

## 報告

## 点群と量子化学

金崎英二

徳島大学ソシオテクノサイエンス研究部 ライフシステム部門

要約：工学部化学応用工学科の専門科目「量子化学」について、講義内容の改訂案を述べる。改訂内容は、点群の応用を新たに付け加えることであり、分子軌道法への点群の応用がその主眼である。内容は、第一に点群を用いてベンゼン等の分子軌道を決めることである。その後、分子の低位の一電子励起状態の既約表現を決め、更に電子遷移の選択則を説明する。講義時間の制限から、指標表や表現行列及び既約表現等の基礎的な事項の説明や可約表現の簡約化の説明等は演習による。化学における対称性の理解は重要であり、本改訂により化学の諸分野での学生の理解が深まると考える。

(キーワード：量子化学, 点群, 学部教育)

## Point group in quantum chemistry

Eiji KANEZAKI

Institute for Technology and Science, The University of Tokushima

(Key words: quantum chemistry, point group, undergraduate course)

## 1. 何が問題か

本稿は、先に発表した「量子化学で何を教えるか」<sup>1)</sup>の続論である。「量子化学で何を教えるか」では、工学部化学応用工学科（以下「本学科」と記す）で開講する「量子化学」の講義内容について述べた。「量子化学」の講義内容は分子軌道法の初歩である。その際、残された問題として、分子の対称性や電子遷移の選択性及びバイブロニックな問題等があると述べた。これらの内容は「量子化学」に含める必要があるものの、その方策が見当たらないと述べた。本稿ではその対策を考える。

## 2. 点群はなぜ量子化学に必要か

化学と群論との接点が多い。その理由は、化学では分子構造が重要だからである。たとえば、 $C_2H_6O$  という組成式で表される有機化合物にはエタノール ( $C_2H_5OH$ ) とメチルエーテル ( $CH_3OCH_3$ ) がある。これらの化合物は、互いに分子構造が異なる構造異性体であり、性質や反応性も異なる。異性体には構造異性体以外にも多数の種類がある。互いに異性体である化合物は有機化合物のみでなく金属錯体でも知られている。これら異性体は、何らかの意味で分子構造が違う化合物同士である。大学低学年では、分子構造の違いを分子模型を用いた簡便な方法で紹介する。群論（点群）は、対

称性を用いて分子構造を定量的に表現する方法の一つである。無論、分子の種類は多く、分子構造もそれに応じて多様である。同じ点群に属する分子も多数存在する。しかし、構造が類似した分子でも、特定の原子や官能基の周辺の原子配置や、立体的な原子団の並び等を詳細に比べれば異なる構造を持つ。そうした議論には点群が有効である。

点群では、分子構造の違いを対称性の違いに置き換えて表現する。従って、点群は「分子の対称性」等の標題で説明される場合が多い。その内容は幾つかに分類される<sup>2)</sup>。たとえば、有機化学反応の選択性（Woodward-Hoffmann 則<sup>3)</sup>）では、光励起状態を経た反応の選択性をフロンティア軌道の対称性によって議論する。また、分子分光学的な赤外及びラマンスペクトルの解析では、分子振動の対称性を用いて議論する<sup>4)</sup>。尤も、分子分光学を独立の科目として開講している工学部は少ない。更に、錯体化学での配位子場分裂の説明には  $d$  軌道の対称性を用いる<sup>5)</sup>。これらの議論では点群を用いる。一方、結晶の対称性は並進を含む空間群を用いて説明する<sup>6)</sup>。螺旋軸という奇妙な対称軸は空間群で用いられる対称要素である。空間群は、回折法による結晶構造解析で用いられる。分子軌道法で有用なのは点群である。上記の「残された問題」中の分子の対称性や電子遷移の選択性

等は全て点群によって説明される<sup>4)</sup>。従って、本稿では分子軌道法を主体とする量子化学の講義に点群を組み込む工夫について述べる。

群論とりわけ点群は、学部で開講される幾つかの専門科目中に共通に含まれる有用な基礎的知識である。その知識があれば、化学における諸問題の議論を簡単にできる。しかし、点群を主たる内容とする科目は本学科では開講されない。その理由は「点群は化学結合の理解を助ける手段であり、化学結合そのものの議論を含まない」ので、独立の講義科目にする必要はないという認識である。一方で、たとえば微分・積分学、微分方程式論あるいは線形代数学等の数学科目は独立に開講される学部専門科目である。これらの科目の役割は、点群と同じく化学の理解を助ける手段である。このことを考えると、本学科での群論の取扱いは少し均衡を欠く印象を受ける。しかし本稿では、現状を変更せずに何ができるかを考える。「量子化学」の構成をどうするかが焦点である。

### 3. 教科書の構成

先に「量子化学」の教科書として紹介した教科書は点群についての記載が少なく不十分である。点群の化学への応用を謳う教科書のうち<sup>4), 7)</sup>, コットンの教科書を検討する<sup>4)</sup>。この教科書は随分昔に出版され、他の成書中でも参考文献の一つとして登場する。何より内容が平易であり、学部専門科目の教科書としてふさわしい。内容構成に検討の余地があるものの、点群の化学への応用としてはまともなものである。この教科書(日本語版)の目次を下記に示す。

第 1 章 序論/第 2 章 群論-定義と定理/第 3 章 分子の対称性及び対称性群/第 4 章 群の表現/第 5 章 群論と量子力学/第 6 章 対称性適合線形結合/第 7 章 対称性からみた分子軌道理論/第 8 章  $AB_n$  型分子の混成軌道と分子軌道/第 9 章 配位子場理論/第 10 章 分子の振動

このうち第 1 章から第 6 章迄は群論の原理の説明と定式化であり「群論の基礎」である。第 7 章から第 10 章のうち、「量子化学」と内容が重なる

のは第 7 章である。第 8 章は原子価結合法での混成軌道の取扱いであり、第 9 章は  $d$  軌道の対称性、第 10 章は分子分光学である。群論の基礎と第 7 章とで邦訳の全ページ数(約 340 ページ)の約 6 割(約 200 ページ)を占める。第 7 章では、主にナフタレン分子の分子軌道と軌道エネルギーが解説される。しかし、「量子化学」で登場するのはベンゼンだから、点群の応用でもベンゼンの分子軌道を詳述しなければ「量子化学」の講義内容の連続性が保てない。従ってコットンの教科書を使用するのなら「群論の基礎+第 7 章の修正版(ナフタレンをベンゼンに変更)」を講義する第 1 案か「群論の基礎+追加の章(ベンゼンの分子軌道)+第 7 章」を講義する第 2 案のどちらかである。第 1 案は教科書中の記述を、全部、ナフタレンからベンゼンに書き換えなければならない。それは事実上、第 7 章を書き換えることになるし、教科書中の例題に相当する部分を講義で使えなくなる。このことは、例題中心の「量子化学」の講義方針に沿わない。従って、第 1 案は却下である。

「量子化学」で取り扱う分子軌道法では、永年方程式の対角化による軌道エネルギーと分子軌道の決定を主に講義する。シュレディンガー方程式と変分法を用いて永年方程式を求め、その解を計算する。対象は  $\pi$  軌道である。現在、例として取り上げるのはエテン、アリルラジカル、ブタジエン(シクロブタジエンを含む)、ベンゼンの順に  $\pi$  系を拡張した分子である。しかし、点群を追加するのなら、取り扱う分子数を減らす必要があるだろう。ベンゼンでは  $6 \times 6$  の行列式を解く。得られた 6 次方程式は、有理数の範囲内で因数分解できる。従って、永年方程式の対角化による方法と、群論による方法とをベンゼンを例にして比較できる。しかし、ベンゼンの分子軌道を点群で詳述した教科書がないことが事情を少し複雑にしている。先のコットンの教科書ですらも肝心な部分の記述が少ない。従ってベンゼンの議論では教科書は公式を引用する目的のみに使用する。以下では第 2 案を「量子化学」の内容に含める算段を述べる。点群に割ける時間は最大 3 時間と見積もるので、第 2 案の内容を 3 回の講義で済ませる算段を述べる。

#### 4. どうすればいいか

コトンの教科書で約 200 ページある内容を 3 回の講義で済ますには、内容を大幅に圧縮するしかない。圧縮する箇所は、「群論の基礎」の部分である。上述のように、点群のみを用いるので、「群論の基礎」では点群の基礎知識に限る。そうすると、「群論の基礎」の内容は「群の定義/対称操作と点群/点群の指標表/必要な式」である。ここでは、ベンゼンの分子構造は点群  $D_{6h}$  に、ナフタレンの分子構造は  $D_{2h}$  に属すると述べる。ベンゼンの分子構造は点群  $D_6$  に属する。しかし分子軌道は  $2p_z$  軌道を基底とするので、原子軌道の対称性(分子面での鏡映反対称性)を考慮して、ベンゼンの分子軌道は、より対称性の高い点群  $D_{6h}$  で議論するのが通例である。分子構造の対称性と分子軌道の対称性とを同一とすることの妥当性は、時間が許せば、最後の電子遷移の項で述べる。「群論の基礎」に含む「必要な式」は以下の式 (1) ~ (4) である。

$$N_n = \frac{1}{h} \sum_R g \gamma^n(R) \gamma(R) \quad (1)$$

$$\psi(n) = \frac{1}{h} \sum_R \gamma^n(R) R_{op} \chi_i \quad (2)$$

$$\gamma(R) = \gamma_1(R) \gamma_2(R) \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_{ij} = \int \chi_i \mathcal{H} \chi_j d\tau \quad (4)$$

このうち、式 (1) は可約表現を既約表現に簡約する際、簡約後に既約表現  $n$  が含まれる数  $N_n$  を与える。式中、 $h$  は群の位数 (対称操作の総数)、 $g$  は類の数 (同種の対称操作に分類される数; たとえば指標表中  $3C_2$  と表される対称操作では  $g=3$ )、 $\gamma^n(R)$  は指標表中の既約表現  $n$  に属する対称操作  $R$  の指標である。 $\gamma(R)$  は対称操作  $R$  に対する可約表現行列の跡である。式(2)は既約表現  $n$  に属する対称関数  $\psi(n)$  を与える。式中、 $R_{op} \chi_i$  は表現行列の基底 (原子軌道)  $\chi_i$  に対称操作  $R_{op}$  を施した結果 (これもまた原子軌道) である。式(3)は、対称操作  $R$  に対する既約表現 1 の指標  $\gamma_1(R)$  と 2 の指標  $\gamma_2(R)$  の直積  $\gamma(R)$  を与える。式(4)はハミルトン演算子  $\mathcal{H}$  の行列要素  $\mathcal{H}_{ij}$  を与える。ここで、ハミルト

ン演算子を挟む関数は、式中に示す原子軌道でもよいし、式(2)に示す対称関数 (分子軌道) でもよい。

これらの式の導出過程を全部説明すると時間が不足し、先の第 2 案は到底終了しない。従ってこれらの式は証明を省略して用いる。いわゆる「天下り」で式を用いる。これは論理の飛躍であり、講義では禁じ手とされる。しかし、時の経過とともに学問は進歩し、学部専門科目として教授すべき内容も増加の一途を辿る。増えた内容を同じ時間内で教授するには何かを捨てなければならない。たとえ、論理の飛躍があっても、量子化学における点群の有用性を述べるのは有意義である。しかし、学生にとってこの論理の飛躍は点群の理解を阻害する一因である。そこで、この飛躍を埋める救済策として、式の導出の説明に遠隔教育用ツール「i-Collabo」を用いることや、教科書を紹介する。今後こうした救済策を他にも工夫して案出し、論理の飛躍を埋める努力が必要である。

#### 5. 講義内容

第 2 案の講義は以下の順序で行う。

第 1 節.対称操作に対する基底関数の表現行列/  
第 2 節.表現行列の簡約化による既約表現/第 3 節.  
既約表現に属する対称関数/第 4 節.分子軌道のエネルギー/  
第 5 節.エネルギー準位図と電子遷移の選択則

第 1 節では分子の  $\pi$ -LCAOMO を与える原子軌道を基底関数とする表現行列を決める。基底関数とは、ベンゼンでは 6 個の炭素原子の  $2p_z$  軌道であり、ナフタレンでは 10 個の炭素原子の  $2p_z$  軌道である。この表現行列を第 2 節で式 (1) を用いて簡約し、表現行列が含む既約表現の種類と数を求める。これは全ての基底関数と、全ての対称操作とについて実施するので膨大な計算である。従って、この部分は例示に留める。第 3 節では既約表現毎の対称関数を式(2)を用いて求める。この計算は全ての対称操作に対して実施する必要はなく、類毎に実施すればいい。ベンゼンではここで求めた合計 6 種の対称関数そのまま  $\pi$  分子軌道を与

える。しかし、ナフタレンでは第 4 節で分子軌道のエネルギーを計算した後、さらに対称関数の線形結合により分子軌道を求める。これは式(4)の行列要素を含む永年方程式が、4 種類の既約表現に属する対称関数では対角化できないからである。そうした議論の末、既約表現毎の分子軌道と軌道エネルギーが得られる。ベンゼンでは、点群を用いない結果を既に得ているので、それとの一致が確認できる。しかしナフタレンではそうではない。最初にベンゼンを取り扱うのはそのためである。ベンゼンは計算量は大きい、ここ迄の議論は単純である。軌道エネルギー計算には、ヒュッケル近似を用いる。その後、基底状態と励起状態間の遷移エネルギーを計算し、文献値を用いて評価する。しかし、ヒュッケル近似を用いるために、同じ計算値を持つ遷移エネルギーが全く異なる実測値を持つことも指摘する。

第 5 節では、分子の電子配置を決めた後、基底状態が属する既約表現を式(3)を用いて求める。これを幾つかの低位の一電子励起状態についても実施する。その後、基底状態から一電子励起状態への双極子-双極子遷移における選択則を式(4)を用いて議論する<sup>8)</sup>。その際、式(4)の右辺でハミルトン演算子を挟むのは分子軌道である。遷移エネルギーの評価は、吸収スペクトルの文献値を用いるので、これ以外の電子遷移の説明は省略する。第 5 節で述べる双極子-双極子遷移の選択則こそが、点群を量子化学に含める最大の理由である。電子遷移の選択則は、電子状態が属する既約表現を決めなければ議論できない<sup>9)</sup>。尤も、ベンゼンではフロンティア軌道がいずれも 2 次の既約表現に属するため、低位の一電子励起状態への電子遷移には禁制遷移が含まれる。ベンゼンの禁制遷移は低温での発光スペクトル中に観測され<sup>10)</sup>、その議論は興味深い。「量子化学」の守備範囲を超える。従って、点群の量子化学への応用では、双極子-双極子遷移の選択則までをその内容とする。一方、先に「残された問題<sup>1)</sup>」と述べた問題の内、パイブロニックな問題は依然そのままである。この問題を取り扱うには、更に「時間を含まない摂動論」の知識が不可欠である。様々に検討したが、現状では、この問題も学部専門科目の守備範囲を超え

ると結論した。

## 6. 結局、「量子化学」の構成はどうなるのか

「量子化学」の内容は概ね二つに分かれる。前半では原子軌道であり後半が分子軌道である。上述の講義内容では、後半の分子軌道の説明で点群の化学への応用を説明する。このことの是非を考える。点群は講義の前半で説明することもできる。その場合には、先に述べた  $d$  軌道の説明を実施することになる (別案 1)。しかし、前半の内容が大きくなり、後半の分子軌道の説明に充てる時間が不足し、「量子化学」の目的は果たせない。更に別案として、分子軌道法でなく原子価結合法を点群を用いて説明することもできる (別案 2)。しかし、「量子化学」の講義では原子価結合法は分子軌道法と比較するために紹介するのみであり、最小限の説明はしない<sup>1)</sup>。従って、この案は妥当ではない。「量子化学」の前半では内容を圧縮して述べ、後半を膨張させて分子軌道法への点群の応用を述べる。

量子化学は量子力学の化学への応用であるから、化学への応用に言及する必要がある。従来の講義では、固体の電子帯と分子軌道との関連を述べて講義の締めくくりとした<sup>1)</sup>。しかし、点群の説明を含めると、これを変更せねばならない。変更後の締めくくりは電子遷移の選択則である。有機分子の電子遷移が点群でどのように説明され、それが化学の研究に用いられた経過を少し述べる。

## 7. 点群と「量子化学」

点群を「量子化学」に含めるには合計 3 案あると述べた。そのうち別案 1 は魅力的である。錯体化学と量子化学とを併せて一つの科目として講義する場合はこの案を選ぶだろう。大学によっては、工学部に量子化学が開講されず、錯体化学 (又は無機化学) のみが開講される場合がある。その場合にも別案 1 は考慮されていい。

「量子化学で何を教えるか」<sup>1)</sup>でも述べたが、大学での講義では、良い教科書の存在は重要である。良い教科書の一般的な条件は既に述べた<sup>1)</sup>。「点群と量子化学」の教科書について更に追加する条件は、「点群での数式の導出が分かり易く説明

されていること」や「点群を用いた分子軌道法によるベンゼンの取扱の詳細を含む」ことである。コットンの教科書<sup>4)</sup>を凌駕する斬新な教科書の出現を切望する。

最後になるが、本学で「量子化学」を担当して毎年思うことは、その履修者数の少なさである。自らの不明を棚に上げて述べると、その理由の一つは、高校理科との連続性が希薄なことだと推測する<sup>11)</sup>。「量子化学」は「水素原子の発光スペクトル」から始まる。このことに関係ある高校理科の事項は、高校理科「化学 I」での金属の「炎色反応」である<sup>12)</sup>。この炎色とは、「揮発した金属原子からの可視部の発光」である。高校理科「化学」の説明文中に、たとえば、「炎色は、量子化された原子のエネルギー準位間の可視部の電子遷移である」旨を追加し説明すれば、「量子化学」の履修者が少ないという事態は改善されるのではないかと思考する次第である。

#### 参考文献及び脚注

- 1) 金崎英二：量子化学で何を教えるか：「アトキンス物理化学」の教材研究，大学教育研究ジャーナル，8，122-127，2011.
- 2) 犬井鉄郎，田辺行人，小野寺嘉孝：応用群論，裳華房，1986.
- 3) R.B.Woodward & R.Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry, VCH Publishers, 1970.
- 4) F.A.Cotton, Chemical Application of Group Theory 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., 1963;邦訳，中原勝儼：群論の化学への応用，丸善，1980.
- 5) 上村洗，菅野暁，田辺行人：配位子場理論とその応用（物理科学選書 4），裳華房，1970.
- 6) 桜井敏雄：X 線結晶解析（物理科学選書 2），裳華房，1997.
- 7) 新楽和夫：群論入門（共立全書 168），共立出版，1970.
- 8) この議論では，式 (4) の左辺を遷移確率  $P_{ij}$  に，右辺のハミルトニアンを電気双極子モーメント ( $-er$ ) に置き換える。ただし  $e$  は電子の電荷， $r$  は双極子ベクトルである。
- 9) このことは少し説明を要する。式 (4) は実関数を用いた積分式であるから，積分の知識があれ

ば式の値は求められる。しかし，そうした数値計算をしなくても「積分値がゼロか否か」が点群で容易にわかるということが重要である。

- 10) 井早康正編：励起三重項状態（化学の領域増刊 108 号），南光堂，1975.
- 11) 金崎英二：物理化学で何を教えるか，大学教育研究ジャーナル，10，49-54，2013.
- 12) 「炎色反応」とは，溶液中の金属イオンが加熱され，揮発した金属原子が呈する可視部の発光とされる。しかしこれは誤った表現である。この発光は原子の励起状態からのエネルギー緩和現象である。エネルギー緩和現象を「反応」と呼ぶのは適切ではない。従って本文中では単に「炎色」とした。