

## 分子軌道型波動関数から分子の共鳴構造の重みを計算する方法の開発

(京大院・工) 池田 昌司、横川 大輔、中尾 嘉秀、佐藤 啓文、榊 茂好

## 序

化学結合は化学における中心的概念である。電子状態理論の発展の初期において Valence bond (VB) 法は化学結合を定性的に理解することを可能にした。VB 法に由来する概念、すなわち共有結合、イオン結合、共鳴など、はいまだに化学において大きな役割を果たしている。従って、様々な電子状態計算の結果をこれらの化学的概念で解析できれば非常に有用だろう。

現代における多くの ab-initio 法は分子軌道法にその基礎を持っている。しかしながら、共有結合、イオン結合、共鳴などの概念を用いて分子軌道を解析することは難しい。なぜなら、分子軌道 (MO) 型波動関数と VB 型波動関数はその関数形が大きく異なるためである。このような問題点を補うために、分子軌道型波動関数を共鳴理論で解析する方法が開発されてきた。その先駆的な研究は Hiberty らにより報告されている<sup>1</sup>。Hiberty らの方法では、原子軌道 (AO) から混成軌道を構成し、混成軌道で表現された VB 型波動関数のセットを構成する。そのうち MO 型波動関数をそのセットに射影し、MO 型波動関数における各 VB 型波動関数の重みを求めた。

本発表では、最近我々が開発した、Hartree-Fock 波動関数から共鳴構造の重みを求める新しい方法を報告する<sup>2</sup>。更に本方法の応用として、化学結合の性質に対する溶媒和の効果について検討を行った<sup>3</sup>。

## 方法

Hartree-Fock 波動関数から得た局在化軌道 (LMO)  $\phi_i^{local}$  を用いて、局在化密度行列 (LDM) を以下のように定義する。

$$(D)_{\mu\nu}^i = \langle \phi_i^{local} | a_\nu^+ a_\mu^- | \phi_i^{local} \rangle. \quad (1)$$

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。これらの LDM のべき等元、及び電子数保存の関係より以下の等式を導く事ができる。

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{4} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (D)_{\mu\nu}^i (D)_{\nu\mu}^i \\ &= \sum_{M,N} W_{MN}^i \end{aligned} \quad (2)$$

但し、 $W_{MN}^i = \frac{1}{4} \sum_{\mu \in M} \sum_{\nu \in N} (D)_{\mu\nu}^i (D)_{\nu\mu}^i$  であり、M, N は原子のラベルである。

$(D)_{\mu\nu}^i (D)_{\nu\mu}^i$  は演算子、 $a_\nu^{\sigma_1+} a_\mu^{\sigma_2+} a_\nu^{\sigma_2-} a_\mu^{\sigma_1-}$ 、の期待値となっていることから、 $2W_{MN}^i$  は 2 電子が原子 M、N の間で共有された状態の重みを、 $W_{MM}^i$  はそれらが共に原子 M にある状態の重みを表すことがわかる。

$\phi_i^{local}$  が原子 A、B 間に局在化した 2 中心 LMO である時、 $\phi_i^{local}$  に由来する 2 電子は原子 A、B 間に局在化している。その時式 (2) は以下のように書かれる。

$$1 = W_{AA}^i + 2W_{AB}^i + W_{BB}^i + \bar{W}^i. \quad (3)$$

ここで  $\bar{W}^i$  は (M, N) に (A, B) を同時に含まない全ての  $W^i$  の和である。これは多原子間の相関に由来する項であり、以下で見るように実質的には非常に小さくなる。 $W_{AA}^i$  はイオン結合 ( $A^-B^+$ ) の重みであり、 $W_{BB}^i$  はイオン結合 ( $A^+B^-$ ) の重みであり、 $2W_{AB}^i$  は共有結合 ( $A-B$ ) の重みである。

もし、全ての MO が 1 中心、2 中心の LMO に局在化できれば、分子全体の共鳴構造の重みは各々の 2 中心 LMO から求めた各結合様式の重みの積として以下のように計算できる。

$$1 = \prod_i^{LMOs} (W_{AA}^i + 2W_{AB}^i + W_{BB}^i + \bar{W}^i) \quad (4)$$

LDM は様々な原子基底を用いて表現されうる。本研究においては非直交 AO を基底にとった Mulliken 型 LDM を主に用いた。この時、各 AO に対する生成、消滅演算子  $a_\nu^+$  及び  $a_\mu^-$  は非直交 AO の生成演算子  $\chi_\nu^+$  と双直交 AO の消滅演算子  $\phi_\mu^-$  と表現される。

また本方法は、2 電子系において、MO 型波動関数を VB 型波動関数に展開する方法と等価である事が証明できる。その証明は発表の際に報告したい。

## 結果と考察

### BH<sub>3</sub> と H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> の共鳴構造

BH<sub>3</sub> 及び H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> における各共鳴構造の重みを求めたところ、両者には特徴的な違いが存在する事が明らかとなった。BH<sub>3</sub> において最も重要な共鳴構造は二つの共有結合と一つのイオン結合 (B<sup>+</sup>H<sup>-</sup>) からなり、その重みは 0.219 である。一方、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ではその共鳴構造の重みは 0.048 に過ぎず、一つの共有結合と二つのイオン結合 (O<sup>-</sup>H<sup>+</sup>) からなる共鳴構造の重みが 0.334 であり、最も重要となった。これらの結果は O のほうが B より電気陰性度が大きいという事実と対応している。このように本方法で求めた各共鳴構造の重みは化学的直観と一致する。さらに最小基底系を用いた場合、本方法と Hiberty の方法はほぼ等しい重みを与えた。これらの結果より、本方法が信頼できる値を与えることがわかった<sup>2</sup>。

### H<sub>2</sub>O の溶媒和

結合の性質に対する溶媒和の効果は興味深い問題のうちのひとつである。そこで本方法を用いて、真空中及び水中の H<sub>2</sub>O 分子の共鳴構造を求め、溶媒和の効果について検討を行った (TABLE1)。溶媒和した H<sub>2</sub>O の HF 波動関数は RISM-SCF 法を用いて計算した。真空中から水中に H<sub>2</sub>O を移すと完全に共有結合からなる共鳴構造 1 の重みは 0.207 から 0.179 に低下し、一方でイオン結合 O<sup>-</sup>H<sup>+</sup> を含む共鳴構造 2、4 の重みは 0.401、0.194 から 0.419、0.246 へとそれぞれ増加する。この結果は明らかに溶媒和により H<sub>2</sub>O 分子のイオン結合 (O<sup>-</sup>H<sup>+</sup>) の重要性が増すことを意味している。

また、「many-body」は前述の  $\bar{W}^i$  を含む全ての項の和であり、非常に小さい事がわかる。

## 結論

分子軌道型波動関数から各共鳴構造の重みを求める新しい方法が提案された。本方法により求められた重みは化学的直観及び、Hiberty らの結果と一致を示し、本方法が信頼できる結果を与える事が明らかとなった。また溶媒和は共有結合性を弱めイオン結合性を強める効果がある事が、数値的に明らかとなった。

## 参考文献

- (1) Hiberty, P.C.; Leforestier, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2012.
- (2) Ikeda, A.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 9028.
- (3) Ikeda, A.; Yokogawa, D.; Sato, H.; Sakaki, S. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 424, 499.

TABLE1: The weights of resonance structures of H<sub>2</sub>O in gas and aqueous phase.

No.		gas	aqueous
1		0.207	0.179
2		0.401	0.419
3		0.106	0.076
4		0.194	0.246
5		0.103	0.089
6		0.014	0.008
	many-body	-0.025	-0.017
	total	1.000	1.000