LCAO法

Linear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals

原子軌道の線形結合

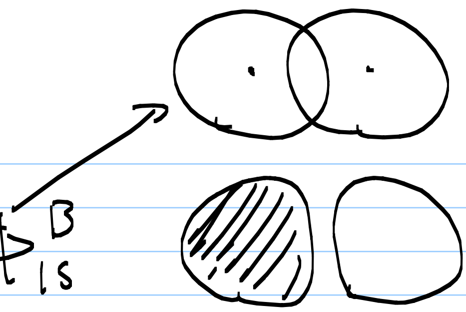
$$\Psi_{MO} = \sum_i C_i \phi_i$$

Molecular Orbital　　　　AO

(例) H_2分子　$\Psi_{MO} = C_A \phi^A_{1s} + C_B \phi^B_{1s}$

H − H
A　　B

$\phi^A_{1s} + \phi^B_{1s}$



結合性

反結合性

$\phi^A_{1s} - \phi^B_{1s}$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \simeq \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)$$

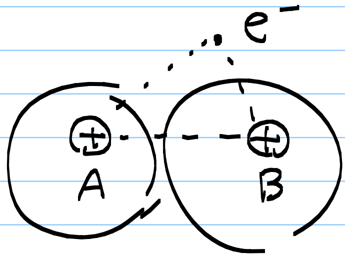
1電子近似, Hartree近似

(注) スピン関数とパウリの原理(反対称性)を考慮 → Hartree-Fock近似

He で $Z \to \alpha$（有効核電荷）
（変分法）

核と他の電子 → 平均場近似

H_2^+



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_{1A}} - \frac{Ze^2}{r_{1B}} \left(+ \frac{Z^2e^2}{r_{AB}} \right)$$

LCAO 近似　　　　（核は静止と近似）

$$\varphi(\mathbf{r}) = C_A \underbrace{\phi_A(\mathbf{r})} + C_B \underbrace{\phi_B(\mathbf{r})}$$

核 A, B の 1s 関数

C_A, C_B を変分パラメータとする

$$E = \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \cdots (*)$$

を最小にする C_A, C_B を求める.

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + C_A C_B (H_{AB} + H_{BA})$$

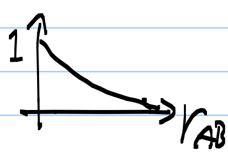
ここで $H_{AB} = \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle$

（注）一般には，C_A, C_B は複素数だが，
LCAO-MO 法では，実数として問題ない

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = C_A^2 + C_A C_B (S_{AB} + S_{BA}) + C_B^2$$

$S_{AB} = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$　重なり積分

r_{AB} の減少関数



ϕ_A, ϕ_B は規格化されている $S_{AA}=S_{BB}=1$

$$\frac{\partial E}{\partial C_A}=0,\ \frac{\partial E}{\partial C_B}=0$$ が必要

$$(*) \to E\langle\varphi|\varphi\rangle-\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle=0$$

$$\frac{\partial}{\partial C_A} \to \cancel{\underbrace{\frac{\partial E}{\partial C_A}}_{0}\langle\varphi|\varphi\rangle}+E\underbrace{\frac{\partial}{\partial C_A}\langle\varphi|\varphi\rangle}_{2C_A+C_B(S_{AB}+S_{BA})}-\frac{\partial}{\partial C_A}\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle=0$$

$$\to E(2C_A+C_BS_{AB}+C_BS_{BA})$$
$$-(2C_AH_{AA}+C_BH_{AB}+C_BH_{BA})=0$$

$S_{AB}=S_{BA}$, $H_{AB}=H_{BA}$ を用いて.

$$E(C_A+C_BS_{AB})-(C_AH_{AA}+C_BH_{AB})=0$$

$$(H_{AA}-E)C_A+(H_{AB}-ES_{AB})C_B=0 \quad \cdots ①$$

同様に $\partial/\partial C_B$ より

$$(H_{BA}-ES_{BA})C_A+(H_{BB}-E)C_B=0 \quad \cdots ②$$

2式をまとめて

$$\begin{bmatrix} H_{AA}-E & H_{AB}-ES_{AB} \\ H_{BA}-ES_{BA} & H_{BB}-E \end{bmatrix}\begin{bmatrix} C_A \\ C_B \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

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

(AOの数を増しても同じ式が得られる)

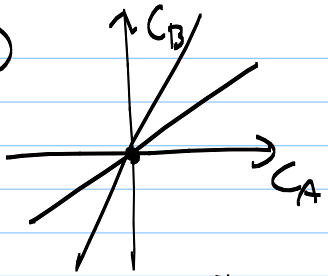
$\mathbb{C}\neq 0$ の解を持つためには

$$\det(\mathbb{H}-E\mathbb{S})=0$$ が必要

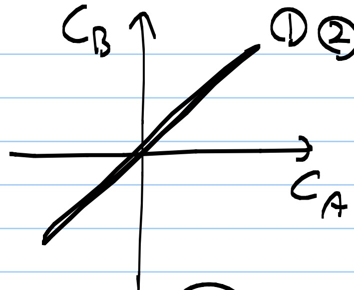
永年方程式

$$(H_{AA}-E)(H_{BB}-E)-(H_{AB}-ES_{AB})^2=0 \quad \cdots ③$$

①②



$C=0$
以外に
解



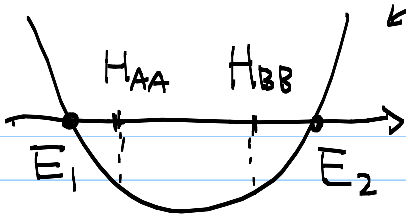
①② の係数の比が等しい $\Longrightarrow$ ③

③の左辺 $= f(E)$ とおく.

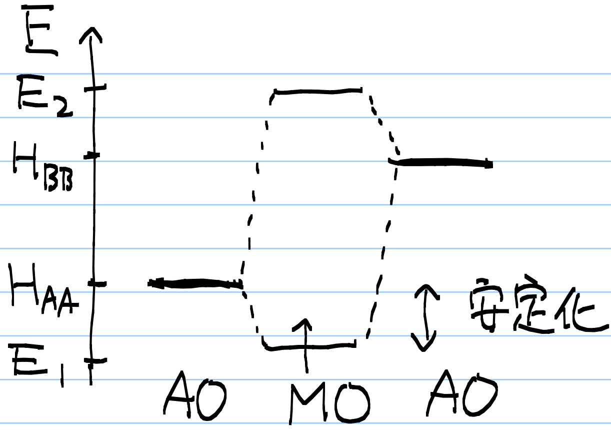
$$f(E)=(1-S_{AB}^2)E^2+\boxed{}\,E+\triangle$$

$S_{AB}\leqq 1$ より $f(E)$ は下に凸

$$f(H_{AA})=-(H_{AB}-H_{AA}S_{AB})^2\leqq 0$$
$$f(H_{BB})= \quad〃 \quad \leqq 0$$



← 仮に $H_{AA}<H_{BB}$ とすると



H_2^+ では.

$H_{AA}=H_{BB}$

$$③\rightarrow (H_{AA}-E)^2-(\sim)^2=0 \quad \cdots ③'$$

$$(\qquad\qquad)(\qquad\qquad)=0$$

$$E=\underset{E_+}{\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S_{AB}}},\ \underset{E_-}{\frac{H_{AA}-H_{AB}}{1-S_{AB}}}$$