

量子化学

原田

○ 講義概要

- 第1回 概論、量子化学の基礎
- 第2回 演習1
- 第3回 分子の電子状態の計算法 (Hückel法)
- 第4回 演習2
- 第5回 近似を高めた理論化学計算法
- 第6回 演習3
- 第7回 試験

【3】近似を高めた理論化学計算法

◎ 到達目標：近似を高めた理論化学計算法の概要を知る.

◎ 経験的と非経験的計算法

cf. 定性的、定量的

半経験的： 計算途中で経験的パラメータを部分的に導入して計算コストを下げる. タンパク質の計算や、大きい分子の計算の一部として用いられる.

非経験的： 経験パラメータを使わないで、解くことで、原理的には正しい解を得る.

○ 概観

- 1) π 電子のみを対象とする手法
 - PPP法 (Pariser-Parr-Pople. 50年代中期)
 - VESCF法 (Variable electronegativity SCF. 50年代後期)
- 2) 半経験的分子軌道法
 - CNDO法 (Complete neglect of differential overlap. 66年)
 - INDO法 (Intermediate neglect of differential overlap. 67年)
 - MINDO法 (Modified INDO. 69・70・75年. MINDO/1, MINDO/2, MINDO/3)
 - MNDO法 (Modified Neglect of Diatomic Overlap. 77・81・92年. MNDO, MNDO/C, MNDO/d)
 - AM1法 (Austin model 1. 85年)
 - PM3法 (Parametric Method 3. 92年)
- 3) 非経験的 (Ab-initio) 分子軌道法
 - Gaussian70 (70年)
 - 配置間相互作用 (configuration interaction, CI) を考慮する方法
 - つじつまの合う場 (Self-consistent field, SCF) の方法
 - RHF法、UHF法、LACO ASMO法、ASMO SCF CI法など、など.
- 4) DF法 (Density Functional. 密度汎関数)
 - $X\alpha$ 法 (51年) cf. Kohn-Sham方程式 (65年)
 - DV- $X\alpha$ 法 (Discrete Variational $X\alpha$. 70年)
 - Gaussian92 (92年)

計算方法は発展し続けている。

多種多様な方法が提案されており、羅列すればキリが無い。

ワープロや表計算ソフトと同様に使ってみて良し悪し考える時代か。

○ 代表的プログラムとその特徴(詳細は、Web検索で.)

1) MOPAC

- 歴史のある半経験的分子軌道法プログラム. 改良続く.
- 現在、MINDO/3(歴史的価値のみ), MNDO, AM1, PM3を採用.
- パラメータを多数の有機分子の構造パラメータで最適化.
- 通常の有機分子を計算には十分な精度.
- MOPAC7まではフリー. MOPAC97~商用(富士通). 最新はMOPAC2002.
- 家庭用PCでも十分計算が可能で計算精度が大きく低下することもない.

2) GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System)

- 数少ないフリーの非経験的分子軌道法プログラム. 改良続く.
- 有機分子だけでなく無機錯体や有機金属錯体、高ひずみ化合物も高い精度で計算が可能.
- PCに大きな負担.
- PC用最新版はver.6.

3) Gaussian

- 非経験的分子軌道法プログラムパッケージの代表格. 改良続く.
- CNDO/2、INDO、MINDO/3、MNDO、AM1、PM3、DFも取り込む.
- 最新はGaussian 03. ONIOM法追加. 溶媒和効果の計算可.
電子構造理論を巨大分子についても現実的なものに.

◎ 分子軌道法の基礎理論 (再)

ハミルトニアン
$$H = -\sum_i^{\text{電子}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^{\text{電子}} \sum_A^{\text{核}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^{\text{電子}} \sum_{j>I}^{\text{電子}} \frac{1}{r_{ij}}$$

Slater行列式
$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \|\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\cdots\varphi_n(2n)\beta(2n)\|$$

LCAO近似
$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m \chi_{\mu} C_{\mu i}$$

Hartree-Fock-Roothaan法

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCe}_D$$

(HFR方程式)

直交規格化条件

$$\mathbf{CSC} = \mathbf{I}$$

連立

$$\mathbf{FC} = \mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{e}_D$$

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1m} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{bmatrix} \\
 = & \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1m} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ S_{m1} & S_{m2} & \cdots & S_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & & & 0 \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \varepsilon_n \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{CSC} = \mathbf{I}$$

$$S_{ij} = \delta_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \mathbf{C}_i^T \mathbf{S} \mathbf{C}_j$$

Fock行列要素

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right]$$

コア積分

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} h \chi_{\nu} d\tau$$

結合次数

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_j^n C_{\lambda j} C_{\sigma j}$$

2電子反発積分

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau$$

重なり積分

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau$$

◎半経験的分子軌道法の基礎理論

- Zero Differential Overlap(ZDO)近似

MINDO/3法、MNDO法、AM1法、PM3法で採用されている近似法
異なる原子軌道間 ($\mu \neq \nu$) での重なり積分を0とする $\rightarrow \mathbf{S} = \mathbf{I}$

$$\mathbf{FC} = \mathbf{C}\mathbf{e}_D \quad \mathbf{CC} = \mathbf{I} \quad \rightarrow \quad \mathbf{C}^{-1}\mathbf{FC} = \mathbf{e}_D$$

- Fock行列要素の取り扱い

MNDO法、AM1法、PM3法は、いずれもNDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) 近似に基づく。殻-殻間反発エネルギー項に違いがある。分子の生成エネルギー計算時の取り扱いも異なる。

原子ごとに定めた経験的パラメータには、次のようなものがある

$U_{\mu\mu}$ (1中心1コアエネルギー),

$g_{\mu\nu}$ (1中心2電子反発積分:クーロン積分),

$h_{\mu\mu}$ (1中心交換積分),

β_{μ} (各原子軌道に固有な結合パラメータ),

$\beta_{\mu\lambda}$ (2中心1コア共鳴積分),

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$ (2中心2電子反発積分)など。

◎Ab-initio (“はじめから”、非経験的)分子軌道計算

- 経験パラメータ(汎用性の保証がない. 理論的根拠を欠く)を用いない
- 原理のみに基づくから絶対に正確である“とするのは誤り

多電子系でSchrödinger の方程式の正確な解を求めるのは、今でも不可能！
近似法を使って、ただし、経験パラメータを使わずに、求める方法に過ぎない！

➔ 精度と信頼度(確度)が問題になる

その際のラベルが、「基底関数(basis set)」と「波動関数の種類」

• 基底関数の選択. ”Choosing a basis set is an art, not science.“

STO-3G: STOを3つのGTOで近似展開したもの.

3-21G: 上記を更に改良したもの. (詳細は、準テキスト180頁)

• 波動関数の求め方(「三訂 量子化学入門(下)」388頁～を参照)

開殻の場合: RHF (restricted HF)かUHF (unrestricted HF)か.

電子配置間相互作用 (CI, configuration interaction)をどこまで考えるか.

Moller-Plesset 2次摂動 (MP2、多体2次摂動論). cf. MP3, MP4.

多配置 (multi-configuration, MC) SCF法.

cf. CAS (complete active space) -SCF法.

原子価軌道群(active space)に価電子を分布してできる全ての配置のCSFを考慮.

内殻の扱い: ECP法 (effective core potential)、MCP (model core potential)

第5周期以降の元素では、相対論効果が重大.

GVB (generalized valence bond) 法.

クラスター展開法. Coupled cluster(CC)法、エネルギー勾配 (energy gradient) 法など.

・分子軌道計算の手引き

使っている人を見つけて聞く！

群論と量子化学 [資料(古屋謙治九州大学助教授作成を抜粋)のみ]

◎ 重要性

- 分子の形に基づく分子軌道の定め方（永年方程式の単純化）
- 電子状態の対称性と光吸収の選択則
- 立体特異性反応（Woodward-Hoffmann則）
...など、など.

◎ 例

表3-1 点群とそれに属する分子

点群の名称	群 元 素	この群に属する分子
C_{2v}	$E; C_2; \sigma_v; \sigma_v'$ ($\sigma_v' = \sigma_v C_2$)	H ₂ O, SO ₂ , シス-ブタジエン 1,2-ジクロロエチレン(シ ス)
C_{3v}	$E; C_3, C_3^2; \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ ($\sigma_v' = \sigma_v C_3, \sigma_v'' = \sigma_v C_3^2$)	NH ₃ , PCl ₃ , CH ₃ Cl
$C_{\infty v}$ ^{a)}	$E; C(\varphi) \cdots; \sigma_v, \sigma_v C(\varphi) \cdots$	CO, HCl
C_{2h}	$E; C_2; \sigma_h; i (i = C_2 \sigma_h)$	トランス-ブタジエン 1,2-ジクロロエチレン(トランス)
D_{2h} ^{b)}	$E; C_{2x}; C_{2y}; C_{2z}; i; \sigma_v;$ $\sigma_v'; \sigma_h$ ($\sigma_v = iC_{2x}; \sigma_v' = iC_{2y}; \sigma_h = iC_{2z}$)	ナフタレン, アントラセン, ピレン, ピセン
D_{6h} ^{c)}	$E; C_2; C_3, C_3^2; C_6, C_6^{-1};$ $3U; 3U'; i; \sigma_h; \sigma_d; iC_3^2;$ $\sigma_v, iC_6^{-1}; 3iU; 3iU'$ ($\sigma_h = iC_2, \sigma_d = iC_3, \sigma_v = iC_6$)	ベンゼン, ヘキサクロロベンゼン(平面型)
T_d ^{d)}	$E; 3C_2; 4C_3, 4C_3^2; 6S_4; 6\sigma_d$	メタン

点群の名称	群 元 素
C_{2v}	$E; C_2; \sigma_v; \sigma_v'$ ($\sigma_v' = \sigma_v C_2$)
C_{3v}	$E; C_3, C_3^2; \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ ($\sigma_v' = \sigma_v C_3, \sigma_v'' = \sigma_v C_3^2$)
$C_{\infty v}^{a)}$	$E; C(\varphi) \cdots; \sigma_v, \sigma_v C(\varphi) \cdots$
C_{2h}	$E; C_2; \sigma_h; i (i = C_2 \sigma_h)$
$D_{2h}^{b)}$	$E; C_{2x}; C_{2y}; C_{2z}; i; \sigma_v;$ $\sigma_v'; \sigma_h$ ($\sigma_v = i C_{2x}; \sigma_v' = i C_{2y}; \sigma_h = i C_{2z}$)
$D_{6h}^{c)}$	$E; C_2; C_3, C_3^2; C_6, C_6^{-1};$ $3U; 3U'; i; \sigma_h; \sigma_d; i C_3^2;$ $\sigma_v, i C_6^{-1}; 3iU; 3iU'$ ($\sigma_h = i C_2, \sigma_d = i C_3, \sigma_v = i C_6$)
$T_d^{d)}$	$E; 3C_2; 4C_3, 4C_3^2; 6S_4; 6\sigma_d$

a) $C_{\infty v}$ とは、 n が無限大、すなわち主軸のまわりの連続回転が対称操作であることを意味している。これを $C(\varphi)$ で表す。この操作は無数個ある。

b) C_2^x, C_2^y, C_2^z とは x 軸, y 軸, z 軸のまわりの π だけの回転操作を表す。したがって一つを主軸と考えると、ほかは U になる。これと E を加えると D_2 になるが、さらに転義回転 i (σ_h でも同じ)を加えてつくったものが D_{2h} である。

c) いおいち U, U' を区別して書くのが面倒なので、3種類の $U, 3$ 種類の U' を表す意味で $3 U, 3 U'$ と書くことがある。 D_{6h} は D_6 ($E, C_2, C_3, C_3^2, C_6, C_6^{-1}, 3 U, 3 U'$)に i または σ_h を加えてつくったものの。

d) T_d は ($E, 3C_2, 4C_3, 4C_3^2$)に σ_d を加えてつくったもの。

◎ 対象要素と対象操作

- 対象要素

回転させたり、鏡に映したりして、もとの形とまったく同じ形にする

ことのできる分子は対象要素を持つという

- 対象操作

上述のように重ね合わせる操作を対象操作という

記号	対象要素	対象操作
E (または I)	恒等要素	そのままにしておく (恒等操作)
C_n	n 回回転軸	対称軸のまわりを $2\pi/n$ だけ回転させる (回転操作)
σ	対称面	鏡に映すように、ある一つの平面に対して左右を交換する (鏡映)
i	対称心	原点を中心に裏返しにする (x, y, z 座標の符号を変える) (反転)
S_n	n 回回映軸	$2\pi/n$ だけ回転させた後、回転軸に垂直な面で映す (回転鏡映)

- σ (対称面) の分類

σ_v : 主軸 (z 軸) を含む対称面

σ_h : 主軸に垂直な対称面

σ_d : 主軸に直交する C_2 軸を 2 等分する軸と主軸を含む対称面

◎ 対称軸と空間座標の選び方

1. 原点: 分子の幾何学的な重心

2. z軸:

- 分子がただ1本の回転軸を持つときは、その軸をz軸とする。
- 何本かの回転軸があるならば、それらの中で最も次数 n の大きいものをz軸に選ぶ。
- 最も次数の大きい軸が何本かあるときには、それらの軸の中で、最も多くの原子を通過する軸をz軸とする。

3. x軸:

- 平面形分子において、z軸がその平面内であれば、x軸はこの平面に垂直に選ぶ。
- 平面形分子において、z軸がその平面に垂直ならば、x軸はその平面内で最も多くの原子を通過するように選ぶ。
- 非平面形の分子においては、x軸はz軸と直交するのは当然であるが、ある平面が他のどの面よりも多くの原子を含むとき、その面を分子の平面と考えて、上のaまたはbの規則を適用する。この方法で分子面が決められないときには、x, y軸はどのように選んでも構わない。なお、座標系は右手系(右手の親指:x軸、人差し指:y軸、中指:z軸の正の方向)

◎ 群の定義

群 (group) とは抽象的な元素 (element) の集合であり、その集合に属する任意の2元素、例えば A と B とから、その積 AB を作るための合成法則が定められており、さらにそれらの元素について次の条件が満足されているならば、この集合は群である。

- (a) 任意の2元素の積 ($AB = C$)、および、すべての元素の2乗 (例えば AA) により合成された元素もまたこの集合の一員でなければならない。(積とは算術の「掛け算」の意味ではなく、もっと広く特定の演算を意味する)
- (b) 集合に属するすべての元素に対し、 $AE = EA = A$ を満足させる元素 E が集合の中に必ず1個存在しなければならない。なお、この元素 E を単位元素という。
- (c) 結合法則、すなわち、 $A(BC) = (AB)C$ が成立する。
- (d) 各元素に対し、 $XA = A^{-1}A = E$ を満足させる逆元素 $X = A^{-1}$ が必ず1個存在する。

(注意) 交換関係 $AB = BA$ の成立は、群を形成する条件ではない。

◎ 対称操作と点群

対称操作のつくる群を点群と呼ぶ。例えば水分子の場合、4つの対称要素 E , C_2 (z軸), s_v (xz), s_v' (yz)が存在する。ここで、 s_v (xz)はxz平面に対する鏡映を意味する

点群	基礎となる対称要素 (恒等要素 E は共通)
C_s	対称面 s
C_i	対称心 I
C_n	1本の n 回回転軸
S_n	1本の n 回回映軸
C_{nv}	主軸 C_n と n 枚の s_v
C_{nh}	主軸 C_n と 1枚の s_h
D_n	主軸 C_n とそれに直交する n 本の C_2
D_{nh}	D_n のほかに s_h と n 枚の s_v
D_{nd}	D_n のほかに n 枚の s_d
T	3本の互いに直交する C_2 , 4本の C_3 , 4本の C_3'
T_d	T のほかに 6枚の s_d , 6本の S_4 , 8本の等価な C_3
O	8本の C_3 , 6本の C_2 , 3本の C_2' , 6本の C_4
O_h	O のほかに対称心 I

◎ 指標表

水分子に対称操作 C_2 や $\sigma_v(\mathbf{xz})$ を行うと、もとの形とまったく同じ形となるが、水素原子は入れ替わる．このような対称操作は反対称であるという．一方、対称操作 E や $\sigma_v'(\mathbf{yz})$ を行っても、水素原子は入れ替わらない．このような対称操作は対称であるという．そこで、個々の対称操作に対して対称か反対称かを区別した表を作成し、それぞれに名称をつけておくと便利である．水分子の場合、独立した対称要素は E , C_2 , $\sigma_v(\mathbf{xz})$ であるが [$\sigma_v'(\mathbf{yz}) = C_2\sigma_v(\mathbf{xz})$]、 E は座標系に関わらず対称であるから、対称操作に対する性質は右表の4種に分類される．ここで、+、- はそれぞれ対称、反対称を意味する

名称	C_2	$\sigma_v(\mathbf{xz})$
A_1	+	+
A_2	+	-
B_1	-	+
B_2	-	-

◎ 指標表

習慣的に、次の表のようなMullikenの記号に従って名称をつける。

記号	次数	記号				
		C_n	C_2 'または $s_v(s_d)$	s_h	i	
A, B	1					
E	2					
$T (F)$	3	対称	A	1	'	g
		反対称	B	2	"	u

対称、反対称を+、-で表す代わりに1、-1で表し、すべての対称要素について対称、反対称の性質と分類をまとめた表を指標表と呼ぶ。水分子は C_{2v} 点群に属するが、その指標表は次の通り。

対称、反対称を+、-で表す代わりに1、-1で表し、すべての対称要素について対称、反対称の性質と分類をまとめた表を指標表と呼ぶ。

水分子は C_{2v} 点群に属するが、その指標表は次の通り。

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	Z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz