

量子化学計算による XCN (X=Li, Na, K) 分子  
の異性化反応ポテンシャルの研究および、  
 $\text{CH}_3\text{NC} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CN}$  反応の平衡定数などの計  
算を通しての量子化学計算法の評価

氏名 中嶋 慧

指導教員 辻 和秀

## 目次

### 1. 概説

### 2. 量子化学計算

(a)VB法,MO法,その他の方法

(a-1)VB法

(a-2)MO法

(a-3)VB法,MO法の改良

(a-4)軌道の概念を使わない方法

(b)HF法

(c)密度汎関数法

(d)CI法

(e)CC法

(f)MPn法

(g)注意・補足

### 3. 平衡定数の計算

### 4. 実験

### 5. 結果・考察

(a-1)B3LYP法

(a-2)MPn, HF法

(a-3)  $\text{LiCN} \rightleftharpoons \text{LiNC}$

(a-4)分子の結合のモデル

(b)  $\text{CH}_3\text{NC} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CN}$  反応の平衡定数などの計算を通しての量子化学計算法の評価

### 6. 文献

## 1. 概説

量子化学計算は、量子力学の原理に基づいた近似計算であり、化学種の構造やエネルギー、振動数、双極子モーメントなどを計算で求めることができる。代表的な計算法に、HF法, CI法, MPn法( $n=2,3,4, \dots$ ), CC法 ; B3LYP法がある。HF法, CI法, MPn法, CC法は、シュレーディンガー方程式の近似計算法である。これらは、量子力学の原理に基づくシュレーディンガー方程式から、経験的な近似法(ヒュッケル近似など)を用いず計算を行うため、*ab initio*法(*ab initio*はラテン語で *from the beginning* の意味)と呼ばれる。*ab initio*法では、分子軌道を用いる。B3LYP法は、物理量を電子密度関数の関数として扱う、密度汎関数法(DFT, density functional theory)の一種である。DFTは、シュレーディンガー方程式と等価な方法であり、原理的には波動関数を必要としない。しかし、実際にはKS軌道と呼ばれる、*ab initio*法での分子軌道に相当するものを用いる(ただし、KS軌道に物理的意味はない)。なお、これらの計算法は全て、Born-Oppenheimer 近似のもとでの計算法である。

ここで、Born-Oppenheimer 近似とは次のようなものである。

分子(この論文では、イオンなども含めて分子と呼ぶ)のシュレーディンガー方程式を考える。それは分子の波動関数を  $\Phi$ 、ハミルトニアンを  $H$  とすると、

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

である。分子の全エネルギー  $E$  のスペクトル例を、図1に示す。電子の数を  $n$  個、原子核の数を  $N$  個とすると、 $\Phi$  は  $(3N+4n)$  変数関数である。これは、本来、原子核の波動関数  $\Phi_N(\mathbf{R})$  と分子の波動関数  $\Phi_e(\tau)$  とに分離できるものではない — ここで、 $\mathbf{R}$  は  $3N$  変数、 $\tau$  はスピン座標まで含む  $4n$  変数を表す。つまり、本来、

$$\Phi(\mathbf{R}, \tau) = \Phi_N(\mathbf{R}) \Phi_e(\tau) \quad (2)$$

とはできない。しかし、原子核は電子に比べてはるかに重い(約 2000~40000 倍)ため、電子に比べてゆっくりと運動するはずである。このため、多くの場合、近似的には

$$\Phi(\mathbf{R}, \tau) = \Phi_N(\mathbf{R}) \Phi_e(\tau; \mathbf{R}) \quad (3)$$

という分解が可能である。ここで  $\Phi_e(\tau; \mathbf{R})$  は、 $\mathbf{R}$  をパラメーターとして含む  $\tau$  の  $4n$  変数関数である。(3) という近似が、狭義の Born-Oppenheimer 近似 である。

分子のハミルトニアンは、次のように分解できる。

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (4)$$

$T_N, T_e$  : 原子核, 電子の運動エネルギー

$V_{NN}, V_{Ne}, V_{ee}$  : 原子核-原子核間, 原子核-電子間, 電子-電子間のクーロンポテンシャル

今、(3)の近似のもと、更に、

$$K_N \Phi_e(\tau; \mathbf{R}) = 0 \quad (5)$$

という近似をすると、(1)は

$$H' \Phi_e(\tau; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Phi_e(\tau; \mathbf{R}) \quad (6)$$

$$\{T_N + E_{el}(\mathbf{R})\} \Phi_N(\mathbf{R}) = E \Phi_N(\mathbf{R}) \quad (7)$$

$$H' = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (8)$$

$$E_{el}(\mathbf{R}) = V_{NN} + E_c(\mathbf{R}) \quad (9)$$

と近似できる。これを Born-Oppenheimer 近似 という。ここで、 $E_e(\mathbf{R})$  は原子核配置が  $\mathbf{R}$  のときの電子の全エネルギーであり、 $H'$  はその演算子である。(6)は、電子系の波動方程式である。初等的の本では、断りなく、いきなり(6)から議論が始まり、(7)は考えないことが多いので、注意が必要である。量子化学計算は、(6)を近似的に解き、(9)から  $E_{el}(\mathbf{R})$  を求める方法である。(7)は原子核系の波動方程式であり、原子核たちは、 $E_{el}(\mathbf{R})$  というポテンシャル中を運動していると解釈できる。(7)によって、分子の回転・振動の様子が決定される。

さらに、調和振動子近似と剛体近似のもとでは、 $\Phi_N$ は、

$$\Phi_N = \Phi_{N, \text{vib}} \Phi_{N, \text{rot}} \Phi_{N, \text{tr}} \quad (10)$$

のように、振動部分 $\Phi_{N, \text{vib}}$ と回転部分 $\Phi_{N, \text{rot}}$ と並進部分 $\Phi_{N, \text{tr}}$ とに分けられる。この調和振動子・剛体近似のもとで、系の全エネルギー $E$ は、

$$E = E_{\text{el}}(\mathbf{R}_0) + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{tr}} \quad (11)$$

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^f h\nu_i \left(n_i + \frac{1}{2}\right) ; n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

となる。 $E_{\text{el}}(\mathbf{R}_0)$ は $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$ の極小値、 $\mathbf{R}_0$ は最適化構造である。(10), (11)を広義の Born-Oppenheimer 近似ということもある。ここで、(12)で、

$$f = \begin{cases} 3N - 6; \text{非直線分子} \\ 3N - 5; \text{直線分子} \end{cases} \quad (13)$$

であり、 $h$ はプランク定数であり、 $\nu_i, n_i$ は $i$ 番目の振動の振動数、振動量子数である。広義の Born-Oppenheimer 近似の精度はあまり良くない。近似に近似を重ねたのだから当然である。2原子分子について、これを改良したもの例は、同研究室の先輩、斉藤が行った研究を参照せよ。

量子化学計算は(6)を近似的に解く方法なので、(10)の $E_{\text{vib}}, E_{\text{rot}}$ は出でこない。しかし、(11)の $\nu_i$ が分からないと嬉しくないので、量子化学計算ソフトには $\nu_i$ を求める機能が付いている。それは、最安定構造 $\mathbf{R}_0$ のまわりで $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$ をテーラー展開して求めるのだが、計算方法により精度が異なってくる。

古典論では、剛体の回転エネルギー $E_{\text{rot}}$ は、慣性主軸を1, 2, 3軸にとると、

$$E_{\text{rot}} = (I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2 + I_3\omega_3^2) \quad (14)$$

である — 慣性主軸は剛体に固定されており、1, 2, 3軸はx, y, z軸とは異なる。ここで、 $I_i$ は慣性モーメントの $i$ 成分、 $\omega_i$ は角速度の $i$ 成分である( $i=1, 2, 3$ )。量子化された $E_{\text{rot}}$ は、回転子の種類により異なる。回転子には次の4種類がある。

(i) 球対称回転子 : ( $I :=$ )  $I_1 = I_2 = I_3$  ex.  $\text{CH}_4, \text{SF}_6$

(ii) 対称回転子 :  $I_1 = I_2 \neq I_3$  ex.  $\text{CH}_3\text{CN}, \text{CH}_3\text{NC}, \text{NH}_3$

(iii) 直線回転子 : ( $I :=$ )  $I_1 = I_2 \neq I_3 = 0$  ex.  $\text{H}_2, \text{HI}, \text{I}_2$

(iv) 非対称回転子 :  $I_1 \neq I_2 \neq I_3$  ex.  $\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$

(i)~(iv)の回転子における量子化された $E_{\text{rot}}$ は、次のようになる。(iii)の場合は、 $\mathbf{K} \equiv \mathbf{0}$ であることに注意が必要である。

$$(i) E_{J,K,M}^{\text{rot}} = BJ(J+1), B = \frac{h^2}{2(2\pi)^2 I} \quad (15)$$

$$(ii) E_{J,K,M}^{\text{rot}} = BJ(J+1) + (A-B)K^2, A = \frac{h^2}{2(2\pi)^2 I_1}, B = \frac{h^2}{2(2\pi)^2 I_3} \quad (16)$$

$$(iii) E_{J,M}^{rot} = BJ(J+1), B = \frac{h^2}{2(2\pi)^2} \quad (17)$$

(iv)  $E_{\lambda}^{rot}$  は、非常に複雑であり、回転定数 A,B,C を用いて表される。

$$A := \frac{h^2}{2(2\pi)^2 I_1}, B := \frac{h^2}{2(2\pi)^2 I_2}, C := \frac{h^2}{2(2\pi)^2 I_3} \quad (18)$$

上で、

$$J = 0, 1, 2, \dots; K, M = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J \quad (19)$$

である。

量子化学計算ソフトには、回転定数 A,B,C を求める機能が付いている。これは、最安定構造 Ro から求める。

次に、分子分配関数から平衡定数を求める方法を説明する。

統計力学の基本方針は、等確率の原理である。これは、許される量子状態はそれぞれ全て同じ確率で実現するとする、基本戦略である。統計力学を学ぶと分かるのだが、次式で定義される分配関数によって、系(例えば、体積 V の容器内に閉じ込められた気体)のさまざまな情報が引き出せる。

$$Z_{V,N}(\beta) := \sum_{\alpha} \exp(-\beta E_{\alpha}^{total}) \quad (20)$$

$$\beta := \frac{1}{k_B T}, k_B = \text{ボルツマン定数} \quad (21)$$

ここで、 $E_{\alpha}^{total}$  は系の全エネルギー、T は絶対温度であり、和は全ての許されるエネルギー固有状態についてとる。

添え字 v,N は系の体積,分子の総数数を表す。系が分子 A,B,C,...からなり、それぞれ  $N_A, N_B, \dots$  個あり、それぞれの分子は互いにはほぼ独立であるとすると、

$$Z_{V,N} = \prod_{J=A,B,\dots} Z_{J;V,N_J} \approx \prod_{J=A,B,\dots} \frac{(q_{J;V})^{N_J}}{N_J!} \quad (22)$$

となる。(20)の定義は、一般の系に対してのものだが、(22)の近似は、理想混合気体に近いような系にしか使えない。ここで、 $q_{J;V}$  は次式で定義される、分子分配関数  $q_V$  の J 分子成分である。

$$q_V(\beta) := \sum_j^{1\text{分子}} \exp(-\beta E_j) \quad (23)$$

これは、体積 V の容器内に分子が 1 つだけ閉じ込められているときの分配関数であり、 $E_j$  は(1)の固有値である。

例えば、He, H<sub>2</sub> 分子のエネルギースペクトルは、次の図 1 のようになる。たたし、これには並進エネルギー  $E_{tr}$  は反映されていない。つまり、図 1 は、

$$E_j =: E_{j1}^{int} + E_{j2}^{tr} \quad (24)$$

としたときの、 $E_{j1}^{\text{int}}$  のスペクトルである。

$E_{j2}^{\text{tr}}$  のスペクトルは、体積  $V$  がよほど小さくない限り連続とみなせる。よって、(23)は通常、

$$q_V(\beta) = q^{\text{int}}(\beta)q_V^{\text{tr}}(\beta), \quad q_V^{\text{tr}}(\beta) = \frac{V}{\Lambda^3(\beta)}, \quad \Lambda(\beta) := \sqrt{\frac{\beta}{2\pi M}} \quad (25)$$

$$q^{\text{int}}(\beta) := \sum_{j1} \exp(-\beta E_{j1}^{\text{int}}) \quad (26)$$

とできる。M は 1 分子の質量である。通常、 $q^{\text{int}}$  を 分子分配関数 という。これは、体積  $V$  には依らない。

(26) の和は、本来は図 1 のようなスペクトルの全てについてとらなくてはならないが、実際的には不可能なので、通常、(11) の広義の Born-Oppenheimer 近似、すなわち、

$$E_{j1}^{\text{int}} = E_n^{ei} + \sum_{i=1}^f E_{ni}^{\text{vib}} + E_\lambda^{\text{rot}} \quad (27)$$

という近似を行う。このとき、(26) は、

$$q^{\text{int}} = q^{el} q^{\text{vib}} q^{\text{rot}} \quad (28)$$

$$q^{el} = \sum_n \exp(-\beta E_n^{el}) \quad (29)$$

$$q^{\text{vib}} = \prod_{i=1}^f \exp(-\beta E_{ni}^{\text{vib}}) = \prod_{i=1}^f \frac{\exp(\beta h \nu_i / 2)}{1 - \exp(\beta h \nu_i)} \quad (30)$$

$$q^{\text{rot}} = \begin{cases} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J \sum_{M=-J}^J \exp(-\beta E_{J,K,M}^{\text{rot}}) & ;(i),(ii) \\ \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J \exp(-\beta E_{J,M}^{\text{rot}}) & ;(iii) \\ \sum_{\lambda} \exp(-\beta E_{\lambda}^{\text{rot}}) & ;(iv) \end{cases} \quad (31)$$

となる。ただし、核スピンを考えると実は、修正が必要と分かる。

いよいよ、平衡定数の求め方の説明に入る。

$$\eta_1 A_1 + \eta_2 A_2 + \cdots \rightleftharpoons \nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \cdots \quad (32)$$

という反応の平衡定数は、

$$\ln K = \sum_J \nu_J \mu_J^0, \nu_J := \begin{cases} \nu_i & ; J = B_i \\ -\eta_i & ; J = A_i \end{cases} \quad (33)$$

を満たす。ここで、 $\mu_J^0$  は J 成分の標準化学ポテンシャルである。これは、標準状態の定義 — 『アトキンス物理化学(上)』(第 6 版)p.144 の「実在気体の標準状態は、圧力  $p^0$  で理想的に振舞う仮想的な状態である」 — と (21), (22), (25) から、次のように求められる。

$$\mu_J^0 = \mu_J \Big| ^0 \quad (34)$$

$$\mu_J = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N_J} \ln Z_{V,N} \approx -k_B T \ln \frac{q_{J;V}}{N_J} = -RT \ln \frac{V}{\Lambda^3 N_J} q_J^{\text{int}} \quad (35)$$

$$\mu_J^0 = -k_B T \ln \left( \frac{1}{\Lambda_J^3} \frac{k_B T}{p^0} q_J^{\text{int}} \right) = -RT \ln q_J^0 \quad (36)$$

$$q_J^0 := q_J^{tr,0} q_J^{\text{int}}, \quad q_J^{tr,0} := \frac{1}{\Lambda_J^3} \frac{k_B T}{p^0} \quad (37)$$

(34) の  $\Big| ^0$  は、「標準状態で」の意味である。(35) の  $\approx$  では、(22) とスターリングの公式

$\ln N! = N \ln N - N - \ln \sqrt{2\pi N} + O(1/N)$  を用いたので、(35) は理想混合気体に近いような系にしか使えない。

(36) には、標準状態の定義より明らかな  $p_J V \Big| ^0 = N_J k_B T \Big| ^0$ ,  $p_J \Big| ^0 = p^0$  を使った。

今、

$$q^{00} := \exp(\beta E_0^{el}) q^0 \quad (38)$$

という記号を導入する。ここで、 $E_0^{el}$  は電子の基底エネルギーである。すると、(33)~(38) より、

$$\ln K = -\frac{\Delta E_0}{RT} + \sum_J \nu_J \ln q_J^{00}, \quad \Delta E_0 = \sum_J \nu_J E_{J,0}^{el} \quad (39)$$

が得られる。

## 2. 量子化学計算

この章では、1.の(6)を近似的に解く方法を議論する。この章では、それを、

$$H\Psi(\{\tau\}) = E\Psi(\{\tau\}) \quad (1)$$

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i,A=1}^{n,N} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

とかく。  $\Delta_i$  は電子  $i$  のラプラシアン,  $Z_A$  は原子核  $A$  の電荷(原子番号)であり、  $r_{iA}, r_{ij}$  は、電子  $i$  と原子核  $A$ , 電子  $j$  との間の距離である。なお、この論文では、原子単位系を用いる。すなわち、

$$m_e = e = \frac{h}{2\pi} = 1 \quad (3)$$

である。

### (a)VB法,MO法,その他の方法

#### (a-1)VB法

原子の原子軌道(AO)を  $u_A^{AO}(\mathbf{r})$ ,  $A = 1, 2, \dots, N$  とし、それらの積から、分子全体についての、可能な規格化関数

$\phi_\alpha^{VB}(\{\mathbf{r}\}); \alpha = 1, 2, \dots, m$  をとる。これらを用いて  $\Psi(\{\tau\}) = \phi(\{\mathbf{r}\}) \chi(\{\sigma\})$  の空間軌道部分を、

$$\phi(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{\alpha=1}^m c_\alpha \phi_\alpha^{VB}(\{\mathbf{r}\}) \quad (4)$$

と展開し、

$$W := \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \quad \langle \phi | A | \phi \rangle := \int \phi^* A \phi \, d^{3n}r \quad (5)$$

を極小にする  $c_\alpha$  を決定する。これを、VB(valence bond)法という。ここで、<sup>\*</sup> は複素共役を表す。sp<sup>3</sup>混成軌道などは、VB法の延長にある — より正確には、VB法とMO法の中間の局所分子軌道法である。VB法を用いて分子の形を予想する方法にVSEPR理論がある。

例えば、H<sub>2</sub>についてなら、 $\phi_\alpha^{VB}(\{\mathbf{r}\}); \alpha = 1, 2, \dots, m$  は、

$$\phi_1^{VB}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_A^{1s}(\mathbf{r}_1) u_B^{1s}(\mathbf{r}_2), \quad \phi_2^{VB}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_A^{1s}(\mathbf{r}_2) u_B^{1s}(\mathbf{r}_1) \quad (6)$$

となる。このとき、(5)を極小にする  $c_\alpha$  が2組求まり、波動関数  $\Psi(\tau_1, \tau_2)$  は、

$$\Psi_{VB}(\tau_1, \tau_2) \propto \begin{cases} (\phi_1^{VB} + \phi_2^{VB})(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) ; \text{一重項} \\ (\phi_1^{VB} - \phi_2^{VB}) \begin{cases} \alpha_1\alpha_2 \\ \alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2 \\ \beta_1\beta_2 \end{cases} ; \text{三重項} \end{cases} \quad (7)$$

となる。一重項状態が基底状態である。ここで、 $\alpha, \beta$  は、スピン関数で、 $\alpha_1 = \alpha(\sigma_1)$  などとした。なお、例えば、  
 $u_A^{1s}(\mathbf{r}_1)$  は、原子核  $A$  を原点とする  $1s$  軌道  $s_A$  を用いて、

$$u_A^{1s}(\mathbf{r}_1) = s_A(\mathbf{r}_{A1})$$

のように表される(図 2)。

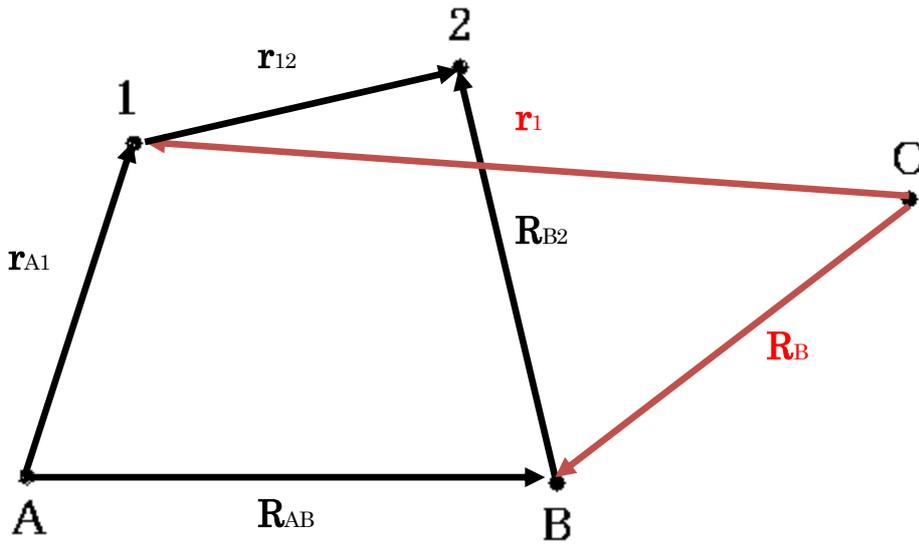


図 2 水素分子

VB法では、基底状態の軌道部分は、

$$\phi_{VB}(1,2) \propto u_A^{1s}(1)u_B^{1s}(2) + u_B^{1s}(1)u_A^{1s}(2) =: \{u_A^{1s}, u_B^{1s}\}(1,2) \quad (8)$$

のように対になる AO に同じ 1s 軌道が使われる。これに対して、1970 年代に発展した VB 法の拡張である GVB(generalized valence bond)法では、

$$\phi_{GVB}(1,2) \propto f(1)g(2) + g(1)f(2) =: \{f, g\}(1,2) \quad (9)$$

のように、対になる軌道は異なって良いとする。また、 $f(\bullet), g(\bullet)$  は、適当な基底関数(特に AO)の線形結合で、変分法(5)を極小にするように係数を定める方法によって決められる — その意味では、MO(特に LCAO-MO)である。一般の多原子分子の GVB 波動関数も、(9)のようなペアが基本となる。

### (a-2)MO 法

MO 法では、分子軌道 MO を用いる。波動関数  $\Psi(\{\tau\})$  は、n 個の MO の積(の線形結合)である。MO  $\phi_\lambda^{MO}; \lambda = 1, 2, \dots, h$  は、適当な基底関数系  $\{v_i\}$  の線形結合

$$\phi_\lambda^{MO} = \sum_i a_{\lambda, i} v_i \quad (10)$$

で与えられる。ここで  $\phi_\lambda^{MO}$  は、空間軌道部分(3 変数関数)のことが多いが、スピン部分まで含めた 4 変数関数の

こともある。一般に、係数 $a_{\lambda_i}$ は、変分法で決められる。特に、基底関数系 $\{v_i\}$ を AO に選んだときの MO を、LCAO-MO という。

例えば、基底関数系 $\{v_i\}$ を $u_A^{1s}, u_B^{1s}$ に選んだ、水素分子イオン $H_2^+$ の LCAO-MO を考えると、

$$\varphi_+^{MO}(\mathbf{r}) = au_A^{1s} + bu_B^{1s} \quad (11)$$

となる。水素分子イオン $H_2^+$ のハミルトニアン $H = h_+$ に対し、

$$\frac{\langle \varphi_+^{MO} | h_+ | \varphi_+^{MO} \rangle}{\langle \varphi_+^{MO} | \varphi_+^{MO} \rangle} \quad (12)$$

が極小になるように a,b を決めると、2組求まり、対応する解は、

$$\varphi_+^{MO}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \varphi_g^{MO} \propto u_A^{1s} + u_B^{1s} & ; \text{結合性} \\ \varphi_u^{MO} \propto u_A^{1s} - u_B^{1s} & ; \text{反結合性} \end{cases} \quad (13)$$

となる。

$H_2$ のハミルトニアン $H$ は、水素分子イオン $H_2^+$ のハミルトニアン $h_+$ を用いて、

$$H = h_+(1) + h_+(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (14)$$

となるが、第3項を無視すると、 $H_2$ の基底状態の波動関数 $\Psi(\tau_1, \tau_2)$ は、水素分子イオン $H_2^+$ の分子軌道 $\varphi_+^{MO}(\mathbf{r})$ を用いて、近似的に、

$$\Psi_{MO}(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_g^{MO}(1)\alpha(1) & \varphi_g^{MO}(2)\alpha(2) \\ \varphi_g^{MO}(1)\beta(1) & \varphi_g^{MO}(2)\beta(2) \end{vmatrix} =: \begin{vmatrix} \varphi_g^{MO} & \bar{\varphi}_g^{MO} \end{vmatrix} \quad (15)$$

とできる。中央の式は、スレーター行列式であり、最右辺は、その対角成分のみを記した略記である(係数と引数は省略する)。また、

$$\varphi(\tau) := \varphi(\mathbf{r})\alpha(\sigma), \quad \bar{\varphi}(\tau) := \varphi(\mathbf{r})\beta(\sigma) \quad (16)$$

である。

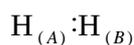
### (a-3)VB法,MO法の改良

(15),(16)の略記法を使うと、(7),(15)は、

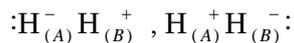
$$\Psi_{VB}(\tau_1, \tau_2) \propto \left| u_A^{1s} \bar{u}_B^{1s} \right| + \left| u_B^{1s} \bar{u}_A^{1s} \right| \quad (17)$$

$$\Psi_{MO}(\tau_1, \tau_2) \propto \left| u_A^{1s} \bar{u}_A^{1s} \right| + \left| u_B^{1s} \bar{u}_B^{1s} \right| + \left| u_A^{1s} \bar{u}_B^{1s} \right| + \left| u_B^{1s} \bar{u}_A^{1s} \right| \quad (18)$$

と書ける。(17)の右辺,(18)の右辺第3,4項は、原子A,Bが電子を1つずつ共有している構造



を表している — その意味で VB 法は、共有結合という、化学の基本が概念と相性がいい。また、(18)の右辺第 1,2 項は、原子 A,B が電子対を独占しているイオン構造



を表している。つまり、VB 法では、 $\text{H}_2$  のイオン性はまったく考慮しておらず(古典的に電子の運動を考えても、ある瞬間に片方の原子に 2 つの電子が集まることもあり得るだろう)、また、MO 法では、イオン性を 50%と過大評価している。

VB 法を改良し、イオン性を取り入れるには、

$$\Psi_{VB}^{ion} = N(\Psi_{VB} + c\Psi^{ion}), \quad \Psi^{ion} := \left| u_A^{1s} \bar{u}_A^{1s} \right| + \left| u_B^{1s} \bar{u}_B^{1s} \right| \quad (19)$$

とし(N は規格化の定数)、これについて変分法で c を決定する方法がある。

MO 法を改良する方法として、基底状態を表す(18)の他に、励起状態を表す構造を考え、それを表す波動関数と線形結合をとることで、近似の精度を高める方法がある(配置間相互作用法, CI 法)。係数は、変分法で決定する。

$$\Phi = \sum_{j=1}^6 c_j \Psi_j \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \left| \varphi_g^{MO} \bar{\varphi}_g^{MO} \right|, \quad \Psi_2 = \left| \varphi_u^{MO} \bar{\varphi}_u^{MO} \right|, \quad \Psi_3 = \left| \varphi_g^{MO} \bar{\varphi}_u^{MO} \right|, \quad \Psi_4 = \left| \bar{\varphi}_g^{MO} \varphi_u^{MO} \right|, \\ \Psi_5 &= \left| \varphi_g^{MO} \varphi_u^{MO} \right|, \quad \Psi_6 = \left| \bar{\varphi}_g^{MO} \bar{\varphi}_u^{MO} \right| \end{aligned} \quad (21)$$

やってみると、 $\Psi_{VB}^{ion}$  と  $\Phi$  は、同じ型となる。このことは、水素以外での分子でも起こり、一般に、VB 法でイオン構造を取り入れることは、MO 法で CI 計算を行うことに相当する。

#### (a-4)軌道の概念を使わない方法

James と Coolidge は、水素分子の波動関数を、

$$\Psi(1,2) = \exp[-\delta(\xi_1 + \xi_2)] \sum_{p,m,n,j,k} c_{p,m,n,j,k} r_{12}^p (\xi_1^m \xi_2^n \eta_1^j \eta_2^k + \xi_1^n \xi_2^m \eta_1^k \eta_2^j) \quad (22)$$

と、 $r_{12}$  を変数として含む基底関数を用いて展開し、変分法で  $\delta, c_{p,m,n,j,k}$  を決定した。ここで、

$$\xi_i := \frac{r_{iA} + r_{iB}}{R_{AB}}, \quad \eta_i := \frac{r_{iA} - r_{iB}}{R_{AB}} \quad (23)$$

である。彼らは、上の 13 項の関数を用いて、結合エネルギーを計算し、実測値の 99.4%を得た。Kołos と Wolniewicz は同じ方法で、100 項の関数を用いて、結合エネルギーの実測値を完全に再現した(表 0)。

この方法には、軌道の概念や、結合・反結合性軌道,VB 法におけるイオン構造,MO 法における種々の電子配置,などの概念は使われていないことに注意しよう。原理的にも、波動関数  $\Psi(\{\tau\})$  は、軌道関数(1 粒子関数)の積の、有限個の線形結合では表現できないのである。つまり、軌道という概念は、本来は必要ない、近似概念なのである!

しかし、*ab initio* 計算(b),(d),(f)ではMOを、密度汎関数法(b)では、KS軌道を用いる。

### (b)HF法

HF(Hartree-Fock)法は、(1)の解を、スレーター行列式で近似する。

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\tau_1) & \psi_2(\tau_1) & \cdots & \psi_n(\tau_1) \\ \psi_1(\tau_2) & \psi_2(\tau_2) & \cdots & \psi_n(\tau_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\tau_n) & \psi_2(\tau_n) & \cdots & \psi_n(\tau_n) \end{vmatrix} = |\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_n| \quad (24)$$

で近似する。ただし、

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle := \sum_{\sigma} \int \psi_i^* \psi_j d^3 r = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & ; i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (25)$$

とする。そして、

$$W := \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \langle \Psi' | A | \Psi \rangle := \sum_{\sigma} \int \Psi'^* A \Psi d^{3n} r \quad (26)$$

を、(25)のもとで極小にするような $\{\psi_i\}$ を求める。(26)の $\sigma$ の和は、 $\sigma_i = \pm \frac{1}{2}; i = 1, 2, \dots, n$ についてとる。

そのような $\{\psi_i\}$ を最小にするには、 $\varepsilon_{ij}; i, j = 1, 2, \dots, n$ をLagrangeの未定係数として、

$$I := W + \sum_{i,j=1}^n \varepsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (27)$$

を、 $\psi_i, \psi_i^*, \varepsilon_{ij}$ について変分すれば良い。 $\psi_i$ についての変分からは、

$$\hat{F} \psi_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (28)$$

$\psi_i^*$ についての変分からは、

$$\hat{F}^* \psi_i^* = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \psi_j^* \quad (29)$$

を得る( $\hat{F}$ については後述)。(28)の左辺から $\psi_j^*$ を掛け積分すると、

$$\sum_{\sigma} \int \psi_j^* \hat{F} \psi_i d^3 r = \sum_{k=1}^n \delta_{jk} \varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ji} \quad (30)$$

を得る。ここで、(25)を使った。また、(30)の最左辺は、

$$\varepsilon_{ij}^* = \left( \sum_{\sigma} \int \psi_i^* \hat{F} \psi_j d^3 r \right)^* = \sum_{\sigma} \int \psi_j^* \hat{F} \psi_i d^3 r = \varepsilon_{ji} \quad (31)$$

を満たすことが確かめられる。(31)より、(29)は、(28)の複素共役であり、(28)と等価だと分かる。また、(31)より、 $\varepsilon_{ij}$ を(i,j)成分とする行列 $\mathbf{F}$ は、エルミート行列である。

よって、 $(\mathbf{C})_{ij} = c_{ij}$ なる行列 $\mathbf{C}$ で、

$$\mathbf{C}^+ \mathbf{C} = \mathbf{I}, \quad \mathbf{C}^+ \mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{F}' = \begin{pmatrix} \varepsilon'_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon'_2 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \varepsilon'_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C}^+ := {}^t \mathbf{C}^* \quad (32)$$

なるものが存在する(エルミート行列は、ユニタリー行列による変換で対角化できる)。ここで、 $\mathbf{I}$ は、 $n$ 次の単位行列、 ${}^t$ は転置行列を表す。(32)を満たす $c_{ij}$ で、

$$\psi'_i = \sum_{j=1}^n c_{ji} \psi_j, \quad F'_{ij} = \sum_{\sigma} \int \psi_i^* \hat{F} \psi_j d^3 r =: (\mathbf{F}')_{ij} \quad (33)$$

という変換を考えると、変換後の(28)は、ダッシュユ'を省いて、

$$\hat{F} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i; \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (34)$$

となる。これを、HF方程式という。

$\hat{F}$ の説明に移る。それは、次式で表される。

$$\hat{F} = H_c + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (35)$$

$$H_c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (36)$$

$$\hat{J}_j(i) \varphi(i) := \varphi(i) \int \frac{\psi_j^*(k) \psi_j(k)}{r_{ik}} d\tau_k, \quad \int \bullet d\tau := \sum_{\sigma} \int \bullet d^3 r \quad (37)$$

$$\hat{K}_j(i) \varphi(i) := \psi_j(i) \int \frac{\psi_j^*(k) \varphi(k)}{r_{ik}} d\tau_k \quad (38)$$

である。 $\hat{J}_j, \hat{K}_j$ は、積分演算子である。(36)を用いて、(2)は、

$$H = \sum_{i=1}^n H_c(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (39)$$

とかける。つまり、(34)は、

$$\left\{ H_c(\bullet) + \sum_{j=1}^n \int \frac{\psi_j^*(k)\psi_j(k)}{r_{\bullet k}} d\tau_k \right\} \psi_i(\bullet) - \sum_{j=1}^n \psi_j(\bullet) \int \frac{\psi_j^*(k)\psi_i(k)}{r_{\bullet k}} d\tau_k = \varepsilon_i \psi_i(\bullet) \quad (40)$$

または、

$$\left\{ H_c(1) + \sum_{j=1}^n \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right\} \psi_i(1) - \sum_{j=1}^n \psi_j(1) \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 = \varepsilon_i \psi_i(1) \quad (41)$$

である。見て分かるように、 $\psi_i$ を求めるには、 $\{\psi_i\}$ がわかっていなくてはならない。つまり、解析的には解けな

い。数値的に解くには次のようにする。まず適当な $\{\psi_j^{(0)}\}$ を与える。次に、

$$\left\{ H_c(\bullet) + \sum_{j=1}^n \int \frac{\psi_j^{(0)*}(k)\psi_j^{(0)}(k)}{r_{\bullet k}} d\tau_k \right\} \psi_i(\bullet) - \sum_{j=1}^n \psi_j^{(0)}(\bullet) \int \frac{\psi_j^{(0)*}(k)\psi_i(k)}{r_{\bullet k}} d\tau_k = \varepsilon_i \psi_i(\bullet)$$

をとき、その解を $\{\psi_j^{(1)}\}, \{\varepsilon_j^{(1)}\}$ とする。次に、

$$\left\{ H_c(\bullet) + \sum_{j=1}^n \int \frac{\psi_j^{(1)*}(k)\psi_j^{(1)}(k)}{r_{\bullet k}} d\tau_k \right\} \psi_i(\bullet) - \sum_{j=1}^n \psi_j^{(1)}(\bullet) \int \frac{\psi_j^{(1)*}(k)\psi_i(k)}{r_{\bullet k}} d\tau_k = \varepsilon_i \psi_i(\bullet)$$

をとき、その解を $\{\psi_j^{(2)}\}, \{\varepsilon_j^{(2)}\}$ とし・・・と、 $\{\varepsilon_j^{(m+1)}\}$ と $\{\varepsilon_j^{(m)}\}$ がほとんど同じになるまで続ける — 終わるとき

の条件は別のものでも良い。このような計算方法を、つじつまの合う場(self-consistent field)の方法(SCF法)という。

また、(d),(e),(f)などのHF法の改良は、post-SCF法と総称される。

なお、 $\varepsilon_i$ は(42)のようにも表され、 $E$ は(44)で与えられる。

$$\varepsilon_i = \int \psi_i^* \hat{F} \psi_i d\tau = \int \psi_i^* \left\{ H_c + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \psi_i d\tau = H_i + \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (42)$$

$$\left. \begin{aligned} H_i &:= \int \psi_i^* H_c \psi_i d\tau \\ J_{ij} &:= \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ K_{ij} &:= \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \neq \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad (44)$$

今、さらに、

$$\psi_i(\tau) = \sum_{\alpha=1}^m c_{i,\alpha} \varphi_{\alpha}(\tau) \quad (45)$$

と、 $\psi_i(\tau)$  を適当な基底関数系  $\{\varphi_{\alpha}\}; \alpha = 1, 2, \dots, m > n$  の展開で近似することを考える — 原子や 2 原子分子以外では、(45) や (52) のようにする。(45) を、(40) に代入すると、一般に  $m > n$  個の軌道  $\{\psi_{\beta}\}$  と  $\{\varepsilon_{\beta}\}$  が得られる。 $\{\varepsilon_{\beta}\}$  を決定する方程式は、後述する RHF 法のところで、一例を挙げる。

変分法で求めているのは、最低エネルギーの極値なので、

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_m$$

とすると、 $\{\psi_{\beta}\}$  のうち、意味があるのは  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  だけである。これに対して、 $\psi_{n+1}, \psi_{n+2}, \dots, \psi_m$  は 仮想軌道 と呼ばれる。

次に、 $\psi_i$  が

$$\psi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \begin{cases} \phi_a^{\alpha} \alpha(\sigma) & ; a = 1, 2, \dots, p \\ \phi_b^{\beta} \beta(\sigma) & ; b = p+1, \dots, p+q = n \end{cases} \quad (46)$$

と近似できる場合の空間軌道部分  $\phi_a^{\alpha}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_b^{\beta}(\mathbf{r})$  の満たすべき方程式を議論する。もちろん、一般には、

$$\psi_i = \phi_i^{\alpha} \alpha + \phi_i^{\beta} \beta$$

である。(46) のとき、(24) は、

$$\Psi = \left| \phi_1^{\alpha} \phi_2^{\alpha} \dots \phi_p^{\alpha} \bar{\phi}_{p+1}^{\beta} \bar{\phi}_{p+2}^{\beta} \dots \bar{\phi}_n^{\beta} \right| \quad (47)$$

となる。 $\phi_a^{\alpha}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_b^{\beta}(\mathbf{r})$  の満たすべき方程式は、

$$\begin{aligned} \hat{F}^{\alpha} \phi_a^{\alpha} &= \varepsilon_a^{\alpha} & ; a = 1, 2, \dots, p \\ \hat{F}^{\beta} \phi_b^{\beta} &= \varepsilon_b^{\beta} & ; b = p+1, p+2, \dots, n \end{aligned} \quad (48)$$

である。ただし、 $\hat{F}^{\alpha}$ ,  $\hat{F}^{\beta}$  は (37), (38) で  $\psi_j(k) \rightarrow \phi_a^{\alpha}(\mathbf{r}_k), \phi_b^{\beta}(\mathbf{r}_k)$ ;  $\int \bullet d\tau_k \rightarrow \int \bullet d^3 r_k$ , (35) で、 $\sum_{j=1}^n \bullet \rightarrow \sum_{a=1}^p \bullet, \sum_{b=p+1}^{p+q} \bullet$

としたものである。(48) を、後述する、 $\phi_a^{\alpha}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_b^{\beta}(\mathbf{r})$  の型に制限がある場合と対比して、非制限 HF(UHF)方程式 という。

閉殻の場合には、 $n$ =偶数個の電子が、2つずつ、 $\alpha$  スピン、 $\beta$  スピンを持ち、順にエネルギーの低い  $n/2$  の空間軌道をおく。このとき、(47)に対応するのは、

$$\Psi = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \phi_3 \bar{\phi}_3 \cdots \phi_{n/2} \bar{\phi}_{n/2}| \quad (49)$$

である。これは、(46)で

$$\phi_a^\alpha = \phi_{p+a}^\beta = \phi_a \quad ; p = q = n/2 \quad ; a = 1, 2, \dots, n/2 \quad (50)$$

としたものに相当する。このとき、(48)は、

$$\hat{F}\phi_a = \varepsilon_a \phi_a \quad ; a = 1, 2, \dots, n/2 \quad (51)$$

である。ただし、 $\hat{F}$  は、(37),(38)で  $\psi_j(k) \rightarrow \phi_a(\mathbf{r}_k)$ ;  $\int \bullet d\tau_k \rightarrow \int \bullet d^3 r_k$ , (35)で、 $\sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \rightarrow \sum_{a=1}^{n/2} (2\hat{J}_a - \hat{K}_a)$

としたものである。これを、制限 HF(RHF)方程式という。

$\{\varepsilon_\beta\}$  を決定する方程式は、例えば、RHF 法の場合は、

$$\phi_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m c_{a,\mu} u_\mu(\mathbf{r}) \quad (52)$$

とすると、

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^m (F_{\mu\nu} - \varepsilon_a S_{\mu\nu}) c_{a,\nu} &= 0 \quad ; \mu = 1, 2, \dots, m \\ F_{\mu\nu} &:= \int u_\mu^* \hat{F} u_\nu d^3 r, \quad S_{\mu\nu} := \int u_\mu^* u_\nu d^3 r \end{aligned} \quad (53)$$

である。これは、

$$|F_{\mu\nu} - \varepsilon_a S_{\mu\nu}| = 0 \quad (54)$$

と等価である。(53)は、Roothaan-Hall の式と呼ばれる。これを解くと、 $m$  個の  $\varepsilon_a = \varepsilon_{a,1}, \dots, \varepsilon_{a,m}$  と、 $m$  組の

$\{c_{a,\mu}\} = \{c_{a,\mu,1}\}, \dots, \{c_{a,\mu,m}\}$  が得られる — これらは、 $a$  に依らないので、 $a$  を省略し、 $\varepsilon = \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_m = \{\varepsilon_\beta\}$  および  $\{c_\mu\} = \{c_{1,\mu}\}, \dots, \{c_{m,\mu}\} = \{c_{\beta,\mu}\}_{\beta=1, \dots, m}$  とかく。なお、 $F_{\mu\nu}$  には、 $\{c_a\}$  が含まれているので、(53)は適当な  $\{c_a^{(0)}\}$

からはじめて、SCF 法で解く。

開殻の場合は、式が複雑になる。開殻の場合の(53)の対応物は、Pople-Nesbet の式と呼ばれることもある。

### (c)密度汎関数法

Born-Oppenheimer 近似のもと(1)を解くには、通常は、 $4n$  変数関数の  $\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)$  を求めなくてはならない。しかし、例えば、双極子モーメント(の期待値)は、

$$\mu = \sum_{A=1}^N Z_A e \mathbf{R}_A - e \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d^3 r \quad (55)$$

と、3変数関数の確率電子密度関数  $\rho(\mathbf{r})$  だけ分かれば求まる。密度汎関数法(density function theory, DFT)では、波動関数の代わりに、基底状態の確率電子密度関数  $\rho_0(\mathbf{r})$ を求め、基底エネルギーやその他の物理量を  $\rho_0(\mathbf{r})$  の関数(汎関数…関数の関数のこと)として計算する。このようなことができるのは、次の2つの定理による。

定理1: Hohenberg-Kohn の第一定理(の拡張)

…基底状態のエネルギー  $E_0$ , 波動関数  $\Psi_0$ , その他の電子的性質は、基底状態の電子密度関数  $\rho_0(\mathbf{r})$  が決まれば求められる。ただし、エネルギーについては、定数部分の差の任意性は存在する。

定理2: Hohenberg-Kohn の第二定理(の拡張)

…全ての  $\mathbf{r}$  で  $\rho_{tr}(\mathbf{r})$  で、 $\int \rho_{tr}(\mathbf{r}) d^3 r = n$  となる  $\rho_{tr}(\mathbf{r})$  を、試行確率電子密度という。電子密度関数が  $\rho_{tr}(\mathbf{r})$  のときの電子エネルギー  $E[\rho_{tr}(\mathbf{r})]$  は、常に  $E_0$  以上であり、 $\rho_{tr}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$  のときに  $E_0$  に一致する。

(注)  $\rho_{tr}(\mathbf{r})$  を与えたとき、それに対応する波動関数や外部ポテンシャルが存在するとは限らない。ここで、外部ポテンシャルとは、(36)の第2項

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (56)$$

のことである。 $\rho_{tr}(\mathbf{r})$  が何らかの波動関数から導かれるとき、それを  $N$  表示可能という。 $\rho_{tr}(\mathbf{r})$  が  $N$  表示可能であるための条件は、 $\rho_{tr}(\mathbf{r})$  の定義式の他に、

$$\int |\nabla \sqrt{\rho_{tr}}|^2 d^3 r < \infty \quad (57)$$

だけであり、非常にゆるい。また、その波動関数が、(2)のハミルトニアンから導かれるとき、 $\rho_{tr}(\mathbf{r})$  は  $\mathbf{v}$  表示可能というが、ほとんどの  $\rho_{tr}(\mathbf{r})$  は  $\mathbf{v}$  表示可能ではないし、 $\mathbf{v}$  表示可能であるための条件も知られていない。しかし、Levy の示した制限付き探索法によれば、 $N$  表示可能だけを仮定すれば十分である。それを以下に示す。

(2)のハミルトニアンを、

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \\ \hat{T} &:= \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \Delta_i, \quad \hat{V}_{Ne} := \sum_{i=1}^n v(i), \quad \hat{V}_{ee} := -\sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (58)$$

とかく。 $\rho_0$  を導く波動関数  $\Psi_{\rho_0}$  を導入する。 $E_0$  は基底エネルギーなので明らかに、

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{H} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \quad (59)$$

である。

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{V}_{Ne} | \Psi_{\rho_0} \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{V}_{Ne} | \Psi_0 \rangle = \int v \rho_0 d^3 r \quad (60)$$

であるから、(59)は、

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \quad (61)$$

となる。これより、

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \underset{\Psi \mapsto \rho_0}{\text{Min}} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle =: F[\rho_0] \quad (62)$$

である。中央の式は、「 $\rho_0$ を導くという制限のもとで、波動関数の形を変化させていったときの最小値」を意味する。いま、

$$F[\rho] := \underset{\Psi \mapsto \rho}{\text{Min}} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle =: T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (63)$$

とすると、

$$\begin{aligned} E_0 &= \underset{\Psi}{\text{Min}} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \underset{\rho}{\text{Min}} \left[ \underset{\Psi \mapsto \rho}{\text{Min}} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \right] = \underset{\rho}{\text{Min}} \left[ F[\rho] + \int v \rho d^3 r \right] \\ &= \underset{\rho}{\text{Min}} E[\rho] \end{aligned} \quad (64)$$

$$E[\rho] := F[\rho] + \int v \rho d^3 r \quad (65)$$

となる(注終わり)。

つまり、 $\int \rho(\mathbf{r}) d^3 r = n$ のもと、 $E[\rho]$ の最小値を求めればよい。そのためには、 $\lambda$ をLagrangeの未定係数として、

$$f := E[\rho] - \lambda \left( \int \rho d^3 r - n \right) \quad (66)$$

を、 $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\lambda$ について変分すれば良い。よって、

$$\frac{\delta f}{\delta \rho} = 0 \Leftrightarrow \lambda = v + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} \quad (67)$$

を得る。 $\frac{\delta}{\delta \rho}$ は汎関数微分である。(67)の解として、許される $\rho(\mathbf{r})$ は、 $E[\rho]$ の極値を与える。その中で、 $E[\rho]$ を最小にするものを選べばよい。しかし、

$$F[\rho]=T[\rho]+V_{ee}[\rho] , T[\rho] , V_{ee}[\rho]$$

の型はまったく分かっていないのである。

そこで、Kohn と Sham は、対象とする系のモデルとして、外部ポテンシャル  $\sum_{i=1}^n v_s(\mathbf{r}_i)$  のもとにある  $n$  個の相互作用のない仮想電子系 s を考えた。ただし、 $v_s(\mathbf{r}_i)$  は、真の電子密度  $\rho_0$  を与えるものとする。すなわち、

$$\rho_s = \rho_0 \quad (68)$$

である。以下、 $_0$  を省く。この仮想電子系  $s$  のハミルトニアンは、

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i + v_s(i) \right\} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{KS}(i) \quad (69)$$

$$\hat{h}_{KS}(i) := -\frac{1}{2} \Delta_i + v_s(i) \quad (70)$$

である。 $\hat{h}_{KS}$  の固有関数,固有値を  $\varphi_i^{KS}, \varepsilon_i$  とすると、

$$\hat{h}_{KS} \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS} \quad i = 1, 2, \dots \quad (71)$$

である( $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots$  とする)。 $\varphi_i^{KS}$  を、KS 軌道という。(69)は、一電子ハミルトニアンの和の形であり、(39)とは異なる。よって、仮想電子系  $s$  の固有関数は、スレーター行列式を用いて、

$$\Psi_s = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n| , \psi_i = \varphi_i^{KS} \alpha \text{ or } \varphi_i^{KS} \beta \quad (72)$$

となっている。これは、HF 法のとときの違い、近似式ではない(∵電子間に相互作用がないから)。基底状態では、電子は  $\alpha$  と  $\beta$  の対になって KS 軌道を、下から順に 2 個ずつ占める(RHF の場合と同様)。 $v_s(\mathbf{r})$  の具体的な形は、後述する。

このモデルでは、

$$\rho = \rho_s = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}|^2 \quad (73)$$

であり、

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i | \Psi_s \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i^{KS} | \Delta | \varphi_i^{KS} \rangle , V_{ee,s}[\rho] = 0 \quad (74)$$

である。ただし、

$$\langle \varphi_i^{KS} | \varphi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij} , \langle \varphi' | \hat{a} | \varphi \rangle = \int \varphi'^* \hat{a} \varphi d^3r , i, j = 1, 2, \dots, n \quad (75)$$

とした。一方、現実の系の(63)は、

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \\ &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \end{aligned} \quad (76)$$

$$E_{XC}[\rho] := T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (77)$$

$$J[\rho] := \frac{1}{2} \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (78)$$

と表される。 $E_{XC}[\rho]$ を交換相関エネルギーという。(76)を(67)に代入して、

$$\begin{aligned} \lambda &= v + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = v + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \\ &= v_{eff} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \end{aligned} \quad (79)$$

$$v_{eff}(i) := v(i) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(i)} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(i)} = v(i) + \int \frac{\rho(k)}{r_{ik}} d^3r_k + v_{XC}(i) \quad (80)$$

$$v_{XC} := \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (81)$$

を得る。ところで、仮想電子系  $s$  では、(67)で添え字  $s$  をつけた、

$$\begin{aligned} \lambda &= v_s + \frac{\delta F_s[\rho]}{\delta \rho} = v_s + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \\ \therefore F_s[\rho] &= T_s[\rho], V_{ee,s} = 0 \end{aligned} \quad (81)$$

が成り立つはずである。仮想電子系  $s$  が、現実の系と同じ電子密度を与えるためには、(81)と(79)とが同一でなくてはならない。つまり、

$$v_s(i) = v_{eff}(i) = v(i) + \int \frac{\rho(k)}{r_{ik}} d^3r_k + v_{XC}(i) \quad (82)$$

である必要がある。このとき(71)は、

$$\begin{aligned} \hat{h}_{KS} \phi_i^{KS} &= \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS} \\ \hat{h}_{KS}(i) &= -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \int \frac{\rho(k)}{r_{ik}} d^3r_k + v_{XC}(i) \end{aligned} \quad (83)$$

となる。よって、 $E_{XC}[\rho]$ を(手で)与えれば、(81),(83)から、KS 軌道が求まり、(73)から電子密度  $\rho$  が求まる。し

かし、 $v_{XC}[\rho]$ は  $\rho$  を含んでいるので、まず適当な  $\rho^{(0)}$  を与え、(83)の  $\rho$  を  $\rho^{(0)}$  で置き換えて(83)を解き、 $\phi_i^{(1)KS}$  を

求め、(73)から、 $\rho^{(1)}$  を求め・・・と SCF 法で解く。

(65),(76)より、

$$E[\rho] = \int v \rho d^3r + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (84)$$

である。今は、先ほどの違い、 $T_s[\rho]$ は(74)と分かっており(さらに $V_{ee,s}[\rho]=0$ )、(79),(56)から、

$$E[\rho] = -\sum_{A=1}^N Z_A \int \frac{\rho(i)}{r_{iA}} d^3 r_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i^{KS} | \Delta | \varphi_i^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 + E_{XC}[\rho] \quad (85)$$

を得る。SCF法で求めた $\rho$ を $\rho^{(\infty)}$ とすると、 $E_{XC}[\rho]$ が正しければ、近似なしに、

$$E_0 = E[\rho^{(\infty)}] \quad (86)$$

である。密度汎関数法の主な課題は、より正確な $E_{XC}[\rho]$ を求めることである。

(補)(83)は、次のようにしても求まる。(75)のもとで、(84)を極小にするには、 $\varepsilon_{ij}; i, j = 1, 2, \dots, n$ を Lagrange の未定係数として、

$$\Omega := E[\rho] - \sum_{i,j=1}^n \varepsilon_{ij} (\langle \varphi_i^{KS} | \varphi_j^{KS} \rangle - \delta_{ij}) \quad (87)$$

を変分すれば良い。 $\varphi_i^{KS}, (\varphi_i^{KS})^*, \varepsilon_{ij}$ について変分すれば良い。すると、(b)のHF法のとくと同様にして(83)が得られる。ただし、(73)を使う。

局所密度汎関数法(LDA)では、

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d^3 r \quad (88)$$

とする。 $\varepsilon_{XC}(\rho)$ は、全空間が $\rho = const.$ のときの、均一電子気体の式である。つまり、LDAでは、原子や分子の  
一様でない電子分布を $\rho(\mathbf{r}) d^3 r$ 個の電子を持つ微小部分に分けて、この部分に一様な電子気体の結果を用いる。

$E_{XC}[\rho]$ は、交換エネルギーと、相関エネルギーの和であるから、それぞれを $E_X, E_C$ として、

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (89)$$

とかく。また、

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3 r \quad (90)$$

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} + \varepsilon_C^{VWN}(\rho) \quad (91)$$

であり、 $\varepsilon_C^{VWN}(\rho)$ は Vosko, Wilk, Nusair によって与えられた、 $\rho$ の複雑な関数である。

密度汎関数法では、 $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンを区別せず、

$$\rho_\alpha = \rho_\beta = \rho/2 \quad (92)$$

としていた。これは、RHF 法に対応する。スピン密度汎関数法では、 $E_{XC}[\rho]$ の代わりに、 $E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ を用いる。スピン密度汎関数法での LDA の対応物は局所スピン密度汎関数法(LSDA)である。よく使われる Slater(1974)による交換汎関数は、

$$E_X^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -\frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left\{ \rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3} \right\} d^3r \quad (93)$$

である。

$\rho_\alpha$  と  $\rho_\beta$  の勾配を汎関数に組み込んだのが、勾配補正密度汎関数近似(GCDA)である。これは、一般化勾配近似(GGA)とも呼ばれる。この近似では、

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int G(\rho_\alpha, \rho_\beta; \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d^3r \quad (94)$$

である。 $E_X^{GGA}$ として、広く用いられているのは、1988年の Becke による

$$E_X^{B88} = E_X^{LDA} - b \sum_{\gamma=\alpha,\beta} \int \frac{\rho_\gamma^{4/3} \chi_\gamma^2}{1 + 6b\chi_\gamma \ln[\chi_\gamma + \sqrt{\chi_\gamma^2 + 1}]} d^3r, \quad \chi_\gamma = \frac{|\nabla\rho_\gamma|}{\rho_\gamma^{4/3}} \quad (95)$$

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta, \quad b = 0.0042a.u.$$

である。これは、(90)を補正するもので、 $b$  の値は希ガス電子(He~Rn)の交換エネルギーの正確な値に合うように決められた。

相関汎関数としてよく使われるのは、Lee,Yang,Parr(1988)による、

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\gamma}{1 + d \cdot \rho^{-1/3}} \left[ \rho + 2b\rho^{-5/3} \left\{ 2^{2/3} C_F \rho_\alpha^{8/3} + 2^{2/3} C_F \rho_\beta^{8/3} - \rho t \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{9} (\rho_\alpha t_\alpha + \rho_\beta t_\beta) + \frac{1}{18} (\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + \rho_\beta \nabla^2 \rho_\beta) \right\} \exp(-c\rho^{-1/3}) \right] d^3r$$

$$\gamma := 2 \left[ 1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right], \quad t := \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho, \quad C_F := \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$a = 0.04918, \quad b = 0.132, \quad c = 0.2533, \quad d = 0.349$$

...(96)

である。

RHF 法では、交換エネルギーは、

$$\begin{aligned}
-\sum_{a,b=1}^{n/2} K_{ab} &:= -\sum_{a,b=1}^{n/2} \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle \\
\langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_b(1)\phi_a(2) \rangle &:= \int \frac{\phi_a^*(1)\phi_b^*(2)\phi_b(1)\phi_a(1)}{r_{12}}
\end{aligned} \quad (97)$$

であった。この式の HF 軌道を KS 軌道で置き換え、交換エネルギーを、

$$E_X^{HF} := -\frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^n \langle \phi_i^{KS}(1)\phi_j^{KS}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j^{KS}(1)\phi_i^{KS}(2) \rangle \quad (98)$$

で定義する。 $\frac{1}{4}$  は、(97)の  $\left(\frac{n}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}n^2$  個の和が、(98)では  $n^2$  個になったため現れた。

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{1}{2}\Delta_i + v_s(i) \right\} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{KS}(i) \quad (69)$$

で定義される仮想電子系では、電子間相互作用がないため、相関エネルギーは、 $E_C = 0$  であり、 $E_X^{HF}$  は正確な  $E_{XC}$

を与えると考えられる。Becke は、仮想電子系から実際の系に移項する際、 $E_X^{HF}$  に  $E_{XC}^{LSDA}$  を加味することを提案し

た。一般に、 $E_X^{HF}$  に種々の汎関数を混成してつくったものを、混成汎関数という。一般に、混成汎関数の方が、計

算値と実験値との一致が良い。例えば、最もよく使われる混成汎関数は、B3LYP(Becke-3-LYP とも)で、

$$\begin{aligned}
E_{XC}^{B3LYP} &= a_0 E_X^{HF} + (1-a_0) E_X^{LSDA} + a_x (E_X^{B88} - E_X^{LDA}) + a_c E_C^{LYP} + (1-a_c) E_C^{VWN3} \\
a_0 &= 0.20, \quad a_x = 0.72, \quad a_c = 0.81
\end{aligned} \quad (99)$$

である。 $E_C^{VWN3}$  は、Vosko,Wilk,Nusair による  $E_C^{LSDA}$  である。B3LYP の 3 は、 $a_0, a_x, a_c$  の 3 つのパラメーター

を含むことを意味する。これらの値は、最小 2 乗法を用いて、第 2 周期元素の原子化エネルギー、イオン化エネルギー

を再現するように決められた。なお、(99)の  $E_C^{LYP}$  を  $E_C^{P86}, E_C^{PW91}$  に換えたものが  $E_{XC}^{B3P86}, E_{XC}^{B3PW91}$  汎関数である

(係数は同じ)。

密度汎関数法は、以下に述べる(d),(e),(f)のような post-SCF 計算が不要であり、KS 密度汎関数法による計算時間は、HF 法による MO 計算と同程度である。その計算精度は QCISD(T)や CCSD(T)までには達しないが、これらの方法では不可能な大きい分子にも適用できる。しかし、次のような欠点もある。

- ① KS 密度汎関数法では、 $E_{XC}$  汎関数の正確さを決める判断基準がない。個々の  $E_{XC}$  の計算結果を実験結果と比較するしかない。この意味で、密度汎関数法は、post-SCF のような純理論的方法というより、半経験的方法に属するとも言える。
- ② 確率電子密度の汎関数として表すのが困難な物理量が存在する。例えば、 $\Psi$  から容易に求まる、電子間反発エネルギー

$$\langle \Psi | \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle$$

も  $\rho(\mathbf{r})$  から求めるのは困難である。

- ③ Hohenberg, Kohn, Sham などによる密度汎関数法は、もともと基底状態についての理論である。励起状態にも適用できる方法が開発されてはいるが、その成果は十分とは言えない。また、一般に活性化エネルギーが低くなる傾向がある。
- ④ 真の汎関数が分かっておらず、基底エネルギーの判定に変分原理が使えないので、エネルギーの計算値が真のエネルギー値より低くなることもある — HF 法や CI 法では、基底エネルギーの判定に変分原理が使えるため、このようなことはない。
- ⑤ 現在ではまだ、var der Waals 相互作用のような、弱い相互作用を記述するのが困難である。したがって、生体高分子のような分野での信頼性が保障できない。

#### (d) CI 法

HF 法では、波動方程式  $\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)$  を(1)の解を、スレーター行列式で近似した。しかし、分子のハミルトニアンは、

$$H = \sum_{i=1}^n H_c(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad , \quad H_c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

であり、一電子ハミルトニアンの和ではないため、 $\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)$  を、 $\psi_1(\tau_1), \psi_2(\tau_2), \dots, \psi_n(\tau_n)$  に分解できる理由はない。一般に、多電子系の波動関数を、一電子系の波動関数の積で表現する近似を、1 電子近似という。HF 法は、1 電子近似の範囲での最良の近似である。真の状態と、1 電子近似の状態との差に基づく効果を、電子の相関という。相関を考慮するには、(a-4)で行ったように、電子間距離  $r_{ij}$  をあらわに含む関数を用いればよい。しかし、このような方法は、多電子系では計算が複雑となるため、ほとんど用いられていない。その代わりに、以下で述べる CI 法, MPn 法, CC 法などの post-SCF 計算が使われる。なお、(c)で述べた密度汎関数法は、これらとは、また別の方法で電子相関を取り入れた方法である。

配置間相互作用法(configuration interaction, CI 法)は、(a-3)で述べたように、基底状態に励起状態の構造を加味することで、電子相関を取り入れて SCF 計算の精度を高める方法である。HF 法における基底状態が、

$$\Psi_0 = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n| \quad (100)$$

で近似されたとする。ただし、

$$\psi_i = \phi_\nu \alpha \quad \text{or} \quad \phi_\nu \beta \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (101)$$

であり、 $\phi_\nu$  は適当な基底関数系  $\{\chi_\mu\}$  を用いて、

$$\phi_\nu = \sum_{\mu=1}^m c_{\nu,\mu} \chi_\mu \quad , \quad \nu = 1, 2, \dots, m \quad (102)$$

と展開されるとする。このとき、(101)の  $n$  個の被占軌道の他に、 $(2m - n)$  個の仮想軌道が存在する。それらを、

$$\psi_{(a)}; a = n + 1, n + 2, \dots, 2m \quad (103)$$

とかく。(100)の  $\psi_i$  を  $\psi_{(a)}$  に置き換えたものを、 $\Psi_i^a$  とかく。これを 1 電子励起配置という。 $\psi_i, \psi_j$  を  $\psi_{(a)}, \psi_{(b)}$  に置き換えたものを、2 電子励起配置といい、 $\Psi_{ij}^{ab}$  とかく。一般に、 $\psi_i, \psi_j, \psi_k, \dots$  を  $\psi_{(a)}, \psi_{(b)}, \psi_{(c)}, \dots$  に置換したものを、 $\Psi_{ijk\dots}^{abc\dots}$  で表す。ただし、同じ配置を重複させないように、

$$i < j < k < \dots ; a < b < c < \dots \quad (104)$$

とする。

完全 CI(full CI)法では、基底状態の試行関数として、

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + \sum_{s \neq 0} a_s \Psi_s \quad (105)$$

を使う。ただし、 $\Psi_s$  は上のようにして得られる可能な全ての励起配置である。これは、定数倍の差を無視して(中間規格化して)、

$$\Psi = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots + \hat{C}_n) \psi_0 \quad (106)$$

とかける。ただし、

$$\hat{C}_l := \frac{1}{(l!)^2} \sum_{ak}^{virt} \sum_{ik}^{occ} \langle (a_1)(a_2) \dots (a_l) | \hat{C} | i_1 i_2 \dots i_l \rangle \hat{a}_{(a_1)}^+ \hat{a}_{(a_2)}^+ \dots \hat{a}_{(a_l)}^+ \hat{a}_{i_1} \dots \hat{a}_{i_2} \hat{a}_{i_l} \quad (106)$$

$$\hat{C} := \sum_{l=1}^n \hat{C}_l, ak := a_k, ik := i_k, k = 1, 2, \dots, l$$

である。ここで、 $\hat{C}_l$  は  $l$  電子励起演算子であり、 $\hat{a}_{(ak)}^+, \hat{a}_{ki}$  はそれぞれ仮想軌道  $\psi_{(ak)}$  の生成演算子と、被占軌道  $\psi_{ik}$  の消滅演算子である。 $\langle (a_1)(a_2) \dots (a_l) | \hat{C} | i_1 i_2 \dots i_l \rangle$  の  $(ak)$  には  $\psi_{(ak)}$  が、 $ik$  には  $\psi_{ik}$  が入る。また、和は、それぞれの添え字が動ける範囲についてとる。(106)では、(104)の制限はない。展開係数やエネルギーは、

$$\sum_t (\langle \Psi_s | H | \Psi_t \rangle - E \langle \Psi_s | \Psi_t \rangle) = 0 ; s = 0, 1, \dots, f - 1 \quad (107)$$

を解くことで得られる。規格化した(105)の  $\Psi_s, \Psi_t$  に対して、

$$\langle \Psi_s | \Psi_t \rangle = \delta_{st} \quad (108)$$

である。(107)で、可能な配置の数  $f$  は、

$$f = {}_{2m} C_n = \frac{(2m)!}{n!(2m-n)!} \quad (109)$$

である。例えば、 $m = 19, n = 10$  (水の 6-31G(d)基底)では、

$$f \approx 4.73 \times 10^8$$

に達する。このように、完全 CI 法では、計算量が多すぎるので、CI 計算に取り入れる電子の数を制限する必要がある。そこで、まず、スレーター行列式の次の性質を考慮する。

$$\langle \Psi' | \sum_{i=1}^n H_c(i) | \Psi \rangle = \begin{cases} \sum_{i=1}^n H_{ii} & ; \Psi' = \Psi \\ H_{ia} & ; \Psi' = \Psi_i^a \\ 0 & ; \text{その他} \end{cases} \quad (110)$$

$$H_{ia} := \langle a | H_c | i \rangle$$

および、

$$\langle \Psi' | \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) & ; \Psi' = \Psi \\ \sum_{j=1}^n \langle a | \hat{J}_j - \hat{K}_j | i \rangle & ; \Psi' = \Psi_i^a \\ \int \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 & \\ - \int \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 & ; \Psi' = \Psi_{ij}^{ab} \\ 0 & ; \text{その他} \end{cases} \quad (111)$$

である。ここで、例えば、 $\Psi_{ij}^{ab}$  は、 $\Psi$  の  $\psi_i, \psi_j$  を  $\psi_a, \psi_b$  に換えたものであり、 $\psi_a, \psi_b$  は、 $\Psi$  には含まれないとする。また、先述したように、

$$\hat{J}_j(i) \varphi(i) := \varphi(i) \int \frac{\psi_j^*(k) \psi_j(k)}{r_{ik}} d\tau_k \quad (37)$$

$$\hat{K}_j(i) \varphi(i) := \psi_j(i) \int \frac{\psi_j^*(k) \varphi(k)}{r_{ik}} d\tau_k \quad (38)$$

$$\left. \begin{aligned} H_{ii} &:= \int \psi_i^* H_c \psi_i d\tau \\ J_{ij} &:= \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ K_{ij} &:= \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

である。(109),(110)より、

$$\langle \Psi_i^a | H | \Psi \rangle = \langle a | H | i \rangle + \sum_{j=1}^n \langle a | \hat{J}_j - \hat{K}_j | i \rangle$$

であり、さらに、

$$\hat{F} \psi_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (28)$$

$$\hat{F} = H_c + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (35)$$

より、

$$\langle \Psi_i^a | H | \Psi \rangle = \langle a | \hat{F} | i \rangle = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ji} \langle a | i \rangle = 0 \quad (112)$$

を得る。これを、**Brillouin** の定理という。

(112)と、(111)の「その他」の場合から、基底状態の CI 計算では、2 電子励起配置が最も大きい寄与を与えると分かる。そこで、第 1 近似として、2 電子励起配置を持つものだけを取り入れる。これを、CID という。

$$\Psi_{CID} = (1 + \hat{C}_2) \Psi_0 \quad (113)$$

2 電子励起以外の励起状態は、基底状態との間に行列要素を持たないが、2 電子励起配置との間、およびそれらの相互作用間に行列要素は、一般に 0 でないので、間接的な影響を与える。特に、1 電子励起配置が大きく影響を与えるので、

$$\Psi_{CISD} = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2) \Psi_0 \quad (114)$$

のように、第 1,2 電子励起配置を含む CI 計算(CISD)もしばしば行われる。

(100)に対応する状態が、いくつかの単一のスレーター行列式  $\Psi_K$  (いくつかの構造)の線形結合で初めて近似されるとき、その状態を、

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_K C_K \Psi_K \quad (115)$$

として、 $C_K$  と、 $\Psi_K$  を構成する MO の係数とを変分法で同時に最適化する。この方法を、多配置 SCF(MCSCF)という。MCSCF 法で求めた状態に CI を加味する方法を、MRCI 法という。なお、(a-1)で述べた GVB 法は、MCSCF 法の特別な形式とみなせる。

### (e) CC 法

結合クラスター(coupled-cluster, CC)法では、基底状態の波動関数を、

$$\Psi = \exp(\hat{T}) \Psi_0 \quad (116)$$

で表す。ここで、 $\Psi_0$  は、スレーター行列式(特に、HF 法における基底関数)であり、

$$1 = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \Psi \rangle \quad (117)$$

$$\hat{T} := \sum_{l=1}^n \hat{T}_l \quad (118)$$

$$\hat{T}_l := \frac{1}{(l!)^2} \sum_{ak}^{virt} \sum_{ik}^{occt} \langle (a_1)(a_2) \cdots (a_l) | \hat{T} | i_1 i_2 \cdots i_l \rangle \hat{a}_{(a_1)}^+ \hat{a}_{(a_2)}^+ \cdots \hat{a}_{(a_l)}^+ \hat{a}_{i_1} \cdots \hat{a}_{i_2} \hat{a}_{i_l}$$

である。 $\hat{T}$  はクラスター演算子、 $\hat{T}_l$  は  $l$  粒子励起演算子と呼ばれる。(116)の指数部分を展開すると、

$$\Psi = \left[ 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2!} \right) + \left( \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{\hat{T}_1^3}{3!} \right) + \left( \hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{\hat{T}_2^2}{2!} + \frac{\hat{T}_2 \hat{T}_1^2}{2!} + \frac{\hat{T}_1^4}{4!} \right) + \cdots \right] \Psi_0 \quad (119)$$

となる。CI法の

$$\Psi = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \cdots + \hat{C}_n) \Psi_0 \quad (120)$$

と比べると、

$$\begin{aligned} \hat{C}_1 &= \hat{T}_1 \\ \hat{C}_2 &= \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2!} \\ \hat{C}_3 &= \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{\hat{T}_1^3}{3!} \\ \hat{C}_4 &= \hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{\hat{T}_2^2}{2!} + \frac{\hat{T}_2 \hat{T}_1^2}{2!} + \frac{\hat{T}_1^4}{4!} \\ &\dots \end{aligned} \quad (121)$$

の対応がある。 $\Psi_0$  が HF 法における基底関数なら、 $\hat{T}_2$  以外は小さいことが予想されるので、 $\hat{C}_4$  は、

$$\hat{C}_4 \approx \frac{\hat{T}_2^2}{2!} \quad (122)$$

となる。このように、2 粒子演算子が分かれば、4 電子演算子が評価できる。これが、クラスター展開の利点である。

(116)で、

$$\hat{T} = \hat{T}_1$$

とすると、

$$\Psi = \exp(\hat{T}_1) \Psi_0 \quad (123)$$

となる。このとき、 $\Psi$  もスレーター行列式となる(Thouless の定理)。変分法で、 $\Psi$  を決定すると、それは HF 関数となる。つまり、上の表現は、繰り返し計算による SCF の効果を展開式で表現したものであると言える。

エネルギーは、

$$H\Psi = E\Psi$$

に(116)を代入した、

$$H \exp(\hat{T}) \Psi_0 = E \exp(\hat{T}) \Psi_0$$

から求められる。上式より、

$$\exp(-\hat{T})H \exp(\hat{T})\Psi_0 = E\Psi_0 \quad (124)$$

$$\therefore E = \langle \Psi_0 | \exp(-\hat{T})H \exp(\hat{T}) | \Psi_0 \rangle \quad (125)$$

である。

(118)を、

$$\hat{T} = \sum_{s \neq 0} t_s \xi_s^+ \quad (126)$$

のようにかく。  $\xi_s^+$  は、仮想軌道の生成演算子と、被占軌道の消滅演算子を組み合わせたものである。(125)より、

$$\langle \Psi_s | \exp(-\hat{T})H \exp(\hat{T}) | \Psi_0 \rangle = 0, \Psi_s := \xi_s^+ \Psi_0, s \neq 0 \quad (127)$$

である。  $t_s$  は、この方程式を繰り返し計算で解くことで求まる。繰り返しの  $n$  回目のエネルギーは、摂動の  $(n+1)$  次までを考慮したものに相当する。

CI へ計算の場合と同様に、最も寄与の大きい 2 粒子演算子のみを考慮した、

$$\Psi_{CCD} = \exp(\hat{T}_2)\Psi_0 \quad (128)$$

は、という近似は CCD 法と呼ばれる。同様に、CCSD,CCSDT 法の近似関数は、

$$\begin{aligned} \Psi_{CCSD} &= \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Psi_0 \\ \Psi_{CCSDT} &= \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3)\Psi_0 \end{aligned} \quad (129)$$

である。CCSDT は、coupled-cluster single, double, and triple の略である。Pople らは、CC 法と CI 法の間での取り扱いをする QCI 法を提案している。

CC 法は CI 法より、はるかに少ない変数で CI 法に匹敵する精度を出すことができる。一例として、 $H_2O$  の計算例を表 1 にあげる。

例えば、CCSD 法は、平衡核配置  $r_e$  で CISDT と CISDTQ の中間の精度である。CISDT と CISDTQ の次元は、CCSD の 21 倍と 238 倍である。

CC 法は、励起状態にも適用できる。励起状態、イオン化状態の電子相関は、基底状態のものとは比べて、大きくは違わないだろう。ここでは、基底状態の(116)の  $\Psi$  を  $\Psi_g$  とかき、

$$\Psi_g = \exp(\hat{T})\Psi_0$$

励起状態を、

$$\begin{aligned}\Psi_e &= \hat{S}\Psi_g = \hat{S} \exp(\hat{T})\Psi_0 \\ \hat{S} &= \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \cdots + \hat{S}_n\end{aligned}\quad (130)$$

のように表現する。 $\hat{S}$  は、 $\Psi_0$  に作用する励起やイオン化を表す演算子である。基底状態のときと同様に、励起状態についても指数展開の物理的意味を知ることができる。これを、SAC-CI 法である。SAC は、対称適合クラスター(symmetry-adapted cluster)の頭文字である。

表 2 に SAC-CI 法による  $\text{H}_2\text{O}$  分子の励起状態の計算例をあげる。計算は、藤永・Dunning の[4s2p]基底を用いて、2 電子励起まで考慮して行われた。

これより、SAC-CI 法によって、完全 CI 法より 3 桁も少ない変数で完全 CI 法に近い値が得られることが分かる。SAC-CI 法は、励起状態に対する定量的な理論であると言える。

### (f) MPn 法

固体中の電子や、原子・分子中の電子など、相互作用している粒子系を摂動論で取り扱う理論を多体摂動論(many-body perturbation theory, MBPT)という。Møller と Plesset が提案した MPn 法(n=2,3,4,…)は、MBPT の一種で、無摂動系の波動関数として HF 関数を用いる方法である。

まず、一般の摂動論について述べる。

ハミルトニアンが、

$$H = H_0 + H' \quad (130)$$

と、無摂動系のハミルトニアン  $H_0$  と、摂動  $H'$  の和としてかけるとする。 $H_0$  の固有関数系  $\{|s\rangle\}_{s=0,1,2,\dots}$

$$\begin{aligned}|s\rangle &:= \Psi_s^{(0)} \\ H_0 \Psi_s^{(0)} &= E_s^{(0)} \Psi_s^{(0)} \\ \langle \Psi_s^{(0)} | \Psi_t^{(0)} \rangle &= \delta_{st}\end{aligned}\quad (131)$$

は既知として、 $H$  の固有関数系

$$H\Psi_s = E_s \Psi_s \quad (132)$$

を、

$$\Psi_s = |s\rangle + \lambda\Psi_s^{(1)} + \lambda^2\Psi_s^{(2)} + \cdots \quad (133)$$

$$E_s = E_s^{(0)} + \lambda E_s^{(1)} + \lambda^2 E_s^{(2)} + \cdots \quad (134)$$

と展開することを考える。ただし、 $\lambda$  は、

$$H' =: \lambda V \quad (135)$$

で定義される小さい数で、パラメーターである。しかし、種々の公式を導いた後は、

$$\lambda \rightarrow 1, V \rightarrow H'$$

$$\lambda^k \Psi_s^{(k)} \rightarrow \Psi_s^{(k)}, \lambda^k E_s^{(k)} \rightarrow E_s^{(k)} \quad (135)$$

とする。このとき、

$$\Psi_s = |s\rangle + \Psi_s^{(1)} + \Psi_s^{(2)} + \dots$$

$$E_s = E_s^{(0)} + E_s^{(1)} + E_s^{(2)} + \dots \quad (136)$$

となる。 $\Psi_s$  は、

$$\langle s | \Psi_s \rangle = \langle \Psi_s | s \rangle = 1 \quad (137)$$

となるよう中間規格化する。(133)と $\langle s |$ との内積から、

$$\langle s | \Psi_s \rangle = \langle s | s \rangle + \lambda \langle s | \Psi_s^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle s | \Psi_s^{(2)} \rangle + \dots$$

となり、(131),(137)より、

$$\lambda \langle s | \Psi_s^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle s | \Psi_s^{(2)} \rangle + \dots = 0$$

となる。これが任意の $\lambda$ に対して成立するためには、

$$\langle s | \Psi_s^{(k)} \rangle = 0, k = 1, 2, \dots \quad (138)$$

でなくてはならない。

(133),(134)を(132)に代入し、 $\lambda$ の係数を等しいと置いて、

$$H_0 \Psi_s^{(k)} + V \Psi_s^{(k-1)} = \sum_{m=0}^k E_s^{(m)} \Psi_s^{(k-m)} = E_s^{(0)} \Psi_s^{(k)} + E_s^{(k)} |s\rangle + \sum_{m=1}^{k-1} E_s^{(m)} \Psi_s^{(k-m)} \quad (139)$$

を得る。(139)と $\langle s |$ との内積をとり、(138)を用いると、

$$E_s^{(k)} = \langle s | V | \Psi_s^{(k-1)} \rangle; k = 1, 2, 3, \dots \quad (140)$$

を得る。ところで、 $\{|s\rangle\}_{s=0,1,2,\dots}$  は完全系なので、

$$\sum_{s=0}^{\infty} |s\rangle \langle s| = 1 \quad (141)$$

である。よって、

$$\langle s | V | \Psi_s^{(k)} \rangle = \sum_{t=0}^{\infty} \langle s | V | t \rangle \langle t | \Psi_s^{(k)} \rangle$$

であり、(138)より、

$$\langle s | V | \Psi_s^{(k)} \rangle = \sum_{t \neq s} \langle s | V | t \rangle \langle t | \Psi_s^{(k)} \rangle \quad (142)$$

である。よって、(140)は、

$$E_s^{(k)} = \sum_{t \neq s} \langle s|V|t \rangle \langle t|\Psi_s^{(k-1)} \rangle \quad (143)$$

となる。

次に、MPn 法について説明する。

MPn 法では、 $H_0$  を、

$$H_0 := \sum_{i=1}^n \hat{F}(i) \quad (144)$$

とする。ただし、 $F(i)$  は、

$$\hat{F} = H_c + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (35)$$

で定義される。このとき、

$$H' := H - H_0 = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (145)$$

である。

いま、 $\hat{\Omega}^{(k)}$  という演算子を、

$$\hat{\Omega}^{(k)} \Psi_0^{(0)} := \Psi_0^{(k)} \quad (146)$$

で定義する。 $\Psi_0 := \Psi_0^{(0)}$  は、HF 法での基底関数である。(138)から、

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}^{(k)} &= \sum_{l=1}^n \hat{\Omega}_l^{(k)} \\ \hat{\Omega}_l^{(k)} &:= \sum_{Ah=n+1}^{\infty} \sum_{ih=1}^n \langle (A_1)(A_2) \cdots (A_l) | \hat{\Omega}^{(k)} | i_1 i_2 \cdots i_l \rangle \hat{a}_{(A1)}^+ \hat{a}_{(A2)}^+ \cdots \hat{a}_{(Al)}^+ \hat{a}_{il} \cdots \hat{a}_{i2} \hat{a}_{i1} \\ Ah &:= A_h, ih := i_h, h = 1, 2, \dots, l \end{aligned} \quad (147)$$

とできる。しかし、HF 軌道  $\psi_\beta$  を、

$$\psi_\beta(\tau) = \sum_{\alpha=1}^m c_{\beta,\alpha} \varphi_\alpha(\tau) \quad (45')$$

と、基底関数系  $\{\varphi_\beta\}_{\beta=1,2,\dots,m}$  で展開した場合、仮想軌道  $\psi_{(A)}$  の数は有限である。

$$\psi_{(a)}; a = n+1, \dots, m$$

よって、(147)の第2式は、

$$\hat{\Omega}_l^{(k)} := \sum_{ah}^{virt} \sum_{ih}^{occ} \langle (a_1)(a_2) \cdots (a_l) | \hat{\Omega}^{(k)} | i_1 i_2 \cdots i_l \rangle \hat{a}_{(al)}^+ \hat{a}_{(a2)}^+ \cdots \hat{a}_{(al)}^+ \hat{a}_{il} \cdots \hat{a}_{i2} \hat{a}_{i1} \quad (148)$$

となる。このとき、 $\{\psi_\beta(\tau)\}, \{\Psi_s\}_{s=0,1,\dots,f-1}; f = {}_m C_n$  は完全系ではないので、無限次までの摂動を計算しても、

結果は正確ではあり得ない。このように、基底関数系による誤差を、基底関数切捨て誤差という。ただし、

$$\{\Psi_s\}_{s=0,1,\dots,f-1}$$

は、CI法のと看のように構成されているものとする。

(143),(146)より、

$$E_0^{(k)} = \sum_{t \neq 0} \langle \Psi_0 | H' | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \Psi_0^{(k-1)} \rangle = \sum_{t \neq 0} \langle \Psi_0 | H' | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \Omega^{(k-1)} | \Psi_0 \rangle \quad (149)$$

である。ところで、

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^a | H' | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_i^a | H | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_i^a | H_0 | \Psi_0 \rangle \\ &= 0 - E_0^{(0)} \langle \Psi_i^a | \Psi_0 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (150)$$

である。ここで、Brillouinの定理

$$\langle \Psi_i^a | H | \Psi \rangle = \langle a | \hat{F} | i \rangle = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ji} \langle a | i \rangle = 0 \quad (112)$$

を使った。同様に、

$$\langle \Psi_s | H' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_s | H | \Psi_0 \rangle - E_0^{(0)} \langle \Psi_s | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_s | H | \Psi_0 \rangle ; s \neq 0 \quad (151)$$

であるが、

$$\langle \Psi' | \sum_{i=1}^n H_c(i) | \Psi \rangle = \begin{cases} \sum_{i=1}^n H_{ii} & ; \Psi' = \Psi \\ H_{ia} & ; \Psi' = \Psi_i^a \\ 0 & ; \text{その他} \end{cases} \quad (110)$$

$$H_{ia} := \langle a | H_c | i \rangle$$

$$\langle \Psi' | \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) & ; \Psi' = \Psi \\ \sum_{j=1}^n \langle a | \hat{J}_j - \hat{K}_j | i \rangle & ; \Psi' = \Psi_i^a \\ \int \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 & \\ - \int \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 & ; \Psi' = \Psi_{ij}^{ab} \\ 0 & ; \text{その他} \end{cases} \quad (111)$$

より、

$$\langle \Psi_s | H' | \Psi_0 \rangle = \begin{cases} \langle (a)(b) || ij \rangle & ; \Psi_s = \Psi_{ij}^{ab} \\ 0 & ; \Psi_s = 3\text{電子以上の励起} \end{cases} \quad (153)$$

である。ここで、

$$\begin{aligned} \langle (a)(b) \| ij \rangle &:= \langle (a)(b) | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle - \langle (a)(b) | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle \\ \langle (a)(b) | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle &:= \int \psi_{(a)}^*(1) \psi_{(b)}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (154)$$

である。(149),(151),(153)より、

$$E_0^{(k)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{virt} \sum_{i,j}^{occ} \langle (ij) \| (a)(b) \rangle \langle (a)(b) | \Omega_2^{(k-1)} | ij \rangle, k = 2, 3, \dots \quad (155)$$

を得る。つまり、摂動のエネルギーは2電子励起演算子 $\Omega_2^{(k-1)}$ だけから求まる。

(146),(139)より、

$$\begin{aligned} [H_0, \hat{\Omega}^{(k)}] \Psi_0 &= (H_0 \hat{\Omega}^{(k)} - \hat{\Omega}^{(k)} H_0) \Psi_0 = (H_0 - E_0^{(0)}) \Psi_0^{(k)} \\ &= -H' \Psi_0^{(k-1)} + E_0^{(k)} \Psi_0 + \sum_{m=1}^{k-1} E_0^{(m)} \Psi_0^{(k-m)} = -H' \hat{\Omega}^{(k-1)} \Psi_0 + E_0^{(k)} \Psi_0 + \sum_{m=1}^{k-1} E_0^{(k-m)} \hat{\Omega}^{(m)} \Psi_0 \end{aligned} \quad (156)$$

を得る。2行目に移るときに(139)を使った。ここで、

$$[A, B] := AB - BA \quad (157)$$

である。(156)と $\Psi_s$ との内積は、

$$\langle \Psi_s | [H_0, \hat{\Omega}^{(k)}] | \Psi_0 \rangle = -\langle \Psi_s | H' \hat{\Omega}^{(k-1)} | \Psi_0 \rangle + \sum_{m=1}^{k-1} E_0^{(k-m)} \langle \Psi_s | \hat{\Omega}^{(m)} | \Psi_0 \rangle \quad (158)$$

となる。

$$\Psi_s = \Psi_{i_1 i_2 \dots i_l}^{a_1 a_2 \dots a_l}$$

のとき、

$$\langle \Psi_s | [H_0, \hat{\Omega}^{(k)}] | \Psi_0 \rangle = \left( \sum_{h=1}^l \varepsilon_{(ah)} - \sum_{h=1}^l \varepsilon_{ih} \right) \langle (a_1)(a_2) \dots (a_l) | \hat{\Omega}^{(k)} | i_1 i_2 \dots i_l \rangle \quad (159)$$

$$\langle \Psi_s | \hat{\Omega}^{(m)} | \Psi_0 \rangle = \langle (a_1)(a_2) \dots (a_l) | \hat{\Omega}^{(m)} | i_1 i_2 \dots i_l \rangle \quad (160)$$

であるので、(158)より、

$$\langle (a_1)(a_2) \dots (a_l) | \hat{\Omega}^{(k)} | i_1 i_2 \dots i_l \rangle = \frac{\langle \Psi_s | H' \hat{\Omega}^{(k-1)} | \Psi_0 \rangle - \sum_{m=1}^{k-1} E_0^{(k-m)} \langle (a_1)(a_2) \dots (a_l) | \hat{\Omega}^{(m)} | i_1 i_2 \dots i_l \rangle}{\sum_{h=1}^k \varepsilon_{ih} - \sum_{h=1}^k \varepsilon_{(ah)}} \quad (161)$$

$$k = 2, 3, \dots$$

を得る。

次に、 $\hat{\Omega}^{(1)}$ を求める。

$$\hat{\Omega}^{(k)} \Psi_0^{(0)} := \Psi_0^{(k)} \quad (146)$$

であったから、 $\Psi_0^{(1)}$  を求めればよい。ここで、1 度、摂動論の一般論に戻る。

$$\Psi_s^{(1)} = \sum_t c_{s,t}^{(1)} |t\rangle \quad (162)$$

とすると、

$$\langle s | \Psi_s^{(k)} \rangle = 0, k = 1, 2, \dots \quad (138)$$

より、

$$c_{s,s}^{(1)} = 0 \quad (163)$$

であり、(162)と、 $\langle u |$  との内積より、

$$c_{s,u}^{(1)} = \langle u | \Psi_s^{(1)} \rangle \quad (164)$$

を得る。(163),(164)より、

$$\Psi_s^{(1)} = \sum_{t \neq s} \langle t | \Psi_s^{(1)} \rangle \cdot |t\rangle \quad (165)$$

となる。

$$H_0 \Psi_s^{(k)} + V \Psi_s^{(k-1)} = \sum_{m=0}^k E_s^{(m)} \Psi_s^{(k-m)} = E_s^{(0)} \Psi_s^{(k)} + E_s^{(k)} |s\rangle + \sum_{m=1}^{k-1} E_s^{(m)} \Psi_s^{(k-m)} \quad (139)$$

より、

$$H_0 \Psi_s^{(1)} + H' |s\rangle = E_s^{(0)} \Psi_s^{(1)} + E_s^{(1)} |s\rangle \quad (166)$$

であるが、これと  $\langle t |$  との内積より、

$$\begin{aligned} (E_s^{(0)} - E_t^{(0)}) \langle t | \Psi_s^{(1)} \rangle &= \langle t | H' |s\rangle \\ \therefore \langle t | \Psi_s^{(1)} \rangle &= \frac{\langle t | H' |s\rangle}{E_s^{(0)} - E_t^{(0)}} \end{aligned} \quad (167)$$

を得る。(165),(167)より、

$$\Psi_s^{(1)} = \sum_{t \neq s} \frac{\langle t | H' |s\rangle}{E_s^{(0)} - E_t^{(0)}} |t\rangle \quad (168)$$

を得る。

MPn 法に戻ると、(150),(153)より、

$$\langle \Psi_s | H' | \Psi_0 \rangle = \begin{cases} 0 ; \Psi_s = \Psi_i^a \\ \langle (a)(b) || ij \rangle ; \Psi_s = \Psi_{ij}^{ab} \\ 0 ; \Psi_s = 3\text{電子以上の励起} \end{cases} \quad (169)$$

であるので、

$$\Psi_0^{(1)} = \sum_{a>b}^{\text{virt}} \sum_{i>j}^{\text{occ}} \frac{\langle (a)(b) \| ij \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_{(a)} - \varepsilon_{(b)}} \Psi_{ij}^{ab} \quad (170)$$

となる。ここで、MPn 法では、

$$E_s^{(0)} = \sum_{i \in I} \varepsilon_i, I := \Psi_s \text{ に含まれる } \psi_i \text{ の添え字 } i \text{ の集合}$$

であることを用いた。

これと、演算子の定義

$$\hat{\Omega}^{(1)} \Psi_0^{(0)} := \Psi_0^{(1)}$$

より、

$$\hat{\Omega}^{(1)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{\text{virt}} \sum_{i,j}^{\text{occ}} \frac{\langle (a)(b) \| ij \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_{(a)} - \varepsilon_{(b)}} \hat{a}_{(a)}^+ \hat{a}_{(b)}^+ \hat{a}_j \hat{a}_i \quad (171)$$

を得る。(155)より、

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{\text{virt}} \sum_{i,j}^{\text{occ}} \frac{|\langle (a)(b) \| ij \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_{(a)} - \varepsilon_{(b)}} \quad (172)$$

を得る。また、(131)より、

$$E_0^{(0)} = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle \quad (173)$$

であり、(140)より、

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle \quad (174)$$

である。よって、

$$E_0^{HF} = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \quad (175)$$

である。

以上の方法で、n 次の摂動まで考える方法を、MPn 法という。 また、

$$E^{(n)} := \sum_{k=0}^n E_0^{(k)} \quad (176)$$

を MPn のエネルギーという。(175)より、MP1 法のエネルギーは、HF 法のものとは変わらない。また、(172)から分かるように、 $E_0^{(2)}$  は負になるので、MP2 のエネルギーは  $E_0^{HF}$  より低い。したがって、相関エネルギーを過大評価することがある。なお、MP2 の計算を簡略化するために、原子のコア(core)を構成する電子からの励起を無視することが多い。これを MP2(FC)で表す。Gaussian など、ほとんどのプログラムは、デフォルトでは MP2 を MP2(FC)で実行する。

MP 計算は CI 計算よりかなり速い。 例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$  の 6-31G<sup>\*</sup> 計算では、SCF MO を求める時間を 1 とすると、

CISD,MP2,MP3,MP4-SDQ の計算にかかる時間は、それぞれ 17, 1.5, 3.6, 5.8 である。ここで、MP4-SDQ 法は、MP4 において、計算に時間のかかる 3 電子励起の計算を省略したものである。

(g) 注意・補足

(d),(e),(f)で述べた 3 つの post-SCF 法について、計算規模が基底関数の数  $m$  とどのように関係しているかを、表 3 に示す。これは、 $m$  が大きい極限でのおおよその目安である。

CI 法では、系の大きさが変わったとき(例えば、同じ分子が離れたところにもう 1 つある場合を考えたとき)、計算結果に矛盾が生じることがある。一般に、このような矛盾が生じない計算法を **size consistent** であるという。例えば、2 つの He 原子が遠く離れて存在する系を考える。1 つの He 原子のエネルギーを、基底関数系を完全規格直交系として、CISD 法で計算した場合、電子が 2 つしかないのもそれは完全 CI 計算となり、正確なエネルギー  $E$  が得られる。しかし、2 つの He 原子からなる系では、電子は 4 つなので CISD 計算では、正確な値が得られない。計算結果は、 $2E$  より大きくなる。このため、2 電子系を除けば、CISD 法は **size consistent** ではない。一般に、**size consistent** でないときは、 $AB \rightarrow A+B$  のような解離を伴う課程を研究するときに問題になる。なお、CC 法,QCI 法,MPn 法( $n=1,2,3,\dots$ )は、size consistent である。

CI 計算で求めたエネルギーは、真の値より小さくなることはないが、CC 法や MPn 法では、真の値より小さくなることがある。CC 法や MPn 法は、変分法に基づかないからである。また、そのため、MPn 法では、0 次近似の関数の記述が悪いと、摂動次数を上げて修正が利かないことがある。

基底関数系が完全系なら、完全 CI 法、完全 CC 法は、Born-Oppenheimer 近似のもとの正確な値を与える。それは、次の展開定理のためである。

展開定理

…1 電子関数の組  $\{\psi_A(\tau)\}_{A=1}^\infty$  が完全規格直交系をなすとする。 $\{\psi_A\}_{A=1}^\infty$  から任意の  $n$  個の関数を取り出してスレーター行列式

$$\Phi_r = |\psi_{r_1}\psi_{r_2}\cdots\psi_{r_n}|, rh := r_h, r_h \neq r_g (h \neq g) \quad (177)$$

を作る。このとき、 $\{\Phi_r\}_{r=1}^\infty$  は  $n$  電子波動関数に対する完全規格直交系をなす。つまり、任意の  $n$  電子波動関数

$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)$  は、

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) = \sum_{r=1}^\infty C_r \Phi_r(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) \quad (178)$$

と展開できる。

しかし、実際に使う基底関数系は完全系ではないので、完全 CI 計算、完全 CC 計算を行っても真の解は得られない。このように、基底関数系による誤差を、基底関数切捨て誤差という。

なお、MPn 法で、基底関数系に完全系を用いたとすると、

$$E_0^{HF} = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \quad (175)$$

は HF 極限を与え、

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{virt} \sum_{i,j}^{occ} \frac{|\langle (a)(b) || ij \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_{(a)} - \epsilon_{(b)}} \quad (172)$$

は一般に発散する。ここで、HF 極限とは、最良の 1 電子近似である HF 法で、基底関数系を完全系に近づけていった極限である。

基底関数系について説明する。一番良く使われる基底関数は Gauss 型軌道(Gauss-type orbital, GTO)であり、次が Slater 型軌道(Slater-type orbital, STO)である。基底関数系としては、関数の数になるべく少なく、良い結果が得られるものが良いが、積分などに時間がかからないことも大切である。

N を規格化定数として、STO は次のように表される。

$$\chi_{nlm}^{STO}[\xi] = N r^{l-1} \exp(-\xi r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (179)$$

ここで、n は主量子数、l は方位量子数、m は磁気量子数であり、 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  は球面調和関数である。

一方、GTO は、

$$\chi_{ijk}^{GTO}[\alpha] = N x^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2) ; i, j, k = 0, 1, 2, \dots \quad (180)$$

である。GTO には主量子数はなく、主量子数の違いは  $\alpha$  の値を調節することで表現される。STO と GTO の形を比較すると、STO の方が原子・分子の基底関数として適切である。それは、STO が水素原子の波動関数をもとにして得られたからである。よって、STO を基底関数とすれば、少ない項数で良い結果が得られる。しかし、問題は計算時間である。GTO は、多中心積分の計算が簡単になるため、項数が増加しても STO の場合よりはるかに計算時間が短くなるのである。その理由は次のとおりである。

今、原子核 A, B に中心をおく s GTO を、それぞれ、

$$\chi_A(1) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha r_{A1}^2), \chi_B(1) = \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\beta r_{B1}^2) \quad (181)$$

とすると、その積は、A に  $\alpha$ , B に  $\beta$  の重みを置いた重心 G に中心をおく、1 つの GTO

$$\chi_A(1)\chi_B(1) = \chi_G(1) = \left(\frac{4\alpha\beta}{\pi^2}\right)^{3/4} \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} R_{AB}^2\right] \exp[-(\alpha+\beta)r_{G1}^2] \quad (182)$$

で表される(図 3 参照)。したがって、原子核 A, B, C, D に中心を置く 4 中心積分は、2 中心積分になる。

$$\int \chi_A(1)\chi_B(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_C(2)\chi_D(2) d^3r_1 d^3r_2 = \int \chi_G(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_G(2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (183)$$

このように、積分が簡単になり、計算時間が大幅に短縮されるのである。上では、s 軌道の例を示したが、他の軌道でも同様である。このような事情のため、最近の ab initio 計算は、ほとんど GTO が用いて行われている。

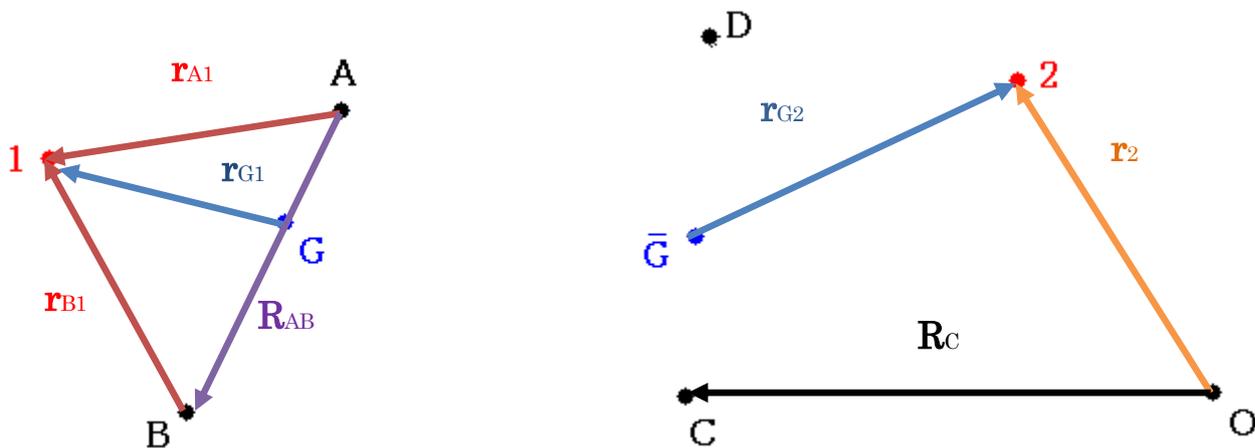


図3 4 中心積分

次に、*ab initio* 計算で通常用いられる基底関数系の例をあげよう。これらは、主に Pople らによって導入されたものである。

最小基底系は、各原子の内殻と価電子殻に、それぞれ 1 個の STO(を GTO で表したもの)をおく基底系である。

例えば、 $H_2O$  では、O 原子に  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  の 5 個の STO を、各 H 原子に  $1s$  の STO を使う。各 STO は、計算を簡単にするため、GTO の線形結合

$$\chi^{STO}[\xi] = \sum_{u=1}^N d_u \chi^{GTO}[\alpha_u] \quad (184)$$

で表される。このとき、 $d_u, \alpha_u$  を調節して、最もよく STO を再現するようにする。STO が N 個の GTO で表されるとき、STO-NG という。通常は STO-3G が使われる。なお、計算を速くするため、同じ電子殻にある s 軌道と p 軌道には同じ  $\alpha_u$  の値を用いる。また、計算途中で変化されない、固定された  $d_u, \alpha_u$  からなる GTO の線形結合による、規格化された軌道を縮約ガウス型軌道(contracted GTO, CGTO)といい、CGTO を構成する各 GTO を原子 GTO という。CGTO を用いても、原子 GTO をそのまま使う場合に比べて積分の数は変わらないが、SCF 方程式の次元が下がるので、計算時間は大いに節約される。

2 倍基底関数系は、最小基底系を改良して、各電子殻に対して 2 個の基底関数を割り当てたものである。ただし、化学的性質にあまり影響のない、内殻の基底関数は 1 個のままにすることもある。このタイプの原子価殻 2 倍基底関数系が、3-21G, 4-31G, 6-31G などである。例えば、6-31G では、内殻に 6 つの GTO よりなる CGTO を、原子価殻に 3 つの GTO よりなる CGTO と 1 つの GTO を割り当てる。

分極関数系は、H 原子に p 型関数を、Li~F 原子に d 型関数を、遷移元素に f 型関数を加える基底系である。多例えば、水素原子の  $1s$  軌道は球対称であるが、他の原子と結合をつくると結合方向に電荷分布が偏り、原子が分極する。この分極効果は、s 軌道に結合方向の p 軌道を混ぜれば考慮される。同様に、Li~F 原子には、d 型関数が

が分極効果を与えるのである。分極基底関数系には 6-31G(d)(または、6-31G<sup>\*</sup>)や 6-31G(d,p)(または、

6-31G<sup>\*\*</sup>)などがある。6-31G(d)では重原子(H以外の原子)に6個のd型GTOを、6-31G(d,p)では、Hにさらにp型GTOを加える。

陰イオン,ラジカル,励起状態などの軌道は、原子や分子の外側に広がった軌道を持つ。このような軌道を表すため、 $\alpha$ の小さい、広がり大きいGTO(diffuse GTO)を加えることが行われる。例えば、6-31G(d,p)にdiffuse軌道を加えたものは、6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p)と表される。+は、diffuse軌道が重原子に、++は、diffuse軌道が重原子の他にH,Heにも付加されたことを意味する。

6-31+G(d)に、次々と基底関数を加えた系を表4に示す。ただし、6-311Gは、内殻が6GTOからなるCGTO, 価電子殻がそれぞれ3GTO,1GTO,1GTOからなるCGTOをもつ価電子殻3倍基底関数を意味する。表4の基底の他に、表5に示す、小さい分子で使われるcc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZなどの基底系がある。これらは、correlation consistent polarized Valence Double(Triple, Quadruple) Zetaの略である。correlation consistentと呼ばれる理由は、通常の基底系では原子の基底配置の状態、軌道指数 $\alpha_u$ と、GTOの線形結合の定数 $d_u$ を最適化するのに対し、これらの基底では相関効果を取り入れるために、基底配置の他に1電子および2電子励起配置を含めたCI法で得られる最低エネルギー状態をもとにして、これらの係数を最適化するからである。

最後に、さまざまな方法・基底系でフッ化水素のエネルギー計算を行った結果を図4に示す。

### 3.平衡定数の計算

#### (a) $q_V^{tr}(\beta)$

分子の波動関数 $\Psi$ は、分子の重心運動を表す3変数関数 $\phi_G(\mathbf{R}_G)$ と、内部運動を表す $\phi^{int}$ とに分けられる。外力がないとき $\phi_G(\mathbf{R}_G)$ は、質量M(分子質量)の自由粒子の方程式を満たす。分子が、体積 $V=L_1L_2L_3$ の直方体に閉じ込められているとすると、1.(24)の $E_{j_2}^{tr}$ は、

$$E_{j_2}^{tr} = \sum_{k=1}^3 E_{n_k}^{tr}, E_{n_k}^{tr} = \frac{h^2}{8ML_k^2} n_k^2, n_k = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

と表される。よって、

$$q_V^{tr}(\beta) = \prod_{k=1}^3 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-(\sqrt{\beta\varepsilon_k} n)^2\right], \varepsilon_k := \frac{h^2}{8ML_k^2} \quad (2)$$

となるが、

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-(\sqrt{\beta\varepsilon_k} n)^2\right] = \frac{1}{\sqrt{\beta\varepsilon_k}} \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{\beta\varepsilon_k} \exp\left[-(\sqrt{\beta\varepsilon_k} n)^2\right] \approx \frac{1}{\sqrt{\beta\varepsilon_k}} \int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx \quad (3)$$

とうい近似をすると、

$$q_V^{tr}(\beta) = \prod_{k=1}^3 \frac{L_k}{\Lambda(\beta)} = \frac{V}{\Lambda^3(\beta)}, \Lambda(\beta) = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi M}} \quad (4)$$

を得る。

$$(b) q^{el,0}(\beta)$$

1.の(38)は、

$$q^{00} = q^{tr,0} q^{el,0} q^{vib} q^{rot}, q^{el,0} := \sum_n \exp[-\beta(E_n^{el} - E_0^{el})] \quad (5)$$

と表される。 $(E_n^{el} - E_0^{el}) = 0$

$$q^{el,0} = g_{el} + \sum_m \exp[-\beta(E_m^{el} - E_0^{el})] \quad (6)$$

となる。 $\beta(E_m^{el} - E_0^{el})$ は、普通は大きく、(6)の第二項は無視できる。例えば、酸素の第一励起電子状態  $O_2(^1\Delta_g)$ 、

縮重度 2 と酸素の電子基底状態  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ ,  $g_{el} = 3$  とのエネルギー差は、 $\varepsilon = 94.70\text{kJ/mol}$  であり、 $T=300\text{K}$  で  $\varepsilon\beta = 38.0$ ,  $T=3000\text{K}$  で  $\varepsilon\beta = 3.80$  である。

$$q^{el,0} \approx 3 + 2 \exp(-\beta\varepsilon) \quad (7)$$

$$(c) q^{rot}(\beta), q^{rot-nuc}(\beta), g_{nuc}$$

原子核 A の核スピン量子数を  $I_A$  すると、分子の核スピンによる縮重度  $g_{nuc}$  は、

$$g_{nuc} = \prod_A (2I_A + 1) \quad (8)$$

であり、(5)は、

$$q^{00} = \begin{cases} g_{nuc} q^{rot} q^{el,0} q^{vib} q^{tr,0} \\ q^{nuc-rot} q^{el,0} q^{vib} q^{tr,0} \end{cases} \quad (9)$$

と修正される。ここで、第 2 式は、分子が特別な対称性(点対称性)を持つときに成立する。2 原子分子を考えると、異核 2 原子分子 AB には、第 1 式が成り立つが、等核 2 原子分子 AA には、第 2 式が成り立つ。等核 2 原子分子 AA に対して、

$$q^{nuc-rot} = \begin{cases} I_A(2I_A + 1)q_{even}^{rot} + (I_A + 1)(2I_A + 1)q_{odd}^{rot} & ; I_A = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \\ (I_A + 1)(2I_A + 1)q_{even}^{rot} + I_A(2I_A + 1)q_{odd}^{rot} & ; I_A = 0, 1, 2, \dots \end{cases} \quad (10)$$

$$q_{\substack{rot \\ even, \\ odd}}^{rot} := \sum_{\substack{J=even, \\ J=odd}} (2J+1) \exp[-BJ(J+1)] \quad (11)$$

である(even=偶数, odd=奇数)。

また、1.の (iii)の剛体回転子のうち、特別な対称性を持たないものについては、1.の (17),(31)より、

$$q^{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-\beta J(J+1)] = \frac{T}{\theta_R} \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_R}{T} + \frac{1}{15} \left( \frac{\theta_R}{T} \right)^2 + O\left( \frac{\theta_R}{T} \right)^3 \right], \quad \theta_R = \frac{B}{k_B} \quad (12)$$

となる。また、高温では、全ての剛体回転子について、

$$\left. \begin{array}{l} g_{nuc} q^{rot} \\ q^{nuc-rot} \end{array} \right\} \rightarrow g_{nuc} \frac{q_c^{rot}}{\sigma}, \quad q_c^{rot} = \begin{cases} \frac{T}{\theta_R}; (iii) \\ \sqrt{\pi} \prod_{i=1}^3 \sqrt{\frac{T}{\theta_{R,i}}}, \quad \theta_{R,i} = \frac{B_i}{k_B}; (i), (ii), (iv) \end{cases} \quad (13)$$

となる。ここで、 $B_i = A, B, C$  であり、対称数  $\sigma$  は区別できない配列の数で、異核 2 原子分子では 1, 等核 2 原子

分子では 2, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>NC では 3, CH<sub>4</sub> では 12 である。  $\theta_R, \theta_{R,i}$  は回転温度である。

#### 4.実験

本実験で行う量子化学計算は、量子化学計算プログラム Gaussian03 を用いて行った。

##### (a) XCN(X=Li,Na,K)分子の異性化反応ポテンシャルの研究

計算法として主に B3LYP 法, MPn(n = 2,3,4)法, HF 法を、基底関数として、主に、6-311++G\*\*を用いて計算をおこなった。構造最適化を行い、振動数や電荷分布を計算した。また、異性化の反応座標にそったポテンシャル曲線を計算した。

##### (b)CH<sub>3</sub>NC ⇌ CH<sub>3</sub>NC 反応の平衡定数などの計算を通しての量子化学計算法の評価

計算法として主に HF 法,MP2 法,B3LYP 法を、基底関数として、6-31G, 6-311G, 6-31++G\*\*, 6-311++G\*\*, cc-pVTZ を用いて計算をおこなった。構造最適化を行い、振動数や回転定数,双極子モーメントを計算した。また、反応の平衡定数を求めた。

#### 5.結果・考察

(a-1),(a-2)において、基底関数は 6-311++G\*\*である。また、(a-3)には、X=Li の場合だけを示す。

##### (a-1)B3LYP 法

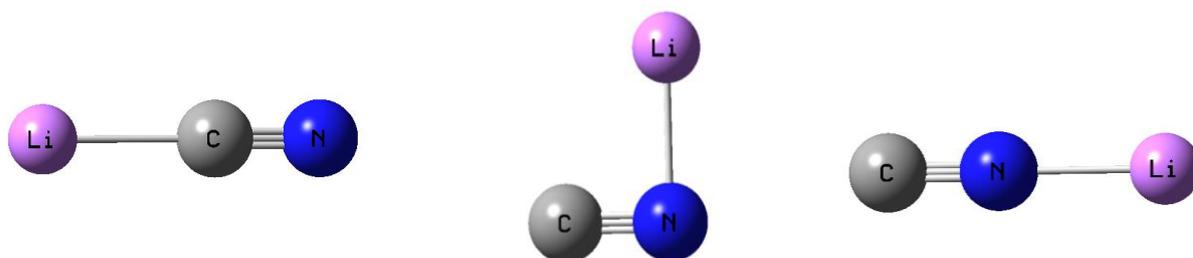


図5 LiCNの異性体(B3LYP法)

B3LYP法で、Li(CN)のさまざまな構造を初期構造として仮定し、構造最適化を行ったところ、図5に示す直線型 LiCN, T型構造, 直線型 LiNC の3種類の異性体が見つかった。これらの構造パラメーターと結合エネルギーを表5にまとめた。ここで、Li(CN)の構造を表すパラメーターとして、Liと、CNの重心Gとの距離R,  $\Phi = \angle \text{LiGC}$ を用いた。これを図6に示す。

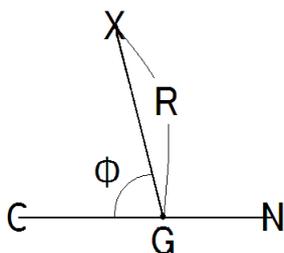


図6 R,Φの説明

表 5 LiCN の異性体構造と結合エネルギー(B3LYP 法)

	CN 間距離/Å	R/Å	$\Phi$	結合エネルギー/(kJ/mol)
直線型 LiCN	1.164	2.54	0°	473
T 型構造	1.176	1.91	106°	478
直線型 LiNC	1.163	2.31	180°	485

3つの異性体の間でCN間距離はほとんど変わらなかった。また、直線型 LiNC がもっとも安定であった。  
Natural Bond Orbital 解析法によって、3つの異性体の電荷分布を計算したところ、次の表6のようになった。

表 6 LiCN の異性体の電荷分布(B3LYP 法)

	Li	N	C
直線型 LiCN	+0.929	-0.488	-0.442
T 型構造	+0.925	-0.822	-0.103
直線型 LiNC	+0.971	-1.063	+0.092

表 6 より、どの異性体も Li<sup>+</sup> と CN<sup>-</sup> によるイオン結合性が強いことが分かった。

異性化反応の反応座標にそってポテンシャルエネルギーを計算した。具体的には、 $\angle\text{LiCN}$  を 0° から、180° ま  
で 12° ずつ変化させ、それぞれの  $\angle\text{LiCN}$  で、 $\angle\text{LiCN}$  を固定する条件のもとで構造最適化を行った(以下、全ての  
ポテンシャルポテンシャル曲線は、このように求めた)。Li (CN) の全電子エネルギーと、Li 原子と CN 分子の全電子  
エネルギーの和 との差 (結合エネルギーの符号をかえたもの) を求め、 $\Phi$  を横軸にとった図にプロットした。これ  
を図 7 に示す。2つの極大( $\Phi \approx 50^\circ$  と  $\Phi \approx 120^\circ$ ) と、3つの極小( $\Phi = 0^\circ$ , 105° 付近, 180°) があつた。 $\Phi =$   
0° , 105° , 180° の極小はそれぞれ直線型 LiCN, T 型構造, 直線型 LiNC に対応する。

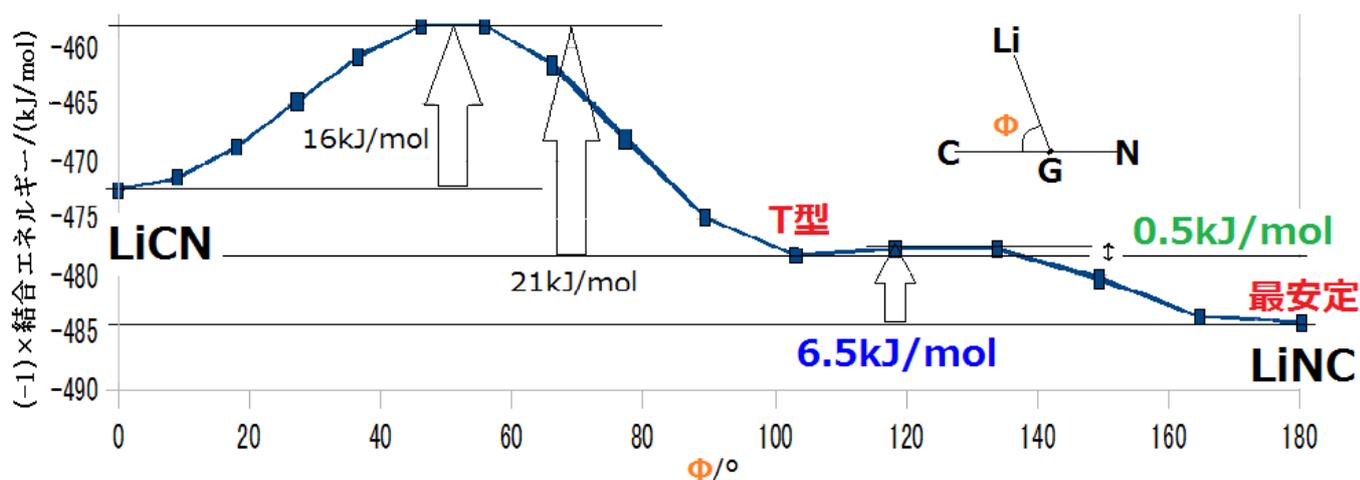


図 7 LiCN の異性化反応の反応座標  $\Phi$  にそってポテンシャルエネルギー (B3LYP 法)

直線型 LiCN と T 型構造との間のポテンシャル障壁は、直線型 LiCN からみて 16 kJ/mol , T 型構造からみて 21 kJ/mol であつた。T 型構造と直線型 LiNC との間のポテンシャル障壁は、T 型構造からみると 0.5 kJ/mol と小さく、直線型 LiNC からみると 6.5 kJ/mol であつた。LiCN の C-N 間の伸縮振動数を計算したところ 26 kJ/mol, LiNC

の Li-N 間の伸縮振動数を計算したところ 8.6 kJ/mol であった。また、CN<sup>-</sup>の回転定数を計算したところ 0.023 kJ/mol であった。もし、CN<sup>-</sup>が自由に回転できるとしたら、0.5 kJ/mol のポテンシャル障壁は、回転量子数の低い状態では越えられると予想される。よって、これらのポテンシャル障壁は低いと評価できる。このように、CN<sup>-</sup>は X<sup>+</sup>の周りに強く束縛されながらも、その周りを比較的自由に回れるであろうことが予想された。

X=Li のときと同様に、X=Na, K について異性化ポテンシャルを計算したところ、2つの極大( $\Phi = 50^\circ, 150^\circ$ 付近)と3つの極小(両端と  $\Phi = 100^\circ$ 付近)が見られた。最安定構造は、X=Li 場合と異なり、T型構造であった(図 8,9)。ただし、X=K の場合は結合エネルギーではなく、全電子エネルギーを図示した。

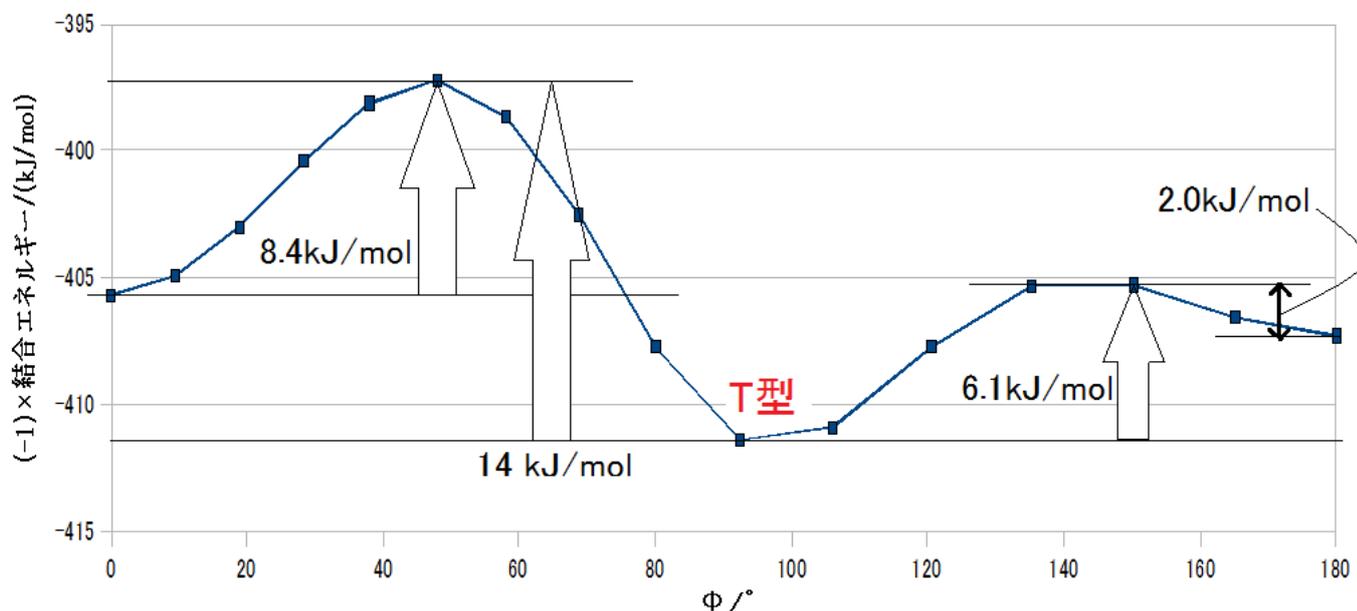


図 8 NaCN の異性化反応の反応座標  $\Phi$  にそったポテンシャルエネルギー (B3LYP 法)

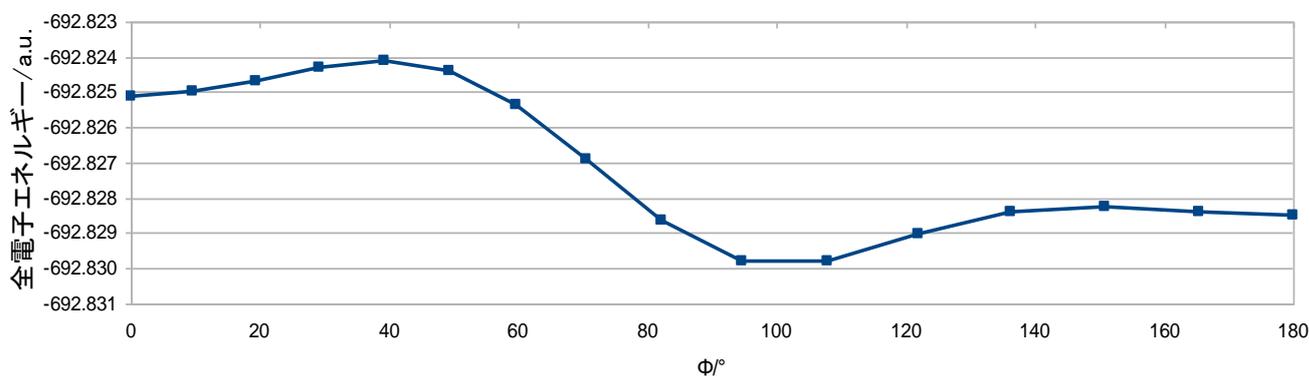


図 9 KCN の異性化反応の反応座標  $\Phi$  にそったポテンシャルエネルギー (B3LYP 法)

また、図 7, 8, 9 の各  $\Phi$  における R の値は、次の図 10 のようになった。

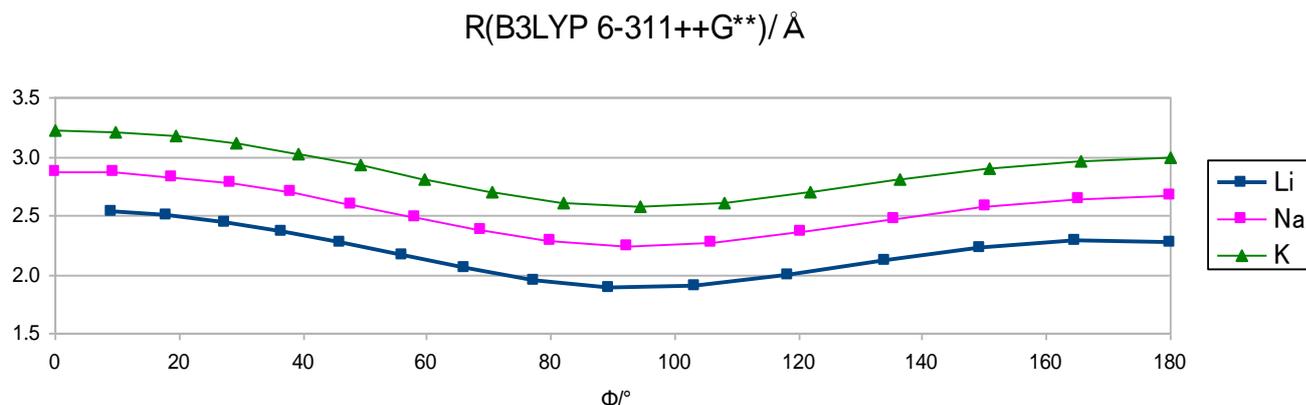


図10 X(CN)のΦにそつたRの値(B3LYP法)

(a-2) MPn, HF 法

異性化反応ポテンシャルの形状が、計算方法にどのように依存するかを調べるために、上記と同様の計算をMP4法で行つた。LiCN ⇌ LiNC 異性化反応ポテンシャルの極小点を調べたところ、直線型 LiCN, 直線型 LiNC および R = 1.90 Å, Φ = 101° の T 型構造が得られた。このうち、直線型 LiNC が最安定構造であった。この結果は、B3LYP 法による予測と一致している。

また、MP4 法で X = Na, K について異性化ポテンシャルを計算したところ、最安定構造は直線型 XNC であつた。これは、B3LYP 法による予測(T 型構造)とは異なつていた。実験によると X = Na, K のときの最安定構造は、T 型構造であることが知られている。一般に、計算に時間がかかるものの、非常に再現性が高い方法と認識されている MP4 法で、誤つた結果を導き出した点は、興味深い。

HF 法,MPn(n=2,3,4)法で、X=Na の場合の異性化反応ポテンシャルを計算したところ、図 11 のよつた。図 11~14 で図示するのは、全電子エネルギーである。ただし、MP2 法ではいくつかの角度で計算が収束せず、失敗したが、参考までに載せてある。比較的信頼できるとされている MP2 法で計算が失敗したのは、興味深い。また、X=Na の場合のポテンシャル曲線の形は、HF 法,MP3 法,MP4 法で、ほとんど同じであつた。

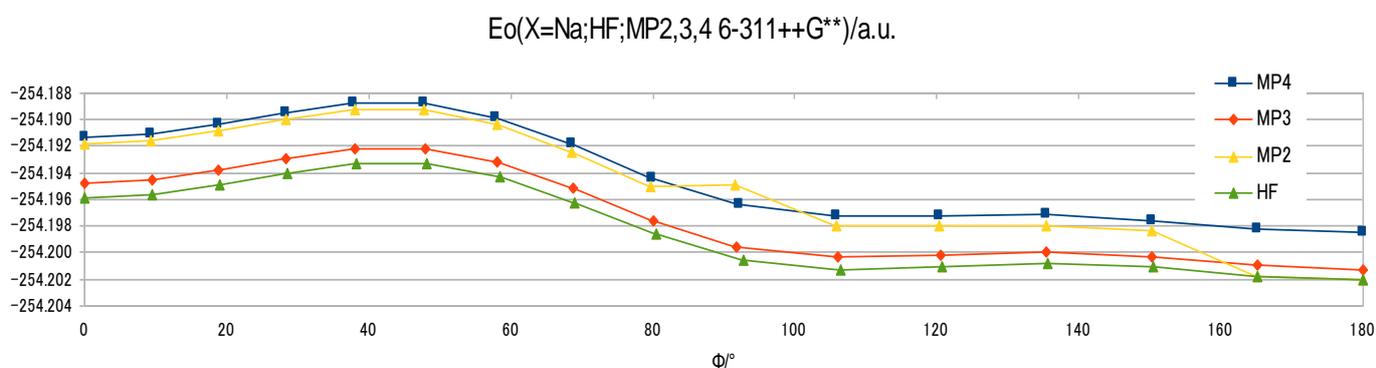


図 11 NaCN の異性化反応の反応座標Φにそつたポテンシャルエネルギー

また、MP2 法で、X=Na の場合の異性化反応ポテンシャルを計算したところ、図 11 のよつた。

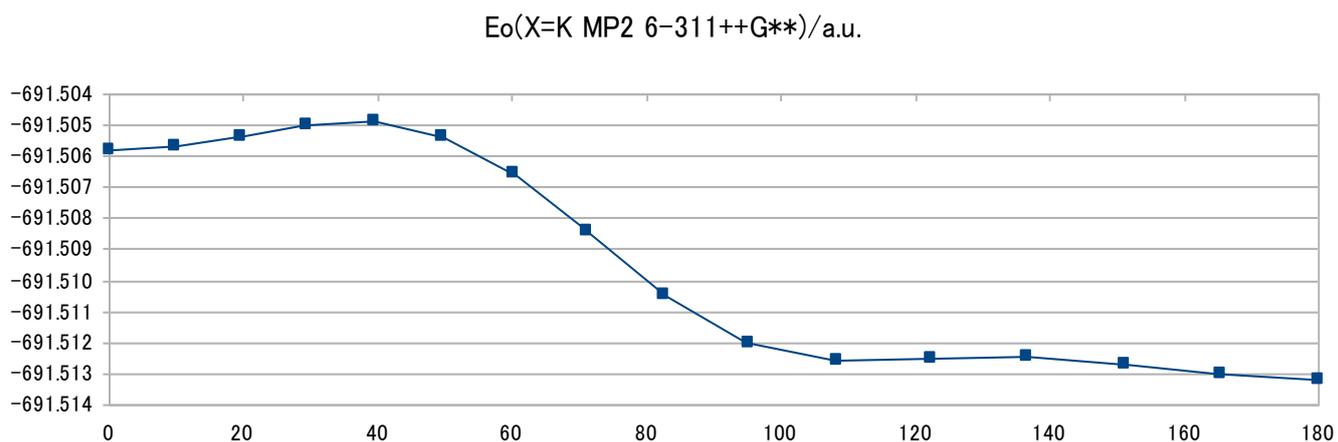


図 12 KCN の異性化反応の反応座標  $\Phi$  にそったポテンシャルエネルギー (MP2 法)

**(a-3) LiCN  $\rightleftharpoons$  LiNC**

MP2 法, 6-311++G\*\* で異性化反応ポテンシャルを計算したところ、図 13 のようになった。しかし、いくつかの角度で計算を失敗した。

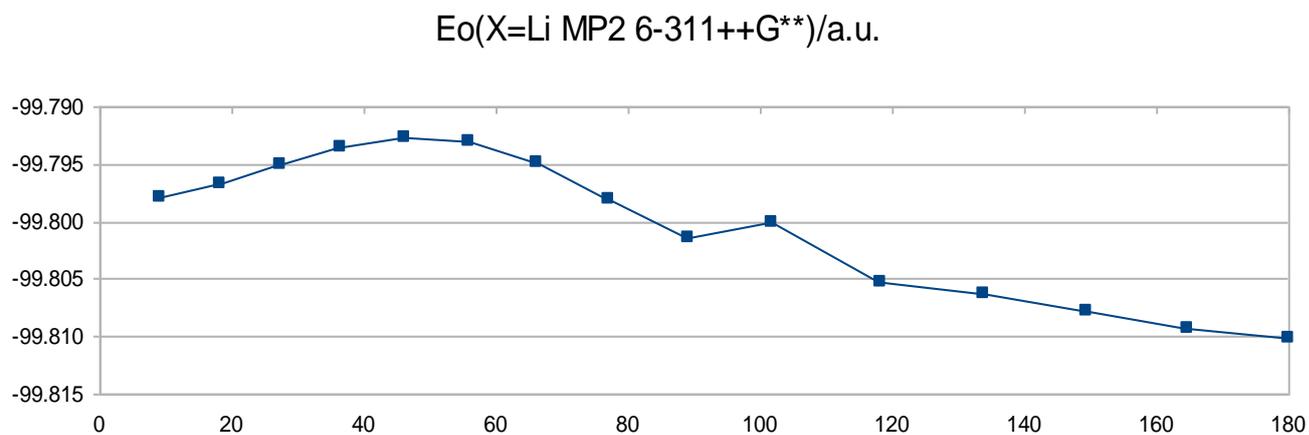


図 13 LiCN の異性化反応の反応座標  $\Phi$  にそったポテンシャルエネルギー (MP2 法)

MP3 法, cc-pVTZ で異性化反応ポテンシャルを計算したところ、図 14 のようになった。

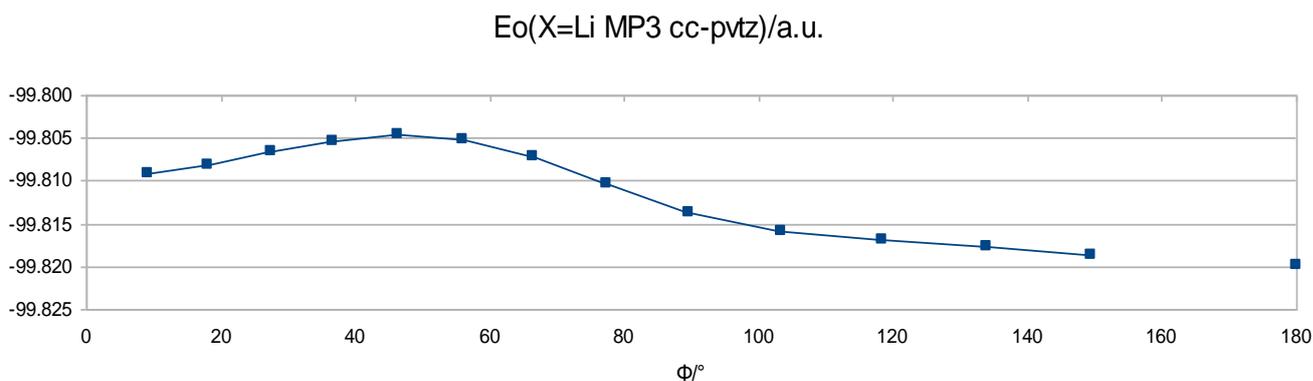
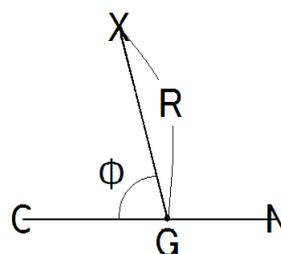


図 14 LiCN の異性化反応の反応座標  $\Phi$  にそったポテンシャルエネルギー (MP3 法, cc-pVTZ)

図 13,14 では、B3LYP 法, 6-311++G\*\* の場合と異なり、 $\Phi \approx 100^\circ$  に極小値(T 型構造)は見られなかった。しかし、 $\Phi \approx 100^\circ$  で構造最適化を行ったところ、次の表 7 の構造が見つかった。

表 7 Li(CN) の T 型構造

計算法	基底系	CN/Å	R/Å	$\Phi / ^\circ$
MP2	6-31++G**	1.202	1.93189	101.46690
MP2	6-311+G**	1.195	1.90026	99.41931
MP3	6-311++G**	1.178	1.91456	104.88911
MP4	6-311++G**	1.120	1.90075	100.68655
B3LYP	6-311++G**	1.176	1.90824	106.25283
CCSD	cc-pvtz	1.178	1.91488	104.81571
CISD	cc-pvtz	1.172	1.92673	107.70769
CIS	6-311++G**	1.305	1.88267	94.90252



ここで、CIS 法は、CI 法によって励起状態を求める方法である。

さまざまな計算法・基底系で、直線型 LiCN, T 型構造, 直線型 LiNC の最適化構造の全電子エネルギーを計算し、直線型 LiNC に対する相対エネルギーを計算したところ、次の図 15 のようになった。

相対エネルギー/(kJ/mol)

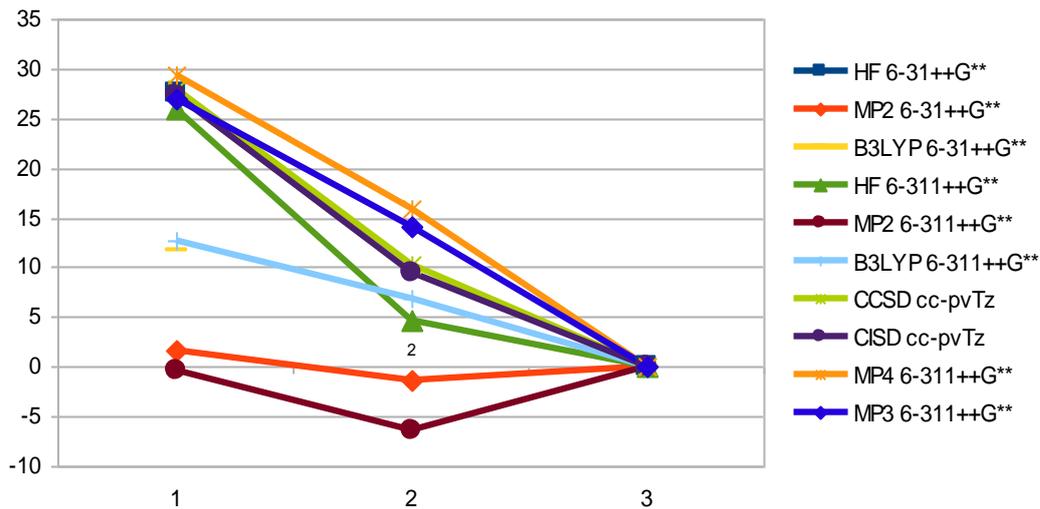


図 15 直線型 LiCN(1), T 型構造 (2), 直線型 LiNC(3) の 3 に対する相対エネルギー

ただし、B3LYP 法,6-31++G\*\*と HF 法, 6-31++G\*\*および HF 法, 6-311++G\*\*では、T 型構造は見つからなかった。図 15,16,17 の HF 法, 6-311++G\*\*の T 型構造の値は、参考までに載せてある。また、図 15 で、MP2 法での 2 つの結果は、他と異なり T 型構造が最安定となっている。比較的信頼できるとされている MP2 法での計算結果が、(おそらく)間違っているのは、興味深い。しかも、Li(CN)は非常に小さく単純な分子であることを考えると、非常に興味深い。

また、さまざまな計算法・基底系で、直線型 LiCN, T 型構造, 直線型 LiNC, Li+CN の最適化構造の全電子エネルギーを計算したところ、図 16 のようになった。ただし、Li+CN の値は、Li 原子の全電子エネルギーと、CN 分子の最適化構造の全電子エネルギーとの和である。

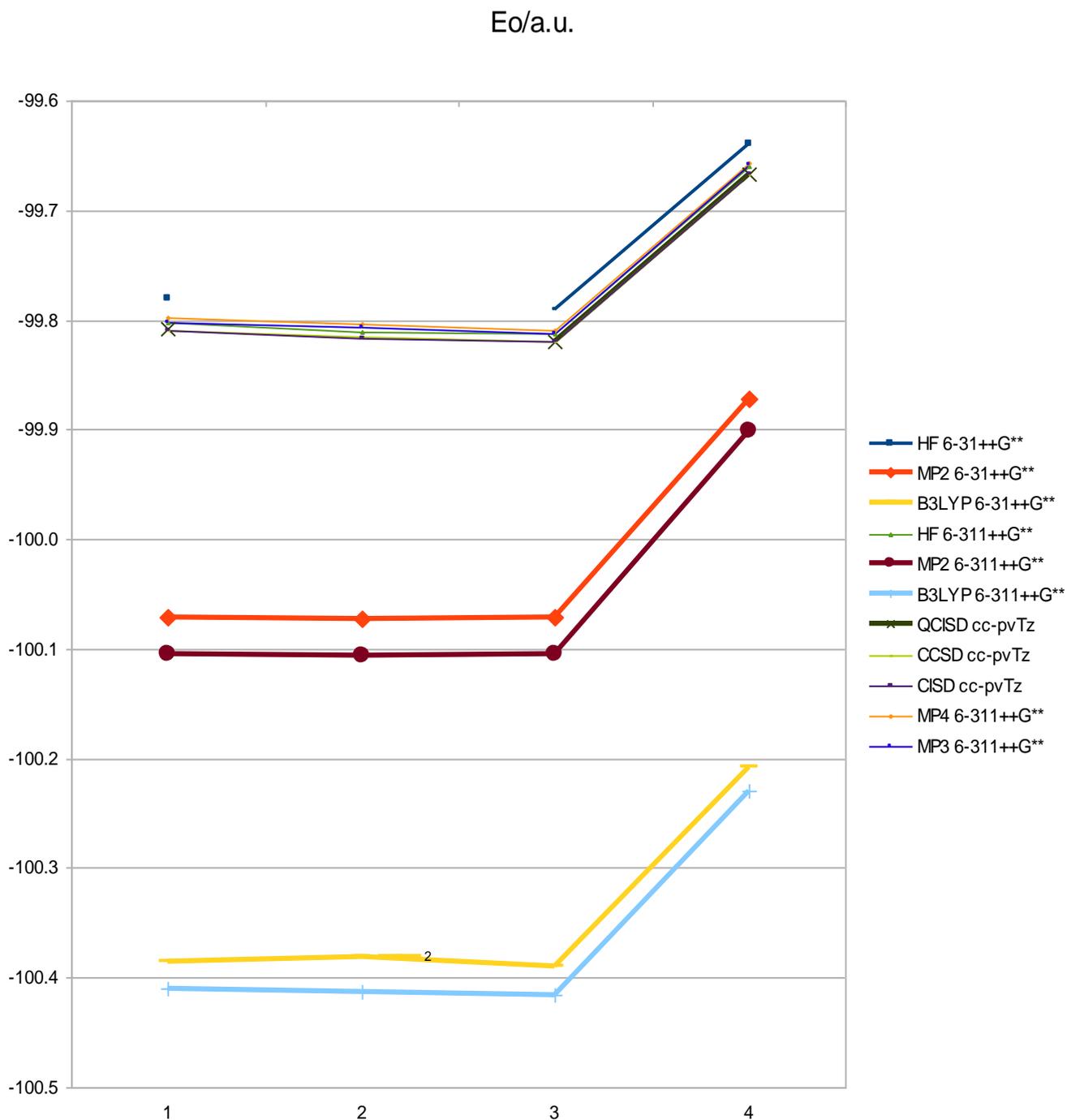


図 16 直線型 LiCN(1), T 型構造(2), 直線型 LiNC(3), Li+CN(4)の最適化構造の全電子エネルギー

図 16 から、直線型 LiCN, T 型構造, 直線型 LiNC の結合エネルギーを計算したところ、図 17 のようになった。ただし、例えば直線型 LiCN の結合エネルギーは、図 17 の Li+CN のエネルギーと直線型 LiCN のエネルギーの差として定義した。結合エネルギーは、零点振動エネルギーの分を補正した、解離エネルギーとは異なる。

結合エネルギー/(kJ/mol)

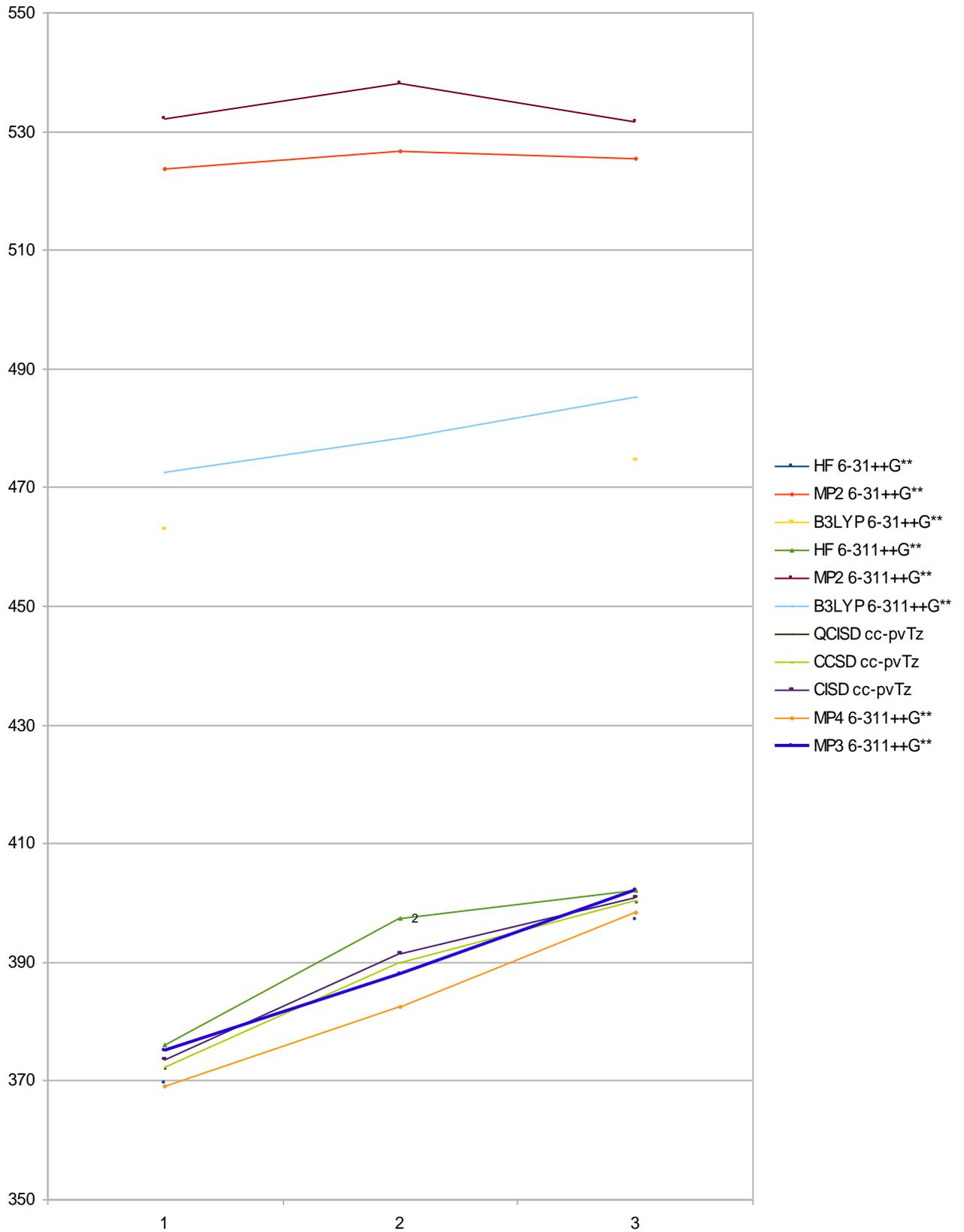


図 17 直線型 LiCN(1), T型構造(2), 直線型 LiNC(3)の結合エネルギー

図 15,16,17 で、最も信頼できるであろう CISD 法, QCISD 法, CCSD 法(それぞれ、基底関数系は cc-pVTZ)の結果は、ほとんど同じであった。

また、双極子モーメントを求めたところ、次の表 8 のようになった。

表 8 双極子モーメントの大きさ

モーメント/D

	LiCN	LiNC (T)	LiNC	CN
HF 6-31++G**	9.7519		8.9563	2.2445
MP2 6-31++G**	9.8424	7.3467	8.9724	2.2791
B3LYP 6-31++G**	9.3106	8.8096	8.9875	1.3678
HF 6-311++G**	9.6234	8.5879	8.9116	2.2507
MP2 6-311++G**	9.7114	7.1536	8.9232	2.2829
B3LYP 6-311++G**	9.1960	7.0403	8.9006	1.4043
QCISD cc-pvTz	9.4960		8.8075	2.1551
CCSD cc-pvTz	9.4931	7.1590	8.8145	2.1564
CISD cc-pvTz	9.4712	7.2287	8.8133	2.1964
MP4 6-311++G**	9.7158	7.1871	8.8741	2.2683
MP3 6-311++G**	9.6549	7.2594	8.9150	2.2789

ただし、B3LYP 法, 6-31++G\*\* と HF 法, 6-31++G\*\* および HF 法, 6-311++G\*\* では、T 型構造は見つからなかった。表 8 の B3LYP 法, 6-31++G\*\* と HF 法, 6-311++G\*\* の T 型構造の値は、参考までに載せてある。

X = Li の場合は、最安定構造は直線型 LiCN であったが、X = Na, K の場合は、実験によると T 型構造が最安定である。この違いの原因は不明である。

#### (a-4)分子の結合のモデル

X-(CN)結合をイオン結合と仮定し、X に +1, C に -q, N に (-1+q) の「点」電荷があるとした単純なモデルを考えた。このモデルに、B3LYP 法で計算した、 $\Phi$  がそれぞれの値での Li(CN) の最適化構造における C-N 間距離, Li-C 間距離を代入したところ、静電ポテンシャルは次の図 18 のようになった。これにより、 $\Phi \approx 110^\circ$  で極小値を取ることが示唆された。しかし、このモデルでは、ポテンシャルの最大値と最小値との差が 200kJ/mol 程度と、量子化学計算でのそれ(30kJ/mol)程度に比べて大き過ぎるなどの問題もあった。

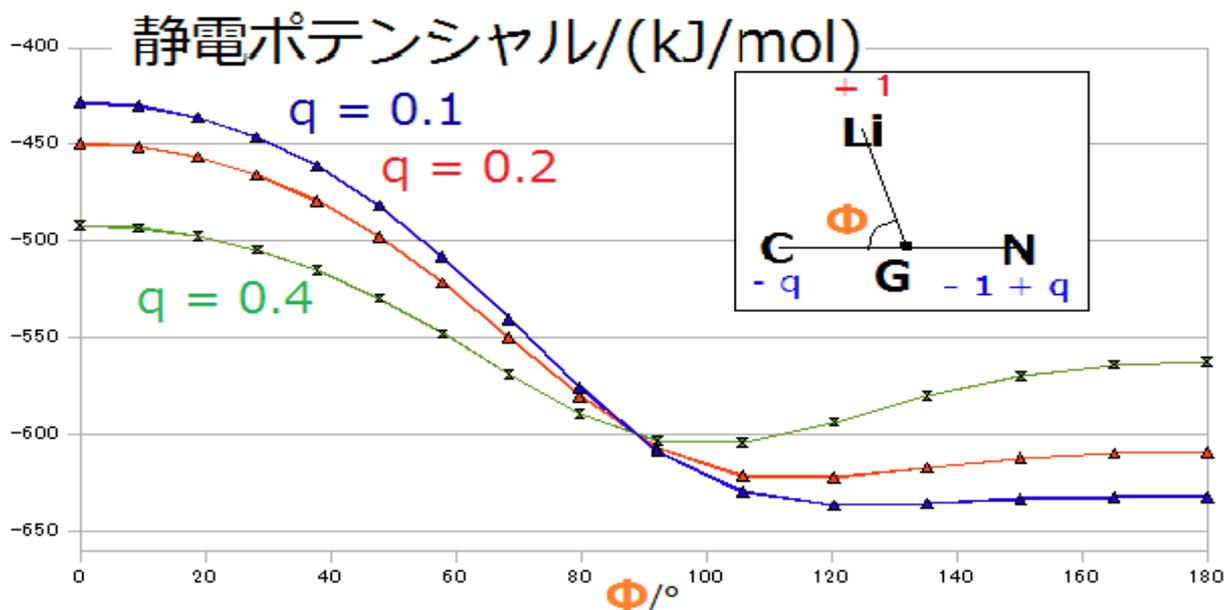


図 18 このモデルでの LiCN の静電ポテンシャル(B3LYP 法)

(b)  $\text{CH}_3\text{NC} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CN}$  反応の平衡定数などの計算を通しての量子化学計算法の評価

$\text{CH}_3\text{NC}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  の最適化構造における全電子エネルギー, 振動数, 回転定数, 双極子モーメントを計算し, 原理に示した式から平衡定数を求めた。また, opt=(calcf,ts)などで, この反応の遷移状態を計算し, 活性化エネルギーを求めた。結果を, 図 19~30, 表 9~20 に示す。ただし, 以下で反応エネルギーは,  $\text{CH}_3\text{CN}$  の全電子エネルギーから,  $\text{CH}_3\text{NC}$  の全電子エネルギーを引いたものである。また, 図 19~30 の 1,2,3,4,5 は, 順に, 基底関数系 6-31G, 6-311G, 6-31++G\*\*, 6-311++G\*\*, cc-pVTZ である。

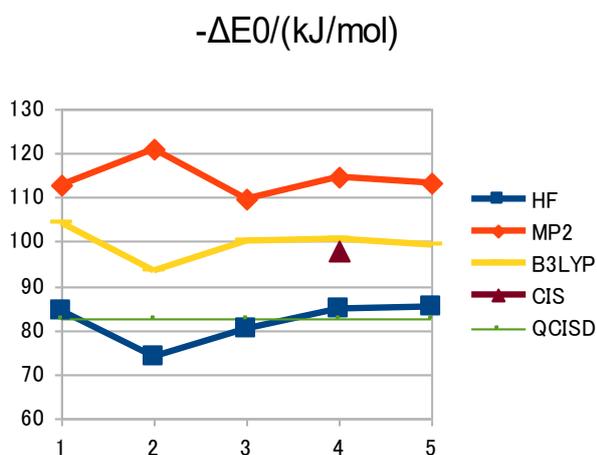


図 19 反応エネルギー

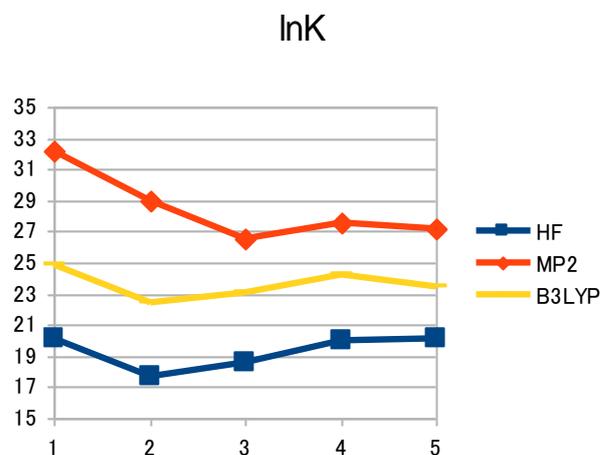


図 20 平衡定数(500K)

-E<sub>0</sub>/a.u.(CH<sub>3</sub>NC)

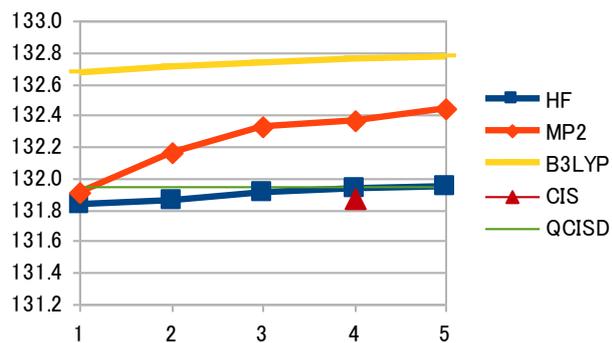


図 21 CH<sub>3</sub>NC の全電子エネルギー

-E<sub>0</sub>/a.u.(CH<sub>3</sub>CN)

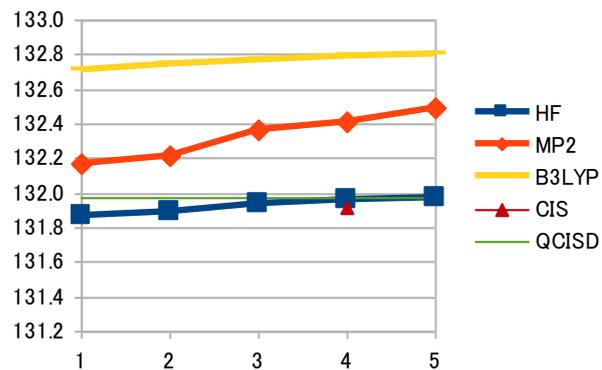


図 22 CH<sub>3</sub>CN の全電子エネルギー

-E<sub>0</sub>/a.u.(CH<sub>3</sub>NC)

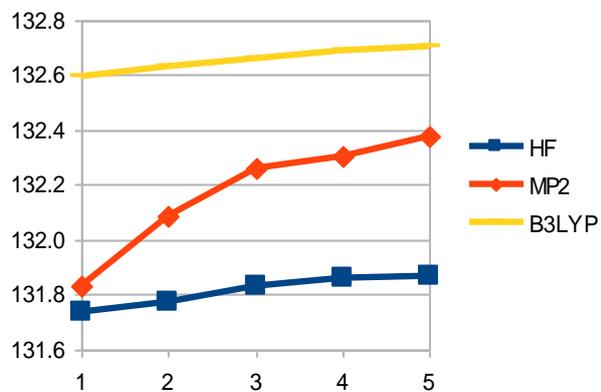


図 23 遷移状態の全電子エネルギー

ΔE<sub>a0</sub>/(kJ/mol)

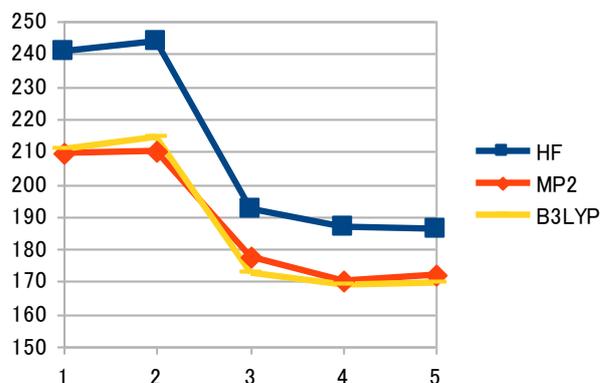


図 24 活性化エネルギー

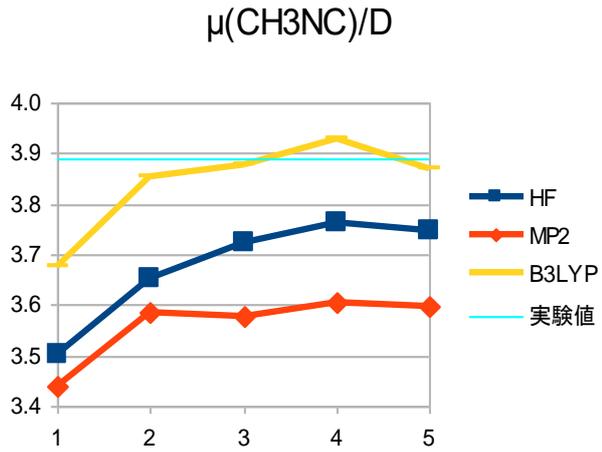


図 25  $\text{CH}_3\text{NC}$  の双極子モーメント

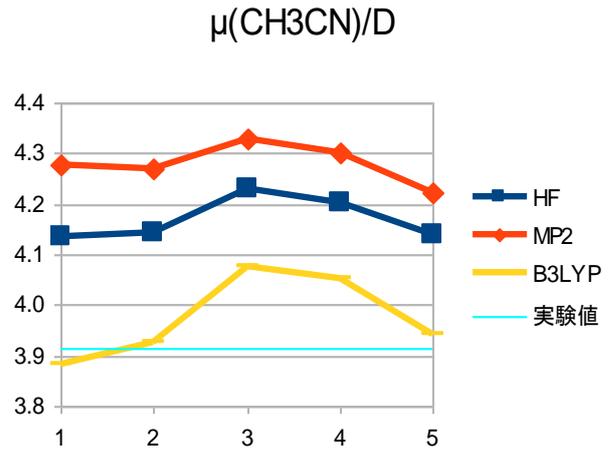


図 26  $\text{CH}_3\text{CN}$  の双極子モーメント

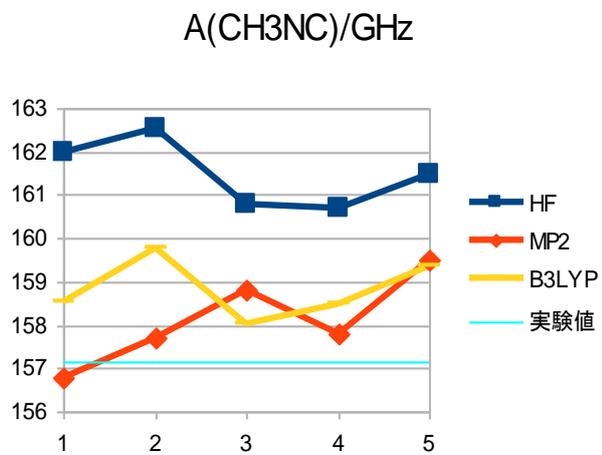


図 27  $\text{CH}_3\text{NC}$  の回転定数 A

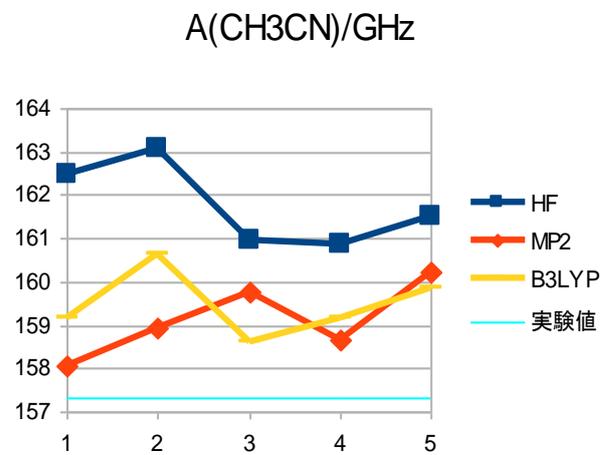


図 28  $\text{CH}_3\text{CN}$  の回転定数 A

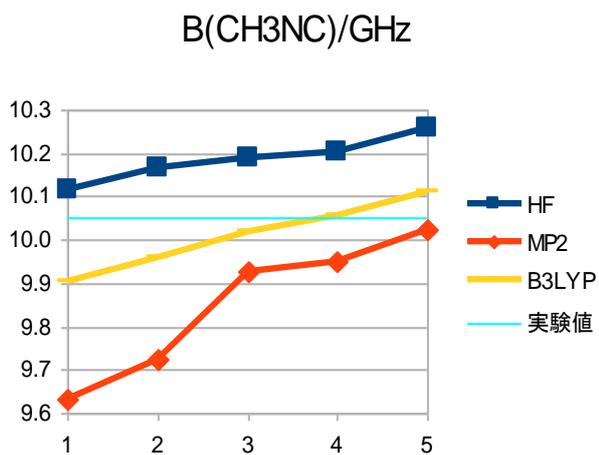


図 29 CH<sub>3</sub>NC の回転定数 B

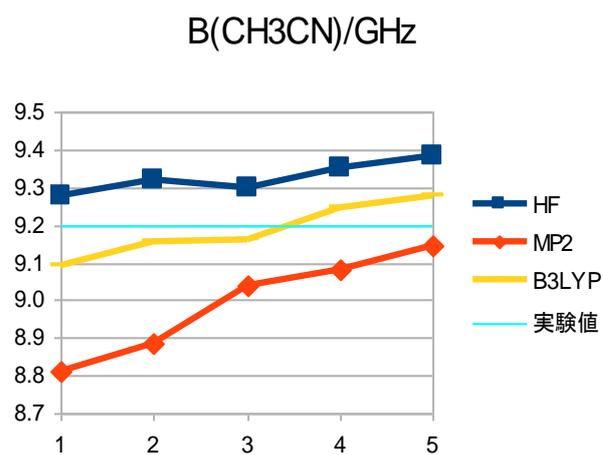


図 30 CH<sub>3</sub>CN の回転定数 B

表 9 反応エネルギー/a.u.

-ΔE0

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	84.251859	73.995870	80.520680	84.777110	85.216205
MP2	112.762680	121.126530	109.738050	114.576900	113.435700
B3LYP	104.165800	93.197084	100.113700	100.642400	99.278328
CIS				97.806420	
QCISD					82.475236

表 10 平衡定数(500K)

lnK

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	20.087255	17.724050	18.555600	20.028642	20.125483
MP2	32.202790	29.007715	26.518356	27.506677	27.214692
B3LYP	24.849120	22.413490	23.031160	24.192940	23.516061

表 11 CH<sub>3</sub>NC の全電子エネルギー/a.u.

CH<sub>3</sub>NC, -E<sub>0</sub>

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	131.833138	131.865201	131.905521	131.930496	131.943358
MP2	131.912940	132.164920	132.327006	132.367499	132.445739
B3LYP	132.675177	132.713130	132.730224	132.757937	132.768988
CIS				131.876392	
QCISD					131.941719

表 12 CH<sub>3</sub>CN の全電子エネルギー/a.u.

CH<sub>3</sub>CN, -E<sub>0</sub>

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	131.865228	131.893313	131.936190	131.962786	131.975816
MP2	132.165197	132.211084	132.368803	132.411114	132.488945
B3LYP	132.714726	132.748901	132.765836	132.796201	132.806801
CIS				131.913645	
QCISD					131.973132

表 13 遷移状態の全電子エネルギー/a.u.

CH<sub>3</sub>NC, -E<sub>0</sub>

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	131.741509	131.772240	131.832257	131.859394	131.872466
MP2	131.833123	132.084876	132.259465	132.302747	132.380164
B3LYP	132.594971	132.631373	132.664492	132.693557	132.704276

表 14 活性化エネルギー/a.u.

ΔE<sub>a0</sub>

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	240.573500	244.069000	192.353600	186.678790	186.127070
MP2	209.560230	210.156560	177.328210	170.007340	172.166370
B3LYP	210.580800	214.652520	172.579390	169.029000	169.899880

表 15 CH<sub>3</sub>NC の双極子モーメント/D

CH<sub>3</sub>NC, μ

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	3.5013	3.6532	3.7224	3.7649	3.7458
MP2	3.4382	3.5839	3.5783	3.6049	3.5970
B3LYP	3.6758	3.8536	3.8777	3.9279	3.8680
実験値	3.8900	3.8900	3.8900	3.8900	3.8900

表 16 CH<sub>3</sub>CN の双極子モーメント/D

CH<sub>3</sub>CN,  $\mu$

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	4.1351	4.1419	4.2285	4.2033	4.1388
MP2	4.2759	4.2693	4.3279	4.3013	4.2232
B3LYP	3.8826	3.9273	4.0774	4.0534	3.9413
実験値	3.9130	3.9130	3.9130	3.9130	3.9130

表 17 CH<sub>3</sub>NC の回転定数 A /GHz

CH<sub>3</sub>NC, A

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	161.97987	162.54280	160.78491	160.69214	161.47085
MP2	156.78798	157.71560	158.78783	157.79760	159.51574
B3LYP	158.53552	159.77196	158.02170	158.48887	159.35847
実験値	157.151	157.151	157.151	157.151	157.151

表 18 CH<sub>3</sub>CN の回転定数 A/GHz

CH<sub>3</sub>CN, A

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	162.47717	163.05645	160.96348	160.88241	161.51814
MP2	158.07834	158.93964	159.74911	158.65349	160.22766
B3LYP	159.18162	160.63381	158.62235	159.14719	159.86604
実験値	157.3	157.3	157.3	157.3	157.3

表 19 CH<sub>3</sub>NC の回転定数 B/GHz

CH<sub>3</sub>NC, B

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	10.11593	10.16437	10.18930	10.20376	10.25686
MP2	9.63333	9.72237	9.92541	9.94947	10.02564
B3LYP	9.90398	9.96064	10.01789	10.05657	10.11025
実験値	10.05290	10.05290	10.05290	10.05290	10.05290

表 20 CH<sub>3</sub>CN の回転定数 B/GHz

CH<sub>3</sub>CN, B

	6-31G	6-311G	6-31++G**	6-311++G**	cc-pVTZ
HF	9.27988	9.31858	9.29893	9.35423	9.38105
MP2	8.80880	8.88544	9.04005	9.08114	9.14632
B3LYP	9.09439	9.15319	9.16262	9.24581	9.27769
実験値	9.19899	9.19899	9.19899	9.19899	9.19899

図 19,21,22 において、QCISD,cc-pVTZ の結果が、HF 法の基底関数系が大きいところ(HF 極限)に近いのは、ただの偶然だろうが、興味深い。また、図 24 で、活性化エネルギーが MP2 法と B3LYP 法で、値が近いのも、偶然だろうが興味深い。

6-31G, 6-311G, 6-31++G\*\*での振動数の計算結果は、実験値と比較して、CH<sub>3</sub>NC, CH<sub>3</sub>CN の両方で次の傾向が見られた。

- ①HF 法では高振動数側にずれる
- ②MP2 法は比較的良好だが、(実験値が高振動数の)メチル基の振動は、高振動数側にずれる。また、N-C 伸縮振動は、低振動数側にずれる
- ③B3LYP 法は、比較的良好だが、わずかに高振動数側にずれる

なお、回転の分配関数を計算するとき、高温近似がよく合うようなので、高温近似を用いた。すなわち、原理に示した式から、

$$q^{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J (2J+1) \exp[-\beta B J(J+1) - \beta(A-B)K^2] \quad (1)$$

$$q_c^{rot} = \sqrt{\pi} \frac{1}{\beta B} \sqrt{\frac{1}{\beta A}} = \sqrt{\pi} \frac{T}{\theta_{R,3}} \sqrt{\frac{T}{\theta_{R,1}}} \quad (2)$$

であるが、(1),(2)に計算結果を代入した結果は、ほとんど変わらなかった。例えば、CH<sub>3</sub>CH の回転定数は、B3LYP 法,cc-pVTZ では、

$$A=159.86604 \text{ GHz}$$

$$B=9.27769 \text{ GHz}$$

であったが、これを(1),(2)に代入すると、

$$q^{rot} = 1.6072 \dots \times 10^4$$

$$q_c^{rot} = 1.6067 \dots \times 10^4$$

$$q_c^{rot} / q^{rot} = 0.9997 \dots$$

を得た。なお、(1)の計算は、私が C 言語で組んだ、以下のプログラムで実行した。これは、(1)の和を J=1000 で打ち切る近似をしているが、これが十分な近似であることは、プログラムを実行してみると分かる。

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>

long double f(double J, double K, double A, double B, double R, double T) {
    long double x;
    x=(2*J+1)*exp(-(B*J*(J+1)+(A-B)*K*K)/(R*T));
    return x;
}

int main(void) {
    double J=0, K;
    long double S=0;
    double R=0.008314472;
    double d;
    double T, A, B;
    printf("Tを入力\n");
    scanf("%lf", &T);

    printf("Aを入力\n");
    scanf("%lf", &A);

    printf("Bを入力\n");
    scanf("%lf", &B);

    for (J=0; J<=1000; J++) {
        for (K=-J; K<=J; K++) {
            S=S+f(J, K, A, B, R, T);
        }
        d=-log10(f(J, 0, A, B, R, T)/S);
        printf("J, S, d=%4.0lf, %lf, %9.4lf\n", J, S, d);
    }

    printf("q(rot)=%lf", S);

    return 0;
}
```

## 6.文献

…以下は、本論文の図表番号や参考にした内容

### (i)引用文献

- (a)武藤俊之助・他 5 名(編)『物性物理学講座 3 化学物理 I』昭和 33 年,共立出版,p.3 図 1,2…図 1
- (b)原田義也『量子化学 上巻』2007 年,裳華房,p.285 表 11・2…表 0
- (c)永瀬茂・岡崎廉治『分子理論の展開』2002 年,岩波書店,p.54 表 2.8…それぞれ表 1,2
- (d)原田義也『量子化学 下巻』2007 年,裳華房,p.213 表 19・17,p.180 表 19・5,p.181 表 19・6…それぞれ表 3,4,5
- (e)日本化学会(編)『第 5 版 実験化学講座 12 計算化学』平成 16 年,丸善,p.101 図 2・3…図 4
- (f) <http://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/doc/catdoc.pdf>…CH<sub>3</sub>NC の回転定数 A,B および双極子モーメントの大きさ(実験値)
- (g) <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd163.pdf>…CH<sub>3</sub>CN の回転定数 A,B および双極子モーメントの大きさ(実験値)

### (ii)参考文献

- ・(a)の本,pp.1-77…Born-Oppenheimer 近似,分子の回転,2.(a-1)(a-2), RHF 法,Roothaan-Hall の式
- ・(b)の本…電子相関,変分法, 2.(a),SCF 法,STO,GTO
- ・(c)の本,pp.48-54.CC 法,SAC-CI 法
- ・(d)の本…2.(b)(c)(d)(f)(g),GVB 法
- ・(e)の本,pp.2-23,34-42…2.(b)(c)(d)(f)(g)
- ・米沢貞次郎・他 4 名『改訂 量子化学入門(下)』(第 2 版),1969 年,化学同人 pp.373-400…RHF 法,Roothaan-Hall の式
- ・P.W.ATKINS(著),千原秀樹・中村亘男(訳)『アトキンス物理化学(上)』2001 年,東京化学同人,p.141,228-234…順に、実在気体の標準状態,平衡定数
- ・P.W.ATKINS(著),千原秀樹・中村亘男(訳)『アトキンス物理化学(下)』2001 年,東京化学同人,pp.501-510,648-670…順に、分子の回転,分子分配関数
- ・久保亮五(編)『大学演習 熱・統計力学(修訂版)』1998 年,裳華房,p.324-345…分子分配関数
- ・John H.K(著),中川一郎(訳)『分子統計熱力学入門』1974 年,東京化学同人…分子分配関数
- ・中原勝『集合体の熱力学・統計力学』2007 年,岩波書店…分子分配関数
- ・Szabo,Attila;Ostlund,Neil S.(著),大野公男・阪井健男・望月裕志(訳)『新しい量子化学 下』1988 年,東京大学出版会…post-SCF 法,独立電子対近似
- ・Robert G.Parr, Weitao Yang(著),狩野 覚・関 元・吉田元二(訳)『原子・分子の密度汎関数法』1996 年,シュプリンガー・フェアラーク東京…密度汎関数法
- ・後藤憲一・他 5 名『詳解 理論応用量子力学演習』1982 年,共立出版,pp.198-200,350-354…VB 法