

【緒言】近年の電子状態理論の発展と計算機性能の向上により, ナノ・バイオといった大規模分子に対しても量子化学計算が可能になりつつある。しかし大規模計算になるに従い計算結果から必要な情報を見出すことが困難となり, 解析手法の充実はますます重要となる。代表的な解析手法としては電子密度解析があり, Mullikenの方法(MPA)やLöwdinの方法(LPA), BaderによるAIM, WeinholdらによるNPAなど様々な手法が提案されている。またWeinholdらはNPAの基底である自然原子軌道(NAO)を基礎にした自然結合軌道(NBO)解析^[1]を提案している。これは電子の占有数に基づいて分子環境下の局在化結合軌道を自然な描像になるよう決定しており, 化学的な直感にも近く, 近年よく用いられている。

一方, 我々のグループではエネルギー密度解析(EDA)^[2]を提案してきた。これは量子化学計算で得られた系の全エネルギーを構成原子に分割する解析手法であり, 局所的なエネルギーの変化や反応前後での活性な部位の評価に有用である。これまでにAO基底の代わりにNAOを基底としたEDA (NAO-EDA) を提案しており^[3], 従来法に比べ基底関数依存性が小さいという特徴がある。本研究では, EDAをNBO基底に拡張する(NBO-EDA)ことにより, 従来化学的な解析が困難であった関連エネルギーの詳細な検討を目指した。

【理論】CCSD法は現在普及している電子相関法のうち最も高精度な手法の1つとして受け入れられている。閉殻系に対するCCSD関連エネルギーは, 以下のように表せる。

$$\Delta E^{\text{CCSD}} = \sum_{ijab} c_{ij}^{ab} [2(ia|jb) - (ib|ja)] \quad (1)$$

ここで, i, j, \dots は占有MO, a, b, \dots は非占有MO, c_{ij}^{ab} は1電子及び2電子励起の振幅で表される有効2電子励起係数である。

$$c_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b \quad (2)$$

このCCSD関連エネルギーをNBO基底のEDAにより解析するために, 次の二通りの観点から検討する。

(i) NBO $\phi_\mu \rightarrow \phi_\nu$ 励起の寄与:

$$\Delta E_{\mu \rightarrow \nu}^{\text{CCSD}} = \sum_{ijab} C_{\mu i} C_{\nu a} c_{ij}^{ab} 2(\mu\nu|jb) - \sum_{ijab} C_{\mu i} C_{\nu b} c_{ij}^{ab} (\mu\nu|ja) \quad (3)$$

(ii) NBO ϕ_μ, ϕ_ν 間の電子衝突の寄与:

$$\Delta E_{\mu \cdots \nu}^{\text{CCSD}} = \sum_{ijab} C_{\mu i} C_{\nu j} c_{ij}^{ab} 2(\mu a|vb) - \sum_{ijab} C_{\mu i} C_{\nu j} c_{ij}^{ab} (\mu b|va) \quad (4)$$

(i),(ii)により分割された関連エネルギーは, 次の保存則を満たす。

$$\Delta E^{\text{CCSD}} = \sum_{\mu\nu} \Delta E_{\mu \rightarrow \nu}^{\text{CCSD}} = \sum_{\mu\nu} \Delta E_{\mu \cdots \nu}^{\text{CCSD}} \quad (5)$$

【結果と考察】本研究では cc-pVDZ 基底による N₂ および CO 分子の CCSD 相関エネルギーを NBO-EDA により解析した。Table 1 に分割手法(i)による結果を示す。行は励起元の NBO, 列は励起先の NBO を表している。ただし, 励起先の Rydberg 軌道(RD*)は原子ごとにその寄与をまとめ, また括弧中にはそれぞれの軌道の性質も示してある。電子励起寄与のうち同じ π π^* が最も相関エネルギーに大きな寄与をもたらすが, CO の π π^* は N₂ のそれより小さい。 σ σ^* 寄与も大きい, N₂ と CO との違いは少ない。また, 孤立電子対(LP)と非結合性軌道(BD*)との相関は比較的大きい。一方, 内殻(CR)が相関エネルギーの与える影響は小さく, σ π^* , π σ^* , 異なる π π^* といった励起も寄与は小さい。

次に, 分割手法(ii)で得られた結果を Table 2 に示す。行・列は衝突する電子対に対応する。同じ軌道同士の相関の寄与が大きい, σ 軌道同士の相関は LP や π 軌道に比べ小さい。 σ ... π の相関も大きく, σ 軌道同士の相関と同程度である。

LP... π の相関も比較的大きい。分割手法(i)の場合と同様 CR は電子相関に与える寄与が小さい。 N₂ と CO を比較すると, π ... π の寄与に違いが見られ, CO の方が小さい。また, CO では LP... σ , LP... π の相関で酸素の寄与が大きくなっている。これは σ や π 軌道が酸素側に局在していることに対応している。

このように本手法を用いると電子相関に対する化学的な解釈が可能になる。現在本手法を励起エネルギーの解析に適用することも行っており, 当日そちらについても発表する。

Table 1 NBO-EDA (i) for CCSD correlation energy of N₂ and CO molecules (in kcal/mol).

| | BD* (σ^*) | BD* (π^*) | BD* (π^*) | RD* (X) | RD* (Y) |
|--|--------------------|-----------------|-----------------|---------|---------|
| N ₂ (Total correlation energy: -204.57; X=N, Y=N) | | | | | |
| CR (X 1s) | -0.31 | 0.02 | 0.02 | -1.05 | -0.17 |
| CR (Y 1s) | -0.31 | 0.02 | 0.02 | -0.17 | -1.05 |
| LP (X 2s,2p _z) | -2.02 | -4.71 | -4.71 | -18.91 | -0.72 |
| LP (Y 2s,2p _z) | -2.02 | -4.71 | -4.71 | -0.72 | -18.91 |
| BD (2s,2p _z ; σ) | -17.95 | -0.62 | -0.62 | -6.01 | -6.01 |
| BD (2p _x ; π) | -0.83 | -32.72 | 0.01 | -10.20 | -10.20 |
| BD (2p _y ; π) | -0.83 | 0.01 | -32.72 | -10.20 | -10.20 |
| rest | -0.18 | 0.06 | 0.06 | 0.02 | 0.02 |
| CO (Total correlation energy: -192.23; X=C, Y=O) | | | | | |
| CR (X 1s) | -0.28 | 0.03 | 0.03 | -0.87 | -0.11 |
| CR (Y 1s) | -0.29 | 0.01 | 0.01 | -0.19 | -1.24 |
| LP (X 2s,2p _z) | -1.85 | -6.47 | -6.47 | -14.75 | -0.72 |
| LP (Y 2s,2p _z) | -1.63 | -2.77 | -2.77 | -1.42 | -22.03 |
| BD (2s,2p _z ; σ) | -17.48 | -0.36 | -0.36 | -3.60 | -9.51 |
| BD (2p _x ; π) | -0.80 | -23.71 | 0.09 | -4.61 | -19.32 |
| BD (2p _y ; π) | -0.80 | 0.09 | -23.71 | -4.61 | -19.32 |
| rest | -0.11 | 0.02 | 0.02 | -0.07 | 0.28 |

†CR, LP, BD and RD represent core, lone pair, and bonding and Rydberg orbitals, respectively.

Table 2 NBO-EDA (ii) for CCSD correlation energy of N₂ and CO molecules (in kcal/mol).

| | CR (X) | CR (Y) | LP (X) | LP (Y) | BD (σ) | BD (π) | BD (π) |
|--|--------|--------|--------|--------|-----------------|--------------|--------------|
| N ₂ (Total correlation energy: -204.57; X=N, Y=N) | | | | | | | |
| CR (X 1s) | -0.85 | 0.00 | -0.15 | -0.02 | -0.14 | -0.16 | -0.16 |
| CR (Y 1s) | 0.00 | -0.85 | -0.02 | -0.15 | -0.14 | -0.16 | -0.16 |
| LP (X 2s,2p _z) | -0.15 | -0.02 | -16.18 | -0.57 | -2.32 | -6.05 | -6.05 |
| LP (Y 2s,2p _z) | -0.02 | -0.15 | -0.57 | -16.18 | -2.32 | -6.05 | -6.05 |
| BD (2s,2p _z ; σ) | -0.14 | -0.14 | -2.32 | -2.32 | -9.32 | -8.47 | -8.47 |
| BD (2p _x ; π) | -0.16 | -0.16 | -6.05 | -6.05 | -8.47 | -18.28 | -14.73 |
| BD (2p _y ; π) | -0.16 | -0.16 | -6.05 | -6.05 | -8.47 | -14.73 | -18.28 |
| rest | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.04 | -0.05 | -0.03 | -0.03 |
| CO (Total correlation energy: -192.23; X=C, Y=O) | | | | | | | |
| CR (X 1s) | -0.75 | 0.00 | -0.09 | -0.03 | -0.13 | -0.11 | -0.11 |
| CR (Y 1s) | 0.00 | -0.97 | -0.01 | -0.17 | -0.14 | -0.19 | -0.19 |
| LP (X 2s,2p _z) | -0.09 | -0.01 | -20.34 | -0.55 | -1.88 | -3.68 | -3.68 |
| LP (Y 2s,2p _z) | -0.03 | -0.17 | -0.55 | -12.98 | -2.67 | -7.51 | -7.51 |
| BD (2s,2p _z ; σ) | -0.13 | -0.14 | -1.88 | -2.67 | -9.72 | -8.37 | -8.37 |
| BD (2p _x ; π) | -0.11 | -0.19 | -3.68 | -7.51 | -8.37 | -15.41 | -13.07 |
| BD (2p _y ; π) | -0.11 | -0.19 | -3.68 | -7.51 | -8.37 | -13.07 | -15.41 |
| rest | 0.00 | 0.00 | -0.02 | 0.11 | -0.02 | 0.04 | 0.04 |

†CR, LP, and BD represent core, lone pair, and bonding orbitals, respectively.