

## 分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 —その7—

和佐田(筒井) 祐子 和佐田 裕昭

## I. 分子軌道から分かること

これまでの解説では、分子軌道法の概要と分子軌道法による分子の構造最適化や振動解析計算について述べてきました。物質の性質が電子状態により支配されていることを考えると、その影響を知る必要があります。このためには、分子軌道を解析します。

その2で示したように、分子軌道法や密度汎関数法の計算を行うと、解としてエネルギーと分子軌道関数が得られます。分子軌道そのものは観測できませんが、X線回折で観測できる電子密度は分子軌道から計算できます。物質の反応の方向や、電子スペクトルの吸収強度を議論するときには、分子の電気双極子モーメントのような分子内の電荷分布の偏りに注目する必要があります。化学者は、化学反応を理解するために原子上の形式電荷や結合を問題にしますが、これらもまた電子密度から計算できます。また、福井謙一のプロンティア分子軌道論などから、分子軌道そのものの対称性や広がりもまた反応が起こる場所についての情報を与えることが示されています。

分子軌道法では非線形方程式を繰り返し計算によって解いていますので、収束値が正しい電子状態を与えているか否かを常に注意する必要があります。ラジカルなどの不対電子を含む物質では、励起状態が低いので基底状態と紛らわしいことが多く、とくに重要になります。分子軌道の形や密度解析の結果に基づいて正しい分子軌道が占有されていることを確認し、必要に応じて初期値を変更する必要があります。

今回は、これらの問題に対応するための最も基本である分子軌道を描画する方法について述べていきます。

## II. 分子軌道及び軌道エネルギーの意味

分子軌道 $\varphi_i(\mathbf{r})$ の絶対値を二乗し、占有数 $n_i$ を掛けてすべての被占軌道について足し合わせると、系の各点での電子密度 $D(\mathbf{r})$ が得られます。電子密度を求めるために使ったこの分子軌道そのものは観測できません [1]。

$$D(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{OCC}} n_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Hartree-Fock法で得られる分子軌道は正準軌道と呼ばれており、その被占軌道のエネルギーに $-1$ を掛けたものが対象とする系のイオン化ポテンシャルを与え、空軌道の場合は系の電子親和力を与えます (Koopmansの定理) [2]。空軌道のエネルギーと被占軌道のエネルギー差が電

子励起エネルギーを与えると勘違いした相談をしばしば受けますが、それは間違いです。

Kohn-Sham 密度汎関数法で得られる分子軌道は Kohn-Sham 軌道と呼ばれています。Kohn-Sham 軌道の軌道エネルギーには、Koopmans の定理のような物理量との関係がありません。最高被占軌道のエネルギーに  $-1$  を掛けたものが系のイオン化ポテンシャルを与えることが理論的に示されていますが、実際には交換相関ポテンシャルの正確さにかなり依存してしまいます [3]。

それでは、Kohn-Sham 軌道はまったく意味のない軌道なのでしょうか。Kohn-Sham 軌道と正準軌道とについて軌道エネルギーや形状を比較した研究が 1990 年代末に行われ、Kohn-Sham 軌道と正準軌道の軌道エネルギーの間にはほぼ一次の関係が成立していること、そもそも分子骨格の対称性で節の位置や位相の関係が決まる分子軌道の形状についてはお互いが非常によく似ていることが示され [4]、Kohn-Sham 軌道を用いて定性的な議論ができることとされています [3]。

分子軌道が重要となるのは、計算した分子の電子状態をあきらかにするといった基本的な議論もさることながら、フロンティア軌道理論などの分子軌道の軌道対称性を利用して化学反応の起こりやすさや進行方向を予測するときです [5,6]。有機反応についてよく利用されていますし、配位化合物 [7] や固体の物性や反応 [8] などにも応用されています。これらの理論では、軌道エネルギーと軌道の形状に関する情報を必要とします。このような分子軌道に関する理論の詳細は成書にゆずるとして、ここでは Gaussian 03 を用いて分子軌道の広がり、位相、節の位置といった軌道の形状や軌道エネルギーを調べる方法について説明します。

### III. 分子軌道の解析

分子軌道を出力させるためには、入力データのルートセクション（#で始まる行）にキーワード POP を指定します。すべての分子軌道を出力するには、オプションとしてキーワード FULL を指定し、POP=FULL とします。ここでは、その 1 で例として取り上げた水分子の RHF/STO-3G 計算をもう一度取り上げます。その 1 の図 1 に入力データ、図 5 に出力があります。図の 5 のデータの中で、分子軌道の解析に必要な最低限のデータを図 1 に再掲します。分子軌道の解析の際には、分子の座標と分子軌道に関するデータが必要になります。

分子の座標は、分子軌道計算に使用された直角座標です。Gaussian では、計算条件によってさまざまな座標が出力されてきますが通常は Standard orientation に出力された座標を用います。この出力がない場合（ルートセクションで NOSYMM を指定した場合など）には、分子軌道の出力の前に現れる最後の座標を用います。今回の水分子の計算では、Standard orientation を使います。

分子軌道のデータは Molecular Orbital Coefficients に続いて出力されます。分子軌道のデータは軌道エネルギーの順に一律ずつ表示されます。一行目に 1, 2, ... などの数字であらわされている軌道番号  $i$ 、二行目に (A1) や (B2) などであらわされる軌道の対称性と O 及び V で示される被占軌道 (occupied orbital) 及び空軌道 (virtual orbital) の別、三行目に EIGENVALUES として軌道エネルギーが原子単位 (a.u., 1 a.u. は 627.50955 kcal/mol あるいは 27.2116 eV) で与えられています。この例には、1 ~ 5 番に 5 個の被占軌道、6 及び 7 番が空

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.000000	0.000000	0.127141
2	1	0	0.000000	0.757972	-0.508564
3	1	0	0.000000	-0.757972	-0.508564

Rotational constants (GHZ):      698.6120361      436.4113211      268.6131520

: 途中省略

\*\*\*\*\*

Population analysis using the SCF density.

\*\*\*\*\*

Orbital symmetries:

Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)  
Virtual (A1) (B2)

The electronic state is 1-A1.

Alpha occ. eigenvalues -- -20.25156 -1.25762 -0.59393 -0.45975 -0.39262

Alpha virt. eigenvalues -- 0.58193 0.69284

Molecular Orbital Coefficients

			i					
			1	2	3	4	5	
EIGENVALUES --			(A1)--O	(A1)--O	(B2)--O	(A1)--O	(B1)--O	被占軌道 (occupied)
1	1	O	1S	-20.25156	-1.25762	-0.59393	-0.45975	
2	2	S	2S	0.99422	-0.23376	0.00000	-0.10405	0.00000
3	2	P	2PX	0.02585	0.84439	0.00000	0.53822	0.00000
4	2	P	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
5	2	P	2PZ	0.00000	0.00000	0.61270	0.00000	0.00000
6	2	H	1S	-0.00417	-0.12289	0.00000	0.75591	0.00000
7	3	H	1S	-0.00559	0.15561	0.44921	-0.29505	0.00000
EIGENVALUES --			(A1)--V	(B2)--V				空軌道 (virtual)
1	1	O	1S	0.58193	0.69284	0.00000		
2	2	S	2S	-0.12584	0.00000	0.00000		
3	2	P	2PX	0.82038	0.00000	0.00000		
4	2	P	2PY	0.00000	0.95988	0.00000		
5	2	P	2PZ	-0.76356	0.00000	0.00000		
6	2	H	1S	-0.76926	-0.81477			
7	3	H	1S	-0.76926	0.81477			

軌道エネルギー

μ ↓

μ ↓

原子の通し番号  
原子軌道の通し番号

最低空軌道 (LUMO)

最高被占軌道 (HOMO)

図1 水分子の座標とRHF/STO-3Gによる分子軌道係数

軌道の全部で7個の分子軌道があります。5番目の軌道が被占軌道の中でもっともエネルギーが高く、最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) と呼ばれます。6番目の軌道は空軌道の中でもっともエネルギーが低く、最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) と呼ばれ、フロンティア軌道理論ではもっとも重要とされる軌道です。また、フロンティア軌道理論では、HOMOの一つ下の軌道を NHOMO (next HOMO), LUMOの一つ上の軌道を NLUMO (next LUMO) と呼びますが、大きな分子系では反応に関与する分子軌道が多いので、それぞれ HOMO-1, LUMO+1 などと表記されることが多いようです。

つぎの行から分子軌道の形状に関するデータが出力されます。計算に使用した各基底関数の展開係数、すなわち分子軌道係数が一列に並んで表示されます。水分子の STO-3G 基底関数は7個ありますので、5個の分子軌道を一組として7行のデータがあります。この7行のデータの構成は、出力データの左側部分に表示されています。一番左に、基底関数の番号  $\mu$  が1~7の数字で示されています。その右の2番目の列に、原子の番号が1~3の数字で、3番目の列にそれぞれの元素記号が O, H, H であることが示されており、これらが水分子を構成している各原子であることが分かります。4番目の列には通常は基底関数の種類が原子ごとに番号付けされて示

されています。STO-3G の場合には基底関数の番号付けが  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  の角運動量ごとに主量子数に関連づけて行われます。例えば 1S 及び 2PX はそれぞれ  $1s$  及び  $2p_x$  関数をあらわしています。水分子には、酸素の上に  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  関数、水素の上に 1 個ずつの  $1s$  関数が存在し、合計 7 個の基底関数があります。

一般に、 $i$  番目の分子軌道  $\varphi_i(\mathbf{r})$  を基底関数  $\{\phi_\mu\}$  で展開したときの分子軌道係数  $C_{i\mu}$  は式 (2) であらわされます。

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1} C_{i\mu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2)$$

RHF/STO-3G による水分子の 3 番目の分子軌道は、式 (3) のようになります。

$$\begin{aligned} \varphi_3 = & 0.0 \times \phi(1S:1,O) + 0.0 \times \phi(2S:1,O) + 0.0 \times \phi(2PX:1,O) + 0.61270 \times \phi(2PY:1,O) + \\ & 0.0 \times \phi(2PZ:1,O) + 0.44921 \times \phi(1S:2,H) - 0.44921 \times \phi(1S:3,H) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで  $\phi(2PY:1,O)$  は 1 番目の酸素 (O) 上の  $2p_y$  関数を、 $\phi(1S:2,H)$  及び  $\phi(1S:3,H)$  はそれぞれ 2 番目及び 3 番目の水素 (H) 上の  $1s$  関数を意味しています。水分子の 3 番目の分子軌道は、中心の酸素の  $2p_y$  関数と 2 個の水素原子の  $1s$  関数の重ね合わせで構成されていることがわかります。

しかし、このままでは数字の集合であって、分子軌道の具体的な形が示されるものではありません。簡単な分子系については出力された数字から手書きで分子軌道を描くことが可能です。複雑な分子では、Gaussian に対応した分子軌道描画用の GaussView などの商用ソフトウェア [9] が広く使用されていますし、名古屋大学情報連携基盤センターにはこのような商用ソフトウェアよりも大きな分子系や複雑な問題に柔軟に対応できる moview も備えられています。[10]。これらのソフトウェアも手書きで行なっていると同様の操作をコンピュータで行っていますので、分子軌道の絵と分子軌道係数の数字を対応させて議論を行うためには、コンピュータの描画操作がどのような手続きで行われているのかを知っておくことは大切なことです。

手書きによる分子軌道の描画のステップは以下ようになります。

- (1) 分子の原子座標をもとに分子骨格を描く。
- (2) 分子軌道係数の大きい基底関数を選び出し、分子軌道係数の大きさに相関させて基底関数の形を原子の上に描画する。
- (3) 同じ原子上に複数の基底関数がある場合には、足し合わせる。
- (4) 同じ位相の領域が隣接している場合には、これらの領域を滑らかな閉曲線で囲む。

コンピュータの描画操作では、(2) の分子軌道係数の大きい基底関数を選び出す操作は行わず、すべての基底関数について描画操作を行います。

水分子の 3 番目の軌道を例に、実際の分子軌道を描画してみます。第一に図 1 の出力の Standard orientation にある座標にしたがって原子の位置を点でプロットし、必要に応じて結合部分に線分を引きます。横軸に  $y$  軸、縦軸に  $z$  軸をとり、O と H の間に線分を引くと、図 2 の (a) になります。

第二に最も大きい分子軌道係数を探し出します。ここでは、軌道番号 3 の列で分子軌道係数を比較します。1 番の酸素の 2PY 基底関数 0.61270 が最も大きいことがわかります。考慮するのは

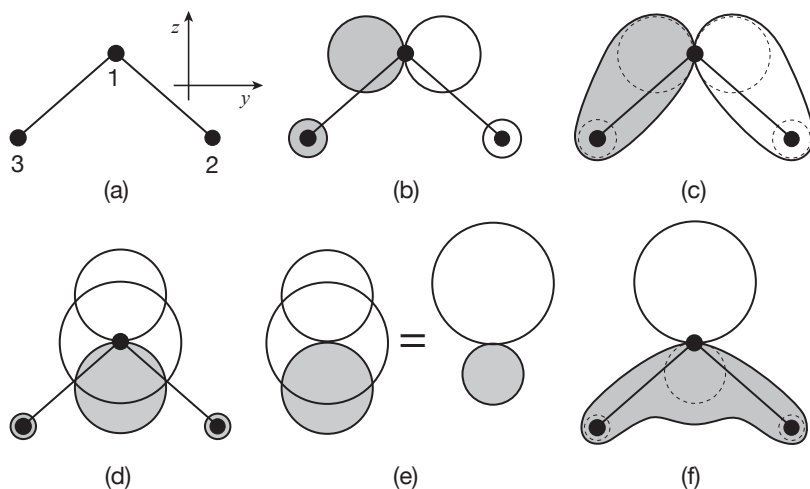


図2 水分子の分子軌道の描画手順。(a) 計算に用いた分子骨格。(b) 3番目の分子軌道について主要な軌道係数の基底関数の描画。(c) (b)を滑らかな閉曲線で囲んだ。(d) 4番目の分子軌道について主要な軌道係数の基底関数の描画。(e) 酸素上の軌道を足し合わせる方法。(f) (d)の酸素上の基底関数を足し合わせて滑らかな閉曲線で囲んだ。

最大の分子軌道係数に対し、1/2~1/3程度のものでなくなります。次回解説する電子密度解析で分かるように、各基底関数の成分の重みは分子軌道係数の二乗ですので、このような制限を設けると最大分子軌道係数の基底関数の、分子軌道に対する寄与の1/4~1/9のもまで考慮することになります。この基準を適用すると、+0.44921及び-0.44921の分子軌道係数の2番及び3番の水素の1S基底関数も対象になります。

描く基底関数を決めたら、分子軌道係数に応じた大きさの分子軌道を各原子の上に置いて描画します。このとき分子軌道の位相に注意します。位相の正負によって色を変える、あるいは斜線でハッチングします。例えば、s関数の場合には分子軌道係数の符号がそのまま全体の位相を決めますが、p関数やd関数等の方位量子数が大きい関数では場所によって位相が変わります。基底関数の原子周辺での位相は、式(4)であらわされる基底関数の形から分かります。

$$\phi(\mathbf{r}) \sim x^l y^m z^n \exp(-ar^2) \text{ ただし } s, p, d, \dots \text{ 基底関数について } l+m+n=0, 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

$\exp(-ar^2)$  は常に正の値で原子を中心として等方的ですので、位相を決めるのは $x^l y^m z^n$ です。例えば、p関数は $y \exp(-ar^2)$ であり、原子を中心としてy軸が正の領域で位相が正、y軸が負の領域で位相が負であることが分かります。位相が正の領域を白、負の領域を灰色として、このような関数を等高線で表示すると、図2(b)のように、酸素原子を真ん中にしてy軸上の右に白い円、左に灰色の円が並びます。s関数は原子を中心とする円であらわされます。このため、2番の水素の上には小さい白い円、3番目の水素の上には小さい灰色の円が並びます。

第三に、図2(c)のように、同じ位相の領域を滑らかな閉曲線で結びます。

比較のために、同じ3番目の軌道のmovieによる図を図3(a)に示しました。図3(a)が図2(c)に非常に良く似ていて、図2(c)が分子軌道の基本的な特徴をよくとらえていること

が分かります。この分子軌道が主に酸素の  $2p$  軌道からなっていて、ほんのわずか水素の周辺で広がった軌道であることが分かります。

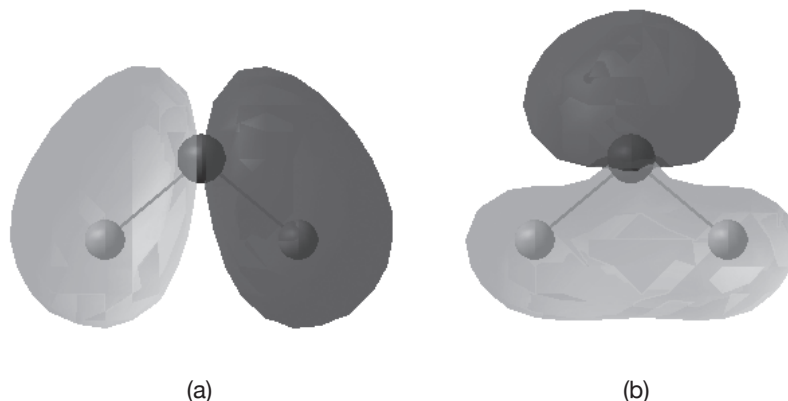


図3 moview による水分子の RHF/STO-3G による 3 及び 4 番目の分子軌道。

同様の手順で 4 番目の軌道を描いてみます。今度は、酸素の上の  $s$  軌道と  $p$  軌道の係数がそれぞれ 0.53822 と 0.75591 であり、図 2 (d) のように一つの酸素の上に二つの基底関数を重ねて描画する必要があります。このような場合には軌道を図 2 (e) のように基底関数を足し合わせます。足し合わせた結果について同じ位相の領域を滑らかな閉曲線で結んだ結果を図 2 (f) に示します。4 番目の軌道が、水素の反対側に分子面内で広がる酸素の孤立電子対であることが分かります。同じ 4 番目の軌道の moview による図を図 3 (b) に示しました。図 3 (b) が図 2 (f) に非常に良く似ていることが分かります。

さらに複雑な例として、 $d$  軌道の電子状態に注意する必要がある配位化合物の分子軌道を描画してみます。抗ガン剤としてよく知られた白金錯体シスプラチンは図 4 のような平面四角形の構造をしています。白金の形式電荷は二価で低スピン状態ですので、 $d$  電子は 8 個です。このため、5 個の  $d$  軌道のうち、1 個が空軌道になります。配位子場理論から予測される空軌道は配位子の方向に広がった  $d$  軌道で、配位子に対して  $\sigma$  反結合性であり、図 4 のような座標系をとると、 $d_{xy}$  軌道になることが予想されます。この軌道が実際に空軌道になっているか否かを確認します。

密度汎関数法により得られる Kohn-Sham 軌道は Hartree-Fock 法による正準軌道と比較すると、配位化合物中の遷移金属の原子価  $d$  軌道が、被占軌道についてはより高く、空軌道については低くなる傾向があります。このため、密度汎関数計算での原子価  $d$  軌道の空軌道は LUMO の近傍にある  $d$  型基底関数の分子軌道係数が大きいものを探せばよいことになります。シスプラチンでは 27 番目にある LUMO が該当します。

図 5 に今回の計算に使用した入力データを示します。B3LYP を用い、Pt 上にのみ Hay-Wadt の有効ポテンシャル (Effective Core Potential: ECP) を使用するため、Pt に対しては LANL2DZ を指定しています。ダミー原子 X を最初に指定して Z-マトリックスで座標指定を行っているため、図 4 よりも原子の番号が 1 だけ大きくなっています。入力データの "--Link1--"

Standard orientation:						
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			
			X	Y	Z	
1	78	0	-0.000006	0.189005	-0.000363	
2	17	0	-1.731734	-1.397918	0.000459	
3	17	0	1.731902	-1.397802	0.000312	
4	7	0	1.595441	1.580739	0.000781	
5	7	0	-1.595669	1.580480	0.000540	
6	1	0	1.630305	2.173570	0.830389	
7	1	0	2.429116	0.981478	0.001876	
8	1	0	1.632079	2.173563	-0.828790	
9	1	0	-1.630429	2.173985	0.829668	
10	1	0	-1.632592	2.172611	-0.829509	
11	1	0	-2.429253	0.981094	0.002297	

Molecular Orbital Coefficients						
		26	27	28	29	30
		(A)--O	(A)--V	(A)--V	(A)--V	(A)--V
EIGENVALUES	--	-0.20416	-0.03139	0.02618	0.04724	0.11415
1	Pt 1S	0.00000	0.00000	-0.00008	0.06956	0.00000
2	2S	0.00003	-0.00002	-0.00090	0.68365	0.00003
3	3PX	-0.00007	-0.01968	-0.00001	0.00000	-0.10182
4	3PY	-0.00001	0.00000	0.00004	-0.08194	0.00000
5	3PZ	0.00000	0.00001			
6	4PX	0.00004	0.08206			
7	4PY	0.00001	0.00000			
8	4PZ	0.00002	-0.00004			
9	5D 0	0.00006	0.00001			
10	5D+1	-0.55151	0.00017			
11	5D-1	0.00002	0.00002			
12	5D+2	0.00004	-0.00012			
13	5D-2	-0.00001	<u>0.88441</u>			
14	2 Cl 1S	-0.00002	<u>-0.11465</u>			
15	2PX	-0.00075	<u>-0.35455</u>			
16	2PY	-0.00016	<u>-0.25892</u>			
17	2PZ	-0.63615	0.00028			
18	3 Cl 1S	0.00001	0.11465			
19	2PX	-0.00073	<u>-0.35457</u>			
20	2PY	0.00002	<u>-0.25890</u>			
21	2PZ	0.63629	-0.00020			
22	4 N 1S	-0.00002	0.05419			
23	2S	0.00013	<u>-0.31336</u>			
24	2PX	-0.00019	0.27206			
25	2PY	-0.00013	<u>0.19281</u>			
26	2PZ	0.01492	0.00031			
27	5 N 1S	0.00002	-0.05420			
28	2S	-0.00009	0.31340			
29	2PX	-0.00015	0.27211			
30	2PY	0.00010	<u>-0.19278</u>			
31	2PZ	-0.01493	-0.00021			
32	6 H 1S	0.03476	0.05370			
33	7 H 1S	0.00003	0.01658			
34	8 H 1S	-0.03484	0.05371			
35	9 H 1S	-0.03476	-0.05373			
36	10 H 1S	0.03486	-0.05369			
37	11 H 1S	-0.00007	-0.01659			

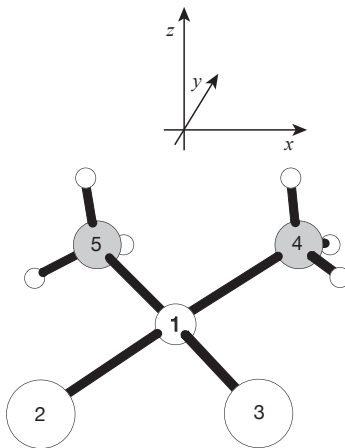


図 4 シスプラチンの座標と B3LYP/LANL2MB による分子軌道係数。

の前の部分では、よい基底関数を用いてシスプラチンを最適化しています。この最適化した構造に対して、B3LYP を使い、最小基底関数による軌道係数の出力を行っています。LANL2MB を指定することで、Pt 及び Cl に対しては Hay-Wadt の有効ポテンシャルを置いて最小基底を使用し、その他の原子については STO-3G を用いています。

図 6 にシスプラチンの LUMO を順を追って描いた結果を示します。最初に図 6 (a) に示すように計算に用いた Standard orientation にしたがって、原子の座標を描きます。図 4 の計算結果からわかるように、水素の 1s 軌道の係数は非常に小さいので、水素原子を省略します。つぎに、分子軌道係数を比較します。図 4 の係数からは、5D-2 基底関数の係数が著しく大きいことがわかります。表 1 に Gaussian での分子軌道係数出力での基底関数の表現と通常の d 関数との関

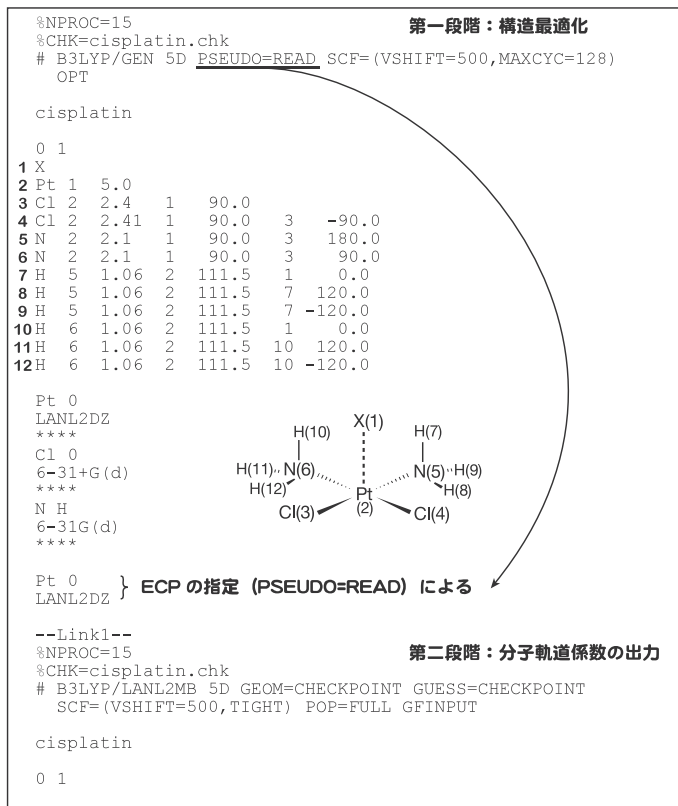


図5 シスプラチンの今回の計算に用いた入力データ。

表1 基底関数の表記法と通常の  $d$  関数との関係

Gaussian	通常
D0	$d_{2z^2-x^2-y^2}$
D+1	$d_{zx}$
D-1	$d_{yz}$
D+2	$d_{x^2-y^2}$
D-2	$d_{xy}$

係を示しました。

表1からこの軌道が  $d_{xy}$  軌道であることがわかります。 $d_{xy}$  軌道は  $xy$  の積の符号から位相が決まります。このため、 $x$  と  $y$  とがともに正または負のとき  $d_{xy}$  軌道の位相が正、 $x$  と  $y$  との符号が異なるとき  $d_{xy}$  軌道の位相が負になります。

この  $d$  軌道に対して軌道係数を拾い上げると長方形で囲んだ軌道係数が描画に必要と分かります。長方形の中には、 $d$  軌道の  $1/3$  以下の軌道係数が含まれています。N や Cl の  $p_x$ ,  $p_y$ , 及び  $p_z$  型基底関数を、 $p$  軌道の  $x$ ,  $y$  及び  $z$  成分を与えるベクトルと見なして、その重ね合わせとベクトルのイメージの関係を図6 (b) に示しました。



さらに、同じ中心の基底関数を足し合わせた結果が図6 (c) です。この分子軌道では、同じ位相の領域が隣り合うことはないので、図4のように滑らかな閉曲線で結ぶ必要はありません。

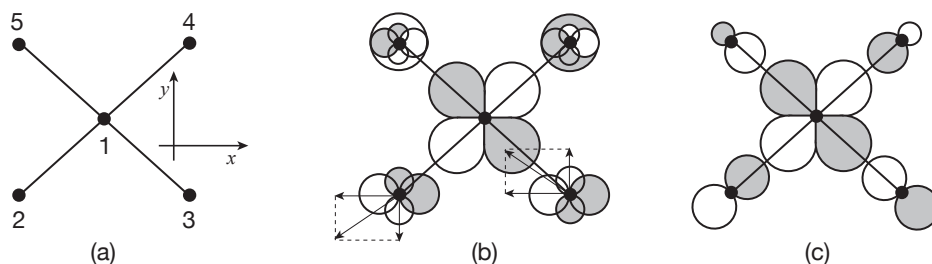


図6 シスプラチンの LUMO の描画手順。(a) 計算に用いた分子骨格の座標。(b) 主要な軌道係数の基底関数を描画。矢印は、*p* 型基底関数を負の位相から正の位相の方向を示すベクトルとみなしている。(c) (b) の基底関数を足し合わせた。

図7に比較のために、同じ軌道の movie による描画結果を示しました。図6 (c) と非常によく似ていることがわかります。また、この軌道が LUMO であることから、計算された状態が配位子場理論から予測された状態と一致していることがわかります。

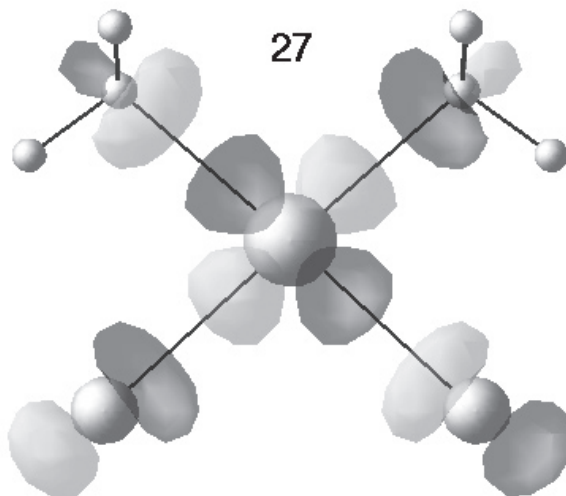


図7 movie によるシスプラチンの LUMO。

一般の計算に使用される split valence 基底関数は、最小基底関数よりも基底関数が分割された分だけ軌道係数が小さくなります。また、diffuse 関数は関数の広がりが大きいため、diffuse 関数の中心がある原子以外の原子の軌道をよりよく記述するために使われて大きな係数になることがあります。このような場合には同じ型の内殻軌道や原子価軌道の係数が非常に小さいので区別が付きません。このように、一般の基底関数の軌道係数を見るときには注意が必要ですが、軌道係数に対する基本的な考え方は最小基底のときと同じです。

#### IV. 分子軌道の選択

大きな分子系では計算に用いる基底関数の数が多いので、結果として得られる分子軌道の数も多くなります。このため、注目すべき分子軌道を探し出すのがたいへんになります。もちろん、すべての分子軌道を描画するのはひとつの方法です。しかし、たくさんの対象分子についてすべての分子軌道を描くのはあまり能率の良い方法とはいえません。そこで、注目すべき分子軌道を絞り込むことが重要になります。

絞り込むひとつの方法は、軌道エネルギーに注目することです。分子軌道のエネルギーは、内殻と原子価軌道で大きく異なるので、エネルギーが高い原子価軌道だけに注目することができます。類似の化合物で比較する場合には、注目すべき軌道のエネルギーがどの程度かを覚えておくといよいでしょう。例えば、酸素の孤立電子対の軌道エネルギーは、水の計算結果(図1)から-0.4 a.u. 程度であるというようにです。アルコールなどのよく似た分子ではこのような情報は重要になります。

もうひとつの方法は、特定の原子上の特定の型の基底関数の分子軌道係数を比較して、係数が大きいものを候補として選び出すことです。このために、名古屋大学情報連携基盤センターには `g03cuto` というコマンドが用意されています [11]。 `g03cuto` コマンドは

`g03cuto` 「Gaussian 出力ファイル名」 「出力したい軌道の型あるいは原子」  
 のようにして使用します。

先ほどのシスプラチンの分子軌道出力ファイル `cisplatin1.log` から一番目の Pt 上の D-2 基底

```

hpc% g03cuto cisplatin1.log 1d-2
> Enter the number of virtual orbital cycle ?
1
Molecular Orbital Coefficients
      1          2          3          4          5
      (A)--O    (A)--O    (A)--O    (A)--O    (A)--O
EIGENVALUES -- -14.30103 -14.30096 -3.92705 -2.16126 -2.15495
  1 1 Pt 1S    -0.00081  0.00000  0.99955  0.00000  0.00042
 13 5D-2     -0.00001  0.00252  0.00000 -0.00166  0.00000
      6          7          8          9         10
      (A)--O    (A)--O    (A)--O    (A)--O    (A)--O
EIGENVALUES -- -2.11258 -0.95513 -0.95229 -0.70927 -0.70256
  1 1 Pt 1S    0.00000 -0.02563  0.00000 -0.04116 -0.00004
 13 5D-2     0.00000 -0.00001  0.03611  0.00012 -0.12125
      11         12         13         14         15
      << 途中省略 >>
      21         22         23         24         25
      (A)--O    (A)--O    (A)--O    (A)--O    (A)--O
EIGENVALUES -- -0.27744 -0.23952 -0.22456 -0.21701 -0.21671
  1 1 Pt 1S    0.04956 -0.00731  0.00000 -0.00736 -0.00011
 13 5D-2     0.00013  0.00000  0.04891 -0.00004  0.00000
      26         27         28         29         30
      (A)--O    (A)--V    (A)--V    (A)--V    (A)--V
EIGENVALUES -- -0.20416 -0.03139  0.02618  0.04724  0.11415
  1 1 Pt 1S    0.00000  0.00000 -0.00008  0.06956  0.00000
 13 5D-2     -0.00001  0.88441  0.00004  0.00003 -0.09388
      31         32         33         34         35
      (A)--V    (A)--V    (A)--V    (A)--V    (A)--V
EIGENVALUES --  0.17341  0.31881  0.32245  0.32451  0.32790
  1 1 Pt 1S    0.10092 -0.00003  0.00000  0.00000 -0.00811
 13 5D-2     0.00003 -0.00007  0.02880  0.00018  0.00000
      36         37
      (A)--V    (A)--V
hpc%
  
```

図8 `g03cuto` によりシスプラチンの D-2 基底関数の軌道係数を取り出した結果。

関数の軌道係数を `g03cuto` で取り出してみます。結果を図 8 に示します。

図 8 から軌道エネルギーと D-2 基底関数の軌道係数がコンパクトなリストとして表示されるので、異なった分子軌道の間での D-2 基底関数の軌道係数の違いが一目で比較できます。27 番の *d* 型基底関数の軌道係数が大きいことがわかります。

Pt のすべての *d* 型基底関数の軌道係数を出力したい場合には、

```
%hpc g03cuto cisplatin1.log 1D
```

基底関数の型の指定を与える、S, P, ... には大文字小文字の区別はありません。Pt のすべての基底関数の軌道係数を出力したい場合には、

```
%hpc g03cuto cisplatin1.log 1
```

などとします。また、基底関数の型を複数指定したい場合には、

```
%hpc g03cuto cisplatin1.log 2-3sp
```

とすると、Cl 上の *s* 及び *p* 型基底関数の軌道係数をすべて出力します。

また、複雑な条件を組み合わせる場合にはカンマを使用して区切ります。

```
hpc% g03cuto cisplatin1.log 1d,4-5p
```

とすると、Pt の *d* 型基底関数の軌道係数と 4 及び 5 番の N の *p* 型基底関数の軌道係数を並べて出力します。

`g03cuto` コマンドは、UHF 計算のように  $\alpha$  軌道と  $\beta$  軌道が出力されている場合については、コマンド実行時に軌道の種類を問い合わせてきますので、 $\alpha$  軌道ならば `a`、 $\beta$  軌道ならば `b` と入力します。

## V. まとめ

分子軌道の描画は、計算の結果の信頼性を確認するために必要であるだけでなく、分子軌道を利用した物質の物性や反応性を議論するときに必要不可欠です。開殻系では、基底状態近傍に低い励起状態が存在し、異なった電子配置に収束することがよくあるので、分子軌道を描画して確認することは計算の正しさを確認するうえでも非常に大切です。構造最適化で構造が決まればすべてが分かったように思いがちですが、分子軌道を確認して、電子状態の確認や構造の決定要因の考察を行ってこそ分子軌道計算を行った意味があるといえます。

## 参考文献

- [1] E. R. Scerri J. Chem. Educ. 77, 1492-1494, 2000
- [2] A. Szabo, N. S. Ostlund "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Dover, 1996 邦訳 大野公男, 望月祐志, 阪井健男 訳「新しい量子化学—電子構造の理論入門—」上・下, 東京大学出版会, 1987 年
- [3] Wolfram Koch, Max C. Holthausen "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", p. 49, WILEY-VCH, Weinheim, 2000
- [4] R. Stowasser, R. Hoffmann J. Am. Chem. Soc., 121, 3414-3420, 1999

- [5] 藤本博, 山辺信一, 稲垣都士「有機反応と軌道概念」化学同人, 1986年
- [6] 福井謙一「化学反応と電子の軌道」丸善, 1976年
- [7] T. S. Albright, J. H. Burdett, M.-H. Whangbo “Orbital Interactions in Chemistry”, John Wiley & Sons, Inc., 1985
- [8] R. Hoffmann “Solids and Surfaces: A Chemical View of Bonding in Extended Structures”, VCH Publishers, Inc., 1988 邦訳 小林宏, 海津洋行, 榎敏明 訳「ホフマン固体と表面の理論化学」, 丸善, 1993
- [9] GaussView version 4.0, Gaussian Inc. [http://www.gaussian.com/gv\\_plat.htm](http://www.gaussian.com/gv_plat.htm) を参照のこと
- [10] 和佐田祐子 名古屋大学情報連携基盤センターニュース, 第5巻, 328-334, 2006年
- [11] 名古屋大学情報連携基盤センター 高橋一郎氏作成

(わさだ (つつい) ゆうこ : 名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科)

(わさだ ひろあき : 岐阜大学地域科学部)