

2E19

van der Waals 半径 (球) と分子軌道解析支援 3D 描画システム

(中京大・情報理工¹, 名市大院・システム自然科学², 中京大・教養³, 北大院・理⁴)

秦野 やす世¹, 中 貴俊¹, ○館脇 洋², 山本 茂義³, 野呂 武司⁴

「1」はじめに

考えている化学物質の平衡構造 (骨格) の上に、適切な原子の電子分布を置いてその化学結合の様子を図示して見ようと思ったのですが、適切な電子分布とは何かを、私どもが理解していないことが分かってきました。

原子の電子分布を図示しようと考えたときに思い浮かんだのは原子価 (共有結合) 半径、イオン半径、ファンデアワールス半径でした。原則的にはこれらの半径は結晶化合物が互いに相接する球形物質 (球) から近似的に出来ているとの仮定から計算されたものです。原子 A における最外殻原子軌道 i の電荷分布の最大値を与える核からの距離を $r_{\max}(A)_i$ とします。共有結合とイオン結合の大きさは隣接する $r_{\max}(A)$ の和、 $r_{\max}(A)_I + r_{\max}(B)_J$ 程度とされています。これに関しては 1964 年の J. C. Slater、1983 年の P. Politzer 等の議論があります。ところでファンデアワールス結合と関係の深いファンデアワールス半径ですが、少々困ったことがでてきました。

よく使われるファンデアワールス半径に Bondi のそれがあります。これは Slater や Pauling の考えに沿って決められたものです。困ったことというのは例えば Li 原子のファンデアワールス半径は 1.81 \AA と与えられるのですが、 r の $2s$ 軌道による平均値 $\langle r \rangle_{2s}$ は 2.05 \AA であり、ファンデアワールス半径の方が $\langle r \rangle_{2s}$ より短くなってしまいます。遷移金属についても同様で例えば銅原子の平均値 $\langle r \rangle_{4s}$ は 1.55 \AA でありファンデアワールス半径が 1.4 \AA でここでもファンデアワールス半径の方が $\langle r \rangle_{4s}$ より短くなってしまいました。

最初に分子内の原子分布の大まかな図を書こうと思ったときにファンデアワールス半径を使えば良いと思っていたのですが大きな躓きになりました。今回は結晶化合物が互いに相接する球形物質 (球) から近似的に出来ているとの仮定からファンデアワールス球 (半径) を決めるという制約をはずします。また個々の原子が他の原子に意味のある程度の電場を給する大きさ (半径) をもって、ファンデアワールス半径を定義するとしました。まずは不活性ガス、(He)、Ne、Ar、Kr、Xe にこの定義を適用し不活性ガスのマトリックスを描き、つぎに遷移金属原子 Cu にこの定義を適用し、不活性ガスマトリックスの中に閉じ込められた Cu 原子を描き、何が言えそうかを論じます。

「2」基底関数と結果

ファンデアワールス半径は以下のようにして計算された。a) He 原子の電場を $R_e/2$ で計算する。ここで R_e は He_2 の平衡核間距離である。この電場を $E(\text{He}:R_e/2)$ と書く。b) 各々の原子が $E(\text{He}:R_e/2)$ を与える r を求めファンデアワールス半径とする。

基底関数は詳細を省くが舘脇等、野呂等による精度の高い基底関数群である。使われた波動関数は非相対論的 Hartree-Fock (NR-HF) 法、1, 2 電子励起 CI (NR-CISD) 法によるそれ、Douglas-Kroll (DK) 近似を使用した相対論的 HF (DK-HF) と 1, 2 電子励起 CI (DK-SDCI) によるそれである。結果を Table 1 に与える。基底関数、計算方法、を問わずに今回計算されたファンデアワールス半径は Xe を除き原子ごとにほぼ一定である。Xe では相対論の影響が見受けられる。また今回計算された不活性ガスファンデアワールス半径は Bondi 値より 20%程度大きい。銅原子については NR-HF の値

Table 1 Atomic van der Waals radii (avdw-radii) calculated by electric field (Å)

Atom	NR-HF	NR-CISD	DK-HF	DK-CISD	$R_e/2$	Bondi ^{a)}
He	1.48	1.48	1.48	1.49	1.49	1.40
Ne	1.68	1.69	1.68	1.69	1.58	1.54
Ar	2.21	2.21	2.21	2.21	1.88	1.88
Kr	2.42	2.41	2.41	2.41	2.02	2.02
Xe	2.69	2.68	2.67	2.66	2.18	2.16

しかないが、3.905 Å であり、Bondi の 1.4 Å を大幅に上回る。Figure 1-a に Ne matrix、

Figure 1-a

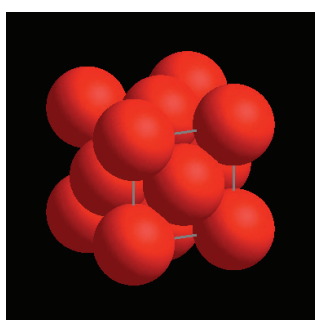


Figure 2-a

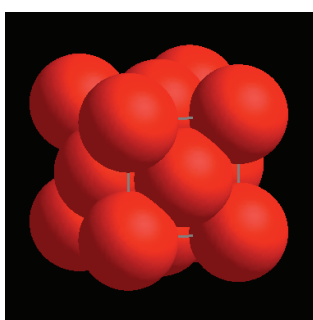


Figure-1b にはその中心に Cu 原子を導入した図、Figure 2-a に Ar matrix、Figure 2-b には中心に Cu 原子を導入した図を載せる。Ne matrix 格子常数は 4.462 Å、Ar matrix のそれは 5.316 Å である。Ne matrix に比べて Ar matrix の方が電子雲の重なりが大きい。Ne matrix 中の Cu ファンデアワールス球は fcc 格子とほぼ同じ大

Figure 1-b

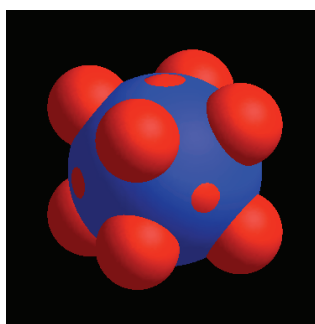
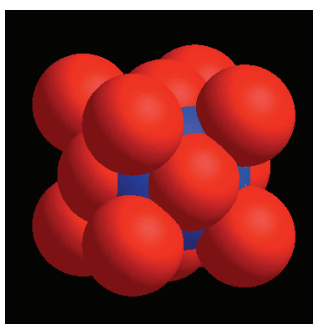


Figure 2-b



きさを持つが、Ar matrix 中のそれは格子に比べて小さく格子の内側に閉じ込められている。スペクトルに及ぼす matrix の影響は Ar の方が大きいと推察されるが詳細は発表時に述べる。