



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Hartree-Fock(-Roothaan)法のエッセンス
Author(s)	小林, 正人
Citation	フロンティア, 2, 5-20
Issue Date	2019-04
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74383
Type	journal article
File Information	R09_Frontier_Hartree-Fock-Roothaan.pdf



Hartree-Fock(-Roothaan)法のエッセンス

小林正人 (北海道大学大学院理学研究院)

e-mail: k-masato@sci.hokudai.ac.jp

1. はじめに

理論化学会の機関誌で Hartree-Fock (HF) 法の解説記事を書くように、と依頼された。これは、2018 年 12 月 17~19 日に分子科学研究所で開催された「第 8 回量子化学スクール」の講師を引き受けたときの世話人の先生方（というか中井先生）との約束であった。スクールの講師にせよ、解説記事にせよ、HF 法というのは波動関数理論における基礎中の基礎であるだけに荷が重い。まず、HF 法の解説は、詳細なものから簡潔でエレガントなものまで、これまでにたくさん書籍や記事で行われている（たとえば参考文献[1-3]）。その一方、「量子化学計算」のユーザにとっては、密度汎関数理論 (DFT) 計算[4]の台頭によって、HF 計算の結果は今や最終的な論文に掲載されるレベルのものではなくなくなってしまった (DFT については、神谷先生の解説記事が本誌に掲載されるであろう)。もちろん、これが HF 法を学ばなくてよい理由にはならないが、相対的なモチベーションが減少している感は否めない。だからといって、懐古的に HF 法の歴史を振り返るには、私は若輩すぎる。色々と悩んだ結果、先掲の量子化学スクールでは、ザボ・オストランド[2]などの標準的なテキストで詳細に触れられている導出は大胆に省略し、HF 法のエッセンスを現代的かつ簡潔にまとめた講演を目指すこととした。一方で、標準的なテキストではあまりまとめられていないが重要な事柄や、普通とは異なる導出の解説は、十分とは言えないながらも分かりやすくまとめるように努めた。これにより、HF 法の理論を十分に分かっている方にも、新しい視点からそのアイデアを整理しなおし、知見を深めていただけるようにしたつもりである。これらの方針が完

全にうまくいったとは思わないが、スクールのアンケート結果を見る限りおおよそ好評であったようである。

そこで、この「第 8 回量子化学スクール」での講演に沿って本稿をまとめることとした。スクールでは 1.5 時間という時間の制約があったため、この時には飛ばした内容も本稿には多少詳しく記述しているが、前述の通り標準的なテキストに良く書かれている導出は省略気味に書いている。これが不評であるならば、後日、本稿を改訂することを考えよう。いずれにせよ、本稿が量子化学の初学者・ユーザから専門家に至るまで、HF 法のなんたるかを整理し、多少のアイデアを与えるのに貢献できればと願うばかりである。

1.1 本解説記事の前提

本解説記事では、Hartree 原子単位系を用い、時間非依存の非相対論的なハミルトニアンを取り扱う。従って、電子と原子核のクーロン相互作用のみでポテンシャルが表されるとすると、全ハミルトニアンは以下で表される。

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_n} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$$- \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{A<B}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

ここで N_e は系の全電子数、 N_n は全原子核数、 M_A と Z_A はそれぞれ原子核 A の質量と電荷を表す定数である。 R_{AB} 、 R_{iA} 、 r_{ij} はそれぞれ原子核 A と B 、電子 i と原子核 A 、電子 i と j の間の距離を

表す変数である。本稿では、Born-Oppenheimer 近似、つまり、分子中の電子と原子核の波動関数を近似的に分離して取り扱うこととし、原子核の波動関数はあらわには扱わない。すると、原子核の座標が固定された以下の電子ハミルトニアンに対する Schrödinger 方程式を解く問題に帰着する。

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (2)$$

全エネルギーを出す必要がある場合には、 R_{AB} を定数として(1)式の最終項を足せばよい。

また、本稿には様々な種類の 1 電子波動関数 (=軌道: orbital) が現れるが、それらに付す index を表 1 にまとめた。

表 1 軌道の種類と index の付けかた

Index	軌道の種類
μ, ν, λ, ρ	基底関数 $\chi(\mathbf{x}) \equiv$ 原子軌道 (AO)
p, q	任意の分子軌道 (MO) $\phi(\mathbf{x}), \varphi(\mathbf{r})$
i, j	占有分子軌道
a, b	非占有 (仮想) 分子軌道

2. Hartree-Fock 法の前提・導出・関連定理

2.1 Hartree-Fock 近似と Hartree-Fock 方程式導出

HF 近似を一言で言うなれば、「電子 (Fermi 粒子) に対する平均場近似」である。すなわち、「1 つの電子は原子核と他の電子が作る平均的なポテンシャルの中で運動する」と考え、その範囲で最適な 1 電子波動関数 (=分子軌道 (MO; molecular orbital)) を見いだす。

具体的に式で表すと、HF 法による全電子波動関数は以下のように与えられる。

$$\Psi^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_{N_e}) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{x}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N_e}(\mathbf{x}_1) & \phi_{N_e}(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{x}_n$ は電子 n の座標 (3 次元座標 $\mathbf{r}_n$ とスピン座標 ω_n の 4 成分座標) を表し、 $\phi_i(\mathbf{x})$ は HF 法で最適化すべき MO を表す (一般に MO は規格直交系を用いる)。1 電子波動関数の積で全電子の波動関数を表すというアイデアは、最初に Hartree (ハートリー) により提案された (Hartree 積) [5]。しかし、「粒子を交換したときに波動関数の符号が逆転する」という Fermi 粒子の性質 (反対称性) を満たすために、Fock (フォック) が行列式の形を採用した最適化を考案し [6]、現在でいう HF 法が完成した。(3)式の形の波動関数を Slater 行列式というが、これは Fock より前に、行列式の形を利用して反対称性を満足できることを Slater (スレーター) が指摘したことによる [7]。

ところで、負電荷を持つ電子は本来、Coulomb 力によって他の電子が近づくのを避けるはずである。しかし、HF 法の取り扱いでは直接他の電子を見ることができない。厳密な波動関数は、電子同士の直接的な相互作用を含むはずである。このような HF 波動関数と厳密な波動関数の差は、一般に「電子相関」と呼ばれており、その詳細については中谷先生によって本誌で解説されるであろう。

話を HF 法に戻し、MO の最適化について考えよう。適当に与えた規格直交関数の組 $\{\phi_i(\mathbf{x}); i = 1, 2, \dots, N_e\}$ に対して、(3)式の Ψ^{HF} の形で与えた全電子波動関数を考える。このような最適化されていない波動関数は、試行波動関数と呼ばれる。これに対する電子エネルギーは、 $\{\phi_i(\mathbf{x})\}$ の汎関数として下式で与えられる。

$$E_e^{\text{HF}}[\{\phi_i(\mathbf{x})\}] = \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_e | \Psi^{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (4)$$

こ こ で $\langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_e | \Psi^{\text{HF}} \rangle \equiv \int \Psi^{\text{HF}*} \hat{H}_e \Psi^{\text{HF}} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{N_e}$ である。右辺第 1 項は、電子の運動エネルギーと電子-核クーロンエネルギーから成る項

であり、1 電子エネルギー項と呼ばれる。 h_{ii} は下式で与えられ、1 電子積分と呼ばれる。

$$h_{ii} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (5)$$

第 2 項は、電子間のクーロン反発による項であり、2 電子エネルギー項と呼ばれる。 J_{ij} 、 K_{ij} は下式で与えられ、それぞれクーロン積分、交換積分と呼ばれる。

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \equiv \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle \quad (6)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{x}) \phi_i(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \equiv \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle \quad (7)$$

交換積分は、Slater 行列式を用いて波動関数を表したことで、すなわち Fermi 粒子の反対称性に由来するものであり、元の相互作用はクーロン反発であるがエネルギーには負に（安定化する方向に）寄与する。

(4)式のエネルギー汎関数に対して、分子軌道 $\{\phi_i(\mathbf{x})\}$ が規格直交である、という拘束条件

$$\int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \delta_{ij} = 0 \quad (8)$$

を付けて変分的に $\{\phi_i(\mathbf{x})\}$ を決めれば、(3)式の波動関数の形の中では最も適切な波動関数を得ることができる。具体的には、Lagrange の未定乗数法により、以下のラグランジアン $\mathcal{L}[\{\phi_i\}]$ を最小化すればよい。

$$\mathcal{L}[\{\phi_i\}] = \sum_{i=1}^{N_e} h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i,j=1}^{N_e} \varepsilon_{ji} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (9)$$

ここで $\langle \phi_i | \phi_j \rangle \equiv \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$ であり、 ε_{ji} は Lagrange 未定乗数である。(4)式のエネルギー汎関数は、Slater 行列式に用いられている MO $\{\phi_i(\mathbf{x})\}$ のユニタリー変換に関して不変であるため、すべての $i \neq j$ に対して $\varepsilon_{ij} = 0$ となるように選ぶことができる。そのように取ることで、以下の正準 (canonical) HF 方程式を導くことができる (詳細は[2]の 3.2 章などを参考されたい)。

$$\hat{F} \phi_j(\mathbf{x}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{x}) \quad (j = 1, 2, \dots, N_e) \quad (10)$$

ここで、 $\hat{F}$ は Fock 演算子と呼ばれ、以下で与えられる。

$$\hat{F} \phi_j(\mathbf{x}) = \left[\hat{h} + \sum_{i=1}^{N_e} (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \right] \phi_j(\mathbf{x}) \quad (11)$$

$\hat{h}$ は 1 電子演算子、

$$\hat{h} \phi_j(\mathbf{x}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_j(\mathbf{x}) \quad (12)$$

$\hat{J}_i$ および $\hat{K}_i$ はそれぞれ Coulomb 演算子、交換演算子である。

$$\begin{aligned} \hat{J}_i \phi_j(\mathbf{x}) &= \int \phi_i^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \phi_j(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \hat{K}_i \phi_j(\mathbf{x}) &= \int \phi_i^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \phi_i(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (14)$$

交換演算子では、作用されている分子軌道 ϕ_j の座標が入れ替わっていることに注意されたい。

これで HF 法は、方程式(10)を解き、分子軌道 $\{\phi_i(\mathbf{x})\}$ と Lagrange 未定乗数 $\{\varepsilon_i\}$ (正準 HF における ε_i は、軌道エネルギーと呼ばれる)を求める問題である、ということが分かった。しかし、これは N_e 本の連立非線形微積分方程式であり ($\hat{J}_i$ と $\hat{K}_i$ に解である $\{\phi_i(\mathbf{x})\}$ が含まれているので非線形)、これを解析的に解くのは一般に困難である。これをコンピュータを用いて解く具体的な方法については、3章に記す。

ここで、HF エネルギー(4)式と軌道エネルギーの関係について指摘しておこう。(4)式は、これまでに定義した演算子を用いて、

$$E_e^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left[\hat{h} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (15)$$

と書ける。(11)式を使うと、

$$\begin{aligned} E_e^{\text{HF}} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^*(\mathbf{x}) (\hat{h} + \hat{F}) \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} (h_{ii} + \varepsilon_i) \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \left[\varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) \right] \end{aligned} \quad (16)$$

となる。つまり HF エネルギーは軌道エネルギー $\{\varepsilon_i\}$ の和にはならないことに注意しよう。これは、軌道エネルギーの和では、電子間の相互作用がダブルカウントされてしまうことによる。

ところで、(10)式では電子に占有されている MO $\{\phi_i(\mathbf{x}); i = 1, 2, \dots, N_e\}$ のみを考えたが、エルミート演算子である $\hat{F}$ の固有関数は 1 電子波動関数に対する完全規格直交系を与えるので、

電子によって占有されない MO (非占有軌道、仮想軌道、または空軌道)も考えることができ、様々な場面で議論される。たとえば、最高占有軌道 (HOMO) と最低非占有軌道 (LUMO) の間のエネルギー差を用いて近似的に分子の吸収波長を考えたり、バンド理論における伝導帯、2.3 節で現れる Koopmans の定理における電子親和力、さらには電子相関理論における多電子波動関数構築の基底としても用いられる。これらの非占有 MO を、表 1 の index に従い $\{\phi_a(\mathbf{x})\}$ などと表し、 $\{\phi_i(\mathbf{x})\}$ と $\{\phi_a(\mathbf{x})\}$ をまとめて $\{\phi_p(\mathbf{x})\}$ などを書くこととする。

本節を終える前に、正準 MO の組 $\{\phi_p(\mathbf{x})\}$ の基本的性質について確認しよう。まず、既に何度か言及しているように、MO は規格直交系をなす。

$$\int \phi_p^*(\mathbf{x}) \phi_q(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \equiv \langle \phi_p | \phi_q \rangle = \delta_{pq} \quad (17)$$

これは、Lagrange 未定乗数法により、(8)式で制限したことを思いだそう。また、Fock 演算子を挟んだ積分も直交となる (Fock 直交)。

$$\int \phi_p^*(\mathbf{x}) \hat{F} \phi_q(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \equiv \langle \phi_p | \hat{F} | \phi_q \rangle = \varepsilon_q \delta_{pq} \quad (18)$$

これについては、正準 HF 方程式を導くときにそうなるように選んだものである。既に言及したように、実際には、HF 波動関数自身は、占有軌道のユニタリー変換

$$\phi'_i = \sum_{j=1}^{N_e} U_{ji} \phi_j \quad (UU^\dagger = 1) \quad (19)$$

に対して不変である。

2.2 制限 Hartree-Fock 方程式とエネルギー

ここまで、各電子のスピン座標 ω については

あらわに考えてこなかった。非相対論の範囲では、上向きスピン関数 $\alpha(\omega)$ と下向きスピン関数 $\beta(\omega)$ だけを考えればよい。すなわち、これまでの4成分座標で表したMO $\phi_i(\mathbf{x})$ (「スピン軌道」と呼ばれる) は、

$$\phi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \varphi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \varphi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (20)$$

のように3次元座標のMO $\varphi_j(\mathbf{r})$ (「空間軌道」と呼ばれる) とスピン関数の積で表されと考える。スピン関数に関して要請されるのは、以下の規格直交条件のみである。

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1 \quad (21)$$

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0 \quad (22)$$

(17)式と併せて考えれば、空間軌道の組 $\{\varphi_p(\mathbf{r})\}$ についても規格直交であることが示せる。

$$\int \varphi_p^*(\mathbf{r})\varphi_q(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{pq} \quad (23)$$

これらを用いれば、実装においてあらわにスピン座標を取り扱う必要がなくなる。まずは基本となる閉殻一重項系 (すべての占有空間軌道に上向き・下向きスピンの電子がペアで入っている) に対して、空間軌道を用いた式を導出しよう。このような方法を制限 HF (RHF; restricted HF) 法と呼ぶ。4章で解説する開殻系の取り扱い法 (ROHF 法と UHF 法) と併せて、考える空間軌道と占有状態の模式図を図1に示す。

(10)式に対し、スピン座標を積分してやると、以下の RHF 方程式を導くことができる。

$$\hat{F}\varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}) \quad (24)$$

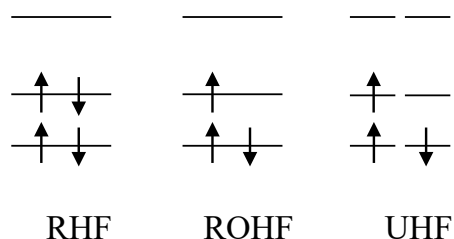


図1 RHF、ROHF、UHF 法の比較

この解の中で、軌道エネルギー ε_j が低いものから $N_e/2$ 個が電子対によって占有されている。各演算子も、空間軌道に対するものを書き換えると、以下のように与えられる。

$$\hat{F}\varphi_j(\mathbf{r}) = \left[\hat{h} + \sum_{i=1}^{N_e/2} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \right] \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (25)$$

$$\hat{J}_i\varphi_j(\mathbf{r}) = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (26)$$

$$\hat{K}_i\varphi_j(\mathbf{r}) = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (27)$$

(11)~(14)式と比べて、座標が $\mathbf{x}$ から $\mathbf{r}$ に変わっただけでなく、(25)式で和の上限が半分になった。これに伴い、(25)式のCoulomb演算子の係数は(11)式の倍になったが、交換演算子の係数は-1のままであることに注意しよう。これは、異なるスピン関数に対する交換相互作用が0であることに対応している。

2.3 Hartree-Fock 法の関連定理

本章の最後に、HF法に関連する重要な2つの定理について述べておこう。

1つめはKoopmans (クープマンズ) の定理[8]である。この定理によると、分子の垂直第一イオン化エネルギーIPと電子親和力EAは、分子軌道のエネルギー ε を用いて以下で与えられる。

$$\text{IP} \equiv E(N_e - 1) - E(N_e) = -\varepsilon_{\text{HOMO}} \quad (28)$$

$$EA \equiv E(N_e) - E(N_e + 1) = -\varepsilon_{\text{LUMO}} \quad (29)$$

ここで $E(N_e)$ は N_e 電子系のエネルギー、 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ と $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ は HOMO と LUMO のエネルギーである。(28)式及び(29)式は、「電子の授受に伴い分子軌道は変化しない」と考え、 N_e 電子系に対して最適化した分子軌道を用いて $(N_e - 1)$ 電子系及び $(N_e + 1)$ 電子系のエネルギーを求めることで得られる。これはかなり大胆な近似であるように思われるが、IP に関しては経験的に実験値とよく一致することが知られている。この理由は、HF で考慮していない電子相関とのキャンセレーションに起因する。図 2 に Koopmans の定理により求める IP・EA と、 $(N_e - 1) \sim (N_e + 1)$ 電子系の SCF エネルギー (軌道緩和を考慮した HF エネルギー、SCF については後述)、電子相関を含む真のエネルギーの間の関係を模式的に示した。Koopmans の定理では、分子軌道の緩和を考えないため、 $(N_e - 1)$ 電子系や $(N_e + 1)$ 電子系に対して、軌道緩和を考慮した最適な HF エネルギー (黒線) よりも必ず高いエネルギー状態 (青線) を考えてことになる。一方、真のエネルギーは電子相関を含むが、電子相関の大きさは電子数が増えるに従って大きくなる (1 原子系の場合には、価電子数の 2 乗におよそ比例する)。従って、最適な HF エネルギー (黒線) と真のエネルギー (赤線) の差は、電子数が多くなるほど大きくなる (緑の縦線分が N_e 電子系の電子相関エネルギーを表している)ので、比較されたい)。すると、IP については、軌道緩和を考慮しないことによる Koopmans の定理の誤差と、電子数が少ないことによる相関エネルギーの減少が打ち消し合い、Koopmans の定理による IP と真の IP がよく一致することになる。EA の方は逆に誤差が増大してしまうため、Koopmans の定理による EA は符号すら合わないことも多い。

もう一つは Brillouin (ブリルアン) の定理[9]である。この定理によると、変分的に決められた(3)式の HF 波動関数 Ψ^{HF} と、 Ψ^{HF} において占有軌道の組 $\{\phi_j(\mathbf{x})\}$ のうちの 1 つの軌道 $\phi_i(\mathbf{x})$ だけが、すべての占有軌道 $\{\phi_j(\mathbf{x})\}$ と直交する任意

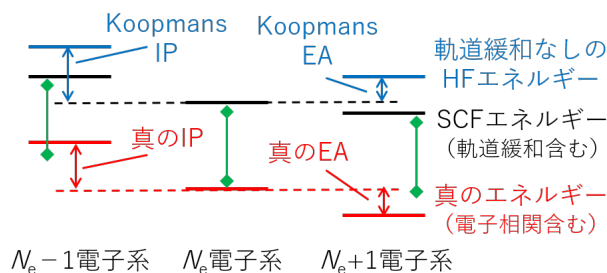


図 2 Koopmans の定理による IP・EA と真の IP・EA の模式的比較

の MO $\phi_a(\mathbf{x})$ ($\hat{F}$ の固有関数である必要はない) に置き換わった Slater 行列式 Ψ_i^a に対し、以下の式が成り立つ。

$$\langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_e | \Psi_i^a \rangle = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_a \rangle = 0 \quad (30)$$

(30)式の左辺が中辺に等しいことの説明は、参考文献[2]の第 2 章・第 3 章に詳しく載っているため、ここでは割愛する。Brillouin の定理をざっくりと証明しよう。ユニタリー変換により Ψ^{HF} で占有されている ϕ_i に微小に ϕ_a を混ぜた軌道は、 $\cos \delta \phi_i + \sin \delta \phi_a$ と表されるので、 ϕ_i をこの軌道に変えた時の Slater 行列式は $\cos \delta \Psi^{\text{HF}} + \sin \delta \Psi_i^a$ と表せる。これに対しエネルギーを計算し、 δ の一次で近似すると、 $E^{\text{HF}} + 2\delta \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_e | \Psi_i^a \rangle$ となる。しかし、「 Ψ^{HF} は変分的に決められている」、すなわち(4)式の変分を考えたと $\delta E_e^{\text{HF}}[\{\phi_i(\mathbf{x})\}] = 0$ という条件があるので、エネルギーの変化はないはずである。従って、 $\langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_e | \Psi_i^a \rangle = 0$ である。この証明から、変分原理の手続きは、「Brillouin の定理を満たすように Ψ^{HF} を構成する占有 MO $\{\phi_i\}$ を決めている」と言っても差し支えないことが分かる。Brillouin の定理と HF 法との関係については、参考文献[10]の第 11 章にも詳しく書かれている。

3. 基底関数展開と Hartree-Fock-Roothaan 方程式

3.1 基底関数展開と LCAO 近似

第 2 章では、HF 法について概説してきた。こ

こでもう一度、「微積分方程式である HF 方程式をそのまま解くことは、(計算機を用いても) 困難である」ということを思い出そう。現実の化学系に対して適用できる形にするには、もう一歩踏み込む必要がある。そのステップが、Roothaan (ローターン) [11] と Hall (ホール) [12] により独立に開発された線形の基底関数展開法である。これにより、微積分方程式である HF 方程式を、代数的な連立方程式である Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程式に変形することが可能となる。

考え方は非常にシンプルで、分子軌道 $\phi_i(\mathbf{x})$ を所与の基底関数の組 $\{\chi_\mu(\mathbf{x}); \mu = 1, 2, \dots, M\}$ で展開する。

$$\phi_i(\mathbf{x}) = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \chi_\mu(\mathbf{x}) \quad (31)$$

ここで、 M は基底関数の数であり、 $\{C_{\mu i}\}$ は線形結合の係数である。一般的には、以下のように MO の空間成分 $\phi_i(\mathbf{r})$ についてのみ基底関数展開を考え、

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{M'} C_{\mu i} \chi_\mu(\mathbf{r}) \quad (32)$$

これにスピン関数をかけてスピン軌道 $\phi_i(\mathbf{x})$ を構成するが、後の説明のため、本稿では「空間基底関数にスピン関数をかけたもの」も基底関数と考える。(32) 式中の空間軌道に対する基底関数の数 M' は、普通 $M' = M/2$ である。残る問題は、基底関数としてどのような形の関数を採用するかであるが、一般に量子化学計算では、「分子 = 原子の集まり」という描像を反映させるため、原子の 1 電子波動関数 (= 原子軌道 (AO; atomic orbital)) を模したものをを用いる。そのため、この近似は MO に対する LCAO (linear combination of atomic orbitals) 近似と呼ばれる。

具体的な関数形としては、(33) 式のような Slater 型関数や (34) 式のような Gauss 型関数がよく用いられる。

$$\chi^S(\mathbf{r}) = N x^l y^m z^n \exp(-\zeta r) \quad (33)$$

$$\chi^G(\mathbf{r}) = N x^l y^m z^n \exp(-a r^2) \quad (34)$$

Slater 型関数は、水素原子の正確な波動関数であるが、本章で後に説明する 2 電子積分 ((45) 式) の計算が面倒である。一方、Gauss 型関数はその積が別の単一の Gauss 型関数になるので、積分の計算がかなり楽になる。しかし、Gauss 型関数 1 つでは、AO とは形が大きく異なるので、実際にはいくつかの Gauss 型関数の線形結合を予め取った (35) 式の縮約 (contracted) Gauss 型関数が基底関数として頻繁に採用される。

$$\chi^{CG}(\mathbf{r}) = N x^l y^m z^n \sum_{\xi=1}^K c_\xi \exp(-\alpha_\xi r^2) \quad (35)$$

3.2 Hartree-Fock-Roothaan 方程式の導出と計算手順

一般的なテキストでは、HF 方程式 (10) に (31) 式の基底関数展開した分子軌道を代入することにより、HFR 方程式が導出される (たとえば参考文献 [2] の第 3 章)。しかし、ここでは第 2 章で証明した Brillouin の定理

$$\langle \phi_i | \hat{F} | \phi_a \rangle = 0 \quad (36)$$

を用いることにより、簡便に HFR 方程式を導出してみよう (このアイデアは、残念ながら筆者のオリジナルではなく、たとえば参考文献 [13] の第 6 章にきれいに解説されている)。

Brillouin の定理で考える ϕ_a の条件は、「すべての占有軌道 $\{\phi_i\}$ と直交する」ことであった。基底関数 χ_μ に射影演算子をかけて占有軌道と直交するようにした以下の関数は、この条件を満たす。

$$\phi_{a(\mu)}(\mathbf{x}) = \left(1 - \sum_{j=1}^{N_e} |\phi_j\rangle\langle\phi_j| \right) |\chi_\mu\rangle \quad (37)$$

($\mu = 1, 2, \dots, M$)

(上式で $\chi_\mu = \chi_\mu(\mathbf{x})$) これらに対し任意の線形結合を取ったものが ϕ_a の候補となるが、線形結合を取らなくても Brillouin の定理は当然満たされていないわけではない。では、(36)式の左辺を具体的に計算してみよう。

$$\begin{aligned} & \langle\phi_i|\hat{F}|\phi_{a(\mu)}\rangle \\ &= \langle\phi_i|\hat{F}\left(1 - \sum_{j=1}^{N_e} |\phi_j\rangle\langle\phi_j|\right)|\chi_\mu\rangle \\ &= \langle\phi_i|\hat{F}|\chi_\mu\rangle - \sum_{j=1}^{N_e} \langle\phi_i|\hat{F}|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\chi_\mu\rangle \quad (38) \\ &= \langle\phi_i|\hat{F}|\chi_\mu\rangle - \varepsilon_i\langle\phi_i|\chi_\mu\rangle = 0 \\ &(\mu = 1, 2, \dots, M)(i = 1, 2, \dots, N_e) \end{aligned}$$

ここで、占有軌道の組 $\{\phi_i\}$ は正準軌道で与えられているものと仮定し、(18)式を適用した。この式に(31)式の基底関数展開を代入することで、次の HFR 方程式が導出される。

$$\sum_{v=1}^M C_{vi}^* \langle\chi_v|\hat{F}|\chi_\mu\rangle = \varepsilon_i \sum_{v=1}^M C_{vi}^* \langle\chi_v|\chi_\mu\rangle \quad (39)$$

($\mu = 1, 2, \dots, M$)($i = 1, 2, \dots, N_e$)

両辺の複素共役を取って、 M 本の連立方程式を行列の形で並べると、ご存じの方にはよく見る形式の HFR 方程式になる。

$$\mathbf{F}\mathbf{C}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{C}_i \quad (i = 1, 2, \dots, N_e) \quad (40)$$

ここで、 $\mathbf{C}_i = (C_{1i} \ C_{2i} \ \dots \ C_{Mi})^T$ は(31)式の展開係数ベクトルであり、この方程式で求めるべき解である。 $\mathbf{S}$ と $\mathbf{F}$ は重なり行列と Fock 行列であり、その要素は以下の式で与えられる。

$$S_{v\mu} = \langle\chi_v|\chi_\mu\rangle \equiv \int \chi_v^*(\mathbf{x})\chi_\mu(\mathbf{x})d\mathbf{x} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} F_{v\mu} &= \langle\chi_v|\hat{F}|\chi_\mu\rangle \equiv \int \chi_v^*(\mathbf{x})\hat{F}\chi_\mu(\mathbf{x})d\mathbf{x} \\ &= h_{v\mu} + \sum_{\lambda,\rho=1}^M D_{\rho\lambda} [\langle\chi_v\chi_\lambda|\chi_\mu\chi_\rho\rangle \\ &\quad - \langle\chi_v\chi_\lambda|\chi_\rho\chi_\mu\rangle] \end{aligned} \quad (42)$$

$\mathbf{D}$ は以下の要素で与えられる密度行列であり、

$$D_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{N_e} C_{\mu i} C_{\nu i}^* \quad (43)$$

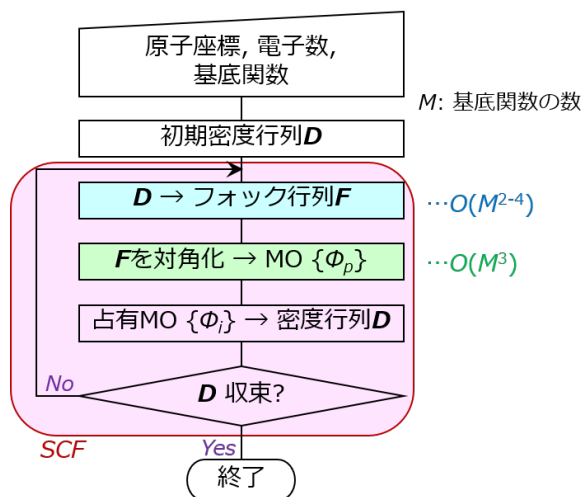
(42)式では、以下の積分の略記法を使っている。

$$\begin{aligned} h_{v\mu} &= \int \chi_v^*(\mathbf{x})\hat{h}\chi_\mu(\mathbf{x})d\mathbf{x} \quad (44) \\ \langle\chi_v\chi_\lambda|\chi_\mu\chi_\rho\rangle &\equiv \\ \iint \chi_v^*(\mathbf{x})\chi_\lambda^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_\mu(\mathbf{x})\chi_\rho(\mathbf{x}')d\mathbf{x}d\mathbf{x}' \quad (45) \end{aligned}$$

(40)式は、いわゆる一般化固有値問題の形式をしており、予め与えられた $\mathbf{S}$ と $\mathbf{F}$ から固有値 $\{\varepsilon_i\}$ と固有ベクトル $\{\mathbf{C}_i\}$ が求められる。ただし、 $\mathbf{F}$ には密度行列を介して解である固有ベクトルが含まれているため、非線形である。また、定式化の段階では(40)式は固有値の小さな方から N_e 個の占有軌道に対してのみ成立すれば良いが、2.1節でも述べたように、一般にはより大きな固有値を持つ解についても「非占有軌道」として取り扱う。

上述したように、HFR 方程式は (HF 方程式でもあるが) 非線形方程式であるため、繰り返し計算によって解かれる。その手順を図3に示した[14]。本来、求めたかったのは(31)式の展開係数である $\{\mathbf{C}_i\}$ だが、(40)式には密度行列 $\mathbf{D}$ を介してのみ依存するので、結局 $\mathbf{D}$ を繰り返し計算で決めればよいことになる。まずは、簡便な方

法で密度行列 D の初期値を与えるが、これには半経験的分子軌道法などが用いられる。次に Fock 行列を(42)式に従って構築する。ここで必要となる(45)式の 2 電子積分の計算が HFR 計算のボトルネックのひとつであり、形式的には基底関数の数の 4 乗に比例する ($O(M^4)$ と書く) 計算時間を要する。実際の計算プログラムでは、これを $O(M^2)$ 程度まで下げる様々なテクニックが用いられているが、これについては参考文献[14]の第 7 章などを参照されたい。また、Gauss 型関数を用いる優位性が表れるのも、(45)式の積分計算である。次に、図 3 には「 F を対角化」とあるのが、(40)式を解くことに対応する。これがもうひとつの HFR 計算のボトルネックであり、 $O(M^3)$ の計算時間を要する。(40)式が解けたら、(43)式に従い密度行列 D を求める。ここまでの手続きを D が収束するまで繰り返す。このプロセスを、自己無撞着場 (SCF; self-consistent field) 計算と呼ぶ。SCF は、初期軌道から変分的に最適な軌道への緩和のプロセスであり、Koopmans の定理の説明でもこの意味で SCF の語を用いたことを注記しておく。



3.3 Hartree-Fock-Roothaan エネルギーと Hartree-Fock (極限) エネルギー

まだ、HFR 法によるエネルギーがどのように与えられるか示していなかった。(16)式に(31)式の基底関数展開を代入してやれば、これまでに定義した行列を用いて以下のように簡単に表すことができる。

$$E_e^{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^*(\mathbf{x}) (\hat{h} + \hat{F}) \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^M [D_{\mu\nu} (h_{\nu\mu} + F_{\nu\mu})] \quad (46)$$

$$= \frac{1}{2} \text{Tr}[D(\mathbf{h} + \mathbf{F})]$$

この式で得られる HF エネルギーには、(31)式の基底関数展開に伴って誤差が生じる。この誤差がどの程度であるか、また、HF 法自身のエネルギー誤差がどの程度あるのかを、ここでは見ていこう。元の HF 方程式(10)を解くことは困難である、と言ってきたが、少数電子系に対しては有限差分法などを用いて数値的に解けないこともない。このようにして求めた数値的 HF 計算のエネルギーは、基底関数を無限に増やした HFR 計算によるエネルギーに対応すると考えられるため、しばしば「HF 極限」と呼ばれる。そこで、Kobus により公開されている 2dhf プログラム[15]を用いて HF 極限エネルギーを N_2 分子 (結合距離 $R = 2.068$ bohr) に対して計算し、いくつかの縮約 Gauss 型基底関数による結果と比較した (表 2)。ここでは全エネルギー E (核間反発を含む) だけでなく、結合性 π 軌道の軌道エネルギー ε_π も示した。さらに、電子相関を含む厳密なエネルギーも、様々なテクニックを駆使して見積もられている[16]ので、これも参考に示した。縮約 Gauss 型基底関数のクオリティについては、ここでは詳細に言及しないが、表の上から下に行くにつれて基底関数の数 M'

(括弧内に記した)が増えて高精度になる。全エネルギーについては、基底関数のクオリティが上がるにつれて徐々に低くなっていき、HF 極限に近づく。これは、変分原理に基づいてエネルギーが求められていることを反映している。しかし、基底関数の数の増加に対するエネルギーの収束は非常に遅い(指数関数的でなく多項式的減衰である)。一方、軌道エネルギーも基底関数のクオリティの上昇に従って HF 極限の結果に近づくが、一方向的ではなく振動する様子が見られる。また、厳密なエネルギーと比較すると、HF 近似は実にその 99.5%を見積もることに成功している。しかし、差で見ると 344 kcal mol⁻¹ と非常に大きい。これが、HF 近似を超えて電子相関を考慮しなくてはならない所以である。とはいえ、多くの化学現象では2つの状態間のエネルギー差だけが重要なので、絶対誤差の大きさだけをもって深刻な問題と捉える必要はない。

表2 N₂ の HF エネルギー・軌道エネルギーの基底関数依存性および厳密エネルギーとの比較

基底関数 (<i>M'</i>)	<i>E</i> /a.u.	<i>ε_π</i> /a.u.
6-31G (18)	-108.867 914 9	-0.623 63
cc-pVDZ (28)	-108.954 553 2	-0.609 58
cc-pVTZ (60)	-108.984 093 2	-0.613 46
cc-pVQZ (110)	-108.991 735 3	-0.614 69
cc-pV5Z (182)	-108.993 417 2	-0.615 20
HF limit	-108.993 825 7	-0.615 63
Exact ^[16]	-109.542 7	

4. 開殻系の取り扱い: UHF 法と ROHF 法

2.2 節では、閉殻系を取り扱う RHF 法について考えた。一方、開殻系を取り扱う方法には、図1で図示したように、電子が対で占有される軌道に対しては同じ空間軌道を用いる制限開殻 HF (ROHF; restricted open-shell HF) 法と、各スピンに対して別々に MO を最適化する非制限 HF (UHF; unrestricted HF) 法がある。それぞれについて、まずは UHF 法から簡単に解説しよう。

4.1 非制限 Hartree-Fock 法

UHF 法では、上向きスピンと下向きスピンの空間軌道を別々に最適化する。つまり、(40)式の代わりに以下の連立方程式を解くことになる。

$$F^{\uparrow} C_i^{\uparrow} = \varepsilon_i^{\uparrow} S C_i^{\uparrow} \quad (47)$$

$$F^{\downarrow} C_i^{\downarrow} = \varepsilon_i^{\downarrow} S C_i^{\downarrow} \quad (48)$$

ここで、上向き・下向きスピンの電子に対する Fock 行列は、それぞれ以下で与えられる。

$$F_{\nu\mu}^{\uparrow} = h_{\nu\mu} + \sum_{\lambda,\rho=1}^{M'} [(D_{\rho\lambda}^{\uparrow} + D_{\rho\lambda}^{\downarrow}) \times \quad (49)$$

$$\langle \chi_{\nu} \chi_{\lambda} | \chi_{\mu} \chi_{\rho} \rangle - D_{\rho\lambda}^{\uparrow} \langle \chi_{\nu} \chi_{\lambda} | \chi_{\rho} \chi_{\mu} \rangle]$$

$$F_{\nu\mu}^{\downarrow} = h_{\nu\mu} + \sum_{\lambda,\rho=1}^{M'} [(D_{\rho\lambda}^{\uparrow} + D_{\rho\lambda}^{\downarrow}) \times \quad (50)$$

$$\langle \chi_{\nu} \chi_{\lambda} | \chi_{\mu} \chi_{\rho} \rangle - D_{\rho\lambda}^{\downarrow} \langle \chi_{\nu} \chi_{\lambda} | \chi_{\rho} \chi_{\mu} \rangle]$$

各スピンに対する密度行列も、(43)式の類推から以下で与えられる。

$$D_{\mu\nu}^{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_g^{\sigma}} C_{\mu i}^{\sigma} C_{\nu i}^{\sigma*} \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \quad (51)$$

(47)、(48)式の連立方程式は、最初に提案された論文に由来して Pople-Nesbet (ポープル-ネスベット) 方程式とも呼ばれる[17]。UHF 法は空間軌道に制限を課していないため、ROHF 法よりも低いエネルギーを与える。また、低スピン開殻系にも適用できるので、閉殻系の分子が開裂して2つの開殻系分子になるような場合の結合解離曲線も、定性的に描くことができる。しかし、UHF 波動関数は、求めたい波動関数が満たすべき性質である「スピン二乗演算子 $\hat{S}^2$ の固有関数」には一般にならず、本来よりも高い $\hat{S}^2$ の固有値に対応する波動関数が混ざってしまう。これをスピン混入 (spin contamination) という。

UHF のスピン混入は、必ず求めたい波動関数よりも高い $\hat{S}^2$ の波動関数が混ざるため、その混入の度合いは UHF 波動関数に対する $\hat{S}^2$ 演算子の期待値 (たいていのプログラムでは UHF 計算を行うと出力される) を見ることによって測ることができる。

UHF 波動関数に関して具体的なイメージをつかむため、図 4 に RHF 法、UHF 法、および電子相関を含む厳密な Full-CI 法を用いて求めた H_2 分子の一重項結合解離に対するポテンシャルエネルギー曲線を示した (基底関数: 6-311G**). UHF 法に関しては、上のパネルに $\hat{S}^2$ 演算子の期待値 $\langle \hat{S}^2 \rangle$ も併せて示した (一重項のまま解離するので、正確な波動関数は常に $\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S+1) = 0$ である)。まず、平衡構造付近では、RHF と UHF のエネルギーが一致する。Pople-Nesbet 方程式は、明らかに RHF 波動関数を 1 つの解として持つので、これが安定な場合には、UHF 解は RHF 解と一致する (逆に言えば、RHF 解が不安定となる領域でも UHF 法が RHF 解に収束する場合があるので、注意する必要がある)。この平衡構造付近での RHF・UHF と Full-CI エネルギーの差が電子相関に相当する。距離が離れていくと、UHF 解が RHF 解よりも安定になり、RHF エネルギーは正確なエネルギーからどんどん離れて上昇してしまう (つまり RHF 法は開殻性の結合解離を記述できない)。それと同時に、UHF 解の $\langle \hat{S}^2 \rangle$ は本来の値 (0) よりも大きくなり、解離極限では完全に一重項 ($\langle \hat{S}^2 \rangle = 0$) と三重項 ($\langle \hat{S}^2 \rangle = 2$) の混ぜ合わせになる。なお、UHF エネルギーが、解離極限で Full-CI エネルギーと一致しているが、これは解離系が 1 電子系であり、電子相関がなくなるためである。

4.2 制限開殻 Hartree-Fock 法と拘束条件付非制限 Hartree-Fock 法

続いて ROHF 法について解説しよう。ROHF 法では、電子が対で占有されている閉殻部分に対しては、上向き・下向きスピンの電子に対して共通の空間軌道を用いる。しかし、UHF 法の

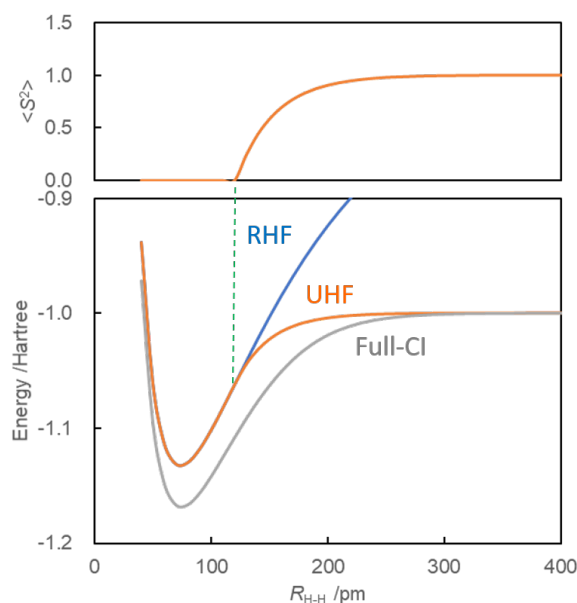


図 4 H_2 結合解離のポテンシャルエネルギー曲線と UHF 波動関数の $\hat{S}^2$ 演算子に対する期待値

Fock 行列を見れば分かるとおり、上向きスピンの電子が感じる場と下向きスピンの電子が感じる場は異なっている。そこで、Roothaan [18] は閉殻軌道と開殻軌道を直交化するような以下の有効 Fock 演算子を用いる方法を考案した。

$$\mathbf{F}_{\text{ROHF}} = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_{\text{cc}} & \mathbf{F}_{\text{co}}^{\downarrow} & \mathbf{F}_{\text{cv}}^{\text{CS}} \\ \mathbf{F}_{\text{oc}}^{\downarrow} & \mathbf{R}_{\text{oo}} & \mathbf{F}_{\text{ov}}^{\uparrow} \\ \mathbf{F}_{\text{vc}}^{\text{CS}} & \mathbf{F}_{\text{vo}}^{\uparrow} & \mathbf{R}_{\text{vv}} \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{closed (c)} \\ \text{open (o)} \\ \text{virtual (v)} \end{matrix} \quad (52)$$

ここで、c は閉殻部分、o は開殻部分、v は非占有部分を表す。それぞれの要素は、

$$\mathbf{F}^{\text{CS}} = (\mathbf{F}^{\uparrow} + \mathbf{F}^{\downarrow})/2 \quad (53)$$

$$\mathbf{R}_{\text{xx}} = A_{\text{xx}} \mathbf{F}_{\text{xx}}^{\uparrow} + B_{\text{xx}} \mathbf{F}_{\text{xx}}^{\downarrow} \quad (\text{xx} = \text{cc}, \text{oo}, \text{vv}) \quad (54)$$

であり、 A 、 B は適当なパラメータで、結合パラメータと呼ばれる。(52) 式中の Fock 行列 $\mathbf{F}^{\uparrow}$ 、 $\mathbf{F}^{\downarrow}$ は、(49)、(50) 式等とは異なり、MO を基底として書かれている、つまり、

$$F_{pq}^{\sigma} = \langle \varphi_p | \hat{F}^{\sigma} | \varphi_q \rangle \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \quad (55)$$

であることに注意されたい。このような有効

Fock 演算子を用いる方法は、結合演算子法と呼ばれている。式の導出などについては、原著論文や参考文献[1]の第 6 章などを参照されたい。

ROHF 法は、その原理から考えて高スピン開殻系のみが対象となるため、図 4 に示したような開殻性の解離ポテンシャルの記述などには利用できない。しかし、UHF 法で問題となったスピン混入の問題は完全に解決されている。もうひとつ、ROHF 法について気に留めておくべき事柄がある。それは、(54)式の結合パラメータ A 、 B を任意に決めることができるため、MO や軌道エネルギーを一意に決定できない、ということである。従って、2.3 節で扱った Koopmans の定理は ROHF 法では一般に成立しない。また、この結合演算子法を使った手続きは、UHF 法に比べると簡潔性に欠けている感は否めない。

最近になって、UHF 法とほとんど同じ手続きで ROHF 法と同じ全電子波動関数を得ることができる拘束条件付 UHF (CUHF; constrained UHF) 法が土持らによって開発された[19]。導出は省略するが、(49)、(50)式の形の Fock 演算子の代わりに、以下のような有効 Fock 演算子を用いて UHF 計算を行うのが CUHF 法である(こちらも MO 基底で書いたものであることに注意)。

$$\tilde{F}^{\uparrow} = \begin{pmatrix} F_{cc}^{\uparrow} & F_{co}^{\uparrow} & F_{cv}^{CS} \\ F_{oc}^{\uparrow} & F_{oo}^{\uparrow} & F_{ov}^{\uparrow} \\ F_{vc}^{CS} & F_{vo}^{\uparrow} & F_{vv}^{\uparrow} \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{closed (c)} \\ \text{open (o)} \\ \text{virtual (v)} \end{matrix} \quad (56)$$

$$\tilde{F}^{\downarrow} = \begin{pmatrix} F_{cc}^{\downarrow} & F_{co}^{\downarrow} & F_{cv}^{CS} \\ F_{oc}^{\downarrow} & F_{oo}^{\downarrow} & F_{ov}^{\downarrow} \\ F_{vc}^{CS} & F_{vo}^{\downarrow} & F_{vv}^{\downarrow} \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{closed (c)} \\ \text{open (o)} \\ \text{virtual (v)} \end{matrix} \quad (57)$$

この方法はパラメータ・フリーなので、必ず同じ軌道を得ることができる。また、これに伴って、CUHF 法の範囲で Koopmans の定理が成立する(軌道エネルギーと IP の比較は、参考文献[19]などを参照いただきたい)。しかし、元の ROHF 法の哲学とは異なり、上向き・下向きスピンの電子に対して得られる MO は異なったものになるので、ざっくりと「スピン混入のない

UHF 法」と考えれば良いだろう。CUHF 法はシンプルな形式で実装できるので、比較的新しい方法でありながら GAMESS [20]や NTCheM [21]などの計算パッケージで計算を行うことが可能である。

5. Hartree-Fock 計算と解析法

本稿の最後に、HF 計算において用いられる様々な解析法について触れておこう。(3)式の形で表される全電子波動関数 Ψ^{HF} や占有 MO $\{\phi_i\}$ には、HF 近似の範囲で電子状態に関するあらゆる情報が含まれている。一方で、その情報が人間にとって解釈しやすいか、と言われると、必ずしもそうとは言いがたい。そこで頼りとなるのが、本章で解説するような解析法である。解析法と言いつても、そのやり方は様々であるが、本章では主に密度行列に基づく方法に絞ることとしよう。それ以外の解析で広く用いられているものに、変分空間を変えて相互作用の大きさを見積もる解析法(北浦-諸熊エネルギー分割法[22]や reduced variational space 法[23])があるが、これについては原論文や他書を参考されたい。

各手法について解説する前に断りを入れるが、ここで言う解析法はあくまでも解釈を人間にとって分かりやすくするための方便であり、「方程式の解」のように演繹的に求められた結果ではない。解析法は、適切に使うことができれば誤った解釈を導く可能性もあることに注意しなくてはならない。

5.1 電子密度解析

電子密度解析は、原子や結合などに電子数を割り振る方法である。「電子がどれだけいるか」を表し、化学者に直感的に訴える概念である上、比較的簡単に計算できるので、多くの計算パッケージに実装されている。ただし、量子化学計算で与えられるのは量子力学的に広がった電子雲の密度であり、これをどのように原子や結合に割り振るかには任意性がある。これに伴い、さまざまな種類の電子密度解析がこれまでに提

案されている。ここでは、原子に電子数を割り振るものに絞って、いくつかの方法を紹介しよう。

理論的に最も単純なのが、Mulliken の電子密度解析[24]である。まず、全電子数は、密度行列を用いて以下の式で与えられる。

$$N_e = \sum_{\mu, \nu=1}^M D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu=1}^M (DS)_{\mu\mu} \quad (58)$$

LCAO 近似が採用されているならば、右辺の和の変数にあたる基底関数の χ_μ はある原子に対する AO であるので、1 つの原子に紐付いている。そこで、和の範囲を原子 A に対応する AO に絞ることにより、原子 A に割り振られる電子数をカウントできると考える。

$$Q_A^{\text{Mul}} = \sum_{\mu \in A} (DS)_{\mu\mu} \quad (59)$$

これが Mulliken の電子密度である。Mulliken の電子密度はアイデアがシンプルで簡単に実装できるため、多くの計算プログラムでデフォルトで出力されるが、問題点も多い。まず、基底関数のクオリティ (≡AO の数) が高くなるほど、AO が対応する原子の周り以外の電子を記述できるようになるため、Mulliken の電子密度を解釈しにくくなる。これは、6-31++G 基底関数系や aug-cc-pVDZ 基底関数系に含まれるような分散 (diffuse) 基底関数、あるいは Rydberg 基底関数を含む場合には特に顕著である。さらに、Mulliken の電子密度は、AO が直交系ではないことから、負の電子数のような非物理的な電子数を与える場合がある。これについては、トレースの性質を用いて(58)式が

$$N_e = \sum_{\mu=1}^M (DS)_{\mu\mu} = \sum_{\mu=1}^M (S^x DS^{1-x})_{\mu\mu} \quad (60)$$

と変形できるので、対称な形 ($x = 1/2$) を用いることにより回避できる。

$$Q_A^{\text{Low}} = \sum_{\mu \in A} (S^{1/2} DS^{1/2})_{\mu\mu} \quad (61)$$

これは Löwdin の電子密度解析[25]と呼ばれており、対称直交化した基底関数に対する Mulliken の電子密度解析に対応する。ただし、Löwdin の電子密度も基底関数のクオリティが高くなると解釈しにくい傾向がある。近年よく使われる解釈に重点をおいた方法に、自然電子密度 (natural population) 解析[26]があるが、上記の電子密度解析に比べてかなり複雑な手続きを取るため、詳細は論文や成書[27]に譲る。さらに、LCAO 近似を用いていない場合にも対応できる、電子密度分布だけから求める Bader 電荷[28]や、量子化学計算で得られた静電ポテンシャル (ESP; electrostatic potential) を原子核上の点電荷でできるだけ再現するように決める ESP 電荷解析[29,30] (これは古典力場のリファレンスにも使われることがある) など、目的に応じて広く用いられている。

5.2 結合次数解析

化学研究の歴史的な事情もあって、化学結合の強さを感覚的に議論できる「結合次数」も、化学者に直感的に訴える概念である。Mulliken 電子密度を拡張した下式の Mulliken overlap population 解析も有用ではあるが、Mulliken 電子密度解析の悪さを当然のごとく引き継いでおり、また古典的な「結合次数」に直接対応する値を与えるものではない。

$$d_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \quad (62)$$

そこで考えられたのが、Mayer による以下の結合次数インデックス[31]であり、GAMESS などではデフォルトで計算されるようになっている。

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{DS})_{\mu\nu} (\mathbf{DS})_{\nu\mu} \quad (63)$$

この結合次数は、元々直交基底系 ($\mathbf{S} = \mathbf{1}$) に対して考案されていた Wiberg インデックス[32]を、非直交基底関数系に拡張したものであり、古典的な結合次数とほぼ対応させて考えることができる。

5.3 エネルギー密度解析

最後に、中井によって提案されたエネルギー密度解析 (EDA; energy density analysis) [33]について簡単に触れたい。エネルギー密度解析は、電子密度解析と同じような考え方で、分子の全エネルギーを各原子や結合の寄与に割り振ろう、というアイデアである。考え方自身は古く、半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC [34]には、かなり以前から ENPART (Energy Partition) というオプションで結合へのエネルギー分割が実装されていた。ここで紹介する中井の EDA は、DFT にインスパイアされた解析手法であるが、アイデアは似たものであり、また HF 計算にも適用できる。ここでは HF エネルギーの原子への分割だけに焦点を絞って解説しよう。

HF 電子エネルギーは、(46)式を変形すると (58)式と大変よく似た形で表現できる。

$$\begin{aligned} E_e^{\text{HF}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^M [D_{\mu\nu} (h_{\nu\mu} + F_{\nu\mu})] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^M [(\mathbf{Dh})_{\mu\mu} + (\mathbf{DF})_{\mu\mu}] \end{aligned} \quad (64)$$

これを利用して、Mulliken の電子密度解析と同様の原子分割を行おう、というのが EDA である。ただし、1 電子項 $\mathbf{h}$ の中には原子核と電子の間の相互作用があり、(64)式の分割をそのまま使うと、これがすべて電子のある原子の寄与として割り振られてしまう。そこで原子核分と電

子分を折半し、さらに原子核間の相互作用も考慮すると、原子 A の HF エネルギー寄与を以下の式で表すことができる。

$$E_A^{\text{HF}} = \sum_{\mu \in A} \left[(\mathbf{DT})_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_B^{N_n} (\mathbf{DV}^B)_{\mu\mu} + \frac{1}{2} [\mathbf{D}(\mathbf{J} - \mathbf{K})]_{\mu\mu} \right] \quad (65)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^M (\mathbf{DV}^A)_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

ここで、 $\mathbf{h}$ を以下の 2 項に分割している。

$$T_{\nu\mu} = -\frac{1}{2} \int \chi_\nu^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \chi_\mu(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (66)$$

$$V_{\nu\mu}^A = - \int \chi_\nu^*(\mathbf{x}) \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \chi_\mu(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (67)$$

(65)式の E_A^{HF} を参照とする同種原子のものと比較することにより、各原子がどれだけ安定化・不安定化しているかをエネルギーのオーダーで見積もることが可能である。一般の量子化学計算プログラムで EDA をすぐに実行可能なものはないが、著者はオープンソースで配布されている SMASH プログラム[35]用の EDA モジュールをコードしているので、興味のある方はご連絡いただきたい。

6. まとめ

本稿では、分子軌道法の基礎である Hartree-Fock (HF) 法について、考え方から実用的な解析法までを概説した。要点を箇条書きでまとめると、以下の通りである。

- ・波動関数を単一の Slater 行列式で表し、Slater 行列式に現れる分子軌道 (1 電子波動関数) を変分的に決定するのが HF 近似である。

- ・ 分子軌道は普通、Fock 直交となるような正準分子軌道を考える。
- ・ 分子軌道を変分的に決定することと、Brillouin の定理を満たすことは等価である。
- ・ 分子軌道を所与の基底関数で展開する LCAO 近似を採用すると、代数連立方程式である Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程式を導ける。これは Brillouin の定理を使っても導出できる。
- ・ HFR 方程式は非線形の一般化固有値問題であるため、繰り返し計算により解かれる。これを自己無撞着場 (SCF) 計算という。
- ・ 開殻系を扱う方法には、上向き・下向きスピンの電子に対して異なる空間軌道を用いる UHF 法と、同じ空間軌道を用いる ROHF 法がある。
- ・ UHF 法は低スピン開殻状態を計算できるが、スピン混入の問題が生じる。
- ・ ROHF 法はスピン混入の問題がないが、Koopmans の定理が一般に成り立たない。UHF 法と同様に上向き・下向きスピンの電子に対して異なる空間軌道を用いつつ、スピン混入をなくして ROHF と同じ全電子波動関数を得る方法に CUHF 法があり、これは Koopmans の定理が成立する。
- ・ 密度行列に基づき HF 計算 (や他の量子化学計算) の結果を解析する手法に、電子密度解析や結合次数解析、エネルギー密度解析などがあるが、解析法は人間が解釈しやすいための方便であり、演繹的に求められた結果ではないことに注意が必要である。

DFT に進むにしろ、波動関数理論に基づく電子相関計算に進むにしろ、HF 法は量子化学計算の原点である。特に量子化学者となることを目指す方は、本稿だけで理解した気にならず、いくつかの基礎的な著作 (参考文献[1-3,13,36,37]など) に触れてアイデアをしっかりと噛み砕いて理解していただきたい。また、実験研究と併せて量子化学計算を利用するユーザに近い方々には、量子化学計算全般について考え方やプラ

クティカルな問題解決法などを取り扱っている著書[38,39]や、本誌に掲載されるであろう和佐田先生の解説記事なども是非参考にされたい。

参考文献

- [1] 藤永茂、分子軌道法、岩波書店 (1980).
- [2] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw Hill (1989); ザボ、オストランド、新しい量子化学 上、東京大学出版 (1987).
- [3] 平尾公彦、平尾先生の東大大学院講義、化学 51 巻の連載記事 (1996).
- [4] 常田貴夫、密度汎関数法の基礎、講談社 (2012).
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **24**, 111 (1928).
- [6] V. Fock, *Z. Phys.*, **61**, 126 (1930).
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **34**, 1293 (1929).
- [8] T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1934).
- [9] L. Brillouin, *Les Champs 'Self-Consistents' de Hartree et de Fock*, Hermann (1934).
- [10] P. R. Surján, *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*, Springer (1989).
- [11] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [12] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. A*, **205**, 541 (1951).
- [13] I. Mayer, *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*, Kluwer/Lenum (2003).
- [14] 下司雅章 (編)、計算科学のための HPC 技術 2、大阪大学出版会 (2017).
- [15] J. Kobus, *Comput. Phys. Commun.*, **184**, 799 (2013).
- [16] L. Bytautas and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **122**, 154110 (2005).
- [17] J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
- [18] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179

- (1960).
- [19] T. Tsuchimochi and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **133**, 141102 (2010).
- [20] M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993); <https://www.msg.chem.iastate.edu/GAMESS/>.
- [21] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya, and Y. Nakatsuka, *Int. J. Quantum Chem.*, **115**, 349 (2015); http://molsc.riken.jp/ntchem_j.html.
- [22] K. Kitaura and K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.*, **10**, 325 (1976).
- [23] W. J. Stevens and W. H. Fink, *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 15 (1987).
- [24] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
- [25] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955).
- [26] A. E. Reed, L. A. Curtis, and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **88**, 899 (1988).
- [27] F. Weinhold, *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*, Wiley (2012).
- [28] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press (1990).
- [29] U. C. Singh and P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.*, **5**, 129 (1984).
- [30] H. Hu, Z. Lu, and W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.*, **3**, 1004 (2007).
- [31] I. Mayer, *J. Comput. Chem.*, **28**, 204 (2007).
- [32] K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, **24**, 1083 (1966).
- [33] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 73 (2002).
- [34] J. J. P. Stewart, *Quantum Chem. Prog. Exch. Bull.*, **10**, 86 (1990); <http://openmopac.net/>.
- [35] K. Ishimura, *AIP Conf. Proc.*, **1702**, 090053 (2015); <http://smash-qc.sourceforge.net/>.
- [36] 米沢貞次郎、永田親義、加藤博史、今村詮、諸熊奎治、三訂 量子化学入門 上・下、化学同人 (1983).
- [37] 原田義也、量子化学 上・下、裳華房 (2007).
- [38] 平尾公彦 (監修)、武次徹也 (編著)、新版 すぐできる量子化学計算ビギナーズマニュアル、講談社 (2015).
- [39] J. B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 3rd ed., Gaussian (2015); フォレスマン、フリッシュ、電子構造論による化学の探究 第3版、ガウシアン社 (2017).

謝辞

量子化学スクールでの講義と本稿執筆の機会を与えていただいた早稲田大学の中井浩巳教授、大阪大学の松林伸幸教授、分子科学研究所の藤田貴敏准教授に感謝します。また、本稿を丁寧に精読いただいた赤間知子博士、藤森俊和氏、織田耕平氏にも謝意を表します。

著者紹介



小林正人 (博士 (理学)) : [経歴] 2007 年早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了、2012 年早稲田大学高等研究所助教。2014 年北海道大学大学院理学研究院助教、2017 年から同講師 (現職)、2019 年から北海道大学化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD) 兼務。2015 年から 2019 年まで JST さきがけ研究員を兼務 [専門] 量子化学、電子状態理論、量子化学インフォマティクス。