

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 p 軌道が組み合わさって sp 混成軌道を形成し、1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¹。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²、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³。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。

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

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

¹ やや過激や表現になってしまいました。御容赦ください。

² 筆者の学生時代の経験そのままです。

³ n は主量子数, l は角運動量子数, m は磁気量子数である。

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

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。

つづいて、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、

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

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

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

¹ 球面調和関数の形は主量子数 n には依存しない。

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

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。

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

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

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 $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 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

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

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

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

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

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

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

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。

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。

逆に，実関数化による逆にデメリットはないのであろうか²。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次元関数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)。

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

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 世の中は，多くの場合，メリットの陰にデメリットがある。

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

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次元図として見るように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 縮重軌道群の unitary 変換³

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⁴、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⁵。

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、それぞれ、Hamiltonian⁶に対する固有値方程式

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

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

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、

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

⁴ 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。

⁵ 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。

⁶ 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 レベルで表現する場合は、「Hamiltonian」を「Fock 演算子」に置き換えればよい。

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

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, すべてが固有関数として扱えるのである。

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

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

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,

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。

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

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¹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。
- 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

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

¹ 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))。

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

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, $U^\dagger U = UU^\dagger = E$ (E は単位行列))¹
- $|\det(U)| = 1$ (行列式の大きさが1)²
- Unitary 変換 f は内積を保存する ($(f(a), f(b)) = (a, b)$)

変換前の2つの固有関数 (ϕ_1, ϕ_2) と変換後の2つの固有関数 (ψ_1, ψ_2) が同じエネルギー固有値をもつことも確かめておこう。式(43)の変換行列を U で表し、

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

とする。演算子として Hamiltonian をはさむと、

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

となり、辺々を変形すると、

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

という形になる。線形代数学の定理「行列 A の固有値と A を相似変換した行列 ($B^{-1}AB$) の固有値は等しい」より、演算子 H に対する固有関数系 $\{|\phi_i\rangle\}$ と unitary 変換された固有関数形 $\{|\psi_i\rangle\}$ の固有値(エネルギー)は等しい、と結論できる。

以上の結果から、式(59)の結果をより厳密に表現すると、「エネルギー的に縮重¹した正規

¹ † 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 $| \cdot |$, 行列式を $\det(\cdot)$ で表す。

直交固有関数の軌道が 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 個の新しい軌道はもとの固有関数と同じエネルギー固有値をもつ(新しい)正規直交固有関数の軌道となる」といえる。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)。

式(20), (21)に代えて,

$$\frac{e^{i\theta}Y_{1-1} - e^{i\theta}Y_{1+1}}{\sqrt{2}} \quad (60)$$

$$\frac{e^{i\theta}Y_{1-1} + e^{i\theta}Y_{1+1}}{i\sqrt{2}} \quad (61)$$

という変換で新しい関数(軌道)を作っても、式(60)と式(61)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次元図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(60), (61)の変換を行列表現すると、

$$(Y_{1-1}, Y_{1+1}) \begin{pmatrix} e^{i\theta}/\sqrt{2} & e^{i\theta}/\sqrt{2} \\ -e^{i\theta}/\sqrt{2} & e^{i\theta}/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (62)$$

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次元図として描かれる $(\phi_{2p_x}, \phi_{2p_y})$ 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

$$(\alpha(1), \beta(1)) \otimes (\alpha(2), \beta(2)) = (\alpha(1)\alpha(2), \alpha(1)\beta(2), \beta(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2)) = (\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta) \quad (63)$$

の4状態がある(式(63)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 $2h^2$ 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

¹ 一時期、「縮退」は古い表現として使われなくなっていたが、最近復活し、Green Book でも「縮退」が使われている。本書では「縮重」と記す。

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数にあり、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)。

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (64)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (65)$$

という変換を行うと、式(64)は演算子 S^2 について固有値 $2h^2$ をもち、式(65)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 $h^2S(S+1)$ 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(64)と式(65)への変換を行列で表すと、

$$((\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}, (\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}) = (\alpha\beta, \beta\alpha) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (66)$$

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、もとも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(64)と式(65)の線形結合の係数、つまり、式(66)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⁴。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

¹ Clebsch–Gordan 係数については文献13を参照。

² Clebsch–Gordan 係数を実数になるのは「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 水素原子(電子1個)の場合は2s 軌道と2p 軌道のエネルギーは等しいが、多電子原子では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。

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 sp^3 混成軌道は

$$\zeta_a = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \quad (67)$$

$$\zeta_b = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \quad (68)$$

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

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

により表される。成書によっては、4つの軌道が

$$\zeta'_a = \frac{1}{2}\phi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_{2p_z} \quad (71)$$

$$\zeta'_b = \frac{1}{2}\phi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{2p_x} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{2p_z} \quad (72)$$

$$\zeta'_c = \frac{1}{2}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{2p_z} \quad (73)$$

$$\zeta'_d = \frac{1}{2}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{2p_z} \quad (74)$$

と書かれているが、式(67) ~ (70)と式(71) ~ (74)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(71) ~ (74)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(67) ~ (70)を用いて議論する。

式(67) ~ (70)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)

CH_4 が属する点群 T_d において、s 軌道は既約表現 a_1 に属し、p 軌道(3つ)は t_2 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

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。

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、

$$H\zeta_a = \frac{1}{2}[\epsilon_s\phi_{2s} + \epsilon_p(\phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})] \quad (75)$$

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。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」

○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くまなく思いつきだが、分子についてすでにわかっていることにと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, 混成軌道が系の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, 混成軌道は系(原子や分子)の状態をどこまで正確に表しているといえるか, 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(67)~(70)や式(71)~(74)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

$$\tau \cdot \Delta E = h \quad (76)$$

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。

の関係がある¹。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。sp³混成軌道の軌道エネルギーが C 原子の2s²2p²配置の³P 状態と2s2p³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 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(75)は, 非正準 Hartree–Fock 方程式

$$f\phi_i = \sum_{j=1}^N f_{ji}\phi_j \quad (77)$$

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

$$\bar{\phi}_i = \sum_{j=1}^N \phi_j U_{ji} \quad (78)$$

により変換して, 式(77)を

$$f\bar{\phi}_i = \bar{f}_{ii}\bar{\phi}_i = \varepsilon_i\bar{\phi}_i \quad (79)$$

の形にすることができる。式(79)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(79)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(77)と式(79)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(77) → (79))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。

§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。

¹ 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。

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。

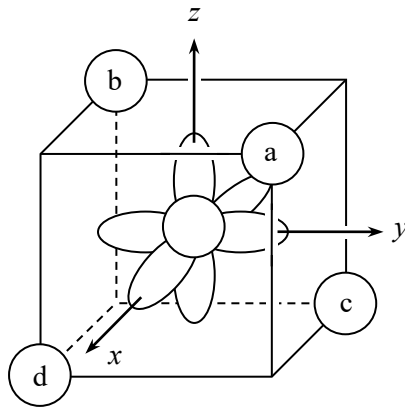


図1. CH₄のC原子とH原子の原子軌道

▶ 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¹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行列の指標 Γ を表1に示す²。

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

表2. 点群 T_d の指標表

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
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)

¹ 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。

² 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。

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、

$$\Gamma = a_1 + t_2 \quad (80)$$

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。

▶ 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³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。

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

$$(T_d) a_1 \rightarrow (D_2) a \quad (81)$$

$$(T_d) t_2 \rightarrow (D_2) b_1(z) + b_2(y) + b_3(x) \quad (82)$$

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 原子に作用させた結果(表4)

表4. 点群 D_2 の各操作を ϕ_{H_1} 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、

$$a : \quad \phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d} \quad (83)$$

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 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。

$$b_3(x) : \phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c} + \phi_{H_d} \quad (84)$$

$$b_2(y) : \phi_{H_a} - \phi_{H_b} + \phi_{H_c} - \phi_{H_d} \quad (85)$$

$$b_1(z) : \phi_{H_a} + \phi_{H_b} - \phi_{H_c} - \phi_{H_d} \quad (86)$$

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

$$\chi_{Ha_1} = \frac{1}{2}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (87)$$

$$\chi_{Ht_{2x}} = \frac{1}{2}(\phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (88)$$

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

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

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

$$2s \in s_g \quad (91)$$

$$\left. \begin{array}{l} 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{array} \right\} \in p_u \quad (92)$$

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、

$$(K_h) s_g \rightarrow (T_d) a_1 \rightarrow (D_2) a \quad (93)$$

$$(K_h) p_u \rightarrow (T_d) t_2 \rightarrow (D_2) \left\{ \begin{array}{l} b_3(x) \\ b_2(y) \\ b_1(z) \end{array} \right. \quad (94)$$

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(87))と、 ϕ_{2p_x} は $\chi_{Ht_{2x}}$ (式(88))と、 ϕ_{2p_y} は $\chi_{Ht_{2y}}$ (式(89))と、 ϕ_{2p_z} は $\chi_{Ht_{2z}}$ (式(90))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。

¹ K_h は球形、つまり、原子が属する点群である。

$$\varphi_{a_1} = a_{11}\phi_{2s} + a_{12}\chi_{Ha_1} = a_{11}\phi_{2s} + a_{12}\frac{1}{2}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (95)$$

$$\varphi_{t_{2x}} = a_{21}\phi_{2p_x} + a_{22}\chi_{Ht_{2x}} = a_{21}\phi_{2p_x} + a_{22}\frac{1}{2}(\phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (96)$$

$$\varphi_{t_{2y}} = a_{31}\phi_{2p_y} + a_{32}\chi_{Ht_{2y}} = a_{31}\phi_{2p_y} + a_{32}\frac{1}{2}(\phi_{H_a} - \phi_{H_b} + \phi_{H_c} - \phi_{H_d}) \quad (97)$$

$$\varphi_{t_{2z}} = a_{41}\phi_{2p_z} + a_{42}\chi_{Ht_{2z}} = a_{41}\phi_{2p_z} + a_{42}\frac{1}{2}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} - \phi_{H_c} - \phi_{H_d}) \quad (98)$$

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¹, 異なる既約表現に属する関数で Hamiltonian をはさむ行列要素は0であるから², 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,

$$a_{i1} = a_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{結合性軌道}) \quad (99)$$

および

$$a_{i1} = -a_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{反結合性軌道}) \quad (100)$$

とすると, 次の8つの分子軌道が得られる。

$$\varphi_{a_1}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2s} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (101)$$

$$\varphi_{t_{2x}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_x} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \quad (102)$$

$$\varphi_{t_{2y}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y} \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{H_a} - \phi_{H_b} + \phi_{H_c} - \phi_{H_d}) \quad (103)$$

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

¹ 8は軌道($\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \chi_{Ha_1}, \chi_{Ht_{2x}}, \chi_{Ht_{2y}}, \chi_{Ht_{2z}}$)の数である。

² $\langle \varphi_a | H | \varphi_b \rangle$ 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。

複号の+は結合性軌道，-は反結合性軌道である。式(101)~(104)を行列で表すと，

$$(\varphi_{a_1}^+, \varphi_{t_{2x}}^+, \varphi_{t_{2y}}^+, \varphi_{t_{2z}}^+, \varphi_{a_1}^-, \varphi_{t_{2x}}^-, \varphi_{t_{2y}}^-, \varphi_{t_{2z}}^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{MO} \end{pmatrix} \quad (105)$$

となり，右辺の変換行列 U_{MO} は下記の形になる。

$$U_{MO} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (106)$$

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 a_1, a_2, \dots, a_n の一次変換 f により得られる $f(a_1), f(a_2), \dots, f(a_n)$ 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，系の Hamiltonian

¹ 文献12, p. 84, 定理11参照。

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。

の固有値(エネルギー)をもつ固有関数という点である。

式(66)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(105)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することもできる。

式(101) ~ (104)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(図中の上下位置はエネルギーの順に合わせてあり、 $\phi_{a_1}^+$ が最も低く、 $\phi_{t_{2x}}^+$, $\phi_{t_{2y}}^+$, $\phi_{t_{2z}}^+$ は同じエネルギー(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 ↔ 黒)させればよい(反結合性軌道でも $\phi_{t_{2x}}^-$, $\phi_{t_{2y}}^-$, $\phi_{t_{2z}}^-$ は同じエネルギーであるが、 $\phi_{a_1}^-$ の方が高い)。

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 CH_4 である)。 CH_4 には等価な4本の C-H 結合があるが、分子軌道では a_1 対称

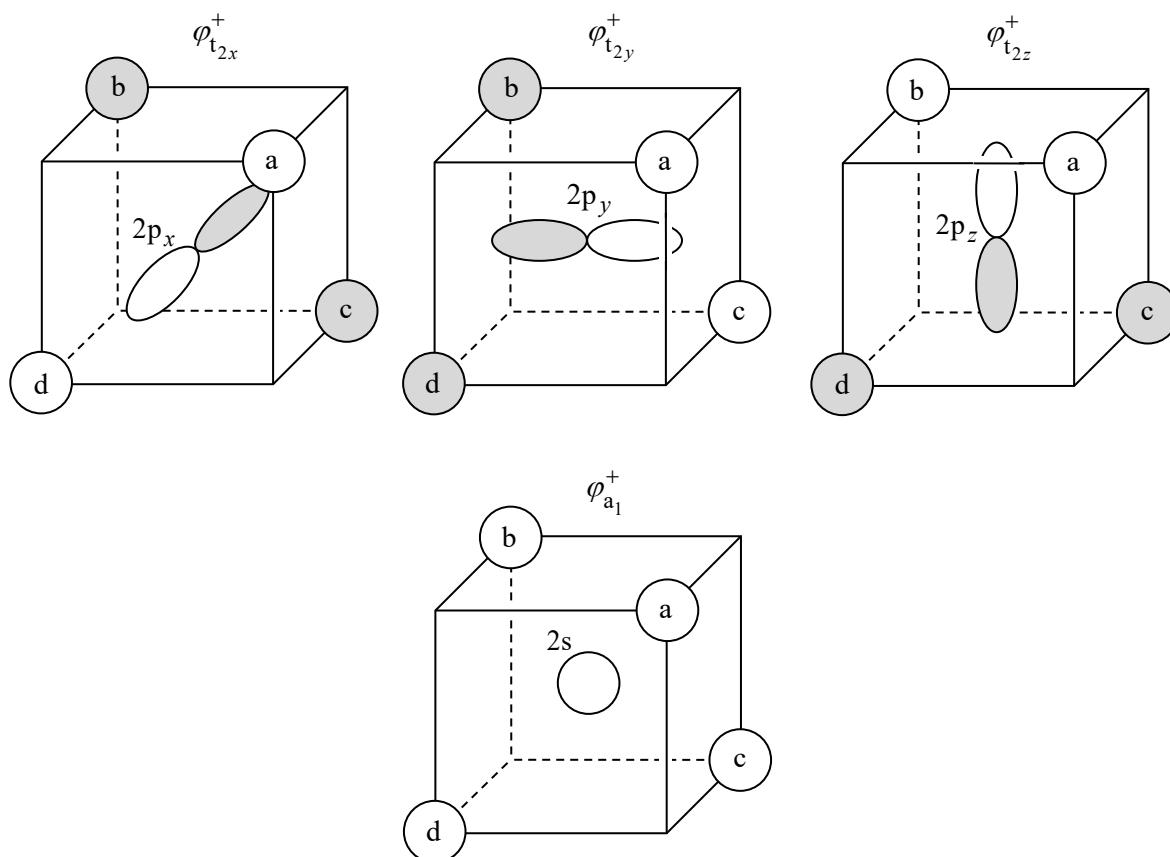


図2. CH_4 の結合性分子軌道

の1つの軌道と t_2 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(a_1 対称)+3つの等価な分子軌道(t_2 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 CH_4 の分子軌道形成の概念図を示す(注意：エネルギー(縦軸)については正確ではない)。

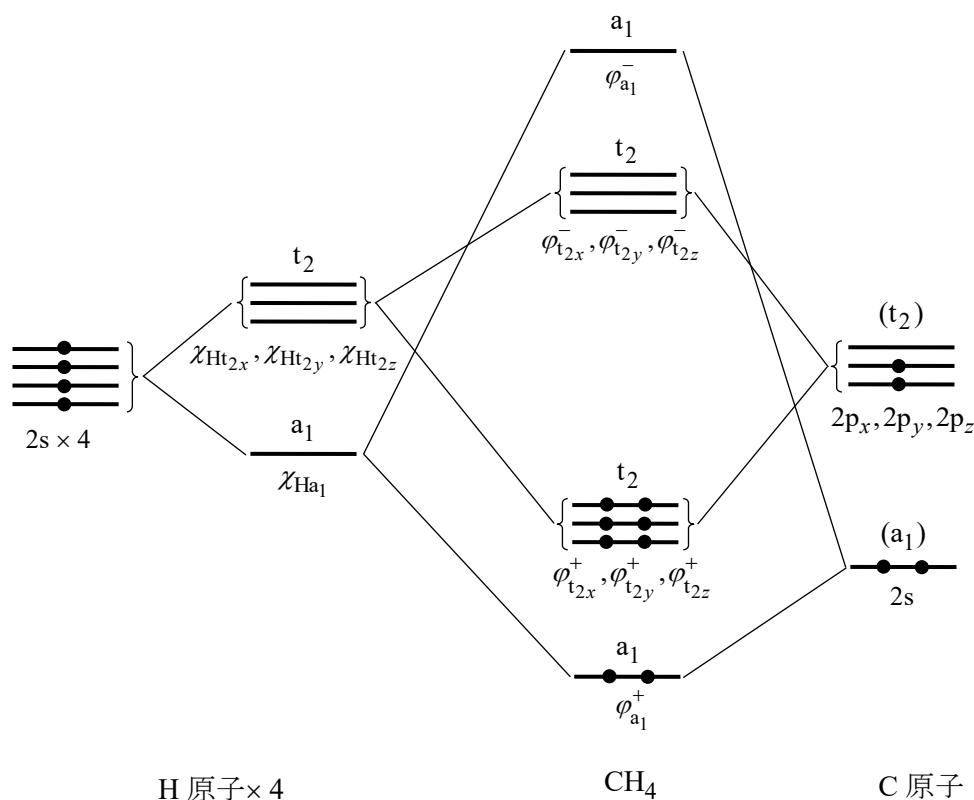


図3. CH_4 の分子軌道形成図

§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 原子を組み合わせて、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て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)を組み合わせて、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 $\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d$ で表すと、

$$\zeta_a = b_{11}\phi_{2s} + b_{12}\phi_{2p_x} + b_{13}\phi_{2p_y} + b_{14}\phi_{2p_z} \quad (107)$$

$$\zeta_b = b_{21}\phi_{2s} + b_{22}\phi_{2p_x} + b_{23}\phi_{2p_y} + b_{24}\phi_{2p_z} \quad (108)$$

$$\zeta_c = b_{31}\phi_{2s} + b_{32}\phi_{2p_x} + b_{33}\phi_{2p_y} + b_{34}\phi_{2p_z} \quad (109)$$

$$\zeta_d = b_{41}\phi_{2s} + b_{42}\phi_{2p_x} + b_{43}\phi_{2p_y} + b_{44}\phi_{2p_z} \quad (110)$$

であり、これを行列で表すと、

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & b_{34} \\ b_{41} & b_{42} & b_{43} & b_{44} \end{pmatrix} \quad (111)$$

と書ける。右辺の変換行列を \mathbf{B} で表すと、

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) \begin{pmatrix} \mathbf{B} \end{pmatrix} \quad (112)$$

となる。式(112)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、

$$(\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) = (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) \begin{pmatrix} \mathbf{C} \end{pmatrix} \quad (113)$$

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 軌道の方向に沿う軌道であるから、式(113)は、4つの H 原子の向きを C 原子の4つの軌道の向き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(87) ~ (90)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

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。

ら(式(93)と式(94)), 式(113)は§4の式(87) ~ (90)に対応している。式(87) ~ (90)を行列で表すと,

$$(\chi_{\text{Ha}_1}, \chi_{\text{Ht}_{2x}}, \chi_{\text{Ht}_{2y}}, \chi_{\text{Ht}_{2z}}) = (\phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}, \phi_{\text{H}_d}) \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (114)$$

となるが, 上記の議論より,

$$(\chi_{\text{Ha}_1}, \chi_{\text{Ht}_{2x}}, \chi_{\text{Ht}_{2y}}, \chi_{\text{Ht}_{2z}}) \rightarrow (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) \quad (115)$$

および

$$(\phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}, \phi_{\text{H}_d}) \rightarrow (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) \quad (116)$$

と置き換えられるから,

$$(\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}) = (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c, \zeta_d) \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (117)$$

を得る。式(117)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,

$$\mathbf{B} = \mathbf{C}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (118)$$

が得られる。式(118)を式(117)の右からかけて辺々入れ替えると,

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

となり, 行列を展開して次の4つの混成軌道を得る。

$$\zeta_a = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \quad (120)$$

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)。

$$\zeta_b = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \quad (121)$$

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

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

式(120)～(123)は、§3で他のテキストから借用した式(67)～(70)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、

$$\psi_a = c_{11}\zeta_a + c_{12}\phi_{H_a} = c_{11}\frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) + c_{12}\phi_{H_a} \quad (124)$$

$$\psi_b = c_{21}\zeta_b + c_{22}\phi_{H_b} = c_{21}\frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) + c_{22}\phi_{H_b} \quad (125)$$

$$\psi_c = c_{31}\zeta_c + c_{32}\phi_{H_c} = c_{31}\frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) + c_{32}\phi_{H_c} \quad (126)$$

$$\psi_d = c_{41}\zeta_d + c_{42}\phi_{H_d} = c_{41}\frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) + c_{42}\phi_{H_d} \quad (127)$$

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(120)～(123)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 $c_{11} \sim c_{42}$ 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、

$$c_{i1} = c_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{結合性軌道}) \quad (128)$$

および

$$c_{i1} = -c_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{反結合性軌道}) \quad (129)$$

とすると、次の8つの混成軌道が得られる。

$$\psi_a^\pm = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{H_a} \quad (130)$$

$$\psi_b^\pm = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{H_b} \quad (131)$$

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

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

複号の+は結合性軌道，-は反結合性軌道である。式(130)~(133)を行列で表すと，

$$(\psi_a^+, \psi_b^+, \psi_c^+, \psi_d^+, \psi_a^-, \psi_b^-, \psi_c^-, \psi_d^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{HB} \end{pmatrix} \quad (134)$$

となり，右辺の変換行列 U_{HB} は下記の形になる。

$$U_{HB} = \begin{pmatrix} 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (135)$$

行列 U_{HB} は unitary 行列の条件を満たしている(重要!)。§3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($\phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}$)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，系の Hamiltonian の固有関数ではないという点である。

式(130)~(133)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。

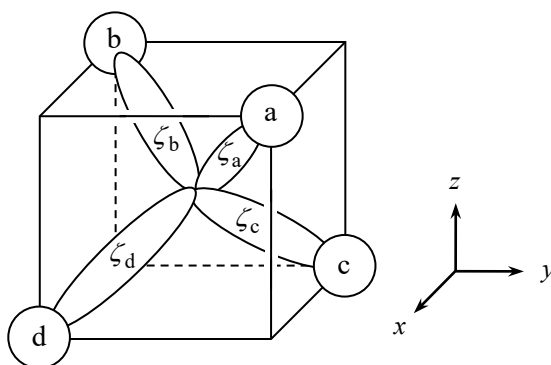


図4. CH₄の混成軌道

§6 原子軌道, 分子軌道, 混成軌道の関係

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(105))

$$(\varphi_{a_1}^+, \varphi_{t_{2x}}^+, \varphi_{t_{2y}}^+, \varphi_{t_{2z}}^+, \varphi_{a_1}^-, \varphi_{t_{2x}}^-, \varphi_{t_{2y}}^-, \varphi_{t_{2z}}^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{MO} \end{pmatrix} \quad (136)$$

および§5で混成軌道と原子軌道の関係(式(134))

$$(\psi_a^+, \psi_b^+, \psi_c^+, \psi_d^+, \psi_a^-, \psi_b^-, \psi_c^-, \psi_d^-) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{HB} \end{pmatrix} \quad (137)$$

を得た。これまでも述べたように, 分子軌道は系の 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, 系の物理量を正しく表現できなくなっているかもしれない(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の関係

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, $\varphi_{a_1}^+ \varphi_{t_{2x}}^+ \varphi_{t_{2y}}^+ \varphi_{t_{2z}}^+$)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($\varphi_{a_1}^+, \varphi_{t_{2x}}^+, \varphi_{t_{2y}}^+, \varphi_{t_{2z}}^+$)の変換式を式(136)から抜き出すと,

$$(\varphi_{a_1}^+, \varphi_{t_{2x}}^+, \varphi_{t_{2y}}^+, \varphi_{t_{2z}}^+) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{MO}^+ \end{pmatrix} \quad (138)$$

となり, 変換行列 U_{MO}^+ は次式で与えられる(式(106)の左半分の8×4部分を抜き出せばよい)。

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 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。

$$U_{\text{MO}}^+ = \underbrace{\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} & -1/2\sqrt{2} \end{pmatrix}}_{8 \times 4} \quad (139)$$

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」(spinorbital¹)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²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 $\eta_{2s}(\mathbf{x}_1)$ は

$$\eta_{2s}(\mathbf{x}_1) = \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) \quad (140)$$

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(140)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(138)をスピン軌道を用いて書き直すと、

$$(\varphi_{a_1}^+ \alpha, \varphi_{a_1}^+ \beta, \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha, \varphi_{t_{2x}}^+ \beta, \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha, \varphi_{t_{2y}}^+ \beta, \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha, \varphi_{t_{2z}}^+ \beta) \quad (141)-1$$

$$= (\varphi_{2s}, \varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_y}, \varphi_{2p_z}, \varphi_{H_a}, \varphi_{H_b}, \varphi_{H_c}, \varphi_{H_d}) \left(U_{\text{MO}}^{+\sigma} \right) \quad (141)-2$$

となる。変換行列 $U_{\text{MO}}^{+\sigma}$ は³

¹ 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。

² 空間座標を変数とする軌道 $\varphi_a(\mathbf{r}_i)$ を空間軌道と呼ぶ。

³ U_{MO} は結合性・反結合性空間軌道の変換行列、 U_{MO}^+ は結合性空間軌道の変換行列、 $U_{\text{MO}}^{+\sigma}$ は結合性スピン軌道の変換行列である。

$$U_{\text{MO}}^{+\sigma} = \begin{pmatrix} \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (142)$$

である。スピン関数については

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (143)$$

であるから、 $U_{\text{MO}}^{+\sigma}$ 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¹。8つの軌道に8個の電子が配置した(系の)状態を表す Slater 行列式は

$$\Theta_{\text{MO}} = \det \begin{pmatrix} \varphi_{a_1}^+ \alpha(1) & \varphi_{a_1}^+ \beta(1) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(1) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(1) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(1) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(1) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(1) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(1) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(2) & \varphi_{a_1}^+ \beta(2) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(2) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(2) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(2) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(2) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(2) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(2) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(3) & \varphi_{a_1}^+ \beta(3) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(3) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(3) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(3) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(3) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(3) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(3) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(4) & \varphi_{a_1}^+ \beta(4) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(4) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(4) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(4) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(4) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(4) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(4) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(5) & \varphi_{a_1}^+ \beta(5) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(5) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(5) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(5) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(5) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(5) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(5) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(6) & \varphi_{a_1}^+ \beta(6) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(6) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(6) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(6) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(6) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(6) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(6) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(7) & \varphi_{a_1}^+ \beta(7) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(7) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(7) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(7) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(7) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(7) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(7) \\ \varphi_{a_1}^+ \alpha(8) & \varphi_{a_1}^+ \beta(8) & \varphi_{t_{2x}}^+ \alpha(8) & \varphi_{t_{2x}}^+ \beta(8) & \varphi_{t_{2y}}^+ \alpha(8) & \varphi_{t_{2y}}^+ \beta(8) & \varphi_{t_{2z}}^+ \alpha(8) & \varphi_{t_{2z}}^+ \beta(8) \end{pmatrix} \quad (144)$$

である(規格化定数 $1/\sqrt{8!}$ は省略する²)。式(144)右辺の行列を φ_{MO} で表し、

$$\Theta_{\text{MO}} = \det(\varphi_{\text{MO}}) \quad (145)$$

と書く。式(144)の各行に式(141)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

¹ 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。

² 「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。

$$\Theta_{MO} = \det(\phi_{MO}) \quad (146)-1$$

$$= \det \left[\begin{array}{cccccccc} \phi_{2s}(1) & \phi_{2p_x}(1) & \phi_{2p_y}(1) & \phi_{2p_z}(1) & \phi_{H_a}(1) & \phi_{H_b}(1) & \phi_{H_c}(1) & \phi_{H_d}(1) \\ \phi_{2s}(2) & \phi_{2p_x}(2) & \phi_{2p_y}(2) & \phi_{2p_z}(2) & \phi_{H_a}(2) & \phi_{H_b}(2) & \phi_{H_c}(2) & \phi_{H_d}(2) \\ \phi_{2s}(3) & \phi_{2p_x}(3) & \phi_{2p_y}(3) & \phi_{2p_z}(3) & \phi_{H_a}(3) & \phi_{H_b}(3) & \phi_{H_c}(3) & \phi_{H_d}(3) \\ \phi_{2s}(4) & \phi_{2p_x}(4) & \phi_{2p_y}(4) & \phi_{2p_z}(4) & \phi_{H_a}(4) & \phi_{H_b}(4) & \phi_{H_c}(4) & \phi_{H_d}(4) \\ \phi_{2s}(5) & \phi_{2p_x}(5) & \phi_{2p_y}(5) & \phi_{2p_z}(5) & \phi_{H_a}(5) & \phi_{H_b}(5) & \phi_{H_c}(5) & \phi_{H_d}(5) \\ \phi_{2s}(6) & \phi_{2p_x}(6) & \phi_{2p_y}(6) & \phi_{2p_z}(6) & \phi_{H_a}(6) & \phi_{H_b}(6) & \phi_{H_c}(6) & \phi_{H_d}(6) \\ \phi_{2s}(7) & \phi_{2p_x}(7) & \phi_{2p_y}(7) & \phi_{2p_z}(7) & \phi_{H_a}(7) & \phi_{H_b}(7) & \phi_{H_c}(7) & \phi_{H_d}(7) \\ \phi_{2s}(8) & \phi_{2p_x}(8) & \phi_{2p_y}(8) & \phi_{2p_z}(8) & \phi_{H_a}(8) & \phi_{H_b}(8) & \phi_{H_c}(8) & \phi_{H_d}(8) \end{array} \right] \underbrace{\left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right]}_{8 \times 8} U_{MO}^{+\sigma} \quad (146)-2$$

が得られる。式(146)-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(146)は

$$\Theta_{MO} = \det(\phi_{MO}) = \det(\phi_{AO} U_{MO}^{+\sigma}) \quad (147)$$

と書ける¹。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、

$$\Phi_{AO} = \det(\phi_{AO}) \quad (148)$$

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²であるから、式(147)と式(148)より、

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

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(149))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³) $|\Theta_{MO}|^2 = \Theta_{MO}^* \Theta_{MO}$ を計算してみよう。

$$|\Theta_{MO}|^2 = [\Phi_{AO} \det(U_{MO}^{+\sigma})]^* \Phi_{AO} \det(U_{MO}^{+\sigma}) \quad (150)-1$$

$$= \Phi_{AO}^* \Phi_{AO} \cdot [\det(U_{MO}^{+\sigma})]^* \det(U_{MO}^{+\sigma}) \quad (150)-2$$

$$= |\Phi_{AO}|^2 |\det(U_{MO}^{+\sigma})|^2 \quad (150)-3$$

$$= |\Phi_{AO}|^2 \quad (\because |\det(U_{MO}^{+\sigma})| = 1) \quad (150)-4$$

したがって、

¹ やっと、シンプルな表記になりました(ふう)。

² $\det(\mathbf{AB}) = \det(\mathbf{A})\det(\mathbf{B})$ である。

³ 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。

$$|\Theta_{MO}\rangle^2 = |\Phi_{AO}\rangle^2 \quad (151)$$

が得られる。式(151)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¹という(驚くべき²)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(151))。考えてみれば、分子内に実在する³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、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(したがって、軌道の形を観測することはできない)。

式(150)-4に記した $|\det(U_{MO}^{+\sigma})|=1$ からは、厳密には、 $\det(U_{MO}^{+\sigma})=\pm 1$ ではなく、

$$\det(U_{MO}^{+\sigma}) = e^{i\theta} \quad (152)$$

が得られるので、式(149)は

$$\Theta_{MO} = \Phi_{AO} e^{i\theta} \quad (153)$$

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、系の任意の物理量(観測量)は波動関数の位相因子には影響されない³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。

$$\det(\mathbf{E}) = 1 \quad (154)$$

$$\det(\mathbf{AB}) = \det(\mathbf{A})\det(\mathbf{B}) \quad (155)$$

$$\det(\mathbf{A}^{-1}) = [\det(\mathbf{A})]^{-1} \quad (156)$$

$$\det({}^t\mathbf{A}) = \det(\mathbf{A}) \quad (157)$$

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

$$\det(\mathbf{A}^\dagger) = [\det(\mathbf{A})]^* \quad (159)$$

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。

¹ 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。

² 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。

³ 「実在する」を「観測可能な」に置き換えてもよい。

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(149)を用いて $\langle \Theta_{MO} | H | \Theta_{MO} \rangle$ を計算すればよい。

$$\langle \Theta_{MO} | H | \Theta_{MO} \rangle = \langle \Phi_{AO} \det(U_{MO}^{+\sigma}) | H | \Phi_{AO} \det(U_{MO}^{+\sigma}) \rangle \quad (160)-1$$

$$= \langle \Phi_{AO} | H | \Phi_{AO} \rangle \cdot [\det(U_{MO}^{+\sigma})]^* \det(U_{MO}^{+\sigma}) \quad (160)-2$$

$$= \langle \Phi_{AO} | H | \Phi_{AO} \rangle |\det(U_{MO}^{+\sigma})|^2 \quad (160)-3$$

$$= \langle \Phi_{AO} | H | \Phi_{AO} \rangle \quad (\because |\det(U_{MO}^{+\sigma})| = 1) \quad (160)-4$$

より、

$$\langle \Theta_{MO} | H | \Theta_{MO} \rangle = \langle \Phi_{AO} | H | \Phi_{AO} \rangle \quad (161)$$

が得られる。式(161)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(151)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。

分子軌道は系の 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。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の関係

次に、混成軌道と原子軌道の間の変換について考えよう¹。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

$$(\psi_a^+ \alpha, \psi_a^+ \beta, \psi_b^+ \alpha, \psi_b^+ \beta, \psi_c^+ \alpha, \psi_c^+ \beta, \psi_d^+ \alpha, \psi_d^+ \beta) \quad (162)-1$$

$$= (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}, \phi_{H_a}, \phi_{H_b}, \phi_{H_c}, \phi_{H_d}) \begin{pmatrix} U_{HB}^{+\sigma} \end{pmatrix} \quad (162)-2$$

である。変換行列 $U_{HB}^{+\sigma}$ は U_{HB} (式(135))の左半分の 8×4 行列(結合性混成軌道に対応)にスピン

¹ 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。

α と β をかけたものであり，次式の形になる。

$$U_{\text{HB}}^{+\sigma} = \begin{pmatrix} \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & \alpha/2\sqrt{2} & \beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} & -\alpha/2\sqrt{2} & -\beta/2\sqrt{2} \\ \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha/\sqrt{2} & \beta/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (163)$$

行列 $U_{\text{HB}}^{+\sigma}$ 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)。

$$\Psi_{\text{HB}} = \det \begin{pmatrix} \psi_a^+ \alpha(1) & \psi_a^+ \beta(1) & \psi_b^+ \alpha(1) & \psi_b^+ \beta(1) & \psi_c^+ \alpha(1) & \psi_c^+ \beta(1) & \psi_d^+ \alpha(1) & \psi_d^+ \beta(1) \\ \psi_a^+ \alpha(2) & \psi_a^+ \beta(2) & \psi_b^+ \alpha(2) & \psi_b^+ \beta(2) & \psi_c^+ \alpha(2) & \psi_c^+ \beta(2) & \psi_d^+ \alpha(2) & \psi_d^+ \beta(2) \\ \psi_a^+ \alpha(3) & \psi_a^+ \beta(3) & \psi_b^+ \alpha(3) & \psi_b^+ \beta(3) & \psi_c^+ \alpha(3) & \psi_c^+ \beta(3) & \psi_d^+ \alpha(3) & \psi_d^+ \beta(3) \\ \psi_a^+ \alpha(4) & \psi_a^+ \beta(4) & \psi_b^+ \alpha(4) & \psi_b^+ \beta(4) & \psi_c^+ \alpha(4) & \psi_c^+ \beta(4) & \psi_d^+ \alpha(4) & \psi_d^+ \beta(4) \\ \psi_a^+ \alpha(5) & \psi_a^+ \beta(5) & \psi_b^+ \alpha(5) & \psi_b^+ \beta(5) & \psi_c^+ \alpha(5) & \psi_c^+ \beta(5) & \psi_d^+ \alpha(5) & \psi_d^+ \beta(5) \\ \psi_a^+ \alpha(6) & \psi_a^+ \beta(6) & \psi_b^+ \alpha(6) & \psi_b^+ \beta(6) & \psi_c^+ \alpha(6) & \psi_c^+ \beta(6) & \psi_d^+ \alpha(6) & \psi_d^+ \beta(6) \\ \psi_a^+ \alpha(7) & \psi_a^+ \beta(7) & \psi_b^+ \alpha(7) & \psi_b^+ \beta(7) & \psi_c^+ \alpha(7) & \psi_c^+ \beta(7) & \psi_d^+ \alpha(7) & \psi_d^+ \beta(7) \\ \psi_a^+ \alpha(8) & \psi_a^+ \beta(8) & \psi_b^+ \alpha(8) & \psi_b^+ \beta(8) & \psi_c^+ \alpha(8) & \psi_c^+ \beta(8) & \psi_d^+ \alpha(8) & \psi_d^+ \beta(8) \end{pmatrix} \quad (164)$$

式(164)右辺の行列を ψ_{HB} で表し，

$$\Psi_{\text{HB}} = \det(\psi_{\text{HB}}) \quad (165)$$

と書く。式(164)の各行に式(162)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

$$\Psi_{\text{HB}} = \det(\psi_{\text{HB}}) = \det(\phi_{\text{AO}} U_{\text{HB}}^{+\sigma}) = \det(\phi_{\text{AO}}) \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma}) = \phi_{\text{AO}} \cdot \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma}) \quad (166)$$

が得られる。 ϕ_{AO} は式(146)-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(148))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(166))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。

$$|\Psi_{\text{HB}}|^2 = [\phi_{\text{AO}} \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma})]^* \phi_{\text{AO}} \det(U_{\text{HB}}^{+\sigma}) \quad (167)-1$$

¹ 分子軌道の場合とほぼ同じ展開です。

$$= \Phi_{AO}^* \Phi_{AO} \cdot [\det(U_{HB}^{+\sigma})]^* \det(U_{HB}^{+\sigma}) \quad (167)-2$$

$$= |\Phi_{AO}|^2 |\det(U_{HB}^{+\sigma})|^2 \quad (167)-3$$

$$= |\Phi_{AO}|^2 \quad (\because |\det(U_{HB}^{+\sigma})|=1) \quad (167)-4$$

したがって、

$$|\Psi_{HB}|^2 = |\Phi_{AO}|^2 \quad (168)$$

が得られ、式(151)と合わせると、

$$|\Theta_{MO}|^2 = |\Psi_{HB}|^2 = |\Phi_{AO}|^2 \quad (169)$$

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ることなく、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(166)を用いて $\langle \Psi_{HB} | H | \Psi_{HB} \rangle$ を計算する。

$$\langle \Psi_{HB} | H | \Psi_{HB} \rangle = \langle \Phi_{AO} \det(U_{HB}^{+\sigma}) | H | \Phi_{AO} \det(U_{HB}^{+\sigma}) \rangle \quad (170)-1$$

$$= \langle \Phi_{AO} | H | \Phi_{AO} \rangle \cdot [\det(U_{HB}^{+\sigma})]^* \det(U_{HB}^{+\sigma}) \quad (170)-2$$

$$= \langle \Phi_{AO} | H | \Phi_{AO} \rangle |\det(U_{HB}^{+\sigma})|^2 \quad (170)-3$$

$$= \langle \Phi_{AO} | H | \Phi_{AO} \rangle \quad (\because |\det(U_{HB}^{+\sigma})|=1) \quad (170)-4$$

より、

$$\langle \Psi_{HB} | H | \Psi_{HB} \rangle = \langle \Phi_{AO} | H | \Phi_{AO} \rangle \quad (171)$$

となり、式(161)と合わせて

$$\langle \Theta_{MO} | H | \Theta_{MO} \rangle = \langle \Psi_{HB} | H | \Psi_{HB} \rangle = \langle \Phi_{AO} | H | \Phi_{AO} \rangle \quad (172)$$

が得られる。式(161)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。

分子軌道は非局在軌道であり¹、化学結合の様子が見えにくいとして、分子軌道を unitary

¹ 分子軌道の非局在性が高くなるのは、Hartree-Fock 法の原理である変分原理から考えて自然なことである。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、電子がおのずと互いに遠い距離に位置して系のエネルギーを低くしようとするので、分

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」(delocalized 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¹。

最後に、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(149)で表されるが、式(152)のように $\det(U_{MO}^{+\sigma})$ を位相因子を用いて表すと

$$\Theta_{MO} = \Phi_{AO} \cdot \det(U_{MO}^{+\sigma}) = \Phi_{AO} e^{i\theta} \quad (173)$$

となる。 Ψ_{HB} も同様に式(166)の $\det(U_{HB}^{+\sigma})$ を位相因子を用いて、

$$\Psi_{HB} = \Phi_{AO} \cdot \det(U_{HB}^{+\sigma}) = \Phi_{AO} e^{i\delta} \quad (174)$$

と表せる。式(173)と式(174)の左辺と右辺の辺々の比をとった

$$\frac{\Theta_{MO}}{\Psi_{HB}} = e^{i(\theta-\delta)} \quad (175)$$

より

$$\Theta_{MO} = \Psi_{HB} e^{i(\theta-\delta)} \quad (176)$$

が得られる。式(173)と式(176)をまとめて表すと、

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

になる。式(177)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。波動関数の位相は物理量(観測量)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(177)は式(169)や式(172)が成り立つ根拠を与えている。

§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(169))である。

子全体に広がる非局在軌道になるのである。

¹ 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。

$$|\Theta_{\text{MO}}|^2 = |\Psi_{\text{HB}}|^2 = |\Phi_{\text{AO}}|^2 \quad (178)$$

分子のエネルギーに関する式(172)

$$\langle \Theta_{\text{MO}} | H | \Theta_{\text{MO}} \rangle = \langle \Psi_{\text{HB}} | H | \Psi_{\text{HB}} \rangle = \langle \Phi_{\text{AO}} | H | \Phi_{\text{AO}} \rangle \quad (179)$$

も重要な式であるが、式(178)は式(179)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(178)が観測される現象(構造や反応)を決定する式といえる。式(178)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(178)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。系の 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量である。これに対して、原子軌道や混成軌道は系の 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(178)と式(179)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はない。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⁵」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は

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 言い換えると、軌道は状態であり、そのエネルギーは測定できるが「状態の形を見る」ことはできない。

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、「p 軌道の形は観測できないので描

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、系の固有関数ではない混成軌道が、系の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。そもそも、原子軌道、分子軌道、原子軌道は、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(177))、“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。重要なのは、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¹。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²。「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るのは周知の事実である。ただ、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する必要がある³。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えることを胸に秘めつつ、分子構造図に軌道を描いて現象を考察したい。

けない」と解答するとよいかもしれない(もし無得点になっても筆者は補償しない)。

¹ 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(極端な)例を挙げると、ファインマンダイアグラムは素粒子の散乱や光との相互作用の計算規則を図に表したものであり、量子電磁力学の発展に寄与した画期的な発明であるが、現実の粒子の挙動を表しているわけではない。したがって、ファインマンダイアグラムの矢印や波線は決して観測できない。

² 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。

³ 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。

付録1 軌道の形は観測できる？

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。そして、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).
(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

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“not observable(s)”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_{z²} 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量ではない」と述べている。

Kohn-Sham)軌道間の任意のユニタリー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「分子軌道の形をとらえた」ことを主張する研究が報告されているが、多くの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、Pham と Gordon(文献8)による重要な指摘「軌道の形は一意に決まらない」「軌道の形は観測できない」に関連する内容が多いことから、彼らの指摘を紹介した。最後に、文献9に記された、含蓄に富む言葉を引用する。

... 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、「多電子原子系の方程式は厳密に解けず、必ず近似的に取り扱われるから正確な軌道の形はわからないので観測できない」という意味ではない¹。また、「軌道の形は観測できない」のは、現在の観測技術が観測レベルに到達していないことが原因という意味ではなく、原理(本質)的に観測できないという意味である。

¹ 「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」という意味でもない。

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5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。

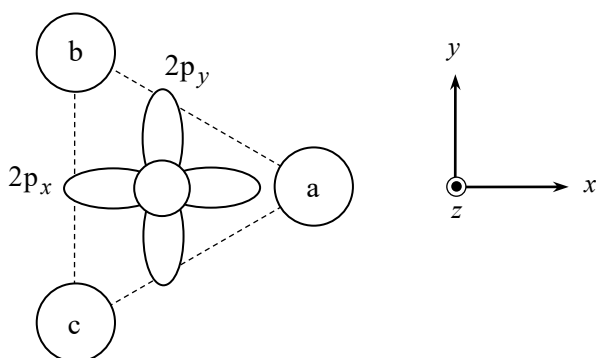


図5. CH_3 のC原子とH原子の原子軌道

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、

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix} := (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) \begin{pmatrix} \mathbf{D} \end{pmatrix} \quad (180)$$

と書けるので、変換行列 \mathbf{D} を得ることが目的となる。

図5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5に示す。

表5. 3つの H 原子(1s 軌道)の点群 D_{3h} の操作に関する指標

	E	$2 C_3$	$3 C_2$	σ_h	$2 S_3$	$3 \sigma_v$
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6)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ものではない

$$\Gamma = a'_1 + e' \quad (181)$$

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7)を用いる。

表6. 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7. 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

$$(D_{3h}) a'_1 \rightarrow (C_3) a \quad (182)$$

$$(D_{3h}) e' \rightarrow (C_3) e \quad (183)$$

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5の a の H 原子に点群 C_3 の各操作を作用させた結果(表8)

表8. 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,

$$a : \quad \phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} \quad (184)$$

$$e_1 : \quad \phi_{H_a} + \varepsilon \phi_{H_b} + \varepsilon^* \phi_{H_c} \quad (185)$$

$$e_2 : \quad \phi_{H_a} + \varepsilon^* \phi_{H_b} + \varepsilon \phi_{H_c} \quad (186)$$

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(185)と式(186)が表7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(185)と式(186)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(185)と式(186)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

$$\varepsilon = e^{2\pi i/3} = \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) + i \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) = -\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (187)$$

であるから, ε と ε^* の和と差は

$$\varepsilon + \varepsilon^* = -1 \quad (188)$$

$$\varepsilon - \varepsilon^* = i\sqrt{3} \quad (189)$$

である。したがって, 式(185)と式(186)の辺々の和は

$$2\phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c} \quad (190)$$

であり, 差は

$$i\sqrt{3}(\phi_{H_b} - \phi_{H_c}) \quad (191)$$

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(184)と合わせ, 式(190)と式(191)もそれぞれ規格化して,

$$\chi_{Ha_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c}) \quad (192)$$

$$\zeta_{He_1} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c}) \quad (193)$$

$$\chi_{He_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_b} - \phi_{H_c}) \quad (194)$$

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, 虚数を含んでいても正しい関数である。

を得る¹。式(192)~(194)を行列で表すと、

$$(\chi_{\text{Ha}'_1}, \chi_{\text{He}'_1}, \chi_{\text{He}'_2}) = (\phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} := (\phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}) \begin{pmatrix} \mathbf{F} \end{pmatrix} \quad (195)$$

となる。§5で示したように、

$$(\chi_{\text{Ha}'_1}, \chi_{\text{He}'_1}, \chi_{\text{He}'_2}) \rightarrow (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) \quad (196)$$

および

$$(\phi_{\text{H}_a}, \phi_{\text{H}_b}, \phi_{\text{H}_c}) \rightarrow (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) \quad (197)$$

と置き換えられるから、式(195)は

$$(\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) = (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = (\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) \begin{pmatrix} \mathbf{F} \end{pmatrix} \quad (198)$$

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

$$\mathbf{G} := \mathbf{F}^{-1} = \mathbf{F}^\dagger = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (199)$$

であり、行列 \mathbf{G} を式(198)に右からかけて得られる

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (200)$$

は、式(180)

$$(\zeta_a, \zeta_b, \zeta_c) = (\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}) \begin{pmatrix} \mathbf{D} \end{pmatrix} \quad (201)$$

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。

$$\zeta_a = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} + \frac{2}{\sqrt{6}} \phi_{2p_x} \quad (202)$$

$$\zeta_b = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2p_y} \quad (203)$$

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同じものではない。

$$\zeta_c = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y} \quad (204)$$

式(202)～(204)で表される C 原子の sp^2 混成軌道を図6に示す。

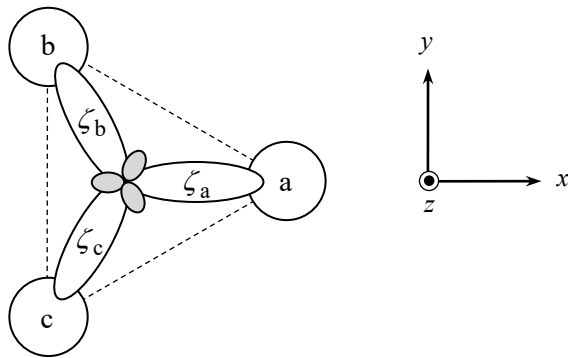


図6. CH_3 の sp^2 混成軌道

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、 CH_4 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。 CH_4 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 t_2 軌道と a_1 軌道に対応し、低い軌道エネルギーをもつ a_1 軌道が23.1 eV のピークに、高い軌道エネルギーをもつ t_2 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、 a_1 軌道(無縮重)に2電子が配置し、 t_2 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 sp^3 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。分子軌道は軌道エネルギーとしての固有値をもつが、混成軌道は固有値をもたないので、当然といえる相違である¹。しかし、Hiberty らは混成軌道でも CH_4 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。以下でその内容を紹介する²。

C原子の sp^3 混成軌道関数は式(120) ~ (123)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

$$\Omega = \det \begin{pmatrix} \zeta_a\alpha(1) & \zeta_a\beta(1) & \zeta_b\alpha(1) & \zeta_b\beta(1) & \zeta_c\alpha(1) & \zeta_c\beta(1) & \zeta_d\alpha(1) & \zeta_d\beta(1) \\ \zeta_a\alpha(2) & \zeta_a\beta(2) & \zeta_b\alpha(2) & \zeta_b\beta(2) & \zeta_c\alpha(2) & \zeta_c\beta(2) & \zeta_d\alpha(2) & \zeta_d\beta(2) \\ \zeta_a\alpha(3) & \zeta_a\beta(3) & \zeta_b\alpha(3) & \zeta_b\beta(3) & \zeta_c\alpha(3) & \zeta_c\beta(3) & \zeta_d\alpha(3) & \zeta_d\beta(3) \\ \zeta_a\alpha(4) & \zeta_a\beta(4) & \zeta_b\alpha(4) & \zeta_b\beta(4) & \zeta_c\alpha(4) & \zeta_c\beta(4) & \zeta_d\alpha(4) & \zeta_d\beta(4) \\ \zeta_a\alpha(5) & \zeta_a\beta(5) & \zeta_b\alpha(5) & \zeta_b\beta(5) & \zeta_c\alpha(5) & \zeta_c\beta(5) & \zeta_d\alpha(5) & \zeta_d\beta(5) \\ \zeta_a\alpha(6) & \zeta_a\beta(6) & \zeta_b\alpha(6) & \zeta_b\beta(6) & \zeta_c\alpha(6) & \zeta_c\beta(6) & \zeta_d\alpha(6) & \zeta_d\beta(6) \\ \zeta_a\alpha(7) & \zeta_a\beta(7) & \zeta_b\alpha(7) & \zeta_b\beta(7) & \zeta_c\alpha(7) & \zeta_c\beta(7) & \zeta_d\alpha(7) & \zeta_d\beta(7) \\ \zeta_a\alpha(8) & \zeta_a\beta(8) & \zeta_b\alpha(8) & \zeta_b\beta(8) & \zeta_c\alpha(8) & \zeta_c\beta(8) & \zeta_d\alpha(8) & \zeta_d\beta(8) \end{pmatrix} \quad (205)$$

により表せる。大きな行列は見づらいので、式(205)を次式(の右辺)のように略記する。

$$\Omega = \det(\zeta_a(1)\bar{\zeta}_a(2)\zeta_b(3)\bar{\zeta}_b(4)\zeta_c(5)\bar{\zeta}_c(6)\zeta_d(7)\bar{\zeta}_d(8)) = \det(\zeta_a\bar{\zeta}_a\zeta_b\bar{\zeta}_b\zeta_c\bar{\zeta}_c\zeta_d\bar{\zeta}_d) \quad (206)$$

式(206)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 CH_4^+ の波動関数は、

$$\Omega_a^+ = \det(\zeta_a\zeta_b\bar{\zeta}_b\zeta_c\bar{\zeta}_c\zeta_d\bar{\zeta}_d) \quad (207)$$

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、 CH_4^+ の状態として Ω_a^+ に次の3つの関数

¹ 混成軌道理論は、エネルギーの議論における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。

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。

$$\Omega_b^+ = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) \quad (208)$$

$$\Omega_c^+ = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) \quad (209)$$

$$\Omega_d^+ = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) \quad (210)$$

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9になる。なお、表9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9. 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9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、

$$\Omega_a^+ = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) \xrightarrow{C_3} \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_d \bar{\zeta}_d \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c) = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) = \Omega_a^+ \quad (211)$$

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、

$$\Omega_b^+ = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) \xrightarrow{C_3} \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_d \bar{\zeta}_d \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c) = \det(\zeta_a \bar{\zeta}_a \zeta_b \bar{\zeta}_b \zeta_c \bar{\zeta}_c \zeta_d \bar{\zeta}_d) = \Omega_d^+ \quad (212)$$

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10の可約表現 Γ を得る。

表10. 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、

$$\Gamma = A_1 + T_2 \quad (213)$$

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11となる。表11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12である。

表11. 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12. 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

$$(T_d) A_1 \rightarrow (D_2) A \quad (214)$$

$$(T_d) T_2 \rightarrow (D_2) B_1(z) + B_2(y) + B_3(x) \quad (215)$$

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、

$$A : \Omega_a^+ + \Omega_b^+ + \Omega_c^+ + \Omega_d^+ \quad (216)$$

$$B_3(x) : \Omega_a^+ - \Omega_b^+ - \Omega_c^+ + \Omega_d^+ \quad (217)$$

$$B_2(y) : \Omega_a^+ - \Omega_b^+ + \Omega_c^+ - \Omega_d^+ \quad (218)$$

$$B_1(z) : \Omega_a^+ + \Omega_b^+ - \Omega_c^+ - \Omega_d^+ \quad (219)$$

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、

$$\Omega_{A_1}^+ = \frac{1}{2}(\Omega_a^+ + \Omega_b^+ + \Omega_c^+ + \Omega_d^+) \quad (220)$$

$$\Omega_{T_{2x}}^+ = \frac{1}{2}(\Omega_a^+ - \Omega_b^+ - \Omega_c^+ + \Omega_d^+) \quad (221)$$

$$\Omega_{T_{2y}}^+ = \frac{1}{2}(\Omega_a^+ - \Omega_b^+ + \Omega_c^+ - \Omega_d^+) \quad (222)$$

$$\Omega_{T_{2z}}^+ = \frac{1}{2}(\Omega_a^+ + \Omega_b^+ - \Omega_c^+ - \Omega_d^+) \quad (223)$$

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(220)が電子状態 2A_1 に対応し、式(221) ~ (223)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7(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7(b))点が異なる。

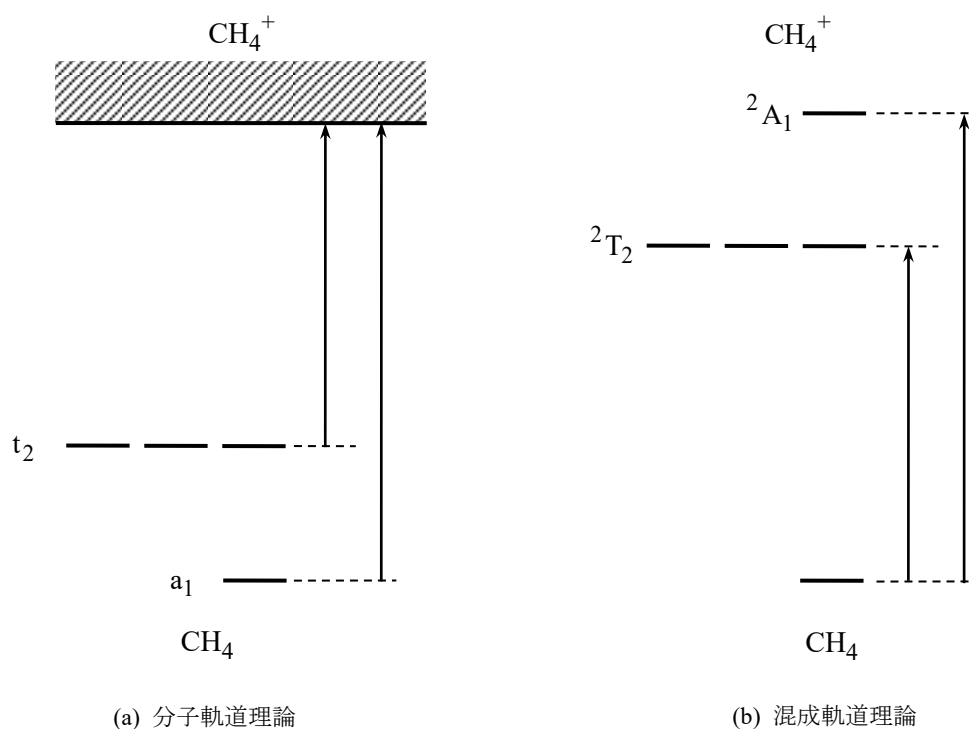


図7. CH_4 の2つのイオン化エネルギー説明図

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, 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, 1990年)
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¹⁾)
6. ボール「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**, 1492–52 (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) URL は下記。
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 , Have Orbitals Really Been Observed? *J. Chem. Educ.* **78**, 877 (2001). (Letter) (DOI: 10.1021/ed078p877.2)
17. E. R. Scerri, Have Orbitals Really Been Observed? *J. Chem. Educ.* **79**, 310 (2002). (Letter) (DOI: 10.1021/ed079p310.1)

¹ 第1刷は1988年。

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)

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。

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2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
