

NBO を基底とした Ab initio CI/MP2 Through-Space/Bond 相互作用解析法の開発

(科技団 PRESTO、広大院理) ○折本裕一、青木百合子

【はじめに】 分子の構造と物性は分子内相互作用を介して密接に関係している。分子構造の変化によってめまぐるしく変化する分子内相互作用を個別に定量的に解析することができれば、分子の構造や反応性について議論する上で大変有用な情報を得られる。今回、我々が開発してきた *ab initio* CI/MP2 Through-Space/Bond (TS/TB)相互作用解析法^{[1]~[4]}を混成軌道の代わりに Natural Bond Orbital (NBO)を基底として相互作用解析ができるよう発展させた。これにより、任意の基底関数により解析可能であると共に、本方法は軌道指数の操作で相互作用をコントロールするため、一般的に用いられている NBO 解析^[5]では不可能な電子相関の効果や励起状態の解析も可能になるという利点をもつ。

【方法】 本解析法の手順は以下の通りである(図1参照)。(1)通常の軌道指数をもつ基底関数(File-1)、および軌道指数を人為的に増大させた基底関数(File-2)を用いて各種 AO 基底の積分を計算する。(2)(1)と並列して NBO を計算で求め、AO→NBO 変換行列を得る。(3)NBO 単位で相互作用のカットを行うため、各種 AO 積分を NBO ベースに変換する。(4)カットしたい相互作用に対応した各種積分の行列要素(積分の非対角要素)について、通常の基底関数で得たもの(File-1)と軌道指数を増大させた基底関数で得たもの(File-2)とを置き換える(この操作を"merging"と呼ぶ)。(5)(4)で得た積分を用いて通常の SCF 計算を行うことで特定の分子内相互作用をカットした状態における分子の電子状態を得る。軌道の収縮によって軌道間の重なりによる相互作用がカットされるだけでなく、軌道が原子核上に点電荷を形成して核の正電荷を遮蔽するため、原子間の静電的相互作用も同時にカットされる(図2)。核間反発、電子間反発、核-電子引力といった全エネルギーに寄与している各項のバランスを意識せずに自動的に相互作用がカットされる場所に本方法の特徴がある。(6)MP2 法や CI 法との結合を行っており、相互作用カットに対する電子相関の効果을正しく取り込むことができ、基底状態だけでなく、様々な励起状態に対する解析も可能である。したがって、電子相関の効果や励起状態が重要であるような系の議論に対して特に本方法は有用である。本方法は非経験的分子軌道計算プログラム GAMESS に組み込んでいる。

【解析と結果】 本解析法の妥当性を調べるための第一歩として、有機反応機構の説明に広く使われている概念である立体電子効果に対して本方法を適用した。立体電子効果に対するモデル分子としてアミノメタノールを取り上げる(図3)。窒素原子の Lone pair 軌道[n(N)]と C-O 間の反結合性軌道[σ*(C-O)]との関係が反対同平面になるモデル[Anti-periplanar(APP)], および垂直になるモデル[Perpendicular(PPD)]それぞれにおいて、C-O 結合長が標準的なもの(1.43 Å)と伸長したもの(1.63 Å)を比較することによって、n-σ*相互作用と C-O 結合の解離のしやすさの関係に

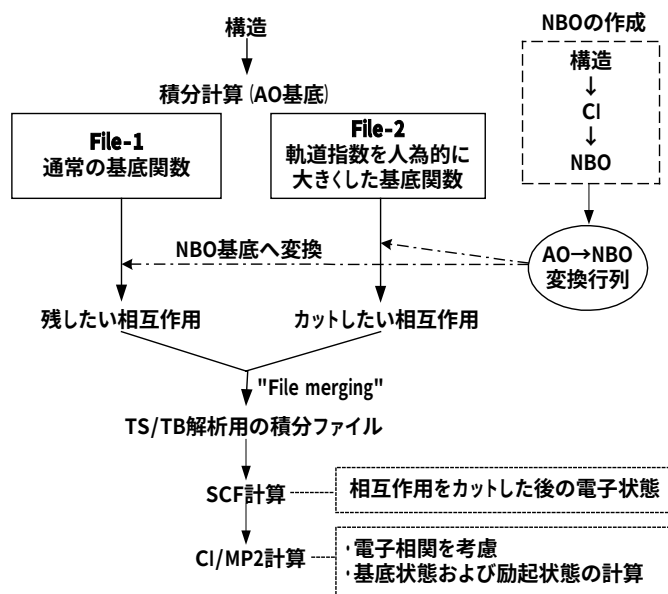


図1 Ab initio NBO CI/MP2 TS/TB相互作用解析法の手順

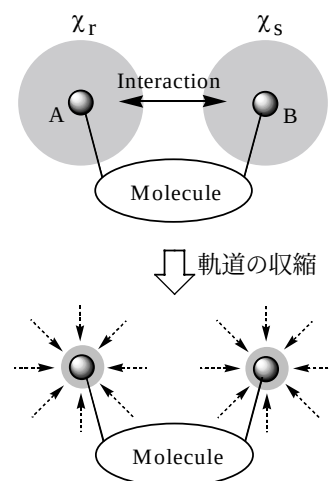


図2 軌道収縮による相互作用のカット

ついて調べた(表1)。すべての分子内相互作用を含む“Full interaction”では、結合伸長に対して全エネルギー(HF レベル)の変化 $\Delta E(\text{HF})$ が小さい APP モデルの方が PPD モデルに比べて C-O 結合解離に有利である。また、電子相関の効果は APP の有利さをさらに増大させることがわかった。この結果は Lone pair 軌道と σ^* 軌道が反対同平面の関係になるときに n- σ^* 電子移動が促進され、 σ^* 軌道への電子の流入によって結合が解離しやすくなるという立体電子効果の概念を支持する。しかし、“Full interaction”の結果だけから考えると、この APP の有利さは全電子エネルギー項(ΔE_0)からではなく、大きな核間反発項($\Delta E(\text{N-N})$)の緩和に起因していると解釈され、電子的な効果である立体電子効果を否定するものである。そこで、TS/TB 解析法によって n- σ^* 相互作用を系から除去した“Cut off n- σ^* interaction”状態の分子を調べたところ、APP と PPD モデルで $\Delta E(\text{HF})$ がほぼ等しくなった。この APP と PPD の $\Delta E(\text{HF})$ の同等性は $\Delta E(\text{N-N})$ における AAP の大きな有利さが ΔE_0 における大きな不利さによって打ち消されていることから起こっている。別の言い方をすれば、n- σ^* 相互作用は AAP の ΔE_0 の不利さを消す (APP に -0.005a.u. ほど有利さを生む) 役割をもっており、その結果として“Full interaction”では AAP の $\Delta E(\text{N-N})$ の有利さだけが浮かび上がることで全エネルギーについての APP の結合解離に対する有利さが生じていると結論できる。つまり、間接的に立体電子効果(n- σ^* 相互作用)が脱離反応をコントロールしていることが確認できた。全電子エネルギーの挙動を詳しく調べるため、 ΔE_0 に対する n- σ^* 相互作用の寄与分 (“Full interaction”と“Cut off n- σ^* interaction”の差) をさらに、電子間反発項 $\Delta E(\text{e-e})$ 、核-電子引力項 $\Delta E(\text{N-e})$ 、運動エネルギー項 $\Delta E(\text{Kinetic})$ に分けた(表2)。n- σ^* 相互作用は共鳴積分に相当する二つの項 $\Delta E(\text{N-e})$ および $\Delta E(\text{Kinetic})$ では APP を有利にするように働き、二次的な項である $\Delta E(\text{e-e})$ では逆に PPD が有利になるよう働く。最終的にこれらの和が APP に -0.005a.u. の有利さを生み出しており、立体電子効果が共鳴積分に対応した項から発生していることがわかった。以上のように、1.43 Å と 1.63 Å のモデルを用いた解析によって本方法の有効性が示せたので、今後は C-O 結合解離反応の遷移状態と立体電子効果の関係に対して、CI 法を導入した定量的な解析を試みる予定である。

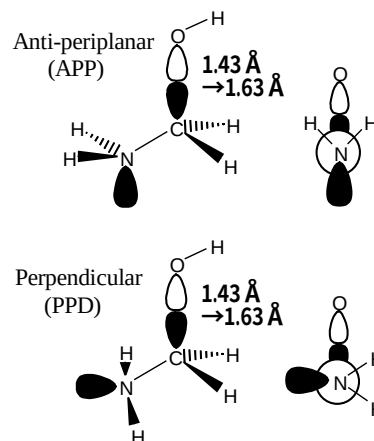


図3 アミノメタノール
(N 原子から C 原子の方向に眺めた図を右側に示した。)

表1 n- σ^* 相互作用と C-O 結合の解離のしやすさの
関係に対する NBO TS/TB 解析

[MP2(Frozen Core)/6-31G*]

[$\Delta E = E(1.63 \text{ \AA}) - E(1.43 \text{ \AA})$], DIFF. = $\Delta E(\text{APP}) - \Delta E(\text{PPD})$,
'advantage' はどちらの配座が C-O 解離に有利かを示す]

Energy Change (in au) [Full interaction]

	APP	PPD	DIFF.	advantage
$\Delta E(\text{HF})$	0.02279	0.02736	-0.00457	APP 有利
$\Delta E(\text{N-N})$	-3.69177	-3.68629	-0.00548	APP 有利
ΔE_0	3.71457	3.71365	0.00091	ほぼ同じ
$\Delta E(\text{MP2})$	0.01542	0.02083	-0.00541	APP 有利

Energy Change (in au) [Cut off n- σ^* interaction]

	APP	PPD	DIFF.	advantage
$\Delta E(\text{HF})$	0.02944	0.02901	0.00043	ほぼ同じ
$\Delta E(\text{N-N})$	-3.69177	-3.68629	-0.00548	APP 有利
ΔE_0	3.72121	3.71530	0.00591	PPD 有利
$\Delta E(\text{MP2})$	0.02445	0.02377	0.00069	ほぼ同じ

表2

全電子エネルギー変化 $\Delta E_0(1.43 \text{ \AA} \rightarrow 1.63 \text{ \AA})$
に対する n- σ^* 相互作用の寄与分

["Full interaction"と"Cut off n- σ^* interaction"
の差] とその内訳

[MP2(Frozen Core)/6-31G*]

(すべての項で値が小さい方がより C-O 解離に有利)

Energy Change (in au)

	APP	PPD	advantage
$\Delta E(\text{e-e})$	0.02674	0.01190	PPD 有利
$\Delta E(\text{N-e})$	-0.03355	-0.02146	APP 有利
$\Delta E(\text{Kinetic})$	0.00017	0.00791	APP 有利
ΔE_0	-0.00664	-0.00165	APP 有利

【参考文献】 [1] A. Imamura, H. Sugiyama, Y. Orimoto, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **74**, 761-768 (1999).

[2] Y. Orimoto and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **86**, 456-467 (2002).

[3] Y. Orimoto and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **92**, 355-366 (2003). [4] Y. Orimoto and Y. Aoki, *Physical Review A*, in press.

[5] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold, NBO 4.0 (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 1996).