(Tip-６-１) 拡張 Hückel 法とその計算法

(a) 基本方程式

LCAO 近似による Hartree-Fock-Roothan の基本方程式を出発点とすることは、ガウス型軌道による解法と同じである。即ち

$$\varphi_i = \Sigma_i^m C_{ir}\,\chi_r \qquad (i=1\sim m)$$

$$\Sigma_r^m C_{ir}(\,F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}\,) = 0$$

$$F_{rs} = H_{rs} + \Sigma_t^m \Sigma_u^m\, P_{tu}(\,(\,rs \mid tu\,) - (1/2)\,(\,rt \mid su\,)$$

$$H_{rs} = \int \chi_r \{1/2\nabla^2 + \Sigma_A\,(Z_A/\,r_{A\mu})\}\ \chi_s\ d\tau_\mu$$

$$(\,rs \mid tu\,) = \int \chi_r\,\chi_s\,(1/\,r_{\mu\nu})\,\chi_t\,\chi_u\,d\tau_\mu\,d\tau_\nu$$

$$P_{tu} = 2\Sigma_j\,C_{jt}C_{ju}$$

$$S_{rs} = \int \chi_r\,\chi_s\,d\tau_\mu$$

拡張 Hückel 法では原子価電子のみのスレーター型軌道を用いて解こうとするのであるが、スレーター型軌道による交換積分（rs｜tu）の計算が困難なため、以下の近似のもとに計算する。すなわち、F_{rs} の対角要素は原子価状態イオン化ポテンシャル Ip を用い、非対角要素は経験的な Wolfberg-Helholz の近似式を用いる。

$$F_{rr} = -Ip$$

$$F_{rs} = (1/2)K\,S_{rs}\,(F_{rr} + F_{ss}) \qquad (\text{一般的に } K=1.75)$$

こうすることで P_{tu} の収斂を考慮することなく１回の固有値計算（5.2.1(b)で述べた **FC=SCE**）で LCAO の係数を得ることができる。

全電子エネルギー　　: $E=\Sigma_i^{OCC}\,2\,\varepsilon_i$

Mulliken Population Analysis　: 適用可

(b) スレーター型軌道を用いた重なり積分

楕円座標（ξ, η）は

$$\xi = (r_a + r_b)/R \qquad (\ \xi :\ 1\sim\infty\ )$$

$$\eta = (r_a - r_b\,)/R \qquad (\ \eta :\ -1\sim 1\ )$$

であるから、

$$r_a = R/2\cdot(\,\xi+\eta\,)$$

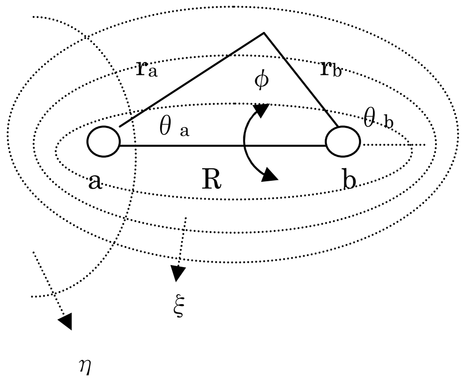
$$r_b = R/2\cdot(\,\xi-\eta\,)$$

$$\cos\theta_a = (\,\xi\,\eta+1)/\,(\,\xi+\eta\,)$$

$$\cos\theta_b = (\,\xi\,\eta-1)/\,(\,\xi-\eta\,)$$

$$\sin\theta_a = \sqrt{(\,\xi^2-1)(1-\eta^2)}/\,(\,\xi+\eta\,)$$

$$\sin\theta_b = \sqrt{(\,\xi^2-1)(1-\eta^2)}/\,(\,\xi-\eta\,)$$



更に、微小面積は、次のようになる。

$$d\tau = dxdydz = (R/2)^3\,(\,\xi^2-\eta^2)\,d\xi\,d\eta\,d\phi$$

スレーター型軌道は、一般的に

$$\chi = Ne^{-\mu r}$$

と表される。ここに、r in Å（$a_0 = 0.5292$Å）とすると

1s :	$\mu = Z/a_0$	$N = 1/\sqrt{\pi}\cdot\mu^{3/2}$
2s :	$\mu = Z/2a_0$	$N = 1/\sqrt{\pi}\cdot\mu^{3/2}\cdot(\mu r)$
$2p_x$:	$\mu = Z/2a_0$	$N = 1/\sqrt{\pi}\cdot\mu^{3/2}\cdot(\mu r)\sin\theta\cos\phi = 1/\sqrt{\pi}\cdot\mu^{5/2}\cdot x$
$2p_y$:	$\mu = Z/2a_0$	$N = 1/\sqrt{\pi}\cdot\mu^{3/2}\cdot(\mu r)\sin\theta\sin\phi = 1/\sqrt{\pi}\cdot\mu^{5/2}\cdot y$
$2p_z$:	$\mu = Z/2a_0$	$N = 1/\sqrt{\pi}\cdot\mu^{3/2}\cdot(\mu r)\cos\theta = 1/\sqrt{\pi}\cdot\mu^{5/2}\cdot z$

ここで、p, t なるパラメターを

$t = (\mu_a - \mu_b)/(\mu_a + \mu_b)$　　　＜ 従い $1-t^2 = 4\mu_a \mu_b/(\mu_a+\mu_b)^2$ 等々＞

$p = R/2 \cdot (\mu_a + \mu_b)$

と定義すると、スレーター型軌道の重なり積分において現れる下記因子が p, t, ξ, η で表される。

$$\mu_a r_a + \mu_b r_b = p(\xi + \eta t)$$

$$(R/2)^n = (p/(\mu_a+\mu_b))^n = (p/2)^n (1-t^2)^{n/2} (\mu_a\mu_b)^{-n/2}$$

これらの関係を駆使すると、重なり積分 $S_{1sa,1sb}$ は

$$S_{1sa,1sb} = \int \chi_{1sa}\chi_{1sb}\, d\tau = \int N_{1sa} e^{-\mu_a r_a} N_{1sb} e^{-\mu_b r_b}\, dxdydz$$

$$= (1/\pi)(\mu_a \mu_b)^{3/2} \int e^{-(\mu_a r_a + \mu_b r_b)} (R/2)^3 (\xi^2 - \eta^2)\, d\xi\, d\eta\, d\phi$$

$$= (1/\pi)(\int d\phi)(p/2)^3 (1-t^2)^{3/2} \int (\xi^2-\eta^2) e^{-p(\xi+\eta t)}\, d\xi\, d\eta$$

$$= p^3/4 \cdot (1-t^2)^{3/2} \int (\xi^2-\eta^2) e^{-p(\xi+\eta t)}\, d\xi\, d\eta$$

$$= p^3/4 \cdot (1-t^2)^{3/2} \left\{\int \xi^2 e^{-p\xi} d\xi \int e^{-p\eta t}\, d\eta - \int e^{-p\xi} d\xi \int \eta^2 e^{-p\eta t}\, d\eta\right\}$$

$$= p^3/4 \cdot (1-t^2)^{3/2} \{A_2B_0 - A_0B_2\}$$

$\mu_{1sa} = \mu_{1sb}$　ie　t=0 の場合

$$= p^3/4\{2A_2 - (2/3)A_0\}$$

$$= p^3/6\{3A_2 - A_0\}$$

$$= 1/6\, e^{-p}\{3(p^2+2p+2) - p^2\}$$

$$= (1+p+(1/3)p^2)\, e^{-p}$$

ここに現れてくる積分は

$$A_n = \int_1^\infty \xi^n e^{-p\xi} d\xi = (1/p^n) \cdot \int_p^\infty v^n e^{-v} dv$$

$$= e^{-p} \cdot \Sigma_{k=1}^{n+1} \{n!/(n-k+1)!/p^k\}$$

$$= e^{-p}\{1/p + n/p^2 + n(n-1)/p^3 + \cdots + n(n-1)(n-2)\cdots 2 \cdot 1/p^{n+1}\}$$

$$B_n = \begin{cases} \int_{-1}^{1} \eta^n\, d\eta = \{(1)^{n+1} - (-1)^{n+1}\}/(n+1) & \textbf{< for t = 0 >} \\ \int_{-1}^{1} \eta^n e^{-p\eta t}\, d\eta = (1/(pt)^{n+1}) \cdot \int_{-pt}^{pt} v^n e^{-v} dv & \textbf{< for } t \neq 0 \textbf{ >} \end{cases}$$

$$= e^{pt} \cdot \Sigma_{k=1}^{n+1} \{(-1)^{n-k+1} n!/(n-k+1)!/(pt)^k\} - e^{-pt} \cdot \Sigma_{k=1}^{n+1} \{n!/(n-k+1)!/(pt)^k\}$$

$$= e^{pt}\{(-1)^n 1/pt + (-1)^{n-1} n/(pt)^2 + (-1)^{n-2} n(n-1)/(pt)^3 + \cdots + (-1)\, n(n-1)\cdots 2 \cdot 1/(pt)^{n+1}\}$$

$$- e^{-pt}\{1/pt + n/(pt)^2 + n(n-1)/(pt)^3 + \cdots + n(n-1)(n-2)\cdots 2 \cdot 1/(pt)^{n+1}\}$$

同様にして、２つの原子を結ぶ軸 σ の方向の 2p 軌道を 2pσ、直角方向の 2p 軌道を 2pπ として、$S_{1sa,1sb}$=（１S,1S)、$S_{1sa,2p\sigma b}$=（１S, 2pσ）の如く表すと、２p 軌道までの重なり積分は、

$$(1S,1S) = 1/4 \cdot (1-t^2)^{3/2} p^3 (A_2B_0 - A_0B_2)$$

$$(1S,2S) = 1/(8\sqrt{3}) \cdot (1-t^2)^{3/2} p^4 (1-t)(A_3B_0 - A_2B_1 - A_1B_2 + A_0B_3)$$

$$(1S,2p\sigma) = 1/8 \cdot (1-t^2)^{3/2}(1-t)\, p^4 (A_3B_1 - A_2B_0 - A_1B_3 + A_0B_2)$$

$$(2S,2S) = 1/48 \cdot (1-t^2)^{5/2} p^5 (A_4B_0 - 2A_2B_2 + A_0B_4)$$

$$(2S,2p\sigma) = 1/(16\sqrt{3}) \cdot (1-t^2)^{5/2}(1-t)\, p^5 (A_4B_1 - (B_0-B_2)A_3 - (B_1+B_3)A_2 + (B_2-B_4)A_1 + B_3A_0)$$

$$(2p\sigma,2p\sigma) = 1/16 \cdot (1-t^2)^{5/2} p^5 \{A_4B_2 - (B_4+B_0)A_2 + A_0B_2\}$$

$$(2p\pi,2p\pi) = 1/32 \cdot (1-t^2)^{5/2} p^5 \{(B_0-B_2)A_4 + (B_4-B_0)A_2 + (B_2-B_4)A_0\}$$

$$(1S,2p\pi) = 0$$

$$(2S,2p\pi) = 0$$

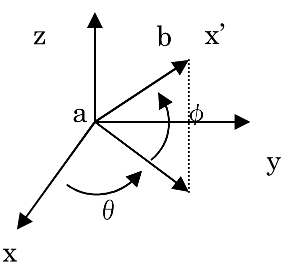
$$(2p\sigma,2p\pi) = 0$$

但し、$(\chi_a, \chi_a) = 1$ 、$(\chi_a, \chi_a') = 0$　$<\chi_a \neq \chi_a'>$

これまで求めた重なり積分は、原子間を結ぶ方向を x’ 軸とすると、2pσは 2px’、2pπは 2py’、2pz’ となる。従い、一般的に $\mathbf{v}$ (x , y , z)を $\mathbf{v'}$ (x’, y’ , z’)に変換する座標変換行列を T とすると

$$\mathbf{v'} = \mathbf{T\,v}$$

$$T = \begin{pmatrix} \cos\phi\cos\theta & \cos\phi\sin\theta & \sin\phi \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ -\sin\phi\cos\theta & -\sin\phi\sin\theta & \cos\phi \end{pmatrix}$$



逆に、

$$\mathbf{v} = \mathbf{T^{-1}\,v'} = \mathbf{T^{t}\,v'}$$

であるから、$\chi = Ne^{-\mu r} = Kx\ \ e^{-\mu r}$ として

$$x_a = x - x_a\ ,\ \ y_a = y - y_a\ ,\ \ z_a = z - z_a\ ,\ \ r_a^2 = x_a^2 + y_a^2 + z_a^2$$

$$(x_a, y_a, z_a)^t = \mathbf{T}^t (x', y', z')^t - \mathbf{T}^t (x_a', y_b', z_c')^t = \mathbf{T}^t (x_a', y_a', z_a')^t$$

$$r_a^2 = \mathbf{r}_a^{\mathbf{t}}\,\mathbf{r}_a = (x_a, y_a, z_a)\,(x_a, y_a, z_a)^t = (x_a', y_a', z_a')\ \mathbf{T}\cdot\mathbf{T}^t\,(x_a', y_a', z_a')^t$$

$$= (x_a', y_a', z_a')\,(x_a', y_a', z_a')^t = \mathbf{r}_a'^{\mathbf{t}}\,\mathbf{r}_a' = r_a'^2$$

であるから、$d\tau = d\tau'$ を考慮し、

$$
\begin{aligned}
(2px,\ 2px) &= \int \chi_{2pxa}\,\chi_{2pxb}\,d\tau \\
&= \int Ka\ x_a\ e^{-\mu a r a}\ Kb\ x_b\ e^{-\mu b r b}\,d\tau \\
&= KaKb \int x_a\ x_b\ e^{-\mu a r a}\ e^{-\mu b r b}\,d\tau \\
&= KaKb \int (\cos\phi\cos\theta\ x_a' - \sin\theta\ y_a' - \sin\phi\cos\theta\ z_a') \\
&\qquad (\cos\phi\cos\theta\ x_b' - \sin\theta\ y_b' - \sin\phi\cos\theta\ z_b')\ e^{-\mu a r a'}\ e^{-\mu b r b'}\,d\tau' \\
&= \cos^2\phi\cos^2\theta \int Ka\ x_a'\ e^{-\mu a r a'}\ Kb\ x_b' e^{-\mu b r b'}\,d\tau' \\
&\quad + \sin^2\theta \int Ka\ y_a'\ e^{-\mu a r a'}\ Kb\ y_b' e^{-\mu b r b'}\,d\tau' \\
&\quad + \sin^2\phi\cos^2\theta \int Ka\ z_a'\ e^{-\mu a r a'}\ Kb\ z_b' e^{-\mu b r b'}\,d\tau' \\
&\quad - 2\cos\phi\cos\theta\sin\theta \int Ka\ x_a'\ e^{-\mu a r a'}\ Kb\ y_b' e^{-\mu b r b'}\,d\tau' \\
&\quad + \ \cdots\cdots\ ) \\
&= \cos^2\phi\cos^2\theta\ \ (2p\sigma, 2p\sigma) \\
&\quad + \sin^2\theta\ \ (2p\pi, 2p\pi) + \sin^2\phi\cos^2\theta\ \ (2p\pi, 2p\pi) \\
&\quad - 2\cos\phi\cos\theta\sin\theta\ \ (2p\sigma, 2p\pi) + \ \cdots\cdots\ \}
\end{aligned}
$$

ここに、$(2p\sigma, 2p\pi) = 0$ であるから

$$= \cos^2\phi\cos^2\theta\,(2p\sigma, 2p\sigma) + (\sin^2\theta + \sin^2\phi\cos^2\theta)(2p\pi, 2p\pi)$$

同様に（1s, 2pπ）= 0、（2s, 2pπ）= 0 を考慮し求めて、第２周期までの Srs を再整理すると

$$
\left.
\begin{aligned}
&(2px,\ 2px) = \cos^2\phi\cos^2\theta\,(2p\sigma, 2p\sigma) + (\sin^2\theta + \sin^2\phi\cos^2\theta)(2p\pi, 2p\pi) \\
&(2py,\ 2py) = \cos^2\phi\sin^2\theta\,(2p\sigma, 2p\sigma) + (\cos^2\theta + \sin^2\phi\sin^2\theta)(2p\pi, 2p\pi) \\
&(2pz,\ 2pz) = \sin^2\phi\ \ (2p\sigma, 2p\sigma) + \cos^2\phi\,(2p\pi, 2p\pi) \\
&(2px,\ 2py) = \cos^2\phi\sin\theta\cos\theta\ \ \{(2p\sigma, 2p\sigma) - (2p\pi, 2p\pi)\} \\
&(2py,\ 2pz) = \sin\phi\cos\phi\sin\theta\,\{(2p\sigma, 2p\sigma) - (2p\pi, 2p\pi)\} \\
&(2pz,\ 2px) = \sin\phi\cos\phi\cos\theta\,\{(2p\sigma, 2p\sigma) - (2p\pi, 2p\pi)\} \\
&(2px,\ 2s) = \cos\phi\cos\theta\ \ (2p\sigma, 2s) \\
&(2py,\ 2s) = \cos\phi\sin\theta\ \ (2p\sigma, 2s) \\
&(2pz,\ 2s) = \sin\phi\,(2p\sigma, 2s) \\
&(2px,\ 1s) = \cos\phi\cos\theta\ \ (2p\sigma, 1s) \\
&(2py,\ 1s) = \cos\phi\sin\theta\ \ (2p\sigma, 1s) \\
&(2pz,\ 1s) = \sin\phi\,(2p\sigma, 1s) \\
&(2s,\ 1s) = (2s,\ 1s) \\
&(1s,\ 1s) = (1s,\ 1s)
\end{aligned}
\right\}
$$

第３周期に対しては、3p までは、2pσ、2pπを 3pσ、3pπとして同じ係数が使える。
3d に対しては、より複雑な係数となるので、割愛する。