分子軌道の特徴づけ

原子の（1 電子）波動関数は，

$$\begin{aligned}\Psi_{n,\ell,m} &= R_{n,\ell}(r)\cdot\Theta_{\ell,m}(\theta)\,\Phi_m(\phi)\\ &= R_{n,\ell}(r)\cdot\Theta_{\ell,m}(\theta)\,e^{im\phi} && \Phi_m(\phi)=e^{im\phi}\text{とした} \qquad (1)\end{aligned}$$

と書けた。この波動関数は，主量子数 n，方位量子数 ℓ，磁気量子数 m という量子数でラベルされている。ℓ は角運動量の自乗の量子数であり，m は角運動量の z 成分の量子数である。原子の波動関数が n，ℓ，m でラベルされるのは，原子が球対称であり，ハミルトニアン $\hat{H}$ と $\hat{\boldsymbol{\ell}}^2$，$\hat{\ell}_z$ が可換だからである。

一方，2 原子分子は**分子軸**（ぶんしじく）（これを z 軸にとる）のまわりの回転に対して対称であるから，$\hat{H}$ と $\hat{\ell}_z$ だけが可換であり，$\hat{\boldsymbol{\ell}}^2$ はこれらと交換しない。2 原子分子の波動関数を楕円体座標 (ξ,η,φ) を用いて表し，$\hat{\ell}_z$ の量子数を λ で表すことにすると，2 原子分子の波動関数は n と λ でラベルされることになる。すなわち，

$$\Psi_{n,\lambda} \;=\; f_{n,\lambda}(\xi,\eta)\,e^{i\lambda\varphi} \qquad (2)$$

と書ける。λ は $\hat{\ell}_z$ の量子数なので原子波動関数の m に相当し，$\lambda = 0, \pm1, \pm2, \cdots$ の値をとる。また $\hat{\ell}_z = -i\hbar\,\partial/\partial\varphi$ を $\Psi_{n,\lambda}$ に作用させると，

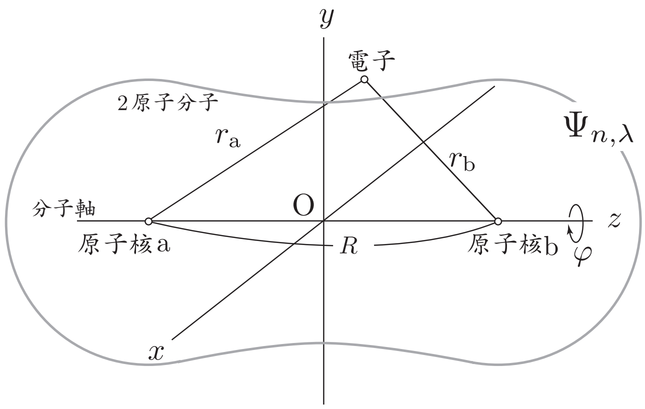

図 1: 2 原子分子の楕円体座標

$$\begin{aligned}\hat{\ell}_z\Psi_{n,\lambda} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(f_{n,\lambda}(\xi,\eta)\,e^{i\lambda\varphi}\right) = -i^2\hbar\lambda\cdot f_{n,\lambda}(\xi,\eta)\,e^{i\lambda\varphi} && \text{微分した}\\ &= \lambda\hbar\Psi_{n,\lambda} && \text{整理した} \qquad (3)\end{aligned}$$

を得る。すなわち $\hat{\ell}_z$ の固有値は $\lambda\hbar$ であることがわかる。また，$\Psi_{n,\lambda}$ に対応するエネルギー固有値が n と $|\lambda|$ で決まることを考えると，$\lambda = \pm1$ や $\lambda = \pm2$ の状態は 2 重に縮退していることがわかる。以上を基に，**分子軌道も原子軌道と同様に角運動量で特徴づけることができる。** 具体的には，以下のようにとり決められている。

分子軌道の記号

1. 角運動量の分子軸方向の成分の固有値 $\lambda\hbar$ を記号で表す。具体的には，$|\lambda| = 0, 1, 2, 3, \cdots$ に対して，$\sigma, \pi, \delta, \phi, \cdots$ を割り当てる。これは，多少限定的であるが，次のように言い換えることができる。
   - 分子軸を含む節面がない。つまり，分子軸に回転対称である。$\longrightarrow$ **σ 軌道**（シグマきどう）
   - 分子軸を含む節面が 1 枚ある。$\longrightarrow$ **π 軌道**（パイきどう）
   - 分子軸を含む節面が 2 枚ある。$\longrightarrow$ **δ 軌道**（デルタきどう）
2. 軌道の対称性で区別する。
   - 分子中心に対して対称の場合は，上の記号の右下に g を添える。
   - 分子中心に対して反対称の場合は，上の記号の右下に u を添える。

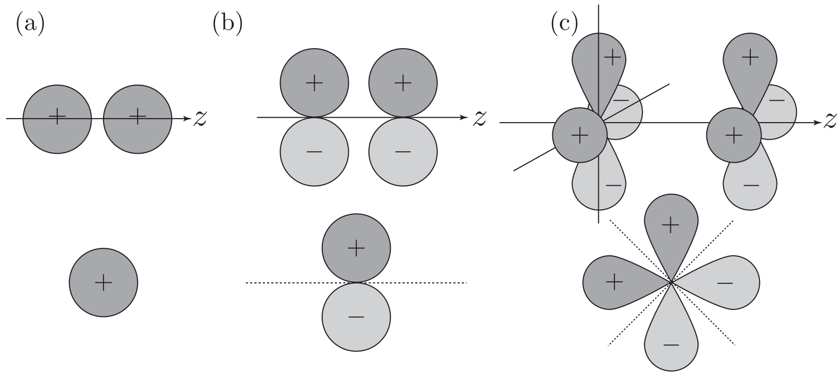

図 2: 2 つの原子軌道から分子軌道の対称性を推測する。下段は分子軸方向（z 軸正方向）から見た図である。(a) s 軌道を 2 つならべると，分子軸に関して回転対称（分子軸をつまんでくるくる回しても電荷の分布がそのままの状態を維持する）となる。(b) p 軌道（ただし，分子軸を z 軸とした場合，p_x と p_y にかぎる）を同位相でならべると，分子軸を含む節面（下段の図に点線で表している）があることがわかる。(c) $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ 軌道を同位相でならべると，分子軸を含む節面が 2 枚あることがわかる。