

量子化学概論 講義ノート 5

Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程式

京都大学福井謙一記念研究センター

長谷川淳也

基底関数の導入 本節では、一電子関数 $\{\phi_i\}$ について、具体的な数学的表現を与える。LCAO 近似により、分子軌道 ϕ_i を原子軌道 χ_r の線形結合

$$\phi_i = \sum_{r=1, N_{AO}} \chi_r C_{r,i} \quad (1.1)$$

として表し、HF 方程式

$$\left[\hat{h} + \sum_{j=1, N_{occ}} (2J_j^\phi - K_j^\phi) \right] \phi_i = \phi_i \varepsilon_i \quad (1.2)$$

に導入する。最初に、一電子演算子部分は

$$\hat{h}\phi_i = \sum_{r=1, N_{AO}} \hat{h}\chi_r C_{r,i} \quad (1.3)$$

クーロン演算子は

$$\begin{aligned} \sum_{j=1, N_{occ}} 2\hat{J}_j^\phi \phi_i(r_1) &= \sum_{j=1, N_{occ}} 2 \int \frac{\phi_j^*(r_2) \phi_j(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \cdot \phi_i(r_1) \\ &= \sum_{j=1, N_{occ}} \sum_{r,s,t=1, N_{AO}} 2 \int \frac{C_{j,r}^\dagger \chi_r^*(r_2) \chi_s(r_2) C_{s,j}}{|r_1 - r_2|} dr_2 \cdot \chi_t(r_1) C_{t,i} \end{aligned} \quad (1.4)$$

ここで密度行列

$$\Gamma_{r,s} = \sum_{j=1, N_{occ}} 2C_{s,j} C_{j,r}^\dagger \quad (1.5)$$

を導入すると、

$$\sum_{j=1, N_{occ}} 2\hat{J}_j^\phi \phi_i(r_1) = \sum_{r,s,t=1, N_{AO}} \Gamma_{r,s} \int \frac{\chi_r^*(r_2) \chi_s(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \cdot \chi_t(r_1) C_{t,i} \quad (1.6)$$

と表せる。交換演算子についても同様に

$$\sum_{j=1, N_{occ}} \hat{K}_j^\phi \phi_i(r_1) = \frac{1}{2} \sum_{r,s,t=1, N_{AO}} \Gamma_{r,s} \int \frac{\chi_r^*(r_2) \chi_t(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \chi_s(r_1) C_{t,i} \quad (1.7)$$

[演習問題 3-7] 式(1.7)について、密度行列(1.5)を用いて交換演算子を表せ。

従って、RHF 方程式は基底関数展開を用いて、

$$\sum_{r=1, N_{AO}} \left[\hat{h}\chi_t(r_1) + \sum_{r,s=1, N_{AO}} \Gamma_{r,s} \left\{ \int \frac{\chi_r^*(r_2) \chi_s(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \cdot \chi_t(r_1) + \frac{1}{2} \int \frac{\chi_r^*(r_2) \chi_t(r_2)}{|r_1 - r_2|} \chi_s(r_1) dr_2 \right\} \right] C_{t,i} = \sum_{t=1, N_{AO}} \chi_t C_{t,i} \cdot \varepsilon_i \quad (1.8)$$

左側から原子軌道 $\chi_u^*(r_1)$ をかけて積分すると、

$$\begin{aligned}
& \sum_{t=1, N_{AO}} \left[\int \chi_u^* \hat{h} \chi_t dr_1 + \sum_{r,s=1, N_{AO}} \Gamma_{r,s} \left\{ \int \frac{\chi_u^*(r_1) \chi_r^*(r_2) \chi_t(r_1) \chi_s(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \int \frac{\chi_u^*(r_1) \chi_r^*(r_2) \chi_s(r_1) \chi_t(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \right\} \right] C_{t,i} \\
&= \sum_{t=1, N_{AO}} \int \chi_u^* \chi_t dr_1 C_{t,i} \cdot \varepsilon_i
\end{aligned} \tag{1.9}$$

ここで、各積分について

$$h_{u,t} = \int \chi_u^* \hat{h} \chi_t dr_1, \quad S_{u,t} = \int \chi_u^* \chi_t dr_1 \tag{1.10}$$

$$\langle ur | ts \rangle = \int \chi_u^*(r_1) \chi_r^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \chi_t(r_1) \chi_s(r_2) dr_1 dr_2 \tag{1.11}$$

$$\langle ur | st \rangle = \int \chi_u^*(r_1) \chi_r^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \chi_s(r_1) \chi_t(r_2) dr_1 dr_2 \tag{1.12}$$

のような表記を導入すると、式(1.9)は、

$$\sum_{t=1, N_{AO}} \left[h_{u,t} + \sum_{r,s=1, N_{AO}} \Gamma_{r,s} \left\{ \langle ur | ts \rangle - \frac{1}{2} \langle ur | st \rangle \right\} \right] C_{t,i} = \sum_{t=1, N_{AO}} S_{u,t} C_{t,i} \cdot \varepsilon_i \quad (i=1, N_{occ}) \tag{1.13}$$

或いは、ベクトル表記すると

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad \{\mathbf{F}\}_{u,t} = h_{u,t} + \sum_{r,s=1, N_{AO}} \Gamma_{r,s} \left\{ \langle ur | ts \rangle - \frac{1}{2} \langle ur | st \rangle \right\} \tag{1.14}$$

となる。LCAO 展開を用いた HF 方程式は C. C. J. Roothaan により始めら、**HFR 方程式**と呼ばれている。式(1.13)は特に閉殻電子構造（各空間軌道に電子が 2 個ずつ占有する電子構造）における HFR 方程式である。

HFR Self-Consistent-Field (HFR-SCF) 方程式の解法

式(1.14)に基づいて分子軌道を計算する方法について概略を説明する。式(1.14)は固有方程式であり、これを解くと固有値、固有ベクトルとしてそれぞれ $\boldsymbol{\varepsilon}$ 、 $\mathbf{C}$ を計算できる。ところが Fock 行列 $\mathbf{F}$ は電子密度行列

$$\Gamma_{r,s} = \sum_{j=1, N_{occ}} 2C_{s,j} C_{j,r}^* \tag{1.15}$$

即ち、分子軌道係数 $\mathbf{C}$ に依存する。従って、計算された $\mathbf{C}$ を用いて密度行列を再計算し、変化が無いかを確認する必要がある。仮に変化があれば、新たな密度行列を用いて、Fock 行列要素を再計算し、再定義した固有方程式を解き、 $\mathbf{C}$ をアップデートし、密度行列を再計算する。このような繰り返しにより、密度行列について辻褄が合う (self-consistent) まで計算する。つまり、辻褄があうクーロン場 (self-consistent field) を用いた HFR 方程式 (HFR-SCF 方程式) を解くことになる。この方法は、現在の分子軌道計算プログラムにおいて標準的に用いられている。

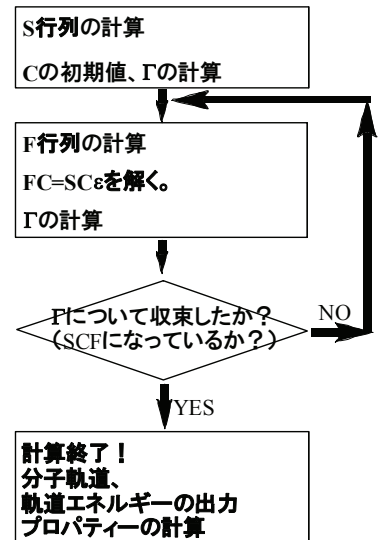


図 7. HFR-SCF 方程式の計算プログラムにおけるフローチャート

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 ϕ_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、

$$\text{IP}_i = E_i^{N-1} - E^N \quad (1.16)$$

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 ϕ_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、

$$\text{EA}_a = E_a^{N+1} - E^N \quad (1.17)$$

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。

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) = h_i + \sum_{j \neq i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.18)$$

$$E^N = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.19)$$

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

$$\text{IP}_3 = E_3^2 - E^3 = - \left[h_3 + \sum_{j=1}^2 (J_{3j} - K_{3j}) \right] \quad (1.20)$$

である。この右辺は、軌道 ϕ_3 のエネルギー ε_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。

$$\text{IP}_k = E_k^{N-1} - E^N = -\varepsilon_k \quad (1.21)$$

同様の考察は、EA においても成り立つ。

$$\text{EA}_a = E_a^{N+1} - E^N = -\varepsilon_a \quad (1.22)$$

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無視していることは注意すべきである。

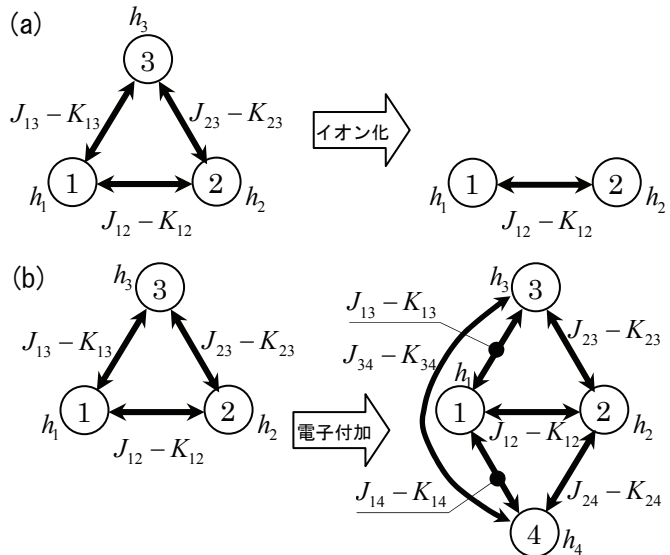


図 8. (a) 3 および 2 電子系における電子エネルギーの要素。電子 3 のイオン化を示す。(b) 3 および 4 電子系における電子エネルギーの要素。電子 4 の電子付加を示す。

[演習問題 4-1] Koopmans' 定理に基づく IP と EA の一般式(1.21)および(1.22)を導け。