

[1] 序:

開殻系分子にスピン相関を容易に取り込み、なおかつ軌道概念を残した簡便な波動関数として、UHF 波動関数が広く用いられて来ている。本研究では、UHF 波動関数で考慮されたスピン分極の度合いを測る指標として、化学結合概念に則した局所量としての軌道電子重心による評価を検討した。

[2] UHF スピン分極とその局所的指標としての軌道電子重心:

今、簡単のため、以下の3電子系を考える。

$$\Phi_0 = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_0\rangle, \quad \Psi^{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta) = |\psi^\alpha \bar{\psi}^\beta \psi_{open}^\alpha\rangle. \quad (1)$$

ψ_1 は結合性軌道、 ψ_0 は開殻軌道、さらに

$$\psi^\alpha = \cos \theta^\alpha \psi_1 + \sin \theta^\alpha \psi_2, \quad \psi^\beta = \cos \theta^\beta \psi_1 + \sin \theta^\beta \psi_2, \quad \psi_{open}^\alpha = \psi_0. \quad (2)$$

とする。 ψ_2 は ψ_1 対応する反結合性軌道、 $\{\theta^\alpha, \theta^\beta\}$ はスピン分極を導入する変分パラメータである。これより、UHF 波動関数は

$$\begin{aligned} \Psi^{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta) &= \cos \theta^\alpha \cos \theta^\beta |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_0\rangle + \sin \theta^\alpha \sin \theta^\beta |\psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_0\rangle \\ &\quad + \cos \theta^\alpha \sin \theta^\beta |\psi_1 \bar{\psi}_2 \psi_0\rangle + \sin \theta^\alpha \cos \theta^\beta |\psi_2 \bar{\psi}_1 \psi_0\rangle \\ &= \cos \theta^\alpha \cos \theta^\beta \Phi_0 + \sin \theta^\alpha \sin \theta^\beta \Phi_1 + \cos \theta^\alpha \sin \theta^\beta \Phi_2 + \sin \theta^\alpha \cos \theta^\beta \Phi_3. \end{aligned} \quad (3)$$

Φ_2 と Φ_3 がスピン分極を誘起する電子配置である。まず、 $\{\theta^\alpha, \theta^\beta\}$ による UHF 極値条件は

$$\frac{\partial E_{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta)}{\partial \theta^\alpha} = \frac{\partial E_{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta)}{\partial \theta^\beta} = 0. \quad (4)$$

一方、ROHF 波動関数での $\{\theta^\alpha, \theta^\beta\}$ による極値条件は、 $\theta^\alpha = \theta^\beta$ 拘束条件を付加して

$$\left. \frac{\partial E_{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta)}{\partial \theta^\alpha} \right|_{\theta^\alpha = \theta^\beta} + \left. \frac{\partial E_{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta)}{\partial \theta^\beta} \right|_{\theta^\alpha = \theta^\beta} = 0. \quad (5)$$

さらに $\theta^\alpha = \theta^\beta = 0$ 、すなわち Φ_0 において ROHF 極値条件 Eq.(5) が満たされるすると、積分値に関して次式が成立する。

$$H_{02} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = \frac{1}{2} (\psi_2 \psi_0 | \psi_1 \psi_0). \quad (6)$$

今、ROHF 解近傍での UHF 解を、Eq. (4) から $\theta^\alpha \approx 0$ 、 $\theta^\beta \approx 0$ として1次近似で求め、さらに $H_{22} - H_{33} = K_{20} - K_{10} \approx 0$ を仮定すると、次式が成立する。

$$\theta^\alpha \approx \frac{1}{2} \left[\frac{(\psi_2 \psi_0 | \psi_1 \psi_0)}{(H_{22} - H_{00}) - 2K_{12}} \right] \approx -\theta^\beta. \quad (7)$$

次に、波動関数の局所性を導入するため ψ_1, ψ_2 を次のように LCAO 展開する。

$$\psi_1 = N_1(\chi_A + \lambda \chi_B), \quad \psi_2 = N_2(\xi \chi_A - \chi_B), \quad (8)$$

また、簡便なスピン分極の局所指標として、 ψ^α, ψ^β UHF 解軌道の電子重心を計算すると、

$$\mathbf{r}^\alpha = \langle \psi^\alpha | \mathbf{r} | \psi^\alpha \rangle \approx \mathbf{r}^1 + 2\theta^\alpha N_1 N_2 [(\xi \mathbf{r}^A - \lambda \mathbf{r}^B) + (\lambda \xi - 1) \mathbf{r}^{AB}], \quad (9)$$

$$\mathbf{r}^\beta \approx \mathbf{r}^1 + 2\theta^\beta N_1 N_2 [(\xi \mathbf{r}^A - \lambda \mathbf{r}^B) + (\lambda \xi - 1) \mathbf{r}^{AB}]. \quad (10)$$

ここで r^1 は ROHF 解軌道 ψ_1 の電子重心である。従って、Eq. (7) より

$$r^1 \approx \frac{1}{2}(r^\alpha + r^\beta). \quad (11)$$

が成立する。Table 1 には、 CH_3 [${}^2A_2'$] D_{3h} での UHF-LMO, ROHF-LMO による電子重心を示した。 CH 結合の α 電子重心は、より炭素原子側に偏っており、また、ROHF 解での電子重心は、UHF 解での相加平均に極めてよく一致し Eq. (11) が成立している。

Table 1: Centroid analysis for CH_3 species.

	$\text{CH}_3(\text{ROHF})$	$\text{CH}_3(\text{UHF})$	$\text{CH}_3^+(\text{RHF})$	$\text{CH}_3^-(\text{RHF})$
STO-6G ^a				
centroid of $\psi_{\text{CH}}^{\text{LMO}b}$				
α -centroid ^c	1.4059	<u>1.3443</u>	1.2776	1.5321
β -centroid ^c	1.4059	<u>1.4678</u>	1.2776	1.5321
		(1.4061 ^d)		
spin density ^e				
C	0.0	0.3807	0.0	0.0
H	0.0	-0.0468	0.0	0.0
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.750	0.765	0.0	0.0
TZV+pol.3d(C)3p(H) ^f				
centroid of $\psi_{\text{CH}}^{\text{LMO}b}$				
α -centroid ^c	1.3739	<u>1.3255</u>	1.2726	1.4433
β -centroid ^c	1.3739	<u>1.4241</u>	1.2726	1.4433
		(1.3748 ^d)		
spin density ^e				
C	0.0	0.1311	0.0	0.0
H	0.0	-0.0257	0.0	0.0
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.750	0.761	0.0	0.0

^a Molecular geometries are fixed to $r_{\text{CH}} = 2.0262$ au in D_{3h} symmetry. The bond length is obtained by the geometry optimization for CH_3 radical by ROHF with STO-6G.

^b Localized molecular orbitals for CH bonds are obtained by Boy's method.

^c Distances from the carbon atom in au (see Fig. 1). ^d Arithmetic average. ^e At nuclei in au.

^f Molecular geometries are fixed to $r_{\text{CH}} = 2.0211$ au in D_{3h} symmetry. The bond length is obtained by the geometry optimization for CH_3 radical by ROHF with TZV+pol.3d(C)3p(H).

