ab inito 分子軌道法と基底関数

Slater型軌道

$$\chi_{n,l,m}^{STO} = Ar^{n-1}\exp(-\varsigma r)Y_{l,m}(\theta,\phi) \quad (1)$$

Gauss型軌道

$$\chi^{GTO} = Ar^{n-1}\exp(-\alpha r^2)Y_{l,m}(\theta,\phi) \quad (2)$$

比較

(1) Slater型のexpはrに関して1乗、Gauss型は2乗の依存性。Rの小さいところと大きいところでの振る舞いの違い。物理的にはSlater型が妥当。

$$\left[\frac{de^{-\zeta r}}{dr}\right]_{r=0} \neq 0 \quad (3)$$

$$\left[\frac{de^{-\alpha r^2}}{dr}\right]_{r=0} = 0 \quad (4)$$

(2) Gauss型を用いると、二電子積分(rs|tu)の簡略化が可能。

$$(rs\,|\,tu) = \int \chi_r^A(\boldsymbol{r}_1)\chi_s^B(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\chi_t^C(\boldsymbol{r}_2)\chi_u^D(\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

$$(rs\,|\,tu) = \int \chi_r^A(\boldsymbol{r}_1)\chi_s^B(\boldsymbol{r}_1)r_{12}^{-1}\chi_t^C(\boldsymbol{r}_2)\chi_u^D(\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \qquad (5)$$

この積分は4中心だが2中心の積分に還元される。
1s軌道を例にとって考える。

$$\chi_{1s}^{GF}(\alpha, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A) = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A|} \qquad (6)$$

$$\chi_{1s}^{GF}(\alpha, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_A)\chi_{1s}^{GF}(\alpha, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_B) = K_{AB}\chi_{1s}^{GF}(p, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_P) \qquad (7)$$

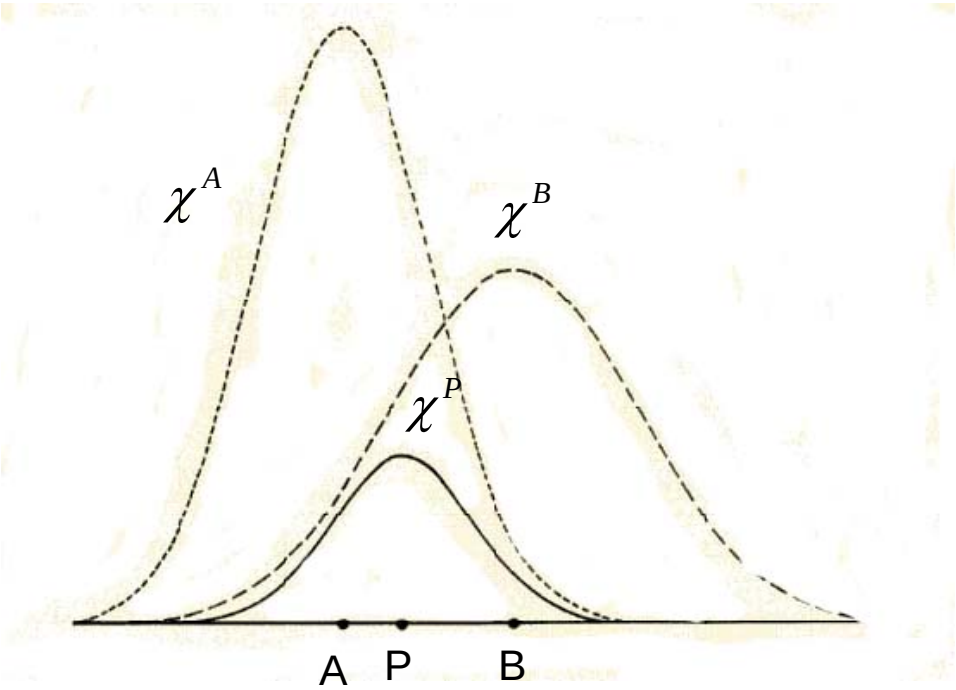
$$K_{AB} = (2\alpha\beta/[(\alpha+\beta)\pi])^{3/4}\exp\left[-\alpha\beta/(\alpha+\beta)\,|\,\boldsymbol{R}_A-\boldsymbol{R}_B\,|^2\right] \qquad (8)$$

$$p = \alpha+\beta \qquad (9)$$

$$\boldsymbol{R}_P = (\alpha\boldsymbol{R}_A + \beta\boldsymbol{R}_B)/(\alpha+\beta) \qquad (10)$$

よって

$$(rs\,|\,tu) = K_{AB}K_{CD}\int \chi_{1s}^{GF}(p, \boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_P)r_{12}^{-1}\chi_{1s}^{GF}(q, \boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{R}_Q)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \qquad (11)$$



(3) Gauss型関数で精度を上げるには、多くの数の関数の数を使わねばならない→短縮によって解決。

短縮型Gauss軌道(contracted GTO, CGTO)

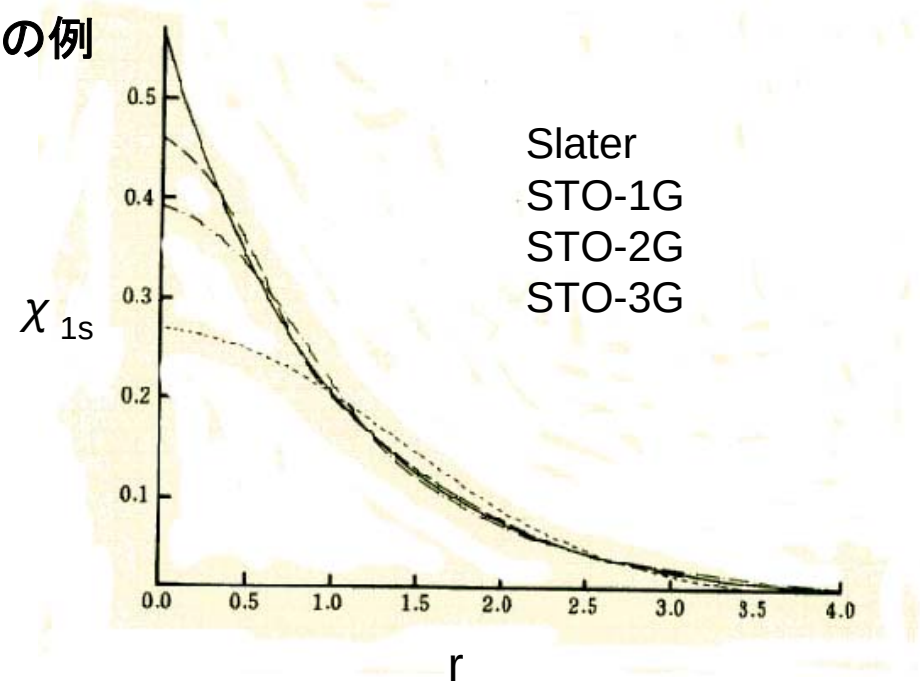
$$\phi = c_1\chi_1^{GTO}(\alpha_1) + c_2\chi_2^{GTO}(\alpha_2) + c_3\chi_3^{GTO}(\alpha_3) + \cdots$$
$$+ c_k\chi_k^{GTO}(\alpha_k) + c_{k+1}\chi_{k+1}^{GTO}(\alpha_{k+1})$$
$$\cdots + c_m\chi_m^{GTO}(\alpha_m) \qquad (12)$$

$$\phi = c_1(d_1\chi_1^{GTO}(\alpha_1) + d_2\chi_2^{GTO}(\alpha_2) + d_3\chi_3^{GTO}(\alpha_3)) + \cdots$$
$$+ c_k(d_k\chi_k^{GTO}(\alpha_k) + d_{k+1}\chi_{k+1}^{GTO}(\alpha_{k+1}))$$
$$\cdots + d_m\chi_m^{GTO}(\alpha_m) \qquad (13)$$

$$\chi_\mu^{CGTO}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A) = \sum_{p=1}^{L} d_{p\mu}\chi_p^{CGF}(\alpha_{p\mu}, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_A)$$

c_kは未知係数、d_kなどは固定係数→変分パラメータの減少

短縮型原子軌道の例



代表的短縮GTO

(1) 最小基底　minimal basis set

各原子軌道(1s,2s,2p,…)に対応するSTO基底関数を、それぞれ1組のCGTOで表わす。STO-3Gが有名。

$$\chi^{STO}(\varsigma) = \sum_{i=1}^{n} d_i \chi_i^{GTO}(\alpha_i) \qquad (14)$$

(2)　split valence or double zeta 基底

化学結合の形成のさい生じる軌道の拡大や縮小を表現するため原子価軌道（炭素の場合2sや2p）を2組のCGTOで表わす。3-21Gや6-31Gなどが有名。たとえば、6-31Gの場合、炭素については、内殻軌道(1s)は6個のGTOで表わしたCGTO、原子価軌道はそれぞれ3個と1個のGTOで表わした二つのCGTOを用いる。

(3) polarization functionの導入

異なる元素が結合を形成した場合、軌道の拡大や縮小だけでなく、電子の偏り(polarization)も生じる。これを表現するためには、原子価軌道よりも方位量子数（軌道角運動量量子数）の大きい軌道を加える。たとえば、炭素の場合は、3d型GTOを加える。このような基底の代表例は、6-31G* or 6-31G(d)である。水素にもp型GTOを分極関数として加えることがあり、6-31G** or 6-31G(d,p)などと表記する。

(4) diffuse関数の導入

陰イオンのように弱く束縛された電子は、分子中で他の電子よりも拡がっており、これを表わすためdiffuse関数とよばれるαの小さいGTOを加える。この基底としては、6-31+Gなどがある。

問題　ベンゼン及びレチナールを STO-3G,4-31G,6-31G*,6-31G で表わすとき、GTOおよびCGTOの総数はいくつか？**

半経験的分子軌道法

計算負荷を減らすため、以下に示す近似を用いて積分の数を減らし、かつこれらを経験的パラメータで代用する方法。近似の仕方、パラメータの設定の仕方によりいくつもの異なる方法がある。現在よく使用されているのは、AM1とPM3である。励起エネルギーの計算ではINDO/S法がよく使われる。

近似法

(1) 重なり積分をすべて無視する。すなわち、**S=1**とおく。これによりHF方程式はFock行列**F**についての対角化問題となる。

$$\boldsymbol{FC} = \boldsymbol{\varepsilon C} \qquad (15)$$

(2) 1電子積分の対角項

$$h_{rr} = \int \chi_r \left(-\frac{1}{2}\nabla_A^2 - \frac{Z_A}{r_A} \right) \chi_r dv + \int \chi_r \left[\sum_{B \neq A}^{N} \left(-\frac{Z_B}{r_B} \right) \right] \chi_r dv \qquad (16)$$

右辺第1項は原子αのみに依存するので、イオン化ポテンシャルや電子親和力などによって置き換えられる。

(3) 1電子積分の非対角項

Huckel近似の共鳴積分と同じ性格のもの。

$$h_{rs} \propto S_{rs}(\beta_A + \beta_B) \qquad (17)$$

(4) 2電子積分の取り扱い

微分重なり$\chi_r \chi_s$を適宜無視する。

a. Complete Negelect of Differential Overlap (CNDO)

$$(rs|tu) = \delta_{rs}\delta_{tu}(rs|tu) \qquad (18)$$

b. Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO)

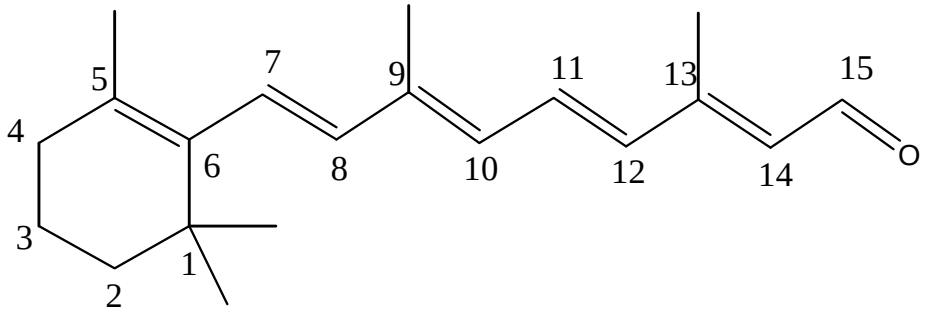
(rs|tu)において、χ_r, χ_s, χ_t、χ_uが同一原子中心にあるときのみ微分重なりの無視をしない。これによって、(rs|rs)型の積分が残る。

c. Neglect of Diatomic Differencial Overlap (NDDO)

この近似では、異なった原子間の微分重なりは無視する(この点ではCNDOやINDOと共通）が、同一原子に属する微分重なりは、すべて考慮する。したがって、いま、χ_rとχ_sを原子Aに属する異なった軌道とし、χ_tとχ_sを原子Bに属する異なった軌道とすると、(rs|tu)型の積分をすべて計算する。

AM1やPM3はいずれもNDDOに属し、生成熱をはじめとする種々の実験値を精度よく再現するようにパラメトリゼーションされている。これらの方法では、原子価軌道のみを最小基底レベルで扱う。すなわち、たとえば炭素については2s, 2p軌道のみで展開する。

問題　ベンゼン及びレチナールをAM1やPM3で計算するとき、基底の数はいくつか。



オールトランスレチナールの構造

参考資料

表 13・1　水素型原子の動径波動関数

オービタル	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{2(2)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\frac{1}{2}\rho)e^{-\rho/4}$
2p	2	1	$\frac{1}{4(6)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho\, e^{-\rho/4}$
3s	3	0	$\frac{1}{9(3)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-2\rho+\frac{1}{9}\rho^2)e^{-\rho/6}$
3p	3	1	$\frac{1}{27(6)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(4-\frac{1}{3}\rho)\rho\, e^{-\rho/6}$
3d	3	2	$\frac{1}{81(30)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/6}$

全波動関数は$\psi=RY$であって，Yは表12・3に与えられている．表中，$\rho=2Zr/a_0$である．

例を表 13・1 に掲げ，その形状を図 13・5 に示してある．R は ρ^l に比例するから，すべての動径波動関数は $l=0$ のとき以外は原子核の位置で 0 になることに注意せよ．

表 12・3　球面調和関数 $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$

l	m_l	Y_{l,m_l}
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
	±1	$\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta-1)$
	±1	$\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
	±1	$\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\cos\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
	±3	$\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}\sin^3\theta\, e^{\pm 3i\phi}$

表 13・3[a)]　原子の遮蔽定数

元　素	Z	オービタル	σ
He	2	1s	0.3125
C	6	1s	0.3273
		2s	2.7834
		2p	2.8642

a) 巻末の「データ集」にさらに多くの数値がある．

アトキンス、物理化学(上)
第6版、東京化学同人より

スピン対称性と波動関数

1粒子のスピン角運動量についてまとめ

$$\boldsymbol{s} = s_x \boldsymbol{i} + s_y \boldsymbol{j} + s_z \boldsymbol{k} \qquad (19)$$

$$s^2 = \boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{s} = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 \qquad (20)$$

$$\left[s_x, s_y\right] = i s_z, \left[s_y, s_z\right] = i s_x, \left[s_z, s_x\right] = i s_y \qquad (21)$$

1個の電子の場合

$$s^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4}|\alpha\rangle,\ s^2|\beta\rangle = \frac{3}{4}|\beta\rangle,\ s_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle,\ s_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle \qquad (22)$$

$$s_x|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\beta\rangle,\ s_x|\beta\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle,\ s_y|\alpha\rangle = \frac{i}{2}|\beta\rangle,\ s_y|\beta\rangle = -\frac{i}{2}|\alpha\rangle \qquad (23)$$

昇降演算子の定義

$$s_+ = s_x + i s_y, \quad s_- = s_x - i s_y \qquad (24)$$

$$s_+|\alpha\rangle = 0,\ s_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle,\ s_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle,\ s_-|\beta\rangle = 0 \qquad (25)$$

$$s^2 = s_+ s_- - s_z + s_z^2 \qquad (26)$$

$$s^2 = s_- s_+ + s_z + s_z^2 \qquad (27)$$

宿題

多電子系の場合の全スピン角運動量

$$S = \sum_{i=1}^{N} s(i) \qquad (28)$$

全スピンの成分に対する演算子と昇降演算子

$$S_I = \sum_{i=1}^{N} s_I(i) \qquad \mathrm{I} = \mathrm{x, y, z} \qquad (29)$$

$$\mathrm{S}_{\pm} = \sum_{i=1}^{N} s_{\pm}(i) \qquad (30)$$

全スピンの2乗

$$S^2 = \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{S} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{s}(i) \cdot \boldsymbol{s}(j)$$

$$= S_+ S_- - S_z + S_z^2$$

$$= S_- S_+ + S_z + S_z^2 \qquad (31)$$

ハミルトニアンはスピン座標を含まないので、S^2とS_zは可換である

$$\left[H, S^2\right] = 0 = \left[H, S_z\right] \qquad (32)$$

$$S^2 \left|\Phi\right\rangle = S(S+1) \left|\Phi\right\rangle \qquad (33)$$

$$S_z \left|\Phi\right\rangle = M_s \left|\Phi\right\rangle \qquad (34)$$

SとM_sは、全スピンとそのz成分を指定する量子数である。
S=0,1/2,1などは、1重項、2重項、3重項に対応する。

問題：1個の任意の行列式はSzの固有関数であることを示せ。

$$S_z \left|\phi_i \phi_j \cdots \phi_k\right\rangle = \frac{1}{2}(N^{\alpha} - N^{\beta}) \left|\phi_i \phi_j \cdots \phi_k\right\rangle = M_s \left|\phi_i \phi_j \cdots \phi_k\right\rangle$$

Restricted Hartree-Fock (RHF)法

空間軌道はα, βに対して共通であるように制限する。

$$\psi_{2i-1} = \phi_i(\boldsymbol{x}) = \phi_i(\boldsymbol{r})\alpha(\omega) \qquad (35)$$

$$\psi_{2i} = \bar{\phi}_i(\boldsymbol{x}) = \phi_i(\boldsymbol{r})\beta(\omega) \qquad (36)$$

$$i = 1, 2, \cdots, k$$

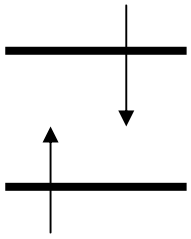
すべての空間軌道が2電子で占められている閉殻系(closed shell)の場合、すべての電子のスピンは対をなしているので、純粋な1重項である。よって、そのSlater行列式は固有値をもったS^2の固有関数である。

$$S^2\left|\phi_i\bar{\phi}_i\phi_j\bar{\phi}_j\cdots\right\rangle = 0(0+1)\left|\phi_i\bar{\phi}_i\phi_j\bar{\phi}_j\cdots\right\rangle = 0 \qquad (37)$$

開殻系(open shell)の場合は、すべての開殻電子が平行スピンを持つ場合を除いてS^2の固有関数とはならない。

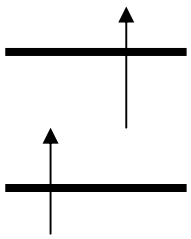
一般に、RHF近似の下で、開殻系におけるS^2の固有関数を表わすには、いくつかの行列式の線形結合をとる必要がある。

H_2の1重項励起状態



$$\begin{aligned}\left|{}^1\Psi_1^2\right\rangle &= 2^{-1/2}\left(\left|{}^1\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\right\rangle + \left|{}^1\Psi_1^2\right\rangle\right) \\ &= 2^{-1/2}\left(\left|1\bar{2}\right\rangle + \left|2\bar{1}\right\rangle\right) \qquad (38) \\ &= 2^{-1/2}\left[\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)\right]2^{-1/2}\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]\end{aligned}$$

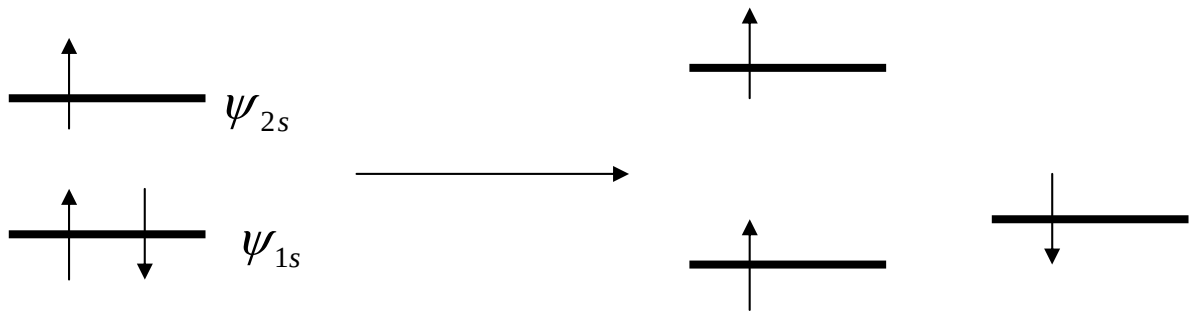
H_2の3重項励起状態



$$\begin{aligned}\left|{}^3\Psi_1^2\right\rangle &= 2^{-1/2}\left(\left|{}^1\Psi_{\bar{1}}^{\bar{2}}\right\rangle - \left|{}^1\Psi_1^2\right\rangle\right) \qquad (39) \\ &= 2^{-1/2}\left(\left|1\bar{2}\right\rangle - \left|2\bar{1}\right\rangle\right) \\ &= 2^{-1/2}\left[\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)\right]2^{-1/2}\left[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right]\end{aligned}$$

Unrestricted Hartree-Fock (UHF)法

L_i原子の基底状態



RHF　　UHF

$$\left|{}^2\Psi_{RHF}\right\rangle = \left|\phi_{1s}\bar{\phi}_{1s}\phi_{2s}\right\rangle \qquad \left|{}^2\Psi_{UHF}\right\rangle = \left|\phi_{1s}^{\alpha}\bar{\phi}_{1s}^{\beta}\phi_{2s}^{\beta}\right\rangle$$

1s α 電子 ○ 2s α 電子

× 交換相互作用

1s β 電子

異なるスピンに対し異なる空間軌道

$$\psi_{2i-1}(\boldsymbol{x}) = \phi_i^{\alpha}(\boldsymbol{r})\alpha(\omega)$$
$$\psi_{2i}(\boldsymbol{x}) = \phi_i^{\beta}(\boldsymbol{r})\beta(\omega) \qquad (40)$$
$$i = 1,2,\cdots,k$$

$$\left\langle \phi_i^{\alpha} \middle| \phi_j^{\alpha} \right\rangle = \delta_{ij}$$
$$\left\langle \phi_i^{\beta} \middle| \phi_j^{\beta} \right\rangle = \delta_{ij} \qquad (41)$$
$$\left\langle \phi_i^{\alpha} \middle| \phi_j^{\beta} \right\rangle = S_{ij}^{\alpha\beta}$$

重なり行列

非制限行列式はS^2の固有関数ではない。その上、少数の非制限行列式の線形結合でスピン対称性を満足する配置をつくることができない。しかし、2重項、3重項等に対する第一近似としてよく使われる。それは対応するRHF波動関数よりも低いエネルギーを与えるからである。