

6. 分子及び分子系の電子状態と力

—— 静電力理論と分子構造 ——

京大・工・石油化学 中 辻 博

分子構造、振動の力の定数、化学反応など分子および相互作用分子系の構成原子核位置の変位を扱う問題は、伝統的なエネルギー曲面を描く方法以外に、その構成原子核に働く力という観点から捉えることもできる。ここでは、分子および相互作用系の各構成原子核に働く力を系の電子状態および相互作用の性質との関連で導き、同時にこれから系の示す様々の挙動を予測しうる 1つの Picture を得ることを目的とする。

Hellmann-Feynman 定理によれば、原子核 A に働く力 $\mathbf{F}_A$ は、次式によって与えられる。

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_A &= -\langle \Phi | \partial \mathcal{H} / \partial \mathbf{R}_A | \Phi \rangle \\ &= Z_A \left\{ \int \rho(1) \mathbf{r}_{A1} / r_{A1}^3 d\tau_1 - \sum'_{B (\neq A)} Z_B \mathbf{R}_{AB} / R_{AB}^3 \right\}\end{aligned}\quad (1)$$

第 1 項は電子分布 $\rho(1) d\tau_1$ と原子核 A との静電引力を、第 2 項は原子核間の静電反発力を表わす。今電子分布を適当な原子軌道 (AO) の組 $\{\chi_r\}$ で展開する近似を導入すると (1) 式は

$$\mathbf{F}_A = Z_A \left\{ \sum_{r,s} P_{rs} \langle \chi_r | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_s \rangle - \sum'_{B (\neq A)} Z_B \mathbf{R}_{AB} / R_{AB}^3 \right\}\quad (2)$$

と書ける。ここに P は bond-order density matrix である。(2) 式の積分のうち 2 中心積分を次の様に近似及び再定義し、

$$\langle \chi_{rB} | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_{rB} \rangle \simeq \mathbf{R}_{AB} / R_{AB}^3$$

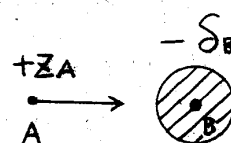
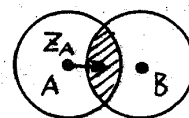
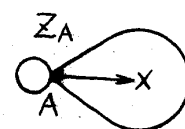
$$\langle \chi_{rA} | (\mathbf{r}_A / r_A^3)_0 | \chi_{sB} \rangle \equiv \langle \chi_{rA} | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_{sB} \rangle - \frac{1}{2} S_{rAsB} \langle \chi_{sB} | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_{sB} \rangle$$

(S_{rAsB} は重なり積分), 3 中心積分をマリケン近似で求めると, (2) 式は次式の様に書き換えられる。

$$F_A = Z_A \left\{ \sum_{r \neq s}^A \sum_s^A P_{rs} \langle \chi_r | \mathbf{r}_A / r_A^3 | \chi_s \rangle + 2 \sum_r^A \sum_s^B P_{rs} \langle \chi_r | (\mathbf{r}_A / r_A^3) | \chi_s \rangle - \sum_{B \neq A}^B (Z_B - N_B) \mathbf{R}_{AB} / R_{AB}^3 \right\} \quad (3)$$

ここに $\delta_B = Z_B - N_B$ は核B上の gross charge である。

(3)式は非常に簡明な物理的意味を持っている。1 中心積分のみからなる第1項は右上図の様に原子核Aの近傍の電子分布の重心が核Aの位置と一致しない時に現われ、これを Atomic Dipole (AD) force と呼ぶ。第2項は右中図の様に核A,B間に電子交換によりたまった電子雲と原子核Aとの静電引力を示し、これを Exchange (EC) force と呼ぶ。第3項は右下図の様に核荷電 Z_A と核B上の gross charge δ_B との静電相互作用を意味し、これを Gross Charge (GC) force と呼ぶ。これらの力の大小関係とその比は



AD force > EC force (三重 > 二重 > 一重結合) > GC force

100

65

55

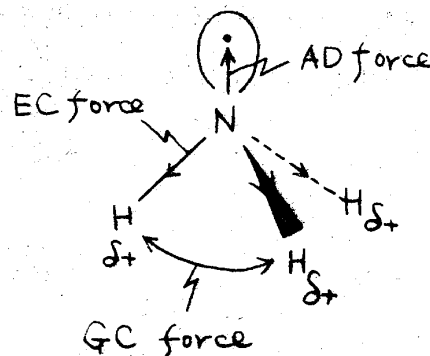
45

5~1

ほぼ上記の如くである。

例えば、アンモニア分子では、下図の様に、AD force は分子を非平面にする力として、EC force はこれに反して、平面構造への復元力として、GC force は小さいが、この場合、やはり平面構造への復元力として作用している。アンモニア分子では $\angle \text{HNH} = 107.8^\circ$ でこれらの力が釣り合っているものと考えられる。

以上に概観した Electrostatic Force (ESF) theory をまず分子の平面性に応用する。まず典型例として、 CH_3^- , CH_3 , CH_3^+ を例にとる。平面構造では CH_3^- の p_π -electron は対称性から中心



炭素に力を及ぼさないが、下図に示したようにこれを少し曲げると炭素上に急速に混成軌道が生じ AD force が働く。この力により分子は更に歪み復元力としての EC force と釣り合うまで分子は歪む。故に CH_3^- は三角錐形である。これに対し CH_3^+ では混成軌道は空であるから、復元力である 3 つの EC force が釣り合う D_{3h} の構造をとる。 CH_3 は両者の中間であり、より詳しい検討によると平面 D_{3h} の構造をとる。 CH_2 の三重項状態は CH_3 と電子雲の状況が似ているにも拘らず非直線型 ($\sim 136^\circ$;

G. Herzberg and J. W. C. Johns,

JCP, 54, 2276 (1971) をとる

のは、EC force の数が 1 つ少ない為と解される。

CH_3 ラジカルを弗素で置換してゆくと次第に分子は三角錐型になる (CH_2F , $< 5^\circ$; CHF_2 , $\sim 12^\circ$; CF_3 , $\sim 17.8^\circ$; R.W. Fessenden and R.H. Schuler, JCP, 43, 2704 (1965))。これは上の理論で説明のつく事であるが、この様な置換基効果をふまえると、平面構造における中心原子 A 上の p_π 電子の数を n として、図 1 の様な平面性 (又は直線性) の尺度をうる。ここに X, Y, Z は置換基である。

例えば、 H_2CO の基底状態では $0 < n < 1$ であるから Planar, $n \rightarrow \pi^*$ 励起状態

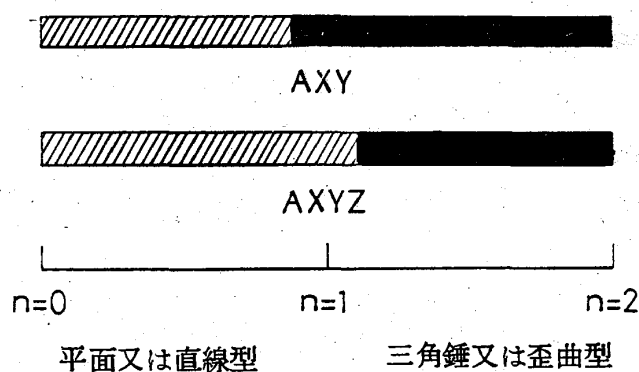


図 1 平面性及び直線性の尺度

分子及び分子系の電子状態と力では $1 < n < 2$ であるから三角錐形と予測され実験と一致する。

以上概観した静電力 (ESF) 理論により, 他の多くの基底及び励起分子の構造を予測することができ, Walsh 則と同様, 価電子数と分子構造との関係を導く事もできる。更に化学反応経路および生成物の分子構造の予測にも応用することができる。これらの詳細は別に発表する予定である。

7. スピン密度と化学反応性

京大工学部石油化学教室 米 沢 貞 次 郎

開殻系のスピン密度について考察し, その絶対値, さらにその符号と化学反応性との関連について論じた。

(I) スピン密度について

スピン密度は次の二種の演算子の期待値として与えられる

$$\rho_{\mu} = S_z^{-1} \sum_k S_{kz} \Delta_{\mu} \quad (1)$$

$$\sigma_{rN} = S_z^{-1} \sum_k S_{kz} \delta(r_N) \quad (2)$$

ρ_{μ} は μ 番目の AO におけるスピン密度を与え, σ_{rN} は r_N の位置にある原子核におけるスピン密度を導く,

Δ_{μ} は μ 番目の AO と一致するとき 1, その他はゼロになる関数, $\delta(r_N)$ はデルタ関数である。 σ_{rN} は ESR における hfs と直接関連する

いま ρ_{μ} にのみ注目すると, その期待値は π 系, σ 系に対しても制限型全波動関数, 非制限型全波動関数を用いるかによってことなり,

$$\text{制限型} \quad \rho_{\mu} = (C_{\mu}^{\text{half}})^2 \quad (3)$$

$$\text{非制限型} \quad \rho_{\mu} = \rho_{\mu}^{\alpha} - \rho_{\mu}^{\beta} \quad (4)$$

と与えられる。ただし, C_{μ}^{half} は半被占分子軌道における μ 番目の AO の係数であり,

$\rho_{\mu}^{\alpha}, \rho_{\mu}^{\beta}$ はそれぞれ μ 番目の AO における α, β スピン密度で

$$\rho_{\mu}^{\alpha} = \sum_i^{\text{occ}} (C_{i\mu}^{\alpha})^2 \quad \rho_{\mu}^{\beta} = \sum_i^{\text{occ}} (C_{i\mu}^{\beta})^2 \quad (5)$$