

2310 : O₂ 分子の基底状態

(O₂ 分子の構造は混成軌道をとらないこととスピン状態は 3 重項であることが特徴です)
キーポイント : p 軌道の σ 型相互作用と π 型相互作用 ; O₂ 分子の $2s$ 軌道は結合に関与していない ; Hund 則 ; 酸素分子の基底状態は 3 重項

2260 で述べたように, O₂ 分子の 2 つの O 原子は混成軌道を経ずに結合する数少ない例です (原子軌道のままの結合の方が, 混成軌道を用いた結合より系のエネルギーが低くなるのです). 原子軌道による結合では, O の $2s$ 原子軌道は非共有電子対に占められて関与しません. 2 つの O 原子の $2p$ 原子軌道間を用いた結合です. $2p$ 軌道は, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ の 3 つの軌道があります. 2 つの酸素原子の結合を x 軸として, 軌道の相互作用の観点 (2300) から O₂ の結合を調べましょう.

図 1 に示すように, $2p$ 軌道で 1 本の σ 型結合と 2 個の π 型結合が生じます. σ 型の結合は, 原子軌道のローブが大きく重なり合うため強い結合となります. 一方, π 型の結合は原子軌道同士の重なりが小さいため σ 型結合に比べて弱い結合です.

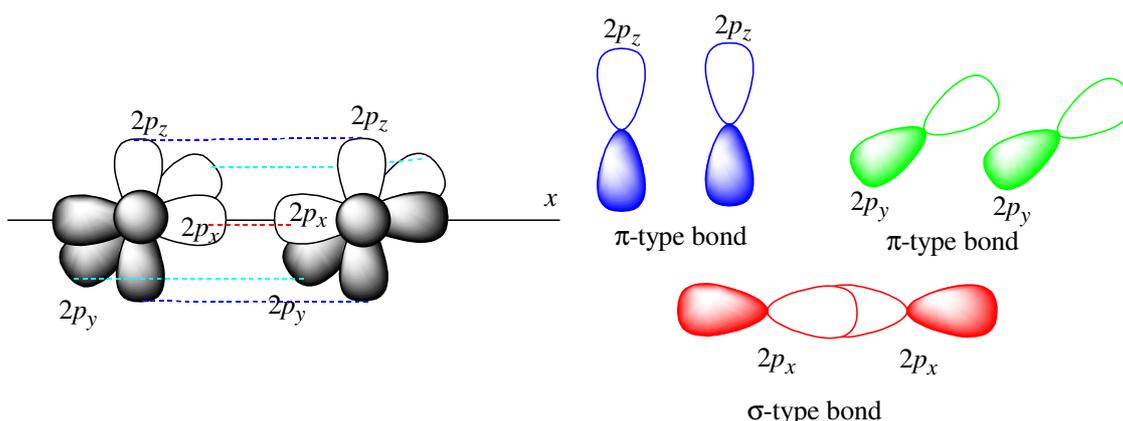


図 1. O₂ の結合に関与する 3 つ $2p$ 原子軌道. 結合軸を x 軸に設定すると, 2 つの $2p_x$ 軌道は σ 型の結合となる. $2p_y$ 軌道と $2p_z$ 軌道の組は π 型の結合となる. それらの π 結合は同等の結合である.

$2s$ 軌道のエネルギー準位は $2p$ の準位より低いですが, O₂ 分子の $2s$ 軌道の径は小さく, $2s$ 軌道同士の相互作用は非常に小さいため, 相互作用でできる結合性と反結合性軌道のエネルギー準位差は小さくなります (2300 の相互作用エネルギーダイアグラムの原則を参照). $2p$ 軌道のエネルギー準位は三重に縮重しています. p 軌道の相互作用には π 型と σ 型がありますが, σ 型の相互作用では, ローブの重なりが π 型に比べて大きいので, 大きな相互作用となります. その結果, 相互作用によって生じる結合性の分子軌道の準位は低く, 反結合性のそれは高くなります. 一方, 2 組の π 型の結合による結合性の分子軌道の準位は浅く, 反結合性の準位は σ 型の反結合性の準位より低くなります. これらをダイアグラムで表すと

図2のようになります。

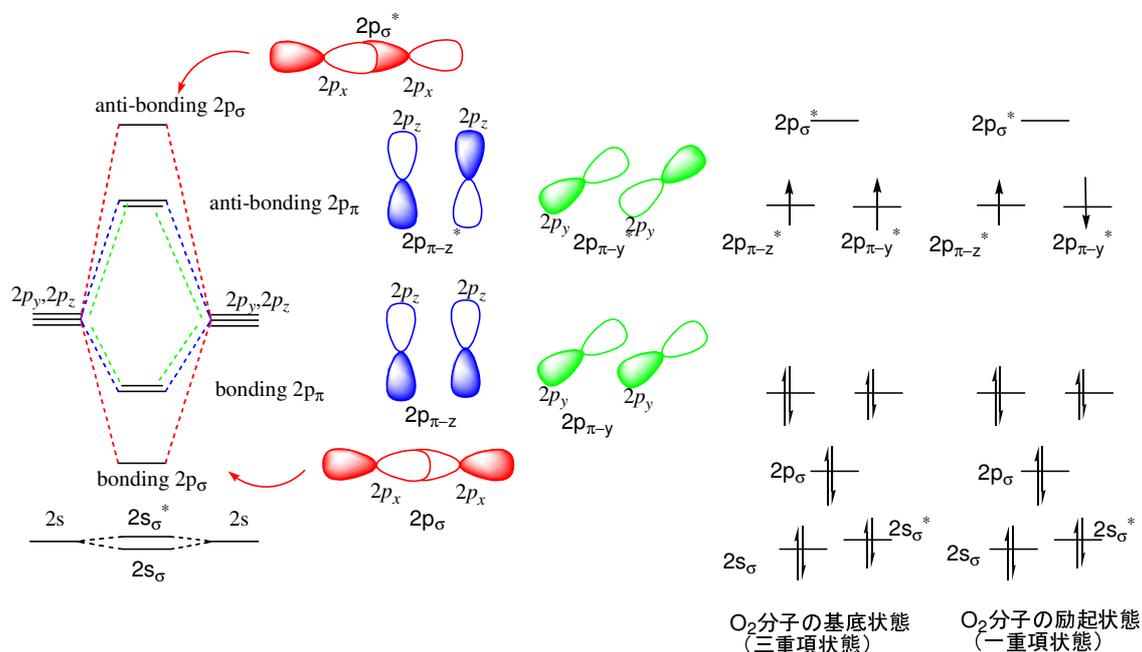


図2. O₂分子における分子軌道.

相互作用により分子軌道が合計8個形成し、そのうち4個が結合性軌道、残りの4個が反結合性軌道となります。π型分子軌道は、結合性分子軌道も反結合性分子軌道も二重に縮重しています。酸素分子 (O₂) の価電子は12個あり、Hund則 (1320) にしたがって、それらをエネルギー準位の低い順に割り当てていくと最後の2個は二重に縮重した反結合性軌道に入ることになります。これがO₂分子の基底状態です。

最後の2個は (Hund則により) 平行スピンとなり、全スピン量子数 (S) は1, 2S+1より、三重項状態となり、これがO₂分子の基底状態です。一重項状態は、三重項状態よりエネルギーがわずかに高くO₂分子の励起状態の一つです。