

直線分子の軌道対称性

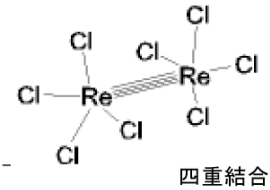
side view	head view	$C_{\infty v}$ 対称種	$D_{\infty h}$ 対称種	慣用名 * = 反結合性
[σ軌道]				
		σ	σ_g	s-s σ
		σ	σ_u	s-s σ^*
		σ		s-p σ
		σ	σ_g	p-p σ
		σ	σ_u	p-p σ^*
		σ	σ_g	d-d σ
[π軌道]				
		π	π_u	p-p π
		π	π_g	p-p π^*
		π		p-d π
		π	π_u	d-d π
[δ軌道]				
		δ	δ_g	d-d δ
		δ	δ_u	d-d δ^*

反転 i で符号
 変わる (奇関数)
 σ_u ungerade (独) = odd (英)
 結合性 σ_g gerade (独) = even (英)
 変わらない (偶関数)

	σ 軌道	π 軌道	δ 軌道
分子軸を含む節面数	0	1	2
λ (l の分子軸への射影)	0	1	2
エネルギー	低	\leftrightarrow	高

cf. 原子軌道の s, p, d, ... ($l = 0, 1, 2, \dots$)
 (*注) σ, δ 軌道では結合性軌道が gerade
 $\leftrightarrow \pi$ 軌道では反結合性軌道が gerade

<高次結合>



ex.) $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

4つの結合性分子軌道 :

$(d-d)\sigma, 2 \times (d-d)\pi, (d-d)\delta$

電子配置 : $\sigma_g^2 \pi_u^4 \delta_g^2$

参考) 基底電子配置
 ${}_{75}\text{Re}^{3+} : [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^4$

[問題] Mo_2 分子は六重結合を持つとされている。
 関係する軌道を図示し、電子配置を示せ。

物質化学講義ノート (三好明, <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/>) から

ヒューイ 無機化学・下 Huheey 著 東京化学同人

混成について、もう一つの要点は、混成に至る推進力は何かということである。
 “炭素は sp^3 に混成しているので、メタンは正四面体の形をしている” という意味の
 いい方がよくされる。これは非常に散漫な表現であり、事の順序が逆である。メタ
 ンが正四面体形なのは、こうなっていると結合のエネルギーが大きく、また反発のエ
 ネルギーが小さくなっているのがおもな理由で、分子のエネルギーが一番低くなっ
 ているからなのである。この分子が正四面体であるから、VB理論では sp^3 混成が起
 こっているとしているのである。したがって、分子の形状を混成のためであるとす
 るのは正しくない