

エネルギー分解における分子の安定化要因の特定法の提案

A Theoretical Proposal of a Controlling Factor for the Stabilization of Molecules by Energy Decomposition Analysis

奥山 倫弘*

Michihiro OKUYAMA

要旨

分子内でどのようにして結合が組み換わるのか、また、この組み換えにより生じる分子の安定化要因を明らかにすることは、化学反応を理解する上で極めて重要である。結合の組み換えは1体電子密度を用いて調べる事が有効であるが、この物理量が示す空間分布は複雑であり、解析が著しく困難である。この理由は、1体電子密度が系全体の電子密度を記述する物理量だからである。この困難を解消するには1体電子密度に基づき、結合に関与する電子密度を記述する事が有効である。また、結合の組み換えによる分子の安定化要因を特定する事も化学反応を理解する上で重要である。

本稿の目的は、結合に関与する電子密度の記述、及び、結合の組み換えによる分子の安定化要因の特定法を提示し、その有用性を示す点にある。結合に関与する電子密度を記述するため、本稿では1体電子密度をElectronic sharing densityとElectronic contraction densityに分解し、前者によって結合に関与する電子密度を記述する。また、結合の組み換えによる分子の安定化要因を特定するため、断熱ポテンシャルを運動エネルギー、Coulomb引力相互作用、及び、これら以外の項で表した後、各エネルギーをElectronic sharing densityとElectronic contraction densityの寄与項に分解し、各項を調べる事が要因特定を行う上で有用となる事を示す。以上で述べた物理量、及び、分解法をBorn-Oppenheimer分子動力学の枠内で記述される水素分子の共有結合形成過程に適用し、この過程における安定化要因の特定、及び、提案した方法の有用性を示す。

Abstract

The stabilization of molecules is deeply related to the rearrangement of covalent bonds in chemical reactions. A one-body electronic density is a widely used physical quantity in describing the rearrangement of covalent bonds. The calculated results of a one-body electronic density are efficiently analyzed through energy analysis. This analysis identifies the controlling factors in the stabilization of molecules in chemical reactions, regardless of molecular size or complexity.

A one-body electronic density is decomposed into two terms: the electronic sharing density (ESD) and the electronic contraction density (ECD). ESD represents the electron density from covalent bonds. Thus, the kinetic and the Coulomb interaction energy terms in the adiabatic potential energy were decomposed into the ESD and the ECD terms. This way of energy decomposition analysis of the adiabatic potential energy is crucial for unveiling the origin of the stabilization of molecules in the formation of covalent bonds.

In this report, theoretical calculations for the formation of a covalent bond in a hydrogen molecule were carried out using Born-Oppenheimer molecular dynamics. The energy decomposition analysis above was applied, and this identified a controlling factor that governs the stabilization of molecules in the formation of a covalent bond in a hydrogen molecule.

*開発統括本部 要素技術開発センター 分析・シミュレーション技術開発室

1 序論

分子内の電子の運動の可視化、及び、結合の組み換えに基づく分子の安定化要因の特定は、化学反応を理解する上で重要である。これらの中でも電子の運動の可視化は1体電子密度¹⁾を用いる事により可能となるが、1体電子密度によって記述される空間分布は非常に複雑である。この理由は、1体電子密度が系全体の電子密度を記述する物理量だからである。故に、1体電子密度を用いて化学反応を調べる事は、結合の組み換えの特定を困難にしてしまうだけでなく、結合の組み換えによって生じる分子の安定化の要因の特定も困難にしてしまう。この困難を解消するには、(i) 結合に関与する電子密度の記述、(ii) (i) と関係するエネルギーの特定法の構築が不可欠である。

本稿では(i)のため、1体電子密度をElectronic sharing density (ESD, または、結合次数密度とも呼ばれる²⁾)とElectronic contraction density (ECD) に分解し、前者によって結合に関与する電子密度を記述する。次に(ii)のため、断熱ポテンシャルを運動エネルギー、Coulomb 引力相互作用、及び、これら以外の項に分解し、運動エネルギーとCoulomb 引力相互作用をそれぞれESDとECDの寄与項に分解する方法を示す。

以上で述べた方法を水素分子の共有結合形成過程に適用し、安定化要因の特定を試みる。共有結合による分子の安定化要因は次に述べる2つの主張が知られている。すなわち、1つ目の主張は共有結合による分子の安定化は運動エネルギーに起因するものとするHellmann、及び、Ruedenberg^{2,4)}らの主張、2つ目はCoulomb 引力相互作用によるものとするSlaterやFeynmanの主張である^{3,5)}。この2つの主張のうち、どちらの主張が電子共有によって分子が安定化する要因となるのか、結論には至っていない。本稿ではBorn-Oppenheimer分子動力学(BOMD)の枠内で水素分子の共有結合形成過程を記述し、以上で述べた方法を適用する事により、この結合形成により引き起こされる分子の安定化要因を特定するとともに、本方法の有用性を示す。

2 Electronic sharing density

結合に関与する電子密度を記述するため、ESDを以下の式により定義した。

$$\rho_e^s(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) = \sum_{I \neq J} \sum_{\mu(I)} \sum_{\nu(J)} \rho_{\mu(I)\nu(J)}(\{\mathbf{R}\}) \times \chi_{\mu(I)}(\mathbf{r}) \chi_{\nu(J)}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

ここで、 $\{\mathbf{R}\}$ は系の全原子核の座標であり、パラメータである。また、 \mathbf{r} は1電子の座標であり、 N_n は原子核の個数である。AOは原子軌道を意味する。 $\chi_{\mu(I)}(\mathbf{r})$ は原子核I

に属する量子状態 $\mu(I)$ の原子軌道である。 $\rho_{\mu(I)\nu(J)}(\{\mathbf{R}\})$ は、原子軌道表示における1体密度行列である。また、 $\mu(I)$ の和は、原子核Iに属する原子軌道について和をとる事を意味する。式(1)は1体電子密度、

$$\rho_e(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) = \sum_{I, J=1}^{N_n} \sum_{\mu(I)} \sum_{\nu(J)} \rho_{\mu(I)\nu(J)}(\{\mathbf{R}\}) \times \chi_{\mu(I)}(\mathbf{r}) \chi_{\nu(J)}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

と以下のような関係がある。

$$\rho_e(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) = \rho_e^s(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) + \rho_e^c(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}). \quad (3)$$

ここで、 $\rho_e^c(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\})$ はECDであり、以下の式により定義される。

$$\rho_e^c(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) = \sum_{I=1}^{N_n} \rho_e^{cl}(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}), \quad (4)$$

$$\rho_e^{cl}(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) = \sum_{\mu(I)} \sum_{\nu(I)} \rho_{\mu(I)\nu(I)}(\{\mathbf{R}\}) \times \chi_{\mu(I)}(\mathbf{r}) \chi_{\nu(I)}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

式(1)は異なる原子に属する量子状態で和をとって得られた電子密度である。よって、ESDは原子間に分布する電子密度、すなわち、結合に関与する電子密度を表す。また、式(5)は原子内の量子状態について和をとって得られた電子密度である。よって、ECDは原子に局在化した電子密度を表す。

3 断熱ポテンシャルのエネルギー分解

結合の組み換えによって生じる分子の安定化要因を特定するため、以下で表される物理量を定義した。

$$E^{cont}(\{\mathbf{R}\}) = T_e^{cont}(\{\mathbf{R}\}) + V_{en}^{cont}(\{\mathbf{R}\}), \quad (6)$$

$$T_e^{cont}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{\mu(I)\nu(I)} t_{e\mu(I)\nu(I)} \rho_{\mu(I)\nu(I)}(\{\mathbf{R}\}), \quad (7)$$

$$V_{en}^{cont}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{\mu(I)\nu(I)} v_{en\mu(I)\nu(I)}^I \rho_{\mu(I)\nu(I)}(\{\mathbf{R}\}), \quad (8)$$

ここで、

$$t_{e\mu(I)\nu(I)} = \int d\mathbf{r} \chi_{\mu(I)}(\mathbf{r}) \frac{-1}{2} \Delta_r \chi_{\nu(I)}(\mathbf{r}), \quad (9)$$

$$v_{en\mu(I)\nu(I)}^I = \int d\mathbf{r} \chi_{\mu(I)}(\mathbf{r}) \frac{-1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \chi_{\nu(I)}(\mathbf{r}). \quad (10)$$

式 (6) は原子の内部エネルギーを表し、式 (7) と式 (8) はそれぞれ、運動エネルギーと Coulomb 引力相互作用における ECD の寄与項を表す。次に ESD における寄与項を表すため、まず、以下の物理量を定義する。

$$T_e^{shar}(\{\mathbf{R}\}) = \langle \hat{T}_e \rangle(\{\mathbf{R}\}) - T_e^{cont}(\{\mathbf{R}\}), \quad (11)$$

$$V_{en}^{shar}(\{\mathbf{R}\}) = \langle \hat{V}_{en} \rangle(\{\mathbf{R}\}) - V_{en}^{cont}(\{\mathbf{R}\}), \quad (12)$$

$$\langle \hat{O} \rangle(\{\mathbf{R}\}) \equiv \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_e} \times \varphi_e^*(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \hat{O} \varphi_e(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}), \quad (13)$$

$$\hat{O} = \hat{T}_e, \hat{V}_{en}, \hat{V}_{ee},$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2} \Delta_{r_i}, \quad \hat{V}_{en}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{Nn} \frac{-Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|},$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad V_{nn}(\{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{Nn} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}.$$

ここで、 N_e, Z_I, \mathbf{r}_i , 及び、 φ_e はそれぞれ、電子の個数、原子 I の原子番号、電子 i の座標、及び、電子ハミルトニアン の固有状態である。ここで $\{\mathbf{r}\}$ は系の全電子の座標である。式 (11) から $T_e^{shar}(\{\mathbf{R}\})$ は運動エネルギーにおける ESD の寄与項であるが、式 (12) は Coulomb 引力相互作用における ESD の寄与項ではない。なぜなら、この項には ESD と原子核との Coulomb 引力相互作用だけでなく、式 (5) と原子核 J ($J \neq I$) との Coulomb 引力相互作用も含まれているからである。故に、 $V_{en}^{shar}(\{\mathbf{R}\})$ を以下のように分解する。

$$V_{en}^{shar}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{I=1}^{Nn} v_{en}^I(\{\mathbf{R}\}) + \sum_{I(\neq J)=1}^{Nn} v_{en}^{IJ}(\{\mathbf{R}\}). \quad (14)$$

ここで、

$$v_{en}^I(\{\mathbf{R}\}) = \int d\mathbf{r} \frac{-1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \rho_e^s(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}), \quad (15)$$

$$v_{en}^{IJ}(\{\mathbf{R}\}) = \int d\mathbf{r} \frac{-1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \rho_e^{cJ}(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}). \quad (16)$$

以上で定義した物理量を用いれば断熱ポテンシャルは以下のように分解できる。

$$E_e(\{\mathbf{R}\}) = E^{cont}(\{\mathbf{R}\}) + T_e^{shar}(\{\mathbf{R}\}) + V_{en}^{shar}(\{\mathbf{R}\}) + \langle \hat{V}_{ee} \rangle(\{\mathbf{R}\}) + V_{nn}(\{\mathbf{R}\}). \quad (17)$$

式 (17) において、 $\langle \hat{V}_{ee} \rangle(\{\mathbf{R}\})$ は電子の Coulomb 反発相互作用、 $V_{nn}(\{\mathbf{R}\})$ は原子核のそれを記述する。式 (6)

と式 (14) を考慮すれば、式 (17) は断熱ポテンシャルを運動エネルギーの ECD と ESD の寄与項、Coulomb 引力相互作用の ECD と ESD の寄与項、及び、これら以外の項に分解した式となっている事が分かる。従って、式 (17) の各エネルギーを調べる事により、結合の組み換えによる分子の安定化要因を調べる事ができるようになる。また、本稿で提案した方法は原子軌道展開に基づいて提唱されている基底関数に依存しない方法であり、この枠内で表される基底関数ならば本方法の実行は可能である事を強調しておく。

4 数値計算

水素分子の共有結合形成過程をシミュレートするため、BOMD⁶⁾を用いた計算を行った。この計算において、2つの原子核を 5.0 Bohr の原子核間距離で z 軸上に配置し、0.2 Bohr/fs の相対速度で衝突させた。また、原子核に作用する力は、Restricted Hartree-Fock 法 (RHF 法) を用い、STO-3G 基底関数を用いて計算し、12.95 fs にわたって古典原子核の運動方程式を積分した。この計算で用いた電子状態の計算法、及び、基底関数は精度の良いものではないが、後に示すように共有結合を記述するのに十分である事、及び、簡便性から RHF 法と STO-3G を用いる事とした。また、以上で定義した物理量は全て原子核の座標をパラメータとして含んでいるため、原子核の座標が時間変化するとこれらの物理量も原子核の運動に追従して時間変化する。

4.1 古典原子核の運動

Fig. 1 に BOMD により計算した相対距離と相対速度の時間依存性を示す。この図から相対距離の時間依存性は 6.45 fs を基準にして対称であり、原子核の衝突と解離過程が示されている事が分かる。よって、安定化要因の特定を行うには Fig. 1 から 6.45 fs までの水素原子核の衝突過程を考えれば十分である。以降、6.45 fs までの計算結果に着目する。

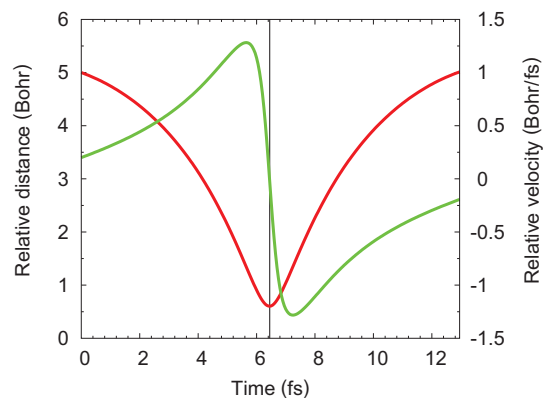


Fig. 1 Time dependence of relative distance $R_{2z}(t) - R_{1z}(t)$ (red line) and its velocity $\dot{R}_{2z}(t) - \dot{R}_{1z}(t)$ (green line). Units are fs for time, Bohr for relative distance (left vertical axis) and Bohr/fs for relative velocity (right vertical axis).

4.2 電子の運動

Fig. 2 にESDとECDのスナップショットを示す。Fig. 2 A1 から原子核間距離が5.0Bohrの時、ESDはほとんど分布していない。一方、Fig. 2 B1 からECDは、原子核を中心として円形状に分布している。従って、5.0Bohrの原子核間距離では電子の共有化は生じておらず、系は解離した2つの水素原子の状態にある事が分かる。次に原子核間距離が減少した4.5 fsでは、ESDは原子核に挟まれた空間領域に分布しており (Fig. 2 A2), 一方、ECDは初期時刻の空間分布 (Fig. 2 B1) と比べ、大きさの小さい分布となっている (Fig. 2 B2)。従って、原子核の衝突により、原子核近傍から原子核に挟まれる空間領域への電子移動が起こり、電子の共有化が実現する事が分かる。

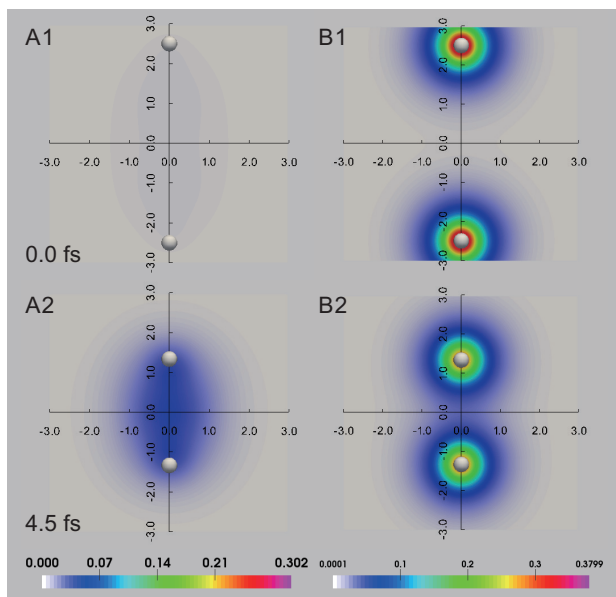


Fig. 2 Color coded contours.

A1 and A2 (left panel): ESD $\rho_e^s(x, y, z; \{\mathbf{R}\})$ and B1 and B2 (right panel): ECD $\rho_e^c(x, y, z; \{\mathbf{R}\})$, on molecular plane with different times $t = 0.0$ fs and 4.5 fs. Horizontal and vertical axes are x and z, respectively. Time is expressed in unit of fs. Color codes are indicated at the bottom of each panel in a.u..

次に電子の共有化と結合の関係を調べる。断熱ポテンシャルの時間依存性 (Fig. 3 A1) に着目すると、断熱ポテンシャルは初期時刻から単調に減少し、5.7 fsにおいて最小値に達する。ここで、電子の共有化が生じた事を踏まえれば、原子核の衝突によって共有結合が生じ、5.7 fsで結合は最も強まる事が分かる。次に共有結合による分子の安定化要因を特定する。 $E_e - V_{nn}$ (Fig. 3 A2) と原子核のCoulomb反発相互作用 V_{nn} (Fig. 3 A3) の時間依存性に着目すると、前者は減少、後者は増加している。従って、原子核のCoulomb反発相互作用は分子の安定化要因ではない事が分かる。次に式 (17) の V_{nn} 以外の4つの項の時間依存性に着目する。Fig. 4 から、 $V_{en}^{shar}(\{\mathbf{R}\})$ は減少しているが、他の3つは増加している。従って、分子の安定化を引き起こすのはCoulomb引力相互作用である事がこの結果から分かる。以上より本方法によれば、共

有結合による分子の安定化要因はCoulomb引力相互作用と特定され、SlaterとFeynmanによる主張が支持された事になる。

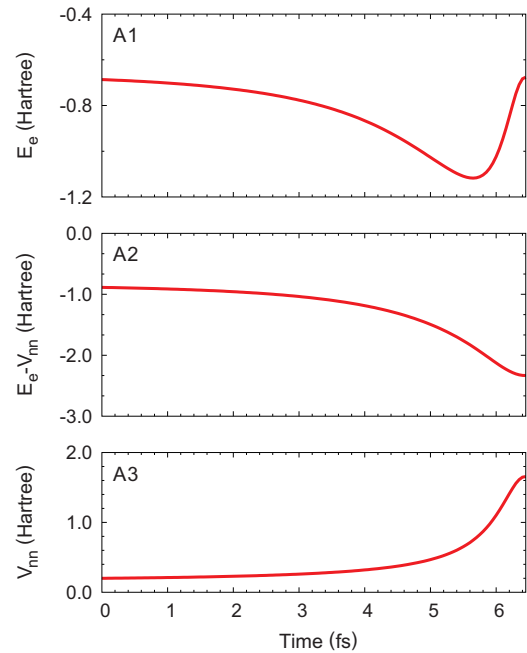


Fig. 3 A1: Adiabatic potential $E_e(\{\mathbf{R}(t)\})$, A2: $E_e(\{\mathbf{R}(t)\}) - V_{nn}(\{\mathbf{R}(t)\})$, and A3: Coulomb energy between nuclei $V_{nn}(\{\mathbf{R}(t)\})$ as a function of time. Time is in units of fs, and the vertical axes are in a.u..

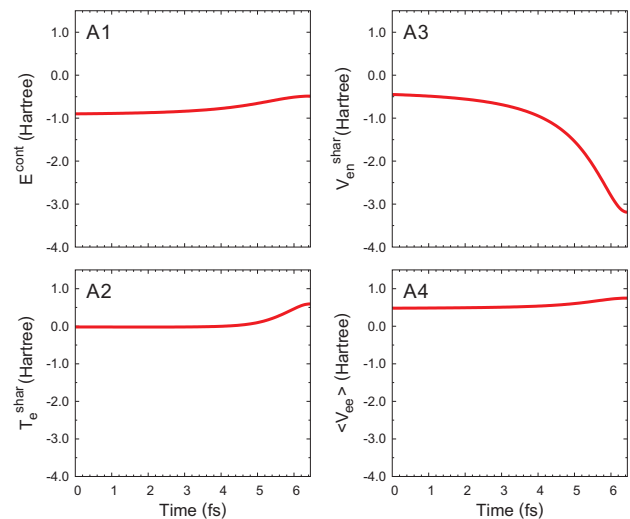


Fig. 4 A1: Atomic internal energy $E^{cont}(\{\mathbf{R}(t)\})$, A2: electronic kinetic energy of sharing term $T_e^{shar}(\{\mathbf{R}(t)\})$, A3: Coulomb energy between ESD and nuclei $V_{en}^{shar}(\{\mathbf{R}(t)\})$, and A4: Coulomb energy between electrons $\langle V_{ee} \rangle(\{\mathbf{R}(t)\})$ as a function of time. The horizontal axes are in units of fs, and the vertical axes are in a.u..

最後にCoulomb引力相互作用の中でESDとECDどちらの寄与が大きいかを調べるため、式 (15) と式 (16) の時間依存性に着目した。Fig. 5 からCoulomb引力相互作用のESDによる寄与項 v_{en}^{ls} とECDによる寄与項 v_{en}^{lc} を比較すると、 v_{en}^{ls} 、及び、 v_{en}^{lc} はともに系の安定化に寄与しており、特に、これらの中でもESDの寄与項 v_{en}^{ls} が分子の安定化に大きく寄与している事が分かる。

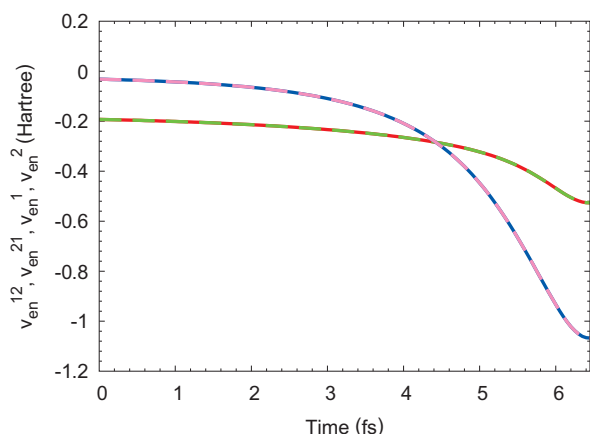


Fig. 5 Each component of $V_{en}^{shar}(\{R(t)\})$ in Eq. (14). Coulomb energy $v_{en}^{JJ}(\{R(t)\})$; $l=1, J=2$ (blue-dashed), and $l=2, J=1$ (pink-dashed). Coulomb energy $v_{en}^l(\{R(t)\})$; $l=1$ (red-dashed) and $l=2$ (green-dashed).

5 結び

本稿では結合に関与する電子密度の記述、及び、分子の安定化要因の特定法を提案し、この方法をBOMDの枠内で決定される水素分子の共有結合形成過程に適用した。この過程において、ESDによって結合に関与する電子密度を、また、ECDによって原子に局在化した電子密度を可視化した結果、ESDによって原子間における電子の共有化を記述できる事が分かった。また本稿で提案した安定化要因の特定法によれば、分子の安定化要因はCoulomb引力相互作用と特定され、Slater, Feynmanらの主張が支持されると結論づけた。以上より本方法は結合の組み換えによる分子の安定化要因を特定できる有用な方法であると考えられる。

最後に本方法と材料開発への応用性について述べておく。有機エレクトロルミネッセンスを始めとする電子デバイスの開発では、デバイスの性能を改善する分子を設計する事が重要である。特に有機エレクトロルミネッセンス素子の開発では、キャリアの注入により有機層内で起こる化学反応機構、すなわち、結合の組み換えによる分子の安定化、または、不安定化に関する情報が、素子の駆動時間の改善や素子の耐久性の向上につながってくる。本方法はこのような性能の評価を行う上で有用になると考えられる。

謝辞

本稿をまとめるにあたり議論いただいた坂田文彦名誉教授（茨城大学）に感謝します。

●参考文献

- 1) T. Helgaker, P. Jorgensen and J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, John Wiley & Sons, (2014).
- 2) K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 326, (1962).
- 3) J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, **1**, 687, (1933).
- 4) G. B. Bacskay and S. Nordholm, *J. Phys. Chem.*, **117**, 7946, (2013).
- 5) R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56**, 340, (1939).
- 6) D. Marx and J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*, Cambridge University Press, (2009).