

化学現象の解析に“エネルギー”ではなく“力”をもちるべきではないか-2 静電定理

分子中の原子核に働く力を求める方法として静電定理 (Hellmann-Feynmann 定理) があります。しかし、この方法では現象の原因を解析することはできません。この件について考えてみましょう。まず、この定理は断熱近似に基づきますので、断熱近似の概念を確認します。分子系では、断熱近似 (adiabatic approximation) は Born-Oppenheimer 近似と同等です。つまり、分子において、原子核の運動は電子に比べるとはるかに遅いから、各瞬間において原子核を静止させて電子の状態を求める近似法です。この方法による原子核の位置の関数として定まるエネルギーが、核の運動に対する断熱ポテンシャルです。注意すべき点は、電子エネルギーは系のハミルトニアン固有関数となっていることです ($E^{el}\Psi = H\Psi$)。

Hellmann-Feynmann 定理

Hellmann-Feynmann 定理は、一般的にあるパラメータ ω について、 $E(\omega)\Psi(\omega) = H(\omega)\Psi(\omega)$ がなりたつなら、

$$\frac{\partial E}{\partial \omega} = \int \Psi^* \left(\frac{\partial H}{\partial \omega} \right) \Psi d\tau \quad 1$$

が成り立つというものです。 H がエルミート演算子であることからこの関係は当然です (次項で説明します)。

Hellmann-Feynmann 定理による静電力は複合力であることについて

1 式で、 H がエルミートであれば任意の ω について成り立つので、位置パラメータ R についても成り立ちます。つまり、全電子エネルギー (E^{el}) を位置パラメータ R で偏微分すると、

$$\frac{\partial E^{el}}{\partial R} = \int \Psi^* \left(\frac{\partial H}{\partial R} \right) \Psi d\tau + E^{el} \left(\int \frac{\partial \Psi^*}{\partial R} \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial R} d\tau \right) \quad 2$$

右辺第 2 項が 0 となります (第 2 項は H のエルミート性、および E^{el} は Ψ の H に対する固有値であることによる)。2 項のカッコ内が 0 となる理由は次の通りです。

$$\left(\int \frac{\partial \Psi^*}{\partial R} \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial R} d\tau \right) = \int \frac{\partial}{\partial R} (\Psi^* \Psi) d\tau = 0$$

2 式の H は電子の運動エネルギーオペレータ (\tilde{T}) と 1 電子ポテンシャルエネルギーオペレータ (\tilde{V}_{eN}) と 2 電子ポテンシャルエネルギー (\tilde{V}_{ee}) の和からなります。それを 2 式にいれると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial E^{el}}{\partial R} &= \int \Psi^* \left(\frac{\partial H}{\partial R} \right) \Psi d\tau = \int \Psi^* \left(\frac{\partial(\tilde{T} + \tilde{V}_{eN} + \tilde{V}_{ee})}{\partial R} \right) \Psi d\tau = \int \Psi^* \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial R} \right) \Psi d\tau \\ &+ \int \Psi^* \left(\frac{\partial \tilde{V}_{eN}}{\partial R} \right) \Psi d\tau + \int \Psi^* \left(\frac{\partial \tilde{V}_{ee}}{\partial R} \right) \Psi d\tau = \int \Psi^* \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial R} \right) \Psi d\tau \end{aligned} \quad 3$$

が得られます。 $\int \Psi^* \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial R} \right) \Psi d\tau$ と $\int \Psi^* \left(\frac{\partial \tilde{V}_{ee}}{\partial R} \right) \Psi d\tau$ は、 \tilde{T} と \tilde{V}_{ee} は電子の座標のみ関数で、

変数 R は含みませんので、両者とも 0 となります。ただし、これは Ψ が真の波動関数のときの話で、波動関数を他の関数（基底関数）系で展開している場合（たとえば LCAO）は基底関数のサイズを調整するパラメータ（スケールパラメータ）は R の関数となるのでスケールパラメータが最適化されているとき以外は 0 とはなりません。この具体例についてはシリーズ 3 で出てきます。とりあえず波動関数は真の波動関数として話を進めます。

3 式は、電子エネルギー (E^{el}) の R についての偏微分はポテンシャルエネルギーオペレータ (\tilde{V}) の R についての偏微分オペレータの期待値であることを意味します。これを静電定理といいます。

ところで、2 式のような関係が E^{el} の成分、たとえば運動エネルギー ($\langle T \rangle$) について成り立つかという点、

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R} = \int \Psi^* \frac{\partial \tilde{T}}{\partial R} \Psi d\tau + \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial R} \tilde{T} \Psi d\tau + \int \Psi^* \tilde{T} \frac{\partial \Psi}{\partial R} d\tau \quad 3$$

第 1 項の電子の運動エネルギーオペレータ (\tilde{T}) には R が含まれていませんので 0 ですが、 $\langle T \rangle$ が固有値ではないため (Ψ が \tilde{T} の固有関数でないため) 第 2 項と 3 項の和は、 0 とはなりません。

ご存じのとおり、電子エネルギー (E^{el}) は電子の運動エネルギー ($\langle T \rangle$)、1 電子ポテンシャルエネルギー ($\langle V_{eN} \rangle$)、および 2 電子ポテンシャル ($\langle V_{ee} \rangle$) の和からなります。

$E^{el} = \langle T \rangle + \langle V_{eN} \rangle + \langle V_{ee} \rangle$ を R で偏微分し、3 式と = で結ぶと、面白いこととなります。

$$\frac{\partial E^{el}}{\partial R} = \left\langle \frac{\partial V_{eN}}{\partial R} \right\rangle = \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R} + \frac{\partial \langle V_{eN} \rangle}{\partial R} + \frac{\partial \langle V_{ee} \rangle}{\partial R} \quad 4$$

が得られます。これより、静電定理による静電力は複合力で、 $\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R}$ 等の基本的力の和になることが明らかです。したがって、化学現象の原因を解析する場合は、成分の偏微分を用いる必要があります。詳しくは次の文献を参照してください。

H. Tokiwa, Y. Osamura, and H. Ichikawa, "Energy-component analysis along zero virial path," Chem. Phys., 181, 97-105 (1994).

静電定理は電子分布の結合領域と反結合領域を表す図 (Berlin ダイアグラム) を求めるのに用いられますが、それは“結果”の図です。この図からはなぜそのようになるかという原因を求めることはできません。

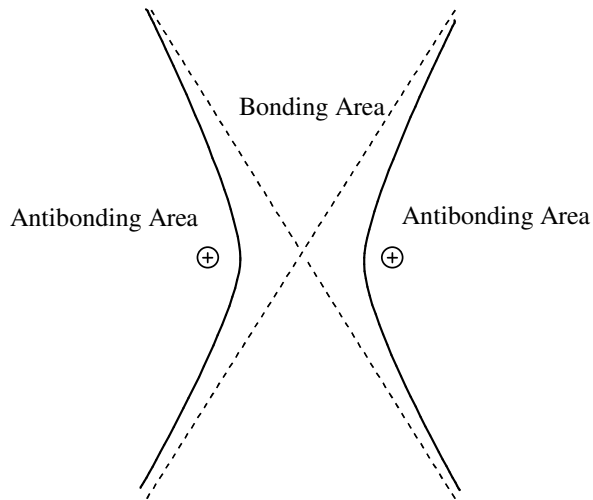


図 1. 等核 2 原子分子の Berlin ダイアグラム

静電定理による力の解析は、現象の原因の解明には適さないことがわかりました。次回は Hartree-Fock 法で、電子の運動エネルギー ($\langle T \rangle$), 1 電子ポテンシャルエネルギー ($\langle V_{eN} \rangle$), および 2 電子ポテンシャル ($\langle V_{ee} \rangle$) の R についての偏微分をもとめる方法を紹介します。