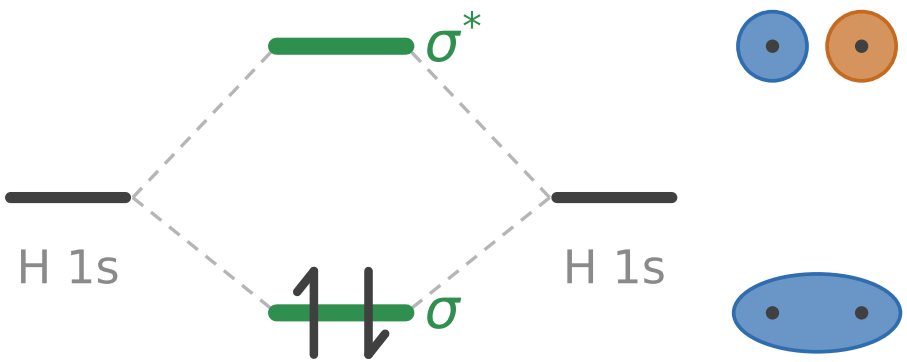
二原子分子の MO(1)：等核二原子（N_2・O_2）

量子化学1 第 8 回 ｜ 教科書 第 7 章 §7.1

液体酸素は、なぜ磁石につくのか

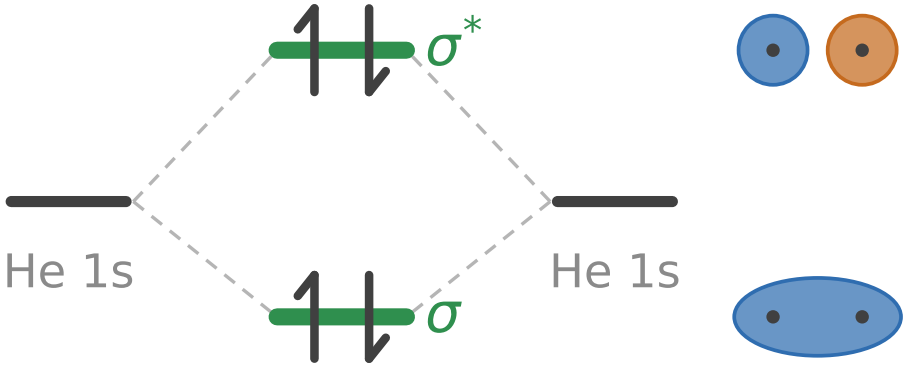
前回の復習

H_2（電子 2 個）形



下がる分だけ → 結合する

He_2（電子 4 個）形



上がる分 ≧ 下がる分 → 結合しない

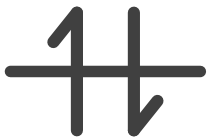
1　第 6 回の謎 1「係数 c_A, c_B は、どう決まるのか」の答えは。原子軌道が 6 個なら、永年行列式は何行何列で、分子軌道は何本できますか

2　$\mathrm{He_2}$ では σ^* の 2 個が σ の 2 個の効果を消した。$\mathrm{N_2}$ では * の付く軌道にも電子が入るのに、なぜ三重結合になれるのだろうか（予想だけ）

謎 1　液体酸素は、なぜ磁石につくのか

磁極のあいだに留まる液体酸素。投影では動画を再生。配布 PDF では https://www.youtube.com/watch?v=lsd9lEnR4bw

対の 2 個



向きが逆で打ち消す

不対の 1 個

打ち消す相手がいない

磁石に引かれる性質が**常磁性**。引かれるのは**不対電子**があるから。電子がすべて対なら引かれない（**反磁性**）。液体窒素は素通りする

動画: Bob Burk, "Paramagnetism of Liquid Oxygen", YouTube。写真: Bob Burk, "Liquid oxygen in a magnet 2", Wikimedia Commons, CC BY 3.0

構造式 O=O では電子がすべて対。不対電子はどこにあるのか

今日の流れ

教科書 §7.1

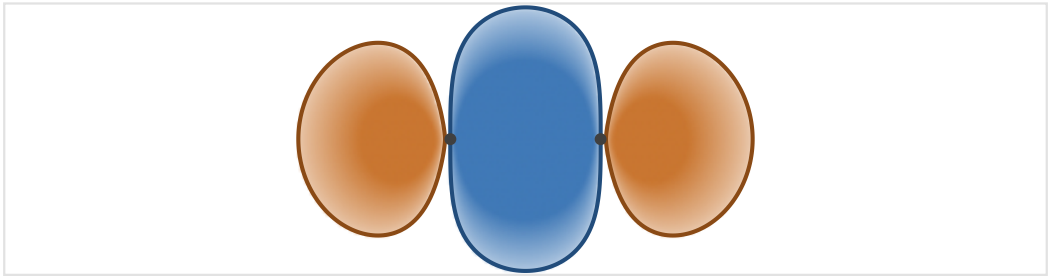
全体像	① 解ける模型		② 軌道近似	③ 変分法 ＋ LCAO：分子					④ ヒュッケル法			
1 ✓ 全体像	2 ✓ 箱	3 ✓ 原子軌道	4 ✓ 多電子	5 ✓ 結合・LCAO	6 ✓ 変分原理	7 ✓ 中間	8 等核	9 振動・異核	10 混成・π	11 π 準位	12 π 結合	13 期末
			復習の手引き				▲ 今日		復習の手引き			

謎 1 液体酸素は、なぜ磁石につくのか：電子を分子軌道に詰めて答える

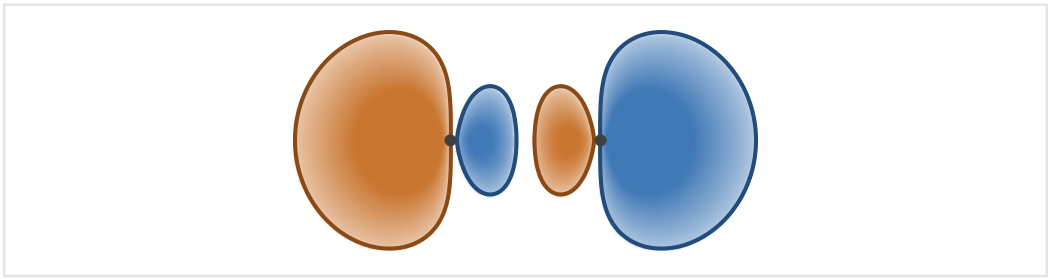
1. 原子軌道 8 個から、どんな分子軌道ができるか
2. **謎 2** 窒素は三重結合。結合の本数は、MO でどう数えるのか
   → 演習 A：C_2^{2-} の三重結合は、電子がどこにいることか
3. 酸素に詰めて、**謎 1** に戻る
   → 演習 B：F_2^- の 15 個目は、どこにいて結合をどう変えるか

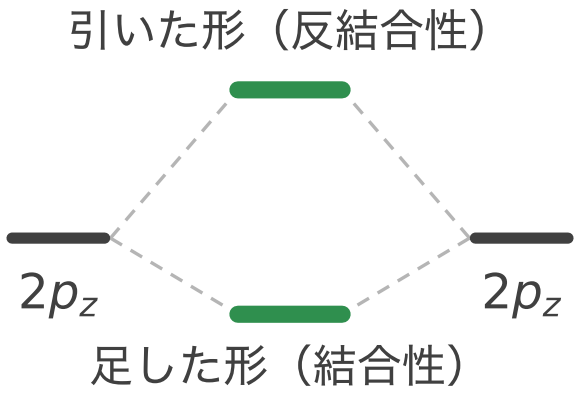
第 2 周期では、どの原子軌道どうしが混ざるのか

足す（同じ符号で重ねる）



引く（符号を逆にして重ねる）





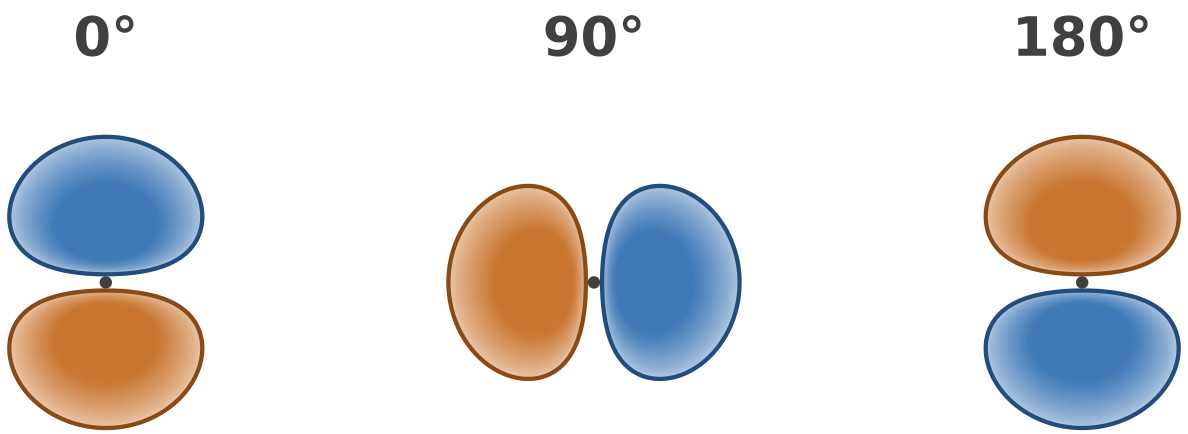
N_2 の距離で $2p_z$ どうしを重ねた形（結合軸＝z、左右。青＝正、橙＝負）。足すと核のあいだで強め合い（結合性）、引くと核のあいだに節（反結合性）

1 原子が $2s$・$2p$ の 4 個をもち寄る → 原子軌道 8 個から**分子軌道 8 個**。混ざるのは、**エネルギーが近く、向きの合う**組だけ

発展 1：内殻の 1s は、なぜ数えないのか →

σ と π：正面の重なりと横並びの重なり

結合軸の方向から見る（核のあいだの面）



$2p_x$ どうし　y 向きの 2p どうしと同じ形　符号が反転

$2p_x$ どうしと $2p_y$ どうしは 90° 回すと移り合う → 同じ高さの π が 2 本（二重縮重）

読み方 ①　回して同じ形 → σ（軸の上）、反転 → π（軸を囲む 2 本、同じ高さ）

例題：σ か π かを見分ける

問題　結合軸を z 軸にとり、$2s$ と $2s$、$2p_z$ と $2p_z$、$2p_x$ と $2p_x$、$2s$ と $2p_x$ の重なりを、σ・π・重ならない、に分けてください

解き方

① 回す　軸のまわりに回して形が変わらない → σ

$2s$ と $2s$、$2p_z$ と $2p_z$（2p からも σ）

→ σ_{2s}・σ^*_{2s}、σ_{2p}・σ^*_{2p}

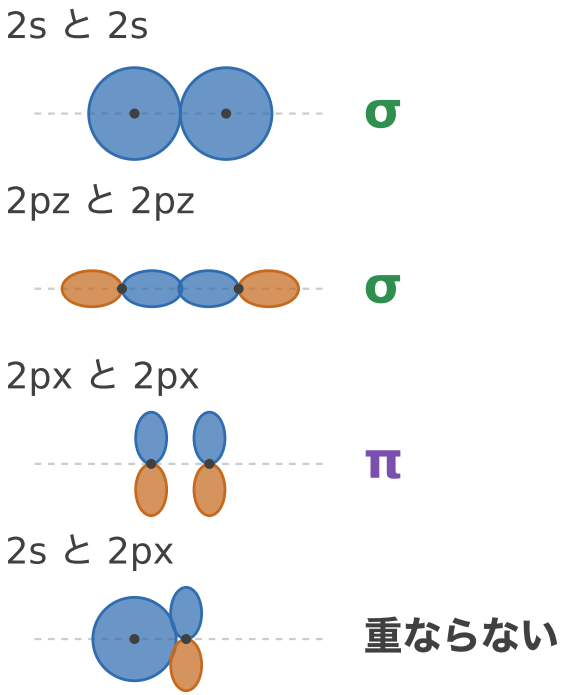
② 反転　軸を含む面で符号が反転 → π

$2p_x$ と $2p_x$、$2p_y$ と $2p_y$

→ π_{2p}・π^*_{2p} が 2 本ずつ（π にも *）

③ 向き　$2s$ は $2p_x$ の ＋ とも − とも同じだけ重なる

→ 足して 0（$\beta = 0$）、混ざらない



青が正、橙が負。結合軸は左右（点線）

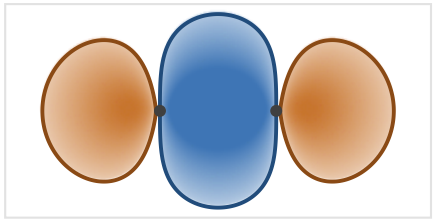
答え　σ：$2s$ と $2s$、$2p_z$ と $2p_z$　π：$2p_x$ と $2p_x$

重ならない：$2s$ と $2p_x$

s–p 混合：p.5 で数えなかった重なりを入れる

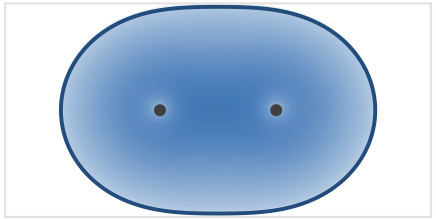
8 個の MO を高さの順に並べたい。迷うのは σ_{2p} と π_{2p} の上下だけ

① p.5 の組み方



σ_{2p}

$2p_z$ と $2p_z$

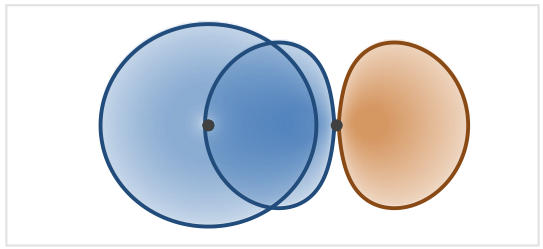


σ_{2s}

$2s$ と $2s$

② 数えなかった重なり

A の $2s$ と B の $2p_z$

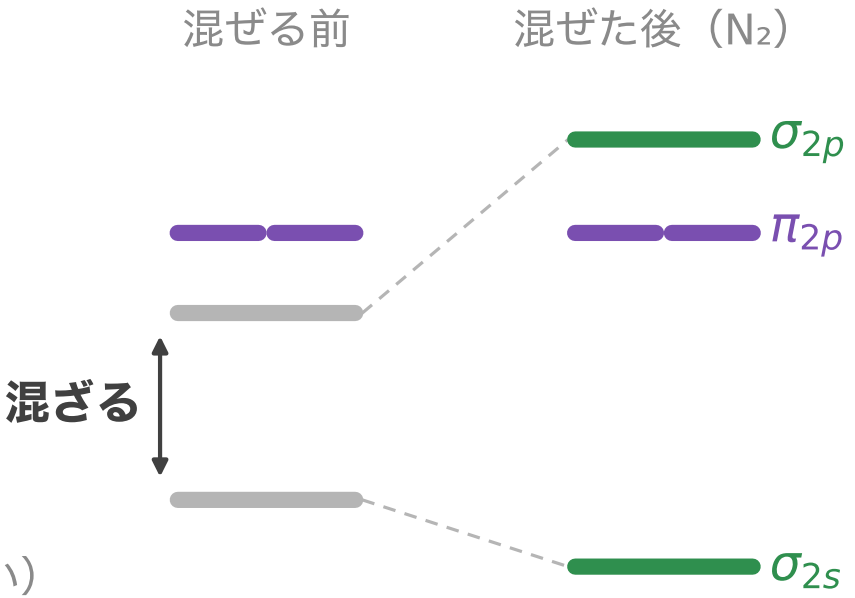


A　B

重なり 0.44

（$2s$ どうしの 0.45 と同じくらい）

③ 入れると押し合う



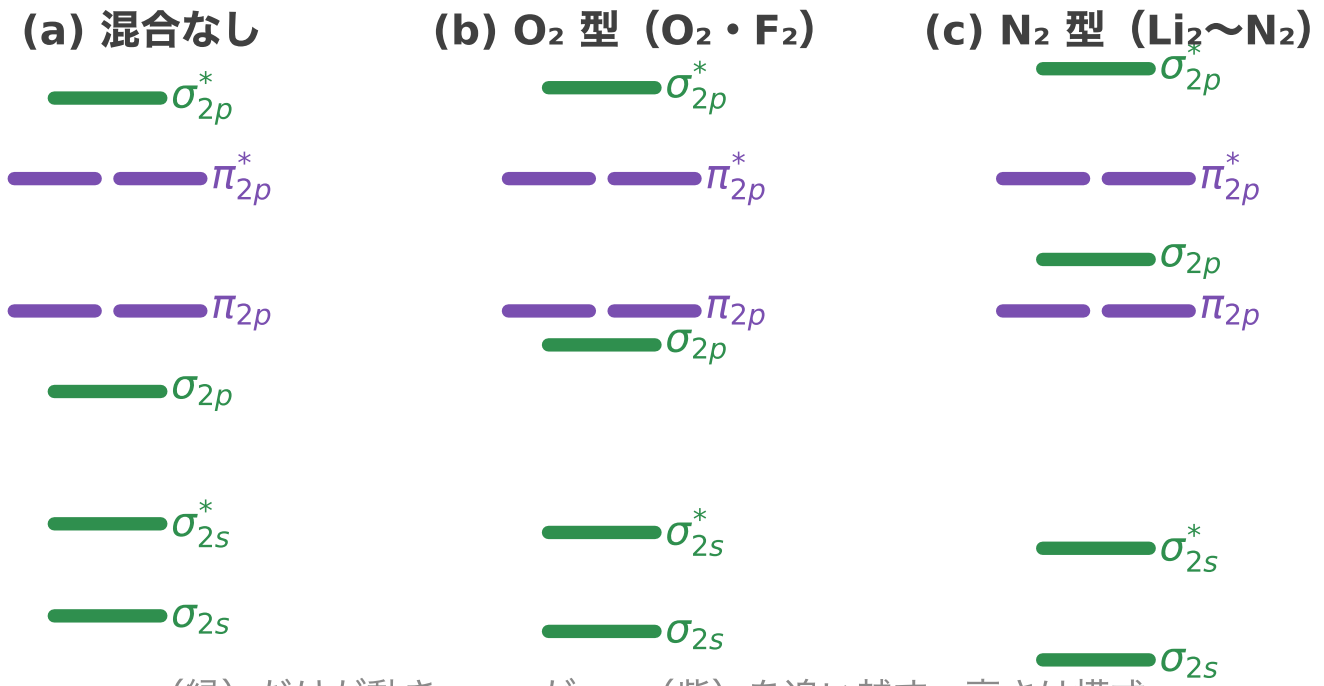
π は向きが合わず加われない → 動かない

s–p 混合：$2s$ から来た σ_{2s} と $2p$ から来た σ_{2p} が、もう一度混ざって押し合う

発展 2：押し合うのは、どの σ どうしか →

σ_{2p} と π_{2p} は、どちらが下か：s–p 混合

σ_{2p} と π_{2p} の上下は、押し合いの強さで決まる。強さは元素で違う



σ（緑）だけが動き、σ_{2p} が π_{2p}（紫）を追い越す。高さは模式

混ぜないと σ_{2p} が下。2s と 2p が近い元素ほど σ_{2s} と σ_{2p} が強く**押し合い**、$\mathrm{Li_2}$〜$\mathrm{N_2}$ では σ_{2p} が上へ

発展 3：光電子分光で、順序を確かめる →　発展 4：s–p 混合と sp 混成は、何が違うか →

結合の本数は、どう数えるのか

謎 2　窒素は三重結合。結合の本数は、MO でどう数えるのか

詰め方は原子と同じ：**下から順に**、**パウリ**、**フント**

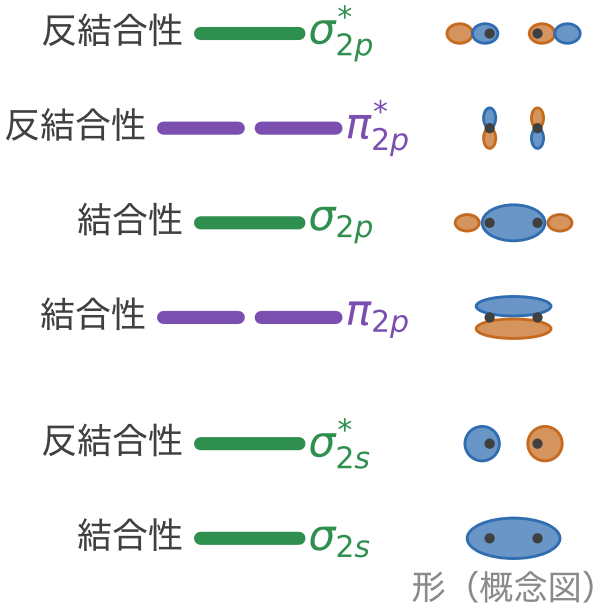
$$\text{結合次数} = \frac{N_{\text{結合}} - N_{\text{反結合}}}{2}$$

N：結合性・反結合性（* 付き）の軌道の電子の数

読み方 ②　* なし → 核のあいだに電子、* → 節で打ち消す（だから引く）

- 電子対 1 組で 1 本 → 2 で割る
- 大きいほど**強く短い**（同じ周期）

N_2 型の順序



形（概念図）

第 6 回の He_2：$(2-2)/2 = 0$

発展 5：結合次数とは、何を数えているのか →　　発展 6：結合次数が下がると、結合長はどうなるか →

例題：N_2 に電子を詰める

問題　N_2 の価電子を分子軌道に詰め、電子配置・結合次数・磁性を求めてください

解き方

① 価電子　N は $2s^2 2p^3$ で 5 個。× 2 ＝ 10 個

② 型を選ぶ　Li_2〜N_2 は N_2 型（$\pi_{2p} < \sigma_{2p}$ の順）

O_2 型で詰めると、いちばん上の電子を取り違える

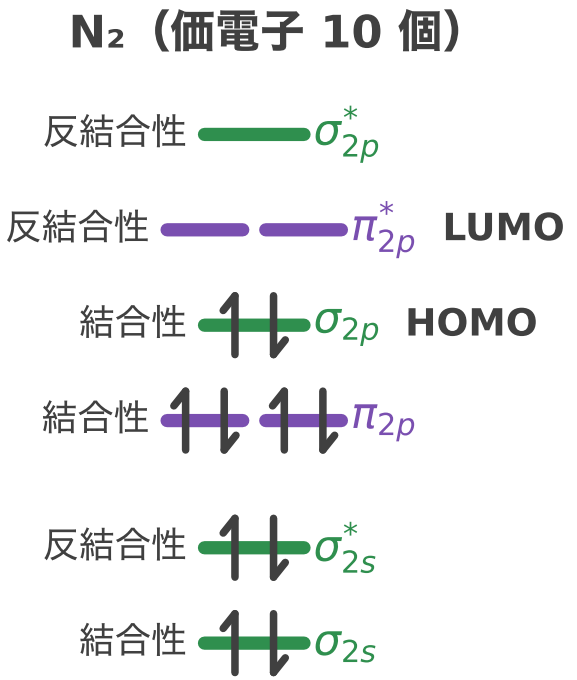
③ 詰める　下から 2 個ずつ（パウリの原理）。π_{2p} は 2 本で 4 個まで

$$\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \pi_{2p}^4\ \sigma_{2p}^2$$

④ 結合次数　結合性 8、反結合性（* 付き）2 → $(8-2)/2 = 3$

⑤ 不対電子　0 個 → 反磁性

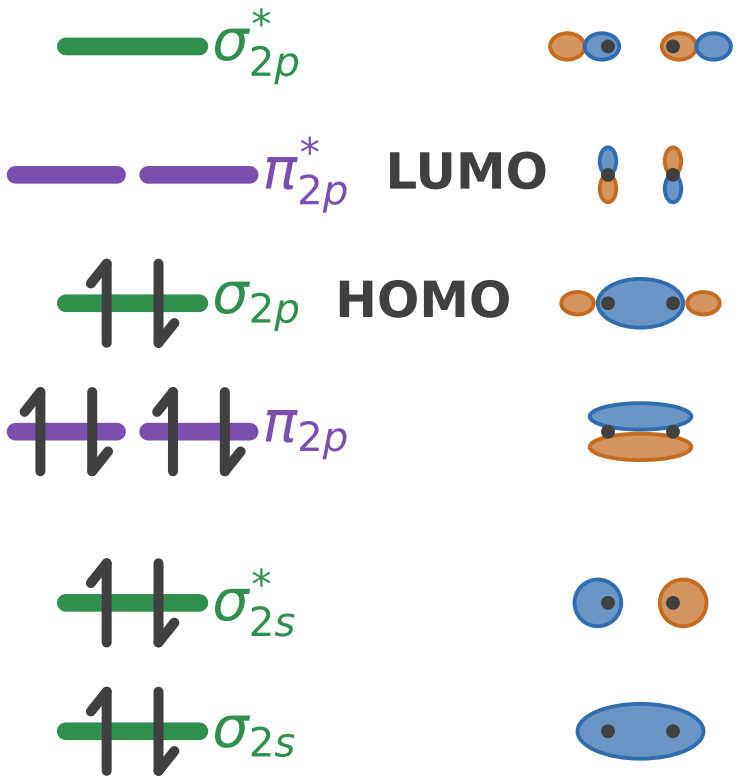
答え　$\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \pi_{2p}^4\ \sigma_{2p}^2$、**結合次数 3（N≡N と一致）、反磁性**



HOMO と LUMO を名づける

教科書 §7.1

N_2（価電子 10 個）



右：軌道の形（概念図。青＝正、橙＝負）

- **HOMO**：電子の入った最も高い軌道（N_2 は σ_{2p}）
- **LUMO**：空の最も低い軌道

HOMO が * なしか * 付きかで、抜いたときに結合が弱まるか強まるかが読める（読み方 ②）

発展 7：1 個だけ入った軌道に、電子は足せるか →

演習 A：C_2^{2-} の三重結合は、電子がどこにいることか

目安 6 分

炭化カルシウム CaC_2（カーバイド）の結晶には、陰イオン C_2^{2-} があります。C は $2s^2 2p^2$、順序は N_2 型（右）

問 1　価電子は何個で、N_2 と同じ配置ですか 。結合次数と磁性を答えてください

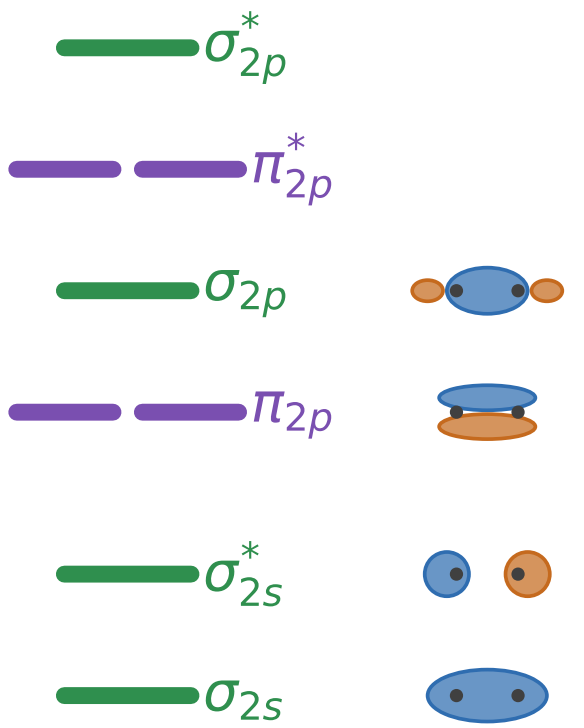
問 2　**謎 2**　右の形に書き込みながら、三重結合の中身を調べてください

(a) σ_{2s} と σ_{2s}^* の形を比べ、核のあいだに電子が「集まる」か「減る」かを、それぞれの形の横に書く。この 2 本の 4 個で、結合は

(b) 残る 6 個を σ_{2p}・π_{2p} の形に 2 個ずつ描き込み、軸の上にいる組を数える

(c) 「反結合性軌道に電子が入った分子は、安定に存在できない」

C_2^{2-}（N_2 型の順序）



形（概念図）

使う読み方　① 同じ → σ、反転 → π　② * → 打ち消す

演習 A の答え（1）

問 1　C_2^{2-} の価電子の数と電子配置

① 数える　C は 4 個 × 2 ＝ 8 個

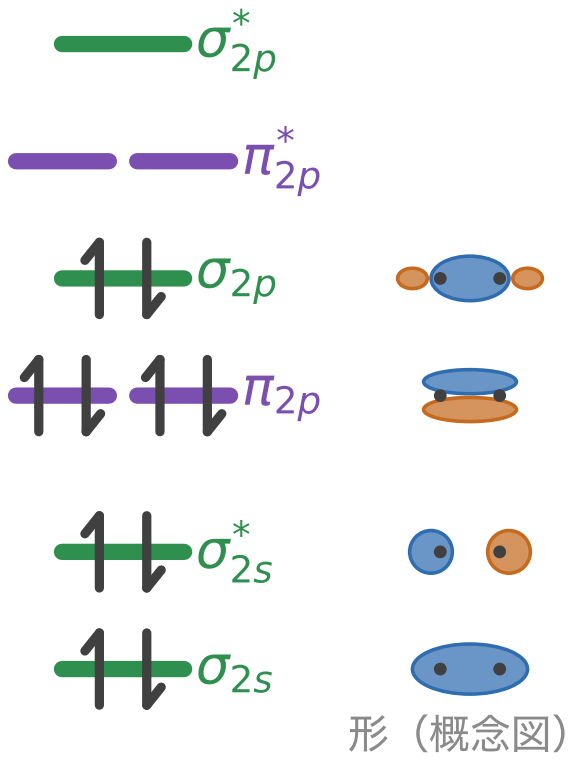
2– の分の 2 個を足す：8 ＋ 2 ＝ 10 個

② 見当　N_2 と同じ 10 個、同じ N_2 型 → 例題と同じ配置

答え　10 個（N_2 と同じ）。$\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \pi_{2p}^4\ \sigma_{2p}^2$

③ 意味　電荷の 2 個で N_2 と同じ 10 個 → 電子は N_2 と同じ軌道に同じ数だけいる

C_2^{2-}（価電子 10 個）



演習 A の答え（2）

問 1（続き）　結合次数と磁性

① 使う式　結合次数 $= (N_{\text{結合}} - N_{\text{反結合}})/2$

② 数える　結合性 8：σ_{2s} 2 + π_{2p} 4 + σ_{2p} 2

反結合性（* 付き）2：σ^*_{2s} 2

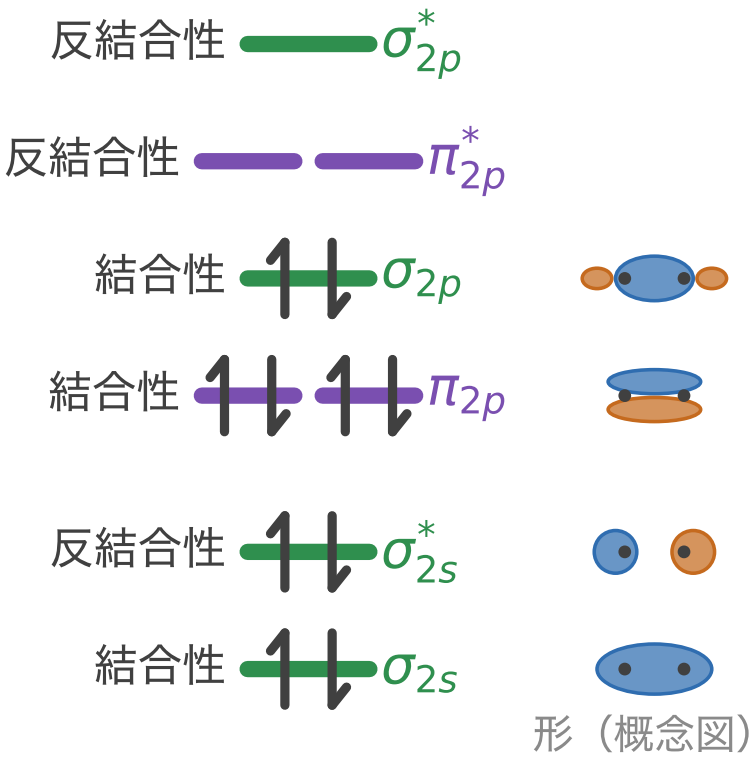
③ 代入　$(8-2)/2 = 3$

④ 磁性　不対電子 0 個 → 反磁性

答え　結合次数 3、反磁性

⑤ 意味　不対電子 0 → 磁石に引かれない（液体窒素と同じ）

C_2^{2-}（価電子 10 個）



演習 A の答え（3）

問 2 (a)・(c)　σ_{2s} と σ_{2s}^* の 4 個は、結合をどう変えるか

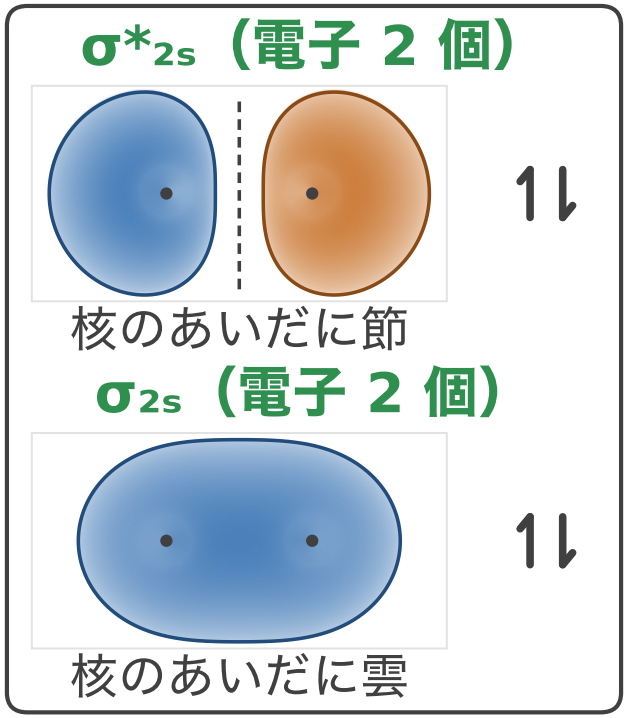
① 形を見る　σ_{2s} は核のあいだに雲、σ_{2s}^* は節

② 打ち消す　σ_{2s} の 2 個が集めた分を、σ_{2s}^* の 2 個が節で減らす（読み方 ②）

③ 正誤　差が残れば結合は残る → 誤り

答え　σ_{2s} の 2 個と打ち消し合う。残るのは σ_{2p}・π_{2p} の 6 個

④ 意味　σ_{2s}^* の節が、σ_{2s} の分を打ち消す



打ち消し合う（差し引き 0）

残るのは σ_{2p} と π_{2p} の 6 個

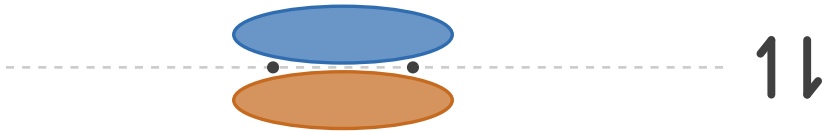
要点：＊ の電子は、＊ なしの電子と打ち消し合う。結合をつくるのは残った差

発展 11：σ と σ* を両方埋めると、本当に差し引き 0 か →

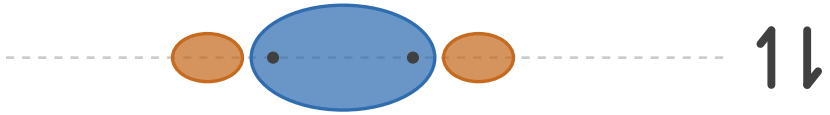
謎 2 の答え　三重結合は、軸の上に 1 組、軸を囲んで 2 組の電子

謎 2：窒素は三重結合。結合の本数は、MO でどう数えるのか

π_{2p}：軸の上下（もう 1 本は前後）

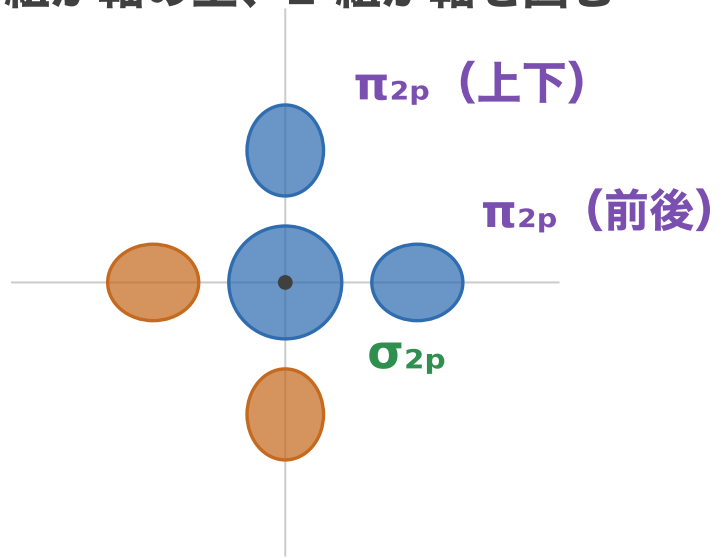


σ_{2p}：軸の上



横から見る（結合軸は左右の点線）

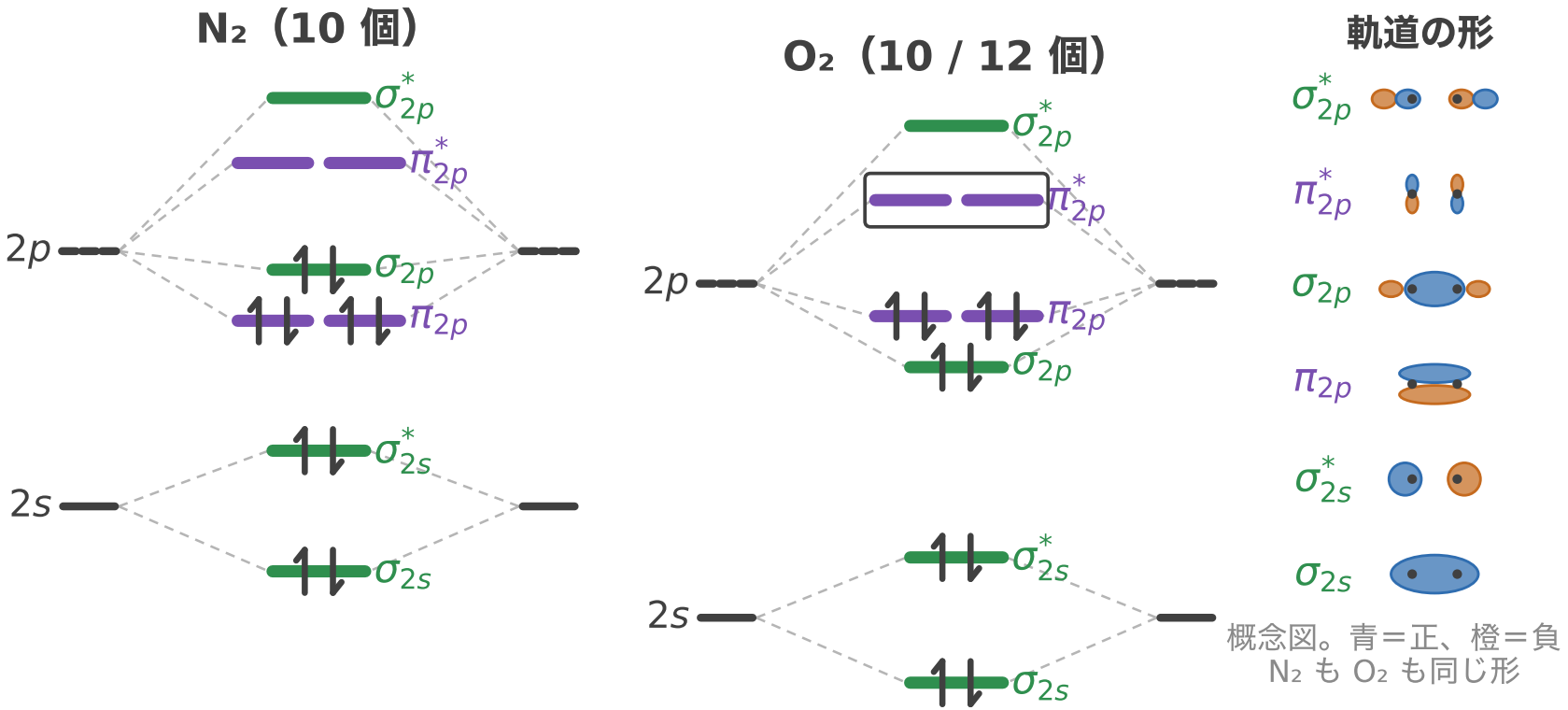
1 組が軸の上、2 組が軸を囲む



軸の方向から見る（点 ＝ 結合軸）

結合次数 $(8-2)/2 = 3$ ＝ 打ち消されずに残った 3 組（σ_{2p} 1 組、π_{2p} 2 組）

N_2 と O_2 に、下から 1 段ずつ詰める



詰め終わった N_2（左）と、10 個まで詰めた O_2（右）。見る所：① σ_{2p} と π_{2p} の上下が入れ替わる（p.9 の s–p 混合）② O_2 の残り 2 個は π^*_{2p} へ。入れ方は次の例題。O は N より原子軌道が深く、2s と 2p の差が大きい（高さは模式）

例題：O_2 に電子を詰める

問題　O_2 に電子を詰め、結合次数・不対電子・磁性・HOMO・LUMO を求めてください

解き方

① 価電子　O は $2s^2 2p^4$ で 6 個。× 2 = 12 個

② 型を選ぶ　O_2・F_2 は O_2 型（$\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ の順）

③ 詰める　下から 2 個ずつ。π_{2p} は 2 本で 4 個まで

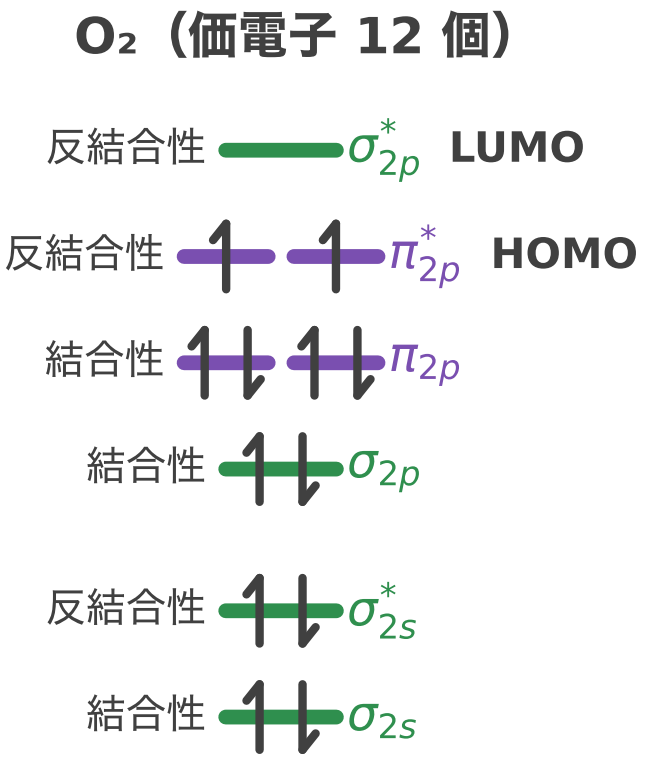
$\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p}^2\ \pi_{2p}^4$ で 10 個、残り 2 個は π_{2p}^* へ

④ 縮重　フントの規則：別々の 2 本に同じ向きで

⑤ 結合次数　結合性 8、反結合性 4 → $(8-4)/2 = 2$

⑥ HOMO　HOMO は π_{2p}^*（1 個でも数える）、LUMO は σ_{2p}^*

答え　**結合次数 2、不対電子 2 個で常磁性。HOMO π_{2p}^*、LUMO σ_{2p}^***



発展 8：順序の違いは、どの答えを変えるのか →

構造式 O=O から、磁性を正しく予想できるか

謎 1　液体酸素は、なぜ磁石につくのか

	ルイス構造 O=O	MO ダイアグラム	実測
結合の本数	2 本	結合次数 2	二重結合の長さ（1.21 Å）
電子の対	すべて対	π^*_{2p} に不対電子 2 個	2 個（磁石に引かれる強さから数える）
磁性	反磁性と予想	常磁性	**常磁性**

読み方 ③　同じ高さの 2 本に 2 個 → 1 個ずつ同じ向き → 不対電子

別々の 2 本に、同じ向き

不対電子 2 個 → 磁石に引かれる

低い：ふつうの O_2

1 本に、対で

不対電子 0 個 → 打ち消し合う

約 1 eV 高い（一重項酸素）

発展 9：フントの規則は、分子でも効くのか →　　発展 10：ルイス構造と MO は、どう対応するのか →

演習 B：F_2^- の 15 個目は、どこにいて結合をどう変えるか　目安 6 分

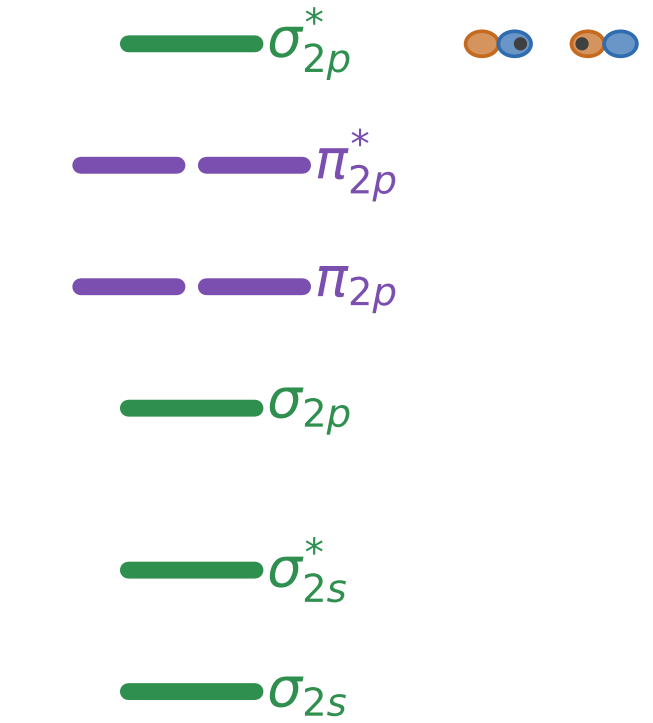
F_2^- を考えます。F は $2s^2 2p^5$、順序は O_2 型（右）です

問 1　価電子の数と電子配置、結合次数、不対電子の数を答えてください。常磁性ですか、反磁性ですか

問 2　15 個目が入る軌道の形（右）を見て、その電子は分子のどこにいますか。F_2（結合次数 1）と比べて、結合は強いですか 。長さも予想してください

使う読み方　② * → 打ち消す　③ 同じ高さの 2 本 → 不対電子

F_2^-（O_2 型の順序）



形（概念図）

演習 B の答え（1）

問 1　F_2^- の価電子の数と電子配置

① 求めるもの　価電子の数と、どの準位に何個入るか

② 数える　F は 7 個 × 2 ＝ 14 個

– の分の 1 個を足す：14 ＋ 1 ＝ 15 個

③ 見当　奇数 → 1 個だけの軌道が残る

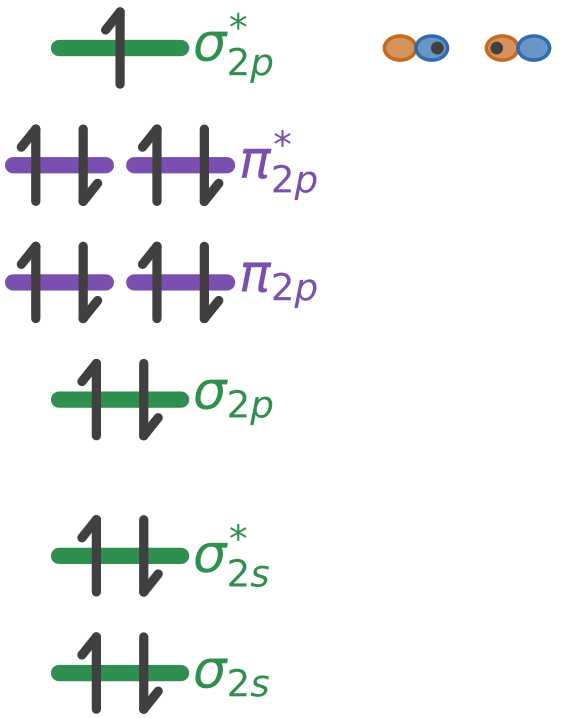
④ 詰める　O_2 型の順で下から 2 個ずつ

π^*_{2p} は 4 個で満席 → 15 個目は σ^*_{2p}

答え　15 個。 $\sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p}^2\ \pi_{2p}^4\ \pi_{2p}^{*4}\ \sigma_{2p}^{*1}$

⑤ 意味　π^*_{2p} が満席なので、15 個目は核のあいだに節のある σ^*_{2p} へ

F_2^-（価電子 15 個）



形（概念図）

演習 B の答え（2）

問 1（続き）　結合次数、不対電子の数、磁性

① 使う式　結合次数 $= (N_{\text{結合}} - N_{\text{反結合}})/2$

② 数える　結合性 8：σ_{2s} 2 + σ_{2p} 2 + π_{2p} 4

反結合性 7：σ^*_{2s} 2 + π^*_{2p} 4 + σ^*_{2p} 1

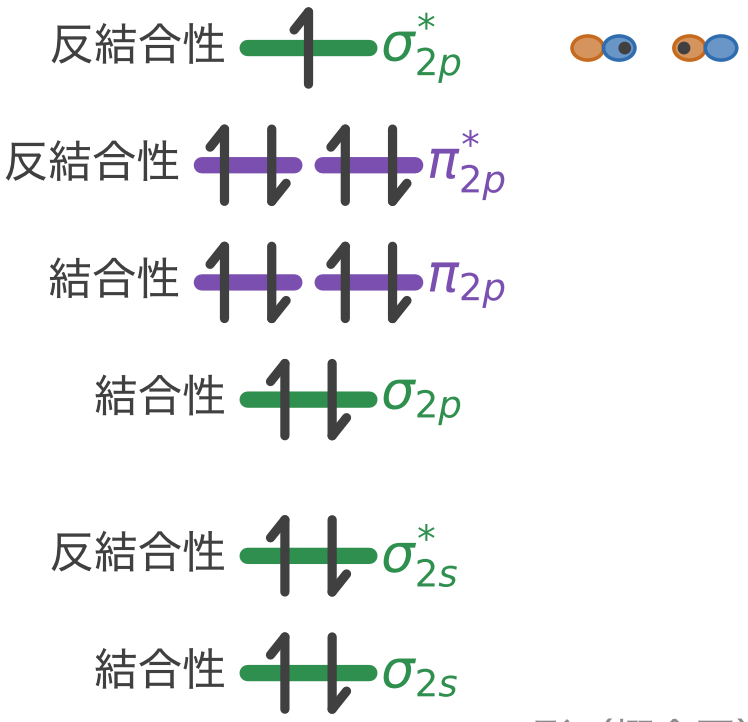
③ 代入　$(8-7)/2 = 0.5$

④ 不対電子　σ^*_{2p} に 1 個だけ → 常磁性

答え　結合次数 0.5、不対電子 1 個で常磁性

⑤ 意味　σ^*_{2p} に 1 個だけの電子 → 打ち消す相手がなく、磁石に引かれる

F_2^-（価電子 15 個）



形（概念図）

演習 B の答え（3）

問 2　15 個目の居場所と、F_2 との比較

① 形を見る　σ^*_{2p} は中央に節、核の外側に多い

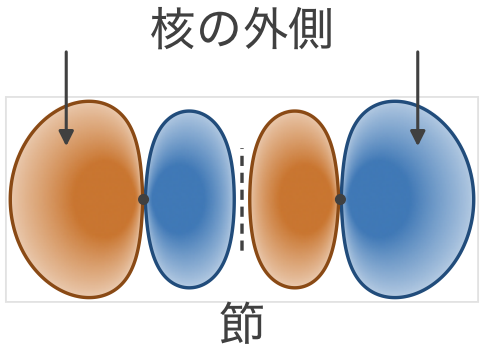
② 居場所　15 個目は、主に核の外側にいる

③ 比べる　F_2 の結合次数 1 → F_2^- は 0.5

答え　F_2 より弱く、長い

④ 意味　15 個目は主に核の外側 → 核のあいだの電子の差が減り、弱く長い

σ^*_{2p} の形（同じ）

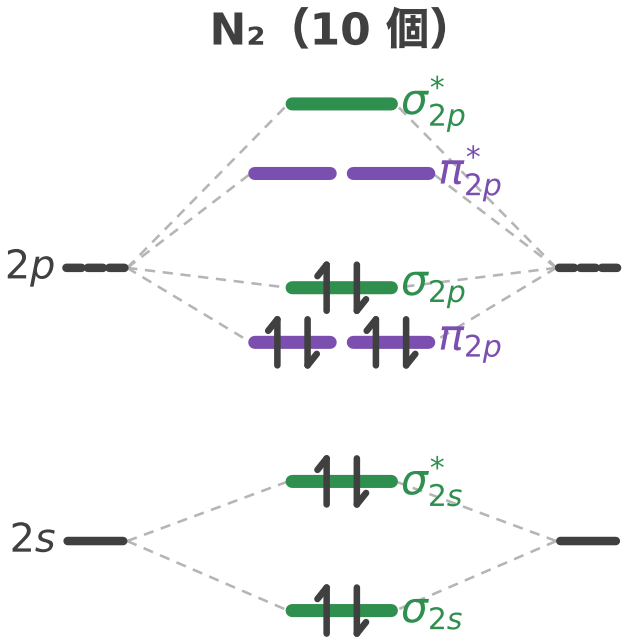


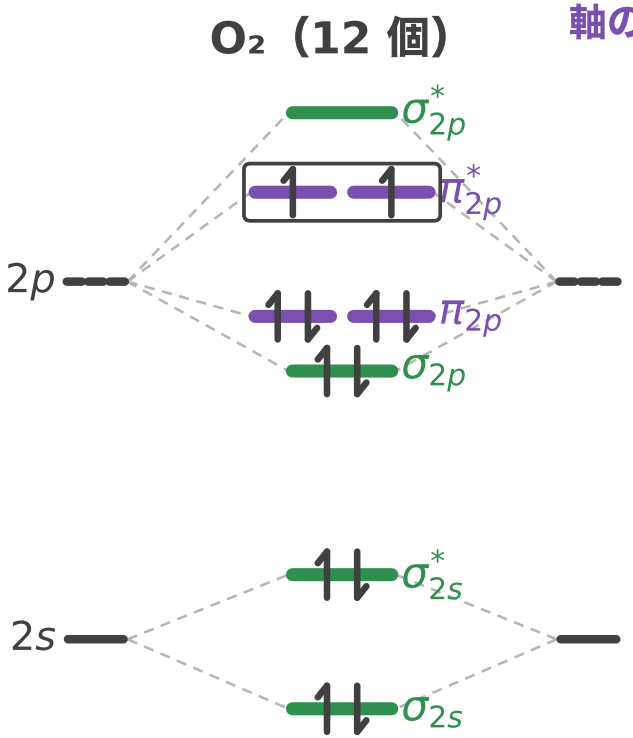
外側の電子 → 弱く長い

要点：* に電子を足すと、核のあいだの差が減り、結合は弱く長くなる

謎 1 の答え 縮重した π^*_{2p} に、不対電子が 2 個残るから

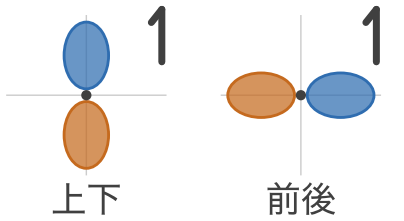
謎 1：液体酸素は、なぜ磁石につくのか





囲み：縮重した 2 本に 1 個ずつ

軸の方向から見た π*₂ₚ の 2 枚

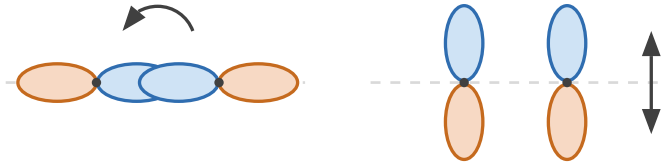


直交した 2 枚に 1 個ずつ

O_2 の残り 2 個は直交した π^*_{2p} の 2 枚に、**フントの規則**で 1 個ずつ → 不対電子 2 個

思い出す：今日の読み方 3 か条

読み方 ①



回して同じ形 → ＿＿（軸の上）
反転 → ＿＿（軸を囲む 2 本）

読み方 ②

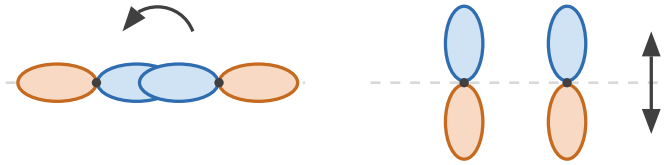
＊ なし → 核のあいだに ＿＿＿
＊ → 節で ＿＿＿＿

読み方 ③

同じ高さの 2 本に 2 個
→ ＿ 個ずつ → ＿＿＿＿

絵を手がかりに、空欄に入る言葉を何も見ずにノートに書く（1 分）

読み方 ①



回して同じ形 → σ（軸の上）
反転 → π（軸を囲む 2 本）

読み方 ②

＊ なし → 核のあいだに電子
＊ → 節で打ち消す

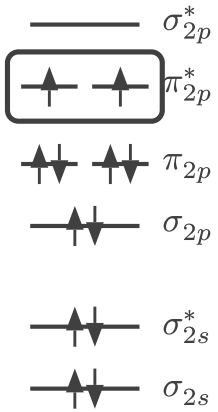
読み方 ③

同じ高さの 2 本に 2 個
→ 1 個ずつ → 不対電子

まとめ：謎 1・謎 2 への答え

謎 1　液体酸素は、なぜ磁石につくのか

O_2（価電子 12 個）



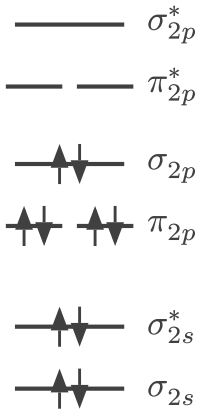
← **不対電子 2 個**

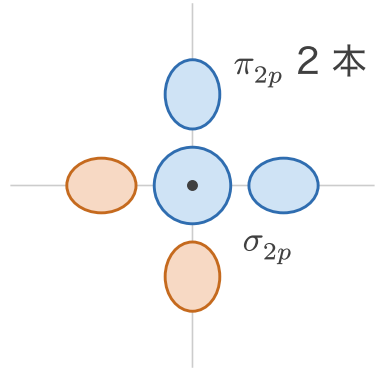
磁極に留まる液体酸素

π^*_{2p} に、不対電子が 2 個

謎 2　窒素は三重結合。結合の本数は、MO でどう数えるのか

N_2（価電子 10 個）





軸の方向から見る

軸の上に 1 組、軸を囲んで 2 組

MO に電子を下から詰めれば、結合の本数も磁性も読める

液体酸素の写真: Bob Burk, "Liquid oxygen in a magnet 2", Wikimedia Commons, CC BY 3.0

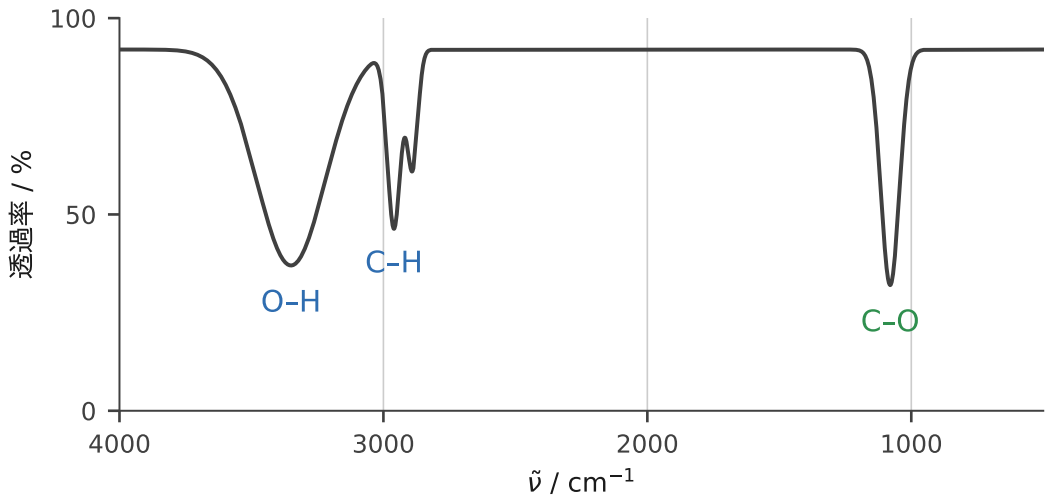
今日の復習

教科書 §7.1

どこで	すること
動く図（σ と π）	$2p_x$ どうしを 90°・180° 回し、σ か π かを読み方 ① で言う
動く図（1 段ずつ詰める）	O_2 を全部詰めて π^*_{2p} を押し、不対電子の居場所を読み方 ③ で、* の軌道の節を ② で言う
§7.1「実応用：磁性と結合の強さを設計に使う」	酸素センサー、磁化率で不対電子を数える方法、分子性磁石・スピントロニクス、分子イオンの安定性の見積もり
発展の箱	実測の結合長で確かめる、光電子分光で順序を確かめる、三重項の酸素と一重項の酸素。試験の範囲外

次回予告：第 9 回 二原子分子の MO(2)：分子振動と異核二原子

教科書 §2.3〜2.4、§7.2



次回の謎

赤外吸収の位置は、なぜ結合ごとに決まっているのか

- 今日の結合次数（結合の強さ）が、分子の振動の速さに表れる

今日の復習 演習 A・B・MO 図を描く・小テスト第 8 回

次回の予習 ばねの振動・電気陰性度と解の公式・教科書 §2.3〜2.4、§7.2

発展：時間があれば・自習用

授業では扱わないことがある枚。試験の範囲外

1. 内殻の 1s は、なぜ数えないのか
2. 押し合うのは、どの σ どうしか
3. 光電子分光で、順序を確かめる
4. s–p 混合と sp 混成は、何が違うか
5. 結合次数とは、何を数えているのか
6. 結合次数が下がると、結合長はどうなるか
7. 1 個だけ入った軌道に、電子は足せるか
8. 順序の違いは、どの答えを変えるのか
9. フントの規則は、分子でも効くのか
10. ルイス構造と MO は、どう対応するのか
11. σ と σ^* を両方埋めると、本当に差し引き 0 か

発展 内殻の 1s は、なぜ数えないのか

教科書 §7.1

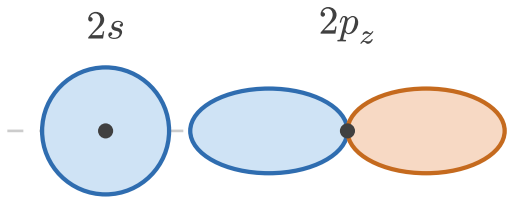
	N の $1s$	N の $2p$
イオン化エネルギー	約 410 eV	約 15 eV
大きさ	核に強く引かれて小さい	外へ広がる
隣の原子との重なり	ほとんどない（$S \approx 0$）	大きい

- 重ならないので、σ_{1s} と σ_{1s}^{*} はほとんど割れない
- 割れたとしても σ_{1s}^{2} σ_{1s}^{*2} で、結合次数は $(2-2)/2 = 0$（第 6 回の $\mathrm{He_2}$ と同じ）
- 結合に効くのは外側の価電子だけ → MO 図は価電子だけで描く

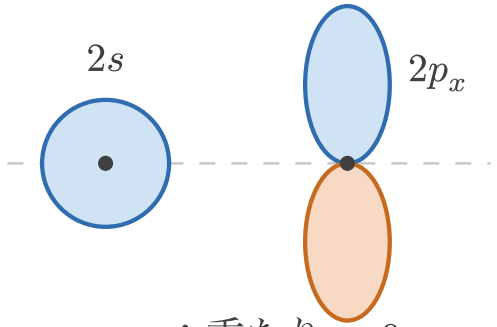
← 本編 p.5 に戻る

発展 押し合うのは、どの σ どうしか

教科書 §7.1



σ–σ：重なり $\neq 0$



σ–π：重なり $= 0$

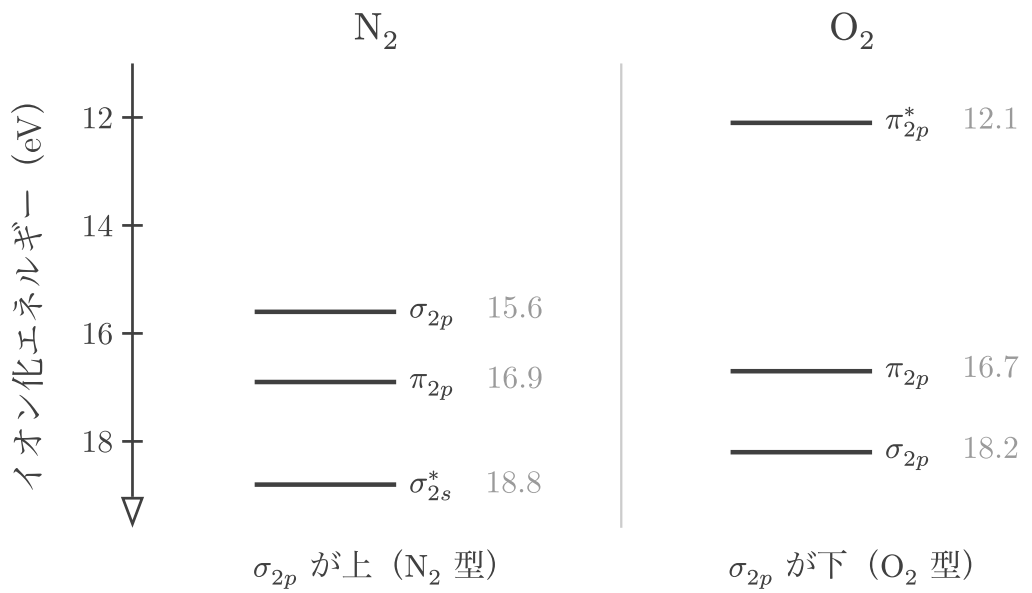
上：$2s$ と $2p_z$ は重なりが残る。下：$2s$ と $2p_x$ は上下で打ち消して 0

- 混ざれるのは、核間の中点で**同じ形**の軌道どうし
  - σ_{2s} と σ_{2p}：どちらも中点に節がない
  - σ^*_{2s} と σ^*_{2p}：どちらも中点に節がある
- σ^*_{2s} と σ_{2p} は近いが、一方は中点の左右で符号が変わり、他方は変わらない → 左右で打ち消して重なり 0
- π は軸を含む節面があり、σ との重なりが上下で打ち消す（左の図の下段）→ どの σ とも混ざらない
- O・F で 2s と 2p の差が大きいのは、核の電荷が増えると、核の近くに入り込む 2s のほうが深く下がるから（第 4 回の浸透）

← 本編 p.8 に戻る

発展 光電子分光で、順序を確かめる

教科書 §7.1 の発展



光電子分光で測ったイオン化エネルギー（およその値、eV）。下ほど深い

- 光で電子をたたき出し、要ったエネルギーを測る → 軌道の深さ
- N_2：いちばん浅いのは σ_{2p}、次が π_{2p} → σ_{2p} が上（s–p 混合で考えた順序と合う）
- O_2：π_{2p} のほうが σ_{2p} より浅い → σ_{2p} が下
- 教科書 §7.3 の発展（水の光電子分光）と同じ見方

← 本編 p.9 に戻る

発展 s–p 混合と sp 混成は、何が違うか

教科書 §7.1・§7.3

	s–p 混合（今日）	sp 混成（第 10 回）
混ざるもの	分子軌道どうし（σ_{2s} と σ_{2p}）	1 つの原子の $2s$ と $2p$
変わるもの	エネルギー（σ_{2p} が上がる）	向き（逆向きに張り出す 2 本）
説明すること	N_2 型と O_2 型の順序	分子の形（直線・平面・正四面体）
確かめ方	光電子分光の順序（発展 3）	結合角

- 根っこは同じ：$2s$ と $2p_z$ はどちらも軸のまわりに対称なので、混ざれる
- 名前は似ているが、答える問いが違う

← 本編 p.9 に戻る

発展 結合次数とは、何を数えているのか

教科書 §7.1

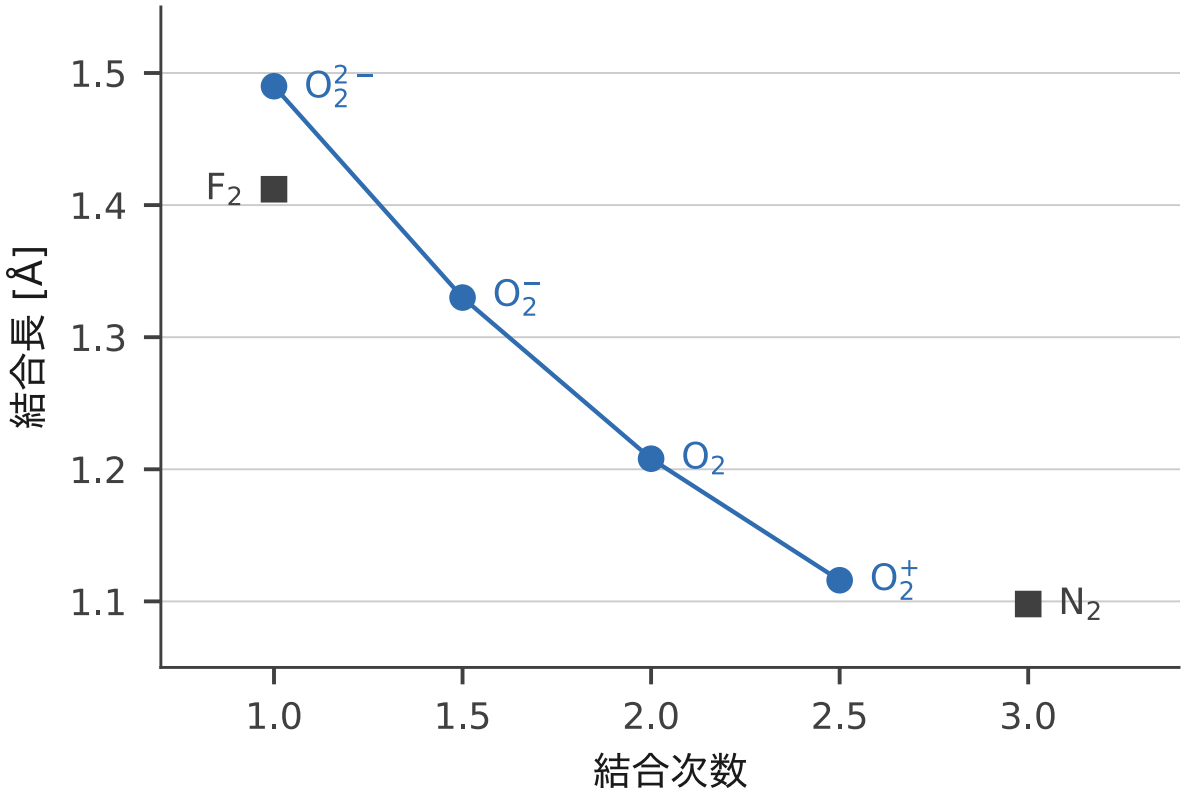
- **2 で割る**：電子対 1 組 ＝ 結合 1 本（ルイス構造の線 1 本）
- **0.5 本**：$\mathrm{H_2^+}$（電子 1 個）は $(1-0)/2 = 0.5$。実在し、結合を切るエネルギーは 2.6 eV（$\mathrm{H_2}$ の 4.5 eV の約 6 割）
- **0 本**：$\mathrm{He_2}$・$\mathrm{Be_2}$。単純な MO の見積もりでは、反結合性の上がり ＞ 結合性の下がり → 差し引きで少し不安定、分子になりにくい（実在の $\mathrm{Be_2}$ は 0.1 eV ほどのごく弱い結合だけ）
- **目安**：結合次数は電子の数だけで決める。結合の強さ・長さは、重なりの大きさや核の電荷でも変わる（発展 6 の $\mathrm{F_2}$ と $\mathrm{O_2^{2-}}$）

分子	結合性	反結合性	結合次数
$\mathrm{H_2^+}$	1	0	0.5
$\mathrm{H_2}$	2	0	1
$\mathrm{He_2}$	2	2	0

← 本編 p.10 に戻る

発展 結合次数が下がると、結合長はどうなるか

教科書 §7.1 の発展

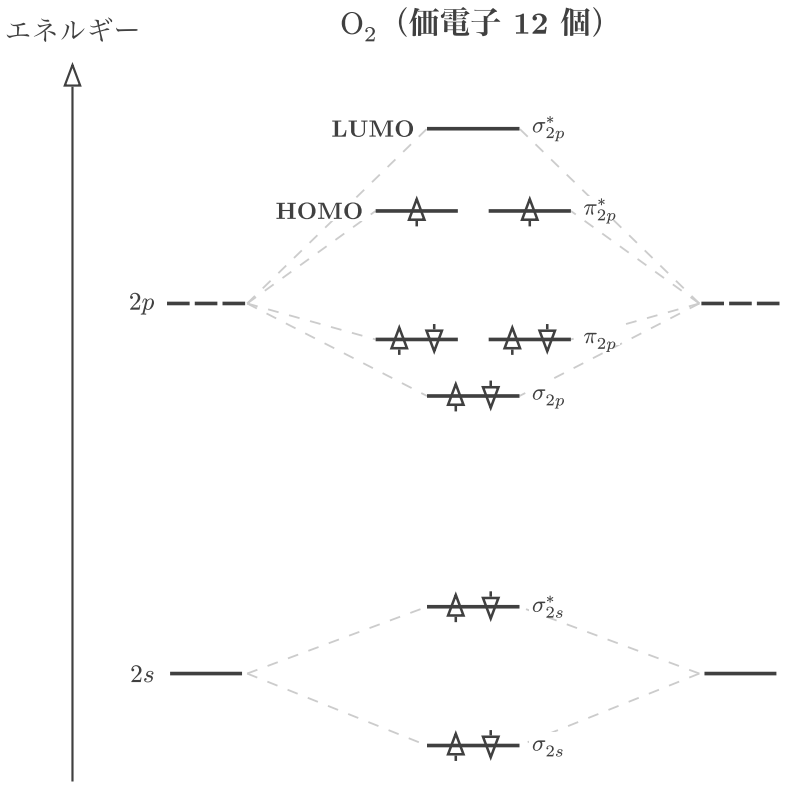


結合次数と実測の結合長。青の丸（色と印は系列の区別）は O_2 から電子を足し引きした系列で、足した電子は π^*_{2p} に入る。灰は N_2 と F_2。同じ結合次数でも F_2 と O_2^{2-} で長さが違う（O_2^{2-} は結晶の中の値、O_2^- は結晶と気体の代表値）

← 本編 p.10 に戻る

発展 1 個だけ入った軌道に、電子は足せるか

教科書 §7.1



- O_2 の π^*_{2p} は 2 本に 1 個ずつ。HOMO で、しかもまだ 1 個ずつ入る余地がある
- 還元（電子を足す）：空きのある最も低い軌道へ → LUMO の σ^*_{2p} ではなく、π^*_{2p} へ
- 酸化（電子を抜く）：π^*_{2p} から抜く → O_2^+ は結合次数 2.5
- 1 個だけ入った軌道を **SOMO**（半占軌道）と呼ぶ。ラジカルの反応の窓口（量子化学 2）

← 本編 p.12 に戻る

発展 順序の違いは、どの答えを変えるのか

教科書 §7.1

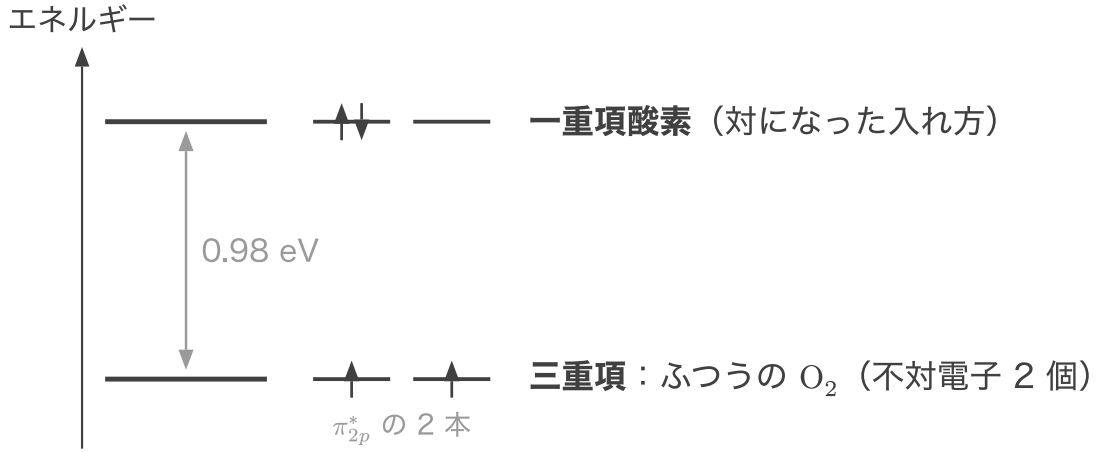
価電子	π_{2p} と σ_{2p}	型を取り違えると
4 個まで	どちらも空	答えは変わらない
5〜9 個	途中まで	配置・不対電子・HOMO が変わることがある
10 個	ちょうど満席	HOMO の名前だけが変わる
11 個以上	どちらも満席	結合次数も不対電子も同じ（軌道の名前の並びだけ違う）

- 例：O_2（12 個）を N_2 型の順で詰めても、結合次数 2・不対電子 2・HOMO π^*_{2p}
- N_2（10 個）では、HOMO が σ_{2p} か π_{2p} かだけが変わる
- 結合次数は、どちらの順で詰めても変わらない（π_{2p} も σ_{2p} も結合性）
- だから、型を選ぶ手順は省かない（不対電子と HOMO のため）

← 本編 p.19 に戻る

発展 フントの規則は、分子でも効くのか

教科書 §7.1 の発展



- 同じ向きの 2 個は同じ所に来ない（パウリの原理）ので避け合い、反発が小さい → 低い（第 4 回の発展）
- 一重項酸素は、光を吸った色素からエネルギーをもらって作られ、反応しやすい（光線力学療法、プラスチックの光劣化）
- ふつうの O_2 はスピンの向きが合わず、有機物とすぐには反応しない（空気中で物が勝手に燃えない理由の一つ）

← 本編 p.20 に戻る

発展 ルイス構造と MO は、どう対応するのか

教科書 §7.1

	ルイス構造	MO
N≡N の 3 本	線 3 本	σ_{2p} 1 本 ＋ π_{2p} 2 本
N の非共有電子対 2 組	:N≡N:	ほぼ $\sigma_{2s}^{2}\,\sigma_{2s}^{*2}$（差し引き 0 の 4 個）
O=O の 2 本	線 2 本	σ_{2p} と π_{2p} の 6 個から π^{*}_{2p} の 2 個を引き、(6 − 2)/2 = 2

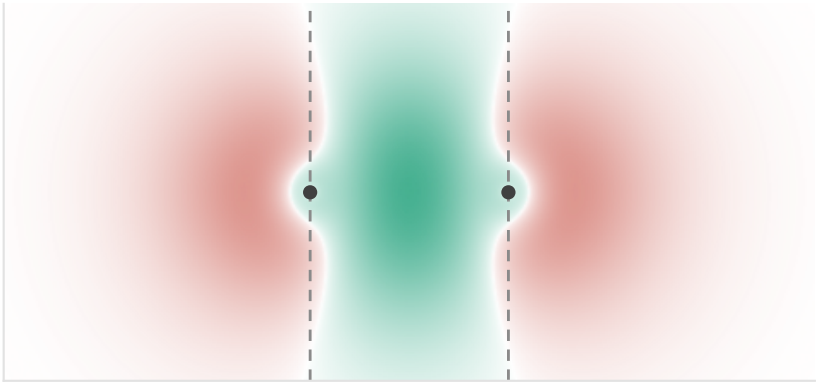
- 「·O–O·（単結合と不対電子 2 個）」と描けば磁性は合うが、結合長が合わない：O–O 単結合（H_2O_2）は約 1.48 Å、O_2 は 1.21 Å
- 結合の本数と不対電子の両方を一度に説明できるのが MO
- 非共有電子対の読み方は、教科書 §7.3 の発展（水の光電子分光）でもう一度

← 本編 p.20 に戻る

発展 σ と σ^* を両方埋めると、本当に差し引き 0 か

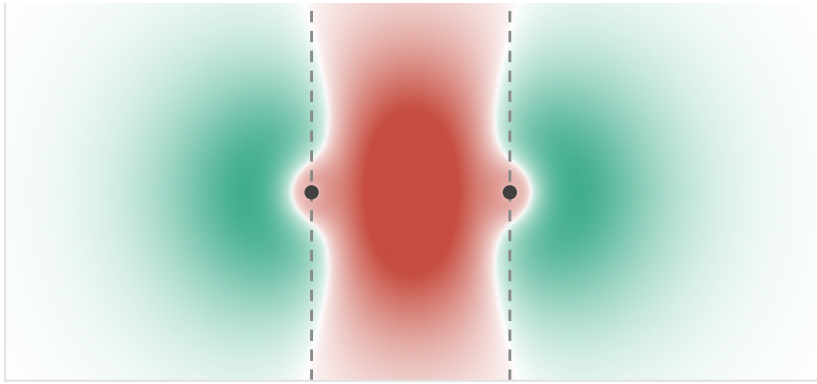
教科書 §7.1 の発展

σ_{2s} に 2 個、σ^*_{2s} に 0 個



核のあいだに動いた電子 +0.16 個
数えた結合次数 1

σ_{2s} に 2 個、σ^*_{2s} に 2 個



核のあいだに動いた電子 −0.34 個
数えた結合次数 0

青緑＝増えた、赤茶＝減った（ばらばらの 2 原子と比べた電子の密度）

- 重ねるのは**電子の密度**（ψ どうしは足さない）。比べる相手は、ばらばらの 2 原子
- σ^*_{2s} の 2 個は、集めた分より**多く**減らす → 「差し引き 0」は目安（第 6 回の He_2）

← 本編 p.16 に戻る