

量子化学概論 H22 講義ノート 1

分子軌道法を学ぶために

京都大学工学研究科合成・生物化学専攻

長谷川淳也

0. イントロダクション

化学現象は電子の振る舞いの発現であると言っても過言ではない。化学結合は電子の授受によって成立し、反応は結合の組み替えである。分子の構造は電子波動関数の構造に依存する。励起状態は電子の遷移により生成する。従って、分子における電子波動関数を計算し、理解することができれば、化学現象を単に理解するだけでなく、演繹的に予想することも可能である。

分子における電子の軌道（波動関数）を計算する方法が分子軌道法。電子レベルで化学を研究できる。Hartree-Fock (HF) 方程式はその基本方程式である。Schrödinger 方程式 (SE) に立脚した分子軌道法は、学問的出発点がかである。Gaussian に代表される量子化学計算プログラムは、大学・企業などの研究機関に浸透し、理論・計算・実験などの研究分野を問わず研究者のツールになりつつある。物理化学実験においても Gaussian を用いた演習が行われており、研究室や学会などでも分子軌道法などの理論計算に関わる機会が増加すると考えられる。

“量子化学概論”における私の担当講義では、以下の内容について講述する予定です。

- ・ 前提となる知識について解説する。(今回)
- ・ スピン軌道を用いて HF 方程式を導出し、その物理的意味を解説する。
- ・ 基底関数を導入し、Roothaan-Hartree-Fock 方程式を導出する。
- ・ 局在化軌道、Koopmans の定理、Brillouin の定理について説明する。

本講義ノートは、式の導出過程をフォローしてもらうことで、数学上の理由により量子化学の講義からドロップアウトする学生さんを減らしたいというねらいと願いがあります。そのため、ページ数が増えることを厭わず、式の導出過程を書き出しています。

1. 予備知識

電子の SE Born-Oppenheimer 近似から、電子の SE を導いた。

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E(R_1, R_2, \dots)\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (1.1)$$

ここで、 r_1, r_2, \dots と R_1, R_2, \dots は電子 1, 2, ... と原子核 1, 2, ... の座標である。但し、原子核の座標はパラメータとして扱われる。電子ハミルトニアンは、 m, e, Z_I をそれぞれ電子の質量、電気素量、原子核電荷、 $\nabla_i^2 = \partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2$ はラプラシアン演算子として

$$\hat{H} = -\sum_i^{N_{elec}} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_{elec}} \sum_I^{N_{nuc}} \frac{Z_I e}{|r_i - R_I|} + \sum_{i>j}^{N_{elec}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I>J}^{N_{nuc}} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (1.2)$$

と表される。第 1 項目から順に、電子の運動エネルギー、電子と原子核のクーロンエネルギー、電子間のクーロン反発エネルギー、原子核間のクーロン反発エネルギーを表している。原子核座標はパラメータとして扱われるので、原子核間のクーロン反発エネルギーは分子構造に依存する定数として、電子エネルギーに付加される。以後、簡単化のため、原子単位系に変換したハミルトニアン(1.3)を用いる。

$$\hat{H} = -\sum_i^{N_{elec}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_{elec}} \sum_I^{N_{nuc}} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_{i>j}^{N_{elec}} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{I>J}^{N_{nuc}} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (1.3)$$

第1, 2項は1電子の座標に依存するので一電子演算子、第3項は2電子の座標に依存するので二電子演算子と呼ばれる。

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^{N_{elec}} \hat{h}(r_i) = -\sum_i^{N_{elec}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_{elec}} \sum_I^{N_{nuc}} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (1.4)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{i<j}^{N_{elec}} \hat{g}(r_i, r_j) = \sum_{i<j}^{N_{elec}} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.5)$$

スピン軌道と空間軌道 本講義では、まずスピン軌道 $\{\phi_i\}$ を用いて HF 方程式を導出する。スピン軌道は電子スピンを陰に考慮しているため、固有の量子数を持つ。

$$\phi_i = \phi_i(r) \sigma_i(s) \quad (1.6)$$

電子の空間分布を表す空間関数 $\phi_i(r)$ とスピン関数 $\sigma_i(s) = \alpha(s)$ 又は $\beta(s)$ の積により一電子軌道を表現する。従って、図1に示したように、各一電子軌道を単独の電子が占有する。他方で、制限 (restricted) Hartree-Fock (RHF) 方程式では、 α スピン電子と β スピン電子が共通の空間関数を持つモデルを用いる。

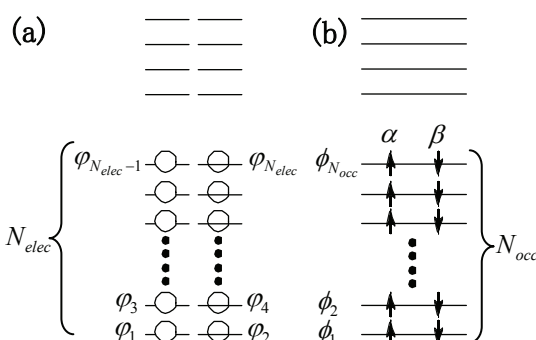


図1. (a) スピン軌道における電子占有。各軌道はユニークな量子数を持つので、各準位は一電子ずつ占有される。(b) 空間軌道とスピン関数を導入した一電子軌道における電子占有。

$$\phi_{i\alpha} = \phi_i(r) \alpha(s), \quad \phi_{i\beta} = \phi_i(r) \beta(s) \quad (1.7)$$

スピン関数は \hat{S}_z 演算子の固有関数であり、それぞれ $\hbar/2$ 、 $-\hbar/2$ の固有値を持つ。

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha, \quad \hat{S}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta \quad (1.8)$$

また、スピン関数は規格直交である。

$$\int \alpha^*(s) \alpha(s) ds = \int \beta^*(s) \beta(s) ds = 1, \quad \int \alpha^*(s) \beta(s) ds = \int \beta^*(s) \alpha(s) ds = 0 \quad (1.9)$$

Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) 近似 今日の標準的な量子化学計算では、原子軌道 (原子における電子の軌道) $\{\chi_r\}$ を線形結合し、分子軌道 (分子における電子の軌道) $\{\phi_i\}$ を表現する。これを LCAO 近似と呼んでいる。

$$\phi_i = \sum_r \chi_r C_{r,i} \quad (1.10)$$

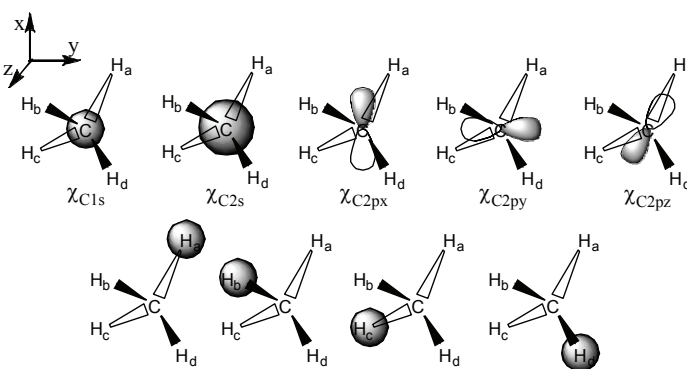


図2. メタン分子に用いられる最小基底関数

最小基底関数系の場合、 CH_4 の分子軌道は、炭素原子の 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz、及び、4つの水素原子の 1s 軌道の線形結合により表現する。

$$\begin{aligned} \phi_i = & C_{C1s,i} \chi_{C1s} + C_{C2s,i} \chi_{C2s} + C_{C2p_x,i} \chi_{C2p_x} + C_{C2p_y,i} \chi_{C2p_y} + C_{C2p_z,i} \chi_{C2p_z} \\ & + C_{H_a1s,i} \chi_{H_a1s} + C_{H_b1s,i} \chi_{H_b1s} + C_{H_c1s,i} \chi_{H_c1s} + C_{H_d1s,i} \chi_{H_d1s} \end{aligned} \quad (1.11)$$

多電子波動関数とスレーター行列式 一電子系の SE が解け、 N 個の電子の SE がそれぞれ

$$\hat{f}_i(\tau) \varphi_i(\tau) = \varphi_i(\tau) \varepsilon_i \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.12)$$

のように得られていると仮定する。ここで、 \hat{f}_i , φ_i , ε_i は各電子のハミルトニアン、波動関数、エネルギーであり、波動関数は規格直交とする。

$$\int \varphi_i^* \varphi_j dr = \delta_{i,j} \quad (1.13)$$

ここで $\delta_{i,j}$ はクロネッカーデルタと呼ばれ、 $i=j$ のとき $\delta_{i,j}=1$ 、 $i \neq j$ のとき $\delta_{i,j}=0$ を与える。

では N 電子系全体の波動関数はどのように記述すべきか？

$$\hat{f}(\tau_1, \dots, \tau_N) \varphi(\tau_1, \dots, \tau_N) = \varphi(\tau_1, \dots, \tau_N) \varepsilon \quad (1.14)$$

系のハミルトニアンは各電子のハミルトニアンの和であるから $\hat{f} = \sum \hat{f}_i$ である。多電子系は電子の集合体であるので、そのエネルギーは第一近似として各電子エネルギーの和 $\varepsilon = \sum \varepsilon_i$ で表されるべきである。多電子波動関数 φ は各電子の波動関数の積で与えればよい。

$$\varphi = \varphi_1(\tau_1) \varphi_2(\tau_2) \cdots \varphi_N(\tau_N) \quad (1.15)$$

これは Hartree 積と呼ばれる形の波動関数である。Hartree 積は相互作用のない電子から成る多電子系では正しいが、以下に述べるパウリの反対称性原理を満足しない欠点がある。

[演習問題 1-1] 波動関数(1.15)のエネルギーが $\varepsilon = \sum \varepsilon_i$ で与えられることを示せ。各電子の波動関数が規格直交であることを用いること。

電子はフェルミ粒子（半整数スピンを持つ粒子）である。従って、多電子系を表現する波動関数が満足しなければならないのは**パウリの反対称性原理**

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots) = -\Psi(\tau_2, \tau_1, \dots) \quad (1.16)$$

である。数学的にこの条件を満たすのはスレーター行列式(Slater determinant)である。

$$\begin{aligned} \Psi(\tau_1, \tau_2, \dots) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \varphi_1(\tau_2) & \cdots & \varphi_1(\tau_N) \\ \varphi_2(\tau_1) & \varphi_2(\tau_2) & \cdots & \varphi_2(\tau_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\tau_1) & \varphi_N(\tau_2) & \cdots & \varphi_N(\tau_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A}[\varphi_1(\tau_1) \varphi_2(\tau_2) \cdots \varphi_N(\tau_N)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} [\varphi_1(\tau_1) \varphi_2(\tau_2) \cdots \varphi_N(\tau_N) - \varphi_2(\tau_1) \varphi_1(\tau_2) \cdots \varphi_N(\tau_N) + \cdots] \end{aligned} \quad (1.17)$$

ここで、 $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ は一電子の軌道を表現する関数（一電子関数）。 \hat{A} は反対称化演算子であり奇数回置換のたびに負号を乗ずる。パウリの反対称性原理における電子の交換は、列の入れ替え操作に対応し、これによりスレーター行列式に負号がでる。

また、スレーター行列式はパウリの排他原理をも満足する。 $\varphi_1 = \varphi_2$ のとき $\Psi = 0$ となり、同一空間を二つの粒子が占めるような波動関数は存在しない。

[演習問題 1-2] 2 電子系の Slater 行列式

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) \end{vmatrix} \quad (1.18)$$

において、パウリの反対称性原理と排他原理が成り立つことを示せ。

[演習問題 1-3] 一電子軌道 φ_i が式(1.12)を満たすとす。Slater 行列式で表される 2 電子系の波動関数のエネルギーを計算し、Hartree 積の場合と比較せよ。

演算子の期待値 量子力学により物質の物性（物理量）を計算することができる。量子力学では物理量に対応する演算子 \hat{O} が存在する。例えば、分子の双極子モーメントは $\hat{O} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ 、分子のエネルギーはハミルトニアン演算子 $\hat{O} = \hat{H}$ を用いる。物理量を計算するには演算子 \hat{O} の期待値 $\langle \hat{O} \rangle$ を計算する。分子の波動関数が $\Psi(r)$ で与えられたときは

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{O} \Psi dr}{\int \Psi^* \Psi dr} \quad (1.19)$$

波動関数が規格化 $\int \Psi^* \Psi dr = 1$ されているときは、 $\langle \hat{O} \rangle = \int \Psi^* \hat{O} \Psi dr$ として計算できる。

変分原理と変分法 多電子系の Schrödinger 方程式を厳密に解くこと、即ち解析的な固有関数を求めることは、今日においても大変困難な課題である。仮に、近似的に波動関数を計算した場合に、その精度をどのように評価したらよいだろうか？変分法を用いると、近似的な試行波動関数 Ψ_{Trial} のエネルギー E_{Trial} は基底状態の波動関数 Ψ_0 のエネルギー E_0 より大きくなる（変分原理）。従って、エネルギーが低くなるほど、波動関数の精度が高いと評価できる。

次に、変分原理を証明する。Schrödinger 方程式が解け、固有値（エネルギー）・固有関数（波動関数）が得られているものとする。

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (i = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.20)$$

ここで、 $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ であり、固有関数は規格直交とする。

$$\int \Psi_i^* \Psi_j dr = \delta_{i,j} \quad (1.21)$$

$\delta_{i,j}$ はクロネッカーデルタと言い、 $i = j$ のときは $\delta_{i,j} = 1$ 、 $i \neq j$ のときは $\delta_{i,j} = 0$ を与える。エネルギーの縮退が無い場合を考える。基底状態のエネルギーと波動関数はそれぞれ E_0 、 Ψ_0 である。また、試行関数 Ψ_{Trial} は(1.20)の固有関数の線型結合で表現できる。

$$\Psi_{Trial} = \sum_i \Psi_i C_i \quad (1.22)$$

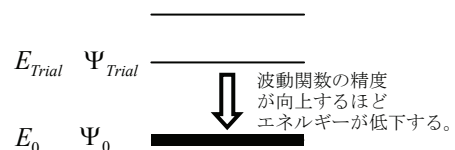


図 3. 変分原理により、近似波動関数のエネルギーは基底状態のエネルギーより大きい。従って、エネルギーが小さいほど波動関数の精度が高いと評価できる。

試行関数のエネルギー E_{Trial} から基底状態のエネルギー E_0 を差し引くと

$$\begin{aligned}
 E_{Trial} - E_0 &= \int \Psi_{Trial}^* \hat{H} \Psi_{Trial} dr - E_0 = \sum_{i,j} C_i^* C_j \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j dr - E_0 \\
 &= \sum_{i,j} C_i^* C_j E_i \delta_{i,j} - E_0 = \sum_i |C_i|^2 E_i - \sum_i |C_i|^2 E_0 = \sum_i |C_i|^2 (E_i - E_0) \geq 0
 \end{aligned}
 \tag{1.23}$$

等号は $C_0=1$ 、即ち、 Ψ_{Trial} が基底状態のとき成り立つ。従って、試行関数のエネルギーは基底状態のエネルギーより大きいことが証明された。

実際に変分法を用いて波動関数を決定するときには、エネルギーを波動関数の期待値として計算し、エネルギーを変数について偏微分し、変数の微小変化について定留となる点を求める。即ち、エネルギーの極小点を求めればよい。

Lagrange multiplier 法 (ラグランジュ未定乗数法) : 条件付変分法 変分法を用いて、ある関数を決定したい、即ち変数を決定したいとき、ある制約条件を満足する範囲内で変数を定めたい場合がある。例えば、 $E(x,y)$ という関数について、 $f(x,y)=0$ という制約条件下において E を最小にする x と y を定めたい場合について説明する。

Lagrangian $L(x,y,\varepsilon)$ を

$$L(x,y,\varepsilon) = E(x,y) + \varepsilon \cdot f(x,y) \tag{1.24}$$

として導入する。 ε は新しい変数であり、Lagrange multiplier (ラグランジュ未定乗数) と呼ばれる。Lagrangian は制約条件 $f(x,y)=0$ が満足されていれば E 等しくなるので、Lagrangian を最小化すれば E も同時に最小になる。Lagrangian が停留になる条件は、以下の連立方程式で与えられる。

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial E}{\partial x} + \varepsilon \cdot \frac{\partial f}{\partial x}(x,y) = 0 \tag{1.25}$$

$$\frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial E}{\partial y} + \varepsilon \cdot \frac{\partial f}{\partial y}(x,y) = 0 \tag{1.26}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \varepsilon} = f(x,y) = 0 \tag{1.27}$$

となる。即ち、Lagrange multiplier を導入することは、制約条件を連立方程式の一部として含めることと等価である。

[演習問題 1-4] 関数 $E = x^2 + y^2$ について、 $x + y - 1 = 0$ の拘束条件のもとでの極値をあたえる x, y の組を求めよ。