

## 化学現象の解析に“エネルギー”ではなく“力”を用いるべきではないかー 3 Hartree-Fock 分子軌道法での各種の“力”の求め方

微分には全微分と偏微分があります。化学現象の原因を探るためには偏微分を用いる必要があります。ここでは、その理由と分子を構成する各種力の偏微分値を求める具体的方法を解説し、化学現象の解析に応用した例を2, 3 紹介します。分子軌道は Hartree-Fock (HF) 法を用います。HF 法の利点は、原理的（完全系であれば）にビリアル定理<sup>1)</sup>を満たすことと、post-HF 法への応用が容易であることです。

### 1. 化学現象の解析には偏微分を用いなければならない理由

全微分は、英語では total differential といいます。Total は和を意味しますので、全微分は何かの“結果”であり、それを持って原因を求めることはできないことを示唆します。

微分可能な  $n$  個の変数の関数  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  に対して、

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} dx_i \quad 1$$

の  $df(x_1, x_2, \dots, x_n)$  を全微分といいます。1 式は一般式ですので、イメージがつかみにくいと思われるので、 $f$  を  $E$ 、 $x$  を原子核の位置座標とし、2 変数のみで式の意味を考えましょう。

$$dE(x_1, x_2) = \frac{\partial E(x_1, x_2)}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial E(x_1, x_2)}{\partial x_2} dx_2 \quad 2$$

となります。この式は、 $x_1$  を  $dx_1$  だけ微小変化させると  $E$  は  $\frac{\partial E(x_1, x_2)}{\partial x_1} dx_1$  だけ変化し、同

様に  $x_2$  を微小変化させると  $E$  は  $\frac{\partial E(x_1, x_2)}{\partial x_2} dx_2$  だけ変化し、全微分はそれらの和であるこ

とを示します。偏微分  $\frac{\partial E(x_1, x_2)}{\partial x_1}$  は  $dx_1$  の、 $\frac{\partial E(x_1, x_2)}{\partial x_2}$  は  $dx_2$  の比例定数です。 $dE$  の大きさはそれらの比例定数に依存しますので、 $dE$  の大きさの原因であるということです。したが

って、化学現象の原因は  $\frac{\partial E(x_1, x_2)}{\partial x_1}$  と  $\frac{\partial E(x_1, x_2)}{\partial x_2}$  に起因するということです。

### 2. 全エネルギーの位置変数に関する偏微分値の求め方

HF 法で全エネルギーは電子の運動エネルギー ( $\langle T \rangle$ )、1-電子ポテンシャルエネルギー ( $\langle V_{eN} \rangle$ )、2 電子ポテンシャルエネルギー ( $\langle V_{ee} \rangle$ )、核間反発エネルギーから成ります。物理量に関するエネルギー期待値は次の一般式で表わされます。

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \langle \Psi | \tilde{X} | \Psi \rangle = 2 \sum_i \int \psi_i^*(1) \tilde{X} \psi_i(1) d\tau = 2 \sum_i \sum_r \sum_s c_r^{i*} c_s^i \int \chi_r^*(1) \tilde{X} \chi_s(1) d\tau_1 \\ &= \sum_r \sum_s P_{rs} X_{rs} \end{aligned} \quad 3$$

3 式で、 $\Psi$ は全波動関数、 $\tilde{X}$ は各種エネルギー項 ( $X$ ) に対応する演算子、 $\psi_i$ は準位  $i$  の分子軌道、 $\chi$ は原子軌道、 $P_{rs}$ は原子軌道  $r, s$  間の結合次数、 $X_{rs}$ は、求めようとするエネルギー  $X$  の  $r, s$  間の行列要素です。

原子核座標に関する各種エネルギー項の偏微分値を求める式は次のようにまとめられています<sup>2)</sup>。

### 電子の運動エネルギー

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_a} = \sum_{r,s} P_{rs} \frac{\partial T_{rs}}{\partial R_a} + \sum_{r,s} \frac{\partial P_{rs}}{\partial R_a} T_{rs} + \frac{1}{\zeta} \left[ 2 \langle T \rangle + \sum_b R_b \left( \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_b} \right)_0 \right] \frac{\partial \zeta}{\partial R_a} \quad 4$$

上の式で、 $R_a$ は位置変数、 $P_{rs}$ および  $T_{rs}$ は原子軌道  $r, s$  間の結合次数および運動エネルギー

一行列要素で、 $\zeta$ は原子軌道の基底関数の universal scale factor です。また、 $\left( \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_b} \right)_0$ は

$\zeta$ が定数とみなしての偏微分値を表します。

### 1 電子ポテンシャルエネルギー

$$\frac{\partial \langle V_{eN} \rangle}{\partial R_a} = \sum_{r,s} \left( P_{rs} \frac{\partial V_{rs}^{eN}}{\partial R_a} + \frac{\partial P_{rs}}{\partial R_a} \right) + \frac{1}{\zeta} \left[ \langle V_{eN} \rangle + \sum_b R_b \left( \frac{\partial \langle V_{eN} \rangle}{\partial R_b} \right)_0 \right] \frac{\partial \zeta}{\partial R_a} \quad 5$$

5 式で、 $V_{rs}^{eN}$ は原子軌道  $r, s$  間の 1 電子ポテンシャルエネルギーです。また、 $\left( \frac{\partial \langle V_{eN} \rangle}{\partial R_b} \right)_0$

は $\zeta$ を定数とみなしての偏微分値を表します。

### 2 電子ポテンシャルエネルギー

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle V_{ee} \rangle}{\partial R_a} &= \sum_{r,s} \left( P_{rs} \frac{\partial V_{rs}^{ee}}{\partial R_a} + \frac{1}{2} \sum_{t,u} \frac{\partial}{\partial R_a} \left[ (rs/tu) - \frac{1}{2} (rt/su) \right] + \frac{\partial P_{rs}}{\partial R_a} \left\{ V_{rs}^{ee} + \sum_{t,u} P_{tu} \left[ (rs/tu) - \frac{1}{2} (rt/su) \right] \right\} \right) \\ &\quad + \frac{1}{\zeta} \left[ \langle V_{ee} \rangle + \sum_b R_b \left( \frac{\partial \langle V_{ee} \rangle}{\partial R_b} \right)_0 \right] \frac{\partial \zeta}{\partial R_a} \end{aligned} \quad 6$$

6 式で、 $V_{rs}^{ee}$ は原子軌道  $r, s$  間の 2 電子反発エネルギーで、 $\left( \frac{\partial \langle V_{ee} \rangle}{\partial R_b} \right)_0$ は $\zeta$ を定数とみな

しての偏微分値です.

### 核間反発エネルギー

核間反発エネルギーの位置変数に関する偏微分 (核間反発力) は, 古典的に核間反発エネルギーを微分するだけです.

$$\frac{\partial \mathcal{V}_{NN}}{\partial R_a} \quad 7$$

## 3. 偏微分計算の応用例

### 1. 化学結合形成における電子の運動エネルギーの役割

1962年に, Ruedenberg は<sup>3)</sup>, 遠い距離にある H と H<sup>+</sup>が近づいて水素分子イオン (H<sub>2</sub><sup>+</sup>) の生成過程について, 系の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの変化から, 次のような結論を得ています. 遠い原子核間距離では, はじめ kinetic energy pressure<sup>4)</sup>の緩和による電子の運動領域の広がりによって運動エネルギーの低下が起こる. 電子分布は H 原子の球対象分布から結合軸に沿う形に変形, この変形でポテンシャルエネルギーの低下が起こる. 核間距離が平衡距離より小さ状態では, 結合軸上にある電子の運動が, 原子核のポテンシャルによって制限されるため運動エネルギーの上昇となる. 平衡距離で運動エネルギー増加の割合とポテンシャルエネルギーの低下の割合が釣り合う・・・というものです.

以上の結果を“力”の観点から考察した結果があります<sup>2)</sup>. 表 1 に, H<sub>2</sub><sup>+</sup>における核間距離と運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの結合距離  $R$  に対する偏微分値を文献から引用します.  $R$  は増加する方向, つまり結合距離が長くなる方向が正であることを注意してください.

表 1. H<sub>2</sub><sup>+</sup>における核間距離と運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの力の関係

UHF/6-311G\*\*

[H---H] <sup>+</sup> (bohr)	Total energy (au)	$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R}$ (hartree / bohr)	$\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial R}$ (hartree / bohr)	$\frac{\partial E}{\partial R}$ (hartree / bohr)
1.0	-0.44928	-0.60500	0.08035	-0.52465
1.9834(opt)	-0.60117	-0.20389	0.20389	0
2.0	-0.60116	-0.20042	0.20222	0.00181
3.0	-0.57304	-0.06865	0.10662	0.03797
4.0	-0.53987	-0.00861	0.03486	0.02625
5.0	-0.51999	0.01470	-0.00023	0.01447
6.0	-0.50934	0.01746	-0.01001	0.00745
7.0	-0.50405	0.01239	-0.00885	0.00354
8.0	-5.50162	0.00704	-0.00547	0.00157

表 1 で,  $\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R}$  は 4 式のことで, ここでは, これを“運動エネルギー力”とよびます.

運動エネルギー力は, 不確定性関係により電子が広がろうとする力です. つまり Ruedenberg のいう kinetic-energy pressure と同一の力です. 一方,  $\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial R}$  は 5, 6, 7 式の和で, ここでは“ポテンシャルエネルギー力”とよびます.

原子核間距離が  $8au$  ( $1au \doteq 0.529\text{\AA}$ ) のとき, 運動エネルギー力が正の値を示しています. 核間距離  $R$  が伸びる方向が正の方向ですので, 運動エネルギー力は核間距離が短くなる方向に対しては負, つまり引力となります. ポテンシャルエネルギー力を  $8au$  のところを見ると, 運動エネルギー力とは逆に負の値で, 反発力となっていることを示します. この傾向は  $5au$  のところまで続きます.

$5au$  より短い核間距離では全く逆の結果になります. 運動エネルギー力は結合が短くなることに對し反発力を示し, ポテンシャルエネルギー力は引力を示します. そして, これらの力が釣り合うところが最適化構造ということになります.

Ruedenberg の結果を明確に再現しています.“力”の方法の利点は, 核間距離が与えられたら, その点での運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの役割が直ちにわかることです. 同じ文献内に水素分子についての解析結果も記載されています<sup>2)</sup>.

## 2. $\pi$ 電子系と置換基の共役効果の解析

$\pi$  電子系と電子供与性あるいは電子吸引性の置換基の共役について, 力を用いた方法で解析した例があります<sup>5)</sup>.  $\pi$  電子系としてビニル基, 電子供与性置換基として OH 基, 電子吸引性の置換基として一重項カルベンを用いています.

化学反応を理論的に解析する場合, 電子構造の変化を原始系から生成系への反応経路上で追跡するポテンシャルエネルギー曲面解析が行われます. いくつもの経路が考えられ, IRC (Intrinsic Reaction Coordinate), Steepest Descent Path, Minimum Energy Path などが知られています. これらの反応経路は反応のはじめと終わりを除いてはビリアル定理 ( $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$ ) が成立していないので, エネルギーの成分の役割を比較的容易に知ることができます. もう一つ Zero Virial Path (ZVP) という経路があります<sup>6)</sup>. これは常に  $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$  が成立している反応経路で, どのような反応でも必ず存在することが証明されています.

ZVP では, どの経路上でもビリアル定理が成立していますので, 全エネルギーの成分を求めても, つねに  $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$  ですので役割を調べることはできません. しかし, 偏微分を用いると, この解析困難な経路でもそれらの役割をはっきりと知ることができます. 以下のビニルアルコールとビニルカルベンの例は, ZVP 上での解析結果です.

### ビニルアルコール

ビニル基の平面と C-O-H 基のそれとの角度を  $\theta$  とします (図 1). cis ( $0^\circ$ ) の構造が trans ( $180^\circ$ )

構造より全エネルギーが低くなります。原因は  $C_1$  炭素につく H との“立体障害”と思われる。解析すれば、原因を容易に特定できますが、この目的ではありませんので深入りしません。

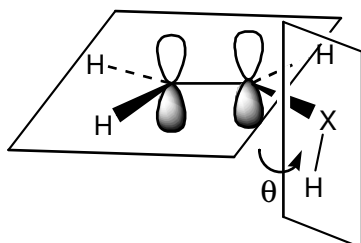


図 1. ビニル基と置換基 XH の角度の定義 (X=O or C).

$30^\circ$ ,  $60^\circ$  では運動エネルギーによる力が正の値を示します。角度が増加する方向に正の値ですので、C-O-H 平面が  $0^\circ$  に戻る方向に力が働きます。つまり、ビニルアルコールが平面構造である原因、強いては共役の原因は電子の運動エネルギーの低下によるということになります。

表 2. ビニルアルコールの C-O 軸廻りの OH の回転に関するエネルギーの偏微分値

$\theta$	$E$	$\langle T \rangle$	$\langle V \rangle$	$\partial \langle T \rangle / \partial \theta$	$\partial \langle V \rangle / \partial \theta$	$\partial E / \partial \theta$
in degree	in Hartree	in Hartree	in Hartree	milliHaree/Rad	milliHaree/Rad	milliHaree/Rad
0(cis)	-152.955250	152.953414	-305.908664	0.0	0.0	0.0
30	-152.953340	152.951500	-305.904840	29.2	-22.7	6.5
60	-152.949828	152.948117	-305.897945	26.9	-21.5	5.4
90	-152.948695	152.947116	-305.895811	-7.6	6.5	-1.1
120	-152.950356	152.948909	-305.899265	-34.5	30.2	-4.3
150	-152.952353	152.951198	-305.903551	-29.5	26.7	-2.8
180(trans)	-152.953060	152.952022	-305.905082	0.0	0.0	0.0

### ビニルカルベン

ビニルカルベンは trans 体( $180^\circ$ )の方が、わずかにエネルギーは低くなります。 $30^\circ \sim 90^\circ$  の運動エネルギーによる力は負の値、一方、ポテンシャルエネルギーによる力は正の値を示します。

ビニルアルコールの場合とは逆に、ポテンシャルエネルギーによる力が分子の平面構造の原因であることがわかります。平面のとき、カルベンに  $\pi$  電子系から  $\pi$  電子が流れるこ

とも population の解析から知ることができます。

表 3. ビニルカルベンの C-C 軸廻りの回転に関するエネルギーの偏微分値

$\theta$	$E$	$\langle T \rangle$	$\langle V \rangle$	$\partial \langle T \rangle / \partial \theta$	$\partial \langle V \rangle / \partial \theta$	$\partial E / \partial \theta$
in degree	in Hartree	in Hartree	in Hartree	milliHaree/Rad	milliHaree/Rad	milliHaree/Rad
0(cis)	-115.817097	11.814471	-231.631568	0.0	0.0	0.0
30	-115.816601	115.814058	-231.630659	-32.5	36.0	3.5
60	-115.811266	115.808778	-231.620044	-11.8	28.3	16.5
90	-115.806924	115.804590	-231.611513	-29.7	26.4	-3.3
120	-115.813900	115.811802	-231.625702	33.1	-51.6	-18.5
150	-115.819390	115.817032	-231.636422	53.1	-57.1	-4.0
180(trans)	-115.820129	115.817600	-231.637729	0.0	0.0	0.0

これらの結果に関連して、まだ力による解析の発想が出る前、アニリンとニトロベンゼンを用いて、分子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーと置換基の平面とベンゼン平面との関係を解析し、アニリンの共役は N 原子の孤立電子対がベンゼン環に流れることによるエネルギー安定化であり、この現象を“運動エネルギー原因の共役”と命名しています<sup>7)</sup>。一方、ニトロベンゼンではベンゼンの  $\pi$  電子が電子欠乏状態にある N 原子へ流れ込み N 原子上のポテンシャルエネルギー低下が共役の原因であり、これを“ポテンシャルエネルギー起源共役”と名付けています。

- 1) ビリアル定理 (virial theorem). 定常状態では、系の運動エネルギー ( $T$ ) とポテンシャルエネルギー ( $V$ ) との比 ( $-VT$ ) が正確に 2 となる。これは古典系においても量子力学系においても成り立ちます。どのような分子軌道理論においても、原理的にビリアル定理が成立しなければ理論として不備であり、系の力学的解析に用いることはできません。HF 法は、基底関数として完全系を用いればこの定理が成立します。
- 2) Tokiwa, H.; Ichikawa, H.; Osamura, Y. J. Chem. Phys. J. Chem. Phys. 1992, 96, 6018.
- 3) Ruedenberg, K. Rev. Mod. Phys. 1962, 34, 326.
- 4) Kinetic energy pressure. Ruedenberg が用いた概念。電子は、狭い空間に閉じこめられると、不確定性原理により広がろうとする。気体と似たような性質からこの名称が用いられたのでしょう。
- 5) Tokiwa, H.; Osamura, Y.; Ichikawa, H. Chem. Phys. 1993, 28, 181.
- 6) Nelander, B. J. Chem. Phys. 1969, 51, 469; Nalewajski, R. F. Int. J. Quantum Chem. 1978, 12, 87.
- 7) Ichikawa, H.; Ebisawa, H.; Sameshima, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 659.