

第8講: 計算化学入門(その2)

(担当: 生物繊維学分野 巽 大輔)

1. 分子軌道計算の実行

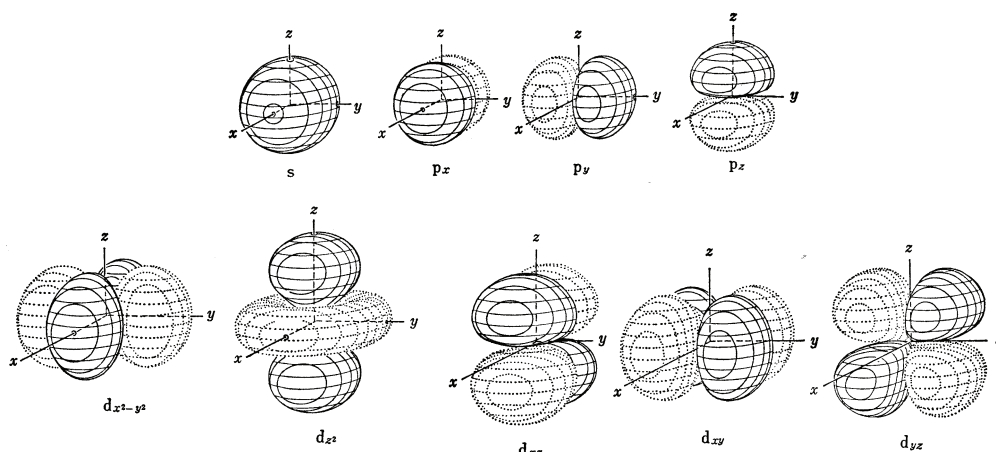
1.1 Hückel 法によるエチレン分子軌道の計算

さて今回はいよいよ分子軌道計算を体験してみよう。コンピュータを用いた計算がいかに便利で早いかを体験するために、まずは紙と鉛筆のみで計算してみる(このような一見面倒なことがじつは大切!) ことにする。エチレン分子について、2つの π 軌道 ψ_1 および ψ_2 を分子軌道計算によって求めよう。

第7講の式(7)で $n=2$ の場合を考える。すなわち、

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

である。ここで、 χ_1 および χ_2 は既知の原子軌道関数である。原子軌道関数については、原子内の電子について **Schrödinger 方程式**を解いて求められており、下の図のような様子をしていると(概念的に)思ってもらえればよい。



(川村尚、藤本博 著、量子有機化学、p. 8、図 1.3、(1983)、丸善)

さて、上式を第7講の式(6):

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

に代入して $H_{ij} = \int \chi_i^* \hat{H} \chi_j d\tau$ および $S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau$ とおき、 $H_{ij} = H_{ji}$ (この関係は、エネルギー E の値が実数であることから導くことができる) および $S_{ij} = S_{ji}$ の関係を使うと、

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}$$

が得られる。 E の極小値を求めるために、これを c_1 あるいは c_2 について偏微分し、それぞれを 0 とおくと、次の 2 つの方程式が得られる。これらを永年方程式と呼ぶ。

$$\begin{aligned}(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 &= 0\end{aligned}$$

これらを未知数 c_1, c_2 に関する連立方程式と見ると、 $c_1 = c_2 = 0$ 以外の解を持つためには、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

が成立しなければならない。ここで、 $H_{ii} = \alpha$ 、 $H_{ij} = \beta$ 、 $S_{ii} = 1$ 、 $S_{ij} = 0$ とおく (Hückel 法) と、上式は次のように簡単になる。これは非常に大胆な近似であって、たとえば $S_{ij} = 0$ とは「軌道の重なりが無視できる」ということを意味する。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

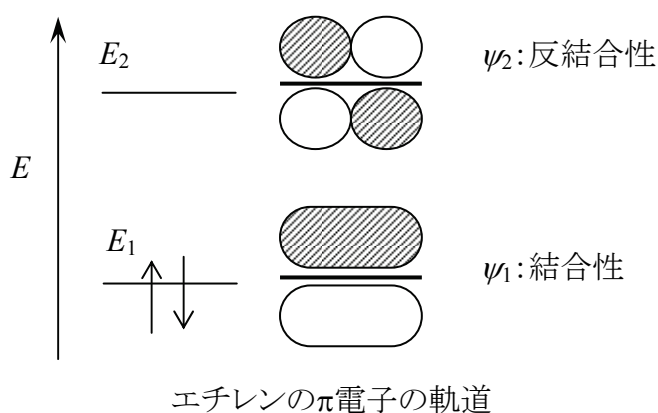
この行列式を解くと、 π 電子のエネルギーは、 $E_1 = \alpha + \beta$ および $E_2 = \alpha - \beta$ と求められる。 α および β は負の値をもつので、 E_1 の方が E_2 より小さい。これらの 2 つのエネルギー状態に対応する π 電子の軌道 ψ_1 および ψ_2 は、永年方程式および次の規格化条件によって求められる。

$$\text{規格化条件: } \int \psi^* \psi d\tau = c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} = 1$$

これは、電子はその存在が許される全領域内には必ず存在するので、全確率は 1 でなければならないという要請である。

まず、 $E_1 = \alpha + \beta$ を永年方程式に代入すると $c_1 = c_2$ という関係が得られる。規格化条件からは $c_1^2 + c_2^2 = 1$ が得られるので、両式より、 $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ となる。

以上より、エネルギーが E_1 のときの分子軌道 ψ_1 は、



$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2$$

エネルギーが $E_2 = \alpha - \beta$ のときの分子軌道 ψ_2 も同様に、

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2$$

となり、2 つの π 軌道 ψ_1 および ψ_2 がようやく求められた。ここで、 ψ_2 の式の中にマイナスが入っているのは、原子軌道関数の位相 (波の山と谷のことで、これを + と - の符号で表す) を入れ替えて結びつけるということを意味している。2 つの波動関数の位相が異なるときは、その間に必ず節となる部分が存在し、その部分における電子の存在確率は 0 である。つまり、 ψ_2 では 2 つの炭素

原子核の間に電子が全く存在しない部分があるので、この軌道に電子が入ると2つの原子核を引き離すように作用する。このため、 ψ_2 を**反結合性軌道**と呼ぶ。一方、 ψ_1 では2つの波動関数の位相が同符号で重なり、電子は2つの原子核を結びつける。これが共有結合の本質であり、それゆえ ψ_1 を**結合性軌道**と呼ぶ。電子は通常この軌道に存在し、このとき分子は安定である。

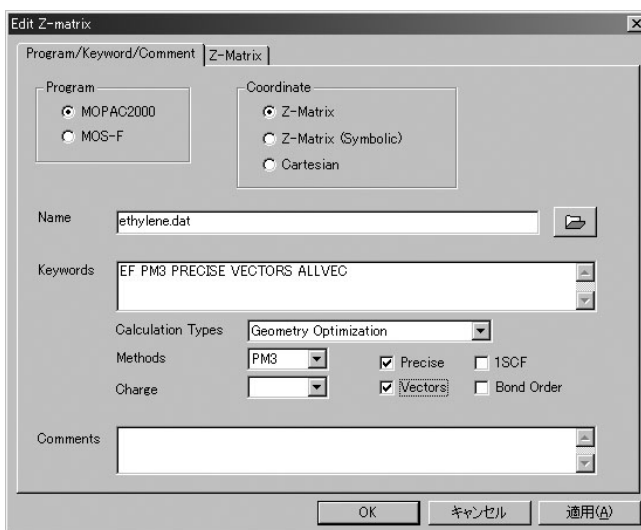
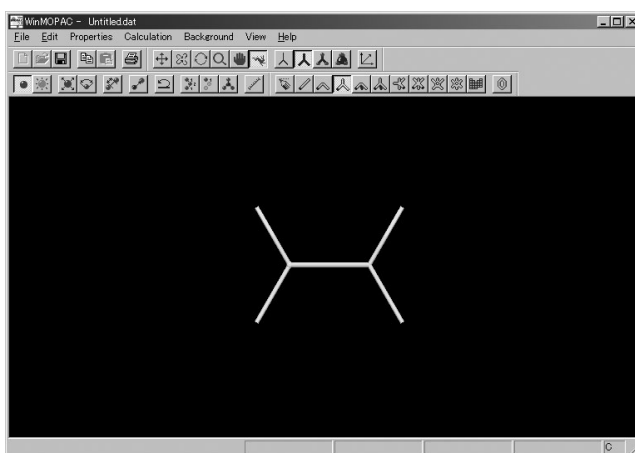
1.2 MOPAC を用いたエチレン分子軌道の計算

さて、次にコンピュータを用いて同じようにエチレンの分子軌道を求めてみよう。まず、WinMOPAC を起動し、[New]アイコンをクリックしたあと **sp2(2H)**アイコン を選択し、画面上にエチレンのモデルを作成する(右図)。

次に、プルダウンメニュー[Edit]から[Edit Z-Matrix]を選択する。計算のための設定を行う画面(右下図)が出てくるので、[Name]に ethylene.dat と入力する。[Calculation Types]は Geometry Optimization (構造の最適化)を指定すると、keywords に EF と表示され、この方法がセットされたことが示される。[Methods]は用いるハミルトニアンのこと、AM1 あるいは PM3 がよく用いられる。ここでは PM3 を用いることにしよう。PM3 は水素結合を含んだ構造も良く再現することが知られているが、分子内に窒素原子を含む場合は電荷を正確に見積もれないことがあるので、そのような場合は AM1 を用いればよい。正確な計算を行うために [Precise]、各原子への分子軌道の割り当てを見るために [Vectors] を選択する。これで計算の設定は終了したので、OK をクリックする。

計算は、プルダウンメニュー[Calculation]から[Start]を選択するだけでよい。画面の左下の表示が MOPAC done に変われば計算が終了していることを意味する。

計算結果は、プルダウンメニュー[Properties]からアクセスできる。分子軌道を表示させるには [Molecular Orbital]を選択する。OK をクリックすると、さきほど手計算で求めた結合性軌道が表示される。見易いように分子を回転させてみよう。右上のアイコン群を用いて分子軌道を半透明にしたりワイヤメッシュで表示させたりするとよりわかりやすくなる。



右図は MOPAC による計算で得られたエチレンの結合性 π 軌道である。エチレンの分子面を挟み込むように分布している様子がわかるだろう。ふつう、これを単に π で表す。なお、白黒印刷でもわかりやすいように Background を白にしてある。その下の図は、分子軌道をワイヤメッシュで表示したものだ。

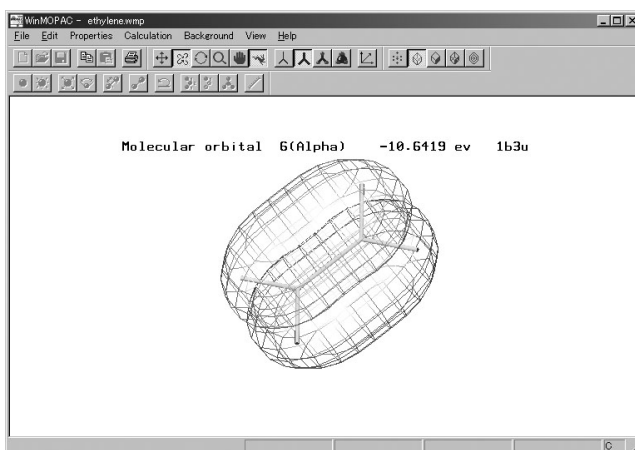
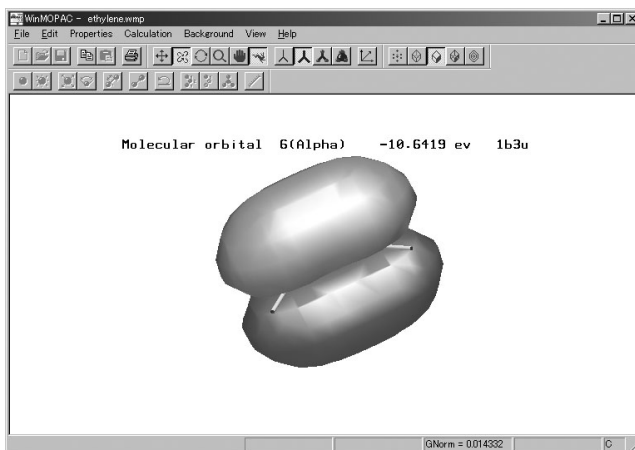
では、反結合性軌道を表示させるにはどのようにすればよいのだろうか。それには再び [Properties] から [Molecular Orbital] を選択し、右第三図に示すように Number of MO に 7 を入力すればよい(あるいは左の表から 7 番目の MO を選択してもよい)。そうすると、一番下の図に示すように反結合性の π 軌道が表示される。これはふつう π^* で表される。軌道のエネルギーも同時に表示されるが、準位が π^* 以上の軌道はすべてエネルギーの符号が正であることから、これらの軌道が不安定であることがわかる。

以上がコンピュータを用いた分子軌道計算のあらましである。紙と鉛筆だけで計算するよりもはるかに早くかつ見た目にもわかりやすい分子軌道が得られることに驚いたことだろう。また、MOPAC では計算の過程で経験的なパラメータを用いているものの、Hückel 法のような大胆な近似は行っていないので、より正確な分子軌道を求めることができる。

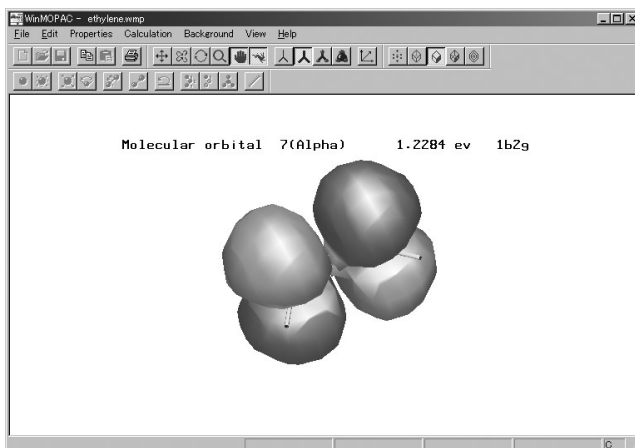
2. HOMO と LUMO

前節では反結合性軌道を求めるのに、7 番目の MO を選択した。それでは、この 7 という数字は何を意味しているのであろうか？これについて考えていくことにしよう。

炭素原子には電子は 6 個あるが、そのうち 2 個は内殻(1s)に存在するので結合には関与



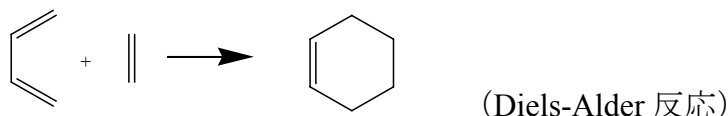
MO	Energy (eV)	Symmetry
12	5.7438	3b1u
11	5.4878	2b3g
10	4.2177	3ag
9	3.8822	2b2u
8	3.6287	2b1u
7	1.2284	1b2g
6	-10.6419	1b3u
5	-11.9428	1b3g
4	-15.0016	2ag



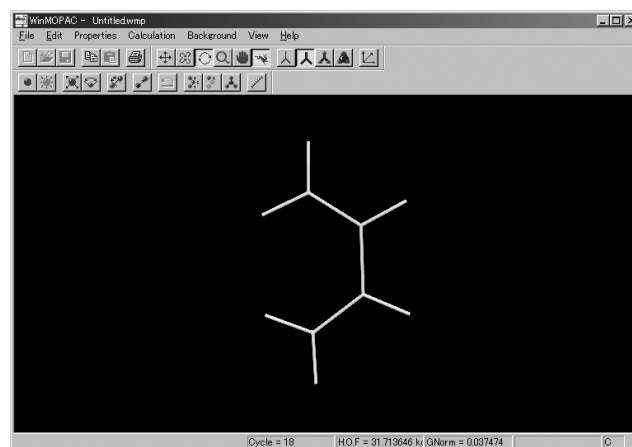
しない。したがって、結合に関与できる電子(価電子)は 4 個である。水素原子には電子が 1 個しかないが、これは価電子である。以上のことから、エチレンには結合に関与する電子が全部で 12 個あることがわかる。この電子がエネルギーの低い分子軌道から順番に 2 個ずつ入っているのである。「2 個ずつ」の理由は、電子のスピン向きを考えればよい。したがって、電子は第 6 番目の軌道まで詰まっていることになる。エチレンの場合、この第 6 番目の軌道が、電子が詰まっている軌道のうち最もエネルギーの高い軌道である。この軌道を、Highest Occupied Molecular Orbital といい、ふつう **HOMO** と略記される。MOPAC で分子軌道計算を行うと、まず HOMO が表示されるようになっている。つまり、エチレンの π は HOMO なのである。HOMO のすぐ上の準位にある軌道には通常の状態では電子は入っていない。これを Lowest Unoccupied Molecular Orbital と呼び、**LUMO** と略記される。エチレンの場合は、 π^* がこの軌道にあたる。反結合性軌道を求めるのに Number of MO に 7 を入力したのは、このような理由による。

3. 化学反応の予測

さて、いよいよ本講のメインテーマである化学反応の予測である。今までの努力は、すべてこのための準備であった。化学反応にもさまざまな種類があるが、今回は有機化学でよく登場する Diels-Alder 反応を例にとりて考えてみよう。

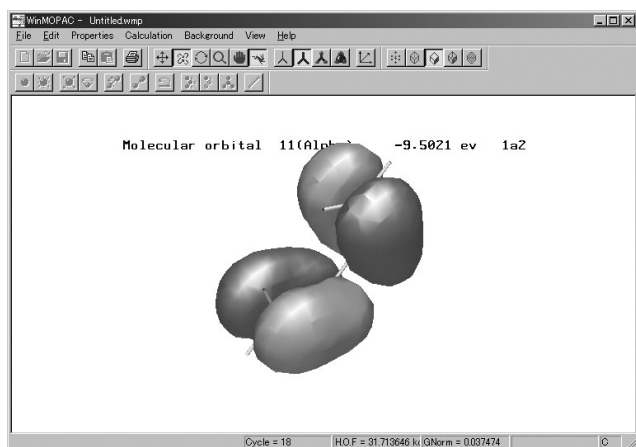


エチレンの分子軌道については既に求めたので、反応に与るもうひとつの化学種であるブタジエンについて分子軌道を求めることにする。MOPAC でブタジエン分子をモデリングする(右図)。MOPAC の使い方がわからなくなったら、随時前講あるいは本講の 3 ページを参照していただきたい。[Edit Z-Matrix]で計算の設定を行った後([Name]は butadiene.dat としておこう)、[Calculation]→[Start]で計算を実行する。

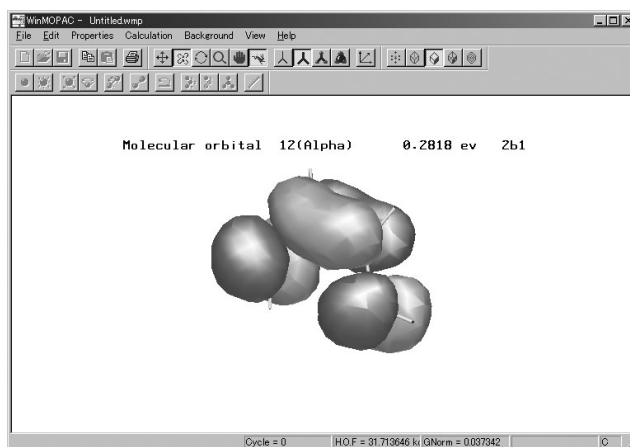


[Properties]から[Molecular Orbital]を選択すると、次ページ左上の図に示すようなブタジエンの HOMO が現れるはずである。また、[Molecular Orbital]で 12 番目の MO を選択すると LUMO を表示させることができる(次ページ右上の図)。

さて、HOMO に入っている電子はエネルギーが高いので、励起されたときに容易に別の空軌道に入ることが可能である。また、LUMO は電子が入っていない軌道のうち一番エネルギーが低いので、電子を受け入れやすい。したがって、HOMOとLUMOは分子の反応性を考えるうえで非



butadiene HOMO

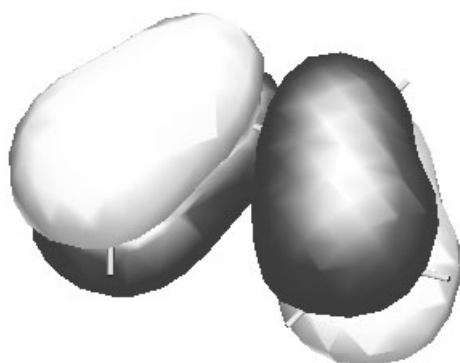


butadiene LUMO

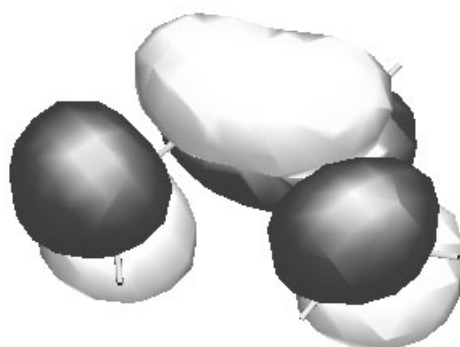
常に重要であることがわかるだろう。これらの分子軌道をとくに**フロンティア軌道**と呼ぶ。

フロンティア軌道理論によれば、化学反応における軌道の相互作用は HOMO と LUMO の間で起こり、それぞれの位相 (分子軌道の符号) がそろうことによって反応が進行する。これをブタジエンとエチレンの反応についてみれば、下図のように、一方の分子の HOMO と他方の分子の LUMO の軌道の対称性がぴったり一致していることがわかるだろう。

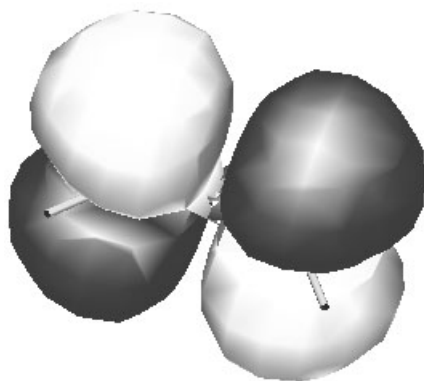
butadiene HOMO



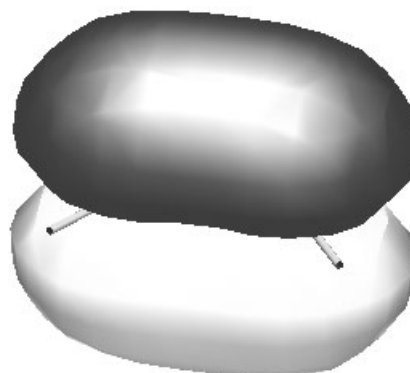
butadiene LUMO



ethylene LUMO



ethylene HOMO



これで、エチレンとブタジエンの間に化学反応が進行する仕組みがわかった。それでは、エチレン同士で同じような反応が進行してシクロブタンが生成するだろうか？これについては、各自で考えてみよう。

従来、化学は経験的な学問であると考えられていたが、フロンティア軌道理論により化学反応を理論的に予測することが可能になった。この功績により、フロンティア軌道理論を提唱した福井謙一博士は 1981 年に日本人として初めてのノーベル化学賞を受賞している。

4. スペクトルの予測

化学では、分子の構造を調べるために、NMR、赤外分光 (IR)、紫外可視分光 (UV-Vis) など、各種の分光学的手法を用いることは既に述べた。これらの分光スペクトルについても、分子軌道法を用いて予測が可能である。ここでは、二酸化炭素の IR スペクトルを例にとりて考えてみることにしよう。

赤外線吸収は、分子の双極子の振動数が赤外線の振動数と一致することにより生じる。振動を調和振動とみなすと、そのポテンシャルエネルギー V は、

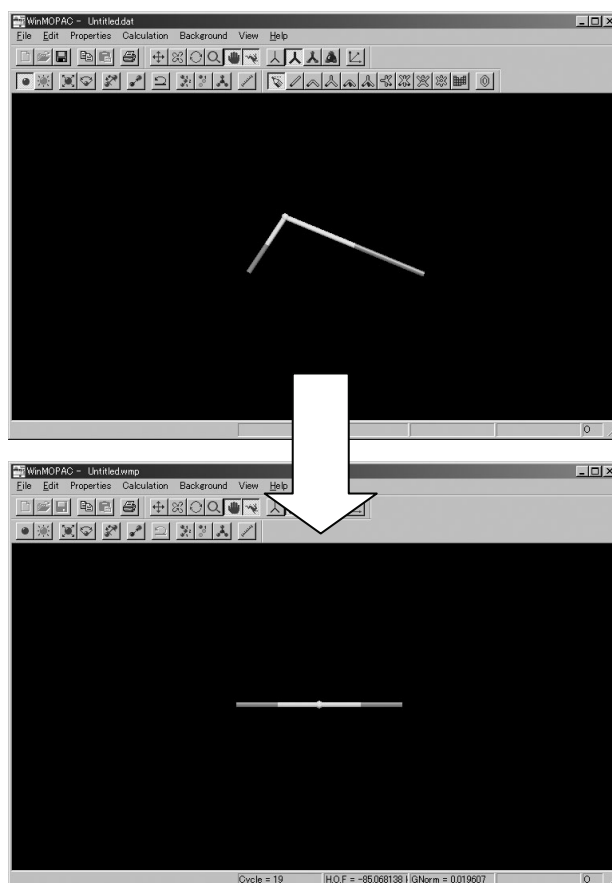
$$V = \frac{k}{2}(l - l_0)^2$$

であるから(これは第 7 講の式(2)と同じ)、これを Schrödinger 方程式に代入して解くと、

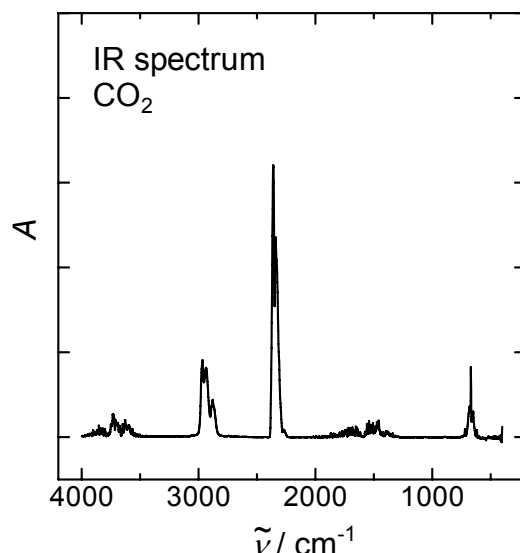
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

という振動のエネルギー E_n に関する式が得られる。ここで $\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割った値、 ω は角振動数で、原子の換算質量 m を用いて $\omega = \sqrt{k/m}$ とかける。これにより分子の赤外線吸収スペクトルを求めることができる。

では、例によって MOPAC で二酸化炭素をモデリングすることからはじめよう。まず、sp²(1H)アイコンで CH₂ 基を作成し、次に[Set atom]アイコンで酸素原子を選択した後、[Draw bond]を用いてホルムアルデヒドを作成する。続いて、[Delete]アイコンで 2 つの H 原子を除去し、再び[Draw bond]を用いて C 原子に O 原子をつなぐ。これで二酸化炭素分子の完成だ(右上図)。今回は、わざといびつな分子を作ってみた。これについて構造を最適化してみよう。みごとに O=C=O が一直線上に並ぶことが確認できる(右下図)。



次に、[Edit Z-Matrix]で keyword 欄をすべて消去した後、改めて[Calculation Types]で[Force Calculation]を選択する。[Methods]は PM3 で、あとは[Precise]と[Vectors]を選択し、計算を実行する。計算が終了したら[Properties]から[Outlist]を選ぶ。現れたリストの「DESCRIPTION OF VIBRATIONS」が計算によって求められた赤外線吸収スペクトルのデータである。FREQ.が波数を表しているが、実験によって求められた二酸化炭素(呼気)の赤外線吸収スペクトル(右図)の吸収帯とよく一致していることがわかるだろう。



5. おわりに

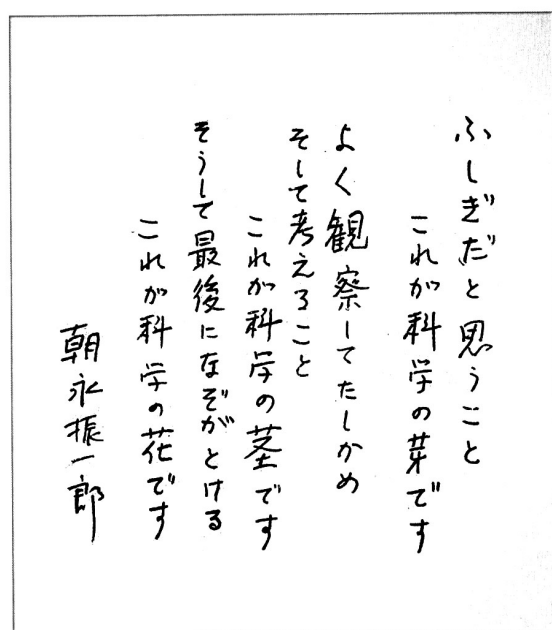
以上、かけあしで化学の分野におけるコンピュータ利用について紹介してきた。コンピュータは原子や分子といった「目に見えない世界」を見ることを可能にしてくれた。分子軌道法では、今回紹介した以外にも生成熱などの熱力学的諸量についても求めることができ、応用範囲が広い。(たとえば、二酸化炭素の生成熱については、さきほどの[Outlist]で HEAT OF FORMATION を見ればよい。計算で求められた生成エンタルピー $\Delta H_{\text{fcal}} = -85.068 \text{ kcal/mol} = -355.93 \text{ kJ/mol}$ は、実測値 $\Delta H_{\text{f}} = -407.90 \text{ kJ/mol}$ に近い値が得られている。)

また、本講では基礎学問の重要性を随所で強調してきたつもりである。今回の話をとおして“基礎科学の力強さ”のようなものを感じ取っていただけたとしたら、これにまさる喜びはない。7 講の冒頭で述べた「境界領域の学問を結び付ける」ためには基礎を広く学んで、研究に対する地力を養っておくことが何よりも大切である。最後に、私が最も敬愛する科学者、朝永振一郎博士(京大理学部卒、1965 年ノーベル物理学賞受賞)のことは紹介して本講を終えることにする。科学の真髄がこの一枚の色紙に凝縮されているような気がする。

* ファイルの削除

最後に、各自が使用したコンピュータの C:\Program Files\WinMOPAC 3.0 BB 内の計算結果データファイルを削除しておこう。

.arc, .dat, .end, .log, .out, .temp, .wmp, .wob, .wvb



(ウルフ・ラーション 編、津金・レイニウス・豊子 訳、ノーベル賞の百年：創造性の素顔、p. 224、(2002)、ユニバーサル・アカデミー・プレス)