

## 序

孤立した分子と分子集団における分子では、その結合の性質が大きく異なる。例えば、水中で溶媒和した分子では、孤立分子よりイオン結合性が増大する事が知られている。このような結合性の変化は、分子の反応性や物性を左右する重要な因子となる。では、どのようにすれば、結合性の変化を仔細に調べることができるだろうか。

イオン結合、共有結合は共鳴理論から生まれた概念である。共鳴理論においては、分子はイオン結合、共有結合からなる共鳴構造の重ね合わせとして理解される。一方で、現代の量子化学計算は分子軌道法に基礎を置いており、分子軌道と共鳴理論では分子の描像が大きく異なる。

近年我々は、分子軌道計算により得られた Hartree-Fock 波動関数から各共鳴構造の重みを求める共鳴構造解析法を開発し<sup>1</sup>、さらに溶媒和分子などに適用することでその有効性を示してきた<sup>2,3</sup>。本研究においては、共鳴構造解析法を用いてクラスターにおける結合の性質を詳細に調べた。また、クラスターが熱的にゆらげば、対応して結合の性質もゆらぐだろう。ab-initio モンテカルロ計算と共鳴構造解析法を組み合わせることで、この“結合性のゆらぎ”についても研究を行った。

## 方法

水和クラスター  $X^- \cdots H_2O$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) に対して、最安定構造での共鳴構造解析、ab-initio モンテカルロ法と共鳴構造解析を用いて各共鳴構造の重みの分布の計算を行った。ab-initio モンテカルロ計算では、50% 程度の採用比率で  $5 \times 10^4$  step のアンサンブルを得た。また、比較の明確さのため、全計算を通して  $H_2O$  の構造は孤立系での構造に固定した。

共鳴構造解析は、第二量子化演算子を用いた結合状態の定義に基づいている。電子が Singlet-Coupling した状態の重みは演算子  $a_\nu^{\sigma_1+} a_\mu^{\sigma_2+} a_\nu^{\sigma_2-} a_\mu^{\sigma_1-}$  の期待値として与えられる。ここで  $a_\nu^+$  及び  $a_\mu^-$  は原子軌道  $\nu$  及び  $\mu$  の生成、及び消滅演算子である。2 電子系においては、電子が同一原子内で Singlet-Coupling した状態をイオン結合、異なる原子間で Singlet-Coupling した状態を共有結合の重みと定義すればよい。そこで、全波動関数を軌道局在化により 2 電子ごとに分解し、上述の演算子を用いてイオン結合、共有結合の重みを定義する。

$$A^- B^+ : \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} \langle \phi_i^{local} | \chi_\nu^{\sigma_1+} \chi_\mu^{\sigma_2+} \varphi_\nu^{\sigma_2-} \varphi_\mu^{\sigma_1-} | \phi_i^{local} \rangle, \quad (1)$$

$$A - B : 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \langle \phi_i^{local} | \chi_\nu^{\sigma_1+} \chi_\mu^{\sigma_2+} \varphi_\nu^{\sigma_2-} \varphi_\mu^{\sigma_1-} | \phi_i^{local} \rangle, \quad (2)$$

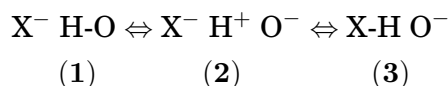
$$A^+ B^- : \sum_{\mu \in B} \sum_{\nu \in B} \langle \phi_i^{local} | \chi_\nu^{\sigma_1+} \chi_\mu^{\sigma_2+} \varphi_\nu^{\sigma_2-} \varphi_\mu^{\sigma_1-} | \phi_i^{local} \rangle, \quad (3)$$

ここで、 $\phi_i^{local}$  は原子 A、B 間に局在化した 2 中心軌道である。Hartree-Fock 計算に加えて軌道局在化、行列の代数計算のみからこれらの重みを求める事が可能であり、本方法の適用は容易である。

## 結果と考察

最安定構造における  $X^- \cdots H_2O$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) の共鳴構造

これらの錯体における結合エネルギーの大きさは  $F > Cl > Br > I$  の順であり、 $X = F$  での結合エネルギーは 29.6 kcal/mol、 $X = I$  では 8.5 kcal/mol であった。共鳴理論の観点からは、 $X^- \cdots H_2O$  は、主に以下の 3 つの共鳴構造の重ね合わせとして理解される。



ここで、X 及び、X に対して水素結合をしている OH のみに着目した。1、3 は、H が O または X と共有結合した共鳴構造であり、2 は 3 原子が全てイオンとなった共鳴構造である。X = F では 2 の重みは 55.8 % であり、孤立水分子における 44.9 % より 11 % 程度大きい。また特徴的な事に、3 が 8.5 % と無視できない寄与を持っていた。従って、イオン結合のみならず共有結合性の相互作用がクラスターの安定性に寄与している事が明らかとなった。

X = F、Cl、Br、I となるにつれ 2 の重みは小さくなっていき、X = I で 47.2 % となった (Fig. 1)。従って、X = I では化学結合の性質は孤立水分子とほとんど変わらないことがわかった。これは分子軌道計算のみからは得られない描像である。

### 結合性のゆらぎ

100 K の ab-initio モンテカルロ計算により、各共鳴構造の重みのヒストグラムを得た (Fig. 2)。いずれの共鳴構造においても、分布の中心 (熱平均された重み) と最安定構造における重みの違いは 0.2 % 以内であり、熱平均された共鳴構造と最安定構造での共鳴構造はほぼ同じといえる。

各分布の幅、すなわち結合性のゆらぎを X = F、Cl について比較すると、1 の分布の幅は両者ほぼ等しい一方で、X = F では 3 の分布の幅が狭く、X = Cl では 2 の分布の幅が狭くなった。また、X = Br、I についても計算を行ったところ、X = Cl と同様の結果が得られた。従って、X = F において共有結合 X-H のゆらぎが特異的に小さいことが明らかとなった。

### 結論

新しい共鳴理論を、水和クラスター  $X^- \cdots H_2O$  (X = F, Cl, Br, I) に適用し、その結合の性質を解析した。X = F においては、イオン結合性の共鳴構造に加え、共有結合 X-H を持つ共鳴構造が無視できない事がわかった。一方で、X = I においては、イオンが水分子の結合性にほとんど変化を与えない事が明らかとなった。

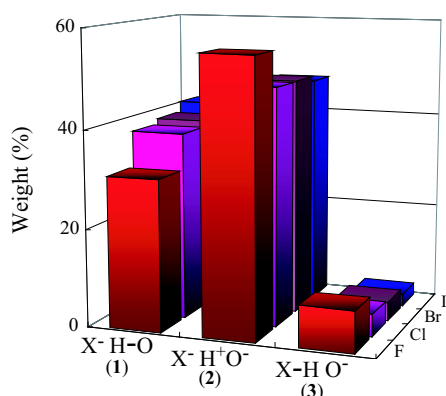


Figure 1. The weights of resonance structures of  $X^- \cdots H_2O$  (X = F, Cl, Br, I).

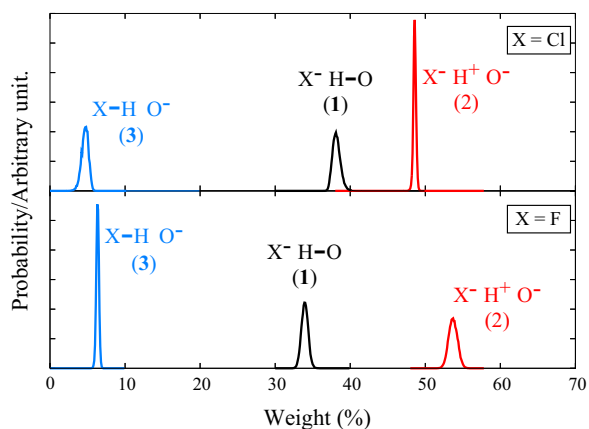


Figure 2. The histograms of weights of resonance structures of  $X^- \cdots H_2O$  (X = F, Cl).

### 参考文献

- (1) Ikeda, A.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 9028. (2) Ikeda, A.; Yokogawa, D.; Sato, H.; Sakaki, S. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 424, 499. (3) Ikeda, A.; Yokogawa, D.; Sato, H.; Sakaki, S. *Int. J. Quantum Chem.*, in press.