

ADBS (Advance/BioStation)を用いた Natural Population Analysis による部分電荷計算

長谷川 浩司*

Natural Population Analysis Using Advance/BioStation

Koji Hasegawa*

分子中の原子の部分電荷を正しく評価することは、分子の結合や化学反応など分子機能を理解する上で重要である。部分電荷は量子力学的に直接観測できる量ではないため、量子化学計算で部分電荷を評価する方法が複数提案されている。本稿では、量子化学計算における部分電荷評価方法を解説し、Weinhold らによる Natural Population Analysis による部分電荷計算の事例を紹介する。

1. 緒言

ここ数年の計算機性能の向上は凄まじいものがある。家庭用のパソコンでさえ、OSは64ビット、CPUはマルチコアをもち、メモリは8ギガバイト、ハードディスクは数テラバイトというスペックが珍しくない時代となった。長年パソコンを使っている方ならこのことを特に感じると思う。それほど性能が飛躍的に向上し、かつハードの値段が下がっている。筆者が学生時代、金属磁性体の数値計算をはじめて行った頃—今から20年ほど前の話であるが—、計算機センターでメモリや計算時間を気にしながら何日もかけてジョブを流したものである。当時としてはなかなか速い計算機を使っていたが、今のパソコンで実行するとどうなるのか。あっさり終わってしまうのかと考えると、あの苦労も今はいい思い出である。

計算機能力の向上は産業や身近なところに恩恵を与えるだけでなく、もちろん基礎科学の発展にも大きな貢献をしている。その分野の1つは量子化学であろう。量子化学とは量子力学によって原子・分子の振る舞いを解明し、構造や物性を解き

明かそうという計算化学分野である。量子化学計算が必要とする計算機能力は著しく高いが、最近では高速な計算機が安く手に入り、大きな分子の量子化学計算を高精度で行えるようになった。この結果、理論研究者だけでなく実験研究者も“道具”として量子化学計算を気軽に使うようになってきた。“道具”を使うには中身のすべてを詳しく知っている必要はないが、計算する目的や結果を正しく吟味し、間違った使い方や解釈をしないような知識は最低限必要である。本稿では量子化学計算の基礎理論である分子軌道法の概要を解説する。次に量子化学計算によって部分電荷を評価する方法論を説明し、Weinhold らによる Natural Population Analysis [1]を用いた(ADBS) Advance/BioStation [2-4]による部分電荷計算事例を紹介する。

2. 分子軌道法の概要

分子軌道法は、分子を構成する原子核・電子に関する Schrödinger 方程式を解いて分子の状態（波動関数）を得るための量子化学理論である。多電子系の Schrödinger 方程式の厳密解を得ることは未だ非常に困難な問題であるので、直近の問

*アドバンスソフト株式会社 技術第2部

2nd Technical Division, AdvanceSoft Corporation

題は **Schrödinger** 方程式の解（波動関数）を分子の性質をできるだけ損なうことなく“楽をして”得るかである。まともに解けないならば、方程式を解くための近似法を編み出し、そこそこいい波動関数を得よう。分子の **Schrödinger** 方程式の近似解を得ること、これが分子軌道法の目的である。分子軌道法は **Schrödinger** 方程式の波動関数を求める理論であるので、量子化学では波動関数理論と呼ばれる研究分野に属する。本節では、分子軌道法について **Hartree-Fock** 理論までの概要を説明する。**Hartree-Fock** 理論の詳細については文献[5-7]を参照されたい。

定常状態にある分子系の場合（即ち、系の状態に時間依存性がない場合）、**Schrödinger** 方程式は次のように記述できる。

$$H \Phi = E \Phi \quad (1)$$

H は分子系を構成する原子核・電子のハミルトニアン演算子、 E は分子系のエネルギー、 Φ は分子系の波動関数である。式 1 は固有方程式をなしており、式 1 が厳密に解けると一般的には無限個の実数のエネルギー値 $E_n (n = 0, 1, \dots \infty)$ （エネルギー準位と呼ばれる）と、そのエネルギーに対応する波動関数 $\Phi_n (n = 0, 1, \dots \infty)$ が得られる。最もエネルギーの低い値 E_0 の状態は、基底状態と呼ばれる。次にエネルギーの低い状態 E_1 は第一励起状態、その次は第二励起状態・・・となる。ハミルトニアン演算子 H は

$$H = T^{Elec} + V^{Elec} + T^{Nucl} + V^{Nucl} + V^{Elec-Nucl} \quad (2)$$

と記述される。 T は運動エネルギー演算子、 V はポテンシャルエネルギー演算子である。 V^{Elec} は電子間反発エネルギー演算子、 V^{Nucl} は核間反発エネルギー演算子である。 $V^{Elec-Nucl}$ は電子と原子核との相互作用エネルギー演算子で、核-電子引力エネルギー演算子である。電子と原子核の運動エネルギー演算子は、

$$T^{Elec} = \sum_i -\frac{1}{2} \Delta_i \quad (3)$$

$$T^{Nucl} = \sum_I -\frac{1}{2} \Delta_I \quad (4)$$

となる。 Δ はラプラシアン演算子である。式 3 および式 4 の Δ はそれぞれ電子と核座標に対する微分で、和は電子と原子核の数に対してとられる。式は簡単化のため、原子単位系で表現した。以下の式も同様に原子単位系を用いる。ポテンシャルエネルギー演算子は、

$$V^{Elec} = \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5)$$

$$V^{Nucl} = \sum_I \sum_{J < I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (6)$$

$$V^{Elec-Nucl} = - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (7)$$

となる。ここで \mathbf{r}_i は電子 i の座標、 \mathbf{R}_I は原子核 I の座標であり（以下で、 \mathbf{r} は電子座標、 \mathbf{R} は原子核の座標とする）、 Z_I は原子核 I の核電荷を表す。

式 1 を解くとエネルギー準位と各準位に対応する波動関数を得られるが、正面からまともに解くのはかなり難しい問題である。この困難を打開するために、幾つかの妥当な仮定を儲けて、式 1 をより単純な形に近似した表現に置き換える必要がある。式 1 を解きやすくするための知恵の第一段は、ボルン・オッペンハイマー近似である。電子の質量は原子核に比べて約 1/2000 であるので、電子の運動は原子核のそれに比べればずっと速い動きをしているはずである。すなわち、電子の状態（電子の波動関数）は、原子核が固定している状態で記述できる・・・この考えがボルン・オッペンハイマー近似である。この近似に基づき、まず分子を構成する電子について着目してみる。分子を構成する電子の波動関数を Ψ^{Elec} とすると、電子の状態のみを記述するハミルトニアン演算子 H^{Elec} 、分子系の電子のエネルギーを E^{Elec} とし、分子系の電子の **Schrödinger** 方程式は、

$$H^{Elec} \Psi^{Elec} = E^{Elec} \Psi^{Elec} \quad (8)$$

となる。式 8 はボルン・オッペンハイマー近似によって原子核の座標は固定された値をもつと仮定

しており、式 8 の方程式の変数ではない。従って、ハミルトニアン演算子 H^{Elec} は、式 2 の中で原子核の座標の微分演算子 T^{Nucl} を含まないものである。

$$H^{Elec} = T^{Elec} + V^{Elec} + V^{Nucl} + V^{Elec-Nucl} \quad (9)$$

ここで解くべき変数は、電子の座標 $\{\mathbf{r}\}$ に対してであるので、電子の波動関数 Ψ^{Elec} は電子の座標 $\{\mathbf{r}\}$ と原子核の座標 $\{\mathbf{R}\}$ の関数 $\Psi^{Elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ で、 E^{Elec} は原子核座標 \mathbf{R} の関数 $E^{Elec}(\mathbf{R})$ となる。

次に、ボルン・オッペンハイマー近似によって原子核の波動関数の記述がどうなるか考えてみる。まず式 8 が解けて $\Psi^{Elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ と $E^{Elec}(\mathbf{R})$ が得られたと仮定する。原子核の波動関数を記述するには、原子核の演算子を含む式 1 に戻る必要がある。式 2 のハミルトニアン演算子は式 9 より次のようにかける。

$$H = T^{Nucl} + V^{Nucl} + H^{Elec} \quad (10)$$

分子系の波動関数 Φ と電子の波動関数 Ψ^{Elec} との関係がまだ明らかになっていないので、まずそれを考えてみよう。ボルン・オッペンハイマー近似は、電子の運動は原子核の運動に対して独立していることを仮定するものである。分子系の波動関数 Φ に対して、分子を構成する電子の波動関数 Ψ^{Elec} と原子核の波動関数 Ψ^{Nuc} がそれぞれ独立していることを意味する。これを言い換えると、ボルン・オッペンハイマー近似は波動関数 Φ が

$$\Phi = \Psi^{Elec} \times \Psi^{Nuc} \quad (11)$$

と表現できることを保証する近似である（式 11 の \times 記号は厳密には正しくないが、単純な積で表現できると考えてさしつかえない）。式 10・11 より、式 1 は式 8 を用いて、

$$(T^{Nucl} + E^{Elec}(\mathbf{R}))\Phi = E\Phi \quad (12)$$

となる。式 12 の $T^{Nucl}\Phi$ に着目すると、 Φ に含まれる Ψ^{Elec} は核座標 \mathbf{R} の関数なので、 T^{Nucl} に含まれる原子核座標に対するラプラシアン演算子 Δ が Φ が作用すると、 $\Delta\Phi$ は次のように展開される。

$$\Delta\Phi = \Psi^{Elec}(\Delta\Psi^{Nuc}) + (\Delta\Psi^{Elec})\Psi^{Nuc} + 2(\nabla\Psi^{Elec}) \cdot (\nabla\Psi^{Nuc}) \quad (13)$$

∇ は核座標に対する 1 次微分のベクトル演算子（ナブラ）である。式 13 の右辺第 2・3 項は、電子の波動関数 Ψ^{Elec} の原子核座標に対する微分が含まれており、右辺第 1 項に比べると小さい寄与となる（ Ψ^{Elec} の微分で大きく効くのは電子座標である）。ボルン・オッペンハイマー近似では更なる単純化のため、 Ψ^{Elec} の核座標に対する微分の項を無視することを要請する（これらの項を無視しない近似は断熱近似と呼ばれる）。

すると式 12 は、

$$(T^{Nucl} + E^{Elec}(\mathbf{R}))\Psi^{Nuc} = E\Psi^{Nuc} \quad (14)$$

となる。電子のエネルギー $E^{Elec}(\mathbf{R})$ は原子核のポテンシャルエネルギー演算子となっていることがわかる。従って $E^{Elec}(\mathbf{R})$ が判れば、 Ψ^{Nuc} が求まり、原子核の運動が記述できる。 $E^{Elec}(\mathbf{R})$ を核座標で微分すれば原子核に作用する力が求められ、分子の構造最適化に利用できる。また、分子の振動・回転運動・並進運動も $E^{Elec}(\mathbf{R})$ から求めることができる。さらに、原子核の運動を単純な古典力学的な運動に近似すれば、原子核の運動はより簡単な問題に帰着できる。

以上、ボルン・オッペンハイマー近似によって、漠然としていた式 1 が電子の波動関数を記述する式 8 と、式 8 から得られる原子核のポテンシャルエネルギーを利用した原子核の方程式、式 14 に分離できることがわかった。分子系の波動関数を求める一番の仕事は、電子の Schrödinger 方程式を解くということになる。結論から言えば、分子軌道法とは式 8 を解くための理論である。以下では電子の Schrödinger 方程式のみ着目するので、式 8 の電子を表す上付きの Elec を省略する。

$$H\Psi = E\Psi \quad (8')$$

さて、これまでの議論では完全に無視していたが、電子にはスピンという自由度があり、空間座標 \mathbf{r} の他にスピン座標 ω がある。電子はスピン $S=1/2$ のため 2 つの状態をもち、いわゆる上向き \uparrow (α スピン) と下向き \downarrow (β スピン) の状態として喩えられる（実際に上向き下向きが存在しているわけでは

い)。スピン座標を含めた電子の座標を $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$ とする。 N 個からなる電子の分子系であれば、 Ψ は N 個の電子の座標の関数である：

$$\Psi = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots \mathbf{x}_N) \quad (15)$$

多電子系の電子の波動関数（電子状態）にはパウリの排他原理という厳しい掟がある。これは全く同じ量子数（スピンもその1つ）をもつ電子（広くはフェルミ粒子）が2つ以上存在できないという自然界の要請（基本原理）である。この原理を認めると、 Ψ の2粒子を入れ替えると状態の符号が変わる（位相が変わる）ことが導かれる：

$$\Psi(\cdots \mathbf{x}_i \cdots \mathbf{x}_j \cdots) = -\Psi(\cdots \mathbf{x}_j \cdots \mathbf{x}_i \cdots) \quad (16)$$

細かい話だが、 Ψ に求められる条件はもう1つある。 Ψ は電子の波動関数である。波動関数の解釈として、 $|\Psi|^2$ は電子の存在する確率密度とならなければならない。従って、分子系に N 個の電子があるとすれば、

$$\int |\Psi|^2 d\mathbf{x} = N \quad (17)$$

が成立する必要がある。これは Ψ に対する規格化定数に関する制限である（解説書によっては波動関数 Ψ を規格化して、後に述べる電子密度という量で電子数を合わせる場合もある）。

Ψ はこれまで一般的な関数として考えてきたが、次にこの Ψ をなんらかの関数を使って展開表現することを試みる。 Ψ を表現する方法は恐らく色々な方法があると思われるが、最も単純で手取り早いのは、電子ひとつひとつの状態を表現する関数 ϕ （規格化関数）を考えることである。これは電子の配置を表すことになる。 N 個の電子があれば $\phi_1 \cdots \phi_N$ となる。そうすると、この ϕ を用いて式16の反対称化条件を満足するような関数 Ψ をどうやったら考えられるのか？という疑問が生じる。ちょうどまい具合に、身近な数学で組 $\{\phi\}$ から式16を満たすような Ψ を構築できる表現がある。すなわち、線形代数学の行列式である。

$$\Psi = A \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (18)$$

$$A = 1/\sqrt{(N-1)!} \quad (19)$$

規格化因子 A は式17を満たすようにとられる（以下で規格化因子の表示は省略する）。行列式の性質から式18が式16を満たすことは明らかである。式18はスレーター行列式と呼ばれる。さて、スレーター行列式は、電子の波動関数に要請される性質(式16)を満たすことは判った。しかし、式8を直接解いたわけではない。それでは式8はどうやって解くのかという疑問がでてくる。これはズバリ、“変分原理”を利用する。

式18で用意したスレーター行列式 Ψ は、式8から直接導かれたわけではなく、電子の波動関数の性質が満たせるよう、こちらで勝手に用意したものである。このような関数は、試行関数と呼ばれる。スレーター行列式 Ψ があれば、式8から、

$$E(\Psi) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (20)$$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \Psi^* H \Psi d\mathbf{x} \quad (21)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi d\mathbf{x} \quad (22)$$

によって、分子系のエネルギー $E(\Psi)$ を評価ことができる。エネルギー $E(\Psi)$ は、関数 Ψ の関数であるので汎関数と呼ばれる量である。もちろん、これは式8を直接解いたものではないので、厳密解のエネルギー E に一致する保証はなにもない。そこで変分原理の出番となる。式8が厳密に解かれて、厳密解の波動関数を Ψ^{true} と厳密解のエネルギー E^{true} が求まっていると仮定する。変分原理によれば、分子系のエネルギーが最も低くなる”基底状態”に対して、必ず、

$$E(\Psi) \geq E^{\text{true}} \quad (23)$$

となる。そして、 $E(\Psi) = E^{\text{true}}$ となるのは $\Psi = \Psi^{\text{true}}$ の時である。これが変分原理の内容である。このことより、最もエネルギーが低くなる Ψ を見つけることは真のエネルギーを見つける作業と等価である。 Ψ をあれこれ試して、もし最も低いエネルギーを見つけたならば、その Ψ はまさに基底状態における真の波動関数 Ψ^{true} となる。つまり、電子

の Schrödinger 方程式、式 8 を解いたことと同じである。言い換えると、 Ψ を探すには、

$$\delta E \equiv \frac{\partial E(\Psi)}{\partial \Psi} = 0 \quad (24)$$

によって、 $E(\Psi)$ の極値となる Ψ を見つければよいということになる。つまり分子軌道法では、式 8 を真っ正面から解くことはせずに、試行関数としてスレーター行列式 Ψ を用意し、変分原理からエネルギーの低いを探すという計算、式 24 を行い、Schrödinger 方程式を満たす波動関数を見つけようという方針をとるのである。ここで、式 24 では変分原理によって分子系の最も安定な状態

(基底状態)を見つける、ということに注意されたい。つまり、この計算では励起状態の波動関数は求められない。では、励起状態を求めるにはどうすればよいのか？これも可能である。式 8 は式 1 同様に固有方程式であり、これを厳密に解いて得られるエネルギー固有値に対応する波動関数

(固有関数)は完全系をなしてお互いに直交していることが数学的に保証されている。この数学的事実を利用する。まず変分原理を使って基底状態の波動関数 Ψ_0 を求める。次に第一励起状態 Ψ_1 の試行関数を用意する。 Ψ_0 と Ψ_1 が直交するという条件の下で、エネルギーの変分(式 24)から Ψ_1 を決めると、第 1 励起状態の Ψ_1 と $E_1 \geq E_0$ となるエネルギー E_1 が求まる (これは基底状態を見つけるための“変分原理”の操作ではない)。さらに上の励起状態も同様に順々に求められる。一方、式 1 を真正面から解けば、基底状態だけでなく励起状態の波動関数も同時に求まることに注意されたい。

ちなみに、ここで述べた“変分原理”は“原理”と書いているので、パウリの排他律のような物理学の基本要請の 1 つのように思えるが、式 23 で示した変分原理の内容は、式 8 の Schrödinger 方程式が成立していることを認めると、数学的に証明可能である。ややこしいが、Schrödinger 方程式を認めないと証明できない。逆に、式 23 の変分原理を自然界からの要請として認めると、変分

原理から (正確には Ψ が E に対して停留値をとるという要請だけでよい) Schrödinger 方程式を導くことができる。同じような状況は、古典力学におけるモーペルテューイの最小作用の原理にも登場している。これも変分原理の 1 つである (歴史的にはコチラが先)。最小作用の原理を自然界の要請として認めると、ニュートンの運動方程式が導かれる。ニュートンの運動方程式を最初に認めると、作用量が最小 (厳密には停留) になることが数学的に証明できる。ニワトリが先かたまごが先か、物理学とはまさに哲学である。

こうして、分子系の電子の Schrödinger 方程式、式 8 を解く方法はわかった。しかしスレーター行列式 Ψ を構成する関数 ϕ の実態を記していないので、このままでは具体的な計算は進められない。そこで、関数 ϕ の表現方法を考える。式 18 の関数 ϕ_i は空間座標とスピン座標を含んでいるので、次のように ϕ は書ける。

$$\phi_i(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \quad (25)$$

$$\phi_{i+1}(\mathbf{x}) = \psi_{i+1}(\mathbf{r})\beta(\omega) \quad (26)$$

$\psi_i(\mathbf{r})$ は関数 ϕ の空間座標に関する電子状態の関数である。関数 ϕ は スピン軌道 と呼ばれる。パウリの排他律から、同じ空間座標関数 ψ をもち、異なったスピン座標をもつ状態も存在できる。偶数個の電子からなる分子系であれば、

$$\phi_i(\mathbf{x}) = \psi_{i/2}(\mathbf{r})\alpha(\omega) \quad (27)$$

$$\phi_{i+1}(\mathbf{x}) = \psi_{i/2}(\mathbf{r})\beta(\omega) \quad (28)$$

とう表現も可能である (スレーター行列式で反対称化条件を満たす)。これはスピンをもたない閉殻分子における制限表現 (閉殻系) と呼ばれ、同じ空間座標関数に α スピンと β スピンが両方入る。一方、式 25・26 は非制限表現と呼ばれる。

空間座標関数 ψ は分子中の電子の空間分布状態を表すので、これを分子軌道と呼ぶ (なぜ分子軌道と呼ぶのかは後でもう少し詳しくわかる)。分子軌道とは言っても分子全体の波動関数 Ψ ではないことに注意されたい。

さて、式 8 の試行関数であるが、通常、具体的

な ψ の関数系を直ちに着想することはまず不可能である。なので、 ψ を表す別の表現を用意する必要がある。一般に、完全系をなす基底関数 $\{\chi_i; i = 1, 2, \dots, \infty\}$ があれば、任意の関数を線形結合で展開できる。ということで、 ψ_i は、基底関数 χ で次のように展開できる。

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{\infty} C_{ki} \chi_k \quad (29)$$

C_{ik} は ψ_i の展開係数である。完全系をなす基底関数は色々な関数が知られているので（それこそ無限にある）、適当な完全系を用意して、式 25 で分子軌道 ψ_i を展開し、スレーター行列式（式 18）を構築し、式 20・21 から式 24 より変分方程式を解けばよい。しかし、それは意味のない作業である。その理由は、まず、そもそも完全系を張る基底関数は数が無限にあるので、実際に解くことに無理がある。次に、適当な完全系を基底関数としたスレーター行列式は、式 8 の試行関数として良いものかどうか判断できない。つまり、基底関数を用意し、がんばって式 24 を解いても真の Ψ に近づく保証が全くない。つまり、真の Ψ に近づけるよう、こちらで良さそうな基底関数（つまり良い試行関数としての Ψ ）を予め考えておかなければならない。分子中の電子の状態を表現するよい基底関数はどんなものがあるのだろうか？ 原子には原子種に固有の原子軌道(AO)がある。例えば、孤立した炭素原子は 1s 軌道、2s 軌道、2p 軌道に電子が詰まっていて、3s 軌道から上の軌道にはほとんど電子が詰まっていないだろう。また、分子中の電子はそれぞれの原子に主に局在していて、分子から遠く離れた場所にはほとんど存在していないはずである。また、ベンゼンなどの環状分子では価電子が共鳴しているような状態で存在していることもあろう……。このように考えると、分子中の電子は、孤立した原子における原子軌道の表現から極端に大きく離れていないはずである。ということは、分子軌道 ψ_i を表現する基底関数 χ としては、各原子の原子軌道を利用するのがよさそ

うである。つまり分子軌道 ψ_i を表現するのに、分子中の各原子の原子軌道を基底関数として利用する。この考えは LCAO (liner combination of atomic orbital) 法と呼ばれる。分子中の原子の原子軌道の数 M 個とすると（これは電子数 N と一致しなくてよいが、通常は $M > N$ となるようにとる）、

$$\psi_i = \sum_{k=1}^M C_{ki} \chi_k \quad (30)$$

となる。関数系 $\{\chi_k\}$ は規格化されたものを用意するが、もはや完全系を保証していないので、式 30 は ψ_i に対する近似展開である。原子軌道 χ_k の中心座標は分子を構成する各原子の原子の中心座標であり、異なった中心の関数から構成される。さて次に原子軌道 χ_k の具体的な関数の候補を考える。候補としては、簡単なモデルでの Schrödinger 方程式の解として関数型があらかじめ判っているものがよいだろう。しかし、分子の官能基などのグループ単位では解析解はまず見つからない。

Schrödinger 方程式が解析的に解けるのは、孤立した水素原子 H やヘリウムイオン He^+ のような水素様原子だけである（他にも水素分子イオンなど 1 電子の分子の場合、解析解が得られる場合がある）。各原子の原子軌道には、この水素様原子の原子軌道を利用するのがよさそうである。水素様原子の場合、動径方向はラゲール関数、角度方向は球面調和関数となる。ラゲール関数はそのままではかなり複雑なので近似的な関数としてスレーター関数 $r^a e^{-b r}$ が用いられる。従って、各原子の原子軌道 χ_k をスレーター関数と球面調和関数から構築し、それを線形結合すればそこそよさそうな分子軌道 ψ_i を用意できる（真の Ψ に近い試行関数が用意できる）。ところが数値計算上の問題でこれは実践投入できない。スレーター関数はラゲール関数に比べるとかなり簡単な関数になっているが、指数関数の指数が e^{-r} と距離 r の 1 次になっている。 e^{-r} を含む基底関数の場合、式 20 の積分は数式が複雑になり計算負荷がかかることが知ら

れている。一方、指数関数の部分が e^{-r^2} と距離 r の2次の関数になるガウス関数は積分計算がスレーター関数に比べると非常に計算コストが安くなる。そこで、 χ_k の動径方向はガウス関数を使うことが計算コストの点で有利である（ちなみにスレーター関数を使うソフトウェアも世の中には存在する）。ただし、ガウス関数とスレーター関数では関数の振る舞いが違うので、スレーター関数の振る舞いに近づくよう、複数のガウス関数 g の線形結合で χ_k を近似する表現がとられる。

$$\chi_k = \sum_{l=1}^L d_{lk} g_l \quad (31)$$

$$g_l = c (x_l - x_k^0)^\lambda (y_l - y_k^0)^\mu (z_l - z_k^0)^\nu e^{-A|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|^2} \quad (32)$$

d_{lk} は g_l の展開係数で、 c は規格化定数、 A はガウス関数の指数、 $\mathbf{r}_0 = (x_k^0, y_k^0, z_k^0)$ は基底関数 χ_k の中心座標である。s軌道では $\lambda = \mu = \nu = 0$ となり、p軌道では λ, μ, ν のいずれかが1となる。これが $p_x \cdot p_y \cdot p_z$ 軌道となる。1s・2s・3sと軌道が大きくなるにつれて、式32の係数 A が小さくなっていく（ガウス関数が広がる）。これらの数値は原子種に依存する。さて、ガウス関数 g_l と展開係数 d_{lk} は原子種によって最適化されたものがあらかじめ用意される。ガウス関数 g_l と展開係数 d_{lk} の決め方は、例えば、原子種ごとに動径方向のスレーター関数をガウス関数で最適にフィットさせたり、あるいはクーロンポテンシャル計算からガウス関数をフィットさせる方法などがある。このような基底関数 χ は量子化学研究者の多大な努力によって現在、数多く提供されており、STO-3G・3-21G・6-31G**などの記号で使われている。例えば、STO-3Gでは1つの原子軌道 χ をガウス関数3つで展開する（式31の展開が3つ）。各原子で展開する原子軌道 χ の数であるが（式30では合計 M 個とした）、水素原子ではSTO-3Gの場合、1s軌道が1つ。3-21Gでは1s軌道が2つ。6-31G**では1s軌道が2つにp軌道が1つとなる（もちろんそれぞれの原子軌道は、式31により複数のガウス

関数で展開される）。 ψ は分子上のすべての原子に対して展開された原子軌道の線形結合から構築されているので、原子軌道を越えた分子のための軌道（分子軌道）と呼ばれる。原子上に展開する基底関数の数が多くなればなるほど、基底関数のとりうる自由度が大きくなり、その原子の電子の状態をより精密に描写できることとなる。もちろん、基底関数の数が多くなれば計算コストは増加する。なお、分子軌道という概念は、これまでの議論から判るように、数学的な解法のために便宜的に導入されたものである。分子軌道が実際に存在するわけではないことに注意されたい。

これで、式30の基底関数 χ_k は分子系で最初から定まった関数を用意できることがわかった。結局、分子軌道 ψ_i で未定となっているのは展開係数 C_{ki} である。これを求めることが、電子のSchrödinger方程式（式8）と解くことに相当する。展開係数 C_{ki} は変分、式24より求める。すると一緒にエネルギー E も求まる（基底状態のエネルギーである）。これで、電子のSchrödinger方程式（式8）を解くための具体的な理論展開の準備は整った。あと残されているのは、展開係数 C_{ki} を解く方程式を導くことである。

ここで話は戻って、今一度、スレーター行列式 Ψ （式18）を振り返ってみる。これまで話を完全にスルーしてきたが、式18での Ψ は1つの関数系 ϕ からなるスレーター行列式である。このことに何か疑問が起きないだろうか？ 実は複数の異なった関数系 ϕ' からなるスレーター行列式の線形結合 $\Psi = c_0\Psi_0 + c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots$ もまた反対称化条件、式16を満たしている。従って、このようなスレーター行列式の線形結合を波動関数 Ψ の試行関数して用意するのは悪くない。悪くないどころか、1つのスレーター行列式よりも自由度の高い試行関数であるので、これはかなりよい考えである。しかしスレーター行列式が1つの場合に比べて、明らかに計算が複雑になる。最初はまず、スレーター行列式1つで近似する場合を調べるべきであ

ろう。1つのスレーター行列式だけで波動関数を近似する方法を Hartree-Fock 近似と呼ばれる。Hartree-Fock 近似で電子の Schrödinger 方程式 (式 8) と解く理論を Hartree-Fock 理論と呼ぶ。ここまで、式 1 を解くために様々な近似 (簡単化の試み) を入れてきたが、いくつ近似を入れたか振り返ってみるとよいであろう。ではいよいよ、Hartree-Fock 近似における展開係数 C_{ki} を決める方程式を紹介する。

以下の議論では、電子の数が偶数 N である閉殻系 (式 27・28) だけに焦点を絞る。閉殻系の場合、波動関数 Ψ は空間関数 ψ とスピン関数 ω を用いてスレーター行列式で次のようになる。

Ψ

$$= \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1), \psi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1), & \cdots & \psi_{N/2}(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N)\alpha(\omega_N), \psi_1(\mathbf{r}_N)\beta(\omega_N) & \cdots & \psi_{N/2}(\mathbf{r}_N)\beta(\omega_N) \end{vmatrix} \quad (33)$$

式 33 を式 20 に代入してエネルギー E を求めると、長い計算の後に次の式が導かれる：

$$E = 2 \sum_{p=1}^{N/2} (p|h|p) \quad (34)$$

$$+ \sum_{p,q}^{N/2} \{2(pp|qq) - (pq|qp)\} + V^{Nucl}$$

$$h = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (35)$$

$$h_{pp} \equiv (p|h|p) = \int \psi_p^*(\mathbf{r}) h \psi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (36)$$

$(pp|qq)$

$$= \int \psi_p^*(\mathbf{r}_1)\psi_p(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_q^*(\mathbf{r}_2)\psi_q(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (37)$$

$(pq|qp)$

$$= \int \psi_p^*(\mathbf{r}_1)\psi_q(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_q^*(\mathbf{r}_2)\psi_p(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (38)$$

となる。以下、 V^{Nucl} は E に対する定数値を付けるだけなので、 V^{Nucl} を省略することにする。ここで変分原理 (式 23) E は分子軌道 ψ の関数となっており、最小 (極値) になる E を見つけるには、分子軌道 ψ に対する変分がゼロになることが要求される：

$$\delta E(\psi) \equiv E(\psi + \delta\psi) - E(\psi) = 0 \quad (39)$$

この計算は、これもまたかなり長い計算の後、次のようなコンパクトな結果が導かれる：

$$F \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (40)$$

$$F = h + \sum_{p=1}^{N/2} (2J_p - K_p) \quad (41)$$

$$J_p(\mathbf{r}_1) = \int \psi_p^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_p(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (42)$$

$$K_p(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) = \psi_p(\mathbf{r}_1) \int \psi_p^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (43)$$

F は Fock 演算子、 J_p と K_p はそれぞれクーロン演算子と交換演算子と呼ばれる。式 40 は分子軌道 ψ_i に関する固有値方程式となっている。 ε_i は、固有値方程式を解いて得られた分子軌道 ψ_i に対する固有値、これはエネルギーの単位をもっている、 ε_i は分子軌道 ψ_i に対する軌道エネルギーと呼ばれる。 ε_i を用いると

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} (h_{ii} + \varepsilon_i) \quad (44)$$

となる。さて分子軌道 ψ_i は式 30 によって基底関数 χ_k で展開されており、展開係数 C_{ki} は式 40 の固有方程式を解いて求めたいわけである。そこで、式 30 を式 40 に代入して整理すると、

$$\sum_{q=1}^M (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (p = 1, 2, \dots, M) \quad (45)$$

$$F_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{r})^* F(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (46)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{r})^* \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (47)$$

となる。式 45 は Roothaan 方程式と呼ばれる固

有方程式である。 F_{pq} はFock行列要素、 S_{pq} は重なり積分行列要素と呼ぶ(基底関数 χ として原子軌道を選んだ場合、一般に全ては直交していない)。この式45は、実態のある基底関数 χ を含んだ表現であるので、あとはこの式を直接計算で解くだけである。式46・47を計算するのに、面倒な積分計算を多数含むことは容易に理解できよう。しかも展開係数 C_{qi} は方程式の中で入れ子構造になっているのでそのままでは解けず、初期推量の C_{qi} を与えて自己無撞着に繰り返し解く必要がある。通常は計算機に計算を頼らざる終えない。具体的な積分計算や C_{qi} を求める解法に技法がたくさんあるが、ここではそれらについては触れないことにする。また、式34~47までは結果だけをリストしたが、これらの式は元の式に直接代入して面倒な式展開や座標変換を行った後に導くことができる。しかし、第2量子化を利用するとよりエレガントに導出できることをここに記しておきたい。

さて、式45を計算機などを使って解けたとしよう。式45はM個の基底関数の線形方程式から成り立っているので、この固有値問題を解くと、M個の分子軌道の組 ψ_i とそれに対応する軌道エネルギー ε_i が得られる。基底関数の数Mは必ず電子の数Nよりも多い数が取られる。式44より、 h_{ii} と軌道エネルギー ε_i からエネルギー E が求められる。 h_{ii} の項はここでは既に決まった値であるので特に問題はない。一方、軌道エネルギー ε_i はM個あるので、どの軌道エネルギー ε_i を使って和をとればよいのか疑問が生じる。その疑問に答えるには、これまでの計算操作の目的は、変分原理、式23に従ってエネルギーの最も低い状態の波動関数を求めていたことを思い出す必要がある。では、式44で採用する軌道エネルギー ε_i をどのようにとると、最も低いエネルギー E_0 が得られるのだろうか？ここでパウリの排他律の再登場である。この基本原理に従うと、軌道エネルギー ε_i をもつ電子の空間座標には α スピン(\uparrow)・ β スピン(\downarrow)の2つの状態を1つずつだけしか入れられない

(今は閉殻系を考えているので、どちらのスピンでも軌道エネルギー ε_i は同じ値である。また、ここではスピン依存のポテンシャルエネルギー演算子が入っていないことにも注意されたい)。このことがわかれば、答えは簡単である。軌道エネルギーの低い順に α スピン(\uparrow)・ β スピン(\downarrow)の2つを詰めていけばいい。従って、電子の数が偶数個である閉殻系では図1にあるように、軌道エネルギー ε_i が低い順に電子を2つずつ詰めていき、N番目の分子軌道 $\psi_{N/2}$ の軌道エネルギー $\varepsilon_{N/2}$ まで取ればよい。そうすると E は最低エネルギーとなり、そのような軌道エネルギー ε_i に対する分子軌道の組 $\{\psi_i\}$ からスレーター行列式による波動関数 Ψ も構築できる。ところで、もし電子がパウリの排他律に従わなかったらどうなるだろうか？一番、軌道エネルギーの低い ε_1 だけに全部の電子が入る？いやその前に、スレーター行列式を満たす必要がないのでこんなに複雑な計算も必要なくなるかもしれない。いや、それどころか、あらゆる物質の振る舞いが全く変わってしまい、この宇宙はまるで違うものになり、我々は存在してないに違いない。そう考えると、パウリの排他律という存在が電子の挙動に非常に大きな制限を与えているのか想像がつくだろう。

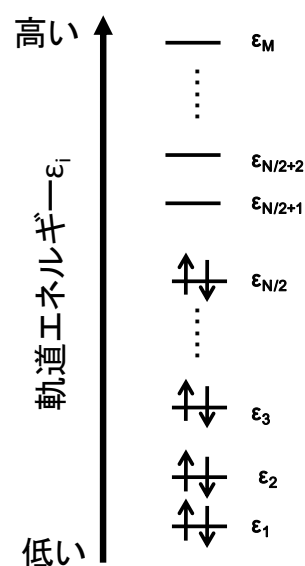


図1 エネルギー準位

以上で、分子軌道法による Hartree-Fock 近似での電子の波動関数の導出方法(Hartree-Fock 計算)を紹介した。この Hartree-Fock 近似での電子の波動関数から更によい波動関数を求めることも可能である。図 1 のような電子の配置から Hartree-Fock 近似におけるスレーター行列式 Ψ_0 を作成した。図 1 とは違う電子配置を考えて、別のスレーター行列 Ψ_1 を作ることもできる。例えば、図 1 の軌道エネルギー $\varepsilon_{N/2}$ に配置された α スピン(\uparrow)と β スピン(\downarrow)を 1 つ上のエネルギー準位 $\varepsilon_{N/2+1}$ に入れた電子配置からなるスレーター行列 Ψ_1 を作る(このような状態は、励起状態の試行関数として悪くない)。もちろん、スレーター行列 Ψ_1 のエネルギー E はスレーター行列 Ψ_0 よりも高くなる。では、その線形結合を取って新しい試行関数 $\Psi = c_0\Psi_0 + c_1\Psi_1$ を作り、 Ψ_0 よりも低くなるエネルギーを求めたらどうだろうか?このような考えを発展させたのは配置間相互作用と呼ばれ、Hartree-Fock 近似を越えた理論 (Post Hartree-Fock 近似)となる。また、式 41 を見るとわかるように、Hartree-Fock 近似における電子間反発演算子 $V^{Elec} = \sum_i \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$ の影響は、ある電子に対してそれ以外の電子からの積分値となっている。即ち、ある電子から見ると、他の電子からのクーロン反発相互作用は”平均的な場 v ”として組み込まれており、 V^{Elec} の影響を全て考慮しているわけではない。そこで、 V^{Elec} と”平均的な場 v ”の差に対するポテンシャル演算子 $v \equiv V^{Elec} - v$ を作り、Hartree-Fock 近似での電子の波動関数(スレーター行列 Ψ_0)より、 v の影響を摂動論で評価する理論もある。これは Møller-Plesset 摂動理論と呼ばれている。これも Post-Hartree-Fock 近似である。その他、結合クラスター理論・多配置自己無撞着理論など、Hartree-Fock 近似を越える精度の高い理論が多数ある。Post Hartree-Fock 理論の詳しい解説は文献[5,6]を参考にされたい。

3. 分子軌道法による部分電荷計算

分子中の原子の電荷を知ることは、立体構造や化学反応などの分子物性を知る上でたいへん重要である。分子中の各原子がもつ電荷量を、部分電荷という。なぜ“部分電荷”と呼ぶかと言えば、分子全体の電荷に対して、各原子(部分)への電荷なので、部分電荷である。さて、この部分電荷であるが、部分電荷そのものは量子力学的に直接観測可能な量ではない(オブザーバブルではない)。このことから、部分電荷を評価する方法には任意性がある。つまり評価方法はどんなのであっても、どれが正しいか悪いかという絶対的な判断はできない。好き勝手に選んだらよい。……とは言うものの、もちろん求めた部分電荷は、定性的な化学量論や実験で得られる物性値とできるだけ矛盾のない値であることが求められる。そういう意味で、部分電荷の評価方法に対して、善し悪しというのは判断はできそうであるし、分子の構造形態によって方法論の得手不得手というのもありそうである。そういう訳であるから、分子中の各原子に電荷を割り振る上手い方法を編み出さなければならぬ。分子軌道法では原子の原子核の電荷は固定して考えているので、問題になるのは電子のほうである。電子の情報は全て波動関数に入っている。分子軌道計算で得られた電子の波動関数は、各原子の原子軌道(基底関数)の線形結合である分子軌道から構築されているので、分子全体に波動関数が広がっている。波動関数の中で原子に対する区切りはない。区切りがないので、何かしらの知恵を使って区切るしかない。電子の波動関数を各原子の領域で区切ることができたら、各原子の電子の数が求められて、部分電荷も評価できる。現在、量子化学計算における部分電荷評価方法は主に次の 4 種類である。

(タイプ 1) 基底関数を利用して、波動関数を区切る

(タイプ 2) 波動関数を利用して、波動関数を区切る

(タイプ 3) 静電ポテンシャルを利用して、波動関数を区切る

(タイプ 4) 直交化基底関数を利用して、波動関数を区切る

本節では、分子軌道法におけるこれらの部分電荷計算の評価方法を解説する。

3.1. 基底関数を利用して波動関数を区切る

分子系の電子の Schrödinger 方程式 (式 8) を解いて得られた電子の波動関数 Ψ とする。量子力学における波動関数の解釈から、 $|\Psi|^2 d\mathbf{x}$ は無限小体積素 $d\mathbf{x}$ に存在する分子中の電子が存在する確率である。従って、分子の電子の数を N とすれば、 $\int |\Psi|^2 d\mathbf{x} = N$ が成り立つ。ここで、分子が閉殻系で N 個 (偶数) の電子からなるとし、電子の波動関数 Ψ を Hartree-Fock 近似による表現 (式 33) とすると、式 17 は次のように分子軌道で表現できる。

$$\int \sum_{i=1}^{N/2} 2|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = N \quad (48)$$

ψ_i は分子軌道である。ここで

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N/2} 2|\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (49)$$

とおくと、

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (50)$$

となる。 $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ は無限小体積要素 $d\mathbf{r}$ に存在する電子の数になるので、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子密度と呼ばれる。式 48~49 の左辺に 2 が付いているのは α スピン・ β スピンの両方を考慮したためである。式 48 をみると、 $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ はエネルギー ϵ_i をもつ電子が無限小体積要素 $d\mathbf{r}$ 内に存在する確率と解釈することができる。もちろん分子軌道は、波動関数そのものではないので量子力学的な確率的解釈の表現ではない。しかしこのように式を変形をして眺めていると、Hartree-Fock 近似において、分子軌道の 2 乗 $|\psi_i|^2$ は電子の存在する確率密度として解釈できることがわかる。式 29 を式 49 に代入し、

分子軌道 ψ_i の基底関数での展開すると、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, \beta=1}^M D_{\alpha\beta} \chi_{\alpha} \chi_{\beta}^* \quad (51)$$

$$D_{\alpha\beta} = 2 \sum_{i=1}^N C_{\alpha i} C_{\beta i}^* \quad (52)$$

$D_{\alpha\beta}$ は密度行列 \mathbf{D} の行列要素と呼ばれる。式 51 を式 50 に入れると、

$$\begin{aligned} \text{分子の電子数 } N &= \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\alpha, \beta=1}^M D_{\alpha\beta} S_{\beta\alpha} \end{aligned} \quad (53)$$

$$S_{\beta\alpha} = \int \chi_{\beta}(\mathbf{r})^* \chi_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (54)$$

となる。式 54 は式 47 と同じく、重なり積分行列 \mathbf{S} である。重なり積分行列 \mathbf{S} の随伴行列 (行列要素を転置して複素共役をとった行列) \mathbf{S}^\dagger は \mathbf{S} に等しくなるので \mathbf{S} はエルミート行列である。式 53 をさらに変形すると、

$$N = \sum_{\alpha, \beta=1}^M D_{\alpha\beta} S_{\beta\alpha} = \sum_{\alpha} (\mathbf{DS})_{\alpha\alpha} \quad (55)$$

となる。和は基底関数 (原子軌道) に対してとっていることに注意されたい。式 55 より、行列積 \mathbf{DS} の対角成分 $(\mathbf{DS})_{\alpha\alpha}$ は、基底関数 χ_{α} に存在する電子の数と解釈することができる (この式から基底関数 χ_{α} に属する電子数が決まったのではなく、式を眺めてこちらのご都合により勝手に解釈した、ということに注意されたい)。これはまさに基底関数を利用した波動関数 Ψ の区切り方法である。さらに各原子上の電子の電荷 q_A を求めるには、原子に属する基底関数に対して和をとればよい (基底関数 χ は、各原子に対してそれぞれ幾つかとっていることを思い出して欲しい)。分子中の原子 A に属する電子の数は、

$$q_A = \sum_{\alpha \in A} (\mathbf{DS})_{\alpha\alpha} \quad (56)$$

となる。原子核の電荷を Z_A とすれば、原子 A の部分電荷 Q_A は、

$$Q_A = Z_A - q_A \quad (57)$$

で求められる。 q_A は電子の数として評価されるので正値である。一方、電子の電荷は負値をとるので式 57 の右辺第二項でマイナスの符号が生じる。このような基底関数を利用した波動関数の区切り方法による部分電荷評価は Mulliken (マリケン) ポピュレーション解析[8]と呼ばれる。Mulliken ポピュレーション解析による原子の部分電荷を Mulliken 電荷と呼ぶ。Mulliken 電荷は密度行列からただちに求まるので、最も計算の速い部分電荷評価方法である。

3.2. 波動関数を利用して波動関数を区切る

電子の波動関数 Ψ は分子軌道やさらに基底関数の関数になっているが、それらを露わに出さず、波動関数 Ψ だけから電荷を評価する方法がある。このタイプの部分電荷評価方法のひとつに、Bader による Atom in Molecules(AIM) [9]がある。これは筆者が知る限り、電荷評価方法論として美しく、電荷の分割方法が合理的で納得のいくものである。タイプ 2 の部分電荷評価方法の例として AIM の概略を紹介する。式 49 で定義した電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、Hartree-Fock 近似によって解かれた電子状態の波動関数 Ψ に対してであったが、Hartree-Fock 近似以外の場合も含めた一般的な電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N d\omega_1 \quad (58)$$

と定義できる。こうすると、 $\rho(\mathbf{r}_1)$ は座標 \mathbf{r}_1 における電子密度(単位体積あたりに電子の存在する数)となる。電子はどれも同等である(スレーター行列式の特性からもわかる)ので添え字 1 は省略することができる。もちろん式 58 に Hartree-Fock 近似の波動関数を代入すると式 49 が得られる。

電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は電子の存在する密度であるので、原子の部分電荷を評価するということは、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の作る曲面に対して原子ごとの領域を定義することになる。そこで、分子上で電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の

作る曲面を考えてみる。分子上のそれぞれの原子核で $\rho(\mathbf{r})$ が極大値をとることを理解することは難しくない。なぜならば電子の電荷は負の値をもつので、正の電荷をもつ原子核上に対し、電子密度は強く引きつけられるからである。電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の曲面は各原子の原子核中心から離れると緩やかに下がっていくハズである。この様子は $\rho(\mathbf{r})$ の勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ を見ればよい。ここで、隣接する分子中の原子 A と B を考える。原子 A からの勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ と、原子 B からの勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ はどこかでぶつかり、両者の勾配ベクトルが平行になる点が必ず存在する。この点は数学的には、

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (59)$$

と表現される。ここで、 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の曲面の法線ベクトルである。この点をさらに探していくと、原子 A と B を区切る境界が形成される。これこそ電子密度における原子 A と B の領域を区別するための境界といえよう。この考えによって、分子中の原子の電子密度の境界、すなわち原子のそれぞれの領域を明確に定義することができる。原子の領域を定義できれば部分電荷の計算は簡単である。電子 A における電子の部分電荷 q_A は

$$q_A = - \int_A \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (60)$$

で求められる(負号は電子の電荷がマイナスであるためにつけた)。ここで式 60 の積分は原子 A に属する領域のみでとる。このように AIM は、電子密度の性質だけ(これは波動関数の性質そのものである)から波動関数を区切る方法であることが理解できると思う。AIM は、原子の領域の定義が非常に明確であり、なおかつ得られる電荷情報は実験から得られる物性をよく満足することが多い。ただし、AIM の電荷が実験と合わない場合も少なからずあるので、他の評価方法より絶対的に優れた電荷評価方法であることは保証されない。また、当然のことながら、AIM の電荷は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ によるので、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を計算する精度が重要である。実際の計算では原子の境界を正確に

評価するために電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の形状解析（トポロジー解析）を精密に行わなければならないこと、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の勾配計算があることから判るように、他の部分電荷評価方法に比べて非常に計算負荷がかかる。なお、部分電荷の計算方法は任意であると本節冒頭に述べたが、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 自身は直接観測可能な量であることに注意されたい。電子密度は電子の“位置”であるので、これはオブザーバブルである。実際、分子の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ はX線結晶構造解析などから測定される。

3.3. 静電ポテンシャルを利用して波動関数を区切る

電荷が周辺に作る場を静電ポテンシャルといい、電荷同士の相互作用は静電相互作用（クーロン相互作用）と呼ばれる。静電相互作用は分子同士に働く分子相互作用の中で最も強いものである。分子間の結合や化学反応に大きく影響するので、分子の静電ポテンシャルは分子物性の中で重要な量である。量子化学計算で求めた静電ポテンシャルをうまく再現するよう、原子の部分電荷を評価するという方法がある。これがタイプ3の手法である。

分子の静電ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ （式58）から計算することができる。K個の原子をもちN個の電子から構成される分子の場合、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (61)$$

となる。 \mathbf{R}_A は原子Aの原子核座標、 Z_A は核電荷である。原子の電子数 q_A が割り当てられたとすると、その静電ポテンシャル $V'(\mathbf{r})$ は次のようになる。

$$V'(\mathbf{r}) = \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \sum_{A=1}^K \frac{q_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (62)$$

原子の部分電荷 $Q_A = Z_A - q_A$ と置けば、もちろん

$$V'(\mathbf{r}) = \sum_{A=1}^K \frac{Q_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (63)$$

となって古典力場での静電ポテンシャルそのものである。 q_A には1つの束縛条件があり、それは全

体の電子数である。

$$\sum_{A=1}^K q_A = N \quad (64)$$

q_A を決めるには、式64の束縛条件に下で差分

$$\Delta V(\mathbf{r}) = |V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})| \quad (65)$$

が最小になるように決めればよい。 $\Delta V(\mathbf{r})$ は空間全体にわたる関数であるが、 $\Delta V(\mathbf{r})$ が数値的に十分小さい値になる領域に対して考えればよい。このような領域内に対して十分多数のサンプリングを式65に行えば、原子の電子の部分電荷 q_A が求められる。ただし、サンプリングは分子表面から外側の領域で行っているため、このような電荷評価方法では、分子表面と内部に存在する原子の部分電荷の精度に差がでるという欠点がこの手法には潜在的に存在する。静電ポテンシャルを利用した部分電荷計算の例として、CHELPG (CHarges from Electrostatic Potentials using a Grid based method)がある[10]。

古典力場ではクーロン相互作用を精度よく表現することが特に重要であるので、力場作成ではこの部分電荷評価方法によって求められた電荷を参考にすることが有効である。式61から判るように、量子化学計算で得られた電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ から静電ポテンシャルを再度計算しなければならないので、そこそこ計算時間のかかる評価方法である。

3.4. 直交化基底関数を利用して波動関数を区切る

タイプ1の方法は、基底関数をそのまま利用して部分電荷を評価した。分子軌道計算では、基底関数は各原子の原子軌道を利用しているが、基底関数をそのまま利用しなければならない理由はない。そこで基底関数を変換して部分電荷を評価する方法もある。これがタイプ4の方法である。この方法を説明する前に、ここでタイプ1の電荷評価方法をもう一度、振り返ってみよう。式55に導出した式

$$N = \sum_{\alpha}^M (\mathbf{DS})_{\alpha\alpha} \quad (55)$$

より、基底関数（原子軌道）の和が分子全体の電子数 N に等しくなるという性質を利用して、各基底関数に属する電子数を $(\mathbf{DS})_{\alpha\alpha}$ と評価した。式 55 の $\sum_{\alpha}^M (\mathbf{DS})_{\alpha\alpha}$ は行列積 \mathbf{DS} の対角項の和、トレース $\text{tr}(\mathbf{DS})$ である。トレースの性質として、行列 \mathbf{A} と \mathbf{B} に対して $\text{tr}(\mathbf{AB}) = \text{tr}(\mathbf{BA})$ となる。つまり、行列積をひっくり返してもトレースは不変となる（一般に行列積は非可換 $\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}$ であるが、行列のトレースは可換であるということ）。重なり積分行列 \mathbf{S} が

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{S}^{1/2} \quad (66)$$

となる $\mathbf{S}^{1/2}$ (\mathbf{S} の平方根行列) を用意する。すると、

$$\begin{aligned} \text{tr}(\mathbf{DS}) &= \text{tr}(\mathbf{DS}^{1/2} \mathbf{S}^{1/2}) \\ &= \text{tr}(\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{DS}^{1/2}) \end{aligned} \quad (67)$$

となる。式 55 に代入すれば、

$$N = \sum_{\alpha}^M (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{DS}^{1/2})_{\alpha\alpha} = \text{tr}(\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{DS}^{1/2}) \quad (68)$$

となる。ということは Mulliken ポピュレーション解析と同じように、 $(\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{DS}^{1/2})_{\alpha\alpha}$ を基底関数 χ_{α} に属する電子数と解釈することができる。これは Löwdin ポピュレーション解析[11]と呼ばれる。 $\mathbf{S}^{1/2}$ について説明する。 $\mathbf{S}^{1/2}$ は式 66 のように自分自身の行列の積をとると、 \mathbf{S} になるというものである。実数 a であれば $a = \sqrt{a}\sqrt{a}$ となるので簡単に $a^{1/2} = \sqrt{a}$ は求まるが、 \mathbf{S} は行列なので $\mathbf{S}^{1/2}$ は単純には見つからない。 $\mathbf{S}^{1/2}$ をを見つけるには行列の対角化を利用する。実は、重なり積分行列 \mathbf{S} は正定値行列と呼ばれる特殊な行列で、対角化が可能かつその固有値 s_i が すべて正の実数 であることが数学的に保証されている。 \mathbf{S} を対角化にするユニタリー行列を \mathbf{U} とすると、

$$\mathbf{U}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} \quad (69)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{U} \mathbf{s} \mathbf{U}^{-1} \quad (70)$$

が成り立つ。ユニタリー行列 \mathbf{U} は、

$$\mathbf{U}^{\dagger} \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^{\dagger} = \mathbf{U} \mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^{-1} \mathbf{U} = \mathbf{1} \quad (71)$$

という関係を満たす行列である。 $\mathbf{1}$ は単位行列、 \mathbf{U}^{\dagger} は \mathbf{U} の随伴行列である。つまり逆行列 \mathbf{U}^{-1} は \mathbf{U}^{\dagger} となる。ここで \mathbf{s} は対角成分に固有値 s_i をもつ行列

である。固有値 s_i が平方根 $\sqrt{s_i}$ となる行列 $\mathbf{s}^{1/2}$ として、 $\mathbf{U} \mathbf{s}^{1/2} \mathbf{U}^{-1}$ を作ってみる（固有値 s_i は必ず実正数になるので、平方根 $\sqrt{s_i}$ も実正数となり $\mathbf{s}^{1/2}$ を作成できる）。すると行列の積は、

$$\begin{aligned} (\mathbf{U} \mathbf{s}^{1/2} \mathbf{U}^{-1}) (\mathbf{U} \mathbf{s}^{1/2} \mathbf{U}^{-1}) &= \mathbf{U} \mathbf{s}^{1/2} \mathbf{s}^{1/2} \mathbf{U}^{-1} \\ &= \mathbf{U} \mathbf{s} \mathbf{U}^{-1} = \mathbf{S} \end{aligned} \quad (72)$$

となる。すなわち、

$$\mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{1/2} \mathbf{U}^{-1} \quad (73)$$

である。同様に $\mathbf{S}^{1/2}$ の逆行列 $(\mathbf{S}^{1/2})^{-1}$ は、対角成分が $1/\sqrt{s_i}$ となる行列 $\mathbf{s}^{-1/2}$ を用意すると、

$$(\mathbf{S}^{1/2})^{-1} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^{-1} \quad (74)$$

となる。ということで、 $(\mathbf{S}^{1/2})^{-1}$ は、 $\mathbf{s}^{-1/2}$ にユニタリー行列をかけたものであるから、 $\mathbf{S}^{-1/2} \equiv \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^{-1}$ と表現してもいいだろう。すると、

$$(\mathbf{S}^{1/2})^{-1} = \mathbf{S}^{-1/2} \quad (75)$$

となる。また、 $\mathbf{S}^{1/2}$ の随伴行列 $(\mathbf{S}^{1/2})^{\dagger}$ は、

$$(\mathbf{S}^{1/2})^{\dagger} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^{-1} = \mathbf{S}^{1/2}$$

となり、 $\mathbf{S}^{1/2}$ もまたエルミート行列であることがわかる（ $\mathbf{s}^{-1/2}$ は実正数対角行列であるので）。このような類推で行列のべき数行列を定義すると、実数で計算していたような算術が行列にも類推して扱えることがわかり、色々とスッキリすることがわかると思う。

次に話を式 55 に戻すと、行列積のトレースの交換が不変ということであれば、

$$\mathbf{S} = \mathbf{AB} \quad (76)$$

となるような行列 \mathbf{A} と \mathbf{B} を用意すると、式 55 は、

$$N = \text{tr}(\mathbf{DS}) = \text{tr}(\mathbf{DAB}) = \text{tr}(\mathbf{BDA}) \quad (77)$$

となるので、 $(\mathbf{BDA})_{\alpha\alpha}$ を基底関数 χ_{α} に属する電子数と解釈することができる。このようなことから、行列の変換を行えば、式 55 から様々な部分電荷評価方法が生まれそうである。とはいうものの、どういう行列 \mathbf{A} と \mathbf{B} を用意したら良さそうな電荷評価になるかということを考えると、これがなかなか難しい。Löwdin ポピュレーション解析では、 $\mathbf{A} = \mathbf{B} = \mathbf{S}^{1/2}$ としたのであるが、これには先哲による深い洞察がある。これは本節の本題である基

基底関数の変換（直交化）という操作と関わっているので、まず基底関数の変換から説明しよう。

M 個の基底関数 χ を M 次の行列 \mathbf{V} を使って変換操作することを考える。変換された基底関数 χ' は

$$\chi'_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M V_{\alpha\mu} \chi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (78)$$

となる。この逆変換は、

$$\chi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^M V_{\mu\alpha}^{-1} \chi'_\mu(\mathbf{r}) \quad (79)$$

である。 $V_{\mu\alpha}^{-1}$ は行列 \mathbf{V} の逆行列要素である。基底関数の線形変換によって、重なり積分行列 \mathbf{S} を基底関数 χ' で表現すると、行列要素 $S_{\alpha\beta}$ は式 54 より、

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta} &= \int \chi_\alpha(\mathbf{r})^* \chi_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \left\{ \sum_{\mu=1}^M V_{\mu\alpha}^{-1} \chi'_\mu(\mathbf{r}) \right\}^* \left\{ \sum_{\nu=1}^M U_{\nu\beta}^{-1} \chi'_\nu(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} \quad (80) \\ &= \sum_{\mu,\nu=1}^M (V_{\mu\alpha}^{-1})^* S'_{\mu\nu} V_{\nu\beta}^{-1} \end{aligned}$$

$$S'_{\mu\nu} = \int \chi'_\mu(\mathbf{r})^* \chi'_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (81)$$

となる。 $S'_{\mu\nu}$ は基底関数 χ' での重なり積分行列 \mathbf{S} の行列要素である。式 80 は行列表現で、

$$\mathbf{S} = (\mathbf{V}^{-1})^\dagger \mathbf{S}' \mathbf{V}^{-1} \quad (82)$$

となり、その逆変換は、

$$\mathbf{S}' = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{V} \quad (83)$$

となる。行列 \mathbf{V}^\dagger は \mathbf{V} の随伴行列である。

さて、ようやくこれで基底関数変換の“道具”が整ったので、また式 55 に戻る。式 55 に式 82 を代入して、式 55 を基底関数 χ' で表現すると、

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\alpha} (\mathbf{D}\mathbf{S})_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha} (\mathbf{D}(\mathbf{V}^{-1})^\dagger \mathbf{S}' \mathbf{V}^{-1})_{\alpha\alpha} \\ &= \sum_{\alpha} (\mathbf{V}^{-1} \mathbf{D} (\mathbf{V}^{-1})^\dagger \mathbf{S}')_{\alpha\alpha} \quad (84) \end{aligned}$$

$$= \sum_{\alpha} (\mathbf{D}' \mathbf{S}')_{\alpha\alpha} \quad (85)$$

$$\mathbf{D}' = \mathbf{V}^{-1} \mathbf{D} (\mathbf{V}^{-1})^\dagger \quad (85)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{V} \mathbf{D}' \mathbf{V}^\dagger \quad (86)$$

となる。電子密度 \mathbf{D}' は式 84 における式変形によって出てきたものなので基底関数 χ' の関連がよくわからないと思われるが、実は都合よく基底関数 χ' での電子密度行列の表現となっている。なんだか煙に巻かれたような感じがするかもしれないが、キチンと導くには式 49 の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の分子軌道 ψ_i の基底関数 χ に式 79 を代入すればよい。式展開すれば、式 84 と全く同じ答えが得られる。

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha,\beta=1}^M D_{\alpha\beta} \chi_\alpha(\mathbf{r}) \chi_\beta^*(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\alpha,\beta=1}^M D'_{\alpha\beta} \chi'_\alpha(\mathbf{r}) \chi'_\beta^*(\mathbf{r}) \quad (87) \end{aligned}$$

ではいよいよ Löwdin ポピュレーション解析のキモを説明しよう。式 84 で \mathbf{S}' が単位行列 $\mathbf{1}$ となったら何が起こるのであろうか？ $\mathbf{S}' = \mathbf{1}$ ということは、式 81 より、

$$\int \chi'_\mu(\mathbf{r})^* \chi'_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\mu\nu} \quad (88)$$

即ち、基底関数 χ'_μ がお互い規格直交化していることを示している。となると、式 84 から

$$N = \sum_{\alpha=1}^M (\mathbf{D}')_{\alpha\alpha} \quad (88)$$

となる。これは電子密度行列の対角行列要素 $(\mathbf{D}')_{\alpha\alpha}$ そのものが基底関数 χ'_α の電子の数であると解釈できる。 $\mathbf{S}' = \mathbf{1}$ であれば式 83 から、

$$\mathbf{V}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{V} = \mathbf{1} \quad (89)$$

となる。これを満たす \mathbf{V} には任意性があるが、

$$\mathbf{V} = \mathbf{S}^{-1/2} \quad (90)$$

とすると、 $\mathbf{S}^{-1/2}$ はエルミート行列であるので $(\mathbf{S}^{-1/2})^\dagger = \mathbf{S}^{-1/2}$ が成立するから、式 89 を満たしていることは明らかであろう。そのとき、 \mathbf{D}' は

$$\mathbf{D}' = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{D} \mathbf{S}^{1/2} \quad (91)$$

となる。つまり、式 88 は……

$$N = \sum_{\alpha=1}^M (\mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{D} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}})_{\alpha\alpha} \quad (92)$$

これはまさに Löwdin ポピュレーション解析、式 68 である。つまり、Löwdin ポピュレーション解析とは、基底関数 χ を変換行列 $\mathbf{S}^{-1/2}$ を使って直交

化した基底関数 χ' （これを Löwdin の対称直交化という）に対する電荷評価ということになる。

さて、Löwdin ポピュレーション解析は Mulliken ポピュレーション解析に比べてどういう違いがあるのか比べてみよう。数式上の違いは、基底関数上にある電子の数の解釈が $(\mathbf{D}')_{\alpha\alpha}$ (Löwdin)か、 $(\mathbf{DS})_{\alpha\alpha}$ (Mulliken)かである。Mulliken ポピュレーション解析の場合、 $(\mathbf{DS})_{\alpha\alpha}$ には \mathbf{D} の非対角項と積分行列 \mathbf{S} の非対角項の積が混じってしまう。

$$(\mathbf{DS})_{\alpha\alpha} = D_{\alpha\alpha}S_{\alpha\alpha} + \sum_{i \neq \alpha} D_{\alpha i}S_{i\alpha} \quad (93)$$

対角項 $D_{\alpha\alpha}S_{\alpha\alpha}$ が正値であったとしても、非対角項、 $D_{\alpha i}$ または $S_{i\alpha}$ が正値をとる保証はない。これが Mulliken ポピュレーション解析の一番の欠点である。非対角項が混じることで、分子モデルによっては $(\mathbf{DS})_{\alpha\alpha}$ が負値をとる場合も生じてしまう。 $(\mathbf{DS})_{\alpha\alpha}$ の解釈は基底関数 χ_α に占有する電子の数（電子占有数）、つまり正値！であったことを思い出して欲しい。たとえば、1s 軌道をもつ基底関数（原子軌道） χ_α の $(\mathbf{DS})_{\alpha\alpha}$ が負の値になったら、一体これはどう解釈したらいいか？ まったく非物理的であり得ないことである。 $(\mathbf{DS})_{\alpha\alpha}$ がゼロならまだいいが、例えば-0.1 とか出たら解釈ができなくなり途方に暮れてしまうに違いない。 $(\mathbf{D})_{\alpha\alpha}$ あるいは線形変換された $(\mathbf{D}')_{\alpha\alpha}$ は負値にならないことが数学的に保証されているので、こういあった不具合はおきない。Löwdin ポピュレーション解析のメリットは基底関数レベルでの電子数の解釈で不具合がおきないことにあるといえよう。ただ一言お断りしておくと、基底関数レベルではなく原子での部分電荷での違いについては Mulliken ポピュレーション解析との優劣をつけることはできない。また、Löwdin ポピュレーション解析は d 軌道以上に対して純粋な原子軌道の関数型を使わないと回転不変性が保たれないことが示されているので、取り扱いには十分ご注意ください[12]。

以上により、基底関数を直交化させることで新たな部分電荷評価ができることがわかった。基底関数の直交化の目的は、電子密度行列の非対角項の数値の大きい項を少なくし、できるだけ対角項（基底関数自身が影響する項）に集めること、即ち局在化させることで他の基底関数からの影響を少なくしようという企てがある。Löwdin ポピュレーション解析では、分子中のすべての基底関数にわたって一気に直交化させた。一方、原子中の電子は、化学結合や物性に効く価電子と呼ばれる原子の外殻に存在する電子と、他の原子との影響が少ない内殻電子が存在する。価電子の入る原子軌道（基底関数）は他の電子との影響が大きいであろうし、内殻電子の原子軌道（基底関数）は、他の原子との干渉することなく、基底関数型がそのまま保っていてもいいと考えられる。ということで、価電子と内殻電子の入る基底関数の特性を上手く生かした直交化基底関数を用意すれば、分子の化学的な特性をよく反映した部分電荷が得られるはずである。このアイデアが Weinhold らによる Natural population analysis (NPA、自然ポピュレーション解析) である[1]。タイプ 4 の電荷評価方法のもう 1 つの例として、これを紹介する。

Weinhold らによる NPA を説明する前に、自然ポピュレーション解析の名前につく”natural”についてまず述べておく必要がある。NPA がなぜ natural なのかというと、なにもこの電荷評価方法が”自然(natural)”という訳ではなく、これは量子化学における”natural orbital”という軌道の概念と密接に関連しているためである。そこで ”natural orbital”の説明からはじめよう。

まず電子密度、式 58 をもう少し一般化して、 $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$

$$= \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)^* \Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}'_1 \quad (94)$$

という形にしてみる。電子はいずれも同等なので、 $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ の添え字 1 をなくして $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ と表現しても構わない(例えば、式 94 を \mathbf{x}_1 に対してではなく、 \mathbf{x}_2 に対して行っても同じ結果になることから理解できる)。もちろん、

$$\int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (95)$$

となっており、 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は電子密度 (式 58) をより一般化した形になっている。 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は 1 次の還元密度行列ともよばれる。この考えを発展させて、式 94 の積分を $\mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N$ までにすれば、2 次の還元密度行列となり、さらに 3 次以上の高次の還元密度行列も定義できる。電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ ではなく $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ のような量を定義した理由であるが、実は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ のまま下記に示す議論を押し通すと、上手く理論構築ができない。これについては後ほどわかると思う。

さて波動関数 Ψ が基底関数 χ で展開しているとすると、式 51 と同じように還元密度行列は

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\alpha, \beta=1}^M D_{\alpha\beta} \chi_{\alpha}(\mathbf{r}) \chi_{\beta}^*(\mathbf{r}') \quad (96)$$

と表現される。ここで基底関数 χ を式 78 のように行列 \mathbf{V} で線形変換した基底関数 χ' を用いると、

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\alpha, \beta=1}^M D_{\alpha\beta} \chi_{\alpha}(\mathbf{r}) \chi_{\beta}^*(\mathbf{r}') \quad (97)$$

$$= \sum_{\alpha, \beta=1}^M D'_{\alpha\beta} \chi'_{\alpha}(\mathbf{r}) \chi'_{\beta}^*(\mathbf{r}') \quad (98)$$

となる。式 98 は式 85 と同じである。Löwdin ポピュレーション解析では χ' が直交規格化になるように $\mathbf{V} = \mathbf{S}^{-1/2}$ とすると $N = \text{Tr}(\mathbf{DS}) = \text{Tr}(\mathbf{D}')$ となって都合がよかった。では、 χ' が直交規格化になるという条件に加えて、式 98 の \mathbf{D}' が対角行列 \mathbf{d}' になるような基底関数 χ' を選ぶと一体、何が起こるのであろうか？ 式 98 より

$$\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(\mathbf{V}^{-1})^{\dagger} = \mathbf{d}' \quad (99)$$

となる。一方、基底関数 χ' が規格直交化されているという条件があるので、基底関数 χ' に対する重なり積分行列 \mathbf{S}' は単位行列となる。

$$\mathbf{S}' = \mathbf{1} \quad (100)$$

従って式 83 より、 \mathbf{V} はさらに

$$\mathbf{V}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{V} = \mathbf{1} \quad (101)$$

という条件が加わる。つまり、基底関数 χ' への変換行列 \mathbf{V} の条件は \mathbf{D} と \mathbf{S} に対して式 99 と式 101 を同時に満たすことである。少しわかりにくいので、式 99 を式 101 を用いて変形しよう。式 101 より、

$$\mathbf{V}^{-1} = \mathbf{V}^{\dagger}\mathbf{S} \quad (102)$$

$$(\mathbf{V}^{-1})^{\dagger} = (\mathbf{V}^{\dagger}\mathbf{S})^{\dagger} = \mathbf{S}\mathbf{V} \quad (103)$$

となるので (\mathbf{S} はエルミート行列なので $\mathbf{S}^{\dagger} = \mathbf{S}$)、式 99 は、

$$\mathbf{V}^{\dagger}(\mathbf{S}\mathbf{D}\mathbf{S})\mathbf{V} = \mathbf{d}' \quad (104)$$

となる。式 101 と式 104 を比べると、ある重大な事実に気が付く。つまり、 \mathbf{V} は行列 $\mathbf{S}\mathbf{D}\mathbf{S}$ と重なり積分行列 \mathbf{S} を同時に対角化する変換行列である。ここで念のため一言断っておくと、エルミート行列はユニタリ行列を使って対角化が可能であるので、行列 $\mathbf{S}\mathbf{D}\mathbf{S}$ もエルミート行列であるから \mathbf{V} はユニタリ行列なのか？と思われるかもしれない。しかし、エルミート行列を対角化する行列は必ずユニタリ行列である必要はない。式 101 の直交化条件があるので \mathbf{V} はユニタリ行列にはならない。唯一の例外は $\mathbf{S} = \mathbf{1}$ である。このとき \mathbf{V} はユニタリ行列となる。

行列 $\mathbf{S}\mathbf{D}\mathbf{S}$ は重なり積分行列 \mathbf{S} と同様、正定値行列であることが判っているので、対角化した固有値 $d'_{\alpha\alpha}$ は必ず正の実数になることが保証されている。この固有値の範囲は、偶数個の電子をもつ閉殻系の場合、固有値は $0 \leq d'_{\alpha\alpha} \leq 2$ となることも数学的に保証されている。上限の 2 は、閉殻系の場合 1 つの軌道に電子が 2 つはいるためである。このような制限を外せば (開殻系あるいは非制限系と呼ばれる)、一般に $0 \leq d'_{\alpha\alpha} \leq 1$ となる。

このような対角行列 \mathbf{d}' を選ぶと、式 97 は、

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\alpha=1}^M d'_{\alpha\alpha} \chi'_{\alpha}(\mathbf{r}) \chi'_{\alpha}^*(\mathbf{r}') \quad (105)$$

となる。つまり $\chi'_{\alpha} \chi'_{\beta}^*$ のような異なった基底関数同士の積がなくなる。しかも、この固有値 $d'_{\alpha\alpha}$ の和は式 95 から判るように、 $\sum_{\alpha=1}^M d'_{\alpha\alpha} = N$ となる (基底関数 χ' は元もと規格化されているので)。つまりこの固有値は、基底関数 χ' に入る電子の個数、“電子占有数” となる。こういう意味から、行列 **SDS** は占有行列と呼ばれる。以下で、占有行列を $\mathbf{P} \equiv \mathbf{SDS}$ と表記する。占有行列 \mathbf{P} は $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ から式 96 の両辺に基底関数 χ をかけて積分して、

$$P_{\mu\nu} \equiv \int \chi_{\mu}(\mathbf{r})^* \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \chi_{\nu}(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (106)$$

$$= \sum_{\alpha, \beta=1}^M S_{\mu\alpha} D_{\alpha\beta} S_{\beta\nu}$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{SDS} \quad (107)$$

とすることでも導ける。ここまでの理論展開で還元密度行列 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の威力を味わって欲しい。電子密度 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ で似たような議論をすると、手詰まってしまうことに気が付くであろう。占有行列 \mathbf{P} が対角化されるような直交関数を選択すると、 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の和の数が格段に減り、電子密度がより計算しやすくなるメリットがある。

これまでは非直交の基底関数 χ で議論を展開してきたが、全く同じ議論を基底関数 χ の線形結合である分子軌道 ψ (スピン軌道 ϕ) で行うことも可能である。これまでの議論の基底関数 χ を分子軌道 ψ に置き換えるだけでよい。ただし、分子軌道 ψ は元もと直交規格化されているので、式 101 の重なり積分 \mathbf{S} は単位行列 $\mathbf{1}$ となる。よって、この場合、変換行列 \mathbf{V} はユニタリ行列である。占有行列 \mathbf{P} が対角化されるようなユニタリ行列 \mathbf{V} によって分子軌道 ψ を変換した直交関数 ψ' を natural orbital (自然軌道)[13] と呼ぶ。閉殻分子の Hartree-Fock 近似の場合、還元密度行列 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を分子軌道 ψ で展開すると式 49 と似たような表現で表せることからわかるように、電子が占有する分子軌道の占有数は 2、電子が占有しない分子軌道の占有数は

0、異なった分子軌道間の占有数は 0 となり、占有行列 \mathbf{P} は対角行列となる。つまり、Hartree-Fock 近似においては、分子軌道 ψ 自身が natural orbital である。なので、natural orbital のような軌道をなぜ考えるのか不思議に思うかもしれない。しかし、この議論は Hartree-Fock 近似による波動関数だけに限ったものではない。スレーター行列式の線形結合のようなより一般的な波動関数表現では、占有行列 \mathbf{P} は通常、対角行列にならないので natural orbital のような概念が重要となる。ここでは深く追求しないが、natural orbital を選択すると、Post Hartree-Fock 計算 (配置間相互作用など) で大きな計算メリットがある。

ここまでで natural orbital とは何かということがお分かりになったかと思う。さて、本題の Weinhold らによる NPA に入ろう。natural orbital は、分子系の分子軌道を全て一度に規格直交化するものである。一方、NPA は、分子中の原子が占有する原子軌道の性質を利用し、natural orbital の考えに類推した規格直交化基底関数を用いて部分電荷を評価する手法である。最初に、各原子に属する基底関数 (原子軌道 AO) に対して natural orbital に類推した直交化基底関数を作り、後で分子全体の原子の基底関数の直交化を計る。このような natural orbital のアイデアに基づく直交化基底関数を natural atomic orbital (NAO) と呼ぶ。NAO を利用した部分電荷解析を NPA と呼ぶ。基底関数を NAO に変換する変換行列 \mathbf{V}_N とすれば、元の基底関数における占有行列 \mathbf{P} と NAO における占有行列 \mathbf{P}_N の関係は、式 104 からわかるように、

$$\mathbf{P}_N = \mathbf{V}_N^{\dagger} \mathbf{P} \mathbf{V}_N \quad (108)$$

である。 \mathbf{P}_N から各 NAO に電子が占有する数が算出できるので、NAO が属する原子ごとに電子占有数を集めれば原子単位での部分電荷が評価できることになる。これが NPA である。NPA による部分電荷を NPA 電荷と呼ぶことにする。では、次に具体的な NAO を計算する手順について説明

する。実際の計算は細かいステップに分かれているので、順々に説明しよう。

(1) d 軌道以上の直角座標関数の変換

基底関数にカーテシアンタイプの関数(直角座標関数)を使っている場合、d 軌道以上の基底関数では原子軌道の純粋な関数型に変換する。これは NAO から得られる量が回転不変性を満たすために要求される(回転不変性とは分子が回転しても値が変わらないこと。もし分子が回転して電荷が変わってしまうと、座標の取り方で電荷が変わってしまうこととなる)。この事情は Löwdin 部分電荷と同じである。例えば、直角座標関数の d 軌道は 6 種類 d_{x^2} , d_{y^2} , d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} であるが、6 種類の関数を組み合わせから球対称な s 軌道がひとつ作成できるので、6 つのうち独立な軌道は 5 つである。d 軌道の場合、直角座標関数から純粋な原子軌道関数への変換方法は次の通りとなる。

$$\begin{aligned} d_{+2} &= d_{x^2} - d_{y^2}, d_{+1} = d_{zx}, d_{-1} = d_{yz}, \\ d_{-2} &= d_{xy}, d_0 = 2d_{z^2} - d_{x^2} - d_{y^2}, \\ d_s &= d_{x^2} + d_{y^2} + d_{z^2} \end{aligned} \quad (109)$$

ADBS では直角座標関数を用いているのでこの関数変換を行う。実際の計算における、s 軌道の関数型をもつ d 軌道 d_s の影響が気になるかもしれない。しかし、 d_s の電子占有数の計算値はほとんどゼロになり、 d_s 軌道からの寄与はほとんどない。より高次の g, h, i ... 軌道に対して直角座標関数を用いる場合も同様の変換が必要となる。この基底関数 χ の d 軌道以上の直角座標関数を原子軌道の純粋な関数型に変換する変換行列を \mathbf{V}_{dfg} とする。なお、s と p 軌道の直角座標関数は原子軌道の純粋な関数型と同じなので変換は必要ナシである。

(2) Pre-NAO の作成

まず、占有行列 \mathbf{P} と重なり積分行列 \mathbf{S} を各原子ごとに分割する。さらに、同じ軌道角運動量 l をもつ磁気量子数 m の基底関数に全てわたって平均化をする。軌道角運動量 l (方位量子数ともいう)

とは、s 軌道、p 軌道、d 軌道、f 軌道... のことである。s 軌道であれば $l=0$ で磁気量子数は $m=0$ しかなく、p 軌道($l=1$)であれば m は $-1, 0, 1$ 。これは p_x, p_y, p_z 軌道に相当する。一般に m の数は $m = 2l+1$ で $m = -l, -l+1, \dots, l$ の値をとる。

このように、原子 A の軌道角運動量 l 、磁気量子数 m をもつ部分占有行列を $\mathbf{P}^{(Alm)}$ とし、 m で平均化された部分占有行列を $\widetilde{\mathbf{P}}^{(Al)}$ を定義する：

$$\widetilde{\mathbf{P}}^{(Al)} = \sum_{m=-l}^l \mathbf{P}^{(Alm)} / (2l+1) \quad (110)$$

重なり積分行列 \mathbf{S} に対しても、同様の部分行列を定義すると、

$$\widetilde{\mathbf{S}}^{(Al)} = \sum_{m=-l}^l \mathbf{S}^{(Alm)} / (2l+1) \quad (111)$$

となる。さて、これは一体ナンのために、こんな操作をするのであろうか？ 占有行列を作成しているので natural orbital と何らかの関係があるのは察しがつくと思う。実は原子軌道を決める量子数には軌道角運動量 l ・磁気量子数 m ・スピン以外にもう 1 つ、主量子数 n がある。これは 1s, 2s, 3s... の 1, 2, 3 の数である。原子内の軌道には、同じ軌道角運動量 l で主量子数が異なる軌道に電子が占有する場合がある(水素・ヘリウム原子以外は全て存在する)。各原子内の基底関数(原子軌道)は、磁気量子数 m が異なった軌道同士は直交化しており、軌道角運動量 l が異なった同士も直交化している。しかし、主量子数 n が異なっても、軌道角運動量 l と磁気量子数 m が同じであれば、それらの基底関数は一般には直交化していない

(つまり重なり積分がゼロでない)。また、基底関数によっては、同じ主量子数 n でも、同じ軌道角運動量 l と磁気量子数 m をもつ軌道が複数存在する場合もある(これらの軌道も一般に直交していない)。3-21G や 6-31G のような "split-valence" と呼ばれる基底関数はそれに相当する。このような各原子の基底関数の中で直交していない軌道同士を直交化することからはじめようというのが、この操作の狙いである。また、磁気量子数 m に対

して平均化しているのは計算の簡単化のためである。実際、個々の磁気量子数 m に対しての部分行列を作ることもできるが、磁気量子数 m によっては電子が占有していない軌道もあるし、軌道角運動量が増えると行列の数も多くなり計算負荷がかなり増加する。しかし、その負荷の割には平均化して得られた最終的な結果とさほど変わらない。では次に、原子内で直交化していないこれらの基底関数に対して、“natural orbital”を作成するよう直交化してみよう。この基底関数の変換行列を $\mathbf{V}_{\text{pre}}^{(\text{Al})}$ とする。すると平均部分占有行列 $\mathbf{P}^{(\text{Al})}$ と平均重なり積分部分行列 $\mathbf{S}^{(\text{Al})}$ は、式 101 と式 104 から、次の関係式をみたす必要がある。

$$(\mathbf{V}_{\text{pre}}^{(\text{Al})})^\dagger \mathbf{P}^{(\text{Al})} \mathbf{V}_{\text{pre}}^{(\text{Al})} = \mathbf{w}_{\text{pre}}^{(\text{Al})} \quad (112)$$

$$(\mathbf{V}_{\text{pre}}^{(\text{Al})})^\dagger \mathbf{S}^{(\text{Al})} \mathbf{V}_{\text{pre}}^{(\text{Al})} = \mathbf{1} \quad (113)$$

ここで、 $\mathbf{w}_{\text{pre}}^{(\text{Al})}$ は $\mathbf{P}^{(\text{Al})}$ を対角化して得られた固有値を対角成分にもつ対角行列である。これらは、原子 A の軌道角運動量 l をもつそれぞれの基底関数の電子占有数である。式 112 と式 113 の条件を満たす $\mathbf{V}_{\text{pre}}^{(\text{Al})}$ を求めることは、次の一般化固有値問題を解くのと等価である。

$$\mathbf{P}^{(\text{Al})} \mathbf{V}_{\text{pre}}^{(\text{Al})} = \mathbf{S}^{(\text{Al})} \mathbf{V}_{\text{pre}}^{(\text{Al})} \mathbf{w}_{\text{pre}}^{(\text{Al})} \quad (114)$$

式 114 は、式 112 と式 113 を同時に満たしていることを確認して欲しい。詳細は省くが、式 114 を解くには、行列の変換を行い普通の固有値問題に帰着させる。この作業を全ての原子に対して行うと、各原子内では全て直交化された基底関数が得られる。というのは、式 114 の直交化は単なる基底関数の線形結合なので、原子内で元もと直交化されている基底関数同士（つまり異なった l をもつ基底）は式 114 の直交化操作を行った後も、お互いに直交化しているからである。この操作で得られた基底関数は pre-NAO と呼ばれる。この作業はすべての基底関数にわたって行っているため、すべての基底関数に対する電子の占有数の情報が得られていることに注意する。部分行列 $\mathbf{V}_{\text{pre}}^{(\text{Al})}$ を分子全体にわたった行列を \mathbf{V}_{pre} とする。

(3) pre-NAO の分割

式 114 によって作成された pre-NAO に対する電子の占有数は固有値 w_{pre} をチェックする。実際やってみると、電子占有数によって pre-NAO の種類が明確に区別できることが判る。ここで閉殻系（電子が偶数個の電子系）であるとすると、 $0 \leq w_{\text{pre}} \leq 2$ となっているのであるが、得られた数値を調べると、内殻に属する基底関数の占有数 w_{pre} はおよそ $w_{\text{pre}} \geq 1.99$ 以上の非常に高い値をとることが多い。つまり、閉殻系の場合、内殻電子には各軌道に電子が 2 つ必ず詰まっているという性質が、占有数に反映した形となっている。これを原子の内殻電子の軌道として、core pre-NAO と呼ぶ。また価電子の基底関数は、電子の占有数がおおよそ $0.5 \leq w_{\text{pre}} \leq 1.5$ をとる pre-NAO とおおよそ $w_{\text{pre}} \leq 0.0001$ となる pre-NAO に区別できる。前者の基底関数は、磁気量子数 m によって、電子がゼロ、1 つあるいは 2 つが占有していると解釈できる（この電子占有数は磁気量子数 m にわたる平均であったことを思い出して欲しい）。これはまさに価電子としての特性といえよう。このような基底関数を valence pre-NAO と呼ぶ。さらに、おおよそ $w_{\text{pre}} \leq 0.0001$ となる基底関数は、価電子の軌道の中で、ほとんど電子が占有していない軌道となり、valence pre-NAO と区別するために Rydberg pre-NAO と呼ぶことにする。このような区別は様々な分子に対して行っても、ほぼ共通の性質となっている。なお、これまでの議論は 1 つの軌道に電子が 2 つ入る閉殻系を考えていたが、1 つの軌道に電子が 1 つはいるような開殻系・非制限系での計算でも同様である。但し各基底関数の占有数は閉殻系の半分になる。

同じ原子内の pre-NAO は直交しているが、原子間同士は直交化していない。ということで、次に原子間同士の基底関数を直交化する必要がある。上で述べたように pre-NAO を占有数を調べると、電子が詰まっている基底関数と電子が詰まってい

ない基底関数があることがわかっている。もし、電子が詰まっている基底関数を詰まっていない基底関数を一緒に直交化すると、電子が詰まった基底関数に電子が詰まっていない基底関数が混じってしまう（その逆もある）のであまり喜ばしくない。せつかく、各基底関数ごとの電子占有数を調べたのであるからこれを利用しない手はない。そこで、電子の詰まった core pre-NAO と valence pre-NAO を natural minimal basis(NMB)、電子の詰まっていない Rydberg pre-NAO を natural Rydberg basis (NRB)と呼び、NMB と NRB を区別して直交化することを行う。

(4) NMB の重み付き直交化

まずは電子の詰まった pre-NAO のセット NMB に対して、原子間で直交化を行う。このとき、電子が目一杯詰まった内殻電子の軌道 core pre-NAO と、電子があまり詰まっていない価電子の軌道 valence pre-NAO とは区別して直交化したい。内殻電子の基底関数となる、core pre-NAO は電子がすでにキチンと詰まった状態であるので、できるだけこのままの関数の形を維持したまま、他の基底関数の寄与が“混じる”ことなくそっとしておきたい。また、分子軌道法の基底関数は元もと原子軌道 AO の関数型そのままであるので、元の原子軌道の関数の形をできるだけ崩さないほうが、定性的な解釈をする上でもありがたい。従って、電子占有数の少ない NMB に対しても元もとの原子軌道の形をなるべく保持したまま直交化させたい。こういうワガママな要望を叶いつつ NMB を直交化する方法が、占有数を重みにつけた基底関数の直交化である。まず答えを先に言うと、NMB の占有数からなる対角行列を \mathbf{W}_{NMB} 、NMB の重なり積分行列 \mathbf{S}_{NMB} とすると、この要望に叶う変換行列 \mathbf{O}_w は、

$$\mathbf{O}_w = \mathbf{W}_{\text{NMB}}(\mathbf{W}_{\text{NMB}}\mathbf{S}_{\text{NMB}}\mathbf{W}_{\text{NMB}})^{-1/2} \quad (115)$$

となる。NMB の占有数が全て同じ、つまり重みがなかった場合は $\mathbf{W}_{\text{NMB}} = \mathbf{1}$ となるので、

$$\mathbf{O}_w = \mathbf{S}_{\text{NMB}}^{-1/2} \quad (116)$$

これは、式 90 と同じ Löwdin の対称直交化である。つまり、Löwdin の対称直交化とは、基底関数の形をできるだけ保持しながら平等(重みなし)に直交化する方法である。もし NMB がすでに直交化されているとすれば $\mathbf{S}_{\text{NMB}} = \mathbf{1}$ となり、 $\mathbf{O}_w = \mathbf{1}$ となることも確認できよう。次に、式 116 を導出方法を説明する。以下の重み付きの直交化方法の説明では簡単化のため NMB を示す添え字をすべて無くすことにする。NMB の基底関数 χ を \mathbf{O} で変換した基底を χ' とすると、

$$\chi'_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1} O_{\alpha\mu} \chi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (117)$$

となる。ここで、 χ'_μ は規格直交化されているので、

$$\int \chi'_\mu(\mathbf{r})^* \chi'_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\mu\nu} \quad (118)$$

となり、NMB の基底関数 χ の重なり積分行列 \mathbf{S} に対しては、

$$\mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{O} = \mathbf{1} \quad (119)$$

が成立している。直交化した χ'_μ が元の χ_μ と似ているという条件は、基底のノルム

$$\|\chi'_\mu - \chi_\mu\| \equiv \int (\chi'_\mu - \chi_\mu)^* (\chi'_\mu - \chi_\mu) d\mathbf{r} \quad (120)$$

で判定できる。ノルムが小さいほど、 χ'_μ は χ_μ に似ていることになる。全ての NMB にわたって、 χ'_μ が χ_μ になるべく似ているということは、

$$\sum_{\mu} \|\chi'_\mu - \chi_\mu\| \quad (121)$$

の量が極値をとるような \mathbf{O} を選べばよいということになる。さらに NMB の占有率で重みを付けることを考える、占有数の大きい NMB は内殻電子の軌道となる core pre-NAO であり、これは valence pre-NAO よりもそのままの関数の状態を保っていて欲しい。従って χ_μ の占有率 w_μ が大きいほど、その χ_μ のノルムが大きくなるように重みを付ければよい。従って、

$$K = \sum_{\mu} w_{\mu} \|\chi'_\mu - \chi_{\mu}\| \quad (122)$$

が極値となるような \mathbf{O} を求めればよい。ただし、これには式 118 の χ'_μ の規格化条件があるので、この束縛条件を含めた場合の極値を求める必要がある。束縛条件がある場合に関数の極値を求める方法は、ラグランジュの未定乗数法である。式 118 の条件は単一ではなく複数あるので、ラグランジュの未定乗数を $\lambda_{\mu\nu}$ とする。すると、

$$J = K + \sum_{\mu\nu} \lambda_{\mu\nu} \left(\int \chi'_\mu(\mathbf{r})^* \chi'_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{\mu\nu} \right) \quad (123)$$

の \mathbf{O} に対する極値を求めることになる。 \mathbf{J} が \mathbf{O} に対して極値をとるということは、 \mathbf{O} のかかる χ'_μ に対しての極値を調べればよい。従って、

$$\frac{\partial J}{\partial \chi'_\nu} = \int \{w_\nu (\chi'_\nu - \chi_\nu) + \sum_\mu \lambda_{\nu\mu} \chi'_\mu\} d\mathbf{r} = 0 \quad (124)$$

この式が成立するには上式の被積分関数がゼロになる必要がある。よって、

$$w_\nu \chi'_\nu + \sum_\mu \lambda_{\nu\mu} \chi'_\mu = w_\nu \chi_\nu \quad (125)$$

式 125 に式 117 を代入して変形すると、

$$\sum_\mu w_\mu (\delta_{\nu\mu} + \lambda_{\nu\mu}/w_\nu) \chi'_\mu = w_\nu \chi_\nu \quad (126)$$

w_ν は定数なので式 126 の括弧内は新しい未定常数 $\lambda'_{\nu\mu} = \delta_{\nu\mu} + \lambda_{\nu\mu}/w_\nu$ に置き換えることができ、

$$\sum_\mu w_\mu \lambda'_{\nu\mu} \chi'_\mu = w_\nu \chi_\nu \quad (127)$$

これに式 117 を代入すれば、

$$\sum_{\mu\alpha} w_\mu \lambda'_{\nu\mu} O_{\alpha\mu} \chi_\alpha = w_\nu \chi_\nu \quad (128)$$

さらに両辺に χ_ξ^* をかけて積分して、

$$\sum_{\mu\alpha} S_{\xi\alpha} O_{\alpha\mu} w_\mu \lambda'_{\nu\mu} = S_{\xi\nu} w_\nu \quad (129)$$

この式を行列表現すれば、

$$\mathbf{SOW}\mathbf{\Lambda}' = \mathbf{SW} \quad (130)$$

となる。式 130 と式 119 で解けば、 $\mathbf{\Lambda}'$ と \mathbf{O} が決まる。式 130 に \mathbf{O}^\dagger を両辺にかけて、

$$(\mathbf{O}^\dagger \mathbf{SOW})\mathbf{\Lambda}' = \mathbf{O}^\dagger \mathbf{SW} \quad (131)$$

となるので、

$$\mathbf{W}\mathbf{\Lambda}' = \mathbf{O}^\dagger \mathbf{SW} \quad (132)$$

これで式 119 の条件は使ってしまったので、式 132 を式 130 へ戻して $\mathbf{W}\mathbf{\Lambda}'$ を消して最後の関係式を導く。

$$\mathbf{SO}(\mathbf{O}^\dagger \mathbf{SW}) = \mathbf{SW} \quad (134)$$

両辺に \mathbf{W} をかけて \mathbf{S} と \mathbf{W} がエルミート行列であることに注意すれば、

$$(\mathbf{O}^\dagger \mathbf{SW})^\dagger (\mathbf{O}^\dagger \mathbf{SW}) = \mathbf{WSW} \quad (135)$$

\mathbf{WSW} はエルミート行列であるので、この式から $\mathbf{O}^\dagger \mathbf{SW}$ もエルミート行列であることがわかり、

$$\mathbf{O}^\dagger \mathbf{SW} = (\mathbf{WSW})^{1/2} \quad (136)$$

となる。 $\mathbf{O}^\dagger \mathbf{SO} = \mathbf{1}$ であるので、 $\mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} = \mathbf{O}^{-1}$ から

$$\mathbf{O} = \mathbf{W}(\mathbf{WSW})^{-1/2} \quad (137)$$

が導ける。

この原子内及び原子間の NMB 同士を重み付き直交化を用いて、元の NMB の関数をできるだけ形を変えないように直交化をする。

(5) NRB の NMB に対する直交化

NRB は原子内では直交化されているが、原子間同士では直交化されていない。さらに、NMB の重み付きの直交化によって、同じ原子内の NMB とも直交化が崩れている。そこで、NRB を NMB に対して直交化する。ここでは NRB を NMB に対してシュミットの直交化を実行する。この変換行列を \mathbf{O}_s とする。シュミットの直交化は、変換された NRB を χ'_{NRB} として、

$$\begin{aligned} \chi'_{\mu NRB} &= \chi_{\mu NRB} - \sum_{\alpha} \chi_{\alpha NMB} \int \chi_{\alpha NMB}^* \chi_{\mu NRB} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (138)$$

となる。シュミットの直交化では、基底関数を逐次直交化する。この段階で、NMB は既に直交化されているので、この NMB の直交化状態を保ったまま、NRB を直交化するのに、シュミットの直交化は有効である。NRB は電子占有数が遙かに少ないので、NMB に比べたらぶっちゃけた話、NRB の関数型はどんな風になっても構わないという裏事情もある。このシュミットの直交化

を実行すると、当然、 χ'_{NRB} には χ_{NMB} の影響が入り、 χ_{NRB} の関数型は大きく変わる。そこで、元 NRB に対してだけ、もう一度 natural orbital を作成するような直交化を各原子内部の NRB に対して行う (pre-NAO を作成する操作を行う)。そうしてできた NRB に対し、NMB で行ったような占有数による重み付き直交化を NRB に対してだけ実行する。シュミットの直交化によって NRB の関数形は崩れていたが、これによって、元の NRB の特性が戻る。この操作によって、元の NRB の関数系をできるだけ保持しながら、NRB を直交化できたことになる。この変換行列を \mathbf{V}_{Ryd} とする。

(6) NAO の作成

これまでの直交化計算によって、NRB と NMB は直交化された。しかし、NMB の占有数を重みに付けた直交化では、NMB の占有数が変わってしまう。特に内殻電子に対しては、しっかり電子が詰まっているような占有数をもつ基底関数が欲しいので、再度、pre-NAO を作成する手順を繰り返す。つまり、再度、NMB に対して pre-NAO を作成し、占有数の再構築を計る。これにより NMB の占有数は最大となり、占有数が元もと小さい NRB としっかり区別された基底関数となる。この変換操作を \mathbf{V}_{Red} とする。これらの直交化作業によって、基底関数 χ を NAO に変換する変換行列 \mathbf{V}_N が得られる。これはこれまでの変換行列を順々に積をとっていき、

$$\mathbf{V}_N = \mathbf{V}_{dfg} \mathbf{V}_{pre} \mathbf{O}_w \mathbf{O}_s \mathbf{V}_{Ryd} \mathbf{V}_{Red} \quad (139)$$

となる (左から順々に行列がかかるのは、式 78 から理解できる)。 \mathbf{V}_N を用いると式 108 から各 NAO に対する電子の占有数が求まる。これを原子ごとに集めれば、NPA 電荷が求められる。

最後に NPA の計算メリットについて述べておきたい。まず NAO は規格直交化されているので、Mulliken 電荷で希におきるような基底関数の電子占有数が負になる問題が生じない。また、NAO の各基底関数は内殻電子に属するものと価電子に

属するものとはっきり区別されたものになっている。閉殻系であれば、内殻電子に属する NAO の占有数はほぼ 2 に近いので、内殻電子としての特性は十分保持されている。また価電子についても、電子が占有する valence pre-NAO とほとんど電子の入らない Rydberg pre-NAO に分けて直交化を行い、なるべく valence タイプに電子が入るように直交化されている。しかも基底関数は元の基底関数 (原子軌道 AO) の形をなるべく保ったままである。この直交化によって、価電子の入る基底関数が様々な基底関数に大きく広がることがなくなり、定性的な解釈にも都合がよい。実際に、NPA 電荷は定性的な化学特性をよく説明する値を出す。また、AO から NAO の変換行列 \mathbf{V}_N は式 139 から判るように単なる基底の線形変換 (行列計算) である。対角化計算が多数はいるが、この対角化はいずれも小さな部分行列であるので計算コストはほとんどかからない。従って、NAO を計算するコストは大きな分子になってもさほど増えない。この点で、タイプ 2 やタイプ 3 のような計算コストのかかる部分電荷計算と比べると NPA の計算コストはかなり低い。実際、現在の計算機レベルであれば、数十原子からなる分子でも NPA 電荷計算は 1 秒もかからずに終わってしまう。このように、NPA は僅かな計算コストで、そこそこ合う部分電荷情報を提供する便利な手法であると言える。

ADBS(Advance/BioStation) version 3.3 ではフラグメント分子軌道(FMO)計算による NPA 電荷機能も搭載している。FMO 計算の部分電荷計算はフラグメントモノマーおよびダイマーすべてに対して計算を行う必要がある。蛋白質のような巨大分子系では、フラグメントモノマーおよびダイマーの計算数は数千規模と非常に大きくなり、計算コストの高い部分電荷計算は不利である。一方、NPA はこのような数千以上のフラグメントを計算する場合でも、全体の計算時間からすれば NPA の計算時間は大きな比率を占めない。このよ

うに NPA は巨大分子向けに有効な電荷計算方法であると言える。

NPA は NAO に基づく Mulliken ポピュレーション解析のような電荷評価方法であり、電子密度や静電ポテンシャルといった物理特性を直接利用しているわけではない。従って NPA 電荷が絶対的に有利である保証はなく、また実際の実験値と必ず合う保証もないことに注意されたい。

4. ADBS による NPA 電荷の計算事例

ADBS(Advance/BioStation)による NPA の計算事例を紹介する。図 2 は水溶液中に存在する Mg イオンのモデル $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{48}]^{2+}$ である。水溶液中の Mg イオンは、定性的には 2 価のカチオン Mg^{2+} として存在していると考えられる。そこで、このモデルを FMO-DFT(B3LYP)/6-31G* レベルで計算し、Mulliken 電荷と NPA 電荷の Mg イオンおよび Mg イオン近傍に存在する 5 つの水分子の部分電荷を調べた。計算結果を表 1 に示す。

Mg^{2+} イオンの Mulliken 電荷は +0.6633e となり、定性的な Mg^{2+} イオンの形式電荷 2 とは著しく離れた結果となった。Mulliken 電荷による解釈では、この分子モデルの Mg^{2+} イオンの正電荷は近傍の水分子に流れ、Mg イオンは 2 価よりも 1 価に近い性質となっていることになる。Mulliken 電荷の解釈では、Mg イオンが 1 価に近い性質をもつ特別な理由を考える必要がある。一方、NPA 電荷では Mg イオンは +1.3727e となり、Mulliken 電荷に比べると、2 価の特性を反映している。また、近傍の水分子への正電荷の移動もせいぜい +0.06e 程度となっている。NPA 電荷では、定性的に Mg^{2+} イオンであるような状態をよく反映した結果と言える。このように、Mulliken ポピュレーション解析で実験値や定性的な解釈を上手く説明できない場合などで、NPA は威力を発揮する手法である。

表 1 Mg イオン水溶液モデル $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{48}]^{2+}$ の FMO-DFT(B3LYP)/6-31G* レベルによる部分電荷計算 (Mulliken 電荷および NPA 電荷) 結果。部分電荷は Mg イオンとその近傍アミノ酸残基のみリストした。

	原子	形式電荷	部分電荷	
			Mulliken	NPA
1	Mg	+2	+0.6633	+1.3727
2	H ₂ O	0	+0.0375	+0.0196
3	H ₂ O	0	+0.0706	+0.0629
4	H ₂ O	0	+0.1274	+0.0462
5	H ₂ O	0	+0.0399	+0.0202
6	H ₂ O	0	+0.0709	+0.0204

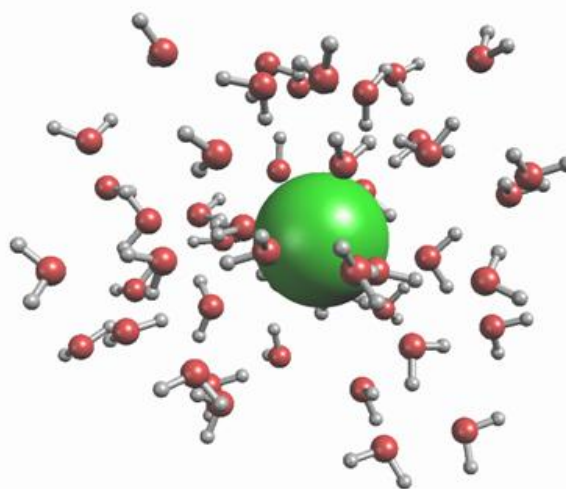


図 2 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{48}]^{2+}$

5. 謝辞

ADBS(Advance/BioStation)は、文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究プロジェクト「戦略的基盤ソフトウェアの開発」「革新的シミュレーションソフトウェアの開発」「イノベーション基盤シミュレーションの研究開発」において開発された BioStation を改良したものです。BioStation 開発の関係各位に深謝いたします。

参考文献

- [1] A.E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, J. Chem. Phys. 83, 735 (1985)
- [2] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano and M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. 313, 701 (1999)
- [3] T. Nakano, T. Kaminuma, T. Sato, Y. Akiyama, M. Uebayasi and K. Kitaura, Chem. Phys. Lett. 318, 614 (2000)
- [4] http://www.advancesoft.jp/product/advance_biostation
- [5] T. Helgaker, P. Jørgensen and J. Olssen, Molecular Electronic-Structure Theory, John-Wiley&Sons, Ltd (2000)
- [6] A. Szabo and N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Publications (1996)
- [7] 日野理, 実践 量子化学計算プログラミング, アドバンスソフト (2010)
- [8] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 36, 3428 (1962).
- [9] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford Univ. Press (1990).
- [10] C. M. Breneman and K. B. Wiberg, J. Comput. Chem. 11, 361 (1990)
- [11] P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950)
- [12] G. Bruhn, E.R. Davidson, I. Mayer, A. E. Clark, Int. J. Quant. Chem. 106, 2065 (2006).
- [13] P.-O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1474 (1955).