「分子軌道法」菊池修著（講談社，1971）pp．12～17．

1-3　LCAO-SCF 方程式

MO ϕ_i をエネルギーの低い順序，ϕ_1，ϕ_2，…… ϕ_n，に2個ずつの電子をスピンを反対向きにしてつめていった，いわゆる閉殻電子構造をもつ $2n$ 個の電子系を問題にする（図 1-1）．この $2n$ 電子系の波動関数は(1―9)式で書かれ，その電子エネルギーは(1―23)式となる．変分法によってこの MO ϕ_i を求めることになるが，MO 法のほとんどの場合において MO ϕ_i は分子を構成している原子の原子軌道（AO, Atomic Orbital）χ_r の一次結合で近似し，

$$\phi_i=\sum_r c_{ri}\chi_r \qquad (1—25)$$

とするので，このときには電子エネルギーが極小になるように LCAO 係数 c_{ri} を求めることになる．対称性の良い分子では c_{ri} は一義的に定まるものもあるが一般的にはそうではない．そこで MO ϕ_i，すなわち c_{ri}，を変化させながら(1―23)式のエネルギーを極小にすることを試みるわけであるが，その際，MO ϕ_i は規格直交化しているという条件が常に満足されているように ϕ_i を選んでいく必要がある．

$$S_{ij}=\int\phi_i(1)\phi_j(1)d\tau(1)=\delta_{ij} \qquad (1—26)$$

ここで δ_{ij} は Kronecker の δ で，$i=j$ のとき $\delta_{ij}=1$，$i\neq j$ のとき $\delta_{ij}=0$ を表わしている．したがって(1―26)式の制限のもとで(1―23)式のエネルギーを極小にする条件を求めるわけであり，これを行なうためにラグランジェの未定乗数法を使う．(1―26)式の S_{ij} に対する未定乗数を $-2\varepsilon_{ij}$ と書いて E の代わりに

$$E'=\sum_{i=1}^{n}2I_i+\sum_{i,j}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})-\sum_{i,j}^{n}2\varepsilon_{ij}S_{ij} \qquad (1—27)$$

を極小にする．そのために MO ϕ_i の微小変化 $\delta\phi_i$ に対してエネルギー E' の変化 $\delta E'$ を計算して $\delta E'=0$ の条件を満たすように ϕ_i を定める手続きをとる．

注）(1-9) は Slater 行列式、(1-23) は以下の式：

$$E=\sum_{i=1}^{n}2I_i+\sum_{i,j}^{n}(2J_{ij}-K_{ij}) \qquad (1—23)$$

Lagrange の未定係数法

$g(x)=0$ ‥‥(2)　の条件下で

$f(x)=y$ ‥‥(1)　の最小(大)をもとめる方法

次の y' を定める．λ は係数である．

$$y'=f(x)-\lambda g(x)$$

そして $\dfrac{dy'}{dx}=0$ から求める．

例）．$\phi=\sum_i c_i\chi_i$

$$\int\phi H\phi dv=\sum_i\sum_j c_ic_jH_{ij}=E \quad \left(H_{ij}=\int\chi_iH\chi_jdv\right) \quad \cdots(1)'$$

$$\int\phi\phi dv=\sum_i\sum_j c_ic_jS_{ij}=1 \quad \left(S_{ij}=\int\chi_i\chi_jdv\right) \quad \cdots(2)'$$

規格化条件下で（$\int\phi\phi dv=1$），$E\left(=\int\phi H\phi dv\right)$ の最小をもとめるには，

$$y'=\sum_i\sum_j c_ic_jH_{ij}-\varepsilon\left(\sum_i\sum_j c_ic_jS_{ij}-1\right)$$

とおき，c_i で微分．（注1）

$$\frac{dy'}{dc_i}=2\sum_j c_jH_{ij}-2\varepsilon\sum_j c_jS_{ij}=0$$

$$\therefore\ \sum_j(H_{ij}-\varepsilon S_{ij})c_j=0$$

つまり

$$\begin{pmatrix} H_{11}-\varepsilon S_{11} & H_{12}-\varepsilon S_{12} & \cdots \\ H_{21}-\varepsilon S_{21} & H_{22}-\varepsilon S_{22} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

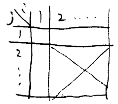
または　$(\mathbb{H}-\varepsilon_i\mathbb{S})\mathbb{C}_i=0$．（Hückel法の式，ここの i は i 番目の解の意）

（注1）$\displaystyle\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}c_ic_jH_{ij}=c_1\sum_{j=2}^{n}c_jH_{1j}+\sum_{i=2}^{n}\sum_{j=2}^{n}c_ic_jH_{ij}+c_1\sum_{i=2}^{n}c_iH_{i1}+c_1^2H_{11}$

これを c_1 で微分すると，$H_{ij}=H_{ji}$ を用いて

$$\sum_{j=2}^{n}c_jH_{1j}+\sum_{i=2}^{n}c_iH_{i1}+2c_1H_{11}$$

$$=2\sum_{j=1}^{n}c_jH_{1j}$$



もし c_i で微分すると添字1が i になる．

正確には (1-27) は，

$$E'=2\sum_i I_i+\sum_{ij}(2J_{ij}-K_{ij})-\sum_{ij}2\varepsilon(S_{ij}-\delta_{ij})$$

だが，$\delta_{ij}=0$ or 1 は微分して消えるので (1-27) から省かれた．

これを大胆にも ϕ_i で微分する．しかし $\dfrac{dE'}{d\phi_i}$ と書くのがはばかられるので微小変化量で議論する．

クーロン演算子，交換演算子とよばれる二つの演算子 J_j，K_j を

$$\left.\begin{aligned} J_j(1)\phi_i(1)&=\int\phi_j(2)\phi_j(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)d\tau(2)\phi_i(1)\\ K_j(1)\phi_i(1)&=\int\phi_j(2)\phi_i(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)d\tau(2)\phi_j(1)\end{aligned}\right\}\quad(1\text{—}28)$$

と定義し，(1—27)式の各積分値の変化がそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} \delta I_i&=2\int(\delta\phi_i)H_{\mathrm{core}}\phi_i d\tau\\ \delta S_{ij}&=\int(\delta\phi_i)\phi_j d\tau+\int(\delta\phi_j)\phi_i d\tau\\ \delta J_{ij}&=2\int(\delta\phi_i)J_j\phi_i d\tau+2\int(\delta\phi_j)J_i\phi_j d\tau\\ \delta K_{ij}&=2\int(\delta\phi_i)K_j\phi_i d\tau+2\int(\delta\phi_j)K_i\phi_j d\tau\end{aligned}\right\}\quad(1\text{—}29)$$

となることを考慮すると $\delta E'$ は次のようになることが導かれる．

$$\delta E'=4\sum_i\int(\delta\phi_i)\left[\left\{H_{\mathrm{core}}+\sum_j(2J_j-K_j)\right\}\phi_i-\sum_i\varepsilon_{ij}\phi_j\right]d\tau\quad(1\text{—}30)$$

この式で $\delta E'=0$ とおくと MO ϕ_i の満たすべき次の条件式が得られる．

$$\left\{H_{\mathrm{core}}+\sum_j(2J_j-K_j)\right\}\phi_i=\sum_j\varepsilon_{ij}\phi_j\quad(1\text{-}31)$$

簡単ではないが，(1-28)，(1-29)を使って (1-30)が導かれる．
(1-30)で，いかなる(微小の) $\delta\phi_i$ に対しても 恒等的に $\delta E'=0$
となるために［ ］内がゼロである．しかし 心の中では
未定乗数法の $\frac{dE'}{d\phi_i}=0$ のことだと考えればよい．

この(1-31)式の右辺は MO の和で表わされているが，$\varepsilon_{ij}=\delta_{ij}\varepsilon_i$ と置き換えても良い．これはエネルギー極小条件を求める際に導入された乗数 ε_{ij} がエルミット行列をつくっていて，この行列 $\boldsymbol{\varepsilon}$ はユニタリー変換によって対角化され得るということと，(1—31)式の他の量もユニタリー変換を受けた後も(1—31)式と同じ関係式を満足することが証明できることによる．したがって(1—31)式は次のように書き換えられる．

$$\left\{H_{\mathrm{core}}+\sum_j(2J_j-K_j)\right\}\phi_i=\varepsilon_i\phi_i\quad(1\text{—}32)$$

ε_i は MO ϕ_i に特有な量と考えることができ，MO ϕ_i の MO エネルギーとよぶ．この量は分子から電子を一個取り除くときのイオン化エネルギーと密接な関係にあって，MO ϕ_i を占める電子のイオン化エネルギーは MO エネルギー ε_i の符号を変えた値に等しい (Koopmans の定理)．

$2n$ 電子系のエネルギー(1—23)式は MO エネルギー ε_i を使って表わすことができることを示しておこう．(1—32)式の両辺に左から ϕ_i を乗じて積分すると

$$\begin{aligned}\varepsilon_i&=\int\phi_i\left\{H_{\mathrm{core}}+\sum_j(2J_j-K_j)\right\}\phi_i d\tau\\ &=I_i+\sum_j(2J_{ij}-K_{ij})\end{aligned}\quad(1\text{—}33)$$

すでに定義したように，

$I_i=\int\phi_i(1)H_{core}(1)\phi_i(1)\,dv(1)$ **"コア積分"**

$J_{ij}=\int\phi_i(1)\phi_i(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(2)\phi_j(2)\,dv(1,2)$ **"クーロン積分"**

$K_{ij}=\int\phi_i(1)\phi_j(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(2)\phi_i(2)\,dv(1,2)$ **"交換積分"**

(1-33)の導出は，

$$\int\phi_i\{H_{core}+\Sigma(2J_i-K_j)\}\phi_i dv=\varepsilon_i\int\phi_i\phi_i dv=\varepsilon_i$$
$$\int\phi_i H_{core}\phi_i dv=I_i$$
$$\int\phi_i\Sigma J_j\phi_i dv=\int\phi_i(1)\sum_j\left(\int\phi_j(2)\phi_j(2)\frac{1}{r_{12}}dv'\right)\phi_i(1)\,dv=\Sigma J_{ij}$$
$$\int\phi_i\Sigma K_j\phi_i dv=\int\phi_i(1)\sum_j\int\phi_j(2)\phi_i(2)\frac{1}{r_{12}}dv')\phi_j(1)\,dv=\Sigma K_{ij}$$
$$\therefore\ \varepsilon_i=I_i+\sum_j(2J_{ij}-K_{ij})$$

したがって(1—23)式は次のようになる．

$$E=\sum_{i=1}^{n}(I_i+\varepsilon_i)\quad(1\text{—}34)$$

こうして得られた(1-32)は まさに Hückel 法の $H\phi=\varepsilon\phi$ と
同じ形になった．Hückel 法の $(\mathbb{H}-\varepsilon_i\mathbb{S})\mathbb{C}_i=0$ に対応
して $(\mathbb{F}-\varepsilon_i\mathbb{S})\mathbb{C}_i=0$ (1-46)は $\mathbb{H}$ を $\mathbb{F}$ に替えたもの
となる．以下 2ページは (1-46)導出のための数学である．

さて MO を LCAO 近似で表わした場合の係数 c_{ri} の満たす条件も(1—30)式に(1—25)式を代入して $\delta E'=0$ とすれば得られる．まず(1—25)式を行列の形で書いておこう．

$$\phi_i = (\chi_1\ \chi_2\ \cdots\ \chi_m)\begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{pmatrix} \tag{1—35}$$

これを単に次のように書く.

$$\phi_i = \chi \boldsymbol{c}_i \tag{1—36}$$

n 個の MO ϕ_i に対して(1—36)式と同様の式を書くことができるが，それらはまとめて次のように書けることは簡単に確かめられる.

$$(\phi_1\ \phi_2\ \cdots\ \phi_n) = (\chi_1\ \chi_2\ \cdots\ \chi_m)\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mn} \end{pmatrix} \tag{1—37}$$

これを次のように書く.

$$\boldsymbol{\phi} = \chi C \tag{1—38}$$

(1 - 38)式の $\boldsymbol{\phi}$ と $\boldsymbol{C}$ の関係を用いて(1 - 30)式を書き換えるが，そのために演算子に対して AO χ によって計算される行列を定義しておくと便利である．たとえば H_{core} を AO χ_r，χ_s ではさんで積分した

$$H_{rs} = \int \chi_r H_{\text{core}} \chi_s d\tau \tag{1—39}$$

を行列要素とする行列を $\boldsymbol{H}$ としよう.

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1m} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{m1} & H_{m2} & \cdots & H_{mm} \end{pmatrix} \tag{1—40}$$

そうすると MO に関する積分 I_i は次のように書くことができる.

$$I_i = \int \phi_i H_{\text{core}} \phi_i d\tau = \int \left(\sum_r c_{ri}\chi_r\right) H_{\text{core}} \left(\sum_r c_{ri}\chi_r\right) d\tau$$
$$= \sum_{r,s} c_{ri} c_{si} H_{rs} = \boldsymbol{c}_i^{\dagger} \boldsymbol{H} \boldsymbol{c}_i \tag{1—41}$$

ここで $\boldsymbol{c}_i^{\dagger} = (c_{1i}\ c_{2i}\ \cdots\ c_{mi})$ である．この式を使うと MO ϕ_i の微小変化 $\delta\phi_i$ を $\boldsymbol{c}_i$ の変化でかくことができる．すなわち

$$\int (\delta\phi_i) H_{\text{core}} \phi_i d\tau = (\delta \boldsymbol{c}_i^{\dagger}) \boldsymbol{H} \boldsymbol{c}_i \tag{1—42}$$

(1—30)式の他の演算子についても同じように取り扱うことができ，ϕ_i の変化を $\boldsymbol{c}_i$ の変化で表わすことができる．そこでそれらの式を(1—30)式に代入すると次式が得られる.

$$\delta E' = 4\sum_i (\delta \boldsymbol{c}_i^{\dagger})\left(\boldsymbol{F}\boldsymbol{c}_i - \sum_j \boldsymbol{S}\boldsymbol{c}_j \varepsilon_{ij}\right) \tag{1—43}$$

ここで行列 $\boldsymbol{F}$ と $\boldsymbol{S}$ は次のような行列要素をもっている行列である.

$$\left.\begin{aligned} F_{rs} &= \int \chi_r \left\{H_{\text{core}} + \sum_j (2J_j - K_j)\right\} \chi_s d\tau \\ S_{rs} &= \int \chi_r \chi_s d\tau \end{aligned}\right\} \tag{1—44}$$

$\delta E' = 0$ の成立する条件式は(1—43)式より

$$\boldsymbol{F}\boldsymbol{c}_i - \sum_j \boldsymbol{S}\boldsymbol{c}_j \varepsilon_{ij} = 0 \qquad (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{1—45}$$

前と同じように $\varepsilon_{ij} = \delta_{ij}\varepsilon_i$ とおくことができるので

$$(\boldsymbol{F} - \varepsilon_i \boldsymbol{S})\boldsymbol{c}_i = 0 \qquad (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{1—46}$$

この式が Roothaan によって導かれた Hartree-Fock の式である．行列 $\boldsymbol{F}$ は(1—44)式で与えられているが，MO を LCAO で展開して AO だけに関する式に直すと次のようになる.

$$F_{rs} = H_{rs} + \sum_{j,t,u} c_{tj} c_{uj} [2(rs|tu) - (rt|su)] \tag{1—47}$$

ただし

$$(rs|tu) = \int \chi_r(1)\chi_s(1)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\chi_t(2)\chi_u(2) d\tau(1, 2) \tag{1—48}$$

行列を弄さずとも (1-47) にたどりつくことができる.

$$I_i = \int \phi_i H_{core} \phi_i dv$$
$$= \int \sum_r C_{ri} \chi_r H_{core} \sum_s C_{si} \chi_s dv$$
$$= \sum_{rs} C_{ri} C_{si} (r|H|s) = \sum_{rs} C_{ri} C_{si} H_{rs}$$

$$J_{ij} = \int \phi_i(1)\phi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2)\phi_j(2) dv$$
$$= \int \sum_r C_{ri}\chi_r(1) \sum_s C_{si}\chi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \sum_t C_{tj}\chi_t(2) \sum_u C_{uj}\chi_u(2) dv$$
$$= \sum_{rstu} C_{ri} C_{si} C_{tj} C_{uj} (rs|tu)$$

$$
\begin{aligned}
K_{ij} &= \int \phi_i(1)\phi_j(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(2)\phi_i(2)\,dv \\
&= \int \sum_r C_{ri}\chi_r(1)\sum_s C_{sj}\chi_s(1)\frac{1}{r_{12}}\sum_t C_{tj}\chi_t(2)\sum_u C_{ui}\chi_u(2)\,dv \\
&= \sum_{rstu} C_{ri}C_{sj}C_{tj}C_{ui}\,\langle rs|tu\rangle \\
&= \sum_{rstu} C_{ri}C_{si}C_{tj}C_{uj}\,\langle ru|ts\rangle
\end{aligned}
$$

(1-33) から

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_i &= I_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \\
&= \sum_{rs} C_{ri}C_{si}H_{rs} + \sum_{jrstu} C_{ri}C_{si}C_{tj}C_{uj}[2(rs|tu) - (ru|ts)]
\end{aligned}
$$

$C_{ri}C_{si}$ を外にくくり出した残りが F の rs 成分なので［(1-41) を参考に］、

$$
F_{rs} = H_{rs} + \sum_{jtu} C_{tj}C_{uj}[2(rs|tu) - (ru|ts)]
$$

変分法によって得られた方程式(1—46)式を解くことにより最良の MO を得ることができることがわかったが，この式を具体的に書いてみると次のようになる．

$$
\left.
\begin{aligned}
(F_{11}-S_{11}\varepsilon_i)c_{1i}+(F_{12}-S_{12}\varepsilon_i)c_{2i}+\cdots+(F_{1m}-S_{1m}\varepsilon_i)c_{mi}&=0\\
(F_{21}-S_{21}\varepsilon_i)c_{1i}+(F_{22}-S_{22}\varepsilon_i)c_{2i}+\cdots+(F_{2m}-S_{2m}\varepsilon_i)c_{mi}&=0\\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots&\\
(F_{m1}-S_{m1}\varepsilon_i)c_{1i}+(F_{m2}-S_{m2}\varepsilon_i)c_{2i}+\cdots+(F_{mm}-S_{mm}\varepsilon_i)c_{mi}&=0
\end{aligned}
\right\}\quad(1\text{—}49)
$$

Hückel 法では

$(\mathbb{H} - \varepsilon_i \mathbb{S})\mathbb{C}_i = 0$

$\mathbb{S} = \mathbb{I}$ (単位行列) として

$\mathbb{H}\mathbb{C} = \mathbb{C}\Lambda$

$\mathbb{C}^{-1}\mathbb{H}\mathbb{C} = \Lambda$

つまり $\mathbb{H}$ を対角化するだけ

$\mathbb{H}$ の要素は確定済み

PPP 法, CNDO (INDO, MNDO) 法などでは

$(\mathbb{F} - \varepsilon_i \mathbb{S})\mathbb{C}_i = 0$

しかし $\mathbb{S}$ は必ずしも $\mathbb{I}$ とはおかない.

$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\Lambda$

$\mathbb{C}^{-1}(\mathbb{S}^{-1}\mathbb{F})\mathbb{C} = \Lambda$

では $\mathbb{S}^{-1}\mathbb{F}$ を対角化すればいいのかというとそうでもない.

求めるべき C が Fock 行列成分 F_{rs} の中に入っているから (式 1-47), SCF 計算が必要となる.

$$
\begin{vmatrix}
F_{11} - \varepsilon S_{11} & F_{12} - \varepsilon S_{12} & \cdots \\
F_{21} - \varepsilon S_{21} & \ddots & \\
\vdots & &
\end{vmatrix} = 0
$$

C が入っている. 行列要素が未確定.

この連立方程式を解いて ε_i と c_{ri} を求めるためにはまず次の永年方程式を解いて ε_i をきめ，次に各 ε_i に対する c_{ri} の組を求める手続きをとる必要がある．

$$
\begin{vmatrix}
F_{11}-S_{11}\varepsilon & F_{12}-S_{12}\varepsilon & \cdots\cdots & F_{1m}-S_{1m}\varepsilon \\
F_{21}-S_{21}\varepsilon & F_{22}-S_{22}\varepsilon & \cdots\cdots & F_{2m}-S_{2m}\varepsilon \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
F_{m1}-S_{m1}\varepsilon & F_{m2}-S_{m2}\varepsilon & \cdots\cdots & F_{mm}-S_{mm}\varepsilon
\end{vmatrix} = 0 \qquad (1\text{—}50)
$$

(1—50)式を解くためには行列要素 F_{rs} を計算しておくことが必要であるが，(1—47)式からもわかるように F_{rs} はすでに係数 $\boldsymbol{c}_i$ がわかっていないと計算できない．しかし $\boldsymbol{c}_i$ は(1—50)式より得られる ε_i の値がわかってはじめて(1—49)式から計算できる値なのである．この問題を解決するためにくり返しによって Self-Consistent な結果を得る手法を用いる．それは，まず最初に何らかの方法で $\boldsymbol{c}_i$ の組を仮定する．次にその $\boldsymbol{c}_i$ を使って $\boldsymbol{F}$ 行列を計算し，(1—50)式を解いて ε_i を求める．その ε_i の値を用いて $\boldsymbol{c}_i$ の値を新たに(1—49)式より求める．この手続きをくり返していき，$\boldsymbol{c}_i$，ε_i の値がくり返し計算においてもはや変化しなくなるまでくり返す．この手法を SCF (Self-Consistent Field) 法という．なお(1—50)式を解くためには必要な他の積分は AO を具体的に仮定して計算すればよい．π 電子系における LCAO-SCF 法 (Pariser-Parr-Pople 法など) や原子価電子に対する LCAO-SCF 法 (たとえば CNDO 法) はこの手法に基くもので(1—46)式を解いて解を得る．

行列 $\boldsymbol{F}$，(1—46)式，を計算する際に(1—47)式に対して微分重なりを無視する (Neglect of Differential Overlap) 近似が使われることがある．この近似は AO に関する積分，$(rs|tu)$ が $r=s$ および $t=u$ の積分以外は 0 とする近似である．この近似を使うと行列要素 F_{rs} は次のように簡単になる．

$$
\left.
\begin{aligned}
F_{rr} &= H_{rr} + \frac{1}{2}P_{rr}(rr|rr) + \sum_{t \neq r} P_{tt}(rr|tt) \\
F_{rs} &= H_{rs} - \frac{1}{2}P_{rs}(rr|ss) \qquad (r \neq s)
\end{aligned}
\right\} \qquad (1\text{—}51)
$$

ただし P_{rs} は結合次数といわれる．

$$
P_{rs} = 2\sum_j^n c_{rj}c_{sj} \qquad (1\text{—}52)
$$