

● 球の対称性がイメージできません。

→ 地球に見立てた球状の原子において、北極、南極、および赤道上の経度 90 度間隔の 4 点に 3 つの 2p 軌道の先端が向いているものとします。つまり、 $2p_z$ に電子が入っているときに、北極、南極周囲の電子密度が高くなっていると説明されるものとします。これに対し、3 つの 2p 軌道 ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) に電子が 1 つずつまたは 2 つずつ入っているものとします。この時、各 2p 軌道の先端の付近の 6 か所で電子の密度が高くなるのではなく、緯度、経度（つまり、極座標の表現では、 θ や ϕ ）のいずれにも依存せず、地表のどの地点でも同じ密度で電子が存在することになります。このような状況を、電子の存在密度が球の対称性（球の中心を通る軸に対してであれば、どのような回転を加えても変化しないような対称性）をもつと表現しました。

● p30、図 2.2 について、詳しくは電子軌道の形ではないということですが、二乗 $Y^2(\theta, \phi)$ の形はどういった図なのか。

→ p30、図 2.2 は、原子軌道を表す波動関数のうち、球面調和関数 Y の二乗を、角度 θ, ϕ に対して、原点からの距離として $r = Y^2$ をプロットしたものです。一般に、このような軌道の概形図のもつ、ひとつずつのふくらみの部分（波動関数（定常波）の腹に相当するもの）をローブと表現したりします。

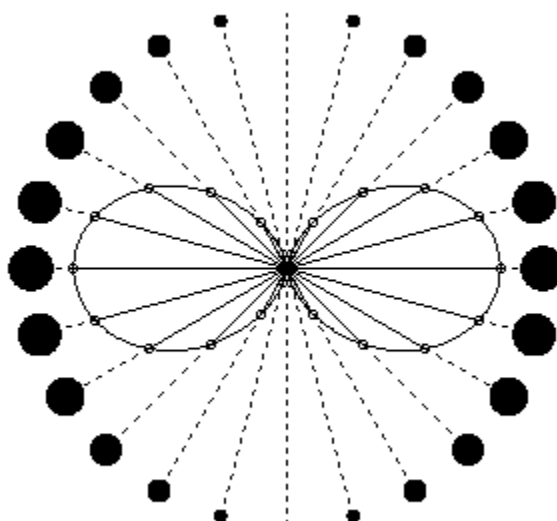
波動関数（のうちの球面調和関数）を二乗してはいますが、**このローブの形は、電子が存在する空間を表すわけでも、または、電子の確率密度がある値以上（たとえば 90 %以上）となるように囲んだ空間を示すものでもありません。**球面調和関数の二乗 Y^2 を角度 θ, ϕ に対してプロットしただけでは、動径分布が一切考慮されていません。波動関数の形、すなわち電子の軌道の形を電子の存在する領域として考えるためには、電子の存在の確率密度が比例する関数として、 $\{R(r)Y(\theta, \phi)\}^2$ を考えなくてはなりません。そのため、授業では、非常に大雑把ですが、**各軌道の動径分布関数の極大をもつような距離の球面付近で、ローブの突き出しているように見える方向、たとえば $2p_z$ 軌道だと、北極付近と南極付近、言い換えるとローブの突き出した先端付近にほとんどの電子が存在している**と説明しました。

というわけで、通常「軌道の概形」と言っている形で見かける図のほとんどは、「球面調和関数の角度依存性」などのことばで表現しなくてはならないものです。とはいえ、低学年などでは、原子軌道の数式的な立ち位置の説明が必要になる動径波動関数と球面調和関数などの概念が未導入なので、単に軌道の概形と表現してしまっています。**軌道、つまり波動関数を完全に示したものではない**といえ、電子が多く存在する方向を強調して示す形になっていますし、波動関数の重要な概念である節面もイメージしやすい図形になっています。

また、表現方法として、動径方向の分布まできちんと反映させつつ、原子がつくる結合の方向までをわかりやすくイメージさせる方法というのがなかなか見つからないところなのでしょう。更には、動径方向の分布まできちんと議論するためには、動径波動関数に含まれる核電荷パラメータ Z を正當に反映させ、異なる原子ごとにローブの大きさを変えて表示することが必要になってしまいます。そこまでの厳密性を要求されることはほとんどないでしょうし、また、ローブ全体に電子が入っているという（誤った？）イメージを持ったとしても、結合の方向性を定性的に議論、考察する際にはあまり大きな支障になりませんので、正確なコメントを見かけることが少ないのかもしれません。

念のため、少々蛇足ながら補足をしておきます。例として二次元 (r, θ) に落とし込んだ原子の 2p 軌道を考えることにしましょう。ここで、球面調和関数は、 $Y(\theta) = \sin \theta$ (8 のような p 軌道) と、 $\cos \theta$ (∞ のような p 軌道) になります。デカルト座標の表現では、各点 (r, θ) を、 θ を媒介変数として、それぞれ、 $r = Y(\theta)$, $x = r \times \cos \theta$, $y = r \times \sin \theta$ で作図することができます。

右図を見て下さい。中心の位置を原子核とします。この原子核の位置で隣接した 2 つの楕円が、よくある（二次元の）2p 軌道の形、ローブとして示されるような図です。これは、 x 軸からの反時計回りの角度、つまり偏角 θ に対し、 $r = Y^2 = \cos^2 \theta$ で計算される動径の長さをプロットしたものです。（二乗を取らず、代わりに、 r



$=Y = |\cos \theta|$ をプロットすると、この 2 つのローブは楕円の代わりに円になります。)

ここで、対応する偏角 θ に対して動径の長さ $r = Y^2 = \cos^2 \theta$ をプロットしているということの意味は、図においてそれぞれの角度ごとに描かれている放射状の動径について、中心からこの 2p 軌道の形と言っている図形との交点（白いマルを付しました）までの長さが $r = Y^2 = \cos^2 \theta$ だということです。つまりこのように球面調和関数（やその二乗）の角度依存性で描かれたローブは、原子核位置から放射状に描かれる動径方向の半直線が、そのローブ表面と横切るまでの長さに意味があるのです。

上の繰り返しになりますが、このような $r = Y^2$ で示されたようなローブの形に関わらず、動径分布関数がほとんど値を持たないような距離には、電子はほとんど存在していません。この図では、動径の延長上に、面積が Y^2 に比例するように $Y = \cos \theta$ の値に比例した半径をもつ黒丸を書き込みました。この黒丸の並んでいる円の半径が実際（3 次元）の水素原子の 2p 軌道についての動径分布の極大である $4a_0$ 付近、または L 殻が最外殻であるような原子の場合は原子半径程度と考えていただければ、この黒丸の分布が実際の（二次元の）2p 軌道の電子の空間分布のイメージに近いと言って良いと思われます。

● 電子軌道の概形や電子の存在の測定方法。

→ 電子軌道（軌道、波動関数）の形という定義が、球面調和関数（またはその二乗）の角度依存性を表すのであれば、一つ上の質問でも答えているように、たとえば教科書 p30、図 2.2 のようなものが厳密な図であると言ってよいです。

動径波動関数まで考慮した軌道の形は、たとえば 2s 軌道がきちんと二重の同心球状に表現されていたり、2p 軌道が単なる 2 つのローブだけで示されておらず、また、3p 軌道でも同心球状の節面が見えていたり、などが正しく反映されているかどうかで判断することができるとでしょう。たとえば、ウィキペディア「電子軌道」では、「水素原子における電子の軌道はエネルギーの固有関数である。」というキャプションと共に HAtomOrbitals.png という図が掲載されています。是非参照してみてください。

図の投稿者 FlorianMarquardt

図の投稿日付 2002.10.14

図の参照先 <https://ja.wikipedia.org/wiki/電子軌道#/media/ファイル:HAtomOrbitals.png>

又は <https://en.wikipedia.org/wiki/User:FlorianMarquardt>

● 教科書 p30 の図 2.2 の説明の際に、 $Y^2(\theta, \phi)$ の形 (= 球面調和関数の二乗) という表し方をしているとしたが、他の教科書の図よりも角ばっているのは何故ですか。

→ ポリゴンの表示で立体を表すために、値を計算する格子点の間隔を広くとっているためと思われます。

● d 軌道や f 軌道の場合でも、電子の存在確率を計算するときに球面調和関数の二乗の和が 1 になる (θ や ϕ に対する依存性を失い、球の対称性の分布になる) ようになっているのでしょうか。

→ 当然そうになっていると思います。むしろそうっていない方が不自然ですよ。

具体的な式の表示については、書籍やウェブ等を探してみてください。

● ハンドアウト p1 の下の図の見方がよくわからなかったもので、もう一度お願いします。

● プリント p1 の一番下の図を初めてみたので、読み方、何を表しているのかよくわからない。

→ 図？ 表のことでしょうか。「スレーターの規則」において、遮蔽定数を求めるための係数をまとめた表です。授業中の皆さんの反応を見る限り、ほとんどの方がスレーターの規則を過去の授業で扱った覚えがあると聞いていたと思います。念のため簡単に適用例を示しておきますが、これ以上はそれぞれで調べてみてください。

たとえば、炭素とフッ素の最外殻電子が感じる有効核電荷がどのくらいなのか（原子核からどれだけの静電引力を受けているのか）を比較するとします。炭素 $^{12}\text{C}^6$ の基底状態での電子配置は、 $1s^2 2s^2 2p^2$ ですので、最外殻電子は 2p に入っています。つまり $n=2$ です。表上の自分のグループは「2s, 2p」であることに注意して、表から自分以外の電子の遮蔽定数への寄与を読んでいきます。1s 電子 2 つは、($n=1$ なので、 $n-1$ のカラムで、) 0.85×2 です。2s 電子 2 つと残りの 2p 電子は、同じ主量子数 (n のカラムで) なので、 0.35×3 です。従って、炭素の核電荷 $6+$ から、この寄与（遮蔽定数）を差し引き、 $6 - 0.85 \times 2 - 0.35 \times 3 = 3.25$ の有

有効核電荷をもつと求められるわけです。フッ素 $1s^2 2s^2 2p^5$ では同様に $9 - 0.85 \times 2 - 0.35 \times 6$ で計算して、有効核電荷は 5.2 となります。電子が多い分、遮蔽定数は大きくなることは大きくなるのですが、同グループ (2s, 2p) 内の電子が増えても、なので 1 電子あたり 0.35 の寄与しかないので、相対的に有効核電荷が大きくなっています。このような比較をすることで、原子の大きさ (同周期なので、右側の方が小さい) や、電気陰性度の大きさ (同様に右側の方が大きい) について議論することが可能になっていたわけです。

● シュレディンガー方程式の下りが少しわからなかった。特にデカルト座標について。

→ デカルト座標とは、直交座標系のことです。実際の波動関数は極座標系で記述されますので、ラプラシアンも極座標変換してやる必要があります、そのようにして求められたものが 2.23 式となります。この授業では、2.23 式や 2.25 式を覚えたり、極座標変換によって導きだせたりする必要はありません。

● 多電子系の Schrödinger 方程式を解析的に解けないというのは、「理論的に解くことが不可能」なのか、「解くための数学を人類が知らない」なのか。

→ 太陽系 (太陽と複数の惑星) の動きの記述は、多体問題であり、解析的には解けません (一般の 3 体問題は、積分法では解けないということがポアンカレによって証明されているそうです)。これと同様です。

一電子の場合の、波動方程式は一次元で考えても $\{(-\hbar/2m)\nabla^2 + V(x)\} \phi(x) = E \phi(x)$ でした。x は、電子に関する位置の座標であり、{ } で括られた演算子部分がハミルトニアンです。ただし、 $V(x)$ は電子に対するポテンシャルで、原子核からの静電引力の大きさを表す関数だとします。

水素原子に限らなくても、たとえば H_2^+ のような一電子、二原子核の系でも、(3 体問題のように見えますが) 原子核の位置が固定されていると考える (つまり、ボルンオッペンハイマー近似を適用する) ことで $V(x)$ が記述できるようになるので、この波動方程式は解けます。その上で、取り得るエネルギーが最も小さくなるような二原子間の距離を選べばよいです。

次に、もう一つ電子を入れたような二電子の波動関数 $\psi(x_1, x_2)$ (現実的には、近似として $\psi(x_1, x_2) = \phi(x_1) \times \phi(x_2)$ のような近似をしていくのですが、いま解析的に厳密に解くことが目的なのでそのまま波動方程式が解けなくてはなりません) と考えます。 x_1 が一つめの電子の位置座標、 x_2 が二つ目の電子の位置座標です (添え字がついていますが、同じ x というグループの中での特定の数値ではなく、互いに独立した 2 つの変数です)。2 つの電子とも、一次元の移動範囲しか考えていませんが、電子が 2 つあることにより、数学的には 2 次元の波動関数として表示していることになるわけです。もし、電子を 3 次元の空間の中の波動関数として評価しようとしたら、この段階で 6 次元空間に張られる波動関数を考えることになります。これだけで面倒で挫折しそうです。さらに、ハミルトニアン部分を考えてみましょう。 $\{(-\hbar/2m)\nabla^2 + V(x)\} \rightarrow \{(-\hbar/2m)\nabla_1^2 + V_1(x_1) + (-\hbar/2m)\nabla_2^2 + V_2(x_2)\}$ とするだけでは不十分です。なお、 ∇_1^2, ∇_2^2 は、それぞれ x_1, x_2 に対するラプラシアンです。また $V_1(x)$ は、電子 1 が感じている核電荷からの静電引力です。ところが、これは電子 2 がどこに居るのかで当然変化してくるでしょう。ということは、 $\{(-\hbar/2m)\nabla_1^2 + V_1(x_1, x_2) + (-\hbar/2m)\nabla_2^2 + V_2(x_1, x_2)\}$ としなければならないということを意味しますね。または、 $\{(-\hbar/2m)\nabla_1^2 + V_1(x_1) + (-\hbar/2m)\nabla_2^2 + V_2(x_2) + U(x_1, x_2)\}$ (ただし、 $U(x_1, x_2)$ は 2 つの電子間の静電反発です) とすることになります。変な言い方になりますが、電子 1 の分布が決まらなないと電子 2 の分布も決められず、電子 2 に分布が決まらなると電子 1 の分布も決まらなという関係になっているということです。なので、これらをハミルトニアンとした、 $\psi(x_1, x_2)$ の波動方程式は、変数分離をすることができませんから解析的には解けません (複雑すぎて、二次微分方程式の積分による解法はないということです)。数値計算による近似解はきちんと得ることができますので、解がなく原理的に求めることができないとは言えないと思います。

● 1 個の電子と 1 個の原子核でしか成り立たないシュレディンガー方程式って、実際あまりつかわれなじゃないですか。

→ すでに解かれているという意味では、自分ではじめから解く必要はないですね。でも、一番の基本で導入にもよく使われますので、量子化学系の教科書には必ず紹介されていると思いますよ。

● π だけを考えるヒュッケル計算が使えないのは、どのような場合ですか。例などがあると嬉しいです。

→ 要は近似の度合いの問題です。ヒュッケル計算では定性的な議論はできますが、ラフな近似をしていますので、軌道のエネルギーの絶対値などは実験値と合致しません。また、シグマ結合のフレームワークとして分子の形を固定した後で、その上に載っている π 系のみを評価する方法なので、分子の形に対する議論にも適用できません。

● 分子軌道を求める = 軌道関数を求めるということで合っていますか。p36 の 2.58 式をみて、凄い人は「ム、これはこういう分子でこんな軌道を持っているのか」と分かるのでしょうか。

→ 分子軌道 = 軌道関数 = 電子の波動関数 = シュレディンガーの波動方程式の解、です。

p36 の 2.58 式程度であれば、凄い人でなくてもどんな軌道なのか想像がつくはずですよ。というか、この授業を受けている皆さんは、これまでに量子化学を少々なりとも齧っているはずなので、この式程度はすんなり分かってほしいところです。

ϕ_1 と ϕ_2 という基底となった原子軌道が何なのか (sp^3 混成軌道から σ 結合を作る話なのか、 p 軌道から π 結合を作る話なのか) は、この式からだけでは断定できませんが、規格化定数を C として、 $C(\phi_1 - \phi_2)$ は単なる反結合性の相互作用を表していますから、 π^* か、または σ^* です。

● 原子核からの束縛、束縛された電子という表現の「束縛」は何を指しますか。遮蔽は電子が受ける束縛の一つですか (束縛の解釈が合っているのかの確認です)。

→ 原子核の周囲にある電子は、正電荷によるクーロン引力による束縛を受けています。より強く束縛されているということは、すなわち位置エネルギーがより低い状態、より安定な状態を指します。その分、電子を無限遠の距離 (原子核からの静電引力を受けない距離) まで引き離すために大きな仕事を必要とします。

遮蔽は内殻電子が原子核からの正電荷をさえぎって、有効核電荷を小さくするときに用いる用語です。

● 2s, 2p の軌道のエネルギー差についての説明の際の「接」がよく分からなかった。→ 「節」?

● (動径分布において) 2s や 3s の軌道で、複数の山ができていくことについて、何故複数できるのかわかりません。

● 2s, 2p 軌道で山の数が違う理由を聞き逃してしまいました。2s 軌道が球の対称性を持っていることは分かるのですが。

● 2s 軌道の節という意味がわかりませんでした。s 軌道に節はあるのですか。

● 2s 軌道の $P(r)$ は 2 つの山をもつのに対し、2p では 1 つの山であることの説明の際に、「セツ」を持つ、持たないの話がありましたが、理解が追いつきませんでした。わかりやすくお願いします。

● (2) ページ目の軌道の図の説明をしていた時 (2s の山が 2 つあると説明したときの) でてきた「せつ?」がそもそも何なのかわかりませんでした。

● 2s 軌道の節が同心球上 (状) にあることが、波動関数から分からなかったもので、教えてほしいです、

→ そもそもこの件の質問がこんなにあったことに困惑しています。てっきり、いままでどこかの段階で習っているものだったのだと思ったので、授業中にそれほど詳しくは述べませんでした。これだけの質問が上げられたということは、習ってなかったのかな。

まず、定常波は、節 (せつ、定常波において振幅がゼロとなる場所) と腹を持ちます。定常波は、初めは、弦 (いと) の振動か、笛のような管中の空気の振動 (粗密波ですが) で習っているのではないかと思います。両端を固定した弦は、固定端のところでは振幅がゼロで、中央付近で最大の振幅をもつような振動、つまり弦の長さが $1/2$ 波長の振動を取ることができます。そのほか、弦の長さが $1/2$ 波長の整数倍であるような振動も許されます。これらの振動のことを、その弦の固有振動、または基準振動と言います。

さて、いま、弦の長さが $1/2$ 波長であるような振動を基本振動として考えますと、これは両端が節 (せつ、ノード) です。この基本振動に対して、二倍波、二倍振動などと呼ばれる振動では、弦の長さの中に $2/2$ 波長が収まり、代わりに振動数が 2 倍になっています。この場合、弦の中央に節が出来ています。ギターなど弦楽器の音として捉えるとき、基本振動に対して二倍振動では音が 1 オクターブ高くなっている関係です。振動数の高い状態は、すなわち振動の高い状態と言って良いです。さらに三倍振動では、弦を三等分する位置、2 か所に節が表れます。

ここまでの説明で、あれ？と思った方がもしいたら、高校物理の教科書などを見直して下さい。

さて、一次元の空間（弦や、笛など管の内部）での振動を、二次元に拡張します。まあなんでもよいのですが、長方形の薄いゴム膜を枠に嵌めたようなものを想像してください。エネルギーの最も低い基本振動は、枠の位置は固定され、節として固定されており、膜全体が上下するような振動です。膜の中央付近での振幅が一番大きいイメージですね。続いて、二倍振動です。さて、ここで、弦では二倍振動を1種類だけ考えたのに対し、面の二倍振動は基底として2種類を考えることができます。つまり長方形の膜を縦に二分して交互に上下するような振動と、長方形の膜を横に二分して交互に上下するような振動です。いずれも、基本振動しているものと比べて、新たに節（節線）が生じ、その左右、または上下で逆の振幅を保ちながら交互に振動しています。まあ、節線（長方形の膜を二分した縦または横の線）に垂直な方向に、膜上に直線を書いてやると、一次元の二倍振動に対応した動きをしているわけです。さて、一次元の弦の振動のアナログからもわかるように、この二倍振動の次にエネルギーが高くなるものは、節（線）が2つに増えたものです。節線が平行に（トリコロールのように）入ったパターンと、節線が垂直に交叉した（市松模様のような）パターンとが考えられます。定量的な考察はしていませんので、以下、詳細は割愛。

次に、波動関数について考察するため、3次元の空間内にできる定常波を考えることになります（細かいことを言うと、先ほどの説明では、1次元、2次元では周囲を固定端としていました。同様に3次元の波を考える場合も球殻内に閉じ込められた電子を考えるのであれば、この球殻の位置が固定端になり、節となります。しかし、実際の原子の場合は有限の空間に閉じ込められているわけではありませんので、開放端の扱いです）。

まず、波動関数のうち、基本振動となるものは、節が全くないタイプです。これは、主量子数 $n = 1$ に該当し、原子核の周辺で球の対称性をもって電子雲が存在し、全体で同一の符号を保ちながら位相が振動しているイメージになります（波動関数の位相ですので、電子の存在確率密度が時間により変動しているわけではありません）。主量子数 $n = 2$ の軌道は、節面が1つあるような電子雲です。二次元の倍振動でも節線を2通り描き分けることができたように、3次元の空間の中では、節を4通り描き分けることができます。このうちでも、節面が動径方向をわけるような、つまり、同心球状となっているもの、タマネギだとかマトリョーシカのような構造のものが、2s 軌道です。それに対し、この節面が原子の位置を通り、x 軸、y 軸、z 軸を2分するような面（これらの軸を法線とし、原子核位置を通る平面）であるようなものが、3つの 2p 軌道です。主量子数 $n = 3$ の軌道には、節面が2つあります。2つとも動径方向を分けるような場合は、3s 軌道、1つが動径方向を分けるようなものが 3p 軌道、2つとも動径方向とは無関係に空間を分けるようになるのが 3d 軌道です。以下、主量子数の数は、その軌道に含まれる節面の数+1 となっています。

実際に、球面調和関数の二乗の図から、節面を数えてみてください。d 軌道は空間に2回ナイフを入れてできるような形であるのにたいし、p 軌道は空間をナイフで二分するような形だと言えます。s 軌道は球の対称性をそのまま保っています。つまり、一番外側の形は、1s も 2s も 3s も球状なのですが、接面が1つあるべき主量子数 $n = 2$ の 2s は、動径方向を切る接面によって2層の同心球構造となっており、一部が 1s の内側にまで貫入しているのです。同様に、3s も3層の同心球構造となっています（2s、3s も一番外側の層が一番厚いのですが）。これが動径分布関数 $r^2R(r)$ において、2s や 3s が2山、3山になっている理由です。

● 2s < 2p となるように、軌道の貫入が起こるのはなぜか（何故、そのような関数なのか）。

→ 2s、2p など原子軌道をあらわす波動関数は、水素原子（のような原子核と電子の2体系）について解析的に解かれています。その一部がリスト化されているのが教科書 p29 の表なわけですが。このようにすでに求められているものから得られた結果として、ハンドアウトで示したような動径分布関数が分かっているのです。

● 2p 軌道に入った電子よりも 2s 軌道に入った電子の方がより強い安定化を受けることがあるのは何故か。

→ 授業でも申し上げたように、2s 軌道の一部が 1s 軌道に貫入しているからです。一方、2p 軌道は貫入していません。2s、2p 軌道にいる電子は 1s 軌道の電子から原子核の核電荷の遮蔽を受けますが、2s のうち 1s 軌道に貫入している部分については、このような内殻による遮蔽を考えなくてよいのです。

● VB 法も MO 法もどちらも変分原理によってより実験結果に近くなるとあるが、じっさい、どのくらいちがってしまうのか。

→ まず、日本語の問題。「違くなる」という表現は、せめて口語のみにしておく方が無難です。「青い」などの形容詞から「青くなる」を派生させたこととの連想なのでしょうが、「違う」は、形容詞ではなく（五段活用の）動詞です。なので、「違くなる」という表現は間違いです。言い切った形（終止形）が形容詞の「青い」と異なり、動詞では「違い」ではなく「違う」ですね（名詞化した「違い」は別の単語と捉えてください）。正しくは、どのくらい「違うのか」「違ってしまうのか」などです。（青く、はナル、ナイなどに続く場合の形容詞の連用形。五段活用の動詞の連用形の語尾は、「い」などです。違います、なんて場合ですね。擬古的な表現なら、違ひてしまふ（たがいてしまう）などでも通じますが、現代文ではあまり使いませんね。）

さて、質問者氏の質問について。ケースバイケースだと思いますし、自分で計算して数値で比べたことがあるわけではないので、断言できませんが、2割、3割くらいはあたりまえというくらいじゃないかなあ。

● VB法とMO法の違いは何ですか。VB法とMO法は、それぞれ何を計算するものか（エネルギー…）。

● LCAO近似とは、どういう式だったでしょうか。

→ VB法とMO法は、いずれも、「2つの電子の波動関数」を決めるための方法です。上でも述べていますように、多電子系をシュレディンガーの波動方程式（二次微分方程式）を解析的に解くことはできません。そのため、ハミルトニアン演算子に対して固有関数となることが分かっている関数（状態関数）を試行して、対応する固有値（その状態のもつエネルギー）を調べようとするわけです。だから、試行する仮定の波動関数が実際のものと大きく違っていると、状態のエネルギーも大きくずれてしまい正しく求まらないということになります。

変分原理では、状態関数がより正しい（実在するものに近い）ものを用いるほど、その状態のエネルギーが小さい値になるという原理を使っています。

以下、授業で説明した内容をもう一度繰り返します。

r_1, r_2 はそれぞれ電子1, 2の位置座標です。 $\phi_A(r_1)$ は、原子核Aの周囲で電子1が作っている原子軌道です。 $\phi_A(r_2)$ は、同じ軌道の式ですが原子核Aの周囲に電子2がいる状態です。

VB法では、 $\phi_1(r_1, r_2) = \phi_A(r_1) \times \phi_B(r_2)$ と $\phi_2(r_1, r_2) = \phi_A(r_2) \times \phi_B(r_1)$ の2つの状態をそれぞれ等価に考慮した混成で状態関数を近似します。すなわち、 ϕ_1 は原子核Aの周囲に電子1があり、原子核Bの周囲には電子2がある状態、 ϕ_2 は電子が入れ替わった状態に相当します。すなわち、2つの原子を近づけたときに、それぞれの電子が2つの原子核の周囲に乗り入れる、というよりも、電子の入れ替えが起きるような効果のみを考えています。

MO法では、1つの電子が2つの原子核の周囲に非局在化するような分子軌道があると考えられます。ただ、このような分子軌道をゼロから構築することは一般には非常に難しいので、分子軌道を原子軌道の線形結合、 $\phi_{MO}(r) = c_1 \phi_A(r) + c_2 \phi_B(r)$ と近似します（LCAO近似、Linear combination of atomic orbitals method）。皆さんもよくご存じの式のはずで、等核二原子分子の場合は、 $C_2 = \pm C_1 = 1/\sqrt{2}$ などとなります。さて、2つの電子がある状態関数を $\phi(r_1, r_2) = \phi_{MO}(r_1) \times \phi_{MO}(r_2)$ と書くならば、LCAOの式を代入することで、VB法と同様に原子軌道に帰着できます。実際に式を代入して展開すると、 $\phi(r_1, r_2) = C (\phi_A(r_1) \times \phi_B(r_2) + \phi_A(r_2) \times \phi_B(r_1) + (\phi_A(r_1) \times \phi_A(r_2) + \phi_B(r_1) \times \phi_B(r_2)))$ となり、4つの項の和になっています。このうち最後の2項がVB法では見られなかった項で、イオン項などと呼ぶことがある、一方の原子核上に2つの電子が非局在化した電子配置になっています。ただし、式の上で最初の2項と同じだけの寄与がある意味になります。

なので、さらによりよい近似法として、VB法とMO法の間を取ることにして、2電子の状態関数を $\phi(r_1, r_2) = C_1 (\phi_A(r_1) \times \phi_B(r_2) + \phi_A(r_2) \times \phi_B(r_1)) + C_2 ((\phi_A(r_1) \times \phi_A(r_2) + \phi_B(r_1) \times \phi_B(r_2)))$ （前半と後半で異なる係数 C_1 と C_2 を掛けた）において、変分法で C_1, C_2 を決めることができます。

●（状態を表す波動関数について、）2つの状態が独立、同時に生じているので「掛け算になる」のは何故か。波動の重ね合わせなら、和になるかと思ってしまいます。うなりは近い状態の波を足したときに積の形になりますが、それと似てるといえるのでしょうか。

→ 独立、同時に生じているということは、一方の状態がもう一方に影響を与えないということです。波動関数を足したり引いたりしてしまうと、重ね合わせになって強め合ったり弱め合ったりしてしまいます。これは、独立ではないということになります。

いきなりシュレディンガーの猫的な表現で説明しますが、たとえば、1 組 (40 人いるものとします) からクラス代表を 1 人選んだ状態を考えます。選ばれたのが誰かまだ特定されていないものとしましょう。量子力学的な立場では、1 組の構成メンバー一人ずつがそれぞれある確率で代表者になっている状態の重ね合わせで状態関数を記述します。

また、同時に 2 組 (50 人いるものとします) からクラス代表を 1 人選んだ状態を考えます。独立に選ぶとは、1 組で誰が代表になったのかが、2 組の代表が誰になるのかに影響しない (逆もしかり) ことです。

場合の数を数えるとき、互いに独立の事象であれば、積の法則を用いて、このような代表の選び方は、全部で $40 \times 50 = 200$ 通りあると計算しました。つまり、1 組のクラス代表者が 40 通りの状態の重ね合わせで示されているとして、2 組のクラス代表者が 50 通りの状態の重ね合わせで示されているならば、1 組と 2 組の両方から独立に各 1 名出すような代表者は 2000 通りの状態の重ね合わせとして示されているということです。