

0章 分子の電子状態の理論を概観してみよう。概ねは量子化学 I で説明した事の復習である。

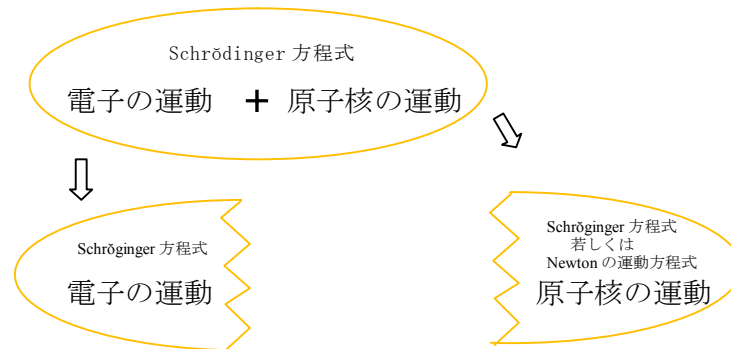
ハミルトニアン

分子を構成する原子核や電子のようなミクロな粒子の運動を記述するには、高等学校で習う Newton 力学でなくて、20世紀に発展した「量子論」が必要となる。

	古典論	量子論
非相対論	Newton の運動方程式	Schrödinger 方程式
相対論		

第5周期(Mo, Ru, Pd, Sn)や第6周期(Re, Au, Pt, Hg, Pb)などの重原子では、原子核の電荷が作る強いクーロン引力ポテンシャルの中で電子が高速で運動するために相対論が必要となる。一方、H, C, O, Nなど軽原子では非相対論で十分に正確な記述ができる。量子化学 I - II では、非相対論的な量子論の方程式である**シュレーディンガー(Schrödinger)方程式**を使う。

分子のシュレーディンガー方程式には、「原子核の運動」と「電子の運動」が含まれる。



原子核の質量は電子の質量より数千倍大きい(プロトン:電子=1800:1)。そのため、電子の動きは原子核の動きよりも圧倒的に速いので、電子の運動を考えると、原子核は止まっていると考える。上図の分離は厳密に正しい手続きではないが、Schrödinger 方程式を実際に解くためには重要である。この手続きは**Born-Oppenheimer (BO) 近似**と呼ばれる。

BO 近似を使って電子の運動だけに絞り、その運動エネルギーと電氣的クーロン引力・斥力ポテンシャルエネルギーだけを考えた非相対論的な Schrödinger 方程式は次式となる。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mu}^2 + V(\mathbf{r}_{\mu}) \right] + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|} + \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{-Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|}$$

$$\nabla_{\mu}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_{\mu}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\mu}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\mu}^2}$$

ここで $\mathbf{r} = (x, y, z)$ は電子の位置座標、 $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ は原子核の位置座標である。 N は電子数。 Z は原子番号。他の物理定数は量子化学 I で定義した通りである。

波動関数

次に N 電子の波動関数 Ψ について考える。多電子系の波動関数を考える場合、電子の座標をこれまでより厳密に考える必要がある。つまり、電子の位置座標 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ と、電子スピン座標 σ を合わせた、電子座標 $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma) = (x, y, z, \sigma)$ を考えて、これを波動関数の変数とする。

$$\Psi \equiv \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots)$$

電子の波動関数は**電子座標の交換に対して反対称**でなければならない。これは、2つの電子が同じ状態になることができないという「パウリの排他律」の別表現である。

$$\Psi(\dots \mathbf{x}_\mu, \dots \mathbf{x}_\nu, \dots) = -\Psi(\dots \mathbf{x}_\nu, \dots \mathbf{x}_\mu, \dots)$$

このような性質をもつ波動関数をいきなり作り出すことは困難であるので、その基本材料として、1個の電子の座標をもつ関数を考える。

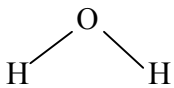
$$\varphi \equiv \varphi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{r}, \sigma)$$

電子の「スピン運動」がどんなものかは今のところ深く考えないでおき、スピンの運動を形式的に、スピン関数 $\alpha(\sigma)$ と $\beta(\sigma)$ に担当してもらう。よく言われる「上向きスピン」、「下向きスピン」に対応する。

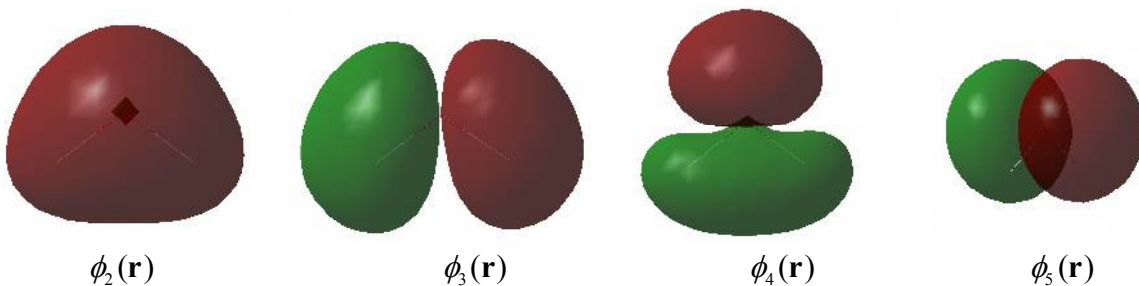
$$\varphi(\mathbf{r}, \sigma) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\sigma) \end{cases}$$

ここで $\phi(\mathbf{r})$ は1電子の位置座標の関数である。原子の場合は「**原子軌道**」なのだが、分子の場合なので「**分子軌道**」と呼んでいる。

水分子 H_2O の分子軌道を等高面図で示してみよう。分子骨格はこのような形です。



軌道エネルギーの低い順に番号を付け、最も軌道エネルギーの低い $\phi_1(\mathbf{r})$ は酸素の 1s 軌道と殆ど同じ形なので省略する。 $\phi_2(\mathbf{r}) \sim \phi_5(\mathbf{r})$ を示した。



$\phi_2(\mathbf{r}) \sim \phi_4(\mathbf{r})$ は H_2O を紙面に置いて見た図、 $\phi_5(\mathbf{r})$ は斜めにして見た図である。色の違いは+と-の位相を表している。水分子 H_2O の場合、 $\phi_2(\mathbf{r}) \sim \phi_4(\mathbf{r})$ は、酸素の原子軌道 (2s, 2p_x, 2p_y) に水素原子の成分が加わって変形したような形に見える。 $\phi_5(\mathbf{r})$ は酸素の 2p_z 軌道とほとんど同じである。

1章 分子軌道法 (Hartree-Fock 法)

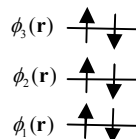
文字の使用方法 (努力目標です)

- 電子の番号 : $\mu, \nu, \lambda, \rho, \dots$
 - 原子核の番号 : A, B, C, D, \dots
 - 分子軌道の番号 : i, j, k, l, m, n, \dots
 - 原子軌道の番号 : p, q, r, s, \dots
 - 電子の座標 = (位置座標、スピン座標) : $\mathbf{x}_\mu = (\mathbf{r}_\mu, \sigma_\mu)$ 、 $\mathbf{r}_\mu = (x_\mu, y_\mu, z_\mu)$
 - 原子核の座標 : $\mathbf{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$
- 電子の数 : $2N$ 、 分子軌道の数 : M 、 原子核の数 : K 、 原子軌道の数 : L

(a) $2N$ 電子系のシュレーディンガー方程式

偶数電子で閉殻系である分子を考え、その中の電子の運動状態(電子状態と云う)を考える。

6 電子系を考えると以下のようなイメージである。



電子のシュレーディンガー方程式を0章から持ってきて再掲する (偶数電子系なので、電子数は $2N$ に変更した)。

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= E\Psi \\ \hat{H} &= \sum_{\mu=1}^{2N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_\mu^2 - \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A|} \right] + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu=1}^{2N} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} + \sum_B \sum_C \frac{Z_B Z_C e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_C|} \quad (1) \\ &= \sum_{\mu=1}^{2N} \hat{h}(\mathbf{r}_\mu) + \sum_{\mu=1}^{2N} \sum_{\nu=1}^{2N} \hat{G}_{\mu\nu}(\mathbf{r}) + \text{constant} \end{aligned}$$

波動関数は分子軌道 $\{\varphi(\mathbf{x})\} = \{\varphi(\mathbf{r}, \sigma)\}$ を使ったスレーター行列式で書く。

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & & & \varphi_N(\mathbf{x}_2) \\ \dots & & \dots & & \dots \\ \dots & & & \dots & \dots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_{2N}) & \varphi_2(\mathbf{x}_{2N}) & \dots & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_{2N}) \end{vmatrix}$$

$\varphi(\mathbf{r}, \sigma)$ を、 $\phi(\mathbf{r})$ とスピン関数 $\alpha(\sigma)$ と $\beta(\sigma)$ で次式のように書く。

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \dots & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) & & & \phi_N(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) \\ \dots & & \dots & & \dots \\ \dots & & & \dots & \dots \\ \phi_1(\mathbf{r}_{2N})\alpha(\sigma_{2N}) & \phi_1(\mathbf{r}_{2N})\beta(\sigma_{2N}) & \dots & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_{2N})\beta(\sigma_{2N}) \end{vmatrix} \quad (2)$$

$1/\sqrt{(2N)!}$ は規格化のために付けた。

波動関数 Ψ をスレーター行列式 Φ であらわすことは近似である。従って(2)式は(1)式を完全には満たさない。 Ψ を Φ に置き換えてある所以です。1 電子軌道 $\{\phi_k(\mathbf{r})\}$ は規格直交化されている。つまり次式を満たす。

$$\int \phi_n(\mathbf{r})^* \phi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & (n=m) \\ 0 & (n \neq m) \end{cases} \quad (3)$$

これは、ある分子軌道 $\phi_n(\mathbf{r})$ には、別の分子軌道 $\phi_m(\mathbf{r})$, ($m \neq n$) の成分が混ざらないことを意味している。もっと簡単に言えば、規格直交条件は、相互の似た形の分子軌道が存在しないことを保障している。ついでに述べておくと、スピン関数 $\alpha(\sigma)$, $\beta(\sigma)$ も規格直交化されている。

$$\int \alpha(\sigma)^* \sigma(\sigma) d\sigma = 1, \quad \int \beta(\sigma)^* \beta(\sigma) d\sigma = 1, \quad \int \alpha(\sigma)^* \beta(\sigma) d\sigma = 0, \quad \int \beta(\sigma)^* \alpha(\sigma) d\sigma = 0 \quad (4)$$

(b) 全エネルギー項

全エネルギーはハミルトニアン の期待値で与えられる。

$$E = \frac{\int \cdots \int \Phi^* H \Phi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N}{\int \cdots \int \Phi^* \Phi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N} \quad (5)$$

波動関数は規格化されているので、通常は、分母は不要である。

スレーター行列式(5)式、及び、これまでの前提条件から次式を得る。

$$E = \sum_{k=1}^N 2h_k + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N (2J_{nm} - K_{nm}) + V_{Nuc}(\text{constant}) \quad (6)$$

$$h_k \equiv \int \phi_k(\mathbf{r})^* \hat{h}(\mathbf{x}) \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} J_{nm} &\equiv \iint \phi_n(\mathbf{r}_1)^* \phi_m(\mathbf{r}_2)^* \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_n(\mathbf{r}_1) \phi_m(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\equiv \int \phi_n(\mathbf{r}_1)^* \hat{J}_m(\mathbf{r}_1) \phi_n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \int \rho_n(\mathbf{r}_1)^* \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_m(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} K_{nm} &\equiv \iint \phi_n(\mathbf{r}_1)^* \phi_m(\mathbf{r}_2)^* \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_m(\mathbf{r}_1) \phi_n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\equiv \int \phi_n(\mathbf{r}_1)^* \hat{K}_m(\mathbf{r}_1) \phi_n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (9)$$

h_k は1電子積分と呼ぶ。 J_{nm} と K_{nm} はそれぞれ2電子クーロン積分、2電子交換積分と呼ぶ。 J_{nm} 、 K_{nm} は纏めて2電子積分と呼ぶ。(9)(10)式で新しい演算子 \hat{J}_m と \hat{K}_m を定義している。定義式(8)(9)より次式となる。

$$J_{nm} = J_{mn}, \quad K_{nm} = K_{mn}, \quad \hat{J}_m = \hat{K}_m$$

(c) 分子軌道を決める方程式 (Hartree-Fock 方程式)

1 電子軌道 $\phi_k(\mathbf{r})$ を決める方程式は次式となる。

$$\hat{F}(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}) \quad (k=1, 2, \dots, N) \quad (10)$$

$$\hat{F}(\mathbf{r}) \equiv \hat{h}(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^N [2\hat{J}_n(\mathbf{r}) - \hat{K}_n(\mathbf{r})] \quad (11)$$

(10)式によって、分子軌道 ϕ_k ごとに軌道エネルギー ε_k が決まる。 \hat{F} はFock演算子と呼ばれる。この式は(6)式を最小にする手続きから導かれるが、詳細は省く。(10)式は、見かけは1電子の方程式であるが、(11)式の \hat{F} は、他の電子からの相互作用をうまく含んでいる。

(d) Hartree-Fock-Roothaan 方程式 = LCAO 近似した Hartree-Fock 方程式

$2N$ 電子の変数をもつ Schrodinger 方程式((1)式)は、1電子変数の Hartree-Fock 方程式((10)式)になった。しかし(10)式の Hartree-Fock 方程式も二階の($\partial^2/\partial x^2$ などを含む)微分方程式であり、実在の分子ではやっぱり容易に解けない。そこで、更なる近似を導入する。分子全体に広がる関数(分子軌道 $\phi_k(\mathbf{r})$)を、解り易い関数(積分が容易な既知の解析関数)で表現する。適切な関数のセットを $\{\chi_p(\mathbf{r})\}$ とする。 $\chi_p(\mathbf{r})$ を基底関数と呼ぶ。この基底関数の足し算で $\phi_k(\mathbf{r})$ を表現する(基底関数展開の近似)。

$$\phi_k(\mathbf{r}) = c_k \chi_1(\mathbf{r}) + c_k \chi_2(\mathbf{r}) + c_k \chi_3(\mathbf{r}) + \dots + c_k \chi_L(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^L c_p \chi_p(\mathbf{r}) \quad (12)$$

ここで $\{c_{pk}\}$ は分子軌道係数である。多くの場合、 $\chi_p(\mathbf{r})$ として原子軌道を使うので、この近似を Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO) 近似とも呼ぶ。基底関数には(3)式のような綺麗な規格直交条件は成立していない。

$$\int \chi_p(\mathbf{r})^* \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \begin{cases} 1 & (p=q) \\ S_{pq} & (p \neq q) \end{cases}, \quad |S_{pq}| < 1$$

(10)式を LCAO 近似で表現すると次式の Hartree-Fock-Roothaan 方程式を得る。

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (13)$$

$$\mathbf{F} = (F_{pq}), \quad F_{pq} \equiv h_{pq} + \sum_{r=1}^L \sum_{s=1}^L \sum_{k=1}^N 2c_{rk} c_{sk} \left[(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs) \right] \quad (14)$$

$$h_{pq} \equiv \int \chi_p^*(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \chi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (15)$$

$$(pq|rs) \equiv \iint \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \chi_r^*(\mathbf{r}_2) \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_q(\mathbf{r}_1) \chi_s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (16)$$

$$\mathbf{S} = (S_{pq}) \quad (17)$$

$$\mathbf{C} = (c_{pk}), \quad \mathbf{E} = \text{対角項に } \varepsilon_k \text{ をもつ行列}$$

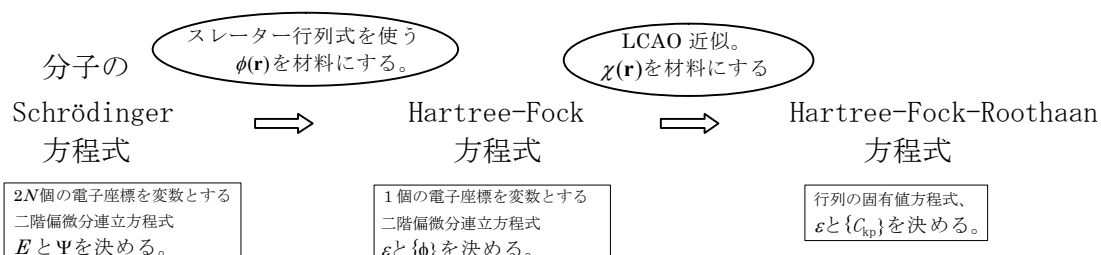
Hartree-Fock-Roothaan 方程式は、微分方程式を解くという作業から、

(1) 既知関数 $\chi_p(\mathbf{r})$ を含んだ積分 h_{pq} 、 S_{pq} 、 $(pq|rs)$ を実施し、

(2) 数値だけの行列の固有値方程式 $\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$ を解く。

という作業に置き換えられる。

通常分子の計算には、既知の関数 $\chi_p(\mathbf{r})$ として、原子軌道（若しくは原子軌道に似た軌道）が使われる。1章の関係を纏めると下図のようになる。



(e) SCF (Self Consistent Field) 法：自己無撞着の方法

式(13)は行列の固有値方程式に見えるが、 \mathbf{F} の中身には、固有値問題の答えであるはずの \mathbf{C} が含まれている((14)式を参照)。従って、(13)式 $\mathbf{FC}=\mathbf{SCE}$ を解くためには、以下のようにする。

\mathbf{C} の初期値を仮定して \mathbf{F} の式に代入して \mathbf{F} を決めて、 $\mathbf{FC}=\mathbf{SCE}$ を再度解いて新たな \mathbf{C} を求めて、それを再度 \mathbf{F} の式に代入して \mathbf{F} を決めて、、、という手順を、 \mathbf{C} が変化しなくなるまで繰り返す。

式 $\mathbf{FC}=\mathbf{SCE}$ が矛盾なく解けた、ということで、上枠の方法を自己無撞着場の方法、self consistent field (SCF)の方法、と呼ぶ。Hartree-Fock 法を SCF 法で解くことを Hartree-Fock SCF 法と呼ぶ。