

分子軌道計算を使ってみたいのですが.....

長岡技術科学大学化学系

内田 希

I would like to try Molecular Orbital Calculation, but.....

Nozomu Uchida

Department of Chemistry, Nagasaki University of Technology

材料科学（化学関連）の計算科学というと、分子力学法（MM）¹⁾、分子動力学法（MD）²⁾、モンテカルロ法（MC）²⁾、分子軌道法（MO）³⁾、最近人気の高まっている密度汎関数法（DF）⁴⁾といったものがあげられる。それぞれ勉強し出すと奥が深いですが、この稿では、分子軌道法（Hartree-Fock-Roothaan ベースの分子軌道法）について、敬遠してきた人にも先ずは使ってもらおう、という観点から解説する。

1. 分子軌道法という名の“鬼門”

分子力学法や分子動力学法、モンテカルロ法は原子間の相互作用を比較的シンプルな原子間ポテンシャル関数として定義しており、赤外振動の話から、化学結合がバネのような性質を持っている、と知ると直感的に理解しやすい気がする。それに対し、分子軌道法は“理論的”な話が多くて講義を聴いても「難しい」という印象ばかりが残ったのでは無さそうか。ここでは先ず、難しいと思いきめた原因を考えてみたい（“敵”の正体—敬遠してきた原因—を明らかにすることは精神衛生上非常に効果がある）。

(1) 「講義でいきなり耳慣れない言葉が出てきて悩んでいるうちに講義が進み、全体が解らなくなった。」（演算子、固有値、固有関数、ハミルトニアン、とか）

理想的な教育カリキュラムの構成としては、基礎的なことから高度なことへ積み上げていければ良いのだが、実際には前後したり脱落したりする。上記の例では演算子、固有値、固有関数は線形代数学の言葉であり、ハミルトニアンは古典解析力学の言葉である。それらの分野を完全にマスターする必要は無いが、最初に基本の定義をしっかりと示して貰っていたら、混乱は少なかったかも知れない。上記の言葉の意味としては；

〈演算子、固有値、固有関数〉

ある数 x を別の数 y に関係づけるものを関数という。 $y=f(x)$ （関数 f ）

ある関数 f を別の関数 g に関係づけるものを演算子という。 $g=Af$ （演算子 A ）

ある関数 f に演算子 A を作用させて得られた関数 g が元の関数 f のスカラー倍になっているとき、

$$g=Af$$

$$af=g \quad (a: \text{スカラー})$$

$$af=Af$$

関数 f を演算子 A の固有関数といい、 a を固有

値という。分子軌道法では A がハミルトニアン H, f が分子軌道関数 ψ , a がエネルギー E となる。

〈ハミルトニアン〉

古典力学において Newton の運動方程式を、より取り扱いやすく、見通し良くするために導入されたものがハミルトニアン (H) で、系の全エネルギー (運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー V との和) を運動量 (p) と座標 (x) で表したものである。

$$H = T + V \\ = \frac{1}{2m} p^2 + V(x)$$

m は質量。

分子軌道法で用いるハミルトニアンも微分演算子を含んではいるが電子の運動量部分と、ポテンシャルエネルギー部分から成っている。

(2) 「量子力学は難しかった。分子軌道法も難しいに違いない。」

量子力学の講義は確かに難しく、「量子化学」と銘打った講義でも、光の粒子性、電子の波動性から始めれば、分子軌道法まで行き着くことはかなり厳しいプロセスだった。しかし、「量子化学」や「分子軌道法」を理論的に研究するのならば兎も角、ユーザーとして分子軌道計算を利用するのであれば出発点をもっと近くに設定してもかまわないはずである。そこで、次の六つの仮定を、「何故か」、を問わずに〈公理〉(天下り)として認めてしまっ、そこから分子軌道法を始めよう、という提案がなされている⁵⁾。

〈公理 1〉「すべての可測量 (測定可能な物理量) には、それぞれ線形演算子が対応する」

• エネルギーにはハミルトニアンが対応する。

〈公理 2〉「'状態' は関数によって記述される」

• 分子の電子状態は分子軌道関数 (molecular orbital function) によって記述される。

〈公理 3〉「可測量の測定 (実験) によって得ることのできる値は、その可測量に対応した演算子の固有値である」

• $E\psi = H\psi$

E: エネルギー, ψ : 状態関数 (分子軌道関数), H: ハミルトニアン。

〈公理 4〉「状態 ψ に対して、演算子が P であるような可測量を繰り返し測定したときの期待値 p は次式で与えられる。

$$p = \int \psi^* P \psi d\tau \quad (\psi^* \text{は } \psi \text{ の共役複素数})$$

• $E = \int \psi^* H \psi d\tau$

〈公理 5〉シュレディンガー方程式の時間依存性の仮定、

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

この公理は光の吸収、放出の問題に関連する。

〈公理 6〉Pauli の排他原理。

上記 6 項を読んだだけでは、何のことも解らないかも知れないが、実際に分子軌道計算を嚙ってみて思考の泥沼に陥りそうになってしまったとき、上の公理を当てはめてみたならば、思考の遠回りを上手く回避する手掛かりなるものと信じる。

(3) 「講義で式の展開ばかりが続き、何の話なのか解らなくなった。」

分子の電子状態を数学的な関数で表そうとするのであるから、数式や数学的テクニックが頻出するのは避けられないが、基本的なストーリーと最終的な目標を見失わなければそれほど混乱は起こさない。基本的な分子軌道計算の道筋は、

a) 系のハミルトニアン H を決定する。

これは分子構造 (原子の空間配置) を指定すれば自動的に決まる。このハミルトニアンの固有値 (エネルギー E) と固有関数 (状態関数; 分子軌道関数 ψ) が解析的に求まれば良いのだが、それがほぼ不可能なため近似の導入が始まる。

b) 状態関数を原子軌道の線形結合 (調節可能な近似関数) で表す。

$$\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + c_3 \chi_3 + \dots + c_i \chi_i + \dots$$

c_i は線形結合のための係数。最小自乗法るとき

に調節する係数 a や切片 b のようなものだと考えてもそう間違いいではない。 χ_i は原子軌道。ここに水素の $1s$ 軌道や珪素の $3px$ 軌道といった軌道関数とその関数の空間配置の情報とともに入る。この後、いくつか細かい話はあるが、最終的に、

c) 変分原理に従って、

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau$$

の E を最小にするような ($c_1, c_2, \dots, c_i, \dots$) の値を求める。

これが基本的ストーリーであり、このときの E の値を近似の固有値とし c_i の組を代入した ψ を近似の固有関数として得ることが最終的な目標である。表現は異なるが、最も単純な Hückel 法でも、半経験的分子軌道法でも、ab initio (非経験的) 分子軌道法でもこのストーリーと目標は変わらない。

(4) 「結果として得られるのが数字ばかりでイメージが掴めず、難しい。」

最近ではコンピュータによる画像の表示が進むようになったため、この辺の事情は改善していると思われる。ただ、数字からイメージを求めようとするばかりでなく、他の知識から得ているイメージが数字ではどのように表現されるのか、という発想も必要だろう。たとえば、図 1 のように数字の羅列で表される固有値と固有ベクトル (軌道のエネルギーと分子軌道) が、エネルギー単位図では 1 本の横線として表されており、そのエネルギー単位図は固体物理の方の状態密度図において被占軌道群が価電子帯、空軌道群が伝導体に対応していたり、一方で固有ベクトルからは軌道の線形結合式が書けて、それがディスプレイ上の分子軌道の図の元になる。

(5) 「訳の分からない分子軌道より原子価結合の方が解りやすい」

確かに、基礎的な有機化学を理解する程度では原子価結合法の方が解りやすいかも知れない。しかし、元々原子価結合法は量子化学の発

展の途上で「間に合わせ」のために考え出された方法であり、理論も計算能力も進歩した現段階では痛みを堪えても分子軌道法に乗り換えた方がよいであろう。原子価結合法の内容は局在化軌道⁶⁾ という方法で分子軌道法の枠内で表現できるが、原子価結合法では複雑な分子軌道や化学現象を表現することはできない。

(6) 「役に立たないから難しい」(理解する必要がない)

上記 5 項目を読んでも、分子軌道法は難しい、という印象は変わっていないかも知れない。分子軌道法を理解するまでに必要なエネルギーと分子軌道法を利用した成果 (費用対効果) が釣り合わなければ、やってみようという気にはならないだろう。しかし、現在、使いやすいインターフェイスを備えた計算機支援化学システムのソフトがかなり手頃な値段で出回っており、ちょっとしたパソコンでなら楽々計算できるようになってきている。Schrödinger 方程式を 1 から勉強する、という方針もあり得るが、ゲームソフトのように先ず触って遊んでみて、そして教科書の紙の上だけでしか見てこなかった現象について当てはめてみて、それから実戦的な観点で数式の意味を把握するという方針もあり得るのではないだろうか。分子軌道計算をはじめとする計算化学の手法は NMR に匹敵する威力を秘めているといわれている。等閑視して放っておくのは損である。

2. 何ができるのか

建前上、電子の挙動を完全に記述できれば、化学あるいは材料科学は完全に記述できるはずであり、分子軌道法を用いれば、全てが解るはずである、が、近似の限界や計算能力の面から得手不得手が出てくる。

先ず、分子軌道 (MO) 法は「孤立した分子」の「電子状態」と「電子エネルギー」を求めるのが基本である、ということを押さえた上でそこから引き出しうる情報をランダムながら表

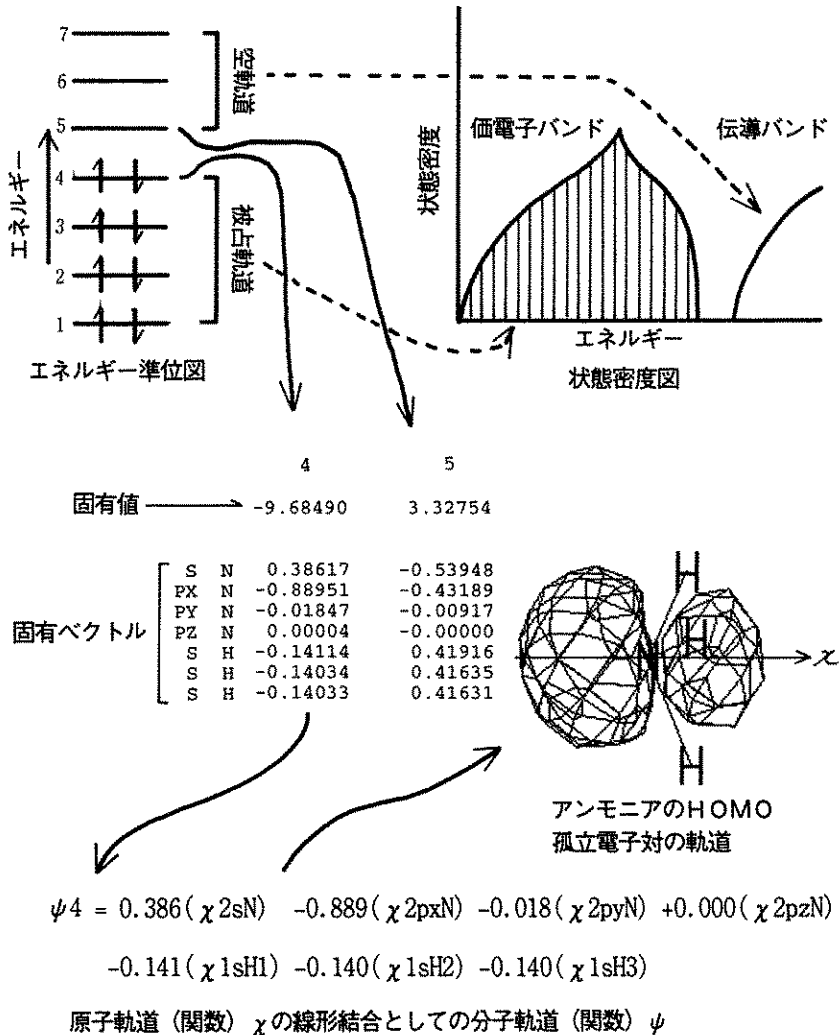


Fig. 1 Correlations among energy level diagram, eigen value-eigen vector, molecular orbital function and structure of HOMO of ammonia (as well as density of state curve).

1にまとめる。分子ではなく固体の表面状態の計算などには密度汎関数法の方が適している。分子構造、生成熱については、分子力学計算(MM)の適用可能な系であればMMの方が精度が高い。分子振動に関しては、振動数はMMに劣るかも知れないが、電子分布に基づいた赤外吸収強度まで得られるという点でMMより優れている。励起状態、紫外、可視の吸収についてはむしろ電子的な性質を反映し

ている以上MO法の独壇場となる(計算は複雑になるが)。化学反応性の評価や化学反応過程の追跡についてもMO法は強い。

「温度」は化学において最も重要なパラメータの一つであるが、この取り扱いMO法は苦手である。温度を微視的に考えたとき、それは原子分子の運動(並進、回転、内部振動)の状態を反映したものであるが、MO計算は基本的に静止した原子分子を対象とした計算であ

Table 1 Subjects treatable in MO calculation

電子配置、分子構造、生成熱 (ΔH_f)、電荷分布、分極率、化学反応性、不対電子密度 (ESR 関連)、励起状態構造、可視・紫外吸収、赤外振動スペクトル、振動に基づくエントロピー、化学反応の遷移状態構造、反応過程の追跡、分子間相互作用、溶媒効果を考慮した計算、など

(無論、どのように利用するかというのは、パソコンと同じくユーザーの側の問題である)

り、言ってみれば絶対零度の状態を扱っているからである。従って先ず得られるのはエンタルピー (ΔH) であり、エントロピー (ΔS) は振動解析を行った後に得られ、自由エネルギー (ΔG) の議論はさらにその先ということになる。相変態などの熱力学過程については分子動力学 (MD) に任せた方がよい。

また、「濃度」という概念も「孤立した分子」には馴染みにくいもので、それを表現するには工夫が必要である。

3. どうやって始めれば良いか

自分が興味を持った対象に分子軌道法が使えるのではないかと考えたとき、先ず何から始めるのがよいか。藤永茂先生の書かれた「入門分子軌道法」⁷⁾の一節を引用してみる。

「はじめて分子計算をやってみたいと思う人たちに、まず勧めたいのは、その道の専門家や分子計算を仕事の一部として行っている人から直接の手引きを受けることである。これには十分の理由がある。

本格的なワープロのプログラムは多種多様の機能、オプションを備えているが、その全体を説明する使用マニュアルも分厚いものになる。ワープロ一般の入門書も意味がないわけではないが、いちばん容易で確実な入門法は、ある特定のパソコンの特定のワープロ・ソフトを使っている友人から、直接手ほどきを受けることである。細かいことは、あとで使用書から学べばよい。一つの機種、一つのソフトウェアを使い

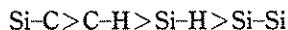
こなせるようになれば、別のパソコン、別のソフトに移ることは比較的容易である。分子計算プログラムについても、事情はほぼ同じである。」

ただし、専門家に相談する前に対象を自分なりにいろいろな観点から良く咀嚼しておく必要がある。材料科学者は対象をマクロな視点から現象論的にとらえがちであるが、分子計算の専門家は原子一個、分子一個のミクロな視点から考え始めるので、材料科学的な説明では問題のポイントが上手く伝わらないことがあるのである。このような事態を避けるため筆者は相談者に「原子の気持ちになって、その対象を整理してみてください」とアドバイスしている。これは突き詰めると、対象のモデル化というところに行き着く。

対象のモデル化。これができた段階で、仕事の半分は終わっているといっても良いかも知れない。どんなに速い計算機を使っても、アボガドロ数個の原子からなる物質を計算機内でシミュレートするような事はまだ不可能だし、できたとしても焦点がぼける。対象の化学的本質を損なわずに、持ちうる計算機資源で最大の知見を引き出すための単純化、がモデル化である、といえる。マクロな現象を有限個の原子の挙動に還元し、計算によりそのモデルの妥当性を検討する、というのが道筋となろう。当然、複数のモデルが立てられ、計算の結果により、あるものは否定され、あるものは真の描像の候補として残されていき、そして最終的には何らかの判定基準をもって結論が導かれる。つまり、分

子軌道計算,あるいは広い意味の分子計算を行うということは,利用者自身の「化学」も問われる,ということになる。

分子軌道計算が材料科学に利用された例として,「CVDによるSiC薄膜作製における原料ガス選定」⁸⁾がある。シラン,ジシラン,アルキルシラン,アルキルジシラン等が原料ガスの候補と考えられるが,分子軌道計算により分子内の結合の強さを評価すると,



という順になり,シラン+メタンを原料に使うよりもアルキルジシランを使用した方がまずSi-Siが切れ,次にSi-H, C-Hが切れていき,基板上にはSi-C結合を持った前駆体が堆積することが予想された。実際,実験で確かめると原料ガスに $\text{Si}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ を用いることにより良質のSiC膜が得られている。

4. 参考書, 参考文献

- 1) 大澤映二編, 町田勝之輔著「計算化学シリーズ 分子力学法」講談社 1994.
- 2) a) 大澤映二編, 片岡洋右著「計算化学シリーズ 分子動力学とモンテカルロ法」講談社 1994, b) 北川浩他編著「初心者のための分子動力学法」養賢堂 1997.
- 3) a) 大澤映二編, 木原寛他著「計算化学シリーズ 分子軌道法」講談社 1994, b) 米澤貞次郎他著, 「三訂量子化学入門」化学同人 1983.
- 4) a) 菅野暁監修, 里子允敏, 大西樞平著「密度凡関数法とその応用」講談社 1994, b) R. G. Parr,

W. Yang 著, 狩野覚他著「原子・分子の密度凡関数法」シュプリンガー・フェアラーク東京 1996.

- 5) 大澤映二編, 大澤映二他著「計算化学シリーズ 計算化学入門」講談社 1994.
- 6) H. Weinstein et. al. Adv. in Atomic and Mol. Phys., Vol. 7, 97 (1971).
- 7) 藤永茂著「入門分子軌道法 分子計算を手がける前に」講談社 1990.
- 8) 平野恒夫, 化学総説 No. 5, 19 (1989).

その他

- A. 菊池修著「分子軌道法—電子計算機によるその活用—」講談社 1980.
- B. 西本吉助, 今村詮編, 山口兆他著「分子設計のための量子化学」講談社 1989.
- C. 足立裕彦著「量子材料化学入門—DV- X_α 法からのアプローチ—」三共出版 1991.

5. プログラムの入手法

種々のCCS (Computer Chemistry System) の便利なソフトが市販されているが, 日本化学プログラム交換機構からは研究者の作成したソフトの実費頒布が行われている。その連絡先は; 日本化学プログラム交換機構 (JCPE)

〒113 東京都文京区本駒込 6-25-4 中居ビル
化学情報協会内
Tel : 03-5938-3622 FAX : 03-5938-3600