

1C03 DFT 計算に対する結合エネルギー密度解析(Bond-EDA)

(早大理工) 菊池那明, 中井浩巳

【序】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。Energy Density Analysis (EDA)[1]は電子状態理論計算により得られた全エネルギーを構成原子に分割する、当研究室で最近開発された新しい解析手法である。これまでの EDA は全エネルギーを構成原子に分割するのみであったが、化学結合や分子間相互作用をより詳細に解析するには、EDA を拡張して結合領域にもエネルギー密度を分割する必要がある。そこで本研究者はこれまでに、Hartree-Fock (HF)計算より得られた全エネルギーを構成原子や結合領域にエネルギー密度として分割する Bond-EDA[2]を提案した。しかし電子相関を考慮しない HF 計算では表現不可能な現象も多く限界があるため、本研究では Bond-EDA を Density Functional Theory (DFT)に対して拡張し、種々の化学的現象に応用した。

固体表面の吸着や触媒反応を理論的に取り扱う場合、表面の一部を切り出すクラスターモデルがよく用いられるが、結果がクラスターのサイズや形状に大きく依存するという問題がしばしば生じる。このような系に対して Bond-EDA を適用することにより、クラスターの形状やサイズ依存性、クラスターモデルの妥当性に対する検討を行う。

【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、非対角項を用いて結合次数を見積ることができる。Bond-EDA はこれを利用し、当研究室で開発した EDA の拡張として、その非対角項を用いて結合エネルギーを見積もる。例えば、原子 A-B 間の Kinetic Energy は、

$$T^{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} T_{\nu\mu}$$

と見積もられる。この類推を、Grid を用いた計算を行っている DFT の Exchange-Correlation 部分にも適用した。

【結果と考察】Bond-EDA を用いると、エタン分子の化学結合を次のように検討することが出来る。計算レベルは B3LYP/cc-pVDZ である。Table 1 に示す結果より、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の、単原子分子状態のエネルギーからの差は、その大部分が内殻電子からの寄与であると考えられる。

水素、窒素、酸素、フッ素の各分子における結合解離エネルギーを Bond-EDA を用いて解析した。計算レベルはそれぞれ HF/cc-pVDZ、B3LYP/cc-pVDZ である。Table 2 にその結果を示す。ここで“atom”は分子の生成によって原子部分がどれ

Table 1. Bond-EDA for Ethane

Atomic energy density, E^{AA}		
C	(×2)	-23735.45
H	(×6)	-313.74
Bond energy density, E^{AB}		
C-C		-148.37
C-H	(×6)	-108.44
H-H geminal	(×6)	8.62
C-H vicinal	(×6)	7.43
H-H vicinal	(×3)	-2.85
H-H vicinal	(×6)	1.86
Total		-50053.43

だけ安定化したかを、“bond”は結合領域がどれだけ安定化したかを、それぞれ示す。また、“total”は、結合の生成による分子全体の安定化を示している。“Exptl.”は結合エネルギーの実験値であり、結合の生成によるエンタルピー変化である。Table 2 より、これらの分子では HF 計算は B3LYP 計算に比べて結合解離エネルギーの表現が悪い事がわかる。結合解離の正しく表現できる B3LYP 計算に対して拡張された Bond-EDA の結果は妥当である。また、HF 計算に対する分割に注目すると、Bond-EDA による結合領域の表現は全体的に結合解離エネルギーの実験値より大きな値となっている。一方、原子の表現はすべて負の値であり、結合状態における原子の表現が悪い事を示している。HF 計算において結合解離エネルギーの表現が悪いのは、特に原子部分のエネルギーの表現が悪くなっているためであると考察できる。

Table 2. Bond-EDA for Diatomic Molecules

		HF	B3LYP	Exptl.
H ₂	atom	-12.07	2.80	
	bond	105.83	101.79	
	total	81.69	107.38	103.27
N ₂	atom	-77.96	24.03	
	bond	264.74	173.52	
	total	108.82	221.58	225.05
O ₂	atom	-81.14	14.28	
	bond	193.33	95.04	
	total	31.05	123.60	117.97
F ₂	atom	-65.83	-4.49	
	bond	93.67	46.51	
	total	-37.98	37.52	37.00

銅表面への formate 吸着に対するクラスターモデルを用いたモデル化について、Bond-EDA を用いた検討を行う。基底関数として酸素、炭素原子には Huzinaga-Dunning の(9s,5p,1d)/[4s,2p,1d]を、水素原子には Huzinaga-Dunning の(4s,1p)/[2s,1p]を、銅原子には Christiansen の small core ECP に原子価殻の表現として(7s,6p,6d)/[3s,3p,2d]としたものを用いた B3LYP 計算を行った。銅(111)クラスターの表面に formate を吸着させた場合の吸着エネルギーと、これを Bond-EDA を用いて分割したもののクラスターサイズ(Figure 1)による変化を Figure 2 に、Cu₄₀を基準として示す。全吸着エネルギーの変化について検討すると、Cu₁₈以上ではその吸着エネルギーが 5 kcal/mol 以内に収束することがわかる。これを Bond-EDA の分割を用いて、formate の吸着によるエネルギー変化、銅クラスターのエネルギー変化、吸着による formate-銅クラスター間の相互作用という 3 種類の要素に分割して解析すると、Cu₂₈ 以上で各要素とも 10 kcal/mol 以内に収束することがわかった。

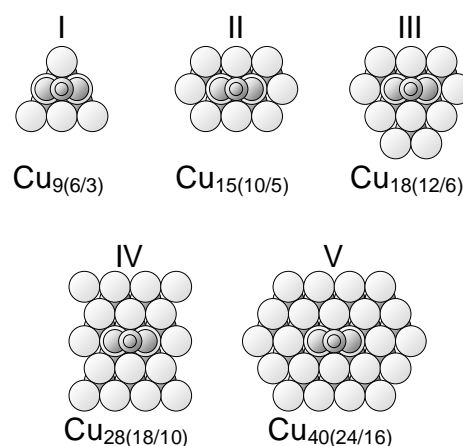


Figure 1. Calculated Cu(111) cluster model

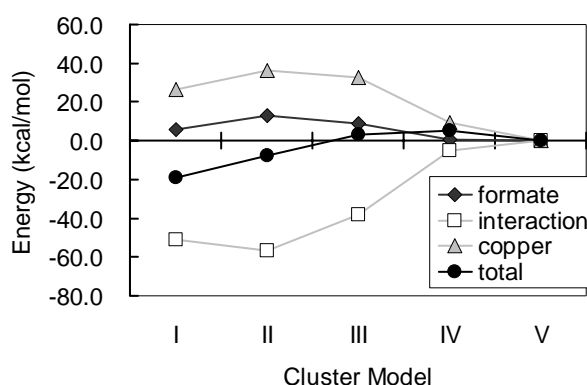


Figure 2. Cluster-size dependence of formate adsorption energy and bond energy density change at Cu(111) cluster

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

[2] H. Nakai and Y. Kikuchi, J. Chem. Phys., *submitted*.

[3] Z. Hu and R.J. Boyd, J. Chem. Phys., **112**, 9562-9568 (2000).