個の原子軌道を混成して
n個の等価な混成軌道を作る

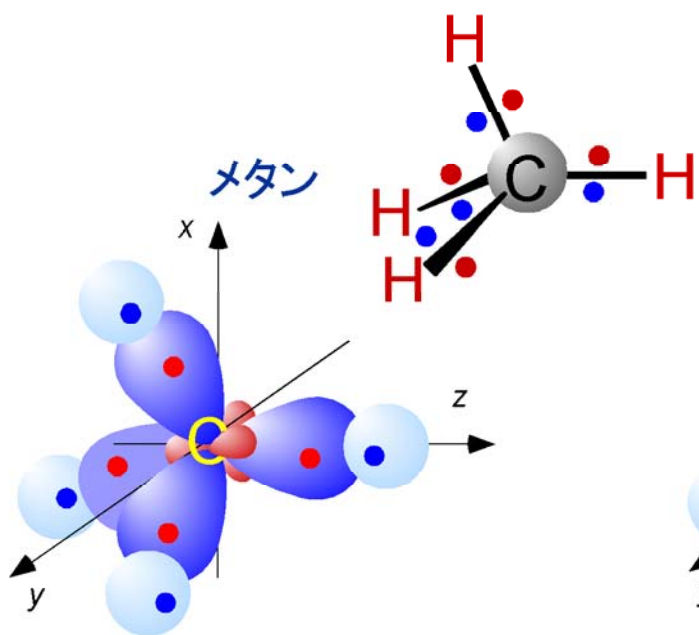


四面体形

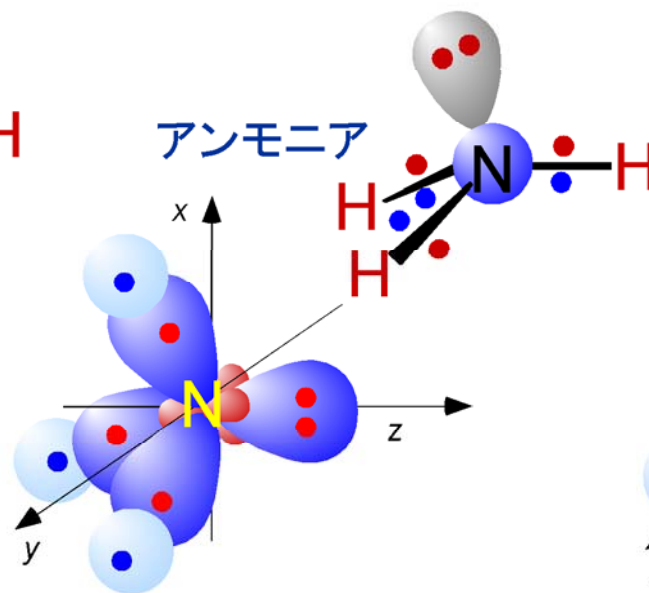
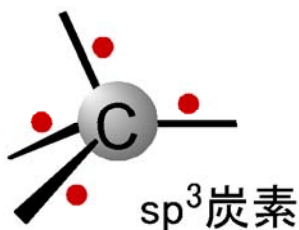
$2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ <hr/> $2s$	 互いに直行した3つのp軌道		sp^3 混成軌道 <hr/> t_1 t_2 t_3 t_4 3つのp軌道と1つのs軌道が4つの等価な軌道をつくる	 $t_1 = 1/2(s + p_x + p_y + p_z)$ $t_2 = 1/2(s + p_x - p_y + p_z)$ $t_3 = 1/2(s - p_x + p_y - p_z)$ $t_4 = 1/2(s - p_x - p_y + p_z)$
------------------------------------	-------------------	--	--	--



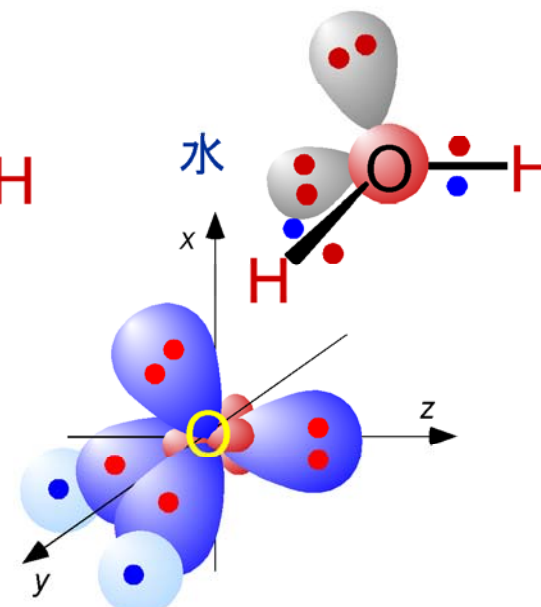
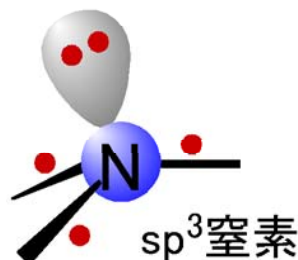
sp³混成軌道（四面体型）を含む分子



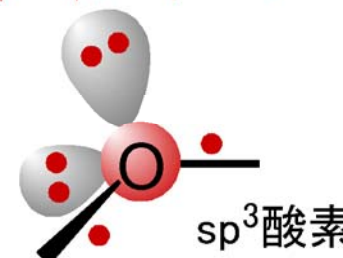
${}_6\text{C}$ sp³混成軌道



${}_7\text{N}$ sp³混成軌道

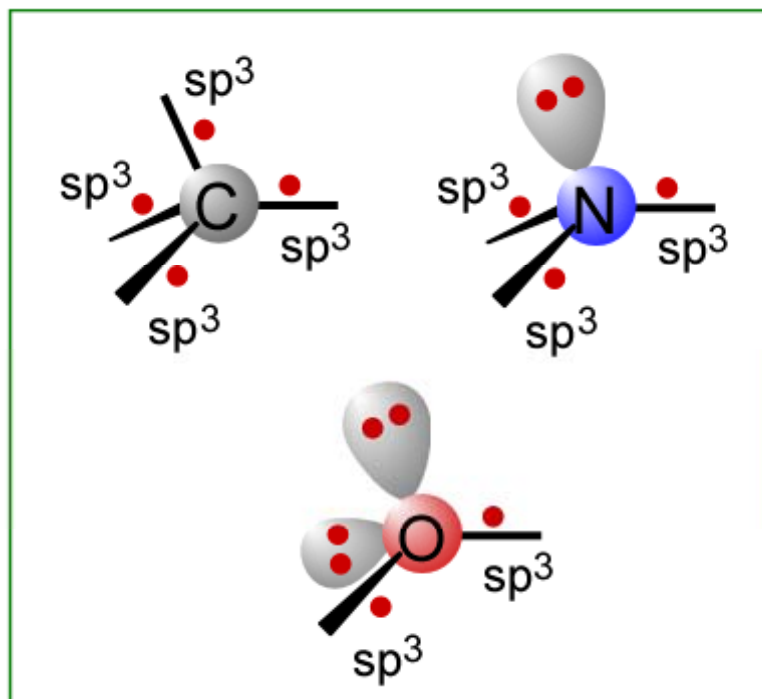
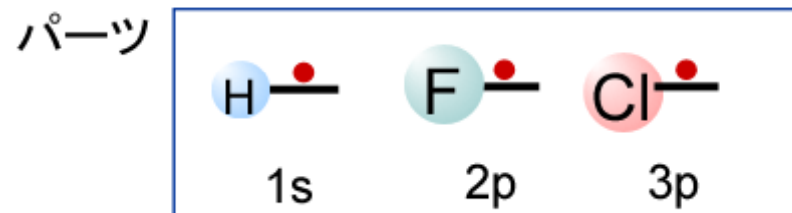


${}_6\text{O}$ sp³混成軌道

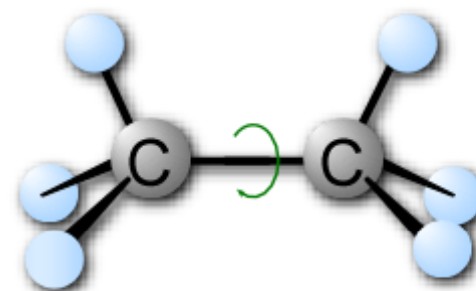




sp³ユニットで分子を組み立てる

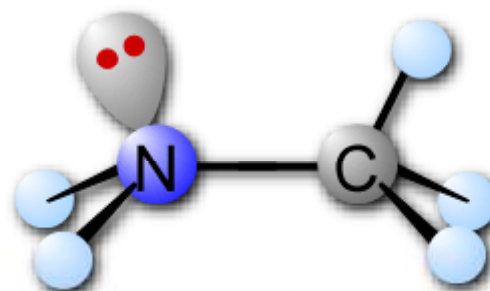


一重結合(σ結合)→自由に回転



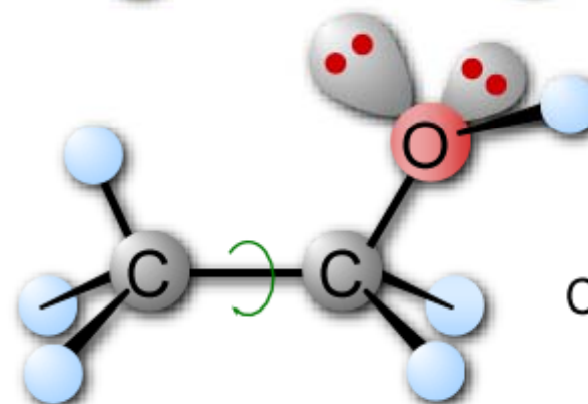
エタン

CH₃-CH₃



メチルアミン

H₂N-CH₃



エタノール

CH₃-CH₂-OH

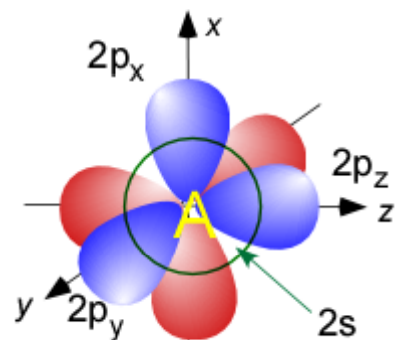


sp²混成軌道

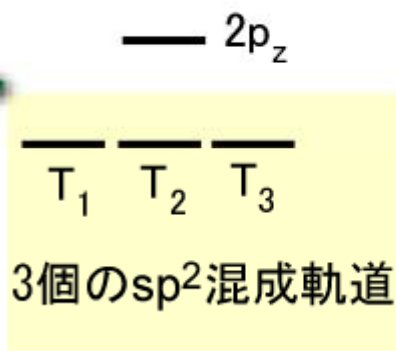
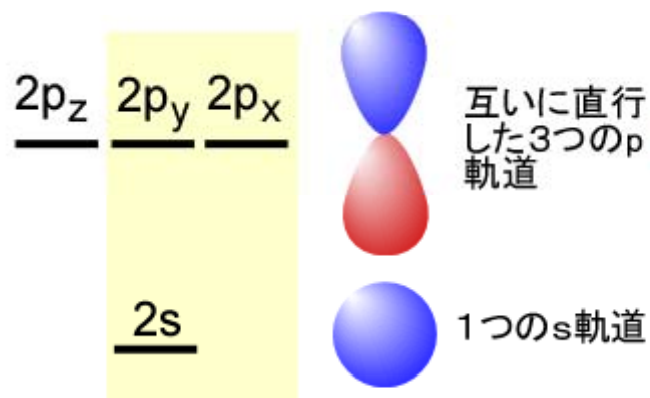
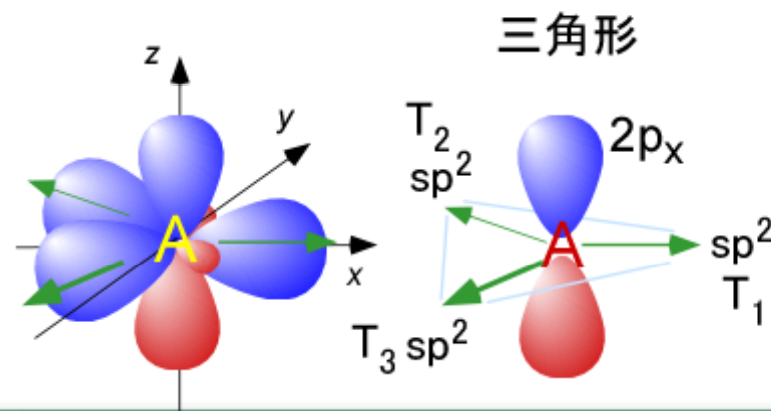
第2周期元素の最外殻軌道 (L殻)

軌道の混成

sp²混成



2つのp軌道と1つのs軌道が3つの等価な軌道をつくる



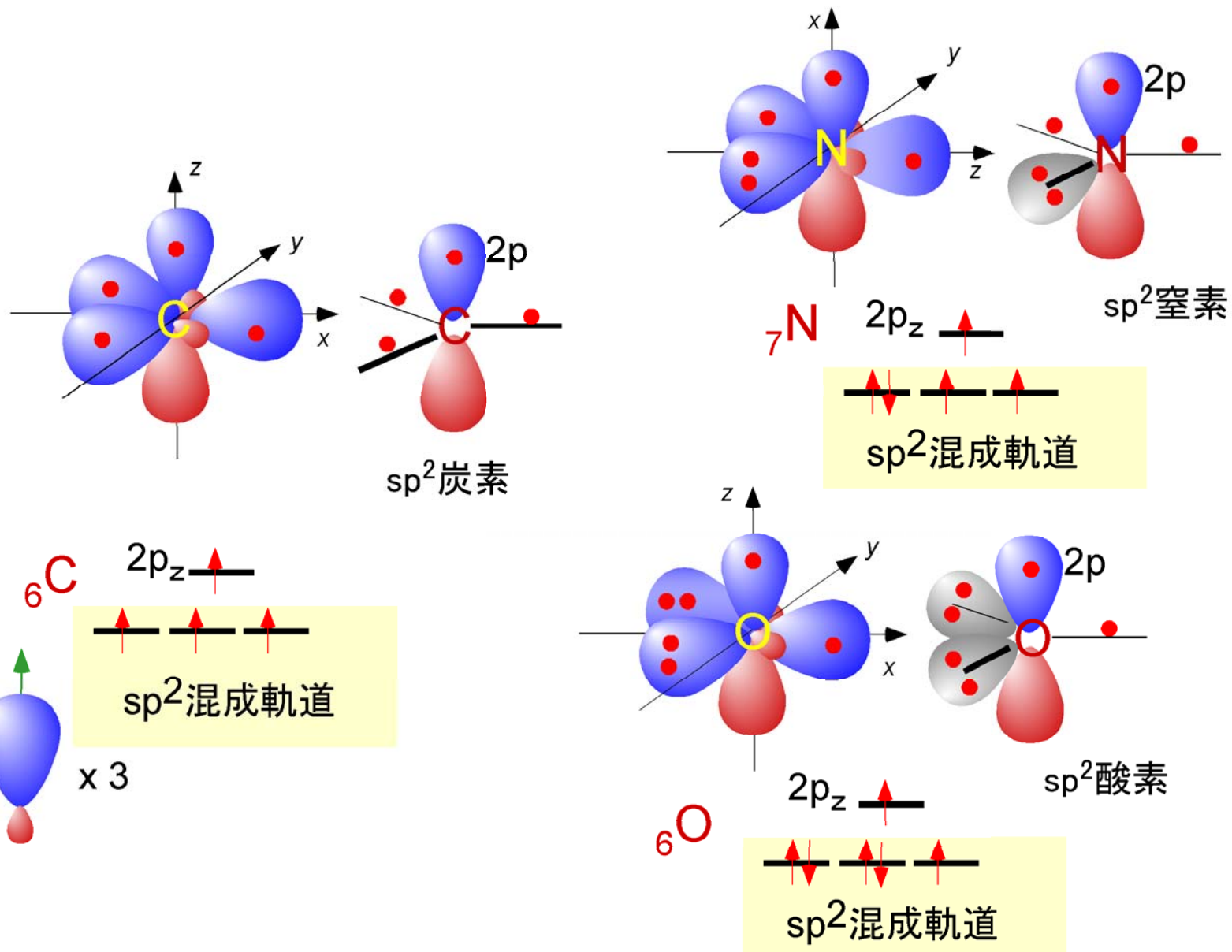
$$T_1 = (1/3)^{1/2}s + (4/6)^{1/2}p_x$$

$$T_2 = (1/3)^{1/2}s - (1/6)^{1/2}p_x + (1/2)^{1/2}p_y$$

$$T_3 = (1/3)^{1/2}s - (1/6)^{1/2}p_x - (1/2)^{1/2}p_y$$



sp²混成軌道でできる原子ユニット

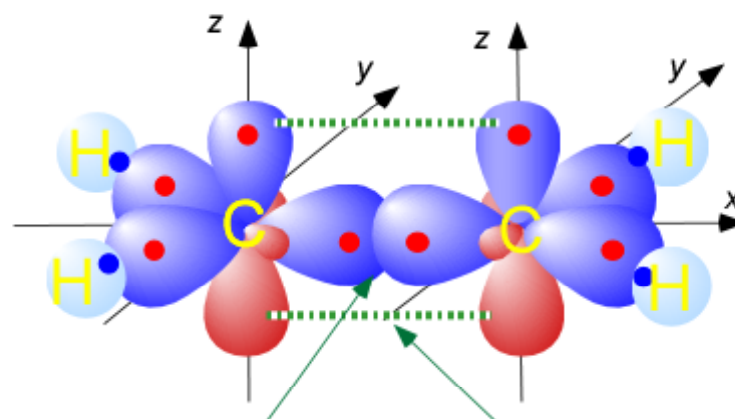
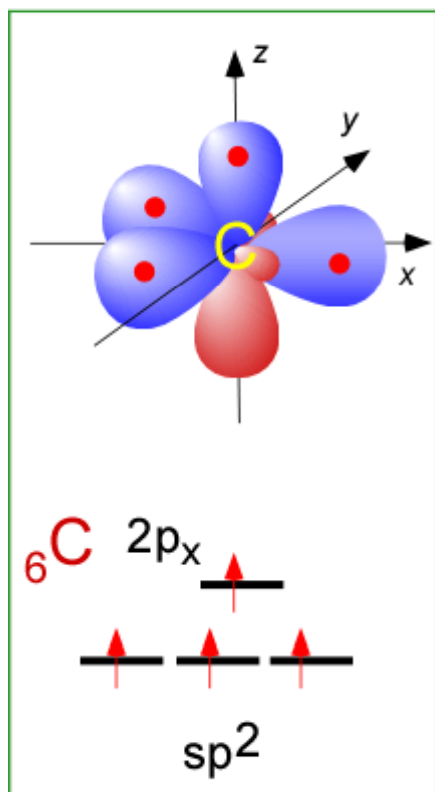




sp²混成ユニットでできる2重結合

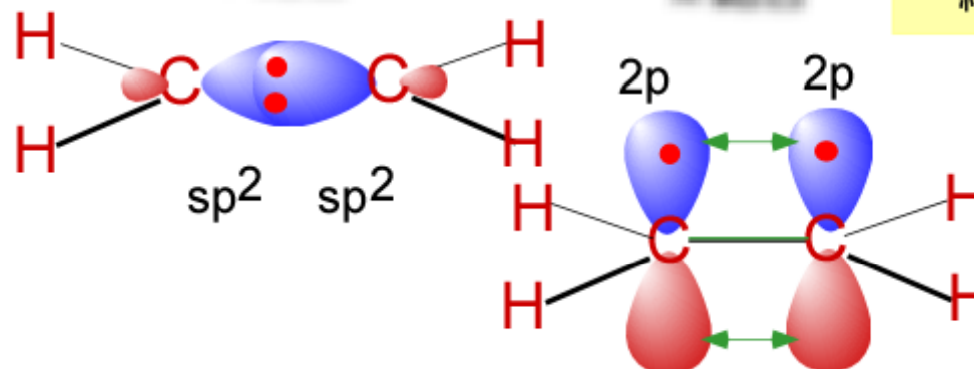
エチレン分子

sp²炭素

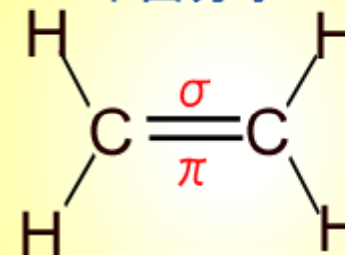


σ結合

π結合



2つの三角形
がつながった
平面分子



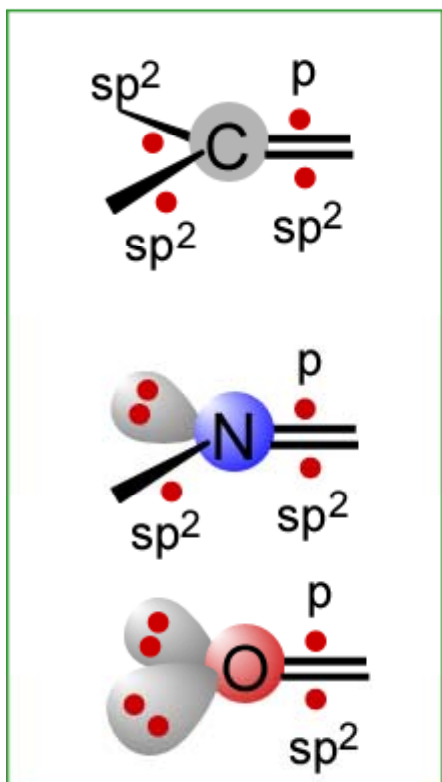
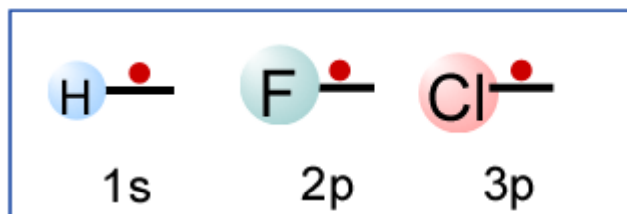
2重結合

結合周りに回転できない

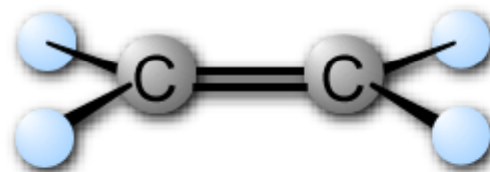


sp²ユニットで分子を組み立てる

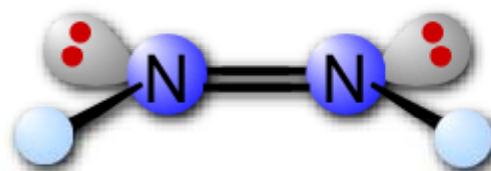
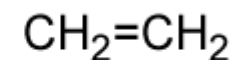
パーツ



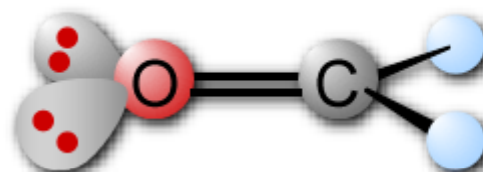
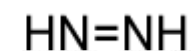
2重結合(σ, π結合)→回転できない



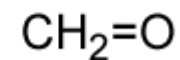
エチレン



ヒドラゾン



ホルムアルデヒド

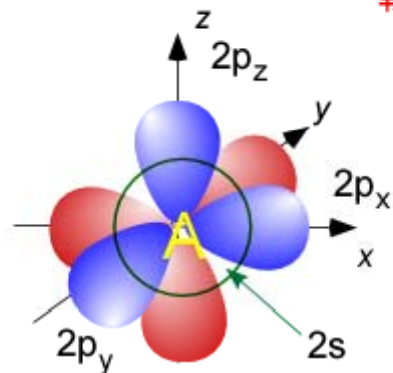




sp混成軌道

第2周期元素の最外殻軌道
(L殻)

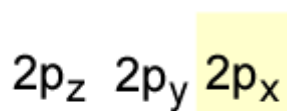
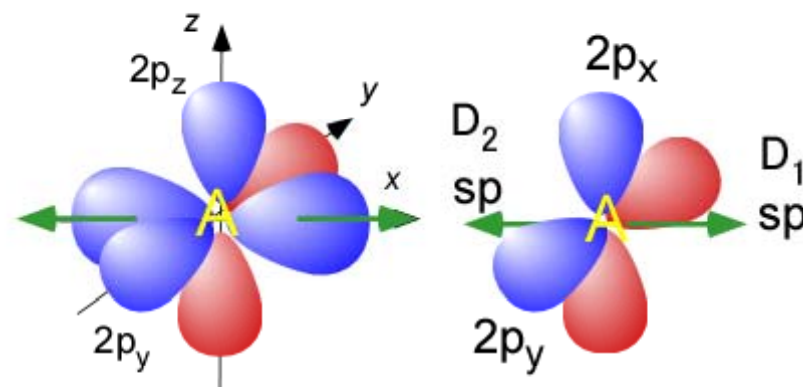
軌道の混成



1つのp軌道と1つのs軌道が2つの等価な軌道をつくる

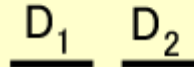
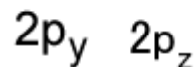
sp混成

直線形



互いに直行した3つのp軌道

1つのs軌道



2個のsp混成軌道



$$D_1 = (1/2)^{1/2}(s + p_x)$$

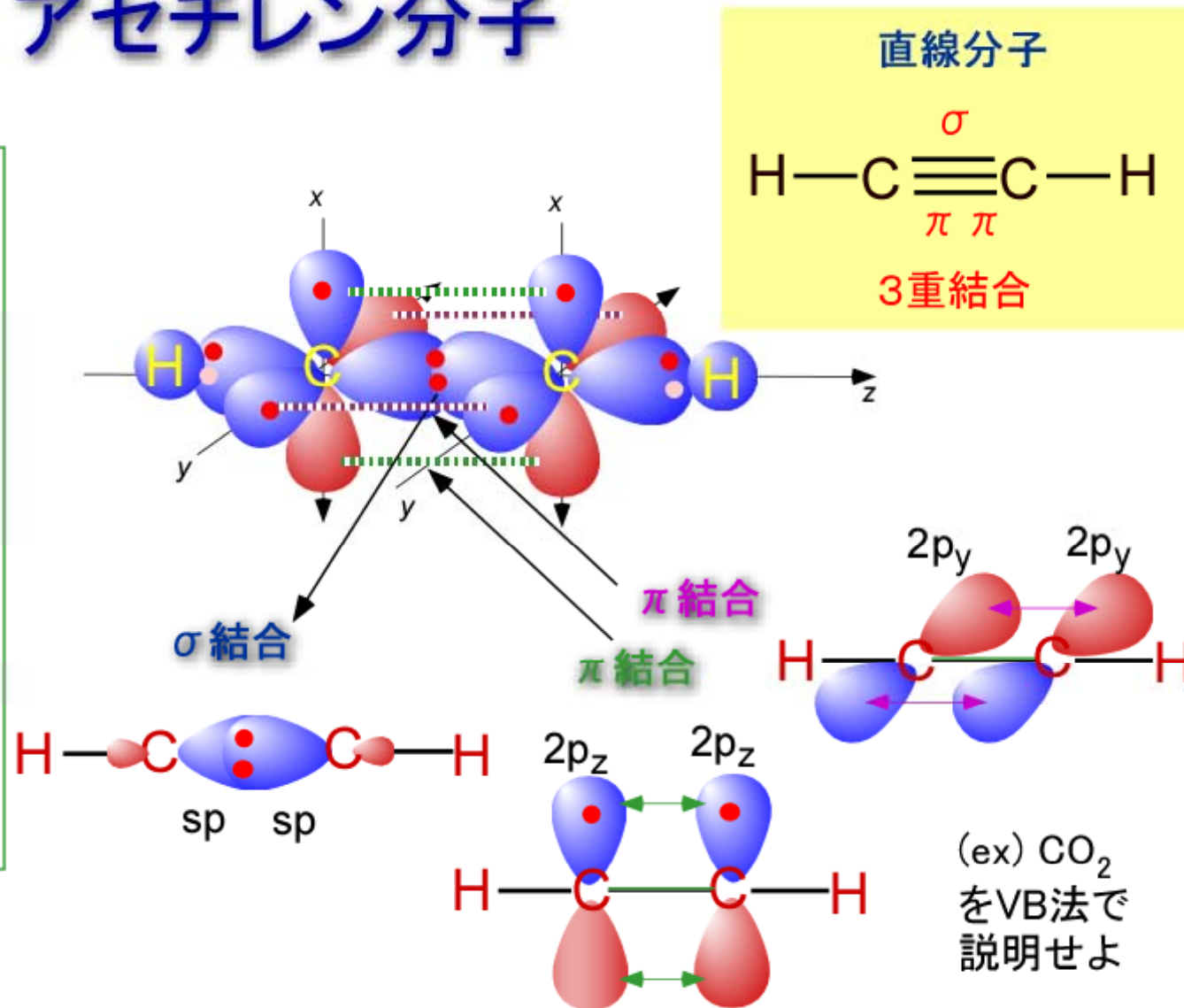
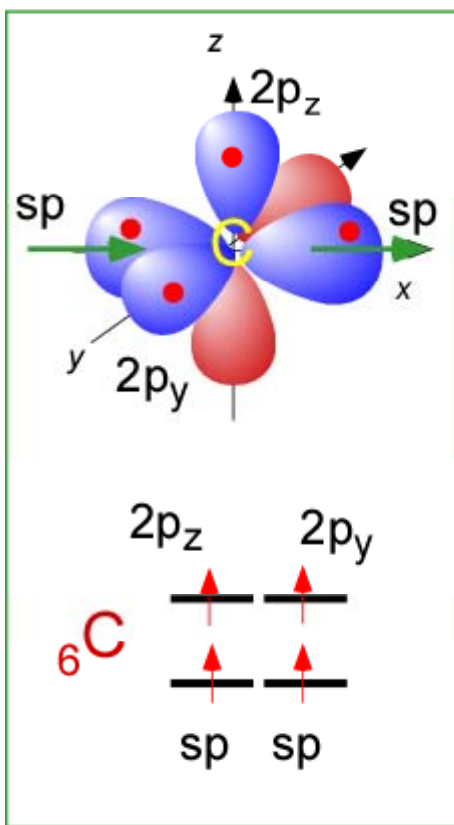
$$D_2 = (1/2)^{1/2}(s - p_x)$$



sp混成ユニットでできる3重結合

アセチレン分子

sp炭素

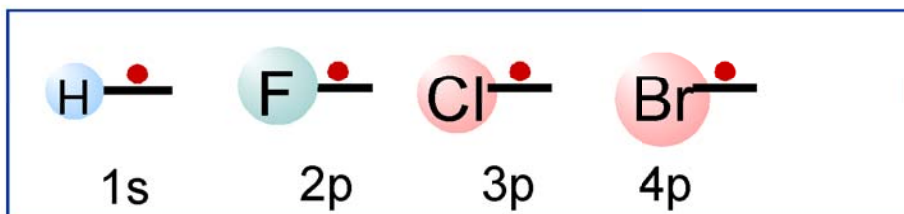


(ex) CO₂ をVB法で説明せよ

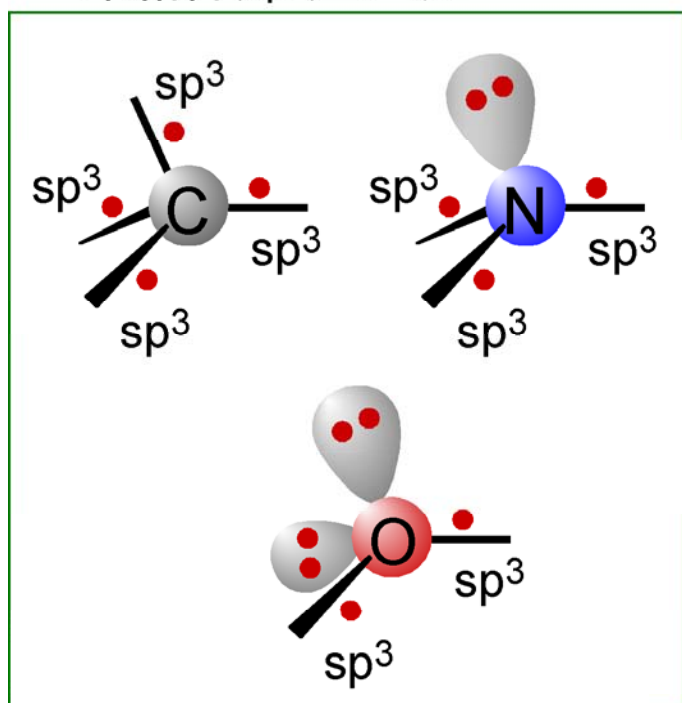


VB法による原子ユニットで分子を組み立てる

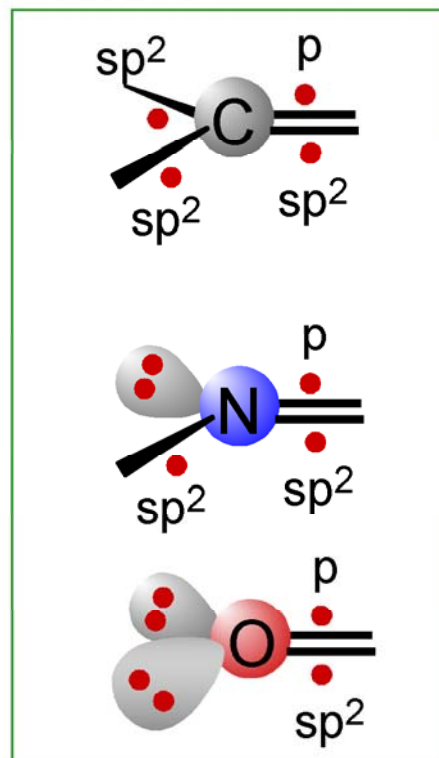
単結合ユニット



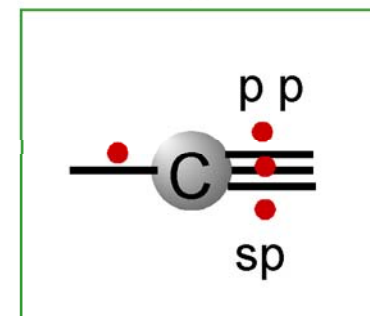
単結合(sp^3)ユニット



2重結合(sp^2)ユニット



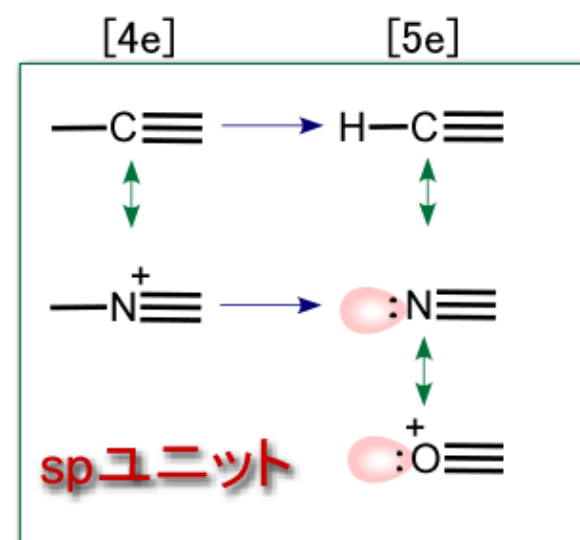
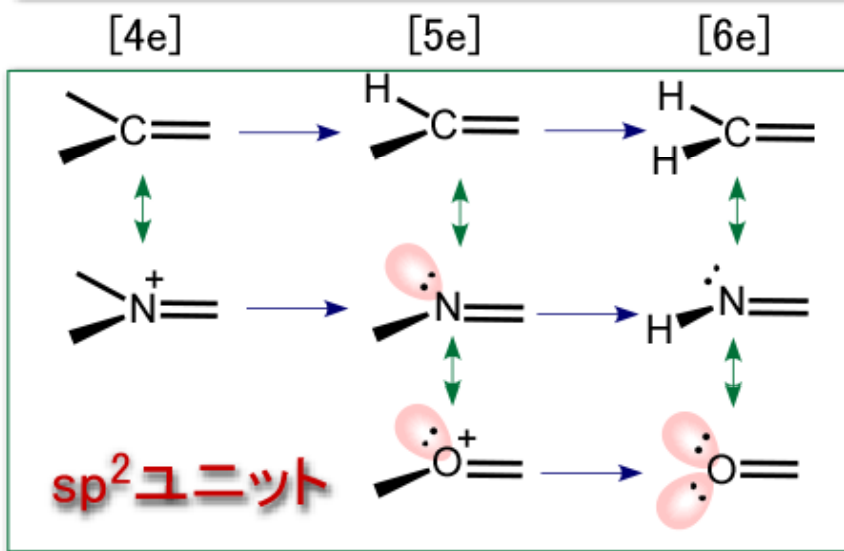
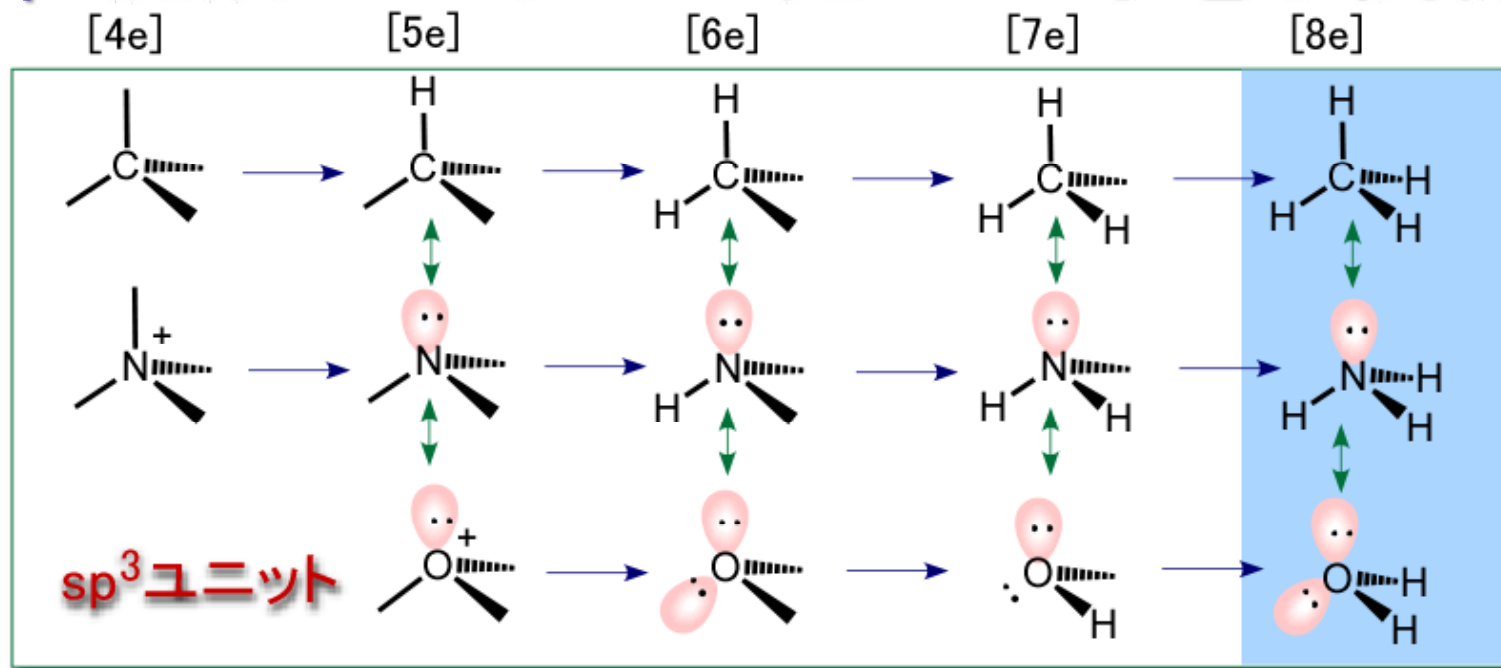
3重結合(sp)ユニット



これらのパーツで自由に分子を組み立ててみよう！



spⁿ混成ユニットの発生と等電子関係





VB法でルイス式を立体化する(1)

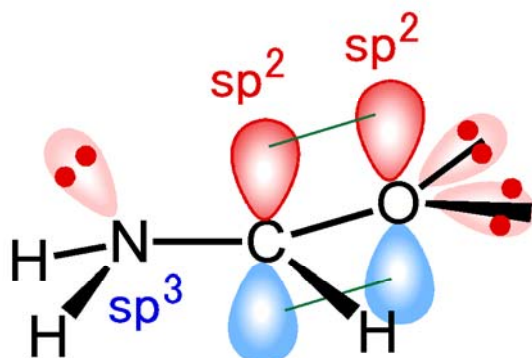
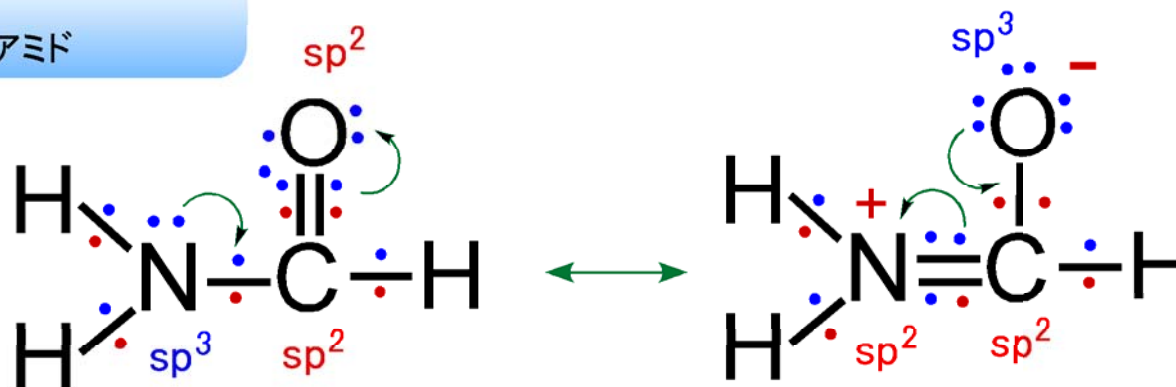


ホルムアミド

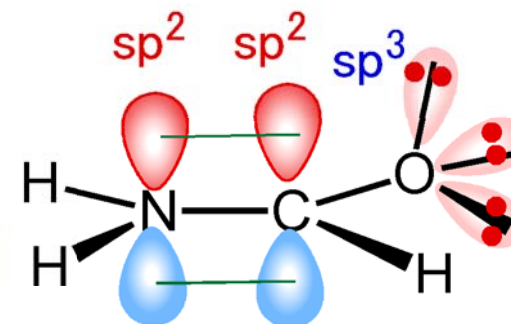
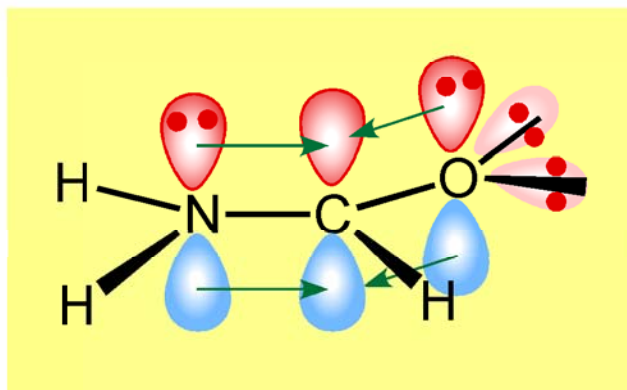
$$V = 3 + 4 + 5 + 6 = 18$$

$$Ncb = (8 \times 3 + 2 \times 3 - 18) / 2 = 6$$

ルイス式



Nに結合する2つのHは非等価
(これはなぜ?)



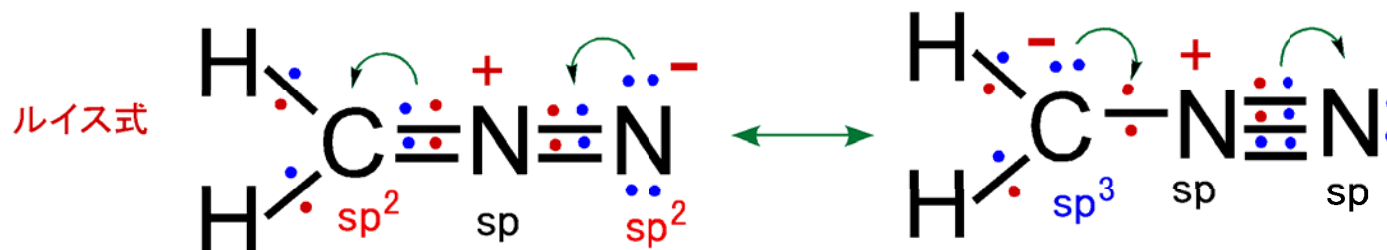


VB法でルイス式を立体化する(2)

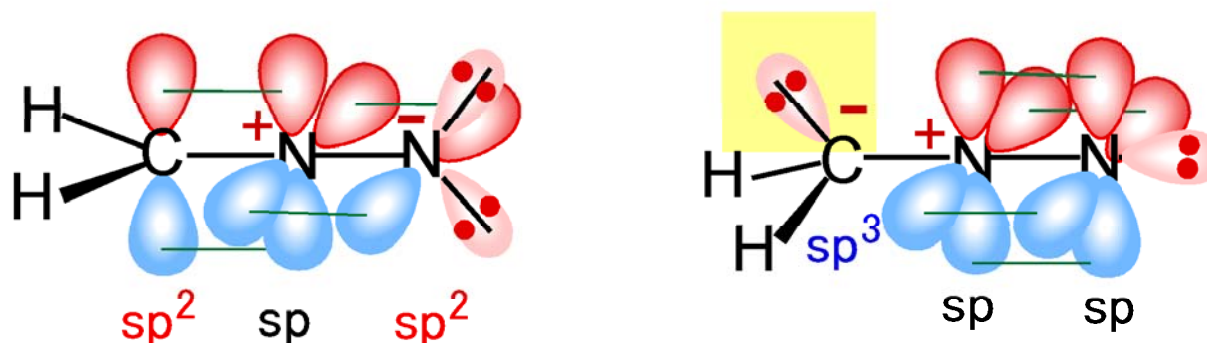


$$V = 4 + 5 \times 2 + 2 = 16$$

$$N_{cb} = (8 \times 3 + 2 \times 2 - 16) / 2 = 6$$



ジアゾメタンの炭素は求核性がある
(これはなぜ?)



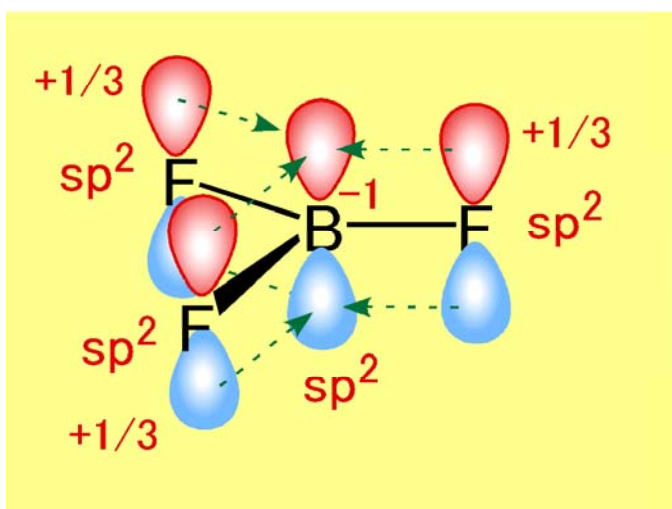
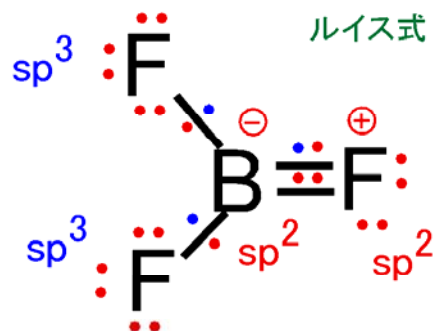


VB法でルイス式を立体化する(3)



$$V = 3 + 7 \times 3 = 24$$

$$N_{cb} = (8 \times 4 - 24) / 2 = 4$$



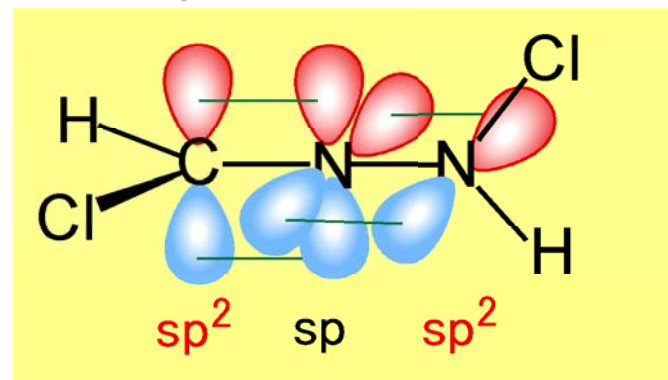
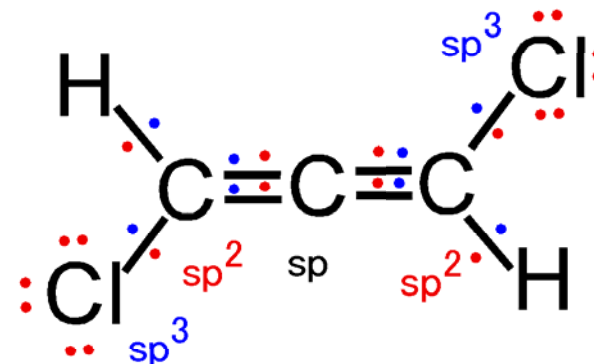
BF_3 は平面正三角形
(これはなぜ?)



2置換アレン

$$V = 4 \times 3 + 7 \times 2 + 2 = 28$$

$$N_{cb} = (8 \times 5 + 2 \times 2 - 28) / 2 = 8$$



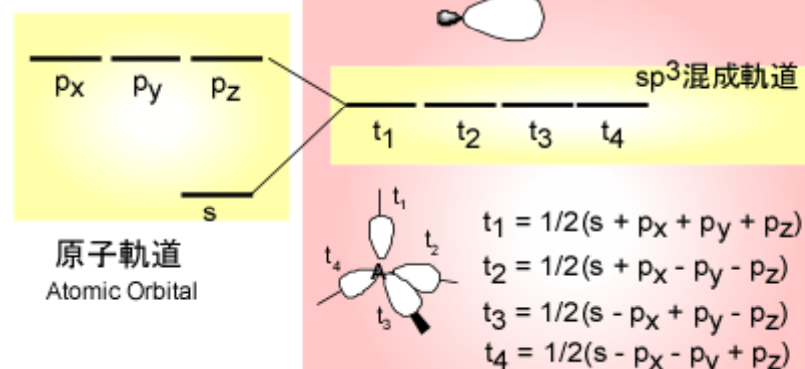
1,3-2置換アレンにはcis,trans
異性体はないが鏡像異性体がある
(これはなぜ?)



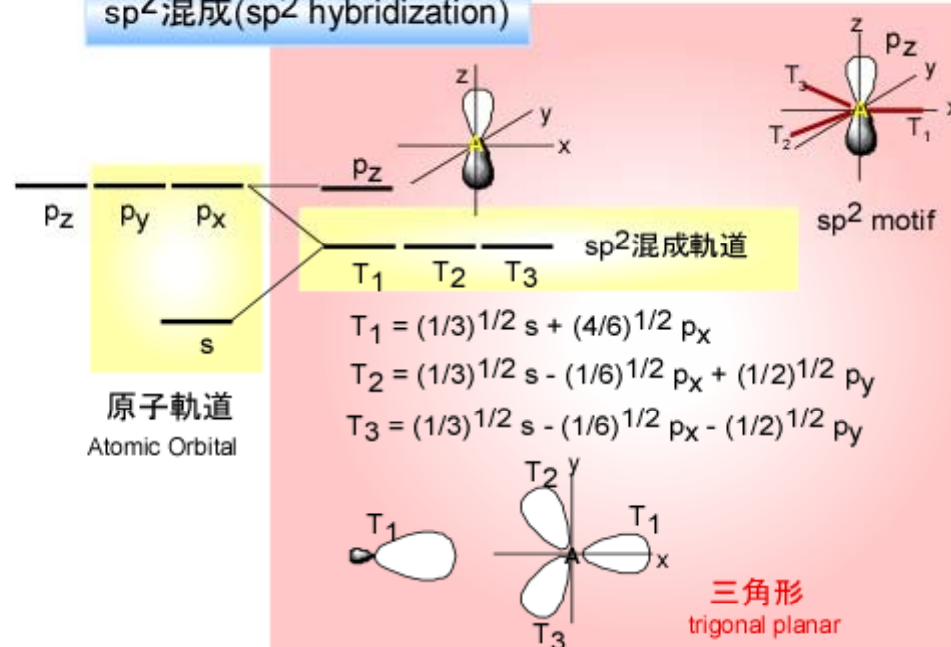
混成軌道 (hybrid orbital)

共有結合の立体的配置(幾何構造)を軌道の概念を用いて理解しやすいように、 n 個の適当な原子軌道(s , p , d 軌道)を混成して n 個の等価な混成軌道(hybrid orbital)を作る。

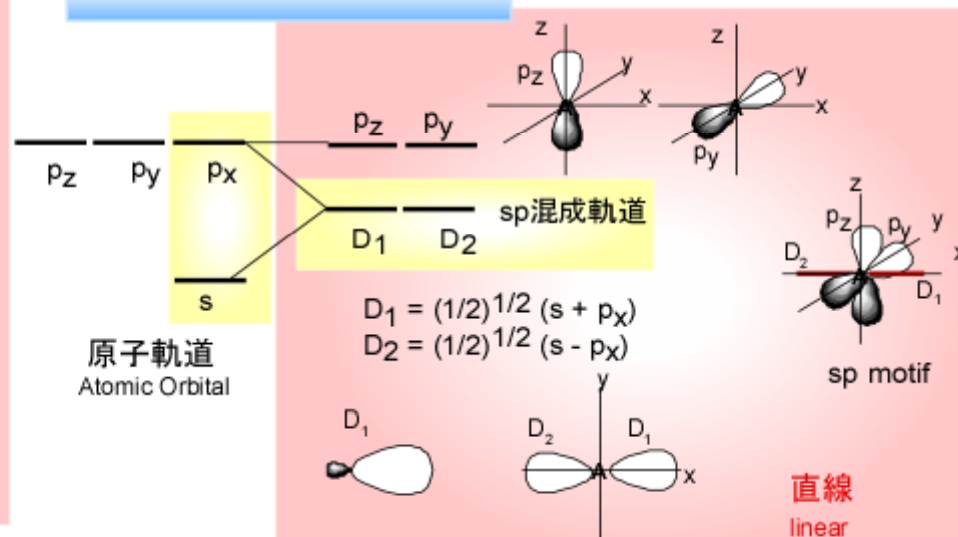
立体的な構造を理解するためには便利であるが、混成の寄与を過大に評価しているためエネルギー的な考察にはMO法が適している。また、重い元素を含む分子では混成軌道を用いた考え方は適さなくなる(原子半径が大きく立体障害が緩和されるため混成する必要がなくなる)。

sp³混成(sp³ hybridization)

正四面体
tetrahedral

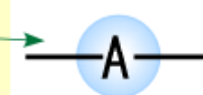

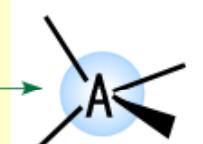
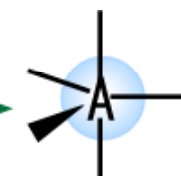

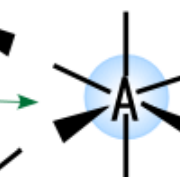
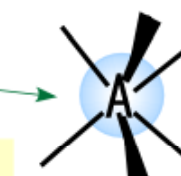
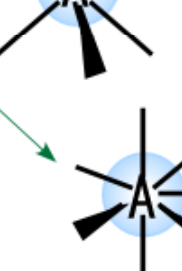
sp²混成(sp² hybridization)

sp混成(sp hybridization)





混成軌道 (hybrid orbital)の種類

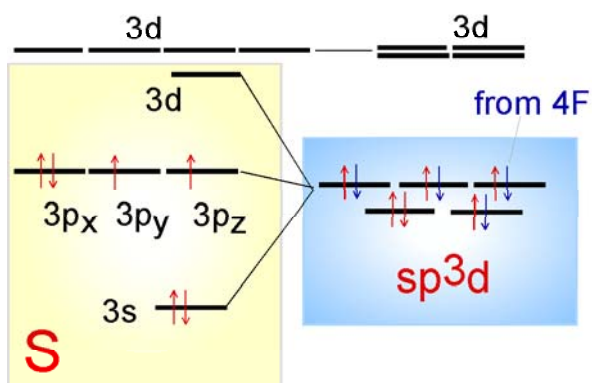
混成軌道の数 価電子対の数	外軌道型 混成軌道	内軌道型 混成軌道	混成軌道の空間的配置
2	sp	ds, dp	linear 
3	sp ²		trigonal planar 
4	sp ³		tetrahedral 
5	sp ³ d	dsp ³	trigonal bipyramidal 
5	sp ² d ²	d ² sp ²	square pyramidal 
6	sp ³ d ²	d ² sp ³	octahedral 
6	sp ^d 4	d ⁴ sp	trigonal prism 
7	sp ³ d ³	d ³ sp ³ , d ⁵ sp	pentagonal bipyramidal 
	nd ≡≡≡	np ≡≡≡	
	np ≡≡≡	ns —	
	ns —	(n-1)d ≡≡≡	
	典型元素	遷移金属元素	

超原子価化合物
の解釈(現在はあ
まり認められてい
ない)

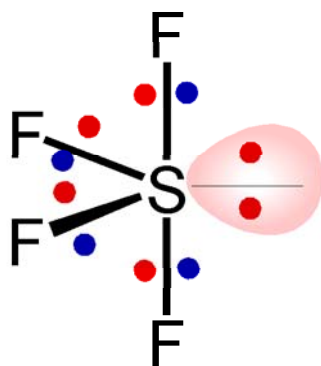


混成軌道 (hybrid orbital) の応用例

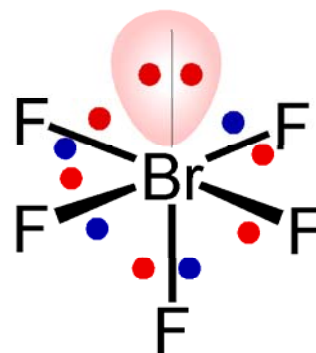
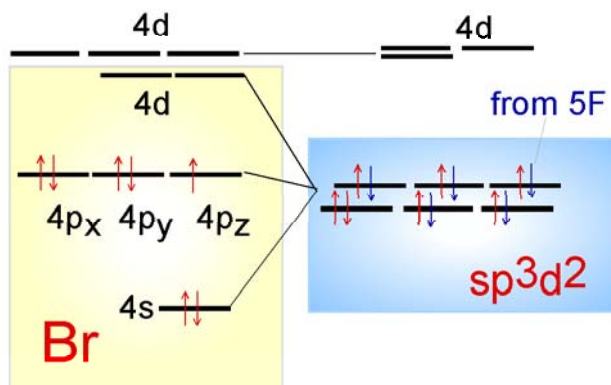
SF₄ sp³d混成



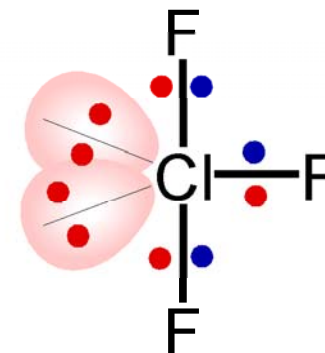
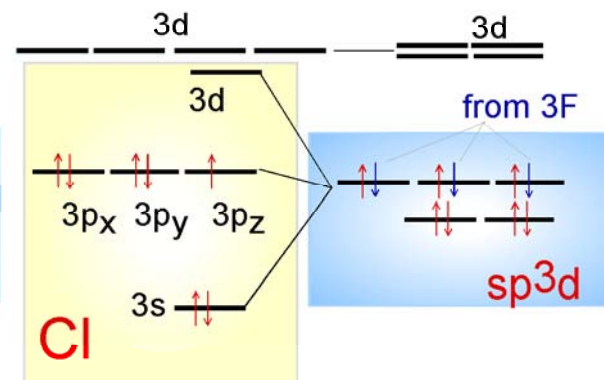
Atomic Orbital



BrF₅ sp³d²混成



ClF₃ sp³d混成



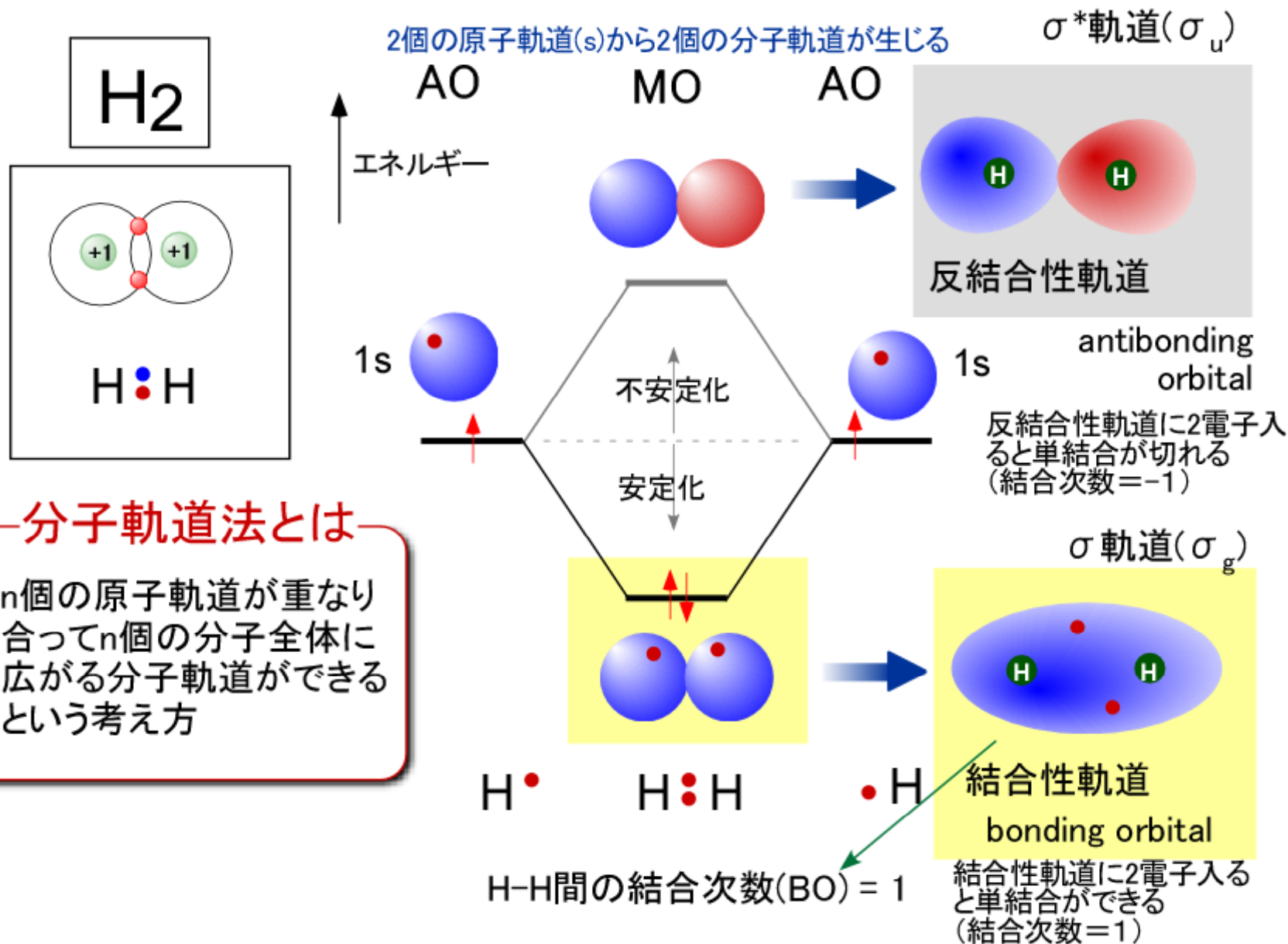


§4 分子軌道法 (MO法)

分子軌道の考え方が最も精度の高い
電子状態の分析につながっていく！



水素分子

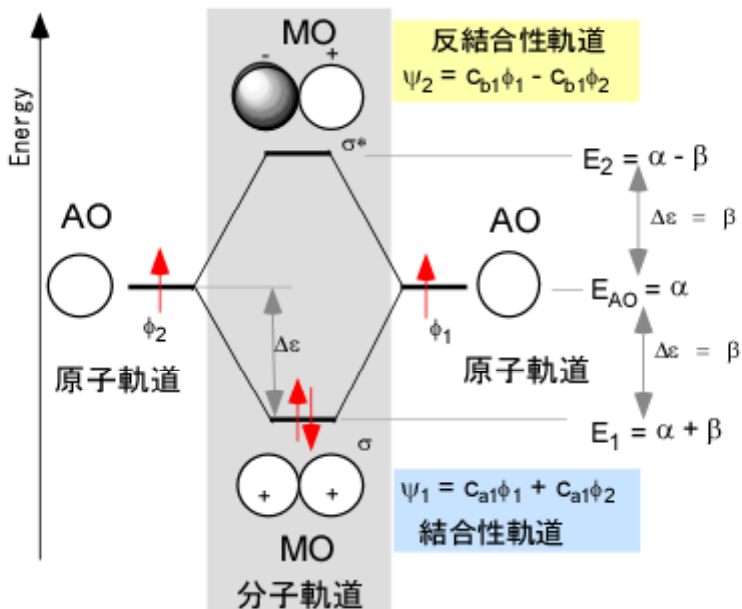


分子軌道法とは
 n個の原子軌道が重なり合
 ってn個の分子全体に
 広がる分子軌道ができる
 という考え方



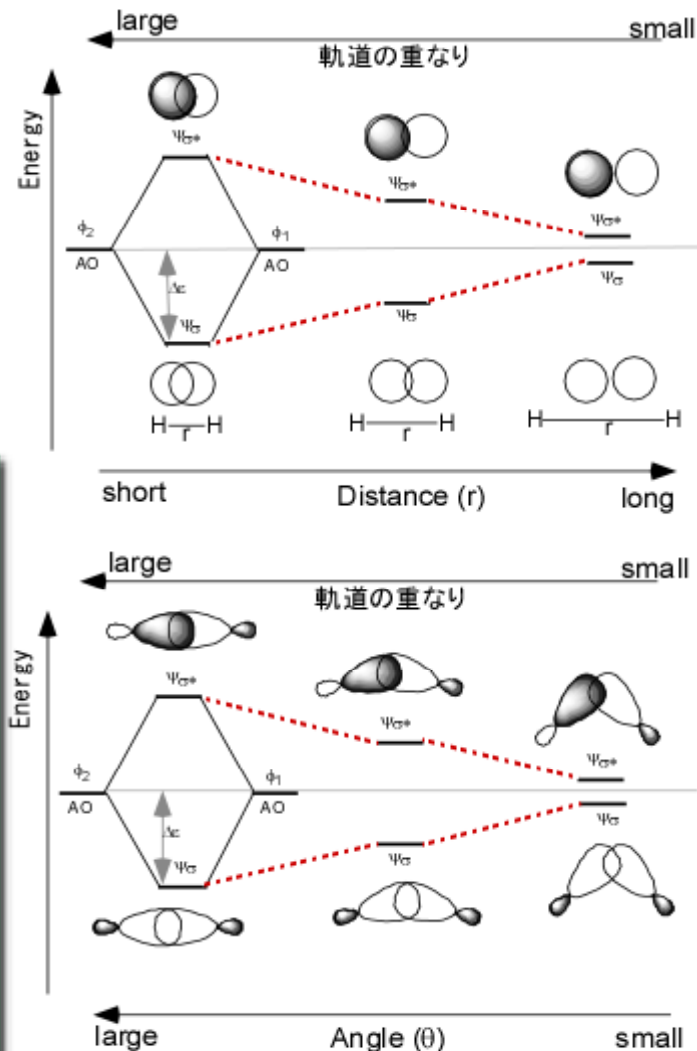
分子軌道のイメージ

分子軌道の生成の直観的理解



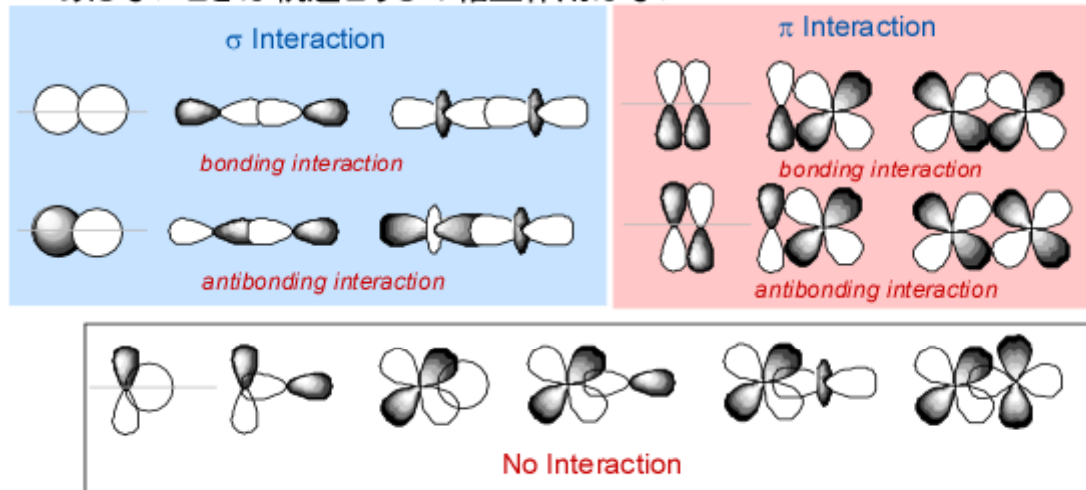
Walshダイアグラム

軌道と軌道の重なりが大きくなるほど結合性軌道はより安定化し、反結合性軌道はより不安定化する



軌道の重なりに関する対称適合則

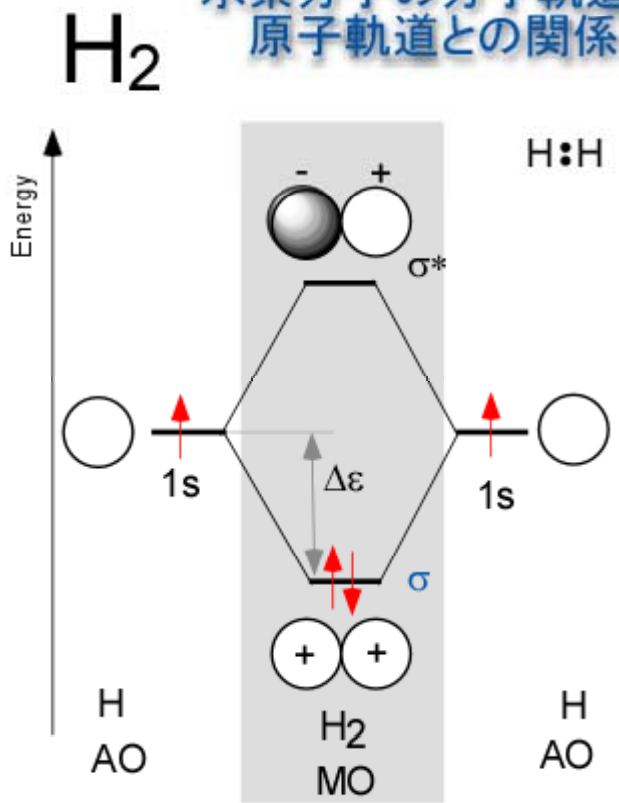
軌道と軌道の対称性が一致したときのみ軌道の重なりが発生し、対称性が一致しないときは軌道どうしの相互作用はない





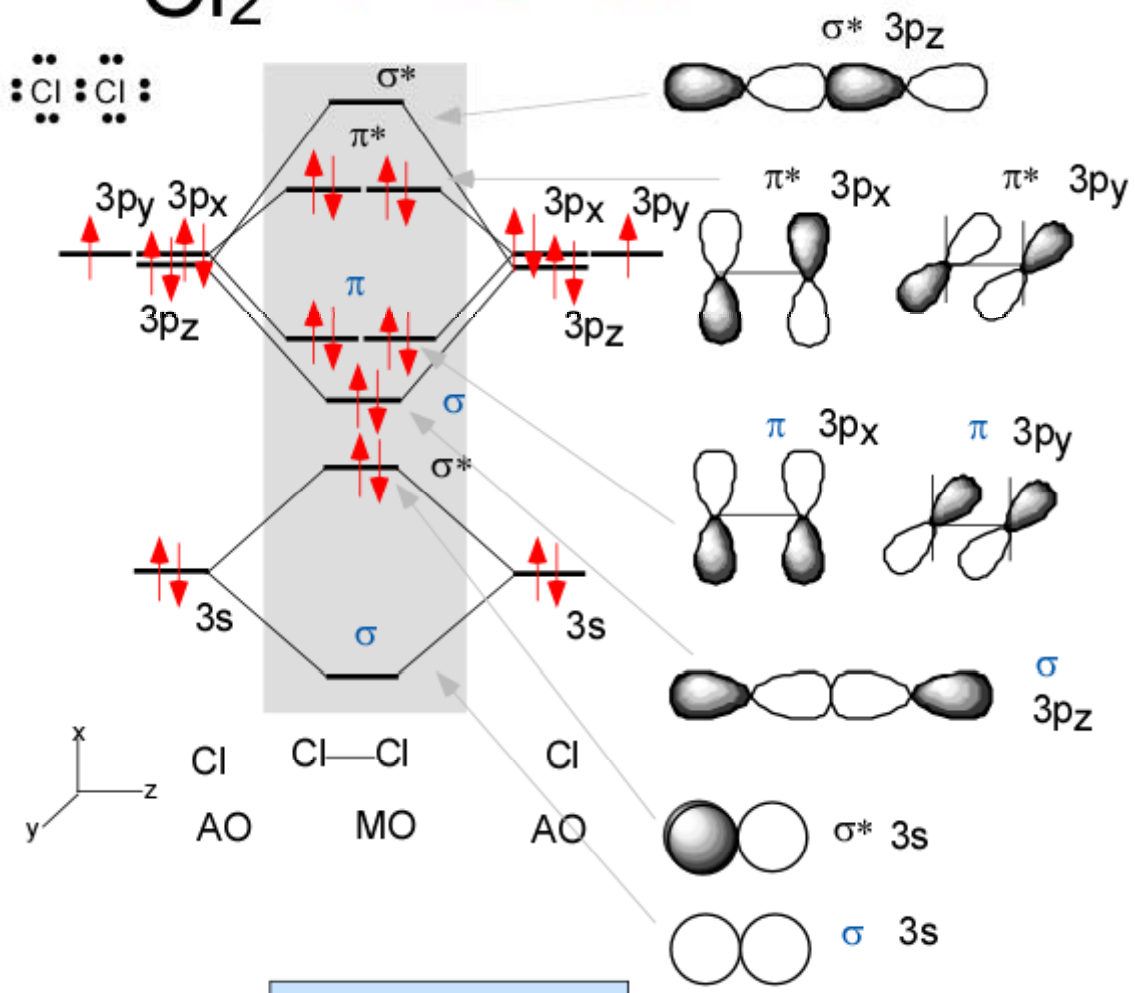
等核2原子分子の分子軌道

水素分子の分子軌道と原子軌道との関係



	valence electrons	Formation energy ΔE	Bond Order (BO)
H_2	2	$-2\Delta\epsilon$	1
H_2^+	1	$-\Delta\epsilon$	0.5
H_2^-	3	$-\Delta\epsilon$	0.5
He_2	4	0	0
He_2^+	3	$-\Delta\epsilon$	0.5

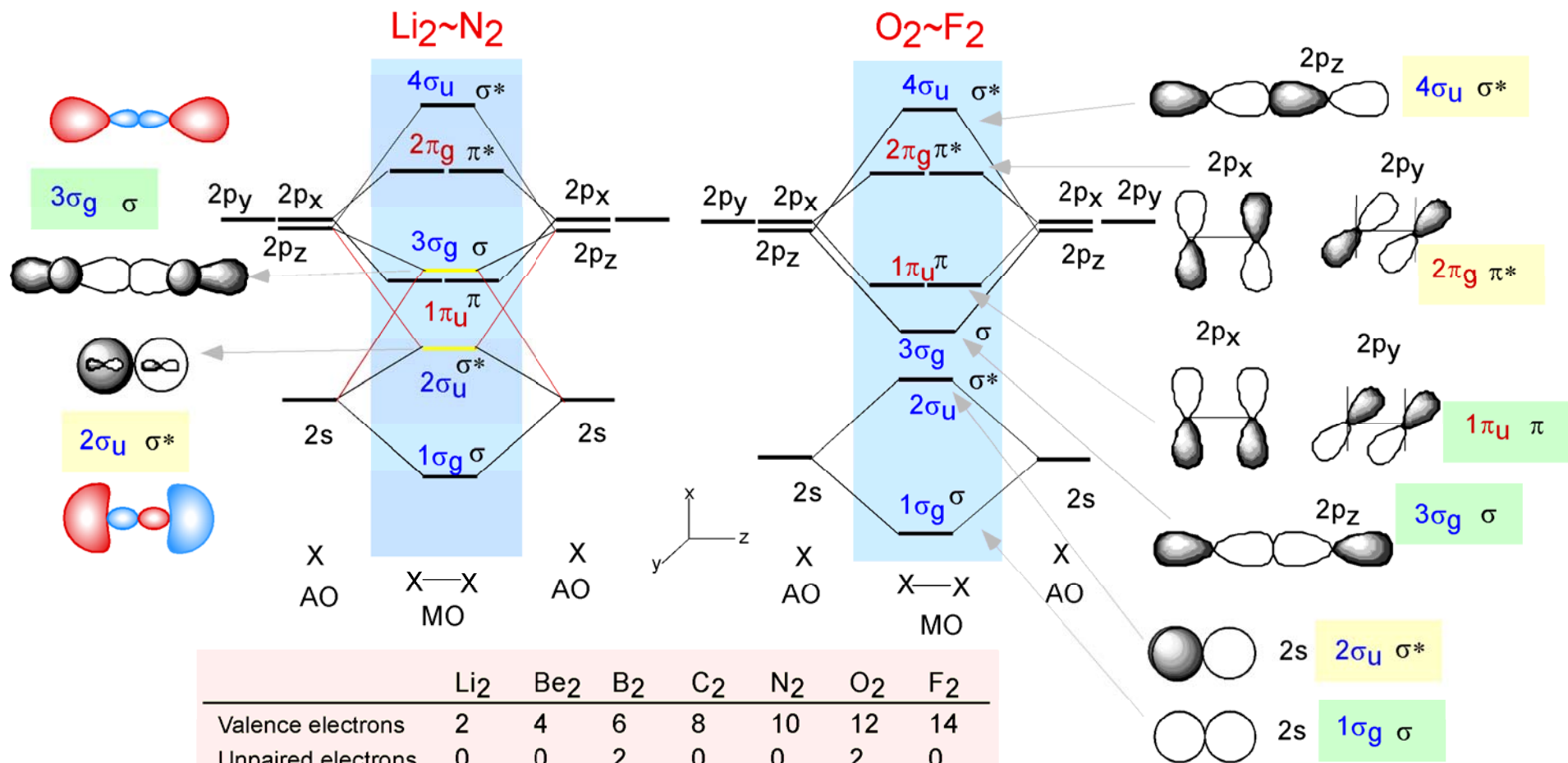
塩素分子の分子軌道と原子軌道との関係



Cl_2 BO = 1
 Cl_2^+ BO = 1.5



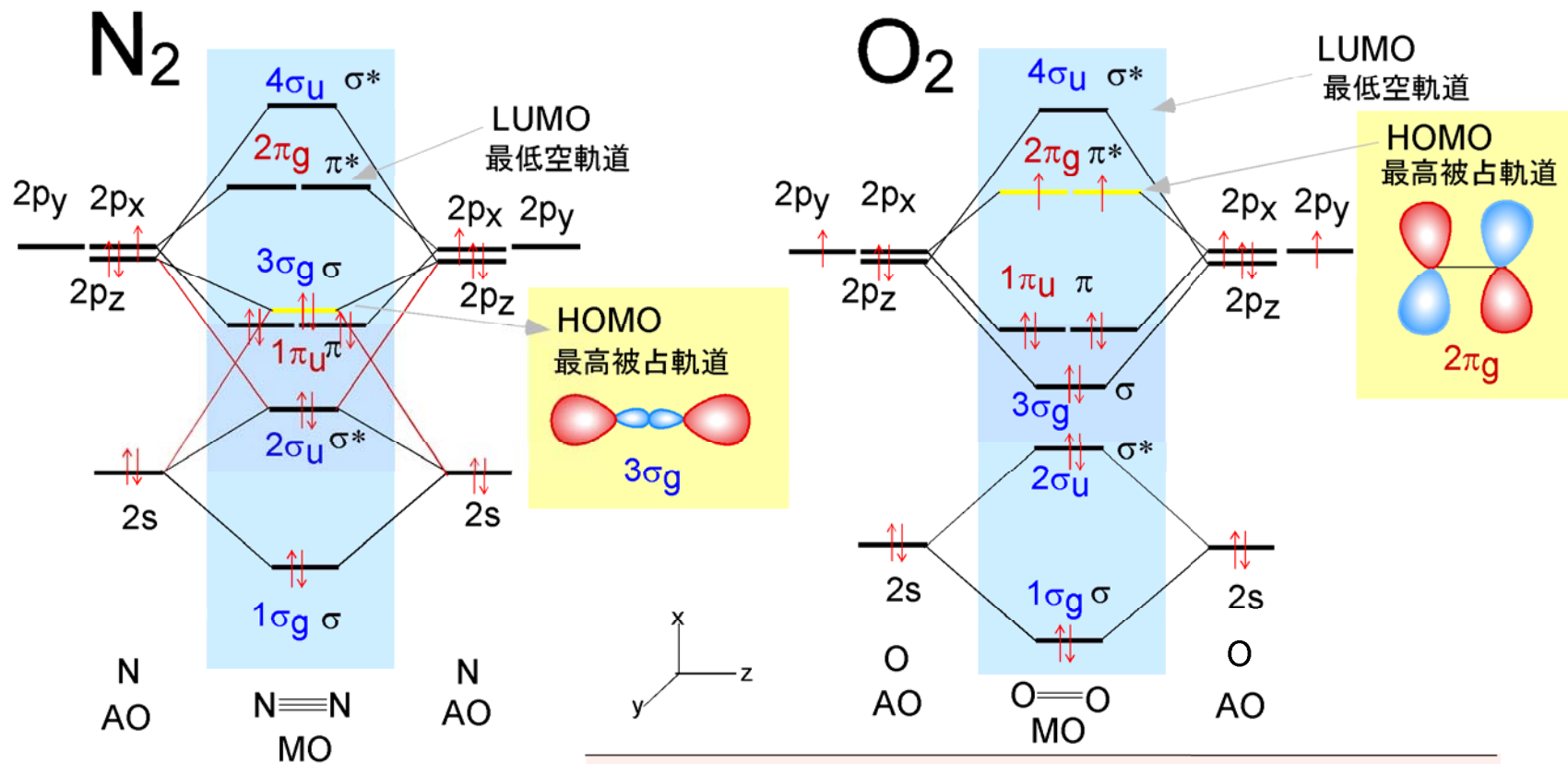
第二周期元素の等核2原子分子の分子軌道



	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
Valence electrons	2	4	6	8	10	12	14
Unpaired electrons	0	0	2	0	0	2	0
BO	1	0	1	2	3	2	1
Distance(X-X), Å	2.673	-	1.59	1.243	1.098	1.208	1.41
Bond formation energy, kJ/mol	101	-	291	599	942	494	155



窒素分子と酸素分子



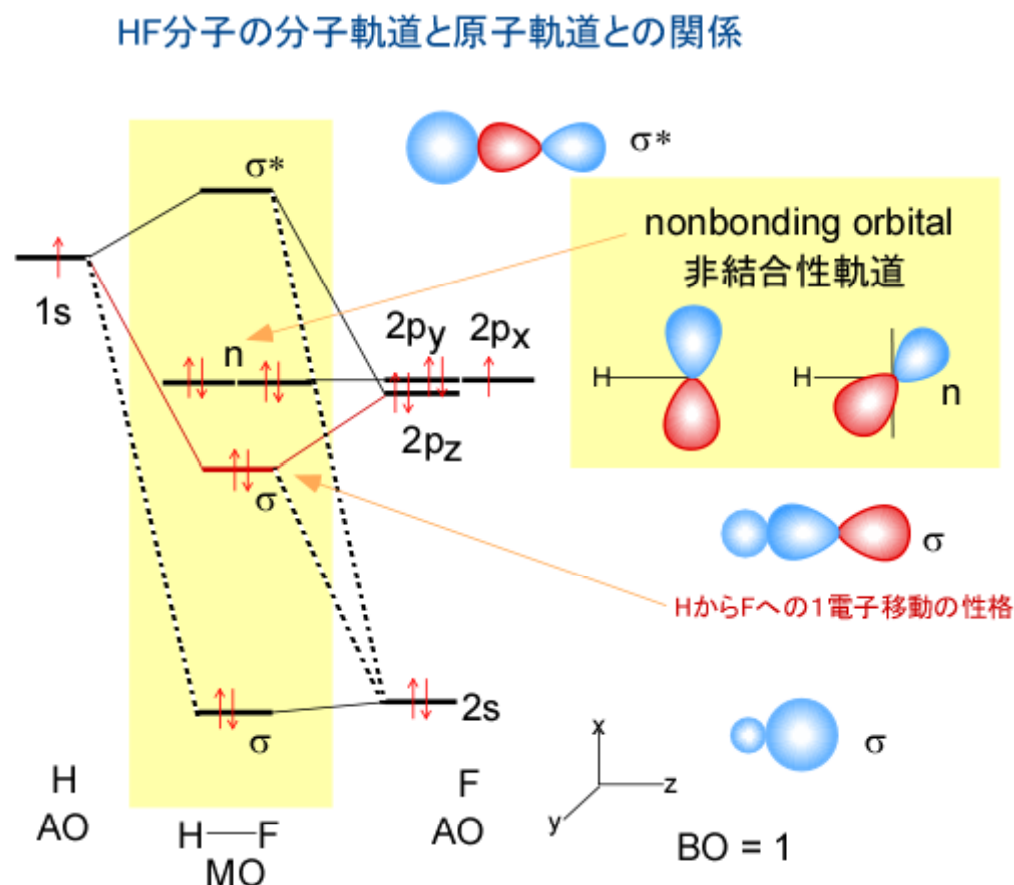
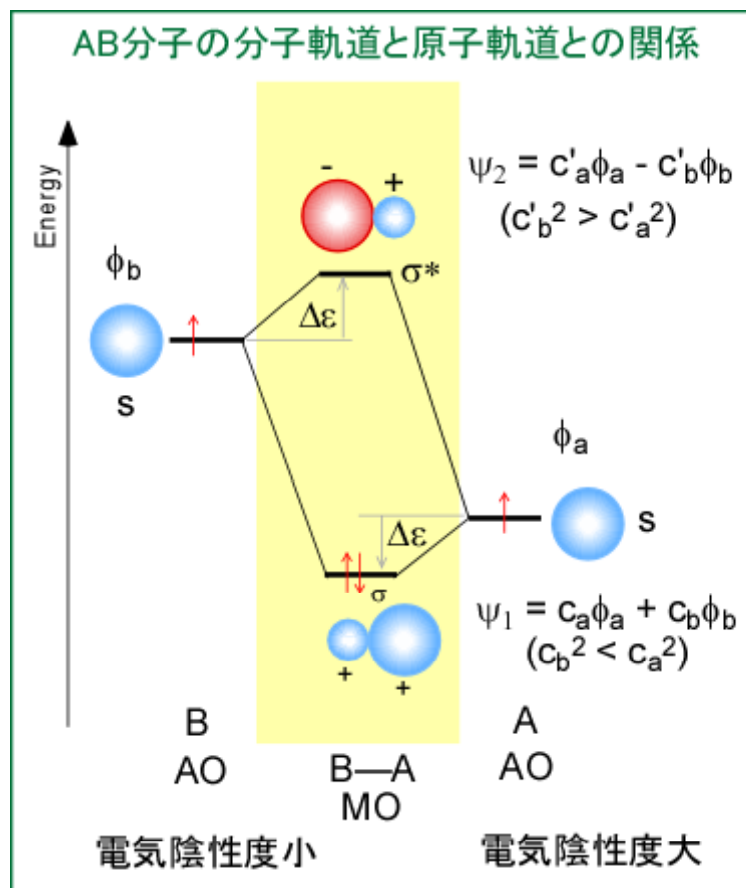
N₂ BO = 3.0

N₂⁺ BO = 2.5

	O ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁻	O ₂ ²⁻
Valence electrons	11	12	13	14
Unpaired electrons	1	2	1	0
BO	2.5	2	1.5	1
Distance(O-O), Å	1.12	1.21	1.33	1.49
ν _{O-O} , cm ⁻¹	1905	1580	1097	802



異核2原子分子の分子軌道

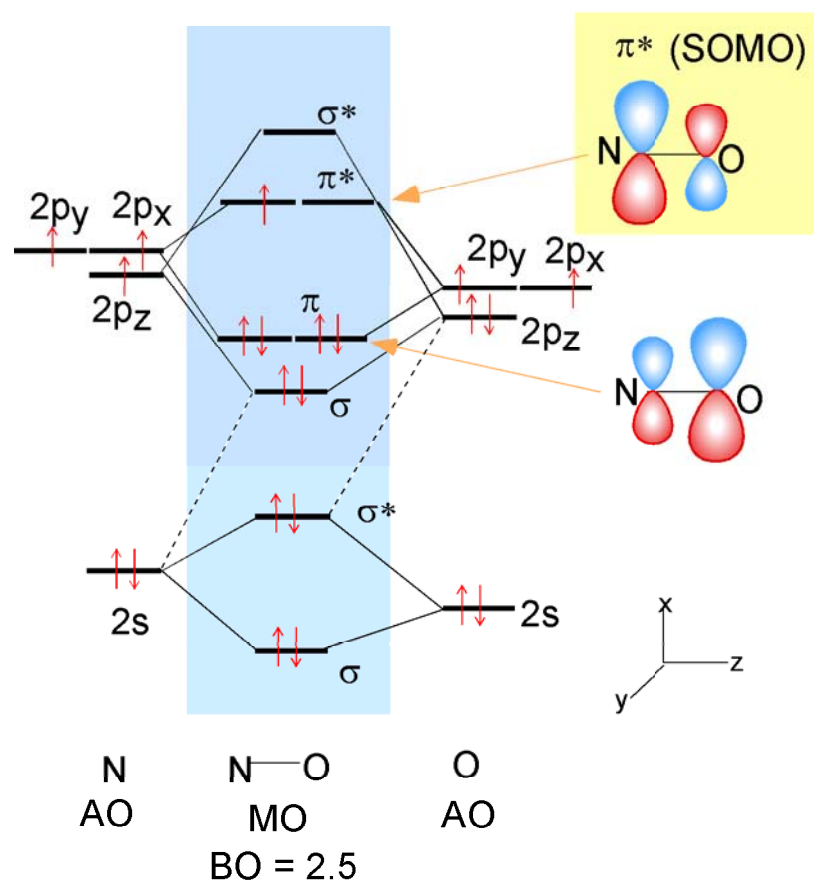


- 電気陰性度の大きい原子が結合性軌道に大きく寄与する
- 電気陰性度の小さい原子が反結合性軌道に大きく寄与する
- $\Delta\epsilon$ は等核2原子分子ほど大きくない
- $\Delta\epsilon$ はAOのエネルギー差が小さいほど、また、重なりが大きいほど大きくなる。以下の値に比例

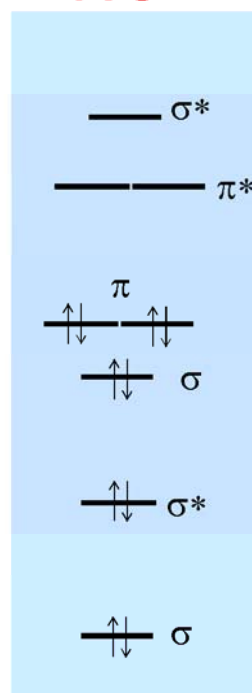


一酸化窒素の電子状態

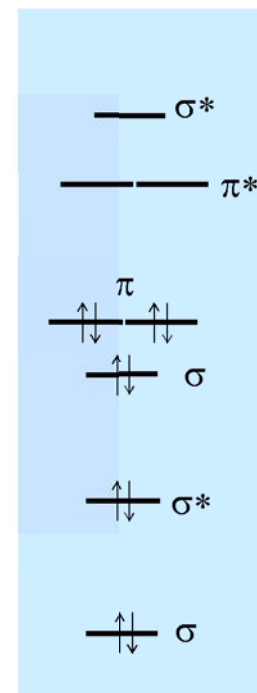
NO分子の分子軌道と原子軌道との関係



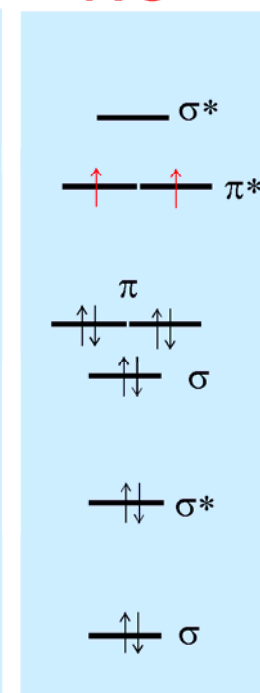
NO⁺



NO



NO⁻

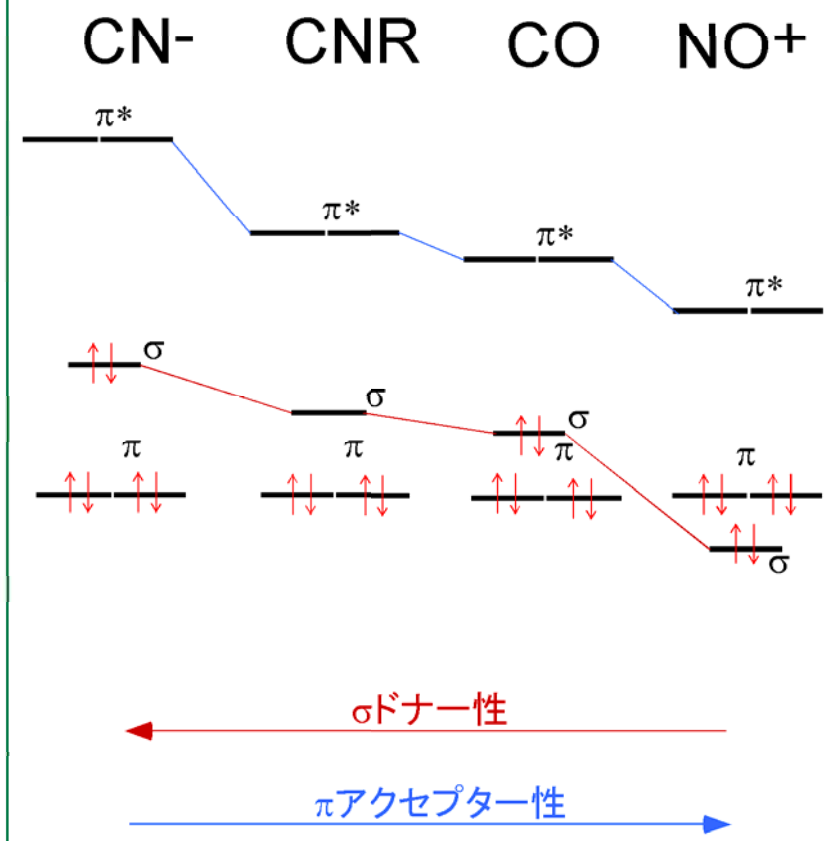
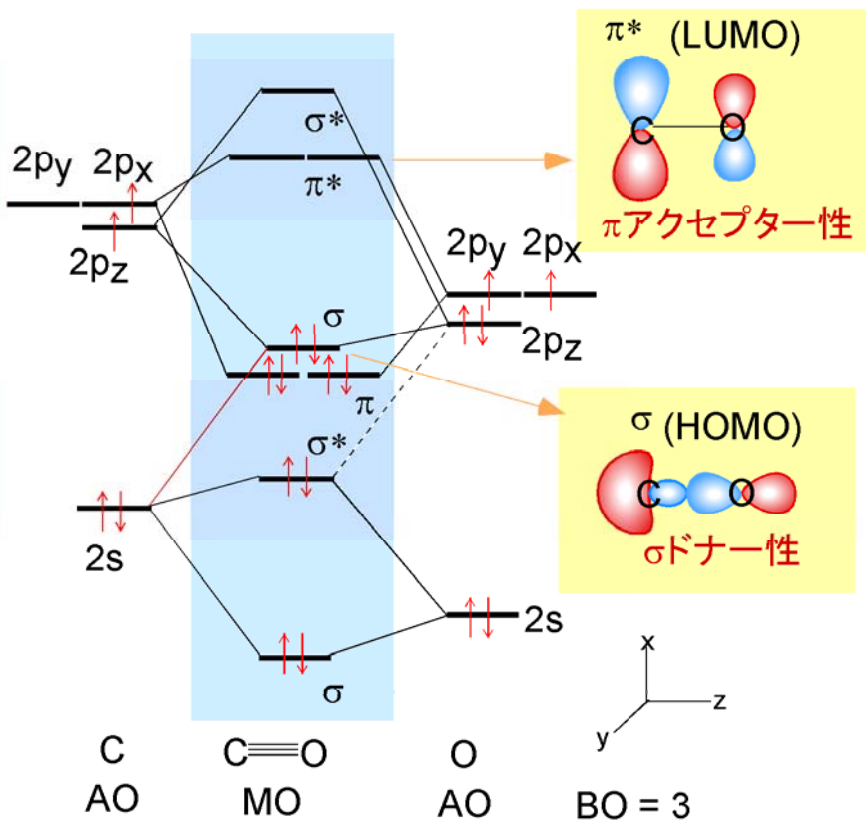


VE	10	11	12
unpaired electrons	0	1	2
BO	3	2.5	2
d(N-O)	1.06 Å	1.15 Å	



一酸化炭素の電子状態

CO分子の分子軌道と原子軌道との関係



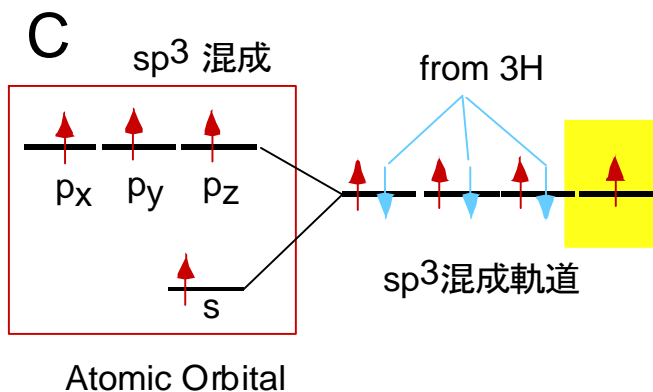


多原子分子の構造と電子状態
を混成軌道を用い簡単な
分子軌道法で考える
(ごく定性的)



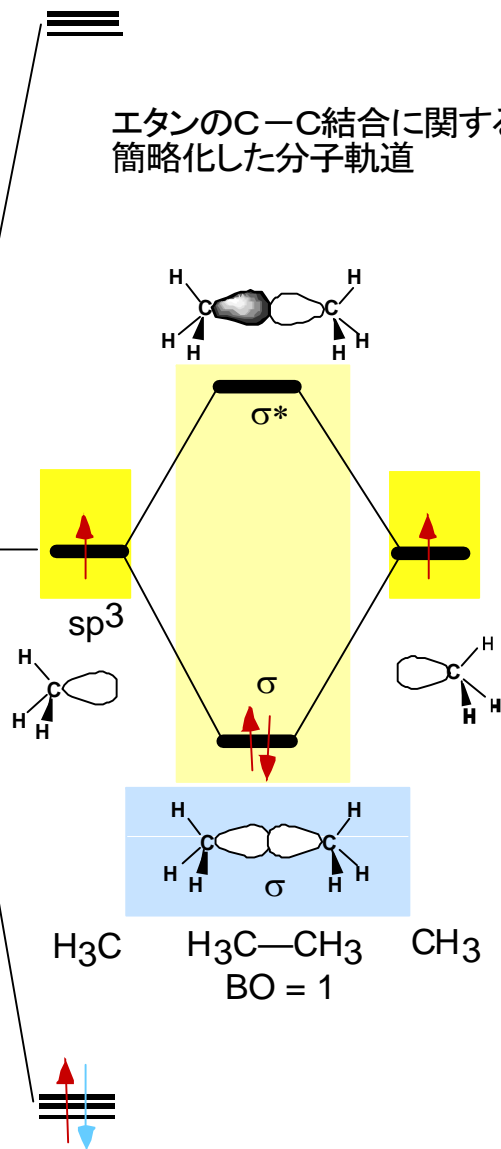
混成軌道をうまく使うとMOの解釈が容易(sp^3 混成軌道を使う)

立体構造的特徴を表現した混成軌道を適宜うまく使うと分子軌道法的な解釈を容易にすることができる。ただし、精度は低い。

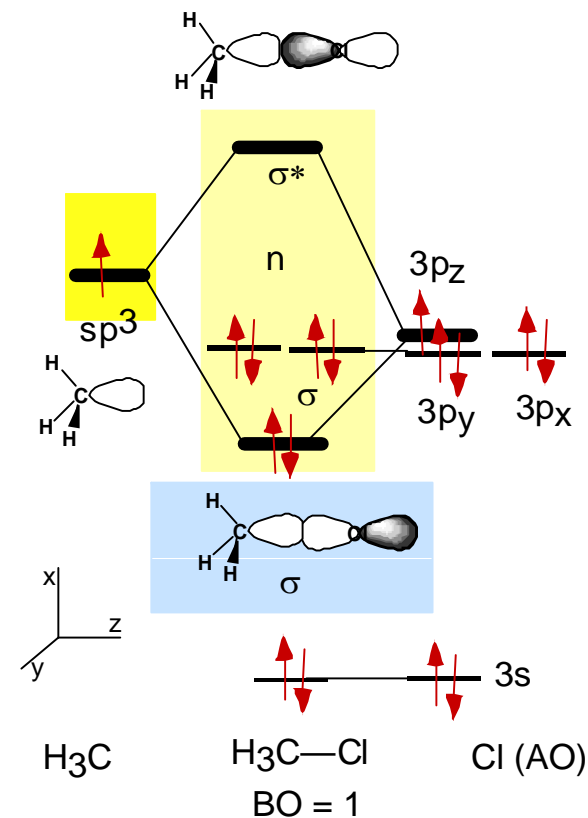


混成軌道を用いてある原子団をフラグメント化し、注目している結合に関する分子軌道を混成軌道を原子軌道として考慮することによりMOダイアグラムを直感的に立体構造を反映させながら作成することができる

エタンのC-C結合に関する簡略化した分子軌道



クロロメタンのC-Cl結合に関する簡略化した分子軌道

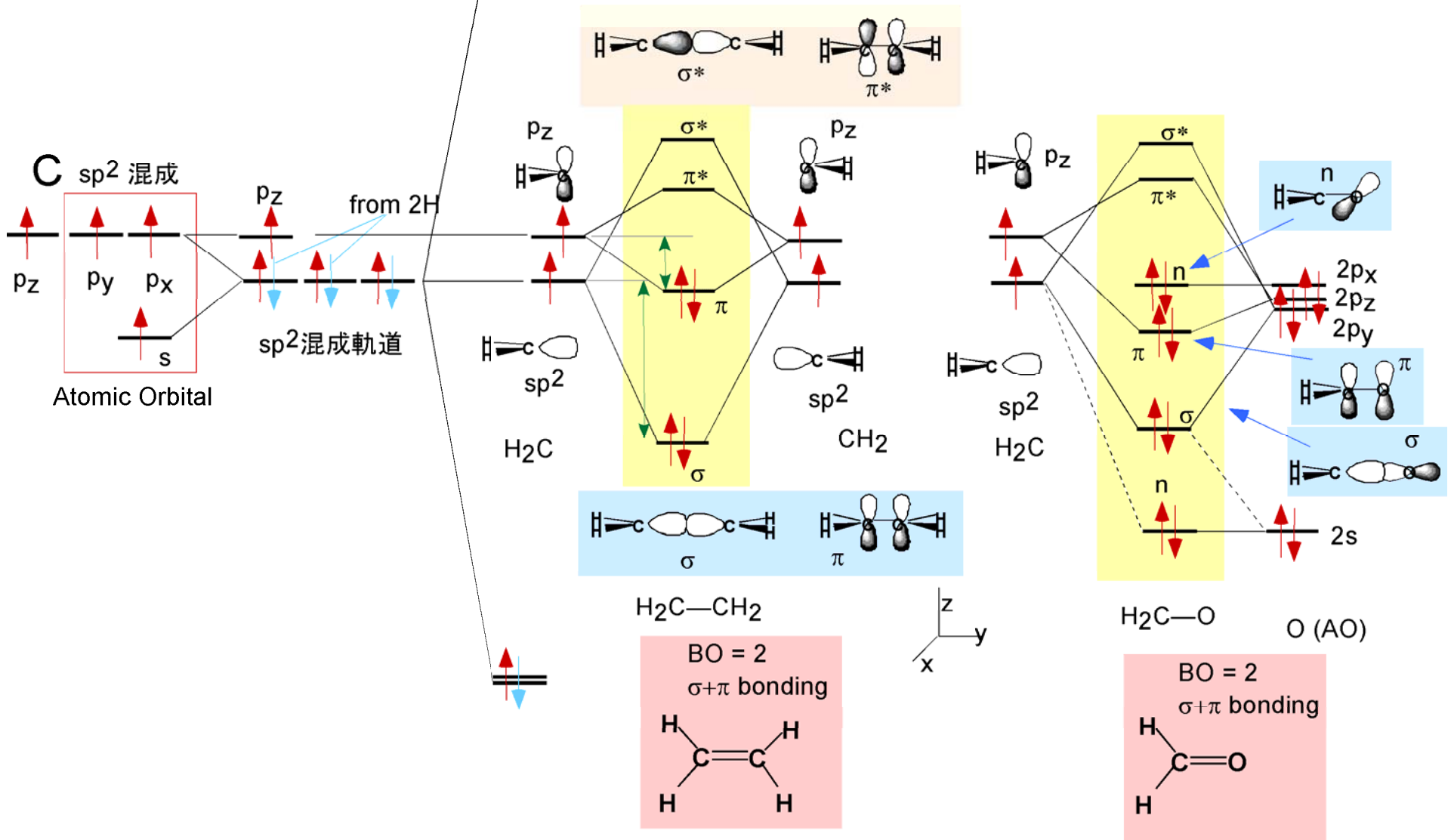




混成軌道をうまく使うとMOの解釈が容易(sp^2 混成軌道を使う)

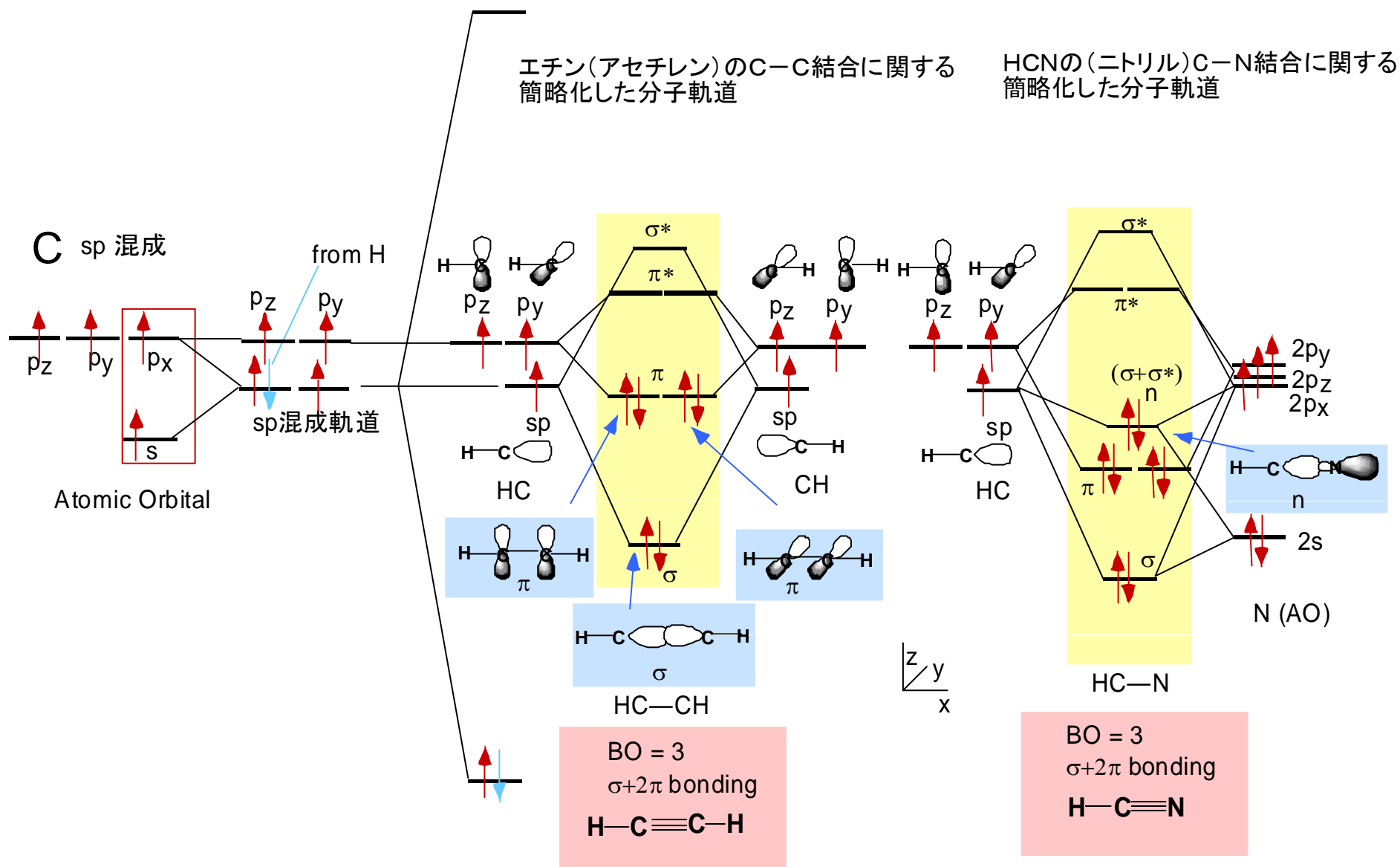
エテンのC-C結合に関する簡略化した分子軌道

ホルムアルデヒドのC-O結合に関する簡略化した分子軌道





混成軌道をうまく使うとMOの解釈が容易(sp混成軌道を使う)





多原子分子の構造と電子状態 を分子軌道法で考える (ずいぶん複雑)



軌道の対称性と群論

指標表を使う

点群の記号

類の記号 (対称要素)

類の数

C_{3v} ($3m$)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2	
A_2	1	1	-1	R_z		
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (zx, yz)	

既約表現の記号

各既約表現に属する軌道や回転操作

指標

() 内は縮退している

1:その対称操作に関して対称
-1:その対称操作に関して反対称
1,-1以外:ちょっと複雑

点群 C_{3v} のある表現を既約表現に簡約する

$\Gamma(ABC)$	E	C_3	σ_v
	3	0	1

$\chi(R)$

$a(irr) = (1/h) \sum_R \chi(R) \chi'(R)$

表現 $\Gamma(ABC)$ 指標に既約表現 R が含まれる回数

$$a(A_1) = (1/6)(1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1) = 1$$

$$a(A_2) = (1/6)(1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times (-1) \times 1) = 0$$

$$a(E) = (1/6)(2 \times 3 + 2 \times (-1) \times 0 + 3 \times 0 \times 1) = 1$$

$\Gamma(ABC) = A_1 + E$ に可約 (分解) される。

いくつかの点群の指標表

C_{2v} ($2mm$)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	zx
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

g, u を考慮

$D_{2h}=V_h$ (mmm)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h=8$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	zx
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

C_{3v} ($3m$)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2	
A_2	1	1	-1	R_z		
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (zx, yz)	

$'$ を考慮

D_{3h} ($6m2$)	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2	
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E''	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)

C_{4v} ($4mm$)	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=8$	
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(zx, yz)

g, u を考慮

D_{4h} ($4/mmm$)	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	x^2-y^2	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		z
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$ (注)	$\infty\sigma_v$	$h=\infty$	
$A_1(\Sigma^+)$	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2(\Sigma^-)$	1	1	-1	R_z	
$E_1(\Pi)$	2	$2 \cos \phi$	0	(x, y) (R_x, R_y)	(zx, yz)
$E_2(\Delta)$	2	$2 \cos 2\phi$	0		(xy, x^2-y^2)
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots		

注: $\phi = \pi$ のときは 1 個のみ。

g, u を考慮

$D_{\infty h}$

T_d ($43m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h=24$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, yz, zx)

O_h ($m3m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h=48$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$	
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(R_x, R_y, R_z)	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(xy, yz, zx)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		



<便利> 各点群における配位子軌道の対称適合関数 (軌道) と既約表現

$D_{\infty h}$ C_{2v}	D_{3h} C_{3v} (つづき)	D_{4h} C_{4v} (つづき)	D_{3h} C_{3v} (つづき)	D_{6h} C_{6v} (つづき)	D_{6h} C_{6v} (つづき)	O_h (つづき)	O_h (つづき)	O_h (つづき)
Σ_g^+ A_1	E' E	E_u E	E_2' E_2	B_{2u} B_2	E_{2u} E_2	E_g	T_{1u}	T_{1g}
Π_g A_2 p_x B_2 p_z	A_1'' A_1	A_{2u} A_1	A_2'' A_1	E_{1u} E_1	T_d	T_{1u}	T_{1g}	T_{1g}
Π_u B_1 p_x A_1 p_z	E'' E	E_g E	E_1'' E_1	E_{2g} E_2	A_1	T_{1u}	T_{2g}	T_{2g}
Σ_u^+ B_2	B_{2u} B_2	B_{2g} B_2	E_2'' E_2	A_{2u} A_1	T_2	T_{1u}	T_{2g}	T_{2u}
Σ_g^+ A_1	D_{4h} C_{4v}	D_{5h} C_{5v}	D_{3h} C_{3v}	B_{2g} B_1	O_h			
Σ_u^+ B_2	A_{1g} A_1	A_1' A_1	A_{1g} A_1	A_{2g} A_2	A_{1g} A_1			
Σ_g^+ A_1	A_{2g} A_2	A_2' A_2	A_{2g} A_2	A_{2g} A_2	E_{1g} E_1			
Σ_u^+ B_2	B_{1g} B_1	E_1' E_1	A_{2g} A_2	B_{1u} B_1	A_{1g}			
Σ_g^+ A_1	B_{2g} B_2		B_{1u} B_1					

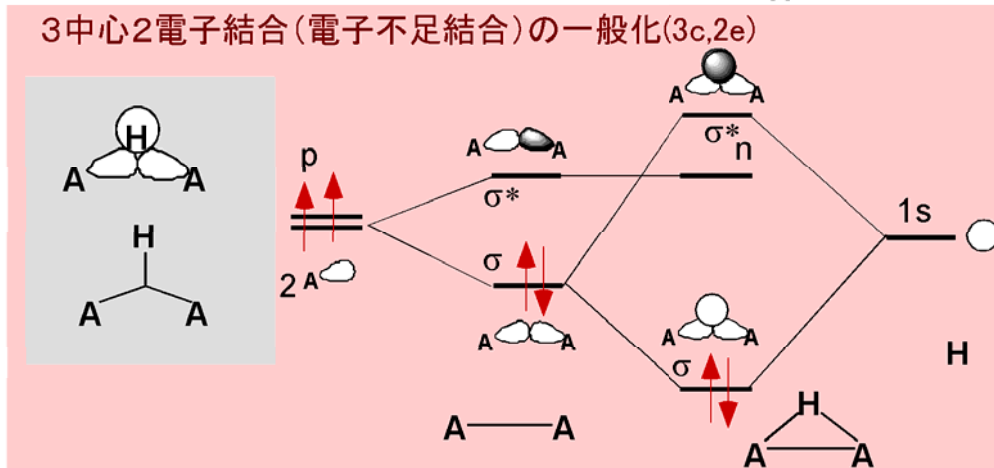
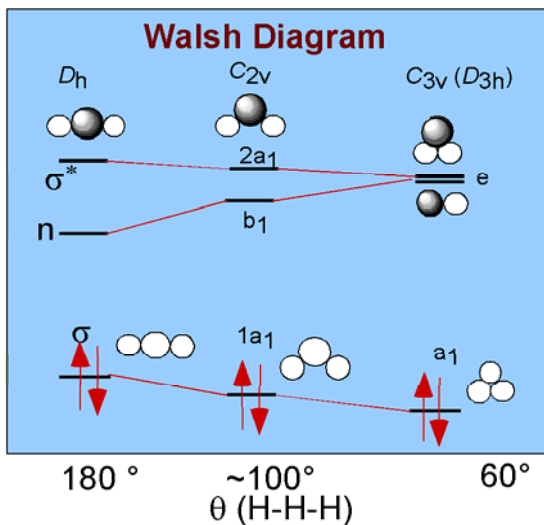
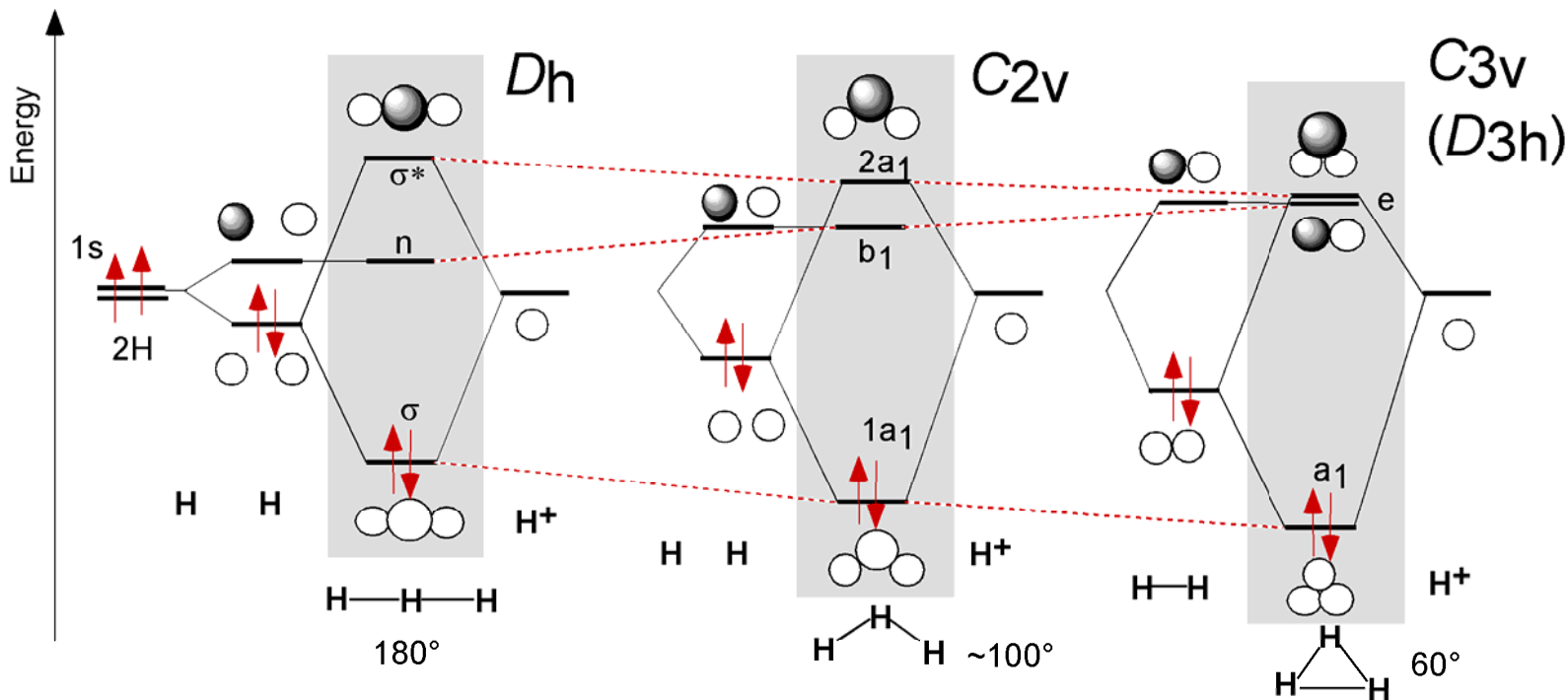
<便利> 各点群における原子軌道の既約表現

	$D_{\infty h}$	C_{2v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{4h}	C_{4v}	D_{5h}	C_{5v}	D_{6h}	C_{6v}	T_d	O_h
s	Σ_g^+	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x	Π_u	B_1	E'	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_y	Π_u	B_2	E'	E	E_u	E	E_1'	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_z	Σ_u^+	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	A_2''	A_1	A_{2u}	A_1	T_2	T_{1u}
d_z^2	Σ_g^+	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	A_1'	A_1	A_{1g}	A_1	E	E_g
$d_{x^2-y^2}$	Δ_g	A_1	E'	E	B_{1g}	B_1	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	E	E_g
d_{xy}	Δ_g	A_2	E'	E	B_{2g}	B_2	E_2'	E_2	E_{2g}	E_2	T_2	T_{2g}
d_{yz}	Π_g	B_2	E''	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}
d_{zx}	Π_g	B_1	E''	E	E_g	E	E_1''	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}

軌道の対称性と群論

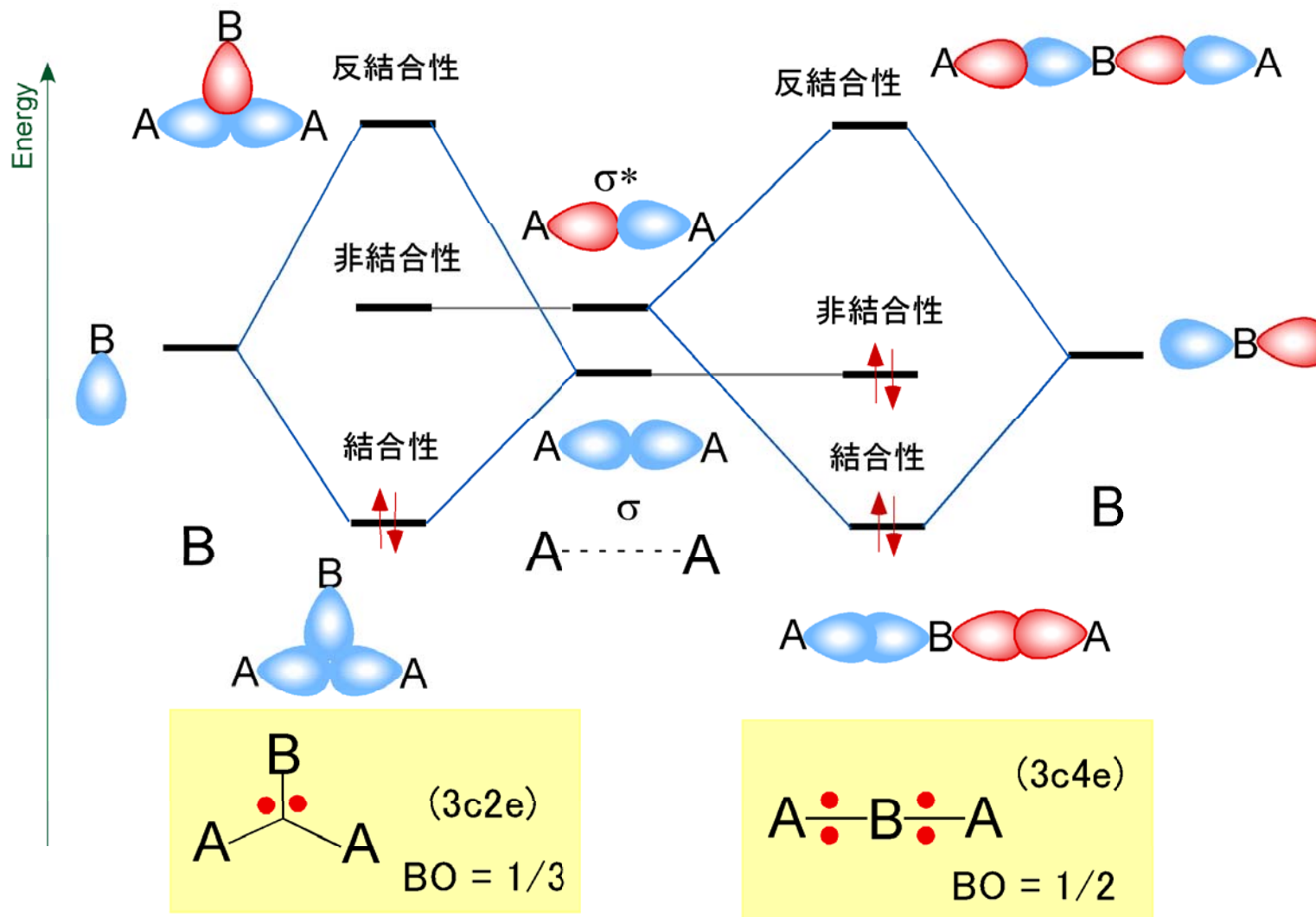


H³⁺イオンの構造と分子軌道との相関(簡単なWalshダイアグラム)



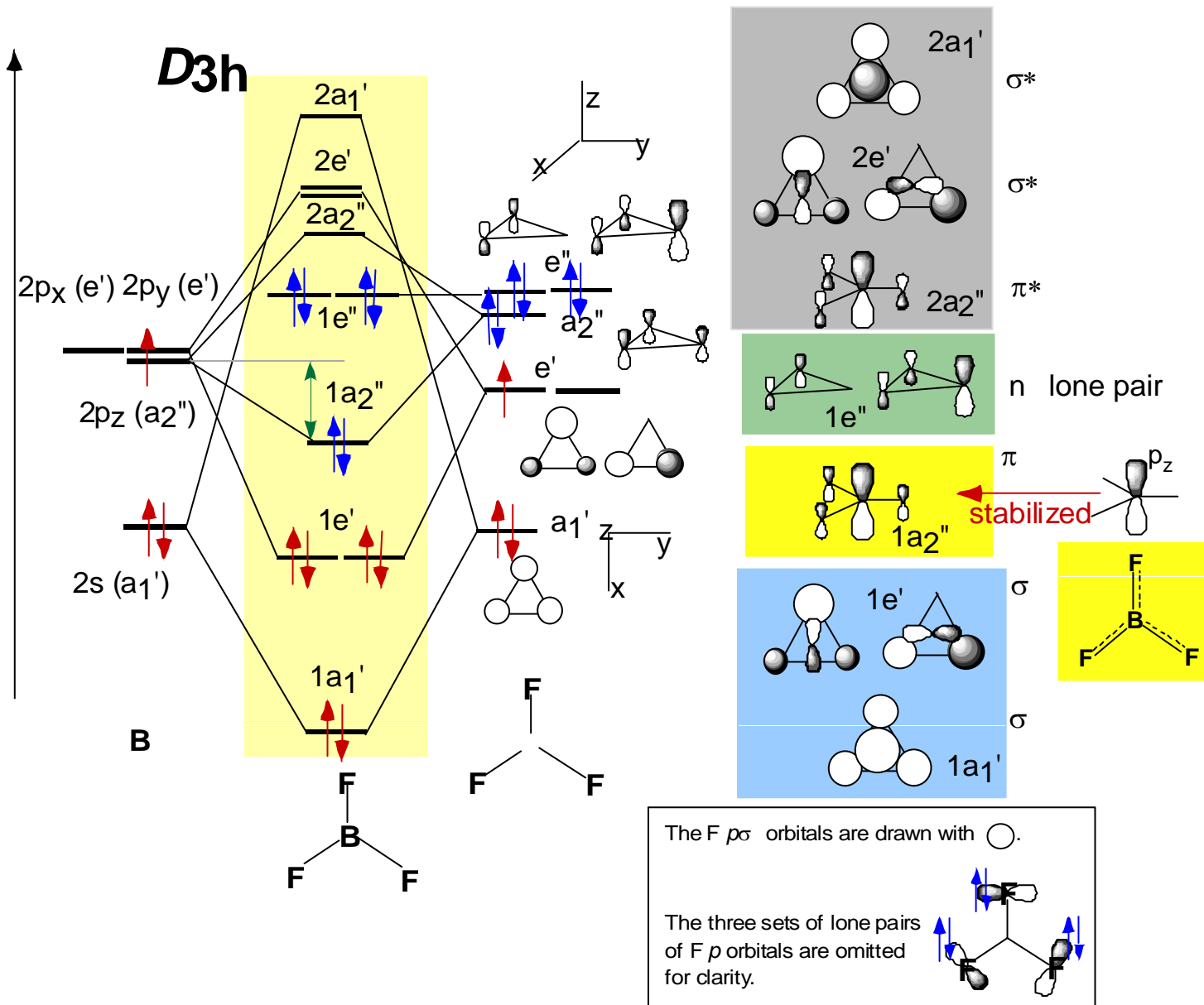


3中心2電子結合と3中心4電子結合(電子不足結合の紹介)





BF₃分子の構造と分子軌道(配位子のp軌道を考慮する)

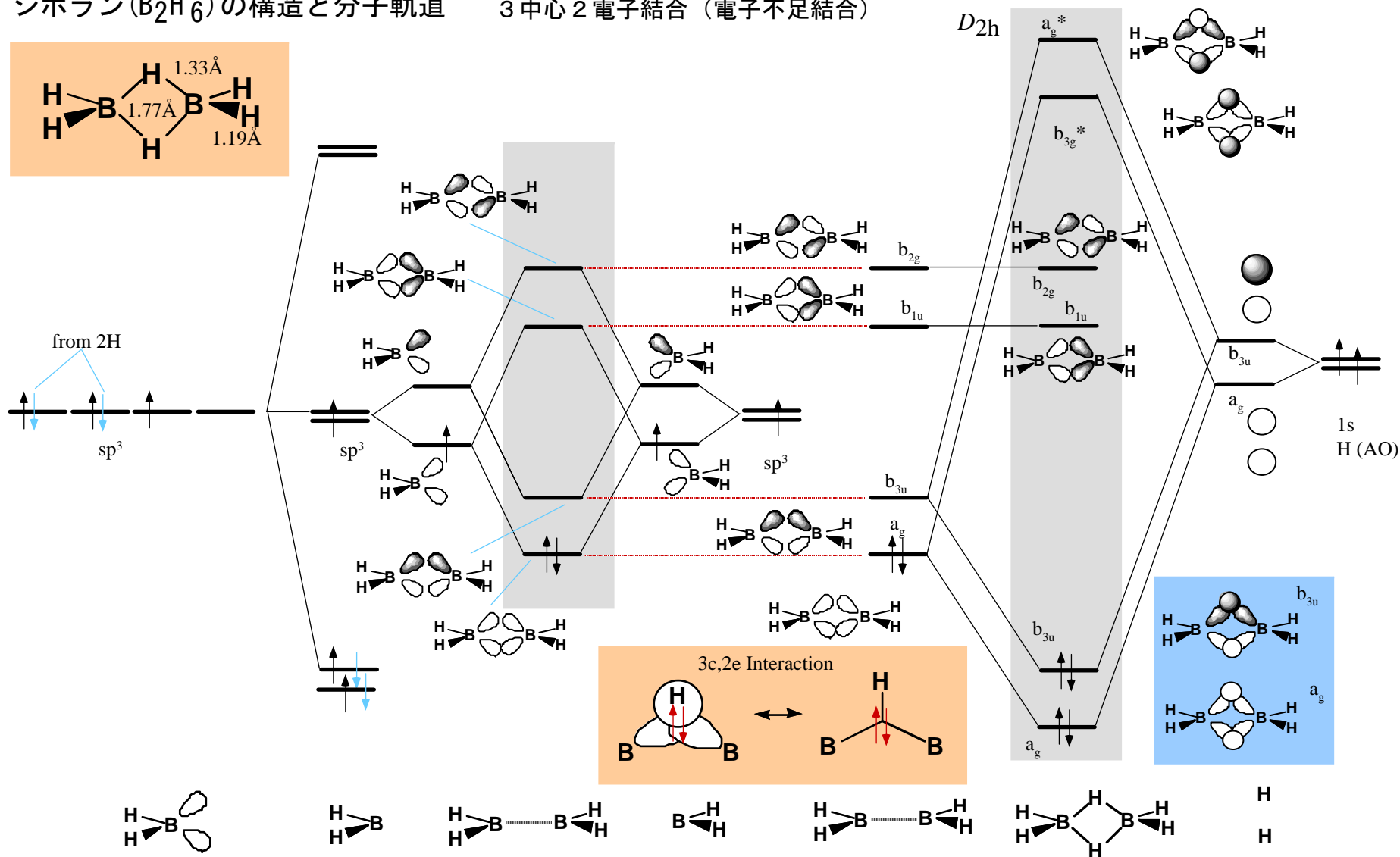
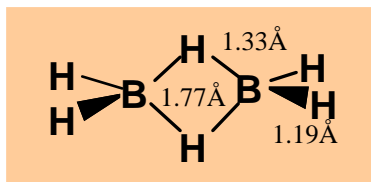




電子不足結合

ジボラン (B_2H_6) の構造と分子軌道

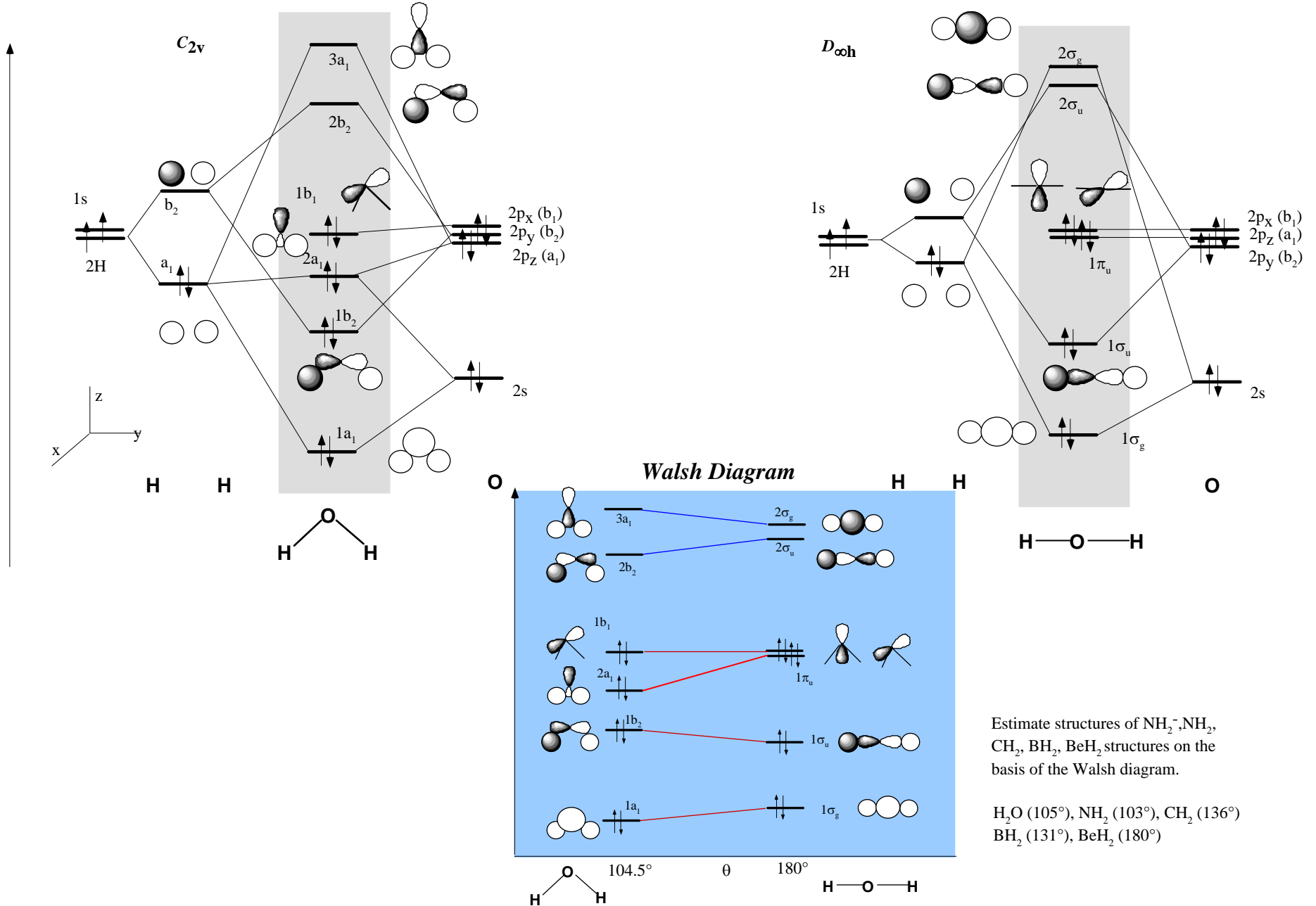
3 中心 2 電子結合 (電子不足結合)





AH₂分子の分子軌道

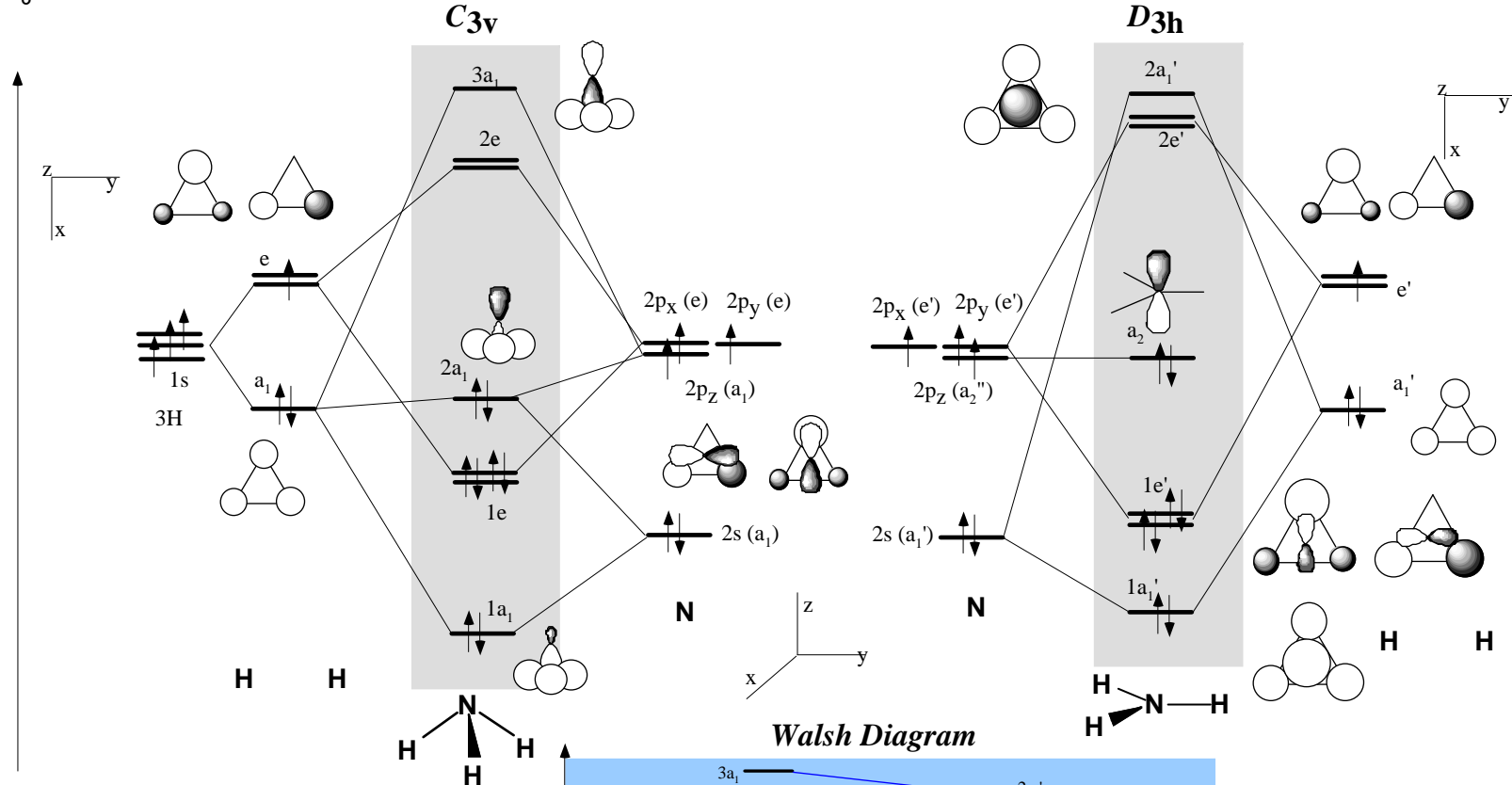
H₂O の構造と分子軌道との相関 (簡単なWalshダイアグラム)



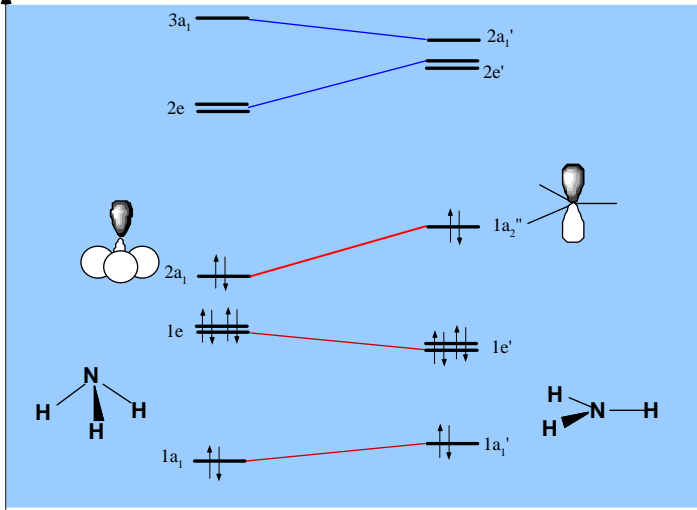


AH₃分子の分子軌道

AH₃分子の構造と分子軌道との相関 (簡単なWalshダイアグラム)



Walsh Diagram

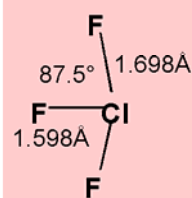
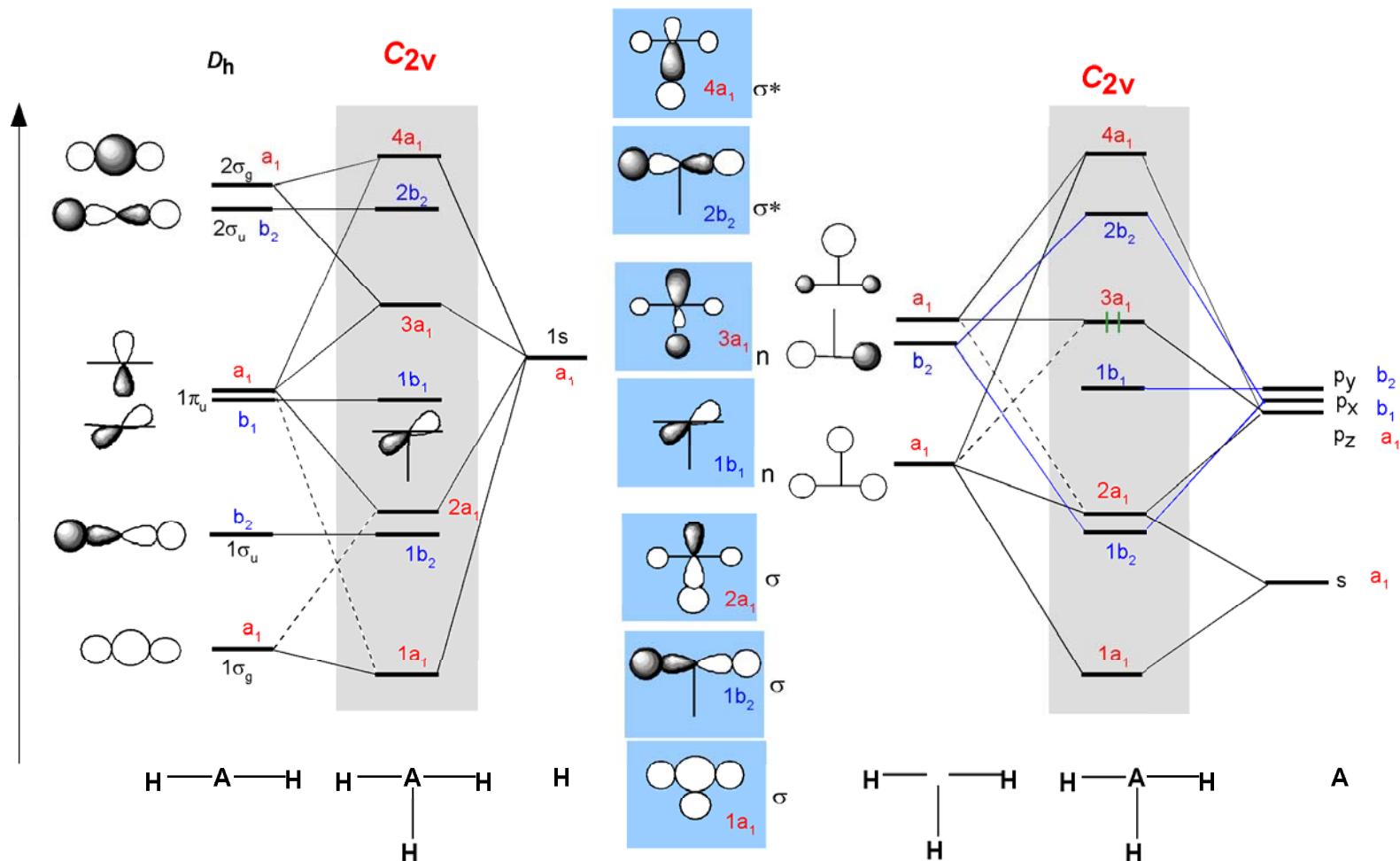


Estimate structures of OH₃⁺, NH₃, CH₃, CH₃⁺, BH₃ structures on the basis of the Walsh diagram.



T型AH₃分子の分子軌道

AH₃分子の構造と分子軌道(フラグメント軌道の対称適合を考えると簡単)

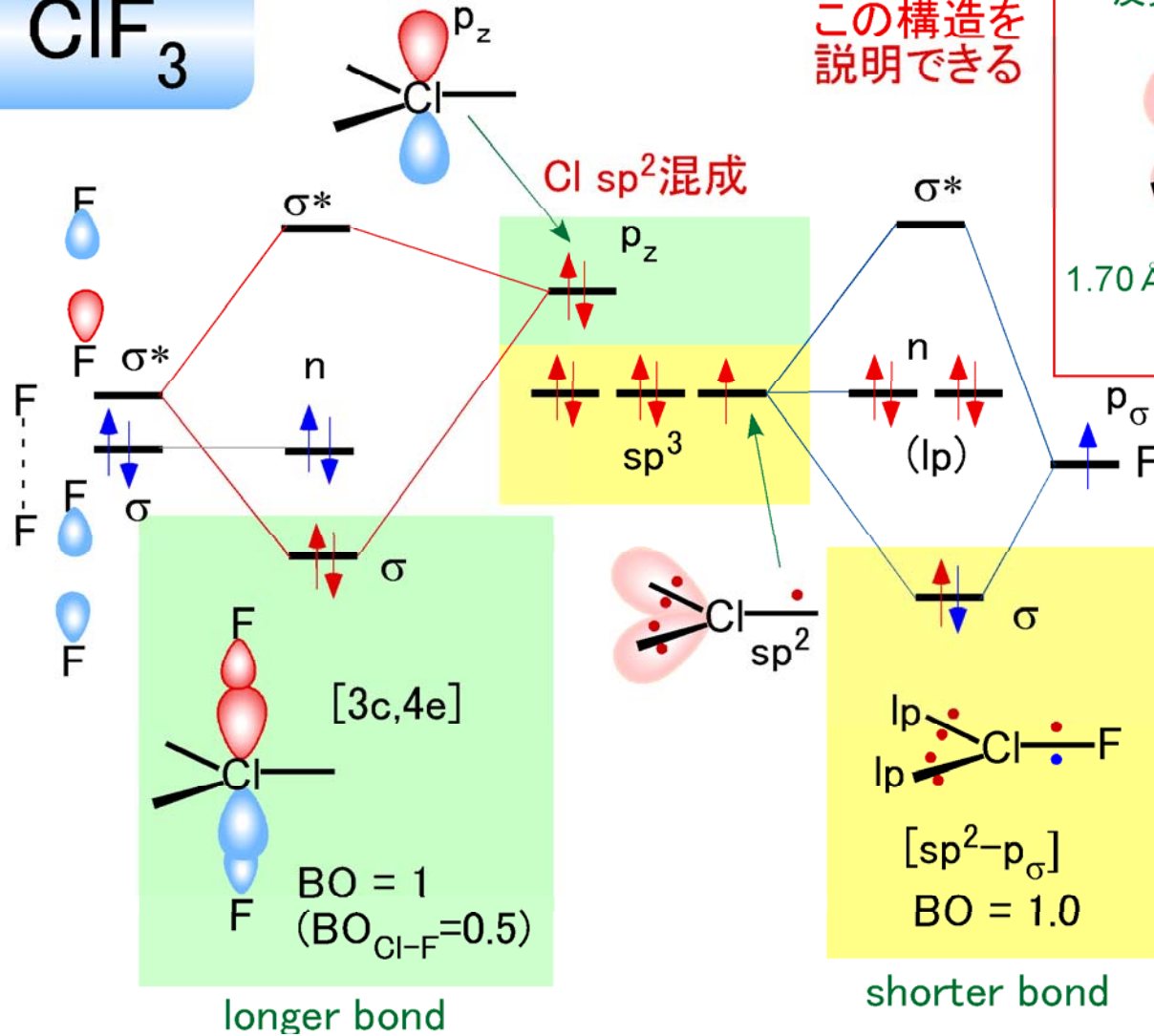


EX)

- 1) H 1s orbitals can be replaced by p_σ orbitals.
- 2) Think about the structure of ClF₃ on the basis of MO diagrams as well as VSEPR rule.
- 3) Think about the electron deficient bonds involved in ClF₃ and the potential d orbital effects.



混成軌道をAOとして大ざっぱにMOを考える(便利！)



この構造を説明できる

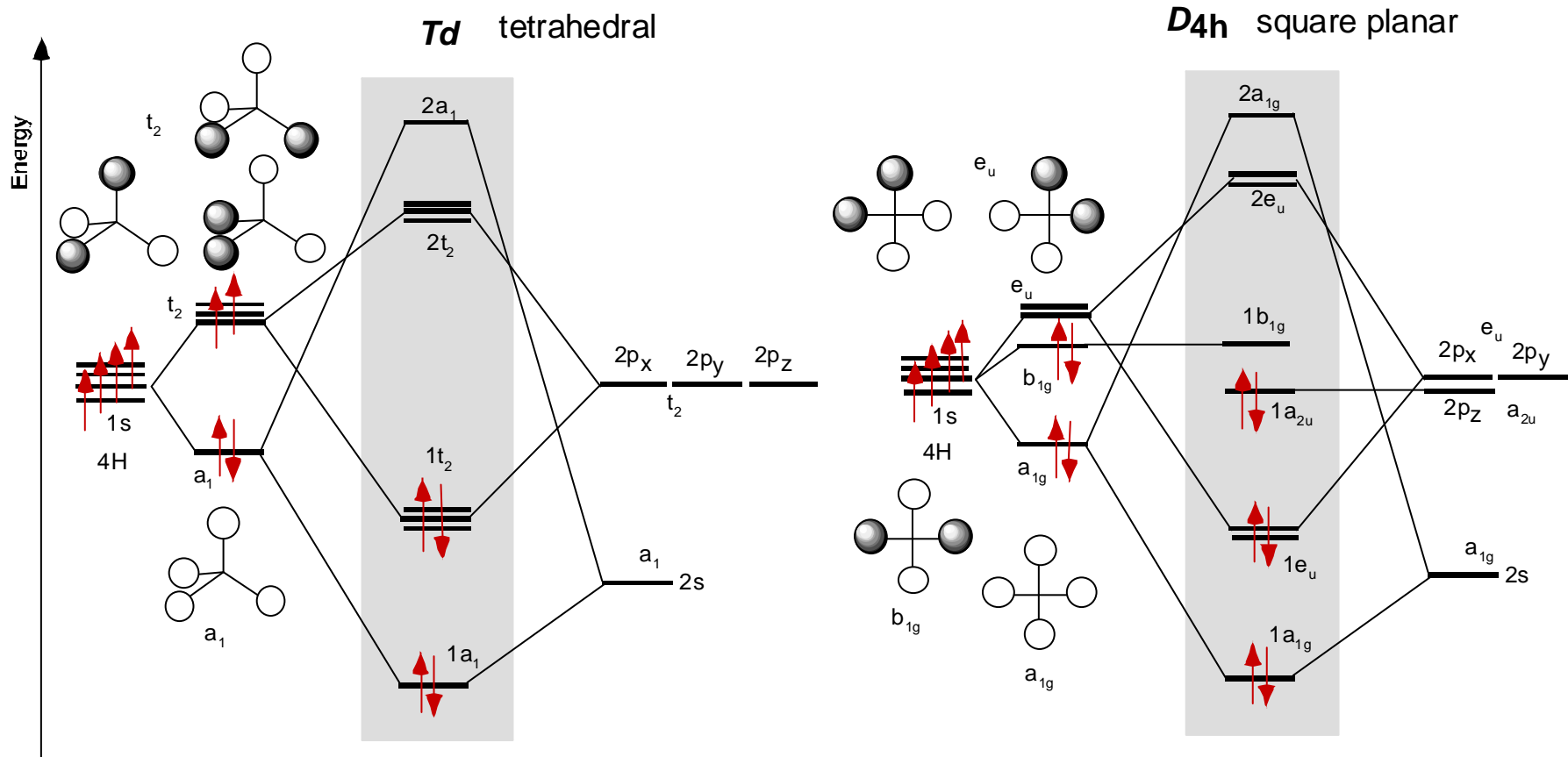
d軌道の混成 (sp³d) を考えなくてよい!

結合距離の長短を説明できる!



AH₄分子の分子軌道

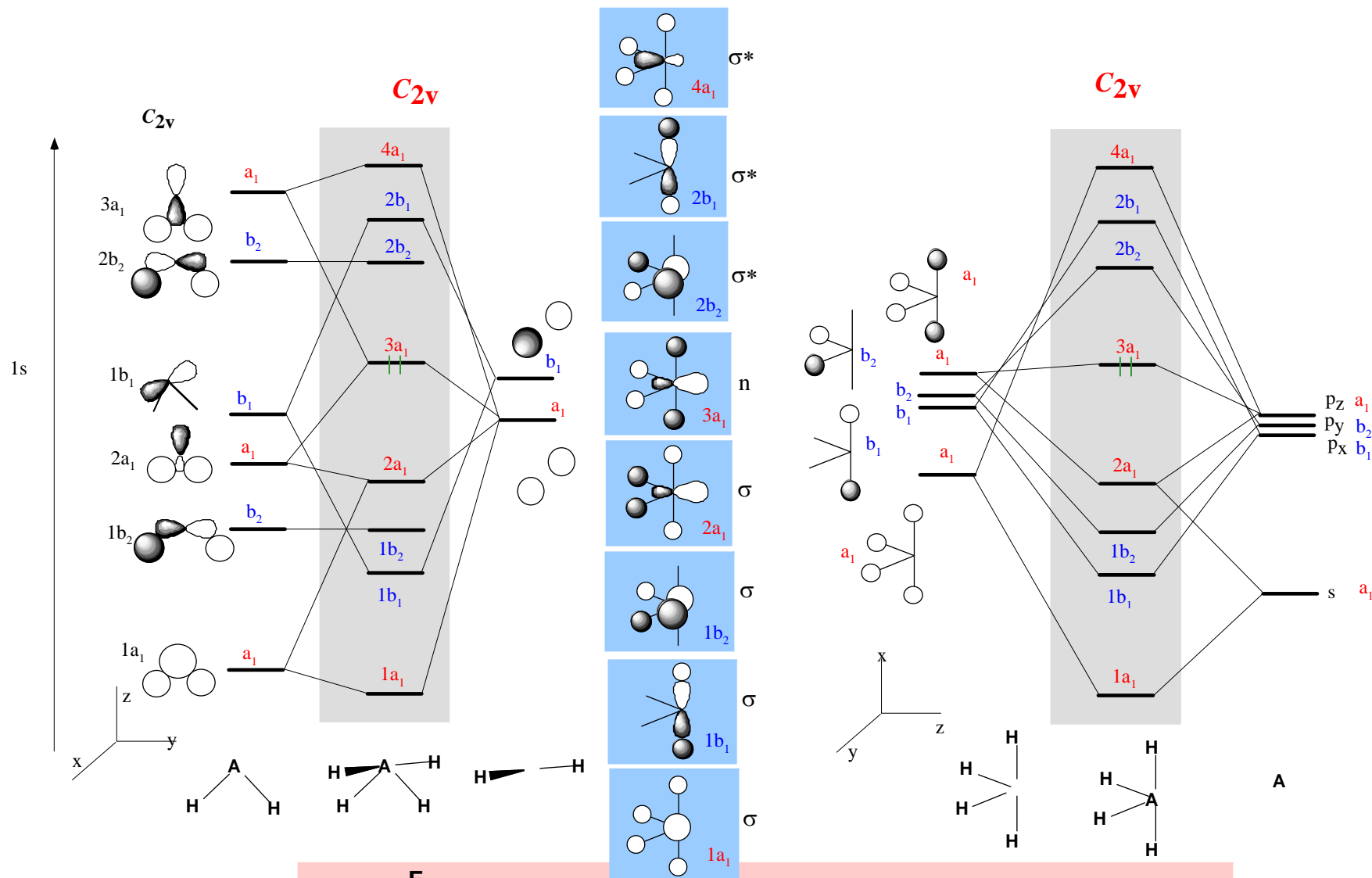
AH₄分子の構造と分子軌道(軌道の対称適合を考えると簡単)





バタフライ型AH₄分子の分子軌道

AH₄分子の構造と分子軌道 (フラグメント軌道の対称適合を考えると簡単)

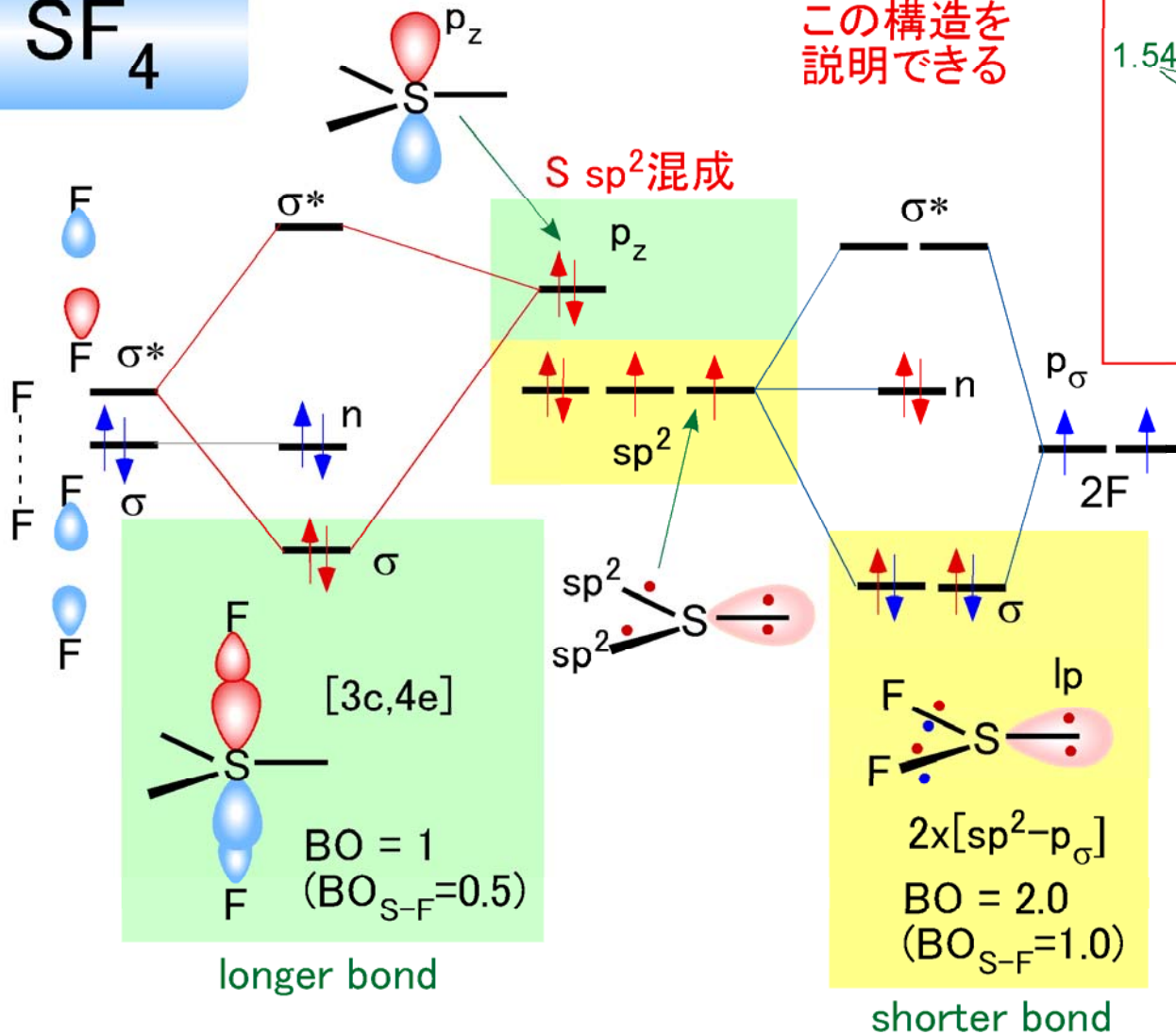


EX)

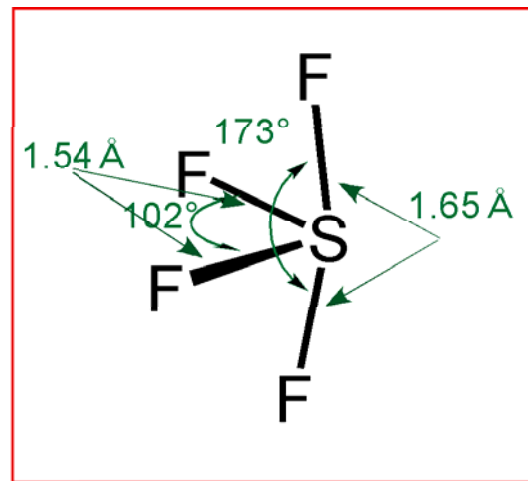
- 1) H 1s orbitals can be replaced by p_σ orbitals.
- 2) Think about the structure of SF₄ on the basis of MO diagrams as well as VSEPR rule.
- 3) Think about the electron deficient bonds involved in SF₄ and the potential d orbital effects.



混成軌道をAOとして大ざっぱにMOを考える(便利！)



この構造を説明できる



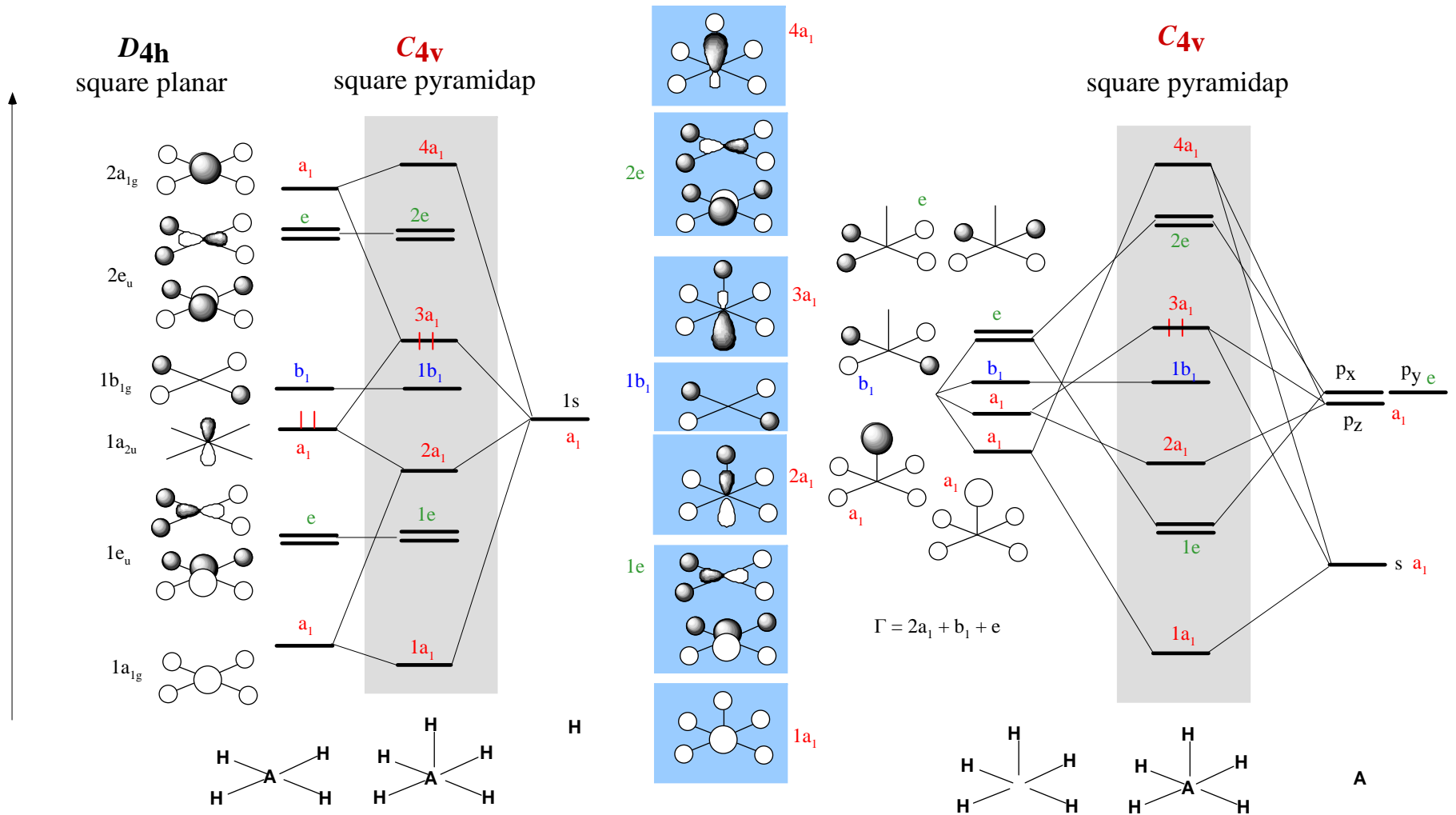
d軌道の混成(sp³d)を考えなくてよい!

結合距離の長短を説明できる!



AH₅分子の分子軌道

AH₅分子の構造と分子軌道 (フラグメントMOの軌道の対称適合を考えると簡単)

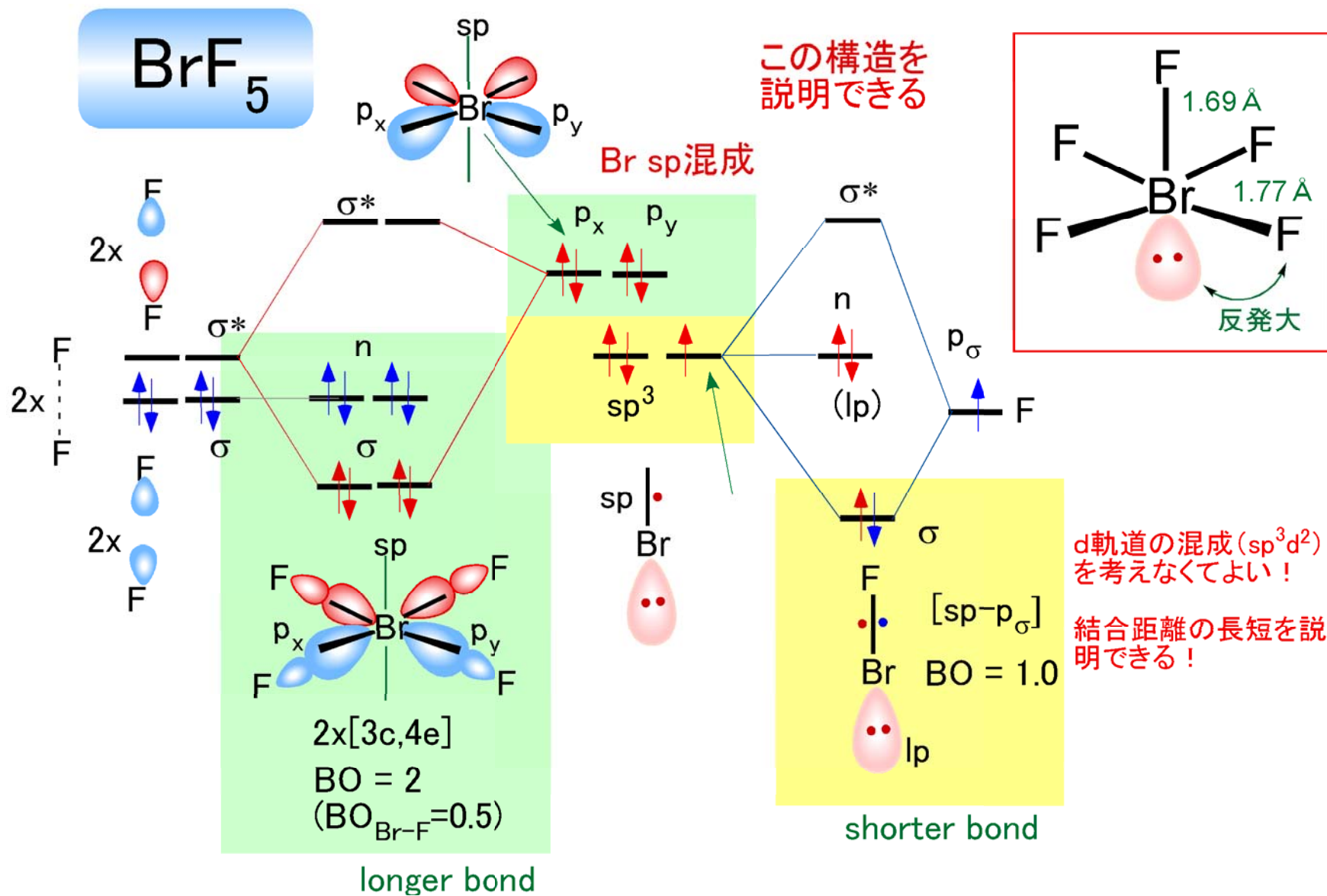


EX)

- 1) H 1s orbitals can be replaced by p_σ orbitals.
- 2) Think about the structure of BrF₅ on the basis of MO diagrams as well as VSEPR rule.
- 3) Think about the electron deficient bonds involved in BrF₅ and the potential d orbital effects.



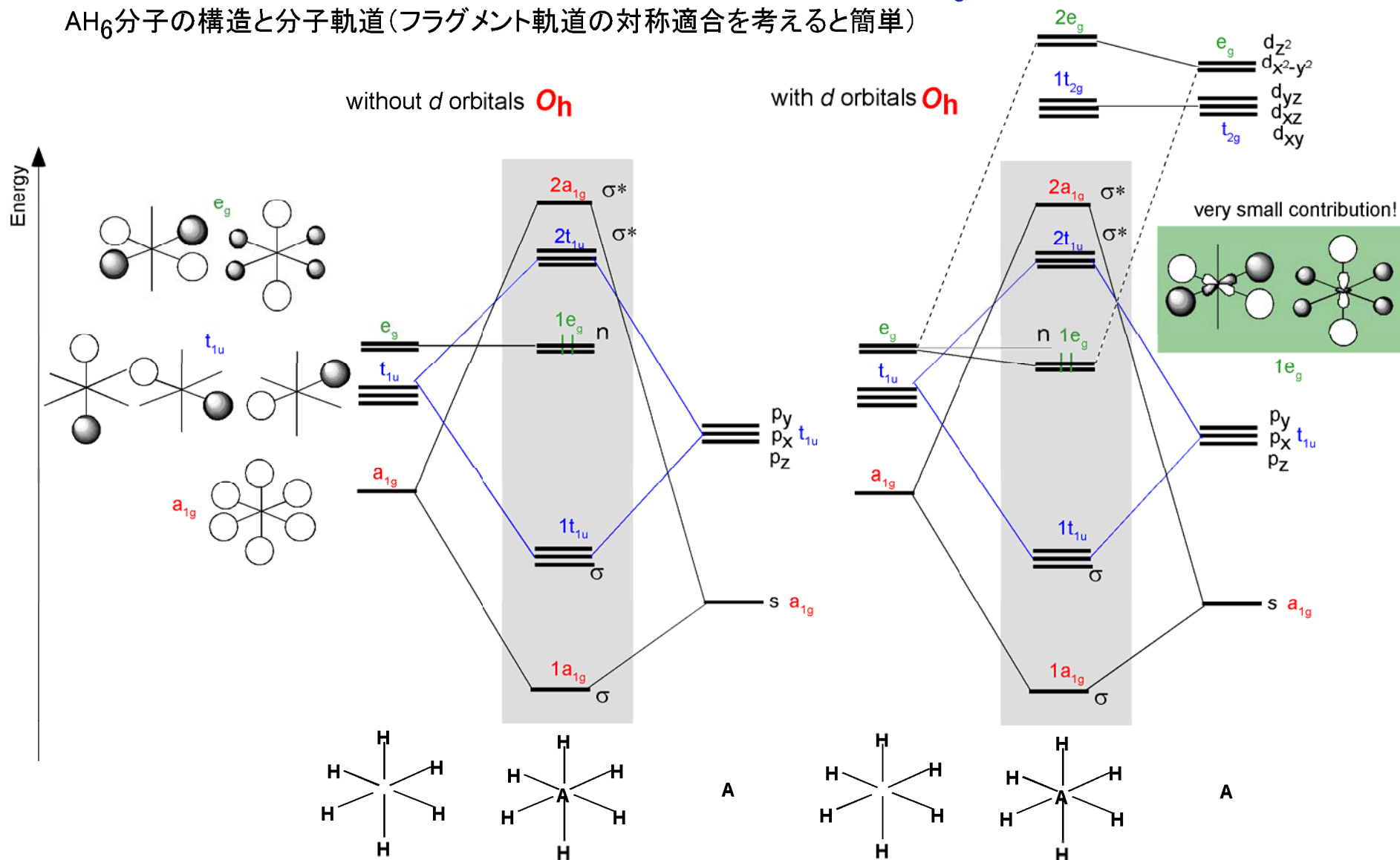
混成軌道をAOとして大ざっぱにMOを考える(便利！)





AH₆分子の分子軌道

AH₆分子の構造と分子軌道(フラグメント軌道の対称適合を考えると簡単)



EX)

- 1) H 1s orbitals can be replaced by p_σ orbitals.
- 2) Think about the structure of SF₆ on the basis of MO diagrams as well as VSEPR rule.
- 3) Think about the potential *d* orbital effects.

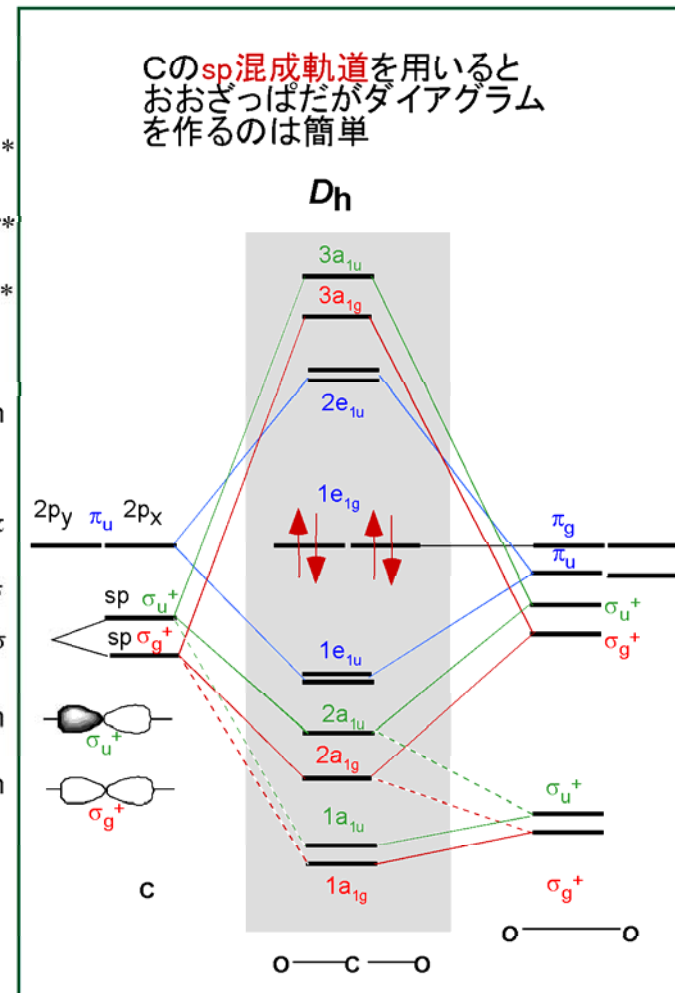
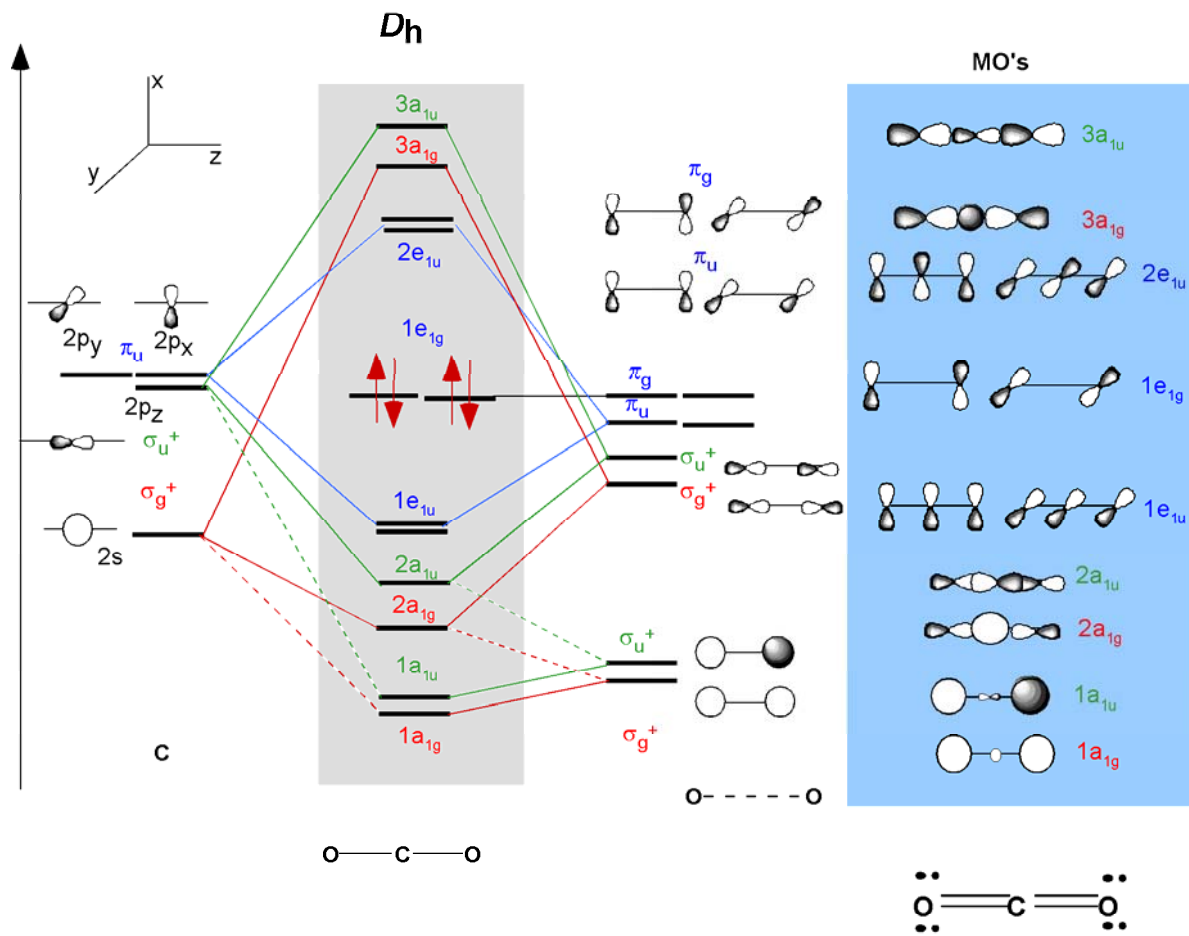


CO₂分子の分子軌道

CO₂分子の構造と分子軌道(配位子のp軌道をすべて考慮する)

ずいぶん大変

この授業ではお薦め!

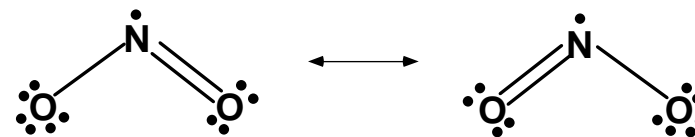
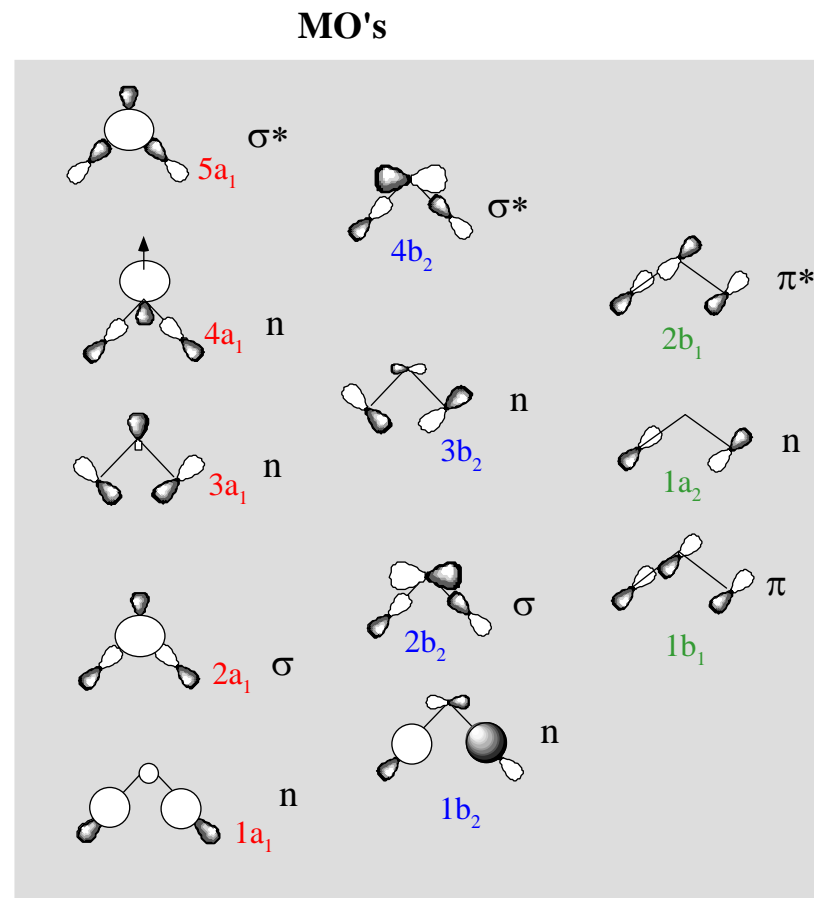
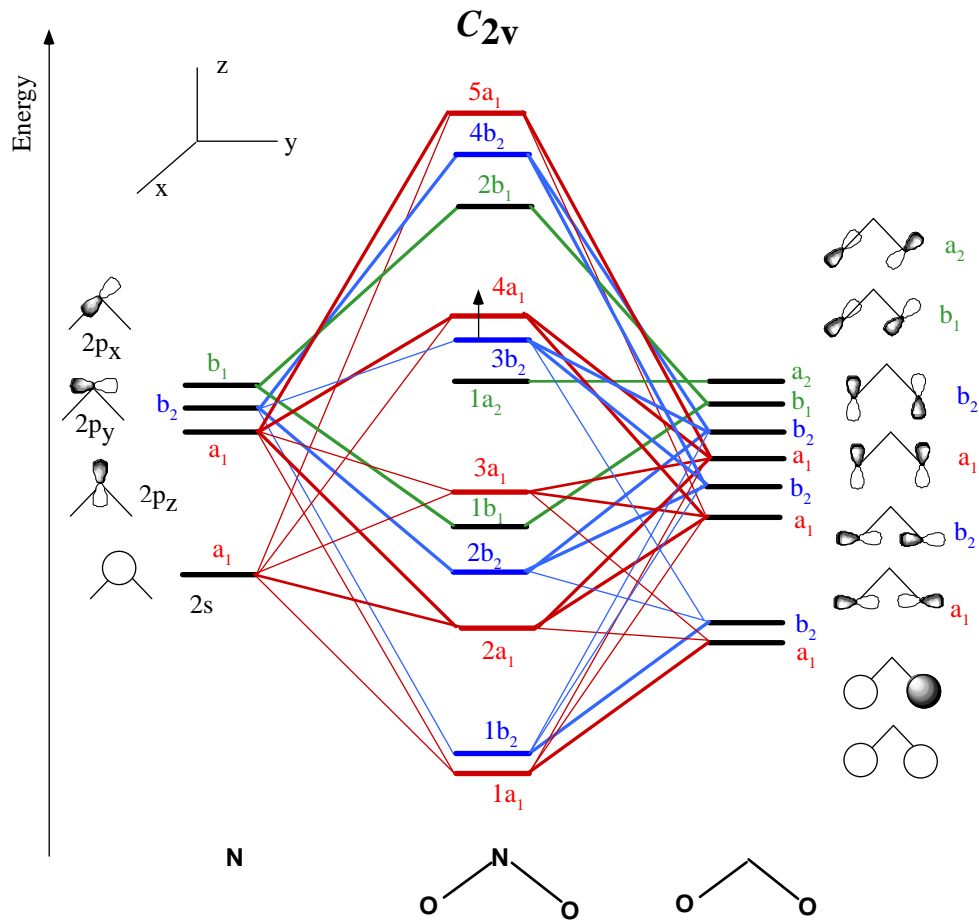




NO₂分子の分子軌道

NO₂分子の構造と分子軌道 (配位子のp軌道をすべて考慮する)

ずいぶん大変



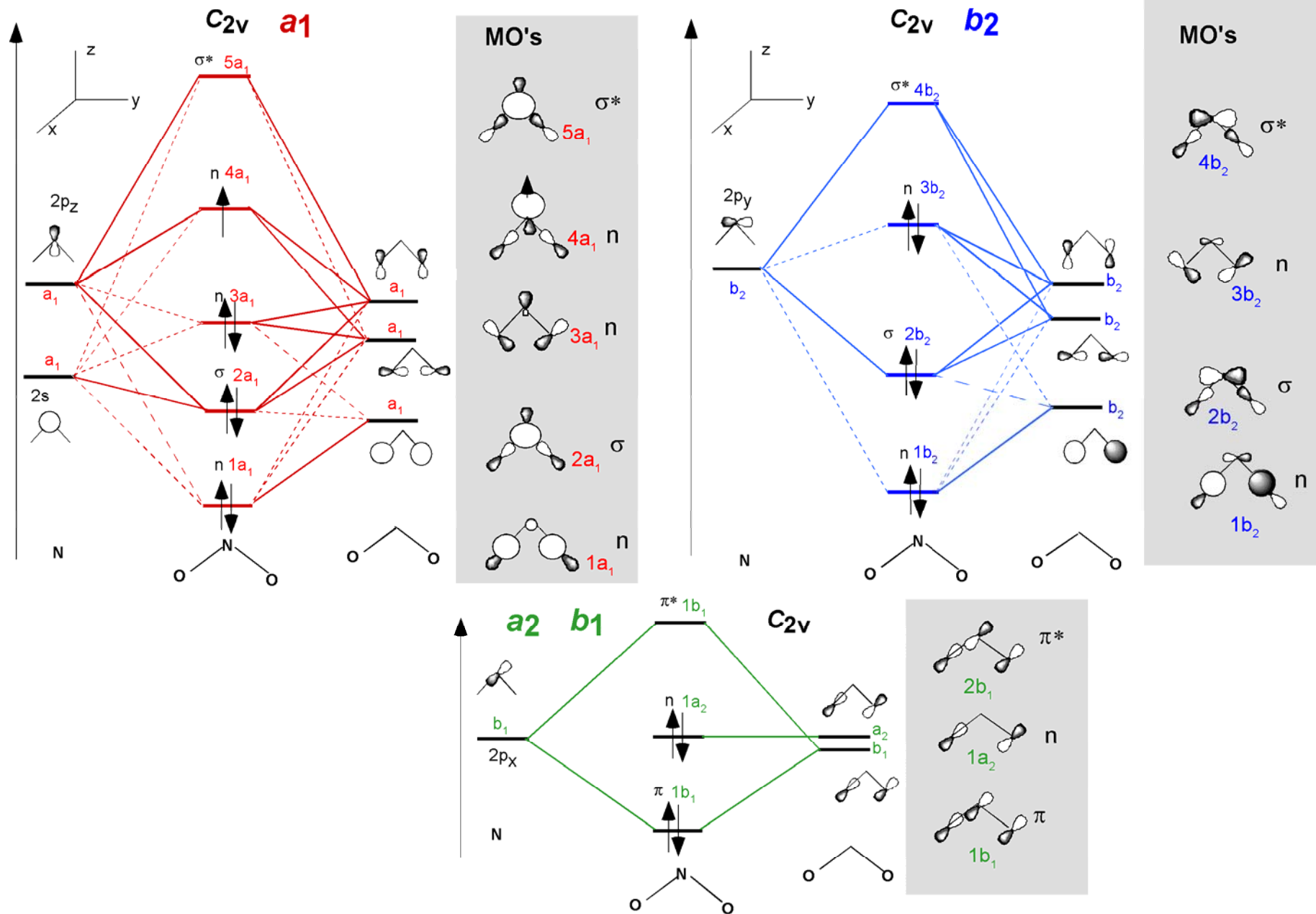
C_{2v} ($2mm$)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h=4$
A_1	1	1	1	1	z x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y zx
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x yz



NO₂分子の分子軌道

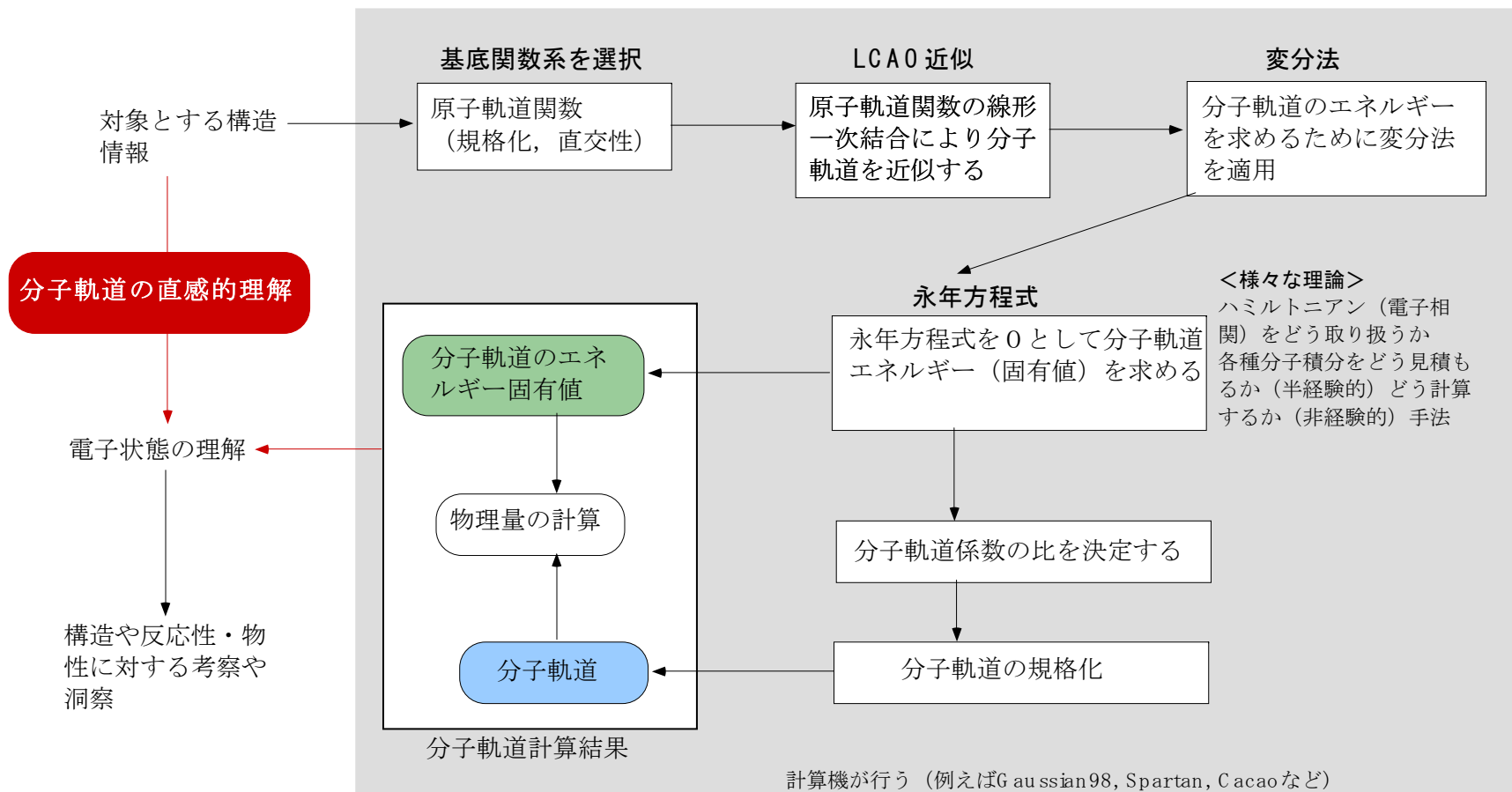
NO₂分子の構造と分子軌道(配位子のp軌道をすべて考慮する)

ずいぶん大変だが(群軌道ごとに分離するとわかりやすい)





分子軌道計算の筋道



おわり