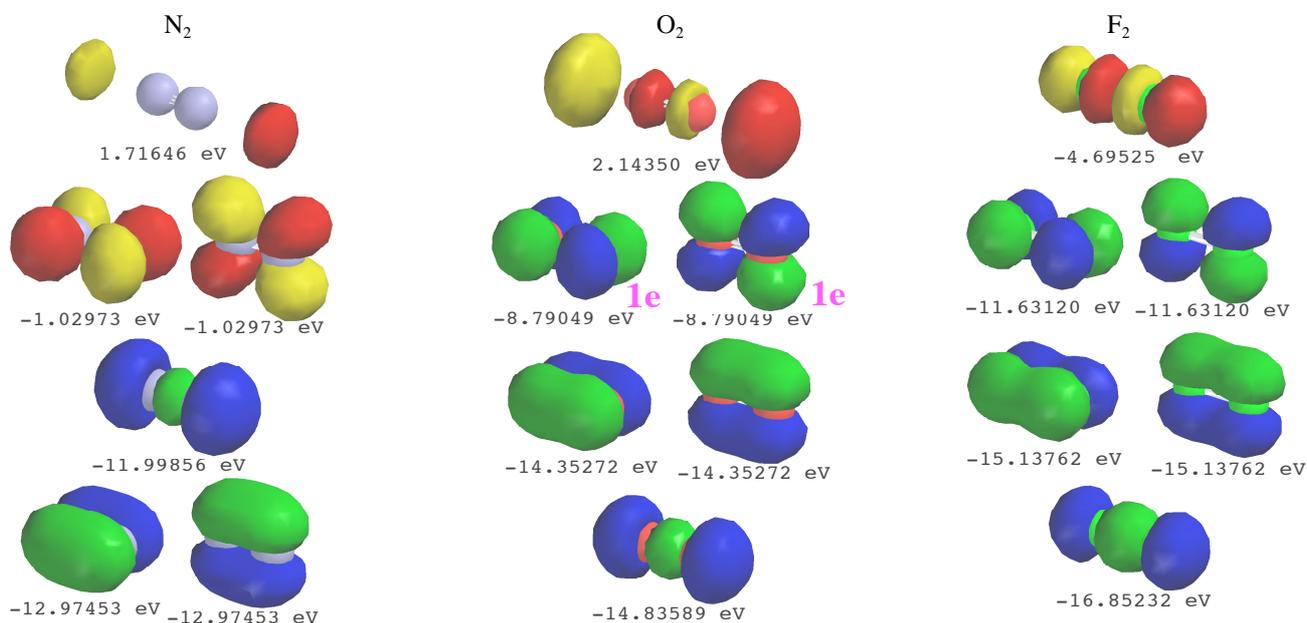
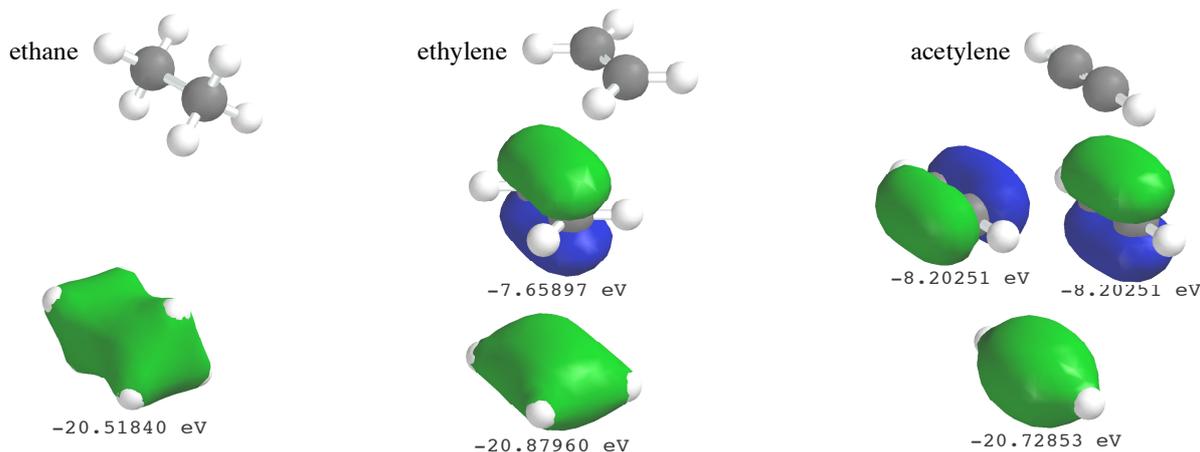


同核二原子分子の分子軌道の概形とエネルギー準位 (B3LYP/6-311+G(d, p)^註) の水準による計算)。2p_x, 2p_y, 2p_z に関わる部分だけを示す。占有軌道を青と緑、非占有軌道は赤と黄で描いた (O₂ で “1e” と書いたところは半占有)。縮重軌道は横に2つ並べて示してあり、互いに結合軸のまわりに90°回転させた関係にある。



B₂, C₂, N₂ については σ_{2p_x} 軌道より π_{2p_y} と π_{2p_z} 軌道の方が低い準位をもつ。 σ_{2s} と σ_{2p_x} との相互作用の結果と説明されている。軌道を描かせてみると、 σ_{2p_x} は σ 結合に加えて lone-pair の性格がかなり入っていることがわかる (外側に突き出した膨らみで判断)。つまり非結合性軌道としての準位を持つようとして結合性軌道の中でも上の方に位置するようになると考えられる。一般論としては、 π 結合は σ 結合より弱いから、 π と π^* は σ と σ^* の間に挟まれる。O₂ や F₂ の軌道準位の序列の方が正常である。さらにこの「正常な」序列は、次のアセチレンと比較するときにも好都合である。下に C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ の関連する分子軌道を描いた。空軌道は省略した。



σ 結合のエネルギーは低く (安定)、 π 結合は比較的表層にくる (不安定)。 π 結合は臭素付加や重合などの反応を起こしやすく、一方その過程で σ 結合系は無傷である。 π 結合は弱いとは言っても、その結合解離エネルギーがあるために、エチレンの二重結合は室温では回転できない。アセチレンや N₂ の三重結合回転の可否については、実験的に確かめることは難しい。なお、アセチレンと N₂ のように原子が違って電子数が等しいものを「等電子的」と呼び、しばしば電子構造の類似が議論される。別の例では、「メタン、アンモニア、水は互いに等電子である」などという。アセチレンの π^* や σ^* は描いていないが N₂ の π^* や σ^* とよく似たものになると予想できる。分子の性質を決めるものは (原子の性質の決まり方と同様に) 最外殻電子なので、 π 軌道の形を理解することは、その性質や反応を理解する上で重要である。

注) 計算コードの一つ。基礎科学実験 B では「HF/6-31G*」を用いたが、それもコードの一種。分光学的データのシミュレーションは、このような分子軌道計算に基づいて行われる (が、学修順番の関係から難しいので伏せていた)。