

量子化学概論 講義ノート 3

正準 HF (Canonical HF) 方程式

京都大学福井謙一記念研究センター
長谷川淳也

HF 解の任意性について 前回は、一般的な HF 方程式を導いた。

$$\hat{F}\varphi_i = \sum_j^N \varphi_j \varepsilon_{j,i} \quad (3.1)$$

その解 $\{\varphi_i\}$ は電子数 N 個存在するが、それらのユニタリー変換を考える。

$$\bar{\varphi}_i = \sum_j^N \varphi_j U_{j,i} \quad (3.2)$$

ユニタリー変換はユニタリー行列による線形変換である。ユニタリー行列 $\mathbf{U}$ は、共役行列 $\mathbf{U}^\dagger$ が逆行列 $\mathbf{U}^{-1}$ になるので、

$$\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U} = \mathbf{U}^\dagger\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1} \quad (3.3)$$

なる性質を持つ。

[演習問題 3-1] $\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}$ を行列要素 $[\mathbf{U}]_{i,j} = U_{i,j}$ 、 $[\mathbf{U}^\dagger]_{i,j} = U_{i,j}^\dagger$ 、 $\delta_{i,j}$ を用いて書き直せ。

従って、式(3.1)は、以下のように書き直すことができる。

$$\hat{F}\bar{\varphi}_i = \sum_j \hat{F}\varphi_j U_{j,i} = \sum_j \left(\sum_k \varphi_k \varepsilon_{k,j} \right) U_{j,i} = \sum_{j,k,l} \varphi_k \delta_{k,k} \varepsilon_{k,j} U_{j,i} = \sum_{j,k,l} \varphi_k U_{k,l} U_{l,i}^\dagger \varepsilon_{k,j} U_{j,i} = \sum_l \bar{\varphi}_l \bar{\varepsilon}_{l,i} \quad (3.4)$$

ここで、

$$\bar{\varepsilon}_{l,i} = \sum_{k,j} U_{l,k}^\dagger \varepsilon_{k,j} U_{j,i} \quad (3.5)$$

により、ユニタリー変換を課した未定乗数を導入した。ユニタリー変換は無数に存在するので、様々な一電子軌道の表現 $\{\bar{\varphi}_i\}$ がある。例えば、直交座標軸の回転に応じて、ある点の座標の表現が様々に変化することを想像すると理解しやすい。

正準 HF 方程式 式(3.4)の右辺において、変換後の未定乗数が対角的 $\bar{\varepsilon}_{l,i} \delta_{l,i} = \bar{\varepsilon}_i \delta_{l,i}$ になることを条件としてユニタリー変換を定めることができる。これを用いると、HF 方程式(3.4)は

$$\hat{F}\bar{\varphi}_i = \bar{\varphi}_i \bar{\varepsilon}_i \quad (3.6)$$

と簡単化される。これが**正準 (canonical) HF 方程式**である。固有方程式の形をとるので解き易く、解は固有値 $\{\bar{\varepsilon}_i\}$ 、固有ベクトル $\{\bar{\varphi}_i\}$ として一意に定めることができる。今日の量子化学において“HF 方程式”と言えば、正準 HF 方程式を指し、分子軌道法の基本方程式である。これ以降、“正準”は省略し、式(3.6)において、 $\bar{\varepsilon}_i \rightarrow \varepsilon_i$ 、 $\bar{\varphi}_i \rightarrow \varphi_i$ と置き換えて簡単化する。

[演習問題 3-2] クーロン・交換演算子について、

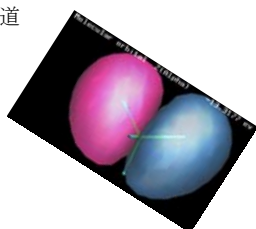
$$\sum_j^N \hat{J}_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) = \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_j(\tau_2) \varphi_i(\tau_1) \quad (3.7)$$

$$\sum_j^N \hat{K}_j(\tau_1) \varphi_i(\tau_1) = \sum_j^N \int \varphi_j^*(\tau_2) \hat{g}(\tau_1, \tau_2) \varphi_i(\tau_2) \varphi_j(\tau_1) \quad (3.8)$$

がユニタリー変換に対して不変であることを示せ。[ヒント： $\{\bar{\varphi}_i\}$ で表現された演算子が $\{\varphi_i\}$ で表現されたものに変換されることを示せ。]

正準分子軌道と局在化分子軌道 正準 HF 方程式から得られる分子軌道は、正準分子軌道 (canonical molecular orbital) と呼ばれ、Fock 演算子の固有関数として得られる。ところが、正準分子軌道はしばしば化学者の直観とは異なる形状を示す (図 4a)。これは、正準分子軌道が無数にある軌道表現の一つにしか過ぎないからである。逆に、あるユニタリー変換を行うと、局在化分子軌道と呼ばれる軌道へと変換でき、化学者の直観に合った表現が得られる。

(a) 正準分子軌道



(b) 局在化分子軌道

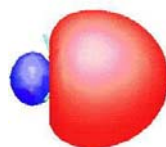


図 4. (a) メタンの正準分子軌道。有機化学の教科書で見慣れた sp_3 混成軌道とはかけ離れている。(b) メタンの局在化軌道により表現された sp_3 混成軌道。

未定乗数は軌道エネルギーを表す。本節では HF 方程式

$$\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.9)$$

の固有値 ε_i について、その物理的意味をより詳細に説明する。式 (3.9) において、左から固有関数 φ_i をかけて積分し、Fock 演算子の期待値として ε_i を評価する。Fock 演算子を各成分に分割すると、

$$\varepsilon_i = \int \varphi_i^* \hat{F} \varphi_i d\tau_1 = \int \varphi_i^* \hat{h} \varphi_i d\tau_1 + \int \varphi_i^* \left(\sum_j \hat{J}_j \right) \varphi_i d\tau_1 - \int \varphi_i^* \left(\sum_j \hat{K}_j \right) \varphi_i d\tau_1 \quad (3.10)$$

となる。一電子軌道 φ_i は規格化されているので、式 (3.10) の各成分は個々の演算子の期待値であることがわかる。右辺第 1 項は軌道 φ_i にある電子の運動エネルギーと核—電子クーロン引力エネルギーの期待値である。第 2、3 項は軌道 φ_i にある電子とその他の電子とのクーロン反発相互作用に由来し、それぞれクーロン、交換演算子の期待値である。演算子 $\hat{J}_j$ および $\hat{K}_j$ の期待値は全電子についての和が取られており、電子 i と電子 j とのクーロン・交換相互作用を表している。従って、未定乗数として導入された ε_i は軌道 φ_i のエネルギーを表していることがわかる。つまり、HF 方程式 (3.9) は軌道 φ_i にある電子が満たす一電子の SE である。

次に、式 (3.10) におけるクーロン・交換積分の物理的意味について解説する。まず、 $\hat{J}_j$ に関する積分は、

$$\int \varphi_i^* \hat{J}_j \varphi_i d\tau_1 = \int \varphi_i^*(\tau_1) \left(\int \frac{\varphi_j^*(r_2) \varphi_j(r_2)}{|r_1 - r_2|} \right) \varphi_i(\tau_1) d\tau_2 d\tau_1 = \int \frac{\rho_j(r_2) \rho_i(r_1)}{|r_1 - r_2|} d\tau_2 d\tau_1 \quad (3.11)$$

であるので、軌道 φ_i にある電子密度 $\rho_i(r_1)$ と軌道 φ_j にある電子密度 $\rho_j(r_2)$ とのクーロン反発エネルギーを表す。式 (3.10) は全ての軌道 φ_j についての和をとるので、全電子密度 $\rho(r_2) = \sum \rho_j(r_2)$ と、

軌道 ϕ_i にある電子の電子密度 $\rho_i(r_1)$ とのクーロン反発エネルギーである (図 5)。

$$\int \phi_i^* \left(\sum_j \hat{J}_j \right) \phi_i dr = \int \frac{\rho(r_2) \rho_i(r_1)}{|r_1 - r_2|} dr_2 dr_1 \quad (3.12)$$

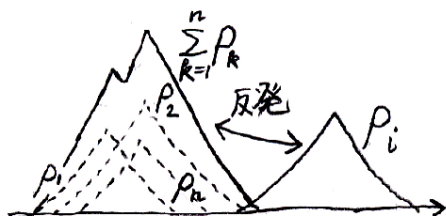


図 5. クーロン積分は電子密度間のクーロン反発である。

同様に、交換積分については、

$$\int \phi_i^* \left(\sum_j \hat{K}_j \right) \phi_i d\tau_1 = \sum_j \int \phi_i^*(\tau_1) \left(\int \frac{\phi_j^*(\tau_2) \phi_i(\tau_2)}{|r_1 - r_2|} d\tau_2 \right) d\tau_1 \quad (3.13)$$

のように、二つの一電子軌道 ϕ_i 、 ϕ_j の積で定義される空間

$$\phi_i(\tau_2) \phi_j^*(\tau_2), \quad \phi_j(\tau_1) \phi_i^*(\tau_1) \quad (3.14)$$

どうしのクーロン反発を表している。直感的には、図 6 に示したように、交換積分の値は波動関数 ϕ_i, ϕ_j の空間的な重なりが大きい程大きくなる。交換積分は、パウリの反対称性原理を満たす要請から生じるので、式(3.10)のように負号が付く。通常、交換積分は正值をとるので、軌道エネルギーを安定化させる効果があることが分かる。つまり、重なりのある軌道による交換積分が化学結合、特に共有結合の駆動力になっているのである。

軌道エネルギーと全エネルギー N 個の電子が軌道 $\phi_i, i=1, N$ を占有した時、その軌道エネルギーの和 $\sum \varepsilon_i$ は全電子エネルギーに等しくなるだろうか？ 答えは No である。では、まず式(3.10)を N 電子について和をとってみる。

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.15)$$

これを全電子エネルギー

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.16)$$

と比較すると、式(3.15)ではクーロン積分と交換積分を過大評価することがわかる。この理由は、電子 $i \leftrightarrow j$ の反発エネルギーは電子 i, j それぞれの軌道エネルギーに含まれるため、軌道エネルギーの総和をとると 2 重カウントされてしまうことにある。よって、全エネルギーは軌道エネルギーを用いて表記すると、

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{もしくは} \quad E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\varepsilon_i + h_i) \quad (3.17)$$

となる。

[演習問題 3-3] 式(3.17)の第 2 式を導け。

量子化学概論 講義ノート 4

制限 HF (Restricted HF) 方程式

京都大学福井謙一記念研究センター

長谷川淳也

制限 (restricted) HF (RHF) 方程式の導出 次に、スピン軌道を用いて導いた HF 方程式を、空間軌道を用いた方程式へと変換する。スピン軌道を用いた場合、 N 個の ϕ_i についての方程式 (3.9) を解く必要があった。しかし、 α, β スピンを持つ電子が共通の空間軌道を持つように制限された場合、

$$\phi_i(\tau_1) = \phi_i(r_1)\alpha(s_1) \quad \text{もしくは、} \quad \phi_i(\tau_1) = \phi_i(r_1)\beta(s_1) \quad (3.18)$$

N_{occ} 個の空間軌道 ϕ_i についての方程式を解けばよい。閉殻の電子構造 (一つの空間軌道に二つの電子が占める電子構造) ならば、 $N_{\text{occ}} = N/2$ となる。

まず、スピン軌道を用いた場合の HF 方程式 (3.9) を再度書き表す。

$$\hat{h}\phi_i(\tau_1) + \sum_j \left(\int \frac{\phi_j^*(\tau_2)\phi_j(\tau_2)}{|r_1 - r_2|} d\tau_2 \right) \phi_i(\tau_1) - \sum_j \left(\int \frac{\phi_j^*(\tau_2)\phi_i(\tau_2)}{|r_1 - r_2|} d\tau_2 \right) \phi_j(\tau_1) = \phi_i(\tau_1)\epsilon_i \quad (3.19)$$

ここで、 ϕ_i が α スピンを持つ場合について、 $\phi_i = \phi_i(r_1)\alpha(r_1)$ を代入する。クーロン演算子は

$$\begin{aligned} \sum_{j=1, N} \hat{J}_j \phi_i(\tau_1) &= \sum_{j=1, N} \int \frac{\phi_j^*(r_2)\phi_j(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\tau_2 \cdot \phi_i(r_1) \\ &= \sum_{j=1, N_{\text{occ}}} \sum_{\sigma=\alpha, \beta} \int \frac{\phi_j^*(r_2)\sigma^*(s_2)\phi_j(r_2)\sigma(s_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 ds_2 \cdot \phi_i(r_1)\alpha(s_1) \\ &= \sum_{j=1, N_{\text{occ}}} \int \frac{\phi_j^*(r_2)\phi_j(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \cdot \sum_{\sigma=\alpha, \beta} \int \sigma^*(s_2)\sigma(s_2) ds_2 \cdot \phi_i(r_1)\alpha(s_1) \\ &\equiv 2 \sum_{j=1, N_{\text{occ}}} \hat{J}_j^\phi \phi_i(r_1)\alpha(s_1) \end{aligned} \quad (3.20)$$

となり、 α と β の寄与により、2 倍になる。ここで空間軌道 $\{\phi_i\}$ を用いたクーロン演算子 $\hat{J}_j^\phi$ を定義した。交換演算子についても同様であるが、スピン関数の積分が異なることに注意されたい。

$$\begin{aligned} \sum_{j=1, N} \hat{K}_j \phi_i(\tau_1) &= \sum_{j=1, N_{\text{occ}}} \int \frac{\phi_j^*(r_2)\phi_i(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \cdot \phi_j(r_1)\sigma(s_1) \\ &\equiv \sum_{j=1, N_{\text{occ}}} \hat{K}_j^\phi \phi_i(r_1)\alpha(s_1) \end{aligned} \quad (3.21)$$

ここでも、空間軌道 $\{\phi_i\}$ を用いた交換演算子 $\hat{K}_j^\phi$ を導入した。

[演習問題 3-4] 式 (3.21) を導出せよ。 $\phi_i(r_2)$ が α スピンを持つので、 σ に関する和において $\sigma = \beta$ の時はスピン関数に関する積分がゼロになる ($\because \int \alpha(s)\beta(s)ds = 0$) ことを利用せよ。

よって、RHF 方程式は、空間軌道を用いて

$$\left[\hat{h} + \sum_{j=1, N_{occ}} (2J_j^\phi - K_j^\phi) \right] \phi_i = \phi_i \varepsilon_i, \text{ 或いは } \hat{F}^{RHF} \phi_i = \phi_i \varepsilon_i \quad (3.22)$$

と表される。RHF 法における Fock 演算子は空間軌道を用いた表現により

$$\hat{F}^{RHF} = \hat{h} + \sum_{j=1, N_{occ}} (2\hat{J}_j^\phi - \hat{K}_j^\phi) \quad (3.23)$$

となる。

軌道エネルギーの表式については、式(3.22)より

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \int \phi_i^*(r_1) \hat{h} \phi_i(r_1) dr_1 + 2 \sum_{j=1, N_{occ}} \int \phi_i^*(r_1) \hat{J}_j^\phi \phi_i(r_1) dr_1 - \sum_{j=1, N_{occ}} \int \phi_i^*(r_1) \hat{K}_j^\phi \phi_i(r_1) dr_1 \\ &= h_i + \sum_{i, j=1, N_{occ}} (2J_{ij}^\phi - K_{ij}^\phi) \end{aligned} \quad (3.24)$$

また、全電子エネルギー E は、クーロン・交換積分を二重評価しないように注意して、

$$E = \sum_{i=1, N_{occ}} (\varepsilon_i + h_i) \quad (3.25)$$

[演習問題 3-5] 式(3.25)を導け。

[演習問題 3-6] 2 電子が異なる軌道を占有する系について、クーロン・交換積分を用いて、反平行スピンより平行スピンの方が低エネルギーとなること（フント則）を説明せよ。