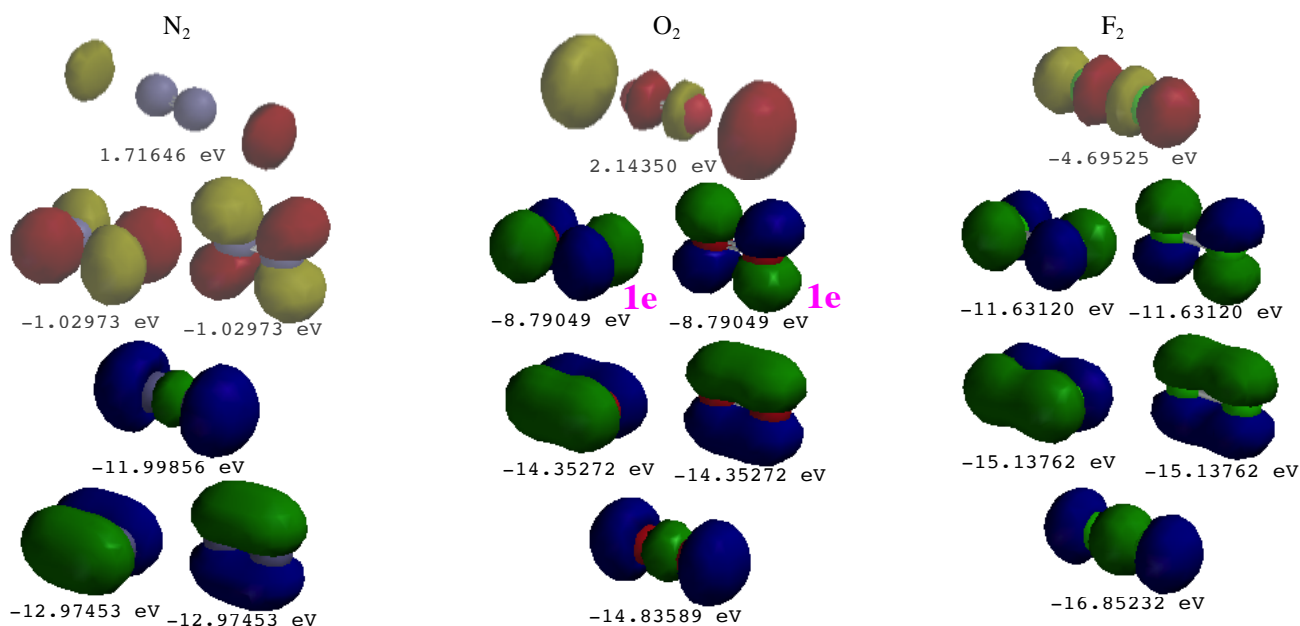
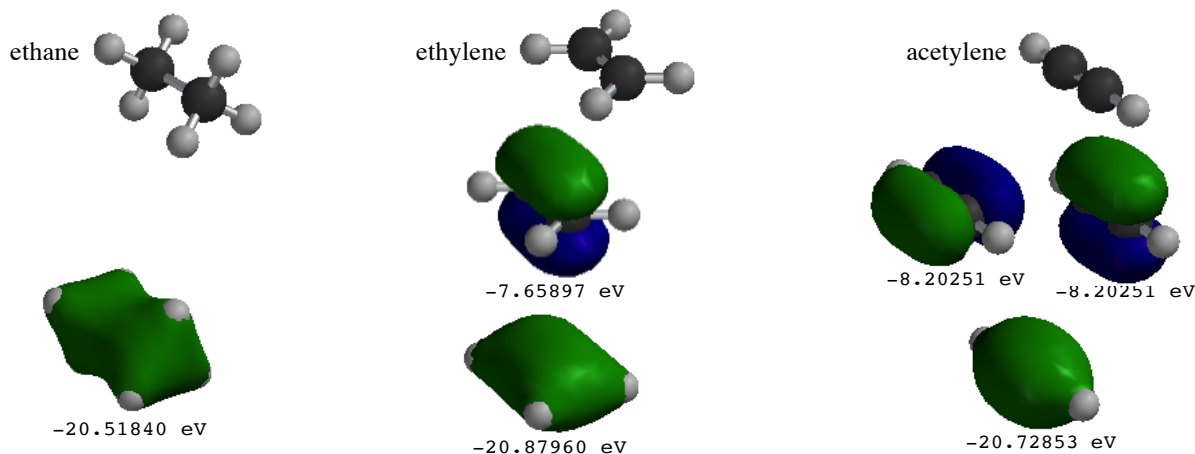


同核二原子分子の分子軌道の概形とエネルギー準位 (B3LYP/6-311+G(d, p)^注) の水準による計算)。2p_x, 2p_y, 2p_z に関わる部分だけを示す。占有軌道を青と緑、非占有軌道は赤と黄で描いた (O₂ で “1e” と書いたところは半占有)。縮重軌道は横に2つ並べて示してあり、互いに結合軸のまわりに90°回転させた関係にある。



B₂, C₂, N₂ については $\sigma 2p_x$ 軌道より $\pi 2p_y$ と $\pi 2p_z$ 軌道の方が低い準位をもつ。 $\sigma 2s$ と $\sigma 2p_x$ 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、 $\sigma 2p_x$ 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)。