(Tip-８）その他の物理量(分子エネルギー、電荷、双極子モーメント)

(a) 軌道エネルギー（ε_i）全電子エネルギー（Ee）分子エネルギー（E）

（１）**軌道エネルギー ε_i**：$\int \varphi_i^* F \varphi_i d\tau_i$ で与えられ、

$$\varepsilon_i = H_i + \Sigma_j^{OCC}(2J_{ij} - K_{ij})$$

（２）**全電子エネルギーEe**：一つの軌道に２ヶの電子があるので $2\Sigma_i \varepsilon_i$、そこに２重に足しこまれている電子間反発エネルギーをひいて

$$Ee = 2\Sigma_i^{OCC}\varepsilon_i - \Sigma_i^{OCC}\Sigma_j^{OCC}(2J_{ij} - K_{ij})$$
$$= 2\Sigma_i^{OCC}H_i + \Sigma_i^{OCC}\Sigma_j^{OCC}\Sigma_j(2J_{ij} - K_{ij}) = \Sigma_i^{OCC}(H_i + \varepsilon_i)$$
$$= 1/2\Sigma_r\Sigma_s P_{rs}(H_{rs} + F_{rs})$$

（３）**分子エネルギーE**：全電子エネルギーに原子間の反発エネルギーをたして

$$E = Ee + \Sigma\Sigma_{A>B}(Z_A Z_B / r_{AB})$$

（４）Koopmans の定理

イオン化ポテンシャル　$Ip(i) = -\varepsilon_i$

電子親和力　$Ea(k) = -\varepsilon_k$

(b) Mulliken の population analysis

分子軌道 φ_i に電子１ヶ存在する確率は $\int \varphi_i^*\varphi_i d\tau_i$ であるから、全電子２Ｎは

$$2N = \Sigma_i^N 2\int \varphi_i^*\varphi_i d\tau_i = \Sigma_i^N 2\int(\Sigma_r C_{ir}\chi_r)(\Sigma_s C_{is}\chi_s) d\tau_i = \Sigma_i^N 2(\Sigma_r C_{ir})(\Sigma_s C_{is})\int \chi_r\chi_s d\tau_i$$
$$= \Sigma_i^N 2(\Sigma_r\Sigma_s C_{ir}C_{is})S_{rs}$$
$$= \Sigma_r\{2\Sigma_i^N\Sigma_s C_{ir}C_{is} S_{rs}\}$$
$$= \Sigma_r\Sigma_s P_{rs} S_{rs}$$

すなわち、原子軌道 χ_r に属する電子数 N_r は、

$$N_r = 2\Sigma_i^N\Sigma_s C_{ir}C_{is} S_{rs} = \Sigma_s(2\Sigma_i^N C_{ir}C_{is})S_{rs} = \Sigma_s P_{rs} S_{rs}$$

従い、原子Ａに属する電子数 N_A は、原子軌道 χ_r のうち原子Ａに属するものを集めて、

$$N_A = \Sigma_r^{onA} N_r = \Sigma_r^{onA}(\Sigma_s P_{rs} S_{rs})$$

(c) 双極子モーメント

双極子モーメント μ は、電荷±Qが距離 r だけ離れている時、負の電荷から正の電荷に向かうベクトルとして定義され、

$\boldsymbol{\mu} = Q\mathbf{r}$　（ $\mathbf{r}$ ：負→正のベクトル）

従って、多原子分子における双極子モーメントは、各原子の座標を（xa_i, ya_i, za_i）、原子核の電荷を Ze_i、各電子の座標を（x_i, y_i, z_i）とすると、期待値を＜＞で表して、

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_x\mathbf{i} + \mu_y\mathbf{j} + \mu_z\mathbf{k} \qquad \mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$
$$\mu_x = \Sigma_i\langle(-e)x_i\rangle + \Sigma_i(e\cdot Ze_i)xa_i$$
$$\mu_y = \Sigma_i\langle(-e)y_i\rangle + \Sigma_i(e\cdot Ze_i)ya_i$$
$$\mu_z = \Sigma_i\langle(-e)z_i\rangle + \Sigma_i(e\cdot Ze_i)za_i$$

上記期待値は、波動関数 Ψ により

$$\Sigma_i\langle(-e)x_i\rangle = \int \Psi^*(-e\cdot x)\Psi\, dv = -e\cdot\int \Psi^*(x)\Psi\, dv$$
$$= -e\cdot 2\Sigma_i\int \varphi_i(\mu)(x_\mu)\varphi_i(\mu)\, d\tau_\mu$$
$$= -e\cdot 2\Sigma_r\Sigma_s\Sigma_i C_{ir}C_{is}\int \chi_r(\mu)(x_\mu)\chi_s(\mu)\, dv_\mu$$
$$= -e\Sigma_r\Sigma_s P_{rs}\int \chi_r(\mu)(x_\mu)\chi_s(\mu)\, dv_\mu$$

μ を省略して、また軌道 r の属する原子を a(r)とし、更に a(r)の x 座標を $X_{a(r)}$ と置くと、

$$= -e\Sigma_r\Sigma_s P_{rs}\int \chi_r(X_{a(r)} + x_a)\chi_s\, dv$$
$$= -e(\Sigma_r\Sigma_s P_{rs} X_{a(r)}\int \chi_r\chi_s\, dv + \Sigma_r\Sigma_s P_{rs}\int x_a\chi_r\chi_s\, dv)$$

ここに、例えば χ_r が原子 a 上にあり s 軌道で、χ_s が原子 b 上にあり s 軌道であるとすれば、形式的に

$$\int(x_a\chi_{a(r)})\chi_{b(s)}\, dv = \int \chi_p\chi_s\, dv$$
$$= (x_a S_b)$$ （後述、CGTO の場合）

$\Sigma_i\langle(-e)y_i\rangle$、$\Sigma_i\langle(-e)z_i\rangle$ も同様にして求めることができる。