

# 日本化学会北海道支部 1999 年夏季研究発表会に参加して

材料・化学系（応用化学科） 島崎 剛

## 1. 研修期間・場所

期 間 1999 年 7 月 23 日（金）

場 所 苫小牧工業高等専門学校

## 2. 研修目的

この研究発表会では、主に北海道内の大学、研究機関等で、研究に携わっている研究者、学生等の研究発表が行われている。現在、量子化学の分野において、又、化学の他の分野において、どのような研究が行われているのか、広く情報を収集し、知識を得ることを目的とする。

## 3. 研修内容

研究発表は A から E までの 5 つの会場に分けて行われ、それぞれの会場で 20 件ずつの研究発表（1 件につき 10 分 [発表 8 分、討論 2 分]）と、その他に 2 件の特別講演が行われたが、主に A 会場で聴講した。紙面の都合上そこで行われた研究発表全てを載せることはできないが、ここでは私が聴講したものの中からいくつか選んで、題目と内容について述べることにする。

### 3. 1 一価のカチオンとアニオンの電子対密度関数

二種類の電子対密度のうち、電子対相対運動密度は原子・分子中の電子対の相対運動を量子論的に記述する関数である。 $N$  電子系 ( $N \geq 2$ ) において、位置空間の電子対相対運動密度  $I(\mathbf{u})$ 、その球平均  $h(u)$ 、およびモーメント  $\langle u^k \rangle$  は次のように定義される。

$$I(\mathbf{u}) \equiv \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \delta[\mathbf{u} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \right\rangle, \quad h(u) \equiv (4\pi)^{-1} \int d\Omega_{\mathbf{u}} I(\mathbf{u}), \quad \langle u^k \rangle \equiv 4\pi \int_0^\infty du u^{k+2} h(u)$$

ここで、 $u \equiv (u, \Omega_u)$ 、 $\delta(\mathbf{r})$  は Dirac のデルタ関数、 $\langle \rangle$  は期待値を表す。 $I(\mathbf{u})$  と  $h(u)$  は電子  $i$  と  $j$  の相対ベクトル  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  とその大きさ  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  がそれぞれ  $\mathbf{u}$  と  $u$  になる確率密度を表す関数である。運動量空間でも、上式に対応する電子対密度とモーメントを定義することができる。最近、数値的 Hartree-Fock (HF) 法に基づいて 2 つの空間で原子の電子対密度とモーメントを計算するための理論と方法が開発され、中性原子の電子対密度とモーメントが求められた。この研究では  $\text{Li}^+$  から  $\text{Cs}^+$  までの 53 個のカチオンと  $\text{H}^-$  から  $\text{I}^-$  までの

安定な 43 個のアニオンの基底状態について、位置空間と運動量空間の電子対密度とモーメントが報告され、中性原子の結果と比較された。

HF 近似内では、 $h(u)$  は副殻  $nl$  と  $n'l'$  の対の寄与  $h_{nl,n'l'}(u)$  の和として表される。ここで、 $n$  と  $n'$  は主量子数、 $l$  と  $l'$  は方位量子数を意味している。例として 36 個の電子を持つ  $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Br}^-$  の「位置空間の球平均電子対相対運動密度」のグラフが示された。この中で、これらの  $h(u)$  は  $u$  の増加と共に減少していた。その他の 52 個のカチオンと 42 個のアニオンの  $h(u)$  も単調減少関数となることが説明された。96 個のカチオンとアニオンについて、 $h(u)$  を構成する副殻対成分  $h_{nl,n'l'}(u)$  の挙動を調べたところ、内側の副殻対成分ほど  $h(u)$  に対する寄与が大きいことが示された。したがって、カチオンとアニオンの  $h(u)$  も中性原子同様、内殻電子の相対運動を強く反映する密度関数であると言えること、また、 $u$  が小さい時、 $h^-(u) < h^0(u) < h^+(u)$  の関係が成り立ち、(上付き文字  $-$ 、 $0$ 、 $+$  はそれぞれアニオン、中性原子、カチオンを表す。)  $2 \leq N \leq 54$  の範囲内の等電子系について、この不等式は例外なく成立することが述べられた。

さらにカチオン、中性原子、アニオンの  $\langle u \rangle$ 、すなわち平均電子間距離の  $N$  依存性について説明された。 $\langle u \rangle$  は希ガス電子配置に近づくにつれて小さくなり、希ガス電子配置の外側の軌道に電子が 1 個あるいは 2 個入るとそれらの値が急に大きくなるというような周期的変化を示していた。このような依存性は  $u$  の次数  $k$  が正である  $\langle u^k \rangle$  で見られた。他方、次数  $k$  が負である  $\langle u^k \rangle$  の場合、その値は  $N$  と共に増加する傾向を示していた。また、 $k > 0$  のとき、不等式  $\langle u^k \rangle^- < \langle u^k \rangle^0 < \langle u^k \rangle^+$  が成立し、 $k < 0$  のとき  $\langle u^k \rangle^- > \langle u^k \rangle^0 > \langle u^k \rangle^+$  が成立することが示された。

### 3. 2 $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_9)\text{Cl}_6]^{2-}$ の電子状態

$[(\text{Mo}_6\text{Cl}_9)\text{Cl}_6]^{2-}$  は水溶液、有機触媒、イオン結晶マトリクス中などの環境下において、比較的長寿命の化学発光が現れることが知られている。このことから発光に関与する励起状態は環境にあまり影響されず、金属に局在した遷移であると予想されている。一方吸収スペクトルにおける大きな吸収は架橋、軸配位子を変更することによりピーク位置が変化するため、金属-配位子間電荷移動型の遷移であると考えられている。

これまで、経験的方法や DV-X $\alpha$  法によって HOMO、LUMO の予想やそれに基づいた励起状態の議論がなされてきた。しかし、励起状態の波動関数に基づく研究は行われていなかった。

この研究は、理論的に  $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_9)\text{Cl}_6]^{2-}$  の励起状態の電子状態を調べ、観測されている吸収スペクトルや化学発光にどのような励起状態が関与しているかを探ることを目的として行われたことが述べられた。

計算された電子状態は  $^1A_g$ 、 $^1A_u$ 、 $^3A_g$ 、 $^3A_u$  既約表現それぞれにつき 35 状態ずつであった。陰イオンの原子価電子のみ考慮した計算を行い、内殻の影響はモデルポテンシャル法により取り込み、その際、Mo、Cl について  $(6s5d/4s4p) / [1s1d/1s1p]$  なる基底関数

を使用し、錯イオンに対するイオン結晶の場の効果は周囲のイオン点電荷の集まりとして扱ったことが示された。基底状態に対し SCF 計算を行った後、その電子配置からの 1 電子励起配置のみを考慮する CI 計算を既約表現ごとに行い、下から 35 状態の解をそれぞれ求め、発表された。

#### 4. 所感

今回の研究発表会で、化学の様々な分野の研究発表を聴講することができ、有意義であった。普段は、量子化学を専門とする研究室で、教育・研究活動に携わっているため接する機会のない、触媒、有機、反応化学等にふれることができた。

量子化学に関する研究発表が全体で 3 件と少なかったのは残念である。北海道で量子化学を専門にしている研究者が少ないので、この研究発表会は主に北海道内の研究者の発表会であるから仕方ないことではある。しかし少ない中でも、研究の内容が、位置空間における電子密度関数であったり、分子軌道計算、励起状態の電子状態と三者三様であった。私の所属する研究室では、原子の電子状態理論を主とし、電子密度、電子対密度、運動量空間、原子波動関数等を扱っている。対象が原子であるため、分子や化合物に関する研究は、初めて接するものであったが、基本的な理論、計算方法は、これまで見聞きしたものであったため、何とか話についていくことができた。

今回の研究発表会で得られた、知識・情報を今後の研究・教育活動に従事していく中で役立てていきたいと思う。