

規則正しい構造をもった分子系のHMO理論における固有値問題

佐賀大・理工・工化 竹 山 尚 賢

(9 月 2 7 日 受 理)

1. HMO法における固有値問題

LCAO法におけるMOは

$$\psi_j = \sum_r a_{j,r} \phi_r \quad (1)$$

と近似される。原子 r のAO ϕ_r の係数 $a_{j,r}$ は最も素朴なHMO理論では

$$(a_{j,r-1} + a_{j,r+1})\beta + a_{j,r}(\alpha - \epsilon) = 0 \quad (2)$$

の形の線型2階の同次差分方程式を満たすように、分子の構造からくる適当な境界条件のもとで定められる。 α はクーロン積分、 β は共鳴積分であり、以下の議論に強い制限を課すことにはならないので重なり積分は無視することにする。かつて Jaffé, Rebane, あるいは Platt のグループがいろいろの角度から扱ってみせたように、HMOの係数とFEMのWFとの間に驚くべき関係

$$a_{j,r} = \psi_j(r) \quad (3)$$

があり、ある意味では“集団運動”の存在を示唆するものといえないことはない。 $\psi_j(r)$ はFEMのFWであり、一般には

$$\psi_j(r) = e^{i\mu_j r} \quad (4 \cdot a)$$

とくに偶数コノ原子からなる系では

$$\psi_j(r) = A_j \cos r\mu_j + B_j \sin r\mu_j \quad (4 \cdot b)$$

略号のまとめ：HMO=Hückel Molecular Orbital, LCAO=Linear Combination of Atomic Orbitals, WF=Wavefunction, FEM=Free Electron Model.

の形をとる。

数学的には(2)が線型差分方程式であることに(3)の関係が成立する原因があるのであるが、この点を少し考えてみたいと思う。

いうまでもなく(2)は一つの固有値問題を形成しているのであり、モデル分子として線状等核 n 原子分子 (結合は均等化されているものとする) の場合、(2)において境界条件

$$a_{j,0} = a_{j,n-1} = 0, \quad (5)$$

の下で、 $r=1, 2, 3, \dots, n$ に対して解くことが問題となる。ただし、 $j=1, 2, \dots, n$ は 1 次独立な n コの MO を与える。

いま系の任意の原子 r に関する HMO 1 電子ハミルトニアンとして

$$h_r = \alpha I_r + \beta B_r \quad (6)$$

を考えよう。 I_r は r に対して 1 となる恒等演算子、 B_r は r と $(r-1)$ 及び $(r+1)$ の隣接原子とを“結合”させる演算子である。差分方程式(2)を解くことは(6)に対する固有値問題

$$h_r \Psi_j(r) = \epsilon_j \Psi_j(r) \quad (7)$$

と同等であり、結局は

$$B_r \Psi_j(r) = b_j \Psi_j(r) \quad (8)$$

の固有値 b_j を求めることと同等になり、

$$\epsilon_j = \alpha + b_j \beta \quad (9)$$

が求められる。ところで(8)の左辺には

$$B_r \Psi_j(r) = \Psi_j(r-1) + \Psi_j(r+1)$$

となす演算子 B_r が必要であり、原子の位置の前後にずらす演算子に他ならない。任意の位置のずれを δ とするとき、一般に

$$\begin{aligned}\Psi(x_r + \delta) &= e^{\delta \nabla} \Psi(x_r) \\ &= (\cos i\delta \nabla - i \sin i\delta \nabla) \Psi(x_r)\end{aligned}\quad (10)$$

という並進演算子の関係に注意すると特に F E M の場合

$$\begin{aligned}\Psi(x_r + \delta) &= \cos(k\delta) \Psi(x_r) \\ &\quad + k^{-1} \sin(k\delta) \{ \nabla \Psi(x) \}_{x=x_r}\end{aligned}\quad (10')$$

となり、次式が成立する。

$$\Psi(x_r + \delta) + \Psi(x_r - \delta) = 2 \cos(k\delta) \Psi(x_r) \quad (11)$$

境界条件(5)の

$$\Psi(x_0) = \Psi(0) = 0$$

から、 $\Psi(x) = N \sin kx$, (N は規格化定数) をとり、

$$\sin kx_{n+1} = \sin k(n+1) = 0$$

を満すように k を定める。

$$k = j\pi / (n+1) \equiv k_j : (j = 1, 2, \dots, n) \quad (12)$$

いま改めて

$$\Psi_j(r) = N_j \sin k_j r \quad (13)$$

を導入すると

$$\sum_{r=1}^n \Psi_j^2(r) = 1 = (n+1) N_j^2 / 2$$

から

$$N_j = (2 / (n+1))^{1/2}, \quad (13')$$

$$B_r = e^{-\nabla_r} + e^{+\nabla_r} ; \quad \nabla_r = \partial / \partial r$$

であるから (11) により

$$B_r \Psi_j(r) = 2 \cos k_j \Psi_j(r),$$

従って (7) が解けて、よく知られている

$$\epsilon_j = \alpha + 2 \beta \cos(j\pi / n + 1) \quad (14)$$

が求まる。

環状分子の場合も線型 2 階同次差分方程式 (2) は変わらず、境界条件が環形成条件

$$a_{j,r} = a_{j,r+n} \quad (15)$$

に変わる。FEM としては平面自由回転子の WF

$$\begin{aligned} \Psi_j(\theta) &= (2\pi)^{-1/2} \exp(ij\theta), \\ j &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (16)$$

をとればよく、極角 θ により原子の位置 r を

$$\theta_r = (2\pi / n) r \quad (16 \cdot 1)$$

と指定することにし、

$$\Psi_j(\theta_r) = \Psi_j(r) \quad (16 \cdot 2)$$

と考えれば線状分子の場合と同様に解ける。

$$\epsilon_j = \alpha + 2 \beta \cos(2\pi j / n) \quad (17)$$

MO j に対する規格化された FEMWF は (AO の係数でもあるが)

$$\Psi_j(r) = n^{-1/2} \exp(2\pi i j r / n) \quad (18)$$

となり、 n が偶数の場合

$$j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n/2 - 1), n/2$$

2 重縮退

(18 · a)

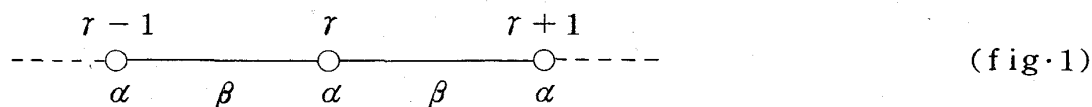
n が奇数の場合

$$j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm (n-1)/2 \quad (18 \cdot b)$$

2重縮退

のMOが生ずる。

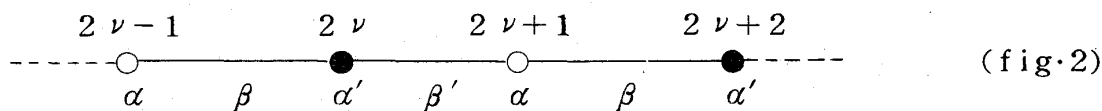
この段階では分子の構造を線状であれ、環状であれ、



のようにとらえているわけで、よく知られているように $n \rightarrow \infty$ の極限で最長波長吸収帯に対応する電子の遷移エネルギーは消失する。ただし、 $n = \text{偶数} = \text{総電子数}$ とする。

2. 適用の例題

さらに複雑な場合に上述の固有値問題の解法がどの程度有効であるかについて考えてみたい。



に示すような場合、○原子に奇数番号を、●原子に偶数番号を割当てることにし、図のようにHMOクーロン積分及び共鳴積分を与えるものとする。

まず 2ν の●に着目して

$$(\alpha' I + \beta e^{-\nabla} + \beta' e^{+\nabla}) \Psi(2\nu) = \epsilon \Psi(2\nu) \quad (19 \cdot a)$$

がえられ、次に $(2\nu+1)$ の○に着目して

$$(\alpha I + \beta' e^{-\nabla} + \beta e^{+\nabla}) \Psi(2\nu+1) = \epsilon \Psi(2\nu+1) \quad (19 \cdot b)$$

がえられる。

この連立方程式は、行列式

$$\begin{vmatrix} (\alpha' - \epsilon) & (\beta e^{-\nabla} + \beta' e^{+\nabla}) \\ (\beta' e^{-\nabla} + \beta e^{+\nabla}) & (\alpha - \epsilon) \end{vmatrix}$$

竹山尚賢

により一つの対称的な形の演算子となり,

$$\left[\left\{ \beta^2 + \beta'^2 - (\epsilon - \alpha)(\epsilon - \alpha') \right\} 1 + \beta\beta'(e^{-2\nabla} + e^{+2\nabla}) \right] \Psi(2\nu+1) = 0 \quad (20)$$

あるいは

$$\begin{aligned} & \left\{ (\beta^2 + \beta'^2) 1 + \beta\beta'(e^{-\nabla r} + e^{+\nabla r}) \right\} \Psi(r) \\ &= (\epsilon - \alpha)(\epsilon - \alpha') \Psi(r) \equiv \lambda \Psi(r) \end{aligned} \quad (21)$$

の形の単一の固有値方程式に変形され, すでにとり扱ったものと同形であり, FEMWFにより解ける。ただし,

$$\Psi(2\nu+1) = \Psi(r) \quad (21 \cdot a)$$

であり,

$$\lambda = (\epsilon - \alpha)(\epsilon - \alpha') \quad (21 \cdot b)$$

であり, 最終的には ϵ に関する2次方程式の根により各MOは対になって準位が求まる。

この方法を3, 4, ……種の原子からなる分子に拡張することは容易で, 最終的には, それぞれ, ϵ に関する3, 4, ……次方程式の根を求めることに帰着する。

いま2種の原子が交互に並んだ鎖長無限大の一次元分子の場合を考える。部分構造はfig.2のようにとるが, 隣接する2結合長だけの並進に関する対称性が無限に続くから

$$\Psi(r) = e^{ikr} \quad (22)$$

ととり, k は $-\pi < k \leq \pi$ の区間で殆んど連続的に変るパラメーターとする。固有値問題は, (21)における

$$(e^{-\nabla r} + e^{+\nabla r}) \Psi(r) = 2 \cos k \Psi(r) \quad (23)$$

のみで,

$$\lambda = \beta^2 + \beta'^2 - 2 \beta \beta' \cos k \quad (24)$$

と求まり, (21・b)により

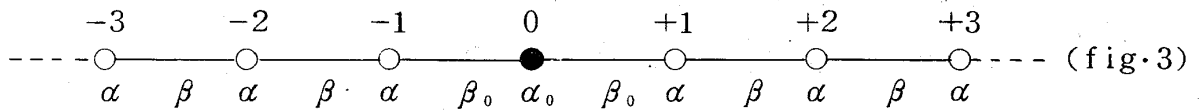
$$\varepsilon^{\pm}(k) = \frac{\alpha + \alpha'}{2} \pm \left\{ \frac{(\alpha - \alpha')^2}{4} + \beta^2 + \beta'^2 + 2 \beta \beta' \cos k \right\}^{1/2} \quad (25)$$

がえられる。 k の存在により ε^+ , ε^- はバンドを形成し, バンド・キャップは

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon^+(+\pi) - \varepsilon^- (+\pi) = \left\{ (\alpha - \alpha')^2 + 4 (\beta - \beta')^2 \right\}^{1/2} \quad (26)$$

従って, $\alpha \neq \alpha'$, $\beta \neq \beta'$ の両方もしくは片方が満されると $\Delta \varepsilon \neq 0$ となる (alternation)。

次図 (fig.3) のように同種原子よりなる線状分子の中央にヘテロ原子が割込んでいる場合を考える。



図から明らかなように $r = 0$ の点に関する反転の対称性の為に, $|r| \geq 1$ に対して

$$\Psi(-r) = -\Psi(+r), \quad (\text{反対称状態}) \quad (27)$$

$$\Psi(-r) = +\Psi(+r), \quad (\text{対称状態})$$

の 2 状態に分類させる。

まず $|r| \geq 1$ の原子鎖に対し

$$\left\{ \alpha 1 + \beta (e^{-\nabla r} + e^{+\nabla r}) \right\} \Psi(r) = \varepsilon \Psi(r) \quad (28 \cdot a)$$

が成立し, 同時に

$$\{ \alpha_0 1 + \beta_0 (e^{-\nabla r} + e^{+\nabla r}) \} \Psi(0) = \epsilon \Psi(0) \quad (28 \cdot b)$$

を満足しなければならない。

いま無限鎖長における局在状態を考察することに問題を局限すると、 $r = 0$ のヘテロ原子の影響は

$$|r| \rightarrow \infty \quad \text{につれて} \quad \Psi(r) \rightarrow 0 \quad (29)$$

の境界条件を満たさねばならぬ。

ところで反対称状態では β_0 の影響は消え ($\because \Psi(-1) + \Psi(+1) = 0$)，かつ反転の中心は節点であるから $\Psi_{as}(0) = 0$ 。従って局在状態はありえないことがわかる。存在しうるのは $r = 0$ に関して奇の

$$\Psi(kr) = \sin kr \quad (30)$$

型の波で ($-\pi < k \leq \pi$)，殆んど連続なパラメーター k により固有値は

$$\epsilon(k) = \alpha + 2\beta \cos k \quad (31)$$

で与えられるバンドを形成する“非局在状態”である。

これに対し対称状態では(28・b)が

$$(\alpha_0 1 + 2\beta_0 e^{\nabla r}) \Psi(0) = \epsilon \Psi(0) \quad (28 \cdot b')$$

となり，このもとで $|r| \geq 1$ の r について

$$\Psi(\kappa r) = N e^{-\kappa r}, \quad (\kappa > 0) \quad (32)$$

が(29)を満たす(28・a)の解である。 N は規格化の定数。実際

$$\begin{aligned} (e^{-\nabla r} + e^{+\nabla r}) e^{-\kappa r} &= (e^{\kappa} + e^{-\kappa}) e^{-\kappa r} \\ &= (2 \cosh \kappa) e^{-\kappa r} \end{aligned}$$

であるから，(32)の局在性(水素基底状態様)状態の準位は次の様に求まる。

$$\varepsilon_0 = \alpha + 2\beta \cosh \kappa \quad (33 \cdot a)$$

$\kappa > 0$ に対し $\cosh \kappa > 1$ 故, (33)は (31)の下にくることがわかる ($\beta < 0$)。一方 (28・b') から

$$\varepsilon_0 = \alpha_0 + 2\beta_0 e^{-\kappa} \quad (33 \cdot b)$$

であるから κ は超越代数方程式

$$(\alpha - \alpha_0)/2 = (\beta_0 - \beta) \cosh \kappa - \beta_0 \sinh \kappa \quad (34)$$

を満たす正の値でなければならない。きちんと解析的に解が求まるのは, Rebane が示した $\beta_0 = \beta$ の場合で (34) から

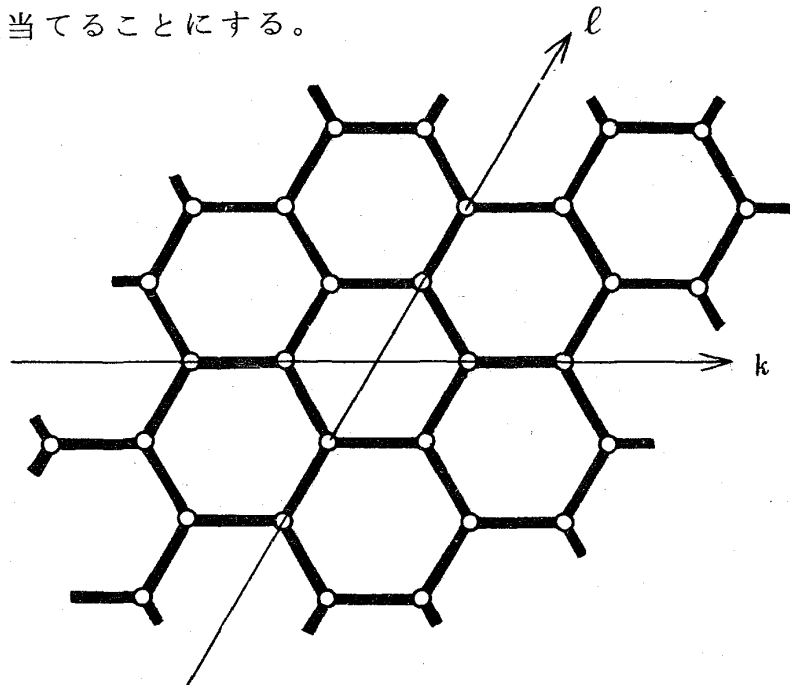
$$(\alpha_0 - \alpha)/2\beta = \sinh \kappa \quad (34')$$

$\alpha_0 < \alpha$ に対してのみ $\kappa > 0$ の解があり

$$\varepsilon_0 = \alpha - \{ (\alpha - \alpha_0)^2 + 4\beta^2 \}^{1/2} \quad (35)$$

となる。

こゝで六角形網目の場合をモデル的に fig・4 のように考えよう。各原子は最隣接に 3 原子があり, すべての原子に等しい α , すべての結合 (図中太線) に等しい β を振当てることにする。



fig・4

斜交軸 k, ℓ により原子の位置を (k, ℓ) と示すと、任意の原子 (k, ℓ) のまわりで固有値方程式

$$\begin{aligned} & \{ \alpha 1_{k, \ell} + \beta (e^{+\nabla \ell} + e^{+\nabla k} + e^{-\nabla k} e^{-\nabla \ell}) \} \\ & \times \Psi(k, \ell) = \varepsilon \Psi(k, \ell) \end{aligned} \quad (36 \cdot a)$$

が成立する。また同等に

$$\begin{aligned} & \{ \alpha 1_{k, \ell} + \beta (e^{-\nabla \ell} + e^{-\nabla k} + e^{-\nabla k} e^{+\nabla \ell}) \} \\ & \times \Psi(k, \ell) = \varepsilon \Psi(k, \ell) \end{aligned} \quad (36 \cdot b)$$

もまた成立しなければならないから、対称化した次式を考えればよい。

$$\begin{aligned} & \{ \alpha 1_{k, \ell} + \frac{\beta}{2} (e^{-\nabla k} + e^{+\nabla k}) + \frac{\beta}{2} (e^{-\nabla \ell} + e^{+\nabla \ell}) \\ & + \frac{\beta}{2} (e^{-\nabla k} e^{-\nabla \ell} + e^{+\nabla k} e^{+\nabla \ell}) \} \Psi(k, \ell) \\ & = \varepsilon \Psi(k, \ell) \end{aligned} \quad (36)$$

ここで分子が無限に拡って並進の対称性がある場合に移ると、

$$\Psi(k, \ell) = e^{i(\kappa k + \lambda \ell)} \quad (37)$$

をとって固有値は $-\pi < \kappa, \lambda \leq \pi$ の殆んど連続な κ, λ をパラメーターとして、次のように容易に求まる。

$$\varepsilon(\kappa, \lambda) = \alpha + \beta \{ \cos \kappa + \cos \lambda + \cos(\kappa + \lambda) \} \quad (38)$$

以上のように HMO 理論のわく内ではあるが固有値問題が極めて単純化されて容易に、しかも分子の構造にそって、解がえられることがわかる。

3. 考 察

よく知られているように変数 x の未知数 $f(x)$ に対して, x を δ だけ移動させる演算子 D_δ は $D_\delta f(x) = f(x + \delta)$ を満し, 微分演算子を ∇ と書くとき,

$$D_\delta = e^{\delta \nabla} \quad (39)$$

の対応関係がある。HMO 理論での LCAO における係数が満す差分式のレベル

$$(\alpha_r - \varepsilon_j) a_{j,r} + \sum_{r'} \beta_{rr'} a_{j,r'} = 0, \\ r, j = 1, 2, \dots, n,$$

(α_r は原子 r のクーロン積分, $\beta_{rr'}$ は原子 r, r' 間の結合に対する共鳴積分)

において r, r' は番号にすぎず, 連続変数ではない。まして $a_{j,r}$ は波動関数ではない。一方, 狭義の FEM は本来の意味から, “結合” に沿って波うつわけで局在性と相反し, 非局在性の極限状態である。全くとびとびの数列の系と FEM との結びつきは, 不自然不条理なことにみえる。従って FEM の精神を貫こうとすると, かつて Platt のグループの Ruedenberg らが推進したような FE 網目モデルとならざるをえない。他方差分方程式の見方に徹すると特解として,

$$a_{j,r} = e^{ik_j r} \quad (40)$$

をとる理由はない。モデル fig. 1 に対する (2) を変位演算子 (39) を用い, $a_{j,r}$ を $a_j(r)$ と書いて示すと次式となる。

$$\left\{ D_{+1} + D_{-1} + \frac{(\alpha - \varepsilon_j)}{\beta} 1 \right\} a_j(r) \\ = \left\{ \mathcal{D}_{+1} + \mathcal{D}_{-1} + \frac{(\alpha + 2\beta - \varepsilon_j)}{\beta} 1 \right\} a_j(r) \\ = 0 \quad (41)$$

こゝに差分演算子

$$A_{\pm 1} \equiv D_{\pm 1} - 1 \quad (41)'$$

を用いた。

$$(\alpha + 2\beta - \epsilon_j) / \beta \equiv k_j^2 > 0 \quad (42)$$

とおくと (41) から

$$\begin{aligned} & \{ a_j(r+1) + a_j(r-1) \} / 2 \\ &= (1 - k_j^2 / 2) a_j(r), \end{aligned} \quad (43)$$

$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta (1 - k_j^2 / 2) \quad (42)'$$

そこで

$$1 - k_j^2 / 2 \Rightarrow \cos k_j \quad (44)$$

と関数化すると, (43) から特解として

$$a_j(r) \Rightarrow \sin k_j r \quad (45)$$

が求まる。

(41) は波動方程式

$$(\nabla_r^2 + k_j^2) \psi_j(r) = 0 \quad (46)$$

の差分表示に他ならないことに留意すると未知関数の波動関数化

$$a_{j,r} = a_j(r) \Rightarrow \psi_j(r) \quad (47)$$

すなわち, 前提の関係 (3) が理解される。あるいは, この報告で効力を発揮した演算子関係

$$D_{\pm 1} = A_{\pm 1} + 1 \Rightarrow e^{\pm \nabla_r} \quad (48)$$

が理解される。結局 L C A O - M O 近似 (1) は

$$\psi_j = N_j \sum_r e^{ik_j r} \phi_r \quad (49)$$

により，原子集団からの集団運動として電子の挙動をとらえ，その“ハミルトニアン”が(6)に他ならないと考えられよう。

参 考 文 献

- 1) H.H.Jaffé, J. Chem. Phys., 20, 1646 (1952) ; 21, 1287 (1953).
- 2) M.G.Veselov ; Voprosy Kvantovoy Khimii, Leningrad, 1963 ; Methods of Quantum Chemistry (Academic Press, 1965), Chap.V, by T.K.Rebane, pp.147~175.
- 3) J.R.Platt, K.Ruedenberg, C.W.Scherr, N.S.Ham, H.Labhart and W.Lichten ; Free Electron Theory of Conjugated Molecules, A Source Book, (John Wiley & Sons, 1964).