

分子軌道法によって得られる分子の電子構造に理論的正当性は与えられているか？

我々は、分子軌道計算から分子の電子密度、結合次数、population、さらに原子や原子間のエネルギーやエネルギー密度などを求め化学現象との対比をしています。

私は、それらの指数が果たして理論的根拠を持っているかということに疑問を感じました。すぐに分かったことは、それらの指数は理論的根拠を有していないということでした。厳密に言えば、今までの膨大な量の計算による電子構造解析は無意味だったということになります。要点は、分子軌道を求めるとき、基底関数の係数は（分子全体に広がる）分子軌道のエネルギーを、定在波となるように最適化するように決定されるのであって、分子の部分に関して是最適化されていないということです。

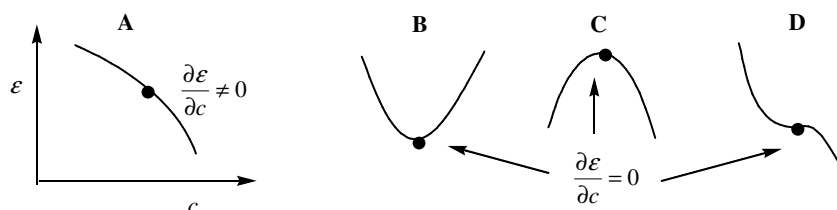


図1. 波が定在波であるためには c の変化に対し ϵ は B, C, (D) である。

余談ですが、多くのテキストには“ ϵ を最小にするため c で偏微分する”と書かれていますが、必ずしも正しくはありません（2次微分の符号による判定がないため）。正しくは、“定在波の波動関数を求める”ということです。

（繰り返し）

基底関数の係数 (c) をもとに、電子密度または atomic population, 結合次数または atomic bond population, さらには原子上のエネルギー密度や、全エネルギーの原子と原子間への帰属などが行われています。上に述べたように c は分子全体のエネルギーに関して最適化されているのであって分子の部分に関しては最適化されていません。結論として c をもとにした分子指数は意味がないということになります（こりゃ～大変だ!）。

蛇足ですが、基底関数の atomic orbital population が 2 以上になることがあります。これは c が分子内の部分に関して最適化されていないという典型的な例と思います。