

多項式による分子軌道法の拡張

関西学院大学・理工学部 安井 潤

Jun Yasui

School of Science and Technology
Kwansei Gakuin University

1 はじめに

量子力学の骨格は1927年にはほぼ完成し、その後現在に至るまで、量子力学は物理学のみならず、原子・分子に関わる様々な分野で応用されてきた。自然科学の諸分野に量子論に基づく共通の基礎が構築される意義は極めて大きい、化学分野においてはその適用範囲は未だ限定的であり、量子化学は停滞している。本研究の目的は、計算機代数の仕組みを用いて新しい量子化学の構築を試みることである。

量子化学は量子力学を基礎として、物質の構造と物質の性質を研究する基礎科学の一分野である。ここで、物質の構造とは分子を構成する電子の数、原子核の種類と数、原子核の空間配置であり、物質の性質には分子の力学的性質、熱的性質ならびに電磁氣的性質、また化学反応性などがある。物質の性質は物質の構造の関数であると言える。化学研究の難しさは、化学現象が広範囲な時空間に存在し、多数のメカニズムが関与しているところにある。化学は量子力学の多変数問題と言える。

量子化学の建設は量子力学の完成直後に始まり、同年に W.Heitler、F.London、杉浦義勝の3人が H_2 の Schrödinger 方程式を近似的に解くことに成功し、ここから化学のパラダイムシフトが始まった。しかし当時、P. Dirac は分子の電子状態計算の困難性について、「(前略)。要するに、物理の大部分と化学の全体の数学的理論に取り扱うために必要な基本的法則は完全にわかっているが、困難は、これらの法則を適用すると複雑すぎて解ける望みのない方程式に行き着いてしまうことになる。したがって、量子力学を応用するための実用的な近似法を発展させ、過度の計算を行うことなしに、複雑な原子集合体の主だった性質を説明できるようになることが望ましい」と述べている(P. A. M. Dirac: *Proc. Roy. Soc.(London)*, A 123, 714 (1929))。He 原子と H_2 分子の研究から始まった量子化学は、その後、Hartree-Fock 方程式が成功を納めて分子軌道法の中核となり、1950年代の初頭には、微積分方程式の外観を持つ Hartree-Fock 方程式は、行列の固有値問題の Hartree-Fock-Roothaan 方程式に形を変えて、一般分子への適用が容易な常套手段になった。しかしながら今でも化学への応用性は限られている。その原因は分子軌道理論の構造にあると考えられる。

本研究では、化学の手段として分子軌道法が備えるべき要件を念頭におき、従来法の問題点を把握

した上で、ブレイクスルーの端緒として分子積分の多項式表現を提案した。最後に、計算機代数を活用する分子軌道代数方程式の定義について検討した。

2 分子の量子力学の原理

本研究では原子分子の量子力学の基礎方程式として Schrödinger 方程式を選ぶ (c.g.s.単位系)。

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

$$H = -\sum_{\alpha}^{\nu} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{\alpha,j}^{\nu,N} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha<\beta}^{\nu} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (2)$$

$$\Psi \equiv \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_{\nu}) \quad (3)$$

系は ν 個の原子核と N 個の電子から成る。本報告では最初に原子核と電子の量子力学的関係を理解し、次に電子状態に関する分子軌道理論の発展をたどり、量子化学が停滞している原因を探ることによって、分子軌道法の新しい定義を考える。

2.1 原子核のシュレーディンガー方程式

分子の量子力学の特徴は、電子と原子核のエネルギースケールが大きく異なっているところにある。電子系のエネルギー準位の平均間隔 (ΔE_e) は原子核の相対運動のエネルギー準位の平均間隔 (ΔE_N) に比べて少なくとも 1 桁～3 桁程度大きい。実験観測から電子の離散的エネルギー準位毎に原子核の相対運動のエネルギー準位帯が付随していることがわかる。不確定性関係式、 $\Delta E \geq \hbar / \Delta t$ ($\hbar = h/2\pi = 1.05459 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$) を用いると、電子の力学変数 $x(t)$ は時間変化が「速い変数」に対応し、原子核の相対運動の力学変数 $R(t)$ は「遅い変数」に対応することがわかる。ここで、遅い変数 $R(t)$ の時間変化を、 $\hbar / \Delta E_e < \Delta T \ll \hbar / \Delta E_N$ の時間において無視することによって、 $R(t)$ をパラメータ R として扱うことができる。これを断熱近似という。この近似が成り立つ時、2 原子分子の 1 電子の Schrödinger 方程式は、

$$\sum_n \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V(x, R) \right) \Phi_n(R) \phi_n(x, R) = E \sum_n \Phi_n(R) \phi_n(x, R) \quad (4)$$

と表わせる。ここで、 μ と m は原子核の換算質量と電子の質量であり、第 1 項は原子核の相対運動のエネルギー、第 2 項は電子の運動エネルギー、第 3 項の V は電子と原子核の相互作用ポテンシャルを表

している。多電子系では V を平均場ポテンシャルに拡張すれば良い。

原子核の動きが遅い場合、分子全体の Schrödinger 方程式の波動関数 $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ を早い変数 x を持つ電子の波動関数によって展開する。

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \quad (5)$$

$\phi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ は $\mathbf{R}$ を固定した電子の Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 + V(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \right) \phi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \varepsilon_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \quad (6)$$

の規格化された解である。固有値 $\varepsilon_n(\mathbf{R})$ には縮退はない場合を考える。式 (5) を式 (4) に代入すると、

$$\sum_n \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \right) \Phi_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = E \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \quad (7)$$

が得られ、両辺に左から $\phi_m^*(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ をかけて、速い変数 x について積分すると、

$$\sum_n H_{mn} \Phi_n(\mathbf{R}) = E \Phi_m(\mathbf{R}) \quad (8)$$

となる。ただし

$$H_{mn} \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_k \left(\delta_{mk} \nabla_R - i A_{mk}(\mathbf{R}) \right) \left(\delta_{kn} \nabla_R - i A_{kn}(\mathbf{R}) \right) + \delta_{mn} \varepsilon_n(\mathbf{R}) \quad (9)$$

であり、ここで

$$A_{mn}(\mathbf{R}) \equiv i \int d^3x \phi_m^*(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \nabla_R \phi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \quad (10)$$

とおいた。特に $\mathbf{R}(\mathbf{t})$ の時間変化が小さい時、電子状態の異なる準位間では遷移確率が十分小さいと考え、式 (10) の非対角成分を無視すると、式 (8) は近似的に

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_R - i A_n(\mathbf{R}))^2 + \varepsilon_n(\mathbf{R}) \right) \Phi_n(\mathbf{R}) = E \Phi_n(\mathbf{R}) \quad (11)$$

と表すことができる。ただし、 $A_n \equiv A_{nn}$ とおいた。この方程式は展開係数 $\Phi_n(R)$ が満たす方程式であり、原子核の Schrödinger 方程式になっている。式 (6) を解いて得られる電子状態の固有値 $\epsilon_n(R)$ は式 (11) において有効ポテンシャルとして働き、原子核運動のポテンシャル面と呼ばれる。 A_n は電磁場のベクトルポテンシャルに相当する量であり、Berry 接続という。原子核の Schrödinger 方程式 (11) は磁場中を運動する荷電粒子の Schrödinger 方程式と似た構造を持つ。

2.2 電子のシュレーディンガー方程式

定常状態にある分子では、原子核の波動関数の位相は電子の波動関数の位相と相殺しあって分子全体の波動関数の位相を一定に保つ。速い変数 $x(t)$ を持つ電子の波動関数の位相は、原子核の相対位置をあらわす遅い変数 $R(t)$ の時間変化に応じて変化する。ここでは、電子の波動関数の方から位相の関係を考える。断熱近似のもとではハミルトニアン $H(t)$ は時間 t をあらわに含まず、 $\hbar/\Delta E \ll \Delta T \ll \hbar/\Delta E$ の範囲にある時刻 t において $R(t)$ をパラメータとして、 $H(R(t))$ と書くことができる。このとき、電子の時間発展 Schrödinger 方程式は次式で与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(R(t)) |\psi(t)\rangle \quad (12)$$

一方、上記の時間領域において、断熱近似の電子の波動関数は、定常状態の Schrödinger 方程式の解として扱うことができる。

$$H(R(t)) |n(R(t))\rangle = \epsilon_n(R(t)) |n(R(t))\rangle \quad (13)$$

いま、断熱近似がなりたつ任意の時刻を $t=0$ として、

$$|\psi(0)\rangle = |n(R(0))\rangle \quad (14)$$

とすると、断熱近似がなりたつその後の時刻 t では、 $|n\rangle$ は他の状態 $|m(\neq n)\rangle$ へ遷移せず、 $|n\rangle$ の状態を保つと考えられる。すなわち、

$$|n(R(t))\rangle = |n(R(0))\rangle \quad (15)$$

断熱近似が成り立つ時間領域において、電子の波動関数はそれを動的過程と見たときは式 (12) で時

間依存の波動関数として定義でき、他方、定常状態と見たときは式 (13) で定義できる。しかしながら、両者は同一の電子状態に対する波動関数であることから、違いは位相のみと考えられる。そこで、式 (12) と式 (13) を比較し、次式 (16) の右辺のように、定常状態の波動関数に 2 種の位相を導入することによって時間依存の波動関数と一致させることができる。式 (16) 右辺の第 1 因子は定常状態のエネルギー固有値の時間積分で与えられる位相であり、動力的位相という。第 2 因子はパラメータ $R(t)$ の時間変化から生じる位相である。

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left[\frac{-i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon_n(R(t')) dt'\right] \cdot \exp[i\gamma_n(t)] \cdot |n(R(t))\rangle \quad (16)$$

第 2 因子の位相、 $\gamma_n(t)$ は式 (16) を式 (12) に代入し、式 (13) を用いて決めることができる。

$$\gamma_n(t) = i \int_0^t \langle n(R(t)) | \nabla_R n(R(t)) \rangle \cdot dR \quad (17)$$

特に、パラメータ $R(t)$ が閉じたループ C ($R(0) \rightarrow R(t) \rightarrow R(T) = R(0)$) に沿って断熱的に変化する場合には、式 (17) は C に沿った線積分

$$\gamma_n(C) = i \oint_C \langle n(R) | \nabla_R n(R) \rangle \cdot dR \quad (18)$$

で表すことができる。 $\gamma_n(C)$ を幾何学的位相、あるいは Berry 位相という。ここで右辺の被積分関数ベクトルを

$$A_n(R) = i \langle n(R) | \nabla_R n(R) \rangle \quad (19)$$

とすると、 $\phi_n(x, R) \equiv \langle x | n(R) \rangle$ であるから、式 (19) は式 (10) の書き直しであることがわかる。そこで、式 (19) は

$$\gamma_n(C) = i \oint_C A_n(R) \cdot dR \quad (20)$$

と表すことができる。さらに、Stokes の定理を用いて、

$$\gamma_n(C) = i \int_S B_n(R) \cdot dS \quad (21)$$

と表すことができる。ここで、 $B_n(R) \equiv \nabla_R \times A(R)$ であり、 S はループ C を縁とする任意の曲面、 dS はその面素ベクトルを表わす。

分子の断熱近似が成り立つ場合、時間依存の電子波動関数は、定常状態の分子軌道波動関数に動力的位相と幾何学的位相を乗ずることによって得られる。

化学の大部分の問題では断熱近似を仮定することは妥当である。その場合、分子全体の固有状態を得る手順は、最初に、高速系の電子について分子軌道方程式を解き、次に、電子のエネルギー固有値を有効ポテンシャルとする低速系の原子核の Schrödinger 方程式を解く。電子状態が $\hbar/\Delta E_e < \Delta T < \hbar/\Delta E_n$ の領域で時間依存する場合は、分子軌道に動力的位相因子と幾何学的位相因子を乗ずることが必要となる。

2.3 電子のシュレーディンガー方程式解の性質

Schrödinger 方程式の解には満たすべきいくつかの必要条件がある。本研究ではそれらを総称して Schrödinger 条件と呼ぶ。Schrödinger 条件には大域的条件と局所的条件がある。

大域的 Schrödinger 条件には Hellmann-Feynman 定理があり、その特殊な形として、ビリアル定理、静電定理が成り立つ。Hellmann-Feynman 定理は α を任意のパラメータとして次式

$$\frac{d}{d\alpha} \int \Psi^* H \Psi d\tau = \int \Psi^* \frac{\partial H}{\partial \alpha} \Psi d\tau \quad (22)$$

で表される大域的条件であり、Hellmann-Feynman 定理を 2 原子分子に適用すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} 2\langle T \rangle + \langle V \rangle + R \frac{dE}{d\alpha} &= 0 \\ E &= \int \Psi^* H \Psi d\tau, \quad H = T + V \\ \langle T \rangle &= \int \Psi^* T \Psi d\tau, \quad T = -\sum_i^N \frac{1}{2} \Delta \\ \langle V \rangle &= \int \Psi^* V \Psi d\tau, \quad V = -\sum \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right) + \frac{Z_A Z_B}{R} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (23)$$

これは 2 原子分子についてのビリアル定理である。式 (23) が示すように、基底状態にある電子系では、全運動エネルギー、全ポテンシャルエネルギー、ポテンシャル勾配が大域的にバランスを取る。

局所的 Schrödinger 条件には粒子間のクーロン相互作用が発散しない条件として、電子-原子核間の

カスプ条件と電子間のカスプ条件がある。これらは総称して加藤のカスプ条件と呼ばれる。前者は原子核上の波動関数のカスプと原子番号の関係を与え、後者は電子相関エネルギーの本質に関わる条件を与える。電子と原子核の間のカスプ条件は次式で表される。

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left\langle \frac{d\psi}{dr} \right\rangle_{\text{aver.}} = -Z\psi(0) \quad (24)$$

電子間のカスプ条件は

$$\lim_{r_{12} \rightarrow 0} \left\langle \frac{d\psi}{dr_{12}} \right\rangle_{\text{aver.}} = \frac{1}{2} \psi|_{r_{12}=0} \quad (25)$$

で表される。ここで r は原子核と電子の距離、 r_{12} は電子間の距離、 aver. は粒子中心周りの立体角による平均を表す。

2.4 分子軌道法

次の問題は、変分法を用いて定常状態にある電子の波動関数を求めることである。最初に、変分関数として分子軌道という 1 電子関数モデルが考案され、 N 電子系の全波動関数は分子軌道の反対称化積によって表現され、分子軌道の規格直交条件を束縛条件とする Euler 方程式として Hartree-Fock 方程式が誕生した。次に、分子軌道の基底関数展開を導入することにより、一般分子への適用が容易な行列の固有値問題の外見を持つ Hartree-Fock-Roothaan 方程式が誕生し、分子軌道法が量子化学の常套手段になった。

2.4.1 Hartree-Fock 方程式

N 電子系の分子の Schrödinger 方程式の全波動関数 $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ を変分関数として選んだ 1 電子軌道関数の組 $\{\varphi(\xi)\}$ によって近似する。 $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ を Pauli の原理を満たすように 1 電子分子スピン軌道 $\{\varphi(\xi)\}$ の反対称化積によって表わす。 ξ はスピン座標である。

$$\varphi(\xi) = \phi(r)\alpha(\sigma) \quad \text{または} \quad \varphi(\xi) = \phi(r)\beta(\sigma) \quad (26)$$

規格化された全波動関数 Ψ は Pauli の原理を要請するために行列式の性質を利用して表すことができる。

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2)\cdots\varphi_N(\xi_N)]$$

$$= |\varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2)\cdots\varphi_N(\xi_N)| \quad (27)$$

ここで、 α スピン電子と β スピン電子が対になった閉殻電子配置

$$\Psi = |\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\cdots\varphi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\varphi_n(2n)\beta(2n)| \quad (28)$$

を取る場合について、Hartree-Fock 方程式を導出する。全電子エネルギーは分子軌道の汎関数として定義される。

$$E[\{\varphi\}]_{HF} = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (29)$$

$$H_i = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle, \quad h = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha}} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \iint \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) \left(1/r_{12} \right) \varphi_i(1)\varphi_j(2) d\xi_1 d\xi_2 \\ &= \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | 1/r_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle \\ &= \langle \varphi_i(1) | J_j | \varphi_i(1) \rangle = \langle \varphi_j(1) | J_i | \varphi_j(1) \rangle \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \iint \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) (1/r_{12}) \varphi_i(2)\varphi_j(1) d\xi_1 d\xi_2 \\ &= \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | 1/r_{12} | \varphi_i(2)\varphi_j(1) \rangle \\ &= \langle \varphi_i(1) | K_j | \varphi_i(1) \rangle = \langle \varphi_j(1) | K_i | \varphi_j(1) \rangle \end{aligned} \quad (32)$$

$$J_j \varphi(1) = \int \varphi_j^*(2)\varphi_j(2) (1/r_{12}) dv_2 \varphi(1) \quad (33)$$

$$K_j \varphi(1) = \int \varphi_j^*(2)\varphi(2) (1/r_{12}) dv_2 \varphi_j(1) \quad (34)$$

また、Euler 方程式の束縛条件として、分子軌道の規格直交条件を採用する。

$$\int \varphi_i^*(\xi)\varphi_j(\xi) d\xi = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (35)$$

Lagrange の未定乗数 ϵ を導入することによって、式 (29) のエネルギー汎関数が停留値をとるように、

最良の分子軌道を求める Hartree-Fock 方程式が次式で定義される。

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (36)$$

ここで、Lagrange の未定乗数 ε は分子軌道エネルギーを意味する。 F は Hermite 性を有する Fock 演算子であり、次式で定義される。

$$F = h + \sum_{j=1}^m (2J_j - K_j) \quad (37)$$

Hartree-Fock 方程式では、電子は自分自信も含めて全電子が作る平均場の電子間反発ポテンシャル下で運動する。平均場の電子間反発ポテンシャル J とその交換ポテンシャル式 K は演算子であるにも関わらず、方程式の解によって定義される。Hartree-Fock 方程式の解法では、初期の平均場ポテンシャル J と K は適当に仮定した分子軌道関数を用いて計算され、それを使って一旦方程式を解き、得られた解を用いて新たに平均場ポテンシャルを計算する。これをエネルギー固有値が所定の誤差内に収まるまで繰り返して方程式を解く。これを自己無撞着場の方法という。ただし、Hartree-Fock 方程式では、方程式が解ける前提条件は、自己無撞着場が球対称で、方程式の変数分離が可能で、その結果、方程式が単変数になる場合である。解くべき方程式は動径変数の微分積分方程式の固有値問題として記述されており、それを数値的に解きながら逐次近似計算を行う。Hartree-Fock 方程式により、多電子系の原子の電子状態研究は大きく前進したが、一般の分子に対しては実行困難である。

1950年代に入ると、分子軌道関数を解析的基底関数系によって展開する方法が導入された。解析的基底関数の展開係数のみを変分パラメータとすることにより、微分積分方程式の固有値問題の外観は行列の固有値問題に形を変え、一般の分子に対して Hartree-Fock 分子軌道計算が可能になった。これが次に説明する Hartree-Fock-Roothaan 方程式である。

2.4.2 Hartree-Fock-Roothaan 方程式

分子軌道関数 φ を解析的基底関数系 $\{\chi\}$ により展開する。

$$\begin{aligned} \varphi_i^* &= \sum_{p=1}^m \chi_p^* (\xi_{pi}) C_{pi}^* \\ \varphi_i &= \sum_{q=1}^m \chi_q (\xi_{qi}) C_{qi} \\ \varphi_j^* &= \sum_{r=1}^m \chi_r^* (\xi_{rj}) C_{rj}^* \\ \varphi_j &= \sum_{s=1}^m \chi_s (\xi_{sj}) C_{sj} \end{aligned} \quad (38)$$

ここで、記号

$$[ab|cd] = \iint a^*(1)b(1)(1/r_{12})c^*(2)d(2)dv_1dv_2 \quad (39)$$

を採用する。全電子エネルギーは解析的基底関数の線型結合係数の汎関数として次式で定義される。

$$\begin{aligned} E[\{C\}]_{HFR} = & 2 \sum_i \sum_{pq} C_{pi}^* \langle \chi_p(\xi_p) | h | \chi_q(\xi_q) \rangle C_{qi} \\ & + \sum_{ij} \sum_{pq} \sum_{rs} C_{pi}^* C_{qi} \left[2 [\chi_p(\xi_p) \chi_q(\xi_q) | \chi_r(\xi_r) \chi_s(\xi_s)] - [\chi_p(\xi_p) \chi_s(\xi_s) | \chi_r(\xi_r) \chi_q(\xi_q)] \right] C_{rj}^* C_{si} \end{aligned} \quad (40)$$

ここで、Hartree-Fock 方程式の式 (36) と式 (37) に式 (38) の基底関数展開を導入すると、Hartree-Fock-Roothaan 方程式

$$F \sum_{q=1}^m \chi_q C_{qi} = \varepsilon_i \sum_{q=1}^m \chi_q C_{qi} \quad (41)$$

が得られる。ここで左から χ^* をかけて積分すれば

$$\sum_{q=1}^m \langle \chi_p | F | \chi_q \rangle C_{qi} = \varepsilon_i \sum_{q=1}^m \langle \chi_p | \chi_q \rangle C_{qi} \quad (42)$$

となり、次式の行列要素と行列

$$F_{pq}(\xi_p, \xi_q) = \langle \chi_p(\xi_p) | F | \chi_q(\xi_q) \rangle \quad (43)$$

$$S_{pq}(\xi_p, \xi_q) = \langle \chi_p(\xi_p) | \chi_q(\xi_q) \rangle \quad (44)$$

を用いると、Hartree-Fock-Roothaan 方程式は行列の一般固有値問題になる。

$$FC = SC\varepsilon_D \quad (45)$$

ここで、 C は固有ベクトル、 ϵ_D は固有値を対角要素とする対角行列である。Hartree-Fock-Roothaan 方程式では基底関数の軌道指数 ζ は適当な数値に固定されている。エネルギー汎関数は基底関数の展開係数に関する4次関数として定義され、エネルギー汎関数の停留条件は3次方程式になる。3次方程式の最適化問題は逐次近似して解くことになる。Hartree-Fock-Roothaan 方程式の解の精度は採用する基底関数系に大きく依存するため、様々な基底関数系が研究された。

2.4.3 分子積分

解析的基底関数の導入により、Hartree-Fock-Roothaan 方程式は多種類の分子積分によって表されることになる。分子積分の積分変数は電子の位置変数 r である。分子積分には二種類ある。次式 (46) は1電子演算子の期待値積分であり、1中心分子積分と2中心分子積分がある。式 (47) は電子間反発エネルギーの2電子積分であり、1中心積分から4中心積分まで定義される。

$$h_{p,q}^{A,B}[\hat{O}] = \int d\vec{r}_1 \chi_{A,p}^*(\vec{r}_{A,1}) \hat{O} \chi_{B,q}(\vec{r}_{B,1}) \quad (46)$$

$$g_{p,q,r,s}^{A,B,C,D} = \int d\vec{r}_1 \chi_{A,p}^*(\vec{r}_{A,1}) \hat{O} \chi_{B,q}^*(\vec{r}_{B,1}) \int d\vec{r}_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_{C,r}(\vec{r}_{C,2}) \chi_{D,s}(\vec{r}_{D,2}) \quad (47)$$

ここで A, B, C, D は基底関数の原点となる原子核を表し、 p, q, r, s は解析的基底関数を規定する量子数 (n, l, m) と軌道指数 ζ の組を表す。展開基底関数系の種類の一つにカスプ条件を満たす STO (Slater-type orbital) があり、その一般式は次式で与えられる。

$$\chi_{STO}(r, \theta, \phi; \{n, l, m\}, \zeta) = R_{nl}^{STO}(r, \zeta) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (48)$$

$$R_{nl}^{STO}(r, \zeta) = (2\zeta)^{n+(1/2)} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta r)$$

量子数 (n, l, m) が $1s$ $(1, 0, 0)$ と $2s$ $(2, 0, 0)$ の場合、STO は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \chi_{STO}(r, \theta, \phi; 1s, a) &= \sqrt{\frac{a^3}{\pi}} \exp(-ar), \\ \chi_{STO}(r, \theta, \phi; 2s, a) &= \sqrt{\frac{a^5}{3\pi}} \exp(-ar) \end{aligned} \quad (49)$$

1s STO と 2s STO の間の 1 中心重なり積分を次式 (50) と図 (1) で示す。1 中心積分は軌道指数のみの関数になっているが、1s STO と 2s STO が異なる中心に原点を持つ場合は、重なり積分は 2 中心積分となり、軌道指数と原子間距離の関数になる。

$$S_{1s,2s}[a,b] = \iiint \chi_{STO}(r,\theta,\phi;1s,a)\chi_{STO}(r,\theta,\phi;2s,b)dr^3 = \frac{8\sqrt{3}\sqrt{a^3}\sqrt{b^5}}{(a+b)^4} \quad (50)$$

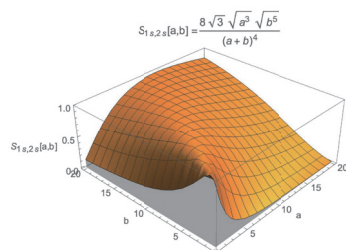


図 (1) 1s STO と 2s STO の間の 1 中心重なり積分

軌道指数の a と b は変分パラメータである。

2.4.4 伝統的分子軌道方程式の諸問題

多電子系に適応可能な Hartree-Fock 方程式と Hartree-Fock-Roothaan 方程式を概観してきたが、伝統的な分子軌道法の共通点としては、1) 多電子波動関数は 1 電子分子軌道関数の反対称化積によって近似され、2) 電子エネルギー汎関数は分子軌道関数の規格直交条件を束縛条件とする Euler 方程式として定式化され、3) 自己無撞着場の逐次近似計算によって局所的に固有値問題を解かれる点がある。Hartree-Fock-Roothaan 方程式は、分子軌道関数の解析的基底関数系展開を導入することにより、一般の原子分への応用を可能にした点は画期的である。

しかしながら化学の方法論の観点から考えると、伝統的な分子軌道法には以下に述べる問題がある。第 1 の問題は、自己無撞着場の逐次近似計算に関する。問題は逐次計算により得られる局所解が大局的領域における真の近似解になっている保証がないことである。第 2 の問題は、解析的基底関数の軌道指数を変分パラメータから除外することによって、変分計算の精度は低下する。軌道指数を変分パラメータとして扱うとなると、分子軌道方程式は極めて複雑な最適化方程式になり、方程式が解けなくなる。第 3 の問題は、基底関数系のサイズに関する。Hartree-Fock-Roothaan 方程式の計算では、基底関数系の全要素の組み合わせについて分子積分を計算する必要があり、電子間反発積分の数は基底関数系のサイズの 4 乗に比例する。したがって軌道指数を変分パラメータ含む場合と同程度の精度の解を得るために、より大きなサイズの基底関数系を必要とすることになり、計算時間と記憶装置の容量

の両面において大きな負荷を招く。第4の問題は、分子軌道計算の精度を決める分子積分に計算精度を制御する方法がないことである。化学現象は10桁を超えるスケールの時空間に存在する。目的に応じて分子積分を過不足のない適切な精度で計算する必要がある。

3 新しい分子軌道方程式の要件

当初Diracが指摘した課題はHartree-Fock-Roothaan方程式によって相当解決されたとみることができ。しかしながら、分子軌道法は順問題に限定した方法であることから応用には自ずと限界がある。伝統的分子軌道法をブレイクスルーするためには前述の諸問題点を解決し、かつ逆問題が解ける分子軌道法を考える必要がある。以下、今後開発すべき新しい分子軌道法の要件を列記する。

- 1) 分子軌道方程式は分子構造パラメータを変数にできること。
- 2) 基底関数に付随する軌道指数と線型結合係数を変分パラメータにできること。
- 3) 目的に応じて所与の精度に計算を制御できること。
- 4) 逐次近似計算を必要としないこと。
- 5) 順問題・逆問題の区別なく分子軌道方程式が解けること。
- 6) Schrödinger条件を取り込むことにより、波動関数の近似精度を上げること。
- 7) 原子核に対する有効ポテンシャルを原子の相対位置の関数として表現することにより、Berry接続とBerry位相を解析的に表現し、電子状態と原子核の量子状態を整合させること。

4 研究方針

上記の要件が全て新しい方程式によって取り込められるとは限らない。要件の間には従属関係があるかもしれない。互いに独立に解決しなければならない場合もあり得る。本研究では、原子の空間配置パラメータを変数にすることを優先して考える。

新しい分子軌道方程式では、電子エネルギー汎関数を分子構造パラメータ群と最適化パラメータ群の汎関数として設計する。そのためには、Hartree-Fock-Roothaan方程式を多変数化する必要があり、原子配置パラメータと軌道指数を変数に取り入れることが課題となる。さらに要件を満たすには、非線形最適化計算が逐次近似に頼らずに計算でき、研究目的に応じて解くべき変数の順序を変える任意性が必要である。これらのことを総合して考えると、新しい方程式は多項式を基本にして定義することが有効ではないかと思われる。結局、最初に取り組むべき課題は方程式の多変数化になる。本研究ではその手段として分子積分に着目した。分子積分はHartree-Fock-Roothaan方程式の計算における要であり、従来の研究では計算精度や計算時間の短縮に焦点が当てられてきた。しかし本研究では、分子積分が原子の空間配置パラメータと基底関数の軌道指数の解析関数であることに着目した。解析関数として表現された分子積分はテイラー展開によって原子の空間配置パラメータと軌道指数の多項式として近似できる。したがって、Hartree-Fock-Roothaan方程式は分子積分の多項式表現によって多変数化

が可能になる。分子積分の多項式表現が得られれば、分子軌道の連立方程式を構成する要素は多項式によって表現される。残る課題は、分子軌道連立代数方程式の定義とその解き方になる。以下、分子積分の多項式表現と分子軌道代数方程式の定義を検討する。

4. 1 分子積分の多項式表現

新しい分子軌道方程式の変数は、原子番号、原子数、内部座標、電子数の分子パラメータ群と、基底関数の展開係数と軌道指数の変分パラメータ群に分かれる。この変数の中で原子の内部座標と軌道指数が分子積分の被積分関数に含まれている。したがって被積分関数を積分することにより、分子積分は原子の内部座標と軌道指数の解析関数として表現される。これをさらにテイラー展開することによって分子積分は原子の内部座標と軌道指数の多項式として表現できる。他の変数はすでに分子軌道方程式において多項式または有利多項式の一部になっていることから、分子軌道方程式は分子積分の多項式表現によって多変数化でき、代数化が可能になる。

分子積分の多項式表現を得るために、分子積分の解析関数表現をテイラー展開する。数式処理システムを利用するアルゴリズムにより、分子積分の多項式表現は所与の次数と精度を満たすテイラー級数として容易に計算することができる。テイラー展開係数は指定した精度を満たす有理数によって表わすことができる。変域を $[a, b]$ とする高階微分可能な一変数関数を $f(x)$ として、区間 $[a, b]$ 内の任意の x において所与の精度を満たし、指定された次数を持つテイラー級数を得るアルゴリズムを以下に示す。このアルゴリズムは分子積分の多項式表現に応用できるものである。アルゴリズムの概略は、変域 $[a, b]$ の下端 a から出発して上端 b までの間に小区間ごとにテイラー展開の展開中心点を計算し、得られた展開中心点の集合を使って $[a, b]$ 内の任意の x における関数 $f(x)$ のテイラー級数を計算するものである。変域 $[a, b]$ を分割する際、全区間共通の許容誤差を ε とし、また ε より微小な量を δ とする。最初の区間 I_1 における展開中心点はテイラー級数が関数 $f(x)$ に等しくなる変域下端の a とする。 i 番目の区間 I_i におけるテイラー級数の展開中心点を $x_{0,i}$ とすると、関数 $f(x)$ のテイラー級数は次式で与えられる。

$$f(x) \sim f_N^\varepsilon(x_{0,i}, x) = \sum_{p=0}^N \frac{1}{p!} \left[\left(\frac{d}{dx} \right)^p f(x) \right]_{x_{0,i}} (x - x_{0,i})^p \quad (51)$$

$$\left| f(x) - f_N^\varepsilon(x_{0,i}, x) \right| < \varepsilon \quad (52)$$

ここで N は展開次数、 ε は許容誤差を表す。最初は、第一区間 I_1 において $x_{0,1} = a$ から始め、分割区間に共通な許容誤差 ε より小さい増分を δ として、次式を用いて変数 x を離散的に増加させる。

$$x_{0,i,k} = x_{0,i} + \delta \cdot k, \quad k = 1, 2, \dots \quad (53)$$

誤差が ε を超えない k の最大値を k_{max} とすると、 $x_{0,1,k_{max}}$ が次の区間 I_2 の展開中心点 $x_{0,2}$ となる。一般に

区間 I_i の展開中心点 $x_{0,i}$ は次式で表される。

$$x_{0,j} = x_{0,j-1,k \max} \quad (54)$$

ここで $k \max$ は一定とは限らない。分割点 $x_{0,i,k}$ が変域の上端 b を超えた時、その区間を最終区間 I_n とする。この手順を区間 I_1 から順次行くと変域 $[a, b]$ 内の全ての分割区間における展開中心点が決まる。さらに高い精度のテイラー級数を得たいときは、 x が区間 I_i にある場合は両端の $x_{0,i}$ と $x_{0,i+1}$ を比較して x に近い方を展開中心点に選ぶことによって精度を上げることができる。

式 (50) の一中心重なり積分の場合を例にとると、展開次数 N 、許容誤差 ϵ に対するテイラー展開中心点の総数を $T(\log \epsilon, N)$ で表すと、 $1 \leq a, b \leq 3$ の範囲に対して得られた展開中心数は、 $T(-4, 4)=42$, $T(-4, 6)=25$, $T(-4, 8)=16$, $T(-6, 4)=182$, $T(-6, 6)=56$, $T(-6, 8)=30$ である。また、軌道指数の範囲が $0.73 \leq a \leq 0.815$, $1.57 \leq b \leq 1.76$ の場合、一中心重なり積分は以下に示すように、 $T(-5, 4)=25$ 項からなるテイラー級数として近似される。

$$S_{1s,2s}[a,b] = \frac{8\sqrt{3}\sqrt{a^3}\sqrt{b^5}}{(a+b)^4} \sim$$

$$\begin{aligned} & -\frac{1415}{5507}b^4a^4 + \frac{1651}{1687}b^3a^4 - \frac{2562}{1945}b^2a^4 + \frac{1893}{3023}b^2a^4 - \frac{113}{1965}a^4 \\ & + \frac{2696}{1383}b^4a^3 - \frac{4328}{571}b^3a^3 + \frac{10997}{1048}b^2a^3 - \frac{1803}{347}b^2a^3 + \frac{1775}{3489}a^3 \\ & - \frac{5297}{958}b^4a^2 + \frac{30323}{1775}b^3a^2 - \frac{15622}{489}b^2a^2 + \frac{3101}{185}b^2a^2 - \frac{1110}{631}a^2 \\ & + \frac{7303}{1083}b^4a - \frac{18279}{645}b^3a + \frac{12073}{277}b^2a - \frac{853}{34}b^2a + \frac{4041}{1423}a \\ & - \frac{1455}{547}b^4 + \frac{6621}{541}b^3 - \frac{5906}{279}b^2 + \frac{6542}{445}b^2 - \frac{1161}{641} \end{aligned} \quad (55)$$

式 (55) の有理数係数は所与の 10^{-7} の精度に制御されている。ここに示したテイラー展開中心点の生成アルゴリズムは、一般の多変数分子積分に対しても適用可能である。

4.2 分子軌道代数方程式の設計

次の課題は、分子積分の多項式表現を利用して多変数の分子軌道代数方程式を設計することである。逐次近似計算を必要とせず（要件4）、順問題・逆問題の区別なく解く事ができ（要件5）、さらに Schrödinger 条件を反映した束縛条件（要件6）を満たすことが望ましい。

一般の原子・分子の電子状態を近似的に解く Hartree-Fock-Roothaan 方程式は分子軌道関数を基底関数展開し、分子軌道関数の規格直交条件を束縛条件に採用し、電子エネルギーを展開係数の汎関数と

する Euler 方程式である。しかしながら、この方程式では全てのパラメータならびに分子積分が数値として扱われており新要件を1つも満たすことはできない。本研究において最初に必要なことは、分子軌道方程式中のパラメータを文字または記号として扱うことである。これを方程式の多変数化と呼ぶことにする。

分子積分の被積分関数に含まれている分子の内部座標と基底関数の軌道指数は、前述の分子積分の多項式表現法により文字として取り出すことができる。また、原子番号はポテンシャルの中で1次のパラメータとして存在している。したがって、エネルギー汎関数ならびに分子軌道の規格直交条件は分子構造パラメータと変分パラメータの多項式によって表す事ができる。軌道指数は展開係数と同数の変分パラメータとして働くことになる。分子積分の多項式表現の導入により、分子軌道方程式の多変数化が可能になり、分子軌道方程式を多変数多項式の方程式として定義できることになる。残る設計課題は、束縛条件と電子相関の問題である。

Schrödinger 条件には大域的条件として Hellmann-Feynman 定理があり、2原子分子の場合、その特殊な形として式(23)で与えられるビリアル定理が成り立つ。ビリアル定理は近似変分関数についても成り立つことが証明されている。しかしながら Hartree-Fock-Roothaan 方程式ではビリアル定理は束縛条件として採用されず、計算結果の評価に使われているだけである。分子軌道の規格直交条件とビリアル定理はともに大域的条件である。前者は Fock 演算子の Hermite 性が要請する数学的条件であるのに対し、後者は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーと核位置でのエネルギー勾配の間で一定のバランスを取ることを要請する物理的条件である。互いに独立な規格直交条件とビリアル定理を近似変分関数が満たすべき大域的束縛条件として導入することは有効であると考えられる。

Schrödinger 条件には局所的束縛条件として電子が満たす二つのカスプ条件がある。一つは相手が原子核の場合であり、もう一つは相手が電子の場合である。式(24)で与えられる原子核とのカスプ条件は原子番号と原子核近傍の波動関数の関係を表す。この関係を原子核側から見ると、カスプ条件を満たす波動関数は制限されており、カスプ条件の誤差を定義する事ができる。Schrödinger 解に対して近似波動関数がより最適化されているほどその誤差は小さくなる。この誤差の最小化を束縛条件として導入することは有効であると考えられる。電子間のカスプ条件も同様に考えることができる。二つのカスプ条件の誤差を最小化することを束縛条件とする場合、カスプ条件が近似波動関数に対して成立すれば束縛条件は等式で与えられ、成立しなければ不等式で与えられることになる。不等式の場合はスラック変数の導入など何らかの工夫が必要となる。

新しい分子軌道方程式の束縛条件の構成としては、大域的束縛条件として分子軌道の規格直交条件とビリアル定理を、局所的束縛条件として二つのカスプ条件を与えることが有効であると考えられる。

真の Schrödinger 解と真の HF 解のエネルギー差は電子相関と呼ばれる。電子相関は Hartree-Fock 解(HF 解)の誤差である。Hartree-Fock 方程式には電子同士が互いに避け合う効果が十分に取入れられていない。例えば He 原子の場合、Hartree-Fock 方程式から得られる電子相関は水素結合エネルギー程度、約 1.1 eV (25 kcal/mol) である。これは化学が要求する数値的精度をはるかに超えている。一般には真の HF 解を計算することは難しいことから、電子相関はさらに大きく見積もられていると考えられる。新しい方程式では軌道指数が変分パラメータとして追加されるため、HF 解の誤差は小さくなり、電子相関の精度が上がると期待される。とくに電子間のカスプ条件を束縛条件に取り入れることができ

ば電子相関の精度は格段によくなると考えられる。

以上が要件 1 から要件 6 までを満たすために考えられた、分子軌道代数方程式の設計に関する検討結果である。分子軌道代数方程式は大変複雑な連立多項式方程式になるが、その簡素化には局所的束縛条件や分子構造に規則性がある場合は点群が役立つ可能性がある。

原子核の波動関数が関与する要件 7 は、新分子軌道法の構築が前提であることから、今後の課題とする。

5 最後に

量子化学の第一の目的は、量子力学に基づき、物質の構造と物性の関係を明らかにし、また新たな関係を発見することによって化学の基礎を拡張することである。また第二の目的は、量子化学を生命科学・材料科学・環境科学など広範な物質科学に応用することである。これらの目的に対して伝統的な量子化学の発展は停滞している。その原因は、従来の分子軌道法がもともと多変数問題として考えられていないからである。

本研究の目的は、単に Schrödinger 方程式のエネルギー固有値を近似的に解くのではなく、Schrödinger 方程式に含まれる多くのパラメータを変数として解くことである。この報告では最初的手段として、分子積分の多項式表現法の原理を示し、それを使って分子軌道方程式を代数方程式に書き換えることが可能であることを説明した。今後の課題としては、多中心分子積分の開発、分子軌道代数方程式の解法など困難が予想されるが、エネルギー問題・食糧問題・材料開発・医療健康問題などの重要課題が、量子化学の革新的発展を必要としている。分子軌道代数方程式の研究は極めて重要な研究課題である。

参考文献

1. 藤永茂、分子軌道法（岩波書店、1980）。
2. 河原林研、量子力学、岩波講座 現代の物理学、第 3 卷（岩波書店、1993）。
3. J. Yasui, Algebraic Molecular Orbital Theory. *The DV-X α Molecular-Orbital Calculation Method*, Chap. 2, pp. 27-47 (Switzerland, Springer, 2014)。
4. J. Yasui, Analytical Expression of Molecular Integrals over Slater-Type Functions for Generating their Polynomial Expressions, *ibid.*, Chap. 3, pp. 49-106.
5. J. Yasui, Introducing a Polynomial expression of molecular integrals for algebraic the Molecular orbital (MO) equation, *Electron Correlation in Molecules - ab initio Beyond Gaussian Quantum Chemistry, Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 73, Chap. 8, pp. 161-172 (Academic Press, 2016).