

分子科学アーカイブス

AC0015

分子間相互作用と分子クラスター

Molecular Interaction and Molecular Clusters

岩田末廣 著

公開日 2012年 10月 11日 第1版

分子科学会編集委員会は、優れたテキストを分子科学アーカイブスとして公開しますが、その内容の一切の責任は著者にあります。読者からの貴重なご意見は、(edit-office@j-molsci.jp) で随時受け付けております。ご意見は編集委員会から著者にお伝えし、テキストの内容に反映していきます。

著者紹介



岩田末廣 (いわたすえひろ)

身分：分子科学研究所・総合研究大学院 名誉教授

専門分野：量子化学

分子間相互作用と分子クラスター

Molecular Interaction and Molecular Clusters

岩田末廣*

分子科学研究所・総合研究大学院大学 名誉教授

慶應義塾大学理工学部 訪問教授 (2012 年 4 月 - 2013 年 3 月)

(財) 豊田理化学研究所 フェロー (2008 年 4 月 - 2012 年 3 月)

広島大学 大学院理学研究科 特任教授 (2004 年 5 月 - 2008 年 3 月)

本講義録について

1 章 エネルギー/化学結合/分子間相互作用

2 章 気体の状態方程式と気体の分子運動論

3 章 原子間・分子間静電相互作用

4 章 化学結合と近距離分子間力

5 章 長距離量子論的相互作用

6 章 水素結合

7 章 電子供与授与相互作用と電荷移動錯体

8 章 同種イオン状態に特有な分子間相互作用

9 章 励起状態における分子間相互作用、分子間エネルギー移動・電子移動

付録 1 講演資料 Why is molecular interaction important in our life?

付録 2 講演資料 なぜ分子間力が大切か

*連絡先: iwatasuehiro@gmail.com, <http://home.n08.itscom.net/iwatasue/>

本講義録について

この講義録は、2004, 2005, 2006, 2007 年と 2008 年に広島大学理学研究科における講義のために準備したものである。2008 年 12 月に集中講義を行ったあと、その講義録を本アーカイブに投稿した。審査などに時間がかかったが、ようやく編集担当者のご努力で日の目を見ることになった。すでに 4 年以上が経過しているので、最新の文献に基づいた講義録にはなっていない。今回最終稿を提出する際に一部、追加する試みをしたが全く不十分である。また、本最終稿を投稿する際には、若い友人に目を通していただき、読みにくい箇所や間違いを指摘していただいた。特に、お茶の水大学の森寛敏准教授と大塚美穂さんには限られた時間の中で丁寧に読んでいただいた。

講義録は、目次にあるように全 9 章から構成されている。しかしながら、本分子科学学会アーカイブ版の公開に際して、講義録に引用している図などの引用許可の手続きが遅れているため、2012 年 10 月版の講義録は、最初の 4 章と付録に限らせていただくことになった。5 章以下のアーカイブ版は引用許可を取り次第公開する。

2004 年からの 4 年間は、広島大学相田美砂子教授を主宰者とする「量子生命科学プロジェクト研究センター」の特任教授として研究と教育に携わることができた。相田教授に謝辞を述べる。

講義は広島大学在任時には、10 月から始めていたので、第 1 週目には、直前に開かれた分子構造討論会・分子科学討論会の発表の中から、私が興味を持った分子クラスター関連の発表を紹介し、分子間相互作用分子クラスター研究をめぐる研究の現況を話し、講義の序論とした。

付録 講演資料

巻末に二つの講演資料をつけた。英語版 (Why is molecular interaction important in our life?) は遼寧師範大学での講義 (2007 年) で用いたスライドである。日本語版 (なぜ分子間力が大切か) は英語版とほとんど同じ内容である。授業とは別に広島大学などで一般の大学院生向けの 1 時間講演に使ってきた。本講義録の序論に位置づけることができる。

1 エネルギー, 化学結合, 分子間相互作用

1.1 単位の換算

エネルギーの基本単位は Joule(J) である。

$$1J = 1kg \ m^2 \ s^{-2} \quad (1)$$

$$= 1m \ N \quad (2)$$

と定義されている。 $1N$ (ニュートン)の力で $1m$ 仕事をするエネルギー($w = \text{力} \times \text{長さ}$)である。エネルギー換算表を次ページの表1と2にまとめた。

問題 1 この換算表に関連して、次の問に答えなさい。

1. 質量 (kg) をエネルギー量と関連づける式は? その式を使って、 kg と J の換算係数を計算しなさい。
2. 波数 (m^{-1}) をエネルギー量と関連づける式は? その式を使って、 m^{-1} と J の換算係数を計算しなさい。
3. 周波数 (Hz) をエネルギー量と関連づける式は? その式を使って、 Hz と J の換算係数を計算しなさい。

現在でも文献で利用されている cal には、いろいろな定義がある。理化学辞典 [1] によれば、以下のように4通りある。

(1) $cal_{15} = 4.1855J$: 純水 $1g$ を $1atm$ の圧力下で、 $14.5^{\circ}C$ から $15.5^{\circ}C$ まで昇温させる熱量。15度カロリー、水カロリーという。国際度量衡委員会が定義。

(2) $cal_{IT} = 4.1868J$: 国際蒸気表会議が定義。

(3) $\overline{cal} = 4.1897$: $1g$ を $1atm$ の圧力下で、 $0^{\circ}C$ から $100^{\circ}C$ まで昇温させる熱量の $\frac{1}{100}$ 。平均カロリー。

(4) $cal_{thermochem} = 4.184J$: 熱力学的な化学平衡論で用いられる (用いられてきた) 熱化学カロリー。量子化学計算の論文で多用されている $kcal \ mol^{-1}$ はこの単位が使われていると思われる。次ページの換算表はこの定義を使っている。

他に、料理関係(栄養学)では、 $1kcal$ をカロリー(大カロリー、 Cal)と呼んでいる。理化学辞典でもこのときの $kcal$ が上の定義のどれを使っているか記載していない。精度の上で、どれを使っても関係ないので、気にしていないのであろう。量子化学計算の論文で使われている $kcal/mol$ は多くの場合どの定義を使っているか明記されていないが、”Exploring Chemiostry (和訳:電子構造論による化学の探究)によると、Gaussian シリーズでは $1E_h = 627.51kcal/mol$ を使っている。g98 の出力によると、 $1cal = 4.18399J$ であるので、定義(4)が利用されている可能性が高い。一方、 $1E_h = 627.28kcal_{15}/mol = 627.09kcal_{IT}/mol$ である。このように、 cal を使う場合は、その定義を明示しないと4桁目で数字に違いが出てくることを記憶していなければならない。

	J	kJ/mol	kcal _{thermo} /mol	kg	m ⁻¹	Hz(sec ⁻¹)	K	eV	E _h
J	1	6.0221413 ×10 ²⁰ kJ/mol	2.5213502 10 ²¹	1.11265005 6×10 ⁻¹⁷	5.0341170 ×10 ⁺²⁴	1.50919031 ×10 ⁺³³	7.242972 ×10 ⁺²²	6.2415093 ×10 ⁺¹⁸	2.2937125 ×10 ⁺¹⁷
kJ/mol	1.66053892 ×10 ⁻²¹ J	1	2.390057 ×10 ⁻¹	1.84759872 3×10 ⁻³⁸	8.3593472 ×10 ⁺³	2.50606925 ×10 ⁺¹²	1.2027237 ×10 ²	1.03642691 ×10 ⁻² eV	3.80879888 ×10 ⁻⁴
kcal _{thermo} /mol	3.96612894 ×10 ⁻²² J	4.184 kJ/mol	1	7.7303531 ×10 ⁻³⁸	3.4975509 ×10 ⁴	1.0492411 ×10 ¹¹	5.03219596 ×10 ²	4.3364102 ×10 ⁻² eV	1.59360145 ×10 ⁻³
kg	8.98755178 7×10 ⁺¹⁶ J	5.41243067 ×10 ⁺³⁷ kJ/mol	1.2936020 ×10 ⁺³⁷	1	4.5244387 ×10 ⁺⁴¹	1.35639261 ×10 ⁺⁵⁰	6.509658 ×10 ⁺³⁹	5.6095889 ×10 ⁺³⁵	2.06148597 ×10 ⁺³⁴
m ⁻¹	1.98644568 ×10 ⁻²⁵ J	1.1962657 ×10 ⁻⁴ kJ/mol	2.8591436 ×10 ⁻⁵	2.21021890 ×10 ⁻⁴²	1	2.99792458	1.438777 ×10 ⁻²	1.23984193 ×10 ⁻⁶	4.55633525276 ×10 ⁻⁸
Hz(sec ⁻¹)	6.6260696 ×10 ⁻³⁴	3.9903127 ×10 ⁻¹³ kJ/mol	9.5370762 ×10 ⁻¹²	7.3724967 ×10 ⁻⁵¹	3.335640951 ×10 ⁻⁹	1	4.799243 ×10 ⁻¹¹	4.13566752 ×10 ⁻¹⁵	1.51982984600 5×10 ⁻¹⁶
K	1.380649 ×10 ⁻²³ J	8.3144616 ×10 ⁻³ kJ/mol	1.9872040 ×10 ⁻³	1.536179 ×10 ⁻⁴⁰	69.50348	2.083662 ×10 ⁺¹⁰	1	8.617332 ×10 ⁻⁵	3.166811 ×10 ⁻⁶
eV	1.60217657 ×10 ⁻¹⁹ J	9.6485337 ×10 ¹ kJ/mol	2.3060549 ×10 ¹	1.78266185 ×10 ⁻³⁶	8.0655443 ×10 ⁵	2.41798935 ×10 ⁺¹⁴	1.160452 ×10 ⁺⁴	1	3.67493238 ×10 ⁻²
E _h	4.3597443 ×10 ⁻¹⁸ J	2.62549962 ×10 ⁺³ kJ/mol	6.2750947 ×10 ⁺²	4.8508698 ×10 ⁻³⁵	2.19474631371 ×10 ⁺⁷	6.5796839207 3×10 ⁺¹⁵	3.157750 ×10 ⁺⁵	27.2113851 eV	1

4種の cal : 1cal_{IS}=4.1855J, 1cal_{IT}=4.1868J, 1cal_{IT}=4.1897J, 1cal_{thermochem}=4.184J である。すなわち

$$1cal_{IT}=1.00031cal_{IS}=0.999311\overline{cal}=1.00067cal_{thermochem}$$

<http://physics.nist.gov/constants>

表 1-1 エネルギー換算表 (2010)

量	文字	値	単位	相対標準誤差
光速	c, c_0	299792458	ms^{-1}	定義
プランク定数	h	$6.626\,069\,57(29) \times 10^{-34}$	Js	4.4×10^{-8}
	$h/2p$	$1.054\,571\,726(47) \times 10^{-34}$	Js	4.4×10^{-8}
電子の質量	m_e	$9.109\,382\,91(40) \times 10^{-31}$	kg	4.4×10^{-8}
電子の電荷	e	$1.602\,176\,565(35) \times 10^{-19}$	C	2.2×10^{-8}
原子質量単位	$m_u = m(^{12}\text{C})/12$	$1.660\,538\,921(73) \times 10^{-27}$	kg	4.4×10^{-8}
陽子の質量	m_p	$1.672\,621\,777(74) \times 10^{-27}$	kg	4.4×10^{-8}
アボガドロ定数	N_A, L	$6.022\,141\,29(27) \times 10^{23}$	mol^{-1}	4.4×10^{-7}
ボルツマン定数	k	$1.380\,6488(13) \times 10^{23}$	JK^{-1}	9.1×10^{-7}

これらの数値を含む物理定数は、<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html> から取り寄せられる。

表 1-2 物理定数(2010)

1.2 微視的世界のエネルギー

分子の中の原子間距離は、 $0.1\text{nm}(=1\text{\AA}=100\text{pm})$ を単位とする長さである。原子単位 (*Bohr*) では、 2Bohr 程度である。 2Bohr 離れた電子と陽子 ($R = 2\text{Bohr}$) の位置エネルギーは、無限に離れている場合をエネルギー原点として、

$$V(R) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} (\text{MK S}) = -\frac{1}{R(\text{Bohr})} (/Hartree) \quad (3)$$

$$V(2) = -\frac{1}{2}/E_h \simeq -4.36 \times 10^{-18}/J \quad (4)$$

である。位置エネルギー (potential energy) を表すには、いつでも、エネルギーの原点を定義しなければならない。位置エネルギーは、仕事と関係して定義される。この場合、電子と陽子を無限大まで引き離す仕事量

$$\begin{aligned} V(R) &= -\int_R^\infty F(x)dx = -\int_R^\infty \frac{1}{x^2} dx \\ &= -\frac{1}{R} \end{aligned} \quad (5)$$

を位置エネルギーとしている。ちなみに、水素原子のイオン化エネルギー (電子を無限大まで引き離すに要するエネルギー) は、 $0.5\text{hartree}(E_h)$ であるから、ちょうど、電子と陽子が 2Bohr 離れているときの位置エネルギーと等しくなっている。

電場 1Volt 下で加速させられた電子 (電荷 $e = 1.602 \times 10^{-19}\text{C}$) の運動エネルギーが 1eV ($= (e/C)(1\text{V}) = (1.6022 \times 10^{-19}/C)$) である。 eV は、*hartree* の一桁小さい単位 ($1E_h = 27.21138\text{eV}$) であり、原子分子単位のエネルギーの尺度に便利であり、広く使われている。*hartree* も eV も小さい単位なので、化学では、1モル単位のエネルギーが使われる。アボガドロ数 N_A 倍すると 1eV は、 96kJ にもなる。摂氏零度の 1kg の水を沸騰近くまで熱することが出来るエネルギーに対応する。

微視的世界に限らないが、孤立した系では、エネルギー保存則が成立している (あるいは、「孤立系」の定義とも言える)。エネルギーは様々な形態を取る。すでに述べた位置エネルギー V (potential energy) は、「仕事」と関係し、位置エネルギーという適切な和訳が示すように (potential は Capable of being but not yet in existence; latent, Having possibility, capability, or power という意味である)、その系がどこにあるかに (どんな環境下にあるかに) 依存する。運動エネルギー T は、物質の運動に伴うエネルギーである。電磁波を考慮するときには、場のエネルギーも保存則に加えなければならない。簡単のために、ここでは、電磁波のエネルギーを考えなければいけないときには、量子化された光子 $h\nu$ の形で取り扱うこととする。

化学結合エネルギーも位置エネルギー (potential energy) の一つの形態と考えられる。水素分子の結合エネルギー ($D_0 = 4.7478\text{eV} = 7.607 \times 10^{-19}\text{J} = 4.581 \times 10^2\text{kJ/mol}$) は、二つの水素原子に分離させるために必要な仕事に等しい。

熱エネルギー kT は、運動エネルギーに対応している。カノニカル分布をしている系中の分子で、各自由度間でも熱平衡になっている時には、等分配則によれば、各運動の自由度毎の平均運動エネルギーは $\frac{kT}{2}$ である。 $4.7478\text{eV} =$

$5.510 \times 10^4 kT$ であるから、2万8千度の高温下では、水素分子はほとんど水素原子に解離していることになる。共有結合の結合エネルギーは、 $10^2 \sim 10^1 kJ/mol$ 程度であるから、12000 ~ 1200K 程度まで (原理的には) 分子の形を保てることになる。分子間相互作用は、 $10^1 \sim 10^0 kJ/mol$ であるから、1200 ~ 120K 程度に対応している。私達、地球上の生物が生きている温度は、 $2 \sim 3 kJ/mol$ の相互作用エネルギーの世界である。水素結合や Van der Waals 相互作用、疎水相互作用が、生命活動に重要なのはこのことと関係している。

1.3 巨視的世界の「エネルギー」

2章で述べるように、原子分子の集団の研究には、統計力学熱力学に基づかなければならない。「集団」というとき、伝統的には、アボガドロ数程度の原子分子の集団が考えられてきた。 $10^1 \sim 10^2$ ぐらいの原子分子の集団も、「熱力学」とは言わないまでも、統計力学的な考え方を使う必要がある。統計力学では、保存するものが何であるかで、対象集団を分類する。統計力学の簡単な復習は、2章3節でも行う。

巨視的な系では系に与えられている環境 (条件) によって、エネルギー単位の状態関数が定義されている。エンタルピーエネルギー H , ヘルムホルツエネルギー A , ギブスエネルギー G は、内部エネルギー U と温度 T , 圧力 P , 体積 V , エントロピー S によって、次のように定義されている。

$$U = TS - PV + \sum_i^{\text{components}} \mu_i n_i \quad (6)$$

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}, \quad \mu_i: \text{chemical potential}$$

$$H = U + PV = TS + \sum_i^{\text{components}} \mu_i n_i \quad (7)$$

$$A = U - TS = -PV + \sum_i^{\text{components}} \mu_i n_i \quad (8)$$

$$G = U - TS + PV = \sum_i^{\text{components}} \mu_i n_i \quad (9)$$

SI derived Units			
Quantity	Special name	Unit symbol	SI equivalent
plane angel	<i>radian</i>	<i>rad</i>	1
solid angle	<i>steradian</i>	<i>st</i>	1
velocity			<i>m/s</i>
accelaration			<i>m/s²</i>
angular velocity			<i>rad/s</i>
angular acceleration			<i>rad/s²</i>
frequency	<i>herz</i>	<i>Hz</i>	<i>s⁻¹</i>
force	<i>newton</i>	<i>N</i>	<i>kg · m/s²</i>
pressure, stress	<i>pascal</i>	<i>Pa</i>	<i>N/m²</i>
work, energy, heat	<i>joule</i>	<i>J</i>	<i>N · m, kg · m²/s²</i>
momentum			<i>Ns, kg · m/s</i>
power	<i>watt</i>	<i>W</i>	<i>J/s</i>
electric charge	<i>coulmb</i>	<i>C</i>	<i>A · s</i>
electric potential	<i>volt</i>	<i>V</i>	<i>J/C, W/A</i>
conductance	<i>siemence</i>	<i>S</i>	<i>A/V, W⁻¹</i>
capacitance	<i>farad</i>	<i>f</i>	<i>C/V</i>
magnetic flux density	<i>tesla</i>	<i>T</i>	<i>N/(A · m)</i>

表 1.3 各種物理量と SI との関係および標準的な記号

熱力学的には、孤立した系では、内部エネルギー U が保存量である ($\Delta U = 0$)。定圧過程では、エンタルピーエネルギー H が系と外部との熱エネルギーの移動を表している。系が定温 ($\Delta T = 0$) 定容 ($\Delta V = 0$) の条件におかれている時には、ヘルムホルツエネルギー A が一定になって外界と平衡に達する ($\Delta A = 0$)。また、系が定温 ($\Delta T = 0$) 定圧 ($\Delta P = 0$) の条件におかれている時には、ギブスエネルギー G が一定になって外界と平衡に達する ($\Delta G = 0$)。これらの関係をまとめると [2]、表 1.4 のようになる。

一定条件	極値になる関数	極値の型	変化の方向
S, P, n	H	極小	$\Delta H > 0$
T, V, n	A	極小	$\Delta A > 0$
T, P	G	極小	$\Delta G > 0$

表 1.4 熱力学関数と束縛条件

この表では、対象系は外部 (熱浴) と接触しており、極値に達したとき、平衡になる。

統計力学は、これらの「エネルギー」と微視的な物理量を関係付ける。統計力学の観点からは、内部エネルギー U は、2章 (20) 式のように、エネルギー期待値として表現される。エンタルピー変化 ΔH には体積変化の項が加わり、

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (10)$$

さらに、ギブスエネルギー変化 ΔG には、エントロピー変化の項が加わる。

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V \quad (11)$$

参考文献

[1] 理化学辞典, 岩波書店, 1998.

[2] Physical Chemistry, Berry, Rice, Ross, John Wiley & Sons, 1980.

2 気体の状態方程式と気体の分子運動論

2.1 気体状態で‘観測’される原子間力・分子間力

気体の中では、分子がほとんど自由に飛び交っている。分子の大きさは高々 $1nm$ にも満たない。標準状態 ($T = 273.15K, p = 101.325kPa(1atm(気圧)), 1bar = 10^5 Pa = 0.986232atm$) では、1モルの分子(原子)が、体積 $22.413968 \times 10^{-3}m^3$ を占めている。1分子あたりの平均的な体積に換算すると、 $37.22^{1/3} \simeq 3.34$

$$\frac{22.414 \times 10^{-3}m^3}{6.022 \times 10^{23}} = 3.722 \frac{(10^9)^3(nm)^3}{10^{26}} = 3.722 \times 10^1(nm)^3 = (3.34nm)^3$$

であるから、平均的には、分子間の距離は大変大きい。「理想気体」は分子間に相互作用がない(力が働かない)という仮定にたっている。理想気体の状態方程式は、

$$PV = nRT, R \equiv k_B N_A \quad (1)$$

$$P\left(\frac{V}{n}\right) \equiv P\bar{V} = RT, \bar{V}: \text{モル体積 (あるいは } v \text{ 小文字も使う)}$$

図2 - 1(文献[1]のFig.16-1。以下同様)は、理想気体の状態方程式に従って、アルゴンの気体では、 T と \bar{V} の間に比例関係が成立していることを示している。¹ Arガスが液化する温度は、 $-185.9^\circ C = (273.16 - 185.9 = 87.26)K$ なので、それ以下の温度については、外挿されている。外挿点は見事にほぼ零になっている。この直線の勾配は、理想気体では R/P であるはずだが、この図からでは勾配が P に反比例することは読み取れない。

そこで、少し違った図で、状態方程式を描いてみる。ある温度 T で、モル体積 \bar{V} は、圧力 P と温度の関数である $\bar{V}(P, T)$ 。そこで、積 $P\bar{V}(P, T)$ を y 軸に、圧力 P を x 軸としてプロットする。理想気体では、

$$P\bar{V}(P, T) = RT \quad (3)$$

であるから、図は単純に、 x 軸に平行な直線となる。、図2 - 2(Fig16-2[1])は、 H_2, N_2, CO_2 に対する図である。1気圧 ($1atm=101.325kPa$) 以下でも、これらの分子は理想気体の直線からずれている。状態方程式が、理想気体の式からずれるのは、気体を構成する粒子(原子、分子)間に働く力、相互作用力、による。気体の状態方程式から、分子(原子)間力が推定できる。

$$P\bar{V}(P, T) = \beta P \quad (4)$$

とおくと、 $T = 273.15K$ では、 $\beta(H_2) > 0$ だが、 $\beta(N_2) < 0, \beta(CO_2) < 0$ 。 β の正負は何を意味しているのかこれから調べていく。

¹理想気体の式に基づいた

$$T = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P\bar{V}}{R} \quad (2)$$

は温度 T の定義にも使われる。

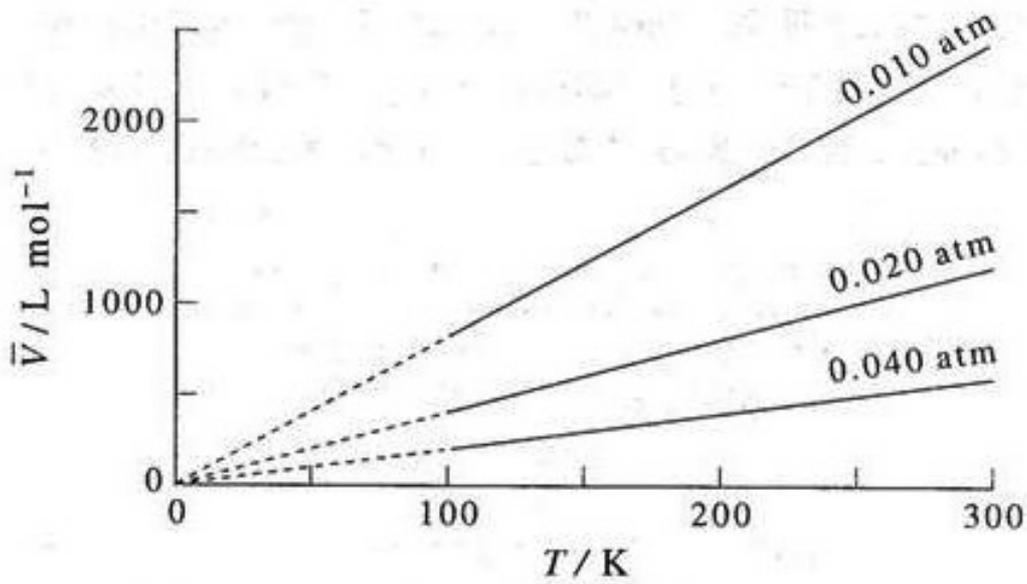


図 2 - 1 アルゴン気体のモル体積 $\bar{V}(l/mol)$ の温度依存 (低気圧領域)。100K 以下を外挿するとほぼ原点を通る。

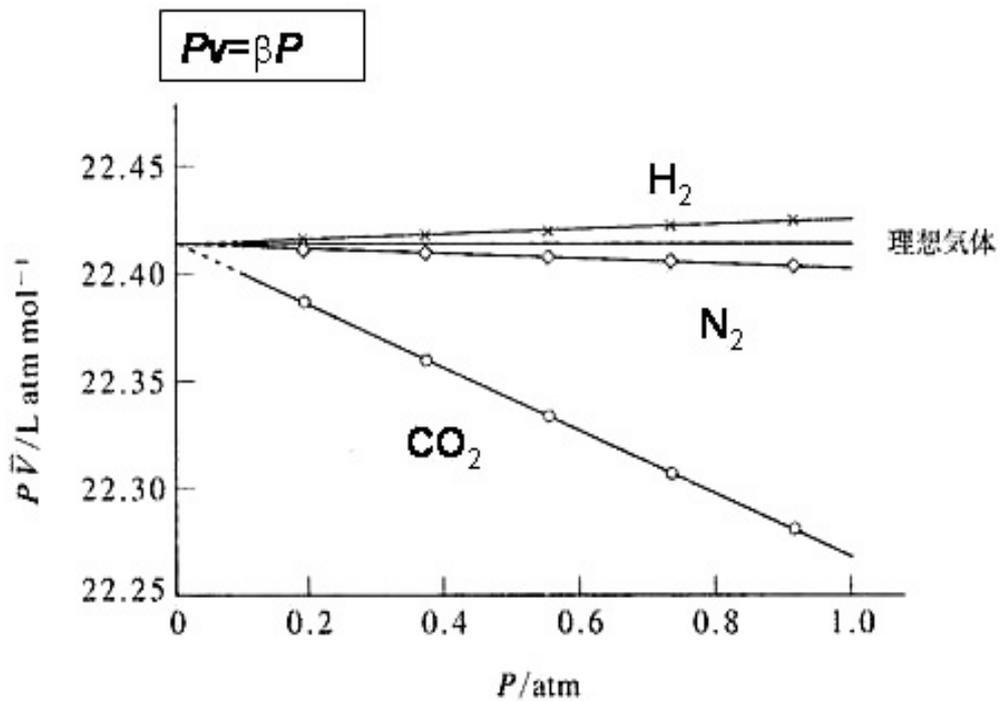


図 2 - 2 温度一定 ($T = 273.15$) における $P\bar{V}(l \text{ atm mol}^{-1})$ と $P(\text{atm})$ の関係。理想気体であるときには、 $P\bar{V}$ は一定 (x 軸に平行) になる。零気圧に外挿すると 22.414 になる。

さらに高気圧になると、図 2 - 3(Fig16-3[1]) のようになる。ここでは、縦軸を、 RT で割って、圧縮因子 (compressibility factor) Z

$$Z \equiv \frac{P\bar{V}}{RT}, \text{ 理想気体では } Z = 1 \quad (5)$$

にとっている。高圧領域で常に1より大きくなる。図2-3(Fig16-3[1])から、分子間の相互作用が強いほど、1より小さい領域が高圧域まで延びている。またこの図は、Heガスでも高圧域では、理想気体の状態方程式では近似できないことを示している。しかし、直線性は大変良い。

図2-3b(Fig16-4[1])は、高温になると、メタンの状態方程式でも理想気体の方程式に近くなることを示している。分子間相互作用エネルギー V_{int} と同程度の熱エネルギー $kT(RT)$ の温度で、状態方程式は、分子間相互作用を反映していると予想される。600Kの熱エネルギーは、 $RT=8.3145 \times 600 = 4988.7(Jmol^{-1}K^{-1} * K) = 4.9887kJmol^{-1}$ であり、メタン分子間の相互作用エネルギーは $5kJmol^{-1}$ より小さいことが推定される。

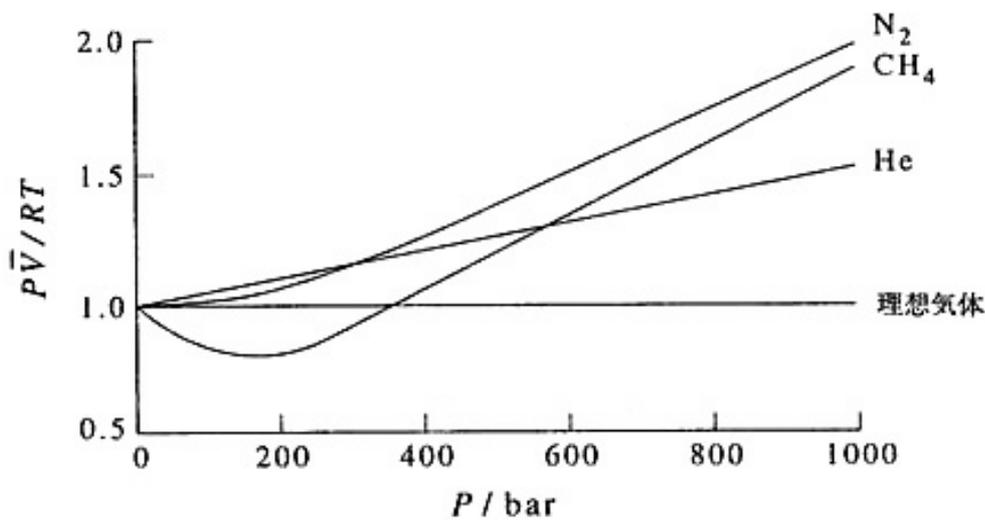


図2-3a 窒素、メタン、水素気体の圧縮率 ($Z \equiv \frac{P\bar{V}}{RT}$) の圧力依存。

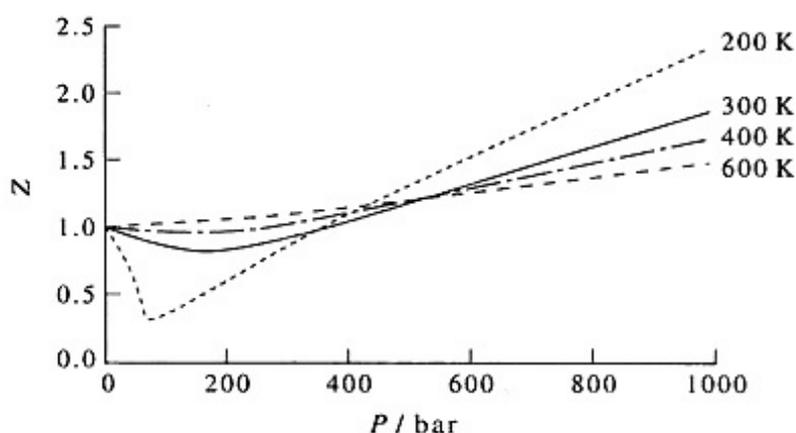


図2-3b メタンの圧縮率の圧力率依存が気体温度によってどのように変わるかを示している。

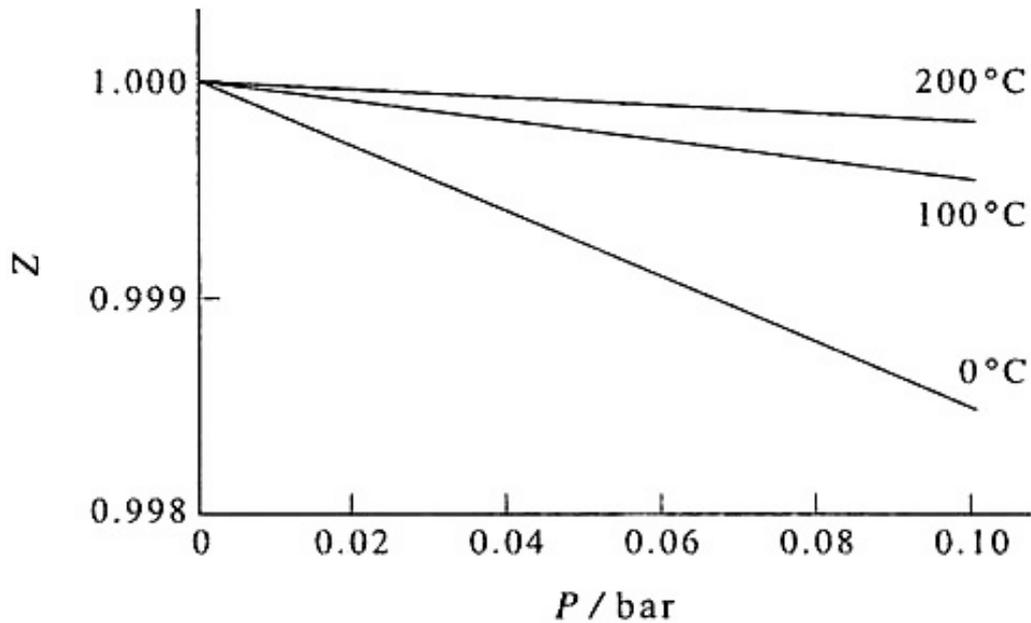


図 2 - 4 アンモニア気体の圧縮率 Z と圧力の関係 (低気圧領域)

図 2 - 4(Fig16-10[1]) は、アンモニア NH_3 に対する低圧領域の図である。圧力が低いと、低温メタンと同様に、アンモニアでも β が負になっている。具体的に β の値が、分子間の相互作用とどのように関係をしているかを調べるには、気体の状態方程式を微視的な観点から導かなければならない。

2.2 状態方程式の一般形

圧縮因子を一般的に、 $\frac{1}{\bar{V}}$ で展開する。

$$Z \equiv \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B_{2V}(T)}{\bar{V}} + \frac{B_{3V}(T)}{\bar{V}^2} + \dots \quad (6)$$

この展開をビリアル展開という。理想気体は第 1 項で展開が止まる。第 2 項 $B_{2V}(T)$ を第 2 ビリアル係数という。圧力 P に関して展開するビリアル展開も使われる。

$$Z = 1 + B_{2P}(T)P + B_{3P}(T)P^2 + \dots \quad (7)$$

二つの第 2 ビリアル係数については、

$$B_{2V}(T) = RTB_{2P}(T)$$

が成立している。高次ビリアル係数には、こんな簡単な関係は成立しない。例えば、第 3 ビリアル係数は、

$$B_{3P}(T) = \frac{B_{3V}(T) - B_{2V}(T)^2}{(RT)^2}$$

である。これらの関係は、 $\bar{V} = \frac{ZRT}{P}$ を (6) の右辺に代入して、

$$Z \equiv \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B_{2V}(T)P}{ZRT} + \frac{B_{3V}(T)P^2}{(ZRT)^2} + \dots$$

この式の右辺の Z に (7) を代入し、展開する。

$$\begin{aligned} Z &= 1 + \frac{B_{2V}(T)P}{RT(1 + B_{2P}(T)P + B_{3P}(T)P^2 + \dots)} + \frac{B_{3V}(T)P^2}{(RT)^2(1 + B_{2P}(T)P + B_{3P}(T)P^2 + \dots)^2} + \dots \\ &= 1 + \frac{B_{2V}(T)P}{RT} [1 - B_{2P}(T)P - B_{3P}(T)P^2 + B_{2P}(T)^2P^2 + \dots] + \frac{B_{3V}(T)P^2}{(RT)^2} [1 - 1/2B_{2P}(T)P + \dots] \\ &= 1 + B_{2P}(T)P + B_{3P}(T)P^2 + \dots \end{aligned}$$

2行目と3行目を比較して、上記の関係を得ることができる。

図2 - 2, 3, 4(Fig16-2, 3, 4, 10[1]) は、 Z の P に対するビリアル展開を示している。図から、 $B_{2P}(T)$ の振る舞いを読み取れる。

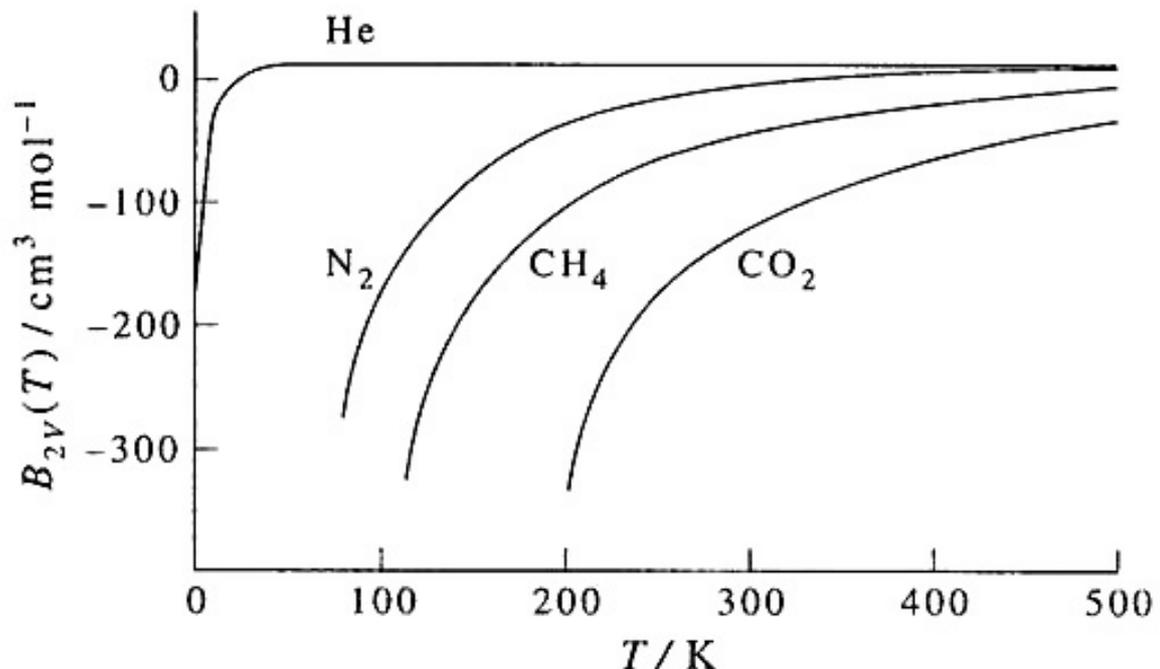


図2 - 5 ビリアル係数 B_{2V} の温度依存

図2 - 5(Fig16-11[1]) は $B_{2V}(T)$ の温度依存を図示している。図では読み取りにくい、He では、負の値から正の値に増大して、極大値を経て、それからゆっくりと0に漸近する。他の分子も同様な振る舞いをするが、この温度範囲では極大値が現れていない。

ビリアル係数は、気体の運動論 (kinetic theory of gases) に基づいて、分子間力から導かれる。その式は

$$B_{2V}(T) = RTB_{2P}(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty [\exp(-U(r)/k_B T) - 1] r^2 dr \quad (8)$$

と書ける。この式の導き方は後に概略する。ここで、 $U(r)$ は分子間の向きについては平均化した相互作用エネルギーである。

問題 1 $B_{2V}(T)$ が負であるということは、(8)の被積分関数 $[\exp(-U(r)/k_B T) - 1]$ が少なくとも一部で正である必要がある。このことは、ポテンシャルエネルギー関数 $U(r)$ がどんな形をしていることが必要か考えてみよう。

2.2.1 Van der Waals 方程式

$$(P + \frac{a}{\bar{V}^2})(\bar{V} - b) = RT$$

は、Van der Waals 状態方程式といわれる。気体と液体の共存条件などが「自然に」現れる方程式として知られている。係数 a, b は、正の値を取る。この式の意味を考えてみよう。 b は構成粒子の総体積と関係する定数と考えられる。気体の体積が、実効 $(\bar{V} - b)$ に減少したことを表している。粒子(原子分子)の大きさ「体積」は、粒子間が最近接する距離が目安になるから、定数 b は、粒子間相互作用の反発項を表している。また、

$$P = \frac{RT}{(\bar{V} - b)} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (9)$$

と書ける。一方、気体の分子運動論では、圧力 P は、粒子が壁に衝突した時に壁に与える力に由来している。簡単に復習すると [2]、圧力 P は、壁にぶつかる粒子の速度の 2 乗の平均値 $\langle u_x^2 \rangle$ に比例して

$$P = \frac{N}{V} m \langle u_x^2 \rangle$$

と書ける。 $\frac{N}{V}$ は粒子密度で、 m は粒子の質量である。並進運動の熱エネルギーの平均値が、

$$\frac{1}{2} m \{ \langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle \} = \frac{3}{2} k_B T$$

(エネルギー等分配則) ということから、理想気体の状態方程式

$$P = \frac{RT}{\bar{V}}$$

が導かれる。粒子間に引力が働いていると、粒子が壁に与える力は弱くなる。粒子間の引力は、密度 $(\frac{N}{V})$ の 2 乗に比例するから、実際に壁に働く圧力は $\frac{a}{\bar{V}^2}$ だけ減少していると考えられるので、(9) に $-\frac{a}{\bar{V}^2}$ の形の補正項がつく。

Van der Waals 状態方程式をビリアル展開をすると、

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT\bar{V}}$$

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV} \\
&\simeq 1 + \left(\frac{b}{V}\right) - \frac{a}{RTV} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \left(\frac{b}{V}\right)^3 + \dots \\
&= 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \left(\frac{b}{V}\right)^3 + \dots
\end{aligned}$$

従って

$$\begin{aligned}
B_{2V}(T) &= \left(b - \frac{a}{RT}\right) \\
B_{2P}(T) &= \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{RT}
\end{aligned}$$

第2ビリアル係数の正負が、Van der Waal 方程式の係数、 a 、 b とどのように関係しているかが分かる。後に議論するように、第2ビリアル係数は2体の相互作用に、第3係数は3体の相互作用に関係している。Van der Waals 方程式の第3係数は

$$\begin{aligned}
B_{3V}(T) &= b^2 \\
B_{3P}(T) &= \frac{1}{(RT)^3} \left(\frac{a^2}{RT} - 2ab\right)
\end{aligned}$$

となる。

図2-2から2-5 (Fig.16-2, 3, 4,10, 11) で分かるように、 $B_{2V}(T)$, $B_{2P}(T)$ は、低温で負の値をとり、高温では正の値を取る。 B_2 がゼロとなる温度を Boyle 温度 T_B という。Van der Waals 方程式から得られる $B_{2V}(T)$, $B_{2P}(T)$ では、

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

と表される。引力項が大きければ、ボイル温度は高温になり、反発項が強ければ、低温になる。ボイル温度では(3次以上を無視すると)、気体はあたかも理想気体のように振る舞う。

問題2 化学便覧(基礎編)には、第2ビリアル係数 B_{2V} が基本的な気体に対して表になっている。しかし、その表には、誤りがあることを2004年度のレポート課題の解答作成中に判明した。修正した表を下に示す。この表から、作図法で、希ガスの T_B を求め、その結果を論じなさい。²

²修正は、吉田智喜による。

T/K	He	Ne	Ar	Kr	Xe
80	10.6	-11.8	-288.0		
100	11.4	-4.8	-187.0		
120	11.8	-0.4	-133.0	-308.0	
140	12.1	2.6	-99.8	-229.0	
160	12.3	4.8	-77.2	-179.0	
180	12.3	6.4	-60.9	-143.0	
200	12.3	7.6	-48.7	-117.0	
240	12.1	9.4	-31.5	-82.4	-196.0
280	12.0	10.6	-20.1	-59.6	-147.0
320	11.7	11.5	-11.9	-43.7	-133.0
360	11.4	12.1	-5.8	-31.9	-88.4
400	11.1	12.6	-1.1	-22.9	-69.8
450	10.9	13.0	3.4	-14.2	-52.5
500	10.7	13.3	6.9	-7.5	-38.8
600	10.4	13.8	11.9	2.0	-19.6
800	9.8	14.2	17.8	13.2	2.7
1000	9.3	14.3	21.1	19.5	15.0

2.3 統計力学と熱力学の関心の簡単な復習

ビリアル係数と原子(分子)間力との関係(例えば、(2-7)式)を導き、第Mビリアル係数がM体相互作用と関係していることを明らかにする。それには、簡単に統計力学の復習をする必要がある。【参考書：久保亮五編、大学演習熱学統計力学³ 第5章 [3]; Reif, Fundamental of Statistical and Thermal Physics Chapter 6[4]】

2.3.1 小正準集団 (microcanonical ensemble)

孤立した系が熱平衡に達している集団を表す(「孤立」と「熱平衡」とは少し矛盾した言葉遣いのように思えるが、正確な言葉遣いはしかるべき教科書を参照)。古典的には、位相空間において、系のエネルギーが、 E と $E + \delta E$ の2枚の等エネルギー曲面にはさまれた部分空間の集合である。簡単には、 E が一定の集団と言うことが出来る。量子論的には、 $E < E_l < E + \delta E$ を満たすエネルギー固有値を持つ状態の集合となる。

³岩田は、第1版の第1刷(1961, March15)を持っている! 化学科同級生、曾田元(分子研創立直後の助教授時代に、エレベータ事故で憤死)と二人+ で途中まで輪講したことは懐かしい青春時代の思い出。

巨視的状態を規定する変数を状態変数といい、圧力 V などがその例である。一般的に、状態変数を x_i とし、それを dx_i だけ変化させる外力 X_i が外から系に加えられた時の微小仕事量 W は $X_i dx_i$ と書ける。たとえば $x_i = V$ に対しては $X_i = -P$ であり、仕事 w は $-PdV$ となる。 $[x_i, X_i]$ の組は体積 V と圧力 P の関係を一般化している

系の最低エネルギー (= 0 とおく) と、あるエネルギー E の間にある状態の数を状態数 $\Omega_0(E, N, V, x)$ と定義する。量子系では

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \sum_{0 \leq E_i \leq E} 1 \quad (10)$$

古典系では

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \frac{1}{h^{3(N_A+N_B+\dots)} N_A! N_B! \dots} \int_{H \leq E} d\Gamma \quad (11)$$

その E についての微分

$$\Omega(E, N, V, x) \equiv \frac{d\Omega_0(E, N, V, x)}{dE} \quad (12)$$

を定義すると⁴、等重率の原理に基づき、エネルギーが $E \sim E + \delta E$ の間にあり、 N, V, x を取る状態の数は

$$W(E, \delta E, N, V, x) = \Omega(E, N, V, x) \delta E \quad (13)$$

と書ける。Boltzmann の定義によれば、統計力学的エントロピーは、この W によって、

$$S(E, N, V, x) = k \log W(E, \delta E, N, V, x) \quad (14)$$

となる。

例 立方体の中の 1 粒子 (相互作用していないボーズ粒子)

エネルギー固有値は、量子力学の「箱の中の粒子」から、

$$E(n_x, n_y, n_z, V) = \frac{h^2 \pi^2}{2m_X V^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (15)$$

と書ける [5]。

1 粒子系の状態数 $\Omega_0(E, V)$ と状態密度 $\Omega(E, V)$ の計算： 半径 $R_n = \sqrt{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$ の 8 分の 1 球の中に入っている整数の数が状態数 $\Omega_0(E, V)$ となる。球の体積の 8 分の 1 は

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{3 \cdot 8} R_n^3 &= \frac{1}{6} \pi R_n^3 \\ &= \frac{1}{6} \pi [(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)]^{3/2} \\ &= \frac{1}{6} \pi \left[\frac{2m_X V^{2/3} E}{h^2 \pi^2} \right]^{3/2} \\ &= \frac{\pi 2^{3/2} (m_X)^{3/2}}{6h^3 \pi^3} V E^{3/2} \\ &= \frac{\sqrt{2} (m_X)^{3/2}}{3h^3 \pi^2} V E^{3/2} \end{aligned} \quad (16)$$

⁴単位が異なるのに状態数と状態密度に同じ文字 Ω を用いているのは、少し混乱させるが、しばしば教科書でこのような記法が使われている。

E が大きければ、状態数はこの体積になる。すなわち、

$$\Omega_0(E, V) = \frac{\sqrt{2}m_X^{3/2}}{3h^3\pi^2} V E^{3/2} \quad (17)$$

状態密度は

$$\begin{aligned} \Omega(E, V) &= \frac{d\Omega_0(E, V)}{dE} \\ &= \frac{\sqrt{2}m_X^{3/2}}{2h^3\pi^2} V \sqrt{E} \end{aligned} \quad (18)$$

問題 3 同種のボーズ粒子が二つ (粒子間の相互作用を無視して) 箱の中にある場合は、状態数と状態密度は、どのようになるか考えてみよう。また、粒子数が N ならどうなるだろうか。特に、エネルギー E 依存性がどう粒子数と関係するかに着目して考えてみよう。(答: $\Omega_0(E, V, N) \propto (E^{3/2})^N / N!$)

2.3.2 正準集合 (canonical ensemble)

正準集合では、体積 V が一定で、温度 T の熱浴に接しており、構成粒子数 N が変化しない。このときの各微視状態 l の実現確率 (量子論) は、

$$P_r(l, N, V, T) \equiv p_l(N, V, T) = \frac{g_l}{Z_N} \exp\{-E_l(N, V, x)/kT\} \quad (19)$$

となる。 g_l は、状態 l の縮重度である。この分布をボルツマン分布という。「温度 T の熱浴に接した」という条件から導くことができる。

問題 4 マイクロカノニカルとの違いを考えよう。(ヒント: $T \rightarrow \infty$ 、すなわち $1/kT \rightarrow 0$ でボルツマン分布の指数部分は 1 となる)

規格化因子に相当する Z_N は、正準分配関数 Canonical partitioning function と呼ばれる。

$$Z_N(N, V, T, x) = \sum_l g_l \exp\{-E_l(N, V, x)/kT\} \quad (20)$$

この時、巨視的系のエネルギーの期待値は [6]

$$\bar{E} (\equiv U) \quad (21)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{Z_N(N, V, T, x)} \sum_l g_l E_l(N, V) \exp\{-E_l(N, V)/kT\} \\ &\equiv \sum_l E_l(N, V) p_l(N, V, T) \\ &= -\frac{1}{Z_N(N, V, T, x)} \left[\frac{\partial Z_N(N, V, T, x)}{\partial(1/kT)} \right]_{N, V, x} = - \left[\frac{\partial \ln\{Z_N(N, V, T, x)\}}{\partial(1/kT)} \right]_{N, V, x} \end{aligned} \quad (22)$$

全微分を取る (ただし、 E_l, p_l を変数として) と

$$dU = \sum_l p_l(N, V, T) dE_l + \sum_l E_l dp_l \quad (23)$$

さらに、 $E_l(N, V)$ から、 E_l が体積 V の変化によって変わるとして、この項を $dE_l = \left(\frac{\partial E_l}{\partial V}\right)_N dV$ と置き換えると、

$$dU = \sum_l p_l \left(\frac{\partial E_l}{\partial V}\right)_N dV + \sum_l E_l dp_l \quad (24)$$

すなわち、第 1 項は、体積変化に伴う系のエネルギー変化、言い換えると体積変化に伴う仕事に対応している。ここで、熱力学の可逆過程におけるエネルギー保存則 (熱力学の第 1 法則) と対応させる。すなわち、上の微視的世界の微分 (微小変化) も可逆過程で実行することを考える。より詳しく述べると、体積 V を変えるときに分布関数 $p_l(N, V, T)$ が変化しないように ($dp_l = 0$)、また、分布関数を変化させるときにはエネルギー固有値 E_l が変化しないように ($\left(\frac{\partial E_l}{\partial V}\right)_N dV = 0$)、「可逆過程」を行う。熱力学第 1 法則は

$$dU = \delta w_{rv} + \delta q_{rv} \quad \text{すなわち、微小仕事 + 微小熱}$$

であり、上記より、体積変化による微小仕事は

$$\delta w_{rv} = \sum_l p_l \left(\frac{\partial E_l}{\partial V}\right)_N dV$$

この式が熱力学の等式

$$\delta w_{rv} = -PdV$$

に対応している。よって

$$\begin{aligned} P &= - \sum_l p_l \left(\frac{\partial E_l}{\partial V}\right)_N \\ &= - \frac{1}{Z_N(N, V, T)} \sum_l \left(\frac{\partial E_l}{\partial V}\right)_N \exp\{-E_l(N, V)/kT\} \end{aligned} \quad (25)$$

圧力 P は、エネルギー固有値の体積変化を熱平均したものに对应している。また、微小熱は

$$\delta q_{rv} = \sum_l E_l dp_l$$

となるから、可逆的熱とは、エネルギー固有値を変えずに分布関数 $p_l = \exp\{-E_l(N, V)/kT\}/Z_N(N, V, T)$ が微小変化することによって生じる。すなわち、 (N, V) 固定で、 T が微小変化することと対応すると考えることができる。

問題 5 温度 T の熱浴に囲まれた体積 V の箱の中の粒子について、*canonical ensemble* がどうなるか考えてみよう。

2.3.3 大正準集団 (grand canonical ensemble)

grand canonical distribution ($T - \mu$ 分布) では、体積 V の系が、温度 T の熱源、化学ポテンシャル μ_A を持つ粒子 A 、化学ポテンシャル μ_B を持つ粒子 B 、 \dots の質量源と接触している。粒子数 N_A, N_B, \dots も確率的である。その

確率分布は

$$P_r(l, \mathbf{N}, T) = \frac{1}{\Xi} \exp \left[\left\{ -E_l(\mathbf{N}, V) + \sum_A N_A \mu_A \right\} / kT \right] \quad (26)$$

ここで、化学ポテンシャルは

$$\mu_A = -T \frac{\partial S}{\partial N_A} \quad (27)$$

で定義されている。 S は統計力学的エントロピー (14)。grand partition function(大分配関数) Ξ は、

$$\Xi = \sum_{N_A=0} \sum_{N_B=0} \cdots \sum \exp \left[\left\{ -E_l(\mathbf{N}, V) + \sum_A N_A \mu_A \right\} / kT \right] \quad (28)$$

と定義される。ここで、 \mathbf{N} は (N_A, N_B, \dots) を代表している。絶対活動度

$$\lambda_A \equiv \exp \left(\frac{\mu_A}{kT} \right) \quad (29)$$

を使うと、

$$\Xi = \sum_{N_A=0} \sum_{N_B=0} \cdots \sum (\lambda_A)^{N_A} (\lambda_B)^{N_B} \cdots \exp \{ -E_l(\mathbf{N}, V) / kT \} \quad (30)$$

と書くことができる。

ある物理量 Q の期待値 (平均値, ensemble average) \bar{Q} は、

$$\bar{Q} \equiv \frac{1}{\Xi} \sum_{N>0} \sum_l Q_l(\mathbf{N}, V) \exp(-E_l(\mathbf{N}, V) / kT) \exp\left(\sum_A N_A \mu_A / kT\right) \quad (31)$$

となる。

化学反応物質変化がおきている系は、grand canonical ensemble として扱わなければならない。

問題 6 あなたの研究対象 (実験理論・計算の) は、どの ensemble と考えられますか? あるいは、どれともいえませんか。理由も考えてみましょう。

2.3.4 ビリアル方程式の導出のための準備 (*)

以後、(*) の印を付けた節、小節は、講義では取り扱わないことを示している。

詳細を追わないが、統計力学と熱力学 (巨視的な状態関数) との関係調べる例題として、導出の基本的なところを調べる (化学や生物系の大学院では、熱力学や統計力学をあまり学ばないので)。ここでは grand canonical distribution を使う [7]。

一つの種類の分子から気体が構成されているとすると grand canonical partition function は

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N>0} \sum_l \exp(-E_l(N, V) / kT) \exp(N\mu / kT) \equiv \sum_{N>0} Z_N(N, V, T) \exp(N\mu / kT) \quad (32)$$

ここで、 $Z_N(N, V, T)$ は、canonical ensemble の分配関数である。このときの粒子数の ensemble average は

$$\bar{N} = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (33)$$

と示すことができる。

証明

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,T} &= \frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,T} \\ &= \frac{1}{\Xi kT} \sum_{N>0} N Z_N(N, V, T) \exp(N\mu/kT) = \frac{1}{kT} \bar{N} \end{aligned} \quad (34)$$

最後の等式では ensemble average の定義 (31) が使われている。

一方、圧力の ensemble average は、

$$\bar{P} = \frac{kT}{V} \ln \Xi \quad (35)$$

となる。この証明は、少し長くなるが、「大学演習」[3]の5章の例題11に示されている。簡単化して紹介する。

証明

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} &= \frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N>0} \sum_l \left(-\frac{1}{kT}\right) \left(\frac{\partial E_l}{\partial V}\right)_T \exp(-E_l/kT) \exp(N\mu/kT) \end{aligned} \quad (36)$$

すなわち

$$kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N>0} \exp(N\mu/kT) \left[\sum_l \left(-\frac{\partial E_l(N, V)}{\partial V}\right)_T \exp(-E_l/kT) \right] \quad (37)$$

一方、 (N, V, T) 系 (canonical) の圧力は (25) で与えられており、

$$P(N, V, T) = -\frac{1}{Z_N} \left[\sum_l \left(\frac{\partial E_l(N, V)}{\partial V}\right)_T \exp(-E_l/kT) \right] \quad (38)$$

これを使うと

$$\begin{aligned} kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N>0} Z_N \exp(N\mu/kT) P(N, V, T) \equiv \bar{P} \\ \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} &= \frac{\bar{P}}{kT} \end{aligned} \quad (39)$$

さらに、均一な巨視的系では

$$\ln \Xi = \text{const} * V \quad \text{すなわち} \quad (40)$$

$$\frac{\ln \Xi}{V} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}$$

が成立しているので、(35) を得ることができる。

式(40)の証明 式(40)は自明ではなく、「巨視的」の定義とも関係している。系は均一で、巨大なので、空間に仕切りを作り、 n 分割する。各部分の体積は V/n となる。この仕切りは透熱的で、粒子も素通しする。仕切りとの相互作用は微小であり巨視的な性質は変わらず、各空間は独立な系として扱えるとする。このような操作が可能な系を「巨視的」と呼ぶと考えてよい。全体の分配関数は各部分の分配関数の積となる。各部分に粒子は N_1, N_2, \dots と分配されているとすると

$$Z(N, T, V) = Z(N_1, T, V/n)Z(N_2, T, V/n) \cdots Z(N_n, T, V/n) \quad (41)$$

grand canonical function Ξ の定義に代入すると(ここで、しきりの間を粒子が通り抜ける N_i が変化できることを考慮に入れる)

$$\begin{aligned} \Xi(\mu, T, V) &= \sum_{N=0} \exp(N\mu/kT) \sum_{N_1+N_2+\cdots+N_n=N} Z(N_1, T, V/n)Z(N_2, T, V/n) \cdots Z(N_n, T, V/n) \quad (42) \\ &= \sum_{N=0} \sum_{N_1+N_2+\cdots+N_n=N} \exp\left\{\frac{\mu}{kT}(N_1+N_2+\cdots+N_n)\right\} Z(N_1, T, V/n)Z(N_2, T, V/n) \cdots Z(N_n, T, V/n) \\ &= [\Xi(\mu, T, V/n)]^n \end{aligned}$$

従って、

$$\ln \Xi(\mu, T, V) = n \ln \Xi(\mu, T, V/n) \quad (43)$$

$\alpha = 1/n$ とおくと

$$\alpha \ln \Xi(\mu, T, V) = \ln \Xi(\mu, T, \alpha V) \quad (44)$$

これで証明おわり。

問題 7 原子分子クラスターの実験で観測しているクラスターの状態は、どんな統計集団をしているか？

2.4 ビリアル方程式の導出(*)

ようやく、これでビリアル方程式を、統計力学の立場から導くことができる。

2.4.1 理想気体(相互作用がない粒子)

粒子間に相互作用がないので、分配関数 Z_N は

$$Z_N = \frac{(Z_1)^N}{N!} \quad (45)$$

ここで、 Z_1 は1粒子系の分配関数で、

$$Z_1 = \sum_l \exp\left(-\frac{\varepsilon_l}{kT}\right) \quad (46)$$

この和は、量子論では、体積 V の立方体の中の自由運動の量子状態について和を取ればよい。grand canonical distribution は (30) より

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_N \lambda^N \frac{(Z_1)^N}{N!} = \sum_N \frac{(\lambda Z_1)^N}{N!} \\ &= \exp(\lambda Z_1) = \exp\left\{Z_1 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)\right\}\end{aligned}\quad (47)$$

式 (33) と (35) を使うと

$$\begin{aligned}\bar{N} &= kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} \\ &= kT Z_1 \left(\frac{\partial \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)}{\partial \mu} \right)_{V,T} = Z_1 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \lambda Z_1 \\ &\equiv N_0\end{aligned}\quad (48)$$

$$\begin{aligned}P \equiv \bar{P} &= \frac{kT}{V} \ln \Xi \\ &= \frac{kT}{V} \lambda Z_1 = \frac{kT N_0}{V}\end{aligned}\quad (49)$$

これはまさに理想気体の状態方程式。ここで、 P の式から $\ln \Xi$ を消去することによって状態方程式が得られているところが、次の一般的な場合と関連して重要である。

2.4.2 相互作用がある場合 (*)

1 種類の粒子からなる系の Grand canonical function は (30) より

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N \geq 0} Z_N \lambda^N \\ &= 1 + \sum_{N \geq 1} Z_N \lambda^N\end{aligned}\quad (50)$$

公式 (33) より、

$$\begin{aligned}\frac{\bar{N}}{kT} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left[1 + \sum_{N \geq 1} Z_N \lambda^N \right] \\ &= \frac{1}{kT} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \left[1 + \sum_{N \geq 1} Z_N \lambda^N \right]\end{aligned}\quad (51)$$

また、圧力 P は (35) から

$$\frac{\bar{P}V}{kT} = \ln \left[1 + \sum_{N \geq 1} Z_N \lambda^N \right]\quad (52)$$

ここで、 $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots + (-1)^{n-1}\frac{1}{n}x^n + \dots$ を使い、 λ のべき級数に整理する。 P についての式は

$$\begin{aligned} \frac{\bar{P}V}{kT} &= \left(\sum_{N \geq 1} Z_N \lambda^N \right) - \frac{1}{2} \left(\sum_{N \geq 1} Z_N \lambda^N \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\sum_{N \geq 1} Z_N \lambda^N \right)^3 + \dots \\ &= (Z_1 \lambda^1 + Z_2 \lambda^2 + Z_3 \lambda^3 + \dots) - \frac{1}{2} (Z_1 \lambda^1 + Z_2 \lambda^2 + \dots)^2 + \frac{1}{3} (Z_1 \lambda^1 + Z_2 \lambda^2 + \dots)^3 + \dots \\ &= Z_1 \lambda^1 + \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \lambda^2 + \left(Z_3 - \frac{1}{2} Z_1 Z_2 + \frac{1}{3} Z_1^3 \right) \lambda^3 + \dots \end{aligned} \quad (53)$$

この式を状態方程式に対応させるには、二つの式から絶対活動度 λ を消去しなければならない。そのために絶対活動度 λ を使って、平均粒子数 \bar{N} を表さなければならない。式 (51) は

$$\bar{N} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \left[1 + \sum_{N \geq 1} Z_N \lambda^N \right] \quad (54)$$

と書き直せるから

$$\bar{N} = \lambda \left[Z_1 + 2 \left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \lambda^1 + 3 \left(Z_3 - \frac{1}{2} Z_1 Z_2 + \frac{1}{3} Z_1^3 \right) \lambda^2 + \dots \right] \quad (55)$$

この方程式を λ について解く必要がある。それには、 λ が \bar{N} のべき級数で展開できる (最初の項は、理想気体の時の \bar{N}/Z_1) とする。

$$\lambda = \bar{N}/Z_1 + a_2 \bar{N}^2 + a_3 \bar{N}^3 + \dots \quad (56)$$

とおくと、面倒な計算の結果 (試してください)

$$\begin{aligned} a_2 &= -\frac{2}{Z_1^3} \left(Z_2 - \frac{Z_1^2}{2} \right) \\ a_3 &= \left[\frac{8}{Z_1^5} \left(Z_2 - \frac{Z_1^2}{2} \right)^2 - \frac{3}{Z_1^4} \left(Z_3 - Z_2 Z_1 + \frac{Z_1^3}{3} \right) \right] \end{aligned} \quad (57)$$

これらの結果から、状態方程式は

$$\frac{\bar{P}}{kT} = \left(\frac{\bar{N}}{V} \right) + B_{2V} \left(\frac{\bar{N}}{V} \right)^2 + B_{3V} \left(\frac{\bar{N}}{V} \right)^3 + \dots \quad (58)$$

$$B_{2V} = -V \left(\frac{Z_2}{Z_1^2} - \frac{1}{2} \right) \quad (59)$$

$$B_{3V} = -V^2 \left[\frac{2Z_3}{Z_1^3} - \frac{4Z_2^2}{Z_1^4} + \frac{2Z_2}{Z_1^2} - \frac{1}{3} \right] \quad (60)$$

このように、第 m ビリアル係数は、分配関数 $Z_N (N \leq m)$ で表すことができる。言い換えれば、第 2 ビリアル係数を計算するには、2 粒子系の分配関数 Z_2 と 1 粒子系の分配関数 Z_1 を計算すればよい。 Z_1 は孤立分子の分配関数であり、孤立分子のエネルギー $E^{(1)}$ は (分子が電子的基底状態にあるとして)

$$E^{(1)} = \frac{1}{2M} P^2 + V_{\text{vibRot}} \quad (61)$$

と書ける。第 1 項は分子の運動エネルギー、第 2 項が振動回転エネルギー V_{VibRot} である。単原子分子では第 1 項のみである。

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum \sum \exp \left\{ - \left(\frac{1}{2M} P^2 + V_{\text{VibRot}} \right) / kT \right\} \\ &= \sum \exp \left\{ - \frac{1}{2M} P^2 / kT \right\} \sum_{v,j} \exp \{ -E_{vj} / kT \} \\ &= V \frac{(2\pi M kT)^{3/2}}{h^3} \sum_{v,j} \exp \{ -E_{vj} / kT \} \equiv V Q_1 \end{aligned} \quad (62)$$

ここで、 v, j は分子振動と回転の量子数である。2 粒子系のエネルギーは

$$E^{(2)} = \sum_{i=1,2} \left\{ \frac{1}{2M} P(i)^2 + V_{\text{VibRot}}(i) \right\} + V_{12} \quad (63)$$

と書けるから、分配関数 Z_2 は

$$\begin{aligned} Z_2 &= \sum \sum \exp \left(- \left[\sum_{i=1,2} \frac{1}{2M} P(i)^2 + V_{\text{VibRot}}(i) \right] + V_{12}^{(2)} \right) / kT \\ &\simeq \frac{1}{2} Q_1^2 \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \exp \left(- \frac{V_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{kT} \right) \end{aligned} \quad (64)$$

この、" \simeq " の意味は、いくつかのレベルの近似を含んでいる。その、近似の範囲で、

$$\begin{aligned} B_{2V} &= -\frac{1}{2V} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \left[\exp \left(- \frac{V_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{kT} \right) - 1 \right] \\ &= -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \left[\exp \left(- \frac{V_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_{12})}{kT} \right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (65)$$

ポテンシャル関数 V_{12} が分子間距離だけの関数ならば、

$$B_{2V} = -\frac{4\pi}{2} \int r^2 dr \left[\exp \left(- \frac{V_{12}^{(2)}(r)}{kT} \right) - 1 \right] \quad (66)$$

と計算することができる。

3 粒子系のエネルギーは

$$E^{(3)} = \sum_{i=1}^3 \left\{ \frac{1}{2M} P(i)^2 + V_{\text{VibRot}}(i) \right\} + \sum_{i>j} V^{(2)}(i, j) + V^{(3)}(i, j, k) \quad (67)$$

第 3 ビリアル係数は、純粋な 3 体相互作用 $V^{(3)}(i, j, k)$ がゼロでも、ゼロにはならない。 Z_3 は

$$Z_3 \simeq \frac{1}{3!} Q_1^3 \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 \exp \left(- \frac{V_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + V_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) + V_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) + V^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{kT} \right) \quad (68)$$

相互作用が 2 体でも多粒子間の運動には相関がある。電子状態理論でも電子間にはクーロン相互作用という 2 体の相互作用しか含まれていないが多電子の相関を正しく取り込まなければならない。気体の状態方程式でも同様でありさらに本当の 3 体項 $V^{(3)}$ も存在する。

2.4.3 簡単なポテンシャル：球対称井戸型ポテンシャルと L-J ポテンシャル (*)

球対称井戸型ポテンシャル (*)

$$V(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ -\varepsilon & (\sigma < r < g\sigma) \\ 0 & (g\sigma < r) \end{cases} \quad (69)$$

従って

$$1 - \exp(-V/kT) = \begin{cases} 1 & (r < \sigma) \\ -(\exp(\varepsilon/kT) - 1) \equiv -x & (\sigma < r < g\sigma) \\ 0 & (g\sigma < r) \end{cases} \quad (70)$$

よって

$$\begin{aligned} B_{2V} &= 2\pi \left[\int_0^\sigma r^2 dr - \int_\sigma^{g\sigma} xr^2 dr \right] \\ &= \frac{2\pi}{3} [\sigma^3 - x(g^3\sigma^3 - \sigma^3)] \\ &= \frac{2\pi}{3}\sigma^3 [1 - x(g^3 - 1)] \\ &= \frac{v_A}{2} [1 - x(g^3 - 1)] \end{aligned} \quad (71)$$

Boyle 温度 ($B_{2V} = 0$ となる温度) は、

$$x = \frac{1}{g^3 - 1} = \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT_B}\right) - 1 \quad (72)$$

$$\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT_B}\right) = \frac{1}{g^3 - 1} + 1 = \frac{g^3}{g^3 - 1}$$

$$\frac{1}{T_B} = \frac{k}{\varepsilon} \ln\left(\frac{g^3}{g^3 - 1}\right) \quad (73)$$

$$T_B = \frac{\varepsilon}{k \ln\left(\frac{1}{1 - 1/g^3}\right)}$$

井戸がないとき (引力部分がない、すなわち $\varepsilon = 0$)、 $x = 0$ となり、Boyle 温度は存在しない。Boyle 温度は相互作用ポテンシャルの引力部分を反映している。

Mie's potential function と Lennard-Jones Potential function(*) Mie's potential function

$$V(R; n, m) = \frac{\lambda}{R^n} - \frac{\mu}{R^m} \quad (74)$$

その特別な場合 $(n, m) = (12, 6)$ は Lennard-Jones Potential function と呼ばれ、広く使われている。 $m=6$ は、量子力学摂動論による長距離引力の形から決まる。 (n, m) が整数比だと、積分が簡単になることもあって、 $m = 12$ が広く使われている。関数は多くの場合、

$$V^{LJ}(R; \varepsilon, \sigma) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right] \quad (75)$$

という形で表現される。このように書くと、 $-\varepsilon$ が、極小値の値であり、 $R = \sigma$ において、 $V(\sigma) = 0$ となる。

2.4.4 分子間力で決まる気体の物理量 (*)

各種輸送係数が分子間力によって決まる。例えば、温度が一樣ではない気体では熱伝導、マクロな流れが一樣ではない気体では粘性、混合分子気体の拡散係数などは、原子間分子間ポテンシャルが分かれば、古典論の範囲で計算できる ([7] の 4 章、5 章、6 章)。逆に実験的に求められたこれらの物理量から原子間分子間ポテンシャルを一義的に決定することは困難であるが、原子間分子間ポテンシャルの妥当性を検証するには有用である。もちろん、量子的効果も考慮しなければならない場合がある。

現在では、特殊な実験条件下や、混合気体の状態方程式の係数は、分子間相互作用から計算したものが使われることが多い。

参考文献

- [1] 千原秀昭, 江口太郎, 齋藤一弥 訳 (D.A.McQuarrie, J.D.Simon) 物理化学:分子論的アプローチ, 東京化学同人, 2000(1997); chapter 16 章, page 669.
- [2] 千原秀昭, 江口太郎, 齋藤一弥 訳 (D.A.McQuarrie, J.D.Simon) 物理化学:分子論的アプローチ, 東京化学同人, 2000(1997); chapter 27 章, page 1145.
- [3] 久保亮五他, 大学演習熱学統計力学, 裳華房, 1961.
- [4] F. Reif, Fundamental of Statistical and Thermal Physics; McGraw-Hill Book Company, New York, 1965.
- [5] 千原秀昭, 江口太郎, 齋藤一弥 訳 (D.A.McQuarrie, J.D.Simon) 物理化学:分子論的アプローチ, 東京化学同人, 2000(1997); chapter 3 章, page 79.
- [6] 千原秀昭, 江口太郎, 齋藤一弥 訳 (D.A.McQuarrie, J.D.Simon) 物理化学:分子論的アプローチ, 東京化学同人, 2000(1997); chapter 17 章, page 731.
- [7] G.C.Maitland, M.Rigby, E.B.Smith, W.A.Wakeham, Intermolecular forces, Clarendon Press, 1981.

3 分子間静電相互作用

これ以後の章では、脚注 (note) は章末にまとめて既述する。

3.1 分子の電荷分布

原子・分子を構成する原子核、電子に働く力はクーロン力である。原子・分子の安定性は、量子力学によって始めて理解できる。しかし、ある条件の下では、分子間に働くクーロン相互作用を古典的に取りあつかうことができる。この章では、ある電荷分布を持った物体（分子）間の古典的な静電相互作用エネルギーの表示を調べる。

1. 最も簡単な電荷分布は、点電荷である。位置 \mathbf{R}_A に電荷 $Z_A e$ がある。
2. 正電荷 $+\delta e$ と負電荷 $-\delta e$ が距離 a 離れている系を双極子という (図 3.1)。 $\mu = a\delta e$ を双極子モーメントという。長さの単位を $1\text{\AA}(0.1\text{nm})$ 、電荷の単位を電子の電荷 e とすると、双極子モーメントの大きさは、 $\mu = a\delta$ デバイ (Debye) という。
3. 図 3.1 に示したように、正負の電荷が分布していると、四重極子モーメント、八重極子モーメントが定義できる。

電荷間のクーロンエネルギーは、

$$V(R) = \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (1)$$

と表される (これからは、断らない限り、エネルギーや長さの単位として原子単位 (エネルギーは $E_h, \text{hartree}$ 長さは Bohr) を使うから、これら電気モーメント間の相互作用エネルギーは、面倒だが、解析的な形で表すことができる。例えば、点電荷 Z_A と微小双極子モーメントの相互作用エネルギーを図 3-2 の最上段の図に基づいて計算してみる。

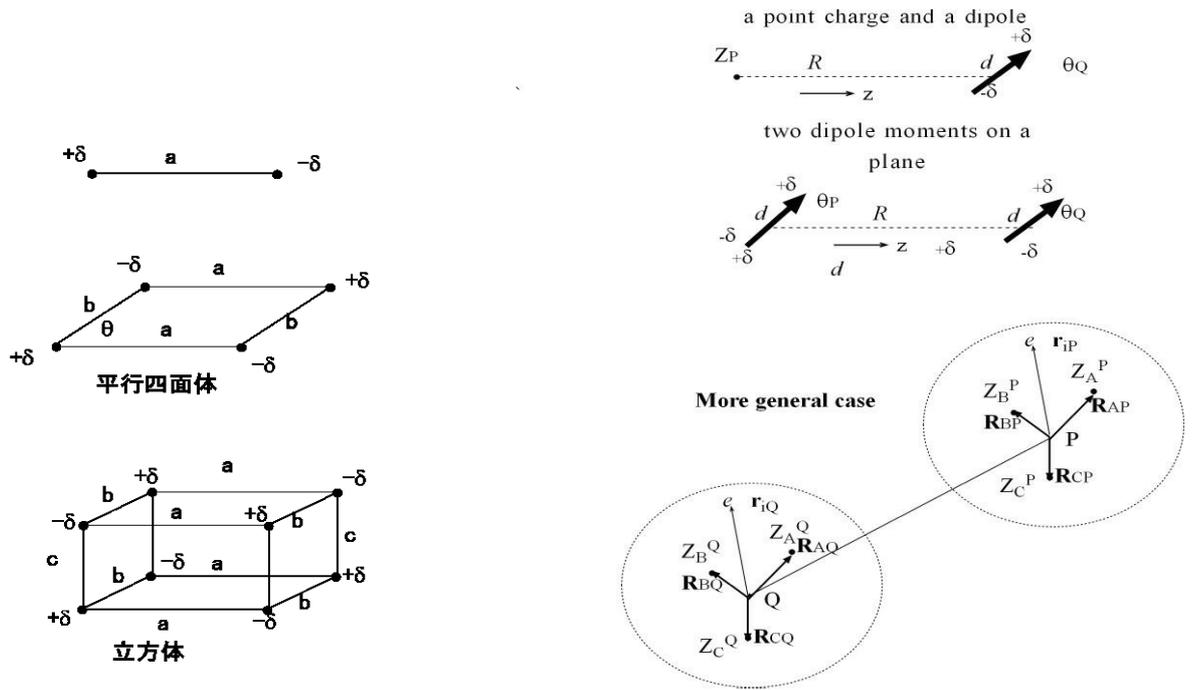


図 3-2 静電相互作用エネルギーを計算するための座標系

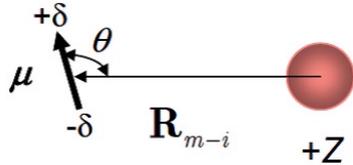
図 3-1 双極子モーメントベクトル、四極子モーメントテンソル、八重極子モーメントテンソルをもつ電荷分布の例。各ベクトル・テンソルを計算してご覧下さい。

丁寧に書き下し、下から二行目で、 $(d/R) \ll 1$ と仮定して近似計算すると

$$\begin{aligned}
 V(R; \mu, Z_A) &= \frac{-\delta Z_A}{\sqrt{(R - \frac{d}{2} \cos \theta)^2 + (\frac{d}{2} \sin \theta)^2}} + \frac{\delta Z_A}{\sqrt{(R + \frac{d}{2} \cos \theta)^2 + (\frac{d}{2} \sin \theta)^2}} \quad (2) \\
 &= \delta Z_A \left[\frac{-1}{\{R^2 + \frac{d^2}{4} - dR \cos \theta\}^{1/2}} + \frac{1}{\{R^2 + \frac{d^2}{4} + dR \cos \theta\}^{1/2}} \right] \\
 &= \frac{\delta Z_A}{R} \left[\frac{-1}{\{1 + \frac{d^2}{4R^2} - \frac{d}{R} \cos \theta\}^{1/2}} + \frac{1}{\{1 + \frac{d^2}{4R^2} + \frac{d}{R} \cos \theta\}^{1/2}} \right] \\
 &\simeq \frac{\delta Z_A}{R} \left[-\left\{1 - \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{4R^2} - \frac{d}{R} \cos \theta \right)\right\} + \left\{1 - \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{4R^2} + \frac{d}{R} \cos \theta \right)\right\} \right] \\
 &= -\frac{\delta d Z_A}{R^2} \cos \theta \equiv -\frac{\mu Z_A}{R^2} \cos \theta
 \end{aligned}$$

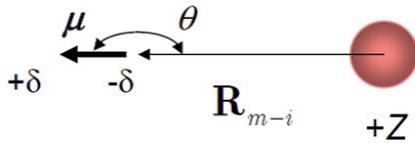
同様に、図 3-2 のような座標系を使って、双極子モーメント - 双極子モーメント間の相互作用エネルギーを計算することができる。図 3-3 には、公式の利用の例を示している。

点電荷と双極子モーメント

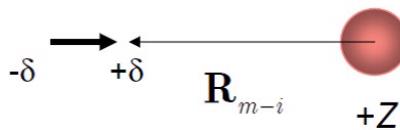


$$V = \frac{Z}{R_{m-i}^2} \left(\frac{\mu \cdot \mathbf{R}_{m-i}}{R_{m-i}} \right) = \frac{Z\mu \cos \theta}{R_{m-i}^2}$$

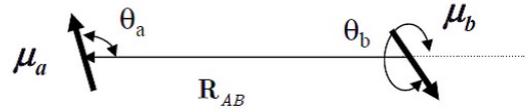
θ=180で一番安定



θ=0で一番不安定



双極子モーメント間



$$V = \frac{-1}{R_{AB}^3} \left\{ 3 \left(\frac{\mu_B \cdot \mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}} \right) \left(\frac{\mu_A \cdot \mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}} \right) - \mu_B \cdot \mu_A \right\}$$

一般式

$$= -\frac{\mu_B \mu_A}{R_{AB}^3} \{ 3 \cos \theta_a \cos \theta_b + \cos(\theta_b - \theta_a) \}$$

同じ平面上にある場合

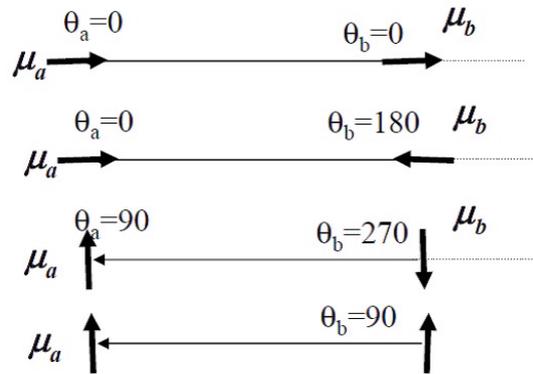


図 3-3 点電荷と双極子モーメントおよび双極子モーメント間の相互作用

両双極子モーメントが同じ平面にある場合でも、計算は結構面倒くさい。次の節ではこの計算をより一般的に球調和関数を使って行う手順を示す。

3.1.1 電荷分布のモーメント展開

分子 P は、正電荷 Z_A をもつ原子核 A と電子から構成されている。その電荷分布は、

$$\Gamma_P(\mathbf{r}) = \sum_A Z_A \delta(\mathbf{R}_A - \mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) \quad (3)$$

原子核は \mathbf{R}_A にあり、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、電子波動関数 Ψ から

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_{N_e} \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_{N_e}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (4)$$

となる。ここで、 N_e は全電子数である。電荷分布 $\Gamma_P(\mathbf{r})$ を球調和関数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ で展開することができる。極座標表示を使うためには原点と z 軸と x 軸の方向を決めておかなければならない。

$$\Gamma_P(\mathbf{r}) = \sum_{l_P=0}^{l_P} \sum_{m_P=-l_P}^{l_P} q^P(l_P, m_P; r) Y_{l_P, m_P}(\theta, \varphi) \quad (5)$$

動径部分 $q^P(l_P, m_P; r)$ は、

$$q^P(l_P, m_P; r) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \int d\varphi \int d\cos\theta \{ \Gamma_P(\mathbf{r}) Y_{l_P, m_P}^*(\theta, \varphi) \} \quad (6)$$

によって、計算できる。例えば、 $q^P(0, 0; r)$ は $(Y_{0,0}^*(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}})$

$$\begin{aligned} q^P(0, 0; r) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \int d\varphi \int d\cos\theta \{ \Gamma_P(\mathbf{r}) Y_{0,0}^*(\theta, \varphi) \} \\ &= \frac{1}{4\pi} \left[\sum_A Z_A \int d\varphi \int d\cos\theta \delta(\mathbf{R}_A - \mathbf{r}) - \int d\varphi \int d\cos\theta \rho(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

この項の意味を見るために、動径 r について積分すると、

$$q_{0,0}^P \equiv \int_0^\infty r^2 dr q^P(0, 0; r) = \sum_A Z_A - N_e \quad (8)$$

となって、対象分子の電荷に等しい。章末ノート 1)。

同様に、 $q^P(1, m; r)$ やそれを動径 r について積分した $q_{1,m}^P$ を計算できるが、具体的に計算するには、分子 A の座標系を定義しなければならない。二原子分子 P が z 軸に乗っている場合は、

$$q^P(1, 0; r) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \int d\varphi \int d\cos\theta \Gamma_P(\mathbf{r}) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad (9)$$

問題 1 式 (9) を r で積分すると、分子の双極子モーメントに等しくなることを確かめなさい。ヒント：直交座標に戻してから計算すると分かりやすい。

$q^P(l_P, m_P; r)$ の積分形

$$q_{l_P, m_P}^P \equiv \int_0^\infty r^2 dr q^P(l_P, m_P; r) \quad (10)$$

は、分子の性質（物理量）であり、“observable”である。分子間相互作用エネルギーをこの量で表現することを以下試みる。

3.2 分子間の静電相互作用エネルギー

二つの電荷分布 (分子) Γ_P と Γ_Q の間の相互作用エネルギーを計算する。結構面倒なのでステップに分けて述べる。

ステップ1 電荷分布は、点電荷 (原子核) と電子分布 $\rho^P(\mathbf{r}_1), \rho^Q(\mathbf{r}_2)$ から構成されているとする。 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ は、空間固定 (両電子分布に共通な) 座標系で定義されているとする (前小節では、座標の原点をことさら言及しなかったが、分子内の適当な点を取ればよい)。式 (3) より、

$$\Gamma_P(\mathbf{r}_1) = \sum_A Z_A^P \delta(\mathbf{R}_A^P - \mathbf{r}_1) - \rho^P(\mathbf{r}_1) \quad (11)$$

$$\Gamma_Q(\mathbf{r}_2) = \sum_D Z_D^Q \delta(\mathbf{R}_D^Q - \mathbf{r}_2) - \rho^Q(\mathbf{r}_2)$$

各分子の物理量と関係づけるには各分子に固定した座標系も使う必要がある。各電荷分布に対して「分子」中心 P, Q を決め、そこからのベクトルに変数を書き換える (図 3.4 参照)。すなわち

$$\mathbf{r}_{1P} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{P} \quad (12)$$

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{P} + \mathbf{r}_{1P} \quad (13)$$

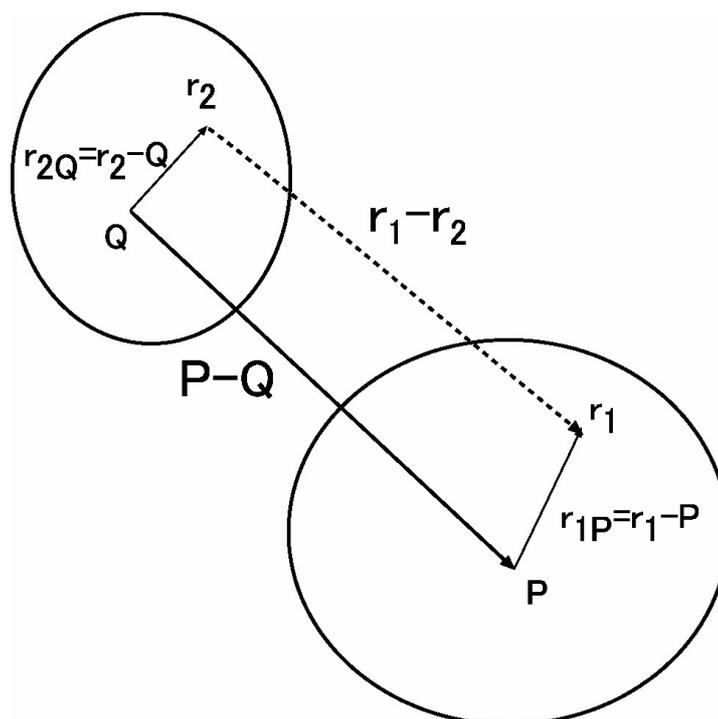


図 3-4 二つの電荷分布間のクーロンエネルギーを計算するための位置ベクトルの関係

クーロン相互作用は

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{|(\mathbf{P} + \mathbf{r}_{1P}) - (\mathbf{Q} + \mathbf{r}_{2Q})|} = \frac{1}{|(\mathbf{P} - \mathbf{Q}) + (\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q})|} \quad (14)$$

である。

ステップ2 この小節の目的は、分子間クーロン相互作用エネルギー

$$V(P, Q) = \frac{\Gamma_P(\mathbf{r}_1)\Gamma_Q(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (15)$$

を、分子 P, Q の性質($q_{l_P, m_P}^P, q_{l_P, m_P}^Q$)で表現することである。そのために、 $|\mathbf{P} - \mathbf{Q}|$ が、各分子中の電子分布の拡がりより大きいと仮定する。式(15)はLegendre 陪多項式 $P_l(\cos\theta)$ を使って展開することができる(Helger, Jorgensen, Olsen, Molecular Electronic Theory, Section 9.3.)[1]。クーロン項は

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} &\equiv \frac{1}{r_{12}} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{|\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q}|^l}{|\mathbf{P} - \mathbf{Q}|^{l+1}} P_l(\cos\theta) \end{aligned} \quad (16)$$

と展開できる。この展開で $|\mathbf{P} - \mathbf{Q}| > |\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q}|$ を使っている。ここで、 θ は二つのベクトル $(\mathbf{P} - \mathbf{Q}), (\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q})$ のなす角で

$$\cos\theta = \frac{(\mathbf{P} - \mathbf{Q}) \cdot (\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q})}{|\mathbf{P} - \mathbf{Q}| |\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q}|} \quad (17)$$

で定義されている。

ステップ3 この展開では、まだ、目的は達成されていない。Legendre 多項式はさらに球調和関数の積和に置き換えられる。

$$P_l(\cos\theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta_{12}, \varphi_{12}) Y_{lm}^*(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}) \quad (18)$$

ここで、 $\theta_{12}, \varphi_{12}$ は、ベクトル $\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q}$ の空間固定座標系における極座標である。 $\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}$ は、2分子の相対的な位置関係 $(\mathbf{P} - \mathbf{Q})$ で決まる。従ってクーロン項は、

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right) \sum_{m=-l}^l |\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q}|^l Y_{lm}(\theta_{12}, \varphi_{12}) \frac{Y_{lm}^*(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ})}{|\mathbf{P} - \mathbf{Q}|^{l+1}} \quad (19)$$

と書ける。ここで、次の二つの補助関数を定義すると、後の式が少しは簡単になる。

$$I_{lm}(\mathbf{R}) \equiv \left(\frac{4\pi(l-m)!(l+m)!}{2l+1}\right)^{1/2} \frac{Y_{lm}(\theta_{\mathbf{R}}, \varphi_{\mathbf{R}})}{|\mathbf{R}|^{l+1}} \quad (20)$$

$$R_{lm}(\mathbf{r}) \equiv \left(\frac{4\pi}{(2l+1)(l-m)!(l+m)!}\right)^{1/2} |\mathbf{r}|^l Y_{lm}(\theta_{\mathbf{r}}, \varphi_{\mathbf{r}}) \quad (21)$$

結果として式(19)は

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l I_{lm}^*(\mathbf{P} - \mathbf{Q}) R_{lm}(\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q}) \quad (22)$$

となる。

ステップ4 分子 P と Q の相対位置ベクトル $\mathbf{P} - \mathbf{Q}$ は分離できたがまだ、 $\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q}$ が含まれているので分子 P, Q の分離が不完全である。項 $R_{lm}(\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q})$ をさらに球調和関数の積和で展開しなければならない。利用する公式は、

$$R_{lm}(\mathbf{r}_{1P} - \mathbf{r}_{2Q}) = \sum_{j=0}^l \sum_{k=-j}^j R_{l-j, m-k}(\mathbf{r}_{1P}) R_{jk}(-\mathbf{r}_{2Q}) \quad (23)$$

である。この式を (22) に代入し、 $R_{jk}(-\mathbf{r}) = (-1)^j R_{jk}(\mathbf{r})$ を使うと、

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{j=0}^l (-1)^j \sum_{k=-j}^j R_{l-j, m-k}(\mathbf{r}_{1P}) I_{lm}^*(\mathbf{P} - \mathbf{Q}) R_{jk}(\mathbf{r}_{2Q}) \quad (24)$$

を得る。 $\mathbf{r}_{1P}(\mathbf{r}_{1Q})$ は分子 $P(Q)$ の中心を原点にしたベクトルであるので、これで目的が達成できた。

最後のステップ 従って、電荷分布 Γ_P と Γ_Q の静電相互作用エネルギーは、

$$V(P, Q) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \Gamma_P(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \Gamma_Q(\mathbf{r}_2) \quad (25)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{j=0}^l (-1)^j \sum_{k=-j}^j \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 R_{l-j, m-k}(\mathbf{r}_{1P}) \Gamma_P(\mathbf{r}_1) I_{lm}^*(\mathbf{R}_{QP}) R_{jk}(\mathbf{r}_{2Q}) \Gamma_Q(\mathbf{r}_2) \quad (26)$$

と書ける。(26) に電荷分布の球調和関数展開 (5) を代入すると、

$$\begin{aligned} V(P, Q) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{j=0}^l (-1)^j \sum_{k=-j}^j I_{lm}^*(\mathbf{R}_{QP}) \\ &\quad \times \int d\mathbf{r}_1 R_{l-j, m-k}(\mathbf{r}_1) \sum_{l_P=0}^{l_P} \sum_{m_P=-l_P}^{m_P} q^P(l_P, m_P; r_1) Y_{l_P, m_P}(\theta_1, \varphi_1) \\ &\quad \times \int d\mathbf{r}_2 R_{jk}(\mathbf{r}_2) \sum_{l_Q=0}^{l_Q} \sum_{m_Q=-l_Q}^{m_Q} q^Q(l_Q, m_Q; r_2) Y_{l_Q, m_Q}(\theta_2, \varphi_2) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\equiv \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{j=0}^l (-1)^j \sum_{k=-j}^j q_{l,m}(\Gamma_P) I_{l+j, m+k}^*(\mathbf{R}_{QP}) q_{j,k}(\Gamma_Q) \quad (28)$$

(26) では、 $\mathbf{r}_{1P}, \mathbf{r}_{2Q}$ は、分子 P, Q の原点からのベクトルであったが、(27) では、 $\mathbf{r}_{1P}, \mathbf{r}_{2Q}$ の積分を分離できたので、 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ とすることができる。関数 $q_{l,m}(\Gamma_P)$ は分子 P の物理量であり、

$$\begin{aligned} q_{l,m}(\Gamma_P) &= \sum_{l_P=0}^{l_P} \sum_{m_P=-l_P}^{m_P} \int d\mathbf{r}_1 R_{l,m}(\mathbf{r}_1) q^P(l_P, m_P; r_1) Y_{l_P, m_P}(\theta_1, \varphi_1) \\ &= \sum_{l_P=0}^{l_P} \sum_{m_P=-l_P}^{m_P} \left(\frac{4\pi}{(2l+1)(l-m)!(l+m)!} \right)^{1/2} \int r_1^2 dr |r_1|^l q^P(l_P, m_P; r_1) \end{aligned} \quad (29)$$

$$\times \int d\varphi \int d\cos\theta Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_P, m_P}(\theta_1, \varphi_1) \quad (30)$$

$$= \left(\frac{4\pi}{(2l+1)(l-m)!(l+m)!} \right)^{1/2} \int r_1^2 dr |r_1|^l q^P(l, -m; r_1) \quad (31)$$

最後の等式 (30) は、球調和関数の直交性

$$\int d\varphi \int d\cos\theta Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l,m}^*(\theta_1, \varphi_1) = 1$$

と等式 $Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) = Y_{l-m}(\theta_1, \varphi_1)$ を使っている。(30) に電荷分布のモーメント展開(6)を代入すると、

$$\begin{aligned} q_{l,m}(\Gamma_P) &= \left(\frac{1}{(2l+1)(l-m)!(l+m)!} \right)^{1/2} \int r_1^2 dr |r_1|^l \int d\varphi \int d\cos\theta \{ \Gamma_P(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \} \\ &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left(\frac{1}{(2l+1)(l-m)!(l+m)!} \right)^{1/2} \int r_1^2 dr \int d\varphi \int d\cos\theta \{ [r_1^l Y_{l,m}(\theta, \varphi)] \Gamma_P(\mathbf{r}) \} \\ &\equiv \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \int r_1^2 dr \int d\varphi \int d\cos\theta \Gamma_P(\mathbf{r}) Q_{l,m}(r, \theta, \varphi) \equiv \langle \bar{Q}_{l,m} \rangle_P \end{aligned}$$

を得る。分布 Γ_P によって作られた多極子モーメント (multipole moment) の複素数表現 $\langle Q_{l,m} \rangle_P$ となる。

静電相互作用エネルギー(28)は、 P の周りの電荷分布だけで表される物理量 $\langle \bar{Q}_{l,m} \rangle_P$ と Q の周りの電荷分布だけで表される物理量 $\langle \bar{Q}_{l,m} \rangle_Q$ の積の和

$$V(P, Q) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} \sum_{j=0}^l (-1)^j \sum_{k=-j}^{k=j} \langle \bar{Q}_{l-j, m-k} \rangle_P I_{l,m}^*(\mathbf{R}_{QP}) \langle \bar{Q}_{j,k} \rangle_Q \quad (32)$$

で計算できる。

空間固定系の z 軸を $P-Q$ ベクトルとすると、 $(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}) = (0, 0)$ となり、 $I_{l,m}^*$ は簡単になり(章末ノート 2)、

$$V(P, Q) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{j=0}^l \sum_{m=-l}^{m=l} (-1)^j \frac{(l)!}{R^{l+1}} \langle \bar{Q}_{l-j, -m} \rangle_P \langle \bar{Q}_{j,m} \rangle_Q \quad (33)$$

多極子モーメントの具体的な形は、表 3.1 になる。

さらに具体的に multipole moment を書き下す。最初の項は、式(8)

$$\langle \bar{Q}_{0,0} \rangle_P = \sum_A Z_A^P - \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) = \sum_A Z_A^P - N_e^P \equiv N^P \quad (34)$$

当然のことながら、座標原点の選び方に依存しない。

$$\langle \bar{Q}_{1,0} \rangle_P = \sum_A Z_A^P z_{AP} - \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) z_{1P} \equiv \langle z \rangle_P \quad (35)$$

$m > 0$ については実表示を以下のように定義すると

$$Q_{l,mc} \equiv \frac{1}{2} \{ (-1)^m Q_{l,m} + Q_{l,-m} \} \quad (36)$$

$$Q_{l,ms} \equiv \frac{1}{2i} \{ (-1)^m Q_{l,m} - Q_{l,-m} \}$$

$$\langle \bar{Q}_{1,1c} \rangle_P = \sum_A Z_A^P x_{AP} - \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) x_{1P} \equiv \langle x \rangle_P \quad (37)$$

$$\langle \bar{Q}_{1,1s} \rangle_P = \sum_A Z_A^P y_{AP} - \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) y_{1P} \equiv \langle y \rangle_P$$

となる。双極子モーメントベクトル μ は、

$$\mu \equiv (\mu_x, \mu_y, \mu_z) \equiv (\langle \bar{Q}_{1,1c} \rangle, \langle \bar{Q}_{1,1s} \rangle, \langle \bar{Q}_{1,0} \rangle) \quad (38)$$

表 3.1 多極子モーメント

	複素数表示	実数表示
(l, m)	$\frac{Q_{l,m}}{r^l}$	$\frac{1}{2} \{(-1)^m Q_{l,m} + Q_{l,-m}\}, \frac{1}{2i} \{(-1)^m Q_{l,m} - Q_{l,-m}\}$
0, 0	1	1
1, 0	$\cos \theta$	z
1, ± 1	$\mp \frac{1}{2} \sin \theta \exp(\pm i\phi)$	$\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y$
2, 0	$\frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{4} (3z^2 - r^2)$
2, ± 1	$\mp \frac{1}{2} \cos \theta \sin \theta \exp(\pm i\phi)$	$\frac{1}{2}xz, \frac{1}{2}yz$
2, ± 2	$\frac{1}{8} \sin^2 \theta \exp(\pm i2\phi)$	$\frac{1}{8}(x^2 - y^2), xy$
3, 0	$\frac{1}{12} (5 \cos^2 \theta - 3) \cos \theta$	$\frac{1}{12} (5z^2 - 3r^2) z$
3, ± 1	$\mp \frac{1}{16} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \exp(\pm i\phi)$	$\frac{1}{16} (5z^2 - r^2) x, \frac{1}{16} (5z^2 - r^2) y$
3, ± 2	$\frac{1}{8} \cos \theta \sin^2 \theta \exp(\pm i2\phi)$	$\frac{1}{8}(x^2 - y^2)z, xyz$
3, ± 3	$\frac{1}{48} \sin^3 \theta \exp(\pm i3\phi)$	$\frac{1}{48}(x^2 - 3y^2)x, (3x^2 - y^2)y$
4, 0	$\frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$	$\frac{1}{8} (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)$
4, ± 1	$\frac{1}{48} \cos \theta (7 \cos^2 \theta - 3) \sin \theta \exp(\pm i\phi)$	$\frac{1}{48} (7z^2 - r^2)xz, (7z^2 - r^2)yz$
4, ± 2	$\frac{1}{96} (7 \cos^2 \theta - 1) \sin^2 \theta \exp(\pm i2\phi)$	$\frac{1}{96} (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2), (7z^2 - r^2)xy$
4, ± 3	$\frac{1}{48} \cos \theta \sin^3 \theta \exp(\pm i3\phi)$	$\frac{1}{48}(x^2 - 3r^2)xz, (3x^2 - y^2)yz$
4, ± 4	$\frac{1}{8*48} \sin^4 \theta \exp(\pm i4\phi)$	$\frac{1}{8*48}(x^4 - 6x^2y^2 + y^4), (x^2 - y^2)xy$

同様に、四重極子モーメントテンソルの独立な 5 成分は、

$$\begin{aligned}
 \langle \bar{Q}_{2,0} \rangle_P &= \frac{1}{2} \sum_A Z_A^P (3z_{AP}^2 - r_{AP}^2) - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) (3z_{1P}^2 - r_{1P}^2) = \frac{1}{2} \{3 \langle z^2 \rangle - \langle r^2 \rangle\} \\
 &= \langle z^2 \rangle - \frac{1}{2} \{ \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle \} \\
 \langle \bar{Q}_{2,1c} \rangle_P &= \frac{1}{2} \sum_A Z_A^P x_{AP} z_{AP} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) x_{1P} z_{1P} = \frac{1}{2} \langle xz \rangle \\
 \langle \bar{Q}_{2,1s} \rangle_P &= \frac{1}{2} \sum_A Z_A^P y_{AP} z_{AP} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) y_{1P} z_{1P} = \frac{1}{2} \langle yz \rangle \\
 \langle \bar{Q}_{2,2c} \rangle_P &= \frac{1}{8} \sum_A Z_A^P (x_{AP}^2 - y_{AP}^2) - \frac{1}{8} \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) (x_{1P}^2 - y_{1P}^2) = \frac{1}{8} \{ \langle x^2 \rangle - \langle y^2 \rangle \} \\
 \langle \bar{Q}_{2,2s} \rangle_P &= \frac{1}{2} \sum_A Z_A^P x_{AP} y_{AP} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) x_{1P} y_{1P} = \frac{1}{2} \langle xy \rangle
 \end{aligned} \tag{39}$$

四重極子モーメントテンソル Q は、直交座標系で、 $Q_{\alpha,\beta} = \frac{1}{2} (3 \langle x_\alpha x_\beta \rangle - \delta_{\alpha,\beta} \langle r^2 \rangle)$ 、すなわち、

$$Q = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 3 \langle x^2 \rangle - \langle r^2 \rangle & 3 \langle xy \rangle & 3 \langle xz \rangle \\ 3 \langle xy \rangle & 3 \langle y^2 \rangle - \langle r^2 \rangle & 3 \langle yz \rangle \\ 3 \langle xz \rangle & 3 \langle yz \rangle & 3 \langle z^2 \rangle - \langle r^2 \rangle \end{bmatrix} \quad (40)$$

$$= \begin{bmatrix} 6 \langle \bar{Q}_{2,2c} \rangle - \frac{1}{2} \langle \bar{Q}_{2,0} \rangle & 3 \langle \bar{Q}_{2,2s} \rangle & 3 \langle \bar{Q}_{2,1c} \rangle \\ 3 \langle \bar{Q}_{2,2s} \rangle & -6 \langle \bar{Q}_{2,2c} \rangle - \frac{1}{2} \langle \bar{Q}_{2,0} \rangle & 3 \langle \bar{Q}_{2,1s} \rangle \\ 3 \langle \bar{Q}_{2,1c} \rangle & 3 \langle \bar{Q}_{2,1s} \rangle & \langle \bar{Q}_{2,0} \rangle \end{bmatrix} \quad (41)$$

と定義されている。trace(対角項の和) がゼロとなるような定義である。

八重極子は直交座標系で

$$O_{\alpha,\beta,\gamma} = \frac{1}{2} \{ 5 \langle x_\alpha x_\beta x_\gamma \rangle - (\delta_{\alpha,\beta} \langle r^2 x_\gamma \rangle + \delta_{\alpha,\gamma} \langle r^2 x_\beta \rangle + \delta_{\beta,\gamma} \langle r^2 x_\alpha \rangle) \} \quad (42)$$

と定義されている。

多重極モーメントの計算に際しては、原点の取り方に注意をする必要がある。ここで、 2^l モーメントを計算する時の原点について調べる。例えば、双極子モーメントの x 成分の計算において、原点を C_x 移動する。

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_P &= \sum_A Z_A^P (x_{AP} - C_x) - \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) (x_{1P} - C_x) \\ &= \sum_A Z_A^P x_{AP} - \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) x_{1P} - C_x \left(\sum_A Z_A^P - \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) \right) \\ &= \langle x \rangle_P - C_x N^P \end{aligned} \quad (43)$$

となり、分子 P が電荷 N^P を持っているとき、双極子モーメントは変化してしまう。このような場合、通常は、電荷の重心

$$C_{c.c} \equiv \frac{1}{N^P} \left\{ \sum_A Z_A^P \mathbf{R}_{AP} - \int d\mathbf{r}_1 \rho^P(\mathbf{r}_1) \mathbf{r}_{1P} \right\} \quad (44)$$

を原点にとる場合が多い。電荷を持つ系を量子化学計算プログラムパッケージで計算するときには、注意が必要である。Gaussian シリーズでは、計算に用いられた分子座標の原点を用いて多極子モーメントは計算されている。

問題 2 同様に、四重極子モーメントの値は、双極子モーメントと(電荷)がゼロでないときには、原点の位置に依存することを確かめなさい。

3.3 長距離古典的静電エネルギー

電子雲間の重なりが無視できる距離の領域にある分子間の相互作用は、前節で導いた式を使って相互作用エネルギーを計算することができる(章末ノート³⁾)。「電子雲間の重なりが無視できる」の定義を考える意味で、電子波動関

数の裾野の振る舞いが大切である。電子波動関数は

$$\exp(-2\sqrt{|\varepsilon_{HOMO}|}r) \quad (45)$$

で減衰する。ここで ε_{HOMO} は、最高被占軌道の軌道エネルギーである。厳密に言うと、Gaussian 関数を基底にするこの条件を満たすことはできない。また、密度汎関数 DFT では、数値解法や平面波展開を用いても、この条件を満たす電子交換相関ポテンシャルは知られていない(岩田の知識の範囲では)。平尾グループや、Yanai and Handy 等は、交換項を長距離では「厳密な交換積分」に置き換える switching function を導入して成功を見ているが、電子相関項は別に取り扱っている。

相互作用エネルギーの各項を具体的に見ていく(図 3-3 参照)。

1. 電荷間の相互作用

$$V_{\text{mo-mo}}(P, Q) = \frac{(\sum_A Z_A^P - N_e^P)(\sum_A Z_A^Q - N_e^Q)}{R_{PQ}} = \frac{N^P N^Q}{R_{PQ}} \quad (46)$$

2. 電荷と多極子モーメントの相互作用 (z 軸を電荷の中心と多極子モーメントの中心を結ぶベクトルと取ると)

$$V_{\text{mo-ml}}(P, Q) = N^Q \sum_{l=1} (-1)^l \frac{l! \langle \bar{Q}_{l,0} \rangle_P}{R^{l+1}} + N^P \sum_{l=1} (-1)^l \frac{l! \langle \bar{Q}_{l,0} \rangle_Q}{R^{l+1}} \quad (47)$$

3. 双極子モーメント間

$$V_{\text{di-di}}(P, Q) = \frac{-2}{R^3} \sum_{m=-1}^{m=1} \langle \bar{Q}_{1,m} \rangle_P \langle \bar{Q}_{1,-m} \rangle_Q \quad (48)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{-2}{R_{PQ}^3} \left\{ \langle z \rangle_P \langle z \rangle_Q - \frac{1}{4} (\langle x \rangle_P + i \langle y \rangle_P) (\langle x \rangle_Q - i \langle y \rangle_Q) - \frac{1}{4} (\langle x \rangle_P - i \langle y \rangle_P) (\langle x \rangle_Q + i \langle y \rangle_Q) \right\} \\ &= \frac{-1}{R_{PQ}^3} \left\{ 2 \langle z \rangle_P \langle z \rangle_Q - \langle x \rangle_P \langle x \rangle_Q - \langle y \rangle_P \langle y \rangle_Q \right\} \\ &= \frac{-1}{4R_{PQ}^3} \left\{ 3 \langle z \rangle_P \langle z \rangle_Q - (\langle x \rangle_P \langle x \rangle_Q + \langle y \rangle_P \langle y \rangle_Q + \langle z \rangle_P \langle z \rangle_Q) \right\} \\ &= -\frac{1}{R_{PQ}^5} \left\{ 3 (\mu_P \cdot \mathbf{R}_{PQ}) (\mu_Q \cdot \mathbf{R}_{PQ}) - \mu_P \cdot \mu_Q R_{PQ}^2 \right\} \end{aligned} \quad (49)$$

簡単な配置について計算してみる。

(a) 両方の双極子モーメントが同一平面上にあるとき(図 3-2 参照)。このとき

$$\begin{aligned} V_{\text{di-di}}(\mathbf{R}_{PQ}, \mu_P, \mu_Q) &= \frac{-1}{R_{QP}^3} \mu_P \mu_Q \{ 3 \cos \theta_P \cos \theta_Q - \cos(\theta_P - \theta_Q) \} \\ &= \frac{-\mu_P \mu_Q}{R_{QP}^3} \{ 2 \cos \theta_P \cos \theta_Q - \sin \theta_P \sin \theta_Q \} \end{aligned} \quad (50)$$

いろいろな角度について計算してみる。例えば、 $\theta_P = 0$ の時

$$V_{\text{di-di}}(\mathbf{R}_{PQ}, \mu_P, \mu_Q) = \frac{-2\mu_P \mu_Q \cos \theta_Q}{R_{QP}^3}$$

$\theta_P = \frac{\pi}{2}$ の時

$$V_{di-di}(\mathbf{R}_{PQ}, \mu_P, \mu_Q) = \frac{\mu_P \mu_Q \sin \theta_Q}{R_{QP}^3}$$

(b) 同一平面にないときは？

4. 対称的な $D_{\infty h}$ 直線分子 (例えば、 N_2 , O_2 , C_2H_2) は、四重極子モーメントをもっている。分子が z 軸上にある場合、対称性からテンソル (40) は、

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 3\langle x^2 \rangle - \langle r^2 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 3\langle x^2 \rangle - \langle r^2 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 3\langle z^2 \rangle - \langle r^2 \rangle \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1/2(\langle x^2 \rangle - \langle z^2 \rangle) & 0 & 0 \\ 0 & 1/2(\langle x^2 \rangle - \langle z^2 \rangle) & 0 \\ 0 & 0 & \langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle \end{bmatrix} \end{aligned}$$

となる。

(a) 直線分子の中心から R 離れた z 軸上にある電荷 Z_P との相互作用エネルギー $V(R)$ は、(47) がそのまま使えて、

$$\begin{aligned} V(R) &= Z_P \frac{2! \langle \bar{Q}_{2,0} \rangle}{R^3}, \\ &= Z_P \frac{2(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle)}{R^3} \quad (\text{分子 } Q \text{ 固定の } z \text{ 軸上に電荷 } Z_P) \end{aligned}$$

(b) 直線分子の中心に垂直な方向で、 R 離れている電荷 Z_P との相互作用エネルギー $V(R)$ の計算には、(47) をそのまま使うことが出来ない。しかし、分子内の座標軸の取り替え (x と z) をすれば、

$$\begin{aligned} V(R) &= Z_P \frac{2! \langle \bar{Q}_{2,0} \rangle}{R^3} \\ &= Z_P \frac{(\langle x^2 \rangle - \langle z^2 \rangle)}{R^3} \quad (\text{分子 } Q \text{ 固定の } x \text{ 軸上に電荷 } Z_P) \end{aligned}$$

となることが分かる。

(c) 任意の位置に電荷があるときは、どのような式になるか考えてみよう。この場合は、(32) を使うとよい。

$\langle \bar{Q}_{l-j, m-k} \rangle_P = \delta_{l,j} \delta_{m,k} Z_P$ であるから、

$$V(P, Q) = Z_P \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} (-1)^l I_{l,m}^*(\mathbf{R}_{QP}) \langle \bar{Q}_{l,m} \rangle_Q \quad (51)$$

が、点電荷と多極子モーメントの相互作用ポテンシャルの一般式になる。点電荷と双極子は

$$V_{\text{charge-dipole}}(Q) = -\frac{Z_P}{R^2} \left[Y_{1,0}(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}) \langle \bar{Q}_{1,0} \rangle_Q + Y_{1,-1}(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}) \langle \bar{Q}_{1,1} \rangle_Q + Y_{1,1}(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}) \langle \bar{Q}_{1,-1} \rangle_Q \right]$$

となる。分子 Q の双極子モーメントの方向を z 軸と選べば、

$$V_{\text{charge-dipole}}(Q) = -\frac{Z_P}{R^2} \mu_Q \cos \theta_{PQ} = -\frac{Z_P (\mu_Q \cdot \mathbf{R}_{PQ})}{R^3}$$

点電荷と四重極子モーメントは

$$V_{\text{charge-quadr}}(P) = +\frac{Z_P}{R^3} \left[Y_{2,0}(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}) \langle \bar{Q}_{2,0} \rangle_Q + Y_{2,-1}(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}) \langle \bar{Q}_{2,1} \rangle_Q + Y_{2,1}(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}) \langle \bar{Q}_{2,-1} \rangle_Q \right. \\ \left. + Y_{2,-2}(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}) \langle \bar{Q}_{2,2} \rangle_Q + Y_{2,2}(\theta_{PQ}, \varphi_{PQ}) \langle \bar{Q}_{2,-2} \rangle_Q \right]$$

式 (36) を逆変換すると、

$$\langle \bar{Q}_{2,1} \rangle = -(\langle \bar{Q}_{2,1c} \rangle + i \langle \bar{Q}_{2,1s} \rangle), \langle \bar{Q}_{2,-1} \rangle = (\langle \bar{Q}_{2,1c} \rangle - i \langle \bar{Q}_{2,1s} \rangle),$$

$$\langle \bar{Q}_{2,2} \rangle = (\langle \bar{Q}_{2,2c} \rangle + i \langle \bar{Q}_{2,2s} \rangle), \langle \bar{Q}_{2,-2} \rangle = (\langle \bar{Q}_{2,2c} \rangle - i \langle \bar{Q}_{2,2s} \rangle)$$

であるから、分子 Q 固定の座標系で四重極子モーメントを表現すると、(39) から、 $\langle \bar{Q}_{2,0} \rangle = \langle z^2 \rangle - \frac{1}{2} \{ \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle \}$,

$$\langle \bar{Q}_{2,1} \rangle = \frac{1}{2} (\langle xz \rangle + i \langle yz \rangle), \langle \bar{Q}_{2,-1} \rangle = \frac{1}{2} (\langle xz \rangle - i \langle yz \rangle)$$

$$\langle \bar{Q}_{2,2} \rangle = \frac{1}{16} \{ \langle x^2 \rangle - \langle y^2 \rangle \} + \frac{i}{2} \langle xy \rangle, \langle \bar{Q}_{2,-2} \rangle = \frac{1}{16} \{ \langle x^2 \rangle - \langle y^2 \rangle \} - \frac{i}{2} \langle xy \rangle \text{ となる。}$$

分子 Q を直線分子とすると、分子 Q の中心を原点にして、電荷 Z_P が極座標表示で (R, θ, φ) の位置にあるときの相互作用ポテンシャルは、

$$V_{\text{charge-quadr}}(P) = +\frac{Z_P}{R^3} \left[\frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \{ \langle z^2 \rangle - \frac{1}{2} \{ \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle \} \} \right. \\ \left. + \frac{1}{8} \sin^2 \theta \sin 2\phi \frac{1}{16} \{ \langle x^2 \rangle - \langle y^2 \rangle \} \right]$$

- (d) 直線分子の中心から R 離れた z 軸上にある双極子モーメント μ_P との四重極子モーメントの相互作用エネルギー $V(R, \mu_P)$ は、

$$V(R, \mu_P) = \frac{(3)!}{R^4} \sum_{m=-1}^{m=1} \langle \bar{Q}_{1,-m} \rangle_P \langle \bar{Q}_{2,m} \rangle_Q \\ = \frac{(3)!}{R^4} \{ \langle \bar{Q}_{1,0} \rangle_P \langle \bar{Q}_{2,0} \rangle_Q + \langle \bar{Q}_{1,-1} \rangle_P \langle \bar{Q}_{2,1} \rangle_Q + \langle \bar{Q}_{1,1} \rangle_P \langle \bar{Q}_{2,-1} \rangle_Q \} \quad (52)$$

と書ける。直線分子では座標系の取り方によらず、 $\langle \bar{Q}_{2,\pm 1} \rangle_Q = 0$ であるから、

$$V(R, \mu_P) = \frac{6}{R^4} \langle \bar{Q}_{1,0} \rangle_P \langle \bar{Q}_{2,0} \rangle_Q \\ = \frac{12\mu_z^P}{R^4} (\langle z^2 \rangle_Q - \langle x^2 \rangle_Q)$$

- (e) 直線分子の中心に垂直な方向で、 R 離れている双極子モーメント μ_P との相互作用エネルギー $V(R, \mu_P)$ の計算にも、(52) は使える。「分子内」座標の取り方に注意が必要となる。

現在使われている多くの ab initio 計算のプログラムでは、式 (32) が組み込まれていて、クーロン積分の高速計算に活用されている。

3章ノート

1)

ここで、

$$\int r^2 dr \int d\varphi \int d\cos\theta \delta(\mathbf{R}_A - \mathbf{r}) = 1$$

は、変数を直交座標に戻して考えると、容易に示せる。

$$\begin{aligned} & \int r^2 dr \int d\varphi \int d\cos\theta \delta(\mathbf{R}_A - \mathbf{r}) \\ &= \int dx \delta(\mathbf{X}_A - \mathbf{x}) \int dy \delta(\mathbf{Y}_A - \mathbf{y}) \int dz \delta(\mathbf{Z}_A - \mathbf{z}) = 1 \end{aligned}$$

2)

$$\begin{aligned} I_{lm}^*(0,0) &= \left(\frac{4\pi (l-m)!(l+m)!}{2l+1} \right)^{1/2} \frac{Y_{lm}(0,0)}{R^{l+1}} \\ &= \frac{\delta(m,0)}{R^{l+1}} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} (l!) \left(\frac{(2l+1)}{4\pi} \right) P_l(0) \\ &= \frac{\delta(m,0)(l!)1}{R^{l+1}} \end{aligned}$$

3)

5章で述べるように、一方の分子が電荷を持っている場合には、この電荷が作る電場が他方の分子の電子雲を歪める(分極する)ために、電子雲に重なりがない場合でも、量子論的な取り扱いが必要である。この場合も、分極効果を「誘起双極子(多極子)」として取り入れれば、この小節のとり扱いができる。

参考文献

- [1] J. O. Trygve Helgaker, Poul Jorgensen, Molecular Electronic-Structure Theory , John Wiley & Sons, 2000.
- [2] Kihara, 分子間力 (岩波全書), Molecular Forces, 岩波書店, 19.

4 化学結合と近距離分子間力

この章の脚注は章末にあります。

4.1 反対称演算子の効果

分子間の電子雲に重なりが有意になると、古典的な取り扱いができなくなる。次章で述べるように、電子雲に重なりがない場合にも、量子論が不可欠であるが、この章では、より定量的に、「電子雲に重なりが有意」を定義し、通常私たちが「化学結合」と呼んでいるものと、「分子間相互作用」は何が同じで、何が違うかも考える。

この章でも、分子 P、Q の相互作用を考える。「分子 (molecule)」をどう定義するかはあまり厳密には考えないで、ともかくも、電子波動関数 $\Psi_0^P(\{\mathbf{r}_j\}; \{\mathbf{R}_P\})$ が核配置 $\{\mathbf{R}_P\}$ の基底状態波動関数であるとする。エネルギー期待値 $E_0^P(\{\mathbf{R}_P\})$ は、核配置 $\{\mathbf{R}_P\}$ 近傍で極小になっている (分子は安定) ということも前提としていることを付け加えておこう。

次のようにハミルトニアンを分割し (Kaplan Chapter6)[1]、摂動計算を行う。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (1)$$

ゼロ次ハミルトニアン \hat{H}_0 は

$$\hat{H}_0 \Psi_I^P \Psi_J^Q = (E_I^P + E_J^Q) \Psi_I^P \Psi_J^Q \equiv E_{IJ}^{(0)} \Psi_I^P \Psi_J^Q \quad (2)$$

を満たす波動関数を持っているとする。 Ψ_I^P はエネルギー固有値 E_I^P をもつ孤立した分子 P の I 番目の状態の波動関数である。摂動項は

$$\lambda \hat{V} = \sum_{ACP} \sum_{BCQ} \frac{Z_A^P Z_B^Q}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{ACP} \sum_{j=1}^{N_e^Q} \frac{Z_A^P}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_j|} - \sum_{BCQ} \sum_{i=1}^{N_e^P} \frac{Z_B^Q}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e^P} \sum_{j=1}^{N_e^Q} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3)$$

となる。3章 (3-24) 式はこの $\lambda \hat{V}$ の期待値になっている (電子波動関数は $\Psi_0^P \Psi_0^Q$)。多電子波動関数は、任意の電子の交換に反対称でなければならないので、分子 P、Q の合成系波動関数 Ψ^{PQ} は「分子 P の電子と分子 Q の電子」の交換に対しても反対称になっていなければならない。 Ψ_I^P と Ψ_J^Q のそれぞれが反対称化されていても、その積である (2) 中の関数

$$\Psi_{IJ}^{PQ} \equiv \Psi_I^P \Psi_J^Q \quad (4)$$

は、この条件を満たしていない¹。基底状態に対する零次基底波動関数

$$\Psi_{00}^{PQ} \equiv \Psi_0^P \Psi_0^Q \quad (5)$$

とそれを反対称化した

$$\Psi_{00}^{PQ} = \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) \quad (6)$$

を用いて、全ハミルトニアン \hat{A}^{PQ} の期待値を計算してみる。反対称演算子 \hat{A}^{PQ} は、一般的には

$$\hat{A}^{PQ} = \frac{N_e^P! N_e^Q!}{(N_e^P + N_e^Q)!} \left[1 - \hat{P}_1^{PQ} + \hat{P}_2^{PQ} - \dots + (-1)^{N_e^P} \hat{P}_{N_e^P}^{PQ} \right] \quad (7)$$

と書くことが出来る。ここで、 \hat{P}_i^{PQ} は、 i 対の電子を分子PとQで交換することを意味しており、また、 $N_e^P \leq N_e^Q$ を仮定している。波動関数 Ψ_{00}^{PQ} のエネルギー期待値は、摂動の零次と1次の補正項に等しく、

$$E^{(0+1)} \equiv \langle \Psi_{00}^{PQ} | \hat{H}_0^P + \hat{H}_0^Q + \lambda \hat{V} | \Psi_{00}^{PQ} \rangle = E_0^P + E_0^Q + E^{(1)} \equiv E^{(0)} + E^{(1)} \quad (8)$$

ここで、前述のように

$$E_0^P = \langle \Psi_0^P | \hat{H}_0^P | \Psi_0^P \rangle \quad (9)$$

$$E_0^Q = \langle \Psi_0^Q | \hat{H}_0^Q | \Psi_0^Q \rangle \quad (10)$$

と定義しており、 $E^{(1)}$ は(11)式

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0^P \Psi_0^Q | \lambda \hat{V} | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle \quad (11)$$

で与えられている。この式が、前章の(3-2 6)式に等しい。一方、反対称化した関数では、 $\hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q)$ が規格化されていないので、エネルギー期待値は

$$\begin{aligned} E^{A(0+1)} &\equiv \frac{\langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \hat{H}_0^P + \hat{H}_0^Q + \lambda \hat{V} | \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) \rangle}{\langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) \rangle} \\ &= \frac{\langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \hat{H}_0^P + \hat{H}_0^Q + \lambda \hat{V} | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle}{\langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle} \end{aligned} \quad (12)$$

と書かなければならない。ここで、第1式から第2式に移るとき、全ハミルトニアンと反交換演算子 \hat{A}^{PQ} が交換すること²

$$(\hat{H}_0^P + \hat{H}_0^Q + \lambda \hat{V}) \hat{A}^{PQ} = \hat{A}^{PQ} (\hat{H}_0^P + \hat{H}_0^Q + \lambda \hat{V}) \quad (13)$$

および反交換演算子 \hat{A}^{PQ} が idempotent である

$$(\hat{A}^{PQ})^2 = \hat{A}^{PQ} \quad (14)$$

を使っている。idempotent な演算子は、射影演算子 \hat{P} の役割を果たす。すなわち idempotent な演算子のある関数に働かせるとその演算子の定義する”軸(空間)”の成分を取り出すことが出来る。(12)をさらに計算すると(分母を払い、

$E_0^P = \langle \Psi_0^P | \hat{H}_0^P | \Psi_0^P \rangle$ 、 $E_0^Q = \langle \Psi_0^Q | \hat{H}_0^Q | \Psi_0^Q \rangle$ を使う)

$$\begin{aligned} E^{A(0+1)} &\langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle \\ &= \langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | E_0^P + E_0^Q | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle + \langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \lambda \hat{V} | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle \\ &= (E_0^P + E_0^Q) \langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle + \langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \lambda \hat{V} | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

従って、

$$E^{A(0+1)} = E_0^P + E_0^Q + \frac{\langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \lambda \hat{V} | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle}{\langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle} \quad (16)$$

となる。従って、二つの期待値の差

$$E^{A(0+1)} - E^{(0+1)} = \frac{\langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \lambda \hat{V} | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle}{\langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle} - \langle \Psi_0^P \Psi_0^Q | \lambda \hat{V} | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle \quad (17)$$

が興味ある分子間相互作用エネルギーの大きさに近づいた時、「電子雲の重なりが有意になる」と定義してよいであろう。

ここで、式 (17) の意味を具体的に調べてみよう。

4.1.1 H 原子間 (スピンを無視した場合)

この場合、

$$\Psi_0^P(\mathbf{r}_1) = \psi_{1s}^P(1) \quad (18)$$

$$\Psi_0^Q(\mathbf{r}_2) = \psi_{1s}^Q(2) \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \lambda \hat{V}(1,2) &= \frac{1}{|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_P - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_Q - \mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \\ &\equiv \frac{1}{R} - \frac{1}{R_{P2}} - \frac{1}{R_{Q1}} + \frac{1}{r_{12}} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) | \lambda \hat{V} | \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \rangle \\ &= \frac{1}{R} - \langle \psi_{1s}^Q(2) | \frac{1}{R_{P2}} | \psi_{1s}^Q(2) \rangle - \langle \psi_{1s}^P(1) | \frac{1}{R_{Q1}} | \psi_{1s}^P(1) \rangle \\ &\quad + \langle \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \rangle \\ &= \frac{1}{R} - \int \frac{\rho_{1s}^Q(2)}{R_{P2}} d\mathbf{r}_2 - \int \frac{\rho_{1s}^P(1)}{R_{Q1}} d\mathbf{r}_1 + \int \frac{\rho_{1s}^P(1) \rho_{1s}^Q(2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (21)$$

ここで、

$$\rho_{1s}^P(1) = |\psi_{1s}^P(1)|^2 \quad (22)$$

と定義している。(21) の第 1 項と第 4 項が正で、第 2、3 項が負であり、距離が大きいところで打ち消しあう。

反対称化演算子はこの場合簡単で、

$$\hat{A}^{PQ} = \frac{1}{2!} (1 - \hat{P}_1^{PQ}) \quad (23)$$

であるから、(16) の規格化因子 (分母) は

$$\begin{aligned}
& \langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle \\
&= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \langle \psi_{1s}^P(2) \psi_{1s}^Q(1) | \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \rangle \\
&= \frac{1}{2} \left[1 - \langle \psi_{1s}^Q(1) | \psi_{1s}^P(1) \rangle \langle \psi_{1s}^P(2) | \psi_{1s}^Q(2) \rangle \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[1 - (S^{PQ})^2 \right]
\end{aligned} \tag{24}$$

$E^{A(0+1)}$ (16) の第 3 項の分子は、

$$\begin{aligned}
& \langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \lambda \hat{V} | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle \\
&= \frac{1}{2} \left[E^{(1)} - \langle \psi_{1s}^P(2) \psi_{1s}^Q(1) | \frac{1}{R} - \frac{1}{R_{P2}} - \frac{1}{R_{Q1}} + \frac{1}{r_{12}} | \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \rangle \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[E^{(1)} - \frac{(S^{PQ})^2}{R} + \langle \psi_{1s}^P(2) \psi_{1s}^Q(1) | \frac{1}{R_{P2}} + \frac{1}{R_{Q1}} - \frac{1}{r_{12}} | \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \rangle \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[E^{(1)} - \frac{(S^{PQ})^2}{R} + S^{PQ} \int \frac{\rho_{1s}^{PQ}(2)}{R_{P2}} d\mathbf{r}_2 + S^{PQ} \int \frac{\rho_{1s}^{QP}(1)}{R_{Q1}} d\mathbf{r}_1 - \int \frac{\rho_{1s}^{QP}(1) \rho_{1s}^{PQ}(2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right]
\end{aligned} \tag{25}$$

ここで、「交換 1 電子密度」とも呼べる

$$\rho_{1s}^{PQ}(1) \equiv \psi_{1s}^P(1) * \psi_{1s}^Q(1) \tag{26}$$

を定義している。

$$E^{A(0+1)} = \frac{1}{1 - (S^{PQ})^2} \left[E^{(1)} - \left\{ \frac{(S^{PQ})^2}{R} - 2S^{PQ} v_P^{QP} + (QP | QP) \right\} \right] \tag{27}$$

$$\equiv \frac{E^{(1)} - J^{VB}}{1 - (S^{PQ})^2} \tag{28}$$

と整理できる³。ここで、

$$v_P^{QP} \equiv \int \frac{\rho_{1s}^{QP}(1)}{R_{P1}} d\mathbf{r}_1 \tag{29}$$

$$(QP | QP) \equiv \int \frac{\rho_{1s}^{QP}(1) \rho_{1s}^{PQ}(2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{30}$$

という定義を使っている。中括弧 $\{ \}$ を J^{VB} と書く。 J^{VB} の第 2、3 項の絶対値はほぼ第 1 項 $\frac{(S^{PQ})^2}{R}$ に比例するが、通常は第 2 項の絶対値が一番大きく (この項は、点電荷と電子雲の相互作用だが、他の項は電子雲同士の相互作用)、結果として中括弧の中は負になってしまい、前についている負の符号のために、 $E^{A(0+1)}$ は、 $E^{(1)}$ (古典的な静電相互作用項) より絶対値が小さくなり、より不安定になる。この摂動展開では、水素分子は形成しない!

4.1.2 H 原子間 (電子スピンを考慮した場合)

前小節では、電子はスピンをもっていることを考慮していなかった。スピンを波動関数に加えると

$$\Psi_{00}^{PQ} \equiv \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)) \tag{31}$$

± は、三重項と一重項に対応している。エネルギー期待値は

$$\begin{aligned} E^{(1)\pm} &= \frac{1}{2} \left\langle \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) (\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)) \left| \lambda \hat{V} \right| \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) (\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)) \right\rangle \\ &= \left\langle \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) (\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)) \left| \lambda \hat{V} \right| \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \alpha(1)\beta(2) \right\rangle \end{aligned} \quad (32)$$

スピン関数の直交性から、結局

$$E^{(1)\pm} = E^{(1)} \quad (33)$$

となり、古典的な静電項にはスピンは影響しないことがわかる。

さらに、波動関数を反対称化すると、(16) の第 3 項の規格化因子 (分母) は、

$$\begin{aligned} &\left\langle \hat{A}^{PQ} \left(\psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) (\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)) \right) \left| \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \alpha(1)\beta(2) \right\rangle \right. \\ &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left\langle \left(\psi_{1s}^P(2) \psi_{1s}^Q(1) (\alpha(2)\beta(1) \pm \beta(2)\alpha(1)) \right) \left| \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \alpha(1)\beta(2) \right\rangle \right. \\ &= \frac{1}{2} \left[1 \mp (S^{PQ})^2 \right] \end{aligned} \quad (34)$$

分子は、

$$\begin{aligned} &\left\langle \hat{A}^{PQ} \left(\psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) (\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)) \right) \left| \lambda \hat{V} \right| \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \alpha(1)\beta(2) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} E^{(1)} \mp \frac{1}{2} \left\langle \left(\psi_{1s}^P(2) \psi_{1s}^Q(1) \beta(2)\alpha(1) \right) \left| \lambda \hat{V} \right| \psi_{1s}^P(1) \psi_{1s}^Q(2) \alpha(1)\beta(2) \right\rangle \end{aligned} \quad (35)$$

よって

$$\begin{aligned} E^{A(0+1)\pm} &= \frac{1}{1 \mp (S^{PQ})^2} \left[E^{(1)} \mp \left\{ \frac{(S^{PQ})^2}{R} - 2S^{PQ} v_P^{QP} + (QP|QP) \right\} \right] \\ &\equiv \frac{[E^{(1)} \mp J^{VB}]}{1 \mp (S^{PQ})^2} \end{aligned} \quad (36)$$

を得る。再び、積分 J^{VB} が現れるが、その前に付く符号は、一重項では正負号になっている。すでに述べたように、この積分は負の値を取るので、一重項は安定化する。 J^{VB} は、*Valence Bond* 法の交換積分と言われる積分⁴である。この項が共有結合を担い、電子スピンと波動関数の反対称化を考慮して始めて、共有結合をした水素分子が形成される。三重項のポテンシャルエネルギー曲線は反発的で、分子を形成しない。波動関数 (31) が、Heitler-London の波動関数となっており、(36) はそのエネルギー期待値である。電子対の形成による共有結合は、 J^{VB} による安定化によってもたらせる。「電子対」という言葉通りに、 α スピン電子と β スピン電子の 1 重項対を考慮して始めて得られる項なのである。

水素原子と水素原子は、強い共有結合を形成するので、分子間相互作用理論の対象には適していない。この場合でも、「電子雲の重なりがない」領域、すなわち、 $\frac{(S^{PQ})^2}{R}$ が十分小さい領域では、後に述べる分散項の寄与を考慮しなければならない。分散項は、三重項状態の安定化にも寄与し、ポテンシャルエネルギー曲線に極小を与える。同様なことが、一族金属の二原子分子にもあり、 K_2 等の三重項状態の研究が近年盛んになっている⁵。

4.1.3 He-He 間の場合 (交換斥力項の由来)

最も弱い原子間相互作用と言える、He-He の場合に、上記の検討を拡張してみよう。いわゆる、「交換反発項」の由来を調べるためである。

$$\Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \quad (37)$$

から出発する。水素原子の場合と違って、He では、正確な固有関数 $\Psi_0^P(1, 2)$ を知らない。すなわち、

$$\hat{H}_0^P(1, 2)\Psi_0^P(1, 2) = E_0^P\Psi_0^P(1, 2) \quad (38)$$

という等式を使うことができず、全ハミルトニアン⁽⁸⁾の期待値 (8) は、

$$\begin{aligned} E^{(0+1)} &\equiv \left\langle \Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \left| \hat{H}_0^P(1, 2) + \hat{H}_0^Q(3, 4) + \lambda\hat{V}(1, 2, 3, 4) \right| \Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi_0^P(1, 2) \left| \hat{H}_0^P(1, 2) \right| \Psi_0^P(1, 2) \right\rangle + \left\langle \Psi_0^Q(3, 4) \left| \hat{H}_0^Q(3, 4) \right| \Psi_0^Q(3, 4) \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \left| \lambda\hat{V}(1, 2, 3, 4) \right| \Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \right\rangle \end{aligned} \quad (39)$$

となる。ここまでは、あまり差がないが、反対称化すると、少し複雑になる。反交換演算子を書き下すと、

$$\begin{aligned} \hat{A}^{PQ} &= \frac{2!2!}{4!} [1 - \hat{P}_1^{PQ} + \hat{P}_2^{PQ}] \\ &= \frac{1}{6} [1 - P_{1,3} - P_{1,4} - P_{2,3} - P_{2,4} + P_{12,34}] \end{aligned} \quad (40)$$

である。ここで $P_{1,3}$ などの定義は (7) とは少し異なり、関数 $f(1, 2, 3, 4)$ に働かせると、 $P_{1,3}f(1, 2, 3, 4) = f(3, 2, 1, 4)$ となる。 $E^{A(0+1)}$ の分母 (規格化因子) は、

$$\begin{aligned} &6 \left\langle \hat{A}^{PQ} \left(\Psi_0^P \Psi_0^Q \right) \left| \Psi_0^P \Psi_0^Q \right\rangle \right. \\ &= 1 - \left\langle \Psi_0^P(3, 2)\Psi_0^Q(1, 4) \left| \Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \right\rangle - \left\langle \Psi_0^P(4, 2)\Psi_0^Q(3, 1) \left| \Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \right\rangle \right. \\ &\quad - \left\langle \Psi_0^P(1, 3)\Psi_0^Q(2, 4) \left| \Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \right\rangle - \left\langle \Psi_0^P(1, 4)\Psi_0^Q(1, 2) \left| \Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \Psi_0^P(3, 4)\Psi_0^Q(1, 2) \left| \Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \right\rangle \right. \end{aligned} \quad (41)$$

分子も同様に計算できるが、(39) のようには積分を分離できずに、

$$\left\langle \Psi_0^P(3, 2)\Psi_0^Q(1, 4) \left| \hat{H}_0^P(1, 2) \right| \Psi_0^P(1, 2)\Psi_0^Q(3, 4) \right\rangle \quad (42)$$

のような積分が出てきてしまい、基底とする波動関数 (Ψ_0^P, Ψ_0^Q) を具体的に決めないと計算を先に進めることは出来ない。

そこで一般論はこの辺でやめて、ここでは $(1s)^2$ 電子配置に対応する近似関数

$$\Psi_0^P(1, 2) = \psi_{1s}^P(1)\psi_{1s}^P(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} \quad (43)$$

を使って、零次と一次のエネルギー期待値を計算することにする。必要な積分は水素原子の場合と同じである。「交換反発項」と呼ばれる項が、水素分子の共有結合を担った J^{VB} とほとんど同じ積分で表されることが明らかになる。

(39) は、

$$\begin{aligned} E^{(0+1)} &= 2 [2h^{PP} + (PP|PP)] + \left[\frac{4}{R} + 4(PP|QQ) - 2 * 2 * 2 * v_Q^{PP} \right] \\ &= 2[\text{原子エネルギー}] + [\text{原子間静電相互作用エネルギー}] \end{aligned} \quad (44)$$

となる。積分は

$$\begin{aligned} h^{XY} &\equiv \int \psi_{1s}^X(1)^* \left\{ -\frac{1}{2}\Delta - \frac{2}{R_{T1}} \right\} \psi_{1s}^Y(1) d\mathbf{r}_1 \\ (PQ|XY) &\equiv \int \int \frac{\psi_{1s}^P(1)^* \psi_{1s}^Q(1) \psi_{1s}^X(2)^* \psi_{1s}^Y(2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ v_P^{XY} &= \int \frac{\psi_{1s}^X(1)^* \psi_{1s}^Y(1)}{R_{P1}} d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (45)$$

と定義している。当然のことだが、引力項と反発項の数は等しく打ち消しあう。

反対称化すると、(12) の分母は、

$$6 \langle \hat{A}^{PQ} (\Psi_0^P \Psi_0^Q) | \Psi_0^P \Psi_0^Q \rangle = 1 - 4(S^{PQ})^2 + (S^{PQ})^4 \quad (46)$$

$E^{A(0+1)}$ (12) の分子は、 $\frac{1}{6}$ を別にして

$$\begin{aligned} &E^{(0+1)} - 4 \langle \Psi_0^P(3,2) \Psi_0^Q(1,4) | \hat{H}_0^P(1,2) + \hat{H}_0^Q(3,4) + \lambda \hat{V} | \Psi_0^P(1,2) \Psi_0^Q(3,4) \rangle \\ &+ \langle \Psi_0^P(3,4) \Psi_0^Q(1,2) | \hat{H}_0^P(1,2) + \hat{H}_0^Q(3,4) + \lambda \hat{V} | \Psi_0^P(1,2) \Psi_0^Q(3,4) \rangle \\ &= E^{(0+1)} - 8 \langle \Psi_0^P(3,2) \Psi_0^Q(1,4) | \hat{H}_0^P(1,2) | \Psi_0^P(1,2) \Psi_0^Q(3,4) \rangle \\ &+ 2 \langle \Psi_0^P(3,4) \Psi_0^Q(1,2) | \hat{H}_0^P(1,2) | \Psi_0^P(1,2) \Psi_0^Q(3,4) \rangle \\ &- 4 \langle \Psi_0^P(3,2) \Psi_0^Q(1,4) | \lambda \hat{V} | \Psi_0^P(1,2) \Psi_0^Q(3,4) \rangle + \langle \Psi_0^P(3,4) \Psi_0^Q(1,2) | \lambda \hat{V} | \Psi_0^P(1,2) \Psi_0^Q(3,4) \rangle \end{aligned} \quad (47)$$

少し面倒な計算の結果、

$$\begin{aligned} E^{A(0+1)} &= \frac{1}{1 - 4(S^{PQ})^2 + (S^{PQ})^4} \times \\ &[E^{(0+1)} - 4 \{ S^{PQ} h^{PQ} + (S^{PQ})^2 h^{PP} + S^{PQ} (QP|PP) \} \\ &+ (S^{PQ})^2 \{ 2S^{PQ} h^{PQ} + (QP|QP) \} \\ &- \frac{4}{2} \left[4 \frac{(S^{PQ})^2}{R} - 4S^{PQ} v_Q^{QP} - 4(S^{PQ})^2 v_Q^{PP} + (QP|QP) \right. \\ &\quad \left. + 2S^{PQ} (QP|PP) + (S^{PQ})^2 (PP|QQ) \right] \\ &+ \left[4 \frac{(S^{PQ})^4}{R} - 8(S^{PQ})^3 v_Q^{QP} + 4(QP|PQ) (S^{PQ})^2 \right]] \end{aligned} \quad (48)$$

h^{PQ} 、 v_Q^{QP} 、 $(QP|PP)$ は被積分関数に重なり電子密度 $\rho_{1s}^{QP}(1)$ を持つので、その絶対値の距離依存性は S^{PQ} と同様である。反対称化演算子 P_η から、 $(S^{PQ})^{2\eta}$ の距離依存性をもつ項が現れる。 $E^{A(0+1)}$ をもう少し見やすくするために、 S^{PQ} の二乗の次数の項だけを拾い出すと、

$$\begin{aligned} & (1 - 4(S^{PQ})^2) E^{A(0+1)} \\ & \simeq E^{(0+1)} - 8 \left[\frac{(S^{PQ})^2}{R} - S^{PQ} \{ v_Q^{QP} + S^{PQ} v_Q^{PP} \} + (QP|QP) \right] \\ & - 4S^{PQ} \left[h^{PQ} + S^{PQ} h^{PP} + 2(QP|PP) + \frac{1}{2} (S^{PQ}) (PP|QQ) \right] \end{aligned} \quad (49)$$

となる。この第二項 [] は、水素原子間の安定化に寄与をした (36) の第二項 J^{VB} とほとんど同じ形をしている。中かっこ { } の中が J^{VB} では $2v_P^{QP}$ となっている点が違うが、両者はほとんど同じ物理的意味を持ち、値もほとんど同じである。

しかし、He-He間の相互作用では、[] の前の符号が異なるので、この項は不安定を引き起こす項となっている。負の係数から分かるように、この項は $\langle \Psi_0^P(3,2)\Psi_0^Q(1,4) | \hat{H}_0^P(1,2) | \Psi_0^P(1,2)\Psi_0^Q(3,4) \rangle$ と $\langle \Psi_0^P(3,2)\Psi_0^Q(1,4) | \lambda \hat{V} | \Psi_0^P(1,2)\Psi_0^Q(3,4) \rangle$ に由来している。ケット $|\Psi_0^P(1,2)\Psi_0^Q(3,4)\rangle$ では、電子 (1,2) と (3,4) が電子対を作っているのに対応し、ブラ $\langle \Psi_0^P(3,2)\Psi_0^Q(1,4) |$ は電子 (3,2) と (1,4) が電子対を作っている。原子間での電子対の組み替えがこの項をもたらしている。この項に起因する原子間に働く反発項を交換斥力 (Exchange repulsion) と呼んでいる⁶。交換斥力に対応する項は、閉殻系 (すべての電子は分子内で電子対を作っている) 間の近距離相互作用で最も重要な項である。この式から明瞭なように、「原子軌道」間の重なり積分の二乗で大きくなり、波動関数を分子 (原子) 間の電子に対して正しく反対称化することによって出現する項である。

4.2 Supermolecule 法

分子間相互作用エネルギー計算における「超分子法 (supermolecule method)」の考え方では、クラスター全体を一つの分子として考える。前節の立場とは異なり、分子 P と Q を別々の分子として扱わず、分子集合体を一つの分子 $\{PQ\}$ として取り扱う。分子 XY の化学結合 $X-Y$ の結合エネルギーを計算する式

$$E_{X-Y}^{\text{BondE}} = E(XY) - \{E(X) + E(Y)\} \quad (50)$$

をそのまま適用して相互作用エネルギーを計算する。例えば、水素分子の H-H 結合エネルギーは、

$$E_{\text{H-H}}^{\text{BondE}} = E(\text{H}_2) - 2E(\text{H}) \quad (51)$$

によって計算する。また、エタンの C-C 結合エネルギーは

$$E_{\text{H}_3\text{C-CH}_3}^{\text{BondE}} = E(\text{C}_2\text{H}_6) - 2E(\text{CH}_3) \quad (52)$$

の式によって見積もる。この式 (52) を実際に適用するには、エネルギーの計算方法を丁寧に定義しなければならないことが分かる。まず、分子 C_2H_6 、 CH_3 の構造である。次いで、計算方法も決めなければならない。計算方法は、エネルギー期待値を計算する方法 Ω (Hartree-Fock 法、MPn 摂動法、coupled cluster 法、密度汎関数法 (DFT) など) と、一電子関数 (分子軌道) の基底関数 Γ の両面から、定義しなければならない。式 (52) を明示的に

$$E_{\text{H}_3\text{C-CH}_3}^{\text{BondE}} = E([\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{opt}}; \Omega^E, \Gamma^E) - 2E([\text{CH}_3]_{\text{opt}}; \Omega^M, \Gamma^M) \quad (53)$$

と書ける。 $[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{opt}}$ 、 $[\text{CH}_3]_{\text{opt}}$ はエタンとメチルラジカルに対して各分子の安定構造で計算することを示している。基底関数 Γ^E と Γ^M を「同じ」にすることは一見容易に見えるが、一方、エネルギー期待値を計算する方法 Ω に関しては、エタンを計算する方法 Ω^E とメチルラジカルを計算する方法 Ω^M を等質にすることが、それほど簡単ではないことは理解し易い。なぜならば、エタンは閉殻系、メチルラジカルは開殻系なので、エネルギー期待値を計算する多電子波動関数を替えなければならないからである⁷。

分子の原子化エネルギーも (50) を拡張して、

$$E_{\text{ABC}\dots\text{Z}}^{\text{atomization}} = E(\text{ABC}\dots\text{Z}; \Omega^{\text{Mol}}, \Gamma^{\text{Mol}}) - \sum_{\text{X}}^{\text{ABC}\dots\text{Z}} E(\text{X}; \Omega^{\text{X}}, \Gamma^{\text{X}}) \quad (54)$$

によって計算される。

分子クラスター (分子集合体) の安定化エネルギー (生成エネルギー) は、この (54) の「原子」を「分子」に置き換えて、

$$E_{\text{int}}(X_1 X_2 \dots X_N; \Omega, \Gamma) \equiv E(X_1 X_2 \dots X_N; \Omega, \Gamma) - \sum_{P=1}^N E(X_P^f; \Omega_P^f, \Gamma_P^f) \quad (55)$$

によって計算される。クラスター (分子集合体) を一つの大きな分子として取り扱うので、超分子法 (Supermolecule) と呼ばれている。構成単位 X_P が分子であるので、分子の幾何学的構造が要素として加わる。集合体を作ると、分子

の構造もわずかであるが変化するので、孤立したときの構造を意味するために、 X_p^f と書いている。分子構造の変化に伴う「不安定項」を構造緩和項という。

4.3 軌道基底不釣り合い (OBI) と配置基底不釣り合い (CBI)

化学結合エネルギーと比べてクラスター生成のエネルギーは小さいので、計算方法に対する配慮がいっそう重要になる。式 (54) の右辺の各項が「首尾一貫した consistent」近似に基づいているかの検証が不可欠である。まず、一電子関数 Γ が、全系と、それを構成する分子とで釣り合いが取れていなければいけない。この「不釣り合い Inconsistency」を Orbital Basis Inconsistency(OBI) という。多電子関数の記述の仕方 Ω の不釣り合いを Configuration Basis Inconsistency(CBI) とする [5]。多電子関数の近似法 Ω としては、“size-consistent” が保証されている Hartree-Fock 法、MPn 摂動法、coupled cluster 法、密度汎関数法 (DFT) が広く用いられている⁸。しかし、size-consistent は、CBI がないことの必要条件ではあるが、十分条件ではない。分子間相互作用の理論計算に誤差をもたらす性質の違う「近似の不釣り合い」の原因を峻別している論文はまだまだ非常に少ない。Hartree-Fock 法は、与えられた 1 電子関数空間の中で、超分子に対しても、構成分子に対しても変分的に波動関数とエネルギーを決めているので、CBI を含まないと言える。しかし、電子相関を取り入れるためによく使われる MP2 法や CCSD(T) 法で計算した分子間相互作用エネルギーには CBI を含んでおり、それに由来する誤差がもたらされる。後述するように、OBI だけによる誤差は基底関数を大きくするとすぐ収束するが、CBI による誤差は基底関数を大きくしてもなかなか収束しない。

有限の基底関数を使って、CBI を避けた MP2 の条件を見出すことは、実用的な面でも重要である。

一つの電子配置でよく近似される閉殻分子間の相互作用の場合は、近似法 Ω の釣り合い取ることは、ある程度は可能であるが、励起状態や対電子を持つ系では、一つの電子配置で記述されている場合でも、CBI に注意を払う必要がある。例えば、軌道縮重がある (例 OH ラジカル² Π) では、解離極限でクラスターの中で縮重が解けたとき、どちらの状態が基底状態になるかに気を配りながら計算をしなければならない [6]。

対電子を持つ分子が二つクラスターに含まれている場合は、その分子間に共有結合が形成される可能性が高いので、「分子間相互作用」という観点で研究するより、新しい分子形成反応と見て研究するのが望ましい。

4.4 基底関数欠損誤差 (Basis Set Superposition Error, BSSE)

エネルギー期待値を計算する多電子関数が、 $\Omega = \Omega^f$ と見なせる場合であっても、基底関数 Γ と Γ^f は、原子核の位置に関数の中心を置く通常の基底関数展開法 (拡張 LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 法) においては、孤立分子と分子集合体の一電子基底関数は等しくはならない⁹。その結果、いわゆる、Basis Set Superposition Error(BSSE) が生じる。一電子関数基底の不釣り合いから生じるので Orbital Basis Inconsistency error と呼ぶことができる [5]。この不釣り合いを修正する補正手順が Counterpoise correction(均衡 (釣り合い) 補正、CP correction)

法である [7]、[8]¹⁰。CP 補正結合エネルギーは、通常、

$$E_{\text{int}}^{\text{CP}}(X_1 X_2 \cdots X_N) \equiv E(X_1 X_2 \cdots X_N; \Omega, \Gamma) - \sum_{P=1}^N E(X_P^f; \Omega, \Gamma_P^f) \quad (56)$$

$$+ \sum_{P=1}^N \left\{ E(X_P; \Omega, \Gamma_P^f) - E(X_P; \Omega, \Gamma) \right\}$$

によって計算される。CP 補正項 (2 行目の項) は、 P 番目の分子に対して、クラスター内の構造 X_P で、クラスター全体の計算に用いた基底関数 Γ で計算したエネルギー $E(X_P; \Omega, \Gamma)$ と、単量体だけの基底関数 Γ_P^f で計算したエネルギー $E(X_P; \Omega, \Gamma_P^f)$ の差である。例えば 2 量体 XY では、2 量体基底関数 (Dimer Basis) Γ^{XY} によって、単量体のエネルギーが安定化する値を補正項としている。CP 補正は、CBI にも有効であると信じられている。しかし、その論理的証明はまだない。後に計算例を示すように、Hartree-Fock 法に対する CP 補正と、MP2 や CCSD(T) に対する CP 補正と、基底関数依存性が全く異なることに注意しなければならない。

BSSE は、前節に述べた化学結合エネルギーや原子化エネルギーにも、誤差の原因となっている。2 原子分子の結合エネルギーを高精度で見積もるときには、CP 補正項の大きさも検討しなければならない。化学結合エネルギーは大きな値 (eV、100kJ/mol 程度) なので、普通はこの補正を行わない。

Gaussian 98 の最終 revision 以降では、"Counterpoise" の option で

$$E_{\text{int}}^{\text{CP}}(X_1 X_2 \cdots X_N) \equiv E(X_1 X_2 \cdots X_N; \Omega, \Gamma) + \sum_{P=1}^N \left\{ E(X_P; \Omega_P, \Gamma_P^f) - E(X_P; \Omega, \Gamma) \right\} \quad (57)$$

が出力される (3 量体以上についても実行している)。式 (56) は

$$E_{\text{int}}^{\text{CP}}(X_1 X_2 \cdots X_N) \equiv E(X_1 X_2 \cdots X_N; \Omega, \Gamma) - \sum_{P=1}^N E(X_P; \Omega, \Gamma) \quad (58)$$

$$+ \sum_{P=1}^N \left\{ E(X_P; \Omega, \Gamma_P^f) - E(X_P^f; \Omega, \Gamma_P^f) \right\}$$

と書き直すことができる。2 行目の { } 内は、クラスター形成による構造緩和 (変化) に対応する不安定化項である。構成単位が原子の場合はこの項はない。Gaussian シリーズなどの CP option による計算でもこの構造緩和は計算されない。式 (56) を正直に計算するには、基底関数 Γ を使って、クラスターに対して 1 回、単量体に対して N 回の計算に加えて、基底関数 Γ^f を使って、最大 $2N$ 回の計算が必要になる。構成分子の数が増えると、基底関数 Γ は非常に大きくなるので、何らかの近似の導入が不可欠である。

さらに、多量体に対して (56) が使えるかどうかを検討する必要がある。White、Davidson[9] は 3 量体について、Valiron、Mayer[10] はそれを多量体に拡張して、多量体の CP 補正項のより厳密な取り扱いをしている。通常の CP 補正との違いを具体的に見るために、3 量体を例に取る。3 量体の CP 補正結合エネルギーは、通常の補正では、

$$E^{\text{CP}}(\text{ABC}) = E(\text{ABC}; \Gamma^a \oplus \Gamma^b \oplus \Gamma^c) - \sum_{X}^{\text{A,B,C}} E(X^f; \Gamma^x) \quad (59)$$

$$+ \sum_{X}^{\text{A,B,C}} \left\{ E(X; \Gamma^x) - E(X; \Gamma^a \oplus \Gamma^b \oplus \Gamma^c) \right\}$$

となる。ここで、 $\Gamma^a \oplus \Gamma^b \oplus \Gamma^c$ は、基底関数の和集合を取ることを意味している。第2行の補正項は、3量体中の1分子に対する補正になっている。しかし、3量体の中には、3組の2量体 (AB,BC,CA) も存在している。White、Davidson は、多体相互作用を考慮して基底関数の釣り合いを考えると、補正項は、

$$\begin{aligned}
 E_{WDVM}^{CP}(ABC) = & E(ABC; \Gamma^a \oplus \Gamma^b \oplus \Gamma^c) - \sum_X^{A,B,C} E(X^f; \Gamma^x) \\
 & + \sum_X^{A,B,C} \{E(X; \Gamma^x) - E(X; \Gamma^a \oplus \Gamma^b \oplus \Gamma^c)\} \\
 & + \sum_{(X,Y)} \{E(XY; \Gamma^x \oplus \Gamma^y) - E(XY; \Gamma^a \oplus \Gamma^b \oplus \Gamma^c)\} \\
 & - \sum_X^{A,B,C} \left\{ \sum_{Y \neq X} E(X; \Gamma^x \oplus \Gamma^y) - 2E(X; \Gamma^a \oplus \Gamma^b \oplus \Gamma^c) \right\} \quad (60)
 \end{aligned}$$

となること示した。3行目が2量体に対する補正であり、4行目は2量体中の1分子に対する2重の補正計算を修正していることに対応している。この二つの項は、ほとんどの場合、同符号であり、打ち消しあって、結果として、本章5節の図4-3に示すように、 $E_{G03}^{CP}(ABC)$ と $E_{WDVM}^{CP}(ABC)$ の差は小さい。

問題 1 *He*原子に *Ne*が接近するポテンシャルエネルギーを次の4種の基底関数を用いて、*SCF*法、*MP2*法、*DFT(B3LYP)*法で計算しなさい。各方法において、*counterpoise option* を使い、*BSSE*補正も計算し、その違いを論じなさい。

- (1)STO-6G
- (2)aug-cc-pVDZ
- (3)aug-cc-pVTZ
- (4)aug-cc-pVQZ

4.4.1 物理量に対する CP 補正

CP 補正は、双極子モーメントのような物理量に対しても定義することができる。CP 補正物理量は、

$$P^{CP}(X_1 X_2 \cdots X_N) \equiv P(X_1 X_2 \cdots X_N; \Omega, \Gamma) - \sum_{P=1}^N \{E(X_P; \Omega, \Gamma) - E(X_P; \Omega, \Gamma^f)\} \quad (61)$$

と定義できる。エネルギーの場合と異なり、座標系の取り方(原点と直交座標の向き)には特に注意しなければならない。この研究例は、不思議なほど少ない。Iwata の検査によれば、少なくとも SCF 近似の範囲では、CP 補正は小さい(図4-4参照)。Sadley らは、水素結合系の誘起電気分極項に対する電子相関と基底関数の影響を詳細に調べているが、電子相関は大きな影響を与えるが、基底関数の欠損による BSSE は小さいと報告している。[11]

4.5 計算例

以下、いくつかの計算例をみてみよう。

図 4-1 は HF 分子の 2 量体に対して、閉殻 SCF 法による結合エネルギーに対する CP 補正の有無とその基底関数依存性を示している。CP 補正をすると、cc-pVTZ より大きい基底関数では、ほぼ等しい結合エネルギーとなっている。aug-cc-pVTZ や aug-cc-pVQZ では、CP 補正項は十分小さい。

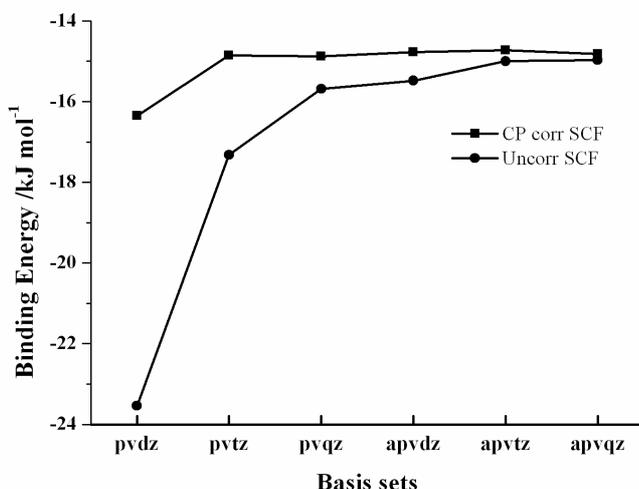


図 4-1 HF 2 量体の結合エネルギーに対する基底関数依存性。 CP Corrected と Uncorrected の差が BSSE である。[12] pvxz は cc-pVxZ、apvxz は aug-cc-pVxZ (x=D,T,Q) の略記。

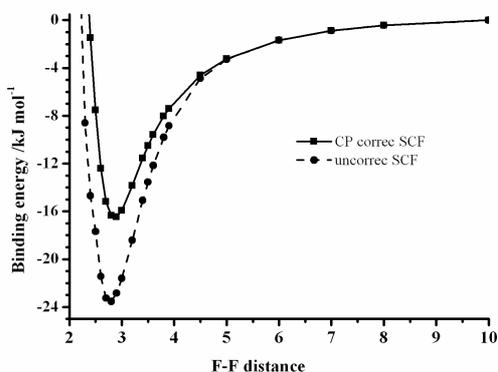


図 4-2a HF2 量体のポテンシャルエネルギー曲線に対する CP 補正と未補正の比較。基底関数は cc-pVDZ。各 F-F で他の構造は

MP2/cc-pVDZ で極小化してある。[12]

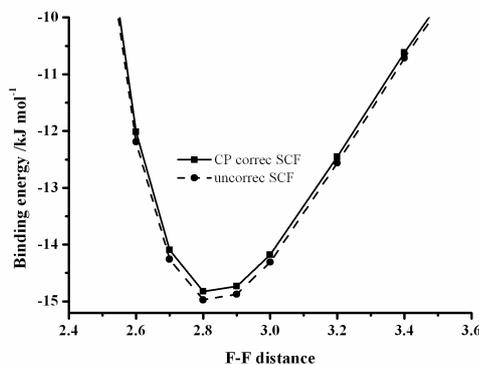


図 4-2b 基底関数を aug-cc-pVDZ の場合。他は図 4-2a と同じ。

図 4-2 は、cc-pVDZ と aug-cc-pVQZ を基底関数として、SCF(Hartree-Fock) 法で計算したポテンシャル曲線である。SCF 計算では aug-cc-pVDZ 程度の大きな関数をつかうと BSSE による誤差は小さくなる。

図 4-3 では、水 3 量体について、(59) 式と (60) 式の結果を比べている。この計算では、一番小さい基底の cc-pVDZ を除いては、二つの結果は事実上一致している。

図 4.4 は水二量体の双極子モーメント μ に対する CP 補正計算の例である。双極子モーメントはベクトル量なので比較には注意がいる。上側の図は $|\mu_{ref}^{A+B}| \equiv |\mu^A + \mu^B|$ の基底関数依存、下の図は錯体形成による双極子モーメントの絶対値の変化 $|\mu^{AB}| - |\mu_{ref}^{A+B}|$ の基底関数依存性を示している。赤の点線が CP 補正を加えた値である。cc-VDZ(cc-pVDZ の略記) をのぞいて CP 補正が小さいことを示している。

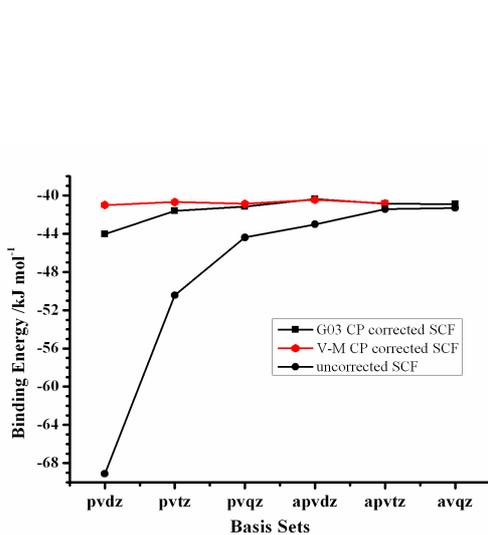


図 4-3 環状水 3 量体の結合エネルギーに対する基底関数依存性と CP 補正法依存性。[12]

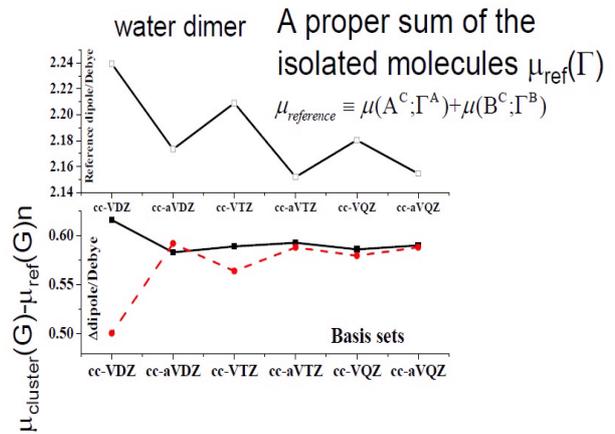


図 4-4 水二量体の双極子モーメントに対する CP 補正とその基底関数依存性。[12] 上の図は孤立分子の双極子モーメントベクトルの和の絶対値。下の図は錯体形成による変化量。黒線が CP 補正を加えた値。

次に、CBI による誤差が主要になる希ガス原子間の例を調べてみよう。図 4-5 と 4-6 は He_2 と Ne_2 のポテンシャルエネルギー曲線である。それぞれ a) は CCSD(T) 計算、b) は MP2 計算の結果である。共に CP 補正を加えた曲線 (破線) と補正をしていない曲線 (実線) を比較している。CP 補正 apvdz(aug-cc-pVDZ) は極端に結合エネルギーを過小評価し、結合距離を長く与える。この基底関数は CP 補正をしないと結合エネルギーを極端に過大評価するが、距離についてはそれほど大きな誤りにはなっていない。CP 補正をしていない曲線は、特に CCSD(T) では (MP2 でも) apvtz と apvqz は近接しており、基底関数収束性がよいのに対して、CP 補正をした曲線は apvtz と apvqz の差は大きく収束性が悪いことが読み取れる。SCF 法の場合と顕著に違う点である。ここに示した図は岩田の論文 ([12]、[13]) によるが、このような傾向は、他の系に対する論文でも読み取ることができる。しかし、OBI と CBI という性質が異なる誤差原因を取り除く方法に対してほとんど無批判的に同じ counterpoise 法という手順が採られている。

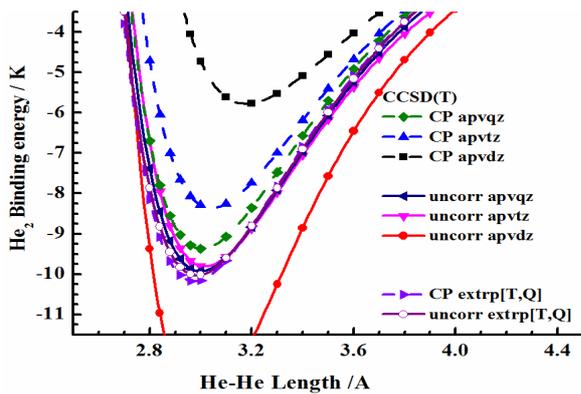


図 4-5 a) He-He 原子間ポテンシャルエネルギー曲線。[13]

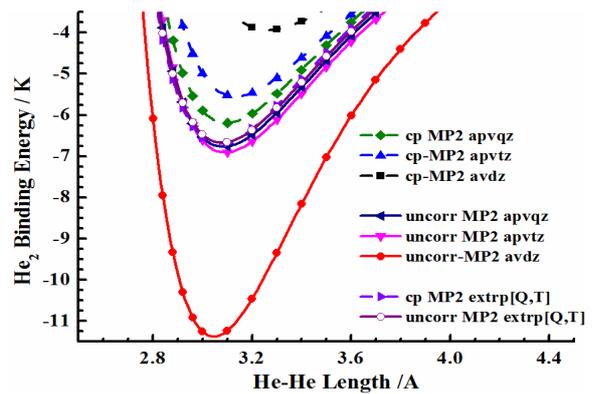


図 4-5 b) He-He 原子間ポテンシャルエネルギー曲線。[13]

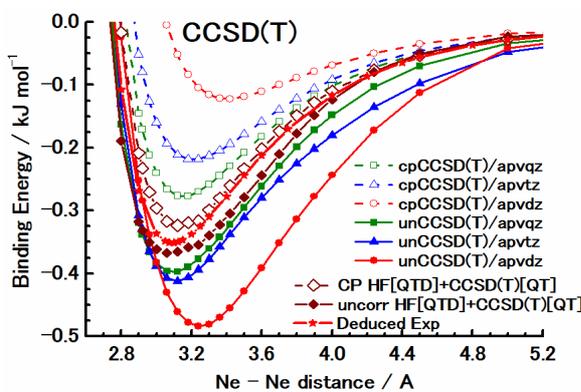


図 4-6 a) Ne-Ne 原子間ポテンシャルエネルギー曲線。[13]

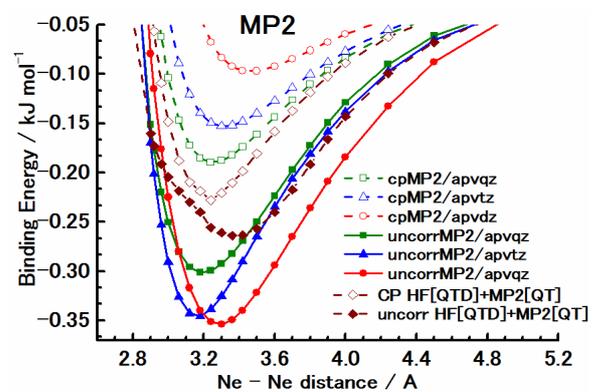


図 4-6 b) Ne-Ne 原子間ポテンシャルエネルギー曲線。[13]

密度汎関数法 (DFT) も基底関数展開法を使う限りは、BSSE から逃れることはできない。しかし、その理論的原理からして、OBI と CBI の区別をすることはできない。

4.6 Locally Projected Molecular Orbitals for Molecular Interaction (Nagata-Iwata)

Gianinetti らは、1996 年に BSSE を含まない SCF 法と称して、Self-Consistent Field MO for Molecular Interaction という方法を提唱した [14]。この論文では 2 量体に限定した方程式しか導出していなかった。その後、多量体へ拡張する論文もあるが、複雑で見通しも悪く、用いている近似も不明瞭であった。永田と岩田は、2000 年に、多量体に対しても適用できる「きれいな」方程式を得ることに成功し、その方程式の形から、Locally Projected Molecular Orbital (LP MO) 法と呼ぶことにした。[15]。その後、変分法の立場から方程式を導出することに成功した [16]。さらに、開殻系への拡張もできている。LP MO 法による結合エネルギーは確かに BSSE を含まないが、一方、電子の非局在に厳しい制限を加えているために、結合エネルギーを過小評価する欠陥がある。この欠陥は、摂動法の適用によって

克服できることが後に示された。[17]、[18]

4.6.1 LP MO 法の考え方

分子軌道の基底関数展開法では、分子軌道 ϕ_j は、基底関数の線形結合で表される。

$$\phi_j = \sum_{a=1}^{M_B} \chi_a t_{aj} \equiv \chi t_j \quad (62)$$

基底関数の組 $\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{M_B})$ は、 M_B 次元のベクトル空間 χ を作っていると考えることができる。分子軌道 $\phi_j \equiv \chi t_j$ は、 M_B 次元のこの空間 (関数空間) の中の一つの合成ベクトルと考えられる。最も簡単な例として、 $M_B = 2$ とすると (χ_1, χ_2) は、デカルト座標系の x, y と同じように二次元空間を定義する。 (χ_1, χ_2) の線形結合で表される分子軌道は、この空間の中のベクトルの一つとなる¹¹。デカルト座標空間における「直交」は、スカラー積がゼロであるが、関数空間での「直交」は、積分

$$\int d\mathbf{r} \chi_\mu^\dagger \chi_\nu \equiv \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = 0 \quad (63)$$

で定義される。分子軌道をつくる基底関数 $(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{M_B})$ は一般的には直交していない

$$\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \neq 0$$

が、原理的には、 M_B 次元の空間を張る¹²。分子軌道 ϕ_j はこの空間の中の一ベクトルと見なされる。ハートリーフォック法 (Hartree-Fock) では、この M_B 次元空間の中で、 N_{occ} 個の直交被占軌道 $\{\phi_j : j = 1, \dots, N_{\text{occ}}\}$ を探す。 N_{occ} 個の被占軌道 $\{\phi_j\}$ は、 N_{occ} 次元の部分空間を定義する。

超分子法で 2 量体 PQ の分子軌道を求める場合には、基底関数を、分子 P 上においた基底関数 χ^P と分子 Q 上においた関数 χ^Q で展開する。分子間相互作用が弱い場合には、各分子の被占分子軌道 (ϕ_j^P, ϕ_k^Q) はそれぞれの分子においた基底関数で近似的に表されると推定される。

$$\phi_j^P = \chi^P t_j^P + \chi^Q t_j^Q \quad (64)$$

$$|t_j^P| \gg |t_j^Q| \quad (65)$$

超分子法では、 $|t_j^Q|$ が小さくても零にはならないので、BSSE が生じる。LP MO の考え方は、 $|t_j^Q| = 0$ を分子軌道を決めるときに、条件として加えれば、BSSE を避けることができるということに基礎をおいている。超分子軌道法に基づきながら、各分子の分子軌道は、”strictly monomer Centered basis set、SMBS”で展開し、Absolutely Local Molecular Orbital、ALMO 作ると言うわけである。

4.6.2 LP MO 法の導出 (*)

それでは、どうすれば、条件 $|t_j^Q| = 0$ を加えて分子軌道をきめる方程式をつくるのか、ここでは、その導出を概観する。

まず、非制限 SCF 方程式を、通常と少し変わった方法で導こう。分子軌道を行列形式で

$$\phi = \chi \mathbf{T} \quad (66)$$

と書く。 χ は行ベクトル $(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{M_B})$ であり、 \mathbf{T}^α は α スピンの分子軌道係数行列で、 $(M_B \times N_{occ})$ の直方形行列である。電子エネルギーは

$$E = \sum_{ab}^{N_{basis}} h_{ba} (D_{ab}^\alpha + D_{ab}^\beta) + \frac{1}{2} \sum_{abcd}^{N_{basis}} [\mathbf{\Gamma}]_{ab.cd} (D_{ba}^\alpha D_{dc}^\alpha - D_{da}^\alpha D_{bc}^\alpha + D_{ba}^\beta D_{dc}^\beta - D_{da}^\beta D_{bc}^\beta + 2D_{ba}^\alpha D_{dc}^\beta), \quad (67)$$

と書くことができる。ここで、密度行列

$$\mathbf{D}^\alpha = \mathbf{T}^\alpha (\mathbf{T}^{\alpha\dagger} \mathbf{S} \mathbf{T}^\alpha)^{-1} \mathbf{T}^{\alpha\dagger} \quad (68)$$

であり、積分は

$$h_{ba} = \langle \chi_b | h_{\text{one-elec}} | \chi_a \rangle \quad (69)$$

$$[\mathbf{\Gamma}]_{ab.cd} \equiv \langle \chi_a(1) \chi_c(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1) \chi_d(2) \rangle. \quad (70)$$

と定義している。ここでは、通常使われる分子軌道の規格直交性

$$\mathbf{T}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{T} = \mathbf{1} \quad (71)$$

を使っていない。Fock 行列は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial D_{ab}^\alpha} &= h_{ba} + \sum_{cd}^{M_{basis}} \left[[\mathbf{\Gamma}]_{ab.cd} (D_{dc}^\alpha + D_{dc}^\beta) - [\mathbf{\Gamma}]_{ad.cb} D_{dc}^\alpha \right] \\ &\equiv F_{ba}^\alpha \equiv \langle \chi_b | \hat{F}^\alpha | \chi_a \rangle \end{aligned} \quad (72)$$

によって定義される。エネルギーの変化は、

$$\delta E = \text{Tr} \left[\mathbf{F}^\alpha(\mathbf{D}^\alpha, \mathbf{D}^\beta) \delta \mathbf{D}^\alpha + \mathbf{F}^\beta(\mathbf{D}^\alpha, \mathbf{D}^\beta) \delta \mathbf{D}^\beta \right] \quad (73)$$

と表される。ここで、 $\mathbf{F}^\alpha(\mathbf{D}^\alpha, \mathbf{D}^\beta)$ は Fock 行列 \mathbf{F}^α が密度行列 \mathbf{D}^α 、 \mathbf{D}^β に依存していることを表している。分子軌道係数行列 \mathbf{T} を、 $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{T} + \delta \mathbf{T}$ と変えたときには、 $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{D} + \delta \mathbf{D}$ と変化する。具体的には、

$$\delta \mathbf{D}^\alpha = \left[\mathbf{1} - \mathbf{T}^\alpha (\tilde{\mathbf{T}}^\alpha \mathbf{S} \mathbf{T}^\alpha)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^\alpha \mathbf{S} \right] \delta \mathbf{T}^\alpha (\tilde{\mathbf{T}}^\alpha \mathbf{S} \mathbf{T}^\alpha)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^\alpha + \text{transpose of the first term} \quad (74)$$

と計算できる。これを (73) に代入し、行列の trace の性質、 $Tr(\mathbf{VW}) = Tr(\mathbf{WV})$ を使うと

$$\delta E = 2Tr \left\{ \mathbf{F}^\alpha (\mathbf{D}^\alpha, \mathbf{D}^\beta) (1 - \mathbf{D}^\alpha \mathbf{S}) \delta \mathbf{T}^\alpha \mathcal{R}^\alpha \tilde{\mathbf{T}}^\alpha \right\} + 2Tr \left\{ \mathbf{F}^\beta (\mathbf{D}^\alpha, \mathbf{D}^\beta) (1 - \mathbf{D}^\beta \mathbf{S}) \delta \mathbf{T}^\beta \mathcal{R}^\beta \tilde{\mathbf{T}}^\beta \right\} \quad (75)$$

$$= 2Tr \left\{ \mathcal{R}^\alpha \tilde{\mathbf{T}}^\alpha \mathbf{F}^\alpha (1 - \mathbf{D}^\alpha \mathbf{S}) \delta \mathbf{T}^\alpha \right\} + 2Tr \left\{ \mathcal{R}^\beta \tilde{\mathbf{T}}^\beta \mathbf{F}^\beta (1 - \mathbf{D}^\beta \mathbf{S}) \delta \mathbf{T}^\beta \right\} \quad (76)$$

$$\equiv 2Tr \tilde{\mathbf{Z}}^\alpha \delta \mathbf{T}^\alpha + 2Tr \tilde{\mathbf{Z}}^\beta \delta \mathbf{T}^\beta$$

を得る。ここで、

$$\mathbf{Z} \equiv (\mathbf{1} - \mathbf{ST}(\mathbf{T}^\dagger \mathbf{ST})^{-1} \mathbf{T}^\dagger) \mathbf{FT} \mathcal{R} \quad (77)$$

$$\mathcal{R} \equiv [\tilde{\mathbf{T}} \mathbf{ST}]^{-1} \equiv [\mathbf{S}]^{-1} \quad (78)$$

と定義している。変分条件は、 $\delta E = 0$ であるから、 $\mathbf{Z} = \mathbf{0}$ が条件式となり、それを書き直すと、

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{T}^\alpha = \mathbf{ST}^\alpha (\mathbf{T}^{\alpha\dagger} \mathbf{ST}^\alpha)^{-1} \mathbf{T}^{\alpha\dagger} \mathbf{F}^\alpha \mathbf{T}^\alpha \quad (79)$$

$$\equiv \mathbf{ST}^\alpha (\mathbf{T}^{\alpha\dagger} \mathbf{ST}^\alpha)^{-1} \mathbf{\Lambda}^\alpha. \quad (80)$$

を得る。第 2 式は $\mathbf{\Lambda}^\alpha$ を定義している。これが Hartree-Fock-Roothaan 方程式に対応している。ここまで、通常行うように Lagrange 未定係数も使わないし、分子軌道に対する規格直交条件を使っていないことに注意して欲しい。式 (79) に規格直交条件 (71) を使えば、よく知られた Hartree-Fock-Roothaan

$$\mathbf{FT} = \mathbf{STA} \quad (81)$$

になる。(79) は一般固有値問題ではないので、行列問題を解くライブラリープログラムで解くことはできない¹³。

ここで、被占軌道が作る空間への射影演算子 \hat{P}^α を導入する。

$$\begin{aligned} \hat{P}^\alpha &\equiv \sum_{i,j} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \phi_j\rangle^{-1} \langle \phi_j| \\ &= \chi \mathbf{T}^\alpha \left(\tilde{\mathbf{T}}^\alpha \mathbf{ST}^\alpha \right)^{-1} \tilde{\mathbf{T}}^\alpha \tilde{\chi} = \chi \mathbf{D}^\alpha \tilde{\chi} \end{aligned} \quad (82)$$

この演算子を使うと、 $\mathbf{Z}^\alpha = \mathbf{0}$ という式 (79) は、

$$\left(\mathbf{1} - \hat{P}^\alpha \right) \hat{F}^\alpha \chi \mathbf{T}^\alpha = \mathbf{0} \quad (83)$$

と簡単な形に表される。

ここまでは、一般的な非制限 Hartree-Fock 方程式であったが、具体的には 3 通りの場合がある。

1. $N^\alpha = N^\beta$ で、 $\mathbf{T}^\alpha = \mathbf{T}^\beta$ ならば、制限閉殻系の方程式
2. $N^\alpha > N^\beta$ で、 $\mathbf{T}^\alpha = (\mathbf{T}^{\text{closed}}, \mathbf{T}^{\text{open}})$, $\mathbf{T}^\beta = \mathbf{T}^{\text{closed}}$ ならば、高スピン制限開殻系の方程式
3. \mathbf{T}^α と \mathbf{T}^β の間に、制限を付けなければ、一般の非制限系の方程式を得る。

2 番目の場合、分子軌道係数行列に対する制限のために、少し複雑になるが、(83) と類似の条件を導き出すことができる [19]。

ここでは、制限閉殻の場合に、さらに、Strictly Monomer Centered Basis Set という条件を加える。すなわち、分子軌道係数行列 \mathbf{T} に

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \mathbf{T}_P & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{T}_Q & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{T}_R \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \mathbf{T}_P & 0 \\ 0 & \mathbf{T}_Y \end{bmatrix} \quad (84)$$

という制限を課すことに相当する。部分行列 \mathbf{T}_P は $(M_B^P \times N_{occ}^P)$ である。軌道係数を変化させる $\delta\mathbf{T}$ にも条件

$$\delta\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \delta\mathbf{T}_P & 0 & 0 \\ 0 & \delta\mathbf{T}_Q & 0 \\ 0 & 0 & \delta\mathbf{T}_R \end{bmatrix} \quad (85)$$

が課される。従って、変分条件は

$$\begin{aligned} \delta E &= 4Tr[\tilde{\mathbf{Z}}\delta\mathbf{T}] \\ &= 4 \sum_{X=P,Q,R} Tr[\tilde{\mathbf{Z}}_{XX}\delta\mathbf{T}_X] \\ &\equiv 4Tr[\tilde{\mathbf{Z}}_{PP}\delta\mathbf{T}_P] + 4Tr[\tilde{\mathbf{Z}}_{Y,Y}\delta\mathbf{T}_Y] \end{aligned} \quad (86)$$

となる。すなわち、 \mathbf{T}_P を決める変分条件は

$$\mathbf{Z}_{PP} = \mathbf{0} \quad (87)$$

すなわち、

$$\left[\mathbf{F}\mathbf{T}(\mathbf{T}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{T})^{-1} \right]_{PP} - \left[\mathbf{S}\mathbf{T}(\mathbf{T}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{T})^{-1}\mathbf{T}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{T}(\mathbf{T}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{T})^{-1} \right]_{PP} = 0 \quad (88)$$

となる。サフィックスの PP は、分子 P 上の基底関数の部分行列を意味している。この式の各項は非対称な上、意味も不明である。被占軌道に対する射影演算子 $\hat{\mathbf{P}}$

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{i,j}^{Occ} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \varphi_j\rangle^{-1} \langle \varphi_j| \quad (89)$$

$$= \chi\mathbf{T}(\tilde{\mathbf{T}}\mathbf{S}\mathbf{T})^{-1}\tilde{\mathbf{T}}\tilde{\chi} \equiv \chi\mathbf{T}\mathbf{S}^{-1}\tilde{\mathbf{T}}\tilde{\chi}, \quad (90)$$

と分子 P を除く他の分子上の被占軌道に対する射影演算子 $\hat{\mathbf{P}}_Y$

$$\hat{\mathbf{P}}_Y = \sum_{i,j \notin P}^{Occ} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \varphi_j\rangle^{-1} \langle \varphi_j| \quad (91)$$

$$= \chi^Y\mathbf{T}_Y(\tilde{\mathbf{T}}_Y\mathbf{S}^{YY}\mathbf{T}_Y)^{-1}\tilde{\mathbf{T}}_Y\tilde{\chi}^Y \equiv \chi^Y\mathbf{T}_Y\mathbf{S}_{YY}^{-1}\tilde{\mathbf{T}}_Y\tilde{\chi}^Y \quad (92)$$

を使って、式を変形すると

$$\hat{\chi}^P(1 - \hat{P}_Y)\hat{F}(1 - \hat{P}_Y)\chi^P\mathbf{T}_P = \hat{\chi}^P(1 - \hat{P}_Y)\chi^P\mathbf{T}_P\Lambda_P \quad (93)$$

という対称な方程式に行き着くことができる。これは、 M_B^P 次元の一般固有値問題になる。(93)は、分子Pの係数 \mathbf{T}_P は、全系(超分子)のFock演算子を他の分子Y上の分子軌道が作る空間の外側に射影した演算子 $(1 - \hat{P}_Y)$ の固有ベクトルとなっていることを意味している。

全系(超分子)のFock演算子をつかっているので、次章で述べる Symmetry adapted perturbation theory (SAPT) と違い \mathbf{T}_P には他の分子からの静電ポテンシャルも交換反発項からの寄与もすべて取り入れられている。LP SCF法のエネルギーは、分子間を無限に離せば、個々の分子のSCFエネルギーの和に等しくなる。分子軌道も孤立系の軌道と一致する。波動関数は常に反対称化されている。

$$E^{\text{LPSCF}} \Rightarrow \sum_X E_X^{\text{SCF}} \quad (94)$$

$$\Psi^{\text{LPSCF}} \Rightarrow \hat{A} \left[\prod_X \Psi_X^{\text{SCF}} \right] \quad (95)$$

演算子 \hat{F} には、すべての分子中の原子核によるポテンシャル項も電子間反発(電子交換項も)含まれており、分子間の重なり積分も正確に処理されているので¹⁴、 E^{LPSCF} には、SAPTの言葉遣いの $E_{\text{elec-stat}}^{(s,0)}(S^\infty) + E_{\text{exch}}^{(s,0)}(S^\infty)$ が含まれている。また、分子Pの分子軌道は、他の分子群Yの静電ポテンシャル下で求めているので、 $E_{\text{ind}}^{(1,0)}(S^\infty) + E_{\text{exch-ind}}^{(1,0)}(S^\infty)$ のほとんどを含んでいる。実際、次小節で述べるように、分子P内部の局在励起($\hat{a}_{sp}^\dagger \hat{a}_{cp} \Psi_P^{\text{LPSCF}}$)は摂動エネルギーにほとんど寄与しない。しかしながら、SAPTでいうすべてのinduction項が E^{LPSCF} に含まれている訳ではないようである。

LP SCF法のエネルギーには、分子Pの分子軌道には、他の分子上の基底関数が入っていないのだから、Fock行列はSupermolecule法の形をしていながら、BSSEが入り込む余地がない。まさに、分子間相互作用を計算するのについてつな分子軌道法(SCF MO for Molecular Interaction, MI)のように見える。しかし、致命的な欠陥がある。結合エネルギーを過小評価し、その欠陥は基底関数を大きくしても修正が効かないことが判明した(図4-5参照)。その原因は、分子Pの分子軌道にかけている制限のために、電子の非局在化(電荷移動)を取り込むことができないためである¹⁵。Mulliken populationを用いると、電荷移動が全くないことを証明することができる。[15]

4.6.3 LP MO を用いた摂動展開の考え方

LP MO SCF法の致命的な欠陥を克服するには、注意深く考慮しながら、電子を分子間で非局在させなければならない。摂動論を使ってこの問題を解決する。

波動関数を摂動展開するためには、励起分子軌道を決めなければならない。LP MOの精神にたてば、分子Pの励起軌道も分子P上の基底関数で展開しておくことが望ましい。すなわち、

$$\varphi_{P_k}^{ex} = \chi^P t_{P_k}^{ex} \quad (96)$$

と展開されていることが必要である (要請 1)。

と同時に、摂動展開には、摂動を受ける状態の関数 Ψ_0 と、摂動する励起関数 Ψ_K の間に中間規格化と呼ばれる直交条件

$$\langle \Psi_0 | \Psi_K \rangle = 0$$

も必要である。これを満たさせるためには、励起軌道 $\varphi_{P_k}^{ex}$ は、すべての被占軌道に直交

$$\langle \varphi_{P_k}^{ex} | \varphi_j \rangle = 0 \quad j : \text{すべての被占軌道} \quad (97)$$

していることが十分条件である (要請 2)。そのためには、

$$\left(\mathbf{1} - \hat{\mathbf{P}} \right) \varphi_{P_k}^{ex} = \mathbf{1} \cdot \varphi_{P_k}^{ex}, \quad (98)$$

を満たせばよい。ここで、 $\hat{\mathbf{P}}$ は (89) で定義されている。¹⁶ 要請 (96) と (98) を満たす励起軌道 $\varphi_{P_k}^{ex} = \chi^P t_{P_k}^{ex}$ は存在するだろうか? それを調べるには、

$$\left(\mathbf{1} - \hat{\mathbf{P}} \right) \varphi_{P_k}^{ex} = \eta_k \cdot \varphi_{P_k}^{ex} \quad (99)$$

を解いて、 $\eta_k = 1$ の軌道を選ばよ。 $\eta_k = 1$ の励起軌道は要請 (96) を満たしているので、absolutely local excited MO (ALExMO) と言える。基底関数の数を M_B^P 、被占軌道の数 N_{occ}^P とすると、方程式 (99) は、 $\eta_k = 0$ の解が N_{occ}^P 個あり、対応する軌道は被占軌道の線形結合になっている。残りの $(M_B^P - N_{occ}^P)$ が励起軌道となるが、その内、 $\eta_k = 1$ を満たす軌道 (ALExMO) を M_{ALEx}^P 個だけ見つけることが出来たとすると、残りの $(M_B^P - N_{occ}^P - M_{ALEx}^P)$ の軌道は (98) を満たさないで、被占軌道に直交していない。

要請 2 を満たさない励起軌道を使った摂動展開は困難になるので、要請 1 を緩めて、

$$\varphi_{P_k}^{ex} = \chi^P t_{P_k}^{ex} + \chi^Y t_{Y_k}^{ex} \quad (100)$$

と「非局在」させて、被占軌道に直交化させる。係数 $t_{P_k}^{ex}$ を (99) の解に固定させておくと、非局在させた励起軌道も η_k の値で分類出来る。実際の計算では、 $\eta \geq 0.99999$ を ALExMO として取り扱っている。 $\Delta(0.9)$ は $\eta_k > 0.9$ の励起軌道を摂動計算に使った結果、 $\Delta(0)$ はすべての励起軌道を使って計算した結果である。小さい基底を用いた場合の $\Delta(0)$ 計算は、部分的に BSSE を含む結果となっている (結合エネルギーを過大評価している)。しかし、aug-cc 型基底計算では、 $\Delta(0)$ と $\Delta(0.99999)$ の差は小さくなる。

4.6.4 LP MO 摂動論の導出 (*)

LP MO では全分子系の Fock 演算子の canonical (正準) 軌道になってはいない。言い換えると LP MO は Fock 演算子を対角化していない。そのために、Møller-Plesset 型の摂動のためには、ハミルトニアンを定義しておかなければ

ばならない。摂動計算に使うハミルトニアンは、第 2 量子化の記法で、

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda(\hat{V}_1 + \hat{V}_2) \quad (101)$$

$$\hat{H}_0 \equiv \sum_{b,c}^{occ} \hat{a}_b^\dagger \langle b | \hat{F} | c \rangle \hat{a}_c + \sum_{r,s}^{exc} \hat{a}_r^\dagger \langle r | \hat{F} | s \rangle \hat{a}_s \quad (102)$$

$$\lambda \hat{V}_1 \equiv \sum_b^{occ} \sum_r^{exc} \left(\hat{a}_b^\dagger \langle b | \hat{F} | r \rangle \hat{a}_r + \hat{a}_r^\dagger \langle r | \hat{F} | b \rangle \hat{a}_b \right) \quad (103)$$

$$\lambda \hat{V}_2 \equiv \hat{H} - \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}_1 \right), \text{ 2 電子演算子} \quad (104)$$

と書くことができる。

励起軌道が求めれば、摂動展開に使う励起関数 $\Phi^{(s)}$

$$\text{一電子励起} \quad \Psi_{c,s} = \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_c \Psi^{LPSCF} \quad (105)$$

$$\text{二電子励起} \quad \Psi_{bc,rs} = \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_b \hat{a}_c \Psi^{LPSCF} \quad (106)$$

は中間規格化 $\langle \Psi^{LPSCF} | \Psi_J \rangle = 0$ を満たしている。一次の摂動波動関数をこれらの励起 Ψ_J 関数の線形結合で表すと

$$\Phi^{(1)} = \sum_J \Psi_J D_J^{(1)} \quad (107)$$

この展開関数を摂動論の漸化式 ($s = 1$)

$$\left(H^0 - E^{(0)} \right) \Phi^{(1)} = - \left(\hat{V}_1 + \hat{V}_2 \right) \Phi^{(0)} \quad (108)$$

に代入すると、

$$\left(H^0 - E^{(0)} \right) \sum_J \Psi_J D_J^{(1)} = - \left(\hat{V}_1 + \hat{V}_2 \right) \Psi^{LPSCF} \quad (109)$$

左から Ψ_I をかけて積分すると、

$$\sum_J \left[\langle \Psi_I | H^0 | \Psi_J \rangle - E^{(0)} \langle \Psi_I | \Psi_J \rangle \right] D_J^{(1)} = - \langle \Psi_I | \left(\hat{V}_1 + \hat{V}_2 \right) | \Psi^{LPSCF} \rangle \quad (110)$$

となる。LP SCF で摂動展開する時の困難は、励起関数 Ψ_J が互いに直交していない。さらに、 H^0 を (101) のようにとっても、 $\langle \Psi_I | H^0 | \Psi_J \rangle$ が対角的にならない。係数 $D_J^{(1)}$ を決める方程式 (110) は、考慮する励起電子配置の次元の連立方程式になる¹⁷。

4.6.5 LP MO SPT[20],[21]

LP MO は、超分子系の Fock 演算子の正準軌道 (canonical orbital) ではないので、摂動計算では、一電子励起 $\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_c \Psi^{LPSCF}$ (Single excitations) が寄与する。被占軌道も励起軌道も分子に局在しているから、一電子励起は、局在励起 (local excitation) $\hat{a}_{sx}^\dagger \hat{a}_{cx}$ と電荷移動励起 (charge-transfer) $\hat{a}_{sy}^\dagger \hat{a}_{cx}$ に分類することができる。2 次の摂動計算では、 \hat{V}_1 項が、3 次と 4 次では \hat{V}_2 項がエネルギー補正項になる。

LP MO をつけた single excitation perturbation theory (LP SPT) の結果のいくつかを紹介する。図 4-7 は HF 分子 2 量体の結合エネルギーの基底関数依存性を調べている。LP SCF では、aug-cc-pVQZ のように大きな基底関数を使っても、結合エネルギーは著しく過小評価している。摂動法によって、電荷移動励起を加えると、2nd SPT、3rd SPT、4th SPT と高次項に進むと、CP 補正計算に近くなる。この場合は、3rd と 4th の差は図ではほとんど区別がつかない。図より、HF2 量体に対する (同様に水 2 量体でも) cc-pVQZ、aug-cc-pVxZ (x=D,T,Q) 基底による結合エネルギーは、3rd SPT と CP 補正 SCF とは事実上等しい結果を与えている。図には、励起軌道をすべて (all) 計算に入れた場合 (白抜き印) と Absolute Local excited MO (ALExMO) に制限 (塗りつぶし印) した場合を比較している。大きな基底関数を使うと両者の差はほとんどなくなるが、cc-pVDZ ではその差が顕著である。3rd、4th SPT の結果は、CP 補正をしていない BSSE を含んだ結果に近くなる。すなわち、LP SCF で BSSE を取り除いていたのに、3rd、4th SPT によって電荷移動項を加えることによって、BSSE を「復活」させていることを意味している。BSSE と電荷移動項 (電子の非局在) とは分離ができないことを示している。

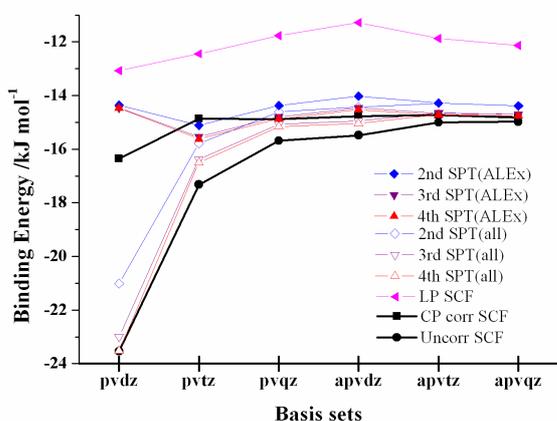


図 4-7 HF2 量体結合エネルギーの基底関数依存性に対する CP 補正 Hartree-Fock 法と LP SPT 法の比較。2 次、3 次、4 次の計算では、励起軌道をすべて (all) 考慮した時と、ALEx に制限したときとも比べている。

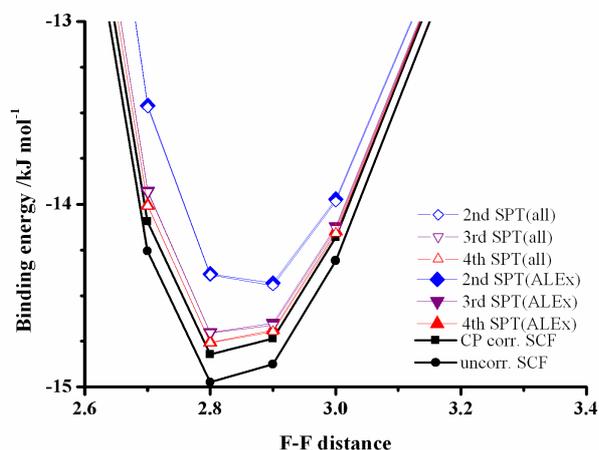


図 4-8 HF2 量体のポテンシャルエネルギー曲線。基底関数は aug-cc-pVQZ。シンボルは図 4-5 と同じ。

図 4-8 は、aug-cc-pVQZ で計算した HF2 量体のポテンシャルエネルギー曲線である。図 4-7 同様、3rd、4th SPT は CP 補正に近い値になっている。図では差を見るために、縦軸のスケールを大きく取っている。二つの図は、LP SPT 計算は 3 次でほとんど収束していることを示している。3 次の計算には、2 電子積分の処理が Hartree-Fock 計算より 1 回しか余分に必要としない上に、連立方程式を解く必要もないので、高速計算が可能である。

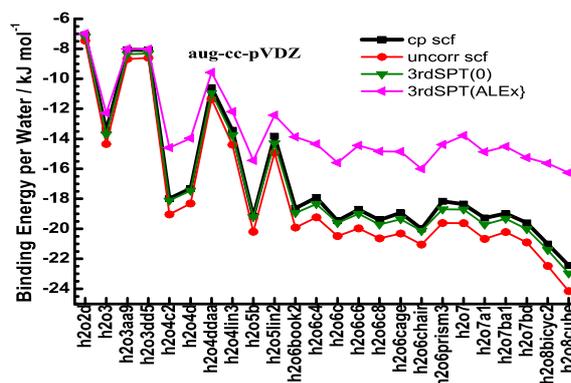


図 4-9 水多量体の水素結合エネルギー (分子あたりに換算)

図 4-9 では、いろいろな水多量体の異性体の水素結合エネルギーを水分子単位で計算している。この計算では、aug-cc-pVDZ を使っている。大きなクラスターでは、励起軌道を ALExMO に制限すると、結合エネルギーを過小評価してしまう。分子が混み合って励起軌道を分類している (99) 式の η が 0.99999 より大きい軌道数が少なくなってしまうためである。図は、 η を 0、すなわちすべての励起軌道を 3 次摂動に加えると、ほとんどの水クラスターで CP 補正とほとんど等しい結合エネルギーを得ることができることを示している。3 次の計算は高速に計算でき、aug-cc-pVDZ を用いて 25 量体の計算も普通の workstation で容易に計算ができる。

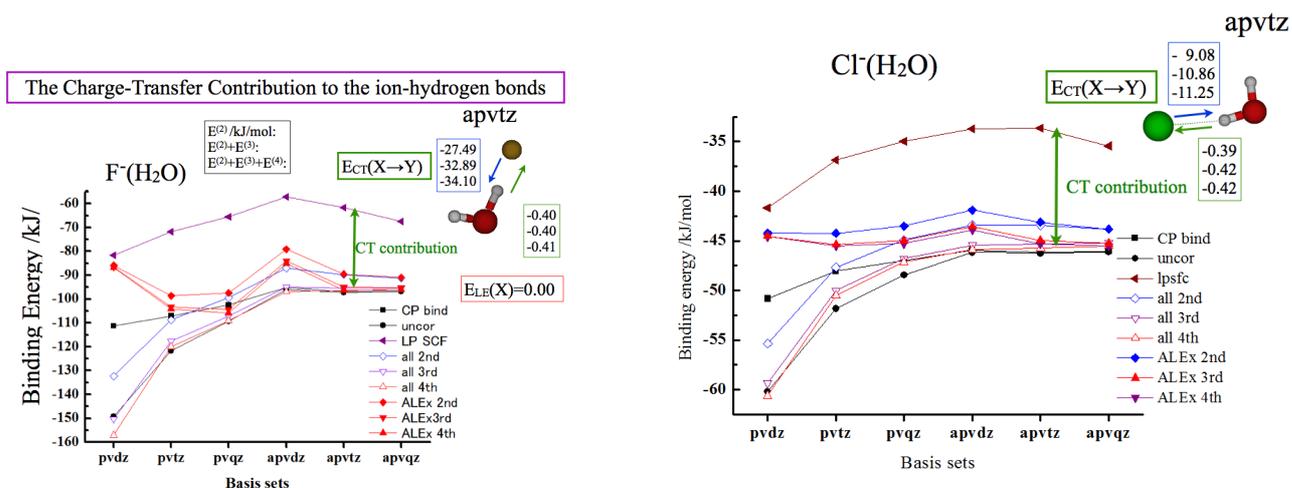
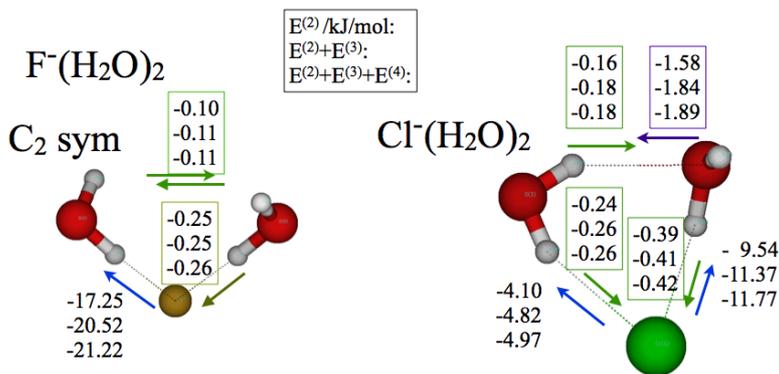


図 4-10a F^- イオンと水の相互作用エネルギーの基底関数依存、および電荷移動項分析 (aug-cc-pVTZ) 図 4-10b Cl^- イオンと水の相互作用エネルギーの基底関数依存、および電荷移動項分析 (aug-cc-pVTZ)

図 4-10 は、水-水間や、HF-HF 間よりも強い水素結合 (イオン水素結合) の基底関数依存を調べている。これらの場合でも、大きな関数では 3rd SPT と CP 補正はほとんど等しい値となっている。図にはまた電荷移動項を、 X^- から水への電荷移動と、水から X^- への電荷移動とに分解している (基底関数は aug-cc-pVTZ)。特に、 F^- の場合、全体の結合エネルギーに対して電荷移動項が大きいことが分かる。



1. LP SPT法はイオン-水素結合のような強い分子間相互作用にも適用できる。
2. イオン-水素結合ではCT項の寄与が大きい。特にF--HO結合では。
3. back CT の寄与は非常に小さい。

図 4-11 F⁻ イオンおよび Cl⁻ イオンと水 2 分子の電荷移動項分析 (aug-cc-pVTZ)

図 4-11 では、X⁻(H₂O)₂ の電荷移動項を分析している。F⁻ イオン系では、イオンと水分子の相互作用が強く、等価な二つの水分子間には電荷移動項の寄与はなく、二つの水分子間には水素結合はないといえる。一方、Cl⁻ イオン系では、二つの水分子は等価ではなく、水分子間には水素結合が存在している。この水素結合で水素受容している水分子と Cl⁻ との間の電荷移動項が大きくなっている。LP MO SPT はエネルギー分割にも有効であることを図 4-10 と 4-11 は示している。最近、Head-Gordon たちは、2nd SPT の範囲で、この面だけに着目した論文を発表している [22]。

Note

1. このような零次波動関数を使った摂動展開が、収束するのかという疑問が生じる。実際、高次までの展開を行うと、分子間が十分離れていても、発散することが示されている [2]。また、Adams[3] はこの展開の問題点の歴史的な紹介をしている。
2. この交換関係を書き直すと

$$\left[\left(\hat{H}_0^P + \hat{H}_0^Q \right), \hat{A}^{PQ} \right] = \left[\hat{A}^{PQ}, \lambda \hat{V} \right] \quad (111)$$

となる。この関係式が奇妙である (paradoxical) ことは、 $P = \text{He}^+$, $Q = \text{H}$ とした場合に適用すると分かる。この関係が、摂動展開に問題を生じさせると Hirshfelder によって論じられているという [2]。最近の Adams[3] の研究でも取り上げられている。具体的に見てみよう。演算子の等号を調べるには、右から関数 $\Phi(1, 2)$ を演算す

る。右辺は、

$$\begin{aligned} & \lambda \hat{A}(1,2) \left[\hat{V}(1,2) \Phi(1,2) \right] - \lambda \hat{V}(1,2) \hat{A}(1,2) \Phi(1,2) \\ & = \lambda \hat{V}(2,1) \Phi(2,1) - \lambda \hat{V}(1,2) \Phi(2,1) = 0 \end{aligned} \quad (112)$$

となる ($\hat{V}(2,1) = \hat{V}(1,2)$ であるから)。左辺は、

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H}_0^{\text{He}^+}(1) + \hat{H}_0^{\text{H}}(2) \right) \hat{A}(1,2) \Phi(1,2) - \hat{A}(1,2) \left\{ \left(\hat{H}_0^{\text{He}^+}(1) + \hat{H}_0^{\text{H}}(2) \right) \Phi(1,2) \right\} \\ & = \left(\hat{H}_0^{\text{He}^+}(1) + \hat{H}_0^{\text{H}}(2) \right) \Phi(2,1) - \left(\hat{H}_0^{\text{He}^+}(2) + \hat{H}_0^{\text{H}}(1) \right) \Phi(2,1) \end{aligned} \quad (113)$$

ここで、

$$\Phi(1,2) = \Xi^{\text{He}^+}(1) \Xi^{\text{H}}(2) \quad (114)$$

の場合を調べよう。

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H}_0^{\text{He}^+}(1) + \hat{H}_0^{\text{H}}(2) \right) \Xi^{\text{He}^+}(2) \Xi^{\text{H}}(1) - \left(\hat{H}_0^{\text{He}^+}(2) + \hat{H}_0^{\text{H}}(1) \right) \Xi^{\text{He}^+}(2) \Xi^{\text{H}}(1) \\ & = \Xi^{\text{He}^+}(2) \hat{H}_0^{\text{He}^+}(1) \Xi^{\text{H}}(1) - \Xi^{\text{He}^+}(2) \hat{H}_0^{\text{H}}(1) \Xi^{\text{H}}(1) \\ & \quad + \Xi^{\text{H}}(1) \hat{H}_0^{\text{H}}(2) \Xi^{\text{He}^+}(2) - \Xi^{\text{H}}(1) \hat{H}_0^{\text{He}^+}(2) \Xi^{\text{He}^+}(2) \end{aligned}$$

となってしまう、零にはならない。paradox の原因は、関数 (114) が反対称化されていないところにある。

$$\Phi(1,2) = \hat{A}(1,2) \left\{ \Xi^{\text{He}^+}(1) \Xi^{\text{H}}(2) \right\} \quad (115)$$

とおけば、左辺も零になり、交換関係が成立する。すなわち、交換関係 (13) は、反対称化された関数に働かせた時のみ意味を持っている。

- Stone は、"The Theory of Intermolecular Forces" [4] の 6.1 において、この式を使って「安定化」を議論している。この式の {} が正となり (すなわち 2 電子積分が安定化に寄与すると記述し, exchange repulsion の原因を図示している。以下に述べるように、H-H の相互作用では、スピン縮重を考慮した波動関数を基底関数にしないと、安定化は得られない。このような記述を読むと、とてもこの本の先を読み続けることができなくなる。以下で He₂ の場合に説明するように、exchange repulsion を議論するには、閉殻系を正直に取り扱わなければならない。Atkins の「物理化学」最新版の水素分子の結合に関する項の記述も、不適切である。電子スピンを波動関数に加えずに、H-H 結合が出来るように記載されている。
- 交換積分 (Exchange integral)、交換相互作用 (exchange interaction) という言葉は、分子軌道法や密度汎関数理論で使われているが、VB での交換積分の中身には、核からの引力が入っており、また値の符号も違うことに注意すること。磁氣的相互作用の理論で使われる「交換相互作用」は、VB の意味の積分 (ほとんどの場合、「有効積分」) である。密度汎関数理論の交換項と混同しないように。

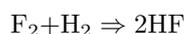
5. Fermi 気体の Bose-Einstein condensation が、極低温気体の K 気体で見出されている。この状態の実現には、K-K 距離が大きいところでの擬束縛状態 (Feshbach resonance) が本質的な役割を果たしている。擬束縛状態を実現するポテンシャルエネルギー曲線の極小は、分散項と遠心力項によって生じている。

6. 一つ前の脚注に述べたように、交換斥力という言葉は、VB の意味の交換積分との関連で使われている。分子軌道法での交換積分は

$$\iint \frac{\phi_{\mu}^{*}(1)\phi_{\nu}^{*}(2)\phi_{\nu}(1)\phi_{\mu}(2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_{12} \equiv (\mu\nu | \nu\mu) \quad (116)$$

と定義されている。類似の項は (49) の中では、安定化に寄与している。二種の交換積分の区別の仕方は、VB 交換積分ではほとんどの場合、原子上に局在した原子軌道に関する積分であり、分子軌道法 (DFT も) は、分子全体に非局在している分子軌道に関する積分であることに注意するとよい。

7. 結合エネルギーを (50) を使って直接計算すると誤差が大きいため、多くの場合、反応式の組み合わせから、結合エネルギーを見積もる。水素化反応



の両辺の分子は、閉殻分子であるから反応エネルギーの計算では、共通の方法 Ω, Γ を用いれば、 $\text{F}_2, \text{H}_2, \text{HF}$ 分子の計算誤差は打ち消しあうと仮定できる。例えば、H-H と H-F の結合エネルギーが別の方法で分かれば、F-F の結合エネルギーを H-H、H-F の結合エネルギーとほぼ同精度で見積もることが出来る。

8. size-consistent(大きさについての無矛盾性) と size-extensive は、厳密には、区別されているようであるが、ここでは、その差を論じない。また、ポテンシャルエネルギー面の correct dissociation(正しい解離) も分子 (原子) 間相互作用計算の基準でもある。特に、閉殻系を含んだり、スピン軌道相互作用が分子間相互作用と同じ程度になっていたりする場合には気を配る必要がある。

9. 基底関数を平面波とする展開法、あるいは、シュレディンガー方程式を数値的に積分する方法 (Quantum Monte Carlo 法もその一つ) では、 $\Gamma = \Gamma^f$ と見なすことができる。従って、一電子基底関数による superposition error はない。

10. 多くの CP 補正計算では、構造緩和を考慮していない。「理論的」な興味の場合は、構造緩和項を考慮しない (クラスター内と孤立系とで同じ構造で計算する) 方が比較がし易い。しかし、実験的興味がある場合には構造緩和項を正當に評価しなければならない。

11. デカルト座標と違う点は、 (χ_1, χ_2) が直交していないことである。しかし、適当な線形結合で、直交した (χ'_1, χ'_2) を作ることが出来る。

12. ここで、「原理的には」としたことには理由がある。基底関数の作り方によっては、冗長性 (redundancy) が生じる。冗長性の程度を調べる尺度として、重なり積分行列 S の最小値固有値を取ることが出来る。

13. 最近、基底関数の数が 10^3 を越えるようになり、一般固有値問題を解くステップが律速段階になる場合がある。そのため、一般固有値問題を解かない方法がいろいろと提案されている。それらを使って (79) を直接解けば、規格直交条件を使わない Hartree-Fock 法の解法となる。局在化軌道を直接求めるのに使えるはずである。
14. 全エネルギー E^{LPSCF} の計算には、密度行列 $D = \mathbf{T}(\mathbf{T}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{T})^{-1} \mathbf{T}^\dagger$ が必要で、この $(\mathbf{T}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{T})^{-1}$ の中に分子間の重なり積分が入っている。
15. SAPT では、induction 項で電子の非局在を表すことができると言われる点と、LP SCF では局在一電子励起を加えても電子の非局在を記述できない点と、矛盾しているように思われる。現段階での、私の理解では、違いは、被占軌道の決め方にある。LP SCF 法では、分子軌道を求める方程式が、他の分子の被占軌道が作る空間と直交する空間の中で、分子 A の分子軌道を定める形になっているので、単に分子軌道を局所的に展開している以上の制限がかけられている。
16. この方程式は、左から $\tilde{\chi}^P$ をかけて、一般固有値問題

$$\left(\mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{T} (\tilde{\mathbf{T}} \mathbf{S} \mathbf{T})^{-1} \tilde{\mathbf{T}} \mathbf{S} \right) \mathbf{T} = \mathbf{S} \mathbf{T} \eta \quad (117)$$

に変換して解く。固有値 $(\eta)_{kk} = 1$ を持つベクトルを固有ベクトル行列 \mathbf{T} から取り出せばよい。

17. 次章に述べる SAPT の展開に用いている励起関数も交換演算子を加えると、直交しなくなる。SAPT において、摂動波動関数の係数を決めるときに反対称化しないで、この困難が見かけ上ないように見える。SAPT の節で述べるように、論理的一貫性が保たれているのか疑問が残る。

参考文献

- [1] I. G. Kaplan; part 4-8, pages 149–231.
- [2] K. S. B. Jeziorski, John Wiley & Sons, London, 2003; Vol. Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry; part 9, page 233.
- [3] W. H. Adams, *Theor. Chem. Acc.*, **108**, 225 (2002).
- [4] A. J. Stone, *The theory of intermolecular forces*, Clarendon press, Oxford, 1996.
- [5] B.Liu and A.D. McLean, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2348 (1989).
- [6] Grzegorz Chalasinski, M. M. Szczesniak, *Chem. Rev.*, **2000**, 4227 (2000)
- [7] S.F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).

- [8] H.B.Jansen and P. Ros, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 140 (1969).
- [9] White and E. Davidson *J. Chem. Phys.*, **93**, 8029 (1990).
- [10] Valiron and Mayer, *Chem.Phys.Lett.*, **275**, 46 (1997).
- [11] A. Baranowska, B.Fernandez, and A. J. Sadlej, *Theor. Chem. Acc.*, **128**, 555 (2011).
- [12] S. Iwata, unpublished (2011).
- [13] S.Iwata, *J. Chem. Phys.*, **135**, 094101 (2011).
- [14] E.E.Gianinetti, M.Raimondi, *Int. J. Quantum Chem.*, **60**, 157 (1996).
- [15] Takeshi Nagata, Osamu Takahashi, Ko Saito and S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3553 – 3560 (2001).
- [16] T.Nagata and S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, **120**, 3555–3563 (2004).
- [17] S. Iwata, *Chem.Phys.Lett.*, **431**, 204–209 (2006).
- [18] Takeshi Nagata and S. Iwata, *Theor. Chem. Acc.*, **117**, 137 (2007).
- [19] S.Iwata, *J. Theor. Comp. Chem.*, **5**, 819 (2006).
- [20] S. Iwata, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 16104 (2008).
- [21] S. Iwata. WATOC2008, Sydney.
- [22] R. Z. Khaliullin, A. T. Bell, and M. Head-Gordon , *J. Chem. Phys.*, **128**, 184112 (2008)

いのちを司る分子たちの相互作用

計算機で化学する:その4

岩田末廣

広島大学

広島大学量子生命科学プロジェクト研究センター

および大学院理学研究科

<http://www.nabit.hiroshima-u.ac.jp/iwatasue/>

11月 2008年

なぜ分子間力が大切か

- 分子の骨格を作る共有結合
 - 共有結合の特徴の整理
 - 共有結合で結ばれていない原子(分子)間の相互作用
 - 分子間相互作用の分類
- 生体分子を例として簡単に概観する。

分子の骨格

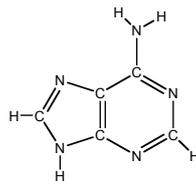
共有結合で組み上げられている。

DNAの塩基やタンパク質を構成するアミノ酸の分子骨格には、H, C, N, Oが作る**共有結合の形式**すべてをつくしている(3重結合を除いて)。

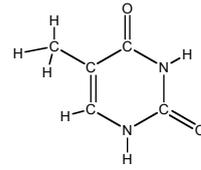
H, C, N, Oは、重量比で生命体の96.5%を占めているというから、生命体はこれらの結合様式で組み立てられていることになる。

共有結合の特徴は何か？

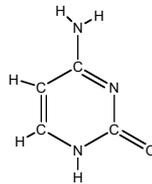
DNAの4塩基



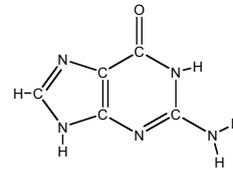
Adenine



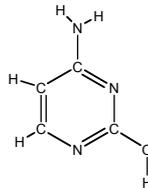
Thymine



Cytosine



Guanine



cytosine異性体

- ◆ 共有結合は強い。
O-H結合はおおよそ460kJ/mol、C-Hは410kJ/mol、N-Hは390kJ/mol
400kJ/molは、熱エネルギーRTに換算すると、T=48000Kに相当。
簡単には壊れない。
- ◆ 原子Xとその原子と結合している原子の数が決まると、Xの周りの構造がほとんど決まってしまう。例えば、

- C-H、N-H、O-H結合距離は、それぞれ108、100、96±3 pm。
 - 4個の原子と隣接するC原子を中心とする角度X-C-Yはほぼ110°
 - 3個の原子と隣接するN原子を中心とする角度X-N-Yはほぼ107°
 - 2個の原子と隣接するO原子を中心とする角度X-N-Yはほぼ105程度であり、±10°には収まっている。
- 環状を作っているときは例外となるが、それでも変化の範囲は狭い。
- 2重結合が1重結合をはさんでつながっているC=C-C=C、C=C-C=N、C=C-C=Oでは、これら4原子はほぼ一平面上にある。(π電子の共役)

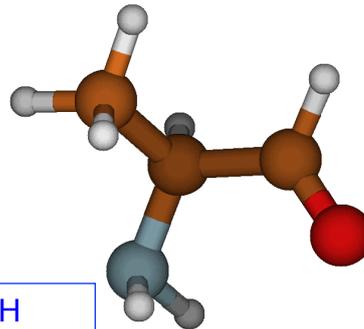
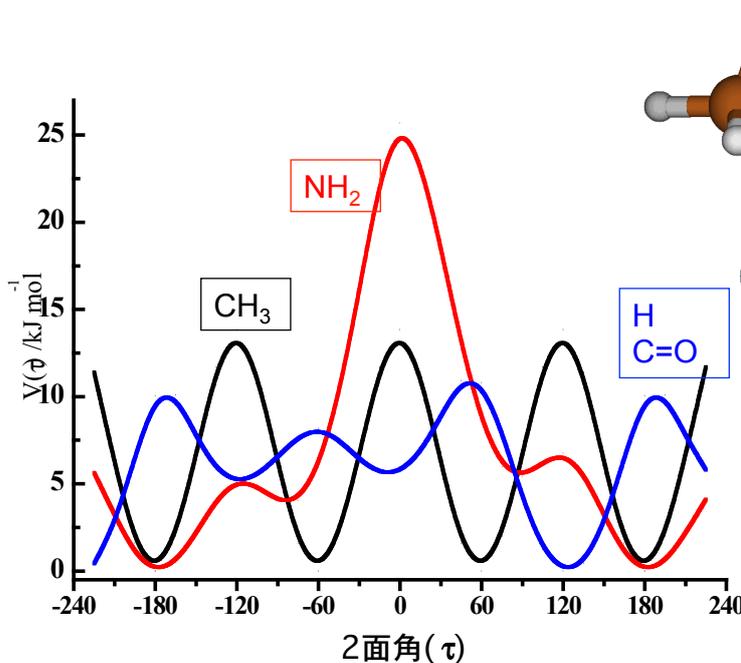
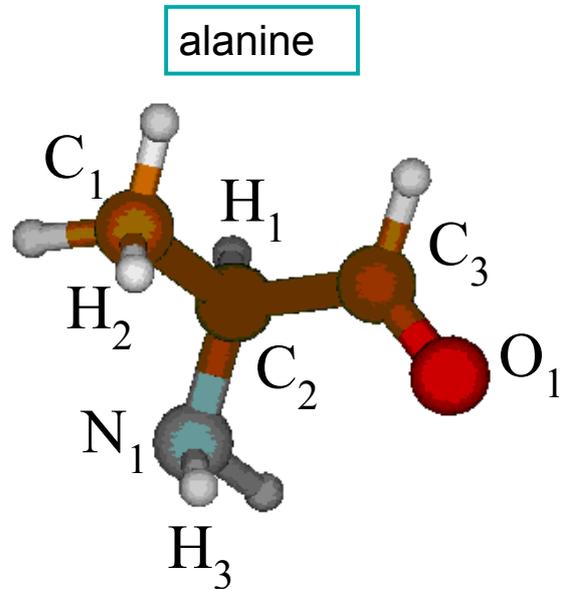
分子の基本骨格構造は、原子の結合様式で**ほぼ**決まる。

生体高分子の1次構造は共有結合が連結していて、安定な(壊れない)骨格になっている。

この「ほぼ」がくせ者。

1重結合の周りの回転(2面角)にかなりの自由度がある。

- t_1 : $H_1-C_2-C_1$ の作る面と $C_2-C_1-H_2$ の作る面の角
- t_2 : $H_1-C_2-N_1$ の作る面と $C_2-N_1-H_3$ の作る面の角
- t_3 : $H_1-C_2-C_3$ の作る面と $C_2-C_3-O_1$ の作る面の角



10kJ/molは1200Kに相当。

$$\exp\left(-\frac{10}{RT_{300}}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{10}{8.31 \times 300} \times 10^3\right)$$

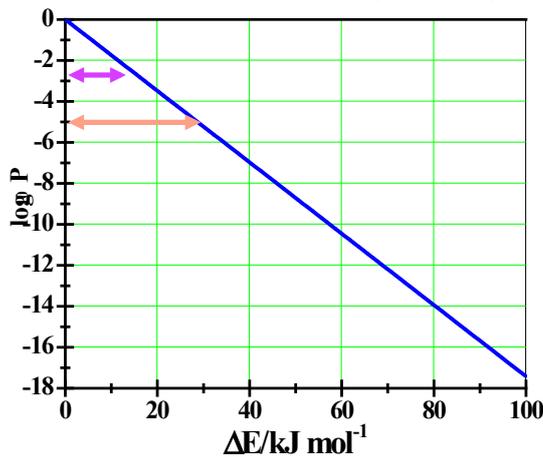
$$= 0.018$$

MP2/6-311++G(d,p)
[relaxed geometry]

内部障壁を決める因子は？

熱エネルギー $RT_{300} = 2.493 \text{ kJ/mol}$

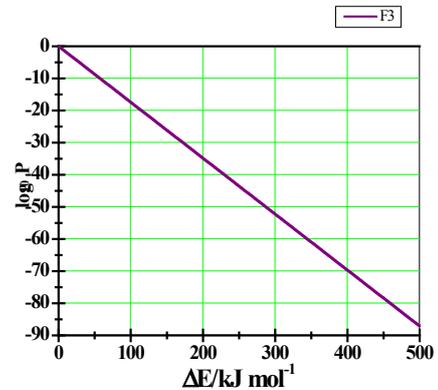
$$P_{300}(\Delta E) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_{300}}\right)$$



分子中の原子核の運動 $< \text{ps} = 10^{-12}$

生命体の中で大切な分子過程の時間スケールは？

もちろん、状態数(場合の数)も加味しなければいけないが。



共有結合でつながっていない原子・分子間の相互作用が、立体構造(2次構造、3次構造、4次構造)を決める。

内部回転の障壁を支配し、立体配座を決めている因子。

- 電子の非局在化
- 静電的な相互作用
- 立体障害(交換反発相互作用)
- 水素結合
- 電子誘起相互作用
- 分散相互作用

多くの場合、一つの因子に特定できない。

分子間でも、同様に、これらの相互作用が働いている。

以下、各項を調べていく。

静電相互作用

点電荷間



クーロン相互作用エネルギー $-\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ /hartree(原単位)

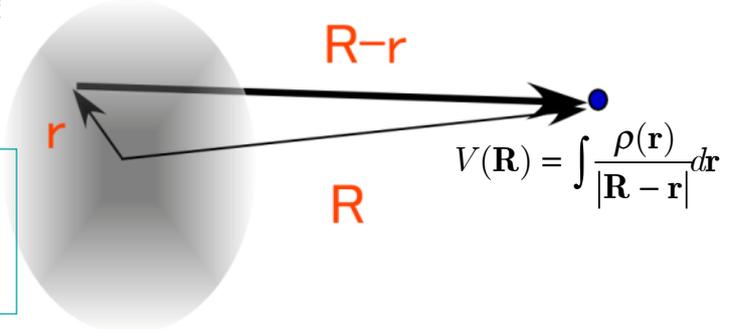
A上に働くクーロン引力

$$V(R) = -\frac{4.96 \times 10^7}{R / pm} \text{ kJ / mol}$$

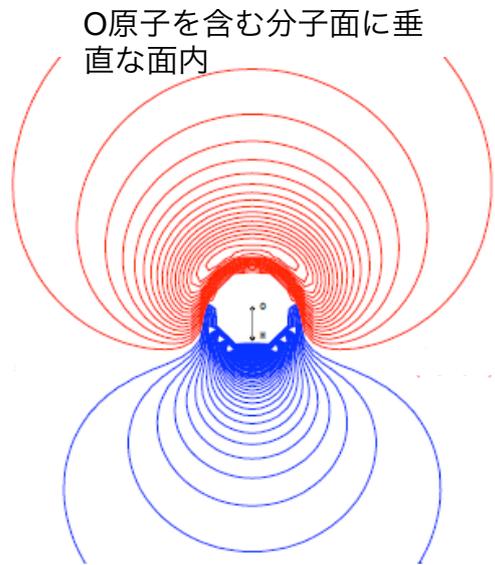
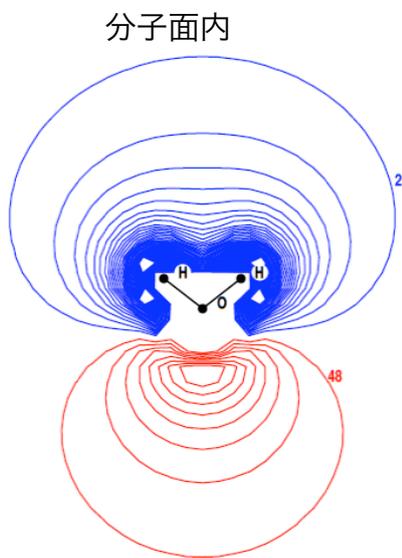
$$F_A = -\frac{Z_B}{R_{BA}^2} \left(\frac{\mathbf{R}_{BA}}{R_{BA}} \right) \times Z_A$$

電荷分布と点電荷

分子の電荷分布(原子核と電子が作る) $\rho(\mathbf{r})$ が作るポテンシャル曲面 $V(\mathbf{R})$ を描くことができる。

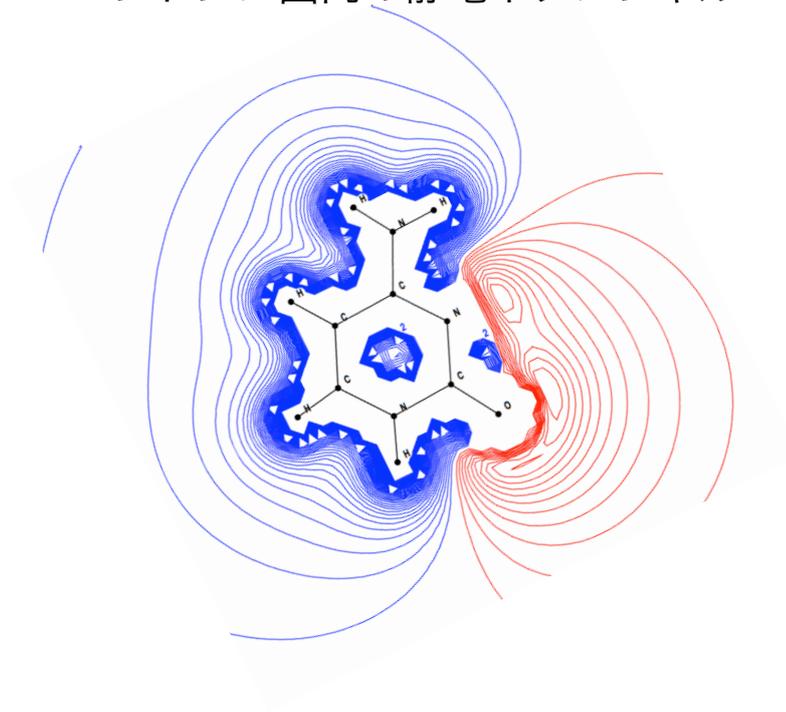


水分子の作る静電ポテンシャル曲面

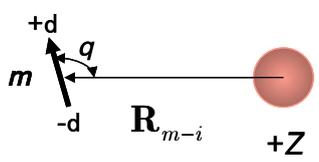


赤色の部分に正電荷が近づくと安定化。
 青色の部分に負電荷が近づくと安定化。

シトシン面内の静電ポテンシャル

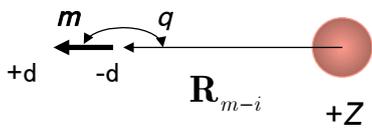


点電荷と双極子モーメント

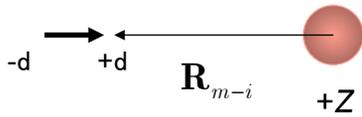


$$V = \frac{Z}{R_{m-i}^2} \left(\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{R}_{m-i}}{R_{m-i}} \right) = \frac{Z\mu \cos \theta}{R_{m-i}^2}$$

q=180で一番安定



q=0で一番不安定



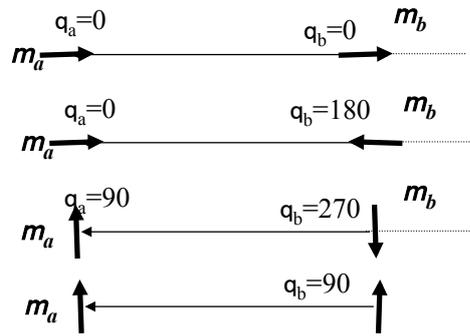
双極子モーメント間



$$V = \frac{-1}{R_{AB}^3} \left\{ 3 \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_B \cdot \mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}} \right) \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_A \cdot \mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}} \right) - \boldsymbol{\mu}_B \cdot \boldsymbol{\mu}_A \right\}$$

同じ面内にあると

$$= -\frac{\mu_B \mu_A}{R_{AB}^3} \{ 3 \cos \theta_a \cos \theta_b + \cos(\theta_b - \theta_a) \}$$



誘起相互作用(狭い意味の分極相互作用)

静電場によって、電子分布に歪み(分極)が誘起される。

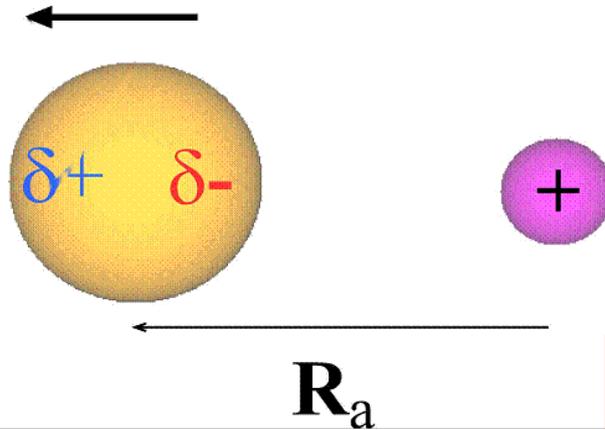
誘起双極子モーメント:分極率 a に比例する。

$$\mu_a^{ind} = \frac{\alpha Z}{R_a^2} \left(\frac{\mathbf{R}_a}{R_a} \right)$$

$$V = -\frac{Z\alpha}{R_a^4}$$

$$a_{Ar} = 1.64 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$= 1.64 \times (0.529)^{-3} \text{ bohr}^3$$



$R=500\text{pm}$ 離れた1価のイオンとの相互作用エネルギーは
 $V=3.6\text{kJ/mol}$

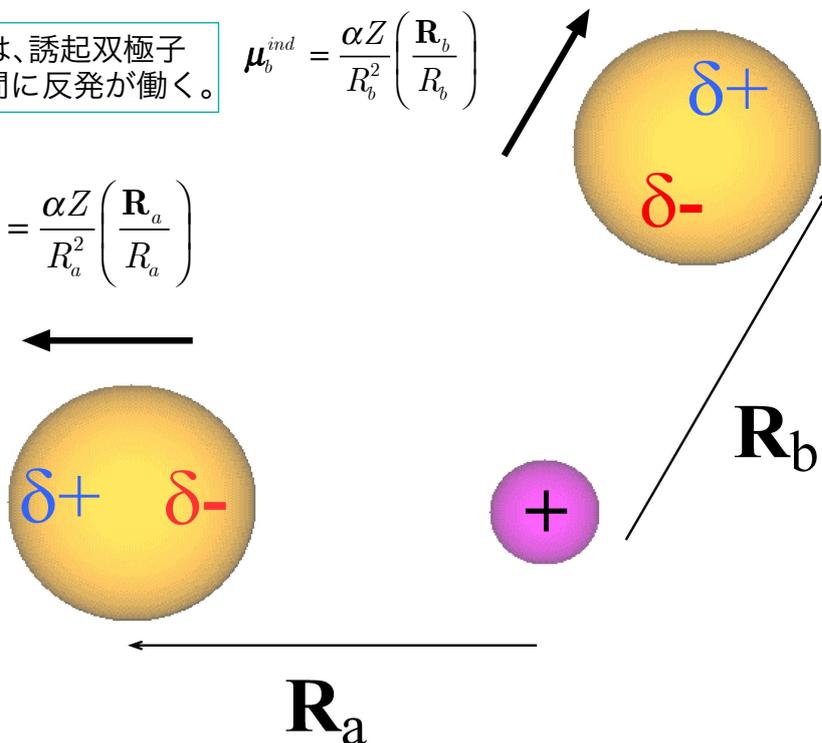
$$a_{H_2O} = (1.528, 1.415, 1.468) \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

誘起項は、相互作用の「非加成」性に寄与する。

この配置では、誘起双極子モーメント間に反発が働く。

$$\mu_b^{ind} = \frac{\alpha Z}{R_b^2} \left(\frac{\mathbf{R}_b}{R_b} \right)$$

$$\mu_a^{ind} = \frac{\alpha Z}{R_a^2} \left(\frac{\mathbf{R}_a}{R_a} \right)$$

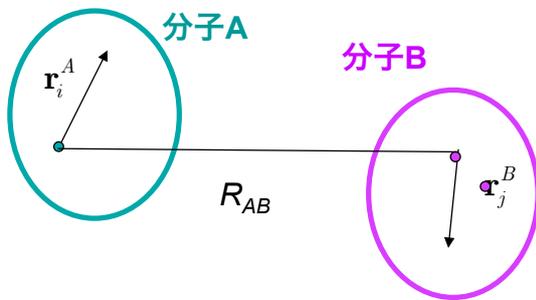


分散相互作用(ファン・デア・ワールス項を含む)

すべての原子対に存在する引力項。

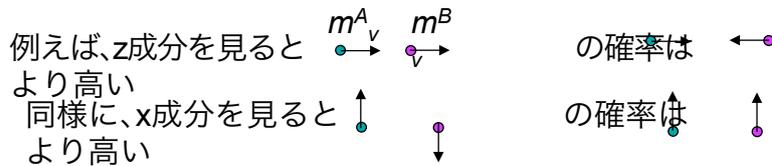
希ガス原子間や、 H_2 分子間では、液化や固化をもたらす引力項。

原子A上の電子 r^A と原子B上の電子 r^B が**相関**していることに由来する引力項



2電子分布関数 $\rho_2(r_1^A, r_2^B)$

電子間反発を小さくするために電子間の距離 $|r_1^A - r_2^B|$ が大きいときに、値が大きく、小さいときには値が小さくなる。



共に、引力項をもたらす電子の分極を誘起する相対配置の確率が高い。

R_{AB} 距離依存

A原子上の「仮想」双極子モーメント m^A はB原子上に $1/R^3$ に比例する電場を作る。

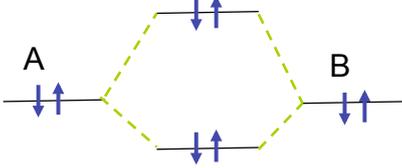
この電場によってB上に「仮想」双極子モーメント m^B が誘起される
この m^B が逆に原子A上に m^A を誘起し、全体としてつじつまが合っていないなければならない。

誘起双極子モーメントの値は $1/R^3$ に比例し、双極子モーメント—双極子モーメント間の相互作用は $1/R^3$ なので、この機構による相互作用エネルギーは $1/R^6$ に比例する。

交換反発相互作用

原子間距離がある距離より短くなると常に働く反発相互作用

原子A内で対を作っている電子と原子B内で対を作っている電子間に働く反発項。被占軌道を占めている電子間の反発項。



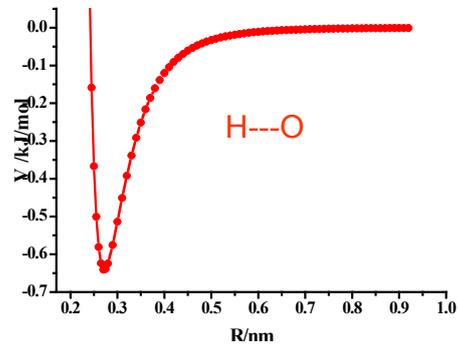
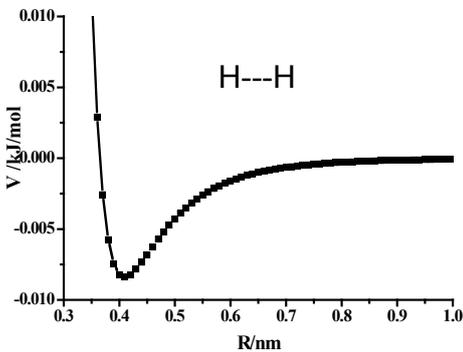
分子内の強い電子対を毀して、分子間に電子対を作ると「不利」になる。

積分で表現すると、多くの正と負の項からなり、正の項が打ち勝って、系を不安定にする

Hartree-Fock理論やDFT理論の電子交換項とは、まったく性質の違うもの。

原子価結合法の言葉遣いでの「交換」項。磁性の理論で、高スピンと低スピン状態のエネルギー間隔を決める交換項と同じ性格。

レナード・ジョーンズ(Lennard-Jones)ポテンシャル関数

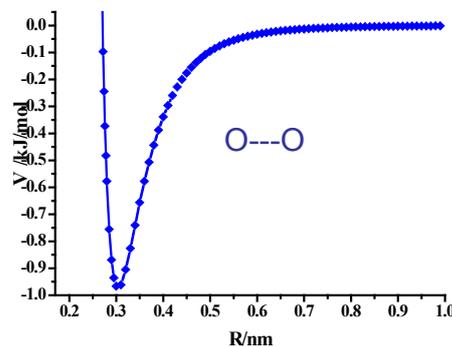


$$V_{ij}(R) = -\frac{A_{ij}}{R^6} + \frac{B_{ij}}{R^{12}}$$

分散項

交換反発項

A_{ij} , B_{ij} は経験的に決められたパラメータ(化学便覧)



分散項の性質

- おおよそ加成的
- 異方性が小さい。共役系を持つ場合は、異方性が生じる。
- 低エネルギー領域(近赤外部、可視部)に強い電子遷移がある系やイオン化エネルギーが小さい系は大きな分散相互作用がある。

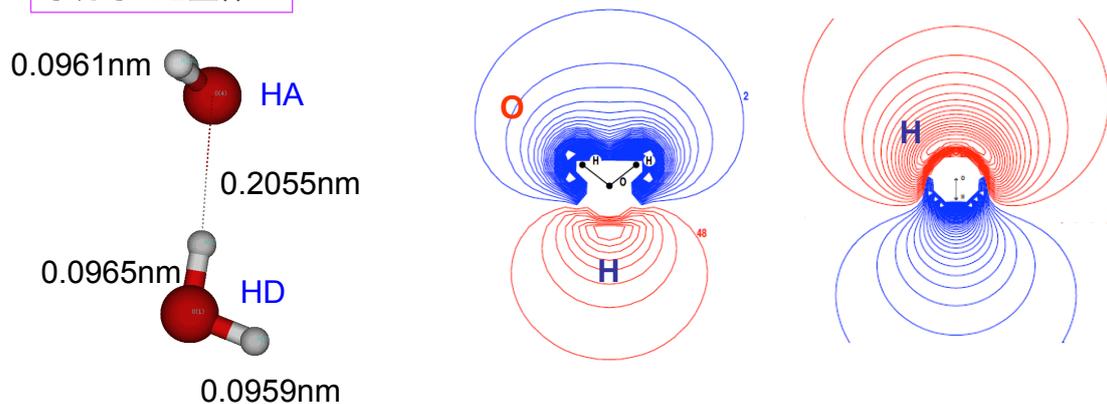
理論的には

- 分子軌道理論では、電子相関を取り入れた計算法が必要。最低で、MP2。CCSD(T)が正確な見積もりを与える。
- DFT(密度汎関数法)では、特別な「経験的」な手法が開発されている。実用になりつつある(?)

水素結合

X-Hのように共有結合している水素原子は、「水素結合」という形で、もう一本弱い結合を作ることができる。その結合を水素結合という。

水分子の2量体



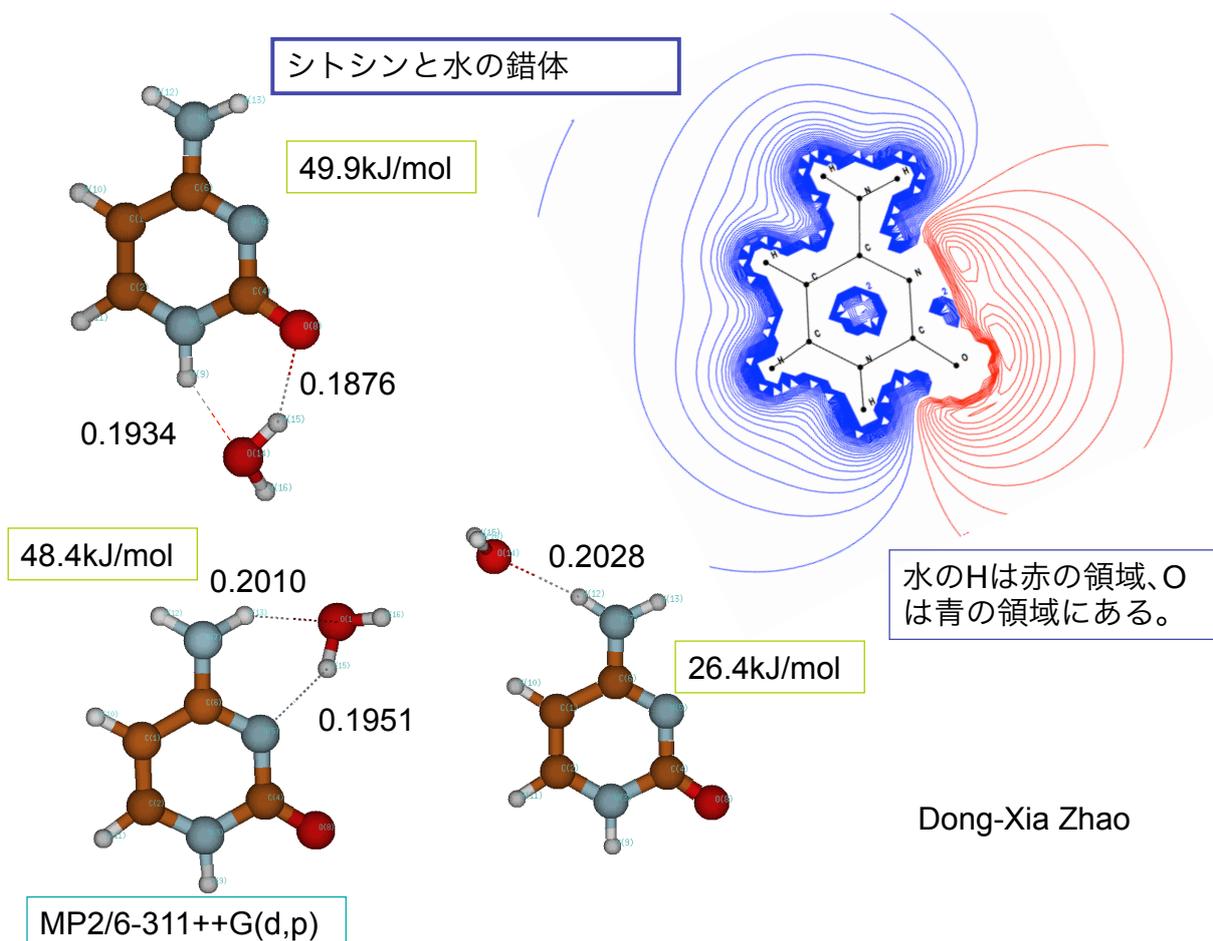
19.0kJ/mol

静電相互作用が「支配」的。

MP2/6-311++G(d,p)

水素結合の特徴、性質 1

- ▶水素供与体(HD)X-Hの例: N-H, O-H, F-H。分子イオンでは、N⁺-H, O⁺-Hが加わる。
- ▶C-Hが水素結合をするかについては、議論があったが、最近は肯定的な論文が多い(Cが電気陰性度の大きい原子と結合しているときに、顕著になる)。
- ▶水素受容体(HA)の例: N, O, F, S, Cl など「非結合電子対」をもつ形で分子の中にある原子。
- ▶OとSは、二つまで水素を受容できる。
従って、水分子のOは、共有結合で二つのHと、水素結合で二つの水素と結合できる。液体や固体の水の性質、水分子クラスターの性質を決めている。
- ▶F⁻, Cl⁻, Br⁻ も水素受容体になる。この場合、イオン水素結合と呼ぶこともある。複数の水素を受容する場合がある。
- ▶π電子系も水素受容体となることが、近年広く認められるようになってきた。



水素結合の特徴、性質 2

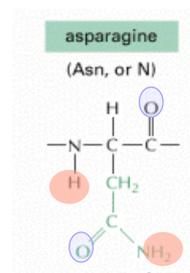
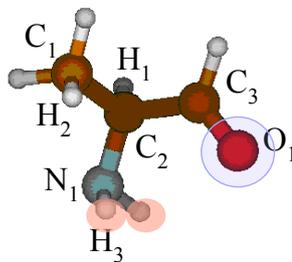
- ▶ X-H---Yにおいて、立体構造は、**おおよそ**、X, Yで決まる。
X-H---Yはほぼ直線。他の因子で直線にならない時は、水素結合は弱くなる。
- ▶ X-H結合長は伸び、その伸縮調和振動数が低下する(例外も見出されているが)。
- ▶ 静電相互作用と誘起相互作用だけでは、これらの特徴は説明できない。電子供与・受容(電荷移動)相互作用も寄与している。水素受容体が電子供与側になり、水素供与体の反結合性軌道に電子が非局在する。
- ▶ 水素結合は、非加成的。少なくとも、3体相互作用が重要。
例えば、



この水素は強い水素結合を作る

生命体の中は、水素結合だらけ

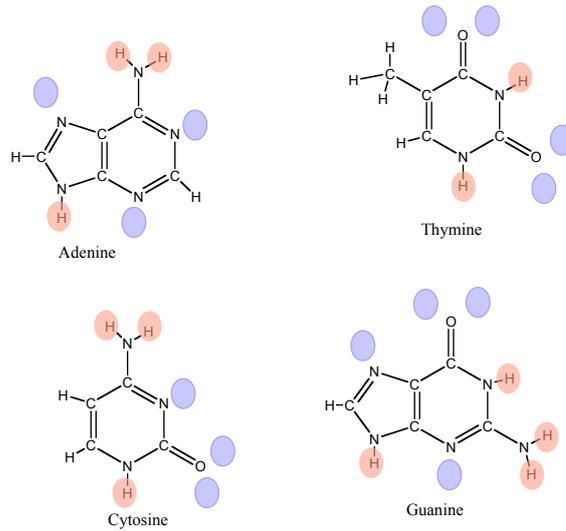
- ▶ 細胞の重量の70%を水が占めている。
- ▶ 各アミノ酸は、水素供与体にも受容体にもなる。



- ▶ 核酸の骨格中のリン酸にも受容体があるし、糖にも両サイトがある。
- ▶ もちろん、DNAやRNAの塩基にも、両サイトがある。

DNAの塩基には、複数の水素供与体●と水素受容体●がある。

2重らせんを作る塩基対G-C, T-Aの形成では、その一部しか利用されていない。



水素受容体や水素供与体になり得る原子を複数残している。DNAの鎖をほどこずに、タンパク質のアミノ酸と水素結合することができる。

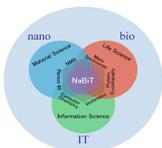
- 「分子間」相互作用は、大きな場合でも、一对あたり30 kJ/molを越えることはほとんどない。RT300より一桁程度大きいぐらいで、共有結合より1桁程度小さい。しかし、ほとんどの場合、複数の相互作用対が共存している。
- 共有結合を少し「犠牲」にしても、多くの分子間相互作用を含めて全体が有利になるように、電子的・立体構造を変化させる。
- 特に、生体高分子の立体構造（2次構造、3次構造、4次構造）や酵素反応では、多くの相互作用が協働している。結果として、共有結合の組み替え・切断がおきる。

電荷移動(電子供与・受容)相互作用

水素結合にも、この相互作用は寄与しているが、ある種の閉殻分子間の相互作用では、この項が最重要になる。

例えば、アンモニアとハロゲン分子、TCNEとacenaphtylene

電荷移動相互作用による錯体・クラスター形成によって紫外・可視吸収スペクトルに大きな変化が観測される(色が変わる！)。その他の分光学的変化や物性の変化も見いだされる。



Why Is Molecular Interaction Important in Our Life

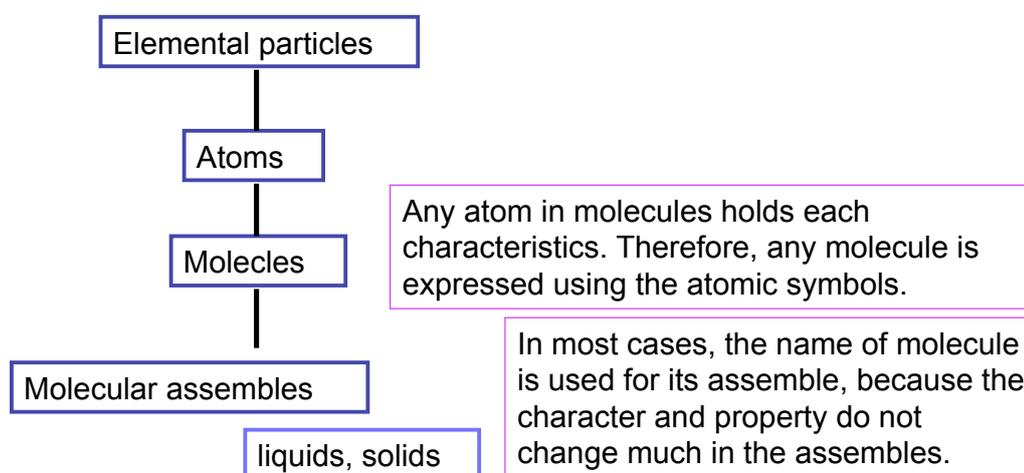
QuLiS and Graduate School of Science
Hiroshima University

<http://www.nabit.hiroshima-u.ac.jp/iwatasue/indexe.htm>

Suehiro Iwata

Sept. 29, 2007

Department of Chemistry, Liaoning University



Today's topics: Molecular interaction

Most of the properties are not much changed by the interaction, and the molecule returns to the original form by removal of the interaction

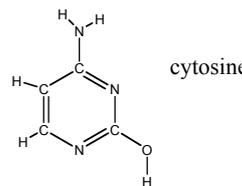
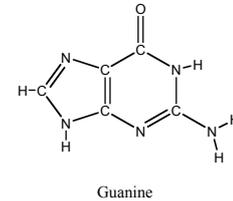
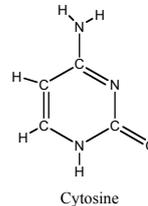
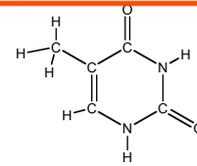
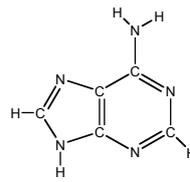
Most of examples: molecules form the living systems

4 bases of DNA

The covalent bonds bind the atoms in molecules

Almost all types of covalent bonds of H, C, N, O are found in bases of DNA and amino acids of proteins (except for triple bonds)

96.5% of the living systems is H, C, N, and O; that is, our living systems are composed of these bonds.



What is the characteristics of covalent bonds?

20 amino acids forming any proteins

- ◆ The covalent bonds are strong.
An O-H bond needs 460kJ/mol, a C-H bond needs 410kJ/mol, and an N-H bond needs 390kJ/mol.
400kJ/mol is almost equivalent to the thermal energy of $T=48000\text{K}$, and the covalent bond is thermally very stable.

- ◆ Atom X and the number of atoms surrounding X determine the basic geometric structure around X. For instance,

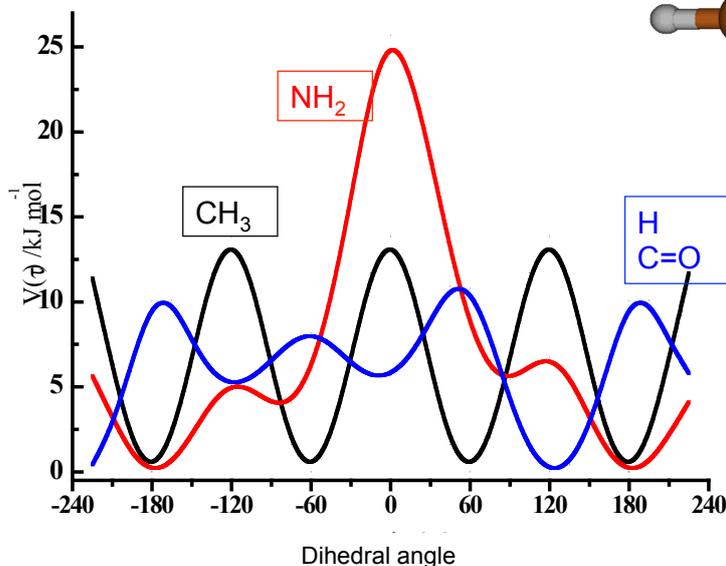
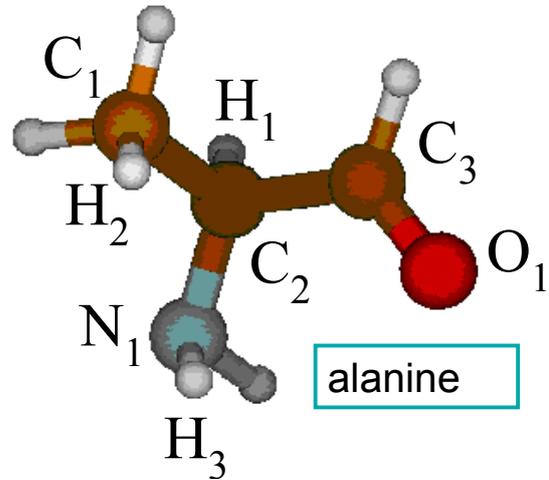
- C-H, N-H and O-H bond lengths are 108, 100, and 96 ± 3 pm, respectively.
- For a C atom having 4 bonds, the angle X-C-Y is almost 110° .
- For an N atom having 3 bonds, the angle X-N-Y is almost 107° .
- For an O atom having 2 bonds, the angle X-O-Y is almost 105° .
The deviation from the above values is $\pm 10^\circ$.
The exception may be found for the ring molecules, but still the deviation is restricted.
- If the double and single bonds are alternating as $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, these four atoms are almost in a plane (π conjugation).
- A ringed conjugated molecule has aromaticity, and forms a stable planar molecule.

The linear structure of biological polymers is connected by the covalent bonds and it forms the stable framework.

But!

There is a freedom around the rotation of a single bond (dihedral angle).

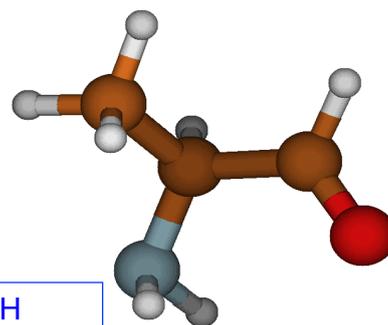
- t_1 : angle between a plane of $H_1-C_2-C_1$ and a plane of $C_2-C_1-H_2$
- t_2 : angle between a plane of $H_1-C_2-N_1$ and a plane of $C_2-N_1-H_3$
- t_3 : angle between a plane of $H_1-C_2-C_3$ and a plane of $C_2-C_3-O_1$



MP2/6-311++G(d,p)
[relaxed geometry]

Quantum Chemical
calculations

**What is the determining
factor for the barrier?**



10kJ/mol is equivalent
to 1200K

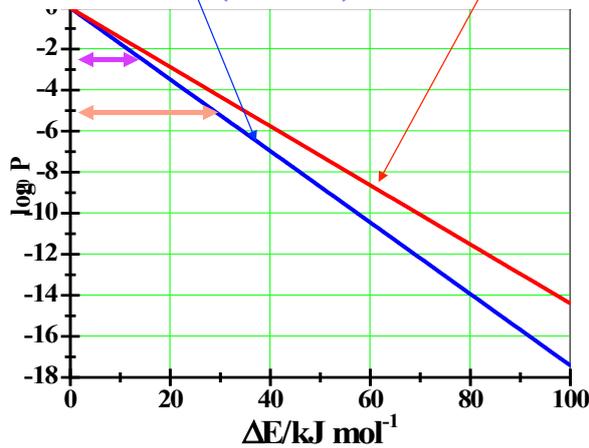
Boltzman factor

$$\exp\left(-\frac{10}{RT_{300}}\right)$$
$$= \exp\left(-\frac{10}{8.31 \cdot 300} \times 10^3\right)$$
$$= 0.018$$

Thermal energy $RT_{300} = 2.493 \text{ kJ/mol}$

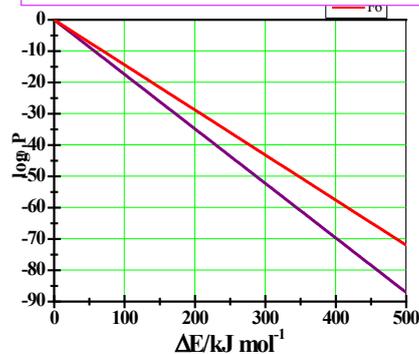
$$P_{300}(\Delta E) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_{300}}\right), \quad P_{363}(\Delta E) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_{363}}\right)$$

A double helix in DNA comes loose at 90°C (363K).



The time scale of atomic motion in molecules: $< \text{ps} = 10^{-12}$

The time scale in the basic molecular processes ?



Of course, we have to take into account the number of possible states.

The steric structure of biopolymers (secondary, tertiary and quaternary structures) are determined by interaction between the atoms and molecules not directly connected by the covalent bonds.

The factors governing the internal rotation barrier and determining the steric conformation

- Electron delocalization (chapters 4 and 7)
- Electrostatic interaction (chapter 3)
- Steric hindrance (exchange repulsion) (chapter 4)
- Hydrogen bond (chapter 6)
- Electron induction interaction (chapter 5)
- Dispersion interaction (chapter 5)

In many cases, a single factor can be identified.

These interactions play between molecules.

Below, each term is discussed.

Electrostatic interaction

Between point charges



Coulomb interaction energy

$$-\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \text{ /hartree}$$

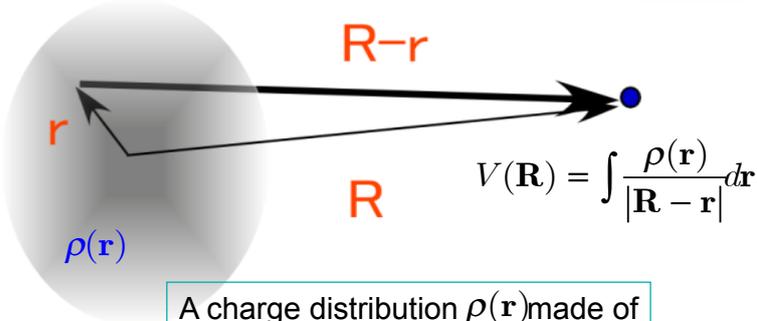
1hartree=2625.49963kJ/mol

An attractive force on A

$$F_A = -\frac{Z_B}{R_{BA}^2} \left(\frac{\mathbf{R}_{BA}}{R_{BA}} \right) \times Z_A$$

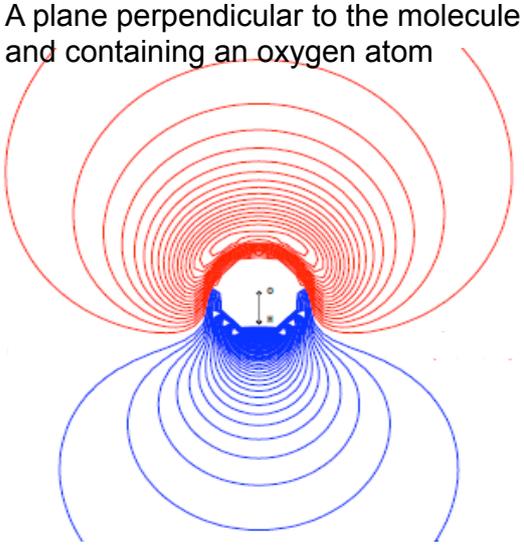
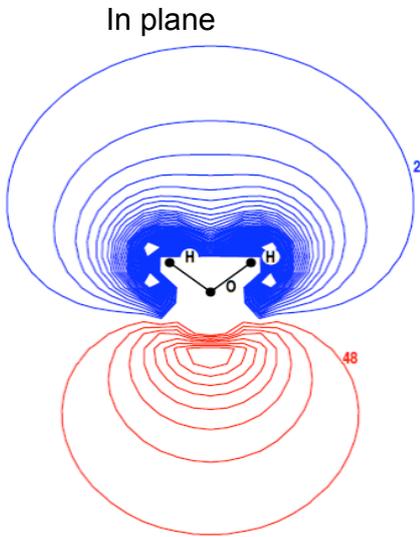
$$V(R) = -\frac{4.96 \times 10^7}{R / pm} \text{ kJ / mol}$$

Between a point charge and an electron distribution



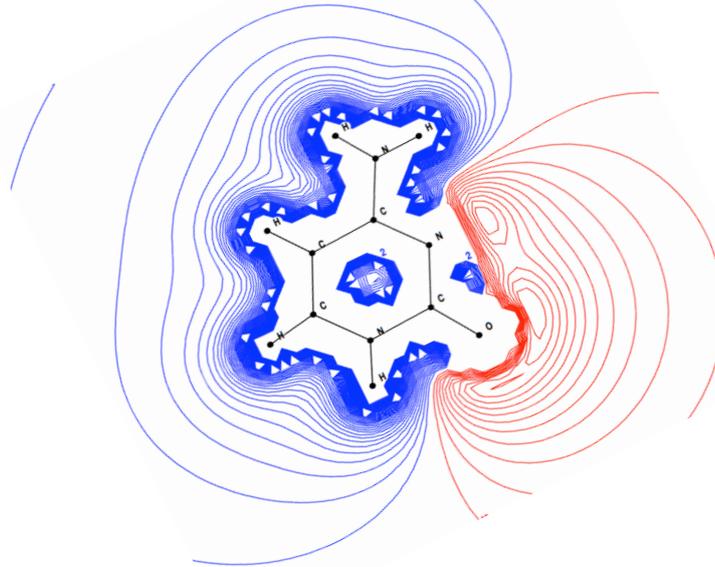
A charge distribution $\rho(\mathbf{r})$ made of electrons and nuclei creates the potential energy map.

Electrostatic potential map of a water molecule

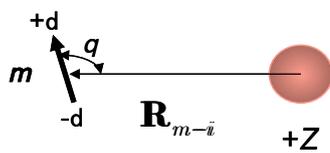


A positive charge is stabilized around the red part.
A negative charge is stabilized around the blue part.

Electrostatic potential of cytosine

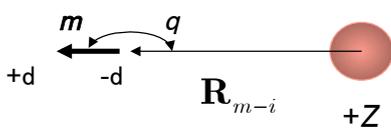


A point charge and a dipole moment

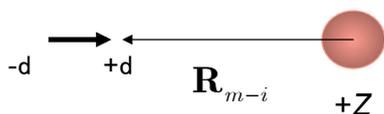


$$V = \frac{Z}{R_{m-i}^2} \left(\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{R}_{m-i}}{R_{m-i}} \right) = \frac{Z\mu \cos \theta}{R_{m-i}^2}$$

Most stable at $q=180$



Most less stable at $q=0$

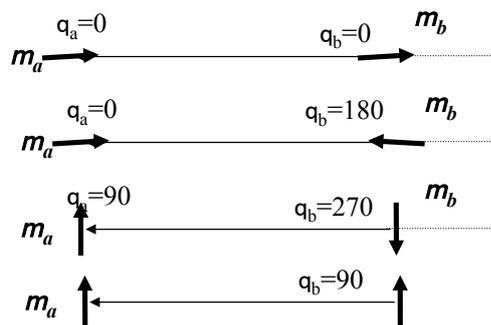


dipole moments

$$V = \frac{-1}{R_{AB}^3} \left\{ 3 \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_B \cdot \mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}} \right) \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_A \cdot \mathbf{R}_{AB}}{R_{AB}} \right) - \boldsymbol{\mu}_B \cdot \boldsymbol{\mu}_A \right\}$$

If both are in a plane

$$= -\frac{\mu_B \mu_A}{R_{AB}^3} \left\{ 3 \cos \theta_a \cos \theta_b - \cos(\theta_b - \theta_a) \right\}$$



Induction Interaction (Polarization interaction in a narrow sense)

Electron distribution is deformed (polarized) under an electrostatic field.

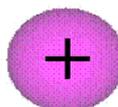
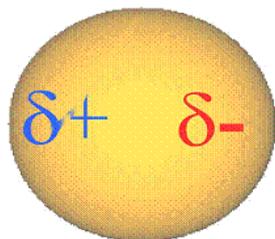
Induced dipole moment: proportional to the polarizability α

$$\mu_a^{ind} = \frac{\alpha Z}{R_a^2} \left(\frac{\mathbf{R}_a}{R_a} \right)$$

$$V = -\frac{Z\alpha}{R_a^4}$$

$$a_{Ar} = 1.64 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$= 1.64 \times (0.529)^{-3} \text{ bohr}^3$$



At $R=500\text{pm}$, the interaction energy is $V=3.6\text{kJ/mol}$ for $Z=1$



\mathbf{R}_a

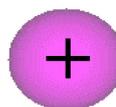
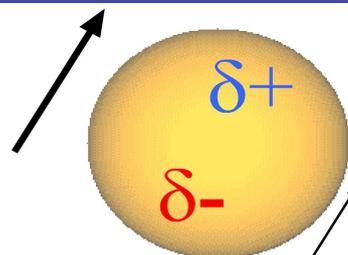
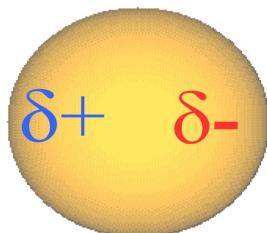
$$a_{H_2O} = (1.528, 1.415, 1.468) \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

The induction term contributes to the non-additivity of the interaction.

In this configuration, two induced dipoles are repulsive.

$$\mu_b^{ind} = \frac{\alpha Z}{R_b^2} \left(\frac{\mathbf{R}_b}{R_b} \right)$$

$$\mu_a^{ind} = \frac{\alpha Z}{R_a^2} \left(\frac{\mathbf{R}_a}{R_a} \right)$$



\mathbf{R}_b



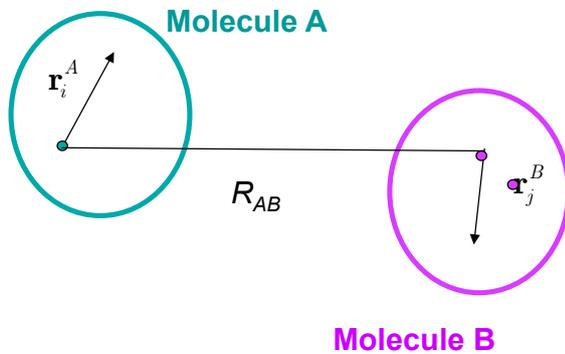
\mathbf{R}_a

Dispersion interaction (including Van der Waals term)

Attractive interaction, always between any pair of atoms.

The attractive force which caused the rare gases and hydrogen molecular gas liquefied and solidified.

The attractive interaction because the positions of an electron r^A on atom A and an electron r^B on atom B are not independently determined (correlated)



2 electron density function $\rho_2(\mathbf{r}_1^A, \mathbf{r}_2^B)$

To reduce the electron repulsion, $\rho_2(\mathbf{r}_1^A, \mathbf{r}_2^B)$ tends larger for larger $|\mathbf{r}_1^A - \mathbf{r}_2^B|$ and $\rho_2(\mathbf{r}_1^A, \mathbf{r}_2^B)$ tends for smaller $|\mathbf{r}_1^A - \mathbf{r}_2^B|$.

For instance, for z component, the probability of m_v^A m_v^B is higher than that of \leftarrow \rightarrow

Similarly, for x component, the probability of \uparrow \downarrow is higher than that of \uparrow \uparrow

In both cases, the configurations having a larger inter-electron distance cause the attractive induced dipoles.

R_{AB} dependence

A "virtual" dipole moment m_v^A on atom A creates an electrostatic field on atom B, proportional to $1/R^3$.

Under this field, a "virtual" dipole moment m_v^B is induced on atom B.

This m_v^B induces m_v^A on atom A self-consistently.

The induced dipole moments are proportional to $1/R^3$ and the dipole-dipole interaction is also $1/R^3$. Thus the leading term of dispersion interaction is proportional to $1/R^6$, which is the Van der Waals term.

The characteristics of the dispersion term

- almost additive
- less directive. There is an exception for the π conjugated systems.
- The molecule, which has strong allowed electronic transitions in low energy regions (at near-infrared and visible regions and/or whose ionization energy is small), shows a large dispersion interaction with the other molecule.

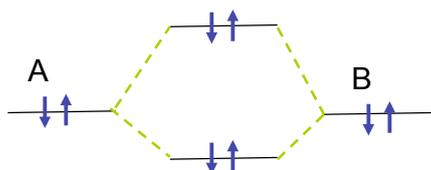
From theoretical and computational points of view,

- In the molecular orbital theories, the electron correlation theories are required to estimate the dispersion energy. At least the MP2 level is required. Near the minimum of the potential energy curve, the CCSD(T) level of calculations with a large basis set give the reasonably accurate binding energy.
- In DFT, the specially designed split of the exchange and correlation term and the *hybrid* of the exact exchange and a exchange functional may work for “accurately” estimating the dispersion term.

Exchange Repulsion

Repulsive interaction between any pair of atoms when the distance is shorter than a characteristic distance of the atoms

The repulsive (destabilizing) interaction between a singlet pair of electrons in atom A and a singlet pair of electrons in atom B.



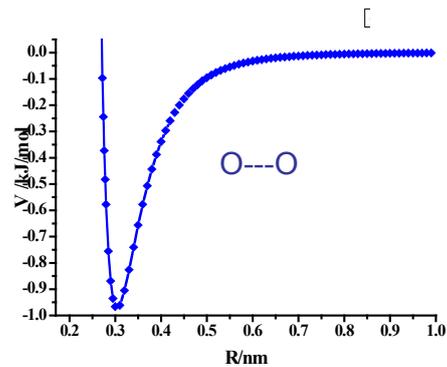
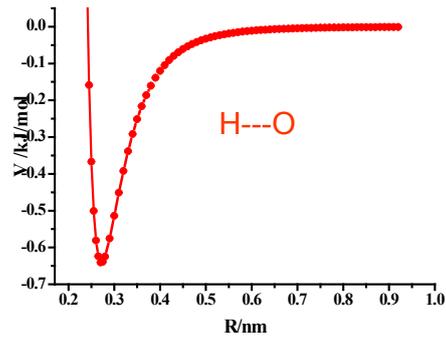
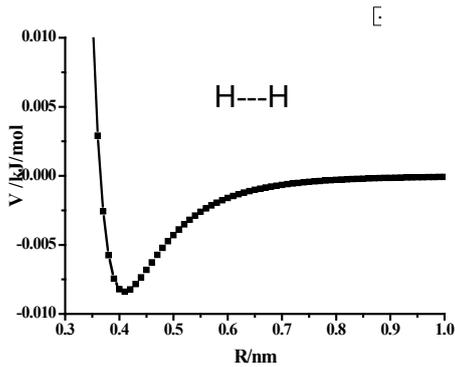
It is unfavored to make the new pairs between molecules by breaking the electron pair inside of each molecule.

The mathematical formula for the exchange repulsion is complicated; it consists of several negative and positive terms. They are canceled each other and eventually the positive terms win.

The exchange repulsion is different from the electron exchange term in Hartree-Fock theory and in density functional theory (DFT).

It is physically equivalent to the exchange parameter in the theory of magnetism, and it originates from the valence bond theory.

Lennard-Jones potential energy function



$$V_{ij}(R) = -\frac{A_{ij}}{R^6} + \frac{B_{ij}}{R^{12}}$$

Van der Waals term
(Dispersion term)

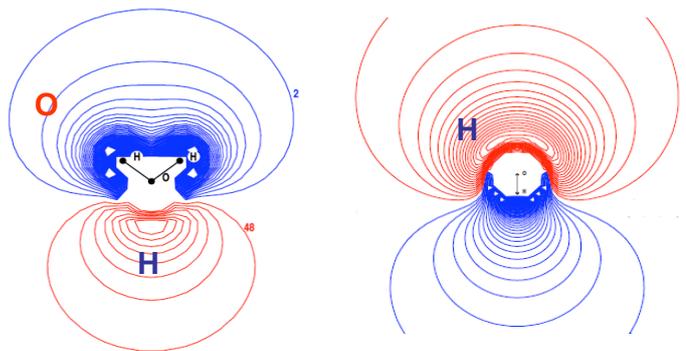
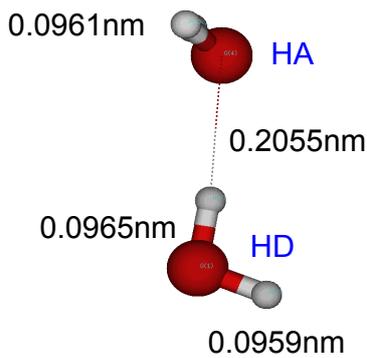
Exchange repulsion and
nuclear-nuclear
repulsion

A_{ij} and B_{ij} are empirically determined.
Historically from the experimental data,
but recently from the accurate quantum
chemical calculations

Hydrogen bond

A hydrogen atom in a covalent bond X-H can make a "bond" with an atom Y which is already saturated in terms of the covalent bonds around atom Y. The bond between H and Y is called Hydrogen Bond.

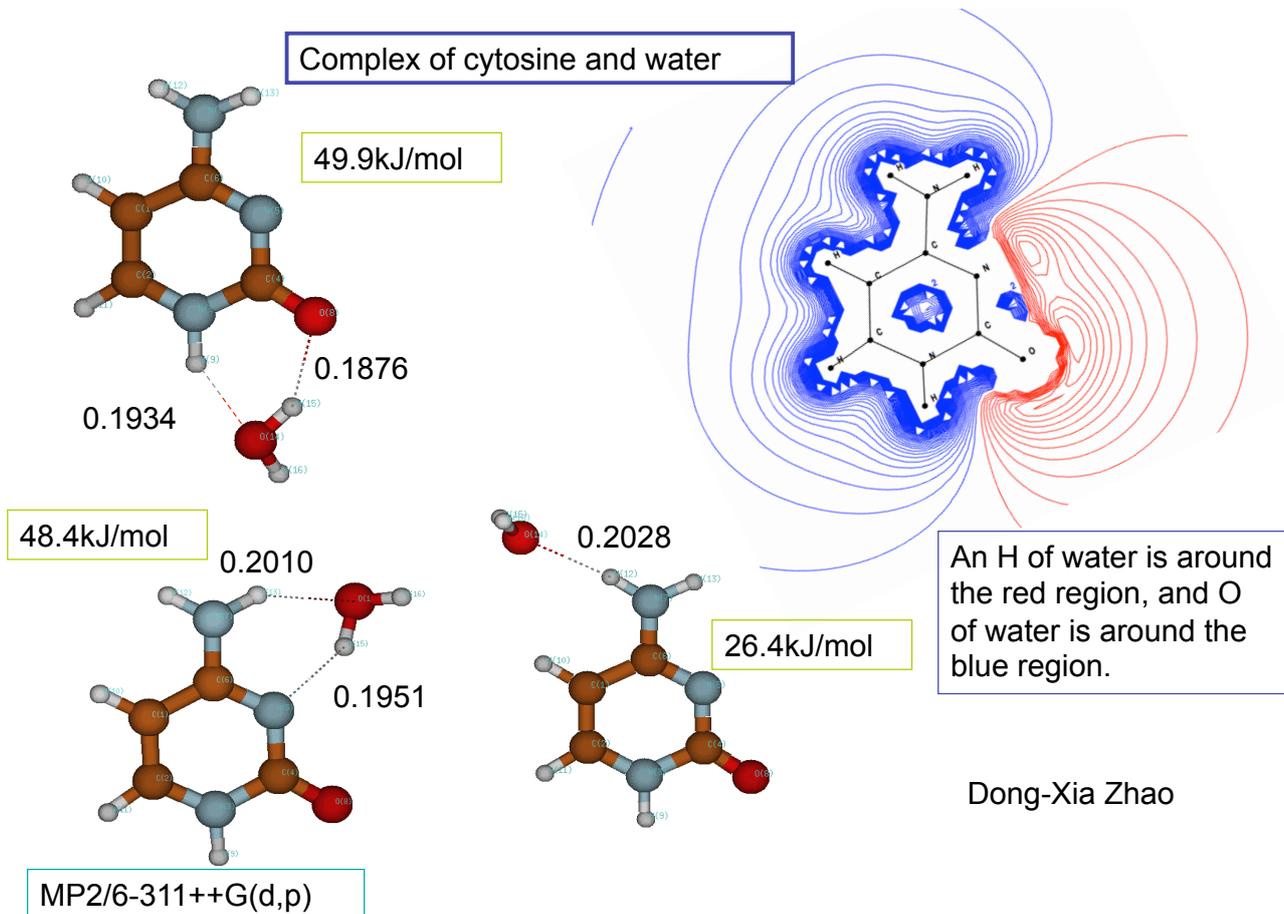
A dimer of water molecules



19.0kJ/mol

The electrostatic term is dominant.

MP2/6-311++G(d,p)

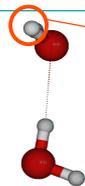


Characteristics of hydrogen bonds 1

- **Hydrogen donors (HD)X-H:** N-H, O-H, F-H. For ionic systems, N⁺-H, O⁺-H.
 - There has been a controversy whether C-H can be a hydrogen donor in hydrogen bond. Recently more papers with the positive answer are reported. In particular, when the C atom is connected to large electronegative atom(s), the C-H makes a hydrogen bond.
- **Hydrogen acceptor(HA):** The atom having non-bonded paired electrons, such as N, O, F, S, Cl etc.
 - O and S, having two non-bonded paired electrons in the molecule, may accept two H-X. Therefore, an oxygen of water molecule can form two hydrogen bonds in addition to two covalently bonded H. This determines the unique character of water in liquid and solid phases.
 - The closed shell anion atoms, such as F⁻, Cl⁻ and Br⁻, can be a hydrogen acceptor. In this case, it is called ion hydrogen bond. The anion can accept more than one H-X.
 - Recently it has been widely known that the π conjugation attractively interacts with an H-X.

Characteristics of hydrogen bonds 2

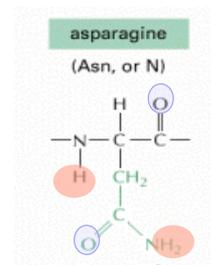
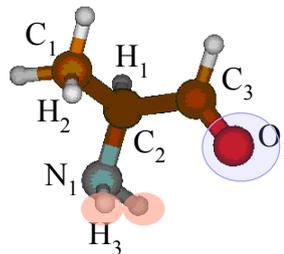
- In X-H---Y, a pair X, Y **almost** determine the geometric structure. The word “almost” is important; it is not uniquely determined.
- In most cases X-H---Y is **nearly** co-linear. If not because of some other reasons (such as the steric hindrance), the hydrogen bond becomes weak.
- The X-H bond is lengthened and its harmonic frequency is lowered. The exceptions are found; so called blue-shift hydrogen bond. The cause of the reason is not fully understood yet.
- These characteristics are mostly understood by the electrostatic interaction and induction interaction. But, the electron-donor-acceptor (charge-transfer) interaction does contribute to the hydrogen bond; the hydrogen acceptor is the electron donor and the anti-bonding orbital of the hydrogen donor receives the electron.
- The hydrogen bond is not additive; in particular, the three-body terms are important. For instance,



This hydrogen makes a stronger hydrogen bond.

Many, many hydrogen bonds in the living system

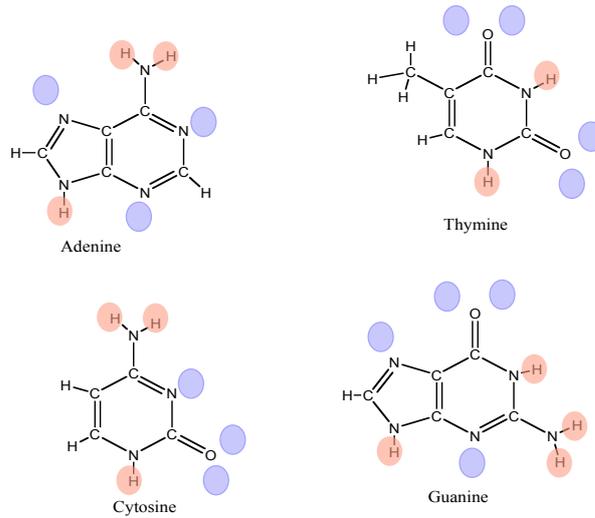
- The 70% of the weight in cell is occupied by water molecules.
- Any amino acids in proteins have both hydrogen donor and hydrogen acceptor sites.



- The bases of DNA and RNA also have both sites.
- The phosphoric acids, forming the framework of the nucleic acids, have the hydrogen acceptor sites, and, of course, the sugar parts have both sites.

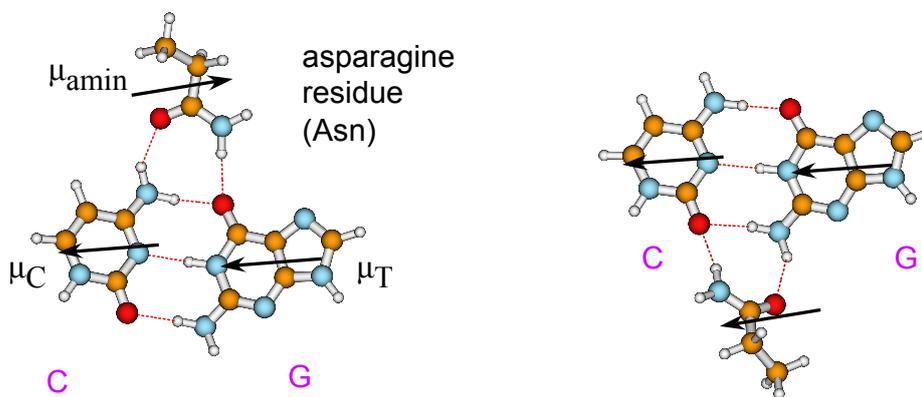
The base molecules in DNA have both hydrogen-donor sites (red circles) and hydrogen-acceptor sites (blue circles).

The base pairs G-C and T-A in the double helix use only a part of those sites.



There are un-used hydrogen-donor and hydrogen-acceptor sites. Therefore, without unfolding of the helix, DNA can form the hydrogen bonds with the amino acids of proteins.

An example: which side of a G-C pair is an asparagine residue located?



G-C + Asn : 53.3kJ/mol

G-C + Asn : 25.5kJ/mol

What causes the difference: the dipole-dipole interaction and the three-body term resulting from the induction interaction.

G + C ~ 96kJ/mol

Charge-transfer Interaction (CT), or Electron-Donor-Acceptor interaction (EDA)

If the molecular complex is formed by the CT interaction, in most cases, the color of the system is drastically changed. Often the new electronic transitions are found.

Concluding Remarks

- Molecular interaction is at most 30 kJ/mol for a pair. It is one order larger than the thermal energy RT_{300} , and one order smaller than the covalent bond. Importantly, in most of cases, there are many interaction sites for a pair of molecules.
- So the electronic and geometric structures of the system are changed to favor the total system including the molecular interactions, even by sacrificing the covalent bonds.
- In particular, the steric structures of biopolymers (secondary, tertiary and quaternary structures) are determined cooperatively by many pairs of molecular interaction, and as enzyme reactions, the covalent bonds are rearranged and broken.