

## 分子内のラグランジュ面による化学結合の理論的研究

(京都大学<sup>1</sup>) 埜崎 寛雄<sup>1</sup>、市川和秀<sup>1</sup>、立花明知<sup>1</sup>

## Theoretical study of chemical bond by Lagrange surface

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>) Hiroo Nozaki<sup>1</sup>, Kazuhide Ichikawa<sup>1</sup>, Akitomo Tachibana<sup>1</sup>

近年、電子ストレステンソル  $\tau^{SkL}$  [1] ( $k, l = 1, 2, 3$ ) (定義を下の式 1 に示す) という、物質内部において電子に加わる力と関連付けられるテンソルに対し、これを用いた化学結合に対する理論的研究が行われている。例として、 $\tau^{SkL}$  の発散により定義されるテンションと言うベクトル場に対し、それがゼロとなる点をラグランジュ点と言う結合を代表する点として考える研究 [2] などを挙げる事が出来る。これは、ラグランジュ点におけるエネルギー密度 (電子ストレステンソルのトレースにより得られる) を比較することで結合次数を計算するものであった。さらに、ラグランジュ点におけるストレステンソルの固有値の縮退および最大固有値の符号から、金属結合と共有結合を識別し得る可能性も、昨今では示唆されている。このように従来、電子ストレステンソル、およびそれから派生するテンションは、化学結合に対する理論的研究に対して用いられてきた。

本研究では、このテンションに対し、そのセパラトリクスを分子を原子毎の固有の領域に分割する境界面として考えた。このテンションのセパラトリクスが、ラグランジュ面 [3] と呼ばれる面である。このラグランジュ面によって、分子内部における原子毎の固有の領域が求まれば、領域内の電荷の積分によって、分子内で原子が持つ電荷を定義する事ができる。

最後に、具体的なラグランジュ面の形状を、HF、HCl、F<sub>2</sub> と言った 3 つの二原子分子 (電子状態は全て singlet) の結合軸を通る面に対し、次頁の図 [1,2,3] に示す。ここで、図中で太線で示されている部分こそがラグランジュ面であり、矢印はテンションベクトルの向きである。テンションのセパラトリクス、即ちラグランジュ面によって、分子内における原子固有の領域が明らかにされている事が確認できる。なお、各原子は図の白丸の位置に存在し、原子核の質量が大きい原子が左側に存在する。これら分子に対する構造最適化および計算は、プログラムパッケージ Gaussian09 を使い、計算方法 CCSD、基底関数系 CC-pVQZ により行った。実線は分子の表面を表すと考えられている electronic interface(S) [3] であり、これは電子の運動エネルギー密度  $n_T(\vec{r})$  [3] が 0 となる領域である。

本発表では、このラグランジュ面によって原子固有の領域を求めその内部の電子密度を成分する事で得られる原子毎の電荷と、従来から存在する Mulliken 電荷との比較を行う事を予定している。

なお、先に述べた電子ストレステンソルと電子の運動エネルギー密度は、次に示す式 1、式 2 によって与えられる。

$$\tau^{SkL}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i \left[ \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} + \frac{\partial^2 \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(\vec{r}) - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right]. \quad (1)$$

$$n_T(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i [\psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})]. \quad (2)$$

これらの式において、 $\hbar$  は換算プランク定数であり、 $m$  は電子の質量である。また  $\psi_i$  は自然軌道、 $\nu_i$  はその占有数である。

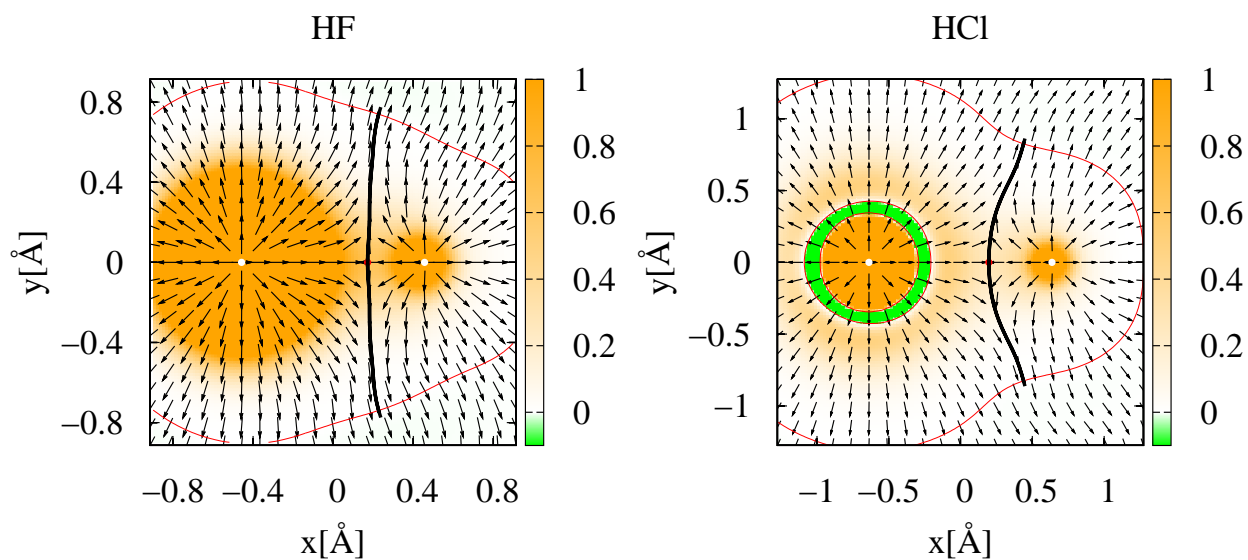


図1 HF分子のラグランジュ面

図2 HCl分子のラグランジュ面

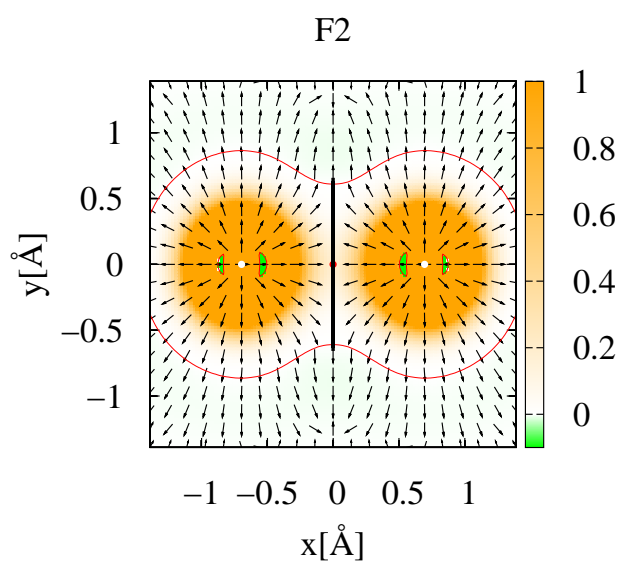


図3 F<sub>2</sub>分子のラグランジュ面

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 8 (2001).
- [2] P. Szarek, A. Tachibana, J Mol Model. **13**, 651 (2007).
- [3] A. Tachibana, J. Mol. Structure. **943**, 138 (2010).