

1E3b 共鳴理論に基づいた分子軌道型波動関数の新規解析法

京大院工 ○池田昌司・中尾嘉秀・佐藤啓文・榊茂好

Atsushi@nob.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

共鳴理論は化学結合をイオン結合と共有結合の重ね合わせ(共鳴)として理解する伝統的な理論であり、これらイオン結合、共有結合の概念は現代の化学においても非常に重要な役割を果たしている。一方で、現代の電子状態理論においては分子軌道法が主流となっている。分子軌道法と共鳴理論では分子に対する描像が大きく異なるため、分子軌道型波動関数を共鳴理論の観点から理解する事は容易ではない。

分子軌道型波動関数を化学的概念で解析するための方法として、Mulliken 電子密度解析、Mayer 結合次数解析などが開発されてきた。これらの解析法は現代の量子化学計算において必須となっている。しかしながら、これらの解析法と共鳴理論との関係は自明ではない。

そこで、本研究では Mulliken 電子密度解析、結合次数解析の拡張として、共鳴構造の重みを分子軌道型波動関数から計算する方法を開発した。

本解析法はsinglet-couplingする電子の第二量子化表現に基づいており、原子A、B間に局在化した軌道を用いて、イオン結合、共有結合の重みは以下で定義される。¹

A-B (共有結合):







$$2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \langle \phi_i | \chi_{\nu}^{\sigma_1^+} \chi_{\mu}^{\sigma_2^+} \varphi_{\nu}^{\sigma_2^-} \varphi_{\mu}^{\sigma_1^-} | \phi_i \rangle$$

A⁺B⁻ (イオン結合):

$$\sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} \langle \phi_i | \chi_{\nu}^{\sigma_1^+} \chi_{\mu}^{\sigma_2^+} \varphi_{\nu}^{\sigma_2^-} \varphi_{\mu}^{\sigma_1^-} | \phi_i \rangle$$

ここで、 χ_{μ}^+ 及び φ_{ν}^- は原子軌道 μ 、 ν に対応する生成、消滅演算子である。上式で現れた、生成、消滅演算子の積で表された演算子は、Mayer 結合次数の新しい演算子表現となっており、その期待値は密度行列のみで表される。本解析法を真空中、及び水中の水分子に適用すると、Table 1 のように各共鳴構造の重みが求まる。Table 1 から、溶媒効果がイオン結合性を強調する事が理解できる。

Table 1: The percentages of resonance structures of H₂O. 6-31G** basis sets are used.

No.		weight	
		vacuo	aqueous
1		21.2	19.1
2		39.9	41.6
3		11.2	8.7
4		18.8	22.8
5		10.6	9.5
6		1.5	1.0
	many-body	-3.2	-2.7
	total	100.0	100.0

[1] (a)Ikeda, A.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9028. (b)Ikeda, A.; Yokogawa, D.; Sato, H.; Sakaki, S. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 499.