

1.5.3 MOPAC 各論

(1) MNDO 法³⁾

Dewar らは“chemical accuracy”を目指して、Pople らの INDO 法を改良した MINDO シリーズを開発してきた。しかし、MINDO/3 になると、補正項や積分値の決め方が複雑になり、もはや見通しのよい分子軌道法とはいえなくなってしまった。そこで、INDO 近似を緩和して NDDO 近似 (Neglect of Diatomic Differential Overlap 近似) を採用することとし、MINDO シリーズからの脱皮をはかった。そしてこの NDDO 近似の半経験的分子軌道法を MNDO 法と呼ぶことにした。

NDDO 近似を採用すると、 $S=I$ が成立するので、(1.27), (1.28) 式が解くべき基本方程式になる。 F 行列を構成する Fock 行列要素 $\{F_{\mu\nu}\}$ は (1.33) ~ (1.35) 式で与えられている。ここで、1 中心項である 2 電子反発積分 $g_{\mu\nu}(=\mu\mu|\nu\nu)$ 、交換積分 $h_{\mu\nu}(=\mu\nu|\mu\nu)$ は MINDO/3 法の場合と同様に Oleari の方法¹²⁾ に従って決定した。

2 中心 2 電子反発積分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ は、 $\chi_\mu\chi_\nu$ および $\chi_\lambda\chi_\sigma$ で示される電荷分布をそれぞれ多重極子で近似して、Dewar-Sabelli-Klopman の式で評価することにした。2 中心 1 電子コア共鳴積分 $\beta_{\mu\lambda}$ の値は、重なり積分に比例した量とし、各原子の s 軌道、p 軌道に固有な結合パラメーター β_μ を使って、

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} S_{\mu\lambda} (\beta_\mu^A + \beta_\lambda^B) \quad (1.44)$$

として求めることにした。

殻-殻間の反発エネルギー E_{AB}^{core} は、次の経験式で表すことにした。

$$E_{AB}^{\text{core}} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) \{1 + f_{AB} e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}\} \quad (1.45)$$

ここで、 Z_A , Z_B は殻 A, 殻 B の有効電荷であり、 R_{AB} は殻 A と殻 B の間の距離、 α_A , α_B は殻 A, 殻 B の原子種に固有な定数である。

f_{AB} は、N-H 結合と O-H 結合を特別扱いするためのもので、

$$f_{AB} = \begin{cases} R_{AB} & (\text{N-H 結合, O-H 結合}) \\ 1 & (\text{その他の結合}) \end{cases} \quad (1.46)$$

である。

原子の生成熱 ΔH_f^A は実験値を採用し、原子の電子エネルギー E_{el}^A は MNDO 法で計算して決めた値を使うことにした。

(中略)

初めは、H, B, C, N, O, F しか計算できなかった MNDO 法も、MOPAC の Ver. 5.0 や 6.0 では、ダミー原子 (XX または X)、キャップドボンド (Cb)、スーパークル (+, +, -, -), T_v (周期的境界条件のための並進ベクトル) に加えて、

H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Al, Si, P, S, Cl,

K, Cr, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg, Pb

の 23 種の原子に拡張されている。MOPAC 93 では、上記の原子のうち、Cr が抜けて、代わりに Ti が加わってきた。

これらのパラメーターは、いずれも通常の (つまり異常原子価をとっていない) 中性の分子に対する実験値を再現するように決めたものである。それにもかかわらず、パラメーターの決定の際に使用しなかった分子種、例えばラジカル、イオン、カルベン、あるいはボロンの水素化物などの非古典的分子をも含めて、「あらゆる種類の分子の基底状態に関するすべての性質」を再現することができる」と主張されている。⁴⁾

しかし一方では、a) 水素結合を再現できない、b) ネオペンタンのような混み合った分子の生成熱が大きく出すぎる、c) 4 員環を含む分子の生成熱は負で大きな値になりすぎる、d) 活性化エネルギーは大きくなりすぎる傾向がある、などの欠点があり、これらはすべて、ほぼ van der Waals 距離にある原子間の反発エネルギーを過大評価しているせいであると説明されており、⁴⁾ この欠点を直そうとして AM1 法が誕生する訳である。

このほかに、MNDO 法の欠点として、アニリン、ニトロベンゼン、スチレンなどでは、 π -共役を考えると置換基の有する平面がベンゼン環と共平面になる

はずなのに、MNDO法で最適化すると置換基平面がベンゼン環平面に垂直になってしまうとか、一般に分子全体の生成熱の値は合理的であっても、ENPARTでエネルギー分割を実行して得られる各成分の値は小さすぎるなど、いくつかの欠点がユーザー側から指摘されている。

MOPACのVer. 5.0までは、AM1法やPM3法で使える原子種の種類が少ないので、やむを得ずパラメーターのあるMNDO法を使うとか、PARASOKというキーワードを使って、AM1法とかPM3法とかで行う計算のなかで一部の原子のパラメーターはMNDO法でのパラメーターを借用してきて混用することが行われてきた。

MOPAC Ver. 6.0のPM3法ではMNDO法以上に、多くの原子に対するパラメーターが用意されている。だから、もはやあまりMNDO法を使うことはないのではないと思われる。

(2) AM1法⁴⁾

前節の後半に述べた各種の欠点を克服するために提出されたのがAM1 (Austin Model 1) 法である。DewarらはMNDO法の改良に8年を費したが、ついに理論的な根拠なしに (a brute force approach)、殻間反発エネルギーの表式に手を加えることで切り抜けようとした。

AM1法での殻間反発エネルギー E_{AB}^{core} は

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) \{1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_i K_{Ai} \exp[-L_{Ai}(R_{AB} - M_{Ai})^2] + \sum_j K_{Bj} \exp[-L_{Bj}(R_{AB} - M_{Bj})^2]\} \quad (1.47)$$

と表される。下線で示した誤差関数の形をしている部分がAM1法で新しく付け加えられた項で、 K_{Ai} , L_{Ai} , M_{Ai} ($i=1\sim$ 最大4) は原子ごとに定めたパラメーターである。 E_{AB}^{core} 以外のすべての表式はMNDO法と同一である。Dewarらは前節で述べたように、MNDO法の欠点はすべて殻間反発エネルギーの過大評価に起因すると考えていたから、すべてのシワ寄せを E_{AB}^{core} の手直しだけで済ませようと試みたわけである。

実際にMOPACの中で使われている E_{AB}^{core} の式は、PM3法の場合とまったく同じ形の式で、*

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) \{1 + f_{AB} \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \{ \sum_i K_{Ai} \exp[-L_{Ai}(R_{AB} - M_{Ai})^2] + \sum_j K_{Bj} \exp[-L_{Bj}(R_{AB} - M_{Bj})^2] \} \} \quad (1.48)$$

f_{AB} はA原子がNかOでB原子がHの場合は R_{AB} , その他の場合は1である。

E_{AB}^{core} の表式が変わったので、MNDO法で使っていた各種パラメーターも変更する必要がある。今度はコンピューターの性能が向上したので、C, H, O, Nのパラメーターを同時に一挙に決めている。

AM1法では、1中心の電子反発積分 $g_{\mu\nu}$ と交換積分 $h_{\mu\nu}$ はOleariの方法¹²⁾ で定めたMNDO法での値のままにしておいて、残りの19個の原子ごとのパラメーター U_{ss} , U_{pp} , ζ_s , ζ_p , β_s , β_p , α , K_i ($i=1\sim 4$), L_i ($i=1\sim 4$), M_i ($i=1\sim 4$) を実際の分子に合わせて最適化した。パラメーターの表は文献4の表Iに記載されている。

AM1法を提案した論文⁴⁾には、生成熱 (3-21G, 6-31G基底によるab initio法による計算値との比較も行っている)、反応熱、内部回転における回転障壁、イオン化ポテンシャル、双極子モーメントのそれぞれについて、多くの化合物を対象にAM1法とMNDO法を比較した結果が載っているので見て頂きたい。全体としてのパフォーマンスをまとめた表1.4⁴⁾を見ると

MINDO/3 < MNDO < AM1

の順に改良されている事情がよくわかる。

Dewarらによれば、前節で指摘したMNDO法の欠点は、ほとんど解消されているという。⁴⁾ すなわち、

- ネオペンタンやt-ブチルアミン、キュバンなど混み合った分子の生成熱が改良された、
- 4員環化合物の生成熱も合理的な値となった、
- 含窒素化合物についてMNDO法よりよい生成熱を与える、

表 1.4 AM1, MNDO, MINDO/3法の平均絶対誤差^{a)}

平均エラー	化合物数	AM1	MNDO	MINDO/3
生成熱 (kcal/mol)				
炭化水素	58	5.07	5.87	9.7
N and/or Oを含む分子	80	5.88	6.64	11.69
双極子モーメント (Debye)				
炭化水素	11	0.17	0.25	0.26
N and/or Oを含む分子	46	0.26	0.32	0.54
イオン化ポテンシャル (eV)				
炭化水素	22	0.29	0.39	0.31
N and/or Oを含む分子	29	0.40	0.55	1.02

- d) 含酸素化合物については炭化水素や含窒素化合物よりは誤差が大きいが、これは MNDO 法と同じである、
- e) ニトロベンゼンやベンズアルデヒドは正しく平面分子として計算されるようになった、
- f) 水素結合はかなり弱めではあるが、一応記述されているようである、
- g) MNDO 法同様、O₂ や CO のような 2 原子分子の生成熱はよくない、などである。

MOPAC Ver. 5.0 で計算できる原子種は、ダミー原子 (XX または X), キャップドボンド (Cb), スパークル (+++, +, -, --), T_v (並進ベクトル) の他に、

H, B, C, N, O, F, Si, Cl, K, Zn, Br, I (AM1法パラメーター)
Li, Be, Na, Al, P, S (MNDO 法と同じパラメーター)

の 18 原子種である。Ver. 6.0 では、MNDO 法から借りたパラメーター (Li と Be) を含めて

H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Al, Si, P,

S, Cl, K, Zn, Ge, Br, I, Hg

の合計 20 種の原子のパラメーターが用意されている。MOPAC 93 では Li が消えて 19 種の原子になった。

(3) PM3 法^{b)}

PM3 法とは MNDO-PM3 (Modified Neglect of Diatomic Overlap, Parametric Method 3) 法の略であり、1989年の MOPAC Ver 5.0 から登場した

半経験的分子軌道法で、Stewart の労作である。J. Comput. Chem. に引き続き載っている Stewart の 2 編の論文^{b)} のうち、最初の方の論文にパラメーターの決定方法が論じられ、後の論文には通常分子 657 個とハイパーバレントな原子を含む分子 106 個に対する PM3 法の性能評価の結果が載っている。

MNDO 法や AM1 法では、まず C, H, N, O に対するパラメーターを決め、他の原子種のパラメーターを決めていったのに対し、本方法が PM3 法と呼ばれるゆえんは、a) 上記 763 個の分子を相手に 12 個の原子

H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, I (MOPAC Ver. 5.0)

についてのパラメーターを同時に決めたためと、b) その際に“ハイパーバレントな分子”をも考慮に入れたためであり、Stewart は新しい最小二乗法による最適化の方法を工夫して、徹底的にパラメーターの最適化を行った。

その結果、a) 構造、双極子モーメント、イオン化ポテンシャルの計算精度を落とさずに、生成熱の誤差を小さくすることができたうえ、b) ハイパーバレントな原子を含む分子についても通常分子と同程度の精度で計算が可能となった。

PM3 法で用いる計算式は“殻間反発エネルギー項”を除いて AM1 法とまったく同じである。その殻間反発エネルギー項 E_{AB}^{core} にしても AM1 法とまったく同じ形の式を使う。すなわち、

$$E_{AB}^{\text{core}} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) \{ 1 + f_{AB} e^{-a_A R_{AB}} + e^{-a_B R_{AB}} \} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left\{ \sum_{k=1}^2 a_{kA} \exp[-b_{kA} (R_{AB} - c_{kA})^2] + \sum_{k=1}^2 a_{kB} \exp[-b_{kB} (R_{AB} - c_{kB})^2] \right\} \quad (1.49)$$

f_{AB} は、やはり N-H, O-H 結合を特別扱いするための因子で、A 原子が N か O で B 原子が H の場合は R_{AB} 、その他の場合は 1 である。

(1.49) 式の第 1 項は、MNDO 法、AM1 法に共通な項であり、第 2 項の誤差関数の和の部分は和を $k=2$ までとることにしてある。AM1 法での誤差関数部分の和は第 4 項まで考えているので、PM3 法では若干、パラメーターの簡略化が行われている訳である。

各原子ごとに定めるパラメーターは、

- 1 中心 1 電子エネルギー: U_{ss}, U_{pp}
- 共鳴積分に現れる β : β_s, β_p
- オービタルエクスポネント: ζ_s, ζ_p
- 1 中心 2 電子積分: $G_{ss}, G_{sp}, G_{pp}, G_{p2}, H_{sp}$
- 殻間反発エネルギー用パラメーター: a, a_1, b_1, c_1
 a_2, b_2, c_2

の合計18個になる(注: AM1 法では24個)。これらのパラメーターは、前述のように、ハイパーバレント分子も含めて763個の分子の生成熱、双極子モーメント、イオン化ポテンシャル、分子構造を再現するように、重み付きの最小二乗法で決めた。決めたパラメーターは、文献6の前の方の論文に表の形でまとめて示してあるので参照して頂きたい。

PM3 法の性能については、原論文⁶⁾に豊富な例が載っている。657個の通常分子と106個のハイパーバレント分子(合計763分子)についての性能をまとめてみたのが、表 1.5 と図 1.4 である。MNDO 法、AM1 法との比較でみると、図にみるごとく、生成熱に関しては PM3 法が優れていることがわかる。特に表 1.5 でみるように、ハイパーバレントな原子を有する分子(例えば、 $(CH_3)_2S=O$ とか PO_2 など)の生成熱の誤差は、通常の分子の誤差と同程度の大きさであり、AM1 法や MNDO 法に較べてはるかに小さくなっている。双極子モーメント、イオン化ポテンシャルも概して PM3 法がよい。AM1 法では充分に表現できなかった水素結合エネルギーについては、若干弱めに計算されてはくるものの、MNDO 法や AM1 法とは違って水の二量体の正しい構造(6-31G* を基底とする ab initio の結果と同じ構造)を予測することができた。

MOPAC Ver. 6.0 の PM3 法で扱える原子種は、ダミー原子 (XX または X)、キャップドボンド (Cb)、スパークル (++, +, -, --), T_v (並進ベクトル) のほかに、

- H, Be, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl,
- K, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Cd, In, Sn, Sb,

Te, I, Hg, Tl, Pb, Bi (MOPAC Ver. 6.0, 1990 年)

の 30 種におよび、ほとんどすべての典型元素についての計算が可能となっている。MOPAC 93 では、上記の原子種に加えて Li と Ti が新たに追加されている。

表 1.5 PM3法, AM1法, MNDO法の平均誤差の比較⁶⁾

物理量 (単位)	計算した分子数	PM3法	AM1法	MNDO法
生成熱 (kcal/mol) - 符号なし平均誤差				
通常原子価分子	657	7.8	12.7	13.9
ハイパーバレント分子	106	13.6	83.1	75.8
全体	763	8.6	22.4	22.5
生成熱 (kcal/mol) - 符号付平均誤差				
通常原子価分子	657	0.7	3.7	3.3
ハイパーバレント分子	106	-0.8	74.7	67.2
全体	763	0.5	13.6	12.1
結合長 (Å)	372	0.036	0.050	0.054
挟角 (度)	158	3.932	3.281	4.342
二面角 (度)	16	14.875	12.494	21.619
双極子モーメント (Debye)	125	0.38	0.35	0.45
イオン化ポテンシャル (eV)	256	0.57	0.61	0.78

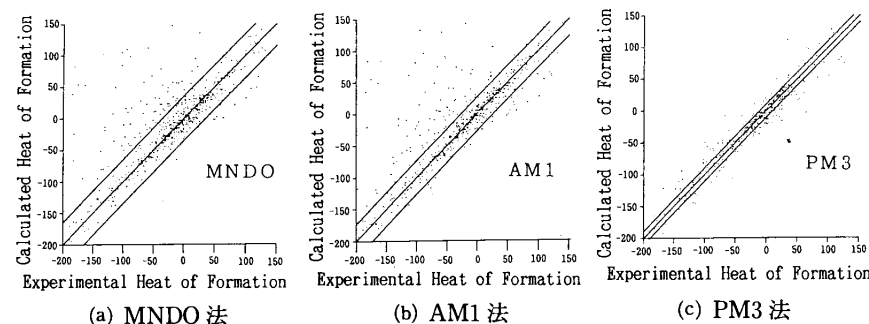


図 1.4 生成熱の計算値と実験値との比較

(斜めの直線の両側に標準偏差の幅をつけて誤差を示した。)⁶⁾

注) 現行のMOPAC2002には、MNDO-d (MNDO にd軌道を加えたもの) と PM5 (パラメータを PM3 から強化したもの) が加えられている。MINDO/3 も選べるが、これは歴史的な意義でしかない。