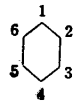


3-1 永年方程式の作り方

いま、ベンゼンを例にとってその永年方程式を作って見よう。各頂点にある炭素原子に左図のように1,2...6の番号をつける。すると理屈は一応あとまわしにして、次のような6個の斉1次連立方程式が書ける。



$$\left. \begin{aligned} c_1\lambda &= c_2 + c_6 \\ c_2\lambda &= c_1 + c_3 \\ c_3\lambda &= c_2 + c_4 \\ c_4\lambda &= c_3 + c_5 \\ c_5\lambda &= c_4 + c_6 \\ c_6\lambda &= c_1 + c_5 \end{aligned} \right\} \quad (2.20)$$

ここで c_1, c_2, \dots, c_6 は、ベンゼンの分子軌道 φ を各炭素原子の $2p\pi$ 原子軌道の1次結合で

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_6\chi_6 \quad (2.21)$$

と表わしたときの係数である。 λ についてはあとでその意味は明らかになるので、ここでは一応 $\lambda = (\epsilon - \alpha) / \beta$ という値であることだけをしるしておこう。

(2.20) 式を書きおろす要領としては、たとえば1の原子については $c_1\lambda$ とし、これが隣の原子の原子軌道の係数の和に等しいとして $c_1\lambda = c_2 + c_6$ という式を作る。以下同様にして、隣の原子だけを考え他は無視すると、各原子について同じような式が作られるから、ベンゼンの場合(2.20)式が直ちに書きおろせることになる。

2節でも述べたように、LCAO MO 法においては1電子の有効ハミルトニアンを \hat{h} とすると、分子軌道 φ に対するエネルギー ϵ は

$$\epsilon = \frac{\int \varphi \hat{h} \varphi d\tau}{\int \varphi \varphi d\tau} \quad (2.23)$$

で与えられ、この式中の φ に(2.21)式を代入すると

$$\epsilon = \frac{(c_1^2\alpha_1 + c_2^2\alpha_2 + \dots + c_6^2\alpha_6) + 2(c_1c_2\beta_{12} + c_1c_3\beta_{13} + \dots)}{(c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_6^2) + 2(c_1c_2S_{12} + c_1c_3S_{13} + \dots)} \quad (2.24)$$

となる。ただしここで $\alpha_r, \beta_{rs}, S_{rs}$ は

$$\left. \begin{aligned} \alpha_r &= \int \chi_r \hat{h} \chi_r d\tau \\ \beta_{rs} &= \int \chi_r \hat{h} \chi_s d\tau \\ S_{rs} &= \int \chi_r \chi_s d\tau. \end{aligned} \right\} \quad \begin{matrix} (r=1,2,\dots,6) \\ (s=1,2,\dots,6) \end{matrix} \quad (2.25)$$

なる積分を表わし、それぞれクーロン積分、共鳴積分、重なり積分と呼ばれることは2節で説明したとおりである。なお、(2.24)式を導く際、各原子軌道関数は規格化されているとして

$$\int \chi_r \chi_r d\tau = S_{rr} = 1 \quad (2.26)$$

という条件を使い、また β_{rs} が β_{sr} に等しいことも用いている。またベンゼンの各炭素原子はすべて等価であるから、クーロン積分はすべて等しく、かつ炭素、炭素間の距離が皆等しいので共鳴積分も同じ値になることは容易に理解できる。すなわち、これらを今それぞれ α, β と置くと

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_2 = \dots = \alpha_6 = \alpha \\ \beta_{12} &= \beta_{23} = \dots = \beta_{56} = \beta_{61} = \beta \end{aligned} \right\} \quad (2.27)$$

となる。この α, β はベンゼン分子についてのクーロン積分、共鳴積分と呼ばれるものである*。これらをパラメーターにしてエネルギーを表わすのは非常に簡単でしかも便利であり、この方法を π 電子の **Hückel 法** という。

さて、(2.24)式中の隣合わない原子軌道間の共鳴積分はかなり小さくなるので(距離が大きくなって)、ゼロと近似しても結果には大きな影響はないだろう。したがって

$$\beta_{13} = \beta_{14} = \beta_{24} = \dots = 0 \quad (2.28)$$

とし、また重なり積分はすべて無視する。すなわち

$$S_{12} = S_{13} = S_{14} = S_{23} = S_{24} = \dots = 0 \quad (2.29)$$

上のような近似を置くと、(2.24)式は

$$\epsilon = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_6^2)\alpha + 2(c_1c_2 + c_2c_3 + \dots)\beta}{c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_6^2} \quad (2.30)$$

となってかなり簡単な形になる。2節で述べたように、 ϵ が極小値をとるための条件は

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_r} = 0 \quad (r=1, 2, \dots, 6) \quad (2.31)$$

であるからこれより次の6個の式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} c_1(\alpha - \epsilon) + c_2\beta + c_6\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - \epsilon) + c_3\beta &= 0 \\ c_2\beta + c_3(\alpha - \epsilon) + c_4\beta &= 0 \\ c_3\beta + c_4(\alpha - \epsilon) + c_5\beta &= 0 \\ c_4\beta + c_5(\alpha - \epsilon) + c_6\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_5\beta + c_6(\alpha - \epsilon) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

これらの各式の両辺を β で割って移項すると

$$\left. \begin{aligned} c_2 + c_6 &= \frac{\epsilon - \alpha}{\beta} c_1 \\ c_1 + c_3 &= \frac{\epsilon - \alpha}{\beta} c_2 \\ c_2 + c_4 &= \frac{\epsilon - \alpha}{\beta} c_3 \\ c_3 + c_5 &= \frac{\epsilon - \alpha}{\beta} c_4 \\ c_4 + c_6 &= \frac{\epsilon - \alpha}{\beta} c_5 \\ c_1 + c_5 &= \frac{\epsilon - \alpha}{\beta} c_6 \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

となる。(2.33)式において $(\epsilon - \alpha)/\beta$ を λ とおいたものが(2.20)式にはかならない。まゝに天下り式にいきなり書きおろされた(2.20)式の意味が、これでははっきりとわかっていただけなかったことと思う。またそのとき保留してあった λ の意味も明らかになったわけである。つまり λ は軌道エネルギー ϵ を

$$\epsilon = \alpha + \lambda\beta \quad (2.34)$$

という形に書き表わしたときの β の係数になっていることがわかる。

* これらの値はたとえば Matsen によると $\alpha = -7.2 \text{ eV}$, $\beta = -3.0 \text{ eV}$ ととられている。このほか、いろいろの値が提出されている(第4章参照)。

(量子化学入門、米沢貞治郎、化学同人)

永年方程式を作って実際に解いてみよう。

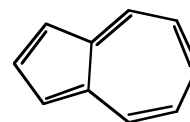
今回用いるヤコビ法は、 λ を右辺へ移項すること、行列が対称的であることから入力が簡略化できる。例えばベンゼンの場合、

```
benzene
      6      6
      .0000000010
      .00
      1.00 .00
      .00 1.00 .00
      .00 .00 1.00 .00
      .00 .00 .00 1.00 .00
      1.00 .00 .00 .00 1.00 .00
```

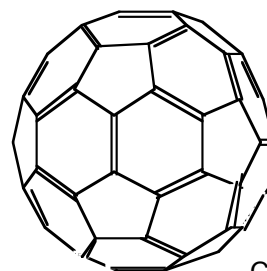
題目文字列
AO の数、電子の数
ループ脱出のしきい値
ここから永年方程式の行列
(データは整数でも可)

となる。

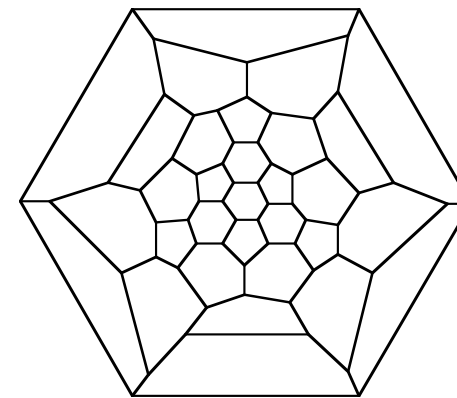
1,3,5-ヘキサトリエン、ナフタレン、ナフタレンアニオン、アントラセン、ピレン、ペリレン、アズレン、ベンジルラジカル、ベンジルカチオン、フラレン[60] などの入力データを作成せよ。プログラムを走らせてみよ。番号付けは任意でよいが、わかりやすいのがよいだろう。



Azulene



C60



C60 Schlegel diagram

右は以下のサイトで各自実行できます。平野研森浩太郎氏、椿章悟氏に感謝
<http://www.firefly.pc.uec.ac.jp/huckel/huckel.php>
ただし、ファイル入出力のルーチンにバグがあります。コピペでどうぞ。