

## 分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 —その 8—

和佐田(筒井) 祐子 和佐田 裕 昭

## I. 電荷密度の解析

先回は、波動関数を直接的に理解するのに重要な分子軌道の形状を解析する方法を説明しました。分子軌道は分子の電子状態を理解する上で重要であり、例えばフロンティア分子軌道論に基づくと反応が起こる場所についての情報を与えます。このような分子軌道ですが、それ自体を観測することはできません。

一方、波動関数の絶対値の二乗として与えられる電子密度は、X線構造解析などにより測定することが可能です。このため、反応における電子の移動が電子密度に基づいて議論されてきました。化学反応の理解は原子間にある化学結合の有無や原子の上の電荷の偏りとといった考え方に基づいてなされます。エステルの加水分解のような典型的なイオン反応で、水分子の酸素上の部分的な負電荷 ( $\delta^-$ ) がカルボキシル基の炭素上の部分的な正電荷 ( $\delta^+$ ) に引き寄せられて反応が進行するという説明を有機化学の授業で受けた人も多いでしょう。しかし、原子の電荷や化学結合自体は概念的なもので見ることはできません。そこで、電子密度をある一定の規則に基づいて各原子に割り付けて原子の電荷や結合の強さを議論することがよく行われます。これを密度解析といいます。

密度解析には電子密度の分割の考え方が異なったいろいろな方法があります。すべてに万能な方法はありません。いずれの方法についても共通しているのは人為的な方法であることであり、それぞれ一長一短があることです。どの方法を選ぶかについては、対象とする物質のどのような性質をどのような局面で利用するかに依存します。このため、比較対象とするすべての物質について同一の方法で計算した波動関数を用いて、同一方法による密度解析を行わねばなりません。

Gaussian 03 では POP キーワードで方法を指定して密度解析を行います。今回は、密度解析でもっともよく利用される Mulliken 密度解析と、natural population analysis について解説したいと思います。

## II. 電子密度とスピン密度

密度解析のもとになる電子密度は位置  $\mathbf{r}$  の関数です。Hartree-Fock 法や密度汎関数法のように一配置波動関数で書かれる場合には分子軌道を用いて式 (1) で与えられます。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1)$$

ここで  $\varphi_i(\mathbf{r})$  は  $i$  番目の分子軌道であり、この占有数が  $n_i$  ( $n_i = 0, 1, 2$ ) です。電子密度を積分

すると、式 (2) で示したように分子の全電子数  $N$  になります。

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1} n_i \int |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \sum_{i=1} n_i = N \quad (2)$$

開殻系では、不対電子の分布をスピン密度として定義します。  $\alpha$  スピンの分子軌道を  $\varphi_{\alpha i}(\mathbf{r})$ ,  $\beta$  スピンの分子軌道を  $\varphi_{\beta i}(\mathbf{r})$  とし、それぞれの数を  $N_\alpha$  及び  $N_\beta$  とすると、式 3 で定義されます。

$$\rho_{\text{spin}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\varphi_{\alpha i}(\mathbf{r})|^2 - \sum_{i=1}^{N_\beta} |\varphi_{\beta i}(\mathbf{r})|^2 \quad (3)$$

この場合には、  $\alpha$  スピン密度が過剰な領域では  $\rho_{\text{spin}}$  は正に、  $\beta$  スピン密度が過剰な領域では  $\rho_{\text{spin}}$  は負になります。

### III. Mulliken 密度解析

Mulliken 密度解析は、1955 年に R. S. Mulliken が提唱した密度解析方法で [1-4] 広く普及し、多くの分子軌道法の教科書に解説があります。この方法は、分子軌道を表現している原子軌道の重なりと分子軌道係数に基づいて直接的に電荷を計算します。Gaussian 03 では特に指定しない場合には、Mulliken 密度解析による原子の電荷が出力されます。また、開殻系については、スピン密度が出力されます。

Mulliken 密度解析では、電子密度を基底関数ごとに分割します。分子軌道  $\varphi_i(\mathbf{r})$  を基底関数  $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$  で展開すると、式 (4) で与えられます。

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} n_{i\mu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (4)$$

式 (4) を式 (1) に代入すると、電子密度は基底関数  $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$  と分子軌道係数  $\{C_{\mu i}(\mathbf{r})\}$  を用いて、式 (5) のように展開されます。式 (5) の  $\{\}$  内を  $P_{\mu\nu}$  で表して、密度行列 (density matrix) と呼びます。

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1} n_i \sum_{\nu} C_{\nu i}^* \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left\{ \sum_{i=1} n_i C_{\mu i} C_{\nu i}^* \right\} \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5)$$

図 1 に Gaussian 03 で出力された水分子の RHF/STO-3G 最適化構造での密度行列の例を示しました。この例は、その 1 の図 5-2 の出力から取り出しています。

水の分子軌道係数から、いくつかの要素を実際に計算してみましょう。水分子の RHF/STO-3G による分子軌道係数の出力を図 2 に示します。

DENSITY MATRIX.									
				→			V		
				1	2	3	4	5	
↓	1	1	O 1S	2.10787					
	2		2S	-0.45537	2.00671				
	3		2PX	0.00000	0.00000	2.00000			
	4		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.75080		
	5		2PZ	-0.10813	0.60595	0.00000	0.00000	1.17303	
μ	6	2	H 1S	-0.02246	-0.05510	0.00000	0.55047	-0.48426	
	7	3	H 1S	-0.02246	-0.05510	0.00000	-0.55047	-0.48426	
				6	7				
	6	2	H 1S	0.62618					
	7	3	H 1S	-0.18099	0.62618				

図1 RHF/STO-3Gによる水の密度行列

Molecular Orbital Coefficients									
				→			i		
				1	2	3	4	5	
				(A1)--O	(A1)--O	(B2)--O	(A1)--O	(B1)--O	
EIGENVALUES --				-20.25156	-1.25762	-0.59393	-0.45975	-0.39262	
↓	1	1	O 1S	0.99422	-0.23376	0.00000	-0.10405	0.00000	
	2		2S	0.02585	0.84439	0.00000	0.53822	0.00000	
	3		2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	
	4		2PY	0.00000	0.00000	0.61270	0.00000	0.00000	
	5		2PZ	-0.00417	-0.12289	0.00000	0.75591	0.00000	
μ	6	2	H 1S	-0.00559	0.15561	0.44921	-0.29505	0.00000	
	7	3	H 1S	-0.00559	0.15561	-0.44921	-0.29505	0.00000	
				6	7				
				(A1)--V	(B2)--V				
EIGENVALUES --				0.58193	0.69284				
↓	1	1	O 1S	-0.12584	0.00000				
	2		2S	0.82038	0.00000				
	3		2PX	0.00000	0.00000				
	4		2PY	0.00000	0.95988				
	5		2PZ	-0.76356	0.00000				
μ	6	2	H 1S	-0.76926	-0.81477				
	7	3	H 1S	-0.76926	0.81477				

図2 RHF/STO-3Gによる水の分子軌道係数

$P_{11}$  は式 (5) の {} 内の式を用いて式 (6) のように表されます。

$$\begin{aligned}
 P_{11} &= \sum_{i=1}^5 2C_{1i}C_{1i}^* \\
 &= 2 \times \{0.99422 \times 0.99422 + (-0.23376) \times (-0.23376) + 0.0 \times 0.0 \\
 &\quad + (-0.10405) \times (-0.10405) + 0.0 \times 0.0\} \\
 &= 2.10786
 \end{aligned} \quad (6)$$

この値は DENSITY MATRIX 中の 1 行 1 列として出力されます。 $P_{12}$  は式 (7) で表されます。

$$\begin{aligned}
 P_{12} &= \sum_{i=1}^5 2C_{1i}C_{2i}^* \\
 &= 2 \times \{0.99422 \times 0.02585 + (-0.23376) \times (0.84439) + 0.0 \times 0.0 \\
 &\quad + (-0.10405) \times (0.53822) + 0.0 \times 0.0\} \\
 &= -0.45536
 \end{aligned} \quad (7)$$

$P_{12}$  は DENSITY MATRIX 中の 2 行 1 列として出力されます。今の場合、実関数なので  $P_{\mu\nu} = P_{\nu\mu}$  となり、図 1 の表示は三角行列になっています。

式 (5) を全空間で積分すると式 (8) のようになります。

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \quad (8)$$

$S_{\nu\mu}$  は  $\nu$  番目の基底関数と  $\mu$  番目の基底関数の間の重なり積分です。式 (9) に重なり積分の定義を示しました。実関数の場合には、 $S_{\nu\mu} = S_{\mu\nu}$  です。

$$S_{\nu\mu} = \int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9)$$

水分子の RHF/STO-3G 最適化構造における STO-3G 基底関数による重なり積分行列を図 3 に示します。

```

*** Overlap ***
      1          2          3          4          5
      ↓
1  0.100000D+01
2  0.236704D+00  0.100000D+01
3  0.000000D+00  0.000000D+00  0.100000D+01
4  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  0.100000D+01
5  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  0.100000D+01
6  0.500152D-01  0.454003D+00  0.000000D+00  0.292758D+00 -0.245534D+00
7  0.500152D-01  0.454003D+00  0.000000D+00 -0.292758D+00 -0.245534D+00
      6          7
6  0.100000D+01
7  0.250979D+00  0.100000D+01

```

図 3 STO-3G による水の重なり積分行列

この出力は、その 1 の図 5 にはありません。ルートセクション (# で始まる行) に IOP(3/33=1) を指定すると、基底関数や核間反発の出力に続いて、その他の一電子積分とともに出力されてきます。

```
#P RHF/STO-3G POP=FULL GFINPUT IOP(3/33=1)
```

重なり積分行列の添字の 1, 2, 3, 4 及び 5 が、酸素の 1S, 2S, 2PX, 2PY 及び 2PZ 原子軌道に対応します。したがって、重なり積分行列の一行二列 ( $S_{12}$ ) は、式 (10) となります。

$$S_{12} = \int \phi_{1S}^*(\mathbf{r}) \phi_{2S}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10)$$

$P_{\mu\nu} \times S_{\mu\nu}$  (または  $P_{\mu\nu} \times S_{\nu\mu}$ ) がその 1 の図 5 にある Full Mulliken population analysis の  $\nu\mu$  要素に対応します。Gaussian 03 の出力では Full Mulliken population analysis は下三角行列の形で出力されますが、ここではわかりやすくするために Gaussian 03 の出力とはやや異なり、完全な行列として図 4 に値を示してあります。

Full Mulliken population analysis の一行一列は、図 1 の密度行列と図 3 の重なり積分行列それぞれの一行一列目の値の積で与えられます。

$$P_{11} \times S_{11} = 2.10787 \times 1.0 = 2.10787 \quad (11)$$

同様に二行一列は、密度行列及び重なり積分行列それぞれの二行一列目の値の積で与えられます。

$$P_{21} \times S_{21} = (-0.45537) \times 0.236704 = -0.10779 \quad (12)$$

Full Mulliken population analysis:

		1	2	3	4	5	6	7		
		1	2	3	4	5	6	7		
		O					H	H		
		1S	2S	2PX	2PY	2PZ	1S	1S		
1	1	O	1S	2.10787	-0.10779	0.00000	0.00000	0.00000	-0.00112	-0.00112
2			2S	-0.10779	2.00671	0.00000	0.00000	0.00000	-0.02502	-0.02502
3			2PX	0.00000	0.00000	2.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4			2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.75080	0.00000	0.16115	0.16115
5			2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.17303	0.11890	0.11890
6	2	H	1S	-0.00112	-0.02502	0.00000	0.16115	0.11890	0.62618	-0.04543
7	3	H	1S	-0.00112	-0.02502	0.00000	0.16115	0.11890	-0.04543	0.62618

		1	2	3	4	5	6	7
		1	2	3	4	5	6	7
		O					H	H
		1S	2S	2PX	2PY	2PZ	1S	1S
1	1	O	1S					
2			2S					
3			2PX	①			⑤	⑦
4			2PY					
5			2PZ					
6	2	H	1S	④			②	⑨
7	3	H	1S	⑥			⑧	③

図4 RHF/STO-3Gによる水の Full Mulliken population analysis

式 (8) の二重総和 ( $\Sigma\Sigma$ ) の行列要素をすべて表示すれば, Full Mulliken population analysis の出力となります。この  $7 \times 7$  の 49 個の値を合計すると  $N$ , つまり水分子の全電子数 10 と一致します。

Full Mulliken population analysis は, 分子軌道を展開するために用いた各基底関数に帰属される電子数, 原子軌道に帰属される電子のうち原子上に割り振られるものの個数, 異なる原子間に割り振られる電子の個数, 各原子上の電荷を推定するための計算に用いられます。

実際の計算結果では, 各基底関数に帰属される電子数は Gross orbital populations として出力されます。図 5 に水分子の RHF/STO-3G による出力を示しました。

Gross orbital populations:

		1		
1	1	O	1S	1.99783
2			2S	1.84889
3			2PX	2.00000
4			2PY	1.07310
5			2PZ	1.41083
6	2	H	1S	0.83467
7	3	H	1S	0.83467

図5 RHF/STO-3Gによる水の Gross orbital populations

酸素原子の 1S 基底関数に 1.99783 個, 2S 基底関数に 1.84889 個などと電子数が割り振られています。これは Full Mulliken population analysis の行要素の和に対応しています。例えば, 第一行目の和をとると

$$2.10787 - 0.10779 + 0.0 + 0.0 + 0.0 - 0.00112 - 0.00112 = 1.99784 \quad (13)$$

になります。もちろん, 図 5 での 7 個の数字の和も全電子数 ( $N=10$ ) に一致します。

分子内の特定の原子のみに割り振られる電子の個数及び異なる原子間に割り振られる電子の個

数が図6の Condensed to atoms です。この時点で原子ごとの電荷分布にまで縮約されます。

Condensed to atoms (all electrons):				
		1	2	3
1	O	7.822831	0.253913	0.253913
2	H	0.253913	0.626183	-0.045425
3	H	0.253913	-0.045425	0.626183

図6 RHF/STO-3Gによる水の Condensed to atoms

Condensed to atoms もまた Full Mulliken population analysis から計算されます。例えば、図6の1行1列の値7.822831は、図4の行列要素の中で一番の原子のみに関連づけられる値をすべて足し合わせた結果であり、①で示された領域の全数字の和です。二番目の0.626183は二番目の原子のみに関係づけられる値の和です。これは、②で示された部分に対応します。三番目の原子についても二番目の原子の場合と同様です。Condensed to atoms 行列の二行一列と一行二列は一番目と二番目の原子両方に関係づけられる電子の個数です。すなわち一番の酸素と二番の水素の間に存在する電子の個数と解釈することができます。同様に三行一列と一行三列は一番の酸素と三番の水素の間に存在する電子の個数と解釈することができます。これらはそれぞれ図4の④または⑤の部分の和と、⑥または⑦の部分の和に対応します。同じく、二行三列と三行二列の値は水分子内の酸素原子と水素原子との間の電子数とみなすことができます。これは図4の8及び9の値に対応します。この場合、-0.045425というわずかに負の値になっています。この結果から、二個の水素間から電子が減少して水素原子が反発していると考えることができます。

各原子の電荷を求めるには、どの電子をどの原子に帰属するかを決める必要があります。Mulliken 密度解析では、各原子に帰属できる電子数は、Condensed to atoms の行または列の値を合計することで見積もります。この場合、特定の原子の上のみの電子数だけでなく、原子間に存在する電子数も考慮に入れねばなりません。例えば、酸素原子に帰属できる電子数は式(14)のように図6の酸素原子の行に表れる三つの数字の和になります。それぞれの水素原子に帰属できる電子数は式(15)で与えられます。

$$7.822831 + 0.253913 + 0.253913 = 8.330657 \quad (14)$$

$$0.253913 + 0.626183 - 0.045425 = 0.834671 \quad (15)$$

分子内の各原子の電荷は原子核の電荷から原子上の電子数を差し引くことによって見積もられます。

水分子中の酸素原子の場合には、

$$8 - 8.330657 = -0.330657 \quad (16)$$

水素原子の場合には

$$1 - 0.834671 = 0.165329 \quad (17)$$

となります。電気陰性度から予測されるものと一致して、酸素が負で水素上の電荷が正になっていることを示しています。これらの値が図6の Mulliken atomic charges として与えられます。3個の数字の和はゼロで、中性の分子であることを示しています。

```

Mulliken atomic charges:
      1
      1 O   -0.330657
      2 H    0.165329
      3 H    0.165329
Sum of Mulliken charges=  0.00000

```

図7 RHF/STO-3Gによる水のMulliken原子電荷

分子内の電荷分布の偏りは、双極子モーメントや多極子モーメントで示されます。これらの量も密度解析の結果から計算されます。 $q_1, q_2, \dots$  という電荷が座標  $r_1, r_2, \dots$  にあるとき、古典的な双極子モーメントは一般に

$$\mu = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (18)$$

で与えられます。Hartree-Fock レベルでの量子力学的双極子モーメントは、式 (19) で与えられます。

$$\mu = -\sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A \quad (19)$$

Gaussian 03 での RHF/STO-3G による双極子及び多極子モーメントの出力例を図8に示します。その1の図5の Standard orientation から、水分子が  $yz$  平面にあり、分子軸が  $z$  軸上にあることから、双極子モーメントが分子軸に沿って 1.7094 Debye にあることがわかります。

```

Charge= 0.0000 electrons
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
  X= 0.0000  Y= 0.0000  Z= -1.7094  Tot= 1.7094
Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
  XX= -6.1255  YY= -4.4856  ZZ= -5.3332
  XY= 0.0000  XZ= 0.0000  YZ= 0.0000
Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
  XX= -0.8107  YY= 0.8292  ZZ= -0.0184
  XY= 0.0000  XZ= 0.0000  YZ= 0.0000
Octapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**2):
  XXX= 0.0000  YYY= 0.0000  ZZZ= -0.1747  XYY= 0.0000
  XXY= 0.0000  XXZ= 0.0191  XZZ= 0.0000  YZZ= 0.0000
  YYZ= -0.5313  XYZ= 0.0000
Hexadecapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**3):
  XXXX= -3.2652  YYYY= -6.7321  ZZZZ= -5.2187  XXXY= 0.0000
  XXXZ= 0.0000  YYYX= 0.0000  YYYZ= 0.0000  ZZZX= 0.0000
  ZZZY= 0.0000  XYYX= -1.8081  XXZZ= -1.4595  YYZZ= -1.7388
  XXYZ= 0.0000  YYXZ= 0.0000  ZZXY= 0.0000

```

図8 RHF/STO-3Gによる水の電荷、双極子モーメント、多極子モーメント

Mulliken 密度解析はこのように非常に単純でわかりやすい電荷密度の解析法ですが、短所もあります。Mulliken 密度解析では、もともと、STO-3Gのような最小基底関数を使用することを想定しており、原子間の軌道の重なりによる電荷密度は原子間に均等配分されます。diffuse 関数のような他の原子の上にも広がった基底関数があると、軌道の混合を過大評価してそれぞれの原子に電子を帰属させるので、予想される電荷とは逆の電荷を与えることすらあります。例

えば、銅の一価イオンなどの低電荷の金属中心に柔らかい配位子が配位している錯体に対して、diffuse 関数を用いた計算を行うと、本来正電荷のはずの金属中心が負になってしまうことがあります。Hartree-Fock 法よりも電荷が非局在化しやすい密度汎関数法 [5] でよく見られる人為的なエラーです。

表 1 及び 2 に水及びエチレン分子について、Mulliken 密度解析結果の基底関数依存性を B3LYP レベルで比較しました。

原子の電荷が基底関数に大きく依存していることがわかります。最小基底関数に比べると、double-zeta 基底関数では分子内の電荷の偏りを大きく計算する傾向があります。水のような極性の高い分子では、diffuse 関数や広がった分極関数が存在する 6-31+G(d) や correlation consistent 基底関数では、酸素について -1 価から 0 価に近い電荷までさまざまな値になることがわかります。エチレンのような共有結合性が高いことが期待される分子では、基底関数によっては結合の極性が逆転したり、net overlap population が異様に小さくなったりします。Mulliken 密度解析に大きな基底関数を使用するのは適切でないことが多いといえます。

#### IV. Natural Population Analysis

natural population analysis は、Mulliken 密度解析の基底関数依存性を解決し、さらに化学でなじみ深い原子価結合の概念やドナー・アクセプター相互作用を定量的に扱えるように 1980 年頃から発展してきた密度解析法です [6-10]。Mulliken 密度解析が基底関数を単位として電子を帰属させるのに対し、natural population analysis では natural atomic orbital (NAO) を新

表 1 水の Mulliken 密度解析の基底関数依存性<sup>a)</sup>

基底関数	全エネルギー (a.u.)	O <sup>b)</sup>	H <sup>b)</sup>	O-H <sup>c)</sup>
STO-3G	-75.315515	-0.357	0.178	0.251
3-21G	-75.972673	-0.650	0.325	0.247
6-31G	-76.385355	-0.705	0.352	0.241
6-311G	-76.415103	-0.735	0.367	0.243
6-31G(d)	-76.408954	-0.774	0.387	0.243
6-311G(d,p)	-76.447366	-0.474	0.237	0.308
6-31+G(d)	-76.422480	-0.924	0.462	0.225
6-31++G(d,p)	-76.434010	-0.683	0.341	0.277
6-31++G(3df,3pd)	-76.444074	-0.982	0.491	0.303
6-31G(d,p)	-76.419716	-0.610	0.305	0.283
D95	-76.413088	-0.693	0.347	0.274
D95*	-76.435670	-0.762	0.381	0.381
cc-pVDZ	-76.420607	-0.265	0.132	0.352
cc-pVTZ	-76.459733	-0.439	0.220	0.360
aug-cc-pVDZ	-76.444592	-0.173	0.087	0.317

a) B3LYP/6-31G(d) 最適化構造を用いた。O-H 結合距離 0.9687 Å, ∠H-O-H = 103.6015°。

b) 原子の電荷。

c) O-H 間の net overlap population (Condensed to atoms)



表 2 エチレンの Mulliken 密度解析の基底関数依存性<sup>a)</sup>

基底関数	全エネルギー (a.u.)	C <sup>b)</sup>	H <sup>b)</sup>	C-C <sup>c)</sup>	C-H <sup>c)</sup>
STO-3G	-77.622143	-0.158	0.079	0.603	0.390
3-21G	-78.161038	-0.373	0.187	0.564	0.381
6-31G	-78.572004	-0.257	0.128	0.651	0.379
6-311G	-78.591729	-0.313	0.157	0.621	0.385
6-31G(d)	-78.587458	-0.285	0.143	0.687	0.378
6-31G(d,p)	-78.593805	-0.203	0.101	0.679	0.388
6-311G(d,p)	-78.613941	-0.219	0.110	0.646	0.409
6-31+G(d)	-78.593252	-0.365	0.183	0.670	0.384
6-31++G(d,p)	-78.599692	-0.251	0.126	0.704	0.389
6-31++G(3df,3pd)	-78.605369	-0.563	0.281	0.430	0.401
D95	-78.577919	-0.406	0.203	0.603	0.393
D95*	-78.594629	-0.439	0.219	0.635	0.393
cc-pVDZ	-78.591071	-0.039	0.020	0.763	0.383
cc-pVTZ	-78.623059	-0.230	0.115	0.624	0.409
aug-cc-pVDZ	-78.598298	0.965	-0.483	0.412	0.136

a) B3LYP/6-31G(d) 最適化構造を用いた。

b) 原子の電荷。

c) 原子間の net overlap population (Condensed to atoms)

たに定義して電子を帰属させます。NAO は密度行列を各原子の原子軌道の角運動量ごとに (s, p, d, ...) ブロック対角化することで得られます [9]。natural atomic orbital の natural の語源は、自然軌道 (natural orbital) に由来します。自然軌道は、占有数について最適化された分子軌道のことで、多配置の波動関数の密度解析でよく使用されます。自由原子について導出したのであれば、NAO は自然軌道に一致します。NAO から混成軌道として natural hybrid orbital (NHO) を定義し [10]、さらに原子価結合法で混成軌道から結合軌道をつくるように、NHO から natural bond orbital (NBO) を定義します。NBO を用いると水素結合している二量体などのドナー・アクセプター相互作用を見積もることが可能です [8]。

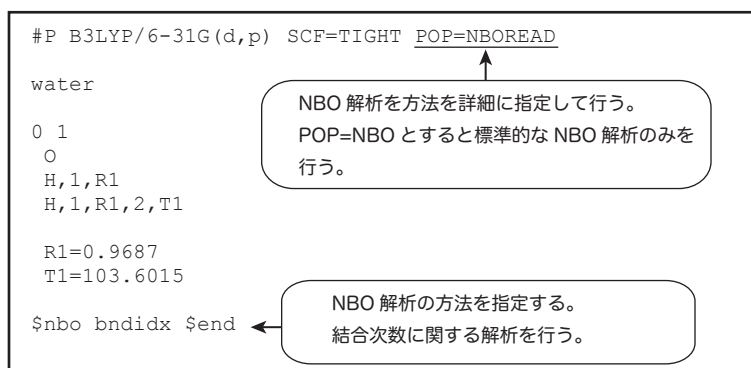


図 9 natural population analysis のための入力データ。  
構造は B3LYP/6-31G(d) による最適化構造

natural population analysis を実行するための入力データを図9に示しました。

図9の入力データでは水分子の B3LYP/6-31G(d,p) での NBO 解析を行うことを指定しています。ここでは、標準的な NBO 解析に加えて結合次数に関する解析を行う例を示しました。標準的な NBO 解析では、NAO による電荷密度、NHO 及び NBO の形状、NBO によるドナー・アクセプター相互作用計算が含まれます。標準的な NBO 解析のみを行う場合には、POP=NBOREAD のかわりに POP=NBO を指定し、最後の \$nbo 以下の行を指定しません。POP=NBOREAD を指定した場合には、ネームリストでさまざまな解析オプションを指定できます。詳しくは、NBO 3.0 Program Manual を参照してください [11]。ここでは、結合次数の解析を行うために \$NBO に BNDIND を指定しています。

図9の入力データによる結果を図10-1及び10-2に示します。通常 Mulliken 密度解析に続いて NBO 解析の結果が出力されます [11,12]。

「NATURAL POPULATIONS」に、計算された NAO のリストが示されます。NAO が所属する原子、原子の番号、NAO の形 ( $s, p_x, p_y, p_z, \dots$ ) が示されます。Type (AO) には Cor, Val, Ryd の種別が示されています。それぞれ、内殻 NAO、原子価 NAO、Rydberg NAO になります。Occupancy は NAO の占有数であり、0~2 までの値をとります。Energy は NAO のエネルギーになります。

NAO による原子の電荷は、「Summary of Natural Population Analysis」に「Natural Charge」として示されています。natural charge は、「Total」にある電子密度に核電荷を足した結果です。また、内殻、原子価及び Rydberg NAO からの寄与を示しています。

Natural Electron Configuration には、NAO による電子配置が示されています。当然のことながら、natural electron configuration は自由原子の基底状態とは異なっていて、いわば、分子環境によって原子が「励起した」配置と考えることができます。

「Wiberg bond index matrix...」, 「Atom-atom overlap-weighted NAO bond order:」, 「MO bond order」は、\$NBO で指定した結合次数についての解析結果です。結合指標は共有結合の多重度を与え、結合次数に関連づけられます [5]。ここでは Wiberg による方法が採用されています [13]。結合指標あるいは結合次数は単結合で 1、二重結合で 2、というように計算され、ある原子についての結合の数は原子価を与えます [5,6]。これに対応する値が、各計算法について「Total by atom」として示されています。NAO による結合指標や結合次数は 0.7843 及び 0.5576 であり、水分子で期待される値 1 からかなりずれています。

続いて標準的な NBO 解析の結果として、NBO についての結果が出力されます。NBO 解析では natural Lewis 構造を決め、これを構成する NBO 軌道を内殻 (CR)、結合 (BD)、孤立電子対 (LP) として割り当てていきます。natural Lewis 構造を構成するすべての NBO の占有数が  $1.9e$  以上であれば、正しい natural Lewis 構造であるとされます。例では内殻 NBO に 1 電子対、結合 NBO に 2 電子対、孤立電子対 NBO に 2 電子対になっています。

Lewis 構造による表現は、結合や孤立電子対などに電子がもっとも局在化した状態に対応します。このため、非 Lewis 構造は逆に電子の非局在化を与えていて、共鳴構造が多い分子では

```

(Enter /opt/apl/sp/g03/1607.exe) Gaussian NBO Version 3.1*****
*****NATURALS O C O P E R A T I O N A L A N D
NATURALS O C O P E R A T I O N A L A N D
NATURALS O C O P E R A T I O N A L A N D
*****Gaussian NBO Version 3.1*****
/RESON // : Allow strongly delocalized NBO set
/BNIDX // : Print bond indices based on the NAO density matrix
Analyzing the SCF density
Job title: water
Storage needed: 1243 in NEA, 1525 in NBO ( 8388545 available)

```

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies

NAO Atom	No	lang	Type(AO)	Occupancy	Energy
1	0	1	S	1.99992	-18.98956
2	0	1	S	1.76569	-0.88062
3	0	1	Ryd( 3S)	0.00271	1.19311
4	0	1	S	0.00000	3.53750
5	0	1	S	1.99661	-0.28811
6	0	1	Px	0.00088	0.89051
7	0	1	Py	1.45462	-0.25520
8	0	1	Ryd( 2P)	0.00287	1.32370
9	0	1	Pz	0.00043	0.83038
10	0	1	Pz	0.00043	0.83038
11	0	1	dxz	0.00000	1.74641
12	0	1	dyz	0.00251	1.77690
13	0	1	dyz	0.00205	2.53139
14	0	1	dx2y2	0.00069	2.13289
15	0	1	dz2	0.00267	1.73855
16	H	2	S	0.53269	0.14149
17	H	2	S	0.00170	0.57241
18	H	3	S	0.53269	0.14149
19	H	3	S	0.00170	0.57241

NAOの型と占有数  
 Cor: 内殻  
 Val: 原子価  
 Ryd: Rydberg

NAOの占有数 (0~2)

Summary of Natural Population Analysis: [NAOによる原子の電荷]

Atom	No	Natural Population		
		Charge	Core	Total
O	1	-0.93123	1.99992	6.91649
H	2	0.46562	0.00000	0.53269
H	3	0.46562	0.00000	0.53269
* Total *		0.100000	1.99992	7.98186

Natural Population		
Core	Valence	Rydberg
1.99992	99.9960%	2)
7.98186	(99.7733% of 8)	
Natural Minimal Basis	9.98178	(99.8178% of 10)
Natural Rydberg Basis	0.01822	( 0.1822% of 10)

Natural Electron Configuration	
Atom	No
O	1
H	2

(core)2S( 1.77)2p( 5.15)3d( 0.01)  
 1S( 0.53)

\$NBO BNDIND による結合次数の解析  
 WibergによるNAOでの結合指標

Wiberg bond index matrix in the NAO basis:

Atom	1	2	3
1. O	0.0000	0.7843	0.7843
2. H	0.7843	0.0000	0.0007
3. H	0.7843	0.0007	0.0000

Wiberg bond index, Totals by atom:

Atom	1
1. O	1.5686
2. H	0.7850
3. H	0.7850

原子価 (原子について和をとる)

NAOによる結合次数

Atom-atom overlap-weighted NAO bond order:

Atom	1	2	3
1. O	0.0000	0.5576	0.5576
2. H	0.5576	0.0000	-0.0128
3. H	0.5576	-0.0128	0.0000

Atom-atom overlap-weighted NAO bond order, Totals by atom:

Atom	1
1. O	1.1151
2. H	0.5447
3. H	0.5447

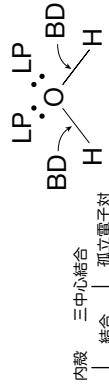
原子価 (原子について和をとる)

MO bond order:

Atom	1	2	3
1. O	0.0000	0.5777	-0.7282
2. H	0.5777	0.0000	-0.0421
3. H	-0.7282	-0.0421	0.0000

MO atomic valencies:

Atom	1
1. O	-0.1485
2. H	0.5556
3. H	-0.7683



NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS:

Cycle	Thresh.	Occupancies		CR	BD	3C	LP	Dev
		Lewis	Non-Lewis					
1(L)	1.50	9.99654	0.00346	1	2	0	2	0.100

Structure accepted: No low occupancy Lewis orbitals

図 10-1 natural population analysis の出力データ

```

-----
Core
Valence Lewis      1.99992 ( 99.996% of 2)
                   7.99662 ( 99.958% of 8)
Total Lewis        9.99654 ( 99.963% of 10)
Valence non-Lewis  0.00007 (  0.001% of 10)
Rydberg non-Lewis  0.00340 (  0.034% of 10)
Total non-Lewis    0.00346 (  0.035% of 10)
-----
    
```

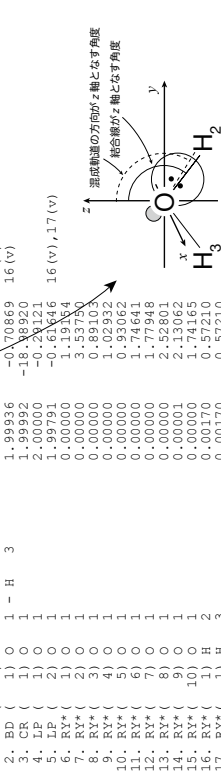
非 Lewis 構造の割合が少なく、電子が局在化している。  
(共鳴構造がなくさんあるなど非局在化した電子があるときに大きくなる)

```

-----
hybrid p-character > 25.0%
orbital occupancy > 0.10e
結合線と消成軌道の方向のずれ
128.2-125.5=2.7
消成軌道 (NHO) の方向
結合線の方向
Hybrid 1
Hybrid 2
-----
Line of Centers
-----
NBO
-----
Theta Phi Dev Theta Phi Dev
1. BD ( 1) 0 1 - H 2 128.2 90.0 125.5 90.0 2.7
2. BD ( 1) 0 1 - H 3 128.2 270.0 125.5 270.0 2.7
4. LP ( 1) 0 1 - - - - - - - - - - - - - - - - -
5. LP ( 2) 0 1 - - - - - - - - - - - - - - - - -
-----
    
```

```

Second Order Perturbation Theory Analysis of Fock Matrix in NBO Basis
Threshold for printing:  0.50 kcal/mol
-----
Donor NBO (i)
-----
kcal/mol E(2) S(1)-E(i) F(i,j)
a.u. a.u.
-----
within unit 1
1. BD ( 1) 0 1 - H 2 / 17. RV* ( 1) H 3 0.52 1.28 0.023
2. BD ( 2) 0 1 - H 3 / 16. RV* ( 1) H 2 0.52 1.28 0.023
3. CR ( 1) 0 1 - - - - / 17. RV* ( 1) H 3 0.80 1.19 0.027
4. LP ( 2) 0 1 - - - - / 17. RV* ( 1) H 3 0.80 1.19 0.027
-----
Natural Bond Orbitals (Summary):
-----
Molecular unit 1 (H2O)
-----
Occupancy Energy
-----
1. BD ( 1) 0 1 - H 2 1.99936 -0.70869 17(v)
2. BD ( 1) 0 1 - H 3 1.99936 -0.70869 16(v)
3. CR ( 1) 0 1 - - - - 2.00000 -0.24121
4. LP ( 1) 0 1 - - - - 1.99791 -0.61046 16(v),17(v)
5. LP ( 2) 0 1 - - - - 0.00000 1.15184
6. RV* ( 1) 0 1 - - - - 0.00000 0.83113
7. RV* ( 2) 0 1 - - - - 0.00000 0.83113
8. RV* ( 3) 0 1 - - - - 0.00000 1.02932
9. RV* ( 4) 0 1 - - - - 0.00000 0.93062
10. RV* ( 5) 0 1 - - - - 0.00000 1.74641
11. RV* ( 6) 0 1 - - - - 0.00000 1.77948
12. RV* ( 7) 0 1 - - - - 0.00000 2.52801
13. RV* ( 8) 0 1 - - - - 0.00001 2.15062
14. RV* ( 9) 0 1 - - - - 0.00000 0.57210
15. RV* ( 10) 0 1 - - - - 0.00170 0.57210
16. BD* ( 1) 0 1 - H 2 0.00003 0.45055
17. BD* ( 2) 0 1 - H 3 0.00003 0.45055
-----
Total Lewis 9.99654 ( 99.9654%)
Valence non-Lewis 0.00007 (  0.0007%)
Rydberg non-Lewis 0.00340 (  0.0340%)
-----
Total unit 1 10.00000 (100.00000%)
Charge unit 1 0.00000
-----
Leave Link 607 at Thu Dec 13 21:11:41 2007, MaxMem= 8388608 cpu: 0.2
    
```



```

占有数 (0~2の値)
(Occupancy) Bond orbital/ Coefficients/ Hybrids
-----
1. (1.99936) BD ( 1) 0 1 - H 2 0.8565* O 1 s(22.11%) p 3.52( 77.76%) d 0.01(  0.13%)
( 73.36%) 0.0000 0.4696 0.0241 0.0000 0.0000
O の NAO
1s 3px 2py 3pz 3dx2-y2 3dz2
3dkxy 3dkxz 3dkyz
0.0000 0.7059 0.0314 -0.5275 0.0023
0.0000 0.0000 0.0000 -0.0265 -0.0140 -0.0211
H(2) の NAO
1s 2s 2p 3s
0.0000 -0.1000 0.0000
2. (1.99936) BD ( 1) 0 1 - H 3 0.8565* O 1 s(22.11%) p 3.52( 77.76%) d 0.01(  0.13%)
( 73.36%) 0.0000 0.4696 0.0241 0.0000 0.0000
0.0000 -0.7059 0.0314 0.5275 -0.0023
0.0000 0.0000 0.0000 -0.0265 0.0140 -0.0211
( 26.64%) 0.5162* H 3 s(100.00%)
-1.0000 0.0005
3. (1.99992) CR ( 1) 0 1
s(100.00%) 0.0001 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
4. (2.00000) LP ( 1) 0 1
s(  0.00%) p 1.00( 99.87%) d 0.00(  0.13%)
-0.0210 0.0000 0.0000 0.0000 0.9992
0.0000 -0.0355 0.0000 0.0000 0.0000
5. (1.99791) LP ( 2) 0 1
s(55.90%) p 0.79( 44.02%) d 0.00(  0.07%)
0.0000 -0.0264 0.0000 0.0633 -0.0145
0.0000 0.0000 0.0000 -0.0000 -0.0261
0.0000 0.0000 0.0000 -0.0076 -0.0261
Rydberg 軌道
6. (0.00000) RV* ( 1) 0 1
s(99.84%) p 0.00(  0.16%) d 0.00(  0.00%)
s(100.00%)
7. (0.00000) RV* ( 2) 0 1
s(  0.00%) p 1.00(100.00%) d 0.00(  0.00%)
8. (0.00000) RV* ( 3) 0 1
s(  0.00%) p 1.00(100.00%) d 0.00(  0.00%)
9. (0.00000) RV* ( 4) 0 1
s(  0.01%) p 1.00( 99.99%) d 0.00(  0.00%)
10. (0.00000) RV* ( 5) 0 1
s(  0.00%) p 1.00( 99.99%) d 0.00(  0.00%)
11. (0.00000) RV* ( 6) 0 1
s(  0.00%) p 1.00( 99.99%) d 0.00(  0.00%)
12. (0.00000) RV* ( 7) 0 1
s(  0.00%) p 1.00( 99.99%) d 0.00(  0.00%)
13. (0.00000) RV* ( 8) 0 1
s(  0.00%) p 1.00( 99.99%) d 0.00(  0.00%)
14. (0.00000) RV* ( 9) 0 1
s(  0.04%) p 0.27(  0.16%) d 0.01(  0.08%)
15. (0.00000) RV* (10) 0 1
s(  0.00%) p 1.00( 99.99%) d 0.00(  0.00%)
16. (0.00170) RV* ( 1) H 2 0.0005 1.0000
s(100.00%)
17. (0.00170) RV* ( 1) H 3 0.0005 1.0000
s(100.00%)
18. (0.00000) RV* ( 1) 0 1 - H 2
( 26.64%) 0.5162* O 1 s(22.11%) p 3.52( 77.76%) d 0.01(  0.13%)
( 73.36%) -0.8565* H 2 s(100.00%)
19. (0.00000) BD* ( 1) 0 1 - H 3
( 26.64%) 0.5162* O 1 s(22.11%) p 3.52( 77.76%) d 0.01(  0.13%)
( 73.36%) -0.8565* H 3 s(100.00%)
-----
    
```

```

Principal Delocalizations
(geminal, vicinal, remote)
-----
Occupancy Energy
-----
1.99936 -0.70869 17(v)
1.99936 -0.70869 16(v)
2.00000 -0.24121
1.99791 -0.61046 16(v),17(v)
0.00000 1.15184
0.00000 0.83113
0.00000 1.02932
0.00000 0.93062
0.00000 1.74641
0.00000 1.77948
0.00000 2.52801
0.00001 2.15062
0.00000 0.57210
0.00170 0.57210
0.00003 0.45055
0.00003 0.45055
-----
Total Lewis 9.99654 ( 99.9654%)
Valence non-Lewis 0.00007 (  0.0007%)
Rydberg non-Lewis 0.00340 (  0.0340%)
-----
Total unit 1 10.00000 (100.00000%)
Charge unit 1 0.00000
-----
Leave Link 607 at Thu Dec 13 21:11:41 2007, MaxMem= 8388608 cpu: 0.2
    
```

図 10-2 natural population analysis の出力データ

NBO Directionality and "Bond Bending" (deviations from line of nuclear centers)  
 [Thresholds for printing: angular deviation > 1.0 degree]

non-Lewisの値が大きくなります。non-Lewisが小さい水分子は、電子が局在しているといえます。

次にNBOの詳細が表示されます。1番のNBOを例に示します。OccupancyにはNBOの占有数が0~2の値で表示されます。1番のNBOでは1.99936ですので、非常に2に近い値であることがわかります。次に、軌道の型が示されます。RY\*及びBD\*がみられますが、それぞれRydberg軌道及び反結合性軌道になります。\*は非Lewisを意味します。1番のNBOはBDですので結合軌道になります。NBOが関与する原子の情報に続いて、NBOを構成するNHOの情報が表示されます。1番のNBO  $\phi$  (NBO:1)では酸素の上のNHO  $\phi$  (NHO:O)の係数が0.8565, 2番の水素(図10-2の右の図を参照)のNHO  $\phi$  (NHO:H2)の係数が0.5162になります。

$$\phi(\text{NBO:1}) = 0.8565 \phi(\text{NHO:O}) + 0.5162 \phi(\text{NHO:H2}) \quad (20)$$

$\phi(\text{NHO:O})$ は、標準的な $sp^3$ 混成よりもやや $p$ 成分が多い $sp^{3.52}$ 混成であることが示されています。続いてNAOで展開したNHOの係数が示されています。係数の順序は、先に「NATURAL POPULATIONS」に示されたNAOの順になります。 $\phi(\text{NHO:O})$ は式(21)のNAOの線形結合で表現されます。

$$\begin{aligned} \phi(\text{NHO:O}) = & 0.4696 \phi(\text{NAO:2s}) + 0.0241 \phi(\text{NAO:3s}) + 0.7059 \phi(\text{NAO:2p}_y) + 0.0314 \phi(\text{NAO:3p}_y) \\ & - 0.5275 \phi(\text{NAO:2p}_z) - 0.0023 \phi(\text{NAO:3p}_z) - 0.0265 \phi(\text{NAO:3d}_{yz}) \\ & - 0.0140 \phi(\text{NAO:3d}_{x^2-y^2}) - 0.0211 \phi(\text{NAO:3d}_{z^2}) \end{aligned} \quad (21)$$

次にNHOの方向が結合線になす角度が示されます。シクロプロパンのように結合角が標準よりも著しく小さいとき、結合軌道は標準的な結合の向きを維持しようとして、原子間を結ぶ線分から分布の中心がずれます。このずれは、分子構造にかかったひずみの指標と考えることができます。結合線は原子の間を結ぶ線分です。NHOの方向は、 $sp^n$ 混成軌道であれば $p$ 軌道の方向になります。Thetaは $z$ 軸に対してなす角度、Phiは $x$ 軸に対してなす角度になります。結合線とNHOの方向のずれがDevとして示されています。水分子の例では、Phiが結合線とNHOで一致していますので、ずれはThetaの差の $2.7^\circ$ になります。

次にドナー・アクセプター相互作用が示されています。Lewis型の局在化したNBOで表現された仮想的な電子状態を零次の関数とし、対応する零次のFock演算子と正しいFock演算子の差を摂動として二次摂動エネルギー $E(2)$ を求めます[6]。被占NBOすなわちLewis型のNBO $\sigma$ から空のNBO $\sigma^*$ すなわち非Lewis型のNBOへの電子移動にともなう安定化エネルギーが $E(2)$ で与えられます(図11)[8]。

$E(2)$ は式(22)により計算します。

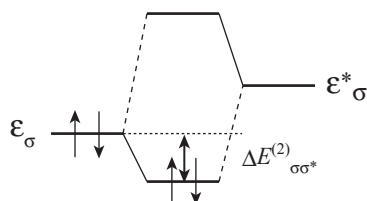


図11 被占Lewis型軌道 $\sigma$ と空の非Lewis型軌道 $\sigma^*$ との間でのドナー・アクセプター相互作用

$$\Delta E_{\sigma\sigma^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \sigma | \hat{F} | \sigma^* \rangle^2}{\varepsilon_{\sigma^*} - \varepsilon_{\sigma}} \quad (22)$$

これは、局在化した Lewis 構造に対し、電子の非局在化がもたらす安定化を与えており、分子間の水素結合や超共役による安定化エネルギーを見積もるのに使用されます。この水分子の例では非局在化による安定化は期待できないので、 $E(2)$  の安定化エネルギーは小さいですが、出力の一行目を例にとると、1 番の O-H(2) 間の結合軌道から 3 番の H の Rydberg 軌道への電子移動の安定化エネルギーが 0.52 kcal/mol であることがわかります。式 (22) の分母が  $E(j)-E(i)$ 、分子の  $\langle \sigma | \hat{F} | \sigma \rangle$  が  $F(i,j)$  になります。

表 3 及び 4 に Mulliken 密度解析と同じ構造で水及びエチレン分子について natural population analysis の基底関数依存性を B3LYP レベルで比較しました。

いずれの場合でも、最小基底の STO-3G を除くと、Mulliken 密度解析の結果よりも基底関数による値のばらつきが小さいことがわかります [9]。また、原子の電荷の絶対値が Mulliken 密度解析による電荷よりも大きくなる傾向がみられます [5]。

表 3 水の natural population analysis の基底関数依存性<sup>a)</sup>

基底関数	natural atomic charge		O-H	
	O	H	結合指標 <sup>b)</sup>	結合次数 <sup>c)</sup>
STO-3G	-0.385	0.193	0.961	0.526
3-21G	-0.826	0.413	0.830	0.554
6-31G	-0.923	0.461	0.788	0.546
6-311G	-0.862	0.431	0.817	0.592
6-31G(d)	-0.931	0.466	0.784	0.558
6-311G(d,p)	-0.944	0.472	0.780	0.588
6-31+G(d)	-0.877	0.438	0.813	0.642
6-31++G(d,p)	-0.980	0.490	0.760	0.568
6-31++G(3df,3pd)	-0.974	0.487	0.765	0.608
6-31G(d,p)	-0.920	0.460	0.793	0.666
D95	-0.943	0.471	0.778	0.561
D95*	-0.948	0.474	0.776	0.571
cc-pVDZ	-0.888	0.444	0.806	0.626
cc-pVTZ	-0.901	0.451	0.802	0.658
aug-cc-pVDZ	-0.957	0.478	0.776	0.667

a) B3LYP/6-31G(d) 最適化構造を用いた。O-H 結合距離 0.9687 Å,  $\angle \text{H-O-H} = 103.6015^\circ$ 。

b) Wiberg の結合指標

c) 原子間の重なり重みつき NAO 結合次数

表 4 エチレンの natural population analysis の基底関数依存性<sup>a)</sup>

基底関数	natural atomic charge		結合指標 <sup>b)</sup>		結合次数 <sup>c)</sup>	
	C	H	C-C	C-H	C-C	C-H
STO-3G	-0.102	0.051	2.028	0.979	1.025	0.653
3-21G	-0.432	0.216	2.031	0.933	1.345	0.767
6-31G	-0.440	0.220	2.038	0.929	1.347	0.756
6-311G	-0.364	0.182	2.046	0.941	1.375	0.787
6-31G(d)	-0.427	0.214	2.039	0.933	1.380	0.762
6-31G(d,p)	-0.434	0.217	2.039	0.931	1.380	0.771
6-311G(d,p)	-0.360	0.180	2.045	0.943	1.402	0.807
6-31+G(d)	-0.439	0.220	2.043	0.929	1.407	0.765
6-31++G(d,p)	-0.427	0.214	2.041	0.932	1.409	0.783
6-31++G(3df,3pd)	-0.390	0.195	2.049	0.938	1.431	0.779
D95	-0.402	0.201	2.053	0.933	1.303	0.760
D95*	-0.389	0.194	2.055	0.936	1.345	0.766
cc-pVDZ	-0.400	0.200	2.045	0.935	1.394	0.767
cc-pVTZ	-0.368	0.184	2.051	0.941	1.430	0.802
aug-cc-pVDZ	-0.411	0.205	2.040	0.934	1.407	0.766

a) B3LYP/6-31G(d) 最適化構造を用いた。

b) Wiberg の結合指標。

c) 原子間の重なり重みつき NAO 結合次数。

## V. まとめ

今回は、原子の電荷や結合のような化学的に重要な概念と分子軌道とを結びつける密度解析について述べました。密度解析は化学的な概念に定量性を与える重要な手段ですが、電子密度を人為的に原子や結合に割り当てるため、利用目的に応じたさまざまな方法が提唱されています。このため、密度解析は、比較対象とするすべての物質について同一の解析法、同一の計算法による波動関数と基底関数とを用いねばなりません。そして、密度解析により得られた値そのものよりも比較対象とする一連の化合物の中での傾向に注目するのが重要です。

今回は、Gaussian 03 でもっともよく利用されている Mulliken 密度解析と natural population analysis について解説しました。Mulliken 密度解析に大きな基底関数を使用するのは適切でないことが多いこと、natural population analysis による電荷はイオン性を大きく見積もりやすいことを示しました。Gaussian 03 には他にもさまざまな密度解析があります。例えば Bader らによる Atoms in Molecule [14] もしばしば使用される方法ですが、紙面の都合で省略しました。このような密度解析を使用するときには、同じ解析法を使用した他の文献を参照するなどして、特色を理解しておくことがのぞましいといえます。

## 参考文献

- [1] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1833-1840, 1955
- [2] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1841-1846, 1955
- [3] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 2338-2342, 1955
- [4] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 2343-2346, 1955
- [5] T. Kar, J. G. Ángyán, A. B. Sannigrahi J. Phys. Chem. A, 104, 9953-9963, 2000
- [6] F. Weinhold, C. R. Landis “Valency and Bonding —A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective”, Cambridge University Press, Cambridge, 2005
- [7] F. Weinhold, Natural bond orbital methods, P. v. R. Schleyer 編, “Encyclopedia of Computational Chemistry”, Wiley, New York (1998)
- [8] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold Chem. Rev., 88, 899-926, 1988
- [9] A. E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold J. Chem. Phys., 83, 735-746, 1985
- [10] J. P. Foster, F. Weinhold J. Am. Chem. Soc., 102, 7211-7218, 1980
- [11] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold “NBO 3.0 Program Manual”, Gaussian Inc. より入手可能。
- [12] <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/tutorial.html> を参照のこと。
- [13] K. B. Wiberg Tetrahedron, 24, 1083-1096, 1968
- [14] R. F. W. Bader “Atoms in Molecules —A Quantum Theory”, Oxford University Press, Tronto (1990) Gaussian 03 では POP キーワードではなく AIM キーワードを用いることに注意。

(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)