

結合エネルギー密度解析(Bond-EDA)の開発とその応用

菊池 那明、中井 浩巳

早稲田大学理工学部化学科(〒169-8555 新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】

分子内の化学結合を理解することは、昔から化学的・物理学的に非常に重要である。当研究室では最近、量子化学計算により得られた全エネルギーを構成原子ごとに分割する解析手法、Energy Density Analysis (EDA)[1]を開発し、その有用性を確かめてきた[2-4]。本研究ではこれを結合領域へと拡張し、化学結合や分子間相互作用をより詳細に解析する方法、Bond-EDA を提案する。また、種々の化学的現象に応用する。

【理論】

EDA は主に、Mulliken の電子密度解析の類推を用いた分割スキームを採用している。Mulliken の電子密度解析では、その非対角項を用いて結合次数を見積ることができる。Bond-EDA ではそれと同様、EDA の非対角項を用いて結合エネルギーを見積る。例えば、原子 A-B 間の kinetic energy は、

$$T^{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} T_{\nu\mu} \quad (1)$$

と、見積られる。

【結果と考察】

エタン分子の化学結合とその C-C 間結合の解離過程(Fig. 1)を、Bond-EDA を用いて検討した。計算レベ

ルは HF/cc-pVDZ である。Table 1 にその結果を示す。結合が存在する C-C 間、C-H 間の結合エネルギー密度は絶対値の大きな負の値を持ち、結合による安定化を示している。結合していない H-H 間、C-H 間では絶対値の小さい正の値を持ち、これは立体効果に対応するものと考えられる。また、H-H 間の結合エネルギー密度はその距離に依存して小さくなっている。原子に割り当てられるエネルギーは、単原子分子状態の HF エネルギー(炭素原子: -23648.75 kcal/mol、水素原子: -313.30 kcal/mol)と同程度であり、その大部分が内殻電子からの寄与であると考えられる。エタン分子が解離して 2 つのメチルラジカルになる反応では、全体として約 67 kcal/mol の反応熱が必要となる。その大部分は C-C 間の結合エネルギー密度の寄与であるが、その他 C-H 間の反発の消滅や C-H 間結合の安定化などの寄与も少なくないことがわかる。このように Bond-EDA を用いると、化学反応による結合の開裂・生成に伴うエネルギー変化を詳細に解析することが可能である。また、この Bond-EDA を Diels-Alder 反応の解析[5]や、カーボンナノチューブの特性の解析[6]に応用した成果は、本学会にてポスター発表する。

[1] H. Nakai, Chem. Phys. Lett., 363, 73-79 (2002).

[2] H. Nakai, and K. Sodeyama, Chem. Phys. Lett., 365, 203-210 (2002).

[3] Y. Kawamura, and H. Nakai, Chem. Phys. Lett., 368, 673-679 (2003).

[4] H. Nakai, and K. Sodeyama, J. Mol. Structure (THEOCHEM), 637, 27-35 (2003).

[5] 石井基樹, 菊池那明, 馬場健, 中井浩巳, 日本コンピュータ化学会 2004 春季年会, 2P13.

[6] 倉林佑二, 菊池那明, 中井浩巳, 日本コンピュータ化学会 2004 春季年会, 2P20.



Fig. 1. Dissociation Process of Ethane.

Table 1. Results of the Bond-EDA for Dissociation Process [kcal/mol]. The values in brackets are the difference between C_2H_6 and CH_3+CH_3 .

	C_2H_6	CH_3+CH_3	
Atomic energy density, E^{AA}			
C_L	-23666.61	-23661.30	(+5.32)
H_{L_i} (×3)	-311.37	-306.41	(+4.96)
C_R	-23666.61	-23661.30	(+5.32)
H_{R_i} (×3)	-311.37	-306.41	(+4.96)
Bond energy density, E^{AB}			
$C_L-H_{L_i}$ (×3)	-80.15	-91.43	(-11.28)
$H_{L_i}-H_{L_j}$ (×3)	6.62	9.36	(+2.74)
$C_R-H_{R_i}$ (×3)	-80.15	-91.43	(-11.28)
$H_{R_i}-H_{R_j}$ (×3)	6.62	9.36	(+2.74)
$C_L-H_{R_i}$ (×3)	5.99	0.00	(-5.99)
$C_R-H_{L_i}$ (×3)	5.99	0.00	(-5.99)
C_L-C_R	-118.26	0.00	(+118.26)
$H_{L_i}-H_{R_i}$ (×3)	-3.06	0.00	(+3.06)
$H_{L_i}-H_{R_j}$ (×6)	2.22	0.00	(-2.22)
Total	-49720.80	-49653.43	(+67.36)
Heat of Reaction (Exptl.)			87.60