

31. 原子軌道・分子軌道・混成軌道の関係

－ 軌道とは何か －

原子軌道・分子軌道・混成軌道の関係

－ 軌道とは何か －

§0 はじめに

分子構造論の基礎として化学結合論は必須事項である。カリキュラムによって学ぶ順番は前後するが、「混成軌道」(hybrid orbital)と「分子軌道」(molecular orbital)は対照的なアプローチ¹であるにもかかわらず、主に有機化学分野では、混成軌道が分子構造や反応性の解釈や予測のために絶対必須の概念として教授され、一方、物理化学分野では分子軌道こそが分子内の電子雲の真の姿であると教授される(ことが多い)。混成軌道では、たとえば、s 軌道と3つの p 軌道が組み合わさって sp³混成軌道を形成し、4本の結合を形成するための軌道を作る。しかし、分子軌道の観点では、対称性(既約表現)が異なる s 軌道と p 軌道をたし合わせることは厳禁であり、群論の「ぐ」の字もわかっていない暴挙とみなされる²。いずれの「軌道」も、それぞれの分野の教員が正しいものとして教授するが、学ぶ側からすると、相反する理屈を強引に教授されて大混乱に陥り³、結局、どちらが正しいのか(どちらかが誤りなのか)、相互にどういう関係なのかが曖昧なまま卒業・修了し、その後、研究者になってからも、それぞれの関係を明確にできないまま、都合のよい「軌道」を場当たりの使い分ける状態になることさえあ(りう)る。

本書は、量子化学の学習において必ず遭遇する「原子軌道」「分子軌道」「混成軌道」それぞれの導出や特徴を羅列するのではなく、各軌道相互の関係を明確にし、「軌道」にもとづいて現象を説明したり予想したりする意味を熟考し、そもそも「軌道とは何か」を理解するために書かれた Monograph である。

§1 軌道の実関数化による可視化

ほぼすべての物理化学のテキストに、水素原子の電子に関する Schrödinger 方程式を解き、軌道関数(固有関数 ϕ_{nlm})と固有値を導出するプロセスが記されている⁴。球対称ポテンシャルの Schrödinger 方程式であるから、軌道関数の動径方向は Laguerre の陪多項式を含む $R_{n,l}(r)$ により、角度部分は球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ により表される。

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1)$$

¹ 1930年代には、混成軌道理論は Heitler–London–Pauling–Slater (H-L-P-S) theory (または、Pauling–Slater theory)、分子軌道理論は Hund–Lennard-Jones–Mulliken (H-LJ-M) theory (または、Hund–Mulliken theory)と呼ばれていた。後者は、対称群の観点から多原子分子に応用した Mulliken にちなんで、Mulliken’s method とも呼ばれる。(筆者は、Slater は分子軌道理論開発への貢献者と誤解していた。また、最近まで、Lennard-Jones が分子軌道理論の開発に貢献したことは知らなかった。なお、量子計算ソフトウェア「Gaussian[®]」を開発し、ノーベル賞を受賞した J. A. Pople は Lennard-Jones 研究室の出身である。)

² やや過激や表現になってしまいました。御容赦ください。

³ 筆者の学生時代の経験そのままです。

⁴ n は主量子数、 l は角運動量量子数(方位量子数)、 m は磁気量子数である。

球面調和関数は Legendre の陪多項式 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ を用いて,

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2)$$

と表され, 規格化定数は

$$N_{lm} = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \quad (3)$$

である。球面調和関数の具体的な形は,

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (4)$$

$$Y_{1-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{-i\phi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \frac{x-iy}{r} \quad (5)$$

$$Y_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad (6)$$

$$Y_{1+1}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{i\phi} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \frac{x+iy}{r} \quad (7)$$

である。 $l=0$ は s 軌道, $l=1$ の3つの軌道は p 軌道と呼ばれる¹。これらの関数が角運動量演算子 \mathbf{l}^2 と l_z の固有関数であることを確認しよう。 l_z については簡単で,

$$l_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (8)$$

であるから,

$$l_z Y_{00}(\theta, \phi) = 0 \cdot Y_{00}(\theta, \phi) \quad (9)$$

$$l_z Y_{1-1}(\theta, \phi) = (-i\hbar)(-i) Y_{1-1}(\theta, \phi) = -\hbar Y_{1-1}(\theta, \phi) \quad (10)$$

$$l_z Y_{10}(\theta, \phi) = 0 \cdot Y_{10}(\theta, \phi) \quad (11)$$

$$l_z Y_{1+1}(\theta, \phi) = (-i\hbar)(i) Y_{1+1}(\theta, \phi) = +\hbar Y_{1+1}(\theta, \phi) \quad (12)$$

となり, それぞれ, 固有値 $m\hbar$ をもつ固有関数である。

次に, 式(4)~(7)に演算子 \mathbf{l}^2 を作用させるが, \mathbf{l}^2 は

$$\mathbf{l}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (13)$$

であるから, 式(13)を式(4)~(7)に作用させると,

¹ 球面調和関数の形は主量子数 n には依存しない。

$$l^2 Y_{00}(\theta, \phi) = 0 \cdot Y_{00}(\theta, \phi) \quad (14)$$

$$l^2 Y_{1-1}(\theta, \phi) = 2\hbar^2 Y_{1-1}(\theta, \phi) \quad (15)$$

$$l^2 Y_{10}(\theta, \phi) = 2\hbar^2 Y_{10}(\theta, \phi) \quad (16)$$

$$l^2 Y_{1+1}(\theta, \phi) = 2\hbar^2 Y_{1+1}(\theta, \phi) \quad (17)$$

となり、それぞれ、固有値 $\hbar^2 l(l+1)$ をもつ固有関数になっている。一般に、

$$l_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (18)$$

および

$$l^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (19)$$

である¹。

通常テキストでは、軌道が空間にどのように広がっているか示すために、3次元図が示される。式(4)と式(6)は実関数であるから図に描くことができるが、式(5)と式(7)は虚数を含んでいるので3次元図として描くことができない²。そこで、以下のように関数を組み合わせて実関数化する。

$$\text{(式(5) - 式(7))/}\sqrt{2} : \quad \frac{Y_{1-1} - Y_{1+1}}{\sqrt{2}} = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{x}{r} \quad (20)$$

$$\text{(式(5) + 式(7))/(-i}\sqrt{2}) : \quad \frac{Y_{1-1} + Y_{1+1}}{-i\sqrt{2}} = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{y}{r} \quad (21)$$

上記の変形により³、多くのテキストで目にする球形の2s 軌道および x , y , z 軸に沿うローブの $2p_z$, $2p_y$, $2p_x$ 軌道の図⁴を描くことができる。実関数として表した4つの軌道関数は

$$\phi_{2s} = Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (22)$$

$$\phi_{2p_x} = \frac{Y_{1-1} - Y_{1+1}}{\sqrt{2}} = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{x}{r} \quad (23)$$

$$\phi_{2p_y} = \frac{Y_{1-1} + Y_{1+1}}{-i\sqrt{2}} = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{y}{r} \quad (24)$$

$$\phi_{2p_z} = Y_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{z}{r} \quad (25)$$

¹ テキストによっては \hbar を省略している場合もある。

² 成書によっては、実関数化する理由を「複素関数のままではなじめないから」と記している。

³ 直交座標 (x, y, z) と極座標 (r, θ, ϕ) の間には $x = r \sin\theta \cos\phi$, $y = r \sin\theta \sin\phi$, $z = r \cos\theta$ の関係がある。

⁴ p 軌道の図として、亜鈴やダンベルに似た図が描かれる。

である。すべての軌道が3次元図で描けると、「目で見られる」メリットがあるのは当然であるが、点群の操作(対称操作)の固有関数になるというメリットも生じる。たとえば、 yz 平面での鏡映操作 $\sigma(yz)$ は角度変数を

$$\sigma(yz): (\theta, \phi) \longrightarrow (\theta, \pi - \phi) \quad (26)$$

と変化させる操作であり、操作 $\sigma(yz)$ を ϕ_{2p_x} と ϕ_{2p_y} に作用させると、

$$\sigma(yz)\phi_{2p_x} = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos(\pi - \phi) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi = -\phi_{2p_x} \quad (27)$$

$$\sigma(yz)\phi_{2p_y} = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin(\pi - \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi = \phi_{2p_y} \quad (28)$$

となるから、 yz 平面での鏡映操作に対して ϕ_{2p_x} は反対称¹、 ϕ_{2p_y} は対称な固有関数であることがわかる。一方、操作 $\sigma(yz)$ を(もとの関数である) Y_{1-1} と Y_{1+1} に作用させると、

$$\sigma(yz)Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{-i(\pi-\phi)} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{-i\pi} e^{i\phi} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{i\phi} = Y_{1+1} \quad (29)$$

$$\sigma(yz)Y_{1+1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{i(\pi-\phi)} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{i\pi} e^{-i\phi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{-i\phi} = Y_{1-1} \quad (30)$$

となり、いずれも操作 $\sigma(yz)$ の固有関数ではない。以上のように、実関数化すると対称操作の固有関数になり、群論的な取り扱いが容易になるメリットがある²。

逆に、実関数化によるデメリットはないのであろうか³。実関数化する前の関数が演算子 l_z の固有関数であることを式(9) ~ (12)で、また、演算子 l^2 の固有関数であることを式(14) ~ (17)で示したが、実関数化した式(23)と式(24)は依然として l_z と l^2 の固有関数なのだろうか。

まず、式(23)と式(24)に l^2 を作用させると、

$$l^2\phi_{2p_x} = l^2\left(\frac{Y_{1-1} - Y_{1+1}}{\sqrt{2}}\right) = 2\hbar^2\left(\frac{Y_{1-1} - Y_{1+1}}{\sqrt{2}}\right) = 2\hbar^2\phi_{2p_x} \quad (31)$$

および

$$l^2\phi_{2p_y} = l^2\left(\frac{Y_{1-1} + Y_{1+1}}{-i\sqrt{2}}\right) = 2\hbar^2\left(\frac{Y_{1-1} + Y_{1+1}}{-i\sqrt{2}}\right) = 2\hbar^2\phi_{2p_y} \quad (32)$$

となり、3次元図として見られるようにした ϕ_{2p_x} と ϕ_{2p_y} は(無事に)演算子 l^2 の固有関数としての性質を維持している(Y_{1-1} も Y_{1+1} も l^2 について同じ固有値をもつから(式(15)および式(17)), 当然の結果である)。

¹ 群論的に表現すると、「関数 ϕ_{2p_x} の操作 $\sigma(yz)$ に対する表現行列の指標が-1」となる。

² ほとんどの(化学分野の)テキストで、唯一無二の軌道と思えるほど球面調和関数が登場するのは、Schrödinger 方程式を球面極座標で解くからであり、別の座標で解くと球面調和関数は出てこない(固有関数は別の関数で表され、軌道の形も異なる)。したがって、どの座標で得られた軌道であっても、紙面に描かれた形の軌道が原子核のまわりに実在すると考えてしまうのは誤りである(付録1参照)。

³ 世の中は、多くの場合、メリットの陰にデメリットがある。

次に、演算子 l_z を式(23)と式(24)に作用させると、

$$l_z \phi_{2p_x} = l_z \left(\frac{Y_{1-1} - Y_{1+1}}{\sqrt{2}} \right) = \hbar \frac{-Y_{1-1} - Y_{1+1}}{\sqrt{2}} \quad (33)$$

および

$$l_z \phi_{2p_y} = l_z \left(\frac{Y_{1-1} + Y_{1+1}}{-i\sqrt{2}} \right) = \hbar \frac{-Y_{1-1} + Y_{1+1}}{-i\sqrt{2}} \quad (34)$$

となるので、 ϕ_{2p_x} と ϕ_{2p_y} は演算子 l_z の固有関数ではない¹(エッ?)。3次元図として見るができるようになったとはいえ、固有関数でなければ(=固有値をもたなければ)実在しないから、実在しない図を軌道の図として描いて、分子構造やスペクトルや化学反応を考察したり予測したりして大丈夫なのだろうか、という疑問が生じる²。そこで、次節にて、式(20)や式(21)の変換の意味を考える。

§2 縮重³軌道群の unitary 変換⁴

前節で ϕ_{2p_x} と ϕ_{2p_y} が l_z の固有関数ではないという問題が発生したが、本当に問題なのだろうか。新しく形成した ϕ_{2p_x} と ϕ_{2p_y} は l^2 の固有関数になっているから、それぞれ角運動量の大きさ $|l|$ としてもとの大きさ $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ を維持している。また、軌道のエネルギーは主量子数 n のみに依存し磁気量子数 m には依存しないので⁵、式(10)や式(12)のように m に相当する l_z の固有値をもたなくてもエネルギーが変わってしまう問題もない。つまり、外場をかけるなど、特定の軸方向の角運動量が直接かかわるような操作(観測)をしない限り、 ϕ_{2p_x} と ϕ_{2p_y} が系の物理量を変えてしまうことはなく、むしろ、可視化することのメリットの方が大きいといえる⁶。

上記の軌道関数の可視化で行った固有関数の組み合わせが許される状況の一般論を考えてみよう。軌道 ϕ_a がエネルギー ε_a をもち、軌道 ϕ_b がエネルギー $\varepsilon_b (\neq \varepsilon_a)$ をもつとすると(ϕ_a と ϕ_b は規格化され、互いに直交する)、それぞれ、Hamiltonian⁷に対する固有値方程式

¹ 操作 $\sigma(yz)$ の固有関数になったが、演算子 l_z の固有関数ではなくなったことは、操作 $\sigma(yz)$ と演算子 l_z が可換でないことが原因であり、同時に $\sigma(yz)$ と l_z の固有関数となる関数は存在しないことを意味している。したがって、 $\sigma(yz)$ の固有関数であることと l_z の固有関数であることは trade-off の関係にある。なお、Hamiltonian 演算子と対称操作は可換である。

² 筆者が学生時代に抱いた疑問です。

³ 「縮退」よりも「縮重」を用いることが推奨された時期があったが、最近、「縮退」が復活し、Green Book でも「縮退」が使われている(翻訳者の年齢に依存するようである)。なお、本書では「縮重」と記す。

⁴ unitary transformation(ユニタリー変換)は unit transformation と呼ばれる。

⁵ 電子を2個以上もつ多電子原子では、軌道エネルギーは l に依存する(m には依存しない)。水素原子(電子が1個)の場合、粗い近似のもとでは、軌道エネルギーが l に依存しないとして扱われるが、実際には主量子数 $n=2$ の $l=0$ ($^2S_{1/2}$ 状態)は $l=1$ ($^2P_{1/2}$ 状態)よりも振動数単位で1057.9 MHz(波数単位で 0.03529 cm^{-1})高いエネルギーにある(1947年に Lamb と Rutherford が測定)。Lamb shift と呼ばれるこのエネルギー差の原因は、Dirac が創始した相対論的量子力学では明らかにできず、Feynman らが発展させた量子電磁力学(quantum electrodynamics)によって解明された。

⁶ 演算子 l_z の固有関数ではなくなるという“犠牲”と引き替えに可視化という利点を得たのである。

⁷ 本書では「Hamiltonian 演算子」を「Hamiltonian」と記す。なお、以後の軌道に関する記述を Hartree-Fock レベ

$$H\phi_a = \varepsilon_a \phi_a \quad (35)$$

$$H\phi_b = \varepsilon_b \phi_b \quad (36)$$

が成り立つ。2つの軌道を組み合わせて(線形結合して),

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (37)$$

を作り, H を作用させると,

$$H\psi = c_a H\phi_a + c_b H\phi_b = c_a \varepsilon_a \phi_a + c_b \varepsilon_b \phi_b \quad (38)$$

となり,

$$H\psi = C(c_a \phi_a + c_b \phi_b) = C\psi \quad (39)$$

という形にすることができない(C は固有値)。したがって, $\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b$ は H の固有関数ではない。しかし, 2つの軌道 ϕ_a と ϕ_b が H について同じ固有値(エネルギー $\varepsilon = \varepsilon_a = \varepsilon_b$)をもつ(縮重している)場合, 式(38)は

$$H\psi = c_a H\phi_a + c_b H\phi_b = c_a \varepsilon \phi_a + c_b \varepsilon \phi_b = \varepsilon(c_a \phi_a + c_b \phi_b) = \varepsilon\psi \quad (40)$$

となるから, ϕ_a と ϕ_b を組み合わせて作った関数 ψ は H の固有関数であり, もともとの2つの関数の固有値に等しい固有値をもつ。新しく作った関数も規格化されるという要請から, 式(37)の線形結合の係数が満たすべき条件

$$\langle c_a \phi_a + c_b \phi_b | c_a \phi_a + c_b \phi_b \rangle \quad (41-1)$$

$$= |c_a|^2 \underbrace{\langle \phi_a | \phi_a \rangle}_1 + c_a^* c_b \underbrace{\langle \phi_a | \phi_b \rangle}_0 + c_b^* c_a \underbrace{\langle \phi_b | \phi_a \rangle}_0 + |c_b|^2 \underbrace{\langle \phi_b | \phi_b \rangle}_1 \quad (41-2)$$

$$= |c_a|^2 + |c_b|^2 = 1 \quad (41-3)$$

が得られる。したがって, もとの軌道が縮重しているならば, 式(41-3)の条件が満たされる限り, 係数(c_a, c_b)はどのような組み合わせでもよく, その組み合わせは無限(!)にある。演算子についてちゃんと固有値をもち規格化された関数である限り固有関数であるから, 無限個のうち特定のものが正しいとか優先するということはなく, すべてを固有関数として扱える。

式(37)により1つの軌道関数を新たに作ったが, §1で Y_{1-1} と Y_{1+1} から ϕ_{2p_x} と ϕ_{2p_y} を作ったケースを見直してみよう。式(23)と式(24)全体を行列を用いて表すと,

$$(|\phi_{2p_x}\rangle, |\phi_{2p_y}\rangle) = (|Y_{1-1}\rangle, |Y_{1+1}\rangle) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (42)$$

となる。これを一般的な形

ルで表現する場合は, 「Hamiltonian」を「Fock 演算子」に置き換えればよい。

$$(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) = (|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle) \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (43)$$

に書くと(式(43)右辺の 2×2 行列が変換行列), 両辺の Hermite 共役¹は

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \\ \langle \psi_2 | \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \\ \langle \phi_2 | \end{pmatrix} \quad (44)$$

となるから, 式(43)と式(44)の両辺をかけ合わせる(内積をとる)と,

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \\ \langle \psi_2 | \end{pmatrix} (|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \\ \langle \phi_2 | \end{pmatrix} (|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle) \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (45)$$

となる。辺々の計算を続けると,

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle & \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \\ \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (46)$$

が得られる。新しく作った関数 $|\psi_1\rangle$ と $|\psi_2\rangle$ それぞれが規格化されているだけでなく, 互いに直交する²要請($\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$)により,

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (47)$$

となるから, 式(47)の右辺を展開して,

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |a|^2 + |c|^2 & a^*b + c^*d \\ ab^* + cd^* & |b|^2 + |d|^2 \end{pmatrix} \quad (48)$$

を得る。式(48)の左辺と右辺の要素の比較から,

$$|a|^2 + |c|^2 = 1 \quad (49)$$

$$|b|^2 + |d|^2 = 1 \quad (50)$$

$$a^*b + c^*d = 0 \quad (51)$$

$$ab^* + cd^* = 0 \quad (52)$$

が得られる。式(49)~(52)の意味をまとめると,

- 式(49) : 変換行列の第1列(列ベクトル)が規格化されている。

¹ 行列の Hermite 共役は複素共役転置を意味する。Hermite 共役の日本語訳は随伴である(が, わかりやすい日本語ではない)。 a^* は a の複素共役を意味する。

² 規格化され直交する関数(群)を正規直交関数と呼ぶ(規格直交関数と呼ぶこともあるが正規直交が使われる方が多い(気がする))。

- ・式(50)：変換行列の第2列(列ベクトル)が規格化されている。
- ・式(51)および式(52)：変換行列の第1列と第2列の内積が0(第1列と第2列が直交)。

となり、変換行列の列が正規直交系をなしていることから、変換行列は **unitary** 行列である。また、式(48)の左辺と中辺は、行列とその **Hermite** 共役行列の積が単位行列である(言い換えると、**Hermite** 共役行列が逆行列である)ことも変換行列が **unitary** 行列であることに対応している。念押しとして、**unitary** 行列のもう1つの特徴である「行列式の大きさが1」も確認しておこう。変換行列の行列式は $ad - bc$ であるが、その大きさの2乗は

$$|ad - bc|^2 = (ad - bc)(ad - bc)^* = (ad - bc)(a^*d^* - b^*c^*) \quad (53)-1$$

$$= aa^*dd^* - ab^*c^*d - a^*bcd^* + bb^*cc^* \quad (53)-2$$

である。式(49)と式(50)の辺々をかけると

$$(aa^* + cc^*)(bb^* + dd^*) = aa^*bb^* + aa^*dd^* + bb^*cc^* + cc^*dd^* = 1 \quad (54)$$

が得られ、式(51)と式(52)の辺々をかけると

$$(a^*b + c^*d)(ab^* + cd^*) = aa^*bb^* + a^*bcd^* + ab^*c^*d + cc^*dd^* = 0 \quad (55)$$

となる。式(54)から式(55)を引いた

$$aa^*dd^* - ab^*c^*d - a^*bcd^* + bb^*cc^* = 1 \quad (56)$$

の左辺は式(53)-2に等しく、変換行列の行列式の大きさ(の2乗)が1となるから、変換行列は **unitary** 行列である。§1で行った軌道の変換の式(式(42))の右辺の変換行列も **unitary** 行列である。

本書において **unitary** 行列(および **unitary** 変換)は重要な役割を担うので、その性質をまとめておく。

- ・各列が正規直交系をなす(列ベクトルの大きさが1で、列同士が直交する)
- ・各行が正規直交系をなす(行ベクトルの大きさが1で、行同士が直交する)
- ・ $U^\dagger = U^{-1}$ (**Hermite** 共役行列が逆行列, $U^\dagger U = U U^\dagger = E$ (E は単位行列))¹
- ・逆行列 U^{-1} も **unitary** 行列 ($(U^{-1})^\dagger = (U^{-1})^{-1}$)
- ・ $|\det(U)| = 1$ (行列式の大きさが1)²
- ・**Unitary** 行列の積 $U_1 U_2$ も **unitary** 行列 ($(U_1 U_2)^\dagger = (U_1 U_2)^{-1}$)
- ・**Unitary** 変換 f は内積を保存する ($(f(a), f(b)) = (a, b)$)

上記の内容と実質的に同じであるが、変換前の2つの正規直交固有関数(ϕ_1, ϕ_2)がいずれもエネルギー固有値 ε をもち縮重している場合、(ϕ_1, ϕ_2)を **unitary** 変換した関数(ψ_1, ψ_2)がエネルギー固有値 ε をもつ縮重した正規直交固有関数になることを確かめておこう。式(43)の

¹ \dagger は **Hermite** 共役(複素共役転置)を意味する。

² \det は **determinant**(行列式)を意味する。絶対値の記号と行列式の記号に同じ記号を用いると混乱するので、本書では、絶対値を $| \quad |$, 行列式を $\det(\quad)$ で表す。

変換行列を U で表し,

$$(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) = (|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle)U \quad (57)$$

とする。式(57)に両辺の Hermite 共役を左からかけると,

$$\begin{pmatrix} \langle\psi_1| \\ \langle\psi_2| \end{pmatrix} (|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) = U^{-1} \begin{pmatrix} \langle\phi_1| \\ \langle\phi_2| \end{pmatrix} (|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle)U \quad (58)$$

となり, 変形すると,

$$\begin{pmatrix} \langle\psi_1|\psi_1\rangle & \langle\psi_1|\psi_2\rangle \\ \langle\psi_2|\psi_1\rangle & \langle\psi_2|\psi_2\rangle \end{pmatrix} = U^{-1} \begin{pmatrix} \langle\phi_1|\phi_1\rangle & \langle\phi_1|\phi_2\rangle \\ \langle\phi_2|\phi_1\rangle & \langle\phi_2|\phi_2\rangle \end{pmatrix} U = U^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} U = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (59)$$

が得られるから, 変換後の関数 (ψ_1, ψ_2) が正規直交系であることがわかる。固有値については, 式(57)に Hamiltonian を作用させると,

$$H(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) = H(|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle)U = (\varepsilon|\phi_1\rangle, \varepsilon|\phi_2\rangle)U = \varepsilon(|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle)U = \varepsilon(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) \quad (60)$$

となるから, 関数 (ψ_1, ψ_2) が関数 (ϕ_1, ϕ_2) と同じエネルギー固有値 ε をもつことがわかる。なお, もとの関数 (ϕ_1, ϕ_2) が縮重しておらず, 固有値が $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ である場合は,

$$H(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle) = H(|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle)U = (\varepsilon_1|\phi_1\rangle, \varepsilon_2|\phi_2\rangle)U \quad (61)$$

となり, これ以上変形できず, (ψ_1, ψ_2) はエネルギー固有値をもたないから系の Hamiltonian の固有関数ではない。

上記の結果を一般的に表現すると, 「エネルギー的に縮重した正規直交固有関数(軌道)が n 個あるとき, それらを基底として unitary 変換により得られた n 個の新しい関数(軌道)はもとの関数(軌道)と同じエネルギー固有値をもつ(新しい)正規直交固有関数(軌道)となる」といえる¹。Unitary 変換は無限に存在するので, 変換された固有関数は無数に存在し, それらのうち正しいものや不正確なものという区別はなく, すべてが正しい固有関数である。先に示した p 軌道の例でいえば, 式(5) ~ (7)の表現も式(23) ~ (25)の表現もエネルギーは等しく, いずれかが正しい(実体)ということはない。逆に, 多くのテキストに, まるで実体であるかのように描かれている軌道の形が正しい軌道の形というわけではなく, (3次元の図として描けないものも含めた)無限個の正規直交関数の1つにすぎないと認識すべきである²(式(23) ~ (25)の形がなじみやすいから正しいわけではない)。

¹ もとの関数(軌道)がある演算子(たとえば, Hamiltonian)の固有関数であっても, 縮重していなければ, unitary 変換により得られた関数(軌道)はその演算子の固有関数ではない。

² p 軌道として亜鈴やダンベルのような図が描かれ, d 軌道(のうち3つ)として四つ葉のクローバのような図が描かれていることが多い。これらはすべて, 3次元図として見られるように Y_{1-1} , Y_{10} , Y_{1-1} や Y_{2-2} , Y_{2-1} , Y_{20} , Y_{21} , Y_{22} を unitary 変換したものであり, 3次元図に描かれた軌道だけが実際に存在する軌道の形ではない。系の同じ状態を実現する軌道の組み合わせは無限にあり, 軌道の形状自身は観測することができない(重要!)。にもかかわらず, 軌道の形を観測したという論文が多く発表されている。それらの論文への警告と誤解に関する詳細が文献8~10に記されている(付録1参照)。

式(20), (21)に代えて,

$$\frac{e^{i\theta}Y_{1-1} - e^{i\theta}Y_{1+1}}{\sqrt{2}} \quad (62)$$

$$\frac{e^{i\theta}Y_{1-1} + e^{i\theta}Y_{1+1}}{i\sqrt{2}} \quad (63)$$

という変換で新しい関数(軌道)を作っても, 式(62)と式(63)はそれぞれ規格化されており, 互いに直交するから正規直交系である。また, それぞれ, 演算子 L^2 の固有関数であるから, 系の状態を表す関数としては, (Y_{1-1}, Y_{1+1}) や $(\phi_{2p_x}, \phi_{2p_y})$ と同等である(3次元関数として見ることができる $(\phi_{2p_x}, \phi_{2p_y})$ だけが正しい(実在する)わけではない)。式(62), (63)の変換を行列表現すると,

$$(Y_{1-1}, Y_{1+1}) \begin{pmatrix} e^{i\theta}/\sqrt{2} & e^{i\theta}/\sqrt{2} \\ -e^{i\theta}/\sqrt{2} & e^{i\theta}/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (64)$$

となり, 変換行列はやはり **unitary** 行列である。 θ は任意の数であり, 正規直交系から正規直交系への変換は無限に存在するから, 3次元関数として描かれる $(\phi_{2p_x}, \phi_{2p_y})$ は無限個の正規直交関数の中の1つにすぎない。

球面調和関数で表される軌道角運動量の変換だけでなく, 正規直交系の変換という意味で電子スピン(関数)の場合でも **unitary** 変換が登場することを見ておこう。1個の電子はスピン状態として α と β をもつから, 2個の電子を1つの系として考えると, 系がとりうる状態として

$$(\alpha(1), \beta(1)) \otimes (\alpha(2), \beta(2)) = (\alpha(1)\alpha(2), \alpha(1)\beta(2), \beta(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2)) = (\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta) \quad (65)$$

の4状態がある(式(65)の形の積を **Kronecker 積** と呼ぶ)。4つの関数のうち $\alpha\alpha$ と $\beta\beta$ は系の全スピン角運動量演算子(の2乗) S^2 の(固有値 $2\hbar^2$ をもつ)固有関数になっているが, $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ は固有関数になっていないので, $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ について

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (66)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (67)$$

という変換を行うと, 式(66)は演算子 S^2 について固有値 $2\hbar^2$ をもち, 式(67)は固有値0をもつ固有関数となる。演算子 S^2 の固有値は $\hbar^2 S(S+1)$ であるから, 3つの関数 $(\alpha\alpha, (\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}, \beta\beta)$ はスピン角運動量子数 $S=1$ をもつ3重項状態 ($2S+1=3$) であり, 関数 $(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$ は $S=0$ の1重項状態 ($2S+1=0$) である。 $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ から式(66)と式(67)への変換を行列で表すと,

$$((\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}, (\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}) = (\alpha\beta, \beta\alpha) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (68)$$

となるが, 右辺の変換行列は **unitary** 行列になっている。変換前の2つの関数 $(\alpha\beta, \beta\alpha)$ は正規直交系ではあるが, もとになる関数の積をとっただけであり, これらを **uncoupled representation**(可約表現)と呼ぶ。一方, 変換後の2つの関数 $((\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}, (\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2})$ は系の正規直交系固有関数であり **coupled representation**(既約表現)と呼ばれる。上記の展開は, 2つの電子スピンという「角運動量の合成」を行う手続きであり, 式(66)と式(67)の線形結合の係数, つまり, 式(68)の変

換行列の要素は「Clebsch–Gordan 係数¹」と呼ばれる。式(20)や式(21)の変換も unitary 行列により正規直交系角運動量関数を別の正規直交系に変換している意味で“角運動量の合成”であり、その変換行列の要素は Clebsch–Gordan 係数に相当する。角運動量の合成前と合成後をつなぐ Clebsch–Gordan 係数が1つに決まり無限個ある状況にならないのは、「Clebsch–Gordan 係数を実数とする」という約束(慣習²)に従っているからであり、何も約束しなければ複素数である。Clebsch–Gordan 係数を実数とする約束が、無限個ある係数のうち実数の係数だけが実在する(正しいもの)とは述べていないのと同様に、無限個ある軌道の変換表現のうち、3次元図として描ける軌道関数だけが実在する軌道の形を正しく表しているわけではない³。

§3 非縮重軌道群の unitary 変換と混成軌道に関する混乱点

前節では、縮重した正規直交軌道群の unitary 変換により新たに作られる軌道群が同じ固有値をもつ正規直交軌道群となることを示した。本節では、もとの軌道群が正規直交系であるが非縮重系の場合の変換について考える。具体的には、多電子⁴原子の2s 軌道(1つ)および2p 軌道(3つ)を組み合わせる新しい軌道4つを形成する場合を考える⁵。2s 軌道と2p 軌道を組み合わせるといわれてすぐに思い付くのはメタン(CH₄)の構造の説明で登場する sp³混成軌道である。以下では、炭素原子の正規直交系固有関数(非縮重)である2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z から形成される sp³混成軌道を例に非縮重系の unitary 変換について考えてみよう。

混成軌道構築の数式的な手続きの詳細については後述(§5)するが、多くの物理化学あるいは量子化学のテキストに解説が記されているので、ここでは結果を借用する。CH₄は正四面体構造をしており、炭素原子(C 原子)の2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z が組み合わせられて4つの等価な sp³混成軌道を形成し、それぞれに H 原子の1s 軌道が結合していると説明される。このとき、C 原子の軌道に注目すると、4つの sp³混成軌道は

$$\zeta_a = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \quad (69)$$

$$\zeta_b = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \quad (70)$$

$$\zeta_c = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \quad (71)$$

$$\zeta_d = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \quad (72)$$

により表される。成書によっては、4つの軌道が

¹ Clebsch–Gordan 係数については文献13を参照。

² Clebsch–Gordan 係数が実数になるのは「Condon–Shortley の位相条件」を採用した結果である。

³ 目に見えるように描いたものは(人間にとって)認識しやすいかもしれないが、正しい(実在)わけではない。

⁴ 2個以上の電子を多電子と呼び、2個以上の電子を有する系(原子や分子)を多電子系と呼ぶ。

⁵ すべての多電子原子の2s 軌道と2p 軌道のエネルギーは異なる(2p 軌道を構成する3つの軌道のエネルギーは等しい)。したがって、多電子原子の2s および2p 軌道は非縮重系である。

$$\zeta'_a = \frac{1}{2}\phi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_{2p_z} \quad (73)$$

$$\zeta'_b = \frac{1}{2}\phi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{2p_x} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{2p_z} \quad (74)$$

$$\zeta'_c = \frac{1}{2}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{2p_z} \quad (75)$$

$$\zeta'_d = \frac{1}{2}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{2p_z} \quad (76)$$

と書かれているが、式(69)～(72)と式(73)～(76)は4つの軌道全体の空間内での配向の違いであり、それぞれの軌道の形はまったく同じである(式(73)～(76)はz軸に沿う軌道を ζ'_a としている)。以下では、式の形がスッキリしている式(69)～(72)を用いて議論する。

式(69)～(72)を見て、(特に、分子軌道を学習した人が)混乱するのは次の点ではないだろうか¹。

(混乱1)

CH₄が属する点群T_dにおいて、s軌道は既約表現a₁に属し、p軌道(3つ)はt₂に属している²。分子内の軌道は分子が属する点群の既約表現に対応しなければならないが、異なる既約表現に属する軌道を重ね合わせた混成軌道は分子が属する点群のどの既約表現にも対応しないので、s軌道とp軌道を重ねることは群論的に許されない(はずである)。

(混乱2)

上記の(混乱1)に関連して、多電子系の場合、2s軌道と2p軌道のエネルギーは同じではなく、たとえば、2s軌道のエネルギーを ϵ_s 、2p軌道のエネルギーを ϵ_p とすると、 ζ_a にHamiltonianを作用させた場合、

$$H\zeta_a = \frac{1}{2}[\epsilon_s\phi_{2s} + \epsilon_p(\phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})] \quad (77)$$

となり、 $H\zeta_a = C\zeta_a$ (Cは固有値)の形に書けないから、 ζ_a はHamiltonianの固有値をもたない(式(38)と同じ状況)。つまり、混成軌道はHamiltonianの固有関数ではない。 $\zeta_b \sim \zeta_d$ についても同様であり、固有関数でなければその軌道は実在しないから、混成軌道は実在しない(のではないか)。

さらにいくつかの成書に記された混成軌道に対する意見を以下に紹介する。

○文献2, p. 139

「混成軌道は取り扱っている原子のシュレーディンガー方程式の真の解ではなく、厳密な量子理論の産物とはいえない」

¹ 筆者が学生時代に大混乱した点です。

² 本書では、軌道が属する既約表現を upright の英小文字で記す。

○文献3, p. 73

「混成はあたかもそれが実際に起こっている現象であるかのようにいわれることがあるが、そうではない。多原子分子の立派な波動関数を書き下すことは、混成などをまったく配慮しなくても完全に可能なのである」

○文献4, p. 136

「混成オービタルは実にうまい思いつきだが、分子についてすでにわかっていることにあとからこじつけた気味がないでもない。できれば MO 法の定石に従ってこれらの分子を扱いたいものである」

○文献5, p. 192

「混成では上記のように、2s を2p に励起させるといったような、つじつま合わせを必要とするが、MO 法ではその必要はない。このような理由から、筆者自身、この混成の考え方を好きになれないが、便利なので使っている」

○文献6, p. 495

「実際にそうした軌道が存在してもしなくても、原子価結合理論や混成軌道は、化学的な解釈をするためには大変有用なものである」

○文献7

「Honestly, it's strange to me that hybridization is still taught as gospel in undergraduate organic chemistry classes. It has some historic significance and I guess is far easier to understand than MO theory, but I think in the long run it does students a disservice to make them believe that hybridization is the ONE TRUTH when it comes to structure of carbon-based molecules.」

(正直に言うと、混成が大学学部の有機化学の授業で絶対的な教えとして今でも教授されているのは不思議である。混成には歴史的意義があり、分子軌道理論よりもはるかに理解しやすいとは思いますが、炭素系分子の構造に関して混成が唯一の真実であると学生に信じ込ませるのは、長い目で見れば学生にとって不利益である。)

○文献18

「... in the teaching of organic chemistry, and, as a corollary, general chemistry, the hybrid atomic orbital model has unfortunately become very entrenched. Student understanding of molecular bonding is often fixated on the localized bonding model and the hybrid atomic orbital model only serves to reinforce this notion. As a result, students have a difficult time accepting other important bonding concepts in chemistry. The concept of probability of finding a particular electron anywhere on a large molecule, and not just between two particular atoms, causes no end of anguish for advanced students of chemistry because the localized electron model is so ingrained into the fabric of their understanding. Localized models do indeed serve many purposes, but to reinforce them through the construction of an incorrect model only serves to make deeper understanding of chemistry more difficult.」

(... 有機化学、そして当然ながら一般化学の教育では、混成原子軌道モデルは残念

ながら完全に定着してしまった。分子結合に関する学生の理解は、しばしば局所結合モデルに固執し、混成原子軌道モデルはこの考えを強化するだけである。その結果、学生は化学における他の重要な結合概念を受け入れるのに苦勞する。局所電子モデルが化学の上級学生達の理解の枠組みに深く根付いているので、特定の電子が2つの特定の原子間だけでなく、大きな分子のどこにでも見つかる確率の概念は、彼らにとって終わりのない苦惱を引き起こす。局所モデルは確かに多くの目的に役立つが、誤ったモデルの構築によりそれらを強化することは、化学のより深い理解をより困難にするだけである。)

以上、いくつか混成軌道を擁護する意見はあるものの、前述した(混乱1)および(混乱2)と同様に否定的あるいは批判的な意見が多く、混成軌道は実に旗色が悪い¹。上述の(混乱1)も(混乱2)も誤りではなく、群論的にも量子論的にも正しい指摘であるから、混成軌道が固有関数ではなく定常的に実在するものではないという点は正しい。その事実は受け入れるとして、混成軌道が系(原子や分子)の状態をどこまで正確に表しているのか、次節以降で混成軌道と分子軌道の関係にもとづいて考えてみよう。(とは言ったものの)混成軌道について、C 原子だけに注目したテキストの借り物の式(69) ~ (72)や式(73) ~ (76)では分子軌道との十分な比較ができないので、(いささか長丁場になるが)§4で分子軌道、§5で混成軌道の厳密な導出を行い、§6で本格的に比較を行う。

次節に進む前に sp^3 混成軌道の“寿命”を概算してみよう。量子状態のエネルギー幅(不確定)と寿命(その状態にいる確率が $1/e$ に減るまでの時間)の間には

$$\tau \cdot \Delta E = \hbar \quad (78)$$

の関係がある²。エネルギーが確定値をもてば($\Delta E \ll 1$)、その状態は定常状態になり($\tau \gg 1$)、エネルギー幅が広がれば($\Delta E \gg 1$)、存在時間(寿命)は短くなり($\tau \ll 1$)、定常的に存在できなくなる。 sp^3 混成軌道の軌道エネルギーが C 原子の $2s^2 2p^2$ 配置の 3P 状態と $2s 2p^3$ 配置の 5S 状態のエネルギー差($33700 \text{ cm}^{-1} = 400 \text{ kJ mol}^{-1} = 6.6 \times 10^{-19} \text{ J}$)に相当するエネルギー幅(不確定)をもつとすると、寿命は $0.16 \text{ fs} (=1.6 \times 10^{-16} \text{ s})$ となる。ただし、この計算は、混成軌道が実際に 0.16 fs の間存在するという意味ではなく、定常的には存在しない状態であることを実感するための概算である。

式(77)は、非正準 Hartree-Fock 方程式

$$f\phi_i = \sum_{j=1}^N f_{ji}\phi_j \quad (79)$$

¹ 文献18の混成軌道批判は非常に過激で、混成軌道のエネルギーに関する定量性のなさを問題視し、化学反応に関するフロギストン説(燃素説)の悪影響を例に挙げて、「化学者と化学教育者は概念的に無効であることが証明されている混成原子軌道モデルを使う価値を再考しなければならない」と述べている。

² この関係を不確定性関係と呼んでいるテキストは多いが、非相対論量子論の範囲では、時間は変数ではなくパラメータであるから、厳密には不確定性関係と呼ぶべきではないという意見がある(文献11)。文献11の著者は不確定性関係の代わりに Wigner-Weisskopf の方法で導出された式と述べている。状態の寿命とエネルギー幅の関係式($\tau \cdot \Delta E = \hbar$)は古典的にも成り立つ等式であり、不確定性関係($\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar/2$)は不等式であるから、厳密には異なるものと考え方がよい。

と同形であり(f は Fock 演算子, f_{ji} は Fock 行列要素, ϕ_x は正規直交軌道(基底)関数), 軌道 ϕ_i が1つの固有値をもつ固有関数になっていない。そこで, 軌道関数群 $\{\phi_i\}$ を unitary 変換

$$\bar{\phi}_i = \sum_{j=1}^N \phi_j U_{ji} \quad (80)$$

により変換して, 式(79)を

$$f\bar{\phi}_i = \bar{f}_i \bar{\phi}_i = \varepsilon_i \bar{\phi}_i \quad (81)$$

の形にすることができる¹。式(81)は unitary 変換により作られた新しい軌道関数群 $\{\bar{\phi}_i\}$ のそれぞれが固有値 ε_i をもつ固有関数であることを意味している。式(81)は正準 Hartree-Fock 方程式, $\bar{\phi}_i$ は正準軌道(あるいは, 正準分子軌道)と呼ばれる²。混成軌道と分子軌道の関係は式(79)と式(81)の関係に類似しており, 正準軌道は分子が属する点群の既約表現の基底関数であり確定した固有値(軌道エネルギー)をもつが, 分子全体に広がっており, 原子を結びつける化学結合のイメージとかなり異なる場合が多い。そこで, 上記の展開(式(79) → 式(81))とは逆に, 正準軌道を(逆)unitary 変換³して原子間の結合のイメージに近くなるように構成された軌道(局在化軌道)群の1つが混成軌道である。原子軌道の組み合わせ(線形結合)で混成軌道が形成される(例: 式(69) ~ (72))という意味では, 球面調和関数 Y_{l-1} と Y_{l+1} の線形結合(unitary 変換)で形成された軌道 $2p_x, 2p_y$ (式(42))も“混成”軌道である。

§4 CH₄の分子軌道(MO)の構築⁴

CH₄は点群 T_d に属する。座標を図1のように設定し, 以下で分子軌道を構築する。

▶ H 原子(1s 軌道)の対称軌道の既約表現

H 原子の1s 軌道単独では点群 T_d の既約表現の基底関数になれないが, 点群 T_d の対称操作により, H 原子の4つの1s 軌道が相互に入れ替わるから, H 原子の1s 軌道4つで構成される対称軌道⁵を作る。H 原子の1s 軌道4つに点群 T_d の対称操作を施した際の表現表列の指標 Γ を表1に示す⁶。

表1. 4つの H 原子(1s 軌道)の点群 T_d の操作に関する指標

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	4	1	0	0	2

¹ Fock 演算子 f は任意の unitary 変換に対して不変($\bar{f} = f$)である。証明は文献38(IV)参照。

² 「canonical = 正準」に「正」という文字が含まれているが, 「正準=正しい」「非正準=正しくない」と解釈すべきではない。非正準軌道は固有値をもたないが, 正準軌道群 $\{\bar{\phi}_i\}$ も非正準軌道群 $\{\phi_i\}$ も unitary 変換の関係にある無限個の軌道群はすべて, 系全体の物理量(電荷分布やエネルギー)として同じ値を与える。したがって, 「正準」は「標準」あるいは「基準」に近い意味であり, 「正準」以外のものは偽りという意味ではない。

³ Unitary 行列の逆行列も unitary 行列であるから逆 unitary 変換も unitary 変換である。

⁴ 本書の導出は文献1を参考にしている。なお, MOは Molecular Orbital の略称である。

⁵ 対称操作により相互に位置が入れ替わる軌道同士をパートナーと呼び, パートナー全体で作る基底関数を対称軌道(symmetry orbital)あるいは群軌道(group orbital)と呼ぶ。たとえば, 水分子(H₂O)の2個の H 原子(1s 軌道)もパートナーであり対称軌道を構成する。

⁶ 各対称操作の表現行列の指標は, 4つの H 原子のうち, 対称操作を施しても元の位置から移動しない H 原子の数をカウントすればよい。

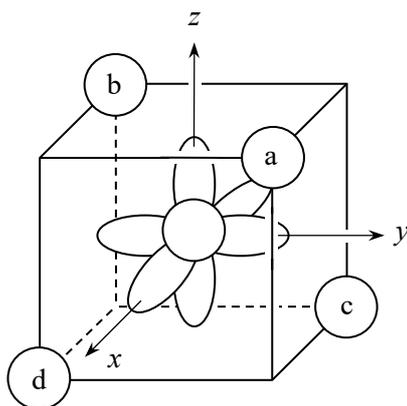


図1. CH₄ のC原子とH原子の原子軌道

得られた指標は可約表現であるから、点群 T_d の指標表(表2)を参考にして簡約すると、

$$\Gamma = a_1 + t_2 \quad (82)$$

となる¹。なお、本書では、分子分光学分野の慣習に従って、軌道の既約表現を upright の英小文字で表す²。

表2. 点群 T_d の指標表

T_d	E	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 S_4$	$6 \sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
$T_1(F_1)$	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
$T_2(F_2)$	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)

▶ 4つのH原子(1s 軌道)の対称軌道

既約表現ごとに射影演算子³を用いて対称軌道を作るが、既約表現 t_2 は3次元であるから射影演算子⁴として純粋回転部分群である点群 D_2 の既約表現(表3)を用いる。

¹ 簡約の公式を用いるのが確実であるが、可約表現に含まれる既約表現の数が少ない場合は、可約表現と指標表を眺めるだけで簡約できてしまうことが多い。

² IUPAC の Green Book も軌道を upright の英小文字で表している。

³ 射影演算子については文献1, 第6章参照。

⁴ 2次元以上の既約表現の指標をそのまま射影演算子に利用すると固有関数を得るのに手間がかかるが、純粋回転部分群の既約表現を使えば容易に固有関数を得ることができる。

表3. 点群 D_2 の指標表

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	
A	1	1	1	1	
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x

点群 T_d と点群 D_2 の既約表現の相関は

$$(T_d) a_1 \rightarrow (D_2) a \quad (83)$$

$$(T_d) t_2 \rightarrow (D_2) \begin{cases} b_3(x) \\ b_2(y) \\ b_1(z) \end{cases} \quad (84)$$

であるから、点群 D_2 の既約表現 a, b_1, b_2, b_3 を射影演算子として用いて対称軌道を構築する。射影演算子を作用させる H 原子はどれでもよいが、図1の a の H 原子の 1s 軌道 ϕ_{H_a} に点群 D_2 の対称操作を作用させた結果(表4)

表4. 点群 D_2 の各操作を ϕ_{H_a} に作用させた結果

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
$\phi_{H_a} \rightarrow$	ϕ_{H_a}	ϕ_{H_b}	ϕ_{H_c}	ϕ_{H_d}

に従って、

$$a : \phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d} \quad (85)$$

$$b_3(x) : \phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c} + \phi_{H_d} \quad (86)$$

$$b_2(y) : \phi_{H_a} - \phi_{H_b} + \phi_{H_c} - \phi_{H_d} \quad (87)$$

$$b_1(z) : \phi_{H_a} + \phi_{H_b} - \phi_{H_c} - \phi_{H_d} \quad (88)$$

が得られる(x, y, z の順に並べた)。それぞれを規格化し、点群 T_d の H 原子の対称軌道として

$$\chi_{Ha1} = \frac{1}{2}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (89)$$

$$\chi_{Ht_{2x}} = \frac{1}{2}(\phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (90)$$

$$\chi_{\text{Ht}_{2y}} = \frac{1}{2}(\phi_{\text{H}_a} - \phi_{\text{H}_b} + \phi_{\text{H}_c} - \phi_{\text{H}_d}) \quad (91)$$

$$\chi_{\text{Ht}_{2z}} = \frac{1}{2}(\phi_{\text{H}_a} + \phi_{\text{H}_b} - \phi_{\text{H}_c} - \phi_{\text{H}_d}) \quad (92)$$

を得る。

▶ H 原子の対称軌道と C 原子の軌道の既約表現ごとの組み合わせ(分子軌道形成)

C 原子の原子軌道 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ の点群 K_h での既約表現は¹

$$2s \in s_g \quad (93)$$

$$\left. \begin{array}{l} 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{array} \right\} \in p_u \quad (94)$$

である。点群 K_h と点群 T_d および点群 D_2 の既約表現の相関は、

$$(K_h) s_g \rightarrow (T_d) a_1 \rightarrow (D_2) a \quad (95)$$

$$(K_h) p_u \rightarrow (T_d) t_2 \rightarrow (D_2) \left\{ \begin{array}{l} b_3(x) \\ b_2(y) \\ b_1(z) \end{array} \right. \quad (96)$$

であるから、C 原子の4つの軌道関数 $\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}$ はそれぞれそのまま点群 T_d の既約表現の基底関数となっている。したがって、 ϕ_{2s} は χ_{Ha_1} (式(89))と、 ϕ_{2p_x} は $\chi_{\text{Ht}_{2x}}$ (式(90))と、 ϕ_{2p_y} は $\chi_{\text{Ht}_{2y}}$ (式(91))と、 ϕ_{2p_z} は $\chi_{\text{Ht}_{2z}}$ (式(92))と(線形結合により)組み合わせたり、次の4つの分子軌道を形成する。

$$\varphi_{a_1} = a_{11}\phi_{2s} + a_{12}\chi_{\text{Ha}_1} = a_{11}\phi_{2s} + a_{12}\frac{1}{2}(\phi_{\text{H}_a} + \phi_{\text{H}_b} + \phi_{\text{H}_c} + \phi_{\text{H}_d}) \quad (97)$$

$$\varphi_{t_{2x}} = a_{21}\phi_{2p_x} + a_{22}\chi_{\text{Ht}_{2x}} = a_{21}\phi_{2p_x} + a_{22}\frac{1}{2}(\phi_{\text{H}_a} - \phi_{\text{H}_b} - \phi_{\text{H}_c} + \phi_{\text{H}_d}) \quad (98)$$

$$\varphi_{t_{2y}} = a_{31}\phi_{2p_y} + a_{32}\chi_{\text{Ht}_{2y}} = a_{31}\phi_{2p_y} + a_{32}\frac{1}{2}(\phi_{\text{H}_a} - \phi_{\text{H}_b} + \phi_{\text{H}_c} - \phi_{\text{H}_d}) \quad (99)$$

$$\varphi_{t_{2z}} = a_{41}\phi_{2p_z} + a_{42}\chi_{\text{Ht}_{2z}} = a_{41}\phi_{2p_z} + a_{42}\frac{1}{2}(\phi_{\text{H}_a} + \phi_{\text{H}_b} - \phi_{\text{H}_c} - \phi_{\text{H}_d}) \quad (100)$$

分子軌道関数(つまり、 $a_{11} \sim a_{42}$ の8つの係数)と固有値(軌道エネルギー)を計算するには、 8×8 の演算子行列を対角化する必要があるが²、異なる既約表現に属する関数で Hamiltonian

¹ K_h は球形、つまり、原子が属する点群である。

² 8は軌道($\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \chi_{\text{Ha}_1}, \chi_{\text{Ht}_{2x}}, \chi_{\text{Ht}_{2y}}, \chi_{\text{Ht}_{2z}}$)の数である。

をはさむ行列要素は0であるから¹、演算子行列は既約表現ごとに、 2×2 の演算子行列4つに block out され、それぞれを対角化して固有値と固有関数が得られる。 T_d 点群の既約表現 t_2 は3次元(3重縮重)のまま縮重が解けず、無縮重の a_1 対称軌道と3重縮重の t_2 対称軌道ができ、それぞれに、結合性と反結合性軌道が生じるので、(もともとの基底関数の数に等しい)8つの軌道が形成される。具体的な係数の値は演算子行列の行列要素の値に依存するが、単純に、C原子とH原子の原子軌道間の重なり積分を無視し、C原子の原子軌道の寄与と4つのH原子の対称軌道の寄与が等しくおき、

$$a_{i1} = a_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{結合性軌道}) \quad (101)$$

および

$$a_{i1} = -a_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{反結合性軌道}) \quad (102)$$

とすると、次の8つの分子軌道が得られる。

$$\varphi_{a_1}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2s} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (103)$$

$$\varphi_{t_{2x}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_x} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (104)$$

$$\varphi_{t_{2y}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_{H_a} - \phi_{H_b} + \phi_{H_c} - \phi_{H_d}) \quad (105)$$

$$\varphi_{t_{2z}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_z} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_{H_a} + \phi_{H_b} - \phi_{H_c} - \phi_{H_d}) \quad (106)$$

複号の+は結合性軌道、-は反結合性軌道である。式(103)~(106)を行列で表すと、

$$(\varphi_{a_1}^+, \varphi_{t_{2x}}^+, \varphi_{t_{2y}}^+, \varphi_{t_{2z}}^+, \varphi_{a_1}^-, \varphi_{t_{2x}}^-, \varphi_{t_{2y}}^-, \varphi_{t_{2z}}^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{MO} \end{pmatrix} \quad (107)$$

となり、右辺の変換行列 U_{MO} は下記の形になる。

¹ $\langle \varphi_a | H | \varphi_b \rangle$ の H は全対称既約表現に属するが、 φ_a と φ_b が異なる既約表現に属すると φ_a と φ_b の直積が非全対称表現になるので行列要素は0になる。

$$U_{MO} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (108)$$

行列 U_{MO} は §2 で示した unitary 行列の条件を満たしている(重要！)。

上記の例では、1つの分子軌道での C 原子の原子軌道と4つの H 原子の対称軌道の寄与を等しくおいて unitary 変換行列を得たが、演算子行列の行列要素の値によっては変換行列が unitary 行列ではない場合があるのではないかと気掛かりである。しかし(安心してください)、線形代数学の次の定理が変換行列の unitary 性を保証してくれる¹。

一組の正規直交基底 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n$ の一次変換 f により得られる $f(\mathbf{a}_1), f(\mathbf{a}_2), \dots, f(\mathbf{a}_n)$ が正規直交基底であれば、変換 f の行列は unitary 行列である。

とはいえ、1つの原子の中の原子軌道は正規直交系であるが、異なる原子²の原子軌道は(一般に)互いに直交しないので、重なり積分が0ではない。上記の例では、 CH_4 の C 原子の4つの軌道($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$)は正規直交基底であるが、これらの C 原子の原子軌道と H 原子の $1s$ 軌道は1次独立であるが直交しておらず、重なり積分が0ではない³。しかし、1次独立な基底群から正規直交基底を作ることは常に可能⁴であるから、非直交系基底を直交化して作った正規直交基底から新しい正規直交基底に変換すれば、その変換行列は常に unitary 行列になる。また、分子軌道の重要な特徴は、8つの軌道が正規直交系であると同時に、Hamiltonian の固有値(エネルギー)をもつ固有関数という点である。

式(68)に関連して述べたように、角運動量の合成において、もとの正規直交系の uncoupled representation(可約表現)が unitary 変換により正規直交系固有関数である coupled representation(既約表現)へ変換されるが、式(107)も同じ形になっている。(群論的に表現すると)可約表現で表される関数は複数の既約表現の関数の組み合わせ(たし合わせ)で構成されているから系の固有関数ではなく、既約表現に属する関数は系の固有関数である。したがって、原子軌道を可約表現、分子軌道を既約表現と見ることもできる。

¹ 文献12, p. 84, 定理11参照。証明は付録5を参照。

² 種類が異なるという意味ではない。空間的に異なる位置にある原子の原子軌道は(別の系であるから)同種原子でも直交していない。

³ 基底関数は1次独立であるが直交しているとは限らない(例: xy 平面内のベクトル $(1,0)$ と $(1,1)$)。

⁴ 1次独立な基底群から正規直交基底を作る方法を、線形代数学では Gram-Schmidt の直交化法(あるいは、単に Schmidt の直交化法)と呼ぶ。

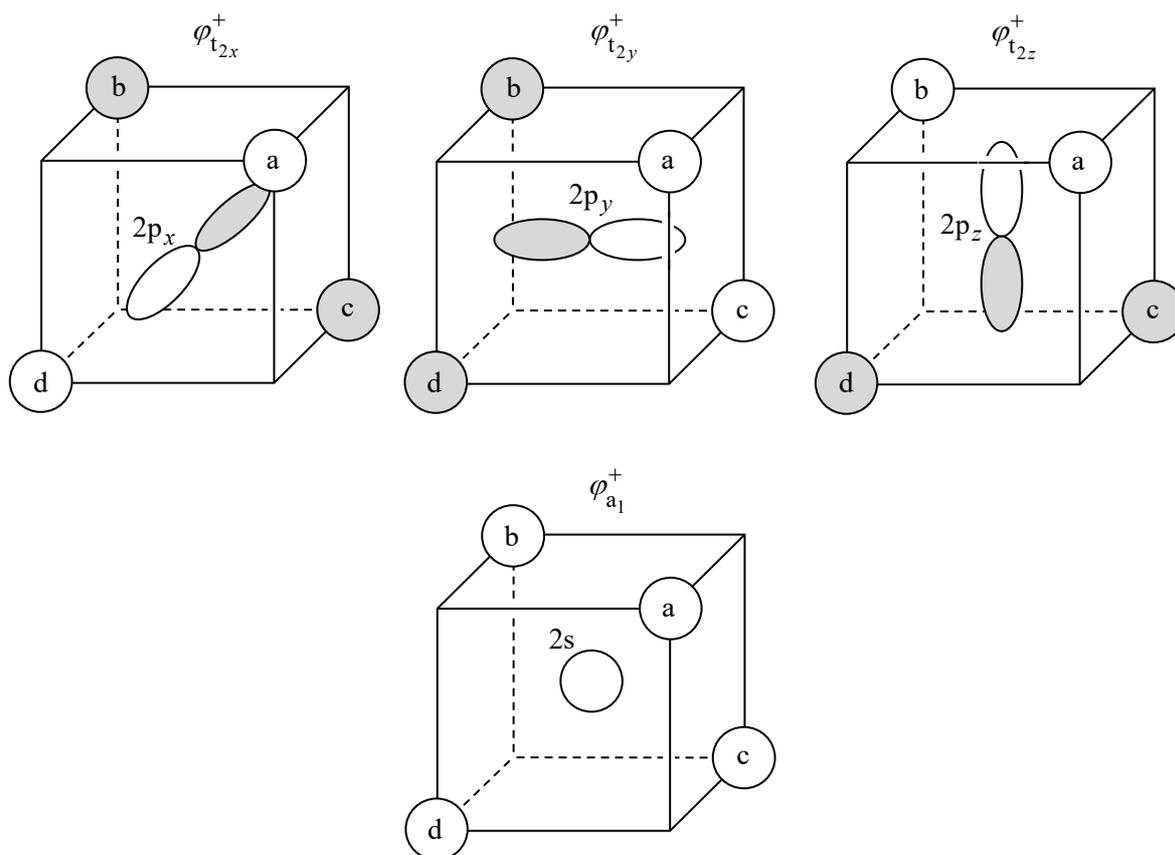


図2. CH₄の結合性分子軌道

式(103) ~ (106)のうち4つの結合性軌道 ($\phi_{a_1}^+, \phi_{t_{2x}}^+, \phi_{t_{2y}}^+, \phi_{t_{2z}}^+$) の概形を図2に示す。結合性軌道の中では $\phi_{a_1}^+$ のエネルギーが最も低く、 $\phi_{t_{2x}}^+, \phi_{t_{2y}}^+, \phi_{t_{2z}}^+$ は同じエネルギーをもつ(3重縮重)である。反結合性軌道の場合は、それぞれの図中の H 原子の色を反転(白 \leftrightarrow 黒)させればよい。

分子軌道にもとづいて化学結合や分子の構造を考えるのは難しいといわれることが多い(その典型例が CH₄である)。CH₄には等価な4本の C-H 結合があるが、分子軌道では a₁対称の1つの軌道と t₂対称を構成する3つの軌道からなっており、4つの等価な軌道がないので、化学結合のイメージと違うと表現されることが多い。しかし、次のように眺めれば4つの等価な結合であることは容易に理解できる。

分子軌道 $\phi_{a_1}^+$ については4つの H 原子と C 原子の2s 軌道の相互作用は同じであるから、H 原子1個あたりの C 原子の2s 軌道との相互作用を $E(H-2s)$ で表す。3つの分子軌道 $\phi_{t_{2x}}^+, \phi_{t_{2y}}^+, \phi_{t_{2z}}^+$ それぞれにおいて、H 原子の1s 軌道と C 原子の p 軌道の同じ色(符号)が結合に寄与するから、1つの分子軌道内での H 原子1個あたりの相互作用を $E(H-2p)$ で表すと、分子軌道3個分ではどの H 原子についても $3E(H-2p)$ となる。したがって、4つの分子軌道全体での相互作用はどの H 原子についても $E(H-2s)+3E(H-2p)$ となり、4つの H 原子と C 原子の間の結合(相互作用)が等しい。“等価な4本の C-H 結合” から、C-H 間の相互作用が等しい

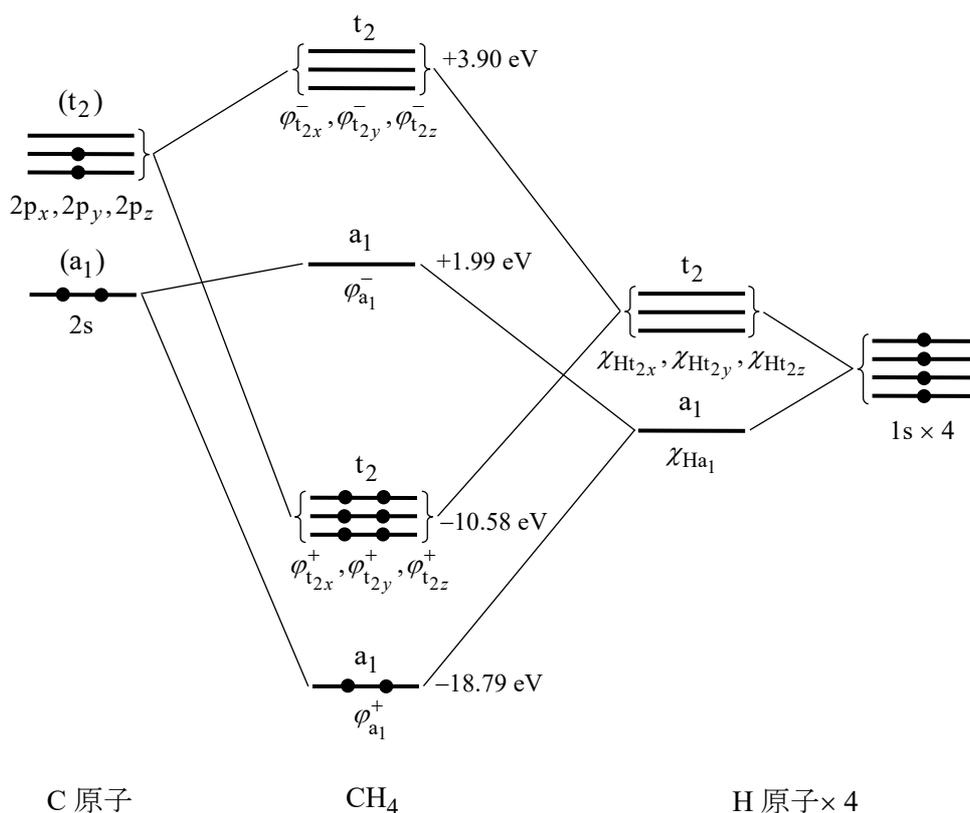


図3. CH₄の分子軌道形成図 (文献21を参考に作成)
 (Calculated at the B3LYP/cc-pvdz level using Jaguar,
 version 7.8: <https://www.schrodinger.com>)

分子軌道が4つあることを期待してしまうが、「1つの等価な分子軌道(a₁対称)+3つの等価な分子軌道(t₂対称)」により“等価な4本のC-H結合”が形成されているのである。

図3に CH₄の量子化学計算にもとづく分子軌道形成の概念図を示す(注意：縦軸は均等スケールではない)。

§5 CH₄の混成軌道(HB)の構築¹

前節で扱った CH₄の分子軌道の場合、4つの H 原子を組み合わせ、点群 T_dでの対称軌道を作り、H 原子の対称軌道と対称性(既約表現)が一致する C 原子の軌道を組み合わせ分子軌道を構築した。言い換えると、4つの H 原子(1s 軌道)を C 原子の軌道(の向き)に合わせる手続きを進めた。一方、CH₄の混成軌道を構築するには、中心の C 原子の4つの軌道(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)を組み合わせ、4つの H 原子の方向を向く等価な4つの軌道を作る必要がある。したがって、混成軌道構築の手続きは、分子軌道構築とは“逆向き”の手続きといえる。

構築したい4つの混成軌道を ζ_a, ζ_b, ζ_c, ζ_dで表すと、

¹ §4の内容を利用するので、§4から読むことをお勧めします。なお、HBは Hybrid Orbital の略称である(HOは Harmonic Oscillator の略称として用いられる場合があるのでHBを用いる)。また、sp²混成軌道の構築については付録2に示す。

$$\zeta_a = b_{11}\phi_{2s} + b_{12}\phi_{2p_x} + b_{13}\phi_{2p_y} + b_{14}\phi_{2p_z} \quad (109)$$

$$\zeta_b = b_{21}\phi_{2s} + b_{22}\phi_{2p_x} + b_{23}\phi_{2p_y} + b_{24}\phi_{2p_z} \quad (110)$$

$$\zeta_c = b_{31}\phi_{2s} + b_{32}\phi_{2p_x} + b_{33}\phi_{2p_y} + b_{34}\phi_{2p_z} \quad (111)$$

$$\zeta_d = b_{41}\phi_{2s} + b_{42}\phi_{2p_x} + b_{43}\phi_{2p_y} + b_{44}\phi_{2p_z} \quad (112)$$

であり、これを行列で表すと、

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & b_{34} \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} & b_{44} \end{pmatrix} \quad (113)$$

と書ける。右辺の変換行列を \mathbf{B} で表すと、

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) \begin{pmatrix} \mathbf{B} \end{pmatrix} \quad (114)$$

となる。式(114)の両辺に右から行列 \mathbf{B} の逆行列 $\mathbf{B}^{-1} := \mathbf{C}$ をかけて辺々入れ替えると、

$$(\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) = (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) \begin{pmatrix} \mathbf{C} \end{pmatrix} \quad (115)$$

が得られる。混成軌道を構築することは行列 \mathbf{B} を得ることと等価であるが、いきなり、行列 \mathbf{B} は得られないので、(少しまわりくどいが)先に行列 \mathbf{C} を得て、その逆行列($\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{B}$)である行列 \mathbf{B} を手に入れるという手順を進める。

混成軌道 $\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d$ はそれぞれ H 原子の 1s 軌道の方角に沿う軌道であるから、式(115)は、4つの H 原子の向きを C 原子の4つの軌道の方角に変換する式である。上述したように、これは分子軌道の構築で行った変換であり、§4の式(89) ~ (92)に該当する(C 原子の4つの軌道(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)は点群 T_d の既約表現 a₁(2s) および t₂(2p_x, 2p_y, 2p_z) に対応するから(式(95)と式(96))、式(115)は§4の式(89) ~ (92)に対応している)。式(89) ~ (92)を行列で表すと、

$$(\chi_{Ha_1}, \chi_{Ht_{2x}}, \chi_{Ht_{2y}}, \chi_{Ht_{2z}}) = (\phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (116)$$

となるが、上記の議論より、

$$(\chi_{Ha_1}, \chi_{Ht_{2x}}, \chi_{Ht_{2y}}, \chi_{Ht_{2z}}) \rightarrow (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) \quad (117)$$

および

$$(\phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \rightarrow (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) \quad (118)$$

と置き換えられるから,

$$(\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) = (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (119)$$

を得る。式(119)右辺の変換行列は \mathbf{C} であり, unitary 行列であるから, その逆行列は複素共役転置行列である(行列 \mathbf{C} は要素がすべて実数¹であるから, 逆行列を得るには転置するだけでよい²)。したがって,

$$\mathbf{B} = \mathbf{C}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (120)$$

が得られる。式(120)を式(119)の右からかけて辺々入れ替えると,

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (121)$$

となり, 行列を展開して次の4つの混成軌道を得る。

$$\zeta_a = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \quad (122)$$

$$\zeta_b = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \quad (123)$$

$$\zeta_c = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \quad (124)$$

$$\zeta_d = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \quad (125)$$

式(122)~(125)は, §3で他のテキストから借用した式(69)~(72)に等しい。 $\zeta_a \sim \zeta_d$ のそれぞれが1つの H 原子と結合を作るので, C-H 結合の軌道を作ると,

$$\psi_a = c_{11}\zeta_a + c_{12}\phi_{H_a} = c_{11}\frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) + c_{12}\phi_{H_a} \quad (126)$$

¹ 要素が実数の unitary 行列は直交行列と呼ばれる。

² しかも, 幸運にも $\mathbf{C}^\dagger = \mathbf{C}$ であるから, $\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}$ である(超簡単)。

$$\psi_b = c_{21}\zeta_b + c_{22}\phi_{H_b} = c_{21}\frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) + c_{22}\phi_{H_b} \quad (127)$$

$$\psi_c = c_{31}\zeta_c + c_{32}\phi_{H_c} = c_{31}\frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) + c_{32}\phi_{H_c} \quad (128)$$

$$\psi_d = c_{41}\zeta_d + c_{42}\phi_{H_d} = c_{41}\frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) + c_{42}\phi_{H_d} \quad (129)$$

となる。(注意：ほとんどのテキストは H 原子(1s 軌道)との結合を考慮せず， sp^3 混成軌道の式として式(122) ~ (125)を示している(H 原子との結合を考慮しているのは文献5のみ)。本書では，分子軌道との比較を行うため，H 原子まで考慮した混成軌道を構築する。)

係数 $c_{i1} \sim c_{i2}$ は変分法で決定できる。具体的な数値は行列要素の評価に依存するが，ここではシンプルに，混成軌道 ζ_i と H 原子軌道(1s 軌道) ϕ_{H_i} の寄与を等しくおき，

$$c_{i1} = c_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{結合性軌道}) \quad (130)$$

および

$$c_{i1} = -c_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{反結合性軌道}) \quad (131)$$

とすると，次の8つの混成軌道が得られる。

$$\psi_a^\pm = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{H_a} \quad (132)$$

$$\psi_b^\pm = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{H_b} \quad (133)$$

$$\psi_c^\pm = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{H_c} \quad (134)$$

$$\psi_d^\pm = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{H_d} \quad (135)$$

複号の+は結合性軌道，-は反結合性軌道である。式(132) ~ (135)を行列で表すと，

$$(\psi_a^+, \psi_b^+, \psi_c^+, \psi_d^+, \psi_a^-, \psi_b^-, \psi_c^-, \psi_d^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{HB} \end{pmatrix} \quad (136)$$

となり，右辺の変換行列 U_{HB} は下記の形になる。

$$U_{\text{HB}} = \begin{pmatrix} 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (137)$$

行列 U_{HB} は unitary 行列の条件を満たしている(重要!)。§4で述べたように、C 原子の原子軌道 ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) と H 原子の $1s$ 軌道 ($\phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}, \phi_{\text{H}_d}$) は1次独立であるが(重なり積分が無視できなければ)直交していない。しかし、正規直交化してから変換すれば、変換行列が unitary 行列になる。なお、混成軌道の重要な特徴は、8つの軌道が正規直交系をなしているが、Hamiltonian の固有関数ではないという点である。

式(132) ~ (135)のうち4つの結合混成軌道 ($\psi_a^+, \psi_b^+, \psi_c^+, \psi_d^+$)を描いたものが図4である。反結合性軌道については、4つの水素の色を反転(白 → 黒)すればよい。

§6 原子軌道, 分子軌道, 混成軌道が表す系の状態

いよいよ、本書の目標である原子軌道, 分子軌道, 混成軌道の関係(つながり)を見ていこう。§4で分子軌道と原子軌道の関係(式(107))

$$(\phi_{a_1}^+, \phi_{t_{2x}}^+, \phi_{t_{2y}}^+, \phi_{t_{2z}}^+, \phi_{a_1}^-, \phi_{t_{2x}}^-, \phi_{t_{2y}}^-, \phi_{t_{2z}}^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}, \phi_{\text{H}_d}) \begin{pmatrix} U_{\text{MO}} \end{pmatrix} \quad (138)$$

および§5で混成軌道と原子軌道の関係(式(136))

$$(\psi_a^+, \psi_b^+, \psi_c^+, \psi_d^+, \psi_a^-, \psi_b^-, \psi_c^-, \psi_d^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}, \phi_{\text{H}_d}) \begin{pmatrix} U_{\text{HB}} \end{pmatrix} \quad (139)$$

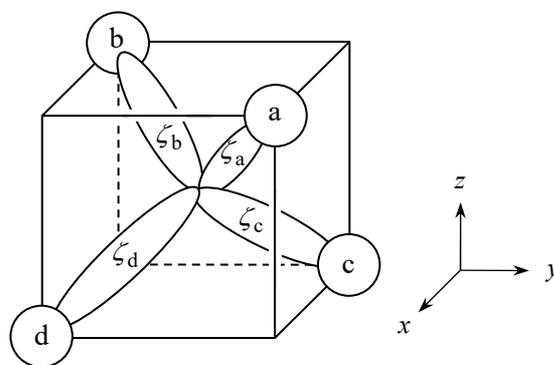


図4. CH₄ の混成軌道

を得た。これまでも述べたように、分子軌道は Hamiltonian の固有関数であるが、混成軌道は固有関数ではない。固有関数でなければ固有値(固有エネルギー)をもたないから、物理量を正しく表現できなくなっているかもしれない¹(が、それは感覚的な判断でしかないから、定式化により結論を下す必要がある)。

▶ 分子軌道と原子軌道が表す系の波動関数と物理量

電子固有関数は Pauli 原理(電子(Fermi 粒子)の1対の交換による系全体の波動関数の反対称化)を満たさなければならないから、系の状態は軌道関数の単なる積²(たとえば、 $\phi_{a_1}^+ \phi_{t_{2x}}^+ \phi_{t_{2y}}^+ \phi_{t_{2z}}^+$)ではなく Slater 行列式で表す必要がある³。現在対象としている CH₄の C-H 結合には8つの軌道(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, H_a, H_b, H_c, H_d)中の8電子が関与しており、基底電子配置(基底状態)ではこれら8個の電子が4つの結合性軌道に配置している。したがって、実際に電子が配置される4つの結合性分子軌道($\phi_{a_1}^+, \phi_{t_{2x}}^+, \phi_{t_{2y}}^+, \phi_{t_{2z}}^+$)の変換式を式(138)から抜き出すと、

$$(\phi_{a_1}^+, \phi_{t_{2x}}^+, \phi_{t_{2y}}^+, \phi_{t_{2z}}^+) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{MO}^+ \end{pmatrix} \quad (140)$$

となり、変換行列 U_{MO}^+ は次式で与えられる(式(108)の左半分の 8×4 部分を抜き出せばよい)。

$$U_{MO}^+ = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (141)$$

8×4

1つの軌道を2電子が占有する際、2個の電子のスピンはそれぞれ α と β であるから、空間座標の関数としての軌道だけでなくスピンも考慮した「スピン軌道」(spinorbital⁴)を用いて記述する必要がある。スピン軌道は、空間座標の関数部分⁵とスピン座標の関数部分の積で表され、たとえば、分子軌道 ϕ_{2s} に α スピンをもつ電子1が配置している場合のスピン軌道 $\eta_{2s}(x_1)$ は

¹ 筆者が学生時代に抱いた心配です。

² これを Hartree 積と呼ぶ。

³ Slater 行列式は電子の交換に関する反対称性だけでなく、すべての電子が区別できないことも満たす(Hartree 積は電子を区別できるものとして扱うので不適切)。ただし、Fermi 粒子の多粒子系の記述に Slater 行列式を使うことは必須ではなく、第2量子化によれば、Slater 行列式は不要で占有数表示(Fock 表示)により扱えるが、本節の議論には Slater 行列式が有効である。

⁴ 以前は spin orbital とスペースを入れて書かれていたが、最近は1つの単語として spinorbital と記されることが多い。

⁵ 空間座標を変数とする軌道 $\phi_a(r_i)$ を空間軌道と呼ぶ。

$$\eta_{2s}(\mathbf{x}_1) = \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) \quad (142)$$

と書ける。ここで、 \mathbf{x}_1 は電子1のスピン軌道座標、 \mathbf{r}_1 は電子1の空間座標、 σ_1 は電子1のスピン座標である(式(142)を $\eta_{2s}(1) = \varphi_{2s}(1)\alpha(1)$ と略記することが多い。本書も略記表記を採用する)。軌道の素性を把握しやすいように、空間軌道とスピン関数を明示する表記を採用し、式(140)をスピン軌道を用いて書き直すと、

$$(\varphi_{a_1}^+ \alpha, \varphi_{a_1}^+ \beta, \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha, \varphi_{t_{2x}}^+ \beta, \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha, \varphi_{t_{2y}}^+ \beta, \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha, \varphi_{t_{2z}}^+ \beta) \quad (143)-1$$

$$= (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \left(\mathbf{U}_{MO}^{+\sigma} \right) \quad (143)-2$$

となる。変換行列 $\mathbf{U}_{MO}^{+\sigma}$ は¹

$$\mathbf{U}_{MO}^{+\sigma} = \begin{pmatrix} \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (144)$$

である。スピン関数については

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (145)$$

であるから、 $\mathbf{U}_{MO}^{+\sigma}$ は unitary 行列の条件を満たしている(重要!)。

以上で必要な結合性スピン軌道(8つ)ができあがったので、次に系の波動関数(Slater 行列式)を作ろう²。8つのスピン軌道に8個の電子が配置した(系の)状態を表す Slater 行列式は

¹ \mathbf{U}_{MO} は結合性・反結合性空間軌道の変換行列、 \mathbf{U}_{MO}^+ は結合性空間軌道の変換行列、 $\mathbf{U}_{MO}^{+\sigma}$ は結合性スピン軌道の変換行列である。

² 1つの Slater 行列式を用いるということは、Hartree-Fock レベルで扱うことを意味する。

$$\Theta_{\text{MO}} = \det \begin{pmatrix} \varphi_{a_1}^+ \alpha(1) & \varphi_{a_1}^+ \beta(1) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(1) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(1) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(1) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(1) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(1) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(1) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(2) & \varphi_{a_1}^+ \beta(2) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(2) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(2) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(2) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(2) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(2) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(2) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(3) & \varphi_{a_1}^+ \beta(3) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(3) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(3) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(3) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(3) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(3) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(3) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(4) & \varphi_{a_1}^+ \beta(4) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(4) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(4) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(4) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(4) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(4) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(4) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(5) & \varphi_{a_1}^+ \beta(5) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(5) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(5) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(5) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(5) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(5) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(5) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(6) & \varphi_{a_1}^+ \beta(6) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(6) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(6) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(6) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(6) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(6) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(6) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(7) & \varphi_{a_1}^+ \beta(7) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(7) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(7) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(7) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(7) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(7) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(7) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(8) & \varphi_{a_1}^+ \beta(8) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(8) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(8) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(8) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(8) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(8) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(8) \end{pmatrix} \quad (146)$$

である(規格化定数 $1/\sqrt{8!}$ は省略する¹⁾). 式(146)右辺の行列を φ_{MO} で表し,

$$\Theta_{\text{MO}} = \det(\varphi_{\text{MO}}) \quad (147)$$

と書く。式(146)の各行に式(143)を適用すると, 原子軌道で表した系の波動関数(Slater 行列式)から分子軌道で表した系の波動関数(Slater 行列式)への変換式として

$$\Theta_{\text{MO}} = \det(\varphi_{\text{MO}}) \quad (148)-1$$

$$= \det \left[\underbrace{\begin{pmatrix} \phi_{2s}(1) & \phi_{2p_x}(1) & \phi_{2p_y}(1) & \phi_{2p_z}(1) & \phi_{H_a}(1) & \phi_{H_b}(1) & \phi_{H_c}(1) & \phi_{H_d}(1) \\ \phi_{2s}(2) & \phi_{2p_x}(2) & \phi_{2p_y}(2) & \phi_{2p_z}(2) & \phi_{H_a}(2) & \phi_{H_b}(2) & \phi_{H_c}(2) & \phi_{H_d}(2) \\ \phi_{2s}(3) & \phi_{2p_x}(3) & \phi_{2p_y}(3) & \phi_{2p_z}(3) & \phi_{H_a}(3) & \phi_{H_b}(3) & \phi_{H_c}(3) & \phi_{H_d}(3) \\ \phi_{2s}(4) & \phi_{2p_x}(4) & \phi_{2p_y}(4) & \phi_{2p_z}(4) & \phi_{H_a}(4) & \phi_{H_b}(4) & \phi_{H_c}(4) & \phi_{H_d}(4) \\ \phi_{2s}(5) & \phi_{2p_x}(5) & \phi_{2p_y}(5) & \phi_{2p_z}(5) & \phi_{H_a}(5) & \phi_{H_b}(5) & \phi_{H_c}(5) & \phi_{H_d}(5) \\ \phi_{2s}(6) & \phi_{2p_x}(6) & \phi_{2p_y}(6) & \phi_{2p_z}(6) & \phi_{H_a}(6) & \phi_{H_b}(6) & \phi_{H_c}(6) & \phi_{H_d}(6) \\ \phi_{2s}(7) & \phi_{2p_x}(7) & \phi_{2p_y}(7) & \phi_{2p_z}(7) & \phi_{H_a}(7) & \phi_{H_b}(7) & \phi_{H_c}(7) & \phi_{H_d}(7) \\ \phi_{2s}(8) & \phi_{2p_x}(8) & \phi_{2p_y}(8) & \phi_{2p_z}(8) & \phi_{H_a}(8) & \phi_{H_b}(8) & \phi_{H_c}(8) & \phi_{H_d}(8) \end{pmatrix}}_{8 \times 8} \underbrace{\begin{pmatrix} U_{\text{MO}}^{+\sigma} \end{pmatrix}}_{8 \times 8} \right] \quad (148)-2$$

が得られる。式(148)-2の左側の原子軌道からなる 8×8 行列を ϕ_{AO} で表すと, 式(148)は

$$\Theta_{\text{MO}} = \det(\varphi_{\text{MO}}) = \det(\phi_{\text{AO}} U_{\text{MO}}^{+\sigma}) \quad (149)$$

と書ける²⁾。また, 原子軌道の Slater 行列式で表した系の波動関数を Φ_{AO} で表し,

¹ 「省略」は削除の意味ではなく, あらわに書かないという意味である。また, 厳密には, 規格化定数は位相因子を含めた $e^{i\alpha}/\sqrt{8!}$ である。しかし, 物理量に関する $\Theta_{\text{MO}}^* \Theta_{\text{MO}}$ の計算結果は位相因子に依存しないので, $1/\sqrt{8!}$ としてよい。

² やっと, シンプルな表記になりました(ふう)。

$$\Phi_{AO} = \det(\phi_{AO}) \quad (150)$$

とする(Θ_{MO} と同様に、 Φ_{AO} についても規格化定数 $1/\sqrt{8!}$ は省略する)。行列の積の行列式は行列式の積¹であるから、式(149)と式(150)より、

$$\Theta_{MO} = \det(\phi_{AO} U_{MO}^{+\sigma}) = \det(\phi_{AO}) \det(U_{MO}^{+\sigma}) = \Phi_{AO} \cdot \det(U_{MO}^{+\sigma}) \quad (151)$$

を得る。

4つの結合性分子軌道に8個の電子を配置した状態を表す波動関数(式(151))が得られたので、系(=分子)全体の電子の存在確率密度(つまり、分子内の電荷分布関数) $|\Theta_{MO}|^2 = \Theta_{MO}^* \Theta_{MO}$ を計算してみよう²。

$$|\Theta_{MO}|^2 = [\Phi_{AO} \det(U_{MO}^{+\sigma})]^* \Phi_{AO} \det(U_{MO}^{+\sigma}) \quad (152)-1$$

$$= \Phi_{AO}^* \Phi_{AO} \cdot [\det(U_{MO}^{+\sigma})]^* \det(U_{MO}^{+\sigma}) \quad (152)-2$$

$$= |\Phi_{AO}|^2 |\det(U_{MO}^{+\sigma})|^2 \quad (152)-3$$

$$= |\Phi_{AO}|^2 \quad (\because |\det(U_{MO}^{+\sigma})| = 1) \quad (152)-4$$

したがって、

$$|\Theta_{MO}|^2 = |\Phi_{AO}|^2 \quad (153)$$

が得られる。式(153)は、系(=分子)を分子軌道で記述しても原子軌道で記述しても得られる電荷分布は同じである³という(驚くべき⁴)結果を表している。もともと各原子に属していた原子軌道は局所的な軌道であり、とても化学結合や分子全体の電子状態を表すようには見えず、分子全体に広がっている分子軌道の方が結合や電子状態を正しく表しているように思えるが、分子内での電子の存在確率密度(電荷分布)は、原子軌道のままでも、原子軌道を線形結合した分子軌道でも同じである(式(153))。考えてみれば、分子内に実在する⁵電荷分布は人間がそれを記述する方法によって変わるはずはなく、正規直交基底で表現する限り(言い換えると、相互に unitary 変換で変換される(無限個の)正規直交系軌道関数はすべて)実在の電荷分布を与えるのである。見方を変えれば、分子内に実在する電荷分布を再現する軌道関数群は無限に存在しうるから⁶、観測された電荷分布を再現できる軌道関数群を1組見出したとしても、その関数群が実体としての軌道関数であるかどうかは(誰にも)わからない(したがっ

¹ $\det(\mathbf{AB}) = \det(\mathbf{A})\det(\mathbf{B})$ である。

² 特定の軌道の電荷分布ではなく、分子全体の電荷分布であることに注意。電荷分布という物理量としては、正確には $e|\Theta_{MO}|^2$ であるが(e は電気素量)、 e は省略する。波動関数の座標を空間座標にとれば、 $|\Theta_{MO}|^2$ の単位は m^{-3} であるから、 $e|\Theta_{MO}|^2$ の単位は $C m^{-3}$ (単位体積あたりの電荷)である。なお、 $|\Theta_{MO}|^2$ は座標による積分量ではないので座標の関数である。

³ この結果は、1つの Slater 行列式で表される閉殻分子では常に成り立つ。したがって、Hartree-Fock 近似の範囲で成り立つ。

⁴ 筆者個人の感想であり、式から受ける印象には個人差があります。

⁵ 「実在する」を「観測可能な」に置き換えてもよい。

⁶ 別の unitary 変換により(観測可能量は同じだが)形が異なる分子軌道が得られることを付録4に示す。

て、軌道の形を観測することはできない)。

式(152)-4に記した $|\det(\mathbf{U}_{\text{MO}}^{+\sigma})|=1$ からは、厳密には、 $\det(\mathbf{U}_{\text{MO}}^{+\sigma})=\pm 1$ ではなく、

$$\det(\mathbf{U}_{\text{MO}}^{+\sigma})=e^{i\theta} \quad (154)$$

が得られるので、式(151)は

$$\Theta_{\text{MO}}=\Phi_{\text{AO}}e^{i\theta} \quad (155)$$

と書ける。一見、分子軌道による系の記述と原子軌道による記述が異なるようであるが、 $e^{i\theta}$ は波動関数の位相因子であり、系の任意の観測可能量(物理量)は波動関数の位相因子には影響されないので、 Θ_{MO} と Φ_{AO} は同じ観測量(現象)を与える。

参考までに、行列式の性質を以下にまとめる。

$$\det(\mathbf{E})=1 \quad (156)$$

$$\det(\mathbf{AB})=\det(\mathbf{A})\det(\mathbf{B}) \quad (157)$$

$$\det(\mathbf{A}^{-1})=[\det(\mathbf{A})]^{-1} \quad (158)$$

$$\det({}^t\mathbf{A})=\det(\mathbf{A}) \quad (159)$$

$$\det(\mathbf{A}^*)=[\det(\mathbf{A})]^* \quad (160)$$

$$\det(\mathbf{A}^\dagger)=[\det(\mathbf{A})]^* \quad (161)$$

なお、 \mathbf{E} は単位行列、 ${}^t\mathbf{A}$ は転置行列、 \mathbf{A}^* は複素共役行列、 \mathbf{A}^\dagger は Hermite 共役行列である。

次に、系(=分子)全体のエネルギーについて考えてみよう(結果はほぼ予想できるが確かめておこう)。系全体のエネルギーは Hamiltonian の期待値であるから、式(151)を用いて $\langle\Theta_{\text{MO}}|H|\Theta_{\text{MO}}\rangle$ を計算すればよい。

$$\langle\Theta_{\text{MO}}|H|\Theta_{\text{MO}}\rangle=\langle\Phi_{\text{AO}}\det(\mathbf{U}_{\text{MO}}^{+\sigma})|H|\Phi_{\text{AO}}\det(\mathbf{U}_{\text{MO}}^{+\sigma})\rangle \quad (162)-1$$

$$=\langle\Phi_{\text{AO}}|H|\Phi_{\text{AO}}\rangle\cdot[\det(\mathbf{U}_{\text{MO}}^{+\sigma})]^*\det(\mathbf{U}_{\text{MO}}^{+\sigma}) \quad (162)-2$$

$$=\langle\Phi_{\text{AO}}|H|\Phi_{\text{AO}}\rangle|\det(\mathbf{U}_{\text{MO}}^{+\sigma})|^2 \quad (162)-3$$

$$=\langle\Phi_{\text{AO}}|H|\Phi_{\text{AO}}\rangle \quad (\because|\det(\mathbf{U}_{\text{MO}}^{+\sigma})|=1) \quad (162)-4$$

より、

$$\langle\Theta_{\text{MO}}|H|\Theta_{\text{MO}}\rangle=\langle\Phi_{\text{AO}}|H|\Phi_{\text{AO}}\rangle \quad (163)$$

が得られる。式(163)は、系(=分子)を分子軌道で記述しても原子軌道で記述しても得られる系のエネルギーは同じであるという結果を表しており、式(153)から予想できていたとはいえ

(また, unitary 変換が内積を保存するので当然とはいえ), やはり, 驚くべき結果である。

分子軌道は Hamiltonian の固有値をもち, たとえば, 光電子スペクトルにより2つの軌道(無縮重の $\phi_{a_1}^+$ と3重縮重の $\phi_{t_{2x}}^+, \phi_{t_{2y}}^+, \phi_{t_{2z}}^+$)の存在が確認できる(文献20)ので実在する軌道である¹。軌道エネルギーが実在するから, 分子軌道の形も実在すると考えがちであるが, 分子軌道を組み上げる際に使用した原子軌道の $2p_x, 2p_y$ 軌道は3次元図で表すために Legendre 陪多項式を unitary 変換して得たものであるから, その時点で無限個の中の1つを選択しただけにすぎない(あるいは, $2s$ 軌道や $2p_z$ 軌道も含めて unitary 変換してもよい)。したがって, 分子軌道のエネルギーは実在であるが軌道の形は(誰にも)わからないし観測もできない。

▶ 混成軌道と原子軌道が表す系の波動関数と物理量

次に, 混成軌道と原子軌道の間の変換について考えよう²。手順的には分子軌道の場合と同じであり, 結合性軌道についてスピン軌道を作り, 系の波動関数を Slater 行列式で表し, 系内での電荷分布や系のエネルギーを計算するという流れである。分子軌道と同様に, 結合性軌道(4つ)を電子8個が占有するので, スピン軌道を8つ準備する必要がある。8つのスピン軌道と原子軌道の間関係式は

$$(\psi_a^+\alpha, \psi_a^+\beta, \psi_b^+\alpha, \psi_b^+\beta, \psi_c^+\alpha, \psi_c^+\beta, \psi_d^+\alpha, \psi_d^+\beta) \quad (164)-1$$

$$= (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{HB}^{+\sigma} \end{pmatrix} \quad (164)-2$$

である。変換行列 $U_{HB}^{+\sigma}$ は U_{HB} (式(137))の左半分の 8×4 行列(結合性混成軌道に対応)にスピン α と β をかけたものであり, 次式の形になる。

$$U_{HB}^{+\sigma} = \begin{pmatrix} \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (165)$$

行列 $U_{HB}^{+\sigma}$ は unitary 行列である(重要!)。結合性混成軌道のスピン軌道が得られたので, 系の電子配置に対応する波動関数(Slater 行列式)を作ると次式が得られる(規格化定数 $1/\sqrt{8!}$ は省略する)。

¹ 混成軌道でもイオン化エネルギーが2つ観測されることは説明できる(付録3参照)。

² 分子軌道と原子軌道の関係から, すでに結果が予想できているかもしれない。

$$\Psi_{\text{HB}} = \det \begin{pmatrix} \psi_a^+ \alpha(1) & \psi_a^+ \beta(1) & \psi_b^+ \alpha(1) & \psi_b^+ \beta(1) & \psi_c^+ \alpha(1) & \psi_c^+ \beta(1) & \psi_d^+ \alpha(1) & \psi_d^+ \beta(1) \\ \psi_a^+ \alpha(2) & \psi_a^+ \beta(2) & \psi_b^+ \alpha(2) & \psi_b^+ \beta(2) & \psi_c^+ \alpha(2) & \psi_c^+ \beta(2) & \psi_d^+ \alpha(2) & \psi_d^+ \beta(2) \\ \psi_a^+ \alpha(3) & \psi_a^+ \beta(3) & \psi_b^+ \alpha(3) & \psi_b^+ \beta(3) & \psi_c^+ \alpha(3) & \psi_c^+ \beta(3) & \psi_d^+ \alpha(3) & \psi_d^+ \beta(3) \\ \psi_a^+ \alpha(4) & \psi_a^+ \beta(4) & \psi_b^+ \alpha(4) & \psi_b^+ \beta(4) & \psi_c^+ \alpha(4) & \psi_c^+ \beta(4) & \psi_d^+ \alpha(4) & \psi_d^+ \beta(4) \\ \psi_a^+ \alpha(5) & \psi_a^+ \beta(5) & \psi_b^+ \alpha(5) & \psi_b^+ \beta(5) & \psi_c^+ \alpha(5) & \psi_c^+ \beta(5) & \psi_d^+ \alpha(5) & \psi_d^+ \beta(5) \\ \psi_a^+ \alpha(6) & \psi_a^+ \beta(6) & \psi_b^+ \alpha(6) & \psi_b^+ \beta(6) & \psi_c^+ \alpha(6) & \psi_c^+ \beta(6) & \psi_d^+ \alpha(6) & \psi_d^+ \beta(6) \\ \psi_a^+ \alpha(7) & \psi_a^+ \beta(7) & \psi_b^+ \alpha(7) & \psi_b^+ \beta(7) & \psi_c^+ \alpha(7) & \psi_c^+ \beta(7) & \psi_d^+ \alpha(7) & \psi_d^+ \beta(7) \\ \psi_a^+ \alpha(8) & \psi_a^+ \beta(8) & \psi_b^+ \alpha(8) & \psi_b^+ \beta(8) & \psi_c^+ \alpha(8) & \psi_c^+ \beta(8) & \psi_d^+ \alpha(8) & \psi_d^+ \beta(8) \end{pmatrix} \quad (166)$$

式(166)右辺の行列を ψ_{HB} で表し,

$$\Psi_{\text{HB}} = \det(\psi_{\text{HB}}) \quad (167)$$

と書く。式(166)の各行に式(164)を適用すると、原子軌道で表した系の波動関数から混成軌道で表した系の波動関数への変換式

$$\Psi_{\text{HB}} = \det(\psi_{\text{HB}}) = \det(\phi_{\text{AO}} U_{\text{HB}}^{+\sigma}) = \det(\phi_{\text{AO}}) \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma}) = \Phi_{\text{AO}} \cdot \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma}) \quad (168)$$

が得られる。 ϕ_{AO} は式(148)-2の左側の 8×8 行列であり、 $\det(\phi_{\text{AO}})$ は原子軌道により系の状態を表す Slater 行列式(式(150))である。

4つの結合性混成軌道に8個の電子を配置した状態を表す波動関数(式(168))が得られたので、混成軌道にもとづく系(=分子)全体の電子の存在確率密度(分子内の電荷分布関数) $|\Psi_{\text{HB}}|^2 = \Psi_{\text{HB}}^* \Psi_{\text{HB}}$ を計算しよう¹。

$$|\Psi_{\text{HB}}|^2 = [\Phi_{\text{AO}} \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma})]^* \Phi_{\text{AO}} \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma}) \quad (169)-1$$

$$= \Phi_{\text{AO}}^* \Phi_{\text{AO}} \cdot [\det(U_{\text{HB}}^{+\sigma})]^* \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma}) \quad (169)-2$$

$$= |\Phi_{\text{AO}}|^2 |\det(U_{\text{HB}}^{+\sigma})|^2 \quad (169)-3$$

$$= |\Phi_{\text{AO}}|^2 \quad (\because |\det(U_{\text{HB}}^{+\sigma})| = 1) \quad (169)-4$$

したがって,

$$|\Psi_{\text{HB}}|^2 = |\Phi_{\text{AO}}|^2 \quad (170)$$

が得られ、式(153)と合わせると,

$$|\Theta_{\text{MO}}|^2 = |\Psi_{\text{HB}}|^2 = |\Phi_{\text{AO}}|^2 \quad (171)$$

¹ 分子軌道の場合とほぼ同じ展開です。

となる。(予想通りではあるが)混成軌道でも分子軌道でも、さらにそれらのもとになった原子軌道でも、系の電荷分布は同じになるから、unitary 変換が系の電荷分布を変えないこと、軌道を“変形”していることがわかる。

最後に混成軌道にもとづく系のエネルギーについても計算しておこう。系全体のエネルギーは Hamiltonian の期待値であるから、式(168)を用いて $\langle \Psi_{\text{HB}} | H | \Psi_{\text{HB}} \rangle$ を計算する。

$$\langle \Psi_{\text{HB}} | H | \Psi_{\text{HB}} \rangle = \langle \Phi_{\text{AO}} \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma}) | H | \Phi_{\text{AO}} \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma}) \rangle \quad (172)-1$$

$$= \langle \Phi_{\text{AO}} | H | \Phi_{\text{AO}} \rangle \cdot [\det(U_{\text{HB}}^{+\sigma})]^* \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma}) \quad (172)-2$$

$$= \langle \Phi_{\text{AO}} | H | \Phi_{\text{AO}} \rangle |\det(U_{\text{HB}}^{+\sigma})|^2 \quad (172)-3$$

$$= \langle \Phi_{\text{AO}} | H | \Phi_{\text{AO}} \rangle \quad (\because |\det(U_{\text{HB}}^{+\sigma})| = 1) \quad (172)-4$$

より、

$$\langle \Psi_{\text{HB}} | H | \Psi_{\text{HB}} \rangle = \langle \Phi_{\text{AO}} | H | \Phi_{\text{AO}} \rangle \quad (173)$$

となり、式(163)と合わせて

$$\langle \Theta_{\text{MO}} | H | \Theta_{\text{MO}} \rangle = \langle \Psi_{\text{HB}} | H | \Psi_{\text{HB}} \rangle = \langle \Phi_{\text{AO}} | H | \Phi_{\text{AO}} \rangle \quad (174)$$

が得られる。式(163)について述べたように、分子の状態を、原子軌道(AO)、混成軌道(HB)、分子軌道(MO)のどれを用いて描いても、観測可能量(つまり、物理的な現象や状態)は同じになる。

分子軌道は非局在化軌道(delocalized orbital)であり¹、化学結合の様子が見えにくいとして、分子軌道を unitary 変換して、化学結合のイメージに近い軌道を作る手法が開発されている。そのようにして作られる軌道を「局在化分子軌道」(localized molecular orbital)と呼ぶ。特に、電子密度が最大になるように変換された軌道は「自然結合軌道」(natural bond orbital)と呼ばれ、2原子間に2個の電子が存在する、いわゆる Lewis 構造に近い軌道への変換などに利用されている。しかし、Lewis 構造に近い軌道が得られたとしても、その結果を「Lewis 構造の正しさが証明された」と表現するのは正しくない。分子軌道と同様に、混成軌道も自然結合軌道も(あくまで、解釈や説明の材料としてのモデルであって)実在する形を表しているわけではないから、軌道の形を観測することはできない²。

分子軌道で表した系の波動関数 Θ_{MO} と混成軌道で表した波動関数 Ψ_{HB} の関係を見ておこう。 Θ_{MO} は式(151)で表されるが、式(154)のように $\det(U_{\text{MO}}^{+\sigma})$ を位相因子を用いて表すと

¹ 分子軌道の非局在性が高くなることは、定性的ながら、Hartree-Fock 法の原理である変分原理から理解できる。電子反発項を含む Hamiltonian について、系のエネルギー期待値の極小値を与える(規格直交)軌道の組を探した結果が分子軌道であり、系のエネルギーを低くするために、電子が互いに遠い距離に位置するので、分子全体に広がる非局在化軌道になる。

² 念押しとして述べておくと、分子全体の電荷分布(の形)、つまり、分子全体の波動関数の大きさの2乗は観測できるが、波動関数を構成している軌道の形は観測できない。

$$\Theta_{MO} = \Phi_{AO} \cdot \det(U_{MO}^{+\sigma}) = \Phi_{AO} e^{i\theta} \quad (175)$$

となる。 Ψ_{HB} も同様に式(168)の $\det(U_{HB}^{+\sigma})$ を位相因子を用いて、

$$\Psi_{HB} = \Phi_{AO} \cdot \det(U_{HB}^{+\sigma}) = \Phi_{AO} e^{i\delta} \quad (176)$$

と表せる。式(175)と式(176)の左辺と右辺の辺々の比をとった

$$\frac{\Theta_{MO}}{\Psi_{HB}} = e^{i(\theta-\delta)} \quad (177)$$

より

$$\Theta_{MO} = \Psi_{HB} e^{i(\theta-\delta)} \quad (178)$$

が得られる。式(175)と式(178)をまとめて表すと、

$$\Theta_{MO} = \Psi_{HB} e^{i(\theta-\delta)} = \Phi_{AO} e^{i\theta} \quad (179)$$

になる。式(179)は分子軌道，混成軌道，原子軌道で表した系の波動関数は互いに位相だけが異なっていることを示している。波動関数の位相は観測可能量(物理量)に影響を与えないから、いずれの波動関数も同じ物理量(電荷分布やエネルギーなど)を与える。式(179)は式(171)や式(174)が成り立つ根拠を与えている。

▶ 原子軌道・分子軌道・混成軌道の関係

最後に、3種の軌道相互の関係を見ておこう。分子軌道は式(107)

$$(\phi_{a_1}^+, \phi_{t_{2x}}^+, \phi_{t_{2y}}^+, \phi_{t_{2z}}^+, \phi_{a_1}^-, \phi_{t_{2x}}^-, \phi_{t_{2y}}^-, \phi_{t_{2z}}^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{MO} \end{pmatrix} \quad (180)$$

で表されるが、これを

$$\phi_{mo} = \phi_{ao} U_{MO} \quad (181)$$

と表す(分子軌道表記の Slater 行列式 Θ_{MO} の正方行列は ϕ_{MO} で表したが(式(147))，分子軌道の 1×8 行列(行ベクトル)は ϕ_{mo} で表す。原子軌道も同様)。また，混成軌道は式(136)

$$(\psi_a^+, \psi_b^+, \psi_c^+, \psi_d^+, \psi_a^-, \psi_b^-, \psi_c^-, \psi_d^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{HB} \end{pmatrix} \quad (182)$$

であるが，これを

$$\psi_{hb} = \phi_{ao} U_{HB} \quad (183)$$

で表す。式(183)から得られる

$$\phi_{ao} = \psi_{hb} (U_{HB})^{-1} \quad (184)$$

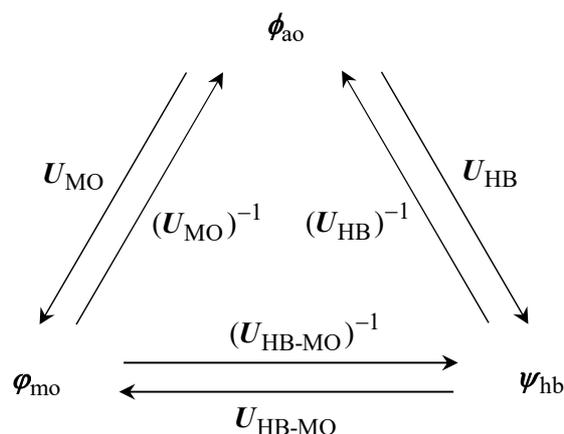


図5. 原子軌道・分子軌道・混成軌道の関係

を式(181)に代入して,

$$\phi_{\text{mo}} = \psi_{\text{hb}} (U_{\text{HB}})^{-1} U_{\text{MO}} \quad (185)$$

を得る。

Unitary 行列 U の逆行列 U^{-1} について,

$$(U^{-1})^\dagger = (U^\dagger)^\dagger = U = (U^{-1})^{-1} \quad (186)$$

が成り立つから, U^{-1} も unitary 行列である。また, unitary 行列の積 $U_1 U_2$ について,

$$(U_1 U_2)^\dagger = U_2^\dagger U_1^\dagger = U_2^{-1} U_1^{-1} = (U_1 U_2)^{-1} \quad (187)$$

が成り立つので, 積 $U_1 U_2$ も unitary 行列である。したがって, 式(185)右辺の $(U_{\text{HB}})^{-1} U_{\text{MO}}$ は1つの unitary 行列で表せるから,

$$U_{\text{HB-MO}} := (U_{\text{HB}})^{-1} U_{\text{MO}} \quad (188)$$

と表記すると, 式(185)は

$$\phi_{\text{mo}} = \psi_{\text{hb}} U_{\text{HB-MO}} \quad (189)$$

と書ける。式(181), (183), (189)により, 原子軌道, 分子軌道, 混成軌道は相互に unitary 行列により変換されることがわかる。 図5に3種の軌道の関係を図示する。

§7 まとめ

本書で最も重要な結論は分子内の電荷分布(電子の存在確率密度)に関する次式(式(171))である。

$$|\phi_{\text{MO}}|^2 = |\psi_{\text{HB}}|^2 = |\phi_{\text{AO}}|^2 \quad (190)$$

分子のエネルギーに関する式(174)

$$\langle \Phi_{\text{MO}} | H | \Phi_{\text{MO}} \rangle = \langle \Psi_{\text{HB}} | H | \Psi_{\text{HB}} \rangle = \langle \Phi_{\text{AO}} | H | \Phi_{\text{AO}} \rangle \quad (191)$$

も重要な式であるが、式(190)は式(191)の根拠となっているから(=電荷分布が同じだからエネルギーが等しい)、式(190)が観測される現象(構造や反応)を決定する式といえる。式(190)は、その形のとおり、分子軌道(MO)、混成軌道(HB)、原子軌道(AO)の“同等性”を示している。分子の閉殻状態について、(分子全体の)電荷分布はどの軌道で表現しても同じであるという意味での「同等」である。軌道の形を変えると電子の存在確率密度が変わるから、どういう軌道で状態を表現するかによって(分子全体の)電荷分布が変わってしまう(のではないか)と思いがちであるが¹、軌道の変換が unitary 変換である限り、分子全体の電荷分布に変化はなく、状態の物理量が変わらないことを式(190)が保証している。繰り返しになるが²、分子全体の電荷分布が不変なのであって、個々の軌道の電荷分布は unitary 変換によって当然変化する。

分子の物理量の記述に関して同等であっても、軌道自身には大きな相違がある。Hamiltonian の固有関数であり、(固有関数と同じ意味であるが)分子が属する点群の既約表現に属するのは分子軌道のみである。固有値である軌道エネルギーは実在するエネルギーであり観測可能量である。これに対して、原子軌道や混成軌道は Hamiltonian の固有関数ではないから固有値をもたず、そのエネルギーは不明である(軌道エネルギーを定義できない)。分子軌道のエネルギーは実在するから、分子軌道こそが「実在する軌道」であり、原子軌道や混成軌道は「実在しない偽の軌道」と認識してしまうことがあるが³、構造でも反応でも、現象の鍵を握るのは電荷密度であるから、分子構造式に原子軌道や分子軌道を書き込んでも分子の電荷密度やエネルギーをありえないものに変えてしまう心配はない⁴(ことを式(190)と式(191)が示している)。

分子軌道の(軌道)エネルギーは実在するが、その形は unitary 変換により実関数化して紙面に描かれたものであり、3次元図として目で見られるからといって、その形の軌道が実在するという保証はない。Unitary 変換は無数存在し、変換された軌道すべてが同じ電荷分布を与えるから、紙面に描かれた軌道図は実在する電荷分布を与える無限個の軌道の1つにすぎず、無限個ある他の軌道に比べて優先的に存在する理由もない⁵。Pham と Gordon(文献8)の言葉を借りれば「軌道は現象を支配する電荷分布を計算するための数学的構造(モデル)であり、その形を見ることはできない」のである。テキストの紙面に描かれている球形の s 軌道、亜鈴形の p 軌道、四つ葉のクローバ形の d 軌道などはすべて、(紙面に描けないものも含めた)無限個のうちの1つであることを認識すべきである⁶。近年、量子化学計算ソフトウェア

¹ 筆者が学生時代に考えたことです。

² 繰り返すすぎです(反省)。

³ 筆者の学生時代の認識です。

⁴ この事実が、既約表現の混合物で固有関数でもない混成軌道を用いて考察することが許される要因である。

⁵ 文献22は p. 131で「全エネルギーに停留値を与えるようなスピン軌道は一意的に決まるものではなく、ある特定のスピン軌道の組に対して特別な物理的意義を与えることはできない。たとえば、局在化スピン軌道は非局在化スピン軌道に比べてより“物理的”というわけではない」と述べている。

⁶ 期末試験や大学院入試で「p 軌道の図を描け」という問題が主題されたら、「軌道の形は観測できないので描け

アは飛躍的に進歩し、エネルギーの計算値だけでなく、カラフルな分子軌道の図まで出力してくれる時代になった。しかし、それらの軌道図も、系の物理量(電荷分布やエネルギー)を再現する無限個の軌道群の1つにすぎないし観測もできない。

§3で紹介した混成軌道に対する比較的厳しい意見の多くは、固有関数ではない混成軌道が、固有関数である分子軌道に比べ定量性と実在性において“劣位”にあるという印象を根拠にしているが、本書で示したように、分子の電荷分布もエネルギーも分子軌道と差異なく表せるのであるから、混成軌道は分子軌道に対して“引け目”を感じることなく、固有関数でないことだけは認めつつ(軌道エネルギーについては目をつぶりつつ)1つのモデルとして有意義な軌道である。したがって、筆者は文献7および18の批判は不適切であると判断する¹。そもそも、原子軌道、分子軌道、混成軌道は、わずかに位相因子だけが異なる状態(波動関数)を与える意味で(式(179))、“三つ子”のような関係にあり、系の状態を記述する能力に差はない。

「軌道の形は観測できない」ことは、Diels–Alder 反応がフロンティア軌道理論や Woodward–Hoffman 則によってうまく説明される事実と矛盾していると感じられるかもしれない。つまり、「軌道でちゃんと現象が説明できるのだから、軌道は存在するはずだ」という意見(感覚)である。しかし、実在する電荷分布を表せる軌道は unitary 変換で無限個作れるから、テキストに人間が描いた軌道が実在しているかどうかは誰にもわからない。注意すべきは、軌道でうまく説明できることと軌道が実在するかどうかは別の問題であるという点である。たとえ、(テキストに描かれている形の軌道が)実在しなくても、軌道を描くことによって現象が説明できたり予測できたりするならば、サイエンスにとってきわめて有益である²。つまり、軌道とは系の電荷分布を表すための1つのモデルであり、図に描いたものが実在しないから意味がないというわけではない³。「形を観測できない軌道」を描くのは少々心もとないが、それが、量子論にもとづいて物質(分子・原子)を眺めるサイエンティストとしての真の姿である。

有機化学に限らずいろいろな分野で軌道による説明や予測等が非常に有効であり、化学にとって軌道が不可欠なツールであることは疑いようのない事実である。ただし、さまざまな軌道の形は実在ではなく、たとえ紙面に描かれていても unitary 変換で作ることができる無限個の正規直交系軌道群の1つにすぎないことを認識しておく必要がある⁴。筆者は「軌道の形が観測できない」ことを認めるが、軌道不要論者ではない(混成軌道廃止論者でも分子軌道狂信者でもない)。今後も、unitary 変換された正規直交系軌道がすべて同じ電荷分布を与

ない」と解答するとよいかもしれない(注意：もし不合格になっても筆者は補償しない)。

¹ Truhlar(文献35)は、混成軌道の撲滅を主張している Ogilvie(文献18)の誤りを指摘し、今後も局在化軌道(混成軌道)は有用な定性分析ツールとして使われ、非局在化軌道(分子軌道)とともに最適用途に用いられ続ける、と述べている。

² 福井謙一氏はフロンティア軌道で現象をうまく説明し、的確に予測したからノーベル賞を受賞したのであって、フロンティア軌道が実在することを証明したから受賞したのではない。別の例を挙げると、Dirac 方程式により静止している電子が角運動量をもつことが導かれるが、それを「スピン=自転」と考えるのは1つの(わかりやすい)モデルでしかない。

³ 軌道理論で説明がつかない現象に遭遇したとき、(電荷分布ではなく)軌道の形にこだわっていることが原因かもしれない。

⁴ 強調したいために、繰り返し同じ文言を記して申し訳ありません。

えることを胸に秘めつつ、分子構造図に非局在化軌道や局在化軌道を書き込んで現象を考察したい。

付録1. 軌道の形は観測できる？できない？

Pham と Gordon¹(文献8)は、1999年に Zuo らが発表した論文(文献14) “Direct Observation of D-Orbital Holes and Cu-Cu Bonding in Cu₂O” および HOMO²や LUMO³の形を観測したという報告8報(うち Nature 系(2報), *Phys. Rev. Lett.*(2報))を引用し、これらの論文の「軌道の形を観測した」という主張は誤りであると指摘している⁴。本書でも示したように、軌道の unitary 変換では系の波動関数の確率密度は変化せず、結果的に電荷分布やエネルギーなど観測可能な物理量に変化が生じないので、同じ現象を与える軌道は無数に存在し一意に決まらないと述べている。さらに、文献8は、Nature Chemistry 誌の Perspective 記事(文献15)が記した「走査型トンネル顕微鏡⁵による STM 画像が基板の電子状態と相互作用した吸着分子のフロンティア軌道の画像である」という主張を否定し、STM 画像が軌道の形を表しているというのは誤った解釈であり、表面からの距離の関数として状態密度分布を観測しているにすぎないと指摘している。さらに、文献14の報告に対して「軌道の形は観測できない」ことを指摘した Scerri(文献9)と Mulder(文献10)の論文を紹介し⁶、「Scerri と Mulder の論文は重要であり、実験で軌道を観測できると主張する研究者は注意深く読むべきである」と忠告しつつ、「残念なことに、これら2つの論文は幾人かの著者に無視されている」と述べている。

Pham と Gordon(文献8)は軌道の形が観測できない根拠を以下の4項目にまとめている。

- (i) Any property of a system is only fully represented by the total density.
(系のいかなる性質も総密度⁷によってのみ完全に表される)
- (ii) Orbitals are simply mathematical constructs used to build the (approximate) wave function and then the density.
(軌道は(近似)波動関数⁸と密度を計算するために用いられる単なる数学的構造である)
- (iii) Orbitals can therefore not be associated directly with an observable molecular property.
(したがって、軌道は観測可能な分子の性質には直接関連付けられない⁹)
- (iv) Orbitals are nonunique, because the energy is invariant to any unitary transformation among the (HF and KS) orbitals within a given subspace (e.g., doubly occupied space).

¹ M. S. Gordon は米国 Iowa 大学の研究者で、量子化学計算ソフトウェア「GAMESS(US)」の開発者である。

² Highest Occupied Molecular Orbital(最高被占軌道)の略称。

³ Lowest Unoccupied Molecular Orbital(最低空軌道)の略称。

⁴ 論文(1ページ)の中で、軌道が“not observable(s)”であることを4回記している。

⁵ Scanning Tunneling Microscope (STM)

⁶ 文献14の著者らは Scerri(文献9)の指摘に対する回答論文(文献16)の中で「Scerri が言うように、軌道の形は観測できない」と記したが、観測結果(電荷密度)が d_{z^2} 軌道の教科書的なイメージに類似していると主張した。これに対して Scerri は、文献16への回答論文(文献17)で、文献14の著者らが(軌道が観測できないことを認めたにもかかわらず)引き続き電荷密度と軌道の形の類似性を主張しようとしていることに懸念を示した。

⁷ 系(=分子)全体の電荷密度の意味である。

⁸ 系(=分子)全体の状態に対応する波動関数の意味である。

⁹ 文献8は「All observable atomic and molecular properties are determined by the probability and a corresponding quantum mechanical operator, *not* by the wave function itself. Wave functions, even *exact* wave functions, are not observables.」(原子や分子のすべての性質は確率と対応する量子力学的演算子によって決まり、波動関数自身によっては決まらない。波動関数は正確なものであっても観測可能量ではない)と述べている。つまり、量子力学によれば、**観測可能量**には Hermite 演算子が対応し、**観測値**は Hermite 演算子の期待値として定義される、という意味である。

(エネルギーは、1つの副空間(たとえば、二重占有空間)内での(Hartree-Fock または Kohn-Sham)軌道間の任意の unitary 変換に対して不変であるから、軌道は唯一無二ではない)

国内でも「分子軌道の形を観測した」ことを主張する研究が数多く報告されているが、テキストに描かれている軌道図や量子化学計算で得られた3次元図の軌道は実在ではなく1つのモデルであり、「軌道の形は見るができない」ことを認識するのは重要である。本書の目的は「軌道の形の観測の可否」を議論することではないが、本書で導いた結論「軌道を unitary 変換しても系の物理量は不変」や「軌道は一意に決まらない」は、Pham と Gordon(文献8)による「軌道の形は観測できない」という主張に深く関連するので、彼らの指摘を紹介した。Scerri が文献9に記した含蓄に富む言葉を以下に記す。

「... it is surely essential to be more discerning in attributing physical reality to entities that are defined theoretically and that the theory itself informs us do not exist physically.」

(... 理論的に定義され、理論自体が物理的には存在しないと教えている実体に、物理的現実性を与えるには、より深い洞察力をもつことが不可欠である。)

なお、軌道の形が観測できないという指摘は、「解析解が得られる2体系の水素原子でも、相対論的な効果を考慮しなければ正確とはいえず、よく見かける s, p, d 軌道の形も正しい軌道の形ではないから、軌道の形は観測できない」という意味ではない。また、現在の技術レベルでは軌道を観測できないということでもなく、原理(本質)的に観測できないという意味である。

「軌道の形は観測できない」ことを別の視点から考えてみよう。上述したように、「軌道の形は観測できない」ことの根拠として述べられるのは以下の2点である。

- (a) 多電子系の分子全体の電荷分布を与える軌道群は unitary 変換により無限に存在し、軌道は一意に決まらないから観測できない。
- (b) 軌道とは1電子(波動)関数¹であり、多電子系の波動関数を1つの Slater 行列式(1電子関数の積の線形結合)で表すのはあくまで近似である。電子相関を正確に考慮すると系の波動関数は Slater 行列式の線形結合で表され、厳密な意味での1電子関数は存在しないから軌道の形は観測できない。

(a), (b)ともに多電子系での軌道概念の不適切さを根拠にしているが、電子が1個しかない水素原子では、電子の区別不能性と Pauli 原理を考慮する必要がなく、電子間反発(電子相関)もないので1電子波動関数が一意に決まるはずである、という意見(反論)がありうる。この意見への回答を以下に記す。

水素原子の Schrödinger 方程式を解く際、ほとんどのテキストが球面極座標(spherical polar coordinates²)を採用している。その理由は、原子が球対称であるから、球面極座標を利用すれば方程式が扱いやすくなるからである³。しかし、水素原子の Schrödinger 方程式は球面極

¹ 水素原子については波動関数、軌道関数および軌道を同じ意味で用いる。

² シンプルに球面座標(spherical coordinates)とも呼ばれる。

³ 電子のポテンシャルエネルギー($-e^2/r$)が角度に依存しないから球対称である。

座標以外の座標でも解くことができる。ラプラシアン($\Delta := \nabla^2$)を変数分離することができる座標は11あるが(文献28), それらのうち, 水素原子のように Coulomb 引力で相互作用する2粒子の Schrödinger 方程式を変数分離できる座標は次の4つである。

- ・ 球面極座標(spherical polar coordinates)
- ・ 放物線座標(paraboloidal coordinates¹)
- ・ 楕円体座標(ellipsoidal coordinates²)
- ・ 球面円錐座標(sphericoconical coordinates³)

Schrödinger は1926年の第3論文⁴で放物線座標での解を導出している。Schrödinger 自身が解いていたという影響もあり⁵, 物理学分野のテキストには, 球面極座標以外に放物線座標による導出を記しているものがあるが, 化学分野(物理化学)のテキストで球面極座標以外の座標による導出を示しているものは(まず)ない⁶(この事実が, 問題(誤解)を引き起こしている)。4種の座標系での波動関数の導出過程を記した論文や記事はあるものの, 波動関数(軌道関数)の3次元図が描かれているのは(テキストで頻繁に見かける)球面極座標での軌道図(s, p, d 軌道など)のみである。3次元図とはいえ, 球面極座標で得られる軌道関数は虚数を含んでおり, そのままでは3次元図に描けないので, §1で示した変換により実関数化して描かれている。放物線座標と楕円体座標で得られる軌道関数も虚数を含んでおり, 3次元図を示した文献はなかったが, 2016年に Ogilvie が水素原子の Schrödinger 方程式を球面円錐座標まで含めた4種の座標で得られる波動関数の特徴をまとめ⁷(文献26, 27), 波動関数の3次元図を文献27に示した⁸。(化学分野では)球面極座標以外の座標についてなじみがないので, 4種の座標について, 変数と量子数を表5にまとめる(量子数 n については後述)。

Ogilvie が文献26, 27で示している結果の重要ポイントを以下にまとめる。

[1] 座標ごとに異なる量子数があり, 量子数(の組)により指定される軌道のエネルギーは全座標とも n のみで決まる。また, 1つの n に含まれる軌道の数(縮重度)はどの座標でも n^2 である。

[2] 量子数で指定される軌道の形は座標ごとに異なる。

特徴[1]は, どの座標でも, 軌道エネルギー E_n が次式

¹ parabolic coordinates と呼ばれることもあるが, parabolic coordinates は2次元の場合に用いられることが多い。

² 偏長回転楕円体座標(prolate spheroidal coordinates)とも呼ばれる。

³ 円錐座標(conical coordinates)とも呼ばれる。

⁴ Schrödinger が Schrödinger 方程式を発表した1926年の4編の論文のうち3番目の論文(文献24[3])。

⁵ Schrödinger は水素原子のエネルギー構造の電場による変化(Stark 効果)を扱うために放物線座標での解を導出した。

⁶ Ogilvie(文献25)は「... no known textbook of chemistry has ever mentioned...」と書いている。放物線座標は, 電場によるエネルギー準位構造の変化やクーロン場による粒子散乱については球面極座標よりも取り扱いが容易になるので, 物理学分野ではよく用いられるが, 化学分野ではほとんど目にしない。

⁷ Ogilvie による文献27は Part I~V で構成されており, 4種の座標それぞれについて Part I(球面極座標), Part II(放物線座標), Part III(楕円体座標), Part IV(球面円錐座標)に記されている。Part V は全体のまとめである。

⁸ 球面円錐座標では波動関数が虚数を含まないため実関数化する必要がない。(実関数の波動関数が得られるが, その関数を3次元図として描いた軌道が実在するわけではない。)

表5. 4種の座標の変数, 量子数および量子数 n の式(文献27)

	変数	量子数	n
球面極座標(I)	r, θ, ϕ	k, l, m	$k + l + 1$
放物線座標(II)	u, v, ϕ	n_1, n_2, m	$n_1 + n_2 + m + 1$
楕円体座標(III)	ξ, η, ϕ	n_ξ, n_η, m	$n_\xi + n_\eta + m + 1$
球面円錐座標(IV)	ξ, r, η	k, l, κ	$k + l + 1$

- ※1 座標 I と IV の変数 r は同じ意味(動径距離)
- ※2 座標 I ~ III の変数 ϕ は同じ意味(経線角度)
- ※3 座標 I ~ III の量子数 m は同種数値(正負, 整数)
- ※4 座標 I と IV の量子数 k, l は同種数値
- ※5 座標 III と IV の変数 ξ と η は無関係
- ※6 量子数 k は動径量子数(radial quantum number)と呼ばれる。

$$E_n = -\frac{R_\infty}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (192)$$

で表され¹(R_∞ は Rydberg 定数²。 n を与える式は表5に記してある), 観測可能量(たとえば, 軌道エネルギーや縮重度)を再現することを意味している。例として(なじみ深い)球面極座標と(あまりなじみのない)放物線座標のエネルギー構造を図6に示す(縦軸は均等スケールではない)。座標により量子数の定義は異なるが, 軌道エネルギーおよび状態(軌道)の数はまったく同じであることが確認できる。

特徴[2]は意外に感じられる結果である³。なぜならば, 物理的な対象を(数学的に)取り扱う場合, 設定する座標を変えても対象がもつ性質(実測される物理量)は同じ値として再現されるはずであり, 座標ごとに異なる結果が得られた場合は, 数学的な取り扱いあるいは座標自身に何らかの不備や欠陥があると判断されるからである。Schrödinger 方程式を異なる座標で解いて得た波動関数(軌道)は分光学的観測から得られるエネルギー準位構造や縮重度をすべて再現するから, 4種の座標に不備や欠陥はない。もし, 4種の座標がすべて同じ波動関数(軌道)を与えるのであれば, 軌道が水素原子に備わっている観察可能な実体であると考えられなくもない。しかし実際には, (人間が)設定した座標に依存して量子数も変わり, 量子数で指定される軌道の形も変わる。この事実は, 波動関数(軌道)が再現するエネルギー構造は実在するが, 座標に依存する量子数も波動関数(軌道)も実体のない“人工物⁴”であることを意味している。また, 軌道の形を観測しようとする際, Schrödinger 方程式を球面極座標で解

¹ 原子核と電子が無遠慮に離れた状態の系のエネルギーを0(基準)としている。

² 2024年7月現在, 波数単位の Rydberg 定数の値は $R_\infty = 10\,973\,731.586\,157\text{ m}^{-1}$ である。

³ あくまで, 筆者の感想です。

⁴ Pham と Gordon(文献8)は“mathematical constructs”と呼んでいる。また, 志賀は文献38(I)で「分子軌道は物理概念上だけのものであり, 観測可能なものではない」と記している。

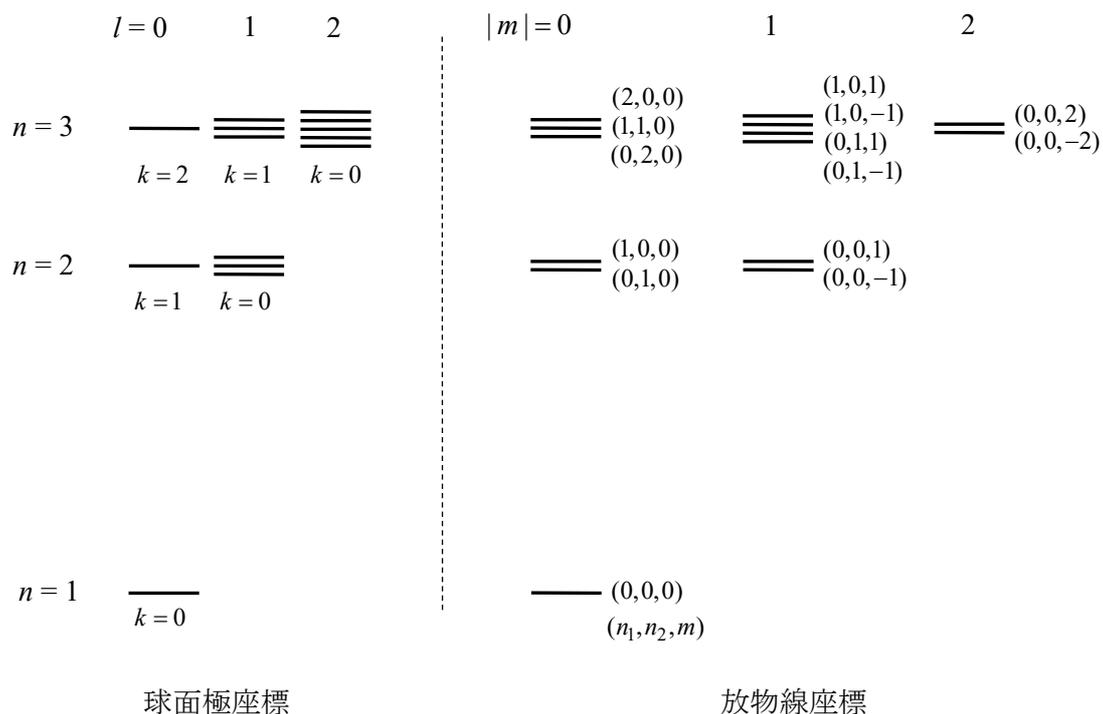


図6. 球面極座標と放物線座標での水素原子の軌道エネルギー
(同じ n をもつ軌道はすべて同じエネルギー)

いた軌道の形が必ず出現するという保証も根拠もない。軌道が人工物ではなく、その形が観測できる実在であるという誤解が広がった背景には、おそらく、(国内外の、特に化学分野の)テキストに描かれている軌道図のほぼすべてが球面極座標での軌道図であり¹、軌道の形や量子数が座標に依存することが教授されてこなかったことが原因の1つのように思える²。以下に Ogilvie の言葉を引用する。

○文献25, p. 68

「... both the shapes of orbitals, as indicated by surfaces of constant amplitude at a particular chosen value, and their designating quantum numbers, apart from n , are artefacts of a particular system of coordinates, ...」

(特定の選択された値で一定振幅の面によって表される軌道の形状と、軌道を指定する(n 以外の)量子数は特定の座標系の人工物である。)

○文献25, p. 69

「Dirac wrote that “science is concerned only with observable things.” Being an algebraic formula, an orbital is not an observable thing – tangible things and algebraic formulae belong to disparate and

¹ 筆者は、球面極座標以外の座標で軌道図を描いているテキストを見たことがない。

² あくまで、筆者の考えです。

separate logical categories.]

(「Dirac は『科学は観測可能なものだけを扱う』と書いた。軌道は代数式であるから観測可能なものではない。実体と代数式は異なる別々の論理的カテゴリーに属する。)

著作権の関係で文献27に描かれている軌道図を掲載することができないが、異なる座標の軌道(波動関数)の間には、線形結合(unitary 変換)により相互に変換可能なものがあるという事実から、座標ごとに軌道の形が異なることが理解できるであろう。たとえば、球面極座標の軌道と放物線座標の軌道は線形結合での変換が可能である。球面極座標の軌道関数を $\psi_{klm}(r, \theta, \phi)$ で、放物線座標の軌道関数を $\varphi_{n_1 n_2 m}(u, v, \phi)$ で表すと¹,

$$\varphi_{100}(u, v, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\underbrace{\psi_{010}(r, \theta, \phi)}_{2p} + \underbrace{\psi_{100}(r, \theta, \phi)}_{2s} \right] \quad (193)$$

および

$$\varphi_{010}(u, v, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\underbrace{\psi_{010}(r, \theta, \phi)}_{2p} - \underbrace{\psi_{100}(r, \theta, \phi)}_{2s} \right] \quad (194)$$

が成り立つ。式(193)と式(194)の関係を概形図で描くと、

$$\text{Figure 195: } \varphi_{100} \text{ orbital shape} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\text{Figure 195: } \psi_{010} \text{ orbital shape} + \text{Figure 195: } \psi_{100} \text{ orbital shape} \right) \quad (195)$$

および

$$\text{Figure 196: } \varphi_{010} \text{ orbital shape} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\text{Figure 196: } \psi_{010} \text{ orbital shape} - \text{Figure 196: } \psi_{100} \text{ orbital shape} \right) \quad (196)$$

となる。式(193)~(196)から次の(驚くべき²)ことがわかる。

式(193)、つまり式(195)は球面極座標の $\psi_{010}(r, \theta, \phi)$ (=2p 軌道)と $\psi_{100}(r, \theta, \phi)$ (=2s 軌道)をたし合わせると放物線座標での $\varphi_{100}(u, v, \phi)$ 軌道になることを示している(式(194)と式(196)は差をとっている)。球面極座標で2p 軌道と2s 軌道をたしたり引いたりした関数(いわゆる sp 混成軌道)は球面極座標での固有関数ではない(したがって、固有値(=軌道エネルギー)をもたない)が、放物線座標では、球面極座標での sp 混成軌道の形をした固有関数(軌道)が自然に得られ、固有(軌道)エネルギーをもつ。これは、球面極座標で s 軌道と p 軌道を重ね合わせて sp 混成軌道を作ることが許されるという意味ではなく、放物線座標で見れば自然に固有関数としての軌道が現れるから、**混成という手段や概念は必須ではない**と解釈すべきである³。

¹ 本付録での ψ と φ は混成軌道や分子軌道とは関係がない。

² 「驚くべき」は筆者の個人的な感想です。

³ Ogilvie は文献25で、「Pauling は自分の論文で Schrödinger の論文(文献24[3])を引用しているので、水素原子でも

エネルギーと縮重度以外に実体としての物理量は系の電荷分布である。水素分子は電子が1個であり、1つの軌道 ψ で表されるとすると¹、系の電荷分布は $e|\psi|^2$ であるから、電荷分布の測定結果(の平方根)から

$$\sqrt{e|\psi|^2} = e^{1/2} |\psi| \longrightarrow e^{1/2} \psi e^{i\theta} \quad (197)$$

により、軌道の形が得られると考えるかもしれない。しかし、

- ・ θ は任意であるから、実測の電荷分布を再現する軌道は複素数まで含めると無限個ある。
- ・ 波動関数の形は座標によって変わり、どの座標の形が観測されるかは予想できない。

という理由により、やはり、軌道の形は観測できない。

文献8の著者である Gordon は Truhlar らとともに、光イオン化実験および(e,2e)イオン化実験において、イオン化で放出された電子が占有していた軌道と解釈されることがある「Dyson 軌道」(次式)について注意を述べている(文献23)。

$$\phi^{\text{Dyson}}(\mathbf{x}_N) = \sqrt{N} \int \mathcal{O}_{\text{MO}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \mathcal{O}_{\text{MO}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1}) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{N-1} \quad (198)$$

上式の \mathbf{x}_i は電子 i のスピン軌道座標、 $\mathcal{O}_{\text{MO}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ はイオン化前の N 電子系の波動関数、 $\mathcal{O}_{\text{MO}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1})$ はイオン化後の $N-1$ 電子系の波動関数である。イオン化前後の系の状態の重なりを座標 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1}$ で積分した結果は電子スピン軌道座標 \mathbf{x}_N の関数となり、軌道と同じ次元をもつので「軌道」という名称が付けられている²。Truhlar らは、電子相関が弱い系(同じ意味であるが、Hartree-Fock 近似, Koopmans の定理, 1電子軌道が近似として良好な系)では Dyson 軌道の形状が分子軌道の形に似ることがあるかもしれないが、Dyson 軌道はイオン化前の電子が占有していた特定の分子軌道に対応するとは限らず³、あくまで、イオン化前後の系の電荷分布の変化を1電子関数の形で表したものであるから、イオン化前の状態の性質を説明するためにどの軌道図がよいかについては何も教えてくれないと記している。さらに、Dyson 軌道の式(198)の右辺はイオン化前後の系の波動関数で構成されており、波動関数を記述する軌道に依存しないので⁴(式(179)参照)、Dyson 軌道の形状から対象分子の軌道について確定した知見を得ることはできないと述べている。

Ogilvie(文献25)は文献23に言及し、「Truhlar ら(文献23)は、多電子系では電子相関により1電子関数(軌道)が存在しないので軌道を観測できないことを指摘したが、電子1個の水素原子でも、座標系ごとに異なる軌道が存在し、一意の電子配置は存在しないから軌道の形は観測できない」という趣旨の文章を記して、軌道の形の観測可能性を否定している。Ogilvie

放物線座標で指向性のある軌道が得られることを知っていたはずだが、混成の概念を広めようという“不誠実な目的”のために球面極座標だけで議論を展開した」と強烈に批判している。

¹ Slater 行列は要素1個の行列式になる。

² Dyson 軌道に関する詳細は文献37参照。

³ Dyson 軌道の定義式からは、Dyson 軌道がイオン化により放出された電子の1電子軌道に対応するよう見えるが、イオン化は高速とはいえ有限の時間(as(アト秒)オーダー)をかけて進行する過程であり、イオン化の間に系全体の波動関数の時間変化は変化する(放出された電子以外の電子はイオン化前のままではない)。

⁴ 非局在化軌道でも局在化軌道でも unitary 変換の関係にある軌道で構成される波動関数は(位相因子が異なるだけなので)まったく同じ Dyson 軌道を与える。

は、化学のテキストには Schrödinger 方程式の球面極座標での解しか示されていないから、(化学系の研究者である)Truhlar らが水素原子の座標系ごとの軌道の存在を見落としたのは予想通りであると述べている¹。また、文献36は、物理学と化学における「軌道」の認識の相違や、「軌道の形の観測」に関する科学哲学的な論争の最新情報を記している。

¹ Truhlar らが本当に(水素原子の複数の座標ごとの軌道)を見落としたのかどうかは不明であるが、化学のテキストに球面極座標での軌道しか描かれていないのは事実である。

付録2. sp^2 混成軌道(中心原子)の構築

§5で sp^3 混成軌道関数を導出したが、本付録では平面 AB_3 型分子(たとえば、 CH_3 ラジカルやエチレンの $-CH_2$ 構造)の σ 結合を構成する sp^2 混成軌道関数を導出する。導出の展開は sp^3 混成軌道の場合とほぼ同じであるが、H 原子の対称軌道の導出に少し工夫が必要であるから、一般的な手続きを理解する上で有益である。

図7のように、中心に C 原子、周囲に3つの H 原子を配置する。 sp^2 混成軌道を構成する C 原子の原子軌道は $2s$, $2p_x$, $2p_y$ であり、 $2p_z$ 軌道は分子面に垂直であるから混成には寄与しない。

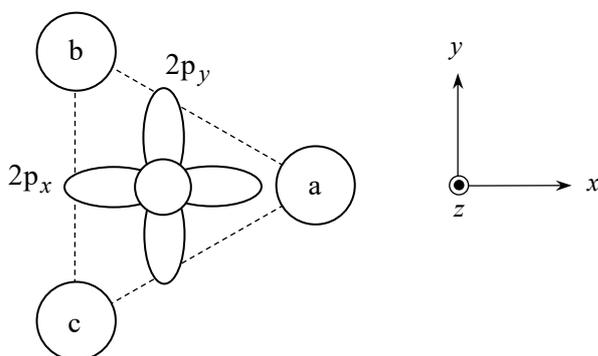


図7. CH_3 の C 原子と H 原子の原子軌道

構築したい(H 原子の方向を向く)3本の混成軌道を ζ_a , ζ_b , ζ_c で表し¹, C 原子の原子軌道との関係を行列で表すと、

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix} := (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) \begin{pmatrix} \mathbf{D} \end{pmatrix} \quad (199)$$

と書けるので、変換行列 \mathbf{D} を得ることが目的となる。

図7の構造の点群は D_{3h} であり、H 原子(1s 軌道)3つがパートナーである。3つの H 原子(1s 軌道)に点群 D_{3h} の対称操作を施した際の表現表列の指標 Γ を表6に示す。

表6. 3つの H 原子(1s 軌道)の点群 D_{3h} の操作に関する指標

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1	3	0	1

得られた可約表現を点群 D_{3h} の指標表(表7)を参考にして簡約すると、

¹ sp^2 混成軌道を sp^3 混成軌道と同じ文字 ζ で表すが関数の中身は同じではない。

$$\Gamma = a'_1 + e' \quad (200)$$

となる¹。既約表現 e' は2次元であるから、射影演算子には純粋回転部分群として C_3 の既約表現(表8)を用いる。

表7. 点群 D_{3h} の指標表

D_{3h}	E	$8 C_3$	$3 C_2$	σ_h	$2 S_3$	$3 \sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)

表8. 点群 C_3 の指標表

C_3	E	C_3	C_3^2	$\varepsilon = e^{2\pi i/3}$
A	1	1	1	z, R_z
E	$\begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{cases}$	$(x, y), (R_x, R_y)$

点群 D_{3h} と点群 C_3 の既約表現の相関は

$$(D_{3h}) a'_1 \rightarrow (C_3) a \quad (201)$$

$$(D_{3h}) e' \rightarrow (C_3) e \quad (202)$$

である。点群 C_3 の既約表現 e も2次元であるが、指標表からわかるように、2次元の中身が2つの1次元の指標により表されているので²、1次元の射影演算子2つとして利用できる。図7の a の H 原子に点群 C_3 の各操作を作用させた結果(表9)

表9. 点群 C_3 の各操作を ϕ_{H_a} に作用させた結果

	E	C_2	C_3^2
$\phi_{H_a} \rightarrow$	ϕ_{H_a}	ϕ_{H_b}	ϕ_{H_c}

¹ 本付録でも、軌道の既約表現は upright の英小文字で記す。

² 2次元の既約表現の指標が1次元の指標2つで表されているとき、separably degenerate(分離可能縮重)と呼ばれる。

に従って,

$$a : \phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} \quad (203)$$

$$e_1 : \phi_{H_a} + \varepsilon \phi_{H_b} + \varepsilon^* \phi_{H_c} \quad (204)$$

$$e_2 : \phi_{H_a} + \varepsilon^* \phi_{H_b} + \varepsilon \phi_{H_c} \quad (205)$$

が得られる(既約表現 e に含まれる2つの表現を区別するために, e_1 と e_2 で表す¹⁾). 式(204)と式(205)が表8の指標表の既約表現 e の順番と逆に見えるが, 射影演算子として指標を用いる際, 指標の複素共役を使うので, 式(204)と式(205)は指標表と同順である²⁾. このまま3つの式を規格化してもよいが, 式(204)と式(205)には虚数が含まれており, 3次元図として描くことができないので実関数化する³⁾. ε は

$$\varepsilon = e^{2\pi i/3} = \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) + i \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) = -\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (206)$$

であるから, ε と ε^* の和と差は

$$\varepsilon + \varepsilon^* = -1 \quad (207)$$

$$\varepsilon - \varepsilon^* = i\sqrt{3} \quad (208)$$

である。したがって, 式(204)と式(205)の辺々の和は

$$2\phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c} \quad (209)$$

であり, 差は

$$i\sqrt{3}(\phi_{H_b} - \phi_{H_c}) \quad (210)$$

となる。射影演算子を作用させただけでは規格化されていないから, 既約表現 a に属する式(203)と合わせ, 式(209)と式(210)もそれぞれ規格化して,

$$\chi_{Ha_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c}) \quad (211)$$

$$\zeta_{He_1} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c}) \quad (212)$$

$$\chi_{He_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_b} - \phi_{H_c}) \quad (213)$$

¹⁾ 既約表現 e 中の2つの表現に単に番号を付けただけで, 点群 C_6 などの既約表現 E_1, E_2 の意味ではない。

²⁾ 実は, 指標の複素共役ではなく指標自身を用いても, 引き続き操作に影響がないので, 成書によっては指標自身を射影演算子に使用している場合もある。

³⁾ 実関数化するのは3次元図として描くためである。3次元図に描いたものが正しい(実在する)わけではなく, 虚数を含んでも正しい関数である。

を得る¹。式(211)~(213)を行列で表すと、

$$(\chi_{\text{Ha}'_1}, \chi_{\text{He}'_1}, \chi_{\text{He}'_2}) = (\phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} := (\phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}) \begin{pmatrix} \mathbf{F} \end{pmatrix} \quad (214)$$

となる。§5で示したように、

$$(\chi_{\text{Ha}'_1}, \chi_{\text{He}'_1}, \chi_{\text{He}'_2}) \rightarrow (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) \quad (215)$$

および

$$(\phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}) \rightarrow (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) \quad (216)$$

と置き換えられるから、式(214)は

$$(\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) = (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) \begin{pmatrix} \mathbf{F} \end{pmatrix} \quad (217)$$

と書き換えられる。変換行列 \mathbf{F} は unitary 行列であるから、逆行列は

$$\mathbf{G} := \mathbf{F}^{-1} = \mathbf{F}^\dagger = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (218)$$

であり、行列 \mathbf{G} を式(217)に右からかけて得られる

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (219)$$

は、式(199)

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) \begin{pmatrix} \mathbf{D} \end{pmatrix} \quad (220)$$

に等しい。したがって、C 原子の sp^2 混成軌道が次式で表される。

$$\zeta_a = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} + \frac{2}{\sqrt{6}} \phi_{2p_x} \quad (221)$$

$$\zeta_b = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y} \quad (222)$$

¹ H 原子の対称軌道を表す文字に sp^3 混成軌道の議論と同じ χ を用いているが関数の中身は異なる。

$$\zeta_c = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y} \quad (223)$$

式(221)～(223)で表される C 原子の sp^2 混成軌道を図8に示す。

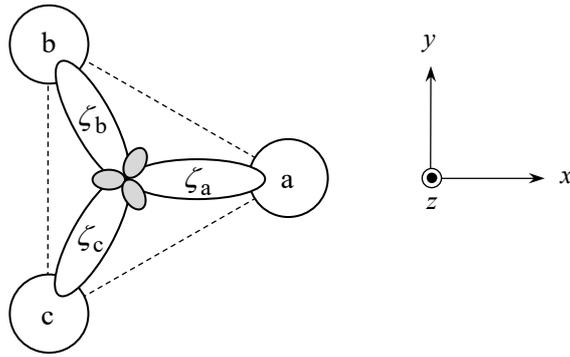


図8. CH_3 の sp^2 混成軌道

付録3. 混成軌道理論による2つのイオン化エネルギーの説明

§3で混成軌道に対するいくつかの意見を紹介したが、最も過激な Grushow(文献18)の意見に対して Hiberty ら(文献19)が反論し混成軌道を擁護している。混成軌道が分子軌道よりも劣る点として最も頻繁に指摘される点は、CH₄の光電子スペクトル(つまり、イオン化エネルギー)の観測結果との不一致である。CH₄のイオン化エネルギーとして23.1 eV と13.6 eV の2つのピークが強度約1 : 3で観測される(文献20)。分子軌道理論によれば、2つのピークは結合性の t₂軌道と a₁軌道に対応し、低い軌道エネルギーをもつ a₁軌道が23.1 eV のピークに、高い軌道エネルギーをもつ t₂軌道が13.6 eV のピークに対応すると解釈できる。また、約1 : 3の強度比は、a₁軌道(無縮重)に2電子が配置し、t₂軌道(3重縮重)に6電子が配置しているとして説明できる。一方、混成軌道理論では、4つの sp³軌道がすべて等価であるから、どの軌道の電子も同じイオン化エネルギーをもつことになり、実測される2つのイオン化エネルギーを説明できない。しかし、Hiberty らは混成軌道でも CH₄の光電子スペクトルの2つのピークを説明できると述べている¹。以下でその内容を紹介する²。

C 原子の sp³混成軌道関数は式(122) ~ (125)である。4つの軌道に電子が2個ずつ(計8個)配置した状態の波動関数(Slater 行列式)は

$$\Omega = \det \begin{pmatrix} \zeta_a\alpha(1) & \zeta_a\beta(1) & \zeta_b\alpha(1) & \zeta_b\beta(1) & \zeta_c\alpha(1) & \zeta_c\beta(1) & \zeta_d\alpha(1) & \zeta_d\beta(1) \\ \zeta_a\alpha(2) & \zeta_a\beta(2) & \zeta_b\alpha(2) & \zeta_b\beta(2) & \zeta_c\alpha(2) & \zeta_c\beta(2) & \zeta_d\alpha(2) & \zeta_d\beta(2) \\ \zeta_a\alpha(3) & \zeta_a\beta(3) & \zeta_b\alpha(3) & \zeta_b\beta(3) & \zeta_c\alpha(3) & \zeta_c\beta(3) & \zeta_d\alpha(3) & \zeta_d\beta(3) \\ \zeta_a\alpha(4) & \zeta_a\beta(4) & \zeta_b\alpha(4) & \zeta_b\beta(4) & \zeta_c\alpha(4) & \zeta_c\beta(4) & \zeta_d\alpha(4) & \zeta_d\beta(4) \\ \zeta_a\alpha(5) & \zeta_a\beta(5) & \zeta_b\alpha(5) & \zeta_b\beta(5) & \zeta_c\alpha(5) & \zeta_c\beta(5) & \zeta_d\alpha(5) & \zeta_d\beta(5) \\ \zeta_a\alpha(6) & \zeta_a\beta(6) & \zeta_b\alpha(6) & \zeta_b\beta(6) & \zeta_c\alpha(6) & \zeta_c\beta(6) & \zeta_d\alpha(6) & \zeta_d\beta(6) \\ \zeta_a\alpha(7) & \zeta_a\beta(7) & \zeta_b\alpha(7) & \zeta_b\beta(7) & \zeta_c\alpha(7) & \zeta_c\beta(7) & \zeta_d\alpha(7) & \zeta_d\beta(7) \\ \zeta_a\alpha(8) & \zeta_a\beta(8) & \zeta_b\alpha(8) & \zeta_b\beta(8) & \zeta_c\alpha(8) & \zeta_c\beta(8) & \zeta_d\alpha(8) & \zeta_d\beta(8) \end{pmatrix} \quad (224)$$

により表せる。大きな行列は見づらいので、式(224)を次式(の右辺)のように略記する。

$$\Omega = \det(\zeta_a(1)\bar{\zeta}_a(2)\zeta_b(3)\bar{\zeta}_b(4)\zeta_c(5)\bar{\zeta}_c(6)\zeta_d(7)\bar{\zeta}_d(8)) = \det(\zeta_a\bar{\zeta}_a\zeta_b\bar{\zeta}_b\zeta_c\bar{\zeta}_c\zeta_d\bar{\zeta}_d) \quad (225)$$

式(225)から予想される光電子スペクトルのピークは1本であるが、それはイオンの電子状態を考えていないからである。たとえば、軌道 $\bar{\zeta}_a$ の電子が放出された場合、イオン化により生成した CH₄⁺の波動関数は、

$$\Omega_a^+ = \det(\zeta_a\bar{\zeta}_b\bar{\zeta}_c\bar{\zeta}_d) \quad (226)$$

となる。しかし、この波動関数だけでは点群 T_d の固有関数にはなれない(基底関数が足りない)。4つの混成軌道は等価であるから、軌道 $\bar{\zeta}_a$ の電子以外に軌道 $\bar{\zeta}_b$ 、 $\bar{\zeta}_c$ 、 $\bar{\zeta}_d$ の電子も同じ確率で放出される。したがって、CH₄⁺の状態として Ω_a^+ に次の3つの関数

¹ 混成軌道理論は、軌道エネルギーの議論については劣勢を認めざるをえないが、§6で示したように、系全体の電荷分布やエネルギーの記述能力の点では、混成軌道が分子軌道に劣るわけではなく、まったく同等である。したがって、(軌道ではなく)分子全体の性質について、分子軌道で説明できることは混成軌道でも説明できるはずであり、一方で説明できて他方では説明できないというのは不自然である。

² 文字の割り当てや式の表記は本書に合わせて変更していますが、論理展開は同じです。

$$\Omega_b^+ = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) \quad (227)$$

$$\Omega_c^+ = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) \quad (228)$$

$$\Omega_d^+ = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) \quad (229)$$

を加えた計4つの関数を基底関数として CH_4^+ の状態(波動関数)を表さなければならない。

4つの基底関数(Ω_a^+ , Ω_b^+ , Ω_c^+ , Ω_d^+)に点群 T_d の対称操作を施したときの可約表現を得るには, 点群 T_d の対称操作による4つの軌道(ζ_a , ζ_b , ζ_c , ζ_d)の変換が必要である。図4を参考にして各軌道の変換をまとめると表10になる。なお, 表10は, 操作 C_3 の回転軸を ζ_a の方向にとり, 操作 C_2 および S_4 の回転軸を z 軸として作成した。

表10. 点群 T_d の対称操作による sp^3 混成軌道の変換

	E	C_3	C_2	S_4	σ_d
ζ_a	ζ_a	ζ_a	ζ_b	ζ_c	ζ_a
ζ_b	ζ_b	ζ_d	ζ_a	ζ_d	ζ_b
ζ_c	ζ_c	ζ_b	ζ_d	ζ_b	ζ_d
ζ_d	ζ_d	ζ_c	ζ_c	ζ_a	ζ_c

(難しくはないが, 少しわかりにくいかもしれないので)表10にもとづいて基底関数の変換を調べる例を示す。操作 C_3 が Ω_a^+ に作用すると,

$$\Omega_a^+ = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) \xrightarrow{C_3} \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_d \bar{\zeta}_d \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c) = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) = \Omega_a^+ \quad (230)$$

となり, 可約表現の指標に(1)の寄与がある。操作 C_3 が Ω_b^+ に作用すると,

$$\Omega_b^+ = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) \xrightarrow{C_3} \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_d \bar{\zeta}_d \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c) = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) = \Omega_d^+ \quad (231)$$

となるから, 可約表現の指標に寄与しない。同様の操作を続けて, 表11の可約表現 Γ を得る。

表11. 4つの基底関数の点群 T_d の操作に関する指標

	E	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 S_4$	$6 \sigma_d$
Γ	4	1	0	0	2

可約表現を点群 T_d の指標表(表2)を利用して簡約すると,

$$\Gamma = A_1 + T_2 \quad (232)$$

となる(軌道ではなく状態の既約表現であるから upright の英大文字で記す)。

固有関数を得るために, 点群 T_d の純粋回転部分群 D_2 の射影演算子を用いるが, 射影演算

子を作用させる基底関数として Ω_a^+ を選ぶ場合、 Ω_a^+ を構成する軌道のうち1個の電子で占有されているのは軌道 ζ_a であるから、点群 D_2 の対称操作に対する軌道 ζ_a の変換がわかればよく、結果は表12となる。表12にもとづいて、点群 D_2 の操作による基底関数 Ω_a^+ の変換をまとめたものが表13である。

表12. 点群 D_2 の対称操作に対する軌道 ζ_1 の変換

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
ζ_a	ζ_a	ζ_b	ζ_c	ζ_d

表13. 点群 D_2 の操作による基底関数 Ω_a^+ の変換

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
Ω_a^+	Ω_a^+	Ω_b^+	Ω_c^+	Ω_d^+

点群 T_d と点群 D_2 の既約表現の相関は

$$(T_d) A_1 \rightarrow (D_2) A \quad (233)$$

$$(T_d) T_2 \rightarrow (D_2) \begin{cases} B_3(x) \\ B_2(y) \\ B_1(z) \end{cases} \quad (234)$$

であるから、点群 D_2 の各既約表現の射影演算子を作用させた結果として、

$$A : \Omega_a^+ + \Omega_b^+ + \Omega_c^+ + \Omega_d^+ \quad (235)$$

$$B_3(x) : \Omega_a^+ - \Omega_b^+ - \Omega_c^+ + \Omega_d^+ \quad (236)$$

$$B_2(y) : \Omega_a^+ - \Omega_b^+ + \Omega_c^+ - \Omega_d^+ \quad (237)$$

$$B_1(z) : \Omega_a^+ + \Omega_b^+ - \Omega_c^+ - \Omega_d^+ \quad (238)$$

が得られる(x, y, z の順に並べた)。それぞれを規格化し、点群 T_d の CH_4^+ の状態を表す波動関数として、

$$\Omega_{A_1}^+ = \frac{1}{2}(\Omega_a^+ + \Omega_b^+ + \Omega_c^+ + \Omega_d^+) \quad (239)$$

$$\Omega_{T_{2x}}^+ = \frac{1}{2}(\Omega_a^+ - \Omega_b^+ - \Omega_c^+ + \Omega_d^+) \quad (240)$$

$$\Omega_{T_{2y}}^+ = \frac{1}{2}(\Omega_a^+ - \Omega_b^+ + \Omega_c^+ - \Omega_d^+) \quad (241)$$

$$\Omega_{T_{2z}}^+ = \frac{1}{2}(\Omega_a^+ + \Omega_b^+ - \Omega_c^+ - \Omega_d^+) \quad (242)$$

を得る。 CH_4^+ のスピ多重度は2(不対電子が1個)であるから、式(239)が電子状態 2A_1 に対応し、式(240) ~ (242)が電子状態 2T_2 (3重縮重)に対応すれば、2つのイオン化エネルギーが観測されることになる。また、 2A_1 状態の方が 2T_2 状態よりもエネルギーが高ければ、実測の約23.1 eVのピークが 2A_1 状態へのイオン化に対応し、約13.6 eVのピークが 2T_2 状態へのイオン化に対応すると説明できる。したがって、混成軌道は定量性の面で劣るものの、光電子スペクトルに2つのピークが現れうることは説明できる。ただし、光電子スペクトルの2つのピークの素性が、分子軌道理論では CH_4 の2つの軌道(a_1 , t_2)のエネルギーに帰属されるが(図9(a)), 混成軌道理論では CH_4^+ の2つの電子状態(A_1 , T_2)のエネルギーに帰属される(図9(b))点

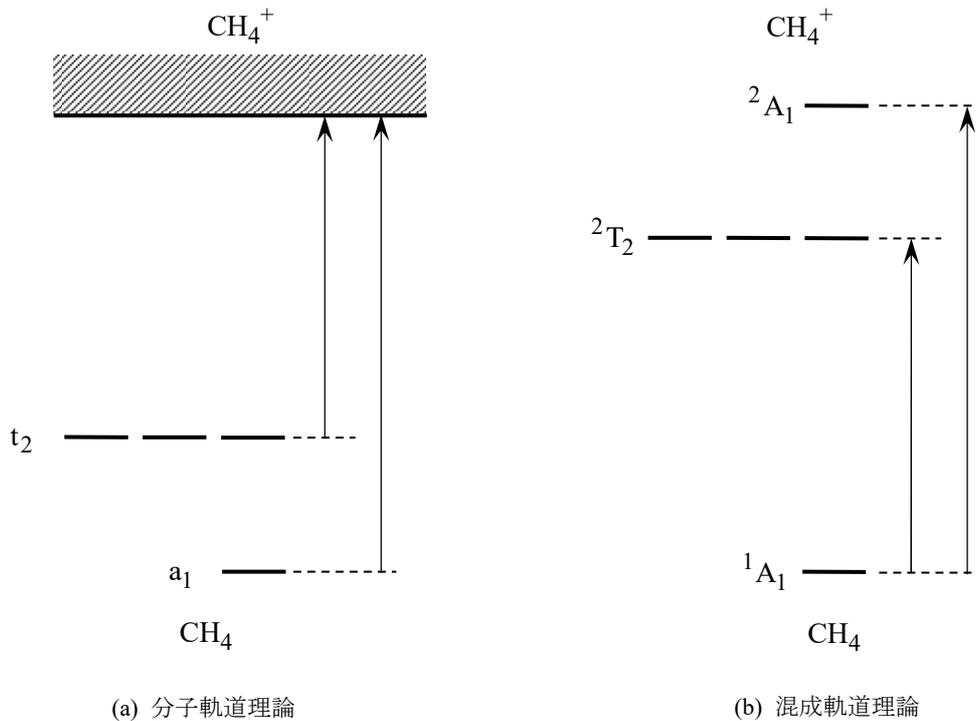


図9. CH_4 の2つのイオン化エネルギー説明図

が異なる。

付録4. 図2(式(107))とは異なる分子軌道の構築

§6で、分子軌道が原子軌道の unitary 変換により得られるが、unitary 変換は無数個あるから、分子軌道も無数個存在すると述べた。以下で、§4で構築した分子軌道(式(107))と相互に unitary 変換の関係にある分子軌道を見出そう。CH₄は点群 T_d に属するが、部分群の C_{2v} で扱ってみる。図10に§4で点群 T_d により扱った原子軌道の配置(a)と点群 C_{2v} で扱う配置(b)を示す。

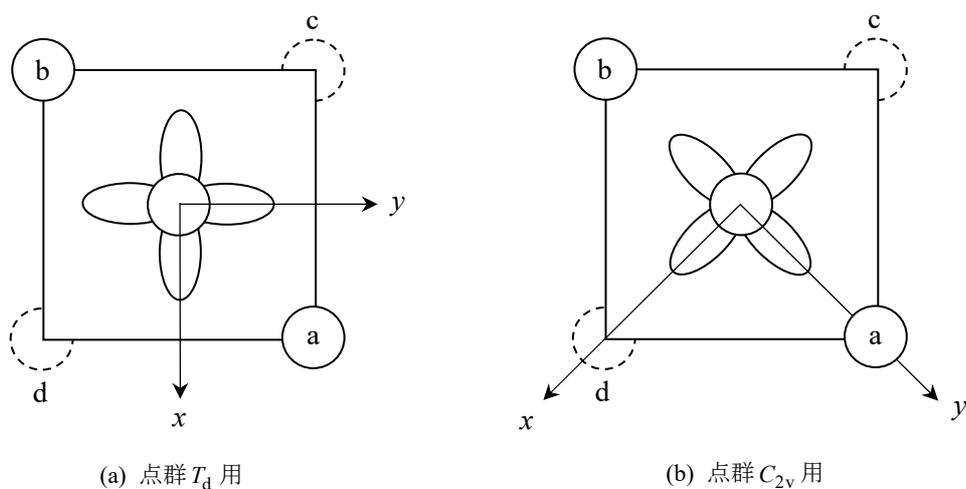


図10. CH₄のC原子とH原子の原子軌道の配置(+z側からながめた図)
 (a) 図1の配置(点群 T_d 用), (b) 点群 C_{2v} 用

はじめに、H原子の対称軌道を作る。図10(b)の配置(座標)のCH₄をC_{2v}で扱うと、H原子4つがパートナーにはならず、H原子aとbおよびH原子cとdのパートナー2組ができる¹。H原子(a, b)と(c, d)にC_{2v}の対称操作を作用させた際の表現行列の指標を表14に記す。

表14. H原子(a, b), (c, d)の点群 C_{2v}の操作に関する指標

	<i>E</i>	<i>C</i> ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Gamma(a, b)$	2	0	0	2
$\Gamma(c, d)$	2	0	2	0

¹ 点群 C_{2v}の対称操作によって、aはbとしか、cはdとしか入れ替わらない。

表15. 点群 C_{2v} の指標表

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

点群 C_{2v} の指標表(表15)を参考にして, $\Gamma(a, b)$ と $\Gamma(c, d)$ を簡約すると,

$$\Gamma(a, b) = a_1 + b_2 \quad (243)$$

$$\Gamma(c, d) = a_1 + b_1 \quad (244)$$

となる。H 原子 a と d の1s 軌道(ϕ_{H_a} と ϕ_{H_d})に点群 C_{2v} の対称操作を作用させた結果(表16)

表16. 点群 C_{2v} の各操作を ϕ_{H_a} と ϕ_{H_d} に作用させた結果

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\phi_{H_a} \rightarrow$	ϕ_{H_a}	ϕ_{H_b}	ϕ_{H_b}	ϕ_{H_a}
$\phi_{H_d} \rightarrow$	ϕ_{H_d}	ϕ_{H_c}	ϕ_{H_d}	ϕ_{H_c}

に従って, 各既約表現の射影演算子を作用させた結果を規格化して,

$$(a, b) \begin{cases} a_1 : \phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_b} + \phi_{H_a} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b}) \\ b_2 : \phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_b} + \phi_{H_a} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_a} - \phi_{H_b}) \end{cases} \quad (245)$$

$$(c, d) \begin{cases} a_1 : \phi_{H_d} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d} + \phi_{H_c} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \\ b_1 : \phi_{H_d} - \phi_{H_c} + \phi_{H_d} - \phi_{H_c} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_d} - \phi_{H_c}) \end{cases} \quad (246)$$

を得る。同じ既約表現 a_1 に属する2つの関数はそれぞれ既約表現 a_1 の軌道を作る材料(基底関数)になるから, 両者を+と-で線形結合した関数を規格化すると,

$$a_{1+} : \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b}) + \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \rightarrow \frac{1}{2}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (247)$$

$$a_{1-} : \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b}) - \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \rightarrow \frac{1}{2}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} - \phi_{H_c} - \phi_{H_d}) \quad (248)$$

が得られる(a_{1+} および a_{1-} の $+$ と $-$ は既約表現 a_1 の2つの関数を区別するための記号)。以上で得られた H 原子の対称軌道をまとめると,

$$\chi_{Ha_{1+}} = \frac{1}{2}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (249)$$

$$\chi_{Ha_{1-}} = \frac{1}{2}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} - \phi_{H_c} - \phi_{H_d}) \quad (250)$$

$$\chi_{Hb_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_d} - \phi_{H_c}) \quad (251)$$

$$\chi_{Hb_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_a} - \phi_{H_b}) \quad (252)$$

となる。 $\chi_{Ha_{1+}}$ 以外の3つは§4で導出した H 原子の対称軌道(式(90) ~ (92))と異なった形になっている(が, どちらかが間違いというわけではなく, いずれも正しい)。

C 原子の4つの軌道 ϕ_{2s} , ϕ_{2p_x} , ϕ_{2p_y} , ϕ_{2p_z} の点群 C_{2v} の既約表現での分類は

$$a_1 : \phi_{2s}, \phi_{2p_z} \quad (253)$$

$$b_1 : \phi_{2p_x} \quad (254)$$

$$b_2 : \phi_{2p_y} \quad (255)$$

であるから, ϕ_{2p_y} が χ_{Hb_2} と, ϕ_{2p_x} が χ_{Hb_1} と組み合わせることは容易にわかる。既約表現 a_1 については, 対称性だけから判断すると, ϕ_{2s} と ϕ_{2p_z} はいずれも $\chi_{Ha_{1+}}$ と $\chi_{Ha_{1-}}$ と組み合わせることができるが, 軌道間の相互作用を考えると, ϕ_{2s} と $\chi_{Ha_{1+}}$ は結合性の相互作用をするが, ϕ_{2s} と $\chi_{Ha_{1-}}$ の場合, ϕ_{2s} と $\phi_{H_a} + \phi_{H_b}$ 間の結合性相互作用が, ϕ_{2s} と $-\phi_{H_c} - \phi_{H_d}$ 間の同じ大きさの反結合性相互作用により相殺されて正味の相互作用はない。また, ϕ_{2p_z} は $\chi_{Ha_{1-}}$ と結合性の相互作用をするが, ϕ_{2p_z} と $\chi_{Ha_{1+}}$ では, ϕ_{2p_z} と $\phi_{H_a} + \phi_{H_b}$ 間の結合性相互作用が ϕ_{2p_z} と $\phi_{H_c} + \phi_{H_d}$ 間の同じ大きさの反結合性相互作用により相殺されて正味の相互作用がない。したがって, 既約表現ごとの軌道の組み合わせをまとめると,

$$a_{1+} : \phi_{2s}, \chi_{Ha_{1+}} \quad (256)$$

$$a_{1-} : \phi_{2p_z}, \chi_{Ha_{1-}} \quad (257)$$

$$b_1 : \phi_{2p_x}, \chi_{Hb_1} \quad (258)$$

$$b_2 : \phi_{2p_y}, \chi_{Hb_2} \quad (259)$$

となり，次の4つの分子軌道が形成される。

$$\varphi_{a_{1+}} = k_{11}\phi_{2s} + k_{12}\chi_{Ha_{1+}} = k_{11}\phi_{2s} + k_{12}\frac{1}{2}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (260)$$

$$\varphi_{a_{1-}} = k_{21}\phi_{2p_z} + k_{22}\chi_{Ha_{1-}} = k_{21}\phi_{2p_z} + k_{22}\frac{1}{2}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} - \phi_{H_c} - \phi_{H_d}) \quad (261)$$

$$\varphi_{b_1} = k_{31}\phi_{2p_x} + k_{32}\chi_{Hb_1} = k_{31}\phi_{2p_x} + k_{32}\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_d} - \phi_{H_c}) \quad (262)$$

$$\varphi_{b_2} = k_{41}\phi_{2p_y} + k_{42}\chi_{Hb_2} = k_{41}\phi_{2p_y} + k_{42}\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_a} - \phi_{H_b}) \quad (263)$$

ここでも，§4と同様に，C 原子の原子軌道の寄与と H 原子の対称軌道の寄与を等しくおき，

$$k_{i1} = k_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{結合性軌道}) \quad (264)$$

および

$$k_{i1} = -k_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{反結合性軌道}) \quad (265)$$

とすると，次の8つの分子軌道が得られる。

$$\varphi_{a_{1+}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2s} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (266)$$

$$\varphi_{a_{1-}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_z} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} - \phi_{H_c} - \phi_{H_d}) \quad (267)$$

$$\varphi_{b_1}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_x} \pm \frac{1}{2}(\phi_{H_d} - \phi_{H_c}) \quad (268)$$

$$\varphi_{b_2}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y} \pm \frac{1}{2}(\phi_{H_a} - \phi_{H_b}) \quad (269)$$

複号の+は結合性軌道，-は反結合性軌道である。式(267)～(269)を行列で表すと，

$$(\varphi_{a_{1+}}^+, \varphi_{a_{1-}}^+, \varphi_{b_1}^+, \varphi_{b_2}^+, \varphi_{a_{1+}}^-, \varphi_{a_{1-}}^-, \varphi_{b_1}^-, \varphi_{b_2}^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U'_{MO} \end{pmatrix} \quad (270)$$

となり，右辺の変換行列 U'_{MO} は下記の形になる。

$$U'_{MO} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 0 & 1/2 & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 0 & -1/2 \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 0 & -1/2 & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 0 & 1/2 \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2 & 0 & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2 & 0 \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2 & 0 & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (271)$$

行列 U'_{MO} は §2 で示した unitary 行列の条件を満たしている(重要!)。なお, CH_4 本来の点群である T_d の既約表現で表した分子軌道(式(107))は無縮重の a_1 1つと3重縮重の t_2 であったが, 点群 T_d と C_{2v} の既約表現の相関は

$$(T_d) a_1 \rightarrow (C_{2v}) a_1 \quad (272)$$

$$(T_d) t_2 \rightarrow (C_{2v}) \begin{cases} a_1(z) \\ b_1(x) \\ b_2(y) \end{cases} \quad (273)$$

であり, C_{2v} の既約表現で表した分子軌道(式(270))は無縮重の a_1 1つと3重縮重の a_1, b_1, b_2 である。

§4 で構築した分子軌道(式(107))を式(181)

$$\phi_{mo} = \phi_{ao} U_{MO} \quad (274)$$

で表したのと同様に, 式(270)を

$$\phi'_{mo} = \phi_{ao} U'_{MO} \quad (275)$$

で表す。式(274)から得られる

$$\phi_{ao} = \phi_{mo} (U_{MO})^{-1} \quad (276)$$

を式(274)に代入すると,

$$\phi'_{mo} = \phi_{mo} (U_{MO})^{-1} U'_{MO} \quad (277)$$

が得られるが, unitary 行列の逆行列は unitary 行列であり, unitary 行列の積も unitary 行列であるから, 積 $(U_{MO})^{-1} U'_{MO}$ を1つの unitary 行列 U で表すと,

$$\phi'_{mo} = \phi_{mo} U \quad (278)$$

と書ける。したがって, 軌道エネルギー構造が同じでも軌道の形が異なる分子軌道が unitary 変換により得られることがわかる。

式(266) ~ (269)のうち4つの結合性軌道 ($\phi_{a_1^+}^+, \phi_{a_1^-}^+, \phi_{b_1}^+, \phi_{b_2}^+$) の概形を図11に示す。 U'_{MO} (式(271))が U_{MO} (式(108))と異なるので, 式(270)の分子軌道と式(107)の分子軌道の形は異なる

(反結合性軌道の場合はそれぞれの図中の H 原子の色を反転(白 ↔ 黒)させればよい)。しかし、式(266) ~ (269)の中の結合性軌道4つから α スピンと β スピンをもつスピン軌道(8つ)を作ることができ、それらのスピン軌道で構成される系の波動関数(Slater 行列式)は、式(107)の分子軌道で構成される波動関数(式(146))と同じ系の電荷分布やエネルギーを与える。したがって、unitary 変換によって、形は異なっても同じ観測可能量を与える分子軌道が形成されることがわかる。図12に点群 C_{2v} で扱った CH_4 の分子軌道形成の概念図を示す(注意：縦軸は均等スケールではない)。

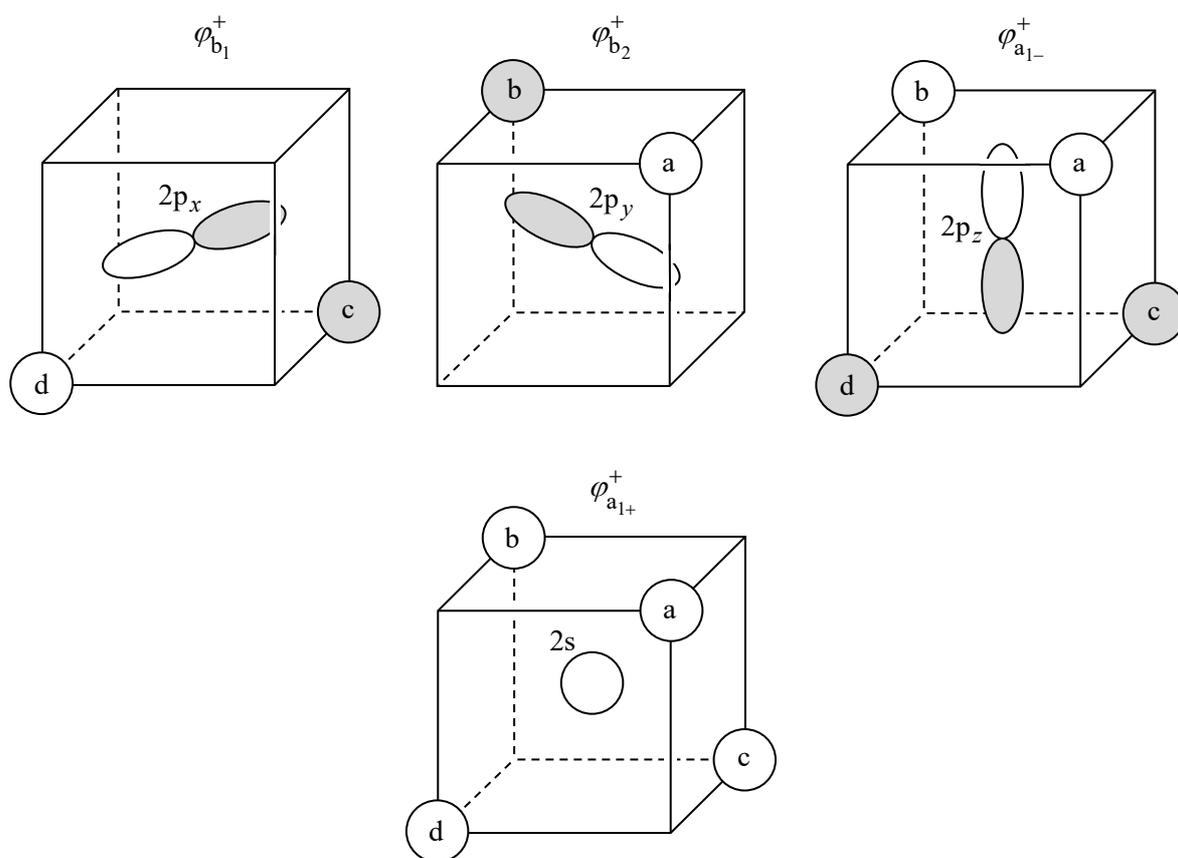


図11. CH_4 の結合性分子軌道(C_{2v} 分類)

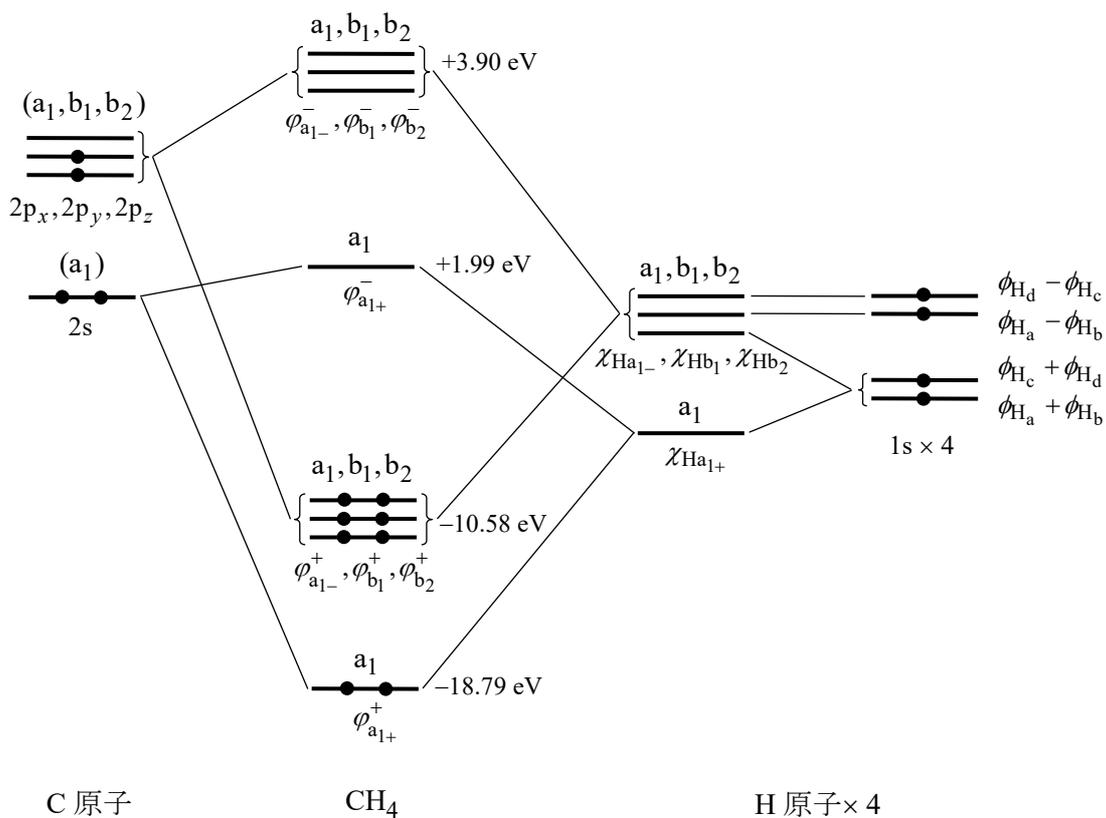


図12. CH₄ の分子軌道形成図(C_{2v} 分類)

付録5. 正規直交基底(関数)間の変換が unitary 変換であることの証明

正規直交基底(関数) $(|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_n\rangle)$ が 1 次変換により正規直交基底(関数) $(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle)$ に変換されるとする。変換行列を A で表すと,

$$(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle) = (|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_n\rangle)A \quad (279)$$

と書ける。式(279)両辺の Hermite 共役は

$$\begin{pmatrix} \langle\psi_1| \\ \langle\psi_2| \\ \vdots \\ \langle\psi_n| \end{pmatrix} = A^\dagger \begin{pmatrix} \langle\phi_1| \\ \langle\phi_2| \\ \vdots \\ \langle\phi_n| \end{pmatrix} \quad (280)$$

であるから、式(279)の左辺と右辺に、それぞれ式(280)の左辺と右辺を左からかけると、

$$\begin{pmatrix} \langle\psi_1| \\ \langle\psi_2| \\ \vdots \\ \langle\psi_n| \end{pmatrix} (|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle) = A^\dagger \begin{pmatrix} \langle\phi_1| \\ \langle\phi_2| \\ \vdots \\ \langle\phi_n| \end{pmatrix} (|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_n\rangle)A \quad (281)$$

となる。式(281)の両辺を変形して、

$$\begin{pmatrix} \langle\psi_1|\psi_1\rangle & \langle\psi_1|\psi_2\rangle & \cdots & \langle\psi_1|\psi_n\rangle \\ \langle\psi_2|\psi_1\rangle & \langle\psi_2|\psi_2\rangle & \cdots & \langle\psi_2|\psi_n\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle\psi_n|\psi_1\rangle & \langle\psi_n|\psi_2\rangle & \cdots & \langle\psi_n|\psi_n\rangle \end{pmatrix} = A^\dagger \begin{pmatrix} \langle\phi_1|\phi_1\rangle & \langle\phi_1|\phi_2\rangle & \cdots & \langle\phi_1|\phi_n\rangle \\ \langle\phi_2|\phi_1\rangle & \langle\phi_2|\phi_2\rangle & \cdots & \langle\phi_2|\phi_n\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle\phi_n|\phi_1\rangle & \langle\phi_n|\phi_2\rangle & \cdots & \langle\phi_n|\phi_n\rangle \end{pmatrix} A \quad (282)$$

を得る。 $(|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_n\rangle)$ も $(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle)$ も正規直交系 ($\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$, $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$) であるから、式(282)の左辺と右辺の行列はそれぞれ

$$\begin{pmatrix} \langle\psi_1|\psi_1\rangle & \langle\psi_1|\psi_2\rangle & \cdots & \langle\psi_1|\psi_n\rangle \\ \langle\psi_2|\psi_1\rangle & \langle\psi_2|\psi_2\rangle & \cdots & \langle\psi_2|\psi_n\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle\psi_n|\psi_1\rangle & \langle\psi_n|\psi_2\rangle & \cdots & \langle\psi_n|\psi_n\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} = E \quad (283)$$

および

$$\begin{pmatrix} \langle\phi_1|\phi_1\rangle & \langle\phi_1|\phi_2\rangle & \cdots & \langle\phi_1|\phi_n\rangle \\ \langle\phi_2|\phi_1\rangle & \langle\phi_2|\phi_2\rangle & \cdots & \langle\phi_2|\phi_n\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle\phi_n|\phi_1\rangle & \langle\phi_n|\phi_2\rangle & \cdots & \langle\phi_n|\phi_n\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} = E \quad (284)$$

となる(E は単位行列)。式(283)と式(284)を式(282)に代入すると、

$$E = A^\dagger EA \quad (285)$$

つまり、

$$\mathbf{E} = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} \quad (286)$$

を得る。式(286)は行列 \mathbf{A} が unitary 行列($\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^{-1}$)であることを意味しているから、正規直交基底間の1次変換は unitary 変換である。また、正規直交基底を unitary 変換すると(新しい)正規直交基底が生じるという定理も成り立つ。

文献

1. F. A. Cotton 著(中原勝儼 訳)「群論の化学への応用」(丸善, 1980年).
2. D. O. Hayward 著(立花明知 訳)「入門 量子化学」(化学同人, 2005年)
3. C. A. Coulson and R. McWeeny 著(千原秀昭, 阿竹 徹 訳)「分子の形と構造」(東京化学同人, 1985年).
4. 藤永 茂「入門 分子軌道法 -分子計算を手がける前に-」(講談社サイエンティフィク, 2005年(第12刷)¹⁾
5. 大岩正芳「初等量子化学 -その計算と理論-」第2版 (化学同人, 2004年(第15刷)²⁾
6. D. W. Ball 著(阿竹 徹, 彌田智一, 大谷文章, 川路 均, 田中一義, 中澤康浩 訳)「物理化学(下)」第2版 (化学同人, 2016年)
7. Corribus 氏 (Web サイト : Chemical Forums)
Chemical Forums → Chemistry Forums for Students → Organic Chemistry Forum
Topic: Methane and molecular orbital theory - What's the problem? (June 10, 2014, 09:33:05 AM)
<https://www.chemicalforums.com/index.php?topic=75353.0>
8. B. Q. Pham and M. S. Gordon, Can Orbitals Really Be Observed in Scanning Tunneling Microscopy Experiments? *J. Phys. Chem. A* **121**, 4851–4852 (2017).
(DOI: 10.1021/acs.jpca.7b05789)
9. E. R. Scerri, Have Orbitals Really Been Observed? *J. Chem. Educ.* **77**, 1492–1494 (2000).
(DOI: 10.1021/ed077p1492)
10. P. Mulder, Are Orbitals Observable? *International Journal for Philosophy of Chemistry* **17**, 24–35 (2011).
11. 松山定彦「時間とエネルギーとに関する不確定性」(数理科学「特集 不確定性原理」サイエンス社, No. 189, 1979年3月号)
12. 佐藤正次, 永井治「新版 線型代数学」(学術図書出版社, 1976年)
13. 山崎勝義「Clebsch–Gordan 係数と射影演算子」(漁火書店)
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref06_C-Gcoeff.pdf
14. J. M. Zuo, M. Kim, M. O’Keeffe, and J. C. H. Spence, Direct Observation of d-Orbital Holes and Cu-Cu Bonding in Cu₂O. *Nature*, **401**, 49–52 (1999). (DOI: 10.1038/43403)
15. L. Gross, Recent Advances in Submolecular Resolution with Scanning Probe Microscopy. *Nat. Chem.*, **3**, 273–278 (2011). (DOI: 10.1038/nchem.1008)
16. J. C. H. Spence, M. O’Keeffe, and J. M. Zuo, Have Orbitals Really Been Observed? *J. Chem. Educ.* **78**, 877 (2001). (Letter) (DOI: 10.1021/ed078p877.2)

¹ 第1刷は1990年。

² 第1刷は1988年。

17. E. R. Scerri, Have Orbitals Really Been Observed? *J. Chem. Educ.* **79**, 310 (2002). (Letter)
(DOI: 10.1021/ed079p310.1)
18. A. Grushow, Is It Time To Retire the Hybrid Atomic Orbital? *J. Chem. Educ.*, **88**, 860–862 (2011).
(DOI: 10.1021/ed100155c)
19. P. C. Hiberty, F. Volatron, and S. Shaik, In Defense of the Hybrid Atomic Orbitals. *J. Chem. Educ.*, **89**, 575–577 (2012).
(DOI: 10.1021/ed300615j)
20. K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, and K. Siegbahn, Ionization Energies in Methane and Ethane Measured by Means of ESCA¹. *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 613–615 (1968). (DOI: 10.1016/0009-2614(68)80095-8)
21. K. P. Gable, Molecular Orbitals: Methane in CH 334 Organic Chemistry, Oregon State University.
https://www.science.oregonstate.edu/~gablek/CH334/Chapter1/methane_MOs.htm
22. A. Szabo and N. S. Ostlund 著(大野公男, 阪井建男, 望月祐志 訳)「新しい量子化学(上)」
(東京大学出版会, 1990年(第2刷)²)
23. D. G. Truhlar, P. C. Hiberty, S. Shaik, M. S. Gordon, and D. Danovich, Orbitals and the Interpretation of Photoelectron Spectroscopy and (e,2e) Ionization Experiments. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 12332–12338 (2019). (DOI: 10.1002/anie.201904609)
24. E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem³.
[1] (Erste Mitteilung). *Annalen der Physik*, **79**, 361–376 (1926).
(DOI: 10.1002/andp.19263840404)
[2] (Zweite Mitteilung). *Annalen der Physik*, **79**, 489–527 (1926).
(DOI: 10.1002/andp.19263840602)
[3] (Dritte Mitteilung: Störungstheorie, mit Anwendung auf den Starkeffekt der Balmerlinien).
Annalen der Physik, **80**, 437–490 (1926).
(DOI: 10.1002/andp.19263851302)
[4] (Vierte Mitteilung). *Annalen der Physik*, **81**, 109–139 (1926).
(DOI: 10.1002/andp.1926386802)
25. J. F. Ogilvie, Pauling, Chemistry and Orbitals. *Trends in Physical Chemistry*, **20**, 67–71 (2020).
26. J. F. Ogilvie, The Hydrogen Atom -- Wave Mechanics beyond Schroedinger; Orbitals as Algebraic Formulae Derived in All Four Coordinate Systems. *Ciencia y Tecnologia (UCR⁴)* **32**, 1–24 (2016).
<https://arxiv.org>, arXiv: 1603.00899 [Submitted on 28 Feb 2016 (v1), last revised 19 Jul 2017 (v3)]

¹ ESCA=Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. 光(通常は X 線)照射により放出された光電子の運動エネルギーを測定し, イオン化エネルギーや試料の元素組成などを測定する方法。

² 初版は1987年。

³ 題目の英語訳は Qantization as a Problem of Proper Values.

⁴ UCR: University of Costarica

27. J. F. Ogilvie, The Hydrogen Atom According to Wave Mechanics, Parts I, II, III, IV, V. *Ciencia y Tecnologia* (UCR) **32**, 1–84 (2016).
<https://arxiv.org>, arXiv: 1612.05098 [Submitted on 29 Nov 2016 (v1), last revised 13 Jul 2017 (v2)]
 (Part I) The Hydrogen Atom According to Wave Mechanics – I. Spherical Polar Coordinates, *Ciencia y Tecnologia* (UCR) **32**, 1–24 (2016).
 (Part II) The Hydrogen Atom According to Wave Mechanics – II. Paraboloidal Coordinates, *Ciencia y Tecnologia* (UCR) **32**, 25–39 (2016).
 (Part III) The Hydrogen Atom According to Wave Mechanics – III. Ellipsoidal Coordinates, *Ciencia y Tecnologia* (UCR) **32**, 40–53 (2016).
 (Part IV) The Hydrogen Atom According to Wave Mechanics – IV. Spheroidal Coordinates, *Ciencia y Tecnologia* (UCR) **32**, 53–68 (2016).
 (Part V) The Hydrogen Atom According to Wave Mechanics – V. Implications of Multiple Coordinate Systems, *Ciencia y Tecnologia* (UCR) **32**, 69–84 (2016).
28. P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*. McGraw-Hill, New York, 1953, Vols. 1 and 2.
29. R. Hoffmann, S. Shaik, and P. C. Hiberty, A Conversation on VB and MO Theory: A Never-Ending Rivalry? *Acc. Chem. Res.*, **36**, 750–756 (2003). (DOI: 10.1020/ar030162a)
30. G. Lamoureux and J. F. Ogilvie, A Critical History of Hybrid Atomic Orbitals and Hybridization. *J. Chem. Rev.*, **4**, 120–146 (2022). (DOI: 10.22034/JCR.2022.330720.1144)
31. J. F. Ogilvie, The Nature of the Chemical Bond – 1990, There Are No Such Things as Orbitals! *J. Chem. Educ.*, **67**, 280–289 (1990). (DOI: 10.1021/ed067p280)
32. J. F. Ogilvie, Does the Nature of the Chemical Bond Matter? *South African Journal of Science*, **92**, 57–59 (1996).
33. S. Shaik and P. C. Hiberty, Myth and Reality in the Attitude toward Valence-Bond (VB) Theory: Are Its ‘Failures’ Real? *Helvetica Chimica Acta*, **86**, 1063–1084 (2003). (DOI: 10.1002/hlca.200390094)
34. J. H. Van Vleck, The Group Relation between the Mulliken and Slater–Pauling Theories of Valence. *J. Chem. Phys.*, **3**, 803–806 (1935). (DOI: 10.1063/1.1749595)
35. D. G. Truhlar, Are Molecular Orbitals Delocalized? *J. Chem. Educ.*, **89**, 573–574 (2012). (DOI: 10.1021/ed200565h)
36. R. Vivas-Reyes, D. Navarro, and L. E. Cortes, Foundations and Applications of the Orbital Theory in Chemistry: A Philosophical Perspective. *Eclética Química*, **49**, e–1498 (2024). (DOI: /10.26850/1678-4618.eq.v49.2024.e1498)
37. J. V. Ortiz, Dyson-Orbital Concepts for Description of Electrons in Molecules, *J. Chem. Phys.*, **153**, 070902 (2020). (DOI: 10.1063/5.0016472)

38. 志賀基之「電子状態理論の初歩 I~XI」分子シミュレーション研究会会誌“アンサンブル” (2012~2019年).

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/mssj/-char/ja/>

あとがき

同時期(1930年前後)に登場した混成軌道理論¹(以下, HB)と分子軌道理論(以下, MO)は、理論的なアプローチや得られる軌道の形が異なることから、相対する理論のように認識されてきた。ノーベル賞受賞者である Hoffmann を交えた座談会(文献29, 2003年)の題目「A Conversation on VB vs MO Theory: A Never-Ending Rivalry?」からも、HB と MO が“対決”する理論として扱われてきたことがわかる²。§0で記したように、HB は数学的な根拠や定量性が疑問視され、批判の的になることが多い。“HB 撲滅派³”の急先鋒の1人である Ogilvie は文献25で

「Boeyens wrote ‘hybridization [is] an artificial simulation without scientific foundation’, and, for tetrahedral hybrid orbitals, “the idea of sp^3 hybridisation is therefore as ludicrous as perpetual motion” [10]. As a result of his systematic investigations of the structure of many hydrocarbon molecules, Bartell declared [11] “Hybridisation is a fraud”, which implies that Pauling was a fraudster.」(Boeyens は「混成は科学的根拠のない人工的なシミュレーションである」と書き、四面体混成軌道については「 sp^3 混成の考え方は永久運動と同じくらいばかげている」と述べている[10]。Bartell は、多くの炭化水素分子の構造を体系的に調査した結果、「混成は詐欺である」と言明した[11]。これは、ポーリングが詐欺師であったことを意味する。)

など、かなり辛辣な言葉を記している([10], [11]は文献25中の文献番号)。さらに、Ogilvie は文献30で90年余りの HB の歴史を分析し、Abstract に

「Even though hybrid orbitals might have fulfilled a role as crude models in the twentieth century, we predict that they will not survive in this new century as more complicated models are required and applied.」

(混成軌道は 20 世紀には粗いモデルとしての役割を果たしたかもしれないが、より複雑なモデルが求められ適用される新しい世紀には混成軌道は生き残れないと予測する。)

と記し、論文の終盤に「有機化学から HB を排除する論理的かつ実務的な13の理由」を列挙して、「20世紀に明らかになった種々の証拠が、信用を失ったモデルの終焉と敗北を示している」と言い切っている。HB の撲滅を唱える論文は文献7, 18, 25, 26, 27, 30, 31, 32である。

一方、“HB 撲滅派”に対抗する“HB 擁護派”も存在する。(筆者の知る限り)Hiberty と Shaik が中心となって HB を擁護する論文を発表している(HB 擁護派の論文は文献19, 29, 33, 35)。Hiberty と Shaik は文献33で、VB が欠陥理論である根拠として頻繁に言及される以下の4項目について、VB でも MO と同様の結果を導くことができる理由を説明している⁴。

¹ 混成軌道理論の基盤である原子価結合理論(valence bond theory; VB)は水素分子の結合を説明する理論として 1927年に Heitler と London により発表された。本あとがき中の HB は VB と同意に解釈してよい。

² Wikipedia の「ライナス・ポーリング」にも「原子価結合法は酸素の常磁性や有機金属錯体の色など分子の一部の性質を説明出来ず、後にロバート・マリケンの分子軌道理論に座を奪われた」という記述があり、VB(HB)と MO は互いに“競争”や“対決”する理論と見られてきた傾向が強い。

³ “HB 撲滅派”は同時に“VB 撲滅派”でもある。

⁴ Hiberty と Shaik は軌道が実在するとは考えておらず、光電子スペクトルと(e,2e)イオン化実験に関する注意点を述べた文献23の共著者に名を連ねている。

- VB は酸素分子 O_2 の構造を Lewis 構造に従って1重項で反磁性の性質をもつと予想 (MO は3重項であり常磁性であると正しく予想)
- VB はシクロブタジエンが共鳴により安定化しており, 正方形であると予想 (MO は長方形と正しく予想)
- VB は芳香族性と反芳香族性の区別ができない (MO は区別できる)
- VB は CH_4 の光電子スペクトルの2つのイオン化ピークを説明できない (MO は2つの異なるエネルギーをもつ軌道からのイオン化として説明できる)

また, 座談会(文献29)の終盤に, 出席者の1人である Shaik が

「Seventy odd years after the nascence of the rivalry, today theoreticians and experimental chemists ought to know that there are two ways of describing electronic structure, which are complementary rather than exclusive of each other.」

(競争が始まってから70年余りが経ち, 今日, 理論家や実験化学者は, 電子構造を記述する方法が2つあり, それらは互いに排他的ではなく相補的であることを知っているはずである。)

と語り, Hoffmann が

「Taken together, MO and VB theories constitute not an arsenal, but a tool kit, simple gifts from the mind to the hands of chemists. Insistence on a journey through the perfervid bounty of modern chemistry equipped with one set of tools and not the other puts one at a disadvantage. Discarding any one of the two theories undermines the intellectual heritage of chemistry.」

(総合すると, MO 理論と VB 理論は武器庫ではなく, 化学者の頭脳から手への単なる贈り物である道具一式とみなせる。一方の道具だけ装備し, もう一方を装備せず現代化学の豊富な恵みの探求を強要すると不利な立場に立つことになる。2つの理論のいずれかを放棄すると, 化学の知的遺産が損なわれる。)

と述べて座談会を締めくくっている。

最後に筆者の見解を述べたい。HB 撲滅派の意見は, 「HB の数学的(および群論的)な根拠のなさ」にもとづくことが多い。一方, HB 擁護派は「化学結合や分子構造の理解しやすさ = 教育のしやすさ¹」を主張することが多い。両者の意見はいずれも納得できるが, 重要な点は, 本書の式(171)が示すように, 「HB で表しても MO で表しても系の波動関数は観測可能量について同じ値を与える」ことであり, HB と MO は本質的に等価である。したがって, 一方が他方を駆逐するような対決関係にはない²。HB と MO が相互に unitary 変換の関係にあることは, 約90年前(1935年)に Van Vleck³が文献34で示しており¹, この偉大な先人の重要

¹ HB 撲滅派は「わかりやすさや教えやすさを優先して, 誤ったことを教えていいのか」と反論する。

² HB と MO が戦ったら“共食い”になる。

³ Van Vleck と妻(Abigail)は日本の木版画(浮世絵)の収集家として知られており, 夫妻による「Van Vleck コレクション」は Wisconsin 州 Madison の Chazen 美術館に収納されている。(Wikipedia 英語版「John Hasbrouck Van Vleck」より)

な見解が正しく引き継がれていれば対決関係には至らなかったはずである。MO は数学的な根拠が明確で定量性も高いから HB よりも“正しい”と認識されがちであるが、系の観測可能量に同じ値を与える MO は(unitary 変換により)無限個存在し、量子化学計算ソフトウェアが出力する MO の図は唯一無二の軌道ではない(虚数を含む MO は3次元図として描きようがない)。したがって、軌道で構成される系の波動関数は系の観測可能量を与えるが、軌道自身は代数式(人工物)であって実在しないから観測可能量ではない。量子力学によれば、電子は区別できないから、(1電子)軌道も Lewis 構造も Octet 則も VSEPR 則²もすべて量子力学的には受け入れられない³。しかし、サイエンスは、実体がないものでも⁴モデルとして利用することは拒否しない⁵。軌道に関する筆者のスタンスは「軌道なんてものは実在しない、ということをよく理解した上で、軌道を使ってじっくり考えましょう」です⁶。

謝辞

原稿をお読みいただき、貴重な御助言をくださった梅本宏信 氏、志賀基之 氏に感謝申し上げます。

¹ Van Vleck は文献34で「・・・ the problem of finding the linear combinations of the central orbitals which exhibit the proper directional properties is simply the reverse of finding the proper linear combinations of the attached orbitals in the Mulliken procedure.」と書いている(本書の§5のはじめに述べた内容)。サスガである。

² Valence Shell Electron Pair Repulsion Rule(原子価殻電子対反発則)

³ Ogilvie は文献27(Part V)に「Electrons are fundamentally indistinguishable: there is no s electron, no p electron ... in an atom, no σ electron, no π electron, no bonding electron, no lone pair ... in a molecule; there are only electrons [10].」と記している([10]は文献27(Part V)中の文献番号)。

⁴ 正確には「実体があるかどうかわからないものでも」である。

⁵ 超弦理論では、物質の最小単位は0次元の点粒子ではなく1次元の広がりをもつ弦(ひも)と考える(そうである)。

⁶ 可視化した分子軌道を出力する量子化学計算ソフトウェア「GAMESS(US)」の開発者である M. S. Gordon が「軌道の形は観測できない」ことを主張している点は、(僭越ながら)筆者に似たスタンスを感じる。

原子軌道・分子軌道・混成軌道の関係

2024年	7月	7日	初版第2刷
2024年	7月	14日	第2版第1刷
2024年	7月	21日	第3版第5刷
2024年	7月	28日	第4版第1刷
2024年	8月	4日	第5版第2刷
2024年	8月	11日	第6版第7刷
2024年	8月	18日	第7版第1刷
2024年	10月	27日	第8版第3刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
