

量子化学概論 講義ノート 4

Koopmans' 定理、電子相関の問題

京都大学工学研究科合成・生物化学専攻  
 長谷川淳也

イオン化ポテンシャルと電子親和力  $N$  電子系を基準とした場合、イオン化状態は  $N-1$  電子系、電子付加状態は  $N+1$  電子系を意味する。イオン化状態を生成するのに必要なエネルギーはイオン化ポテンシャル (ionization potential, IP) と呼ばれる。 $N$  電子系における占有軌道  $\phi_i$  から一電子を取り去る場合の IP は、イオン化状態のエネルギーを  $E_i^{N-1}$  とすると、

$$IP_i = E_i^{N-1} - E^N \quad (4.1)$$

と表される。また、電子付加状態を生成することによる分子のエネルギー安定化は電子親和力 (electron affinity, EA) と呼ばれる。 $N$  電子系における空軌道  $\phi_a$  に一電子付加する際の EA は、電子付加状態のエネルギーを  $E_a^{N+1}$  とすると、

$$EA_a = E^N - E_a^{N+1} \quad (4.2)$$

と表される。

**Koopmans' 定理** ここでは、 $N$  電子系の HF 方程式の解を用いて IP と EA を計算する。それに先立ち、 $N$  電子系の軌道エネルギーと全電子エネルギーを思い出そう。

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) = h_i + \sum_{j \neq i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.3)$$

$$E^N = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.4)$$

簡単のため、スピン軌道を用いて 3 電子系について考える。図 8 に全電子エネルギーを計算する際に用いるエネルギーの要素を抽象化して示した。イオン化や電子付加によって分子軌道  $\{\phi_i\}$  が変わらない、即ち、図 8 の各要素が不変であると仮定すると、イオン化によるエネルギー変化は

$$IP_3 = E_3^2 - E^3 = - \left[ h_3 + \sum_{j=1}^2 (J_{3j} - K_{3j}) \right] \quad (4.5)$$

である。この右辺は、軌道  $\phi_3$  のエネルギー  $\varepsilon_3$  に負号を付したものに等しくなる。更に次式のように一般化できる。

$$IP_k = E_k^{N-1} - E^N = -\varepsilon_k \quad (4.6)$$

同様の考察は、EA においても成り立つ。

$$EA_a = E^N - E_a^{N+1} = -\varepsilon_a \quad (4.7)$$

このように HF 解の占有軌道と空軌道のエネルギーに負号を付すと、それぞれ IP と EA になる (Koopmans' 定理)。但し、イオン化や電子付加による軌道緩和効果を見視していることは注意すべきである。

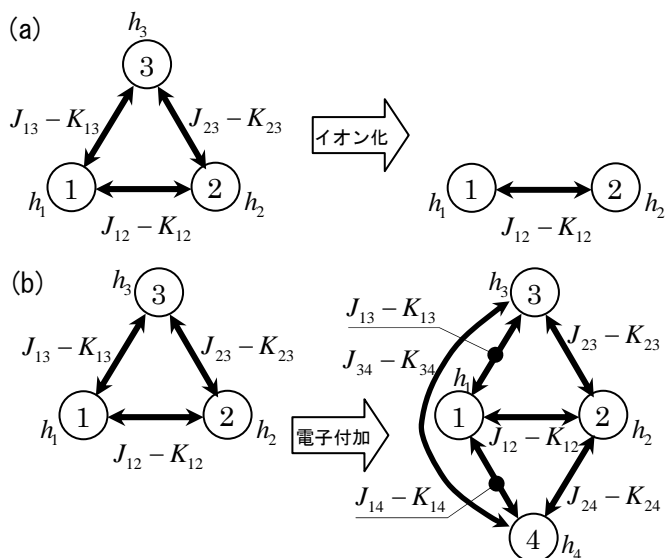


図 8. (a) 3 および 2 電子系における電子エネルギーの要素。電子 3 のイオン化を示す。(b) 3 および 4 電子系における電子エネルギーの要素。電子 4 の電子付加を示す。

[演習問題 4-1] Koopmans' 定理に基づく IP と EA の一般式(4.6)および(4.7)を導け。

**HF 法の計算精度と電子相関** 「電子相関」効果の重要性を述べるに先立ち、HF 法の計算精度について概説する。量子化学計算により得られた計算値について、実験値からの誤差に関する統計が報告されている。図 8 に平衡構造における分子の結合長、図 9 は有機化合物の反応熱について示す。結合長については、HF 法による計算誤差はおおよそ  $0.05 \text{ \AA}$  程度であり、定性的に分子構造を議論するには十分正確である。誤差の分布から、HF 法は結合長を短く見積もる傾向があることが分かる。この傾向は基底関数の精度を向上しても改善されないため、**原因は HF 法の理論に内在すること**を示している。対照的に、CCSD(T)法と呼ばれる高精度計算を行った場合、HF 法の結果を大幅に改善することが分かる。精度の高い基底関数を用いれば、ほぼ実験値を再現できる。図 9 の反応熱についても同様の傾向を観る事ができる。HF 法の結果には正負約  $80 \text{ kJ/mol}$  未満の誤差があり、基底関数の精度を高めても改善傾向は観られない。しかし、CCSD(T)法を用いると大きく改善され、基底関数を改善すれば、ほぼ実験値を再現できる。

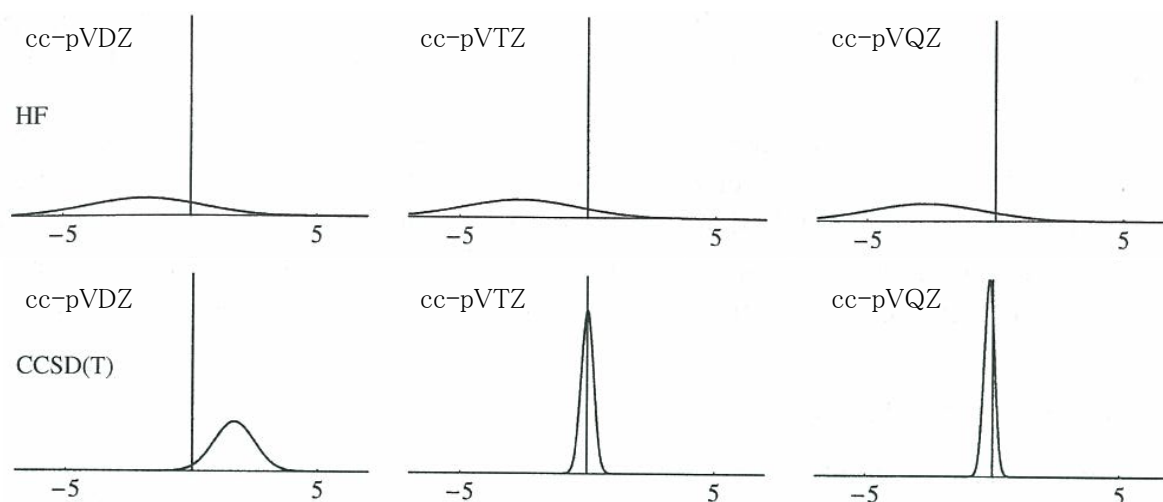
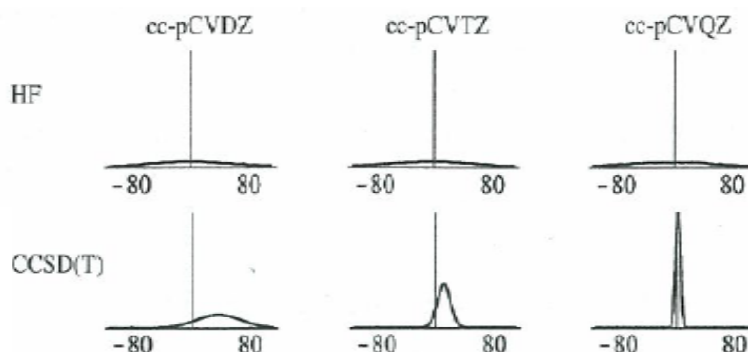


図 9. 計算された分子の結合長に関する誤差分布[1]。単位は  $0.01 \text{ \AA}$ 。CCSD(T)法は電子相関効果を含んだ高精度理論。「cc-pVDZ」、「cc-pVTZ」、「cc-pVQZ」は基底関数の種類であり、この順に精度が向上する。

図 10. 有機化合物の反応熱の量子化学計算結果における誤差分布[1]。単位は  $\text{kJ/mol}$ 。 $80 \text{ kJ/mol}$  は約  $19 \text{ kcal/mol}$ 。



[1] “Molecular Electronic Structure Theory”, T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen 著, John Wiley and Sons, ltd.

上記の結果について、HF法の理論に内在する問題の原因は、「電子相関 (electron correlaton)」効果が考慮されないことに由来する。一般に、電子相関エネルギー  $E^{corr}$  は、HF法による全電子エネルギー  $E^{HF}$  における厳密解  $E^{exact}$  からの誤差として定義される。

$$E^{corr} = E^{exact} - E^{HF} \quad (4.8)$$

このような計算誤差は、結合長、反応熱などのポテンシャルエネルギーや双極子モーメントなどの分子物性の精度においても観られる。電子相関は高精度な分子計算を行うためには必須である。

スレーター行列式は「独立粒子モデル」 HF法において電子相関効果が考慮されない原因は、単一のスレーター行列式を波動関数として用いることにある。このことを示すために、二電子系のスレーター行列式

$$\Phi(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_i(r_1)\alpha(s_1) & \phi_i(r_1)\beta(s_1) \\ \phi_i(r_2)\alpha(s_2) & \phi_i(r_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} \quad (4.9)$$

を用いて二つの電子の存在確率  $P(r_1, r_2)$  を表す関数を求める。スピン関数についてはスピン座標  $s_1, s_2$  について積分する。

$$P(r_1, r_2) = \int |\Phi(r_1, r_2)|^2 ds_1 ds_2 = |\phi_i(r_1)|^2 |\phi_i(r_2)|^2 \quad (4.10)$$

[演習問題 4-2] 式(4.10)を導出せよ。スピン関数の規格直交性(1.9)を用いる。

式(4.10)からわかるように、電子1が位置  $r_1$  に見出される確率が、電子2が位置  $r_2$  に依存しない。つまり、電子の存在確率が独立に与えられる(独立粒子モデル)。  $r_2 = r_1$  となった極限においても、  $P(r_1, r_2)$  が減少しない。このことはクーロン・ホールが存在しないと端的に呼ばれている。

異なる電子配置を導入する。独立粒子モデルの欠点を改善するために、異なる電子配置を表す行列式を導入してみる。行列式(4.9)は、2電子が軌道  $\phi_i$  を占める行列式であるので、異なる軌道  $\phi_a$  を2電子が占める行列式、即ち、軌道  $\phi_i$  から  $\phi_a$  への2電子励起行列式

$$\Phi_{ii}^{aa}(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(r_1)\alpha(s_1) & \phi_a(r_1)\beta(s_1) \\ \phi_a(r_2)\alpha(s_2) & \phi_a(r_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} \quad (4.11)$$

と行列式(4.9)の線型結合を考える。

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = C_0 \Phi(\tau_1, \tau_2) + C_{ii}^{aa} \Phi_{ii}^{aa}(\tau_1, \tau_2) \quad (4.12)$$

この波動関数について、二つの電子の存在確率  $P(r_1, r_2)$  を表す関数を求める。式(4.10)を導いたときと同様に計算すると、

$$P(r_1, r_2) = \{C_0 \phi_i(r_1)\phi_i(r_2) + C_{ii}^{aa} \phi_a(r_1)\phi_a(r_2)\}^2 \quad (4.13)$$

ここで、  $r_1 = r_2 = r$  とすると

$$P(r, r) = \left\{ C_0 |\phi_i(r)|^2 + C_{ii}^{aa} |\phi_a(r)|^2 \right\}^2 \quad (4.14)$$

となるので、係数  $C_0$  と  $C_{ii}^{aa}$  が適当に定まれば、  $P(r, r)$  を減少させることができ、クーロン・ホールの記述を改善できる。

次に、このような電子配置の混合を電子軌道の変化という観点から理解する。即ち、式(4.12)における行列式  $\Phi$  と  $\Phi_{ii}^{aa}$  の線形結合を一電子関数  $\phi_i$  と  $\phi_a$  の線型結合に変形してみる。

$$\begin{aligned} \Psi(\tau_1, \tau_2) &= C_0 \Phi(\tau_1, \tau_2) + C_{ii}^{aa} \Phi_{ii}^{aa}(\tau_1, \tau_2) \\ &= \frac{C_0}{2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_p(r_1)\alpha(s_1) & \phi_p(r_2)\alpha(s_2) \\ \phi_q(r_1)\beta(s_1) & \phi_q(r_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_p(r_1)\beta(s_1) & \phi_p(r_2)\beta(s_2) \\ \phi_q(r_1)\alpha(s_1) & \phi_q(r_2)\alpha(s_2) \end{vmatrix} \right\} \quad (4.15) \end{aligned}$$

但し、

$$\phi_p = \phi_i - x\phi_a, \quad \phi_q = \phi_i + x\phi_a, \quad x = (-C_{ii}^{aa}/C_0)^{1/2} \quad (4.16)$$

式(4.15) (4.16)による変換の様子を図 11 に図示する。二電子励起配置の混合として記述されていた電子構造が、 $\phi_p = \phi_i - x\phi_a$  及び  $\phi_q = \phi_i + x\phi_a$  を異なるスピンを持つ電子が占有し、一重項カップリングする電子構造に変換できる。

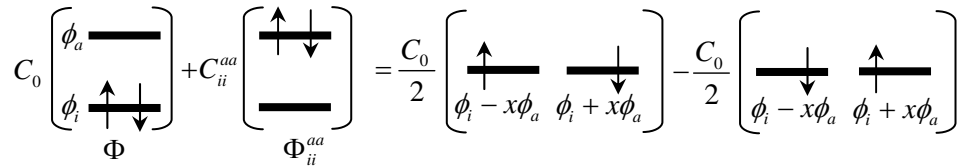
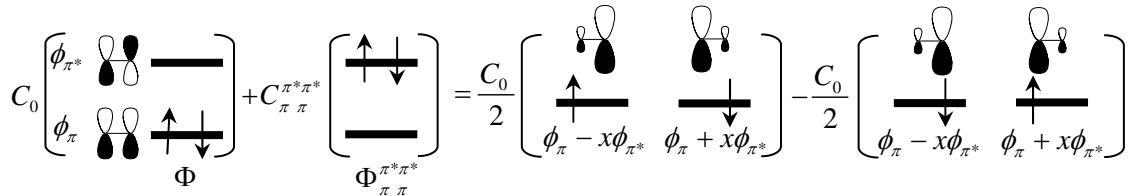
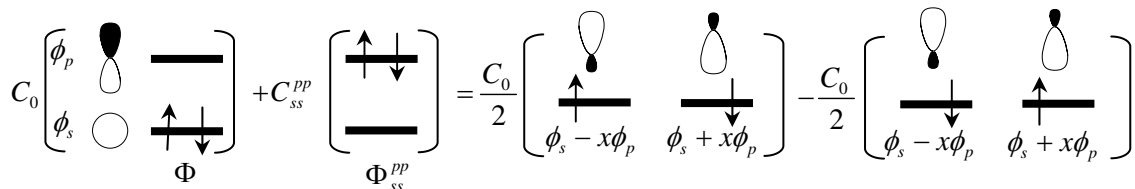


図 11. 軌道  $\phi_i$  から軌道  $\phi_a$  への 2 電子励起電子配置  $\Phi_{ii}^{aa}$  の混合による電子構造の変化の様式図。

ここで、上記の軌道変換について、実際の分子における例を通して具体的に説明する。式(4.16)における係数  $x$  が有意の大きさを持つ状況を考える。まず、オレフィンにおける left-right correlation の例を挙げる。



$\pi$  軌道から  $\pi^*$  軌道への二電子励起配置が混合すると、左右両端の各炭素原子に局在化した電子軌道が得られ、それぞれに一電子が占有する電子配置が生成する。結果として、2 電子が互いを避けあうように分布するので、クーロン・ホールの問題が改善される。次に、angular correlation の例について説明する。



s 軌道から p 軌道への 2 電子励起行列式を混合させると、上下に分極した電子分布を記述する軌道に一電子ずつ占有する行列式を得る。Left-right correlation の場合と同様に、互いに避けあうような電子分布が実現する。まとめると、クーロン・ホールの無い（電子相関が無い）スレーター行列式において、電子配置の混合（電子が相関して空軌道に分布すること）により、電子が

相関した波動関数を記述することができるのである。このような電子相関効果は特に動的電子相関 (dynamical correlation) と呼ばれている。

**静的電子相関 (static correlation)** 図 11 においては、水素分子の結合解離ポテンシャル曲線について、RHF 法の計算結果を Kolos らにより計算された正確な計算結果と比較した。全ての結合長において、RHF 法はエネルギーを過大評価している。このような誤差の原因、即ち、電子相関効果の中で、結合の解離極限において顕著になる効果は、**静的電子相関**と呼ばれている。

水素分子について、静的電子相関の物理的意味について説明する。結合性軌道  $\phi_i$ 、反結合性軌道  $\phi_a$  の空間関数をそれぞれ

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A + \chi_B) \quad (4.17)$$

$$\phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A - \chi_B) \quad (4.18)$$

と表す。ここで、 $\chi_A$  と  $\chi_B$  は規格直交な原子軌道とする。結合性軌道  $\phi_i$  を 2 電子が占めるスレーター行列式は

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_i(r_1)\alpha(s_1) & \phi_i(r_2)\alpha(s_2) \\ \phi_i(r_1)\beta(s_1) & \phi_i(r_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} = \|\phi_i(1)\bar{\phi}_i(2)\| \quad (4.19)$$

である。ここで、 $\phi_i(1) = \phi_i(r_1)\alpha(s_1)$ 、 $\bar{\phi}_i(2) = \phi_i(r_2)\beta(s_2)$  と簡単化した。また、規格化されたスレーター行列式を  $\|\ \|$  で表し、その成分に対角要素のみ記述する記法を導入した。この行列式 (4.19) について、原子軌道を用いた表現に変換する。

$$\begin{aligned} \Psi = \|\phi_i(1)\bar{\phi}_i(2)\| &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \|\!(\chi_A(1) + \chi_B(1))(\bar{\chi}_A(2) + \bar{\chi}_B(2))\| \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \{ \|\chi_A(1)\bar{\chi}_A(2)\| + \|\chi_A(1)\bar{\chi}_B(2)\| + \|\chi_B(1)\bar{\chi}_A(2)\| + \|\chi_B(1)\bar{\chi}_B(2)\| \} \end{aligned} \quad (4.20)$$

第 1, 4 項は **ionic 配置 (ionic configuration)** と呼ばれ、2 電子とも同一の原子軌道に存在する電子構造を表す。第 2, 3 項は **covalent 配置 (covalent configuration)** と呼ばれ、2 電子が異なる原子軌道に属する。スレーター行列式の問題点は、この **ionic 配置** と **covalent 配置** の重みが常に固定され、50% ずつになっているという点である。結合が、ホモ解裂 ( $A-B \rightarrow A \cdot + \cdot B$ ) する場合、covalent 配置のみが必要であるが、ionic 配置が混合してしまう。逆に、ヘテロ解裂 ( $A-B \rightarrow A^+ + B^-$ ) する場合、式 (4.20) の第 4 項のみが必要であるが、それ以外の配置が等価に混合する。このような電子構造は、基底状態と励起状態が混合した不自然な電子構造を表現している。

このような場合にも、式 (4.12) のように電子励起行列式を混合させることで改善することがで

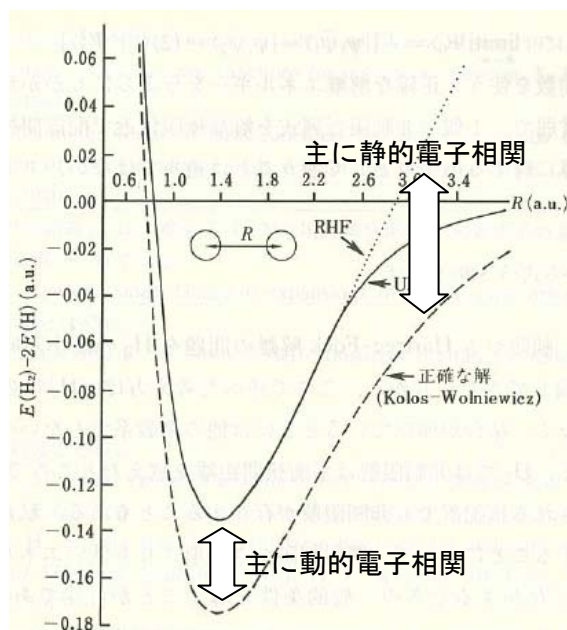


図 3.19 6-31 G\*\* による  $H_2$  のポテンシャル曲線

図 11. 水素分子の結合解離ポテンシャル曲線についての計算結果。RHF 法と正確な解の比較。出典は「新しい量子化学」ザボ、オストランド著、東京化学同人。

きる。反結合性軌道  $\varphi_a$  を 2 電子が占める行列式は

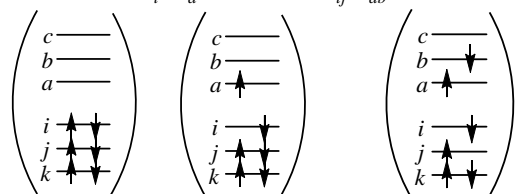
$$\Phi_{ii}^{aa} = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \{ \|\chi_A(1)\bar{\chi}_A(2)\| - \|\chi_A(1)\bar{\chi}_B(2)\| - \|\chi_B(1)\bar{\chi}_A(2)\| + \|\chi_B(1)\bar{\chi}_B(2)\| \} \quad (4.21)$$

と書き直すことができるので、全波動関数は

$$\begin{aligned} \Psi &= C_0 \Phi + C_{ii}^{aa} \Phi_{ii}^{aa} \\ &= \left( \frac{C_0 + C_{ii}^{aa}}{2} \right) \{ \|\chi_A(1)\bar{\chi}_A(2)\| + \|\chi_B(1)\bar{\chi}_B(2)\| \} \\ &\quad + \left( \frac{C_0 - C_{ii}^{aa}}{2} \right) \{ \|\chi_A(1)\bar{\chi}_B(2)\| + \|\chi_B(1)\bar{\chi}_A(2)\| \} \end{aligned} \quad (4.22)$$

となる。従って、 $C_0 \approx -C_{ii}^{aa}$  の極限では、ホモ解裂の電子構造を記述することが可能である。

**配置間相互作用法** 以上のように異なる電子配置を表す行列式の線形結合を用いて波動関数を表す方法を配置間相互作用法(Configuration interaction, CI 法) と呼ぶ。

$$\Psi^{CI} = C_0 \Phi + \sum_i^{N_{occ}} \sum_a^{N_{vac}} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_{ab}^{N_{vac}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (4.23)$$


電子励起の次数を上げることで、式(4.8)の電子相関エネルギーを精度良く計算できる。全ての電子励起行列式を考慮した CI 波動関数(Full-CI 波動関数)を用いると、用いた基底関数の範囲における厳密解を求めることができる。図 12 に種々の近似的 CI 計算における計算誤差を、考慮している電子励起次数に対してプロットしてある。「SD」、「SDT」、と励起次数を上げると一様に厳密解に収束していくことが分かる。CC 法とは coupled-cluster 法のこと、CI 法より高度に電子相関を考慮することができる方法論で、今日の量子化学における「標準理論」である。

電子相関理論については、本講義の目的・目標を超えるので、より詳細な解説は他講義にゆずる。本講義では、分子軌道法が基礎となり、その欠点を補う形で電子相関理論が発展し、高精度分子計算が可能となっている現状を示す程度にとどめる。現代の量子化学では、ある一定の計算精度を得るために必要な計算手法が開発され、Gaussianをはじめとするプログラムにおいて利用できるようになっている。

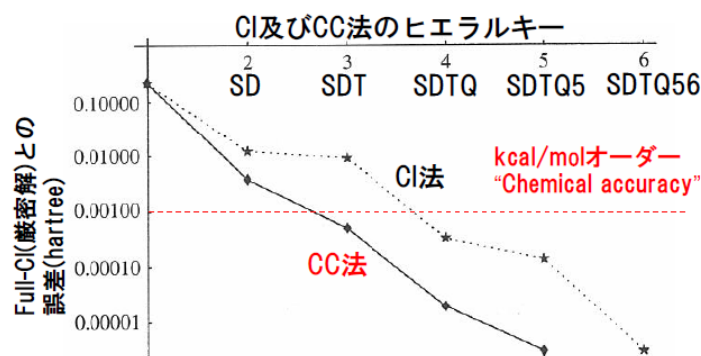


図 12. 平衡構造の水分子における CC 法と CI 法が励起次数の改善により厳密解に収束する様子[1]。cc-pVDZ 基底関数により計算。SD=Single & Double, SDT=SD + Triple, SDTQ=SDT + Quadruple。

[1] “Molecular Electronic Structure Theory”, T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen 著, John Wiley and Sons, ltd.