

2章 半経験的分子軌道法

0. 復習

LCAO 近似では、分子軌道 ϕ_i は基底関数 χ_p の和で表現される。

$$\phi_i = \sum_{p=1}^L \chi_p C_{pi}$$

C_{pi} は分子軌道係数である。通常、基底関数 χ_p には原子軌道を採用する。

2 N 電子閉殻系の制限型 Hartree-Fock-Roothaan 方程式は行列の固有値方程式である。

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (1) \quad \dots \text{1章の(13)式の再掲}$$

行列の要素は基底関数 χ_p を含んだ積分である。

$$\begin{aligned} F_{pq} &\equiv h_{pq} + \sum_{j=1}^N \sum_{r=1}^L \sum_{s=1}^L C_{rj} C_{sj} [2(pq|rs) - (pr|qs)] \\ &= h_{pq} + \sum_{r=1}^L \sum_{s=1}^L D_{rs} \left[(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs) \right] \end{aligned} \quad (2)$$

$$h_{pq} \equiv \int \chi_p^*(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1 \text{ 電子コア積分}) \quad (3)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{重なり積分}) \quad (4)$$

$$D_{pq} = \sum_{i=1}^N 2C_{pi}^* C_{qi} \quad (\text{密度行列}) \quad (5)$$

$$(pq|rs) = \iint \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \chi_r^*(\mathbf{r}_2) \chi_q(\mathbf{r}_1) \chi_s(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2 \text{ 電子クーロン反発積分}) \quad (6)$$

(2)～(6)式は、1章(14)～(17)式の再掲である。1章では(6)式は

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

と書かれていた所だが、(6)式では $\hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ の代わりに具体的な電氣的クーロン項を書いた。

\hat{h} は『電子の運動エネルギー』 + 『核-電子の電氣的クーロン引力ポテンシャル』の演算子を含んでいる。(1)式の \mathbf{E} は軌道エネルギー ϵ_i ($i=1, 2, \dots, N$) を対角項に置いた行列である。

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \epsilon_N \end{pmatrix} \quad (7)$$

固有値方程式(1)式を解くということは、(7)式の形になるように分子軌道係数 C_{pi} を決めるということである。

一個の ε_i の式に分けて書くと、更に見慣れた式となる。つまり、 \mathbf{C} を1列ずつに分けると、次式のようになる。 \mathbf{C}_2 の1列に色を付けてみた。

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1N} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{L1} & C_{L2} & \cdots & C_{LN} \end{pmatrix} = (\mathbf{C}_1, \mathbf{C}_2, \dots, \mathbf{C}_N) \quad \text{つまり、} \quad \mathbf{C}_i = \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \cdots \\ C_{Li} \end{pmatrix} \quad (8)$$

\mathbf{C}_i は縦ベクトルであり1個の ϕ_i をあらわす。以下の対応が分かるであろう。

$$\mathbf{FC}_i = \mathbf{SC}_i \varepsilon_i \quad \Leftrightarrow \quad \hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (9)$$

Hartree-Fock-Roothaan 方程式

Hartree-Fock 方程式

(1)式は(9)式の $i=1,2,\dots,N$ を全部集めていっぺんに解く形になっている。

1. 半経験的(semi-empirical)Hartree-Fock-Roothaan 法

Hartree-Fock-Roothaan 方程式を計算するには多くの積分値(3)(4)(6)が必要となる。今日のような計算機が無かったころは、この計算をなるべく避けたいと考えた。そのため、積分値を、実験値(経験的パラメーター)に置き換えたり、近似的に表現する一連の方法が発展した。これを半経験的方法(Semi-Empirical 法)と呼ぶ。半経験的方法における先人の工夫から、積分値の意味を汲み取って欲しい。

★PPP 法

半経験的方法の中で最も粗い近似であるPPP法を説明する。PPP法はPariserとParr、やや後にPopleによって提案された。PPP法の骨子は以下の4点である。

- (0) π 電子近似： π 軌道以外(つまり σ 軌道)は無視する。炭素はすべて sp^2 混成とする。
- (1) **NDO**近似(Neglect of Differential Overlap):微分重なりを無視する。即ち、

$$\chi_p(\mathbf{r}_1)\chi_q(\mathbf{r}_1) = 0 \quad (p \neq q) \quad (10)$$

のように同じ変数をもつ異なる関数の積が積分式の中に出現したらゼロと置く。

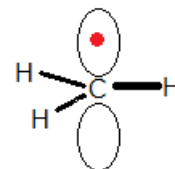
従って、 $p \neq q$ なら $(rr|pq), (rp|rq), \dots$ は全部ゼロにする。従って、2電子積分は $(rr|rr)$ と $(rr|ss)$ のみが生き残る。 $(rs|rs)$ はNDO近似の定義からゼロになるので注意。

- (2) $(rr|rr)$ 積分の近似： $(rr|rr)$ は同じ原子軌道 χ_r を占有する2個の電子間のクーロン反発ポテンシャルである。例えば、炭素の2sと2pからなる sp^2 混成軌道の π 原子軌道を χ_r としたとき、 $(rr|rr)$ は次式で近似する。

$$(rr|rr) = I_p - E_A \quad (11)$$

I_p, E_A はそれぞれイオン化ポテンシャルと電子親和力である。

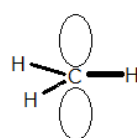
この近似式の解釈は以下の通りである。右図のような分子を考える。分子軌道=原子軌道 ($\phi = \chi_r$) である。2p π 軌道を占有する (つまり χ_r を占有する) 電子配置のエネルギーは、次式のようにになる。



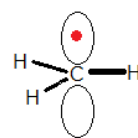
$$C^+ : E(C^+) = 0$$

$$C : E(C) = h_{rr}$$

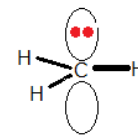
$$C^- : E(C^-) = 2h_{rr} + (rr|rr)$$



C+



C



C-

ここで、C から C⁺ の変化にはイオン化エネルギーが必要であり、C が C⁻ になると電子親和力だけ安定化することを考えると、(11)式が成立する。具体的な実験値 (炭素のイオン化エネルギーと電子親和力) を代入すると $(rr|rr) = 10.53\text{eV}$ となる。定義式の通りに数学的に積分して得た値は $(rr|rr) = 16.99\text{eV}$ となる (使用する式によって多少は変化する)。

レポート課題[1]: 上式 $(rr|rr) = I_p - E_A$ が成立することを説明せよ。資料の文章を式にして詳しく書くこと。

レポート課題[2]: $(rr|rr)$ を実験値 ($I_p - E_A$) で近似した値は、定義式(6)の通りに計算した結果よりも小さい。この理由を考察せよ。

(3) $(rr|ss)$ 積分の近似: $(rr|ss)$ は **NDO** 近似ではゼロにならない。 χ_r と χ_s の距離を R_{rs} とすると、積分形(6)式から

$$R_{rs} \rightarrow 0 \quad \dots \quad (rr|ss) \rightarrow (rr|rr)$$

$$R_{rs} \rightarrow \infty \quad \dots \quad (rr|ss) \rightarrow e^2 / 4\pi\epsilon_0 R$$

という性格をもつことが推察される。この考察から幾つかの著名な近似式が提案されてきた。

(i) 西本・又賀の式

$$(rr|ss) = \frac{1}{\zeta R_{rs} + C}, \quad C = \frac{2}{(rr|rr) + (ss|ss)}, \quad \zeta = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}$$

(ii) 大野・Klopman の式

$$(rr|ss) = \frac{1}{\sqrt{\zeta^2 R_{rs}^2 + C^2}}, \quad C = \frac{2}{(rr|rr) + (ss|ss)}$$

(iii) Pariser-Parr の式 (以下の2式は長さの単位が Å である)

$$R_{rs} \geq 2.8$$

$$(rr|ss) = 14.3950 \left[\frac{1}{\sqrt{4R_{rs}^2 + (R_r - R_s)}} + \frac{1}{\sqrt{4R_{rs}^2 + (R_r + R_s)}} \right] [\text{eV}]$$

$$0 \leq R_{rs} \leq 2.8$$

$$(rr|ss) = \frac{1}{2} [(rr|rr) + (ss|ss)] + aR_{rs} + bR_{rs}^2$$

R_s, a, b は定数。

(4) h_{pq} 積分： π 電子以外の電子を無視したことによる効果も入っているので、定義式の通りに

計算することは好ましくない。多くの場合、 h_{pp} と直近原子との h_{pq} 積分までを考慮する。

・ Pariser-Parr の式： $h_{pq} = a \exp(-bR_{rs})$ a, b は定数。

・ 重なり積分型： $h_{pq} = cS_{rs}$ c は定数。

PPP 法の評価：

π 電子近似： σ 電子との相互作用を無視しているため、 π 電子密度の変化が大きい分子には不適。例えば： azulene、pyridine など。

分子構造の決定は不可能。

電子スペクトル(UV) などには適用可能。

一重項・三重項の記述は可能。

★CND0(Complete Neglect of Differential Overlap)法

PPP 法の近似を高めるため σ 電子を考慮する。従って、分子構造の違い(例えばブタジエンのシス・トランス構造)がある程度記述できる。

★INDO(Imcomplete Neglect of Differential Overlap)法

NDO 近似を高めるため、 $\chi_r, \chi_s, \chi_t, \chi_u$ が同じ原子に属する場合には全ての $(rs|tu)$ を考慮する。従って、CND0 に比べて、 $(sx|sx)$ や $(xy|xy)$ といった 2 電子積分が加わる。ここで、s や x は 2s 軌道や 2px 軌道のことである。炭素原子の様々な電子状態($^3P, ^1D, ^1S$ など)が区別できるようになるため、スピン密度の計算にも適用できる。

★近代的な半経験的方法

AM1 法、PM3~PM5 法と呼ばれる方法がある。詳細は述べないが、通常の分子の計算では化学的に必要な精度の計算ができる。数百個のテスト分子を計算し、生成熱、双極子モーメント、イオン化ポテンシャルが、実験値と一致するように積分の近似式が提案されている。

2. 非経験的方法

半経験的方法は、計算機が現在のように発達していなかった時代に、なんとか Hartree-Fock 計算を実行しようとして発展した方法である。現在では、多くの場合、積分は定義式の通りに計算する。実験値を使わないので、これを**非経験的方法** (ab-initio 法、non-empirical 法)と呼ぶ。物理学分野では**第一原理計算** (first-principle 計算)と呼ぶこともある。

レポート課題[3] : $(rr|ss)$ が NDO 近似でゼロにならないことを説明せよ。 $(rr|ss)$ の積分式を書いて、NDO 近似の対象外であることを言えばよい。

レポート課題[4] : 基底関数 χ_r と χ_s の距離を R_{rs} とする。 $R_{rs} \rightarrow \infty$ のとき $(rr|ss) \rightarrow e^2 / 4\pi\epsilon_0 R_{rs}$ に漸近することを説明せよ。

レポート課題[5] : $(rs|tu)$ の定義式(6)から、 $(rs|tu)$ と同じ値となる積分が幾つか存在する。以下の要領でそれらを全て示せ。

$$(rs|tu) = (tu|rs) = (sr|ut) = \dots$$

但し、基底関数 $\chi_r, \chi_s, \chi_t, \chi_u$ は実数関数とする。

1章のレポート課題 :

以下の式番号は断らない限り「1章」の式番号である。

問題[1]

(10)式の Hartree-Fock 方程式 $\hat{F}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) = \epsilon_k \phi(\mathbf{r})$ の左側から $\phi(\mathbf{r})^*$ を乗じて積分すると、

$$\epsilon_k = \int \phi(\mathbf{r})^* \hat{F}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

を得る。(7)(8)(9)(11)を使って ϵ_k の具体的な式を h_k 、 J_{km} 、 K_{km} を使って示せ。

問題[2]

(6)式の E を、 ϵ_k 、 J_{km} 、 K_{km} 、 V_{Nuc} を使って示せ (h_k を使わないこと)。