

用語解説(20)

『基礎理論(4)』

—分子軌道の理論—

加藤重樹

東京大学教養学部 〒153 目黒区駒場 3-8-1

Ab Initio MO Method (非経験的分子軌道法)

分子軌道法により分子の電子状態を求める際、原子積分の評価に実験値などの経験的数値を用いず“第1原理から”(ab initio の意味)計算をおこなう方法。現在では計算方法や計算機の進歩により分子の電子状態を計算する中心的な方法となっている。多電子系の波動関数は、1電子軌道関数(分子軌道)をもとにして組み立てられるが、対象とする分子の電子状態の特性により種々の選び方がある。ハートリー・フォック法はその代表例である。また、1電子軌道関数は基底関数の線形結合により表わされる。波動関数は変分法を用いて求められるが、近似の程度は多電子波動関数および基底関数の選び方により決まり、信頼できる結果を得るためには対象とする分子系の電子構造についての考察が必要となる。最近、電子相関の効果を計算する種々の方法が開発され比較的小さな分子では kcal/mol の精度で分子の変化に伴うエネルギーの変化が予測できるようになった。また、重い原子を含む系に対しては内殻電子の影響を有効ポテンシャルで評価する方法も開発され、この近似の範囲内では周期律表の全ての原子を含む系について相対論的效果も考慮に入れて取り扱うことが可能となった。

Basis Set (基底関数系)

分子軌道関数は原子軌道関数の線形結合で表わされることが多い(LCAO 近似)。この原子軌道関数の組を basis set と呼ぶ。現在の分子軌道計算では種々の basis set が用いられているが、代表的なものは minimal, double zeta および double zeta plus polarization basis set である。minimal basis set は各原子軌道に対して1個の原子軌道関数(基底関数)を用いる最も簡単なものである。double zeta basis set は1つの原子軌道に対して2個の原子軌道関数を用い、分子が形成されることによって原子軌道が伸縮する効果を含めたものである。また、double zeta plus polarization basis set は double zeta basis set に加え、s型原子軌道にはp軌道、p型原子軌道にはd軌道を用意し、化学結合の生成に伴ない原子軌道が分極する効果を考慮に入れたものである。以上の他、より定量的な計算をおこなうために完全に近い basis set が用いられることもあり extended basis set と呼ばれる。更に、分子の Rydberg 状態が負イオンの状態の計算に用いる basis set もある。原子軌道関数は計算を簡単化するためガウス型関数の線形結合で表わされることが多い。現在では各原子についての標準的な basis set が幾通りか提案されている。

Cluster Approximation (クラスター近似)

固体表面に吸着している原子や分子の電子状態を計算すると

き固体の方は事実上無数の原子を含み、それら全てを考慮に入れて分子軌道法により計算することは極めて困難である。したがって、固体を構成する原子の内、吸着している原子、分子と強く相互作用している原子を切り出して取り扱う近似法がある。これは、固体をクラスターで代用することからクラスター近似と呼ばれる。この方法は原子、分子の表面への吸着により生成する化学結合の性質を調べる上で有用であるが、固体の電子状態がバンド構造をもっていることの効果をはじめ固体固有の性質による効果が欠落している。クラスター近似を改良する試みも幾つかはなされている。また原子クラスターへの原子、分子の吸着に関する実験的研究も最近では盛んにおこなわれ、クラスターと固体の性質の相異についても明らかになってきている。

Configuration Interaction (CI, 配置間相互作用)

多電子系の電子相関エネルギーを求める方法の1つである。多電子系の電子状態は普通ハートリー・フォック近似などの1体近似で取り扱われるが、この方法では2個以上の電子の衝突、すなわち電子相関の効果が考慮されていない。この電子相関の効果をハートリー・フォック波動関数よりエネルギーの高い電子配置をハートリー・フォック波動関数に混ぜることにより評価することができる。CI法は波動関数を多数の電子配置関数の線形結合で表わし、その係数を変分法により求める方法である。CI法では電子配置としては、ハートリー・フォック配置のような参照配置から1電子、2電子の励起配置を含めることが多い。このようなCI法をSD(single and double)CI法という。また分子の励起状態や化学反応を取り扱う場合、複数の参照配置を用いることがある(MRDCIと呼ばれる)。このときはCI波動関数を構成する1電子軌道関数の選択に注意を払う必要がある。上のSDCI法では電子数の増加に対する電子相関エネルギーの増加の関係、すなわち size consistency が満足されていないが、この欠点を補うために4電子励起の効果を半経験的に評価する方法も提案されている。

Energy Gradient Method (エネルギー勾配法)

化学反応や固体表面への分子の吸着過程のポテンシャル面は多数の原子核座標の関数である。この多次元曲面上での反応過程の機構を論じる際、その極小点や鞍点などの平衡点の性質が重要な役割を果たす。これらの点を分子軌道計算によるエネルギーを用いて探すのはポテンシャル面が多次元であるとき非常に困難である。しかし、ポテンシャルエネルギーの核座標についての1次や2次の微分値がわかれば容易にそれらの点を求めることができる。エネルギー勾配法はハートリー・フォック、MCSCF、CI法により得られる分子系のエネルギーの微分をこれらの波動関数が変分条件を満足することを利用して解析的に計算する方法である。この方法の発展により多原子分子系の安定構造、力の定数、化学反応の遷移状態の構造を計算することが容易になった。また、化学反応の反応座標に沿う核配置の変化を追跡することが可能となり、その結果に基づいて反応経路に沿う原子核の運動が論じられている。エネルギー勾配法は2次、3次微分にまで拡張され、現在では多原子分子の化学反応を取り扱う上での中心的方法の一つとなっている。

Multi-Configurational SCF Method (MCSCF, 多配置 SCF 法)

化学結合の生成、消滅を伴う化学反応や励起分子の断熱ポテンシャルを計算しようとするときハートリー・フォック近似では不十分なことが多い。MCSCF法は分子系の波動関数を幾つかの電子配置を表わす配置関数の重ね合わせとして表わし、配置関数の線形結合の係数および1電子軌道関数(分子軌道関

TECHNICAL TERMS (20)

数)を変分法により求める方法である。この方法は化学反応や固体表面へ分子の吸着過程を記述する断熱ポテンシャル面を広い範囲にわたって計算するのに適している。MCSCF法の難点の1つは電子配置関数の選び方に任意性がある点であったが、最近、化学結合の生成と消滅に関係する軌道からつくられる全ての電子配置を考慮に入れるCAS (Complete Active Space) SCF法が開発され実用的な方法となった。また、原子価結合法の原子軌道を変分法で求めるGVB (Generalized Valence Bond)法も固体表面の電子構造や固体表面への分子の化学吸着を記述するのによく用いられるが、これはMCSCF法の1種とみなすことができる。特に、多電子波動関数を2電子関数をもとにして表現するGVB-PP (perfect pairing)法は計算が容易であり、化学結合についての明解な物理的描像が得られるため広汎に用いられている。

Hartree-Fock Method (ハートリー・フォック法)

多電子系の波動関数を1つのスレーター行列式を用いて表わす方法。この近似によると系内の個々の電子は他の電子がつくる平均的な場の中で運動することになり、独立電子模型ともいわれる。ハートリー・フォック法には、 α 電子と β 電子が同じ軌道関数に入るRHF法と異なる軌道関数に入るUHF法がある。前者は主として閉殻の電子構造をもつ分子、後者は開殻の電子構造をもつ分子に適用される。この方法を用いると分子の安定構造などがよく再現されることが知られている。またクーブマンズ (Koopmans) の定理が成り立つため分子のイオン化ポテンシャルの近似値を求める際にも用いられる。RHF法は $H_2 \rightarrow H+H$ のように閉殻構造をもつ分子が開殻構造をもつ原子や分子に解離するような場合には適用できない。UHF法では原理的にはこのような状態も記述することができるが、波動関数が S^2 の固有関数になっていないので注意を要する。ハートリー・フォック近似によると分子の全電子エネルギーの99%以

上を得ることができるが、化学反応などを取り扱う際には十分でない。この方法はCJ法など電子相関の効果を取り入れた、さらに厳密な方法の出発点となっている。

X α 法

多電子系の波動関数をハートリー・フォック近似で求める際、2電子の交換ポテンシャルを電子密度 $\rho(r)$ の1/3乗に比例する局所ポテンシャルで置きかえて計算する方法。この局所交換ポテンシャルはスレーターにより電子ガスに対して求められたもので

$$V_{X\alpha}(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3}$$

で表現される。ここで、 α はパラメータであり、電子ガスのときは1となるが分子や固体では0.6~0.8の値がとられる。この方法はハートリー・フォック・スレーター法とも呼ばれ、固体の電子構造や固体表面での分子の吸着の問題に広く用いられている。最近では X_α ポテンシャルの代わりにより精密な交換・相関ポテンシャルが用いられることが多く、これらを総称してlocal density functional法といわれる。この方法の特徴は、ハートリー・フォック法では非局所的ポテンシャルである交換ポテンシャルを局所的なポテンシャルに置き換えるため、多重散乱理論と結びつけて多電子系の波動関数を求めることができる点にある。また、電子相関の効果の一部を有効ポテンシャルを通じて取り入れることができる。

- 1) “分子理論と分子計算”, 樋口 編 (共立出版, 1986).
- 2) サボ オストランド: “新しい量子化学”, 大野, 阪井, 望月 訳 (東大出版会, 1987).
- 3) S. Wilson: “Electron correlation in molecule”, (Oxford University Press, 1984).

用語解説の予告

9巻2号から本号までの3回は“いまだこれまで分子の電子構造の理論予測が可能か?”という観点から、分子軌道計算分野で指導的な役割を果たしておられる先生方において用語解説を執筆して戴きました。

9巻4号からの3回は表面や界面で起きている現象を理解する上で有用な基礎理論を連載いたします。

9巻4号: 基礎理論 (5) — 界面電気現象の理論

9巻5号: 基礎理論 (6) — コロイド安定性の理論

9巻6号: 基礎理論 (7) — 吸着の理論

“このような分野の用語解説が欲しい”という会員の皆様の御要望がありましたら、是非とも日本表面科学会事務局 (Tel. 03-812-0266) までご連絡下さい。