

# 半経験的分子軌道法

## 1 拡張ヒュッケル法

ハミルトニアンは1電子ハミルトニアンの和  $\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i)$  と考える。よって全電子波動関数は固有関数の積になる。解くべき固有値方程式は、LCAO の係数を  $C$ 、重なり積分を  $S$  として、

$$HC = \epsilon SC$$

ハミルトニアンの表現行列は経験的パラメータで近似する。

- クーロン積分  $H_{rr} = \int \chi_r \hat{H} \chi_r dv$

$H_{rr} = -I_r$  (イオン化ポテンシャル) とする。SCC (つじつまがあつた電荷法) では、 $H_{rr} = Aq^2 + Bq + C$  ( $q$  は電荷) として繰り返し計算を行う。

- 共鳴積分  $H_{rs} = \int \chi_r \hat{H} \chi_s dv$

$H_{rs} = \frac{1}{2} K S_{rs} (H_{rr} + H_{ss})$ : Wolfsberg-Holmoltz 近似 ( $K \approx 1.75$ )

$H_{rr}$  と  $H_{ss}$  が大きく異なる場合は

$$H_{rs} = \frac{1}{2} K' S_{rs} ((1 + \Delta) H_{rr} + (1 - \Delta) H_{ss})$$

$$\Delta = \frac{H_{rr} - H_{ss}}{H_{rr} + H_{ss}}, K' = [K - (K - 1)\Delta^2]$$

## 2 PPP 法

CI を用いることが多い。

### 2.1 特徴

- $\pi$  電子近似
- 微分重なるの無視 (Neglect of Differential Overlap)  
 $\chi_r(i)\chi_s(i) (r \neq s)$  の積分を 0 にする。

交換積分はゼロとし、クーロン積分  $(rr|ss)$  を計算する。

$$(rr|ss) = \int \int \chi_r(1)\chi_r(1) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \chi_s(2)\chi_s(2) dv$$

重なり積分は  $S_{rs} = \delta_{rs}$

- 経験的要素の導入

Fock 行列は以下の式で表されるから、上記関係式を代入する。

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - 1/2(\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (2) \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \quad (3) \end{aligned}$$

$$F_{rr} = H_{rr} + \sum_t P_{tt} (rr|tt) - \frac{1}{2} P_{rr} (rr|rr) \quad (4)$$

$$= \alpha_r + \sum_t P_{tt} \gamma_{rt} - \frac{1}{2} P_{rr} \gamma_{rr} \quad (5)$$

$$F_{rs} = H_{rs} - \frac{1}{2} P_{rs} (rr|ss) \quad (6)$$

$$= \beta_{rs} - \frac{1}{2} P_{rs} \gamma_{rs} \quad (7)$$

### 2.2 積分

- $\gamma_{rr}$  (1 中心クーロン積分)  
r 番目の原子上の 2 つの電子の反発エネルギー

$$\gamma_{rr} = I_r - (EA)_r$$

EA は電子親和力

- $\gamma_{rs}$  (2 中心クーロン積分)

大野-Klopman の式

$$\gamma_{rs} = \frac{e^2}{\sqrt{R_{rs}^2 + \left( \frac{\gamma_{rr} + \gamma_{ss}}{2} \right)^2}}$$

Variable- $\gamma$  法では、 $R_{rs} = D_0 + D_1 P_{rs}$  として、SCF の繰り返し毎に  $R_{rs}$  を変化させる。

- コア積分 (クーロン積分)

$$\alpha_r = -I_r - \sum_{s=1}^N n_s \gamma_{rs}$$

$n_s$  は  $s$  番目の電子が  $\pi$  系に提供している  $\pi$  電子の数。

- コア積分 (共鳴積分)

$$\beta_{rs} = a \cdot \exp^{-bR_{rs}}$$

など、Variable- $\beta$  法もある。

### 3 CNDO/2 法

#### 3.1 特徴

- 重なり積分は  $S_{rs} = \delta_{rs}$
- $(rs|tu) = (rr|tt)\delta_{rs}\delta_{tu}$
- $(rr|tt)$  の評価は軌道を区別せず、それぞれの原子の  $s$  軌道に置きかえる。  
反発積分  $\gamma$  は Slater 型原子軌道から計算する。
- Fock 行列

$$F_{rr} = H_{rr} + \sum_t P_{tt}(rr|tt) - \frac{1}{2}P_{rr}(rr|rr) \quad (8)$$

$$F_{rs} = H_{rs} - \frac{1}{2}P_{rs}(rr|ss) \quad (9)$$

#### 3.2 積分

- コア積分 (クーロン積分)

$$H_{rr} = -\frac{1}{2}(I_r + (EA)_r) - \left(Z_A - \frac{1}{2}\right)\gamma_{AA} - \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB}$$

- コア積分 (共鳴積分)

$$H_{rs} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 \beta_B^0)$$

### 4 INDO 法

同一原子の 1 中心 2 電子積分には NDO を適用せず、 $(rs|tu)$  は軌道毎に定義する。これにより、1 中心交換反発積分が考慮される。

### 5 MINDO/3

- 重なり積分は  $S_{rs} = \delta_{rs}$
- Fock 行列の評価で 1 中心交換積分は無視しない  $(rs|rs)$
- Fock 行列

$$\begin{aligned} F_{rr} &= U_{rr} + \sum_t^A (P_{tt}(rr|tt) - P_{rt}(rt|rt)) \\ &\quad + \sum_{A \neq B} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} \text{ (same atom \& orbitals)} \\ F_{rs} &= -\frac{1}{2}P_{rs}(rs|rs) \text{ (same atom \& diff. orbitals)} \\ F_{rs} &= \beta_{rs} - \frac{1}{2}P_{rs}(rr|ss) \text{ (diff. atom)} \end{aligned} \quad (12)$$

1 中心 1 電子項  $U$ , 1 中心 2 電子反発項  $(rr|ss)$ , 1 中心交換積分項  $(rs|rs)$  は定数であり、Oleari の方法で最小自乗的に決められる。

- 殻間反発項

$$E_{core} = Z_A Z_B [\gamma_{AB} + (e^2 R_{AB}^{-1} - \gamma_{AB}) \exp(-\alpha_{AB} R_{AB})]$$

### 6 NDDO 法

- 2 原子にまたがる微分重なりは無視、同一原子の微分重なりは評価する。
- 2 中心積分  $(r^A s^A | t^B u^B)$  は生き残ることによって、方向性のある電子雲の反発が取り入れられる。
- 計算量が増大

## 7 MNDO/MNDOC/AM1/PM3 法

$$F_{rr} = U_{rr} + \sum_B V_{rr,B} + \sum_t^A P_{tt} \left[ (rr|tt) - \frac{1}{2}(rt|rt) \right] + \sum_B \sum_{tu} P_{tu}(rr|tu) \quad (13)$$

$$F_{rs} = \sum_B V_{rs,B} - \frac{1}{2} P_{rs} [3(rs|rs) - (rr|ss)] + \sum_B \sum_{tu} P_{tu}(rs|tu) \quad (14)$$

$$F_{rs} = \beta_{rs} - \frac{1}{2} \sum_t^A \sum_u^B P_{tu}(rs|tu) \quad (15)$$

2 中心 2 電子反発積分 ( $rs|tu$ ) が加わる。まともには計算できないので、多重極子間相互作用の和として評価する。極間距離  $D_l$ , 付加項  $\rho_l$  がパラメータに加わる。

### 7.1 MNDO 法

すべての原子毎にパラメータがあり、MINDO/3 より精度が向上。

殻間反発項は

$$E_{core}^{AB} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) [1 + f_{AB} \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})] \quad (16)$$

芳香性炭化水素、孤立電子対が隣接した場合の生成熱、結合角の記述が改善されたが、水素結合の記述、4 員環、活性化エネルギー等に問題がある。

### 7.2 MNDOC 法

電子相関を含まないで、SCF を解き、電子相関の評価をきちんと行う。BWEN の 2 次の多体摂動理論 (MBPT) を使っている。これは DCI と同じ程度の補正値を与える。

遷移状態計算に使える手法である。

### 7.3 AM1 法

殻間反発関数の改良を行った。新たに調整パラメータが必要となった。それ以外は MNDO と同じ。

$$E_{core}^{AB} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) (1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i^4 K_i^A \exp[L_i^A (R_{AB} - M_i^A)^2] + \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_i^4 K_i^B \exp[L_i^B (R_{AB} - M_i^B)^2]) \quad (17)$$

水素結合、イオン・分子・中性ラジカルの生成熱、Vander Waals 付加エネルギー、分子内の回転障壁、反応の活性化エネルギーの評価が可能になった。

### 7.4 PM3 法

殻間反発関数を若干修正。

$$E_{core}^{AB} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) [1 + f_{AB} \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})] + \left( \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \left( \sum_i^2 K_i^A \exp[L_i^A (R_{AB} - M_i^A)^2] + \sum_i^2 K_i^B \exp[L_i^B (R_{AB} - M_i^B)^2] \right) \quad (18)$$

パラメータの最適化を生成熱・双極子モーメント・イオン化ポテンシャル・分子構造 (生成熱の構造微分におきかえ) で行っている。

ハイパーバレント (sp 混成軌道の形を超えて、d 軌道が寄与する) 分子の再現性向上。パラメータのフィッティングより高精度の計算が可能になった。