

4章 非経験的分子軌道法

非経験的分子軌道法では、半経験的分子軌道法で使った π 電子近似や NDO 近似は使わず、また、方程式の解法中に表れる積分値を、実験値や経験式の値に置き換えたりせず、素直に全部計算する：この意味で「非経験的」と名付けられている。半経験的方法よりも寧ろストレートフォワードで簡単である。解くべき基本方程式は、Hartree-Fock-Roothaan 方程式である。1章と重複するが再掲する。

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (1)$$

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

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

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

$$\mathbf{S} = (S_{pq}), \quad S_{pq} \equiv \int \chi_p^*(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\mathbf{C} = (c_{pk}), \quad \mathbf{E} = \text{対角項に } \varepsilon_k \text{ をもつ行列、 } \varepsilon_k \text{ は分子軌道エネルギー}$$

そして、1電子波動関数である分子軌道 ϕ_k は、分子軌道係数を $\{c_{pk}\}$ として、

$$\phi_k(\mathbf{r}) = c_{1k}\chi_1(\mathbf{r}) + c_{2k}\chi_2(\mathbf{r}) + c_{3k}\chi_3(\mathbf{r}) + \dots = \sum_{p=1}^L c_{pk}\chi_p(\mathbf{r})$$

と表現する。全電子波動関数 $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_{2N})$ はスレーター行列式で表現する (式省略)。

暗黙の近似、選択する近似

「非経験的」とは「近似が一切無い」という意味ではない。この方程式(1)は、当然 Hartree-Fock 近似 (つまり分子軌道近似) の範囲内であり、それ以前に Born-Oppenheimer 近似が使われており、また、 $\hat{h}(\mathbf{r})$ や $\hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ の中身に依るが、概ね非相対論近似といえる。これらは、分子軌道計算において当然含まれる近似であり、いわゆる「暗黙の近似」である。一方、分子軌道計算を実施する際に、積極的に選ぶ必要のある近似がある。それが 基底関数展開の近似 である。上式では、

$$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \dots, \chi_M$$

のセット $\{\chi_p\}$ をどのように選ぶか、である。 $\{\chi_p\}$ が決まれば、各積分の数値が決まり、上式は解くだけの状態になる (分子の形の情報 \hat{h} や電子数 N は \mathbf{F} の中に書き込まれている)。

$\{\chi_p\}$ の質によって計算精度が決まり、 $\{\chi_p\}$ の個数によって計算時間が決まる。以下の数ページには、この基底関数展開の近似について述べる。

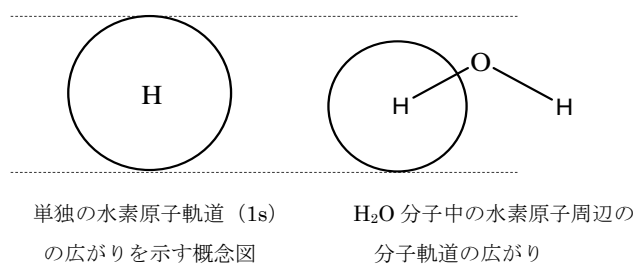
LCAO近似

基底関数展開の近似を、しばしば、LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 近似と呼んでいる。AOと表記されていることから解るように、元々は χ_1, χ_2, \dots として原子軌道(atomic orbital)を使っていた。 H_2O 分子の場合、酸素の位置に1s, 2s, 2px, 2py, 2pz軌道を置き、2個の水素原子の位置に1個ずつ1s軌道を置く。これがLCAO近似の原型である。LCAOはMinimal基底(最小基底)とも呼ばれる。

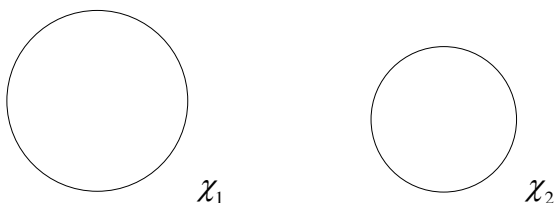
拡張基底

(a) double-zeta 型関数

例えば H_2O 分子の水素原子の周辺の電子の広がり、単独の水素原子の1s軌道よりも縮まっている。



これは酸素原子と水素原子の電子間反発によって縮むのである。このような環境に応じた基底関数(原子軌道)の広がり、の違いを我々が場合々々に調節するのは面倒である。そこで、やや縮まった1s軌道と、やや広がった1s軌道の2種類を最初から基底関数のセット $\{\chi_p\}$ に含めておく。



Hartree-Fock-Roothaan 方程式(1)は、1s軌道が2種類あっても解ける。例えば、

・強く電子反発を受けてH原子周辺が縮まった状態 : $\phi = 0.7\chi_1 + 0.4\chi_2 + \dots$

・アニオン(H_2O^-)になってH原子周辺が広がった状態 : $\phi = 0.2\chi_1 + 0.8\chi_2 + \dots$

のように、場合に応じて、Hartree-Fock-Roothaan 方程式が比率を決めてくれる。我々は何も考えずに2種類の基底関数を用意するだけである。2種類の1s軌道を式で書けば、例えば、

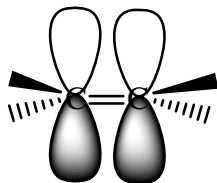
$$\chi_1 = N \exp(-0.8r)$$

$$\chi_2 = N \exp(-1.3r)$$

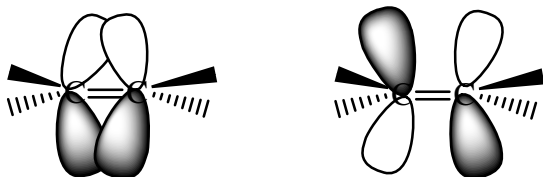
となる(0.8や1.3はあくまで例である)。このように2つの関数を使って、分子軌道の広がりを調整する方式を **double-zeta 型関数** と呼ぶ。3つ用意すれば **triple-zeta** であり、4つなら **quadruple-zeta**, ...etc.

(b) 分極関数

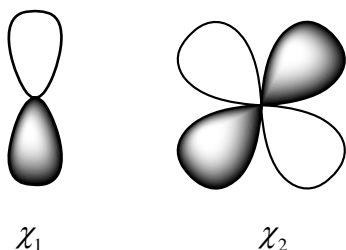
エチレンの π 軌道を考えよう。2p 軌道だけだと、どうしても以下の図のようになる。



実在系では、結合性軌道は結合性がより強まるように、反結合性軌道では反結合性がやや弱まるように、原子軌道の形が変形するはずである（下図参照）。



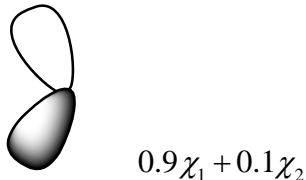
この効果は 2p 軌道に d 型の関数を混入させて表現する。以下の基底関数 χ_1 、 χ_2 を下図に定義する。



χ_1

χ_2

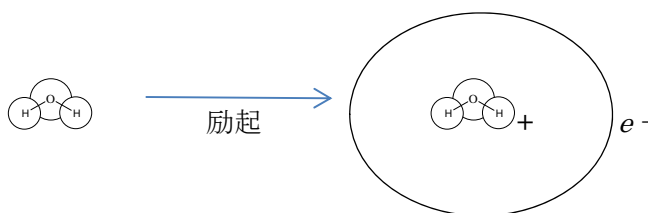
2p 軌道に d 型の関数が少し混ざるとする。例えば $0.9\chi_1 + 0.1\chi_2$ とする。得られた軌道は下図となる。



黒は+、白は-、と考える。2つの関数 χ_1 、 χ_2 が同じ場所に位置すると考えると、同符号の部分が重なると強めあい、異符号の部分が重なると、打ち消しあう。その結果、上図のような形ができる。 χ_1 、 χ_2 を用意しておけば、Hartree-Fock-Roothaan 方程式が π 軌道の場合に応じて適切に歪めてくれるのである。 χ_2 の役割をする基底関数を **分極関数** (polarization function) と呼んでいる。2p 軌道に都合のよい分極関数は d 型の関数である、が、3d 軌道ではない。2p 軌道と同じサイズの d 型の関数であることが肝要である。

(c) その他

分子の中の電子が励起状態になった場合、若しくは、分子が電子を補足してアニオンになった場合、普通の原子の状態より格段に広がった軌道が必要になる。水分子 H_2O を例にとる。



励起状態では、電子が 3s 軌道や 4s 軌道を運動する場合がある (Rydberg 励起)。3s, 4s 軌道のサイズ

は 1s, 2s 軌道のサイズを少し変更したぐらいではカバーできない。それゆえ、3s, 4s 軌道用の新しい関数を含めておく。これを Rydberg 基底 と呼ぶ。アニオン状態を記述するための広がった関数を anion 基底 と呼ぶ。1s, 2s のサイズではカバーできない部分を一般に記述するための広がった関数を diffuse 基底 と呼ぶ。

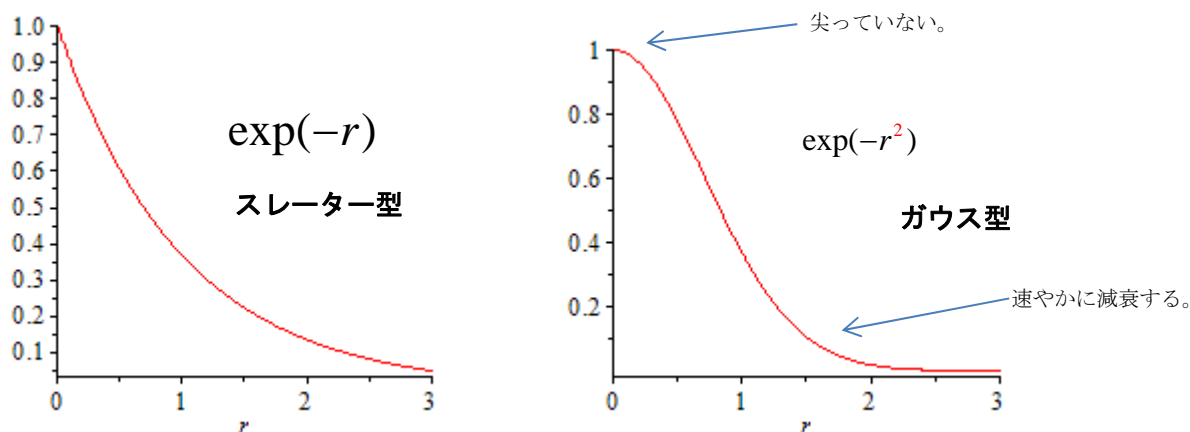
基底関数展開の近似に関するコメント

これら (a) (b) (c) のような計算精度に関する工夫は、半経験的方法には存在しない。一方、半経験的方法では、積分値にどんな実験値や経験式を使うか、という工夫が必要だった。

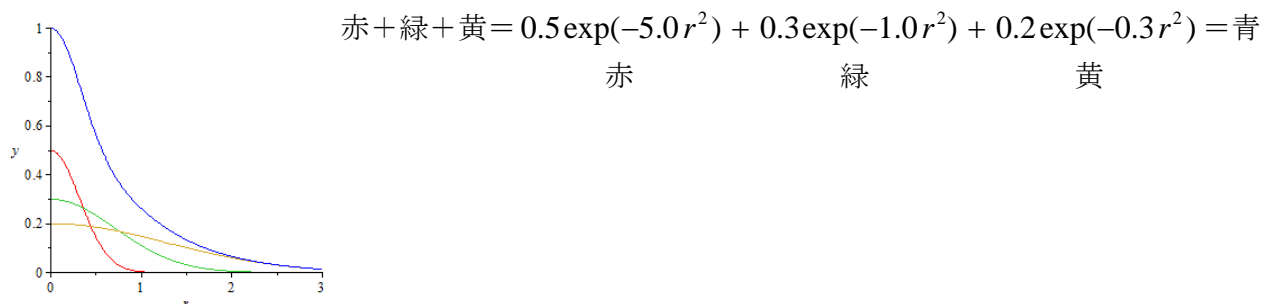
基底関数の数を無限に増やせば、基底関数展開の近似は「近似」ではなくなる。但し (1) 式で $L \rightarrow \infty$ になるのだから、計算自体が困難となる。

ガウス型基底

前期で習ったように、原子軌道の動径関数は $\exp(-\zeta r)$ の形をもつ。これを分子軌道法の分野ではスレーター型関数と呼んでいる。一方、動径関数として $\exp(-ar^2)$ の形をもつ関数を使うことがある。下図で両者を眺めて頂くと解るようにスレーター型は原子の位置（上図では $r=0$ ）で不連続となり、数学的な処理が（つまり積分が）難しい。



スレーター型関数は水素原子の厳密解なので、計算精度の点ではスレーター型を使ったほうが良いに決まっているのだが、歴史的経緯と積分公式が簡単という理由から、現在ではガウス型関数 $\exp(-ar^2)$ の使用が定着している。スレーター型に比べてガウス型の精度が悪いという点は、ガウス型関数を 3 個～6 個ぐらい足し合わせて使うことによって克服している。以下の図では、 α 値を変えた関数 $\exp(-\alpha r^2)$ を足し合わせている。3 つのガウス型関数を足し合わせた青色はスレーター型に似てくる。



このように、ガウス型基底は、通常、幾つかを足し合わせた形で使う（短縮型ガウス基底）。上図のように3つのガウス型関数(3G)を足し合わせてスレーター型関数(slater-type-orbital; STO)に似せた関数を STO-3G と呼ぶ。STO-4G, STO-6G など同系統の関数は種々存在する。

$$\chi(x, y, z; n_x, n_y, n_z, \{\alpha_k\}, \{d_k\}) = N(n_x, n_y, n_z, \{\alpha_k\}, \{d_k\}) \sum_{k=1}^L d_k \cdot g(\alpha_k, n_x, n_y, n_z) \cdot x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} \exp(-\alpha_k r^2) \quad (2)$$

$N(n_x, n_y, n_z, \{\alpha_k\}, \{d_k\})$ は全体を規格化するために、 $g(\alpha_k, n_x, n_y, n_z)$ は $x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} \exp(-\alpha_k r^2)$ を規格化するために付けてある。 n_x, n_y, n_z で s 軌道、p 軌道、d 軌道など角度依存性が決まり、 $\{\alpha_k\}, \{d_k\}$ で動径方向の関数形が決まる。この式を覚える必要はさらさら無い。 $\exp(-\alpha r^2)$ 以外に色々な項が存在することだけを解ってもらおう。

$\{\alpha_k\}, \{d_k\}$ のセットには名称が付いている (STO-3G はその一例)。Pople らは、6 個のガウス型関数で 1s 軌道を表し、3 個と 1 個のガウス型関数で 2 種類の 2s 軌道を表す基底関数を作った (double-zeta の一種)。これを 6-31G と呼んでいる。4-31G, 6-311G など同系統の関数は種々存在する。6-311G は triple-zeta である。6-311G に分極関数を加えた関数を 6-311G(d) 若しくは 6-311G* と書く。更に diffuse 関数を追加すると 6-311+G(d) と書く。本講義では 6-311G+G(d) の意味が解ればよい (名称を覚えなくてよい)。このような基底関数の記号名称が計算精度に結び付いていることを、分子軌道計算を実際に実施するとき思い出してください。

大雑把に言って、結合距離を定量的に議論するには、最低でも double-zeta が必要であり、結合角度を正確に計算するには分極関数が必要である。現在、中規模分子 (ポルフィリン 1 個ぐらい) の基底状態なら、高精度計算と呼ばれるためには、triple-zeta + double-polarization、例えば 6-311G(2d)、が必要であろう。

仮想軌道 (virtual Orbital)

Hartree-Fock 方程式、若しくは、Hartree-Fock-Roothaan 方程式は、電子を占有している軌道を決定する方程式です。つまり、 $2N$ 電子系の分子では、

$$\hat{F}\phi_n = \varepsilon_n \phi_n \quad (n=1, 2, 3, \dots, N)$$

となり N 個の分子軌道が決まります。1 ページ目の (1) 式の

$$\sum_{k=1}^N \dots$$

の部分に着目してください： \hat{F} の内部に於いても N 個の分子軌道しか考慮していないことが解ります。それにも拘わらず、Hartree-Fock(-Roothaan) 方程式は N 個以上の分子軌道を決めることができます。つまり、

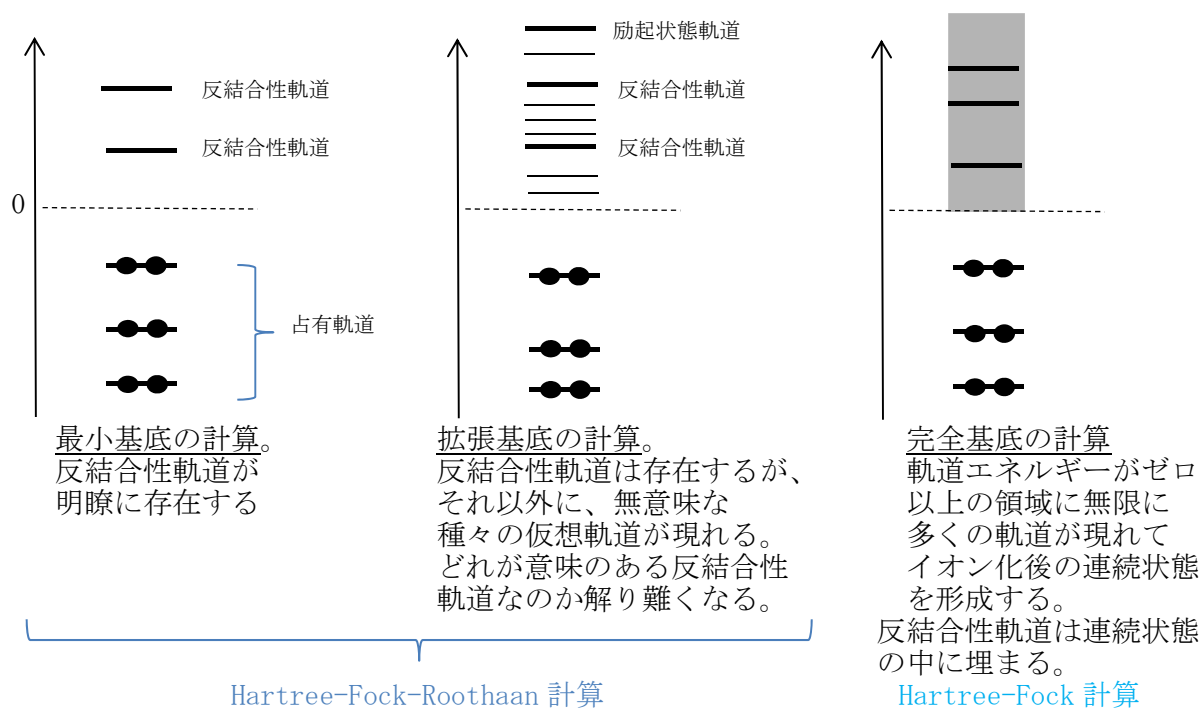
$$\hat{F}\phi_n = \varepsilon_n \phi_n \quad (n=N+1, N+2, N+3, \dots)$$

です。 $n=N+1, \dots$ は、厳密に言えば、無意味な解です。Hartree-Fock(-Roothaan) 方程式は、これらの分子軌道 ϕ_n ($n=N+1, N+2, N+3, \dots$) に電子が入ることを想定していません。それゆえ、このような軌道を**仮想軌道**と呼びます。

しかし我々は仮想軌道を、非占有軌道、反結合性軌道などと称して、化学反応性や励起状態の性

質を議論するために（一定の制約のもとに）便利に使っています。

2N 電子系では、L 個の基底関数を使うと、通常、N 個の占有分子軌道が求まり、L-N 個の仮想軌道が得られます。無限個の独立した基底関数を使えば、基底関数近似は「近似」ではなくなります。基底関数を無限個使えば（完全基底）、N 個の占有分子軌道と、無限個の仮想軌道を求めることができます。そして Hartree-Fock-Roothaan 方程式の結果は Hartree-Fock 方程式の結果と一致します。分子軌道エネルギーと電子の占有状態を仮想軌道も交えて描いてみます。



基底関数を替えると、占有軌道は僅かに変化するが劇的な変化はない。仮想軌道は、どんな基底関数を使うかによって、数も形も大きく変化する。高精度な計算ほど、化学的に意味のない多くの仮想軌道が含まれるようになる。仮想軌道を使って分子の性質を議論するためには、どの仮想軌道を使えばよいのかを、慎重に決めなければならない。