

分子の励起状態の量子化学

加藤 博史*
中辻 博**

1. はじめに

分子の励起状態として、たとえば、安定な分子が光吸収によって電子が高いエネルギー準位に遷移する、いわゆる電子遷移による励起状態をここでは取り上げることにする。励起分子という考え方や研究はすでに古くから行なわれてきたが、最近、いろいろな測定手段や技術の進歩に伴って、励起分子の分子構造とか電子状態がかなり正確に把握されるようになり、また、光化学の発展に伴って励起した分子の反応性に関する知見も深くなってきている。このような事実を基礎にして、励起状態に関する理論的取扱いも再び各分野で取り上げられるようになってきている¹⁻⁵⁾。この解説では、励起状態の取扱い法の紹介を主眼とし、これに最近の文献にあらわれた非経験的計算やすべての原子価電子を考慮した半経験的方法による計算結果を紹介することにする。

励起分子を考える場合、図1に示されるようなポテンシャル曲線がよく使われる。図は2原子分子 AB の核間距離 R_{AB} に対し、ポテンシャルエネルギーをプロッ

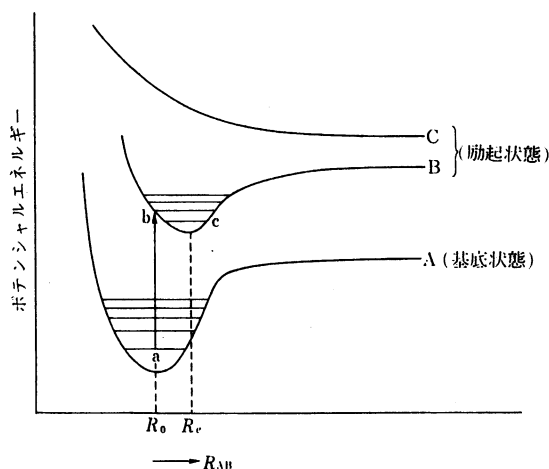


図1 2原子分子のポテンシャル曲線

* KATO Hiroshi 京都大学助教授 (工学部) 工博
** NAKATSUJI Hiroshi 京都大学 (工学部)

トしたもので、曲線Aは基底状態、B、Cは励起状態のポテンシャル曲線を表わし、横線は振動準位を表わす。曲線A、Bのエネルギー最少の位置は R_0 、 R_c で表わし、それぞれの状態の平衡核間距離であり、曲線Cには曲線の谷がない。光励起においては、矢印で示すように、基底状態のa位置から垂直に——そのときの核間距離を保ちながら——励起状態のbに励起される***。励起状態Bでは、直ちにエネルギーを失ってc位置に落ちつき、準安定な状態となり、この場合にはスペクトルの解析によって励起分子の分子構造の知見が得られる。一方、曲線Cに励起された場合、励起分子は直ちに解離し、当然この場合には励起分子の構造は問題にならない。実際には、励起状態のポテンシャル曲線は数も多く、相互に交叉したりして、複雑な様相を示すし、また、多原子分子では、核配置を決定するパラメーターも多く、その数だけの次元のポテンシャル曲面をもつことになる。詳細については本号の西本氏の解説や文献(2)などを参照されたい。理論的取扱いの主眼は、励起エネルギーを求めることであり、励起状態のポテンシャル曲線、あるいは平衡距離 R_c を算出すること、また、励起状態の電子分布を明らかにし、その物理的、化学的性質を明らかにすることにある。

励起状態を考慮するにあたって、もう一つ重要なことは電子スピンの問題である。図2には、偶数個の電子をもった分子の基底状態、被占分子軌道 i の1個の電子が空分子軌道 k へ励起した励起状態 ($i \rightarrow k$) の電子配置を示した。基底状態の波動関数 ϕ_0 を簡単のため、次の形のSlater 行列式で示す。

$$\phi_0 = \|\dots i\bar{i}\dots j\bar{j}\|$$

ここで、分子軌道 i は α スピン、 \bar{i} は β スピンをもつとする。

$i \rightarrow k$ の電子遷移による励起状態は、スピン多重度の

*** この励起状態を垂直励起状態 (vertical excited state) といい、またこの垂直励起を理論的に裏づけたものを Franck-Condon の原理という。

表 1 簡単な化合物の基底状態と励起状態の分子構造²⁾

分子	基 底 状 態		励 起 状 態		ΔE (cm^{-1})
	状 態	構 造 (\AA , 度単位)	状 態	構 造 (\AA , 度単位)	
BH ₂	$C_{2v}(^2A_1)$... $(1b_2)^2(3a_1)$	BH=1.18 \angle HBH=131	$D_{\infty h}(^2B_1(\pi))$... $(1b_2)^2(1b_1)$	BH=1.17 \angle HBH=180	~5150
CH ₂	$D_{\infty h}(^3\Sigma_g^-)$... $(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$	CH=(1.029) \angle HCH=180	$D_{\infty h}(^3\Sigma_u^-)$... $(1\pi_u)(3d\pi_g)$	CH=(1.079) \angle HCH=180	70634
			$C_{2v}(^1A_1)$... $(1b_2)^2(3a_1)^2$	CH=1.11 \angle HCH=102.4	x
			$D_{\infty h}(^1B_1)$... $(3a_1)(1b_1)$	CH=1.05 ₆ \angle HCH \approx 180	$x+7100$
NH ₂	$C_{2v}(^2B_1)$... $(3a_1)^2(1b_1)$	NH=1.024 \angle HNH=103.4	$C_{2v}(^2A_1)$... $(3a_1)(1b_1)^2$	NH=1.00 ₄ \angle HNH=(144)	10249
H ₂ O	$C_{2v}(^1A_1)$... $(3a_1)^2(1b_1)^2$	OH=0.956 \angle HOH=105.2	$C_{2v}(^1B_1)$... $(1b_1)(3p a_1)$	OH=1.01 ₆ \angle HOH=106. ₉	80624.8
BO ₂	$D_{\infty h}(2\pi_g)$... $(1\pi_u)^4(1\pi_g)^3$	BO=1.265 ₂ \angle OBO=180	$D_{\infty h}(2\pi_u)$... $(1\pi_u)^3(1\pi_g)^4$	BO=1.302 ₅ \angle OBO=180	18291.5 ₉
CO ₂	$D_{\infty h}(^1\Sigma_g^+)$... $(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$	CO=1.1621 \angle OCO=180	$C_{2v}(^1B_2)$... $(b_2)(a_1)$	CO=1.246 \angle OCO=122 \pm 2	46000
NO ₂	$C_{2v}(^2A_1)$... $(4b_2)^2(6a_1)$	NO=1.1934 \angle ONO=134.1	$C_{2v}(^2B_1)$... $(4b_2)(6a_1)^2$	NO=1.314 \angle ONO=121.0	40125.9
			$D_{\infty h}(^2\Sigma_u^+)$... $(1\pi_g)^4(3p\sigma)$	NO=1.1 ₃ \angle ONO=180	(58309)
SO ₂	$C_{2v}(^1A_1)$... $(b_2)^2(a_1)^2$	SO=1.4321 \angle OSO=119.5	$(C_{2v}(^3B_1))$... $(a_1)(b_1)$	SO=1.494 \angle OSO=126.1	25766.9
			(C_s) —	SO=1.53 \angle OSO=109.1	41413
HCN	$C_{\infty h}(^1\Sigma^+)$... $(\sigma)^2(\pi)^4$	HC=1.064, CN=1.156 \angle HCN=180	$C_s(^1A'')$... $(a'')(a')$	HC=1.14 ₀ , CN=1.297 \angle HCN=125.0	52256.4
			$C_s(^1A'')$ $(a')(a'')^2(a'')$	CH(1.41), CN=1.334 \angle HCN=114.5	(54620)
HCO	$C_s(^2A')$... $(a'')^2(a')$	HC=(1.08), CO=1.19 ₈ \angle HCO=119.5	$C_{\infty v}(^2A''(\pi))$... $(\pi)^4(\pi^*)$	HC=1.04 ₄ , CO=1.187 \angle HCO=180	9294.0
HCF	$C_s(^1A')$ —	HC=(1.121), CF=1.314 \angle HCF=101.6	$C_s(^1A'')$ —	HC=(1.121), CF=1.297 \angle HCF=127.2	17287
HNO	$C_s(^1A')$... $(a'')^2(a')$	HN=1.063, NO=1.212 \angle HNO=108.6	$C_s(^1A'')$... $(a')(a'')$	HN=1.036, NO=1.241 \angle HNO=116.3	13154.4
NH ₃	$C_{3v}(^1A_1)$... $(1e)^4(3a_1)^2$	NH=1.0173 \angle HNH=107.8	$D_{3h}(^1A_2'')$ $(1a_2'')(3sa_1)$	NH=1.08 \angle HNH=120	46135
C ₂ H ₂	$D_{\infty h}(^1\Sigma_g^+)$... $(1\pi_u)^4$	CH=1.058, CC=1.208 \angle HCC=180	$C_{2h}(^1A_u)$... $(1\pi_u)^3(1\pi_g)$	CC=1.38 ₈ \angle HCC=120	42197.7
H ₂ CO	$C_{2v}(^1A_1)$... $(1b_1)^2(2b_2)^2$	CH=1.102, CO=1.210 \angle HCH=121.2	$C_s(^3A'')$... $(2b_2)(2b_1)$	CO=1.31 ₂ $\alpha=35^*$	25194
			$C_s(^1A'')$... $(2b_2)(2b_1)$	CH=1.09 ₃ , CO=1.32 ₃ \angle HCH=119, $\alpha=31^*$	28188

* out of plane angle.

表 2 Walsh 則による分子の基底状態の形と価電子数 [()内の数字]

分 子	分 子 の 形 (価 電 子 数)
AH ₂	直線形 (4); 歪曲形 (5~8)
AB ₂ , ABC	直線形 (16以下), 歪曲形 (17~20), ほぼ直線形 (22)
HAB	直線形 (10以下), 歪曲形 (10~14), ほぼ直線形 (16)
HAAH	直線形 (10), 歪曲平面状 (12), 歪曲非平面状 (14)
AH ₃	平面状 (6 以下), 三角錐 (7~8)

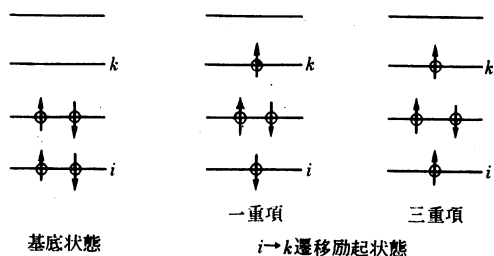


図2 偶数個の電子をもつ基底状態と一電子遷移励起状態

一重項, 三重項のものがあられ, それぞれ

一重項

$${}^1\phi_{i \rightarrow k} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \|\dots i \bar{k} \dots j \bar{j}\| - \|\dots \bar{i} k \dots j \bar{j}\| \}$$

三重項

$$\begin{cases} {}^3\phi_{i \rightarrow k} (1) = \|\dots i k \dots j \bar{j}\| \\ (2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \|\dots i \bar{k} \dots j \bar{j}\| + \|\dots \bar{i} k \dots j \bar{j}\| \} \\ (3) = \|\dots \bar{i} \bar{k} \dots j \bar{j}\| \end{cases}$$

と与えられる。

このように, 分子軌道が2個ずつの電子で占められた(閉殻構造)基底状態より励起状態に移ると, 1個のみ電子をもつ分子軌道があらわれる状態(開殻構造)をとるようになる。こうしたスピン状態のちがいが, また励起状態と基底状態に対応する分子軌道 i や k がまったく等しいと考えてよいかどうか, こうしたことが励起状態の理論的取扱いで考慮せねばならない対象になる。

以下, 励起分子の構造とそれを簡単に予測する Walsh 則の紹介, 励起状態の理論的取扱い法, その具体例の順序で述べる。なお, 共役化合物の π 電子状態については別に西本氏の解説が行なわれているので, あわせて参照されたい。

2. 簡単な励起分子の構造と Walsh 則

図1で示したように基底状態と励起状態で, その平

衡核間距離 R_0 と R_e が等しくないとした。表1に Herzberg の著書²⁾より簡単な分子についての分子構造の実測値を転載した。原子価角のみに注目しても, たとえば, BH₂ は基底状態で歪曲形(点群 C_{2v}), 励起状態では直線状(点群 $D_{\infty h}$)と開き, 逆に CO₂⁺では, 励起によって直線状から歪曲形に変わる。これらの変化を定性的に説明する理論の一つに Walsh の与えた Walsh 則がある^{6,13)}。表2には, 2, 3の分子の形状とその価電子数との関係を示したが, この予測の正しさは, 表1の CO₂ と SO₂, HCN と HCO の基底状態の原子価角の値をみていただければ納得できると思う。

Walsh はこの予測を次のような考察から導いている。AH₂ 型分子で, 原子価角の変化に対して各分子軌道の軌道エネルギーを定性的にプロットすると図3のようになる。なお, 各分子軌道を構成する原子軌道は表3に示す。分子の全エネルギーがこの被占分子軌道のエネルギー和で表わされるとすると*, 価電子4個の場合, 直線形では $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2$ の電子配置となり, 歪曲形では $(2a_1)^2(1b_2)^2$ となるが, 図2の分子軌道エネルギーの大きさよ

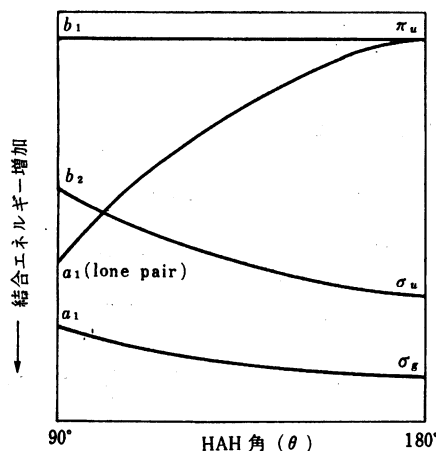
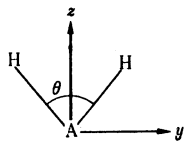


図3 AH₂ 分子の軌道エネルギーと原子価角

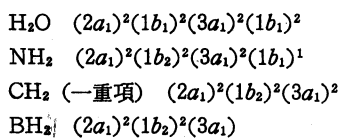
* Walsh の理論は, Hückel 法あるいは拡張 Hückel 法に基礎をおくと考えてもよい。

表3 AH₂ 分子の分子軌道と原子軌道

既約表現	歪曲形 (C _{2v})		直線形 (D _{∞h})		
	原子A	水素	原子A	水素	既約表現
a ₁	s, z	h ₁ +h ₂	s	h ₁ +h ₂	σ _g
b ₂	y	h ₁ -h ₂	y	h ₁ -h ₂	σ _u
b ₁	x		x		π _u
(a ₁)	-s+z+h ₁ +h ₂		z		



り、直線形が安定となる。つぎに価電子5個となると、直線形では $(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2(\pi_u)$ となり、歪曲形では $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)$ となるが、 π_u 軌道は $3a_1$ 軌道より不安定となるため、分子の形状としては歪曲形をとりやすくなる。このように他の型の分子についても、角度変化に対する分子軌道のエネルギー変化の傾向を考察することによってその分子の形状を推定していくのであって、その結果の一部がさきほどの表2にまとめられている。以上は基底状態についてであるが、励起状態についてもこの考察を拡張する。たとえば、H₂O, NH₂, CH₂ (一重項), BH₂ については基底状態の電子配置は次のようになる。



なお、これらの化合物は価電子数は5~8で、Walsh則の示すように基底状態では歪曲形であり、原子価角の実測値も140~100°の間にある、これらの分子が励起した場合、たとえばBH₂の $(3a_1) \rightarrow (1b_1)$ 励起を考える。図2より原子価角が大きくなるに従って、 $3a_1$ 軌道を除いて他の被占軌道は同じか、または安定化する傾向にあり、励起分子の形状は直線形に向かう。表1でみられるように、実測でもBH₂の場合、 $(3a_1) \rightarrow (1b_1)$ の遷移による励起分子では直線状となり、同様に一重項CH₂も、 $(3a_1) \rightarrow (1b_1)$ 遷移ではほぼ直線状、NH₂では原子価角が大きくなっており、Walsh則による予測とみごとに一致する。なお、H₂Oの場合、酸素の3s, 3pという空軌道への遷移、いわゆるRydberg遷移が観測されているが、この場合、ほぼ原子内の遷移とみなされるので、分子の形状には関係なく、実測でも基底状態と原子価角は

ほとんど変化がないことが認められる。

このように、最低励起状態の分子構造は、電子1個多い化合物の基底状態の構造に類似し、また化合物Aのカチオン、アニオンの構造は、それぞれ価電子1個増減した化合物の構造よりある程度推測されるなど、Walsh則は簡単な理論で分子の形状(原子価角の変化)の予測について成功を収めているが、一方、その理論的裏づけや批判もまた行なわれている⁷⁾。

3. 励起分子に対する分子軌道法

前の節で見てきたように、励起分子の電子状態は、一般に、開殻電子構造をもっている。開殻電子構造をもつ状態を分子軌道法によって記述することを考えてみよう⁸⁾。

いま、固定した原子核(A, B, ..., N)のつくる場の中を電子(μ, ν, \dots)が運動している系を想像しよう。この系に対するハミルトニアン演算子は、磁氣的相互作用を無視すれば、

$$\mathcal{H} = \sum_{A>B}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} + \sum_{\mu}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mu} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{A\mu}} \right) + \sum_{\mu>\nu}^n \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad (1)$$

と書ける。この系に対する波動関数を $\phi(1, 2, \dots, n; A, B, \dots, N)$ と書く。1, 2, ..., n は電子の空間座標とスピン座標、A, B, ..., N は核の座標を示す。いま考えている系では、核の座標はパラメーターとしてしか含まれていないから、これをまとめて R_N と書く。

$$\phi = \phi(1, 2, \dots, n; R_N) \quad (2)$$

解くべき方程式は

$$\mathcal{H}\phi = E\phi \quad (3)$$

であり、得られた解のうち最低のエネルギー固有値 E_0 をもつ状態が基底状態であり、より高いエネルギー固有値をもつものが電子励起状態と呼ばれるものである。

さて、電子はスピンの自由度をもっているから、この問題を考えよう。スピン角運動量の演算子を $\mathbf{S} = \sum_{\mu} \mathbf{S}_{\mu}$ とすれば、任意の方向(z 方向とする)の成分 S_z と \mathbf{S}^2 の間には、

$$[\mathbf{S}^2, S_z] = \mathbf{S}^2 S_z - S_z \mathbf{S}^2 = 0 \quad (4)$$

なる関係があり、さらに式(1)の \mathcal{H} は、スピン座標を含まないので

$$[S^2, \mathcal{H}] = 0, [S_z, \mathcal{H}] = 0 \quad (5)$$

なる関係 (\mathcal{H}, S^2, S_z はすべて可換である) がある。いま、式(3)の ϕ に縮退がないとすると、式(4), (5)の要請より、 ϕ は、同時に S^2 および S_z の固有関数でなければならない⁹⁾。

さて、1電子関数の規格直交した完全系 $\{\phi_i\}$ ($i=1, \dots, \infty$) (ϕ_i はスピン座標も含んでいるとする) があるとする。このとき、 ϕ_i からつくられる n 次の行列式

$$\Psi_K = (n!)^{-1/2} \det \{ \phi_{k_1}(1), \phi_{k_2}(2), \dots, \phi_{k_n}(n) \} \\ K; k_1 < k_2 < k_3 < \dots < k_n \quad (6)$$

をつくれれば (これも ∞ 個できる)、 ϕ は Ψ_K によって常に展開できる^{10,11)}。

$$\phi = \sum_K C_K \Psi_K \quad (7)$$

ところで、式(3)を解くことは、一般には不可能であるから、波動関数の形に対して、何らかの仮定をおく。仮定された波動関数を Ψ とすれば、式(3)の状態 ϕ に最も近い Ψ は、必要条件として、次の変分原理を満たす⁹⁾。

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau \\ \delta E = 0 \quad (8)$$

さらに付加条件として

$$\delta \langle \Psi | \Psi \rangle = 0 \quad (9)$$

まず、 ϕ_0 に対する試行関数を変分原理によって決め、次に、 ϕ_0 に直交する形の励起状態に対する試行関数を仮定すれば、この試行関数のうち、最良のものは、やはり、式(8), (9)と同様の変分原理を満たす。

Ψ の形を決める場合に注意しなければならないことは、それが S^2 および S_z の固有関数になっていなければならないことである。式(8)の変分原理は、仮定する Ψ によって指定される空間的な対称性およびスピン多重度のうち、最低のエネルギーをもつ状態を求めるのに、しばしば用いられる。基底状態と励起状態が上に述べた場合のように空間対称性やスピン多重度によって、基底状態と区別できない場合には、上に述べたのとは別の変分法を用いることになる¹²⁾。このような場合にしばしば用いられる安易な方法は、励起状態として、それ以下のすべての単位の近似関数に直交するものを用いることである¹⁴⁾。

今までに述べたことは、分子の基底状態、励起状態にかかわらず成立することであるが、次に、分子の励起状態の研究に際して、しばしば用いられる方法を具体的に紹介する。方法的には、配置間相互作用の方法が、最も

一般性のあるものである。

3-1 配置間相互作用の方法 (CI 法)

いま、規格化され互いに直交している分子軌道 (MO) の組 $\{\phi_i\}$ が、たとえば、Hückel 法や閉殻分子に対する SCF 法¹³⁾などによって、すでに求められているとする。これらの分子軌道を使って、考えている対称性 (R) に属し、しかも、同じスピン多重度 (S) に属する電子配置 (一般には、数個の行列式の和で表わされる) $\phi_i({}^S R)$ の組をつくり、これらの有限個の線型結合によって、状態 $\phi({}^S R)$ を近似する。

$$\phi({}^S R) = \sum_i C_i \phi_i({}^S R) \quad (10)$$

この形に仮定された波動関数のうち、最低のエネルギーに属する状態は、変分原理、式(8), (9)より、

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{1})\mathbf{C} = 0 \quad (11)$$

を満たさなくてはならない^{10,11)}。ここに E はエネルギー、 $\mathbf{1}$ は単位行列、 \mathbf{C} は式(10)の係数 C_i のつくる縦ベクトル、 \mathbf{H} は

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{H} | \phi_j \rangle \quad (12)$$

のつくる行列である。たとえばベンゼンの場合基底状態は ${}^1A_{1g}$ であるが、最底励起状態では、一重項、三重項はそれぞれ、 ${}^1B_{2u}$, ${}^3B_{1u}$ の対称性を持ち、上の方法によって計算される¹⁴⁾。

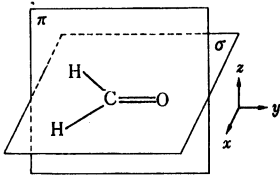
いま、出発の分子軌道の組として、閉殻構造に対する SCF MO¹³⁾ を用いた場合には、基底配置と1電子励起配置の間の行列要素、式(12)がゼロになるという Brillouin の定理が成立する^{11,15)}。また、ハミルトニアン演算子、式(1)は、2電子演算子までしか含んでいないから、式(12)の ϕ_i と ϕ_j とを構成する MO が、三つ以上異なるときには、明らかに、 H_{ij} はゼロになる¹⁴⁾。 H_{ij} の値を計算するのはめんどろな仕事であるが、その一般的な公式^{14,16)}を使えば、いくぶん楽になる。

上に述べた、配置間相互作用の方法は、非常に一般的なものであり、式(10)に含める配置の数を十分に大きくとれば、いくらでも精度を上げることができる。その際、収束性の問題が出てくるが、一般に、1電子関数の組として、1粒子密度行列を対角化する自然スピン軌道 (natural spin orbital) を用いれば、最も早い収束が期待できる^{10,17)}。またこの方法は、普通の Hartree-Fock 型の SCF 法に取り入れられていない、電子相関の問題を考慮する一般的な方法でもある¹⁰⁾。エチレンの励起状態についての種々の方法の比較については、Dunningら¹⁸⁾の文献¹⁸⁾、および表4を参照されたい。

上に述べた方法で、ホルムアルデヒドの最低の励起状態 (A_2 ; おもな配置は $n \rightarrow \pi^*$ 型の励起配置) を考えよう。ホルムアルデヒドの基底状態 (A_1) は、軌道近似では、

$$\phi_0(A_1) = |\sigma_1(a_1)|^2 |\sigma_2(a_1)|^2 |\sigma_3(a_1)|^2 |\sigma_4(a_1)|^2 |\sigma_5(b_2)|^2 |\sigma_6(a_1)|^2 |\pi_1(b_1)|^2 |n(b_2)|^2$$

と書ける¹⁹⁾。 σ は σ 面内にある軌道を、 π は π 面内の軌道を表わす。 n と書いた軌道は、 σ 面内にはあるが、孤立電子対の性格の強い軌道である。分子軌道を原子軌



道の1次結合で表わす近似 (LCAO MO 近似) を採用し、基底状態の SCF MO を求めると、同時に、上の MO 以外に、次の対称性をもつ見かけの軌道 (virtual orbital) が得られる。

$$[\pi_2(b_1)]^0 [\sigma_7(a_1)]^0 [\sigma_8(b_2)]^0 [\sigma_9(a_1)]^0$$

この見かけの軌道を用いて励起配置をつくり、1電子励起配置のみを考えることにすれば、最低励起状態は、式(10)に相当して

$$\phi(A_2) = C_1 \phi_{n \rightarrow \pi_2}(A_2) + C_2 \phi_{\sigma_8 \rightarrow \pi_2}(A_2) + C_3 \phi_{\pi_1 \rightarrow \sigma_8}(A_2)$$

と書ける。SCF MO を用いれば、基底状態は、1電子励起配置のみを考える段階では変化をうけず、 $\phi_0(A_1)$ によって表わされる。Dunning, McKoy の非経験的な計算¹⁹⁾によれば上の $\phi(A_2)$ 状態の展開の係数は一重項励起について $C_1 = 0.97845$, $C_2 = -0.20650$, $C_3 = -0.00080$ であり、遷移エネルギーは、3.60 eV となる。励起状態を $\phi(A_2) = \phi_{n \rightarrow \pi_2}(A_2)$ の一項で近似すると、遷移エネルギーは 4.03 eV で、上の CI による励起状態のエネルギー低下は 0.43 eV である。なお、実測値は 4.3 eV であり、この場合には、実測値との一致はむしろ、一項近似 (この近似を virtual MO 近似と呼ぶことがある) の場合のほうが良くなっている。

3-2 SCF 法

上に述べた配置間相互作用の方法では、式(10)のような単一行列の線型和によって、ある状態を近似した。しかしながらここに述べる SCF 法では、単一行列式で状態を近似する。たいていの安定な分子は基底状態では、

S^2 および S_z の固有値はともにゼロであるから、次のような閉殻構造をもつ単一行列式 (ただし、 $\{\varphi_i\}$ は規格直交系をなすとす)る

$$\phi_0 = (2n)^{-1} \det \{ \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2) \dots \varphi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\varphi_n(2n)\beta(2n) \} \quad (13)$$

で、基底状態を近似しても、スピンの問題は起こらない [式(13)で表わされる状態は、常に、 S^2 および S_z の固有関数で、固有値はともにゼロである。また、式(13)の属する既約表現は、常に全対称である]。しかしながら、開殻構造をもつ状態では、 S^2 の固有関数となるためには、一般には単一行列式で表わすことは不可能である。 S^2 の固有関数を単一行列式で表わすことができるのは、開殻軌道に縮退がなければ、開殻軌道のすべてに α スピンの電子または β スピンの電子が1個ずつはいつているような場合だけである。たとえば、次のような配置だけである。下の例は、三重項の場合である。

$${}^3\phi = (4!)^{-1} \det \{ \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\varphi_2(3)\alpha(3)\varphi_3(4)\alpha(4) \} \quad (14)$$

このことのために、開殻構造に対する SCF 法は、大きな制限をうける。

開殻構造に対する SCF 法について見る前に、まず、閉殻構造に対する SCF 法を簡単に復習しよう¹⁹⁾。式(13)の配置に対する、ハミルトニアン、式(1) (ただし、今の場合電子数は $2n$ 個) の期待値は

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \quad (16)$$

である。ただし、

$$H_i = \int \varphi_i^*(\mu) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_\mu - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{A\mu}} \right\} \varphi_i(\mu) d\tau_\mu$$

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\mu) (1/r_{\mu\nu}) \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j(\mu) (1/r_{\mu\nu}) \varphi_j^*(\nu) \varphi_i(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu \quad (17)$$

である。(13)の配置を構成する軌道の組のうち、最良のものは、式(8)および式(9)を用いると、次の方程式を満たさなければならないことが示される。

$$F\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (i=1, \dots, n) \quad (18)$$

式(16)が、閉殻構造に対する、Hartree-Fock-Roothaan の SCF 方程式と呼ばれるもので、演算子 F は、次式

で定義される。

$$F = H + \sum_i^n (2J_i - K_i)$$

$$H(\mu) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_\mu - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{A\mu}} \quad (19)$$

$$J_i(\mu) = \int \frac{e^2 \varphi_i^*(\nu) \varphi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu$$

$$K_i(\mu) = \varphi_i(\mu) \int \frac{e^2 \varphi_i^*(\nu) P_{\mu\nu}}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \quad (20)$$

ここに、 $P_{\mu\nu}$ は、電子 μ と電子 ν を交換する演算子である。 J_i はクーロン反発演算子、 K_i は交換反発演算子と呼ばれる。また、式(18)の ε_i は i 番目軌道のエネルギー (orbital energy) と考えてよいもので、 i 番目の軌道からのイオン化ポテンシャルは、イオン化によってすべての軌道がまったく変わらないとすれば、 $-\varepsilon_i$ に等しい (Koopmans の定理)。

以上で閉殻構造の SCF 法の復習を終えて、開殻構造の SCF 法に話をもちこよう。開殻構造の SCF 法は、大きく分けて、二つに分類される。一つは系の閉殻部分の軌道には、式(13)のときと同じく、 α スピンの電子と β スピンの電子二つがはいるとするものであり、制限 (restricted) 法といわれる。もう一つは、 α スピン電子の属する軌道と β スピン電子の属する軌道とが異なっているものとするもので、非制限 (unrestricted) 法といわれる。以下に、この二つの方法を説明する。

3-2-1 制限法

ここでは、Roothaan によって提出された方法²⁰⁾ の紹介をする。まず、規格直交化した軌道を二つの組 $\{\varphi_c\}$ と $\{\varphi_o\}$ に分類する。全波動関数は、一応、数個の Slater 行列の和であるとし、各 Slater 行列は、 $\{\varphi_c\}$ の組の軌道に 2 個の電子、 $\{\varphi_o\}$ の組から選んだ軌道に 1 個の電子がはいっているものとする。以下 $\{\varphi_c\}$ の軌道は k, l で、 $\{\varphi_o\}$ の軌道は m, n で、全体を通して i, j で書くことにする。次に、これらの全波動関数のうち、エネルギー期待値が次のように書ける場合だけを問題にする。ただし、式(1)の第 1 項は、いまの議論に関係がないので、省いて考える。

$$E = 2 \sum_k H_k + \sum_{k,l} (2J_{kl} - K_{kl})$$

$$+ f [2 \sum_m H_m + f \sum_{m,n} (2a J_{mn} - 2b K_{mn})$$

$$+ 2 \sum_{k,m} (2J_{km} - 2K_{km})] \quad (21)$$

f は、開殻分子軌道の占有率であり、開殻軌道中の電子数を、それらの軌道にはいりうる最大の電子数で割った

ものである。 a, b は、目的としている状態によって決まる数である。第 1, 2 項は、閉殻部分、第 3, 4 項は開殻部分、最後の項は閉殻部分と開殻部分の相互作用のエネルギーを表わしている。開殻部分に縮退がなければ、普通の分子の二重項、三重項状態では、 $f = \frac{1}{2}$, $a = 1$, $b = 2$ である。

式(21)を $\delta \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0$ という条件下で変分すると、 θ_{ij} を $\theta_{ij} = \theta_{ji}^*$ なる性質 (エルミット性) をもつある定数 (これは、条件付き変分に用いられたラグランジェの未定乗数である) として、

$$(H + 2J_c - K_c + 2J_o - K_o) \varphi_k$$

$$= \sum_l \varphi_l \theta_{lk} + \sum_n \varphi_n \theta_{nk} \quad (22.1)$$

$$f(H + 2J_c - K_c + 2aJ_o - bK_o) \varphi_m$$

$$= \sum_l \varphi_l \theta_{lm} + \sum_n \varphi_n \theta_{nm} \quad (22.2)$$

が得られる。ここに、 J_c, J_o, K_c, K_o は式(20)の J_i, K_i を使って

$$J_c = \sum_k J_k, J_o = f \sum_m J_m, J_T = J_c + J_o \quad (23)$$

$$K_c = \sum_k K_k, K_o = f \sum_m K_m, K_T = K_c + K_o$$

で定義される。そして、これらの演算子は $\{\varphi_c\}$ 内、 $\{\varphi_o\}$ 内のユニタリー変換に対して、不変であるという性質をもっている。さらに、エルミット行列は、あるユニタリー変換によって、常に対角化できるという公式を思い出していただいて、式(22.1)と、閉殻構造の場合の SCF 方程式(18), (19)とを比べていただきたい。式(18)は、式(22.1)のうち、開殻に関するものを全部消して、しかる後 θ_{lk} を対角化するようなユニタリー変換を $\{\varphi_c\}$ の組に施し、変換後の分子軌道を新たに φ と書いて得られた式であることがわかるであろう。

同じことを式(22.1), (22.2)に対して行なうことを考えよう。上とまったく同様のことを式(22.1)に対して行なっても、行列 $\{\theta_{lk}\}$ は対角化できるが、閉殻と開殻のカップリングした行列 $\{\theta_{nk}\}$ のほうは、その変換によって対角化できない。式(22.2)についても同様である。この問題が、多くの人たちの頭を悩ませた問題なのである²⁾。式(22)のままでは、あまりに複雑であり、分子への応用に、そのまま使うことはできない²⁾。

Roothaan が採った方法は、 θ_{nk} や θ_{im} の項を左辺にくり込むような演算子を導入することである。もちろんこの演算子は、 $\{\varphi_c\}$, $\{\varphi_o\}$ 内のユニタリー変換に対して不変でなければならない。式(22.1), (22.2)から

$$\theta_{nk} = -f \langle \varphi_n | 2\alpha J_0 - \beta K_0 | \varphi_k \rangle \quad (24)$$

$$\alpha = (1-a)/(1-f), \quad \beta = (1-b)/(1-f) \quad (25)$$

が得られる。式(22・1)の最後の項を左辺にくり込むためには、式(24)より

$$\begin{aligned} \sum_n \varphi_n \theta_{nk} &= -2\alpha f \sum_n \langle \varphi_n | J_0 | \varphi_k \rangle \varphi_n \\ &\quad + \beta f \sum_n \langle \varphi_n | K_0 | \varphi_k \rangle \varphi_n \\ &\equiv -(2\alpha L_0 - \beta M_0) \varphi_k \quad (26) \end{aligned}$$

なる性質をもつ演算子 L_0, M_0 を定義すればよい。従って、式(23)にならって、式(26)より

$$\begin{aligned} L_0 \varphi_k &= f \sum_n L_n \varphi_k \equiv f \sum_n \langle \varphi_n | J_0 | \varphi_k \rangle \varphi_n \\ M_0 \varphi_k &= f \sum_n M_n \varphi_k \equiv f \sum_n \langle \varphi_n | K_0 | \varphi_k \rangle \varphi_n \quad (27) \end{aligned}$$

と書け、したがって、次の演算子を定義すればよい。

$$\begin{aligned} L_n \varphi_k &= \langle \varphi_n | J_0 | \varphi_k \rangle \varphi_n \\ M_n \varphi_k &= \langle \varphi_n | K_0 | \varphi_k \rangle \varphi_n \quad (28) \end{aligned}$$

次に、 n, k を一般の i, j に変えるのであるが、後の便利のために、

$$\begin{aligned} L_i \varphi &= \langle \varphi_i | J_0 | \varphi \rangle \varphi_i + \langle \varphi_i | \varphi \rangle J_0 \varphi \\ M_i \varphi &= \langle \varphi_i | K_0 | \varphi \rangle \varphi_i + \langle \varphi_i | \varphi \rangle K_0 \varphi \quad (29) \end{aligned}$$

としておく。第2項が式(28)を妨げないことは、明らかである。このようにして定義された演算子は、 $\{\varphi_c\}, \{\varphi_0\}$ 内のユニタリ変換に対して不変であり、式(22)の θ_{nk}, θ_{im} の項を左辺にくり込む働きをする。この演算子をカップリング演算子と呼ぶ。この演算子を用いると、式(22・1)は式(26)を用い、さらに $\{\varphi_c\}, \{\varphi_0\}$ をユニタリ変換して新たに φ_k, φ_m と書けば、次式を得る。

$$\begin{aligned} F_c \varphi_k &= \eta_k \varphi_k \\ F_c &= H + 2J_c - K_c + 2J_0 - K_0 + 2\alpha L_0 - \beta M_0 \quad (30) \end{aligned}$$

同様に式(22・2)より、次式を得る。

$$\begin{aligned} F_0 \varphi_m &= \eta_m \varphi_m \\ F_0 &= H + 2J_0 - K_0 + 2\alpha J_0 - \beta K_0 + 2\alpha L_0 - \beta M_0 \quad (31) \end{aligned}$$

ただし、この η_i に対して、式(18)のときのような Koopmans の定理は成立しない。式(30), (31)が、Roothaan による制限法²⁰⁾である。式(30), (31)は、カップリング演算子の第2項をまったく使っていないが、これを使うと、式(30), (31)の前の段階の式(まだユニタリ変換をしていない式、したがって式(22)と等価な式)を共通の演算子(式(32)の F)をもつ式に書き換え

ることができ、さらに、ここでも $\{\varphi_c\}, \{\varphi_0\}$ をそれぞれユニタリ変換して

$$F \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (32)$$

$$F = H + 2J_T - K_T + 2\alpha(L_T - J_0) - \beta(M_T - K_0)$$

を得る。ここに、 L_T, M_T は次式で定義される。

$$\begin{aligned} L_c &= \sum_k L_k, \quad L_0 = f \sum_m L_m, \quad L_T = L_c + L_0 \\ M_c &= \sum_k M_k, \quad M_0 = f \sum_m M_m, \quad M_T = M_c + M_0 \quad (33) \end{aligned}$$

式(32)の ε_i についても Koopmans の定理は成立しない。式(30), (31)から求められる φ_i は式(32)の φ_i と等価ではあるが、まったく同じではない。 η_i と ε_i とはもちろん異なる。

以上に述べた Roothaan の制限 SCF 法は、一般的には二重項ラジカルの基底状態、および対称性の違う二重項励起状態、さらに式(14)のような励起三重項状態などに、適用できる(励起一重項には一般には適用できないことに注意)。藤永²¹⁾はさらにこれを対称性の違う二つの開殻がある場合に拡張し、Birss および Fraga²²⁾は Weinstein, MacDonald の変分法²³⁾を利用して、任意の対称性、任意の多重度をもつ基底状態、励起状態にまで拡張した。次節で述べる Dixon によるホルムアルデヒドの励起一重項の計算⁴⁶⁾は、藤永の方法によったものである。また、最近、多配置(Multi-Configuration) SCF 法と呼ばれる方法も提出されている²³⁾。

また、近似的な方法としてよく用いられるものに、Longuet-Higgins, Pople の方法¹⁵⁾がある。

3-2-2 非制限法

ここに述べる非制限法では、 α スピン電子と β スピン電子が、必ずしも同じ軌道に属してなくてよいとする²⁴⁾。 α スピン電子と β スピン電子の数が異なる場合には、 α スピン電子のうける交換反発力と β スピン電子のうける交換反発力の大きさは異なり、したがって、*異なるスピンは異なる軌道*(different orbitals for different spins) を考えることは自然である。また、たとえ電子の数が同じであっても、 α 電子と β 電子の間のクーロン反発によって、それらの電子の属する軌道が少しくずれると考えたほうが、エネルギー的に安定な結果を導くとも考えられる。

上に述べたような考え方によるものに、非制限 SCF 法²⁵⁾(または非制限 Hartree-Fock 法)、交替分子軌道(alternant molecular orbital)法²⁶⁾があるが、ここで

特集 量子化学

は非制限 SCF 法に話をかぎる。

非制限 SCF 法では、次のような単一行列で近似できる系を対象にする(添字 uhf は unrestricted Hartree-Fock の略である)。

$$\Psi_{\text{uhf}} = [(p+q)!]^{-1/2} \det \{ \varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\varphi_2^\alpha(2)\alpha(2) \dots \varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)\varphi_2^\beta(p+2)\beta(p+2) \dots \varphi_q^\beta(p+q)\beta(p+q) \} \quad (34)$$

α スピン電子 (p 個) のはいた軌道の組 $\{\varphi_i^\alpha\}$ と β スピン電子 (q 個) のはいた軌道の組 $\{\varphi_i^\beta\}$ とは違っていてもよく、組 $\{\varphi_i^\alpha\}$ と組 $\{\varphi_i^\beta\}$ とは、それぞれ規格直交系であるが、 $\{\varphi_i^\alpha\}$ と $\{\varphi_i^\beta\}$ の間には直交条件はない。

$$\int \varphi_i^{\alpha*} \varphi_j^\beta d\tau = S_{ij} \quad (35)$$

式(34)の Ψ_{uhf} のエネルギー期待値は(ここでも、式(1)の第1項は省いて考える)。

$$E = \sum_{i=1}^{\alpha+\beta} H_i + \frac{1}{2} \sum_i^{\alpha+\beta} \sum_j^{\alpha+\beta} J_{ij} - \frac{1}{2} \left(\sum_i^{\alpha} \sum_j^{\alpha} + \sum_i^{\beta} \sum_j^{\beta} \right) K_{ij} \quad (36)$$

ここで、 \sum_i^{α} , \sum_i^{β} , $\sum_i^{\alpha+\beta}$ はそれぞれ α , β および全軌道について和をとることを意味する。式(36)を $\langle \varphi_i^\alpha | \varphi_j^\alpha \rangle = \delta_{ij}$ または $\langle \varphi_i^\beta | \varphi_j^\beta \rangle = \delta_{ij}$ なる条件のもとに、各組について別々に変分し、それぞれを $\{\varphi_i^\alpha\}$ のユニタリ変換、 $\{\varphi_i^\beta\}$ のユニタリ変換による軌道で書き直すと(読者は、制限法の場合の組分けと、ここで用いている組分けとがまったく異なるものであることに注意されたい)。

$$F^\alpha \varphi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \varphi_i^\alpha \quad (37)$$

$$F^\beta \varphi_i^\beta = \varepsilon_i^\beta \varphi_i^\beta$$

$$F^\alpha = H + \sum_i^{\alpha+\beta} J_i - \sum_i^{\alpha} K_i \quad (38)$$

$$F^\beta = H + \sum_i^{\alpha+\beta} J_i - \sum_i^{\beta} K_i$$

が得られる。 F^α と F^β との違いは、交換反発部分 $\sum_i K_i$ にあることに注意されたい。この演算子の違いによって、 α スピン軌道と β スピン軌道とが分極するので、この効果を交換分極(exchange polarization)またはスピン分極(spin polarization)という。式(37)の ε_i^α , ε_i^β には Koopmans の定理が成立し、これらは軌道のエネルギーという物理的な意味もっている。

式(34)をもう一度ふり返ってみよう。この波動関数はこのままでは、 S^2 の固有関数にはなっていない(もちろん、 S_x の固有関数ではあり、固有値は $\frac{1}{2}\hbar(p-q)$ である)。このことは、式(5)の下に述べたことに矛盾している。それでは、この非制限法の欠点をどのようにして除くことができるだろうか。式(34)の S_x の固有値は $\frac{1}{2}\hbar(p-q)$ であるから、 $2s+1$ を多重度として、 s の可能な値の範囲は $\frac{1}{2}(p-q) \equiv s'$ から、 $s'+q$ までである。したがって、 Ψ_{uhf} をこれらの範囲の S^2 の固有関数の和であるとする。

$$\Psi_{\text{uhf}} = \sum_{m=0}^q C_{s'+m} \Psi_{s'+m} \quad (39)$$

Amos, Hall²⁷⁾ や筆者ら²⁸⁾ によれば、二重項、三重項のラジカルにおいて、最低の多重度(二重項または三重項)の状態が最大の寄与をなし、多重度が大きくなるに従って、急速にその寄与が小さくなることが示され、このことは理論的にも予測できる^{29,30)}。式(39)から、求める最低の多重度を取り出すためには、次の射影演算子²⁶⁾(projection operator)

$$O_{s'} = \prod_{k=s'+1}^{s'+q} \frac{S^2 - k(k+1)}{s'(s'+1) - k(k+1)} \quad (40)$$

を作用させることが考えられるが、この方法は実際には、非常にめんどうであるので、上に述べたことを考慮して、*混ぜもの状態*($s'+1$ から上の状態)のうち、最も大きな寄与をする $s=s'+1$ の状態のみを消去する演算子(消去演算子 annihilation operator)

$$A_{s'+1} = S^2 - (s'+1)(s'+2) \quad (41)$$

を作用する方法^{27,31)}が、しばしば採用される。この方法によって、通常、ほとんど純粋な、スピン状態が得られる^{31,32)}。しかしながら、このように変分法を行なった後で、射影なり、消去なりを行なうことには問題もあり³³⁾、本来は変分前に行なうべきである³⁴⁾。

さて、式(34)のように異なるスピンには異なる軌道*を割り当てるということは、実は制限型の波動関数に、ある特定の CI を行なったことと同等である²⁶⁾。非制限波動関数の自然軌道²⁷⁾(1次の密度行列を対角化する規格直交系のこと)を使えば、 Ψ_{uhf} を次のように書き換えることができる³¹⁾。

$$\Psi_{\text{uhf}} = C_{s',s'} \Psi_{s',s'} + C_{s',s''} \Psi_{s',s''} + C_{s'+1,s''} \Psi_{s'+1,s''} + \dots \quad (42)$$

ここに、 $\Psi_{s',s'}$ は制限型波動関数であり、 s' は最低の s

表 4 エチレン, ホルムアルデヒドの励起エネルギーの CI 計算

	$\Delta E(\text{eV})$					
	おもな遷移	状態	STA	TDA†	RPA†	obs
C_2H_4	$\pi-\pi^*$	$^1B_{3u}$	11.98	10.17(8)	9.44(16)	7.6
		$^3B_{3u}$	3.36	3.19(8)	—	4.6
	$\sigma-\sigma^*$	$^1B_{2g}$	10.76	10.47	10.32	—
		$^3B_{2g}$	9.99	9.73	9.43	—
H_2CO	$\pi-\pi^*$	1A_1	14.89	12.03(9)	11.22(18)	8.0
		3A_1	3.99	3.88(9)	—	— 6.0
	$n-\pi^*$	1A_2	4.03	3.60(3)	3.47(6)	4.3
		3A_2	2.88	2.33(3)	2.13(6)	3.2
	$\sigma-\pi^*$	1B_1	9.06	8.85(5)	8.56(10)	7.1
		3B_1	7.28	6.99(5)	6.53(10)	—

† () の数字は考慮した CI の数, エチレンの B_{2g} については文献に記載がない。

ピン多重度をさす。第2項, 第3項は $\Psi_{s'rf}$ からつくられる。一電子励起型の配置の和である。 $\Psi_{s's'}$, $\Psi_{s'+1's}$ は、一般にただ一つの型の1電子励起配置しか含んでいないことが示される³⁰⁾。

非制限法は、スピン密度の計算にしばしば応用される。スピン密度は、二重項状態や三重項状態では非常に重要な観測の一つであり、電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance) 法^{35,36)} や、最近では核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) 法³⁷⁾ と関連して³⁸⁾、広く研究されている。

さて、スピン密度を分子軌道法の立場から見たとき、それは、主として二つの機構によって出現することがわかる。一つは不対電子軌道の広がりによるものであり、もう一つは、 α スピン軌道と β スピン軌道とがスピン分極することによって、閉殻部分のスピンが互いに打ち消し合わないことによるものである。前の機構をスピン非局在化機構 (spin delocalization mechanism, 略して SD 機構) と呼び、後者をスピン分極機構 (spin polarization mechanism, 略して SP 機構) と呼ぶ。前者は正のスピン密度を、後者は正または負のスピン密度を与える^{28,30,36,39)}。非制限法によるスピン密度 (ρ_{uhf}) は、これら二つの機構の和として算出されるが、理論的には、それをおのおのの機構の寄与に分離することができる³⁰⁾。さらに式(42)の関係式を使うと、これらの機構の寄与は最低の混ぜもの状態を消去して得られるスピン密度 (ρ_{aa})* を使って、良い近似で、スピン分極機構の

* aa は after annihilatron の略である³¹⁾。

寄与 (ρ)_{SP} は、

$$\begin{aligned} (\rho_{\text{uhf}})_{\text{SP}} &= s'(1 + \frac{1}{s'})\{\rho_{\text{uhf}} - \rho_{aa}\} \\ (\rho_{aa})_{\text{SP}} &= s'\{\rho_{\text{uhf}} - \rho_{aa}\} \end{aligned} \quad (43)$$

によって、また、スピン非局在化機構の寄与は、

$$\begin{aligned} (\rho_{\text{uhf}})_{\text{SD}} &= \rho_{\text{uhf}} - (\rho_{\text{uhf}})_{\text{SP}} \\ (\rho_{aa})_{\text{SD}} &= \rho_{aa} - (\rho_{aa})_{\text{SP}} \end{aligned} \quad (44)$$

によって与えられる^{28,30,40)}。ここに $s' = \frac{1}{2}(p-q)$ であり、 $(\rho_{\text{uhf}})_{\text{SP}}$ は、 ρ_{uhf} のうちスピン分極機構による寄与をさし、その他の記号も同様の意味をもっている。

以上で、*孤立した* 励起分子の分子軌道法的取扱いの概略を終わるが、ここでは、時間というものをまったく考えなかった点に注意しなければならない。

4. 励起状態の取扱い法の計算例

3で述べた励起分子のいろいろな取扱い法の計算例を以下に紹介してみよう。はじめにおことわりしたように、 π 電子系については本誌の西本氏の論文をみていただくことにし、 σ 系を含めた取扱いを主とする。

さきに示した Dunning, McKoy は CI 法**で、エチレン¹⁸⁾、ホルムアルデヒド¹⁹⁾ の励起エネルギーの非経験的計算を行なっている。結果は表4に示したが、表で STA は、CI 前の値、TDA は1電子励起配置、RPA はそれに2電子励起配置を考慮したもので、計算

** 彼らは、この方法を excitation operator technique と名づけ、生成、消滅演算子を用いて記述している。

特集 量子化学

値もこの順に小さくなって励起状態が安定化している。この計算で注目すべきことの一つは、エチレンにしる、ホルムアルデヒドにしる $\pi-\pi^*$ 遷移にまじる他の励起電子配置は $\sigma-\sigma^*$ 遷移より生じたもので、その寄与の程度はかなり大きいという事実である。

つぎに、アセチレンについて、その π 型のカチオン、アニオン、 $\pi-\pi'$ 型一重項、三重項励起状態を Roothaan 型の制限 Open 法を用いて計算した結果をみてみよう⁴¹⁾。基底の原子軌道としては Slater 軌道を取り、各状態についてその exponent を変化させているが、その収れん値を、表5(a)に示した。カチオンでは原子軌道が収縮し、アニオンでは逆に拡大し、励起状態ではその中間の値をとっている。各原子軌道の電子密度の値を表5(b)にまとめたが、炭素原子についてはカチオンでは σ 電子密度の増大、アニオンでは減少と、 π 電荷の増減と逆の変動がみられる。一方、水素原子はつねに余剰電荷の引きうけてになっている*。Clementi によるピリジンカチオンラジカル (2A_2) の同じく Roothaan 流の非経験的計算でも⁴²⁾、+1 価の陽電荷は環内原子から +0.42、水素から +0.58 提供したものと考えられ、 π 電子のイオン化に伴う σ 電子の再配列が重要な役割を果たしていることが指摘されている。これらの Roothaan の制

表5 アセチレンの非経験的計算結果

(a) exponent の値†

	中	性	カチオン	アニオン	一重項 励起状態
2s _C	1.80	1.84	1.76	1.80	1.80
2p _{oC}	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03
2p _{±1C} ††	1.59	1.68	1.46	1.59	1.59
s _H	1.20	—	—	—	—

† Slater 則では炭素の 2s, 2p の exponent の値は 1.625.

†† ±1 は π, π' 軌道を示す。

(b) 原子軌道の電子密度

	中	性	カチオン	アニオン	一重項 励起配置
1s _C	1.995	1.995	1.995	1.995	1.995
2s _C	1.084	1.139	1.047	1.085	1.085
2p _{oC}	0.869	0.962	0.794	0.863	0.863
1s _H	1.052	0.904	1.164	1.057	1.057
2p _{±1C}	1.000	0.705	1.250	1.000	1.000

* エチレンは励起状態で二つの CH₂ 面が直角になる配置をとることが知られている。この配置を取り扱った最近の計算例は次の文献にある(U. Kaldor, I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, 48, 191 (1968)).

限法の結果は、さきほどの CI 法で考えると、 π 型ラジカルの最低電子配置に $\sigma-\sigma^*$ 型 1 電子励起配置がかなり寄与をしていることと同義であって、Dunning, McKoy の CI 的取扱いの結果と一致する。

半経験的方法では、Pople らの提唱したすべての原子価電子を含めた SCF 法(CNDO 法)の結果をとりあげてみる。表6には、virtual MO 近似⁴³⁾と Roothaan 流の制限型 open SCF 法⁴⁴⁾によって得られた2,3の簡単な化合物の励起エネルギーと原子価角が示してある。表から、エネルギー値も原子価角の値でも制限型の結果のほうが改良されていることがわかる。なお、ここに示した CNDO 法では、一中心交換積分(たとえば、(*sp|sp*), (*pp'|pp'*), *p*≠*p'* なる型の反発積分)を無視しているが⁴⁵⁾、Dixon はこれを含めて同様の制限型 SCF 計算を行ない⁴⁶⁾、H₂CO の $n\rightarrow\pi^*$ 型励起状態について得られた諸量を表7に示した⁴⁵⁾。表6の CNDO 法の値よりさ

表6 CNDO 法による励起分子の原子価角、励起エネルギーの計算

	Virtual ⁴³⁾	Open ⁴⁴⁾	obs
HCF(${}^1A''$)	130°, 2.66eV	129°, 2.54eV	127°, 2.14eV
H ₂ CO(${}^3A_1''$)	planar, 4.63	15°, 3.21eV	31°, 3.11eV
(${}^1A_2''$)	" "	—	35°, 3.49eV
H ₂ C ₂ (1A_u)	135°, 9.59eV	130°, 9.67eV	120°, 5.23eV
CO ₂ (1B_2)	90°> —	112°, 6.07eV	122±2°, 5.70eV
HNO(${}^1A''$)	121°, 2.35eV	—	116.30°, 1.63eV

表7 H₂CO における制限法の計算結果⁴⁵⁾

	1A_1	${}^3A_2(n\pi^*)$	${}^1A_2(n\pi^*)$
HCH angle			
calc (EMZDO)	115°	116°	116°
calc (CNDO)	117°	—	—
obs.	115°	116°	120°
H ₂ -C-O angle			
calc (EMZDO)	0	39°	36°
calc (CNDO)	0	—	—
obs	0	43°	38°
ΔE (eV)			
calc (EMZDO)	0	0.22	0.16
obs	0	0.10	0.04
μ (Debye)			
μ_z approx	1.84	0.81	1.04
obs	2.34	—	1.48

* 厳密に制限型 SCF 法ではない近似を用いている。

** これを含めたものを Pople らは INDO 法に呼び、次の文献に示している(*J. Chem. Phys.*, 47, 2026 (1967)).

*** Dixon はこの方法を EMZDO (exchange modified zero differential overlap) とみずから呼んでいる。

表9 エチレンの $\pi-\pi^*$ 型三重項状態のスピン密度²⁸⁾

原子軌道	ρ_{UHF}	$(\rho)_{\text{SP}}$	$(\rho)_{\text{SD}}$	ρ_{aa}	$(\rho)_{\text{SP}}$	$(\rho)_{\text{SD}}$
C	2s	0.077	0.075	0.002	0.040	0.038
	2p _x	0.002	0.002	0.000	0.001	0.001
	2p _y	0.009	0.009	0.000	0.000	0.005
	2p _z	0.540	0.001	0.539	0.539	0.000
	h	-0.020	-0.020	0.000	-0.010	-0.010

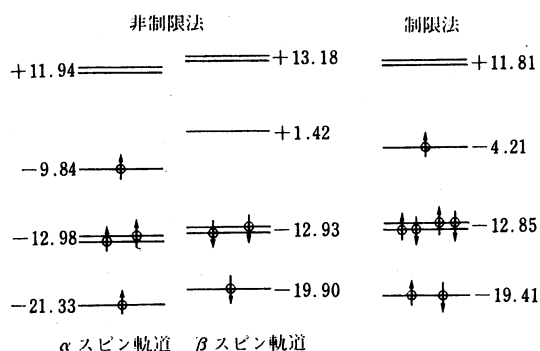


図4 メチルラジカルの非制限法と制限法による分子軌道エネルギー (eV) と電子配置

表8 メチルラジカルの非制限法と制限法による軌道電子密度

	非制限法			制限法
	q_{α}	q_{β}	$q_{\pi^{\dagger}}$	q_{π}
2s _C	0.801	0.674	1.475	1.470
2x _C	0.447	0.385	0.831	0.828
2y _C	0.447	0.385	0.831	0.828
2z _C	1.000	0.0	1.000	1.000
1s _H	0.435	0.519	0.954	0.958

$$\dagger q_{\pi} = q_{\alpha} + q_{\beta}$$

らに良好な値が得られていることが認められる。なお、CH₂ の三重項最低状態は表1から原子価角 180° と実測されているが、Dixon の計算では最低エネルギー状態では 131°、また CNDO 法では 141.4°、直線形よりそれぞれ 0.65 eV、0.15 eV 安定となり、実測と一致しなかった*。

Pople の非制限 SCF 法と Roothaan の制限 SCF 法の比較の意味で、両方法で扱ったメチルラジカルの軌道エネルギーを図4に、原子軌道の電子密度を表8に示

* われわれの研究室で提唱した半経験的方法の結果も、原子価角 ~ 145° と得られやはり実測と一致しない。

表10 2, 3 の方法によるエチレンの一つの a_{1g} 分子軌道の係数の値

	$2s_1+2s_2$	$2p_{x1}-2p_{x2}$	$h_3+h_4+h_5+h_6$
UHF {			
αa_g	+0.0682	+0.5069	-0.2129
βa_g	+0.0851	+0.5014	-0.2196
UHF- 自然軌道	+0.1541	+0.5003	-0.2120
RHF	+0.0905	+0.5030	-0.2174

した^{28,40)}。非制限型では、 α スピン軌道と β スピン軌道とでは、軌道のエネルギーも電子分布も異なることがわかる。また、メチルラジカルの第1イオン化ポテンシャルは 9.84 eV と計算され、実測の 9.84~11.3 eV⁴⁶⁾ と良好な一致を示している。また、制限型の軌道エネルギーはもはやイオン化ポテンシャルとは対応がつかないことはその値からも示されている。なお、軌道電子密度は、両方法ともほぼ同様の値を与えていることは表8の結果にみられるとおりである。また、三重項状態では、分子内の α スピンと β スピンの電子数が異なり、スピン密度が観測され、計算もできる⁴⁷⁾。表9にエチレンの $\pi-\pi^*$ 型三重項状態のスピン密度の計算値を、表10には、制限法、非制限法の自然軌道、の各方法によって得られた a_{1g} 分子軌道の一つの係数の値を示してある。また、annihilation 前の S^2 の期待値は 2.0109 で、最大の*混ぜも状態*を消去した後では 2.0001 となって、純粋の三重項状態の値 2.0000 に十分近くなる。なお、式(42)で示したように、非制限型の波動関数を分解すると

$$0.9973 \psi_{2/2}^{ff} + 0.0260 \psi_{2/2}^{*f} + 0.0260 \psi_{1/2}^{*f}$$

となる²⁸⁾。

以上で励起状態の取扱いのあらましを駆け足で説明したが、拡張 Hückel 法による取扱い、反応の分野で注目されている光励起による立体特異性反応の分子軌道法の取扱いについては紙数の関係で触れることはできなかったが、すぐれた総説もあり参考にされたい⁴⁸⁾。

文 献

) a) 坪村宏著, 「励起状態の化学」, 講座有機反応機構12巻, 東京化学同人(1967). b) 工化誌, 69, 788 (1966). 2) G. Ierzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure," ol. I (1950); vol. II (1945); vol. III (1966); D. Van Nostrand. 3) D. A. Ramsay, "Determinatin of Organic structures by Physical Methods," vol. 2, p. 246, Academic Press (1962). 4) 小泉正夫, 「光化学概論」, 朝倉書店(1963). 5) 長倉三郎編, 「電子スペクトル」, 実験化学講座11, 丸善(1965). 6) A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 953, 2260. 7) W. A. Bingel, "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology," ed. by Löwdin, Pullman, p. 191, Academic Press (1964). 8) 一般的な総説として, 阿部, 「分子軌道論」, 中島編, 分子科学講座 3, 丸立(1966); G. Berthier, "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology," (P.-O. Löwdin, B. Pullman, ed.) p. 57, Academic Press (1964). 9) H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, "Quantum Chemistry," chap. 3 (1944); 小谷正雄, 富田和久訳, 「量子化学」, 第3章, 山口書店(1953). 10) P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 97, 1474 (1955); P.-O. Löwdin, *Advances in Chem. Phys.*, 2, 209 (1959). 11) R. McWeeny, *Revs. Mod. Phys.*, 32, 335 (1960). 12) H. Shull, P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 110, 1466 (1958); L. Pauling, E. B. Wilson "Introduction to Quantum Mechanics," p.189, McGraw Hill (1935). 13) C. C. J. Roothaan, *Revs. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951). 14) R. G. Parr, "Quantum Theory of Molecular Electronic Structure," p. 25, Benjamin (1964); R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, "Quantum Chemistry," p. 470, Interscience Pub. (1959); 大鹿謙ほか訳, 「量子化学」下, p. 445, 吉岡書店(1963). 15) H. C. Longuet-Higgins, J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc. (London)*, A68, 591 (1955). 16) 基底配置が閉殻構造をもっているような場合については, 次の文献に行列要素が与えられている. J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc. (London)*, A68, 81 (1955); J. N. Murrell, K. L. McEwen, *J. Chem. Phys.*, 25, 1143 (1956). 17) P.-O. Löwdin, H. Shull, *Phys. Rev.*, 101, 1730 (1956). 18) T. H. Dunning, V. McKoy, *J. Chem. Phys.*, 47, 1735 (1967). 19) T. H. Dunning, V. McKoy, *ibid.*, 48, 5263 (1968). 20) C. C. J. Roothaan *Revs. Mod. Phys.*, 32, 179 (1960). 21) 藤永, *Phys. Rev.*, 120, 866 (1960); *ibid.*, 122, 131 (1961). 22) F. W. Birss, S. Fraga, *J. Chem. Phys.*, 38, 2552 (1963); S. Fraga, F. W. Birss, *ibid.*, 40, 3203, 3207 (1964); F. W. Birss, S. Fraga, *ibid.*, 40, 3212 (1964). 23) T. L. Gilbert, *ibid.*, 43, S248; G. Das, A. C. Wahl, *ibid.*, 44, 87 (1966); A. Veillard, *Theoret. chim. Acta (Berl.)*, 4, 22 (1966); E. Clementi, A. Veillard, *J. Chem. Phys.*, 44, 3050 (1966); A. Veillard, E. Clementi, *Theoret. chim. Acta*, 7, 133 (1967); W. H. Adams, *Phys. Rev.*, 156, 109 (1967); J. Hinze, C. C. J. Roothaan, *Prog. theor. Phys. Suppl.*, 40, 37 (1967); M. L. Benston, D. P. Chong, *Mol. Phys.*, 14, 449 (1968); B. Levy, G. Berthier, *Inter. J. Quantum. Chem.*, 2, 307 (1968). 24) E. A. Hylleraas, *Z. Phys.*, 54, 347 (1929); C. Eckart, *Phys. Rev.*, 36, 878 (1930). 25) J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 22, 571 (1954); G. Berthier, *J. chim. Phys.*, 51, 363 (1954). 26) P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 97, 1509 (1955); R. Pauncz, J. de Heer, P.-O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, 36, 2247, 2257 (1962); J.

de Heer, *ibid.*, 37, 2080 (1962); R. Pauncz, *ibid.*, 37, 2739 (1962); J. de Heer, R. Pauncz, *ibid.*, 39, 2314 (1963); R. Pauncz, "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology," (P.-O. Löwdin, B. Pullman, ed.), p.433, Academic Press (1964). 27) A. T. Amos, G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A263, 483 (1961). 28) 米沢, 中辻, 川村, 加藤, *J. Chem. Phys.*, to be published. 29) 佐々木, 大野, *J. Math. Phys.*, 7, 1140 (1963). 30) 米沢, 中辻, 加藤, 未発表文献. 31) T. Amos, L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 41, 1773 (1964). 32) L. C. Snyder, T. Amos, *ibid.*, 42, 3670 (1965); N. M. Atherton, A. Hincliffe, *Mol. Phys.*, 12, 349 (1967); J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh *J. Chem. Phys.*, 47, 2026(1967). 33) W. Marshall, *Proc. Phys. Soc. (London)*, A78, 113 (1961). 34) スピン密度について, 変分後に射影して得た結果と, 射影した波動関数を比較したものとして, K. M. Sando, J. E. Harriman, *J. Chem. Phys.*, 47, 180 (1967). 35) 米沢, 永田, 加藤, 諸熊, 今村, 「量子化学入門」, 下巻, 化学同人(1968). 36) 出口, 大西, 諸熊, 「電子スピン共鳴」, 化学増刊17, 化学同人(1964); M. Bersohn, J. C. Baird, "An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance," Benjamin (1966); 藤原, 渡部訳, 「電子スピン共鳴序説」, 化学同人(1968). 37) A. Abragam, "The Principle of Nuclear Magnetism," Oxford (1961); 富田, 田中訳, 「核の磁性」, 上, 下, 吉岡書店(1963); C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance," Harper & Row Pub. (1963); 益田, 雑賀訳, 「磁気共鳴の原理」, 岩波書店(1966); Pople, Schneider, Bernstein, "High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance," McGraw-Hill (1959). 38) J. A. Pople, J. W. McIver, Jr., N. S. Ostlund, *Chem. Phys. Letters*, 1, 465 (1967). 39) J. P. Colpa, E. de Boer, D. Lazdins, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 47, 3098 (1967). 40) 米沢, 中辻, 川村, 加藤, *Chem. Phys. Letters*, 2, 454, (1968). 41) M. Griffith, L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, 47, 4494 (1967). 42) E. Clementi, *ibid.*, 47, 4485 (1967). 43) H. W. Kroto, D. P. Santry, *ibid.*, 47, 792 (1967). 44) H. W. Kroto, D. P. Santry, *ibid.*, 47, 2736 (1967). 45) R. N. Dixon, *Mol. Phys.*, 12, 83 (1967). 46) R. W. Kiser, "Tables of Ionization Potentials," Nat. Bureau of Standard (1960). 47) たとえば, ed. by A. B. Zahlan, "The Triplet State," Cambridge Univ. Press (1967). 48) たとえば, 福井, 藤本, 「立体特異反応の量子化学」, 「有機量子化学」, 化学増刊26, 化学同人(1966).

